

「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
-----	---

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」

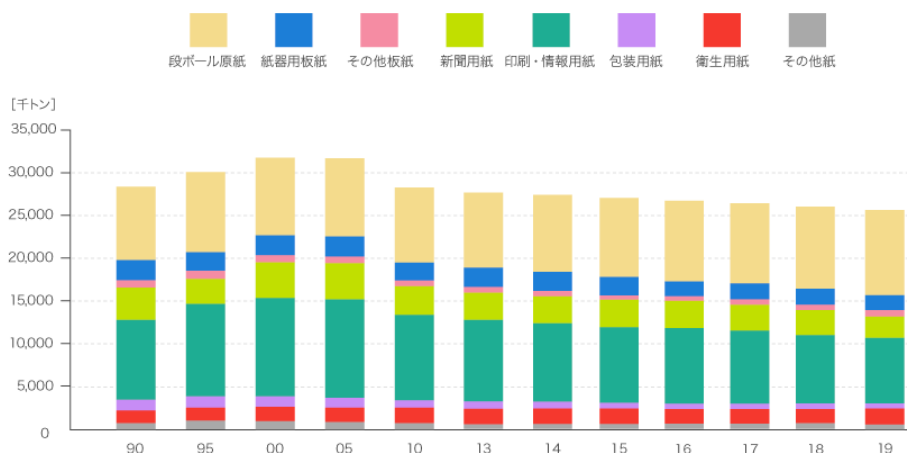
2.2.1.3.1 テーマの概要

(1) 背景と目的

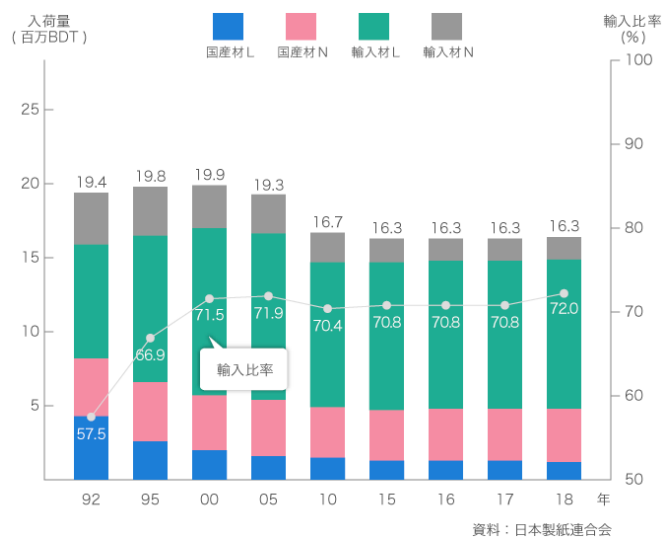
本研究開発は、既に進められている研究開発項目②(1)-1「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術の開発」(京都プロセス)の研究を加速することをメインの目標とし、木質系バイオマスを効果的に利用するための技術開発に資する基盤研究を実施するものである。従って、高機能リグノセルロースナノファイバー(CNF)はもちろんであるが、CNFの実用化加速はCNF全体に関わる問題と捉えている。

セルロースナノファイバー(CNF)は、植物が生産する持続可能な先端素材として期待度が高く、軽量で高強度という力学特性を持つナノサイズの繊維である。CNFは、多くの場合、水懸濁液状態で製造されるため、疎水性樹脂中での分散性など新たな技術開発が求められた。開発された技術の一つが「(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」で開発された変性リグノCNF(京都プロセス)である。また、高強度・高じん性プラスチックの補強材料であるガラス繊維の代替¹⁾、ゴムに混ぜるシリカの部分的代替²⁾等フィラー、化粧品、食品、塗料等の増粘剤や窯業等の成型助剤など多くの分野への利用が試みられ、最近のナノセルロース展を始めとする展示会で展開されるCNF利用製品のバリエーションの多様さは目を見張るものがある。また、同時に、経済産業省、農林水産省、環境省、文部科学省各々が支援するCNF研究開発プロジェクトが進行中で、国を挙げて新素材利用開発が進められている。

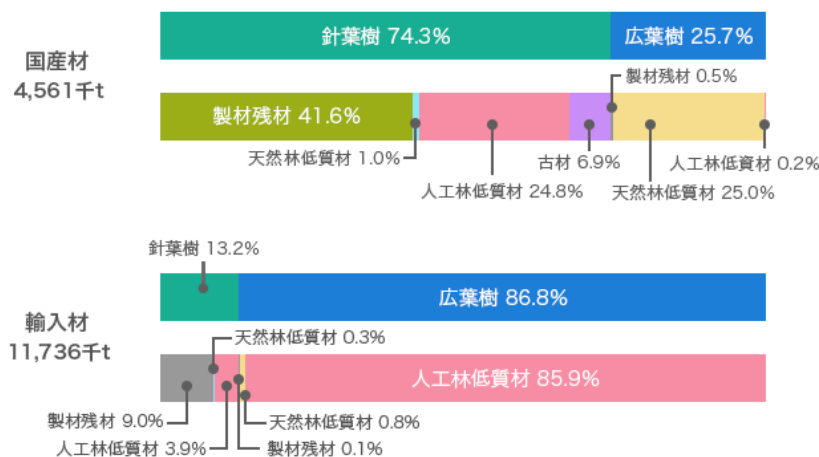
このようにCNFの利用開発促進が図られているのには2つの大きな理由がある。まず、一つは日本の製紙産業の新たな出口の必要性である。図Ⅲ-2.2.1.3.1.1に紙の需要の動向を示すように、2009年以降特に新聞紙や印刷用紙などの紙需要が減少した。これは、人口減少や少子化、ITC化等によりこれらの紙の需要が減少したためであり、今後この分野の増加は見込めないことから、製紙産業ではCNFの開発に新たな出口を見出している。



図Ⅲ-2.2.1.3.1.1 紙・板紙の需要の推移¹⁾



図Ⅲ-2.2.1.3.1.2 パルプ材入荷推移と輸入比率 ¹⁾

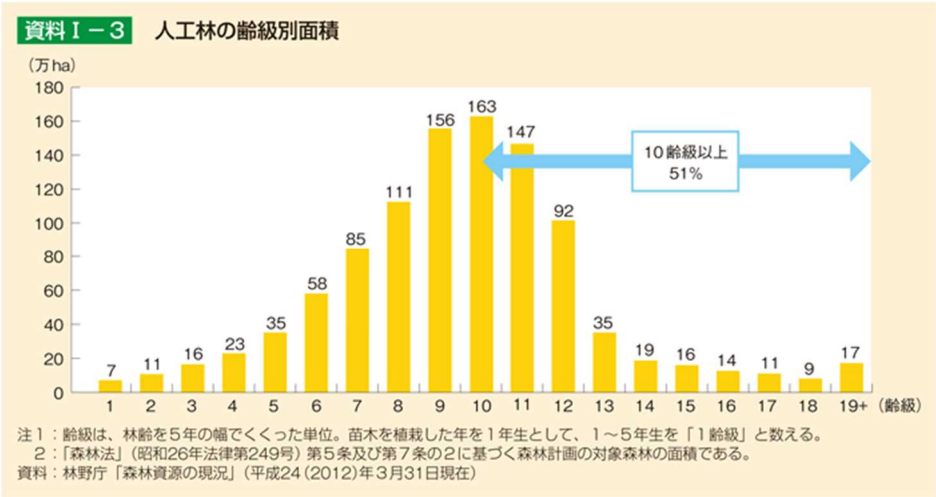


資料：日本製紙連合会

図Ⅲ-2.2.1.3.1.3 パルプ材の原料ソース別構成比 <2018> ¹⁾

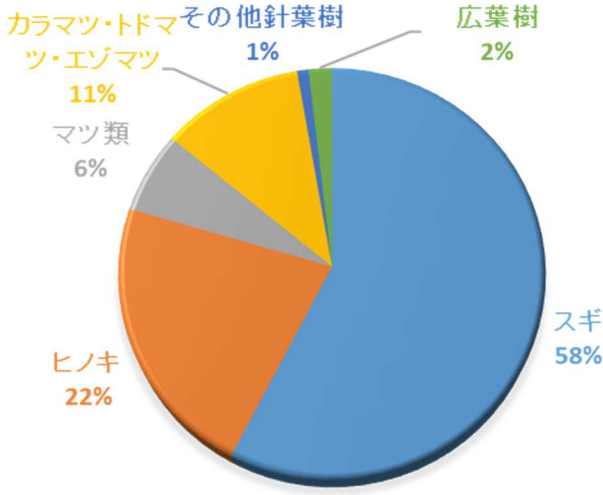
もう1つは、日本の山林における木材蓄積量の増加である。現在、国内で使われているパルプ材は7割が輸入材、3割が国産材である（図Ⅲ-2.2.1.3.1.2）。樹種別にみると輸入材は広葉樹が約9割であるのに対し、国産材は針葉樹が約4割であった（図Ⅲ-2.2.1.3.1.3）。つまり、現在の製紙産業において原料は輸入材が中心である。一方で、我が国の森林・林業事情を鑑みると、我が国の森林は、戦後造林された人工林を中心に本格的な利用期を迎えており、図Ⅲ-2.2.1.3.1.4に示すように伐期を迎える10齢級（46から50年生）以上が令和2年度末には7割に達する。しかし、主たる木材需要である住宅着工の増加は見込めず、新たな木材需要分野の開拓が必須である。樹種別の蓄積量は、スギ、ヒノキ等針葉樹がほとんどを占める（図Ⅲ-2.2.1.3.1.5）。国産

針葉樹はパルプ材として利用されるものもあるが、主として構造用材、板材等の製材や針葉樹合板の単板として利用されている。製材の際の背板や端材、針葉樹単板製造の際の剥き芯等の残廢材が多く産出するが、製材殘材や剥き芯の多くはエネルギー源として用いられており、特に画期的な利用はなされていない。また、伐採の際に樹冠材や根元材も材木として利用できないため林地殘材として放置されている。このように国産針葉樹においても、まだまだ工業的に未利用の素材が多く存在するといえる。



図Ⅲ-2.2.1.3.1.4 日本の樹種別蓄積割合 (林野庁調べ 2017²⁾)

本研究開発における目的は、原料である木質系バイオマスに回帰することにより効率的に CNF の製造・利用をはかることである。即ち、木材からチップを製造し、次いでパルプ製造、CNF 製造を行い、各 CNF において、様々な用途での評価を行うことにより、CNF の利用につなげていこう、とするものである。特徴のわかっている木材からのパルプ、CNF それぞれの特性を詳細に調べて、木材の性質(組織材質・化学組成)との関連を明らかにし、変性リグノ CNF をはじめとする CNF の利用促進を加速できることが望まれる。そのために、応用展開という最下流から、木質構造という最上流までを網羅し、CNF の利用促進を図るための情報を公開することにより、CNF を創る側からも、CNF を利用する側からも横断的に木質系バイオマスを評価できるようしたいと考えている。



図Ⅲ-2.2.1.3.1.5 日本の樹種別蓄積割合 (林野庁調べ 2017³⁾)

現在、CNF は、TEMPO 触媒酸化に代表される化学的処理、グラインダーや高圧

ジェット噴射などを用いる機械的破碎処理による製造法がほぼ確立され、大量生産が開始されつつある。令和元年 9 月 24 日現在、部素材産業-CNF 研究会（近畿経済局・(地独)京都市産業技術研究所）調べによると、21 社が CNF 関連サンプル提供を行っている。そのうち機械的破碎により製造されているものが 12 種、TEMPO 触媒酸化等化学処理を成されたものが 6 種である⁴⁾。このようなサンプル提供に対し、引き合いは多いと仄聞している。しかし、単純に基材に混合させるだけでは機能を発揮させられない、という利用者からの声も多く耳にする。実は、これらの製法の違いによって、生産される CNF の形態や性状は多岐にわたるため、規格化された通常の工業材料のように使用できず、実用化を考える上では扱いにくいということである。従って、誰もが CNF を利用できるようにするための原料・パルプ・CNF の系統だった評価手法を開発することは、生物素材のバラツキを工業材料として使いこなすためのノウハウであると考える。

引用文献

1) 製紙連合会 HP ; <https://www.jpa.gr.jp/states/pulpwood/index.html>

2020.3.23.閲覧

2) 平成 29 年度林業白書

https://www.rinya.maff.go.jp/j/kikaku/hakusyo/29hakusyo_h/all/chap1_1_2.html

2020.3.23.閲覧

3) 林野庁、森林・林業統計要覧 2017 (2017)

4) セルロースナノファイバー関連サンプル提供企業一覧（第 8 版）、近畿経済産業局・(地独)京都市産業技術研究所）部素材産業-CNF 研究会調べ、2019 年 9 月 24 日現在

(2) 位置付け、目標値

CNF は軽量で高強度という力学的特性からプラスチックの補強フィラーとしての期待度が高い。しかし、多くの CNF は水懸濁液状態で得られるため、疎水性樹脂との混練が難しく、そのため様々な研究が進められるとともに、疎水リグノ CNF に代表される京都大学方式が開発され、実用化に向かって更なる技術開発が進んでいる。また、CNF には増粘剤やフィルター材料等他にも多くの応用開発の可能性がある。しかしながら、CNF の利用開発は期待されているようには進展していない。

CNF は原則として植物細胞壁成分であるセルロースをナノサイズまでほぐしたものである。セルロースは、セルロース分子鎖が平行に並び、互いに水素結合やファンデルワールス力などで結合した「セルロースマイクロフィブリル」と呼ばれる微細繊維から成っている。これらセルロースマイクロフィブリルが数本ずつ凝集して高次構造を形成して細胞骨格となり、ヘミセルロースがセルロース骨格に絡み、リグニンによって充填されている。また、パルプ化等の精製加工において脱リグニンや漂白などによりセルロースは凝集し、さらに複雑な高次構造を形成する。細胞壁セルロースを原料として、マイクロフィブリル単位で 1-数十本の単位までほぐしたものが CNF である。セルロースは水素結合等で高度に凝集しているため、解繊には大きなエネルギーが必要で、

高圧ジェット噴射や高速グラインダーなど高いエネルギーを要する機械が用いられる。これら機械的破砕処理により生産される CNF は、パルプ繊維の外側から強力な機械的せん断力によりほぐされていくため、得られる繊維の幅も長さも非常に広い範囲の値を取る場合が多い。一方、化学処理の場合は、セルロースマイクロフィブリルの表面を部分的に化学修飾することにより、繊維表面が反発しやすくなり、得られる繊維サイズはマイクロフィブリル 1 本単位までにほぐれ、一定になりやすい。

これまで CNF の原料として既製パルプが用いられる場合が多かったため、パルプ原料の木質系バイオマスとしての特徴は問題にされてこなかった。既に述べたように、セルロースは植物によって生産される物質で、生物素材特有のバラエティに富んだ性質を持つ。例えば我が国で最も生産量の多いスギにおいて、吉野杉や秋田杉に代表されるように生育地によって材質が異なり、さらに木材の生長の度合いの違いによって成熟材と未成熟材という相違が生じ、ヤング率等の力学的性質が異なることが知られている。これには細胞壁中のセルロースの配列構造の相違が関わっていると考えられている。上述したように CNF 化とは植物細胞壁をほぐすことであるため、特に機械的破砕による CNF 化の場合には、木質系バイオマスの特性が影響する可能性が高い。また、機械的破砕処理で得られる CNF については、セルロース以外のヘミセルロースやリグニンが残存するケースが多く、それらの影響も看過するわけにはいかない。

木材をミクロンサイズに解繊して使う紙パルプ産業においては様々な紙製品を応用展開しているが、これは木質系バイオマスの特性を熟知することによって発展してきたものである。新素材である CNF 製造においても木質系バイオマスの性質を熟知することが今後のさらなる応用展開に通じると考えられるが、細胞壁をナノサイズまでほぐした状態なので、より精緻な分析が必要と考えられる。既に様々な方法で作られた CNF について多くの研究があるが、今回行う研究開発では、木質系バイオマスの物性を明らかにしつつ、パルプ化し、CNF 化して、これらの各ステージにおける特性を明らかにし、原料の性質と関連させた CNF の性質を横断的に示す。さらに CNF を利用する側からの CNF 適性評価を併せることによって、全体を総合的にまとめて、これまで明らかにされてこなかったバイオマスの形態・物理的・化学的な性質と関連した CNF のデータベースを構築する。このようなデータベースの構築により、紙パルプ産業同様、生物素材である木質系バイオマスを工業原料として効率的に CNF 製造・利用につなげることができると考える。

紙の製造工程では、パルプは樹種によって繊維長が異なるものを用意して、その混合比を変えることにより、生物材料特有の原料の個体差を調整して品質管理を行っている。即ち、パルプにおいて、樹種による差があることは周知の事実である。ところが、CNF は、パルプから製造することのみを念頭に置いてきていたので、現状では海外からの輸入パルプが原料となってしまう。しかし、今後国産材の蓄積が増えることから、国産針葉樹が原料となる可能性が高い。

本研究開発において、各年度に樹種を決めることとしたが、それぞれの樹種は国産材として今後多量に生産が見込まれるもの（スギ、カラマツ、ヒノキ、トドマツ）、早生樹（シラカンバ：木質系バイオマス原料として多く研究されているもの）、外国産広葉樹（ユーカリ：現在最も多くパルプ原料として輸入されているもの）である。

また、スギにおいて未成熟材のサンプルを調べることにより、間伐材として得られる原料も含むことになる。従って、CNF 原料について、現在から将来にわたる選択したことになる。

本研究開発の第 1 の目標である疎水性 CNF 化法である変性リグノ CNF 法では、疎水性樹脂との混練の際の解繊性が重要である。従ってマイクロなレベルにおいて、1) ヘミセルロース・リグニンの構造、2) セルロースマイクロフィブリル束（セルロースナノファイバー）の S₂ 層における配向、3) S₁ 層と S₂ 層の比率、4) 細胞壁の厚さ（密度）、5) 細胞の種類、6) 厚壁の晩材部の比率、7) 年輪幅が関連するとともに、同時に生じるナノ化によってどの程度の CNF のネットワーク構造ができるか、を明らかにする必要がある。また、京都プロセスの研究の際にパルプの耐熱性を調べたものが表 III-2.2.1.3.1.1 である。未処理のパルプにおいても耐熱性に差が大きいのは結晶性等の木材の特性が影響する可能性が高い。

京都プロセス以外にも物理的破碎により CNF 化を行う方法があり、さらに化学的処理による CNF 化法がある。現在、これらの方法が全ての用途に同じように適するかどうかは明らかではない。乱暴な言い方をすれば、現在大手はそれぞれ 1 種類の CNF 化法で大量生産し、それをすべての用途に当てはめようとしている。

本研究開発では、上述のように樹種の違いによる CNF 化のしやすさ、CNF の性状の相違が明らかになる。これは、CNF の経済性に大きくかかわる点である。特に疎水性 CNF や物理的破碎で製造する親水性 CNF について、市場に出ている応用展開がほとんどない分野なので、特に新規開拓が重要である。特に強度を必要とする分野や食品等安全性が重要視される分野などには、化学処理を行っていない CNF が有用になると考えている。

そのためにまずは、主として仮道管から構成されており、化学成分の比率や構造もほぼ等しい一方で、セルロースマイクロフィブリルの傾角や比重などにおいてバラエティが豊かなスギに注力し、上記の 1) ~ 7) についてナノ解繊性や得られたナノファイバーの特性から整理して行くことは極めて理にかなっていると考える。2 年目以降は 1 年目の結果を踏まえて、スギ以外の針葉樹、より組織構造が複雑でバリエーションが多い広葉樹（ユーカリ、アカシア、ヤナギ、等）に取り組み、原料適性に関してより深く追求した。タケは針葉樹や広葉樹と異なる解繊性を示すことが九州大学の近藤哲男教授、中越パルプの研究によっても指摘されており、針葉樹、広葉樹との比較において解繊性やナノファイバーの特性を評価することは大切である。また、資源として国内にとどまらず東南アジア等まで多くの資源の蓄積があることが知られている。このことを簡単に下記のようにまとめてみた。木質系バイオマスは生体分子が複雑に集合したシステムであり、それ故に生物素材の特徴である多様性が生じ、工業素材としてなじまない点が生じる。木質系バイオマスをナノレベルまでほぐして利用

表 III-2.2.1.3.1.1 各種パルプの耐熱性（1%重量減少温度）（°）

	未処理	アセチル化処理後
アカマツ	260.2	271
スギ	264.3	275.1
ヒノキ	258.2	277.1
トドマツ	271.4	282.7
ユーカリ	259.8	263
アカシア	244.8	276.7
ヤナギ	257.9	272.8
タケ	265.8	280.3
イナワラ	258.2	274.3

する CNF は原材料の影響を受けやすいため、原料が明らかなサンプルを用いてパルプ、CNF についてマクロからナノに至る構造解析、性状分析等のデータを系統的に分類すること、それぞれについて CNF の利用が期待される分野における評価を加えること、そしてこれらのデータを統合してデータベース化することが CNF 利用のために必要な情報であると考えている。そのためには、パルプ化、CNF 化についてはできるだけ網羅的に集めなければならない。この結果に基づいて、CNF 原料の高度利用に資する分析・評価手法を確立し、CNF の用途開発・利用拡大のブレークスルーをはかる。

技術的なポイントは以下の 5 点と考えている。

- 主要樹種（スギ、コウヨウザン、カラマツ、トドマツ、シラカンバ、タケ、ユーカリチップ）について、樹種別、部位別に分けて、木材の物理的分析、化学的分析を行う。
- 上記各々についてパルプ化（クラフト蒸解、ソーダ AQ 蒸解）・漂白後、パルプの特性を明らかにするとともに、パルプの解繊性を明らかにする。
- 各々のパルプを種々の製造法（斜向衝突法、ボール衝突法、酵素・湿式粉碎、グラインダー処理、TEMPO 触媒酸化、変性リグノ CNF 法;京都プロセス）で CNF 化し、それぞれの特性を明らかにする。
- 水懸濁液状態で得られた CNF を親水性 CNF、京大方式で行うパルプと疎水性樹脂との混練により、コンポジット化と同時に CNF を製造する方法で得られた CNF を疎水性 CNF と呼ぶ。CNF を製造し、それぞれの特性を明らかにする。
- 親水性 CNF、疎水性 CNF について、フィルター性能、増粘性、インク特性、フィルム特性、樹脂コンポジット等の用途適性評価を行う。

以上の分析結果すべてを 1 つにまとめ、データベースのような形で情報提供できるようにして、木質系バイオマスから CNF 製造するための原料評価法を開発する。

なお、変性リグノ CNF(京都プロセス)については、木質バイオマスの構造、物性、化学組成について明らかなバイオマス原料を提供し、製造・適性評価を行う。

(3) 全体計画

下記実施計画にある通り、①から⑤までは、順を追って 1 年毎に樹種を変えて同じように進めた。木質系バイオマス、パルプ、CNF、利用適性評価について、得られた情報を公開し、横断的に CNF の製造、応用技術を評価できるようにした。

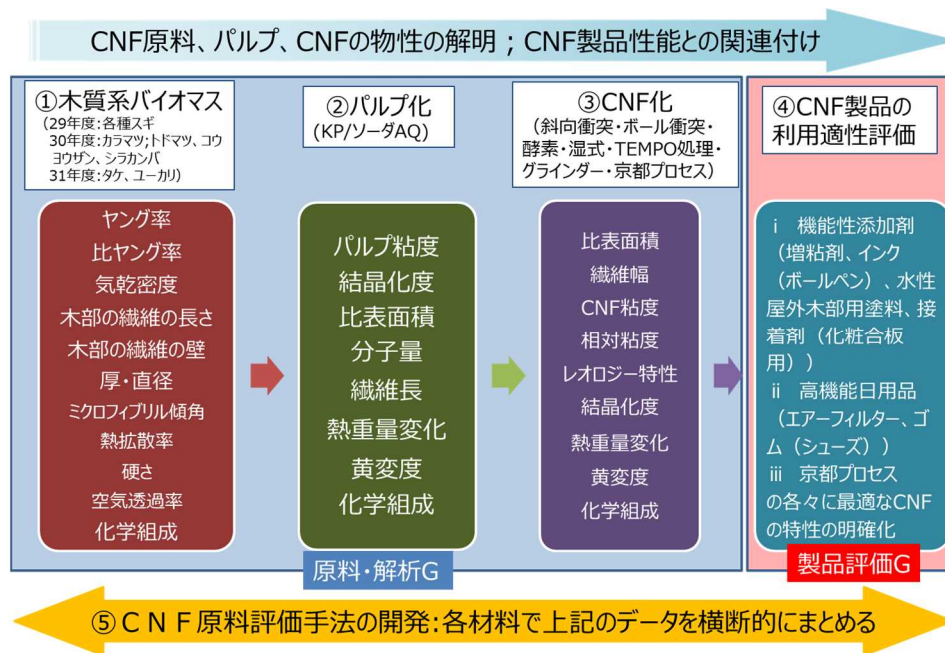
本研究開発では、原料である木質系バイオマスの特性が CNF 物性に影響するか、その原料から製造されるパルプの特性は CNF 物性に影響するか、を明確にしたい。そのようなデータ蓄積が CNF への理解を深め、効率的な CNF の製造や利用につながると考えているからである。従って、樹種の選択、選択した木材からチップ製造、次いでパルプ製造、さらに CNF 製造を行い、各 CNF を用いて様々な用途での評価を行った。特徴のわかっている木材からのパルプ、CNF それぞれの特性を詳細に調べて、木材の性質（組織材質・化学組成）との関連を明らかにし、京都プロセスで採用された変性リグノ CNF をはじめとする CNF についての理解を深めることで、CNF の

利用促進を加速できると考えた。ここでは実際のプロジェクトの概要と材料選択理由などについて述べる。

本プロジェクトの全体計画を図Ⅲ-2.2.1.3.1.6に示す。各原料からそれぞれパルプ化、CNF化を行い、それぞれの物性および化学分析を行うグループと、得られたCNFを様々な製品に利用して適性評価を行うグループに分かれ、それぞれが連携しつつデータ解析と利用適性評価を行った。得られた結果について、相互の関連性を調べた。

表Ⅲ-2.2.1.3.1.1 本プロジェクト実施計画

事業項目	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木質系バイオマス特性解析	←→				←→				←→			
②特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造及び特性評価	←→				←→				←→			
③各パルプからのCNF製造及び特性解析												
④製造された各CNFの用途適性評価	←→				←→				←→			
⑤CNF原料評価手法の開発	←→				←→				←→			
⑥各CNFのLCA評価および経済性評価、エネルギー収支評価	←→				←→				←→			
⑦推進委員会等の会議の開催	←→				←→				←→			
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○



図Ⅲ-2.2.1.3.1.6 プロジェクトの全体計画

表Ⅲ-2.2.1.3.1.2 本プロジェクトで選択した原料及びパルプ化法について

樹種およびパルプ化法		理由
針葉樹	スギ	日本の主要樹種で蓄積が大きい 低密度から中密度 建築用材、建具、小物に使われる 産地によって名前が分けられ、物性が異なるため、密度に注目して代表的な3品種を選択 茨城スギ (中密度)、富山スギ (低密度)、熊本スギ (高密度) (この場合の密度はスギのみの基準)
	カラマツ	寒冷地における主要樹種で蓄積が大きい 高密度 合板や集成材に用いられるが、その他の用途開発が必要 寒冷地においてスギからの転換により資源量増が見込まれる
	トドマツ	北海道における主要樹種で蓄積が大きい 低密度 リグノ CNF で好成績が得られている
	コウヨウザン	成長が早い早生樹 (スギよりも成長がよい) ため、将来の主要樹種候補 低密度だが、ヤング率の高い個体がある

		中国南部に資源量が大きい
広葉樹	シラカンバ	寒冷地におけるバイオニア樹種 広葉樹の中では比較的低密度 用材としての用途がない
	ユーカリ	パルプの主要な樹種で、資源量が大きい パルプ化に適するということから、（東大内部資料）ユーカリナイテンス を選択 生長が早い、比較的高密度
草本	タケ	蓄積が大きい、国内で竹林の増加が問題 単子葉植物（肥大成長しない）
パ ル プ 化	クラフト法	日本の製紙業界の主要なパルプ化法
	ソーダ AQ 法	NEDO 非可食プロジェクト、成分分離等で以前から採用されている方法

各実施期間の計画は以下の通りである。

①木質系バイオマスの特性解析

担当：国立研究開発法人森林研究・整備機構森林総合研究所

本課題において、国内外の主要樹種として、国内における蓄積量や流通量等に基づき、針葉樹材としてスギ、コウヨウザン、カラマツ、トドマツ、広葉樹材としてシラカンバとユーカリ、その他の材料としてタケを選定した。3年間の計画では、1年目はスギ、2年目はコウヨウザン、カラマツ、トドマツ、シラカンバ、3年目についてはタケ（モウソウチク 1年生）、ユーカリチップ（ユーカリナイテンス；*Eucalyptus nitens*）の2種類とした。選んだ基準については、表 2.2.1.3.1.2 に示す。スギについては、地域品種等の遺伝的な違いや樹齢等の違いにより特性が違うということが明らかになっているので、特徴的な品種や、若齢時に形成された未成熟材とその外側の成熟材とに区分してサンプルを採取する。これらのサンプルについてチップ化して乾燥し、区分ごとに個体を混合することによって、品種、部位等のサンプル内での差が出ないようにする。パルプ特性に影響を与えるのが、密度、早晚材の比率、繊維長、繊維の壁厚、フィブリル傾角、道管や柔細胞などの要素であるとされるため、CNF 化の原料としても同様の観点から、1) ヘミセルロース・リグニンの構造、2) セルロースミクロフィブリル束（セルロースナノファイバー）の S₂ 層における配向、3) S₁ 層と S₂ 層の比率、4) 細胞壁の厚さ（密度）、5) 細胞の種類、6) 厚壁の晩材部の比率、7) 年輪幅を明らかにする、とした。1) については、セルロース、ヘミセルロース、

リグニン等の化学成分分析を行った。2) については、マイクロフィブリル傾角の測定に当たっては、X線回折法を用いた新たな手法を用いた。3) については、研究を進めていく間に、S₁層についてパルプ化後も残っていることを確認したが、機械処理において強力な力を加えてCNF化を進めるため、木部の繊維の外側から解され、徐々に繊維内部に解繊が進んでいくが、WJ法やTEMPO法のいずれをとってもパス回数の増加とともにS₁層の存在が不明になるため、S₁層とS₂層の比率についての測定は中止した。4), 5), 6), 7) については、組織科学分析の手法を用いて行った。以上の方法でセルロースナノファイバーの原料となる木材の各々の物性を明らかにすることにより、製造されるセルロースナノファイバーの製造効率、製品品質に影響する因子を明らかにする。また、これらの因子を用いた材料選別を可能とするための非破壊的評価技術の開発を合わせて行う。具体的には、以下のような解析を行う。

①-1 化学的特性の解析

木材の構成成分の比率は、パルプ化に影響を与えると考えられるが、特に機械的破砕によるCNF製造においては、CNFの製造効率や特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。木材を構成するセルロース、ヘミセルロース、リグニンの構成比を解析する。

①-2 木材の物理的特性の解析

パルプやそれを出発物質とするCNFの特性には、原料となる木材の特性が影響を与えていることが予想される。木材は、形成層における細胞分裂により生成された軸方向に細長い繊維状の細胞の集合体である。温帯産針葉樹材は、春から夏にかけて形成される直径が大きく、細胞壁が薄い細胞の層（早材）と夏から秋にかけて形成される直径が小さく、細胞壁が厚い細胞の層（晩材）が1年の年輪を構成している。つまり、密度が低い層と高い層の繰り返し構造になっており、両者の比率が密度に関係している。また、前述したように木材を構成する主要な細胞は軸方向に細長い繊維状の形態をもち、長さや、長さとの直径の比などがパルプの特性に影響を与えると考えられている。さらに、CNF製造にあたっては、原料となる木材の薬液の浸透性、通導性、熱伝導性が重要であると考えられる。これらのパルプ特性やCNF特性、CNF製造過程に影響を与えると考えられる木材の特性を明らかにするため、以下の解析を行う。

①-2-1 年輪幅、年輪内における早材と晩材の比率、早材と晩材それぞれの平均密度

木材を木口薄片に加工し、軟X線透過像を撮影し、軟Xネガフィルムを透過光でスキャンして得た光学濃度のプロファイルから年輪別に年輪幅、早材幅、晩材幅、早材密度、晩材密度、晩材率を測定する。

①-2-2 木材を構成する繊維状の細胞の長さ（繊維長）及び細胞の直径

木材を小片に加工し、過酸化水素水と酢酸の混液で処理することにより脱リグニンし、個々の繊維状の細胞を解離し、個々の繊維の長さの測定を行う。また、木口切片あるいは解離した繊維を用いて細胞の直径を測定する。

①-2-3 ヤング係数

CNF は細胞壁を構成するマイクロフィブリルを単離したものであり、細胞壁の弾性的性質が CNF の特性及び製造過程に影響すると考えられ、ヤング係数は原料木材の選別パラメータとなり得ると考えられる。無欠点小試験体を用いて振動試験により木材のヤング係数を測定する。

①-2-4 熱拡散率

薄片（1mm 程度）の試験体を用いて熱の伝わりやすさを評価する。これは熱の伝導が細胞壁によるものであり、細胞壁の物性を反映していると予想される。

①-2-5 硬さ測定試験

表面からの押し込み強さを簡易なデュローメーターでの測定と鋼球の押し込み量からの硬さ評価試験を行い、密度との関係を明らかにする。表面での試験であるため、原材料の非破壊評価に応用できる。

①-2-6 空気透過率

繊維軸方向に平行に木口面がある円筒状の試験体を用いる。両木口面だけを解放した状態で、棒の側面をシールして空気透過率の測定を行う。得られた指標は、木材の空隙の量や大きさの評価に用いる。

①-3 細胞壁の特性解析

木材の細胞は、形成層の細胞分裂により形成されたのち、機能分化が生じて繊維状の細胞に分化する。分化後に細胞壁の内表面にマイクロフィブリルが配向して堆積することによって二次壁が形成される。未分化のときの細胞壁（一次壁）は極めて薄いので、細胞壁はほとんどが二次壁で構成される。また、二次壁はマイクロフィブリルの配向方向が異なる二次壁外層（S₁層）、中層（S₂層）、内層（S₃層）から構成されるが、このうち S₂層が最も厚く、二次壁の大部分を占める。このような細胞壁の特性を明らかにするため、以下の解析を行う。

①-3-1 細胞壁の厚さ

木材の木口切片を作製し、顕微鏡により拡大することによって細胞壁の厚さを測定する。

①-3-2 S₂層のマイクロフィブリルの配向方向

木材の薄片に X 線を照射し、回折光の角度分布からマイクロフィブリルの配向方向と細胞長軸方向との角度を測定する。

①-3-3 S₁層とS₂層の比率

木材の樹脂包埋試料から薄切片を作製し、S₁層とS₂層の区別ができる光学顕微鏡を用いて、厚さを測定する。実際にはS₁層からS₂層への変化は緩やかに変わっていくので、目安として木口面で測定する。

② 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造及び基礎特性解析

担当：国立大学法人東京大学

国立研究開発法人森林研究・整備機構森林総合研究所

国立大学法人京都工芸繊維大学

国立大学法人東京大学

国立研究開発法人産業技術総合研究所

②-1 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造

パルプは、製法によって機械パルプと化学パルプに分類される。機械パルプはリグニンを残したまま水との共存化でグラインダーやリファイナー等で物理的に解繊するもので、収率は90-98%と高いが、リグニンが多く含まれ、新聞紙に使用されるように着色している。一方、化学パルプは、亜硫酸と亜硫酸塩、苛性ソーダ、苛性ソーダと硫化ソーダ等の薬品を利用してリグニンを除去し、パルプ化する方法で、収率40-50%と低いですが、白い紙を得ることができるので、現在行われているパルプ化はこの手法である。実際にCNFの原料となるのは、多くの場合は化学パルプと考えられるため、本プロジェクトのパルプ化として、化学パルプ化法の中でも多くを占めるクラフト法でパルプ化を行うこととする。また、現在NEDOプロジェクト研究開発項目②(2)「木質系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」で採用されているソーダAQ蒸解法も本プロジェクトのパルプ化法として用いることとした。

1年目はスギ、2年目はコウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3年目はタケ、ユーカリチップについて樹種・部位について物性を明らかにしたサンプルを原料としてクラフト蒸解、ソーダAQ蒸解を行う。樹種や部位によって、リグニン含量や抽出成分等の違いからパルプ化工程に違いが出る可能性があるため、リグニン量(Kappa 価)、パルプ粘度等必要なスペックを明らかにしてパルプの性状をある程度一定に保つか、工程を一定にしておくか、について条件検討を行い、パルプ化を行う。

②-1-1 クラフト法（東大）

木材チップを硫化ナトリウムを含む水酸化ナトリウム水溶液で蒸解し、リグニンを除去してパルプ化する方法である。実験室用のオートクレーブを用いて、液比1:5で蒸解を行う。オートクレーブを90分で170℃に昇温し、170℃を0-300分間保持する。オートクレーブを十分に放冷した後内容物を取り出し、パルプと黒液を分離する。パルプをフラットスクリーンにかけ未蒸解残渣を除き、さらに脱水機で余剰水分を除く。

クラフト法は、製紙用パルプの製造法として最も多く使われている方法で、幅広い樹種への適用性、薬液の回収可能性、得られるパルプの機械的強度等にすぐれているため主要なパルプ化法として全世界で使われているが、CNFを製造するための方法と

して、この方法が最適かどうかについては検討の余地があり、プロジェクト期間中に明らかにしていく。

②-1-2 ソーダ AQ 蒸解法（森林総研）

縦型回転式オートクレーブに、チップ 4Kg（絶乾重量）、水酸化ナトリウム水溶液 24kg、アントラキノン系蒸解助剤 4g を投入する。オートクレーブを 90 分間で 170°C に昇温し、170°C を 0-300 分間保持する。オートクレーブを十分に放冷した後内容物を取り出し、搾り機でパルプと蒸解廃液に分離する。パルプをフラットスクリーンにかけ未蒸解残渣を取り除き、さらに脱水機で余剰水分を除く。

両者とも得られたパルプについて漂白パルプを作製する。漂白は wise 法で行う。

②-2 パルプ基礎特性解析（森林総研、東大）

1 年目はスギ、2 年目はコウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3 年目はタケ、ユーカリチップについて、パルプの基礎的特性を明らかにするために、パルプのリグニン量（クラソンリグニン量、Kappa 価）および粘度を測定する。蒸解後に得られるパルプのリグニン量は、概ね 3-15%（クラソンリグニン量）である。よりリグニン量が少ないパルプを得るためには、さらに漂白を行う必要がある。漂白は、現在製紙業界等で使用されている薬品のうち、適切なものを選択して実施する。ろ過によりパルプと漂白液を分離した後、パルプを十分に水洗しさらに脱水する。これら処理によるパルプについても、リグニン量（クラソンリグニン量）、白色度および粘度を測定する。漂白後に得られるパルプのリグニン量は、概ね 0-3%（クラソンリグニン量）である。また、各種処理で得られたパルプの保水率についても評価を行う。

②-3 パルプの物性解析（産総研、東大、工繊大、森林総研）

1 年目はスギ、2 年目はコウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3 年目はタケ、ユーカリチップについて、クラフト法とソーダ AQ 法で得られたパルプについて、物理的・化学的性質を明らかにし、各樹種や部位によってパルプにおいて相違があるかどうかを明確にしておく必要がある。

得られたパルプは CNF 製造原料としてさらにほぐして用いるため、その工程において、パルプの物理・化学的特性は大きな影響があると考えられる。1 年目はスギ、2 年目はコウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3 年目はタケ、ユーカリチップについて、結晶化度、比表面積、分子量（粘度法）の物性解析、および化学成分分析を行う。

③ 各パルプからの CNF 製造及び特性解析

担当：国立大学法人京都大学

株式会社スギノマシン

国立研究開発法人産業技術総合研究所

国立研究開発法人森林研究・整備機構 森林総合研究所

国立大学法人京都工芸繊維大学

③-1 各パルプからの CNF 製造

1年目はスギ、2年目はコウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3年目はタケ、ユーカリチップについて、上記で特性が明らかになった各木質系バイオマスのサンプルのクラフトパルプ、ソーダ AQ パルプについて、パルプ粘度等を指標にパルプを選定し、下記のそれぞれの機関が有する技術でパルプを機械的破碎処理、化学処理により解繊して CNF 化し、得られた CNF について、特性を明らかにする。③-1-2 及び③-1-4 については、パルプの脱リグニン度を変えて、リグニンが残った状態での CNF 化を行うことを念頭に置いている。下記③-1-1 から③-1-5 はパルプを水中に分散して処理することから「親水性 CNF」、③-1-6 は疎水性樹脂とパルプをそのまま混練することから「疎水性 CNF」と呼ぶ。

③-1-1 斜向衝突法（スギノマシン）

最高 245 MPa に加圧したパルプ懸濁液を、向かい合った直径 0.10-0.35 mm の微細な 2 つのノズルから噴射し、原料同士をマッハ 4 の相対速度で斜向衝突させる。噴射圧力や衝突回数を制御することで、得られる CNF の物性（繊維径など）を制御することができる。パルプの最大処理濃度は概ね 5 %。粉碎媒体を使用しないためコンタミネーションが極めて少ない。

③-1-2 ボール衝突法（スギノマシン）

最高 245 MPa に加圧したパルプ懸濁液を、直径 0.10-0.60mm の微細なノズルから毎秒 700 m で噴射し、内蔵したセラミックボールに衝突させる。噴射圧力や衝突回数を制御することで、得られる CNF の物性（繊維径など）を制御することができる。パルプの最大処理濃度は概ね 10 %。③-1-1 の斜向衝突法と比較すると、同じ圧力で同じ回数パルプ懸濁液を衝突させても、得られる CNF の性状が異なる場合がある。

③-1-3 酵素・湿式粉碎法（森林総研）

漂白パルプを原料として、1.6%濃度のパルプ懸濁液を調製し、セルラーゼ(タンパク濃度 1 mg/パルプ g)で 45℃、6 時間処理し、105℃に昇温して酵素を加熱失活する。その後、φ 1mm のジルコニアビーズを使ったビーズミル処理を行って CNF 化した。得られた CNF 懸濁液はオートクレーブ滅菌を行う。

③-1-4 木粉グラインダー法（産総研）

チップをさらに微粉化した木粉を原料として、固形濃度 1-5%で水に分散させ、グラインダー処理により CNF を製造する。製造された CNF については、比表面積、結晶性、形状観察から特性解析を行う。また、製造した木粉グラインダー法 CNF を汎用樹脂（ポリプロピレン）に複合化させ、得られた複合材料の機械的強度等の物性解析を行い、CNF 特性と樹脂補強効果の関係性を評価する。

③-1-5 TEMPO 処理法

漂白パルプを TEMPO 触媒酸化することで、パルプ表面にカルボキシ基を導入する。TEMPO 触媒酸化は pH10 付近の弱アルカリ性条件で行い、反応後は水洗浄により TEMPO 酸化パルプを精製する。このようにして得られた TEMPO 酸化パルプの水懸濁液に対して、常温・常圧下において軽微な解繊処理を施すことで、幅約 3 nm を有する良分散性の CNF 水分散液を調製する。

③-1-6 疎水化変性リグノ CNF 法（京都プロセス）

既に確立された京都プロセスを用いて、リグニンやヘミセルロースの一部を選択的に分離して、CNF 表面にリグニンを残したリグノパルプを、さらに化学処理することで、高耐熱で、樹脂との混練時にナノ解繊し、リグノ CNF が均一分散する、変性リグノパルプを開発する。本研究開発では、先行する「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」プロジェクトと連携して社会実装可能な化学処理としてアセチル化を行い、京都プロセスにより変性 CNF 強化樹脂（ナイロン 6）を製造し、射出成型品について強度特性、線熱膨張係数、動的粘弾性を明らかにする。また、X 線トモグラフィにより樹脂中での CNF 分散性を明らかにする。

③-2 各 CNF の特性解析

1 年目はスギ、2 年目はコウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3 年目はタケ、ユーカリチップについて、様々な方法で得られた CNF について、樹種別、部位別の相違がどの程度あるかについて明らかにするとともに、製造する方法による相違も明らかにする必要がある。TEMPO 触媒酸化法に代表される化学的処理においては、CNF はマイクロファイブリル 1 本ずつまでほぐされたものが多く得られる傾向にあるが、本研究開発で行う機械的解繊法については、処理法による差が明らかにされていない。そのため、系統的に調べておく必要がある。

前述のとおり、既に進められている京都プロセスについては、パルプにリグニンが残った状態で提供し（③-1-6）、疎水性樹脂との直接混練を行って CNF 化とコンポジット化を同時に行う。疎水化変性リグノ CNF 法以外は水懸濁液状態で得られる親水性 CNF の製造方法である。パルプ化の際にリグニンが残った状態のものも作るので、比較的せん断力が強い③-1-2 のボール衝突法と、産総研でリグノナノセルロース法として試みられた CNF 製造法（③-1-④）では、5%以上リグニンの残存する未晒パルプからの CNF 製造を予定したが、パルプ製造に当たり、未晒パルプを用いた。

③-2-1 基礎物性

各年度に対応し、1 年目スギ、2 年目トドマツ、カラマツ、コウヨウザン、シラカンバ、3 年目タケ、ユーカリチップから様々な方法で得られた CNF について、光学顕微鏡（偏光）や透過型電子顕微鏡による形態観察、CNF を溶解して分子量分布測定、X 線回折による結晶化度測定、NMR による構造解析、CNF 水分散液の濁度の測定による分散性の比較、構成糖分析、得られた CNF の示差熱重量測定による熱分解温度の算出、得られた CNF を酸加水分解して HPLC 分析による残存成分測定、粘性等の物性分

析を行う。

(産総研) 結晶化度、比表面積

(東大) 化学成分分析

(森林総研) 結晶化度、構造、形態、分子量分析

(京都工繊大) 熱重量変化、繊維幅 (濁度)

③-2-2 CNF ナノコンポジットの強度解析 (産総研、阪大)

汎用樹脂と CNF のコンポジット化に際して、加熱混練に伴って生じる色の変化は、この産業における重要な問題となっている。樹脂混練の際の変色には様々な要因が関連するが、CNF の観点から「黄変化」に注目することとした。汎用樹脂の一つである PP に関して、更なる軽量化と補強を目指して CNF との複合材化への要望は大きい。しかし、PP の成型温度が 170-300℃と高温であるため、CNF が加熱により変色して褐色化する。CNF / PP ナノコンポジットは褐色化しても、PP 単体よりも優れた力学的性質を示すが、その外観劣化が複合材料の商品価値を落とすことが指摘されている。現在は、メルトフローレートの低い PP を選択して CNF/PP 複合材料の褐色化を防いでいるが、耐熱性が高く、メルトフローレートの高い PP の利用可能性について、原料あるいは CNF による相違を明らかにし、変色しにくい材料についての提案を行うとともに、黄変により汎用樹脂との混練の変色度合いについての指標が得られるようにシートの測定により簡便な測定法についての提案を行う。

また、30 年度までの結果からパルプ化の違いにより黄変の度合いが大きく異なることが示唆されたので、酸性蒸解パルプ、アルカリ蒸解パルプ (クラフトパルプ) を作製し(阪大)、これを解繊して CNF/PP 複合成形材料を作製し、黄変度を測定する。この結果から黄変のメカニズムについて明らかにする。

④ 製造された各 CNF の用途適性評価

担当：第一工業製薬株式会社

三菱鉛筆株式会社

国立大学法人京都大学

国立大学法人東京工業大学

国立研究開発法人産業技術総合研究所

国立研究開発法人森林研究・整備機構

CNF はその特徴的な物性から、その形状や特徴的な物性から、プラスチックやゴム等とのナノ複合材、フィルター部材、高ガスバリア包装部材、エレクトロニクスデバイス、食品、医薬、化粧品、ヘルスケアなど様々な分野への利用が期待されている。しかし、CNF 利用の現状は、TEMPO 触媒酸化 CNF を用いたボールペンのゲルインク、紙おむつの消臭シート、バクテリアセルロースを用いたスピーカーコーンの改良版で CNF とパルプを使用したものが挙げられる程度である。近年、CNF の量産体制が整いつつある中で、研究段階では興味深い様々な応用が得られているが、まだ画期的な製品開発が見当たらない状況である。そのような中で、1年目はスギ、2年目はコウヨウ

ザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3年目はタケ、ユーカリ由来の様々な CNF について、プラスチックコンポジットはもとより、増粘剤、フィルム、フィルター等への応用につながる評価を行うこととした。

第一工業製薬(株)が増粘性、三菱鉛筆(株)がインク性能、大阪大学がシート透明性・耐熱性、東工大がフィルター性能についての評価を担当する。さらにシート化した酸素ガスバリア性、塗料性能、疎水性樹脂との混練性、初期接着性能については、外注で性能評価を行う。

疎水性 CNF については、コンポジット化して解析を行うため、疎水性樹脂との混練性についての評価は解析と同時に行う。

④-1-1 増粘剤（第一工業製薬(株)）

各年度に対応し、1年目スギ、2年目コウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3年目タケ、ユーカリチップとする原料樹種および製造方法の異なる各種親水性 CNF について、増粘剤として使用する際の増粘特性を評価して各種 CNF の特徴を明らかにする。各種 CNF について水希釈時の沈降安定性を測定し、安定なものに対して、濃度-粘度、温度-粘度、pH-粘度、せん断速度-粘度、濃度-透明度の関係をレオメーターまたは粘度計で測定する。測定データを比較して各種 CNF の特徴付けを行い、増粘剤としての産業上の応用可能性を評価する。

④-1-2 インク（ボールペン）（三菱鉛筆(株)）

各年度に対応し、1年目スギ、2年目コウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3年目タケ、ユーカリチップとする原料樹種および製造方法の異なる各種親水性 CNF について、下記の性能評価を行い、インク（主に筆記具用）としての用途適性を明確に示すことを目標とする。

実施予定の評価内容は、①インクベースへの CNF の分散性能、②インクへの粘度付与及びチキソ性能、③筆記描線品位の評価（カスレ耐性、ボテ耐性、線割れ耐性）、④インクの流出安定性、⑤筆記感などである。①分散性能についてはインクのろ過性能（通液量や残渣の量）や顕微鏡観察、動的光散乱を用いたゲルの網目構造解析から、②粘度付与性やチキソ性はレオメーターを使用した粘度のフローカーブから、③筆記描線品位、④流出性、⑤筆記感については試作したインクをボールペンに搭載し、自動筆記試験機を用いた筆記描線の観察や摩擦抵抗測定により定量評価を実施する。

④-1-3 水性屋外木部用塗料、

各年度に対応し、1年目スギ、2年目コウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3年目タケ、ユーカリチップとする原料樹種および製造方法の異なる各種親水性 CNF について、CNF 懸濁液と木材用水性塗料との混和性を調べ、塗料に適する CNF の条件を明らかにする。

④-1-4 接着剤（化粧合板用）

各年度に対応し、1年目スギ、2年目トドマツ、カラマツ、コウヨウザン、シラカンバ、3年目タケ、ユーカリチップとする原料樹種および製造方法の異なる各種 CNF について、各親水性 CNF を濃縮後合板の接着剤に混合し、接着剤の粘性を調べ、合板を作製して初期接着性能を測定する。初期接着性能を評価後、JAS 規格（特殊合板）の浸漬剥離試験を実施し、評価する。

④-2-1 エアーフィルター（東京工業大学）

各年度に対応し、1年目スギ、2年目コウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、3年目タケ、ユーカリチップとする原料樹種および製造方法の異なる各種親水性 CNF について、各 CNF を用いてエアーフィルターを作製し、その性能を評価する。具体的には凍結乾燥された CNF にポリエーテルスルホンなどの繊維化助剤高分子を加えて紡糸液を調製し、ゼタスピニング（Zs）方式を用いて CNF 不織布フィルターを作製し、粒子捕集効率や圧力損失などのフィルター性能を評価する。作製した CNF 不織布フィルターの繊維径、空孔径、空孔率などの構造パラメーターを解析し、フィルター性能に与える影響を明らかにする。さらに、各 CNF を含む紡糸液の物性が加工時に不織布フィルターの構造パラメーターに与える影響について体系的に調査する。開発を効率良く進めるために、Zs 方式による CNF 不織布フィルターのスケールアップ製造を進め、CNF 不織布フィルターの実機サイズの性能評価を実施する。2年目の結果から、特に CNF の持つ優れた吸湿性・吸着性を活用したプレフィルター用吸湿ろ材としての検討を加速させるために、CNF の吸湿性・吸着性および繰り返し性の評価を進める。

④-2-2 ゴム（シューズ）（産総研）

各年度に対応し、1年目スギ、2年目トドマツ、カラマツ、コウヨウザン、シラカンバ、3年目タケ、ユーカリチップとする原料樹種について木粉グラインダーCNF をゴムに複合化させ、強度を評価する。

④-3 CNF 強化樹脂

④-3-1 京都プロセスにおける CNF 強化樹脂（京大）

親水性 CNF に対応して、1年目スギ、2年目トドマツ、カラマツ、コウヨウザン、シラカンバとする原料樹種および製造方法の異なる各種 CNF について、樹脂混練した疎水性 CNF とのナノコンポジットの射出成型品について、CNF の分散性、結晶性、コンポジットの強度特性、線熱膨張係数、動的粘弾性を明らかにする。また、X 線トモグラフィにより樹脂中での CNF 分散性を明らかにする。また、①-1、①-2 で明らかにされた木質バイオマスの物性と製品の物性とを併せて評価する。3年目はこれまでの結果についてのまとめを行う。また、スギ（茨城、富山）、トドマツ（北海道・下川）から製造したリグノパルプに関する形態評価を顕微鏡分析等で行うほか、PA6 樹脂・CNF 複合化材料については、混練後の解繊状態について、成熟、未成熟の違いなどの解析を顕微鏡分析、X 線分析などで行う。

⑤ CNF 原料評価手法の開発

担当：国立研究開発法人森林研究・整備機構森林総合研究所
国立研究開発法人産業技術総合研究所
国立大学法人京都大学
国立大学法人東京大学
国立大学法人京都工芸繊維大学
国立大学法人大阪大学
国立大学法人東京工業大学
株式会社スギノマシン
第一工業製薬株式会社
三菱鉛筆株式会社

各年度に対応し、1年目スギ、2年目トドマツ、カラマツ、コウヨウザン、シラカンバ、3年目タケ、ユーカリチップとする原料樹種および製造方法の異なる各種 CNF について、CNF の具体的な出口として、親水性 CNF については、①機能性添加剤（増粘剤、インク（ボールペン）、水性屋外木部用塗料、接着剤（化粧合板用）、②高機能日用品（エアフィルター、ゴム・エラストマー（シューズ）、疎水性 CNF については③変性リグノ CNF(自動車等)（京都プロセス）とし、上記の様々な木質バイオマス由来の CNF について明らかにされた適性をそれぞれの木質バイオマス・パルプ・CNF の分析によって明らかにされた物性と照合することにより、各製品に最適な原料を明確化する。すなわち木質バイオマスの組織材質特性、化学特性、材質が明らかになったサンプルを用いて原料パルプ化した時のパルプ物性、得られたパルプを CNF 化した時の CNF の特徴についてマクロからナノに至る構造解析、性状分析等の情報データを系統的に分類し、データベースとして取りまとめたものと、親水性 CNF では増粘剤、インク、塗料、化粧合板用接着剤、フィルター、ゴム・エラストマー（スポーツ用品など）、疎水性 CNF では変性リグノ CNF に対して性能向上等の促進が図れる木質バイオマスの特質を明らかにする。これらすべてのデータをまとめたデータベースを作成するとともに、全体をわかりやすくまとめて冊子体等にし、CNF 製造メーカー、CNF 利用メーカー等が利用できるようにする。データベースは、木質バイオマス、パルプ、CNF の分析値について項目別に示すとともに、各 CNF 利用適性評価については、掲載の仕方を考える。

⑥ 各 CNF の LCA 評価および経済性評価、エネルギー収支評価

担当：国立研究開発法人産業技術総合研究所
国立研究開発法人森林研究・整備機構
株式会社スギノマシン
第一工業製薬株式会社
東京工業大学

CNF の経済性は様々な製品が関連するため、ひとくくりにするわけにはいかない。

そこで、対抗衝突法やボール衝突法を用いた CNF 製造についての経済性は、スギノマシン株式会社が担当する。CNF 複合化樹脂材料については、量産化設備を用いた実用化を想定して、製品コスト等の経済性を産総研が対応する。各種の CNF について、増粘剤としての経済性については第一工業製薬株式会社が対応する。筆記具のインキについての経済性については三菱鉛筆株式会社が対応する。また、1年目スギ、2年目ヒノキ、カラマツ、シラカンバ、3年目ユーカリ、タケとする原料樹種および製造方法の異なる各種 CNF について、エネルギー収支、LCA (life cycle assesment) 評価については、外注で実施する。

⑦ 推進委員会等の会議の開催

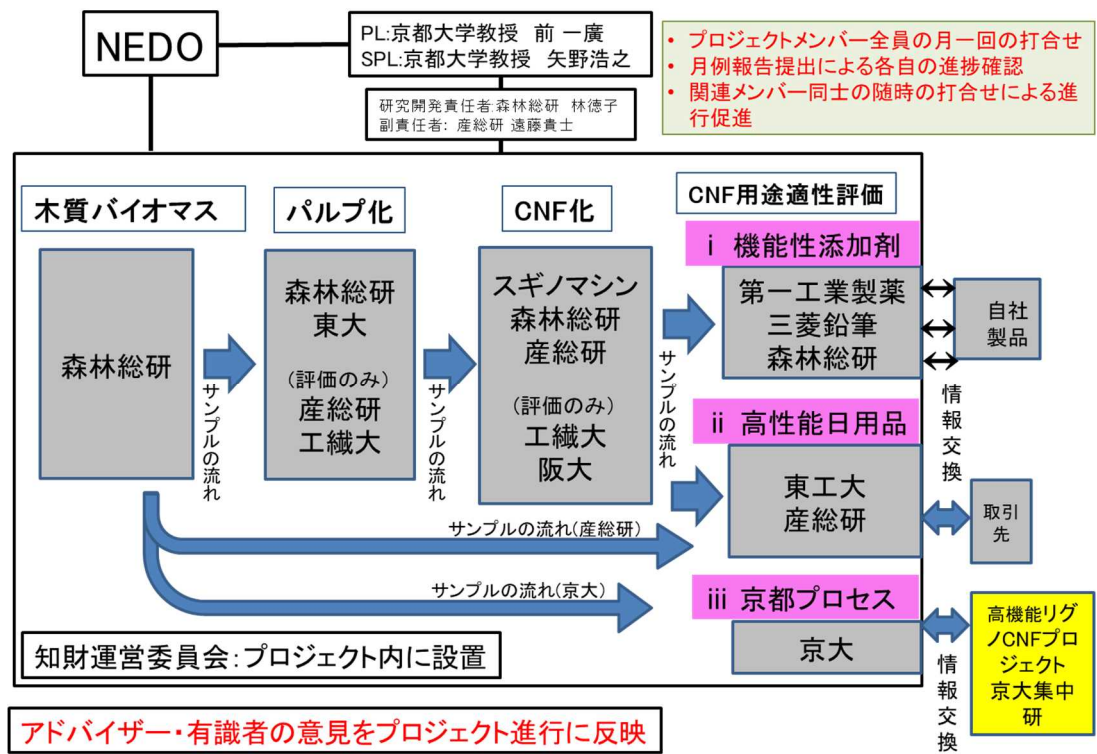
担当：国立研究開発法人森林研究・整備機構 森林総合研究所

年2回の CNF 全体会議、技術推進委員会に向かって、連携幹事会にアドバイザーも加わって、進捗状況の判断や、研究開発の方向性を決定する。また、必要に応じて、有識者からのアドバイスを得ることも考えている。また、全く異なる分野の機関が集まったプロジェクトであるため、参画者相互の理解を深めることを目的として毎月集まることとした。

アドバイザーとして、ナノファイバー研究についての第一人者であり、工学的な立場から CNF 利用についての考えをお持ちである産学の7名の先生にお願いした。

(4) 実施体制

本プロジェクトでは、木材原料・パルプ・CNF・CNF 利用適性について扱うため、産学官の10機関（国立研究開発法人森林研究・整備機構；国立研究開発法人産業技術総合研究所；国立大学法人東京大学；国立大学法人京都大学；国立大学法人京都工芸繊維大学；国立大学法人大阪大学；国立大学法人東京工業大学；株式会社スギノマシン；第一工業製薬株式会社；三菱鉛筆株式会社）が関わることとなった。また、2017年度の技術推進委員会の提案を受けて、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し、適性利用評価分野を①機能性添加剤グループ（増粘剤、インク（ボールペン）、水性屋外木部用塗料、合成接着剤）、②高機能日用品グループ（フィルター、ゴム（シューズ）、フィルム）③変性リグノCNFグループ（自動車等）の3つにグループ分けし目標・検討内容を明確にした。



図Ⅲ-2.2.1.3.1.3 プロジェクトの実施体制

(5) 運営管理

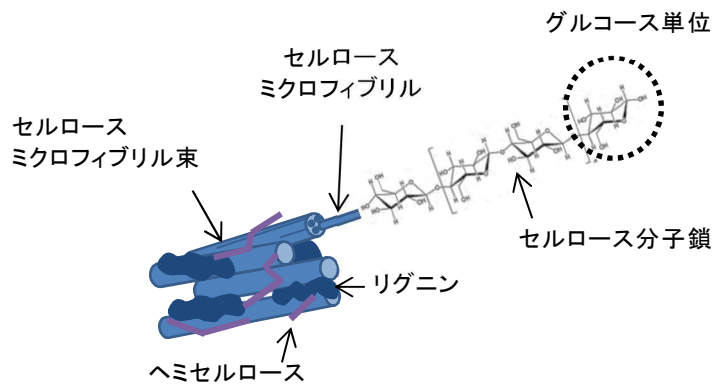
各年度に原料樹種を変えて、原料チップから CNF 利用適性評価までを、10 機関で行っており、原料調達から CNF 製造までを出来るだけスムーズに年度内で全評価ができるよう工夫が必要であった。また、原料から利用適性評価までの広い分野に関わるため、それぞれが全く異なる専門なので、全機関内でも互いの分野位ついでの理解を深めるために、月 1 回の推進会議を開催した。必要な場合は、それぞれが各担当と調整するためには風通しを良くする必要があった。年度当初、中間、終わりの推進会議にはアドバイザーの先生方にも参加いただき、進捗状況を把握した上での助言を頂き、プロジェクトの方向を決定して進めた。学会発表、特許申請については、知財運営委員会をメール会議で開催し、了解を取って進めた。

(6) 実施の効果

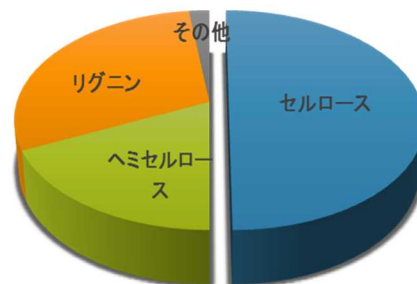
セルロースは、樹木など高等植物、海藻、微生物などが光合成で生産する。セルロースは地球上で最も豊富に蓄積される天然高分子であり、その中でも特に樹木すなわち木材での蓄積が大きい。木材は、針葉樹では仮道管、広葉樹・タケでは木繊維と呼ばれる繊維状の細胞から成っている。植物は、セルロースを細胞壁の骨格成分としてセルロースマイクロフィブリルという繊維の形態で生産するが、このセルロースマイクロフィブリルが CNF の元である (図Ⅲ-2.2.1.3.1.4)³⁾。木材の主要成分は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンで、それぞれ 50%、10-20%、20-30%含まれ (図

