

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／
非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発・
木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」

研究開発項目②

事業原簿【公開】

担当部	国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 材料・ナノテクノロジー部
-----	---

—目次—

1. 概要	1-1
2. プロジェクト用語集	
研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」	
テーマ1「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」	2-1
テーマ2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」	2-8
I. 事業の位置付け・必要性について	
1. 事業の背景・目的・位置付け	
1.1 事業の背景	I-1
1.2 事業の目的及び意義	I-3
1.3 事業の位置付け	I-4
2. NEDOの関与の必要性・制度への適合性	
2.1 NEDOが関与することの意義	I-12
2.2 実施の効果（費用対効果）	I-13
II. 研究開発マネジメントについて	
1. 事業の目標	II-1
2. 事業の内容	II-3
2.1 事業の概要	II-3
2.2 事業の計画	II-5
2.2.1 研究開発の内容及び全体スケジュールと予算	II-5
2.2.2 研究開発の実施体制	II-8
2.2.3 研究開発の運営管理	II-9
2.2.4 研究開発成果の実用化・事業化に向けたマネジメントの妥当性	II-9
3. 知的財産権等に関する戦略（知財戦略、知財委員会）	II-12
4. 情勢変化への対応	II-12
5. 評価に関する事項	II-13

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果	Ⅲ-1-1
2. テーマ毎の成果	
研究開発項目②（委託事業）	
2.2.1 テーマ1「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」	
	Ⅲ-2.2.1-1
2.2.1.1 「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」	Ⅲ-2.2.1-1
2.2.1.1.1 テーマの概要	Ⅲ-2.2.1-1
2.2.1.1.2 研究開発成果	Ⅲ-2.2.1-7
研究開発項目1) リグノ CNF 用成分分離技術の開発	Ⅲ-2.2.1-15
研究開発項目2) リグノ CNF 変性（化学修飾）技術の開発	Ⅲ-2.2.1-28
研究開発項目3) リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発	Ⅲ-2.2.1-38
研究開発項目4) リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発	Ⅲ-2.2.1-151
研究開発項目5) スケールアップ・社会実装化技術の開発	Ⅲ-2.2.1-155
2.2.1.2 「CNF 安全性評価手法の開発」	Ⅲ-2.2.1-197
2.2.1.2.1 テーマの概要	Ⅲ-2.2.1-197
2.2.1.2.2 研究開発成果	Ⅲ-2.2.1-205
研究開発項目1) CNF の分析および有害性試験手法の開発	Ⅲ-2.2.1-207
研究開発項目2) CNF の排出・暴露評価手法の開発	Ⅲ-2.2.1-295
2.2.1.3 「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」	Ⅲ-2.2.1-377
2.2.1.3.1 テーマの概要	Ⅲ-2.2.1-377
2.2.1.3.2 研究開発成果	Ⅲ-2.2.1-402
研究開発項目1) 木質バイオマスの特性解析	Ⅲ-2.2.1-402
研究開発項目2) 特性を明らかにした木質バイオマスからのパルプ製造及び基礎特性解析	Ⅲ-2.2.1-452
研究開発項目3) 各パルプからの CNF 製造及び特性解析	Ⅲ-2.2.1-488
研究開発項目4) 製造された CNF の用途適正評価	Ⅲ-2.2.1-608
研究開発項目5) CNF 原料評価手法の開発	Ⅲ-2.2.1-706
研究開発項目6) 各 CNF の LCA 評価および経済性評価、エネルギー収支評価	Ⅲ-2.2.1-720
研究開発項目7) 推進委員会の会議の開催	Ⅲ-2.2.1-767

2.2.2	テーマ2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」	
2.2.2.1	テーマ全体の概要及び成果	Ⅲ-2.2.2.1
2.2.2.2~2.2.2.6	2015年度までの研究開発成果（2015年度版事業原簿参照）	
2.2.2.7~2.2.2.10	2017年度までの研究開発成果（2017年度版事業原簿参照）	
2.2.2.11	ベンチスケールの一貫製造プロセス開発	Ⅲ-2.2.2-9
2.2.2.12	エンプラ用モノマー原料製造プロセスの開発	Ⅲ-2.2.2-20
2.2.2.13	HMF、モノマー、スペシヤリティーポリマー合成法の開発	Ⅲ-2.2.2-32
2.2.2.14	フェノール系熱硬化樹脂合成法の開発	Ⅲ-2.2.2-40
2.2.2.15	リグニンを原料としたポリウレタンフォーム化技術開発	Ⅲ-2.2.2-47
2.2.2.16	C5・C6、オリゴ糖、糖化プロセス開発	Ⅲ-2.2.2-50
2.2.2.17	糖類からのTHB、TGB製造技術開発	Ⅲ-2.2.2-59
2.2.2.18	糖類からのジオール製造技術の開発	Ⅲ-2.2.2-73
2.2.2.19	一貫プロセス評価及びリグニン評価	Ⅲ-2.2.2-86
2.2.2.20	樹脂化利用に適したリグニン品質管理法の開発	Ⅲ-2.2.2-91

IV. 成果の実用化・事業化に向けた取り組み及び見通しについて

1. 事業全体の取り組み及び見通し

IV-1-1

2. テーマ毎の取り組み及び見通し

研究開発項目②（委託事業）

2.2.1 テーマ1「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

2.2.1.1 「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

IV-2.2.1-1

2.2.1.2 「CNF安全性評価手法の開発」

IV-2.2.1-7

2.2.1.3 「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」

IV-2.2.1-11

2.2.2 テーマ2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

2.2.2.11 ベンチスケールの一貫製造プロセス開発

IV-2.2.2-1

2.2.2.12 エンプラ用モノマー原料製造プロセスの開発

IV-2.2.2-5

2.2.2.13 HMF、モノマー、スペシヤリティーポリマー合成法の開発

IV-2.2.2-8

2.2.2.14 フェノール系熱硬化樹脂合成法の開発

IV-2.2.2-10

2.2.2.15 リグニンを原料としたポリウレタンフォーム化技術開発

IV-2.2.2.12

2.2.2.16 C5・C6、オリゴ糖、糖化プロセス開発

IV-2.2.2-15

2.2.2.17 糖類からのTHB、TGB製造技術開発

IV-2.2.2-18

2.2.2.18 糖類からのジオール製造技術の開発

IV-2.2.2-23

V. 成果資料

2. 研究開発項目②（委託事業）

2.1 テーマ1「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

2.1.1 「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

2.1.1.1 特許 V-2.1-1

2.1.1.2 論文 V-2.1-6

2.1.1.3 その他外部発表 V-2.1-7

2.1.1.4 展示会への出展 V-2.1-32

2.1.1.5 受賞 V-2.1-33

2.1.1.6 フォーラム等（実施者が主体的に開催するイベント） V-2.1-34

2.1.2 「CNF 安全性評価手法の開発」

2.1.2.1 特許 V-2.1-35

2.1.2.2 論文 V-2.1-35

2.1.2.3 その他外部発表 V-2.1-35

2.1.2.4 展示会への出展 V-2.1-39

2.1.2.5 受賞 V-2.1-39

2.1.2.6 フォーラム等（実施者が主体的に開催するイベント） V-2.1-39

2.1.3 「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」

2.1.3.1 特許 V-2.1-40

2.1.3.2 論文 V-2.1-40

2.1.3.3 その他外部発表 V-2.1-41

2.1.3.4 展示会への出展 V-2.1-45

2.1.3.5 受賞 V-2.1-46

2.1.3.6 フォーラム等（実施者が主体的に開催するイベント） V-2.1-46

2.2 テーマ2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

2.2.1 特許 V-2.2-1

2.2.2 論文 V-2.2-8

2.2.3 その他外部発表 V-2.2-10

2.2.4 展示会への出展 V-2.2-15

2.2.5 受賞 V-2.2-16

2.2.6 フォーラム等（実施者が主体的に開催するイベント） V-2.2-16

VI. 参考文献

2. 研究開発項目②(委託事業)

「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」

2.1 テーマ1「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

2.1.1 「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」…………… VI-2.1-1

2.1.2 「CNF 安全性評価手法の開発」…………… VI-2.1-2

2.1.3 「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」…………… VI-2.1-5

2.2 テーマ2「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」

…………… VI-2.2-1

概要

		最終更新日	2020年09月20日
プログラム（又は施策）名	科学技術・イノベーション		
プロジェクト名	非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発	プロジェクト番号	P13006
担当推進部/ PM、担当者	電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 三宅邦仁 (2013年05月～2014年04月) 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 森田保弘 (2013年05月～2016年03月) 電子・材料・ナノテクノロジー部 PM 氏名 畠山修一 (2015年01月～2016年03月) 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 浦野 章 (2014年05月～2016年08月) 電子・材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 河中裕文 (2014年10月～2016年09月) 材料・ナノテクノロジー部 PM 氏名 浜田 耕太郎 (2016年09月～2019年08月) 材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 佐々木 健一 (2016年04月～2019年03月) 材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 吉井 章 (2017年01月～2019年12月) 材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 大谷 薫明 (2017年04月～2018年03月) 材料・ナノテクノロジー部 PM 氏名 沖 和宏 (2018年04月～2020年10月現在) 材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 山本 教勝 (2019年04月～2020年10月現在) 材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 柳川 裕彦 (2019年09月～2020年10月現在) 材料・ナノテクノロジー部 担当者氏名 原田 俊宏 (2020年02月～2020年10月現在)		
0. 事業の概要	エネルギー多消費産業である化学産業の製造プロセスの革新的な省エネ化を目指すため、非可食性バイオマス原料から化学品を製造する一貫製造プロセスを開発する。 【研究開発項目】 ① 非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発（助成事業(2/3)、4年） 前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できる、草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造のための実用化技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。 ② 木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発（委託事業、7年） 前処理技術や有効成分を無駄なく活用するプロセスの要素技術開発等、実用化までに時間を要するが、原料調達面で安定的に大量入手の可能性がある木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを開発し、ベンチスケールで実証する。		
I. 事業の位置付け・必要性について	【背景】 我が国の化学品の大半は石油由来の原料から製造されており、現状では石油消費量の約 23%を原料として使用するなど化学産業は化石資源を大量に消費している。さらに、我が国の化学品製造では産業部門全体の約 16%、日本全体の約 4%の CO2 を排出している。一方、世界的に石油消費量が拡大する中、石油の価格上昇や枯渇リスク、CO2 排出量の増大に伴う温暖化問題等の課題を乗り越えていくためには、非可食バイオマスの利用等、様々な非石油由来原料への転換が必要である。 【目的】 これまでに、非可食性バイオマスからの化学品製造プロセス基盤技術開発が進められているものの実用化に達しているものは少ない。本事業では、実用化のために重要と考えられる、コスト競争力のある非可食性バイオマスから最終化学品までの一貫製造プロセスを構築し、非可食性バイオマス原料への転換を目指す。また、再生可能な原料である非可食性バイオマスを利用した省エネルギーな化学品製造プロセスの実現による二酸化炭素の排出量削減により、持続可能な低炭素社会を目指す。		
II. 研究開発マネジメントについて			
事業の目標	【アウトプット目標】 非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを構築し、石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品を開発する。 【アウトカム目標】 非可食性バイオマスへの原料転換による石油枯渇等のリスク低減に資する。 研究開発項目①「非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発」（助成事業）の達成目標は、以下の通り。 【最終目標】 一貫製造するための実用化技術（低コスト化、スケールアップを実現するためのプロセス技術等）を開発する。 その知見を活用し、最終的に、非可食性バイオマスから最終化学品までのベンチスケールでの一貫製造プロセスを実証する。 開発した一貫製造プロセスの収率、性能、設備投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロ		

セスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。

研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス開発」(委託事業)の達成目標は、以下の通り。

【2015年度末目標】
 想定される木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス構築に向けた実験室レベルの要素技術を開発する。
 開発した要素技術から得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、想定される一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しを得る。

【2017年度末目標】
 コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。
 開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。

【最終目標】
 2017年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。
 開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等に加えて、設備投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。具体的には、木質バイオマスから抽出する主要3成分の総合収率70%を達成する。

事業の計画内容	研究開発項目①非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発							
	テーマ1) 植物性イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発							
	主な実施事項	2013fy	2014fy	2015fy	2016fy			
	バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発	→			→			
	バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術開発と評価	→			→			
	耐衝撃性バイオ素材の技術開発	→			→			
	炭素繊維強化バイオ素材の技術開発	→			→			
	テーマ2)非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発							
	ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	→			→			
	フルフラールからのTHF製造	→			→			
	研究開発項目②木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発							
	テーマ1) 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発							
	主な実施事項	2013fy	2014fy	2015fy	2016fy	2017fy	2018fy	2019fy
	リグノ CNF 用成分分離技術の開発	→			→	要素技術の組み合わせ	一貫製造プロセスの確立	
	リグノ CNF 変性技術の開発	→			→			
リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発	→			→				
リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発				→				

	スケールアップ・社会実装化技術の開発									
	テーマ2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発									
	主な実施事項	2013fy	2014fy	2015fy	2016fy	2017fy	2018fy	2019fy		
	成分分離技術									
	成分利用技術				 要素技術開発 (実験室レベル)	 一貫製造 プロセス (実験室 レベル)			 一貫製造 プロセス (ベンチ スケール)	
開発予算 (会計・勘定別) (単位：百万円)	会計・勘定	2013fy	2014fy	2015fy	2016fy	2017fy	2018fy	2019fy	総額	
	一般会計	552	—	—	—	—	—	—	552	
	特別会計 (需給)	—	1,149	1,233	983	1,018	1,094	1,050	6,527	
	総予算額	552	1,149	1,233	983	1,018	1,094	1,050	7,079	
	(委託)	484	1,011	1,159	932	1,018	1,094	1,030	6,728	
	(助成)	70	138	74	51				333	
開発体制① 非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発	経産省担当原課	製造産業局素材産業課 (旧化学課)								
	プロジェクトリーダー	【プロジェクトリーダー】 国立大学法人京都大学 工学研究科 教授：前 一廣 【サブプロジェクトリーダー】 一般財団法人バイオインダストリー協会 つくば研究室長：小林良則								
	委託先 (* 委託先が管理法人の場合は参加企業数及び参加企業名も記載)	テーマ1) 植物性イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発 日立造船株式会社 テーマ2) 非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発 王子ホールディングス株式会社、三菱ケミカル株式会社								
開発体制② 木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発	経産省担当原課	製造産業局素材産業課 (旧化学課、旧紙業服飾品課)								
	プロジェクトリーダー	【プロジェクトリーダー】 国立大学法人京都大学 工学研究科 教授：前 一廣 【サブプロジェクトリーダー】 一般財団法人バイオインダストリー協会 つくば研究室長：小林良則、 日本製紙株式会社 研究開発本部 主席研究員：種田英孝 (2013～2017/06) 国立大学法人京都大学 生存圏研究所 教授：矢野 浩之 (2017～)								
	委託先 (* 委託先が管理法人の場合は参加企業数及び参加企業名も記載)	テーマ1) 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発 国立大学法人京都大学、王子ホールディングス株式会社、日本製紙株式会社、星光PMC株式会社、地方独立行政法人京都市産業技術研究所 テーマ2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発 日本製紙株式会社、独立行政法人森林総合研究所、独立行政法人産業技術総合研究所 (バイオマスリファイナリー研究センター)、国立大学法人東京大学、住友ベークライト株式会社、国立大学法人京都大学 (工学研究科)、宇部興産株式会社、ユニチカ株式会社、国立大学法人京都大学 (生存圏研究所)、日本化学機械製造株式会社(2017年度まで)、日本化薬株式会社(2017年度まで)、大陽日酸株式会社(2017年度まで)、東レ株式会社、旭硝子株式会社(2017年度まで)、三井化学株式会社、新潟バイオリサーチパーク株式会社(2018年度まで)、学校法人新潟科学技術学園新潟薬科大学(2017年度まで)、帝人株式会社(2015年度まで)、三菱化学株式会社								
情勢変化への対応	事業の運営管理として、研究開発の進捗状況や技術推進委員会の結果を踏まえ、優れた技術的成果を上げ、更なる追加予算を行い、加速的に研究を進捗させることにより、当該技術分野における国際競争力の優位性確保が期待されるテーマに関して、開発促進財源 (加速予算) の配分を行った。 また委託テーマ1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」は、2014年6月24日閣議決定『日本再興戦略』改訂2014にセルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進が記載されたため、2015年度予算を重点配分し、研究開発の促進を図った。									

中間評価結果への対応	<p>研究開発項目②については 2015 年 9 月に中間評価を行った。</p> <p>テーマ 1)については、「できるだけ速やかに製造技術を確立し、ユーザー評価を促進することが望まれる」「そのための体制を整備すべき」等の提言があった。指摘事項を反映し、2016 年度からユーザー評価体制の強化等、実施体制の変更を行った。</p> <p>テーマ 2)については、「要素技術の統合による一貫プロセス化を目指すうえで、PL をサポートする推進体制の強化」、「実用化のためには、原料調達から製品製造までの一貫製造プロセスのマスバランス、エネルギーバランス、コストバランス、LCA 等を検討することが重要」等の提言があった。指摘事項を反映するため、2016 年度から一貫プロセスの評価として「コスト評価、LCA 解析」を年度計画に追加し情報管理に留意しながら各事業者のプロセス基本情報を一元的に集約しプロセス毎の LCA 解析を行い、一貫プロセスシステム全体の評価へ展開を行った。</p> <p>研究開発項目②については 2017 年 9 月に中間評価を行った。</p> <p>テーマ 1)については、「本事業が世界中に波及するためには、競合する製品・サービス等と比較して性能面・コスト面等で優位であることが必要である。それゆえ、知的財産の取得等はより迅速かつ積極的に進めてほしい。」等の提言があった。指摘事項を反映し、2018 年度実施方針へ反映。知財委員会において、特許動向等について専門知識を有する人材を中心として、知財戦略を検討。その知財戦略に基づいて、出願を行った。</p> <p>テーマ 2)については、「世界的なバイオエコノミーの強力な推進により、研究開発の進展は速いので、世界の開発状況やベンチマークに関する最新情報の収集を十分に行い、本取組の優位性を明確化していくことが望まれる。」等の提言があった。指摘事項を反映するため、2018 年度から本事業についての諸外国の政策動向・技術動向について調査し、本技術の優位性を示した。</p>																				
	評価に関する事項	事前評価	2013 年度実施 (担当部) 電子・材料・ナノテクノロジー部																		
	中間評価	【委託】2015 年 09 月実施、2017 年 09 月実施																			
	事後評価	【助成】2017 年 09 月実施、【委託】2020 年度 10 月実施																			
Ⅲ. 研究開発成果について	<p>研究開発項目①非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発</p> <p>テーマ 1) 植物性イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発</p>																				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>研究開発項目</th> <th>目標</th> <th>成果</th> <th>達成度</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>[1]バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発</td> <td rowspan="2">基礎物性データの取得</td> <td>分子量 150~250 万 破断時応力 25MPa 破断時伸び 350% ムーニー粘度 100 MS (3+4) 110℃</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>[2]バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術開発と評価</td> <td>ポリ乳酸とのブレンド技術により、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上。動的架橋法においては耐衝撃性を 25 倍まで向上させた</td> <td>◎</td> </tr> <tr> <td>[3]耐衝撃性バイオ素材の技術開発</td> <td>反発 0.798 スカッフ特性 5 試作</td> <td>反発 0.798 スカッフ特性 5 大型混練機(約 10kg/バッチ)による試作試験</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>[4]炭素繊維強化バイオ素材の技術開発</td> <td>1 バッチ 100g~kg の製造方法検討</td> <td>二軸押出装置にて数 100g~kg 程度の混練を検証し、比重、曲げ弾性率とも達成した</td> <td>○</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達</p>	研究開発項目	目標	成果	達成度	[1]バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発	基礎物性データの取得	分子量 150~250 万 破断時応力 25MPa 破断時伸び 350% ムーニー粘度 100 MS (3+4) 110℃	○	[2]バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術開発と評価	ポリ乳酸とのブレンド技術により、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上。動的架橋法においては耐衝撃性を 25 倍まで向上させた	◎	[3]耐衝撃性バイオ素材の技術開発	反発 0.798 スカッフ特性 5 試作	反発 0.798 スカッフ特性 5 大型混練機(約 10kg/バッチ)による試作試験	○	[4]炭素繊維強化バイオ素材の技術開発	1 バッチ 100g~kg の製造方法検討	二軸押出装置にて数 100g~kg 程度の混練を検証し、比重、曲げ弾性率とも達成した	○	
研究開発項目	目標	成果	達成度																		
[1]バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発	基礎物性データの取得	分子量 150~250 万 破断時応力 25MPa 破断時伸び 350% ムーニー粘度 100 MS (3+4) 110℃	○																		
[2]バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術開発と評価		ポリ乳酸とのブレンド技術により、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上。動的架橋法においては耐衝撃性を 25 倍まで向上させた	◎																		
[3]耐衝撃性バイオ素材の技術開発	反発 0.798 スカッフ特性 5 試作	反発 0.798 スカッフ特性 5 大型混練機(約 10kg/バッチ)による試作試験	○																		
[4]炭素繊維強化バイオ素材の技術開発	1 バッチ 100g~kg の製造方法検討	二軸押出装置にて数 100g~kg 程度の混練を検証し、比重、曲げ弾性率とも達成した	○																		
	<p>テーマ 2)非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発</p>																				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>研究開発項目</th> <th>目標</th> <th>成果</th> <th>達成度</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="4">ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造</td> <td>フルフラールの純度 98.5%以上</td> <td>フルフラール純度 99.6%</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>フルフラールの製造収率 40% (対原料中のヘミセルロース)</td> <td>フルフラール製造収率 52.8%</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>フルフラールを市販価格と同等以下で製造する</td> <td>市販価格の動向次第で達成 * 今後、更なるコスト低減を図る</td> <td>△</td> </tr> <tr> <td>林地残材由来フルフラールの THF 原料としての適性を確認する</td> <td>適性あり</td> <td>◎</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達</p>	研究開発項目	目標	成果	達成度	ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	フルフラールの純度 98.5%以上	フルフラール純度 99.6%	○	フルフラールの製造収率 40% (対原料中のヘミセルロース)	フルフラール製造収率 52.8%	○	フルフラールを市販価格と同等以下で製造する	市販価格の動向次第で達成 * 今後、更なるコスト低減を図る	△	林地残材由来フルフラールの THF 原料としての適性を確認する	適性あり	◎			
研究開発項目	目標	成果	達成度																		
ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	フルフラールの純度 98.5%以上	フルフラール純度 99.6%	○																		
	フルフラールの製造収率 40% (対原料中のヘミセルロース)	フルフラール製造収率 52.8%	○																		
	フルフラールを市販価格と同等以下で製造する	市販価格の動向次第で達成 * 今後、更なるコスト低減を図る	△																		
	林地残材由来フルフラールの THF 原料としての適性を確認する	適性あり	◎																		

研究開発項目	目標	成果	達成度
フルフラール脱 CO ベンチ運転 (脱 CO~FRN 吸収分離) ~フルフラール法 THF 詳細プロセス設計	98.5%フルフラールから92%の手取り THF 収率 詳細プロセス提案	手取り収率目標達成、連続運転実証済 リサイクル物質のフィードも影響無しを確認 詳細プロセス構築済 CO2 排出もほぼ想定どおり	○
ナノセルロース脱 CO 触媒工業製造確立 (諸条件確定)	ラボと同等の性能 製造費目標設定以下	・1.5mmφ工業触媒 200kg スケールで 委託製造実証済 性能、ライフ問題無し ・担体の複数購買先開拓	○
木質由来 FRL 適用	草本由来と同等の成績 (精製効率、反応成績)	樹皮フルフラールから THF までの一貫製造実証済 脱 CO 反応性は草本 FRL とほぼ同等、 選択率も問題なし 得られた精製 THF 純度 99.8% 中間体の反応性は問題無し、製品 THF 純度 OK	○
フラン/CO 分離 (溶媒吸収) 工程の大型試験実証	基本構成提案 & シミュレーションと大型試験による実証	FRN 吸収 (CO 分離) 基本構成はベンチ運転実証 外部大型試験を表せるシミュレーション構築 & 検証 さらに高性能の溶媒も見出した	○

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

研究開発項目②木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発

テーマ1) 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発
2015年度までの成果

技術開発項目	中間目標	成果	達成度
①リグノ CNF 用成分分離技術の開発 ①-1 原料・成分分離方法の開発 ①-2 ナノ解繊手法の検討	熱分解ピーク温度:365°C 1%重量減少温度:265°C	熱分解ピーク温度: 366°C 1%重量減少温度: 268°C	○
②リグノ CNF 変性技術の開発 ②-1 耐熱性向上技術の開発 ②-2 熱流動性向上技術の開発	熱分解ピーク温度:385°C 1%重量減少温度: 300°C	熱分解ピーク温度: 384°C 1%重量減少温度:成分分離と化学変性の複合処理で、原料 GP の193°Cから297°Cまで100°Cも向上	○
③リグノ CNF 成形体製造プロセスの開発 ③-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合体化プロセスの開発 ③-2 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発	PA6 において 曲げ弾性率: 5.0GPa, 曲げ強度:140MPa, 引張弾性率: 4.0GPa, 引張強度:90MPa, 線熱膨張係数:30ppm/K 高植物度成形体において 曲げ弾性率: 14GPa, 曲げ強度:200MPa, 線熱膨張係数:40ppm/K	実用化が容易な変性で CNF 強化 PA6 において中間目標を達成。 変性パルプは二軸混練後 PA 樹脂中でナノ解繊し、均一に分散することを確認。高濃度パルプ溶融押出法、微細発泡方法を開発。 高植物度成形体について、熱流動性を向上させたリグノパルプを用い、透明感のある成形体の製造に成功。線熱膨張は目標値を大きく上回る15ppm/Kを達成。曲げ弾性率、強度は目標値に達していないが、動的弾性率で14GPaを達成。 さらに、製造プロセス検討を進め、日産10kgの試料作成プラント製造に着手。	◎
④リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発	リグノ CNF 構造・反応性 評価手法の検討	評価手法確立に向けた基礎的検討を実施	○

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

2017年度までの成果

技術開発項目	中間目標	成果	達成度
高性能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発	想定される木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	・実験室レベルでの一貫製造プロセスの実証を完了し、テストプラントレベルでの検討に移行。 ・パルプ直接混練法を核とした京都プロセスの改良を進めるとともに21機関へのサンプル提供を通じて様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から評価を実施。	◎

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

2019年度までの成果

技術開発項目	最終目標	成果	達成度
高機能リグノセルロース ナノファイバーの一貫製造 プロセスと部材化技術 開発（京都大学、王子 HD、日本製紙、星光PMC、 京都市産技研）	・コスト競争力の見通しが得 られた技術を活用し、木質系 バイオマスから最終化学品ま でのベンチレベルでの一貫製 造プロセスを実証する。 ・製造コストを1,300円/kg まで低減する。	テストプラント実証。 用途に応じた様々なグレードを PPにおいて複数開発。射出成型 用CNF添加マスターバッチ（ナイ ロン6）において目標とする 製造コスト1300円/kgを大きく 下回る718円/kgから927円/kg の見通しを得る。	◎
CNF安全性評価 （産総研）	CNFの検出・定量手法、気管 内投与試験手法、皮膚透過性 試験手法を確立する。CNF及 びCNF応用製品の排出・暴露 可能性を評価する。確立した 手法と評価事例をとりまとめ た「手順書等」を作成する。	目標とした各種手法を確立し、 暴露評価を実施。 手順書作成（公開予定）	○
木質系バイオマス特性評 価（森林総研、産総研、 京都大学、京都市産技 研、三菱鉛筆、第一工業 製薬、東工大、スギノマ シン）	木質系バイオマス特性、パル プ特性、CNF特性及びCNF用 途適正評価により得られた結 果を総合的に解析し、原料評 価手法を確立する。得られた 手法と分析結果をまとめる。	CNF製造メーカーが用途に応じ て効率的に高性能CNFを製造で きるような手法、データを手引 き完成 （冊子等で公開予定）	○

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

テーマ2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

2015年度までの成果

技術開発項目	中間目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針		
前処理技術の一本化	コスト、サンプル の適応状況、更に 客観的な評価デー タに基づき、最適 な技術に絞り込む	コストデー タの比較、 サンプル評 価結果を集 計中	△ （平成28年3 月達成予定）	前提サンプルの変更 により、現時点で対 応が難しい成分利用 技術の加速・推進		
成分利用技術開発 ※詳細は 各グループで報告	グループ名		◎	○	△	×
	前処理G		0	3	12	1
	セルロースG		1	6	2	0
	リグニンG		3	10	4	0
	糖利用G		1	6	15	0

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

2017年度までの成果

技術開発項目	中間目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針
一貫製造プロセ スフローの構築	コスト競争力の見通し が得られた要素技術 を活用し、木質系バイ オマスから最終化学品 までの実験室レベル での一貫製造プロセ スを実証する。	プロセス解析、 コスト評価を行 い、経済的に成 立するスギ、 ユーカリを原料 とする一貫製造 フロー確定。	○	2018年度からのサン プル供給スキーム、ベン チ設計、製造を実施者 間で協議して進める。

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

	2019年度までの成果				
		技術開発項目	最終目標	成果	達成度
		木質バイオマスから各種化学原料の一貫製造プロセスの開発 (日本製紙、宇部興産、ユニチカ、住友ベークライト、東レ、三井化学、三菱ケミカル、京都大学、産総研、森林総研、三井化学 SKG ポリウレタン)	・2017年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで、kgオーダーでの製造プロセスを実証する。 ・木質バイオマスから抽出する主要3成分の総合収率70%を達成する。	・成分分離、各成分利用プロセスともkgオーダーの実証済 ・総合収率90%以上を達成。	○
	◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達				
	投稿論文	「査読付き」26件、「その他」4件			
特許	「出願済」102件、「PCT出願」19件				
その他の外部発表 (プレス発表等)	「学会発表・講演」379件、「新聞・雑誌等への掲載」73件、「展示会への出展」35件、「受賞」7件、「フォーラム等の開催」4件				
IV. 実用化・事業化の見通しについて	<p>研究開発項目①非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発 原料バイオマスの安定供給体制、実証したプラントの生産設備の強みを十分に活かし開発した一貫製造プロセスでの、実用化・事業化を進めていく。テーマ毎の実用化・事業化に向けた戦略を以下に示す。</p> <p>テーマ1) 植物性イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発 ・バイオマスの安定供給のため海外に独資法人(中国)を設立して輸出入の事業拠点を創立、同時に200haの自社農園を設立してバイオマスの安定供給を実施。 ・社内に機能性材料事業推進室を設立して準事業部体制を取っている。 ・自社で精製プラントを設立しパイロット生産装置で年産10トンの供給体制を確立した。量産生産装置の設計等も実施している。</p> <p>テーマ2)非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発 「ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造」 [原料の再調査と市況の注視] ・安価で入手可能な原料について、再調査を実施する。 ・フルフラールの市況を注視し、パイロット以降の検討準備を進める。 [パイロットスケールでの検討] ・ベンチスケールでの検討結果をもとに、パイロット設備を設計・製作して、フルフラール製造試験を行い、品質についてはユーザー評価にて確認する。 [事業化] ・パイロットスケールでの検討結果をもとに、実機プラント設備を設計・製作し、フルフラールを量産化する。 「フルフラールからのTHF製造」 [市況の注視] ・石化製THF価格下落等のため、市況を注視しつつ、実用化時期を判断 [安価フルフラールの大量入手の検討] ・新規なFRL製造技術開発を実施中 ・農産廃棄物→バイオエタノール等の副生C5糖からのフルフラール生産を検討実施</p> <p>研究開発項目②木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発 既存の紙パルプ工場及び化学工場の強みを十分に活かして一貫製造プロセスを開発し、実用化・事業化に取り組んでいく。テーマ毎の実用化・事業化に向けた戦略を以下に示す。 テーマ1) 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発 ・成分分離は既存のパルプ化設備を極力利用することで設備投資抑制 ・製紙工場の利点(原料、立地、水、電力、排水処理設備など)を十分に生かす ・紙製造も並行して可能 ・リグノCNF及び樹脂コンポジット(マスターバッチ)の製造設備を新設</p> <p>テーマ2) 木質バイオマスから各種化学原料の一貫製造プロセスの開発</p>				

	<p>製紙工場、化学工場の強みを生かしたシナジー効果で日本の産業力強化を図る。</p> <p><製紙工場の強み></p> <ul style="list-style-type: none"> ・原材料（集荷力、植林技術、社有林） ・水（用水設備、排水処理など） ・エネルギー設備（エネルギー回収） ・現有設備活用可能性 <p><化学工場の強み></p> <ul style="list-style-type: none"> ・コアケミカルズからの多種製品への展開能力 ・現有ユーティリティの利用 ・製品の海外販売展開力 	
V. 基本計画に関する事項	作成時期	2013年5月 作成
	変更履歴	2014年3月 改訂（根拠法変更に伴う修正） 2017年2月 改訂（研究開発項目追加に伴う修正）

プロジェクト用語集

研究開発項目②委託事業

テーマ（１）「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

（１）－１ 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

用語（日本語）	English	用語の説明
セルロース ナノファイバー	Cellulose nanofiber	植物繊維をナノサイズまでほぐした次世代バイオマス素材。鋼鉄と比較して 5 分の 1 の軽さで、その 5 倍以上の強度、ガラスの 50 分の 1 の低線熱膨張性など優れた力学的特性を有している。
繊維強化樹脂	Fiber reinforced plastic	強度、衝撃特性などの向上を目的とし、繊維で強化した樹脂材料
ナイロン 6	Nylon 6 (Polyamide 6)	高耐熱性、高耐衝撃性の熱可塑性樹脂
二軸押出機	Twin screw extruder	二本のスクリー間で溶融した樹脂などを混練する装置
ポリプロピレン ・ポリエチレン	Polypropylene, Polyethylene	自動車部品や家電部品で多用されている、軽量の熱可塑性樹脂
リグノセルロース ナノファイ バー	Lignocellulose nanofiber	成分分離過程で、セルロース表面にリグニンを残し製造するセルロースナノファイバー。セルロースナノファイバーより耐熱性に優れている。

（１）－２ CNF 安全性評価手法の開発

用語（日本語）	English	用語の説明
セルラーゼ	Cellulase	セルロースを分解し、グルコースなどの低分子の糖を生成する酵素
気管内投与試験	Intratracheal instillation test	被験材料を懸濁した調製液をラット等の実験動物の気管へ投与し、その後の吸入影響を観察。エアロゾル噴霧による吸入暴露試験に比べて、簡便で低コスト等の利点がある。
三次元培養皮膚 モデル	Three-dimensional reconstructed human epidermis model	三次元構造を有した培養細胞からなる皮膚モデル。ヒト皮膚に類似した構造を持ち、動物実験代替として利用されている。
変異原性試験	Mutagenicity test	化学物質等による遺伝子や染色体への損傷を検出する毒性試験。発がん性のスクリーニング検査として、いくつかの試験を組み合わせることが望ましい。
吸入性粉塵	Respirable dust	肺胞まで到達する吸入性の粉塵。4 μ m50%カットの分粒特性を有するサンプラーで捕集された粉塵。
生分解性試験	Biodegradability test	有機物が環境中に存在する微生物の作用によって二酸化炭素と水に分解する程度を調べる試験。

（１）－３ 木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価

用語（日本語）	English	用語の説明
木質系バイオマス	woody biomass	針葉樹・広葉樹由来の木材・タケなど木化する植物由来の材。林地残材や工場残材等も含まれる
針葉樹	softwood	主に裸子植物の球果類及びイチョウ目、グネツム目に属する木本植物

広葉樹	hardwood	被子植物の双子葉類に属する木本植物
タケ	bamboo	単子葉植物のイネ科タケ亜科に属する多年生植物。本研究ではモウソウチクを用い。
スギ	Japanese cedar <i>Cryptomeria japonica</i>	日本の代表的な針葉樹で最も蓄積量が多い。吉野杉、秋田杉、ボカスギなど地域によりブランド化されており、それぞれ密度等材質特性が若干異なる
未成熟材	juvenile wood	樹木の成長過程の初期に形成層において未熟な細胞から形成された材(0-15年輪)
成熟材	mature wood	樹木の成長過程においてある程度成熟した形成層細胞から形成された材(15年輪より外側)
早材	earlywood	春から夏にかけての時期に形成される、径が大きく、細胞壁が薄い細胞からなる密度の低い材
晩材	latewood	夏から秋にかけての時期に形成される、径が小さく、細胞壁が厚い細胞からなる密度の高い材
仮道管	tracheid	針葉樹材の90%以上を占める、通導機能と支持機能を司る繊維状の細胞
木繊維 (真正木繊維；繊維状仮道管；道管状仮道管；周囲仮道管)	wood fiber (libriform wood fiber; fiber-tracheid; vascular tracheid; vasicentric tracheid)	広葉樹材の50%程度を占める、主に支持機能を司る繊維状の細胞の総称
木部の繊維	xylem fiber	プロジェクトで用いた針葉樹の仮道管、広葉樹材の木繊維、タケの木部繊維の総称。
細胞壁	cell wall	セルロースを主成分とし、個々の細胞を包んで保護する植物細胞特有の構造物。木材細胞では、非常に肥厚し、さらにリグニンで充填（木化）されて、非常に強固となり、木材の実質部分を構成する
ヤング率	Young's modulus	弾性範囲における同軸方向のひずみと応力の比例定数
気乾密度	air-dried density	気乾状態での木材の密度。気乾状態とは木材を乾燥させて含水率が15%になった状態
年輪	annual ring	日本のような温帯地域に生育する樹木においてみられる生長輪。旺盛な生長を見せる生長期と生長が停止する休眠期を持つために形成される
熱拡散率	thermal diffusivity	固体の温度が変化する速さの目安。熱伝導率、比熱、密度で算出する。木材の場合、熱伝導率は放射方向と接線方向では差がなく、繊維方向は放射方向・接線方向の2~2.5倍。比重が大きいほど熱伝導率は大きい
硬さ	hardness	木材の硬さは鋼球を圧入するときの変形で示す小口面では木材の縦圧縮
空気透過率	air permeability	木材中の空気の通り易さの程度。軸方向、半径方向、接線方向で測定する
セルロースマイクロフィブリル	cellulose microfibril	セルロース分子が何本か束になった構造体。電子顕微鏡観察では木材の場合、3-4nm幅の繊維状の構造として観察できる。化学的 CNF 製造法（例えば TEMPO 処理法）ではセルロースマイクロフィブリル 1 本までほぐされる。機械的 CNF 製造法（ここでは、WJ 法、グラインダー法）ではセルロースマイクロフィブリルが束になった状態が多

		く、酵素・湿式法ではマイクロフィブリル 1 本から数十本以上の束にほぐされる。
セルロース	cellulose	木材の主要成分の一つで、木材の約 40-45% 含まれる
ヘミセルロース	hemi-cellulose	木材の主要成分の一つで、約 20% 含まれる。針葉樹ではグルコマンナン、広葉樹ではキシラン、タケではアラビノキシランが主要成分とそれぞれ異なる
リグニン	lignin	木材の主要成分の一つで約 30% 含まれる。針葉樹ではグアイアシルリグニン、広葉樹ではグアイアシルリグニン+シリングルリグニン、タケではグアイアシルリグニン+シリングルリグニン+ p-ヒドロキシフェニルリグニンが含まれる
ホロセルロース	holocellulose	亜塩素酸塩(ナトリウム塩)により木粉を脱リグニンして得られる部分
αセルロース	αcellulose	パルプ又はセルロース繊維を 17.5%水酸化ナトリウム溶液で処理し、さらに 10%に希釈したとき、溶解しないで残る部分
アントラキノン	anthraquinone	パルプ化の蒸解助剤
クラフト蒸解法; クラフト蒸解パルプ	kraft cooking; kraft pulp	硫黄の混入を避けたい場合に用い、試薬として NaOH とアントラキノンをを用いる; クラフト蒸解法で調製されたパルプ
ソーダ AQ 蒸解法; ソーダ AQ 蒸解パルプ	soda-anthraquinone cooking; soda-anthraquinone pulp (soda-AQ pulp)	硫黄の混入を避けたい場合に用い、試薬として NaOH とアントラキノンをを用いる; ソーダ AQ 蒸解法で調製されたパルプ
未漂白パルプ	unbleached pulp	上記の蒸解法で生成するパルプで、漂白処理を行うまえのもの
漂白クラフトパルプ	bleached kraft pulp	酸素と塩素を組み合わせた多段漂白処理を行ったクラフト蒸解パルプ。ノートやコピー用紙に使われる紙の原料
漂白ソーダ・アントラキノン・パルプ	bleached soda-anthraquinone pulp	酸素と塩素を組み合わせた多段漂白処理を行ったソーダ AQ 蒸解パルプ
カッパー価	Kappa number	収率の比較的低い易漂白パルプから、収率 60%までの広範囲のパルプに適用できるように過マンガン酸カリウム価 (K 価) を改良したもの
白色度	whiteness	紙・パルプ品質の尺度の一つで、通常、JIS P8123 の"紙及びパルプのハンター白色度試験方法"により測定された数値で表わす
前加水分解処理	pre-hydrolysis	蒸解の前にチップを水のみで高温処理すること
後加水分解処理	post-hydrolysis	蒸解の後にパルプを pH2 程度の希硫酸で処理すること
過蒸解・漂白クラフトパルプ	over cooking bleached kraft pulp	製紙用パルプの製造に適した温度より高い温度で蒸解して調製し、多段漂白処理を行ったクラフトパルプ
ウォータージェット法	Water jet method	株式会社スギノマシンが開発した、セルロース水分散液を超高压 (Max. 245 MPa) まで加圧後、ダイヤモンドノズルから噴射することで CNF を製造する方法の総称
ボール衝突法	ball collision method	WJ 法の一つ。セルロース水分散液を 1 つのダイヤモンドノズルから噴射し、セラミックボールに衝突させることで CNF を製造する手法

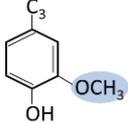
斜向衝突法	oblique collision method	WJ 法の一つ。セルロース水分散液を向かい合った 2 つのダイヤモンドノズルから噴射し、セルロース水分散液同士を衝突させることで CNF を製造する手法
酵素・湿式法	enzymatic treatment and wet milling	セルラーゼ、特にセルロースを解す作用の強いエンドグルカナーゼ等を利用して得られる CNF 化法。一般的には酵素前処理の後、汎用粉砕機で処理する
TEMPO 触媒酸化法	TEMPO catalytic oxidation method	TEMPO 触媒を用いてセルロースマイクロファイブリル表面の 1 級水酸基のみをカルボキシ基へと酸化する手法
グラインダー法	grinding method	2 つのセラミックディスクを備えた石臼型の摩砕機。回転するディスクで原料を挟み、すり潰しながら CNF を製造する方法。ディスク間隔は原料等に応じて調整できる
天然ゴム	natural rubber	ゴムの木の汁液から得られる。合成ゴムでは代替できない高い物性を示すため、世界中で幅広く利用されている
低伸長領域	the region of low elongation	ゴム材料が破壊しない伸び率が低い領域。大変形を伴わないゴム製品では、低伸長領域の物性が重要とされている
カーボンブラック	carbon black	石炭や石油を原料として製造される炭素の微粒子。数 nm から数百 nm のサイズまで、様々な製品があり、黒色インクや導電剤などにも用いられる
シリカ	Silica powder	ゴム用途では、ホワイトカーボンとも呼ばれる。二酸化ケイ素などを成分とした微粒子
ナノ化率	degree of nanobrillation	本事業独自で用いている原料のパルプや木粉がどの程度 CNF に転換されたかを示した指標。機械処理のみで得られる標準的な CNF の形状を、幅 15nm、長さ 1 μ m、比重 1.5 とした場合、原料の全てがこのサイズまで解繊されると理論比表面積は 179m ² /g となり、この値をナノ化率 100%と示している
チキソ性	shear thinning pseudoplasticity	産業界で慣用的に広く使われている用語であるが、定義が曖昧な用語。本事業においてチキソ性とは、粘度のせん断速度依存性の一種で、流体の粘度がせん断速度の増加に伴って低下する性質との意味で用いる。 類似語のチキソトロピー(thixotropy)は、粘度の時間依存性の一種で、せん断を受けると時間とともに粘度が低下するが静止するとともに戻る流体の性質を示す用語であり、チキソ性とは異なる意味で用いられるので注意
チキソトロピー指数	thixotropic index	チキソトロピー指数として測定された数値を表す用語として使う 本事業では、せん断速度 10(1/s)における粘度をせん断速度 100(1/s)における粘度で除した無次元数をチキソトロピー指数と定義している
臨界濃度	critical concentration	希薄域と準希薄域の境界濃度
パルプ粘度	viscosity of pulp	パルプを銅アンモニア溶液、銅エチレンジアミン溶液などに溶かした溶液の粘度
粘弾性・動的粘弾性	viscoelasticity ・ dynamic viscoelasticity	粘性と弾性の両方を併せ持つ性質・物体に作用する応力の方向が振動する場合の粘弾性

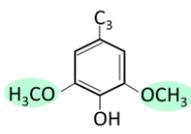
貯蔵弾性率	storage elastic modulus	外力とひずみにより物体に生じたエネルギーのうち物体の内部に保存する成分
平行弾性率	equilibrium elastic modulus	十分に長い時間が経過した後の弾性率の極限值
せん断粘度	shear viscosity	サンプルに一方方向の流動を与え、流動の速度（せん断速度 $\dot{\gamma}$ ）を 1-100 s ⁻¹ まで対数的に増加させながら、せん断粘度 η を測定した。 η は、流れに対する摩擦抵抗の指標。
分子量	molecular weight	セルロース分子量は、平均分子量として得られるが、重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、Mw/Mn が分子量分布として表す
X線回折法	Wide-angle X-ray diffraction	広角X線回折法による測定で、物質の原子の配列状態により特有の回折パターンを示すことから同定（構造解析）が可能である
結晶	crystalline	周期的な規則性を持つ構造
非晶	amorphous	周期性がなく乱れた構造。アモルファスともいう
結晶化度	Crystallinity Index (CI)	物質全体における結晶の占める割合
Segal 法 ; Segal の式	Segal method; Segal crystallinity index	X線回折プロファイルにおける結晶・非晶それぞれのピーク強度比から結晶化度を算出する方法。 結晶化度(%) = { (200の強度 - 非晶散乱の強度) / 200の強度 } × 100
200	(200) plane	セルロース結晶面のひとつ。22.6°(2θ)付近にピークがある
非晶散乱の強度	intensity of amorphous scatter at 18° (2θ)	木材セルロースの場合、18°(2θ)における強度
比表面積	specific surface area	1グラムの試料が持つ表面積。一般的には、窒素などのガス分子が試料表面に一層で吸着した場合の量から算出される。この方法は BET 法とよばれる
凍結乾燥	freeze drying	フリーズドライとも呼ばれる。試料が含む水を凍らせた後、減圧下で氷を水蒸気へ昇華させることで、試料の形状等を保持して乾燥させる方法
臨界点乾燥	critical point drying	一般的には二酸化炭素を用いる。予めエタノール置換等で脱水処理した試料を、二酸化炭素を 31℃ 以上でかつ 72.8 気圧以上の超臨界二酸化炭素を用いて乾燥する方法
オートクレーブ処理	autoclave treatment	加圧状態で加熱することで得られる 100℃ 以上の蒸気を用いた処理
沈降特性	sedimentation characteristic	水中での CNF の沈降速度とそのパターン。物質はストークスの式に従って沈降するが、CNF は複数の形状が混在する場合が一般的であるため、沈降パターンは単一では無い
ストークスの式	Stokes' law	媒体中で微細粒子が沈降する際の、最終速度を示す式。 $V = \frac{g(\rho - \rho_0)d^2}{18\eta}$; V: 最終速度; ρ : 粒子密度; ρ_0 : 媒体密度; d: 粒子径; η : 媒体粘度
レーザー回折式粒度分布測定	Laser diffraction particle size distribution measurement	媒体や気流中の粒子にレーザーを照射し、粒径に応じた回折から、粒度分布を測定する方法。1回で数十ナノサイズからミリサイズまで同時に分布測定できる装置も多い
ポリプロピレン	polypropylene	主に石油から製造されるナフサを原料として製造される。多くの立体的で強度を必要とするプラスチック製品に用いられている

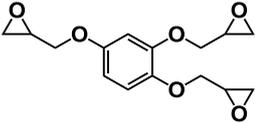
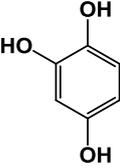
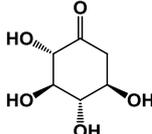
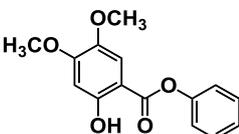
ポリエチレン	polyethylene	主に石油から製造されるナフサを原料として製造される。シートやフィルム、袋製品などの薄物に用いられる場合が多い
炭酸カルシウム	calcium carbonate	貝殻等と同じ成分。工業的には、石灰岩を粉砕した後、焼成して製造される。樹脂添加剤としてよく用いられている
タルク	talc	滑石と呼ばれる鉱石を微粉砕して製造される。層状の形状を持つ。樹脂添加剤の他、化粧品や製紙でも用いられている
熱重量分析	thermogravimetric analysis	材料の熱安定性の評価のため行う。熱天秤に試料を入れ、一定の加熱速度での昇温条件または一定の温度条件で加熱し、その際の重量減少挙動を記録
DTG ピーク温度	DTG peak temperature	DTG (TG 微分曲線: 熱重量減少速度が最大になる温度の情報) ピーク温度
黄変度	yellowing	初期の黄色度と暴露後の黄色度との差。なお、黄色度とは、無色又は白色から色相が黄方向へ離れる度合い。セルロースの黄変が原因と考えられるため、イエローインデックス (yellow index:YI) を用いた黄変度で評価
増粘剤	thickener	液体の粘性を高めるために混入する添加物の総称で、食品、化粧品、医薬品、塗料その他の工業製品に使用
CNF 配合インク	cellulose nanofiber ink	「セルロースナノファイバー」を水性ゲルインクの増粘剤として採用。2015年に水性ゲルインクボールペンとして実用化
水性屋外木部用塗料	exterior waterborne coatings for wood	屋外での使用を目的として設計された木材用の水性塗料
塗膜	coating film	塗られた塗料が乾燥してできた固体皮膜
促進耐候性試験	accelerated weathering test	塗膜は屋外にさらされると、日光、風雨などの作用を受けて劣化する。この種の劣化の傾向の一部を短時間に試験するために、紫外線又は太陽光に近似の光線などを照射し、水を吹き付けるなどして行う人工的な試験
化粧合板	woody fancy plywood	合板の表面に銘木などの突板を貼り付けたり、塗装を行うなど特殊な加工を施してつくった合板
エアフィルター	air filter	空気中から塵埃等を取り除くためのフィルター。主に換気空調用途に利用される。
捕集効率	filtration efficiency	エアフィルターの集塵性能を表す指標。本事業では捕集対象粒子の直径別にエアフィルター通過前後の空気中の粒子数から評価した。
圧力損失	pressure drop	空気がエアフィルターを通過する際に失うエネルギー。流量一定条件においてフィルターの入口(上流側静圧)と出口(下流側静圧)の圧力差で定義される。
ライフサイクルアセスメント	Life Cycle Assessment (LCA)	製品やサービスに対する、環境影響評価の手法の一つ
二酸化炭素排出量	carbon dioxide (CO2) emission	製品の製造や廃棄・リサイクルに至るまでの環境負荷を表す指標
インベントリデータベース	Inventory Database	CO2 排出量等の LCA 評価するためのバックグラウンドデータが収められているデータベース
地球温暖化係数	Global Warming Potential (GWP)	二酸化炭素に比べ、他の温室効果ガスがどれだけ温暖化する能力があるかを示した値。温暖化への影響を見積もる期間により値は変わる

IPCC2013 GWP100 年係数	GWP100	国連気候変動に関する政府間パネル（IPCC）が 2013年に作成した温暖化への影響期間が100年間 における地球温暖化係数（GWP）
GHG 排出量	greenhouse gas emission	温室効果ガスの排出量
パルプ直接混練法		化学変性したパルプを溶けた樹脂中で混練し、 CNFへの解繊と樹脂との複合化をワンショットで 行う方法。
京都プロセス	Kyoto process	パルプ直接混練法の通称
ナイロン6	Nylon 6	石油等から作られるナイロン系合成樹脂の一つ。 繊維やエンジニアリングプラスチックとして使用 されている
アセチル化	acetylation	化学変性法の一つ。無水酢酸などの薬品を用いた 処理によってセルロースの水酸基をアセチル基で 置換。
アセチル化度	acetylation degree	セルロースの繰り返し単位、グルコースの水酸基 のアセチル基への置換度。最大で3
二軸押出機	twin screw extruder	回転する二本のスクリー間で熔融した樹脂や添 加剤を混ぜ合わせ押出す混練装置
リファイナー	refiner	金属プレート間でパルプを叩解してフィブリル化 させる装置

テーマ 2：「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

用語（日本語）	English	用語の説明
アントラキノン (AQ)	Anthraquinone (AQ)	$C_{14}H_8O_2$ カルボニル基の位置により 3 種類の異性体が存在するが、通常 9,10-アントラキノンを指す。製紙関連では、蒸解時の脱リグニン促進剤および収率向上剤として使用される。パルプのアルカリ蒸解助剤としては、アントラキノン(AQ)とジヒドロキシアントラセン(DDA)が有名である。
エンブラ用モノマー	Monomer for engineering plastic	エンジニアリングプラスチック（強度や耐熱性に優れたプラスチックの一群、略してエンブラ）の構成成分。
オリゴ糖	Oligosaccharide	数個の単糖（グルコースに代表されるヘキソースやキシロースに代表されるペントース等）が重合した低分子ポリマー。
温室効果ガス (GHG)	Greenhouse Gas	二酸化炭素やメタンなどの温室効果をもたらす気体の総称
回収ボイラー	Recovery boiler	クラフトパルプ製造時に、蒸解排液（黒液）を濃縮し燃焼してアルカリとイオンをスメルトとして回収すると共に、蒸気と電気をエネルギーとして生産するボイラーを回収ボイラーという。
苛性化	Causticizing	パルプ工業で、クラフト法やソーダ法の回収薬品から調製した緑液に含まれる炭酸ナトリウムを生石灰（酸化カルシウム）と反応させて水酸化ナトリウムに再生するプロセス。生石灰は炭酸ナトリウムとイオン交換して炭酸カルシウム（消石灰）になり、これは石灰キルンで焼成され生石灰に再生される。
カップー価	Kappa number	パルプのリグニン含有量の指標で、パルプ 1 g（絶乾質量）が、規定した条件の下で消費する 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の mL 数。
ガラス転移温度	Glass transition temperature (Tg)	高分子がゴム状態から固化状態（ガラス状態）になる境界の温度。
クラフト蒸解	Kraft process	木材およびその他の繊維原料を、水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムを主成分とする薬液で蒸解するパルプ製造法。ナトリウム分の補充に硫酸ナトリウムを使用し、これは回収工程で還元されて硫化ナトリウムとなる。よって、硫酸塩法とも呼ばれる。
黒液	Black liquor	クラフトパルプ法などのアルカリパルプ化法の排液。黒色で、蒸解液に含まれている無機物と植物から溶出したリグニンなどの有機物を含む。大部分は回収され、蒸解液を再生するのに使用される。
グアイアシル核 (G 核)	Guaiacyl unit	リグニンの基本構造の一つ。草本リグニンと広葉樹および針葉樹リグニンに含まれる。 
クラソン（酸不溶）リグニン	Klason lignin	リグニンの単離・定量法の一つ。試料を硫酸で加水分解して糖分を除き、得られた残渣をリグニンとする。
グルコース	Glucose	分子式 $C_6H_{12}O_6$ で表される単糖の一種。ブドウ糖とも呼ばれる。天然高分子であるセルロースやデンプンの構成成分。

蛍光 X 線	X-ray Fluorescence	試料に X 線を照射し、発生する蛍光 X 線のエネルギー（元素に固有）から、含まれる元素の種類と濃度を測定する分析法。
酸価	Acid value	試料 1g 中に含有する遊離脂肪酸，樹脂酸などを中和するのに必要とする水酸化カリウムの mg 数。
酸可溶性リグニン	Acid soluble lignin	クラークソン法で硫酸溶液中に溶出したリグニン。溶液の UV 吸光度より、リグニンの吸光係数（文献値）を用いて算出する。
シリングル核 (S 核)	Syringyl unit	リグニンの基本構造の一つ。草本リグニンと針葉樹リグニンに含まれる。 
水酸基価	Hydroxyl value	試料 1g をアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムの mg 数。
セルロース	Cellulose	β -D-グルコース(分子式 $C_6H_{12}O_6$)が β -1,4 結合により直鎖状に重合した天然高分子であり、分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される炭水化物（多糖類）のこと。植物中に存在する主成分の一つ。
ソーダ蒸解	Soda process	化学パルプ製造法の一つで、木材およびその他の繊維原料を水酸化ナトリウムを主成分とする蒸解液で蒸解する。アントラキノン化合物を蒸解助剤として使用し、ソーダアントラキノン蒸解と呼ばれる事もある。
地球釜	Digester	木材等や古紙等を蒸煮する釜。大きな球体で、ゆっくり回りながら蒸煮するため、地球釜と一般に言われている
超臨界 CO2	Supercritical CO2	臨界温度 31℃、臨界圧力 7.4MPa 以上の状態の CO2 を超臨界 CO2 と称している。超臨界状態になると、気体と液体の密度が同じ値となるため、気液界面がなくなる。超臨界 CO2 はベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの疎水性有機溶剤と密度、粘度、誘電率が変わらなくなるため、疎水性有機溶剤の代替溶剤として期待されている。今回は、バニリンを超臨界 CO2 で抽出する。
直接苛性化	Direct causticizing	ソーダ蒸解の黒液と酸化鉄粉を混合し、高温の流動床で反応させて鉄酸ソーダを生成し、後水蒸気で水酸化ナトリウムを再生する方法。カルシウム化合物によるイオン交換を伴わないので直接苛性化と呼ばれる。イオウ分を含むクラフト法には適用できない。
熱機械分析	Thermomechanical Analysis (TMA)	試料の温度を一定のプログラムによって変化させながら、圧縮、引張り、曲げなどの非振動的荷重を加えてその物質の変形を温度又は時間の関数として測定する方法
パルプ粘度	Pulp viscosity	パルプを銅エチレンジアミン液に溶かした溶液の粘度。この希釈溶液の粘度からセルロース重合度を計算する（JIS P8101 など）。
フミン質	Humins	糖類の水熱分解における中間体等が重縮合することで生成する暗色（褐色から黒色）で無定形の有機物。
マイクロ混合器	Micromixer	1mm 以下のマイクロオーダーの流路をもつ複数流体の混合器。低粘度流体は高 Re 数の乱流を用いて迅速、かつ均一に流体を混合できる。また高粘度

		流体は層流となるため、流路分割により分子拡散を生じる流体界面積を増加させることで迅速、かつ均一に流体を混合できる。
ライフサイクルアセスメント (LCA)	Life Cycle Assessment	製品やサービスのライフサイクル全体における環境負荷を定量的に評価する手法
リグノブースト法	Lignoboost process	二酸化炭素で黒液を中和し、フィルタープレスで固形分を分別後、ろ液を硫酸で酸性化して、リグニン単離とアルカリ回収の両工程を両立させたリグニン回収プロセス。
レブリン酸	Levulinic acid	4-オキソペンタン酸とも呼ばれる有機酸。分子式 $C_5H_8O_3$ で表される。本プロジェクト中では GVL の合成原料である。
レブリン酸エステル	Levulinic acid ester	アルコールの水酸基とレブリン酸のカルボキシル基が脱水縮合して得られるエステル化合物。レブリン酸メチルやレブリン酸エチル等がある。本プロジェクト中では 4-MP の合成原料である。
溶剤比(S/F)	Solvent feed Ratio	原料 Feed に対して、操作に要した溶媒量の比率で、この値が小さいと少量の溶媒にて目的とする操作が可能ということになり、効率化の指標である
1,2,4-トリス (グリシジルオキシ) ベンゼン (TGB)	1,2,4-Tris(glycidyl-oxy) benzene	右図の構造式を持つ化合物。エポキシ樹脂の原料として有用。DOI から合成可能。 
1,2,4-トリヒドロキシベンゼン (THB)	1,2,4-Trihydroxybenzene	右図の構造式を持つ化合物。DOI から高収率で得られる。有機合成的手法では、合成が困難と言われている。 
2-デオキシシロイノソース (DOI)	2-Deoxy-scyлло-inosose	右図の構造式を持つ化合物。 <i>Bacillus circulans</i> という微生物が抗生物質ブチロシンを生産する際の合成中間体として見出された。 
2-ヒドロキシ 4,5-ジメトキシ安息香酸フェニル (DBAP)	2-Hydroxy-4,5-dimethoxy benzoic acid phenylester	右図の構造式を持つ化合物。医薬品原料として有用。DOI から合成可能。 
31P-NMR	31Phosphorus Nuclear Magnetic Resonance	リンの安定同位体である ^{31}P の化学シフトを分析する NMR 法。リグニンはリンを含む試薬で誘導体化することで構造解析が可能。
4-メチルペンテン酸 (4-MP)	Methyl 4-Pentenoate	分子内にオレフィン部位とエステル部位を有する二官能化合物。分子式 $C_6H_{10}O_2$ で表される。本プロジェクト中では、エンブラ用モノマーの合成原料である。
DSC 法	DSC method	示差走査熱量測定：測定試料と基準物質との間の熱量の差を計測することで、融点、ガラス転移点、反応熱などを測定する分析手法。
GC-MS 法	GC-MS method	ガスクロマトグラフ質量分析：ガスクロマトグラフを直結した質量分析計であり、有機物が混合し

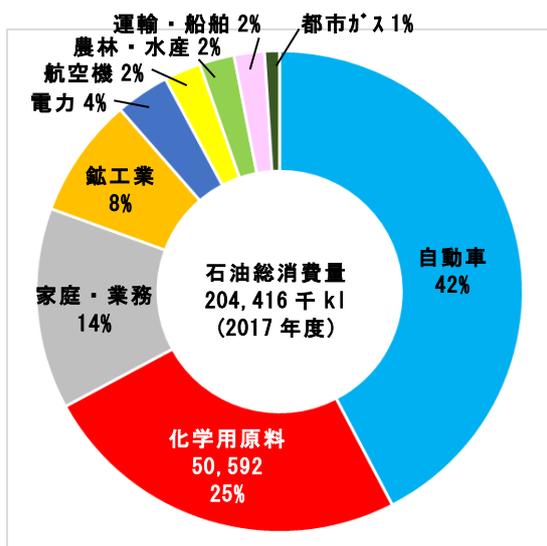
		た物質の化学組成を分析する手法。
GPC 法	GPC method	ゲル浸透クロマトグラフィー：分子サイズの違いに基づき分離を行なう液体クロマトグラフィーの一種。物質の平均分子量、分子量分布を測定する分析手法。
H ファクター	H-factor	100℃における脱リグニン反応速度を 1 として他の温度における相対速度をアレニウス式（ $= 43.3 - 16113/T$ ）より求め、その温度における時間との積を H ファクターとする。 $\text{Hファクター} = \int_0^t \exp(43.2 - 16113/T) dt$ (t は時間)
HPLC 法	High performance Liquid Chromatography method	高速液体クロマトグラフ分析：液体を溶離液とするクロマトグラフ分析法であり、液体に含有される有機物混合物を分離するとともに、存在量を分析する手法
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation spectroscopy	F2 軸(観測核周波数軸)が ^1H の化学シフトで F1 軸(照射核周波数軸)が ^{13}C の化学シフトである異種核二次元 NMR 法。
TMA 法	TMA method	熱機械分析：温度、荷重に対する材料の機械的特性を評価する分析手法。
α -セルロース	α -cellulose	セルロースのうち、17.5%水酸化ナトリウム水溶液に溶解しない部分。
β -O-4 結合	β -O-4 linkage	リグニンの代表的な分子内結合様式でアルカリ蒸解中に分解される。
γ -バレロラクトン (GVL)	γ -Valerolactone	分子式 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ で表される 5 員環の環状エステル化合物。レブリン酸、又はレブリン酸エステルを還元・環化させることで得られる。本プロジェクト中では 4-MP の合成原料である。

I. 事業の位置付け・必要性について

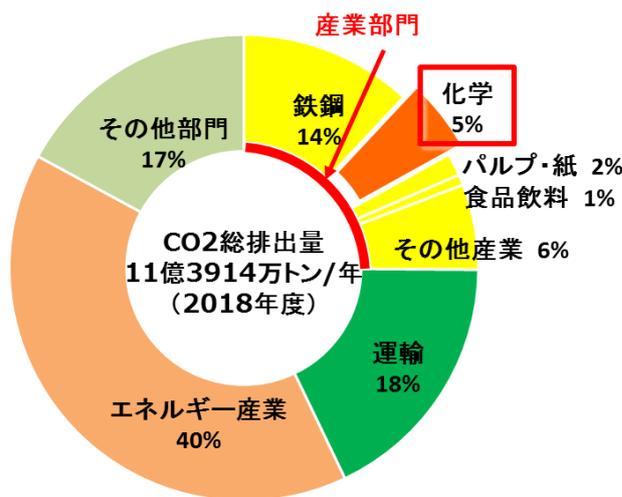
1.事業の背景・目的・位置付け

1.1 事業の背景

我が国の化学品の大半は石油由来の原料から製造されており、現状では石油消費量の約 25%を原料として使用する等、化学産業は化石資源を大量に消費している。さらに、我が国の化学品の製造では、産業部門全体の約 20%、日本全体の約 5%の CO₂を排出している。



出典：石油連盟
「石油製品の用途別国内需要（2017年度）」より作成



出典：国立研究開発法人 国立環境研究所
「温室効果ガス排出量・吸収量データベース（2018年度）」より作成

図 I-1 石油製品の用途別消費量

図 I-2 我が国のエネルギー起源 CO₂ 排出割合

一方、世界的に石油消費量が拡大する中、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスク、CO₂ 排出量の増大に伴う温暖化問題に直面しており、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。将来的に石油資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、再生可能な原料である非可食性バイオマスの利用等、様々な非石油由来原料への転換が必要である。

このような背景から、非石油由来原料として、非可食性バイオマスを活用した化学品製造プロセス開発が世界的に活発化してきている。例えば、米国において、2000 年頃から木皮由来フェノールからの木材接着剤の開発等の非可食性バイオマス由来の化学品製造が検討されている。またヨーロッパにおいて、2008 年頃から木材の前処理技術の開発や、木質系バイオマス複合材の開発等の非可食性バイオマス由来の化学品製造が検討されている。



図 I-3 事業のイメージ

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、「NEDO」という。）では「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」において 2009 年度から 2012 年度まで、非可食性バイオマスの利活用による化学品製造プロセスを開発した（プロジェクト名称「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」）。このプロジェクトにおいては、例えば、木質系バイオマスから抽出したリグニンを活用したリグニン樹脂の開発等、非可食性バイオマスから得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニン等を個別に活用する化学品製造プロセスの基盤技術開発を推進した。

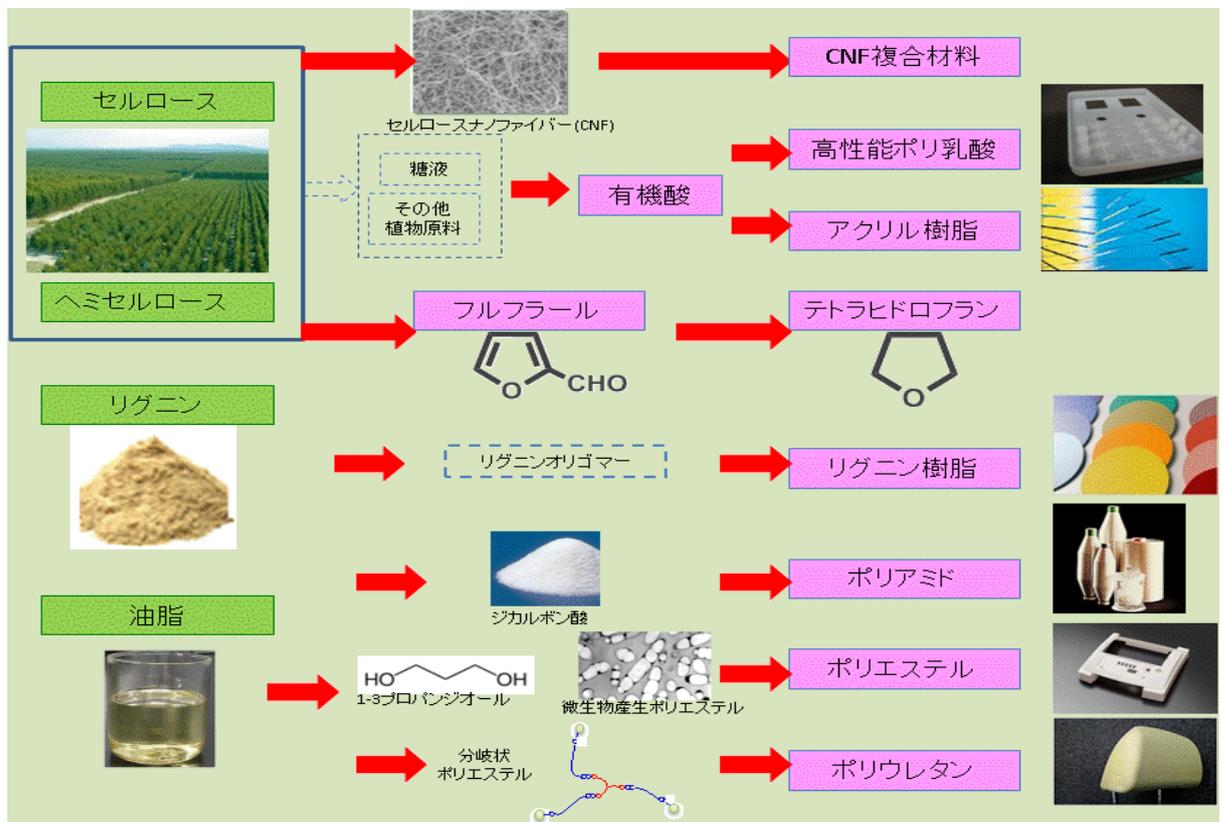


図 I-4 「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」全体像

1.2 事業の目的及び意義

国内においては、非可食性バイオマスからの化学品製造プロセス開発は、これまでに、基盤技術開発が進められているものの実用化に達しているものは少ない。

したがって、このような開発を促進し、早期の実用化を加速することは、石油枯渇等の原料リスクを早期に低減するために重要である。

また、再生可能な原料である非可食性バイオマスを利用した省エネルギーな化学品製造プロセスの実現は、二酸化炭素の排出量削減につながり、持続可能な低炭素社会を実現するために、重要である。

本プロジェクトでは、セルロース、リグニン、ヘミセルロース等の有効成分分離技術を行った。特にリグノセルロースについては、リグノセルロースナノファイバーに関する安全性評価手法開発、特性評価についても実施した。

また、触媒・発酵等を用いた有効成分からの中間体・最終化学品製造技術、そして、原料から最終化学品までの一貫通貫した一貫製造プロセスの開発を行った。プロジェクトの事業全体イメージ図を下に示す。



図 I -5 事業の特徴

1.3 事業の位置付け

1.3.1 政策的位置付け

本事業は、経済産業省が推進する 7 つの「イノベーションプログラム」のうち、「ナノテク・部材イノベーションプログラム」の一環として取り込まれた「グリーンサステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」の 4 テーマのうちの 1 つ「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」を継承するものである。

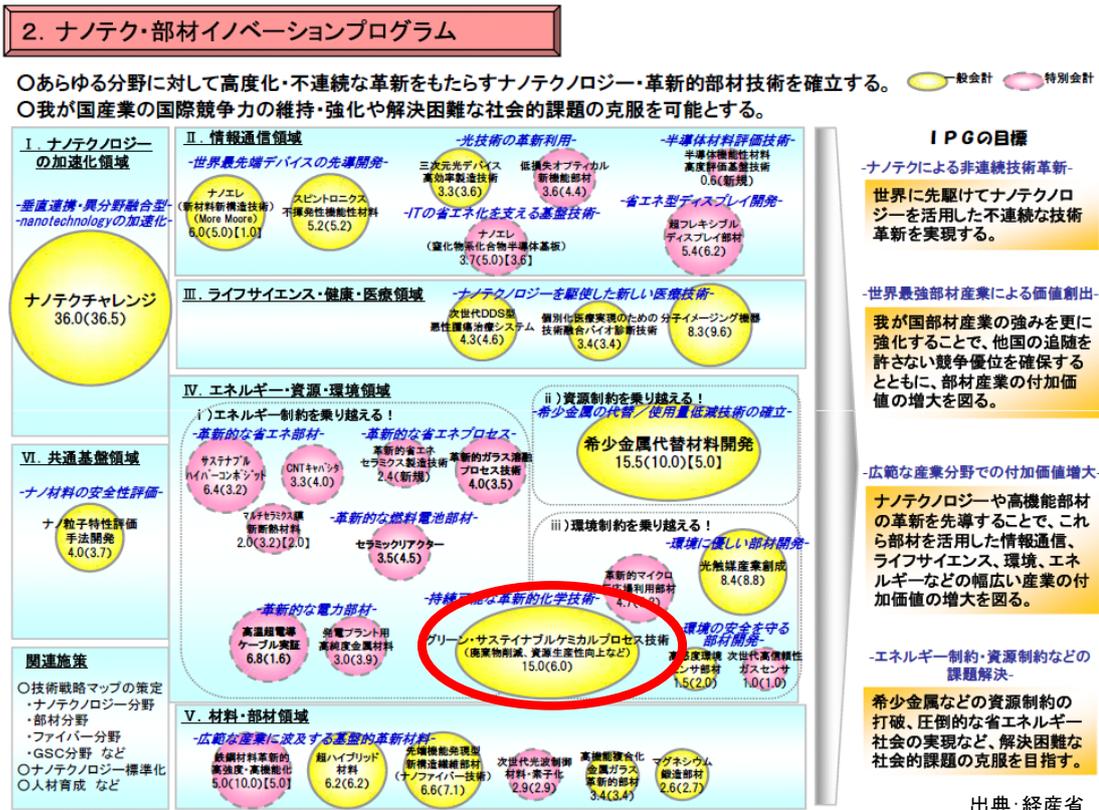


図 I-6 ナノテク・部材イノベーションプログラムの概要

本事業の立上げ時には、図 I-7、I-8 に示すように、バイオマス活用推進基本計画（2010年12月17日、閣議決定）、第4期科学技術基本計画（2011年8月19日および2016年1月22日閣議決定）やバイオマス事業化戦略（2012年9月6日、バイオマス活用推進会議）などにバイオマスリファイナリーの推進が明記されるとともに、バイオマテリアルに関する研究・実証・実用化に向けたロードマップが示されている。

■ バイオマス活用推進基本計画(2010年12月17日、閣議決定)

第4 バイオマスの活用に関する技術の研究開発に関する事項 5. 低炭素社会の実現に向けて長期的に取り組むべき技術開発の方向性 ②バイオマス・リファイナリーの構築

バイオマスを汎用性のある化学物質に分解・変換する技術の開発を進めるとともに、バイオマス製品等の用途に応じてこれらの物質から高分子等を再合成する技術の開発を体系的に推進する。

■ 第4期科学技術基本計画(2011年8月19日、閣議決定)

Ⅱ. 将来にわたる持続的な成長と社会の実現 3. グリーンイノベーションの推進

(1) 目指すべき成長の姿

世界各国が将来の成長の鍵として、脱化石燃料に向けた熾烈な競争を展開する中、これらの技術やシステムの国内外強みに推進し、我が国の持続的な成長を実現する。

(2) 重要課題達成のための施策の推進

製造部門における化石資源の一層の効率的利用を図るため、…グリーンサステナブルケミストリー、バイオリファイナリー、革新的触媒技術に関する研究開発を推進する。

■ バイオマス事業化戦略(2012年9月6日、バイオマス活用推進会議)

Ⅱ バイオマスを活用した事業化のための戦略 戦略3 出口戦略(需要の創出・拡大)

(6) 付加価値の高い製品の創出による事業化の推進

化学品等の付加価値の高い製品の製造・販売や、糖等の汎用物質を基に多様な化学品やエネルギーを効率的に併産するバイオリファイナリーの構築による事業化を推進する。

図 I -7 バイオマス原料に係る研究開発に関する主要な閣議決定文書等

技術	原料	製造物	技術レベル	技術の現状	技術的な課題
			研究 研究・ 実証 実証 実用化		
藻類由来液体燃料製造(第3世代)	微細藻類、大型藻類	液体燃料(軽油代替、ジェット燃料等)	研究 研究・ 実証 実証 実用化	① 油分生産性の高い藻類を大量培養し、油分の抽出・精製等によって軽油代替、ジェット燃料を製造する技術で、技術的には研究段階。	① 生産性の高い藻類の探索・育種 ② 自然光での微細藻類の大規模栽培技術の確立 ③ 光エネルギー変換効率が高く安価な培養槽の開発 ④ 菌体残渣の低減・利用技術の開発(飼料・肥料、他) ⑤ 低コスト化のためのプロセス・貫システム(培養・回収(収集・乾燥)・油分抽出・精製)の確立
バイオマテリアル	①糖質・澱粉質系 ②リグニンセルロース系 ③セルロースナノファイバー	バイオプラスチック・素材	① 実用化(一部研究・実証) ② 研究・実証(一部実用化) ③ 研究・実証(一部実用化)	① 各種バイオマスからポリ乳酸やプラスチック・素材を製造する技術で、とうもろこし等糖質・澱粉質系は実用化(木質等リグニンセルロース系は研究・実証段階)。 ② 紙パルプ製造工程や木質バイオマス変換工程で発生するリグニンを活用し、付加価値の高い樹脂・化学原料等を製造する技術で、技術的には研究・実証段階。 ③ 木質バイオマスからセルロース繊維を精製し、ポリオレフィン等の樹脂と複合化し、各種部材を製造する技術で、技術的には研究・実証段階。	① 製造コストの削減(化石資源由来プラスチックと競合) ② 量産化技術の開発 ③ 各種バイオマス由来のリグニンセルロース等を効率的に発酵性糖質に変換する技術の確立 ④ 低コストで高機能のポリ乳酸やプラスチック・素材を製造する技術の確立 ⑤ 新規芳香族化合物の探索(原料バイオマス中のリグニンの有効利用法に資するため)
バイオリファイナリー	糖質・澱粉質系、木質系、草本系等	バイオマス由来物質を基に多様な化学品・エネルギーを生産	研究 実証 実用化	① 各種バイオマス由来の発酵性糖質等を基に多様な化学品・エネルギー物質(アルコール、有機酸、アミン/酸、ポリマー原料、輸送用燃料等)並びに熱・電気などのエネルギーを効率的に併産する総合技術システムで、個々の単位技術の現状と課題は、それぞれの技術によって異なるが、総合的利用技術の開発は研究・実証段階。 ② バイオマス原料の前処理と糖化技術にセルロース系発酵(第2世代)と同種技術が利用可能。	① 各種バイオマス由来のリグニンセルロースを効率的に発酵性糖質に変換する技術の確立 ② 新規芳香族化合物の探索(原料バイオマス中のリグニンの有効利用法に資するため) ③ 発酵阻害物質を含まない糖質の生産・発酵阻害を起さない発酵技術の開発 ④ バイオマス構成成分、代謝物等を総合的・効率的に既存あるいは新規の有用物質に変換する技術の開発 ⑤ 高付加価値な長炭素鎖を持つモノマー生産のための植物・微生物のバイオプロセス改善技術の確立

出典:バイオマス事業化戦略(平成24年9月6日、バイオマス活用推進会議)

図 I -8 主要なバイオマス利用技術の現状とロードマップ(抜粋)

図 I -9 に示すように、第5期科学技術基本計画(2016年1月22日、閣議決定)やバイオマス活用推進基本計画(2016年9月16日閣議決定)などにバイオマスからの化学品等の製造・利用技術に取り組むことが明記されている。

また、セルロースナノファイバーについて、日本再興戦略の各年度版や未来投資戦略2017(2017年6月9日、閣議決定)などに国際標準化や製品化に向けた研究開発等の推進が明記されるとともに、2014年6月に産学官コンソーシアムである

「ナノセルロースフォーラム」設立や、同年 8 月には「ナノセルロース推進関係省庁連絡会議」が創設されている。

<p>■ 第5期科学技術基本計画(2016年1月22日、閣議決定) 第3章 経済・社会的課題への対応 (1)持続的な成長と地域社会の自律的な発展 ①エネルギー、資源、食糧の安定的な確保 ii)資源の安定的な確保と循環的な利用 ・バイオマスや廃棄物からの燃料や化学品等の製造・利用技術(略)の研究開発等にも取り組む。</p>
<p>■ バイオマス活用推進基本計画(2016年9月16日、閣議決定) 第4 バイオマスの活用に関する技術の研究開発に関する事項 4. バイオマス・リファイナリーを構築する技術の研究開発 (1)バイオマスを効率的に有用物質に変換する技術の開発 ・セルロースやヘミセルロース等を糖化して化成品を合成する技術、木質バイオマスからリグニンを抽出して高強度・高耐熱性等を有する化成品を合成する技術など、バイオマスのマテリアル利用を進めていくために必要な変換技術等の研究開発を推進していく。</p>
<p><CNF(セルロースナノファイバー)></p>
<p>■ 日本再興戦略 改訂2014.06.24、改訂2015.06.30、改訂2016.06.02、閣議決定) ・(略)、セルロースナノファイバー(鋼鉄と同等の強さを持つ一方で、重量は5分の1という特徴を持つ超微細植物結晶繊維)の国際標準化・製品化に向けた研究開発、(略)を進める。 ※ 改訂2016の記載。</p>
<p>■ 経済財政運営と改革の基本方針2016(骨太方針2016)(2016.06.02、閣議決定) ・「森林・林業基本計画」に基づき、豊富な森林資源を循環利用しつつ、地方創生にもつながるCLTやCNF等の新たな木材需要の創出、国産材の安定的・効率的な供給体制の構築等を推進する。</p>
<p>■ 未来投資戦略2017(2017.06.09、閣議決定) ・セルロースナノファイバーやリグニン等について、国際標準化や製品化等に向けた研究開発を進める。(P150)</p>
<p><参考>・2014年6月1日、「ナノセルロースフォーラム」設立。産学官コンソーシアム。 ・2014年8月1日、「ナノセルロース推進関係省庁連絡会議」創設。農水・文科・経産・環境省の政策連携。</p>

図 I -9 バイオマス原料に係る研究開発に関する主要な閣議決定文書等

1.3.2 国内外の研究開発の動向と比較

本事業への活用を目的に NEDO 調査事業「バイオマスを活用した化学品製造プロセス開発に係る最新動向分析」(2014年6月)、「非可食性バイオマスを活用するスマート化学生産システムに関する調査」(2016年3月)を実施した。同調査結果より、バイオマスを活用した化学品の研究開発動向、バイオマス由来化学品の開発状況、バイオマスの前処理技術の研究開発・実用化の動向等を示す。

(1) 国内外の研究開発動向

バイオマスを活用した化学品の研究開発・実用化事例は、アジア、欧州、北米での事例が多い。国別では、米国と日本が突出しており、ドイツ、中国、フランスが続く。

表 I-1 バイオマスを活用した化学品の研究開発・実用化事例数（地域・国別）

地域	事例数	国別
アジア	123	日本(88)、中国(20)、台湾(5)、その他(10)
欧州	107	独(33)、仏(20)、蘭(17)、伊(12)、英(8)、その他(17)
北米	97	米(91)、加(6)
南米	16	ブラジル(16)
オセアニア	1	オーストラリア(1)
アフリカ	1	南アフリカ(1)
合計	345	

表 I-2 欧米におけるバイオマス由来化学品開発国家プロジェクトの状況

地域・国	主管	分野	プロジェクト数	助成金額	時期
米国	DOE/EERE	糖・炭化水素派生品	3	\$6.6M	2013年1月～
米国	DOE/EERE	統合バイオリファイナリ	6	\$213M	
米国	USDA/NIFA		12	\$12.6M以上	2012年～
米国	USDA/ARS		14	不明	2007年～
欧州	FP7		17	不明	2007年～

DOE Department of Energy (エネルギー省)
 EERE Office of Energy Efficiency & Renewable Energy (エネルギー効率・再生可能エネルギー局)
 USDA United States Department of Agriculture (アメリカ合衆国農務省)
 NIFA National Institute of Food and Agriculture (国立食糧農業研究所)
 ARS Agricultural Research Service
 FP7 Seventh Framework Program for Reserch (第7次研究枠組み計画)

(2) バイオマス由来化学品の開発状況

主要ポリマーの開発状況は図 I -10 の通りである。商業化に至っている化学品でも生産能力の合計は数千～数万 t クラスのものが多い。

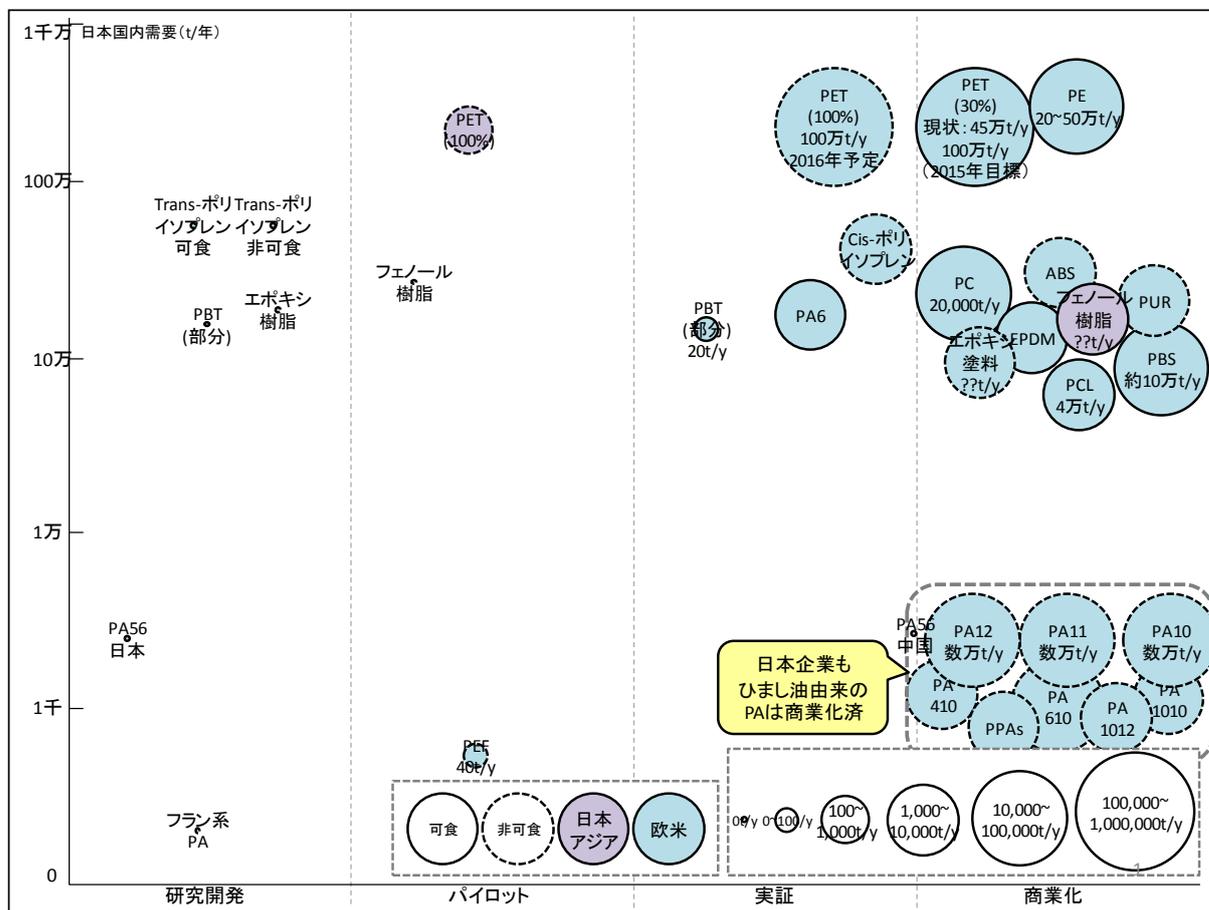


図 I -10 バイオマス由来ポリマーの開発状況概観

モノマーおよび中間体の開発状況をマップ化したものは図 I-11 の通りである。商業化に至っている製品の中には、生産能力の合計が数十～数百万 t クラスのものも複数あり、比較的大規模に生産が始まっている化学品も見受けられる。

非可食性のバイオマスに由来する化学品に目を向けると、商業化しているのはエピクロロヒドリン（グリセリン由来）やセバシン酸（ヒマシ油由来）などの植物油脂に由来する化学品が大半である。

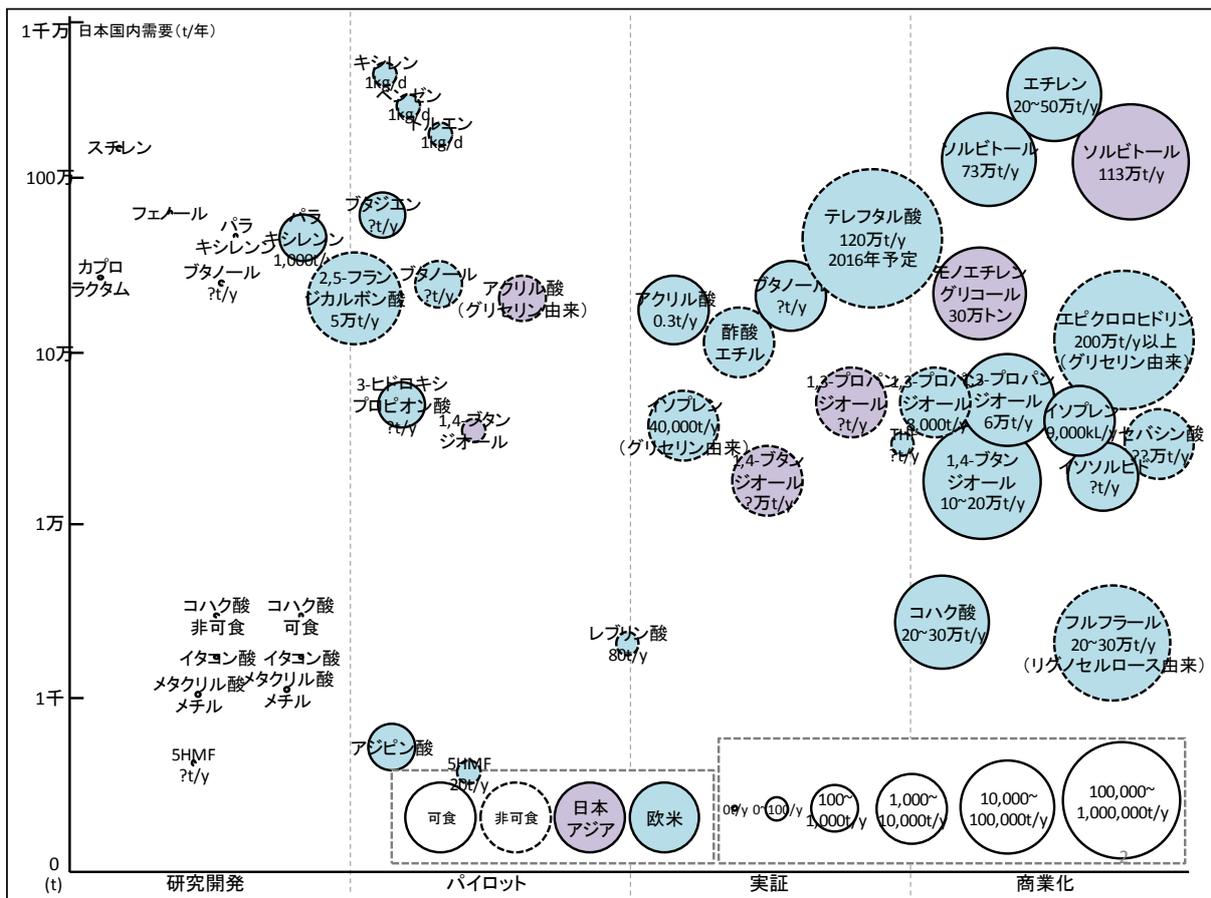


図 I-11 バイオマス由来モノマー／化学品の開発状況概観

(3) バイオマスの前処理技術の研究開発・実用化の動向

表 I -3 にバイオマスの前処理技術に関する研究開発・実用化の動向を示す。

表 I -3 前処理技術関連キープレーヤーの状況

No	社名	国・地域	技術分類	可食/ 非可食	開発 フェーズ	業態
1	Kior	米国	メカノケミカル+触媒処理	非可食	商業化	再生可能燃料製造
2	Direvo Industrial Biotechnology	ドイツ	酵素処理	非可食	商業化	生物化学関連技術開発
3	Qteros	米国	微生物利用 (システム開発)		—	バイオエタノール製造
4	Du Pont	米国	有機溶媒処理	可食	商業化	化学品製造
5	Michigan State University	米国	アンモニア爆砕処理		実証	バイオマス利用技術開発 3成分利用
6	Shell	英/蘭	蒸解処理	可食	実証	石油・天然ガス製品製造
7	Andritz	オースト リア	水蒸気爆砕処理	非可食	商業化	プラント関連サービス
8	Jinan Shengguan Group Share-holding	中国	酸処理	非可食	商業化	農業廃棄物を原料とするファウ ンドリ材料製造。3成分利用
9	Renmatix	米国	超臨界加水分解処理	非可食	実証	セルロース系糖の製造
10	Beta Renewables	イタリア	水熱処理、水蒸気爆砕処理	非可食	実証	前処理、化学品製造技術開発 3成分利用
11	Aphios	米国	超臨界CO2による爆砕処 理	非可食	研究開発	医薬品製造、バイオマス前処理 技術開発。3成分利用

3成分を分離する技術において達成すべき主な事項は、次の3点である。

- ▶ ヘミセルロースとリグニンの低分子化あるいは除去
- ▶ セルロースの結晶性を下げる
- ▶ セルロースを多孔性にし、酵素との接近性を高める

ここで、目指す化学品や抽出する成分によって、最も重要な事項が3つのうちいずれであるかは異なる可能性がある。たとえば、後段でリグニンを活用してエポキシ樹脂を製造するようなケースでは、セルロースの結晶性低下や酵素との接近性向上などの目的を達成する重要度が低くなると考えられる。このように、どの成分を抽出し、最終製品として何を旨とするかによって最適な前処理は変化すると考えられる。

なお、全成分を有効活用することを目指す場合はこの限りではなく、すべての成分をうまく抽出分離可能な前処理技術を選ぶ必要がある。

(4) まとめ

現在、バイオマス由来化学品の製造技術開発が盛んに行われているが、現在商業化に漕ぎ着けているのは、主として可食性のバイオマスである。非可食性のバイオマスに由来する化学品の製造技術開発は、ようやく実証段階にたどり着こうかという状況であり、特にリグニンを活用した化学品やセルロースナノファイバーなどを製造する設備として、大規模なものはまだ建設されていない。

現時点で比較的研究開発が進んでいる事例では、熱分解技術やガス化技術などのアプローチがとられている。日本として、これらのアプローチといかに差別化を図り（あるいは図らず）どのような点に優位性を見出すかを十分に検討する必要があると考えられる。なお、海外事例において、熱分解やガス化の技術が先行している理由として、セルロース系バイオマスの前処理技術が未確立であることが挙げられる。あるいは、技術的にある程度確立していてもコストが割高であるケースも存在する。こうした状況を打破すべく取り組む企業のうちいくつかは、実証規模の前処理プラントを建設し始めているため、これらの企業の動向が今後注目される。

海外あるいは国内の先行事例を見ると、研究開発の初期段階から、サプライチェーン全体を意識した取り組みが行われていることが明らかになった。また、コストダウン、機能性評価や用途開発、スケールアップなども常に意識して研究開発が実施されていた。このように、化学品の製造プロセスそのものだけにとらわれず、常に商業化までを見据えた幅広い視点が重要であることが示唆されている。

2.NEDO の関与の必要性・制度への適合性

2.1NEDO が関与することの意義

これまで国内におけるバイオプラスチック研究開発では、①原料安定調達源の確保、②製造コストの低減、③バイオ由来化学品の高付加価値化・高機能性付与といった課題が存在した。

こうした課題を克服するため、原材料から中間体を担当する製紙メーカー、中間体から最終化学品を担当する化学メーカー等、業界全体が連携して取り組む必要がある。

更に研究開発の難易度が高く、開発期間も長期にわたること、研究開発投資規模が大きいために、民間企業だけの開発ではリスクが非常に大きい。

また国内外のバイオマス資源の活用あるいは石油枯渇リスクや CO₂ 削減等の環境問題の解決に貢献できることから、民間投資のみに任せるのではなく、産官学の科学的知見、研究開発力を結集して、NEDO がもつ知識、実績を加味した国家プロジェクトとして実施する必要がある。

こうすることで、石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある非可食性植物由来化学品の一貫製造プロセスの構築が可能となる。

非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発



- **業界横断的かつ川上から川下までの垂直連携が必要**
- **研究開発の難易度:高**
- **投資規模:大=開発リスク:大**
- **内外の資源・環境問題の解決に貢献**



NEDOがもつこれまでの知識、実績を活かして推進すべき事業

図 I -12 NEDO が関与することの意義

2.2 実施の効果（費用対効果）

実施の効果は以下の通りである。なお、売上、効果は 2030 年度時点の推定値である。

表 I-4 プロジェクトの費用対効果

項目	総計	研究開発項目	
		①助成事業	②委託事業
プロジェクト費用	70億円	3億円	67億円
売上予測※	2,124億円/年	192億円/年	1,932億円/年
CO ₂ 削減効果※ (製造プロセス+原料転換の効果)	222万tCO ₂ /年	104万tCO ₂ /年	118万tCO ₂ /年

※売上、効果は 2030 年度の推定値

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

【アウトプット目標】

非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスを構築し、石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品を開発する。

【アウトカム目標】

非可食性バイオマスへの原料転換による石油枯渇等のリスク低減に資する。
研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス開発」（委託事業）の達成目標は、以下の通り。

【2015 年度末目標】

想定される木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス構築に向けた実験室レベルの要素技術を開発する。

開発した要素技術から得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、想定される一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しを得る。

【2017 年度末目標】

コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。

開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。

【最終目標】

2017 年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。

開発した一貫製造プロセスから得られる化学品の収率、性能等に加えて、設備投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。

非可食性バイオマス原料から機能性を有するバイオマスプラスチック等の化学品製造を目指すには、既存の石油由来化学品と比べ、「性能に優れ（付加価値を付ける）、かつ、コスト競争力がある」または「性能が同等、かつ、コストが同等以下」である必要があり、これを事業の目標とした。

これらの事業目標に従い設定したテーマ毎の研究開発目標と根拠を表 II-1 に示す。テーマ内の更に具体的な研究開発項目および目標は、非公開資料の中で示す。

表 II-1 テーマ毎の研究開発目標と根拠（委託事業）

研究開発 テーマ	研究開発目標（テーマ全体）	根拠
<p>研究開発項目 ②（1）</p> <p>高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発</p>	<p>【第一中間目標（2015年度）】 実験室レベルで代替する石油由来化学品（ガラス繊維強化材料等）と同等以上の性能かつコスト競争力のある要素技術を開発する。 さらに、要素技術を組み合わせた一貫製造プロセスを構築し、代替する石油由来化学品（ガラス繊維強化材料等）と同等以上の性能となる試料作製プラント（1t/年）を建設する。</p> <p>【第二中間目標（2017年度）】 CNF材料の実用化に向けて、試料作製プラントのスケールアップ（5t/年）を行ない一貫製造プロセスを実証し、アドバイザー企業での評価により、代替する石油由来化学品と同等以上の性能であることを確認する。</p> <p>【最終目標（2019年度）】 アドバイザー企業による評価を拡充し、CNF材料の高性能化や量産化に向けた技術を開発し、構築した一貫製造プロセスの製造コストが1,300円/kgまで低減することを実証する。</p>	<p>木質系バイオマスの利用において、前処理技術の難易度が高い等の多くの開発要素が残されており、実用化するにはコスト面でも課題が残っている。 本テーマでは、実験室レベルでの前処理技術や有効成分を無駄なく活用するプロセスの要素技術開発、それらの要素技術を活用した一貫製造プロセスの構築、実験室レベルからベンチスケールへのスケールアップ技術の開発等、実用化までに時間を要する木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発を目標とする。</p>
<p>研究開発項目 ②（2）</p> <p>木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発</p>	<p>【第一中間目標（2015年度）】 並行して開発を進める前処理技術の中から最も効率が高いものを選定する</p> <p>【第二中間目標（2017年度）】 前処理と各成分利用技術を結合し、実験室レベルでの一貫製造プロセスを構築する</p> <p>【最終目標（2019年度）】 ベンチスケールプラントによる生産性確認、各最終製品のコスト確認を行う</p>	<p>木質バイオマスの前処理技術の開発は数多く試みられているが、3成分の一部の利用を目的としており、化石資源由来製品にコスト面に対抗できない場合が多かった。 本テーマは木質バイオマスを3成分に分離し、各成分が化学品原料につながるプロセスを開発し、全体のコストダウンを図ることで、石油由来に対抗できる化学品一貫製造プロセスの開発を目標とする。</p>

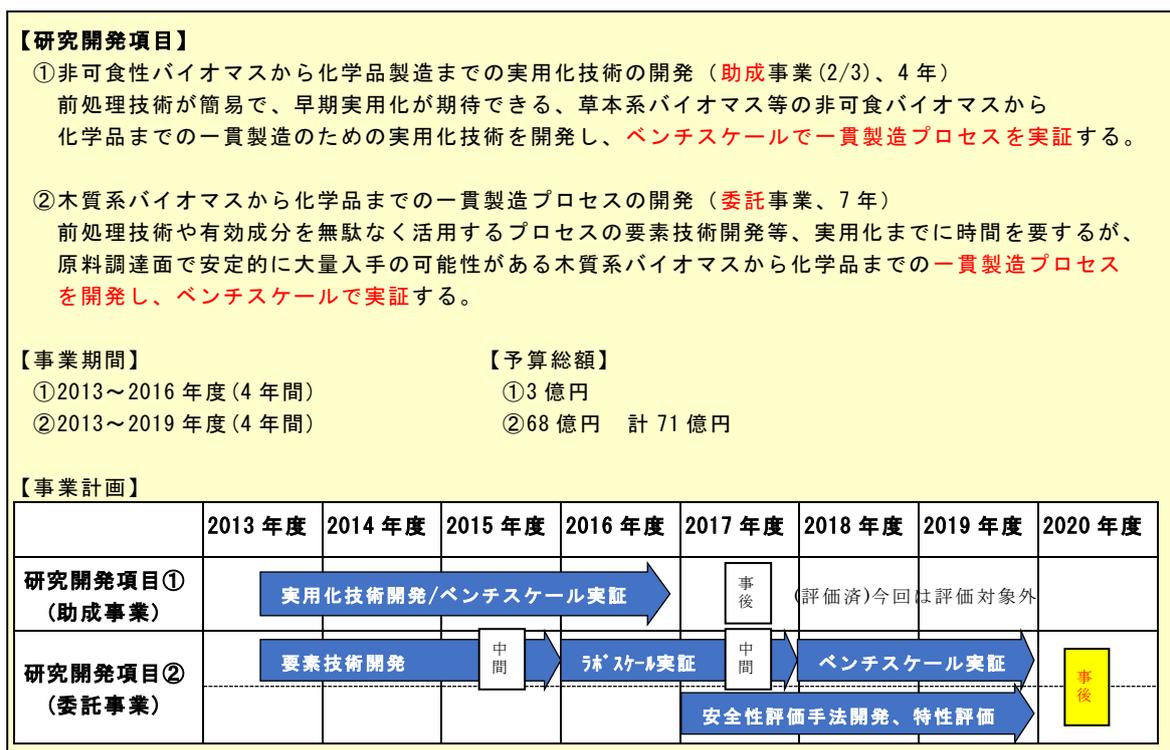
2.事業の内容

2.1 事業の概要

本プロジェクトでは研究開発項目①として、前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できる、草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造のための実用化技術の開発を助成事業により実施する。

一方、非可食性バイオマスのうち木質系バイオマスは、原料調達面で安定的に大量入手の可能性があるため、その活用は重要である。しかしながら、その実用化には、石油由来化学品に対してコスト競争力が必要であり、木質系バイオマスから得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの3成分を無駄なく有効活用できるプロセス等の開発が重要である。また、木質系バイオマスの利用においては前処理技術の難易度が高い等、多くの開発要素が残されている。

そこで、研究開発項目②として、実験室レベルでの前処理技術や有効成分を無駄なく活用するプロセスの要素技術開発、それらの要素技術を活用した一貫製造プロセスの構築、実験室レベルからベンチスケールへのスケールアップ技術の開発等、実用化までに時間を要する木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセス開発を、委託により実施する。



図Ⅱ-1 事業の概要（その1）

【研究開発テーマ】

研究開発項目①(助成事業)

- 助成(1)
 - ・植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発
 <日立造船> (今回評価対象外)
- 助成(2)
 - ・非可食性バイオマス由来フルフラール法THF製造技術開発
 <王子ホールディングス、三菱ケミカル>

研究開発項目②(委託事業)

- 委託(1)
 - ・高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発
 <京都大学、他4機関>
 - ・セルロースナノファイバー安全性評価手法の開発
 <産総研、他4機関>
 - ・木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価
 <森林総研、他9機関>
- 委託(2)
 - ・木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発
 <日本製紙、他17機関>

図 II-2 事業の概要 (その 2)

本プロジェクトは、非可食性バイオマスの特徴を生かしやすいポリアミドといった高性能プラスチック等の高付加価値品を主なターゲットとし、非可食性バイオマス原料への転換を目指す。図 II-3 本事業の特徴を示す。

■バイオマス原料調達～化学品までの一貫製造プロセス開発

○製紙メーカーと化学メーカー等が連携して技術開発推進

■バイオマス由来成分の分子構造を最大限に活用 <化学工業における品種別生産量比率>

○C5、C6といった木質成分の特徴的な構造を活用

○主要3成分を無駄なく同時活用
(セルロース、ヘミセルロース、リグニン)

■高機能化・高付加価値化

○ポリアミドなどの高付加価値品を主なターゲットとする

■信頼性向上、原料供給・品質管理強化

○セルロースナノファイバー安全性評価手法の開発(2017年度～)

○木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価(2017年度～)

品種	比率 (%)
ポリエチレン	24%
ポリプロピレン	22%
ポリ塩化ビニル	14%
PET	7%
ポリスチレン	11%
熱可塑性樹脂	14%
熱硬化性樹脂	6%
その他	2%

生産量計: 1250万t
出典: 化学工業統計年報(2010)より作成

図 II-3 事業の特徴

2.2 事業の計画

2.2.1 研究開発の内容及び全体スケジュールと予算

2.2.1.1 研究開発の内容

研究開発項目②

(1) テーマ 1

「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

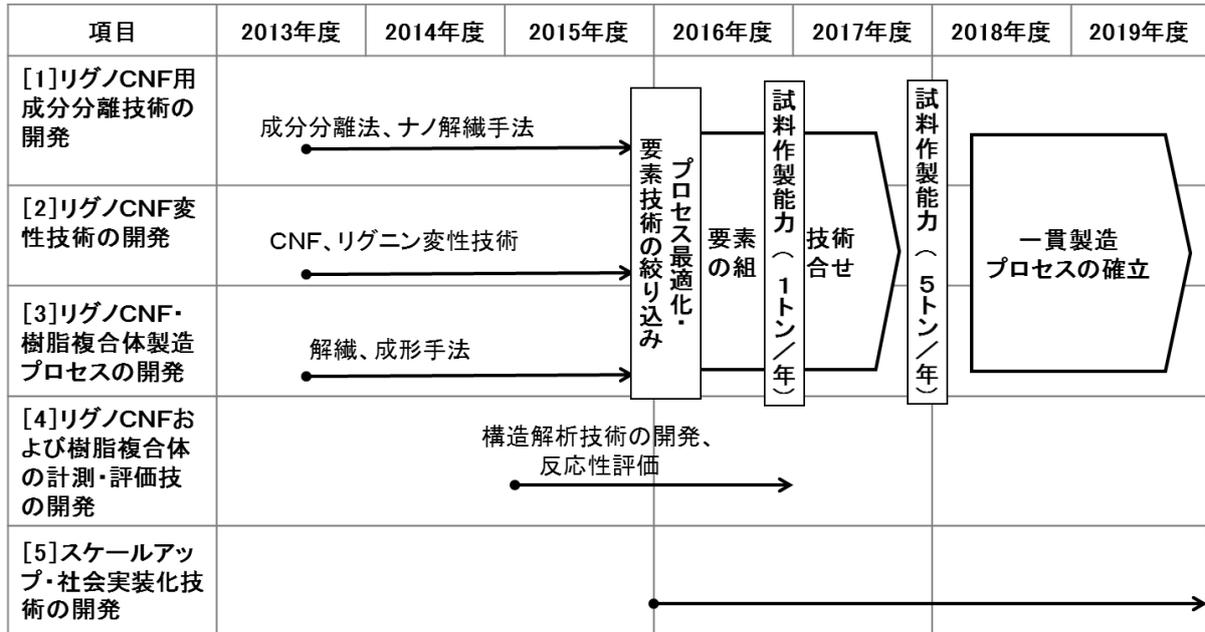


図 II-4 研究開発項目②テーマ 1 の研究開発スケジュール

研究開発項目②テーマ 1 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発研究開発スケジュールを図 II-4 に示す。

2013～2015 年度の 3 年間で、成分分離技術、ナノ解繊手法、変性技術、複合体製造技術、など、一貫製造プロセス構築に向けた実験室レベルの要素技術の開発を行った。2016、2017 年度は、コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスの実証を行った。

2018、2019 年度は、2017 年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスの実証と技術確立を行った。

(2)テーマ 2

「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

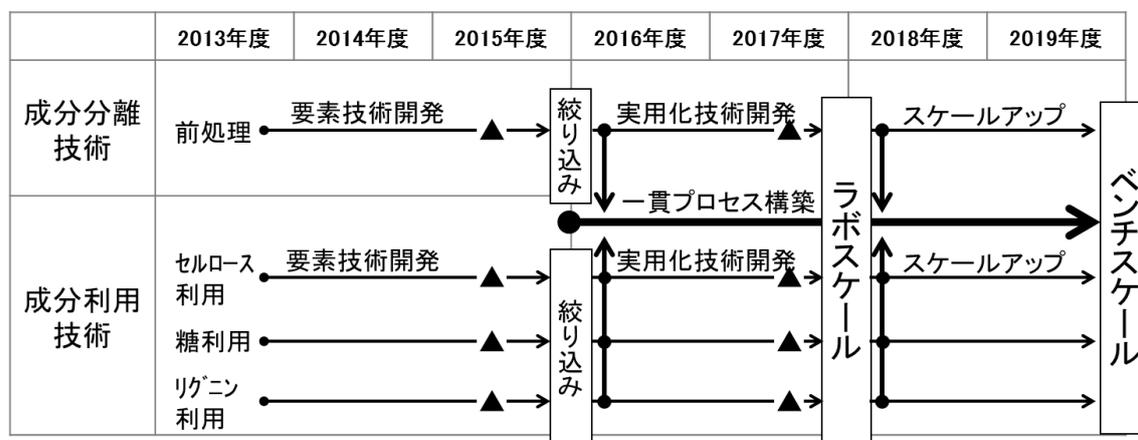


図 II-5 研究開発項目②テーマ 2 の研究開発スケジュール

研究開発項目②テーマ 2 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発スケジュールを図 II-5 に示す。

2013～2015 年度の 3 年間で、成分分離技術及び成分利用技術において、要素技術開発の絞り込みを進め、有用な技術への絞り込みを行った。

2016、2017 年度は、成分分離技術及び成分利用技術において、実用化技術開発を行い、ラボレベルでの実証と技術確立を行った。

2018、2019 年度は、2017 年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスの実証と技術確立を行った。

また、2016 年度より一貫プロセスの構築を行い、プロセスの最適化を実施し最適フローを確定した。

2.2.1.2 全体スケジュールと予算

表Ⅱ-2 に事業全体およびテーマ毎の予算を示す。

表Ⅱ-2 プロジェクト費用

(単位：百万円)

研究開発テーマ	2013 年度	2014 年度	2015 年度	2016 年度	2017 年度	2018 年度	2019 年度	合計
研究開発項目②(1) ・高機能リグノセル ロスナノファイバー の一貫製造プロセスと 部材化技術開発	109	267	607	415	309	402	403	3,548
・CNF 安全性評価手法の 開発	—	—	—	—	95	172	172	
・木質系バイオマスの 効果的利用に向けた特 性評価	—	—	—	—	214	191	192	
研究開発項目②(2) ・木質バイオマスから 各種化学品原料の一貫 製造プロセスの開発	375	744	552	517	400	329	263	3,180
合 計	484	1,011	1,159	932	1,018	1,094	1,030	6,728

2.2.2 研究開発の実施体制

本事業は、NEDO が本邦の企業、研究組合、大学、公益法人等の研究機関から公募によって、研究開発実施者を選定した。

図 II -6 に委託テーマである研究開発項目②の実施体制を示す。

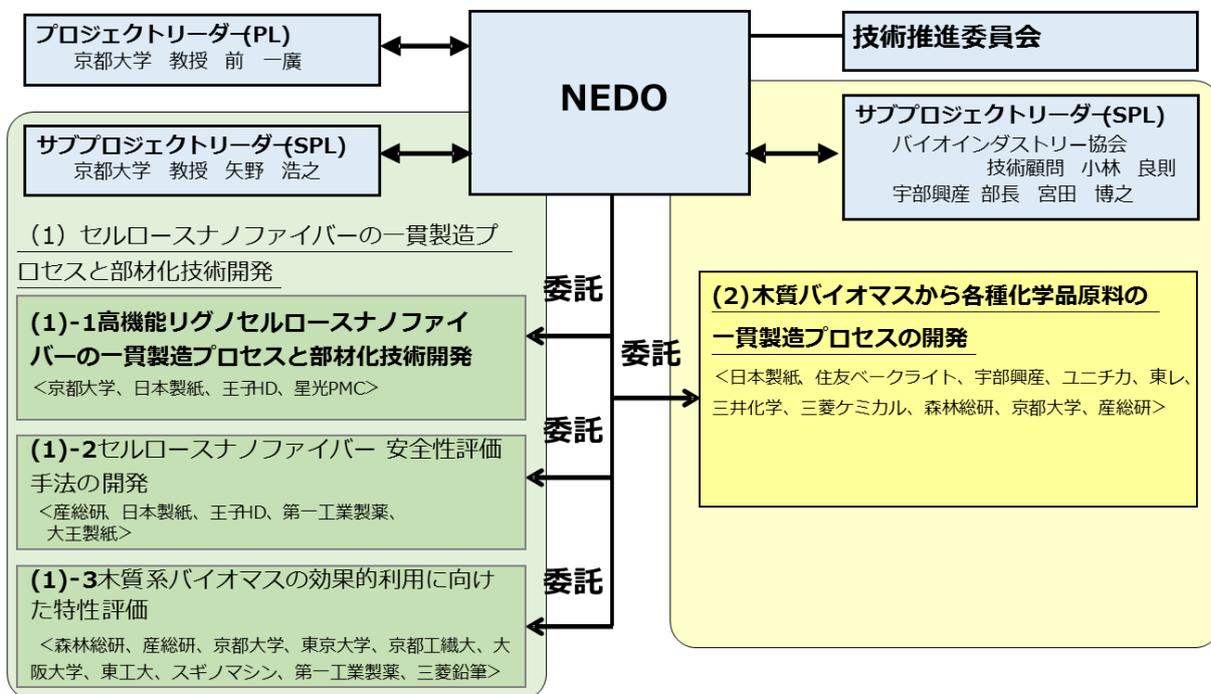


図 II -6 研究開発項目②の実施体制

2.2.3 研究開発の運営管理

事業全体の管理・執行に決定権を有する NEDO は、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、本事業の目的および目標に照らして適切な運営管理を実施した。また、毎年度 NEDO が実施する技術推進委員会にて、外部有識者の評価を受け、研究開発計画の見直しを行った。

2013 年度の技術推進委員会での助言を受け、広範囲にわたる研究開発に対して、俯瞰的な立場で事業全体を指示、指導、調整するためのプロジェクトリーダー（PL）、サブプロジェクトリーダー（SPL）を設置した。

PL：京都大学工学研究科 教授 前 一廣

SPL：（一財）バイオインダストリー協会 つくば研究室長 小林良則

SPL：京都大学 生存圏研究所 教授 矢野 浩之

PM：NEDO 材料・ナノテクノロジー部 主査 沖 和宏

2.2.4 研究開発成果の実用化・事業化に向けたマネジメントの妥当性

表 II-3 に運営管理に関する会議体等の実績を示す。会議体での進捗確認や成果の評価は勿論だが、プロジェクトリーダーや NEDO プロジェクトマネージャー（PM）らによる実施者ヒヤリングを適宜行い、個別の実施者に対する進捗確認、技術指導をきめ細かく実施した。

表 II-3 会議体等による運営管理の実績

	主な会議体等	開催頻度	メンバー*	内容	実績*
全体	技術推進委員会	年1回	実、P、委、N	外部委員による進捗	7回
②(1)	全体会議	年1回	実、(P、)N、外	ユーザーを含めたPJ進捗共有	6回
	研究開発推進委員会	2ヶ月に1回	実、N、外	PJ進捗管理、方針決定	31回
	研究実務者会議	月1回	実、N、(外)	詳細研究進捗共有、技術議論	96回
②(2)	幹事会	月1回	実、P、N	方針決定、グループ間情報共有	75回
	グループ会議	3ヶ月に1回	実、(P、N)	詳細研究進捗共有、技術議論	68回
	全体会議	年2回	実、P、N	PJ進捗共有、方針確認	13回
他	実施者ヒヤリング	随時	実、P、N	個別の進捗確認、技術指導等	30回

*メンバー 実：実施者、P：PL、SPL、PM、委：外部評価委員、外：外部アドバイザー、N：NEDO

毎年度 NEDO が主催する技術推進委員会で外部有識者の意見をマネジメントに反映し、目標値の追加・見直しや追加予算（加速予算）の投入を行うことで、研究開発を促進し、実用化・事業化の早期実現に繋げている。

表 II-4 技術推進委員会でのマネジメント反映実績

年度 (月日)	研究開発項目	研究開発項目 ／実施者	主な指摘事項	対応内容／方針
2017 (12/19,20)	②(1) 委託	全体	①(リグノ)化学変性でのリグノCNFの含水率と無水酢酸の添加量の相関を明らかにし、アセチル化法の最適処理条件を決定すること。 ②(安全性評価)長期暴露試験の計画が必要。 ③(特性評価)CNFの何を改良すれば、目標が達成できるのかの観点で整理すること。	①(リグノ)リグノCNFの含水率と無水酢酸の添加量の相関データを取り直して対応する。 ②(安全性評価)中長期のラット気管内投与試験を実施し、CNFの吸入影響評価を行う旨、実施計画書に記載する。 ③(特性評価)3つの出口軸でグループ分けし、目標/検討内容を明確にして進める。
	②(2) 委託	全体	①競合品に対する優位性、市場ニーズを客観的かつ厳密に比較検討を。 ②様々な事業化課題の軽減(投資リスク、原料バランス、排水処理、物流など)を考えて集約のあり方の検討を。	難蒸解性のスギをソーダAQ蒸解する場合、パルプ中のリグニン5%まで脱リグニンするとパルプ収率は40%程度が限界となる。リグノーストで固化できるのは黒液リグニンの70%程度であることから、スギチップ中のリグニンのうち20%は固化できるが、10%はろ液に移行して燃料となる。残渣40%は主に糖由来の雑多な有機酸類と酸化リグニンから構成されるが、黒液から分離するにはコストがかかるため高付加価値用途があれば検討する。なお、リグニンは蒸解用無機薬品の回収工程で燃料として利用されており、そこから発生する蒸気、電気は製紙工程で有効活用されている。
2018 (11/28,29)	②(1) 委託	全体	①(リグノ)PPは自動車用などで大量使用され、期待が高い樹脂であり、残された期間での注力した取組を続けて欲しい。 ②(安全性評価)安全性評価手法を確立後、各事業者が具体的なCNFについて評価を行い、評価手法にフィードバックしてすることが必要。 ③(特性評価)リグノCNFの開発を加速する内容を検討すること。また、プロジェクト内の研究の連携方法を工夫すること。	①(リグノ)CNF強化PPについて京都プロセスを軸とした検討をさらに進める。 ②(安全性評価)CNFのプロジェクト終了後に講演会等やWeb発信により成果物文書の普及を図り、各事業者の個別のCNFについての安全性評価を支援する。また技術相談や共同研究により評価の支援を行う。その中で出てくる疑問や知見を評価手法にフィードバックし、必要に応じて文書類の更新を行う予定。 ③(特性評価)化学組成、構造、物性を明確にしたバイオマス原材料をリグノCNFグループに提供し、結果を共有した。また、CNF適性利用については出口軸で分けた3グループを設置し、原料、パルプ化、CNF化担当の各グループと併せて定例会を開催し、結果を共有しながら進めた。
	②(2) 委託	全体	①.どのような形で成果を見せるのか、検討が必要。 ②.技術が確立されているものを主体として(収益の高いものが主ではない)システム全体を組み上げ、物質収支等を明らかにしてコストをはじいておくことが重要である。 ③.テーマによっては、工業化になり難いプロセスも含まれている。何をどうすれば良いのか明確にすべきである。 ④.経済性が合わない可能性があるものは、どれだけ近づいたかを提示しておく事が重要である。	①.個々の技術成果に加え一貫プロセスの評価として、経済性評価/LCA評価を実施予定であり、その中で成果の見せ方についてもPL,SPL,NEDOで検討してゆく。 ②.メインストリームとなる事業者が明確になりつつあり、ご指摘通りそれらを主体として全体プロセスを組んでゆく。 ③④.各実施者にて将来10万トン/年スケールを想定したプロセスとコスト試算を実施することにしており、その過程でボトルネック課題等を明らかにしてゆく。

2017年度には研究開発項目②について中間評価を実施し、その結果を以降のプロジェクト運営に反映している。指摘コメントと反映を表Ⅱ-5に示す。

表Ⅱ-5 2017年中間評価の反映

	指摘コメント	対処方針	実績
総合コメント	<ul style="list-style-type: none"> ●本事業が世界中に波及するためには、競合する製品・サービス等と比較して性能面・コスト面等で優位であることが必要である。それゆえ、知的財産の取得等はより迅速かつ積極的に行ってほしい。 ●世界的なバイオエコノミーの強力な推進により、研究開発の進展は速いので、世界の開発状況やベンチマークに関する最新情報の収集を十分に行い、本取組の優位性を明確化していくことが望まれる。 	<ul style="list-style-type: none"> ●PI内の知財委員会において、知財の取扱いに加えて、さらに知財戦略についても検討する。知財戦略の検討に際し、必要に応じて調査を行う。 ●本事業についての諸外国の政策動向・技術動向について調査し、本技術の優位性の明確化に努める。 	<ul style="list-style-type: none"> ●知財委員会において、特許動向等について専門知識を有する人材を中心として、知財戦略を検討。検討に際し、調査事業を実施。策定した知財戦略に基づいて、出願を行った。 ●本事業についての諸外国の政策動向・技術動向について調査し、本技術の優位性の明確化実施。
1.事業の位置付け・必要性	—	—	—
2.研究開発マネジメント	<ul style="list-style-type: none"> ●知財戦略については、一定の指針はあるが、海外、競合他社の知財状況を鑑み、戦略的にどのような特許をどのように権利化していくかについて、プロジェクト全体を俯瞰して企画・立案する必要がある。 ●長期にわたる研究開発では初期に参画した研究実施者以外からも新たな研究提案を受け入れながら研究を活性化していくのが得策である。 ●一貫製造プロセスの開発では、リグニンについてはまだ基礎研究も必要ではないかと判断する 	<ul style="list-style-type: none"> ●PI内の知財委員会において、知財の取扱いに加えて、さらに知財戦略についても検討する。知財戦略の検討に際し、必要に応じて調査を行う。 2018年度実施方針へ反映 ●リグニン利用技術開発について、新たな事業者を2018年度から再委託追加する。 2018年度実施方針へ反映 ●PI内に2018年度から「評価グループ」を設置し、リグニンの解析、評価を実施する。 2018年度実施方針へ反映 	<ul style="list-style-type: none"> ●知財委員会において、特許動向等について専門知識を有する人材を中心として、知財戦略を検討。その知財戦略に基づいて、PCTを出願。 ●三井化学SKCポリウレタン株式会社が2018年度から研究開発に参画。リグニン活用出口製品への目処を付けた。 ●森林総研を核に京大、東大を加え解析、化学品利用に適したリグニンの評価指標に目処を付けた。
3.研究開発成果	<ul style="list-style-type: none"> ●国際出願が国内出願に比べると少なく、研究成果の国際的な位置づけが十分に行われていないことを示唆しており、競合技術との比較も知財戦略の中で行うべきである。研究者だけではその実行は困難であると考えられるため、専門部署を設けるなど、知的財産権を確保する体制を構築することが望まれる。 	<ul style="list-style-type: none"> ●PI内の知財委員会において、特許動向等について専門知識を有する人材を中心として、知財戦略を検討する。その知財戦略に基づいて、PCT出願を行う。 	<ul style="list-style-type: none"> ●2017年度以降の特許出願 国内出願21件、外国出願5 PCT出願5件 (BRFのみの集計)
4.実用化・事業化に向けての見通し及び取り組み	<ul style="list-style-type: none"> ●汎用品を開発する事業については、石油化学由来の市販品とのコスト競争により事業化の成否が決まる状況であり、商業化にはいっそうのコスト削減に向けた取組が必要である。 ●用途開発も重要であり、事業実施者以外にも広くサンプルを配布し、評価してもらい体制作りを計画に加えることが望ましい。 	<ul style="list-style-type: none"> ●【基本計画】に「開発した一貫製造プロセスがコスト競争力があることを示す」と記載しており、コスト低減を意識し、新たなリグニン利用技術開発への展開等、引き続き一層のコスト低減を目指した技術開発に取り組む。 ●プロジェクト実施者以外へのサンプル配布の体制について2018年度実施計画書へ反映。 	<ul style="list-style-type: none"> ●京大、産総研にて将来の実用化へ向け、一貫プロセス全体の経済性、CO2削減量などの全体評価を実施。 ●月例推進会議等を通し、PI外へのサンプル提供の体制を構築し、運用。

3. 知的財産権等に関する戦略（知財戦略、知財委員会）

本事業は、NEDOプロジェクトにおける知財マネジメント基本方針に沿って、委託先からなる「知財委員会（または同機能）」を整備し、さらに知財の取り扱いに関する合意事項が含まれた「知財の取り扱いに関する合意書」を委託先間で締結し、知財戦略の立案、知的財産の管理を実施した。

NEDOは「知財運営委員会」への参画等を通じて、以下に記載の効果的な知的マネジメントの実施と未利用成果等の有効活用への取り組みを推進。

- ・知財委員会において、特許動向等について専門知識を有する人材を中心として、知財戦略を検討。
- ・検討に際し、調査事業を実施。策定した知財戦略に基づき出願を行った。

4. 情勢変化への対応

事業の運営管理として、研究開発の進捗状況や技術推進委員会の結果を踏まえ、優れた技術的成果を上げ、更なる追加予算を行い、加速的に研究を進捗させることにより、当該技術分野における国際競争力の優位性確保が期待されるテーマに関して、開発促進財源（加速予算）の配分を行った。

また委託テーマ1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」は、2014年6月24日閣議決定『日本再興戦略』改訂2014にセルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進が記載されたため、2015年度予算を重点配分し、研究開発の促進を図った。

こうした情勢の変化に対応した加速予算投入により、研究開発スケジュールの前倒しや目標値の追加を行い、最終成果達成に繋げた。

表 II-6 開発促進財源（加速予算）投入実績



年度	研究開発項目	実施者	金額 (百万円)	加速内容	目的/効果
2014	②(1) 委託	京都大学、京都市産技研	84	成分分離、変性リグノ/CNF強化樹脂の大量製造および化学変性の効率化、最適化を図る ・リファイナー、化学変性装置等の導入 ・外注費、人件費の増額	・2015年度予定のテストサンプルの本格的供給を前倒し ・原材料から複合材料化、部材化に関する研究開発を促進
	②(2) 委託	日本製紙、森林総研、産総研、住友ベークライト	91	他成分の変質を最小限に抑えつつ、リグニン抽出条件の最適化を図る ・熱処理装置、軟化点測定装置等の導入 ・外注費、人件費の増額	・成分抽出実験の加速及び、抽出物の評価迅速化
2015	②(1) 委託	京都大学、京都市産技研	157	2015年度に完成させる試料作製プラントに関連して以下を増強する ・プロセスの効率化を図る装置の導入 ・成形加工装置の導入 ・外注費、人件費の増額	・第二中間目標（試料の生産能力向上）の達成に向け、確度の向上や時期の前倒し ・試料作製プラントの安定的生産を実現 ・成形加工技術開発および微細発泡による高機能材料開発により用途開発を促進

5. 評価に関する事項

NEDO は、(1) 事業の位置付け・必要性、(2) 研究開発マネジメント、(3) 研究開発成果、(4) 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みの 4 つの評価項目について、外部有識者による中間評価及び事後評価を実施。

中間評価は、研究開発項目②を評価の対象とし、2015 年度及び 2017 年度に実施。事後評価は、研究開発項目②を対象とし、2020 年度に実施。

なお、中間評価等の結果を踏まえ必要に応じプロジェクトの加速・縮小・中止、及び助成事業への移行等の見直しを迅速に行った。評価の時期については、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとした。

Ⅲ. 研究開発成果について

1.事業全体の成果

(1)研究開発項目①助成事業、最終目標の達成状況

研究開発項目①助成事業の最終目標達成状況を表Ⅲ-1、Ⅲ-2に示す。詳細はテーマ毎に後述する。

表Ⅲ-1 研究開発項目①テーマ1「植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発」の最終目標の達成状況

項目	目標	成果	達成度
[1]バイオトランスポリイソプレンの高度精製技術開発	基礎物性データの取得	分子量150～250万 破断時応力25MPa 破断時伸び350% ムーニー粘度100 MS(3+4)110℃	○
[2]バイオトランスポリイソプレンの成形加工技術開発と評価		ポリ乳酸とのブレンド技術により、ポリ乳酸の耐衝撃性を向上。動的架橋法においては耐衝撃性を25倍まで向上させた	◎
[3]耐衝撃性バイオ素材の技術開発	反発0.798 スカッフ特性5 試作	反発0.798 スカッフ特性5 大型混練機(約10kg/バッチ)による試作試験	○
[4]炭素繊維強化バイオ素材の技術開発	1バッチ100g～kgの製造方法検討	二軸押出装置にて数100g～kg程度の混練を検証し、比重、曲げ弾性率とも達成した	○

◎大きく上回って達成、○達成、△一部達成、×未達

表Ⅲ-2 研究開発項目①テーマ2「非可食性バイオマス由来フルフラール法 THF 製造技術開発」の最終目標の達成状況

項目	目標	成果	達成度
ベンチプラントによる林地残材からのフルフラールの製造	フルフラールの純度 98.5%以上	フルフラール純度99.6%	○
	フルフラールの製造収率 40%(対原料中のヘミセルロース)	フルフラール製造収率52.8%	○
	フルフラールを市販価格 と同等以下で製造する	市販価格の動向次第で達成 * 今後、更なるコスト低減を図る	△
	林地残材由来フルフラールのTHF原料としての適性を確認する	適性あり	○

項目	目標	成果	達成度
フルフラール脱COベンチ運転 (脱CO~FRN吸収分離) ~フルフラール法THF詳細プロセス設計	98.5%フルフラールから 92%の手取りTHF収率 詳細プロセス提案	手取り収率目標達成、連続運転実証済 リサイクル物質のフィードも影響無しを確認 詳細プロセス構築済 CO2排出もほぼ想定どおり	○
オリジナル脱CO触媒工業製造確立 (諸条件確定)	ラボと同等の性能 製造費目標設定以下	・1.5mmφ工業触媒200kgスケールで 委託製造実証済 性能、ライフ問題無し ・担体の複数購買先開拓	○
木質由来FRL適用	草本由来と同等の成績 (精製効率、反応成績)	樹皮フルフラールからTHFまでの一貫製造実施済 脱CO反応性は草本FRLとほぼ同等、 選択率も問題なし 得られた精製THF純度99.8% 中間体の反応性は問題無し、製品THF純度OK	○
フラン/CO分離(溶媒吸収)工程の 大型試験実証	基本構成提案& シミュレーションと 大型試験による実証	FRN吸収(CO分離)基本構成はベンチ運転実証 外部大型試験を表せるシミュレーション構築&検証 さらに高性能の溶媒も見出した	○

◎大きく上回って達成、○達成、△一部達成、×未達

(2)研究開発項目②委託事業、第一中間目標の達成度

研究開発項目②委託事業のテーマ毎に第一中間目標と達成度を表Ⅲ-3、Ⅲ-4 に示す。ほぼ全ての研究開発項目に対して、第一中間目標を達成した。詳細は、テーマ毎に後述する。

表Ⅲ-3 研究開発項目②テーマ1「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」の第一中間目標と達成度

技術開発項目	中間目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針
①リグノCNF用成分分離技術の開発 ①-1 原料・成分分離方法の開発 ①-2 ナノ解繊手法の検討	熱分解ピーク温度:365℃ 1%重量減少温度:265℃	熱分解ピーク温度: 366℃ 1%重量減少温度: 268℃	○	-
②リグノCNF変性技術の開発 ②-1 耐熱性向上技術の開発 ②-2 熱流動性向上技術の開発	熱分解ピーク温度:385℃ 1%重量減少温度: 300℃	熱分解ピーク温度: 384℃ 1%重量減少温度:成分分離と化学変性の複合処理で、原料GPの193℃から297℃まで100℃も向上	○	-
③リグノCNF成形体製造プロセスの開発 ③-1 リグノCNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発 ③-2 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発	PA6Iにおいて 曲げ弾性率: 5.0GPa, 曲げ強度:140MPa, 引張弾性率: 4.0GPa, 引張強度:90MPa, 線熱膨張係数:30ppm/K 高植物度成形体において 曲げ弾性率: 14GPa, 曲げ強度:200MPa, 線熱膨張係数:40ppm/K	実用化が容易な変性でCNF強化PA6Iにおいて中間目標を達成。 変性パルプは二軸混練後PA樹脂中でナノ解繊し、均一に分散することを確認。高濃度パルプ溶融押出法、微細発泡方法を開発。 高植物度成形体について、熱流動性を向上させたリグノパルプを用い、透明感のある成形体の製造に成功。線熱膨張は目標値を大きく上回る15ppm/Kを達成。曲げ弾性率、強度は目標値に達していないが、動的弾性率で14GPaを達成。 さらに、製造プロセス検討を進め、日産10kgの試料作成プラント製造に着手。	◎	-
④リグノCNFおよび樹脂複合体の計測・評価技術の開発	リグノCNF構造・反応性評価手法の検討	評価手法確立に向けた基礎的検討を実施	○	-

表Ⅲ-4 研究開発項目②テーマ2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」の第一中間目標と達成度

技術開発項目	中間目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針		
前処理技術の一本化	コスト、サンプルの適応状況、更に客観的な評価データに基づき、最適な技術に絞り込む	コストデータの比較、サンプル評価結果を集計中	△ (平成28年3月達成予定)	前提サンプルの変更により、現時点で対応が難しい成分利用技術の加速・推進		
成分利用技術開発 ※詳細は各グループで報告	グループ名		達成度(目標数)			
			◎	○	△	×
	前処理G		0	3	12	1
	セルロースG		1	6	2	0
	リグニンG		3	10	4	0
	糖利用G		1	6	15	0

(3)研究開発項目②第二中間目標の達成度

研究開発項目②委託事業のテーマ毎に第二中間目標と達成度を表Ⅲ-5、Ⅲ-6 に示す。ほぼ全ての研究開発項目に対して、第一中間目標を達成した。詳細は、テーマ毎に後述する。

表Ⅲ-5 研究開発項目②テーマ1「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」の第二中間目標と達成度

項目	第二中間目標 (平成29年度末)	成果	達成度	今後の課題と 解決方針
高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発	想定される木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	・実験室レベルでの一貫製造プロセスの実証を完了し、テストプラントレベルでの検討に移行。 ・パルプ直接混練法を核とした京都プロセスの改良を進めるとともに21機関へのサンプル提供を通じて様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から評価を実施。	◎	最終目標達成に向けた製造技術、サンプル評価の加速。射出成形に加え、押出成形、ブロー成型等、成形法の多様化。樹脂部品用途の拡大。

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

表Ⅲ-6 研究開発項目②テーマ2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」の第二中間目標と達成度

項目	第二中間目標 (平成29年度末)	成果	達成度	今後の課題と 解決方針
一貫製造プロセスフローの構築	コスト競争力の見通しが得られた要素技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までの実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	プロセス解析、コスト評価を行い、経済的に成立するスギ、ユーカリを原料とする一貫製造フロー確定。	○	H30年度からのサンプル供給スキーム、ベンチ設計、製造を実施者間で協調して進める。

◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(4)研究開発項目②最終目標の達成状況

研究開発項目②委託事業のテーマ毎に最終目標の達成状況を表Ⅲ-7、Ⅲ-8に示す。

表Ⅲ-7 研究開発項目②テーマ1「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」の最終目標の達成状況

研究開発項目	最終目標	成果	達成度
高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発(京都大学、王子HD、日本製紙、星光PMC、京都市産技研)	<ul style="list-style-type: none"> ・コスト競争力の見通しが得られた技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までのベンチレベルで一貫製造プロセスを実証する。 ・製造コストを1,300円/kgまで低減する。 	<p>テストプラント実証。 用途に応じた様々なグレードをPPにおいて複数開発。射出成型用CNF添加マスターバッチ(ナイロン6)において目標とする製造コスト1300円/kgを大きく下回る718円/kgから927円/kgの見通しを得る。</p>	◎
CNF安全性評価(産総研)	CNFの検出・定量手法、気管内投与試験手法、皮膚透過性試験手法を確立する。CNF及びCNF応用製品の排出・暴露可能性を評価する。確立した手法と評価事例をとりまとめた「手順書等」を作成する。	<p>目標とした各種手法を確立し、暴露評価を実施。 手順書作成(公開予定)</p>	○
木質系バイオマス特性評価(森林総研、産総研、京都大学、京都市産技研、三菱鉛筆、第一工業製薬、東工大、スギノマシン)	木質系バイオマス特性、パルプ特性、CNF特性及びCNF用途適正評価により得られた結果を総合的に解析し、原料評価手法を確立する。得られた手法と分析結果をまとめる。	<p>CNF製造メーカーが用途に応じて効率的に高性能CNFを製造できるような手法、データを手引き完成(冊子等で公開予定)</p>	○

表Ⅲ-8 研究開発項目②テーマ2「木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」の最終目標の達成状況

研究開発項目	最終目標	成果	達成度
木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発(日本製紙、宇部興産、ユニチカ、住友ベークライト、東レ、三井化学、三菱ケミカル、京都大学、産総研、森林総研、三井化学SKCホリウレタン)	<ul style="list-style-type: none"> ・平成29年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで、kgオーダーでの製造プロセスを実証する。 ・木質バイオマスから抽出する主要3成分の総合収率70%を達成する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・成分分離、各成分利用プロセスともkgオーダーの実証済 ・総合収率90%以上を達成。 	○

(3)研究開発の成果と意義

テーマ毎に後述する。

(4)成果の普及（論文、外部発表等）

表Ⅲ-9 論文、外部発表等の件数（内訳）

【2020年7月末現在】

区分 年度	論文		その他外部発表				展示会 への出 展	受賞	フォー ラム等※
	査読付 き	その他	学会 発表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレス 発表	その他			
2013	0	0	5	2	0	1	1	0	1
2014	4	0	25	7	0	1	4	4	1
2015	4	0	50	8	0	1	3	4	1
2016	12	1	61	29	4	1	5	12	1
2017	5	1	68	10	1	3	9	5	0
2018	0	1	81	4	0	4	6	0	0
2019	1	1	89	13	3	9	9	1	0
合計	26	4	379	73	8	20	37	26	4

※実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

(5)知的財産権等の確保に向けた取り組み（戦略に沿った取り組み、取得状況）

表Ⅲ-10 特許の件数（内訳）

【2020年7月末現在】

区分 年度	特許出願		
	国内	外国	PCT出願※
2013	0	0	0
2014	14	0	1
2015	22	2	5
2016	15	2	5
2017	12	8	1
2018	10	6	4
2019	11	0	3
合計	84	18	19

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

2.2 研究開発項目②委託事業

2.2.1 テーマ1「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

2.2.1.1 「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

2.2.1.1.1 テーマの概要

(1)背景と目的

セルロースナノファイバー（CNF、幅 10-50nm）は、すべての植物細胞の基本骨格成分で、木質系バイオマスの約半分を占める持続型資源である。軽量（密度：1.6g/cm³は鋼鉄の 1/5）、高強度（弾性率：140GPa は鋼鉄の 2/3、強度：3GPa は鋼鉄の 7-8 倍）、低熱膨張（線熱膨張係数：0.2ppm/k はガラスの 1/40 倍）の特徴を有するナノ繊維であることから、補強用繊維としての利用が期待されている。

「日本再興戦略」改訂 2014 にセルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進することが明記され（改訂 2015、改訂 2016、未来投資戦略 2017、2018 にも記載）、我が国では CNF に関する社会的な関心が急速に高まっている。例えば、平成 26 年に創設されたナノセルロースフォーラムに参加する企業は 200 社を越えている。さらには、政策連携のためのガバニングボードとしてのセルロースナノファイバー関連省庁連絡会議の発足、セルロースナノファイバー活用推進議員連盟の発足、県あるいは地域経済産業局のリードによる公設試を拠点とした地域 CNF 材料開発の促進など、様々な取り組みが始まり、活発化している。その状況は北欧、北米、中国も同様であり、サーキュラーエコノミー、バイオエコノミーといった新しい社会システムへの関心の高まりとともに CNF の利用に関する研究開発が加速している。CNF 強化樹脂材料の開発において、日本の優位性が確保されているうちに、いち早く、高性能 CNF および高性能 CNF 樹脂複合材料を安定的に製造できる装置・プロセスの開発、ユーザーの求める機能の開発という高いハードルを越え、他国が追いつけない状況まで引き離すことが重要である。

本研究開発では、原料の木質資源から最終成形品までを俯瞰し、原料選択、成分分離技術、化学変性技術、樹脂複合化・成形技術といった各要素技術の開発に取り組み、自動車メーカー、ハウスメーカー等の評価を得て、要素技術のベストマッチングにより、高性能で社会実装可能な CNF 強化樹脂材料の一貫製造プロセスを早期に開発することを目的とする。

(2)位置付け、目標値

高性能 CNF 強化樹脂材料の実現には、パルプの解繊および CNF の均一分散を様々な樹脂中で実現するための“ナノ分散性”と、多様な樹脂との複合化を CNF の強度的ポテンシャルを損なわずに実現するための“耐熱性の向上”が必須である。このため、耐熱性に優れたリグニン被覆 CNF（リグノ CNF）をベースとし、原料選択、成分分離技術、化学変性技術、樹脂複合化・成形技術といった要素技術の開発を進める。並行して、開発品について自動車メーカー、ハウスメーカー等の評価を得ながら各要素技術を組み合わせた素材の作り込み、プロセス開発を進め、自動車分野や家電、建築分野で占める割合が大きく、今後大きな市場の伸びが期待される高機能樹脂製品を対象と

する高性能リグノ CNF およびリグノ CNF 強化樹脂材料の製造プロセスを構築する。

上記の目標を達成するための、第一中間目標（平成 27 年度末）、第二中間目標（平成 29 年度末）、最終目標（平成 31 年度末）の目標は以下の通りである。

【第一中間目標】

平成 27 年度までに、リグノ CNF、リグニン、ヘミセルロースの 3 成分分離や、リグノ CNF に関する化学修飾（リグニンおよびセルロースの化学修飾）、添加剤、パルプ解繊および構造化に関する要素技術を開発し、それらを組み合わせ、セルロースナノファイバーの実用加工温度を現行の 200℃より 30℃向上させる。また、10wt%の変性リグノ CNF 添加で融点 230℃の PA6 の曲げ弾性率（全乾状態）：2GPa を 2.5 倍 up の 5GPa に、曲げ強度（全乾状態）：90MPa を 1.5 倍 up の 140MPa にする。リグノ CNF と PP 樹脂との複合化においても、これまでの化学変性 CNF 以上の補強効果を達成する技術を開発し、それらに基づき、リグノ CNF 強化熱可塑性樹脂材料を 10kg/日製造（当初計画の 10 倍規模に修正）する試料作製プラント製造する。並行して、高植物度でバルクモールド、押出成形が可能な熱流動性リグノ CNF を開発する。また、プロセス開発に向けて、リグノパルプ、リグノ CNF および分離成分の構造解析、リグノ CNF の化学変性における各種成分の反応性評価を進める。

【第二中間目標】

平成 29 年度までに、試料作製プラントを用い、リグノ CNF 強化樹脂材料のユーザー評価を求めながら、一貫製造プロセスの構築に向けて、第一中間目標で確立した要素技術やその組み合わせについて研究開発を進め、射出成形用リグノ CNF を 1,300 円/kg、バルクモールド・押出成形用リグノ CNF を 1,000 円/kg で製造することが見通せる一貫製造プロセスを確立する。

【最終目標】

平成 31 年度までに、試料作製プラントを用い、第二中間目標で得られた技術を活用し、想定される実生産設備での適用可能なリグノ CNF 強化樹脂材料を一貫製造するプロセスを構築し、平成 33 年度からのパイロットプラント建設および平成 36 年度からの本プラント建設の見通しを得る。

表Ⅲ-2.2.1.1- 1 研究開発目標と根拠

研究開発項目	第一中間目標 (平成 27 年度末)	第二中間目標 (平成 29 年度末)	最終目標 (平成 31 年度末)	根拠			
①リグノ CNF 用成分分離技術の開発	熱分解ピーク温度： 365℃ 1%重量減少温度： 265℃	第一中間目標で確立した要素技術を組み合わせ、原料から最終成形品までの製造プロセス開発を進め、射出成形用リグノ CNF を 1,300 円/kg、バルクモールド・押出成形用リグノ CNF を 1,000 円/kg で製造することが見通せる一貫製造プロセスを確立。	試料作製プラントを用い、第二中間目標で得られた技術を活用し、想定される実生産設備での適用可能なリグノ CNF 強化熱可塑性樹脂材料を一貫製造するプロセスを構築し、平成 33 年度からのパイロット建設および平成 36 年度からの本プラント建設の見通しを得る。	汎用プラスチックおよびエンジニアリングプラスチックの加工に必要な温度。特に実用加工温度としては 1%重量減少温度が重要と考えている。			
②リグノ CNF 変性（化学修飾）技術の開発	熱分解ピーク温度： 385℃ 1%重量減少温度： 300℃				パルプの変性技術による繊維性促進とマスターバッチ製造技術の開発により、溶解混練時にパルプのナノ化と均一分散を同時に行うことで、低コストで高物性の樹脂複合材料を得ることができる。高植物成形体は、細胞壁のナノ構造を活かした次世代ナノ材料の位置づけ。		
③ リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発	PA6 において 曲げ弾性率：5.0GPa、 曲げ強度：140MPa、 引張弾性率：4.0GPa、 引張強度：90MPa、線熱膨張係数：30ppm/K 高植物度成形体において曲げ弾性率：14GPa、 曲げ強度：200MPa、線熱膨張係数：40ppm/K					蒸解液の成分分析法、リグノ CNF 形状評価手法の検討を進めるとともに、リグノ CNF の化学反応性について解析を進めている。	
④リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発	プロセス開発に向けて蒸解液の分析、リグノパルプの反応性評価、リグノ CNF の形状評価を行う。						日産 10kg/日の試料作成プラントを完成。大型射出成型機を用い樹脂温度 280℃で CNF 強化 PA6 製エンジンカバーの試作に成功。アドバイザー 21 機関にサンプル提供。プロジェクト独自の原料による変性パルプの大量製造（30kg/バッチ）
⑤スケールアップ・社会実装化技術の開発	第二期から追加。						

(3)全体計画

第一中間期の平成 27 年度末までに、原料からスタートしリグノ CNF およびリグノ CNF 樹脂強化材料を一貫製造する試料作製プラント（生産能力：10kg/日@10%CNF 複合樹脂材料。当初計画の 10 倍規模に修正）を製造し、アドバイザーとして参加する複数のユーザーにサンプルを提供する。また、平成 27 年度より新たに研究開発項目[4] リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発を追加し、事業化をより確かなものとする。

第二中間期である平成 28-29 年度では、研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発を追加し、試料作製プラントの生産能力を 50kg/日（当初計画の 50 倍規模）にまで引き上げ、随時、サンプル評価のアドバイザーを増やし（20-30 社程度を予定）、評価を受け、プロセス開発にフィードバックし、高性能で社会実装可能な CNF 強化樹脂材料の一貫製造プロセスを確立する。

最終期間である平成 30-31 年度では、生産能力を 50kg/日にまで拡充した試料作製プラントを最大限活用し、ユーザーへのサンプル供給を拡大し評価を受けながら、想定される実生産設備に適用可能なレベルでの一貫製造プロセスを確立し、平成 33 年度からのパイロットプラント建設および平成 36 年度からの本プラント建設の見通しを得る。

(4)実施体制

京都大学、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、星光 PMC(株)、京都市産業技術研究所が、京都大学に「集中研」を置き、一部、東京大学および産業技術総合研究所に再委託して、リグノ CNF の木質系バイオマスからの分離、化学修飾に関する基礎研究を共同で行う。また、構造化・部材化に関するプロセス技術研究を京都大学集中研および京都市産業技術研究所において、一部、高知県紙産業技術センター、宇部興産（株）、三菱ケミカルエンジニアリング（株）、（株）ロンビック、大洋塩ビ（株）に再委託して行う。さらに、外部アドバイザーとして、トヨタ車体(株)、(株)デンソー、ミサワホーム(株)など 25 機関が参画し、リグノ CNF 材料・化成品の評価を行う。その評価結果を研究開発にフィードバックすることで、出口のニーズ、用途に応じたリグノ CNF の材料設計を異分野垂直連携の体制で進める。

研究開発責任者：
京都大学生存圏研究所
教授 矢野 浩之
研究開発副責任者：
王子ホールディングス（株）
上級研究員 河向 隆

N E D O

委託

プロジェクトリーダー：
京都大学工学研究科
教授 前 一廣
サブプロジェクトリーダー：
（一財）バイオインダスト
リー協会つくば研究室長
小林 良則
日本製紙（株）研究開発本部
主席研究員 種田英孝

委託先：京都大学、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、
星光 PMC（株）、京都市産業技術研究所

京都大学 生存圏研究所(集中研)／工学研究科

【共同研究】（京都府宇治市／京都府京都市）
研究開発項目[1] リグノ CNF 用成分分離技術の開発
[1]-1：原料・成分分離方法の検討
（京都大学生存研、王子ホールディングス、日本製紙）
[1]-2：ナノ解繊手法の検討（京都大学生存研）
研究開発項目[2] リグノ CNF 変性技術の開発
[2]-1：耐熱性向上技術の検討
（京都大学生存研、王子ホールディングス、星光PMC）
[2]-2：熱流動性向上技術の検討
（京都大学生存研、日本製紙、星光 PMC）
研究開発項目[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発
[3]-1：リグノ CNF・高融点樹脂複合体プロセスの開発
（京都大学生存研、京都大学工学研究科、星光 PMC）
[3]-2：高植物度成形体製造・成形プロセスの開発
（京都大学生存研、王子ホールディングス、日本製紙）
研究開発項目[4] リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発
（京都大学生存研）
研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発
（京都大学生存研、王子ホールディングス、日本製紙、星光 PMC）
[5]-1:部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発
[5]-2:リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発
[5]-3:部材化プロセスのコスト削減技術の開発

京都市産業技術研究所

京都市産技研・有機系材料チーム
（京都府京都市）
研究開発項目[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発
[3]-1：リグノ CNF・高融点樹脂複合体プロセスの開発
[3]-2：高植物度成形体製造・成形プロセスの開発
研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発
[5]-1:部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発
[5]-2:リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発
[5]-3:部材化プロセスのコスト削減技術の開発

外部アドバイザー：
トヨタ車体、デンソー、ミサワホーム、ダイキョーニシカワ、マツダ、他。計 25 機関
外部技術アドバイザー：
臼杵有光（豊田中研）
大島一史（バイオインダストリー協会）、佐野博成（三菱化学）

再委託

東京大学大学院
農学生命科学研究科

研究開発項目[1]リグノ CNF
用成分分離技術の開発

産業技術総合研究所
バイオリファイナリー研究センター

研究開発項目[4]リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発

高知県紙産業技術センター、宇部興産、三菱エンプラ、ロンビック、大洋塩ビ

研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発

(5)運営管理

a. 会議体等

- ・研究開発推進委員会（2～3 ヶ月に1度/随時、7名。平成28年度からはほぼ毎月開催）：委託先の管理メンバーで構成。研究戦略、方針決定、管理関係の議論事項を議論し、決定している。
- ・研究実務者会議（月1回、約40名）：委託先の研究担当および外部技術アドバイザーで構成。研究進捗の全体管理を行っている。
- ・全体会議（年2回/半期、約50名）：外部アドバイザー（技術およびサンプル評価）も含めた研究担当で構成。平成30年度からはテーマ2、テーマ3の研究担当者も参加。研究進捗の全体管理、情報共有、および議論を行っている。
- ・知財/契約WG（随時、平成30年度からはほぼ毎月開催）：委託先の知財メンバーもしくは管理メンバーで構成：出願した特許の出願実務、契約締結実務を行っている。

b. 進捗管理

- ・研究担当者週報メールリスト（週1回/週末期限）：研究担当者全員。A4で2-10ページ程度の各報告書により、週単位の進捗管理、情報共有を行っている。
- ・研究担当者打合せ（週1回/月曜、12-15名）：上記報告書をベースに、毎週月曜日午前に週単位の調整および打合せを行っている。
- ・研究実務者会議（月1回/月末、約40名）：全体の情報共有、議論および研究進捗管理を行っている。
- ・全体会議（年2回/半期、約50名）：外部アドバイザー（技術およびサンプル評価）も含めた研究担当で構成。平成30年度からはテーマ2、テーマ3の研究担当者も参加。研究進捗の全体管理、情報共有、および議論を行っている。
- ・サンプル製造会議（週1回/月曜、約6名）：アドバイザー提供用サンプルに関する情報共有、議論、及び進捗管理を行ってきた。平成28年度以降は秘密保持のためサンプル評価アドバイザーとの個別面談も製造会議メンバーが中心となっている。

c. 情報共有の管理

- ・議論項目によって、情報共有者の個人名を定め、秘密情報管理を行っている。

(6)実施の効果（費用対効果、費用・売上・CO₂削減・省エネルギー等@2030年度）

以下の実施の効果を見込んでいる。

プロジェクト費用の総額	28億円（7年間）
売上予測	260億円/年
CO ₂ 削減効果	29.9万t CO ₂ /年（製造プロセス+原料転換の効果）
省エネルギー効果	3.6万Kl/年（製造プロセスの効果のみ）

※売上、効果は平成42年度（2030年度）の推定値
前提：複合用変性パルプ単体、事業開始当初の試算

2.2.1.1.2 研究開発成果

(1)第一中間目標の達成度

原料選択、成分分離技術、化学変性技術、樹脂複合化・成形技術といった各要素技術に関する第一中間目標は概ね達成した。さらに、これらの技術を組み合わせた生産プロセスの検討を進め、高効率で高性能リグノ CNF 強化樹脂材料を生産するプロセス:京都プロセスを開発した。それにより、試料作製プラントの生産能力を当初目標の1kg/日から10倍の10kg/日まで引き上げることが可能となり、平成27年度末には年間1トンのCNF強化樹脂材料を製造する試料作製プラントを京都大学生存圏研究所に建設した。この様に、第一中間期では当初目標を上回り、ユーザー評価に基づく部素材の作り込みを加速的に行う体制が整った。

表Ⅲ-2.2.1.1-2 第一中間目標と達成度

研究開発項目	第一中間目標 (平成27年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題 と解決方針 ※未達の場合のみ
①リグノ CNF 用成分分離技術の開発 ①-1 原料・成分分離方法の開発 ①-2 ナノ解繊手法の検討	熱分解ピーク温度:365℃, 1%重量減少温度:265℃	熱分解ピーク温度:366℃ 1%重量減少温度:268℃	○	—
②リグノ CNF 変性技術の開発 ②-1 耐熱性向上技術の開発 ②-2 熱流動性向上技術の開発	熱分解ピーク温度:385℃, 1%重量減少温度:300℃	熱分解ピーク温度:384℃ 1%重量減少温度:成分分離と化学変性の複合処理で、原料 GP の 193℃から 297℃まで 100℃も向上	○	—
③リグノ CNF 成形体製造プロセスの開発 ③-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発 ③-2 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発	PA6 において、曲げ弾性率:5.0GPa, 曲げ強度:140MPa, 引張弾性率:4.0GPa, 引張強度:90MPa, 線熱膨張係数:30ppm/K 高植物度成形体において、曲げ弾性率:14GPa, 曲げ強度:200MPa, 線熱膨張係数:40ppm/K	・実用化が容易な変性で CNF 強化 PA6 において中間目標を達成。変性パルプは二軸混練後 PA 樹脂中でナノ解繊し、均一に分散することを確認。高濃度パルプ溶融押出法、微細発泡方法を開発。 ・高植物度成形体について、熱流動性を向上させたリグノパルプを用い、透明感のある成形体の製造に成功。線熱膨張は目標値を大きく上回る 15ppm/K を達成。曲げ弾性率、強度は目標値に達していないが動的弾性率で 14GPa を達成。 ・さらに、製造プロセス検討を進め、日産 10kg の試料作成プラントを建設。	◎	—
④リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発	リグノ CNF 構造・反応性評価手法の検討	評価手法確立に向けた基礎的検討を実施	○	—

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、X未達

(2)第二中間目標の達成度

第一中間期で達成した小スケールでの性能を概ね5トン/年スケールで達成するとともに、新たに参画した高知県紙産業技術センターや化学・樹脂メーカーとの共同実施などによりCNF強化樹脂材料のさらなる作り込みと大量製造が進み、並行して進んでいる環境省 NCV プロジェクト参画機関（NCV:Nano Cellulose Vehicle, 2020年までにCNF材料を多用した低炭素車を製造し性能を評価）を含むアドバイザー21機関にサンプルを提供するまでになった。また、本プロジェクト参画の製紙メーカーが当初予定を前倒しして平成29年6月に、自社静岡工場にて本リグノCNF一貫製造プロセスの実証設備を設置し、実用化生産に向けた検討を開始した。以上により第二中間目標は達成したといえる。

表Ⅲ-2.2.1.1-3 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (平成 29 年度末)	研究開発成果	達成度 ※	原因・課題と 解決方針 ※未達の場合 のみ
①リグノ CNF 用成分分離技術の開発 ①-1 原料・成分分離方法の開発、①-2 ナノ解繊手法の検討	小スケールでの性能を維持し現テストプランで樹脂複合材料（リグノ CNF10%含有）を年間 5 トン製造にスケールアップ	小スケールでの性能を概ね 5 トン/年スケールで達成	○	—
②リグノ CNF 変性技術の開発 ②-1 耐熱性向上技術の開発、②-2 熱流動性向上技術の開発	小スケールでの性能を維持し現テストプランで樹脂複合材料（リグノ CNF10%含有）を年間 5 トン製造にスケールアップ	小スケールでの性能を概ね 5 トン/年スケールで達成	○	—
③リグノ CNF 成形体製造プロセスの開発 ③-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発、③-2 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発	5 つ以上の樹脂・ブレンド物において、10% リグノ CNF 添加で 2 倍以上の補強率を得るリグノ CNF/樹脂複合化技術を開発。 高植物成形体の開発	PA6, PA12, POM, PLA, PC/ABS, PET, PBT, HDPE において 2 倍の弾性率向上を達成。PP は 1.8 倍。 高植物度成形体：線熱膨張 15ppm/K、曲げ強度 200MPa を達成。	○	—
④リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発	リグノ CNF 構造・反応性評価手法の検討	評価手法確立に向けた基礎的検討を実施、論文掲載。	○	—
⑤スケールアップ・社会実装化技術の開発 ⑤-1 部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発、⑤-2 リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発、⑤-3 部材化プロセスのコスト削減技術の開発	リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスのスケールアップ、リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの社会実装化技術の開発、コスト精査、削減。	日産 10kg/日の試料作成プラントを完成。大型射出成型機を用い樹脂温度 280℃で CNF 強化 PA6 製エンジンカバーの試作に成功。アドバイザー 21 機関にサンプル提供。プロジェクト独自の原料による変性パルプの大量製造（200kg/回）	◎	社会実装の加速

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、X未達

(3)最終目標の達成度

第一中間期で、各研究開発項目の目標を達成するとともに、各研究開発項目の成果を組み合わせ、原料から最終部材までの製造プロセスを俯瞰しながら化学変性プロセス開発を集中的に進め、平成 27 年度末に当初計画の 10 倍の生産量の試料作製プラントを製造した。さらに、第二中間期で化学・樹脂メーカーとの共同実施で CNF 強化樹脂材料の大量製造、ユーザーへのサンプルワークが加速した。最終期間では、変性パルプの更なる高性能化とプロジェクトアドバイザー企業と連携による CNF 材料の一層の作り込みやユーザー開拓を進めた。サンプル評価を行うアドバイザーの数を 25 機関（20 社、5 公的研究機関）にまで増やし、そのフィードバックを得て、様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から性能評価を進め、PP 品については用途に応じた 3 つのグレードを開発した。以上の成果を踏まえ、コスト試算を行い、射出成型用 30%CNF 添加マスターバッチ（ナイロン 6）において目標とする製造コスト 1300 円/kg を大きく下回る 718 円/kg から 927 円/kg の見通しを得ることができた。

表Ⅲ-2.2.1.1-4 最終目標の達成可能性

研究開発項目	最終目標 (令和元年度末)	研究開発成果	達成度※	原因・課題と 解決方針 ※未達の場合のみ
①リグノ CNF 用成分分離技術の開発 ①-1 原料・成分分離方法の開発、①-2 ナノ解繊手法の検討	想定される実生産設備での適用可能なリグノ CNF 強化熱可塑性樹脂材料を一貫製造するプロセスを構築し、平成 33 年度からのパイロットプラント建設および平成 36 年度からの本プラント建設の見通しを得る。	平成 27 年度に当初目標の 10 倍の生産量(10kg/日)のテストプラントを京都大学に完成させた。第二中間期では、そのテストプラントを生産量 50kg/日にまで補強した。その後、化学・樹脂会社、3 社を共同実施先に追加し、体制の補強を図るとともに、サンプル評価を行うアドバイザーの数も 25 機関にまで増やし、そのフィードバックを得て、様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から性能評価を進め、PP 品については用途に応じた 3 つのグレードを開発した。日本製紙は予定の前倒しで 10 トン/年のテストプラントを富士市に建設した。以上の成果を踏まえ、コスト試算を行い、射出成型用 30%CNF 添加マスターバッチ(ナイロン 6)において目標とする製造コスト 1300 円/kg を大きく下回る 718 円/kg から 927 円/kg の見通しを得ることができた。	○	—
②リグノ CNF 変性技術の開発 ②-1 耐熱性向上技術の開発、②-2 熱流動性向上技術の開発			○	—
③リグノ CNF 成形体製造プロセスの開発 ③-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発、③-2 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発			○	—
④リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発			○	—
⑤スケールアップ・社会実装化技術の開発 ⑤-1 部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発、⑤-2 リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発、⑤-3 部材化プロセスのコスト削減技術の開発			◎	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、X未達

(4)研究開発の成果と意義

高機能リグノ CNF およびヘミセルロース、リグニンの一貫製造プロセス開発における重要な基盤技術は、i) 原料・成分分離技術、ii) 化学変性技術である。また、その要素技術の組み合わせには最終部材の性能まで含めた評価が不可欠であることから、iii) 構造化技術の開発も並行して進めなければならない。このことから、本研究開発では、リグノ CNF 用 3 成分分離技術の開発（研究開発項目[1]）、リグノ CNF 変性（化学修飾）技術の開発（研究開発項目[2]）、リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発（研究開発項目[3]）、リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発（研究開発項目[4]）およびスケールアップ・社会実装化技術の開発（研究開発項目[5]）を進めている。

平成 25-27 年度の第一中間期では、木材成分の分離システムを導入し、耐熱性、ナノ解繊性に適したリグノ CNF 製造条件を明らかにするとともに、化学変性および樹脂複合化に関する京都大学保有技術と組み合わせ、高融点の PA6 樹脂を補強するリグノパルプの製造・変性技術、樹脂複合化プロセスを開発した。アセチル化変性した CNF（10wt%）の添加で PA6 樹脂の弾性率は 2.5 倍に、強度は 1.6 倍にまで増大した。また、同じプロセスを用い、最初に高濃度 CNF のマスターバッチを作製し、それを PP 樹脂で 10%CNF 濃度まで希釈後、射出成形することで、引張弾性率：4GPa、引張強度：65MPa の成形体を得ることに成功した。これは自動車において広く用いられているタルク 20%添加 PP 品の 2 倍の強度である。

さらに、成分分離（蒸解）、化学変性、樹脂複合化に関する各要素技術を、製造プロセス全体を俯瞰しながら最適化し組み合わせることで、解繊性と樹脂との相溶性に優れた変性リグノパルプ（アセチル化処理）を高効率で製造する技術を開発した。この変性パルプをベースとして様々な CNF 強化樹脂成形体を、原料から射出品まで高効率で連続的に製造する一貫製造プロセスを構築し、平成 27 年度に、事業化をより確かなものとするための試料作製プラント（当初計画の 10 倍の生産量：10kg/日）を製造するとともに、50kg/日までの生産性拡大が可能なシステム補強を行い、アドバイザーへのサンプル供給を加速した。

平成 28-29 年度の第二中間期では試料作製プラントにおける CNF 樹脂材料製造の技術改良を進め、第一中間期で達成した小スケールでの性能が概ね 5 トン/年スケール（50kg/日）で得られる様にシステム補強を行うとともに、新たに参画した化学・樹脂メーカーとの共同実施などにより CNF 強化樹脂材料のさらなる作り込みと大量製造を進め、アドバイザー 21 機関にサンプルを提供するまでになった。また、本プロジェクト参画の製紙メーカーが当初予定を前倒しして平成 29 年 6 月に、自社静岡工場にて本リグノ CNF 一貫製造プロセスの実証設備を設置し、実用化生産に向けた検討を開始した。