2.2.1.3.1.5)、細胞壁中ではセルロースマイクロフィブリルがヘミセルロース、リグニンに充填される状態で存在する。

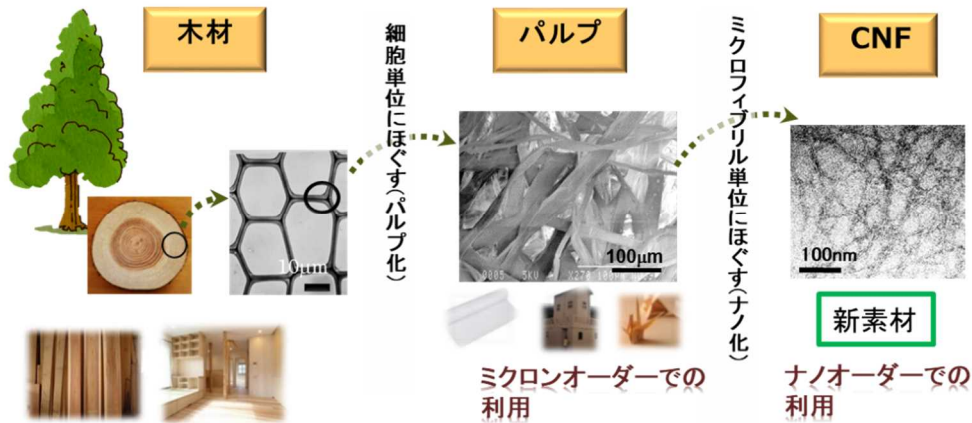
セルロースは人類の歴史の中で、木材として、あるいは紙として利用されてきた。木材の場合は植物組織のまま利用し、建材や家具などに利用している。木材組織をミクロンオーダーにほぐしたものが「パルプ繊維」で、コピー用紙、段ボールなどの紙製品として利用されている。そして、木材組織をマイクロフィブリル単位までほぐして作られるのが CNF である（図Ⅲ-2.2.1.3.1.6）。つまり、「木材」の場合は、細胞の集合体のままで利用し、「パルプ」では、細胞単位にほぐして繊維として利用し、「CNF」では細胞をさらに植物細胞に特有な細胞壁の骨格であるマイクロフィブリル単位までほぐして利用する。この報告書では、原則として木材組織の説明では「細胞」、パルプや CNF といった材料としての評価では「繊維」と表記する。



図Ⅲ-2.2.1.3.1.4 木材等植物の木部の繊維の細胞壁の構成成分とその分布³⁾



図Ⅲ-2.2.1.3.1.5 木材の主要成分組成



図III-2.2.1.3.1.6 木材からパルプ、そしてCNFへ。木材利用における形態の推移

これまで CNF の原料には既製パルプが用いられる場合が多かったため、パルプ原料の木質バイオマスとしての特徴は問題にされてこなかった。本プロジェクトのサンプルとしたスギ、コウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、ユーカリ、タケについては、それぞれの木部を構成する細胞について、その厚さ、長さ、直径等が異なり、さらにそれを製紙産業の常法であるクラフト法と NEDO プロジェクトで採用されたソーダ AQ 法でパルプ化すると、それぞれ異なるパルプが得られた。CNF 化とは木材等の木部の細胞壁をほぐすことであるため、特に機械的破砕による CNF 化の場合には、木質バイオマスの特性が影響する可能性が高い。また、機械的破砕処理で得られる CNF については、セルロース以外のヘミセルロースやリグニンが残存する場合が多く、それらの影響も看過するわけにはいかない。

本プロジェクトの本題である京都プロセスによって開発された変性リグノ CNF は、パルプをアセチル化するなど変性させた後、ポリプロピレンなど疎水性樹脂と混練して得られるもので、CNF 表面にアセチル基が修飾されていることから、解繊されやすくなっている。同様に近年、増粘剤やボールペンインク等に使用されている TEMPO 処理 CNF は表面にカルボキシ基で修飾されている (4.2.3.参照)。乱暴な言い方をすれば、パルプは CNF の束で構成されているとも言え、部分的にパルプ表面を化学修飾した場合、軽微な機械的破砕により CNF の束をほぐすことができる。これは化学処理によりパルプ内部まで CNF 表面が部分的に化学修飾されることにより、CNF 表面がマイナス電荷を帯び、それをほぐすと、互いの反発力によりほぐれた状態が維持されるためである。

これに対し、パルプを機械的にほぐす CNF 化法も提案されている。パルプすなわち CNF の束は水素結合等で凝集しており、この束を機械的にほぐすためには強力なせん断力が必要となる。そのため、ウォータージェットマシンやグラインダーが使われる。それぞれの機械には、水の介在が必要であるが、ウォータージェット法 (WJ 法) では、ウォータージェットマシンによって生じる超高压水の高速噴流によって生じるキャビテーションを用いており、グラインダー法で用いられるグラインダーの場合は二つのディスク間の微細な隙間での磨砕、すなわち石臼の作用で解繊される。ま

た、酵素・湿式法は CNF 間の凝集をセルラーゼによってほぐす前処理を行った後に、汎用の粉砕機で処理して CNF を製造する。このように CNF の製造法によって、マイクロフィブリル 1 本ずつまでほぐす、複数本の束になる、繊維表面でマイクロフィブリルがさらにほぐれて毛羽立つなど形態が異なり、化学組成も変化した。従って、さらに樹木の種類やパルプ化方法など別の要素が加わると CNF の諸物性への影響がより複雑となることは推察できる。そのために、CNF 利用についての応用展開という最下流から、原料の木材組織構造という最上流までを網羅して分析し、全てについて詳細な情報は未だなかったことから、CNF を製造する側からも、CNF を利用する側からも CNF に対する理解が深まると考えており、得られた成果がその端緒となることが期待できる。成果については広く CNF 関係者に普及することに努めており、終了後となってしまったが、得られた成果をまとめたセルロースナノファイバー(CNF)の原料評価書（概要版、詳細版、データベース）を今後頒布する。

2.2.1.3.2 研究開発成果

研究開発項目 1) 木質系バイオマスの特性解析

1) -1 木材の特徴

1) -1-1 使用した樹種と試料

以下の樹種を利用した。また、アルファベット 2 文字は本プロジェクトで共通の記号となっている。

スギ（茨城：IB、富山：BK、熊本：KM）、コウヨウザン（KY）、カラマツ（KR）、トドマツ（TD）、シラカンバ（SK）、ユーカリ（ユーカリ・ナイテンス：EU）、タケ（タケ：MT）

● スギ（*Cryptomeria japonica*）ヒノキ科、スギ属、針葉樹 樹種の特徴

日本の固有種。樹高 50m 以上になるものもある、日本で最も巨大な木本植物。東北地方（日本海側は津軽地方、太平洋側は岩手県南部）から屋久島まで自生しているが、古くから造林されており、現在、日本で最も植林面積が広く、蓄積量も多い。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-1 スギの立木と材の切片

試料

茨城スギ（IB）

茨城県産の丸太（元口径 40-44cm）

茨城県産のスギは富山県産と熊本県産のスギの中間的な材の性質を持つと考えられる。

富山スギ（BK）

富山県産の丸太（元口径 38-68cm）品種：ボカスギ

富山県の品種ボカスギは、生長が早く、材の密度が低く、強度性能が低いとされている。

熊本スギ（KM）

熊本県産の丸太（元口径 26-30cm）

熊本県産の品種には、材の密度が高く、強度性能が高い品種が多いと考えられている。

● コウヨウザン (*Cunninghamia lanceolata*) ヒノキ科、コウヨウザン属、針葉樹
樹種の特徴

中国、北ベトナム、ラオス原産。江戸時代に中国より渡来し、神社等に植栽される。中国では南部を中心に広く植林され、資源量が多い。早生樹で、密度が低いが強靭性能が高いと考えられている。

試料

コウヨウザン (KY)

高知県土佐清水市の辛川山国有林の生立木 1 本（地上高 1m 部位の直径 15.5cm、樹高約 10m）



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-2 コウヨウザンの立木と材の切片

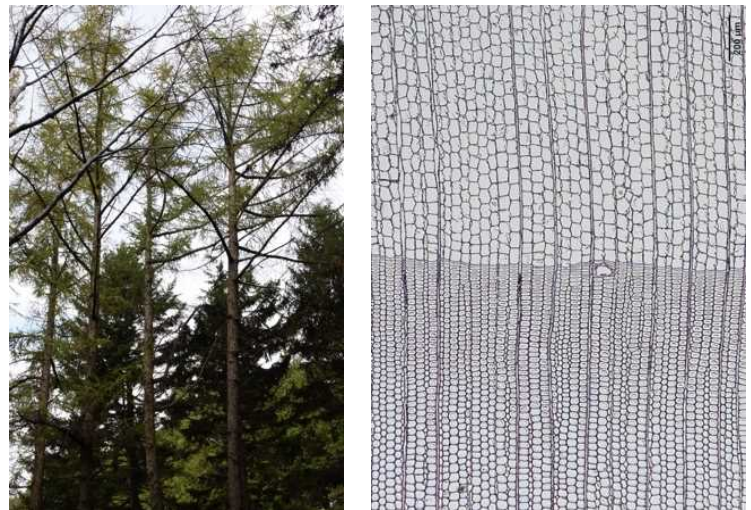
● カラマツ (*Larix kaempferi*) マツ科、カラマツ属、針葉樹
樹種の特徴

中部山岳地帯を中心と東北と北陸の一部に隔離分布。寒冷地における主要造林樹種（本州中部から北海道）で、北海道で生産量が多い。木材としての蓄積量が多く、合板や集成材の原料として用いられるようになってきており、資源量増が見込まれる。針葉樹の中では密度が高い。

試料

カラマツ(KR)

長野県森林組合北信木材センターの丸太（元口径 27-32cm）



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-3 カラマツの立木と材の切片

● トドマツ (*Abies sachalinensis*) マツ科、モミ属、針葉樹
樹種の特徴

北海道、サハリン、千島からカムチャッカに分布、北海道の主要な造林樹種。密度は低く、材は淡色。これまでの「京都プロセス」で好成績が得られている。

試料

トドマツ (TD)

津別森林組合の丸太 (元口径 34-37cm)



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-4 トドマツの立木と材の切片

● シラカンバ (*Betula platyphylla* var. *japonica*) カバノキ科、カバノキ属、広葉樹
樹種の特徴

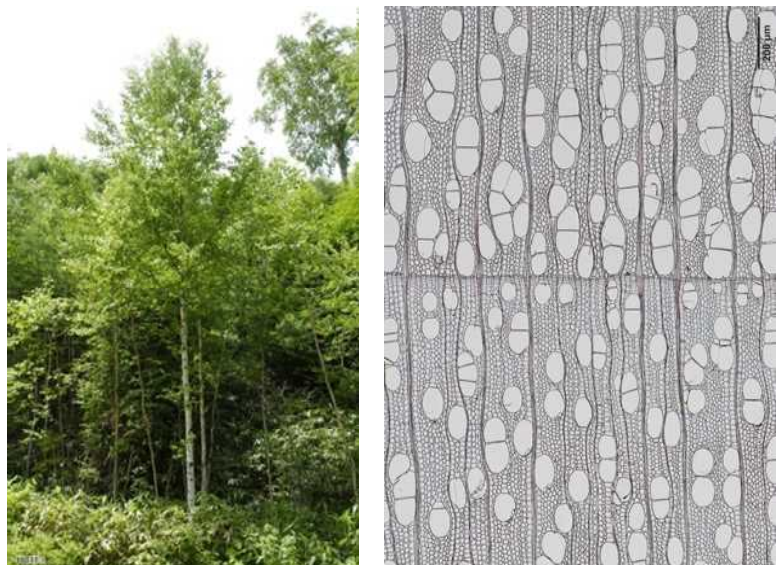
落葉性の広葉樹で北海道、本州中部以北、千島～カムチャッカ、サハリン、朝鮮半島・中国中部～シベリア東部に分布する。寒冷地におけるパイオニア樹種で早生樹。広葉樹の中では比較的低密度で使い捨てるの木製器具等の材料として用いられることが多いが、主要な用材としての用途がない。

試料

シラカンバ(SK)

九州大学北海道演習林 (足寄町)

2 個体 (胸高直径 37cm、樹高 21.4m ; 胸高直径 34cm、樹高 23.0m)



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-5 シラカンバの立木と材の切片

● ユーカリ (*Eucalyptus* spp.) フトモモ科、ユーカリ属、広葉樹

樹種の特徴

常緑性の広葉樹でオーストラリアを中心に 400～500 種がある。生長が早い樹種が多く、製紙原料として広く用いられている。いくつかの種は用材としても用いられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-6 ユーカリの立木と材の切片

試料

ユーカリ(EU)

ユーカリ・ナイテンス(*Eucalyptus nitens*)

王子製紙よりチップを提供、産地、原木の状態は不明。

● タケ (タケ) (*Phyllostachys edulis*) イネ科、マダケ属、単子葉植物

樹種の特徴

中国原産で、1736 年に琉球から薩摩藩に伝えられたと言われる。日本の全域に生育し、北限は函館市である。かつては食用や竹材として利用されていたが、それらの利用が減少したことで生育範囲が広がり、林木や農作物と競合し、問題となっている。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-7 タケと稈の切片

試料

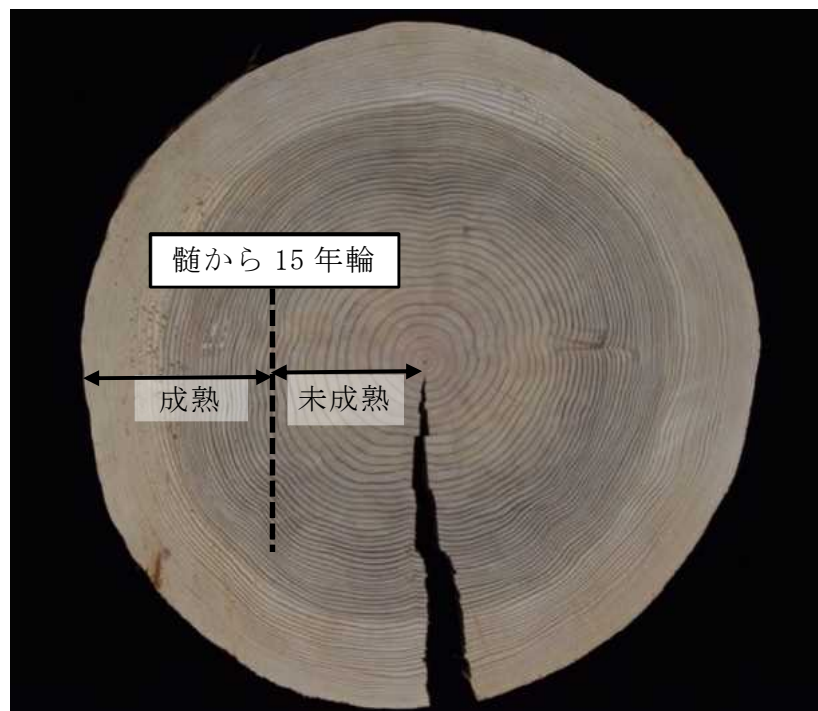
タケ(MT)

森林総合研究所樹木園

1 年生の 3 個体 (胸高部の直径 5.8-7.9cm、高 8.64-10.36m) の 8m までの部位を使用。

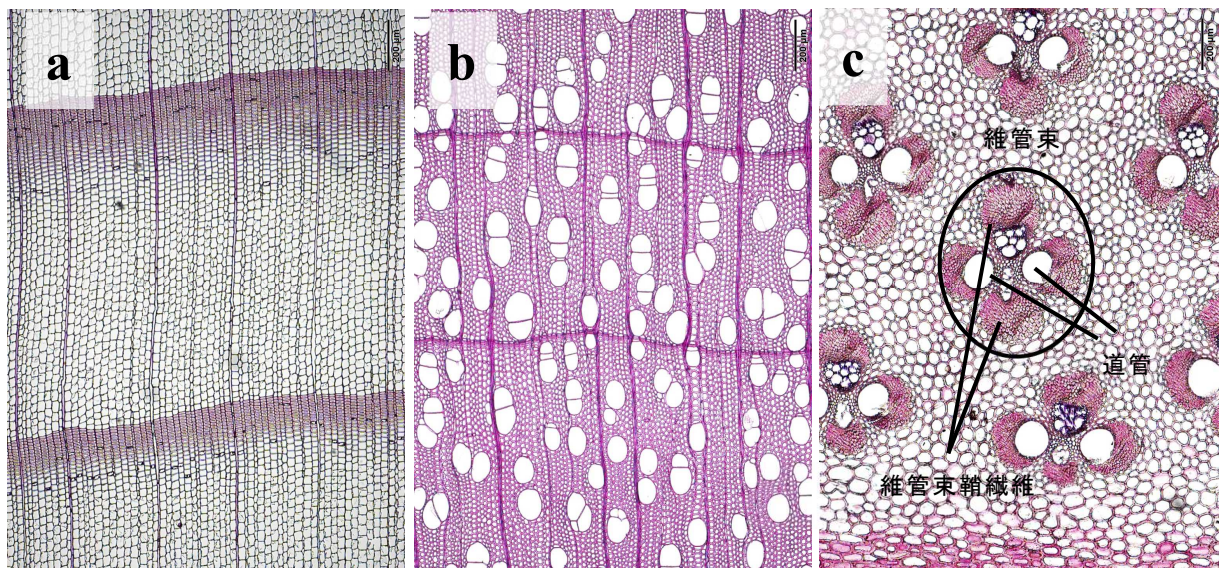
1) -1-2 未成熟材・成熟材、細胞の種類

未成熟材（J）は、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で、成熟材（M）はそれ以降に成熟した細胞から形成された材。未成熟材は成熟材と比べて、繊維の長さが短く、ヤング率等の強度性能が低い。今回の研究では未成熟材と成熟材の境界を髄から 15 年目とした。製紙用のチップであったユーカリについては、すべて 15 年生未満である可能性が高いので未成熟材とした（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-8）。単子葉植物であるタケは肥大成長せず、二次木部を形成しないため、成熟材と未成熟材を区別しない。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-8 成熟材と未成熟材の区別

使用した樹種は、針葉樹（スギ、コウヨウザン、カラマツ、トドマツ）、広葉樹（シラカンバ、ユーカリ）、およびタケ（タケ）であり、それぞれ木部を構成する細胞が異なっていた。針葉樹材は、主に、構成要素の 90 %以上を占める仮道管と放射組織（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-9a の上下に走る線に見える組織）から構成されている。広葉樹材は道管（Ⅲ-2.2.1.3.2.1-9b の円や楕円形状の孔として見える組織）と放射組織（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-9b の上下に走る線に見える組織）とその他の部分（主に木繊維）から構成されている。樹種にもよるが、木繊維が約 50 %を占めている。タケは連続して存在する基本組織柔細胞の中に維管束が点在する構造となっている（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-9c）。桿の外側では個々の維管束の大きさが小さくなるとともに、その割合が大きくなる。維管束は木部と師部で構成されているが、タケの場合、径の大きな 2 個の道管が維管束の中央付近に存在し、それを取り囲むように維管束鞘繊維が存在している。タケをパルプ化するとこの維管束鞘繊維が解繊されてパルプ繊維となる。

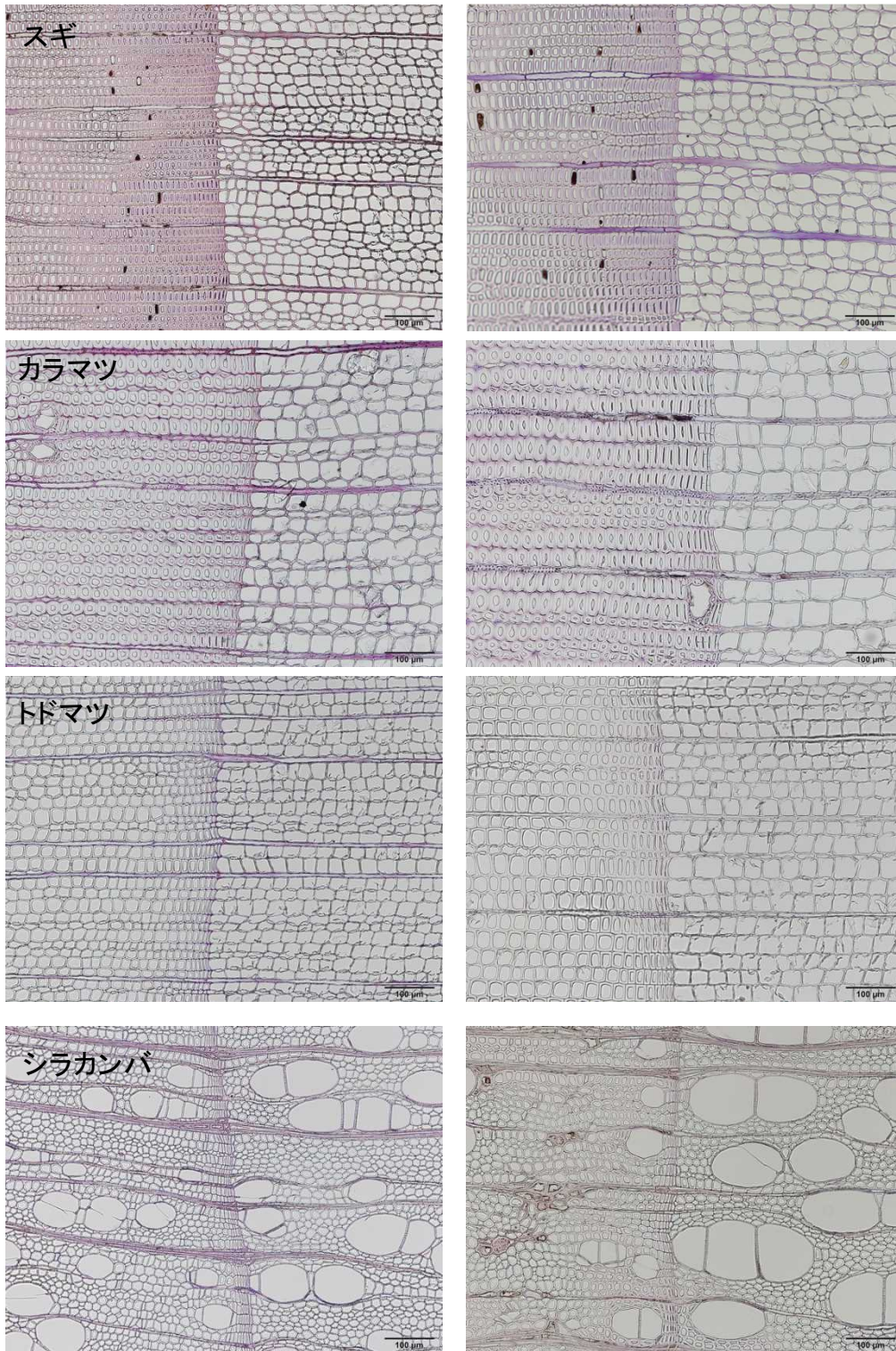


図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-9 針葉樹、広葉樹、タケ（単子葉植物）木材部分の組織の違い
 a: a; 針葉樹（スギ）、b: 広葉樹（シラカンバ）、c: タケ。写真の上方向が幹の外側。

使用した樹種（スギ、コウヨウザン、カラマツ、トドマツ、シラカンバ、ユーカリ、タケ）のうち、同一の試料から成熟材と未成熟材が得られた針葉樹（スギ、カラマツ、トドマツ）、広葉樹（シラカンバ）について、成熟材と未成熟材の組織の違いについて観察した（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-10）。針葉樹のスギ、カラマツ、トドマツでは成熟材では未成熟材と比較すると仮道管の直径が大きくなっているのが確認できる。また、広葉樹であるシラカンバにおいても、道管の直径は成熟材では未成熟材よりも著しく大きくなっているのが確認できる。木繊維の細胞直径も成熟材では未成熟材よりもやや大きくなっている。

未成熟

成熟

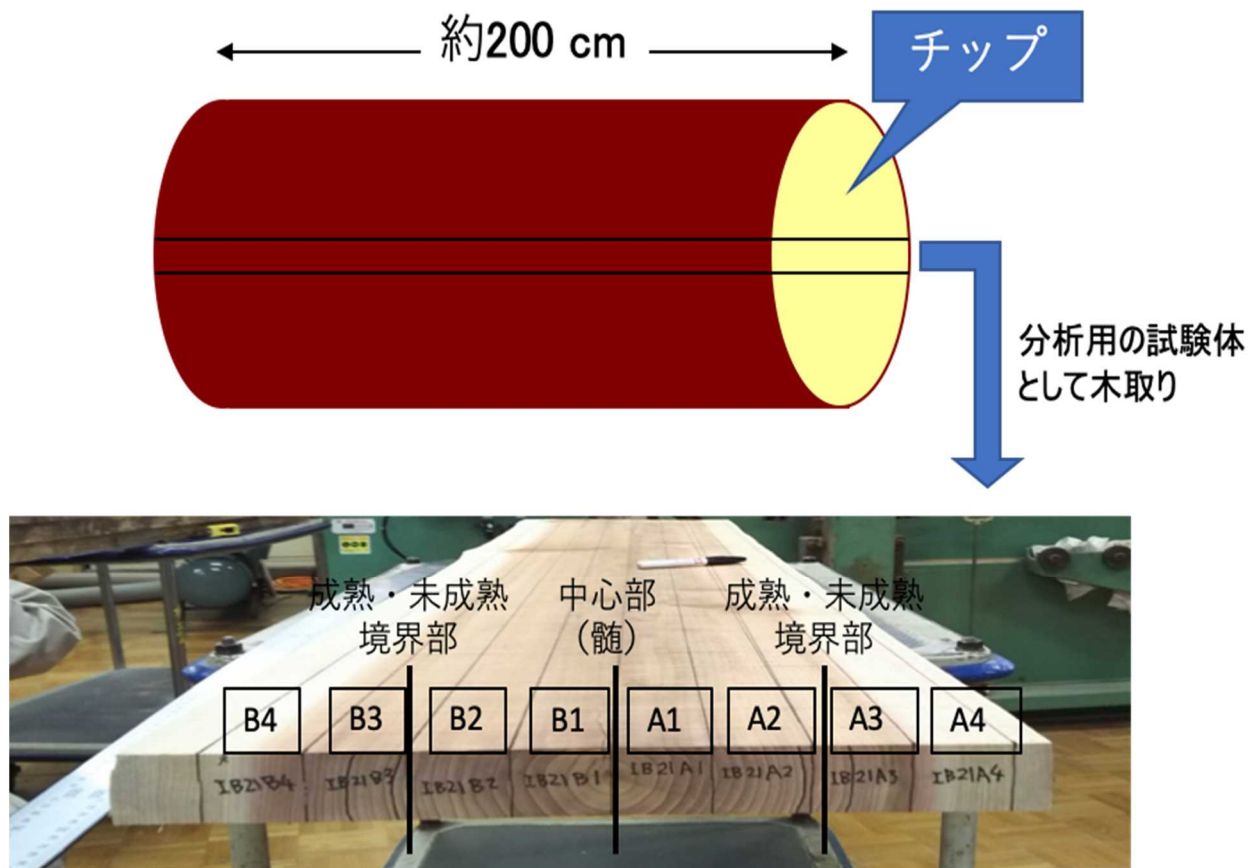


図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-10 各樹種における成熟材と未成熟材の比較

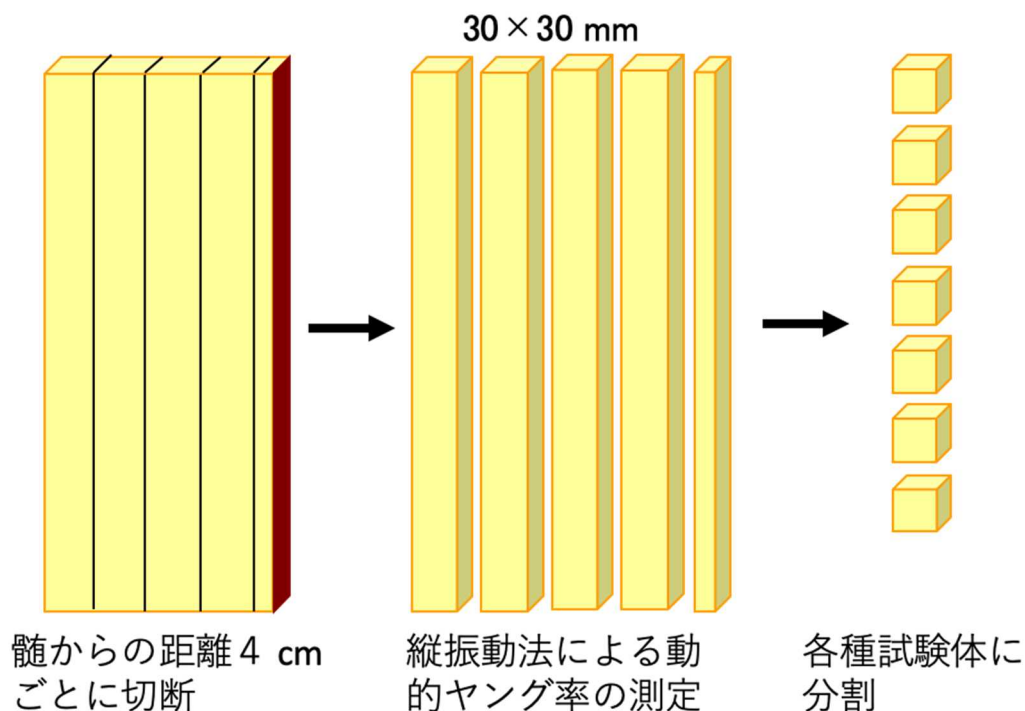
1) -2 木材の物理的特性の解析

1) -2-1 試験体の作製

CNF の原料および化学成分分析には成熟材および未成熟材からそれぞれチップを作成し、試料とした。ユーカリ、タケを除く試料の特性分析には、成熟材と未成熟材の境界を記した丸太から髓部分を通る柁目板を採取し、髓から 4cm ごとに角材を切り出し、図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-11 のように、髓から順番に番号を付した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-11 丸太の木取りと試験体作成の工程



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-12 試験体作製の工程

それらを半径方向 30mm、接線方向 30 mm の角材に成形し、縦振動法によってヤング率を測定した（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-12）。半径方向 30mm、接線方向 30 mm、軸方向 20 mm の直方体試験体に成形し、以降の各物性値を測定するための試料とした。各樹種の成熟材および未成熟材の物性値については、それぞれの部位に含まれる試験体から得られた値を平均した値を代表値とした。

タケは、特性分析に用いた 3 個体の地際から 2m ごとに 8m の部位まで稈を採取した。各稈の下部 1m までの部位をヤング率測定用の試料とし、残りを他の分析に用いた。稈は部位によって太さや厚さが一定でなかったため、以降の各物性値を測定においては、測定部位や形状をそれぞれ変えて行った。3 個体のそれぞれの部位のすべての値を単純に平均してタケの代表値とした。

ユーカリはチップであったため、縦振動法によるヤング率測定用の試験体及び小角材片を作製することができなかった。そのため、多くの項目において特性値を測定できなかった。測定できた項目については、それぞれ 10 個以上のチップを選別し、その平均値を代表値とした。

1) -2-2 ヤング率・比ヤング率

ヤング率は、変形のしにくさを表す特性値である。木材の場合、ヤング率は細胞壁を構成するマイクロフィブリルが配向する方向の細胞壁長軸との間の角度（マイクロフィブリル傾角：MFA）及び密度によって支配されていると考えられている。従って、同程度の密度であれば、ヤング率の大小は MFA の大小と関係していると考えられる。

MFA の測定は顕微鏡観察などにより求めるが、材料選択の指標として考えた場合には、その手間と費用の点から材料選択の指標とはなり得ない。そのため、丸太や材の段階でも簡便に非破壊測定が可能なヤング率を材料選択に用いることが適している。この場合、同程度の密度でヤング率が高ければ MFA が小さい、つまりマイクロフィブリルの配向方向が細胞長軸に平行に近いと想定できる。従って、MFA と CNF の物性や製造効率等との関係が明らかになれば、材のヤング率が材料選別の簡便な指標となり得ると考えられる。

上述のように、ヤング率は変形のしにくさを示す指標であるが、密度の高い材ほどヤング率が高いことが知られており、ヤング率は密度の影響を受けると考えられる。スギでは、ヤング率の変動は密度の変動と MFA の変動で説明できると言われている。従って、密度の影響を除いた細胞壁の物性を表す指標として比強度等が用いられる。比強度は、強度を密度で除した値であり、同様に比ヤング率は試験体のヤング率を試験体の密度で除して求める。比ヤング率を比較することにより、密度の違いの影響を排除した比較が可能となる。

ヤング率を非破壊測定するためには、物体を伝播する縦波の伝播速度とヤング率との関係式を用いるほか、縦波の速度の代わりに、固有振動数を用いた下のような計算式も用いられている。

$$E = 4l^2 f^2 \rho$$

E : ヤング率 (GPa または kN/mm²)

l : 試験体の長さ (m)

f : 試験体の固有振動周波数 (Hz)

ρ : 密度 (kg/m³)

● 評価方法

髄からの距離 40mm ごとに角材を採取し、断面を 30mm x 30mm に仕上げた長さ 2m または 1m の試験体を作製した。試験体の幅を電子ノギスで 0.01mm 単位、長さはメジャーで 1mm 単位、質量を電子天秤で 0.01g 単位で測定し、体積及び密度を求めた。試験体の一端の木口をハンマーで打撃し、他端において FFT アナライザ (SA-A1、リオン社) を用いて放射音をサンプリングし (図 III-2.2.1.3.2.1-13)、固有振動周波数を測定した。これら試験体長さ、固有振動周波数、密度から上式により試験体のヤング率を求めた。

タケは各試験体の上下端の稈外径と稈内径をデジタルノギスで測定し、その平均値からなる円筒と仮定し、試験体の稈の体積を求めた。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-13 縦波の固有振動数の測定方法

● 結果

ヤング率および非ヤング率の測定結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-1, 表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-2 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-1 ヤング率 (GPa)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位													
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	
茨城スギ	IB	IB21	5.3	8.0	9.1	9.5					5.2	8.1	7.9	7.1		
		IB22	5.3	9.5	10.2	10.0					5.2	8.1	7.8	8.4		
		IB31	7.8	7.5	8.5	8.5	9.0				7.2	8.0	8.4	7.6		
		IB32	7.6	8.0	7.9	8.7					7.5	7.9	8.9	8.4		
富山スギ	BK	BK11	4.0	4.7	6.7	6.3	5.3	5.8	7.1		3.5	4.6	7.6	6.1	5.1	5.5
		BK12	3.7	4.5	8.8	6.1	6.7	6.2			3.8	4.8	7.4	9.2	8.0	6.6
		BK21	3.1	5.6	6.1	6.0	6.0				2.7	6.3	5.4	5.1		
		BK22	4.8	7.5	7.8	7.3					3.8	8.0	8.1	8.6		
		BK31	4.3	6.9	7.8	7.8					4.3	8.1	9.5	7.1		
		BK32	4.3	6.7	7.8	7.1					4.7	7.5	9.1	10.3		
熊本スギ	KM	KM12	5.4	10.9	9.7						4.5	12.5	9.6			
		KM32	4.9	8.7	8.4	7.4					4.0	7.6	8.0			
		KM52	4.3	7.5	9.7						3.9	7.0	8.8	9.2		
コウヨウザン	KY	KY	5.9	7.5						7.5						
カラマツ	KR	KR	10.6	12.5	13.6					8.4	10.9	13.9	14.5			
トドマツ	TD	TD	6.2	8.8	8.7	9.6				6.6	9.0	8.9	10.6			
シラカンバ	SK	SK1	8.4	10.2	11.4	12.6					9.5	10.7	11.8			
		SK2	8.0	9.8	9.7						8.5	11.6	11.4			
タケ	MT	試料 ID	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4		
		値	12.2	14.7	16.2	15.9	16.2	18.2	16.3	19.7	16.7	14.0	21.1	24.1		

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-2 比ヤング率 (GPa)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位													
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	
茨城スギ	IB	IB21	11.9	18.2	22.4	26.0				11.6	19.6	18.3	17.9			
		IB22	12.4	22.2	25.1	26.6				11.8	18.3	18.8	21.8			
		IB31	17.3	16.8	19.6	22.9	24.0			16.0	17.1	19.1	20.1			
		IB32	16.2	17.6	19.1	23.3				15.7	17.7	21.1	23.0			
富山スギ	BK	BK11	11.1	14.7	19.8	17.9	16.0	18.4	21.4	9.8	14.7	22.3	17.4	15.7	19.3	
		BK12	9.9	13.4	23.6	16.4	18.6	17.9		10.4	14.8	21.3	23.5	22.7	21.0	
		BK21	8.3	15.5	18.3	18.3	18.9			7.0	16.6	16.3	16.5			
		BK22	12.9	20.0	20.1	20.4				9.9	22.9	22.8	24.2			
		BK31	11.6	19.8	20.1	18.1				11.8	19.7	22.4	16.6			
		BK32	11.4	17.1	16.8	17.6				12.6	19.7	21.0	25.5			
熊本スギ	KM	KM12	11.6	23.0	23.7					9.6	22.9	21.2				
		KM32	11.0	18.0	18.7	17.4				8.1	15.1	17.9				
		KM52	10.4	17.4	21.8					8.9	15.4	19.7	21.2			
コウヨウザン	KY	KY	10.0	14.4					13.7							
カラマツ	KR	KR	25.8	27.4	26.5					20.2	22.8	27.4	27.9			
トドマツ	TD	TD	20.4	26.2	25.7	26.9				21.1	26.8	26.3	30.6			
シラカンバ	SK	SK1	15.4	18.9	20.7	23.3				17.8	21.1	22.6				
		SK2	15.2	19.4	17.8					16.1	22.0	21.9				

タケ	MT	試料 ID	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4
		値	17.1	19.4	19.5	17.4	18.8	20.1	16.7	19.7	19.7	19.7	15.5	21.6

1) -2-3 気乾密度

密度は、単位体積あたりの質量で求められる。木材の場合には、単位体積あたりの細胞壁の合計質量とほぼ同義である。また、細胞壁そのものの密度は 1.5g/cm³ とされており、これは樹種によらずほぼ一定であると考えられている。したがって、密度の大小は木材中の空隙の量の大小とも関わっていることになる。さらに、密度は物理的な強度とも密接な関係を持ち、物理的な破砕に対する抵抗にも影響する。木材から様々な方法で CNF を製造する場合に当てはめて考えてみると、グラインダー等で物理的に破砕する場合、薬液を使用した化学処理によるパルプ化の何れの場合であっても、密度がそれらに影響を及ぼすと考えられる。

● 評価方法

半径方向 30mm、接線方向 30mm、軸方向 20mm の直方体試験体（図 1)-2-③-1 スギ）を、気温 20℃、相対湿度 65 %に調整した恒温恒湿室で衡量に達するまで静置した後、ノギスで 0.01mm 精度で各面の間隔を測定し、電子天秤により 0.00 g 精度で質量測定を行った。

$$\rho = \frac{m}{b_r \times b_t \times h} \times 1000$$

ρ : 密度 (g/cm³)
 m : 試験体の質量 (g)
 b_r 、 b_t : 半径方向及び接線方向の面の間隔 (mm)
 h : 試験体の高さ (mm)

ユーカリ及びタケについては、定形の試験体の作成が出来なかったため (図 1)-2-③-1 ユーカリ、タケ)、浮力法を用いて密度を求めた。

$$\rho = \frac{m}{m - mw} \times 1000$$

ρ : 密度 (g/cm³)
 m : 試験体の質量 (g)
 mw : 試験体の水中での質量 (g)



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-14 密度の測定に用いた試験体の形状

● 結果

密度の測定結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-3 に示す。

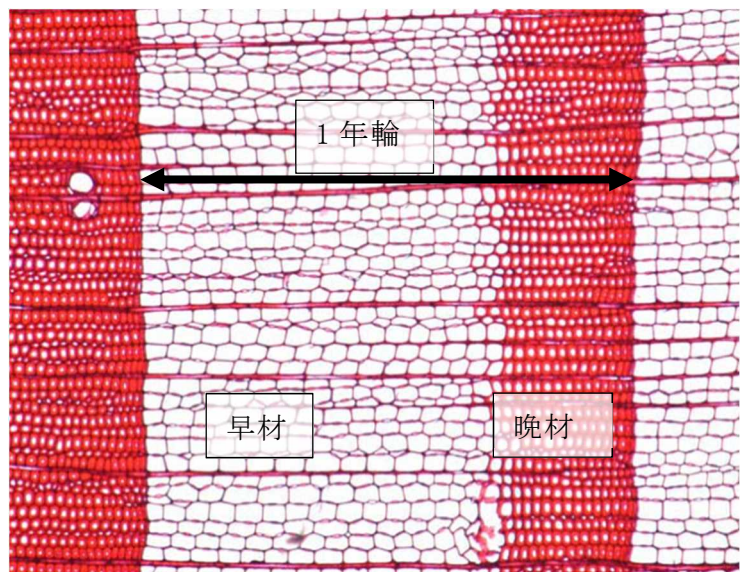
表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-3 密度 (g/cm³)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位											
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB21	0.43	0.39	0.37	0.35			0.42	0.39	0.40	0.37		
		IB22	0.44	0.43	0.40	0.37			0.41	0.40	0.37	0.40		
		IB31	0.46	0.42	0.41	0.36	0.38		0.42	0.44	0.42	0.37		
		IB32	0.42	0.39	0.38	0.37			0.44	0.40	0.39	0.36		
富山スギ	BK	BK11	0.34	0.29	0.33	0.36	0.35	0.33	0.35	0.29	0.33	0.37	0.34	0.30
熊本スギ	KM	KM12	0.46	0.47	0.41				0.46	0.54	0.45			
		KM32	0.44	0.48	0.45	0.42			0.49	0.50	0.44			
		KM52	0.42	0.43	0.45				0.43	0.45	0.44	0.43		
コウヨウザン	KY	KY	0.59	0.52				0.55						
カラマツ	KR	KR	0.41	0.46	0.51			0.42	0.48	0.51	0.52			
トドマツ	TD	TD	0.30	0.34	0.34	0.36		0.31	0.33	0.34	0.35			
シラカンバ	SK	SK1	0.54	0.54	0.55	0.54			0.53	0.51	0.52			
		SK2	0.53	0.51	0.54				0.53	0.53	0.52			

ユーカリ	EU	試料 ID	Chip 1	Chip 2	Chip 3	Chip 4	Chip 5	Chip 6	Chip 7	Chip 8	Chip 9	Chip 10		
		値	0.55	0.65	0.54	0.60	0.61	0.51	0.58	0.78	0.68	0.55		
タケ	MT	試料 ID	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4
		値	0.71	0.76	0.83	0.91	0.86	0.91	0.98	1.00	0.85	0.90	0.97	1.00

1) -2-4 年輪構造（年輪幅、早材幅、晩材幅、晩材率、早材密度、晩材密度）

日本のような温帯地域に生育する樹木は、旺盛な成長を見せる成長期と成長が停止する休眠期をもつ樹種では、1 成長期において初期の成長と晩期の成長で形成される細胞の特徴が異なる場合があります、その場合には明瞭な年輪構造が確認できる。この例として顕著な例が、針葉樹材の年輪である。針葉樹材において春から夏にかけての時期においては、径が大きく、細胞壁が薄い細胞が形成される（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-15）。一方、夏から秋にかけての成長の後期においては、径が小さく、細胞壁が厚い細胞が形成される。その結果として、密度の低い早材と密度が高い晩材が 1 年輪内に形成されるため、樹木が何年も生長することで、この密度の異なる木材の層が繰り返されることとなる。このように考えると、年輪内の密度の変化に代表される年輪の構造は、CNF の製造工程や品質に影響を与える可能性がある因子であると考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-15 針葉樹材の年輪構造

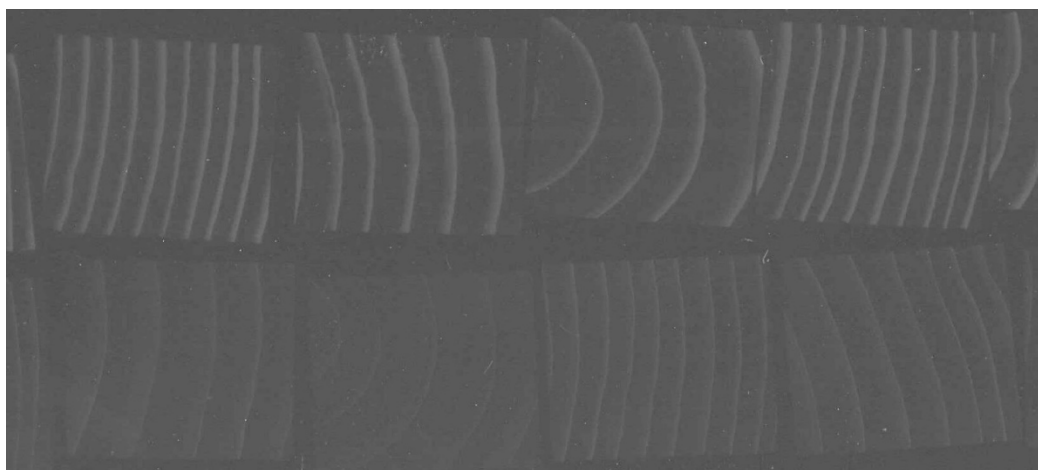
年輪内の密度の変化を連続して計測する手法として軟 X 線デンシトメトリが用いられている。軟 X 線デンシトメトリは、密度によって透過する X 線の強度が変化することとなる。

年輪内の密度の変化を連続して計測する手法として軟 X 線デンシトメトリが用いられている。軟 X 線デンシトメトリは、密度によって透過する X 線の強度が変化することとなる。

とを利用し、透過した X 線の強度から密度を推定する方法である。

● 評価方法

軟 X 線フィルム（工業用 X 線フィルム IX-FR、フジフィルム社）上に、2 mm 厚さの木口薄片とした試料を載せ、軟 X 線撮影装置（EMBW 特型、Softex 社）を用いて管電圧 20 kVP、管電流 14mA、照射距離 2.5m の条件で 4 分間軟 X 線を照射して撮影を行った（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-16）。撮影したフィルムを現像し乾燥した後、年輪構造解析装置（Dendro2003、Walesch Electronic 社）を用いてネガフィルムの黒化度をスキャンし、密度既知の標準試験体の黒化度との対比により密度に換算した。年輪構造解析装置における計測条件は、拡大倍率を 25 倍とし、拡大像上で幅 0.02mm、長さ 0.84mm の領域の黒化度を 0.01mm 間隔で連続して取得した。針葉樹材の場合、取得した密度プロファイルにおいて、密度が 0.55g/cm^3 を超える部分を晩材とし、それ以下の部分を早材としてそれぞれの幅、平均密度及び年輪内に占める晩材の割合（晩材率）を求めた。広葉樹であるシラカンバについては、早晩材の定義がないので、年輪幅のみ測定した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-16 年輪構造解析用に木材を投影した X 線フィルム

● 結果

年輪幅、早材幅、晩材幅、晩材率、早材密度、晩材密度について、上記の方法で測定した測定結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-4、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-5、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-6、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-7、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-8、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-9 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-4 年輪幅 (mm)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位													
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	
茨城スギ	IB	IB21	7.21	4.13	3.09	1.95				8.10	5.04	3.34	2.43	2.37		
		IB22	7.32	7.44	5.00	3.98	2.95			7.39	5.44	4.39	2.88	2.26		
富山スギ	BK	BK11	9.09	7.58	4.39	4.27	4.50	4.68	4.45	9.44	8.32	3.79	4.83	3.63	3.46	
		BK12	9.34	10.21	3.30	6.38	3.22	3.63		11.04	10.82	3.82	3.83	3.62	3.46	
熊本スギ	KM	KM12	4.55	2.26	2.07	1.33				5.78	1.53	1.54				
		KM32	6.71	3.65	2.85	3.12				6.85	3.38	2.31	2.61			
		KM52	7.14	4.04	1.82	1.68				8.17	3.91	2.34	2.36			
コウヨウザン	KY	KY	3.09	3.72					2.79							
カラマツ	KR	KR	7.57	5.77	2.99				7.41	5.36	3.33	2.67				
トドマツ	TD	TD	7.51	7.16	4.87	3.57			6.56	6.39	3.70	2.75				
シラカンバ	SK	SK1	3.31	4.55	4.60	3.24			5.38	4.68	4.98					
		SK2	6.74	5.13	3.08				4.47	5.73	3.51					

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-5 早材幅 (mm)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位													
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	
茨城スギ	IB	IB21	6.43	3.64	2.68	1.68				6.92	4.56	2.86	2.04	1.98		
		IB22	6.53	6.44	3.98	3.33	2.32			6.54	4.58	3.72	2.39	1.75		
富山スギ	BK	BK11	8.48	6.79	3.93	3.33	3.85	4.04	3.88	8.36	7.46	3.41	4.07	3.11	3.00	
		BK12	7.32	9.17	2.79	5.59	2.64	3.15		9.66	9.80	3.43	3.20	3.15	3.00	
熊本スギ	KM	KM12	2.89	1.49	1.57	0.99				4.07	0.83	0.98				
		KM32	5.04	2.49	2.26	2.33				4.11	2.24	1.58	1.95			
		KM52	5.62	2.84	1.29	1.14				6.55	2.87	1.69	1.66			
コウヨウザン	KY	KY	1.85	2.19					0.95							
カラマツ	KR	KR	6.01	4.34	2.07				6.11	4.00	2.30	1.67				
トドマツ	TD	TD	7.34	6.75	4.34	3.14			6.40	5.89	3.33	2.35				

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-6 晩材幅 (mm)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位													
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	
茨城スギ	IB	IB21	0.77	0.48	0.41	0.27				1.18	0.48	0.49	0.39	0.39		
		IB22	0.80	1.00	1.02	0.65	0.63			0.85	0.86	0.67	0.49	0.51		
富山スギ	BK	BK11	0.62	0.79	0.46	0.95	0.65	0.63	0.58	1.08	0.86	0.38	0.77	0.52	0.46	
		BK12	2.02	1.05	0.52	0.79	0.58	0.47		1.38	1.02	0.39	0.63	0.47	0.46	
熊本スギ	KM	KM12	1.66	0.76	0.50	0.35				1.71	0.70	0.56				
		KM32	1.67	1.17	0.59	0.79				2.74	1.15	0.73	0.65			
		KM52	1.52	1.20	0.53	0.54				1.62	1.05	0.66	0.70			
コウヨウザン	KY	KY	1.24	1.52					1.84							
カラマツ	KR	KR	1.56	1.43	0.92				1.30	1.35	1.03	1.00				
トドマツ	TD	TD	0.18	0.41	0.53	0.43			0.16	0.50	0.37	0.40				

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-7 晩材率 (%)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位													
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	
茨城スギ	IB	IB21	10.7	11.7	13.2	14.0					14.6	9.6	14.6	16.1	16.4	
		IB22	10.9	13.5	20.4	16.3	21.4				11.4	15.7	15.3	17.1	22.6	
富山スギ	BK	BK11	6.8	10.4	10.5	22.1	14.3	13.5	12.9	11.4	10.3	10.0	15.8	14.2	13.3	
		BK12	21.6	10.2	15.6	12.3	18.0	13.0		12.5	9.4	10.1	16.4	13.1	13.3	
熊本スギ	KM	KM12	36.5	33.9	24.2	26.0					29.5	46.0	36.3			
		KM32	24.8	31.9	20.7	25.4				40.0	33.9	31.5	25.0			
		KM52	21.3	29.8	29.1	31.9				19.8	26.7	28.0	29.5			
コウヨウザン	KY	KY	40.2	41.0						65.8						
カラマツ	KR	KR	20.6	24.8	30.8					17.5	25.3	30.9	37.5			
トドマツ	TD	TD	2.4	5.7	10.9	12.1				2.4	7.7	10.0	14.4			

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-8 早材密度 (g/cm³)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位													
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	
茨城スギ	IB	IB21	427	367	346	315					424	379	356	319	329	
		IB22	433	384	362	317	284				435	360	344	275	270	
富山スギ	BK	BK11	300	317	364	411	351	345	289	372	310	304	335	294	301	
		BK12	446	351	341	342	324	321		386	365	332	356	292	301	
熊本スギ	KM	KM12	456	377	338	308				491	384	378				
		KM32	455	384	331	333				470	381	391	314			
		KM52	424	325	309	316				470	357	327	293			
コウヨウザン	KY	KY	479	471						492						
カラマツ	KR	KR	325	342	312					310	304	335	320			
トドマツ	TD	TD	312	327	341	335				320	348	366	320			

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-9 晩材密度 (g/cm³)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位													
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	
茨城スギ	IB	IB21	817	872	842	882					744	883	889	872	907	
		IB22	870	850	800	827	812				820	841	808	780	816	
富山スギ	BK	BK11	909	828	932	875	882	839	873	765	818	932	855	855	825	
		BK12	741	835	963	855	928	878		794	864	902	873	852	825	
熊本スギ	KM	KM12	821	940	970	939				819	941	932				
		KM32	792	919	918	870				671	841	886	931			
		KM52	759	820	901	897				705	839	900	903			
コウヨウザン	KY	KY	639	669						676						
カラマツ	KR	KR	827	868	908					785	850	957	958			
トドマツ	TD	TD	629	654	705	709				648	658	703	958			

1) -2-5 繊維長

木材は分化中の木部細胞から形成された構成要素の細胞壁の集合体である。構成要素の大部分を占めるのが繊維で、針葉樹材では仮道管（構成要素の約 95 %）、広葉樹材では木部繊維（構成要素の 30～75 %）である。そのため木部の繊維の長さ（繊維長）は、木材の物理的な性質に影響を及ぼす。木材の繊維の長さは、髄から外側に行くにしたがって急激に長くなり、徐々にその伸長の程度が緩やかになることが知られている。また、針葉樹の場合、厳密には成熟材と未成熟材の区別は、この仮道管の伸長率の変化に基づいている。

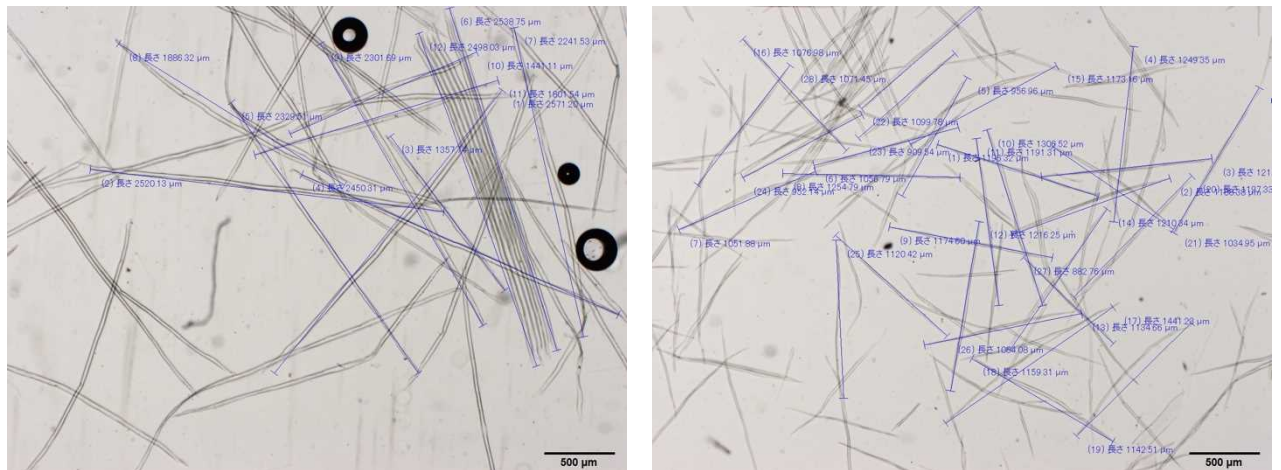
● 評価方法

試験体の中央付近から年輪境界を含む断面が 1 mm 角の棒状の木材片を数本切り出す。ユーカリは任意のチップから、1 mm 角の棒状の木材片を切り出す。タケについては稈を外側、中央部、内側に分けてそれぞれの部位から 1 mm 角の棒状の材片を作成した。それぞれの部位から切り出した木材片を、20 ml 容のスクリー蓋付きのガラス製試験瓶に移し、30 %過酸化水素水と 99.7 %酢酸の 1:1 混合溶液 10 ml を加え、よく攪拌する。液が漏れないようにふたを閉めて、60°C に設定された恒温器に 2 日間入れ、解繊を行う。試験瓶を恒温器から出し、常温に戻した後に解繊された繊維が流れ出さないように注意しながら、蒸留水で 3 回水洗する。解繊された繊維は塊となっているが、その一部をピンセットでスライドグラス上に載せ、ガムクロラル溶液（抱水クロラル 50 g、アラビアゴム末 40 g、グリセリン 20 ml、蒸留水 50 ml を混ぜて 1 日以上経過したもの）を解繊した試料上に滴下する。ピンセットで繊維の塊を解すようにスライドグラス上に広げ、気泡が入らないように注意深く上からカバーグラスを載せ、プレパラートとする。

光学顕微鏡（BX-41 オリンパス社）を用いて対物レンズ 4 倍または 2 倍で観察し、画像解析装置（FX-630）を用いてモニタ上で明確に両端が観察できる繊維 100 個を選んでその長さを測定した（図 III-2.2.1.3.2.1-17）。

● 結果

繊維長の測定結果を表 III-2.2.1.3.2.1-10 に示した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-17 繊維長の測定 (左:トドマツ、右:シラカンバ)

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-10 繊維長 (mm)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位															
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6			
茨城スギ	IB	IB21	1.49	2.73	2.54	3.16					1.70	2.33	2.97	3.39	3.82			
		IB22	1.95	2.73	3.81	3.53					1.45	2.59	3.16	3.68				
		IB31	1.79	3.00	3.34	3.49	3.84				1.97	2.57	2.88	3.55	3.94			
		IB32	1.87	2.87	3.66	3.98					1.78	2.39	3.17	3.65	4.15			
富山スギ	BK	BK11	1.19	2.33	3.60	3.31	3.67	3.89	3.93	1.15	2.13	2.62	3.67	3.38	3.59			
		BK12	1.85	2.34	3.43	3.58	3.74			1.15	2.32	3.18	3.27	3.68	3.66			
熊本スギ	KM	KM12	1.38	2.24	3.32	3.46												
		KM32	1.17	2.20	2.97	3.38												
		KM52	1.53	1.98	2.39	3.88												
コウヨウザン	KY	KY	1.85	2.32						1.82								
カラマツ	KR	KR	2.78	3.58	5.32					2.98	4.12	4.45	5.89					
トドマツ	TD	TD	1.42	2.53	3.15	3.83				1.92	2.85	2.85	3.76					
シラカンバ	SK1	SK1	0.83	1.17	1.34	1.54				0.94	1.13	1.25						
		SK2	0.95	1.17	1.28					0.93	1.29	1.34						

ユーカリ	EU	試料 ID	Chip 1	Chip 2	Chip 3	Chip 4	Chip 5	Chip 6	Chip 7	Chip 8	Chip 9	Chip 10		
		値	1.18	1.10	1.02	1.16	0.73	1.33	1.23	1.16	0.78	1.18		
		試料 ID	Chip 11	Chip 12	Chip 13	Chip 14	Chip 15	Chip 16	Chip 17	Chip 18	Chip 19	Chip 20		
		値	1.08	0.74	0.89	1.10	1.20	1.12	1.21	1.02	1.06	0.95		
タケ	MT	試料 ID	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4
		値	2.40	2.36	2.32	1.98	2.60	2.40	2.33	2.29	2.69	2.31	2.28	2.22

1) -2-6 繊維の直径・壁厚

木材を構成する要素の大部分を占める繊維（針葉樹材では仮道管、広葉樹・タケでは木部繊維）の長さ、直径・壁厚は、木材の物理的な性質に影響を及ぼす。木材の繊維の直径や壁厚は木材の密度と密接に関連している。髄から外側への変化のパターンは樹種によって異なっていると同時に、年輪境界を挟んだ繊維直径・壁厚の違いは、木材の局所的な密度の変化の緩急に影響を及ぼしている。極端に密度が高い部分が局所的に存在すると、その部分の細胞壁を構成するセルロース繊維のナノ化等に影響を及ぼす可能性がある。

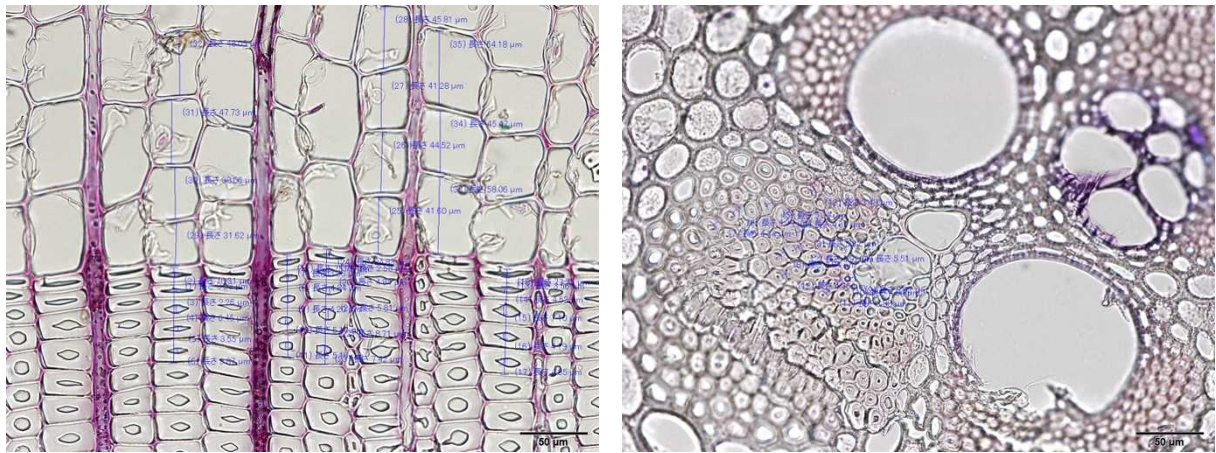
● 評価方法

それぞれの試験体を浮かないように水中に数日間浸漬する。木材内部まで十分に水が浸透したことを確認した後、5mm 角程度の材片に成形し、滑走式ミクロトーム（SM 2010R ライカ社）を用いて、7~10 μ m の木口面切片を作成する。タケは硬かったため、水蒸気を表面に蒸射させながら切片を作成した。切片を 0.5 %ゲンチアナバイオレット溶液に 5 分間、その後 1 %サフラニン溶液に 2 時間浸漬し、染色を行う。染色された切片を濃度 30 %、50 %、70 %、85 %、95 %のエタノール溶液にそれぞれ 5 分間ずつ浸漬し、最後に 99.5 %のエタノール溶液に 5 分間ずつ 3 回浸漬し、脱水を行う。さらに、有機溶媒（Hemo-De フェルマ社）に置換するため、Hemo-De:エタノール（3:7、5:5、7:3、10:0）に順次 5 分間ずつ浸漬する。100 % Hemo-de 溶液に入った切片をスライドガラス上に並べ、封入剤（Citra Mount Medium Polyscience 社）を用いて、気泡が入らないようにカバーガラスを載せ、24 時間室温に放置し、固化させる。

光学顕微鏡（BX-51 オリンパス社）を用いて対物レンズ 40 倍でプレパラートを観察し、CCD カメラ（DP72 オリンパス社）を用いて画像を取得する。画像を付属の解析ソフトを用いて年輪境界を挟んで放射方向の早材側および晩材側に並んでいるそれぞれ 5 細胞を抽出し、繊維断面の放射方向の直径と接線壁の厚さをそれぞれ 10 放射列で計測した。タケについては、維管束に存在する木部繊維の直径と壁厚を測定した（図 III-2.2.1.3.2.1-18）。

● 結果

繊維の直径の測定結果を表 III-2.2.1.3.2.1-11、表 III-2.2.1.3.2.1-12、表 III-2.2.1.3.2.1-13、表 III-2.2.1.3.2.1-14 に、繊維の壁厚の測定結果を表 III-2.2.1.3.2.1-15、表 III-2.2.1.3.2.1-16、III-2.2.1.3.2.1-17、表 III-2.2.1.3.2.1-18 示した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-18 繊維の直径・壁厚の測定 (左:カラマツ、右:タケ)

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-11 繊維直径 (早材) (μm)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位									
			A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB21					19.5	33.1	38.0	39.0	42.2	
		IB22					29.0	29.4	37.1	37.4		
		IB31					30.5	38.4	41.1	50.6	53.1	
		IB32					33.1	34.8	44.7	42.9	48.6	
富山スギ	BK	BK11					29.8	35.8	44.9	39.9	47.2	47.0
		BK12					33.0	39.7	37.4	36.2	49.4	44.0
熊本スギ	KM	KM12	28.2	35.2	33.4	41.8	29.8	30.2	36.4			
		KM32	21.0	29.8	27.9	40.6	28.5	34.9	32.5	38.6		
		KM52	26.9	1.7	38.8	35.1	29.6	35.6	31.3	38.9		
コウヨウザン	KY	KY	27.9	30.6			24.8					
カラマツ	KR	KR	37.0	45.8	42.9		40.8	46.9	57.9	56.3		
トドマツ	TD	TD	34.2	37.1	38.2	38.8	33.1	36.9	38.3	37.7		
シラカンバ	SK	SK1	13.7	17.4	20.2	16.5	19.7	17.0	18.0			
		SK2	19.2	18.0	17.2		15.7	18.6	22.5			

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-12 繊維直径（晩材）（ μm ）

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位									
			A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB21					8.4	10.5	11.4	12.8	12.3	
		IB22					9.7	10.1	12.0	13.1		
		IB31					10.4	11.6	11.6	13.0	13.1	
		IB32					9.1	11.1	11.6	12.1	12.3	
富山スギ	BK	BK11					9.6	11.5	10.5	10.3	11.0	11.1
		BK12					8.5	9.9	10.3	10.4	11.6	11.2
熊本スギ	KM	KM12	9.5	11.5	12.2	12.1	9.4	12.0	10.7			
		KM32	8.4	9.9	10.4	12.0	8.1	11.1	10.6	12.3		
		KM52	8.1	3.5	11.4	11.9	7.8	10.1	10.9	11.3		
コウヨウザン	KY	KY	12.8	14.2			13.9					
カラマツ	KR	KR	15.0	16.5	16.2		16.5	19.4	16.0	17.3		
トドマツ	TD	TD	10.8	14.3	14.7	14.1	11.1	13.6	14.4	14.8		
シラカンバ	SK	SK1	6.1	9.3	9.6	11.1	7.6	9.4	10.2			
		SK2	6.4	9.2	9.4		7.2	9.3	7.6			

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-13 繊維直径（ユーカリ）（ μm ）

EU	試料 ID	Chip 1	Chip 2	Chip 3	Chip 4	Chip 5	Chip 6	Chip 7	Chip 8	Chip 10	Chip 11
	値		18.5	16.2	18.1	18.2	16.7	18.1	16.1	18.2	17.5
EU	試料 ID	Chip 12	Chip 13	Chip 14	Chip 16	Chip 17	Chip 19	Chip 20	Chip 21	Chip 22	Chip 23
	値		15.8	14.8	16.0	14.2	16.5	16.3	13.5	13.2	15.3

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-14 繊維直径（タケ）（ μm ）

MT	試料 ID	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4
	値		12.6	11.9	12.1	11.8	11.5	11.7	12.8	11.4	12.3	12.2	10.9

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-15 繊維の壁厚（早材）（ μm ）

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位									
			A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB21					2.05	2.25	1.88	2.05	1.98	
		IB22					1.90	2.02	1.86	1.94		
		IB31					2.34	2.99	2.21	2.20	2.22	
		IB32					2.05	2.17	2.64	2.21	1.99	
富山スギ	BK	BK11					1.81	1.79	1.66	1.54	1.61	1.77
		BK12					1.52	2.08	1.88	2.17	1.80	2.14
熊本スギ	KM	KM12	1.98	1.91	1.86	1.84	2.06	2.00	2.08			
		KM32	2.33	2.40	2.44	2.06	1.71	1.88	1.88	2.04		
		KM52	1.78	1.71	2.00	2.02	1.95	1.71	1.95	2.47		
コウヨウザン	KY	KY	2.12	2.46			2.22					
カラマツ	KR	KR	2.19	2.39	1.91		1.79	1.95	2.13	2.19		
トドマツ	TD	TD	1.59	1.82	2.22	2.45	1.63	1.79	2.14	2.17		
シラカンバ	SK	SK1	1.78	2.37	2.62	2.63	2.40	2.52	2.56			
		SK2	2.07	2.21	2.48		1.97	2.29	2.45			

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-16 繊維の壁厚（晩材）（ μm ）

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位									
			A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB21					3.59	4.66	5.36	5.94	5.62	
		IB22					4.31	4.67	5.48	5.95		
		IB31					4.08	4.53	4.65	4.99	5.22	
		IB32					3.65	4.39	4.70	4.72	4.96	
富山スギ	BK	BK11					3.57	4.17	4.27	4.29	4.45	4.38
		BK12					3.41	4.00	4.26	4.18	4.57	4.44
熊本スギ	KM	KM12	3.76	5.19	5.53	5.44	4.06	5.11	4.62			
		KM32	3.32	3.78	4.12	5.13	3.45	4.56	4.29	5.19		
		KM52	3.31	3.53	4.74	5.10	3.04	4.19	4.66	4.97		
コウヨウザン	KY	KY	3.47	3.62			3.40					
カラマツ	KR	KR	4.47	5.72	6.21		5.63	6.99	7.08	7.28		
トドマツ	TD	TD	2.69	3.28	3.63	4.44	2.41	3.29	3.77	4.24		
シラカンバ	SK	SK1	2.13	2.73	2.77	3.46	2.54	2.81	2.84			
		SK2	2.19	2.57	2.71		2.05	2.52	2.67			

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-17 繊維の壁厚（ユーカリ）（ μm ）

EU	試料 ID	Chip 1	Chip 2	Chip 3	Chip 4	Chip 5	Chip 6	Chip 7	Chip 8	Chip 10	Chip 11
	値	2.69	3.07	1.85	2.47	2.20	1.98	2.56	2.67	2.24	2.67
	試料 ID	Chip 12	Chip 13	Chip 14	Chip 16	Chip 17	Chip 19	Chip 20	Chip 21	Chip 22	Chip 23
	値	2.13	2.07	2.68	2.45	2.10	2.18	2.31	2.79	2.45	2.25

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-18 繊維の壁厚（タケ）（ μm ）

MT	試料 ID	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4
	値	5.04	5.39	4.80	4.53	4.64	4.81	5.12	4.60	5.20	5.15	4.30	4.17

1) -2-7 ミクロフィブリル傾角

木材中のセルロースは結晶性があるセルロースミクロフィブリル (CMF) として細胞壁中に存在している。細胞壁の大部分を占める二次壁は、三層構造をしており、外側から外層 (S1)、中層 (S2)、内層 (S3) からなっている (図 III-2.2.1.3.2.1-19)。中でも最も厚い S2 は、CMF が繊維の長軸と平行に近い角度に配向し、繊維となす角度 (配向角度 (ミクロフィブリル傾角: MFA)) は、木材の物性を決定する上で極めて重要な因子となっている。MFA を測定するには、CMF の配向状態を可視化して、顕微鏡などを使って直接測定するか、または、CMF が結晶性物質であるという性質を利用して X 線に対する回折特性を調べるなどの方法がとられている。X 線回折図から得られる情報は、顕微鏡観察に基づく直接測定値と比較されることで MFA に換算される。一般にセルロース結晶の (200) 面による子午線回折強度分布を用いて MFA を測定する方法が用いられている。

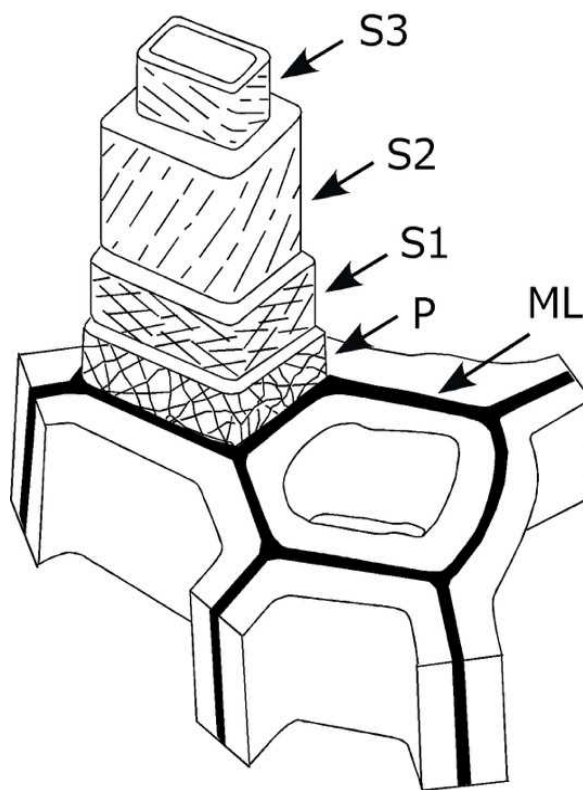
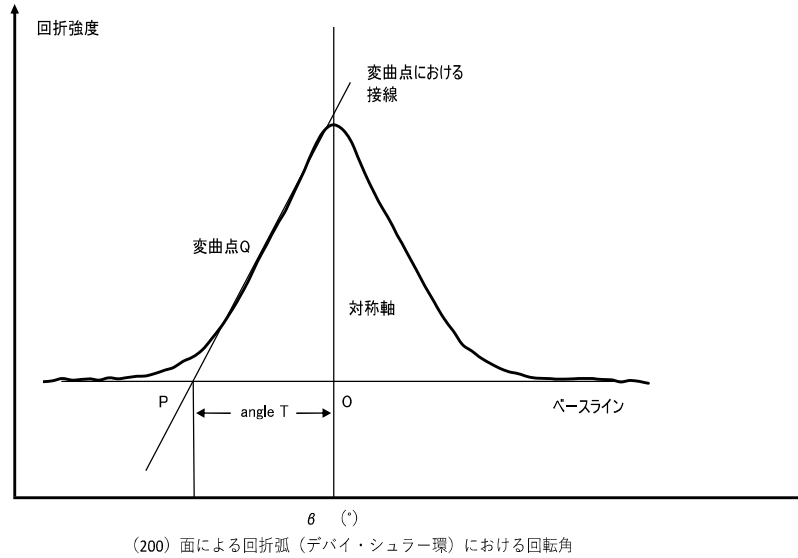


図 III-2.2.1.3.2.1-19 仮道管の細胞壁の CMF 配向の模式図

● 評価方法

測定には、各試料ブロックの中央部付近の年輪境界を中心とした早材部と晩材部を含む厚さ約 3mm の材片をカミソリ等で切り出し試料とする。年輪を形成しないユーカリは任意のチップから 3mm 厚さの板目面の材片を作成した。タケについては稈を外側、中央部、内側に分けて 3mm 厚さの板目面の材片を作成した。作成した材片を気乾状態にしたのち X 線回折装置 (RINT-25 リガク社) を用いてセルロース I の (200) 面に由来する回折弧 ($2\theta = 22.5^\circ$ におけるデバイ・シュラー環) に沿って回折強度の分布を求める。次に、図 III-2.2.1.3.2.1-20 に示すように、回折強度分布曲線のベースラインを引き、さらに変曲点 Q を目視によって定め、Q における接線とベースラインとの交点を P とする。最後に、対称軸から点 P までの距離 (角度 OP を求め、これを angle T とおく。角度 T と S2 層の MFA との間に、次式が提案されているため、この式を用いて MFA を算出する。

$$\text{ミクロフィブリル傾角 (MFA)} = 0.6 \times \text{angle T}$$



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-20 木材細胞壁の CMF の (200) 面による
子午線回折強度分布と平均 MFA 算出方法

● 結果

マイクロフィブリル傾角の測定結果を、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-19、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-20、Ⅲ-2.2.1.3.2.1-21 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-19 ミクロフィブリル傾角 (°)

樹種	サンプル ID	試料ID	部位												
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB22	27.8	13.9	13.3	13.1				24.4	13.7	13.3	12.7		
		IB31	17.4	14.6	13.3	13.1	13.8			22.9	13.2	17.7	14.4		
富山スギ	BK	BK11	24.9	17.4	13.2	17.9	18.1	17.6	15.6	28.2	18.9	17.5	21.0	21.2	18.9
熊本スギ	KM	KM12	26.4	17.1	17.6					29.1	15.0	20.2			
		KM32	34.0	23.6	21.3	25.0				36.5	22.7	18.6			
		KM52	34.6	19.9	15.7					36.2	22.1	23.9	18.4		
コウヨウザン	KY	KY	34.2	24.1					32.4						
カラマツ	KR	KR	11.3	11.2	10.1				7.8	7.6	7.2	7.2			
トドマツ	TD	TD	10.7	7.9	7.7	7.6			9.5	8.0	7.5	7.5			
シラカンバ	SK1	SK1	21.3	16.1	17.2	10.5				20.2	11.2	10.7			
		SK2	21.3	12.3	12.7					22.6	12.3	10.7			

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-20 ミクロフィブリル傾角（ユーカリ）（°）

EU	試料 ID	Chip 1	Chip 2	Chip 3	Chip 4	Chip 5	Chip 6	Chip 7	Chip 8	Chip 10	Chip 11
	値	18.5	16.2	18.1	18.2	16.7	18.1	16.1	18.2	17.5	11.3
	試料 ID	Chip 12	Chip 13	Chip 14	Chip 16	Chip 17	Chip 19	Chip 20	Chip 21	Chip 22	Chip 23
	値	15.8	14.8	16.0	14.2	16.5	16.3	13.5	13.2	15.3	18.1

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-21 ミクロフィブリル傾角（タケ）（°）

MT	試料 ID	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4
	値	8.0	7.6	8.0	8.8	7.3	7.2	7.3	8.0	7.4	7.3	7.3	7.6

1) -2-8 S1 と S の厚さの比

木材中のセルロースは結晶性があるセルロースミクロフィブリル（CMF）として細胞壁中に存在している。細胞壁の大部分を占める二次壁は三層構造をしており、外側から外層（S1）、中層（S2）、内層（S3）からなっている（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-19）。S2の外側に存在する S1 は、繊維軸にほぼ平行に配向する S2 を外側から束ねるように繊維軸に直角に配向している。そのため、S1 は二次壁の大部分を占める S2 の CMF の解繊に影響を及ぼしていると考えられる。

● 評価方法

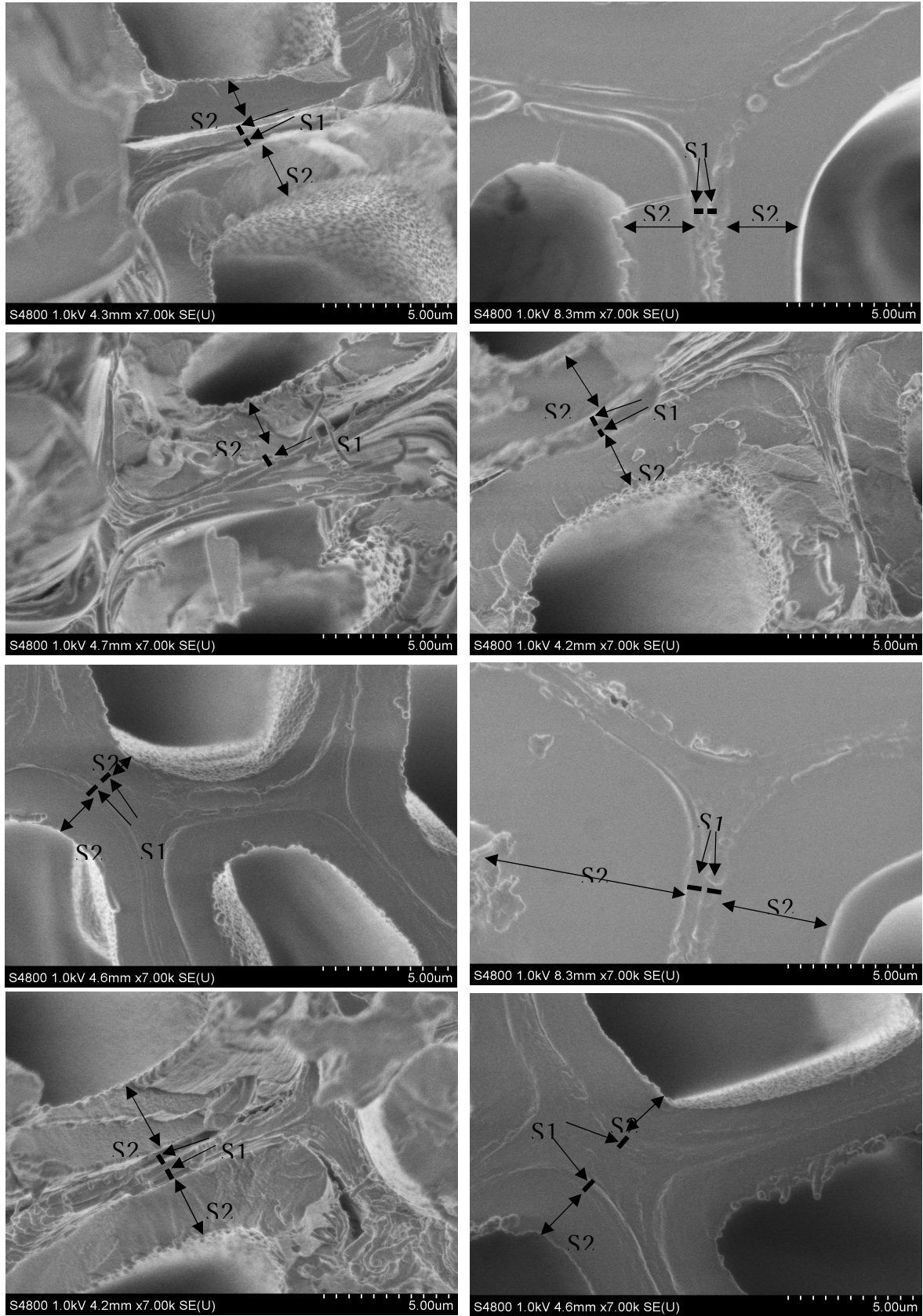
観察のため、気乾状態の試料ブロックの中央部付近の年輪境界を中心とした早材部と晩材部を含む約 3mm 角の棒状の材片をカミソリで切り出す。次に樹脂包埋のためにエタノールに浸評価評価漬し、LR-White 樹脂（Polysciences 社）に包埋し、1 μ m 厚切片を作製し、光学顕微鏡で観察した。また、茨城スギ、富山スギについて軸方向の 1-2 μ m 厚切片を作製し、偏光顕微鏡で観察して、数本の radial file において、S1 および S2 の厚さを測定した。

また、電子顕微鏡観察のため、木口面を露出させるために繊維方向に直角に切断を行う必要がある。そのため、切断しやすいようにあらかじめ、切断部位に刃物で切れ込みを入れておく。液体窒素を用いて試験体を気泡が出なくなるまで十分に冷却する。その後、ピンセットで取り出して、切れ込みを入れた側を外側にして、手早く折る。その後、シャーレ等に入れ、常温に戻し、切断して露出した面の反対側の面を刃物で削り、試料とする。走査型電子顕微鏡用の試料台に両面のカーボンテープで固定する。導電性を高めるために、観察面以外の試料の周囲を導電性塗料（DOTITE 藤倉化成社）で覆った。十分に乾燥した後に、オスミウムコーター（Neoc-Pro 明和フォーシス社）を用いてオスミウムを、また、イオンスパッタ（JFC-1100 日本電子社）を用いて白金をコーティングし、電解放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）（S-4800 日立製作所）を用いて、加速電圧 1kV で観察を行った。

● 結果

走査型電子顕微鏡（SEM）の観察結果を図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-22 に示す。S2 の厚さが大きく変化するのに対し、S1 の厚さは、樹種や部位によってほとんど変化がなかった。そのため、S1/S2 比は S2 の厚さによって変化すると考えられた。

偏光顕微鏡で S1 と S2 の厚さを測定した結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-22 に示す。早材の S1 は 1-2 μm 、晩材の S1 は 2-6 μm 、早材の S2 は 3-4 μm 、晩材の S2 は 10-35 μm で、茨城スギと富山スギを比べた時、S2 の方が大きな差が見られ、S1 よりも S2 が壁厚は厚い。最初にした通り、S1 のマイクロフィブリル配向が繊維の軸方向に対して平行になっているため、S2 の解繊性に関わることも考えられたが、パルプにおける S1 の有無を観察し、細胞壁全体の厚さの方が重要な指標と考えた。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-22 仮道管壁における S1 と S2

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-22 S1 および S2 の厚さ (μ m)

	S1 層	S2 層	S1/S2
IB-J-早材	1.37	3.38	0.41
IB-J-晩材	5.89	34.57	0.17
IB-M-早材	2.11	4.81	0.44
IB-M-晩材	3.02	21.79	0.14
BK-J-早材	1.18	2.64	0.45
BK-J-晩材	2.02	10.41	0.19
BK-M-早材	1.29	3.78	0.34
BK-M-晩材	3.45	20.54	0.17

IB : 茨城スギ、BK : 富山スギ、J : 未成熟材、M : 成熟材

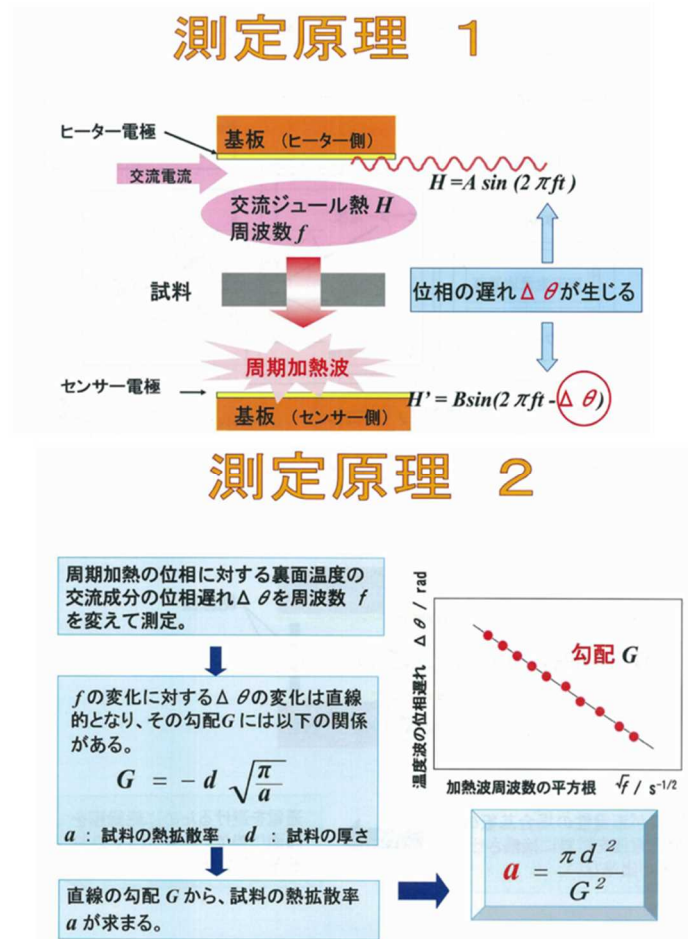
1) -2-9 熱拡散率

熱拡散率は物体の密度の大きさに依存していることが知られている。密度は、単位体積あたりの質量で求められる。木材の場合には、密度の大小は木材中の空隙の量の大小とも関わっている。熱伝導率および熱拡散率の測定は、木材の密度を簡便に評価する方法として検討する余地がある。それぞれの関係式を示す。

$$\kappa = \lambda / C \rho$$

λ : 熱伝導率、 C : 比熱、 ρ : 密度、 κ : 熱拡散率

熱伝導率測定には、定常状態になるまで長時間かかり、不便である。一方、周期加熱法による拡散率測定は簡便で有り、再現性も高い（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-23）。ただし、薄片が中心であるため、厚い材料には向いていない。そこで、厚さ 1mm の試験体を作製して、測定を行った。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-23 周期加熱法の原理

● 評価方法

周期加熱法を用いて行った。測定には、熱拡散率・熱伝導率測定装置（ai-PhaseMobileM3type1 アイフェイズ社）を用いた。試験体をセンサー用基板上に載せて上部ヒーター基板で挟み、試料を交流加熱する（図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-24）。外気と試料面の温度差を 5-10°C に設定して、周期的な加熱を行う。周波数 0.3Hz から 0.5Hz までの間で 6 点選択し、それぞれの周波数ごとに伝達強度および位相差を求める。このときに加熱周波数の平方根と位相差の関係を求めると、直線関係が得られる。位相差は角度（°）ではなく弧度（ラジアン）に変換したものをを用いる。このときに得られる直線の勾配（傾き）を求めて（1）式から拡散率が計算される。

$$\alpha = \frac{\pi d^2}{G^2} \quad (1)$$

d は厚さ、G が傾きを表している。

得られた値に補正係数 2.932 を掛けたものを拡散率とする。

接線方向、繊維方向、放射方向のそれぞれの方向で 5 試験体を測定し、その平均を求めた。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-24 熱拡散率の測定

● 結果

熱拡散率の測定結果を、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-23、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-24、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-25に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-23 熱拡散率（接線方向）(10-6m/s)

樹種	サンプルID	試料ID	部位									
			A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB21	7.55	7.55			7.28	8.05	7.58	7.86	7.49	
		IB22					7.76	7.30	7.37	6.97		
		IB31					8.27	7.35	7.58	8.21		
		IB32	7.67	7.31	7.43	7.56	8.79	8.06	8.61	8.58	7.21	
富山スギ	BK	BK11					8.13	7.66	7.16	7.66	7.78	7.47
		BK12					6.82	7.13	6.98	7.45	6.30	7.70
		BK21					6.96	8.78	6.62	5.94		
		BK22					6.81	8.33	6.66	7.91		
		BK31					7.35	7.27	8.34	7.97		
		BK32					7.39	8.48	7.49	8.66		
熊本スギ	KM	KM12	7.45	7.28	7.79	7.39						
		KM32	7.76	7.70	7.07	7.20						
		KM52	7.50	7.26	7.38	8.17						
コウヨウザン	KY	KY	7.80	8.16			8.24					
カラマツ	KR	KR					7.67	7.37	5.40	5.62		
トドマツ	TD	TD	8.04	8.26	8.59	8.29						
シラカンバ	SK	SK1	7.73	8.04	8.43	8.17						
タケ	MT	試料ID	1-1	1-2								
		値	13.6	13.0								

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-24 熱拡散率（繊維方向）(10-6m/s)

樹種	サンプルID	試料ID	部位									
			A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB21	6.35	5.73			6.37	5.71	5.44	5.77	5.33	
		IB22					6.39	5.77	5.63	5.37		
		IB31					6.25	5.71	6.40	5.12	5.14	
		IB32	5.92	6.14	5.34	5.83	5.84	6.05	6.42	5.16	6.06	
富山スギ	BK	BK11					6.34	5.45	5.80	5.98	6.01	5.63
		BK12					6.14	5.88	5.33	6.05	6.16	5.60
		BK21					6.20	5.31	5.79	5.82		
		BK22					6.25	5.46	5.55	5.40		
		BK31					6.39	5.48	5.57	5.13		
		BK32					5.62	5.89	5.95	5.73		
熊本スギ	KM	KM12	6.74	5.97	5.81	6.66						
		KM32	6.36	5.78	6.29	6.20						
		KM52	6.77	6.01	6.21	6.26						
コウヨウザン	KY	KY	6.44	6.05			6.27					
カラマツ	KR	KR					7.83	7.62	5.43	8.11		
トドマツ	TD	TD	5.96	5.41	5.58	5.51						
シラカンバ	SK	SK1	6.08	5.57	5.50	5.50						
タケ	MT	試料ID	1-1	1-2								
		値	8.09	8.15								

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-25 熱拡散率（半径方向）(10-6m/s)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位									
			A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB21	7.83	8.40			7.88	8.37	7.96	7.85	8.10	
		IB22					7.92	8.43	8.56	7.73		
		IB31					9.11	8.97	8.75	7.82	9.31	
		IB32	8.28	8.35	8.01	6.46	9.08	8.64	8.44	8.22	7.44	
富山スギ	BK	BK11					7.33	7.63	7.96	7.78	8.23	7.49
		BK12					7.70	7.68	8.02	8.22	7.54	7.76
		BK21					7.08	7.31	8.09	8.28		
		BK22					7.35	8.95	7.41	7.92		
		BK31					7.59	7.67	7.89	7.61		
		BK32					7.95	8.91	7.63	8.60		
熊本スギ	KM	KM12	7.73	8.22	7.30	8.59						
		KM32	8.24	7.94	8.52	7.75						
		KM52	7.97	8.56	8.74	8.37						
コウヨウザン	KY	KY	7.98	8.53			8.27					
カラマツ	KR	KR					7.66	5.59	5.64	8.41		
トドマツ	TD	TD	8.13	8.49	8.65	8.48						
シラカンバ	SK	SK1	8.80	9.08	8.95	8.71						

1) -2-10 硬さ

木材の硬さは密度と密接な関係がある。物質の硬さを評価する方法には、球状の金属を押し込む方法などがある。一定量の深さまで押し込むまでに受ける反力を測定し、その結果から密度の大きさを評価する方法である。本規格では、ASTM D2240 相当のデュロメーターを用い、0-100 までの数値を読み取り、反力を計算して求める方法である。針を測定物表面に押し当てて読み取るため、簡便で比較しやすい利点がある。

● 評価方法

各部位から得られた試験体の木口面にデュロメーターの針を押し当てる。その際に、密度の高い部分では数値がオーバーするため、測定は密度の低い部分を選んで測定した。木材の場合には木口面の早材部分で測定し、タケの場合には維管束鞘の部位を避けて測定した。最大 44450mN の反力をおおよそ 100 等分の目盛りにして読み取る。1 試験体あたり 5 カ所で測定を行い、その平均値を求めた。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-25 デュロメーターを用いた硬さの測定

● 結果

硬さの測定結果を、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-26 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-26 硬さ (N)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位												
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB21	32.9	29.4	26.2	26.0				30.7	26.5	26.1	23.8	23.8	
		IB22	31.9	28.6	27.3	23.9				26.3	27.4	25.4	25.6		
		IB31	29.9	26.0	26.1	22.1	22.3			30.0	25.1	26.7	24.8	24.9	
		IB32	27.8	25.8	22.2	15.7				27.2	25.6	22.8	25.0	24.0	
富山スギ	BK	BK11	28.1	19.8	21.4	24.0	21.9	19.9	24.7	29.8	22.9	22.3	21.7	22.4	21.0
		BK12	29.4	28.0	22.7	24.8	24.3	23.5		29.2	24.2	22.7	22.9	23.5	23.0
		BK21	24.5	23.3	21.7	20.7	23.8			29.2	20.3	22.5	22.9		
		BK22	25.5	22.0	21.7	20.9				24.4	20.5	21.5	22.9		
		BK31	24.1	23.9	24.0	23.6				26.2	26.0	25.4	24.3		
		BK32	25.1	23.4	25.9	23.9				27.5	25.5	24.7	23.2		
熊本スギ	KM	KM12	25.9	24.0	22.2	22.1				28.0	24.1	17.6			
		KM32	29.3	31.5	25.3	21.9				29.5	25.4	23.1	24.0		
		KM52	28.7	21.7	21.5	22.5				27.1	22.8	22.0	21.0		
コウヨウザン	KY	KY	26.6	29.5					28.7						
カラマツ	KR	KR	31.0	27.9	28.9				31.4	29.5	27.8	31.3			
トドマツ	TD	TD	29.5	26.4	24.6	27.8			25.6	28.0	25.3	30.1			
シラカンバ	SK	SK1	30.4	33.6	35.0	33.5				32.7	31.2	32.4			
		SK2	32.7	31.9	34.5					34.7	34.3	38.7			
タケ	MT	試料 ID	1	2	3										
		値	35.8	37.4	36.2										

1) -2-11 空気透過率

木材は、紡錘形の細胞(針葉樹では仮道管、広葉樹では木繊維)が連なって出来ている。木口はその大きな通導組織であり、水分や物質を通過させている。空気透過性は空気が圧力の高い方から低い方へ移動する現象で、空気の移動の速さや程度は多孔質材料の構造(孔の状態)に大きく影響される。通常、定常状態において木材中を流れる空気の透過性は空気の圧力変化によって起こる容積変化を考慮した Darcy の法則で評価されている。これは孔の一部が閉じたりしている場合に適用される。空気透過率は、空隙量、すなわち密度の大きさと反対である量と密接な関係がある。通常、空気透過率が大きいのは密度が小さいものになる。そのため、材の密度を評価する上で空気透過率は有効な指標となる。

● 評価方法

それぞれの試験片から、直径 1cm、長さ 1cm の円筒棒を切り出す。それぞれ切り出した円筒棒の両木口面をナイフで削り、真空ポンプ用ゴムチューブに側面をアルミテープで被覆した円筒試料を挿入し、さらにガラス管を両方の解放された口に入れて固定する。気体透過測定装置の試料固定部に固定する。

真空ポンプ、試料ホルダー、圧力計、差圧計、流量計、流量調整バルブ、記録計で構成されている。真空ポンプで試料ホルダーを引圧にして空気を試料中に透過させる。引圧初期には、空気の流れが安定していないため、少なくとも 30 分経過した時の圧力と流量についてチャートから読み取る。

(1) 式にそれぞれ計測値を代入して空気透過率は、Darcy に単位変更して求めた。なお、1Darcy は $55.3 \text{ cm}^3/\text{cm} \cdot \text{atm} \cdot \text{sec}$ である。

$$Kg = \frac{QPL}{\Delta P A P'} \quad (1)$$



図 III-2.2.1.3.2.1-26 空気透過率測定用の試験体

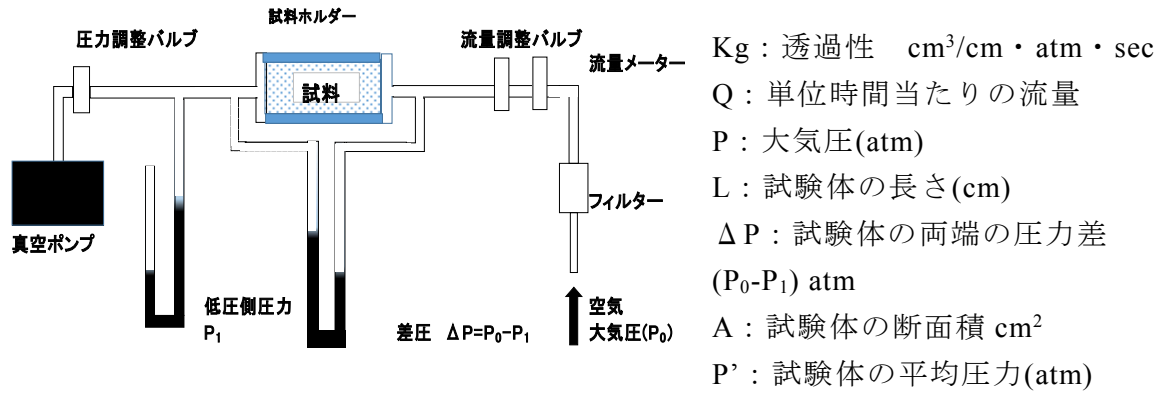


図 III-2.2.1.3.2.1-27 空気透過率測定器の仕組み

● 結果

空気透過率の測定結果を、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-27 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-27 空気透過率 (Darcy)

樹種	サンプル ID	試料 ID	部位					
			B1	B2	B3	B4	B5	B6
茨城スギ	IB	IB21	0.00422	0.00472	0.00426	0.00663	0.00161	
		IB22	0.00158	0.00081	0.00170	0.00788		
		IB31	0.00295	0.00084	0.00633	0.01025	0.00383	
		IB32	0.00129	0.00090	0.00182	0.00463	0.00725	
富山スギ	BK	BK11	0.00163	0.00008	0.00532	0.00244	0.00016	0.00680
		BK12	0.00167	0.00078	0.00099	0.00082	0.00075	0.00123
		BK21	0.00619	0.00619	0.00280	0.00374		
		BK22	0.00654	0.00679	0.00628	0.00757		
		BK31	0.00079	0.00083	0.00183	0.00076		
		BK32	0.00063	0.00067	0.00067	0.00075		
熊本スギ	KM	KM12	0.00035	0.00045	0.00185			
		KM32	0.00037	0.00034	0.00055	0.00254		
		KM52	0.00049	0.00079	0.00094	0.00197		
コウヨウザン	KY	KY	0.00007	0.00007				
カラマツ	KR	KR	0.00013	0.00038	0.00049	0.00203		
トドマツ	TD	TD	0.00038	0.00070	0.00050	0.00075		
シラカンバ	SK	SK1	0.00493	0.00923	0.00422	0.00564		
		SK2	0.00512	0.01117	0.00461	0.01474		
タケ	MT	試料 ID	1	2	3			
		値	0.00142	0.00143	0.00145			

1) -2-12 結果のまとめと考察

全ての項目の測定結果を成熟材と未成熟材とにまとめて示した結果を、表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-28 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-28 原料の物性値

サンプル ID	樹種	部位	気乾密度 (g/cm ³)	年輪幅 (mm)	早材幅 (mm)	晩材幅 (mm)	晩材率 (%)	早材密度 (kg/m ³)	晩材密度 (kg/m ³)	ヤング率 (GPa)	比ヤング率 (GPa)
IB-M	茨城スギ	成熟	0.38	3.58	2.91	0.66	18.85	308.6	807.1	8.65	22.10
IB-J	茨城スギ	未成熟	0.41	6.90	6.02	0.88	12.88	403.0	845.0	7.26	16.26
BK-M	富山スギ	成熟	0.34	4.25	3.61	0.64	15.26	333.9	866.0	6.74	19.66
BK-J	富山スギ	未成熟	0.32	7.59	6.72	0.88	11.57	349.0	856.8	4.19	12.23
KM-M	熊本スギ	成熟	0.44	2.26	1.61	0.65	29.96	343.5	912.6	9.26	21.12
KM-J	熊本スギ	未成熟	0.45	5.38	3.81	1.57	30.03	429.9	802.1	5.76	12.49
KY-J	コウヨウザン	未成熟	0.55	3.20	1.67	1.54	49.00	480.6	661.3	6.93	12.70
KR-M	カラマツ	成熟	0.51	3.00	2.01	0.98	33.07	322.1	940.9	13.99	27.28
KR-J	カラマツ	未成熟	0.44	6.53	5.11	1.41	22.06	320.2	832.5	10.59	24.05
TD-M	トドマツ	成熟	0.35	3.72	3.29	0.43	11.85	340.5	768.7	9.43	27.21
TD-J	トドマツ	未成熟	0.32	6.90	6.59	0.31	4.55	326.7	647.2	7.63	23.61
SK-M	シラカンバ	成熟	0.54	3.78						11.90	22.17
SK-J	シラカンバ	未成熟	0.53	5.00						9.69	18.31
EU-J	ユーカリ	未成熟	0.60								
MT	タケ	1年生	0.89							17.09	19.15

表III-2.2.1.3.2.1-28 の続き

サンプル ID	樹種	部位	仮道管・木繊維長 (mm)	細胞直径 (早材) (μm)	細胞直径 (晩材) (μm)	細胞壁厚 (早材) (μm)	細胞壁厚 (晩材) (μm)	マイクロファイブリル傾角 (°)	熱拡散率 (接線方向) (10 ⁻⁶ m/s)	熱拡散率 (繊維方向) (10 ⁻⁶ m/s)	熱拡散率 (半径方向) (10 ⁻⁶ m/s)	硬さ (早材) 反力(N)	空気透過率 (Darcy)
IB-M	茨城スギ	成熟	3.44	42.8	12.30	2.09	5.27	13.86	8.11	5.58	7.64	28.2	1.30E-03
IB-J	茨城スギ	未成熟	2.19	31.0	10.10	2.22	4.24	18.48	8.48	6.01	7.74	24.2	8.30E-04
BK-M	富山スギ	成熟	3.43	43.3	10.80	1.82	4.35	17.88	7.91	5.68	7.37	25.1	3.70E-03
BK-J	富山スギ	未成熟	1.71	34.6	9.88	1.80	3.79	22.33	7.76	5.87	7.59	23.0	8.40E-04
KM-M	熊本スギ	成熟	2.93	35.5	11.47	2.05	4.91	19.28	8.24	6.21	7.47	27.0	1.05E-03
KM-J	熊本スギ	未成熟	1.61	29.7	9.20	1.96	3.73	28.52	8.03	6.40	7.52	22.4	4.47E-04
KY-J	コウヨウザン	未成熟	1.99	27.8	13.64	2.27	3.49	30.23	8.07	6.25	8.26	28.3	6.69E-05
KR-M	カラマツ	成熟	4.86	52.4	16.49	2.08	6.85	8.15	8.42	5.68	7.65	29.2	1.30E-03
KR-J	カラマツ	未成熟	3.35	42.6	16.85	2.08	5.70	9.49	8.37	5.73	7.69	30.0	2.60E-04
TD-M	トドマツ	成熟	3.52	38.2	14.51	2.24	4.02	7.59	8.57	5.55	8.44	26.9	6.27E-04
TD-J	トドマツ	未成熟	2.18	35.3	12.46	1.71	2.92	9.05	8.19	5.65	7.50	27.4	5.40E-04
SK-M	シラカンバ	成熟	1.34	18.2	10.29	2.60	3.02	12.33	8.83	5.50	8.30	35.0	7.30E-03
SK-J	シラカンバ	未成熟	1.05	16.9	8.10	2.27	2.55	17.14	8.94	5.83	7.17	32.7	7.61E-03
EU-J	ユーカリ	未成熟	1.06	16.1	早晚材区別なし	2.40	早晚材区別なし	11.31					
MT	タケ	1年生	2.35	11.8	早晚材区別なし	4.82	早晚材区別なし	7.61		8.12	13.29	36.5	1.40E-03

CNF の原料としては、パルプ特性に影響を与える密度、早晚材の比率、年輪幅、繊維長、繊維の壁厚、マイクロフィブリル傾角(MFA)などが特に CNF 化の際に重要な要素であると考えられる。

密度については、ほとんどの樹種において、成熟材の方が未成熟材よりも高い値を示した。今回用いた試料の中では、タケ>ユーカリ>コウヨウザン>シラカンバ>カラマツ>熊本スギ>茨城スギ>トドマツ>富山スギとなっていた。

晩材率については、ほとんどの針葉樹材で成熟材の方が未成熟材よりも高く、コウヨウザン>カラマツ>熊本スギ>茨城スギ>富山スギ>トドマツとなっていた。

年輪幅は成長速度と密接な関係があるが、通常、未成熟材では成熟材よりも広いことが知られている。本研究でも同様の傾向が認められ、成熟材では、富山スギ>シラカンバ>トドマツ>茨城スギ>カラマツ>熊本スギとなっていた。

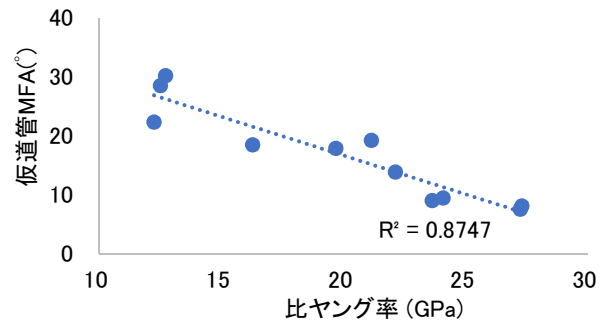
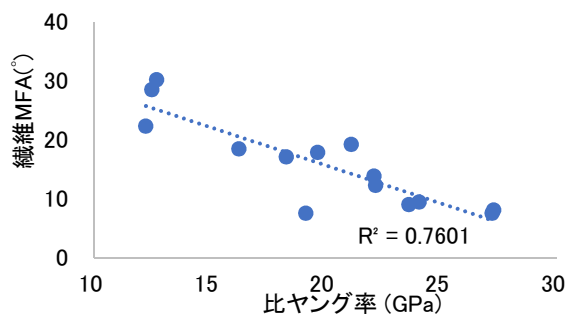
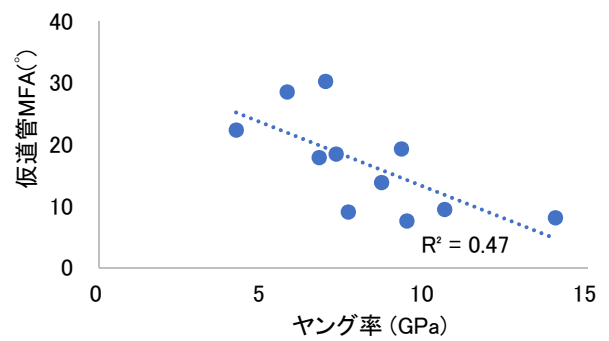
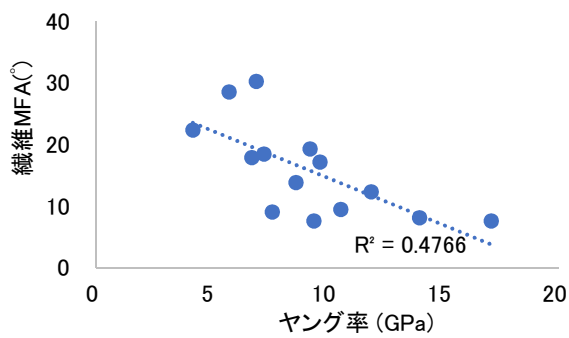
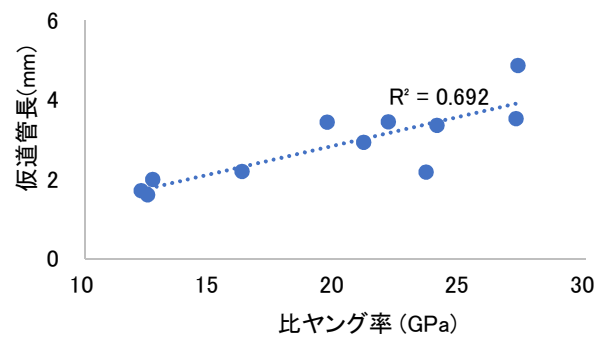
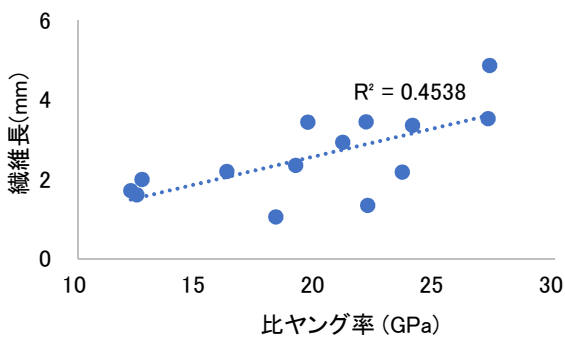
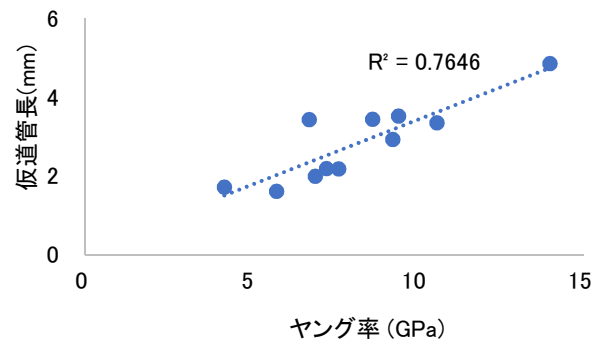
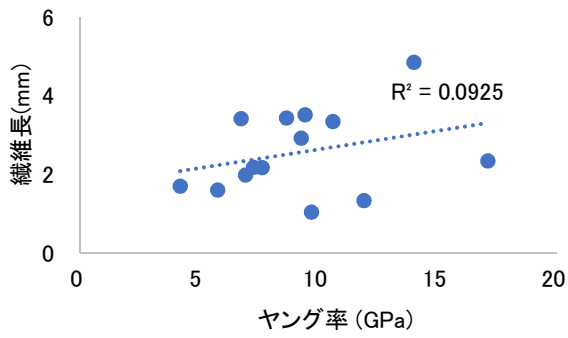
繊維長は、成熟材では未成熟材よりも長く、針葉樹材の方が広葉樹材よりも長いことが一般的に知られている。本研究でも同様の傾向が認められ、針葉樹の成熟材では、カラマツ>トドマツ>茨城スギ>富山スギ>熊本スギとなっていた。タケは針葉樹材と広葉樹材の中間の値であった。

MFA は、繊維の軸方向と S2 層のセルロースマイクロフィブリルが成す角度であり、小さい方が軸方向に沿っていることから、木材の強度の向上に寄与する。また、一般に成熟材では未成熟材よりも小さくなることが知られており、本プロジェクト結果も同様であった。未成熟材の方が成熟材よりも解繊されやすいならば、マイクロフィブリル傾角が大きい方が解繊性がよいと言える。実際に、3) -4 の木粉グラインダーCNF では、未成熟材の方が解繊性がよかったという結果が出ており、木粉グラインダーは木材の特性の関与が大きいと言える。成熟材で比較すると、トドマツ<カラマツ<シラカンバ<茨城スギ<富山スギ<熊本スギとなっていた。タケは 7.61°と他の樹種よりも小さい値であった。WJ 法の解繊性の指標となる比表面積を成熟材 KP 由来斜向衝突で比較すると、トドマツ>シラカンバ>熊本スギ>富山スギ>茨城スギ>カラマツ、KP 由来ボール衝突で比較するとトドマツ>熊本スギ>茨城スギ、シラカンバ、カラマツ>富山スギとなり、MFA だけではなく、密度やヤング率などを勘案する必要があると考えられる。

原料となる木材の上記のような物性は、木材そのものの強度的な性質に影響を及ぼしている。木材の強度的な性質を端的に表すのがヤング率である。木材の場合、ヤング率は物理的な諸性質が安定している成熟材の方が未成熟材よりも高いと一般的に考えられており、今回の結果においても、すべての樹種で成熟材の方が未成熟材よりも高いヤング率を示した。成熟材で比較してみると、カラマツ>シラカンバ>トドマツ>熊本スギ>茨城スギ>富山スギという結果であった。また、タケは 17.09GPa と最も高い値を示した。

一方、原料となる木材の密度の影響を考慮しない比ヤング率については、ヤング率同様にすべての樹種で、成熟材>未成熟材となっていた。しかしながら、個々の樹種の成熟材では、カラマツ>トドマツ>シラカンバ>茨城スギ>熊本スギ>富山スギとなり、ヤング率の場合とは異なっていた。また、タケは 19.15GPa と、他のすべての樹種の成熟材よりも低い値となった。これはタケが他の樹種よりも密度が著しく高いことが原因と考えられる。

今回の研究においては、ハンマーで木片をたたいて縦波の固有振動周波数を FFT アナライザで解析するという比較的簡単な方法でヤング率及び比ヤング率を解析した。ヤング率・比ヤング率は CNF の原料となる木材の繊維長や MFA と密接に関係していると考えられている。図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-28 に示すように、ヤング率、比ヤング率は繊維長とは正の相関関係、MFA とは負の相関関係が見られた。特に MFA と比ヤング率は高い相関関係が認められた。また、繊維が仮道管のみで構成される針葉樹材に限定すると、決定係数 (R^2) が 0.87 と高い値を示しており、MFA の推定に有効であると考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-28 材のヤング率及び比ヤング率と繊維長およびMFA（マイクロフィブリル傾角）との関係

1) -3 木材の化学成分分析

1) -3-1 化学分析

木材に含まれる主な化学成分は、多糖であるセルロース、ヘミセルロースと芳香核を有するリグニンという化合物である。またこの他に、有機溶剤で抽出される成分（抽出成分）および微量の無機成分（灰分）が含まれる。抽出成分は色、香りなど木材の樹種を特徴付ける成分となることがあり、また抗酸化活性、抗菌活性に特徴を持つ成分も含まれる。しかしながら、化学的処理を行って木材を材料利用するという視点からは、含有量が多い多糖成分、リグニンの存在が重要になる。木材の化学的利用には、これら各成分を化学的に分離し使用する方法が含まれる。工業的に行われている木材の成分分離法には、化学パルプ化法がある。化学パルプ製造プロセスは、リグニンを取り除くことで木材繊維を解繊する工程である。そのために、木材に含まれる各化合物の量などを示す化学特性は、パルプ化（脱リグニン）条件の決定や、パルプ化収率および得られるパルプの特性にも関係する因子として重要となる。そのため、木材の各樹種に含まれる各成分の量に関しては多くの報告があり、古くから専門書等にもまとめられている。本事業で使用した樹種についてもまとめられているが、木材の化学組成は先天的および生育環境などの後天的理由により各個体間で変動する。そこで本事業で使用した材が化学的に各樹種を代表するものであることを確認する意味を含め、試料木材の化学分析を行った。以下に今事業で行った分析項目に関して簡単に記した。

木材には、土壌成分に由来する微量の無機成分が含まれる。木材の無機成分の定量には、木材を灰化した残量（灰分量）として表す方法がある。灰分に含まれる金属を ICP 発光分光分析装置で定量する方法もある。本事業で行った、灰分の重量による方法で表される無機成分の量は、炭酸塩および酸化物等の種々の形で存在するものの合計値である。

木材には、各種溶媒により抽出される成分が含まれる。溶媒で抽出可能な成分を抽出成分と称する。またこの処理は、木材分析においては、後段の木材の主成分分析のために行う「木粉の脱脂処理」としても位置づけられる。抽出成分の定量においては、極性の異なる溶媒による逐次抽出も行われる。また単一の溶媒で抽出される量によって報告する場合もある。アルコール/ベンゼン混合溶媒による抽出では、比較的広い極性範囲の化合物の抽出が可能であるとされる。しかしながら、アルコール/ベンゼン抽出物の量は、逐次抽出で得られる抽出成分量の合算値よりも低いことが多い。アルコール/ベンゼン抽出の利点としては、逐次抽出に比べて操作が簡便という点を上げることができる。この簡便性から広く用いられており、また他の研究例と比較しやすいことから、本事業ではアルコール/ベンゼンで抽出された量を抽出成分量として表した。

リグニンは、木材細胞壁を構成する多糖以外の主成分である。リグニンの定量法には種々の方法があるが、本事業では最も広く行われている方法の一つであるクラークソン法による定量を行った。クラークソン法は、草本系バイオマス、樹皮、葉などのバイオマスに対しては正確なリグニン量を得ることが難しいが、一般的な木部試料に対しては、前加水分解処理時の温度を適正範囲とすることで非常に安定した結果が得られる。クラークソンリグニン定量による誤差には、多糖の過分解により生成するフラン類がリグニン量としてカウ

ントされる点を含む。また、クラークソンリグニン法で行う硫酸加水分解液中に含まれる酸可溶性リグニンを分光計で推計し、補正する方法もあるが、本事業では加水分解残渣量をクラークソンリグニン量として表記した。

セルロースナノファイバーは、セルロース単体あるいはセルロースにセルロース以外の多糖を含む試料が主成分になる。このことから多糖成分の含量を知ることは、セルロースナノファイバーの収率にも関係するという点からも重要である。バイオマスから抽出成分、リグニンを選択的に除去した多糖からなる成分をホロセルロースと呼ぶ。ホロセルロースの調製法にも種々の方法があるが、本事業では酸性条件下での亜塩素酸処理によりホロセルロースの定量を行った。この方法では脱リグニンの進行にともない多糖成分の溶出が起こるため、脱リグニンの選択性という点では劣る面がある。このことから、木部試料の定量誤差には、脱リグニン反応の不十分さとともに多糖成分の溶出に起因するものが含まれる。しかしながらワイズ法は、操作が簡単であることから実験室でのホロセルロースの定量では広く使用される。

セルロースナノファイバーがセルロースを主体とする材料であるため、原料に含まれるセルロース含量は、製造収率の他に、特性面にも影響する因子となり得る。しかしながら、木材からセルロースのみを取り出し定量することは現実的には困難であるように思われる。ヘミセルロースの組成がある程度既知となる試料に対しては、ホロセルロースの糖分析結果からセルロース量を推測することはできるがその操作は一般的に煩雑になる。本研究ではより簡便な方法として、 α セルロースをセルロース量の目安とした。 α セルロースは、17.5%のアルカリ不溶分としてセルロースを定量する手法である。この方法では、アルカリ処理後に残渣として残った相対的に長鎖のセルロースを定量する手法である。しかしながら、相対的に鎖が短い画分や、操作中に分解したセルロースはヘミセルロースと共にアルカリに溶出する。この点はセルロースの定量法としての本法の誤差となる。

● 評価方法

灰分量の測定は以下の方法で行った。まず、恒量をとったるつぼに木粉 2g を入れ、フタをして 525°C に設定した電気炉に入れた。試料が炭化した後（目視で確認）に、るつぼのふたを少しずらし加熱を続けた。試料の灰化が目視で確認できた後に、るつぼを電気炉からデシケーター内に取り出し、デシケーター内で冷却後に秤量した。フタをずらした状態のるつぼを再度電気炉に入れ、2 時間加熱した。2 時間後にデシケーター内に取り出し、冷却後に再度秤量した。恒量に達したことを確認後、るつぼの重量を差し引き、残渣量を乾燥木粉に対する重量百分率で表した量を灰分量として表した。

抽出成分量の測定は以下の方法で行った。1mg の単位まで精秤した水分量が既知の木粉約 5g を円筒ろ紙に入れ脱脂綿でフタをした。この円筒ろ紙をソックスレー抽出器に挿入した。このとき、嵩高い試料については、抽出中の木粉が抽出溶媒に十分に浸かるように試料量を調節した。沸騰石を入れ恒量を求めておいた溶媒受けフラスコを装置に取り付け、抽出機上部から所定量のアルコール（95%エタノール）/ベンゼン（1/2、v/v）を徐々に加えた。コンデンサーを取り付けた抽出機を 80°C に設定した湯浴中に組み立てドラフ

トチャンバー内で6時間環流抽出した。抽出完了後、抽出器を湯浴から取り出し、ドラフトチャンバー内で常温になるまで冷却した。冷却後、抽出装置から溶媒受けフラスコを取り外し、エバポレーターで抽出溶液を濃縮乾固した後、105°Cのオーブンで1時間乾燥させ秤量した。アルコール/ベンゼン抽出を行った木粉は、ドラフトチャンバー内で乾燥後、40°Cに設定した減圧オーブン内で3日以上乾燥した。

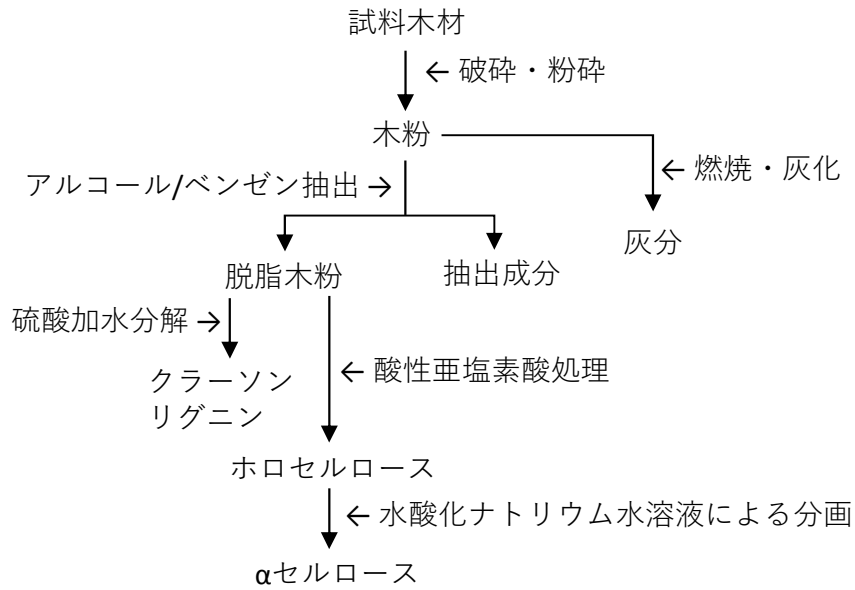
リグニン量の測定は以下の方法で行った。上記操作で得た脱脂木粉500mgをビーカー精秤し、10mlの72%硫酸を加え20°Cの設定した浴槽で4時間前加水分解処理を行った。浸漬中は時々ガラス棒で木粉を押しつぶすようにかき混ぜた。4時間後、383mlのイオン交換水で試料をフラスコなどの耐熱ガラス容器に流し込み、テフロン栓などで軽く栓をした後、121°Cのオートクレーブ1時間処理した。冷却後、加水分解残渣をP16ガラスフィルターでろ別し、ろ液が中性になるまで熱水で洗浄した。洗浄終了後は、105°Cのオーブンで乾燥させ、硫酸による加水分解残渣量をクラークソンリグニン量として求めた。

ホロセルロース量の測定は以下の方法で行った。絶乾換算で2.5gに相当する脱脂木粉を300mlのフラスコに入れ、蒸留水を150ml加えかるく蓋をした。これを、75°Cに設定した振盪機付き恒温水槽に入れた。試料温度が75°Cに達した後に、亜塩素酸ナトリウム1gと酢酸0.2mlを加え1時間振盪した。この操作を針葉樹で4回、広葉樹で3回繰り返したのち、恒温水槽よりフラスコを取り出した。この処理で得られた残渣を、P100ガラスフィルターで回収し蒸留水で洗浄した後アセトンで置換した。105°Cのオーブンで乾燥後に恒量に達した試料量をホロセルロース量とした。

α セルロース量の測定は以下の方法で行った。絶乾換算で1gに相当するホロセルロースを300mlのビーカーに計り取り、20°Cの湯浴に浸漬した。このビーカーに20°Cに調製した17.5%の水酸化ナトリウム溶液25mlを加え、4分間静置した後に5分間ガラス棒で試料を均一に押しつぶした。その後ビーカーにかかるく蓋をし同温度下で20分間静置した。その後、20°Cに調製した蒸留水25mlを加え1分間攪拌し、5分静置した、残渣をP250ガラスフィルターでろ過した。この残渣をガラスフィルター内で、ろ液が800mlになるまで洗浄し、さらに10%酢酸水溶液40mlに浸漬後、5分放置し吸引した。十分に吸引した後に、1Lの熱水で洗浄した。105°Cのオーブンで乾燥後に恒量に達した試料量を α セルロース量とした。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-29に本事業で行った木材の化学分析フローを示した。

本事業では逐次的方法で木材分析を行っていない。さらに、各分析項目には上述した以外の測定誤差も含まれる。このために各成分の合計値が100%になることはない。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.1-29 木材の化学分析のフロー

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-29に木材の成分分析の結果を示した。トドマツ、カラムツでホロセルロース量がクラーソンリグニン量から推計される値に比べ高い値を示した。カラムツについては、ホロセルロース量の測定において値が安定しなかった。カラムツに比較的高含量で含まれる水溶性多糖に一因があると考えられる。全ての試料を同一条件下で処理したが、トドマツについては脱リグニンが十分に進行しなかった可能性がある。またコウヨウザンについても分析値が安定しなかった。その他の試料に関しては再現性のある結果が得られ、また得られた定量結果も文献等で報告されている値と比較できるものであった。