平成 30 - 31 年度の最終期間では、化学・樹脂会社 3 社の共同実施先と連携体制の補強を図るとともに、サンプル評価を行うアドバイザーの数も 25 機関にまで増やし、そのフィードバックを得て、様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から性能評価を進め、PP 品について用途に応じた 3 つのグレードを開発した。以上の成果を踏ま

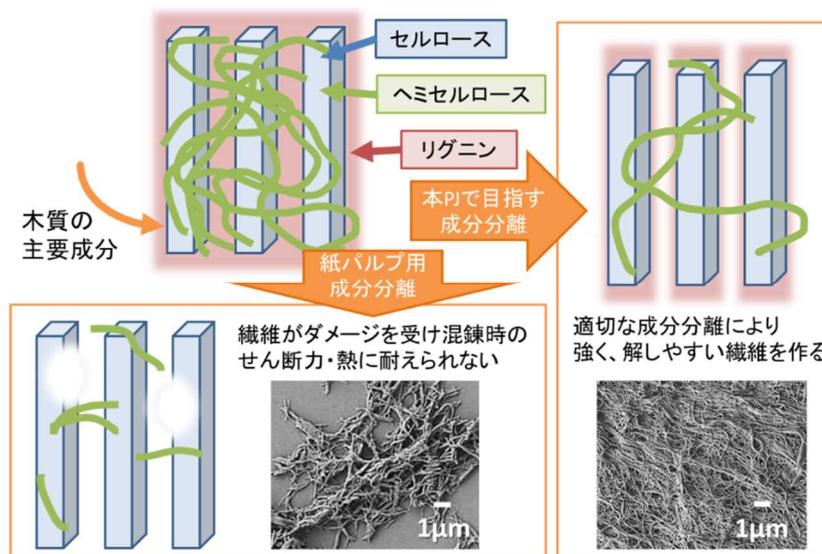
え、コスト試算を行い、射出成型用 30%CNF 添加マスターバッチ（ナイロン6）において目標とする製造コスト 1300 円/kgを大きく下回る 718 円/kg から 927 円/kg の見通しを得た。

研究開発項目[1] リグノ CNF 用成分分離技術の開発

(実施者：京大生存研、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光PMC（株）、東京大学（再委託先））

[1]-1 リグノ CNF 用パルプ化法の検討

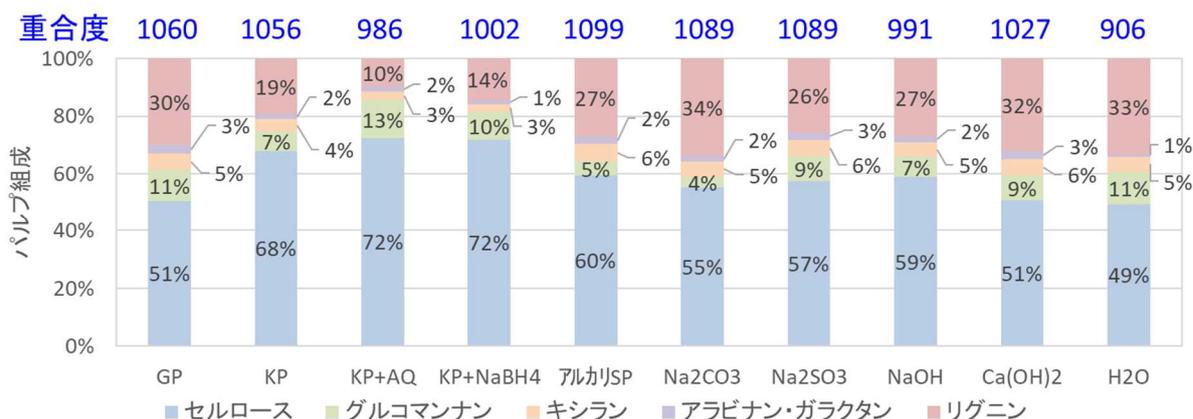
本事業で開発を進める“パルプ直接混練法”は疎水化変性パルプを溶融した樹脂中で混練、解繊することで、パルプのナノ解繊とナノファイバーの樹脂中への分散をワンショットで行うコストパフォーマンスに優れた方法である。従来の疎水化セルロースナノファイバー（CNF）による樹脂補強はパルプのナノ解繊後に CNF を化学変性し溶融混練で樹脂と混合する方法が一般的であり、ナノ解繊化のコスト、ナノ繊維の化学変性コスト、ナノファイバーの樹脂中への均一分散化などの課題が実用化に向けた高いハードルとなっていた。これに対し、パルプ直接混練法はパルプを構成している数百万本の CNF の表面をすべて樹脂と仲の良い構造に変えてから、変性パルプを溶けた樹脂の中で溶融混練する方法である。混練中にパルプが解れて CNF となり、樹脂の中に均一に分散する。一方で、本方法では植物が進化の過程で獲得してきた強固で精緻な細胞壁のフレーム構造であるパルプをポリプロピレンやポリエチレンなど極性のない樹脂中で混練により解繊することが求められており、CNF に損傷を与えずにナノ繊維化を達成する点に難しさがある。このことからパルプ直接混練法では解繊性に優れ、千切れにくいパルプの開発が不可欠である（図：図Ⅲ-2.2.1.1-1）。そこで、京都プロセスに適したパルプ化法、リグノ CNF 用成分分離技術について検討した。



図Ⅲ-2.2.1.1-1 京都プロセスに適した成分分離法

a)パルプ蒸解液の検討

最初に、国産針葉樹の機械パルプ（GP）を用いて、以下の代表的な薬液と薬液濃度で蒸解処理を行い、処理による成分変化およびセルロース重合度の変化を明らかにした。処理温度、時間、液比は、それぞれ 150℃、1 時間、20 とした。



図Ⅲ-2.2.1.1- 2 成分分離（パルプ製造）における各種薬液と蒸解処理後のパルプ組成

- KP : 0.8M NaOH+0.2M Na₂S
- KP+AQ※1 : 0.8M NaOH+0.2M Na₂S+0.01M AQ
- KP+NaBH₄※2 : 0.8M NaOH+0.2M Na₂S+0.01M NaBH₄
- アルカリ SP : 0.75M Na₂SO₃+0.25M Na₂CO₃
- Na₂CO₃ : 1M Na₂CO₃
- Na₂SO₃ : 1M Na₂SO₃
- NaOH : 1M NaOH
- Ca(OH)₂ : 1M Ca(OH)₂
- ※1 AQ : アントラキノン、※2 KP+NaBH₄のみ 150℃、2 時間

図より、残留リグニンが少なく、かつ、重合度低下が小さい蒸解は、AQ を使用したクラフトパルプ(0.8M NaOH+0.2M Na₂S)および NaBH₄を併用したクラフトパルプであることがわかる。重合度の低下はセルロースの損傷を意味しており、混練時にセルロースナノファイバーが切断しやすくなると考えられることから、京都プロセス用の成分分離、パルプ製造法の検討はクラフトパルプ法をベースに行うこととした。

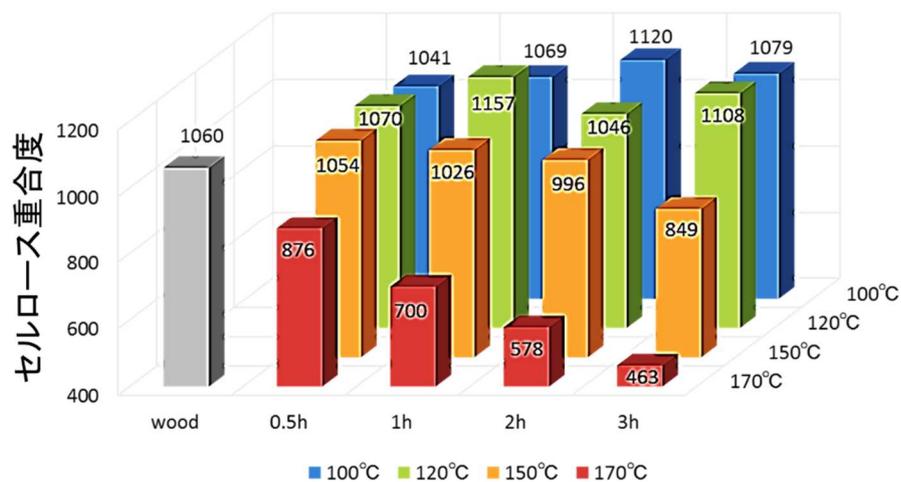
b) クラフトパルプ化の条件検討

続いて、液比 20、0.8M NaOH+0.2M Na₂S、AQ 添加の条件下で、蒸解温度、時間を変化させて蒸解処理を行い、成分組成の変化、重合度、耐熱性の指標として TGA 測定における 1wt%の重量変化を生じる温度について検討した。

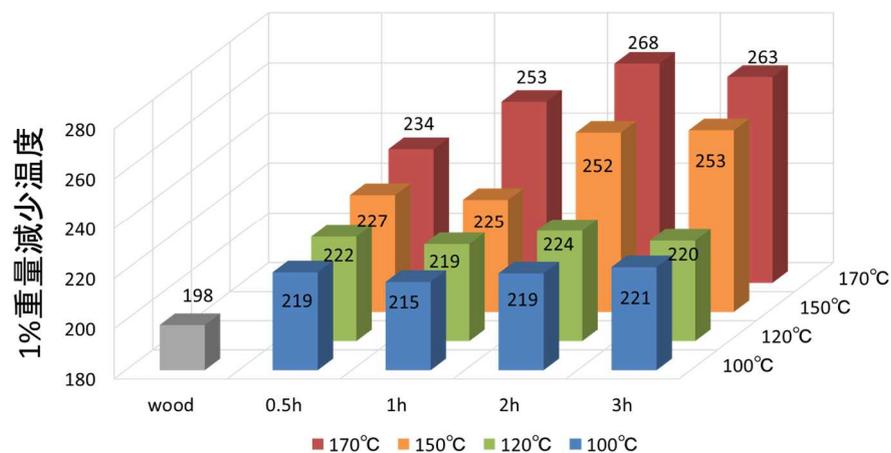
図より、蒸解温度および蒸解時間の増大に伴って、セルロースの重合度は低下し、一方で、1wt%の重量減少を生じる温度は増加していることがわかる。

蒸解温度および時間の増大によって重量減少温度が増加する点は、100℃あるいは120℃での蒸解ではパルプ中に多くのリグニンやヘミセルロースが残存しており、それが低温から分解するためと考えられる。高温、長時間での蒸解処理はセルロース純度を上げ、低温で分解する成分を減らす効果がある。一方で、高温での長時間の処理はセルロースの重合度を大きく低下させている。続いて行った検討で、170℃で3時間処理したパルプは、150℃で1時間処理したパルプに比べ、京都プロセスで製造した CNF 強化材料において破断ひずみが低下し、強度が低下したこと、セルロース分子量と耐熱性の両方が高いリグノパルプを用いると、複合材料製造工程において短繊維化を抑制できたことから、本事業では分子量低下が少なく、かつ、1wt%重量減少温度が高いクラフトパルプを京都プロセス用パルプに用いることにした。

液比20、0.8M NaOH+0.2M Na₂S



液比20、0.8M NaOH+0.2M Na₂S



図Ⅲ-2.2.1.1-3 クラフト蒸解の条件とセルロース重合度および 1wt%重量変化

[1]-2 原料の選定

a) 木質バイオマスによる違い

[1]-1 の結果より、成分分離法をクラフトパルプ法に限定し、解繊性、耐熱性に優れたセルロースナノファイバーを効率よく製造するのに適した木質バイオマス原料について検討した。針葉樹、広葉樹、草本のそれぞれから、国内材で積極的な利用が期待されている樹種、海外で経済植林が行われており将来にわたって大量に入手できることが見込まれる樹種などを勘案し、以下の9種類を選んだ。

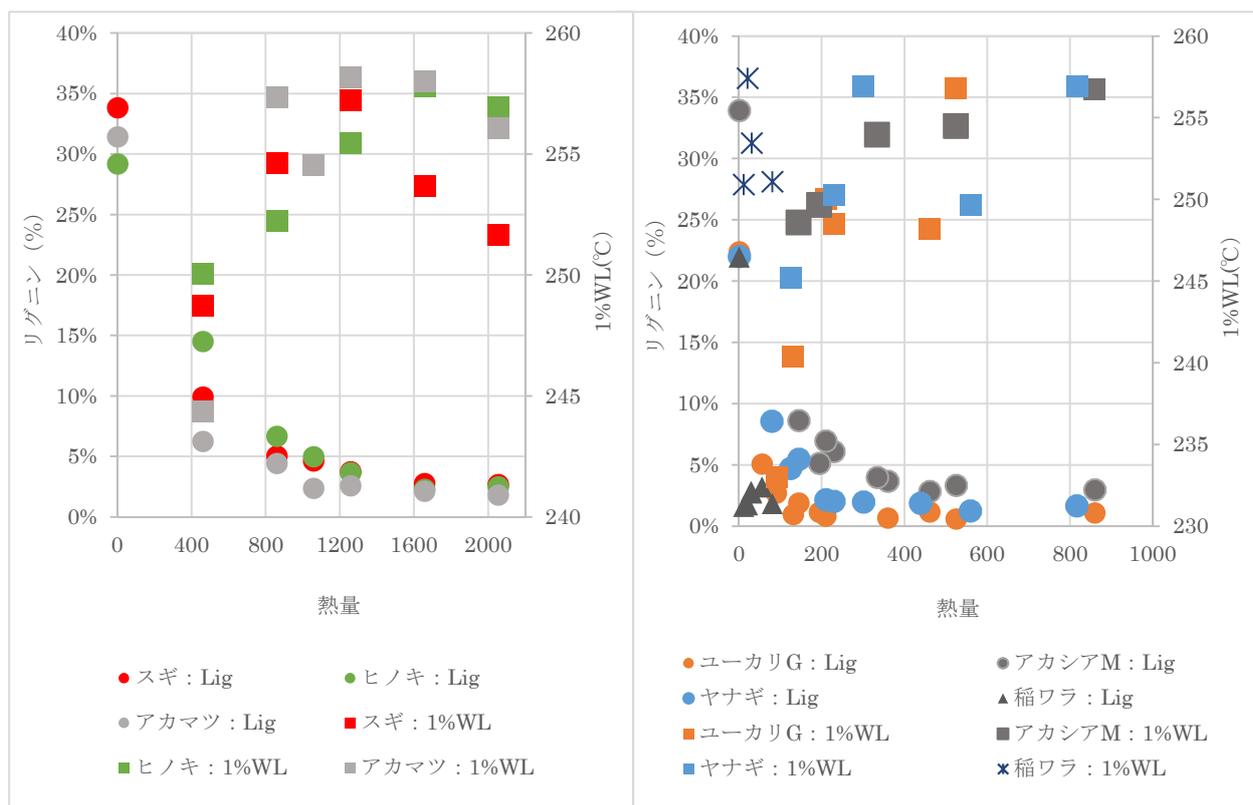
針葉樹：スギ、ヒノキ、アカマツ、トドマツ

広葉樹：ユーカリ・グロブラス、アカシア・マンギューム、ヤナギ

草本：イナワラ、タケ

まず、各原料の脱リグニン性を評価した。クラフト蒸解において薬液濃度、液比を揃え、蒸解温度、蒸解時間を変化させて蒸解時に加える熱量に対するパルプ中のリグニン量への影響を検討した。熱量の指標としては以下の式で定義される蒸解温度 (T) を時間積分して求められる H を用いた。結果を 図Ⅲ-2.2.1.1- 4 に示す。

蒸解中に加えた熱量 (H)： $H = \int \exp(A-B/T)dt$ A、B:係数 蒸解温度 T(K)



図Ⅲ-2.2.1.1- 4 脱リグニン性の比較

針葉樹、広葉樹ともに加える熱量が増加するにつれてリグニン量が急激に減少した。その後、加えた熱量に対するリグニン減少は緩やかになった。一方、イナワラは非常に低い熱量で脱リグニンが進行した。減少が緩やかになる変曲点の熱量は針葉樹が高く、スギ、ヒノキ、アカマツはそれぞれ約 1000 ポイントであり、ほぼ同じ値であっ

た。これに対し、広葉樹は針葉樹より低熱量で脱リグニンが進行し、脱リグニン性に優れていた。

さらに、ユーカリ・グロブラス、アカシア・マンギューム、ヤナギで比較すると減少が緩やかになる変曲点の熱量はそれぞれ約 200 ポイント、400 ポイント、200 ポイントであった。アカシア・マンギュームはユーカリ・グロブラス、ヤナギの 2 倍であり、同じ広葉樹の中でも脱リグニン性が異なることが明らかになった。木材中でのリグニン構造の違い（架橋密度）に起因すると考えられる。

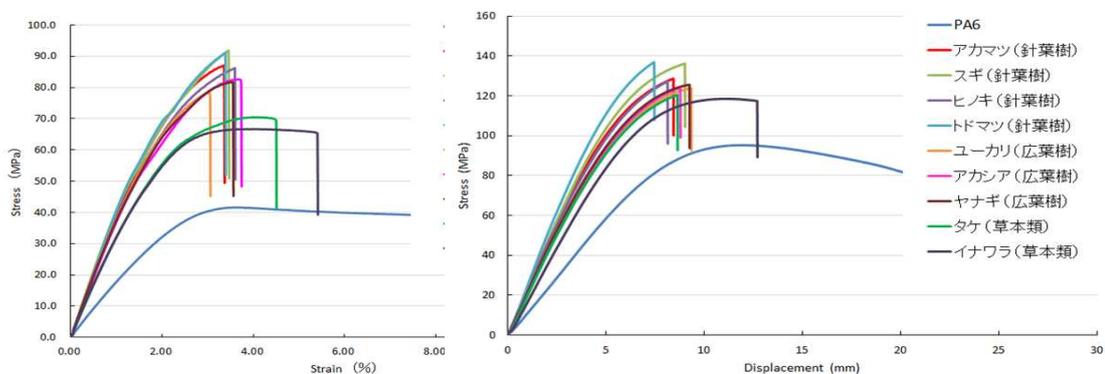
イナワラは非常に低い熱量で脱リグニンが進行した。リグニン構造の違いに加え、組織が木質原料と比較して薄く、薬品の浸透性が良いことも考えられる。本実験では比較のため薬液濃度、液比を木質原料と同一にしたが、イナワラについては加える熱量を含め温和な蒸解条件で脱リグニンが可能であった。

耐熱性の指標である 1%重量減少温度はリグニン量との間に負の相関関係が認められた。比較的低熱量域でリグニン量が急減する領域において 1%重量減少温度は急上昇した。その後、リグニン量の減少が緩やかになる領域では 1%重量減少温度の上昇も緩やかになった。この傾向は脱リグニン性の異なる針葉樹と広葉樹においても共通であった。

続いて、以上のパルプについてアセチル化後に、ポリアミド樹脂との複合化（ナノ解繊）を行い、強度特性における補強性について検討した。複合化はパルプ直接混練法により行った。なお、パルプ直接混練法（京都プロセス）については、研究開発項目[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発で詳述する。

二軸押出機によりアセチル化パルプが 10 重量%になるようにポリアミド（PA）6 樹脂と複合化して、引張強度試験、曲げ強度試験により行った。結果を図Ⅲ-2.2.1.1-5 および表Ⅲ-2.2.1.1-5 に示す。

図に示すように引張試験、曲げ試験、いずれにおいても、針葉樹が最も補強性に優れ、続いて広葉樹、草本類の順であった。さらに、針葉樹の中でも補強性に違いが見られた。



図Ⅲ-2.2.1.1-5 引張試験結果（左） および曲げ試験結果（右）

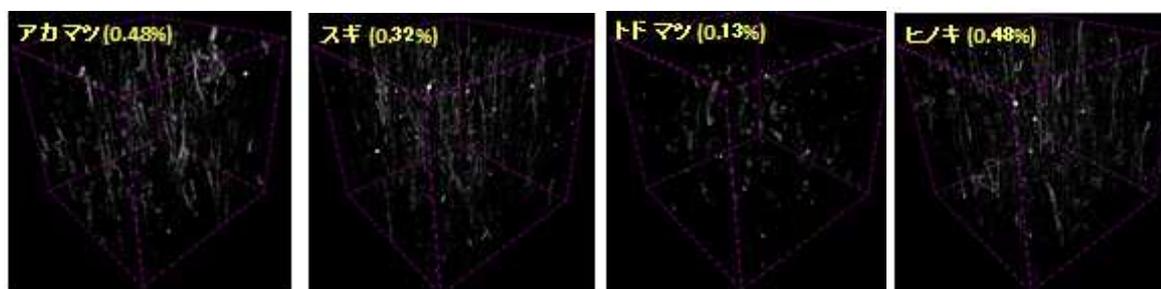
表Ⅲ-2.2.1.1- 5 PA6 補強性の原料依存性

		針葉樹				広葉樹			草本類	
引張特性	PA6	アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ
弾性率(GPa)	1.70	4.26	4.44	3.84	4.22	3.88	3.71	3.82	3.12	3.11
強度(MPa)	41.6	86.7	91.6	86.6	88.9	77.7	82.5	81.7	70.3	66.6
伸び率(%)	>100	3.34	3.33	3.54	3.11	3.14	3.72	7.04	4.40	5.51
繊維率(%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9

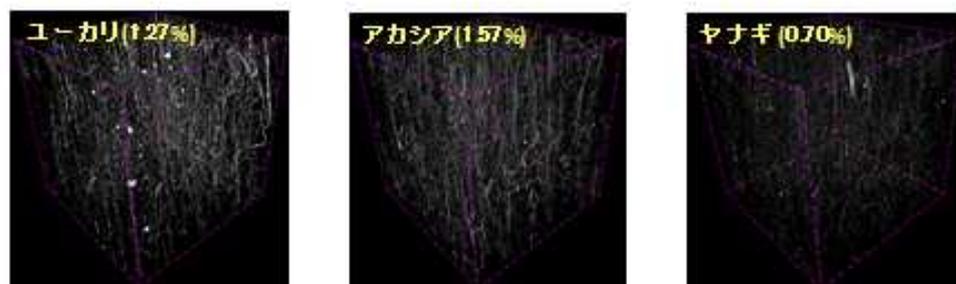
		針葉樹				広葉樹			草本類	
曲げ特性	PA6	アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ
弾性率(GPa)	2.08	3.96	4.09	3.90	4.31	3.59	3.65	3.72	3.62	3.14
強度(MPa)	95.2	129.0	135.1	126.9	136.8	123.1	122.8	125.8	121.8	118.5
伸び率(%)	>30	8.49	8.61	8.27	7.60	9.06	8.82	9.19	8.54	12.25
繊維率(%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9

続いて、樹脂複合材料中での解繊性を X 線 CT 分析により評価した（図Ⅲ-2.2.1.1- 6）。その結果、解繊性においては針葉樹が最も良く解れており、続いて広葉樹、草本類の順であった。すなわち、解繊性が良い樹種ほど高い補強性を示すことが確認された。

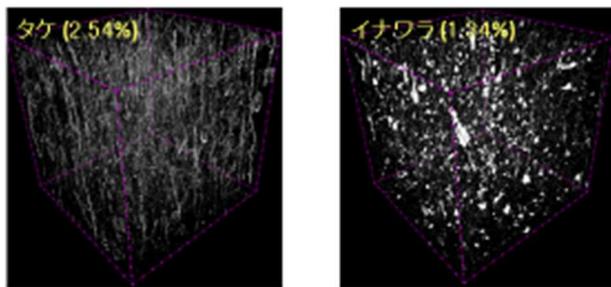
- ・ 針葉樹（カッコ内白点率、解像度 1.45μm）



- ・ 広葉樹（カッコ内白点率、解像度 1.45μm）

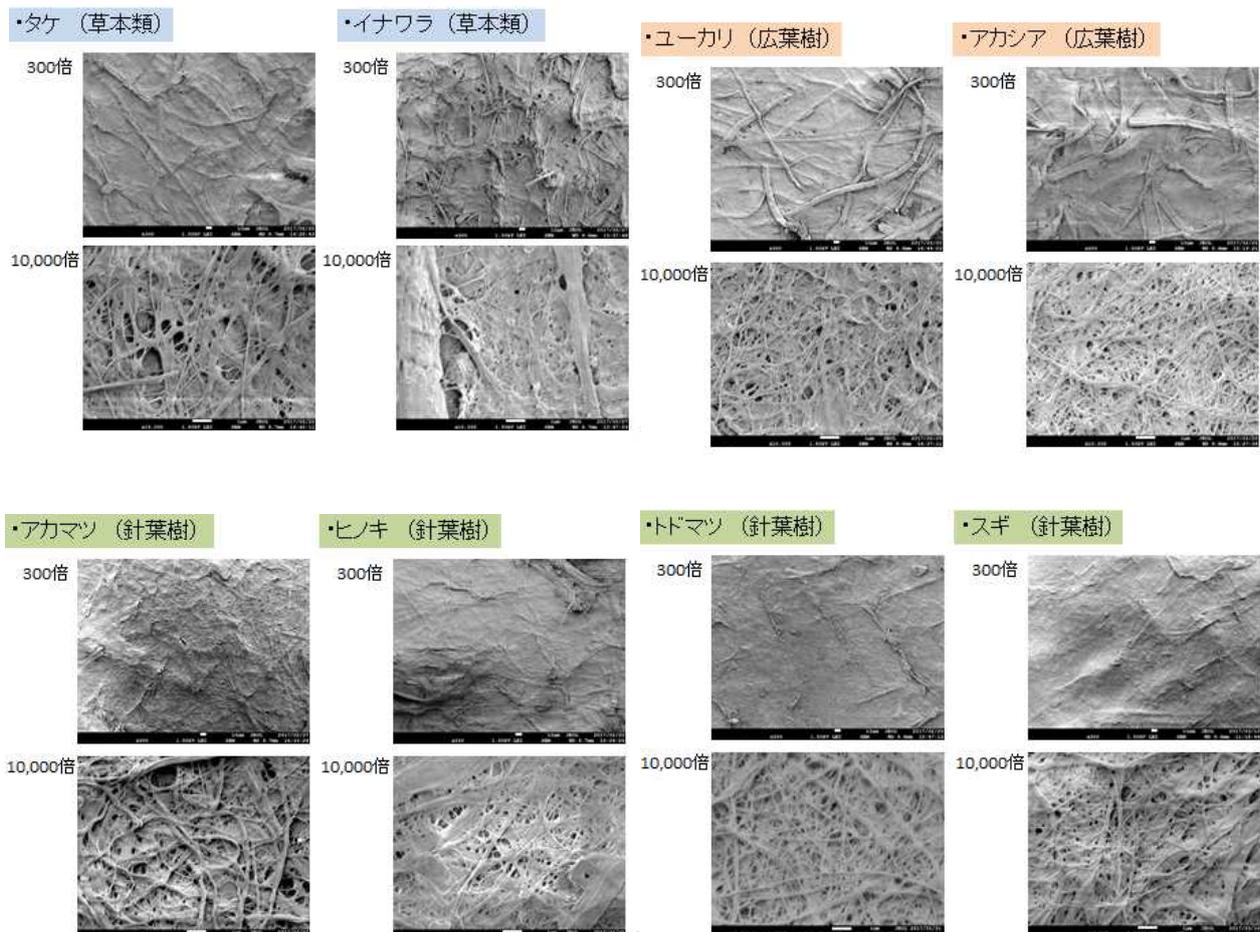


- ・草本類（カッコ内白点率、解像度 1.45μm）



図Ⅲ-2.2.1.1- 6 樹脂中での変性パルプの解繊状態

解繊性に関し、より詳細な分析を行うために、ポリアミド樹脂を溶媒で溶解除去し、残った繊維を FE-SEM で観察した（図Ⅲ-2.2.1.1- 7）。その結果、補強性の低い広葉樹や草本類では解繊が不十分な太い繊維が多く見られたが、針葉樹は未解繊繊維が少なく、良好な解繊性であった。



図Ⅲ-2.2.1.1- 7 樹脂を除去して観察した変性パルプの解繊性

b) 部位による違い

木材は、例えば同じスギであっても産地、部位によって強度特性が大きく異なり、同じ比重で比較して弾性率が 10 倍も異なることもある。成分組成には大きな違いが無いので、それは木材細胞壁の微細構造、特に二次壁中層(S2 層)における CNF の配向の違いに起因する。そのため、京都プロセスに適した木材、パルプは、樹種のみならず、品種、産地、部位によっても異なる可能性がある。そこで、平成 29 年度から始まった原料検討プロジェクト（テーマ 3）と連携し、プロジェクトから下記の産地、部位の異なる樹種の提供を受け、京都プロセスにおける適性を評価した。

- ・スギ：産地（茨城県、富山県、熊本県）、部位（未成熟、成熟）※
- ・トドマツ：産地（北海道、下川町、津別町）
- ・コウヨウザン

※部位（図Ⅲ-2.2.1.1- 8）

未成熟：材の中心部分

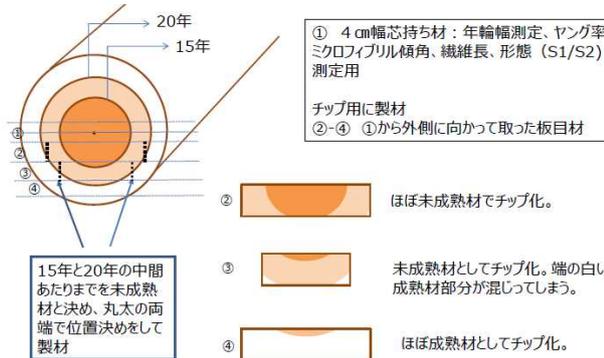
成熟：材の外側の部分

スギ、トドマツについては、産地と部位の異なるものを、また、将来の植林木として検討されている低比重のコウヨウザンについても検討した。

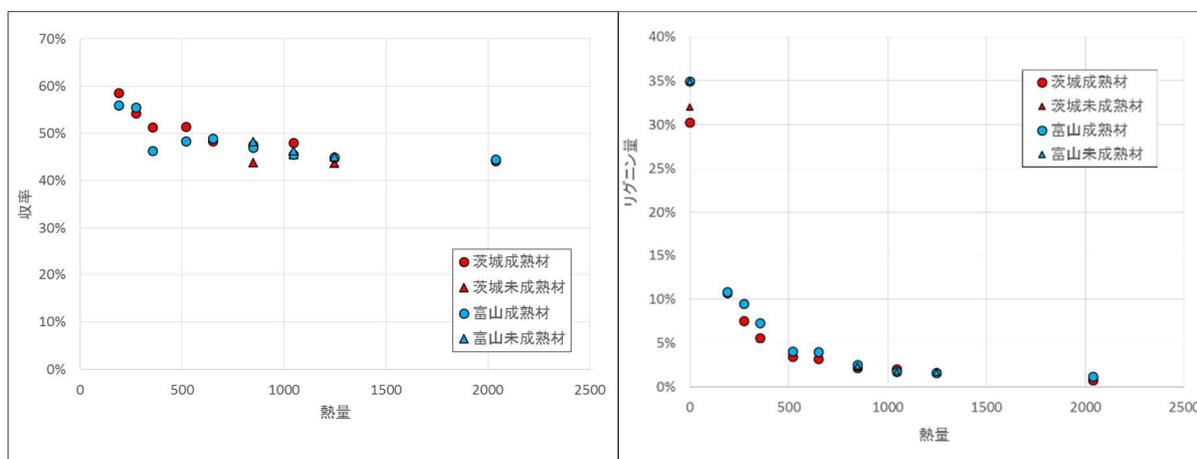
スギは、成熟材と未成熟材に分けてパルプ化を行った。ここで成熟材と

は、樹木の成長過程においてある程度成熟した形成層細胞から形成された材を指し、スギでは 15 年輪幅より外側に該当し、それ以前に形成された未成熟材（0-15 年輪幅）とは仮道管長や細胞壁中のマイクロフィブリル（CNF）傾角等が異なっている。

クラフトパルプ用蒸解液には蒸解補助剤（SAQ）を加えた。茨城スギ成熟材、茨城スギ未成熟材、富山スギ成熟材、富山スギ未成熟材を試料として所定の蒸解温度と時間で蒸解を行い、得られたパルプについて収率と残留リグニン量を求めた。



図Ⅲ-2.2.1.1- 8 試料作製部位



図Ⅲ-2.2.1.1- 9 スギ蒸解時の収率とリグニン量

図Ⅲ-2.2.1.1- 9 に結果を示す。ここで、グラフの横軸は各々の蒸解温度と時間から次式で計算される熱量（H-factor）である。

$$H = 0 \int t e^{(43.2-16115/T)} dt \quad (t: \text{時間}, T: \text{温度})$$

パルプ収率は蒸解の進行とともに減少して熱量 1000 付近からその変化が緩やかになり、熱量 2038 で 45%程度となった。茨城スギ成熟材と富山スギ成熟材の違いはあまり見られず、富山スギ未成熟材においてもほぼ同様の収率となったが、茨城スギ未成熟材は他と比べて収率が低くなる傾向があった。一方、残留リグニン量に関しては、蒸解時の熱量増加とともに減少して 800 付近で 2%台となった。ただし、蒸解初期においては茨城成熟材の方が富山成熟材よりリグニン量が少なくなる傾向が認められた。茨城スギのリグニン量が富山スギより少なかったことに起因すると考えられる。蒸解が進むと両者の差はほとんど認められなくなり、熱量 1000 を超えるとほぼ一定となった。この時点で溶脱し易い成分はほぼ除去されたものと思われる。

次に、スギパルプのセルロース重合度（DP）、結晶化度および化学組成を測定した。表Ⅲ-2.2.1.1- 6 にその結果を示す。

表Ⅲ-2.2.1.1- 6 スギパルプの分析結果

原料木材		蒸解条件		リグニン	セルロース	ヘミセルロース			重合度	結晶化度(%)	
		°C	min				GM	XY			AR+GA
茨城スギ	成熟材	160	120	2.19%	74.59%	23.21%	15.63%	6.61%	0.98%	1027	76.5
			150	2.07%	74.57%	23.36%	15.59%	6.81%	0.96%	993	75.9
			180	1.62%	75.27%	23.10%	15.03%	7.19%	0.88%	986	76.2
	未成熟材		120	2.21%	74.29%	23.50%	15.20%	7.24%	1.06%	1029	82.8
			150	1.81%	73.86%	24.33%	16.13%	7.27%	0.93%	1004	78.3
			180	1.62%	74.30%	24.08%	15.12%	7.90%	1.06%	1009	79.3
富山スギ	成熟材	120	2.52%	73.95%	23.53%	16.32%	6.18%	1.03%	1002	75.5	
		150	1.75%	75.42%	22.83%	15.56%	6.38%	0.89%	974	76.7	
		180	1.65%	75.09%	23.26%	15.70%	6.69%	0.87%	958	75.3	
	未成熟材	120	2.42%	77.10%	20.48%	14.11%	5.56%	0.81%	1016	80.0	
		150	1.76%	75.42%	22.82%	15.24%	6.57%	1.01%	960	78.6	
		180	1.69%	77.84%	20.47%	13.72%	6.05%	0.71%	961	79.0	

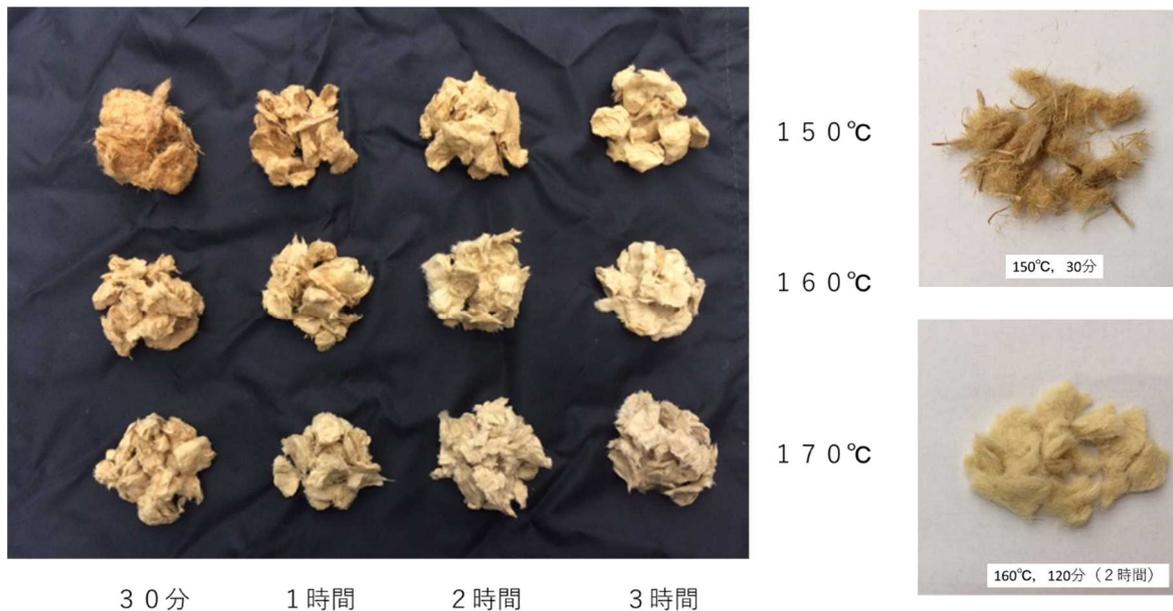
重合度は、蒸解時間が長くなるに従って若干低下するが、160°C、180 分でも 950 以上を保っており、この蒸解条件ではいずれの試料もセルロース鎖の重合度低下は顕著ではない。一方、結晶化度とパルプ組成に関しては、結晶化度 75~83%、セルロース量 73~78%となったが、蒸解時間の影響はあまり見られなかった。結晶化度については成熟材より未成熟材の方が僅かに高く、富山スギ未成熟材においてセルロース量が多いことと関連している可能性があるが、茨城スギ未成熟材で同様の傾向が見られないことから、その関連は明らかではない。

c) トドマツパルプの検討

以上の検討から、トドマツが均一解繊しやすい京都プロセスに適した樹種であることが明らかになった。組織観察から、それは細胞壁が薄く、また、早材部と晩材部のコントラストが低いことに起因するといえた。この観点からは低比重のスギも解繊性に優れているといえるが、スギは早材部と晩材部の細胞壁厚さの差が大きい品種もあり、原料として選ぶにあたり注意が必要である。

これらの知見を踏まえ、京都プロセスに適した原料パルプとしてトドマツパルプについてさらに検討した。以下に、北海道、下川町産のトドマツに関する結果を示す。

図Ⅲ-2.2.1.1- 10 に蒸解条件とリグノパルプの外観を示す。150℃の蒸解では1時間処理までは一部パルプ化されない部分が見受けられるが、2時間処理ですべてパルプ化された。160℃の蒸解温度では30分からすべてパルプ化されている。得られたパルプについてスクリーンを通して未蒸解部分除去後、成分分析、結晶化度などの評価に供した。



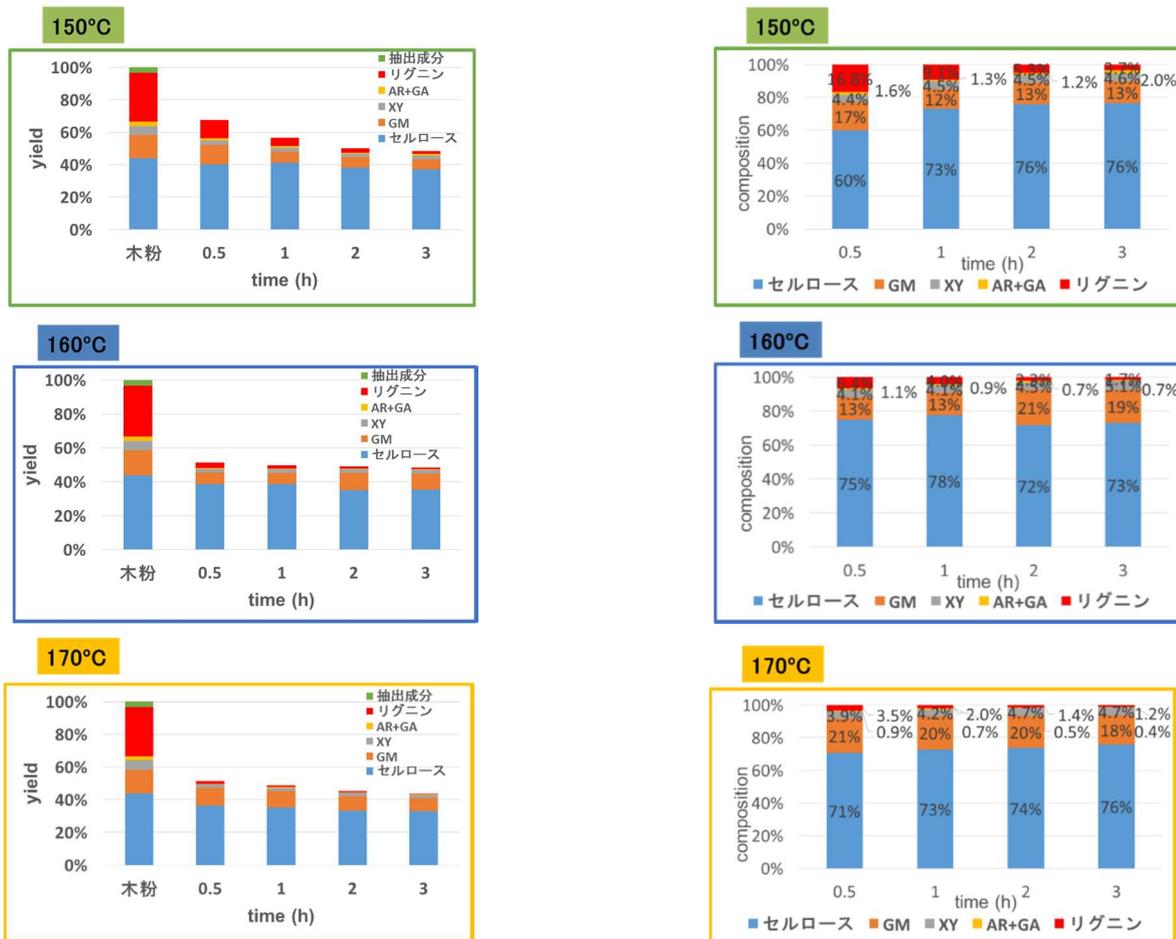
図Ⅲ-2.2.1.1- 10 蒸解条件とパルプの外観

(蒸解温度：150℃、155℃、160℃、蒸解時間：30分、1時間、2時間、3時間)

図Ⅲ-2.2.1.1- 11 に各パルプの収率、化学組成について、蒸解温度ごとに示す。原料トドマツチップの化学組成は、セルロース、グルコマンナン、キシラン、アラビノース+ガラクトース、リグニン、抽出成分の順に43.8%、14.6%、5.5%、2.5%、30.1%、3.4%であった。

150℃、1時間処理ではリグニンが相対的に10%程度残っている。それが未蒸解部分が多くみられたと原因と思われる。蒸解時間が長くなるとリグニン量は減少し、2時間処理でパルプ重量の5.3%にまで低下した。ヘミセルロースも相対的に減少した

が、その程度は穏やかで原料チップの 21%から 18%までの低下である。セルロースも 150℃の蒸解では減少は少なく 43.8%から 37.1%までの低下で、相対的には 2 時間処理ではリグニンの減少等により 76%にまで増大した。蒸解温度 160℃では 2 時間の蒸解で相対的なリグニン量は 2%近くまで減少した。一方、ヘミセルロースは相対的に 20%残っている。蒸解温度を 170℃にしてもリグニン量は 1.4%残っており（蒸解処理 2 時間後）、160℃と大きな差異は生じない。セルロース量についても大きな違いは認められない。

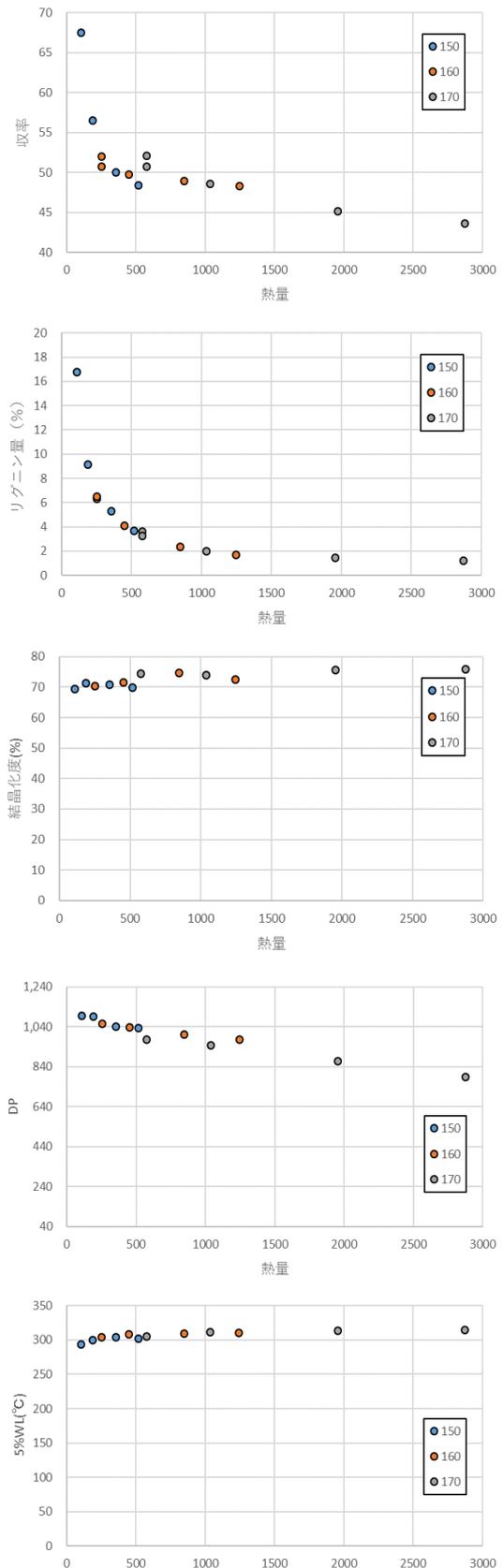


図Ⅲ-2.2.1.1- 11 蒸解条件とパルプ成分収率（左）および相対比（右）

図Ⅲ-2.2.1.1-12 に蒸解時の熱量とパルプの収率、リグニン量、結晶化度、重合度(DP)、5%重量減少温度の関係について示す。図より蒸解温度に関係なく、熱量の増大に伴い収率、リグニン量は減少していることがわかる。リグニン量は熱量 1000 を超えるあたりから大きな減少は認められなくなる。一方、結晶化度は熱量に依存せず、70 - 75%の範囲でほぼ一定である。これに対し、重合度(DP)は蒸解温度が高くなると徐々に低下し、170°Cでは蒸解時間が長くなると 980 から 790 まで低下した。このことから、トドマツでは重合度の低下を避けるためには 150~160°C あるいは 170°C で短時間の蒸解が好ましいといえる。なお、セルロース鎖は次第に切れるが、相対結晶化度は増大する傾向にある。

耐熱性に関係する 5%重量減少温度は熱量の増大に伴って増大し、熱量 1000 を越えるあたり、すなわち 160°Cで 2 時間あるいは 170°Cで 1 時間の蒸解条件から一定値となる。これらの蒸解条件ではリグニン量は3%を下回っており、温和な蒸解で溶脱しやすい成分がほぼ抜けている状態といえる。熱量 1000 を越えて重合度はさらに低下するが、その影響は 5%重量減少温度にはあまり表れていない。

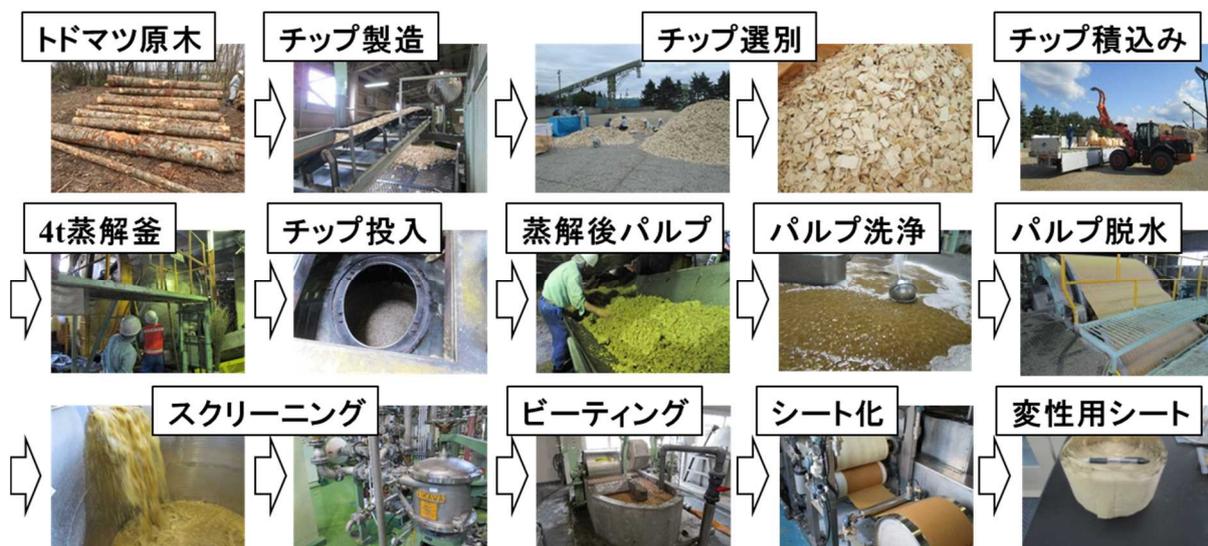
以上から、トドマツチップのクラフトパルプ化においては蒸解時の熱量が増えるとヘミセルロース量はほとんど変化せずリグニン量が2%前後にまで急激に減少し、その後一定となる。また、セルロースの平均重合度は減少するが、相対結晶化度は上昇する。5%重量減少温度(耐熱性)は蒸解時の熱量が増えるほど高くなる傾向を示すといえる。



図Ⅲ-2.2.1.1-12 熱量とパルプ収率、リグニン量、結晶化度、重合度、5%重量減少温度の関係

以上の成果を踏まえ、京都プロセスに適したトドマツパルプを大量に製造し、樹脂複合化に供するために、原木の調達から変性用パルプシート製造までを乾燥パルプ重量換算で 200-500kg のスケールで行うシステムを構築した。図Ⅲ-2.2.1.1-13 にそのフローを示す。

北海道下川町森林組合からトドマツ丸太（パルプ用材）を調達し、旭川市にあるチップ製造会社においてパルプ用チップに加工。静岡県富士市の日本製紙パピリアで 4 トンスケールの地球釜を用いてパルプ化を行い、洗浄、プレス脱水後に、静岡県藤枝市の製紙機械メーカーにおいて未蒸解パルプを除くスクリーン処理を行い、高知県の町の高知県紙産業技術センターに送りリファイナーやビーターを用いた予備解繊後、連続シートを製造する、一連のシステムを構築した。本事業では、このシステムにおいて大量に製造されるパルプシートをスケールアップ実験や再委託先やアドバイザーに提供するアセチル化パルプや樹脂複合物に用いた。



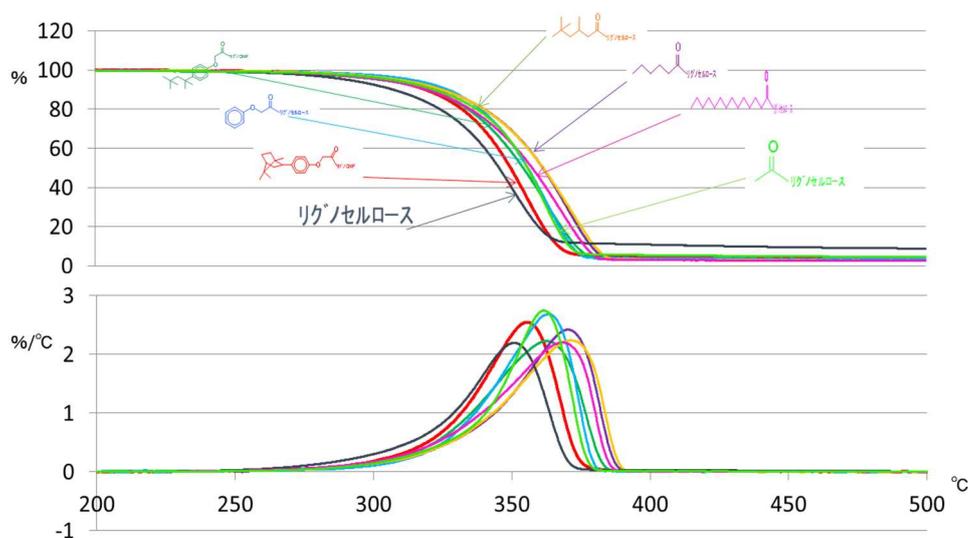
図Ⅲ-2.2.1.1-13 トドマツパルプ変性用シート大量製造のフロー

研究開発項目[2] リグノ CNF 変性（化学修飾）技術の開発

（実施者：京大生存研、王子ホールディングス（株）、日本製紙(株)、星光PMC（株））

[2]-1 耐熱性向上技術の検討

CNF はエステル基の導入により耐熱性（熱変性の開始温度）が最大 20-30℃ 近く向上することが知られている。そこで、リグノ CNF について、様々な化学修飾（エステル化）による耐熱性の変化を熱重量分析（TGA）により検討した。その結果、耐熱性を向上させる複数のリグノ CNF 用化学修飾を見出すことができた（図 III-2.2.1.1-14）。その一つがアセチル化処理である。



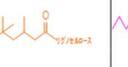
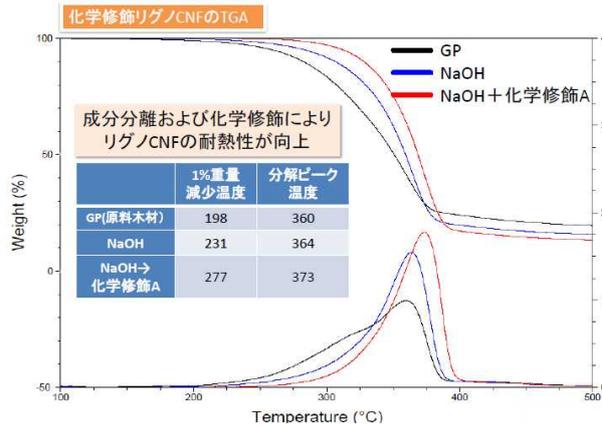
								リグノセルロース
1%減量温度(°C)	270	247	273	263	276	273	262	254
ピーク温度(°C)	355	363	371	368	363	370	362	351

図 III-2.2.1.1-14 化学修飾による耐熱性の変化

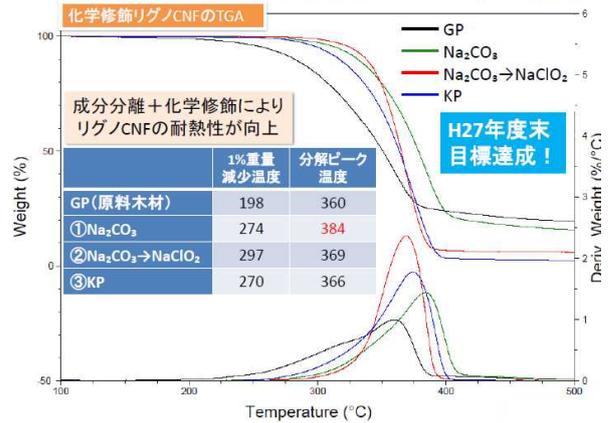
さらに、耐熱性に優れたパルプ化法（成分分離）と化学修飾の組み合わせについて検討し、原料の GP（原料木材）と比較して、1%重量減少温度を最大で 99℃（198℃→297℃）、分解ピーク温度を最大で 24℃（360℃→384℃）向上させる方法を見出した。

成分分離+化学修飾(化学修飾A)による耐熱性向上



図Ⅲ-2.2.1.1- 15 成分分離+化学修飾(化学修飾 A)による耐熱性向上

成分分離+化学修飾(化学修飾B)による耐熱性向上



図Ⅲ-2.2.1.1- 16 成分分離+化学修飾(化学修飾 B)による耐熱性向上

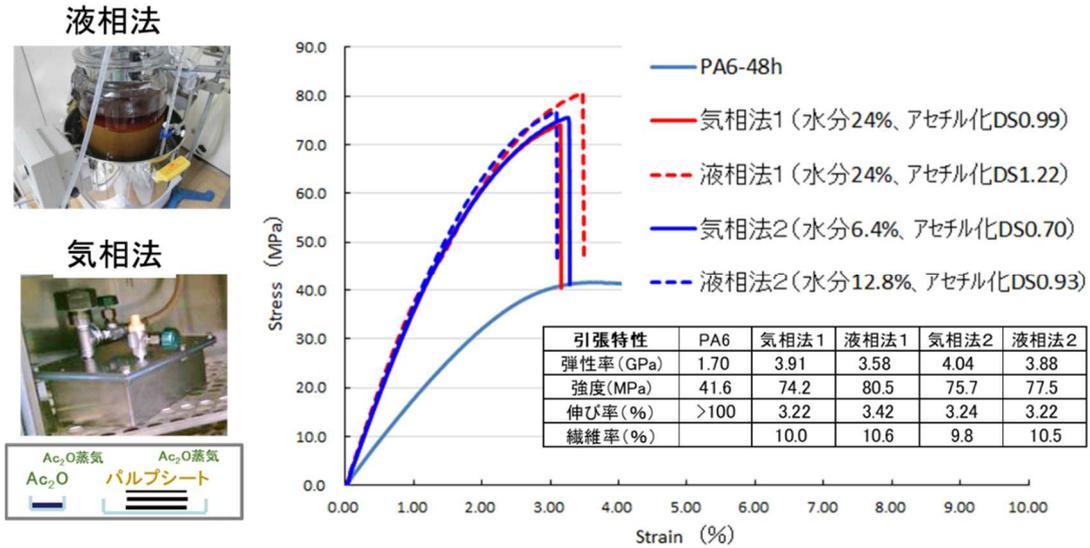
続いて、これらを踏まえリグノパルプの実用的化学修飾法として低コストでの変性処理が期待できるアセチル化処理に固定してさらに検討した。触媒効果に関する結果について表Ⅲ-2.2.1.1-7に示す。

触媒に塩酸、硫酸を用いた場合は、反応が促進されるが、少量の使用で分子量低下が生じ、耐熱性も低下した。ヨウ素、AcClを用いた場合も同様であった。一方で、炭酸カリウムを用いると分子量低下を抑制して耐熱性を向上できることが明らかになった。このため、アセチル化処理における触媒には炭酸カリウムを用いることにした。

表Ⅲ-2.2.1.1- 7 アセチル化処理における触媒の効果

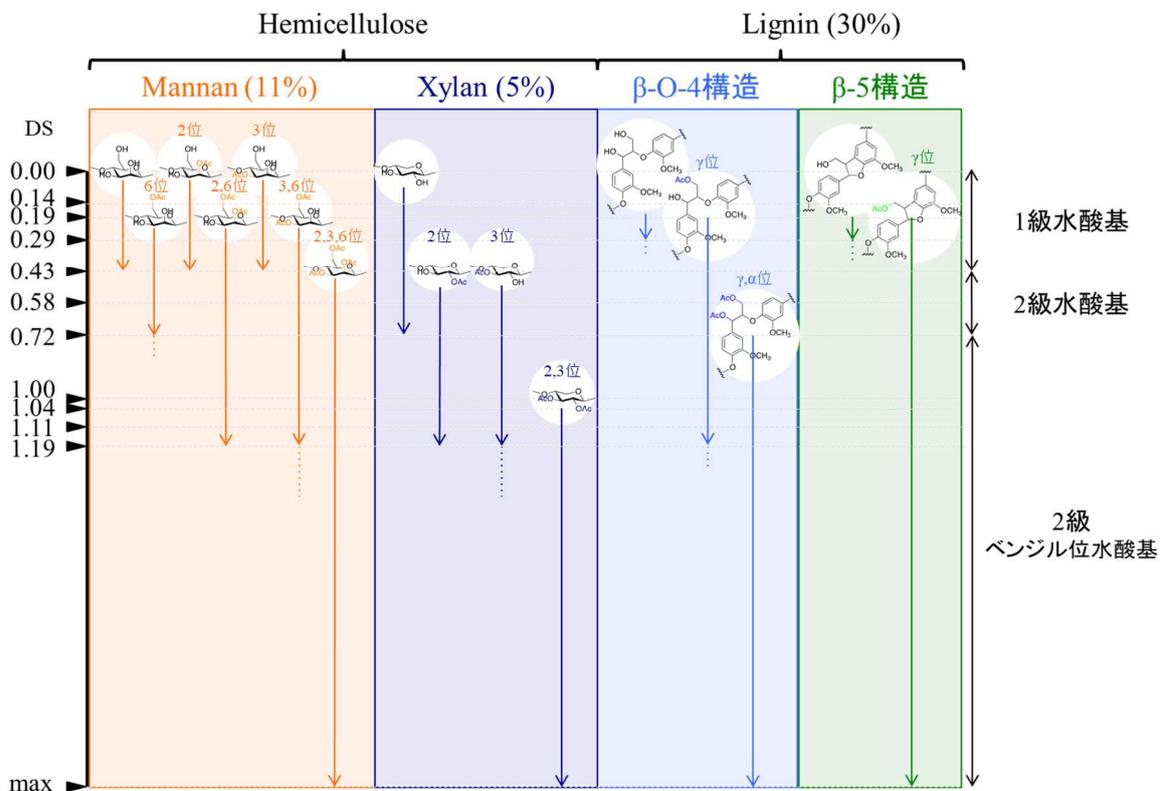
	1% WL(°C)	Peak top (°C)	DP	DP:重合度
NBKP	263.5	354.7	944	
H ₂ SO ₄	259.0	359.4	776	50°C, 44h DS=1.00
AcCl	259.7	357.5	871	25°C, 22h DS=0.74
K ₂ CO ₃	286.2	363.7	934	100°C, 2.5h DS=0.73

さらに、液相処理と気相処理に関して、反応時含水率の最適化、反応後の薬剤除去法の改善、洗浄方法の開発を進め、その効果を変性度とパルプ解繊性、樹脂補強性の関係より検討した。その結果、乾燥パルプシートに行う気相処理で、少ない薬剤量で液相処理と同等のアセチル化度、京都プロセスにおける補強性が得られた。装置の簡便さから本事業では液相処理を採用したが、気相処理は使用する薬剤量が少なく処理コストにおいて有望である(図Ⅲ-2.2.1.1-17)。



図Ⅲ-2.2.1.1- 17 アセチル化処理における液相法と気相法の比較

並行して、二次元 NMR を用いて木材成分におけるアセチル化の進行について検討し、最初にセルロースおよびヘミセルロースのメチロール基（1級水酸基）からアセチル化が進行し、続いて 2 級水酸基、最後にリグニンのベンジル位水酸基へと反応が進むことが明らかになった（図Ⅲ-2.2.1.1- 18）。



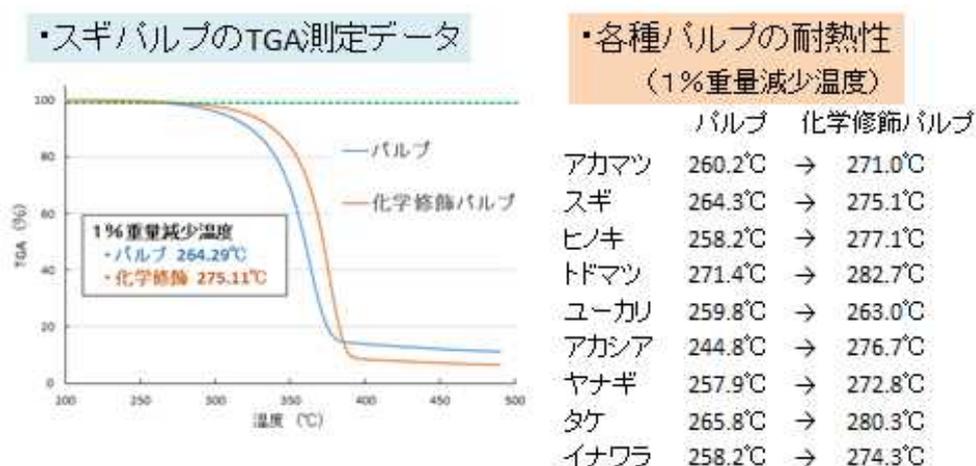
図Ⅲ-2.2.1.1- 18 アセチル化処理と木材構成成分の反応性

続いて、アセチル化処理における原料依存性を検討した。実験には、研究開発項目[1]に用いた以下の9種類から製造したリグノパルプを用いた。

針葉樹：スギ、ヒノキ、アカマツ、トドマツ

広葉樹：ユーカリ・グロブラス、アカシア・マンギューム、ヤナギ

草本：イナワラ、タケ



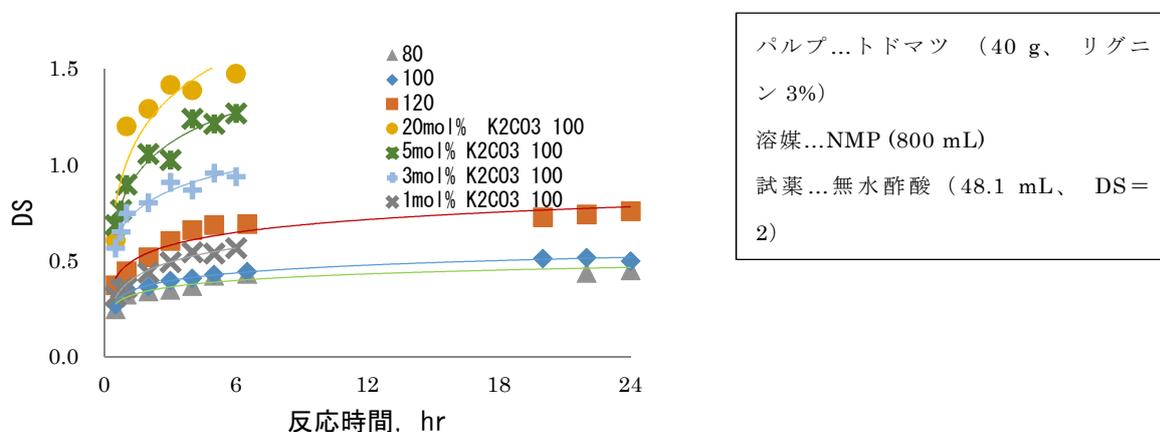
図Ⅲ-2.2.1.1- 19 アセチル化リグノパルプにおける耐熱性の樹種依存性

図Ⅲ-2.2.1.1- 19 に示すように、いずれの原料のパルプにおいてもアセチル化処理によって耐熱性（1%重量減少温度）は約10~20°C向上した。最も高いものでは、1wt%の重量減少を示す温度が280°C以上になった。このようにパルプの耐熱性が向上したことで、PA6など高い融点を有する樹脂との混練、複合化が可能となった。また、PPなど比較的低温で混練する樹脂においても、耐熱性が向上することで樹脂混練ラインにおける品質安定化が期待できる。

[2]-2 トドマツパルプにおけるアセチル化処理条件とアセチル化度の関係

[1]で検討したトドマツパルプについてアセチル化における処理条件とアセチル化度 (DS) の関係を検討した。処理温度の増大に伴い短時間で反応が進むが、触媒を用いない状況では 120℃での反応でも最大到達 DS は 0.8 であった。木材由来のセルロースナノファイバーは表面がヘミセルロースに覆われており、アセチル化は表層のヘミセルロースから進行する。ヘミセルロースが 20%程度含まれている状態では DS0.8 でヘミセルロースの水酸基とセルロースナノファイバー表面の水酸基がほぼアセチル基に置換されると考えられることから、無触媒で処理するとアセチル化はセルロースナノファイバーの非晶領域で止まり結晶領域には進まないと考えられる。

炭酸カリウム (K_2CO_3) を触媒とするとアセチル化は大きく促進され、3mol%以上では 100℃でもアセチル化は DS0.8 を越え結晶部分にまで進行することがわかる。このようなアセチル化が CNF の耐熱性に及ぼす影響については次項で検討する。



図Ⅲ-2.2.1.1- 20 反応条件とアセチル化度 (DS) の関係

表Ⅲ-2.2.1.1- 8 反応条件とアセチル化度 (DS) の関係

触媒なし

DS	30min	1h	2h	3h	4h	5h	6.5h	20h	22h	24h
80℃	0.25	0.32	0.34	0.35	0.37	0.42	0.43	0.37	0.44	0.45
100℃	0.27	0.35	0.37	0.40	0.41	0.43	0.44	0.51	0.52	0.50
120℃	0.37	0.45	0.52	0.60	0.66	0.69	0.69	0.73	0.74	0.76

K_2CO_3 あり

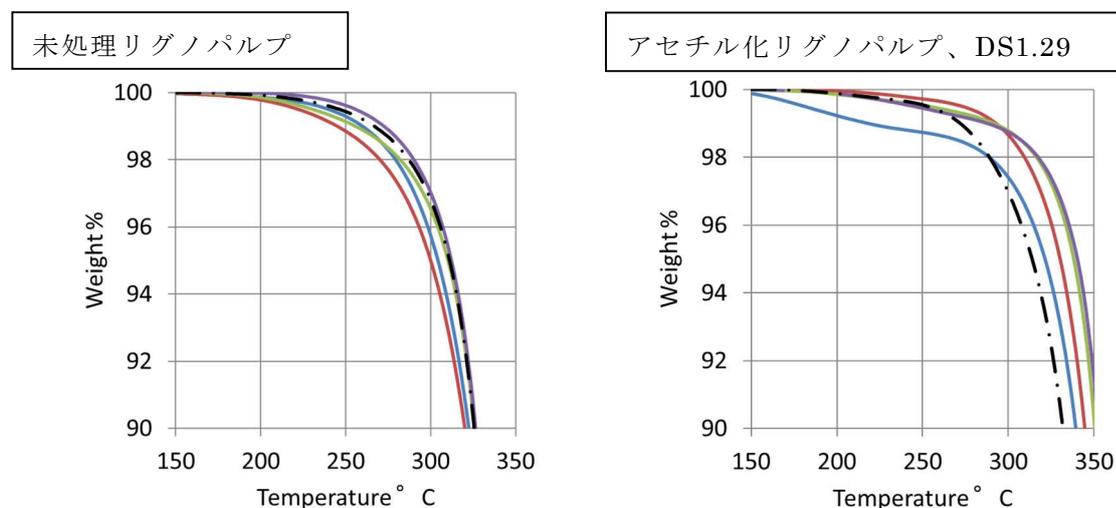
DS	30min	45min	1h	2h	3h	4h	5h	6h
20mol%	0.61	-	1.20	1.29	1.42	1.39	1.50	1.48
5mol%	0.69	0.76	0.90	1.06	1.03	1.24	1.21	1.27
3mol%	0.57	0.65	0.75	0.80	0.91	0.87	0.96	0.94
1mol%	0.32	0.35	0.36	0.43	0.49	0.54	0.54	0.57

[2]-3 アセチル化処理によるトドマツパルプの耐熱性変化

熔融樹脂中での混練により乾燥パルプをナノ解繊する京都プロセス（パルプ直接混練法）では高い耐熱性と樹脂との相溶性に優れた変性パルプの開発が重要である。そこで高精度での耐熱性評価を行えるように、アセチル化パルプの耐熱性を熱重量測定（TGA）により測定する際の試料調製方法について検討した。

クラフト蒸解パルプ(トドマツ、液比：1:7、蒸解助剤：アントラキノン化合物、ネバードライ)をアセチル化した(溶媒 NMP、触媒 K₂CO₃、100°C 2 時間、DS 0.52、1.29)。未処理ネバードライパルプおよびアセチル化後の水洗浄リグノパルプについて図Ⅲ-2.2.1.1- 21 に示す下記 5 条件で乾燥を行い、熱重量変化を測定した。測定は窒素ガス雰囲気下で、110°C、10 分間加熱後、昇温速度：10°C/分で行った。試料重量は 5mg とした。

図に示す様に測定前の試料乾燥方法により重量減少の挙動が異なることが明らかとなった。アセチル化処理試料については③ 水・エタノールシリーズ置換(1:1→1:4→0:1×2、水:エタノール)後にエタノール/トルエン置換(エタノール→エタノール/トルエン、2:1)し、110°C 12~15 時間で減圧乾燥したサンプル(④)が最も高い 5wt% 重量減少温度を示し、また、その傾向は、未処理パルプ、アセチル化パルプ(DS0.52、1.29)において同じであった。以上から、④の条件でアセチル化後の試料を調整し、アセチル化による耐熱性の変化を評価した。



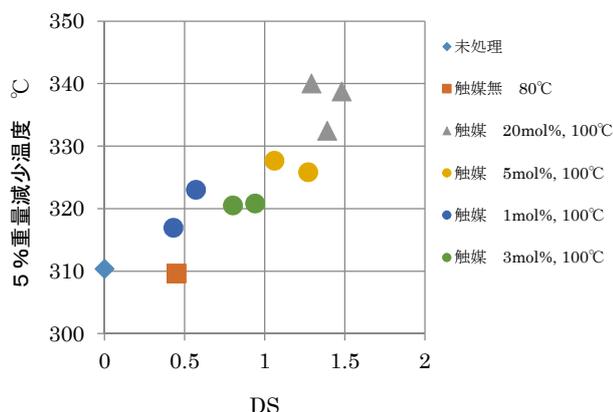
アセチル化処理後の試料乾燥条件：

- ① 110°C送風乾燥 12~15 時間
- ② エタノール浸漬→110°C送風乾燥、12~15 時間
- ③ 水・エタノールシリーズ置換
(1:1→1:4→0:1×2、水:エタノール)→110°C減圧乾燥、12~15 時間
- ④ ③をエタノール/トルエン置換(エタノール→エタノール/トルエン、2:1)
→110°C減圧乾燥 12~15 時間
- ⑤ アセトン浸漬→110°C送風乾燥

図Ⅲ-2.2.1.1- 21 洗浄後の試料調整条件と熱重量減少の関係

[2]-4 トドマツパルプにおけるアセチル化度と耐熱性について

トドマツパルプについて NMP (800 mL)を溶媒とし無水酢酸 (48.1 mL、最大 DS=2) によるアセチル化処理を行った。触媒量、温度、時間を変化させて行い、DS0 から DS1.5 までのサンプルを調整し、上述の水洗浄後のサンプル調整を行った後に熱重量測定を行った。DS と 5wt%重量減少温度との関係について図Ⅲ-2.2.1.1- 22 に示す。



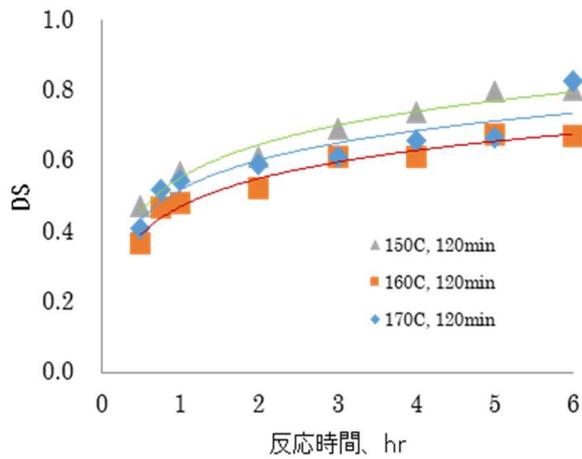
図Ⅲ-2.2.1.1- 22 アセチル化度と 5%重量減少温度の関係

図Ⅲ-2.2.1.1- 22 より DS1.5 までの範囲ではアセチル化の進行に伴い 5%重量減少を示す温度が高温側に移って行くことがわかる。すなわち耐熱性が向上しているといえる。未

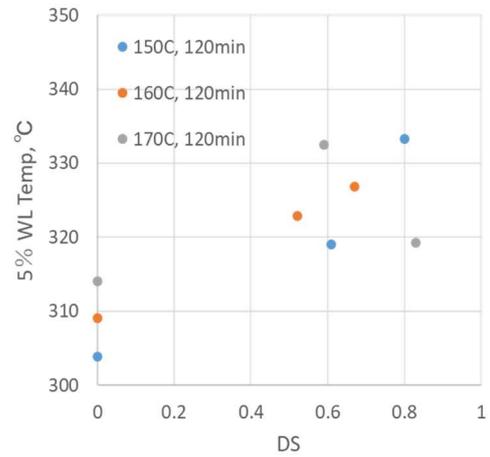
処理パルプと比べると最大で 30°C の耐熱性向上が認められるが、DS0.5 付近では 10°C 程度の向上である。トドマツパルプの化学組成（ヘミセルロース量）からは、DS0.8-1 付近よりセルロースナノファイバー結晶領域のアセチル化が進行すると考えられるが、図Ⅲ-2.2.1.1- 22 よりアセチル化で非晶化が進んでも耐熱性は向上するといえる。熔融樹脂との混練時にはパルプのナノ解繊のために大きなせん断力が加わる。そのため DS1 を越えて結晶領域の非晶化が進むことはセルロースナノファイバーの混練時の切断、短繊維化につながり補強性を低下させることが考えられる。したがって京都プロセスでは高 DS における結晶領域の非晶化に注意を払う必要があるが、DS1.5 を越えたアセチル化処理でポリカーボネートや PBS など高融点の樹脂との複合化が可能になることも考えられる。

図Ⅲ-2.2.1.1- 23 に異なる温度で 2 時間、蒸解処理を行って得たトドマツパルプのアセチル化処理温度と DS の関係を示す。アセチル化処理は NMP を溶媒として無水酢酸 (48.1 mL、DS=2) を使い K_2CO_3 を触媒 (3 mol%) とし温度 100 °C で行った。また、図Ⅲ-2.2.1.1- 24 にそれらアセチル化パルプの 5%重量減少温度について示す。

アセチル化におけるパルプの反応性は蒸解温度により異なる。例えば反応時間 4 時間で比較すると DS0.61 から 0.74 までの差が生じている。これについてはパルプの化学組成との関係は明確でない。5%重量減少温度については、170°C で蒸解したパルプは DS0.6 に比べ DS0.8 で耐熱性の指標となる温度が低下している。原因は明らかではないが、高温での蒸解はアセチル化後の耐熱性に影響する可能性がある。



図Ⅲ-2.2.1.1-23 蒸解温度の異なるパルプのアセチル化



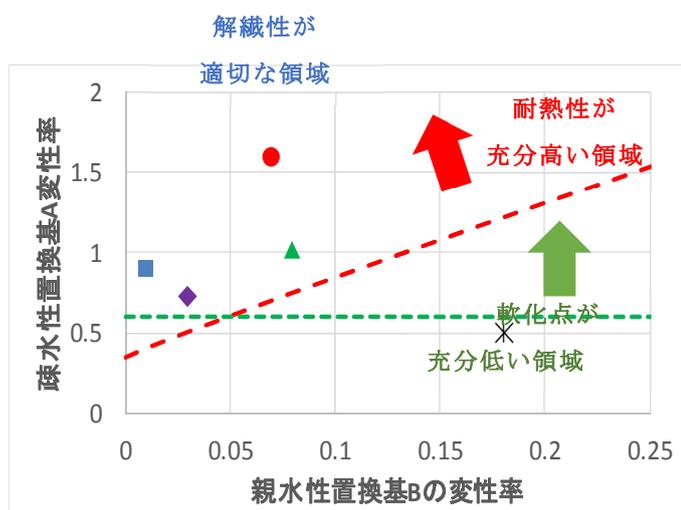
図Ⅲ-2.2.1.1-24 蒸解温度の異なるパルプのアセチル化度と5%重量減少温度の関係

[2]-5 熱流動性向上技術の検討

セルロースナノファイバーについては、混練による樹脂複合とは別に、セルロースナノファイバーだけで作る、高強度、高植物度成形体への期待がある。そこで、リファイナー処理を行った NUKP を用いて、熱可塑性に加え耐熱性および易解繊性を付与する変性方法（官能基、変性率）を検討した。

疎水性置換基 A を導入した場合は、変性率の増大に伴い熱可塑性および耐熱性が向上したが、解繊性への影響はあまり見られなかった。

一方、親水性置換基 B を導入した場合では変性率を変えても熱可塑性への影響はほぼ見られなかった。解繊性は変性率の向上に伴い向上したが、変性率が高すぎると変性パルプが溶解してしまい、好適な処理範囲があることがわかった。一方で耐熱性は、変性率の向上に伴い低下した。これらの傾向を図Ⅲ-2.2.1.1-25 に示す。



図Ⅲ-2.2.1.1-25 諸物性が好適になる変性率の範囲

以上の傾向を踏まえ、得られた変性 CNF をシート化し積層後、熱圧縮して高植物度成形体を製造

し、強度特性を評価した。その結果、親水性置換基 B の変性率を溶解しない程度に高め、疎水性置換基 A の変性率を比較的高めにした際に、最も高い成形体強度が得られた。親水性置換基 B の変性率増大により繊維が解繊するとともに疎水性置換基 A の変性率増大により CNF 表面に存在する成分（リグニンおよびヘミセルロース）が熱可塑化し、CNF 同士の密着性が高まったためと考えられる。また、疎水性置換基 A の変性率増大により CNF の耐熱性が高まったことも一因と考えられる。

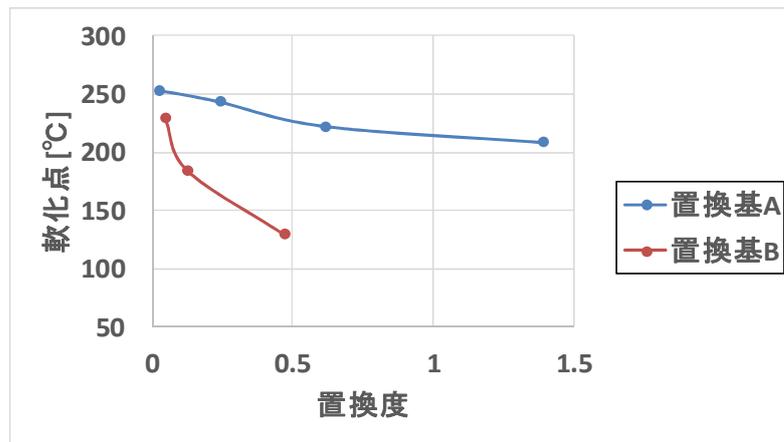
一方、NUKP をビーズミル解繊により微細化した場合は、繊維同士が十分接近でき水素結合が形成されるためか、親水性置換基 B による解繊、疎水性置換基 A による可塑化の効果が表れにくく、未変性 NUKP において最も高い弾性率、強度が得られた。このことからリファイナー処理 NUKP における熱可塑性は、含有リグニンの熱可塑化によると考えられる。

さらに、上記変性 CNF の補強性をパルプ直接混練法による PP との複合化により評価した。複合化は、変性パルプを水中で解繊した後、この変性 CNF を PP 中に分散させることで行った。その結果、親水性置換基 B を導入せずに、疎水性置換基 A の変性率を高めた場合において、最も高い補強性が得られた。

親水性置換基 B の変性率向上により水中解繊後の繊維形状はより微細になったが、PP との親和性（界面接着性）が悪化したことで、複合体強度は低下した。一方、疎水性置換基 A の変性率を増大させた場合、水中解繊性に影響はなく、PP との親和性

(界面接着性)も向上したことでPP中でも比較的解繊が進行し、複合体強度は向上したと考えられる。以上より、易解繊性、耐熱性等のバランスに優れる置換基とその導入量を明らかにできた。

また、リグニン含量が多いケミ・サーモ・メカニカル・パルプ (CTMP) にビーズミル処理を行ったリグノ CNF を用いて、熱流動性を向上させる変性方法 (官能基、変性率) を検討した。その結果、軟化温度を 250°C から 130°C までの広い範囲で調整できることがわかった。特に官能基 A (置換基 A) は、変性率の増大により耐熱性を向上させつつ熱軟化温度を低減できた。これより繊維劣化を抑制しつつ熱流動させる方法を見出すことに成功したと言える。



図Ⅲ-2.2.1.1- 26 置換度による軟化点の低下

熱流動性を向上させたリグノ CNF を用いて熱圧成形体の製造・成形プロセス技術の検討を行った。リグニンの構造変換およびリグニン、ヘミセルロースの水酸基への化学修飾を行った変性リグノ CNF において、植物度約 85% の熱圧成形体の製造に成功した。物性値は線熱膨張係数：15ppm/K、曲げ弾性率：8.9GPa を達成した。さらにこの変性リグノ CNF を用いて、3次元成形体の作製に成功した (図Ⅲ-2.2.1.1-27)。



図Ⅲ-2.2.1.1- 27 リグノ CNF を用いた高植物度・高弾性低熱膨張 3次元成形体

研究開発項目[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発

(実施者：京都大学生存研、京都市、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株）)

軽量、高強度のセルロースナノファイバー（CNF）によるポリプロピレンやナイロンといった熱可塑性樹脂の補強はセルロースナノファイバーの用途において最も大きな市場が期待できる。しかしながら、親水性のセルロースナノファイバーと疎水性の樹脂との相溶化、均一混合は難しく、セルロースナノファイバー表面の疎水化が不可欠である。従来の疎水化セルロースナノファイバー（CNF）による樹脂補強はパルプのナノ解繊後に CNF を化学変性し溶融混練で樹脂と混合する方法が一般的であり、ナノ解繊化のコスト、水中に分散したナノ繊維の化学変性コスト、ナノファイバーの樹脂中への均一分散化のコストなどの課題が実用化に向けた高いハードルとなっていた。これに対し、本事業で開発を進めるパルプ直接混練法（京都プロセス）は疎水化変性パルプを溶融した樹脂中で混練、解繊することで、パルプのナノ解繊とナノファイバーの樹脂中への分散をワンショットで行う生産性並びにコストパフォーマンス）に優れた方法である（図Ⅲ-2.2.1.1-28）。

パルプ直接混練法はパルプを構成している数百万本の CNF の表面をすべて樹脂と仲の良い構造に変えてから、変性パルプを溶けた樹脂の中で溶融混練する。混練中にパルプが解れて CNF となり、樹脂の中に均一に分散する。一方で、本方法では植物が進化の過程で獲得してきた強固で精緻な細胞壁のフレーム構造であるパルプをポリプロ



図Ⅲ-2.2.1.1-28 パルプ直接混練法

ピレンやポリエチレンなど極性のない樹脂中で混練により解繊することが求められており、CNF に損傷を与えずにナノ繊維化を達成する点に難しさがある。このことからパルプ直接混練法では原料から最終製品性能まで製造方法全体を俯瞰した検討が重要である。

以上のことから、本事業では、原料木材からスタートしリグノ CNF 樹脂複合材料を製造するまでの一貫製造プロセスの開発を、3つの研究開発項目、すなわち、[1]リグノ CNF 用成分分離技術の開発、[2]リグノ CNF 変性技術の開発、[3]リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発に分けて行った。[1]では最適原料木材の選別と解繊性に優れ熱劣化の少ないパルプ製造技術について、[2]では樹脂混練時の解繊性に優れた CNF 表面の疎水化変性技術についてそれぞれ検討した。本研究開発項目[3]では用途に応じた複合用樹脂組成の設計、最適化について報告する。

[3]-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発

(実施者：京都市、京都大学生存研)

1. アセチル化セルロースと樹脂の複合化

様々な熱可塑性樹脂をマトリックスとした変性リグノ CNF/熱可塑性樹脂複合材料を作製、評価した。表[3]-1-1 に使用した樹脂リストを示す。溶解度パラメーター (SP) 値 12.2 の極性素材であるポリアミド 6 から SP 値 8.0 の非極性素材であるポリエチレンまで様々な融点、加工温度の樹脂 10 種類を使用した。以下に各々の樹脂と開発変性リグノ CNF との複合材料の特性を示す。いずれもリファイナー処理リグノパルプを化学変性して樹脂と二軸混練した結果である。

表Ⅲ-2.2.1.1- 9 使用した樹脂リスト

ポリマー名称	ポリアミド6	ポリアミド12	ポリ乳酸	ポリアセタール
ポリマー略称	PA6	PA12	PLA	POM
構造				
SP値	12.2	12.1	12.1	11.1
融点(°C)	225	175	170	166

ポリマー名称	ポリブチレンテレフタレート	ABS樹脂	ポリスチレン	マレイン酸変性ポリプロピレン
ポリマー略称	PBT	ABS	PS	MAPP
構造				
SP値	10	9.0-9.6	8.9	8.2
融点(°C)	222	なし:加工設定温度200°C		161

ポリマー名称	ポリプロピレン	ポリエチレン
ポリマー略称	PP	PE
構造		
SP値	8.1	8.0
融点(°C)	165	129

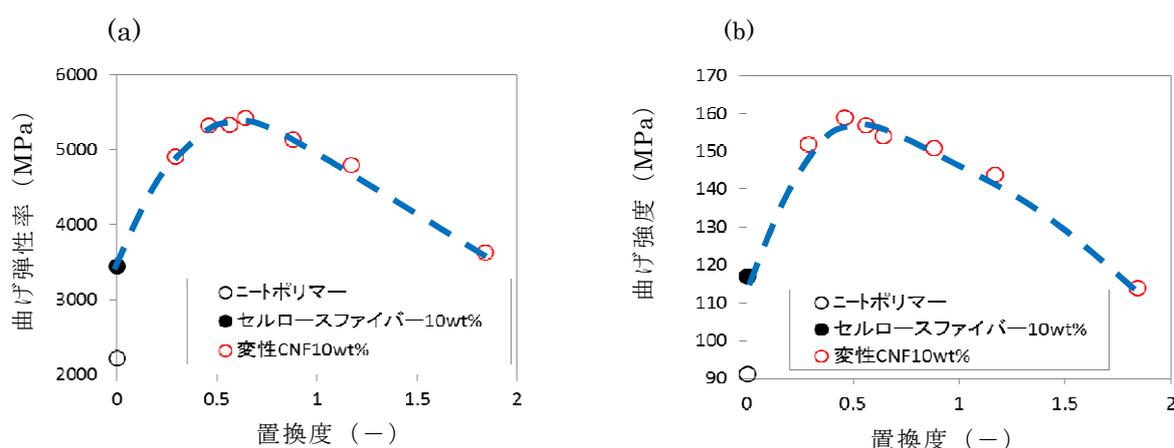
(1)ポリアミド 6 (PA6) : SP 値 12.2、融点 225°C

図[3]-1-1 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PA6 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、PA6 マトリックスでは DS0.5 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 5430MPa であり、ニート PA6 の 2.5 倍、未処理リグノ CNF の 1.6 倍であった。同様に曲げ強度は 159MPa であり、ニート PA6 の 1.8 倍、未処理リグノ CNF の 1.4 倍の高い補強効果を示した。

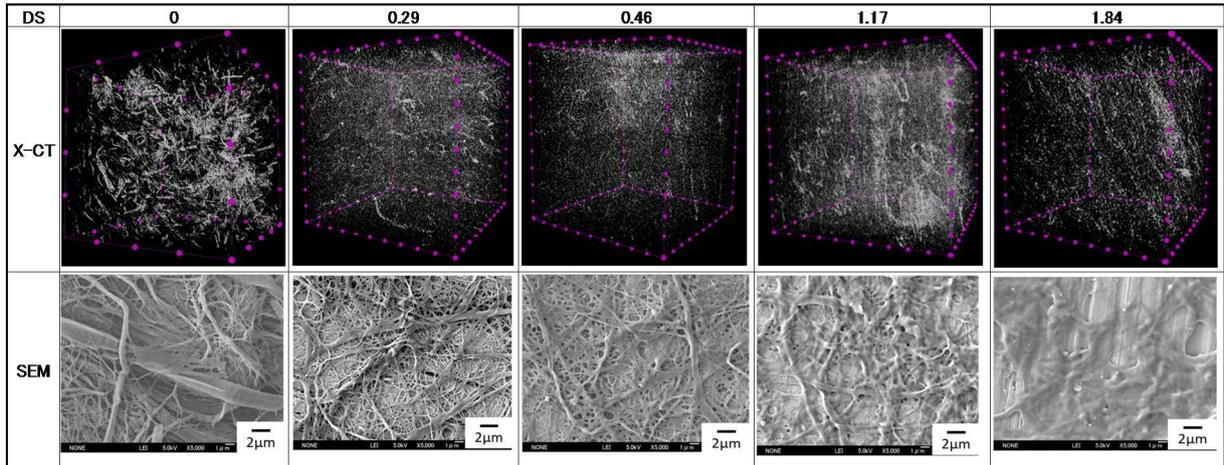
図Ⅲ-2.2.1.1- 29 に PA6 複合材料の X-CT スキャン像および PA6 を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、DS0 の未処理リグノ CNF では、粗大な繊維がランダムに分散していた。それに対して DS0.29 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。電子顕微鏡像においても、DS0.29 では CNF 化が進行しており、DS1.17 ではセルロースの形状が不明瞭となり、さらに DS1.84 では溶解しているように見えた。DS0.46 が最も解れ、ナノ繊維形状が保持されており、これが優れた曲げ特性に寄与していると考えられる。

図Ⅲ-2.2.1.1- 31 (a)、(b)に変性リグノ CNF /PA6 複合材料における曲げ弾性率および曲げ強度と変性リグノ CNF 添加量 (1、3、5、10wt%) の関係を示す。曲げ弾性率、曲げ強度とも未処理リグノ CNF を添加した場合は向上率が低かった。それに対して変性リグノ CNF を添加した場合の補強効果は高かった。図Ⅲ-2.2.1.1- 32、図Ⅲ-2.2.1.1- 33 に未処理リグノ CNF および変性リグノ CNF を添加した場合の X-CT 像および電子顕微鏡像を示す。過去の検討において、セルロース繊維添加量が多い方が熔融混練中にパルプが解繊しやすいことがわかっている。未処理リグノ CNF においては、1~5wt%においては、凝集塊が多く見られ解繊がほとんど進んでいない。それに対して変性リグノ CNF については、X-CT、電子顕微鏡像とも CNF 化が進行していることが確認できた。

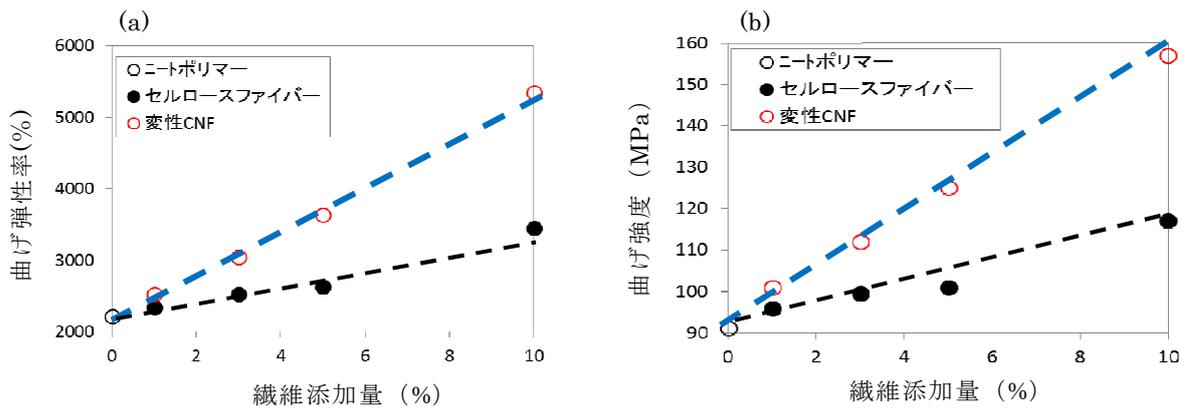
図Ⅲ-2.2.1.1- 34 (a)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PA6 の HDT は 86℃、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 131℃、変性リグノ CNF 強化材料は 172℃であった。このように HDT が大きく向上し、ニートポリマーより約 90℃の向上が確認できた。CTE はニート PA6 が 113ppm/K、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 56ppm/K、変性リグノ CNF 強化材料は 19ppm/K であり、変性リグノ CNF により CTE が 1/6 にまで大きく低下した。



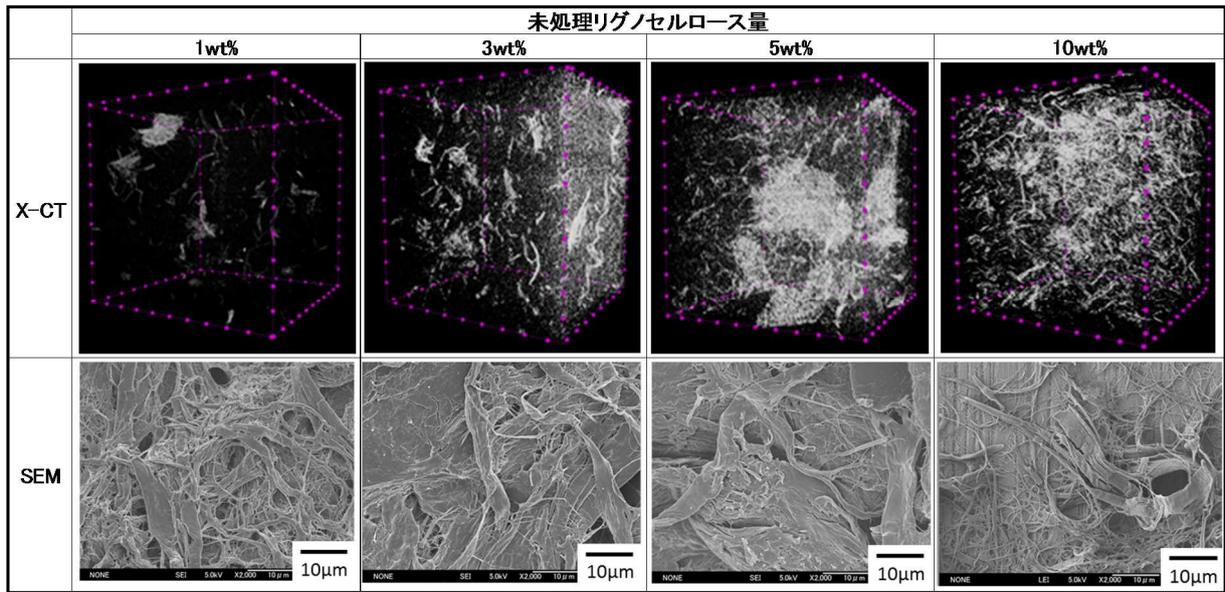
図Ⅲ-2.2.1.1- 29 変性リグノ CNF10wt%強化 PA6 複合材料の曲げ弾性率(a)、曲げ強度(b)と置換度の関係



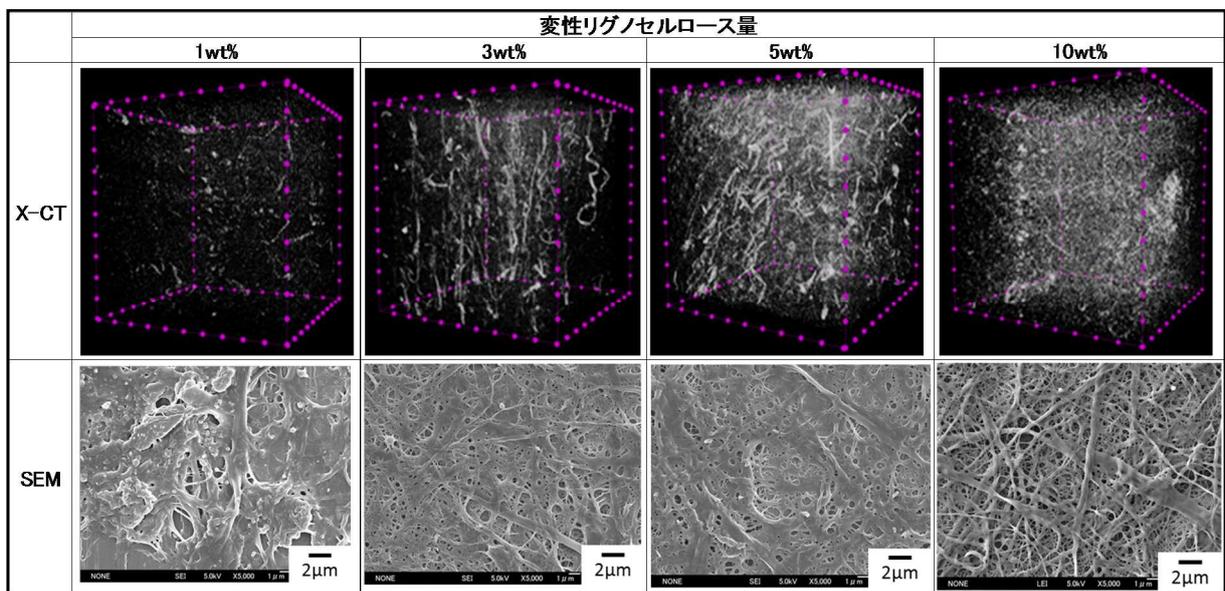
図Ⅲ-2.2.1.1- 30 変性リグノ CNF/PA6 複合材料中のセルロースの観察像 (上段) X-CT スキャン像, (下段) PA6 を抽出し得られたリグノ CNF の電子顕微鏡像



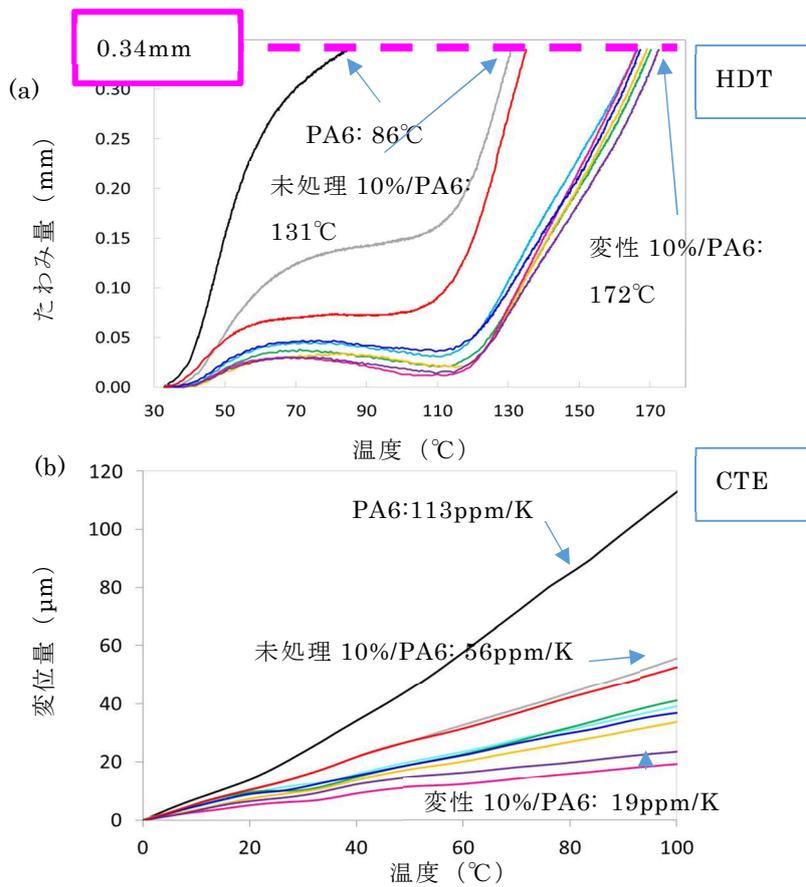
図Ⅲ-2.2.1.1- 31 変性リグノ CNF/PA6 複合材料における曲げ特性と変性リグノ CNF 添加量の関係 (a)曲げ弾性率, (b)曲げ強度



図Ⅲ-2.2.1.1- 32 変性リグノ CNF/PA6 の繊維添加量（リグノ CNF 重量ベース）による X-CT 像および電子顕微鏡像の変化



図Ⅲ-2.2.1.1- 33 変性リグノ CNF/PA6 の繊維添加量（リグノ CNF 重量ベース）による X-CT 像および電子顕微鏡像の変化



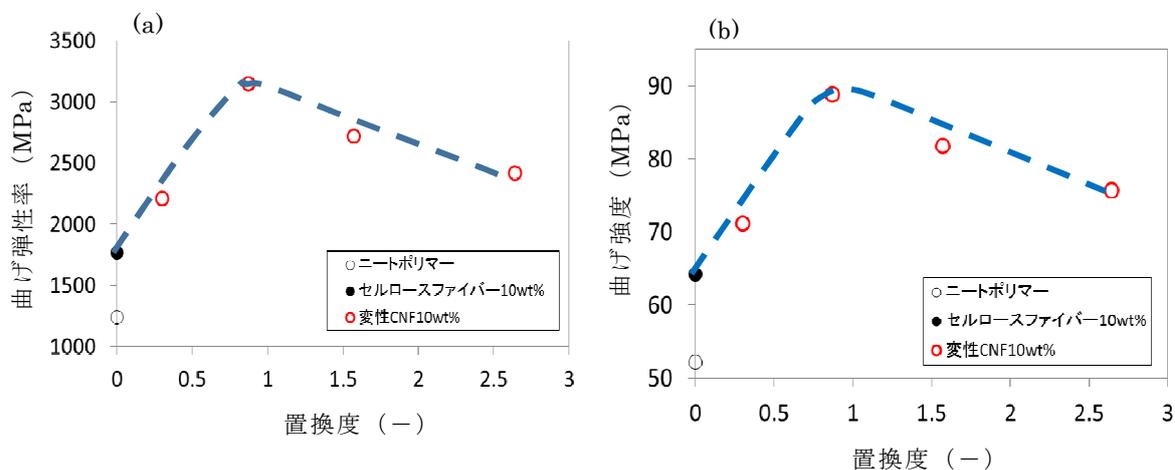
図III-2.2.1.1- 34 変性リグノ CNF/PA6 の耐熱性(a)荷重たわみ温度曲線, (b)線熱膨張曲線

(2) ポリアミド 12 (PA12) : SP 値 12.1、融点 175°C

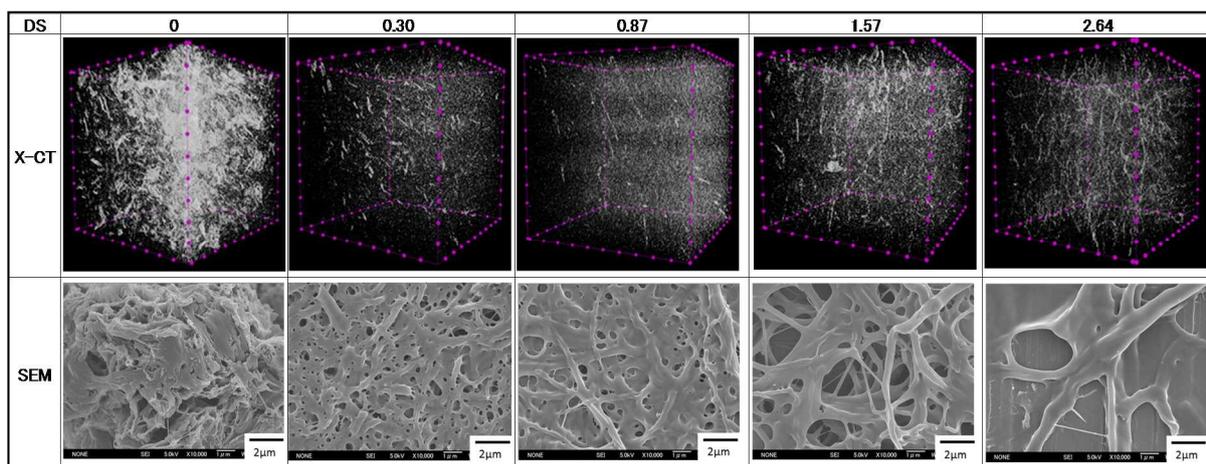
図Ⅲ-2.2.1.1- 35 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PA12 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率は大きく変化し、PA12 マトリックスでは DS0.8 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 3150MPa であり、ニート PA12 の 2.5 倍、未処理リグノ CNF の 1.8 倍であった。同様に曲げ強度は 88.8MPa であり、ニート PA12 の 1.7 倍、未処理リグノ CNF の 1.4 倍の高い補強効果を示した。

図Ⅲ-2.2.1.1- 36 に PA12 複合材料の X-CT スキャン像および PA12 を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、DS0 の未処理リグノ CNF では、粗大な繊維がランダムに分散していた。それに対して DS0.30、0.87 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。DS1.57 以上では、0.30 および 0.87 よりも粗大な繊維が目立った。電子顕微鏡像においても、DS0.30、0.87 では CNF 化が進行していた。DS0.87 が最も解れており、これが優れた曲げ特性に寄与していると考えられる。

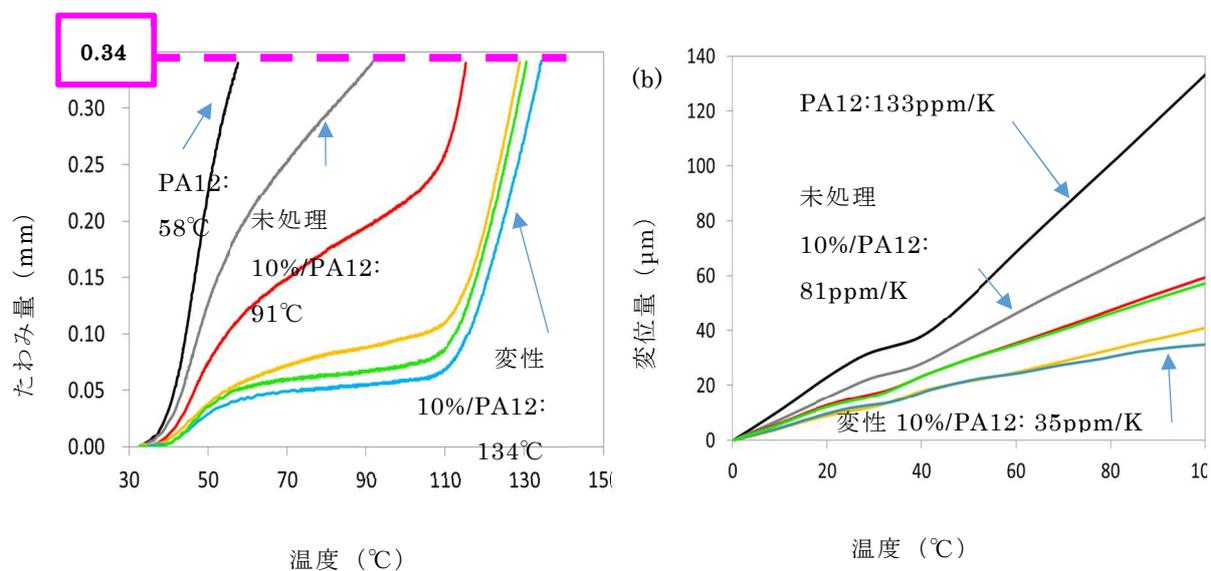
図Ⅲ-2.2.1.1- 37 (a)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:1.80MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PA12 の HDT は 58°C、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 91°C、変性リグノ CNF 強化材料は、134°Cであった。このように HDT が大きく向上し、ニートポリマーより約 80°Cの向上が確認できた。CTE はニート PA12 が 133ppm/K、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 81ppm/K、変性リグノ CNF 強化材料は 35ppm/K であり、変性リグノ CNF により CTE が約 1/4 にまで低下した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 35 変性リグノ CNF10wt%強化 PA12 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度の関係



図Ⅲ-2.2.1.1- 36 変性リグノ CNF/PA12 複合材料中のセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，（下段）PA12 を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



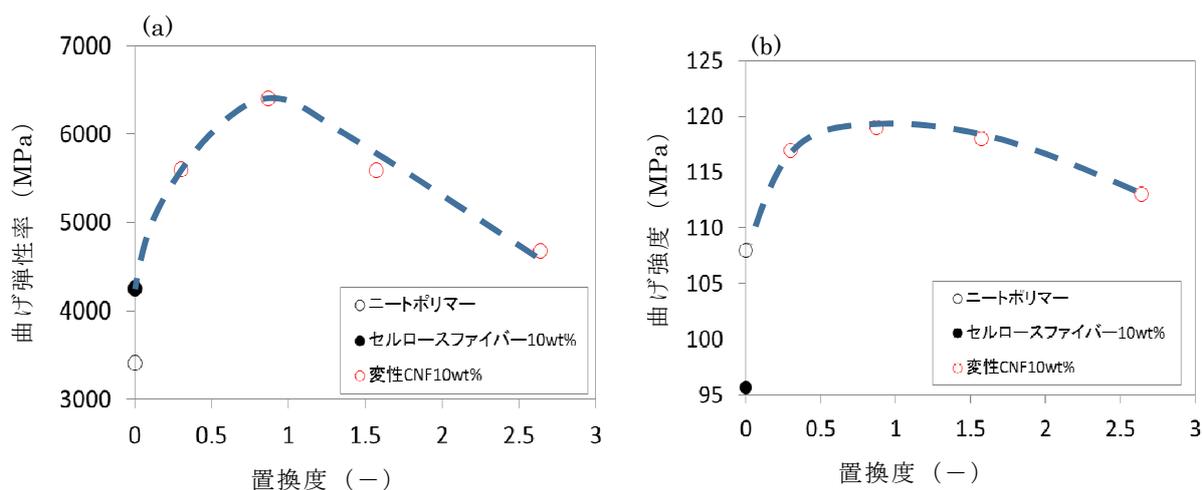
図Ⅲ-2.2.1.1- 37 変性リグノ CNF/PA12 の耐熱性(a)荷重たわみ温度曲線，(b)線熱膨張曲線

(3) ポリ乳酸 (PLA) : SP 値 12.1、融点 170°C

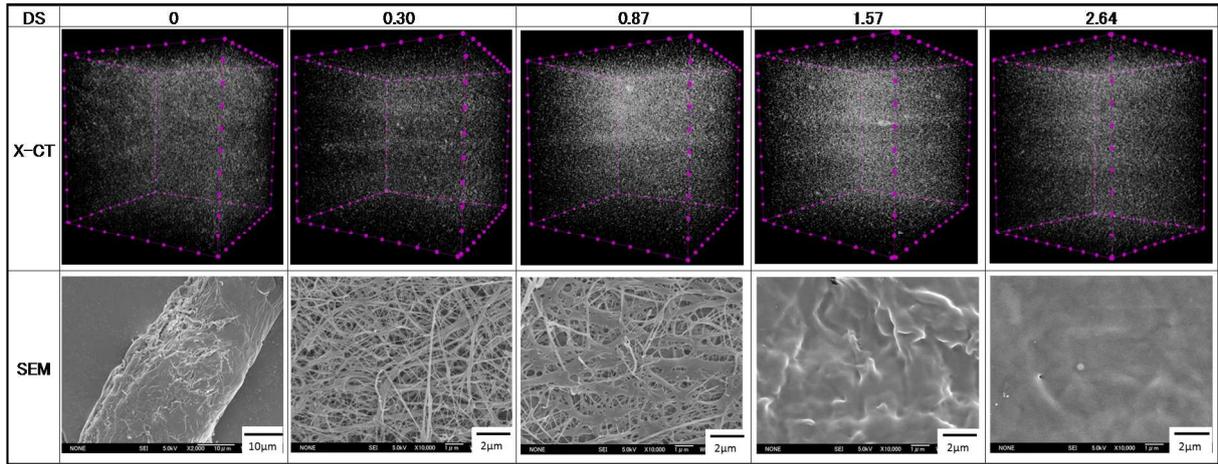
図Ⅲ-2.2.1.1- 38 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PLA 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化する、PLA マトリックスでは DS1.0 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 6400MPa であり、ニート PLA の 1.9 倍、未処理リグノ CNF の 1.5 倍であった。同様に曲げ強度は 119MPa であり、ニート PLA の 1.1 倍、未処理リグノ CNF の 1.3 倍の補強効果を示した。PA 系と比較すると補強率は低い、弾性率は 6400MPa に達し、高い絶対値が得られた。

図Ⅲ-2.2.1.1- 39 に PLA 複合材料の X-CT スキャン像および PLA を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、密度が近いために PLA マトリックスとセルロースの識別をすることができず、すべてのサンプルとも同様に見えた。電子顕微鏡像では、DS0 の未処理リグノ CNF では、粗大な繊維が見られた。それに対して DS0.30 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。DS1.57 以上では、同条件にて PLA の抽出を行っても PLA を取り除くことができなかった。

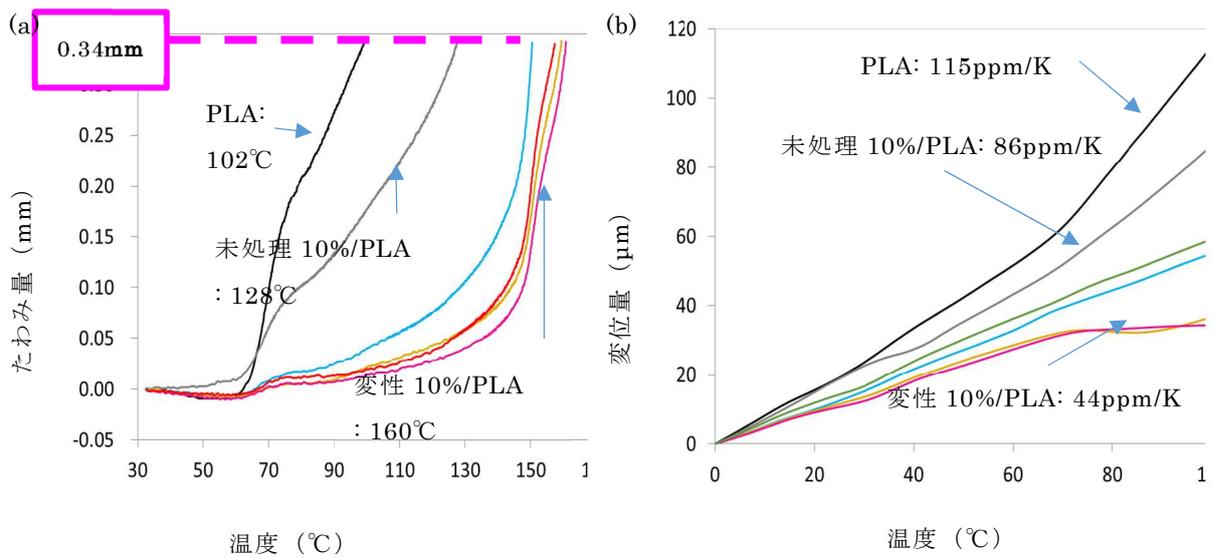
図Ⅲ-2.2.1.1- 40 (a)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PLA の HDT は 102°C、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 128°C、変性リグノ CNF 強化材料は 160°Cであった。このように大きく HDT が向上し、ニートポリマーより約 60°Cの向上が確認できた。CTE はニート PLA が 115ppm/K、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 86ppm/K、変性リグノ CNF 強化材料は 44ppm/K であり、変性リグノ CNF により CTE が大きく低下した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 38 変性リグノ CNF10wt%強化 PLA 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度の関係



図Ⅲ-2.2.1.1- 39 変性リグノ CNF/PLA 複合材料中のセルロースの観察像 (上段) X-CT スキャン像, (下段) PLA を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



図Ⅲ-2.2.1.1- 40 変性リグノ CNF/PLA の耐熱性 (a)荷重たわみ温度曲線, (b)線熱膨張曲線

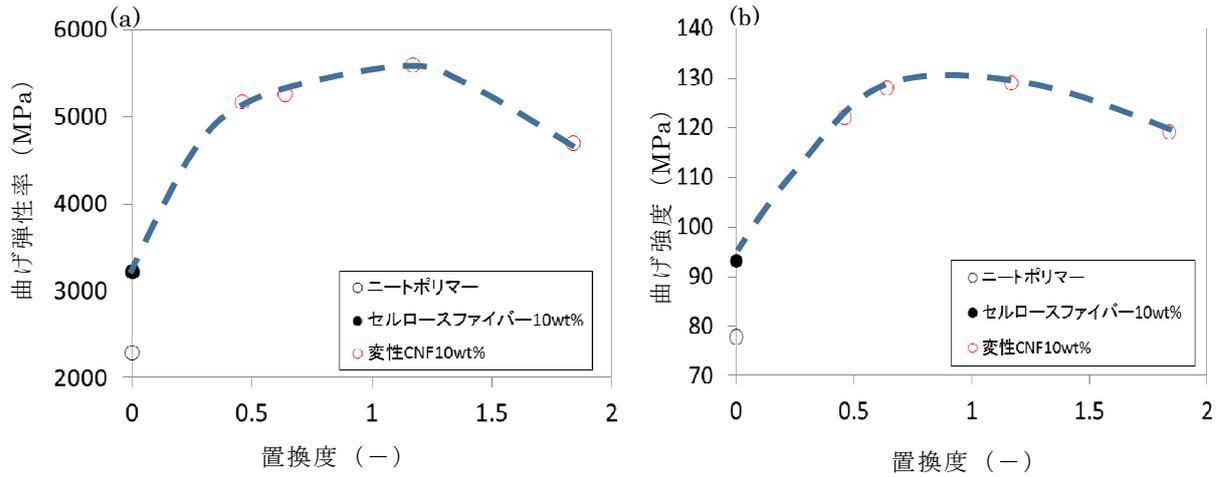
(4) ポリアセタール (POM) : SP 値 11.1、融点 166°C

図Ⅲ-2.2.1.1- 41(a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 POM 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、POM マトリックスでは DS1.1 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 5590MPa であり、ニート POM の 2.4 倍、未処理リグノ CNF の 1.7 倍であった。同様に曲げ強度は 129MPa であり、ニート POM の 1.7 倍、未処理リグノ CNF の 1.4 倍の高い補強効果を示した。

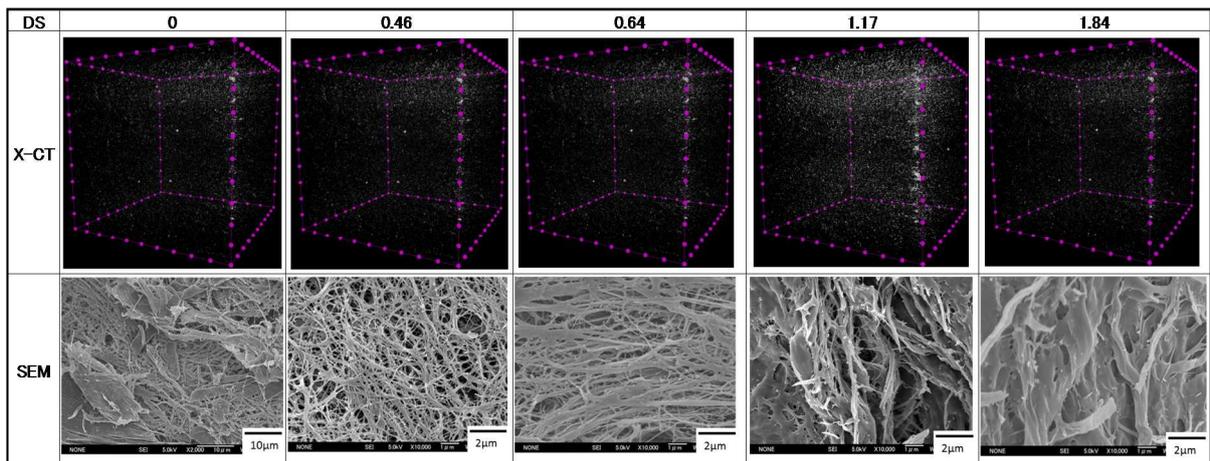
図Ⅲ-2.2.1.1- 42 に POM 複合材料の X-CT スキャン像および POM を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、密度が近いために POM マトリックスとセルロースの識別をすることができず、すべてのサンプルとも同様に見えた。電子顕微鏡像では、DS0 の未処理リグノ CNF では、粗大な繊維および凝集塊が見られた。それに対して DS0.46 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。DS1.17 以上では、同条件にて POM の抽出を行っても POM を取り除くことができなかった。

図Ⅲ-2.2.1.1- 43 (a)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート POM の HDT は 97°C、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 123°C、変性リグノ CNF 強化材料は 157°Cであった。このように大きく HDT が向上し、ニートポリマーより約 60°Cの向上が確認できた。CTE はニート POM が 118ppm/K、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 94ppm/K、変性リグノ CNF 強化材料は 42ppm/K であり、変性リグノ CNF により CTE が約 1/3 にまで大きく低下した。

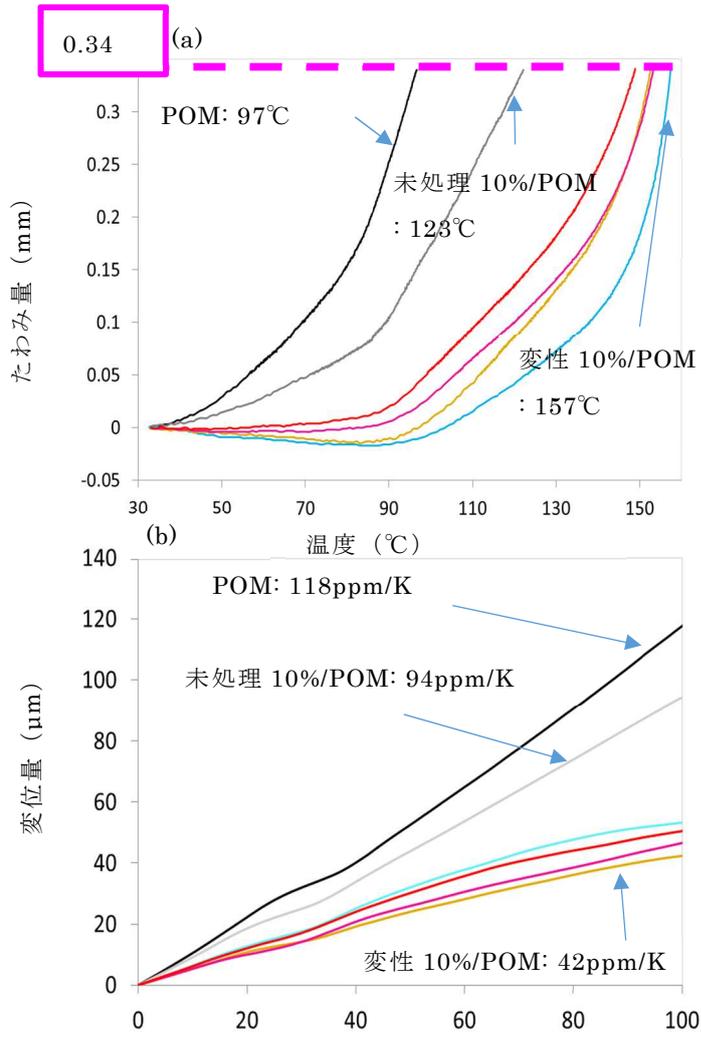
図Ⅲ-2.2.1.1- 44 (a)、(b)に、変性リグノ CNF10wt%強化 POM 複合材料の曲げ弾性率 (a)、曲げ強度(b)と押出機パス回数の関係を示す。変性リグノ CNF 強化材料は、押出機のパス回数を 3 回まで重ねても全く物性変化が見られず、5000MPa 以上の高い曲げ弾性率および 120MPa 以上の高い曲げ強度を示した。図Ⅲ-2.2.1.1- 45 にこれらの POM を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。押出機パス回数を重ねても繊維の破損、切断は無く、同様の状態を維持していることがわかった。これはセルロースがフレキシブルであり、また化学変性により耐熱性が向上したため、繰返し混練に耐えられたと考えられる。つまり本開発変性リグノ CNF は、200°C程度の加工温度であれば、マテリアルリサイクルが可能であるということを示唆している。



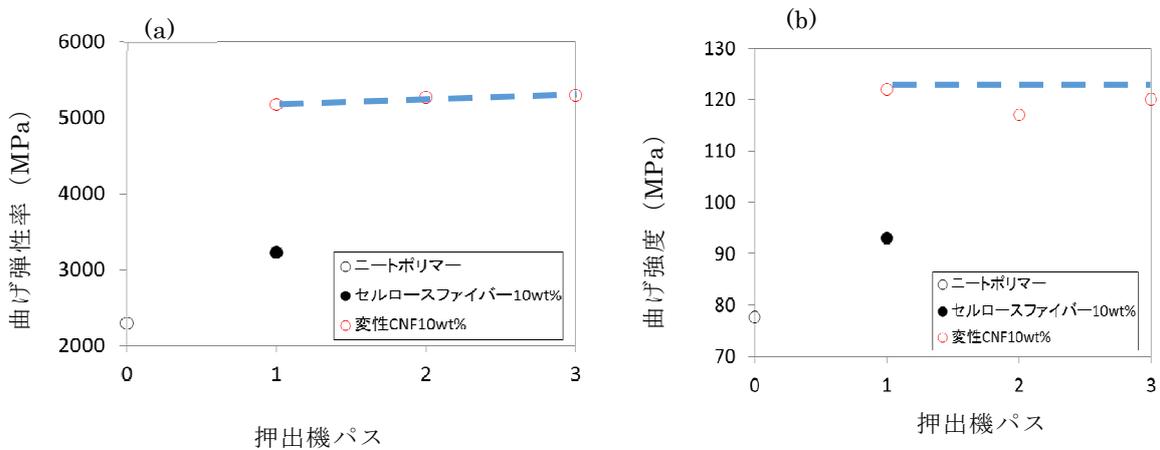
図Ⅲ-2.2.1.1- 41 変性リグノ CNF10wt%強化 POM 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度の関係



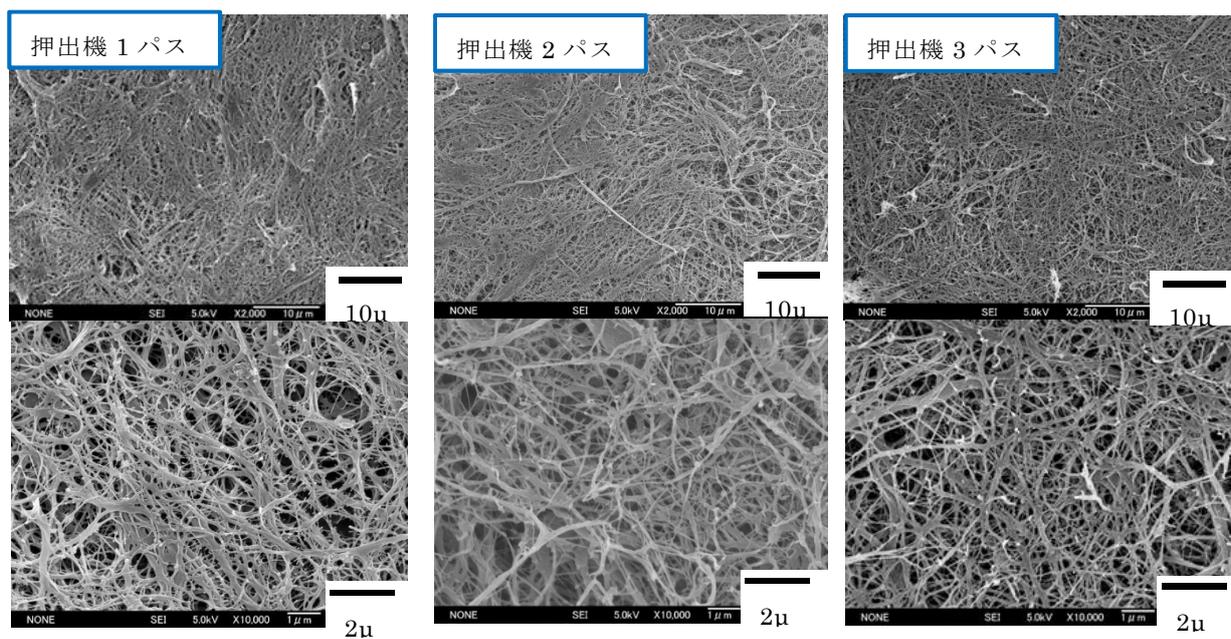
図Ⅲ-2.2.1.1- 42 変性リグノ CNF/POM 複合材料中のセルロースの観察像 (上段) X-CT スキャン像, (下段) POM を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



図Ⅲ-2.2.1.1- 43 変性リグノ CNF/POM の耐熱性(a)荷重たわみ温度曲線, (b)線熱膨張曲線



図Ⅲ-2.2.1.1- 44 変性リグノ CNF10wt%強化 POM 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と押出機パス回数の関係



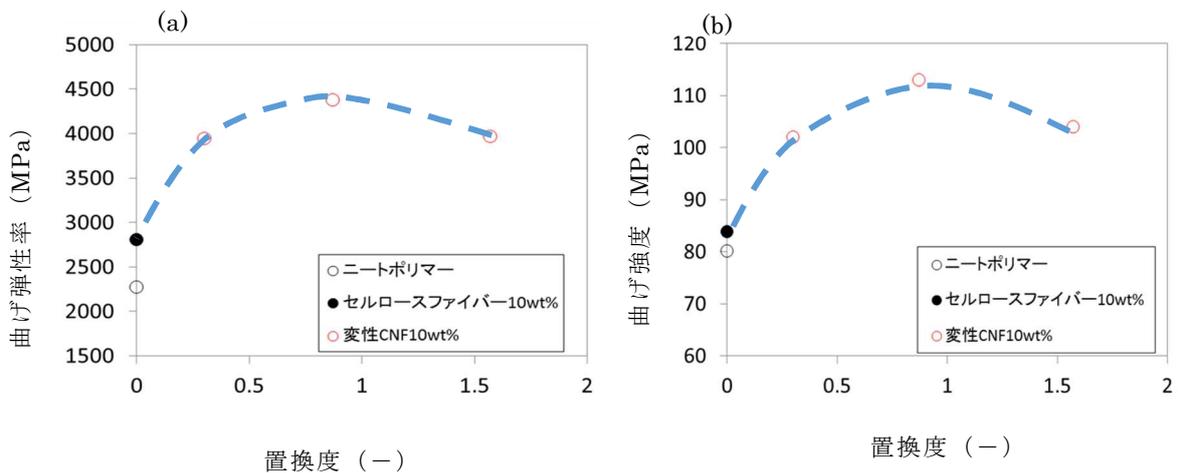
図Ⅲ-2.2.1.1- 45 変性リグノ CNF/POM 複合材料中のセルロースの電子顕微鏡観察像
— 押出機パス回数 1, 2, 3 回

(5) ポリブチレンテレフタレート (PBT) : SP 値 10.0、融点 222°C

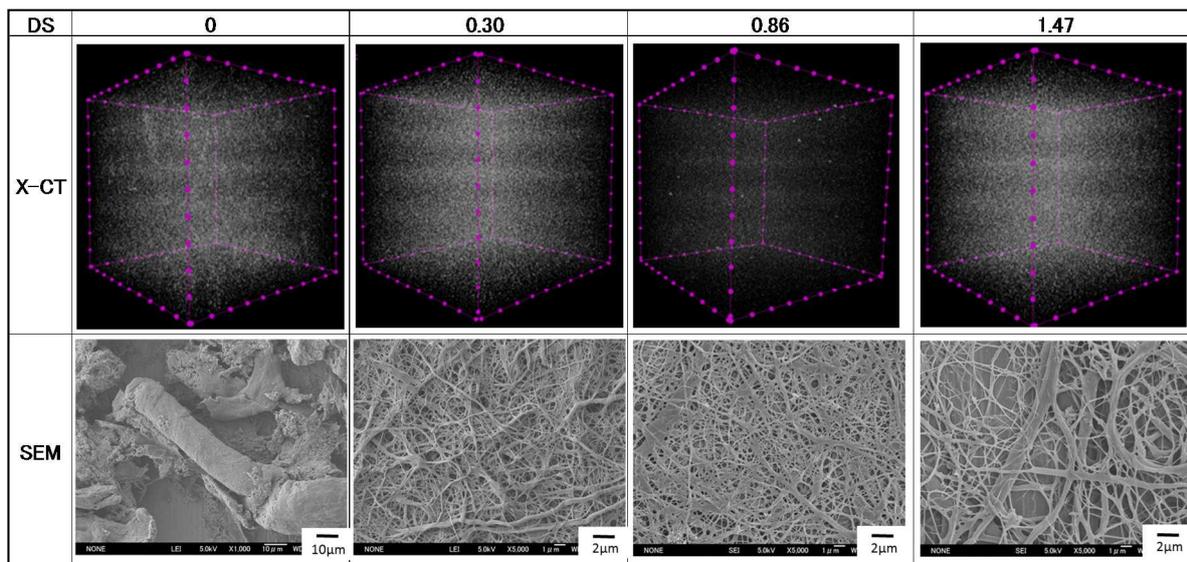
図Ⅲ-2.2.1.1-46 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化PBT 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化する、PBT マトリックスでは DS1.0 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 4380MPa であり、ニート PBT の 1.9 倍、未処理リグノ CNF の 1.6 倍であった。同様に曲げ強度は 113MPa であり、ニート PBT の 1.4 倍、未処理リグノ CNF の 1.4 倍の補強効果を示した。

図Ⅲ-2.2.1.1-47に PBT 複合材料中の CNF の X-CT スキャン像および PBT を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、密度が近いために PBT マトリックスとセルロースの識別をすることができず、すべてのサンプルとも同様に見えた。電子顕微鏡像では、DS0 の未処理リグノ CNF では、粗大な凝集塊が見られた。それに対して DS0.30 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。DS0.86、1.47 においても、高アスペクト比の繊維が形成されていた。

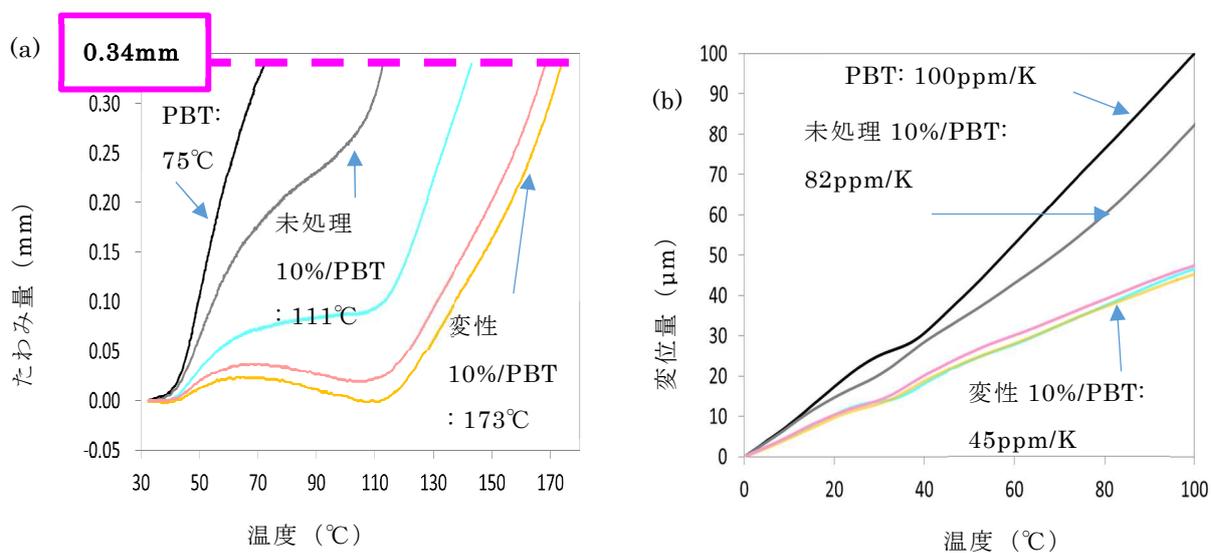
図Ⅲ-2.2.1.1- 48 (a)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PBT の HDT は 75°C、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 111°C、変性リグノ CNF 強化材料は 173°Cであった。このように HDT が大きく向上し、ニートポリマーより約 100°Cの向上が確認できた。CTE はニート PBT が 100ppm/K、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 82ppm/K、変性リグノ CNF 強化材料は 45ppm/K であり、変性リグノ CNF により CTE が大幅に低下した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 46 変性リグノ CNF10wt%強化 PBT 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度の関係



図Ⅲ-2.2.1.1- 47 変性 CNF/PBT 複合材料に構築されたセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，（下段）PBT を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



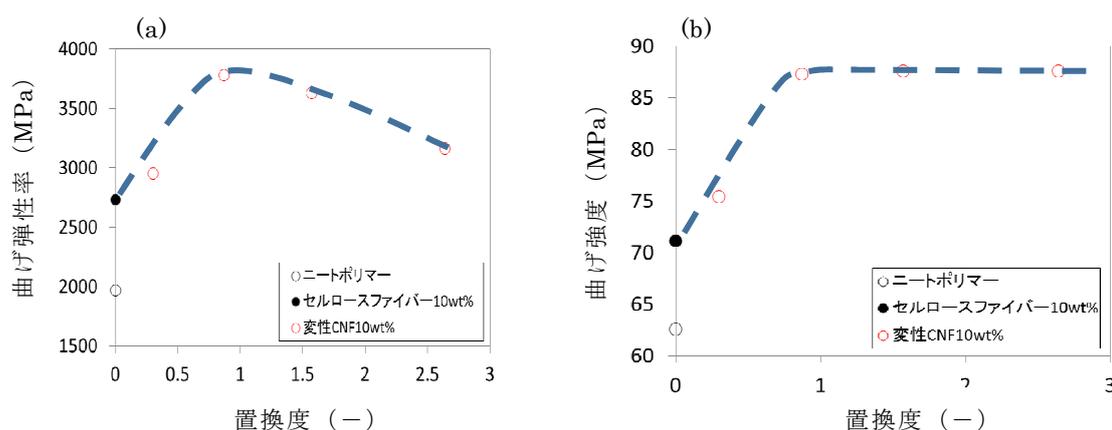
図Ⅲ-2.2.1.1- 48 変性リグノ CNF/PBT の耐熱性 (a)荷重たわみ温度曲線 (1.80MPa) , (b)線熱膨張曲線

(6) アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS) : SP 値 9~9.6、加工温度 200℃

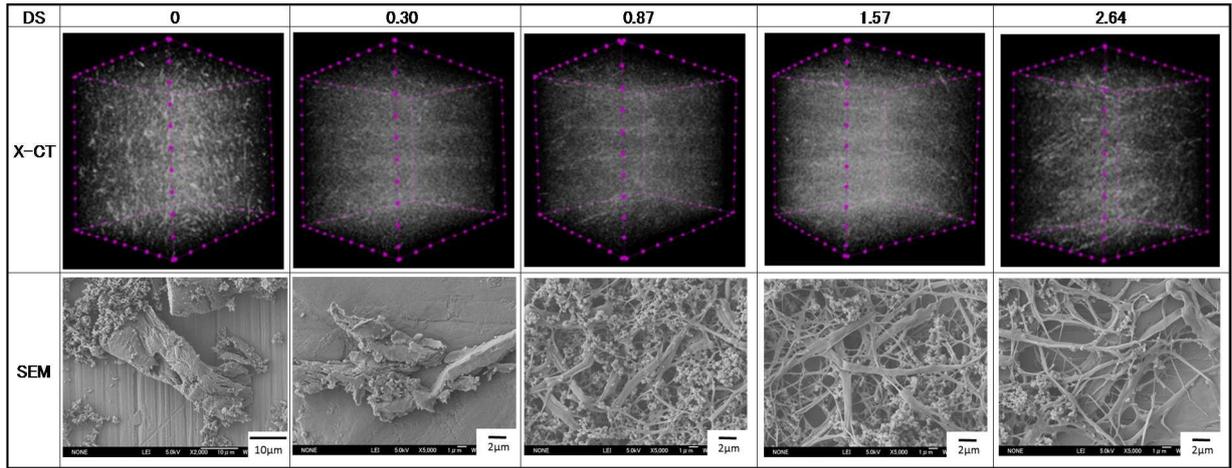
図Ⅲ-2.2.1.1- 49 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 ABS 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、ABS マトリックスでは曲げ弾性率は DS1.0 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 3780MPa であり、ニート ABS の 1.9 倍、未処理リグノ CNF の 1.4 倍であった。曲げ強度は DS1.0 以上において飽和し、その曲げ強度は 87.6MPa であり、ニート ABS の 1.4 倍、未処理リグノ CNF の 1.2 倍の補強効果を示した。

図Ⅲ-2.2.1.1- 50 に ABS 複合材料の X-CT スキャン像および ABS を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、DS0 の未処理リグノ CNF では、粗大な繊維がランダムに分散していた。DS0.30 では、解繊は進行するが粗大な繊維が目立つ。DS0.87 においても僅かに粗大繊維が見られるが、DS1.57 ではほぼ粗大繊維が目立たなくなった。電子顕微鏡写真では、DS0.30 以下では、粗大な繊維が多かったが、DS0.87 以上では解繊した繊維がほとんどを占めた。これらの解繊した CNF が物性の向上に寄与していると考えられる。

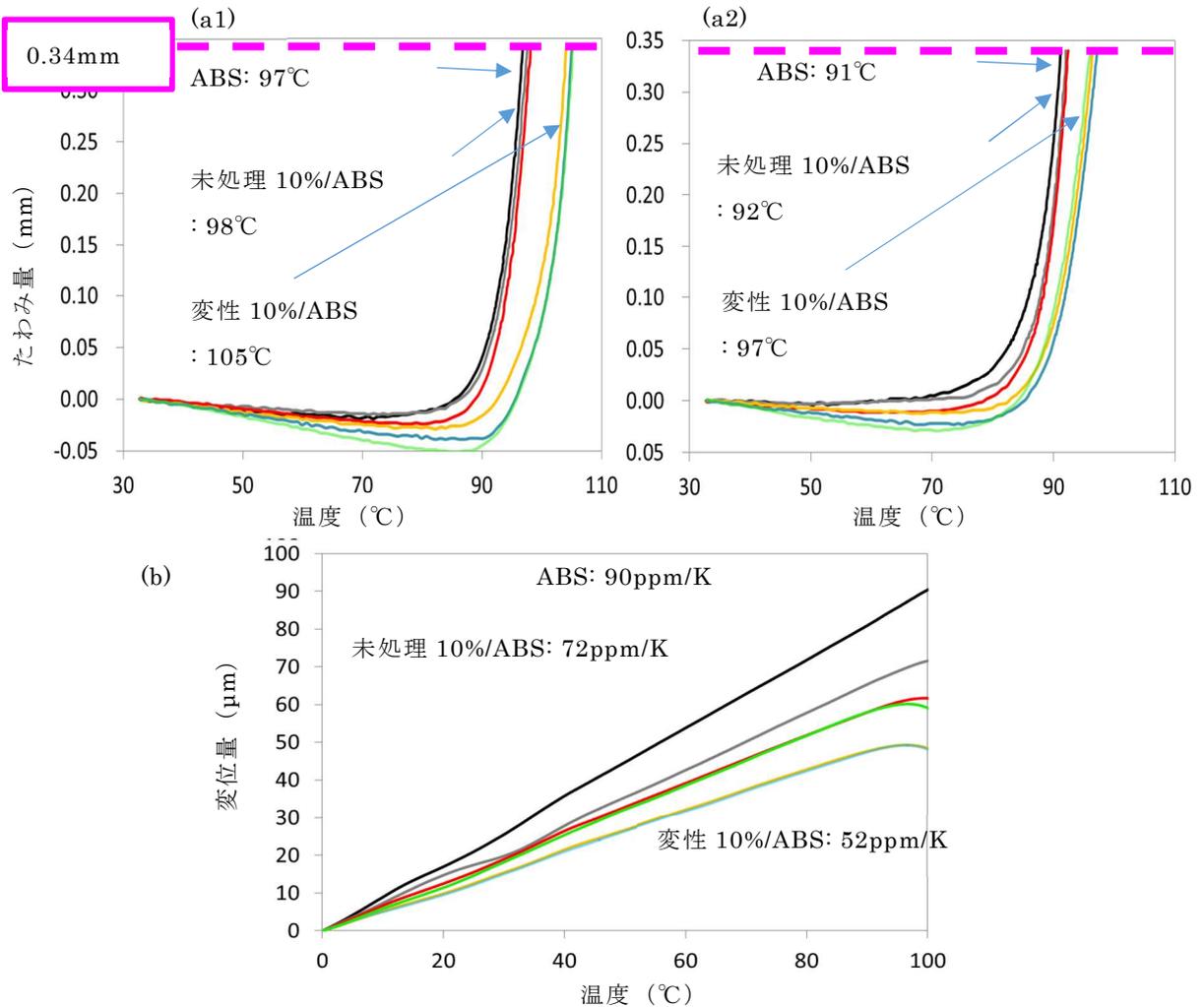
図Ⅲ-2.2.1.1- 51(a1)、(a2)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45、1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート ABS の HDT は 97℃(0.45MPa)、91℃(1.80MPa)であり、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 98℃(0.45MPa)、92℃(1.80MPa)、変性リグノ CNF 強化材料は 105℃(0.45MPa)、97℃(1.80MPa)であった。このように ABS マトリックスでは HDT の向上が小さく、上述のポリマーとは大きく異なる結果であった。CTE はニート ABS が 90ppm/K、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 72ppm/K、変性リグノ CNF 強化材料は 52ppm/K であり、変性リグノ CNF により CTE が約 1/2 に低下した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 49 変性リグノ CNF10wt%強化 ABS 複合材料の曲げ弾性率(a)、曲げ強度(b)と置換度の関係



図Ⅲ-2.2.1.1-50 変性リグノ CNF/ABS 複合材料に構築されたセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，（下段）ABS を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



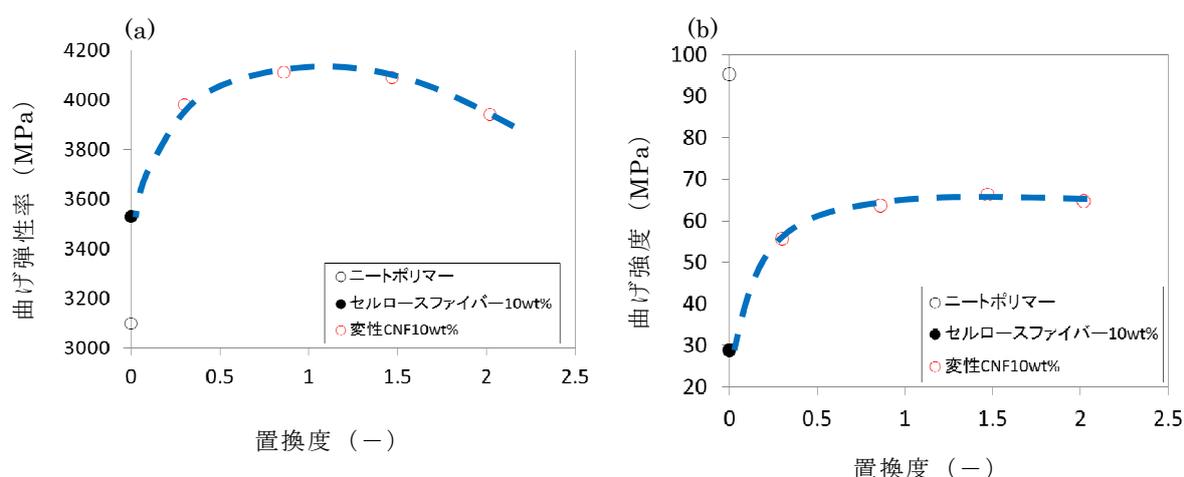
図Ⅲ-2.2.1.1- 51 変性リグノ CNF/ABS の耐熱性 (a1)荷重たわみ温度曲線-0.45MPa, (a2)1.80MPa, (b)線熱膨張曲線

(7) ポリスチレン (PS) : SP 値 8.9、加工温度 200°C

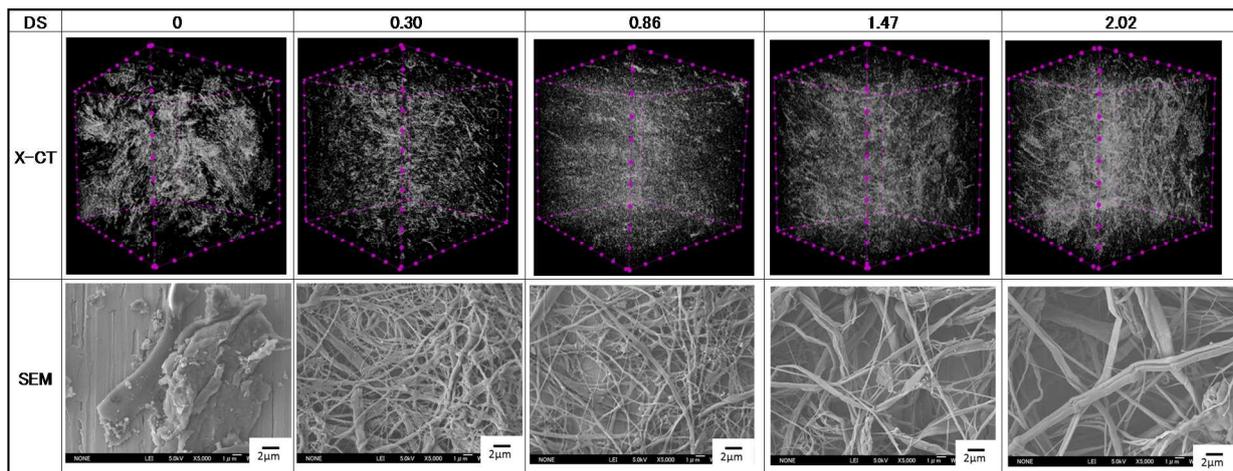
図Ⅲ-2.2.1.1- 52(a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PS 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、PS マトリックスでは曲げ弾性率は DS1.0 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 4110MPa であり、ニート PS の 1.3 倍、未処理リグノ CNF の 1.2 倍であった。曲げ強度はおおむね DS0.5 以上において飽和し、その曲げ強度は 66.3MPa であり、ニート PS よりも低下した。しかし、未処理リグノ CNF よりは向上し、2.3 倍の補強効果を示した。

図Ⅲ-2.2.1.1- 53 に PS 複合材料の X-CT スキャン像および PS を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、DS0 の未処理リグノ CNF は粗大な繊維がランダムに分散していた。DS0.30 では、解繊は進行するが粗大な繊維が目立つ。DS0.86 ではほぼ粗大繊維が目立たなくなった。しかし DS1.47 以上では、再び粗大な繊維が目立ち始めた。電子顕微鏡写真では、DS0.86 が最も解繊性が良かった。PS 複合材料では、曲げ強度においてニートよりも大きな低下が見られた。PS と変性セルロースとの相容性が不十分のため繊維/樹脂界面に発生した亀裂が脆い PS 相を伝播し、最大応力を発現する前に破断したものと考えられる。

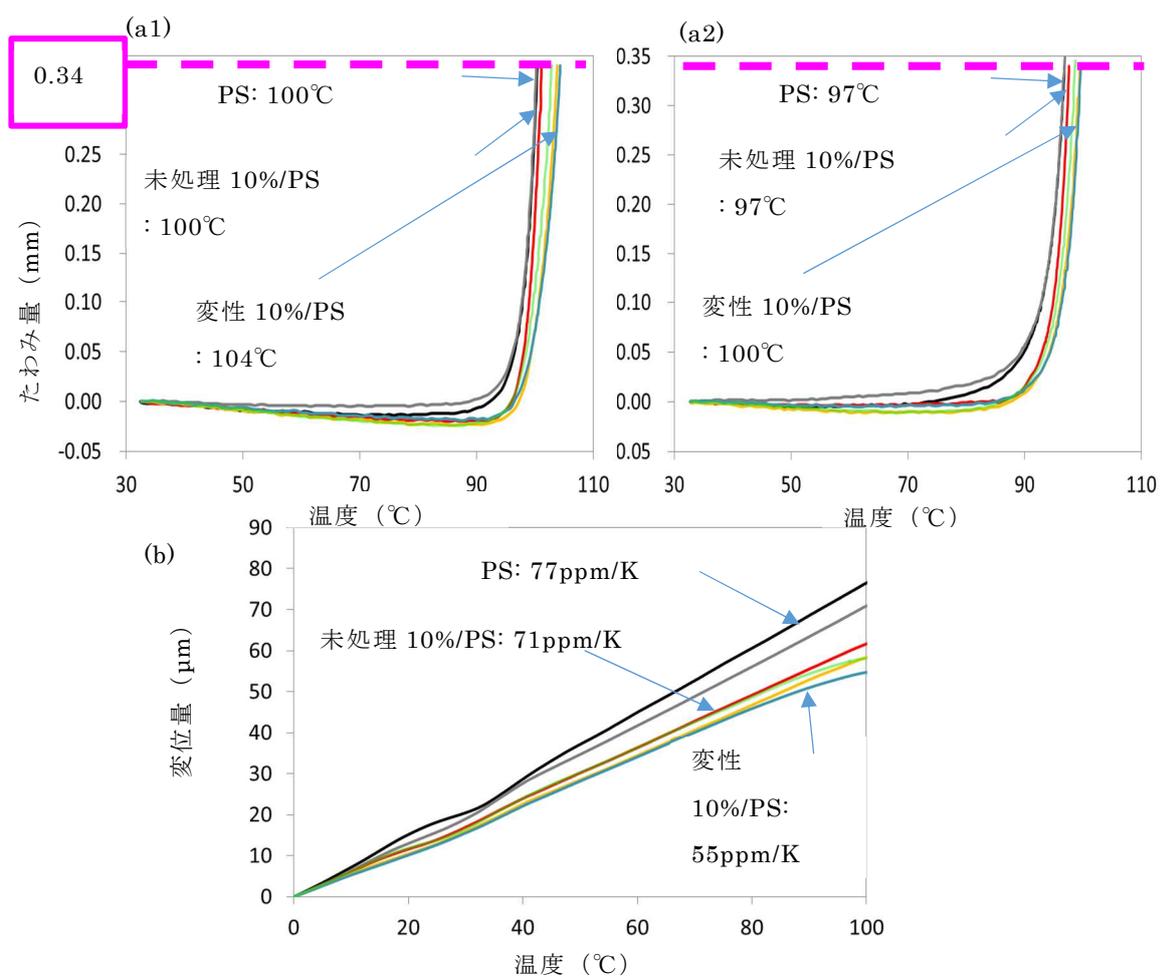
図Ⅲ-2.2.1.1- 54(a1)、(a2)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45、1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PS の HDT は 100°C(0.45MPa)、97°C(1.80MPa)であり、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 100°C(0.45MPa)、97°C(1.80MPa)、変性リグノ CNF 強化材料は 104(0.45MPa)、100°C(1.80MPa)であった。PS マトリックスでは HDT の向上が ABS と同様に小さかった。CTE はニート PS が 77ppm/K、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 71ppm/K、変性リグノ CNF 強化材料は 55ppm/K であり、変性リグノ CNF により CTE は約 30%低下した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 52 変性リグノ CNF10wt%強化 PS 複合材料の曲げ弾性率(a)、曲げ強度 (b)と置換度の関係



図Ⅲ-2.2.1.1- 53 変性リグノ CNF/PS 複合材料に構築されたセルロースの観察像 (上段) X-CT スキャン像, (下段) PS を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



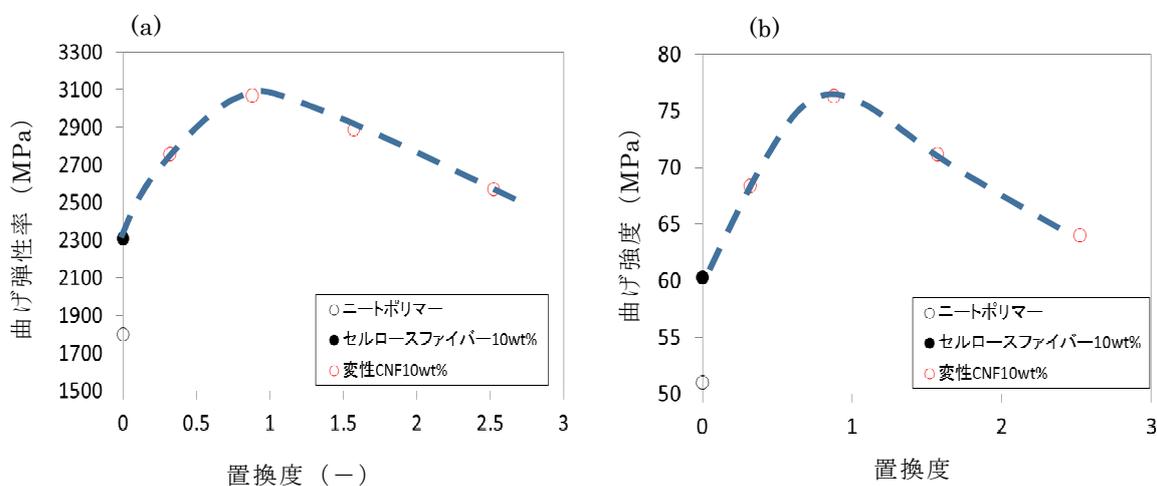
図Ⅲ-2.2.1.1- 54 変性リグノ CNF/PS の耐熱性 (a1)荷重たわみ温度曲線-0.45MPa, (a2)1.80MPa, (b)線熱膨張曲線

(8) マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) : SP 値 8.2、加工温度 161℃

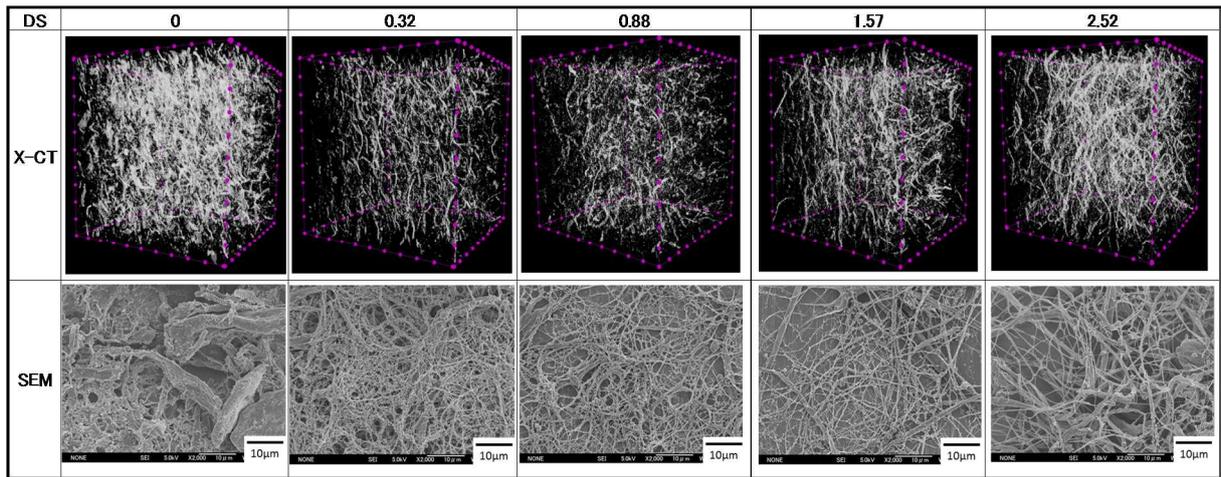
図Ⅲ-2.2.1.1- 55(a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 MAPP 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、MAPP マトリックスでは曲げ弾性率は DS1.0 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 3070MPa であり、ニート MAPP の 1.7 倍、未処理リグノ CNF の 1.3 倍であった。曲げ強度も DS1.0 付近でピークとなった。その曲げ強度は 76.3MPa であり、ニート MAPP の 1.5 倍、未処理リグノ CNF の 1.3 倍の補強効果を示した。

図Ⅲ-2.2.1.1- 56 に MAPP 複合材料の X-CT スキャン像および MAPP を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、全ての DS において上述のマトリックス材料系よりも粗い繊維が目立った。DS0.32、0.88 では未処理リグノ CNF よりも解繊が進み、DS1.57 以上では粗い繊維が目立った。電子顕微鏡写真では DS0.30 以上で解繊が進み、DS0.88 が最も解れ繊維長の長い様子が見られた。

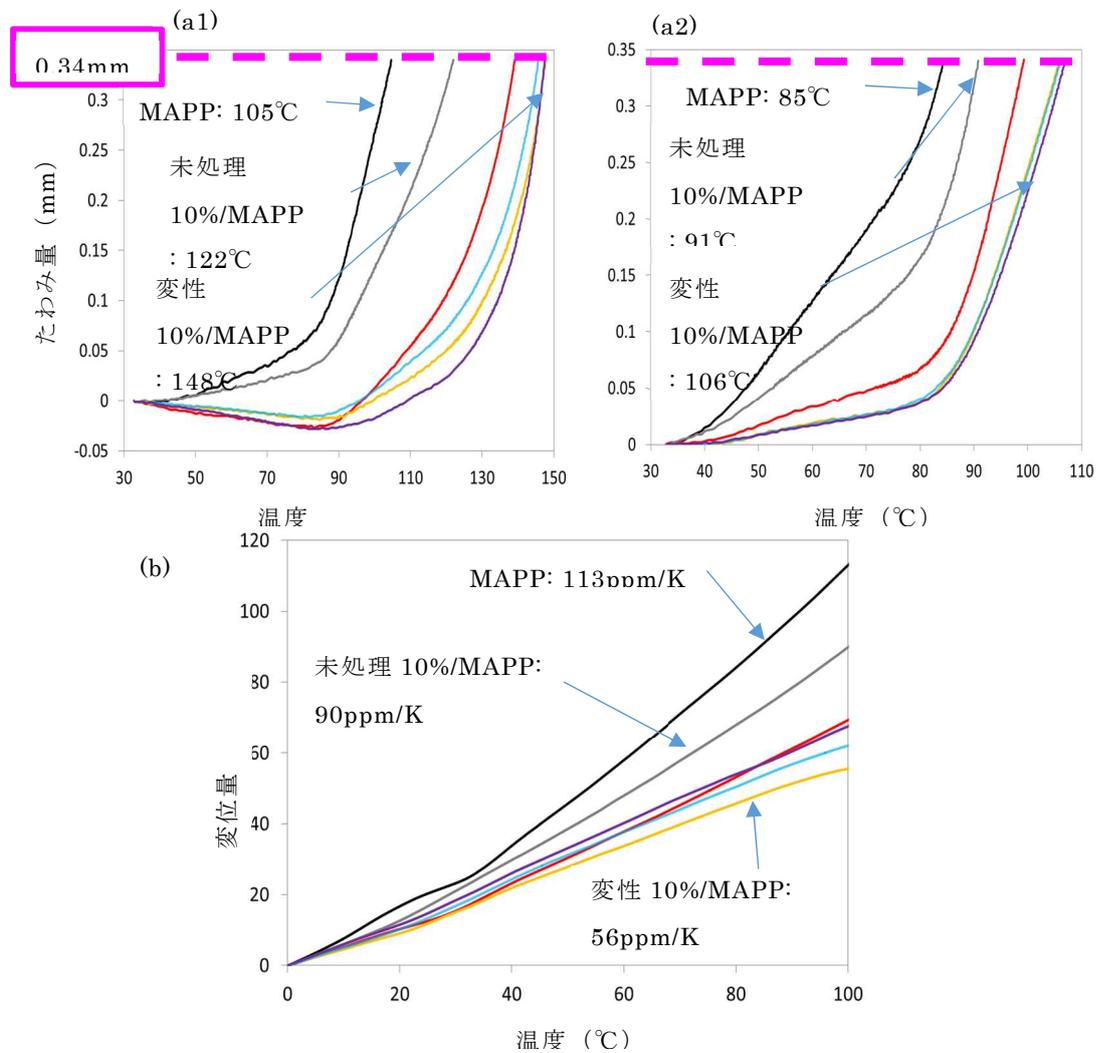
図Ⅲ-2.2.1.1- 57 (a1)、(a2)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45、1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート MAPP の HDT は 105℃(0.45MPa)、85℃(1.80MPa)であり、未処理リグノ CNF10wt%強化材量は 122℃(0.45MPa)、91℃(1.80MPa)、変性リグノ CNF 強化材料は 148℃(0.45MPa)、106℃(1.80MPa)であった。MAPP マトリックスでは HDT は、40℃以上(0.45MPa)および 20℃以上(1.8MPa)以上向上した。CTE はニート MAPP が 113ppm/K、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 90ppm/K、変性リグノ CNF 強化材料は 56ppm/K であり、変性リグノ CNF により CTE が 1/2 に低下した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 55 変性リグノ CNF10wt%強化 MAPP 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度の関係