未成熟材に含まれる成分に関する研究は、化学パルプの原料としての特性とも関連し多くの報告がある。未成熟材、成熟材に含まれる化学成分量の違いは樹種により異なるが、多糖成分、特にαセルロースの相対量は、一般には未成熟材に比べて成熟材で高い。成熟材でαセルロース量が高いのは、成熟材と未成熟材の抽出成分量の違いに関係するかもしれない。ヘミセルロース量、リグニン量は未成熟材に比べて成熟材で低い傾向を示す。しかしながらこれら成分の相対含量は、樹高あるいは同一個体の成熟材でも年輪位置より変動するため、個体によってはαセルロースで見られる違いに比べ明確でない場合もある。

パルプの特性と原料樹種の関係については多くの報告がある。また成熟材が未成熟材に比べて、その繊維の形態から得られるパルプの特性に優れることは知られている。しかしながら繊維形態よりも微細な構造体であるCNFの特性に与える、樹種および部位の影響に関しては未知である。

● 結果

各原料の化学成分分析結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-29 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.1-29 原料の化学成分分析結果

サンプル ID	樹種	部位	ホロセルロース	αセルロース	クラースンリグニン	アルコール/ベンゼン抽出物	灰分
IB-M	茨城スギ	成熟	67.5	31.6	34.2	0.6	0.3
IB-J	茨城スギ	未成熟	63.9	26.8	35.6	5.5	0.6
BK-M	富山スギ	成熟	69.2	32.4	36.2	2.3	0.3
BK-J	富山スギ	未成熟	66.8	29.0	36.8	2.3	0.8
KM-M	熊本スギ	成熟	68.0	34.4	35.5	2.4	0.5
KY-J	コウヨウザン	未成熟	71.9	36.8	32.7	4.1	0.2
KR-M	カラマツ	成熟	78.2	39.8	29.8	1.9	0.2
KR-J	カラマツ	未成熟	71.5	33.3	30.1	4.1	0.1
TD-M	トドマツ	成熟	80.7	39.1	30.4	2.4	0.3
TD-J	トドマツ	未成熟	79.2	39.5	30.7	4.0	0.4
SK-M	シラカンバ	成熟	79.5	33.2	21.8	2.1	0.2
SK-J	シラカンバ	未成熟	79.6	33.6	21.8	2.6	0.2
EU-J	ユーカリ	未成熟	80.2	46.8	21.9	1.8	0.3
MT	タケ	1年生	66.8	41.3	23.3	8.7	2.0

研究開発項目 2) 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造及び基礎特性

パルプは、製法によって機械パルプと化学パルプに分類される。機械パルプはリグニンを残したまま水との共存下でグラインダーやリファイナー等で物理的に解繊するもので、収率は 90-98%と高いが、リグニンが多く含まれ、新聞紙に使用されるように着色している。一方、化学パルプは、亜硫酸と亜硫酸塩、苛性ソーダ、苛性ソーダと硫化ソーダ等の薬品を利用してリグニンを除去し、パルプ化する方法で、収率 40-50%と低いですが、白い紙を得ることができるので、現在行われているパルプ化はこの手法である。実際に CNF の原料となるのは、多くの場合は化学パルプと考えられるため、本プロジェクトのパルプ化として、化学パルプ化法の中でも多くを占めるクラフト法でパルプ化を行った。また、NEDO プロジェクト研究開発項目②(2)「木質系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」で採用されたソーダ AQ 蒸解法も本プロジェクトのパルプ化法として用いた。各パルプ化法の特徴を表 III-2.2.1.3.2.2-1 にまとめた。

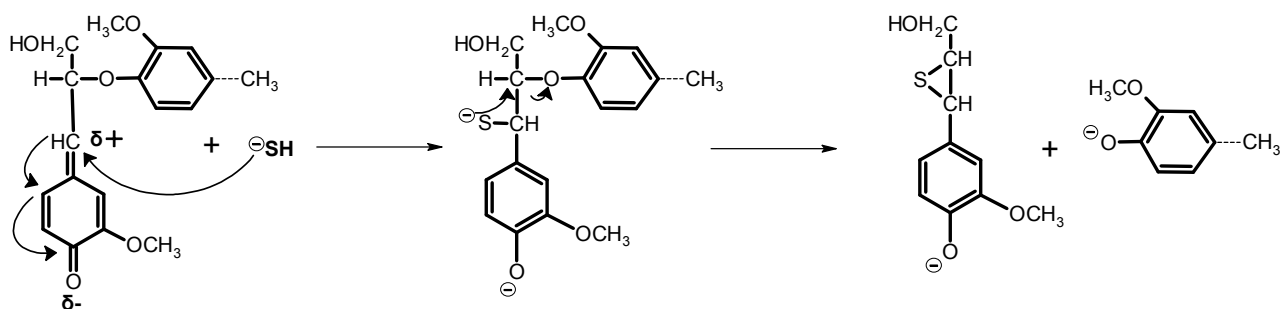
表 III-2.2.1.3.2.2-1 本プロジェクトで使用したパルプ化法の特徴

パルプ化法	使用薬剤	特徴
クラフト蒸解	苛性ソーダ 硫化ナトリウム	パルプ収率が高く、高強度の紙が出来る。 国内で稼働する化学パルプ工場はほとんどがこの方法で生産している。
ソーダ AQ 蒸解	苛性ソーダ アントラキノン (AQ)	薬剤に硫黄分を含まないため、臭気対策がほとんど必要ない。 黒液から回収されるリグニンの高度利用に適する。

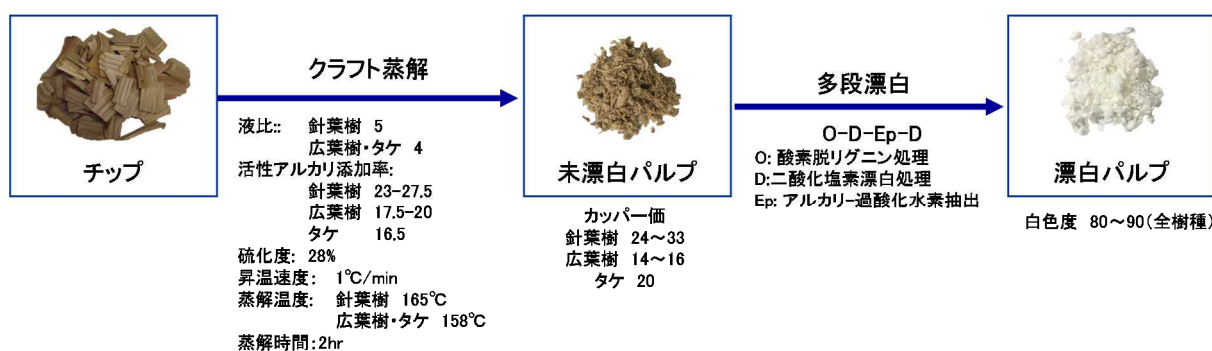
1 年目はスギ、2 年目はトドマツ、カラマツ、コウヨウザン、シラカンバ、3 年目はタケ、ユーカリについて樹種・部位について物性を明らかにしたサンプルを原料として、クラフト蒸解、ソーダ AQ 蒸解を行った。樹種や部位によって、リグニンや抽出成分等の種類・含有量が異なることから蒸解性に違いが出る可能性があった。そこで、リグニン量(Kappa 価)、パルプ粘度等のパルプの性状をある程度一定に保つように条件を設定し、パルプ化を行った。

2) -1 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造 クラフト蒸解法

クラフト蒸解では苛性ソーダに硫化ソーダを加えた組成の薬液を用い、140～170℃で木材チップを煮る。図 III-2.2.1.3.2.2-1 に示すように水硫化物イオン (SH⁻イオン) が脱リグニンに関与することから、他の化学蒸解法と比較して、脱リグニンが進行しやすく、条件を穏やかにすることができる。このため、セルロースの分解が少なく済み、強度の強いパルプが得られることで知られている。現在、製紙用パルプは、ほとんどがクラフト蒸解法により製造されている。一方で、メチルメルカプタンなどの含イオウ化合物の発生により悪臭が生じ、その対策が必要となる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-1 クラフト蒸解に特徴的な脱リグニン反応（フェノール性 b-O-4 結合の開裂）



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-2 本プロジェクトにおけるクラフト蒸解・漂白の概要

本プロジェクトでは様々な樹種から CNF 原料となるパルプを製造している。針葉樹、広葉樹、単子葉植物（本プロジェクトではタケ）の違いによって、さらには、樹種の違いや、同一樹種でも生育条件の違いによって、リグニンの構造やリグニン含有量が異なり、脱リグニンの容易さが大きく異なることから、同一条件で蒸解を行うと、パルプ化がうまくいかない原料が出てくる可能性があった。このため、本プロジェクトでは、樹種ごとに条件を変え、針葉樹、広葉樹、タケでそれぞれ、未漂白時のリグニン濃度が同程度となるようにパルプを製造した。クラフト蒸解法によるパルプ製造の概要を図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-2 に示した。また、クラフト蒸解条件を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-1 に記載した。液比、活性アルカリ添加率、蒸解温度については、樹種毎に条件設定を行い、昇温速度 1°C/min、蒸解時間（蒸解温度での時間）2hr、硫化度 28%は全樹種で統一した。蒸解により得られた未漂白パルプ（UBKP）の収率および銅価を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-1 に示す。銅価はパルプに残存するリグニン含有量の指標値であり、高いほどリグニン残存量が高い。針葉樹の中では、スギ、コウヨウザンは蒸解されにくく、トドマツ、カラマツと同程度の銅価のパルプを得るためには、活性アルカリ添加率を高くする必要があった。広葉樹は針葉樹と比較すると蒸解性が良く、活性アルカリ添加率と蒸解温度の両者を低くしても、針葉樹よりも銅価の低いパルプを得る事が出来た。タケは、もともとのセルロース含有量が低いため、収率が低かった。

プロジェクトの最初期で未漂白パルプを CNF 化したことを除けば、基本的に、CNF 化の際には、漂白パルプを使用した。パルプの漂白は、酸素と二酸化塩素を組み合わせた（O-D-Ep-D）の多段漂白で行い、漂白の程度は白色度が 80-90 の間に入るよう調整した。樹種ごとの漂白パルプの白色度を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-1 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-1 クラフト蒸解条件および蒸解結果

サンプル ID	樹種・部位		蒸解条件			UBKP		BKP
			液比	蒸解温度	AA 添加率*	収率	カップー価	白色度
IB-M	茨城スギ	成熟	5	165	27.5	43.3	26.7	82.3
IB-J	茨城スギ	未成熟	5	165	27.5	40.4	27.0	78.5
BK-M	富山スギ	成熟	5	165	27.5	42.0	30.2	82.2
BK-J	富山スギ	未成熟	5	165	27.5	41.7	30.8	83.2
KM-M	熊本スギ	成熟	5	165	27.5	43.2	32.9	81.5
KY-J	コウヨウザン	未成熟	5	167	27.5	43.8	23.9	89.3
TD-M	トドマツ	成熟	5	165	25	47.1	30.9	89.0
TD-J	トドマツ	未成熟	5	165	25	45.4	30.0	88.1
KR-M	カラマツ	成熟	5	165	23	44.7	29.4	86.4
KR-J	カラマツ	未成熟	5	165	23	42.9	26.7	86.2
SK-M	シラカンバ	成熟	4	158	20	51.0	13.9	88.0
SK-J	シラカンバ	未成熟	4	158	20	50.0	16.5	86.5
EU-J	ユーカリ	未成熟	4	158	17.5	53.4	15.5	87.8
MT	タケ	1 年生	4	158	16.5	36.7	19.4	85.8

*AA 添加率：活性アルカリ添加率； Na₂O 換算の添加率で、製紙業界の用語。

昇温速度 1°C/min、蒸解時間 120min、硫化度 28%は全樹種で同じ。

2)-2 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造 ソーダ AQ 蒸解法

クラフト蒸解では苛性ソーダおよび硫化ソーダが用いられるが、ソーダ AQ 蒸解では苛性ソーダのみが用いられる。2) -1 クラフト蒸解法の項で示したが、硫化ソーダは脱リグニンを促進させる働きがあるために、硫化ソーダを用いないソーダ AQ 蒸解は、クラフト蒸解に比べ脱リグニン性が劣る。特に、脱リグニンが困難である針葉樹のパルプ化を行う場合には、苛性ソーダの添加量を高くする必要があり、この結果パルプの強度（粘度）は大きく低下する。ソーダ AQ パルプがクラフトパルプに比べパルプ粘度が低いのはやむを得ないことであるが、粘度低下をできるだけ抑えるために、本プロジェクトではアントラキノン系蒸解助剤を用いた。アントラキノン系蒸解助剤は、硫化ソーダと同様に、脱リグニンを促進させる効果があることが知られている。

ソーダ AQ 蒸解は、森林総研が所有する 55L 容蒸解装置を用いて行った。アントラキノン系蒸解助剤は、SAQ（川崎化成工業株式会社）を用いた。蒸解後のソーダ AQ パルプのカッパー価が 25 程度になるよう、針葉樹（スギ、カラマツ、トドマツ、コウヨウザン）、広葉樹（シラカンバ、ユーカリ）およびタケそれぞれについて条件を変えて蒸解を行った。チップは乾燥重量で 4kg、蒸解液は 12L 用いた。蒸解の詳細を以下に示す（表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-2）。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-2 ソーダ AQ 蒸解の蒸解条件

	蒸解条件				
	液比	蒸解温度 (°C)	AA 添加率 (%)	SAQ 添加率 (%)	保持時間 (min)
針葉樹（スギ、カラマツ、 トドマツ、コウヨウザン）	3	170	20	0.1	120
広葉樹（シラカンバ、ユー カリ）	3	155	15	0.1	90
タケ	3	155	18	0.1	90

90 分で昇温は全樹種で同じ。

得られた未漂白ソーダ AQ パルプに対して漂白を行った。ソーダ AQ パルプの漂白は、クラフトパルプの漂白と同様に、酸素脱リグニン後、二酸化塩素および過酸化水素を用いた多段漂白（D-Ep-D）で行った。また白色度は、80-90 の間に収まるよう調整した。

蒸解により得られた未漂白パルプのパルプ収率およびカッパー価、漂白パルプの白色度を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-3 に示す。広葉樹は針葉樹よりも蒸解性が良く、低蒸解温度、低アルカリ添加率でパルプ化を行うことが可能であった。タケの蒸解性は、針葉樹よりは良かったが広葉樹よりは悪かった。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-3 ソーダ AQ 蒸解および漂白結果

サンプル ID	樹種・部位		蒸解条件	UBAQ				BAQ
			液比	蒸解温度	AA 添加率	収率	カップー価	白色度
IB-M	茨城スギ	成熟	3	170	20	40.4	28.2	80.4
IB-J	茨城スギ	未成熟	3	170	20	33.7	20.1	80.4
BK-M	富山スギ	成熟	3	170	20	39.4	32.0	81.1
BK-J	富山スギ	未成熟	3	170	20	37.6	27.3	81.4
KM-M	熊本スギ	成熟	3	170	20	43.0	45.3	81.7
KY-J	コウヨウザン	未成熟	3	170	20	44.0	27.7	86.1
TD-M	トドマツ	成熟	3	170	20	40.8	27.0	86.7
TD-J	トドマツ	未成熟	3	170	20	33.5	25.9	88.4
KR-M	カラマツ	成熟	3	170	20	37.8	24.0	86.2
KR-J	カラマツ	未成熟	3	170	20	35.3	28.8	86.1
SK-M	シラカンバ	成熟	3	155	15	50.1	32.0	83.7
SK-J	シラカンバ	未成熟	3	155	15	49.3	30.4	83.2
EU-J	ユーカリ	未成熟	3	155	15	52.3	21.6	85.9
MT	タケ	1年生	3	155	18	33.7	26.3	85.6

注) UBAQ : 未漂白ソーダ AQ パルプ ; BAQ:漂白ソーダ AQ パルプ

2) -3 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造 KP 改変蒸解法

クラフト法は、幅広い樹種への適用性、薬液の回収可能性、得られるパルプの機械的強度等がすぐれているため、製紙用パルプ製造のための主要なパルプ化法として全世界で使われているが、CNF を製造するための方法として、最適かどうかは分かっていない。このため、クラフト蒸解の改変法の検討を行った。

2) -3-1 過蒸解クラフト蒸解法

クラフトパルプの場合、ソーダ AQ パルプよりも CNF 化されにくいという傾向が見られ、パルプ粘度が高い事が原因と考えられた。そこで、パルプ粘度低下を狙いとし、蒸解温度を通常より高くして蒸解を行い、過蒸解クラフトパルプを製造した。試験は茨城スギ成熟材について行なった。蒸解結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-4 に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-4 茨城スギ成熟材の過蒸解クラフト蒸解

	クラフト蒸解条件	収率(%)	銅価	漂白パルプ 白色度
通常	液比 5、165℃、2 時間 AA 添加率 27.5%、硫化度 28%	43.4	26.7	83.1
過蒸解	液比 5、170℃、2 時間 AA 添加率 27.5%、硫化度 28%	41.6	18.1	85.6

2) -3-2 前加水分解付きクラフト蒸解法

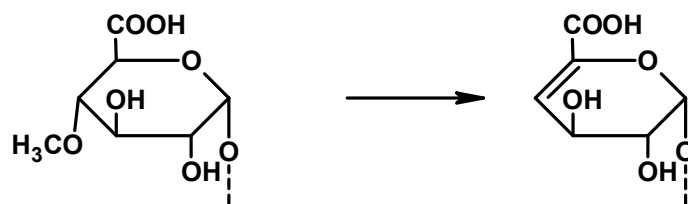
ヘミセルロースの除去を目的とし、ユーカリを用いて蒸解前に前加水分解処理を行った。蒸解結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-5 に示す。チップを水のみで高温高压下で処理すると、広葉樹ではグルクロノキシラン、針葉樹ではガラクトグルコマンナンに置換しているアセチル基が外れ、酢酸が遊離し pH が 3~4 程度となる。これにより、主にヘミセルロースが加水分解され、低分子化し、溶出する。ヘミセルロースの除去により、収率が大きく低下した。さらに、銅価も低下した。銅価はリグニン含有量を表す指標値であるが、ヘキセンウロン酸の影響も受けるため、前加水分解処理の効果が表れたと考えている。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-5 ユーカリの前加水分解付きクラフト蒸解

	前加水分解処理条件	クラフト蒸解条件	収率 (%)	銅価	漂白パルプ 白色度
通常	-	液比 4、158℃、2 時間 AA 添加率 17.5% 硫化度 28%	53.4	15.5	87.8
前加水分解付	液比 4、165℃、55 分		39.3	8.5	91.7

2)-3-3 後加水分解付きクラフト蒸解法

グルクロノキシランに含まれるメチルグルクロン酸がアルカリ中でβ脱離反応を受けると、ヘキセンウロン酸を形成する(図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-3)。この構造は、パルプの黄色化に影響する事が知られている。CNFについてもパルプと同様に、この構造の影響を受け黄色化することが懸念された。ヘキセンウロン酸は弱い酸で容易に取り除く事ができることから、漂白前に pH2 程度の希硫酸による処理を行ない、後加水分解付きクラフト蒸解パルプを得た。広葉樹のグルクロノキシランの含有量が高いことから、ユーカリについて試験を行なった。蒸解結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-6 に示す。収率は、酸処理後のものを示しているが、酸処理の有無でほとんど変わらなかった。また、銅価は低下しており、ヘキセンウロン酸が除去されたためと考えられた。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-3 ヘキセンウロン酸の形成

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-6 ユーカリの後加水分解付クラフト蒸解

	クラフト蒸解条件	後加水分解処理条件	漂白	収率 (%)	カップパー価	漂白パルプ白色度
通常	液比 4、 158℃、2 時間、 AA 添加率	-	(通常) 酸脱 + D-Ep-D	53.4	15.5	87.8
後加水分解付	17.5% 硫化度 28%	希硫酸(pH2) パルプ濃度 2.5%	Wise 法-0.1M NaOH-Wise 法	52.4	11.3	-

2) -4 パルプ基礎特性解析 (白色度、カップパー価)

2)-4-1 白色度

白色度は、「日本工業規格 JIS P8148 : 2001 紙、板紙及びパルプ-ISO 白色度 (拡散青色光反射率) の測定方法」に従って測定した。測定結果は、「2) -1 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造 クラフト蒸解法」、「2) -2 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造 ソーダ AQ 蒸解法」、「2) -3 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造 KP 改変蒸解法」の項目に示した。

2) -4-2 カップパー価

カップパー価は、「日本工業規格 JIS P8211:1998 パルプ-カップパー価試験方法」に従って測定した。測定結果は、「2) -1 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造 クラフト蒸解法」、「2) -2 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造 ソーダ AQ 蒸解法」、「2) -3 特性を明らかにした木質系バイオマスからのパルプ製造 KP 改変蒸解法」の項目に示した。

リグニン含有量に換算する場合には、以下の式を用いた。

$$(\text{リグニン含有量}) = (\text{カップパー価}) \times 0.15$$

2) -5 パルプ物性解析 結晶化度

2) -5-1 本分析の必要性

結晶とは 3 次元的な周期性 (長範囲規則性) を有する構造として定義される。すべての固体は、結晶質かアモルファス (非晶質) かどちらかの原子配列に分類される。そして、材料全体の中で結晶質の占める割合を結晶化度という^{1,2)}。セルロースなど高分子材料ではこれまでに、結晶化度と各種物性ならびに化学反応性との間には密接

な関係が示唆されてきたため、基礎的な特性値として結晶化度はよく利用される。結晶化度を算出する方法は、X線回折法・固体NMR法・密度法・赤外吸収法・ラマン分光法など、これまでに多種多様な方法が報告されている³⁾。以下ではX線回折法を用いてセルロースの結晶化度を算出する方法に関し、なかでも従来からの報告数が多く、結晶ピークの強度から算出する簡便なSegal法⁴⁾を適用した結果を報告する。

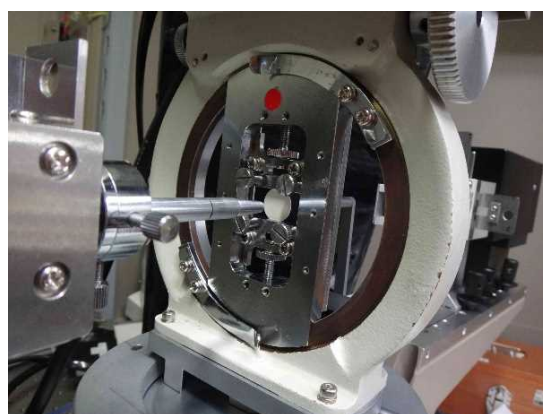
2) -5-2 X線回折法による結晶化度の測定

2) -5-2-1 評価方法

パルプサンプルは、脱ヘミセルロースや脱リグニンなどの精製処理は施さず、そのまま室温下にて減圧乾燥を行なった。乾燥後、微細粉にしたサンプル約80mgを用いて、直径10mmのディスク形状に圧縮成形した。成形は、赤外吸収法で用いられるKBr錠剤成形器を利用し、油圧プレスを用いて約20MPaで1分間圧縮した(図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-4)。得られたディスクの厚さは0.8mm程度になった。成形セルロースディスクをX線回折装置の繊維試料台に取り付け、透過法によって回折強度を測定した(Ⅲ-2.2.1.3.2.2-5)。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-4 錠剤成形器



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-5 繊維試料台を用いた透過法によるX線回折測定。
中央の白いディスクがパルプサンプル。

X線回折強度プロファイルの測定条件は以下の通りである。

装置：Rigaku RINT 2550

ターゲット（対陰極）：Cu（Niフィルター）

電圧：40kV

電流：200mA（あるいは100mA）

コリメータ：φ1mm

受光縦幅スリット：1°

受光横幅スリット：1°

カウンタ：シンチレーションカウンタ

スキャンスピード：0.5°/min

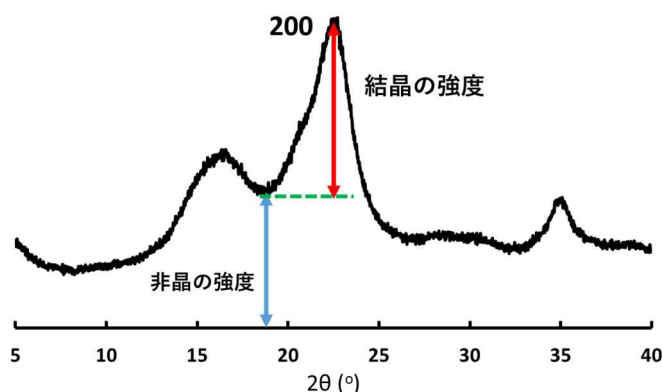
スキャンステップ：0.02°
スキャン軸：2θ / θ
スキャン範囲：5°～40° (2θ)

(注) サンプルを微細粉にしてからディスクに成形するのは、セルロース繊維が有する配向の影響を極力除いて、分子鎖の配向性を3次的にランダムにするためである。配向は回折パターン強度に、すなわち結晶化度の値に大きな影響を与える。反射型のX線回折装置を使用する際も、上記と同様の手順で行なう。サンプルの量は、錠剤成形器の大きさ(直径)や、装置の出力条件・感度に合わせる。

X線回折プロファイルを用いた結晶化度(%)は、Segal法⁴⁾を用いて算出した。

$$\text{結晶化度 (\%)} = \{ (200 \text{ の強度} - \text{非晶の強度}) / 200 \text{ の強度} \} \times 100 \quad (1)$$

(1)式において、回折プロファイルで最強度を与える結晶面200の強度(2θ = 22.6°付近)から非晶散乱(ハロー)の強度(2θ = 18°)を差し引いた値を結晶相由来の強度とする(図III-2.2.1.3.2.2-6)。



図III-2.2.1.3.2.2-6 シラカンバ漂白クラフトパルプの酵素・湿式CNFのX線回折プロファイルおよび結晶/非晶の強度の例

2) -5-2-2 結果

CNF調製の原料となる各パルプの結晶化度を評価した。結晶化度は、簡便で従来からの報告数も多いX線回折法を用い、回折プロファイルの強度比を利用したSegal法(式(1))から算出した。基本的に、木材セルロースの結晶サイズは小さくなく、また結晶化度も高くないため、プロファイルのピークが重なり合って、その分離が良くない。したがって、結晶化度算出の際、ピーク分離を基にした、パルプサンプル中に混在している非結晶性の非セルロース物質(ヘミセルロース、リグニン)の差し引きは行なわなかった。

算出の結果、およそどの樹種に関しても、CNFの原料パルプは55-60%という値が得られた(表III-2.2.1.3.2.2-7)。タケの結晶化度が低いのは、タケは肥大成長しない草

本類であるからと考えられた。パルプ化法の違いに関して、AQ法よりもKP法のほうが若干高い結晶化度を示す傾向にあった。漂白パルプは、サンプル中から非晶質な非セルロース成分が溶脱されているため、見かけ上、結晶化度が高く算出された。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-7 各種パルプの結晶化度 (CI %)

サンプル ID	樹種	部位	パルプ化法	CI (%)
IB	茨城スギ	M	KP	55.5
			AQ	56.6
			BKP	64.7
			OBKP	51.4
		J	KP	57.6
			AQ	58.3
BK	富山スギ	M	KP	52.2
			AQ	52.0
		J	KP	56.0
			AQ	59.5
KM	熊本スギ	M	KP	56.7
			AQ	53.8
			BKP	57.3
			BAQ	58.2
KR	カラマツ	M	BKP	55.6
			BAQ	55.0
		J	BKP	55.6
			BAQ	54.0
TD	トドマツ	M	BKP	55.9
			BAQ	55.4
		J	BKP	54.6
			BAQ	57.6
SK	シラカンバ	M	BKP	61.3
			BAQ	50.1
		J	BKP	59.8
			BAQ	52.1
KY	コウヨウザン	J	BKP	60.2
			BAQ	57.1
EU	ユーカリ	J	BKP	53.0
			BAQ	52.4
			PreH/BKP	61.0
			BKP/PostH	50.1
MT	タケ	-	BKP	48.2
			BAQ	51.8

M: 成熟材、J: 未成熟材、KP: クラフト蒸解法、AQ: ソーダアントラキノン蒸解法、BKP: 漂白クラフト蒸解パルプ、BAQ: 漂白ソーダアントラキノン蒸解法、OBKP: 過蒸解漂白クラフトパルプ、PreH: 前加水分解処理、PostH: 後加水分解処理。

引用文献

- 1) 角戸正夫、笠井暢民、高分子X線回折、丸善株式会社 (1968)
- 2) 加藤誠軌、X線で何がわかるか、内田老鶴圃 (1990)
- 3) プラスチック成形加工学会、プラスチック成形品の高次構造解析入門、日刊工業新聞社 (2006)
- 4) L. Segal et al. Text. Res. J., 29: 786 (1959)

2) -6 パルプ物性解析 比表面積

木材中で生合成されたセルロース分子は直ちに自己集合して、セルロースマイクロフィブリルと呼ばれる幅 3nm 程度の超微細繊維を形成する。このマイクロフィブリルが CNF の基本であり、ヘミセルロースやリグニンとともに積層して細胞壁となる（図 III-2.2.1.3.2.2-7）。木材からヘミセルロースやリグニンを除去して繊維化する工程がパルプ化である。製造されたパルプ繊維には、細胞壁におけるマイクロフィブリルの集合形態が残っている。TEMPO 処理で得られる CNF は、パルプ繊維を植物の構成単位であるマイクロフィブリル 1 本まで解繊したものである。マイクロフィブリルは集合力が強いいため、TEMPO 処理のようにカルボキシル基のようなイオン性官能基を導入して官能基同士の電気二重層斥力して、最小単位であるマイクロフィブリルまで解繊できない。グラインダー法や WJ 法により機械処理のみで製造できる CNF は、細くても数本のマイクロフィブリルが集合した状態の幅 15 nm 程度までである。

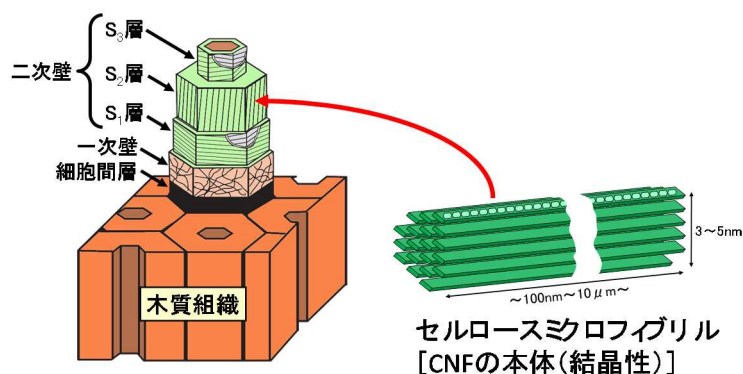
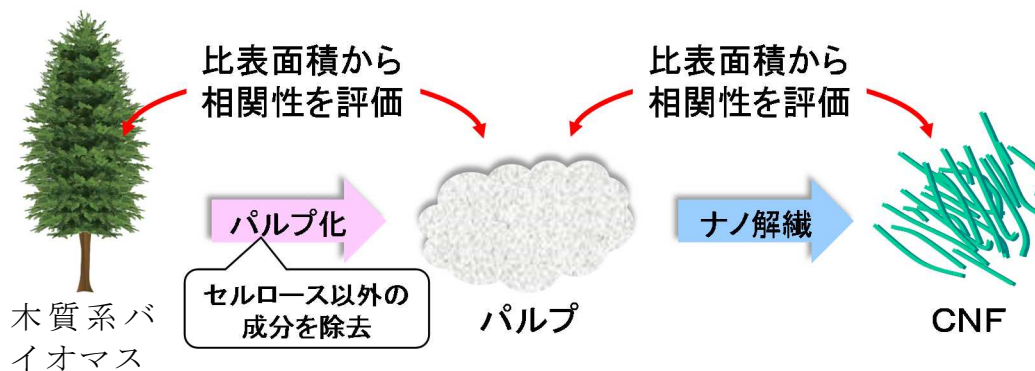


図 III-2.2.1.3.2.2-7 木材組織の構造モデル

本プロジェクトでは、木質系バイオマスから各種方法により得られたパルプから製造する CNF（WJ 法、酵素・湿式法、TEMPO 法）と木質系バイオマスから製造した木粉を原料とした、パルプ化工程を経ない木粉グラインダー法 CNF の製造特性の評価を実施した。パルプの特性と原料の木材および CNF の特性との相関性は、木質系バイオマスの効果的利用を進める上で重要な情報となる（図 III-2.2.1.3.2.2-8）。得られたパルプの比表面積やパルプの比表面積とナノ解繊の効率（同一条件で得られた CNF の比表面積が大きい場合はナノ解繊されやすい）は、目的に応じて、原料樹種やパルプ化法を選択する場合の指標となる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-8 比表面積測定の必要性

パルプの製造は、水が共存した湿式法により行われる。そのため、得られたパルプは大量の水に分散した状態となる。しかし、パルプを市場で流通させるためには、高含水状態では輸送コストや保存時に微生物の繁殖等により劣化するなど問題が発生するため、板紙状に加工しある程度乾燥させて、使用時（抄紙時）に水に再分散させる方法が一般的である。CNFを製造する場合も、パルプを水に分散させた後に実施される。しかし、乾燥したパルプでは、パルプ繊維内のCNF間に新たな水素結合が形成されて凝集しており、そのまま比表面積を測定しても、水中での状態を反映した結果は得られない。凝集を抑制した乾燥方法としては、凍結乾燥法があるが、CNFの例では、パルプ由来CNFにおいて、水からの一般的な凍結乾燥では $16\text{m}^2/\text{g}$ 、*t*-ブチルアルコール置換-凍結乾燥では $174\text{m}^2/\text{g}$ と 10 倍以上の差が出る場合がある¹⁾。この結果は、乾燥により高度にセルロース系物質は凝集することを示している。

比表面積測定法として、最も一般的な方法は、窒素ガス等を用いたガス吸着によって測定する BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法²⁾である。この方法では、測定するサンプルは十分に乾燥されている必要がある。湿潤あるいは高含水サンプルの乾燥方法は、比表面積測定の結果に大きく影響する。パルプの乾燥工程（流通時や保管時でも乾燥は進行する）で凝集したパルプの比表面積測定では、製造時の状態に戻すために、再度、水に浸漬し、凝集を抑制した方法（本プロジェクトでは、*t*-ブチルアルコール置換-凍結乾燥法で実施）で乾燥サンプルを調製した。

2) -6-2 評価方法

2) -6-2-1 乾燥サンプルの調製法

湿式で製造された水中でのパルプの状態を評価するためには、乾燥したパルプを、いわゆる「水で戻す」必要がある。水素結合で凝集したパルプ繊維を元に戻すためには、ある程度の時間、水に浸漬する必要がある。本プロジェクトでは入手したパルプを 24 時間以上水に浸漬（強い攪拌等は、繊維にダメージが及ぶ可能性があるため実施せず）した。その後、*t*-ブタノール置換を行い、比表面積測定を実施した。

セルロース系の場合、湿潤あるいは高含水サンプルの乾燥方法として、単純な熱風乾燥や真空乾燥では全く対応できない。含水サンプルの凝集を抑制した乾燥法としては凍結乾燥法がよく知られている。しかし、前述のように、水から直接凍結乾燥する

一般的な方法は不十分である。水中での状態を反映した比表面積測定評価では、サンプルの凝集をいかに抑制して乾燥するかが極めて重要である。

パルプや生物系サンプルの乾燥方法として、サンプル中の水を t-ブタノールに置換し、凝固させた後に凍結乾燥する方法が知られている。走査型電子顕微鏡用乾燥サンプル調製装置も市販（例えば、(株)真空デバイス・VFD-21S など）されている。これら装置を用いても、t-ブタノール置換操作は手作業で行う必要がある。一般的な CNF は、大量の水に分散したクリーム状であることが多い。このサンプル系内の水を t-ブタノールに置換する方法は、遠心分離とデカンテーションの繰り返しで行うことが一般的である。

t-ブタノールの諸性質を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-8 に示した。t-ブタノールは任意の比で水と混合できるが、事前に機械で強く搾る等の脱水操作を実施すると、パルプ等では繊維の絡まり合い等で凝集が発生する場合がある。サンプル調製では、水に浸漬して分散させたパルプ分散液に、t-ブタノールを添加して、攪拌・分散させるなどの置換操作を行うが、多くの場合、置換操作は手作業で実施する必要がある。しかし、t-ブタノールは凝固点が 25 °C 程度のため、冬季等で室温が低い場合は凝固している。そのため、使用時には加温により液体にして用いる必要がある。加温方法は湯煎やオープンなどの方法があるが、引火には注意が必要である。図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-9 に t-ブタノールの液化の操作例を示した。

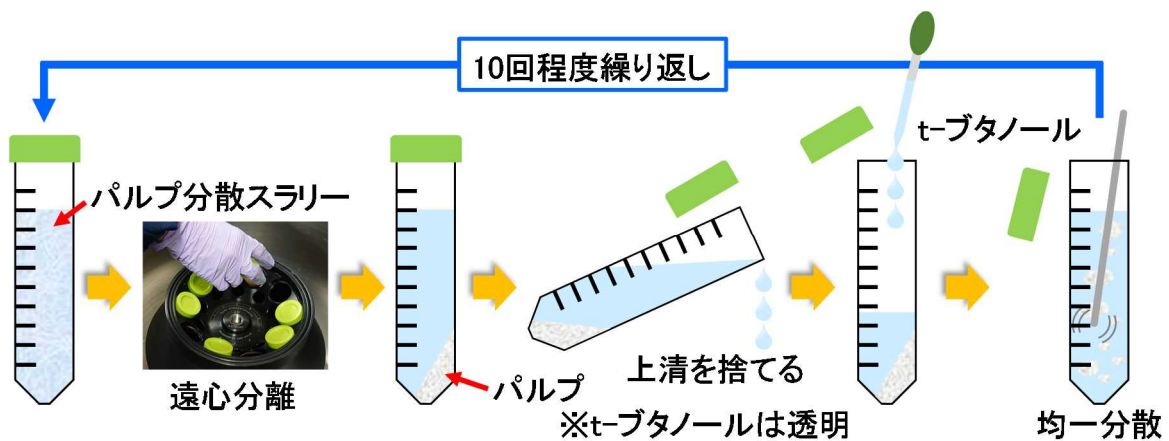
表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-8 t-ブタノールの諸性質

項目	値 等
名称	t-ブタノール (t: tert / tertiary) または t-ブチルアルコール または 2-メチル-2-プロパノール
分子量	74.12
沸点	82.4 °C
凝固点	25.7 °C
比重	0.78086 g/cm ³
溶解性	水、エタノールに極めて溶けやすい (任意の比で混合)
引火点	11 °C



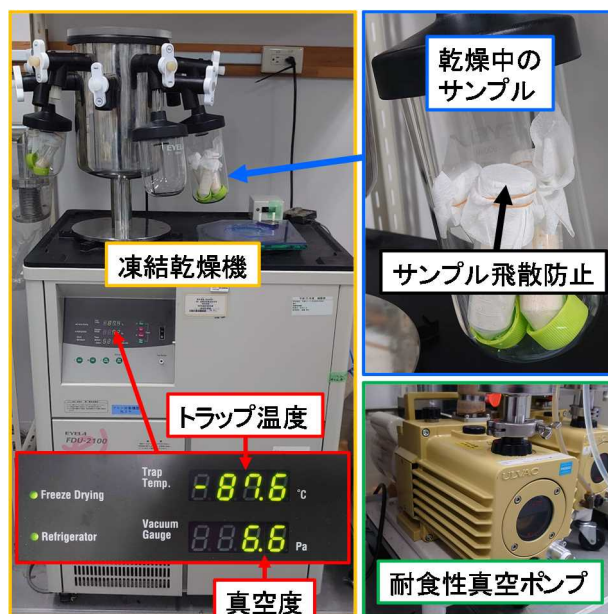
図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-9 t-ブタノールの液化操作例

サンプル系中の水を十分に t-ブタノールへ置換すれば、一般的な冷蔵庫（10℃程度）等でも簡単に凝固する。t-ブタノールの固体は氷と同様に減圧下では昇華するため、凍結乾燥法を用いることができるが、水が残存していると乾燥時に凝集が発生して、比表面積は過小に評価される。そのため、t-ブタノールへの置換は確実にを行う必要がある。図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-10 に操作例を示した。本プロジェクトでは、置換後に凝固することを確認した後、さらに2回置換操作を行っている。置換を十分に行った後は、ある程度の量の t-ブタノールにパルプを分散させて、冷蔵庫で十分に凝固させ、次に、凍結乾燥機により乾燥処理を行った。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-10 t-ブタノール置換操作例

凍結乾燥は一般的な凍結乾燥機を用いることができるが、t-ブタノールによるパッキンや真空ポンプオイルの劣化等による装置トラブルを少なくするためには、トラップ温度が-80℃以下で、真空ポンプも耐食性の高いものが望ましい。また、定期的に真空ポンプオイルの交換と装置内部のクリーニングなどのメンテナンスは必要である。図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-11に、本プロジェクトで実施したt-ブタノール置換サンプルの凍結乾燥の実施状況を示した（装置例：東京理化工機(株)・FDU-2100/アルバック機工(株)・GCD-136X）。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-11 サンプルの凍結乾燥実施状況

2) -6-2-2 乾燥処理済みパルプの比表面積測定法

適切に乾燥処理したパルプの比表面積測定は、窒素ガス分子のサンプル表面への吸着量（吸着等温線）から算出（サンプル表面に一層で吸着した窒素ガス分子の数に窒素ガス分子1個が持つ断面積を乗じて求める）する BET 法で実施した。パルプ等のセルロース系物質は空気中からでも水分を吸着しやすいため、比表面積サンプル管に充填した後に、専用の前処理装置等で再度乾燥する必要がある。

比表面積測定結果の精度はサンプル重量に影響される場合がある。比表面積が小さいサンプルでは窒素ガス分子の吸着量も少ないため、乾燥サンプルが少ないと精度が低下する。本プロジェクトでは、パルプや機械解繊のみで製造した幅 15 nm 程度までの CNF（比表面積が 200 m²/g 程度以下）では、1 検体 200 mg 程度を基本とした。比表面積が大きいサンプルでは測定するサンプル量を必要以上に増やすと測定時間が増加する。図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-12に本プロジェクトで活用した比表面積測定装置を示した（装置例：マイクロトラック・ベル(株)・BELSORP-max）。シールキャップは装置にサンプル管をセットした時のみ開放になるもので、サンプル管を前処理装置から比表面積測定装置に付け替える際などに空気中の水分等を吸着するのを防ぐパーツである。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-12 比表面積測定装置とサンプル管

2) -6-3 結果と考察

パルプの比表面積は製造直後および CNF 製造時の水中での原料の状態を評価する方法であるため、できる限り水中での状態を維持して、凝集させずに乾燥して測定することが重要である。パルプサンプルを再度水に浸漬・分散させて、t-ブタノール置換により凝集を抑制して凍結乾燥して得られたパルプサンプルの比表面積測定結果を、表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-9、表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-10、表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-11 に示した。

スギの場合、パルプ化法による比表面積の違いは顕著ではなかったが、成熟材と比較して未成熟材由来のパルプは、比表面積が大きい傾向であった。これは、未成熟材の方は樹齢が若いので、熊本スギ以外は晩材率が少ない、マイクロフィブリル傾角が大きい、硬さが小さい、などの要因からパルプ化プロセスが効率的に進行したことを示すと考えられる。ヘミセルロース量、リグニン量が成熟材より多い、抽出成分量が多いなど化学的な要因については、今後の検討を要する。

スギ以外の針葉樹においても、未成熟材由来パルプの方が比表面積は高い傾向であったが、全体的に比表面積はスギと比較して小さい値であった。カラマツ、トドマツではスギよりもマイクロフィブリル傾角は小さく、マイクロフィブリル傾角、硬さについては成熟材と未成熟材の差が少ないこと、晩材率についてカラマツはスギよりも高く、トドマツについてはスギよりも低いことが示され、これらの条件がパルプ化条件に関係すると考えられる。広葉樹やタケでは、全体的に比表面積は低い傾向であったが、広葉樹、タケについては早晩材の区別が難しく、材としての硬さはスギよりも硬いことが示された。パルプ化法による比表面積の違いは、パルプ化条件が各樹種の特性に合致していないことも考えられる (1) -2,3 参照)。

また、KP 法よりもソーダ AQ 法の方が比強表面積は大きい傾向を示した。本プロジェクトでは、ソーダ AQ 法は KP 法よりも蒸解条件が厳しい (木材組織からセルロース以外の成分除去等の観点で) ことから、パルプ化工程で、繊維がよりほぐれやすい状態になったことが示唆されている (2) -1-4 参照)。

各種パルプから製造した CNF の比表面積は、原料パルプの比表面積が高いほどナノ解繊も進行して比表面積が大きい傾向が見られたことから (3) -4 参照)、パルプ

の比表面積が高い系では、パルプ化の工程で、既に部分的にはナノレベルで繊維がほぐれており、後段のナノ解繊も効果的に進行したとも考えられる。

パルプの比表面積の違いは、ナノ解繊の進行のみならず、パルプを化学的に改質する場合にも大きく影響する。パルプ化工程と乾燥条件は、アセチル化のような比較的簡単な誘導体化でも置換度や木材成分間の反応の進行度合いの違いに現れる³⁾。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-9 各種スギ由来 KP およびソーダ AQ パルプの比表面積(m²/g)

樹種	KP パルプ	ソーダ AQ パルプ
茨城スギ・成熟	58	52
茨城スギ・未成熟	63	63
富山スギ・成熟	44	66
富山スギ・未成熟	57	49
熊本スギ・成熟	63	54

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-10 針葉樹（スギ以外）由来漂白 KP およびソーダ AQ パルプの比表面積(m²/g)

樹種	KP パルプ	ソーダ AQ パルプ
コウヨウザン・未成熟	32	43
トドマツ・成熟	15	35
トドマツ・未成熟	18	42
カラマツ・成熟	20	36
カラマツ・未成熟	23	40

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-11 広葉樹・タケ由来漂白 KP およびソーダ AQ パルプの比表面積(m²/g)

樹種	KP パルプ	ソーダ AQ パルプ
シラカンバ・成熟	30	36
シラカンバ・未成熟	42	37
ユーカリ・未成熟	39	18
タケ	18	14

2) -6-4 まとめ

パルプは、CNF を製造する際の直接的原料として利用される場合が多い。パルプの特性は、後段の CNF 製造の効率や製造された CNF の特性に影響する。原料樹種からのパルプ化工程では、化学的処理でヘミセルロースやリグニンが除去され、次に、パルプをさらに解繊する CNF 化において、パルプの段階で、解繊されやすい状態にあることが望ましい。今後、CNF の製造効率をさらに向上させ低コスト化を進めるためには、CNF 製造に適したパルプ化条件を確立する必要がある。比表面積評価は、解繊度合い（CNF の幅や CNF に解繊された割合）を示す評価であり、製造された CNF の繊維長や製造工程でのダメージの情報は含んでいない。粘度、重合度、結晶化度等の評価結果と合わせた、総合的な評価が重要である。

引用文献

- 1) 遠藤貴士、「セルロースナノファイバーの展望～基礎・応用・課題～」、季報・エネルギー総合工学、39(3)、23 (2016).
- 2) S.Brunauer, PH. Emmet, E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, Journal of the American Chemical Society, 60(2), 309 (1938). 3) Y. Saito et. al.,

“Influence of drying process on reactivity of cellulose and xylan in acetylation of willow (*Salix schwerinii* E. L. Wolf) kraft pulp monitored by HSQC-NMR spectroscopy”, *Cellulose*, 25(11), 6319 (2018).

2) -7 パルプ物性解析 分子量

2) -7-1 本分析の必要性

CNF をフィルムや増粘剤、樹脂補強材として利用する場合、材料物性を支配する重要な要因の一つが、セルロースの分子量である。これらの用途で高強度や高い増粘効果を発揮するためには、長繊維 CNF の調製が必要とされている。CNF の長さは、構成要素であるセルロース分子鎖の分子量とある程度相関があることから、CNF の出発物質のパルプ中でのセルロース分子量評価手法の確立は CNF 材料物性制御に必要である。よって本稿ではパルプ中のセルロース分子量分布の測定を目的としている。パルプ中のセルロース分子量評価は一般的に粘度法が用いられるが、本手法では粘度平均重合度が評価できるが、分子量分布に関する情報が得られない。そこで本研究では、サイズ排除クロマトグラフィー/多角度光散乱検出器 (SEC/MALLS) を用いた分子量分布測定¹⁻⁴⁾ を用いて評価を行った。

2) -7-2 評価方法

2) -7-2-1 SEC/MALLS 測定による多糖の分子量測定

パルプ中に含まれるセルロースおよびヘミセルロースの分子量分布は、示差屈折率検出器 (RI)、SEC/MALLS を用いて測定した。SEC の構成は、オンラインデガッサー (DGU-20A, Shimadzu, Japan)、高圧ポンプ (LC-10ADVP, Shimadzu, Japan)、オートインジェクター (SIL-20AC, Shimadzu, Japan)、カラムオープン (CTO-10ACVP, Shimadzu, Japan)、ガードカラム (KD-G, Shoko Science Co., Ltd., Japan)、サイズ排除カラム (KD-806M, Shoko Science Co., Ltd., Japan)、多角度光散乱検出器 (DAWN HELEOS-II, $\lambda = 658$ nm, Wyatt Technologies, USA)、示差屈折率検出器 (RID-10A, Shimadzu, Japan) からなる。データの取得および解析は ASTRA IV ソフトウェア (Wyatt Technologies, USA) を用いた。ポリスチレンスタンダード (Mw 30,000) を標準試料として用い、測定を行った。測定条件は、溶離液 1% w/v LiCl/DMAc、流速 0.5 mL/min、カラムオープン 40 °C、注入量 100 μ L、室温 25 °C とした。測定溶液は 0.45 μ m ディスポーザルメンブランフィルター (Millex-LG, Merck Millipore Co., Germany) に通した後、測定した。

2) -7-2-2 パルプ試料の溶解と SEC/MALLS 測定

パルプ試料の LiCl/DMAc 溶液は、エチレンジアミン前処理を施すことにより調製した (エチレンジアミン浸漬法)^{5,6)}。エチレンジアミン浸漬法は以下の手順で行った。まず、凍結乾燥試料 (0.04 g) をエチレンジアミン (EDA) (5 mL) に 4 日間浸漬後、遠心分離機により EDA を取り除いた。沈殿物をメタノール (40 mL) で 3 回溶媒置換し、さらにメタノール (40 mL) に 3 時間振とう浸漬した後、メタノールを遠心分離機によって除去し、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) (40 mL) で溶媒置

換を3回行った。さらに DMAc (40 mL) に1晩振とう浸漬した後、遠心分離機によって DMAc を除去し、沈殿物に 8% w/w LiCl/DMAc を加え、全量を 10 g とした。これを室温で2週間攪拌し、試料を溶解した。

得られたパルプ試料の 8% w/w LiCl/DMAc 溶液を DMAc で希釈し、約 0.05% 試料濃度の 1% w/v LiCl/DMAc 溶液を調製し、SEC/MALLS 測定用試料とした。測定試料は、0.45 μ m PTFE ディスポーザルメンブランフィルターを通すことで調製した。

2) -7-3 結果と考察

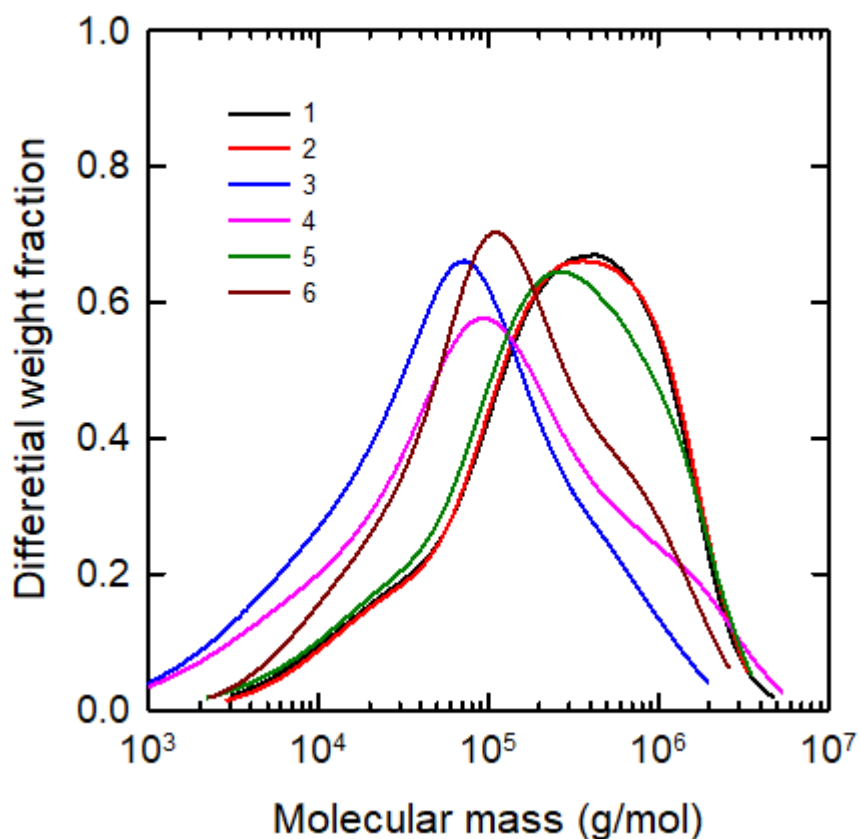
まず、茨城スギ KP 成熟材・KP 未成熟材、ソーダ AQ 成熟材・未成熟材、富山スギ KP 成熟材・ソーダ AQ 成熟材に対して分子量分布解析を行った(表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-12 および図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-13)。成熟材と未成熟材を比べた場合、茨城スギおよび富山スギどちらに関しても平均分子量および分子量分布に顕著な差は見られなかった。茨城スギ由来ソーダ AQ パルプの場合、Mn に顕著な差は無いが、Mw において未成熟材が成熟材の倍以上の非常に高い値を示した。しかしながら、茨城スギ未成熟材由来ソーダ AQ パルプの分子量分布(図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-13 中 4)のピークトップは他の AQ パルプと同等の値であった。この結果は、茨城スギ未成熟材由来ソーダ AQ パルプが少量の高分子量成分を有しており、この高分子量成分の影響を受けて Mw が高い値を示したためと考えられる。これにより、茨城スギ未成熟材由来ソーダ AQ パルプが非常に大きな多分散度(18.2)を示したと言える。

また、ソーダ AQ パルプと KP を比較した場合、KP のほうが高い分子量を示すことが分かった。茨城スギだけでなく富山スギの場合においても、ソーダ AQ パルプよりも KP のほうが分子量は高かったことから、ソーダ AQ 法はクラフト法よりも顕著な多糖の低分子化を引き起こすことが示された。これは、ソーダ AQ 法はクラフト法よりもパルプ溶液の粘度が低いことから炭水化物の崩壊が著しいとの報告⁷の見解とよく一致している。

また、SEC-MALLS による分析結果から、ソーダ AQ パルプの分子量分布は KP の分布よりも低分子量側に存在していることが示された。茨城スギおよび富山スギどちらにおいてもソーダ AQ パルプ(図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-13 中 3, 4, 6)は KP(図 1 中 1, 2, 5)よりも分子量が低下しており、ソーダ AQ 法はクラフト法よりも多糖の低分子化をより顕著に引き起こすことが分かった。また、KP はセルロース(高分子量側)とヘミセルロース(低分子量側)に2つのピークが観察された(図 4-iii-⑦-1)。一方、ソーダ AQ パルプは KP パルプよりもヘミセルロース由来の低分子量側ピークが少なく、残存ヘミセルロース量が少ないことが示唆された。構成糖分析(森林総研の結果)から、KP ではキシロース量が多く、AQ ではマンノース量が多く残っていることが示された。このことから、KP の低分子量側のピークは主にキシロース由来であると考えられる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-12 茨城県産スギ成熟材・未成熟材、富山スギ成熟材の分子量分布測定結果

サンプル	Mn	Mw	Polydispersity (Mw/Mn)
1 茨城スギ KP 成熟材	77500	519300	6.7
2 茨城スギ KP 未成熟材	82400	511600	6.2
3 茨城スギ ソーダAQ 成熟材	17300	164900	9.5
4 茨城スギ ソーダAQ 未成熟材	20500	371300	18.2
5 富山スギ KP 成熟材	65000	485400	7.5
6 富山スギ ソーダAQ 成熟材	46500	294800	6.3



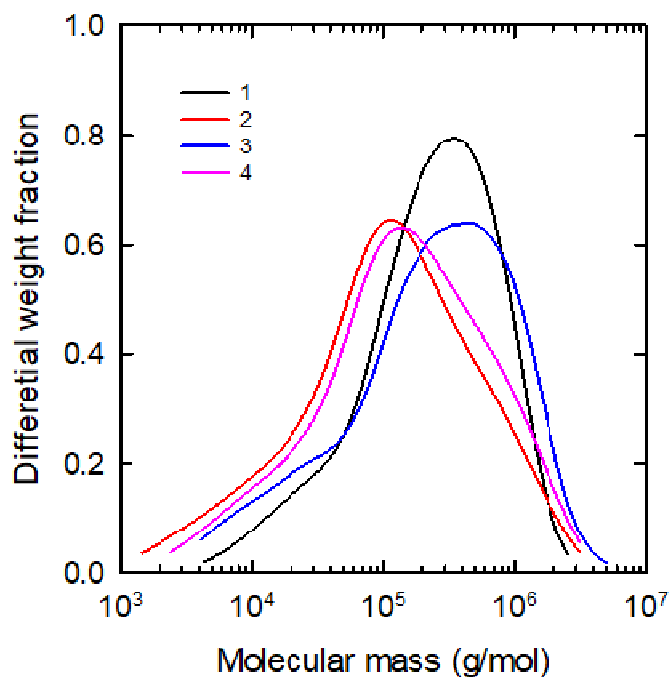
図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-13 茨城スギ成熟材・未成熟材、富山スギ成熟材の分子量分布測定結果
 1：茨城スギ成熟材 KP； 2：茨城スギ未成熟材 KP； 3：茨城スギ成熟材ソーダAQ；
 4：茨城スギ未成熟材ソーダAQ； 5：富山スギ成熟材 KP； 6：富山スギ成熟材ソーダAQ

続いて、富山スギ未成熟材由来 KP・ソーダAQパルプ、熊本スギ成熟材由来 KP・ソーダAQパルプを用いて分子量分布測定を行った（表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-13 および図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-14）。富山スギと熊本スギを比べた場合、熊本スギの方が若干高い分子量を有していた。また、ソーダAQパルプとKPを比べた場合、上記の結果と同様、KPの方が高分子量を有していた。

このように、分子量分布測定結果から、出発試料（茨城スギ、富山スギ、および熊本スギ）や成熟/未成熟材の違いによる顕著な差はなかった。しかし、パルプ化法（クラフト法およびソーダ AQ 法）を比べた場合、ソーダ AQ 法のほうがセルロースやヘミセルロースなどの多糖成分の顕著な低分子化を引き起こすことが示された。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-13 富山スギ未成熟材、熊本スギ成熟材の分子量分布測定結果

サンプル	Mn	Mw	Polydispersity (Mw/Mn)
1富山スギ KP 未成熟材	91900	398400	4.3
2富山スギ ソーダAQ 未成熟材	30000	292600	9.8
3熊本スギ KP 成熟材	64500	519800	8.1
4熊本スギ ソーダAQ 成熟材	44300	354900	8.0



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-14 富山スギ未成熟材、熊本スギ成熟材の分子量分布測定結果

1:富山スギ未成熟材 KP; 2:富山スギ未成熟材ソーダ AQ; 3:熊本スギ成熟材 KP;
4:熊本スギ成熟材ソーダ AQ

引用文献

- 1) M. Yanagisawa, et al., *Cellulose*, 11, 169-176 (2004).
- 2) M Yanagisawa, et al., *Cellulose*, 12, 151-158. (2005).
- 3) Y. Ono, et al., *Cellulose*, 22, 3347-3357.(2015).
- 4) Y. Ono, et al., *Biomacromolecules*, 17, 192-199. (2016).
- 5) Y. Ono, et al., *Cellulose*, 23, 1639-1647. (2016).
- 6) M. Yamamoto, et al. *Biomacromolecules*, 12, 3982-3988. (2011).