図Ⅲ-2.2.1.1- 56 変性リグノ CNF/MAPP 複合材料に構築されたセルロースの観察像
 (上段) X-CT スキャン像, (下段) MAPP を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



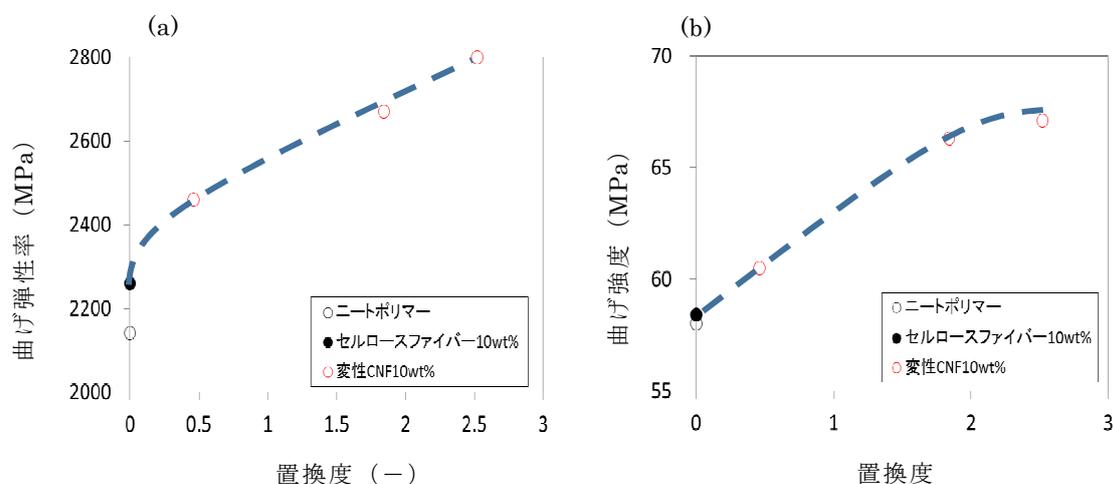
図Ⅲ-2.2.1.1- 57 変性リグノ CNF/MAPP の耐熱性(a1)荷重たわみ温度曲線-0.45MPa, (a2)1.80MPa, (b)線熱膨張曲線

(9) ポリプロピレン (PP) : SP 値 8.1、加工温度 165°C

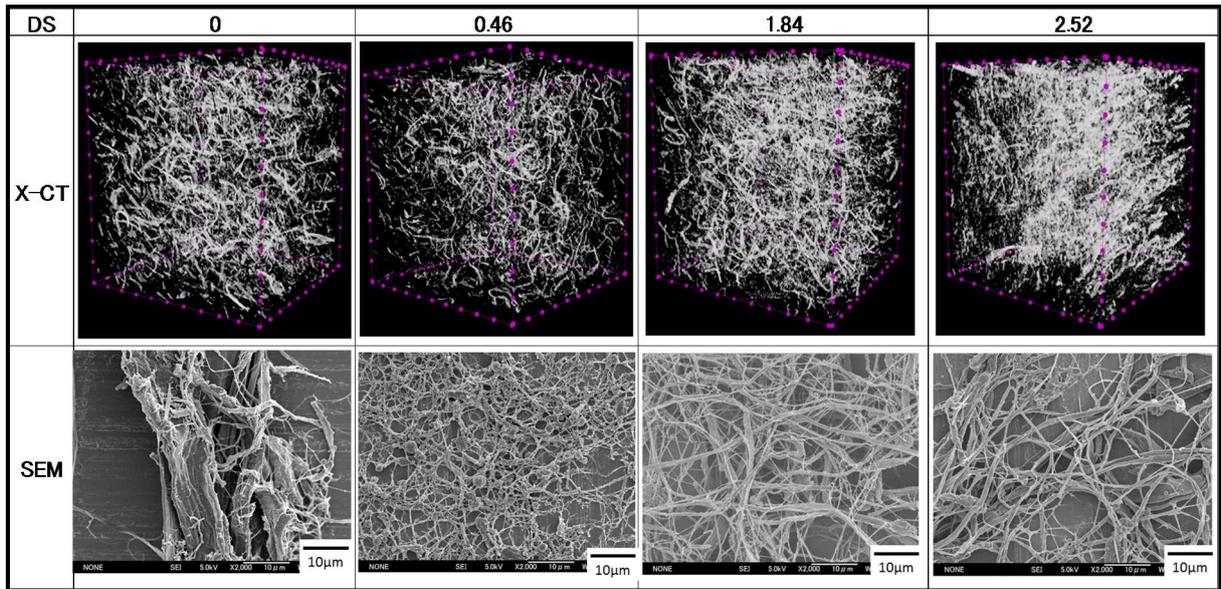
図Ⅲ-2.2.1.1- 58(a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PP 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、PP マトリックスでは曲げ弾性率にピークは無く、DS とともに向上した。曲げ弾性率の最大値は 2800MPa であり、ニート PP の 1.3 倍、未処理リグノ CNF の 1.2 倍であった。曲げ強度もピークが無く、DS とともに向上した。その曲げ強度は 67.1MPa であり、ニート PP の 1.2 倍、未処理リグノ CNF の 1.2 倍の補強効果を示した。

図Ⅲ-2.2.1.1- 59 に PP 複合材料の X-CT スキャン像および PP を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。全ての DS において MAPP と同様に粗い繊維が目立った。DS の上昇に伴い解繊は進行した。

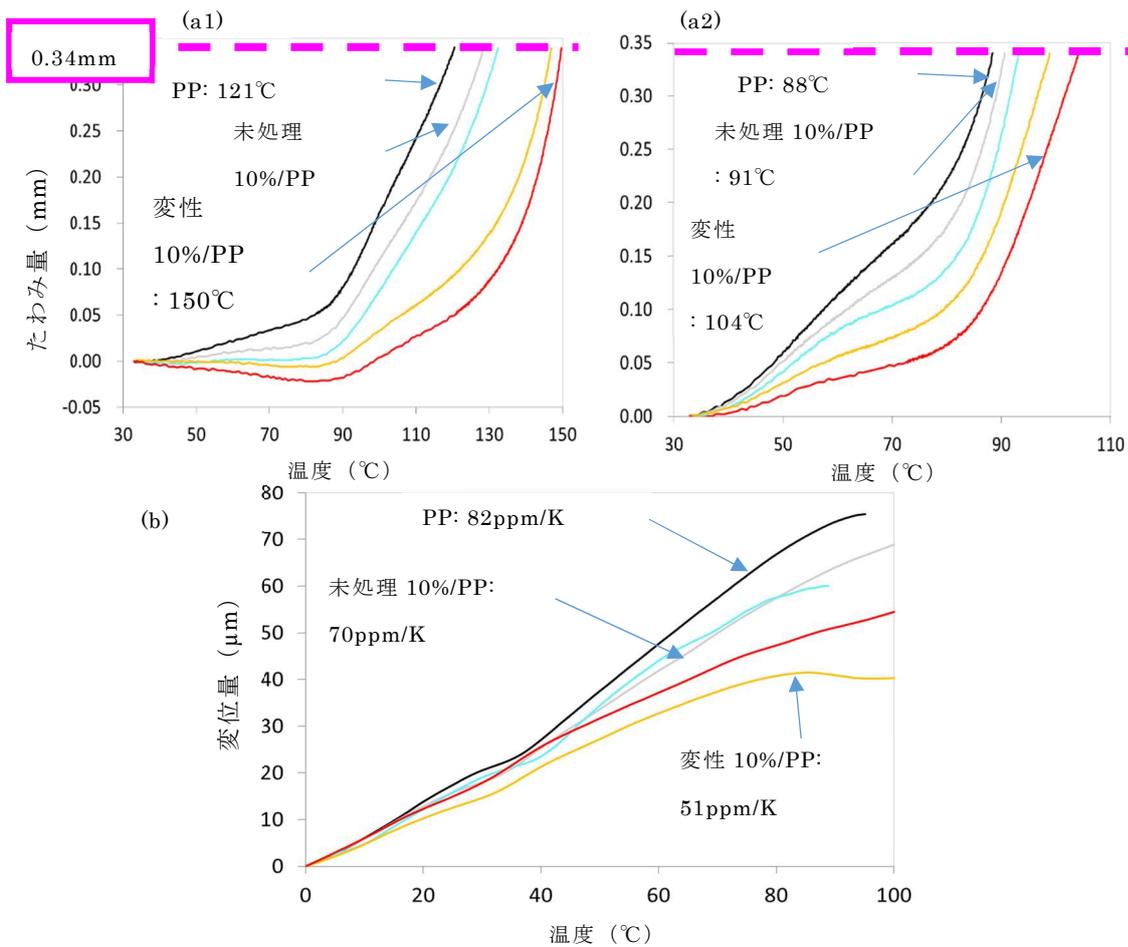
図Ⅲ-2.2.1.1- 60 (a1)、(a2)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45、1.80MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PP の HDT は 121°C(0.45MPa)、88°C(1.80MPa)であり、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 128°C(0.45MPa)、91°C(1.80MPa)、変性リグノ CNF 強化材料は 150°C(0.45MPa)、104°C(1.80MPa)であった。PP マトリックスでは HDT は、30°C(0.45MPa)および 20°C(1.8MPa)向上した。CTE はニート PP が 82ppm/K、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 70ppm/K、変性リグノ CNF 強化材料は 51ppm/K であり、変性リグノ CNF により CTE が 40%低下した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 58 変性リグノ CNF10wt%強化 PP 複合材料の曲げ弾性率(a)、曲げ強度 (b)と置換度の関係



図Ⅲ-2.2.1.1- 59 変性リグノ CNF/PP 複合材料中のセルロースの観察像
 (上段) X-CT スキャン像, (下段) PP を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



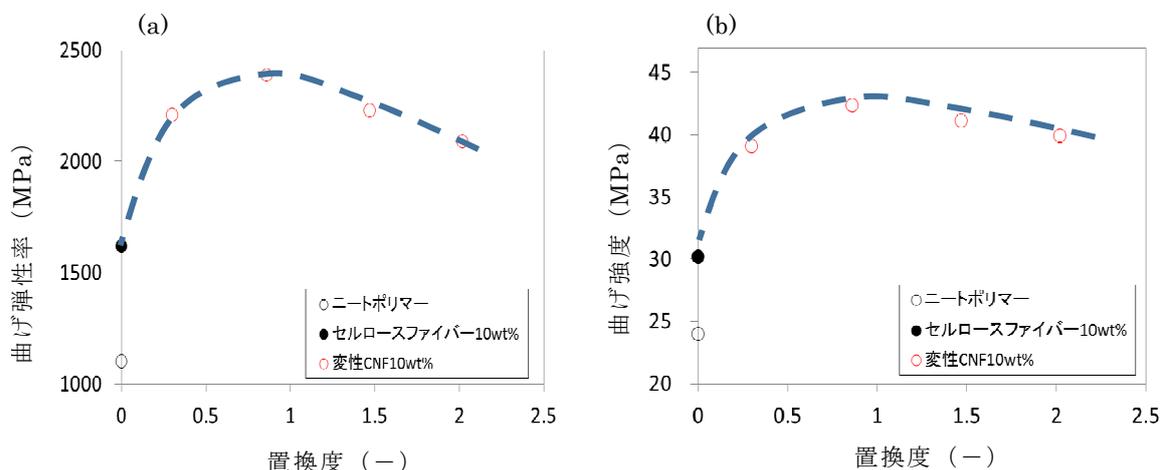
図Ⅲ-2.2.1.1- 60 変性リグノ CNF/PP の耐熱性(a1)荷重たわみ温度曲線-0.45MPa, (a2)1.80MPa, (b)線熱膨張曲線

(10) 高密度ポリエチレン (HDPE) : SP 値 8.0、加工温度 129°C

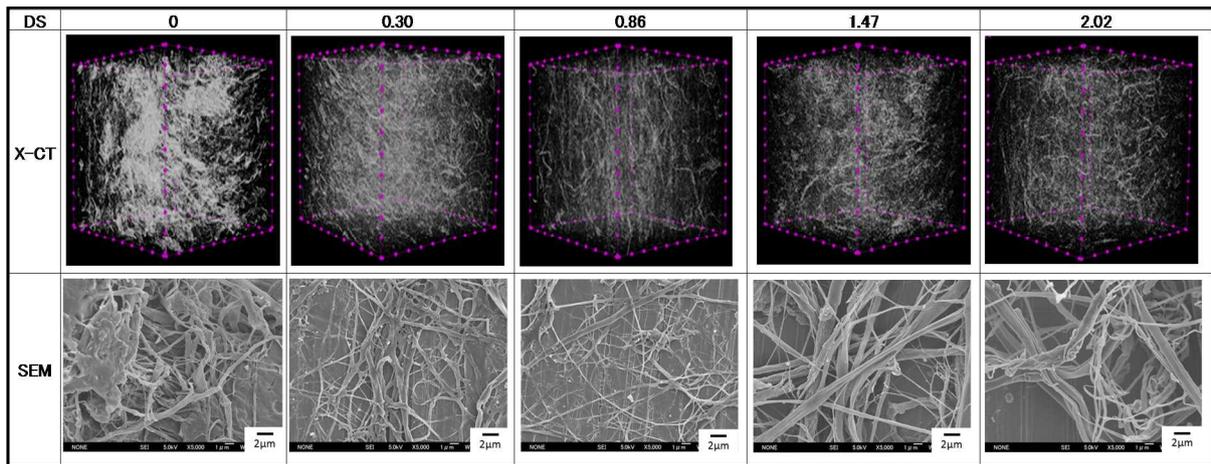
図Ⅲ-2.2.1.1- 61 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PE 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、PE マトリックスでは DS1.0 付近でピークとなった。曲げ弾性率の最大値は 2390MPa であり、ニート PE の 2.2 倍、未処理リグノ CNF の 1.5 倍であった。曲げ強度も DS1.0 付近でピークとなった。その曲げ強度は 42.4MPa であり、ニート PE の 1.8 倍、未処理リグノ CNF の 1.4 倍の補強効果を示した。

図Ⅲ-2.2.1.1- 62 に PE 複合材料中の CNF の X-CT スキャン像および PE を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、DS0 の未処理リグノ CNF では、粗大な繊維がランダムに分散していた。それに対して DS0.30 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。電子顕微鏡像においても、DS0.30 では CNF 化が進行していた。

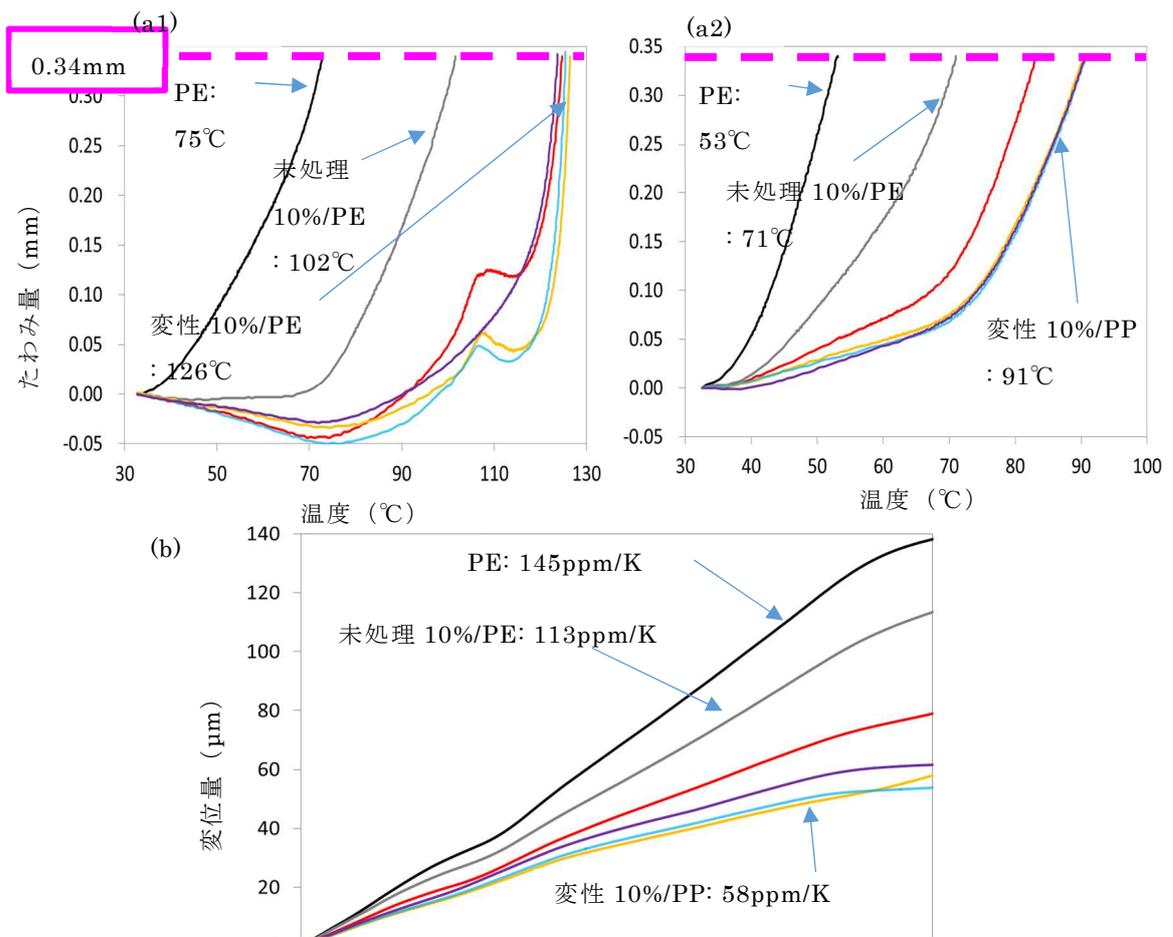
図Ⅲ-2.2.1.1- 63 (a1)、(a2)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45、1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PE の HDT は 75°C(0.45MPa)および 53°C(1.80MPa)であり、未処理リグノ CNF10wt%強化材料は 102°C(0.45MPa)および 71°C(1.80MPa)、変性リグノ CNF 強化材料は 126°C(0.45MPa)および 91°C(1.80MPa)であった。PE マトリックスでは HDT は、50°C(0.45MPa)および 40°C(1.8MPa)向上した。CTE はニート PE が 145ppm/K、未処理リグノ CNF10wt%強化材量は 113ppm/K、変性リグノ CNF 強化材料は 58ppm/K であり、変性リグノ CNF により CTE が約 40%にまで低下した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 61 変性リグノ CNF10wt%強化 PE 複合材料の曲げ弾性率(a)、曲げ強度 (b)と置換度との関係

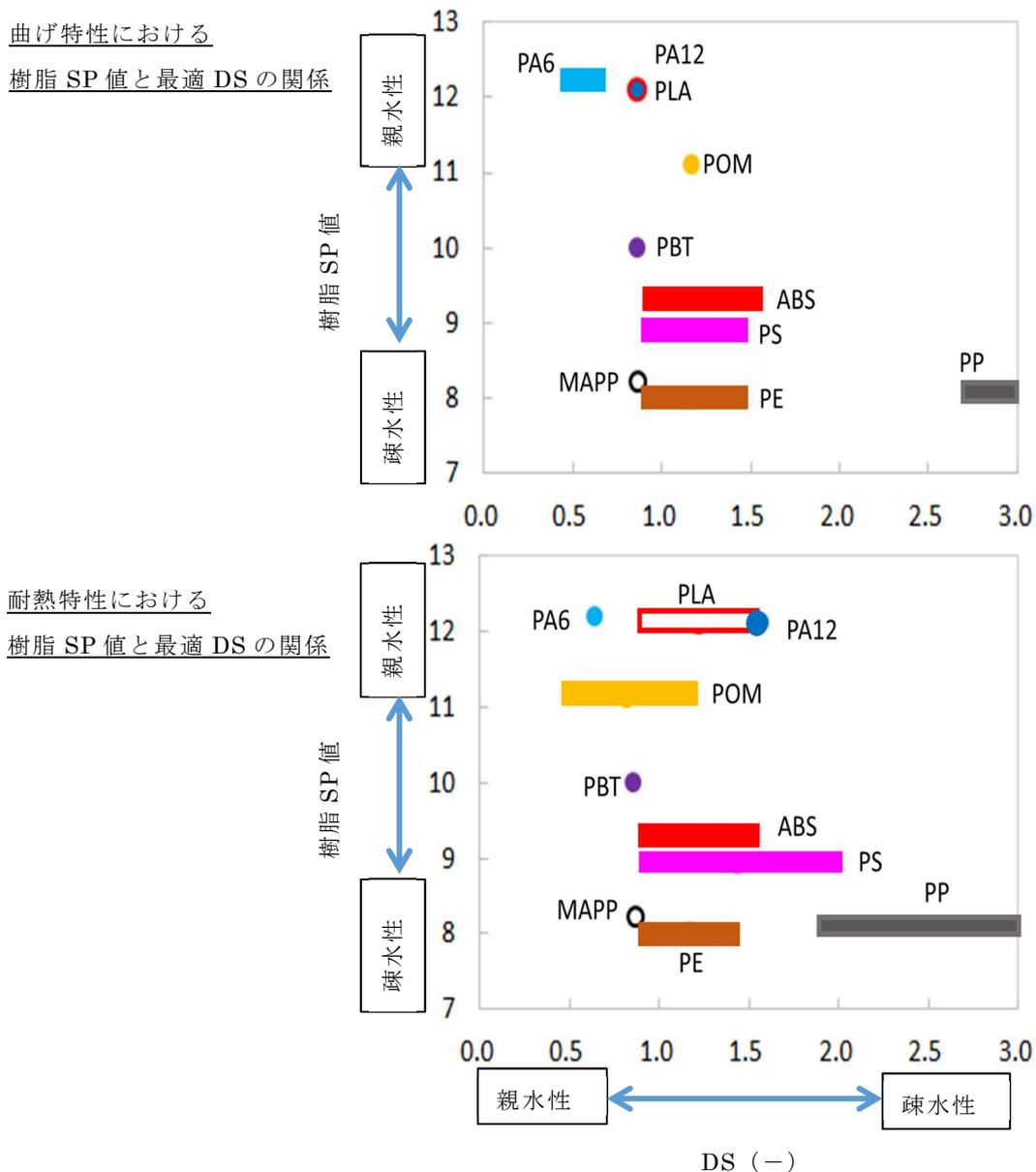


図Ⅲ-2.2.1.1- 62 変性リグノ CNF/PE 複合材料に構築されたセルロースの観察像 (上段) X-CT スキャン像, (下段) PE を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



図Ⅲ-2.2.1.1- 63 変性リグノ CNF/PE の耐熱性 (a1)荷重たわみ温度曲線-0.45MPa, (a2)1.80MPa, (b)線熱膨張曲線

図III-2.2.1.1- 64 に曲げ特性および耐熱性における樹脂 SP 値と DS の関係を示す。マトリックス樹脂によって最適な DS 値が異なることがわかる。親水性の高い PA6 は低 DS 値、PP、PS などは高 DS が最適値となっている。このように DS 値を選択することにより開発変成リグノパルプは様々な樹脂に対応できることが確認できた。また開発変性リグノパルプは 220℃以上の高融点の PA6、PBT 材料に対しても高い補強効果を発揮し、さらには従来の樹脂補強材であるガラス繊維、炭素繊維にはないマテリアルリサイクル性を備えていることがわかった。



図III-2.2.1.1- 64 樹脂 SP 値と最適 DS の関係 (a)曲げ特性, (b)耐熱性

2. 樹脂の水平展開

前項ではポリアミド (PA) 6、PA12、ポリ乳酸、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ABS 樹脂、ポリスチレン (PS)、マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE) を評価した。本項では、様々な樹脂の水平展開として、さらに表[3]-1-2 および表[3]-1-3 に示す材料について評価を実施した。表 2 はエンジニアリングプラスチックに分類されるポリマーであり、ポリカーボネート (PC) とそのアロイ材料である PC/ABS アロイ、PA66、変性ポリフェニレンエーテル (mPPE:PPE と PS のアロイ)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、表 3 は様々なポリアミド系ポリマーである。CNF 添加量はホロセルロースが 10wt% となるように調整した。

表Ⅲ-2.2.1.1- 10 変性リグノ CNF と複合化したエンジニアリングプラスチックマトリックス材料

ポリマー名称 ポリマー略称	ポリカーボネート PC	PC/ABSアロイ PC/ABS	ポリアミド66 PA66
構造			
融点(°C)	なし:加工設定温度280°C以上	なし:加工設定温度210~240°C以上	265

ポリマー名称 ポリマー略称	変性ポリフェニレンエーテル mPPE	ポリエチレンテレフタレート PET
構造		
融点(°C)	なし:加工設定温度 220~350°C	260

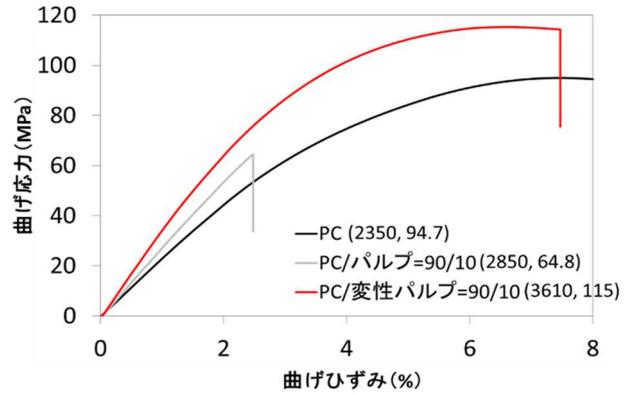
表Ⅲ-2.2.1.1- 11 変性リグノ CNF と複合化したポリアミドマトリックス材料

ポリマー名称 ポリマー略称	ポリアミドXD10 XD10	ポリアミド612 PA612	ポリアミド610 PA610
構造			
融点(°C)	190	218	223

ポリマー名称 ポリマー略称	ポリアミド6 PA6	ポリアミドMXD6 PAMXD6	ポリアミド66 PA66
構造			
融点(°C)	225	237	265



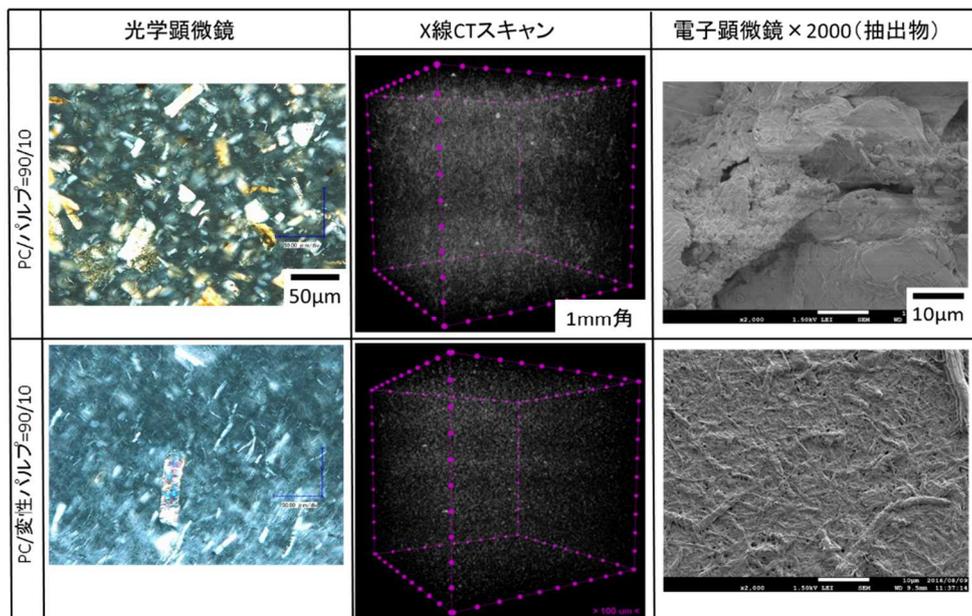
図Ⅲ-2.2.1.1- 65 変性リグノ CNF/PC の射出成形品の外観



図Ⅲ-2.2.1.1- 66 変性リグノ CNF/PC の曲げ 応力-ひずみ線図

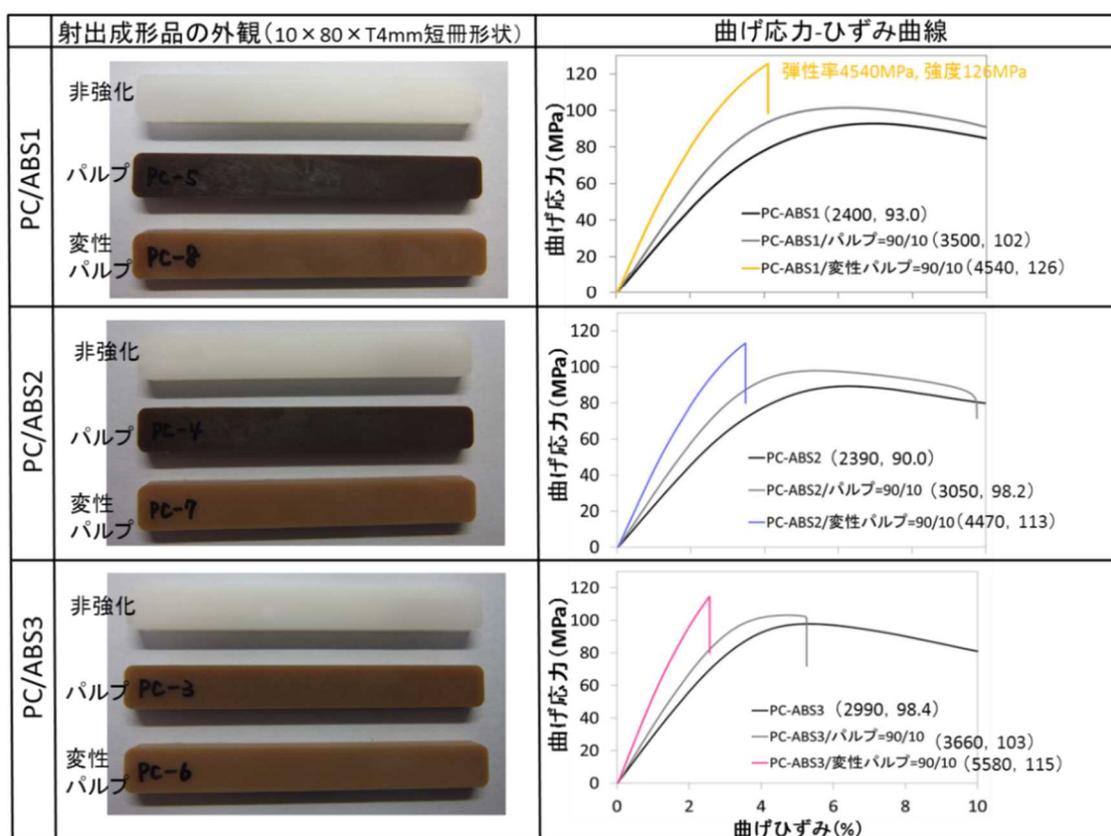
図Ⅲ-2.2.1.1- 65 に CNF/PC の射出成形品の外観を示す。その色味は非強化 PC では透明、未変性パルプ/PC では黒褐色、変性パルプ/PC では茶色であった。パルプを変性することにより劣化による着色が大きく低減された。

図Ⅲ-2.2.1.1- 66 に CNF/PC の曲げ応力-ひずみ線図を示す。図中 () 内は、曲げ弾性率および曲げ強度値 (単位は MPa) である。非強化ポリマーに対して未変性パルプ添加材料では、弾性率は高くなったものの破断ひずみおよび強度が著しく低下した。それに対して変性パルプは、弾性率が高まるとともに破断ひずみが増大し強度が向上した。これはセルロースの耐熱性および樹脂との相容性が向上したためであると考えられる。曲げ弾性率は、非強化に対して+54%、強度は+21%であり、高い補強効果を得ることができた。



図Ⅲ-2.2.1.1- 67 変性リグノ CNF/PC の CNF 分散状態の観察像 (光学顕微鏡, X-CT スキャン, 抽出セルロース繊維の電子顕微鏡像)

図Ⅲ-2.2.1.1- 67 に CNF/PC の CNF 分散状態の観察像（光学顕微鏡、X-CT スキャン、抽出セルロース繊維の電子顕微鏡像）を示す。光学顕微鏡像では、未処理パルプでは直径数十 μm の原料パルプと同径サイズでそのまま千切れているのに対し変性パルプでは解繊が進んでいる様子が観察された。X-CT スキャンでは、未処理パルプでは繊維形状が見えたが、変性パルプではそれが見えなくなった。さらに電子顕微鏡観察写真では、未処理パルプでは粗大な塊が存在、変性パルプでは解繊が進んでいた。つまり PC マトリックスでは、未変性パルプはナノファイバー化せず短繊維化しているだけなのに対し、変性パルプについては解繊が進み補強効果を発揮したと考えられる。ただしこれまで最も高い補強効果が得られている変性パルプ/PA6 と比較するとセルロースの短繊維化が進んでいるように見え、これは PC の高い加工温度が影響している可能性があると考え、PC に ABS をアロイ化した PC/ABS アロイの適用を試みた。PC に ABS をアロイ化することにより流動性の向上が図られ、混練時のせん断発熱の低減、そして加工温度を下げる事が可能となる。ここでは PC と ABS の混合組成などの異なる 3 種類の PC/ABS アロイをマトリックスとし CNF を熔融混練した。

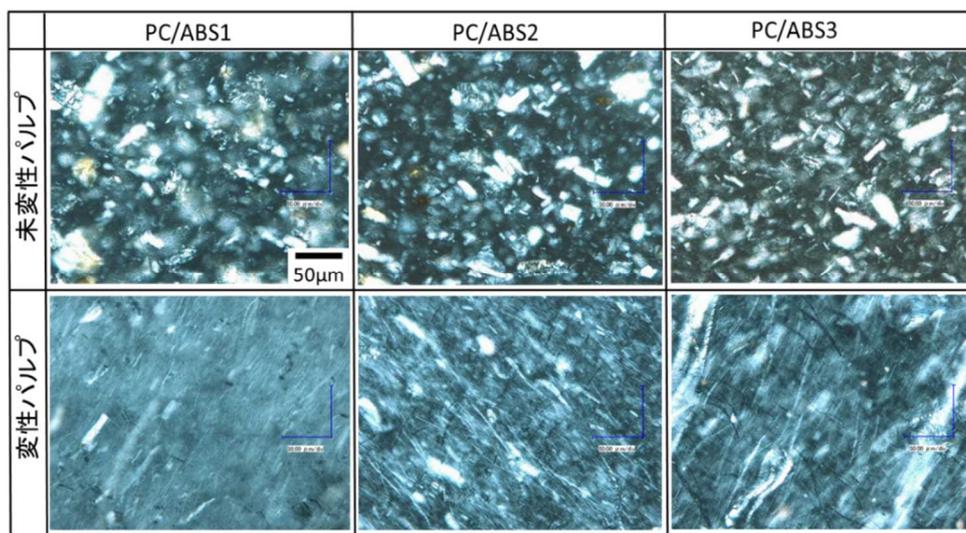


図Ⅲ-2.2.1.1- 68 PC/ABS1,2 および 3 と未変性・変性リグノ CNF との複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図

図Ⅲ-2.2.1.1- 68 に 3 種の PC/ABS1, 2 および 3 と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図を示す。PC/ABS1, 2 では未変性パルプ材料

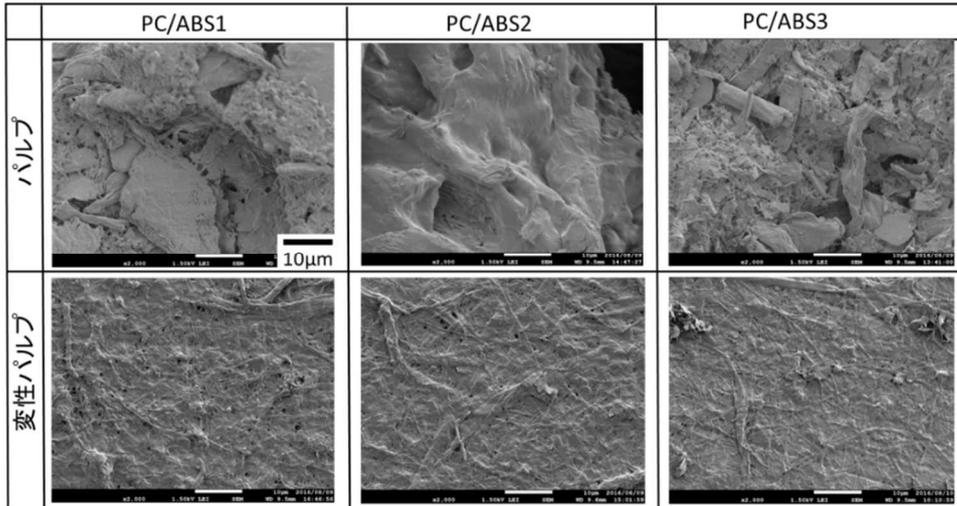
は濃く着色したが、変性を行うことにより着色が大きく低減した。一方 PC/ABS3 では、未変性パルプ添加材料の着色は PC/ABS1 および 2 の未変性パルプ添加材料よりも低減され、変性パルプでは最も着色が低減された。これらはセルロースの耐熱性の向上と PC/ABS アロイによる加工性向上の両方がもたらしたものであると考えられる。マトリックスの特性が低い PC/ABS1 および 2 では、曲げ弾性率が 90%、強度が 30%程度以上向上する高い補強率が発現し、マトリックス物性の高い PC/ABS3 の複合材料では弾性率 5.6GPa、強度 115MPa の高い絶対値を得ることができた。

図[3]-1-41 に PC/ABS 複合材料の光学顕微鏡写真を示す。未変性パルプは、いずれの PC/ABS とも、先の PC のみのマトリックスと同様に解繊が進まず千切れている様子が見られた。それに対して変性パルプは、劇的に解繊が進んでいた。成形品の着色が強めのポリカ/ABS1、2 では、繊維が短くなり、着色の少なかった PC/ABS3 では、繊維長が維持されているように見えた。



図Ⅲ-2.2.1.1- 69 PC/ABS1,2 および 3 と未変性・変性リグノ CNF との複合材料の光学顕微鏡像

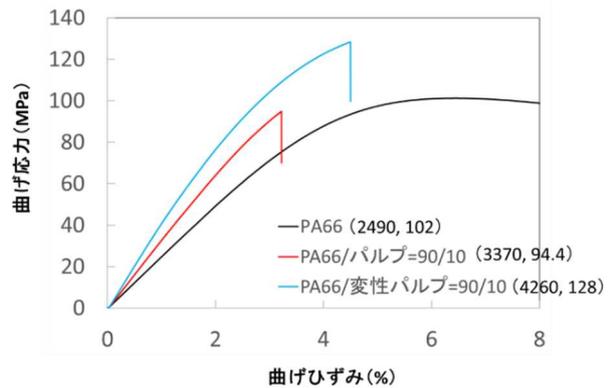
図Ⅲ-2.2.1.1- 69 にその抽出した繊維の電子顕微鏡写真を示す。PC/ABS のタイプにより繊維の解繊度合いが異なるものの、いずれも変性により劇的に解繊が進んでいた。以上のように、PC 系の材料への CNF の適用においては、PC 単体マトリックスでも補強効果を得ることができるが、PC/ABS アロイを使用することにより、劣化を抑えて着色の低減および物性のさらなる向上が可能である。



図Ⅲ-2.2.1.1- 70 PC/ABS1,2 および 3 と未変性・変性リグノ CNF との複合材料の抽出セルロースの電子顕微鏡像



図Ⅲ -2.2.1.1- 71 変性リグノ CNF/PA66 の射出成形品の外観



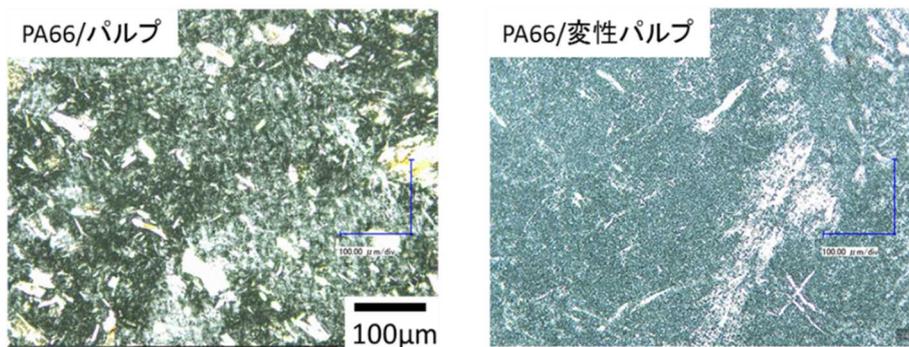
図Ⅲ-2.2.1.1- 72 変性リグノ CNF/PA66 の曲げ応力-ひずみ線図

図Ⅲ-2.2.1.1- 71 に CNF/PA66 の射出成形品の外観を示す。その色味は、非強化 PA66 では乳白色、未変性パルプ/PA66 では黒褐色（シルバー発生）、変性パルプ/PA66 では濃茶色（シルバーなし）であった。パルプを変性することにより劣化による着色および分解ガスによると思われるシルバーが低減された。

図Ⅲ-2.2.1.1- 72 に CNF/PA66 の曲げ応力-ひずみ線図を示す。非強化ポリマーに対して未変性パルプ添加材料では、弾性率は高くなったものの破断ひずみおよび強度が著しく低下した。それに対して変性パルプは、弾性率が高まるとともに破断ひずみが増大し強度が向上した。これはセルロースの耐熱性および樹脂との相容性が向上したた

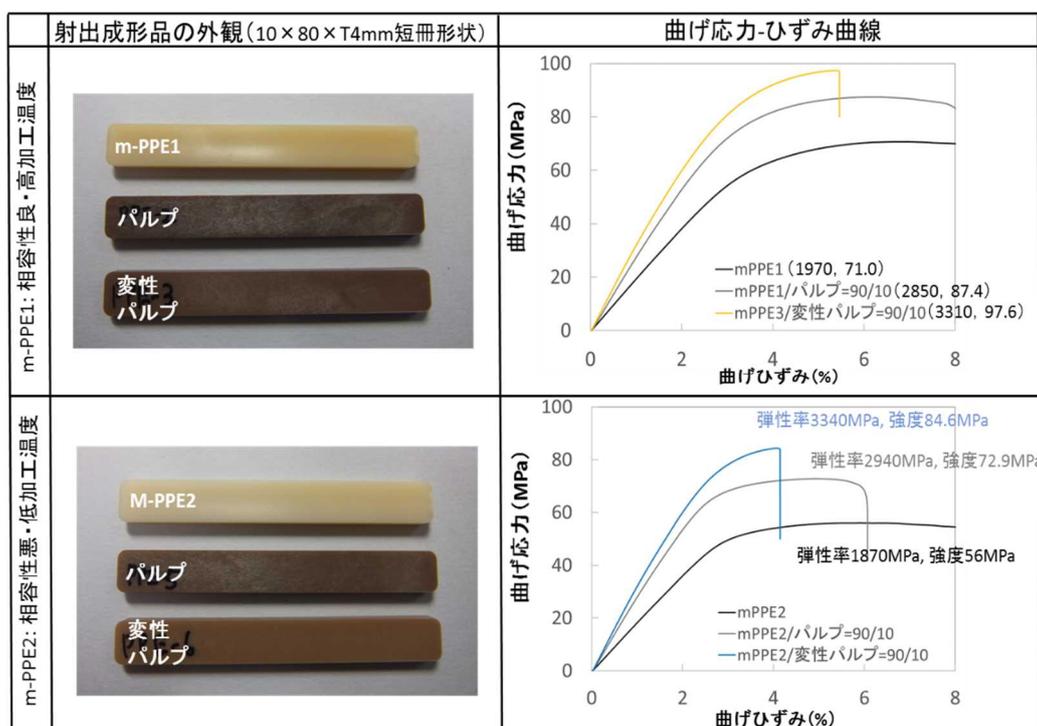
めと考えられる。曲げ弾性率は、非強化に対して+71%、強度は+25%であり、高い補強効果を得ることができた。

図Ⅲ-2.2.1.1- 73 に CNF/PA66 の CNF 分散状態に関する光学顕微鏡像を示す。変性によりセルロースの解繊性・分散性は大きく向上しているが、短繊維化も進んでおり、これには PA66 の高い加工温度が影響しているものと考えられる。



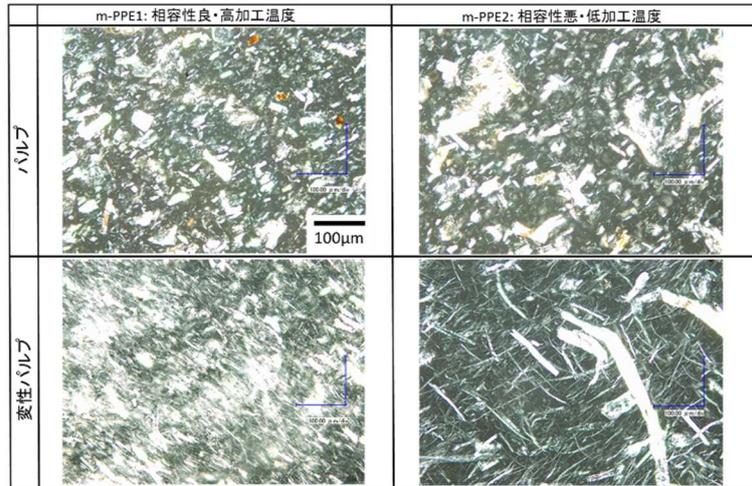
図Ⅲ-2.2.1.1- 73 変性リグノ CNF/PA66 の CNF 分散状態の光学顕微鏡像

図Ⅲ-2.2.1.1- 74 に 2 種の mPPE1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図を示す。mPPE は、PPE とポリスチレン(PS)の完全相容系アロイであり、ベース材料の PPE に対して PS の混合比率を変えることにより、用途に応じた加工性、融点の調整が行われる。成形品の着色については、mPPE2 の方が小さくなったが、曲げ強度は着色の強い mPPE1 の方が相当高くなり「着色が少ない方が劣化が抑えられ良物性となる」という PC 系材料の結果とは逆の結果となった。加工温度は PS の混合比率が多いほど低くなり CNF にとっては有利となるが、上述の検討において PS と CNF は相容性が良くないことがわかっている。つまり mPPE2 では、mPPE の PS 比率が多くなることにより加工温度が抑えられ着色が抑えられるが、PS 比率が増えたことにより CNF との相容性が悪くなり曲げ強度の向上が小さい。それに対して mPPE1 では、mPPE の PS 比率が少なく加工温度が高くなり着色が大きい分 CNF との相容性が良く曲げ強度が高くなったと考えられる。



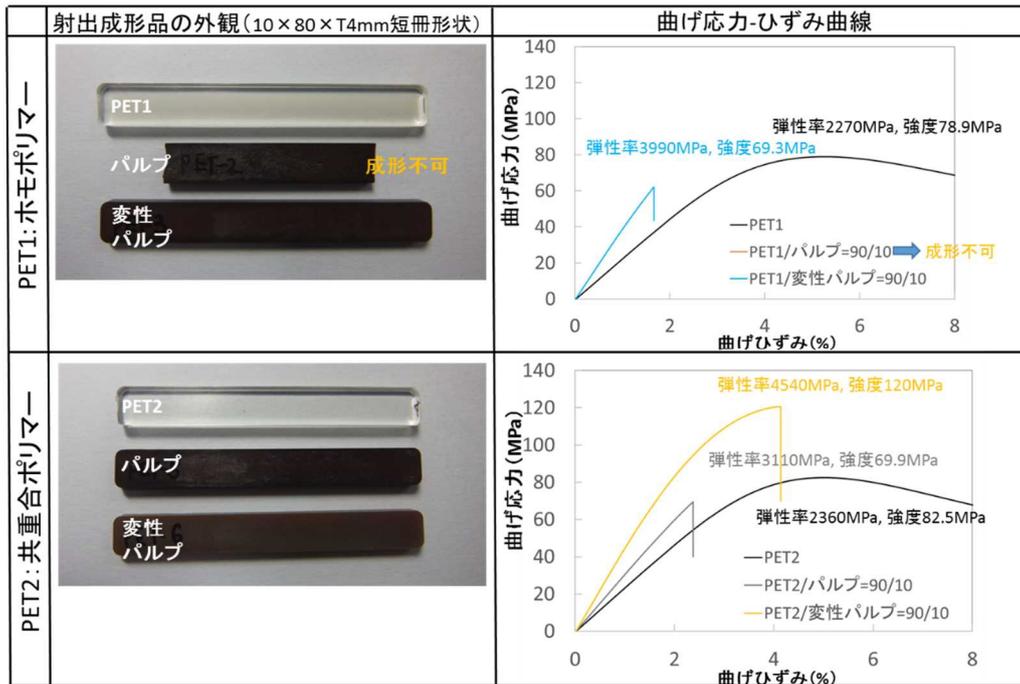
図Ⅲ-2.2.1.1- 74 mPPE/1 および 2 と未変性、変性リグノ CNF との複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図

図Ⅲ-2.2.1.1- 75 に mPPE1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像を示す。各々の変性パルプを見ると相容性の良い mPPE1 では、繊維が解繊されているが繊維長が短い様子が見られる。それに対して相容性が悪く加工温度の低い mPPE2 では、解繊は進んでいないが、繊維長が長くなっていた。



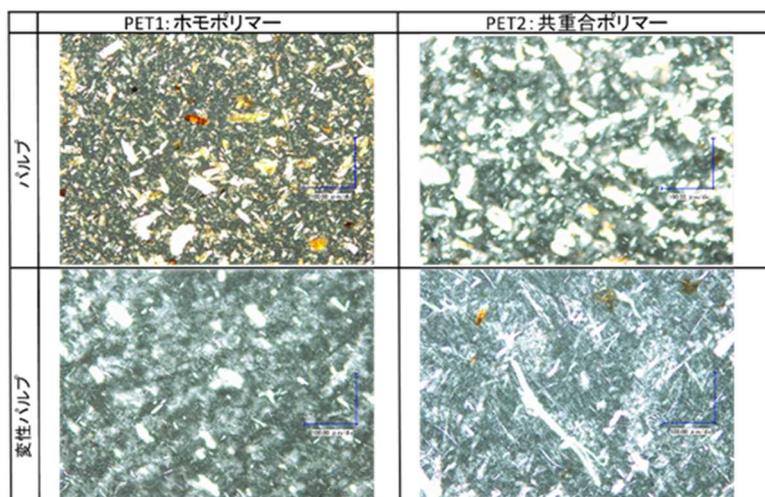
図Ⅲ-2.2.1.1-75 mPPE1 および 2 と未変性・変性リグノ CNF との複合材料の光学顕微鏡像

図Ⅲ-2.2.1.1-76 に PET1:PET ホモポリマーおよび PET2:共重合 PET (PET ホモポリマーよりも低加工温度) と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図を示す。ホモポリマーについては、未処理パルプは着色が激しいうえ脆くなり、金型からの取り出し時に割れてしまい曲げ試験ができなかった。それに対して変性パルプは、成形はできるものの物性は向上しなかったこと。このことから、PET ホモポリマーへの CNF の適用は厳しいと言える。今後は変性度合いを変えることにより、さらに耐熱性を向上させた変性パルプを用いるなどの必要があると考えられる。一方共重合 PET では、変性パルプを使用することにより着色低減と大きな補強効果 (曲げ弾性率+92%、曲げ強度+45%) を得ることができた。



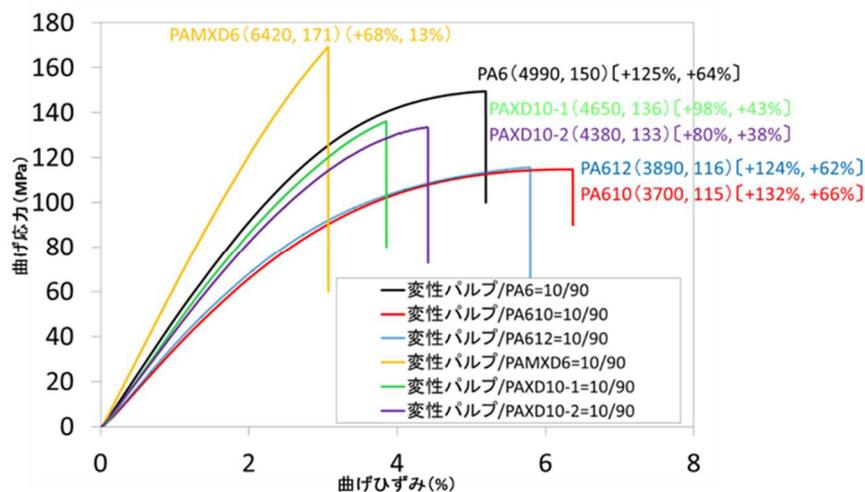
図Ⅲ-2.2.1.1- 76 PET1 および 2 と未変性、変性リグノ CNF との複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図

図Ⅲ-2.2.1.1-77 に PET1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像を示す。PET ホモポリマーでは未処理・変性パルプとも短繊維化が起り、共重合 PET では未変性パルプは短繊維化、変性パルプは解繊し繊維長が維持されている様子が見られた。



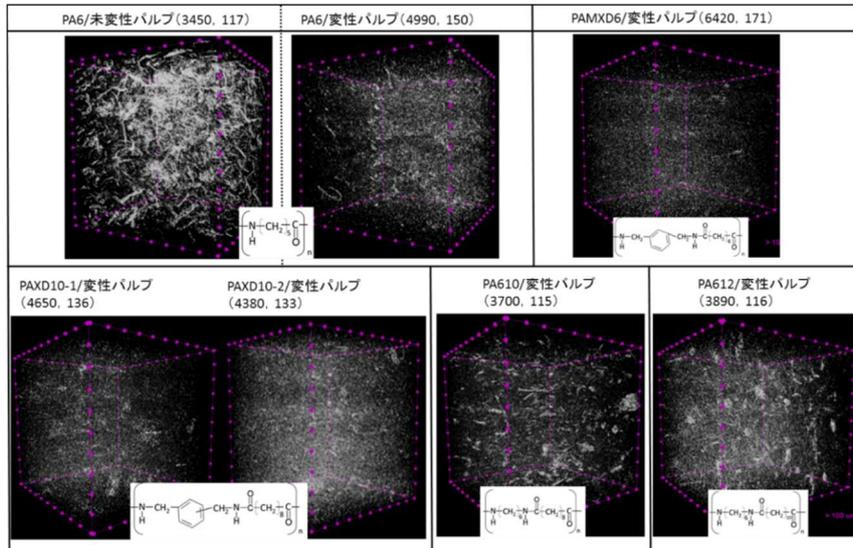
図Ⅲ-2.2.1.1- 77 PET1 および 2 と未変性、変性リグノ CNF との複合材料の光学顕微鏡像

図Ⅲ-2.2.1.1- 78 に CNF を複合化した様々な PA 樹脂の曲げ応力-ひずみ線図を示す。() 内は、上述と同様に曲げ弾性率および曲げ強度値を示し、[]内は各々のニート（非強化）材料に対する向上率を示している。ニート材料の曲げ弾性率および強度が低い PA612、PA610 では、曲げ弾性率+130%程度、曲げ強度+60%以上の高い補強効果が得られた。ニート材料の曲げ弾性率および強度が高い PAXD10-1 および PAXD10-2 は、補強効果は曲げ弾性率+100%、曲げ強度 40%程度であり十分な補強効果が得られた。そして PAMXD6 については、ニート材料が高物性である上に CNF の補強が加算されることにより、曲げ弾性率 6420MPa、曲げ強度 171MPa の高い絶対値を達成することができた。



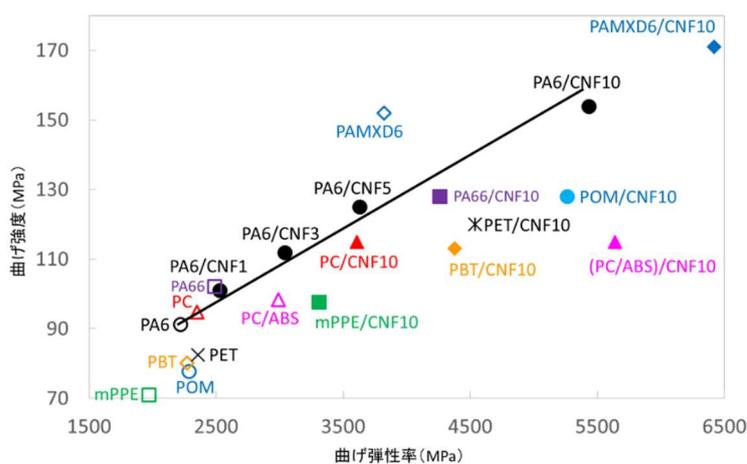
図Ⅲ-2.2.1.1- 78 変性リグノ CNF/様々な PA 樹脂の曲げ応力-ひずみ線図

図Ⅲ-2.2.1.1- 79 に CNF と様々な PA 樹脂（PA6 を含む）の CNF 分散状態の X-CT スキャン像を示す。未変性パルプ/PA6 複合材料は繊維が数十 μm の直径で分散していた。それに対して変性パルプ/PA6 複合材料は分散が進み、繊維が見えなくなった。他の PA マトリック材料についても変性パルプを添加することにより分散は良好となったが、分散の優劣は PA6 > PAMXD6 > PAXD10-1 > PAXD10-2 > PA610 > PA612 の順であった。分散状態と分子構造とを照らし合わせるとアミド結合間の短い PA ほど分散が良いことが明らかとなった。アミド結合は極性が強いことから、PA の 1 分子内にアミド結合の繰り返しが多い材料ほど極性の高い変性 CNF との相容性が良くなり、分散性が向上したものと考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.1- 79 図[3]-1-51 変性リグノ CNF と様々な PA 樹脂（PA6 を含む）の CNF 分散状態の X-CT スキャン像

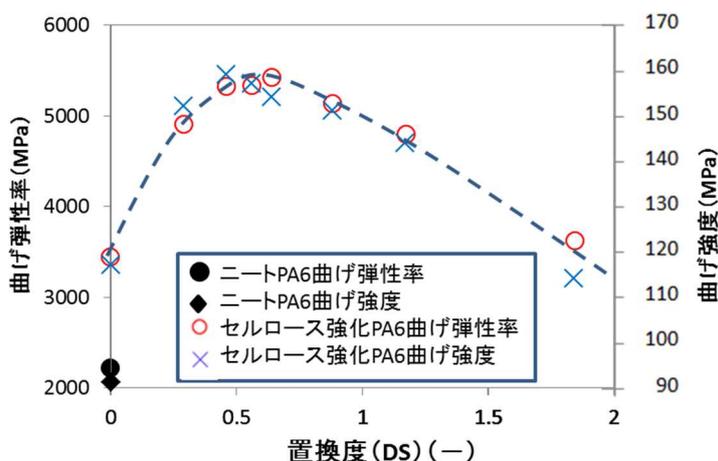
図Ⅲ-2.2.1.1- 80 に比較材料として PA6 マトリックス材料を加え曲げ強度と曲げ弾性率の関係をプロットした。これまでに高い補強効果が得られていた CNF/PA6 材料と比較して、多くの樹脂でそれに劣らない曲げ特性を発揮している。耐熱性、相容性を兼ね備えた開発変性 CNF は、ほとんどのエンジニアリングプラスチックやポリアミド材料への適合性があることが明らかとなった。



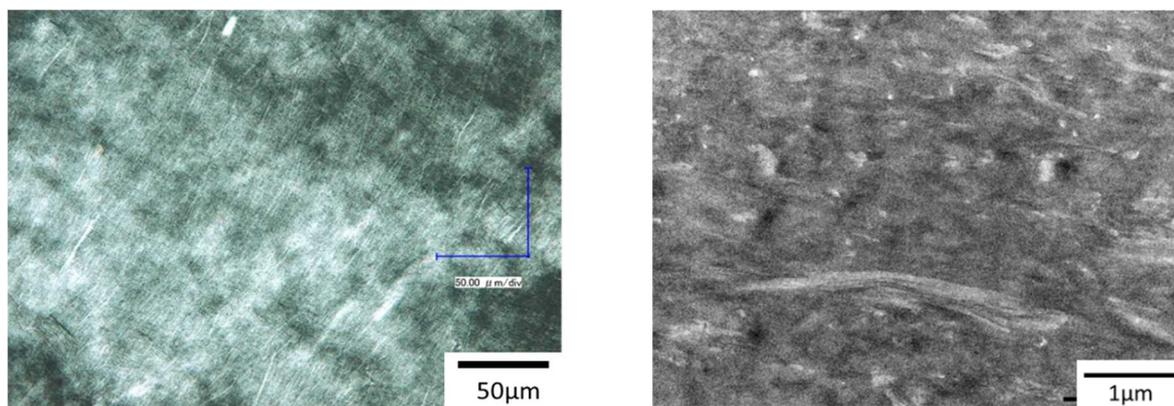
図Ⅲ-2.2.1.1- 80 図[3]-1-52 まとめ:高加工温度樹脂, 様々な PA 樹脂の強度 vs. 弾性率

3. CNF 強化ポリプロピレンの開発

京都プロセスの特徴、優位性の一つである「パルプ直接混練法」においては、セルロースとの相容性良好な樹脂マトリックスであれば、変性パルプを混練押出 1 パスするだけで直径数十ミクロンのパルプを数十 nm～数百 nm のナノセルロースにまで解繊することが可能である。図[3]-1-53 および図[3]-1-54 に京都プロセスにより得られた CNF/ポリアミド 6(PA6)の曲げ特性とアセチル化置換度 (DS) の関係、および PA6 におけるセルロースの分散観察写真を示した。PA6 は融点が 225°C 以上の材料であり、従来のセルロース補強材は添加することができなかったが、京都プロセスの変性セルロースでは、耐熱性が向上することにより問題なく補強が行える。図Ⅲ-2.2.1.1- 80 では曲げ弾性が DS0.5 付近で 2.5 倍、曲げ強度 1.8 倍まで向上している。



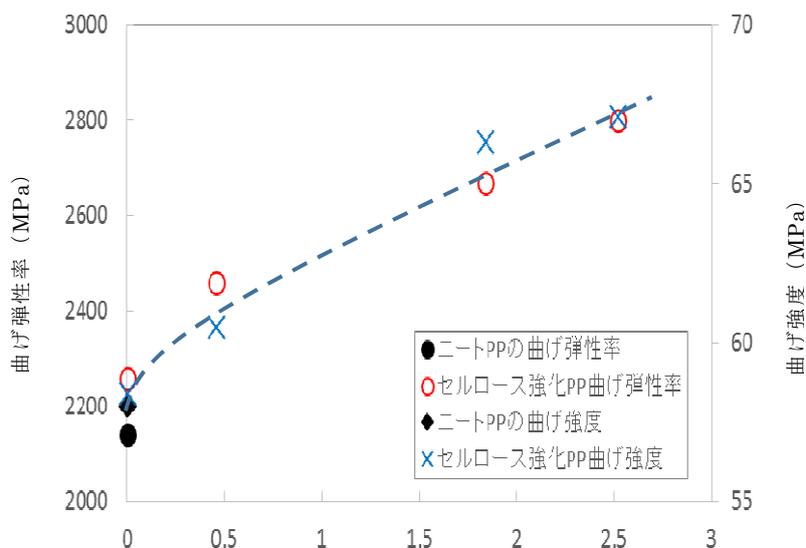
図Ⅲ-2.2.1.1- 81 変性リグノ CNF/PA6 の曲げ特性と DS の関係



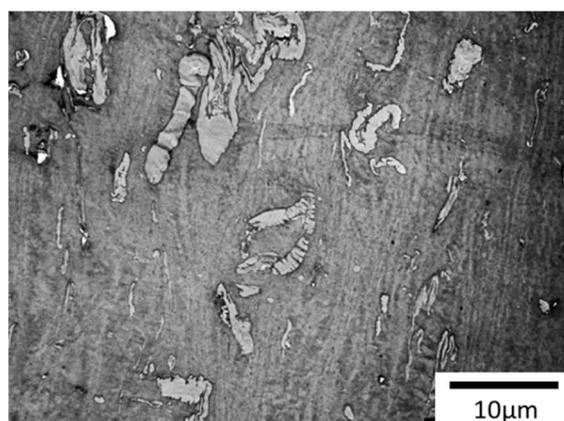
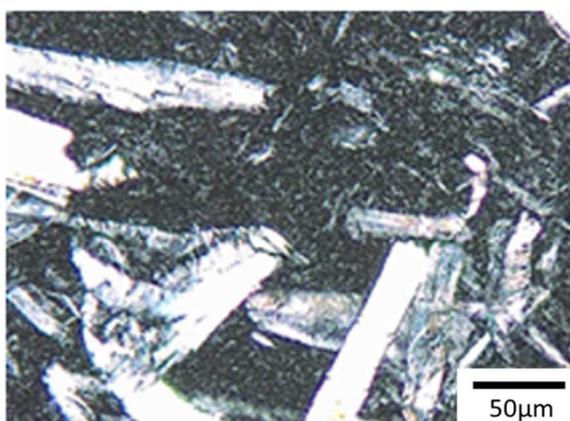
図Ⅲ-2.2.1.1- 82 PA6 マトリックスにおけるリグノ CNF の分散観察写真
左：光学顕微鏡、右：TEM

図Ⅲ-2.2.1.1- 82 の光学顕微鏡観察写真においては、直径数十 μm のパルプ繊維は存在せず、パルプが CNF 化した白いモヤが全領域に存在していた。またその透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真においては多くが 300nm 以下の CNF として存在していた。このように PA6 のような極性のある材料に対しては、高い分散性、補強効果を得ることができ

ている。一方、図Ⅲ-2.2.1.1-83 および図Ⅲ-2.2.1.1-84 に CNF 強化ポリプロピレン (PP) 材料の曲げ特性と DS の関係、および PP におけるセルロースの分散観察写真を示した。このデータを得た 2015 年度時点では、曲げ弾性率が 1.3 倍、曲げ強度は僅かしか向上していなかった。光学顕微鏡写真では、原料パルプと同程度の太さの粗大な繊維が多くを占め、TEM 像においてもセルロース塊が存在しており、PA6 マトリックスの分散状態、物性には全く及ばない状況であった。

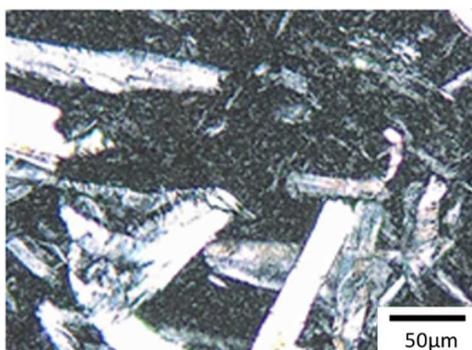


図Ⅲ-2.2.1.1- 83 変性リグノ CNF/PP の曲げ特性と DS の関係

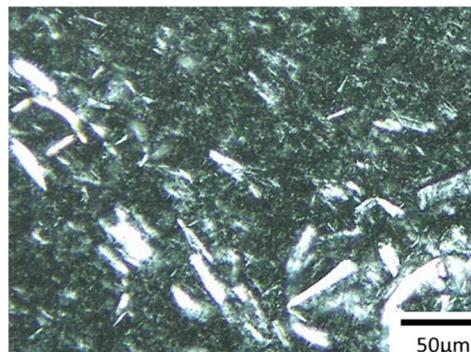


図Ⅲ-2.2.1.1- 84 PP マトリックスにおけるリグノ CNF の分散観察写真 左：光学顕微鏡、右：TEM

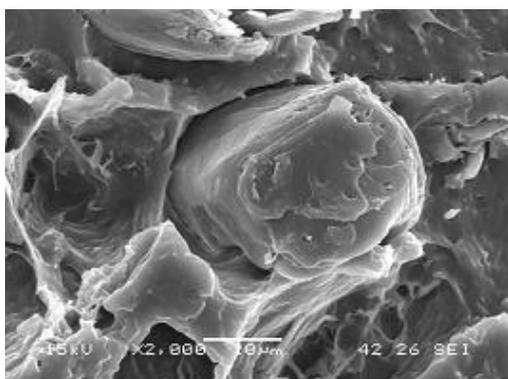
(1) 解れず分散不良



(2) 解そうとすると千切れる

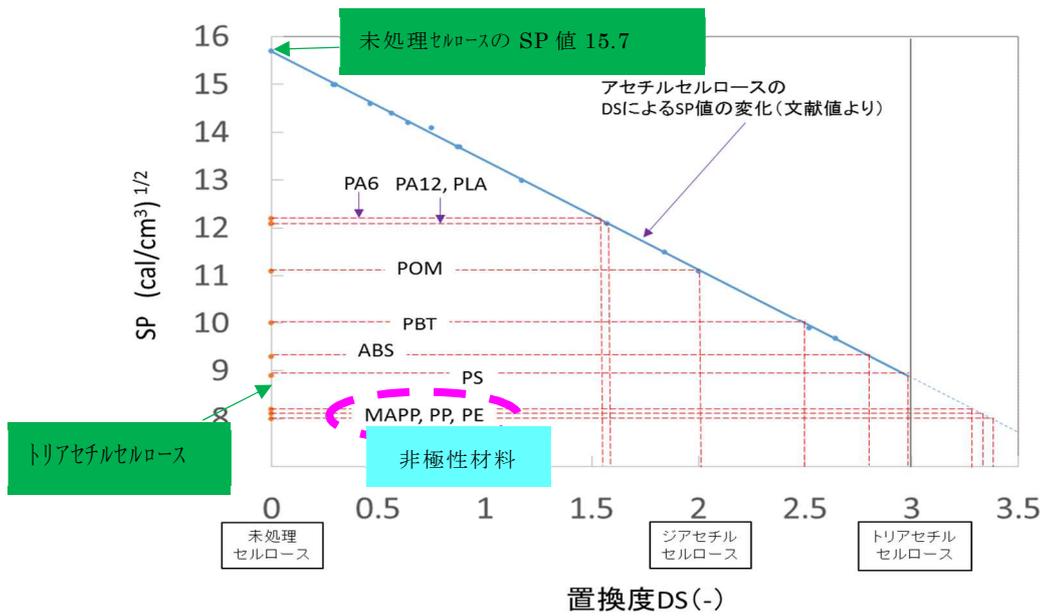


(3) セルロース/樹脂の界面接着が弱い

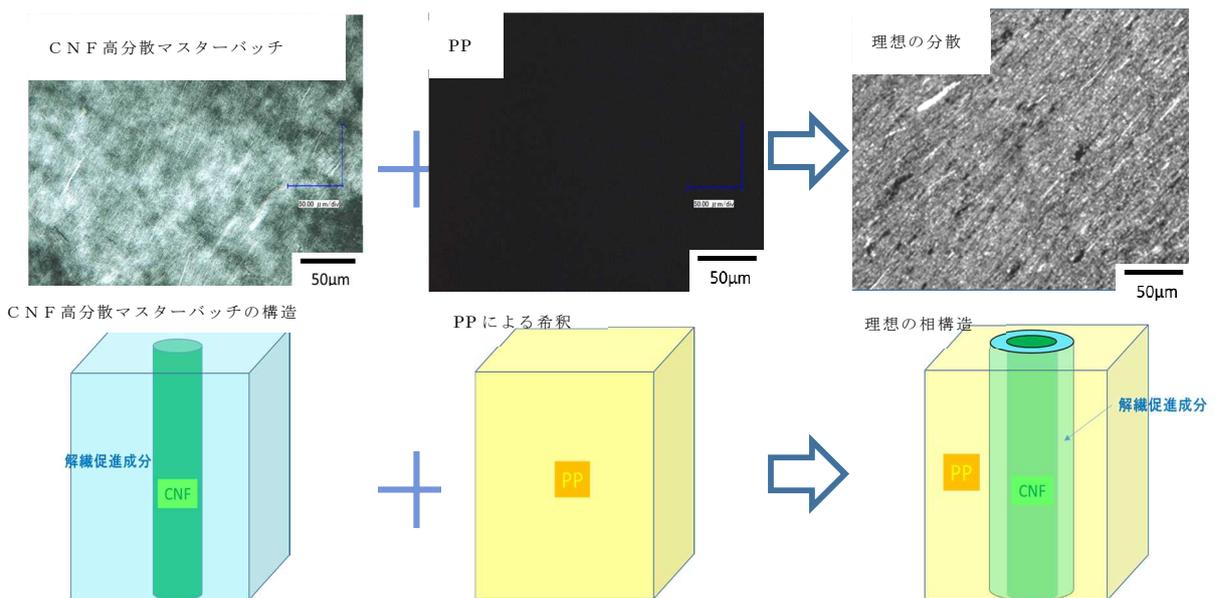


図Ⅲ-2.2.1.1- 85 PPマトリックスにリグノCNFを混合した場合に起こる問題

図Ⅲ-2.2.1.1- 85にPPにおいてPA6のような補強効果が得られない理由を示す。PPとパルプを押し出機で熔融混練すると、パルプが解れず分散不良となる(図[3]-1-57-1)。そこで解れないので大きな力で解そうと負荷をかけるとパルプは解れずに千切れる(図Ⅲ-2.2.1.1- 85-2)。また繊維と樹脂の界面が接着しないという現象も起こると考えられる(図Ⅲ-2.2.1.1- 85-3)。なぜ同じ変性パルプを用いているにも関わらずPA6とPPではこのような違いがあるのか、その大きな原因は変性セルロースと樹脂の相容性にあると考えられる。図Ⅲ-2.2.1.1- 86は縦軸に溶解度パラメーター(SP値)、横軸にセルロースのDSを示した図である。SPが大きい値の材料は極性があり親水性が高く、小さい値の材料は非極性で親油性が高くなる。一般的にSPが近い値の材料どうしは相容性が良く、離れた値の材料どうしは相容性が悪いと判断することができる。未処理のセルロースのSPは15.7であり親水性の素材であり、これをアセチル化することにより疎水化することができる。これによりDS値が上がるほどSPが低下し、仮に全てのセルロース水酸基を変性するとSPは直線近似で8.8となる。それに対してPPのSPはそれよりも低い8程度であり、高変性にしてもPPとの相容性を得るのは簡単ではないということがわかる。したがってセルロースのSPを下げるだけでなく、樹脂のSPを上げる工夫が必要であると考えられ、これまでにマレイン酸変性PP(MAPP)の添加なども行ってきた。しかしながら複合材料物性、パルプの解繊性、セルロースの分散という点では、MAPP添加のみでは全く不十分であった。そこで本検討では、様々な技術の複合により分散性と補強性の向上を目指した。



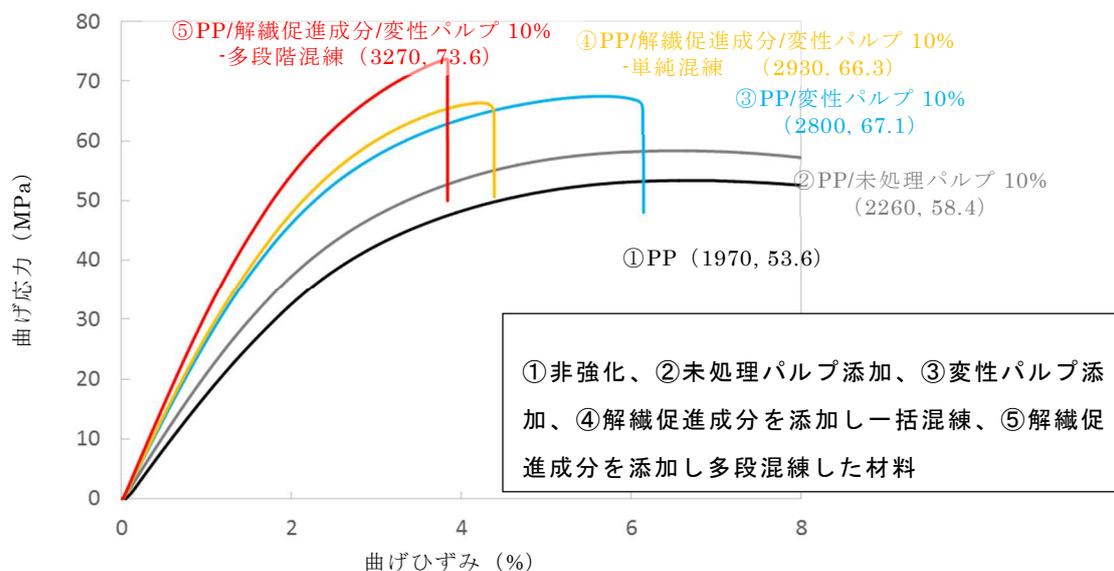
図Ⅲ-2.2.1.1- 86 セルロースにアセチル基を導入することによる SP と DS の関係と代表的な熱可塑性樹脂の SP 値とそれに対応したアセチルセルロースの DS



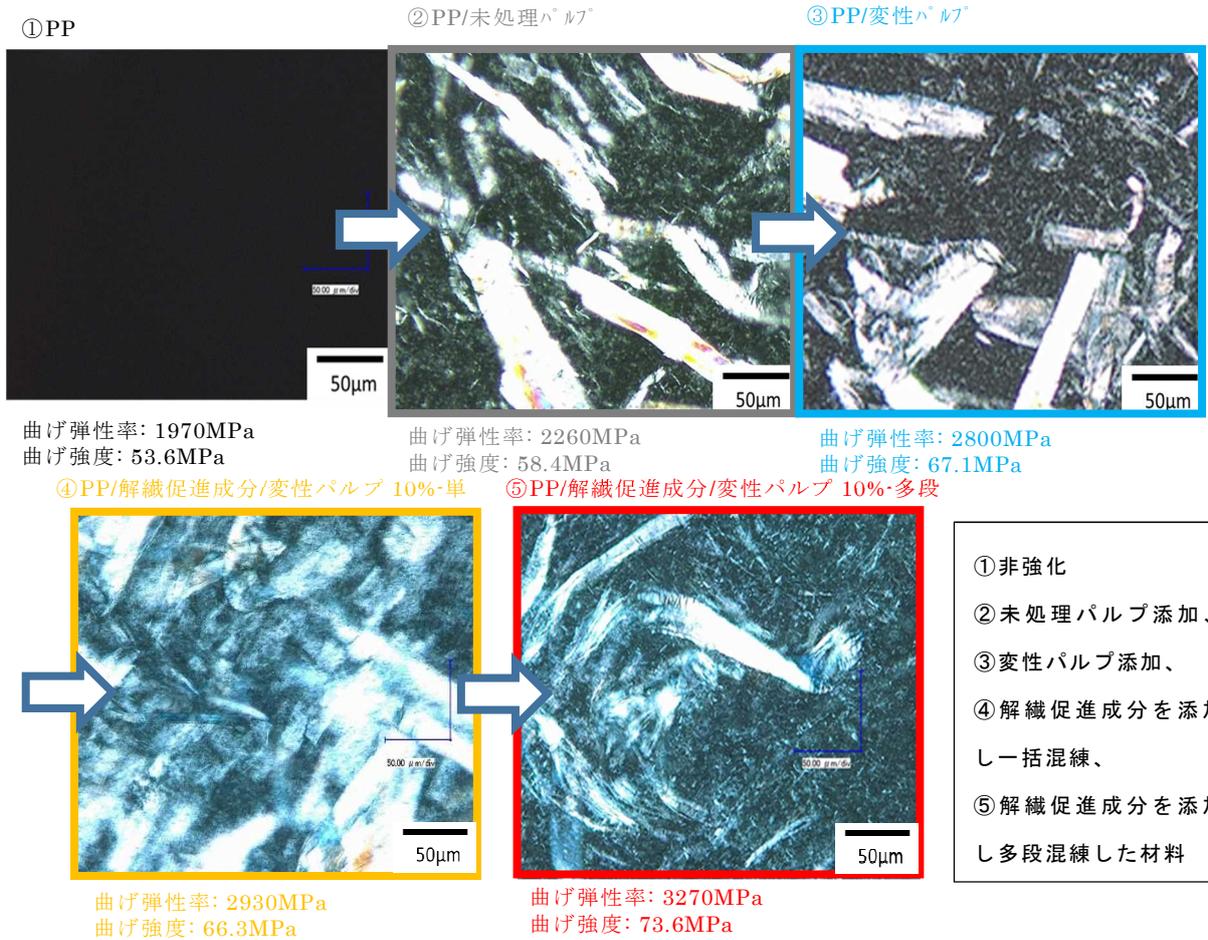
図Ⅲ-2.2.1.1- 87 最適な CNF 強化 PP 材料の材料作製および構造のイメージ

PP マトリックスでは、変性パルプは解れない、千切れる、CNF との界面接着が弱い。これらを解決する手段として、まずはパルプを千切らずに解すことを考えた。その材料作製および構造のイメージを図Ⅲ-2.2.1.1- 87 に示す。まず変性パルプと相容性の良い極性材料（解繊促進成分）を先に混練し、CNF 高分散マスターバッチを作製する。これを PP で希釈し、PP 内に良好な CNF 分散状態を得ようと考えた。これにより PP-解繊促進成分-CNf の三相の理想構造が構築されるのではないかとのことである。この理想構造では、CNF が良好に分散し、その周りに極性の解繊促進成分があり、さらに PP に変性ポリオレフィン少量添加しておけば、全ての界面が接着した良好な材料となる。

①非強化 PP、②未処理パルプ添加 PP、③変性パルプ添加 PP、④解繊促進成分を添加し一括混練 PP、および⑤解繊促進成分を添加し多段混練した PP の曲げ応力ひずみ線図を図Ⅲ-2.2.1.1- 88 に示す（何れもセルロース成分の添加量は 10wt%）。④PP/解繊促進成分/変性パルプを一括で押出機にフィードした材料は、解繊促進成分の無い③変性パルプ添加材料よりも曲げ弾性率は向上するものの曲げ強度は向上しなかった。これに対し予め解繊促進成分により解繊をしてから PP による希釈混練を行った⑤多段混練材料では、曲げ弾性率だけでなく、曲げ強度も向上することがわかった。

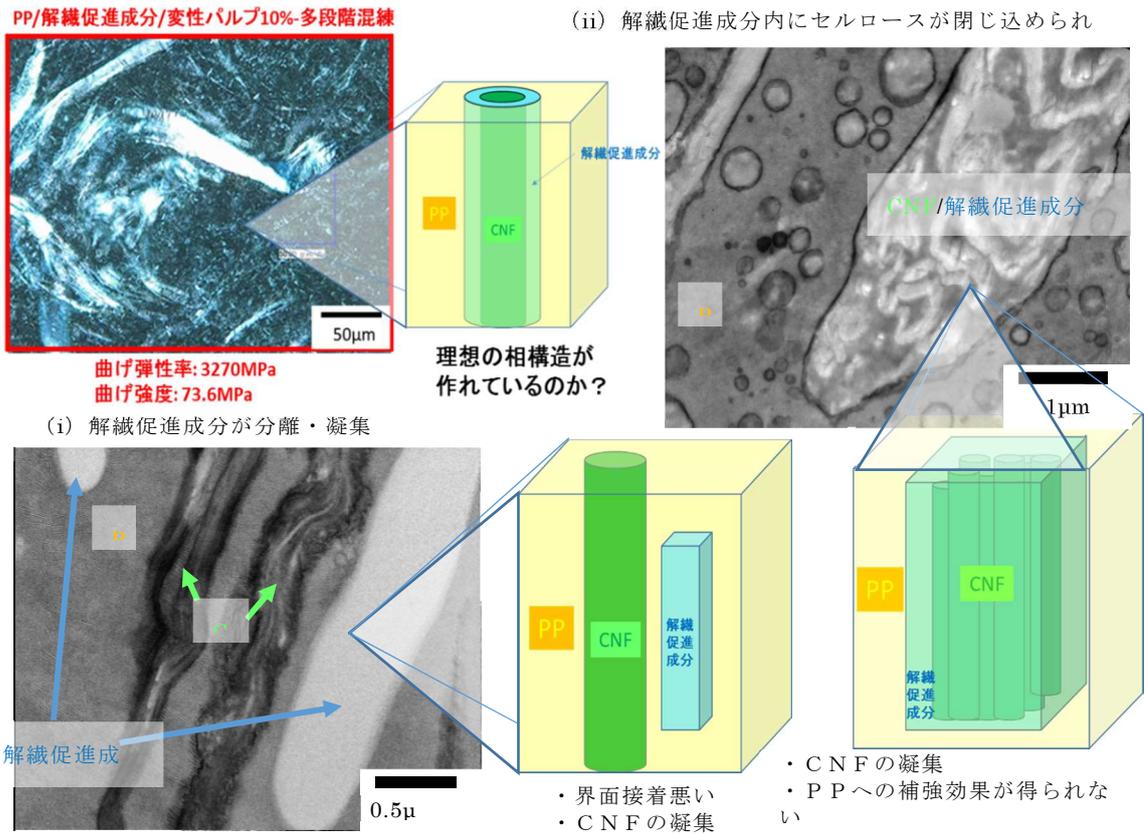


図Ⅲ-2.2.1.1- 88 変性リグノ CNF 強化 PP の曲げ応力-ひずみ線図



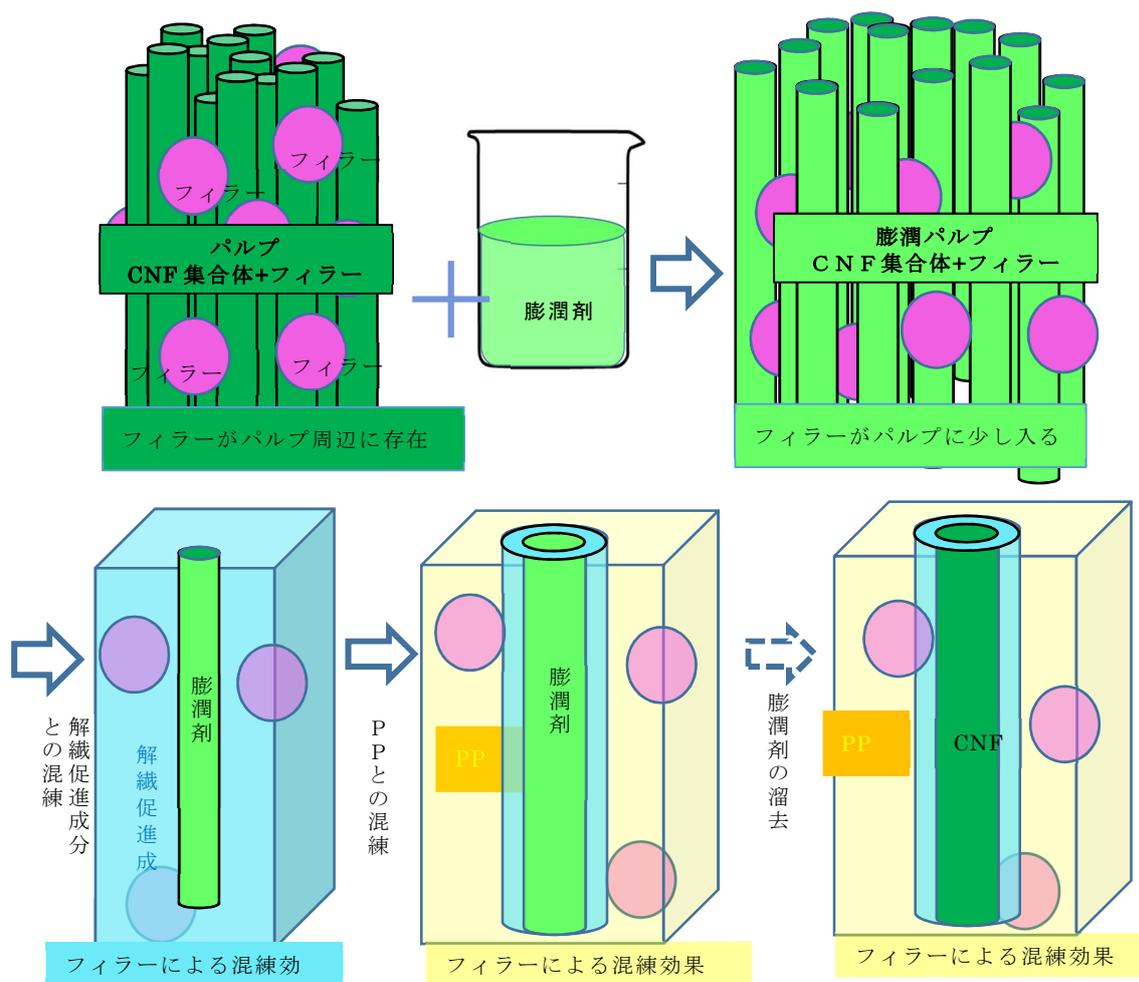
図Ⅲ-2.2.1.1- 89 変性リグノ CNF 強化 PP におけるセルロースの光学顕微鏡写真

ここまでの曲げ特性および分散状態の変遷を図Ⅲ-2.2.1.1- 89 にまとめた。①非強化 PP の曲げ弾性率 1970MPa、曲げ強度 53.6MPa、②未処理パルプ 10%添加 PP の曲げ弾性率 2260MPa、曲げ強度 58.4MPa であり、まだ原料パルプと同様の太さの繊維が分散していた。③変性パルプを添加することにより、曲げ弾性率 2800MPa、曲げ強度 67.1MPa となり、少し解繊が進むが原料パルプからの顕著な解繊は見られなかった。次に④一括混練で解繊促進成分を添加することにより、曲げ弾性率 2930MPa、曲げ強度 66.3MPa、さらに⑤解繊促進成分を添加し段階を踏んで混練した材料では分散が向上し、曲げ弾性率 3270MPa、曲げ強度 73.6MPa まで物性が向上した。しかしながら PA6 では、前述のように曲げ弾性率 2.5 倍、曲げ強度 1.8 倍に向上しており、依然として不十分な物性であると言える。またパルプの解繊、CNF 分散も PA6 マトリックスとは比較にならないほど悪い。



図Ⅲ-2.2.1.1- 90 CNF 強化 PP における変性リグノ CNF の TEM 写真 (⑤解繊促進成分を添加し多段階混練した材料)

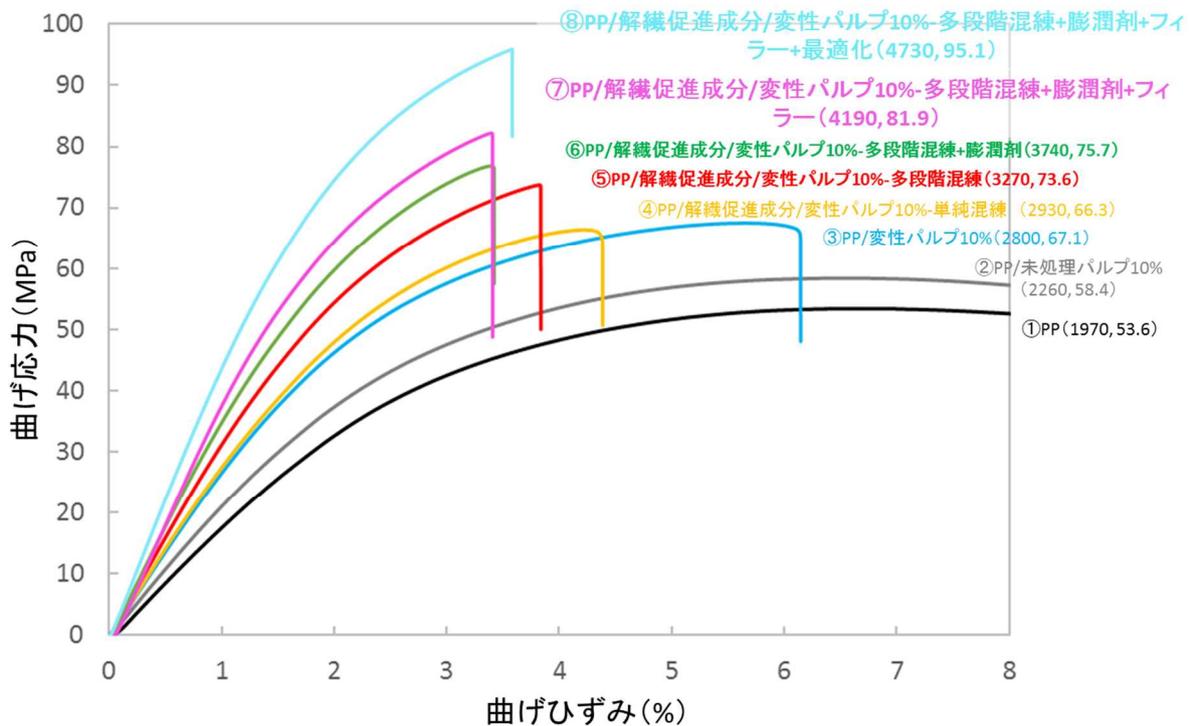
そこで④解繊促進成分を添加し多段階混練した材料について、PP-解繊促進成分-CNFの三相の理想構造が構築されているかを透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により検証した (図Ⅲ-2.2.1.1- 90)。いくつかの解繊促進成分を試したところ、大きく分けて2種類の望んでいない構造が形成されていることが分かった。一つ目は、(i)解繊促進成分が分離凝集している構造である。理想の構造では解繊促進成分が繊維と PP の間に位置するのに対し、繊維から離れ、PP マトリックス内に分離凝集していた。これでは PP マトリックスに応力が負荷されても繊維に力が伝達されず、力学的特性の向上にはつながらないと考えられる。二つ目は、(ii)解繊促進成分内に CNF が閉じ込められて、その内部で CNF が凝集してしまっている構造である。広い PP の海に CNF が島として微細分散しており十分な特性が発揮されないと考えられる。このような望まない構造を如何に理想の構造に変化させるのかを検討した。まずは、繊維の凝集を抑制することを念頭に置いた検討を進めた。



図Ⅲ-2.2.1.1- 91 膨潤剤およびフィラーを用いた CNF 強化 PP 材料の混合プロセスと材料構造のイメージ

図Ⅲ-2.2.1.1- 91 に材料の作製イメージ図を示す。先ほどの解繊促進成分を添加し段階を踏んで混練するプロセスにパルプ膨潤剤を加えた。まず CNF の集合体であるパルプに膨潤剤を含浸させ、CNF 間を少し広げ、CNF 間の相互作用が低下したパルプを得る。これを解繊促進成分と混練するにより、解繊促進成分内に膨潤剤が付着した CNF が分散し、これを PP により希釈する。膨潤剤により CNF 間の凝集力が抑えられた解繊促進成分-膨潤 CNF は、上記の (ii) のような構造を形成せず分散されるのではないかという考え方である。膨潤剤のアイデアは、これまでも取り組んできたが、繊維が千切れるなどの様々な現象が起り使えないものが殆どであった。さらに最終ペレット内に膨潤剤が僅かでも残ると、材料が軟化してしまい、セルロースの高弾性、高強度特性がリセットされてしまうという問題もあった。ここで使用した膨潤剤は、混練中には繊維の切断、パルプの凝集を抑制し、さらに押出工程で完全に系内から溜去することが可能な、本用途に好適なものである。さらに少量のフィラーを併用することも試みた。膨潤剤が存在することにより、フィラーが CNF の集合体であるパルプ

表面に少し入り込み、その状態で解繊促進成分と混練することにより、フィラーがパルプに潜り込み、解繊を進めることを期待した。

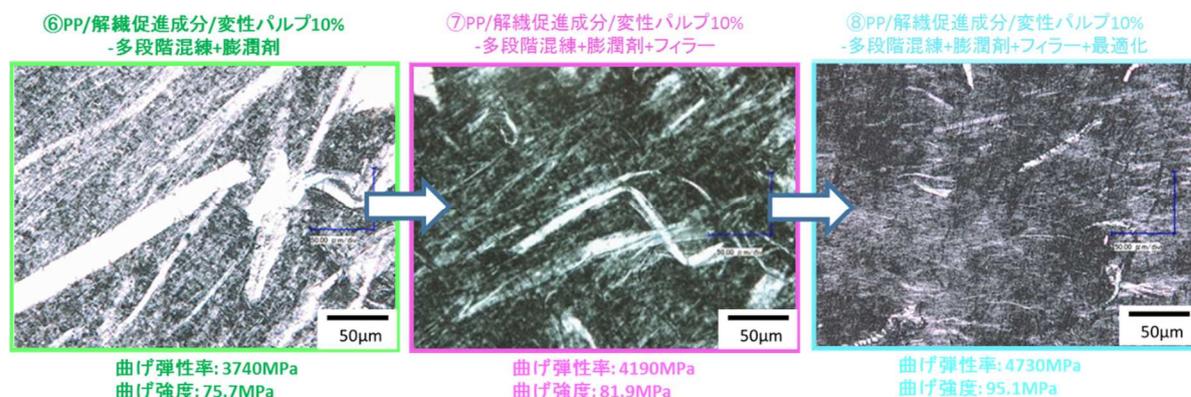


図Ⅲ-2.2.1.1- 92 変性リグノ CNF 強化 PP の曲げ応力-ひずみ線図

- ①非強化、②未処理パルプ添加、③変性パルプ添加、
 ④解繊促進成分を添加し一括混練、⑤解繊促進成分を添加し多段階混練した材料、
 ⑥膨潤剤を添加した材料、⑦フィラーを添加した材料、⑧シンプルプロセス材料

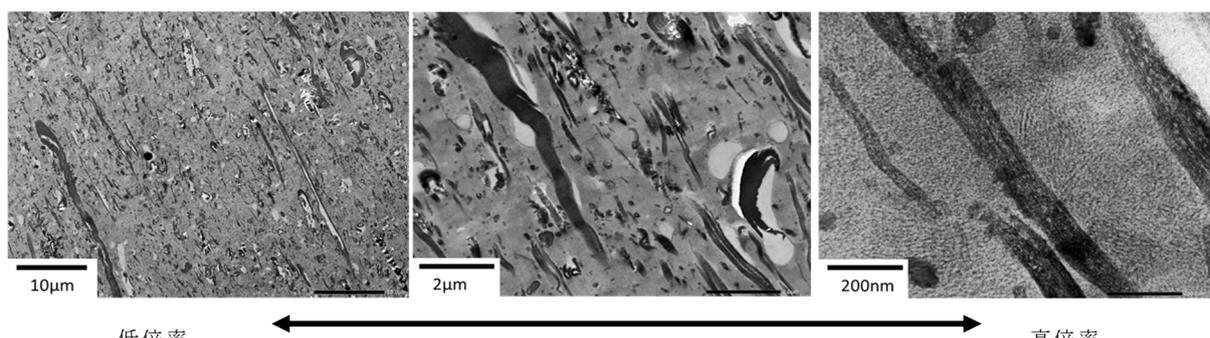
図Ⅲ-2.2.1.1- 92 に曲げ応力ひずみ線図を示す。前述の⑤解繊促進成分を添加し段階を踏んで混練した材料の曲げ弾性率 3270MPa、曲げ強度 73.6MPa に対して、⑤の材料に⑥膨潤剤を添加した材料は、曲げ弾性率 3740MPa、曲げ強度 75.7MPa まで向上した。図[3]-1-65 にその分散状態の写真を示す。粗大な繊維は存在するが、CNF 化した白いモヤの領域が広がっている様子が確認できた。このように解繊促進成分と膨潤剤の併用により物性、分散が改善されることが確認された。しかしながらまだ PA6 マトリックスの補強率と比較すると劣っている。そこで少量のフィラーを併用したところフィラーを添加していない⑥膨潤剤を添加した材料に対して、⑦フィラーを添加した材料は、曲げ弾性率が 3740MPa から 4190MPa、曲げ強度が 75.7MPa から 81.9MPa にまで向上した。この材料はマトリックス PP 材料の曲げ弾性率の 2 倍以上、曲げ強度 5 割向上を達成した。さらに製造プロセスを簡略化することを試みたところ物性が向上し、⑧簡略化プロセス材料では曲げ弾性率 4730MPa、曲げ強度 95.1MPa まで向上した。CNF の分散状態も大きく改善され、⑦フィラー入り材料では原料パルプと同サイズの

繊維は観察視野内に存在せず、CNF 化領域である白いモヤが多くを占めた。さらにプロセス改善をした⑧簡略化プロセス材料では、最大直径 5 μm 程度の繊維が存在するものの、その多くは CNF が分散した白いモヤの領域となった。



図Ⅲ-2.2.1.1- 93 変性リグノ CNF 強化 PP におけるセルロースの光学顕微鏡写真

⑥膨潤剤を添加した材料、⑦フィラーを添加した材料、⑧シンプルプロセス材料

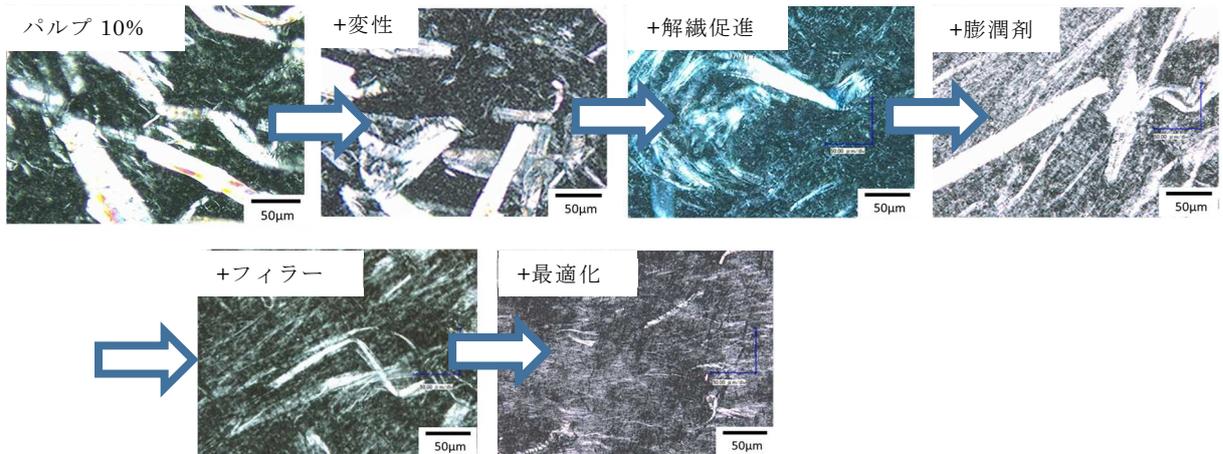
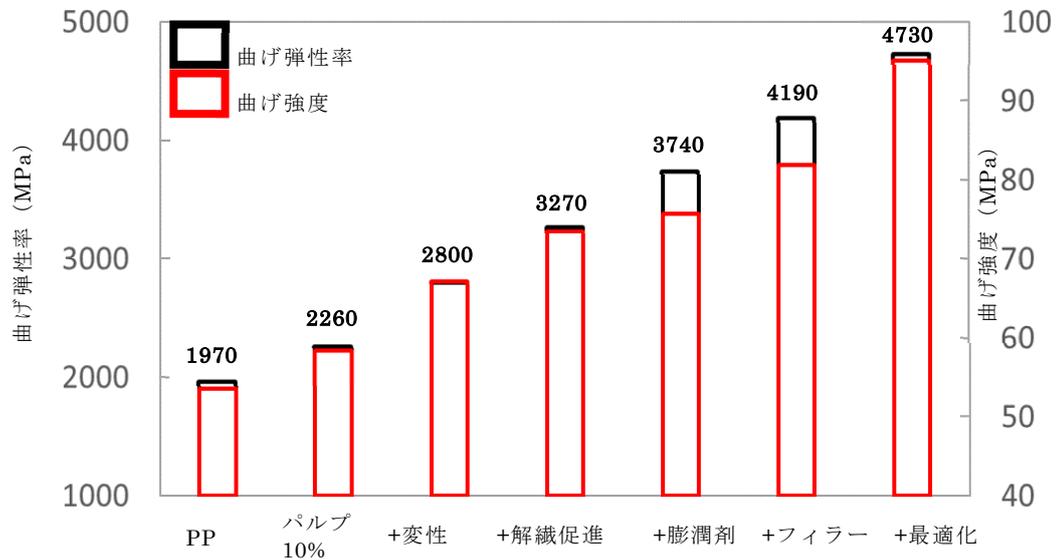


図Ⅲ-2.2.1.1- 94 最適化された変性リグノ CNF 強化 PP におけるセルロースの TEM 写真

(i) 解繊促進成分が分離凝集する、(ii) 解繊促進成分内にセルロースが閉じ込められる、この 2 つの望まない相構造が改善されているかを確認するため TEM 像を得た (図Ⅲ-2.2.1.1- 94)。低倍率観察では明らかに分散繊維が微細化しており、拡大観察では、まだ解繊促進成分の分離はあるものの未解繊繊維の頻度は減少、また解繊促進成分内に CNF が閉じ込められる構造は解消できていた。

図Ⅲ-2.2.1.1- 95 に上記に関し曲げ特性と分散状態観察のまとめを示す。曲げ特性は、様々な技術の組み合わせにより徐々に向上していった。如何に千切らずに解すかという基本的な考えの上に解繊促進成分、そして適切な膨潤剤が見つかったことが大きな進展に繋がった。非強化 PP に対して曲げ弾性率は 2.4 倍以上、曲げ強度は 80% 以上向上している。また分散モルフォロジーでは、粗大なパルプが解繊促進成分、膨潤剤、フィラーおよび工程の改善により大きく減少している様子がわかる。

今後はプロセスの簡略化と更なる物性向上を目指す。現在のプロセスについては、プロジェクトにアドバイザーとして参画しているメーカーより、実用化の可能なプロセスになっているとのコメントを得ている。



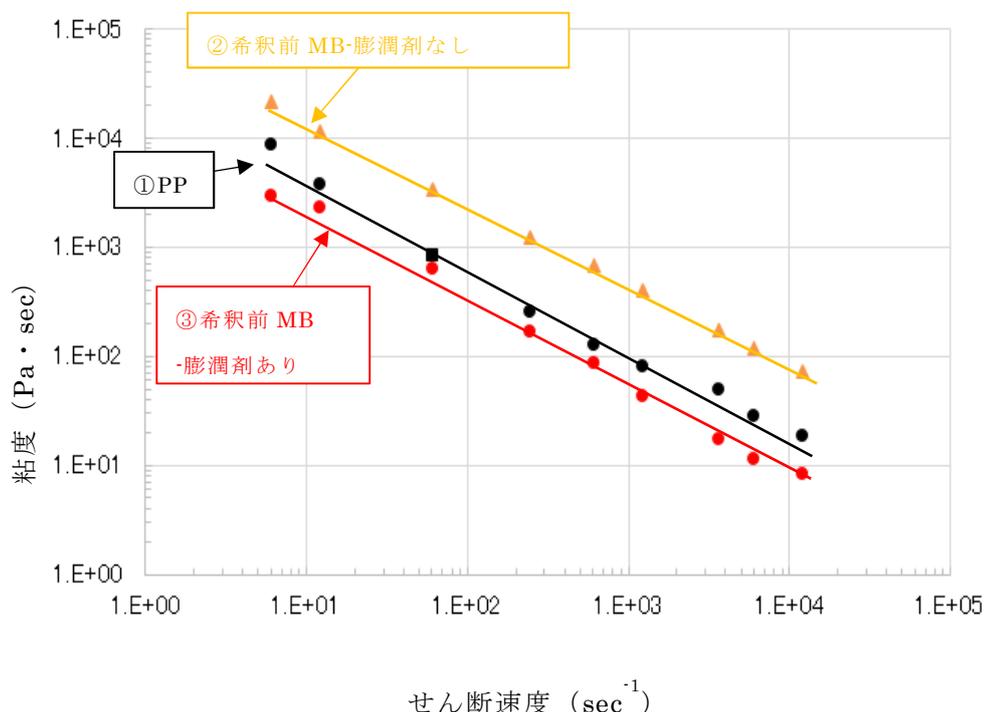
図Ⅲ-2.2.1.1- 95 変性リグノ CNF 強化 PP の曲げ特性と分散状態観察のまとめ

4. CNF 強化ポリプロピレンのメカニズムと実用性能評価

(1) 解繊性向上のメカニズム

変性パルプは、ポリプロピレン(PP)マトリックス中では、PP との相容性が悪いことからセルロースが解れない、無理に解そうとすると千切れる、セルロース/樹脂界面接着が弱いという問題があった。これらを解決する手段として、解繊促進成分及び膨潤剤を用いた高分散・高物性の CNF 強化 PP 材料の開発に成功した。本項では、同材料の CNF 高分散メカニズムと曲げ特性以外の様々な性能を明らかにすることを目指した。

※以下、開発材料の CNF 添加量は断りの無い限りは 10 重量%である。



図Ⅲ-2.2.1.1- 96 変性リグノ CNF 分散 MB 及び希釈 PP の 200□における粘度のせん断速度依存性

表Ⅲ-2.2.1.1- 12 各材料の熔融粘度値と MB/PP の熔融粘度比

		剪断速度(1/sec)								
		60.8	12.2	60.8	243	608	1216	3648	6080	12160
粘度(Pa·s)	PP	8670	3710	823	253	125	79.5	49.0	28.0	18.2
粘度(Pa·s)	希釈前MB-膨潤剤なし	21785	11536	3402	1227	670	408	173	118	73.4
粘度比 η_{MB}/η_{PP}	希釈前MB-膨潤剤なし	2.51	3.11	4.13	4.86	5.35	5.12	3.53	4.24	4.03
粘度(Pa·s)	希釈前MB-膨潤剤あり	2976	2296	643	166	86.0	42.2	17.5	11.3	8.41
粘度比 η_{MB}/η_{PP}	希釈前MB-膨潤剤あり	0.343	0.619	0.781	0.658	0.686	0.531	0.357	0.405	0.461

メカニズム解析としてキャピラリーレオメーターによる溶融粘度測定を行った。図Ⅲ-2.2.1.1- 96 に試作に用いた材料の溶融粘度のせん断速度依存性を示す。①黒がマトリックス PP、②オレンジがセルロース/解繊樹脂の MB、③赤がセルロース/解繊樹脂/膨潤剤の MB、の粘度のせん断速度依存性である。膨潤剤を添加することにより②オレンジから③赤へ大きく粘度が低下している。この②オレンジの MB、もしくは③赤の MB を①黒の PP マトリックスにより希釈することにより CNF 強化 PP 材料が得られる。

表Ⅲ-2.2.1.1- 12 に②オレンジの MB もしくは③赤の MB と①黒の PP マトリックスとの溶融粘度比を示す。②オレンジの MB（膨潤剤無し）の場合、粘度比は 2.51～5.35 であるのに対して、③赤の MB（膨潤剤有り）の場合、0.343～0.781 と大きく低下した。

この粘度比からセルロースが高濃度に分散した MB の分散メカニズムを検証するためキャピラリー数（Ca）を用いた。Ca は下式 1 で表され、界面張力と外部から負荷される応力の比である。

$$\text{【式 1】 } Ca = \tau \cdot R / \sigma = \eta_m \cdot \gamma \cdot R / \sigma$$

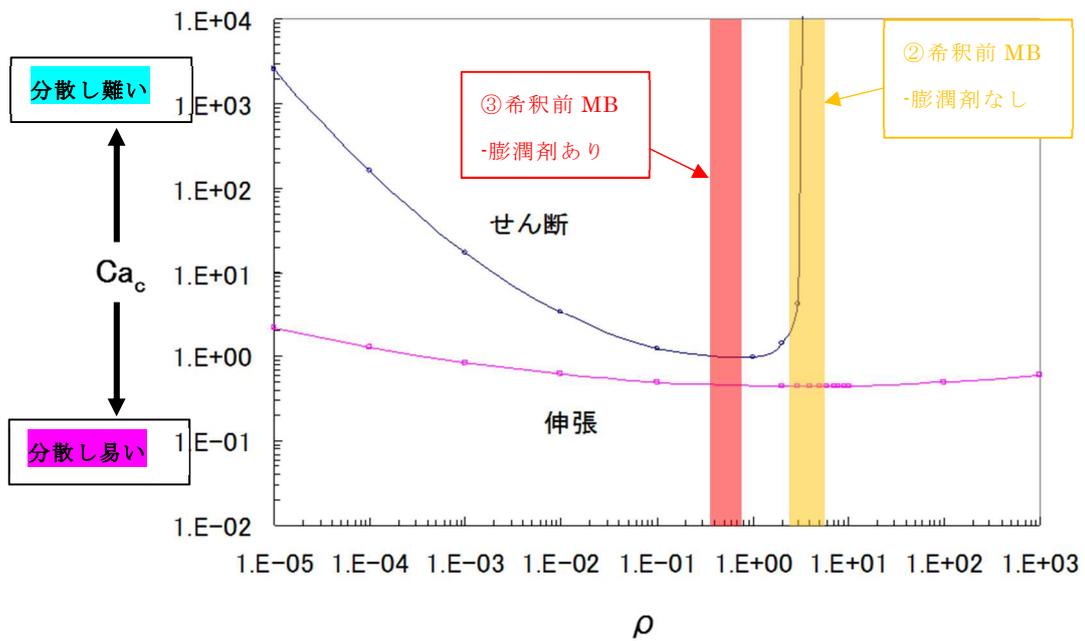
τ ：成形流動中に分散相が受けるせん断応力もしくは伸張応力

R：変形前の分散相の半径

σ ：界面張力

η_m ：マトリックスの溶融粘度

γ ：せん断速度もしくは延伸度

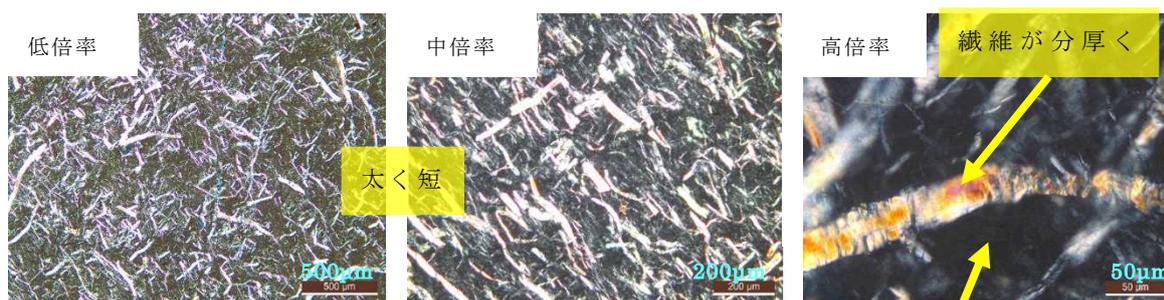


【粘度比 η_{MB} (分散相) / η_{PP} (マトリックス)】

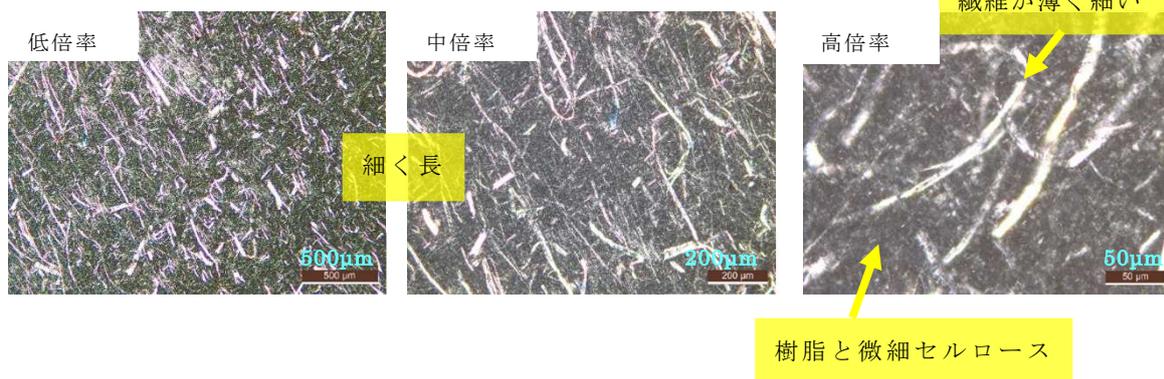
図Ⅲ-2.2.1.1- 97 せん断流動場及び伸張流動場における Ca_c と粘度比の関係

Ca_c は分散相が分裂を開始するときの Ca であり、これが小さいほどマトリックス内で分散相は変形分散しやすくなり、先人たちの検討によりせん断流動場及び伸張流動場において、粘度比と図Ⅲ-2.2.1.1- 97 に示す関係があることが分かっている。溶融混練機では主にせん断流動により分散が進むと考えられ、粘度比によるせん断流動場における Ca_c の変化（青い曲線）に着目した。②オレンジの MB（膨潤剤無し）の場合は、粘度比 3 を超える領域で Ca_c が無限大に発散している。一方、③赤の MB（膨潤剤有り）の場合、最も Ca_c が小さくなる溶融粘度比となっており、分散相の変形、分裂が起こりやすい粘度比において溶融混練されることがわかる。膨潤剤が可塑剤として機能することで MB の粘度が下がり、①マトリックス PP 樹脂との溶融粘度が近くなることで Ca_c が低下し、CNF を包含した MB が容易に分散すると考えられる。

解繊樹脂のみで希釈した CNF10%強化 PP



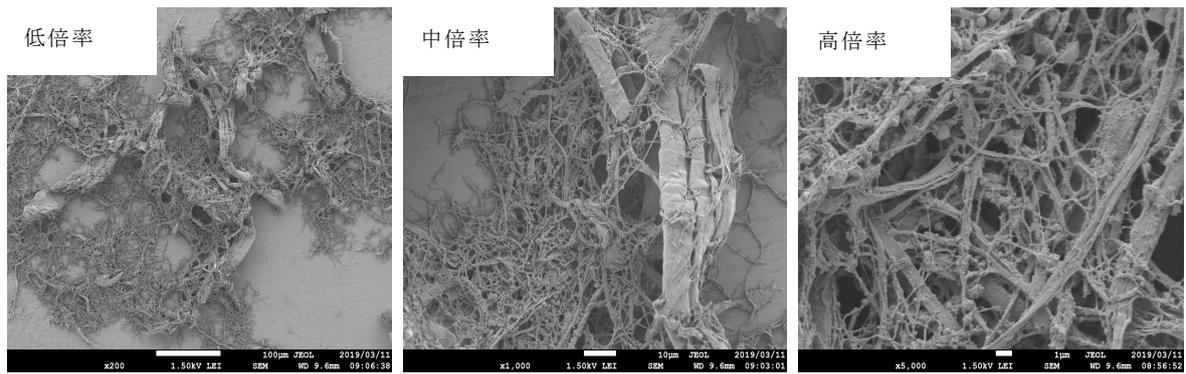
解繊樹脂/膨潤剤で希釈した CNF10%強化 PP



図Ⅲ-2.2.1.1- 98 解繊樹脂のみで希釈した変性リグノ CNF 強化 PP (上段) 及び解繊樹脂/膨潤剤で希釈した CNF 強化 PP (下段) の偏光顕微鏡写真

図Ⅲ-2.2.1.1- 98 に解繊樹脂のみで希釈した CNF 強化 PP (上段) 及び解繊樹脂/膨潤剤で希釈した CNF 強化 PP (下段) の偏光顕微鏡写真を示す。上段の②オレンジの MB (膨潤剤無し) を①PP マトリックスで希釈した材料では、低・中倍率では太く・分厚く・短い繊維が観察された。一方、③赤の MB (膨潤剤有り) を①PP マトリックスで希釈した材料では、細く・薄く・長い繊維が観察された。繊維強化プラスチックの高強度化においては、繊維長を繊維径で除したアスペクト比を大きくすることが重要であることから、下段の MB に膨潤剤を使用した方が効果的な補強が図れていると考えられる。また高倍率において、セルロースの存在が見えない領域に注目すると、上段の膨潤剤無しでは、その領域は真っ暗であるのに対して、下段の膨潤剤有りでは白いモヤがかかっていた。この白いモヤはナノセルロースが分散している際に見られるものであり、マイクロ繊維の間を CNF が満たしているということを意味している。このように膨潤剤を添加することにより、繊維長の維持、繊維の解繊が進むことが分かった。図Ⅲ-2.2.1.1- 99 に CNF 強化 PP 材料から樹脂分を抽出し残った繊維の電子顕微鏡像を示す。偏光顕微鏡写真と同様、下段の MB に膨潤剤を使用した方が、解繊残りの太い繊維が減少していることが確認できた。

解繊樹脂のみで希釈した CNF10%強化 PP



解繊樹脂/膨潤剤で希釈した CNF10%強化 PP



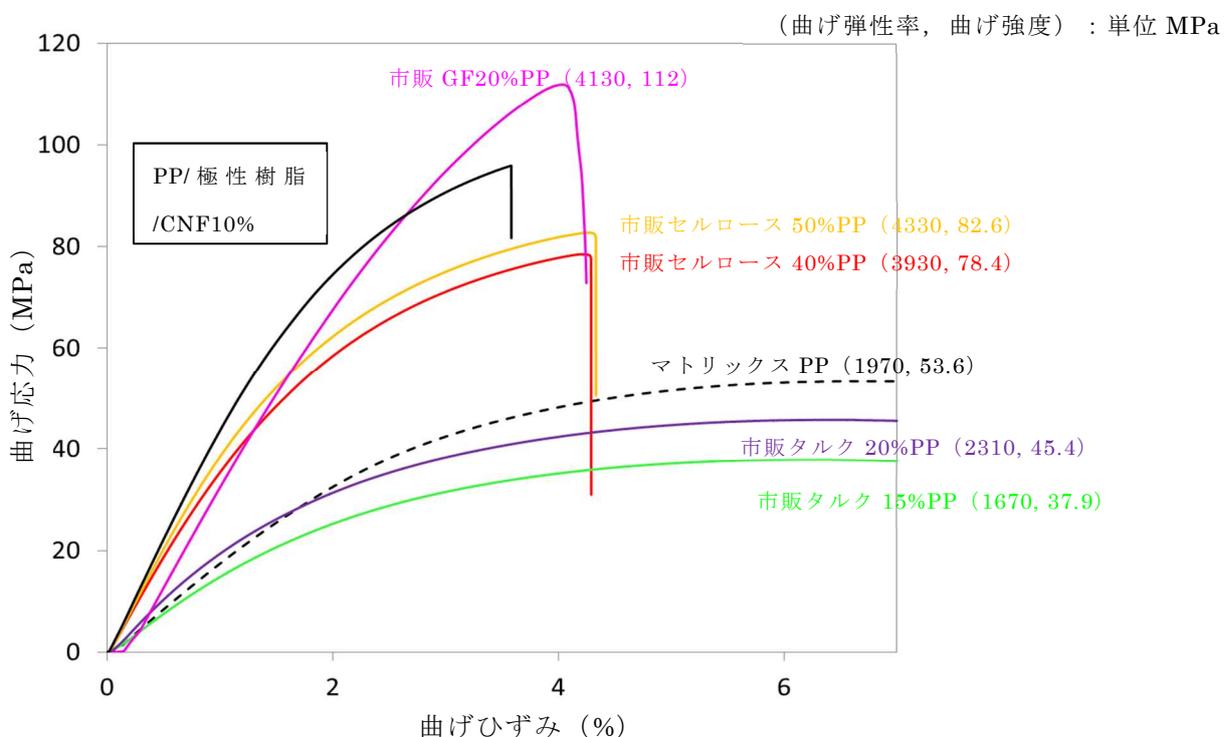
図Ⅲ-2.2.1.1- 99 解繊樹脂のみで希釈した CNF 強化 PP（上段）及び解繊樹脂/膨潤剤で希釈した変性リグノ CNF 強化 PP（下段）の電子顕微鏡写真（樹脂を溶媒で抽出し残った繊維を観察）

(2) CNF 強化ポリプロピレン材料の実用性能

本項では、上記の通り解繊性向上のメカニズムを報告した CNF 強化 PP 材料の実用性能評価結果を報告する。

(i) 曲げ特性

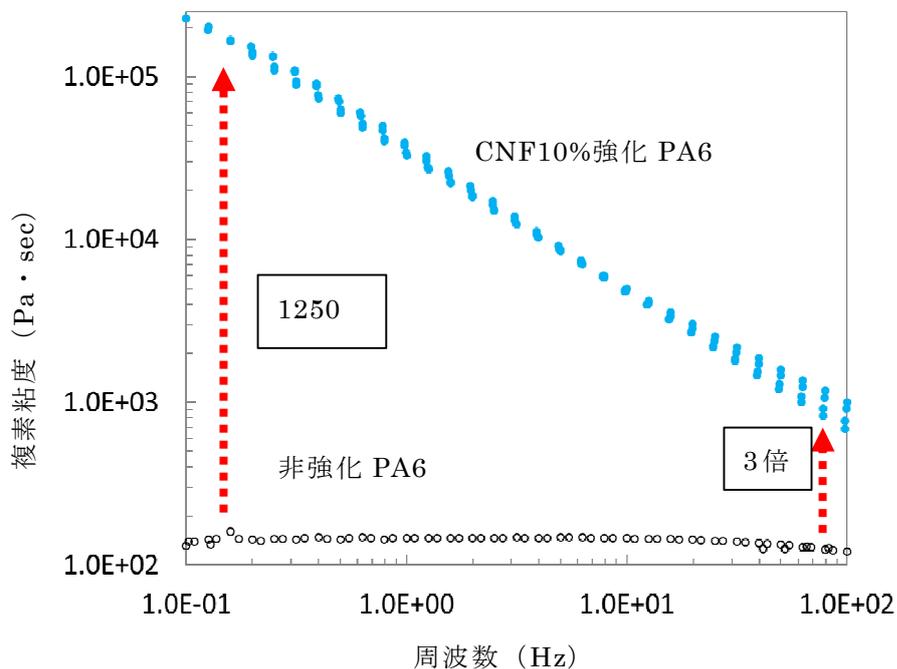
図Ⅲ-2.2.1.1- 100 は、プロジェクト開発材料と入手可能な市販材料の曲げ応力ひずみ線図である。低曲げ物性のものから、タルク 15%、20%、セルロース繊維 40%、50%、そして GF20%である。GF20%の曲げ強度には及ばないものの、半分の 10%の添加量であるにも関わらず、全ての比較材料よりも高弾性かつ軽量な材料となっている。



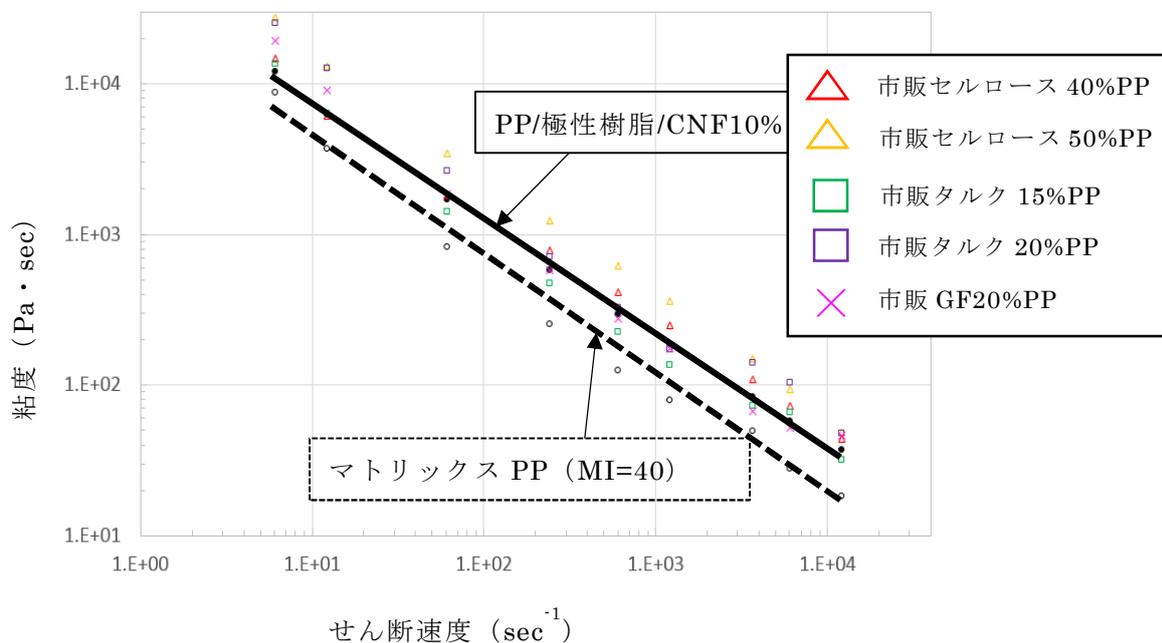
図Ⅲ-2.2.1.1- 100 開発した変性リグノ CNF 強化 PP と市販強化 PP 材料の曲げ応力ひずみ線図

(ii) 流動特性

図Ⅲ-2.2.1.1- 101 は、CNF 強化 PA6 の複素粘度の周波数依存性である。低周波数領域では PA6 マトリックスの 1250 倍、高周波数領域でも 3 倍増粘した。それに対して図Ⅲ-2.2.1.1- 102 に示した CNF 強化 PP 材料においては、用いたマトリックス PP に CNF を 10%添加することによる増粘は全せん断速度領域で 2 倍程度であった。他の射出グレードである比較材料と全く遜色のない流動特性を示した。おおよそタルク 15%PP 程度の流動特性を示した。開発した CNF 強化 PP は高物性且つ高流動材料であると言える。



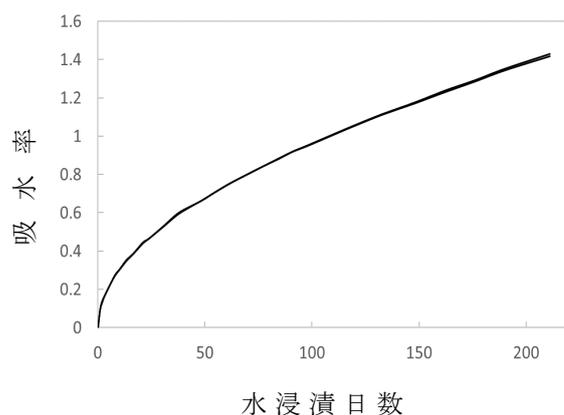
図Ⅲ-2.2.1.1- 101 変性リグノ CNF 強化 PA6 の複素粘度の周波数依存性



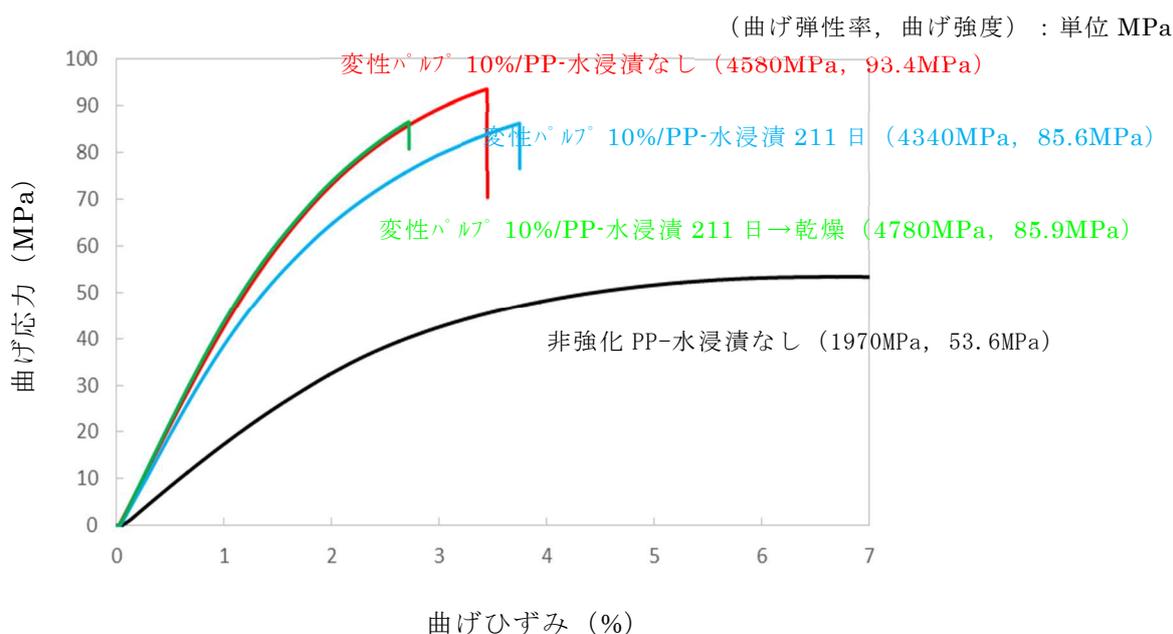
図Ⅲ-2.2.1.1- 102 開発した変性リグノ CNF 強化 PP と市販強化 PP 材料の粘度のせん断速度依存性

(iii)吸水性

図Ⅲ-2.2.1.1- 103 に吸水試験の結果を示す。縦軸が吸水率、横軸が水への浸漬日数である。経過日数とともに吸水率は増加し、211 日後では 1.4%となった。吸水前後の試験片の曲げ特性を図Ⅲ-2.2.1.1- 104 に示す。赤が水浸漬前の曲げ応力ひずみ線図、水色が 211 日浸漬後である。曲げ弾性率が 5.2%、曲げ強度が 8.4%低下した。当初大幅な物性低下を懸念していたが、低下は大きくなかった。吸水した試験片を乾燥し曲げ試験を実施したところ、曲げ強度は 8.7%低下したものの、曲げ弾性率は元通りに回復した。開発した CNF 強化 PP は水分により物性が大きくは低下しないことがわかった。



図Ⅲ-2.2.1.1- 103 開発した変性リグノ CNF 強化 PP の吸水率と水浸漬日数の関係



図Ⅲ-2.2.1.1- 104 開発した変性リグノ CNF 強化 PP の吸水による曲げ特性の変化

(iv) 繰り返し加工性

PP 材料においては、リサイクル性と関連がある繰り返し加工による物性変化を把握しておくことが重要である。そこで CNF 強化 PP 材料を熔融混練機 3 パスさせ、その物性変化を測定した。混練機で 3 度練ることから、かなり材料を傷めつける検証である。一度練り、二度練り、三度練りした材料の曲げ応力ひずみ線図を図 III-2.2.1.1-105 に示す。練り回数による曲げ弾性率/曲げ強度は、一度練り 4480MPa/90.8MPa、二度練り 4430MPa/91.3MPa、三度練り 4330MPa/89.7MPa と変化はなく、繰り返し加工後の物性は良好であった。図 III-2.2.1.1-106 に繰り返し加工後の材料内の繊維観察結果を示す。低倍率の偏光顕微鏡観察像では、練り回数によって、解繊が不十分なマイクロ繊維、そしてナノサイズに解繊された白いモヤ部分の様子は変化しなかった。樹脂を抽出して残った繊維の電子顕微鏡観察写真では、練り回数によって、サブミクロン以下の繊維がちぎれることなく、繊維長・アスペクト比を保っていることが分かった。これらの結果から本プロジェクト開発品は PP 系材料において必須のマテリアルリサイクルが可能であると言える。

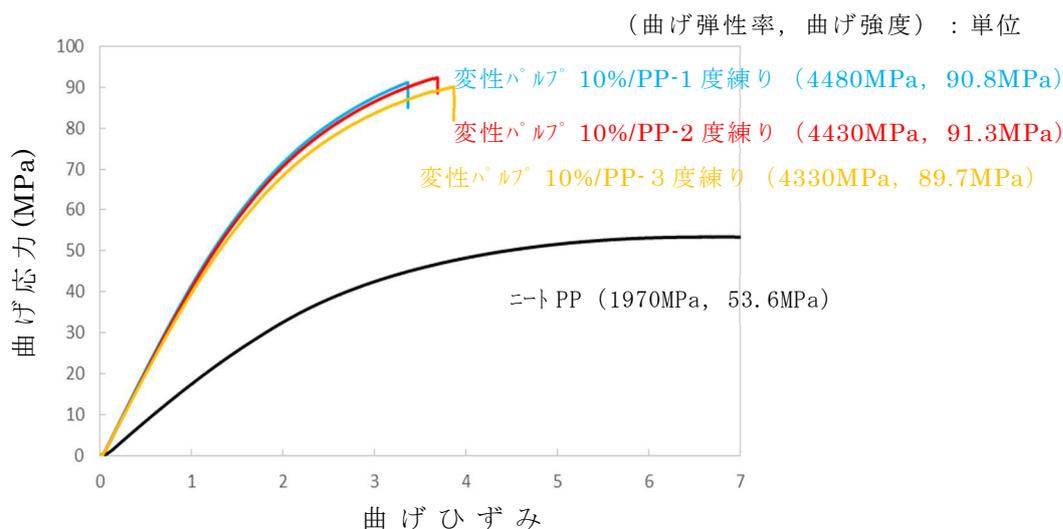
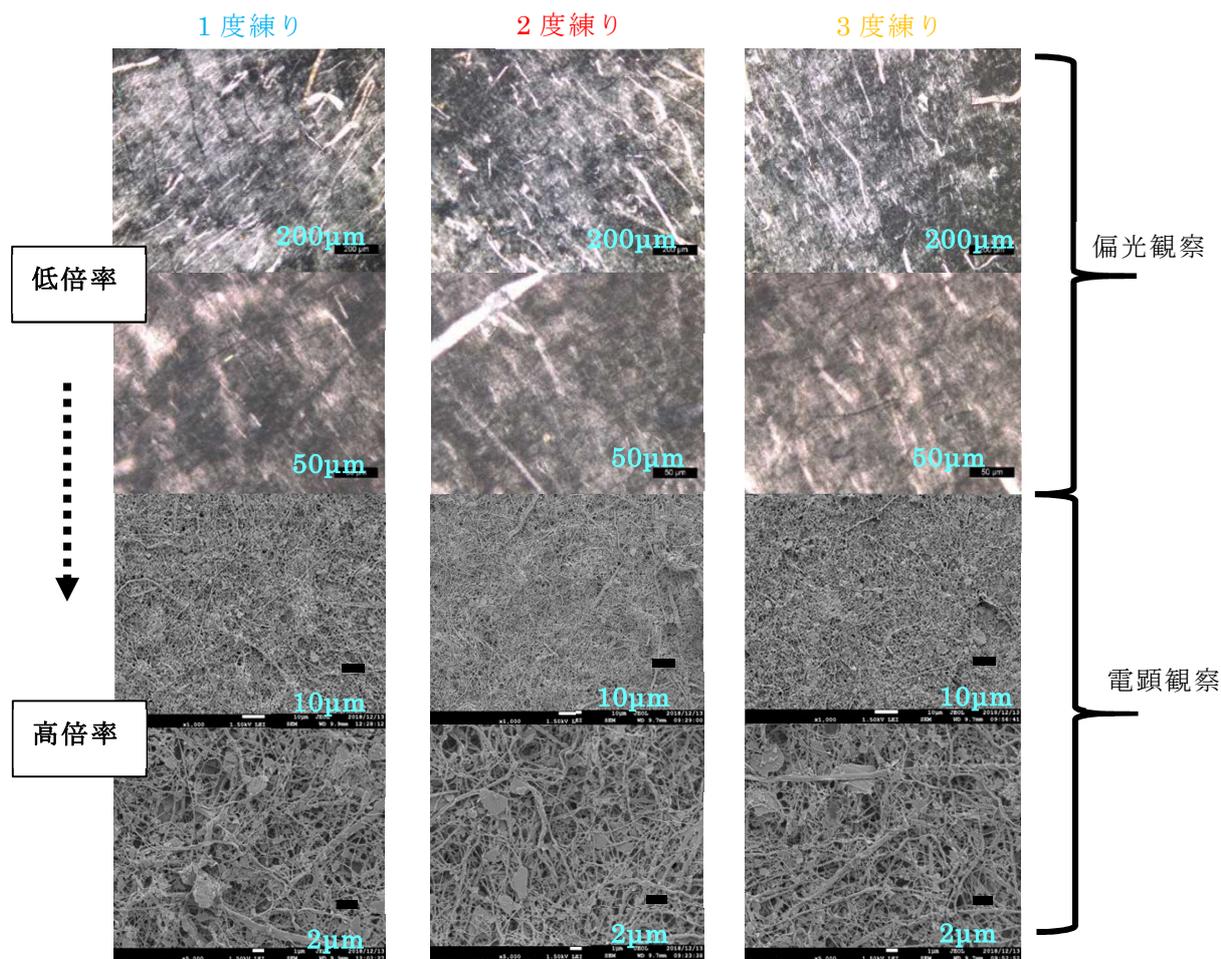


図 III-2.2.1.1-105 開発した変性リグノ CNF 強化 PP の繰り返し加工による曲げ特性の変化



図Ⅲ-2.2.1.1- 106 開発した変性リグノ CNF10%強化 PP の繰り返し加工による分散 CNF の変化

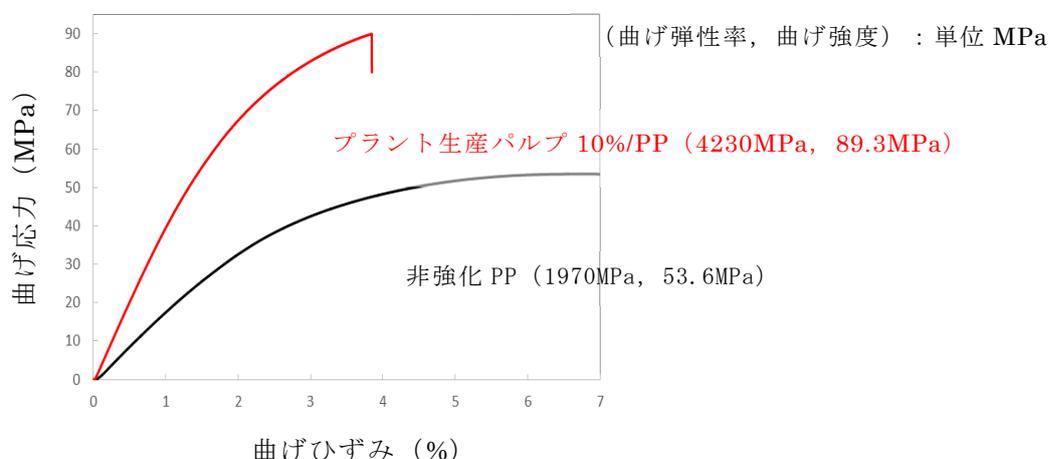
(v)プラント生産パルプを使用した場合の物性

ここまでは全てラボで作製した変性セルロースを PP に添加した材料の特性を示してきたが、実用性能を考えるうえで大量に生産された変性セルロースを同じプロセスにより PP と複合材料化した場合の特性がどの程度になるかは重要である。そこで大量生産されたパルプを使用して、同じ複合化プロセスにより CNF 強化 PP 材料を作製、評価した。

図Ⅲ-2.2.1.1-107 大量生産変性パルプ 10%強化 PP 材料の曲げ応力ひずみ線図にその曲げ応力ひずみ線図を示す。ラボで作製した変性セルロースから作製した CNF 強化 PP 材料のデータには及ばないが、曲げ弾性率 4230MPa、曲げ強度 89.3MPa と高い曲げ特性を示した。

図Ⅲ-2.2.1.1- 108 大量生産変性パルプ 10%強化 PP 材料の分散 CNF の偏光顕微鏡写真にその偏光顕微鏡観察写真を示した。マイクロ繊維は、繊維長が維持され、さら

にナノセルロースに起因する白いモヤも形成されていた。このように大量生産の変性セルロースを用いても、開発プロセスが有効であることが明らかとなった。



図Ⅲ-2.2.1.1- 107 大量生産変性パルプ 10%強化 PP 材料の曲げ応力ひずみ線図

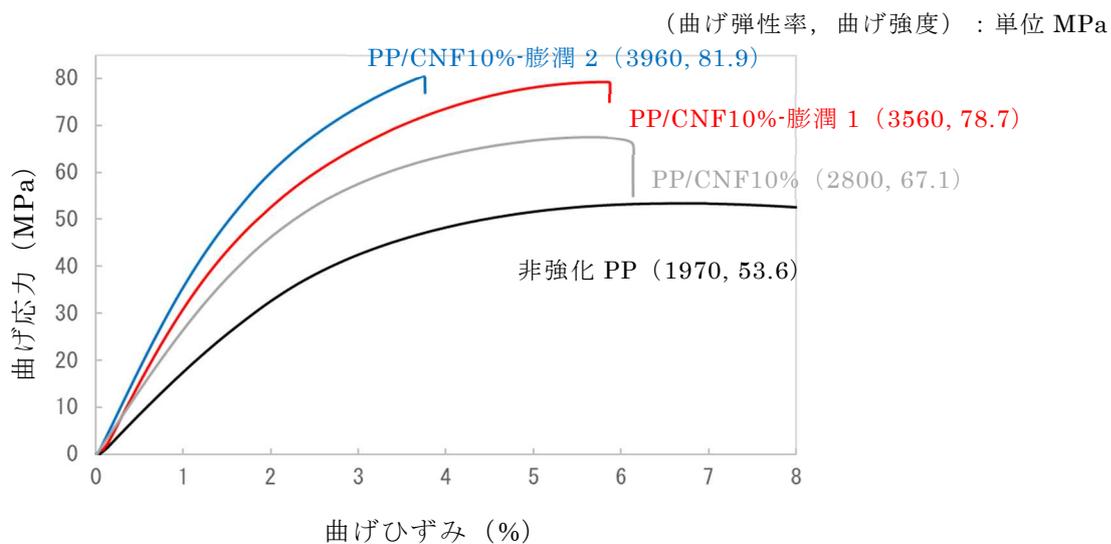


図Ⅲ-2.2.1.1- 108 大量生産変性パルプ 10%強化 PP 材料の分散 CNF の偏光顕微鏡写真

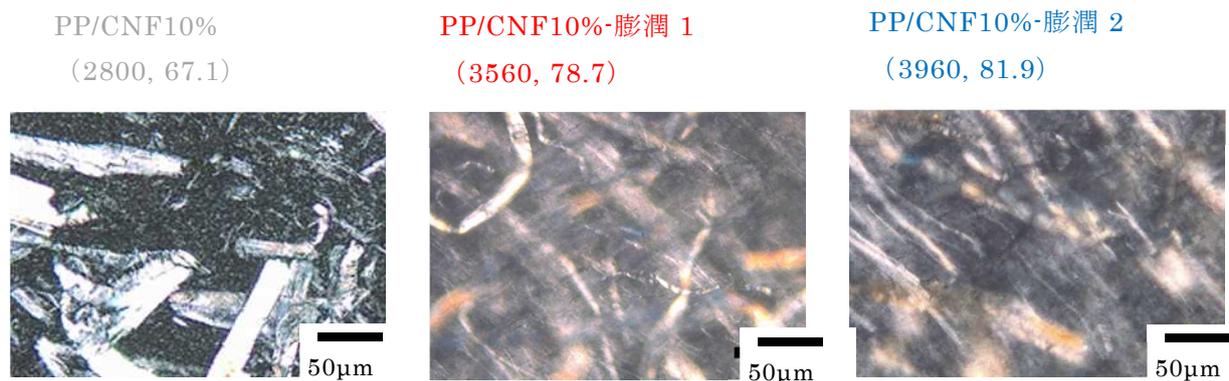
(vi) オール PP 材料の物性

本項では解繊促進樹脂を使用せず相溶化剤、膨潤剤のみを使用し、最終組成が PP 系材料のみとなる CNF 強化 PP を作製した。図Ⅲ-2.2.1.1- 109 にその曲げ応力ひずみ線図を示す。PP/CNF10% (グレイの曲線) は、解繊樹脂、膨潤剤とも使用せずに作製した材料、PP/CNF10%-膨潤 1 (赤の曲線) は膨潤剤を使用した材料、PP/CNF10%-膨潤 2 (青の曲線) は膨潤剤を使用して相容化剤の量を増やした材料である。解繊樹脂を使用しないことにより物性の向上率は低下したが、曲げ弾性率は 3960MPa まで向上した。

図Ⅲ-2.2.1.1- 110 に示した偏光顕微鏡写真のとおり、分散状態は膨潤剤により大きく改善され、解繊が進み、CNF 由来の白いモヤが観察された。



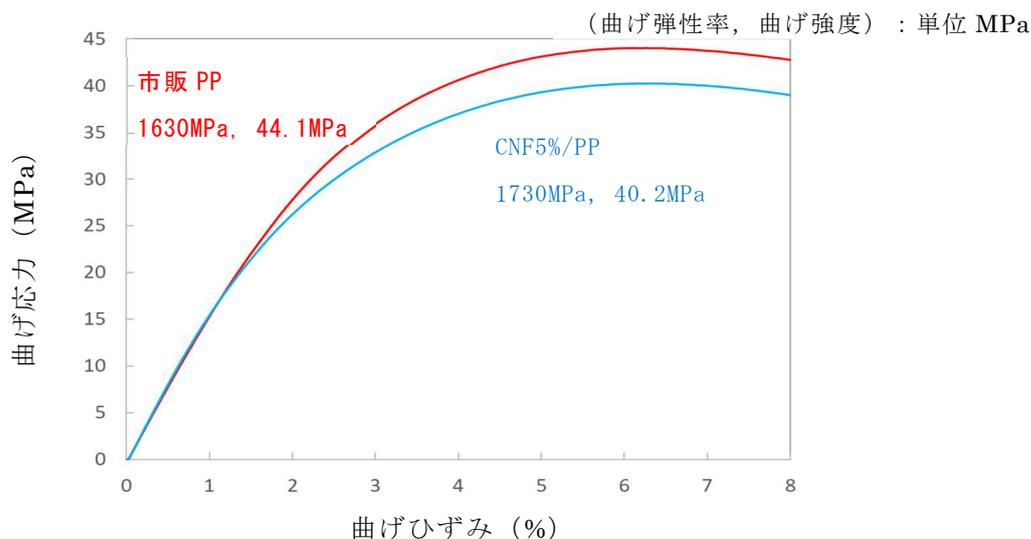
図Ⅲ-2.2.1.1- 109 大量生産変性パルプ 10%強化 PP 材料の曲げ応力ひずみ線図



図Ⅲ-2.2.1.1- 110 CNF10%強化オール PP 材料の偏光顕微鏡写真

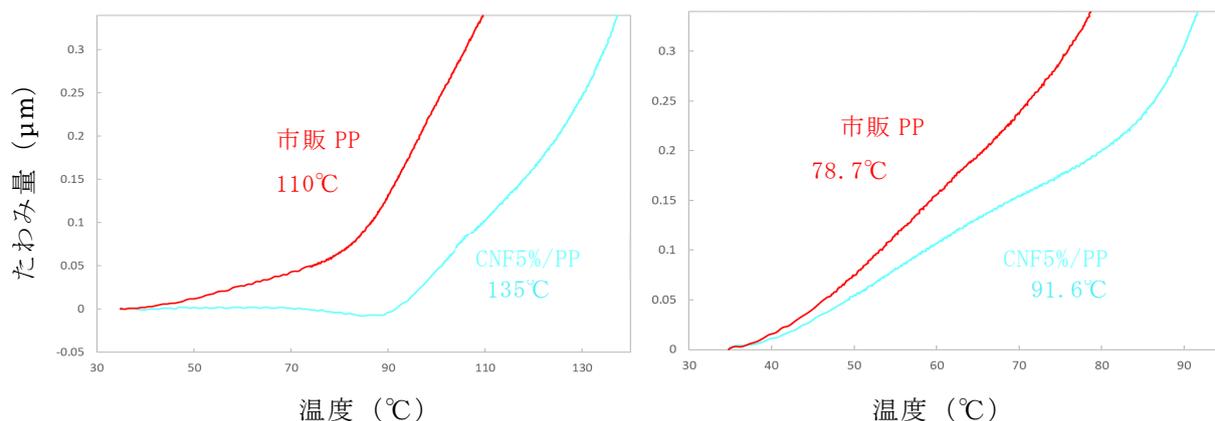
(vii)オール PP 材料においてマトリックス PP に高衝撃 PP を使用した材料の特性

解繊促進樹脂を使用せず膨潤剤のみを使用し、最終組成が PP 系材料のみとなる CNF 強化 PP において、マトリックス PP に高衝撃 PP を使用した材料の特性を示す。ここでは市販 PP を比較材料とした。



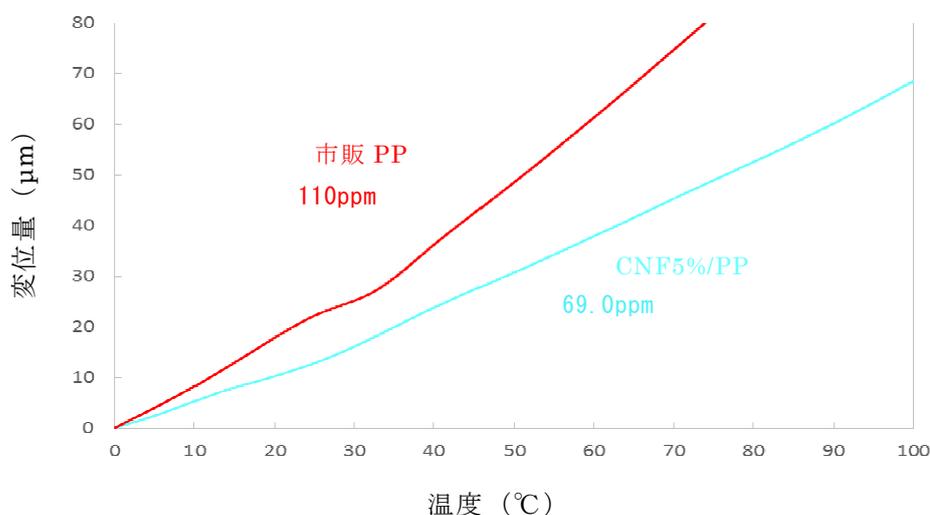
図Ⅲ-2.2.1.1- 111 市販 PP と変性リグノ CNF を 5wt%添加した開発材料の曲げ応力ひずみ線図

図Ⅲ-2.2.1.1- 111 に曲げ応力ひずみ線図を示す。曲げ特性は、市販 PP とセルロースを 5%添加した開発材料は同等であった。Izod 衝撃強度では、市販材料は 7.93kJ/m^2 、開発材料は 6.90kJ/m^2 であり、耐衝撃性も同等であった。これまでの CNF 強化材料の検討においては、わずかでもセルロースを添加すると Izod 衝撃強度は 3kJ/m^2 程度まで低下していたが、この CNF5%添加 PP 材料では約 7kJ/m^2 の高い耐衝撃性を示した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 112 市販 PP と変性リグノ CNF を 5wt%添加した開発材料の荷重たわみ温度曲線 (左図) 負荷応力 0.45MPa 、(右図) 負荷応力 1.80MPa

図Ⅲ-2.2.1.1- 112 に市販 PP とセルロースを 5%添加した開発材料の荷重たわみ温度曲線を示す。負荷応力 0.45MPa、1.8MPa とも市販 PP に対して開発材料は大きく荷重たわみ温度が向上した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 113 市販 PP と変性リグノ CNF を 5wt%添加した開発材料の 線熱膨脹曲線

図Ⅲ-2.2.1.1- 113 に市販 PP とセルロースを 5%添加した開発材料の線熱膨脹曲線を示す。市販 PP (110ppm/K) に対して開発材料 (69.0ppm/K) は大きく線熱膨脹が減少した。

市販されている PP 材料と曲げ弾性率、曲げ強度が同等、そして CNF 材料の課題である耐衝撃性も 7kJ/m² を発揮したうえで、荷重たわみ温度及び線熱膨脹が向上している。PP の使用において問題となる耐熱性も CNF の少量添加により大きく改善できた。

(3) CNF 強化ポリプロピレン材料のまとめ

高性能な CNF/PP 材料の創製は、CNF の汎用強化繊維として地位を確立するために必須である。本プロジェクト開発材料は、市販のフィラー強化 PP 材料を大きく上回る特性を発揮しており、その繊維分散性向上及び物性向上メカニズムの一つとして材料の粘度に着目した検証を実施した。高粘度 CNF 入り MB の膨潤剤添加による低粘度化が明らかとなり、今後の材料設計の指針を得ることができた。

開発材料の実用性の検証では、曲げ特性、耐熱性において、市販材料を大きく上回る特性を確認した。耐衝撃性についてはまだ不十分であるが、繊維量を 5%とすることにより、耐衝撃性を含む力学的特性のバランスと耐熱性の両立に成功した。

今後は既に達成している長所を活かしつつ、短所を如何に改善するかを検討、それと同時にスケールアップを図るとともに、より高物性で簡単、低コストで作製できる手法を模索し、CNF の汎用強化繊維としての道を切り開きたい。

ここでは CNF 強化 PP 材料の微細構造と補強性の関係について解析した結果について報告した。微細構造の解析は、製造プロセス（京都プロセス）と得られる複合材料の物性との関係解明に重要であり、本プロジェクトを遂行する上での羅針盤的役割を果たす。

5. 耐衝撃性，耐熱性に優れた CNF 強化ポリプロピレンの創生

(1) CNF 強化ポリプロピレンの物性のバランス

京都プロセスでは、解繊促進樹脂、膨潤剤、無機フィラーなどを活用することにより、アセチル化（Ac）パルプの解繊性を向上させ、PP ホモポリマーの曲げ弾性率、曲げ強度を飛躍的に向上させることに成功した。しかし、プラスチック材料の長所である耐衝撃性においては、PP ホモポリマーを少し上回る程度であり、自動車や家電分野における構造部材に展開するには改良が必要である。さらに自動車分野の大型プラスチック構造部材には低線熱膨張が求められる。そこで本検討では、曲げ特性、耐衝撃特性、線熱膨脹係数をバランスさせ、各分野、各部材の要求性能に対応可能な CNF 強化 PP 材料の創製を目指した。

(2) 様々な PP グレードへの CNF の補強効果と課題

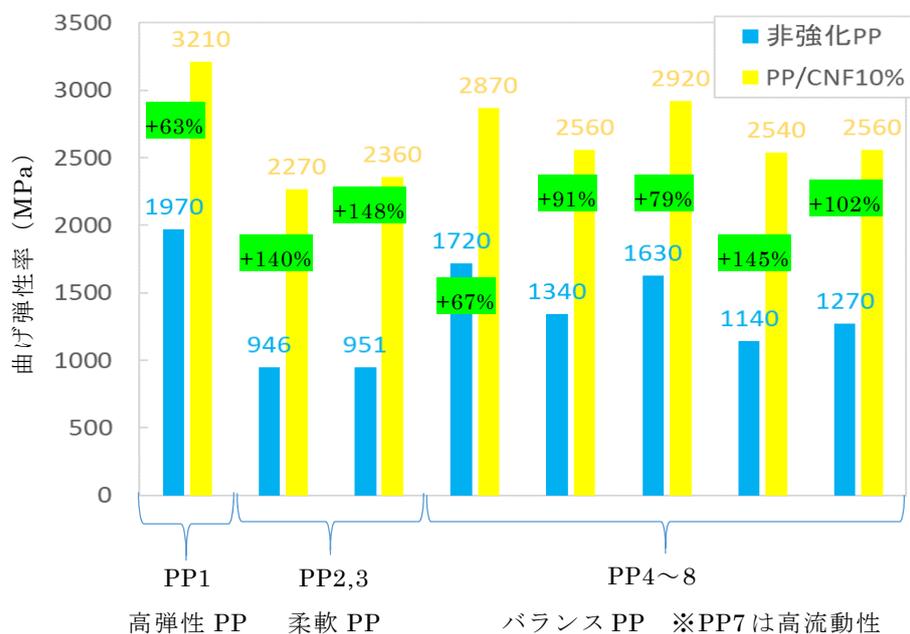
曲げ特性、耐衝撃特性、線熱膨脹係数をバランスさせるには、マトリックス PP にどのようなタイプの PP を用いるかが重要である。そこで表Ⅲ-2.2.1.1- 13 に示す 8 種類の PP を候補材料として入手した。PP1-高弾性タイプは曲げ特性に優れた PP ホモポリマーである。その他の柔軟、バランスタイプは何れもブロックポリマーである。柔軟タイプは曲げ特性は低いが Izod 衝撃強度が 10kJ/m² 以上、バランスタイプは曲げ特性、Izod 衝撃強度とも高弾性タイプと柔軟タイプの間である。また PP7-バランスタイプは、熔融粘度が低く高流動の射出成形性にも優れた材料である。

表Ⅲ-2.2.1.1- 13 PP マトリックスの候補材料

PP type	Flexural test (MPa)		Izod impact energy	CTE
	Modulus	Strength	2.75J-N (kJ/m ²)	ppm/K
PP 1 -高弾性	1970	53.6	1.88	92.8
PP2-柔軟	946	26.5	47.4	144
PP3-柔軟	951	25.8	16.4	148
PP4-バランス	1720	45.8	5.48	113
PP5-バランス	1340	36.2	9.22	127
PP6-バランス	1630	44.1	7.93	114
PP7-バランス(高流動)	1140	31.6	4.82	133
PP8-バランス	1270	33.3	4.24	133

各 PP を短冊型試験片（10×80×4mm）の射出成形品に加工し、曲げ試験（曲げ速度 10mm/min、支点間距離 64mm）、Izod 衝撃試験（ハンマー容量 2.75kl）および線熱膨脹試験（圧縮モード、昇温速度 5°C/min）を実施した。これらの PP 材料に Ac トドマツ（DS=0.62-シート化法により作製）をホロセルロース分で 10wt% 混合して複合化した。

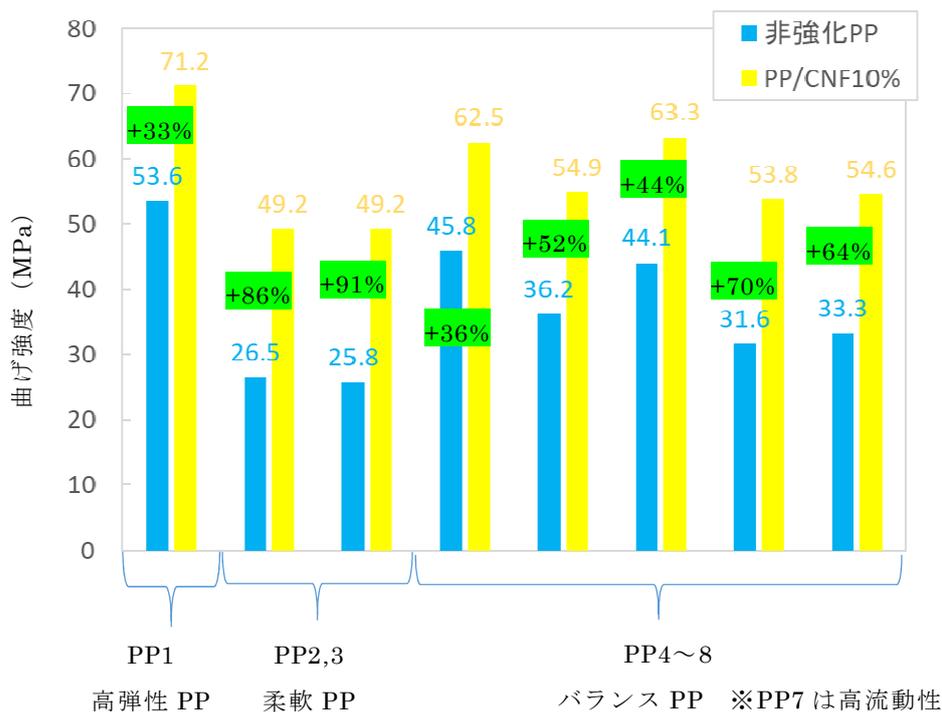
図Ⅲ-2.2.1.1- 114 に各 PP および CNF 強化 PP の曲げ弾性率を示す。PP1 は非強化 PP の曲げ弾性率（1970MPa）が高いことから、補強率は+63%と最も低い。複合化後の曲げ弾性率は 3210MPa と最も高かった。それに対して最も曲げ弾性率の低い PP2、3（柔軟 PP）および PP7（バランス PP）では、140%以上の高い補強率が得られた。その他の PP4、5、6、8 はその中間の補強率であった。



図Ⅲ-2.2.1.1- 114 非強化 PP および変性リグノ CNF10wt%強化 PP の曲げ弾性率

図Ⅲ-2.2.1.1- 115 に各 PP および 10%CNF 強化 PP の曲げ強度を示す。曲げ強度においても、高曲げ強度 PP は補強率が小さく、低曲げ強度 PP は補強率が大きかった。これまでに市販のセルロース強化 PP と比較すると、京都プロセスにより得られた CNF 強化 PP は、補強効果が非常に高いことを確認しているが、様々なタイプの PP マトリックスにおいても同様の効果が得られることを確認できた。

このように静的な力学的特性評価においては、優れた性能を確認することができたため、動的力学的特性である Izod 衝撃試験を実施した。



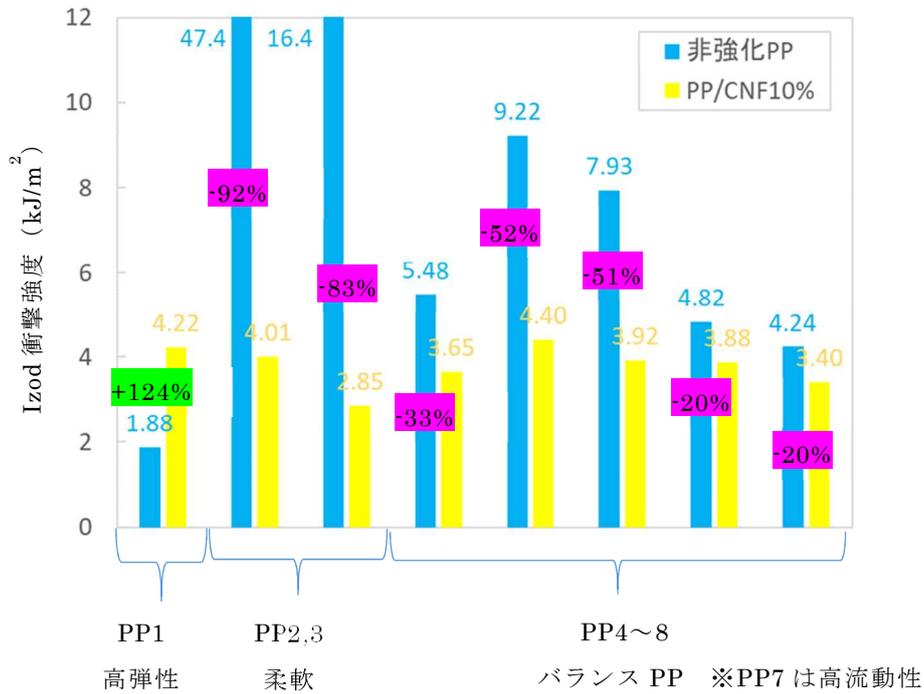
図Ⅲ-2.2.1.1- 115 非強化 PP および変性リグノ CNF10wt%強化 PP の曲げ強度