2) -8 パルプ物性解析 パルプ粘度<銅エチレンジアミン法>

2) -8-1 本分析の必要性

脱リグニンを行ったパルプ、各 CNF を銅エチレンジアミン溶液に完全に溶解させ、粘度計で動粘度を測定する。この動粘度の比較から繊維成分の分解による劣化等の指標となる情報が得られる。一般には、原料樹種、パルプ化方法を同じとする木材パルプの場合、動粘度測定の結果を比較することで、繊維の損傷度合いを比較できる。さらに、セルロースのみから構成される試料等、MHS の各定数が既知である試料については、極限粘度から粘度平均分子量および、その値をもとにする重合度を算出できる。したがって、原料樹種、パルプ化法の影響により構成糖等が異なる試料の比較では、粘度測定の結果に取扱いに注意を要する。さらに残渣リグニン量が多い未漂白パルプに対しては、試料の不完全な溶解性と残存リグニンによる粘度結果の影響により分析の意義に乏しい。またパルプに残留するヘミセルロースが試料の溶解性に影響することも知られており、含まれるヘミセルロースの種類あるいは量によっては溶解操作に特別な工夫が必要な場合がある。

2) -8-2 評価方法

樹種、パルプ化法等が異なる試料の測定を目的とすることから、以下に示す簡易測定法を採用した。絶乾試料 125mg を専用のガラス容器に計り取り、25mL の蒸留水を加えて強攪拌し繊維を離解する。繊維が完全に理解した後、0.5M の銅エチレンジアミン溶液 10mL を加え正確に 5 分間攪拌した後に、1M のエチレンジアミン溶液 10mL を追加し正確に 15 分間攪拌する。攪拌終了後、試料溶液をキャノンフェンスケ型に挿入し、溶解終了から 2 分後に、粘度管精密温度計で 25.0 ± 0.05 に調温した動粘度測定用恒温水槽にセットした。10 分間静置した後に、粘度測定を開始した。動粘度測定にあたっては、流出時間ができるだけ 150-300 秒範囲に収まるように粘度管の選択を行った。また動粘度は 2 回の測定の平均値として表し、流下時間の誤差が 1 秒以上あった試料に関しては、再度試料調製を行った。結果は、測定で得られた銅エチレンジアミン溶液の動粘度の値に溶液密度を掛け合わせ粘度として表記した。また各測定日、試料測定に先立ち、銅エチレンジアミンの硫化時間を確認した。

2) -8-3 結果と考察

本事業では、クラフトおよびソーダ AQ 法で各材からのパルプの調製を行った。パルプ化中には、脱リグニンと共に多糖成分の溶出と分解が起こるが、一般的に同程度の脱リグニンを行った場合、ソーダ AQ パルプ化におけるセルロースを含む多糖成分の分解は、クラフトパルプ化に比べて大きい。本事業では行ったソーダ AQ 蒸解では、脱リグニン効率の改善とセルロースの分解抑制に効果がある AQ を添加剤として加えているが、各パルプの粘度測定の結果はソーダ AQ でより大きな多糖成分の分解が起こっていることが全ての材において示唆された。各材から得られたパルプを構成する多糖成分は量的および質的にも同一ではない。このことから各パルプの粘度測定で得

られた粘度値を直接的に比較することは難しいと思われるが、傾向としては広葉樹パルプ、特にソーダ-AQ法で得られた広葉樹パルプの粘度値は針葉樹パルプの粘度値に比べて高かった。これは針葉樹のパルプ化に比べて、広葉樹のパルプ化ではより低い温度で脱リグニンが進行するために、多糖成分の分解が抑制されたことに起因している。結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-14に示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-14 各材から調製されたパルプおよびCNFの粘度測定結果

サンプルID	樹種	部位	パルプ化法	パルプ	OC	BC	En	TEMPO
IB-M	茨城スギ	成熟	KP	8.2036	11.2454	9.1328	2.7020	3.0203
			AQ	4.3009	4.9531	4.3149	2.2195	2.5541
IB-J	茨城スギ	未成熟	KP	7.9765	10.5285	8.7718	2.6108	3.1597
			AQ	3.9352	4.0083	3.6690	2.2240	2.5379
BK-M	富山スギ	成熟	KP	7.6756	11.0860	8.5873	2.5869	3.0510
			AQ	4.0078	4.6694	3.9860	2.3464	2.5873
BK-J	富山スギ	未成熟	KP	7.8186	10.4663	9.0677	2.8635	2.5515
			AQ	4.2367	4.7314	4.2531	2.4346	2.7424
KM-M	熊本スギ	成熟	KP	9.5152	12.8126	9.7232	2.9018	3.0810
			AQ	4.7089	5.1976	4.8571	2.6081	2.6350
KY-J	コウヨウザン	未成熟	KP	10.6605	10.1858	8.3115	5.4274	3.0241
			AQ	5.1242	4.6420	3.7917	2.6273	2.6439
KR-M	カラマツ	成熟	KP	19.6599	12.8810	8.6350	なし	3.3339
			AQ	5.3936	4.3595	4.0444	2.8476	2.7767
KR-J	カラマツ	未成熟	KP	21.0026	13.9107	8.7208	3.8339	3.5814
			AQ	6.3450	4.8692	4.5191	2.8793	2.4448
TD-M	トドマツ	成熟	KP	21.7097	9.5736	7.6075	3.2360	2.7977
			AQ	5.1267	4.0327	3.7762	2.5657	2.8676
TD-J	トドマツ	未成熟	KP	19.8737	9.7399	7.9132	3.4591	3.3805
			AQ	4.5446	3.7747	3.4951	3.2773	2.5647
SK-M	シラカンバ	成熟	KP	24.3087	10.2855	7.8580	5.6203	4.0609
			AQ	15.0115				
SK-J	シラカンバ	未成熟	KP	25.5546	10.4862	7.8416	5.6688	3.8170
			AQ	18.2593				
EU-J	ユーカリ	未成熟	KP	23.9900	11.3200	8.5000	5.0300	3.6800
			AQ	15.9100	8.6300	6.7100	3.4400	3.6000
MT	タケ	1年生	KP	36.5500	16.5600	10.0000	4.9600	3.6100
			AQ	16.5200	10.6200	7.4200	3.9000	3.2800

粘度測定に使用した各種スギから調製したパルプは、実験室において酸性亜塩素酸処理によって漂白したものであり、他樹種から製造したパルプおよびCNF原料として使用したパルプとは漂白方法が異なる。

2) -9 パルプ物性解析 熱重量分析

2) -9-1 本分析の必要性

CNF を樹脂補強材として用いる際、課題となるのがその耐熱性である。現在までに高融点の樹脂補強を可能とするため、CNF の化学修飾など様々な手法で耐熱性の向上が目指されている。その際、CNF の耐熱性の評価として代表的に用いられる手法が、熱重量分析 (TGA) による熱分解温度の測定である。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するものであり、材料の熱安定性の評価に有効な手法である¹⁾。セルロースは 350°C 付近で急速に重量減少が生じる。一方で非晶性のヘミセルロースは 50-100°C 低温側で熱重量減少を示す²⁾。結晶構造を持つセルロースが熱に対して相対的に安定であることを示すものであり、セルロースの非晶領域の割合が増大すると熱安定性が低下することも報告されている³⁾。また、マイクロファイブリル化することでセルロースの熱安定性が大きく低下することも報告されており⁴⁾、CNF 化前のパルプの状態と CNF 化後では耐熱性が大きく変化する。

一方、TGA では重量減少のみをみているところから重量が明確には減少しないからと言って熱分解反応が進行していないことにはならない¹⁾。特に樹脂補強材として用いる場合には、CNF が完全に分解する温度のみならず、加熱初期の僅かな熱分解が製造後の複合材料の物性に影響する。本プロジェクトでは、加熱初期の熱分解挙動の解析のため 5%重量減少温度を、CNF 本体の熱分解挙動の解析のため DTG (TG 微分曲線: 熱重量減少速度が最大になる温度の情報) ピーク温度の算出を行った (図 2III-2.2.1.3.2.2-15)。本項では、CNF 化前のパルプの熱分解挙動について報告する。

2) -9-2 評価方法

2) -9-2-1 パルプの熱重量分析

パルプの熱重量分析において、試料の乾燥は再現性の観点から非常に重要である。

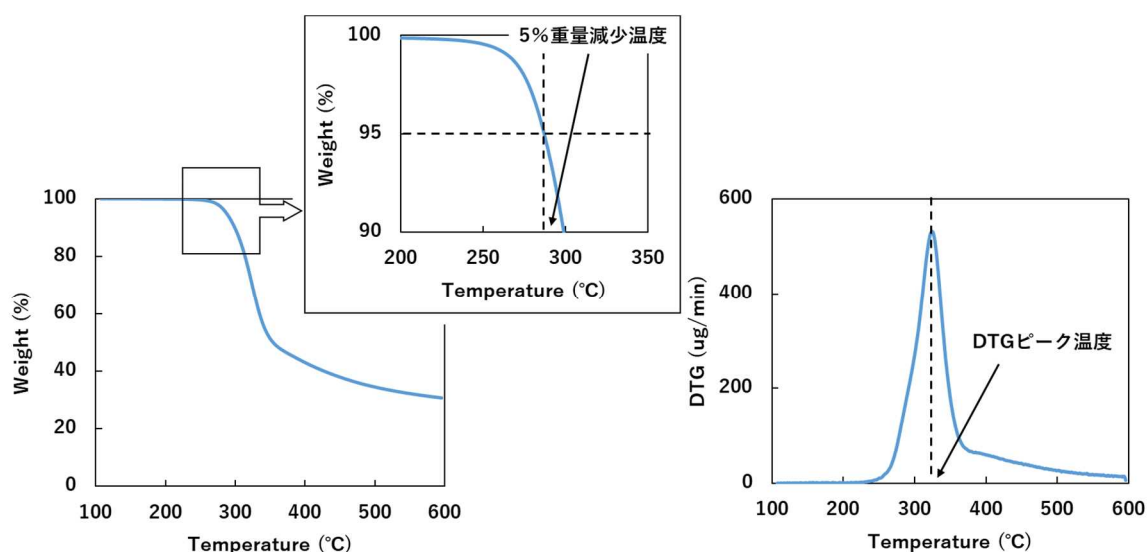


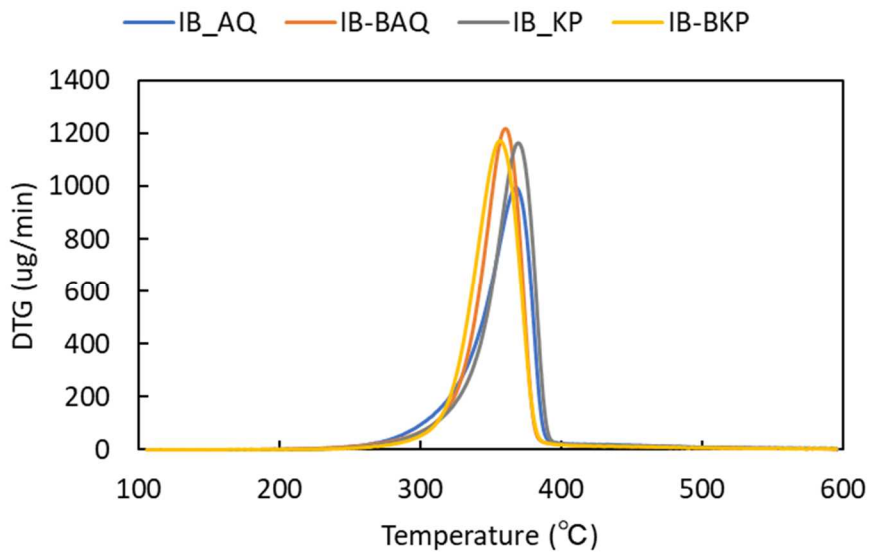
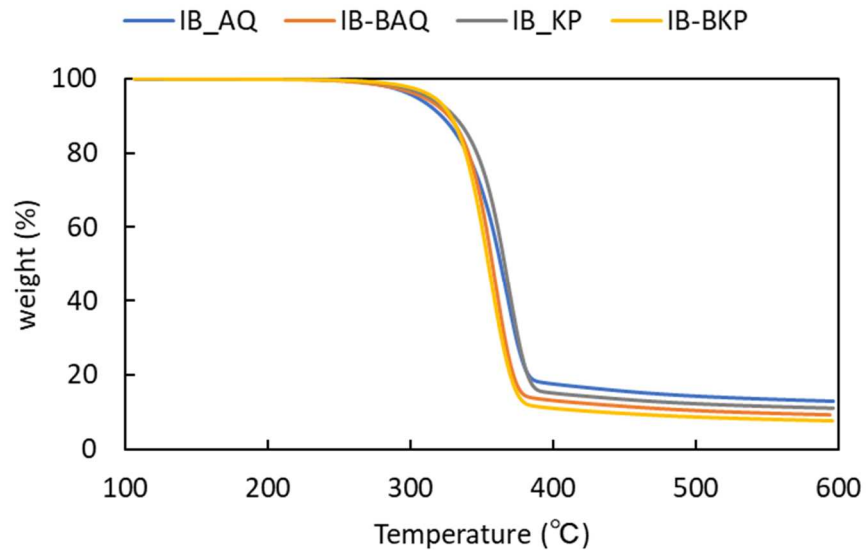
図 III-2.2.1.3.2.2-15 パルプの熱分解挙動：5%重量減少温度と DTG ピーク温度

パルプが含水状態であった場合、蒸発による重量減少が5%重量減少温度として算出され、正確な熱分解挙動の解析に至らない。本プロジェクトでは乾燥法はオープン乾燥に統一し、各種パルプ試料を105℃乾燥器内で絶乾後、熱重量分析装置（STA 7200 RV, Hitachi High-Tech Science Corp., Japan）での測定に供した。また、水分の影響を極力小さくするため、乾燥試料約5mgをプラチナパンへ投入後、装置内でも測定前に60分間110℃で保持し、水分の除去を行った。装置内での水分除去後の重量を初期重量として、昇温速度10℃/minで600℃まで加熱、重量減少を記録した。また測定は酸素などによる反応を防ぐため、窒素雰囲気下で行った。得られた結果から、5%重量が減少した温度およびDTGピーク温度を算出した。

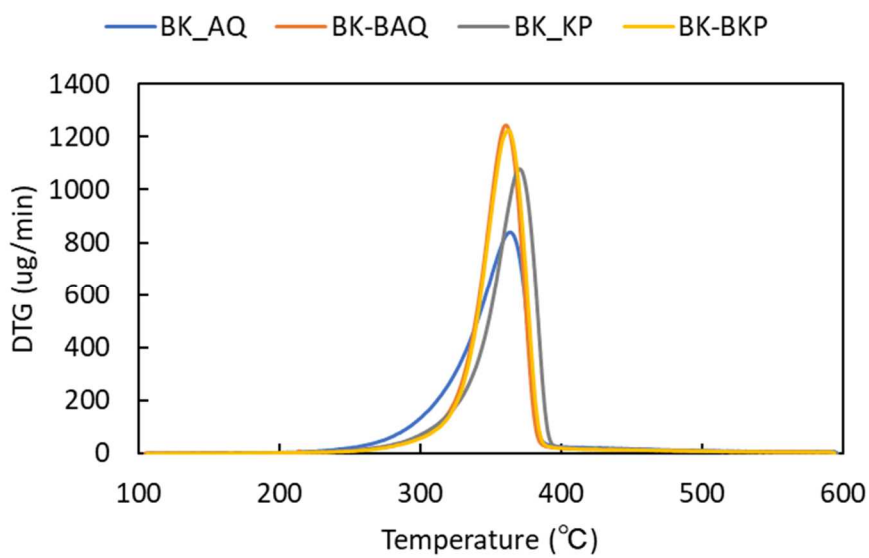
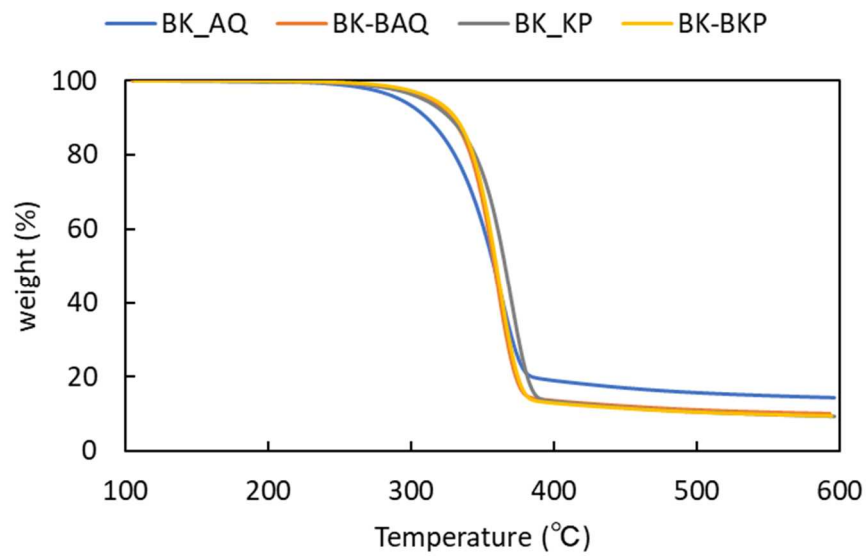
2) -9-3 結果と考察

パルプの耐熱性はクラフト蒸解（KP）とソーダAQ蒸解（AQ）というパルプ化法による違いが大きく、原料のバイオマスの種類によっても顕著な差が生じた。下記に具体的な結果を記す。

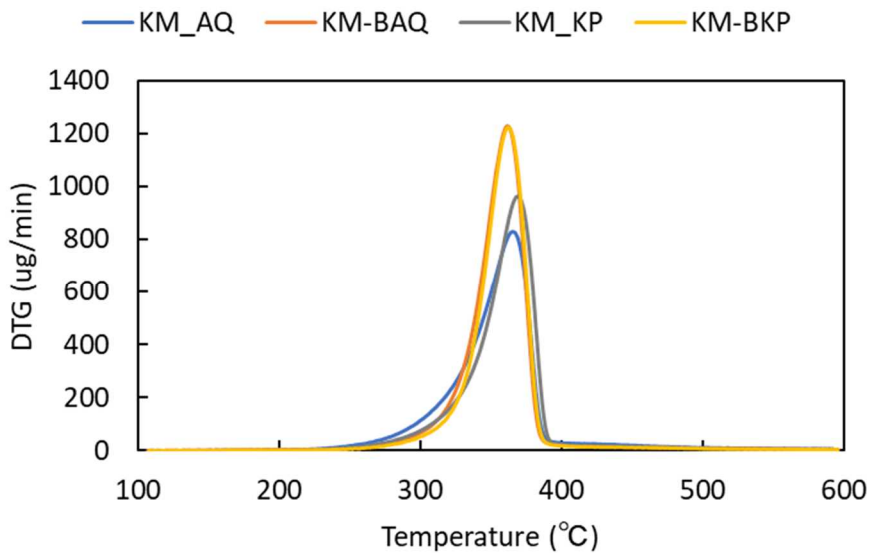
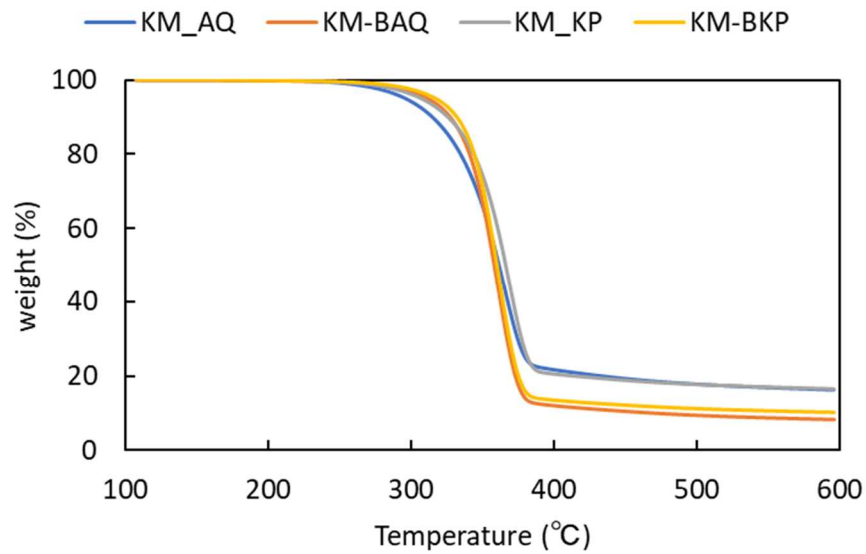
- ・ AQ法よりもKP法の方が5%重量減少温度は高かった。
- ・ 漂白パルプを使用した場合では、AQ法とKP法による差は小さくなった。下図（Ⅲ-2.2.1.3.2.2-16, Ⅲ-2.2.1.3.2.2-17, Ⅲ-2.2.1.3.2.2-18）にパルプ化手法が異なる（AQ・KP/漂白・未漂白）各種スギ由来パルプの熱分解挙動を示す。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-16 茨城スギ成熟由来パルプの熱分解挙動 (IB)

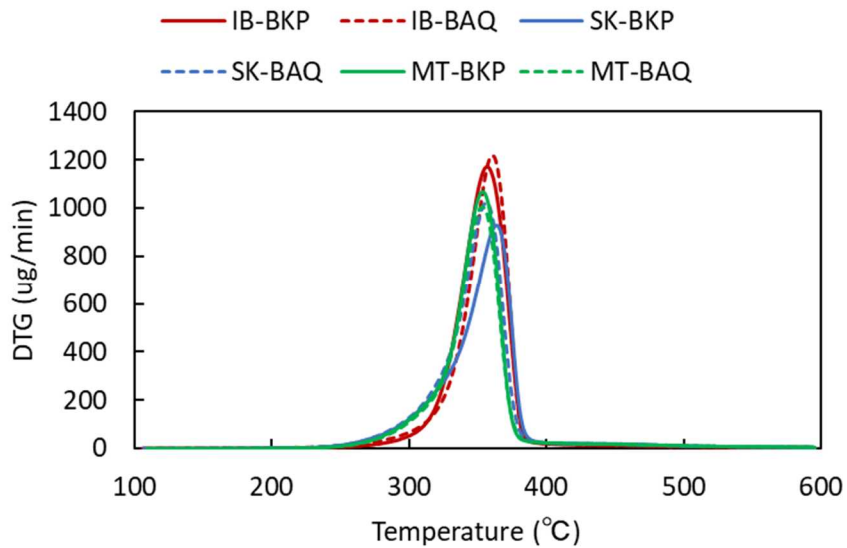
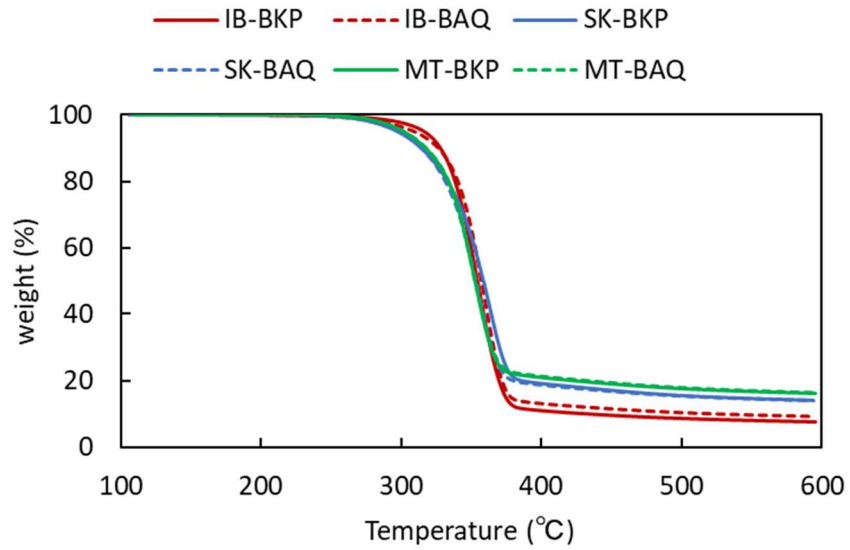


図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-17 富山スギ成熟由来パルプの熱分解挙動 (BK)



図III-2.2.1.3.2.2-18 熊本スギ成熟由来パルプの熱分解挙動 (BK)

III-2.2.1.3.2.2-19 に各種バイオマス由来パルプの熱分解挙動を示す。針葉樹由来（スギ）のパルプが最も5%重量減少温度が高く、草本（モウソウチク）、広葉樹（シラカンバ）の順に低下した。DTGピーク温度はAQ法よりもKP法の方がわずかに高かった。また、針葉樹のDTGピーク温度が高く、広葉樹、草本の順に低下したが、5%重量減少温度よりも差は小さかった。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-19 各種バイオマス由来パルプの熱分解挙動(BK)

最後に本プロジェクトで得られたパルプの5%重量減少温度およびDTGピーク温度をプロットした図を示す(図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-20)。パルプ化法に関わらず樹種により耐熱性が大きく異なったことから、原料樹種の選別の重要性が示された結果であった。

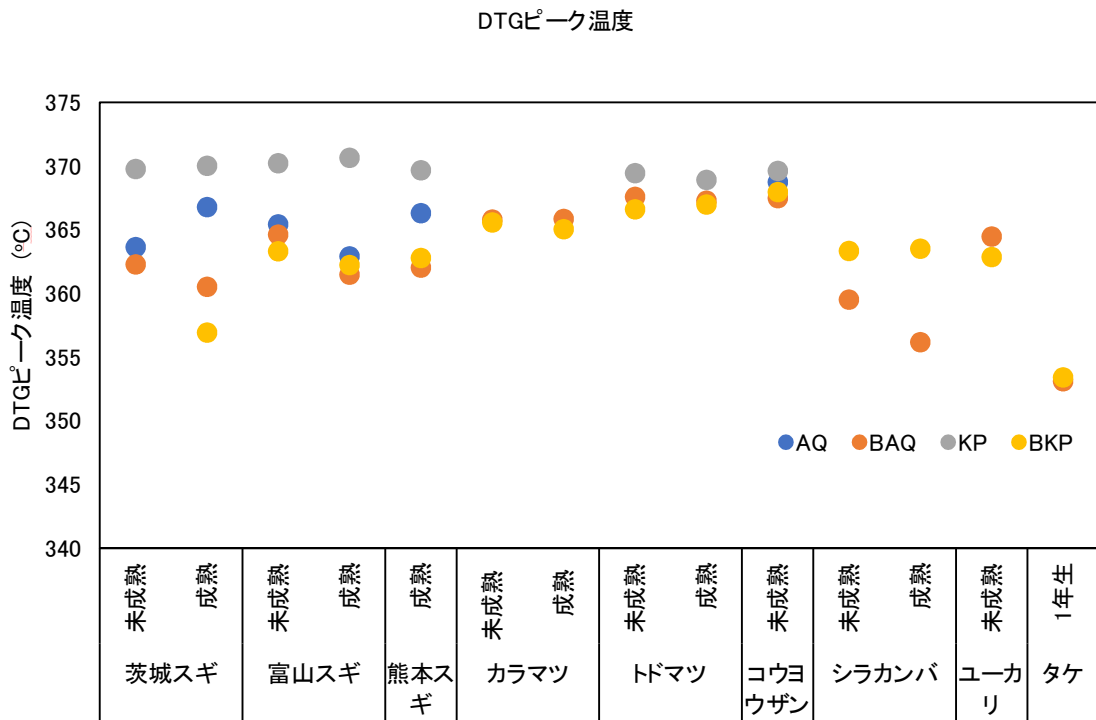
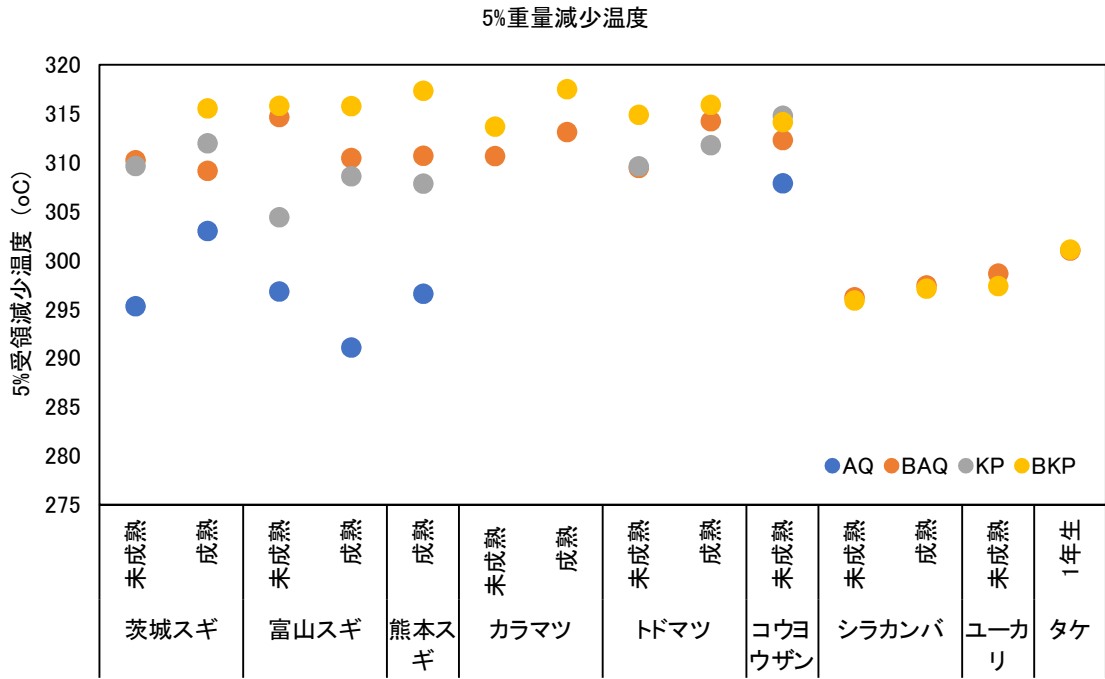


図 III-2.2.1.3.2.2-20 本プロジェクトで得られたパルプの 5%重量減少温度および DTG ピーク温度

引用文献

- 1) 河本晴雄: 木材学会誌 61(1), 1-24 (2015)
- 2) Yang H. et. al.: Fuel, 86, 1781-1788 (2007)
- 3) Basch, A., Lewin M: J Polym., Sci., Part A: Polym. Chem. , 11 (12), 3071-3093 (1973)

4) Quievy N. *et. al.*: *Polym. Degrad. Stabil.*, 95, 306-314 (2010)

2) -10 パルプ物性分析 形態

形態については、パルプ水懸濁液をスライドガラスに取り、偏光顕微鏡観察を行った。また、そのまま簡易型の走査型顕微鏡観察、および臨界点乾燥して走査型電子顕微鏡で観察を行った。パルプにおける外側の S1 層に存在は、特に未漂白クラフトパルプでは顕著に観察された。漂白後のパルプでは、若干外れたように観察される部分もあった。

2) -11 パルプ化学成分解析

2) -11-1 評価方法

2) -11-1-1 アルジトールアセテート法

中性糖の測定はアルジトールアセテート法によって行った。

絶乾試料 50mg を試験管に入れ、72%硫酸 2ml を加え、室温で、4 時間、ガラス棒で攪拌し 1 次加水分解処理を行った。水 56ml を用いて、蓋つきの三角フラスコに移し、120 °C 下で 1 時間、2 次加水分解を行った後、内部標準物質として、myo-イノシトール 20 mg を加えた。加水分解液を一部とり、水酸化バリウムの飽和溶液を用いて中和し、生成した硫酸バリウムを遠心分離により除いた後、水素化ホウ素ナトリウムを加え、室温で 1.5 時間還元を行った。酢酸を加えて余分の水素化ホウ素ナトリウムを分解し、エバポレートで濃縮した。得られたシロップにメタノールを加え、濃縮させることを 3 回繰り返す、最終的に乾固させた。無水酢酸を加え、120°C、3 時間反応させ、アセチル化を行った。アセチル化物は GC で定量した。

GC測定条件

使用機器 GC-2010Plus (Shimadzu, Japan)

カラムTC-17 (GL Sciences Inc.)

インジェクション温度 220°C, カラム温度 200°C, 検出器温度 230°C

カラム流量1.52ml/min

測定結果は、試料中の多糖の含有量として示した。例えば、グルコース含有量の場合にはグルカン含有量として表すため、下記に示す換算を行なった。

$$\text{Glucan, \%} = \text{Glucose, \%} \times (162/180)$$

2) -11-1-2 パルプ中のリグニン含有量の測定

カップー価の測定は、JIS P8211:1998に従い、量を4分の1に減らして行った。

絶乾で0.5-1g相当のパルプ試料を測り取り、離解機に入れ、繊維の塊がバラバラになるまで十分に離解した。離解させたパルプ試料を水で反応ビーカーに移した。反応ビーカーを、渦巻きが起こる程度の速さで攪拌し、この時、液中に空気が入らないよ

うにした。

0.02 mol/l KMnO₄溶液25ml、1mol/l H₂SO₄溶液50mlを小型ビーカーに取り、反応ビーカー中の離解試料に手早く加え、ストップウォッチを始動させた。小型ビーカーに残った試薬を少量の水で、反応ビーカーへと洗いこんだ。反応時の全液量は250mlとなるようにした。反応は室温で行い、反応終了直前に反応液の温度を測定した。

正確に10分間反応させた後、1 mol/l 過酸化カリウム溶液5mlを加えて反応を停止させ、遊離したよう素を0.1mol/lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。次式により銅価を計算した。

$$\text{銅価} \quad X = (V_1 \times d) / m \times (1 + 0.013 \times (25 - t))$$

$$V_1 = ((V_2 - V_3) \times C \times 4) / 0.1$$

ここで、

X : 銅価

V₁ : 試料によって実際に消費された0.1N KMnO₄量(ml)

M : 試料の絶乾質量(g)

V₂ : 空試験に要した0.1mol/lチオ硫酸ナトリウム溶液の量(ml)

V₃ : 滴定に要した0.1mol/lチオ硫酸ナトリウム溶液の量(ml)

C : チオ硫酸ナトリウムのモル濃度(mol/l)

T : 温度

D : 過マンガン酸カリウム溶液の50%が消費されるときに値に換算するための補正係数。V₁を用いて次表によって定める。

表 補正係数d²⁾

V ₁ ml	d									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0.958	0.960	0.962	0.964	0.966	0.968	0.970	0.973	0.975	0.977
40	0.979	0.981	0.983	0.985	0.987	0.989	0.991	0.994	0.996	0.998
50	1.000	1.002	1.004	1.006	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019
60	1.022	1.024	1.026	1.028	1.030	1.033	1.035	1.037	1.039	1.042
70	1.044									

リグニン含有量は以下の式によって、銅価から換算した。

$$(\text{リグニン含有量}) = (\text{銅価}) \times 0.15$$

2) -11-1-3 パルプ中の灰分の測定

タケ由来のパルプについて、ケイ酸の残留が懸念されたことから、灰分測定を T 211 om-02 (2002) に従って行った。

予め 525℃で 1 時間空焼きし、秤量したるつぼにパルプ試料を測り取った。るつぼの蓋をして、電気炉(EYELA TMF-2100)をゆっくりと 525℃まで昇温した。525℃に到達した時点でるつぼの蓋を取り除き、2 時間燃焼させた。電気炉の温度を 105℃まで下げた後、デシケータにるつぼを移動し、デシケータ内で室温まで冷まし、灰分重量を測定した。

$$\text{灰分, \%} = (\text{灰分重量, g} \times 100) / \text{試料重量 (絶乾, g)}$$

2) -11-1-4 パルプ中のヘキセンウロン酸量の測定

試料 (パルプ) をバイヤル瓶に測り取った。この時、吸光度測定時の値が 1.0 以下となるよう、採取量を調節した。10mM ギ酸バッファー (pH3.0) を 30ml 加え、1 分間容器内を窒素で置換した。バイヤル瓶をオイルバスに入れ、110℃で 5 時間、振とうしながら反応した。反応後、バイヤル瓶を氷冷し、内容物をろ過し、ろ液を 50ml に希釈した。ろ液の 245nm と 480nm の吸光度を測定した。パルプ中のヘキセンウロン酸の含有量は以下の式によって計算される。

$$\text{HexA (mmol/kg)} = ((A_{245\text{nm}} - A_{480\text{nm}}) * 50) / (\text{モル吸光係数}(1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) * \text{パルプ絶乾重量(kg)})$$

モル吸光係数は、文献より 8,700 とした。

2) -11-1-5 パルプ粘度測定

特殊クラフト蒸解したパルプについて、粘度を TAPPI/ANSI T 230 om-13 の手順に従って、測定した。

パルプを絶乾で $0.2500 \pm 0.0005\text{g}$ をプラスチック容器に採取し、ガラスビーズを入れ、水を 25ml 加え振り混ぜ、水に分散させた。これに、1M 銅エチレンジアミン溶液 25ml を加え、窒素を充填した後、15 分間シェーカーで振動させ、パルプを溶解させた。2 分間静置して気泡を除いた後で、キャノンフェンスケ粘度計に液を入れ、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の水槽に 5 分間静置させた。所定時間後、液を測定ラインの上まで吸い上げ、2 本の測定ラインの通過時間をストップウォッチで計測した。

下の式によって、粘度を計算した。

$$V = Ctd$$

V: 25℃、銅エチレンジアミン溶液の粘度, mPa•s (cP)

C: 粘度計の較正係数

t: 通過時間, s

d : パルプ溶液の密度, g/cm^3 ($= 1.052$)

2) -11-2 結果

2) -11-2-1

1 例として、スギ由来未漂白パルプの中性糖量およびカップー価から算出されるリグニン量を表 1 に示す。酸性糖は定量しなかったが、未漂白パルプ、漂白パルプ共に、90%近くの成分が何に由来するか明らかになった。

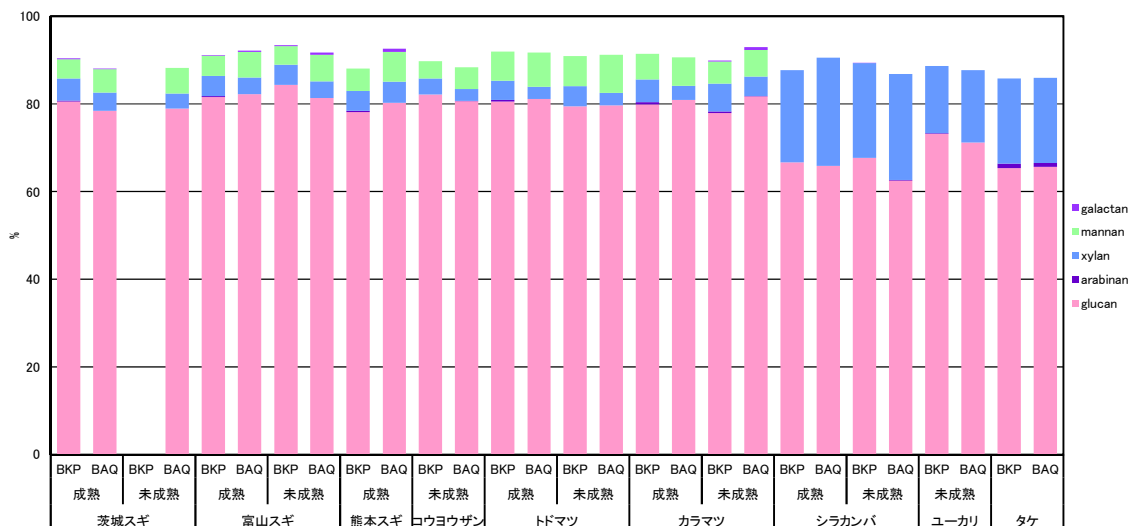
図Ⅲ-2.2.1.3.2.2-21 に漂白パルプの化学組成を示した。広葉樹由来・タケ由来のパルプは、パルプ中に占めるグルカンの割合が少なく、キシランの割合が多いことが分かる。広葉樹は、針葉樹と比較すると蒸解条件が弱いため、ヘミセルロースの分解が少なくて済むことに起因している。

キシランとマンナンのモル比 (xyl/man) は下記の式により算出した。

$$\text{xyl/man} = (\text{Xyl yield, \%}/132) / (\text{Man yield, \%}/162)$$

スギについての例を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-15 に示す。同一樹種・部位で比較すると、ソーダ AQ パルプの方が、クラフトパルプより xyl/man 比が低くなることが明らかとなった。本プロジェクトで使用した全ての針葉樹で同様の傾向を示した。多糖のうち、ヘミセルロースは蒸解時に黒液中に溶けだし、アルカリによる分解を受ける。多糖のアルカリによる分解機構はアルカリ加水分解とピーリング反応による還元末端からの分解の 2 種類がある。特に、ピーリング反応はパルプの収率に影響を与えると言われる。キシランは、糖残基 2 位に側鎖を持つためピーリング反応に抵抗性があり、分解されず残り、蒸解後期にアルカリの消費に伴い繊維に再吸着すると言われている。一方で、グルコマンナンは分解を受けるため、クラフトパルプでは xyl/man モル比が高くなる。一方で、ソーダ AQ 蒸解ではアントラキノンの作用で多糖の還元末端が酸化されて、アルカリによるグルコマンナンの分解が抑えられ、マンナンの収率が増加することが期待される。本プロジェクトで行ったクラフト蒸解とソーダ AQ 蒸解では、アルカリ濃度、蒸解温度が異なるため単純に比較することは難しいが、ソーダ AQ パルプの xyl/man モル比が低い理由の一つと考えられる。

タケ漂白パルプの灰分は KP、ソーダ AQ 共に 0%であった。タケ表皮にケイ酸が含まれることから、パルプへの残留が懸念されたが、蒸解過程でほとんどが溶出した事が分かった。



図III-2.2.1.3.2.2-21 漂白パルプの化学組成

表III-2.2.1.3.2.2-15 スギ由来パルプの化学組成

サンプル ID	樹種	部位	パ ル プ 化	漂白・ 未漂白	化学組成(中性糖、Kappa 価によるリグニン量)						
					Ara	Xyl	Ma n	Glc	Gal	ligni n	xyl/ man
IB-M-UBKP	茨城スギ	成熟	KP	未漂白	0.3	5.3	4.3	79.8	0.4	4.0	1.50
IB-M-UBAQ	茨城スギ	成熟	AQ	未漂白	0.2	4.3	5.6	76.6	0.2	4.2	0.95
IB-J-UBKP	茨城スギ	未成熟	KP	未漂白	0.3	5.6	4.0	77.3	0.4	4.1	1.71
IB-J-UBAQ	茨城スギ	未成熟	AQ	未漂白	0.1	3.4	6.0	79.1	0.3	3.0	0.70
BK-M-UBKP	富山スギ	成熟	KP	未漂白	0.3	4.7	4.3	78.9	0.3	4.5	1.33
BK-M-UBAQ	富山スギ	成熟	AQ	未漂白	0.2	3.8	5.8	75.9	0.3	4.8	0.79
BK-J-UBKP	富山スギ	未成熟	KP	未漂白	0.3	4.2	3.8	74.7	0.3	4.6	1.36
BK-J-UBAQ	富山スギ	未成熟	AQ	未漂白	0.1	3.6	5.4	75.0	0.1	4.1	0.80
KM-M-UBKP	熊本スギ	成熟	KP	未漂白	0.3	4.4	4.8	76.0	0.3	4.9	1.11
KM-M-UBAQ	熊本スギ	成熟	AQ	未漂白	0.2	4.5	6.0	70.1	0.3	6.8	0.91

2)-11-2-2 特殊クラフト蒸解パルプの化学成分解析

茨城スギ成熟材の過蒸解クラフトパルプについて狙い通り粘度が低下したかどうかを調べた。通常の 165°C で蒸解を行ったパルプでは粘度が 11.82cP であったのに対し、170°C で蒸解を行った過蒸解パルプでは 7.63 cP と蒸解温度を高くすることで、粘度が低下したことを確認した (表III-2.2.1.3.2.2-16)。一方で、中性糖の組成に大きな変化は認められなかった。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-16 茨城スギ漂白パルプの粘度および中性糖組成

	粘度/cP	中性糖組成/%				
		アラビナン	キシラン	マンナン	グルカン	ガラクトン
通常蒸解 (165°C)	11.82	0.3	4.9	4.6	83.2	0.2
過蒸解 (170°C)	7.63	0.3	5.2	4.4	82.7	0.2

ユーカリの特殊蒸解パルプについて、ヘキセンウロン酸量、粘度および中性糖組成を測定した。結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-17に示す。通常条件で蒸解したパルプの粘度は、22.92 cPであったのに対し、前加水分解付き EU-BKP では 15.98cP とパルプ粘度が低下することを確認した。後加水分解付きでは、酸の作用で粘度が低下することを予測していたが、31.68 cP と逆に高くなることが分かった。これは、漂白処理を実験室で WISE 法にて行ったため、繊維の損傷が抑えられた事が原因と考えられる。

中性糖組成についてみると、前加水分解付き EU-BKP では、EU-BKP と比較すると、グルカン含有率が 73.2%から 92.1 %へと増加し、キシラン含有率が 15.3 %から 2.0%へと低下し、狙い通りヘミセルロース量を低下した事が確認できた。

ヘキセンウロン酸量については、通常条件で蒸解したパルプで 25.76 mmol/kg であったのに対し、前加水分解付き EU-BKP で 1.10 mmol/kg、後加水分解付き EU-BKP で 6.41 mmol/kg となり、加水分解を前段あるいは後段に置くことにより狙い通りヘキセンウロン酸量が減少した。また、後加水分解付き EU-BKP の中性糖組成が、通常条件で蒸解した EU-BKP とほぼ同じであったことから、多糖の分解を抑えつつ、ヘキセンウロン酸のみを取り除いたと考えられる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.2-17 ユーカリ BKP の粘度、ヘキセンウロン酸量および中性糖組成

	粘度/cP	ヘキセンウロン酸, mmol/kg	中性糖組成/%				
			アラビナン	キシラン	マンナン	グルカン	ガラクトン
EU-BKP	22.92	25.73	0.1	15.3	0.0	73.2	0.0
前加水分解付き EU-BKP	15.98	1.103	0.0	2.0	0.5	92.1	0.0
後加水分解付き EU-BKP	31.68	6.41	0.0	15.4	0.7	74.8	0.5

研究開発項目 3) 各パルプからの CNF 製造及び特性解析

3) -1 各パルプからの CNF 製造 WJ 法

3) -1-1 ウォータージェット法 (WJ 法) の概要

ウォータージェットとは、超高圧まで加圧した水を微細なノズルに通して得られる、細く高速の噴流のことである。株式会社スギノマシンでは、このウォータージェットを利用した湿式微細化装置を開発し、製造・販売を行っている。近年では、湿式微細化装置を利用することで、パルプからセルロースナノファイバー (CNF) を効率良く製造できることが分かり、その製造手法をウォータージェット法 (WJ 法) と名付けた¹⁾。湿式微細化装置は、必要な処理サンプル量が少なく実験室で使用できるラボ機や、大量の処理サンプルに対応できる実生産用の大型機など多数のラインアップがある。いずれの装置の場合も、メカニズム等は一緒である。大型機の写真を図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-1 に示す。



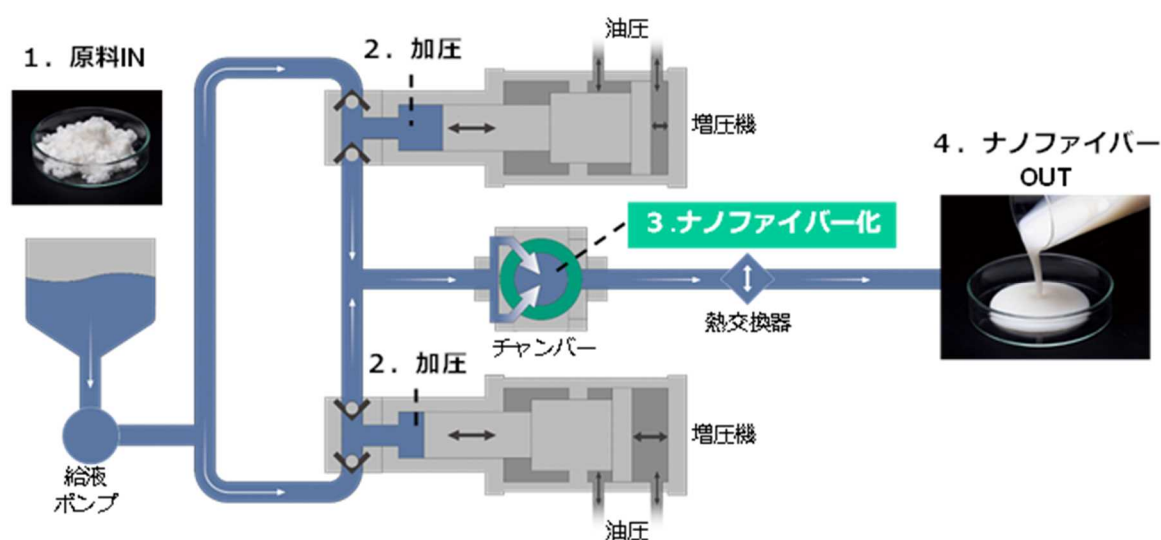
図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-1 湿式微細化装置大型機

WJ 法を用いた CNF 製造の模式図を図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-2 に示す。種々のパルプを既定の濃度になるようにイオン交換水で希釈し、よく攪拌してから原料タンクに投入する。パルプ水分散液は、給液ポンプを用いて 2 本の増圧機に送り込み、最大 245 MPa まで加圧される。加圧されたパルプ水分散液は、チャンバーと呼ばれる衝突室でダイヤモンドノズルから噴射される。これらは、約 700 m/s (マッハ 2) のパルプを含んだウォータージェットとなり、チャンバー中でパルプ同士が衝突する。すると (a) 高速によるせん断力、(b) パルプ同士の衝突力、さらに (c) 衝突噴流中のキャビテーション気泡の消滅時に生じる衝撃力により、CNF 化が行われる。噴射後のパルプ水分散液は、処理圧力に比例して温度上昇を伴うため、熱交換器を通すことで、冷却してから回収している。1 回の衝突ではパルプはほぼ CNF 化しないため、複数回衝突させて目的の CNF を得ることが一般的である。

本プロジェクトでは、大型機を用いて、処理濃度は 1 wt %、処理条件は 200 MPa、10 回衝突させることで WJ 法処理の CNF とした。

WJ 法の全体の特徴を下記に示す。

- ・水と原料のみでナノファイバー化が可能のため、環境・人体に優しい。
- ・粉碎媒体を使用していないため、コンタミネーションが極めて少ない。
- ・エネルギー密度が高いため、短時間・高効率でナノファイバー化が可能である。
- ・連続処理が可能であり、装置のスケールアップ・ナンバリングアップで大量製造も容易である。
- ・高濃度・高粘度な原料の処理も可能である。
- ・過度な力を用いた強引なナノファイバー化でないため、セルロースの結晶構造は維持され、重合度は若干の低下で抑えられる。
- ・衝突法や噴射圧力、衝突回数を制御することで、得られるナノファイバーの物性を制御できる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-2 WJ 法の模式図（斜向衝突法）

効率良く微細な CNF を製造するためには、前述した 3 種類の力を最大限に利用する必要がある。

(a) せん断力

せん断力は、狭い空間をパルプ水分散液が高速で流れるほど大きくなる。水を微細なノズルから噴射した際の噴流速度は、式 (1) で求めることができ、噴射圧力の平方根に比例する。つまり、噴射圧力が高いほど大きなせん断力を受ける。水をダイヤモンドノズルから 245 MPa で噴射した際の噴流速度を、質量および運動量保存則を基に有限体積法で解析した結果を図 3) -1-3 に示す。ダイヤモンドノズル最狭部 (0.1 ~ 0.6 mm) で最高速度約 700 m/s になっていることが分かる。

$$v = 14\sqrt{P} \times 10.2 \quad \text{式 (1)}$$

※v : 速度 (m/s) 、P : 圧力 (MPa)

(b) 衝突力

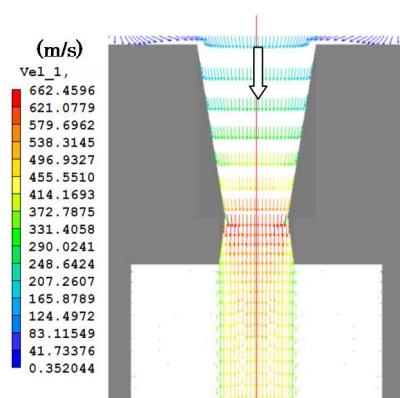
衝突時の運動エネルギーは式(2)で求められ、速度の2乗に比例する。つまり、高速で衝突させた方が大きな衝突力を受ける。しかしながら、ノズルから噴射された噴流は、わずかな距離で減衰してしまうため、減衰する前の速い速度を保った状態で噴流を衝突させることが重要となる。図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-3からも、ダイヤモンドノズルの最狭部での速度は700 m/sだが、わずかな距離で400-500 m/sに減衰していることが分かる。

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{式(2)}$$

※E : 運動エネルギー (J)

m : 繊維1本の質量 (kg)

v : 速度 (m/s)



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-3 有限体積法 PHOENICS によるノズル内速度分布

(c) キャビテーション気泡の消滅時に生じる衝撃力

高圧まで加圧した水を噴射すると、周囲の水は、ウォータージェットによるせん断作用を受け、飽和水蒸気圧まで低下して沸騰する。この沸騰によって発生する気泡はキャビテーション気泡と呼び、その後飽和水蒸気圧以上に戻ったときの気泡の消滅をキャビテーション現象と呼ぶ。キャビテーション気泡は、消滅時に気泡内に超高速のマイクロジェットが流入して大きな衝撃力が発生する。つまりキャビテーション気泡を効率良く発生・消滅させることが重要となる。噴流流路内に抵抗を付加することでキャビテーション気泡の消滅に生じる衝撃力は増大する。しかしながら、噴流流路内に抵抗を付加すると、逆に噴流の減衰を促進してしまうため、衝突力とキャビテーション気泡の消滅時に生じる衝撃力は、トレードオフの関係にある。

すなわち、パルプを効率良く CNF 化するためには、せん断力・衝突力・キャビテーション気泡の消滅時に生じる衝撃力の3種の力をバランス良く利用する必要がある。

る。そのため、衝突法の違いにより、得られる CNF の形状や分布（長さ、径、枝分かれ構造など）は異なってくる。

WJ 法は、使用するチャンバーを変更することで、衝突法を選択できる。図 3) -1-2 に示したのは、向かい合った二つのダイヤモンドノズルからパルプ水分散液を斜めに噴射し、衝突させる、斜向衝突法である。この斜向衝突法は、WJ 法の中で最も一般的な衝突方式であり、株式会社スギノマシンでは、斜向衝突法を採用した湿式微細化装置を販売している。本プロジェクトでは、斜向衝突法の他に、株式会社スギノマシンが CNF 製造用に開発した特殊なボール衝突法も用いた。このボール衝突法は、一つのダイヤモンドノズルからパルプ水分散液を噴射し、セラミックボールに衝突させる方式である。このボール衝突法の湿式微細化装置は市販しておらず、株式会社スギノマシンの社内でのみ使用している方式である（※株式会社スギノマシンには市販されている標準のボール衝突法もあるが、本プロジェクトで用いたボール衝突法はそれとは異なる構造のため注意が必要である）。

次に、それぞれの衝突法を比較した際の特徴を記す。

● 斜向衝突法

- ・セルロースへのダメージが小さい
- ・パルプ水分散液同士の衝突のため、コンタミネーションなし
- ・各種部品の寿命が長い

● ボール衝突法

- ・微細化威力が高い
- ・大きなダイヤモンドノズルを使用できるので、高濃度・高粘度処理が可能などが挙げられる。

3) -1-2 WJ 法による CNF の製造・分析

2017 年度は、茨城スギ成熟材・未成熟材、富山スギ（ボカスギ）成熟材・未成熟材、熊本スギ成熟材由来の未漂白クラフト蒸解パルプ（KP）およびソーダアントラキノンパルプ（AQ）を原料とした。2018 年度は、未漂白パルプとして、コウヨウザン未成熟材由来の KP および AQ を、漂白パルプとして、熊本スギ成熟材、コウヨウザン未成熟材、カラマツ成熟材・未成熟材、トドマツ成熟材・未成熟材、シラカンバ成熟材・未成熟材由来の KP および AQ を原料とした。2019 年度は、ユーカリ、タケ由来の漂白 KP および AQ を原料とした。また、東京大学にて製造した特殊パルプとして、茨城スギ成熟材由来の過蒸解漂白 KP および比較対象の茨城スギ通常成熟材漂白 KP、ユーカリ由来前加水分解付および後加水分解付 KP も原料とした。原料を示すサンプルコードは次のとおりである。茨城スギ（IB）、富山スギ（BK）、熊本スギ（KM）、コウヨウザン（KY）、カラマツ（KR）、トドマツ（TD）、シラカンバ（SK）、ユーカリ（EU）、タケ（MT）、成熟材（M）、未成熟材（J）、未漂白（UB）、漂白（B）、クラフト蒸解パルプ（KP）、ソーダ AQ パルプ（AQ）、過蒸解（OB）、前加水分解（PreH）、後加水分解（PostH）。

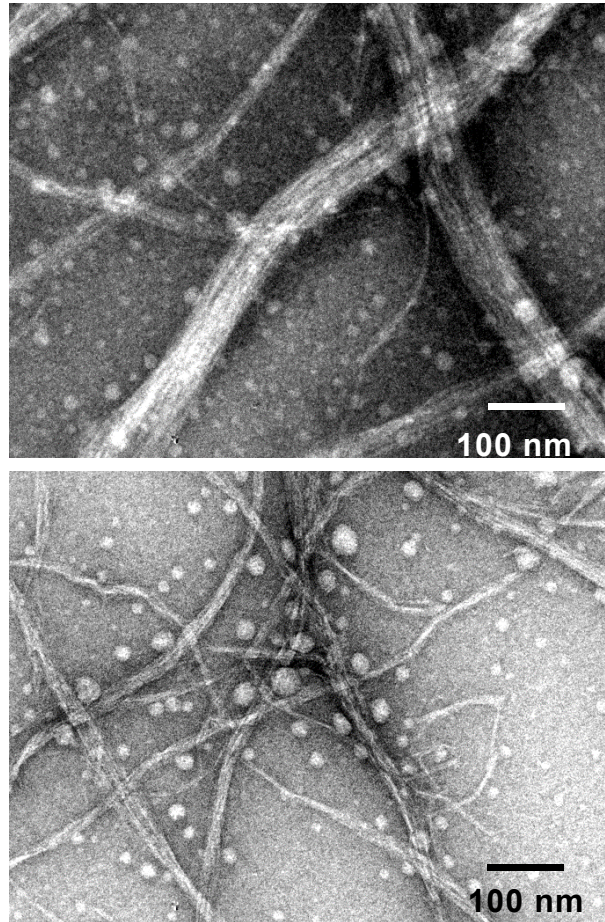
合計 36 種類のパルプを WJ 法の斜向衝突法もしくはボール衝突法で 200 MPa, 10 回衝突させることで CNF 化を行った。

得られた CNF は、分析グループで詳細な分析が行われた。株式会社スギノマシンにおいては、CNF 水分散液の分析として、B 型粘度計（ブルックフィールド製、HBDV-I Prime、5 番スピンドル）を用いて回転数 60 rpm、サンプル温度 25 °C、測定時間 3 min の条件で粘度測定を行い、水分計（エー・アンド・ディ製、MX-50）を用いてサンプル投入量 5 g、加熱温度 120 °C の条件で濃度測定を行った。また、CNF 水分散液を凍結乾燥後、比表面積測定を行った。凍結乾燥方法は、次の通りの手法で行った。CNF 水分散液に t-ブタノール（富士フィルム和光純薬製、一級）を添加し、良く攪拌後、遠心分離機（トミー精工製、suprema 21）を用いて 8000 rpm, 5 min の条件で遠心分離した。上澄みを除去後、除去した量と同量の t-ブタノールを追加で添加し、t-ブタノール中に CNF を良く再分散させた。同様の作業を 3 回実施した後、冷凍庫で凍結させた。完全に凍結した CNF/t-ブタノール分散体を凍結乾燥機（CHRiST 製、ALPHA 2-4 LCS）を用いて 24 時間凍結乾燥させた。得られた CNF 粉末を自動比表面積／細孔分布測定装置（島津製作所製、トライスター II 3020）を用いて BET 法にて比表面積を測定した。

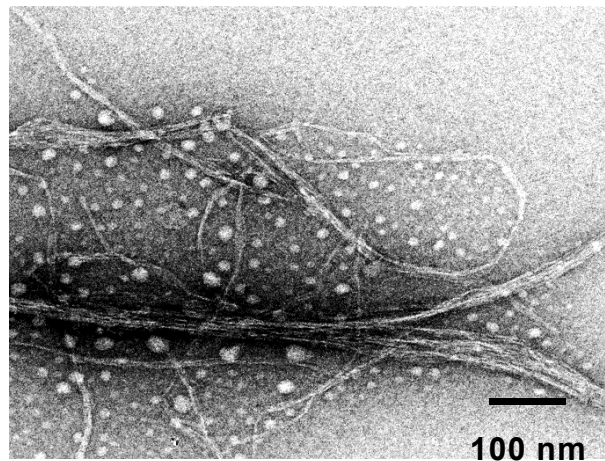
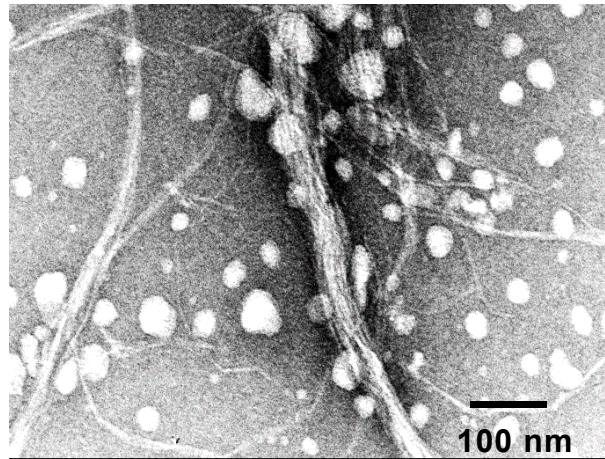
3) -1-3 結果と考察

分析チームでの分析結果の一例として、森林総合研究所にて観察された、シラカンバ成熟材漂白 KP (SK-M-BKP) 由来および AQ (SK-M-BAQ) 由来 CNF の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 III-2.2.1.3.2.3-4 および図 III-2.2.1.3.2.3-5 を示す。また、株式会社スギノマシンで撮影した SK-M-AQ 由来 CNF の外観写真を図 III-2.2.1.3.2.3-6 に示す。TEM 像からは繊維長は測定できないものの、いずれも繊維幅 10-50 nm 程度の CNF が観察できる。外観確認では、斜向衝突法に比べてボール衝突法の方が、透明性が高く見える。これは、ボール衝突法で得られた CNF の方がより解繊が進み、光の散乱を生じやすい太い繊維が少なく、均一な CNF になっているためである。

WJ 法で製造した CNF の特徴に、結晶化度は損なわず、重合度（分子量）の低下もわずかであることが挙げられる。森林総合研究所にて実施された XRD 測定により、原料パルプおよび CNF の結晶化度を算出したところ、本プロジェクトで実施した 36 種類全てで結晶化度の低下は確認できなかった。重合度については、森林総合研究所にて銅エチレンジアミン法を用いた相対パルプ粘度測定で評価している。CNF の相対パルプ粘度は原料パルプのパルプ粘度よりは低下しているものの、他の CNF 化法に比べて低下の割合は小さかった。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-4 SK-M-BKP由来CNF(WJ法)のTEM像
左：斜向衝突法、右：ボール衝突法



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-5 SK-M-BAQ 由来 CNF (WJ 法) の TEM 像
左：斜向衝突法、右：ボール衝突法



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-6 SK-M-BAQ 由来 1 wt % CNF (WJ 法) の写真
左：斜向衝突法、右：ボール衝突法

斜向衝突法で得た KP 由来 CNF の粘度測定、濃度測定、比表面積測定の結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-1 に、AQ 由来の結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-2 に示す。ボール衝突法で得られた KP 由来 CNF の粘度測定、濃度測定、比表面積測定の結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-3 に、AQ 由来の結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-4 に示す。

CNF 水分散液は、解繊されるほど細い CNF が水を包括して三次元ネットワークを形成し、均一に分散することで高粘性を発現する。同樹種同パルプ化法を原料に用いた際の CNF 水分散液の粘度は、斜向衝突法に比べてボール衝突法の方で CNF 化した方がより高い値となった。これは、ボール衝突法で得られた CNF の方がより解繊が進んでいるため、比表面積およびアスペクト比（繊維長/繊維径）が向上し、水中での三次元ネットワークがより密に形成されたためである。

比表面積の値は、斜向衝突法に比べてボール衝突法の方がより高い値となった。つまり、微細な CNF を得るためには、ボール衝突法を選択する方が良い。なお、本稿では、斜向衝突法とボール衝突法で得られた CNF の解繊度の違いについてのみ考察した。木材の物性・組成およびパルプ化法と得られる CNF の関連性の詳細については、5) 項で記す。

高い比表面積を持つ微細な CNF が全ての用途に万能であるとは言えない。本プロジェクトの成果により、樹種や部位の違い、パルプ化法の違い、そして CNF 化法の衝突法の違いによって、得られる CNF の化学組成や形状、分布が大きく異なってくることが分かり、それぞれの用途に合った CNF も異なることも分かった（詳細は、4) 各項を参照）。目的に適した CNF を選択することが重要となる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-1 斜向衝突法で解繊した際の KP 由来 CNF の物性

	濃度 (wt %)	粘度 (mPa・s)	比表面積 (m ² /g)
<i>IB-M-UBKP</i>	<i>0.82</i>	<i>1044</i>	<i>117.10</i>
<i>IB-J-UBKP</i>	<i>0.74</i>	<i>1538</i>	<i>118.97</i>
<i>BK-M-UBKP</i>	<i>0.91</i>	<i>1009</i>	<i>107.00</i>
<i>BK-J-UBKP</i>	<i>1.01</i>	<i>1257</i>	<i>138.35</i>
<i>KM-M-UBKP</i>	<i>0.54</i>	<i>964</i>	<i>119.26</i>
KM-M-BKP	1.07	763	108.46
<i>KY-J-UBKP</i>	<i>0.98</i>	<i>947</i>	<i>95.83</i>
KY-J-BKP	0.97	956	80.63
KR-M-BKP	1.12	1342	92.65
KR-J-BKP	0.82	769	109.79
TD-M-BKP	0.82	858	136.10
TD-J-BKP	1.03	1613	125.78
SK-M-BKP	0.99	1676	145.07
SK-J-BKP	1.10	1747	140.55
EU-J-BKP	1.02	1346	146.94
MT-BKP	1.21	1404	116.88
IB-M-BKP	0.79	907	106.64
IB-M-OBKP	0.82	1200	102.65
EU-J-BKP-PreH	0.80	924	105.12
EU-J-BKP-PostH	1.18	1556	136.98

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-2 斜向衝突法で解繊した際の AQ 由来 CNF の物性

	濃度 (wt %)	粘度 (mPa・s)	比表面積 (m ² /g)
<i>IB-M-UBAQ</i>	<i>0.81</i>	<i>902</i>	<i>139.21</i>
<i>IB-J-UBAQ</i>	<i>0.81</i>	<i>1114</i>	<i>152.02</i>
<i>BK-M-UBAQ</i>	<i>0.66</i>	<i>484</i>	<i>164.63</i>
<i>BK-J-UBAQ</i>	<i>0.91</i>	<i>875</i>	<i>162.95</i>
<i>KM-M-UBAQ</i>	<i>1.13</i>	<i>1311</i>	<i>180.77</i>
KM-M-BAQ	0.97	1009	145.44
<i>KY-J-UBAQ</i>	<i>0.83</i>	<i>1084</i>	<i>141.27</i>
KY-J-BAQ	0.97	1178	103.95
KR-M-BAQ	1.11	1822	119.76
KR-J-BAQ	1.04	1791	96.86
TD-M-BAQ	1.14	1711	185.98
TD-J-BAQ	1.00	1708	158.30
SK-M-BAQ	0.85	1133	148.24
SK-J-BAQ	0.93	1422	194.67
EU-J-BAQ	1.29	1289	140.84
MT-BAQ	1.22	1111	103.79

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-3 ボール衝突法で解繊した際の KP 由来 CNF の物性

	濃度 (wt %)	粘度 (mPa・s)	比表面積 (m ² /g)
<i>IB-M-UBKP</i>	<i>0.84</i>	<i>1436</i>	<i>153.67</i>
<i>IB-J-UBKP</i>	<i>0.80</i>	<i>1502</i>	<i>141.25</i>
<i>BK-M-UBKP</i>	<i>0.80</i>	<i>1711</i>	<i>116.17</i>
<i>BK-J-UBKP</i>	<i>1.20</i>	<i>1849</i>	<i>148.87</i>
<i>KM-M-UBKP</i>	<i>1.18</i>	<i>1826</i>	<i>157.50</i>
KM-M-BKP	1.07	1440	156.79
<i>KY-J-UBKP</i>	<i>1.31</i>	<i>1644</i>	<i>143.92</i>
KY-J-BKP	1.11	1587	133.29
KR-M-BKP	1.00	1924	149.92
KR-J-BKP	1.10	1778	158.50
TD-M-BKP	0.99	1240	167.87
TD-J-BKP	1.13	1822	156.75
SK-M-BKP	1.11	1547	150.64
SK-J-BKP	1.13	1595	161.97
EU-J-BKP	1.04	1289	180.97
MT-BKP	1.19	1071	160.83

IB-M-BKP	0.81	1218	131.27
IB-M-OBKP	0.8	1298	143.58
EU-J-BKP-PreH	0.93	1031	136.08
EU-J-BKP-PostH	0.71	1498	143.57

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-4 ボール衝突法で解繊した際の AQ 由来 CNF の物性

	濃度 (wt %)	粘度 (mPa・s)	比表面積 (m ² /g)
<i>IB-M-UBAQ</i>	<i>0.78</i>	<i>1098</i>	<i>174.73</i>
<i>IB-J-UBAQ</i>	<i>0.90</i>	<i>1051</i>	<i>186.87</i>
<i>BK-M-UBAQ</i>	<i>0.53</i>	<i>622</i>	<i>172.53</i>
<i>BK-J-UBAQ</i>	<i>0.91</i>	<i>1195</i>	<i>193.46</i>
<i>KM-M-UBAQ</i>	<i>0.92</i>	<i>1653</i>	<i>200.21</i>
KM-M-BAQ	1.19	1462	163.76
<i>KY-J-UBAQ</i>	<i>1.24</i>	<i>1107</i>	<i>163.20</i>
KY-J-BAQ	0.89	1902	159.16
KR-M-BAQ	0.99	1800	145.36
KR-J-BAQ	1.05	1635	161.62
TD-M-BAQ	1.23	1711	197.90
TD-J-BAQ	0.92	1591	191.33
SK-M-BAQ	1.05	1773	170.25
SK-J-BAQ	0.89	1182	254.82
EU-J-BAQ	1.17	1689	162.56
MT-BAQ	1.21	1285	141.25

3) -1-4 海外製他 CNF の分析と WJ 法との比較

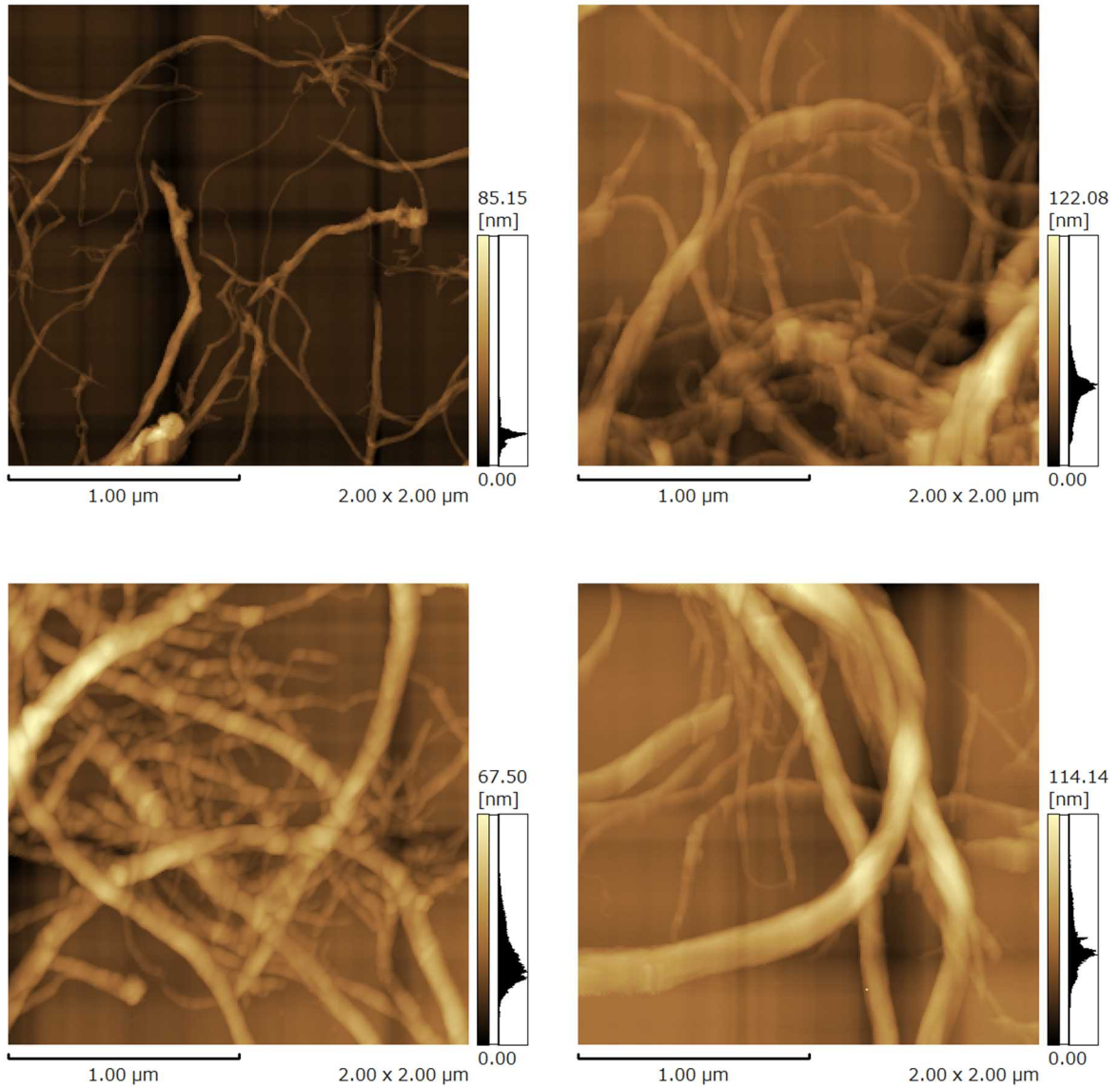
本プロジェクトでは、CNF 化法として、WJ 法、酵素・湿式法、グラインダー法、TEMPO 法を使用しているが、CNF 化法は全世界で多種多様である。特に欧州では CNF の製造が盛んに行われている。日本市場に進出している企業も多く、その代表格がノルウェーに生産拠点を持つ大手バイオリファイナリー企業・Borregaard 社の EXilva (エクシルバ) シリーズである。株式会社スギノマシンでは EXilva を 4 種類購入し、比表面積測定および走査型プローブ顕微鏡 (島津製作所製、SPM-9700) を用いた形態観察を行った。比表面積測定結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-5 に、SPM 像を図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-7 に示す。

比表面積は 140-160 m²/g であった。本プロジェクトで得られた WJ 法 CNF と比較して、遜色ない比表面積 (解繊度) の CNF と言える。SPM 像から観察される繊維径および繊維長は、森林総合研究所にて観察された本プロジェクトの KP 由来 CNF の TEM 像と似たような形状と言える。

しかしながら、前述の通り、解繊度が同様といっても適性用途が同様とは言えない。そのため、今後は適性用途検討を行えば、より詳細な EXilva の性質が分かる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-5 EXilva の表面積測定結果

型式	解繊度	濃度 (wt %)	比表面積 (m ² /g)
P01-L	通常	2	140.4208
P01-V	通常	10	147.8173
F01-L	高解繊	2	153.2012
L01-V	高解繊	10	158.4445



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-7 EXilva の SPM 像

左上 : P01-L 右上 : P01-V

左下 : F01-L 右下 : F01-V

3) -1-5 今後の展望

WJ法は、数ある機械解繊方式のCNF製造方法の中でも大きな生産力を誇り、また、今回のプロジェクト結果においても立証された通り、結晶化度や重合度の低下が他の手法よりも少ない手法である。

本プロジェクトでは、樹種や部位、パルプ化法そしてWJ法の中でも衝突法により、得られるCNFの化学組成や形状、分布が異なることが分かった。それ以外にも処理濃度、処理圧力、衝突回数などによっても得られるCNFが異なってくる。本プロジェクトで得られた成果を利用し、バランスの良いCNFをラインアップし、適した用途向けに最適なCNFを提案・拡販していくことで、CNF利用の成功例が増え、CNFの市場の拡大が期待できる。

また、本プロジェクトで使用したCNF化手法以外の手法で得られたCNFにも、適性用途があると思われる。更なるデータの積み上げで、CNF利用促進が進むことを期待する。

なお、WJ法は化学修飾されたパルプ（例えば、TEMPO処理法）にも有効である。本プロジェクトのTEMPO処理法の解繊はWJ法で実施していることを付け加えておく（詳細は、3）-3参照）。同様にパス回数が少なくても用途によっては可能な場合があり、エネルギー量の低減、ひいてはコストにつながるものとして、さらに検討の余地がある。

引用文献

- 1) 小倉孝太, 「ナノセルロースの製造技術と応用展開」, シーエムシー・リサーチ、p42-52 (2016) .

3) -2 各パルプからの CNF 製造 酵素・湿式法

3) -2-1 酵素・湿式法の概要

セルラーゼはセルロースをその構成単位であるグルコースまで加水分解する酵素である。セルラーゼにはセルロース繊維の端から作用する酵素(エキソ型)や繊維の中ほどから作用する酵素(エンド型)など様々な酵素があり、それらが相乗的に作用して、セルロースを細い繊維束に分割したり、セルロース分子鎖を末端から分解したりする。酵素・湿式法では、セルラーゼのセルロースをほぐす作用に注目し、この作用が CNF 化につながると考えた。この酵素が「エンドグルカナーゼ」である。図 III-2.2.1.3.2.3-8 に示すように、機械処理だけではパルプ繊維を叩きつぶす作用が強いが、酵素処理を併用すると、エンドグルカナーゼが作用してパルプ繊維をほぐし、その後の汎用粉砕機による機械処理での CNF 化が促進される。酵素・湿式法では、酵素処理と機械処理を同時に行って CNF 化することも可能である。現実的には、酵素処理を機械粉砕の前処理として用い、酵素処理後にボールミル、ビーズミル等の機械粉砕を行う。酵素処理は、基本的に水と酵素しか用いず、50℃程度の温和な温度条件で反応を行うため、エネルギー節約等地球環境負荷の軽減につながると考えられる。得られた CNF は、幅 3nm 程度の CNF1 本程度までほぐれたところと数十 nm の束のまま残ったところが混在し、全体に網のように広がる傾向があり、長さも数百 nm-数 μm と分布が広い。また、今回、表面に短いセルロース末端構造の存在が判明し、他の方法で製造した CNF にはないため、特徴的な物性を付与すると考えられる。

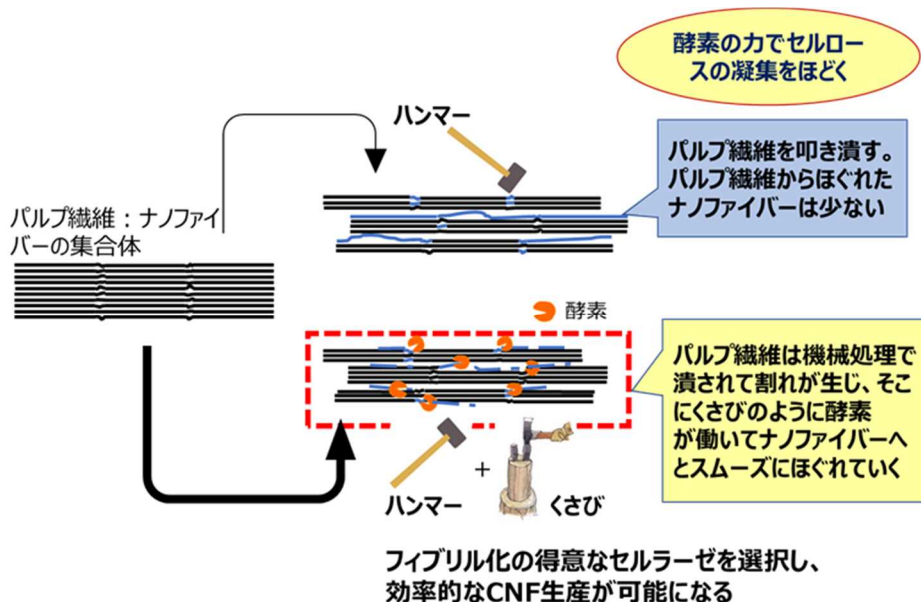


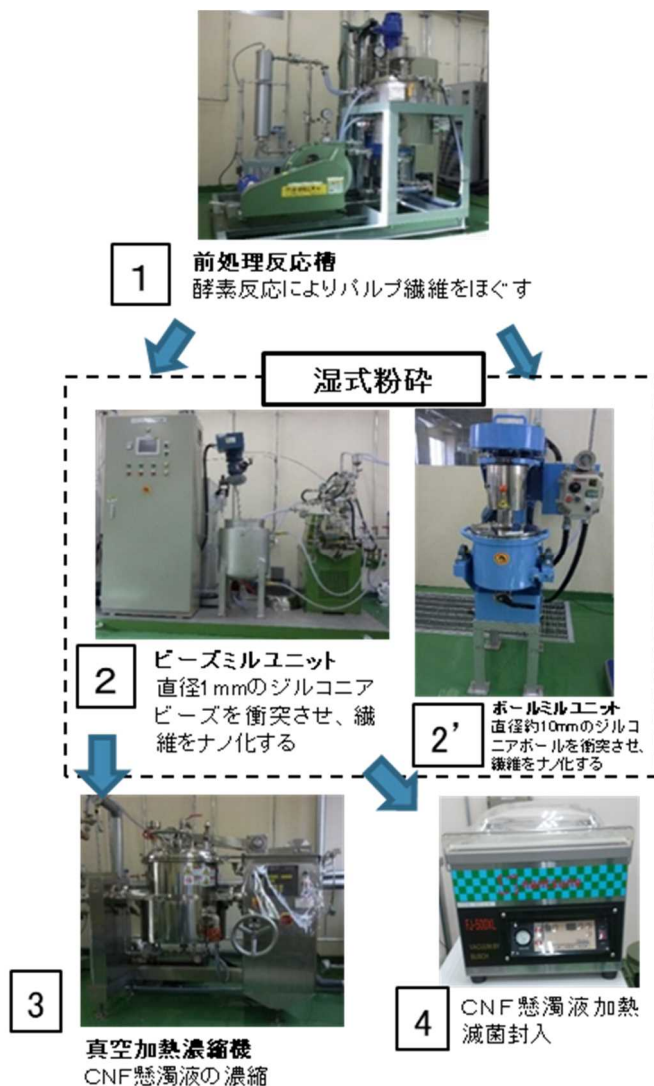
図 III-2.2.1.3.2.3-8 酵素・湿式法の原理

3) -2-2 製造方法

木材の細胞壁成分からリグニンが除去されたパルプにおいても機械処理のみでフィブリル化するためには強力なせん断力など多大なエネルギーを必要とする。そこで、機械処理の前処理としてパルプをセルラーゼで処理して、繊維間をゆるめ、ビーズミル、ボールミル等汎用湿式粉碎等機械処理によるフィブリル化を進み易くした。機械処理の前処理としてセルラーゼあるいはヘミセルラーゼを利用する方法は、主にスウェーデンやフィンランドなどの北欧諸国で提案された¹¹⁾。

本プロジェクトで行った酵素・湿式法は、漂白パルプを酵素で前処理し、その後湿式粉碎するものである。使用する機器のフローを図III-2.2.1.3.2.3-10に示す。実際に用いた機器は、1 → 2 → 4 であった。

以下に、実際の手順を示す。



図III-2.2.1.3.2.3-10 酵素・湿式法のフロー

1 パルプスラリーの調製

パルプの固形分が1%となるようにイオン交換水を加え、NaOH水溶液でpH7±1に調製した。1回のCNF製造は15kg仕込み（パルプ固形分1.5kg）とし、30L容酵素反応槽を使用した。酵素処理前は、殺菌処理などは実施していない。

2 酵素反応

パルプ懸濁液を45℃に温調し、酵素を投入した。酵素は、グリコシドヒドロラーゼファミリー（GHF）45のエンドグルカナーゼ製剤（Novozymes社提供）を使用した。酵素添加量は、酵素製剤中のタンパク質量を測定し、1gのパルプに対して1mgのタンパク質となるように計量した。酵素添加後は60rpmで攪拌しながら6時間酵素反応を行い、その後、105℃、5minで失活処理し、すぐに常温まで冷却した。反応後は、オリゴ糖（2-3糖）が生成するが単糖は確認されなかった。パルプに対するオリゴ糖生成率は0.2～1.9%であった。

2' (連続) 湿式粉砕

酵素処理したパルプ懸濁液は、ビーズミルにより湿式粉砕した。ビーズは、径 1mm のジルコニア製ビーズを使用した。アシザワ・ファインテック社製 LMZ-2 に充填率 85% となるようにビーズを充填し、スラリー流速：3L/min、周速 12m/sec、スラリー温度を 39°C 以下に保持できるように循環タンクおよびビーズミルのベッセルを冷却した。運転開始後、パルプ懸濁液を循環せずに 1 回ビーズミル処理し、その後循環運転に切り替えた。これは、全くビーズ処理できていないパルプが残らないために実施している。循環回数を増やせば、不必要な処理であるが、できるだけ循環回数を減らすための工夫である。循環運転時間は 18.7 min/kg-pulp とし、ビーズミル処理の仕事量を示す動力源単位は 12kWh/kg-pulp 程度であった。スラリーの回収は、サンプルの分析を考慮し、配管中に残った部分は回収しなかった。そのため、回収率は 90% 前後となったが、実用化の場合には、水等で押し出すことで回収率は改善される。

樹種やパルプ化法の違いによってパルプの粉砕性が異なり、ライン中の弁やビーズミル機の出口フィルター部でパルプ詰まりが起これ、運転できないものもあった（カラムツ KP、トドマツ KP、シラカンバ KP は運転中に閉塞した）。

3 滅菌

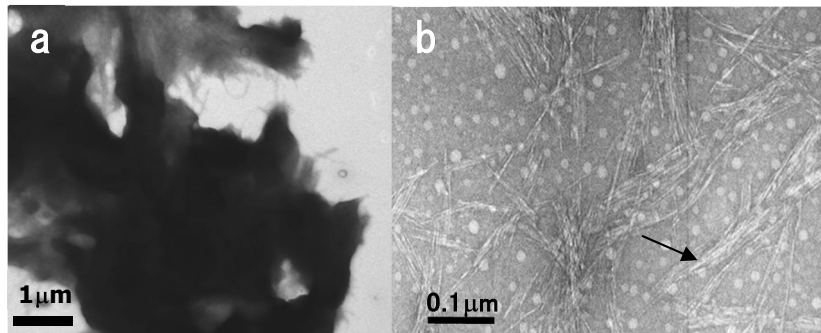
湿式粉砕して完成した CNF スラリーは、そのままでは腐敗してしまうため、アルミパウチに 1 kg ずつ充填し、121 °C、40 min のオートクレーブ処理を行った。熱履歴の抑制とアルミパウチの破裂を回避するため、滅菌時間終了後は速やかにシャワー冷却した。滅菌ができない場合には防腐処理が必須である。

3) -2-3 得られた CNF の特徴

セルラーゼは、微生物、動物等に広範に見出されるセルロース加水分解酵素で、最も地球上に多い酵素の一つである¹³⁾。 *Trichoderma*、*Aspergillus* 等の糸状菌は特に強力なセルラーゼを生合成し、醤油等の醸造や果実エキス等の抽出等食品分野、医薬品分野等商業的にも多く利用されている。

セルラーゼには様々な種類があつて基質への作用機作の相違により、セルロース分子鎖の末端から作用するエキソ型のセロビオヒドロラーゼ(CBH)、分子鎖にランダムに作用するエンド型のエンドグルカナーゼ(EG)、生成したセロビオースをグルコースへと分解する β -グルコシダーゼの 3 つに大きく分類され^{14,15)}、多くの微生物は 2 種以上のセルラーゼ成分を生合成し、相剩的に作用させて効率的にセルロースを分解する^{15,16)}。CNF 化のためには、これらの酵素の中から CNF 間の結合に作用しやすい酵素を選択することが大切で、*Aspergillus* 菌由来の粗酵素や糖質分解酵素ファミリー 45 (疎水性クラスター分析に基づく分類法による¹²⁾) のセルラーゼが有効であることが判明している。また、セルロースに結合するセルロース結合ドメインや細胞壁を緩める細胞壁タンパク質のエクспанシンなどこれまで使われていない酵素の利用も期待される。

酵素前処理なしで粉碎すると、CNF 化することはなく、セルロースは叩き潰された状態になる（図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-11a）。酵素によりパルプの繊維内外の間をほぐすことで、CNF 化された状態が得られる。



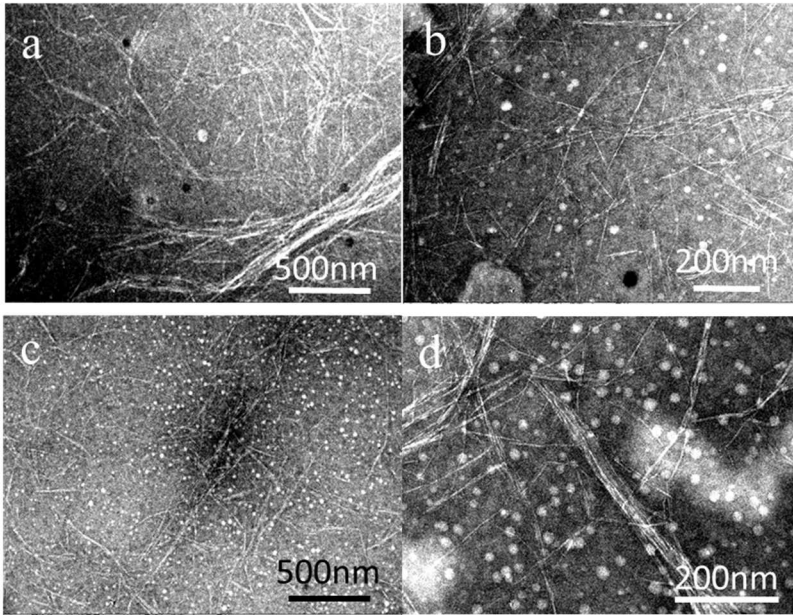
図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-11 微結晶セルロース(アビセル)のボールミル処理
3日後(a)およびEG処理3日後(b)のTEM像

トドマツとシラカンバ、ユーカリの各KPおよびソーダAQパルプから得られた酵素・湿式法CNFを図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-12（トドマツ成熟材）、Ⅲ-2.2.1.3.2.3-13（シラカンバ成熟材、ユーカリ未成熟材）に示す。針葉樹と広葉樹を比較すると、針葉樹の中ではスギ、トドマツが解繊されやすく、カラマツは解繊されにくくて、太く長い繊維が混在した。広葉樹はいずれも解繊されにくく、太く長いCNFが混在した。KP由来とソーダAQ由来を比べると、ソーダAQの方が解繊されやすく、この傾向は針葉樹の方に顕著に観察された。広葉樹はパルプ化がされやすいにもかかわらず、このような結果になったのは、実は広葉樹については、CNF化に適するパルプ化が行われていなかった可能性がある。。

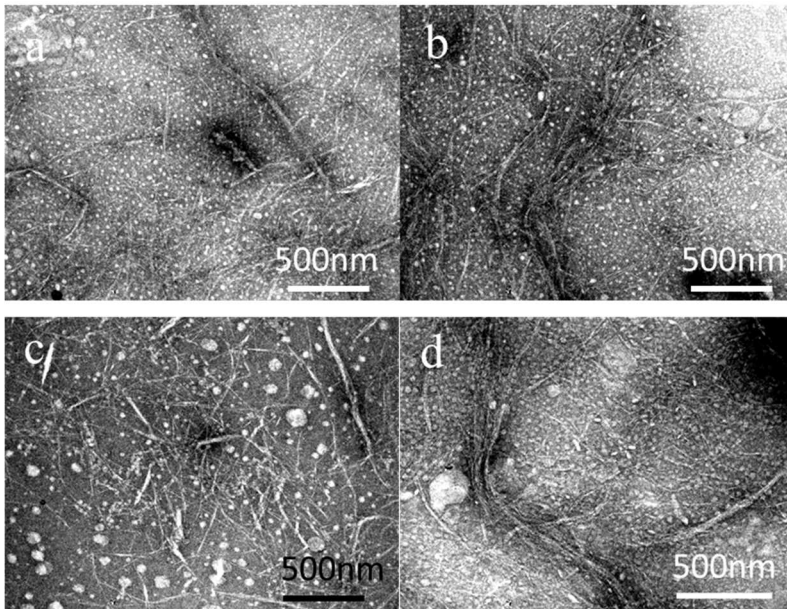
酵素・湿式法で得られるCNFの特徴を以下にまとめた。

- ・繊維幅：全体的に大きい。TEM観察では、3nm -百nmと分布が広く、幅の大きいCNFの固まりの場合、その外側はCNF1本ずつまでほぐれているが、内部はまだほぐれきっていない状態の場合があった。
- ・樹種、パルプ化法により、解れ方の違いが大きい。
- ・電子顕微鏡観察では、長さの分布も大きい傾向が見られ、短いCNFは針状のセルロースナノクリスタル様であり、長いCNFはパルプが解れた様な太さの物まで多様であった。

枝分かれ、絡み合いが多い



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-12
トドマツの酵素・湿式法 CNF
の TEM 写真。a,b : KP 由来 ;
c、d : ソーダ AQ 由来。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-13
シラカンバ、ユーカリの酵素・嫉
視違法 CNF の TEM 写真。シラカ
ンバ (a : KP 由来 ; b : ソーダ AQ
由来)、ユーカリ (c : KP 由来 ; d :
ソーダ AQ 由来)

酵素・湿式 CNF の結晶化度を、X 線回折法を用いて算出したところ、55~65%の値が得られた。これらの値は、他の方法によって調製された CNF よりも高いという特徴が判明した。また多くのサンプルで、原料パルプの結晶化度よりも高い値を与えた。これは、酵素処理、つづく機械処理によってサンプル中のセルロース非晶領域が低分子まで分解し、これらが回折のバックグラウンドとしてカウントされたことによるものと考えられた。

化学成分においては、酵素・湿式 CNF はヘミセルロースが含まれていることが分かった

3) -2-4 今後の展望

現在、商品化されている機械解繊や化学処理による前処理後の解繊といった CNF 製造法と比べて、酵素・湿式法は、高圧ホモジナイザー等の強力な解繊装置を使わないことから低環境負荷の方法として評価できると考えられるが、酵素価格が高いこと、製品品質を一定にするのが難しいことが難点である。しかし、可溶糖を生産するほど多くの酵素量を必要とせず、またボールミルなど既設の機械を用いて行えるセルロースの微細化法として実用化しやすい。また、今回のプロジェクトの評価においても示されたように、酵素・湿式法で得られる低粘度・高チキソの CNF という特性を生かす方向性が考えられる。酵素・湿式法では、セルロース I α や I β というセルロースの変異型に応じてセルロースの酵素加水分解が異なること、物理的破碎の条件等を変えることで生成するナノファイバーの長さ制御の可能性が報告されている^{1,2)}。今後、酵素・湿式法 CNF は、品質が安定しないため、一定の品質を製造するための製造条件を整える必要があると考えられるが、酵素処理により汎用粉碎機での解繊性を上げるという意味では、エネルギー消費を抑えるモノであり、CNF 大量生産の方法として可能性は十分あると思われる。

引用文献

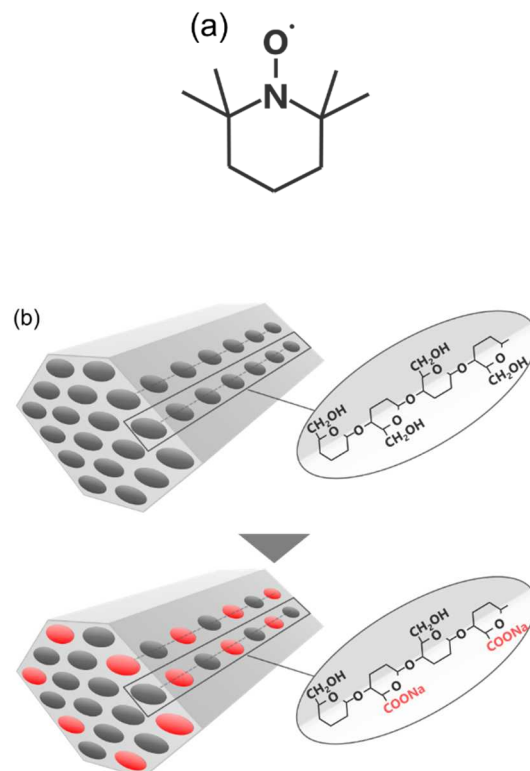
- 1) Hayashi, N., Ishihara, M., Sugiyama, J., Okano, T., *Carbohydr. Res.*, 305: 261 (1997)
- 2) Hayashi, N., Ishihara, M., Sugiyama, J., Okano, T., *Carbohydr. Res.*, 305: 109 (1997)
- 3) Hayashi, N., Kondo, T., Ishihara, M.: *Carbohydr. Polym.*, 61: 191 (2005)
- 4) 林徳子, 石原光朗, 志水一允, 木材学会誌, 41: 1132 (1995)
- 5) 林徳子, 澁谷源, セルロース学会要旨集, 14: 87 (2007)
- 6) 林徳子, 澁谷源, 野尻昌信, 木材学会誌, 56: 374 (2010)
- 7) 澁谷源, 林徳子, 特開 2008-150719 (2008)
- 8) 林徳子他, 繊維学会予稿集 2012: 346 (2012)
- 9) 林徳子他, セルロース学会大会要旨集: 127 (2013)
- 10) Kaitsuka, Y., et al.: *Polymer* 58 (2): 40 (2016)
- 11) 矢野浩之: 平成 19 年度成果報告書 国際共同研究先導調査事業バイオナノファイバー原料としてのバイオマス資源調査 平成 20 年 2 月 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (委託先) 国立大学法人京都大学 (研究調査責任者) 京都大学生存圏研究所矢野浩之 (2010)
- 12) Henrissat, B. et al., *Gene*, 81: 83-95 (1989)
- 13) Nishizawa K. Tomita, Y.; Kanda, T.; Suzuki, H., Wakabayashi, K. ,“Fermentation technology today” pp.1-719 (1972)
- 14) Tomme, P. et al. ,In *Advances in Microbial Physiology* Vol.37; Poole, R. K. Ed., Academic Press; London, pp 1-81 (1995)
- 15) Linder, M., Teeri, T. T., *J. Biotechnol.* 57: 15-28 (1997)

3) -3 各パルプからの CNF 製造 TEMPO 触媒酸化法

3) -3-1 製造方法

セルロースナノファイバーの製造において、機械的な解繊処理を施す前にセルロースのヒドロキシ基にイオン性の官能基を導入し、その官能基同士の電気二重層斥力を利用してナノファイバー化を容易にする手法がある。導入される官能基としては、カルボキシ基¹⁾、カルボキシメチル基²⁾、リン酸エステル基³⁾などがある。その中でもカルボキシ基の導入方法である TEMPO 処理法はこれらの手法の先駆けである。

TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド) は有機酸化触媒であり、これを I 型結晶構造を有するセルロース原料に適用すると、幅約 3 nm のセルロースマイクロフィブリルの表面に存在する C6 位の 1 級水酸基のみを選択的にカルボキシ基へと変換することができる。得られた TEMPO 処理セルロースのセルロースマイクロフィブリル表面には非常に高密度にカルボン酸ナトリウムの形でカルボキシ基が導入されているため、この官能基に起因する浸透圧効果によって、未変性のセルロース原料に比べて非常に容易にナノファイバー化が可能となる。しかも、得られる CNF は幅が約 3 nm ときわめて細く、しかも枝分かれ構造などもほとんどない、完全に孤立分散型の CNF となる (図 III-2.2.1.3.2.3-14)^{1,4,5)}。





図III-2.2.1.3.2.3-14 (a) TEMPOの構造、(b) TEMPO処理によるセルロースマイクロフィブリルの変性、(c) TEMPO処理セルロースのナノファイバー化

本検討で用いた具体的な TEMPO 処理法を以下に記載する。各種セルロース原料 1 g に対して TEMPO 0.1 m mol、セルロース原料 1 g に対して臭化ナトリウム 1.0 m mol を蒸留水 5000-8000 g に添加し、攪拌してそれぞれを溶解した。ここにセルロース原料 50~80 g を加えた後、次亜塩素酸ナトリウムをセルロース原料 1 g に対して 7.5 m mol 添加することで反応を開始した。反応中はカルボキシ基 (-COOH) の生成により系の pH が低下するため、適宜 24%水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH を 10.0 に保持した。pH が変化しなくなった時点 (240~360 min) で反応終了とし、系内に残存している次亜塩素酸ナトリウムをクエンチするために EtOH を添加した。なお、一連の反応は室温で実施した。

TEMPO 処理によって、副生成物として一部のヒドロキシ基がアルデヒド基へと変性される。アルデヒド基は重合度低下や着色などの原因となるため、これをヒドロキシ基へと還元した⁶⁾。具体的には、反応終了後の TEMPO 処理セルロース水分散液に水素化ほう素ナトリウムをセルロース 1g に対して 2.6 m mol 添加し、20°C で 180 min 攪拌した。

反応終了後、反応液に 50%硫酸を添加して pH を 2.0 に調整した後、遠心分離機を用いて TEMPO 処理セルロースを洗浄し、TEMPO などの反応試薬を除去した。得られた TEMPO 処理セルロースは、3) -1 に記載の通りスターバースト処理に供し、TEMPO 処理法 CNF を得た。

3) -3-2 今後の展望

TEMPO 処理法により得られる CNF は、繊維の幅がシングルナノサイズと非常に細く、そして均一であることが特徴である。これにより、機械解繊 CNF と比較すると高透明度、高粘度、大比表面積などといった CNF の特徴がより顕著となる。今後はこのような機能を生かせるような用途での開発が特に望まれる。

一方、TEMPO 処理 CNF は表面にアニオン性であるカルボキシ基を有しており、これの電気二重層斥力で安定に水中に孤立分散している状態であるため、酸性、もしくは高イオン濃度の水中では十分な斥力が得られず、CNF 同士の凝集が生じるといった

欠点もある。今後さらに TEMPO 処理 CNF の開発を進めていくためには、このような欠点を補う手法の開発が望まれる。

引用文献

- 1) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.; Isogai, A. Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1687–1691.
- 2) Plappert, S. F.; Nedelec, J.-M.; Rennhofer, H.; Lichtenegger, H. C.; Liebner, F. W. Strain Hardening and Pore Size Harmonization by Uniaxial Densification: A Facile Approach toward Superinsulating Aerogels from Nematic Nanofibrillated 2,3-Dicarboxyl Cellulose. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (16), 6630–6641.
- 3) Noguchi, Y.; Homma, I.; Matsubara, Y. Complete Nanofibrillation of Cellulose Prepared by Phosphorylation. *Cellulose* **2017**, *24*, 1295–1305.
- 4) Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers. *Nanoscale* **2011**, *3*, 71–85.
- 5) Daicho, K.; Saito, T.; Fujisawa, S.; Isogai, A. The Crystallinity of Nanocellulose: Dispersion-Induced Disorder of the Grain Boundary in Biologically Structured Cellulose. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (10), 5774–5785.
- 6) Takaichi, S.; Saito, T.; Tanaka, R.; Isogai, A. Improvement of Nanodispersibility of Oven-Dried TEMPO-Oxidized Celluloses in Water. *Cellulose* **2014**, *21*, 4093–4103.

3) -4 各パルプからの CNF 製造 グライNDER法-木粉グライNDERCNF 法中心-

3) -4-1 製造方法

3) -4-1-1 木粉グライNDERCNF の製造方法

グライNDER法による CNF 製造では、増幸産業(株)が開発した、「スーパーマスコロイダー」が一般的には用いられる。この装置では、回転するセラミックディスクで、原料を摩砕するが、セラミックの材質には、様々な材質のものがあるが、シリコンカーバイト (SiC) 製の砥粒#120 (超微粉砕用) がよく用いられている。原料が大きい場合は、#46 (微粉砕用) などで、ディスク間クリアランスを調整して数回処理し、均質化した後、ディスクを#120 等に交換して、解繊を実施する。ディスクサイズは、φ150mm から φ500mm まであり、研究用から量産まで対応可能である。

グライNDER法による CNF 製造では、水が必須であるが、これは、他の CNF 製造プロセスでも同様である。水は木材組織内部に浸透して“くさび”のような作用をする。効果的に解繊を進行させるためには、固形分濃度は、5wt %程度以下で実施する必要がある。また、組織内部への水の浸透が、解繊に重要であるため、グライNDER処理前に、原料を所定時間 (必要に応じて数日)、水に浸漬して十分に吸収させることで、解繊が効率化し再現性が向上する。

本プロジェクトでは、各種木材を原料として、木粉から直接的に CNF (本プロジェクトでは、「木粉グライNDER法 CNF」と表記) を製造し、その用途適性を評価し

た。樹種としては、スギやトドマツなど針葉樹と広葉樹であるシラカンバ、ユーカリを用いた。針葉樹は組織内の密度差が大きい、広葉樹は組織が比較的均質である

(1) -1,2, 3)。原料は、乾式での微粉碎により $100\ \mu\text{m}$ パスの木粉を製造した後評価したが、このサイズでは、木材組織が残存している。そのため、水が浸透しやすい針葉樹仮道管と比較して、広葉樹では、厚壁の木繊維を多く含むため、組織内部への水の浸透が不十分で、解繊効率が低下した。広葉樹では密度が高い組織構造を脆弱化させる必要がある。

1) -2,3 および 2) -6 に記載した通り、木材細胞壁では、生合成されたセルロース分子が自己集合したセルロースマイクロフィブリル（結晶性、幅約 3nm ）が、集合/配向/積層している。セルロースマイクロフィブリルは、ヘミセルロースやリグニンで充填されており、この細胞壁構造を有するため、木材は建材等に利用できる力学的性質を発揮する。一方で、木材から直接木粉グラインダー法 CNF を効率的に製造するためには、セルロースマイクロフィブリルの配向やリグニンの充填を部分的に取り除く必要がある。パルプは、その製造プロセスで、セルロース以外の成分が分解除去され、さらに、木材組織構造を緩めるため、解繊が効果的に進行する。

木粉グラインダー法では、木材の強靱化要因の除去のため、グラインダー処理前に、原料を微粉碎等して木材組織構造を破壊する方法に加え、木材成分の除去が有効である。セルロースは 230°C 程度から加水分解が急激に進行し、ヘミセルロースは、 140°C 程度から加水分解が始まる¹⁻²⁾。本プロジェクトでは加水分解方法として、簡便なオートクレーブ処理（AC と表記）を用いた。図 III-2.2.1.3.2.3-15 に木粉グラインダー処理プロセスを示した。

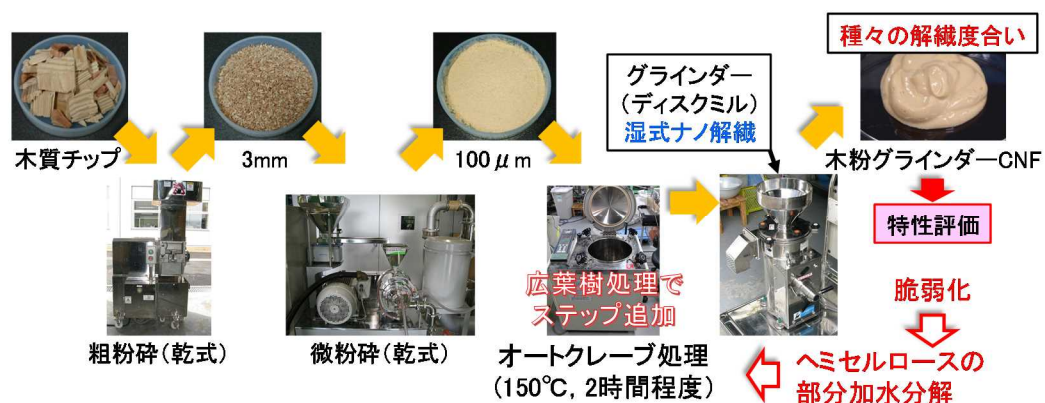


図 III-2.2.1.3.2.3-15 グラインダー処理による木粉グラインダーCNF 製造プロセス

グラインダー処理と類似のメカニズムで、簡便に CNF を製造する方法として、ボールミルを用いる方法がある。所定サイズ ($100\ \mu\text{m}$ 程度) に微粉碎した原料を、水分散し、密閉できる遊星型ボールミルに投入し、所定時間、粉碎処理することでも CNF が製造できる（グラインダー法と比較して、CNF のサイズが不均一になる傾向がある）。この場合も、固形分濃度は、 $5\ \text{wt}\%$ 程度以下である必要がある。ただし、濃度を低下させると粉碎媒体のボールと容器の接触回数が増えるため、容器・

ボールからコンタミネーションが増加する。そのため、容器材質としては、硬度の高いジルコニア等のセラミックが適している。

3) -4-2 木粉グラインダー法 CNF の評価方法

3) -4-2-1 比表面積測定

本プロジェクトでは、スギ等を原料として、グラインダー法により木粉グラインダーCNFを製造し、その用途適性評価を実施した。解繊度合いの評価として比表面積測定、結晶性評価としてX線回折測定を実施した。比表面積測定（詳細は、2）-7）では、乾燥状態のサンプルに対して、窒素分子を吸着させ、その吸収量から比表面積を計測（BET法）する。一般的にCNF（木粉グラインダー法CNFも同様）の製造には、水が必須であり、生成物は大量の水に分散した状態で得られる。そのため、比表面積測定前に、サンプルの乾燥処理が必要となる。CNFは極めて凝集性が高いため、一般的な熱風乾燥等では、水の蒸発に伴いCNFは強度に凝集して、比表面積は著しく減少し、プラスチックやゴムへの複合化も困難となる。そのため、水中での状態を、できる限り維持したまま凝集を抑制して、乾燥体を作製する必要がある。

凝集を抑制して含水物を乾燥する方法として、凍結乾燥法（フリーズドライ）があるが、CNFでは不十分なことが知られている¹⁾。そこで、CNFに含有される水分を疎水性の高いアルコール、t-ブチルアルコール（水には任意の比で混合）に置換して、凍結乾燥し、十分に乾燥したサンプルを作製した。t-ブチルアルコールは、凝固点が25.7℃であり、溶媒置換が十分に行われていれば室温でも凝固する。また、t-ブチルアルコールの固体は減圧下では昇華性があり凍結乾燥が可能である。TEMPO処理等で作製した超微細な幅3nmのCNFで、t-ブチルアルコール置換法でも凝集抑制できない場合は、超臨界二酸化炭素を用いた臨界点乾燥法を用いる必要がある。これらの方法を活用することで、乾燥CNFが製造できるが、凍結乾燥法や臨界点乾燥法は、高コストであり、特別な高機能材料への応用以外は、製品コストの上昇につながり、実用化が困難である。

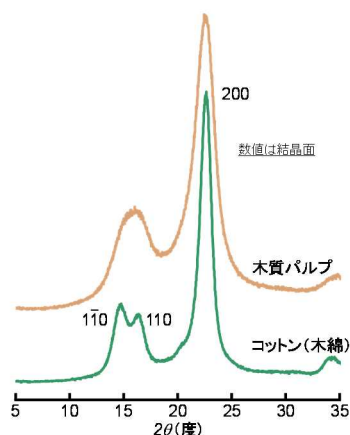
3) -4-2-2 結晶化度測定

木材の主要成分は、セルロース、ヘミセルロース、およびリグニンである。セルロースは、植物体内では、セルロースマイクロフィブリルと呼ばれる、CNFの基本である超微細繊維の形で存在する。セルロースマイクロフィブリル中のセルロース分子は規則正しく配列して集合しているため、結晶性を示す。セルロースの結晶形は、大きく4種類に分類され、天然セルロースはセルロースI型、セロハンやレーヨンなど、一度溶解した後に再生したセルロースはセルロースII型と呼ばれている。III型やIV型は、特殊条件下で生成する⁴⁾。

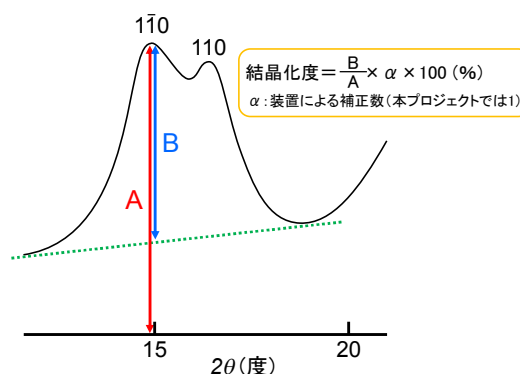
本プロジェクトでは、溶解等のプロセスは用いないため、結晶形はI型であるが、グラインダー法などの機械的処理を行うと、解繊とともにセルロースの結晶構造もダメージを受ける。そのため、グラインダー法で得られた木粉グラインダー法CNFの結晶性の評価も実施した。結晶性の評価方法としては、粉末X線回折法、赤外分光法、NMR（核磁気共鳴）法などがあるが、本プロジェクトでは、最も単純な粉末X

線回折法により評価した。X線回折強度は、原理的に結晶性と結晶サイズにより影響を受けるため（シェラーの式⁵⁾）、数 nm まで微細化すると、高結晶性でも、X線回折パターンはブロードになる。また、本プロジェクトにおける木粉グラインダー法 CNF の製造プロセスでは、精製等を行わないため、得られた木粉グラインダー CNF は、アモルファス状態のヘミセルロースおよびリグニンを含んでいる。そのため、X線回折法で得られた結果は、結晶セルロース由来の回折ピークとアモルファス物質由来（アモルファスセルロース、ヘミセルロース、リグニン）のブロードパターン（ハローパターンとも呼ばれる）の回折がオーバーラップしたパターンとなる。本プロジェクトでは、アモルファス由来パターンの計算上での除去は行わず、得られた X線回折パターンから直接に算出した、見かけ上のセルロースの結晶性を示した。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-16 に、典型的な天然型セルロース I 型の結晶構造を持つ、コットンおよび木材パルプの X線回折パターンを示した。この回折パターンは、天然セルロース独自であるため、セルロースの定性にも使うことができる。木材由来のセルロースは、結晶性が低めで結晶サイズも微細なため、15 度付近の 2 つのピークは、ブロード化して重なり、1 つのピークとして現れることが多い。X線回折パターンからの結晶性の計算方法はいくつか提唱されているが、本項では、15 度付近の回折ピークを基準とした計算法⁶⁾で算出した。計算方法は、図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-17 に示した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-16 セルロースの X線回折パターン

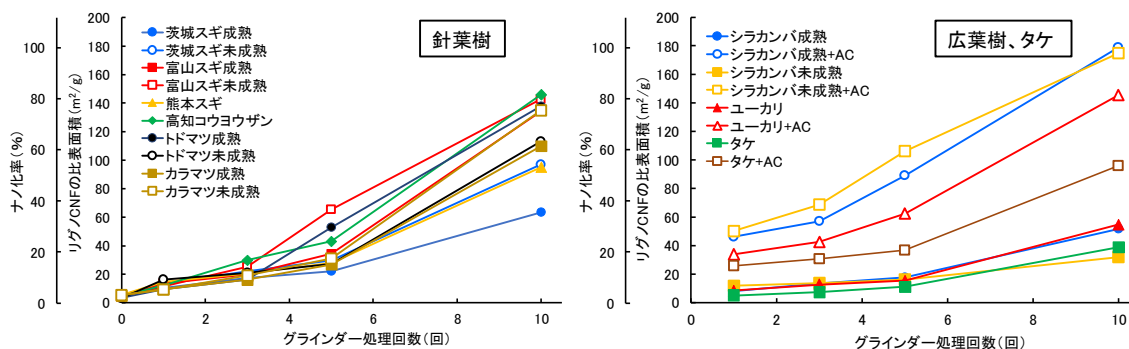


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-17 結晶化度計算法

3) -4-2-3 木粉グラインダー法 CNF の特性

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-18 に各樹種から作製した $100\mu\text{m}$ の木粉をスタート原料として製造した木粉グラインダー法 CNF の比表面積を示した。ここで、比表面積軸と平行して表示したナノ化率とは、機械処理のみで得られる標準的な CNF（木粉グラインダー法 CNF も同様）の形状を、幅 15nm 、長さ $1\mu\text{m}$ 、比重 1.5 とした場合の理論比表面積 $179\text{m}^2/\text{g}$ を基準として、グラインダー処理で得られた生成物には、原料と幅 15nm の木粉グラインダー CNF の 2 成分のみが存在していると仮定した場合の解繊割合を示す。

グラインダー処理回数が増えるに従って、比表面積は増加した。針葉樹の富山スギ未成熟、コウヨウザンでは、10 回処理で、得られた木粉グラインダー法 CNF の比表面積は $140\text{m}^2/\text{g}$ 以上となり、解繊が十分に進行していた。特に、富山スギ未成熟材は、グラインダー処理回数が少ない場合（5 回）でも、得られた木粉グラインダー法 CNF の比表面積は大きい値を示した。広葉樹・タケの場合も、グラインダー処理回数に伴い、生成物の比表面積は増大したが、針葉樹と比較して、木粉から直接製造した場合には、解繊は進行せず、10 回処理でも $50\text{m}^2/\text{g}$ 程度に留まった。しかし、オートクレーブ（AC）処理を組み合わせることで、解繊性は大きく向上し、シラカンバでは、理論比表面積（ $179\text{m}^2/\text{g}$ ）にまで達した。



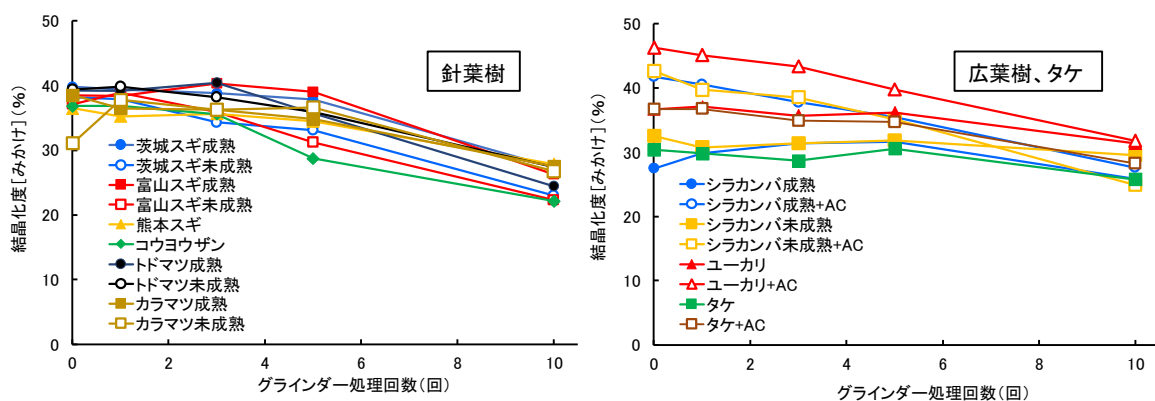
図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-18 グラインダー処理回数による木粉グラインダー法 CNF の比表面積変化

原料からの直接的な木粉グラインダー CNF の製造効率は、原料木材の特性が大きく影響すると考えられる。富山スギ未成熟やトドマツ成熟は、少ないグラインダー処理回数で、比表面積が増大した。富山スギはボカスギと呼ばれ、材としての強度が低めであることが知られている。トドマツは、製紙原料としての利用性が高く、パルプ化しやすいことが知られている。パルプ化しやすいことは、解繊性が本質的に高いことを意味すると考えられる。広葉樹では、未処理のままでは、解繊性は低いですが、オートクレーブ処理を組み合わせると、効率は大きく向上した。シラカンバやユーカリは、製紙用原料として、大量に利用されており、成長が早くパルプ化しやすいことが知られている。パルプ化処理は、オートクレーブ処理同様に、木材中のセルロース以外の成分の分解除去を行っており、基本的なコンセプトは同様と考えられる。

CNF（木粉グラインダー法 CNF も同様）の製造では、グラインダー法等の機械処理は必須である。その過程で、セルロースマイクロフィブリルの結晶構造は、外力によりダメージを受ける。セルロースマイクロフィブリルの強度は、セルロース分子の規則正しい配列構造によっているため、結晶性の低下は、セルロースマイクロフィブリルそのものの物性を低下させ、複合材料等の物性にも影響する可能性がある。しかし、強度が指標ではない分野では、結晶性低下は、反応性向上など、逆にプラスに働くことも考えられる

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-19 に、得られた木粉グラインダー法 CNF のグラインダー処理回数と結晶性の変化について示した。グラインダー処理に伴い、セルロースの結晶性は低下したが、針葉樹の方が低下割合は大きい傾向が示された。広葉樹であるシラカンバ、ユーカリおよびタケにおいて、オートクレーブ（AC）処理では、原料木粉（グラインダー処理ゼロ回）の結晶化度が未処理と比較して上昇しているが、これは、オートクレーブ処理により、アモルファス物質であるヘミセルロースが加水分解により部分的に除かれたり、セルロースが再配列したりして、計算上では結晶性が高く算出されたためである。広葉樹では、結晶性低下は、それほど顕著ではなかったが、オートクレーブ処理では、結晶性低下が起こりやすい結果が示された。ただし、比表面積測定から、オートクレーブ処理系では、解繊が進行して、微細な木粉グラインダーCNF が生成しているため、セルロース結晶も微細化し、X 線回折法の原理的特性から回折ピークがブロード化したとも考えられる。これは、針葉樹でも類似の現象が起こっている可能性もある。精密な結晶性評価では、結晶部とアモルファス部を分離して測定できる NMR 法を用いる必要がある。

結晶性を保持した木粉グラインダーCNF は、シラカンバやユーカリから得られるが、比表面積結果から、未処理では、解繊が進行していないため、その特性を理解して用途適性を検討する必要がある。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-19 グラインダー処理回数による木粉グラインダー法 CNF の結晶性変

3) -4-3 今後の展望

グラインダー法では、ディスクの材質、砥粒サイズなどを選択し、ディスク間クリアランスを調整することで、様々な種類の原料を処理することができる。そのため、従来、廃棄されていた植物原料からも様々な CNF を製造することができる。また、添加剤などを混合して処理することも可能である。しかし、グラインダー処理の繰り返しは、CNF の短繊維化や結晶性低下などを引き起こし、さらには、高い消費電力により高コストの原因となるため、効率化のための前処理技術の組み合わせは重要である。

グラインダー法で得られる CNF は、条件により物理・化学的特性が変化する。用途によっては、短繊維あるいは低結晶性で高反応性の CNF が求められることも考えられ、効果的な用途探索も重要である。そのためには、再現性よく CNF を製造する条件の構築や特性を簡便かつ迅速に現場で評価できる品質管理技術の構築も重要である。

引用文献

- 1) H. Ando *et. al.*, “Decomposition Behavior of Plant Biomass in Hot-Compressed Water”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(10) , 3688 (2000) .
- 2) T. Sakaki *et. al.*, “Saccharification of Cellulose Using a Hot-Compressed Water-Flow Reactor”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(4) , 661 (2002) .
- 3) 遠藤貴士、「セルロースナノファイバーの展望～基礎・応用・課題～」、季報・エネルギー総合工学、39(3) 、23 (2016) .
- 4) 磯貝 明、セルロースの材料科学、東京大学出版会 (2001) .
- 5) P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 26 September, 98 (1918) .
- 6) A. Isogai *et. al.*, “Crystallinity indexes of cellulosic materials”, *Sen'i Gakkaishi*, 46(8) , 324 (1990) .