図

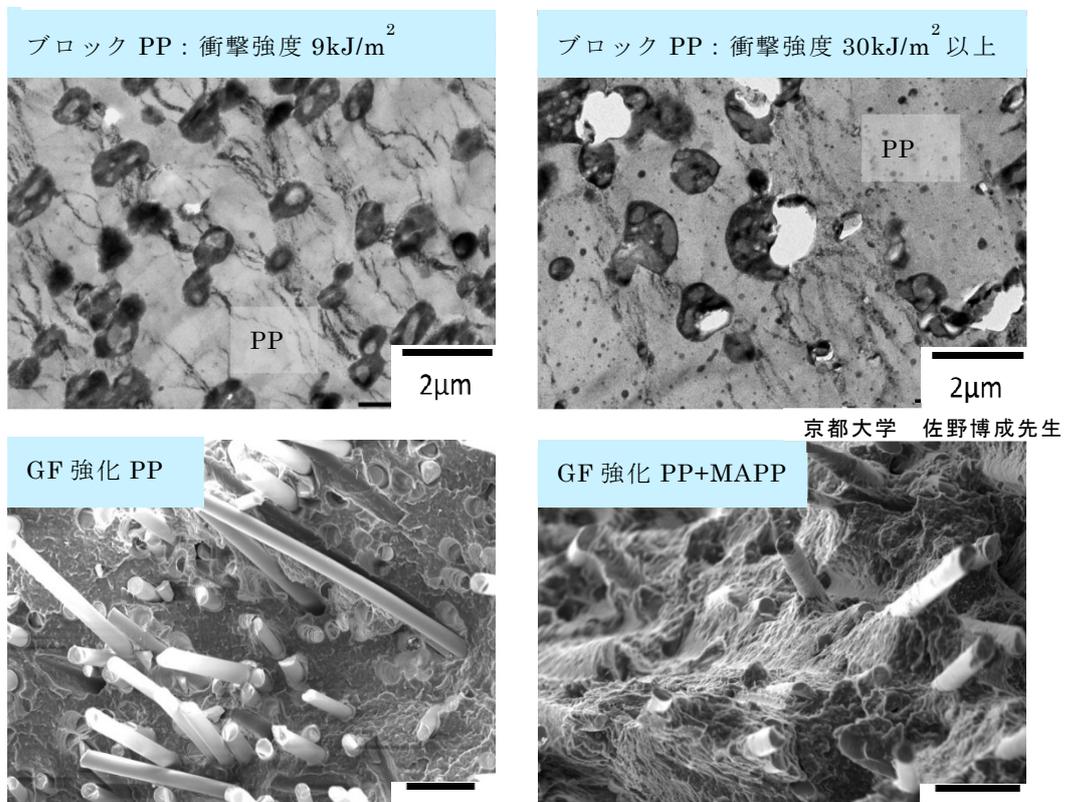
Ⅲ-2.2.1.1-116 に各 PP および CNF 強化 PP の Izod 衝撃強度を示す。柔軟 PP、バランス PP (PP2~8) では何れも Izod 衝撃強度が低下した。特に衝撃強度に優れる柔軟 PP である PP2 および 3 では 80%以上の低下率、衝撃強度が中程度の PP5 および 6 では 50%程度の低下率、衝撃強度がそれほど高くない PP4、7、8 では、20~30%程度の低下率であった。唯一、高弾性 PP である PP1 は Izod 衝撃強度が向上し 4.22kJ/m² であった。PP に CNF を複合化した場合、衝撃強度の高いマトリックス PP では大きく低下し、衝撃強度の低いマトリックス PP では衝撃強度が僅かに向上するが、何れの PP においても大凡 4~5kJ/m² に収束した。

図Ⅲ-2.2.1.1- 117 にエラストマーもしくはガラス繊維が含有された PP の衝撃吸収メカニズムに関する電子顕微鏡写真を示す。上段左の衝撃強度 9kJ/m² のブロック PP においては、灰色の PP マトリックスに黒いエラストマーが分散している。ここに応力が負荷されるとマトリックス PP およびエラストマーが変形する。PP とエラストマーは変形量やポアソン比が異なることから、PP/エラストマー界面からクレーズと言われる微細なクラックが進展する。無数の PP/エラストマー界面からクレーズが成長すること、そして成長したクレーズの進展を隣接するエラストマーが食い止めることにより応力を吸収している。

上段右の衝撃強度 30kJ/m²以上のブロック PP においても、灰色の PP マトリックスに黒いエラストマーが分散しているが、破壊形態は異なる。



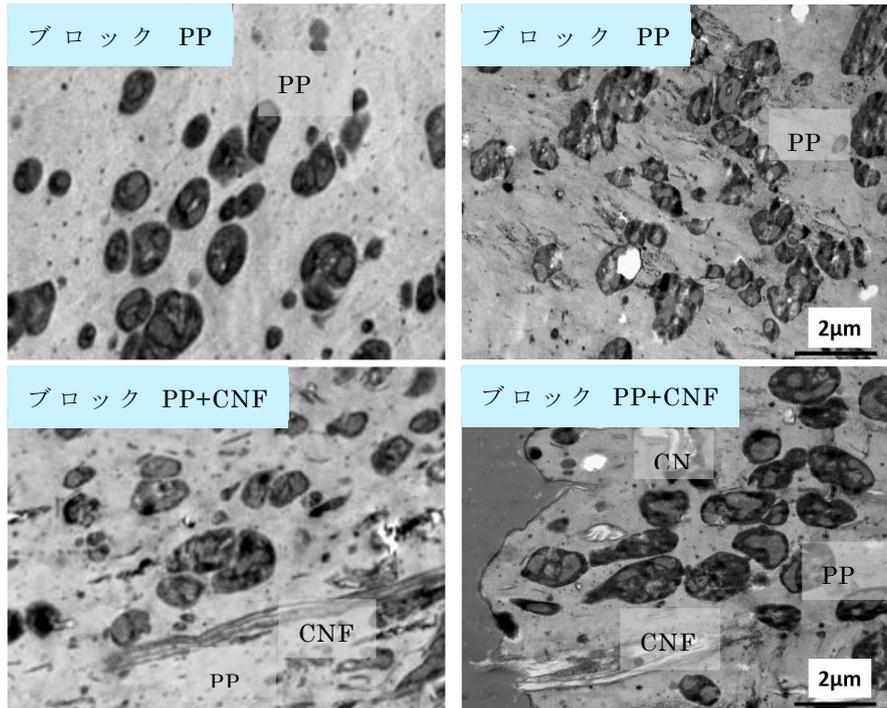
図Ⅲ-2.2.1.1- 116 非強化 PP および変性リグノ CNF10wt%強化 PP の Izod 衝撃強度



図Ⅲ-2.2.1.1- 117 エラストマーおよびガラス繊維による衝撃強度向上機構

PP/エラストマー界面からのクレーズが多数観測されるのに加え、ゴムが存在していたところに白い穴が形成されている。これはキャビテーションと呼ばれ、エラストマーのせん断降伏変形が起こったことを示しており、これによりクレーズ生成だけの場合よりも大きな応力吸収を発現させている。下段はガラス繊維（GF）強化PPの破断面観察写真を示している。左写真は未処理のGF強化PPであり、繊維が破断面から垂直に露出しGF表面にはPPが付着していない。一方右写真は表面処理GF強化PPであり、GFがPP内に埋没しており露出が少なく、GF表面にPPが付着している。一般に繊維強化系材料においては、左写真の繊維/樹脂界面の接着が悪い方が低弾性、低強度、高耐衝撃性、右写真の繊維/樹脂界面の接着が良い方が高弾性、高強度、低衝撃になると言われている。つまりGF/PP界面の接着性をコントロールすることにより繊維強化複合材料の特性を変化させていると言える。

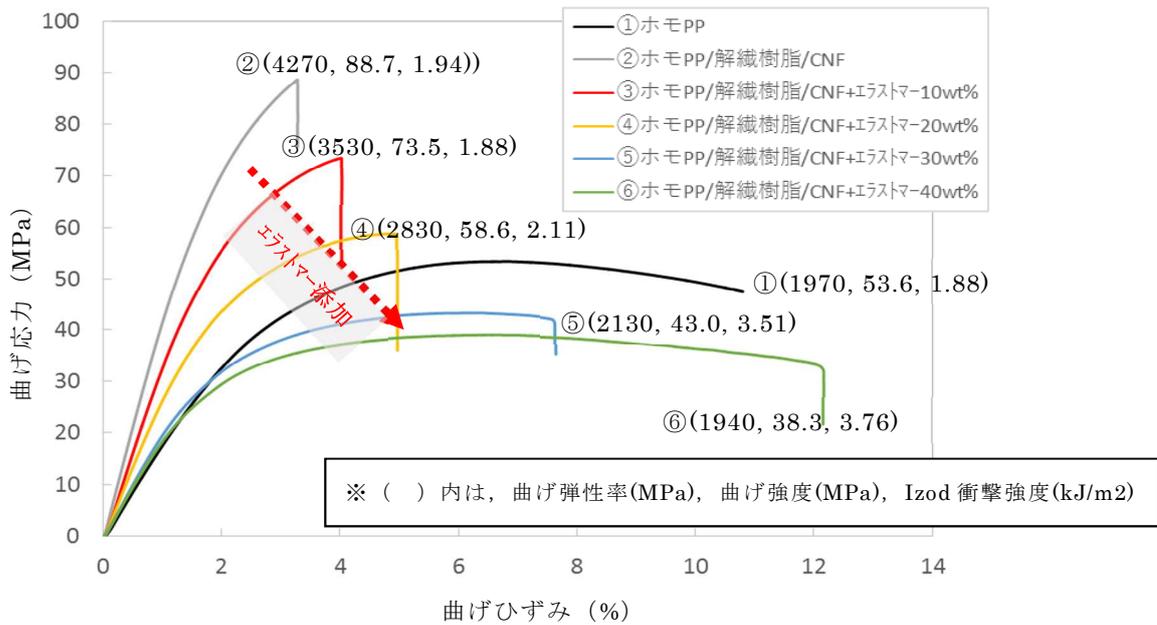
これらを踏まえて、評価したブロックPPとそれをCNFにより強化したCNF強化PPの衝撃破壊形態を観察した。図[3]-1-90にCNF強化ブロックPPの衝撃破壊の様子を示す。上段左写真は、非強化ブロックPPのみの衝撃破壊前、右は衝撃破壊後である。直径 $2\mu\text{m}$ 以下のエラストマー粒子がPPマトリックス中に分散している。衝撃破壊後は、PP/エラストマー界面から無数のクレーズ、さらにエラストマー部にキャビテーションの発生も見られ、破壊時に衝撃を吸収している様子が確認できた。下段は同じPPにCNFを10wt%添加したCNF強化PPの衝撃破壊前後である。下段左写真の左右方向には、直径数十nm～最大500nmのCNFが分散している。これを衝撃破壊した下段右の写真では、上段右のブロックPPと破壊様相が異なった。PP/エラストマー界面から発生しているクレーズ量が減少し、キャビテーションはほとんど発生していない。これはナノサイズまでに分散したCNFがPP分子の運動を抑制しPPマトリックスの変形を抑えているためである。PP/エラストマー界面におけるクレーズの発生には、界面においてPPとエラストマーの変形量の差が生じてクレーズが発生するため、その変形をCNFが抑制することによりクレーズが減少していると考えられる。さらに図III-2.2.1.1-118下段において示したように、繊維強化PP系においては繊維の引き抜けによる衝撃吸収が期待される。しかしながら図III-2.2.1.1-118下段右写真（破断面を横から撮影）においては、破断面においてCNFが切断していることから、CNFの引き抜けによる衝撃吸収も起こっていない。これら破壊様相解析により、CNF強化PPにおいて十分な耐衝撃性が得られない原因を解明することができた。



図Ⅲ-2.2.1.1- 118 変性リグノ CNF 強化ブロックポリプロピレンの破壊様相

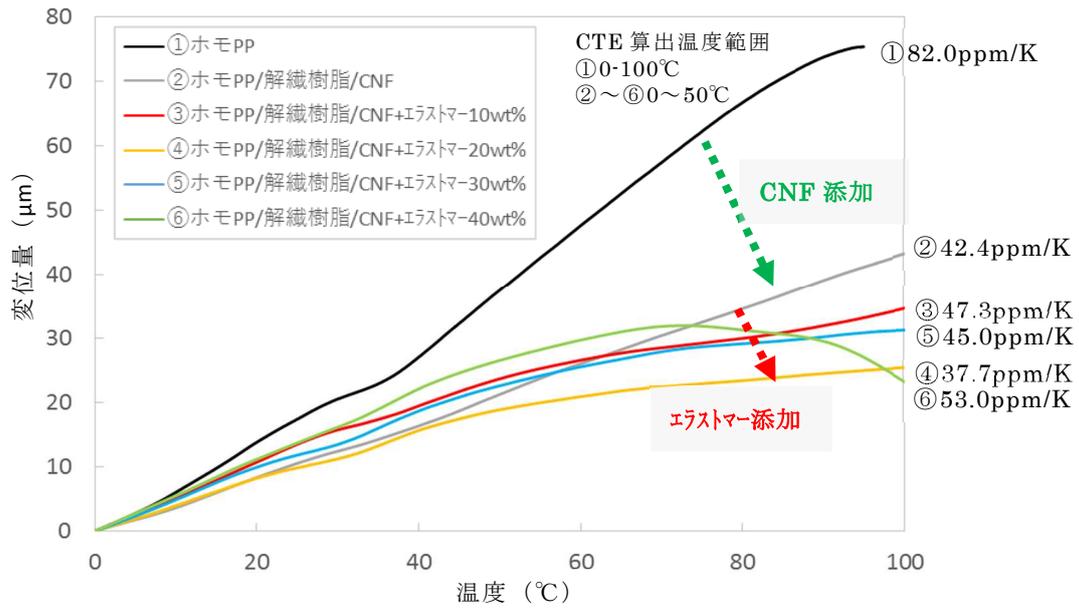
(3) 弾性率・強度、耐衝撃性のバランスと低線熱膨脹性の付与

前述のように、PP の曲げ弾性率、曲げ強度を飛躍的に向上させることに成功したが、耐衝撃性は自動車や家電分野における構造部材に展開するには改良が必要である。そこで CNF/PP 材料において、エラストマーを添加することによる耐衝撃性の改善を試みた。図Ⅲ-2.2.1.1- 119 にエラストマーを添加した CNF 強化 PP ホモポリマーの曲げ応力-曲げひずみ線図を示す。図中の () 内の数値は、曲げ弾性率(MPa)、曲げ強度(MPa)、Izod 衝撃強度(kJ/m²)である。①はマトリックスに使用した PP ホモポリマーであり、ここに昨年度報告した膨潤剤を使用したプロセスにより、マレイン酸変性 PP を相容化剤として CNF を 10wt% 添加した。その曲げ応力-曲げひずみ線図が②であり、大きく曲げ特性が向上している。そこに耐衝撃性改善のためにエラストマーを 10、20、30、40wt% 添加した材料が③～⑥である。エラストマー量が増加するに従い曲げ弾性率および曲げ強度は顕著に低下した。一方、Izod 衝撃強度はエラストマー 20wt% 以上で向上し、エラストマー 40wt% ではマトリックス PP の 2 倍に向上した。一般的に曲げ弾性率、曲げ強度と耐衝撃性はトレードオフの関係にあり、本検討においても同様の傾向が得られた。

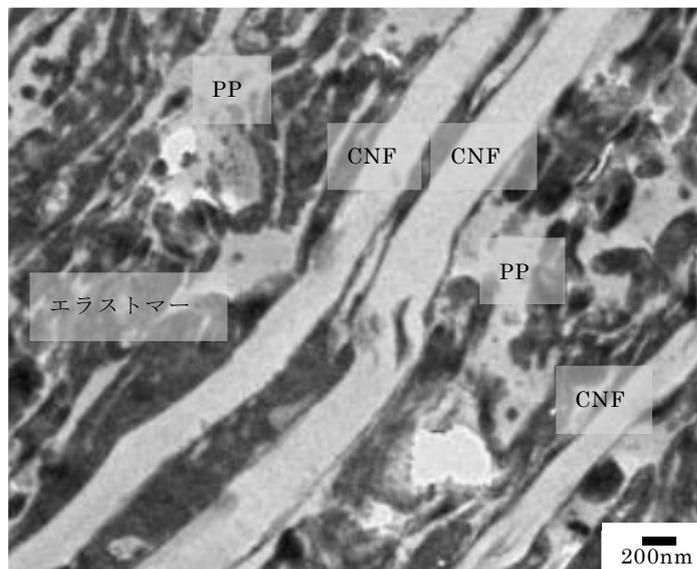


図Ⅲ-2.2.1.1- 119 エラストマーを添加した変性リグノ CNF 強化 PP の 曲げ応力-曲げひずみ線

次に自動車などの大型成部品において必要となる低熱膨張性の評価として CTE 測定結果を図Ⅲ-2.2.1.1- 120 に示す。PP ホモポリマーの CTE は 82.0ppm/K であり、CNF を 10wt% 添加した②は約半分の 42.4ppm/K まで低下した。エラストマーを 10~40wt% 添加しても CTE は増加することはない、線図の傾きは減少傾向であった。そこで内部構造観察を実施してその要因を探った。図Ⅲ-2.2.1.1- 121 にエラストマーを添加した CNF 強化 PP の断面観察像を示す。PP マトリックス中に黒いエラストマー、灰色で上下方向に細長い CNF が分散している。CNF の周囲には、厚み数十 nm のマレイン酸変性 PP が存在している。この材料が加熱された場合には、CTE が 100ppm/K を越えるマトリックス PP およびエラストマーは大きく変形しようとするが、CTE が 0.1ppm/K とされる CNF はほとんど変形しない。その CNF と PP マトリックスはマレイン酸変性 PP により接着されていることから、高弾性の CNF やそのネットワークが PP マトリックスやエラストマーの変形を抑制する。マトリックス PP の弾性率が約 2000MPa に対してエラストマーの弾性率は十分に小さく、エラストマーの添加率が高いほど加熱された際の膨張応力が小さくなることから、エラストマーの添加は低 CTE 化に有利であると考えられる。また解決すべき課題である耐衝撃改善にもエラストマーは有効であることから、PP への CNF、エラストマーの配合は、高弾性率、高強度、高耐衝撃、低 CTE を同時に実現できる可能性がある。

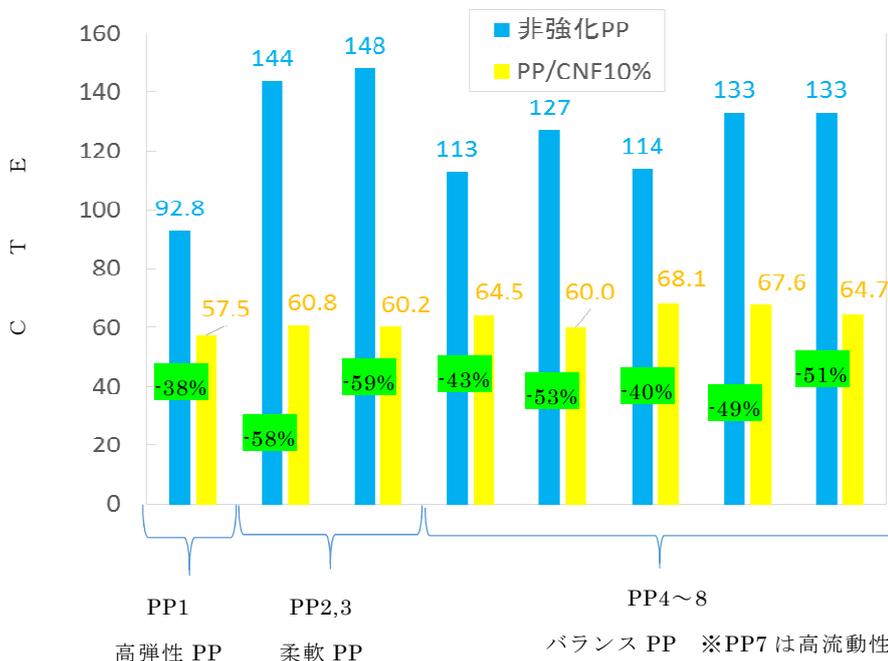


図Ⅲ-2.2.1.1- 120 エラストマーを添加した変性リグノ CNF 強化 PP の変位量-温度線図



図Ⅲ-2.2.1.1- 121 エラストマーを添加した変性リグノ CNF 強化 PP の断面観察像

そこでエラー! 参照元が見つかりません。～図Ⅲ-2.2.1.1- 116 に示した 8 種類の PP およびその CNF10wt%強化材料の CTE がどの程度であるかを把握し、それに基づきエラストマーの添加などにより高弾性率、高強度、高耐衝撃、低 CTE のバランスをとることとした。CTE 測定結果を図Ⅲ-2.2.1.1- 122 に示す。いずれの PP においても CTE が大幅に低下し、その低下率は 38～59%であった。8 種類の PP 各々によって、エラストマーの種類、配合量が異なるため、各 CNF 強化 PP によって CTE 値が大きく変化すると予測していたが 57.5～68.1ppm/K の間に収束した。さらなる低 CTE 化を達成するには、エラストマーの種類と添加量、CNF の添加量、複合化プロセスを最適化することが必要であると考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.1- 122 非強化 PP および変性リグノ CNF10wt%強化 PP の CTE

(4)CNF 強化 PP のグレード開発

グレード開発の意義

ポリプロピレンは様々な分野において構造部材として利用されている。各構造部材によってその要求性能は大きく異なることから、CNF 強化 PP 材料系におけるグレード開発は必須である。そこで各構造部材に適用可能な物性値を調査し、以下の 3 グレードの開発を進めた。

① 高弾性グレード

密度:0.95-1.1g/cm³、 曲げ弾性率:4.0-4.5GPa、 曲げ強度:80-90MPa、
衝撃強度:2-4kJ/m²、 CTE:40-50ppm/K

② 耐衝撃・低線熱膨張グレード

密度:0.95-1.0g/cm³、 曲げ弾性率:1.8-2.0GPa、 曲げ強度:40-50MPa、

衝撃強度:8-10kJ/m²、 CTE;40-50ppm/K

③ 高耐衝撃・超低線熱膨張グレード

密度:0.95-1.0g/cm³、 曲げ弾性率:1.0-1.2GPa、 曲げ強度:30-40MPa、

衝撃強度:12-20kJ/m²、 CTE:20-30ppm/K

何れのグレードも CNF の特徴である低 CTE を活かし、 CTE の目標値を低くしていることが特徴である。特に③高衝撃・超低線熱膨張グレードでは、金属に匹敵する CTE 値を設定しており、前述のエラストマー配合による低 CTE 化を狙っている。衝撃強度は、自動車の内外装にも適用可能な 8~20kJ/m² を設定した。これら 3 つのグレードの開発を実施し、得られた結果を以下に説明する。

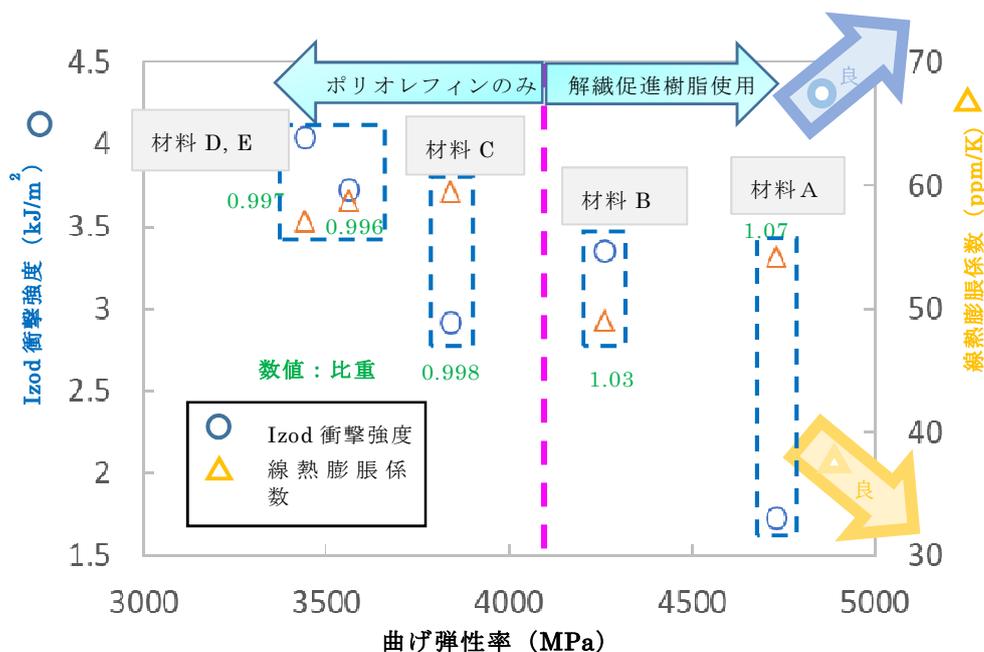
① 高弾性グレード

密度:0.95-1.1g/cm³、 曲げ弾性率:4.0-4.5GPa、 曲げ強度:80-90MPa、

衝撃強度:2-4kJ/m²、 CTE:40-50ppm/K

このグレードの目標値は、衝撃強度は PP ブロックポリマーよりは低いが、PP ホモポリマーよりも十分に高く、PP ホモポリマーの 2 倍以上の曲げ弾性率、2 倍程度の曲げ強度を有する。CTE は、汎用エンジニアリングプラスチックなどに匹敵する領域である。ここでは用いたマトリックス PP は、表[3]-1-5 に示した PP1-高弾性である。

図Ⅲ-2.2.1.1- 123 に①標準グレード相当の CNF 強化 PP における曲げ弾性率、Izod 衝撃強度、CTE をプロットした。○は曲げ弾性率と Izod 衝撃強度の関係、△は曲げ弾性率と CTE の関係を表している。○はグラフの右上ほど、△は右下ほど優れた特性であることを意味する。



図Ⅲ-2.2.1.1- 123 高弾性グレード材料の曲げ弾性率，Izod 衝撃強度，線熱膨張係数

材料 A は、解繊促進樹脂に高弾性・高強度材料を使用し、膨潤剤を使用しているため、パルプの分散は良好である。耐衝撃性、CTE は目標に達していないが高弾性・高強度である。材料 B の解繊促進樹脂は、材料 A のそれよりも柔軟且つ高耐熱な材料を使用している。そのため曲げ弾性率・強度が材料 A よりも劣るが、耐衝撃性が改善されさらに低 CTE 化が達成できている。

評価物性は、高弾性グレードの目標値に到達している。このように材料設計（組成）を変更することにより任意の高弾性グレードを作ることが可能である。材料 C、D、E は解繊促進樹脂にはポリオレフィンを使用している。そのため比重が 1.0 を切る軽量性が得られ、材料 D、E は耐衝撃性も向上している。しかし一方で解繊促進樹脂を添加していないため、マトリックス PP ホモポリマーと CNF の相互作用が弱く、CNF がマトリックスの動きを抑制する力が弱いため、何れも CTE が上昇し、高弾性グレードの範囲から外れてしまっている。

② 耐衝撃・低線熱膨張グレード

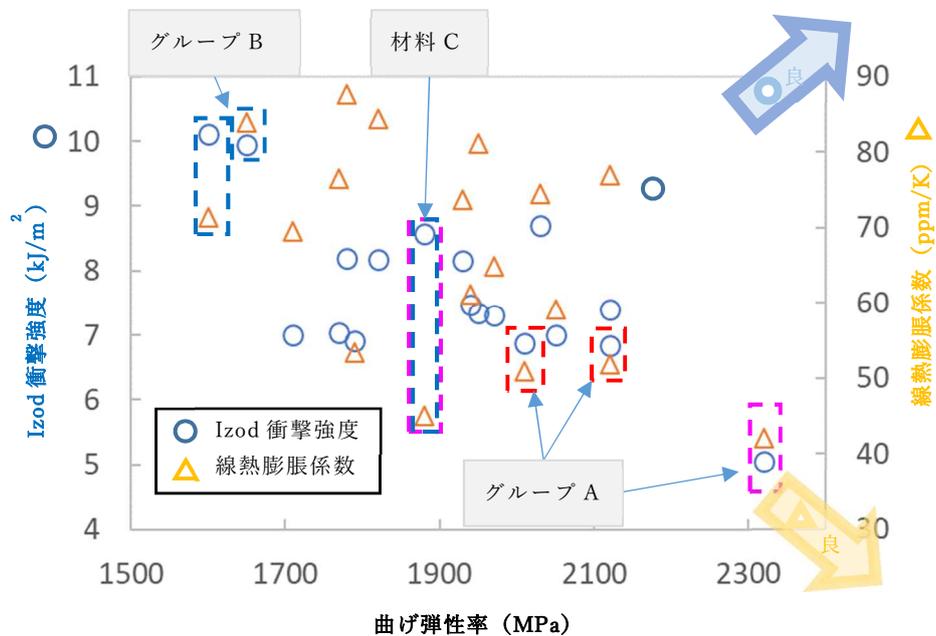
密度:0.95-1.0g/cm³、曲げ弾性率:1.8-2.0GPa、曲げ強度:40-50MPa、
衝撃強度:8-10kJ/m²、CTE:40-50ppm/K

このグレードの目標値は、曲げ特性は PP ホモポリマーと同等以上、衝撃強度は自動車部品の要求に応えられるレベル、そして CTE はスーパーエンジニアリングプラスチックや熱硬化性樹脂と同等である。マトリックス PP には様々な PP ブロックポリマーを用い、エラストマーを追加添加した CNF 強化 PP もある。また解繊促進樹脂はポリオレフィンを使用している。

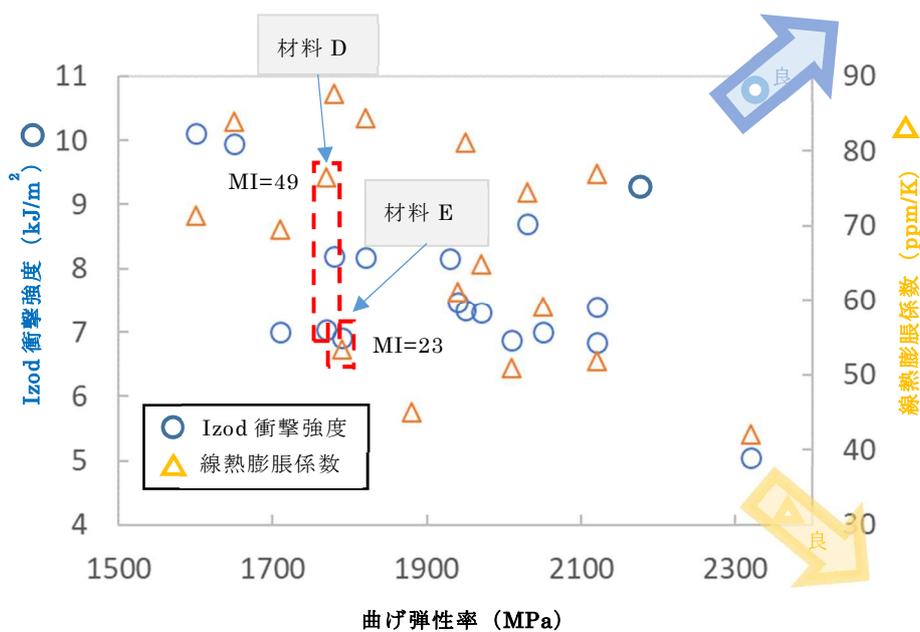
図Ⅲ-2.2.1.1- 124 に②耐衝撃・低線熱膨張グレード相当の CNF 強化 PP における曲げ弾性率、Izod 衝撃強度、CTE をプロットした。このグレード開発においては、特徴のある 3 つのグループの材料が得られた。グループ A は、CTE50ppm/K 以下の低 CTE でありながら衝撃強度が 5~7kJ/m²である。エラー! 参照元が見つかりません。に示したすべての PP よりも高弾性率でありながら、CTE が半分以下に抑えられている。また衝撃強度については、表[3]-1-5 の PP1、4、7、8 よりも高い。グループ B は曲げ特性が下がり、CTE が上昇しており、予想と異なる挙動を示しているが、耐衝撃性が高くバランスの良い材料となっている。衝撃値は自動車部材の要求性能領域である 8kJ/m²を超えていながら、CTE は一般的な PP よりも 30ppm/K 以上低い。これらの材料を作製している中で、グループ A、B に無い領域の材料が混練温度を変えることにより作製できた。材料 C では、CTE が 40ppm/K、衝撃強度は 8kJ/m²以上であった。

この耐衝撃・低線熱膨張グレードにおいては、材料の流動性を考慮したグレードも開発した。図Ⅲ-2.2.1.1- 125 に流動性を考慮した②耐衝撃・低線熱膨張グレード相当材料の曲げ弾性率、Izod 衝撃強度、線熱膨脹係数を示す。材料 D の衝撃強度が 7kJ/m²、CTE が 80ppm/K である。CTE が高めであるが MI は 49 であり、薄肉成形品や大型成形品に対応している。材料 E では材料 D の配合を変更することにより、

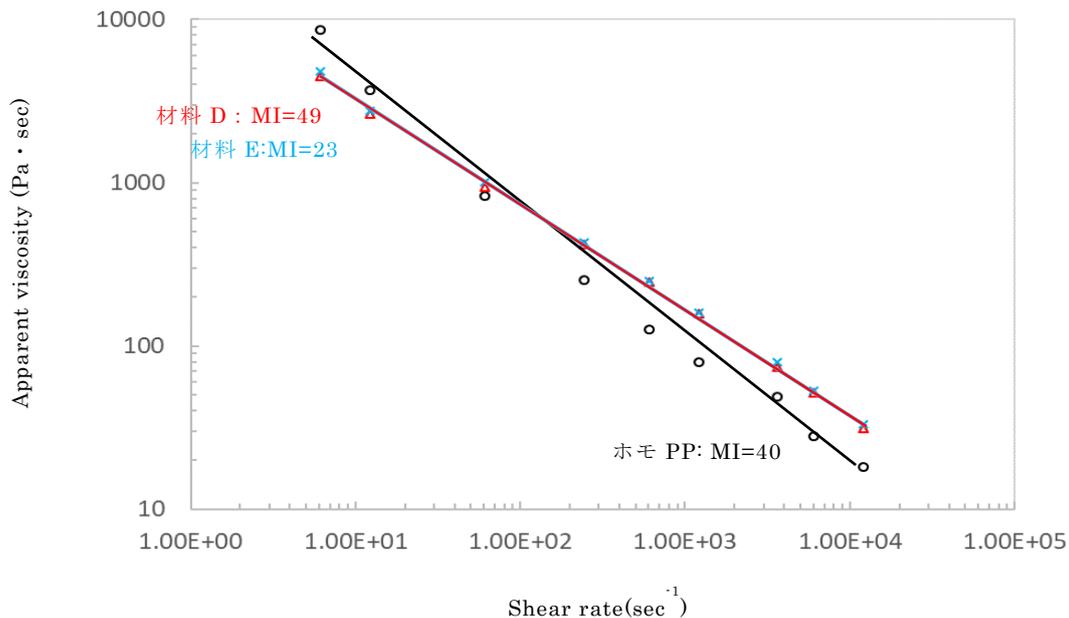
CTE を 50ppm/K まで下げた。MI は 23 であり一般的な射出成形材料の範疇に入っており、力学的特性と成形加工性をバランスさせた。図[3]-1-98 に流動性を考慮した②耐衝撃・低線熱膨張グレード相当材料の熔融粘度のせん断速度依存性を示す。MI40 の PP と同様の粘度特性を示しており、十分な成形加工性を有する。



図Ⅲ-2.2.1.1- 124 耐衝撃・低線熱膨張グレード相当材料の曲げ弾性率，Izod 衝撃強度，線熱膨脹係数



図Ⅲ-2.2.1.1- 125 流動性を考慮した耐衝撃・低線熱膨張グレード相当材料の曲げ弾性率，Izod 衝撃強度，線熱膨脹係数



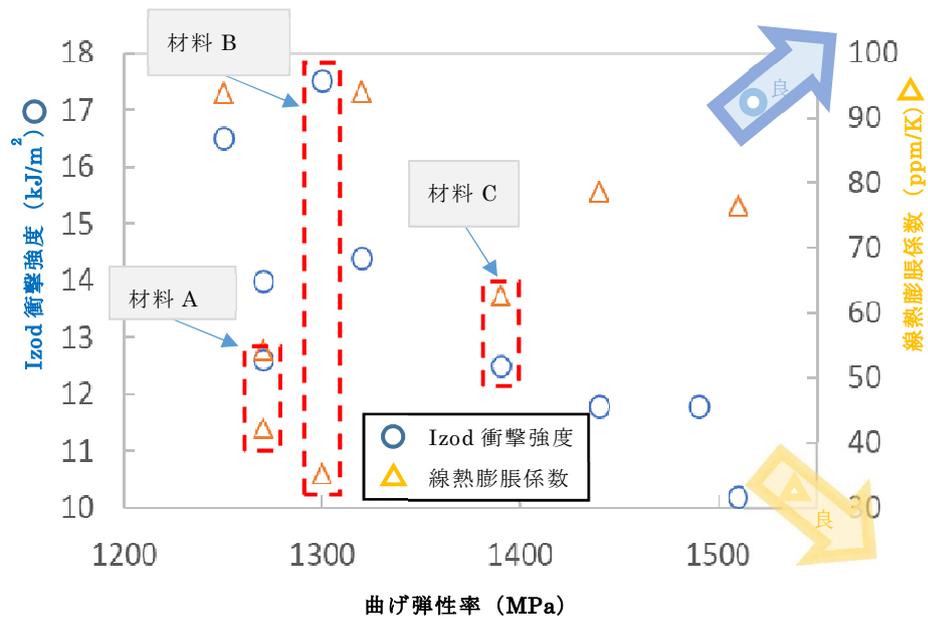
図Ⅲ-2.2.1.1- 126 流動性を考慮した耐衝撃・低線熱膨張グレード相当材料の溶融粘度のせん断速度依存性

③ 高耐衝撃・超低線熱膨張グレード

密度:0.95-1.0g/cm³、曲げ弾性率:1.0-1.2GPa、曲げ強度:30-40MPa、
 衝撃強度:12-20kJ/m²、CTE:20-30ppm/K

このグレードの目標値は、曲げ特性はエラー! 参照元が見つかりません。のPP5、6、7、8程度を維持し、耐衝撃性、CTEを重視し、さらに比重が低いことが特徴である。耐衝撃性は一般的なポリオレフィンレベルを達成し、CTEは高分子材料の範疇を下回り、低比重素材である。マトリックスPPには様々なPPブロックポリマーを用い、エラストマーを追加添加したCNF強化PPもある。また解繊促進樹脂はポリオレフィンを使用している。

図Ⅲ-2.2.1.1- 127に③高耐衝撃・超低線熱膨張グレード相当のCNF強化PPにおける曲げ弾性率、Izod衝撃強度、CTEをプロットした。本グレード開発の中では3つの高性能材料が得られた。材料Aでは、CTEが40ppm/Kを下回り、衝撃強度が13kJ/m²であった。さらに材料Aの処方を変更することにより、より高弾性、高衝撃、低CTEの材料Bを得た。衝撃強度は18kJ/m²、CTEは30ppm/Kに迫っており、耐衝撃性を有しながらCTEは熱硬化性樹脂よりも小さい。材料Cは、材料Bほどの特徴は無いが、曲げ弾性率を高め、衝撃強度、CTEを十分に発揮している。このグレード開発においては、エラストマーを厳選し、添加量を検証することにより、加熱時の樹脂成分の膨張応力をCNFにより抑えるという「3. 弾性率・強度、耐衝撃性のバランスと低線熱膨脹性の付与」において説明したコンセプトを組み込んでいる。



図Ⅲ-2.2.1.1- 127 高耐衝撃・超低線熱膨張グレード相当材料の曲げ弾性率，Izod 衝撃強度，線熱膨脹係数

(5) まとめ

本項では、昨年度までに得られた高弾性率、高強度な CNF 強化 PP において培った技術を基本として、マトリックス PP の選択、マトリックス PP への追加添加エラストマーの検討、さらには CNF の添加量を変化させることにより、3 つのグレード開発を実施した。グレード開発におけるエラストマーの添加では、CNF が柔軟なマトリックスの変形を抑え低 CTE 化が達成できることを見出し、それを利用した低 CTE の CNF 強化 PP を開発した。曲げ特性、耐衝撃性、CTE を同時に高レベルに発現させることは未だ困難であるが、自動車、家電分野に必要とされる物性は概ね達成できている。従来材料と同等以上の力学的特性、成形加工性を備え、CNF の強みである低 CTE 化を実現できていることから、これまで樹脂が使えなかった大型樹脂成形品などへの展開が期待できる。

6. 異種繊維とのハイブリッドによる CNF 強化樹脂の高性能化

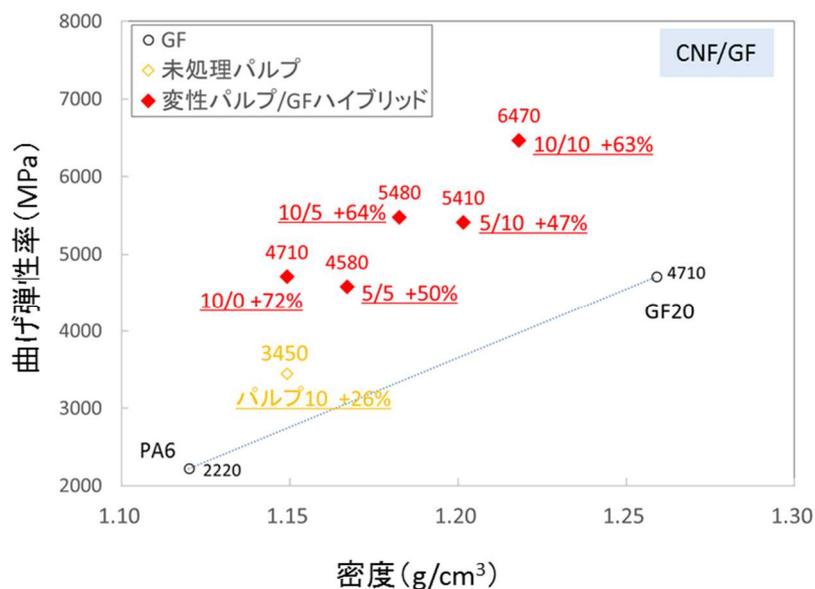
(1) 異種強化繊維を組み合わせる効果

CNF は高弾性率、高強度、高耐熱性、低比重を有する優れた補強繊維であるが、樹脂と複合化した際に耐衝撃性や用途によっては成形加工性が劣るという問題がある。そこで本項では、強化繊維として現状 CNF に足りない特性の補完、または異種繊維の弱点を CNF により改善するために CNF と異種繊維のハイブリッドを試みた。

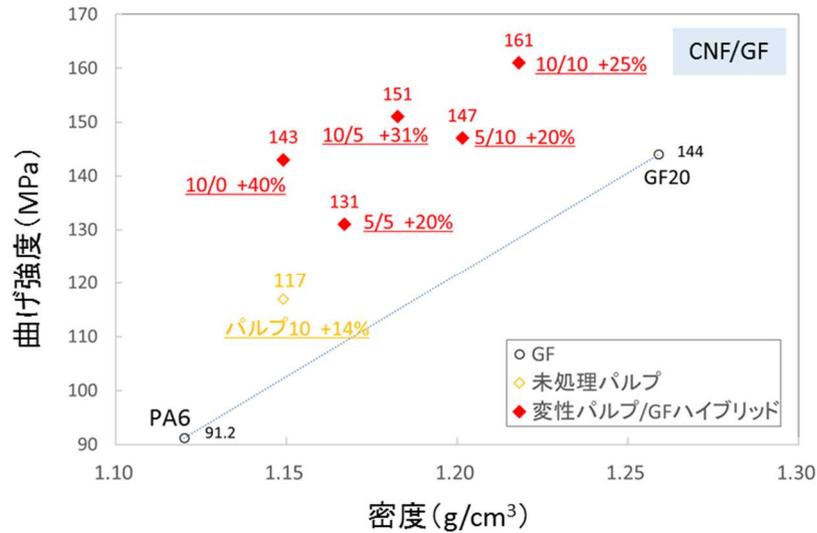
(2) ガラス繊維(GF)とのハイブリッド - PA6 の強化

GF は、高弾性、高強度、高耐衝撃性、さらには成形加工性にも優れるまさにプラスチックの汎用補強繊維である。しかし生産時の化石資源の消費、リサイクルできない、高比重などの欠点を有する。これを CNF とハイブリッドして樹脂を補強することにより優れた特性が発現することを期待した。図Ⅲ-2.2.1.1- 128 に PA6 に CNF/GF を混合添加した材料の曲げ弾性率と密度の関係を示す。GF20 は PA6 に GF を 20wt%添加した市販材料であり、この 2 点を結ぶ直線が GF/PA6 コンポジットの GF 添加による曲げ弾性率の増加を表している。従って同じ密度においてこの直線より上にプロットがあれば、GF/PA6 コンポジットよりも軽量・高弾性材料であると判断できる。図中◇は PA6 にパルプ 10wt%添加した材料、◆は CNF のみ、または CNF と GF を併用 (ハイブリッド) した材料であり CNFwt%/GFwt%を表している。CNF を添加した何れの場合も GF/PA6 コンポジットよりも軽量・高弾性であると言える (プロット横の%は、同密度の GF/PA6 コンポジットと比較した場合の向上率)。

CNF だけでも軽量高強度化が図れているが、GF を併用することにより CNF のみの添加量を増やすよりも成形加工性を改善できるというメリットがある。図Ⅲ-2.2.1.1-129 に PA6 に CNF/GF を混合添加した材料の曲げ強度と密度の関係を示す。曲げ弾性率と同様に GF/PA6 コンポジットと比較し、同じ密度で大きく曲げ強度が向上していた。CNF/PA6 コンポジットは、流動性が低いため射出成形加工性が懸念されるが、GF を併用することにより流動性を維持することができると考えられる。この CNF/GF ハイブリッド PA6 コンポジットは、CNF の軽量高弾性・高強度、GF の高弾性・高強度・良成形性という長所を活かし、市販 GF/PA6 コンポジットに無い特徴を持った材料にできる可能性がある。



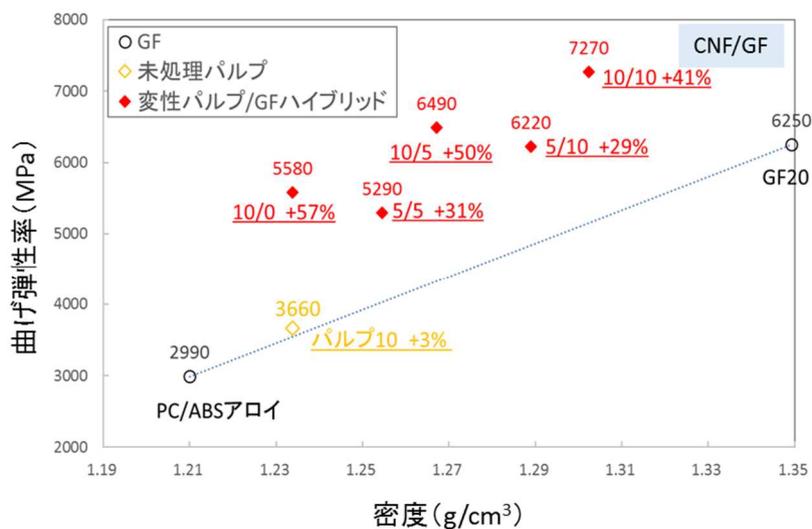
図Ⅲ-2.2.1.1- 128 PA6 に変性リグノ CNF/GF を添加した材料の曲げ弾性率と 密度の関係



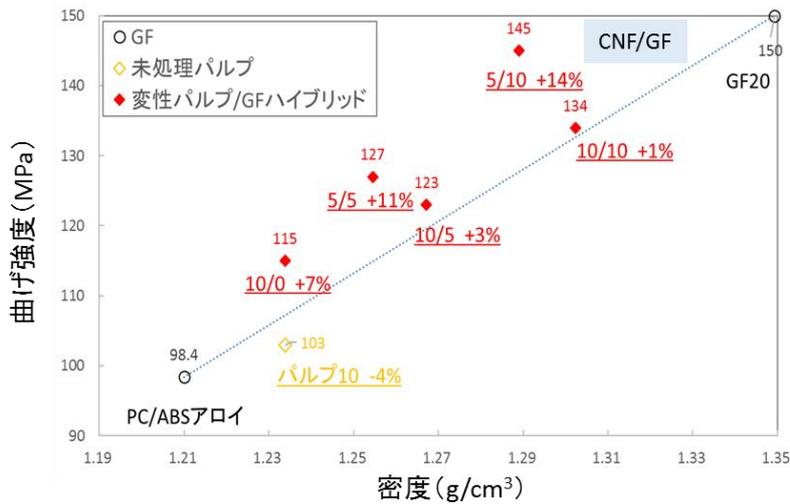
図Ⅲ-2.2.1.1- 129 PA6 に変性リグノ CNF/GF を添加した材料の曲げ強度と密度の関係

(3) ガラス繊維(GF)とのハイブリッド - PC/ABS の強化

図Ⅲ-2.2.1.1- 130 に CNF/GF により PC/ABS を補強した材料の曲げ弾性率と密度の関係を示す。PA6 と比較して◇パルプ 10 の補強効果が小さい。これは PA6 に対して PC/ABS の方が、疎水性が高く CNF との親和性が悪いためである。そのため CNF と GF とハイブリッドした材料は、上述の PA6 よりも補強効果が小さかった。しかしながら GF 強化 PC/ABS の同密度材料と比較して、曲げ弾性率において 30～60%の向上が見られた。図Ⅲ-2.2.1.1- 131 に PC/ABS に CNF/GF を混合添加した材料の曲げ強度と密度の関係を示す。曲げ弾性率と同様に GF 強化 PC/ABS コンポジットと比較し、同じ密度で物性が向上していた。



図Ⅲ-2.2.1.1- 130 PC/ABS に変性リグノ CNF/GF を添加した材料の曲げ弾性率と密度の関係

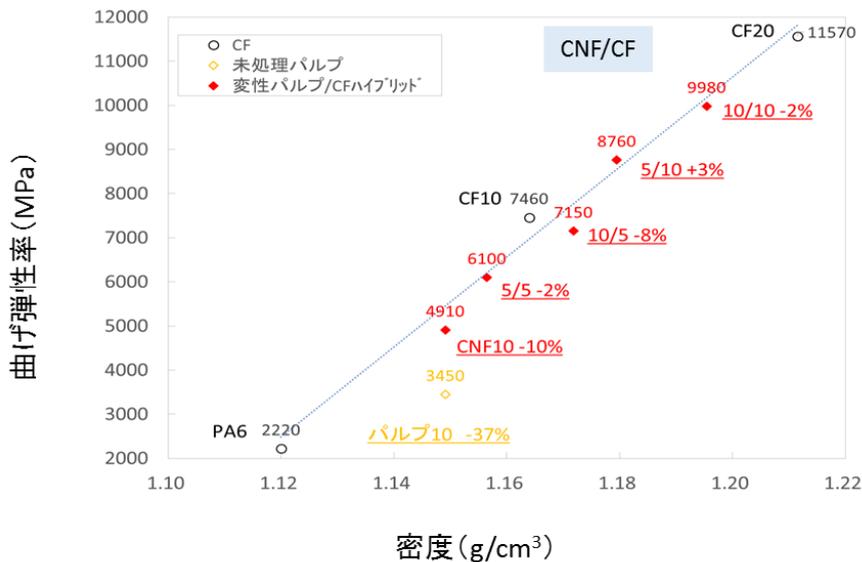


図Ⅲ-2.2.1.1- 131 PC/ABS に変性リグノ CNF/GF を添加した材料の曲げ強度と密度の関係

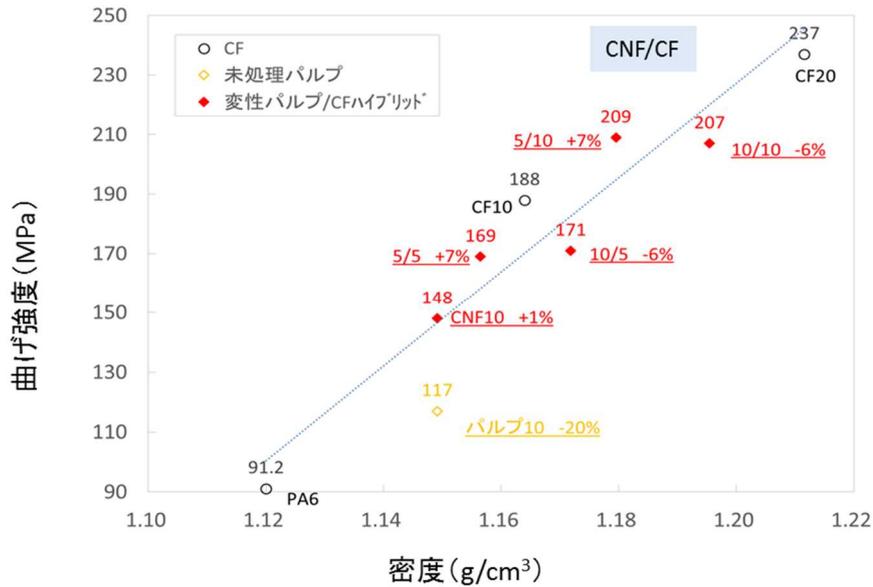
(4) 炭素繊維(CF)とのハイブリッド-PA6 の強化

GFに次いで樹脂補強繊維として用いられるCFとCNFのハイブリッドについて検討した。CFもGF同様に原材料および生産時に大量の化石資源を使用し、さらに高コストである。しかし力学的特性、軽量性に優れることから、高性能が求められる航空・宇宙分野などでは必須の強化繊維となっている。

図Ⅲ-2.2.1.1- 132にPA6にCNF/CFをハイブリッドした材料の曲げ弾性率と密度の関係を示す。CNF/GFハイブリッドPA6コンポジットの場合は、GFとのハイブリッドよりも軽量、高強度であったが、ここではCF/PA6の強化直線上に並んだ。CFが軽量・高弾性であるためにCNFのハイブリッド効果が小さくなったが、CNFにはCFに近いポテンシャルがあると言える。



図Ⅲ-2.2.1.1- 132 PA6 に変性リグノ CNF/CF を添加した材料の曲げ弾性率と密度の関係

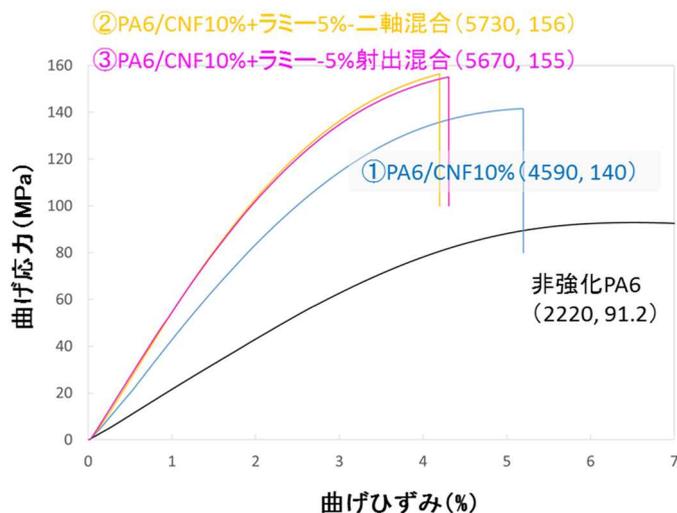


図Ⅲ-2.2.1.1- 133 PA6 に変性リグノ CNF/CF を添加した材料の曲げ強度と密度の関係

図Ⅲ-2.2.1.1- 133 に PA6 に CNF/CF をハイブリッド添加した材料の曲げ強度と密度の関係を示す。傾向は曲げ弾性率と同様であり、CNF が CF 並みの補強効果を示すことが確認できた。

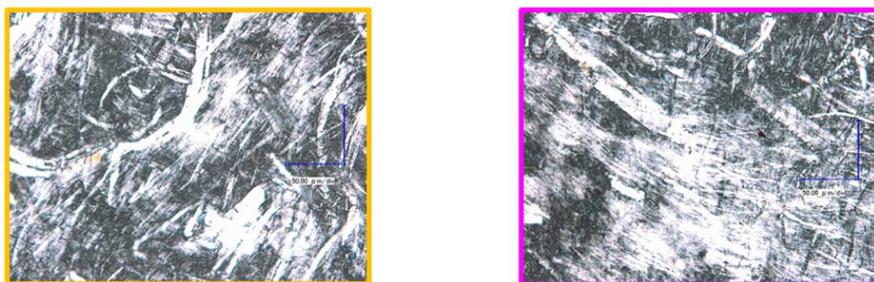
(5) ラミー繊維とのハイブリッド

次に GF や CF のような無機繊維ではなく、植物繊維であるラミーとのハイブリッド化を示す。ラミーに含まれるセルロースは結晶化度が高く、その機械強度は植物繊維の中で特に優れていると言われている。図Ⅲ-2.2.1.1- 134 に①CNF10wt%/PA6 (比較材料)、②CNF10wt%/ラミー5wt%と PA6 を二軸混練機で混合した材料、③CNF とラミー各々の MB を射出成形機で混合して CNF10wt%/ラミー5wt%/PA6 とした材料、の 3 種の曲げ試験における応力ひずみ線図を示す。図中の () には、曲げ弾性率(MPa)と曲げ強度(MPa)を記載した。①に対して②および③では、繊維の総量が 10→15%に増えることにより曲げ特性が大きく向上した。①と②の耐衝撃性はいずれも 3kJ/m² と同様であったが、③の耐衝撃性は 4kJ/m² であった。一般的に CNF 添加により耐衝撃性が落ちることが多いが、ラミーの MB を射出成形機により機上混合することにより、曲げ特性と耐衝撃性の両方を向上させることができた。そのセルロース繊維の分散状態の偏光顕微鏡観察結果を図Ⅲ-2.2.1.1- 135 に示す。二軸混練によりラミーを混合した②よりも射出成形機で混合した③の方がラミーの繊維長および繊維径が大きかった。これは、二軸混練は攪拌力が強いためにラミーが切断されていくが、射出混合は混合がマイルドであるためである。この長い繊維が、衝撃負荷時に繊維引き抜けなどの衝撃吸収機能を発現したと考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.1- 134 PA6に変性リグノ CNF/ラミーを添加した材料の曲げ応力 - ひずみ線図

②PA6/CNF10%+ラミー5%-二軸混合 (5730, 156) ③PA6/CNF10%+ラミー5%射出混合 (5670, 155)



図□-2.2.1.1- 135 PA6に変性リグノ CNF/ラミーを添加した材料の偏光顕微鏡写真

(6) CNF と異種強化繊維のハイブリッドのまとめ

本項では、CNF に対して、GF、CF、ラミーをハイブリッドし、力学的特性に及ぼす効果を検証した。いずれの強化繊維にも短所があり、これをハイブリッドすることにより補うことができるかが課題であった。GF や CF を加えても耐衝撃性を上げることは難しかったが、CNF の軽量性、高力学特性が GF の欠点である高比重を補うことができた。また CNF 側からは、GF の高成形加工性の付与が期待できる。超高性能な CF については、CNF ハイブリッドによる顕著な効果は見いだせなかったが、材料の密度を考慮して物性を整理すると CNF が CF 並みの補強性能を有することが見出せた。ラミーにおいては、CNF よりもサイズ（幅、繊維長）が大きく高結晶性の繊維を添加することにより、曲げ特性と同時に耐衝撃性を改善することができた。CNF 強化樹脂において課題である耐衝撃性の改善手法として、樹脂へのエラストマー添加以外の可能性が見出せたといえる。

[3]-2 CNF 強化ポリプロピレン材料のナノ構造解析

(実施者：京都大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所)

京都プロセスにおいて、アセチル化リグノパルプを MB 混練し、目的の樹脂で希釈して素原料を作りそれを成形して製品を作る流れの中で、MB 混練過程ではいかにパルプを CNF に解繊させるか、希釈混練ではその解繊した CNF をいかに均一に分配させるか、が重要となる (図 III-2.2.1.1- 136)。そのための制御因子としては、緑字で示した項目がある。また、関連する形態解析のポイントは、黄色で塗りつぶした項目である。

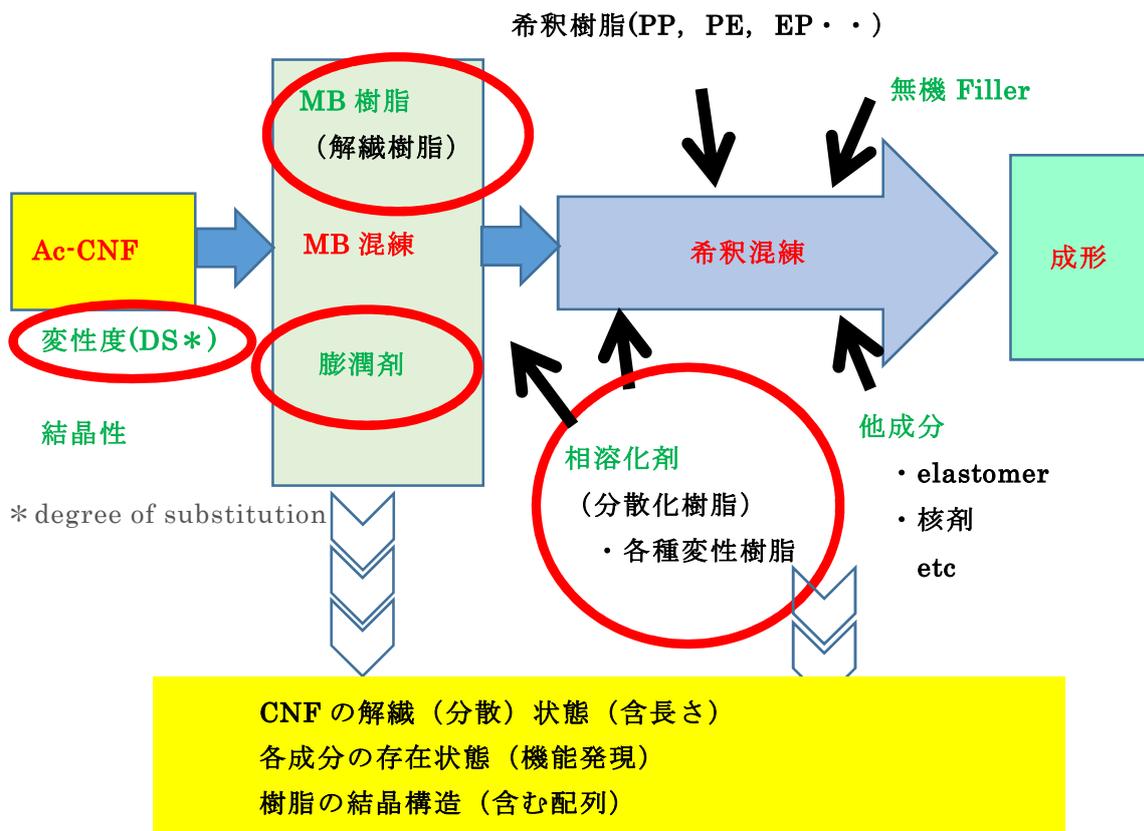
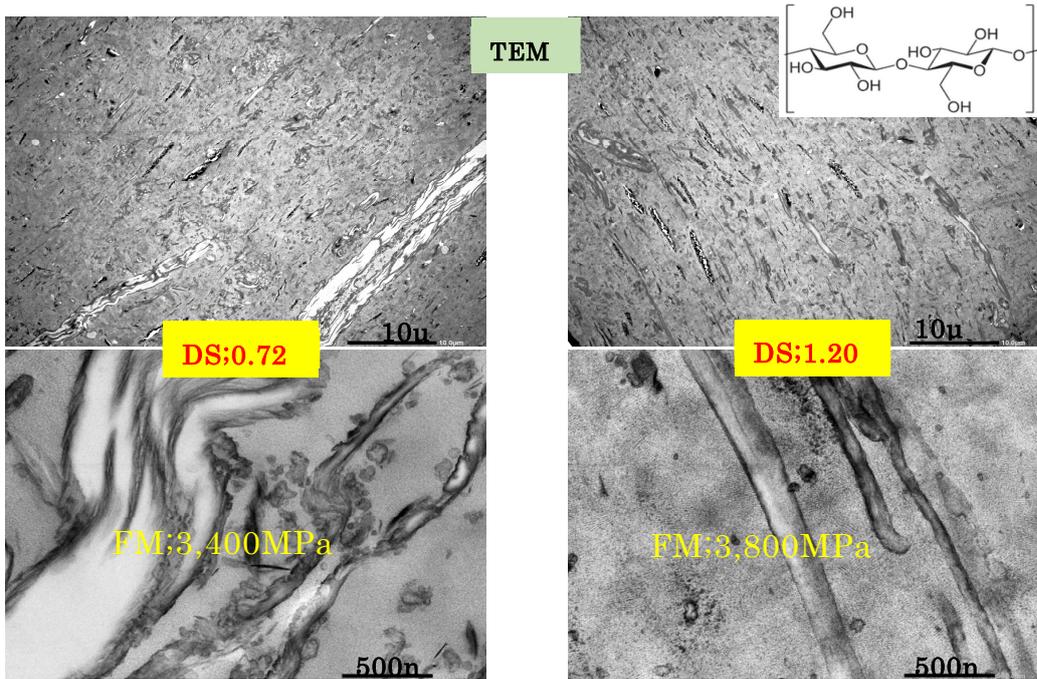
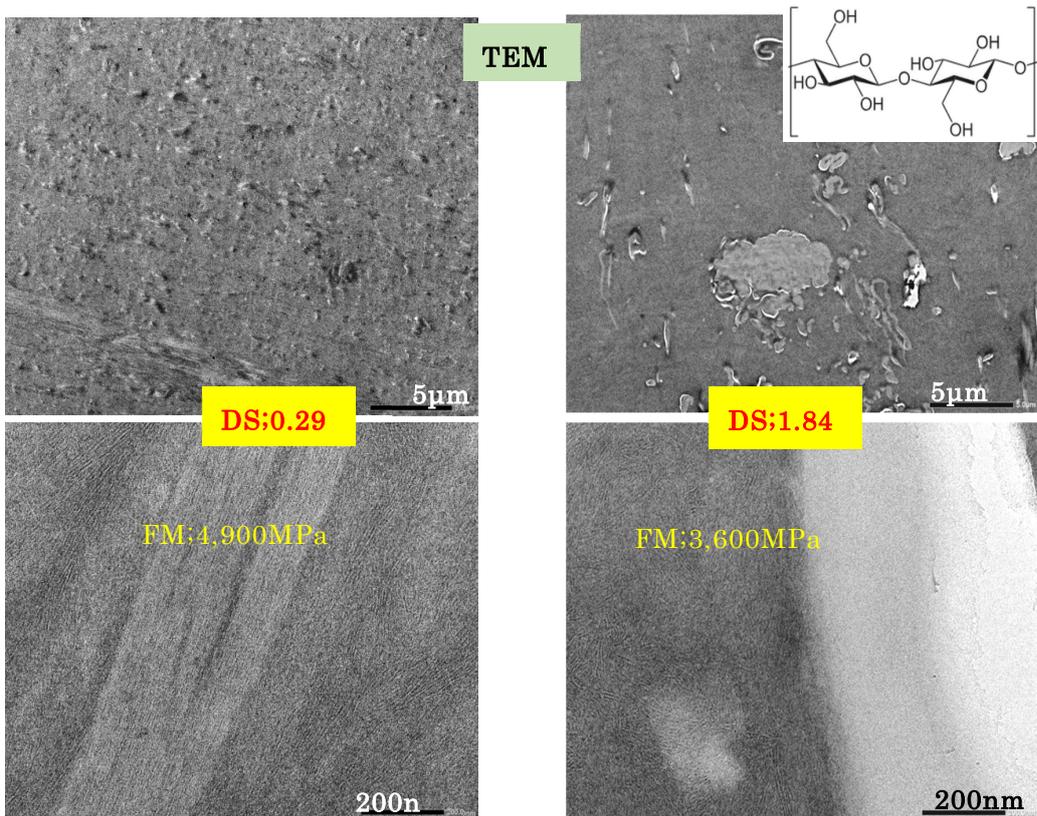


図 III-2.2.1.1- 136 CNF 強化樹脂の製造 Process と微細構造解析の Point

まずは PP における変性度の影響について図 III-2.2.1.1- 137、PA における変性度の影響について図 III-2.2.1.1- 138 に示す。ここで FM は曲げ弾性率 (Flexural Modulus) である。希釈樹脂が PP の場合、DS 値 (水酸基からアセチル基への置換度、Degree of Substitution) が大きいほど解繊は進み、それに伴って弾性率は向上する。一方、PA 樹脂では比較的低い DS 値が解繊、弾性率向上に優位である。この両者の違いには、希釈樹脂と CNF の SP 値 (溶解度パラメーター) が関与していると思われる。分子構成原子団から SP 値を計算できるが、DS が大きくなると PP のそれに近づき PA とは離れる。

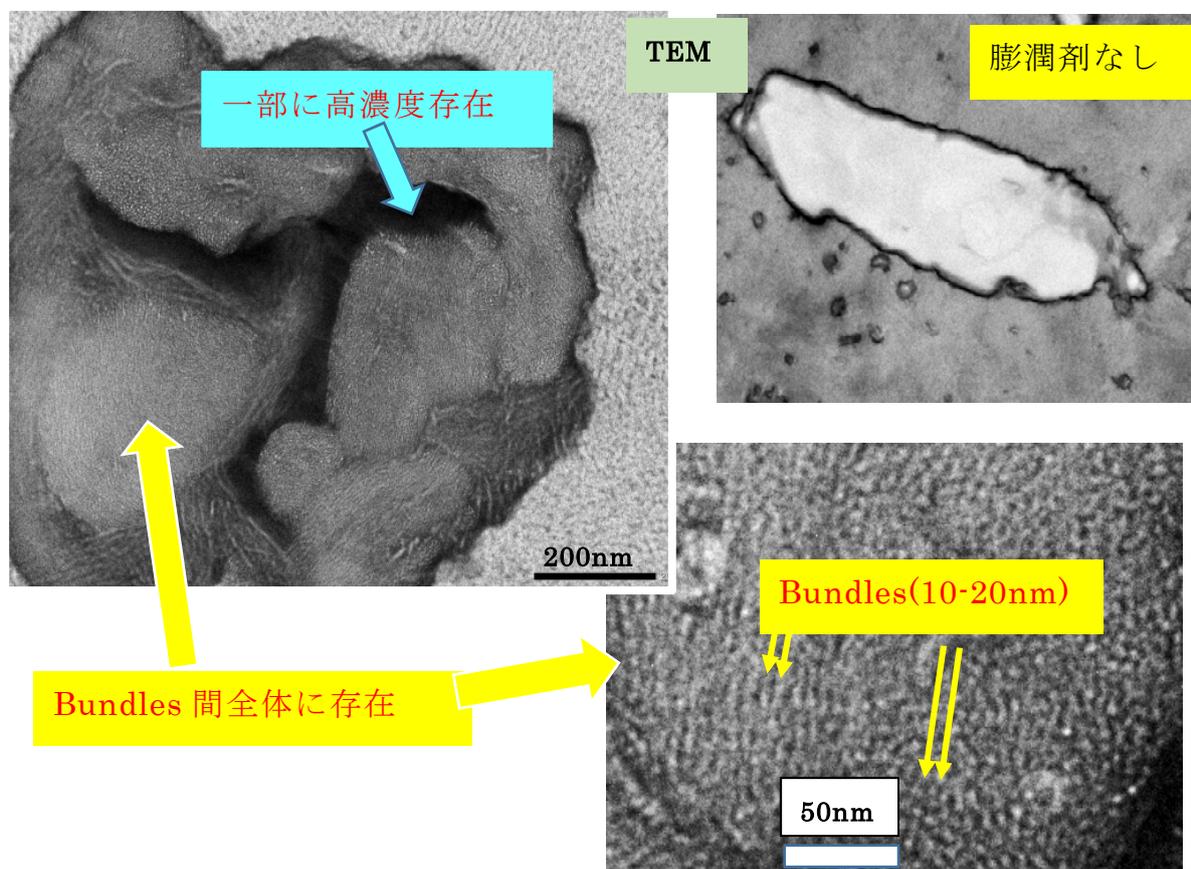


図Ⅲ-2.2.1.1- 137 アセチル化度 (DS) 効果 PP 系



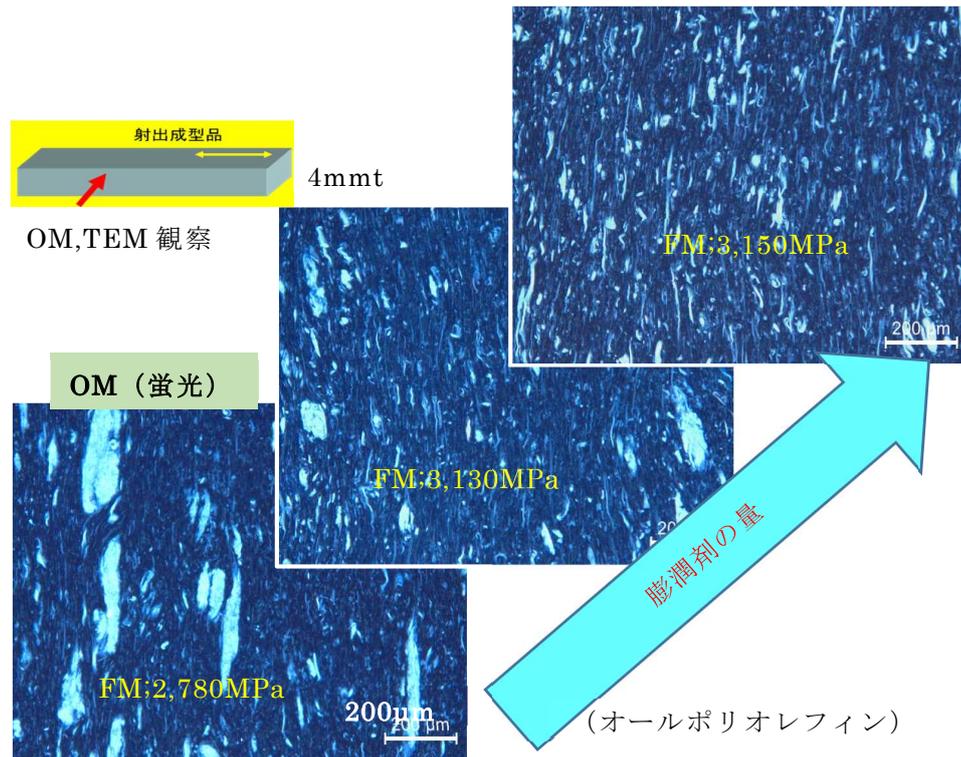
図Ⅲ-2.2.1.1- 138 アセチル化度 (DS) 効果 PA 系 SP 値 σ_{PP} ; 9.3 σ_{PA} ; 13.6 σ_{CNF} ;15.6

続いて、膨潤剤および MB 用解繊樹脂の効果について検討する。細胞壁中の CNF は、マイクロフィブリル束（十数 nm）から構成されており、マイクロフィブリル間は強固な水素結合で拘束されているため、機械的処理だけでは容易に解繊しない。さらに、CNF 間にもヘミセルロースやリグニンなどのマトリックス成分除去時あるいは除去後に水素結合が形成される。そこで、膨潤剤によりこれらの水素結合を弱めて混練により解繊しやすくなることを狙う。実際に膨潤剤が目的とした CNF の場所に侵入しているかを検証した結果、マイクロフィブリル束間にも侵入していることが確認できた（図Ⅲ-2.2.1.1- 139）。ここで可視化されたマイクロフィブリル束の幅は 10～20nm 程度である。一方、膨潤剤を用いない場合にはマイクロフィブリル間に形成される強い結合により TEM 染色剤は入ることができず白く、マイクロフィブリル束は見えない（図Ⅲ-2.2.1.1- 139 右上）。

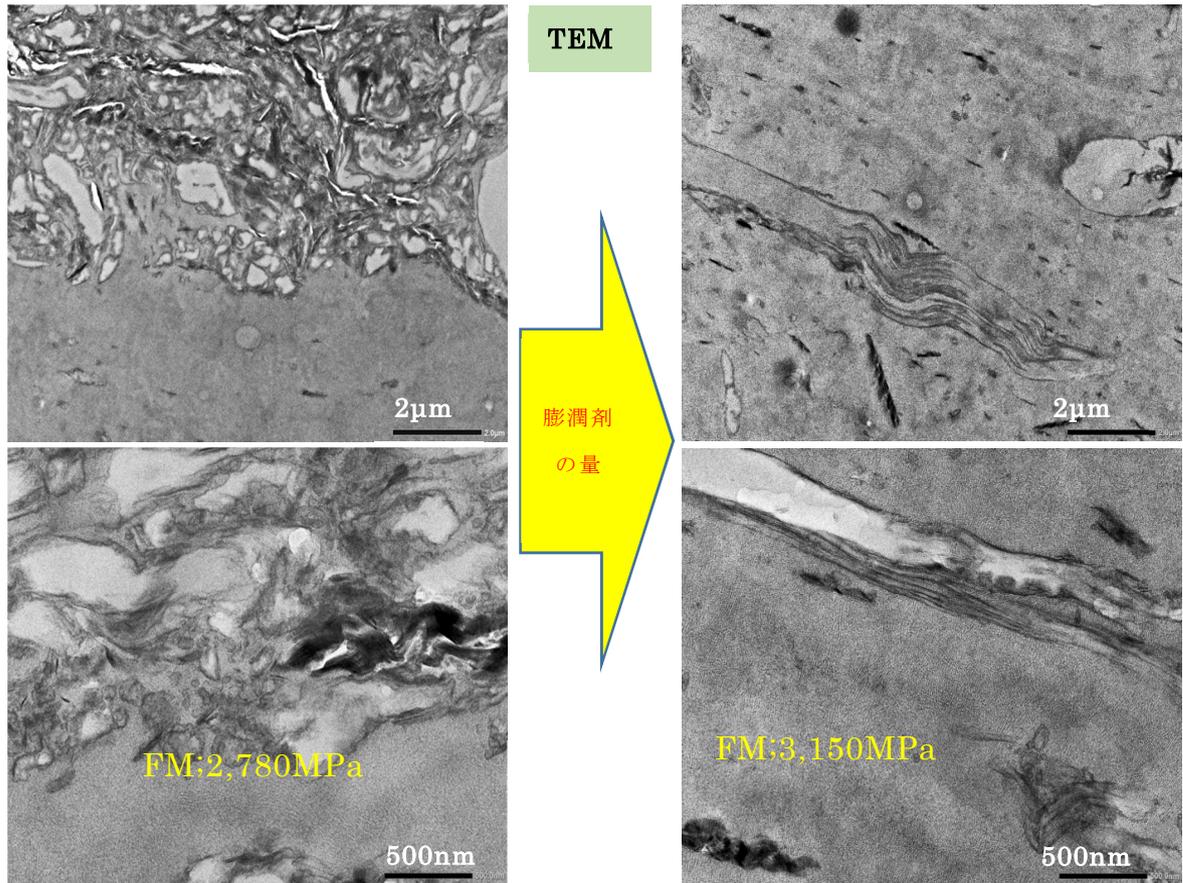


図Ⅲ-2.2.1.1- 139 膨潤剤の作用機構（存在場所）

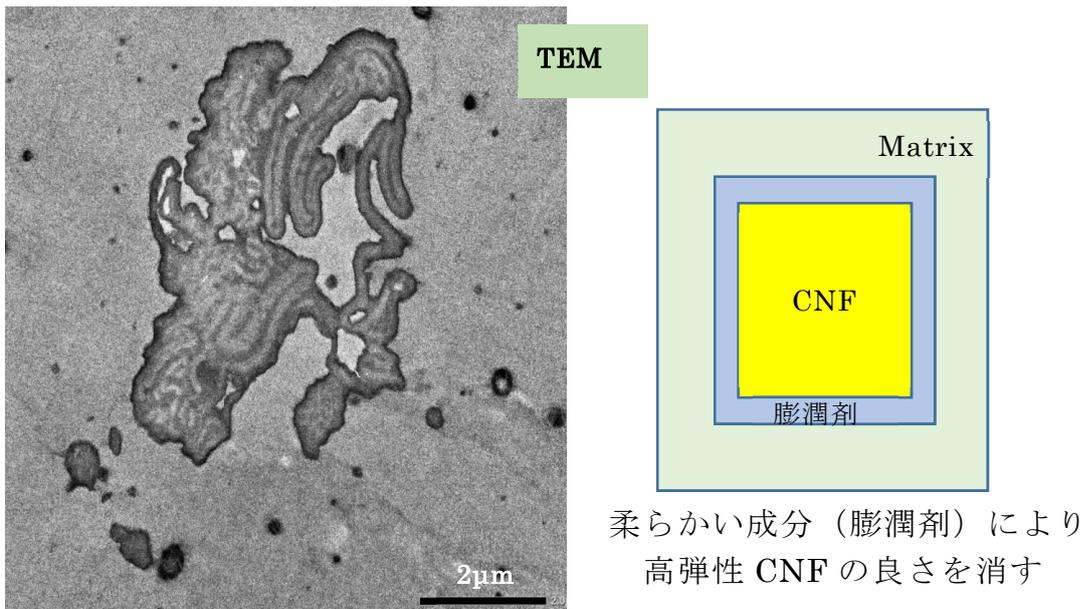
図Ⅲ-2.2.1.1- 140 に示す様に、膨潤剤で前処理した変性パルプを混練した結果、膨潤剤量の増大に伴い解繊が進み弾性率が向上している。同様の構造的特徴は図Ⅲ-2.2.1.1- 138 に示す様に TEM でも認められる。ただし、低粘度でほとんど弾性率を有しない膨潤剤を使用する際には注意が必要である。すなわち、図Ⅲ-2.2.1.1- 141 に示す様に膨潤剤が抜けきらず複合材料中で CNF を包み込むと、高弾性の CNF による補強効果が発揮されない恐れがある（図Ⅲ-2.2.1.1- 142）。



図Ⅲ-2.2.1.1- 140 膨潤剤の効果 (PP 系)

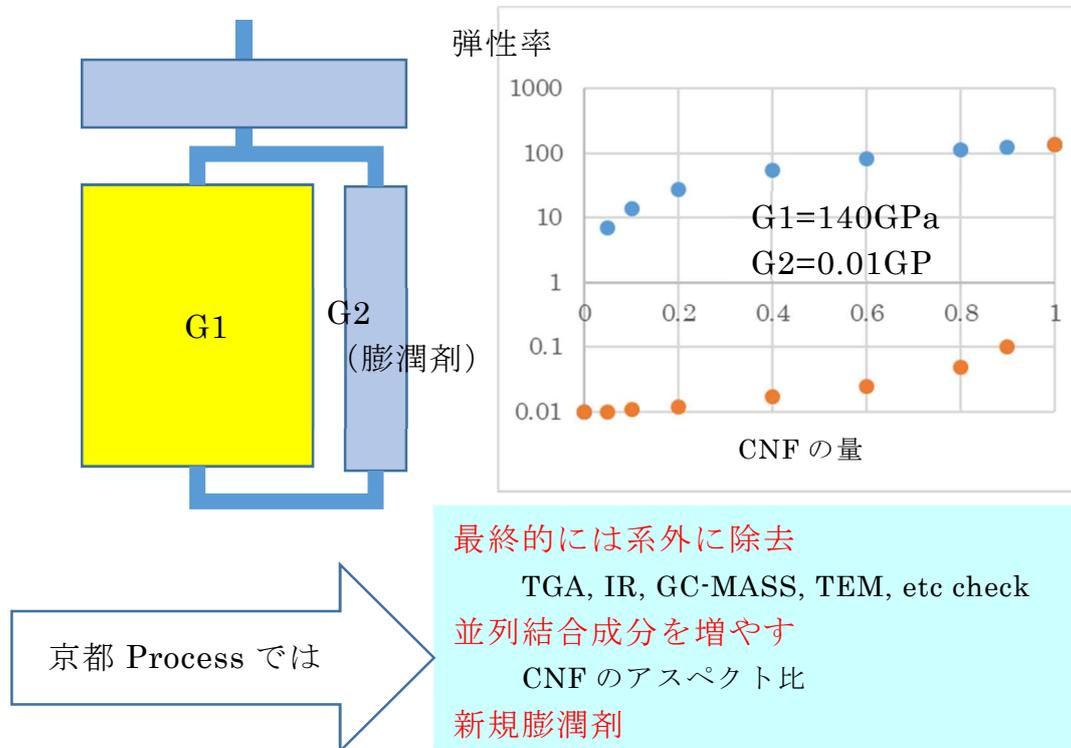


図Ⅲ-2.2.1.1- 141 膨潤剤の効果（PP系）



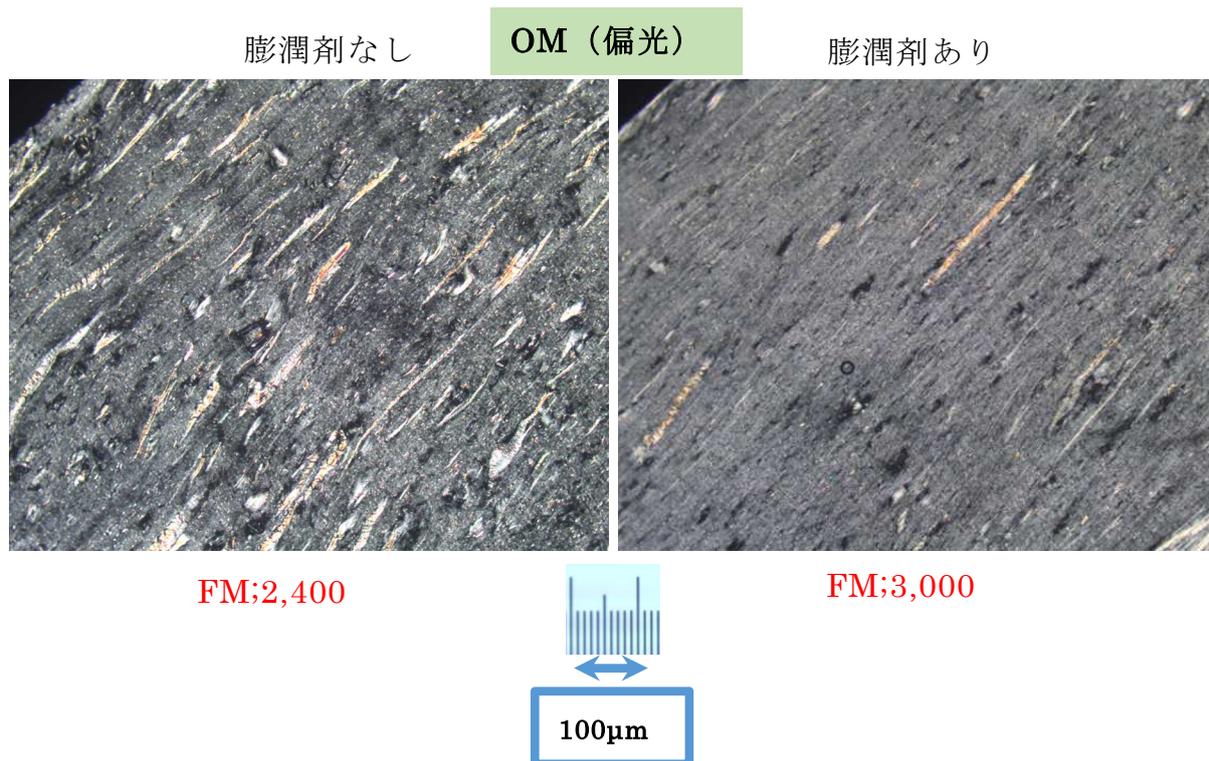
図Ⅲ-2.2.1.1- 142 膨潤剤の使用時の注意点

この点について簡単な力学モデルを用いて計算すると、僅かな膨潤剤の存在でも弾性率を極端に下げる結果となることがわかる（図Ⅲ-2.2.1.1- 143）。そこで京都プロセスでは、変性パルプを CNF にまで解繊する段階では膨潤剤を機能させ、その後の希釈混練で系外に取り除く手法が取られている。



図Ⅲ-2.2.1.1- 143 膨潤剤含有系の力学計算

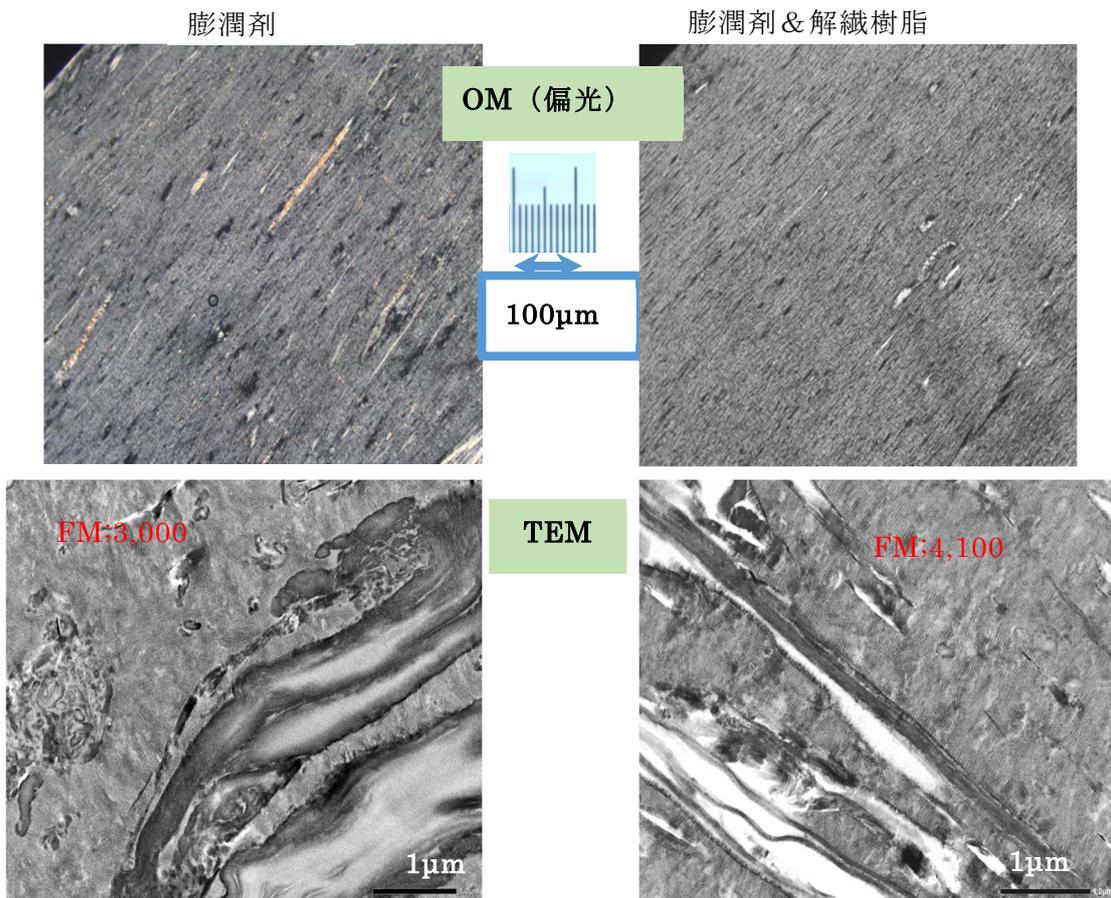
また、力学モデルからは出来るだけ並行結合成分を増やせば有利になることが計算により分かる（図Ⅲ-2.2.1.1- 143）。CNF は千切れることなく長い状態で樹脂中に分散されることが肝要である。膨潤剤の効果は HDPE でも確認できる。（図Ⅲ-2.2.1.1- 144）



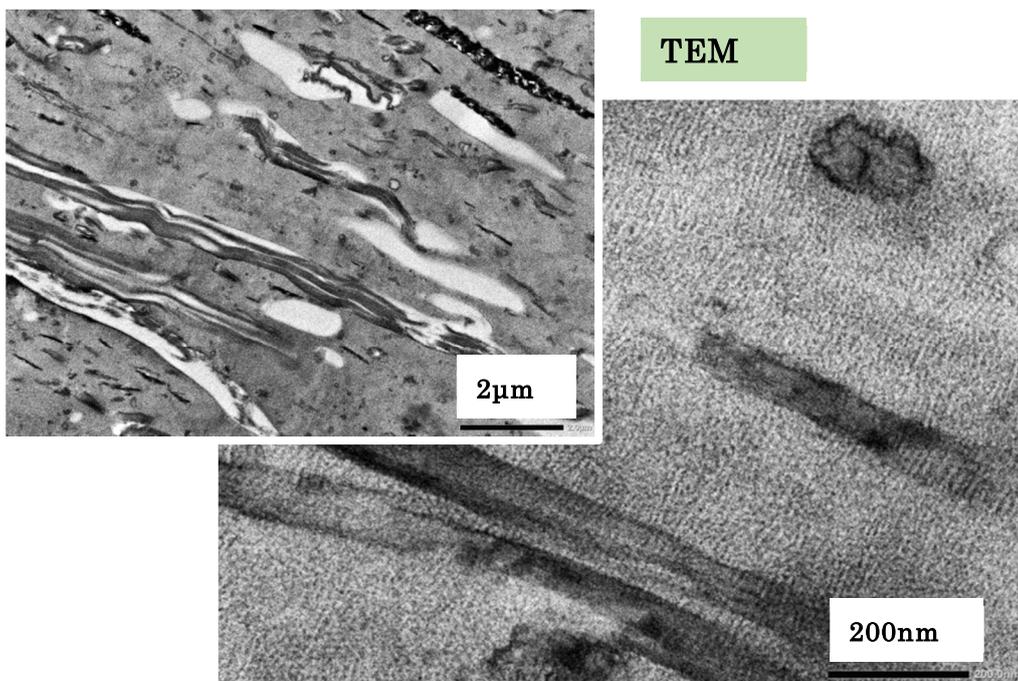
図Ⅲ-2.2.1.1- 144 HDPE 系における膨潤剤の効果

さらには、HDPE において膨潤剤と解繊樹脂との併用で、より解繊が進み弾性率向上に寄与している (図Ⅲ-2.2.1.1- 145)。この膨潤剤+解繊樹脂併用効果は PP 系でも確かめられ、CNF が 100nm 前後まで解繊されていることがわかる (図Ⅲ-2.2.1.1- 146)。

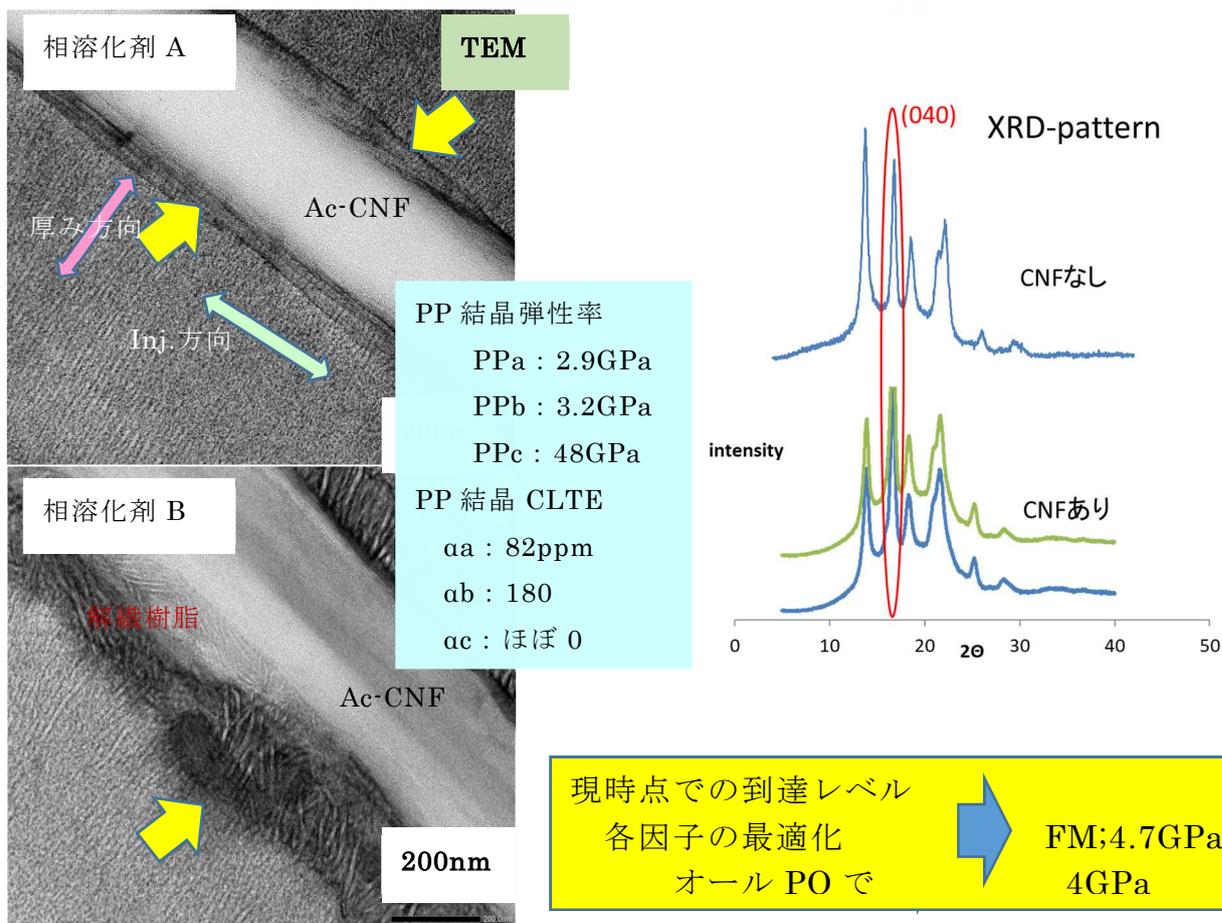
次に相溶化剤の効果について述べる。ポリマーアロイの分野では相溶化剤には、各相の界面に存在し分散相の微細化や安定化に寄与することが求められる。CNF 強化 PP 樹脂における相溶化剤の存在場所を観察した結果、CNF と希釈樹脂(PP)の界面に存在していることが確認できた。本プロジェクトで用いている相溶化剤が相溶化機能を発現していることがわかる (図Ⅲ-2.2.1.1- 147)。さらに、PP について見ると PP 結晶ラメラが CNF から垂直に成形シートの厚み方向に配列している。これを XDR パターンで見ると、 α 晶系で結晶の b-軸に相当する(040)面の強度が CNF の無いものに比べて大きくなっていることがわかる。この b-軸配列は現在の自動車に採用されているバンパー用材料の構造と傾向は同様であり、このような結晶構造形成が物性向上に寄与することが期待できる。それは PP 結晶の各軸の弾性率や線膨張係数からもその効果は明らかである。



図Ⅲ-2.2.1.1- 145 HDPE系における「膨潤剤+解繊樹脂」の効果



図Ⅲ-2.2.1.1- 146 PP系における「膨潤剤+解繊樹脂」の効果

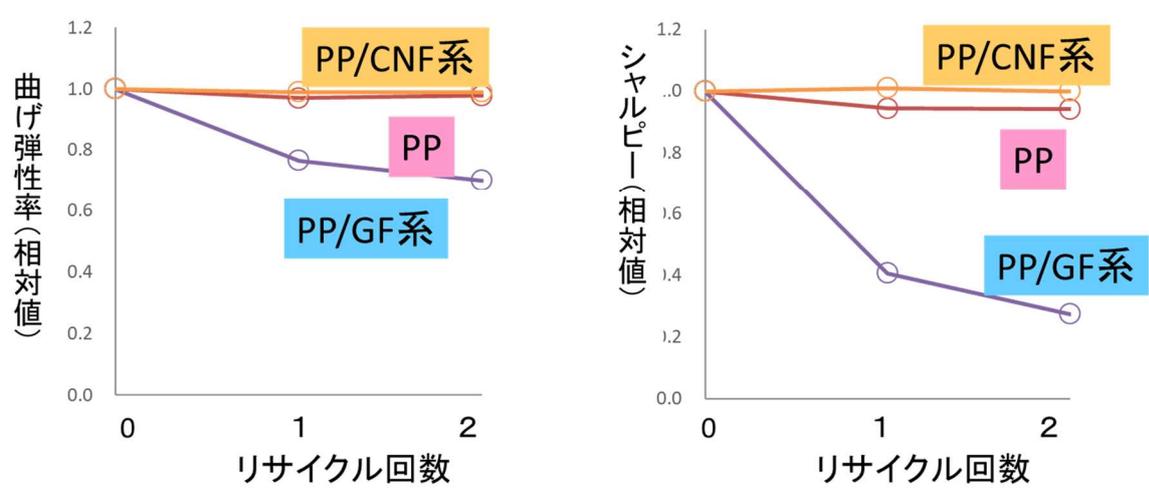


図Ⅲ-2.2.1.1- 147 相溶化樹脂の存在領域と PP 結晶構造

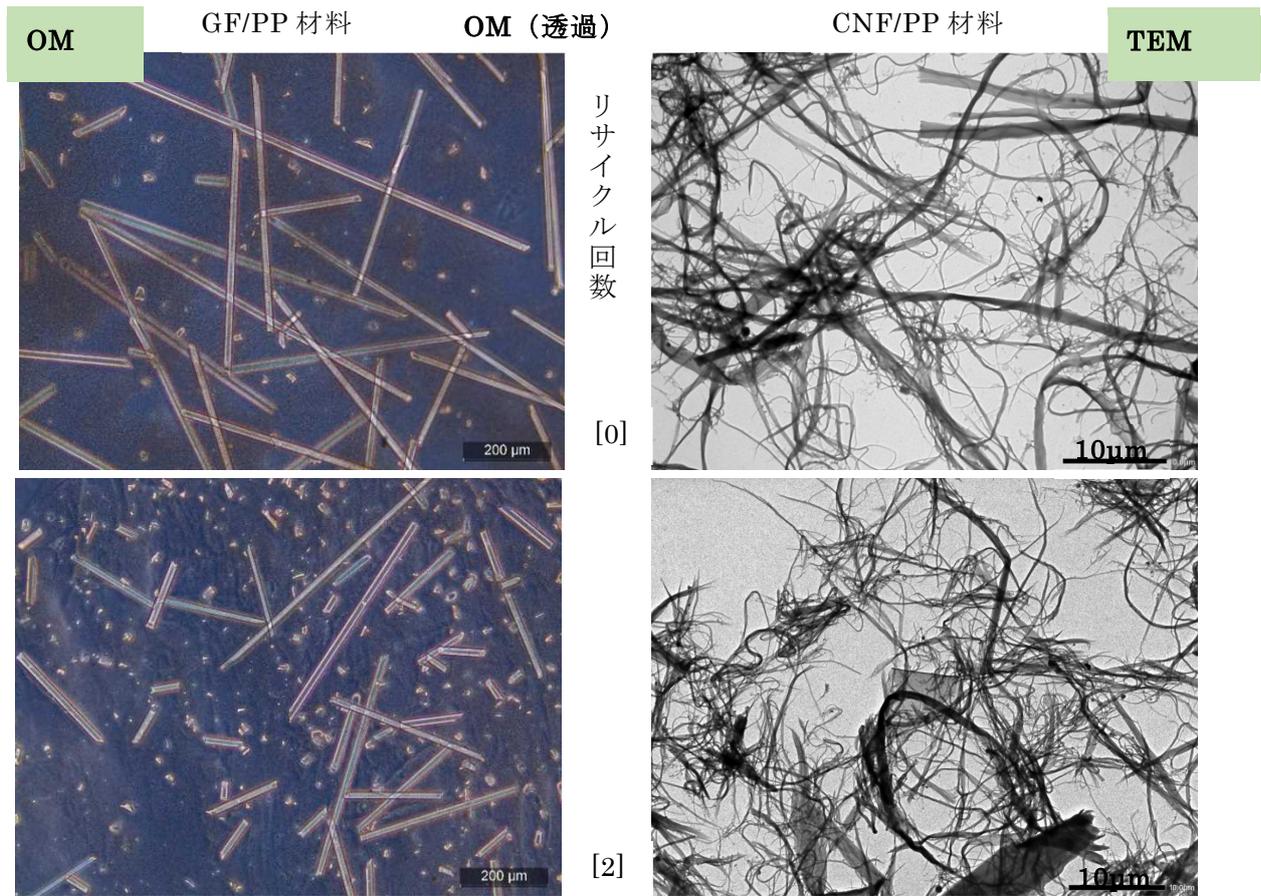
以上の様に、形態解析により裏づけされた京都プロセスの制御因子を最適化することにより、現段階での曲げ弾性率は、解繊樹脂を用いた場合で 4.7GPa、解繊樹脂を用いないオールポリオレフィンでも 4GPa まで到達したといえる。

続いて、CNF 複合材料の重要な特性としてマテリアルリサイクル性について述べる。図Ⅲ-2.2.1.1- 148 に繊維補強の代表的な材料である GF 強化樹脂と比較する。リサイクル回数により、ガラス繊維（GF）系では物性が大幅に低下するが、CNF 系では殆ど変化しない。その理由は、図Ⅲ-2.2.1.1- 149 に示す様にガラス繊維系ではリサイクル回数に伴いガラス繊維が破損（短繊維化）するが、CNF 系ではそのしなやかさのために殆ど変化しないことがわかる。これがリサイクルによる物性変化の違いに寄与しているといえる。

CNFのしなやかさに起因したリサイクル特性



図Ⅲ-2.2.1.1- 148 リサイクル性；物性（GF vs CNF）



図Ⅲ-2.2.1.1- 149 リサイクル性；繊維長（GF vs CNF）

[3]-3 リグノ CNF 樹脂複合材料の発泡技術開発

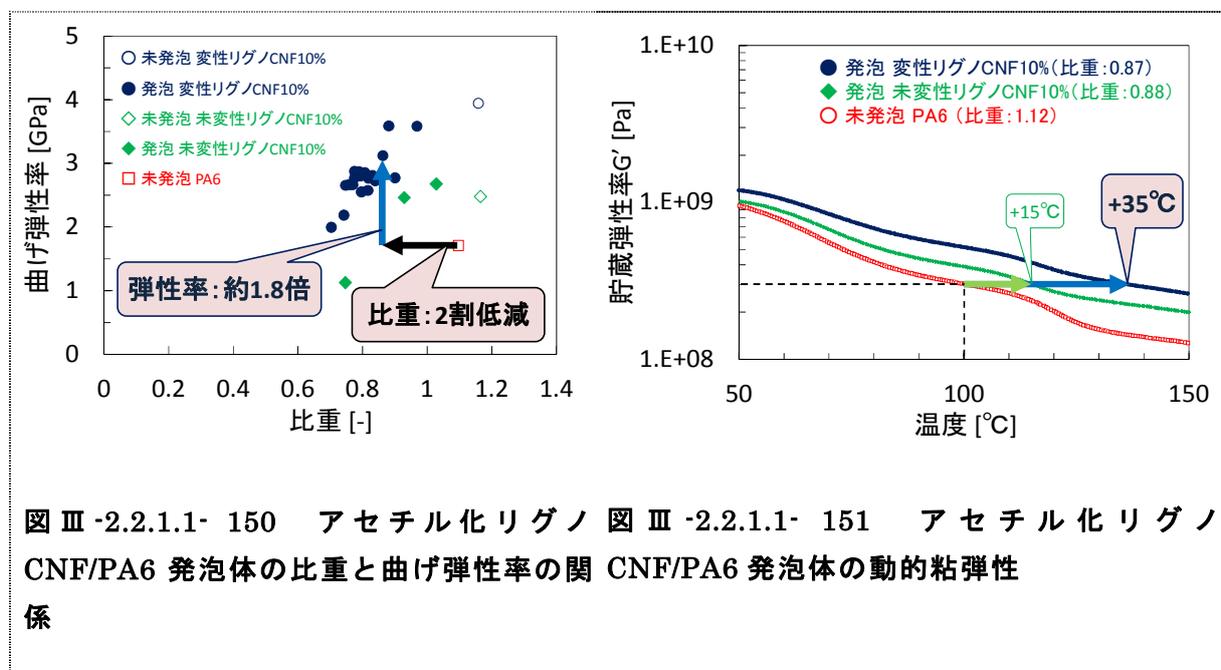
(実施者：京都大学生存研、京都大学工学研究科、京都市産技研)

リグノ CNF 樹脂複合材料の持つ軽量・高剛性の特徴をさらに際立てるために発泡成形による低密度化の検討を行った。

(a)発泡成形方法の検討

PA6系を中心に発泡成形方式、発泡剤種類の検討を行った。

ナイロン樹脂 (PA6) 及びポリアセタール樹脂 (POM) を対象にリグノ CNF/熱可塑性樹脂複合材料の CO₂ によるバッチ発泡成形を実施した。図 III-2.2.1.1-150 に PA6 系の曲げ弾性率を示す。未発泡 PA6 に比べて、変性 (アセチル化) リグノ CNF を 10% 複合化した発泡体は 2 割の比重低下にも関わらず約 1.8 倍の弾性率を示した。アセチル化リグノ CNF が発泡セルを効果的に補強することにより発泡体が高剛性化するといえる。図 III-2.2.1.1-151 に PA6 系の動的粘弾性測定による貯蔵弾性率の温度依存性を示す。未発泡 PA6 の 100°C における貯蔵弾性率と同等の値を、アセチル化リグノ CNF を 10% 複合化し比重が 2 割低減した発泡体では 35°C 高い温度において示した。アセチル化リグノ CNF を複合化することで熱変形しにくくなると言える。本検討により、軽量性、高剛性、高耐熱性を有する構造部材として利用できる PA6 系発泡材料の開発に成功した。POM 系発泡材料については、アセチル化リグノ CNF を複合化することで気泡径が微細化することや線熱膨張率が低下することを確認しており精密部品用材料への適性が示された。



続いてナイロン樹脂 (PA6) を対象としたアセチル化 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の窒素ガスによる発泡射出成形について検討した。粒子状のミネラルに対して、ア

スペクトル比の高い繊維状で PA6 との相溶性を示す変性 CNF は、図 III-2.2.1.1- 152 に示すように熔融状態の弾性率が PA6 やミネラル複合化品に比べて大幅に上昇した。その結果、同一条件で成形した PA6 系材料発泡体の断面気泡構造（図 III-2.2.1.1- 153）に示されるように、スキン（未発泡層）近く及び厚み中心部分いずれも、PA6 単体とミネラル 5%複合化品の気泡径が同程度であるのに対して、アセチル化 CNF5%複合化品は、気泡成長が抑制され気泡径が大幅に微細化した。

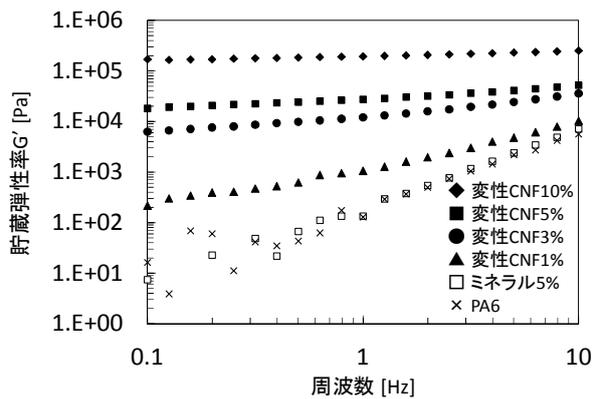


図 III-2.2.1.1- 152 アセチル化リグノ CNF 強化 PA6 の貯蔵弾性率の周波数分散 (250□)

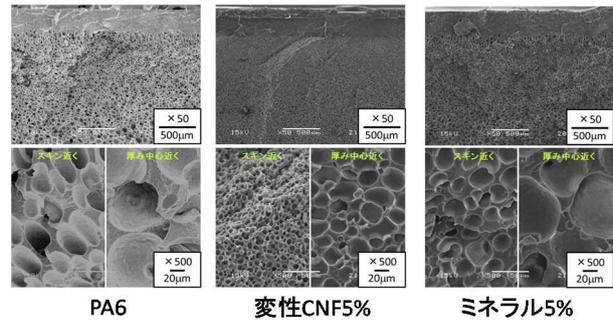


図 III-2.2.1.1- 153 アセチル化リグノ CNF 強化 PA6 発泡体の断面気泡構造

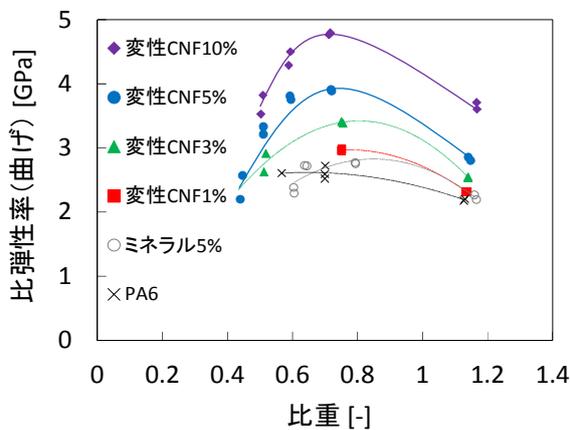


図 III-2.2.1.1- 154 アセチル化リグノ CNF 強化 PA6 発泡体の曲げ試験における比弾性率と比重の関係

図 III-2.2.1.1- 154 に異なる比重の PA6 系材料発泡体の曲げ試験における比弾性率を示す。いずれの材料も比重 0.7 程度以上の範囲については、比重の低下とともに比弾

性率が未発泡体に比べて上昇したが、特に CNF 強化品においてこの傾向が顕著であった。

このように変性 CNF を複合化することでミネラルに比べて少量で効果的に気泡の微細化や発泡体の強化を行うことに成功した。

また、スケールアップ成形品の検討として上記物性評価を行った小型試験片の 5 倍重量の成形品（トレイ。図 III-2.2.1.1- 155 参照）、およびアドバイザーの協力を得て 50 倍重量の成形品（エンジンカバー）の試作、解析を行った。その結果、スケールアップ成形品に関しても小型試験片と同様に微細で均一な気泡、高弾性率および高強度、平滑表面を有する成形品を得ることができた。一方で、特定の製法の材料や特定の成形機においては、成形不良が発生したことから、材料および成形両面から原因追及および改善点がフィードバックされた。



図 III-2.2.1.1- 155 スケールアップ成形品
（トレイ）の外観及び断面

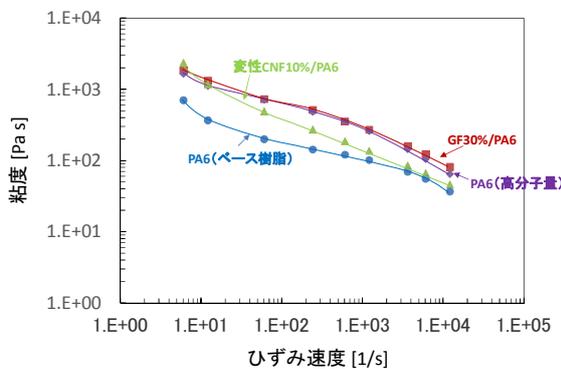
一方で、アセチル化 CNF/PA6 の流動特性と発泡射出成形性の相関に着目した検討を行った。キャピラリーレオメータによる粘度のせん断速度依存性の測定結果を図 III-2.2.1.1- 156 に示す。アセチル化 CNF は低ひずみ速度では高分子量 PA6 並の高粘度、高ひずみ速度では複合化に用いたベース PA6 並みの低粘度を示しており、せん断速度に対する粘度の傾きがガラス繊維などよりも大きい材料であることが分かった。発泡やブロー、紡糸のしやすさと関係のある伸長粘度の測定データを図 III-2.2.1.1- 157 に示す。CNF 含有量の増加とともに伸長粘度が増加することが分かった。

次にスパイラルフロー形状の金型を用いた射出成形を行って流動長の評価を行った。表 III-2.2.1.1- 14 に示す通り、アセチル化 CNF10%の流動長は射出速度が速いほど長くなっており、粘度の速度依存性と一致した傾向があることが分かった。また、

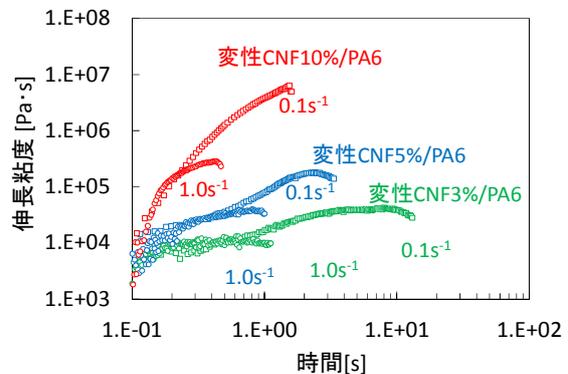
アセチル化 CNF10%は高分子量の PA6 と比べて、計量トルクは低く、流動長は長い値となっており、高ひずみ速度で低粘度を示すことが実際の成形においても示された。

発泡射出成形において、PA6 を高分子量化することで気泡を微細化することが出来るが、同時に射出の計量トルクの増加や流動性の低下につながる。一方、アセチル化 CNF の添加は、低い計量トルクや高い流動性を保ちつつ気泡を微細化させる効果があることが分かった。

以上、PA6 系を中心に発泡成形方式、発泡剤種類の検討を行った。その結果、せん断速度の増加とともに粘度が減少する CNF 強化材料においては、窒素などの物理発泡剤を用いた発泡射出成形において高い流動性を維持しつつ、従来よりも微細な気泡が得られ、ベース樹脂の 7 割の密度で 1.8 倍の弾性率、1.4 倍の強度を有する発泡体を製造することに成功した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 156 アセチル化リグノ CNF/PA6 の熔融粘度のひずみ速度依存性 (260℃)



図Ⅲ-2.2.1.1- 157 アセチル化リグノ CNF/PA6 の伸長粘度 (240℃)

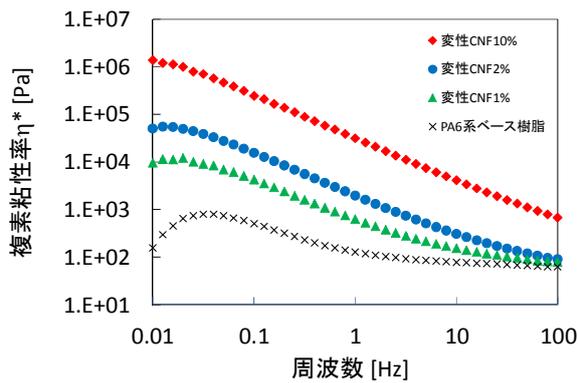
表Ⅲ-2.2.1.1- 14 スパイラルフロー形状成形によるアセチル化リグノ CNF/PA6 の軽量トルクと流動長

材料	射出条件		計量 トルク	流動長 L
	射出圧力	射出速度		
	[MPa]	[mm/s]	[%]	[mm]
PA6 (ベース樹脂)	10	10	9	188
		50	10	188
		100	10	188
PA6 (高分子量)	10	10	23	24
		50	20	27
		100	21	27
変性CNF10%/PA6	10	10	13	86
		50	12	98
		100	12	105

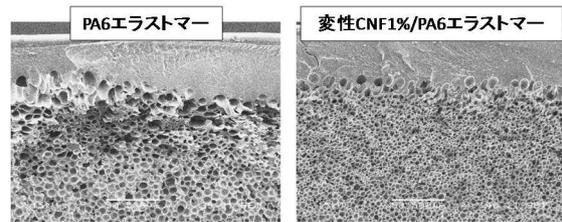
(b)軟質材料への展開

CNF 複合材料のランニングシューズでの実用化を受け、より加工性に優れた熱可塑性エラストマーでの発泡成形の検討を行った。

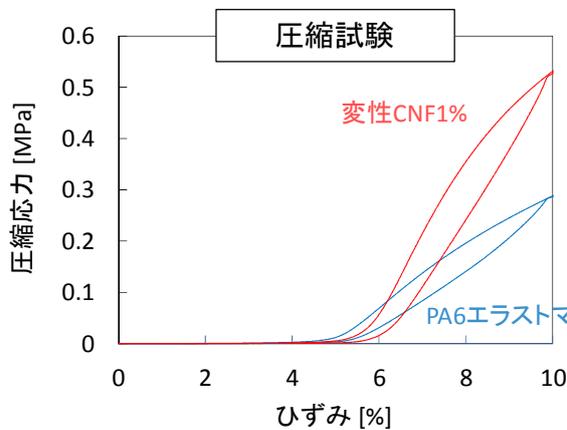
PA6 系エラストマーとの複合化においては、図Ⅲ-2.2.1.1- 158 に示す通りアセチル化 CNF1%の添加で大きな粘度上昇効果があることが分かった。発泡成形の結果からは図Ⅲ-2.2.1.1- 159 に示す通り気泡の微細化、特に表層直下の粗大気泡を微細化させることができた。CNF による補強効果と気泡の微細化効果により圧縮強度の増加に成功した（図Ⅲ-2.2.1.1- 160）。また、引張破断伸びに関しては非強化とほぼ変わらない値となっており、柔軟性を維持させることができた（図[3]-3-12）。さらに、繰り返し圧縮試験による耐久性が CNF 添加により向上すること、反発弾性試験からは CNF を加えても損なわれないことも分かっており、PA6 系エラストマーへアセチル化 CNF を複合化することで、発泡成形性が向上し、得られる発泡体の機械的特性としては、反発弾性を維持しつつ、引張弾性率、圧縮弾性率・強度、耐久性を向上させることに成功した。軽量で反発性、耐久性が求められる用途への用途が期待されている。



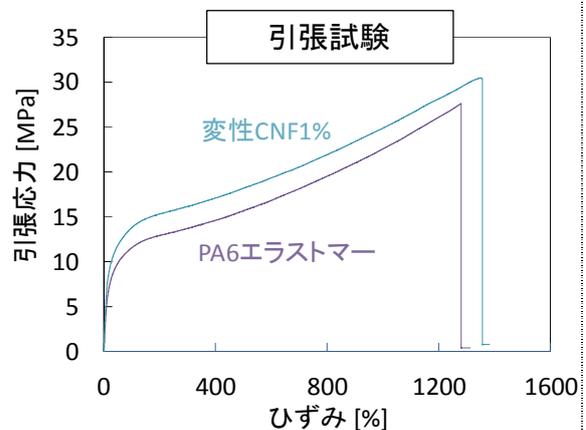
図Ⅲ-2.2.1.1- 158 PA6系エラストマーにアセチル化リグノ CNF を複合化した際の複素粘性率の周波数依存性



図Ⅲ-2.2.1.1- 159 アセチル化リグノ CNF 複合化による PA6系エラストマー発泡体の気泡構造の変化



図Ⅲ-2.2.1.1- 160 アセチル化リグノ CNF 複合化による PA6系エラストマー発泡体の圧縮応力の変化

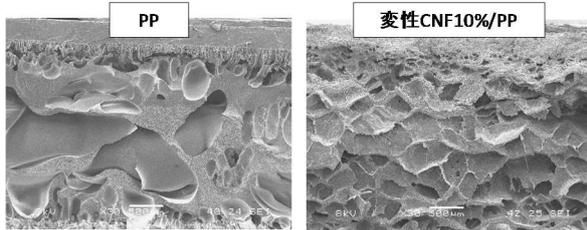


図Ⅲ-2.2.1.1- 161 アセチル化リグノ CNF 複合化による PA6系エラストマーの引張特性の変化

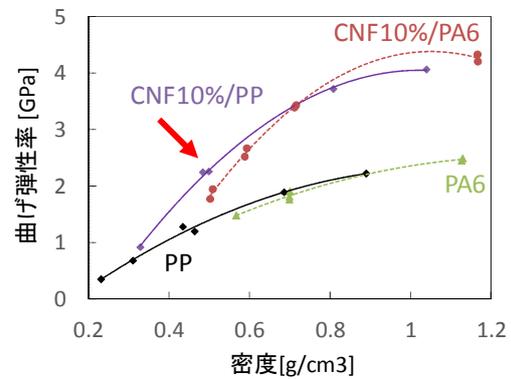
(c)アセチル化 CNF/PP 材料の発泡成形および耐衝撃性向上のためのフィルムインサート成形

PP系の発泡成形に検討においては、解繊促進成分と膨潤剤により改良されたアセチル化 CNF 強化 PP 材料を用いることで軽量高強度な部材の検討を行った。PP 単体とアセチル化 CNF10%品のコアバック 2 倍発泡体の断面気泡構造を図Ⅲ-2.2.1.1- 162 に示す。アセチル化 CNF を 10%複合化することで mm オーダーの不均一な気泡構造が数十～数百ミクロンオーダーの均一な気泡へと変化した。得られた発泡体の曲げ弾性率・曲げ強度を PA6 系での結果とともに図Ⅲ-2.2.1.1- 163、図Ⅲ-2.2.1.1- 164 に示す。PP は PA6 よりも樹脂単体の比重が軽いことから曲げ弾性率、曲げ強度の急激な落ち込みが低比重側にシフトしており、また、未発泡体の物性も大きく向上していることから結

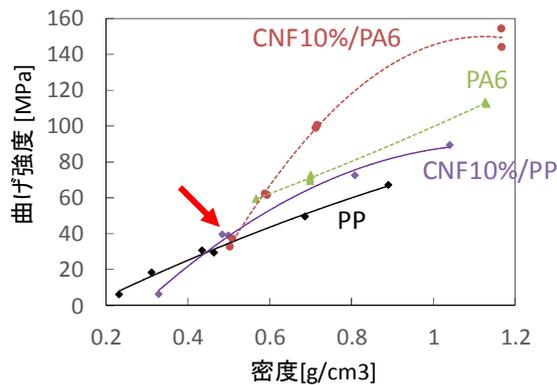
果的に比重 0.5 付近では PA6 系以上の弾性率、PA6 系並みの強度を有する発泡体を作製することに成功した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 162 アセチル化リグノ CNF 複合化による PP 発泡体の気泡構造の変化



図Ⅲ-2.2.1.1- 163 PP 発泡体にアセチル化リグノ CNF を複合化した際の密度に対する曲げ弾性率の変化と PA6 系との比較



図Ⅲ-2.2.1.1- 164 PP 発泡体にアセチル化リグノ CNF を複合化した際の密度に対する曲げ強度の変化と PA6 系との比較

CNF/PP、CNF/PP 発泡体の自動車用途での試作が進む中で、耐衝撃性と軽量性は重要なパラメータであるとの認識が高まってきている。高耐衝撃・低線熱膨張グレードとして開発した京都プロセス材料を発泡させることにより、軽量性と耐衝撃性の両立が期待されているが、発泡させると耐衝撃性は低下してしまう。そこで、発泡成形品表面にフィルムをインサートすることで低下した耐衝撃性を補う検討を試みた。アセチル化 CNF/PP 材料を用いてフィルムインサート成形と発泡成形を組み合わせること

で既存材料（ブロック PP）と同程度の耐衝撃性で低線熱膨張且つ軽量な部材を開発することを目的とした。

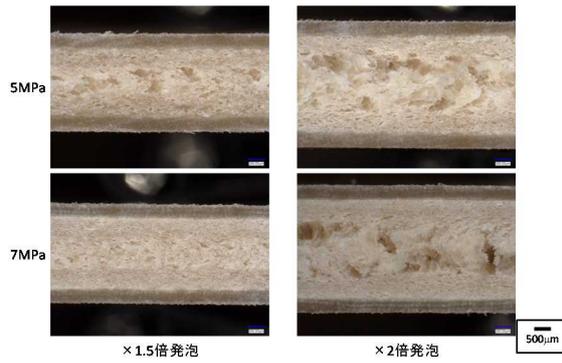
成形は、RIC Foam 方式の発泡射出成型機に 90mm×90mm×2mm の平板形状の金型を取り付けて行った。シリンダーに設けられたベントを不活性ガスで加圧することにより、材料中にガスを導入し成形品に気泡を形成させることが出来る。発泡はコアバック方式により行い成形品を厚み方向に膨張させた。まずは発泡成形品において優れた外観と気泡構造、物性が得られる条件を検討し、その条件に対してフィルムインサート成形を実施した。ベントの窒素圧力が 5、7MPa の 2 水準、発泡倍率が 1.5、2 倍の 2 水準について検討した。断面気泡構造を図Ⅲ-2.2.1.1- 165 に示す。

5MPa よりも 7MPa、2 倍よりも 1.5 倍発泡の方が微細な気泡が得られ、7MPa、1.5 倍では他の条件で見られたような粗大な気泡が見られなかった。続いて、得られた試験片の 3 点曲げ試験の結果及びデュポン式衝撃試験の結果を既存材料であるブロック PP のソリッド（未発泡体）とともに表Ⅲ-2.2.1.1- 15 に示す。ここでデュポン式衝撃試験とは、落錘衝撃の一種であり値として試験片が割れた時の高さを記載している。最大高さ 1m でも非破壊の場合は NB と記載している。おもりの重さは 1kg のものを使用した。また、エネルギーは（重さ）×（重力加速度）×（高さ）により計算した。デュポン衝撃、曲げ弾性率ともに 5MPa よりも 7MPa、2 倍よりも 1.5 倍の場合の方が高い値が得られた。これは気泡構造の気泡の緻密さと対応している。

気泡構造、物性に優れた 7MPa、1.5 倍の条件についてフィルムインサート成形を行った。予備検討で耐衝撃性の向上には裏（反打撃側）に衝撃吸収フィルムを張ることが有効であることが分かったため、表には意匠性付与のための厚さ 50um の木目調の転写を、裏には耐衝撃性向上のための 150um の軟質フィルムをそれぞれインサートした。外観については、フィルムインサートすることにより発泡射出成形特有のスワールマークが抑えられた。機械的特性については、インサートの有無による 3 点曲げ試験及びデュポン式衝撃試験の評価値の違いを表Ⅲ-2.2.1.1- 16 に示す。

フィルムインサートにより弾性率は若干下がるが、デュポン式衝撃は向上し、1m からの落下でも非破壊となった。また、ブロック PP ソリッドと CNF7%PP インサート品の線熱膨張率の測定結果を図Ⅲ-2.2.1.1- 166 に示す。0～100℃の平均膨張率の値は CNF7%PP インサート品ではブロック PP ソリッドの半分以下の 52ppm/K になった。

CNF/PP を用いてフィルムインサート成形と発泡成形を組み合わせることにより、低密度で高耐衝撃性、低熱膨張率を有する部材を開発できた。同等の剛性で考えると、図Ⅲ-2.2.1.1- 167 に示す通り CNF7%は若干分厚くなるが、比重がより低いいため、重量比としては 0.86 となった。即ち、発泡+フィルムインサートを組み合わせることにより、高い衝撃性を維持しつつ既存材料の 14%の軽量化が出来、低い線熱膨張率を有する材料を創り出すことが出来た。



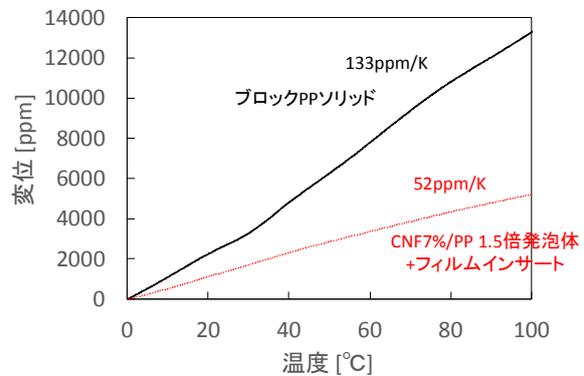
表Ⅲ-2.2.1.1- 15 未発泡体及び CNF7wt%/PP 発泡体の機械的特性

NO.	材料	N ₂ 圧力 [MPa]	発泡倍率 [倍]	デュボン衝撃 (1kg)		曲げ弾性率 [GPa]
				高さ [mm]	エネルギー [J]	
1	ブロックPP	-	-	NB	-	0.95
2	CNF7wt%/PP	-	-	NB	-	1.61
3		5	1.5	650	6.4	0.85
4			2	750	7.4	0.79
5		7	1.5	800	7.8	0.95
6			2	700	6.9	0.72

図Ⅲ-2.2.1.1- 165 CNF7wt%/PP 発泡体の断面気泡構造

表Ⅲ-2.2.1.1- 16 CNF7wt%/PP 発泡体の機械的特性におけるフィルムインサートの効果

材料	N ₂ 圧力 [MPa]	発泡倍率 [倍]	フィルム		デュボン衝撃 (1kg)		曲げ弾性率 [GPa]
			表	裏	高さ [mm]	エネルギー [J]	
CNF7wt%/PP	7	1.5	-	-	800	7.8	0.95
			木目 (50µm)	軟質 (150µm)	NB	-	0.82



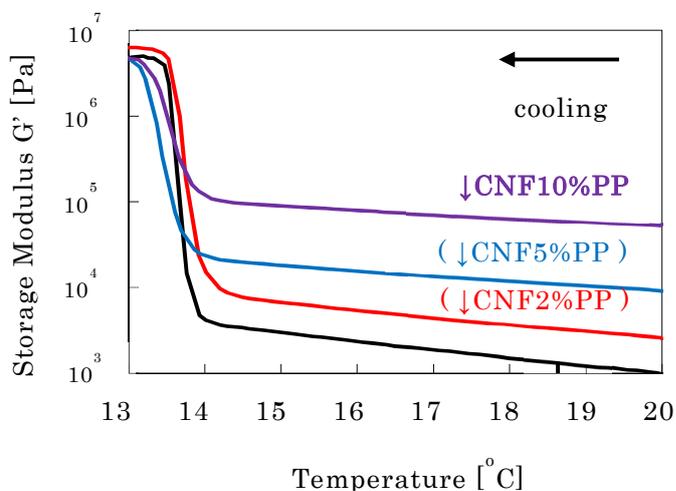
図Ⅲ-2.2.1.1- 166 PP 未発泡体及び CNF7wt%/PP 発泡体の線熱膨張率

	既存材料(ブロックPP)	開発材料
密度	0.9g/cm ³	0.74g/cm ³
厚み	2.9mm	3.0mm
剛性	同等	
重量比	1	0.86
耐衝撃性(面衝撃)	デュボン1kg・1mで非破壊	
線熱膨張率	133ppm/K	52ppm/K

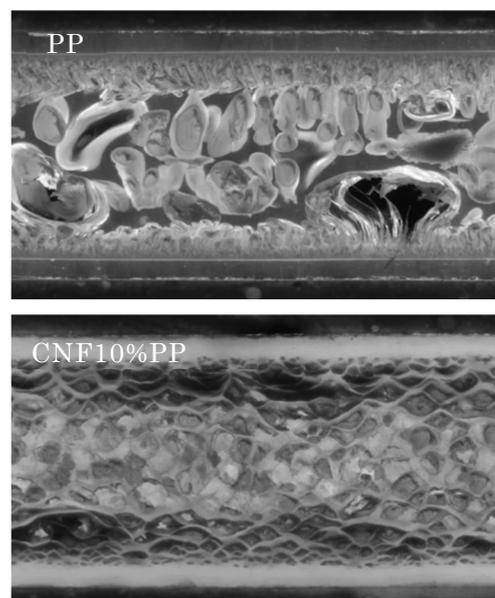
図Ⅲ-2.2.1.1- 167 ブロック PP ソリッドと CNF7wt%/PP 発泡体フィルムインサート品の性能比較

(d) 発泡構造の解析

上述した様に、熔融粘弾性（熔融時の貯蔵弾性率のレベル）の差により、ニート樹脂に比べて、CNF 強化樹脂材料は微細・均一な発泡構造となる（図Ⅲ-2.2.1.1-168）。さらに、特殊な処理を行ったサンプルについて発泡セル壁表面を SEM 観察すると CNF のネットワークが見られ、また CNF をシシとしたシシカバブ構造やポリマーシシカバブ構造が形成されている（図Ⅲ-2.2.1.1-169）。また、発泡セル壁の断面から眺めた TEM 写真からもシシカバブ構造が確認できる（図Ⅲ-2.2.1.1-170）。CNF のネットワーク構造や特殊な PP 結晶構造の形成に由来して、発泡成形体の物性（弾性率や強度）は CNF 入りで大幅に向上することが推測される。

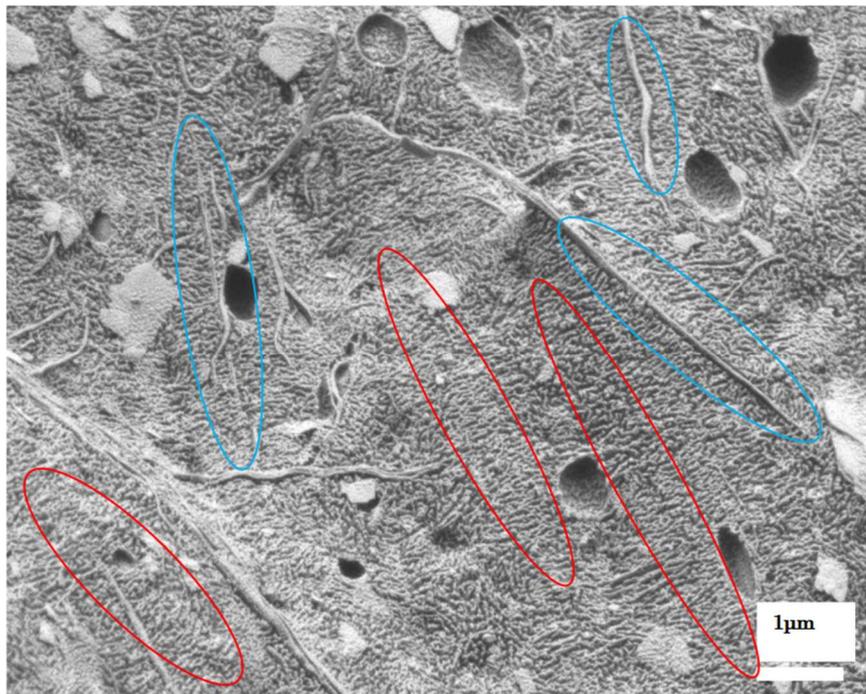


熔融時のレオロジー特性に起因した発泡特性

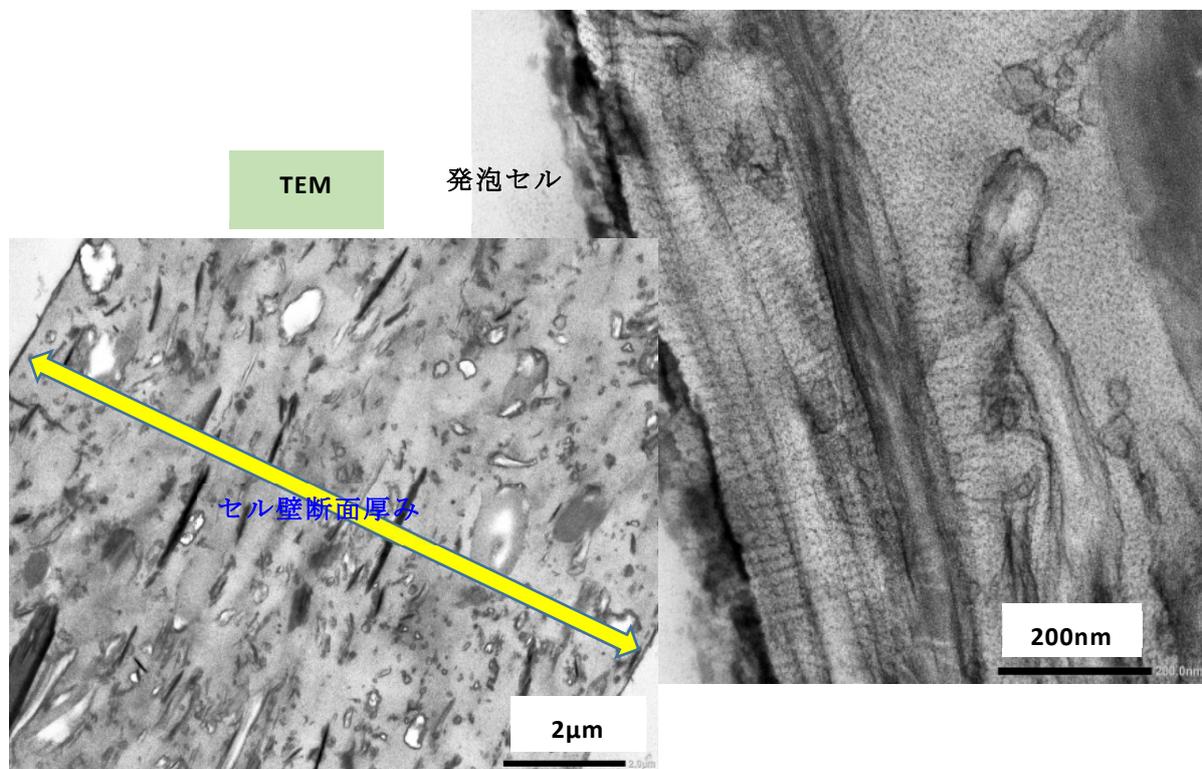


2mmt sheet→コアバック 2倍発泡

図Ⅲ-2.2.1.1-168 超臨界発泡 (N₂-gas)



図Ⅲ-2.2.1.1- 169 変性リグノ CNF/PP 系発泡セルの微細構造 (表面)



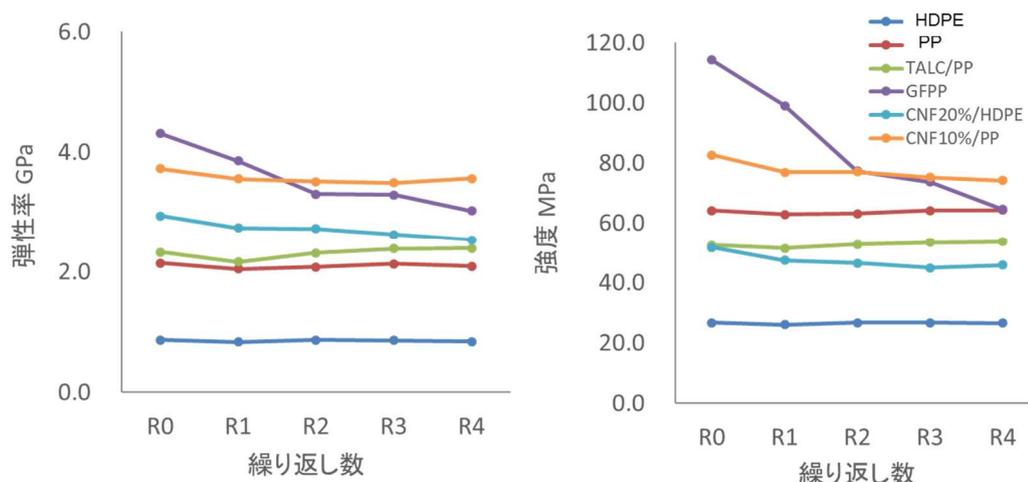
図Ⅲ-2.2.1.1- 170 変性リグノ CNF/PP 系発泡セルの微細構造 (断面)

[3]-4 マテリアルリサイクル性

(実施者：京都大学生存研、京都市産技研)

マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクルおよびサーマルリサイクルによるプラスチックの有効利用は新しい社会システムとして注目されているサーキュラーエコノミーにおける重要課題である。セルロースナノファイバーは、繊維幅がナノレベルのため、アスペクト比を考えると、数ミクロンの長さがあれば補強用繊維としては十分であると考えられる。このことから、樹脂成形体を数ミリのサイズまで粉碎してもセルロースナノファイバーの長さ方向への切断はほとんど無く、マテリアルリサイクル可能な材料であると考えられる。特に、PP や HDPE といったオレフィン系樹脂は融点がセルロースの熱変性温度より十分に低く、熔融混練時の熱劣化は少ないと考えられる。このことから、京都プロセスで製造した CNF 強化 PP および CNF 強化 HDPE について、再度、実際のマテリアルリサイクルに沿った方法で、マテリアルリサイクル性を評価した。結果を図Ⅲ-2.2.1.1- 171 に示す。

“射出成型後 (R0) の試験片を粉碎し射出成形する”プロセスを 4 回 (R1、R2、R3、R4) 繰り返し、都度、曲げ弾性率、曲げ強度を評価した。比較としてガラス繊維強化 PP、タルク強化 PP の結果も示している。ガラス繊維強化材料は、リサイクルを繰り返すと弾性率、強度共に低下することがわかる。特に、強度低下が顕著である。同様の傾向は衝撃特性でも見られる。これに対して、CNF 強化樹脂は、タルク強化 PP と同様に、リサイクルを最大 4 回まで行っても、弾性率、強度は全く変化しない。すなわち、CNF 強化 PP,HDPE はマテリアルリサイクル特性に優れた材料と言える。セルロースナノファイバーは焼却も容易で残灰も少なく、最終的にはサーマルリサイクルできることから、環境負荷の少ない材料といえる。今後、社会的関心が、CO2 排出の少ない、持続型資源に基づく材料に対してますます高まって行くことを考えると、マテリアルリサイクルが容易であることはセルロースナノファイバーの重要な特性といえる。



図Ⅲ-2.2.1.1- 171 変性リグノ CNF 強化 PP および HDPE のマテリアルリサイクル 特性

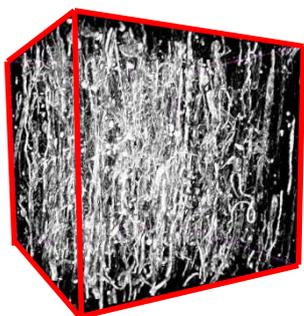
[3]-5 マスターバッチ法の検討

(実施者：京都大学生存研、京都市、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株）)

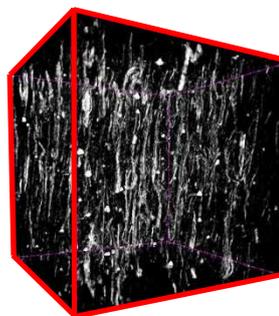
ポリプロピレン（PP）は他の樹脂に比べてアセチル化パルプとの親和性が低く、変性パルプを PP 中で熔融混練しても十分に解繊・分散させることができない。そこでアセチル化パルプとその解繊性に優れた樹脂（解繊用樹脂）をあらかじめ混練し、変性 CNF を高濃度に含有したマスターバッチ（MB）について、より詳細に検討した。得られた MB を PP と混ぜて希釈混練を行うことで、変性 CNF/PP 複合体を作製した（マスターバッチ法）。

マスターバッチ法で作成した繊維率 10wt%の複合体の X 線 CT 像を図Ⅲ-2.2.1.1-172 および図Ⅲ-2.2.1.1-173 に示す。この X 線 CT 像は一辺 800 μm の領域を撮像しており、分解能は 1.5 μm である。これらの X 線 CT 像より、解繊用樹脂を用いて作製した複合体は、解繊用樹脂を用いずに作成した複合体と比較し、複合体中でのパルプの解繊性が優れることがわかった。また図Ⅲ-2.2.1.1-175 に、繊維率 10wt%の複合体の引張・曲げ特性を示す。これらより解繊用樹脂を用いて作製した複合体は、用いずに作製した複合体と比較し、引張・曲げ特性等の力学特性が優れることがわかった。

これを踏まえ、アドバイザーへのサンプル提供に向け、上記サンプルの製造スケールアップの検討を行った。混練プロセスの簡略化に関する検討や、大型混練装置での大量混練に関する検討を行った結果、小スケールでの製造に比べ生産性を大幅に向上させ、サンプル提供に対応できるようになった。



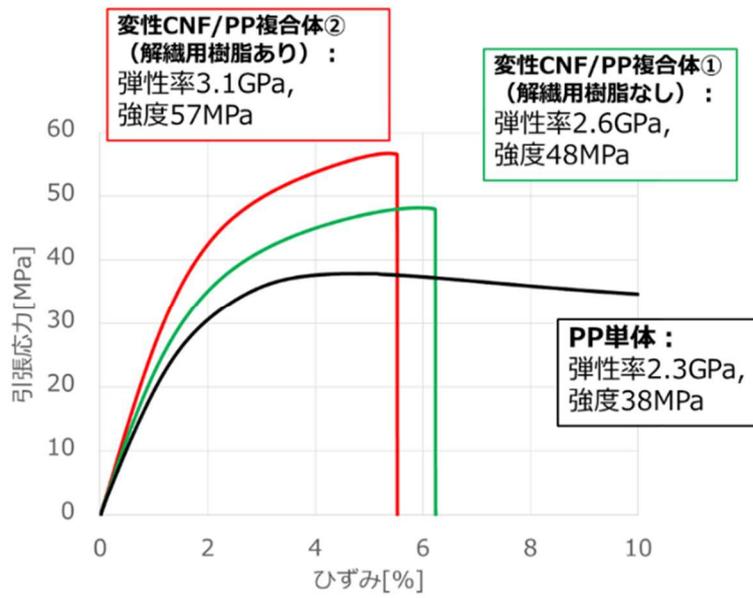
変性 CNF/PP 複合体①（解繊用樹脂なし）



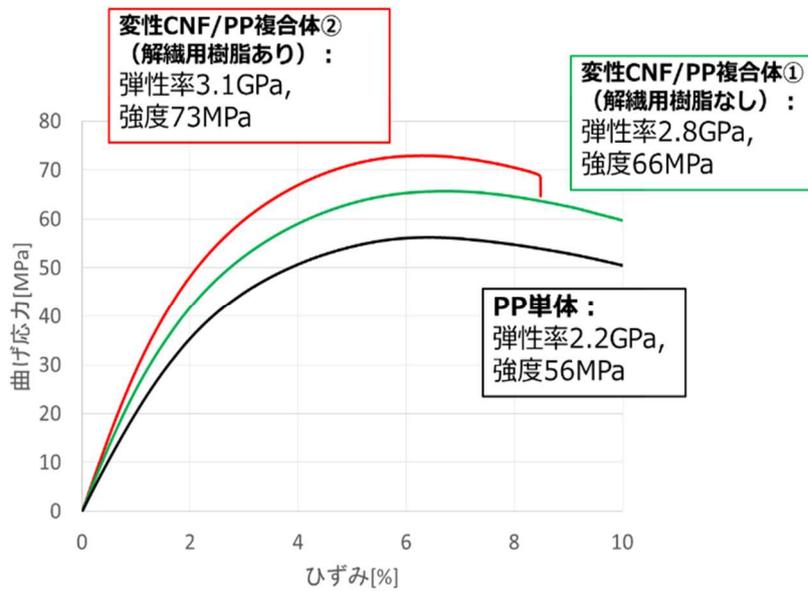
変性 CNF/PP 複合体②（解繊用樹脂あり）

図Ⅲ-2.2.1.1-172 複合体の X 線 CT 像 1

図Ⅲ-2.2.1.1-173 複合体の X 線 CT 像 2



図Ⅲ-2.2.1.1- 174 引張特性



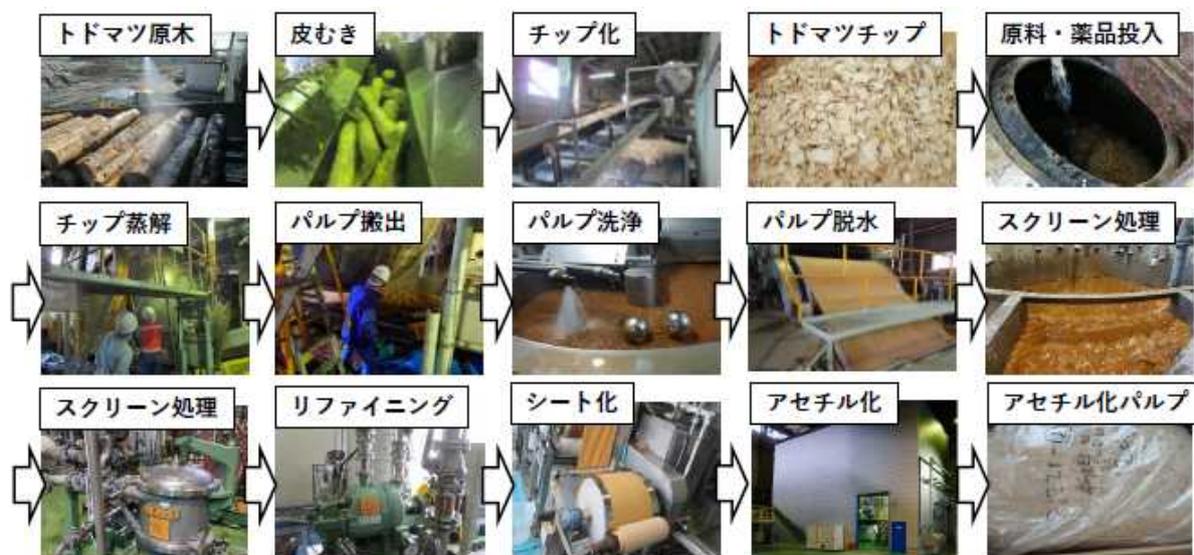
図Ⅲ-2.2.1.1- 175 曲げ特性

[3]-6 京都プロセスのスケールアップ技術

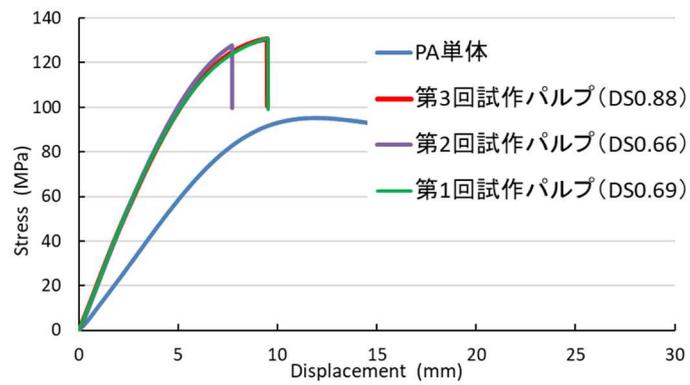
(実施者：京都大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、星光 PMC (株)、高知県紙産業技術センター)

本事業で開発を進めた“パルプ直接混練法”（京都プロセス）は疎水化変性パルプを溶融した樹脂中で混練、解繊することで、パルプのナノ解繊とナノファイバーの樹脂中への分散をワンショットで行うコストパフォーマンスに優れた方法である。京都プロセスによる CNF 強化樹脂材料の大量製造（CNF10%添加樹脂ベースで 3 トン/年）を目指して、[1]-2 原料の選定で述べた通り解繊性および補強性に優れていたトドマツを使って変性用リグノパルプの大量製造を行った。（図Ⅲ-2.2.1.1-176）それを高知県紙産業技術センターでディスクリファイナーにより予備解繊後、抄紙機を用いてシート化し、ネバードライのウェットパルプシート状態で京都大学に送りアセチル化処理を行った。その後、変性パルプについてテストプラントを用いて樹脂との複合化を行った。この様に大量製造したパルプについては、図Ⅲ-2.2.1.1-177 に示す通り、いずれも小スケールでのアセチル化変性パルプを同等の補強性が得られる様になった。また、偏光顕微鏡を用いたペレットの観察から、いずれも樹脂混練時に同等の解繊性を示すことが分かった。

並行して、高知県紙産業技術センターで大量に製造したリファイナー処理ネバードライパルプを日本製紙のテストプラントにおいて約 30kg/月のペースでアセチル化処理を行った。それを京都プロセスを用いて CNF 強化樹脂材料とした。変性パルプ、マスターバッチ、所定濃度の CNF 強化樹脂材料を再委託先およびアドバイザーに提供し、性能評価、用途開発を行った。



図Ⅲ-2.2.1.1-176 化学変性用パルプシートの大量製造工程



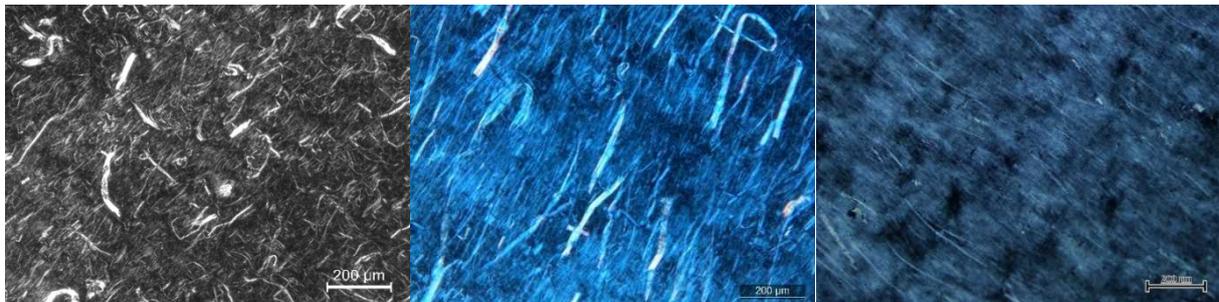
曲げ特性	PA単体	試作 3	試作 2	試作 1
DS		0.88	0.66	0.69
弾性率 (GPa)	1.73	3.87	3.82	3.89
強度 (MPa)	54.9	130.7	128.6	130.6
伸び (mm)	>25	9.2	8.38	9.17
繊維率 (%)		9.2	9.6	10.5

図Ⅲ-2.2.1.1- 177 曲げ試験結果 (PA6)

第 3 回試作パルプ

第 2 回試作パルプ

第 1 回試作パルプ

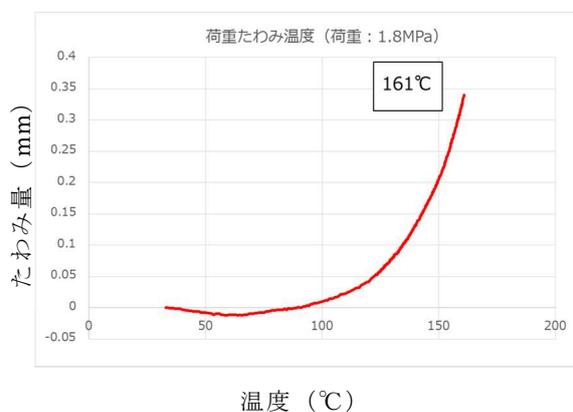


図Ⅲ-2.2.1.1- 178 偏光顕微鏡写真 (PA6)

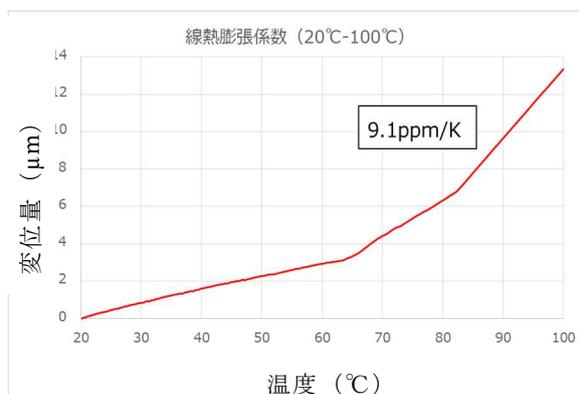
[3]-7 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発

(実施者：京都大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、星光PMC(株))

[2]-2において熱流動性・耐熱性を向上させた変性リグノCNFを用いて熱圧成形体の製造・成形プロセス技術の検討を行った。最初に、リグニンの特異的構造変換およびリグニン、ヘミセルロースの水酸基への化学修飾を行った変性リグノCNFを用いて植物度約80%の熱圧成形体の製造に成功した。性能として、線熱膨張係数：9.1ppm/K(ガラス相当)、荷重たわみ温度(1.8MPa)：161℃(フェノール樹脂相当の曲げ弾性率：14.6GPa曲げ強度184MPa)を達成した。それを踏まえて、リグノCNFの変性方法の検討だけでなく、原料とするリグノCNFの形状やリグニン量、変性リグノCNFに適した成形方法、成形条件を探索した。その結果、より簡便な成形方法で、植物度98%、曲げ強さ217MPa、曲げ弾性率10.7GPaを達成した。



図Ⅲ-2.2.1.1- 179 荷重たわみ温度



図Ⅲ-2.2.1.1- 180 線熱膨張

表Ⅲ-2.2.1.1- 18 各年度末の到達物性

	植物度 [%]	曲げ強さ [MPa]	曲げ弾性率 [GPa]	線熱膨張係数 [ppm/K]	荷重たわみ温度[°C] (1.8MPa)	成形に要する時間 (hr)
H27	74	156	9.8	9.1 ^{*1)}	161 ^{*2)}	
H28	98	217	10.7			7
H29	98	253	10.5			2
H30-①	100	311	15.1			1.5
H30-②	100	264	15.4			1.5
H30-③	95	309	16.0			1.1

*1 ガラス相当 *2 フェノール樹脂相当

並行して、原料とするリグノ CNF の形状やリグニン量、添加剤、成形方法、成形条件等の検討により、リグノ CNF の化学処理を行わない手法で、高強度・高植物度成形体の開発を進めた。

原料とするリグノ CNF の形状は、細く解繊されている方が熱圧成形体の密度向上に有効であり、高強度となった。なお、表Ⅲ-2.2.1.1- 18 の H30-①に示すリグノ CNF はビーズミル処理した NUKP で得られたものである。しかしながら、成形体の強度を向上させるための上記方策に従うと、リグノ CNF の親水性が著しく高くなり、成形工程における水分の除去が非常に困難となった。そこでイオン性を有する薬剤の添加を種々試みた結果、脱水効率のさらなる向上が認められた。

しかしながら実用化に際してビーズミル処理は生産効率にやや課題があるため、大量生産が容易なリファイナーを用いて表面フィブリル化を行ったトドマツリグノ CNF を原料とすることを試みた。それを 100%原料として用いた結果が H30-②であり、このとき、繊維間水素結合を補強するタイプの添加剤を利用した結果が H30-③である。いずれにおいてもビーズミル NUKP を用いたときに匹敵する極めて強い熱圧成形体が得られた。

そのほか、成形工程の内、水分を除去する工程（圧搾脱水）において高い圧力条件下で水を絞り出すことにより、成形体の強度が向上することを見出していたが、引き続き検討を進め、ステンレスメッシュ等を用い、脱水を効率的に行うことで、低圧であっても成形体に十分な強度をもたせることが可能になった。さらには、半量ずつ湿潤リグノ CNF を作製して、圧搾脱水時にバインダレスで貼り合わせてもほとんど強度の低下がないことを見出し、この結果、成形に要する時間を 0.25 時間まで大きく短縮できた。さらには、工程の簡略化と省エネルギー化を目的として、圧搾脱水、乾燥後に行う熱圧成型（例えば、190℃、50MPa で 5 分間）の工程を省略することを試みた。その結果、ビーズミル NUKP のようなナノ化が進んだパルプでは、熱圧成型前でも密度は 1.4g/cm^3 を超えて、300MPa 近くの曲げ強度が発現しており、熱圧成型での曲げ物性の向上はほとんどなく、その工程を省くことができることが分かった。リファイナー処理した NUKP については、熱圧成型での曲げ物性の向上が認められた。ただし、高次にリファイナー処理され、熱圧成型後の曲げ強度が 230～250MPa の NUKP では、熱圧成型を省いた場合の曲げ強度の低下は 20～30MPa であり、200MPa を超える高い曲げ強度が認められたので、場合によっては熱圧成型の工程を略することも可能であると判断した。一方で、曲げ強度が 200MPa 程度の NUKP について、繊維間水素結合を補強するタイプの樹脂を使い、熱圧成型工程を省くことを試みたが、良好な結果を得ることはできず、その工程を省くことができるか否かは、リファイナー処理の程度に左右されることが明らかになった。

開発開始当初には、ろ過時間の短縮を目的として、リファイナー処理の程度が比較的軽度な（ろ水性が高い）NUKP を用いて、繊維間水素結合を補強するタイプの樹脂の添加量を増やすことにより、高強度が発現する条件について検討したが良好な結果が得られなかった。そこで、原材料には曲げ強度が 200MPa 以上を有するリファイ

ナー処理した NUKP を用い、ろ過前（パルプパッドの作製前）の湿潤パルプに、添加剤 A ならびに添加剤 B を加え、加熱によりその表面を疎水化させる試みを行ったところ、ろ過時間が顕著に短縮された。例えばリファイナーを 24 回通過させた NUKP（以下 NUKP24 と略す）では、無処理では 65 分間を要したろ過時間が 5 分程度にまで短縮でき、マイクロフィブリル化したセルロースファイバー（商品名：セリッシュ）でも、95 分のろ過時間を 7 分以下にまで短縮できた。その際の曲げ物性の変化は、元来曲げ強度が 300MPa 程度ある高強度 NUKP では、若干曲げ強度が低下する傾向（20MPa 程度低下）が見られたが、235MPa 程度の NUKP24 では処理による強度低下はなかった。さらに 200MPa 程度の NUKP ではむしろ曲げ強度の向上が認められ、例えば、リファイナーを 18 回通過させた NUKP18 では、元来 200MPa 程度の曲げ強度が 220MPa 近くにまで向上した。

このように著しくろ水性の改善が認められたことから、最大で 0.5MPa の圧力がかけられるプレスろ過機を用いて、2.5% のパルプ懸濁液のろ過を行い、パッドの作製を試みたところ、10 分程度で 1100ml の懸濁液を絞りきり（ろ過液量 1000ml）、パルプ濃度 36% のパッドを得ることができた。ただし、今回用いたパルプろ過機の構造では、ろ過面が垂直方向に設置されており、パルプが下側に多く堆積する傾向がみられたので、厚さが均一なパッドを作製するにはろ過面を水平に配置するなどの工夫が必要と思われた。

成型後の厚さ目標が 1mm となるように設定したパルプ濃度 35% のパルプパッド（原料は NUKP24）を供試材料として、各種金型を用いた三次元成型についても検討した。その結果、図Ⅲ-2.2.1.1-181 に示すようにかなり自由度が高い三次元成型が可能であることが分かった。

以上、原料とするリグノ CNF の形状やリグニン量、リグニンの特異的構造変換やリグニンおよびヘミセルロースの水酸基の化学修飾、添加剤、成形方法、成形条件等の検討結果を組み合わせ、実用化という視点からも、熱圧成形体の曲げ特性の向上と成形に要する時間の大幅な短縮の両立が達成でき、さらにそれを使った三次元成型の可能性を示すことができた。



図Ⅲ-2.2.1.1-181 三次元成型体の試作例

研究開発項目[4] リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発：

(実施者：京大生存研、産業技術総合研究所)

a) CNF 形状の評価

CNF 水分散液の濁度測定により、CNF の幅を評価する技術の開発を行った。CNF の他に、漂白パルプに対して機械処理のみを行った CNF や、幅が 3 nm とほぼ均一である TEMPO 酸化 CNF など様々な種類の CNF を用いて評価法の妥当性を検討した。分散液の濃度など測定条件を検討した結果、濁度により測定した CNF 幅は AFM 測定による幅と相関関係を示し、CNF の平均幅の相対評価として利用できる可能性が見出された。

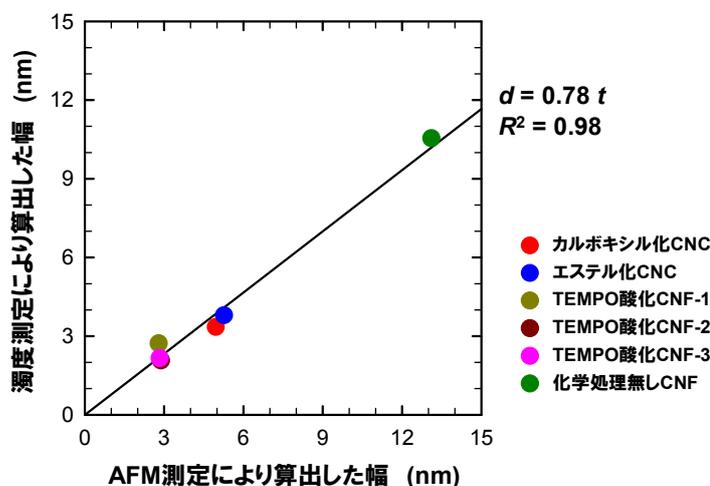
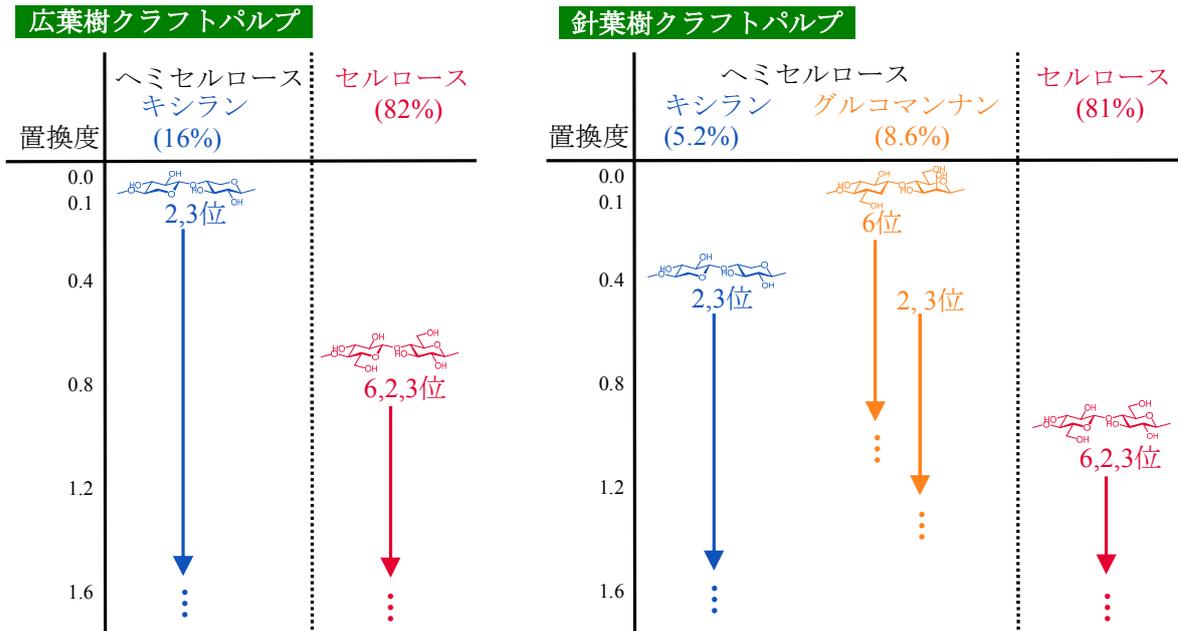


図 III-2.2.1.1- 182 濁度測定と AFM 測定の比較

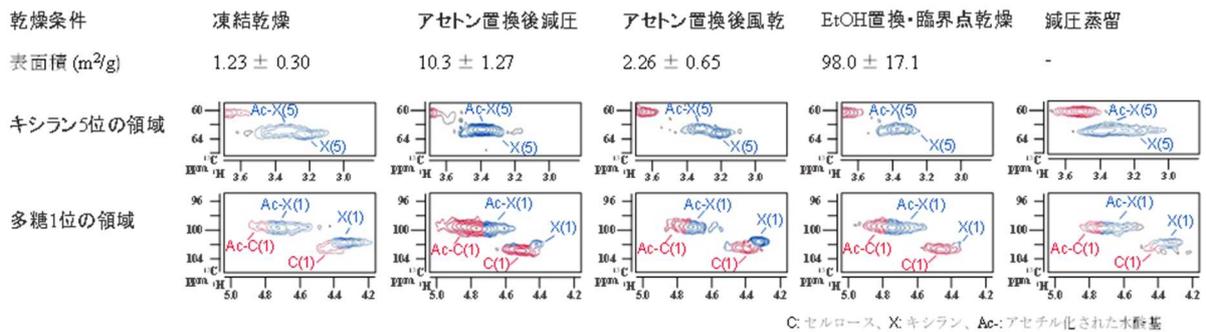
b) アセチル化変性の進行に関する解析

樹種や蒸解条件の異なるリグノパルプをアセチル化に供し、生成物の化学構造解析結果から各種成分の反応性を評価した。いずれのパルプでも、多糖類ではヘミセルロースがセルロースより、同一多糖中では一級水酸基が二級水酸基より反応性が高いといえた。また、蒸解を行っていないパルプではヘミセルロースおよびリグニンの後にセルロースのアセチル化が進行するが、蒸解パルプではヘミセルロースの全水酸基が置換される前にセルロースでも反応が起こることが示された。

続いて、飽水状態のヤナギ由来クラフトパルプを、凍結乾燥、アセトン置換後減圧乾燥、アセトン置換後風乾、エタノール置換後臨界点乾燥、減圧蒸留の 5 つの方法で乾燥し、アセチル化時にヘミセルロースの反応性に及ぼす影響について検討した。BET 測定結果から、乾燥パルプの表面積は臨界点乾燥、アセトン置換後減圧乾燥、アセトン置換後風乾、凍結乾燥の順に高かった (図 III-2.2.1.1- 184)。置換度 1 以上のアセチル化物の HSQC-NMR スペクトルにおけるキシラン C1 位、5 位のピーク面積比較 (図 III-2.2.1.1- 183) より、乾燥後の表面積が大きいパルプほど未置換のキシラン由来のピーク面積が小さく、キシランの反応が進行していることが判明した。最も表面積の大きい臨界点乾燥パルプでは、ほぼ全てのキシランの少なくとも 1 つの水酸基がアセチル化されていた。これらの結果から、乾燥時に生じるパルプ繊維の凝集がヘミセルロースのアセチル化を阻害している一因であること、および、乾燥方法の検討によりヘミセルロースの反応性を向上させられることが示唆された。



図Ⅲ-2.2.1.1- 183 アセチル化における蒸解パルプ中の各種成分の挙動



図Ⅲ-2.2.1.1- 184 各乾燥条件のヤナギパルプの表面積とアセチル化物（置換度 1 以上）の HSQC-NMR スペクトル

研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発

(実施者：京大大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、星光 PMC (株)、高知県紙産業技術センター、宇部興産(株)、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)、(株)ロンビック、大洋塩ビ(株))

第一中間期に、木材成分の分離システムを導入し、耐熱性、ナノ解繊性に適したリグノパルプ製造条件を明らかにした。さらに、各要素技術を製造プロセス全体を俯瞰し最適化し組み合わせることで、様々な CNF 強化樹脂成形体を、原料から射出成形品まで高効率で連続的に製造できる試料作製プロセスを開発した。これらを踏まえ、当初目標の10倍の生産量(10kg/日)にスケールアップした試料作製プラントを完成させた。

第二中間期では、アドバイザーへのサンプル供給を加速させ、リグノ CNF 強化樹脂材料の社会実装をより確かなものとするために、試料作製プラントを活用し部材製造プロセスのスケールアップを図るとともに、リグノ CNF 部材の社会実装において重要な加工技術の開発を進めた。並行して、部材化プロセスの効率化、コスト削減技術の開発に取り組んだ。試料作製プラントについては、第二中間期において 50kg/日までの生産性が可能なシステム補強を行った。

最終期間では、京都大学に建設した、1) 木材のパルプ化、2) パルプの予備解繊、3) パルプの化学変性、4) 樹脂混練・ペレット製造より構築されるテストプラントを動かし、プロセス全体を俯瞰しながらスケールアップ・社会実装化技術の開発を進めた。京大テストプラントおよび日本製紙テストプラントで製造する変性パルプおよび変性 CNF 強化樹脂を再委託先企業に提供し、ナイロン樹脂、ポリアセタール樹脂および塩化ビニル樹脂との複合化における生産性の大幅向上を検討するとともに、25 のアドバイザー機関にサンプル提供を行い、商品化の観点から評価を得てプロセス技術の開発にフィードバックした。最後に、[1]-[5]の研究開発項目における研究成果に基づきコスト試算を行った。

[5]-1 部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発：

研究開発項目[3]において開発したリグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスについて、平成 27 年度に完成させた京都プロセステストプラントを用いて、リグノ CNF を 10% 含有した樹脂複合材料を年間 3 トン製造するリグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスについて検討した。主な成果は下記の通りである。

- ・ 100 リットル地球釜による蒸解、リファイナーによる予備解繊、抄紙機によるシート化（高知県紙産業技術センター保有設備を使用）について検討し、10%CNF・樹脂複合体に換算して1トン分に相当する変性用パルプシートを年間 100kg 製造するプロセスを構築した。
- ・ シートの含水率を適切に管理することで、化学変性において反応容器の減容化と使用薬品量の削減を可能とした。

・加温減圧が可能かつ高速回転による粉碎が可能な回転翼式ミキサーを導入することで、変性シートの粉碎プロセスのスケールアップと変性シートの乾燥プロセスを統合し、同時に実施することを可能とした。

・混練機の軸径・軸数を 15mmφ二軸から 20mmφ四軸とし、適切な運転条件を設定することで、混練処理能力を大幅に向上することができた。

これらの検討により、CNF・樹脂複合体の年間 1 トン分に相当する年間 333kg のマスターバッチ(30%CNF 品)の製造プロセスを構築した。

さらに日本製紙のテストプラントでトドマツパルプの化学変性を行い、京都大学生存圏研究所において解繊促進のための膨潤剤を使用して直径 20mm の 4 軸押出機でマスターバッチを製造後、外注で CNF が 10%濃度になるまで希釈する製造プロセスについて各要素プロセスの開発を進め、CNF 強化ポリプロピレンにおいて曲げ弾性率で 4.1GPa、曲げ強度で 85MPa を達成できた。また、マスターバッチ製造のスケールアップに取り組み、マスターバッチを 37mm の 2 軸押出機で製造しても同等の機械特性が得られるようになった。これにより CNF 強化 PP 樹脂品の大量製造が可能になり、アドバイザーへの安定したサンプル提供および評価が促進された。

最終年度に、京大直径 20mm の 4 軸押出機でのマスターバッチ製造プロセスの改良をさらに進め、製造速度向上を検討し、PP 用マスターバッチ 1.3 トン (10%換算)、その他 200kg (10%換算) を製造し、再委託先での希釈混練後にサンプルワークに供した。また直径 20mm の 4 軸押出機での樹脂種の拡充を図り、POM、PLA、PE 等の樹脂との複合化を進めた。

再委託先では、希釈混練に加えて、解繊促進膨潤剤を用いたマスターバッチ作成にも着手し、京大小型混練機と同等の強度の品質が得られている。

[5]-2 リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発

一貫製造プロセス (京都プロセス) のテストプラントを用いたリグノ CNF 樹脂複合化材料 (ナイロン 6、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン 11、ポリ乳酸他) のアドバイザー向け評価用サンプルの製造について製造能力の増強に努めた。研究開発項目[1]において絞り込んだトドマツ材リグノパルプの予備解繊・マット化の委託機関での実施、アセチル化変性の日本製紙への外注、変性パルプ・樹脂予備混合工程の膨潤剤使用等、各プロセス技術の高度化、マスターバッチ化工程の改良、また樹脂マスターバッチ化・希釈の一部外注なども併せて 10%リグノ CNF・樹脂複合材の 150kg~180kg/月 (年間約 2 トン) 規模での製造が軌道にのるようになった。

これまでにリグノ CNF・樹脂部材の社会実装化に向けて同材料の応用利用が見込める自動車等分野のアドバイザー企業を見出し、サンプル提供し特にその想定部材独特の実用性能の評価フィードバックを得て、開発材料の実用化に向けた課題を明確化し、その課題解決、性能向上を行って来た。

サンプル製造の増強を受けて、アドバイザー企業についても当初の 10 社から自動車車体メーカー、自動車内装品メーカー、自動車メーカー、自動車照明メーカー、音響機器メーカー、容器包装品メーカー、樹脂メーカー、樹脂成形加飾 (IMD) メーカー

等 20 社さらに地域における技術普及の役割を担う公設試 5 機関を加えて延べ 25 機関になり、社会実装化に向けた幅広い分野からの有用な知見を得た。その選定に当たっては各々の CNF 材に期待する効果、評価の目的、必要樹種、その評価技術力・体制・熱意など、さらに本プロジェクトから評価して欲しい特徴項目等をお互いに面談等検討・共有できることを重要視した。

サンプル提供形態としては、当初はペレット 3-5kg の提供を何度か繰り返し、その熔融流動性、射出成形性、射出発泡成形性、押出成形性、引張特性・曲げ特性等の基本物性、各応用想定部材のフォギング特性等実用性能等の評価を得て行った。それらの中から京都プロセス材料の軽量・高性能性を実感されるなど評価が進めば、100-200kg 程度のサンプルペレットを提供し、想定実部材の成形試作の実施に至った。図 III-2.2.1.1- 185~9 に、それら試作成形品の一部を示した。これらの試作成形は先方企業における既存金型、既存成形機を用いた成形であり、今後のさらなる社会実装化検討に繋がるものといえる。

公設試アドバイザーからは、例えば着氷力試験、耐凍結融解性等、地域性のある評価結果が得られたこと、本材料特性の今後の地域企業を中心とした普及展開が見込めること等の効果があった。

本事業における社会実装化技術開発に係るアドバイザー機関による評価等の検討から、以下のことが明らかになった。また、今後引き続きの材料入手、早期の量産化、製造コストの削減等を望む声が多くあった。

- ・本材料の優れている所：軽量化、独特の流動性（樹脂中でのシアリング効果発現）、高剛性／高強度、低線熱膨張化、耐熱性向上、曲げ疲労特性向上、良摺動特性、マテリアルリサイクル性、再生可能な資源、植物度の増大

- ・今後必要とする技術：衝撃特性（特に低温）の改良、吸湿特性の制御、CNF の樹脂中での解繊性／分散性の定量評価



図 III-2.2.1.1- 185 エンジンカバー
（変性リグノ CNF・PA6 射出発泡成形）



図 III-2.2.1.1- 186 スピーカーコーン・同フレーム
（変性リグノ CNF・PP 射出成形）



図Ⅲ-2.2.1.1- 187 ドアトリム成形品
(変性リグノ CNF・PP 射出成形)



図Ⅲ-2.2.1.1- 188 ドアトリム組立品
(変性リグノ CNF・PP 射出成形)



図Ⅲ-2.2.1.1- 189 掃除機カバー
(変性リグノ CNF・PP IMD 射出成形)

[5]-3 部材化プロセスのコスト削減技術の開発

(1) コスト削減技術

[5]-1 および[5]-2 において開発したスケールアップ技術および社会実装化技術について、プロセス改良でコスト削減を図ることを目的とし、第二中間期は、成分分離、化学変性および部材化までの一貫製造プロセスを精査し、変性パルプやパルプシートの直接投入法、変性パルプの乾燥とマスターバッチ化を一度に行う手法等、プロセスの簡略化によるコスト削減技術について検討した。主な成果は下記の通りである。

- ・変性パルプを混練機に投入するために実施している複数の後処理プロセスにおいて、前述の回転翼式ミキサーを導入することで、パルプシートを小片に断裁することなく粉砕することが可能となり、シート断裁プロセスの省略が可能となった。
- ・同ミキサーを用いて粉砕と乾燥を同時に行うことが可能となり、従来、このプロセスにかかっていた単位材料量あたりの処理時間を 1/3 に短縮できた。
- ・かさ高い変性パルプを定量的に供給できるフィーダーを検討、導入した。

さらに、CNF・ナイロン6樹脂複合体製造プロセスのコスト削減技術の開発については、同スケールアップ技術の開発と併せて、ナイロン6樹脂メーカーである宇部興産株式会社に委託して実施した。[5]-1 において開発したスケールアップ技術について、これまでの約 10 倍の生産性 30%マスターバッチおよび CNF10wt%複合材料を作製し、原料の取り扱いや混練条件によるコスト削減技術について検討した。その結果、以下のことが分かった。

まず、混練条件を調整することで吐出物がストランドとして得られ、ペレット化が可能となり、生産性向上が期待できる。次に、リグノ CNF を混練前に膨潤剤で処理することで、リグノ CNF の二軸押出機へのフィード性が改善され、生産性および物性の向上を確認した。また、原料のリグノ CNF はネバードライ wetの方が良好な物性を示し、乾燥のコストを削減することによりプロセス全体のコスト削減に寄与できる可能性がある。

CNF・ポリアセタール (POM) 樹脂複合体製造プロセスのコスト削減技術の開発については、同スケールアップ技術の開発と併せて、POM メーカーである三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社に委託して実施した。コスト削減の方法としてまず変性パルプ単体での使用、および吐出量の増大を検討した。

スクリー径 18mmφ の押出機を用いた基礎検討では、POM の粉体と変性パルプとを液体中で混ぜ合わせて調製したものを用いていたが、コスト削減のため本工程を省いた変性パルプ単体の使用を検討した。変性パルプ単体は、かさ高くかつ搬送性に劣り、処理量が低下した。例えば、スクリー径 37mmφ の押出機では、プレ混合パルプを用いた場合 CNF 10%の複合体として吐出量 25kg/h で押出すことが可能であったが、変性パルプ単体を用いると、押出機中への搬送能力が低下し、吐出量は最大 10kg/h にとどまった。スクリー形状を検討した結果、SFV エレメントを用いることで嵩高い変性パルプを搬送する能力が向上し、15kg/hr まで処理量を上げることができた。さらにスクリー径 44mmφ の押出機を用いることで、吐出量は 50kg/h に達した。

以上のように、処理量を増大させてコスト削減を図るには、大型の押出機を用いることが有効であったが、[5]-1の結果の様に押出機のサイズを上げて吐出量 Q を上げると、 Q/N_s が増大し機械物性が低下する。 Q と同時にスクリー回転数 N_s を上げれば、機械物性の改善が期待されるが、実際には、押出機モーターの能力超過や樹脂温度の上昇を招き、吐出量の増大と複合体の機械物性発現を両立できるような製造条件は存在しなかった。

吐出量の増大と機械物性はトレードオフの関係となる傾向があるため、[5]-1の膨潤剤使用 MB を用いて吐出量の増大を試みた。結果、44mmφの押出機を用いて 100kg/h まで吐出量を上げることができ、得られた複合体の曲げ強度、曲げ弾性率は各々 121MPa、4470MPa と機械物性も基礎検討時と同等の値を示した。

塩化ビニル (PVC) 樹脂複合体製造プロセスの開発については、塩化ビニルメーカーである大洋塩ビ株式会社に委託して実施した。内容は、1) 京都プロセスの PVC への適用性調査及びコンポジット製造プロセスの構築、2) リグノ CNF と PVC 複合化におけるマスターバッチ樹脂の検討、3) リグノ CNF と PVC 複合化における解繊助剤の検討である。最初に京都プロセスの PVC への適用について検討し、マスターバッチ作製プロセスを構築した。マスターバッチ繊維濃度の向上、変性パルプの置換度向上により 10%CNF 強化 PVC の曲げ弾性率は 1.3 倍に増大した。続いて、マスターバッチ樹脂の選定により 10%CNF 強化 PVC の曲げ弾性率が 1.4 倍に増大した。また、高温領域での貯蔵弾性率が数十倍に増大した。さらに、リグノ CNF と PVC 複合化における解繊助剤について検討し、解繊助剤添加で 10%CNF 強化 PVC の曲げ弾性率は 1.8 倍に増大し、ビカット軟化温度は 30°C 向上し、線膨張係数は約 50% 低減した。さらなる解繊助剤の選定によりプロセスの低コスト化が見込める。

(2) コスト試算

これらの結果を踏まえ、最終年度にプロセスコストの試算を行った。本事業が対象とするリグノ CNF 材料については、既の実証試験等が実施されている状況にある。一般に、新規素材開発における実験・実証段階では、新規製品に関して製造の可否や性能を確認することを主な目的とするため、設備規模は小さく、装置の機能も過剰であることがある。そのため、実証試験において必要となった実コストをそのまま製品単位数あたりのコストとした場合、工業化後よりも大幅に高コストとなる場合がある。そこで、工業的に生産が可能になった状況を想定したコスト試算を実施することを本項の主な目的としている。

以降のセクションにおいては、まずセクション 1 において、プロセスコスト試算における設定とし、分析対象とするライフサイクルバウンダリ (セクション 1.1)、機能単位 (セクション 1.2) を示す。また、実際に京都プロセスにおける状況に合わせたコスト試算を行うため、京都プロセスにおける条件を収集し、コスト試算における設定として抽出する (セクション 1.3)。これらの設定に基づきセクション 2 においてプロセスコストの試算を行う。ライフサイクルバウンダリの順序に基づき、原料パルプ製造 (セクション 2.1)、化学変性プロセス (セクション 2.2)、マスターバッチ混練・

ペレット製造、および射出成形（セクション 2.3）について報告する。特に化学変性プロセスについては現在存在しないプロセスであるため、プロセスシミュレーション事例を紹介し（セクション 2.2.2）、コスト試算を経験則（セクション 2.2.3）を用いて実施し、セクション 2.4 においてまとめる。そして、これらのコスト試算における不確実性の主な要因になっている個所を精査し、ホットスポットとなる部分について考察を加える（セクション 3）。

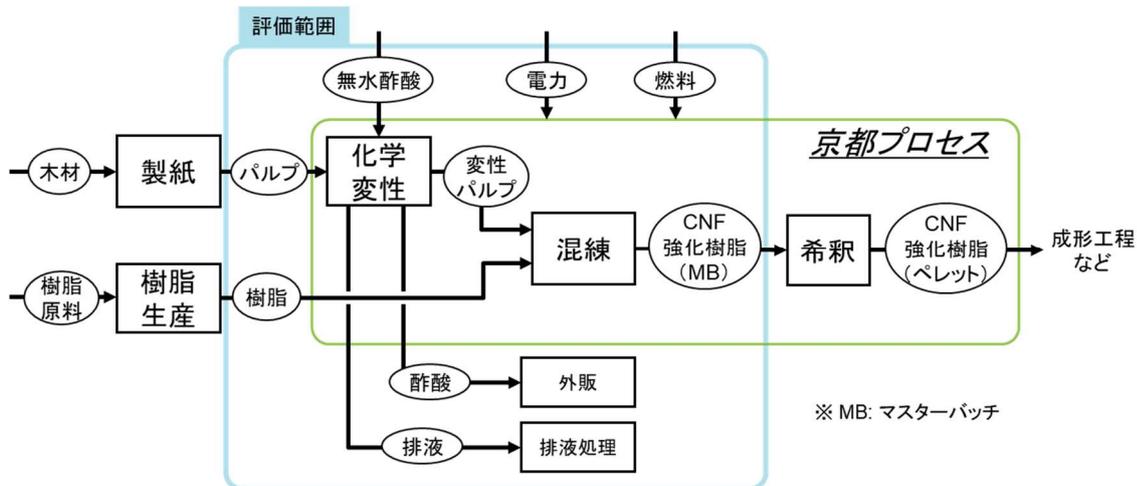
1. プロセスコスト試算における設定

1.1. 評価範囲

プロセスコスト試算の対象とする CNF 強化樹脂の製造プロセスフローと評価範囲を図[5]-3-1 に示す。現在は実証規模で製造されているが、将来的な量産体制を想定して各種単位プロセスを設定した。京都プロセスを導入、運転する事業者による製造コストを対象とし、図中の「京都プロセス」を示す緑色の枠外から入力されている各種の原料やエネルギーは事業者が市場価格で購入することを仮定した。

CNF 原料としては、量産時の入手可能性を考慮し、既存の製紙工場から得られる製紙パルプを想定した。化学変性プロセスには、現状の実験室的製法における特許情報に基づいてスケールアップされた工業的プロセスシステム[1]を適用することを想定した。この工業的プロセスでは、副生する酢酸の分離回収プロセスの導入によって市販グレードの酢酸が得られ、外販が可能と仮定している。化学変性プロセスから発生する排液の処理コストも計上する。

実証規模での製造においては、化学変性によって得られた変性パルプと基材となる樹脂の混練によって製造されたマスターバッチ(MB)から、希釈工程を経てペレット化された CNF 強化樹脂が成形加工に使用されることが多いが、将来的な量産時には混練以降のプロセスは CNF 強化品でも従来品でもコスト構造は同様と考えられるため、関係者間での協議の上、本試算ではマスターバッチ製造までのプロセスコストを計算することとした。



図Ⅲ-2.2.1.1- 190 京都プロセスによる CNF 強化樹脂の製造プロセスフローと評価範囲

1.2. 機能単位

本試算では、コスト評価における機能単位を CNF 強化樹脂マスターバッチ 1kg の製造とする。上述の通り、本試算ではマスターバッチ製造までのプロセスコストを計算した。

製造スケールとしては、既存の製紙工場に化学変性プロセスを併設することを想定し、日本国内で比較的大規模な製紙工場で無理なく入手可能と考えられる 100 トン/日の含水パルプを処理可能な規模の化学変性プロセスを想定した。

1.3. コストの設定

ここではコスト計算の条件設定について概要を述べる。要素プロセス別の詳細はセクション 2 の各サブセクションに記載する。

1.1 に記載のとおり、京都プロセスを導入、運転する事業者による製造コストを対象とし、図中の「京都プロセス」を示す緑色の枠外から入手する必要のある各種の原料やエネルギーは事業者が市場価格で購入することを仮定し、それぞれの購入者価格を調査して評価を実施した。

原料パルプの調達は、既存の製紙工場で生産されたパルプの購入を想定した。

化学変性プロセスは、ランニングコストとしては、既報[2]にて推算された量産化プロセスにおけるインベントリに基づき、所要の無水酢酸、ユーティリティ、排液処理に関する所要量を特定し、それらのコストを計算した。副生酢酸は全量売却できると想定し、売却益相当分の金額は製造コストから控除した。ただし、市場価格よりは低価格でしか販売できないと想定し、その価格を市場価格の半額に設定した。また、プロセスのオペレータに関する人件費も計上した。イニシャルコストには、プラント設備費を計上した。ただし、利子および割引現在価値は考慮せず、耐用年数の期間内総生産量に基づいて製品 1kg あたりに按分した。工場の運営、管理に係る諸費用も考慮した。

また、化学変性プロセスに関しては、経験則に基づくコスト計算(2.2.3)を用いた試算を実施した。上記で適用した既報の化学変性プロセスの量産化シミュレーション[2]では、無水酢酸と酢酸の回収に関して複数のプロセスオプションを考慮している。オプションによって無水酢酸消費量、ユーティリティ消費量、酢酸回収量、単位プロセス数が異なるため、総コストに影響を及ぼす。既往の化学プラント事業のうち同等なプロセスシステムを対象とした事業費総額を用いた試算を経験則に基づき実施した。

混練プロセスは、京都プロセス実証設備および外注生産における概算値に基づいて計算した。マスターバッチ組成はナイロン 6 (70wt%) とアセチル化パルプ (30wt%) の混練を想定した。

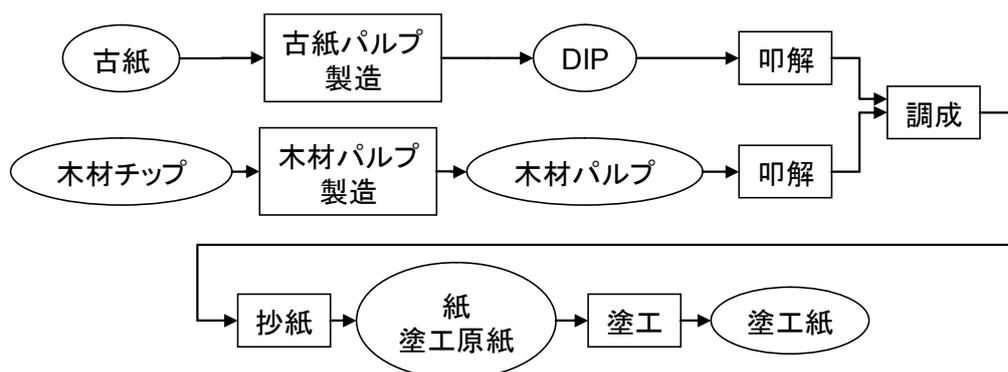
2. プロセスコスト試算

2.1. 原料パルプ製造

2.1.1. 実証機と実用化プロセスの差異

原料パルプ製造については、易解繊性パルプの開発として、原料木質チップからパルプを生産し、これを予備解繊+シート化を行った上で化学変性用原料とするプロセスが検討されてきた。木質チップからパルプを生産する装置については、リファイナーをはじめ、一般的に使用される機器であるが、パルプ生産を単位量あたりで最も高効率に実施できているプロセスシステムは製紙工場におけるプロセスシステムといえる。

製紙工場における紙製造段階は大きく木材パルプ化、古紙パルプ化、叩解、調成、抄紙、塗工の各工程に分かれる。図Ⅲ-2.2.1.1- 191 に製紙工場における一般的な紙製造段階の概要を示す。原料パルプ製造については、実証段階では個別に生産しながら易解繊性パルプの開発を行っているが、実用化段階では製紙工場におけるパルプ生産プロセスシステムの途中段階からパルプをサイドフローとして取り出して利用することが、既存のプラントを活用するという観点からも低コスト化につながりうる。



図Ⅲ-2.2.1.1- 191 製紙工場における一般的な紙製造段階の概要

本事業では古紙由来のパルプ（解離パルプおよび脱墨パルプ（DIP: Deinked pulp））を対象とせず、主に木材パルプを対象とした。以下、既存の製紙工場モデリング事例[3]に基づき、原料パルプ製造の実用化段階に関する調査結果を報告する。

・ 木材パルプ化工程

木材の成分は、パルプ繊維を構成するセルロースのほかに、ヘミセルロースとリグニンが大半を占める。このうちリグニンは細胞間層に多く存在し、パルプ繊維同士を接着している。広葉樹材、針葉樹材ともにセルロースは主成分のうちの 50%程度を占め、リグニンは広葉樹材では主成分の 20%程度、針葉樹材では 30%程度を占める。

木材から製造するパルプは機械パルプと化学パルプに大別される。機械パルプは破碎などの物理的な力によって木材から離解されたパルプで、化学パルプは化学反応を用いて木材から離解されたパルプである。本事業では代表的な化学パルプであるクラ

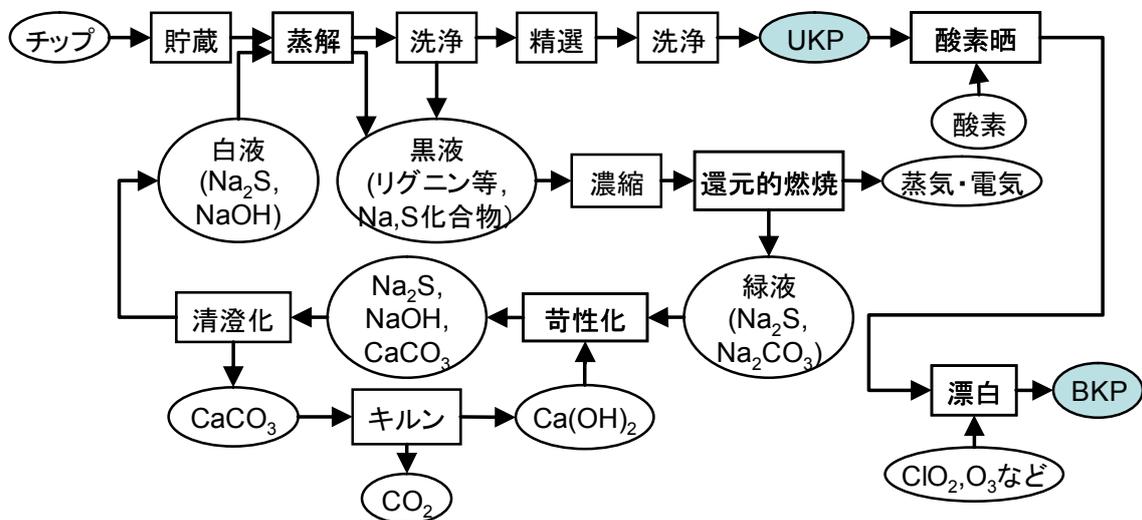
フトパルプを使用している。

・ 化学パルプ(クラフトパルプ、KP)化工程

化学パルプ化法はリグニンを化学的に分解・除去することで、パルプ繊維間の接着を弱めて繊維を離解するパルプ化法である。実際はリグニンのほか、ヘミセルロースのほとんどやセルロースのごく一部も分解されるため、実収率は50%ほどである。

化学パルプは機械パルプとは違い、化学反応を用いて離解されるため、機械パルプのような繊維の断裂が起こりにくく、パルプ繊維長は機械パルプよりも長くなる。したがって紙にしたときの強度が機械パルプを用いて作られた紙よりも高い。またリグニンが残らないため、酸化によって紙が変色する恐れもない。一方細胞壁中に存在していたわずかなリグニンも除去されるため、パルプ繊維はやわらかくつぶれたような形になるため、化学パルプを用いて作られた紙はなめらかな肌触りになったり、高密度であったりする。

化学パルプはその製法によっていくつか存在するが、現在製造されているのはクラフトパルプ(Kraft pulp、硫酸塩パルプともいう)がほとんどである。KPも用途によって漂白の有無がわかれ、漂白されたKPをさらしクラフトパルプ(BKP、Bleached Kraft pulp)、漂白されないKPを未ざらしクラフトパルプ(UKP、Unbleached Kraft pulp)という。さらに用いた木材が広葉樹材か、針葉樹材かでそれぞれLBKP、NBKPのように呼ぶことが多い。クラフトパルプ製造工程のプロセスフローを図III-2.2.1.1-192に示す。

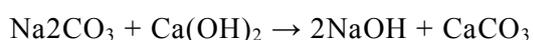


図III-2.2.1.1-192 一般的な化学パルプ(KP)化工程のプロセスフロー

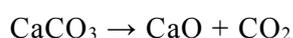
木材チップは硫化ソーダおよび苛性ソーダの混合液(白液という)と共に連続蒸解釜という装置に投入される。投入後1.5時間で150~170℃に加熱後、1.5時間かけてリグニンを分解し、パルプ繊維をほぐしていく。パルプ繊維は洗浄され、スクリーニングによって精選されると未ざらしクラフトパルプ(UKP)となる。この時点で収率は約50%となる。一方、蒸解釜を出たあとの残液は黒液と呼ばれ、ここには分解されたリグニンやヘミセルロースおよび白液残存であるナトリウムや硫黄の化合物が含まれて

いる。濃度 20%程度である黒液を多段減圧エバポレーターで濃縮し濃度を 80%程度まで高め、これを 1000℃程度で還元的燃焼を行う。このように黒液を還元的に燃焼させることで蒸気を取り出すボイラーは黒液回収ボイラーと呼ばれ、製紙工場における重要なエネルギーボイラーとなっている。ここで燃焼しているのは主にリグニンであるため、ここで発生する二酸化炭素は木質バイオマス由来であるといえる。よって既往のライフサイクルアセスメントにおいては黒液燃焼による CO₂ はカーボンニュートラルとして計上されてこなかった。実際は回収ボイラーで発生する二酸化炭素は少なく、多くはナトリウムと化合して炭酸ナトリウムとなって排出される。

回収ボイラーから排出された残液(緑液)のうちの炭酸ナトリウムは、水酸化カルシウムと以下のような反応で苛性化される。得られた炭酸カルシウムを分離することで、再び白液として再利用でき、蒸解釜に投入される。



一方、分離された炭酸カルシウムは、キルンにおいて高温まで加熱され、



となって生石灰に再生され、再利用される。このように、クラフトパルプ製造において薬品は繰り返し利用され、さらに副生物の黒液もエネルギー利用される。さらに、キルンから排出された二酸化炭素の一部は次の抄紙工程で述べるように、紙の填料として利用される炭酸カルシウムを自製する際に利用される。なお、炭酸カルシウムや白液の一部は流失してしまうため、製造時に微量だが補充を続ける。

KP 製造プロセスで主に制御されているのは蒸解釜の温度である。温度を上昇させると木材中のリグニンをより多く排除することが出来る。製造された KP のリグニン残量をカップー価を指標として逐一チェックし、温度を調整している。なお、パルプ繊維の強度については原料木材購入の時点である程度決定しているので、パルプ製造の段階で逐一パルプ強度を制御することはない。一方、クラフトパルプの漂白は多段漂白が用いられる。はじめにアルカリ性条件下で酸素漂白が行われることが多く、これによって残存リグニンの約半分が分解される。ここで漂白を終了するパルプを半ざらしパルプという。漂白に使われる酸素は工場内で水から自製されることが多い。さらに漂白を行う場合は、塩素や二酸化塩素、次亜塩素酸ソーダ、オゾン、アルカリ等の漂白を組み合わせる数段にかけて漂白される。近年は塩素を使わずに漂白する ECF(Elementary chlorine Free)漂白が主流になりつつある。また、二酸化塩素は分解しやすい気体であるため、工場内で自製される。二酸化塩素はクロレート(塩素酸ソーダ)と硫酸およびメタノールを反応させることによって生成する。

以上のように、製紙工場におけるパルプ生産システムは長い経験の下で多様な原料に対し同等なパルプを生産するための仕組みとして現存しており、スタンドアロンで木質チップからパルプを生産するようなプロセスシステムと比べて高効率であることが想定できる。リグニンの残留量についても、蒸解釜の温度管理や時定数の設計、制御により調整できる可能性があることから、易解繊性パルプの条件が決まれば、製紙工場にてリグノ CNF 向けパルプを副生できる可能性があるといえる。

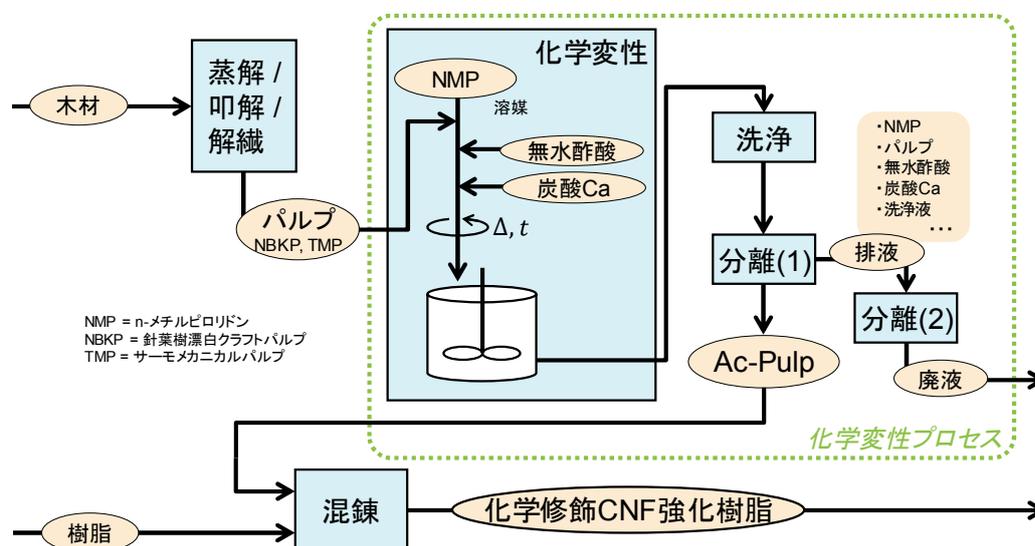
2.1.2. コスト試算

セクション 2.1.1 に基づき、実用化プロセスとしては製紙工場におけるパルプ生産を想定できるとする。現在の実勢価格から 60 JPY/kg-pulp である。ここに、現状の実証試験では 140 JPY/kg-pulp の追加コストにより予備解繊等を実施している。製紙工場からの直接的なパルプ原料生産とシート化の省略が可能であれば後者のプロセスは不要となるため、原料パルプ製造におけるコストは 60~200 JPY/kg-pulp とする。なお、ここでのパルプは含水率 27.8wt% と想定する。

2.2. 化学変性プロセス

2.2.1. 実証機と実用化プロセスの差異

実証機における化学変性プロセスの概要を図Ⅲ-2.2.1.1- 193 に示す。ここに示すフローはアセチル化セルロースの混練による強化樹脂に関する初期の実験室的製法に基づいて、特に化学変性プロセスの内容を詳細化して表記している。



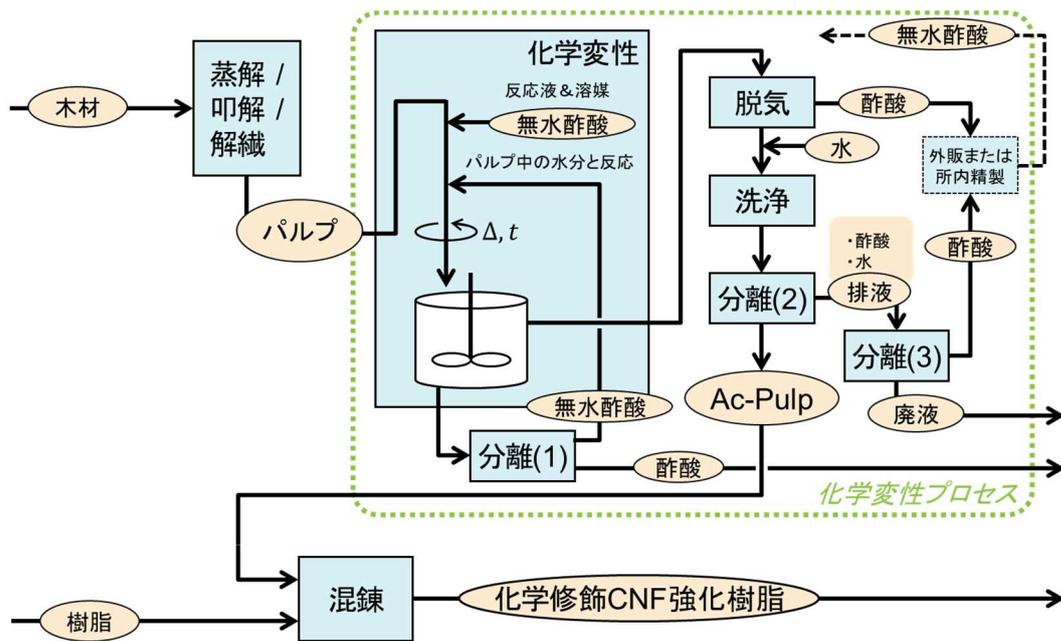
図Ⅲ-2.2.1.1- 193 実証プロセスにおける化学変性プロセスの概要（既報[5]より一部改変）

この実証機における製法では、量産の際には以下のような課題と対策が挙げられる。

- (1) NMP の使用：実証規模での製法で利用されている n-メチルピロリドン（NMP）は工業用溶媒としては高価であり、汎用的な化学物質製造では使用しない。そこで、量産プロセスにおいては無水酢酸を反応物かつ溶媒として作用するよう過剰量で投入することで NMP の利用を避けることができる。
- (2) 未反応の無水酢酸および副生した酢酸の取り扱い：(1)の対策として挙げたように、無水酢酸を溶媒としても作用させるように過剰投与をすると、大部分の無水酢酸は未反応の状態で反応器から排出される。また、パルプ中の水分と無水酢酸の反応によって酢酸が副生し、アセチル化の反応器からは無水酢酸と酢

酸の混合液が排出される。概算において、無水酢酸のコストが総コストに占める割合は比較的大きいと考えられ、この無水酢酸と酢酸を製品グレード相当まで分離することで、無水酢酸は化学変性プロセス内での再利用が、酢酸は外販がそれぞれ可能となりうる。また、これにより排液処理コスト低減効果も期待できる。

以上のような課題への対策を考慮することで、**図Ⅲ-2.2.1.1- 194** のように量産化想定における化学変性プロセスのブロックフローを概念設計することができる。



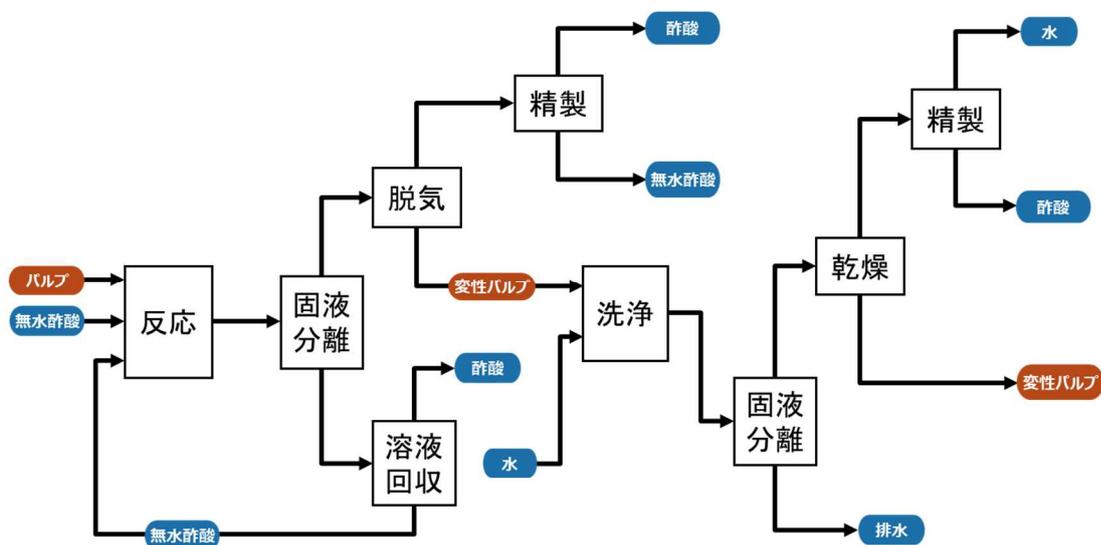
図Ⅲ-2.2.1.1- 194 量産化想定における化学変性プロセスのブロックフロー

2.2.2. プロセスシミュレーションによるインベントリ推算

既報[2]では、**図Ⅲ-2.2.1.1- 194** のような概念設計に基づき、プロセスシミュレータを用いたインベントリ推算が行われている。このときのプロセスフローを**図Ⅲ-2.2.1.1- 195** に示す。ここで考慮されているプロセス代替案および装置条件は下記のとおりである。

- (1) 反応： ナイロン6との混練を想定し、この条件に適したDS（置換度）=0.4のアセチル化パルプを生成するような反応器の温度、滞留時間の組合せを探索する。また、2.2.1 での想定の通り、実証規模で使用されている NMP 溶媒を過剰量の無水酢酸で代替し、このときの供給条件を探索する。
- (2) 溶液回収： 反応器から排出される無水酢酸と酢酸の混合液からの無水酢酸回収の有無による影響を比較。回収を行う場合、蒸留塔によって塔頂から得られる酢酸が 99wt%以上の純度となるまで分離する。分離、回収された無水酢酸を原料として供給することで無水酢酸の消費量を低減する。

- (3) 脱気： 製品となる変性パルプに随伴する酢酸、無水酢酸を減圧＋加熱により分離する。複数条件の中からエネルギー消費が小さく、かつ十分に分離ができる圧力、温度の組合せを探索する。
- (4) 脱気された気体からの無水酢酸および酢酸の精製： 脱気後の混合気体から酢酸と無水酢酸の精製を行うための蒸留塔設置の有無を比較。精製によってエネルギー消費が増大するが、分離後の酢酸、無水酢酸の再利用および排水量低減の効果が得られる。また、コストの観点では蒸留塔一基分の設備コストの差が生じる。
- (5) 乾燥気体からの水と酢酸の精製： 洗浄後の変性パルプの乾燥で蒸発する気体成分は大部分が水であるが、微量に含まれる酢酸を精製する場合としない場合を比較する。



図Ⅲ-2.2.1.1- 195 化学変性プロセスシミュレーションにおけるプロセスフローダイアグラム[2]

この結果として、溶液回収を行うことで、無水酢酸の消費量を無回収ケースに比べて 1/10 以下まで低減できることがわかっている。また、ライフサイクル CO₂ 排出量 (LC-CO₂) を指標とした評価においては、回収を実施したケースにおいても無水酢酸の製造時 CO₂ 排出量が支配的な影響を持ち、分離・回収のための消費エネルギー増大による影響は比較的小さいことがわかっている。

2.2.3. 経験則に基づくコスト試算

本セクションでは化学プラント等において一般的に支出として算定対象となる、工場内の装置等の資本的支出 (CAPEX: capital expenditure) と業務費・運営費 (OPEX: operating expenditure) について、各種経験則等を用いた試算を行う。いずれの算定においても、事例等から単価等を抽出する際、特に不確実性の高い条件については、可能性のありうる数値の中から現実的な単価を過大評価的に抽出し、京都プロセスのコ

スト試算としては厳しめの試算を実施することとした。化学変性に必要となる原料ユーティリティについて、セクション 2.2.2 で示すプロセスシミュレーションの結果[2]から得られる無水酢酸、洗浄水、電力、燃料、イオン交換水の消費量と、排水処理、廃酸処理必要量、回収酢酸外販量について数値を抽出し、用いる。それぞれの単価について表Ⅲ-2.2.1.1- 18 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.1- 18 経験則等に基づくコスト試算における単価表

製品	単価	備考
無水酢酸	240 JPY/kg	工業用途 (> 99.9wt%無水酢酸) 単価の実勢価格[6]
洗浄水	30 JPY/m ³ ~ 170 JPY/m ³	工業用と上水道の前提価格[7]
電力	19 JPY/kWh	業務用 500 kW 以上の契約と仮定し、基本料金と契約単価から計算[8]
燃料	42.3 JPY/kg	スポット価格[9]と「石炭・原油・天然ガス」における購入者価格/生産者価格の平均[10]より算出
イオン交換水	170 JPY/m ³	工場内で内製することを想定し、工業用水からイオン交換樹脂により製造するが、詳細値は工場によって異なるため、洗浄水における上水と同等と仮定
排水処理	175 JPY/m ³ ~ 350 JPY/m ³	一般下水道料金[11]より概算したものと、製紙工場と併設した場合を想定し、製紙工場内の既設排水処理施設を使用可能とした場合。製紙工場内詳細情報が不足するため、一般下水道の半額と仮定
廃酸処理	40 JPY/kg	廃酸処理を行う企業[12]および公益財団運営の施設[13]の価格から概算
外販酢酸	120 JPY/kg	工業用途 (> 99wt%酢酸) 単価の実勢価格は 240 JPY/kg[6]であることから、外販価格をその半額と仮定

シミュレーションによって得られる物質・熱収支から算定される原料・ユーティリティに加えて、運転員等製造に直接かかわる人員の労務費、稼働率に依存する消耗品費、補修費、その他の人件費などを合わせて OPEX となる。さらに、工場そのものの建設費、装置の調達、配管等の接続工事費などを合わせて CAPEX となる。必要な仮定を表Ⅲ-2.2.1.1- 19 にまとめる。

セクション 2.2.2 におけるシミュレーションから原料パルプ（水分を含む）あたり

変性パルプ生産量は 0.797 kg-変性パルプ/kg-原料パルプとなった。セクション 2.2.2 におけるシミュレーションでは原料パルプ投入量を 100 t/日としているため、生産量は 79.72 t-変性パルプ/日（約 24 kt-変性パルプ/年）となる。ブロックフローダイアグラムにおける単位操作数が 9 プロセスであり、化学プラントとしては小規模なシステムであることから、通常の 3 交代によるオペレーションが可能である。実際には分散制御システムによる統合生産管理等により、リグノ CNF の化学変性プロセス以外のプロセスも掛け持ちで管理・制御可能と考えられるが、本試算では対象プロセス占有の 3 交代（4 人/班）4 班が組まれると仮定し、16 人による製造とする。人件費は工場勤務のオペレータの年収を 700 万円～1500 万円と仮定し、班長 1 名（80000 JPY/日）、副班長 1 名（60000 JPY/日×1 名）、班員 2 名（40000 JPY/日）で構成されるものとして製造に直接かかる労務費を概算した。プラント建設費については、植物由来資源を扱い、ブロックフローダイアグラムにおける単位操作数が同じ 9 プロセス[14]となるメチオニン生産工場（100 kt-product/年・500 億円）[15]を約 24 kt-product/年にダウンスケールしたものと同等とし、スケールに対して建設費が線形となることを仮定して算出した。稼働年数を 10 年、通年 300 日とする。プラント建設費に関する諸経費として、稼働率によらないもの（固定資産税、保険料、設備金利等）を設備費に対して 7.5%、稼働率によるもの（消耗品、保修費、その他人件費等）を設備利用率 100%時に設備費に対して 7.5%[16]とし、120 億円と試算した。また、CAPEX、OPEX に対し、一般管理費等として 10%を計上することとした。この 10%には利潤等の粗付加価値が含まれている。

表 III-2.2.1.1- 19 経験則および過去の事例より抽出したコスト試算条件

数値	説明
0.797	kg-変性パルプ/kg-原料パルプ
79.72	t-変性パルプ/日
23916.49	t-変性パルプ/年
16	人（3 交代（4 人/班）4 班）
55000	JPY/day（3 交代人件費一人あたり平均値：40000 JPY/日×2 名、60000 JPY/日×1 名、80000 JPY/日×1 名）
12	10 ⁹ JPY/工場
10	年稼働
300	日稼働/年
13.66	% 稼働率によらないもの（固定資産税、保険料、設備金利等）設備費の 7.5%; 稼働率によるもの（消耗品、保修費、その他人件費等）7.5%
10	% 一般管理費等：CAPEX および OPEX に対して計上。

以上より、経験則等に基づく試算結果として、原料パルプからの化学変性に掛かるコストは、高位で約 927 JPY/kg-変性パルプ（プロセス原料・ユーティリティ: 92.6%、

人件費(運転員): 1.2%、設備費: 6.2%)、低位で約 718 JPY/kg-変性パルプ (プロセス原料・ユーティリティ: 84.6%、人件費(運転員): 2.5%、設備費: 12.9%) となった。

2.3. マスターバッチ混練・ペレット製造、および射出成形

2.3.1. 実証機と実用化プロセスの差異

マスターバッチ混練・ペレット製造、および射出成形は従来の素材製造プロセスにおいても実施されているものであり、既往のものと装置自体は同じである。粘度や温度設定等が異なる条件になりうるが、セルロースの熱分解を考慮すると、混練対象となっている各種基材の混練と同等な温度域 (110℃~240℃程度) での混練となるため、設定条件にも従来のものと差がない。実際に実証試験においても問題無く混練ができているため、実証機と実用化プロセスに装置としての差はないものと考えられる。

差となりうるのは、実用化プロセスが立地する場所によっては、エネルギー源として熱電併給施設からの供給を受けることができる可能性がある。例えば製紙工場に併設する場合、製紙工場における動力プラントからエネルギー供給を受けることができるようになるため、電力グリッドから電力を購入し、ボイラーもしくは電熱線により加熱するよりも低コストに装置を稼働させることができる可能性がある。

2.3.2. コスト試算

マスターバッチ混練・ペレット製造、および射出成形において、特にペレット製造と射出成形については、既往の素材生産プロセスシステムにて行われていることと差がないため、本試算では対象外としてよいと判断する。マスターバッチ生産については、実証試験にて前提としている粉碎・ブレンディング 120 JPY/kg-製品、マスターバッチ混練 80 JPY/kg-製品より、200 JPY/kg-製品をそのままマスターバッチ生産における加工コストとして適用できると仮定した。基材としてはナイロン 6 を対象とし、実勢価格から 500 JPY/kg-ナイロン 6 を採用した。

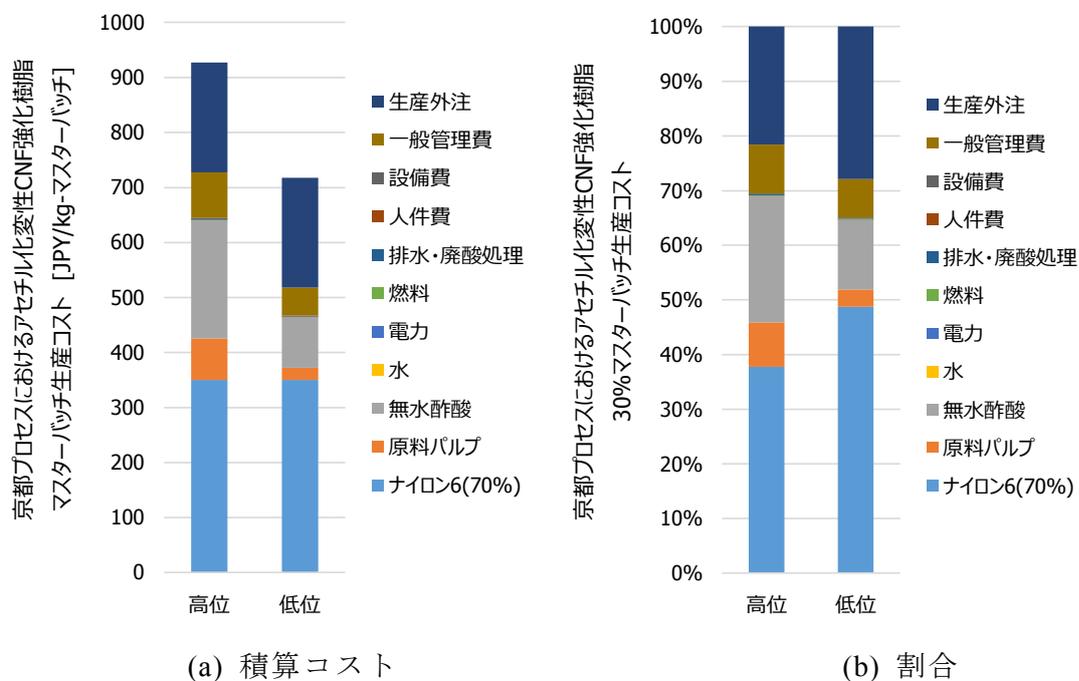
2.4. まとめ

図[5]-3-7 にコスト試算結果を示す。高位ケースで 927 JPY/kg-マスターバッチ、低位ケースで 718 JPY/kg-マスターバッチとなった。高位と低位では主に原料パルプ生産コスト、ならびに化学変性における原料・ユーティリティコストに差が出ている。重量比で 70%を占めるナイロン 6 に対し、30%混練されるアセチル化変性 CNF の寄与度は、高位ケースにおいてナイロン 6 の 1.08 倍、低位ケースにおいて 0.480 倍程度であった。アセチル化変性 CNF の生産コストのうち、無水酢酸原料が占める割合は、高位で 56.9%、低位で 54.5%となり、いずれも高く、無水酢酸コストが最終コストに影響する寄与度が大きい。

本試算において仮定した数値について、寄与度をもとに設定の適用可能性を考察する。原料パルプ生産については、比較的大きな寄与を有しており、製紙工場から直接得られることによりコストの低下が見込まれる。化学変性におけるユーティリティの中で、水や電力、燃料について寄与度が低い。現在は上水を仮定したり、全電力を購入したり、単独で燃料を使用するなど、削減の余地はあるが、化学変性におけるこれ

らユーティリティの寄与から、削減への貢献は大きくない。排水・廃酸処理についても同様であり、下水を使用したとしても寄与度は大きくない。人件費・設備費についても同様に寄与度が小さい。設備費については同等なプロセスからのスケールに基づく概算となっており、不確実性が大きいといえるが、最終的なコスト全体に対する寄与が3%未満となっており、オーダーが合っていれば、大きな寄与はないといえる。化学変性プロセスシステムを構成する単位操作は、一般的な温度帯・圧力帯の反応器、蒸留塔、気液分離器、加熱器、冷却器、熱交換器などであり、参照したプラントとも大差のないものとなっている。そのため、実用化プロセスとして建設する場合にオーダーが変わるといえることは考えにくいといえる。

生産外注における寄与は小さくなく、コスト削減のためには内製化することが検討可能といえる。外注費に含まれるものを外注先のCAPEX、OPEX、利潤等とすると、内製化により利潤が削減でき、CAPEXやOPEXのうちエネルギー設備に関する寄与や労務費が削減できる可能性がある。



図Ⅲ-2.2.1.1- 196 京都プロセスにおけるアセチル化変性 CNF 強化樹脂マスターバッチ (アセチル化変性 CNF: 30%、ナイロン 6: 70%) 生産コスト

3. 考察とまとめ

3.1. 無水酢酸の節約

いずれの試算においても、無水酢酸による原料費が化学変性プロセスコストにおいて支配的な影響を持つことが分かった。また、反応後の余剰分や、脱気時の気体成分から蒸留によって無水酢酸を分離、回収することはコスト低減において必須であると言える。分離プロセスの追加による設備費およびユーティリティ費は若干増加するが、無水酢酸の消費量削減効果のほうが大きくそれを上回る。

また、無水酢酸はパルプ中の水分との反応で酢酸に転化し、それらはアセチル化反応に寄与できなくなる。そこで、セルロース繊維の解繊を妨げない範囲で、化学変性前のパルプ中の水分を減らしておくことで化学変性における無水酢酸利用効率を改善できる可能性がある。2.2における設定では、含水パルプの水分量を27.8wt%としたが、これを25wt%とした場合を考える。このとき、無水酢酸の消費量が削減されるが、同時に酢酸の外販量も減少する。化学反応速度や蒸留効率の変化などは考慮せず、モル等量のみを考慮した概算値として、正味では無水酢酸の消費削減効果のほうが1.7倍ほどとなり、変性パルプ基準ではコスト高位ケースで41.5 JPY/kg-変性パルプ、低位ケースで27.0 JPY/kg-変性パルプのコスト削減効果が見込まれる。マスターバッチ（CNF：30%、ナイロン6：70%）では高位で13 JPY/kg-マスターバッチ、低位で8 JPY/kg-マスターバッチのコスト削減効果となることが概算された。

ここで概算した水分削減量の想定ではコスト削減割合は大きいとは言えないが、解繊性が低下しない範囲でより水分量を落とした状態のパルプを使用することで無水酢酸使用量は削減できる。水分量の調整を自然乾燥などの低コストな方法で行うことができればコスト削減につながる可能性がある。

また、分離精製によって回収した副生酢酸の外販に関して、この試算では市場価格の半額で全量が販売できると仮定したが、価格および販売量の両面において不確実性が大きい。副生酢酸の外販によるコスト影響は小さくなく、市場の需要を考慮した検討が必要といえる。無水酢酸の製造方法はケテン法が一般的ではあるが、酢酸を原料とした製造も可能である。化学変性プラント内または併設プラントで副生酢酸を無水酢酸に転換し、化学変性に再度使用することも検討に値する。

3.2. プロセスの省略

3.2.1. 原料パルプ調達における可能性

現状の実証設備においては、製紙パルプをリファイナーによって一次解繊してから化学変性を行っているが、一般的に製紙工場には叩解機があり、実証規模よりも高効率、低コストで一次解繊を行える可能性がある。本試算では実際に製紙工場ですべて叩解されたパルプを用い、リファイナー処理を省略できることを想定している。特に製紙工場に化学変性プロセスを併設する場合には、製紙工場での一次解繊の必要性和メリットが増すと考えられる。

3.2.2. マスターバッチおよびペレット生産に関する可能性

最終製品に適用する CNF 強化樹脂スペック（特に CNF 混練率）が決定していない現状においては高濃度のマスターバッチを経由して、希釈することで様々な CNF 混練率の強化樹脂ペレットを生産している。マスターバッチ混練と希釈はそれぞれ加熱溶解や混練のためのエネルギー消費が大きく、またサイトが異なる場合には輸送コストも上乗せされる。将来的に CNF 強化樹脂の適用先およびそのスペックが特定されていれば、希釈工程を経ずに射出成形可能な CNF 強化樹脂を生産できるようになる可能性がある。実際に、自動車部材向けなどの用途で汎用的に使用されているガラスファイバー強化樹脂やタルク強化樹脂は、マスターバッチを経ずにペレット生産を行っている場合も多く、CNF 強化樹脂においても十分に可能性がある。

3.3. 産業共生（エネルギー施設、廃棄物処理施設の共有）

本試算においては、電力グリッドからの買電とスタンドアローンでの燃料利用を前提としている。試算結果における必ずしもエネルギーコストが生産コストに与える寄与は大きくないものの、無水酢酸の内製化などによりエネルギー消費が増加する場合には、エネルギーコストの削減による効果が高くなる可能性がある。

特に、製紙工場への併設、もしくは産業共生による効果は大きい。エネルギー源として黒液だけでなく廃棄物系燃料を用いることが可能となり、製紙工場の生産規模とアセチル化変性 CNF 強化樹脂の生産規模の比によっては、新たな設備投資なく、製紙工場の既設動力を利用してプロセスを稼働させることができる。エネルギーに限らず、排水・廃酸処理プロセスの共有も可能となる。原料から強化樹脂までの製品製造におけるエネルギー、廃棄物処理を製紙工場と共生して設置することによる更なるコスト削減が見込める。

参考文献

- [1] 京都大学、平成 30 年度 環境省 セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業委託業務 社会実装に向けた CNF 材料の導入実証・評価・検証～自動車分野～ 成果報告書、(2019)
- [2] 環境省・産業環境管理協会、平成 30 年度 セルロースナノファイバー利活用による CO2 排出削減効果等 評価・検証事業委託業務 成果報告書、https://www.env.go.jp/earth/mat55_jemaiH30CNF-LCA_R1.pdf (2019)
- [3] Miyata N、 Kikuchi Y、 Hirao M、 Scenario analysis on pulp and paper flow for the design of paper recycling system、 Proc. Int. Conf. EcoBalance. 2010
- [4] 特許第 6091589 号
- [5] 京都大学、平成 29 年度 環境省 セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業委託業務 社会実装に向けた CNF 材料の導入実証・評価・検証～自動車分野～ 成果報告書、(2018)
- [6] 化学工業日報社、16615 の化学商品、化学工業日報社 (2015)

- [7] 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門 社会と LCA 研究グループ・一般社団法人 産業環境管理協会、 LCI データベース IDEA version 2.2 (2016)
- [8] 東京電力、 業務用電力 (契約電力 500kW 以上)、 http://www.tepco.co.jp/ep/corporate/plan_h/plan04.html、 (2019)
- [9] 経済産業省、 スポット LNG 価格調査、 <https://www.meti.go.jp/statistics/cho/slng/gaiyo.html#menu09> (2019)
- [10] 総務省、 平成 23 年(2011 年)産業連関表(確報)、 <https://www.e-stat.go.jp/stat-search/files?page=1&layout=datalist&toukei=00200603&tstat=000001073129&cycle=0> (2015)
- [11] 東京都下水道局、 下水道料金の自動計算、 <http://www.gesui.metro.tokyo.jp/living/life/fee/keisan/jidou/> (2019)
- [12] リマテック株式会社、 料金表、 <https://www.rematec.co.jp/rematec/work/rf/03.html> (2019)
- [13] エコクリーンプラザみやぎ、 産業廃棄物処理標準料金表、 <http://www.m-envi-pc.or.jp/haiki/pdf/H30%20syoriryokin.pdf> (2018)
- [14] 特表 2007-514430 (P2007-514430A) (2007)
- [15] 住友化学、 経営戦略説明会資料、 http://www.irwebcasting.com/20180601/1/4d7b73d51e/media/180601_sumichem_ja_02.pdf (2018)
- [16] 電力中央研究所、 余剰/深夜電力を利用した電解による水素製造の成立性—設備利用率と送電費用の影響評価—、 電力中央研究所報告 T02039 (2003)

その他

[1] 海外動向

セルロースナノファイバー材料の今後の展開、研究開発の方向性を考えるため、海外の CNF に係る状況、政策動向について調査を行った。

(1) [1]-1 各国の政策動向の概要

図Ⅲ-2.2.1.1- 197 は、各国の CNF 関連政策について文献調査を実施した結果を、政策動向、予算、商用化課題、注力分野、支援体制の点から比較概観したものである。

		日本	米国	カナダ	フィンランド	ノルウェー	スウェーデン	欧州連合	韓国
1	政策動向	ナノセルロースロードマップ有無 ●	-	-	-	-	●	-	-
	ナノ技術等先端技術に対する基本方針	2030年に1兆円規模のCNF市場創出	ナノセルロース商用化で地方の雇用を促進	グローバルCNCリーダーを目指す	革新的な技術の振興及び実用化支援	持続可能なソリューション開発、社会課題へ対応	革新的な研究支援で可能な成長を実現	先端技術育成で欧州のグローバル競争力強化	産学連携を推進し、産業現場の課題へ対応
2	予算※1	増減トレンド ↑	(↑)	(↑)	(↓)	↑	(↑)	↑	(↑)
3	商用化課題	技術力向上 ●	●	●	●	●	●	-	●
	評価方法標準化	●	●	-	-	-	●	-	-
	コスト低減	●	●	●	-	-	-	-	●
	ニーズ・市場開拓	●	●	●	●	●	●	-	-
	その他	安全性確保	認知度向上	-	ハリューチェン	ハリューチェン	ハリューチェン	-	-
4	注力分野※2	医薬品・ヘルスケア	- (☆)	- (☆)	- (☆)	◎ (☆)	- (☆)	- (☆)	- (☆)
	自動車	◎ (☆)	- (☆)	- (☆)	-	-	- (☆)	○ (☆)	-
	建築	○ (☆)	◎ (☆)	○ (☆)	- (☆)	- (☆)	- (☆)	- (☆)	-
	エレクトロニクス	- (☆)	- (☆)	- (☆)	- (☆)	-	-	◎ (☆)	- (☆)
	パッケージ	- (☆)	- (☆)	- (☆)	- (☆)	- (☆)	- (☆)	- (☆)	- (☆)
	エネルギー	-	- (☆)	- (☆)	-	- (☆)	-	- (☆)	-
5	支援体制	実証体制	事業推進委員会にて合意形成	N/A	N/A	協業協定を締結	協業協定を締結	成果に関する権利を定めたPJ協定を締結	PO業務を担う主体を設置 山林庁

※1 予算について、R&D全体を対象にしている予算は参考情報のため()書きとしている
 ※2 後段の「国内外の技術実証の分析」にてLevel3 に位置している国のうち、最も件数が多い国を「◎」、次点を「○」としている
 ※3 戦略・計画等に出口候補として言及がある分野を「☆」としている

図Ⅲ-2.2.1.1- 197 国内外の最新動向の比較概観

日本の CNF 政策について諸外国と比較した場合、ナノセルロースロードマップを持ち、2030年の市場規模目標を定めるなど、CNF に注力していることが分かる。その一方、注力分野が自動車、建築、家電と散在していることから、建築分野において、後段で詳述する技術実証の分析にて「Level3：技術優位のあるパイオニア」である件数が米国より少なくなっており、選択と集中が重要となる。

次に、政策動向、予算、商用化課題についてより詳細な比較を行った結果を表Ⅲ-2.2.1.1- 20 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.1- 20 政策動向・予算・商用化課題の要約

国※1	政策動向	対象※2	予算		商用化課題				
			増減動向※3		技術力向上	評価手法標準化	コスト低減	ニーズ・市場開拓	その他
日本(★)	日本は、技術力向上・国際標準化等が課題である中、 2030年にCNF関連材料で1兆円の市場創造を目指している CNFに特化した方針	◎	↑	4省合計のCNF関連予算は2016度112.5億円、2017年度141億円と増加傾向。	●	●	●	●	安全性確保
米国	米国は、技術力向上・標準化が課題である中、 地方の雇用対策 としてナノセルロース開発を推進している	△	→	USDA FSのR&D部門予算は2016年、2017年とも292百万\$(約336億円)で、横ばい状態	●	●	●	●	認知度向上
カナダ	カナダは グローバルCNCリーダー を目指す方針のもと、CNC/CNFの商用化を実現している	△	↑	NRCのR&D投資予算は2014-2015年106百万CAD(約96億円)、2015-2016年に121百万CAD(約109億円)であり、増加傾向	●	-	●	●	-
フィンランド	フィンランドは、製造工程技術力の向上が課題としてある中、 革新的な科学技術育成 という方針のもと検討を行っている	△	↓	TekesのR&D部門予算は2016年381百万€(約502億円)、2017年322百万€(約424億円)で、減少傾向(経済全体の低成長が開発予算減少の要因と想定される)	●	-	-	●	バリューチェーン
ノルウェー	ノルウェーは 持続可能なソリューション開発、社会課題対応 との方針のもと、各プログラムを展開している	○	↑	RCNIによるNANO2021の予算は2016年に92.1百万NOK(約13億円)、2017年130百万NOK(約18億円)で、増加傾向	●	-	-	●	バリューチェーン
スウェーデン(★)	スウェーデンは、製造プロセス向上という課題がある中、 持続可能な成長の牽引策としてCNFを推進している CNFに特化した方針	△	↑	VINNOVAのR&D予算は2015年に4,115百万SEK(約574億円)、2016年に4,679百万SEK(約653億円)と増加傾向	●	●	-	●	バリューチェーン
欧州連合	欧州連合は欧州の グローバル競争力強化 方針のもと、ナノセルロース開発研究への投資・規格標準化に取り組んでいる	○	↑	NMBPの予算は2016年 231百万€ (約304億円)、2017年 255百万€ (約336億円)と増加傾向 ナノテクノロジー予算が多い	●	●	●	-	-
韓国	韓国は、技術力及び価格競争力の向上が課題である中、 産業現場の課題解決 との方針のもと産学連携を推進している	△	↑	2016年2,200億KRW(約22,308億円)、2017年2,383億KRW(約24,164億円)と増加傾向	●	-	●	-	-

※1 ナノセルロースに特化したロードマップを策定している国は、国名に(★)を付与

※2 予算対象について、CNF対象は◎、ナノテクノロジー対象は○、R&D全体対象は△とする

※3 各国通貨は三菱UFJリサーチ&コンサルティングの2017年7月11日のTTSLレートを用いて円換算

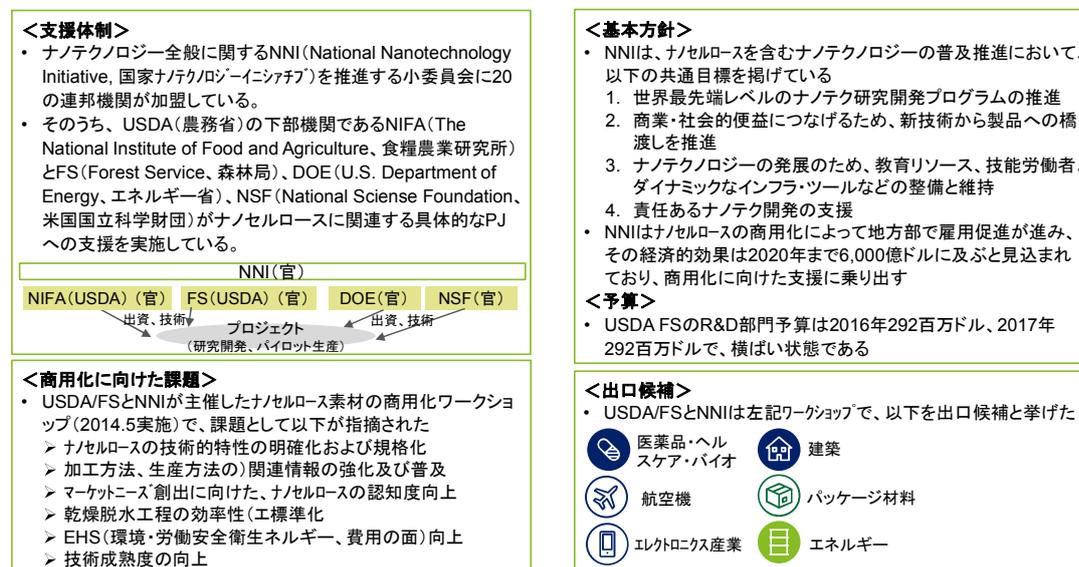
政策動向について CNF に特化した政策方針を掲げている国は日本とスウェーデンの2か国である。予算については、CNF 関連予算の増減傾向としては、米国・フィンランドを除く、大半の国が増加傾向にあった。ただし、CNF のみを対象とした予算を公表している国は日本のみであり、その他はナノテクノロジー、または技術開発に対する予算の中で CNF を位置づけていた。欧州連合は CNF 以外を含むナノテクノロジー全般ではあるが、予算規模が大きいと、注視が必要である。

最後に、商用化課題の視点からは技術力向上やニーズ・市場開拓については多くの国が課題であるとの共通認識を持っていることが分かった。その他の観点について、日本は安全性、米国は認知度向上、フィンランド、ノルウェー、スウェーデンの北欧諸国はバリューチェーンの創出が課題であるとの認識を持っていた。以上を総合すると、日本は CNF に特化した方針を掲げており優位にあるため、スウェーデンや欧州連合を注視しつつ、現状の方針を維持すべきであるといえる。

以下では、各国の政策動向について詳細に述べる。

(2) 米国における政策動向

米国における CNF 関連政策動向を図 III-2.2.1.1-198 に示す。



【参考】1USD = 115.22円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図 III-2.2.1.1-198 米国における CNF 関連政策動向

出典：NNI, "National Nanotechnology Initiative Strategic Plan(2016.10)"、
 "Cellulose Nanomaterials—A Path Towards Commercialization Workshop Report(2014.8)"、
 USDA/FS, "Fiscal Year 2017 Budget Justification", "FY2016 USDA Budget Summary and Annual Performance Plan"、USDA/FS, Forest Products Laboratory, "Nanocellulose Pilot Plant"、

米国は、国家ナノテクノロジーイニシアティブ (NNI: National Nanotechnology Initiative) がナノテクノロジー開発に関する方針を取り纏めている。そのうち、アメリカ農務省 (USDA: United States department of Agriculture) と NNI が主催したワークショップにおいて、商用化に向けた課題として、技術力向上と標準化等を挙げている。そうした中、地方の雇用対策としてナノセルロース開発を推進しており、USDA の下部機関である森林局の開発部門予算は横ばい状態である。出口候補としては医薬品、建設、自動車等を検討している。

表 III-2.2.1.1-21 は、米国における各機関の取り組み状況を示したものである。

表Ⅲ-2.2.1.1- 21 米国における取組状況

番号	機関	方針	期間	取組状況
US-A	NSF	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 上流の研究や教育を支援し、産業界とも連携しつつ技術革新を支援する ➢ 2016年のナノテクノロジー全般への予算は415.1百万ドル 	2007～	<p>2007年より支援を行っており、直近は商業化に向けた支援を行っている</p> <ul style="list-style-type: none"> ➢ 2013年開始のI-Corpsプログラムにてパイロット研究の支援が行われており、2014、2016年にナノセルロースプロジェクトも支援を受けている ➢ 2010年開始の石油製品からの転換等持続可能な化学物質を開発するプログラムにて2014、2015年にナノセルロース開発を取り上げている。 ➢ ナノセルロース関連の事業は6件
US-B	DOE	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 基礎研究とナノ物質、研究設備を重点的に支援する ➢ 2016年のナノテクノロジー全般への予算は330.4百万ドル 	2014～	<p>2014年から商業化に向けた支援を行っている</p> <ul style="list-style-type: none"> ➢ バイオエネルギー技術オフィスが支援したバイオ製油所における一貫パイロットプロジェクトは、2009年より開発を研究に着手し2016年には商業生産に移行している ➢ 建築技術オフィスは2014年に公募を行った建物のエネルギー効率を改善するプログラム(総額1,400万ドル)にて、建築資材へのナノセルロース適用のプロジェクトを採択している ➢ ナノセルロース関連の事業は2件
US-C	NIFA (USDA)	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 基礎研究とナノ物質、ナノデバイス、環境・健康・安全を重点的に支援する ➢ 2016年のナノテクノロジー全般への予算は14百万ドル 	2007～	<p>2007年より積極的にラボレベルの研究を支援している</p> <ul style="list-style-type: none"> ➢ 2007年よりナノセルロース関連研究(主に基礎から応用)への支援を行っており、USDA傘下で最も多くのプロジェクトを支援している ➢ 2017年には最大百万ドル/件、総計9.6百万ドルを持続可能なバイオ素材開発に支援する公募を行っており、リグノ・ナノセルロース開発を優先課題としている ➢ ナノセルロース関連の事業は30件
US-D	FS (USDA)	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 特に木材由来のナノ物質に焦点を当てて、CNCやCNNの量産、特性、改質手法、複合手法等の研究を支援する ➢ 2016年のナノテクノロジー全般への予算は4.5百万ドル 	2007～	<p>2007年よりラボレベルの研究を支援している</p> <ul style="list-style-type: none"> ➢ 傘下のFPL(Forest Products Laboratory,森林製品研究所)にて2010年よりナノセルロースに関する基礎研究を行っている ➢ FPLは2012年には研究者が活用可能なパイロットプラントを設立し、商業化を目指す研究者や企業の研究を支援している ➢ ナノセルロース関連の事業は9件

出典：NNI, “NSET’s Participating Federal Partners”、

NSF, “Fact sheet: I-Corps™ Sites”、

“Dear Colleague Letter: FY2017 Sustainable Chemistry, Engineering, and Materials(SusChEM) Funding Opportunity”、DOE, “Commercialization of Integrated Biorefineries via Synergies between Commodity and High Value Products”、

“Energy Department Invests \$14Million in Innovative Building Efficiency Technologies”、NIFA, “Agriculture and Food Research Initiative- Sustainable Bioenergy and Bioproducts Challenge Area”、USDA, “Forest Products Laboratory”

NNI 加盟の連邦機関のうち、農務省の下部機関である食糧農業研究所 (NIFA : The National Institute of Food and Agriculture) と森林局 (FS : Forest Service)、米国エネルギー省 (DOE : Department of Energy)、米国国立科学財団 (NSF : National Science Foundation) が具体的なプロジェクトへの支援を行っている。

NSF は 2007 年より支援を行っており、直近は商業化に向けた支援を行っている。DOE は 2014 年から商業化に向けた支援を行っている。USDA 傘下の NIFA、FS はともに 2007 年よりラボレベルの研究を支援している。以降、各機関が実施したプロジェクトについて、NSF は US-A、DOE は US-B、NIFA は US-C、FS は US-D とする。

NSF が実施したプロジェクトの一覧を表Ⅲ-2.2.1.1- 22 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.1- 22 プロジェクト一覧：米国・NSF

<div style="text-align: right;"> US-A US-B US-C US-D </div>										
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千USD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
US-34	US-A	University of Massachusetts	N/A	FogKicker: An Anti-Fogging Coating Based on Sustainable Materials	2016-2017	50	自動車、航空、建築、包装    	製品製造	導入実証	ナノセルロースを含むコーティング剤 FogKickerをコーティングすることで、窓など様々な表面での曇りを防止できる。PJでは商品化の可否を判断する。また、ナノセルロースの抽出手法についても進展があり、自動車、航空、建築、包装分野での応用も期待される。
US-35	US-A	University of Massachusetts	N/A	Cellulose Nanomaterials Modified with Conjugated Polymers	2015-2019	558	エレクトロニクス 	部材(複合材)製造	応用	CNFやCNC等と半導体性ポリマーを用いて、シンプルで再生可能な光学・電子センサーを作ることを目指す。新たな複合材の特性特定、反応調査を経て、その優位性を確認する。
US-36	US-A	University of Maryland	N/A	The Science Underpinning Anomalous Scaling Laws of Strength and Toughness in Nanocellulose Materials	2014-2017	400	N/A	部材(複合材)製造	基礎	強度と靱性は両立しづらいが、ナノセルロースを含むナノペーパーの分子構造の解析を通じて、両立を可能とする構造を明らかにし、他の素材への応用を検討する。
US-37	US-A	Stony Brook University	N/A	Novel approach in developing sustainable polymer composites	2014-2015	50	N/A	部材(複合材)製造	実用	NCCをフィラーとすることで、石油由来ではないポリマー複合材を開発する。商品化に向けより安価で大量に製造する手法を検討する。

出典：NSF, “NSF Award Search: Simple Search Results”

NSF は4件のCNF関連のプロジェクトを支援しており、ナノセルロース部材の特質を調査する基礎研究支援とともに、ナノセルロースを含むコーティング剤について、商品化に向けた支援も行っている。

次に、DOEが実施したプロジェクトの一覧を表Ⅲ-2.2.1.1-23に示す。

DOEでは2件のCNF関連のプロジェクトを支援しており、うち1件は初期普及段階にある素材製造のプロジェクトである。

表Ⅲ-2.2.1.1- 23 プロジェクト一覧：米国・DOE

<div style="text-align: right;"> US-A US-B US-C US-D </div>										
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千USD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
US-32	US-B	American Process Inc.	-	Commercialization of Integrated Biorefineries via synergies between commodity and high value products	2009-2016	N/A	N/A	素材製造	初期普及	バイオ精油所にて、粗糖、バイオ燃料、バイオ化学物質、ナノセルロースを同時に製造する。本プロジェクトでは現状の3.5 bd/dから50bd/dまでスケールアップをめざす。2016年に稼働を開始、規模拡大と本格普及に当たっては、原料確保が課題である。
US-33	US-B	Fraunhofer Center for Sustainable Energy Systems	Atlas Roofing Corporation	Development of a Bio-Based, Inexpensive, Noncorrosive, Nonflammable Phenolic Foam for Building Insulation	2015-2016	749	建築 	部材(複合材)製造	実用	建築分野での断熱材への適用を目指し、ナノセルロースを用いてフェノール樹脂発泡体の強度向上、ガス拡散の低減を目指す。曲げ強度は50%まで向上、圧縮強度は20%上昇を達成した。

出典：DOE資料

表Ⅲ-2.2.1.1- 24 プロジェクト一覧：米国・USDA (1/2)

US-A US-B US-C US-D

番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千USD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
US-04	US-C	UNIVERSITY OF MAINE	N/A	Renewable Nanocomposites Made From Lignocellulosic Fillers And Transparent Polymer Matrices	2012 - 2017	730	エレクトロニクス、パッケージ	部材(複合材)製造	応用	フレキシブルディスプレイ、食品包装、バリアフィルム、窓への適用を念頭に置き、CNC、CFN、BC等ナノセルロースファイバーの製造・機能化・特微化すること、樹脂複合材の製造・物性特定に取り組む。パイロット規模のスプレー乾燥設備を導入する。
US-05	US-C	SAES - UNIVERSITY OF TENNESSEE	4社と協業	Value Added Chemicals and Materials from Biomass	2012- 2017	17,334	N/A	素材製造、部材(複合材)製造	応用	上流から下流まで一貫したバイオ精製プロセスを作り、バイオ燃料やその他の化学物質として活用する。特にリグニンを前駆体とすることに力点を置く。炭素繊維の複合に有用な新たな化学物質の検討も行う。ナノセルロースを基盤としたスポンジ状のエアゲルを統合、自身の64倍もの油等を吸収することを確認した。
US-10	US-C	UNIVERSITY OF GEORGIA	N/A	Application Of Nanocellulose And Enzyme Inhibitors As Dietary Interventions For Health Benefits	2013/1/18 - 2018/6/30	196	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	応用	医療用途、特に糖尿病や肥満の治療手法の開発が目的であり、NFCの吸着力に注目し、エアゲル状のナノセルロースを用いて胃腸の油分を取り除く手法(油分除去剤の開発)を検討し、実験により効果を確認する。
US-11	US-C	SAES - UNIVERSITY OF MAINE	N/A	Increasing Maine Forest Product Diversity	2013- 2018	254	N/A	素材製造	基礎	メイン州における木材製品の活用を多様化する手法を検討する。その一環として、NFCの機械的特質を調査する。
US-12	US-C	SAES - UNIVERSITY OF TENNESSEE	N/A	Biobased Fibrous Materials and Cleaner Technologies for a Sustainable and Environmentally Responsible Textile Industry	2013- 2018	1,317	その他用途(繊維)	素材製造、部材(複合材)製造	応用	繊維業界において、安価な農業副産物、特にDDGS(穀物蒸留粕)を活用し、石油製品に代わる、土に還る廃棄に問題の少ない植物由来のプラスチック製品を開発する。農業副産物から、イオン溶液を用いて純度の高いナノセルロースを取り出す。
US-13	US-C	AGRICULTURAL RESEARCH SERVICE	N/A	Blow Spinning of Agricultural-Based Nanofibers for Value-Added Agricultural Applications	2014- 2018	260	N/A	素材製造、部材(複合材)製造	応用	(エレクトロスピンニングではなく)ブロースピニング法をもちいて農業副産物や海洋副産物から親水コロイド状のナノファイバーを取り出し、またPLAとの複合を検討する。
US-14	US-C	ALGAPERTS LLC	N/A	Cultivation of Filamentous Green Algae for High Value Industrial Products	2015- 2016	9	N/A	素材製造	応用	木材や植物からではなく、藻類からのナノファイバーの生成を目指す。なかでも、セルロースを多く含むサヤミドロからのナノファイバーの取得に挑戦中であり、熱を用いる方式を検討している。
US-15	US-C	UNIVERSITY OF CINCINNATI	N/A	Nanocrystalline Cellulose Based Piezoelectric Materials For Energy Sustainability	2015- 2017	63	自動車、医薬品・ヘルスケア・バイオ、エレクトロニクス	部材(複合材)製造	応用	再生可能な植物資源、特にNCCを用いて、自動車や医療分野、コンピューターで用いられる圧電性の物質(NCC複合材とNCCナノブラシ)を開発し、センサーやアクチュエーターなどの産業機械に適用する。
US-16	US-C	SAES - UNIVERSITY OF MISSOURI	N/A	Enhancing Microbial Food Safety by Risk Analysis	2015- 2017	N/A	パッケージ	部材(複合材)製造	応用	食品の安全性確保のため、分子レベルでの技術を用いて有害物質の検知を行う。ナノセルロース等のナノ物質の病原菌への反応を調査し、食品包装への適用可能性を検討する。
US-17	US-C	PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY, THE	N/A	Electrospinning of Reinforced and Functionalized Starch Fibers	2015- 2018	212	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	応用	医療や農業で活用できるバイオ素材の物質(不織布)を開発することを目指す。カチオン性澱粉の布にナノファイバーを追加することで引っ張り強度を向上できることを確認した。
US-18	US-C	SAES - UNIVERSITY OF GEORGIA	N/A	Biobased Fibrous Materials and Cleaner Technologies for a Sustainable and Environmentally Responsible Textile Industry	2015- 2018	8	医薬品・ヘルスケア・バイオ、その他用途(繊維)	部材(複合材)製造	応用	医薬品分野や繊維分野にて用いられる生物分解可能なポリエステル、機能性コーティング剤、効果的に染料を取り除く技術を開発する。植物から抽出したNCを用いて、コットン等布のコーティング剤を開発する。
US-19	US-C	SAES - UNIVERSITY OF CALIFORNIA AT DAVIS	N/A	Natural fibers and biobased polymers: new structures and functions	2015- 2019	463	N/A	素材製造、部材(複合材)製造	応用	木材ではなく、農業残渣からのナノセルロースを取得し、ゲルやフィルム、コーティング剤への展開を研究する。稲わらから効率的にナノセルロースを生成し、フィルムに加工することができた。
US-20	US-C	SAES - UNIVERSITY OF MAINE	N/A	Large volume applications of cellulose nanomaterials	2015- 2020	190	建築	部材(複合材)製造、製品製造	実用	パーティクルボード(建築材)に用いられている合成樹脂をCNFにて代替すること、またCNFを用いたラミネート紙の開発を目指す。どちらも量産化を目指し、とくに脱水、接着メカニズムの検討を進める。
US-21	US-C	SAES - WEST VIRGINIA UNIVERSITY	N/A	Advanced applications for nanomaterials from lignocellulosic sources	2015- 2020	124	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	基礎	医療分野での活用を念頭に置いて銅ナノ分子以外の物質をセルロースに吸着させ、放出させることの可能性を調査、併せて細胞取込・特殊性・細胞毒性を調査する。
US-22	US-C	SAES - OREGON STATE UNIVERSITY	N/A	Engineering for food safety and quality	2015- 2020	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	応用	品質を保持し、病原体を寄せ付けないことで食品の安全性を高めることを目指す。ナノセルロースやNCCを用いたコーティングが品質保持に寄与することを確認した。

表Ⅲ-2.2.1.1- 25 プロジェクト一覧：米国・USDA (2/2)

										US-A	US-B	US-C	US-D
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千USD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要			
US-23	US-C	SAES - SOUTH DAKOTA STATE UNIVERSITY	N/A	The Science and Engineering for a Biobased Industry and Economy	2016-2018	N/A	パッケージ、医薬品・ヘルスケア・バイオ、建築 	素材製造	応用	バイオマス生産にかかるモデリングやシステムを構築し、より効率よく様々な植物からナノセルロースを取り出す技術を開発する。コーンとコードグラスからの抽出の可能性を探っており、食品包装やバイオ医療、建築業界への適用を検討する。			
US-24	US-C	FRST - STATE UNIVERSITY OF NEW YORK-FORESTRY SCHOOL	N/A	Multi-Functional Cellulose "Nanomers" Derived from Biorefinery Waste	2016-2018	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	素材製造	応用	バイオ医療やバイオ技術を目的として、木質パルプからの効率的なNFCやCNCの解繊・分離手法を検討し、NFCの定義を統合するための戦略を検討する。酵素分解処理の前処理として熱水分離法(HWE)等を組み合わせた処理を行う。			
US-25	US-C	UNIVERSITY OF GEORGIA RESEARCH FOUNDATION, INC	N/A	Behavior of nanobiomaterials in the Gastrointestinal Tract and Their Risk Assessment	2016-2019	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	製品利用	基礎	CNF等のナノ素材が、それらを用いた食品包装を通じて、胃に摂取された場合の動きや人体への影響を調査する。人口胃やマウスを用いた調査も行う。			
US-22	US-C	SAES - OREGON STATE UNIVERSITY	N/A	Engineering for food safety and quality	2015-2020	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	部材(複合材)製造	応用	品質を保持し、病原体を寄せ付けないことで食品の安全性を高めることを目指す。ナノセルロースやNCCを用いたコーティングが品質保持に寄与することを確認した。			
US-23	US-C	SAES - SOUTH DAKOTA STATE UNIVERSITY	N/A	The Science and Engineering for a Biobased Industry and Economy	2016-2018	N/A	パッケージ、医薬品・ヘルスケア・バイオ、建築 	素材製造	応用	バイオマス生産にかかるモデリングやシステムを構築し、より効率よく様々な植物からナノセルロースを取り出す技術を開発する。コーンとコードグラスからの抽出の可能性を探っており、食品包装やバイオ医療、建築業界への適用を検討する。			
US-24	US-C	FRST - STATE UNIVERSITY OF NEW YORK-FORESTRY SCHOOL	N/A	Multi-Functional Cellulose "Nanomers" Derived from Biorefinery Waste	2016-2018	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	素材製造	応用	バイオ医療やバイオ技術を目的として、木質パルプからの効率的なNFCやCNCの解繊・分離手法を検討し、NFCの定義を統合するための戦略を検討する。酵素分解処理の前処理として熱水分離法(HWE)等を組み合わせた処理を行う。			
US-25	US-C	UNIVERSITY OF GEORGIA RESEARCH FOUNDATION, INC	N/A	Behavior of nanobiomaterials in the Gastrointestinal Tract and Their Risk Assessment	2016-2019	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	製品利用	基礎	CNF等のナノ素材が、それらを用いた食品包装を通じて、胃に摂取された場合の動きや人体への影響を調査する。人口胃やマウスを用いた調査も行う。			
US-26	US-C	SAES - UNIVERSITY OF MISSOURI	N/A	Increasing the safety of foods by rapid molecular detection of foodborne pathogens and the use of novel antimicrobials	2016-2020	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	部材(複合材)製造	応用	食品の安全性を高めるため、食物に潜む有害物質の検知技術の向上を目指す。食品包装に付与する検知技術の構成要素とすべく、ナノセルロースの病原菌に対する反応を、他のナノ素材とともに調査する。			
US-27	US-C	SAES - AUBURN UNIVERSITY	N/A	Development of Nanocellulose-based Hybrid Fuel	2016-2020	N/A	エネルギー 	部材(複合材)製造	基礎	ナノセルロースをガソリンに混合し、バイオガソリンを開発する。新たに開発する本方式であれば現在主流のバイオ燃料とは異なり、変換せずにナノセルロースをそのままガソリンに混合することができる。ナノセルロースの生成・改質手法と燃焼効率の関係も調査する。			
US-28	US-C	CLEMSON UNIVERSITY	N/A	Transforming Nanocellulose Into an Advanced Biorenewable Reinforcement With Hyperbranched Polymers	2016-2021	26	自動車 	部材(複合材)製造	応用	自動車への適用を念頭に置いて、より強度のある、超分岐ポリマーとナノセルロースの複合構造をデザインし、またより分散度を高めた超臨界射出成型の手法を提案する。			
US-29	US-C	SAES - UNIVERSITY OF ARKANSAS	N/A	Impacts of Biotic and Abiotic Stress on Forest Trees and Plant Communities	2016-2021	156	N/A	素材製造	基礎	木材へのストレスの影響という新たな視点で調査する。ナノセルロースを製造する際のストレスの影響やコントロール方法を調査する。より効率よく質の良いナノセルロースを製造するに適した木材や生育環境などについて、ナノセルロース製造者に示す。			
US-30	US-C	SAES - SOUTH DAKOTA STATE UNIVERSITY	N/A	New Biorefinery: Value added products from Biomass and Nanobiotechnology of Sustainable Agriculture	2016-2021	N/A	パッケージ、医薬品・ヘルスケア・バイオ 	部材(複合材)製造	基礎	持続可能な農業を目指して4分野にて基礎的な検討を進める。うち3点目で、ナノクリスタルを用いて、複合材の補強や脱酸素食品包装パッケージを開発、4点目ではバイオセンサーを開発し、病気の予防などに役立てる。			
US-31	US-C	SAES - AUBURN UNIVERSITY	N/A	Nanocellulose-based materials for novel applications	2017-2022	N/A	建築、パッケージ、その他用途(水浄化) 	部材(複合材)製造	実用	地元のリグのセルロース資源を用いて、NCとNFCを製造する技術を整理する。ナノ素材を、建築業界における合板や、フィルムを用いた包装材や水浄化フィルターに適用した際の、素材の化学構造と効果の関係性を検証し、試作品による性能テストも実施する。			

出典：USDA, “REEISHome” より作成

部素材のラボレベルの開発や医薬品・ヘルスケア・バイオ、エネルギーから自動車用途と幅広い研究を支援している。

Forest Service (FS)が実施した2件のCNF関連プロジェクトの一覧を表Ⅲ-2.2.1.1-26に示す。

FSでは経済モデルを用いたナノセルロース生産規模拡大の影響の試算を行う上流の森林資源管理に関するラボレベル研究等を支援している。

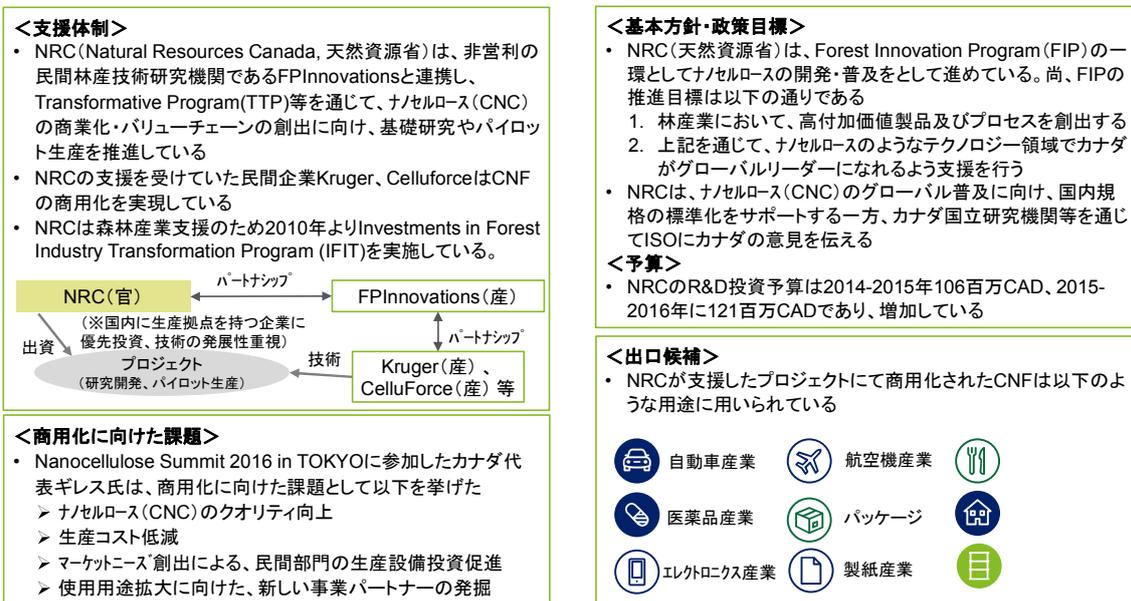
表Ⅲ-2.2.1.1-26 プロジェクト一覧：米国・FS

											US-A	US-B	US-C	US-D
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千USD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要				
US-01	US-D	FOREST PRODUCTS LABORATORY	N/A	Analyze And Project The Impact Of Potential Changes In Market Structure, Technology, And Policy On U.S. Timber Markets And Forest Management	2012 - 2017	N/A	N/A	素材製造	基礎	経済モデルを用いて、技術変革の影響や林業分野の政策を考慮したうえで、米国森林産業の木材生産量と消費量を推定する。ナノセルロース生産規模拡大の影響も試算する。(これらの成果は生産計画の策定に影響する)				
せUS-02	US-D	PACIFIC SOUTHWEST RESEARCH STATION	N/A	Enzymatic And Microbial Processing Of Wood And Wood Fiber To Fuels, Nanocellulose And Other Chemicals	2012 - 2017	N/A	N/A	素材製造	応用	バージン木材、リサイクル材等を原料として、リグノセルロースからはナノセルロースを、木糖からはバイオ燃料を得る際の、酵素処理に関する研究を行う。酵素を用いた表面修飾がナノセルロース等新製品の開発に有効である。				

出典：USDA, ”Forest Products Laboratory”

(3) カナダにおける政策動向

カナダにおける CNF 関連政策動向について、図Ⅲ-2.2.1.1- 199 に示す。



【参考】1CAD = 90.18円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図Ⅲ-2.2.1.1- 199 カナダにおける CNF 関連政策動向

出典：Natural Resources Canada, “Cellulose nanocrystals”、FP Innovations, “FP Innovations ” ” Forest Innovation Program”、Canadian Council of Forest Ministers, “Forest Sector Innovation in Canada2015”、ナノセルロースフォーラム事務局「Nanocellulose Summit 2016 in TOKYO 資料集

カナダは政府組織の天然資源省（NRC：Natural Resources Canada）、民間の研究機関FP Innovations が連携し、各種プログラムを通じて、研究開発を支援している。特に NRC は、グローバル CNC リーダーを目指す方針のもと、一部では CNC/CNF の商用化を実現している。商用化促進に向け生産コスト低減、使用用途拡大等の課題を念頭に置いて、自動車、航空機、食品、医薬品、パッケージ、航空、エレクトロニクス、製紙、エネルギーと幅広い用途への展開を検討している。

次に、カナダにおけるプログラム一覧を表Ⅲ-2.2.1.1- 27 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.1- 27 プログラム一覧：カナダ

番号	機関	プログラム	プログラムの最終目標と目的	期間	取組状況
C-A	NRC	IFIT	<ul style="list-style-type: none"> 森林産業における新技術開発への支援を行う 2010年から28件を支援、うち8割が新たな製品の開発につながっている 2014年の予算は90.4百万CAD(4か年) 返還不要の資金は、カナダに一つ以上の生産拠点を有する企業を対象とし、拠出する 	2010年～	<ul style="list-style-type: none"> 2013年には、FPInnovationsと連携し、商業プラントへの支援を実施、商品化につながっている
C-B	NRC	TTP	<ul style="list-style-type: none"> カナダの森林産業の競争力向上を目指す ナノテクノロジー等を活用した、ランバーやパルプ等の伝統的な製品の新たな活用方法の開発 バイオ燃料、バイオケミカル、バイオポリマーなどの非伝統的な製品の森林産業への導入 	N/A	<ul style="list-style-type: none"> FPInnovationsと連携し、パイロットスケールの設備導入を支援 設備はカナダ全域に位置しており、効果やリスク、コストの検証に活用されている 2014年から2016年で15件のプロジェクトが実施されている
	NRC	FIP	<ul style="list-style-type: none"> カナダ森林産業における、商業化前の連携を支援することを目的とする 商業化を促進するための、国内外の基準の整備も支援対象とする 2012年の予算は105百万CAD(2か年)、2013年に92百万CAD(5か年)追加 	2012年～	<ul style="list-style-type: none"> TTPとCanadian Wood Fibre Centre(CWFC)の連携を支援 TTPと中小企業向けの支援プログラムValue to Wood Programを連携させ、NCC開発を支援

出典：National Resources Canada, “Forest Innovation Program”
 “Transformative technologies” “IFIT-Funded projects”

カナダにおいては NRC が FP Innovations と連携し、Forest Innovation Program (FIP) や Transformative Program(TTP)を通じて、パイロットプラントや商業プラントの導入を支援している。なお、FIP については個別プロジェクトの詳細情報は非公開であり、文献調査では入手不可のため、下記プロジェクト一覧には掲載していない。

上述のプログラムの下、カナダにおいて実施された CNF 関連のプロジェクト2件の一覧を表Ⅲ-2.2.1.1- 28 に示す。2件とも、NRC の支援を受けた後、商業生産に移行しており、パッケージや建築、航空、自動車、石油ガス等、様々な業界へ展開されている。

表Ⅲ-2.2.1.1- 28 プロジェクト一覧：カナダ

C-A C-B

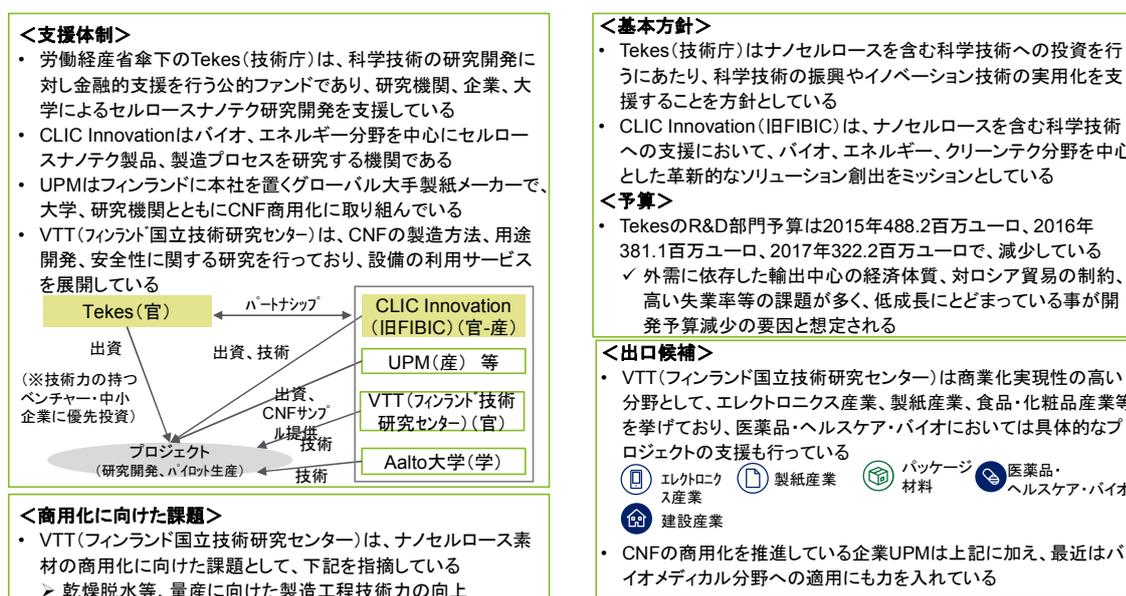
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千CAD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
C-1	C-A	Kruger Biomaterials Inc.	FP Innovation	Cellulose filament demonstration, application development and commercialization	2013-2016	43,600	パッケージ、建築、航空、自動車、石油ガス等	素材製造	初期普及	樹脂補強材として活用するため、セルロースフィラメントを製造する、デモンストレーションプラントを設置、2014年6月に稼働しており、生産量は年間1,825tである。FiloCellという商業名で製造、販売を行っている。カナダ国内の他の製紙工場へも展開可能な手法を開発した。用途としては樹脂との複合材(熱可塑、熱硬化双方)、コーティング剤、パッケージ、建築剤、接着剤等があり、航空業界や自動車業界、石油ガス業界での活用も考えられる。
C-2	C-B	CelluForce	-	The nanocrystalline cellulose (NCC) plant	2014-2016	N/A	石油ガス、製紙、建築、医薬品・ヘルスケア・バイオ、食品、エレクトロニクス	素材製造	初期普及	NRCの支援を受け、ケベック州にNCCの商業プラントを建設、2016年以降CelluForce NCCとして販売している。用途としては石油ガス探掘剤、接着剤、製紙への添加剤、セメント添加剤、プラスチックへの添加剤、塗料・コーティング剤、化粧品、医療機器、食品、エレクトロニクスが候補とされている。

出典：Natural Resources Canada, “Strength from wood”, “Squeezing more value from trees”,
 Kruger Inc., “Accueil-Biomaterials”

(4) フィンランドにおける政策動向

フィンランドにおける CNF 関連政策動向について図 III-2.2.1.1- 200 に示す。

フィンランドは、技術庁 (Tekes) や研究機関の CLIC Innovation、民間の製紙会社である UPM、フィンランド国立技術研究センター (VTT) が取組を進めており、商用化・量産化に向けて乾燥・脱水等の製造工程技術力の向上を課題として認識している。Tekes は革新的な科学技術を育成するという方針のもと、ナノセルロース開発を支援しており、その研究開発予算は減少傾向にあるものの、経済全体が低成長にとどまっていることが要因と想定される。出口候補としては、エレクトロニクス、製紙、パッケージ、医薬品・ヘルスケア・バイオ、建設等多様な産業での適用を検討している。



【参考】1EUR = 131.64円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図 III-2.2.1.1- 200 フィンランドにおける CNF 関連政策動向

出典：CelluForce, “Nano Crystalline Cellulose manufacturing expert”、Tekes, “Finnish Funding Agency for Innovation”、CLIC Innovation, “CLIC Innovation”、The Biofore Company, “UPM”、VTT, “Nanocellulose film”、日本政策投資銀行、「新素材として注目されるセルロースナノファイバー (2016.3.17)」、Statistic Finland, “Government R&D funding in the state budget2017”、“Government R&D funding in the state budget2016”、“Government R&D funding in the state budget 2015”、外務省「フィンランド基礎データ」

フィンランドのプログラム一覧を表 III-2.2.1.1- 29 に示す。

フィンランドでは Tekes が中心となり、Innovative Cities (F-A)、BEAM (F-B)、BioNets (F-C) といったプログラムを通じて、CNF 関連のプロジェクトを支援している。Innovative Cities、BEAM とも、国際市場への展開を視野に入れている点が特徴である。なお、CLIC は個別プロジェクトの詳細情報は非公開であり、文献調査では入

手不可のため、下記プロジェクト一覧には掲載していない。

表Ⅲ-2.2.1.1- 29 プログラム一覧：フィンランド

番号	機関	プログラム	プログラムの最終目標と目的	期間	取組状況
F-A	Tekes	Innovative Cities (INKA Programme)	<ul style="list-style-type: none"> 国と諸都市が連携し、国際市場に向けて製品やサービスの展開を目指す企業を育てることを目指す 予算は約30百万Euro/年、管理責任はTekesが負っている 	2014-2020	<ul style="list-style-type: none"> バイオエコノミー、持続可能なエネルギーソリューション、サイバーセキュリティ、健康、スマートシティの5分野で5都市を選定し、支援を行っている
F-B	Tekes	BEAM – Business with impact	<ul style="list-style-type: none"> 開発途上国における新たな持続可能なビジネスを創出すること、途上国における生活水準の向上に資することを旨とした、Tekesとフィンランド外務省の共同プログラム フィンランド企業が開発途上国において、革新的な技術を展開する支援を行う(予算は総額50百万ユーロ、ローン含む) 	2015-2019	<ul style="list-style-type: none"> 2016に、ナノセルロースを用いたフィルターの開発しインドでの展開を目指すUPMのプロジェクトを採択している
F-C	Tekes	Smart & Green Growth > BioNets	<ul style="list-style-type: none"> Smart & Green Growth全体の予算は150百万ユーロ、フィンランドにおいて革新的なビジネスシステム、新たなバイオエコノミー技術を広め、循環経済を創出することを旨とする BioNetsは、R&Dとビジネスをつなぐプラットフォームづくり、またパイロット設備・デモ設備への支援を行う 	2016-2018	<ul style="list-style-type: none"> ナノセルロース関連では2016年に医薬品・ヘルスケア分野で、ネットワークング、応用部材の支援を行っている
-	CLIC	Advanced cellulose to novel products (ACEL)	<ul style="list-style-type: none"> 木から創出されるセルロース繊維について、繊維業界、熱可塑性複合材、カチオン経済への展開を支援する 望ましい特性を持った物質を創生するべく、解繊方法にも着目する 企業における材料試験の手法についても開発を行う 	N/A	<ul style="list-style-type: none"> 以下4Working Packagesにて検討中 <ul style="list-style-type: none"> WP1セルロース繊維の反応 WP2イオン溶液を用いた繊維の開発 WP3パッケージ・自動車・家具・建築分野を目的とした複合材の開発 WP4ネットワークング

出典：Tekes, “Innovative Cities” “BEAM-Business with Impact” “BioNets-Network and Profit”

上記のプログラムの下、フィンランドにおいて実施されたプロジェクトについて表Ⅲ-2.2.1.1- 30に示す。

医薬品・ヘルスケア・バイオ分野を中心に開発が進められており、インドにおける展開を視野に入れたプロジェクトも実施されている。

表Ⅲ-2.2.1.1- 30 プロジェクト一覧：フィンランド

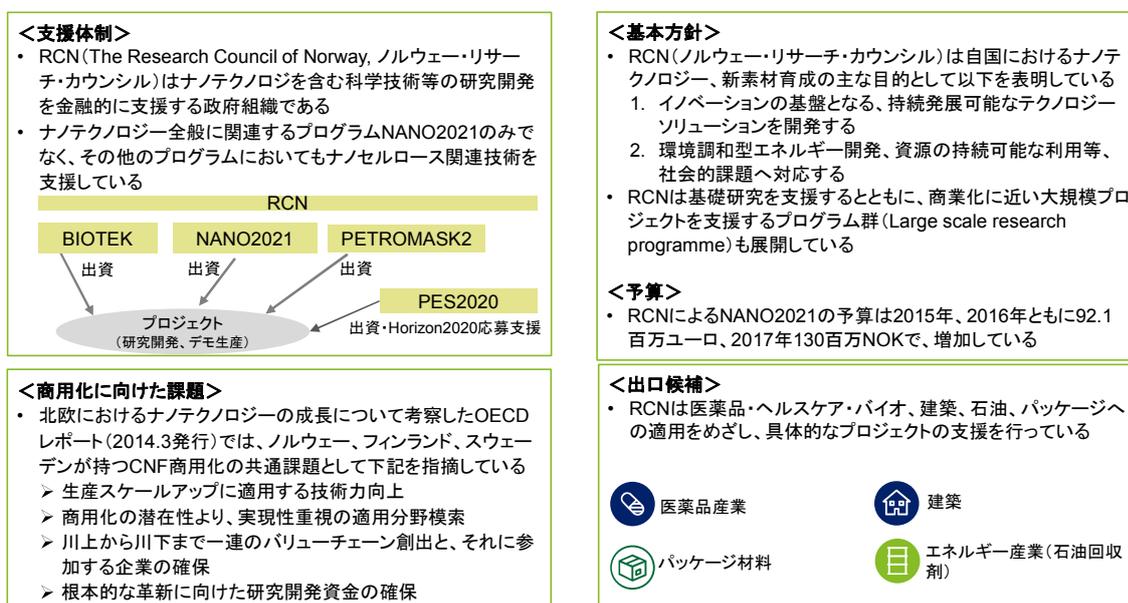
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千€)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
F-02	F-A	University of Eastern Finland,	N/A	SafeWood	2016-2017	495	N/A	部材製造	応用	森林保全に際し、化学改質したタンニンや pyrolysis liquid fractions、ナノセルロース等の保全物質を木材へ固定化する等の手法を検討する。本手法のコンセプトを固め、今後の検討の基礎とする。
F-01	F-B	Aalto-korkeakoulu äätiö	Betulum Oy, Teollisuuden Vesi Oy,	CelluClean: Affordable nanocellulose based non-electrical filters to eliminate microbial contamination and harmful compounds from drinking water and waste water	2016-2018	307	医薬品・ヘルスケア・バイオ	製品製造	実用	インドにおける適用をめざし、ナノセルロースを用いて、水浄化装置を製造する。残りの浄化能力を示すようなセンサーも搭載する。
F-03	F-C	UPM-Kymmene Oyj	N/A	Nanoskin	2016-2018	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	応用	医療用途にて活用可能性があるナノセルロースについて、傷の治療への応用を検討する。ナノセルロースの活用は、UPMの森林分野における新たな重要ビジネスとして位置付けている。
F-04	F-C	UPM-Kymmene Oyj	N/A	Wood-to-biomedical - platform for building a new Finnish ecosystem	2017-2018	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	基礎	ナノセルロースの、医薬品用途への応用をめざし、中小企業や医療関係者のネットワークを構築する。またナノセルロースやその他木質由来の製品の用途や診断ツールとしての適用可能性を研究する。

出典：Tekes, “Open datastore house-Projects each for public research and corporate projects in Tekes programs”

(5) ノルウェーにおける政策動向

ノルウェーにおける CNF 関連政策動向を図 III-2.2.1.1- 201 に示す。

ノルウェーは、研究開発を金融的に支援する政府組織ノルウェー・リサーチ・カウンシル (RCN, The Research Council of Norway) が中心となり支援を行っている。イノベーションの基礎となる持続可能なソリューションを開発し、資源の持続可能な利用といった社会課題に対応することを目的とし、ナノテクノロジーや新素材の育成に取り組んでいる。RCN は医薬品、建築、パッケージ材料のほか、石油業界等をターゲットとし、各プログラムを展開している。



【参考】1NOK = 14.0円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図 III-2.2.1.1- 201 ノルウェーにおける CNF 関連政策動向

出典：The Research Council of Norway, “Homepage-The Research Council of Norway”、OECD, “Impact of nano technology on green and sustainable growth :Micro-and nanofibrillated cellulose” (2014. 3. 13)

ノルウェーにおけるプログラム一覧を表 III-2.2.1.1- 31 に示す。

ノルウェーは、RCN が CNF に関連するプログラムを展開しており、BIOTEK2021 (N-A) や NANO2021 (N-B) にて商業化に近い大規模プロジェクトの支援を行っている。その一方で、PETROMASK2 (N-C) で石油分野における基礎・応用研究を支援し、PES2020 (N-D) で Horizon2020 への応募を支援するなど基礎力の向上も支援している。

表Ⅲ-2.2.1.1- 31 プログラム一覧：ノルウェー

番号	機関	プログラム	プログラムの最終目標と目的	期間	取組状況
N-A	RCN	Large-scale Programme for Bioteknologi for verdiskaping, (BIOTEK2021)	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 農業、海洋、産業、ヘルスセクターにおける研究成果をバリューチェーンの創出につなげることを目的とし、大規模で商業化における課題がより明確になった案件の支援を重点的に行う ➢ 初年度2012年の予算は145百万NOK 	2012-2021	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 2015年に医薬品・ヘルスケア分野でナノセルロースを接着剤・吸収剤等を開発し、海洋バイオ会社の設立を目指すプロジェクトを採択している ➢ 2017年までに457プロジェクトに計846百万NOK拠出している
N-B	RCN	Large-scale Programme for Nanotechnology and Advanced Materials (NANO2021)	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 基礎研究を行うこと、革新的な応用技術を開発し産業レベルでの問題解決の基礎を構築することを目指す ➢ 10年間の総額予算は923百万NOK ➢ エネルギー、気候変動、医療、天然資源、健康分野を優先分野とする 	2012-2021	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 2014年には製紙会社の工場におけるパイロット規模のプラントを導入するプロジェクトを採択している ➢ 2017年までに377プロジェクトに計619百万NOK拠出している
N-C	RCN	Large-scale Programme for Petroleum Research (PETROMAKS2)	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 環境影響を低減させ、既存油田からの回収率向上、新たな油田の開発、より費用対効果がよい探掘技術に関する、基礎・応用研究を支援する。 ➢ 初年度2013年の予算は239百万NOK 	2013-2022	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 2015年にナノセルロースを用いて油の回収率向上を目指すプロジェクトを採択している ➢ 2017年までに728プロジェクトに計1,416百万NOK拠出している
N-D	RCN	Project Establishment Support directed towards H2020 (PES2020)	<ul style="list-style-type: none"> ➢ ノルウェーからのHorizon2020応募者を支援することが目的 ➢ Horizon2020は競争の激しいプログラムであり、応募や獲得に当たってはノウハウと時間が必要となるため、その応募準備を支援する 	2014-2020	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 2014年に3Dプリンティングによる複合材の製造を目指すプロジェクトを採択している ➢ 2017年までに1,183プロジェクトに計383百万NOK拠出している

出典：The Research Council of Norway,“Homepage-BIOTEK2021”“Homepage-NANO2021”“Homepage-PETROMAKS2”“Project Establishment Support directed towards H2020-The Research Council of Norway”

上記のプログラムの下、ノルウェーにおいて実施されたプロジェクトの一覧を表Ⅲ-2.2.1.1- 32 に示す。

BIOTEK2021 (N-A) 1件や NANO2021 (N-B) 3件では接着剤や増粘剤など、CNF の高粘度である点に注目したプロジェクトが多く、ターゲット分野としては石油業界を検討している。PETROMASK (N-C) 1件では石油業界でのプロジェクトを、PES2021 (N-D) 1件では 3D プリンティングをナノセルロース製造に適用するプロジェクトの Horizon2020 への応募を支援している。

表Ⅲ-2.2.1.1- 32 プロジェクト一覧：ノルウェー

											N-A	N-B	N-C	N-D
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(百万NOK)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要				
N-04	N-A	UNIVERSITETET I BERGEN	N/A	Ciona nanocellulose for large volume and high value applications	2015-2017	10	医薬品・ヘルスケア・バイオ	素材製造、部材製造	応用	効率、経済性、環境フットプリントを最小化するために、Cionaセルロースとナノセルロースの調製を最適化する。産業界のパートナーと協力して、大量の接着剤、吸水性、コーティング、および医療関連のアプリケーションを開発する。海洋バイオ会社を設立も目指す。				
N-01	N-B	PAPIR OG FIBERINSTITUTTET AS	N/A	The NORwegian nanoCELLulose Technology Platform	2013-2018	25	パッケージ、石油産業	素材製造、部材製造	基礎	今後のプロジェクトの基礎となるよう、木材や森林業・農業残渣を用いたCNCとCNFの製造、変性処理、形態の管理、化学的構造や三次元構造に関するプラットフォームを形成するものであり、用途としては紙や包装材分野、石油産業、再利用を検討する。				
N-03	N-B	TREKLYNG EN HOLDING	N/A	Nanocellulose Production in a holistic Biorefinery approach	2014-2017	9	石油産業	素材製造	導入実証	石油探掘現場でのテスト使用に提供すべく、デモンストレーション規模の設備を建設し、ナノセルロースを製造する。原料としては化学パルプと木質チップ双方を検討する。				
N-06	N-B	Instituttsektor / Øvrige forskningsinstitutter / RISE PFI AS	N/A	Development of high-performance viscosifiers and texture ingredients for industrial Applications based on Cellulose Nanofibrils (CNF)	2015-2018	9.7	建築	部材(複合材)製造	基礎	セルロースナノファイブリルを基盤とした工業用高粘度増粘剤およびテクスチャー成分を開発し、セメントやコンクリートの改良に役立てることを目指す。ナノセルロース分散液、エマルジョン、コロイド、ゲルに関する基礎研究を行う。				
N-05	N-C	Instituttsektor / Øvrige forskningsinstitutter / RISE PFI AS	N/A	Green high performance systems for Enhanced Oil Recovery	2015-2018	12.3	石油産業	部材(複合材)製造	基礎	ナノセルロースは、粘度を増加させることによって、単独で油回収率を高めることができる。ナノセルロースと他の添加剤とを組み合わせることにより、油回収促進(EOR)に対する相乗効果を得ることができる。このプロジェクトCNFをEORに用いた際の、洪水能力、相乗的レオロジー調整、細孔橋渡しおよび微生物劣化に対する耐性など基礎的事項を調査・評価する。				
N-02	N-D	RISE PFI AS	N/A	3D printing of nanocellulose-based biocomposites	2014-2016	0.04	N/A	部材(複合材)製造	応用	事業目的はナノセルロース強化繊維の品質向上であり、バイオコンポジット製品の使用の幅を広げるために、3Dプリンティングによる構造化を試みる。(Horizon2020への応募を支援するプログラムにて採択)				

出典：The Research Council of Norway, “Project Search”

(6) スウェーデンにおける政策動向

スウェーデンにおける CNF 関連政策動向を図 III-2.2.1.1- 202 に示す。

スウェーデンは、OECD レポートにて指摘のあった製造プロセス向上という課題がある中、政府組織 VINNOVA、民間の研究機関 Innventia（現 RISE）、スウェーデン王立工科大学内部のヴァレンベリ木材科学センター（WWSC：Wallenberg Wood Science Center）が協業し、課題解決を試みている。VINNOVA は持続可能な成長の牽引策として CNF を推進しており、スウェーデンの各研究機関はロードマップを作成し、普及に向けた取り組みを進めている。ターゲット分野としてはパッケージ、自動車、建設、情報通信産業等を想定している。

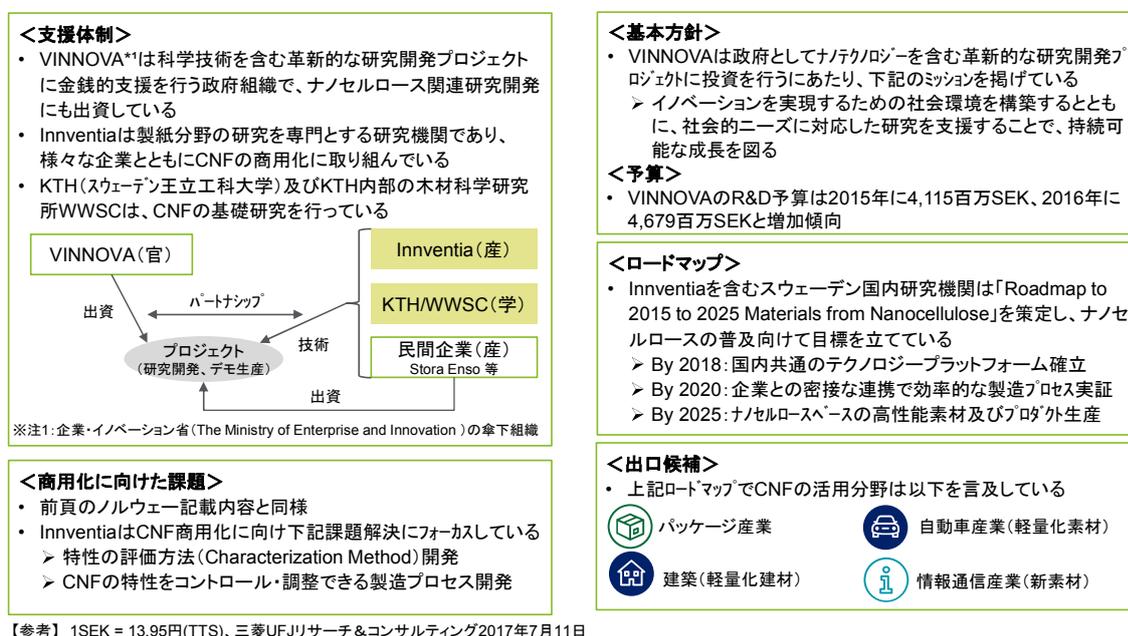


図 III-2.2.1.1- 202 スウェーデンにおける CNF の関連政策動向

出典：OECD, “Impact of nanotechnology on green and sustainable growth: Micro-and nanofibrillated cellulose” (2014.3.13)、RISE Research Institutes of Sweden, “Swedish research creating growth”、Wallenberg Wood Science Center, “WWSC”、VINNOVA, “ÅRSREDOVISNING2016”、RISE, “Roadmap to 2015 to 2025 Materials from Nanocellulose”

スウェーデンにおけるプログラム一覧を表 III-2.2.1.1- 33 に示す。

Innventia が実施する「Innventia Research Programme2015-2017」、WWSC が実施する Project II、IIIとも個別プロジェクトの詳細情報は非公開であったため、事業一覧には掲載していない。

表Ⅲ-2.2.1.1- 33 プログラム一覧：スウェーデン

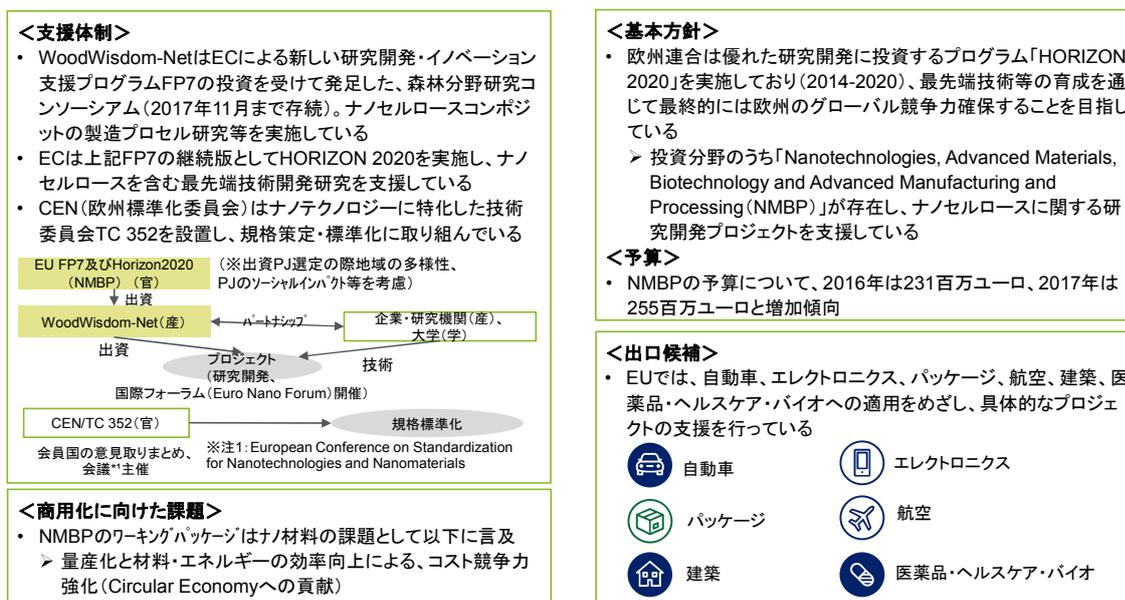
番号	機関	プログラム	プログラムの最終目標と目的	期間	取組状況
—	Innventia	Innventia Research Programme 2015-2017	<ul style="list-style-type: none"> ➢ ナノフィブリルセルロース(NFC)を含む7つのプログラムエリアからなる ➢ NFCに関しては用途開発を促進すべく、NFCの生産から、各形状への展開、要求物性の研究を行うにあたって、Innventiaのパイロット設備を開放する 	2015-2017	N/A
—	WWS C	Project II Wood Nanotechnology, Processing Fundamentals	<ul style="list-style-type: none"> ➢ コロイドやゲル状のバイオポリマーにおける分子レベルのコントロール方法を検討する 	N/A	N/A
—	WWS C	Project III Wood Nanotechnology, Materials and Devices	<ul style="list-style-type: none"> ➢ セルロース由来のナノ物質のコントロールや物性改善を検討する ➢ 湿度への反応や機械特性向上のメカニズムを解明することを試みる 	N/A	N/A

出典：Innventia, “Innventia Research Program 2015-2017-Innventia”、
Wallenberg Wood Science Center, “Project II and III-Wood Nanotechnol”

(7) EU における政策動向

EU における CNF 関連政策を図 III-2.2.1.1- 203 に示す。

EU は、欧州委員会による森林分野研究コンソーシアム Wood Wisdom-Net や、欧州全体の研究開発プログラム Horizon2020 を通じた欧州のグローバル競争力強化方針の一環として、ナノセルロース開発研究への投資・規格標準化に取り組んでいる。ターゲット用途としては、自動車、エレクトロニクス、パッケージ、航空、建築、医薬品・ヘルスケア・バイオ等を想定している。



【参考】1EUR = 131.64円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図 III-2.2.1.1- 203 EU における CNF 関連政策動向

出典：Wood Wisdom-net, “Joint Call2013-2017(JC4)”、European Commission, “Horizon 2020-Work Program 2016-2017: Nanotechnologies, Advanced Materials, Biotechnology and Advanced Manufacturing and Processing”、European Committee for Standardization, “Nanotechnology”、Euro Nano Forum, “Euro Nano Forum2017-The 8th European Conference on Nanotechnology”

上述の Horizon2020 について、その概要を図 III-2.2.1.1- 204 に示す。

欧州は、R&D の研究成果をイノベーション・経済成長・雇用につなげることを目的とし、研究枠組計画 FP 7 の後継として、Horizon2020 を実施している。14 のワークプログラムのうち、低炭素技術としては、「安全、クリーン、効率的なエネルギー」(Secure, Clean and Efficient Energy) と「スマート、グリーン、統合された交通」(Smart, Green and Integrated Transport) が該当する。

- Horizon 2020は研究枠組計画 (FP7) の後継であり、2014年から2020年にわたって実施される予定となっている。
- 計14のワークプログラムが設定されており、低炭素技術としては「安全、クリーン、効率的なエネルギー」(Secure, Clean and Efficient Energy)と「スマート、グリーン、統合された交通」(Smart, Green and Integrated Transport)の2つのワークプログラムがある。
- Horizon 2020の総予算は約800億€(約11兆円)、上記の低炭素技術のサブプログラム予算枠は合計122億€(約1.61兆円)となっている。



【参考】1EUR = 131.64円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図Ⅲ-2.2.1.1- 204 Horizon2020 の概要

出典：Horizon 2020 The EU Framework Program for Research and Innovation 2014-2020 (欧州委員会、2011年)

欧州連合におけるプログラム一覧を表Ⅲ-2.2.1.1- 34 に示す。

欧州連合は、FP7、上述の Horizon2020 といった分野横断的な EU 全体のプログラムと、上述の Wood Wisdom-Net という森林分野に特化したプログラムの双方でナノセルロース開発を支援している。エレクトロニクスや医薬品・ヘルスケア・バイオに加え、自動車分野への展開を念頭に置いた研究開発を支援している。

表Ⅲ-2.2.1.1- 34 欧州連合のプログラム一覧

番号	機関	プログラム	プログラムの最終目標と目的	期間	取組状況
EU-A	EU	FP7	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 各国独自の研究を超えて、EUとしての研究成果を出すことを目指す包括的な研究プログラム ➢ EU産業の技術力を向上し、国際的な競争力の向上を目指す ➢ 健康、食糧・農業・漁業・バイオ、ナノテクノロジー、エネルギー等10分野を対象とする包括的なプログラムであり、総予算は50,521百万ユーロである 	2007-2013	<ul style="list-style-type: none"> ➢ ナノセルロース関連のプロジェクトは2012年以降に4件、自動車やエレクトロニクス分野で採択されている ➢ 2007年は5.48billionを提出し、年々増加し、2013年には10.84billionを提出した ➢ 分野では通期でICTへの提出が最も多く8,172百万ユーロ、次いでIdeas7,229百万ユーロ、Health5,571百万ユーロであり、ナノマテリアル関連 (NMP) は3,183百万ユーロであった
EU-B	EU	Horizon2020	<ul style="list-style-type: none"> ➢ FP7の後継であり、農業、エネルギー、交通等包括的な開発支援プログラムであり、総予算は77,028百万ユーロである ➢ 産業界と連携し社会課題の解決策を模索すること、イノベーションの障害を取り除き社会普及を促進することを目指す ➢ 「ナノテクノロジーに関する先進的な素材と製造 (Nanotechnologies, Advanced Materials and Production, NMP)」等にて、CNF/CNCIに関する開発を支援している 	2014-2020	<ul style="list-style-type: none"> ➢ ナノセルロース関連のプロジェクトは2015年に自動車をターゲットとし、ガラス繊維補強材代替部材を開発するプロジェクトを採択している ➢ 直近2年で76,400以上の提案のうち、約9,200のプロジェクトが採択されており、採択率は約12%となっている ➢ 2016年9月までに9,000以上の協定が締結され、その総額は15,900百万ユーロであった
EU-C	Wood Wisdom Net	Joint Call 4 (JC4)	<ul style="list-style-type: none"> ➢ 森林分野での各国のプログラムを統合し、欧州域内の研究を促進するコンソーシアム ➢ 2004年から公募、支援をしており、JC4では23件採択されている ➢ 森林管理、産業プロセス、高付加価値製品、競争力ある手法とのテーマの中で、高付加価値製品の一つとして名のセルロースを扱っている 	2013-2017	<ul style="list-style-type: none"> ➢ ナノセルロース関連のプロジェクトは2014年にラポレベルの研究が2件、医薬品・ヘルスケアと自動車分野で採択されている

出典：European Commission, “Homepage-FP7-Research-Europa”

上記のプログラムの下、欧州連合において実施されたプロジェクト一覧を表 III-2.2.1.1-35 に示す。

FP7 においては、エレクトロニクス、パッケージ、自動車等をターゲットとした応用研究を多く支援している。Horizon 2020 における AquaComp においては自動車市場規模の推計を行い、Wood Wisdom-Net における自動車等を念頭に置いた ProNanoCell では、自動車会社を含めた検討を行うなど、商品化を意識した取組が行われている。

表 III-2.2.1.1-35 欧州連合のプロジェクト一覧

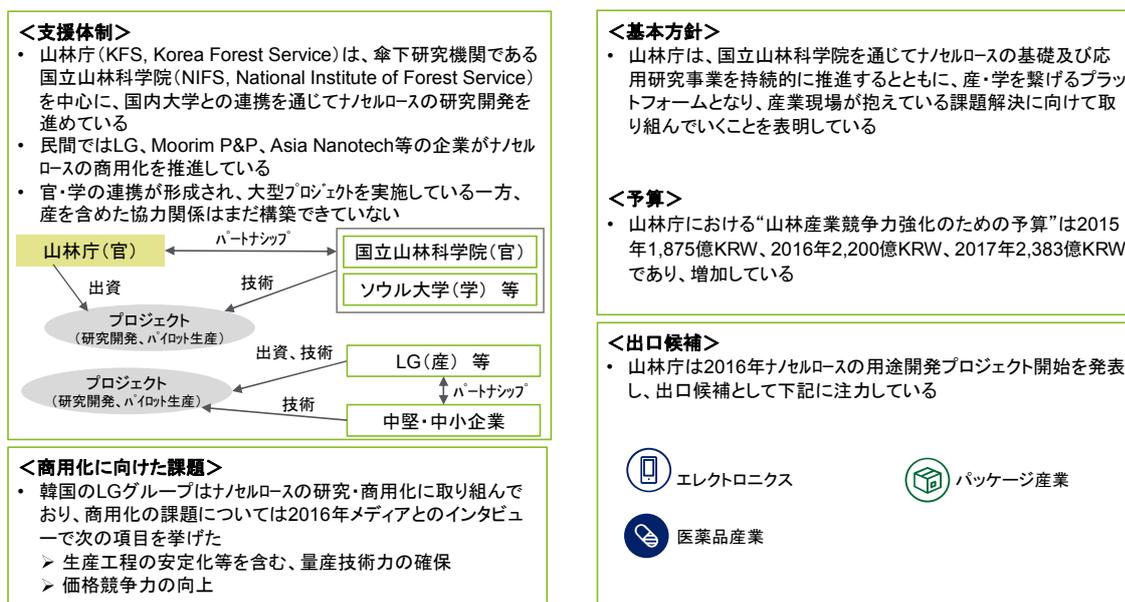
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(百万NOK)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
EU-01	EU-A	INSTITUTO TECNOLOGICO DEL EMBALAJE, TRANSPORT Y LOGISTICA	N/A	MIMEFUN (Biomimetics for Functions and Responses)	2012-2017	745	N/A	部材(複合材)製造	基礎	植物のもつ自己配列型の構造は機械的な強度が高い。そうした植物擬態構造を構成する自己配列型の複合材について、CNCやCNFを用いて補強すると耐熱性や収率などの機能を改善することが明らかになった。
EU-02	EU-A	Teknologian tutkimuskeskus VTT	AXON AUTO MOTIVE LIMIT ED他	INCOM (Industrial Production Processes for Nanoreinforced Composite Structures)	2013-2017	1,574	パッケージ、自動車、航空機	素材製造、部材(複合材)製造	応用	産業規模での、NFC解織技術、NFCによる補強、複合材の開発を目指す。パッケージや自動車、航空分野への展開を目指す。バイオ発泡体をNFCで補強することでPU発泡体と同程度の強度を示し、ラミネートにNFCを添加することで弯曲性能を改善できた。また、NFCを複合させることでガラス繊維と同程度の強度を実現できる見込みである。
EU-03	EU-A	KUNGLIGA TEKNISKA HOEGSKOLAN	N/A	NANOPAD (Nano cellulose based paper diagnostic devices)	2013-2017	1,243	エレクトロニクス	部材(複合材)製造	応用	紙を用いた電子的な診断ツールに活用するセルロースフィルムを開発する。当初はナノセルロースを想定していたが、マイクロサイズのセルファンで透明性等の性能は足りることがわかった。
EU-04	EU-A	LTM-CNRS	obducti,	GREENANOFILMS (Development and application of ultra-high resolution nano-organized films by self-assembly of plant-based materials for next generation opto- and bio-electronics)	2014-2017	4,958	エレクトロニクス	素材製造、部材(複合材)製造	応用	光学エレクトロニクス、バイオエレクトロニクス向けの、バイオ素材を用いたナノ構造フィルムを開発する。9つのプログラムのうち、WP3とWP4にて透明なナノセルロースフィルムを扱い、CNCコーティングを行わないTEMPO酸化CNFフィルムやCNC製造手法について検討を行い、試作品も製作する。
EU-05	EU-B	ELASTOPOLOI OY	N/A	AquaComp (Demonstrating the unique properties of new nanocellulose composite for automotive applications)	2015-2017	2,296	自動車	素材製造、部材(複合材)製造	実用	自動車をターゲットとし、樹脂とナノセルロースの複合材AquaCompを開発する。複合後に乾燥するのではなく、水溶状態で複合することで、脱水に必要なエネルギーを節約でき、乾燥時に失われる強度を保つことができる。今後、生産規模の拡大が必要だが、ガラス繊維補強の複合材を10%代替する場合、AquaCompの市場規模は2025年に200万トンと見込まれる。
EU-06	EU-C	Innventia	Volvo CarsA B,他	Processes for nanocellulose composite manufacturing (PRONANOCELL)	2014-2017	375	自動車、建築	部材(複合材)製造	応用	硬質包装や自動車、建設用途への適用を念頭におき、射出成形またはシート成形によるプラスチック複合材を生成する。ナノフィブリル30%添加による曲げ特性向上を調査する。
EU-07	EU-C	VTT Technical Research Centre of Finlandis, 他	N/A	Tunable lignocellulose-based responsive films	2014-2016	5,115	医薬品・ヘルスケア・バイオ、パッケージ	部材(複合材)製造	基礎	医薬品やパッケージへの適用を念頭に置いて、CNFフィルムの特性を調査するための新たな手法を開発し、CNF物質の構造や刺激への反応を研究した。これらの成果はセンサーを作る際の、耐水性の評価等に活用できる。

出典：European Commission, “European Commission: CORDIS: Projects & Results Service: Home”

(8) 韓国における政策動向

韓国における CNF 関連政策動向を図Ⅲ-2.2.1.1- 205 に示す。

韓国は、山林庁傘下の研究機関、国立山林科学院を中心に、官学の連携のもとナノセルロース開発が進められている一方で、産業界を含めた協力関係は構築途上である。産業界では技術力及び価格競争力の向上を課題として認識している。山林庁は産業現場の課題解決という方針のもと、エレクトロニクス、パッケージ、医療・ヘルスケア・自動車産業等への適用を目指している。



【参考】1KRW = 10.14円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図Ⅲ-2.2.1.1- 205 韓国における CNF 関連政策動向

出典：山林庁, “Korea Forest Service”、国立山林科学院, “산림청-국립산림과학원”、化粧品新聞, “뷰티누리-화장품신문(Beautynury.com)::아시아나노텍, 중국수출탄력”

韓国におけるプログラム一覧を表Ⅲ-2.2.1.1- 36 に示す。

下記に示すよう、韓国においては、山林庁が主体となり高付加価値森林製品の開発を支援している。

表Ⅲ-2.2.1.1- 36 プログラム一覧：韓国

番号	機関	方針	期間	取組状況
K-A	山林庁	<ul style="list-style-type: none"> 山林庁は高付加価値な森林製品の開発と認知度向上に向けて、森林技術改良に向けた研究開発マスタープランを作成している 気候変動への対応や森林資源のエネルギー転換等、低炭素かつグリーンな成長に不可欠なテーマを扱う 安定的に結果を出すべく、基礎力向上のため研究への支援も実施する 	N/A	N/A

出典：山林庁, ” Korea Forest Service”

上述のプログラムの下、韓国において実施されたプロジェクト一覧を表Ⅲ-2.2.1.1-37に示す。

韓国のプロジェクト1件においては、リチウムイオン電池への適用を検討するエレクトロニクス分野の研究と、化粧品への適用を検討する医療分野との分野横断的な検討がなされている。

表Ⅲ-2.2.1.1- 37 プロジェクト一覧：韓国

K-A

番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(百万Won)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
韓-01	N/A	国立山林科学院 / ソウル大学 / 江原大学 / UNIST / 世宗大学 / 順天郷大学	N/A	ナノセルロースを活用したエネルギー及び医工学用先端新素材研究	2016-2020	3,750	エレクトロニクス、医療品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	応用	ターゲット用途のひとつであるバリアー(リチウムイオン二次電池用分離膜)については、電極副産物抑制のためのナノセルロース基盤の分離膜設計、TEMPOセルロース基盤の集電体設計・製造を行う。 医療分野においては、薬物伝達可能なナノセルロース、ヒアルロン酸とalginate複合体の最適な製造条件を究明し、生物学的な安全性について評価する。

出典：山林庁, ” Korea Forest Service”

(5)成果の普及（論文、外部発表等）

毎年、生存圏シンポジウムとしてセルロースナノファイバーに関するシンポジウムを京都テルサにおいて開催し、その中で、本プロジェクト成果の一部を紹介した。毎回 600～700 名の参加者があり、その内、約 8 割が製紙産業、化学産業、木材・木質材料産業、繊維産業、エレクトロニクス産業、自動車産業、家電産業、住宅産業、高分子成形加工業、食品産業、等々の産業界からの参加であった。セルロースナノファイバー材料がバイオマス由来の大型産業資材として、様々な分野から注目されていることがわかる。



第 337 回生存圏シンポジウム ナノセルロースシンポジウム（京都テルサ、2017/3/13）

表Ⅲ-2.2.1.1- 38 論文、外部発表等の件数（内訳） 【令和 2 年 2 月末現在】

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表				展示 会へ の出 展	受賞	フォー ラム等 ※2
	国内	外国	PCT 出願 ※1	査読 付き	その 他	学会 発 表・ 講演	新聞・ 雑誌等 への 掲載	プレ ス発 表	その 他			
H25FY	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	1
H26FY	1	0	0	2	0	17	5	0	0	2	0	1
H27FY	3	0	1	2	0	34	8	0	0	1	0	1
H28FY	3	0	1	5	0	49	28	3	0	4	1	1
H29FY	2	4	0	2	0	9	2	1	0	3	2	1
H30FY	3	5	2	1	0	48	2	0	0	2	0	1
H31FY	6	0	1	0	0	63	4	0	0	3	1	2
合計	18	9	5	12	0	225	49	4	0	15	5	8

※実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム、シンポジウム等）

(6)知的財産権等の確保に向けた取り組み（戦略に沿った取り組み、取得状況）

表Ⅲ-2.2.1.1- 39 表Ⅲ-2.3-6 特許の件数（内訳） 【令和2年2月末現在】

区分 年度	特許出願		
	国内	外国	PCT 出願※
H25FY	0	0	0
H26FY	1	0	0
H27FY	3	0	1
H28FY	3	0	1
H29FY	2	4	0
H30FY	3	5	2
R1FY	6	0	1
合計	18	9	5

※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

その他特記事項：

- ・伊勢志摩サミットにおける CNF 自動車部品の展示



- ・第 37 回本田賞受賞（2016/11/17, 矢野浩之）

「セルロース・ナノファイバー（CNF）の高効率な製造法の考案、製品への応用、将来の可能性拡大に対しての貢献」に対して授与。



- ・北米紙パルプ協会(TAPPI) Nanotechnology Technical Award 受賞

(2017/06/04, 矢野浩之)

「パルプ直接混練法“京都プロセス”の開発」に対して授与。



2.2.1.2 「CNF 安全性評価手法の開発」

2.2.1.2.1 テーマの概要

(1)背景と目的

我が国の化学品の大半は石油由来の原料から製造されており、現状では石油消費量の約23%を原料として使用する等、化学産業は化石資源を大量に消費している。さらに、我が国の化学品の製造では、産業部門全体の約13%、日本全体の約5%のCO₂を排出している。

一方、世界的に石油消費量が拡大する中、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスク、CO₂排出量の増大に伴う温暖化問題に直面しており、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。将来的に石油資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、再生可能な原料である非可食性バイオマスの利用等、様々な非石油由来原料への転換が必要である。

本プロジェクトでは、石油由来化学品原料の転換・多様化、二酸化炭素排出量削減を目的として、石油由来化学品と比較してコスト競争力のある非可食性バイオマスから最終化学品までの一貫製造プロセスの開発を実施している。このような研究開発を進める上で、新材料として多様な応用が期待されるセルロースナノファイバー（CNF）部材の社会実装化をより確実なものとするため、CNFの安全性評価手法の開発を行う。

(2)位置付け、目標値

本テーマでは、「1) CNFの分析及び有害性試験手法の開発」及び「2) CNFの排出・暴露評価手法の開発」を実施する。

「1) CNFの分析及び有害性試験手法の開発」における研究開発項目として、

- 1)-1 CNFの検出・定量手法の開発
- 1)-2 CNFの気管内投与手法の開発
- 1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発

「2) CNFの排出・暴露評価手法の開発」における研究開発項目として、

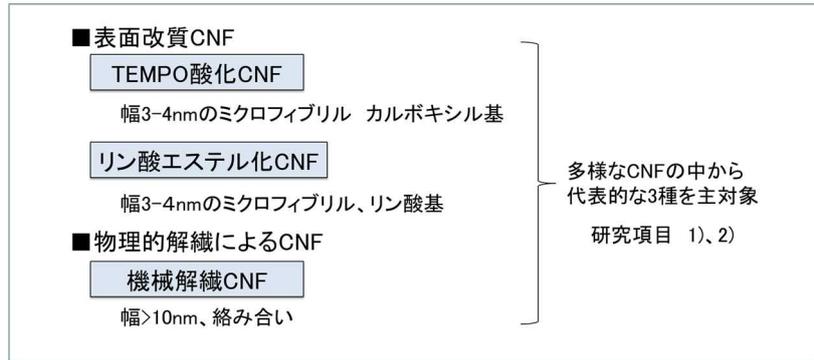
- 2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積
- 2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ

を行う。

図III-2.2.1.2-1に本テーマにおいて対象としたCNFを示す。CNFは原料の種類や化学処理・解繊処理の方法により、繊維径、繊維長、形態、官能基、不純物等の物性が非常に多様である。そこで、国内で開発が進められている代表的なCNFの中から、CNFの多様性を考慮して、TEMPO酸化CNF、リン酸エステル化CNF、機械解繊によるCNFの3種を主対象とした。

また、「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」拠点と連携することで、同拠点からリグノCNF複合材試料の提供を受け、本研究開発テーマの研究開発項目2)における応用製品の排出・暴露評価に供し、評価結果の情報を同拠点に対して提供した。

対象CNF



リグノCNF複合材

応用製品の排出・暴露評価の対象
研究項目 2)

「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」拠点と連携し、試料の提供を受け、評価結果情報を提供する。

図Ⅲ-2.2.1.2-1 本テーマで対象とする CNF

本テーマの主な目標値を表Ⅲ-2.2.1.2-1 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-1 主な目標

研究開発項目	目標（数値目標を含む）	根拠
1) CNF の分析及び有害性試験手法の開発		
1)-1 CNF の検出・定量手法の開発	<ul style="list-style-type: none"> ・主対象の3種のCNFについて、生体や環境中での微量CNFの把握に必要なレベル（1 μg）のCNFを検出・定量する手法を確立する。 ・確立したCNFの検出・定量手法や適用事例をとりまとめた「手引き（仮称）」を作成する。 	CNFの有害性試験及び排出・暴露評価のためには、生体や環境中の微量CNFを検出・定量する手法が必要。
1)-2 CNFの気管内投与手法の開発	<ul style="list-style-type: none"> ・CNF試料調製条件と分散液中の粘度等の物理化学的特性との関係性を取得する。 ・気管内投与試験が可能なCNF試料の濃度等の調製条件を確立する。 ・CNF試料の調製条件及び肺試料中のCNFの計測手法を確立し、CNFの気管内投与手法を確立する。 ・確立した手法と適用事例をとりまとめた「手順書（仮称）」を作成する。 	CNFを被験材料とした気管内投与試験の報告は国際的にもこれまでなく、またCNFは天然由来の新しいナノ材料であることから、肺に様に分散する適切な気管内投与手法の確立が必要。
1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発	<ul style="list-style-type: none"> ・CNFの皮膚透過性試験に適用可能な皮膚細胞モデルを確立する。 ・1種以上のCNFについて、皮膚細胞モデルにおける検出手法を確立する。 ・CNFの皮膚透過性試験手法を確立する。 ・確立した手法と適用事例をとりまとめた「手順書（仮称）」を作成する。 	CNFは天然由来の新しいナノ材料であることから、動物試験代替法としての培養ヒト皮膚モデルによる適切な皮膚透過性試験手法の確立が必要。
2) CNFの排出・暴露評価手法の開発		
2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積	<ul style="list-style-type: none"> ・CNFの作業環境管理に資する検出下限（カーボンナノチューブ等のナノ材料の許容暴露濃度を参考にした目標値：1 μg/m³）を有する排出CNFの計測手法を確立する。 ・CNF及びCNF応用製品の製造・使用・廃棄プロセス等におけるCNFの排出・暴露可能性を現場調査や模擬試験により評価する（CNFの種類×プロセスの種類=20以上）。 ・確立した計測手法と評価事例をとりまとめた「手引き（仮称）」を作成する。 	CNFの排出・暴露を評価するためには、排出CNFの計測手法が必要。 どのようなプロセスで、どのような排出・暴露が起きうるのかの情報が不足。
2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ	<ul style="list-style-type: none"> ・既に製品化されているか将来的に製品化が見込まれるCNF応用製品について、製品形状や用途の観点で代表的なケースを抽出する。 ・CNF応用製品のライフサイクルを通じた消費者や作業員への暴露経路、暴露係数、環境残留性等を示した暴露シナリオを作成する。 ・主対象の3種のCNFについて分解性データを得る。 ・既に製品化されているか将来的に製品化が見込まれるCNF応用製品について、ライフサイクルを通じて想定される暴露シナリオ、暴露係数及びCNFの分解性データを記載した「排出・暴露シナリオ文書（仮称）」を作成する。 	CNF応用製品に対する暴露評価を行うためには、CNF応用製品の具体的な種類、使い方などの情報や、応用製品が使用・廃棄された場合の分解性データの取得が必要。

(3)全体計画

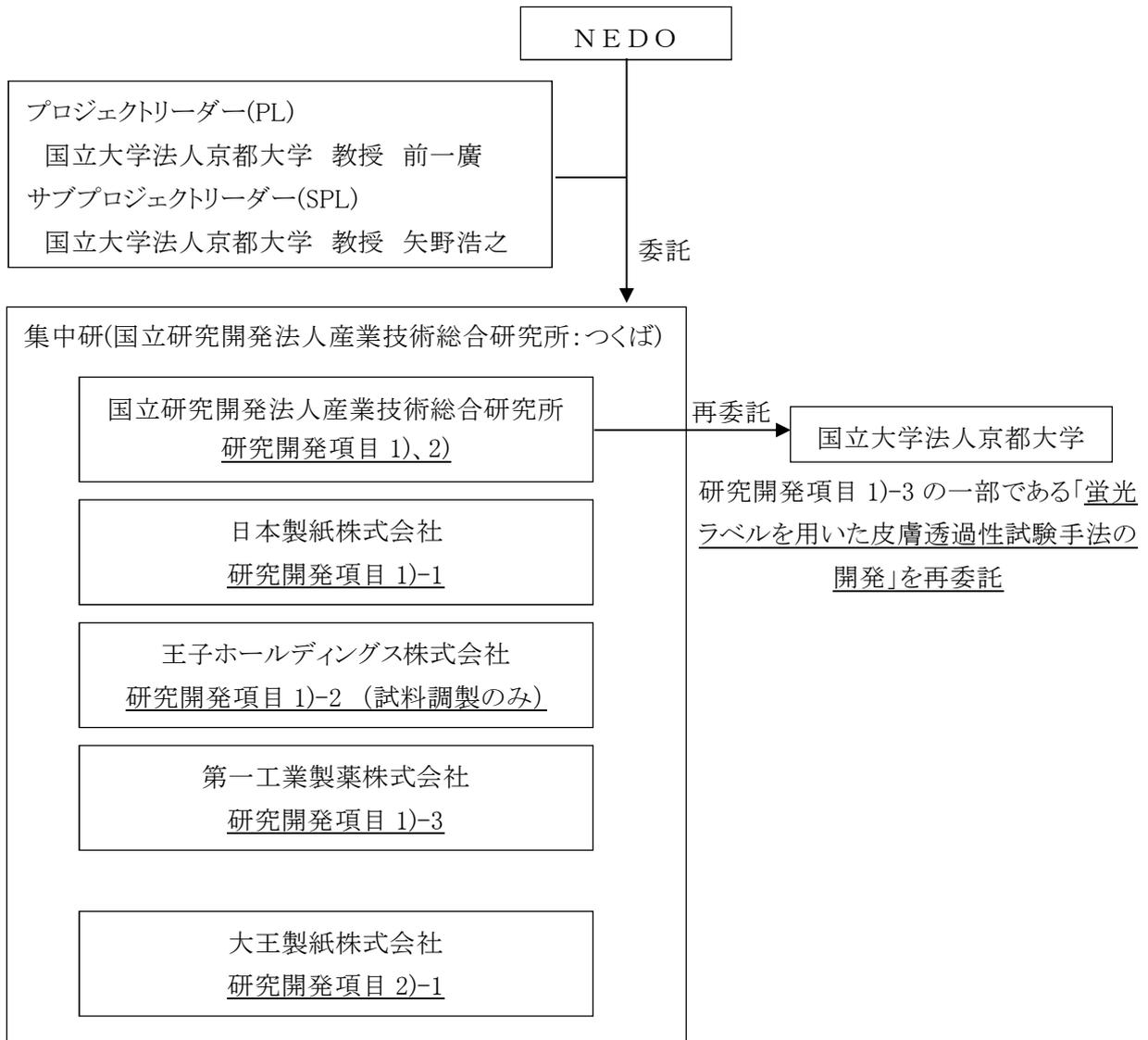
全体計画を図Ⅲ-2.2.1.2-2 に示す。

研究項目	H29 年度				H30 年度				H31 年度			
	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期
1) CNF の分析及び有害性試験手法の開発	①CNF を検出・定量する手法の確立											
1)-1 CNF の検出・定量手法の開発									②手引き(仮称)の作成と公開			
1)-2 CNF の気管内投与手法の開発	①気管内投与試験のための CNF 試料調製と計測											
					②CNF 調製試料を用いた気管内投与試験							
					③気管内投与後の肺試料の CNF 計測							
									④手順書(仮称)の作成と公開			
1)-3 皮膚透過性試験手法の開発	①皮膚細胞モデルの確立											
					②皮膚細胞モデルにおける CNF 検出手法の開発							
									③手引き(仮称)の作成と公開			
2) CNF の排出・暴露評価手法の開発	①排出 CNF の計測手法の確立											
2)-1 排出 CNF の計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積					②現場調査及び模擬排出試験の実施							
									③手引き(仮称)の作成と公開			
2)-2 CNF 応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ	①代表的な製品ケースの抽出											
					②CNF の生分解性試験							
									③暴露シナリオの抽出			
									④排出・暴露シナリオ文書(仮称)の作成と公開			

図Ⅲ-2.2.1.2-2 全体計画

(4)実施体制

実施体制を図Ⅲ-2.2.1.2-3 に示す。



図Ⅲ-2.2.1.2-3 実施体制

(5)運営管理

プロジェクトの円滑で効率的な進捗管理を行うために、月1回の割合で、産総研つくば西事業所において個別推進委員会を行った。表 2.2.1.2-2 に個別推進委員会の開催内容を示す。また、週1回の割合で産総研安全科学研究部門において定例ミーティングを行い、プロジェクト進捗や研究開発項目間の連絡に関する情報交換を行った。加えて、年1~2回の割合で、テーマ「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発およびテーマ「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」と合同で、全体会議を開催し、テーマ間での意見交換、連携促進を行った。

表Ⅲ-2.2.1.2-2 「CNF 安全性評価手法の開発」 個別推進委員会開催内容一覧

#	日時	参加者 (名)				発表 研究 項目	発表者所属	発表者氏名
		合計	実施者	N E D O	M E T I			
第1回	2017/8/28	25	21	3	1	1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-1	産総研 ナノチューブ実用化研究センター	田島 奈穂子
						1)-1	産総研 生物プロセス研究部門	松沢 智彦
						1)-2	王子ホールディングス株式会社	才 貴史
						1)-3	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
第2回	2017/10/23	24	21	2	1	2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫
						2)-1	産総研 安全科学研究部門	小倉 勇
						1)-3	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						1)-3	第一工業製薬株式会社	北野 結花
						1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-2	王子ホールディングス株式会社	才 貴史
第3回	2017/11/27	23	22	1	0	1)-2	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-1	産総研 生物プロセス研究部門	松沢 智彦
						1)-2	王子ホールディングス株式会社	才 貴史
						1)-3	第一工業製薬株式会社	北野 結花
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
第4回	2018/1/22	24	22	2	0	1)-1	産総研 ナノチューブ実用化研究センター	岡崎 俊也
						1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-2	王子ホールディングス株式会社	才 貴史
						1)-3	第一工業製薬株式会社	北野 結花
						1)-3	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
第5回	2018/2/26	21	18	3	0	1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-3	第一工業製薬株式会社	北野 結花
						1)-3	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-1	産総研 安全科学研究部門	小倉 勇
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫
						1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
第6回	2018/3/26	22	21	0	1	1)-1	産総研 生物プロセス研究部門	松沢 智彦
						1)-2	王子ホールディングス株式会社	才 貴史
						1)-2	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
						1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-2	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
第7回	2018/4/23	24	21	3	0	1)-3	第一工業製薬株式会社	北野 結花
						2)-1	産総研 安全科学研究部門	小倉 勇
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫
						1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-1	産総研 生物プロセス研究部門	松沢 智彦
						1)-2	王子ホールディングス株式会社	才 貴史
第8回	2018/6/25	23	20	2	1	2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
						1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-1	産総研 生物プロセス研究部門	松沢 智彦
						1)-2	王子ホールディングス株式会社	才 貴史
第9回	2018/7/23	26	24	2	0	1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-2	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英・ 遠藤 茂寿
						2)-1	産総研 安全科学研究部門	小倉 勇
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫

第10回	2018/8/27	22	20	2	0	1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-2	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英・ 才 貴史
						1)-3	第一工業製薬株式会社	北野 結花
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
第11回	2018/9/25	22	20	2	0	1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-3	第一工業製薬株式会社	北野 結花
						2)-1	産総研 安全科学研究部門	小倉 勇
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫
第12回	2018/10/22	24	22	2	0	1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-1	産総研 生物プロセス研究部門	松沢 智彦
						1)-3	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫
第13回	2019/1/21	19	18	1	0	1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-3	産総研 安全科学研究部門	遠藤 茂寿
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫
第14回	2019/2/25	21	19	2	0	1)-1	日本製紙株式会社	高田 道義
						1)-2	王子ホールディングス株式会社	才 貴史
						1)-3	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫
第15回	2019/3/25	20	19	1	0	1)-1	産総研 安全科学研究部門	小倉 勇
						1)-1	産総研 生物プロセス研究部門	松沢 智彦
						1)-3	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						1)-3	第一工業製薬株式会社	北野 結花
						1)-3	京都大学	谷 史人
						1)-2	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
第16回	2019/4/22	25	23	2	0	1)-1	産総研ナノチューブ実用化研究センター	田島 奈穂子
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
						2)-2	産総研安全科学研究部門	梶原 秀夫
第17回	2019/6/24	22	21	1	0	1)-1	産総研安全科学研究部門	小倉 勇
						1)-2	産総研安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-1	産総研安全科学研究部門	小倉 勇
第18回	2019/7/22	23	22	1	0	1)-1	産総研 ナノチューブ実用化研究センター	田島 奈穂子
						1)-2	王子ホールディングス株式会社	才 貴史
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫
第19回	2019/8/26	16	15	1	0	1)-1	産総研 安全科学研究部門	小栗 朋子
						1)-1	産総研 ナノチューブ実用化研究センター	田島 奈穂子
						1)-3	第一工業製薬株式会社	後居 洋介
						2)-1	産総研 安全科学研究部門	小倉 勇
第20回	2019/9/24	18	16	2	0	1)-2	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
第21回	2019/10/28	20	18	2	0	1)-1	産総研 ナノチューブ実用化研究センター	田島 菜穂子
						1)-2	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-1	産総研 安全科学研究部門	小倉 勇
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫
第22回	2019/11/25	25	24	1	0	1)-1	産総研 生物プロセス研究門	松沢 智彦
						1)-2	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-1	大王製紙株式会社	久保山 太一
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫
第23回	2020/1/27	20	19	1	0	1)-1	産総研 安全科学研究部門	小倉 勇
						1)-2	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						1)-3	産総研 安全科学研究部門	藤田 克英
						2)-2	産総研 安全科学研究部門	梶原 秀夫

(6)実施の効果

CNF 及びその応用製品を取り扱う事業者が、自ら実施、あるいは民間試験機関への委託により、適切な安全性評価や安全管理が可能となるよう、本事業では、CNF の分析手法、有害性試験手法、排出・暴露評価手法を構築した。成果は、「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」、「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」、「セルロースナノファイバー及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」としてウェブ上に公開するとともに、シンポジウムや展示会などでの説明やチラシの配布、関連事業者・業界団体への説明、技術相談などを通して普及活動を行った。このように、CNF およびその応用製品を取り扱う事業者等に対して、安全性を評価する方法や安全性情報を提示することで、適切な安全管理と応用開発の促進を支援している。

本事業実施により期待される効果としては、例えば、本事業で開発された気管内投与手法の活用による CNF のスプレータイプ製品への用途展開、皮膚透過性試験手法の活用による CNF の化粧品、医薬品などへの用途展開が挙げられる。また、CNF を取り扱う事業者の実験室や製造現場において、排出・暴露評価を定期的実施することにより、CNF 作業環境を把握し、作業者の作業環境の確認、改善を行うことが可能となる。さらに、CNF の提供元企業と提供先企業とが、当該 CNF の有害性や作業環境管理方法を共有することで、より円滑な用途開発とイノベーションの促進が期待される。