3) -5 結晶化度 (X 線回折、固体 NMR)

3) -5-1 本分析の必要性

2) -5 ではパルプの結晶化度について述べた。CNF はパルプを微細化したセルロース材料であるため、基礎的な特性値としてよく利用される結晶化度¹⁾ について、パルプ同様 X 線回折法の回折ピークの強度から算出する簡便な Segal 法²⁾ を適用した結果を報告する。

CNF の結晶化度を測定・利用するにあたっては、以下の点に関する注意が必要である。実際の材料 (セルロース) は、上記のように結晶質とアモルファスという明確な 2 相の構造のみから成り立っているのではなく、それらの中間的な構造が存在していると考えられている。アモルファスは、長範囲における規則性を持たないため無定形ともいわれ、分子鎖が乱れている領域であり、幅広く多様な構造を形成している。また結晶化度を算出する際、同じサンプルを測定する場合であっても、成形方法や測定条件 (装置) によって値が異なることがある。さらに X 線回折法においては、プロファイル (ピーク) の広がりには結晶の大きさと反比例する関係がある。それゆ

え、結晶が小さくなるにつれて、プロファイルの幅は広がってブロードになり、そのいっぽうで強度は低くなっていき、ある程度結晶が微細になるといわゆる非晶質のようなプロファイルを与える。これは実際の結晶化度とは無関係の、X線回折における原理的な特性である。つまり、実際の結晶化度は高い（と推定される）場合であっても、その結晶のサイズが小さく（細く）なればなるほど、結晶化度は低く算出されることになる。したがって、結晶化度は、得られた絶対値に対して過度に意味をもたせないで、結晶化度のトレンド（相対的な値の変化）や、対応する物理的・化学的挙動の相対的な変化を論じる際に活用することが望ましい³⁻⁵）。

また本項目では、固体 NMR 法による結晶化度測定の概要を後述した。

3) -5-2 X線回折法による結晶化度の測定（Segal 法）ならびに構造解析

3) -5-2-1 評価方法

CNF サンプルは、脱ヘミセルロースや脱リグニンなどの精製処理は施さないで、必要量をプラスチック容器に移し、そのまま室温下にて減圧乾燥（乾燥剤は塩化カルシウム）を行なった。その後の測定法は 2) -5 と同様の方法で行った。

CNF の懸濁液は水分量が多いため、自然風乾では乾燥に時間がかかり、その間にカビなどが発生しコンタミする。いっぽう、100°C 以上の乾燥温度を用いる場合は、アモルファス領域の結晶化が起こる可能性がある。よって CNF の乾燥は室温～40°C における減圧乾燥あるいは強制送風乾燥が効率的である。サンプルを完全に乾燥させてしまった場合は、少量の水分を乾燥 CNF に噴霧し膨潤させて、乳鉢などで軽く摩砕するとよい。サンプルを微細粉の状態でディスクに成形するのは、セルロース繊維が有する配向の影響を極力除いて、サンプル中の分子鎖の配向性を 3 次元的にランダムにするためである。サンプル中に配向している部分があると回折プロファイル強度に、すなわち結晶化度の値に大きな影響を与える。したがって、CNF 懸濁液の乾燥後にシート状の測定しやすい形状になったとしても、サンプルは微粉碎化後にディスク成形して、3 次元的にランダム化する必要がある。反射型の X 線回折装置を使用する際も、上記と同様の手順で行なう。サンプルの量は、錠剤成形器の大きさ（直径）や、装置の出力条件・感度に合わせる。たとえば、最近の島津製作所の錠剤成形器は、ディスク直径が 13 mm である。

使用した X 線回折強度の測定条件はパルプと同様（2) -5-2-1）である。

本研究期間の後半において、装置、とくに冷却装置部分の経年劣化により、電流出力が 200mA まで出せなくなった。緊急措置として、電流出力を 100 mA に下げてその後の測定を実行した。その際、同サンプルを用いて算出結果を比較したところ、電流出力は異なっても得られた結晶化度はほぼ同値であったことを確認している。また期間内に、装置の修繕を 2 回行なっている。（送水冷却ラインならびにイオン交換樹脂フィルターの一部交換・Cu ターゲットの交換）

3) -5-2-2 結果と考察

CNF の基礎物性値として結晶化度を評価した。結晶化度は、簡便で従来からの報告数も多い X 線回折法を用い、Segal 法による回折プロファイルの強度比から算出した。測定は、乾燥させた粉体 CNF サンプルからディスクを成形し、透過法で行なった。基本的に、木材セルロースの結晶サイズは大きくなく、また結晶化度も高くないため、各結晶面のピークが重なり合って、その分離が良くない。したがって、恣意的なプロファイル分離にならないように、結晶化度算出の際、ピーク分離を基にした、CNF サンプル中に混在している非結晶性の非セルロース物質（ヘミセルロース、リグニン）によるバックグラウンドの差し引きは行なわなかった。

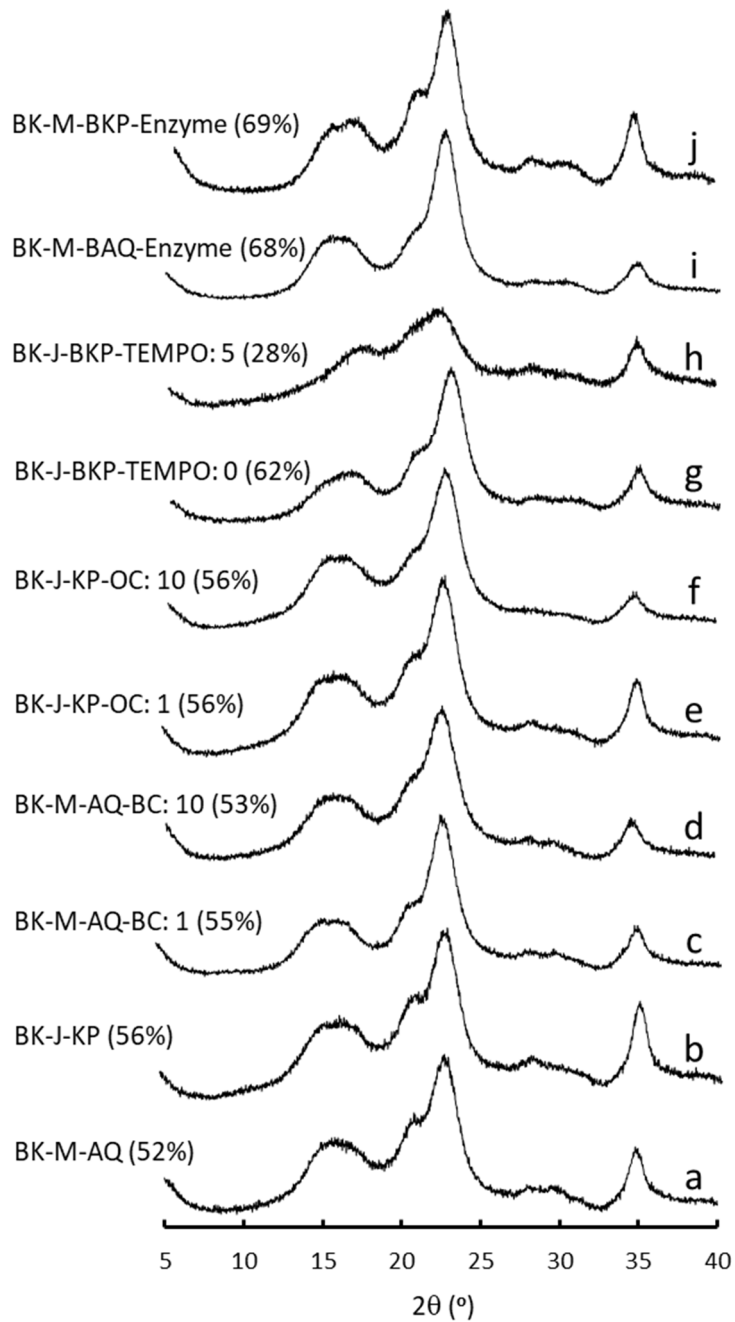
算出の結果、およそどの樹種に関しても、各 CNF 製造法において、WJ 法は 45～55 %、酵素・湿式法は 55-65 %、TEMPO 処理法は 30-40 %、という値が得られた（表 3) -5-1 ）。このように CNF の結晶化度は、その製造方法によって大きな差異が見られた。WJ 法では、斜向衝突法の方がボール衝突法よりも結晶化度が高くなる傾向が得られた。いっぽうで、衝突パス回数と結晶化度との間の相関は認められなかった。WJ 法において同樹種内では、ソーダパルプを原料とする CNF よりもクラフトパルプを原料とする CNF の方が、結晶化度が高い傾向が見られた。酵素・湿式法が高い値を示したのは、酵素処理前に漂白処理を行なっていること、さらにつづく酵素処理によってセルロース非晶領域が分解し、プロファイル上ではそれらがバックグラウンドとして計算されたからと考えられた。TEMPO 処理法およびグラインダー法による CNF の結晶化度は、他の CNF 製造方法と比較して著しく低い値が得られた。これは、セルロース繊維のほとんどが、ナノ桁の幅の繊維まで分離されているためであると推定された。

より詳細な解析結果として、富山スギを例に、一連の X 線回折プロファイルを示す（図 III-2.2.1.3.2.3-20 ）。a、b はそれぞれソーダ AQ パルプ、クラフトパルプのプロファイルである。パルプ蒸解法（ソーダ／クラフト）による結晶化度の差は小さい。c、d はそれぞれボール衝突法 1 回、10 回である。衝突回数の差による結晶化度の差はほとんどなかった。e、f はそれぞれ斜向衝突処理 1 回、10 回で、ボール衝突法同様に、衝突回数の差による結晶化度の変化は見られなかった。以上の結果は、ボール衝突法および斜向衝突法において、両法とも衝突回数と結晶化度の間に相関は無いことを示している。g、h はそれぞれ TEMPO 触媒酸化したパルプ（未解繊）、TEMPO 触媒酸化パルプを 5 回衝突による解繊処理をして得られた CNF のプロファイルである。TEMPO 触媒酸化、つづく衝突解繊処理によって得られた CNF のプロファイルは非晶セルロース様のプロファイルを示すことから、TEMPO 処理法 CNF のセルロース繊維のほとんどがシングルナノサイズ幅のファイバーに解繊されていることが示唆された。実際、繊維サイズ測定結果からもこのことは裏付けられている。i、j はそれぞれ漂白ソーダ AQ パルプの酵素・湿式処理 CNF、漂白クラフトパルプの酵素・湿式処理 CNF のプロファイルである。ソーダ AQ およびクラフトの両パルプ化法において、酵素・湿式処理して得られた CNF の結晶性が、他の製造方法による CNF よりも高いことが明らかとなった。これは上記のように、非晶（アモルファス）領域が酵素処理によって切断されるなどしてバックグラウンドに換算され、（見

かけ上) 結晶プロファイルの強度が若干増加したため、と推測される。このような場合、非晶領域が結晶化して結晶領域が純増したわけではないので、「見かけの結晶化度」とも呼ばれる。

CNF の結晶構造は、TEMPO 触媒酸化処理 CNF を除き、X 線回折プロファイルからセルロース I 型であることが確認できた。したがって、木材パルプから CNF を調製しても結晶型は転移しないことが明らかとなった。TEMPO 触媒酸化処理 CNF は、X 線回折プロファイルは非晶様を示しているが、セルロース II 型に特徴的な 12° 付近のピークがないことから、結晶構造はセルロース I 型と考えられた。固体 NMR スペクトルも同様の結果を支持している。

以上の結果、X 線回折法を用いた結晶化度の点から、製造法別 CNF の特性解析が達成できた。今回の結果を参照することによって、適用する樹種・部位・CNF 製造法から、製造しようとする CNF の結晶性や構造を推定することが可能となる。

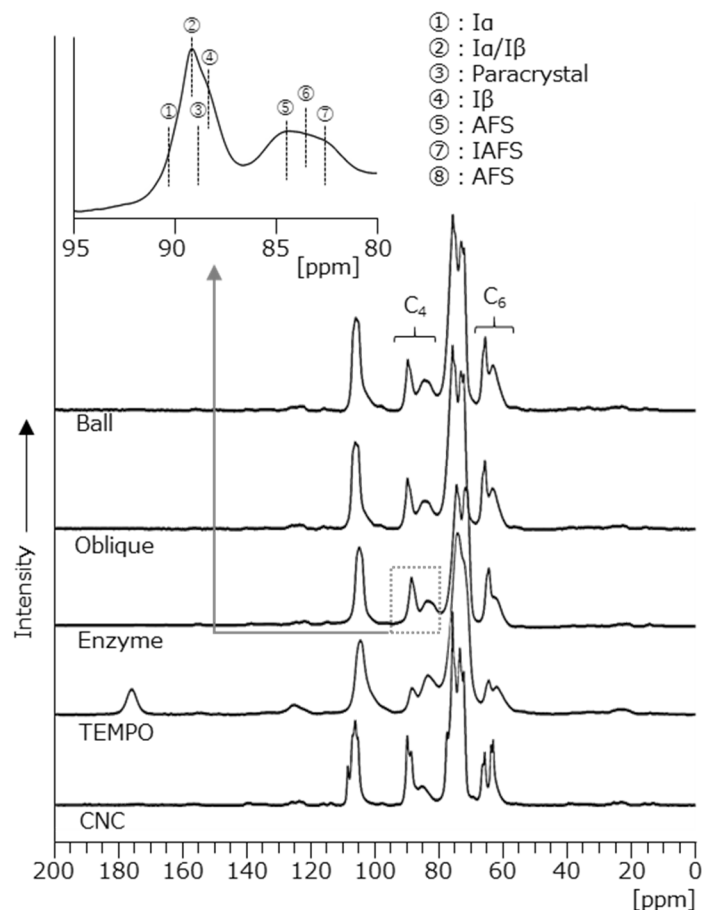


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-20 富山スギ CNF サンプルの X 線回折プロファイル。
 BK : 富山スギ、M : 成熟材、J : 未成熟材、AQ : ソーダ・アントラキノン・パルプ、
 KP : クラフトパルプ、BC : ボール衝突処理、OC : 斜向衝突処理、数字 : 衝突回数、
 BKP : 漂白クラフトパルプ、BAQ : 漂白ソーダ・アントラキノン・パルプ、
 TEMPO : TEMPO 触媒酸化処理、
 Enzyme : 酵素・湿式処理、かっこ内の数値 : 算出結晶化度 (%)

3) -5-3 固体 NMR 法による結晶化度の測定

NMR では構成核の磁気的特性の違いを検出できる。セルロースを試料とする固体 ^{13}C -NMR では、 C_4 および C_6 位の炭素 ^{13}C 核の磁気的環境の違いにより結晶性成分と非晶性成分を分離し準定量的に検出することができる。しかしながら、NMR 信号自体が非常に微弱であるうえ、 ^{13}C の天然存在比は 1% と低い。また ^{13}C の核磁気回転比は、溶液測定において汎用される ^1H 核に比べてその値が約 1/4 と低いため、固体 ^{13}C -NMR 法によるセルロースの結晶化度の算出には、上述の X 線測定に比べて長時間の測定が必要になる。また定量的な実験を行うためには、ラジオ波の照射後に NMR 信号を取り込んだ後、核スピンの平衡状態の状態に戻るまで待つ必要があるが、分子運動性に劣る固体試料の緩和時間は、溶液試料に比べて一般的に長い。また緩和時間の長さは使用する装置の磁場強度に比例して長くなることから、準定量的な実験を行うためには試料の他装置毎に条件設定を行う必要がある。このことから、固体 ^{13}C -NMR で準定量的な測定を行うことは可能であるが、汎用的な装置固体 ^{13}C -NMR でセルロースの結晶化度を決定するためには、非常に長い時間が必要になる。また、CNF の結晶化度の測定では、結晶表面の分子鎖に帰属されるシグナルに未確定な要素が含まれる。

固体 ^{13}C -NMR の測定感度を改善する方法として CP/MAS 法がある。CP/MAS 法では ^{13}C に隣接する ^1H のラジオ波を照射した後に、両核のスピンの共鳴角周波数が同じとなる条件で ^{13}C 核に高周波照射することで、 ^1H 核から ^{13}C 核への磁化移動が可能になる。 ^{13}C 核のスピンの核磁気回転比の高い ^1H 核により誘起されることで検出感度が高くなるとともに、 ^{13}C 核に比べて一般的に緩和時間が短い ^1H 核の熱平衡時間により積算を重ねることができるため、測定時間の大幅な短縮が可能になる。汎用的測定においては、CP/MAS 法による固体 ^{13}C -NMR 測定が主流である。しかしながら、CP/MAS 法による ^{13}C -NMR 測定では、シグナル強度が ^1H 核から ^{13}C 核への磁化移動の効率に支配されるため定量的な測定を行うことはできない。磁化移動効率は試料の化学構造のみならずセグメントの運動性に依存することになる。一般的に、分子運動が低い核の信号強度が強調されるために、測定結果は試料の状態にも依存することになる。セルロースの CP/MAS 測定においては、含水状態の試料を測定できることで、比較的運動性が高い非晶成分の情報を取り除き、結晶成分の情報のみを取り出す手法などに応用されている。CP/MAS 法による固体 ^{13}C -NMR 測定は汎用的な手法となるために、セルロース試料の測定にも多用される。しかしながら、結晶化度等の準定量的測定が必要になる場合には、結晶成分、非晶成分の帰属の問題と、測定原理の面から不確定な要素を含む点を十分に理解した上で行なう必要がある。CP/MAS 法によるセルロースの結晶化度の測定においては、試料毎の CP 条件の決定と含水率等の測定試料の状態を均一にした上で結果を比較する必要がある。以下に CP/MAS 法による固体 ^{13}C -NMR の測定例を示す (図 III-2.2.1.3.2.3-21)。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-21 各種 CNF の CP/MAS ¹³C-NMR スペクトル

CNF の結晶化度は、C₄ および C₆ のシグナルから見積もられる。C₄ の結晶成分に帰属されるシグナルには、マイクロフィブリル間に存在する結晶表面に帰属されるシグナル（③）が含まれる。このシグナルは、CNF 化にともなう解繊によりそのシグナル強度が低下する可能性がある。また図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-21 に示したシグナルの帰属は CNF 試料の測定結果より得られたものであるが、本事業で製造した CNF の C₄ 非晶成分に帰属されるシグナルにはヘミセルロース由来のシグナルが混在する。C₄ 以外のシグナルにもヘミセルロースの情報が含まれるが、セルロース成分とヘミセルロース成分の熱運動性が異なるとする場合、CP/MAS 測定においては、シグナル強度に対する各糖成分の寄与を決定することは難しいと考えられる。C₄ と C₆ の結晶/非晶シグナル強度比は一致しないのはこれらの理由に一因があると考えられる。

以上のように、固体 NMR 法を用いた CNF の結晶解析を達成した。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-6 X線回折法を用いて算出したCNFの結晶化度 (CI %))

①ウォータージェット法

サンプル ID	樹種	部位	パルプ化 法	衝突 法	CI (%) 1パス	CI (%) 4パス	CI (%) 6パス	CI (%) 8パス	CI (%) 10パス
IB	茨城スギ	M	KP	BC	50.2	49.6	53.2	52.0	52.4
				OC	60.9	55.4	58.9	56.7	51.5
			AQ	BC	55.9	49.7	52.9	52.0	48.7
				OC	55.6	49.9	52.1	46.2	49.8
		J	KP	BC	55.7	55.0	54.9	50.8	48.9
				OC	56.9	57.2	50.6	58.0	50.5
			AQ	BC	56.5	56.5	54.0	55.0	48.2
				OC	55.1	58.7	50.1	53.1	48.2
		M	BKP	BC	57.2	50.1	50.1	54.0	48.6
				OC	54.9	51.8	54.1	50.8	46.7
			OBKP	BC	58.8	54.0	48.3	52.3	44.6
				OC	61.6	57.3	44.9	49.2	53.2
BK	富山スギ	M	KP	BC	53.2	48.8	49.9	51.9	55.8
				OC	51.7	55.0	55.5	58.1	59.2
			AQ	BC	55.4	54.4	52.1	47.9	52.7
				OC	52.1	47.0	45.8	50.4	56.5
		J	KP	BC	54.0	50.1	46.2	54.4	51.1
				OC	55.8	51.1	53.8	51.4	56.2
			AQ	BC	52.8	50.2	47.2	49.5	49.1
				OC	49.0	46.9	52.6	52.3	51.0
KM	熊本スギ	M	KP	BC	48.6	51.2	48.5	54.6	53.8
				OC	51.4	58.7	52.9	50.6	55.1
			AQ	BC	52.0	45.1	43.1	46.9	46.7
				OC	51.0	52.5	54.6	51.5	48.0
			BKP	BC	59.3	57.3	50.9	57.2	51.4
				OC	61.2	55.4	56.1	60.1	59.0
			BAQ	BC	56.2	54.9	58.3	51.4	59.2
				OC	57.9	59.9	54.0	55.6	52.9
KR	カラマツ	M	BKP	BC	59.3	55.5	58.6	59.9	52.1
				OC	61.8	63.3	63.1	62.9	59.0
			BAQ	BC	44.7	52.6	48.6	49.2	52.4
KR	カラマツ	M	BAQ	OC	46.5	50.0	45.8	46.9	47.2

		J	BKP	BC	53.1	48.6	55.0	52.4	56.5
				OC	62.2	57.0	60.6	62.1	60.8
			BAQ	BC	55.9	52.2	49.6	54.3	50.4
				OC	50.5	55.9	52.5	49.5	53.3
TD	トドマツ	M	BKP	BC	61.9	58.4	56.9	54.7	60.7
				OC	57.1	62.2	60.2	59.2	63.1
			BAQ	BC	56.7	51.3	57.6	55.2	51.7
				OC	56.8	58.9	57.7	51.6	52.4
		J	BKP	BC	59.0	57.4	56.1	59.9	55.2
				OC	61.6	58.7	58.1	58.8	60.8
			BAQ	BC	55.1	47.0	47.9	49.7	52.7
				OC	48.3	53.0	49.2	47.1	46.2
SK	シラカンバ	M	BKP	BC	45.7	45.3	51.0	45.7	45.5
				OC	50.2	47.0	47.9	43.8	45.3
			BAQ	BC	49.9	48.3	49.3	48.6	48.9
				OC	52.2	50.6	48.2	49.6	51.1
		J	BKP	BC	43.5	45.4	46.0	42.8	50.3
				OC	43.0	44.6	47.7	44.4	43.4
			BAQ	BC	48.7	44.9	48.1	46.2	47.4
				OC	53.8	50.3	49.9	47.5	48.8
KY	コウヨウザン	J	BKP	BC	58.4	55.4	54.2	51.1	57.2
				OC	61.3	60.2	56.9	60.0	58.7
			BAQ	BC	53.2	52.4	48.9	52.6	52.9
				OC	56.2	57.4	56.9	52.0	55.2
EU	ユーカリ	J	BKP	BC	52.9	53.1	55.0	52.4	54.8
				OC	60.9	59.1	55.5	57.1	58.5
			BAQ	BC	57.1	55.8	55.9	56.6	56.1
				OC	55.3	58.7	54.3	55.4	58.0
			PreH/BKP	BC	45.9	43.5	53.4	49.7	53.4
				OC	52.4	42.7	47.6	42.4	46.2
			BKP/PostH	BC	55.6	54.6	42.8	54.5	52.8
				OC	54.2	53.3	57.2	57.2	57.8
MT	タケ	1年生	BKP	BC	54.1	51.9	50.9	49.9	49.5
				OC	49.5	53.4	54.4	56.1	55.0
			BAQ	BC	48.7	45.9	51.6	46.0	51.9
				OC	52.0	51.8	51.9	46.5	53.4

②TEMPO 処理法

サンプル ID	樹種	部位	バルブ化法	CI (%) 0 パス	CI (%) 1 パス	CI (%) 3 パス	CI (%) 5 パス
IB	茨城スギ	M	BKP	60.6	49.2	39.1	43.6
			BAQ	63.6	41.4	38.0	43.5
		J	BKP	56.0	38.3	34.4	39.7
			BAQ	62.0	44.1	40.5	45.2
BK	富山スギ	M	BKP	60.4	41.0	38.7	41.0
			BAQ	64.9	42.5	34.3	30.1
		J	BKP	61.9	38.6	43.2	27.6
			BAQ	64.4	35.9	28.3	27.4
KM	熊本スギ	M	BKP	68.2	41.6	30.0	31.4
			BAQ	62.8	31.8	36.5	28.4
KR	カラマツ	M	BKP	-	42.4	36.2	31.2
			BAQ	48.7	41.3	36.5	32.8
		J	BKP	-	29.0	36.3	36.3
			BAQ	49.8	39.4	30.1	35.5
TD	トドマツ	M	BKP	65.9	42.6	33.9	39.6
			BAQ	-	37.5	33.4	33.6
		J	BKP	65.4	33.3	32.6	37.9
			BAQ	-	34.1	26.7	34.7
SK	シラカンバ	M	BKP	56.5	28.2	29.8	-
			BAQ	-	40.9	39.3	31.1
		J	BKP	60.5	32.0	26.0	34.6
			BAQ	-	35.3	30.9	20.5
KY	コウヨウザン	J	BKP	-	38.2	30.6	34.6
			BAQ	-	42.3	36.4	36.9
EU	ユーカリ	J	BKP	-	45.2	39.6	38.9
			BAQ	-	40.7	38.9	33.4
MT	タケ	1年生	BKP	-	44.5	29.7	22.3
			BAQ	-	44.9	31.7	29.8

③酵素・湿式法

サンプル ID	樹種	部位	パルプ化法	CI (%)
IB	茨城スギ	M	BKP	60.8
			BAQ	61.5
		J	BKP	67.6
			BAQ	71.2
BK	富山スギ	M	BKP	69.4
			BAQ	68.3
		J	BKP	54.9
			BAQ	60.1
KM	熊本スギ	M	BKP	62.5
			BAQ	56.9
KR	カラマツ	M	BKP	-
			BAQ	58.5
		J	BKP	57.4
			BAQ	58.1
TD	トドマツ	M	BKP	62.4
			BAQ	61.0
		J	BKP	63.8
			BAQ	54.0
SK	シラカンバ	M	BKP	55.0
			BAQ	49.7
		J	BKP	57.6
			BAQ	53.2
KY	コウヨウザン	J	BKP	58.3
			BAQ	59.2
EU	ユーカリ	J	BKP	59.2
			BAQ	59.6
MT	タケ	1年生	BKP	54.7
			BAQ	55.2

各表最上行の数値は解繊のための衝突処理回数。

M: 成熟材、J: 未成熟材、KP: クラフト蒸解法、AQ: ソーダアントラキノン蒸解法、
 BKP: 漂白クラフト蒸解法、BAQ: 漂白ソーダアントラキノン蒸解法、
 OBKP: 過蒸解漂白クラフト法、PreH: 前加水分解処理、PostH: 後加水分解処理、
 BC: ボール衝突法、OC: 斜向衝突法。

引用文献

- 1) プラスチック成形加工学会、プラスチック成形品の高次構造解析入門、日刊工業新聞社（2006）
- 2) L. Segal *et al.* *Text. Res. J.*, 29: 786 (1959)
- 3) 日本木材学会、木質科学実験マニュアル、文永堂出版株式会社（2000）
- 4) C. Lee *et al.* *Adv. Polym. Sci.*, 271: 115 (2016)
- 5) S. Nam *et al.* *Carbohydrate Polymers*, 135, 1 (2016)
- 6) K. Daicho *et al.* *ACS Appl. Nano Mater.*, 1: 5774 (2018)

3) -6 各 CNF の特性解析 繊維幅

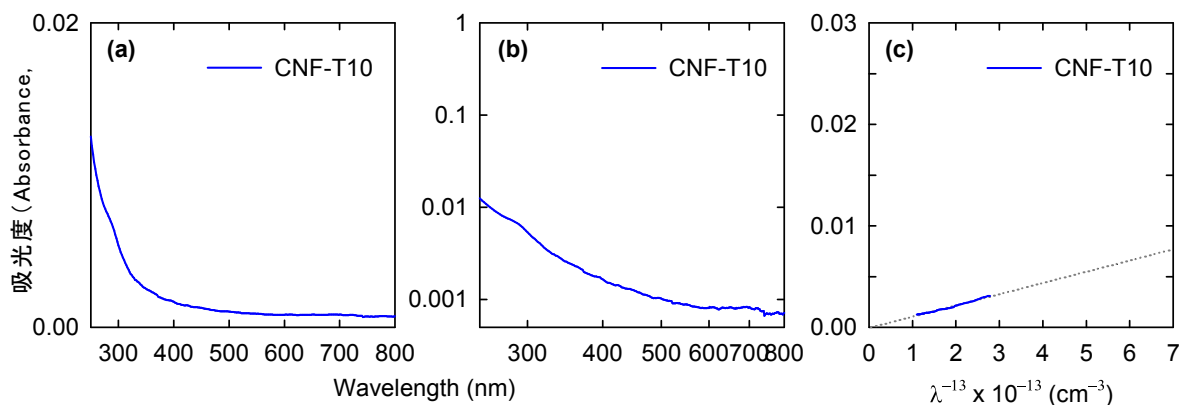
3) -6-1 本分析の必要性

CNF の幅は、CNF を用いた材料の諸特性を制御する上で重要な形状指標（幅、長さ、アスペクト比）の一つである。これまで CNF 幅の評価には、顕微鏡観察や X 線回折など様々な評価手法が試みられている。最も汎用的な顕微鏡観察では、信頼性のあるデータを得るために百本以上の測定が必要であり、多大な時間や特殊な技術を要すること、また CNF の絡み合い・凝集部分は測定できないため測定可能な CNF を選択する恣意的な操作となる可能性があるなど、評価方法として不十分となる場合がある。

本分析では、CNF 分散液の紫外可視分光法により得られる吸光度と棒状粒子の光散乱に基づいた理論式¹⁾により、分散液に含まれる数兆本の CNF の平均幅を算出することが可能となる。従ってこの手法により、異なるパルプ化法・CNF 製造法によって得られる CNF の平均幅を算出することで、それぞれの CNF を比較することが可能となる。

3) -6-2 評価方法

以下に測定方法を示す¹⁾。CNF 製造法により得られる CNF 分散液の濃度は異なるため、全ての試料に対し蒸留水を用いて 0.03 % w/v の CNF 水分散液を調製した。正確な濃度調製を行うため、まず 0.1 % w/v の分散液を調製し、その一部を 105 °C、3 時間加熱した。得られるフィルム状の固形分の重量から、分散液の濃度を正確に算出した。この 0.1 % w/v の CNF 分散液に対して、さらに蒸留水を用いて 0.03 % w/v まで希釈した。濃度調製した CNF 分散液に対して、分光光度計（日本分光、V-770TK）を用い 200-900 nm の波長範囲で吸光度測定を行った。測定には石英ガラスセルを用い、UV/Vis バンド幅 2.0 nm、NIR バンド幅 4.0 nm、データ取り込み間隔 1.0 nm、走査速度 400 nm/min の条件で測定を行った。測定後、セルでの凝集・沈殿発生の有無を確認した。得られた吸収スペクトルについて CNF の構成成分による吸収帯の有無を確認し（図 III-2.2.1.3.2.3-22 a）、X 軸を波長（ λ ）、Y 軸を吸光度の対数としたグラフを作成した（図 III-2.2.1.3.2.3-22 b）。このグラフにおいて、上記吸収帯を除いた領域で傾き -3 の直線に沿う範囲のデータを抜き出し、X 軸を λ の -3 乗、Y 軸を吸光度としたグラフを作成した（図 III-2.2.1.3.2.3-22 c）。



図III-2.2.1.3.2.3-22 分光光度計を用いた CNF 幅の測定方法例 (Shimizu et al.¹⁾ (2016) 改

データの近似直線の傾きを a として、用いた CNF 分散液の濃度 c 、水の屈折率 $n = 1.33$ 、アボガドロ数 N 、分散液固有の屈折率増分 dn/dc を用いて

$$\mu = a / \left(\frac{88\pi^3 n c}{15N} \right) \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

の式よりナノファイバーの重量-長さ比 μ を算出した。 dn/dc の値は、Shimizu et al.¹⁾ の実験値により TEMPO 処理 CNF は 0.15、それ以外は 0.16 を使用した。得られた μ から、セルロース結晶格子定数等を用いて導かれた $\mu = 9.85 \times 10^9 \times d^2$ (Shimizu et al. 2016) の式に従い、CNF の幅 d を算出した。

3) -6-3 結果と考察

測定誤差は TEMPO 法 CNF では 1 nm 程度、その他 CNF では 5-10 nm 程度であった。測定中に CNF 凝集・沈殿が発生した試料データについては、測定中に濃度変化が発生し、算出した CNF 幅が実際の平均値を反映していないことが予想される。そのため考察からは除き、グラフでは白抜きとして他と判別できるようにした。

TEMPO 処理法 CNF の幅は 2-4 nm を示した。本手法では CNF 表面にカルボキシ基を導入することにより、CNF がセルロースマイクロファイブリル幅で水中分散可能となるため、今回検討した製造方法の中で最も小さい値を示した。ボール衝突 (BC) 法 CNF の幅は 20-30 nm ほどであり、概ね 20-40 nm である斜向衝突 (OC) 法 CNF よりも比較的幅が小さく、原料間のばらつきも小さい傾向を示した。BC-CNF、OC-CNF においては、概ね KP 法よりもソーダ AQ 法パルプから製造された CNF の方が幅は小さくなったが、熊本スギに関してはソーダ AQ 法 CNF の幅が大きくなった。ヘミセルロースなどパルプに残存する成分が前処理により異なり、CNF の微細化効率に影響を与えた可能性がある。酵素・湿式 (En) 法 CNF は 30-50 nm とやや大きな幅を示したが、電子顕微鏡観察の結果では数 nm ほどの幅にまで微細化されている CNF の存

在が確認されている。従って、En-CNFは幅のばらつきが大きく、幅の大きなCNFに算出した平均値が影響されている可能性がある。木粉グラインダー（Gr）法CNFは測定試料数が少ないが、概ね40 nmほどの値を示した。さらに、TEMPO処理法およびボール衝突法CNFでは観察されなかった測定中の凝集・沈殿発生が、OC・En・Gr法CNFでよく観察された（図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-23）。前者の分散性は後者と比較して良好であるといえる。特に、OC・En法のCNFではソーダAQ法由来に比べてKP法由来のCNFに凝集・沈殿発生が顕著にみられたが、この凝集・沈殿傾向については後述する。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-23 CNF製造方法による凝集・沈降発生の比較
(KP法タケ)、左からBC法、OC法、En法、TEMPO処理法、
(攪拌後5分静置の0.03% w/v水分散液)

原料によるCNFの幅については、CNF製造法間で共通するような特徴的な傾向は確認できなかった。一例として茨城スギの結果を示す（表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-7）。成熟材と未成熟材の相違はあまり明瞭ではなかった。また、ソーダAQ法由来では、BC-CNFの幅は全体的にばらつきが小さかった。OC-CNFの幅は未成熟トドマツ由来CNFが最も小さく、コウヨウザン・ユーカリ由来CNFが最も大きかった。En-CNFの幅はコウヨウザン由来CNFが最も小さく、茨城スギ由来CNFが最も大きかった。

TEMPO-CNFの幅はほぼ一定だが、未成熟シラカンバ由来が最も小さく、成熟の富山スギ由来が最も大きかった（表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-8）。幅の傾向として、酵素・湿式法>WJ法;木粉グラインダー法>TEMPO処理法の順に小さくなり、TEMPO処理法ではマイクロフィブリル1本の単位まで測定できた。また、KP由来とソーダAQ由来で幅が異なる場合が多かったが、比表面積を比較すると、KP由来>ソーダAQ由来の傾向が多く見受けられた。これは、繊維の長さも影響すると考えられる。

KP法では、BC-CNFの幅は未成熟のシラカンバ由来CNFが最も小さく、ユーカリ・タケ由来CNFが最も大きかった。TEMPO-CNFの幅はシラカンバ由来CNFが最も小さく、富山スギ由来CNFが最も大きかった。KP法由来の斜向衝突法CNF、酵素・湿式法CNFは凝集・沈殿発生の試料が多いため、値の比較は難しい。CNFの凝集・沈殿には、CNFの幅や長さの形状、枝分かれなどの表面構造、ヘミセルロースな

ど CNF 表面に付着した他成分による相互作用などの要因が考えられる。特に斜向衝突法 CNF では凝集・沈殿の発生した試料について測定した幅も比較的大きくなっていることから、CNF の微細化が十分ではなく幅が大きくなり、凝集・沈殿も起こりやすくなったと考えられる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-7 茨城スギの各製法による CNF 幅と比表面積

部位	パルプ化	漂白・未漂白	CNF 化	CNF 平均幅 (nm)	比表面積 (BET 法) (m ² /g)
成熟	KP	未漂白	斜向衝突 10 パス	33.2	130
成熟	KP	未漂白	ボール衝突 10 パス	24.4	151
成熟	KP	漂白	酵素・湿式	29.4	154
成熟	KP	漂白	TEMPO 触媒酸化 5 パス	2.6	462
成熟	AQ	未漂白	斜向衝突 10 パス	29.4	180
成熟	AQ	未漂白	ボール衝突 10 パス	19.5	190
成熟	AQ	漂白	酵素・湿式	45.5	148
成熟	AQ	漂白	TEMPO 触媒酸化 5 パス	2.6	435
成熟	グラインダー処理			38.2	64
未成熟	KP	未漂白	斜向衝突 10 パス	34.7	159
未成熟	KP	未漂白	ボール衝突 10 パス	23.9	157
未成熟	KP	漂白	酵素・湿式	38.2	205
未成熟	KP	漂白	TEMPO 触媒酸化 5 パス	3.6	486
未成熟	AQ	未漂白	斜向衝突 10 パス	27.9	195
未成熟	AQ	未漂白	ボール衝突 10 パス	17.7	207
未成熟	AQ	漂白	酵素・湿式	47.7	165
未成熟	AQ	漂白	TEMPO 触媒酸化 5 パス	2.8	433
未成熟	グラインダー処理			39.1	97

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-8 TEMPO 処理法 CNF の幅と比表面積

樹種	部位	パルプ化	CNF 平均幅 (nm)	比表面積 (BET 法) (m ² /g)
茨城スギ	成熟	KP	2.6	462
茨城スギ	成熟	AQ	2.6	435
茨城スギ	未成熟	KP	3.6	486
茨城スギ	未成熟	AQ	2.8	433
富山スギ	成熟	KP	4.3	496
富山スギ	成熟	AQ	4.3	469
富山スギ	未成熟	KP	2.7	477
富山スギ	未成熟	AQ	4.0	473
熊本スギ	成熟	KP	3.1	490
熊本スギ	成熟	AQ	3.9	473
コウヨウザン	未成熟	KP	2.8	496
コウヨウザン	未成熟	AQ	3.4	446
カラマツ	成熟	KP	2.5	541
カラマツ	成熟	AQ	2.9	478
カラマツ	未成熟	KP	2.5	509
カラマツ	未成熟	AQ	3.5	443
トドマツ	成熟	KP	2.8	449
トドマツ	成熟	AQ	2.2	427
トドマツ	未成熟	KP	2.9	440
トドマツ	未成熟	AQ	2.3	397
シラカンバ	成熟	KP	2.2	510
シラカンバ	成熟	AQ	2.9	559
シラカンバ	未成熟	KP	2.8	518
シラカンバ	未成熟	AQ	2.0	486
ユーカリ	チップ (未成熟)	KP	3.5	496
ユーカリ	チップ (未成熟)	AQ	3.2	452
タケ	1 年生	KP	2.5	543
タケ	1 年生	AQ	2.1	540

引用文献

- 1) Shimizu, M. *et al.*, *Macro mol. Rapid Commun.*, 37: 1581 (2016)

3) -7 各 CNF の特性解析 比表面積

3) -7-1 本分析の必要性

2) -6 に記載した通り、木材細胞壁の骨格であるセルロースマイクロフィブリルが CNF の基本であり、グラインダー法や WJ 法により機械処理のみで製造できる CNF は、細くても数本のマイクロフィブリルが集合した状態の幅 15nm 程度までである。CNF (木粉グラインダー CNF も同様) は木材細胞壁を解繊して (ほぐして) 製造される。パルプは木材細胞壁からヘミセルロースやリグニンを除去することで製造

され、幅は 20 μ m 程度である。木材繊維やパルプから CNF を製造する過程では、太い繊維が次第に微細な繊維に変化していく。この変化を評価する方法には、電子顕微鏡による直接的な形状観察や B 型粘度計やレオメーターを用いた粘度評価 (解繊が進行すると粘度が上昇する)、比表面積評価がある。CNF の解繊度合いの評価は、一つの方法のみでは不十分な場合がある。電子顕微鏡観察はサンプルの一部しか観察できず、平均的値を得ることは難しい。粘度評価は目視では明確であるものの、数値として表すためにはサンプル濃度や測定中の CNF の偏りなどにより、再現性が高いデータを得るためには工夫が必要である。比表面積は平均値としてデータが得られるが、含水状態で製造される CNF の乾燥処理が大きく影響する。乾燥を適切に行わないと凝集し、比表面積は過小な値となる。この中で、比表面積は数値で表され解繊度合いを示す値としては直接的であり、サンプル間の比較も明確に行うことができる。



図 III-2.2.1.3.2.3-24 CNF サンプルの臨界点乾燥実施状

され、幅は 20 μ m 程度である。木材繊維やパルプから CNF を製造する過程では、太い繊維が次第に微細な繊維に変化していく。この変化を評価する方法には、電子顕微鏡による直接的な形状観察や B 型粘度計やレオメーターを用いた粘度評価 (解繊が進行すると粘度が上昇する)、比表面積評価がある。CNF の解繊度合いの評価は、一つの方法のみでは不十分な場合がある。電子顕微鏡観察はサンプルの一部しか観察できず、平均的値を得ることは難しい。粘度評価は目視では明確であるものの、数値として表すためにはサンプル濃度や測定中の CNF の偏りなどにより、再現性が高いデータを得るためには工夫が必要である。比表面積は平均値としてデータが得られるが、含水状態で製造される CNF の乾燥処理が大きく影響する。乾燥を適切に行わないと凝集し、比表面積は過小な値となる。この中で、比表面積は数値で表され解繊度合いを示す値としては直接的であり、サンプル間の比較も明確に行うことができる。

3) -7-2 -評価方法

3) -7-2-1 CNF (木粉グラインダー CNF) の乾燥サンプルの調製法

ほとんどの CNF について、調整法はパルプの場合に準じる (2) -6-2-1 参照)。t-ブタノール置換による CNF の乾燥処理は機械処理のみで製造した幅 15nm 程度の CNF まででは対応可能である。しかし、TEMPO 処理等の化学処理を併用して製造した超微細な CNF では不十分な場合もある。その場合には、超臨界二酸化炭素を用いた臨界点乾燥法を用いる必要がある^{1,2)}。この方法では、TEMPO 処理 CNF に希酸を添加し固定した後、水をエタノール置換し、最後に超臨界二酸化炭素で乾燥する。エタノール置換は、50 % \rightarrow 75 % \rightarrow 95 % \rightarrow 100 %エタノール等で段階を追って置換する。最終的な、100 %エタノール (無水エタノール) への置換を完全に行わないと、臨界点乾燥時に、凝集が発生する。エタノールは空気中の水分も吸収するため、無水エタノールとしての利用では注意が必要である。

十分に置換した CNF は臨界点乾燥装置で処理するが、この過程でもエタノールと超臨界二酸化炭素の置換が必要なため、サンプルサイズを大きくすると置換が不十分になる場合がある。臨界点乾燥では処理回数や時間などの装置のプログラム等を適切に設定して実施する必要がある。条件は装置やサンプルに依存する。図 III-2.2.1.3.2.3-24

に、本プロジェクトで実施した TEMPO 処理 CNF サンプルの臨界点乾燥の実施状況を示した（装置例：ライカマイクロシステムズ(株)・Leica EM CPD300）。TEMPO 処理 CNF は比表面積が大きいいため、数十 mg のサンプル重量で比表面積測定が可能である。

3) -7-2-2 乾燥 CNF（木粉グラインダーCNF）の比表面積測定法

比表面積の測定についてはパルプと同じなので、2) -6-2-2 を参照されたい。

3) -7-3 結果と考察

CNF の比表面積は解繊後の水中での CNF の状態を評価する方法であるため、できる限り水中での状態を維持して、凝集させずに乾燥して測定することが重要である。木粉グラインダーCNF の比表面積評価結果は、3) -4 項にまとめた。TEMPO 処理等の化学処理を併用せず機械処理のみで得られる標準的な CNF（木粉グラインダー CNF）の形状を、幅 15nm、長さ $1\mu\text{m}$ 、比重 1.5 とすると理論比表面積は $179\text{ m}^2/\text{g}$ となる。各種木材原料をグラインダー処理した結果、処理回数の増加に従い、比表面積は増大した。オートクレーブ処理併用シラカンバ由来木粉グラインダーCNF の最大比表面積は $179\text{ m}^2/\text{g}$ となり、理論比表面積に達した。

KP 法およびソーダ AQ 法で製造したパルプおよびそれらを原料として WJ 法により製造した CNF、TEMPO 処理を併用した CNF の比表面積について、表 III-2.2.1.3.2.3-10 から 18 に示した。パルプから WJ 法で製造した CNF では、パルプ化はソーダ AQ 法、WJ 法はボール衝突の方が比表面積は高い傾向であった。TEMPO 処理では、WJ 処理 3 回程度から変化が少なくなり、比表面積は、 $400\text{-}550\text{ m}^2/\text{g}$ となった。TEMPO 処理 CNF は、広葉樹と比較して針葉樹由来のものの方が比表面積は小さい傾向であった。

比表面積測定結果は原料の解繊性を示す一つの方法である。WJ 法で CNF を製造した場合、原料のパルプの比表面積が大きい場合は解繊も進行して、得られた CNF の比表面積も大きくなる傾向であった。TEMPO 処理では、針葉樹と比較して広葉樹では、WJ 処理 1 回から 3 回で比表面積の増大が大きく、原料が持っていた組織的な強靱要因が WJ 処理により破壊されて、解繊が進行したと考えられる。

比表面積測定用に調製した乾燥 CNF は、走査型電子顕微鏡観察用等、他の分析評価にも利用できる。また、凍結乾燥処理そのものは高コストで、実材料開発には課題があるが、樹脂複合化等の基盤試験や化学的反応性の評価などでも利用できる。乾燥が不十分な CNF は凝集して比表面積が低下するだけではなく、セルロース分子間に強度な水素結合が形成されて、化学的反応性も低下する³⁾。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-10 各種スギ由来 KP パルプおよび WJ 法により製造した CNF の比表面積 (m²/g)

樹 種	パルプ	斜向衝突法 CNF	ボール衝突法 CNF
茨城スギ・成熟	58	130	151
茨城スギ・未成熟	63	159	157
富山スギ・成熟	44	119	159
富山スギ・未成熟	57	149	179
熊本スギ・成熟	63	128	160

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-11 各種スギ由来ソーダ AQ パルプおよび WJ 法により製造した CNF の比表面積 (m²/g)

樹 種	パルプ	斜向衝突法 CNF	ボール衝突法 CNF
茨城スギ・成熟	52	180	190
茨城スギ・未成熟	63	195	207
富山スギ・成熟	66	159	226
富山スギ・未成熟	49	169	211
熊本スギ・成熟	54	189	209

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-12 針葉樹（スギ以外）由来漂白 KP パルプおよび WJ 法により製造した CNF の比表面積 (m²/g)

樹 種	パルプ	斜向衝突法 CNF	ボール衝突法 CNF
コウヨウザン・未成熟	32	105	165
トドマツ・成熟	15	112	141
トドマツ・未成熟	18	117	143
カラマツ・成熟	20	100	139
カラマツ・未成熟	23	93	135

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-13 針葉樹（スギ以外）由来漂白ソーダ AQ パルプおよび WJ 法により製造した CNF の比表面積 (m²/g)

樹 種	パルプ	斜向衝突法 CNF	ボール衝突法 CNF
コウヨウザン・未成熟	43	135	192
トドマツ・成熟	35	188	214
トドマツ・未成熟	42	182	205
カラマツ・成熟	36	195	205
カラマツ・未成熟	40	187	183

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-14 広葉樹・タケ由来漂白 KP パルプおよび WJ 法により製造した CNF の比表面積 (m²/g)

樹 種	パルプ	斜向衝突法 CNF	ボール衝突法 CNF
シラカンバ・成熟	30	179	205
シラカンバ・未成熟	42	176	210
ユーカリ・未成熟	39	121	163
タケ	18	142	181

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-15 広葉樹・タケ由来漂白ソーダ AQ パルプおよび WJ 法により製造した CNF の比表面積 (m²/g)

樹 種	パルプ	斜向衝突法 CNF	ボール衝突法 CNF
シラカンバ・成熟	36	156	197
シラカンバ・未成熟	37	195	233
ユーカリ・未成熟	18	134	173
タケ	14	113	187

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-16 TEMPO 処理スギ由来パルプから WJ 法により製造した CNF の比表面積 (m²/g)

樹 種	パルプ化法	1 回パス	3 回パス	5 回パス
茨城スギ・成熟	KP	416	468	462
茨城スギ・未成熟	KP	432	492	486
茨城スギ・成熟	ソーダ AQ	421	432	435
茨城スギ・未成熟	ソーダ AQ	438	432	433
富山スギ・成熟	KP	462	490	496
富山スギ・未成熟	KP	476	475	477
富山スギ・成熟	ソーダ AQ	471	459	469
富山スギ・未成熟	ソーダ AQ	470	481	473
熊本スギ・成熟	KP	431	454	490
熊本スギ・成熟	ソーダ AQ	449	476	473

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-17 TEMPO 処理針葉樹由来（スギ以外）パルプから WJ 法により製造した CNF の比表面積 (m²/g)

樹 種	パルプ化法	1 回パス	3 回パス	5 回パス
コウヨウザン・未成熟	KP	463	494	496
コウヨウザン・未成熟	ソーダ AQ	447	444	446
トドマツ・成熟	KP	468	437	449
トドマツ・未成熟	KP	466	470	440
トドマツ・成熟	ソーダ AQ	418	429	427
トドマツ・未成熟	ソーダ AQ	380	392	397
カラマツ・成熟	KP	487	536	541
カラマツ・未成熟	KP	507	498	509
カラマツ・成熟	ソーダ AQ	448	474	478
カラマツ・未成熟	ソーダ AQ	471	479	443

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-18 TEMPO 処理広葉樹・タケ由来パルプから WJ 法により製造した CNF の比表面積 (m²/g)

樹 種	パルプ化法	1 回パス	3 回パス	5 回パス
シラカンバ・成熟	KP	390	521	510
シラカンバ・未成熟	KP	463	510	518
シラカンバ・成熟	ソーダ AQ	381	549	559
シラカンバ・未成熟	ソーダ AQ	429	499	486
ユーカリ	KP	402	490	496
ユーカリ	ソーダ AQ	447	464	452
タケ	KP	412	523	543
タケ	ソーダ AQ	457	543	541

引用文献

- 1) T. Saito *et. al.*, “Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials”, *Soft Matter*, 7(19) , 8804 (2011) .
- 2) Y. Kobayashi *et. al.*, “Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators”, *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 10394 (2014) .
- 3) Y. Saito *et. al.*, “Influence of drying process on reactivity of cellulose and Xylan in acetylation of willow (*Salix schwerinii* E. L. Wolf) kraft pulp monitored by HSQC-NMR spectroscopy”, *Cellulose*, 25(11) , 6319 (2018) .

3) -8 各 CNF の特性解析 レオロジー特性

3) -8-1 本分析の必要性

一般に、CNF は水分散液として調製された後、各種成形加工プロセスを経て CNF 製品が調製される。従って、高性能な CNF 製品を製造するためには、分散液のレオロジー特性（流動下における変形挙動）を理解し制御することが重要である。本項では、代表的なレオロジー特性である「粘度」と「粘弾性」を評価し、CNF の原料・製法がレオロジー特性に及ぼす影響について検討した。

3) -8-2 評価方法

3) -8-2-1 試料

出発物質として、茨城スギ（IB）、富山ボカスギ（BK）、ユーカリ（EU）、カラマツ（KR）、コウヨウザン（KY）、シラカンバ（SK）、トドマツ（TD）、タケ（MT）の成熟材（M）または未成熟材（J）を用いた（但し EU・MT は M/J の区別なし）。以上の出発物質から、異なるパルプ化法（ソーダアントラキノン法：AQ、クラフト法：KP）によりそれぞれパルプを調製し、さらに異なる CNF 化法（斜向衝突法：OC、ボール衝突法：BC、酵素・湿式法：En、TEMPO 処理法：TEMPO）により、各種 CNF を調製した。TEMPO-CNF 分散液は 1%、その他の CNF 分散液は 0.5% に調製し、レオロジー測定に供した。

3) -8-2-2 測定装置

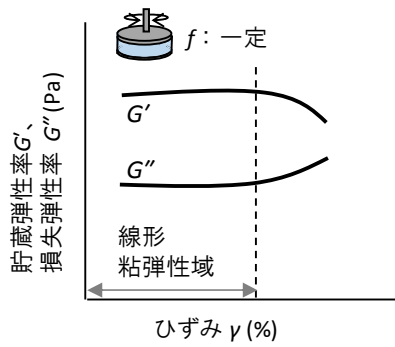
レオロジー測定は、レオメーター（HAAKE MARS I、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社）を用いて、室温下（25°C）で行った。測定治具は、コーンプレート型（直径 60 mm、角度 1°）または鋸刃状プレート型（直径 35 mm）を用いた。

3) -8-2-3 動的粘弾性測定

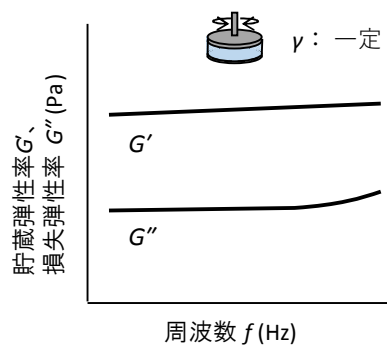
サンプルに微小なひずみを周期的に与え、貯蔵弾性率 G' （弾性成分）、および損失弾性率 G'' （粘性成分）を測定した。はじめに「ひずみ分散測定」により、線形領域のひずみ範囲を確認し、次の「周波数分散測定」で線形粘弾性を評価した。¹⁾

ひずみ分散測定では、一定の周波数 f (1 Hz) でひずみ γ (0.01-10%) を対数的に増加させ、 G' および G'' を測定し、線形粘弾性域を確認した。図 III-2.2.1.3.2.3-25 に CNF 分散液のひずみ分散測定の例を示す。 G' および G'' が γ に依存しない領域が、線形粘弾性域に相当する。次に行う周波数分散測定では、この範囲内で可能な限り小さな γ を設定し、測定を行った。

周波数分散測定では、線形域内の γ を与え、異なる f (1~0.01 Hz) で G' および G'' を測定した（図 III-2.2.1.3.2.3-26）。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-25 CNF 分散液のひずみ分散測定例¹⁾



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-26 CNF 分散液の周波数分散測定例¹⁾

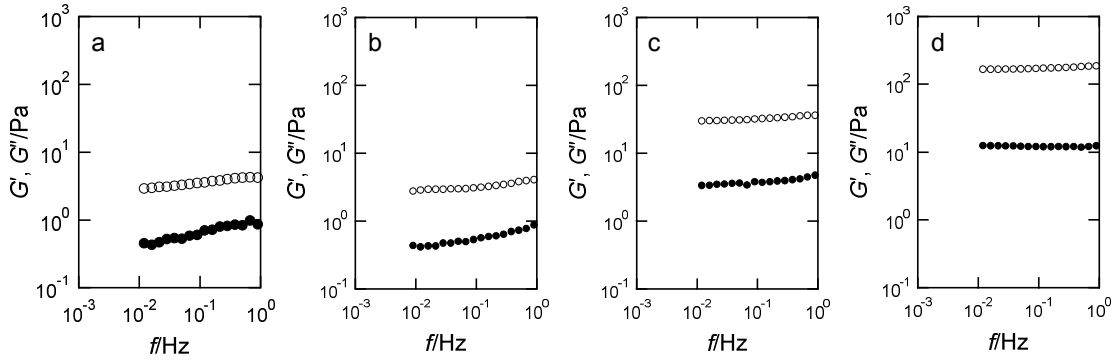
3) -8-2-4 粘度測定

サンプルに一方向の流動を与え、流動の速度（せん断速度 $\dot{\gamma}$ ）を $1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 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である。

3) -8-3 結果と考察

3) -8-3-1 CNF 分散液の粘弾性特性

代表的な測定例として、図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-27 にトドマツ（成熟、漂白 KP）から OC、BC、TEMPO、En により調製した CNF の粘弾性の測定結果を示す。OC および BC については 10 パス処理したもの、TEMPO については 5 パス処理したものを示す。いずれのサンプルも、周波数によらず G' は G'' よりも大きく、ほぼ一定の弾性率（平衡弾性率 G_p' ）を示した。従って、測定した濃度では、CNF 分散液はゲル状の弾性的な性質を示すことが明らかになった。他のサンプルについても、樹種や部位、パス回数によらず、ほぼ同じ傾向を示した。このようなゲル状サンプルの場合、ある一定の周波数において G_p' を比較することで、サンプルの堅さの度合を比較することができる。そこで次に、 0.1 Hz における G_p' を比較することで、樹種・部位・パルプ化・CNF 化法の違いが粘弾性に及ぼす影響を検討した。



図III-2.2.1.3.2.3-27 トドマツ成熟材漂白 KP より調製した CNF の動的粘弾性特性
 (○ : G' 、● : G'')。(a) OC · 10パス · 0.5% (b) BC · 10パス · 0.5% (c)
 En · 0.5% (d) TEMPO · 1%

表III-2.2.1.3.2.3-19 に、OC/BC/TEMPO/En により調製した各種 CNF の 0.1 Hz における G_p' を示す（但し漂白パルプより調製した CNF に限る）。衝突の違い（OC/BC）が G_p' に及ぼす影響はほとんど見られなかった。En-CNF は、広葉樹やタケ（EU · SK · MT）由来については衝突法よりも有意に大きな G_p' を示したものの、針葉樹由来の場合は衝突法と大きな差が見られなかった。さらに、広葉樹・タケ由来の En-CNF（特に KP）は、針葉樹由来の En-CNF よりも数倍高い G_p' を示した。これは酵素処理の際に、広葉樹・タケの方が針葉樹よりもセルロースが分解されにくかったためと考えられる。中性糖分析の結果によると、広葉樹・タケではキシランがマンナンよりも多いのに対し、針葉樹ではマンナンの方が多。従って、ヘミセルロース中の中性糖の違いが、酵素処理によるセルロースの分解のしやすさに影響したと考えられる。

パルプ化法の違いが G_p' に及ぼす影響は、特に TEMPO-CNF で明確に見られた。ほとんどのサンプルで、KP の方が AQ よりも高い G_p' を示した。これは、AQ の方が KP よりも厳しいアルカリ性条件下で反応が進み、CNF の原料となるパルプがより低分子化したためだと考えられる。一方、部位の違いが G_p' に及ぼす影響は、ほとんど見られなかった。従って、CNF の動的粘弾性は、主にパルプ化法や CNF 化法の違いに大きな影響を受けると考えられる。

3) -8-3-2 粘度

代表的な測定例として、図III-2.2.1.3.2.3-28 にトドマツ（成熟、漂白 KP）から OC、BC、TEMPO、En により調製した CNF の粘度の測定結果を示す。全てのサンプルで、 $\dot{\gamma}$ が上がるに従って η が低くなる「シアニング」の挙動が見られた。これは、 $\dot{\gamma}$ が上がるに従って CNF が流れの方向へと次第に配向し、流れに対する摩擦が低くなったことを示す。図III-2.2.1.3.2.3-28 c (En-CNF) では、 10 s^{-1} 付近で η がわずかに上昇した後に再び減少した。これは、せん断流動下で CNF 中に絡み合いが形成されたためだと考えられる。このような挙動は、既報でも報告されている。²⁾ En だけでなく、BC/OC や TEMPO でパス回数の少ないものなど、あまり解繊の進んでいないサンプルについては、類似の挙動が見られた。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-19 各種 CNF（漂白パルプより調製）の 0.1 Hz における平衡弾性率 Gp' 。

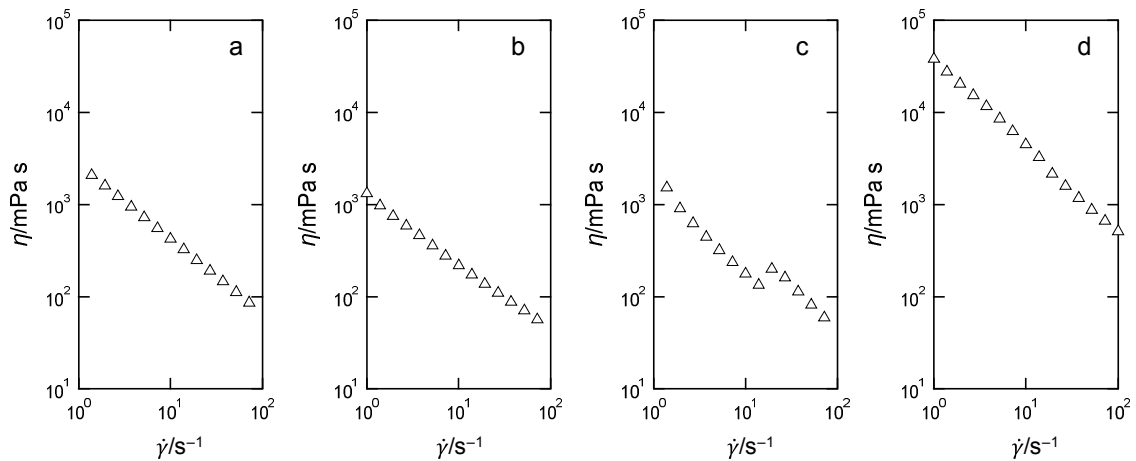
サンプル ID	Gp' (Pa)			
	OC-10p (0.5%)	BC-10p (0.5%)	En (0.5%)	TEMPO-5p (1%)
EU-BAQ	4.05	5.82	15.76	303.84
EU-BKP	5.91	5.69	48.73	213.67
KM-M-BAQ	4.97	1.43	1.92	24.87
KM-M-BKP	6.57	5.47	1.76	161.45
KR-J-BAQ	2.33	1.55	5.62	
KR-J-BKP	4.69	3.09	17.92	155.18
KR-M-BAQ	2.5	2.65	5.22	46.11
KR-M-BKP	4.58	3.19		162.81
KY-J-BAQ	1.1	1.91	1.59	6.56
KY-J-BKP	8.76	5.19	10.20	90.22
MT-BAQ	11.38	7.67	71.99	120.99
MT-BKP	5.09	5.22	103.88	177.62
SK-J-BAQ	3.63	1.69	18.11	259.69
SK-J-BKP	3.25	2.85	60.75	273.95
SK-M-BAQ	7.39	3.33	11.14	399.84
SK-M-BKP		3.7	50.39	301.48
TD-J-BAQ	2.09	1.66	3.79	33.26
TD-J-BKP	3.02	6.51	8.23	142.85
TD-M-BAQ	1.06	4.47	1.37	78.08
TD-M-BKP	3.6	3.17	32.52	172.35
BK-J-BAQ			1.40	5.71
BK-J-BKP			3.45	82.92
BK-M-BAQ			1.64	10.31
BK-M-BKP			4.05	52.41
IB-J-BAQ			0.52	8.74
IB-J-BKP			5.98	62.86
IB-M-BAQ			1.11	11.77
IB-M-BKP			9.35	48.16

注： 斜線部はサンプルなし、空欄部は測定不能。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-20 各種 CNF（漂白パルプより調製）の 100 s^{-1} におけるせん断粘度 η 。

サンプル ID	η (mPa s)			
	OC-10p (0.5 %)	BC-10p (0.5 %)	En (0.5 %)	TEMPO-5p (1 %)
EU-BAQ	49.46	39.25	44.34	1182.56
EU-BKP	39.10	24.14	175.95	664.04
KM-M-BAQ	37.08	19.27	6.84	266.51
KM-M-BKP	75.51	40.66	6.90	268.80
KR-J-BAQ	29.47	18.62	16.80	42.63
KR-J-BKP	45.74	33.25	35.12	783.99
KR-M-BAQ	29.08	26.06	16.54	472.61
KR-M-BKP	48.24	32.19		731.84
KY-J-BAQ	24.41	17.88	7.42	146.25
KY-J-BKP	72.24	35.25	30.12	500.75
MT-BAQ	94.43	66.62	170.63	442.70
MT-BKP	40.27	41.59	193.79	644.14
SK-J-BAQ	32.90	25.35	80.27	526.05
SK-J-BKP	40.89	28.14	165.33	567.74
SK-M-BAQ	26.25	22.89	25.88	666.14
SK-M-BKP	54.65	25.92	90.70	497.40
TD-J-BAQ	27.22	16.95	12.37	274.75
TD-J-BKP	38.35	35.39	20.15	818.65
TD-M-BAQ	28.13	16.71	8.01	440.23
TD-M-BKP	66.57	44.92	43.35	509.38
BK-J-BAQ			6.72	150.52
BK-J-BKP			12.35	643.98
BK-M-BAQ				137.98
BK-M-BKP			10.98	300.47
IB-J-BAQ			4.97	115.34
IB-J-BKP			10.97	562.75
IB-M-BAQ			6.35	123.92
IB-M-BKP			14.18	575.40

注：斜線部はサンプルなし、空欄部は測定不能。



図III-2.2.1.3.2.3-28 TD-M-BKPより各製法により調製したCNFのせん断粘度。

(a) OC · 10パス · 0.5% (b) BC · 10パス · 0.5% (c) En · 0.5% (d) TEMPO · 5パス · 1%

表III-2.2.1.3.2.3-20に、OC/BC/TEMPO/Enにより調製した各種CNFの 100 s^{-1} におけるせん断粘度 η を示す。OCにより調製したCNFは、BCにより調製したCNFよりもわずかに高い η を示した。広葉樹やタケ(EU · SK · MT)由来のEn-CNFは、動的粘弾性の結果と同様に、針葉樹由来のEn-CNFよりも高い η を示した。

パルプ化法や部位の違いが粘度に及ぼす影響については、動的粘弾性の結果と同様であった。すなわち、部位の影響はほとんど見られなかったのに対し、パルプ化法の影響は有意であり、概してKP由来CNFの方がAQよりも高い η を示した。この結果は、パルプ粘度の結果とよく一致していた。

引用文献

- 1) 田仲玲奈 : *Cellulose Communications*, 26, 80 (2019)
- 2) Naderi *et al.* *Cellulose*, 21, 1561 (2014)

3) -9 各 CNF の特性解析 CNF 沈降特性

3) -9-1 本分析の必要性

木材組織を解繊して、CNF の基本単位である幅 3 nm 程度のセルロースマイクロフィブリルまで解きほぐすには、TEMPO 処理のような化学的方法によりイオン性官能基を導入することが必要である。イオン性官能基を導入により軽微な機械処理で繊維幅が均質な CNF が得られる。一方、グラインダー法や WJ 法のような機械処理のみで CNF を製造する方法では、木粉やパルプを段階的に解きほぐし、太い繊維が次第に微細な繊維に変化していく。また、同じ機械処理を施した場合でも、原料の樹種やパルプ化の方法によって、ほぐれやすさが異なるため、様々な繊維幅や繊維形状を持った CNF が得られる。このようなバラエティに富む CNF の直接的な形態評価方法には、電子顕微鏡観察や原子間力顕微鏡観察があるが、局所的な分析ととられる場合があるので、これら観察方法を補完する間接的評価法として、CNF の比表面積測定や CNF 分散液を対象とした光散乱法や粘度測定などの分析方法がある。CNF は微細かつ様々な形状を持つため、複数の測定方法で、総合的に評価する必要がある。ここでは CNF 分散液の安定性や沈降特性から CNF の繊維幅や繊維形状を評価する手法について解説する。

水中に分散した物質のサイズ評価方法としては、レーザー回折式粒度分布測定がよく知られている。この方法は、粒子のサイズに依存して光が回折・散乱する現象を利用して評価している。mm 単位から数十 nm まで、連続して一括で測定できる。動的光散乱法は、粒子のサイズの違いによるブラウン運動の違いをレーザーで計測している。主にナノ領域の粒子（ブラウン運動する粒子）の計測で用いられる。どちらも、CNF を乾燥させることなく、濃度の調整のみで測定可能なことから、利用例が多い。しかし、ファイバー状物質は、原理的な問題（測定対象は球形粒子）で、幅も長さも正確に計測することが難しい。しかし、特にレーザー回折式粒度分布測定は簡便かつ短時間で実施可能なため、機械的解繊過程において太い繊維が次第に微細な繊維に変化していく状況のモニタリングや品質管理として用いられている。ただし、多くの場合、得られた数値は、CNF の幅も長さも示してはいないが、均質化すると粒度分布の幅は狭まり、数値（粒度）は一定になる傾向を示す。

粒子サイズの評価方法として、上記とは全く異なる原理の測定方法として、沈降速度計測がある。媒体中において球形粒子は、ストークスの式¹⁾（図 III-2.2.1.3.2.3-29）に従って沈降する。つまり、沈降速度から粒子サイズを求めることができる。この方法

ストークスの式(Stokes' law)

小さな粒子が流体中に沈降する際の終端速度を求める計算式

下向き之力(重力) vs 上向き之力(抵抗力)

…最終的に重力と抵抗力が釣り合った状態で沈降

$$V = \frac{g(\rho - \rho_0)d^2}{18\eta}$$

V = 粒子の沈降速度
ρ = 粒子の密度, ρ₀=水の密度
d = 粒子の直径
g = 重力加速度
η = 水の粘度

※水系で例示

図 III-2.2.1.3.2.3-29 ストークスの式

も、サンプルを乾燥させることなく、濃度調整のみで測定できる。CNF は密度が 1.5g/cm³ であり²⁾、水より重たいため、沈降するはずである。しかし、多くの場合、高濃度（1wt %程度以上）では、CNF 間の相互作用などで沈降しない。また、