今後は、引き続き情報発信を進めるとともに、事業者支援を行っていく。具体的には、CNF を用いた消費者製品や複合材料の加工・使用・廃棄における飛散物に対する懸念が大きいことから、排出・暴露評価事例集を活用した技術相談やコンサルティングを行う。また、CNF の呼吸器への影響や皮膚透過性を確認したい要望が強いことを受けて、有害性試験手順書等を活用した技術相談やコンサルティングを行う。

また、本事業では、国際的な機関（TAPPI、OECD 工業ナノ材料作業部会、ISO/TC229、ISO/TC6 等）の動向を、国際会議への参加や委員活動等を通して把握すると共に、経済産業省の担当課、ナノセルロースフォーラム等の日本の窓口機関と連携して、情報提供等を行った。また、CNF の海水中分解性試験を追加するなど、国際動向を研究推進方針にフィードバックした。今後も、活動を通し、CNF の安全性評価を行う事業者の支援に取り組んでいく。

2.2.1.2.2 研究開発成果

(1)最終目標の達成度

表Ⅲ-2.2.1.2-3 最終目標と達成度

研究項目	目標（数値目標を含む）	研究開発成果	達成度※
1) CNF の分析及び有害性試験手法の開発			
1)-1 CNF の検出・定量手法の開発	<ul style="list-style-type: none"> 主対象の3種のCNFについて、生体や環境中での微量CNFの把握に必要なレベル（1 μg）のCNFを検出・定量する手法を確立する。 確立したCNFの検出・定量手法や適用事例をとりまとめた「手引き（仮称）」を作成する。 	<ul style="list-style-type: none"> 主対象の3種のCNFについて、酸分解法、酵素分解法、熱分解GC-MSにより約0.1 μgのCNFの検出を達成した。 確立したCNFの検出・定量手法と適用事例をとりまとめた「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」を作成・公開した。 	○
1)-2 CNF の気管内投与手法の開発	<ul style="list-style-type: none"> CNF 試料調製条件と分散液中の粘度等の物理化学的特性との関係性を取得する。 気管内投与試験が可能なCNF 試料の濃度等の調製条件を確立する。 CNF 試料の調製条件及び肺試料中のCNF の計測手法を確立し、CNF の気管内投与手法を確立する。 確立した手法と適用事例をとりまとめた「手順書（仮称）」を作成する。 	<ul style="list-style-type: none"> CNF の物理化学的性状を保持した試料調製方法を開発し、CNF 試料調製条件と分散液中の粘度等の物理化学的特性との関係性を取得した。 経口ゾンデからの射出状態や殺菌方法を検討しながら、CNF 試料の濃度等の調製条件を確立した。 化学染料を用いた染色CNF の調製手法、および肺試料からのCNF 抽出方法として超音波-酵素分解法を開発し、気管内投与後のラット肺組織中の染色CNF の計測することにより肺試料中のCNF の計測手法を確立した。 炎症反応をエンドポイントとするラット気管内投与試験を実施し、CNF の吸入影響評価を実施できた。 確立した手法と適用事例をとりまとめた「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」を作成・公開した。 	◎
1)-3 CNF の皮膚透過性試験手法の開発	<ul style="list-style-type: none"> CNF の皮膚透過性試験に適用可能な皮膚細胞モデルを確立する。 1種以上のCNF について、皮膚細胞モデルにおける検出手法を確立する。 CNF の皮膚透過性試験手法を確立する。 確立した手法と適用事例をとりまとめた「手順書（仮称）」を作成する。 	<ul style="list-style-type: none"> 数種の三次元培養ヒト皮膚モデルを利用し、CNF 皮膚透過性試験に適した三次元培養ヒト皮膚モデルを選択した。 開発した染色および蛍光ラベル化CNF を利用して三次元培養ヒト皮膚モデルによる透過性試験を実施し、2種類のCNF について、皮膚細胞モデルにおける検出手法を確立した。 三次元培養ヒト皮膚モデルにおける染色および蛍光ラベル化CNF の検出によりCNF の皮膚透過性試験手法を確立した。 三次元培養ヒト皮膚モデルによる刺激性試験により、当該TEMPO酸化CNFは無刺激であることを明らかにした。 変異原性試験により、当該3種類のCNF は、変異原性を示さないもの（陰性）と結論した。 確立した手法と適用事例をとりまとめた「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」を作成・公開した。 	○

2) CNF の排出・暴露評価手法の開発			
2)-1 排出 CNF の計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積	<ul style="list-style-type: none"> ・ CNF の作業環境管理に資する検出下限（カーボンナノチューブ等のナノ材料の許容暴露濃度を参考にした目標値：1 µg/m³）を有する排出 CNF の計測手法を確立する。 ・ CNF 及び CNF 応用製品の製造・使用・廃棄プロセス等における CNF の排出・暴露可能性を現場調査や模擬試験により評価する（CNF の種類×プロセスの種類=20 以上）。 ・ 確立した計測手法と評価事例をとりまとめた「手引き（仮称）」を作成する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 熱分解 GC-MS による環境中 CNF の検出・定量手法を確立した（2 時間のサンプリングにおける検出下限<1 µg/m³）。 ・ 現場調査（4 工程）、CNF 乾燥粉体の移し替え試験（5 種）、CNF 水分散液の飛散試験（3 種）、CNF 複合材料の切削試験（6 種）、CNF 複合材料の摩耗試験（5 種）を実施し、合計 23 の評価事例を得た。 ・ 確立した計測手法と評価事例をとりまとめた「セルロースナノファイバーの及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」を作成・公開した。 	○
2)-2 CNF 応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ	<ul style="list-style-type: none"> ・ 既に製品化されているか将来的に製品化が見込まれる CNF 応用製品について、製品形状や用途の観点で代表的なケースを抽出する。 ・ CNF 応用製品のライフサイクルを通じた消費者や作業員への暴露経路、暴露係数、環境残留性等を示した暴露シナリオを作成する。 ・ 主対象の 3 種の CNF について分解性データを得る。 ・ 既に製品化されているか将来的に製品化が見込まれる CNF 応用製品について、ライフサイクルを通じて想定される暴露シナリオ、暴露係数及び CNF の分解性データを記載した「排出・暴露シナリオ文書（仮称）」を作成する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 既に製品化されているか将来的に製品化が見込まれる CNF 応用製品について、製品形状や用途の観点で代表的なケースを抽出した。 ・ CNF 応用製品のライフサイクルを通じた消費者や作業員への暴露経路、暴露係数、環境残留性等を示した暴露シナリオを作成した。 ・ 主対象の 3 種の CNF およびアセチル化リグノ CNF について生分解性データを得た。 ・ 代表的な製品ケースの抽出、暴露シナリオに基づく評価、生分解性試験結果、CNF 及び関連材料をとりまく国際規制状況の調査結果をとりまとめた「セルロースナノファイバー及びその応用製品の排出・暴露事例集」を作成・公開した。 	○

※◎大きく上回って達成、○達成、×未達

(2)研究開発の成果と意義

CNF 及びその応用製品を取り扱う事業者が、自ら実施、あるいは民間試験機関への委託により、適切な安全性評価や安全管理が可能となるよう、本事業では、CNF の分析手法、有害性試験手法、排出・暴露評価手法を構築し、その成果を「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」、「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」、「セルロースナノファイバー及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」として公開した。CNF およびその応用製品を取り扱う事業者等に対して、安全性を評価する方法や安全性情報を提示することで、適切な安全管理と応用開発の促進を支援している。

本事業実施により期待される効果としては、例えば、本事業で開発された気管内投与手法の活用による CNF のスプレータイプ製品への用途展開、皮膚透過性試験手法の活用による CNF の化粧品、医薬品などへの用途展開が挙げられる。また、CNF を取り扱う事業者の実験室や製造現場において、排出・暴露評価を定期的実施することにより、CNF 作業環境を把握し、作業員の作業環境の確認、改善を行うことが可能となる。さらに、CNF の提供元企業と提供先企業とが、当該 CNF の有害性や作業環境管理方法を共有することで、より円滑な用途開発とイノベーションの促進が期待される。

研究開発項目 1) CNF の分析および有害性試験手法の開発

1)-1 CNF の検出・定量手法の開発

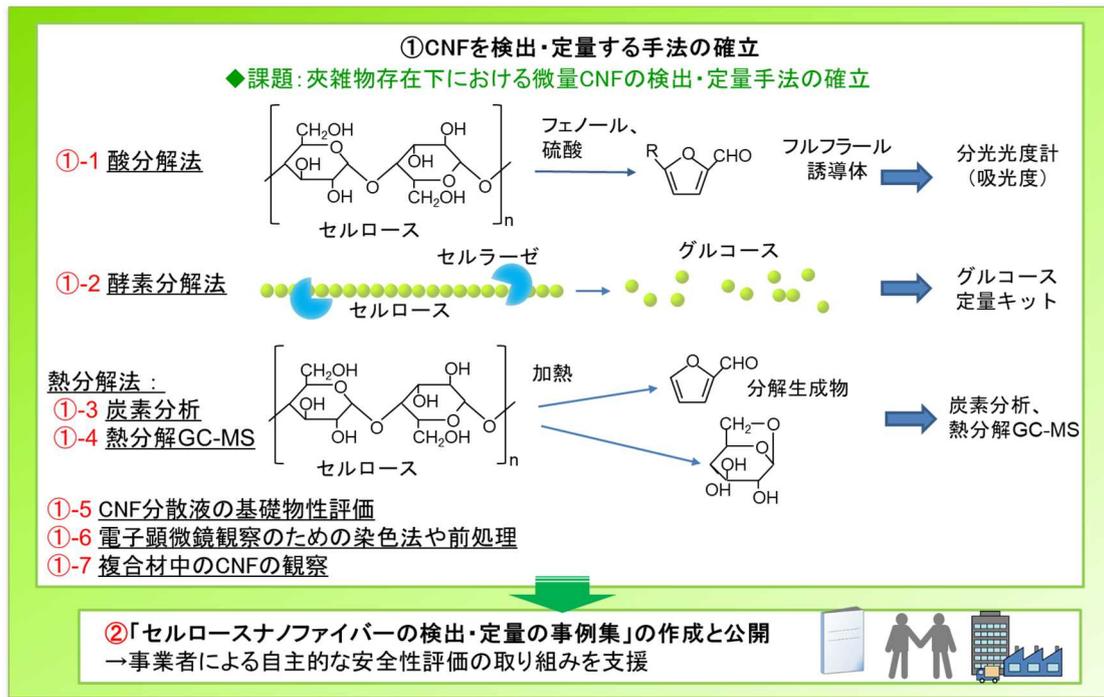
(実施者：産業技術総合研究所、日本製紙（株）)

CNF の安全性評価を行うためには、夾雑物存在下でも微量な CNF を検出・定量できる手法が必要である。例えば、CNF に関する有害性試験を実施するためには、調製試料や生体試料（生体成分）中における CNF を検出・定量する手法が必要である。同様に、CNF の排出・暴露評価を行うためには、作業環境の夾雑物存在下において微量な CNF の検出・定量が必要である。しかし、CNF は、植物起源の有機物であること、特徴的な元素を持たないこと、高分子であること、吸光度が小さいことなどから、検出・定量が難しく、確立した検出・定量手法がないのが現状である。

そこで、図Ⅲ-2.2.1.2-4 に示したように、①CNF を検出・定量する手法の確立として、酸分解法、酵素分解法、熱分解法（炭素分析及び熱分解ガスクロマトグラフィー-質量分析（GC-MS））の適用・開発を行った。なお、その他の CNF の検出・定量手法として、事前に色素・蛍光ラベル化をする方法については、研究開発項目「1)-2 CNF の気管内投与手法の開発」及び「1)-3 CNF の皮膚透過性試験手法の開発」で開発を行った。テーマ全体で開発・検討を進めてきた CNF の検出・定量手法の一覧を表Ⅲ-2.2.1.2-4 に示す。複数の手法を開発・検討をしてきた理由は、CNF の分析は上記の通り難しくて確立した手法がなく、それぞれに利点と欠点があり、対象とする試料や夾雑物の種類によって適用の向き不向きがあり、また、相互に補完・検証できるようにするためである。

その他に、本研究開発項目では、CNF 分散液の基礎物性評価、電子顕微鏡観察のための染色法や前処理、複合材中の CNF の観察手法についても検討した。

そして、事業者や関連する試験機関が、同様の測定を行う場合の参考となるように、CNF の検出・定量の手順や測定事例、注意点などをとりまとめて、②「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」の作成と公開を行った。



図Ⅲ-2.2.1.2-4 「1)-1 CNF の検出・定量手法の開発」の概要

表Ⅲ-2.2.1.2-4 CNF の検出・定量手法の一覧

方法	対象	検出限界 (液中濃度) [$\mu\text{g}/\text{mL}$]	検出限界 (絶対量) [μg]	利点	欠点	適用
CNF の分解生成物を定量する方法：研究開発項目 1)-1						
酸分解法	分散液	約 1	約 0.1	・比較的簡易	・他の糖類との分別が不可能 ・劇物の硫酸やフェノールを使用	・夾雑物として糖類を含まない水分散液試料など
酵素分解法	分散液	約 25	約 0.1	・他の有機物や糖類との分別が可能	・夾雑物の種類によっては酵素反応が阻害	・CNF 以外の糖類が含まれている水分散試料など ・肺試料
熱分解法： 炭素分析	分散液 粉体	約 300-700 (乾燥する液量による)	約 3-7	・簡易 ・粉体に適用可能	・他の有機物との分別が困難	・作業環境試料
熱分解法：	分散液 粉体	約 4 (乾燥する液量による)	約 0.1	・他の有機物との分別が可能 ・粉体に適用可能	・試料の状態や条件、夾雑物によって生成量が変化する可能性	・作業環境試料
事前に色素・蛍光ラベル化する方法：研究開発項目 1)-2、1)-3						
色素染色	分散液	約 20-40	約 2-4	・他のセルロースや糖類との分別が可能	・事前にラベル化(染色)する必要あり	・肺試料 ・皮膚透過性試験
蛍光染色	分散液	約 0.005		・高感度 ・他のセルロースや糖類との分別が可能	・染色により CNF の物性や動態が変わる可能性あり ・染色剤が CNF から脱離する可能性あり	・皮膚透過性試験

図Ⅲ-2.2.1.2-4 の赤字で示した項目について、以下に示す。

① CNF を検出・定量する手法の確立

①-1 酸分解法

CNF 水分散液中の CNF を定量する方法として、CNF を酸で分解し、その生成物を定量する方法について検討した。糖類の比色定量法であるフェノール硫酸法を適用し、各種 CNF について、その有効性や感度を評価した。

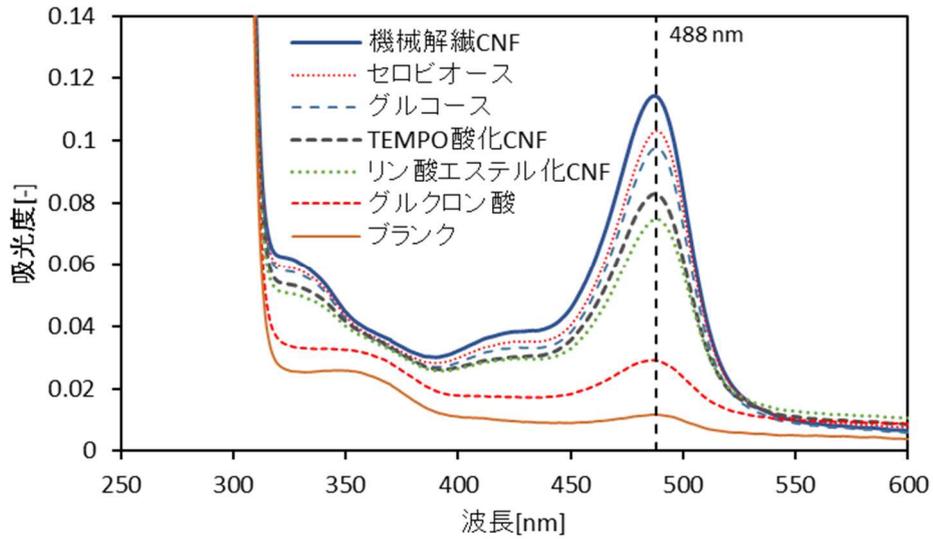
フェノール硫酸法とは、Dubois et al. (1956) によって考案された硫酸処理を基本とする糖類の比色定量法である。糖と濃硫酸の反応で生成するフルフラール誘導体がフェノールと縮合して橙黄色に呈色する。吸収スペクトルのピークは 480~490nm である。劇物の濃硫酸及びフェノールを使うが、手法は簡易である。単糖だけでなく、オリゴ糖や多糖、メチル化物やウロン酸とも反応して、同一質量あたりほぼ同じ吸光度を持つことから、全糖の簡便な定量法として広く使われている。

表Ⅲ-2.2.1.2-5 に、フェノール硫酸法の試薬の混合条件を示す。Dubois et al. (1956) による原法では、80%フェノール水溶液が使用されていたが、Hodge & Hofreiter (1962) は 5%フェノール水溶液を使用する改良法を提案した。さらに竹内ら (2001) は、Hodge & Hofreiter の方法を 1/10 にスケールダウンした方法を提案している。ここでは、竹内ら (2001) の方法を採用した。

表Ⅲ-2.2.1.2-5 フェノール硫酸法の試薬の混合条件

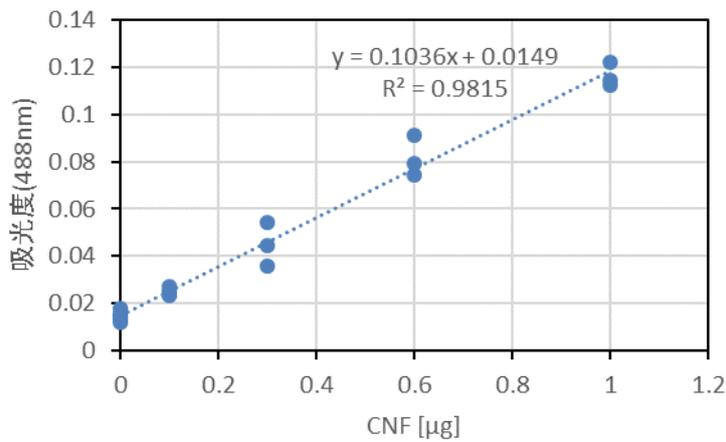
Dubois et al. (1956) の方法	試料 2 mL、80%フェノール 0.05 mL、濃硫酸 5 mL、合計 7.05 mL
Hodge & Hofreiter (1962) の方法	試料 1 mL、5%フェノール 1 mL、濃硫酸 5 mL、合計 7 mL
竹内ら (2001) の方法	試料 0.1 mL、5%フェノール 0.1 mL、濃硫酸 0.5 mL、合計 0.7 mL

3 種の CNF (TEMPO 酸化 CNF、機械解繊 CNF、リン酸エステル化 CNF) と、比較としてグルコース、セロビオース、グルクロン酸 (炭素数 6 個のグルコースの骨格構造と C6 位のカルボキシ基をもつ糖) について、各試料 10 µg/mL をフェノール硫酸法で処理した際の吸収スペクトルを図Ⅲ-2.2.1.2-5 に示す。いずれにおいても 488 nm 付近で最大値を示した。

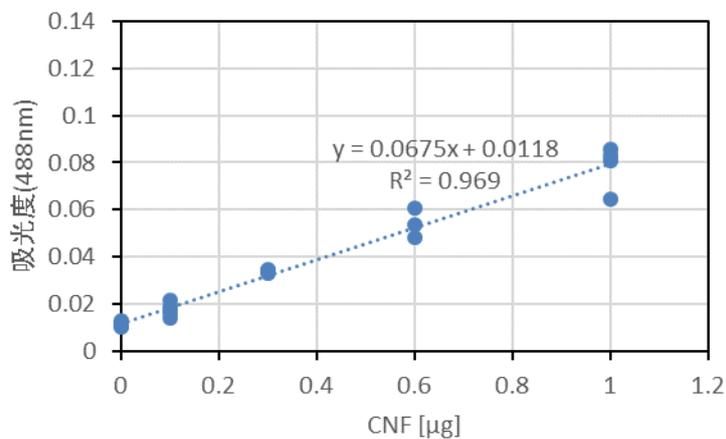


図Ⅲ-2.2.1.2-5 各試料 10 µg/mL の吸収スペクトル

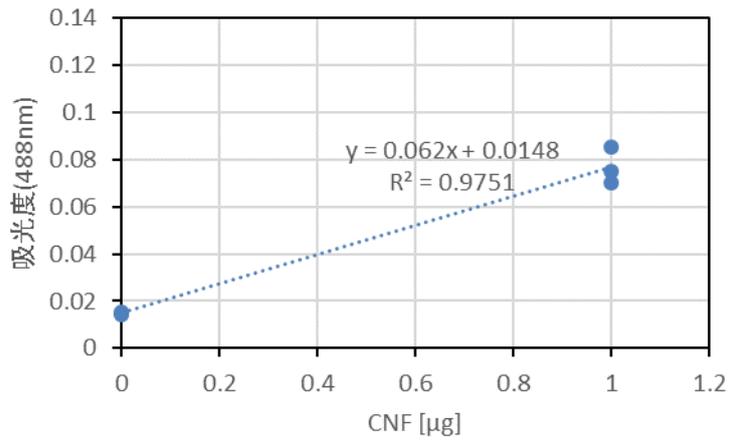
各試料の 488 nm の吸光度の測定結果を図Ⅲ-2.2.1.2-6～図Ⅲ-2.2.1.2-11 に示す。



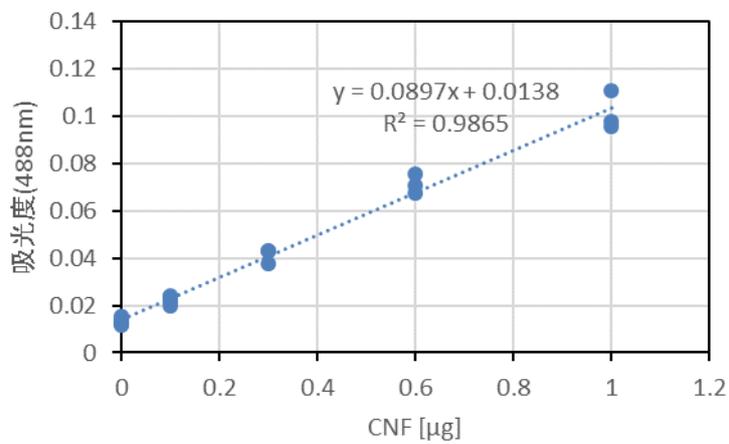
図Ⅲ-2.2.1.2-6 機械解繊 CNF のフェノール硫酸法による吸光度



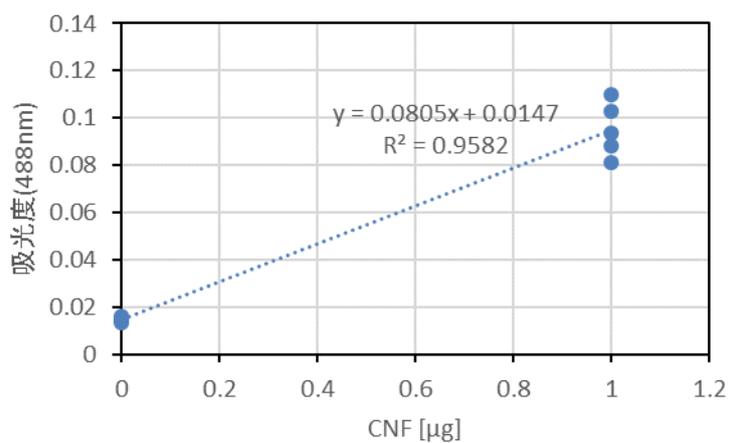
図Ⅲ-2.2.1.2-7 TEMPO 酸化 CNF のフェノール硫酸法による吸光度



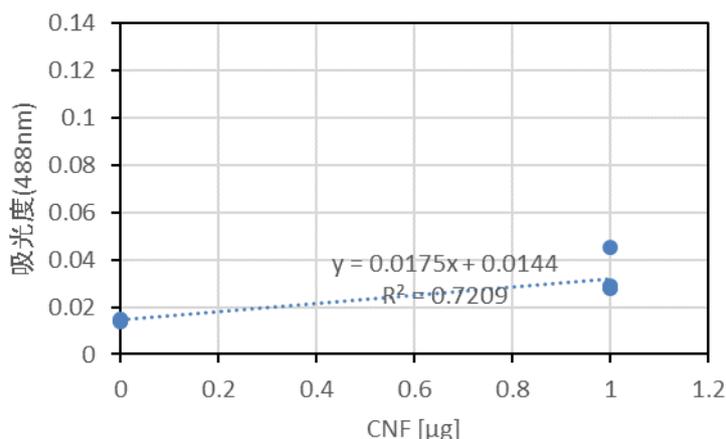
図Ⅲ-2.2.1.2-8 リン酸エステル化 CNF のフェノール硫酸法による吸光度



図Ⅲ-2.2.1.2-9 グルコースのフェノール硫酸法による吸光度



図Ⅲ-2.2.1.2-10 セロビオースのフェノール硫酸法による吸光度



図Ⅲ-2.2.1.2-11 グルクロン酸のフェノール硫酸法による吸光度

図Ⅲ-2.2.1.2-6～図Ⅲ-2.2.1.2-11 のグラフの傾きを表Ⅲ-2.2.1.2-6 にまとめる。参考として、表Ⅲ-2.2.1.2-6 には、濃度をグルコース当量に補正した場合の傾きも併せて示した。グラフの傾きは、フェノール硫酸法における感度を表す。機械解繊 CNF の傾きは、グルコースの傾きとほぼ同等であった。一方、TEMPO 酸化 CNF 及びリン酸エステル化 CNF の傾きはグルコースの 7～8 割程度であった。グルクロン酸の傾きも低いことから、カルボキシ基が付くことで、傾き（感度）は低くなる傾向があると推察される。

表Ⅲ-2.2.1.2-6 濃度に対する吸光度の傾き

	濃度 vs 吸光度プロットの傾き	グルコース当量補正した場合の傾き
機械解繊 CNF	0.10±0.003	0.093±0.003
TEMPO 酸化 CNF	0.068±0.003	0.064±0.003
リン酸エステル化 CNF	0.062±0.006	?
グルコース	0.090±0.003	0.090±0.003
セロビオース	0.081±0.007	0.077±0.007
グルクロン酸	0.017±0.004	0.019±0.005

ブランク (0 μg) 及びブランク付近 (0.1 μg) の吸光度のばらつきは、使用した分光光度計の測定誤差 (±0.002) とほぼ同程度であった。ブランクの標準偏差 σ を 0.002、濃度 vs 吸光度プロットの傾きを a として、以下の式により、各試料の検出限界と定量下限を求めた (表Ⅲ-2.2.1.2-7)。CNF の検出下限は約 1 μg/mL であった。

$$\text{検出限界} = 3.3\sigma/a$$

$$\text{定量下限} = 10\sigma/a$$

表Ⅲ-2.2.1.2-7 検出限界及び定量下限

	検出限界 [μg]	定量下限 [μg]
機械解繊 CNF	0.064	0.19
TEMPO 酸化 CNF	0.098	0.30
リン酸エステル化 CNF	0.11	0.32
グルコース	0.074	0.22
セロビオース	0.082	0.25
グルクロン酸	0.38	1.1

・まとめ

フェノール硫酸法により、CNF 水分散液中の CNF の定量が可能であり、検出限界は約 0.1 μg（濃度としては約 1 μg/mL）であった。

・実施料への適用

フェノール硫酸法は、簡便で、試薬や器具に特殊なものを要せず、感度も高いため、夾雑物として糖類を含まない水分散液試料の測定に適している。一方、様々な糖類を含む生物組織中の CNF の分析には向かない。フェノール硫酸法の一つの適用先として、生態毒性試験試料での活用が考えられる。生態毒性試験媒体中には塩やビタミン、水生生物の老廃物などを含むが、添加した CNF の測定がフェノール硫酸法で可能であることを確認した。

・参考文献

竹内 宏治, 井熊 武志, 高橋 裕司, 匂坂 慶子, 高澤 俊英(2001). 高感度フェノール-硫酸法. 帯広畜産大学学術研究報告 自然科学 22(2):103-107.

<http://id.nii.ac.jp/1588/00001861/>

DuBois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. Anal. Chem. 28(3):350-356.

Hodge JE, Hofreiter BT (1962). Determination of reducing sugars and carbohydrates. In: Whistler RL, Wolfrom ML, Eds., Methods in Carbohydrate Chemistry, Academic Press, New York, 380-394.

①-2 酵素分解法

CNF 水分散液中の CNF を定量する方法として、セルラーゼによる酵素分解を利用した方法の開発を行った。

セルラーゼはセルロースを分解し、グルコースなどの低分子の糖を生成する酵素である。市販されているセルラーゼは主に糸状菌などが生産するエンドグルカナナーゼやセロビオハイドロラーゼなど、複数の種類の酵素の混合物であり、 β -グルコシダーゼやセルロース以外の多糖類（例えばキシランなど）を分解する酵素も含まれていることが多い。一言に「セルラーゼ」といっても、その構成酵素は多種多様であり、目的に合致したセルラーゼを用いることが重要である。本方法では CNF をグルコースまで分解し、生成したグルコースを定量する。そのため、CNF をグルコースまで分解することが可能な高い β -グルコシダーゼ活性を有するセルラーゼを用いることが望ましい。予備検討の結果、CNF の分解性の高さから、セルラーゼ酵素ブレンド（Merck 社、Cellic CTec2）を選定した。本セルラーゼ以外に、セルラーゼ オノヅカ RS（SERVA 社）等でも CNF のグルコース化が可能であることを確認した。

セルラーゼには様々な糖質などが混入していることが多く、その中でも特にグルコースは酵素分解法による CNF の定量に影響を及ぼす恐れがある。そのため、あらかじめセルラーゼ中に混入しているグルコースの除去を限外濾過膜処理により行い、分解した CNF の定量に影響が出ない程度までセルラーゼ中のグルコースを除去した。

限外濾過膜処理をしたセルラーゼを用いて CNF をグルコースまで分解し、生成したグルコースを定量することにより、間接的に CNF の定量を行った。セルラーゼ反応は、表 III-2.2.1.2-8 の組成で反応溶液を調製し、PCR 装置を用いて 50°C で 20 時間程度行った。グルコースは、グルコース定量キット（BioVison、Glucose Colorimetric/Fluorometric Assay Kit）によって定量した。グルコース定量キットの利点として、多検体を同時に分析できることや高価な分析装置を必要としないことなどが挙げられる。実験に用いた CNF 溶液中に元々含まれるグルコースと CNF の分解によって生成したグルコースを見分けるために、セルラーゼ添加サンプルのグルコース量からセルラーゼ非添加サンプルのグルコース量を差し引いた。

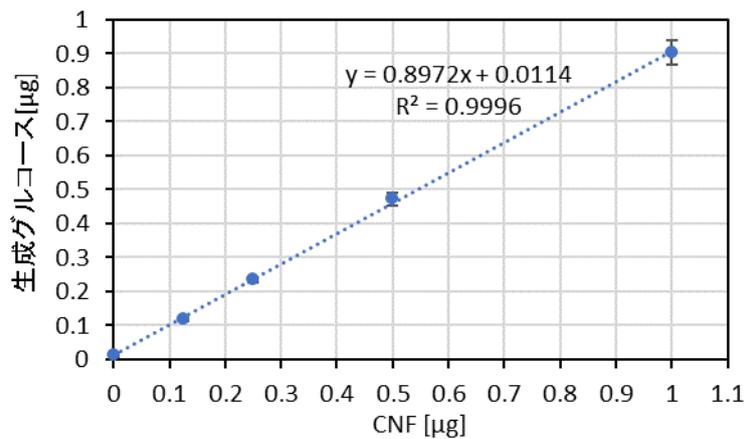
表 III-2.2.1.2-8 セルラーゼ反応溶液の組成

CNF 水分散液	5 μ L
500 mM 酢酸緩衝液 pH 5.0	0.6 μ L
0.2 mg/mL セルラーゼ溶液 または超純水	2 μ L
超純水	7.4 μ L
合計	15 μ L

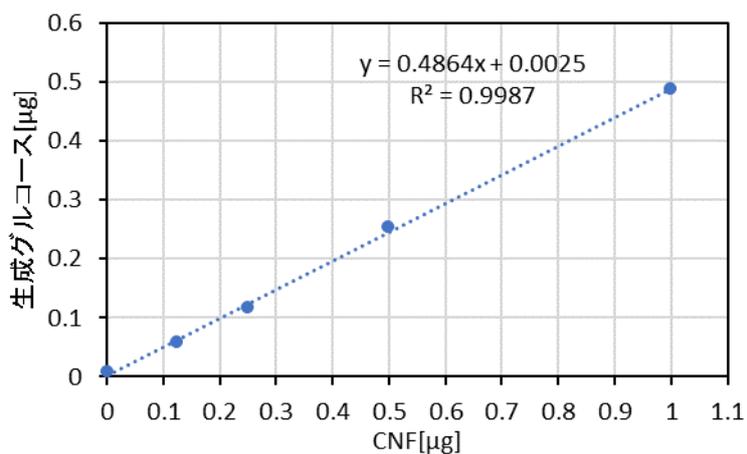
機械解繊 CNF 及び TEMPO 酸化 CNF をセルラーゼで分解した際に生じたグルコース量の結果をそれぞれ図 III-2.2.1.2-12、図 III-2.2.1.2-13 に示す。0.125~1 μ g の CNF の検出および定量が可能であった。TEMPO 酸化 CNF は修飾基を持つため、単位 CNF あたりのグルコース生成量は、機械解繊 CNF の半分程度であった。

リン酸エステル化 CNF についても、単位 CNF あたりのグルコース生成量を確認するた

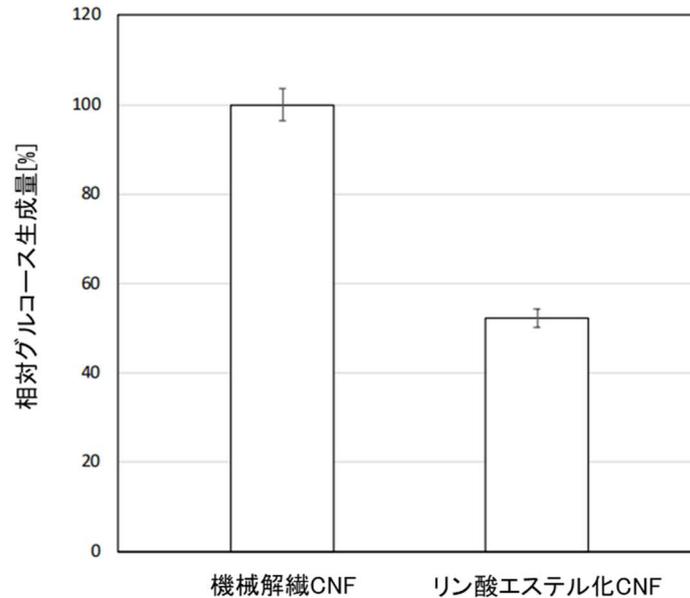
めに、機械解繊 CNF とリン酸エステル化 CNF の相対グルコース生成量を比較した。結果を図Ⅲ-2.2.1.2-14 に示す。リン酸エステル化 CNF の単位 CNF あたりのグルコース生成量は、TEMPO 酸化 CNF と同様に、機械解繊 CNF の半分程度であった。



図Ⅲ-2.2.1.2-12 機械解繊 CNF のセルラーゼ分解物のグルコース量



図Ⅲ-2.2.1.2-13 TEMPO 酸化 CNF のセルラーゼ分解物のグルコース量



図Ⅲ-2.2.1.2-14 機械解繊 CNF とリン酸エステル化 CNF の相対グルコース生成量

1 μg の CNF をセルラーゼで分解したときの相対グルコース生成量
機械解繊 CNF を 100% としたときの値

・まとめ

酵素分解法によって 0.125～1 μg の CNF の検出および定量が可能であった。機械解繊 CNF と TEMPO 酸化 CNF では、同じセルラーゼを用いた場合でも、TEMPO 酸化 CNF の方が単位 CNF あたりのグルコース生成量が機械解繊 CNF の半分程度であった。また、リン酸エステル化 CNF も TEMPO 酸化 CNF と同様に、単位 CNF あたりのグルコース生成量が機械解繊 CNF の半分程度であった。使用するセルラーゼ及び CNF を用いて、夾雑物の影響も考慮して、個々の条件に合わせた検量線を作成することが重要である。

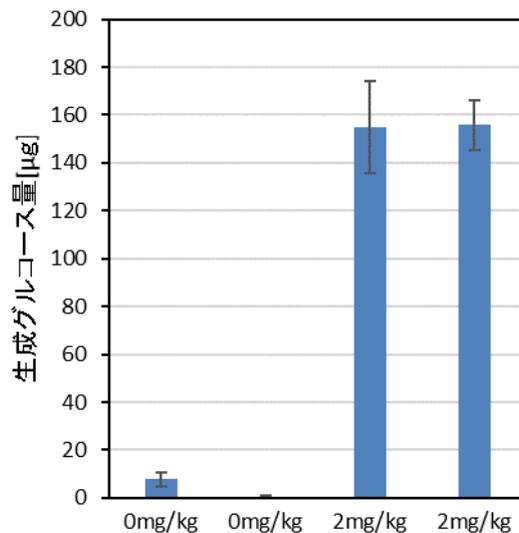
・実試料への適用

酵素分解法は、CNF 以外の糖類が含まれている試料でも適切に処理すれば、CNF の分析が可能である。

酵素分解法による生体組織中 CNF の分析事例として、ラットに機械解繊 CNF を 0 及び 2 mg/kg で気管内投与した肺試料の分析結果を図Ⅲ-2.2.1.2-15 に示す。研究開発項目 1)-2 で開発した超音波-酵素（プロテアーゼ）分解法により肺組織から CNF を抽出し、限外濾過膜処理後、酵素（セルラーゼ）分解法により分析を行った。CNF を投与していない群（0 mg/kg）ではグルコースはほとんど検出されず、CNF を投与した群（2 mg/kg）からはグルコースが検出され、肺組織中の CNF を酵素分解法によりグルコースとして検出できることを確認した。

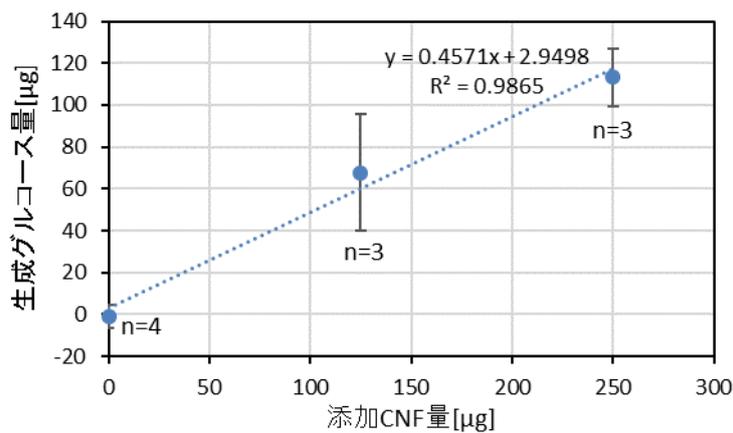
分析の定量性を確認するために、陰性対象群（CNF 投与量：0 mg/kg）の左肺試料に、超音波-酵素分解前に 0 μg、125 μg、250 μg の CNF を添加して分析した結果を図Ⅲ-2.2.1.2-16 に示す。測定毎のばらつきは大きかったが、添加した CNF 量と生成グルコース量に関係性が見られた。夾雑物によるセルラーゼ反応やその後のグルコース定量の阻害の補正、前処

理操作の最適化を行うことで、より信頼できる値を得ることができると思う。



図Ⅲ-2.2.1.2-15 気管内投与後の肺組織中 CNF の分析

機械解繊 CNF をラットに 0 及び 2 mg/kg で投与後 1 日目の左肺の分析値
エラーバーは、同一肺試料の酵素分解法の標準偏差 (n=3) を表す。



図Ⅲ-2.2.1.2-16 肺組織に添加した CNF の分析

サンプル数に限りがあり、肺試料の投与後日数は同一ではない。

- CNF 0 μg (CNF 未添加) の値は、陰性対象群 (CNF 投与量 : 0 mg/kg) の投与後 1 日目 (n=2) 及び 7 日目 (n=2) の左肺試料の分析値
 - CNF 125 μg 添加の値は、陰性対象群 (CNF 投与量 : 0 mg/kg) の投与後 1 日目 (n=1) 及び 3 日目 (n=2) の左肺試料に、超音波-酵素分解前に機械解繊 CNF を添加した試料の分析値
 - CNF 250 μg 添加の値は、陰性対象群 (CNF 投与量 : 0 mg/kg) の投与後 1 日目 (n=1) 及び 3 日目 (n=2) の左肺試料に、超音波-酵素分解前に機械解繊 CNF を添加した試料の分析値
- エラーバーは、複数の肺試料の分析値の標準偏差 (n=3 or 4) を表す。

①-3 熱分解法：炭素分析

炭素分析を利用した CNF の検出・定量方法を検討した。本方法は、CNF を熱分解し、その生成物を定量する方法であり、分散液と粉体の両方に適用できる方法である。熱分解生成物を定量するという点は、次に示す熱分解ガスクロマトグラフィー-質量分析 (GC-MS) と同様であるが、炭素分析では、熱分解生成物の全体の炭素量を定量するのに対し、熱分解 GC-MS では、ある特定の熱分解生成物を選んで定量するという違いがある。感度や選択性 (他の物質との分離能) の点では熱分解 GC-MSの方が優れているが、炭素分析は簡易であること、そして、熱分解生成物の全量を測定しているため、熱分解生成物の生成割合の変化の寄与を受けにくく、CNF の量に対する定量値が安定している利点がある。

利用した炭素分析の方法は、作業環境や環境大気中のカーボンエアロゾルの有機炭素と元素状炭素の分別定量法として開発されたものである (NIOSH 2003, Chow et al. 1993)。本方法は、大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析 (環境省 2019) や作業環境中のカーボンナノチューブの定量に使われている (NIOSH 2013)。カーボンエアロゾルの測定を対象とした専用の装置が市販されている。

原理は以下の通りである。石英フィルタに捕集したエアロゾル粒子を無酸素 (ヘリウム) 雰囲気下で段階昇温させて有機炭素 (OC) を蒸発分離し、続いて酸素存在下で段階昇温させて元素状炭素 (EC) を燃焼・気化させる。加熱によって蒸発・気化した炭素成分は、酸化触媒及び還元触媒を通った後、水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector: FID) によって検出される。FID は、炭化水素化合物などほぼ全ての有機物に対して感度を持ち、一般的に、サンプル分子中の炭素数に比例した感度を有するため、炭素量の測定に使われる。ただし、窒素や酸素などのヘテロ原子が結合している場合は感度が落ちる (Holm 1999)。セルロースの場合、無酸素雰囲気下と酸素存在下のどちらでも検出が可能であるが、無酸素雰囲気下では低分子の分解生成物として検出され、酸素存在下では二酸化炭素になった後、触媒で還元されてメタンとして検出されると考えられる。

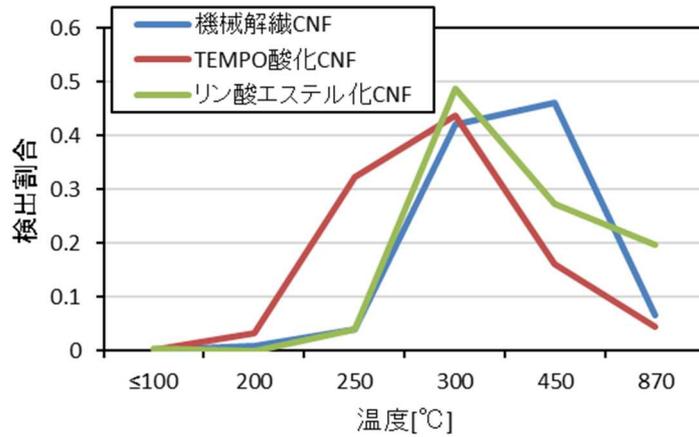
本方法は、フィルタに捕集されたエアロゾル粒子の測定を目的に開発されたものだが、校正の際にはスクロース溶液をフィルタにしみこませて測定することが一般に行われており、本方法は溶液にも適用可能である。

以下には、酸素存在下で CNF 水分散液を分析した場合の結果を示す。試料は、マイクロピペットにより、1×1.5 cm の石英製フィルタに滴下し、カーボンエアロゾル分析装置 (Sunset Laboratory Inc., CAA-202M-D) を用いて、表 III-2.2.1.2-9 の温度条件で分析した。

表 III-2.2.1.2-9 炭素分析の温度設定条件

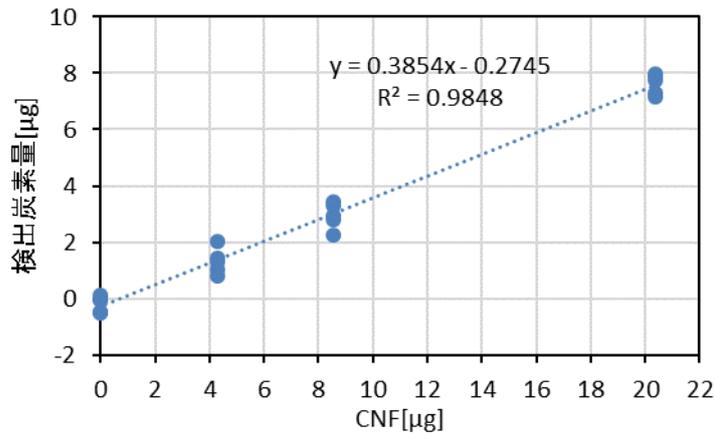
画分	キャリア ガス	時間 [s]	オープン温度 [°C]
無酸素雰囲気下	He	100 (or 300)	100
酸素存在下	2% O ₂ /He	300	100
		600	200
		600	250
		600	300
		180	450
		180	870

各試料の各温度区分における検出割合を図Ⅲ-2.2.1.2-17に示す。

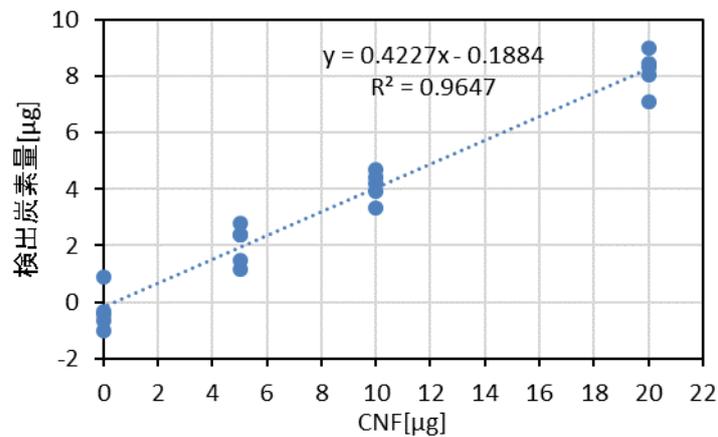


図Ⅲ-2.2.1.2-17 各温度区分における検出割合
約 20 μg の試料を分析したときの結果 (n=5 の平均)

各試料について、CNF 重量と検出炭素量の関係を図Ⅲ-2.2.1.2-18～図Ⅲ-2.2.1.2-20 に示す。

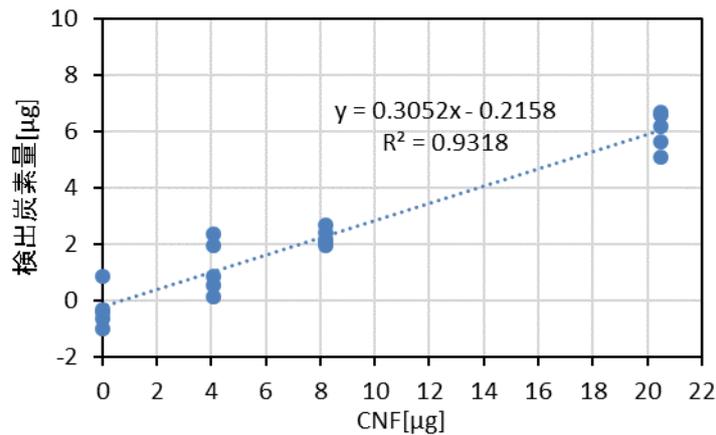


図Ⅲ-2.2.1.2-18 機械解繊 CNF の重量と検出炭素量の関係
250℃以上の画分の検出炭素量を使用



図Ⅲ-2.2.1.2-19 TEMPO 酸化 CNF の重量と検出炭素量の関係

200□以上の画分の検出炭素量を使用



図Ⅲ-2.2.1.2-20 リン酸エステル化 CNF の重量と検出炭素量の関係
250□以上の画分の検出炭素量を使用

図Ⅲ-2.2.1.2-18～図Ⅲ-2.2.1.2-20 の回帰直線の傾き a と、予測値と実測値の残差に基づく標準偏差 σ から、以下の式により、各試料の検出限界と定量下限を求めた（表Ⅲ-2.2.1.2-10）。また、分散液の液量を $10 \mu\text{L}$ としたときの分散液濃度の検出限界及び定量下限を表Ⅲ-2.2.1.2-10 にあわせて示した。

$$\text{検出限界} = 3.3\sigma/a$$

$$\text{定量下限} = 10\sigma/a$$

表Ⅲ-2.2.1.2-10 検出限界及び定量下限

	絶対値		分散液濃度*	
	検出限界 [μg]	定量下限 [μg]	検出限界 [μg/mL]	定量下限 [μg/mL]
機械解繊 CNF	3.3	10	330	1,000
TEMPO 酸化 CNF	5.0	15	500	1,500
リン酸エステル化 CNF	7.2	22	720	2,200

*液量を $10 \mu\text{L}$ としたとき

・まとめ

炭素分析により、CNF 水分散液中の CNF の定量が可能であり、検出限界は絶対量として $3.3 \sim 7.2 \mu\text{g}$ ($10 \mu\text{L}$ の分散液の濃度として約 $330 \sim 720 \mu\text{g/mL}$) であった。

・実試料への適用

炭素分析は、簡便だが、ほぼすべての有機物に対して感度を持つことから、有機物を多く含む試料については不向きである。

ここでは、溶液についての結果を示したが、粉体についても同様に分析が可能である。炭素分析は、元々エアロゾル粒子の測定に使われている方法であり、気中の環境計測に向いている。研究開発項目「2)-1 排出 CNF の計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積」では、炭素分析を CNF 製造施設の作業環境計測に適用した。

・参考文献

- 環境省(2019). 炭素成分測定方法 (サーマルオプティカル・リフレクタンス法) _第3版. 微小粒子状物質の成分分析 | 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル. <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>
- Chow JC, Watson JG, Pritchett LC, Pierson WR, Frazier CA, Purcell RG (1993). The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: Description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. *Atmospheric Environment* 27A(8):1185–1201.
- Holm T (1999). Aspects of the mechanism of the flame ionization detector. *Journal of Chromatography A* 842(1–2):221–227.
- NIOSH (2003). Method 5040 Issue 3, Diesel particulate matter (as elemental carbon). NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM; 4th ed.).
- NIOSH (2013). NIOSH Current Intelligence Bulletin 65: Occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers. 156 pp. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2013-145/>

①-4 熱分解法：熱分解 GC-MS

熱分解ガスクロマトグラフィー-質量分析 (GC-MS) を利用した CNF の定量方法の開発を行った。本方法は、CNF を熱分解し、その生成物を定量する方法であり、分散液と粉体の両方に適用できる方法である。熱分解生成物を定量するという点は、前述の炭素分析と同様であるが、炭素分析では、熱分解生成物の全体の炭素量を定量するのに対し、熱分解 GC-MS では、ある特定の熱分解生成物を選んで定量する。

熱分解 GC は、高分子材料の同定や化学構造の解析に使われている方法である。関連する工業規格としては、JIS K6231 : 2004 (ISO 7270-1 : 2003) 「ゴム-熱分解ガスクロマトグラフ法による同定 (単一ポリマー及びポリマーブレンド)」及び「JIS K6231-2 : 2007 ゴム-熱分解ガスクロマトグラフ法-第 2 部 : スチレン, ブタジエン及びイソプレンの質量分率の求め方 (定量)」がある。この工業規格では、検出器として水素炎イオン化検出器 (FID) が使われているが、現在は MS が一般に使われている (柘植ら 2006)。

熱分解 GC-MS の分析装置は、熱分解装置、ガスクロマトグラフ、質量分析計から構成され、熱分解装置で高分子材料を小さな分子に分解し、分解された様々な種類の小分子をガスクロマトグラフでカラム分離し、分離された各成分のフラグメントイオンを質量分析計で検出する。熱分解は、通常、無酸素 (ヘリウム) 雰囲気下で高温に加熱して、高分子を構成しているより小さな分子に分解する。分解により得られる小さな分子は、元の高分子の分子構造の特徴を有する。

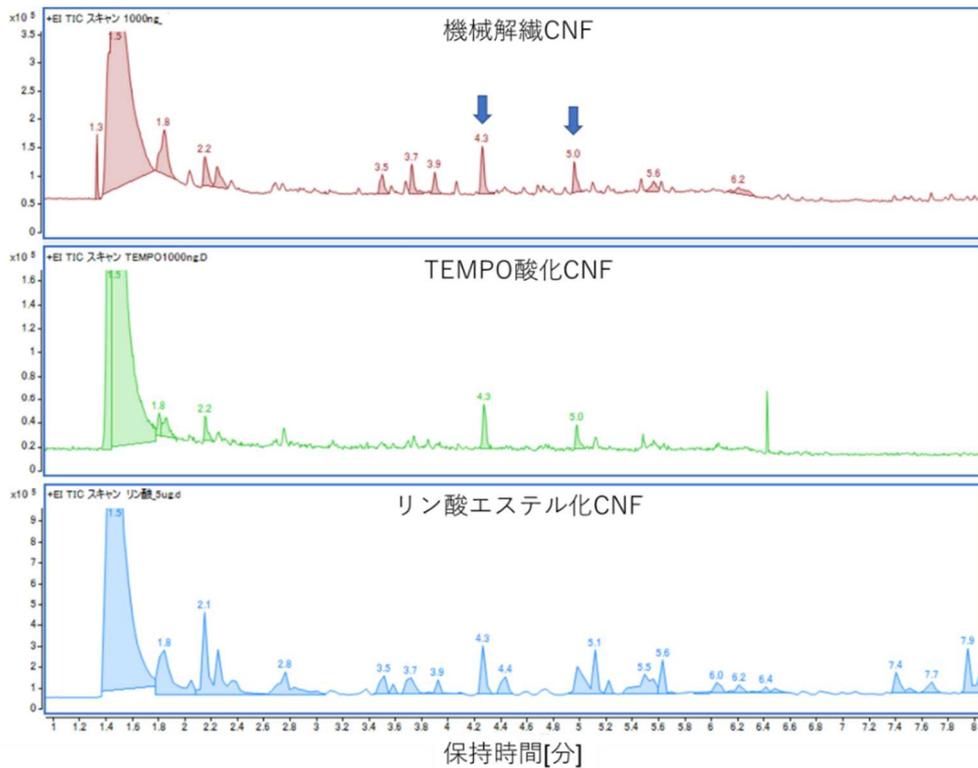
CNF の分析では、CNF に由来する特定の熱分解生成物を定量することで、元の CNF を定量する。各 CNF 試料を熱分解試料用カップに入れ、乾固させた後、熱分解 GC-MS (熱分解装置 : フロンティア・ラボ、EGA/PY-3030D ; GC-MS : アジレント・テクノロジー、7890B GC/5977B MSD 又は島津製作所、GCMS-QP2010 Ultra) により、表 III-2.2.1.2-11 の分析条件で測定を行った。

表 III-2.2.1.2-11 炭素分析の温度設定条件

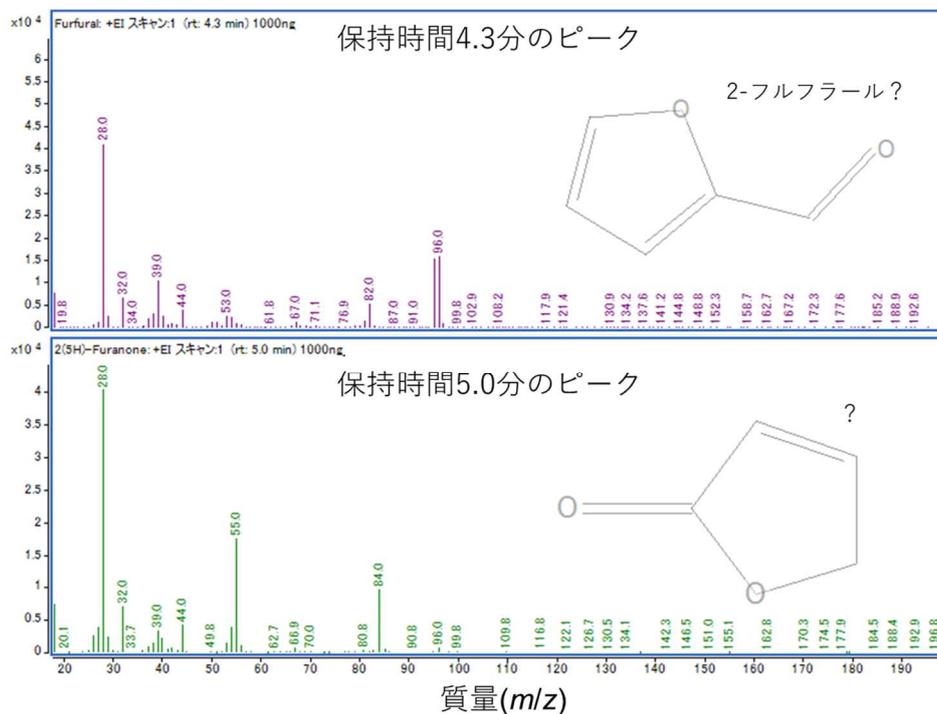
熱分解条件	瞬間加熱 (550℃)
カラム	DB-5ms Ultra Inert 内径 0.32 mm、膜厚 1 µm、長さ 30 m
スプリット比	5:1
カラム昇温条件	40℃→20℃min→220℃

各試料についてのトータルイオンのクロマトグラムを図 III-2.2.1.2-21 に示す。代表的な熱分解生成物として、保持時間 4.3 分及び 5.0 分のピークについてのマススペクトルを図 III-2.2.1.2-22 に示す。図 III-2.2.1.2-22 には、スペクトルのライブラリによる同定結果も参考に示した。同定結果には不確実性があるが、保持時間が 4.3 分のピークは m/z 82、95、96 の質量が特徴的であり、柘植ら (2006) のデータ集との比較から、2-フルフラールのピークと考えられる。保持時間が 5.0 分のピークは、 m/z 55、84 の質量が特徴的であった。

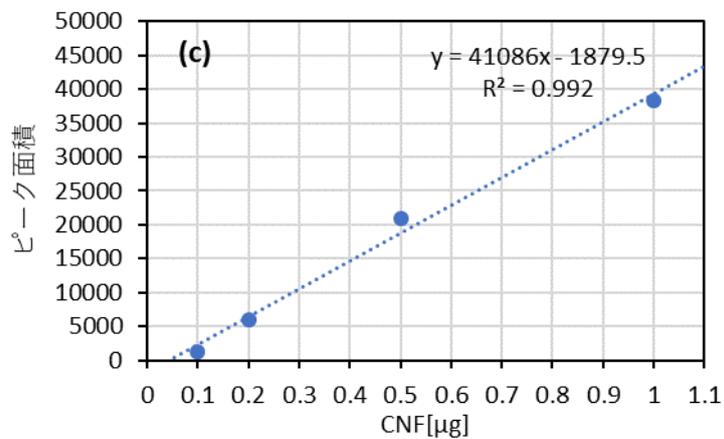
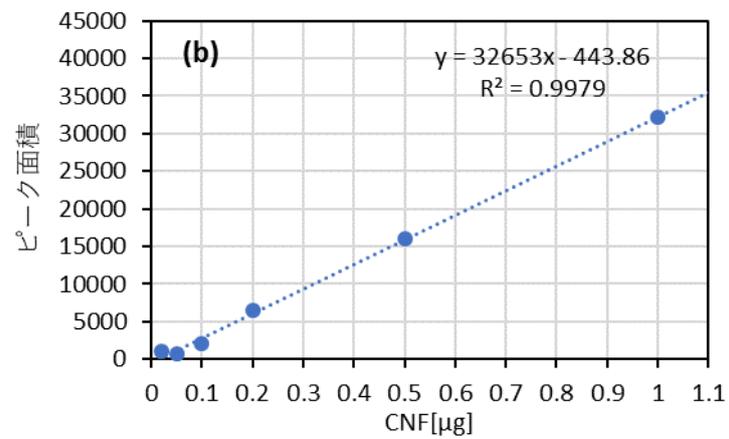
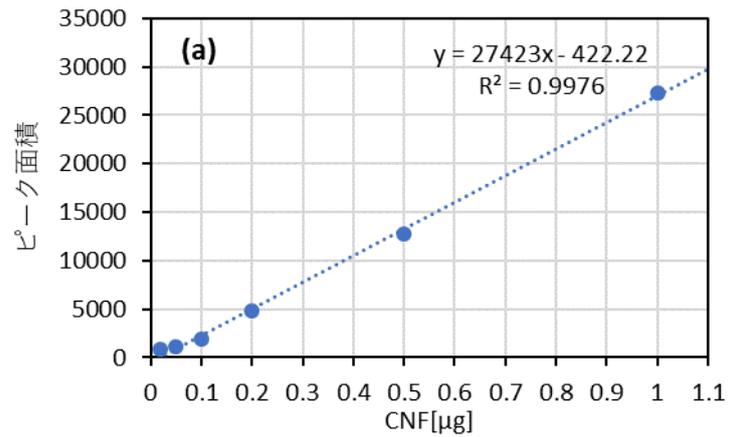
各試料について、保持時間 4.3 分や 5.0 分のピークについて、CNF 量とピーク面積との関係を図 III-2.2.1.2-23～図 III-2.2.1.2-25 に示す。



図Ⅲ-2.2.1.2-21 熱分解 GC-MS による CNF 試料のクロマトグラム
質量数 m/z 17~200 のトータルイオン

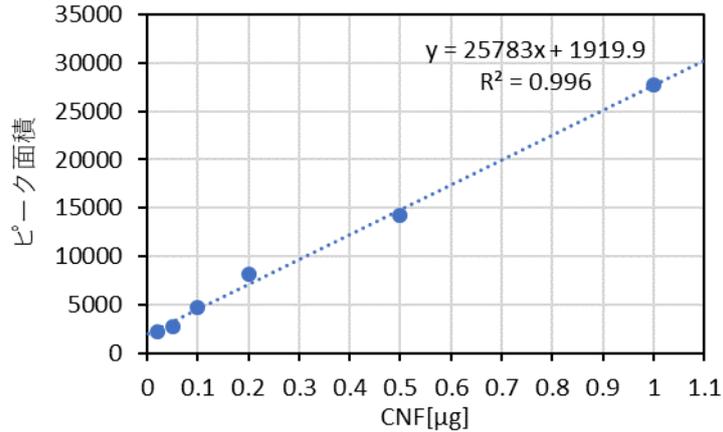


図Ⅲ-2.2.1.2-22 CNF 試料の代表的なピークのマスペクトル

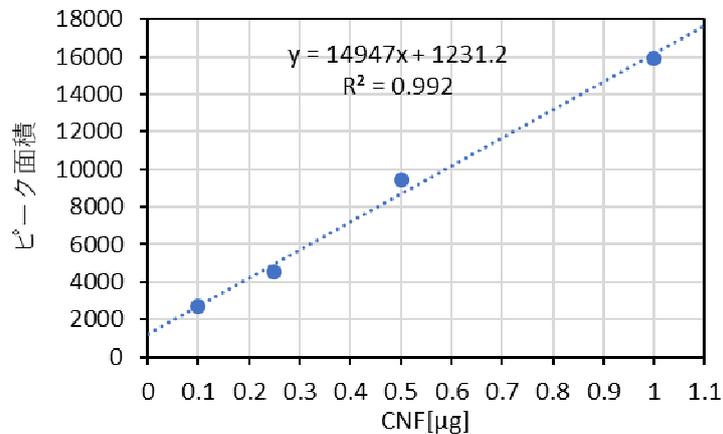


図Ⅲ-2.2.1.2-23 機械解織 CNF の重量と熱分解生成物のピーク面積の関係

- (a) : 保持時間 4.3 分のピーク (m/z 82) の結果
- (b) : 保持時間 4.3 分のピーク (m/z 95) の結果
- (c) : 保持時間 5.0 分のピーク (m/z 55) の結果



図Ⅲ-2.2.1.2-24 TEMPO 酸化 CNF の重量と熱分解生成物のピーク面積の関係
保持時間 4.3 分のピーク (m/z 82) の結果



図Ⅲ-2.2.1.2-25 リン酸エステル化 CNF の重量と熱分解生成物のピーク面積の関係
保持時間 5.0 分のピーク (m/z 55) の結果

・まとめ

熱分解 GC-MS によって熱分解生成物を測定することにより、約 0.1~1 μg の CNF の検出および定量が可能であった。

・注意点

炭素分析が熱分解生成物の全体の炭素量を定量するのに対し、熱分解 GC-MS では、セルロース由来の特定の熱分解生成物のみを検出する分、セルロース以外の成分の寄与を受けにくいという利点がある。その一方で、熱分解生成物は、熱分解前の状態、分析条件、夾雑成分などによって、生成量が増えたり、さらに別の物質への分解が進んだりする可能性があり、個々の条件にあわせた検量線を作成することや、同一サンプルの繰り返し測定を行うことなどが重要といえる。

・実試料への適用

ここでは、溶液についての結果を示したが、粉体についても同様に分析が可能である。研究開発項目「2)-1 排出 CNF の計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積」では、

熱分解 GC-MS による方法を CNF 製造施設の作業環境計測に適用した。

・参考文献

柘植新, 大谷肇, 渡辺忠一 編著(2006). 高分子の熱分解 GC/MS : 基礎およびパイログラム集. テクノシステム, 東京.

JIS K6231 : 2004 (ISO 7270-1 : 2003) ゴム-熱分解ガスクロマトグラフ法による同定 (単一ポリマー及びポリマーブレンド)

JIS K6231-2 : 2007 ゴム-熱分解ガスクロマトグラフ法-第 2 部 : スチレン, ブタジエン及びイソプレンの質量分率の求め方 (定量)

①-5 CNF 分散液の基礎物性評価

水分散液中の CNF の分散状態の評価方法として、ディスク式遠心沈降法 (DCS) を利用した粒径分布測定を検討した。

・機械解繊 CNF の粒径分布の測定

3 種類の機械解繊 CNF について、ディスク遠心式粒子径分布測定装置 (CPS Instruments Inc.、DC 24000 UHR) を用い、粒径分布測定を行った。本装置ではまず、22000 rpm で高速回転するディスク型のセル中にショ糖の 8-24wt%密度勾配液を作製し、ディスク中心部より 0.2wt%の CNF 水分散液を注入して CNF を遠心分離する。ディスク底部付近に設置された検出部を粒子が通過する時間で粒径を、吸光度から Mie の光散乱理論を用いて粒子濃度を見積もる。ここで得られる粒径はストークス径と呼ばれ、対象となる粒子と同じ速度で沈降する、同じ密度の球形粒子の直径である。

解繊状態の異なる 3 種類の機械解繊 CNF 分散液 (CNF-A、CNF-B、CNF-C) の粒径分布測定結果を図 III-2.2.1.2-26 に示す。CNF-A および CNF-B は分布のピーク粒径が 0.59 μm 、0.63 μm であったのに対し CNF-C は 2.24 μm とストークス径が大きいことがわかる。なお、同時に TEMPO 酸化 CNF 2 種についても同様の測定を行ったが、ストークス径が 0.1 μm 以上の領域に顕著なピークは観測されなかった。

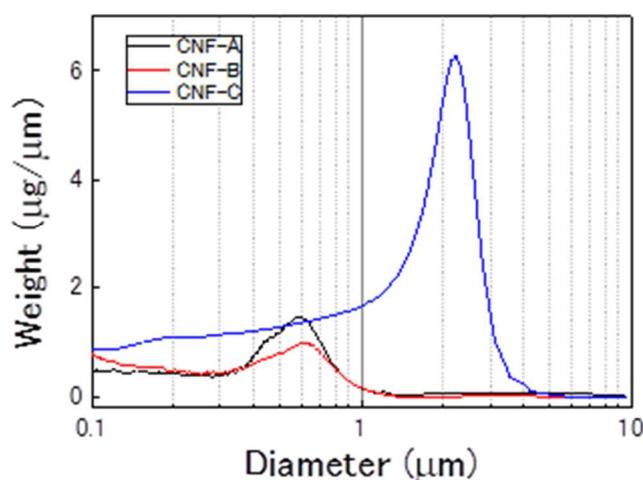
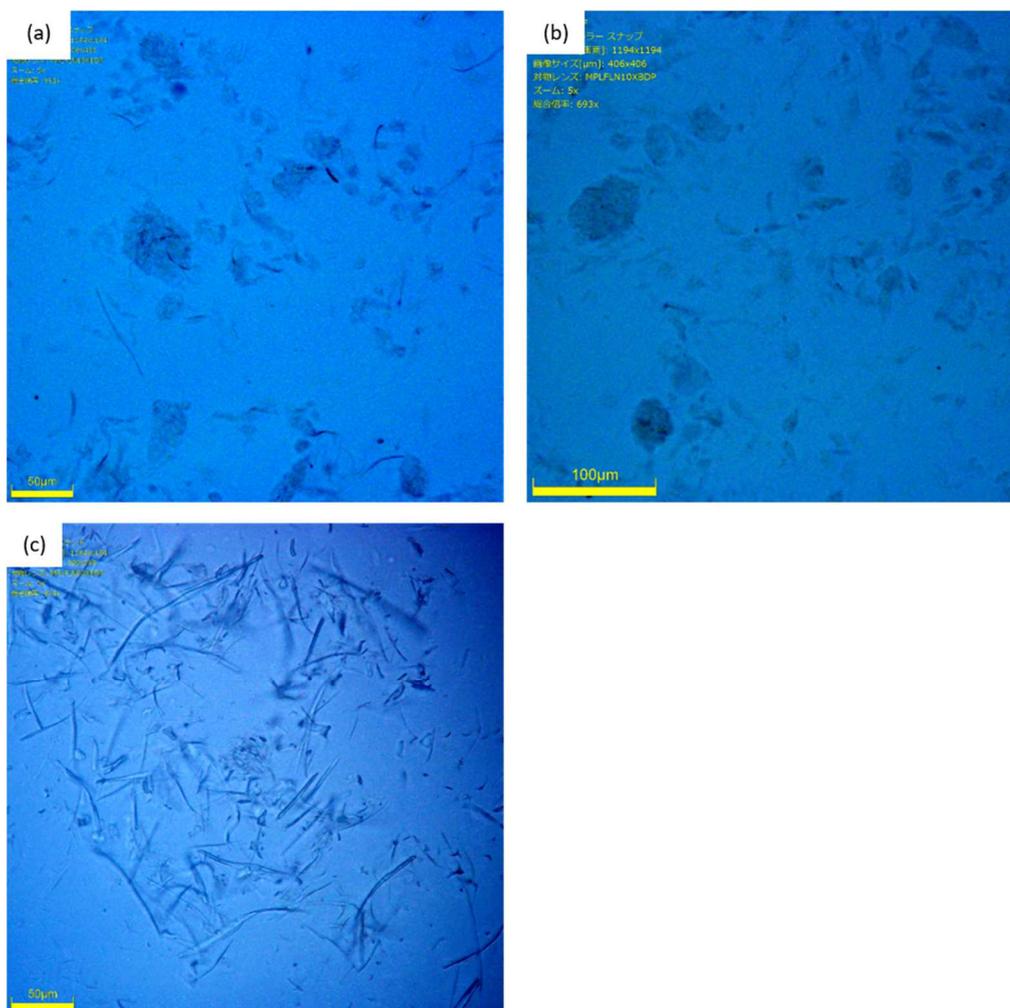


図 III-2.2.1.2-26 DCS による CNF 水分散液の粒径分布

図Ⅲ-2.2.1.2-27に CNF-A、CNF-B、CNF-C のデジタル顕微鏡像を示す。CNF-A および B が不定形の凝集体を形成しているのに対し、CNF-C は繊維状の形状を有することがわかる。



図Ⅲ-2.2.1.2-27 CNF 水分散液のデジタル顕微鏡観察像
(a):CNF-A、(b):CNF-B、(c):CNF-C

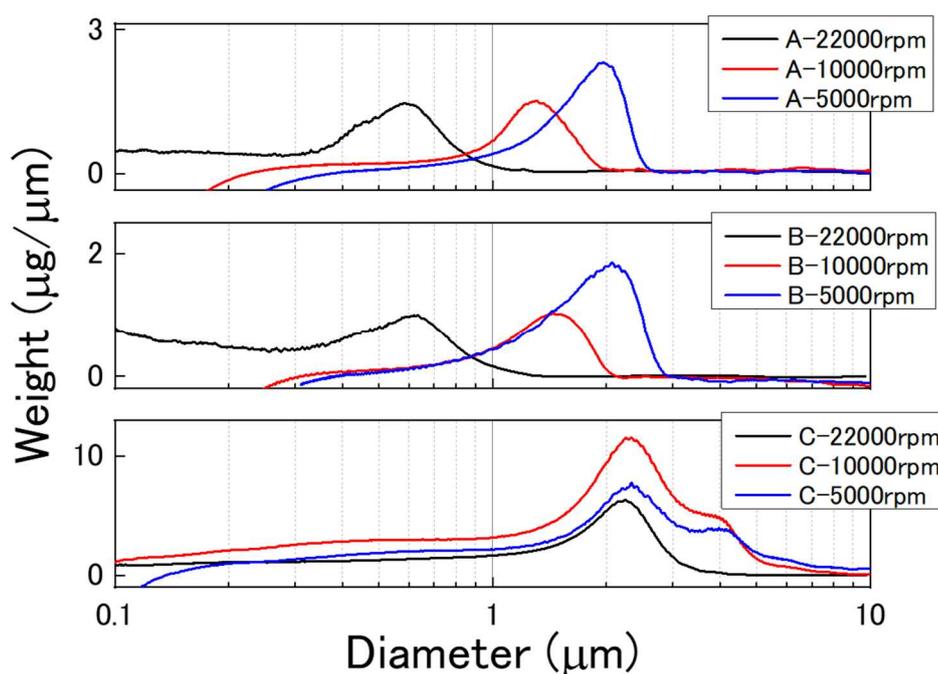
棒状の粒子において、アスペクト比（粒子長さ l /直径 d ）が 20 以上の場合、ストークス径 D は下式で近似されることが報告されている（Henn 1996）。

$$D \approx d\sqrt{\ln(2l/d)}$$

そこで、デジタル顕微鏡観察により CNF-C についてその繊維径および繊維長を求めたところ、平均繊維径が $1.37 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $39.5 \mu\text{m}$ であった。これらを上の式に当てはめるとストークス径 $D=2.75 \mu\text{m}$ となり、DCS 測定で得られたストークス径のピーク値 $2.24 \mu\text{m}$ と非常に近い。このことは CNF-C は繊維状態で分散していることを示している。

一方、CNF-A および CNF-B については、数 μm から $70 \mu\text{m}$ 程度の不定形の凝集体が観測されており、DCS 測定から得られるストークス径と比較し、10 倍以上大きい。最近、Kato et al. (2019) は CNF と類似した繊維状ナノ材料である単層カーボンナノチューブに

ついて、その凝集体のストークス径は、遠心沈降時の回転速度に依存することを見出し、見かけ上のサイズと比較して DCS 測定で得られるストークス径がけた違いに小さいことを報告している。彼らによると、この現象は密度勾配液体と測定対象物である凝集体が保持する溶媒の密度差によって生じる浮力を考慮することで説明でき、遠心分離の条件を変化させることにより定量的に凝集体のサイズと空隙率を測定できる。実際、CNF-A、CNF-B、CNF-C について回転数依存性を調べた結果を図Ⅲ-2.2.1.2-28 に示す。CNF-C がほぼ回転数依存性を示さないのに対し、CNF-A および CNF-B はストークス径が回転数依存性を示している。つまり、CNF-A および CNF-B は CNF-C に比べ解繊が進んでおり、水を含有了したスポンジのような状態で分散していることがわかった。



図Ⅲ-2.2.1.2-28 CNF 水分散液の DCS 回転数依存性

・まとめ

CNF 分散液中の CNF の分散状態の評価方法として、3 種類の機械解繊 CNF について DCS によるストークス径の分布測定を行った。得られたストークス径とデジタル顕微鏡観察の結果から CNF-A および CNF-B は解繊された凝集体として分散しており、CNF-C は繊維径が大きく、液中で孤立分散していることがわかった。

・実試料への適用

機械解繊で作製した CNF について、DCS 測定および光学顕微鏡観測により、その分散体評価を行うことができる。解繊された CNF については、原理的に解繊度合い（CNF 凝集体の空隙率）を見積もることも可能である（Kato et al. (2019) 参照）。一方で、化学処理により解繊された CNF はその繊維径がナノメートルサイズであることから、DCS 測定の下限値以下であり、同手法の適用は難しいと考えられる。

・参考文献

Henn AR (1996). Calculation of the Stokes and Aerodynamic Equivalent Diameters of a Short Reinforcing Fiber. Part. Part. Syst. Charact. 13:249-253

Kato Y, Morimoto T, Kobashi K, Yamada T, Okazaki T, Hata K (2019). Quantitative method for analyzing dendritic carbon nanotube agglomerates in dispersions using differential centrifugal sedimentation. J. Phys. Chem. C. 123:21252-21256

①-6 電子顕微鏡観察のための染色法や前処理

CNFは軽元素で構成されており、透過型電子顕微鏡で観察する際に、そのままではコントラストが付きにくいいため、酢酸ウラニルによるネガティブ染色（対象物の周辺を染色）が一般に使われている。しかし、酢酸ウラニルは、放射性物質で利用に制限がある。そこで、酢酸ウラニルの代替となるCNFに適した染色法について検討を行った。

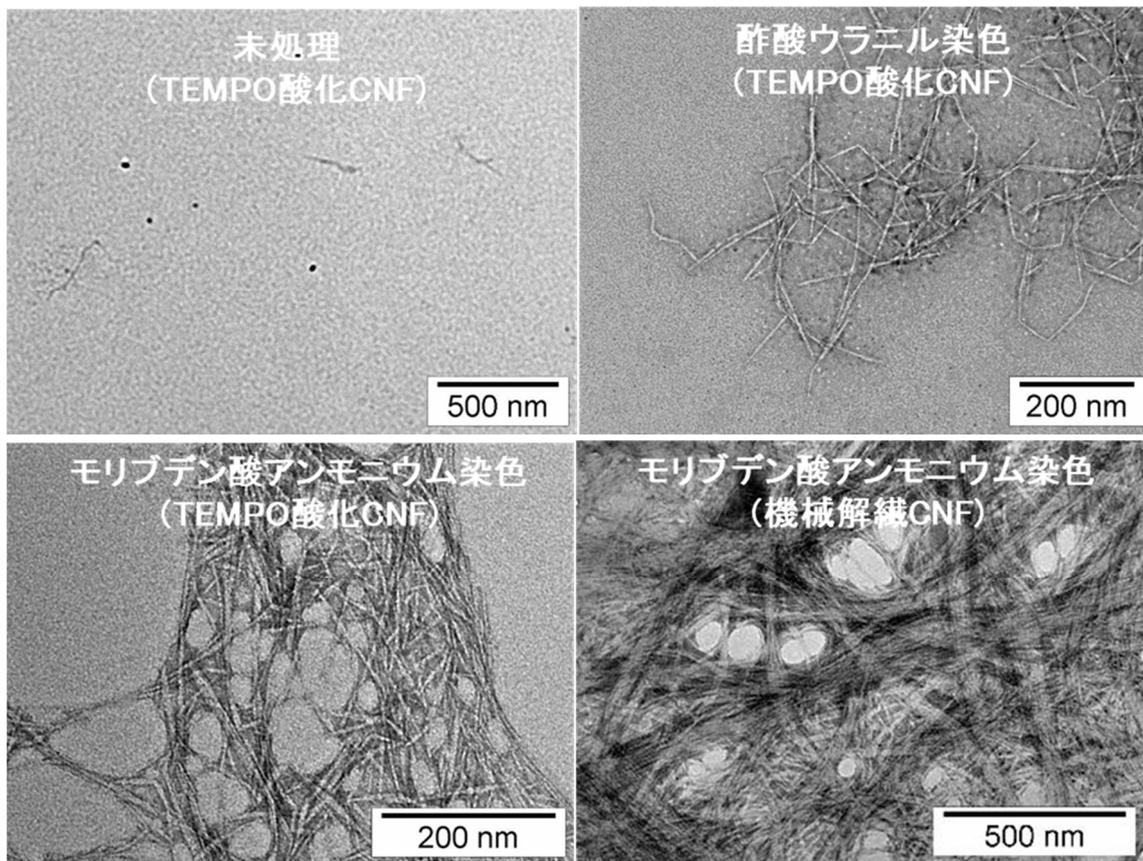
検討したネガティブ染色液を表Ⅲ-2.2.1.2-12に、希釈溶媒を表Ⅲ-2.2.1.2-13に示す。結果として、染色液としては、モリブデン酸アンモニウムを、希釈溶媒としては、表面張力が低く、分散性が高いエタノールを選択することより、そこそこ良好な画像を得ることができた（図Ⅲ-2.2.1.2-29）。ただし、課題として、TEM支持膜上でサンプルの偏りが見られた。

表Ⅲ-2.2.1.2-12 ネガティブ染色の染色液の検討

染色液（薬品）名	結果	法規制
酢酸ウラニル	◎	あり
モリブデン酸アンモニウム	○	なし
プラチナブルー	×	
ジエチレントリアミン五酢酸/ガドリニウム	×	

表Ⅲ-2.2.1.2-13 希釈溶媒の検討

項目	表面張力	分散性	溶媒	備考
疎水性 	25	×	ブタノール	二層分離
	21	×	イソプロパノール	経時で凝集
	23	○	エタノール	90%でも分散
	23	○	メタノール	-
	28	-	酢酸	
	73	○	水	凝集・接着

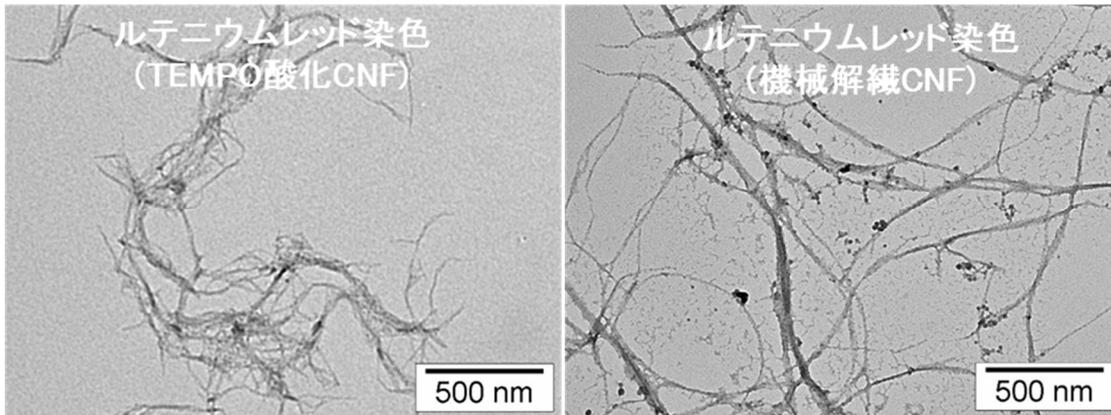


図Ⅲ-2.2.1.2-29 CNFのネガティブ染色の電子顕微鏡写真

そこで、対象物自体を染色する直接染色を検討した。検討した染色液を表Ⅲ-2.2.1-14に示す。結果として、ルテニウムレッドを使うことにより良好な画像を得ることができた(図Ⅲ-2.2.1.2-30)。課題として、染色剤成分の再結晶化が見られた。

表Ⅲ-2.2.1.2-14 直接染色の染色液の検討

名称	基質特異性	結果
過ヨウ素酸+ヨウ素	水酸基	×
過ヨウ素酸メセナミン銀	多糖	△
塩化金	金属配位	△
酢酸銅	水酸基	△
ルテニウムレッド	変性多糖	○
プラチナブルー	広範に染色	×
ジエチレントリアミン五酢酸/ガドリニウム	広範に染色	×



図Ⅲ-2.2.1.2-30 CNF の直接染色の電子顕微鏡写真

①-7 複合材中の CNF の観察

- ・複合材中の CNF の分散状態の評価

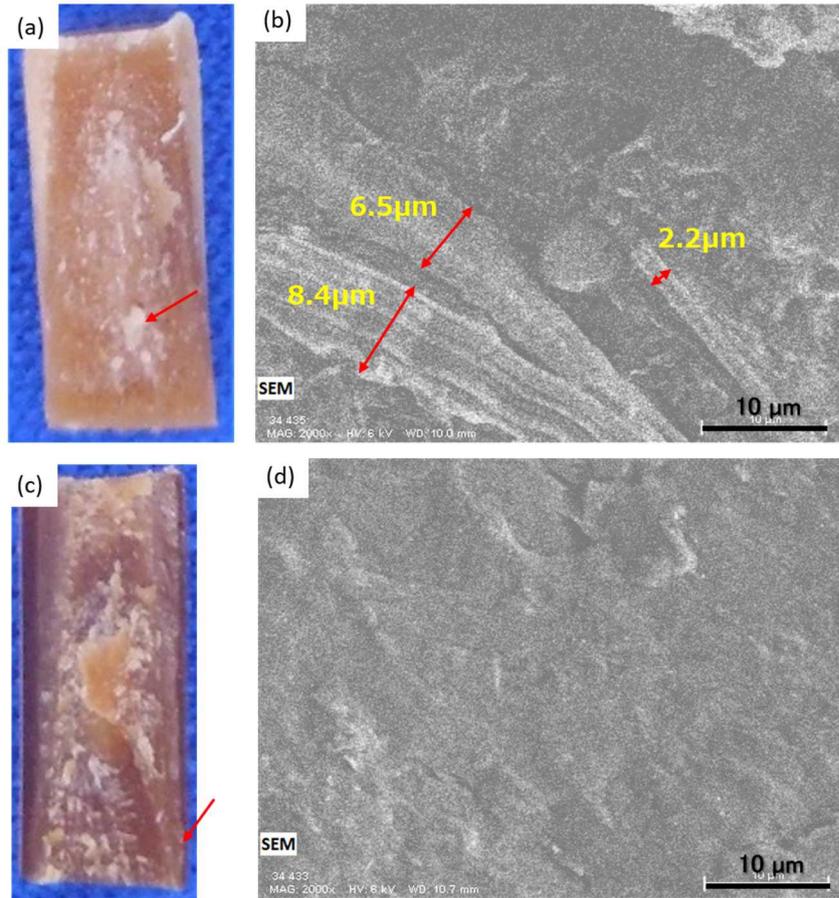
切削・摩耗試験を行う上で、複合材中の CNF 分散状態の把握は必須である。CNF はナノメートルスケールの繊維のため、光学顕微鏡では判別が難しく、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって分散状態が判断できれば簡便法として有用と考えられる。しかしながら、そのままの状態の複合材観察では主に複合材表面の凹凸により、CNF と樹脂を区別するのは難しい。そこで樹脂複合材に対し表面加工を行い、その表面を平面化することで、複合材中の CNF と樹脂を区別して観察する方法を検討した。

評価した試料はリグノ CNF とポリプロピレン (PP/CNF) およびポリアミド 6 (PA/CNF) の複合材である (表Ⅲ-2.2.1.2-15)。リグノ CNF の原料は未漂白針葉樹パルプをアセチル化処理しており、リグニンが約 3%含まれたものである (京都大学作製)。

表Ⅲ-2.2.1.2-15 評価した CNF 複合材

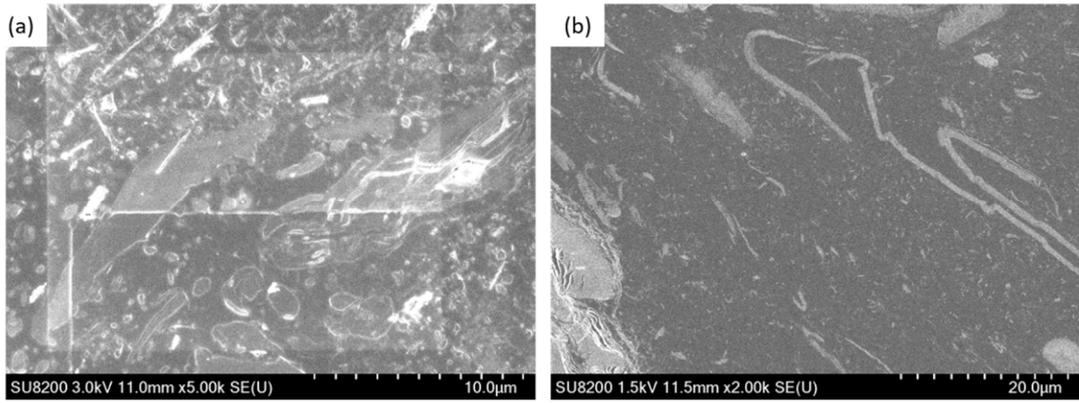
試料名	樹脂タイプ	CNF タイプ	CNF 含有率 [wt%]
京大 PP/CNF	ポリプロピレン	リグノ CNF	10
京大 PA6/CNF	ポリアミド 6	リグノ CNF	10

PP/CNF および PA6/CNF 試料の光学顕微鏡像および SEM 像を図Ⅲ-2.2.1.2-31 に示す。PP/CNF において観測される幅が約 2~8 μm の繊維状物質は樹脂中に存在する CNF と考えられる。一方で、PA6/CNF の SEM 像からは明確に CNF を判別できないことがわかる。



図Ⅲ-2.2.1.2-31 京大 PP/CNF および京大 PA6/CNF の破断面の観察写真
 京大 PP/CNF の破断面の(a)光学顕微鏡観察写真、(b)SEM 観察写真。京大 PA6/CNF の破断面の(c)光学顕微鏡観察写真、(d)SEM 観察写真。(a)および(c)の矢印は SEM 観察か所を示す。

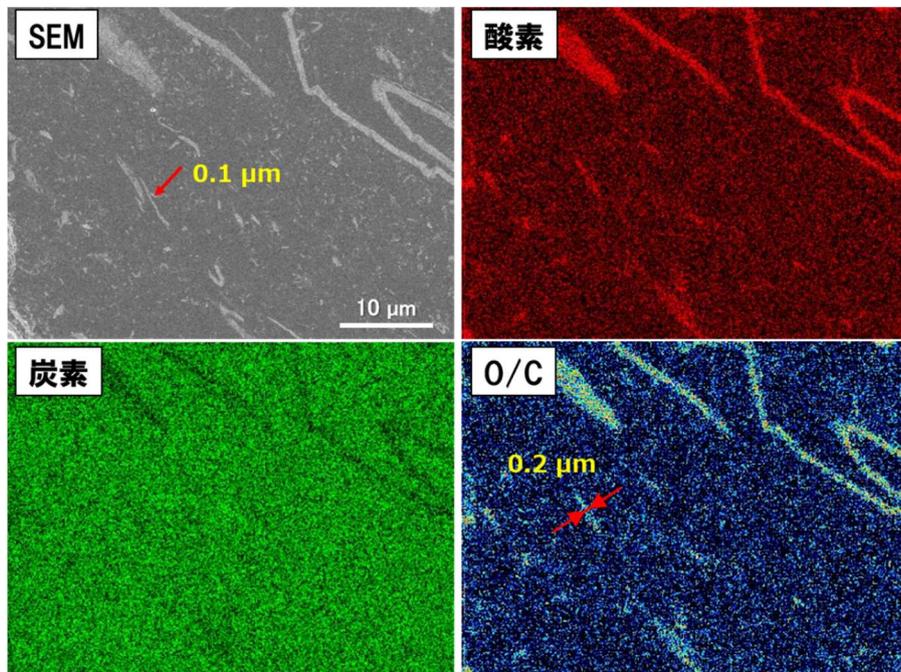
そこで、フラットミリングおよびウルトラマイクロトームによる表面の平滑化を行った。図Ⅲ-2.2.1.2-32 に平滑化処理を行った PP/CNF および PA6/CNF の SEM 像を示す。まず、PA6/CNF の SEM 像において、コントラストがより高い繊維状物質が鮮明に観測されている。観測される最小繊維径は約 100 nm であった。



図Ⅲ-2.2.1.2-32 平滑化処理をおこなった(a)PP/CNF および(b)PA6/CNF の SEM 観察写真

それぞれ、ウルトラマイクロームおよびフラットミリングにより表面を平滑化している。

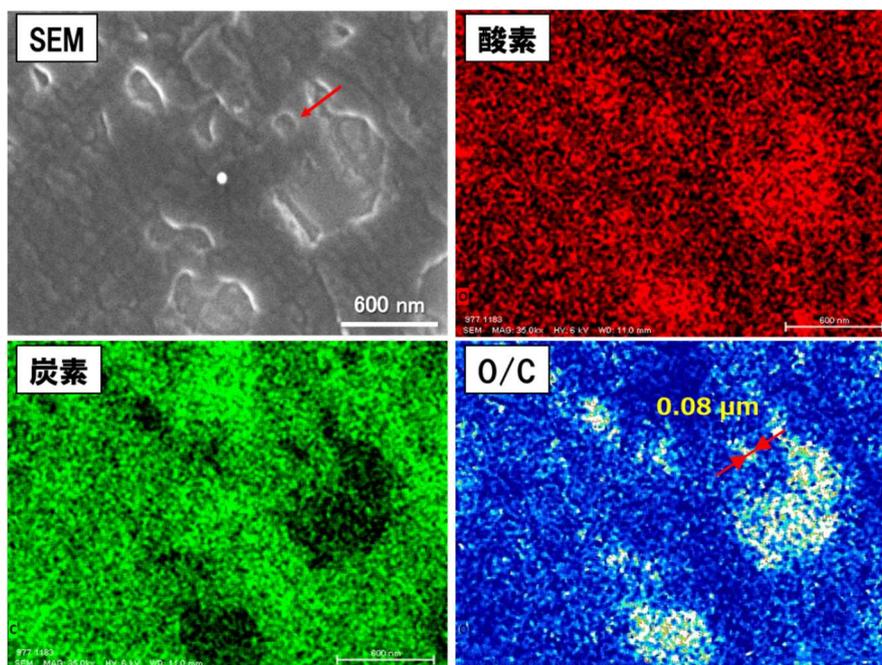
SEM 観測された繊維状物質が CNF であることを同定するため、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を行った (図Ⅲ-2.2.1.2-33)。PA6 ($[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n$) における酸素原子と炭素原子の比 (O/C) は 0.14 であるのに対し、アセチル化処理を行った CNF では $\text{O/C}=0.4\text{-}0.45$ と酸素の比率が高いことが予測される。右下の図は酸素および炭素のマッピングより求めた O/C 比である。O/C 比が高い領域は、SEM 像における高いコントラストを与える領域と一致することから、SEM 観測することにより繊維径 100 nm の CNF が観測されていることがわかる。



図Ⅲ-2.2.1.2-33 PA6/CNF の SEM・EDS 観察写真

さらに、PP/CNF の SEM 像 (図Ⅲ-2.2.1.2-32) においても表面を平滑化することにより、母材の PP と CNF とのコントラストに差が付き、明瞭に区別できることがわかる。この試

料中には数マイクロメートルの繊維径を持つ CNF と少なくとも 10 nm オーダーの繊維径を持つ CNF が混在している（ただし、非常に高いコントラストを示すものは CNF とは別の添加剤であることに注意；また、格子状の凹凸は基板に由来する）。図Ⅲ-2.2.1.2-34 にさらに高倍率で観測した SEM・EDS 像を示す。PP に比べ CNF の O/C 比が高いことから、SEM 像において矢印で示す部分が CNF に由来することがわかる。その繊維幅は約 80 nm であった。



図Ⅲ-2.2.1.2-34 京大 PP/CNF の SEM・EDS 観察写真

・まとめ

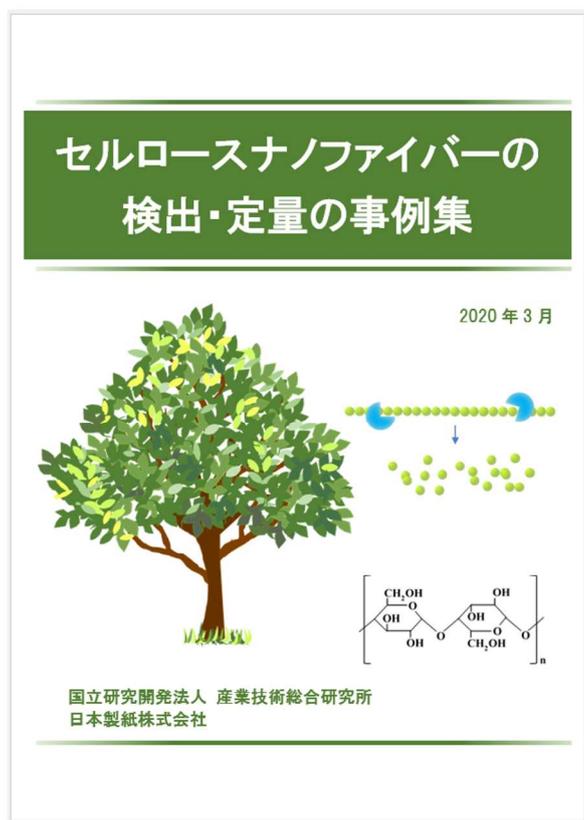
異なる樹脂を用いて製作された 2 種類の CNF 複合材について、SEM による複合材中の CNF 観察法を検討した。数マイクロメートルの繊維径を持つ CNF については、そのままの試料をもちいて観測することができた。さらに複合材の表面加工することで、繊維幅が 80 nm の CNF について観測することに成功した。

・実試料への適用

複合材料中の CNF を SEM によって観測する場合、表面加工による平坦化を行い、EDS 分析などにより CNF を特定することで、約 100 nm 以上の繊維径を持つ CNF については観測することができる。得られた SEM 画像中に存在する CNF を統計解析することで、その分散状態や形状を見積もることが可能である。

② 「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」の作成と公開

事業者や関連する試験機関が、同様の測定を行う場合の参考となるように、CNFの検出・定量の手順や測定事例、注意点などをとりまとめて、「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」の作成と公開を行った（図Ⅲ-2.2.1.2-35）。



図Ⅲ-2.2.1.2-35 「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」の表紙

・「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」の構成

第1章 はじめに

第2章 酸分解法

2.1 概要

2.2 原理

2.3 装置、器具、試薬、対象試料

2.4 操作

2.5 結果

2.6 考察

2.7 注意点や課題

2.8 実試料への適用

2.9 まとめ

第3章 酵素分解法

3.1 概要

- 3.2 原理
- 3.3 装置、器具、試薬、対象試料
- 3.4 操作
- 3.5 結果
- 3.6 考察
- 3.7 注意点や課題
- 3.8 実試料への適用
- 3.9 まとめ

第4章 熱分解法：炭素分析

- 4.1 概要
- 4.2 原理
- 4.3 装置、器具、試薬、対象試料
- 4.4 操作
- 4.5 結果
- 4.6 考察
- 4.7 注意点や課題など
- 4.8 実試料への適用
- 4.9 まとめ

第5章 熱分解法：熱分解 GC-MS

- 5.1 概要
- 5.2 原理
- 5.3 装置、器具、試薬、対象試料
- 5.4 操作
- 5.5 結果と考察
- 5.6 考察
- 5.7 注意点や課題
- 5.8 実試料への適用
- 5.9 まとめ

・「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」の公開

事業者や関連する試験機関が、同様の測定を行う場合の参考となるように作成した「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」を、産業技術総合研究所・安全科学研究部門の WEB ページから無償ダウンロード可能として、2020年3月に公開した。

(<https://www.aist-riss.jp/assessment/45276/>)

1)-2 CNF の気管内投与手法の開発

(実施者：産業技術総合研究所、王子ホールディングス（株）)

近年、軽量で高強度、低熱膨張性等の特徴を有する CNF を用いた工業製品の開発が世界的な規模で進められている。新材料として多様な用途への展開が期待される一方、CNF は繊維状で超微細なサイズ等の物理的な特性によって、これまでの化学物質にはない有害性影響が引き起こされる懸念が広がっている。技術革新が速く、安全性に関する知見も構築途上の状況では、事業者は予防的な考えに基づき、自主的な安全管理に取り組むことが重要と考える。しかしながら、植物起源である CNF は、チキン性や熱安定性の低さ、低吸光度等といった特徴を持ち、従来の化学物質や、カーボンナノチューブ等の工業ナノ材料と異なる物理化学特性を有している。また、製造技術には大別して化学的修飾処理や機械的解繊処理があり、多種多様な CNF の性状が存在する。このため、これまでの有害性評価手法では対応が難しく、新たな手法開発が必要となる。こうした状況を鑑みて、事業者が自主的に CNF の安全性を確認することは容易ではないため、公的研究機関による事業者への自主安全管理の支援が必要と考える。

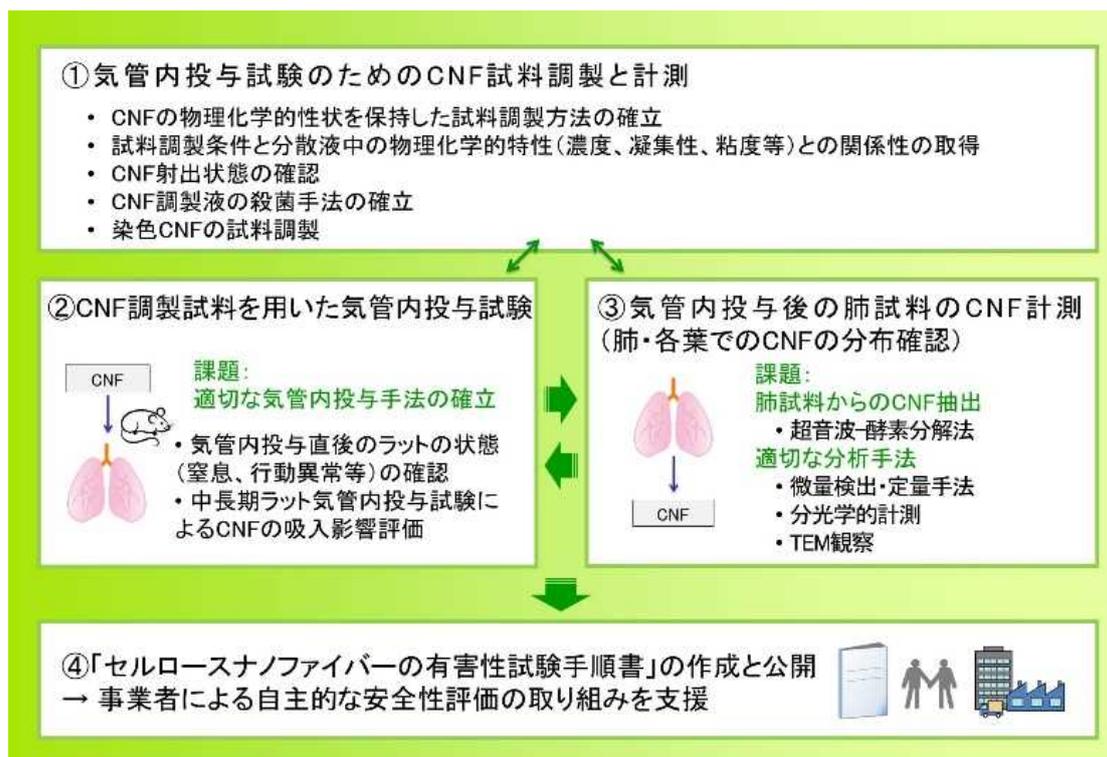
一般の化学物質の場合、ヒト健康への影響評価は、各種の培養細胞や実験動物を使った有害性試験により行われる。これまで産総研等は、カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェン等の工業ナノ材料について、有害性評価手法の開発を行ってきた (ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書, 2007; CNT の安全性試験のための試料調製と計測、および細胞を用いたインビトロ試験の手順, 2013)。しかしながら、植物起源である CNF は従来の工業ナノ材料とは異なり、チキン性や熱安定性の低さ、低吸光度等といった物理化学特性を有しており、CNF の有害性評価のためには、新たな試験手法の開発が必要である。こうした状況を鑑みて、CNF の有害性試験を実施するための試料調製や特性評価、さらに吸入影響の手法の開発が重要と考え、これらの試験に関する手順の開発を実施することとした。CNF の製造技術には化学的修飾処理や機械解繊処理等があるため、その性状は様々である。このため、多様な CNF の中から、リン酸エステル化 CNF と TEMPO 酸化 CNF の 2 種類の化学的修飾処理 CNF と、1 種類の機械解繊 CNF を代表的な CNF として選定し、試験手法の開発を行った。

以下、1)-2 CNF の気管内投与手法の開発の研究テーマである CNF の吸入影響試験である気管内投与手法の開発について、その概要を記す。

呼吸器への吸入影響に関する有害性評価として、げっ歯類を使った吸入暴露試験がある。しかしながら、多大な費用と時間が必要となるため個々の被験材料の全てについて実施することは困難である。一方、被験化学物質を液中に溶解し、直接げっ歯類の気管内に単回あるいは複数回投与し、その後の経過観察を行う気管内投与試験は、一般的な動物試験施設においても、簡易な器具と少量の被験材料で実施可能であり、また、肺への投与量を厳密に設定可能であることから、数多くのナノ材料の毒性研究に活用されている。しかしながら、CNF を被験材料とした気管内投与試験の報告は国際的にもこれまでなく、また CNF は水に分散した状態で高い粘性を持つことから、適切な気管内投与手法の確立が必要であ

る。さらに、気管内投与後の肺中における CNF の分布や残留性を評価するためには、CNF の抽出および分析手法が必要である。こうした状況を鑑みて、CNF の気管内投与手法の開発を行うこととした。具体的には、以下の①から④に従い実施した（図Ⅲ-2.2.1.2-36）。

- ① 気管内投与試験においては、液中の被験材料をラット等のげっ歯類の気管内に投与する。そのため、あらかじめ気管内投与用に CNF 試料調製が必要となるが、スラリー状や粉末状の CNF を、本来の物理化学的特性を損なわない状態で調製する技術を確立しなければならない。また、気管内投与後の吸入影響を評価する上で、被験材料の用量設定は必須であるため、投与液中の CNF 濃度を計測することは重要である。さらに、分散液中の粘度等の物理化学的特性を、吸入影響に関与するパラメーターとして選択し、これを計測しながら評価することも重要である。このため、CNF 試料の調製条件と分散液中の粘度等の物理化学的特性との関係性を取得し、気管内投与手法の開発に役立てる（図Ⅲ-2.2.1.2-36、①）。
- ② 気管内投与試験では、試験投与器具を介して直接、気管内に被験材料を投与するが、投与する被験材料の粘度や刺激性等により、投与直後、ラット等のげっ歯類に窒息や行動異常などが引き起こされ、気管内投与後の適切な有害性評価ができない場合がある。また、気管内投与の用量設定のため、投与可能な CNF 濃度を把握することも重要である。このため、①で調製および計測した CNF 試料を用いてラット気管内投与を行い、投与後数日間のラットの状態を観察し、気管内投与が可能な CNF 試料の粘度や濃度等の調製条件を確立する（図Ⅲ-2.2.1.2-36、②）。
- ③ 気管内投与試験では、気管内投与後の肺に被験材料が一部に偏在せず、一様に分布することが極めて重要である。このため、適切な気管内投与手法の検証として、気管内投与後の肺の各葉での CNF の計測を行う。ここで課題となるのは、肺試料からの CNF の抽出と分析である。CNF の抽出については、超音波-酵素分解法による生体試料からの抽出技術を開発する。CNF の分析については、分光学的計測や透過型電子顕微鏡（TEM）観察により実施する（図Ⅲ-2.2.1.2-36、③）。
- ④ 以上①②③で確立した手法と適用事例をとりまとめた「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」を作成し、CNF を取り扱う事業者等に対し普及を図る（図Ⅲ-2.2.1.2-36、④）。



図Ⅲ-2.2.1.2-36 CNFの気管内投与手法の開発の概要

①-1 CNF分散液の調製の開発

有害性試験に用いる一定濃度のCNF分散液は、超音波照射または分散液の攪拌・混合によって調製される。本試験方法は、気管内投与試験のみならず、CNFの吸入影響試験や、CNFの経皮影響試験、CNFの変異原性試験、さらには培養細胞試験などの有害性評価試験にも適用可能である。本研究により、CNF分散液の調製を開発できたので、一例としてTEMPO酸化CNFおよび機械解繊CNFの分散液の調製方法について記す。

• TEMPO酸化CNFの分散液の調製

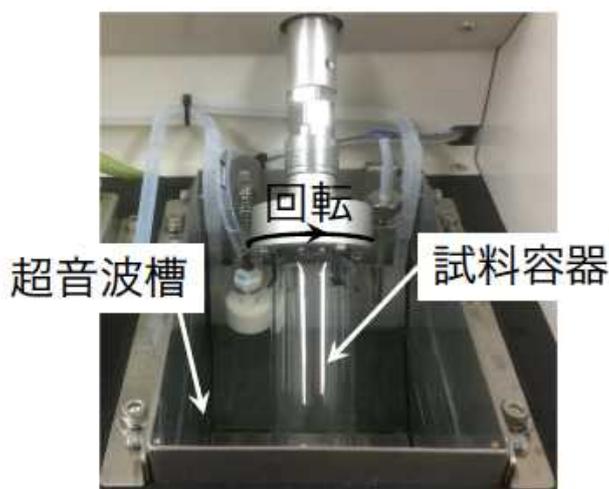
遊星攪拌型分散装置を用いてTEMPO酸化CNFを1 mg/gの分散液に調製し、分散液の評価を行った。用いたCNF原料は、TEMPO酸化CNFを10 mg/gで含有するとともに、殺菌剤を質量分率50 ppm含む。分散媒には市販の蒸留水を用いた。分散には、遊星回転型混練機(あわとり練太郎AR-100、シンキー)を用いた(図Ⅲ-2.2.1.2-37)。調製するCNF分散液のCNF濃度は1 mg/gであり、殺菌剤濃度は質量分率5 ppmである。CNF原料3 gを試料容器に採取し、そこに蒸留水30 gを添加する。この試料容器を装置の高速回転するディスクに設置する。試料容器はディスクの公転と共に自転する。容器内の気泡の脱泡およびCNF溶液の混練の各操作を2回繰り返し、1時間で分散操作を終了した。ここでは、分散時の公転速度は最大2000 rpmで、自転速度は800 rpmであった。



図Ⅲ-2.2.1.2-37 分散装置

・機械解繊 CNF の分散液の調製

超音波照射式分散装置を用いて機械解繊 CNF を 1 mg/g の分散液に調製し、分散液の評価を行った。機械解繊 CNF を 20 mg/g で含有する CNF 原料を用いた。分散には、超音波照射式分散装置（分散ナノ太郎 PR-100、シンキー）を用いた（図Ⅲ-2.2.1.2-38）。調製する CNF 分散液の CNF 濃度は 1 mg/g であり、殺菌剤濃度は質量分率 10 ppm である。CNF 原料 1 g を分散装置で使用する試料容器に採取し、そこに殺菌剤として質量分率 10 ppm の塩化ベンザルコニウム水溶液 20 g を添加した。試料容器を超音波槽に設置する。浴温度 15℃ である超音波槽において試料容器を 300 rpm で回転させつつ、160 W の超音波を 3 分間照射した。



図Ⅲ-2.2.1.2-38 使用した分散装置

CNF の有害性影響を評価する上で、例えば、動物の気管内投与試験により、被験試料が呼吸器にどのように分布しているかを把握することが重要である。また、経皮試験により CNF の皮膚透過性を把握することも重要である。こうした有害性試験では、試験系における CNF 量を定量的に把握する必要がある。CNF の分析方法はキャピラリー泳動法をはじめとして多くあるが、生体組織中における CNF の測定・評価には課題がある。CNF 染色もその一手段となる。元々、可視域に吸収のない CNF も染色することで可視域に特徴的な吸収を示すので、その吸光度から組織中の CNF を定量的に測定することが可能である。本研究により、CNF の吸入影響試験および CNF の経皮影響試験の有害性試験で用いる CNF の染色方法および染色した CNF 分散液の調製方法について開発できた。一例としてリン酸エステル化 CNF の染色方法について記す。

・リン酸エステル化 CNF の染色

染色に濃紺色の反応染料を用いた。そして、機械攪拌式分散機によって分散液を調製した。染色反応は次の条件による。

1. CNF 原料は、リン酸エステル化 CNF (OHD-A) で、CNF 含有率は 20 mg/g。
2. 染料には、Sumifix[®] Supra、 Navy Blue を用いた。染料仕込み比を 0.1 とする。
3. 染料の浴比は、1:150。浴体積を 100 mL としたため、仕込み CNF 質量は 667 mg。
4. 中和塩には芒硝を用い、添加濃度は 50 mg/mL。
5. アルカリにはソーダ灰を用い、添加濃度は 10 mg/mL。
6. 反応温度は、60°C である。反応時間は、CNF への十分な染色を行うため、75 分とした。

染色反応操作は、下記の通り実施した。

準備

1. 滅菌された 100 mL の反応容器を用いた。秤量採取に用いるガラス容器および薬さじを 70%エタノールで消毒・滅菌した。
2. 100 mL の反応容器に CNF 原料 33 g を採取し、浴体積が 100 mL になるように必要量の水を添加する。そこに染料 67 mg、および芒硝 5 g を添加した。
3. CNF 原料と染料、試薬との混合にはホモミキサー (T25 digital ULTRA-TURMAX[®]、IKA ; 攪拌シャフト : S25N-10G) を用いた。攪拌シャフトは、70%エタノールで消毒・滅菌した。10,000 rpm で 5 分間、攪拌混合した後、5 分間放置した。

反応

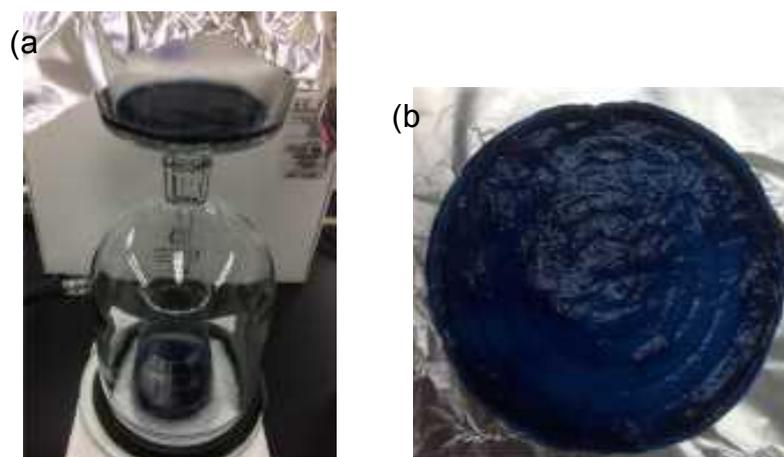
あらかじめ、水 30 mL に溶解しておいたソーダ灰水溶液を反応容器に添加した直後、60°C に保たれた水浴に反応容器を設置し、振盪しながら 75 分間、染色反応を行った (図 III-2.2.1.2-39)。



図Ⅲ-2.2.1.2-39 水浴中での反応容器および染色終了後の反応溶液

染色 CNF の分離回収

1. 吸引ろ過には、55 mmφ のロート（桐山 SB-55）、および孔径 0.45 μm の PTFE フィルター（POPMF-500）を用いた。
2. 染色後の反応溶液 60 mL を吸引ろ過した。ろ過後、約 95℃ の温湯により、ろ液の色が無色になるまでケーキの洗浄を繰り返した（図Ⅲ-2.2.1.2-40(a)）。
3. 洗浄終了後、ろ紙上のケーキ（図Ⅲ-2.2.1.2-40(b)）を 50 mL の滅菌された遠沈管に回収した。
4. ケーキ中の染色 CNF 含有率を、JIS P 8203:2010 に従って求めた。ケーキから 3 サンプルをアルミカップに無作為採取し、湿潤質量を測定する。アルミカップを 105℃ に昇温されたオーブン（恒温乾燥器 DNF400、ヤマト科学）で 2 時間加熱・乾燥し、乾燥質量の秤量を行った。更に、1 時間、105℃ で乾燥後、サンプルを秤量し、CNF の含有率を求めた。その結果、回収ケーキの染色 CNF 含有率は、10.5 mg/g であった。



図Ⅲ-2.2.1.2-40 染色 CNF ケーキの回収(a)、および回収された染色 CNF ケーキ(b)

CNF 分散液の調製

回収したケーキを用いて、2 mg/g の染色 CNF 分散液を調製した。

1. ケーキ 19 g を 100 mL のガラス容器に採取し、水 91 g を添加した。
2. ホモミキサー (T25 digital ULTRA-TURMAX[®]、IKA ; 攪拌シャフト : S25N-10G) により試料を 10,000 rpm で 5 分間攪拌し、染色 CNF 分散液を得た (図Ⅲ-2.2.1.2-41)。
3. 染色 CNF 分散液の pH は、9.4 であった (卓上型 pH メータ F53、堀場製作所)。



図Ⅲ-2.2.1.2-41 染色 CNF 分散液

・リン酸エステル化 CNF 分散液の殺菌および特性評価

セルロースは多種の細菌および菌類の栄養源であるため、CNF はこれら微生物の汚染を受けやすい。したがって、気管内投与試験や遺伝毒性試験などの動物試験や、培養細胞試験等の CNF の有害性試験を実施する上で、CNF 分散液の殺菌は非常に重要である。また、殺菌操作が有害性試験に用いる動物や培養細胞に影響を及ぼさず、かつ CNF 分散液の物性に影響しないことを検証することが必須となる。本研究により、CNF 分散液の殺菌方法、および殺菌した CNF 分散液のエンドトキシンや特性評価について開発できた。一例としてリン酸エステル化 CNF 分散液の殺菌および特性評価について記す。

殺菌剤として、10%塩化ベンザルコニウム水溶液 (和光純薬) を使用した。マイクロピペットを用いて蒸留水 (ThermoFisher SCIENTIFIC、gibco) に適量の塩化ベンザルコニウムを添加し、濃度 11 mg/L の塩化ベンザルコニウム水溶液を調製した。20 mg/mL のリン酸エステル化 CNF 材料を攪拌に適した容器に薬さじで適量秤量した。リン酸エステル化 CNF 材料の 9 倍の質量の蒸留水もしくは殺菌剤水溶液を加えた。遊星攪拌型混練機 (シンキー、あわとり練太郎 AR-100) を用いて調製した CNF 分散液の混練および脱泡処理を行い、0 もしくは 10mg/L の殺菌剤を含有する 2 mg/mL リン酸エステル化 CNF 分散液を作製した。CNF 分散液は遠沈管に入れて遮光した状態で 1 週間冷蔵保存した。

殺菌剤の効果を測定するために、殺菌剤添加後の CNF 分散液の微生物数およびエンドトキシン測定を実施した。2 mg/mL リン酸エステル化 CNF 分散液 1 mL を Petrifilm (3M) に滴下した。細菌数測定用 Petrifilm AC は 35±2°C で 2 日間、真菌測定用 Petrifilm YM は 22±2°C で 5 日間静置し、Petrifilm 上のスポット数をカウントして CNF 分散液中の微生物

数を測定した。殺菌剤を含有しない CNF 分散液では、細菌および真菌測定用のいずれの Petrifilm 上にも測定不能な多数のスポットが認められた。一方、殺菌剤を含有する CNF 分散液では、細菌および真菌測定用のいずれの Petrifilm 上にもスポットは認められなかったことから、殺菌剤の添加により CNF 分散液が殺菌されたことが確認された。

第十六改正日本薬局方ゲル化法の限度試験に従って CNF 分散液のエンドトキシン検出試験を行った。2 mg/mL CNF 分散液を 10,000、100,000 および 1,000,000 倍に希釈し、希釈した CNF 分散液およびエンドスペシー（生化学工業、ES-50M）の標準液をマイクロプレートに注入して LAL 試薬と混合した後、 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ で 30 ± 1 分間静置した。マイクロプレートをマイクロプレートリーダーに設置し、LAL 試薬の指定する波長の吸光度を測定した。その結果、2 mg/mL CNF 分散液中のエンドトキシン濃度は 2623 EU/mL であった。既報の論文（Christophersen et al., 2016）を参考に、CNF 分散液中のエンドトキシンは動物に影響する濃度ではないと判断した。

分散液の殺菌後の特性評価として、殺菌剤を添加した CNF 分散液の粘度評価を実施した。2 mg/mL リン酸エステル化 CNF 分散液の粘度をレオメーター（MCR 302、Anton Paar、CP-25-2 コーンプレート使用）を用いて測定した。測定した剪断速度は 1~1,000 (1/s)、温度は 25°C 、液体体積は 0.4 mL であった。殺菌剤を含有しない CNF 分散液の粘度カーブを図 III-2.2.1.2-42A に、含有する CNF 分散液の粘度カーブを図 III-2.2.1.2-42B に示す。いずれの CNF 分散液も同様に非ニュートン流体特性を示した。

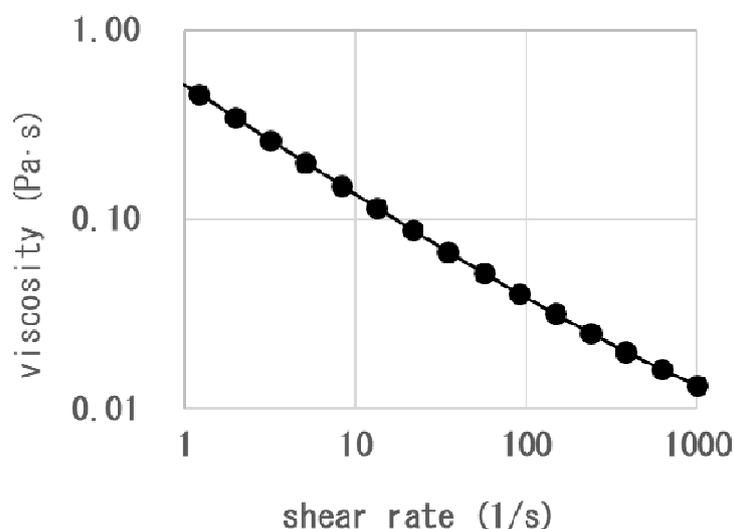
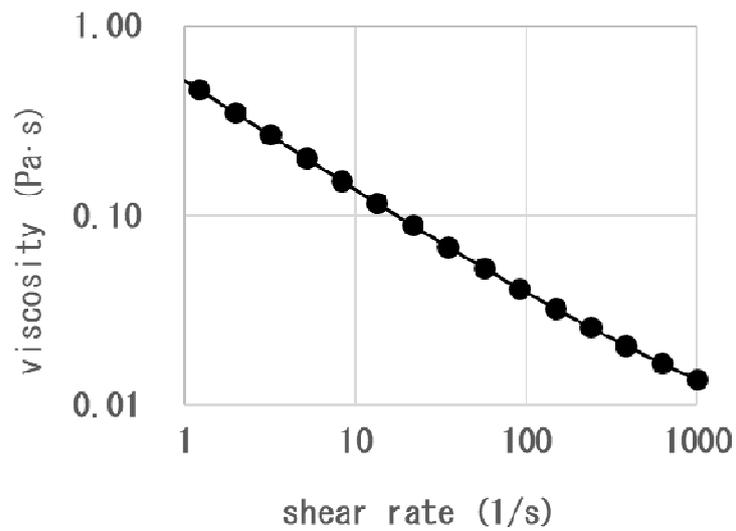


図 III-2.2.1.2-42A リン酸エステル化 CNF 分散液の粘度



図Ⅲ-2.2.1.2-42B 10mg/L 塩化ベンザルコニウムを含有するリン酸エステル化 CNF 分散液の粘度

また、殺菌剤を添加した CNF 分散液の pH 測定を実施した。pH メーター（堀場製作所、F53 pH/ION Meter）により 2 mg/mL リン酸エステル化 CNF 分散液の pH を 25°C で測定した。CNF 分散液の pH は、殺菌剤を含有しない分散液は 8.4、含有する分散液は 8.7 であり、大きな差は認められなかった。

①-2 CNF 分散液の特性評価の開発

生体試験における液体試料の流動特性は、生体内への試料輸送や膜における透過性に影響を及ぼす。CNF の分散液においては、希薄な無機微粒子の懸濁液に比べると粘度が高く、さらに、非ニュートン的な挙動が一般的に見られる。そのため、CNF 分散液の流動特性を把握することは重要である。本研究では、気管内投与試験などの有害性試験のための CNF 分散液の特性評価を開発した。一例として CNF 分散液のレオロジー特性を評価する方法について記す。

・リン酸エステル化 CNF 分散液の流動曲線および粘度曲線の測定

リン酸エステル化 CNF (OHD-A)を 2 mg/g の濃度で水中に分散した。分散には、機械攪拌式分散機 (T25 digital ULTRA-TURRAX[®]、IKA) を用い、その攪拌シャフトには、S25N-10G を用いた。回転速度 10,000-11,000 rpm で 10 分間攪拌し、2 mg/g の分散液を調製した (図Ⅲ-2.2.1.2-43)。2 mg/g の分散液を適宜、水で希釈し、CNF 濃度が 1 mg/g、0.5 mg/g、および 0.2 mg/g の分散液を、上記の方法で調製した。

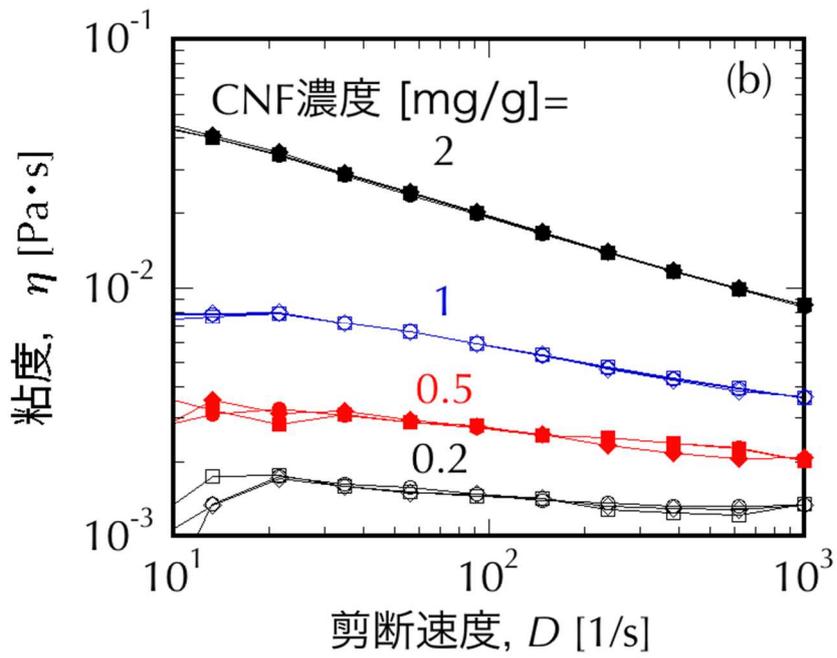
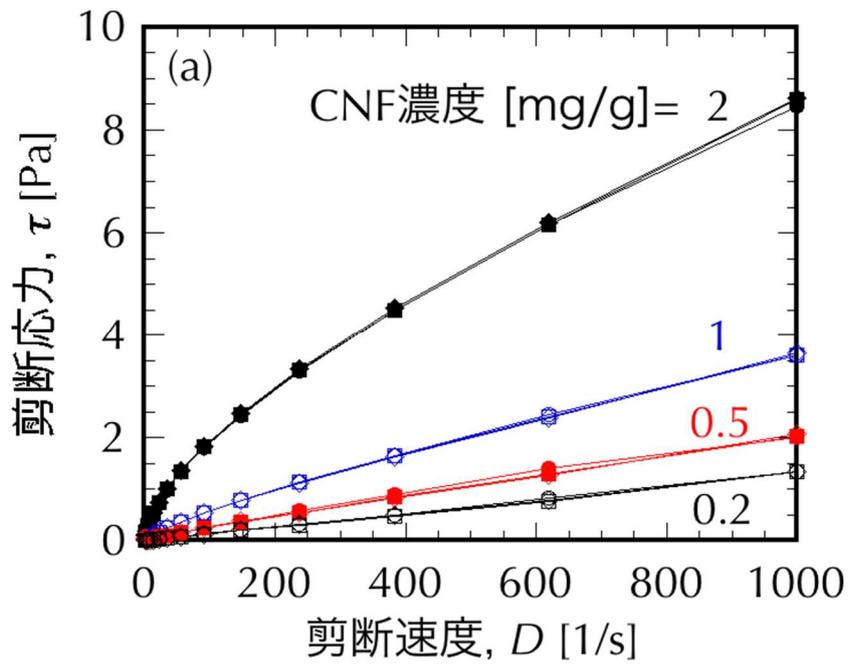


図Ⅲ-2.2.1.2-43 機械攪拌式ミキサーによる CNF の分散

流動曲線の測定は、レオメーター (MRC 302、Anton Paar) により行った (図Ⅲ-2.2.1.2-44)。測定治具には、直径 25 mm、傾斜角 2° の回転円錐板 CP25-2 を用いた。また、測定温度は 25°C であった。得られた CNF 分散液の流動曲線および粘度曲線を図Ⅲ-2.2.1.2-45 に示す。



図Ⅲ-2.2.1.2-44 レオメーターによる測定



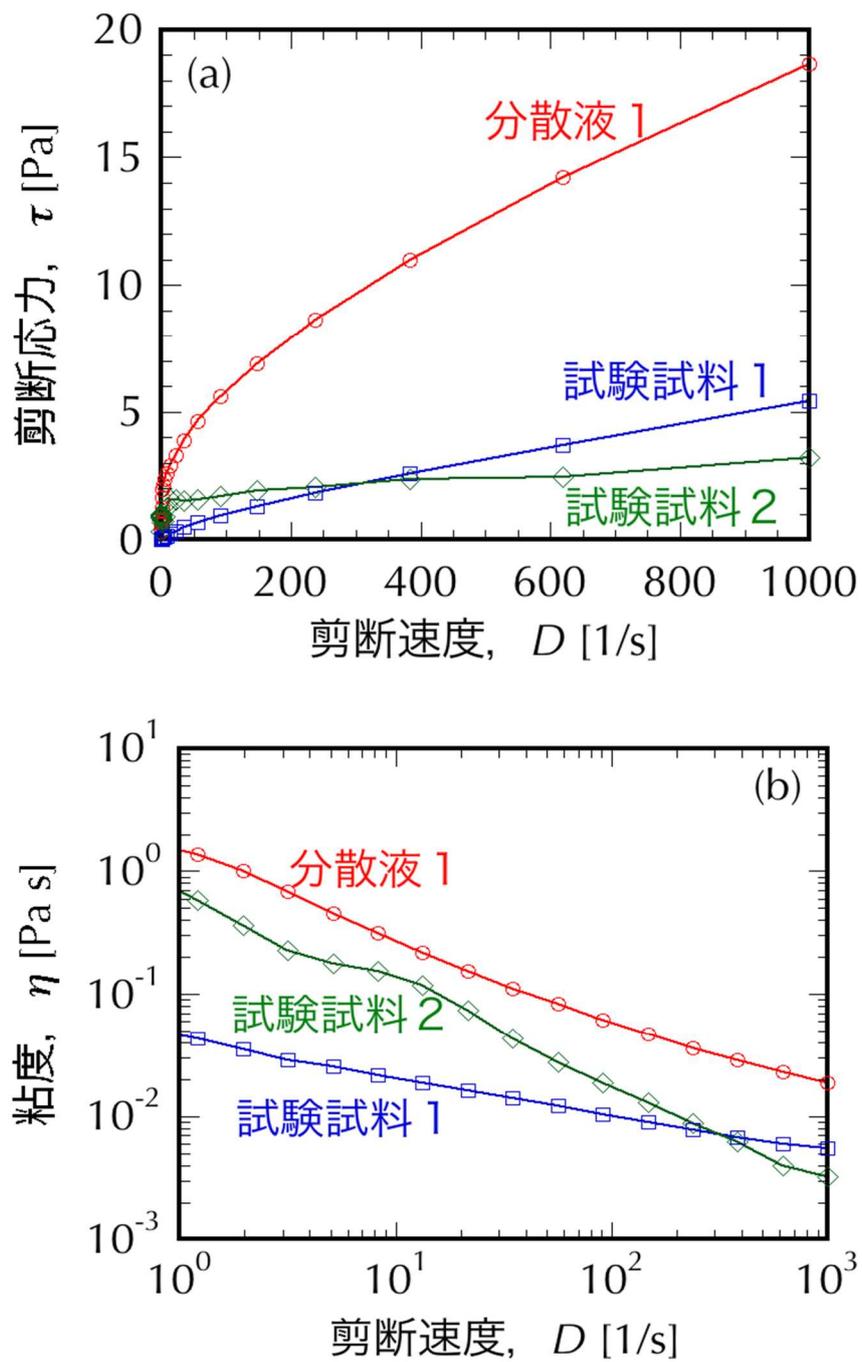
図III-2.2.1.2-45 測定例；流動曲線(a)；粘度曲線(b)

・染色 CNF の pH によるレオロジー特性の変化

本研究により、有害性試験で用いる CNF の染色方法および染色した CNF 分散液の調製方法について開発できたが、生体内の pH の変化により、CNF の物理化学特性が変化することも予想される。このため、TEMPO 酸化 CNF を染色し、調製した分散液にリン酸緩衝食塩水 (PBS) を添加することで pH を変化させた場合のレオロジー特性を評価した。

染色 CNF 分散液の調製は、下記の通り行った。染色条件は、染料仕込み比を 0.15 とした。染色後、ろ過・洗浄し回収した染色 CNF ゲルの CNF 含有率は、9 mg/g であった。回収ゲルに純水を添加し、附属書 4A と同様に機械攪拌式分散機 (T25 digital ULTRA-TURRAX[®]、IKA) で再分散し、濃度 2 mg/g の染色 CNF 分散液 1 を得た。分散液 1 に対して、純水、または PBS (富士フイルム和光純薬) を添加し、濃度 1 mg/g の染色 CNF 分散液を作製した。水添加の場合 (試験試料 1) の pH は 8.8、PBS 添加の場合 (試験試料 2) の pH は 7.3 であった (卓上型 pH メータ F53、堀場製作所)。

染色 CNF 分散液のレオロジー特性は、下記の通り行った。レオメーター (MCR 302、Anton Paar) により、直径 25 mm、傾斜角 2° の回転円錐板 CP25-2 を用いて測定した。また、測定温度は 25°C であった。測定結果を図 III-2.2.1.2-46 に示す。何れも 3 回の測定の平均である。分散液 1 および試験試料 1 では擬塑性的な挙動が認められる。また、その差異は、主に CNF 濃度によるものである。これに対して、試験試料 1 と試験試料 2 との差異は、pH によると考えられる。すなわち、試験試料 2 では、PBS の添加により pH が低下したため、電気的反発力の低下によって凝集体が形成され、分散媒との分離が起きていることが原因と考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.2-46 染色 CNF 分散液の pH によるレオロジー特性の違い；流動曲線(a), 粘度曲線(b) (試験試料 1 : pH=8.8 ; 試験試料 2 : pH=7.3)

② 気管内投与試験手法の開発

気管内投与試験は、一般的な動物試験施設においても、簡易な器具と少量の被験材料で実施可能であり、肺への投与量を厳密に設定可能であることから、多くの工業ナノ材料の毒性研究で活用されている。

気管内投与試験は、試験投与器具を介して直接、実験動物の気管内に CNF 分散液を投与し、その後の肺組織の炎症等を指標とする吸入影響を評価する動物試験の一つである。しかしながら、投与する CNF 分散液の物理化学特性により、投与直後、実験動物に窒息等が引き起こされ、適切な吸入影響評価ができない場合がある。また、CNF 分散液は独自のチキソ性を有するため、試験投与器具から適切に射出できず、これにより実験動物の肺組織に様に分散して投与できない可能性もある。このため、気管内投与可能な CNF 分散液の濃度を勘案して試験投与器具からの射出状態をあらかじめ確認する必要があると考える。

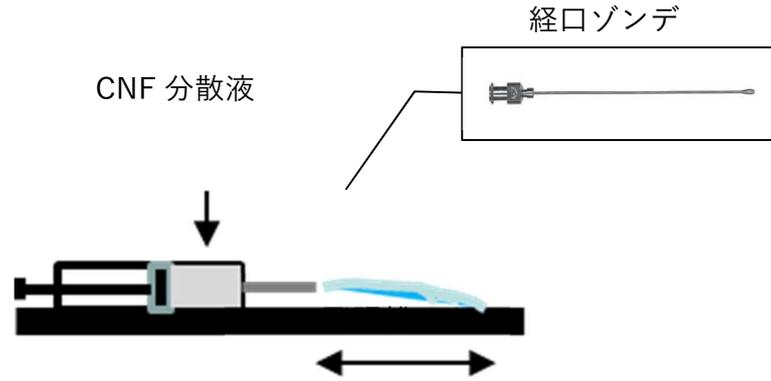
本研究により、気管内投与可能な CNF 分散液の濃度を勘案して試験投与器具からの射出状態を確認するため、リン酸エステル化 CNF 調製液を被験材料として、気管内投与試験で使用する金属製経ロゾンデ針（以下、経ロゾンデ）から射出される状態を評価できた。一例としてリン酸エステル化 CNF の分散液の射出状態の確認方法について記す。

なお、気管内投与試験において、投与液をエアロゾル状に噴出するタイプのスプレーゾンデもあるが、入手のし易さや多くの動物実験受託試験会社等で活用されている理由から、本実施例では経ロゾンデを使用した。

・ CNF 分散液の射出状態の確認

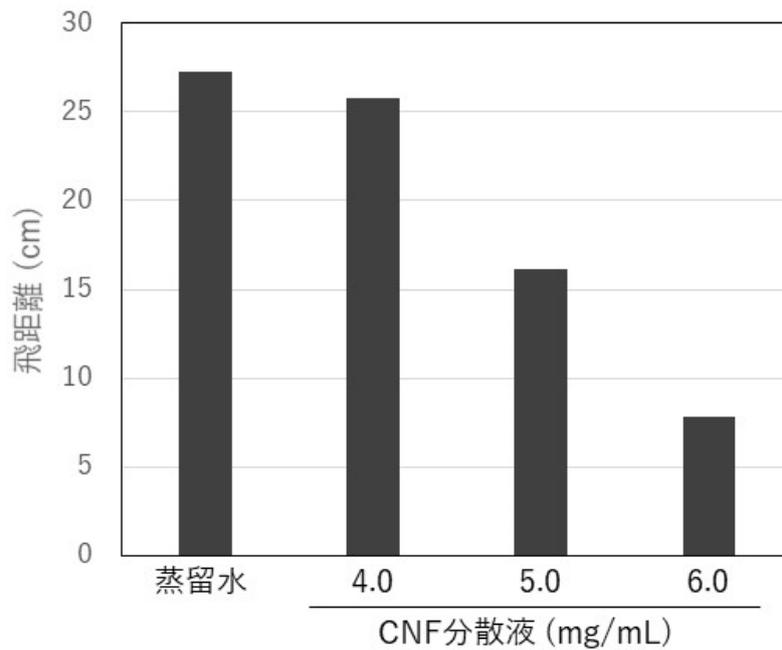
CNF 分散液の調製は、下記の通り行った。調製した CNF 分散液を、ボルテックスミキサーを用いて攪拌した。攪拌は、目視にて分散液が均一になり CNF の凝集体が見られなくなるまで実施した。調製した 20 mg/mL のリン酸エステル化 CNF を、攪拌に適した透明な容器に葉さじで適量秤量し、蒸留水を加えて 4 mg/mL、5 mg/mL および 6 mg/mL のリン酸エステル化 CNF 分散液を調製した。

調製したリン酸エステル化 CNF 分散液を、気管内投与試験で用いるシリンジに 1 mL 分取し、シリンジに経ロゾンデを装着した。シリンジを水平な台の上に置き、シリンジポンプを一気に押して各濃度の CNF 分散液を射出した。ゾンデ先端部分から射出した CNF 分散液の先端部までの距離（飛距離）を計測し、蒸留水の距離と比較した。CNF 分散液の飛距離測定の様式図を図 III-2.2.1.2-47 に示す。



図Ⅲ-2.2.1.2-47 CNF 分散液の飛距離測定の様式図

CNF 分散液の飛距離の測定結果を図Ⅲ-2.2.1.2-48 に示す。CNF 分散液試料の射出状態から、被験材料となるリン酸エステル化 CNF の場合、気管内投与試験での最適な投与最高 CNF 濃度は、4.0 mg/mL であることが示唆された。



図Ⅲ-2.2.1.2-48 リン酸エステル化 CNF 分散液の飛距離

気管内投与試験において、最高用量の CNF 濃度を決定するためには、予備試験により投与後の実験動物の状態（窒息、行動異常など）の確認が極めて重要である。本法は、予備試験における最高用量の CNF 濃度を決定するための方法として有用と考える。

・ CNF の気管内投与試験

3 種類の CNF（リン酸エステル化 CNF、TEMPO 酸化 CNF、機械解繊 CNF）の投与液を

被験材料としたラット気管内投与試験の事例を示す。CNF の投与液を、3 用量でラット気管内に投与し、投与後 90 日目までの BALF 検査（ラット気管内にカニューレを挿入し、リン酸緩衝液（PBS）を数回注入吸引してその回収液を気管支肺胞洗浄液（BALF: Bronchoalveolar Lavage Fluid）とし、BALF 中の有核細胞、好中球、好酸球、マクロファージの各細胞数、総蛋白、乳酸脱水素酵素（LDH）測定した）、および肺の病理学的検査を行った。

各 3 種類の CNF の溶媒 A0、B0、C0 により、それぞれ溶解し調製した CNF 分散液（CNF-A: リン酸エステル化 CNF；CNF-B: TEMPO 酸化 CNF；CNF-C: 機械解繊 CNF）を、ラット気管内投与試験に使用した（濃度：0.5 mg/mL, 1.0 mg/mL, 2.0 mg/mL）。各 CNF 調製液の特性評価として、透過型電子顕微鏡（TEM）を用い、繊維の長さおよび繊維径を測定し、その分布を求めた（表Ⅲ-2.2.1.2-16）。

表Ⅲ-2.2.1.2-16 CNF 分散液の特性評価

略称	長さ分布			繊維径分布		
	算術平均 (μm)	幾何平均 (μm)	幾何標準偏差 (-)	算術平均 (nm)	幾何平均 (nm)	幾何標準偏差 (-)
CNF-A	0.98	0.80	1.9	8.8	7.9	1.6
CNF-B	1.23	1.00	1.9	8.3	7.6	1.5
CNF-C	2.14	1.70	2.0	26.7	21.2	2.0

実験動物として SPF グレードの 7 週齢 Crl:CD(SD) 雄性ラットを用いた。施設内の環境調整の基準値は、20～26 °C、湿度 35～70%とした。照明はタイマーによる自動調節により明期、暗期を 12:12 の比率で行った。

イソフルラン麻酔後に、ディスポーザブルシリンジおよび金属製経口ゾンデを用いて、速やかに被験材料の投与を行った。投与容量は、動物 1 匹あたり 1.0 mL/kg とした。用量は、3 用量（低用量 0.5 mg/kg, 中用量 1.0 mg/kg, 高用量 2.0 mg/kg）とした。CNF 分散液に凝集物がないことを確認し、投与開始直前に、泡立てないように回転させて攪拌を行った。

気管内投与後（投与日を 0 日目とする）、90 日間ラットを飼育し、1 日目（Day 1）、3 日目（Day 3）、7 日目（Day 7）、30 日目（Day 30）、90 日目（Day 90）にそれぞれ剖検し、BALF 検査および肺の病理学的検査により炎症性変化の評価を行った。

BALF 検査の試験結果の要約

【CNF-A】陰性対照群と比較した結果、有核細胞数およびマクロファージ数が 0.5、1.0 および 2.0 mg/kg 投与群でそれぞれ Day 3～7、Day 3～30 および Day 1～30 に高値／高値傾向を示した。また、好中球および好酸球比率が 0.5 mg/kg 投与群で Day 1～7 または Day 1～

30 に、1.0 および 2.0 mg/kg 投与群で Day 1～90 に高値／高値傾向、マクロファージ比率が 0.5 mg/kg 投与群で Day 1～7 に、1.0 および 2.0 mg/kg 投与群で Day 1～90 に低値および低値傾向を示した。好中球および好酸球数はすべての用量群で Day 1～7 または 1～30 に高値／高値傾向を示した。これらの変化量は用量に対応していた。BALF の回収量、リンパ球および好塩基球に変化は認められなかった。

陰性対照群と比較した結果、総蛋白および LDH が 0.5、1.0 および 2.0 mg/kg 投与群で Day 1 から高値／高値傾向を示した。これらの増加量は用量に対応しており、高値／高値傾向は 0.5 および 1.0 mg/kg 投与群で総蛋白および LDH が Day 7 まで、2.0 mg/kg 投与群で総蛋白が Day 90 まで、LDH が Day 30 まで認められた。

【CNF-B】陰性対照群と比較した結果、有核細胞数およびマクロファージ数がすべての用量群で Day 3～7 に高値を示した。また、すべての用量群で Day 1～7 に、好中球および好酸球比率／数が高値／高値傾向、マクロファージ比率が低値を示した。これらの変化量は用量に対応していた。BALF の回収量、リンパ球および好塩基球に変化は認められなかった。なお、CNF-B の陰性対照群を他の被験材料における対照群と比べると、Day 1 に好中球比率がわずかに高い値を示していた。その他、BALF の回収量が 1.0 mg/kg 投与群で Day 1 に低値を示したが、用量に対応しない変化であった。

陰性対照群と比較した結果、総蛋白および LDH が 0.5、1.0 および 2.0 mg/kg 投与群で Day 1 から高値／高値傾向を示した。これらの増加量はおおむね用量に対応しており、高値／高値傾向は 0.5 mg/kg 投与群で総蛋白および LDH が Day 7 まで、1.0 mg/kg 投与群で総蛋白が Day 30 まで、LDH が Day 7 まで、2.0 mg/kg 投与群で総蛋白が Day 90 まで、LDH が Day 7 まで認められた。なお、CNF-B の陰性対照群を他の材料における対照群と比べると、Day 1 に LDH がわずかに高い値を示していた。

【CNF-C】陰性対照群と比較した結果、有核細胞数がすべての用量群で Day 1～90 に、マクロファージ数がすべての用量群で Day 7～90 に高値／高値傾向を示した。また、好中球比率／数がすべての用量群で Day 1～3 に、好酸球比率／数がすべての用量群で Day 1～7 に高値／高値傾向、マクロファージ比率が 0.5 mg/kg 投与群で Day 1～3 に、1.0 および 2.0 mg/kg 投与群で Day 1～7 に低値および低値傾向を示した。加えて、BALF の回収量が 2.0 mg/kg 投与群で Day 1 に低値を示した。リンパ球および好塩基球に変化は認められなかった。その他、マクロファージ数が 0.5 mg/kg 投与群で Day 1 に高値を示したが、用量に対応しない変化であった。

陰性対照群と比較した結果、総蛋白および LDH が 0.5、1.0 および 2.0 mg/kg 投与群で Day 1 から高値／高値傾向を示した。これらの増加量はおおむね用量に対応しており、高値／高値傾向はいずれも Day 7 まで認められた。その他、Day 90 に 0.5 mg/kg 投与群で LDH が低値、1.0 mg/kg 投与群で総蛋白が高値を示したが、用量に対応しない変化であった。

肺の病理学的検査の要約

【CNF-A】各用量群では、肺胞内マクロファージが増加し、変性／壊死も認められた。被験物質が肺胞内ないしマクロファージ内に沈着し、時間の経過とともに肺胞内の沈着が減

少、マクロファージ内の沈着が増加する傾向を示した。炎症細胞浸潤（肺胞内／肺胞壁、血管／気管支周囲）、気管支上皮の過形成および変性／壊死は Day 1 から、II 型肺胞上皮過形成は Day 3 から観察され、時間の経過とともに軽減した。これらの所見の例数および程度は用量に対応していた。また、各用量群で肺胞内の出血が散見された。陰性対照群では、肺胞内マクロファージの増加および炎症細胞浸潤（肺胞内／肺胞壁、血管／気管支周囲）が少数例に観察された。

【CNF-B】各用量群では、肺胞内マクロファージが増加、被験物質が肺胞内ないしマクロファージ内に沈着し、時間の経過とともに肺胞内の沈着が減少、マクロファージ内の沈着が増加する傾向を示した。加えて、肉芽腫の形成が Day 30 に認められた。炎症細胞浸潤（肺胞内／肺胞壁、血管／気管支周囲）、気管支上皮の過形成および変性／壊死は Day 1 から、II 型肺胞上皮過形成は Day 3 から観察され、時間の経過とともに軽減した。これらの所見の例数および程度は用量に対応していた。また、陰性対照群を含むすべての群で肺胞内の出血が散見された。陰性対照群では、さらに肺胞内マクロファージの増加および炎症細胞浸潤（肺胞内／肺胞壁、血管／気管支周囲）が観察された。CNF-B の陰性対照群の所見および発生例数を他の被験材料における対照群と比べると、炎症細胞浸潤（肺胞内／肺胞壁、血管／気管支周囲）が Day 1～3 に 1 または 3 例、肺胞内の出血が Day 1、7～90 に各 1 例で発現し、わずかに増加していた。

【CNF-C】各用量群では、肺胞内マクロファージが増加、被験物質が肺胞内ないしマクロファージ内に沈着し、時間の経過とともに肺胞内の沈着が減少、マクロファージ内の沈着が増加する傾向を示した。加えて、終末細気管支周囲への沈着が認められた。炎症細胞浸潤（肺胞内／肺胞壁、血管／気管支周囲）、気管支上皮の過形成および変性／壊死は Day 1 から、II 型肺胞上皮過形成は Day 3 から観察され、時間の経過とともに軽減した。これらの所見の例数および程度は用量に対応していた。また、各用量群で肺胞内の出血が散見された。陰性対照群では、炎症細胞浸潤（肺胞内／肺胞壁、血管／気管支周囲）、気管支上皮の過形成および II 型肺胞上皮過形成が少数例に観察された。

ラット気管内投与試験結果の要約

3 種類の CNF（リン酸エステル化 CNF、TEMPO 酸化 CNF、機械解繊 CNF）をラット気管内に単回投与（用量：0.5、1.0、2.0 mg/kg）し、その後 90 日目まで BALF 検査、病理学的検査を実施した。この結果、リン酸エステル化 CNF および TEMPO 酸化 CNF では、投与直後に肺胞内に到達して肺の炎症反応が強く発現した。しかしながら、リン酸エステル化 CNF では、被験物質をマクロファージが徐々に除去することにより炎症反応の軽減が見込めた。また、TEMPO 酸化 CNF では、肺胞内の被験物質をマクロファージが貪食し肉芽腫を形成することにより、炎症反応が軽減するものと判断した。機械解繊 CNF の多くは、終末細気管支に沈着し、肺胞内での炎症反応は弱くなると判断した。以上の結果より、当該 CNF による投与直後の炎症反応は、CNF の種類の違いによりその程度や病変が異なるものの、経日的に減衰することが明らかになった。

③ 動物組織中の CNF 分析

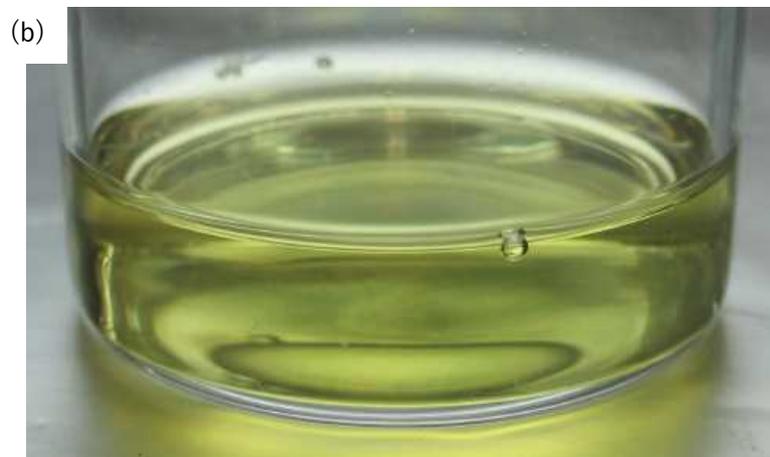
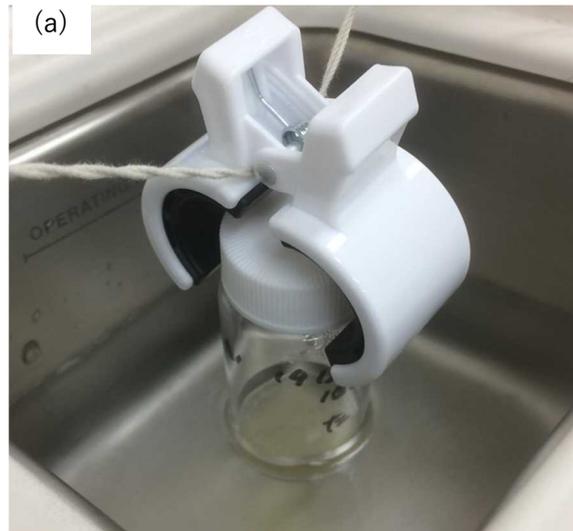
呼吸器などから侵入した CNF が生体組織に残存・排出する挙動を把握することは、CNF の安全性を検討する上で重要である。そのためには主要な侵入経路である呼吸器官に入った CNF を定量的に検出・評価することが必要である。本研究では、事前に染色した CNF 分散液を実験動物の気管内に投与し、その後摘出した肺組織等の生体組織中の CNF を、酵素によることで夾雑物からの影響を除き、分解を超音波照射によって促進する方法を開発した。その後、分解液の吸光度により、CNF を定量的に検出・評価した。

染色したリン酸エステル化 CNF をラット気管内投与し、採取した肺中の染色 CNF の分析した例を示す。染色 CNF 分散液を調製した染料には Sumifix[®] Supra, Navy Blue を用いた。染色 CNF 分散液の濃度は、2 mg/mL であった。気管内投与したラットの肺組織（図Ⅲ-2.2.1.2-49）は、はさみによって小片化した。



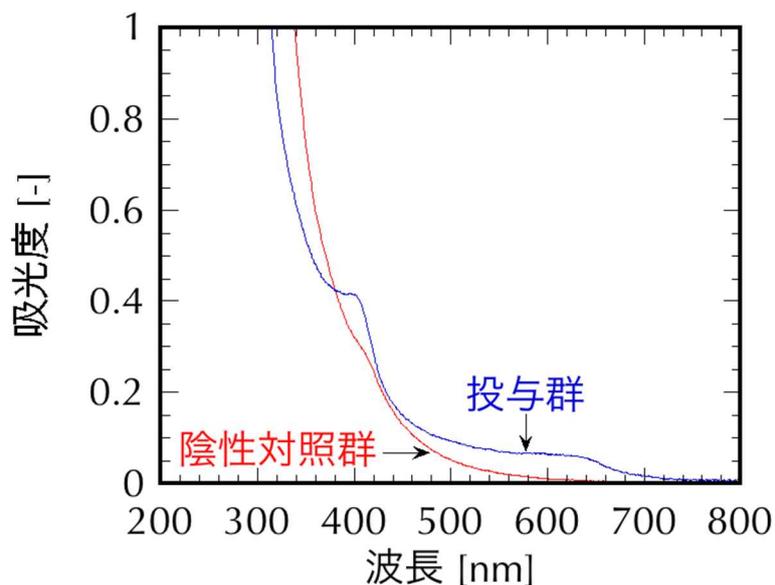
図Ⅲ-2.2.1.2-49 気管内に染色 CNF を投与したラット肺

あらかじめ水の高さを調整した超音波バス[BRANSON5510-MT (70 W、42 kHz)、および BRANSON1800-CPXH (70 W、40 kHz)]に、酵素溶液および分散剤溶液をバイアルを設置し、超音波を 2～8 時間照射し、肺を酵素分解した（図Ⅲ-2.2.1.2-50）。この時、温度が 37～50℃ になるように制御した。



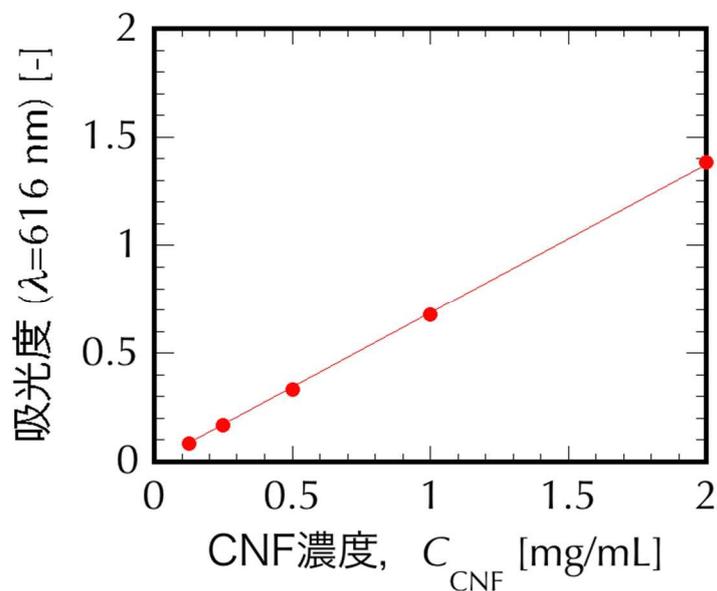
図Ⅲ-2.2.1.2-50 超音波—酵素分解操作(a)、および肺分解液(b)

分解液の吸収スペクトルを島津製作所製 UV-2550 で測定した。図Ⅲ-2.2.1.2-51 に気管内投与されていない肺（陰性対照群）、および投与群の肺分解液の吸収スペクトルを示す。いずれの分解液でも未分解の組織は認められなかった。染色 CNF の吸収は、染料の吸収波長である 610～630 nm に対応しており、陰性対照群のその波長における吸光度は、0.01 程度で非常に低い。他方、投与群分解液では 610～630 nm に吸収が認められる。また、390～400 nm の吸収は、肺に残留した血液（ヘモクロビンのヘム錯体）由来と考えられる。その吸光度と CNF 含有量評価に用いる 610～630 nm の吸収度との間で相関関係は認められなかった。



図Ⅲ-2.2.1.2-51 肺分解液の吸光度スペクトル

610～630 nm で染色 CNF に対して最も感度の高い吸収波長での吸光度から検量線（図Ⅲ-2.2.1.2-52）を求めた。検量線にもとづいて分解液中における染色 CNF 濃度を求め、肺分解液体積から肺での染色 CNF 含有量に換算した。図Ⅲ-2.2.1.2-51 に示す分解液のスペクトルから投与後の左肺内の CNF 含有量を評価すると、0.236 mg であった。

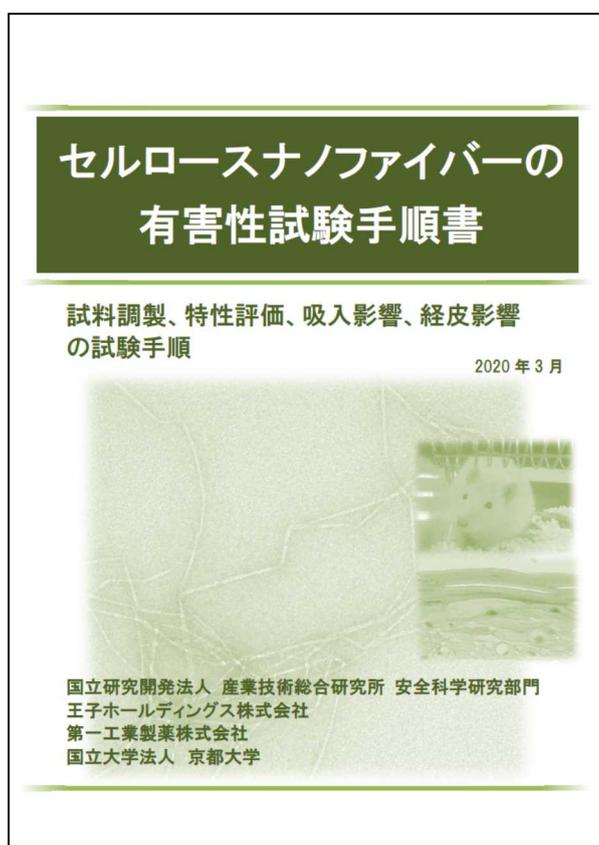


図Ⅲ-2.2.1.2-52 肺分解液の吸光度スペクトル

④「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」の作成と公開

CNF を取り扱う事業所の自主安全管理を支援することを目的として、「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」を作成・公開した。本書は、セルロースナノファイバー（CNF）を取り扱う事業者が自主的に安全管理を実施するための有害性評価を目的とした、CNF の試料調製、特性評価、吸入影響および経皮影響、さらに変異原性の試験手順と、これに基づいて得られた評価結果や知見について述べたものである。また、暴露の可能性が最も高いのは、CNF の製造に関わる労働者と推測されるため、本書の試験手順は、CNF の製造または加工関連施設内において、これらを吸入暴露および経皮暴露する可能性がある作業者の安全衛生管理を想定し、主に呼吸器および皮膚を対象としたヒト健康影響評価に繋がるものである。なお、CNF には、大別すると、植物由来の CNF と結晶ナノセルロース（セルロースナノクリスタル）、微生物が作るバクテリアナノセルロース等がある。本書では植物由来の CNF を対象とした。また、本書の後半に「手順資料」を設け、各章の試験に関する「適用範囲」や、「引用規格および規制」、「用語および定義」、「装置および器具」、「報告」等について、JIS や ISO 等の規格文書の書式を参考に記載し、事業者や関連する試験機関が利用しやすいように構成した（図Ⅲ-2.2.1.2-53）。

なお、ここでの有害性評価とは、CNF 製造に関わる労働者の安全衛生管理を想定とする吸入経路および経皮を対象にしたもので、経口を対象にしたものではない。また、本書に準拠して得られた試験結果は、安全性全てについて保証するものではない。



図Ⅲ-2.2.1.2-53 「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」の表紙

・「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」の構成
はじめに

第1章 CNF の吸入影響試験

1.1 気管内投与試験

1.1.1 CNF 分散液の調製および特性評価

1.1.2 CNF 分散液の射出状態の確認

1.1.3 ラット気管内投与試験

1.2 動物組織中の CNF 分析

第2章 CNF の経皮影響試験

2.1 高機能人工合成膜による透過性試験

2.1.1 カフェインによる透過性試験の精度管理の事例

2.1.2 糖の透過性試験

2.2 三次元培養皮膚モデルによる皮膚透過性試験

2.2.1 染色 CNF 分散液の透過性試験

2.2.2 蛍光ラベル化 CNF 分散液の透過性試験

2.3 IN VITRO 皮膚刺激性試験

2.3.1 CNF 分散液の調製および特性評価

2.3.2 皮膚刺激性試験

第3章 CNF の変異原性試験

3.1 細菌復帰突然変異試験（AMES 試験）

3.2 IN VITRO 染色体異常試験

3.3 ラット赤血球小核試験

3.4 変異原性の総合評価

手順資料

§ 1 CNF 分散液の調製

§ 1.2 染色 CNF 分散液

§ 1.3 CNF のヒドロキシ基を介した蛍光ラベル化

§ 1.4 CNF のカルボキシ基を介した蛍光ラベル化

§ 1.5 CNF 分散液の殺菌

§ 2 CNF 分散液の特性評価および定量分析

§ 2.1 CNF 分散液の特性評価

§ 2.2 キャピラリー電気泳動法による CNF 濃度の定量

§ 2.3 比色分析法による CNF 濃度の定量

§ 3 CNF の吸入影響試験

§ 3.1 気管内投与試験

§ 3.2 動物組織中の CNF 分析

§ 4 CNF の経皮影響試験

§ 4.1 高機能人工合成膜による透過性試験

- § 4.2 染色 CNF 分散液の透過性試験
- § 4.3 蛍光ラベル化 CNF 分散液の透過性試験
- § 4.4 IN VITRO 皮膚刺激性試験
- § 5 CNF の変異原性試験

- ・ 「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」の公開

CNF を取り扱う事業所における自主安全管理に役立てるため作成した「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」を、産業技術総合研究所・安全科学研究部門の WEB ページから無償ダウンロード可能として、2020 年 3 月に公開した (<https://www.aist-riss.jp/assessment/45276/>) 。

- ・ 引用文献

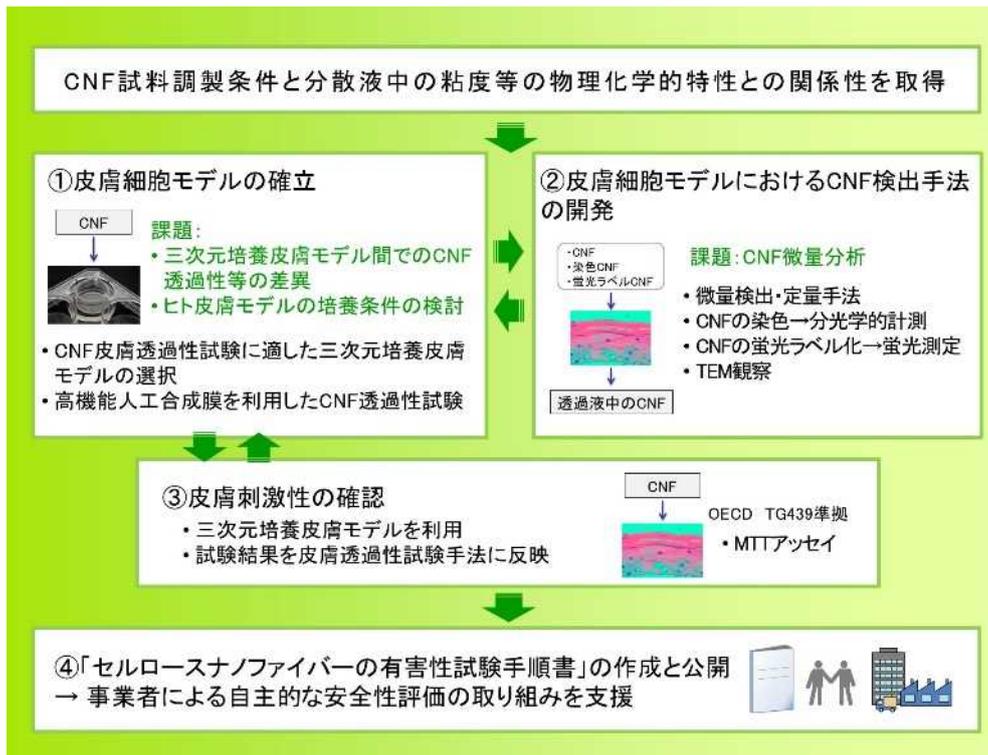
ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書、2007、<https://www.aist-riss.jp/assessment/41011/>
CNT の安全性試験のための試料調製と計測、および細胞を用いたインビトロ試験の手順
(安全性試験手順書) 2013、<https://www.aist-riss.jp/assessment/717/>
Christophersen DV, Jacobsen NR, Jensen DM, Kermanizadeh A, Sheykhzade M, Loft S, Vogel U, Wallin H, Møller P. Inflammation and Vascular Effects after Repeated Intratracheal Instillations of Carbon Black and Lipopolysaccharide. PloS One. 2016, 11(8), e0160731.

1)-3 CNF の皮膚透過性試験手法の開発

(実施者：産業技術総合研究所、第一工業製薬（株）、京都大学（再委託先）)

経皮暴露に関する有害性評価として、化学物質の皮膚透過性評価は重要である。化学物質の皮膚透過性や皮膚中濃度の測定には、これまでラットやブタなどの動物から摘出した皮膚を用いた試験が行われてきたが、動物愛護や、2013年より欧州で化粧品およびその原料の安全性評価に動物試験が禁止されたことなどの理由から、近年、動物安全性試験代替法として、三次元培養皮膚モデルを使った試験が注目されている。これは、ヒト由来の培養細胞を用いるため、動物試験と比較して種差がなく、ロット間等のばらつきが少ないため、再現性の高い試験結果を得ることができるといった利点がある。また、生体由来の皮膚の代替として、高機能人工合成膜を使った皮膚透過性試験の検討も行われている。こうした状況を鑑みて、CNFの皮膚透過性試験手法の開発を行うこととした。具体的には、以下の①から④に従い実施した（図Ⅲ-2.2.1.2-54）。

- ① 現在、三次元培養皮膚モデルは、各種の製品が市販されているが、化学物質の透過性は、それぞれのモデルにより異なることが知られている。このため、CNF 試料調製条件と分散液中の粘度等の物理化学的特性との関係性を取得した後、いくつかの市販の三次元培養皮膚モデルを比較する。また高機能人工合成膜を使用しながら、三次元培養皮膚モデルの選択や培養条件等を検討する。これにより CNF の皮膚透過性試験に適用可能な皮膚細胞モデルを確立する（図Ⅲ-2.2.1.2-54、①）。
- ② 選択した皮膚細胞モデルを使って CNF 検出手法の開発を行う。ここで課題となるのは、皮膚細胞モデルから、微量な CNF を検出する分析手法である。CNF の微量検出・定量手法や、CNF 染色を応用した分光学的計測、CNF 蛍光ラベル化、TEM 観察等を実施し、皮膚細胞モデルにおける CNF 検出手法を確立する（図Ⅲ-2.2.1.2-54、②）。
- ③ OECD TG439 に準拠した三次元培養皮膚モデルを使った CNF の皮膚刺激性の確認を行う。試験結果は、皮膚透過性試験手法に反映させ、④に収載する（図Ⅲ-2.2.1.2-54、③）。
- ④ 以上①②③で確立した手法と適用事例をとりまとめて「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」を作成し、CNF を取り扱う事業者等に対し普及を図る（図Ⅲ-2.2.1.2-54、④）。



図III-2.2.1.2-54 CNFの皮膚透過性試験手法の開発の概要

また、本研究では、ヒトに対する発がんのリスクの予測に有用と考え、経済協力開発機構（OECD: Organization for Economic Co-operation and Development）テストガイドラインで定められた手法に則り、CNFの変異原性試験を実施した。変異原性試験のバッテリー試験として、細菌復帰突然変異試験（通称 Ames 試験）、in vitro 染色体異常試験、ラット赤血球小核試験の3つを選択して実施し、それぞれの試験結果を総合的に判断して供したCNFの変異原性について結論した。なお、CNFの変異原性については、1)-2 CNFの気管内投与手法の開発および1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発の両テーマに関わるものであるが、ここでは後者の最後に試験手順や試験結果について記載する。

① 高機能人工合成膜による透過性試験

動物安全性試験代替法として、三次元培養皮膚モデルを使った皮膚透過性試験が注目されている。三次元培養皮膚モデルは、ヒト由来の培養細胞を用いるため、動物試験と比較して再現性の高い試験結果を得られるといった利点があるが、高価であり納品や使用期限等に制約がある。一方、生体由来の皮膚の代替として、比較的安価で利便性に優れた高機能人工合成膜を使った皮膚透過性試験の検討が行われている。多種多様な CNF に対応する皮膚透過性試験として、高機能人工合成膜は有用と考える。本研究では、高機能人工合成膜を使った CNF の透過性試験の有用性を検討するための試験方法について開発した。

・カフェインによる透過性試験の精度管理

高機能人工合成膜を用いた透過性試験の陽性対照試料としてカフェインを用い、試験操作の精度管理を行った事例を示す。透過性試験の精度管理として、ドナーおよびレセプター溶液とともにリン酸緩衝生理食塩水（PBS）とした場合、ドナーおよびレセプター溶液とともに純水にした場合の 2 条件を行った。さらに PBS 条件での 2 日間（2 回分）の結果を示した。

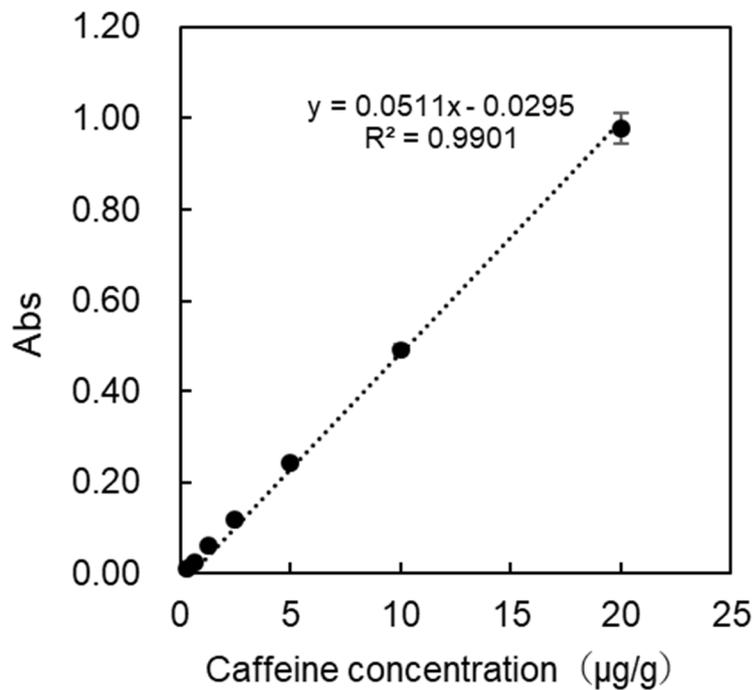
カフェイン溶液（2.0% w/v）の調製は、以下の通り行った。カフェイン試薬（特級、富士フィルム和光純薬）を 0.200 g 秤取りし 50 倍量の pH7.4 の市販リン酸緩衝生理食塩水（Phosphate buffered salts, PBS 溶液；富士フィルム和光純薬）を加え、ボルテックスミキサーで攪拌して溶解した。同様にカフェイン試薬 0.200 g を秤取りし 50 倍量の純水を加え、ボルテックスミキサーで攪拌して溶解した。

透過性試験は、以下の通り行った。静置型フランツ拡散セル（拡散面積 1.77cm²）に高機能人工合成膜（Merck、Strat-M）をセットし、透過試験の間、レセプター溶液を 32℃に保持しつつマグネットスターラーで攪拌した（図Ⅲ-2.2.1.2-55）。PBS 条件ではドナーおよびレセプター溶液ともに PBS 溶液を溶媒として用い、純水条件ではドナーおよびレセプター溶液ともに純水を溶媒として用いた。試験開始時に、ドナーとしてカフェイン溶液（20 mg/mL）1mL を拡散セルに加えた。試験開始後、6 時間後まで 1 時間毎に一定分量（400 μL）のレセプター溶液を採取し、同じ容量の PBS 溶液もしくは純水を試料採取口からフランツ拡散セルに加えて、レセプター溶液の体積を一定とした。

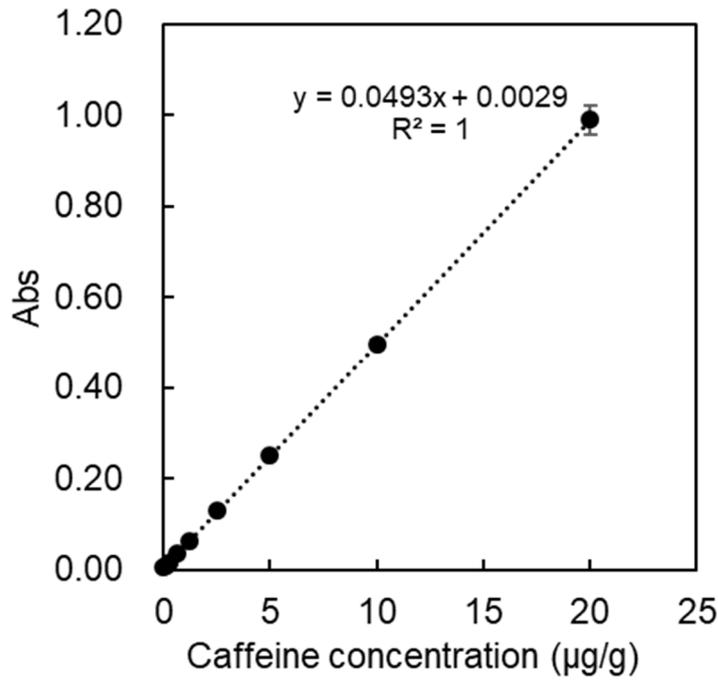


図Ⅲ-2.2.1.2-55 静置型フランツ拡散セルを使った透過性試験装置の概略

検量線の作成は、以下の通り行った。カフェイン溶液 (5 mg/mL) をマイクロチューブに適量秤量し、PBS 溶液もしくは純水で段階的に希釈し、検量線作成用のカフェイン標準溶液を調製した。標準溶液中カフェイン濃度は吸光度法により測定を行った。波長 273 nm における平均吸光度から、カフェイン濃度と吸光度との関係 (検量線) を求めた (図Ⅲ-2.2.1.2-56) (JASCO V-660、日本分光で測定)。

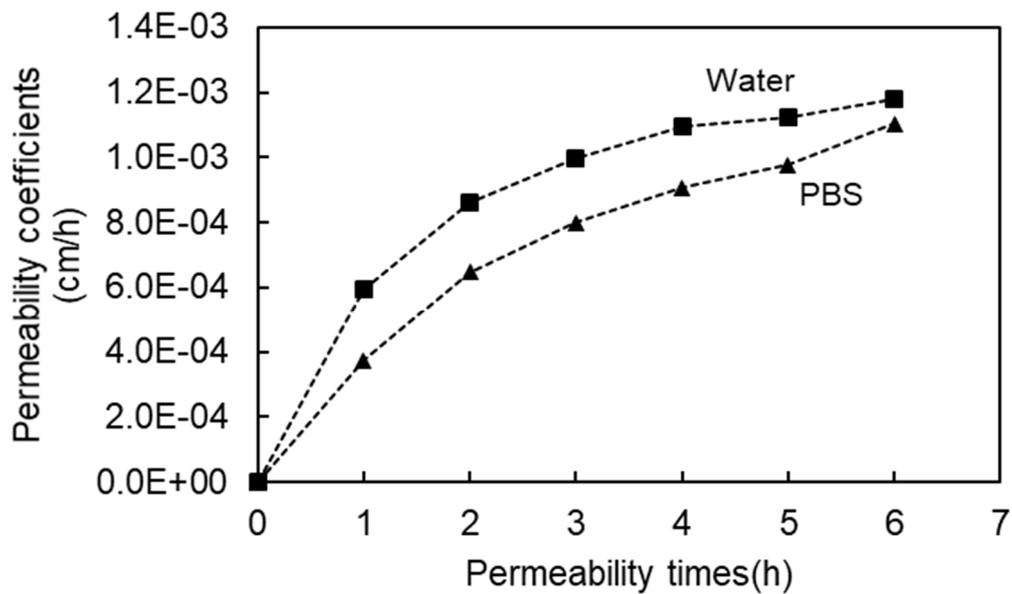


図Ⅲ-2.2.1.2-56(a) カフェイン濃度 (溶媒: PBS) と吸光度との関係 (検量線)

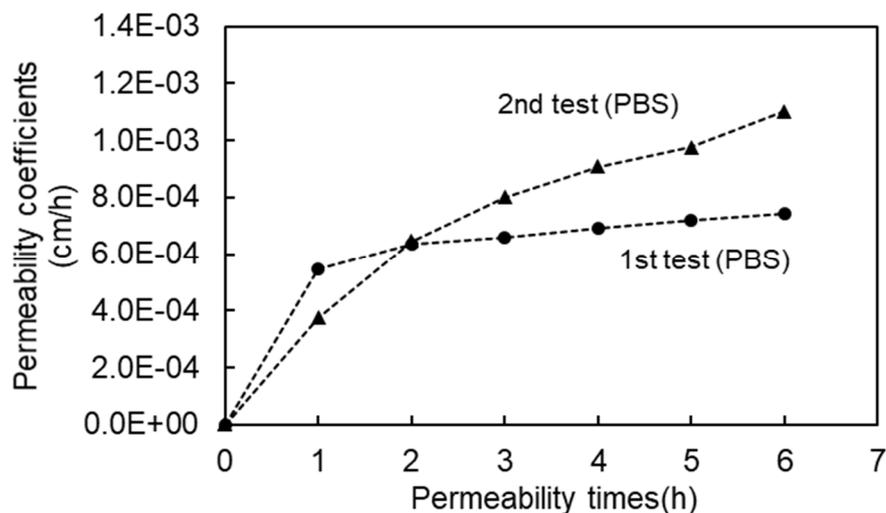


図Ⅲ-2.2.1.2-56(b) カフェイン濃度（溶媒：純水）と吸光度との関係（検量線）

試験結果は、以下の通りであった。レセプター溶液中カフェイン濃度を吸光度法により測定した。PBS および純水条件での透過時間と平均透過係数、PBS 条件で別日に試験を実施したときの透過時間と平均透過係数を示す（図Ⅲ-2.2.1.2-57）。



図Ⅲ-2.2.1.2-57(a) PBS および純水条件での透過試験における透過時間と平均透過係数



図III-2.2.1.2-57(b) PBS条件での透過試験における透過時間と平均透過係数

以上、PBS条件における透過試験開始6時間後の平均透過係数は 1.1×10^{-3} から 7.4×10^{-4} (cm/h)、純水条件での6時間後の平均透過係数は 1.2×10^{-3} (cm/h) であった。PBS条件で行った内田ら (Uchida et al., 2015) のカフェイン平均透過係数は 1.7×10^{-3} (cm/h) であり、文献値と近似であったことから、透過性試験の妥当性は担保されていると考える。

・糖の透過性試験

高機能人工合成膜による糖水溶液の透過性試験を行い、レセプター液中の試料濃度測定から、平均透過係数を算出した。糖水溶液の調製は、以下の通り行った。D-グルコース、D(+)-セロビオース、およびD-マルトトリオースを超純水に溶解し、1.77 wt%糖水溶液を調製した。

透過性試験は、以下の通り行った。静置型フランツ拡散セル (拡散面積 1.77 cm^2) に高機能人工合成膜 (Merck, Strat-M) をセットし、透過性試験の間、レセプター溶液を 32°C に保持しつつマグネットスターラーで攪拌した。PBS条件ではドナーおよびレセプター溶液ともにPBSを溶媒として用い、純水条件ではドナーおよびレセプター溶液ともに純水を溶媒として用いた。試験開始時に、ドナーとして糖水溶液 1 mL を静置型フランツ拡散セルに加えた。試験開始後、6時間後まで1時間毎に一定分量 ($400 \mu\text{L}$) のレセプター溶液をサンプリング・ポートから採取し、同じ容量のPBSもしくは純水を加えて、レセプター溶液の体積を一定とした。透過性試験は24時間行った。

比色分析法によるCNF濃度の定量手法を用いて、24時間透過性試験後の各糖におけるレセプター液中の試料濃度を測定した結果、いずれも検出限界以下であった。したがって、高機能人工合成膜への糖の透過は遅く、透過しない可能性も示唆された。本試験は高機能人工合成膜を用いた透過性試験のため、ヒト皮膚への透過性を予測するには、三次元培養皮膚モデルや動物等を使ったさらなる研究が必要である。しかしながら、平均透過係数は皮膚透過性の検討に有用な指標であるため、今後の研究の参考になると考え、本試験で得られた検出限界値から平均透過係数を算出した (表III-2.2.1.2-17)

表Ⅲ-2.2.1.2-17 糖の人工膜透過試験結果

ドナー	ドナー種	D-グルコース	D(+)-セロビオース	D-マルトトリオース
	ドナー濃度 (透過時間：0h) (ppm)	1.77	1.77	1.77
レセプター	レセプター濃縮液中の 試料濃度 (ppm)	検出限界以下 (<0.707)	検出限界以下 (<0.614)	検出限界以下 (<0.625)
	レセプター液の濃縮倍 率 (倍)	10	10	10
	レセプター液中の試料 濃度 (ppm)	検出限界以下 (<0.071)	検出限界以下 (<0.061)	検出限界以下 (<0.063)
	レセプター容量 (mL)	12	12	12
	レセプター液中の試料 重量 (μg)	検出限界以下 (<0.848)	検出限界以下 (<0.737)	検出限界以下 (<0.750)
膜	適用面積 (cm ²)	1.77	1.77	1.77
	透過時間 (h)	24	24	24
計算結果	透過量 (μg/cm ²)	<0.479	<0.416	<0.424
	平均透過速度 (μg/cm ² /h)	<0.020	<0.017	<0.018
	平均透過係数 (cm/h)	1.13×10^{-6}	9.80×10^{-7}	9.97×10^{-7}

②-1 CNF 分散液の定量分析

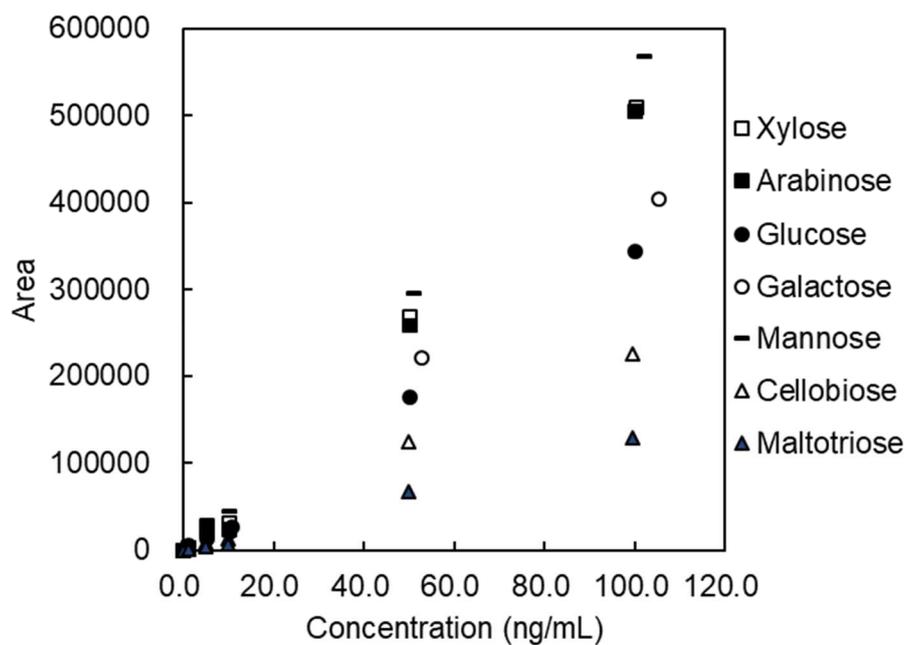
・キャピラリー電気泳動法による CNF 濃度の定量

試料分散液中 CNF を酵素分解により糖類へ変換したのち、蛍光標識化した糖類をキャピラリーゲル電気泳動により分離、蛍光強度を測定することによって CNF 濃度を評価した。

CNF 分散液の酵素分解は、以下の通り行った。分散媒として純水を用いて、機械解繊 CNF を段階的に希釈し、CNF 絶対量として 0 μg、0.125 μg、0.25 μg、0.5 μg、1 μg を含む分散液を作製した。分散液 5 μL に 0.125 mg/mL セルラーゼ（オノヅカ Onozuka RS（硫酸沈殿））を 2 μL、0.5M 酢酸ナトリウム（pH 5.0）を 0.5 μL、純水 7.5 μL を加え、50℃で 24 時間反応させたのち、98℃で 10 分間保ち、失活させた。各種糖類の標準溶液の調製は、糖類の標準物質として、キシロース、アラビノース、グルコース、ガラクトース、マンノース、セロビオース、マルトトリオースを使用した。各種糖類の標準試薬をガラス容器に適量秤量して純水を加え、各種糖類の標準溶液を調製した。各種糖類の検量線の作成は、各種糖類

の標準溶液について、蛍光標識化を行い、キャピラリー電気泳動装置で蛍光強度の測定を行った。これより、糖類濃度と蛍光強度のピーク面積との関係を求めた。

糖類濃度と蛍光強度のピーク面積 A との間に図Ⅲ-2.2.1.2-58 に示す直線関係が得られ、糖類の濃度は下記に示す式(1)-(7)で与えられた。これらの検量線を用いて、濃度既知である CNF 分散液を酵素分解した溶液中の糖類濃度を評価した。



図Ⅲ-2.2.1.2-58 各種糖類濃度と蛍光強度のピーク面積との関係（検量線）

- C Xylose = 5147A-3110 (相関係数 R^2 : 0.998) (1)
- C Arabinose = 5134A-7105 (相関係数 R^2 : 0.999) (2)
- C Glucose = 3485A-4222 (相関係数 R^2 : 0.999) (3)
- C Galactose = 3909A-1196 (相関係数 R^2 : 0.999) (4)
- C Mannose = 5628A-1664 (相関係数 R^2 : 0.999) (5)
- C Cellobiose = 2329A-2108 (相関係数 R^2 : 0.998) (6)
- C Maltotriose = 1322A-1518 (相関係数 R^2 : 0.999) (7)

濃度既知の CNF 分散液を酵素分解した溶液について、蛍光標識化を行い、キャピラリー電気泳動装置で各種糖類濃度の測定を行った。測定に供した CNF 量と CNF 分散液中糖類濃度の関係式を下記に示した (図 III-2.2.1.2-59)。CNF 分散液を酵素分解した溶液からグルコースとわずかにキシロース、マルトトリオースが検出され、それ以外の糖類は検出されなかった。

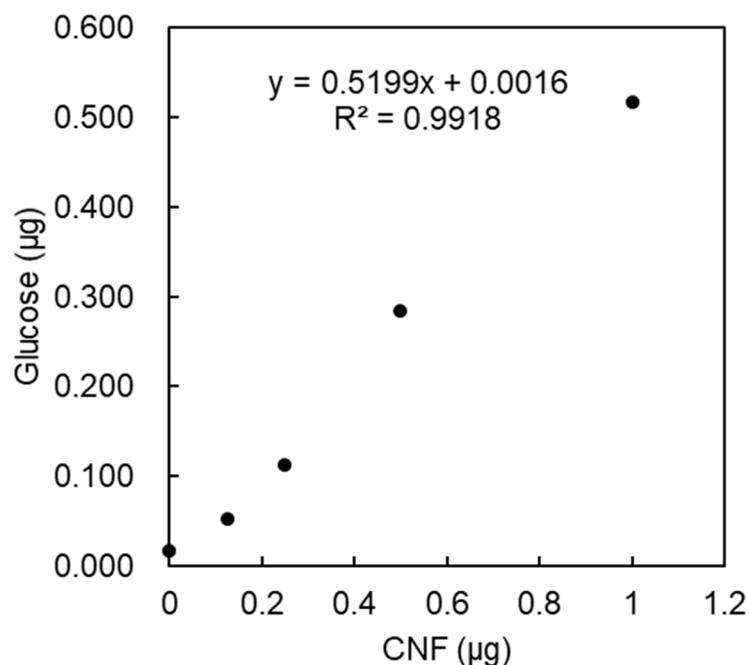


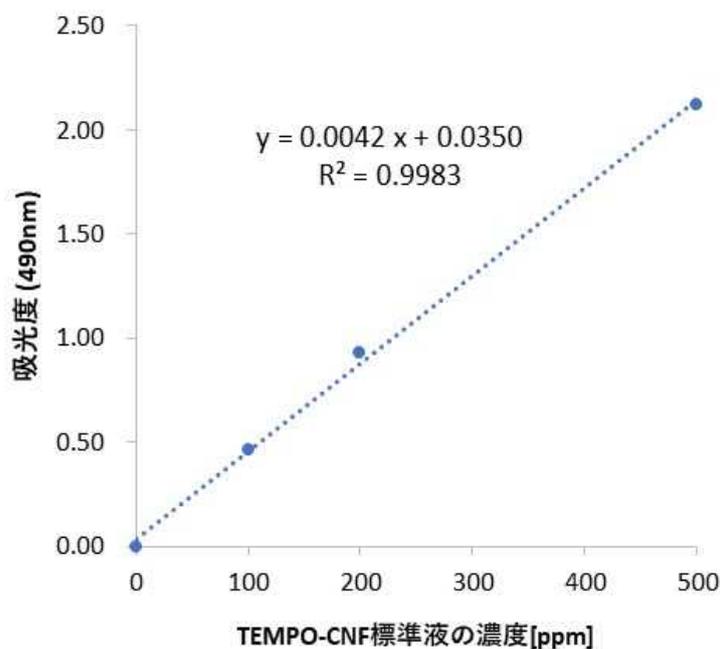
図 III-2.2.1.2-59 CNF 量と CNF 分散液中グルコース濃度の関係

・比色分析法による CNF 濃度の定量

CNF の評価において、分散液中の濃度を正確に把握することは重要である。本研究では、フェノール硫酸法を用いて CNF を定量する手法開発を実施した。全糖定量法の一つであるフェノール硫酸法は、感度が比較的高いうえに簡易測定が可能であることが特徴である。なお、本法では濃度既知の CNF 分散液を用いて検量線を作成することが必須であるため、別の手法で濃度を求めた CNF 分散液の準備が必要である。

濃度既知の TEMPO 酸化 CNF 分散液を用いてフェノール硫酸法による検量線の作成は、以下の通り行った。2.0 wt%の TEMPO 酸化 CNF を希釈し、0.01、0.02、0.05 wt/vol%CNF 分散液（すなわち 100、200、500 ppm CNF 分散液）を調製した。

フェノール硫酸法による CNF 濃度の定量は、以下の通り行った。15 mL 容試験管中で CNF 分散液 100 μ L、5 wt/vol%フェノール水溶液 100 μ L を混合し、10 秒間振盪攪拌した後、濃硫酸 500 μ L をメスピペットで量りとりて添加した。添加後すぐに試験管を 10 秒間振盪攪拌した。その後、室温で 20 分間静置して冷却した。冷却後の比色反応液を石英セル（容量：700 μ L、光路長：10 mm）に移し、紫外可視分光光度計（日本分光製 V660）を用いて測定波長 490 nm における吸光度を測定した。なお、蒸留水を用いて調製した比色反応液を用いて、ブランクを測定した。比色反応に用いた CNF の濃度を横軸に、測定した吸光度を縦軸にとり、線形近似 ($y=ax+b$) を用いて検量線を作成した。作成した検量線を図 III-2.2.1.2-60 に示す。高い R^2 値を有する検量線が得られた。この検量線を用いることで濃度未知の CNF 分散液の CNF 濃度を定量することが可能である。



図III-2.2.1.2-60 CNF 濃度と吸光度の関係（検量線）

②-2 三次元培養皮膚モデルによる皮膚透過性試験

・染色 CNF 分散液の透過性試験

化学物質の皮膚への透過性を検討する手法として、三次元培養皮膚モデルを用いる手法がある。皮膚モデルは人工膜などに比べると極めてヒト組織に近い構造を有することが特徴である。CNF の分析方法は、キャピラリー電気泳動法や、蛍光ラベル化 CNF などがあるが、化学染料を用いた染色 CNF を使った試験もその一手段となる。元来、可視域に吸収のない CNF も染色することで可視域に特徴的な吸収を示すので、透過性試験に用いる静置型フランツ拡散セルの透過液を回収するレセプター部での吸光度から CNF を定量的に測定することが可能である。また、三次元培養皮膚モデルの光学的な顕微鏡観察も可能と考える。

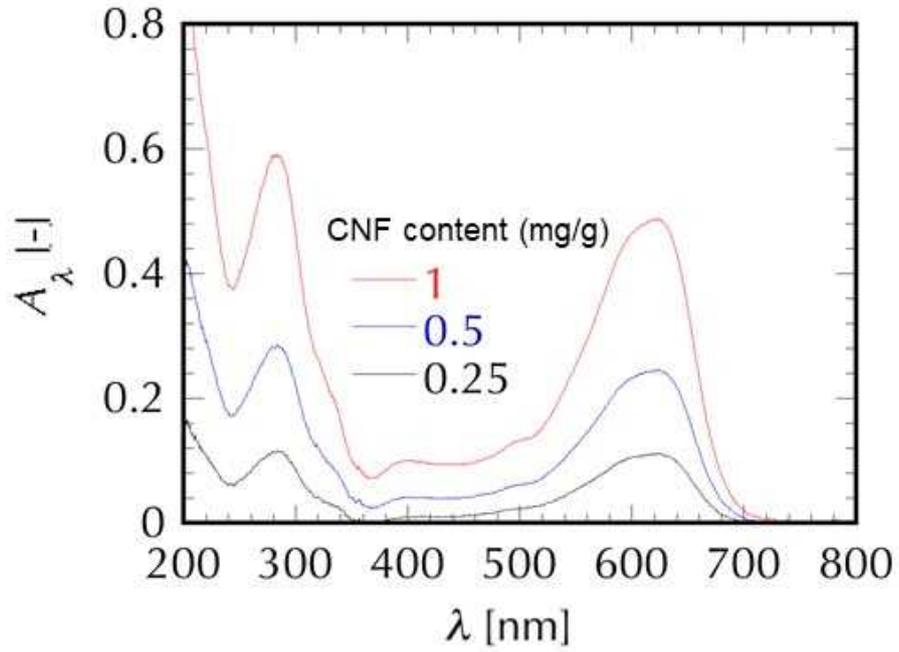
TEMPO 酸化 CNF 分散液 (TOCN-D-C) を、Sumifix Supra [Navy Blue (NB)] で調製し、染色 CNF 分散液 (TOCN-D-C-D1) を得た (表Ⅲ-2.2.1.2-18)。また、レオメーターおよび TEM 観察により特性評価を行った。分散液中の CNF 質量濃度は、1 mg/g とした。

表Ⅲ-2.2.1.2-18 皮膚透過性試験に用いた被験材料

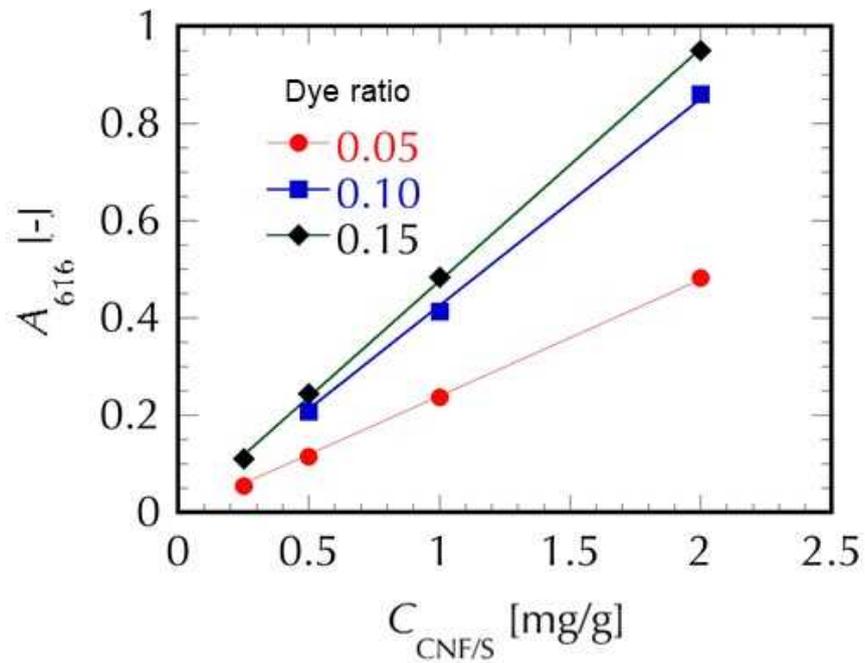
試料名	略称	CNF 濃度	備考
陰性対象	Blank	-	Milli-Q 水
染料水溶液	Dye	-	l=616 nm における吸光度が、1 mg/g TOCN-D-C-D1 と同じになるように染料濃度を調製
非染色 CNF 分散液	TOCN-D-C	1 mg/g	
染色 CNF 分散液	TOCN-D-C-D1	1 mg/g	

透過性試験は、以下の通り実施した。静置型フランツ拡散セル (拡散面積 1.77 cm²) に三次元培養皮膚モデル (MatTek Corporation, US) をセットし、Blank、Dye、TOCN-D-C、TOCN-D-C-D1 のそれぞれの被験材料を 24 時間暴露した。三次元培養皮膚モデルは、EpiDerm™ の EPI-606 (標準モデル) および EPI-606X (バリア能亢進モデル、経皮吸収性推奨) の 2 種類を選択した。透過性試験の間、レセプター溶液を 32°C に保持しつつマグネッ トスターラーで攪拌した。被験材料を 24 時間暴露後、レセプター溶液を採取して吸光度を測定し、三次元培養皮膚モデルの光学顕微鏡観察を実施した。

調製した染色 CNF 分散液 (TOCN-D-C-D1) の吸光スペクトルを図Ⅲ-2.2.1.2-61 に示す。この結果、600-620 nm に特徴的な吸収が認められた。染料仕込み比の影響を検討するため、CNF 濃度と吸光度 616 nm における吸光度 A₆₁₆ の関係を求めた (図Ⅲ-2.2.1.2-62)。仕込み比 0.1 以上ではあまり差異が無く、染色反応はほぼ平衡に達していることが分かった。検出下限濃度は、0.02-0.04 mg/g と考える。

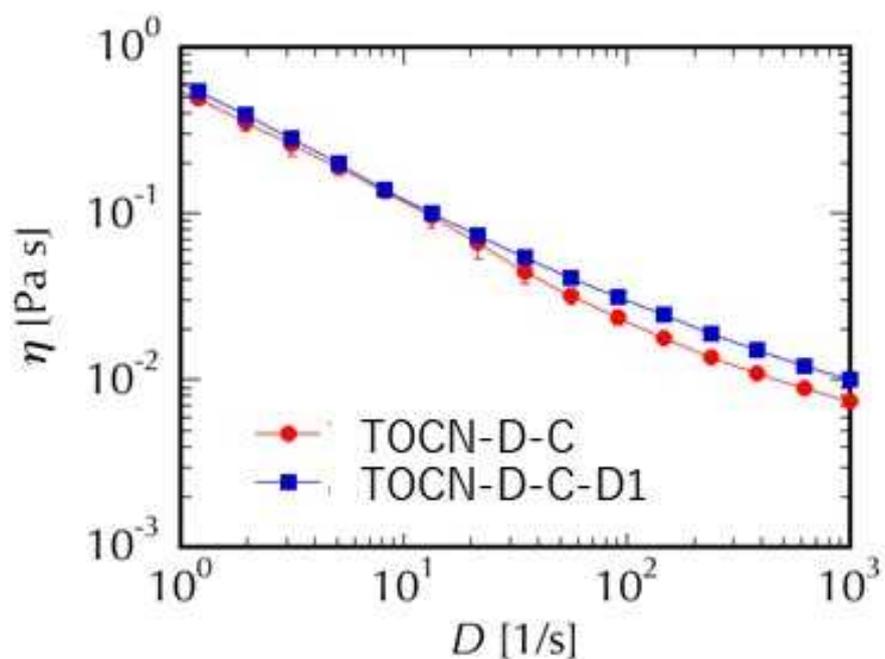


図III-2.2.1.2-61 染色 CNF 分散液の吸光スペクトル



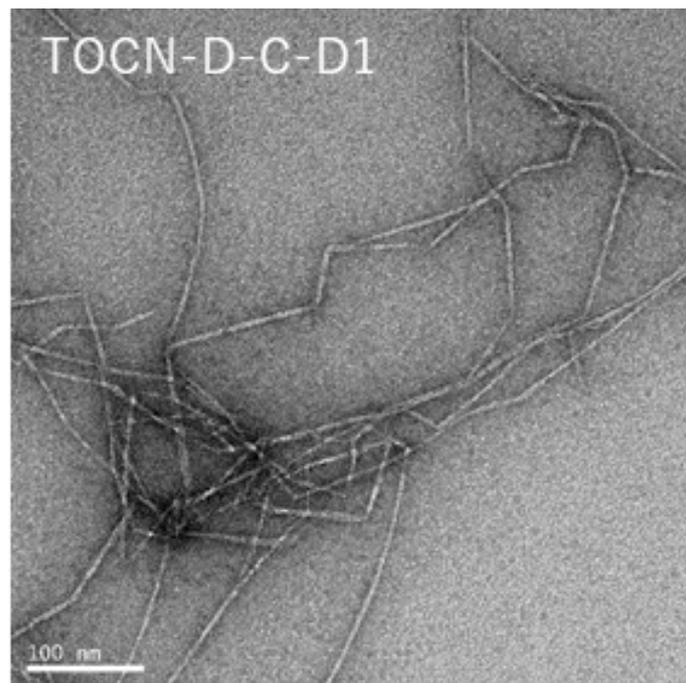
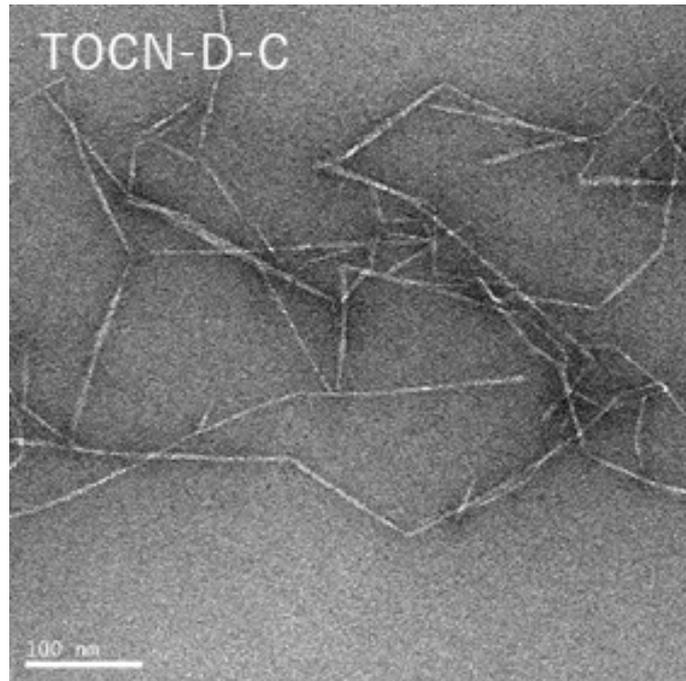
図III-2.2.1.2-62 616 nm における吸光度 A_{616} に対する染料仕込み比の関係

レオロジーによる染色 CNF 分散液の特性評価を実施した。1 mg/g に調製した染色 CNF 分散液 (TOCN-D-C-D1) の粘性曲線を図Ⅲ-2.2.1.2-63 に示す。非染色 CNF 分散液 (TOCN-D-C) と比較すると、大きな差異はないことが分かった。



図Ⅲ-2.2.1.2-63 非染色 CNF 分散液および染色 CNF 分散液のレオロジー

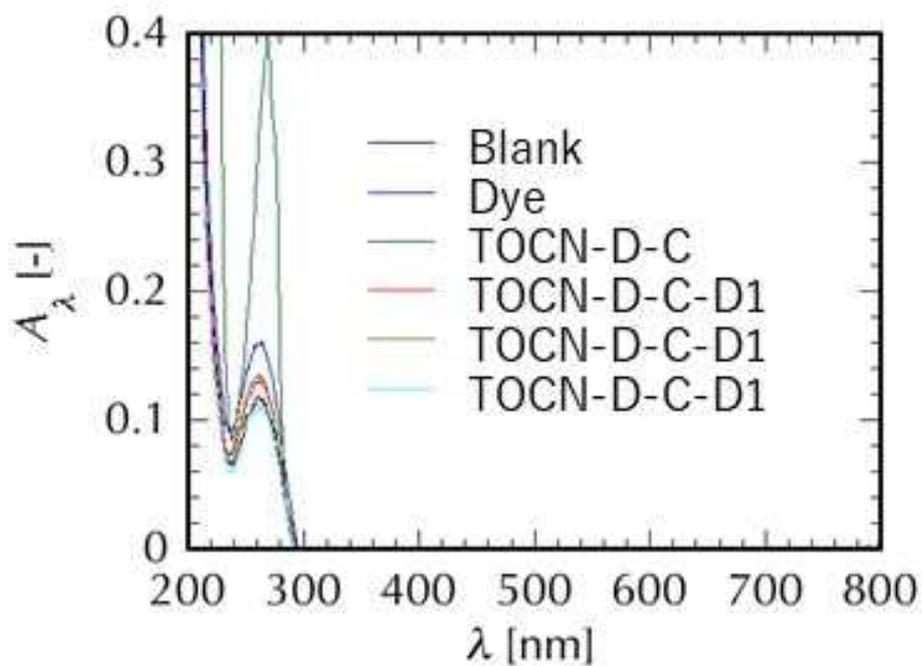
TEM による染色 CNF 分散液の特性評価を実施した。非染色 CNF 分散液 (TOCN-D-C) および染色 CNF 分散液 (TOCN-D-C-D1) の TEM 観察写真を図Ⅲ-2.2.1.2-64 に示す。両者に大きな差異はないことが分かった。



図Ⅲ-2.2.1.2-64 非染色 CNF 分散液および染色 CNF 分散液の TEM 観察写真

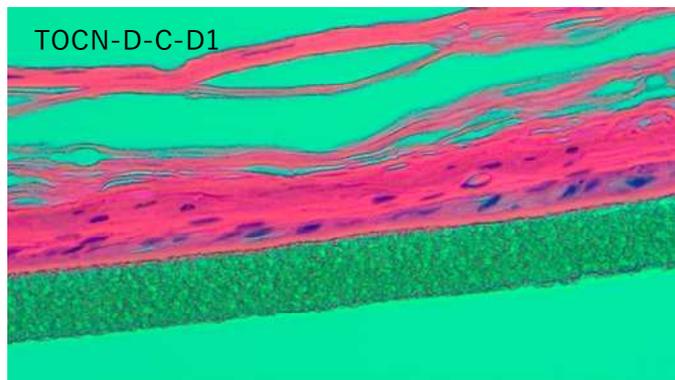
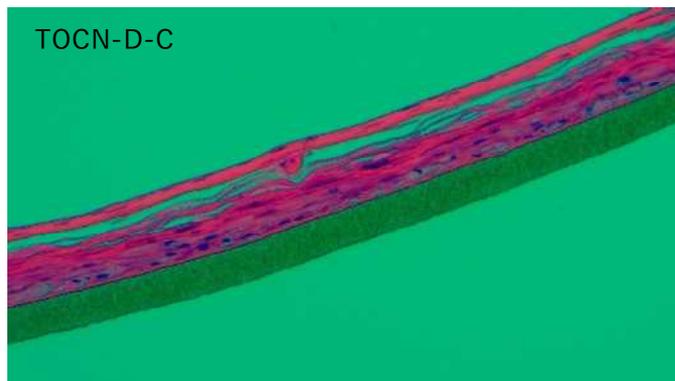
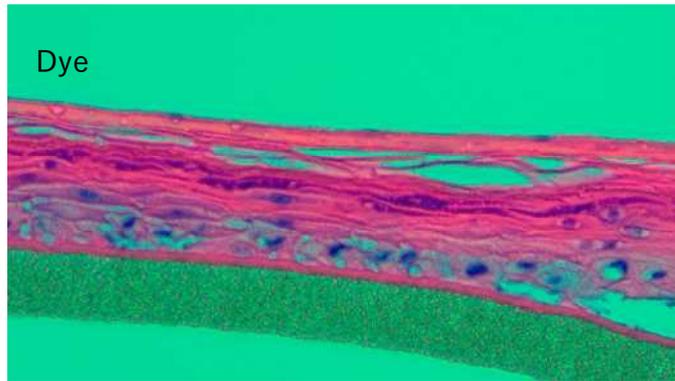
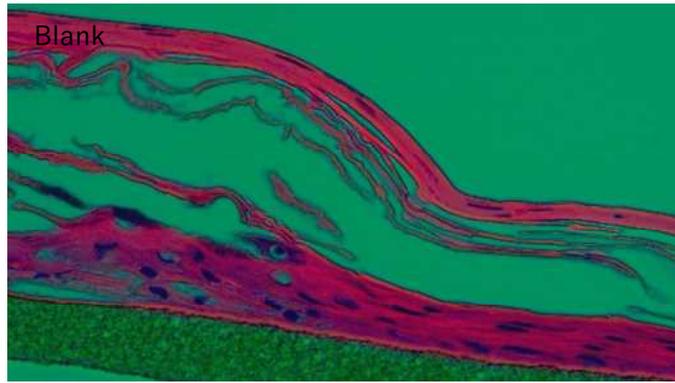
三次元培養皮膚モデル EPI-606X における透過液の吸光スペクトルを図Ⅲ-2.2.1.2-65 に示す。EPI-606 の吸光スペクトルは EPI-606X と同様の傾向を示し、培養皮膚モデルによる CNF の透過に差異は認められなかった。また、何れの透過液も可視域に吸収は無く、紫外域に吸収が認められた。非染色 CNF 分散液 (TOCN-D-C) を除く他のレセプターの吸収は、ほぼ同様に Blank と類似した。TOCN-D-C を希釈した液の吸光スペクトルの測定の結果、

230 nm および 270 nm に吸収が認められたが、これは CNF 分散液に含まれる添加剤であることが分かった。染色 CNF 分散液 (TOCN-D-C-D1) においては、染色過程でこれらの添加剤が洗浄されるため、これらの紫外域に吸収は認められない。



図Ⅲ-2.2.1.2-65 EPI-606X における透過液の吸光特性

三次元培養皮膚モデル EPI-606X における光学顕微鏡観察を図Ⅲ-2.2.1.2-66 に示す。染色 TOCN 分散液添加によるヒト皮膚モデルへの影響は認められなかった。三次元培養皮膚モデル EPI-606 においても同様な結果であった。



図Ⅲ-2.2.1.2-66 EPI-606Xにおける光学顕微鏡観察

染色した TEMPO 酸化 CNF を用いて 2 種類の三次元培養ヒト皮膚モデルに対する透過性試験を実施した結果、レオメーターおよび TEM 観察により、非染色 TOCN と染色 TOCN 分散液の特性に差異はなかった。染色 CNF の吸収波長 616 nm での吸光度に基づいた透過液の評価から、皮膚モデル透過は確認されなかった。また、光学顕微鏡観察では、染色 TOCN 分散液添加によるヒト皮膚モデルへの影響は認められなかった。以上、染色 TEMPO 酸化 CNF を用いた三次元培養ヒト皮膚モデル透過性試験においては、CNF の透過はないことが示唆された。

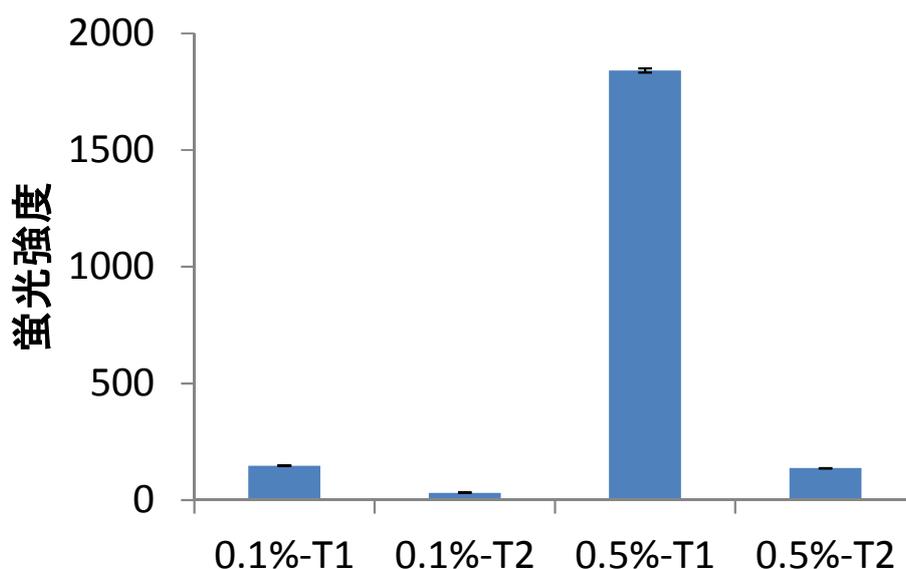
②-3 CNF の蛍光ラベル化

・ CNF のヒドロキシ基を介した蛍光ラベル化

CNF のヒドロキシ基を介した蛍光ラベル化による極微量な CNF を高感度に検出する手法を開発した。蛍光ラベル化の条件としては、様々な蛍光色素に対応可能であり、かつ、粒度分布などの物理化学的特性がもとの試料と大きく異ならないことが重要である。第一段階として各種蛍光物質との反応基となり得るアミノ基の導入（アミノ化）を行い、第二段階として、導入されたアミノ基を介して蛍光化合物を導入した。アミノ化後の物理化学的特性の変化を調べることで作製条件の検討を行った。

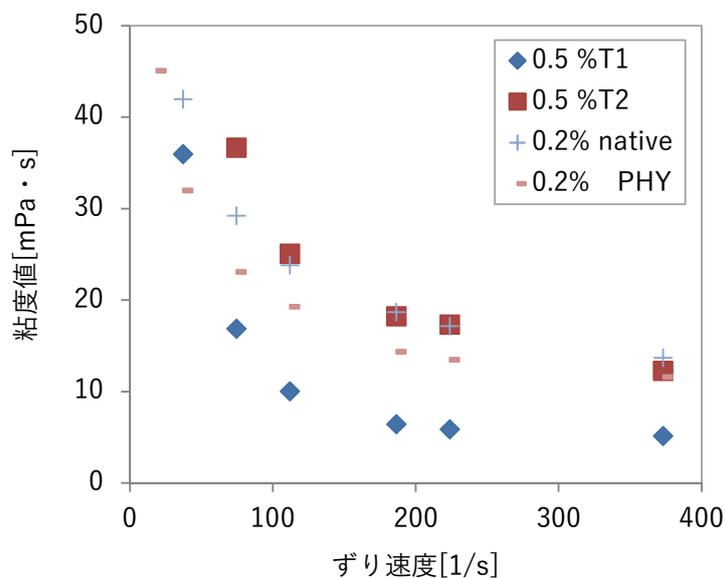
水酸化ナトリウム存在下のアルカリ条件下において TEMPO 酸化 CNF を 3-BrPA・HBr（3-Bromopropylamine hydrobromide）と反応させアミノ基を導入し、その後、NHS-フルオレセイン（N-hydroxysuccinimide fluorescein）と反応させることで TEMPO 酸化 CNF の蛍光ラベル化を行った。蛍光ラベル化 CNF の物理化学的特性として、粘度計により粘度を、また TEM 観察により CNF の繊維長を調べた。

蛍光ラベル化反応は、以下の通り行った。2種類の濃度（0.1 wt%および 0.5 wt%）の TEMPO 酸化 CNF に、終濃度 0.7 mol/L になるように水酸化ナトリウムを加え、58.4 mg/mL (T1) あるいは 5.84 mg/mL (T2) の濃度になるように 3-BrPA・HBr を添加し、室温にて 4 時間攪拌反応させた。塩酸溶液中で中和後、蒸留水に対して 4℃にて 4 日間透析した。アミノ基の導入量をフルオレスカミンとの反応により定量した。測定は、励起波長 390 nm、蛍光波長 470 nm、37℃で行ない、濃度既知の D-(+)-グルコサミンを標準物質としてフルオレスカミンと反応させて検量線を作成した。その結果、アミノ基の導入率は、初期濃度 0.5 wt%の TEMPO 酸化 CNF を 58.4 mg/mL (T1)の 3-BrPA・HBr と反応させたとき、最も高い値を示した（図 III-2.2.1.2-67）。



図III-2.2.1.2-67 アミノ化 TEMPO 酸化 CNF 分散液の蛍光強度

アミノ化 TEMPO 酸化 CNF の粘度測定は、以下の通り行った。ロータが $1^{\circ} 34'$ ×R24 と 3° ×R9.7 を用いた粘度計（東機産業、TV-20）で行った。初期濃度 0.5 wt% の TEMPO 酸化 CNF に対して、アミノ基導入の際に用いる 3-BrPA・HBr の濃度が粘度に及ぼす影響を調べたところ、3-BrPA・HBr を 5.84 mg/mL (T2) の濃度で反応させたとき、もとの TEMPO 酸化 CNF 0.2wt% とほぼ同じ粘度値を示した（図Ⅲ-2.2.1.2-68）。

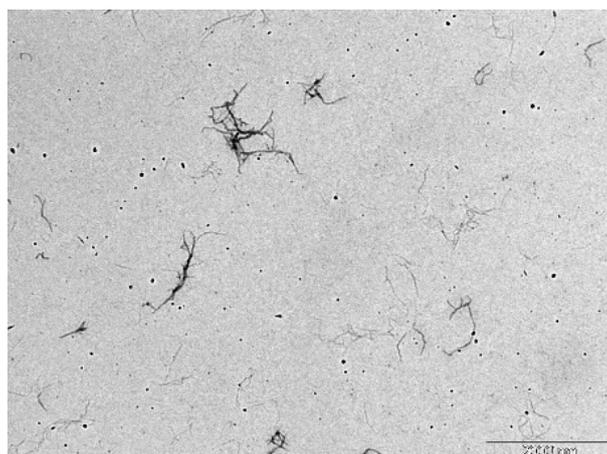


図Ⅲ-2.2.1.2-68 アミノ化 TEMPO 酸化 CNF 分散液の粘度測定

4 つの条件においてアミノ化した TEMPO 酸化 CNF を TEM（日本電子 JEM-1010）にて観察し、繊維の長さを解析した（表Ⅲ-2.2.1.2-19）。また、もとの TEMPO 酸化 CNF と粘度がほぼ同じ値を示したアミノ化 TEMPO 酸化 CNF を観察した（図Ⅲ-2.2.1.2-69）。

表Ⅲ-2.2.1.2-19 TEM 観察によるアミノ化 TEMPO 酸化 CNF の繊維長

略称	CNF 濃度	測定数	算術平均 (μm)	幾何平均 (μm)	幾何標準偏差 (-)
T2	0.1wt%	144	0.905	0.791	1.74
T1	0.1wt%	107	1.669	1.228	2.19
T2	0.5wt%	105	0.893	0.736	1.90
T1	0.5wt%	104	0.812	0.595	2.28



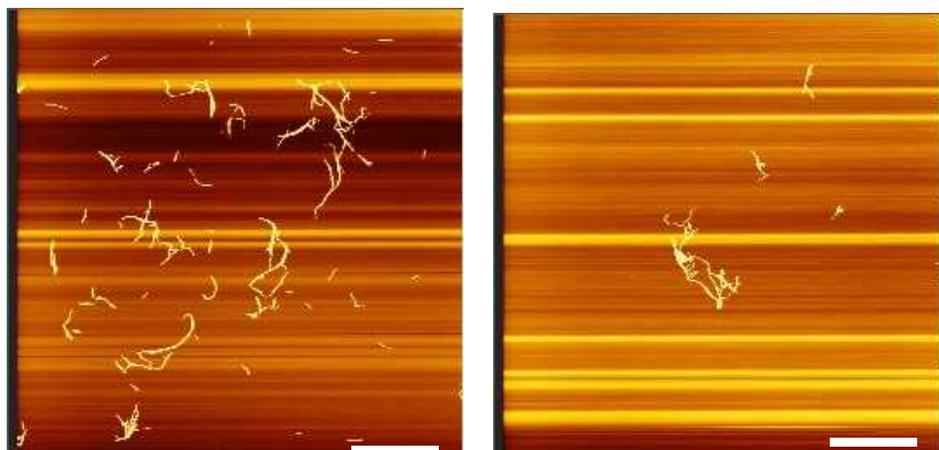
図Ⅲ-2.2.1.2-69 アミノ化 TEMPO 酸化 CNF の TEM 観察写真

以上、粘度計 による粘度測定および TEM 観察による CNF の繊維長測定により、もとの CNF 試料の物理化学的特性と大きく異ならない TEMPO 酸化 CNF のヒドロキシ基を介した蛍光ラベル化を確認することができた。

さらに、機械解繊 CNF のヒドロキシ基を介した蛍光ラベル化も行った。蛍光ラベル化反応は、以下の通り行った。初期濃度 0.5 wt% の機械解繊 CNF に、終濃度 0.7 mol/L になるように水酸化ナトリウムを加え、58.4 mg/mL あるいは 5.84 mg/mL の濃度になるように 3-BrPA・HBr を添加し、室温にて 4 時間攪拌反応させた。塩酸溶液で中和後、蒸留水に対して 4°C にて 4 日間透析した。アミノ基が導入（アミノ化）された機械解繊 CNF に炭酸水素ナトリウムを加え、4 mM NHS-フルオレセイン存在下にて暗所で 2 時間反応させた。その後、4°C にて 4 日間透析を行い、蛍光ラベル化 CNF を得た。

アミノ化された機械解繊 CNF を原子間力顕微鏡で観察した結果、CNF 繊維の形状が、

蛍光ラベル化前の CNF 試料と大きく異なることが分かった (図Ⅲ-2.2.1.2-70)。以上、原子力間顕微鏡による CNF 繊維の形状観察により、もとの CNF 試料の物理化学的特性と大きく異なる機械解繊 CNF のヒドロキシ基を介した蛍光ラベル化を確認することができた。



図Ⅲ-2.2.1.2-70 アミノ化機械解繊 CNF の繊維観察 (スケールバー : 1 μ m)

・ CNF のカルボキシ基を介した蛍光ラベル化

TEMPO 酸化 CNF などの繊維表面にカルボキシ基を介して NHS-フルオレセイン (N-hydroxysuccinimide fluorescein) により蛍光ラベル化する方法について開発を行った。

蛍光ラベル化反応は、下記の通り行った。0.15 wt/wt% CNF 水分散液 33.00 g (セルロース分子中のアンヒドログルコース単位 1 モル当たり 0.31 mmol)、および 2 wt/wt% の 1-Ethyl-3-(3-dimethylamino propyl)-carbodiimide 水溶液 2.30 mL (EDAC、0.24 mmol) を計り取り、50 mL 容 PP 製遠沈管に投入した。次にボルテックスミキサーで 20 秒間攪拌した後、pH メーターで pH を確認しながら 0.1 N 塩酸水溶液を pH4.7 付近になるまで加えた。その後、固形分率 200 ppm 5-Amino Fluorescein (isomer I) 水溶液 8.70 mL (固形量 1.74 mg、0.005 mmol) をマイクロピペットで計り取り、遠沈管に投入した後、ボルテックスミキサーで攪拌した。遠沈管をアルミホイルで包み、遮光した後、恒温振盪器で一晩振盪した (振盪速度 : 100 rpm、温度 : 室温)。

その後、蛍光ラベル化 CNF の精製は、以下の通り行った。メンブレンフィルター (ADVANTEC、孔径 : 0.1 μ m) を設置したフィルターろ過器 (柴田科学、SPC フィルターホルダー、フィルター適応サイズ : 47 mm) を用いて反応液を減圧ろ過した。時々ガラス棒で反応液を攪拌しながら、反応液の 8 割程度がろ過された時点で超純水を加え、攪拌・脱試薬する操作を 5 回繰り返し、余剰試薬を除去した。得られた蛍光ラベル化 CNF 分散液 (残渣側) は遮光遠沈管に入れ冷蔵庫 (5 $^{\circ}$ C) で保存した。

蛍光ラベル化 CNF 分散液を 0.01 N NaOH 水溶液で 300 倍に希釈した後、希釈液 150 μ L を 96 ウェルプレートに加え、プレートリーダーにて蛍光強度を測定した (Detection Method: Fluorescence、Read tipe: End point、Filter: EX:485/20、EM: 528/20、Optics Position: Bottom、Gain: 50、N 数 : 2)。JIS 規格 名称 : 蛍光光度分析通則 (規格番号 JISK0120) に基づき、

濃度既知のフルオレセイン溶液を用いて、フルオレセイン濃度に対する蛍光強度の検量線を作成し、この検量線から試料中のフルオレセイン換算蛍光物質濃度を算出したところ、16.1 ppbであった。また、フェノール硫酸法を用いて試料中のCNF濃度を算出したところ、0.78%であった。これらの値から求めたCNF 1 g当たりの蛍光物質導入量は 1.44×10^{-5} mol/g であった。

②-4 蛍光ラベル化 CNF 分散液の透過性試験

・三次元培養皮膚モデルによる蛍光 CNF の皮膚透過性試験

調製した蛍光ラベル化 CNF の三次元培養皮膚モデルによる透過性試験を行い、平均透過係数を算出した。透過性試験の結果、いずれの条件においてもレセプター中では CNF が検出されなかった。透過量の定量および平均透過係数の算出に記載の手法を用いて、蛍光ラベル化 CNF の透過量の定量、および平均透過係数の算出を実施した。結果を表Ⅲ-2.2.1.2-20 に示す。算出した平均透過係数は、CNF 濃度が 798 ppm の場合が 1.66×10^{-6} cm/h、2991 ppm の場合が 4.44×10^{-7} cm/h であり、いずれも非透過係数 3.6×10^{-6} cm/h を下回った。このことから、今回用いた蛍光ラベル化 CNF の培養皮膚に対する透過は認められないことが示唆された。

表Ⅲ-2.2.1.2-20 蛍光ラベル化 CNF の皮膚透過性試験結果

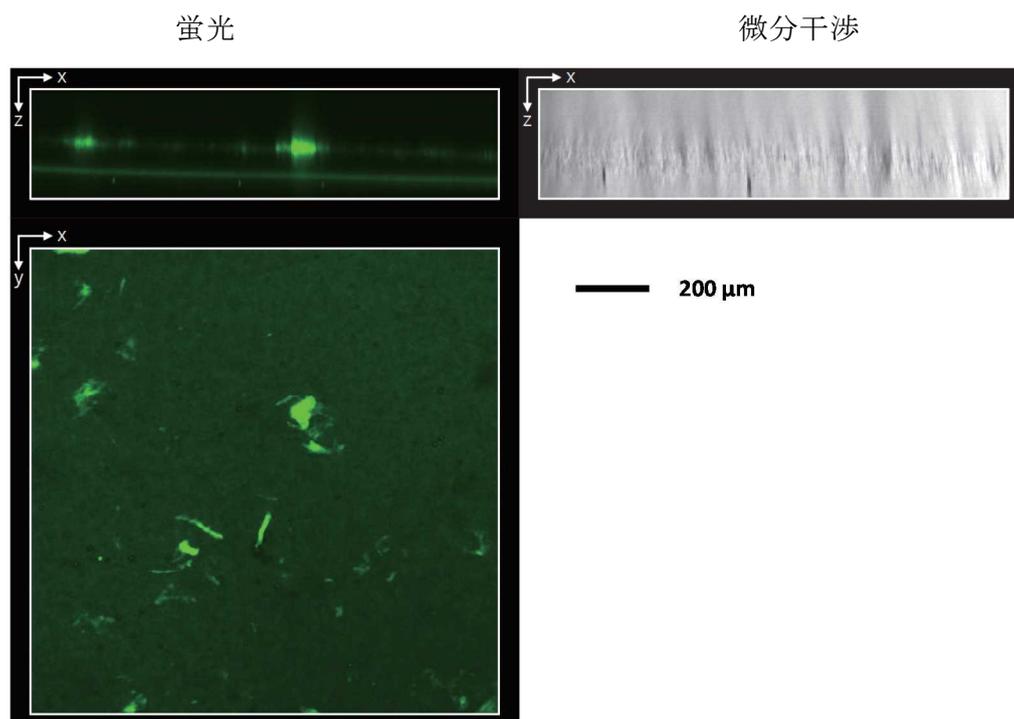
ドナー	ドナー種	蛍光ラベル化 CNF	
	ドナー濃度 (透過時間：0h) (ppm)	798	2991
レセプター	レセプター液中の CNF 濃度 (ppb)	検出限界以下 (<4.63)	検出限界以下 (<4.63)
	レセプター容量 (mL)	12	12
	レセプター液中の試料重量 (μ g)	検出限界以下 (<0.056)	検出限界以下 (<0.056)
膜	適用面積 (cm^2)	1.77	1.77
	透過時間 (h)	24	24
計算結果	透過量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	<0.031	<0.031
	平均透過速度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$)	< 1.33×10^{-3}	< 1.33×10^{-3}
	平均透過係数 (cm/h)	< 1.66×10^{-6}	< 4.44×10^{-7}

・共焦点顕微鏡による三次元培養皮膚モデルの観察

皮膚組織に対する蛍光ラベル化 CNF の有用性の検証を目的に、CNF のヒドロキシ基を介した蛍光ラベル化により作製した蛍光ラベル化 CNF を用いて、三次元培養皮膚モデルにおける蛍光ラベル化 CNF の透過性を共焦点顕微鏡により観察した。

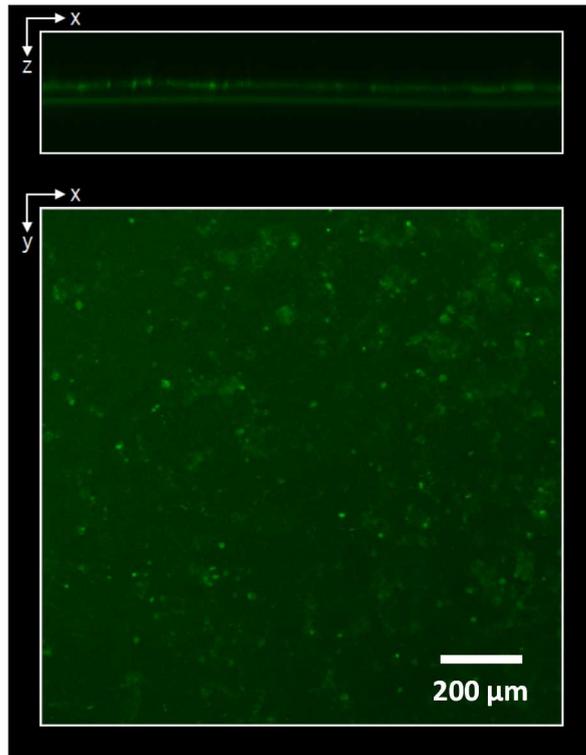
三次元培養皮膚モデル (MatTek、EPI-200SIT) に蛍光ラベル化した TEMPO 酸化 CNF を 24 時間暴露し、回収した三次元培養皮膚モデルに PBS を滴下して湿らせた後、共焦点顕微鏡 (Olympus、FV-1000) で観察した。共焦点顕微鏡の設定は、対物レンズ：10 倍 (UPLSAPO 10X2 NA:0.40)、蛍光 (Ex/Em)：473 nm/490-590 nm、微分干渉：559 nm、XY スキャン：512×512 pixels (2.485×2.485 $\mu\text{m}/\text{pixel}$)、Z スキャン：101 slices (3.0 $\mu\text{m}/\text{slice}$)であった。蛍

光像については XZ 画像と XY 画像、微分干渉像については XZ 画像を示している。微分干渉像より、蛍光像における培養皮膚のおおよその位置を把握することができる。0.3 wt% TEMPO 酸化 CNF では、培養皮膚の上部においてのみに蛍光が発せられていた。一方、培養皮膚の下部から弱い蛍光が発せられているのが観察されたが、これは、その位置から推測して基底部のメンブレンに由来すると思われる。培養皮膚の中間部には蛍光が観察されないことから、蛍光ラベル化 TEMPO 酸化 CNF は、三次元培養皮膚モデルを透過せず、表皮に留まる可能性が高いことが示された（図Ⅲ-2.2.1.2-71）。



図Ⅲ-2.2.1.2-71 三次元培養皮膚モデルにおける蛍光ラベル化 TEMPO 酸化 CNF の透過性

0.3 wt%機械解繊 CNF では、基底部のメンブレンに由来すると思われる三次元培養皮膚モデルの下部から弱い蛍光が観察され、培養皮膚の上部に蛍光が観察された。その間には蛍光が観察されないことから、蛍光ラベル化した機械解繊 CNF は、培養皮膚を透過せず、表皮に留まる可能性が高いことが示された（図Ⅲ-2.2.1.2-72）。



図Ⅲ-2.2.1.2-72 蛍光ラベル化した機械解繊 CNF の三次元培養皮膚透過性

三次元培養ヒト皮膚モデルを用いて、蛍光ラベル化 TEMPO 酸化 CNF および機械解繊 CNF の皮膚透過性を共焦点顕微鏡により観察したところ、培養皮膚の上部において蛍光が発せられていた。蛍光ラベル化 TEMPO 酸化 CNF および機械解繊 CNF は、培養皮膚を透過せず、表皮に留まる可能性が高いことが示された。以上から、蛍光ラベル化 TEMPO 酸化 CNF および機械解繊 CNF を用いた三次元培養ヒト皮膚モデル透過性試験においては、CNF は三次元培養皮膚モデルを透過しないと結論した。

③ 皮膚刺激性試験

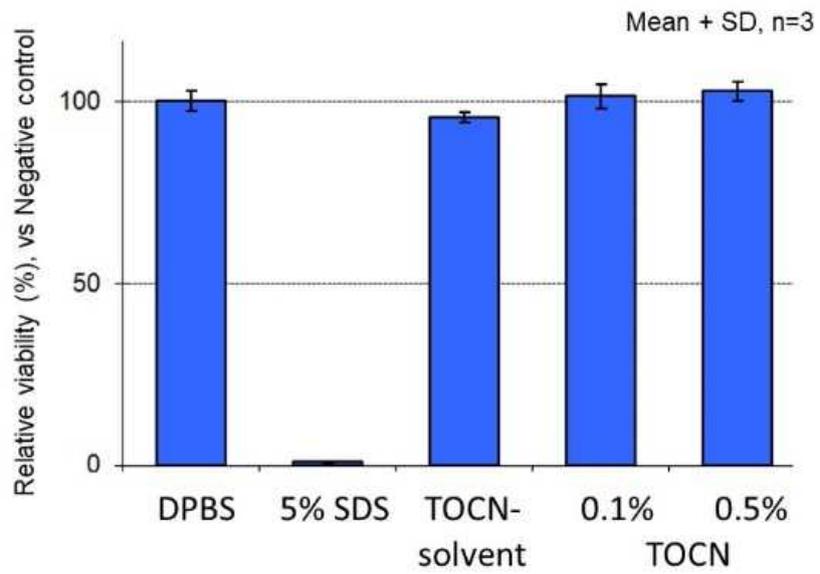
・ TEMPO 酸化 CNF の皮膚刺激性試験

経済協力開発機構（OECD: Organization for Economic Co-operation and Development）テストガイドライン 404「急性皮膚刺激性／腐食性」では、化学物質の皮膚刺激性／腐食性の評価に実験動物が用いられているが、動物愛護の観点から、バリデートされた *in vitro* 試験法や *ex vivo* 試験法を用いた階層的試験方式が推奨されている。OECD テストガイドライン 439「*In vitro* 皮膚刺激性：再構築ヒト表皮試験法」は、テストガイドライン 404 の代替法として、ヒト表皮の生化学的・生理学的特性を模倣した再構築ヒト表皮（RhE: reconstructed human epidermis）、すなわち正常ヒト表皮角化細胞からなる三次元培養皮膚モデルを用いた *In vitro* 皮膚刺激性試験として開発された試験方法である。

化学物質が引き起こす皮膚刺激は、化学物質が角質層を通過して浸透することを発端とした現象のカスケードの結果、血管内皮細胞が膨張して透過性が増大することにより紅斑や浮腫となって現れる。*in vitro* 皮膚刺激性試験は、カスケードの起因現象の測定として、MTT アッセイにより三次元培養皮膚モデルの細胞生存率を求める方法である。細胞生存率が 50%以下の場合には刺激性（UN GHS 区分 2 に分類）とみなし、細胞生存率が 50%より高い場合は非刺激性（UN GHS 区分外に分類）とみなす。OECD テストガイドライン 439 では現在、市販の 4 種類の三次元培養皮膚モデル（EpiSkin™, EpiDerm™ SIT, SkinEthic™ RHE, LabCyte EPI-MODEL24）を用いた方法が利用できる。

皮膚刺激性を検討するため、TEMPO 酸化 CNF の分散液を被験材料として、三次元培養皮膚モデルによる *In vitro* 皮膚刺激性試験の事例を示す。試験は、OECD テストガイドライン 439（2013 年 7 月 26 日採択）に準拠し、EpiDerm™ (EPI-200SIT)および SkinEthic™ RHE を用いて皮膚刺激性の有無を確認した。試験方法は、以下の通り行った。OECD テストガイドライン 439 に準拠し、EpiDerm™ (EPI-200SIT) (MatTek Corporation, US)および SkinEthic™ RHE (Episkin, Lyon)を三次元培養皮膚モデルとして選択し、それぞれ各社が提供するプロトコルに従い試験を行った。0.1 wt%および 0.5 wt% TOCN、TOCN の溶媒、DPBS（Dulbecco's Phosphate Buffered Saline、陰性対照群(NC)）、5 wt% SDS（Sodium Dodecyl Sulfate、陽性対照群(PC)）のそれぞれの被験材料を、所定時間（EpiDerm™: 60 分, SkinEthic™ RHE: 42 分）三次元培養皮膚モデル（n=3）に対して暴露後に MTT アッセイを行い、陰性対照群と比較した生存率を測定し、平均生存率から刺激性を判定した。

この結果、EpiDerm™、SkinEthic™ RHE に対してそれぞれ暴露した 0.1 wt%および 0.5 wt%の TOCN 群の平均生存率は、いずれにおいても 50%より大きかった。また、それぞれの三次元培養皮膚モデルにおける陽性対照群における平均生存率から、当該試験は適切に実施されたものと判断した。図 III-2.2.1.2-73 に EpiDerm™ における試験結果を示す。2 種類の三次元培養皮膚モデルにおける皮膚刺激性試験の結果から、TEMPO 酸化 CNF は非刺激性（UN GHS 区分外に分類）と判定した。



図Ⅲ-2.2.1.2-73 三次元培養皮膚モデル (EpiDerm™) における
TEMPO 酸化 CNF の生存率

④「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」の作成と公開

「1)-2 CNF の気管内投与手法の開発」の④の内容と同様。

CNF の変異原性試験

2016 年、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の 1 種である MWNT-7 および NT-7K が他のカーボンナノチューブ (CNT) と区別され、「労働安全衛生法第 28 条第 3 項の規定に基づき厚生労働大臣が定める化学物質による健康障害を防止するための指針」(いわゆる「がん原性指針」)の対象物質に追加された。「がんその他の重度の健康障害を労働者に生ずるおそれのあるもの」と判断した根拠の一つは、2014 年に行われた国際がん研究機構の発がん性評価により、MWNT-7 および NT-7K がクラス 2B (発がん性の恐れがある)、他の CNT がクラス 3 (発がん性について分類できない) とされたことであり (Grosse et al., 2014)、もう一つは、2015 年に厚生労働省の検討会において発表された、高濃度の MWNT-7 雰囲気下で 2 年間飼育したラットの一部が肺がんを発症したという研究報告である (Kasai et al., 2016)。このように、特定の MWCNT に関しては、ヒトへの影響は定かではないものの、発がん性について注意すべきというコンセンサスが形成されてきた状況ではあるが、その他の CNT やナノ炭素材料、さらには CNT と同じく繊維状の工業ナノ材料である CNF に関しては未だ研究データが不十分である。

化学物質等の発がん性の検査として、様々な変異原性試験が開発されている。OECD では、国際的に共通な化学物質の安全性評価試験法をガイドライン化しており、そのうち変異原性に関して十数種類の試験方法を規定している (<http://www.oecd.org/env/ehs/testing/>)。それぞれの変異原性試験は、異なる生物種やエンドポイントを用いて実施されているため、個別の試験だけで全ての変異原性を判定することはなく、いくつかの変異原性試験を組み合わせ合わせたバッテリー試験により、化学物質の遺伝毒性を検出することが一般的である。工業ナノ材料である MWCNT や剥離グラフェンにおいても、バッテリー試験による変異原性の有無について報告されている (Ema et al., 2012; Fujita et al., 2018)。本研究では、CNF の変異原性試験として、OECD テストガイドラインに準拠した細菌復帰突然変異試験 (通称 Ames 試験)、哺乳類培養細胞による染色体異常試験、および哺乳類を用いた小核試験をバッテリー試験として選択した。

・細菌復帰突然変異試験 (Ames 試験)

3 種類の CNF (リン酸エステル化 CNF、TEMPO 酸化 CNF、機械解繊 CNF) の分散液を被験材料として、これらの遺伝子突然変異誘発性を検討するため、ネズミチフス菌 (*Salmonella typhimurium*) TA100、TA1535、TA98 および TA1537 株ならびに大腸菌 (*Escherichia coli*) WP2uvrA 株を用いた復帰突然変異試験の事例を示す。試験は、OECD テストガイドライン 471 に準拠し、ラット肝 S9 による代謝活性化系非存在下 (-S9 処理) および代謝活性化系存在下 (+S9 処理) の両処理のプレインキュベーション法により行った。各 3 種類の CNF の溶媒 A0、B0、C0 により、それぞれ溶解し調製した CNF 分散液 (CNF-A: リン酸エステル化 CNF ; CNF-B: TEMPO 酸化 CNF ; CNF-C: 機械解繊 CNF) を、細菌

復帰突然変異試験に使用した。各 CNF 調製液の特性評価として、レオメーター (RheoCompass, Anton Paar) を用い、流動特性の評価を行った。

細菌復帰突然変異試験は、OECD テストガイドライン 471 に準拠して試験を行った。用量設定試験 (予備試験) として、適宜異なる濃度に調製した 3 種類の CNF 分散液 (CNF-A, CNF-B, CNF-C)、および溶媒 (A0, B0, C0) を被験材料として、それぞれの菌株における生育阻害作用を見極め、この結果から CNF および溶媒の適切な用量を決定し、本試験を行った。試験成立条件として、(1) 陰性対照群および陽性対照群の平均復帰変異コロニー数は、背景データから求めた基準値内であること、(2) 陽性対照群の平均復帰変異コロニー数は、陰性対照群の平均復帰変異コロニー数の 2 倍を超えることとし、上記の (1) (2) の条件を満たした場合に、試験が成立すると判断した。復帰変異コロニー数の平均値が陰性対照群の 2 倍以上に増加し、かつ、その増加に用量依存性あるいは再現性が認められた場合に陽性と判定した。

菌株は、以下の 5 種類の菌株を使用した。

表 III-2.2.1.2-21 細菌復帰突然変異試験に使用した菌株

#	菌株		変異タイプ
1	ネズミチフス菌	TA100 株	ヒスチジン要求性の塩基対置換型
2	ネズミチフス菌	TA1535 株	ヒスチジン要求性の塩基対置換型
3	大腸菌	WP2uvrA 株	トリプトファン要求性の塩基対置換型
4	ネズミチフス菌	TA98 株	ヒスチジン要求性のフレームシフト型
5	ネズミチフス菌	TA1537 株	ヒスチジン要求性のフレームシフト型

陽性対照は、あらかじめ調製した以下の陽性対照物質溶液を使用した。AF-2, 9-AA および 2-AA 溶液は、ジメチル・スルホキシド (DMSO : Dimethyl sulfoxide) を用いて調製し、NaN₃ 溶液は、注射用水を用いて調製した。各調製液を 0.5 mL ずつ分注した後、凍結保管 (-80°C) し、有効性が確認されている期間以内のものを試験に用いた。

表Ⅲ-2.2.1.2-22 代謝活性化系非存在下 (-S9 処理) で使用した陽性対照

#	陽性対照		濃度 (µg/plate)	菌株
1	AF-2	2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリルアミド	0.01	ネズミチフス菌 : TA100
2	NaN ₃	アジ化ナトリウム	0.5	ネズミチフス菌 : TA1535
3	AF-2	2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリルアミド	0.01	大腸菌 : WP2uvrA
4	AF-2	2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリルアミド	0.1	ネズミチフス菌 : TA98
5	9-AA	9-アミノアクリジン塩酸塩	80	ネズミチフス菌 : TA1537

表Ⅲ-2.2.1.2-23 代謝活性化系存在下 (+S9 処理) で使用した陽性対照

#	陽性対照		濃度 (µg/plate)	菌株
1	2-AA	2-アミノアントラセン	1	ネズミチフス菌 : TA100
2	2-AA	2-アミノアントラセン	2	ネズミチフス菌 : TA1535
3	2-AA	2-アミノアントラセン	10	大腸菌 : WP2uvrA
4	2-AA	2-アミノアントラセン	0.5	ネズミチフス菌 : TA98
5	2-AA	2-アミノアントラセン	2	ネズミチフス菌 : TA1537

試験結果は、以下の通りであった。100 µg/プレートを最高用量に設定し、3.13~100 µg/プレートの6用量で用量設定試験を行った。各溶媒で分散したCNFは、ともに-S9および+S9処理のいずれにおいても陰性対照群の2倍以上の復帰変異コロニー数の増加は認められなかった。この結果を基に、すべての菌株について、3.13~100 µg/プレートの6用量で本試験を行った。本試験の結果、-S9および+S9処理のいずれにおいても、陰性対照群の2倍以上の復帰変異コロニー数の増加は認められず、試験結果の再現性が確認された。陽性対照物質は、各試験菌株に対し、明確な突然変異誘発作用を示した。

以上の結果から、当該試験条件下において、CNF3種類はいずれも試験菌株に対して遺伝子突然変異誘発性を示さないもの(陰性)と判定した。

・ in vitro 染色体異常試験

3種類のCNF(リン酸エステル化CNF、TEMPO酸化CNF、機械解繊CNF)の分散液を被験材料として、染色体異常誘発性を検討するため、染色体構造異常細胞および倍数性細胞の出現頻度を指標とするチャイニーズ・ハムスター肺線維芽細胞株(CHL/IU細胞)を用いたin vitro染色体異常試験の事例を示す。試験は、OECDテストガイドライン473に準拠

した。

各 3 種類の CNF の溶媒 A0、B0、C0 により、それぞれ溶解し調製した 3 種類の CNF 分散液 (CNF-A: リン酸エステル化 CNF ; CNF-B: TEMPO 酸化 CNF ; CNF-C: 機械解繊 CNF) を、in vitro 染色体異常試験に使用した。各 CNF 調製液の特性評価として、レオメーター (RheoCompass, Anton Paar) を用い、流動特性の評価を行った。

次の条件で CNF 分散液あるいは対照物質を CHL/IU 細胞に処理した : 1) S9 mix の非存在下で 6 時間被験物質を処理し、その後 18 時間の回復時間を設ける短時間処理法 (-S9 処理) ; 2) S9 mix の存在下で 6 時間被験物質を処理し、その後 18 時間の回復時間を設ける短時間処理法 (+S9 処理) ; 3) S9 mix の非存在下で 24 時間被験物質を処理する連続処理法 (24 時間処理)。CNF 分散液に対してそれぞれの媒体を陰性対照として、マイトマイシン C (MMC) およびシクロホスファミド (CP) を陽性対照として用いた。

予備試験としての細胞増殖抑制試験の結果に基づき、材料 A、B および C のすべての処理法について、処理可能な濃度 (100 µg/mL) まで検討した。材料 A の 24 時間処理については、50.0 µg/mL 以上の濃度で観察可能な分裂像が減少していたことから、観察可能な濃度 (25.0 µg/mL) を観察する最高濃度とした、適切な間隔の 3 濃度について染色体異常を顕微鏡で観察した。それ以外の処理法では、試験した最も高い濃度 (100 µg/mL) を観察する最高濃度とした、適切な間隔の 3 濃度について染色体異常を顕微鏡で観察した。

試験結果は、以下の通りであった。3 種類の CNF 処理群のいずれの処理法においても、染色体構造異常細胞および倍数性細胞の出現頻度は、陰性対照群と比較して統計学的に有意な増加は認められなかった。-S9 処理および 24 時間処理の陽性対照物質 MMC ならびに +S9 処理の陽性対照物質 CP では、いずれも染色体構造異常を陰性対照と比較して高頻度に誘発し、陰性対照群と比較して統計学的に有意な増加が認められた。なお、無処理対照群および陽性対照群での染色体異常細胞の出現頻度は、いずれも背景データから求めた基準値内であり、無処理対照群と陰性対照群との間に、統計学的に有意な差が認められなかった。また、陽性対照群では、染色体構造異常を高頻度に誘発し、陰性対照群と比較して統計学的に有意な増加が認められた。そのため、試験成立条件を満たしたことから、当該試験は適切な条件下で行われたと判断した。

以上の結果から、当該試験条件下において、CNF3 種類は染色体異常を誘発しないもの (陰性) と判定した。

・ラット赤血球小核試験

3 種類の CNF (リン酸エステル化 CNF、TEMPO 酸化 CNF、機械解繊 CNF) の分散液を被験材料として、染色体異常誘発性を検討するため、骨髓細胞における小核誘発性を指標とするラット赤血球小核試験の事例を示す。試験は、OECD テストガイドライン 474 に準拠し、1 日 1 回、24 時間間隔で 2 日間連続、被験材料をラットに気管内投与し、最終投与後 24 時間に摘出した大腿骨の骨髓細胞の小核幼若赤血球出現頻度により、染色体異常誘発性の有無を確認した。

各 3 種類の CNF の媒体により、それぞれ溶解し調製した CNF 分散液 (CNF-A: リン酸

エステル化 CNF ; CNF-B: TEMPO 酸化 CNF ; CNF-C: 機械解繊 CNF) を、ラットを用いた小核試験に使用した。各 CNF 調製液の特性評価として、レオメーター (RheoCompass, Anton Paar) を用い、流動特性の評価を行った。

ラット赤血球小核試験は、OECD テストガイドライン 474 に準拠して試験を行った。用量設定試験 (予備試験) として、適宜異なる濃度に調製した 3 種類の CNF 分散液 (CNF-A, CNF-B, CNF-C) 、および溶媒 (A0, B0, C0) を被験材料として、ラット気管内投与し、死亡例または重篤な毒性症状を確認した。用量設定試験においては、毒性作用の性差を確認するため、雌雄各 3 匹のラットを用いて実施した。

用量設定試験の結果、2.0 mg/kg を最高用量とした各 3 用量 (0.5、1.0 および 2.0 mg/kg) を被験物質処理群として設定し、CNF3 種類および溶媒をラットに 1 日 1 回、2 日間連続して気管内投与し本試験を行った。また、無処置対照群、陽性対照として、Cyclophosphamide monohydrate (CP) の 1 用量群 (50mg/kg) 単回投与を設定した。評価数 5 匹を確保するため、1 群あたり 6 匹 (ただし無処理対照群は 5 匹) に投与した。死亡例等が認められない場合は、動物番号の小さい順に 5 匹を評価に使用した。最終投与 24 時間後に大腿骨を摘出し、骨髓塗抹標本を作製後、顕微鏡観察により小核多染性赤血球 (MNPCE: micronucleated polychromatic erythrocyte) を観察、解析ならびに体重測定を行った。

試験は、以下の試験成立条件を満たした場合に成立したものと判断した。(1) 無処理対照群における小核幼若赤血球出現頻度が、陰性対照群の背景データから求めた基準値内であること。(2) 陽性対照群の小核幼若赤血球出現頻度が、無処理対照群の出現頻度と比較して、統計学的に有意な増加が認められること。小核多染性赤血球出現頻度の陰性対照群と被験物質処理群との比較において、統計学的有意差が認められた場合に、陽性と判定した。

試験結果は、以下の通りであった。投与したいずれの CNF 群 (0.5、1.0 および 2.0 mg/kg) においても各陰性対照群と比較して統計学的に有意な MNPCE の出現頻度の増加は認められなかった。多染性赤血球 (PCE: polychromatic erythrocyte) の割合についても、投与液 CNF-A, CNF-B, CNF-C とともに各陰性対照群と比較して統計学的に有意な減少は認められなかった。無処理対照群の MNPCE 出現頻度は、陰性対照群の背景データから求めた基準値内であり、かつ、陽性対照群における MNPCE は、無処理対照群と比較して統計学的に有意な増加がみられたことから、当該試験は適切に実施されたものと判断した。

以上の結果から、当該試験条件下において、CNF3 種類はラット骨髓細胞に対して小核誘発性を示さないもの (陰性) と判定した。さらに、遺伝子突然変異誘発性、染色体異常誘発性、小核誘発性を示さなかったことから、当該試験に供試した 3 種類の CNF は、変異原性を示さないもの (陰性) と結論した。

・引用文献

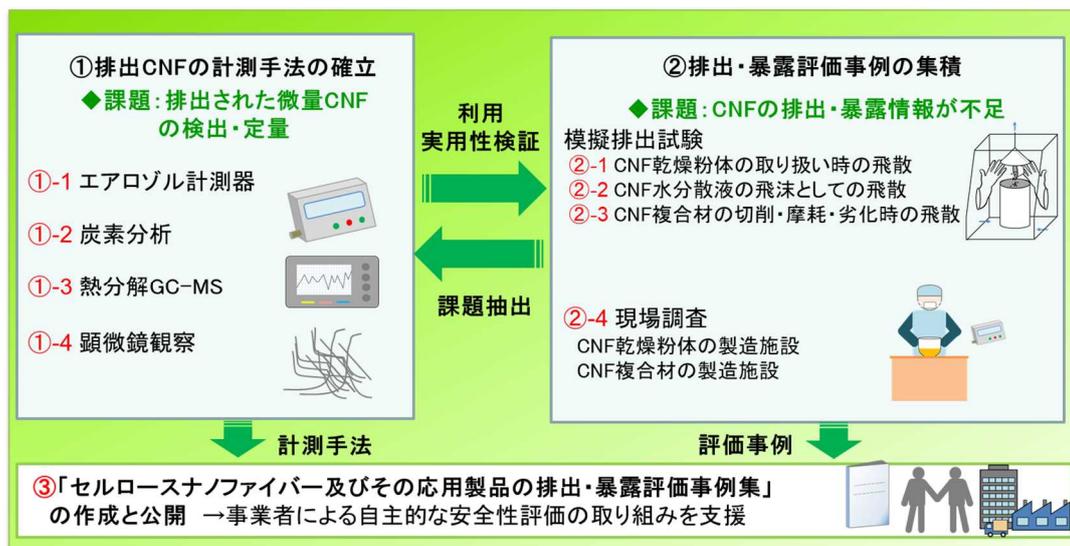
- ナノ炭素材料の安全性試験総合手順書、2007、<https://www.aist-riss.jp/assessment/41011/>
CNT の安全性試験のための試料調製と計測、および細胞を用いたインビトロ試験の手順
(安全性試験手順書) 2013、<https://www.aist-riss.jp/assessment/717/>
- Uchida T, Kadhum WR, Kanai S, Todo H, Oshizaka T, Sugibayashi K. Prediction of skin permeation by chemical compounds using the artificial membrane, Strat-M™. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2015, 67, 113-8.
- OECD, 2015. Guideline for the Testing of Chemicals. Test No. 404: Acute Dermal Irritation/Corrosion (adopted on 28 July 2015). <https://doi.org/10.1787/9789264242678-en>
- OECD, 2019. Guideline for the Testing of Chemicals. Test No. 439: In Vitro Skin Irritation: Reconstructed Human Epidermis Test Method (adopted on 18 June 2019). <https://doi.org/10.1787/9789264242845-en>
- Ema M, Imamura T, Suzuki H, Kobayashi N, Naya M, Nakanishi J. Evaluation of genotoxicity of multi-walled carbon nanotubes in a battery of in vitro and in vivo assays. *Regul Toxicol Pharmacol*. 2012 63(2):188-95.
- Fujita K, Take S, Tani R, Maru J, Obara S, Endoh S. Assessment of cytotoxicity and mutagenicity of exfoliated graphene. *Toxicol In Vitro*. 2018 52:195-202.
- OECD, 1997. Guideline for the Testing of Chemicals. Test No. 471: Bacterial Reverse Mutation Test (adopted on 21 July 1997). <https://dx.doi.org/10.1787/9789264071247-en>
- OECD, 2016. Guideline for the Testing of Chemicals. Test No. 473: In vitro Mammalian Chromosome Aberration Test (adopted on 29 July 2016). <https://dx.doi.org/10.1787/9789264264649-en>
- OECD, 2016. Guideline for the Testing of Chemicals. Test No. 474: Mammalian Erythrocyte Micronucleus Test (adopted on 29 July 2016). <https://dx.doi.org/10.1787/9789264264762-en>

研究開発項目 2) CNF の排出・暴露評価手法の開発

2)-1 排出 CNF の計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積

(実施者：産業技術総合研究所、大王製紙（株）)

CNF の適切な安全管理のためには、CNF 及び CNF 応用製品の製造・使用・廃棄プロセス等における CNF の排出・暴露を評価する必要がある。そのためには、まず、排出 CNF の計測手法が必要である。また、どのようなプロセスで、どのような排出が起きうるのか、その事例の集積が重要になる。そこで、図Ⅲ-2.2.1.2-74 に示したように、①排出 CNF の計測手法の確立、②排出・暴露評価事例の集積、③事例集の作成と公開を行った。



図Ⅲ-2.2.1.2-74 「2)-1 CNF の計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積」の概要

図Ⅲ-2.2.1.2-74 の赤字で示した項目について、以下に示す。

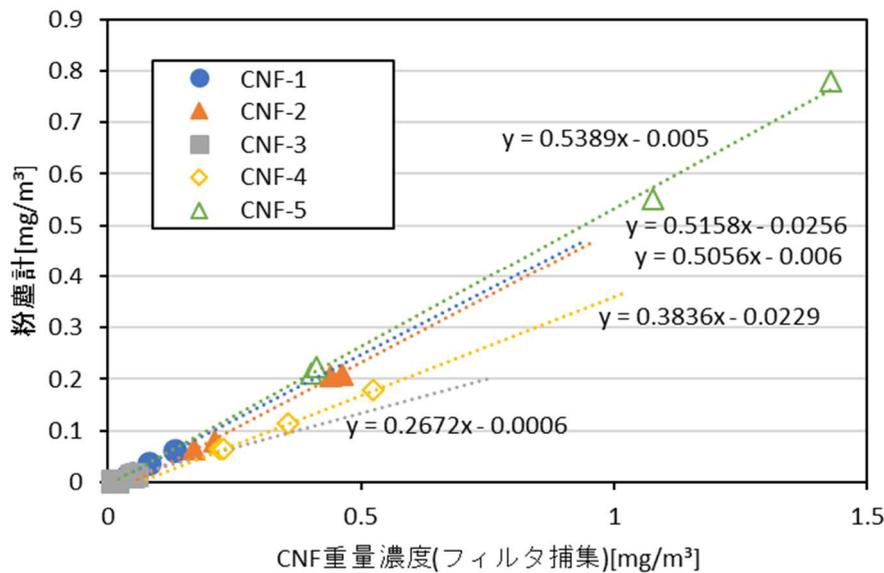
① 排出 CNF の計測手法の確立

①-1 エアロゾル計測器

飛散した CNF に対するエアロゾル計測器の応答について確認した。CNF 乾燥粉体の移し替え模擬試験（後述）により、各種エアロゾル計測器で、CNF の飛散量の増減が測定できることを確認した。飛散した CNF 乾燥粉体は、およそ $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の大きさであり、このサイズ領域のエアロゾルをほぼ計測できる粉塵計や光散乱式粒子計数器（OPC）は、小型で、秒単位の測定値が得られることもあり、現場の日常の安全管理に有用であると考えられた。

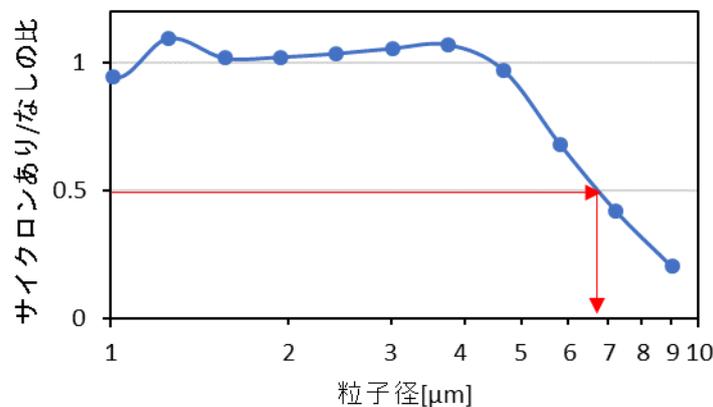
粉塵計は、エアロゾルの光散乱強度から、エアロゾルのおよその重量濃度が計測できる装置であるが、重量当たりの光散乱強度は物質ごとに異なるため、より正確な値を得るためには、フィルタによる粒子捕集との同時計測により、あらかじめ対象とする試料に対する感度を評価しておく必要がある。そこで、フィルタに捕集した飛散 CNF の重量から求めた CNF の重量濃度と粉塵計の測定値を比較した（図Ⅲ-2.2.1.2-75）。粉塵計の測定値は実際の CNF の重量濃度の約 20～50%であった。市販の粉塵計（標準粉体のアリゾナダストで校

正されたもの) で飛散した CNF を測定した場合、濃度を過小評価することが分かった。



図Ⅲ-2.2.1.2-75 フィルタ捕集により求めた CNF の重量濃度と粉塵計の測定値の比較

OPC は、約 0.3~10 μm の粒径範囲のエアロゾルについて、粒径別の個数濃度が計測できる装置である。レーザーでエアロゾルを検出し、光散乱の検出数から粒子数を、光散乱強度から粒子の大きさを知ることができる。ただし、粒子の大きさについては、粒子の大きさと光散乱強度の関係が物質ごとに異なるため、校正に使われるポリスチレンラテックス粒子と屈折率が異なる粒子については、得られる粒子径が実際の粒子径とは異なってくる。労働衛生の分野では、肺に入る大きさの粒子として、吸入性粉塵（吸入して肺まで到達する大きさの粒子：ISO 7708 の定義で 4 μm 粒子 50%カット）が対象とされることが多いので、空気力学径 4 μm に相当する OPC の粒子径を確認した。空気力学径 4 μm 粒子 50%カットのサイクロンのありとなしで、飛散した CNF 乾燥粉体を測定した場合の比較を図Ⅲ-2.2.1.2-76 に示す。空気力学径 4 μm に相当する OPC の粒子径（=サイクロンのありとなしの比が 0.5 となるときの粒子径）は約 6~7 μm であった。



図Ⅲ-2.2.1.2-76 空気力学径 4 μm に相当する OPC の粒子径

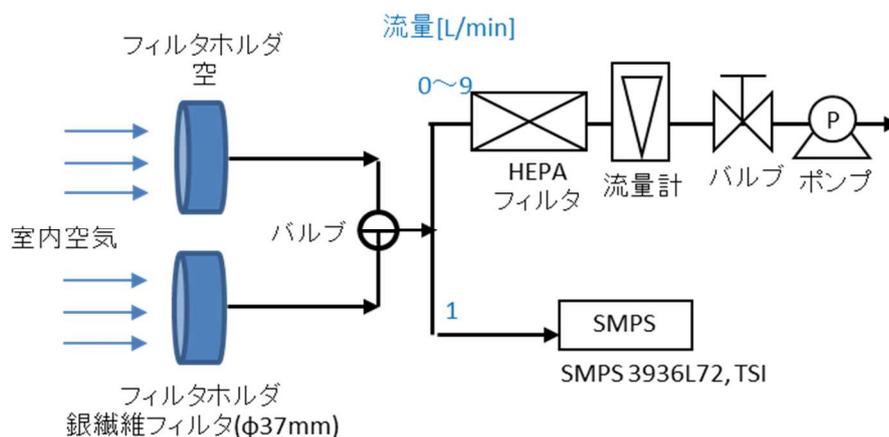
空気力学径 4 μm 粒子 50%カットのサイクロンのありとなしで飛散した CNF 乾燥粉体を測定

①-2 炭素分析

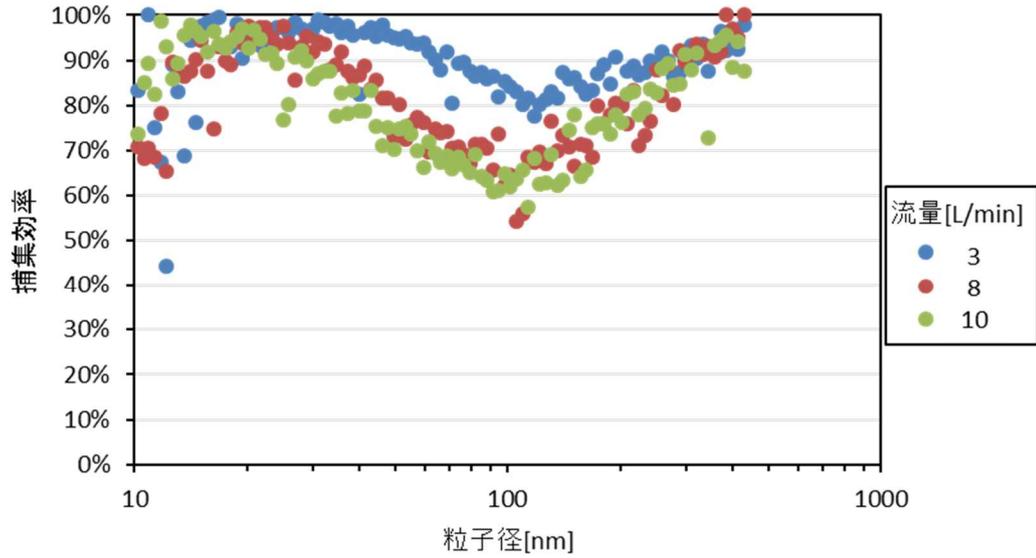
研究開発項目「1)-1 CNFの検出・定量手法の開発」において、炭素分析によりCNFの検出・定量ができることを確認した。炭素分析は、元々、エアロゾル粒子の測定に使われている方法であり、簡便で気中の環境計測に向いている。しかし、炭素分析はほぼすべての有機炭素に対して感度を持つため、夾雑物として有機物が入ってくると、微量のCNFの検出は難しくなる。通常の炭素分析では石英繊維フィルタが用いられるが、石英繊維フィルタは有機ガスを吸着しやすい特性を持ち、例えばプラスチック製のフィルタホルダに入れているだけでも、有機ガスが石英繊維フィルタに吸着し、分析に影響する。そこで、石英繊維フィルタの代わりに、銀繊維フィルタを用いることを検討した。

まず、銀繊維フィルタ(φ37 mm)の粒子捕集効率や圧力損失を確認した。粒子捕集効率の測定方法を図III-2.2.1.2-77に、測定結果を図III-2.2.1.2-78に示す。流量3~10 L/minにおいて、一番捕集されにくい粒子サイズ(約100 nm)でも60%の捕集効率があり、500 nmの粒子については、90%以上の捕集効率があると考えられた。また、流量10 L/minにおける圧力損失は、パッドなどを込みにしても4 kPa程度であり、普通の小型ポンプでも十分空気を引くことが可能であるレベルであった。

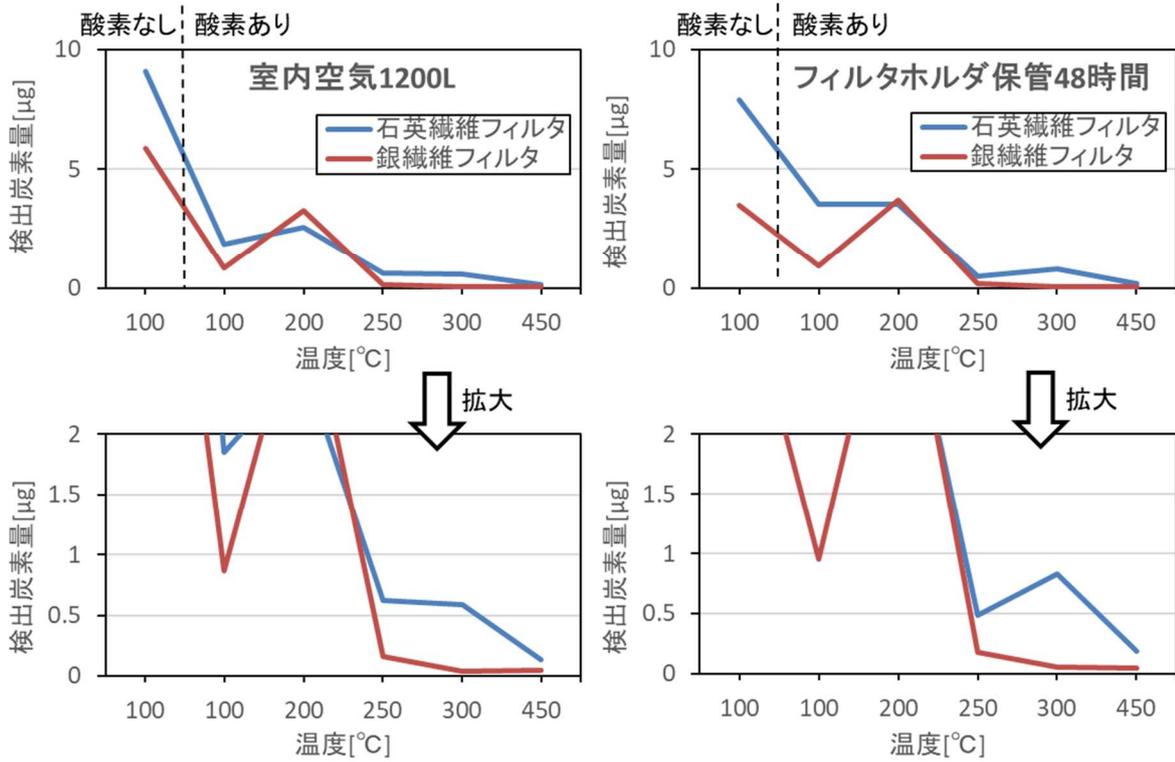
図III-2.2.1.2-79に、石英繊維フィルタと銀繊維フィルタで同じ室内空気を1200 L捕集した場合と、フィルタホルダに48時間保管した場合に検出された炭素量を示す。石英繊維フィルタは有機ガスを吸着する分、検出される炭素量が高かった。銀繊維フィルタを用いることで、CNFが主に検出される250℃以上の温度の吸着炭素量を下げることができることを確認した。



図III-2.2.1.2-77 銀繊維フィルタの粒子捕集効率の測定概要



図Ⅲ-2.2.1.2-78 銀繊維フィルタの粒子捕集効率



図Ⅲ-2.2.1.2-79 石英繊維フィルタと銀繊維フィルターの検出炭素の比較
 左：室内空気 1200L 捕集、右：フィルタホルダ保管 48 時間

①-3 熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS)

研究開発項目「1)-1 CNF の検出・定量手法の開発」で確立した熱分解 GC-MS による CNF の検出・定量手法を応用し、環境中の飛散 CNF の検出・定量への適用を図った。

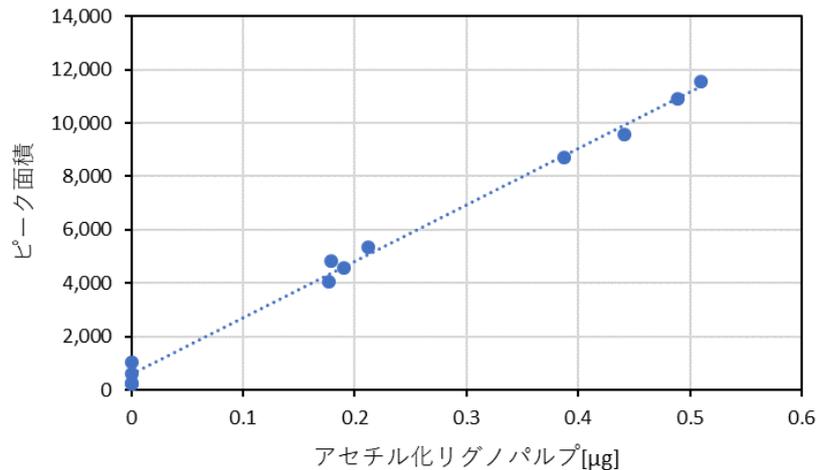
まず、飛散 CNF はフィルタ等に捕集する必要がある。高温に耐える素材として石英を選択し、φ37 mm の石英繊維フィルタに飛散粒子を捕集することにした。但し、熱分解用の試料カップは、外径φ4 mm、高さ8 mm、容量80 μL と小さいため、φ37 mm の石英繊維フィルタを16分の1に切断して、丸めて熱分解用のカップに入れることにした。

昇温条件としては、フィルタ試料は熱伝達性が悪く、気化ガスの拡散も悪いので、瞬間加熱ではなく、試料を徐々に加熱するハートカット法を用いることにした。ハートカット法では、任意の温度範囲の成分のみをクライオトラップで保持し、GC カラムに導入することができる。そこで、水分や低沸点有機物などの分析温度範囲外の成分はスプリットベントより排気することにした。確立した熱分解条件を表Ⅲ-2.2.1.2-24 に示す。確立したハートカット法と瞬間加熱法(550°C)を比較し、ハートカット法の方が、多くの熱分解生成物において、検出値が数倍高くなることを確認した。その他の条件として、熱分解用の試料カップについて、横穴ありと穴なしを比較した。横穴ありの方が若干検出値は高くなることが分かったが、違いは1.2倍程度であり、また、穴なしカップの方が汎用で安価で納期も短いため、穴なしカップを使用することにした。

表Ⅲ-2.2.1.2-24 確立した熱分解 GC-MS の分析条件

熱分解条件	ハートカット法 100°C→100°C/min→200°C: 排気 200°C→100°C/min→550°C (6分): クライオトラップで保持し GC カラムに導入
カラム	DB-5ms Ultra Inert 内径 0.32 mm、膜厚 1 μm、長さ 30 m
スプリット比	5:1
カラム昇温条件	40□ (7分) →5°C/min→130°C

飛散 CNF を定量するためには、検量線を作成する必要がある。そこで、対象とする試料の粉体を密閉容器内で模擬的に飛散させ、飛散粒子を PTFE (ポリテトラフルオロエチレン: polytetrafluoroethylene) フィルタと石英繊維フィルタに捕集し、PTFE フィルタをウルトラマイクロ天秤で測定することにより捕集した粒子重量を、石英繊維フィルタを熱分解 GC-MS で測定することにより熱分解生成物の定量値を得て、検量線を作成した。粒子重量を測定するのに PTFE フィルタを用いる理由は、石英繊維フィルタはガスや水分を吸着するため、微量の粒子重量の測定には向かないためである。検量線の一例として、アセチル化リグノパルプの検量線を図Ⅲ-2.2.1.2-80 に示す。検量線の回帰直線の標準偏差を元に、標準偏差の3.3倍を検出限界とすると、検出限界は0.05 μg となった。CNF 乾燥粉体を対象とした場合の検出限界も0.05 μg で同じであった。16分の1に切断したフィルタを分析しているので、フィルター一枚あたりに換算した検出限界は0.8 μg となる。1 m³ の空気のサンプリング (流量約 10 L/min で 2 時間弱のサンプリング) を想定すると、気中濃度としての検出下限は0.8 μg/m³ となる。



図Ⅲ-2.2.1.2-80 熱分解 GC-MS によるアセチル化リグノパルプの分解生成物 (2-フルフラール) の検量線

①-4 顕微鏡観察

飛散した CNF の電子顕微鏡観察に関し、これまでにカーボンナノチューブ等で使われてきた方法を適用し、その有用性を確認した。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 用として、ニュークリポアメンブレンフィルタ (孔径 0.2 μm、φ25 mm) で飛散した CNF を捕集し、オスミウム金属被膜コーティングを施した後、SEM 観察を行った。実際の SEM 写真については、後述の CNF 乾燥粉体の取り扱い時の飛散及び CNF 水分散液の飛沫としての飛散の模擬試験で示す。飛散粒子の捕集と観察は可能であったが、CNF 乾燥粉体の飛散粒子や CNF 水分散液の飛沫を乾燥ありで捕集した粒子は CNF が凝集しており、粒子表面の繊維形態は明確でなかった。工場のように様々な粒子が存在するような場合には、形態や表面状態から CNF を特定するのは困難であると考えられた。CNF 水分散液の飛沫を乾燥なしで捕集した粒子は、機械解繊 CNF では網目の繊維状 CNF が観察できた。一方、TEMPO 酸化 CNF やリン酸エステル化 CNF では、繊維の細さから、霞状で観察されることが分かった。

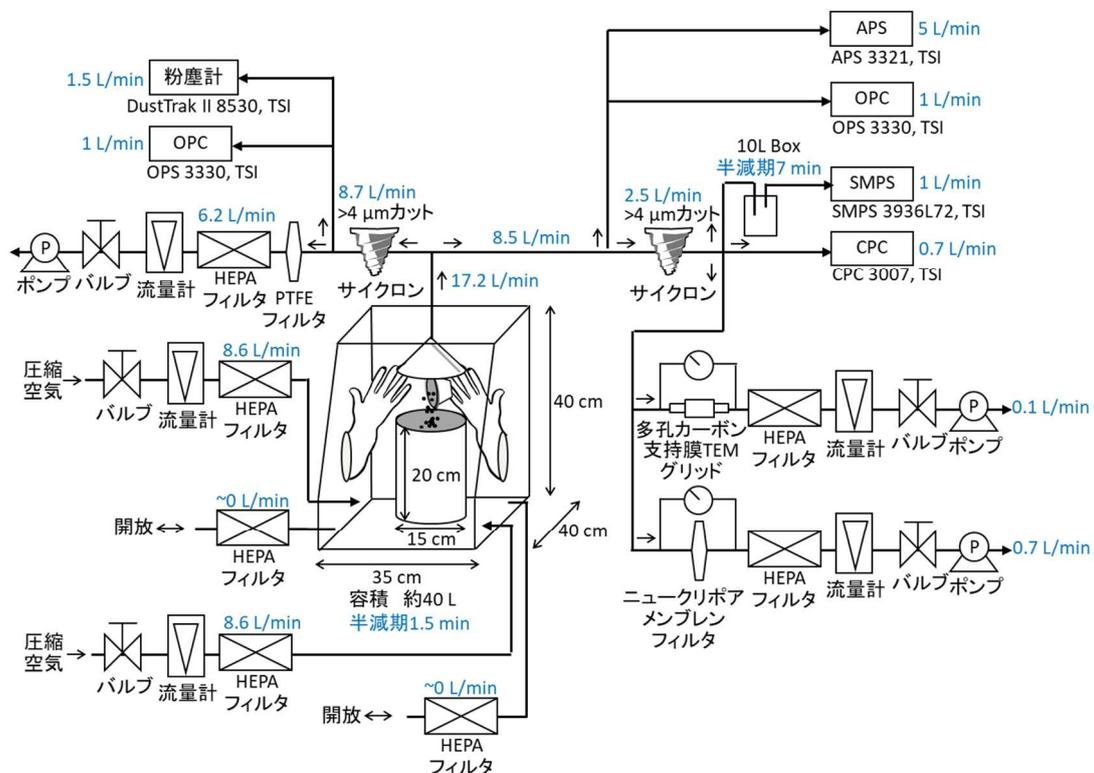
透過型電子顕微鏡 (TEM) 用として、多孔カーボン支持膜 TEM 用グリッド (グリッド: Quantifoil R1.2/1.3 on 200 mesh Cu, Agar Scientific; グリッドホルダ: Mini Particle Sampler, MPS, Ecomesure) で飛散した CNF を捕集し、TEM 観察を行った。実際の TEM 写真については、後述の CNF 水分散液の飛沫としての飛散の模擬試験で示す。機械解繊 CNF では、飛散した CNF の繊維の観察が可能であることが確認できた。一方、TEMPO 酸化 CNF やリン酸エステル化 CNF では、CNF は膜状で観察されることが分かった。TEMPO 酸化 CNF については、研究開発項目「1)-1 CNF の検出・定量手法の開発」で確立したルテニウムレッドによる染色により観察を行ったところ、CNF の繊維を観察することができた。

②排出・暴露評価事例の集積

②-1 模擬排出試験：CNF 乾燥粉体の取り扱い時の飛散

CNF 乾燥粉体を製造・使用するときの CNF の排出・暴露可能性（気中への飛散・吸入暴露）を評価するために図Ⅲ-2.2.1.2-81 に示す移し替えの模擬試験系を作製し、排出 CNF の飛散性の評価と計測技術の有用性を確認した。試験は、清浄空気を導入したグローブボックス内において、下記 i)、ii) の操作を 5 分毎に交互に 3 回ずつ繰り返した（所要時間 30 分）。

- i) ステンレス製容器（小：200 mL）に入った CNF 乾燥粉体（試料量：約 30 または 100 mL）を、ステンレス製容器（大：約 3500 mL）に移す（上部から落下）。
- ii) ステンレス製容器（大）に入った CNF を、ステンレス製容器（小）に移す（注ぎ込み）。



図Ⅲ-2.2.1.2-81 移し替え模擬試験の試験系

透過型電子顕微鏡（TEM）用の多孔カーボン支持膜 TEM グリッドの観察は今回は行わなかった。SMPS：走査型移動度粒径測定器（scanning mobility particle sizer）、CPC：凝縮粒子計数器（condensation particle counter）、APS：エアロダイナミックパーティクルサイザー（aerodynamic particle sizer）、OPC：光散乱式粒子計数器（optical particle counter）、PTFE：ポリテトラフルオロエチレン（polytetrafluoroethylene）、HEPA：High Efficiency Particulate Air

測定項目を表Ⅲ-2.2.1.2-25 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-25 移し替え模擬試験の測定項目

エアロゾル計測器	
走査型移動度粒径測定器 (SMPS)	0.01~0.7 μm の粒子の粒径別個数濃度
エアロダイナミックパーティクルサイザー (APS)	0.5~20 μm の粒子の粒径別個数濃度
光散乱式粒子計数器 (OPC)	0.3~10 μm の粒子の粒径別個数濃度 (総粉塵、吸入性粉塵)
凝縮粒子計数器 (CPC)	約 0.01~>1 μm の粒子の個数濃度
粉塵計	近似の重量濃度 (吸入性粉塵)
フィルタ捕集	
PTFE フィルタ捕集：重量分析	重量濃度 (吸入性粉塵)
ニュークリポアメンブレンフィルタ捕集：走査型電子顕微鏡 (SEM)	形態観察 (吸入性粉塵)

移し替え模擬試験の対象試料を表Ⅲ-2.2.1.2-26 に示す。CNF-1 と CNF-2、CNF-3 と CNF-4 はそれぞれ同じ製法で製造して粒径を調製したものであり、CNF-3 と CNF-4 には乾燥粉体製造時に添加剤を加えている。CNF-5 は異なる製法で粒子径を小さくしたものである。

表Ⅲ-2.2.1.2-26 移し替え模擬試験の対象試料

試料名	平均粒径[μm]	添加剤	比表面積[m ² /g]
CNF-1	およそ 500	無	1.31
CNF-2	およそ 100	無	1.26
CNF-3	およそ 500	有	0.73
CNF-4	およそ 100	有	1.36
CNF-5	およそ 10	無	2.41

・飛散粒子濃度の経時変化

飛散粒子濃度の経時変化の例として、100 mL の CNF-1 を移し替えしたときの結果を図Ⅲ-2.2.1.2-82 に示す。操作 i)、ii)とも、CNF 乾燥粉体が容器間を移動する時に飛散粒子濃度は上昇し、使用した各種エアロゾル計測器で、CNF の飛散量の増減が測定できることを確認した。操作 i)は操作 ii)と比較して飛散粒子濃度が 5 倍程度高くなった。これは操作 i)では乾燥粉体を 20 cm 程度の高さから落下させるのに対し、操作 ii)では、高さ 5 cm のカップに注ぎ込んだため、操作 i)の方が CNF 乾燥粉体の落下速度や衝撃が大きいと考えられる。

OPC の測定結果について、サイクロンを通過していない総粉塵と通過した吸入性粉塵を比較すると、吸入性粉塵の個数濃度は総粉塵のおよそ半分であった。

・粒径別個数濃度

飛散した CNF 乾燥粉体の SMPS と APS による粒径分布を図Ⅲ-2.2.1.2-83 に示す。飛散した粒子は、およそ 0.1~10 μm の大きさの凝集粒子であり、0.1 μm 以下の粒子はほとんど検出されなかった。空気力学径 4 μm 相当の粒子が最も濃度が高く、それ以上の大きさの粒子は重力沈降等が原因で飛散量が減少すると考えられた。同じ製造方法で粒径の異なる

試料では、粒径が小さい方が飛散濃度は高く、最も粒径の小さい CNF-5 で飛散濃度が最も高くなった。

- ・ 飛散量や気中重量濃度

飛散した CNF 乾燥粉体を、吸入性粉塵用のサイクロンを通した後、PTFE フィルタ（孔径 2 μm 、 ϕ 37mm）に捕集し、飛散量や気中重量濃度を求めた。結果の例として CNF-1 の結果を表 III-2.2.1.2-27 に示す。粒子捕集量は、模擬試験前後の PTFE フィルタの重量差から算出した吸入性粉塵の捕集量であり、飛散量は、粒子捕集量をボックスから出た空気全体あたりの量に換算した量であり、気中濃度は、粒子捕集量をフィルタに通過させた空気体積で割って算出した吸入性粉塵の重量濃度である。気中濃度は操作開始から 30 分間の平均濃度を計算した。表 III-2.2.1.2-27 には、比較のために、粉塵計の操作開始から 30 分間の平均濃度も示した。

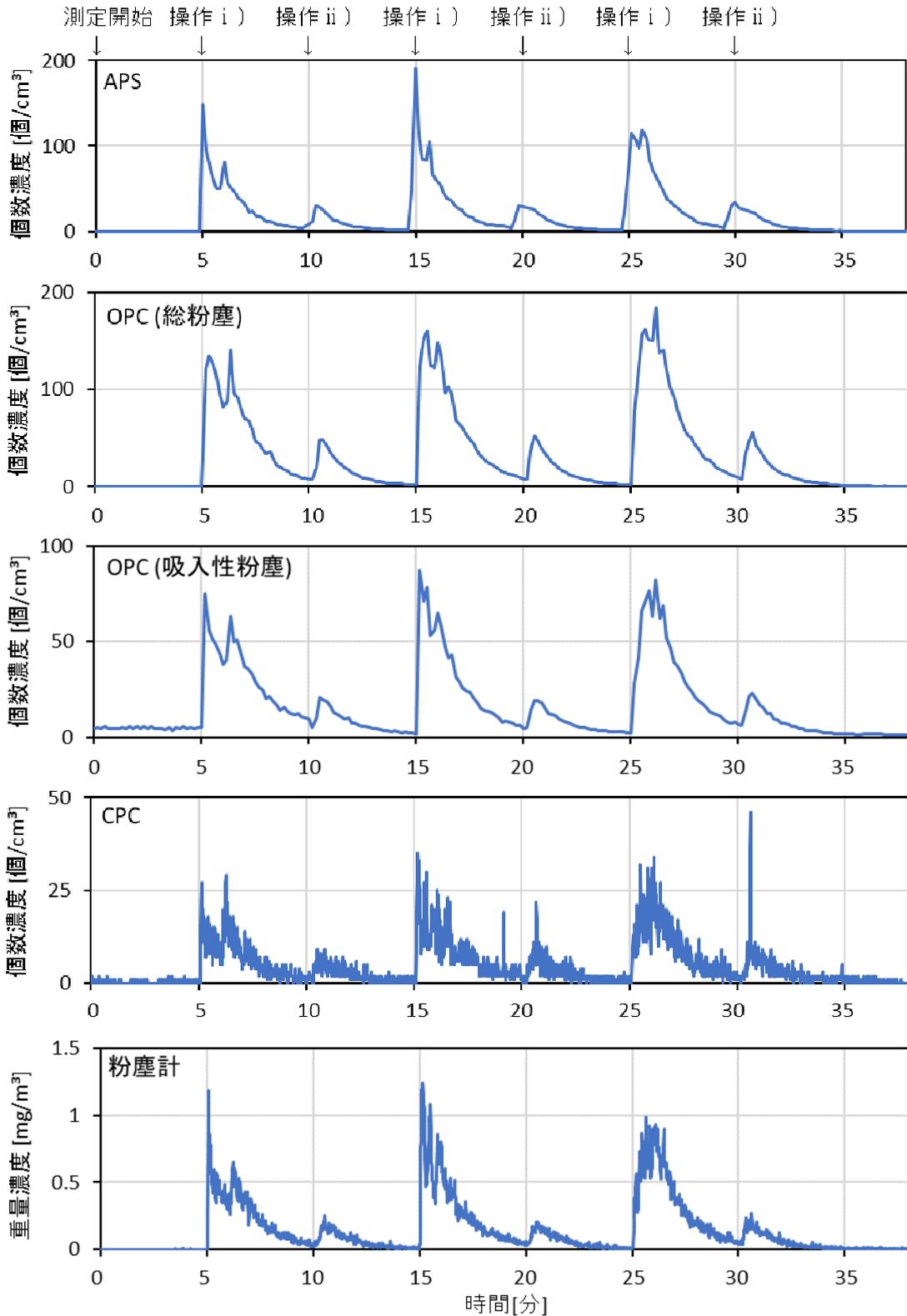
各試料ともに移し替え試料の量が多いとき（移し替え試料体積 100 mL）の方が、飛散量は多かったが、移し替え試料重量あたりの飛散量はほぼ一定であった。吸入性粉塵の飛散量は移し替え試料重量のおよそ 0.001~0.007% であった。粉塵計の測定値は、フィルタ捕集により求めた気中濃度のおよそ 20~50% であり、適切な補正をしないと過小評価になることが分かった。

- ・ 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

飛散させた CNF 乾燥粉体をニュークリポアメンブレンフィルタ（孔径 0.2 μm 、 ϕ 25 mm）で捕集し、SEM 観察をおこなった。観察した各試料の SEM 像を図 III-2.2.1.2-84 に示す。粒子は棒状のもの、扁平状のものなど、不均一な形をしており、大きさは、数 μm 以上の粒子が多く観察された。

- ・ まとめ

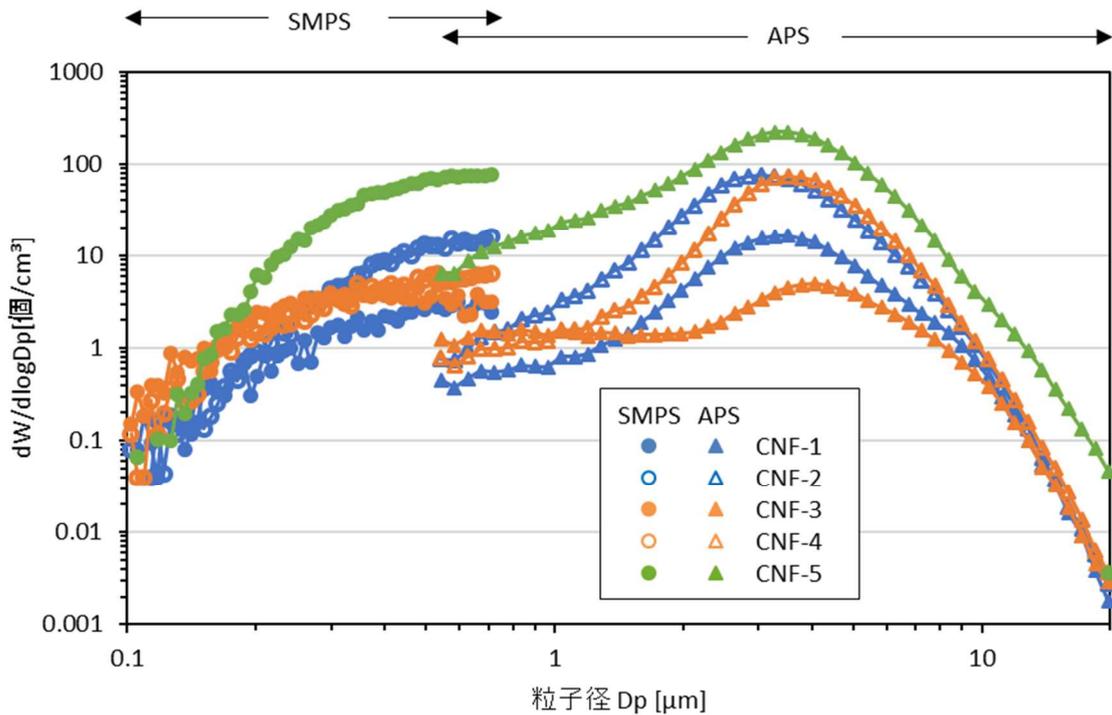
各種エアロゾル計測器により飛散した CNF 粒子が検出できることを確認した。CNF 乾燥粉体の移し替えにより飛散した粒子は、およそ 0.1~10 μm の大きさの凝集粒子であった。吸入性粉塵の飛散量は移し替え試料の重量のおよそ 0.001~0.007% であった。粉塵計の測定値は、フィルタ捕集により求めた気中濃度のおよそ 20~50% であり、適切な補正をしないと過小評価になることが分かった。飛散した CNF 乾燥粉体は、棒状のもの、扁平状のものなど、不均一な形をしており、大きさは、数 μm 以上の粒子が SEM で多く観察された。粒径の異なる試料を使用した移し替え模擬試験の結果から、試料の違いによる飛散性の違いも評価できることを確認した。



図Ⅲ-2.2.1.2-82 CNF 乾燥粉体の移し替え模擬操作時の飛散粒子濃度の経時変化

100 mL の CNF-1 を移し替えしたときの結果。

APS、OPC は 10 秒毎、CPC、粉塵計は 1 秒毎の値を示す。



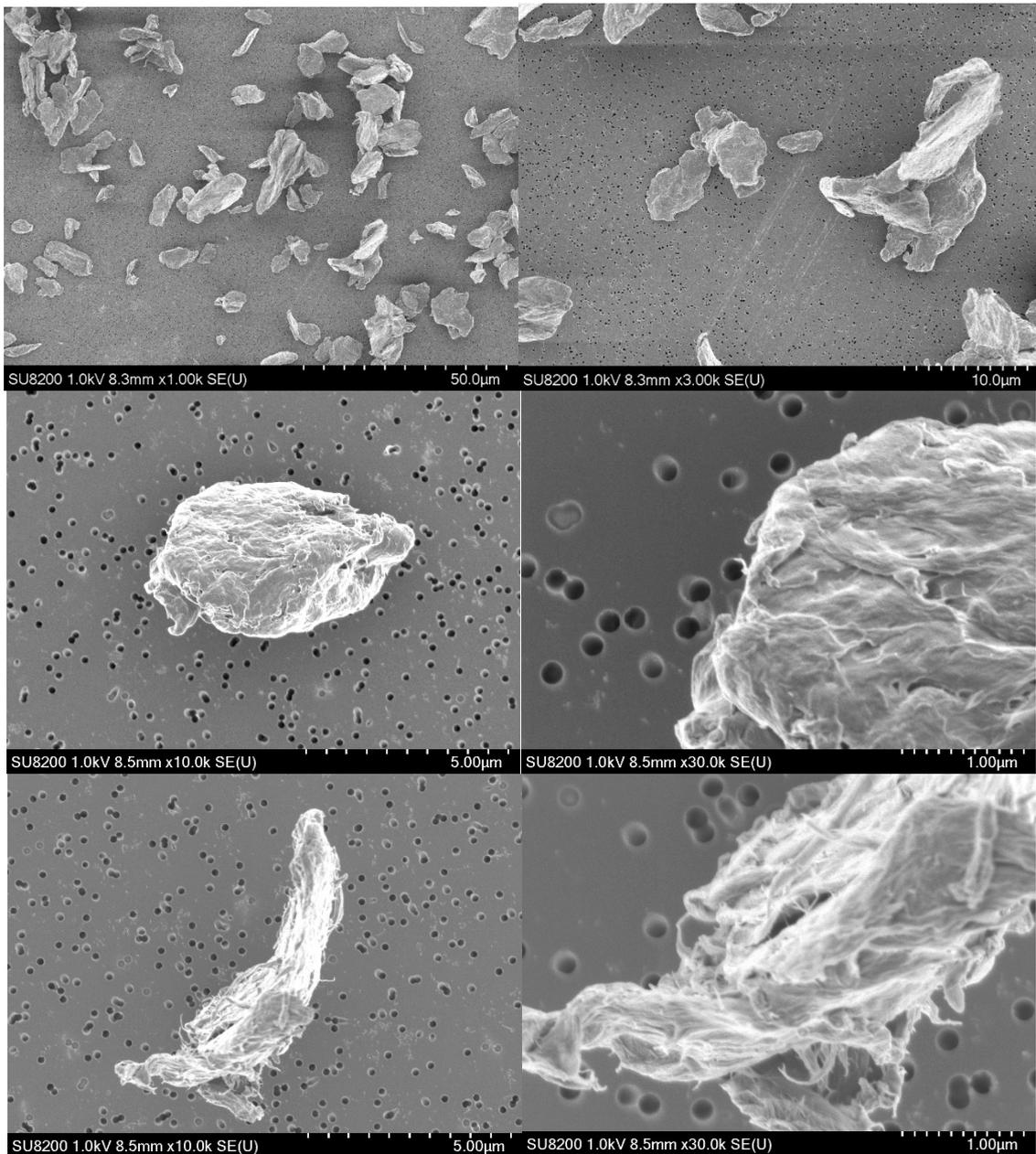
図Ⅲ-2.2.1.2-83 飛散した CNF 乾燥粉体の粒径分布

それぞれ 100 mL の試料を移し替えたときの結果 (n=2 の平均)。
 粒径サイズは、それぞれの計測器の測定原理に基づく球形相当の粒径である。

表Ⅲ-2.2.1.2-27 CNF 乾燥粉体の飛散量や気中重量濃度*

	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目
移し替え試料				
体積[mL]	100	100	30	30
重量[g]	11.4	10.9	3.5	3.7
フィルタ捕集				
粒子捕集量[mg]	0.074	0.046	0.021	0.026
飛散量[mg]	0.21	0.13	0.057	0.073
気中濃度[mg/m ³]	0.40	0.25	0.11	0.14
粉塵計濃度[mg/m ³]	0.18	0.11	0.039	0.051
飛散量/移し替え試料重量[%]	0.0018	0.0012	0.0017	0.0020
粉塵計濃度/気中濃度[%]	46	44	35	36

*CNF-1 を移し替えたときの結果



図Ⅲ-2.2.1.2-84 移し替え模擬操作により飛散したCNF乾燥粉体の形態 (SEM像)

100 mLのCNF-1を移し替えしたときの飛散粒子。

参考：フィルタに空いた穴(孔)の径は0.2 μm

②-2 模擬排出試験：CNF 水分散液の飛沫としての飛散

CNF 水分散液の飛沫としての飛散については、水分散液製造工程での噴出、スプレー製品噴霧による製品中の CNF の飛散あるいは製造工程から意図しない漏洩による飛散等が考えられる。飛散した CNF の液滴は乾燥条件により CNF の凝集状態が変化することが考えられ、その形態から、人体への影響も異なると考えられる。そこで、CNF 水分散液を飛沫状態で飛散させ、液滴付着時の形態を、乾燥条件を変更して観察した。

飛散試験の試験系について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察用、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用の試験系をそれぞれ図 III-2.2.1.2-85、図 III-2.2.1.2-86 に示す。

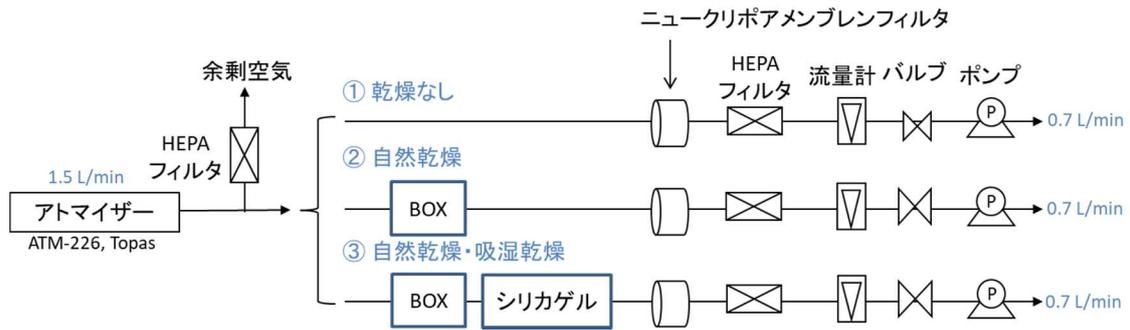
・ SEM 観察用の飛散試験

CNF 水分散液をアトマイザーで飛散させ (1.5 L/min、液滴の大きさ約 1.0 μm)、ニュークリポアメンブレンフィルタ (孔径 0.2 μm 、 ϕ 25 mm) で捕集し、フィルタにオスミウム金属被膜コーティング (約 2 nm) を施した後、SEM で捕集粒子の形態を観察した。CNF 水分散液の乾燥条件は以下の 3 つの方法で行った。

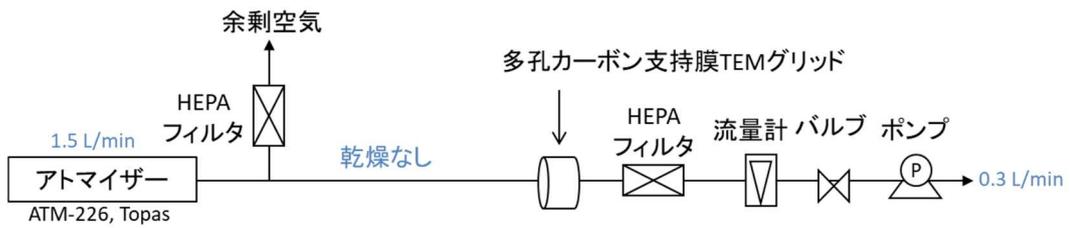
- ①乾燥なし：飛散させた CNF 水分散液の飛沫をフィルタで捕集した。
- ②自然乾燥：飛散させた CNF 水分散液の飛沫を 2 L のステンレスボックスで滞留させ、自然乾燥させた後、フィルタで捕集した。
- ③自然乾燥・吸湿乾燥の併用：飛散させた CNF 水分散液の飛沫を 2 L のステンレスボックスで滞留させ自然乾燥した後、シリカゲルカラムに通して吸湿乾燥し、フィルタで捕集した。

・ TEM 観察用の飛散試験

CNF 水分散液をアトマイザーで飛散させ (1.5 L/min、液滴の大きさ約 1.0 μm)、多孔カーボン支持膜 TEM グリッド (グリッド：Quantifoil R1.2/1.3 on 200 mesh Cu、Agar Scientific；グリッドホルダ：Mini Particle Sampler、Ecomesure) で捕集した。SEM 観察用の飛散試験は 3 つの乾燥条件で行ったが、透過像を見る TEM は乾燥して凝集した試料の観察には適さないため、乾燥なしの条件のみ行った。飛散試験により CNF を捕集したグリッドの CNF 捕集面をルテニウムレッド水溶液に着け、グリッド上の CNF を染色した。染色後、グリッドの染色面を純水で洗い、染色液の残渣を洗浄した。各試料のルテニウムレッドの染色条件を表 III-2.2.1.2-28 に示す。捕集した試料を染色なし、染色ありの 2 条件で観察した。



図III-2.2.1.2-85 SEM 観察用飛散試験 試験系



図III-2.2.1.2-86 TEM 観察用飛散試験 試験系

表III-2.2.1.2-28 CNF 試料のルテニウムレッド染色条件

試料	染色液濃度[%]	染色温度[°C]	染色時間[min]
機械解繊 CNF	0.1	80	30
TEMPO 酸化 CNF	0.01	80	30

・対象試料

対象とした試料と乾燥条件や染色の有無を表III-2.2.1.2-29 に示す。試料によっては、一部条件のみを行った。

表III-2.2.1.2-29 対象試料と乾燥条件、染色の有無

No.	試料	提供元	条件	SEM	TEM	
					(染色なし)	(染色あり)
1	機械解繊 CNF (濃度：0.1%wt)	大王製紙	乾燥なし	○	○	○
2			自然乾燥	○	-	-
3			自然乾燥・吸湿乾燥	○	-	-
4	TEMPO 酸化 CNF (濃度：0.1%wt)	日本製紙	乾燥なし	○	○	○
5			自然乾燥・吸湿乾燥	○	-	-
6	リン酸エステル化 CNF (濃度：0.1%wt)	王子 HD	乾燥なし	○	○	-
7			自然乾燥・吸湿乾燥	○	-	-

・機械解繊 CNF の SEM 観察の結果

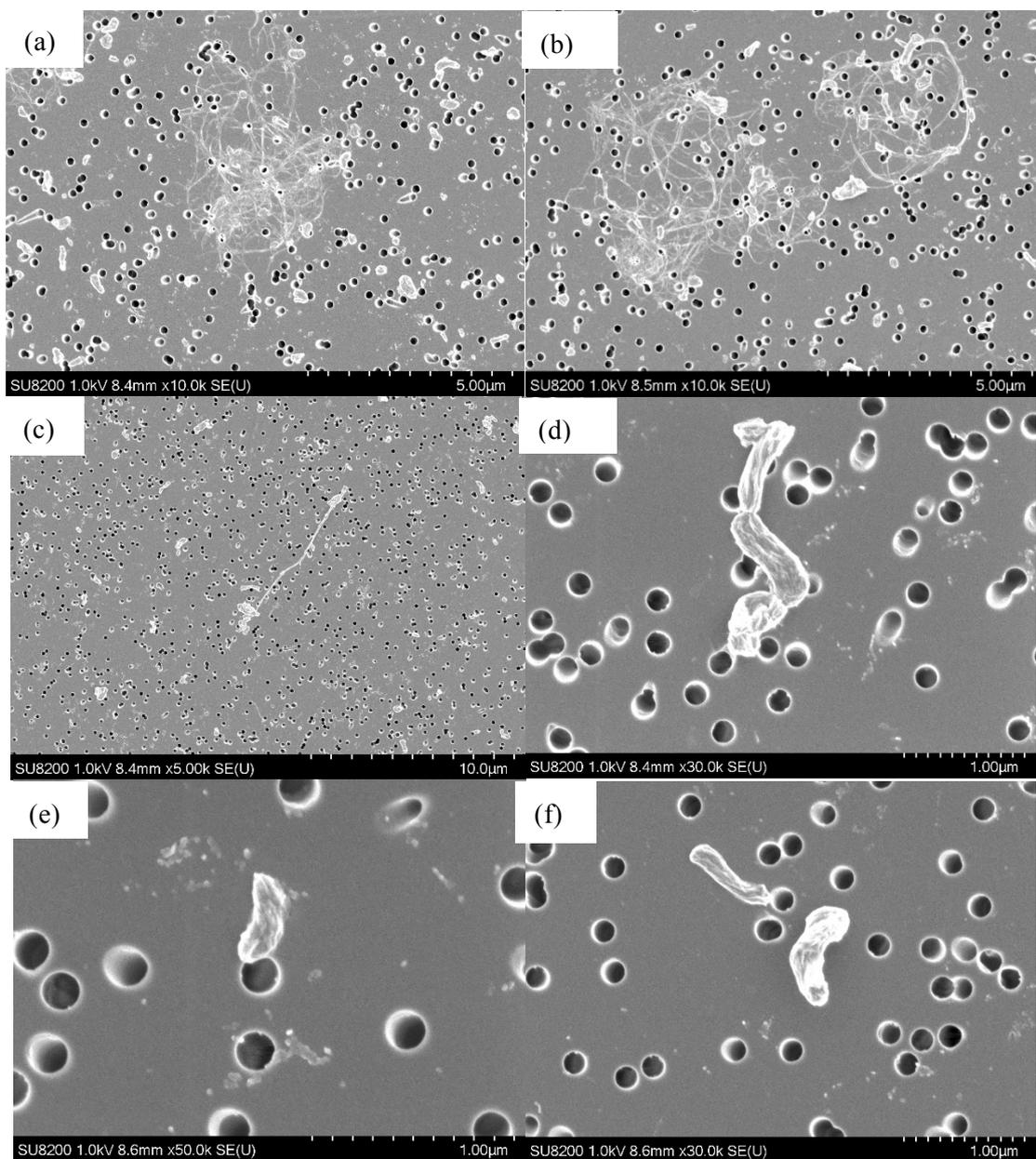
飛散試験は①乾燥なし、②自然乾燥、③自然乾燥・吸湿乾燥の併用の 3 条件で行った。SEM 観察結果を図III-2.2.1.2-87 に示す。

乾燥なしで捕集した試料では、複数本の繊維が重なり網目状に広がった CNF と繊維が凝集した粒子状の CNF が観察された。凝集した粒子状の CNF は、粒子単体で存在するも

の、繊維状に存在した CNF の一部が凝集したものが観察された。凝集した粒子の粒径はおよそ $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、液滴が小さかったもの、繊維が細く短いものが凝集したと考えられる。

自然乾燥で捕集した試料では、凝集した粒子状の CNF が多く観察され、一部繊維状に残った CNF が観察された。凝集した粒子は粒子が連なった細長い形状をしていた。これは、CNF の太い繊維を中心に、細い繊維が凝集したことで細長い形になったものとする。粒子は長さ $1\ \mu\text{m}$ 程度の粒子が連なった形であった。

自然乾燥・吸湿乾燥の併用で捕集した試料では、CNF は全て凝集し、粒子状に観察された。粒子は全て単一の細長い形状で、ねじれた形状の粒子も観察された。自然乾燥よりも乾燥条件が強いため、短時間で凝集し、単一の粒子状になったものと考えられる。粒子は細長い形状で、長さおよそ $1\ \mu\text{m}$ 以下であった。



図Ⅲ-2.2.1.2-87 捕集した機械解繊 CNF の SEM 観察写真

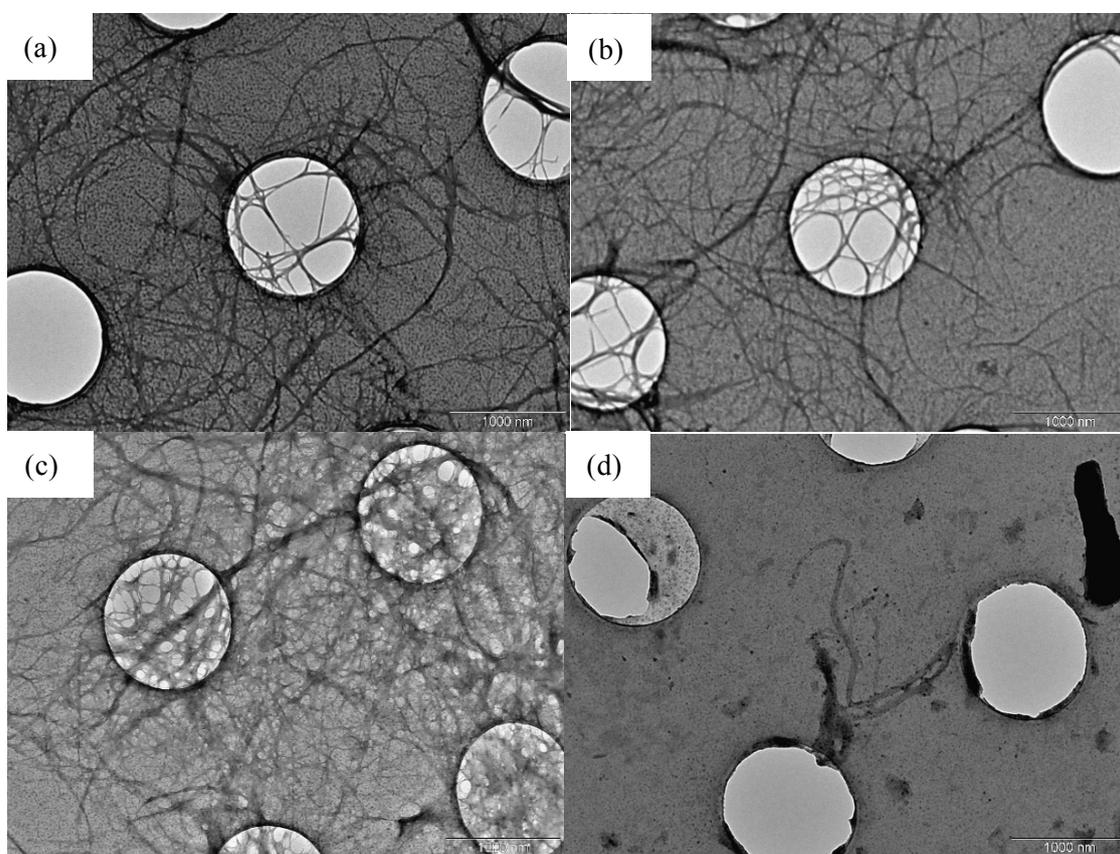
(a)(b):乾燥なし、(c)(d):自然乾燥、(e)(f):自然乾燥・吸湿乾燥

・機械解繊 CNF の TEM 観察の結果

TEM 観察用の試料は乾燥なしで捕集し、染色なしとありの 2 条件で観察した。観察結果を図Ⅲ-2.2.1.2-88 に示す。

染色なしの条件では、繊維が網目状に広がった形状が観察された。繊維は太いものと細いものが混在する形で観察された。

染色ありの条件でも、繊維が網目構造をとっている形状が観察された。繊維の表面に染色液が付着するため、染色しない条件での観察結果と比較すると繊維が太く観察され、グリッド開孔部の繊維は一部膜状に観察された。染色液は、太い繊維の方が付着しやすく、染色液の濃度に差がある。繊維が凝集して粒子状になったものに関しては、染色液が多く付着し、黒く観察された。



図Ⅲ-2.2.1.2-88 捕集した機械解繊 CNF の TEM 観察写真

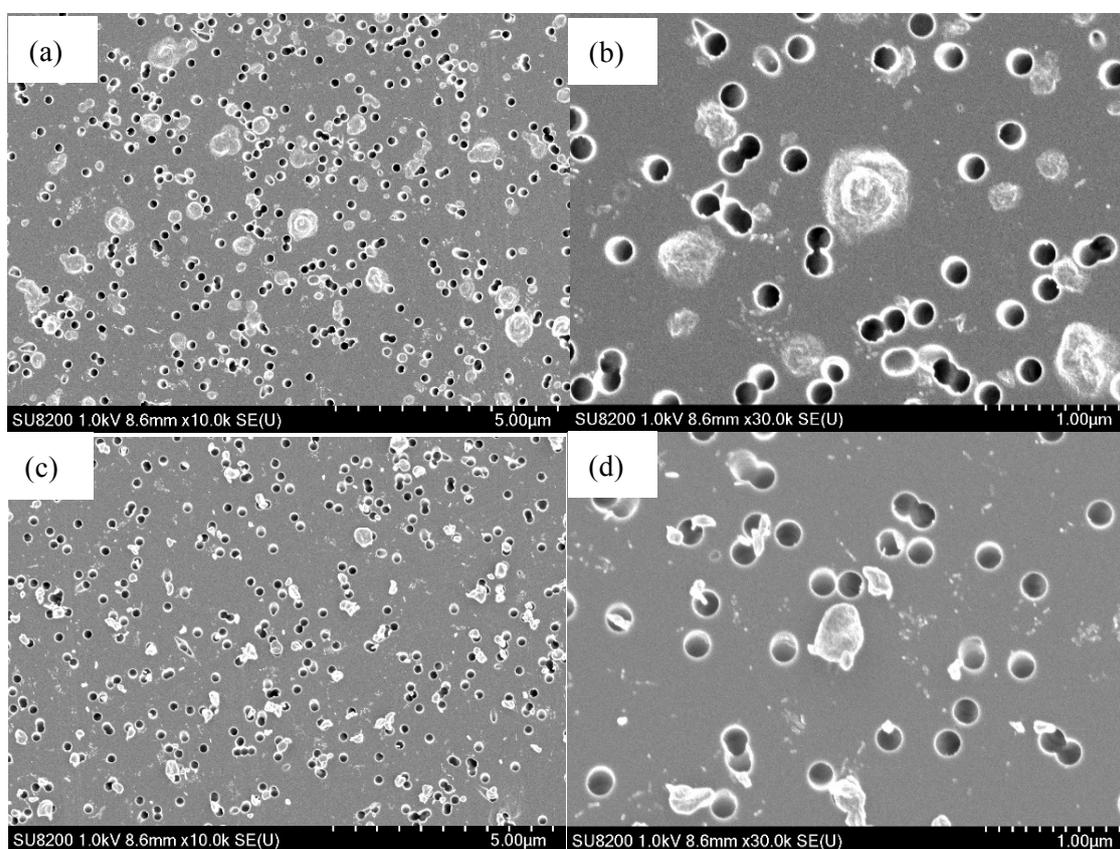
(a)(b):染色なし、(c)(d):染色あり (染色液 0.1%wt)

・ TEMPO 酸化 CNF の SEM 観察の結果

飛散試験は乾燥なし、自然乾燥・吸湿乾燥の2条件で行った。SEM 観察結果を図Ⅲ-2.2.1.2-89 に示す。

乾燥なしで捕集した CNF は、繊維状には観察されず、丸く霏状に観察された。形状が丸いのは、液滴の状態でフィルタに付着した時の形状であり、繊維が細いため、繊維が集まった部分が白く霏のように観察されたと考える。

自然乾燥・吸湿乾燥で捕集した CNF は、全て凝集した粒子状の形で観察された。粒子は球形に近く、粒径は 1 μm 以下であった。凝集した粒子が球形に近い形であった理由として、繊維の大きさによるものが考えられる。TEMPO 酸化 CNF の繊維幅は 3~4 nm で単一であるため、凝集するときの核になる太い繊維が存在せず、液滴中の繊維が均等に凝集したため、球形に近い形になったと考える。



図Ⅲ-2.2.1.2-89 捕集した TEMPO 酸化 CNF の SEM 観察写真

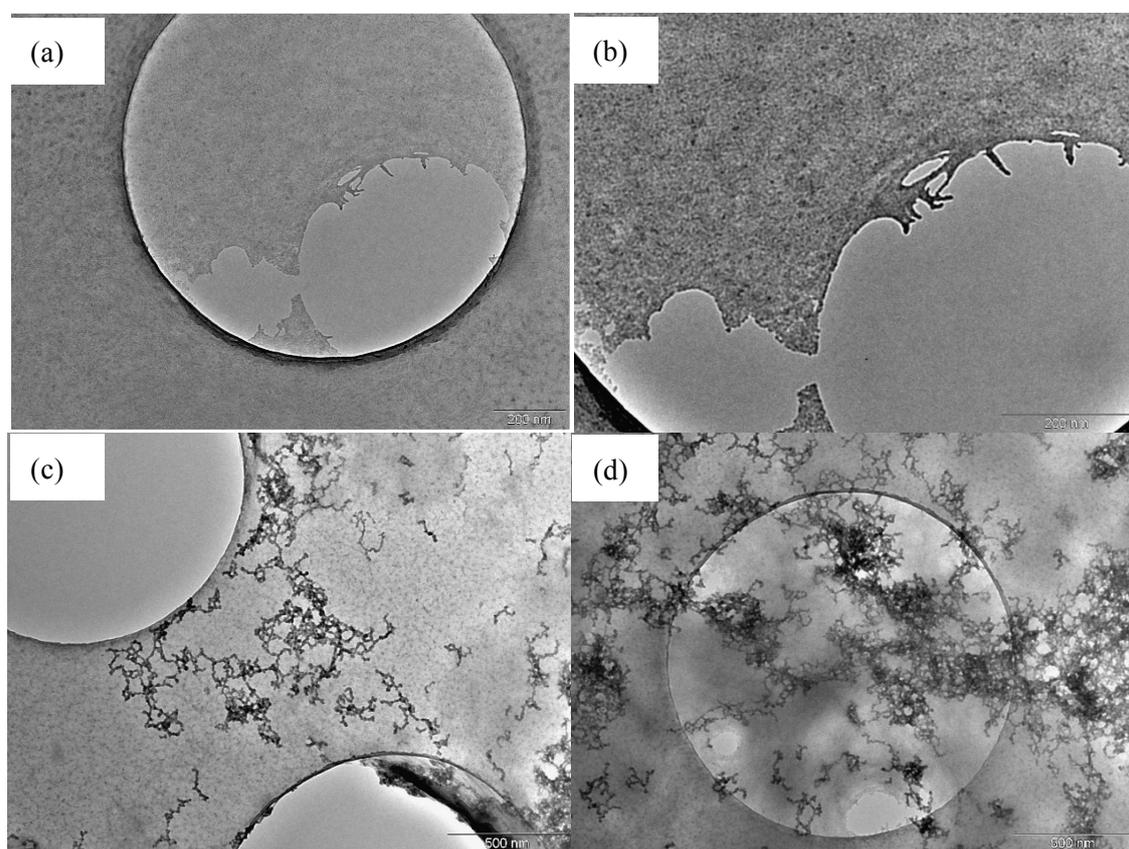
(a)(b):乾燥なし、(c)(d):自然乾燥・吸湿乾燥

・ TEMPO 酸化 CNF の TEM 観察の結果

TEM 観察用の試料は乾燥なしで捕集し、染色なしとありの 2 条件で観察した。観察結果を図Ⅲ-2.2.1.2-90 に示す。

染色なしの条件では、繊維状の CNF は観察されず、グリッド開孔部でのみ膜状となった CNF が観察された。

染色ありの条件では、グリッド上に CNF の繊維が観察された。染色液は TEMPO 酸化 CNF のカルボキシ基に付着すると考えられ、凝集した染色液が点で並んでいるように観察された。グリッド上の CNF は繊維が絡まった状態で網目状に観察され、CNF が密集している部分は染色が濃く観察された。また、グリッドの開孔部に形成された膜については、ほとんど染色されなかったが、膜の上に繊維状に存在した CNF が染色されて観察できた。膜になった CNF が染色されづらい原因として、CNF 同士の凝集が考えられる。CNF の凝集はセルロース中の水酸基、カルボキシ基の水素結合により起こる。CNF の凝集により染色液は膜の内部まで浸透せず、水酸基、カルボキシ基に付着しなかったと考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.2-90 捕集した TEMPO 酸化 CNF の TEM 観察写真

(a)(b):染色なし、(c)(d):染色あり (染色液 0.01%)

・リン酸エステル化 CNF の SEM 観察の結果

飛散試験は乾燥なし、自然乾燥・吸湿乾燥の併用の 2 条件で行った。観察結果を図 III-2.2.1.2-91 に示す。

乾燥なしの条件では、繊維状の CNF は観察されず、薄く靄状に広がったものと、凝集した粒子が観察された。凝集した粒子は球形に近く、粒子表面に繊維形状は観察されなかった。凝集した粒子の大きさは粒径数百 nm 以下であった。

自然乾燥・吸湿乾燥の条件では、CNF は凝集し、球状に観察された。粒径が数百 nm 以下であり、複数の粒子が凝集しているものも観察された。

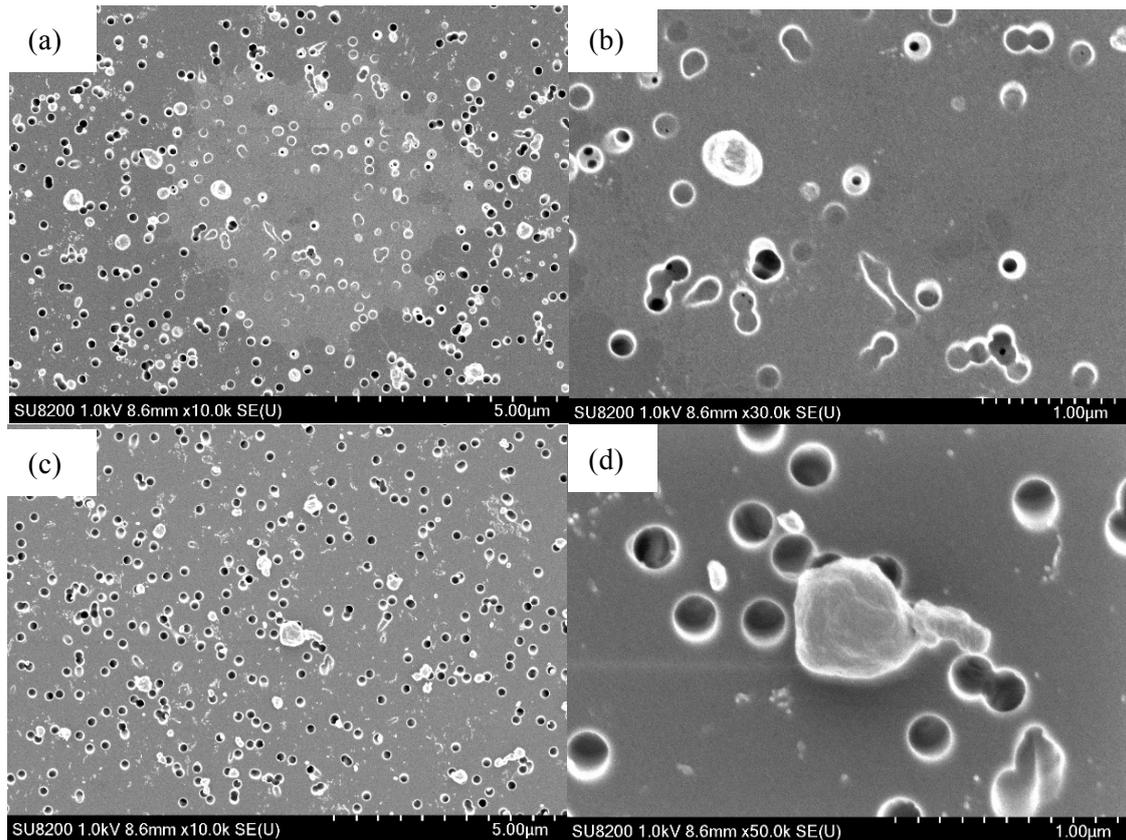


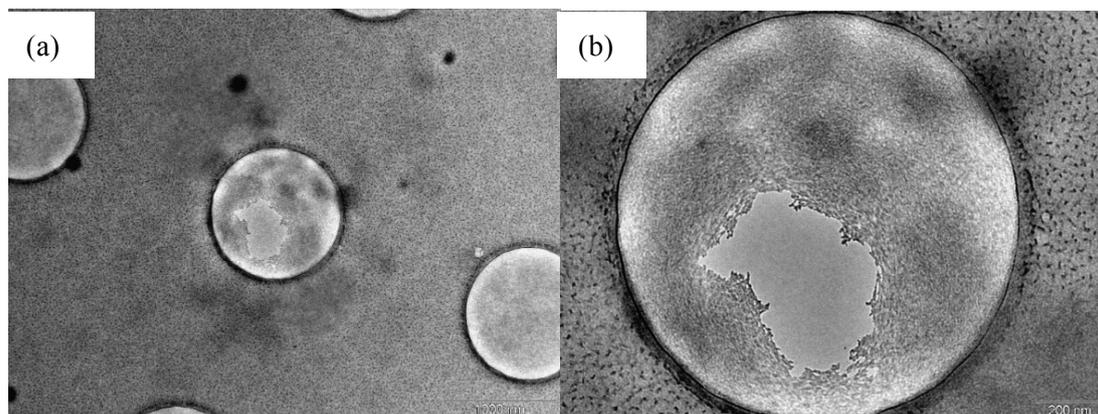
図 III-2.2.1.2-91 捕集したリン酸エステル化 CNF の SEM 観察写真

(a)(b):乾燥なし、(c)(d):自然乾燥・吸湿乾燥

・リン酸エステル化 CNF の TEM 観察の結果

TEM 観察用の試料は乾燥なしで捕集し、染色なしの条件でのみ観察を行った。観察結果を図Ⅲ-2.2.1.2-92 に示す。

グリッド上には CNF 繊維、CNF 粒子は観察されなかった。また、グリッド開孔部には CNF の膜が観察された。染色した場合の観察は行っていないが、TEMPO 酸化 CNF と同様に、繊維状の CNF が観察されると考える。



図Ⅲ-2.2.1.2-92 捕集したリン酸エステル化 CNF の TEM 観察写真

(a)(b):染色なし

・まとめ

機械解繊 CNF、TEMPO 酸化 CNF、リン酸エステル化 CNF について、水分散液を飛沫状態で飛散させ、飛散後の CNF の形態観察を行った。

機械解繊 CNF について、SEM 観察の結果から、乾燥条件の違いにより形状が異なることが確認できた。乾燥していない場合は繊維が凝集することなく網目状に観察された。また、CNF の細い繊維は凝集しやすく、粒径 1 μm 以下の粒子として観察された。乾燥した試料については、乾燥条件が強くなると、粒子の大きさが小さくなることが分かった。凝集した粒子は細長い形状になり、一部、ねじれた形の粒子も観察された。

TEM 観察の結果、染色しない条件での観察結果から、繊維が網目構造を取っていることを確認した。また、染色して観察することで、繊維の表面を明確に観察し、繊維が一部膜状に存在していることを確認した。

TEMPO 酸化 CNF について、繊維が細いことから、SEM ではその形状まで観察できなかったが、乾燥条件の違いにより、フィルタ上での形態が異なることが分かった。また、TEM 観察の結果、乾燥しない条件では、CNF は繊維状に存在しており、繊維が網目構造を取っていることを確認した。膜状に乾燥した CNF については、水素結合により繊維同士が凝集していることを観察した。

リン酸エステル化 CNF についても、TEMPO 酸化 CNF と同様に、SEM では繊維の状態は観察できなかったが、乾燥条件の違いにより、CNF の凝集度合いが異なり、乾燥させることで、球形に凝集した CNF が観察された。TEM 観察については、未染色で観察した結果、グリッド開孔部に膜状の凝集物を形成していることを観察した。

②-3 模擬排出試験：CNF 複合材の切削・摩耗・劣化時の飛散

CNF 複合材の加工や摩耗時における CNF の排出・暴露可能性を評価するために、切削試験及び摩耗試験の試験系を作製するとともに試験を実施した。摩耗試験では耐候性試験後の劣化試料を対象とした試験も行った。評価した試料の一覧を表Ⅲ-2.2.1.2-30 に示す。CNF 複合材に加え、比較のために CNF を加えていない樹脂も対象とした。表Ⅲ-2.2.1.2-30 の下の 4 つが耐候性試験後の試料である。耐候性試験の概要を表Ⅲ-2.2.1.2-31 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-30 評価した試料の一覧

試料名	提供元	樹脂 タイプ	CNF タイプ	CNF 含有率 [wt%]	耐候性 試験	切削 試験	摩耗 試験
大王 PP	大王製紙	PP	-	0	-	○	○
大王 PP/CNF-1	大王製紙	PP ¹⁾	機械解繊 CNF ³⁾	10	-	○	-
大王 PP/CNF-2	大王製紙	PP ¹⁾	機械解繊 CNF ³⁾	10	-	○	○
大王 PP 黒	大王製紙	PP ²⁾	-	0	-	○	-
大王 PP 黒/CNF-1	大王製紙	PP ^{1),2)}	機械解繊 CNF ³⁾	10	-	○	-
大王 PP 黒/CNF-2	大王製紙	PP ^{1),2)}	機械解繊 CNF ³⁾	30	-	○	-
京大 PP	京都大	PP	-	0	-	○	○
京大 PP/CNF	京都大	PP ¹⁾	リグノ CNF ⁴⁾	10	-	○	○
京大 PA6	京都大	PA6	-	0	-	○	○
京大 PA6/CNF	京都大	PA6	リグノ CNF ⁴⁾	10	-	○	○
京大 PP 耐候	京都大	PP	-	0	○	-	○
京大 PP/CNF 耐候	京都大	PP ¹⁾	リグノ CNF ⁴⁾	10	○	-	○
京大 PA6 耐候	京都大	PA6	-	0	○	-	○
京大 PA6/CNF 耐候	京都大	PA6	リグノ CNF ⁴⁾	10	○	-	○

1) 相溶化剤等を含む

2) 着色剤を含む

3) 機械解繊 CNF：原料は漂白針葉樹パルプ

4) リグノ CNF：原料は未漂白針葉樹パルプ、アセチル化処理、リグニン約 3%

PA6：ポリアミド 6、PP：ポリプロピレン

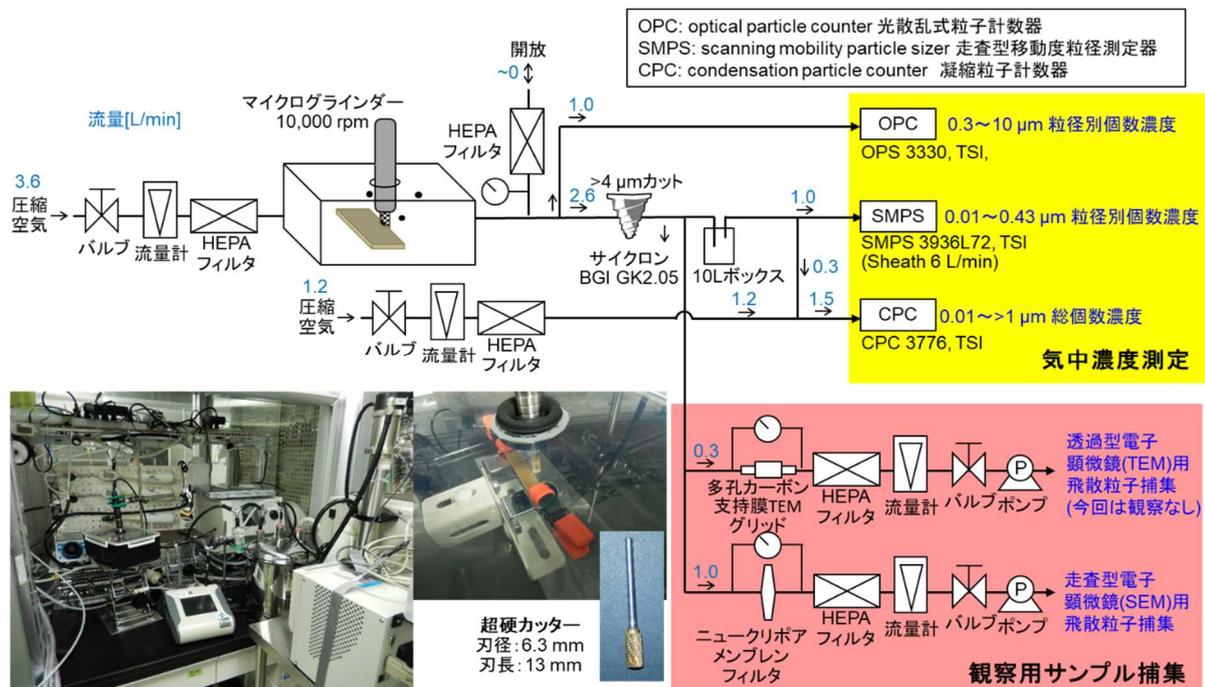
表Ⅲ-2.2.1.2-31 耐候性試験の概要

光源	サンシャインカーボンアーク
照射時間	1400 時間実施（1 年 3.5 ヶ月の太陽光紫外線量に相当）
水噴霧	1 時間のうち 12 分
試料温度	63℃
槽内温度	43℃

・ CNF 複合材の切削試験

切削試験の試験系の概要を図Ⅲ-2.2.1.2-93 に示す。マイクログラインダー（イーマックスエボリューション、株式会社ナカニシ）を用いて、アタッチメントにチタンコート超硬カッター（円筒型、刃径：6.3 mm、刃長：13 mm、型番：21213、株式会社ナカニシ）を使用し、切削速度 10,000 rpm で 30 秒間×3 回、ボックス内で試料を切削した。HEPA（High Efficiency Particulate Air）フィルタを用いることで、外からボックスへの粒子の流入がない状態にし、切削に伴い飛散した粒子のみを、エアロゾル計測器（光散乱式粒子計数器（OPC）、凝縮粒子計数器（CPC）、走査型移動度粒径測定器（SMPS））により測定した。また、ニ

ニュークリポアメンブレンフィルタ（孔径 0.2 μm 、 ϕ 25 mm）を用いて飛散粒子を捕集し、フィルタにオスミウム金属被膜コーティング（約 2 nm）を施した後、走査型電子顕微鏡（SEM）で飛散粒子の形態を観察した。各試料の切削量（=30 秒間×3 回の切削による試験片の重量減少）を表Ⅲ-2.2.1.2-32 に示す。



図Ⅲ-2.2.1.2-93 切削試験の試験系の概要

表Ⅲ-2.2.1.2-32 各試料の切削量

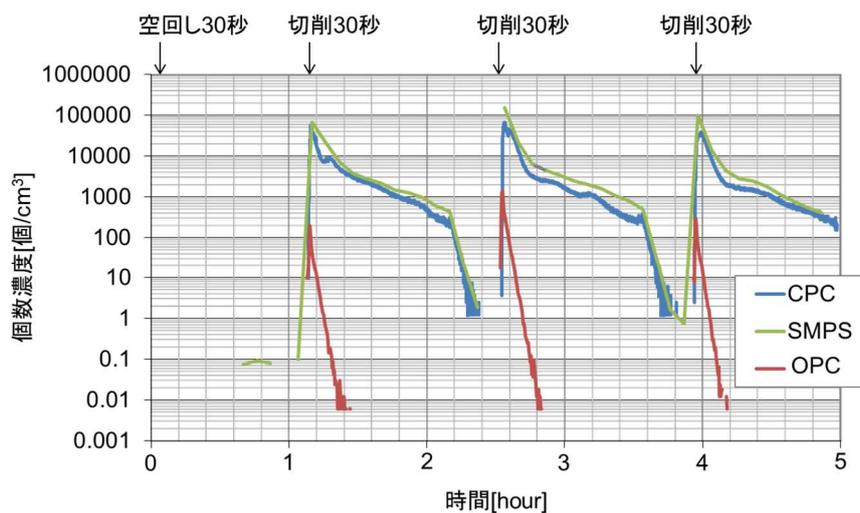
	切削量* [mg]
大王 PP	176
大王 PP/CNF-1	180
大王 PP/CNF-2	307
大王 PP 黒	235
大王 PP 黒/CNF-1	394
大王 PP 黒/CNF-2	250
京大 PP	78
京大 PP/CNF	208
京大 PA6	139
京大 PA6/CNF	82

* 切削量は、3 回の切削による試験片の重量減少

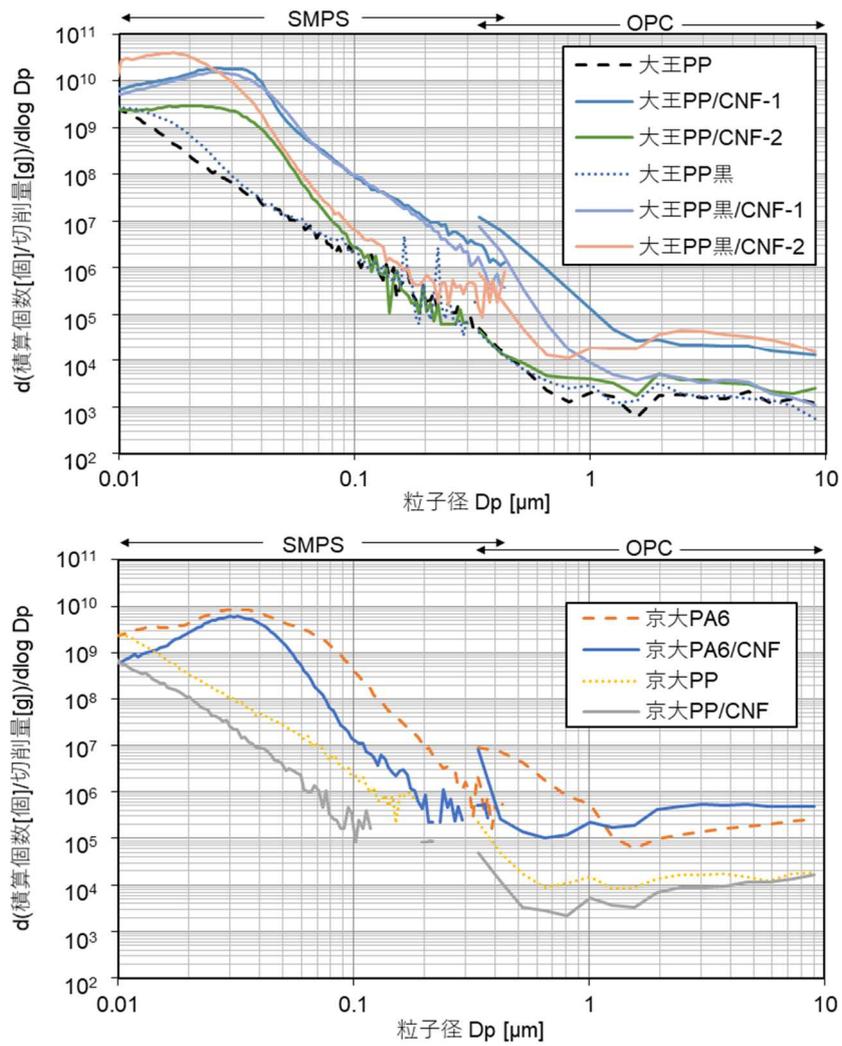
エアロゾル計測器による測定値の時間変化の例を図Ⅲ-2.2.1.2-94 に示す。マイクログラインダーの空回し時には粒子の発生がほとんどなく、試料の切削に伴い粒子が発生した。SMPS は粒径分布の 1 サイクルの測定に 3 分かかるため、10 L のステンレスボックスを用いて発生粒子を滞留させてから測定した。CPC も同様の空気を測定した。数 μm より大きい粒子は、重力沈降によるロスが生じるので、OPC はステンレスボックスを通さない空気を測定した。図Ⅲ-2.2.1.2-94 で、SMPS/CPC と OPC で濃度の減衰時間が異なるのはそのためである。

SMPS と OPC で測定した切削時の飛散粒子の粒径分布を図Ⅲ-2.2.1.2-95 に示す。縦軸は積算飛散粒子個数を切削量で基準化した値を示した。CNF 含有の有無によらず、0.01~10 μm の広い粒径範囲の粒子が発生し、粒径分布の形は似通ったものであった。

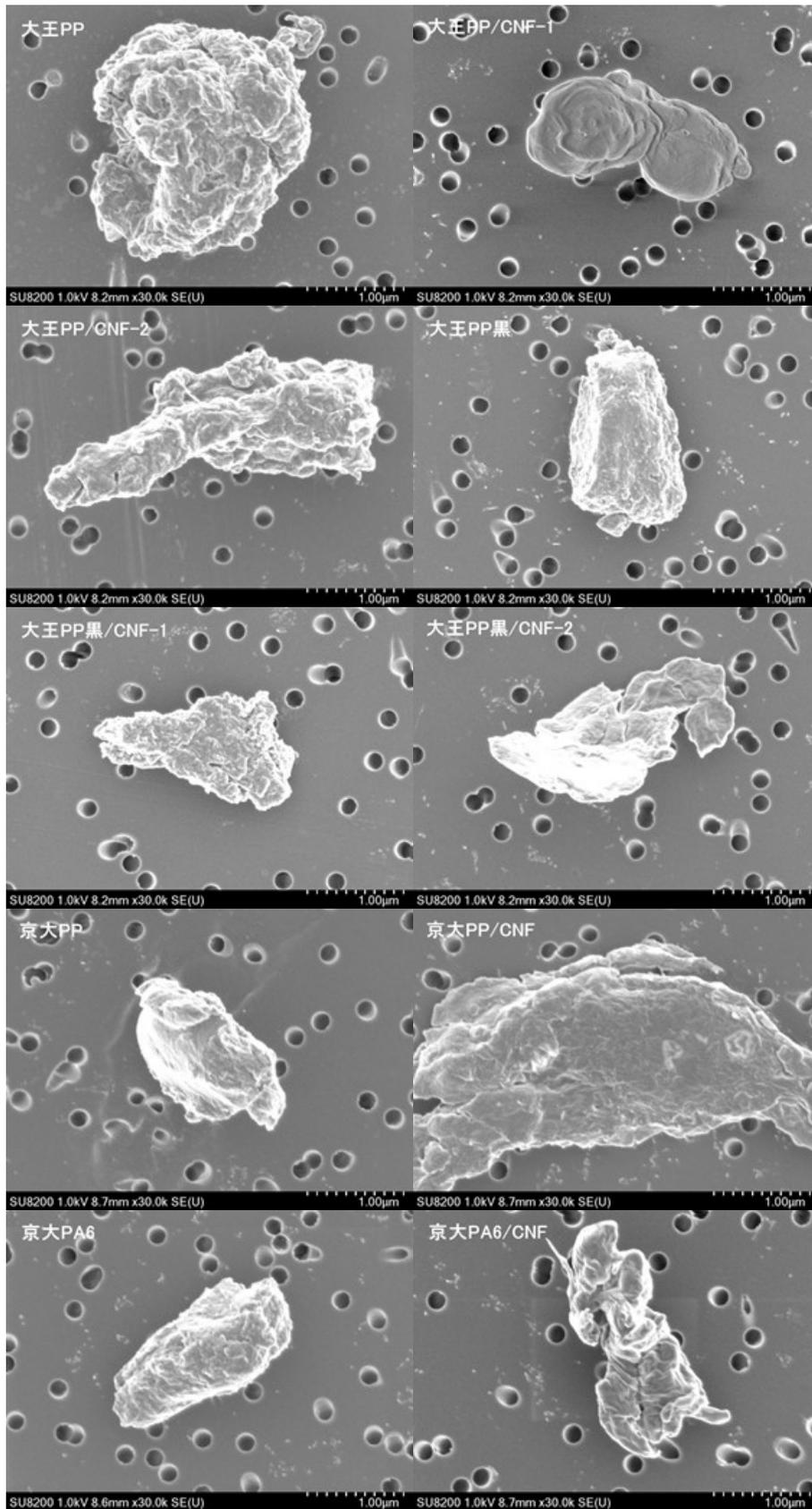
切削による飛散粒子の SEM 写真を図Ⅲ-2.2.1.2-96 に示す。CNF と思われる繊維状の粒子は観察されず、飛散粒子のほとんどは、樹脂そのものの塊、または樹脂と CNF の混合物の塊と考えられた。



図Ⅲ-2.2.1.2-94 切削試験時のエアロゾル計測器による測定値の時間変化
試料：大王 PP/CNF-1



図Ⅲ-2.2.1.2-95 切削による飛散粒子の粒径分布
縦軸は積算飛散粒子個数を切削量で基準化した値を示した。

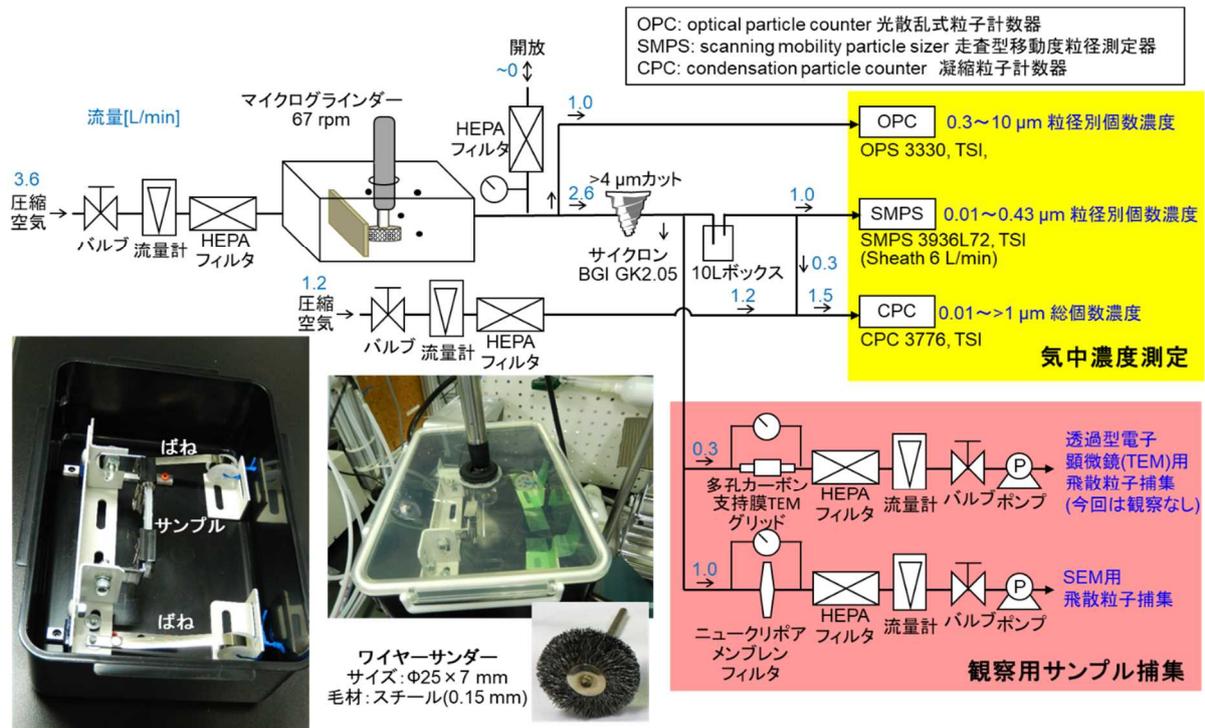


図Ⅲ-2.2.1.2-96 切削による飛散粒子のSEM写真

・ CNF 複合材の摩耗試験

摩耗試験の試験系の概要を図Ⅲ-2.2.1.2-97 に示す。マイクログラインダーのアタッチメントにワイヤーブラシ（サイズ：φ25×7 mm、毛材：スチール 0.15 mm、型番：50447、株式会社ナカニシ）を使用し、荷重 0.98N、摩耗速度 67 rpm で 24 時間の摩耗を各試料につき 2 回行った。試験系は切削試験とほぼ同様であるが、2 回目の試験の際には、図Ⅲ-2.2.1.2-97 の観察用サンプル捕集の代わりに、PTFE フィルタ（孔径 2 μm、φ37mm）で粒子を捕集し、ウルトラマイクロ天秤で粒子捕集前後の PTFE フィルタ重量差を測定することにより、飛散粒子の重量（＝飛散量）を求めた。飛散量は、吸入性粉塵用のサイクロン（4 μm 粒子 50%カット）を通した後の粒子を捕集しているので、吸入性粉塵相当の値である。

1 回目と 2 回目の試験の摩耗量（＝各 24 時間の摩耗による試験片の重量減少）と、2 回目の試験の飛散量を表Ⅲ-2.2.1.2-33 にまとめる。耐候性試験後の試料はもろくなっていることから、京大 PA6/CNF の 2 回目を除けば、耐候性試験後の試料の方が摩耗量が多い傾向があった。摩耗量当たりの飛散量（＝「飛散量/摩耗量」）は、樹脂が PP の試料より樹脂が PA6 の試料の方が高い傾向があった。



図Ⅲ-2.2.1.2-97 摩耗試験の試験系の概要

表Ⅲ-2.2.1.2-33 摩耗量と飛散量

	試験 1 回目		試験 2 回目	
	摩耗量 ¹⁾ [mg]	摩耗量 ¹⁾ [mg]	飛散量 ²⁾ [mg]	飛散量/摩耗量
大王 PP	33	44	0.009	0.021%
大王 PP/CNF-2	24	28	<0.003	<0.011%
京大 PP	48	82	<0.003	<0.004%
京大 PP 耐候	104	109	0.016	0.015%
京大 PP/CNF	68	32	<0.003	<0.009%
京大 PP/CNF 耐候	92	56	0.009	0.016%
京大 PA6	13	20	0.090	0.44%
京大 PA6 耐候	39	32	0.089	0.28%
京大 PA6/CNF	18	32	0.14	0.44%
京大 PA6/CNF 耐候	28	13	0.098	0.73%

¹⁾ 摩耗量は、24 時間の摩耗による試験片の重量減少

²⁾ 飛散量は、フィルタで捕集した吸入性粉塵相当の飛散粒子の重量

摩耗試験後の摩耗面の摩耗深さについて、代表的な結果を図Ⅲ-2.2.1.2-98 に示す。摩耗深さは数百 μm 以上であった。一般に樹脂のスキン層（金型に接して即座に冷却固化した樹脂の層；CNF はほとんど存在しないと考えられる）の厚みは 20~30 μm 程度であり、摩耗深さはスキン層を超えていると考えられた。

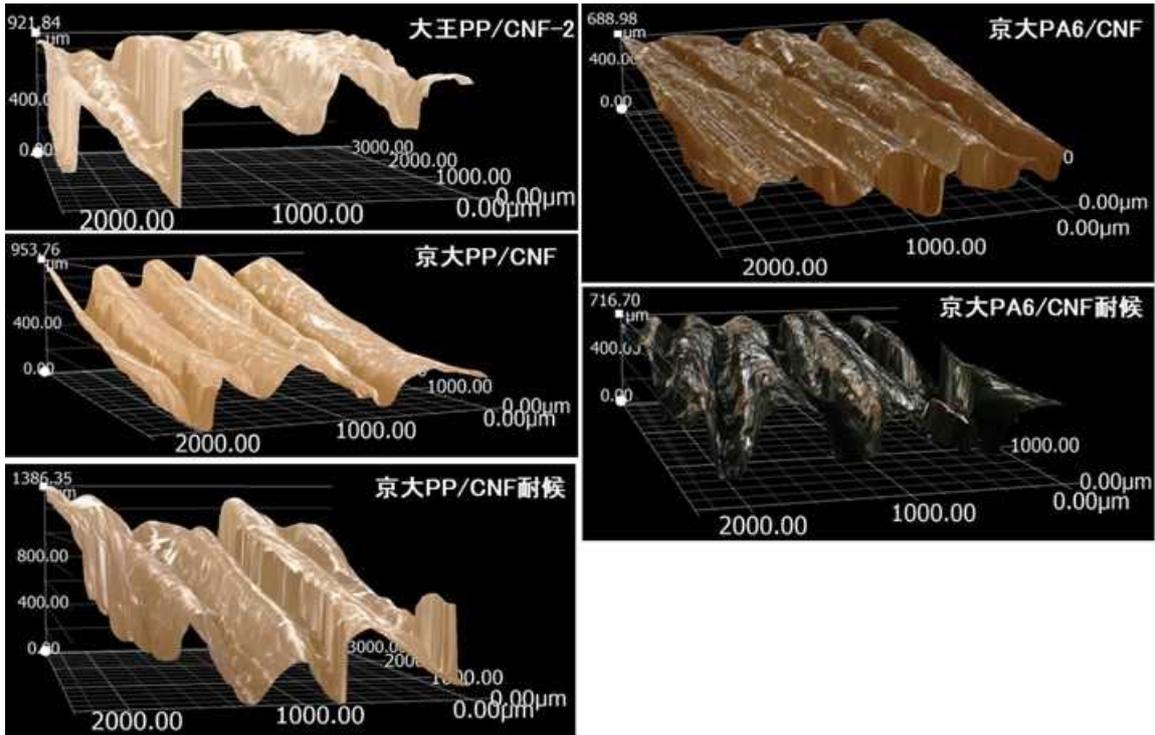
エアロゾル計測器による測定値の時間変化の例を図Ⅲ-2.2.1.2-99 に示す。24 時間にわたる摩耗時の濃度は、樹脂が PA6 の試料ではほぼ横ばい、樹脂が PP の試料では時間と共に若干減少傾向であった。

SMPS と OPC で測定した摩耗時の飛散粒子の粒径分布（2 回の試験の平均値）を図Ⅲ-2.2.1.2-100 に示す。縦軸は積算飛散粒子個数を摩耗量で基準化した値を示した。0.01~10 μm の広い粒径範囲の粒子が発生し、粒径分布の形は樹脂が PP の試料と樹脂が PA6 の試料で異なっていたが、CNF 含有の有無で大きくは変わらなかった。

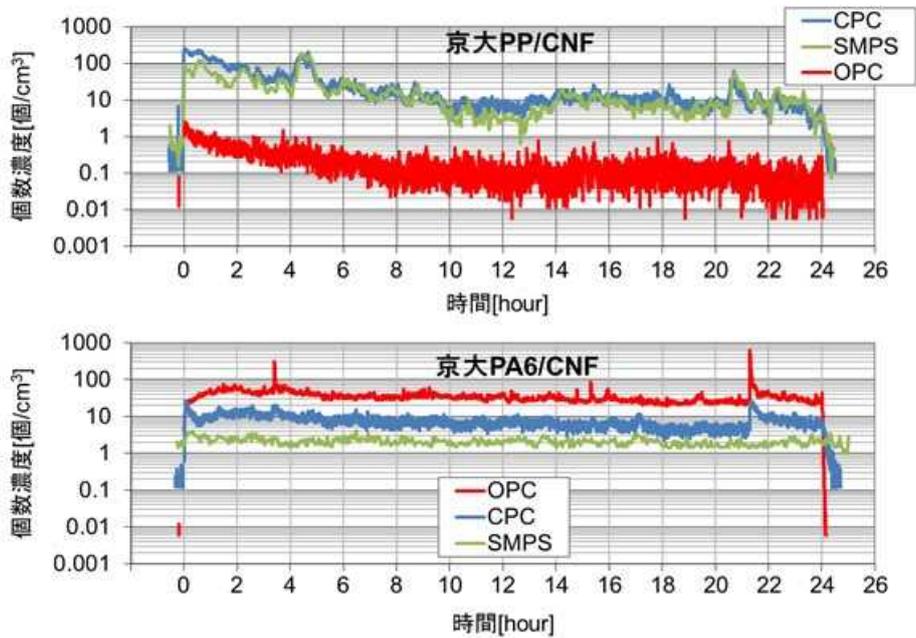
摩耗による飛散粒子の SEM 写真を図Ⅲ-2.2.1.2-101 に示す。切削時と同様に、CNF と思われる繊維状の粒子は観察されず、飛散粒子のほとんどは、樹脂そのものの塊、または樹脂と CNF の混合物の塊と考えられた。

・まとめ

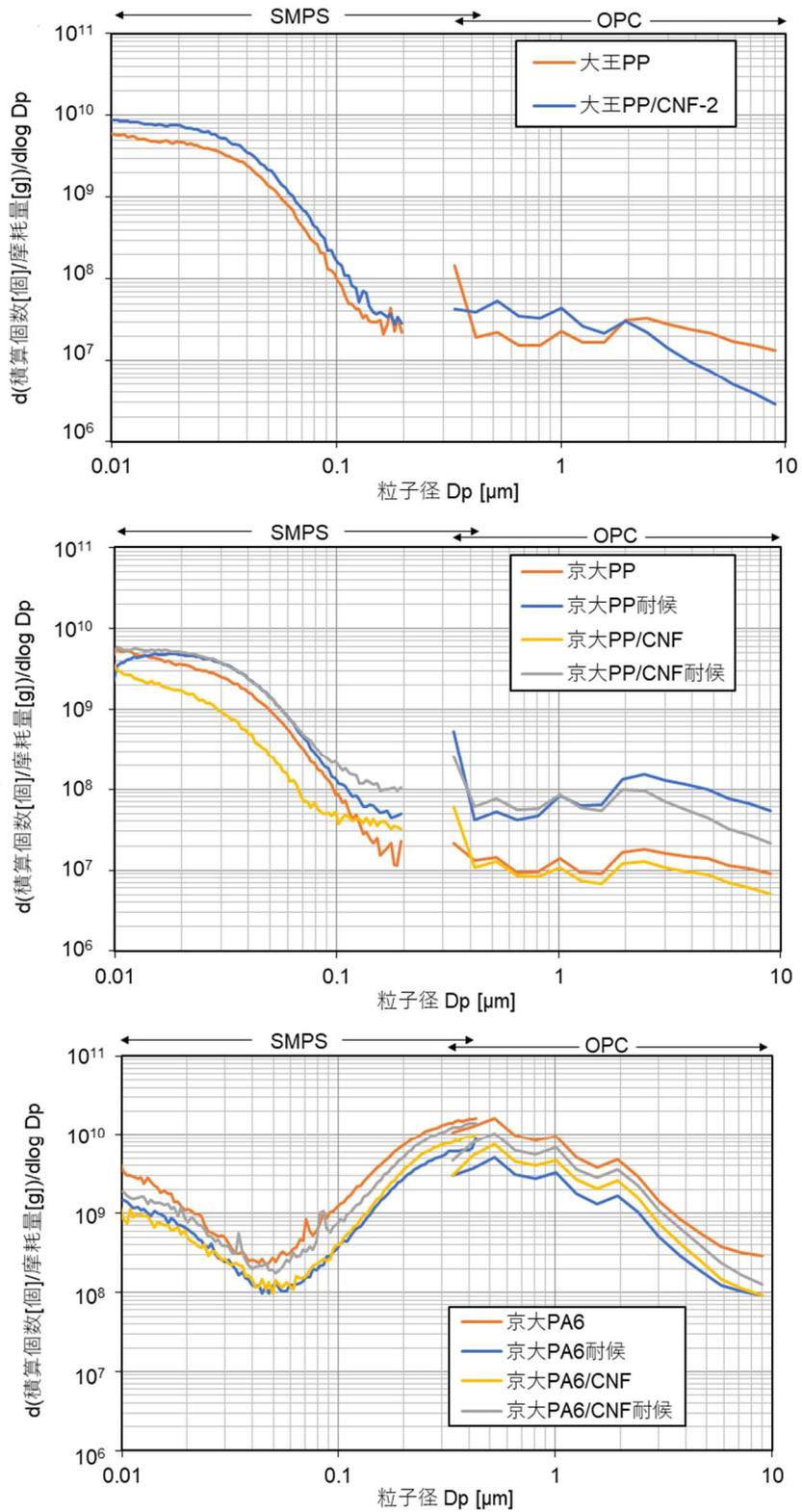
CNF 複合材の切削や摩耗時の飛散粒子の粒径分布の形は、CNF 含有の有無でほとんど変わらなかった。また、飛散粒子の形態観察では、CNF と思われる繊維状の粒子は観察されず、飛散粒子のほとんどは、樹脂そのものの塊、または樹脂と CNF の混合物の塊と考えられた。劣化試料の摩耗試験においても同様であった。



図Ⅲ-2.2.1.2-98 摩耗試験後の摩耗面の摩耗深さ
キーエンス VHX-6000 を使用。

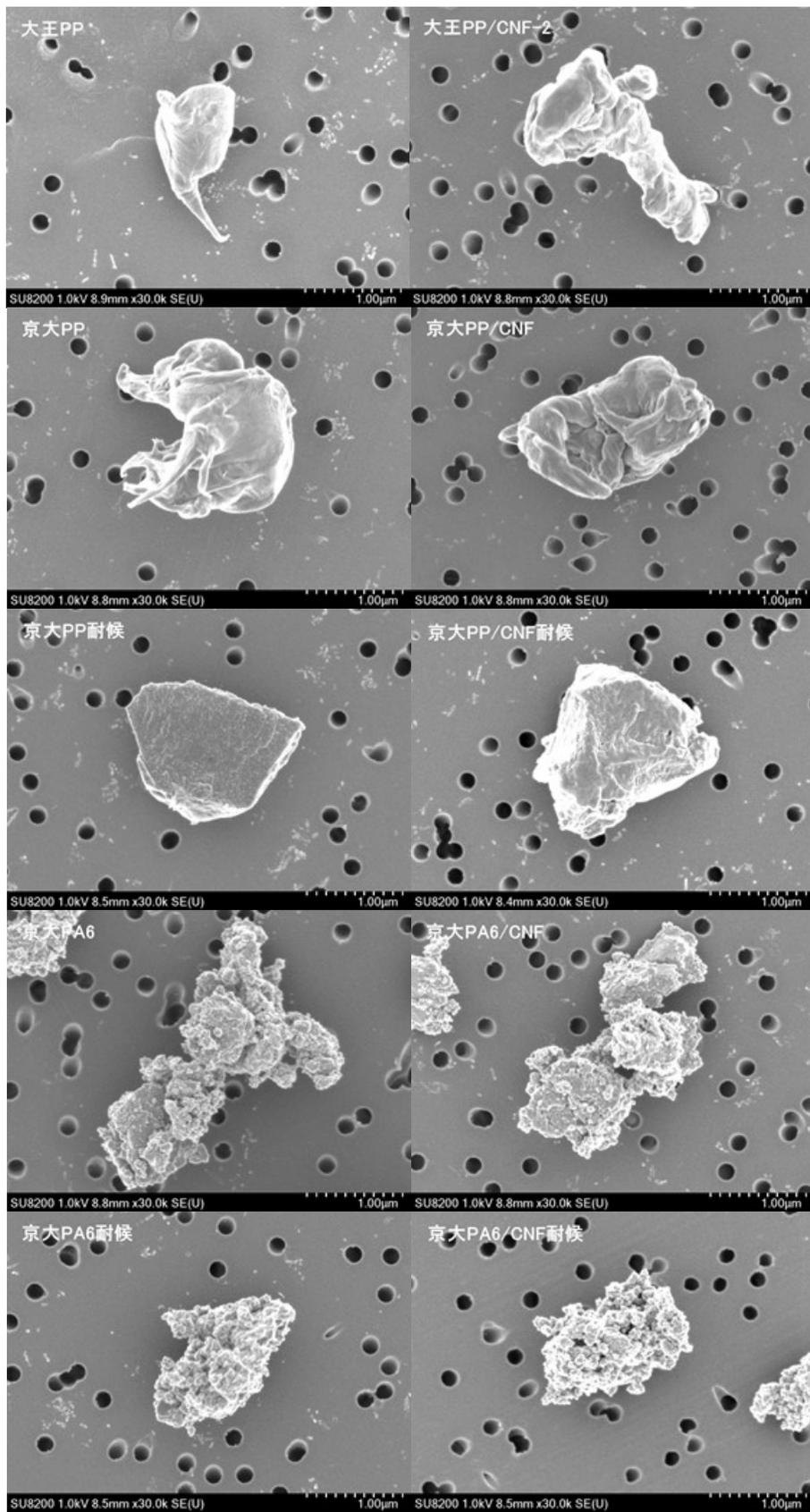


図Ⅲ-2.2.1.2-99 摩耗試験時のエアロゾル計測器による測定値の時間変化



図III-2.2.1.2-100 摩耗による飛散粒子の粒径分布

縦軸は積算飛散粒子個数を摩耗量で基準化した値を示した（2回の試験の平均値）。樹脂がPPの試料については、SMPSの0.2 μm以上の測定値で分析上の異常値（分級器内での放電に伴うと考えられるもの）が見られたので省いた。



図Ⅲ-2.2.1.2-101 摩耗による飛散粒子のSEM写真

②-4 現場調査

CNF 乾燥粉体及び CNF 複合材の製造現場において、現場調査（作業環境測定）を実施し、計測事例を集積すると共に計測手法の有用性を検証した。対象材料や対象工程を表Ⅲ-2.2.1.2-34 に示す。

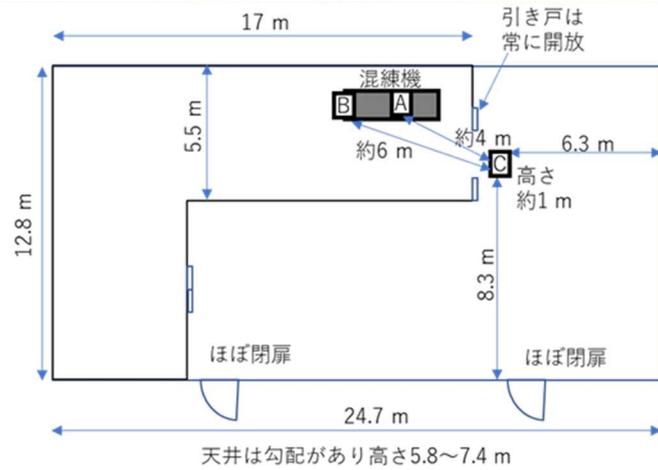
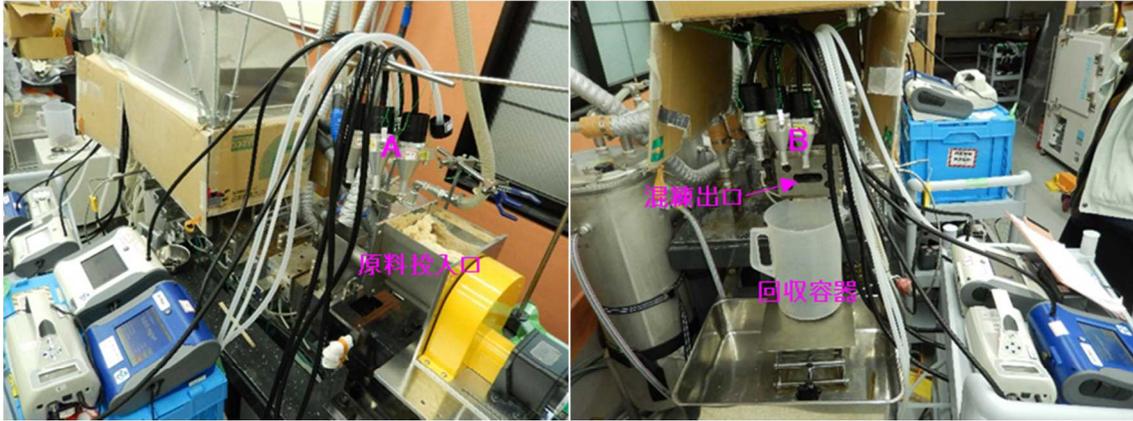
表Ⅲ-2.2.1.2-34 現場調査の対象材料と対象工程

施設	材料	工程
CNF 乾燥粉体の製造施設	機械解繊 CNF 乾燥粉体	CNF 乾燥粉体の回収
		CNF 乾燥粉体の梱包
CNF 複合材の製造施設	PA6/リグノ CNF 複合材、 PA6 樹脂	混練（セルロースの CNF 化）
		ペレット化

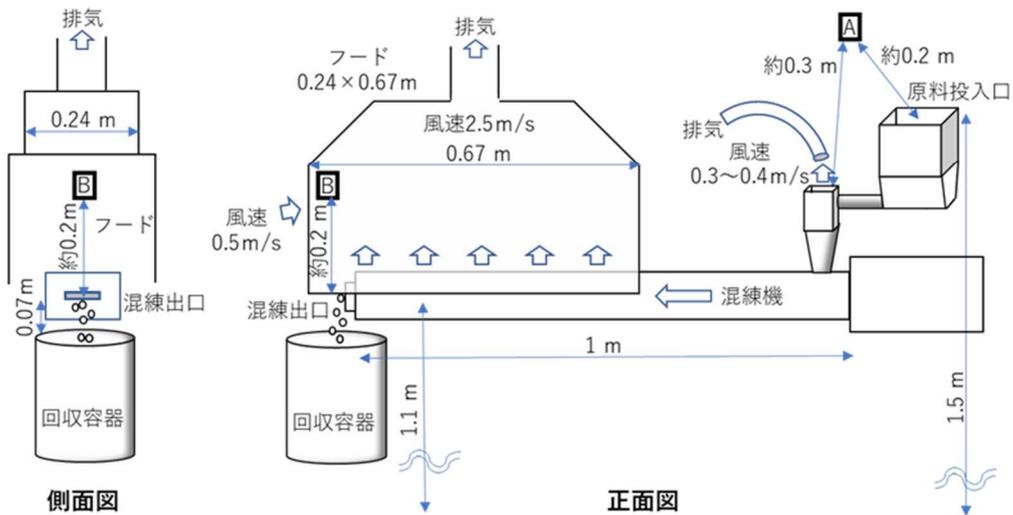
PA6：ポリアミド6

以下、代表として、CNF 複合材製造施設の測定事例を示す。図Ⅲ-2.2.1.2-102 に測定の概要を示す。また、測定項目を表Ⅲ-2.2.1.2-35 に示す。エアロゾル計測器は、エアロゾル濃度の時間変化や場所による相対的な違いを見ることを目的とした。フィルタ捕集⇒重量分析、フィルタ捕集⇒炭素分析、フィルタ捕集⇒熱分解 GC-MS は、飛散 CNF 濃度の定量を目的とした。フィルタ捕集⇒走査型電子顕微鏡は粒子の形態観察を目的とした。

労働衛生の分野では、吸入性粉塵（吸入して肺まで到達する大きさの粒子：ISO 7708 の定義で 4 μm 粒子 50%カット）が対象とされることが多く、許容濃度も吸入性粉塵の値が提案されていることから、吸入性粉塵の捕集を行った。また、作業場の汚染の観点からは肺に入らない大きさの粒子も重要であり、また、計測の観点からは大きな粒子を含む方が発生した粒子を検出しやすく、計測法の検証にもなることから、総粉塵の捕集も行った。ただし、熱分解 GC-MS 用のフィルタ捕集については、分析にかかる時間を考慮して、吸入性粉塵のみを対象とした。



平面図



側面図

正面図

図Ⅲ-2.2.1.2-102 CNF 複合材製造施設の混練時の測定位置

測定位置 A: 原料投入口近傍 (投入口から約 20 cm)

測定位置 B: 混練出口近傍 (出口から約 20 cm) → 基本的にフードに吸われる空気

測定位置 C: 対照 (混練機からの距離: 約 4 m)

表Ⅲ-2.2.1.2-35 測定項目

エアロゾル計測器：光散乱式粒子計数器（OPC）	0.3～10 μm の粒子の個数濃度
凝縮粒子計数器（CPC）	0.01～1 μm の粒子の個数濃度
粉塵計	近似の重量濃度
フィルタ捕集⇒重量分析	重量濃度（総粉塵、吸入性粉塵）
フィルタ捕集⇒炭素分析	炭素濃度（総粉塵、吸入性粉塵）
フィルタ捕集⇒熱分解 GC-MS	セルロース相当濃度（吸入性粉塵）
フィルタ捕集⇒走査型電子顕微鏡	形態観察（総粉塵）

測定項目のそれぞれの詳細について、以下に示す。

・エアロゾル計測器

3種のエアロゾル計測器（光散乱式粒子計数器（OPC）、凝縮粒子計数器（CPC）、粉塵計）をそれぞれ3機ずつ用いて、3か所で同時に、工程の前後も含めて連続的に測定を行った。粉塵計については、吸入性粉塵相当の濃度を得るために、空気吸入口にサイクロンを取り付けて、大きな粒子を除去した。

・フィルタ捕集：重量分析

ポンプで空気を吸引し（流量：約10 L/min）、オープンフェイスのフィルタホルダー（有効捕集面積9.6 cm²）を用いて、気中の粒子（総粉塵）をPTFEフィルタ（孔径2 μm、φ37mm）に捕集した。また、ポンプで空気を吸引し（流量：約8.7 L/min）、サイクロン（GK4.162 RASCAL、4 μm 粒子50%カット、Mesa Labs, Inc.）で大きな粒子を除去して、吸入性粉塵をPTFEフィルタに捕集した。

フィルタは、ウルトラマイクロ天秤（SE2-F、Sartorius AG）で粒子捕集前後のフィルタ重量を測定し、その重量の差から捕集した粒子の重量を求め、ポンプによる積算空気吸引量を考慮して気中重量濃度を求めた。

・フィルタ捕集：炭素分析

通常の炭素分析では石英繊維フィルタを用いるが、今回は、有機ガスが吸着しにくい銀繊維フィルタ（孔径0.8 μm、φ37mm）を用いた。フィルタの材質以外は上記の重量分析と同様の方法により、総粉塵と吸入性粉塵を捕集した。フィルタを実験室に持ち帰った後、カーボンエアロゾル分析装置（CAA-202M-D, Sunset Laboratory Inc.）で捕集粒子中の炭素量を測定し、ポンプによる積算空気吸引量を考慮して、気中での炭素濃度を求めた。通常の炭素分析では、フィルタの一部（1.5 cm²）のみを分析装置に入れるが、フィルタ全体を折りたたんで分析装置に入れた。

・フィルタ捕集：熱分解 GC-MS

吸入性粉塵を石英繊維フィルタに捕集した（フィルタの材質以外は上記の重量分析と同様）。フィルタを実験室に持ち帰った後、熱分解 GC-MS（EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ株式会社；7890B GC/5977B MSD、アジレント・テクノロジー株式会社）で捕集粒子中のセルロース相当量を測定し、ポンプによる積算空気吸引量を考慮して、気中でのセルロ

ース相当濃度を求めた。セルロースの熱分解生成物のひとつを指標に、セルロース相当量を得た。1回の分析では、約16分の1の大きさに切断したフィルタを使用し、同一試料の繰り返し測定 ($n \geq 3$) を行った。外れ値は Smirnov-Grubbs の棄却検定 (5%) により除去した。

・フィルタ捕集：走査電子顕微鏡

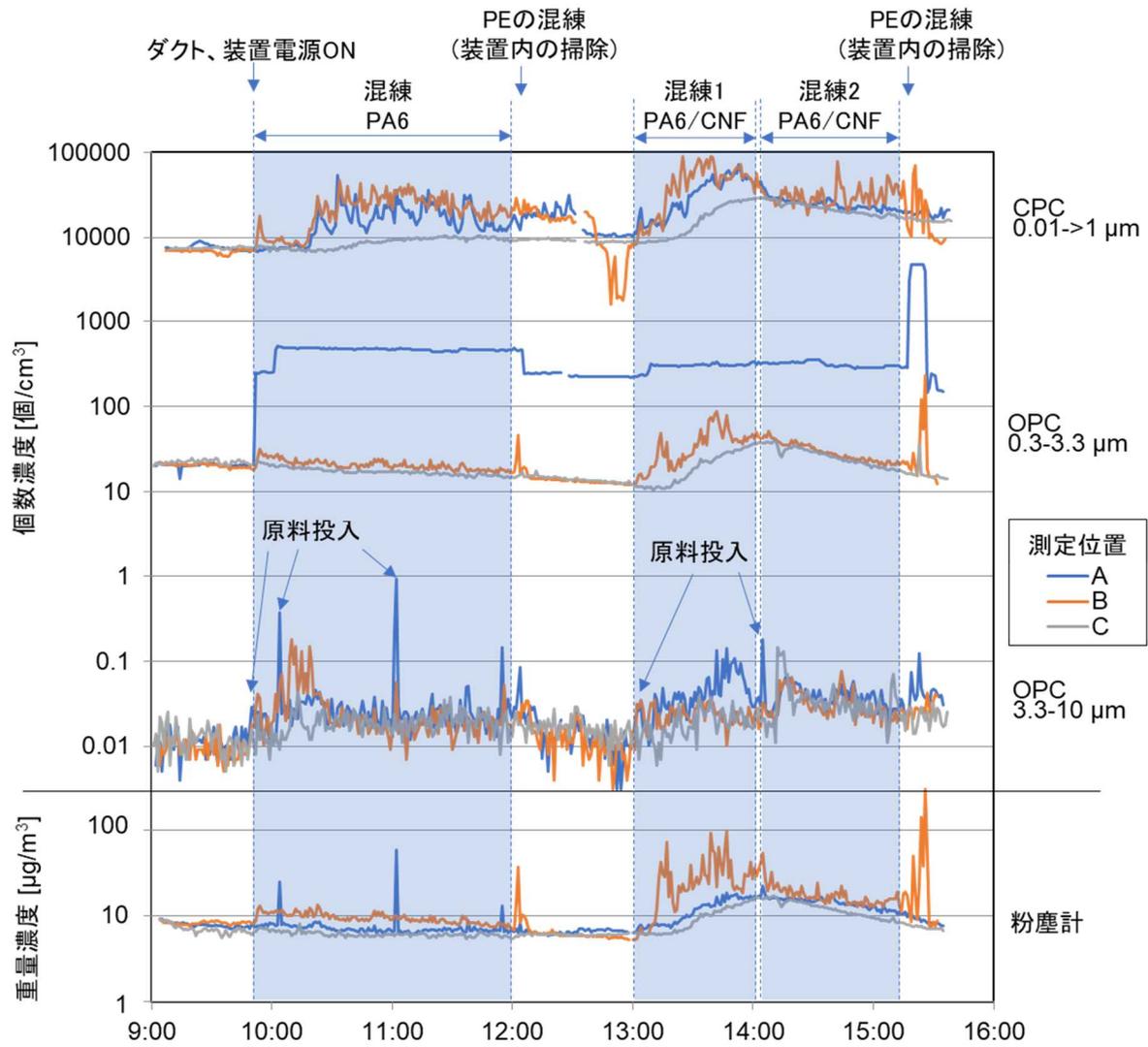
ポンプで空気を吸引し (流量 0.3 L/min)、ニュークリポアメンブレンフィルタ (孔径 0.2 μm 、 ϕ 25 mm) でエアロゾル粒子を捕集した。フィルタの一部を切り取り、電子顕微鏡用の試料台にカーボン両面テープで貼り付け、オスミウムコーターでオスミウム金属被膜コーティング (約 2 nm) をした後、電界放射型走査電子顕微鏡で粒子の形態を観察した。

・結果

エアロゾル計測器の結果の一例として、CNF 複合材製造施設の混練時の測定値を図 III-2.2.1.2-103 に示す。エアロゾル計測器は、作業環境における飛散粉じんの時間的・空間的分布の把握に有効であった。また、バックグラウンド粒子との比較のために、複数台の同一装置による発生源と対照地点との比較が有効であった。ただし、CNF とその他の粒子を区別することができないので、データの解釈には注意が必要である。

フィルタ捕集サンプルについて、重量分析、炭素分析、熱分解 GC-MS により、飛散粒子濃度を定量した。総粉塵の濃度 (重量濃度、炭素濃度) を表 III-2.2.1.2-36 に、吸入性粉塵の濃度 (重量濃度、炭素濃度、セルロース相当濃度) を表 III-2.2.1.2-37 に示す。総粉塵の結果を見ると、対照 (測定位置 C) より装置近傍 (測定位置 A や B) の方が若干濃度は高かったが、PA6 と PA6/CNF で大きな差はなかった。吸入性粉塵の結果については、対照と装置近傍で明確な差は見られず、既存の粉塵やナノ材料の許容濃度と比較しても十分に低い値であった。

CNF 乾燥粉体の製造施設の測定結果も、作業場 (作業者がいる場所) や対照 (発生源から離れた場所) の濃度は、既存の粉塵やナノ材料の許容濃度と比較して十分に低い値であった。



図Ⅲ-2.2.1.2-103 CNF 複合材製造施設の混練時のエアロゾル計測器の測定値

表Ⅲ-2.2.1.2-36 総粉塵の濃度

工程	測定位置	捕集時間 [min]	重量濃度 [μg/m ³]	炭素濃度* [μg/m ³]
ペレット化 PA6	切断機近傍：A1	65	120	39
	切断機近傍：B1	65	21	10
	対照：C	61	<2.0	(6.5)
ペレット化 PA6/CNF	切断機近傍：A1	66	97	40
	切断機近傍：B1	66	(12)	10
	対照：C	66	(7.3)	6.9
混練 PA6	投入口近傍：A	132	17	9.4
	混練出口近傍：B	132	59	5.2
	対照：C	132	(9)	3.7
混練 PA6/CNF	投入口近傍：A	137	16	12
	混練出口近傍：B	137	16	6.2
	対照：C	137	(6.8)	(2.9)

<：検出限界未満、括弧の値：定量下限未満

*ヘリウム雰囲気下の 200～870°Cで検出された炭素

表Ⅲ-2.2.1.2-37 吸入性粉塵の濃度

工程	測定位置	捕集時間 [min]	重量濃度 [μg/m ³]	炭素濃度* [μg/m ³]	セルロース 相当濃度** [μg/m ³]
ペレット化 PA6	切断機近傍：A1	65	<2.3	(5.4)	8.0
	切断機近傍：B1	65	<1.5	(7.0)	(3.2)
	対照：C	61	<5.7	(4.3)	(2.1)
ペレット化 PA6/CNF	切断機近傍：A1	66	<7.4	(5.9)	4.3
	切断機近傍：B1	66	<7.6	(4.4)	4.2
	対照：C	66	(9.0)	(4.9)	9.5
混練 PA6	投入口近傍：A	132	(7.6)	4.6	3.5
	混練出口近傍：B	132	(8.3)	4.5	2.4
	対照：C	132	(4.4)	(3.4)	<0.7
混練 PA6/CNF	投入口近傍：A	137	(9.0)	4.5	3.0
	混練出口近傍：B	137	(7.2)	4.0	2.6
	対照：C	137	(8.0)	(3.5)	(2.0)

<：検出限界未満、括弧の値：定量下限未満

*ヘリウム雰囲気下の 200～870°Cで検出された炭素

**アセチル化リグノパルプによる検量線に基づいた値

③「セルロースナノファイバーの及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」の作成と公開

CNF を取り扱う事業者自主安全管理を支援することを目的として、上記で得られた計測手法や評価事例を取りまとめた「セルロースナノファイバーの及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」の作成と公開を行った（図Ⅲ-2.2.1.2-104）。本文書は、研究開発項目「2)-2 CNF 応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ」の成果も合わせたものである。



図Ⅲ-2.2.1.2-104 「セルロースナノファイバーの及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」の表紙

・「セルロースナノファイバーの及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」の構成

第1章 はじめに

第2章 既往研究の紹介

2.1 ナノセルロース等の作業環境計測や模擬試験による排出・暴露評価事例

2.2 ナノセルロースについての暴露シナリオ抽出

2.3 消費者製品に含まれるナノ材料暴露評価事例

第3章 CNF 粉体及び分散液の排出・暴露

3.1 CNF 乾燥粉体の取り扱い時の飛散

3.2 CNF 水分散液の飛沫としての飛散

第4章 CNF 複合材の製造・加工・摩耗・劣化時の排出・暴露

4.1 CNF 複合材の製造施設の作業環境計測

4.2 CNF 複合材の切削試験及び摩耗試験

第5章 CNF 応用製品のライフサイクルにおける排出・暴露

5.1 CNF 応用製品の概要と事例

5.2 製品ケースについての暴露シナリオ

第6章 環境排出後の分解

6.1 生分解性試験について

6.2 一般環境中での生分解性

6.3 海水中での生分解性

第7章 まとめ

付録Ⅰ エアロゾル計測器の概要や原理

付録Ⅱ ナノ材料及びその他粉塵の作業環境における許容濃度

付録Ⅲ CNF 及び関連材料をとりまく国際規制状況

- ・「セルロースナノファイバーの及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」の公開
事業者や関連する試験機関が、同様の測定を行う場合の参考となるように作成した「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」を、産業技術総合研究所・安全科学研究部門の WEB ページから無償ダウンロード可能として、2020年3月に公開した。

(<https://www.aist-riss.jp/assessment/45276/>)

2)-2 CNF 応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ

(実施者：産業技術総合研究所)

CNF 応用製品に対する暴露評価を行うためには、CNF 応用製品の具体的な種類や使い方、組成などの細かい情報が必要になるが、現時点で実用化に至っている応用製品は少ない。また、個別の応用製品の暴露評価を行うための暴露に関するパラメータは入手が難しいものが多い。そこで、本研究開発項目では、将来的に実用化するであろう CNF 製品の種類を想定したうえで、これまで産業技術総合研究所で一般化学物質（ナノ材料以外）に対して開発してきた室内製品暴露評価手法の知見を用いて、CNF 応用製品の暴露評価を行った。また、CNF 応用製品が環境中で使用・廃棄された場合の安定性や分解性を評価するために、CNF の生分解性試験を行った。図Ⅲ-2.2.1.2-105 に示したフレームワークで CNF 応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディを行った。

①代表的な製品ケースの抽出

文献調査とヒアリング調査によって、製品形状や用途の観点で代表的な CNF 応用製品ケースを抽出する。

②暴露シナリオの抽出

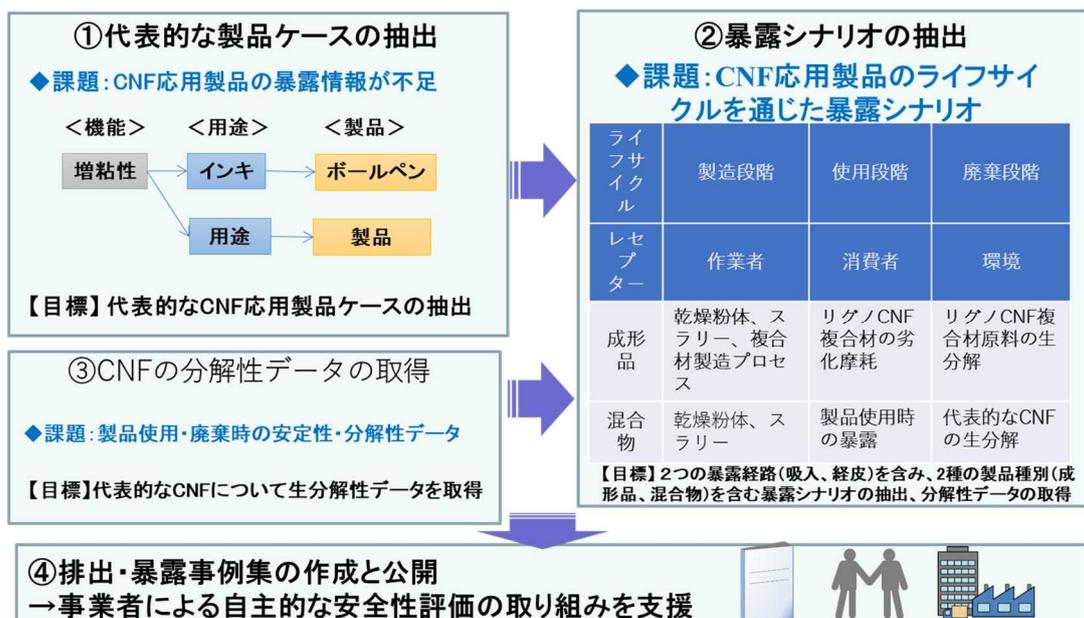
抽出された各 CNF 応用製品ケースの性状や使用形態から CNF の暴露経路を推定し、暴露係数の収集を行う。そのことにより CNF 応用製品から消費者が CNF に暴露しうる経路を示した暴露シナリオを抽出する。

③CNF の分解性データの取得

主対象の 3 種の CNF およびアセチル化リグノ CNF について生分解性データを得る。

④排出・暴露事例集の作成と公開

代表的な製品ケースの抽出、暴露シナリオに基づく評価、生分解性試験結果などを取りまとめた「セルロースナノファイバー及びその応用製品の排出・暴露事例集」を作成する。



図Ⅲ-2.2.1.2-105 「CNF 応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ」のフレームワーク

①代表的な製品ケースの抽出

①-1 ヒアリング調査

CNF の応用製品について、

ヒアリング調査を実施した。ヒアリング期間は 2017 年 10 月 25 日から 11 月 6 日で、CNF 関連事業者を対象に行った。表Ⅲ-2.2.1.2-38 にヒアリング調査の概要を示し、表Ⅲ-2.2.1.2-39 にヒアリングに使用した調査用紙を示す。ヒアリング調査によって得られた応用製品についての情報を表Ⅲ-2.2.1.2-40 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-38 ヒアリング調査の概要

調査名	CNF 応用製品に関するヒアリング調査
調査対象	CNF 関連事業者
実施期間	2017/10/25～2017/11/6
調査方法	メールによる依頼・回答方式
回答数	4 件

表Ⅲ-2.2.1.2-39 ヒアリング調査用紙

CNF 応用製品に関する調査 記入票					
会社名／氏名 _____					
No.	製品名 (※1)	製品について(※2) A or B or C	CNF を使用している 部分・部材	CNF の機能・特徴 (※3)	備考 (Webサイト情報等)
例	ボールペン	A	インキ	増粘性	
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					

※1 製品名は、材料的なものでもかまいませんが、できるかぎり消費者が直接使用する製品の名称をご記入ください。

※2 A : 貴社から既に販売している CNF 消費者製品
 B : 貴社の CNF の供給先企業が販売している消費者製品
 C : 今後計画しているもしくは予想される消費者製品

※3 増粘性、ガスバリアー性、透明性、軽量性、高強度 等

表Ⅲ-2.2.1.2-40 ヒアリング調査で得た応用製品の情報

No.	製品名	製品について	CNF を使用している部分・部材	CNF の機能・特徴	備考 (Web サイト情報等)
1	ボールペン	B	インキ	増粘性	成型加工,第 28 巻,第 8 号,p319,2016 年
2	化粧品	C	化粧品	増粘性	https://www.dks-web.co.jp/pdf/takuto/569_3.pdf#page=1
3	塗料	C	塗料	増粘性	https://www.dks-web.co.jp/pdf/takuto/569_3.pdf#page=1
4	電池	C	電極	増粘性	https://www.dks-web.co.jp/updata/n_pdf/46.pdf
5	トイレタリー製品	C	スプレー製品など	増粘性	https://www.dks-web.co.jp/pdf/takuto/569_3.pdf#page=1
6	農業・園芸用薬剤	C	殺虫剤、殺菌剤など	増粘性	https://www.dks-web.co.jp/pdf/takuto/569_3.pdf#page=1
7	キレキラ！ナノ EX	A	ウェットシート	強度向上	大王製紙
8	CNF 配合 PP	C	樹脂中	高強度	大王製紙
9	CNF 成形体	C	成形体中に分散	高強度	大王製紙
10	CNF 配合ナイロン	C	ナイロン中	高強度、寸法安定性	ユニチカ
11	CNF 成形体 (CNF100%)	C		軽量化	利昌工業
12	CNF 配合 PP	C	樹脂中	高強度	中越パルプ
13	CNF 配合 PP	C	樹脂中	高強度	吉川国工業
14	接着剤・塗料	C	塗料中	増粘性、高強度	服部商店
15	CNF 配合 PE	C	PE 中	高強度	モリマシナリー
16	CNF100%義歯	C		高強度	中越パルプ
17	おむつ	B	吸収剤	機能性付与	http://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/
18	パンク防止剤	C	揚げ物の中身	増粘性	http://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/
19	化粧品	C	化粧品	増粘剤	http://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/
20	食パンの保水性向上	C	食パン	保水剤	http://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/
21	餅の食感維持	C	餅	保水剤	http://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/
22	保湿クリーム、乳液	C	保湿クリーム・乳液	保水、増粘剤	http://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/
23	プラスチック部品 (自動車等)	C	プラスチック部品	強度向上	http://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/
24	壁紙用、顔料用塗料	C	塗料	チキン性	http://www.nipponpapergroup.com/products/cnf/
25	カーケミカル用品原材料	B	カーケミカル	増粘分散性	
26	化粧品用原材料	C	化粧品	増粘分散性	

注) 製品についての記号は以下のとおり。A：貴社から既に販売している CNF 消費者製品、B：貴社の CNF の供給先企業が販売している消費者製品、C：今後計画しているもしくは予想される消費者製品

【文献調査】

CNF の応用製品についての調査に使用した文献を表Ⅲ-2.2.1.2-41 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-41 ヒアリング調査に使用した文献

文献名	著者・監修	発行	発行年	参照ページ
ナノセルロースの製造技術と応用展開	磯貝明監修, ナノセルロース フォーラム編集	(株) シーエムシ ー・リサーチ	2016	pp.91-194
機能性セルロース次元材料の開発と応用	近藤哲男監修	(株) シー・エム・ シー出版	2013	pp.25-26, 79-209
セルロースナノファイバー技術資料集		(株) シー・エム・ シー出版	2016	pp.179, 239-240
セルロースナノファイバーの実用化技術		S&T 出版 (株)	2016	pp.133-198
セルロースナノファイバーの調製、分散・複合化と製品応用		(株) 技術情報協会	2015	pp.5-7,49-50, 201,460-462
2017 年版セルロースナノファイバー市場の展望と戦略		矢野経済研究所	2017	pp.22,29-37, 57,83,92
図解よくわかるナノセルロース	ナノセルロース フォーラム 編	日刊工業新聞社	2015	pp.166-189
トコトンやさしいナノセルロースの本	ナノセルロース フォーラム 編	日刊工業新聞社	2017	pp.86-139

①-2 CNF 応用製品の事例

ヒアリング調査と文献調査により得られた CNF 応用製品の情報から、機能、用途（部材）、製品種類の観点で CNF 応用製品の分類を行った。以下に CNF 応用製品の分類と説明を示す。現時点において、実際に市販されている CNF を使用した製品は、ボールペンインク、紙おむつ、ペーパークリーナー、ヘッドホンステレオ振動版、スポーツシューズ、化粧水、和菓子、ラケット、生コンクリート圧送用先行剤など、限られた製品のみである。ここでは、現在行われている技術開発動向から、将来 CNF が用いられる可能性があると考えられる応用製品を想定し、それらの製品、用途も含めて取りまとめた。

■複合材料

CNF は、樹脂、ゴム、繊維などと複合化することにより、高結晶性、高強度、寸法安定性、可撓性といった性能を発揮し、製品の強度の向上や軽量化を実現する。そのため、複合材料として使用されるケースは多く、最も多くの用途が考えられる。樹脂の高強度化、軽量化のための補強材として使用される場合、CNF の添加量は重量比で 10～20%程度であると言われている（矢野経済研究所、2017）。以下に、複合材料としての代表的な製品を示す。

・自動車

自動車の外装材（ボディー、バンパー等）と内装材への応用が期待されている。近年では、NEDO や環境省が主導し、CNF の活用で自動車の軽量化を目指すプロジェクトが数多く立ち上げられている。現在のところ、いずれも研究開発段階であり、製品として販売されているものはない。自動車に使用されている金属材料を CNF で代替するにはコスト等の

面でまだ超えるべきハードルが高い。一方で、内装材及び外装材に使用されている既存の樹脂材料を CNF 複合材料で代替することについては、比較的早い段階での実用化が期待できると考えられる。また、CNF の低熱膨張性という特性を活かして、自動車のバンパーやフェンダーなど、大きな温度変化に曝されるポリプロピレン製部材やゴム部材への適用についても期待できる。

・タイヤ

CNF はゴムに混ざりやすいため、強化材として用い、強くて軽いタイヤを作る研究が進められている。CNF をゴムに添加することで伸張性を保ったまま弾性率を増加させ、熱膨張を減少させる効果がある。

・靴・手袋

タイヤ強化材と同様に CNF をゴムに添加した応用製品として、山林用特殊安全靴、スポーツシューズの試作や、作業用ゴム手袋の指先への適用が試されている。

CNF をゴムに添加することにより、従来の耐久性を保ちながら大幅な軽量化が可能になる。靴底のゴムに CNF を添加することで耐摩耗性を向上させて、ゴムの表面が劣化して剥落するのを防ぐことができる。

2018 年 6 月 1 日に販売が開始された（株）アシックスのランニングシューズは、靴底のミッドソール（甲被とコソ底の間の中間クッション材）に搭載されたスポンジ材の気泡を補強する素材として CNF を採用している。その結果、「軽量性と耐久性という相反する機能を高次元で両立させて、従来のミッドソール材に比べ、軽量性を維持したまま、強度を約 20%、耐久性を約 7% 高めた」と発表された。

・建材

コンクリートやセメントの添加剤として CNF を用いることにより、多様な効果が期待されている。コンクリートの強度特性を改善する目的で CNF を添加する場合、1%程度の添加量で補強効果が得られる。また、圧力工法でコンクリートを施工する場合に求められる高い流動性を、CNF のチキソ性を活かして、水の添加量を増やすことによる材料分離が生じることなく実現し、コンクリート施工性を改善することができる。その他として、断熱材等での活用の研究が進んでいる。

2019 年 2 月、タケ・サイト株式会社は、CNF の添加により、チキソ性と、三次元マトリックス効果が付与された建築材料「生コンクリート圧送用先行剤」を改良したと発表した。「圧送用先行剤」とは、建設現場でコンクリートポンプ車の配管に事前投入して詰まりを防ぐ役割を果たす。この先行剤に CNF を配合することで、配管への流し込み作業が容易で、いったん投入すれば配管内でそのままの形状を保持することができるようになった。

・家電・PC

冷蔵庫や洗濯機などの家電製品やパソコンは、使用時に発熱をともなう。低熱膨張で強度が高いという CNF は、家電製品やパソコンの外装（筐体）に使用が可能である。

- ・家具

MDF (medium density fiberboard) は、木質繊維に接着剤を加え、板状に熱圧成型した軽量ファイバーボードの一種である。MDF の接着と補強にリグノ CNF が用いられる。強度が低いため、家具や住宅整備機器の扉、側板、背板や、3 段ボックス、スピーカーのキャビネットなどに広く用いられている。従来使用していた接着剤の代わりに、CNF を接着剤として使用することにより、環境にやさしい MDF を製造することができる。また、家具の表面に使用する化粧板原紙に CNF を配合したものの開発が進んでいる。

- ・卓球ラケット

2018 年、株式会社ダーカーから CNF を使用した卓球ラケット「アルバ 23」が発売された。「CNF を使用した木材自体を強くする新しい加工方法で、木を硬くすることなく弾き出す力を生み出した」と発表された。

- ・バドミントンラケット

卓球ラケットと同じく、2018 年、VICTOR SPORTS より、バドミントンラケットが発売された。「ウルトラセルロース・ナノファイバー (UltraCNF) の特殊な 3D 構造がフレキシブルに動くことで、強さと粘り、敏捷性を発揮できる。この技術をラケットフレームに搭載することで減振効果を向上させ、しっかり狙えるコントロール性を実現させている」と発表された。

■電気・電子機器

電気・電子機器への CNF 用途開発としては、CNF の光透過性を活かしたフィルタ、光学フィルム等が検討されている。CNF の高強度を活かしたスピーカーは既に市販が開始されている。

- ・携帯用電子機器

CNF の高強度で透明、しかも熱膨張しにくい特徴を活かして、プラスチックを補強した材料を作ることができる。この補強材料はフレキシブルに大きく曲げることができ、しかも透明性が保たれるため、携帯用電子機器の透明ディスプレイや、透明カラーフィルターへの応用が検討されている。

- ・スピーカー・ヘッドフォン

スピーカーやヘッドフォンは、振動板で電気信号を音波に変えて空中に放射している。この振動板の材料に CNF を使ったスピーカーやヘッドフォンが発売されている。振動板は、その音声再現能力に加え軽量性と高い剛性を併せ持つことが理想とされている。これまで振動板の材料としては、紙、樹脂、金属や、樹脂にカーボンナノチューブを混ぜたものなど多種多様なものが使われてきた。

CNF の軽量・高強度であるという特徴を活かし、さまざまな素材と組み合わせることにより、剛性などの各種条件を最適化することで、強さやしなやかさと軽さを備えた幅広い音域をカバーすることができる振動板が開発された。

- ・空気清浄機

空気清浄機に内蔵されているエアフィルターは、空気中のゴミ、塵埃などを取り除き、空気を正常化する目的で使用されるもので、用途や要求される清浄度によって素材が異なる。このエアフィルターに極少量の CNF を使用することで、ナノサイズの網目が形成され、従来のエアフィルターでは対応が難しかったウィルス、超微細粒子等の捕集が期待できる。

■電子機器材料

電子部品の中には発熱量が大きいものがあるので、CNF の低熱膨張と高強度という特性を活かして基板材料や外装等への応用が考えられている。

- ・リチウムイオン電池

リチウムイオン電池において、正極と負極を絶縁するものとしてセパレーターがあるが、CNF のセパレーターへの応用が考えられている。CNF の表面修飾と細孔制御により、優れた性能を持つセパレーターの開発が進んでいる。

マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) を正極材料に使用するマンガン系リチウムイオン電池は、価格が安い反面、劣化が早いという欠点があるが、セパレーターに CNF 膜を用いて、正極から溶出したマンガンイオンを CNF 膜の表面でキャッチして、負極側に透過できないようにして電池の劣化を遅らせることができる。

- ・太陽電池

現在の太陽電池は光を取り込む透明なガラス等に、透明電極や発電層を積み重ねて作製される。CNF の透明シートの上に、幅約 100 nm の銀ナノワイヤーを塗布することにより、現在の太陽電池に用いられている酸化インジウムスズ (ITO) ガラスと同等の高透明性、高導電性を示す基板の開発が進んでいる。この太陽電池は軽くて折り畳みが可能であり、どこにでも持ち運ぶことが可能である。

- ・有機 EL ディスプレイ

有機 EL (有機エレクトロ・ルミネッセンス) は、発光を伴う物理現象及びその現象を利用した有機発光ダイオードや発光ポリマーとも呼ばれる製品のことをいう。この有機 EL 現象を利用したディスプレイが有機 EL ディスプレイである。CNF の高強度で透明、しかも熱膨張しにくい特徴を活かして、プラスチックを補強した材料を有機 EL ディスプレイの透明基板に利用することが検討されている。

■化粧品

CNF の増粘性やチキソ性を活かして、化粧品への応用の研究開発が行われている。CNF は一般的な天然由来増粘剤 (カルボキシメチルセルロース (CMC) 等) に比べて、低添加領域でも高い構造粘性を発現することに加えて、高いチキソトロピー (チキソ性) を持ち、せん断力が加わると小さい力であっても高粘度のゲル状から流動性の高い液状の性質に変

わる特性がある。そのため、ゲル状でありながらスプレー噴射が可能であり、さらに下向きでスプレーするといった使い方が可能となる。さらに、スプレーした液の液垂れを防ぐことや付着性を向上するなどの効果が期待され、化粧の下地や保湿成分を定着させることができる。また、CNFは水中で他の成分とからんで均一に分散する特徴があり、べたつかず、伸ばしやすく、ダマにならないリキッドのファンデーションや日焼け止めへの応用が考えられる。

カルボキシメチル化セルロースナノファイバー（CM化CNF）を配合した化粧水の販売が開始されている。「CNFを配合することで、保湿性とサラッとした感触が同時に実現している」と発表された。

■日用品

「日用品」とは、生活していくために必要な物である。普通生活雑貨のことを指し、食料品や衣料品などは含めない場合が多い。生活用品などともいう。CNFのもつ増粘性、高強度、担持性等の特性を活かした製品の開発が進み、以下に示す「トイレ掃除シート」、「紙おむつ」、「ボールペン」が既に製品化されている。

・トイレ掃除シート

CNFを用いたトイレ掃除シート、トイレ用ペーパークリーナーが製品化されている。シートの表面の立体的な凹凸加工にCNFを加えることでナノレベルの汚れを捕らえるとともに、表面強度の向上が得られている。

・紙おむつ

CNFを用いた大人用紙おむつが製品化されている。CNFは比表面積が大きく、表面に金属イオンや金属ナノ粒子を高密度に付着させることが容易である特徴を活かし、消臭・抗菌効果のある銀イオンをCNFに大量に保持させたままシート化し、従来製品より高い消臭・抗菌機能を実現している。

・ボールペン

CNFのチキソ性を活かしたボールペンが実用化され、販売されている。CNFを増粘剤としてゲルインクに入れることで、低粘度のインクのようにサラサラとした書き心地でありながら、インク漏れせず、早書きでも擦れたりせず筆記できる。

■塗料

塗料を塗るときに問題となるのが液垂れで、垂直方向のものに塗料を均一に塗るのは容易ではない。CNFには増粘性とチキソ性という特徴があり、塗料にCNFを添加することで、粘度を高くして液垂れを防ぐことができる。また、チキソ性の特徴により、スプレーでの塗装が可能となる。さらに、CNFは高強度という特徴があるため、塗装後の耐摩耗性の向上も期待できる。

塗料には顔料が含まれているが、塗料を長期間保存すると、顔料が沈殿することがある。CNFには分散安定性があり、塗料に分散安定剤として混ぜることにより、塗料の保存性の

改善が期待できる。

■医療用品

CNF は身体への親和性がいいので人工血管や人工軟骨、チキソ性を活かした細胞培養材料、医療器材等への応用で研究が進められている。

・創傷被覆材

傷口を覆うことで傷口の治療を促進する材料の総称を創傷被覆材と呼ぶ。CNF は比表面積が大きく、3次元の網目構造を形成しているため保水性にも優れる。また、透明フィルム化が可能なことで傷口の状態を観察できる。

・義歯床

義歯床とは、義歯を固定する土台であり、歯のない部分の粘膜の上に乗る部分である。CNF の高強度という特徴を活かした義歯床の開発が進んでいる。

・ドラッグデリバリーシステム基材

ドラッグデリバリーシステムとは、薬を体内の必要な部位へ、必要な量、必要な時間に届くように制御する方法である。CNF は比表面積が大きく表面に多くの官能基を持つため、少ない量の CNF に大量の物質を選択的に結合させることができる。CNF から水分を多く含んだ3次元構造のハイドロゲルを作り、このハイドロゲルに薬剤を入れて輸送し、目的の場所でハイドロゲルを収縮させて薬剤を放出する。

■食品容器

CNF のガスバリア性を活かした食品容器の開発が行われている。

・ガスバリアフィルム

CNF は親水性であるため、ポリエチレンやポリプロピレンといった水に強い基材に積層することによって、酸素バリア性を保つフィルムへの応用が考えられている。フィルムは、透明で酸素を通さないため、食品や医薬品等の劣化を防ぎ、有効期限を延長させる高機能包装材料としての利用が期待されている。

・食品容器

酸素を通さないガスバリア性を活かして、CNF を PET フィルムに積層した後で、紙に積層するなどの方法を用いて、紙カップが試作されている。

■食品

CNF は、粘性、保水性、保形性、分散安定性を有するため、食品添加物として使用することで、食品の保水性維持、ひき肉加工品の肉汁保持、加工食品のドリップ防止、触感の改善などの効果が期待できる。

カルボキシメチル化セルロースナノファイバー（CM 化 CNF）を使用したどら焼きが販

売されている。「従来品に比べてふわっと感、しっとり感を実現するとともに、日持ちを伸ばすことに成功した」と発表されている。

■応用製品事例のまとめ

以上のように、分類・整理してきた製品について、CNF を使用している部分、部材等や、CNF の機能、特徴を表Ⅲ-2.2.1.2-42 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-42 CNF 応用製品の概要と事例

製品名	CNF を使用している部分・部材等	CNF の機能・特徴
複合材料		
自動車	外装材及び内装材	軽量・高強度
タイヤ	ゴム	高強度
靴・手袋	靴底のゴム等	軽量・高強度
建材	コンクリートの添加剤	高強度
家電・PC	筐体	軽量・高強度・低熱膨張
家具	接着剤	高強度
卓球ラケット	合板	高強度
バドミントンラケット	フレーム	高強度
電気・電子機器		
携帯用電子機器	透明ディスプレイ等	透明性・高強度・低熱膨張
スピーカー・ヘッドフォン	振動板	軽量・高強度
空気清浄機	エアフィルター	細孔制御
電子機器材料		
リチウムイオン電池	セパレーター	細孔制御
太陽電池	基板	透明性
有機 EL ディスプレイ	基板	透明性・高強度・低熱膨張
化粧品		
リキッドファンデーション・日焼け止め等	増粘剤	増粘性・チキソ性
日用品		
トイレ掃除シート	シートへの配合	高強度
紙おむつ	シート	担持性
ボールペン	インク	増粘性
塗料		
塗料	添加剤	増粘性・チキソ性
医療用品		
創傷被覆材		保水性
義歯床		高強度
ドラッグデリバリーシステム基材		担持性
食品容器・包装		
食品容器	容器	ガスバリア性
ガスバリアフィルム	包装材	ガスバリア性
食品		
食品	添加物	増粘性・保水性

・参考文献

磯貝明 監修, ナノセルロースフォーラム編(2016). ナノセルロースの製造技術と応用展開.

(株) シーエムシー・リサーチ, pp.91-194.

近藤哲男 監修(2013). 機能性セルロース次元材料の開発と応用. (株) シー・エム・シー出

版, pp.25-26, 79-209.

シー・エム・シー出版(2016). セルロースナノファイバー技術資料集. (株) シー・エム・シー出版, pp.179, 239-240.

S&T 出版(2016). セルロースナノファイバーの実用化技術. S&T 出版 (株) , pp.133-198.

技術情報協会(2015). セルロースナノファイバーの調製、分散・複合化と製品応用. (株) 技術情報協会, pp.5-7, 49-50, 201, 460-462.

矢野経済研究所(2017). 2017 年版セルロースナノファイバー市場の展望と戦略. pp.22, 29-37, 57, 83, 92.

ナノセルロースフォーラム編(2015). 図解よくわかるナノセルロース. 日刊工業新聞社, pp.166-189.

ナノセルロースフォーラム編(2017). トコトンやさしいナノセルロースの本. 日刊工業新聞社, pp.86-139.

②暴露シナリオの抽出

②-1 セルロースナノ材料についての暴露シナリオ抽出事例

暴露シナリオを考慮した製品ケースの抽出のために、ナノセルロース応用製品のライフサイクルを対象に暴露シナリオの同定を行った Shatkin & Kim (2015) の報告を参考とした。この報告では、ナノセルロースについて、nano life-cycle risk assessment (NANO LCRA) という手法に基づく解析を行っている。ここで、NANO LCRA は Shatkin らが提案しているナノ材料のライフサイクルリスクアセスメントの手法である。選択した製品についての商業化の前にスクリーニングを行うことを目的としている。NANO LCRA によって、暴露の可能性が高い暴露シナリオを同定し、有害性を評価し、リスクキャラクタライズに必要なデータを評価することで、ナノセルロースの安全性の不確実性を減少させるために必要なデータやギャップを明確化した。データギャップとしての優先度は、1. 乾燥粉体の取り扱いに伴う職業暴露、2. 消費者の製品使用（例、食品に接触する包装物）であったと結論している。

暴露シナリオの作成の手順は以下のとおりである。

<応用製品>

市場調査によりナノセルロース応用製品の可能性として 33 種（包装、紙の強化、建材、柔軟性のある電子材料など）の用途を特定し、そこから LCRA 解析に供する下記の 5 つの応用製品を選択した。

1. バリアフィルム（紙）、2. バリアコーティング（包装）、3. 塗料及び塗料添加剤、4. エアロゲル、5. 化粧品添加物

<ライフサイクル段階>

ライフサイクル段階は、以下の 4 つの段階を設定している。

1. 製造、2. 加工、3. 使用、4. 使用後／廃棄

<レセプター>

暴露の受け手であるレセプターとしては、以下の3つを対象としている。

1. 作業者、2. 消費者、3. 環境

Shatkin らは、応用製品×ライフサイクル段階×レセプター×経路によって 59 のシナリオを作成した。それぞれの暴露シナリオに対し、表Ⅲ-2.2.1.2-43 のランキング基準を適用して、暴露シナリオのリスクのランク付けを行い、リスクのランキングが高い 22 個のシナリオとして、表Ⅲ-2.2.1.2-44 に示すものを挙げている。

表Ⅲ-2.2.1.2-43 において、ハザード (Hazard) という項目はナノ材料が製品や部材に対し強く結合しているか、脱離可能性があるが、もともと乾燥粉体であるかを表しており、排出や移行の強さを示す指標と思われる（いわゆる、毒性や有害性を示す際の”ハザード”という用語とは意味が異なるので注意が必要である）。規模 (Magnitude) は製品や部材中のナノ材料の含有率を意味している。可能性 (Likelihood) はナノ材料を含む製品や部材との接触の仕方、意図的か非意図的か直接接触するかなどを表している。頻度 (Frequency) は暴露事象の頻度である。

表Ⅲ-2.2.1.2-43 ハザードと暴露のランキング基準

	ハザード (Hazard)	規模 (Magnitude)	可能性 (Likelihood)	頻度 (Frequency)
低	基板中に強く結合した状態	ナノ材料の含有率が 1%より大きい成形品へのもの	直接接触	不定期 - 年に 10 回未満の暴露
中	潜在的に基板から剥離可能な状態	材料への暴露が > 1% ~ < 10%	非意図的 (使い方によっては暴露可能性がある)	偶発的 - 年に 10 ~ 50 回
高	粉末形態の乾燥粒子/直接接触暴露	材料への暴露が、10%以上の混合物へのもの	意図的 (通常の使用中に繰り返し暴露する)	通常 - 年に 50 回以上

出典：Shatkin & Kim (2015)

表Ⅲ-2.2.1.2-44 NANO LCRA 分析によって抽出されたリスクランキングの高いシナリオ

シナリオの説明	ライフサイクル段階	可能性のあるハザード	レセプター	暴露経路	ハザード	規模	可能性	頻度	総合点
物質の乾燥処理の際の、施設の従業員による事故的な吸入	製造	NC 粒子の吸入	作業員	吸入	3	3	2	3	11
乾燥したナノセルロースからフィルム製品を製造する際の、吸入による施設従業員との接触	加工	NC 粒子の吸入	作業員	吸入	3	3	2	3	11
乾燥した NC 材料と他の材料との混合の際の、従業員による製品及び粉末の吸入	加工	NC 粒子との吸入	作業員	吸入	3	3	2	3	11
施設従業員が NC 粒子に接触したり、空気中の NC 粒子による偶発的な吸入	加工	NC 粒子との吸入	作業員	吸入	3	3	2	3	11
排水を介した環境への放出	使用後/廃棄	水環境に及ぼす物理的影響	環境	環境	2	2	3	3	10
埋立地での分解	使用後/廃棄	NC 粒子の分解	環境	環境	2	2	2	3	9
格納された NC が不安定になり、爆発する	加工	NC 粒子/エネルギー放出	作業員	直接	3	3	2	1	9
リサイクル施設で紙を裁断したもの（乾燥したもの）。吸入による施設従業員との偶然の接触	使用後/廃棄	NC 粒子とマトリックスの吸入	作業員	吸入	2	2	2	3	9
生分解させるために埋立処分された物質。環境との意図的な接触	使用後/廃棄	NC 粒子との環境接触	環境	環境	1	2	3	3	9
スプレー使用、偶発吸入	使用	マトリックス中の湿った NC の吸入	消費者	吸入	2	3	2	2	9
食品への移行; 消費者による NC 粒子の摂取	使用	マトリックス中の NC 粒子の摂取	消費者	経口	2	2	2	3	9
製品製造のための湿った NC 材料の他の材料との混合	加工	NC 粒子との皮膚接触	作業員	経皮	1	3	2	3	9
消費者の皮膚への化粧品の塗布	使用	粉末としてのマトリックス中 NC の吸入	消費者	吸入	2	2	2	3	9
住宅下水道への排水	使用後/廃棄	NC 粒子の分解	環境	環境	2	2	2	3	9
生産中、製造現場での偶発的な酸流出、施設従業員との偶発的な皮膚接触	製造	酸	作業員	経皮	3	3	1	1	8
リサイクル施設でのパルプ化された湿った紙; 施設従業員との偶発的な皮膚接触	使用後/廃棄	マトリックス中の NC 粒子との皮膚接触	作業員	経皮	2	1	2	3	8
液体 NC を使用した塗料の製造。施設従業員と吸入による接触	加工	肺中への NC 粒子による潜在的な内部暴露の可能性	作業員	吸入	2	2	2	2	8
石油系プラスチック材料として廃棄され、リサイクルセンターに送られ、プラスチック製品粒子として処理される際の工場従業員による吸入	使用後/廃棄	マトリックス中の NC 粒子の吸入	作業員	吸入	2	2	2	2	8
ビル火災	使用後/廃棄	燃焼した物質、NC を含む煙/排気、燃焼した NC からの蒸気	作業員	吸入	2	3	2	1	8
生分解性製品の長期使用	使用後/廃棄	NC 粒子の分解	環境	環境	2	2	2	2	8
湿った塗料やドライチップ/ダストを子供が食べる	使用	マトリックス中の湿った NC の摂取	消費者	経口	2	2	2	2	8
解体時、作業員が吸入する空気中の粉塵/粒子	使用後/廃棄	浮遊した乾燥した NC 粒子の吸入	作業員	吸入	2	2	2	2	8

注) NC はナノセルロースの略

出典 : Shatkin & Kim (2015) を一部改変

Shatkin らが行ったナノセルロースに対する暴露シナリオの抽出とランキング結果を考察してみる。まず、選択された5つの応用製品の網羅性、具体性が不十分であると思われる。1. バリアフィルム（紙）、2. バリア塗装（包装）、3. 塗料及び塗料添加剤、4. エアロゲル（断熱材）、5. 化粧品原料、という対象は偏りがあるのではないかと考える。また、対象が部材にとどまっており具体的な製品ではないことが挙げられる。

また、Shatkin らは、暴露シナリオの抽出・ランキングにおいて、「酸への接触」や「爆発」など化学物質リスクの枠からはみ出す事象も対象としている。作業員、消費者、環境暴露を同列に扱いランキングするのは無理があるように思われる。また、ランキング指標（表Ⅲ-2.2.1.2-43）を見ると、これらでランク付けしているのは暴露量（人や生物の摂取量）ではなく排出量に相当していると思われる。

これらのことから、本事業では、網羅性のある具体的な応用製品について製品ケースとしてとりあげ、労働者、消費者、環境暴露は同列に並べることはせず別々に評価する方針とした。また、可能ならば排出量だけでなく暴露量を定量的に評価することも試みた。

②-2 消費者製品に含まれるナノ材料暴露評価事例

デンマーク環境保護庁（2015）は、「消費者製品に含まれるナノ材料暴露評価報告書」をまとめている。本報告書は、ナノセルロースを用いた製品を対象としていないが、消費者製品に含まれたナノ材料の暴露評価の方法は参考になると考えられる。本報告書が暴露評価の対象とした製品群と、それら製品に含有するナノ材料を表Ⅲ-2.2.1.2-45 に示す。表Ⅲ-2.2.1.2-45 から、ナノ材料としては、金属、セラミックス、ナノ炭素材料が多いことが分かる。

表Ⅲ-2.2.1.2-45 暴露評価対象とした 12 種の製品群

製品の種類	製品に含有するナノ材料
食品と飲料	銀, 白金, パラジウム, 金
化粧品	銀, 金, 白金, フラーレン類, ナノペプチド, 酸化ケイ素, 酸化亜鉛, 二酸化チタン, 過酸化カルシウム, 銅, 銅ペプチド, カーボンブラック
洗浄剤	銀, 二酸化チタン, ケイ酸, ミセル
コーティング/含浸	銀, 二酸化チタン, 二酸化ケイ素, テフロン
メンテナンス製品(車、ボート用)	銀, 二酸化チタン, 二酸化ケイ素, 過酸化カルシウム, 酸化アルミニウム, ナノホウ素, ナノセラミックス, カーボンナノチューブ
衣料品	銀, 二酸化チタン, 竹炭, テフロン
建築材料	銀, 二酸化チタン, 二酸化ケイ素
医療機器	銀, 銅, シリケート, ジルコニア
空気清浄機	銀, 二酸化チタン, 活性炭, 植物油脂肪酸, 植物油の植物抽出物
燃料及び潤滑油添加剤	金, 酸化セリウム, 二硫化タングステン
電子デバイス/製品	銀, 金, 過酸化カルシウム, 酸化亜鉛
家電製品	銀, 鉄, 炭素

出典：デンマーク環境保護庁（2015）

彼らは、12 の製品群を対象として、具体的な製品に対する暴露シナリオと暴露経路について表Ⅲ-2.2.1.2-46 に示すような形で整理している。表Ⅲ-2.2.1.2-46 に示された製品には、CNF を含有する可能性のある製品も多く含まれているため、CNF 応用製品の暴露評価においても本報告書での手法が参考になるとと思われる。

表Ⅲ-2.2.1.2-46 ナノ材料を含む消費者製品について抽出された暴露シナリオ

	No.	製品	暴露シナリオ	経口	経皮	吸入	眼
食品と飲料	1	チューインガム	噛む	○	×	×	×
	2	種々の食品アイテム	種々の食品アイテムからの摂取	○	×	×	×
	3	サプリメント(液体)	サプリメントからの摂取	○	×	×	×
	4	食品容器	食品容器から食品への移行を通じた摂取	△	△	△	△
化粧品	5	日焼け止め(ローション)	皮膚及び唇への塗布	○	○	×	△
	6	日焼け止め(スプレー)	同上	○	○	△	△
	7	マスカラ	1日2回使用	×	○	×	○
	8	口紅(日焼け止め)	1日2-6回使用	○	○	×	×
	9	フェースパウダー	ブラシを使った顔面への塗布	○	○	○	○
表面処理剤/塗料	10	塗料	ローラー塗装、下塗り塗装	△	○	○	△
	11	塗料(スプレー)	表面のスプレー塗装	△	○	○	△
	12	表面コーティング(缶スプレー)	製品表面の含浸塗装	△	○	○	△
空気清浄機	13	空気清浄機	室内空気のフィルタによるろ過	△	△	△	△
洗浄剤	14	殺菌剤(ポンプスプレー)	成型品や表面への噴霧	△	○	○	△
	15	殺菌剤(缶スプレー)	繊維製品への噴霧	△	○	○	△
衣料品	16	Tシャツ	布地から汗への移行による暴露	○	○	△	△
建築材料	17	セメント	自宅、私道の修繕	×	○	○	△
医療	18	創傷被覆材	創傷被覆材の皮膚適用による移行	×	○	×	×
用品	19	歯科被せ物・詰め物	歯科器具による成型、フィッティング	△	△	○	△
複合材料	20	ゴルフクラブ	シャフトの調整、使用による摩耗、断裂	△	△	△	△

○：暴露量を算出したもの

△：暴露はありうるが非常に小さいかデータ不足により定量不可

×：暴露経路とみなされない

出典：デンマーク環境保護庁(2015)

②-3 製品ケースについての暴露シナリオ

前項までに、種々の CNF 応用製品についての製品種類、機能、用途（部材）、使用方法について抽出したうえで、既往研究における CNF 応用製品の暴露シナリオおよび消費者製品に含まれるナノ材料の暴露評価事例を考察した。そのうえで、表Ⅲ-2.2.1.2-47 に CNF の代表的な応用製品に対して想定される使用段階での暴露経路を示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-47 CNF 応用製品の種類と使用段階での暴露経路の推定

製品分類 項目	製品名	成形 品	混 合 物	暴露経路			特記事項
				吸入	経皮	経口	
複合材料	自動車	✓	—	△	△	△	屋外使用での劣化・摩耗による環境経由暴露の可能性
	タイヤ	✓	—	△	△	△	同上
	靴、手袋	✓	—				
	建材（エアロゲル）	✓	—	△	△	△	
	建材（セメント）	✓	—	○	○	△	屋外使用での劣化・摩耗による環境経由暴露の可能性
	家電、PC	✓	—	X	△	X	
	家具	✓	—	X	△	X	
電気・電 子機器	携帯用電子機器	✓	—	X	X	X	内部部品のため暴露なし
	スピーカー・ヘッド フォン	✓	—	X	X	X	同上
	空気清浄機	✓	—	X	○	X	フィルタからの脱離
電子機器 材料	リチウムイオン電池	✓	—	X	X	X	内部部品のため暴露なし
	太陽電池	✓	—	X	X	X	同上
	有機 EL ディスプレ イ	✓	—	X	X	X	同上
化粧品	リキッドファンデー ション	—	✓	X	○	○	意図的な暴露
	日焼け止め	—	✓	(○)	○	○	意図的な暴露、括弧はスプレ ーの場合
日用品	トイレ掃除シート	✓	—	X	○	△	
	紙おむつ	✓	—	X	○	△	
	ボールペン	—	✓	X	○	X	
塗料	塗料	—	✓	(○)	○	X	括弧はスプレーの場合
医療用品	創傷被覆材	✓	—	X	○	X	
	義歯床	✓	—		△	○	
	ドラッグデリバリー システム基材	✓	—		○		
食品容 器・包装	ガスバリアフィルム	✓	—	X	△	○	食品への移行による経口暴露
	食品容器	✓	—	X	△	○	食品への移行による経口暴露
食品	食品	—	✓	△	△	○	意図的な暴露

✓：該当。○＝暴露量推定の検討が必要であると思われるもの。△＝暴露量が非常に小さいと思われるもの、

×＝暴露経路とみなされないもの

個々の製品について想定される使用段階での定性的な暴露シナリオは表Ⅲ-2.2.1.2-47 に示すとおりだが、定量的な暴露量推定を行うことは、入手可能な情報が少なく困難である。製品を大きく成形品と混合物に分類し、それぞれに対しライフサイクル段階別の暴露シナリオにおける要点を表Ⅲ-2.2.1.2-48 のように整理した。

表Ⅲ-2.2.1.2-48 応用製品種別とライフサイクル段階別の暴露シナリオにおける要点

ライフサイクル	製造段階	使用段階	廃棄段階
レセプター	作業員	消費者	環境
複合材料など (成形品)	乾燥粉体、スラリー、 複合材製造プロセス	CNF 複合材の劣化摩耗	CNF 複合材原料の生分解
塗料、化粧品など (混合物)	乾燥粉体、スラリー	製品使用時の暴露	代表的な CNF の生分解

以降では、前節で得られた応用製品に関する情報を用いながら、代表的な製品ケースとして自動車、化粧品、容器・包装について潜在的な暴露の程度を見積もるために CNF 使用量を推定した。また、一部製品について暴露濃度、暴露量などの検討を行った。自動車は CNF 使用量が多い代表的な長期使用製品として、化粧品は消費者への直接暴露が予想される代表的な製品として、容器・包装材は廃棄後の環境への影響に関心が高い製品として、解析対象に選択した。

【自動車】

自動車に用いられる CNF はプラスチックやゴムとの複合材料である。複合材料中の CNF は、母材であるプラスチック樹脂やゴム等と強固に結合した状態で製品となっている。したがって、使用時の暴露経路として考えられるのは、劣化や摩耗により CNF が母材から脱離したものが、吸入、経皮、及び経口経路により人が暴露するケースに限られると考えられる。

ここでは、自動車の CNF 使用量の推定と、自動車廃棄段階における作業環境での暴露の最大濃度の推定を行った。

<自動車への CNF 使用量推定>

2018 年の自動車生産台数（日本自動車工業会 2019）にもとづき、内装及び外板に用いられる CNF 量を推定した。推定には、三菱化学テクノロジーサーチ（2014）で報告されている推定方法を援用した。推定において、全ての自動車に CNF 含有部品（内装、外板）が使用されると仮定し、CNF 年間使用量は、内装中 CNF 使用量と外板中 CNF 使用量を合計したものとした。

三菱化学テクノロジーサーチ（2014）の報告では、自動車部品へ適用された場合の市場規模の試算として、CNF による自動車の軽量化のケースが想定されている。その中で、[1]自動車の内装及び部品と[2]自動車の外板の 2 種類のケースが試算されており、本研究でもその 2 種類を想定し、下記のように CNF 使用量を推定した。

[1] 内装中 CNF 使用量 (t/年)

=自動車生産台数 (台) × 1 台あたり樹脂使用量 (t/台)
×樹脂中フィラー比率 (%) ×比重換算 (-) ×CNF 使用製品割合 (10%、30%、50%)

[2] 外板中 CNF 使用量 (t/年)

=自動車生産台数 (台) ×1 台あたり外板使用量 (t/台)
×樹脂中 CNF 比率 (%) ×比重換算 (-) ×CNF 使用製品割合 (10%、30%、50%)

CNF 年間使用量 = [1]内装中 CNF 使用量 + [2]外板中 CNF 使用量

[1]に代入する数値については、自動車生産台数は2018年の統計(日本自動車工業会2019)より9,729,594台とした。つぎに表Ⅲ-2.2.1.2-49より車両1台(1,500kg)あたりの樹脂使用量は180kg/台と設定した。次に、表Ⅲ-2.2.1.2-50より、CNFで代替可能と想定されるポリプロピレン-タルク複合素材(PP(Talc))が61.2kg/台、ポリアミド(PA)が7.2kg/台であることから、車両1台あたりのCNF代替可能樹脂使用量(t/台)は68.4kg/台と設定した。そのうち約14%がフィラー(Talc、ガラス繊維)であり(三菱化学テクノロジーサーチ2014)、樹脂中フィラー比率(%)を14%とした。比重は、Talc 2.5、ガラス繊維 2.7、CNF繊維 1.5(三菱化学テクノロジーサーチ2014)として比重を換算した。最後にCNF使用製品割合(代替される割合)を10%、30%、50%とした。

その結果、内装に用いられるCNF量は、CNF使用製品割合が10%の場合で5,485t/年、30%の場合で16,455t/年、50%の場合で27,425t/年と推定された。

表Ⅲ-2.2.1.2-49 自動車車両1台あたりの材料使用量と構成比

材料	構成比[%]	重量[kg]
鉄	60	900
樹脂	12	180
ゴム	7	105
非鉄	14	210
その他	9	135

出典：三菱化学テクノロジーサーチ(2014)

表Ⅲ-2.2.1.2-50 車両1台あたりの樹脂材料構成

樹脂材料	構成比[%]	重量[kg]
PP	25	45
PP (Talc)	34	61.2
PA	4	7.2
PUR	13	23.4
PE	6	10.8
ABS	5	9
その他	13	23.4

出典：三菱化学テクノリサーチ（2014）

次に[2]に代入する数値について、自動車生産台数は、[1]と同様に 9,729,594 台（日本自動車工業会 2019）とした。表Ⅲ-2.2.1.2-49 より車両1台（1,500kg）あたりの鉄量は 900 kg/台であるが、鋼板の 20%（180 kg）が外板用途であることから（三菱化学テクノリサーチ 2014）、180 kg/台が外板使用量と設定した。CNF 強化 PP は、構成比が PP 90%と CNF 10%と考え、樹脂中の CNF 比率は 10%とした。比重は、PP が 0.9、CNF が 1.5、鋼板が 7.8 であるので、樹脂構成比率に基づき、CNF 強化 PP の比重を 0.96 と設定して比重換算した。最後に CNF 使用製品割合を 10%、30%、50%とした。

その結果、外板に用いられる CNF 量は、CNF 使用製品割合が 10%の場合で 2,155 t/年、30%の場合で 6,466 t/年、50%の場合で 10,777 t/年と推定された。

以上より、表Ⅲ-2.2.1.2-51 に自動車に用いられる CNF 量推定結果を示す。自動車への CNF 使用量は約 8,000~40,000 t/年と推定された。ただし、CNF は製品マトリクス樹脂中に固定化されており、摩擦等の可能性を考慮しても、環境中への放出や暴露の可能性は極めて低いと考えられる（中西準子編 2011）。

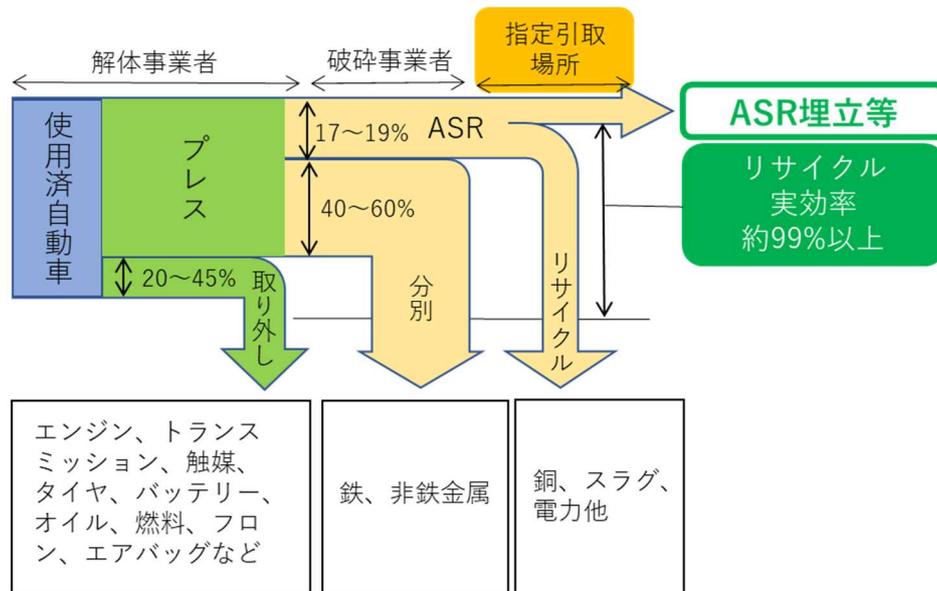
表Ⅲ-2.2.1.2-51 CNF 使用量推定結果 [t/年]

品目	CNF 使用製品割合		
	10%	30%	50%
[1]内装・部品	5,485	16,455	27,425
[2]外板	2,155	6,466	10,777
合計	7,640	22,921	38,202

<廃棄段階における自動車からの CNF 排出量と暴露の最大値の推定>

次に、自動車の廃棄段階における CNF 量を推定し、作業環境中の CNF 最大濃度を推定した。

一般的な自動車のリサイクルは、図Ⅲ-2.2.1.2-106 に示すように最終ユーザーから解体事業者、破碎事業者を経て、さまざまな機能部品、有用金属の約 8 割（重量比）が資源として回収される。最終的には破碎業者での資源回収後に残った 2 割弱の ASR（Automobile Shredder Residue：自動車破碎残渣）を適正処理することで、車両全体の 9 割以上が再資源化される（豊通りサイクル株式会社 2020）。



図Ⅲ-2.2.1.2-106 一般的な自動車リサイクルの流れと使用済自動車の構成（重量％）
（豊通リサイクル株式会社（2020）を参考に改編）

そこで、2017年度自動車引き取り台数 2,980,817 台（経済産業省自動車課&環境省リサイクル推進室 2018）に基づいて ASR 量を推定した。つづいて、自動車の内装及び外板に含まれる CNF の 2 割程度が ASR に含有されると仮定して、CNF 量を以下の式で推定した。

$$\begin{aligned}
 & \text{ASR として処理される CNF 量 (t/年)} \\
 & = \text{ひきとり台数 (台/年)} \times 1 \text{ 台あたり CNF 使用量 (t/台)} \\
 & \quad \times \text{ASR 比率 (-)} \times \text{CNF 使用製品割合 (10\%、30\%、50\%)}
 \end{aligned}$$

推定結果を表Ⅲ-2.2.1.2-52 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-52 ASR として処理される CNF 量推定結果 [t/年]

CNF 使用製品割合	10%	30%	50%
CNF 量	469	1,407	2,346

廃棄自動車中に含まれる CNF が廃棄処理中に飛散、暴露する可能性について、中西 (2011) の方法にもとづき暴露の最大濃度を見積もった。廃棄自動車を解体する作業環境中の吸入性粉塵濃度は 2 mg/m^3 以下で管理され（日本産業衛生学会 2019）、CNF 含有樹脂を使った車は、廃棄車両全体の 10%、30%、50% と想定した。また、自動車の部材として用いられた CNF は、廃棄時にシュレッダー処理されて他の自動車や部材と均一に混合され、その比率が吸入性粉塵の構成に反映されると仮定した。下記の式に基づいて、作業環境中の CNF 最大濃度を推定した。結果を表Ⅲ-2.2.1.2-53 に示す。

$$\begin{aligned}
& \text{作業環境中の CNF 最大濃度 (mg/m}^3\text{)} \\
& = \text{吸入性粉塵の管理濃度 (mg/m}^3\text{)} \\
& \quad \times \text{自動車 1 台あたり CNF 使用量 (kg/台) / 自動車 1 台重量 (kg/台)} \\
& \quad \times \text{CNF 使用自動車割合 (一)} \\
& = 2 \text{ mg/m}^3 \times 7.7 \text{ kg/1,500 kg} \times \text{CNF 使用自動車割合 (10\%、30\%、50\%)}
\end{aligned}$$

表Ⅲ-2.2.1.2-53 作業環境中 CNF 濃度推定結果 [μg/m³]

CNF 使用製品割合	10%	30%	50%
CNF 濃度	1.0	3.1	5.1

自動車部品に使用された CNF が、シュレッダー処理時にほかの自動車の部品とともに裁断・均一に混合されて、その比率が吸入性粉塵の構成にも反映されると仮定すると、吸入性粉塵の管理濃度相当での CNF への暴露濃度は CNF を使用する自動車の割合により、1.0～5.1 μg/m³ と計算される。ただし、この濃度は、空気中に CNF が単独で浮遊しているというよりも、複合材のマトリクス樹脂と結合したり、ほかのパーツ由来の粒子との凝集体を形成したりしていると考えられる。

【化粧品】

化粧品は基本的に混合物であると考えられるが、シート状のものなど成形品に含まれる場合もある。化粧品の CNF は多くの場合、液体状やゲル状の状態が存在する。使用時の暴露経路は、直接、スプレーや人の肌へ塗るなどの行為により、吸入、経皮、及び経口暴露が考えられるが、最も主要な経路として考えられるのは経皮暴露である。

ここでは、まず、CNF が化粧品に用いられた場合の使用量を推定した。次に、消費者製品暴露評価ツールを用いて CNF が化粧品スプレーに用いられた場合の吸入暴露量を推定した。また、CNF 含有化粧品の経皮暴露について考察した。

<化粧品への CNF 使用量推定>

2017 年の化粧品の製品出荷量（経済産業省 2017）に基づき、化粧品への CNF 使用量を推定した。製品出荷量には容器・包装部分も含まれており、安全側の推定になっている。CNF が使用される化粧品の品目として、化粧水、美容液、ファンデーション、日焼け止めを仮定した。CNF 使用量は下記の式で求められる。

$$\begin{aligned}
& \text{化粧品への CNF 使用量 (kg/年)} \\
& = \text{化粧品の製品出荷量 (kg/年)} \times \text{CNF 含有率 (\%)} \times \text{CNF 使用製品割合 (10\%、30\%、50\%)}
\end{aligned}$$

2017 年の化粧品の製品出荷量は 41,475,694 kg、CNF 含有率は展示会でのヒアリングなどから 0.5%と設定した。CNF 使用製品割合を 10%、30%、50%と仮定した。推定結果を表Ⅲ-2.2.1.2-54 に示す。化粧品への CNF 使用量は 20～100 t/年程度と推定された。

表Ⅲ-2.2.1.2-54 化粧品に含まれる CNF 量推定結果 [kg/年]

品目	CNF 使用製品割合		
	10%	30%	50%
化粧品	13,779	41,337	68,894
美容液	2,623	7,869	13,115
ファンデーション	1,423	4,269	7,116
日焼け止め及び日焼け用化粧品	2,913	8,739	14,565
合計	20,738	62,214	103,689

<CNF 含有化粧品スプレーからの暴露量推定>

CNF を含有した化粧品スプレーは製品化されていないため、暴露量に影響の大きい変数や仮定について知見を得ることを目的に、消費者製品暴露評価モデルを用いて CNF 含有スプレー使用時の吸入暴露量を推定した。

暴露評価モデルは、欧州化学物質生態毒性センターによる ECETOC-TRA、産業技術総合研究所が開発した室内製品暴露評価ツール AIST-ICET、オランダ国立公衆衛生環境研究所 (RIVM) が開発した ConsExpo-nano の 3 種とした。3 つのモデルの比較を可能とするため、共通化が可能な変数については共通設定とし、各モデルの機能に関する変数は独自のものを設定した。変数はできる限りモデルのデフォルト値を使用した。

■基本的な暴露シナリオ

製品使用（噴霧速度、噴霧時間、使用頻度）、部屋体積、人（体重、呼吸量、暴露時間）に関するパラメータは共通する値を設定した（表Ⅲ-2.2.1.2-55）。対象スプレー種別は、ConsExpo において化粧品としてのデフォルト値が与えられているデオドラントスプレー（缶）とオードトワレスプレー（ポンプ式）の 2 種類とした。部屋の換気回数は ECETOC 以外の 2 モデルでは 2 回/日とし、ECETOC では換気率に関連した「希釈率」を 0.86 と設定した。ECETOC では化粧品スプレーについての推定式が与えられていないため、「空気清浄剤（Air care products）スプレー」の推定式を使用した。

表Ⅲ-2.2.1.2-55 化粧品スプレーからの暴露量推定のための暴露シナリオ

変数名	単位	スプレー製品	
		デオドラント (缶)	オードトワレ (ポンプ式)
噴霧速度	g/秒	0.45	0.1
噴霧時間	秒	10.2	4.8
暴露時間	分	18	
化学物質比率	%	0.5	
使用頻度	回/日	4	
部屋体積	m ³	20	
体重	kg	60	
呼吸率	m ³ /h	1.37	

■エアロゾル粒径に関する設定

スプレーから噴霧されるエアロゾルの粒径に関して、ConsExpo で設定した対数正規分布（中央値、変動係数、最大値）及び浮遊割合（新、旧）、スケール係数（いずれもデフォルト値）を表Ⅲ-2.2.1.2-56 に示す。浮遊割合とはエアロゾルのうち気中に浮遊する割合、スケール係数とは粒径 22.5 μm 以下の粒子の割合を意味する。ここで対数正規分布は 22.5 μm 以下の粒径分布についてフィッティングした係数である。浮遊割合（新）は浮遊割合（旧）とスケール係数の積である。ICET では、浮遊割合は ConsExpo の浮遊割合（旧）の値を設定し、10 μm 以下の粒子割合は表Ⅲ-2.2.1.2-56 で示した ConsExpo のスケール係数と分布パラメータから算出し設定した。

■クラウドに関する設定

クラウドとはスプレーを人に向けて噴霧したときに生じる噴霧者周辺の高濃度領域のことであり、ICET、ConsExpo では考慮される。両モデルでのクラウド初期体積を表Ⅲ-2.2.1.2-56 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-56 エアロゾル粒径とクラウドについての設定値

変数名	設定値など	
	デオドラント (缶)	オードトワレ (ポンプ式)
ConsExpo における粒径分布に関する変数		
中央値[μm]	8.3	2.7
変動係数	0.84	0.73
最大粒径[μm]	10	
浮遊割合 (旧)	1	0.2
浮遊割合 (新)	0.9	0.02
スケール係数	0.9	0.1
ICET における粒径分布に関する変数		
10 μm 以下の粒子割合[%]	53	9.6
クラウドに関する変数		
初期体積[m ³]	0.0625	

■CNF 含有化粧品スプレーからの暴露量推定結果と考察

2 種のスプレー製品に対し 3 つのモデルで推定された吸入暴露量を表Ⅲ-2.2.1.2-57 に示す。缶スプレーの方がポンプ式よりも暴露量が大きかった。缶スプレーでは 3 つのモデルでの推定値は近い値を示したが、ポンプ式では ICET、ConsExpo での推定値は ECETOC のそれを大きく下回った。

表Ⅲ-2.2.1.2-57 3つのモデルによる推定吸入暴露量 [μg/kg/day]

スプレー製品	ECETOC	ICET	ConsExpo
デオドラント（缶）	23	37	15
オードトワレ（ポンプ式）	2.4	0.086	0.063

推定暴露量に影響を及ぼす主要要素として、噴霧量、換気率、粒径、クラウドが考えられる。粒径については ICET と ConsExpo では吸入可能性が小さい 10 μm 以上の粒子は暴露に寄与しないと仮定している。また重力沈降によっても大きな粒子の暴露は小さいと推定される。ポンプ式スプレーではエアロゾル粒径が比較的大きいため、粒径を考慮した ICET、ConsExpo での推定暴露量が ECETOC のそれを大きく下回ったものと考えられる。一方、缶スプレーでは 3 モデルの暴露量に大きな差はなかった。これは ICET と ConsExpo において、粒径によって暴露量が小さくなる効果と、逆にクラウドによって大きくなる効果が、互いに打ち消しあったものと定性的には考えられる。化粧品スプレー製品からの推定暴露量にはクラウドとエアロゾル粒径が大きな影響を与え、特にエアロゾル粒径はスプレーの型式により大きく異なることが示唆された。

<CNF 含有化粧品の経皮暴露についての考察>

CNF 含有化粧品の経皮暴露は、化粧品の使用によって人の皮膚表面に CNF が付着する段階と皮膚表面から体内に CNF が吸収する段階に分けられる。CNF が付着する段階について、本 NEDO 委託事業で実施した皮膚刺激性試験の結果は陰性であった（研究開発項目 1)-3 「CNF の皮膚透過性試験手法の開発」。また、化粧品からの皮膚表面に付着する段階での暴露量は、製品の使用頻度、使用量などが決まれば比較的容易に求められる。

一方、皮膚表面に付着した CNF は、研究項目 1)-3 での皮膚透過性試験によって得られた知見からは、体内には吸収しないことが示唆された。ここでは、物性を用いた皮膚透過係数の推定式によって CNF の皮膚吸収について考察した結果を示す。

図Ⅲ-2.2.1.2-107 に各種物質の皮膚透過係数の実測値（Uchida et al. 2015; Anderson et al. 1988）とモデル推定値との比較を示す。実測値の対象物質は、メチルパラベン、n-アミノ安息香酸エチル、エチルパラベン、n-アミノ安息香酸プロピル、プロピルパラベン、一硝酸イソソルビド、n-アミノ安息香酸ブチル、カフェイン、ブチルパラベン、アミノピリン、二硝酸イソソルビド、スクロースであり、皮膚はヒト皮膚、ラット皮膚、人工膜（Strat-M）を対象としている。皮膚透過係数の推定式としては、Ten Berge の式（図Ⅲ-2.2.1.2-108）

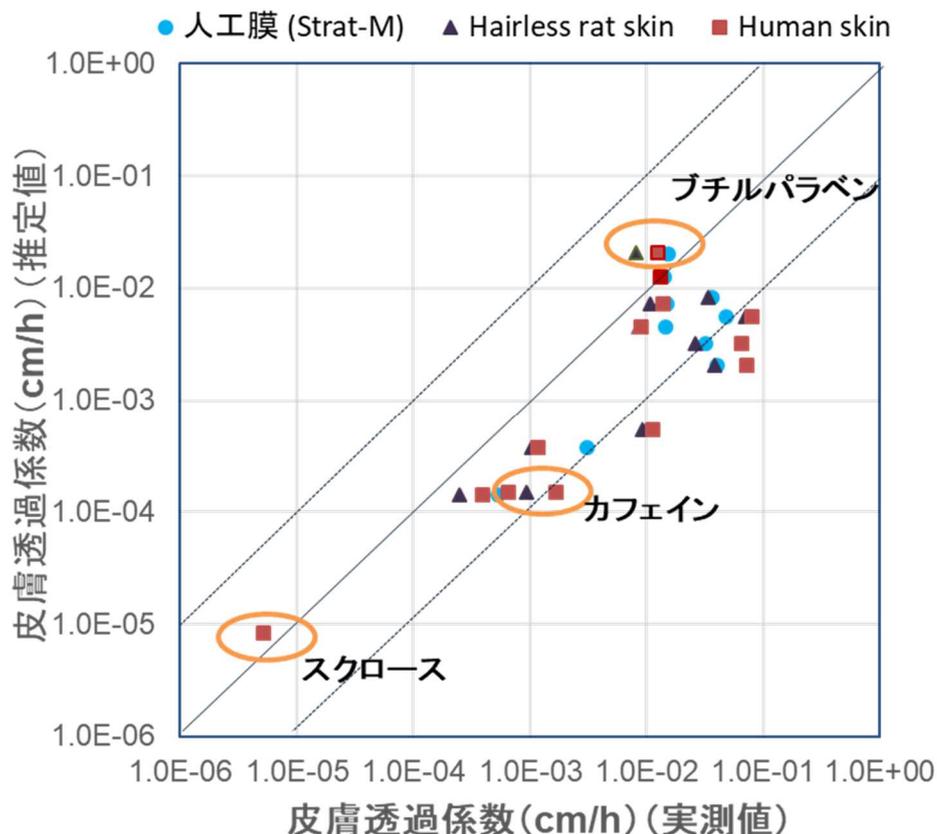
（Wilschut et al. 1995）を用いた。この推定式は皮膚の角質層を透過することを仮定している。図Ⅲ-2.2.1.2-107 からは各種物質の皮膚透過係数の実測値（文献値）は、モデル推定値 1/10～10 以内で一致しているものが多いことから、モデル推定は各種物質の皮膚透過性評価に適用可能であることがわかる。

図Ⅲ-2.2.1.2-108 の皮膚透過係数推定式の形からもわかるが、一般に皮膚透過係数は分子量の増加に伴い低下し、分子量が 500 以上では著しく低下すること（Bos & Meinardi 2000）、オクタノール水分配係数が小さい（水へ溶けやすい）ほど低下すること（Potts & Guy 1992）が知られている。

図III-2.2.1.2-107 に示したスクロース（分子量：342）の皮膚透過係数実測値は 5.2×10^{-6} (cm/h) であり、皮膚を透過しないとみなされる値（非透過係数： 3.6×10^{-6} cm/h）よりも僅かに大きい程度である。ここで非透過係数は、角層の剥がれ落ちる速度よりも透過係数が小さければ皮膚を透過できない（杉林 2007）という考え方で推定している。

スクロースはセルロースナノファイバーと同じ糖類（グルコースユニットが2つ）であること、セルロースナノファイバーは非常に多くのグルコースが連なる多糖であり、最低でも分子量は 1,000 程度以上あるとすれば、CNF が健常皮膚の角質を経由して透過することは考えにくい。ただし付属器官（毛包／汗腺、脂腺）を介した細孔膜部分への侵入や、傷、ひび割れにより皮膚の角質層が剥がれ落ちている部分からの侵入については、別途検討が必要と思われる。また、物性を用いた透過係数推定による定量的な考察を行うには、CNF の物性データ（オクタノール水分配係数、分子量分布）の取得が必要である。

ここでは、水を媒体とした CNF 溶液の皮膚透過性を検討したが、化粧品には各主成分が含まれており、化粧品に含有する親油性の溶媒が皮膚角質に影響を与え皮膚透過速度が変化する可能性が指摘されている（藤井 2015）。具体的な製品の暴露評価を考える場合には、この点に関しても検討が必要である。



図III-2.2.1.2-107 各種物質の皮膚透過係数の実測値（文献値）とモデル推定値との比較

$$P_d = \frac{1}{\frac{1}{P_{psc} + P_{pol}} + \frac{1}{P_{aq}}}$$

$$\log P_{psc} = -1.326 + 0.6097 \log(K_{ow}) - 0.1786 MW^{0.5}$$

$$P_{pol} = \frac{0.0001519}{\sqrt{MW}}$$

$$P_{aq} = \frac{2.5}{\sqrt{MW}}$$

P_d : 皮膚透過係数(cm/h)
 P_{psc} : 角質層の脂質部分の透過係数(cm/h)
 P_{pol} : 角質層の蛋白質部分の透過係数(cm/h)
 P_{aq} : 湿潤表皮の透過係数(cm/h)
 K_{ow} : オクタノール-水分配係数 (-)
 MW : 分子量(g/mol)

図Ⅲ-2.2.1.2-108 皮膚透過速度推定式 (Ten Berge の式)

出典：Wilschut et al. (1995)

【容器包装プラスチック】

2018年のプラスチック出荷量（経済産業省 2018）に基づき、容器包装プラスチック用途へのCNF使用量を下記の考え方で推定した。

容器包装プラスチックへのCNF使用量（t/年）

= 容器包装プラスチック（全体）出荷量（t/年）×容器包装比率（-）
 ×CNF含有率（%）×CNF使用製品割合（10%、30%、50%）

プラスチック出荷量全体では、容器包装プラスチック用途以外のプラスチックが含まれてしまうため、プラスチック製品の区分のうち、フィルム、シート、容器、発泡製品、その他の出荷量合計を容器包装プラスチック（全体）出荷量と仮定した。ただし、このままでは、別の用途が混在するため、それぞれの容器包装比率を乗算して、容器包装プラスチック量を設定した。表Ⅲ-2.2.1.2-58に2018年のプラスチック製品出荷量と容器包装比率、容器包装推定量を示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-58 2018年のプラスチック製品出荷量と容器包装比率、容器包装推定量

	出荷量 ¹⁾ [t/年]	容器包装比率 ²⁾	容器包装推定量 [t/年]
フィルム	2,380,136	50%	1,190,068
シート	186,947	50%	93,474
容器	916,703	100%	916,703
発泡製品	275,864	50%	137,932
その他	332,043	10%	33,204
合計	4,091,693		2,371,381

出典：1) 経済産業省（2018）、2) プラスチック容器包装リサイクル推進協議会（2014）

プラスチック製品中の CNF 含有率は 10%と設定し、CNF 使用製品割合を 10%、30%、50%と仮定して CNF 使用量を推定した。結果を表Ⅲ-2.2.1.2-59 に示す。容器包装プラスチックへの CNF 使用量は、CNF 使用製品割合が 10%の場合で 23,714 t/年、30%の場合で 71,141 t/年、50%の場合で 118,569 t/年と推定された。

表Ⅲ-2.2.1.2-59 容器包装プラスチックに使用される CNF 量の推定結果 [t/年]

CNF 使用製品割合	10%	30%	50%
品目			
フィルム	11,901	35,702	59,503
シート	935	2,804	4,674
容器	9,167	27,501	45,835
発泡製品	1,379	4,138	6,897
その他	332	996	1,660
合計	23,714	71,141	118,569

【まとめ】

CNF の応用製品について想定できる定性的な暴露シナリオを整理した上で、製品を大きく成形品と混合物に分類し、それぞれに対しライフサイクル段階別の暴露シナリオにおける要点を表Ⅲ-2.2.1.2-48 のように整理した。自動車、化粧品、容器・包装プラスチックを対象に潜在的な暴露ポテンシャルを概算するために CNF の使用量を推定し、自動車では廃棄プロセスでの暴露濃度を、化粧品についてはスプレー製品からの暴露量を推定した。表Ⅲ-2.2.1.2-60 に製品別の CNF 使用量推定結果を示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-60 製品中に使用される CNF 量推定結果 [t/年]

品目	CNF 使用製品割合	10%	30%	50%
自動車		7,640	22,921	38,202
化粧品		21	62	105
容器包装プラスチック		23,714	71,141	118,570
合計		31,375	94,124	156,877

表Ⅲ-2.2.1.2-60 から、製品に使用される CNF 量は、容器・包装プラスチック、自動車、化粧品の順で多いという推定結果であった。これらは潜在的な暴露ポテンシャルを示しているが、推定で仮定した CNF 使用製品割合や製品中 CNF 含有率は仮の値であり、結果には不確実性があることに留意する必要がある。また、自動車、容器・包装プラスチックの場合は CNF 複合材として用いられるため、CNF は母材であるプラスチック樹脂やゴム等と強固に結合した状態で製品となっており、CNF 単体としての排出・暴露は限定的であると考えられる。一方で、化粧品用途で用いられる CNF 使用量推定値は小さいが、形態としては CNF 単体であるので、人への暴露や環境への影響を評価することが重要である。人への暴露については、スプレー製品に対して行ったような暴露量推定が、環境への影響については、生分解性の確認が重要となる。

・参考文献

経済産業省自動車課、環境省リサイクル推進室(2018). 「自動車リサイクル法の施行状況」平成 30 年 9 月 4 日 (資料 7) .

https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/sangyo_gijutsu/haikibutsu_recycle/jidosha_wg/pdf/046_07_00.pdf

経済産業省(2017). 経済産業省生産動態統計 (化学工業統計編) 平成 29 年.

https://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html#menu3

統計表 h2dbb2017k.xls

経済産業省(2018). 経済産業省生産動態統計 (紙・印刷・プラスチック製品・ゴム製品統計編) 2014-2018 年.

https://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html

杉林堅次(2007). ナノ材料の経皮吸収性から皮膚の安全性を考える、FRAGRANCE JOURNAL 11:25-28.

豊通りサイクル株式会社(2020). 「ASR 再資源化」

<http://www.toyotsurecycle.co.jp/asr/asr-asr.html>

中西準子 編(2011). ナノ材料リスク評価書 -カーボンナノチューブ (CNT) -, 最終報告版: 2011.8.17, NEDO プロジェクト (P06041) 「ナノ粒子特性評価手法の研究開発」.

<https://www.aist-riss.jp/assessment/11911/>

日本産業衛生学会(2019). 許容濃度等の勧告 (2019 年度), 産業衛生学雑誌 61(5): 170-202.

日本自動車工業会(2019). 自動車統計月報 2019 年 3 月号.

http://www.jama.or.jp/stats/m_report/pdf/2019_03.pdf

- 藤井まき子(2015). 化粧品開発における皮膚移行・経皮吸収の重要性、日本化粧品学会誌 39(2):109-113.
- プラスチック容器包装リサイクル推進協議会(2014). 「プラスチックと容器包装」2014年5月28日.
- 三菱化学テクノロジーサーチ(2014). 平成25年度製造基盤技術実態等調査（製紙産業の将来展望と課題に関する調査）報告書.
- Anderson et al. (1988). Heterogeneity effects on permeability-partition coefficient relationships in human stratum corneum. *Pharm Res.* 5(9):566-573.
- Bos JD, Meinardi MM (2000). The 500 Dalton rule for the skin penetration of chemical compounds and drugs. *Exper Dermatol.* 9(3):165-169.
- Potts RO, Guy RH (1992). Predicting skin permeability. *Pharm Res.* 9(5):663-639.
- Uchida et al. (2015). Prediction of skin permeation by chemical compounds using the artificial membrane, Strat-M™. *Eur J Pharm Sci.* 67:113-118.
- Wilschut et al. (1995). Estimating skin permeation-The validation of 5 mathematical skin permeation models. *Chemosphere* 30(7):1275-1296.
-

③CNF の分解性データの取得

CNF が環境に排出された後の生分解性について知見を得るため、生分解性試験を行った。一般環境中の生分解性及び付加的な位置づけとして海水中での生分解性を確認した。

OECD TG301C 試験は、化学物質審査規制法（化審法）において化学物質の環境中で速やかに分解されるかどうか（易生分解性）を判断するために採用されている試験の一つである。国内 10 か所から汚泥（河川、湖沼及び内海の表土を含む表層水、下水処理場の返送汚泥）を採集して培養した活性汚泥を用いる試験であり、環境媒体全般に含まれる微生物による分解の観察を意図した試験である。BOD（生物化学的酸素要求量）で測定した分解度が 60%以上のときに易生分解性と判断され、化審法では「良分解性」と判断される。

OECD TG306 試験は、海水のみを用いて行う試験であり海水に含まれる微生物による分解を観察する試験である。DOC（溶存有機炭素）除去による分解度が 70%超（フラスコ振とう法）、または DO（溶存酸素）による分解度が 60%超（クローズドボトル法）のときに試験結果は陽性と判断され、海洋環境において生分解性のポテンシャルを持つと判断される。本試験では OECD TG306 試験を一部改変して行った（以降、OECD TG 306 改法と呼ぶ）。

TG 306 法は比較的簡便な方法であるため、海水中での生分解性について知りたいときに初めに行うのに適しており、本方法での結果が陽性であった場合は、海水中で生分解すると言える（KBBPPS 2013）。しかし、TG306 法では用いる海水に含まれる微生物量が一定でないため試験結果の変動が大きく、偽陰性の結果を多く生じるという指摘がなされている（Ott et al. 2019）。また、栄養塩の添加や、被験物質濃度が実際の海水中よりも高く設定されているなどの点において、実際の海洋環境の模擬試験となっていないという指摘もある（KBBPPS 2013）。そのため、TG306 法での結果が陰性の場合も、それがただちに海洋中で生分解されないことを意味するわけではなく被験物質を低濃度にするなど、さらなる試験が必要とされる。TG306 法を改良する案として、培地中微生物濃度の増加、試験期間の延長が提案されている（Ott et al. 2019）。

③-1 一般環境中での生分解性

CNF が一般環境に排出された後の生分解性について知見を得るため、OECD TG301C 試験を行い、環境中で速やかに分解されるかどうか（易生分解性）を判断した。OECD TG301C 試験は国内 10 か所から汚泥（河川、湖沼及び内海の表土を含む表層水、下水処理場の返送汚泥）を採集して培養した活性汚泥を用いる試験であり、環境媒体全般に含まれる微生物による分解の観察を意図した試験である。BOD で測定した分解度が 60%以上のときに易生分解性と判断される。

【試験期間】

- ・ 試験 1：2017 年 11 月 8 日～同年 12 月 6 日（28 日間）
- ・ 試験 2：2018 年 8 月 31 日～同年 9 月 28 日（28 日間）
- ・ 試験 3：2018 年 11 月 27 日～同年 12 月 25 日（28 日間）

OECD TG301C 法による CNF 及び比較対照としたセルロース材料の生分解性試験の結果

を表Ⅲ-2.2.1.2-61 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.2-61 生分解性試験結果（OECD TG301C 法による）

試料	試験 1	試験 2	試験 3
TEMPO 酸化 CNF	易生分解性	—	—
リン酸エステル化 CNF	—	易生分解性	—
機械解繊 CNF	—	易生分解性	—
アセチル化パルプ（置換度:0.69）	—	—	易生分解性
アセチル化リグノ CNF（置換度:0.69）	—	—	易生分解性
セルロース粉末（Avicel PH-101）	易生分解性	易生分解性	易生分解性
酢酸セルロース（置換度：2.4）	—	—	易生分解性 ではない

「—」は試験を実施していないことを表す。

試験 1~3 は試験時期が異なるため、用いた活性汚泥も異なることに注意が必要である。

TEMPO 酸化 CNF、リン酸エステル化 CNF、機械解繊 CNF、アセチル化 CNF はいずれも、分解度が 60%を超えており易生分解性と判断された。これらは化審法の基準では良分解性と判定される。セルロース粉末は試験によって 60%を超える場合と超えない場合があったが、超えない場合も生分解の途中である試料があったためであり、易生分解性と判断された。また、アセチル化パルプは分解度が 60%を下回ったが、これはサンプルサイズ (n=3) のうち、1つの試料が生分解されず（分解度 2%）、残り 2つの試料が生分解された（分解度：80%、77%）ためであり、易生分解性と判断された。酢酸セルロースは生分解されず、易生分解性ではないと判断された。

③-2 海水中での生分解性

海水中生分解性試験は OECD TG306 法を一部改変して行った。TG306 法は、海水のみを用いて行う試験であり海水に含まれる微生物による分解を観察する試験である。DOC 除去による分解度が 70%超（フラスコ振とう法）、または DO による分解度が 60%超（クロードボトル法）のときに試験結果は陽性と判断され、海洋環境において生分解性のポテンシャルを持つと判断される。TG306 法は基本的には水溶性物質を対象とした試験方法であるが CNF は水に溶けない。水に溶けない物質についても分解度を測定可能とするため、OECD TG306 法（フラスコ振とう法）をベースに、分解度を DOC 測定ではなく、BOD 測定により求めるように改変した。

試験に供したサンプルは前節の TG301C 法と基本的には同じであるが、アセチル化パルプおよびアセチル化リグノ CNF（置換度：0.69）の代わりに、未変性リグノ CNF（置換度：0）、アセチル化リグノ CNF（置換度：0.40）、アセチル化リグノ CNF（置換度：0.84）を用いた。

60 日間の試験を 2 回行った。2 回の試験期間、海水採取場所は以下のとおりである。

【試験期間と海水採取場所】

- ・試験 1：2019 年 7 月 31 日～9 月 30 日（60 日間）博多湾博多港
- ・試験 2：2019 年 10 月 24 日～12 月 22 日（60 日間）博多湾西公園付近の海岸

試験の有効性について、各試験で用いた海水の微生物活性を対照物質（安息香酸ナトリウム）の分解度で判定したところ、試験 1 は微生物活性が低く有効性条件を満たしていなかったが、試験 2 では微生物活性が高く有効性条件を満たすと判断した。

そのため、生分解性のポテンシャルについての判断には、有効性条件を満たした試験 2 のみを用いることとした。ただし、試験 1 は有効性条件を満たしていないものの、いくつかの CNF 試料では 50%程度の分解が観察され、試料による分解性に差がみられるといった情報（試料による分解度の大きさの傾向は試験 2 と類似）が得られたため、試験 2 の結果を補足し考察するためのデータとしては有効であると考えられた。

試験の結果、TEMPO 酸化 CNF、機械解繊 CNF、未変性リグノ CNF、アセチル化リグノ CNF（置換度：0.40）、アセチル化リグノ CNF（置換度：0.84）はいずれも分解度が 60%を超えており、海洋環境中での生分解性のポテンシャルありと判断された。

・参考文献

Ott A, Martin TJ, Whale GF, Snape JR, Rowles B, Galay-Burgos M, Davenport RJ (2019). Improving the biodegradability in seawater test (OECD 306). Science of The Total Environment 666:399–404.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719306552>

Wilde BD, Mortier N, Verstichel S, Briassoulis D, Babou M, Mistriotis A, Hiskakis M (2013). KBBPPS Knowledge Based Bio-based Products' Pre-Standardization. Work package 6, Biodegradability, Deliverable N°6.1: Report on current relevant biodegradation and ecotoxicity standards.

<https://www.biobasedeconomy.eu/app/uploads/sites/2/2017/03/Report-on-current-relevant-biodegradation-and-ecotoxicity-standards.pdf#search=%27Degradation+marine+plastic+method+oecd+306%27>

④排出・暴露事例集の作成と公開

CNF を取り扱う事業者自主安全管理を支援することを目的として、上記で得られた評価事例を取りまとめた「セルロースナノファイバーの及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」の作成と公開を行った。本文書は、研究開発項目「2)-1 排出 CNF の計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積」の成果も合わせたものである。

また、本事例集には、CNF 及び関連材料をとりまく国際規制状況（下記）についてもまとめた。

<CNF 及び関連材料をとりまく国際規制状況>

「セルロースナノファイバー及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」、「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」、「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」は、CNF を製造・使用する事業者による自主的な安全管理を支援することを目的としている。一方で、CNF は、国内外の化学物質等に関する法規制の中で何らかの規制対象となっている可能性があり、CNF 自体及び応用製品を市場化するには、それらの規制に対応する必要がある。

CNF は、物質としては古くから各方面で使われているセルロースと同等であり、原料は天然の植物である。また、糖類から構成される高分子であり、サイズ・形状からナノ材料のカテゴリーに属すると考えられる。加えて、各種の表面修飾 CNF が存在している。こういった特徴を踏まえ、本付録では、国内外の法規制において CNF 及び関連材料がどのような規制対象となる可能性があるか、主要な国・地域、主要な法規制の特徴を網羅的に調査した結果を示す（2019 年 12 月時点の情報に基づく）。ただし、各法規制の具体的な内容は膨大であるため、本付録では、全体的な規制状況を俯瞰するに留める。

CNF 自体及び応用製品の市場化などを検討している事業者等は、実際に法律の条文を参照するとともに、当局の担当者等に具体的な規制の内容を照会することが推奨される。また、各法規制は随時改訂されていることにも留意が必要である。

・調査の対象範囲

CNF については世界的な市場化の展開が想定されることから、我が国を含む世界の主要な国・地域として、日本、欧州、米国、カナダ、オーストラリア、中国、韓国を対象とすることとした。また、CNF 関連材料の研究開発・市場化に力を入れていると考えられる北欧国の中からフィンランドを加えた。

CNF の特性、取り扱いの場面、用途を勘案して、化学物質管理にかかる法律、労働安全・衛生にかかる法律、食品安全・衛生にかかる法律、医療・医薬品にかかる法律（化粧品を含む）を対象とした。

・調査の方法

上に示した対象範囲において、化学物質等を対象とした（成形品を含む）法律を網羅的に抽出した。調査においては、各法規制の概要を示すウェブページに関連するガイダンス文書等が示されている場合には、それらも対象に含めることにした。

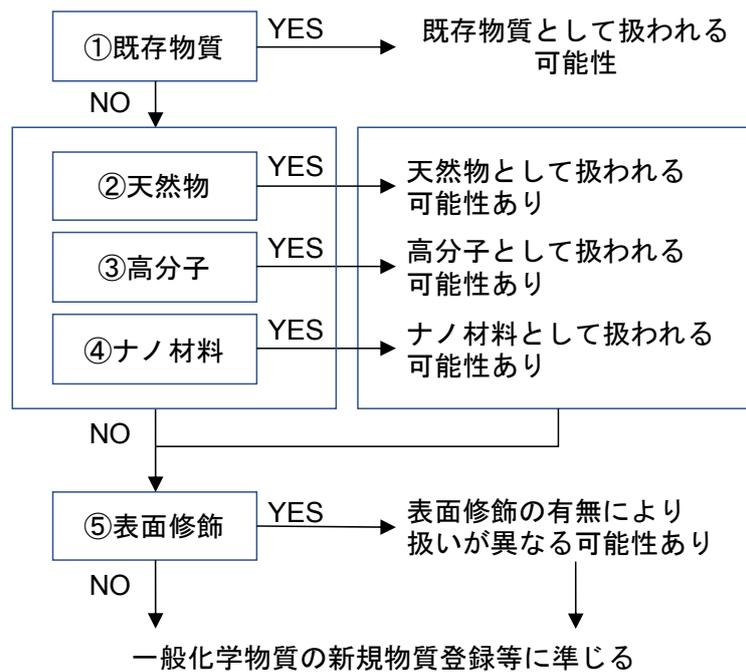
CNF 及び関連材料の特徴を踏まえ、表Ⅲ-2.2.1.2-62 に示す①～⑤の観点を設定した。これらの観点に関連する検索キーワード（表Ⅲ-2.2.1.2-62）を用いて、上記で抽出した法律やガイダンス文書等の全文検索を行い、各観点に関する言及の有無を確認した。なお、日本語、英語以外の言語の文書については、英語の検索キーワードを対象言語に翻訳した検索キーワードを用いて原文に対する全文検索と、インターネットのオンライン上で原文の機械翻訳が可能な場合には、オンライン上で英語への機械翻訳を行った後、英語の検索キーワードを用いて機械翻訳された英文に対する全文検索を行った。

各法律やガイダンス文書等における各観点への言及の有無は、CNF 及び関連材料がどのような規制対象となっている可能性があるかに関連していると考えられる。各法律やガイ

ダンス文書における CNF 及び関連材料の扱いに関する判断のフローを図Ⅲ-2.2.1.2-109 に示した。

表Ⅲ-2.2.1.2-62 各法規制における CNF の位置付けを確認するための観点と検索キーワード

観点	設定理由	検索キーワード
① CNF 及び関連物質が既存物質として登録・届け出済みか	セルロース自体は古くから使われており、既存物質として扱われるのであれば、新規物質としての試験データ要求はないと考えられる。	「セルロースナノファイバー」「セルロースナノクリスタル」「セルロースファイバー」「セルロースクリスタル」「ナノファイバー」「ナノクリスタル」「セルロース」「cellulose nanofiber/ cellulose nanofibre」「cellulose nanocrystalline」「cellulose fiber. cellulose fibre」「cellulose crystalline」「nano fiber/ nano fibre」「nano crystalline」「cellulose」
② 天然物に関する除外規定や特定の規定があるか	天然物であれば規制対象から除外したり個別の扱いをされたりする可能性がある。	「天然物」「natural substances」「naturally occurring」
③ 高分子（ポリマー）に関する除外規定や特定の規定があるか	高分子（ポリマー）については規制対象から除外したり個別の扱いをされたりする可能性がある。	「高分子」「high molecular」「polymer」
④ ナノ材料に関する除外規定や特定の規定があるか	ナノ材料に関する追加的な規制内容を有する可能性がある。	「ナノ」「ナノ材料」「粒子」「繊維」「nano」「nanomaterial」「particle」「fiber/ fibre」
⑤ 表面処理等に関する規定があるか	とくに表面修飾について定めのある法規制が存在する	「表面処理」「表面修飾」「modification」「surface coating」



図Ⅲ-2.2.1.2-109 各種法規制における CNF 及び関連材料の扱いに関する判断のフロー

・調査の結果

調査の結果を、表Ⅲ-2.2.1.2-63（日本）、表Ⅲ-2.2.1.2-64（欧州）、表Ⅲ-2.2.1.2-65（フィンランド）、表Ⅲ-2.2.1.2-66（米国）、表Ⅲ-2.2.1.2-67（カナダ）、表Ⅲ-2.2.1.2-68（オーストラリア）、表Ⅲ-2.2.1.2-69（中国）、表Ⅲ-2.2.1.2-70（韓国）に示す。各表には、各法規制における観点①～⑤に関する言及の有無を整理した。CNF 及び関連材料は、一般の化学物質としての扱いとは別に、○を付された観点からの規制対象となっている可能性がある。なお、フィンランドについては、EU 加盟国であることから基本的に欧州の法規制等を国内法として適用しており、フィンランド独自の法規制等において観点①～⑤への言及は認められなかった。

表Ⅲ-2.2.1.2-63 日本における観点①～⑤に関する言及のあった法規制等

法規制の種類	法規制等	① 既存 物質	② 天然 物	③ 高分 子	④ ナノ 材料	⑤ 表面 修飾	備考
化学物質 管理	化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）・施行令・施行規則 ¹⁾	○	○	○	—	○	
労働安全 ・衛生	労働安全衛生法（安衛法）・施行令・規則 ²⁾	○※	○	○	—	—	※セルロース、セルロースのリン酸エステル化反応生成物ナトリウム塩、等
	ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について ³⁾	—	—	—	○	—	
食品安全 ・衛生	食品衛生法・施行令・施行規則 ⁴⁾	○※	—	—	—	—	※微結晶セルロース、微小繊維状セルロース、粉末セルロース
医療 ・医薬品	医薬品、医療機器等の品質、有効性及び安全性の確保等に関する法律 ⁵⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	医薬品、医療機器等の品質、有効性及び安全性の確保等に関する法律 ⁶⁾	○※	—	—	—	—	※結晶セルロース、粉末セルロース、ケイ酸処理結晶セルロース、等
	医薬品、医療機器等の品質、有効性及び安全性の確保等に関する法律 ⁷⁾	—	—	—	○	—	

○：言及あり、—：言及なし

- 1) 法律；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=348AC0000000117
 施行令；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=349C00000000202
 施行規則；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail/349M50000400040_20161001_0000000000000000/0?revIndex=0&lawId=349M50000400040
- 2) 法律；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=347AC0000000057
 施行令；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=347C00000000318
 施行規則；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=347M50002000032
- 3) https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=00tb5342&dataType=1&pageNo=1
- 4) 法律；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=322AC0000000233
 施行令；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=328C00000000229
 施行規則；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=323M40000100023
- 5) 法律；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=335AC0000000145
 施行令；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=336C00000000011
 施行規則；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=336M50000100001
- 6) 法律；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=335AC0000000145
 施行令；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=336C00000000011
 施行規則；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=336M50000100001
- 7) 法律；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=335AC0000000145
 施行令；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=336C00000000011
 施行規則；https://elaws.e-gov.go.jp/search/elawsSearch/elaws_search/lsg0500/detail?lawId=336M50000100001

表Ⅲ-2.2.1.2-64 欧州における観点①～⑤に関する言及のあった法規制等

法規制の種類	法規制等	① 既存物質	② 天然物	③ 高分子	④ ナノ材料	⑤ 表面修飾	備考
化学物質管理	REACH 規則 ¹⁾	○※	—	○	○	○	※セルロースパルプ、セルロース構成モノマー
	CLP 規則 ²⁾	○※	—	—	—	—	※セルロース
労働安全・衛生	労働安全衛生枠組み指令 ³⁾	—	—	—	○※	—	※別途 info sheet で説明
	職業上の化学薬品に関連したリスク指令 ⁴⁾	—	—	—	○※	—	※ガイダンスで説明
	Non-binding guide to good practice for understanding and implementing Directive 92/57/EEC on the implementation of minimum safety and health requirements at temporary or mobile construction sites ⁵⁾	—	—	—	○	—	
食品安全・衛生	消費者への食品情報の提供に関する規則 ⁶⁾	—	—	—	○	—	
	食品添加物、食品酵素、食品香料の共通認可手順を確立する委員会規則 ⁷⁾	○※	—	—	—	—	※一般化学物質として
	食品添加物に関する規則 ⁸⁾	○※	—	—	○	—	※他規則にリスト
	食品添加物、食品酵素、香料及び栄養源での使用が承認された食品添加物の連合リストを確立することによる食品添加物に関する規則 (EC) No 1333/2008 の附属書 III を改正する委員会規則 ⁹⁾	○※	—	—	—	—	※セルロース
	規則 1333/2008 の附属書 II 及び III にリストされた食品添加物の仕様を規定する委員会規則 ¹⁰⁾	○※	—	—	—	—	※microcrystalline cellulose, powdered cellulose
	新規食品に関する規則 ¹¹⁾	—	—	—	○	—	
	(新規食品の)申請の管理的及び科学的要件に関する委員会実施規則 ¹²⁾	—	—	—	○	—	
	新規食品としての地位の決定に向けた協議プロセスの手順ステップに関する委員会実施規則 ¹³⁾	—	—	—	○	—	
	乳幼児向け食品、特別な医療目的の食品、及び体重管理のための総食事代替品に関する規則 ¹⁴⁾	—	—	—	○	—	
	食品接触を意図した再生セルロースフィルムに関する委員会指令 ¹⁵⁾	○	—	—	—	—	
医療・医薬品	化粧品規則 ¹⁶⁾	○※	—	—	○	—	※cellulose, microcrystalline cellulose
	獣医用医薬品に関連する共同体コードに関する指令 (2022 年 1 月 27 日まで) ¹⁷⁾	○※	—	—	—	—	※cellulose, microcrystalline cellulose, powdered microcrystalline cellulose and carmellose sodium
	獣医用医薬品に関する規則 (2022 年 1 月 28 日より) ¹⁸⁾	○※	—	—	○	—	
	人用医薬品に関連する共同体コードに関する指令 ¹⁹⁾	○※	—	—	—	—	
	EMA の設立と人及び獣医用医薬品の承認と監督に関する欧州共同体の手順を規定する規則 ²⁰⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	EMA の設立と人及び獣医用医薬品の承認と監督に関する欧州共同体の手順を規定する規則 ²¹⁾	—	—	—	○	—	
	医療機器に関する規則 ²²⁾	—	—	—	○	—	
	体外診断用医療機器に関する規則 (2022/5/26 ~) ²³⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	体外診断用医療機器に関する指令 ²⁴⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として

○：言及あり、—：言及なし

1) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02006R1907-20140410>

2) <https://echa.europa.eu/regulations/clp/legislation>

3) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A31989L0391>

4) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex:31998L0024>

5) <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/96b5fe83-ef7d-4628-9af0-e02b25810c1d>

6) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32011R1169>

7) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32011R0234>

8) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32008R1333>

9) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32011R1130>

10) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32012R0231>

11) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX%3A32015R2283>

12) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32017R2469>

13) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32018R0456>

14) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32013R0609>

15) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32007L0042>

16) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32009R1223>

17) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32001L0082>

18) <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2019/6/oj>

19) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A32001L0083>

- 20) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32004R0726>
 21) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32004R0726>
 22) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32017R0745>
 23) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32017R0746>
 24) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A31998L0079>

表Ⅲ-2.2.1.2-65 フィンランドにおける観点①～⑤に関する言及のあった法規制等

法規制の種類	法規制等	① 既存物質	② 天然物	③ 高分子	④ ナノ材料	⑤ 表面修飾	備考
化学物質管理	化学物質法 ¹⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
労働安全・衛生	労働安全衛生法 ²⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	職場での化学薬品に関する政府令 ³⁾	—	—	—	—	—	有害物質の場合
食品安全・衛生	食品法 ⁴⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
医療・医薬品	化粧品法 ⁵⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	医薬品法 ⁶⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	ヘルスケア機器及び用品法 ⁷⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として

○：言及あり、—：言及なし

1) <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2013/20130599?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=Kemikaalilaki>

2) <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2002/20020738?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=Ty%C3%B6turvallisuuslaki>

3) <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2001/20010715>

4) <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20060023>

5) <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2013/20130492>

6) <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/1987/19870395>

7) <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2010/20100629>

表Ⅲ-2.2.1.2-66 米国における観点①～⑤に関する言及のあった法規制等

法規制の種類	法規制等	① 既存物質	② 天然物	③ 高分子	④ ナノ材料	⑤ 表面修飾	備考
化学物質管理	有害物質管理法（TSCA）と関連 CFR ¹⁾	○※	—	○	○	○	※セルロース等
労働安全・衛生	ハザードコミュニケーション ²⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	実験室での有害化学物質への職業的ばく露 ³⁾	—	—	—	○	—	
食品安全・衛生	連邦食品・医薬品・化粧品法と関連 CFR ⁴⁾	○※ ※①	—	○	○※ ※②	—	※① 直接添加物：cellulose, microcrystalline 間接添加物：セルロース FCN 届出物質：microfibrillated cellulose pulp ※② ウェブ上で説明
医療・医薬品	連邦食品・医薬品・化粧品法と関連 CFR（化粧品） ⁵⁾	—	—	—	○※	—	※ガイドンスで説明
	連邦食品・医薬品・化粧品法と関連 CFR（医薬品） ⁶⁾	—	—	—	○※	○※	※ガイドンスで説明

○：言及あり、—：言及なし

1) TSCA；<https://uscode.house.gov/view.xhtml?path=/prelim@title15/chapter53&edition=prelim>

関連規則 CFR；<https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=67778d06ecd327782571314a2ea7427f&mc=true&tpl=/ecfrbrowse/Title40/40C1subchpR.tpl>

2) https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=5a26436594f9c014b55b73e4d9e1b29b&mc=true&node=se29.6.1910_11200&rgn=div8

3) https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=b8a7f5329633a528c1b0e34a4113bfc&mc=true&node=se29.6.1910_11450&rgn=div8

4) FFDC A；<https://legcounsel.house.gov/Comps/Federal%20Food,%20Drug,%20And%20Cosmetic%20Act.pdf>

関連規則 CFR；https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=58bbeb8b5f243dbc3e4b9eb6d4df6c3e&mc=true&tpl=/ecfrbrowse/Title21/21cfrv3_02.tpl#0

5) FFDC A；<https://legcounsel.house.gov/Comps/Federal%20Food,%20Drug,%20And%20Cosmetic%20Act.pdf>

関連規則 CFR；https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=58bbeb8b5f243dbc3e4b9eb6d4df6c3e&mc=true&tpl=/ecfrbrowse/Title21/21cfrv7_02.tpl#0

6) FFDC A；<https://legcounsel.house.gov/Comps/Federal%20Food,%20Drug,%20And%20Cosmetic%20Act.pdf>

表Ⅲ-2.2.1.2-67 カナダにおける観点①～⑤に関する言及のあった法規制等

法規制の種類	法規制等	① 既存 物質	② 天然 物	③ 高 分 子	④ ナ ノ 材 料	⑤ 表 面 修 飾	備考
化学物質 管理	カナダ環境保護法 ¹⁾	○ ※①	—	—	○ ※②	—	※① セルロース他 ※② ウェブ上で説明
	新規物質届出規則（化学物質及びポリマー） ²⁾	—	—	○	—	—	
労働安全 ・衛生	カナダ労働安全衛生規則 ³⁾	—	—	—	○※	—	※ガイダンスで説明
食品安全 ・衛生	食品医薬品規則 ⁴⁾	○※	—	—	—	—	※microcrystalline cellulose
医療 ・医薬品	化粧品規則 ⁵⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	食品医薬品規則 ⁶⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	医療機器規則 ⁷⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として

○：言及あり、—：言及なし

1) <https://laws-lois.justice.gc.ca/PDF/C-15.31.pdf>

2) <https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2005-247/FullText.html>

3) <https://laws.justice.gc.ca/eng/regulations/sor-86-304/index.html>

4) https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/C.R.C.,_c._870/index.html

5) https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/C.R.C.,_c._869/index.html

6) https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/C.R.C.,_c._870/index.html

7) <https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-98-282/index.html>

表Ⅲ-2.2.1.2-68 オーストラリアにおける観点①～⑤に関する言及のあった法規制等

法規制の種類	法規制等	① 既存 物質	② 天然 物	③ 高 分 子	④ ナ ノ 材 料	⑤ 表 面 修 飾	備考
化学物質 管理	工業化学品（届出・評価）法 1989 ¹⁾	○※	—	○	—	—	※セルロース（結晶、微結晶）
	工業化学品（届出・評価）規則 1990 ²⁾	—	—	○	—	—	一般化学物質として
	工業化学品法 2019 ³⁾	○	—	—	—	—	一般化学物質として
	工業化学品規則 2019 ⁴⁾	—	—	○	○	○	
労働安全 ・衛生	モデル労働安全衛生法 ⁵⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	モデル労働安全衛生規則 ⁶⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	モデル実践規範：労働安全衛生リスクの管理方法 ⁷⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	モデル実践規範：職場の有害化学物質の表示 ⁸⁾	—	—	—	○	—	
	モデル実践規範：職場の有害化学物質のリスク管理 ⁹⁾	○※	—	—	○	—	※セルロースプロセスの例示
食品安 全 ・衛生	オーストラリアニューージーランド食品基準コード ¹⁰⁾	○ ※①	—	—	○ ※②	—	※① microcrystalline cellulose, cellulose, microcrystalline and powdered ※② 報告書等
医療 ・医薬 品	工業化学品（届出・評価）法 1989 ¹¹⁾	○	—	○	—	—	
	工業化学品（届出・評価）規則 1990 ¹²⁾	○	—	○	—	—	
	工業化学品法 2019 ¹³⁾	○	—	—	—	—	
	工業化学品規則 2019 ¹⁴⁾	○	—	○	○	○	
	治療品法 ¹⁵⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	治療品規則 ¹⁶⁾	○ ※①	—	—	○ ※②	—	※① セルロース（ハーブ物質、補 完薬の有効成分） ※② ウェブ上で説明
治療品（医療機器）規則 ¹⁷⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として	

○：言及あり、—：言及なし

1) https://www.legislation.gov.au/Details/C2019C00146/Html/Text#_Toc6308554

2) <https://www.legislation.gov.au/Details/F2010C00477>

3) <https://www.legislation.gov.au/Details/C2019A00012>

4) <https://www.legislation.gov.au/Details/F2019L01543>

5) <https://www.safeworkaustralia.gov.au/doc/model-work-health-and-safety-act>

6) <https://www.safeworkaustralia.gov.au/doc/model-work-health-and-safety-regulations>

7) https://www.safeworkaustralia.gov.au/resources_publications/model-codes-of-practice

8) https://www.safeworkaustralia.gov.au/resources_publications/model-codes-of-practice

9) https://www.safeworkaustralia.gov.au/resources_publications/model-codes-of-practice

10) <https://www.foodstandards.gov.au/code/Pages/default.aspx>

11) https://www.legislation.gov.au/Details/C2019C00146/Html/Text#_Toc6308554

12) <https://www.legislation.gov.au/Details/F2010C00477>

- 13) <https://www.legislation.gov.au/Details/C2019A00012>
 14) <https://www.legislation.gov.au/Details/F2019L01543>
 15) <https://www.legislation.gov.au/Details/C2020C00028>
 16) <https://www.legislation.gov.au/Details/F2020C00003>
 17) <https://www.legislation.gov.au/Details/F2017C01165>

表Ⅲ-2.2.1.2-69 中国における観点①～⑤に関する言及のあった法規制等

法規制の種類	法規制等	① 既存 物質	② 天然 物	③ 高分子	④ ナノ 材料	⑤ 表面 修飾	備考
化学物質 管理	新化学物質環境管理弁法 ¹⁾	—	—	○	—	—	
	新化学物質申告指南 ²⁾	○※	○	○	—	—	※microcrystalline cellulose
労働安全 ・衛生	GBZ2.1 職場における化学的因子の職業ばく露限界値 ³⁾	○※	—	—	—	—	※cellulose
食品安全 ・衛生	GB2760-2014 食品添加物使用基準 ⁴⁾	○※	—	—	—	—	※microcrystalline cellulose, cellulose
	GB9685-2016 食品接触材料及び製品用添加剤使用標準 ⁵⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
医療 ・医薬品	化粧品衛生監督条例・実施細則 ⁶⁾	○	○	—	—	—	※microcrystalline cellulose, cellulose
	薬品登録管理弁法 ⁷⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として

○：言及あり、—：言及なし

1) http://www.gov.cn/flfg/2010-02/04/content_1528001.htm

2) <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201009/W020100921500388885939.pdf>

3) <http://www.nhc.gov.cn/fzs/s3582h/201909/e44eada234fe429cadc21b4f92bcb6bf.shtml>

4) <https://www.cfsa.net.cn/Article/News.aspx?id=65FBE50B8A53ACC373FA5A4C3181A44AF>

5) <http://www.csres.com/detail/291021.html>

6) 条例；http://www.gov.cn/banshi/2005-08/01/content_19081.htm

実施細則；<http://www.nhc.gov.cn/fzs/s3576/200804/349b0bb17ad6471e835eaff9dbb5e7f3.shtml>

7) http://www.gov.cn/zhengce/2007-07/11/content_2602988.htm

表Ⅲ-2.2.1.2-70 韓国における観点①～⑤に関する言及のあった法規制等

法規制の種類	法規制等	① 既存 物質	② 天然 物	③ 高分子	④ ナノ 材料	⑤ 表面 修飾	備考
化学物質 管理	化学物質の登録及び評価等に関する法律・施行令・施行規則 ¹⁾	○※	—	○	○	○	※セルロース、パルプ、セルロース、再生セルロース
労働安全 ・衛生	産業安全保健法・施行令・施行規則 ²⁾	○※	○	○	—	—	※セルロース
	空气中の製造ナノ物質のばく露評価についての技術指針 ³⁾	—	—	—	○	—	
	カーボンナノチューブとカーボンナノファイバー（元素炭素分析）の作業環境測定分析技術指針（A-162-2016） ⁴⁾	—	—	—	○	—	
	製造ナノ物質の健康に対する有害性試験試料の適正容量調製のための解説ガイドライン（T-3-2015） ⁵⁾	—	—	—	○	—	
	ナノ材料の製造・取扱い・労働者安全衛生に関する技術ガイドライン ⁶⁾	—	—	—	○	—	
	ナノ物質の製造・取扱い作業場のリスク評価に関する技術指針 ⁷⁾	—	—	—	○	—	
食品安全 ・衛生	食品添加物公典 ⁸⁾	○※	—	—	—	—	※cellulose, microcrystalline microfibrillated cellulose cellulose, powdered
	器具及び容器包装公典 ⁹⁾	○※	—	—	—	—	※再生セルロース
医療 ・医薬品	化粧品法・施行令・施行規則 ¹⁰⁾	—	—	—	—	—	一般化学物質として
	医薬品などの安全に関する規則 ¹¹⁾	○※	—	—	—	○	※microcrystalline cellulose
	医療機器法・施行令・施行規則 ¹²⁾	—	—	—	○	—	

○：言及あり、—：言及なし

- 1) 法律；<http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=204831&viewCls=lsRvsDocInfoR#>
施行令；<http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=212007&viewCls=lsRvsDocInfoR#>
施行規則；<http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=212971&viewCls=lsRvsDocInfoR#>
- 2) 法律；<http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=206708&viewCls=lsRvsDocInfoR#>
施行令；<http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=212399&viewCls=lsRvsDocInfoR#>
施行規則；<http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=208507&viewCls=lsRvsDocInfoR#>
- 3) <http://kosha.or.kr/kosha/data/guidanceW.do?mode=download&articleNo=263635&attachNo=143787>
- 4) <http://www.kosha.or.kr/kosha/info/searchTechnicalGuidelines.do#>
- 5) <http://www.kosha.or.kr/kosha/info/searchTechnicalGuidelines.do#>
- 6) <http://www.kosha.or.kr/kosha/data/guidanceW.do?mode=download&articleNo=263618&attachNo=143770>
- 7) <http://www.kosha.or.kr/kosha/data/guidanceX.do?mode=download&articleNo=263672&attachNo=143824>
- 8) <http://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/safefoodlife/food/foodRvlv/foodRvlv.do>
- 9) http://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/safefoodlife/notification.do?ntfc_dvs=NTFC05&menu_grp=MENU_NEW04&menu_no=3114
- 10) 法律；<http://www.law.go.kr/LSW/lsInfoP.do?lsiSeq=202710&lsId=002015&chrClsCd=010202&urlMode=lsInfoP&viewCls=lsInfoP&efYd=20200314&vSct=%ED%99%94%EC%9E%A5%ED%92%88&ancYnChk=0#0000>
施行令；<http://www.law.go.kr/LSW/lsInfoP.do?lsiSeq=212315&lsId=005668&chrClsCd=010202&urlMode=lsInfoP&viewCls=lsInfoP&efYd=20200314&vSct=%ED%99%94%EC%9E%A5%ED%92%88&ancYnChk=0#0000>
施行規則；<http://www.law.go.kr/LSW/lsInfoP.do?lsiSeq=213493&lsId=008741&chrClsCd=010202&urlMode=lsInfoP&viewCls=lsInfoP&efYd=20200122&vSct=%ED%99%94%EC%9E%A5%ED%92%88&ancYnChk=0#0000>
- 11) <http://www.law.go.kr/LSW/lsInfoP.do?lsiSeq=212325&lsId=011794&chrClsCd=010202&urlMode=lsInfoP&viewCls=lsInfoP&efYd=20191212&vSct=%EC%95%BD%EC%82%AC%EB%B2%95&ancYnChk=0#AJAX>
- 12) 法律；<http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=188095&lsId=009514&chrClsCd=010202&urlMode=lsInfoP&viewCls=lsInfoP&efYd=20200701&vSct=%EC%9D%98%EB%A3%8C%20%EA%B8%B0%EA%B8%B0&ancYnChk=0#0000>
施行令；<http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=210929&lsId=009705&chrClsCd=010202&urlMode=lsInfoP&viewCls=lsInfoP&efYd=20191024&vSct=%EC%9D%98%EB%A3%8C%20%EA%B8%B0%EA%B8%B0&ancYnChk=0#0000>
施行規則；<http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=210915&lsId=009740&chrClsCd=010202&urlMode=lsInfoP&viewCls=lsInfoP&efYd=20201023&vSct=%EC%9D%98%EB%A3%8C%20%EA%B8%B0%EA%B8%B0&ancYnChk=0#0000>

(3)成果の普及

本テーマの成果を「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」、「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」、「セルロースナノファイバー及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」としてとりまとめてウェブ上に公開するとともに、シンポジウムや展示会などでの説明やチラシの配布、関連事業者・業界団体への説明、技術相談などを通して普及活動を行った。

表Ⅲ-2.2.1.2-71 論文、外部発表等の件数（内訳）【令和2年3月31日現在】

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表				展示会 への出 展	受 賞	フォー ラム等 ※
	国 内	外 国	PCT 出願 ※1	査読 付き	そ の 他	学会発 表・講演	新聞・雑誌 等への掲載	プレ ス発 表	そ の 他			
H29FY	0	0	0	0	0	8	0	0	0	2	0	0
H30FY	0	0	0	0	0	8	0	0	0	1	0	0
R1FY	0	0	0	1	0	14	11	1	3	2	0	0
合計	0	0	0	1	0	30	11	1	3	5	0	0

※1: 実施者が主体的に開催するイベント（フォーラム・シンポジウム等）

(4)知的財産権等の確保に向けた取り組み

本テーマで開発した安全性評価手法は、広く共通基盤として使われることを目的としているため、知的財産権の取得等を行わなかった。