TEMPO 処理等による超微細な CNF は、水との相互作用が強いため低濃度化しても沈降しない。そのため、沈降速度が測定可能な CNF 系は限定される。さらに、この方法も、対象は球形粒子であり、レーザー回折式粒度分布測定と同様に、CNF の幅や長さを直接的に求めることができない。

これまでに、CNF の形状特性と沈降挙動の解析から、繊維幅との相関が高いことが明らかになっている³⁾。さらに、比表面積測定結果と沈降特性が相関しない CNF 系（比表面積が同程度でも沈降速度が異なる）も存在していることも明らかになっている^{4,5)}。本プロジェクトにおいても、製造した CNF や木粉グラインダー CNF の特性評価として、高分解能走査型電子顕微鏡による形状評価や比表面積測定とともに、沈降特性評価（分散性評価）を実施した。

沈降特性評価は、工業的には、製品の粒度評価の他、保存時の分散安定性や乳化物（エマルジョン）の安定（分離や凝集）度合いの評価でも用いられている。

3) -9-2 評価方法

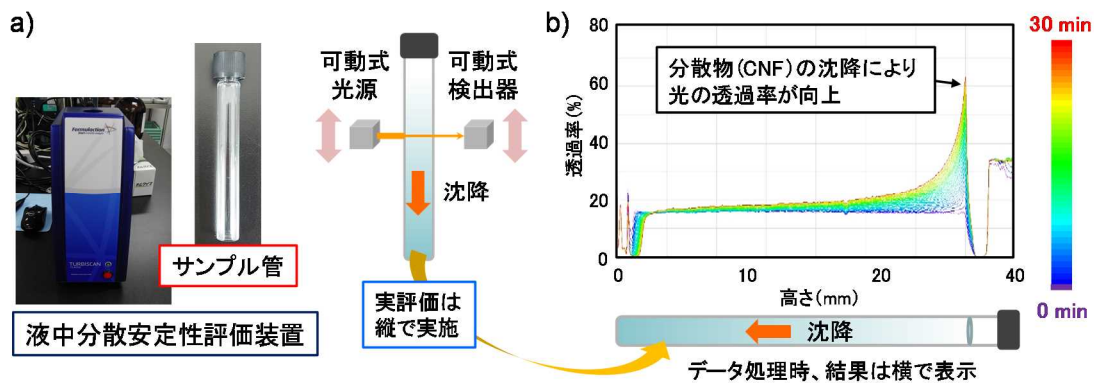
3) -9-2-1 CNF 分散液の調製

木粉やパルプを原料として、グラインダー法や WJ 法などの機械処理で CNF を製造する過程では、繰り返し処理により、一定のサイズ以下になると、CNF 間のネットワーク構造の形成などにより高い粘性を示すようになる。そのため、濃度が 1wt %程度以上では、CNF 分散液の沈降挙動を評価することが困難になる。そのため、CNF 分散液の沈降特性の評価では、濃度設定が重要になる。本プロジェクトでは、CNF 濃度を 0.1 wt %に調製して評価を行った。CNF 分散液は希釈の際、目的濃度になるように単純に水で希釈しただけでは均質に分散しないことが多い。そこで、測定試料を 0.1 wt %濃度に希釈した後、超音波処理により均質に分散させた。ただし、ホモジナイザータイプ（ロッドタイプ）の超音波処理では過度の処理となり、対象の CNF の繊維幅や繊維形状に影響を与える恐れがあるため、超音波洗浄器を用いた軽微な処理を 10 分間施すことで、CNF 分散液を調製した。

3) -9-2-2 CNF 分散液の沈降特性の評価

CNF 分散液の評価は、液中分散安定性評価装置（Formulation 社、Turbiscan MA2000）を用いて評価した（図 III-2.2.1.3.2.3-30 a）。本装置は、サンプルを入れたサンプル管の側面を、上下に可動する光源（近赤外光： $\lambda = 850 \text{ nm}$ ）と検出器を備えたスキャン部分で連続的に解析する装置である。サンプル管の上下方向の各部分での透過光・後方散乱光を連続的に測定することで、分散物の沈降による光透過率の変化情報を得ることができる。すなわち、測定初期は、均一な分散物（CNF）により、サンプル管全体の光透過率は低いが、沈降が起こるとサンプル管上部の CNF 濃度は低下し、それに伴い、光透過率は向上する。この変化を経時的に測定することで、CNF の沈降特性を解析することができる。図 III-2.2.1.3.2.3-30 に示した評価結果のグラフは、参考としてパルプを原料としてグラインダー法で製造したモデル系 CNF の沈降挙動である。グラフの横軸は CNF 分散液の入ったサンプル管の底面からの距離（高さ）を示し、縦軸は光透過率を示す（図 III-2.2.1.3.2.3-30 b のグラフは、データ処理を容易に

するため、縦方向で得られた結果を便宜的に横方向で示している)。色の異なる複数の波形パターンは測定開始から一定時間毎のサンプル管全体の光透過率を示している。図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-30 b では、1 分間隔で 30 分間測定した結果で、時間経過とともに液面付近（横軸 35 mm 付近）の光透過率が増加し、CNF が徐々に沈降していく過程を表している。測定した波形パターンは CNF の繊維幅や繊維形状によって変化するため、本装置を用いることで、CNF 分散液の沈降特性から CNF の形状に関する情報を得ることができる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-30 液中分散安定性評価装置および測定結果例

本プロジェクトでは、0.1 wt %濃度に調整した CNF 分散液を、1 分間隔で 30 分間、または 30 分間隔で 20 時間測定することで評価した。解繊初期（グラインダー法では、処理回数が少ない 1~3 回処理）では、解繊物のサイズが大きく、比較的速く沈降するため、1 分間隔で 30 分間測定とした。解繊度合いが高い（グラインダー処理 10 回等）場合は、30 分間ではほとんど沈降せず、沈降挙動の追跡が不十分なため、WJ 法など他の方法で製造した微細な CNF では、30 分間隔で 20 時間の条件で測定を行った。

3) -9-3 結果と考察

3) -9-3-1 木粉グラインダー CNF の沈降特性

本プロジェクトでは、樹種やパルプ化法が異なる原料を用い、機械処理方法としてグラインダー法、WJ 法、酵素・湿式法により作製した CNF の、分散性・沈降性評価を実施した。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-31 に産地の異なる 2 種類のスギを原料とし、グラインダー法で製造した CNF 分散液の測定結果を示した。富山スギ成熟、茨城スギ成熟ともにグラインダー処理の回数の増加にともない沈降速度は遅くなった。1 回処理では、波形パターンは、測定時間とともにサンプル管全体で大きく変化（光透過率の上昇）した（全体的に早期に沈降）。処理回数が増えるに従って、沈降速度は遅くなり、3 回処理、5 回処理では、サンプル管上部（液面付近）の光透過率は上昇したものの、サンプル管下部の変化は小さくなった。10 回処理では、ほとんど光透過率の変化が見られなくなった（計測時間内では、ほとんど沈降していない）。これらの結果は、解繊処理に

より、CNF は微細化したことを示している。さらに、沈降特性を詳細に評価すると、特に 1 回処理と 3 回処理では、波形パターンに違いがあった。富山スギ成熟では、指数関数的な滑らかなパターンを示しているのに対し、茨城スギ成熟では、一部に階段形状が見られた。

物質の沈降は、サイズが大きくなるほど速く、小さくなると遅くなる。サイズが異なる成分の混合物測定のプロセスでは、沈降により分級が起きる。結果として各成分の沈降パターンがオーバーラップしたパターンとなる。CNF 製造過程では、球形粒子の生成は考えにくいいため、形状が比較的大きく異なる CNF（部分的にナノ化した成分など）が生成することが予測されるが、茨城スギ成熟由来 CNF では、グラインダー処理の初期では、階段状パターンから、形状の異なる複数の成分が存在していると考えられる。沈降パターンから考察すると、富山スギ成熟では、解繊が効果的に進行して、沈降パターンはスムーズとなったが、茨城スギ成熟では、グラインダー処理初期段階では、未解繊成分が比較的多く残存し、解繊が進行しにくい樹種であると考えられる。その他の要因としては、セルロース繊維の粗さや比表面積に関わる構造的特徴、親水性や疎水性に関わる化学的特徴も影響すると考えられている^{6,7)}。

富山スギ成熟、茨城スギ成熟ともにグラインダー処理 10 回で得られた CNF は、30 分間ではほとんど沈降しない。そこで、測定時間を 20 時間に延長して評価した結果を図 III-2.2.1.3.2.3-32 に示した。ここでは富山スギ成熟、茨城スギ成熟に加え、ユーカリとタケを同一条件でグラインダー処理して得られた木粉グラインダー CNF 分散液の結果も合わせて示した。測定時間を 20 時間に延長することで、いずれも沈降性を示す波形パターンとなったが、ここでも富山スギ成熟が指数関数的な滑らかな曲線パターンを示したのに対し、茨城スギ成熟には階段状のパターンが複数見られる結果となった。さらに、ユーカリには、より多くの階段状の波形が見られ、タケではサンプル管の全体で光透過率が増加していく結果となった。これは、木材原料種によって解繊性が大きく異なり、同じグラインダー処理でも、得られる CNF の繊維幅や繊維形状に違いが生じていることを示している。他の分析データとの相関を調べるため、図 III-2.2.1.3.2.3-33 に各木材原料から調製した木粉グラインダー CNF の比表面積と高分解能走査型電子顕微鏡による観察結果を示した。沈降特性評価において、指数関数的な滑らかな曲線パターンを示した富山スギ成熟の比表面積が $134 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し、階段状の波形パターンが見られた茨城スギ成熟の比表面積は $63 \text{ m}^2/\text{g}$ と半分以下の値であった。さらに、より多くの階段状の波形が見られたユーカリの比表面積は $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全体的に光透過率が増加したタケの表面積は $39 \text{ m}^2/\text{g}$ と、波形パターンが滑らかでないサンプルほど、低い比表面積を示す傾向であった。比表面積は、測定したサンプル全体の平均値であるため、比表面積が低い系では、未解繊成分が多いと考えられる。

富山スギ成熟由来木粉グラインダー-CNF 茨城スギ成熟由来木粉グラインダー-CNF

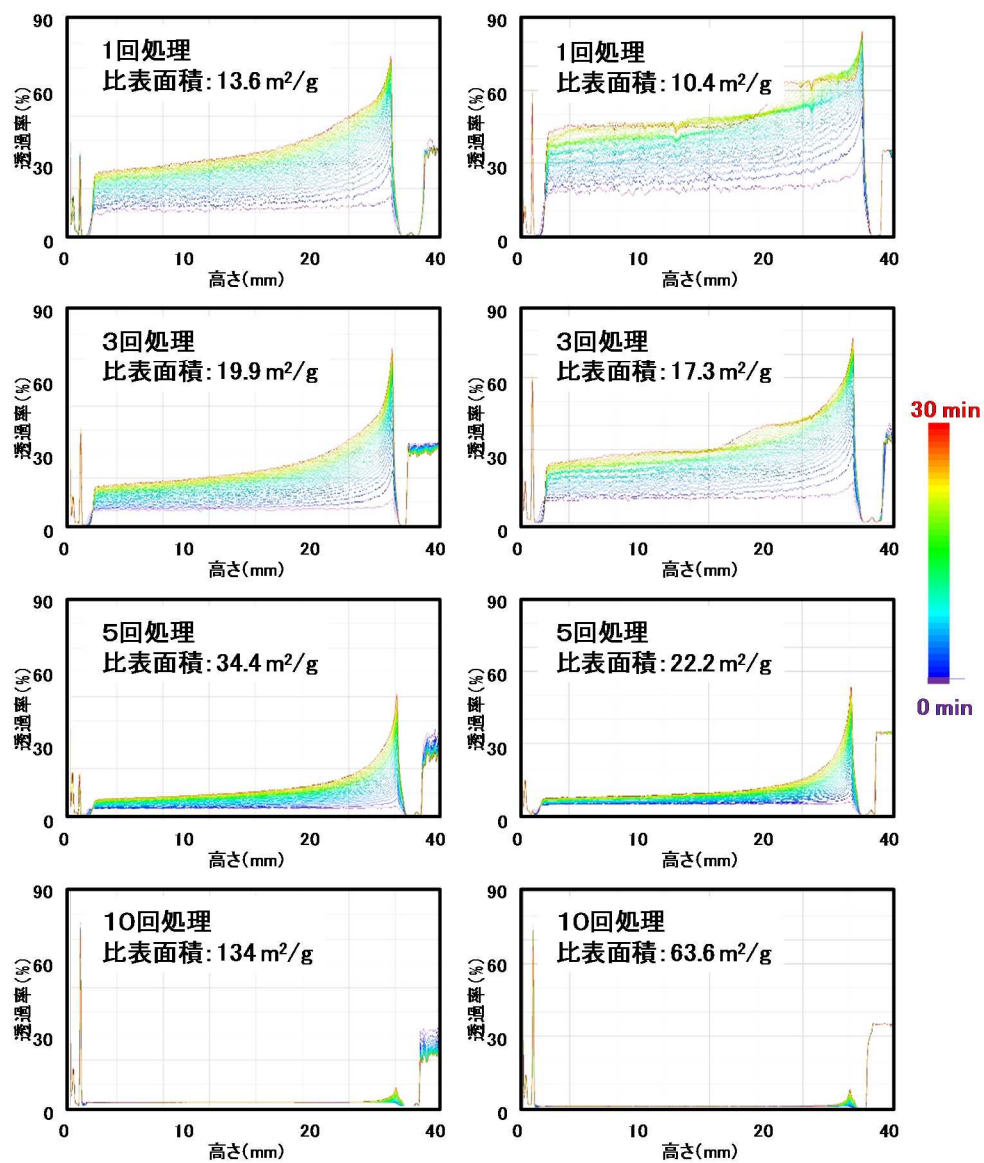
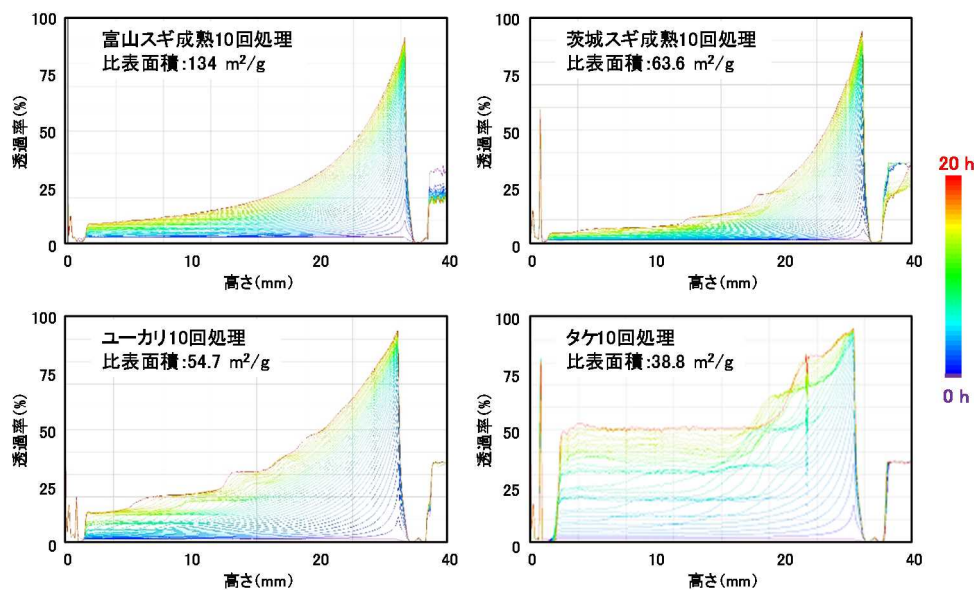
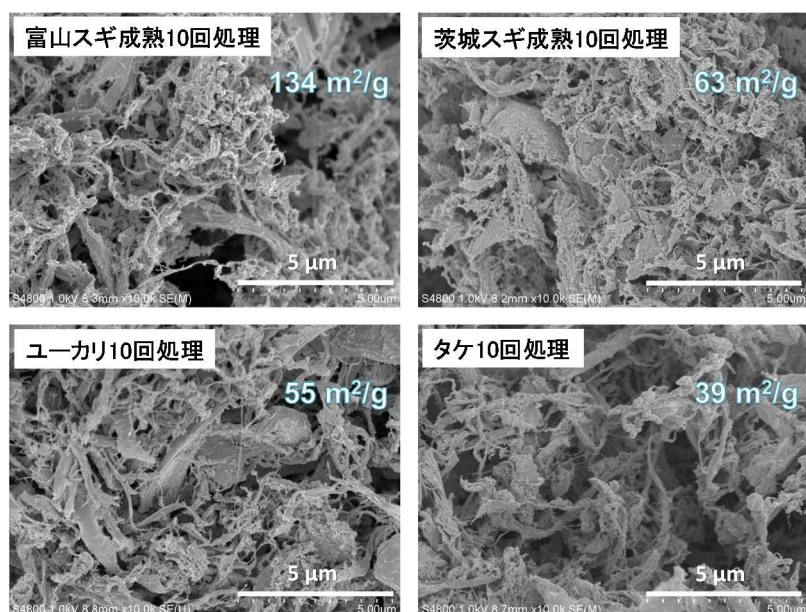


図 III-2.2.1.3.2.3-31 木粉グラインダー-CNF 分散液の分散安定性 (30 分間測定)



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-32 木粉グラインダー-CNF分散液の分散安定性（20時間測定）

また、高分解能走査型電子顕微鏡により、これらのサンプルを観察すると、いずれのサンプルからも数十 nm の CNF からサブミクロン、数 μm の未解繊の繊維が観察された（図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-40）。顕微鏡観察は CNF の繊維幅や繊維形状を直接的に捉えることができる点で有用であるが、局所的な観察となるため、CNF 形態の分布を評価することは難しい。

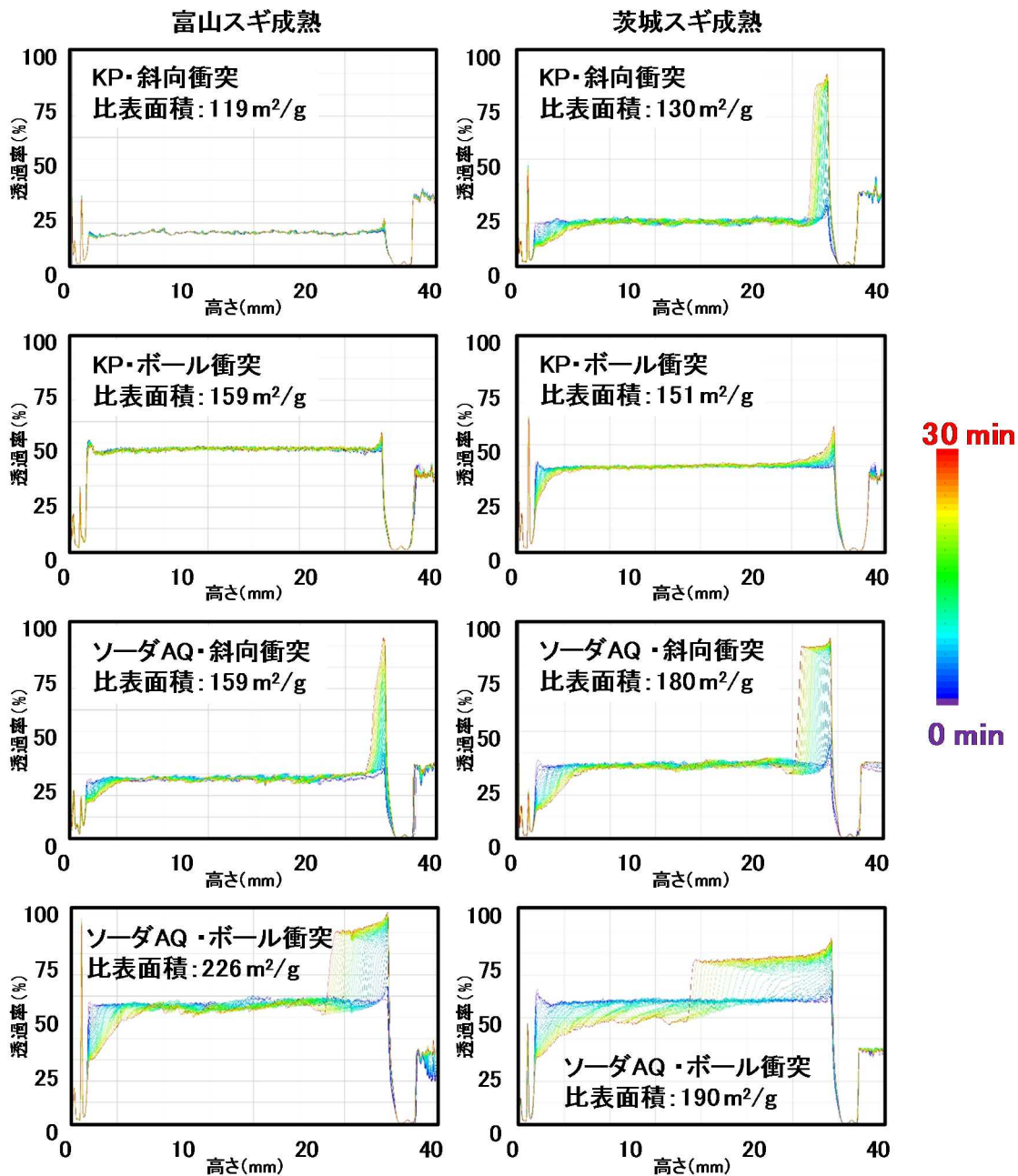


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-33 木粉グラインダー-CNF の高分解能走査型電子顕微鏡像と

一方、沈降特性評価における階段状の波形パターンの出現は、沈降特性が異なる CNF（形状が異なる CNF）が混在していることを示し、その分布傾向にサンプル間で違いがあることがわかった。つまり、沈降特性評価により、原料樹種によって、木粉グラインダー CNF の特性が異なることが明らかとなった。

3) -9-3-2 WJ 法による CNF の沈降特性

次に、富山スギ成熟、茨城スギ成熟を KP 法とソーダ AQ 法でパルプ化した原料を用いて WJ 法および酵素・湿式法で製造した CNF 分散液の測定結果を図 III-2.2.1.3.2.3-34 と図 III-2.2.1.3.2.3-35 にそれぞれ示した



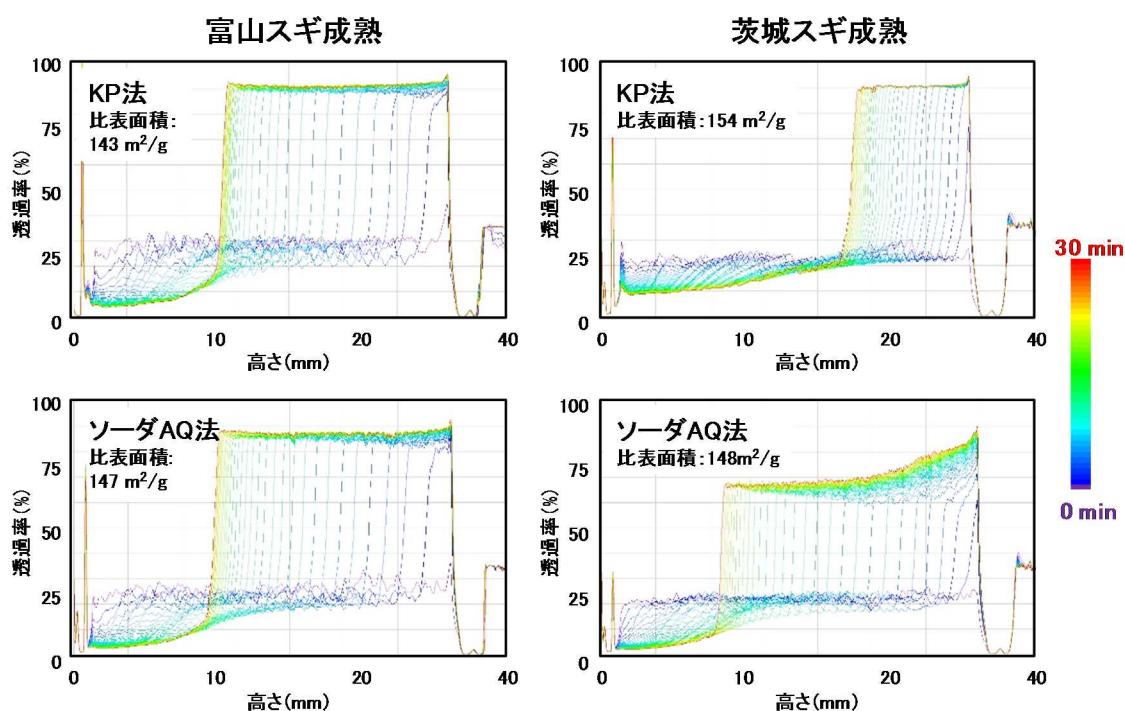
図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-34 WJ法によるCNF分散液の沈降特性（30分間測定）

パルプ化することで木材は解繊されやすくなるため、これら CNF の比表面積は大きくなり、いずれも $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上となった。十分に解繊された CNF 分散液は濃度が $1 \text{ wt} \%$ 以上では粘度が高いため沈降しないものが多いが、 $0.1 \text{ wt} \%$ 濃度に調整することで、多くのサンプルが沈降挙動を示した。その波形パターンは木粉グラインダー CNF とは明らかに異なり、液面付近の光透過率の増加が際立ち、時間経過と共に大きく沈降するサンプルも見られた。また、測定開始時のサンプル管全体の光透過率は、木粉グラインダー CNF では、ほぼゼロであったが、これら CNF では比較的高く ($20\text{-}50 \%$)、微細化により光の散乱が抑制され、透明に近づいていることがわかつ

た。

3) -9-3-3 酵素・湿式法による CNF の沈降特性

セルロースには本質的に水素結合に基づく強い分子間相互作用が生じるため、パルプ化によりセルロース以外の成分を取り除くと、イオンの物質が表面から無くなり CNF は凝集しやすくなる⁸⁾。それぞれの沈降特性を比較すると、酵素・湿式法で製造した CNF の沈降が目立つ結果となった。これは、他の分析から、CNF の幅が 3 – 100 nm と分布が広く、CNF が針状のセルロースナノクリスタル状の部分と長くクモの巣状になっている部分があることが判明しており、形状が大きくて水を抱え込むことができず、沈降した部分があることがわかる。そのため、沈降パターンは、他の CNF とは大きく異なっている。WJ 法で製造した CNF の沈降特性と比較すると、富山スギ成熟、茨城スギ成熟ともに KP 法が高い分散安定性を示し、CNF 間のネットワーク形成により沈降が抑制されていることを示す結果となった。一方、ソーダ AQ 法かつボール衝突で製造した CNF は明らかな沈降を示し、繊維長が短くなって絡まりやすくなり、沈降しやすい CNF の特性が示されたと考えられる。

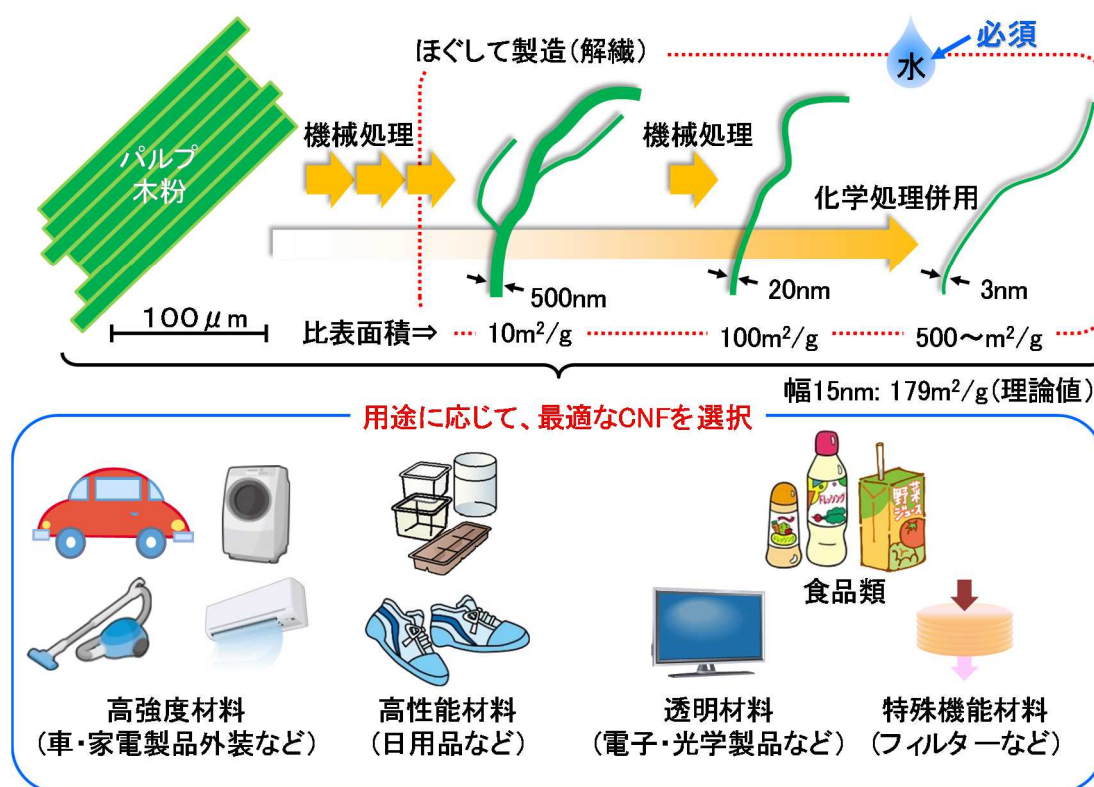


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-35 酵素・湿式法による CNF 分散液の沈降特性 (30 分間測定)

以上のように CNF の沈降特性評価は、比表面積測定による平均的解繊性評価や電子顕微鏡による形状評価だけで議論できない、CNF 独特の特性を反映した結果が得られると考えられる。CNF の特性評価では、全てが同一形状 (1 本のファイバー)・同一サイズ CNF で議論される場合が多いが、その製造プロセスを考えると、太い繊維から部分的にナノ化していき、最終的に、幅 15nm 程度の CNF (機械解繊のみの場合)

になるため、その中間的な形状の CNF も存在するはずである。

CNF を用いた材料・製品開発では、すべてに対応することができる、ある特定の形状の万能の CNF が存在することはない。用途によって、必要とされる CNF の特性は異なるはずである（図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-36）。CNF を使いこなすためには、CNF の特性を把握し、その特性を最大限発揮させる技術開発が重要と考えられる。そのために、比表面積評価、電子顕微鏡等による直接的な形状評価、結晶性評価、粘弾性（レオロジー）評価、そして本項で示した沈降特性評価などを組み合わせて、評価・解析を行うことが重要である。今後、さらに様々な分析方法と組み合わせて特性評価を進めることで、CNF の利活用性を向上し、新たな製品開発につながることを期待される。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-36 CNF の特性と用途展開

引用文献

- 1) G. G. Stokes, "On the effect of internal friction of fluids on the motion of pendulums", *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, 9, part 2, 8 (1851) .
- 2) Chemical book・データベース
- 3) A. Kumagai *et. al.*, "Properties of natural rubber reinforced with cellulose nanofibers based on fiber diameter distribution as estimated by differential centrifugal sedimentation", *International Journal of Biological Macro molecules*, 121, 989 (2019) .
- 4) A. Kumagai, *et. al.*, "Evaluation of Cellulose nanofibers by using sedimentation method", *Japan TAPPI journal*, 73 (5) , 461 (2019) .

- 5) 熊谷明夫 他 “沈降法によるセルロースナノファイバーの評価”、紙パ技協誌、73 (5)、470 (2019)。
- 6) R. Marton *et. al.*, "Characterization of mechanical pulps by a setting technique", *TAPPI Journal*, 52 (12), 2400 (1969)。
- 7) Y. Kamijo *et. al.*, "Fiber morphologies and sheet properties of hardwood thermomechanical pulp", *J Japan TAPPI journal*, 69 (10), 1116 (2015)。
- 8) S. Iwamoto *et. al.*, "The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics", *Biomaclo molecules*, 9 (3), 1022 (2008)。

3) -10 各 CNF の特性解析 相対粘度・銅エチレンジアミンによるパルプ粘度

3) -10-1 本分析の必要性

脱リグニンを行ったパルプ、各 CNF を銅エチレンジアミン溶液に完全に溶解させ、粘度計で動粘度を測定する。この動粘度の比較から繊維成分の分解による劣化等の指標となる情報が得られる。一般には、原料樹種、パルプ化方法を同じとする木材パルプの場合、動粘度測定の結果を比較することで、繊維の損傷度合いを比較できる。さらに、セルロースのみから構成される試料等、MHS の各定数が既知である試料については、極限粘度から粘度平均分子量および、その値をもとにする重合度を算出できる。したがって、原料樹種、パルプ化法の影響により構成糖等が異なる試料の比較では、粘度測定の結果に取扱いに注意を要する。さらに残渣リグニン量が多い未漂白パルプに対しては、試料の不完全な溶解性と残存リグニンによる粘度結果の影響により分析の意義に乏しい。またパルプに残留するヘミセルロースが試料の溶解性に影響することも知られており、含まれるヘミセルロースの種類あるいは量によっては溶解操作に特別な工夫が必要な場合がある。

3) -10-2 評価方法

樹種、パルプ化法等が異なる試料の測定を目的とすることから、以下に示す簡易測定法を採用した。絶乾試料 125 mg を専用のガラス容器に計り取り、25 ml の蒸留水を加えて強攪拌し繊維を離解する。繊維が完全に理解した後、0.5M の銅エチレンジアミン溶液 10 ml を加え正確に 5 分間攪拌した後に、1M のエチレンジアミン溶液 10 ml を追加し正確に 15 分間攪拌する。攪拌終了後、試料溶液をキャノンフェンスケ型に挿入し、溶解終了から 2 分後に、粘度管精密温度計で 25.0 ± 0.05 に調温した動粘度測定用恒温水槽にセットした。10 分間静置した後に、粘度測定を開始した。動粘度測定にあたっては、流出時間ができるだけ 150-300 秒範囲に収まるように粘度管の選択を行った。また動粘度は 2 回の測定の平均値として表し、流下時間の誤差が 1 秒以上あった試料に関しては、再度試料調製を行った。結果は、測定で得られた銅エチレンジアミン溶液の動粘度の値に溶液密度を掛け合わせ粘度として表記した。また各測定日、試料測定に先立ち、銅エチレンジアミンの硫化時間を確認した。

3) -10-3 結果と考察

本事業では、クラフトおよびソーダ-AQ法で各材からのパルプの調製を行った。パルプ化中には、脱リグニンと共に多糖成分の溶出と分解が起こるが、一般的に同程度の脱リグニンを行った場合、ソーダパルプ化におけるセルロースを含む多糖成分の分解は、クラフトパルプ化に比べて大きい。本事業では行ったソーダAQ蒸解では、脱リグニン効率の改善とセルロースの分解抑制に効果があるAQを添加剤として加えているが、各パルプの粘度測定の結果はソーダAQでより大きな多糖成分の分解が起こっていることが全ての材において示唆された。各材から得られたパルプを構成する多糖成分は量的および質的にも同一ではない。このことから各パルプの粘度測定で得られた粘度値を直接的に比較することは難しいと思われるが、傾向としては広葉樹パルプ、特にソーダ-AQ法で得られた広葉樹パルプの粘度値は針葉樹パルプの粘度値に比べて高かった。これは針葉樹のパルプ化に比べて、広葉樹のパルプ化ではより低い温度で脱リグニンが進行するために、多糖成分の分解が抑制されたことに起因している。結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-21に示す。

表III-2.2.1.3.2.3-21 各材から調製されたパルプおよび CNF の粘度測定結果

サンプルID	樹種	部位	パルプ化法	パルプ	OC	BC	En	TEMPO
IB-M	茨城スギ	成熟	KP	8.2036	11.2454	9.1328	2.7020	3.0203
			AQ	4.3009	4.9531	4.3149	2.2195	2.5541
IB-J	茨城スギ	未成熟	KP	7.9765	10.5285	8.7718	2.6108	3.1597
			AQ	3.9352	4.0083	3.6690	2.2240	2.5379
BK-M	富山スギ	成熟	KP	7.6756	11.0860	8.5873	2.5869	3.0510
			AQ	4.0078	4.6694	3.9860	2.3464	2.5873
BK-J	富山スギ	未成熟	KP	7.8186	10.4663	9.0677	2.8635	2.5515
			AQ	4.2367	4.7314	4.2531	2.4346	2.7424
KM-M	熊本スギ	成熟	KP	9.5152	12.8126	9.7232	2.9018	3.0810
			AQ	4.7089	5.1976	4.8571	2.6081	2.6350
KY-J	コウヨウザン	未成熟	KP	10.6605	10.1858	8.3115	5.4274	3.0241
			AQ	5.1242	4.6420	3.7917	2.6273	2.6439
KR-M	カラマツ	成熟	KP	19.6599	12.8810	8.6350	なし	3.3339
			AQ	5.3936	4.3595	4.0444	2.8476	2.7767
KR-J	カラマツ	未成熟	KP	21.0026	13.9107	8.7208	3.8339	3.5814
			AQ	6.3450	4.8692	4.5191	2.8793	2.4448
TD-M	トドマツ	成熟	KP	21.7097	9.5736	7.6075	3.2360	2.7977
			AQ	5.1267	4.0327	3.7762	2.5657	2.8676
TD-J	トドマツ	未成熟	KP	19.8737	9.7399	7.9132	3.4591	3.3805
			AQ	4.5446	3.7747	3.4951	3.2773	2.5647
SK-M	シラカンバ	成熟	KP	24.3087	10.2855	7.8580	5.6203	4.0609
			AQ	15.0115				
SK-J	シラカンバ	未成熟	KP	25.5546	10.4862	7.8416	5.6688	3.8170
			AQ	18.2593				
EU-J	ユーカリ	未成熟	KP	23.9900	11.3200	8.5000	5.0300	3.6800
			AQ	15.9100	8.6300	6.7100	3.4400	3.6000
MT	タケ	1年生	KP	36.5500	16.5600	10.0000	4.9600	3.6100
			AQ	16.5200	10.6200	7.4200	3.9000	3.2800

粘度測定に使用した各種スギから調製したパルプは、実験室において酸性亜塩素酸処理によって漂白したものであり、他樹種から製造したパルプおよび CNF 原料として使用したパルプとは漂白方法が異なる。

ナノ化段階で化学修飾を受ける TEMPO-CNF 以外の CNF は、理想的には原料パルプの構成糖としての糖組成を維持していると仮定できる。同一パルプから OC 法、BC 法、En 法で調製された各 CNF の粘度を比較すると、原料樹種およびパルプ化法にかかわらず、En 法で得られるパルプの粘度値が低いことが分かる。このことから、En 法で製造された CNF は、ナノ化段階でより大きく分解を受けていることが示唆される。酵素と機械処理を併用する En 法では、ナノ化処理中にセルロースの非晶部分が準選択的に分解されたため粘度が大きく減少したと考えられる。OC 法と BC 法の比較では、BC 法においてナノ化時により大きな構成多糖の分解が起こっていることが

示唆された。

原料樹種、パルプ化法を考慮しない条件のもとで各製造法で得られる CNF の粘度値のバラツキを図 III-2.2.1.3.2.3-37 に示した。CNF の粘度に比べてパルプ粘度でバラツキが大きいことが分かる。パルプ粘度のバラツキはパルプ化および漂白条件下で受ける多糖成分の分解やヘミセルロースの組成の違い等に起因するものと考えられる。また CNF の粘度値は、粘度値が小さくなるに従いバラツキが小さくなる傾向を示した。しかしながら、本事業で行ったナノ化処理条件の範囲では、バラツキの少なかった En 法による CNF においても、粘度値が 2.0 を下回る結果は得られなかった。このことから、ある一定の範囲においてはナノ化の強度を大きくした場合においても、粘度の値がある一定のレベルに収束する可能性がある。また TEMPO に関しては、パルプの原料樹種およびパルプ法にかかわらず、25-40 の狭い範囲に粘度値が収束している様子が観察された。

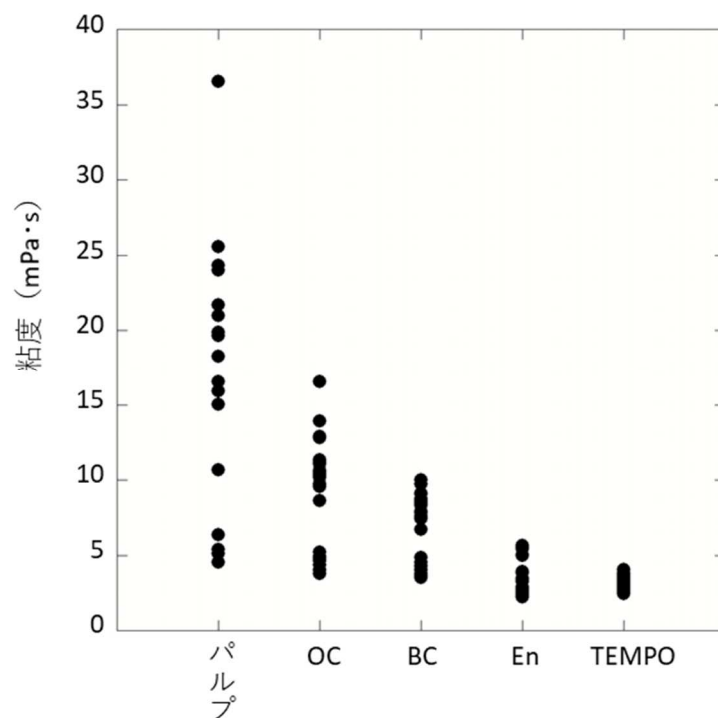
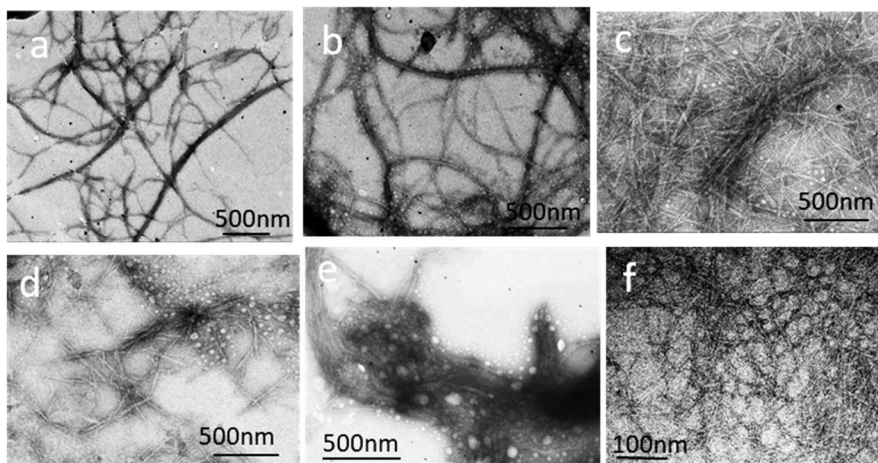


図 III-2.2.1.3.2.3-37 パルプおよび CNF の粘度のバラツキ

3) -11 各 CNF の特性解析 形態

各 CNF 懸濁液を 1/1000 以上に希釈し、コロジオン支持膜付きの銅グリッドに滴下し、4 %酢酸ウラニルでネガティブ染色し、透過型電子顕微鏡 (JEM2000 JEOL) で 200kV の加速電圧で観察した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-38 茨城スギ成熟材から得られた CNF の TEM 写真
 斜向衝突法 (a: KP 由来, b: ソーダ AQ 由来)、酵素・湿式法 (c: KP 由来, d: ソーダ AQ 由来)、e: グラインダー処理 (原料は木粉) 法、f: TEMPO 処理法 (KP 由来)

各製法により得られた TEM 写真を図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-38 に示す。e は木粉を原料とする グラインダー法 CNF、それ以外はパルプから製造された CNF である。TEMPO 処理法 CNF (f) ではセルロースマイクロフィブリル 1 本ずつまで解繊され、一様な幅の CNF が得られる。斜向衝突法などの機械処理法 CNF では幅の分布が大きく、長さは長い傾向が示された。特に、木粉を原料としたグラインダー法ではミクロンサイズの粒子も観察された。

3) -12 各 CNF の特性解析 熱重量分析

3) -12-1 本分析の必要性

CNF を樹脂補強材として用いる際、課題となるのがその耐熱性である。現在までに高融点の樹脂補強を可能とするため、CNF の化学修飾など様々な手法で耐熱性の向上が目指されている。その際、CNF の耐熱性の評価として代表的に用いられる手法が、熱重量分析 (TGA) による熱分解温度の測定である。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するものであり、材料の熱安定性の評価に有効な手法である¹⁾。セルロースは 350°C 付近で急速に重量減少が生じる。一方で非晶性のヘミセルロースは 50-100°C 低温側で熱重量減少を示す²⁾。結晶構造を持つセルロースが熱に対して相対的に安定であることを示すものであり、セルロースの非晶領域の割合が増大すると熱安定性が低下することも報告されている³⁾。また、マイクロフィブリル化することでセルロースの熱安定性が大きく低下することも報告されており⁴⁾、CNF 化前のパルプの状態と CNF 化後では耐熱性が大きく変化する。

一方、TGA では重量減少のみをみていることから重量が明確には減少しないからと言って熱分解反応が進行していないことにはならない¹⁾。特に樹脂補強材として用いる場合には、CNF が完全に分解する温度のみならず、加熱初期の僅かな熱分解が製造後の複合材料の物性に影響する。本プロジェクトでは、加熱初期の熱分解挙動の解

析のため 5 %重量減少温度を、CNF 本体の熱分解挙動の解析のため DTG (TG 微分曲線: 熱重量減少速度が最大になる温度の情報) ピーク温度の算出を行った (図 III-2.2.1.3.2.3-39)。

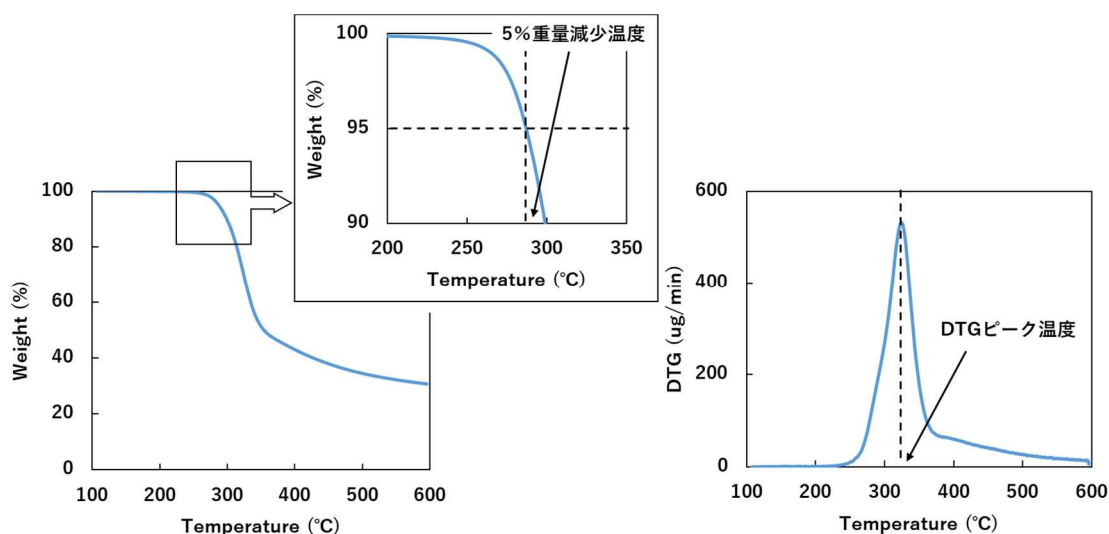


図 III-2.2.1.3.2.3-39 CNF の熱分解挙動 : 5 %重量減少温度と DTG ピーク温度

3) -12-2 評価方法

3) -12-2-1 CNF 乾燥試料の調製および熱重量分析

CNF の熱重量分析において、試料の乾燥は再現性の観点から非常に重要である。CNF が含水状態であった場合、蒸発による重量減少が 5 %重量減少温度として算出され、正確な熱分解挙動の解析に至らない。また、これまでに CNF 化したセルロースの場合、乾燥法によって耐熱性に差が生じることが明らかにされており、凍結乾燥した試料よりもオープン乾燥させた試料の方が、熱分解開始温度が低いことが報告されている⁴⁾。本プロジェクトでは乾燥法はオープン乾燥に統一し、各種 CNF 試料を 105°C 乾燥器内で絶乾後、熱重量分析装置 (STA 7200 RV, Hitachi High-Tech Science Corp., Japan) での測定に供した。また、水分の影響を極力小さくするため、乾燥試料約 5 mg をプラチナパンへ投入後、装置内でも測定前に 90 分間 110°C で保持し、水分の除去を行った。尚、WJ 法、酵素・湿式法、ディスクミル法では 60 分間 110°C 保持で十分に再現性が良好であり、乾燥が完了していたと考えられたが、TEMPO 触媒酸化法では 60 分間では乾燥が未完了であり、90 分間の保持により良好な再現性が得られたことから、本プロジェクトでは 90 分間 110°C 保持で統一した。装置内での水分除去後の重量を初期重量として、昇温速度 10°C/min で 600°C まで加熱、重量減少を記録した。また測定は酸素などによる反応を防ぐため、窒素雰囲気下で行った。得られた結果から、5 %重量が減少した温度および DTG ピーク温度を算出した。

3) -12-3 結果と考察

パルプの耐熱性はクラフト蒸解 (KP)とソーダ AQ 蒸解 (AQ)というパルプ化法による違いが大きく、原料のバイオマスの種類によっても顕著な差が生じたのに対し (参照: 2) -9 パルプ物性解析 熱重量分析)、それぞれのパルプから製造した CNF の耐熱性は、パルプ化法による差は小さくなり、製造手法による影響が最も大きく、原料であるバイオマスの種類によっても異なった。

下記に茨城スギ (図 III -2.2.1.3.2.3-40, III -2.2.1.3.2.3-41)、シラカンバ (図 III -2.2.1.3.2.3-42, III-2.2.1.3.2.3-43)、タケ (図 III-2.2.1.3.2.3-44, III-2.2.1.3.2.3-45) の熱分解挙動を示す。パルプの状態に比べて、解繊後の CNF は耐熱性が低下した。5%重量減少温度については、すべての樹種において WJ 法によるものが最も高く、TEMPO 処理法によるものが最も低かった。また、DTG ピーク温度はパルプ化法による違いおよび原料樹種による違いは、パルプの時に比べて小さく、WJ 法、酵素・湿式法およびグラインダー法が同程度であり、TEMPO 処理法によるものが最も低かった。

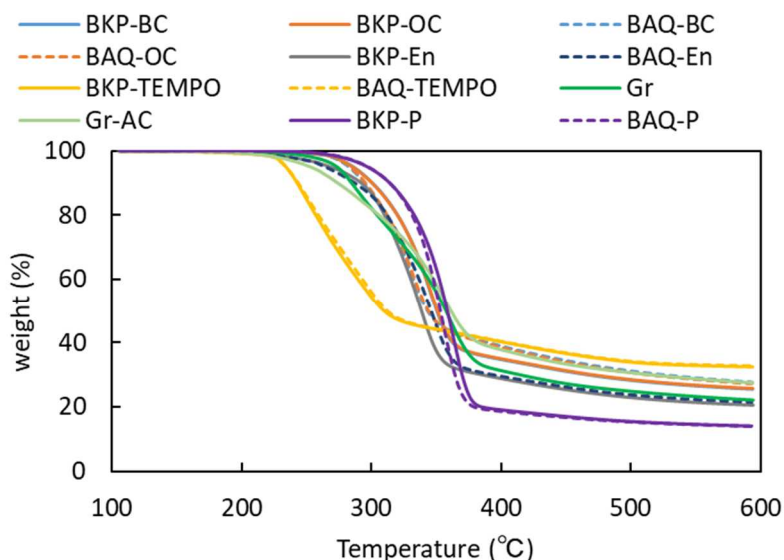
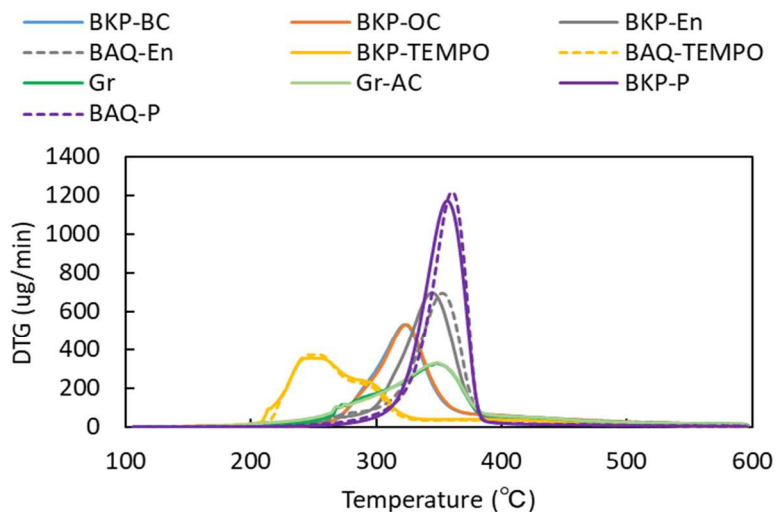


図 III-2.2.1.3.2.3-40 茨城スギ由来パルプおよび CNF の TG 曲線

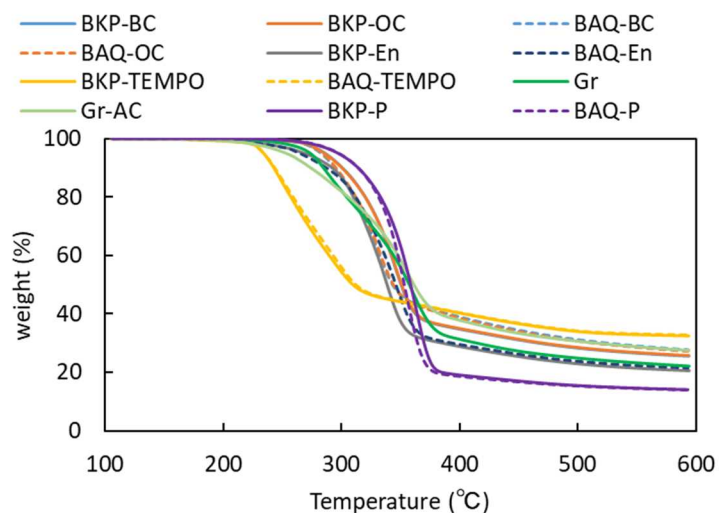
BC: ボール, OC: 斜向, En: 酵素・湿式, TEMPO: TEMPO 処理, Gr: 木粉グラインダー処理,

P: パルプ Gr-AC: オートクレープ前処理・木粉グラインダー処理



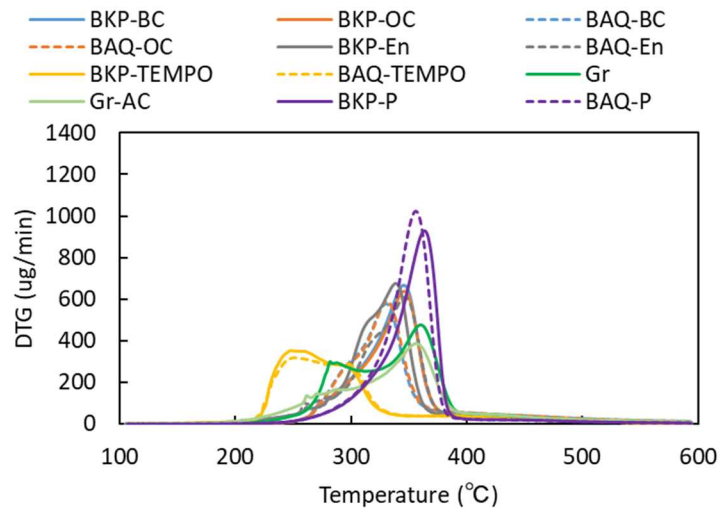
図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-41 茨城スギ由来パルプおよび CNF の DTG 曲線

BC: ボール, OC: 斜向, En: 酵素・湿式, TEMPO: TEMPO 処理, Gr: 木粉グラインダー処理,
 P: パルプ Gr-AC: オートクレーブ前処理・木粉グラインダー処理



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-42 シラカンバ由来パルプおよび CNF の TG 曲線

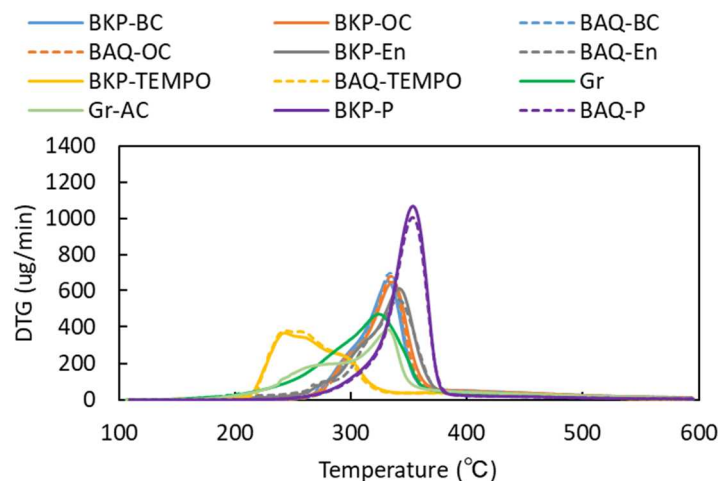
BC: ボール, OC: 斜向, En: 酵素湿式, TEMPO: TEMPO 処理, Gr: 木粉グラインダー処理,
 P: パルプ、Gr-AC: オートクレーブ前処理・木粉グラインダー処理



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-43 シラカンバ由来パルプおよびCNFのDTG曲線

BC: ボール, OC: 斜向, En: 酵素湿式, TEMPO: TEMPO 処理, Gr: 木粉グラインダー処理,

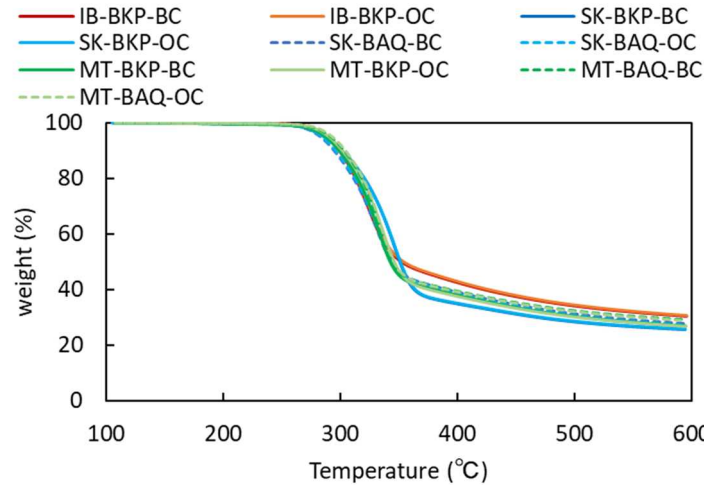
P: パルプ、Gr-AC: オートクレーブ前処理



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-44 タケ由来パルプおよびCNFのDTG曲線

BC: ボール, OC: 斜向, En: 酵素湿式, TEMPO: TEMPO 処理, Gr: 木粉グラインダー処理,

P: パルプ、Gr-AC: オートクレーブ前処理・木粉グラインダー処理

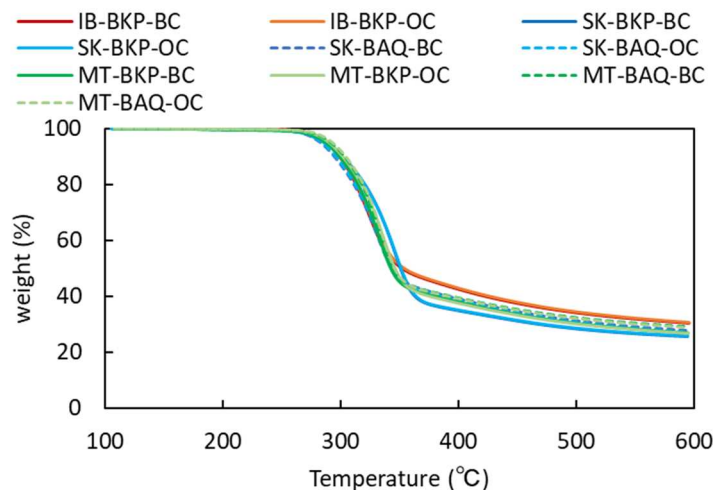


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-45 WJ法により製造した各種CNFのTG曲線

IB: 茨城スギ, SK: シラカンバ, MT: モウソウチク, BC: ボール, OC: 斜行,

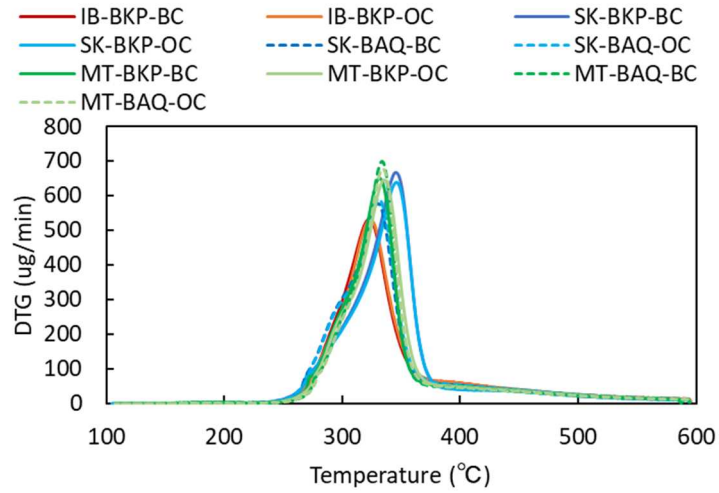
下記に WJ 法（図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-46, Ⅲ-2.2.1.3.2.3-47）、酵素・湿式法（図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-48, Ⅲ-2.2.1.3.2.3-49）、木粉グラインダー法（図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-50, Ⅲ-2.2.1.3.2.3-51）により製造した各種CNFの熱分解挙動を示す。

5%重量減少温度については、WJ法、酵素・湿式法および木粉グラインダー法によるものは原料の樹種による違いが確認された。また、WJ法および酵素・湿式法でパルプ化法による違いも確認され、AQ法よりもKP法の方が高かった。

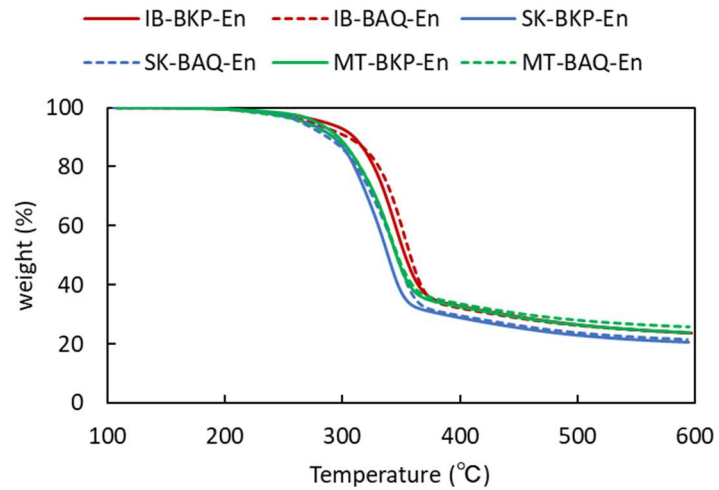


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-46 WJ法により製造した各種CNFのTG曲線

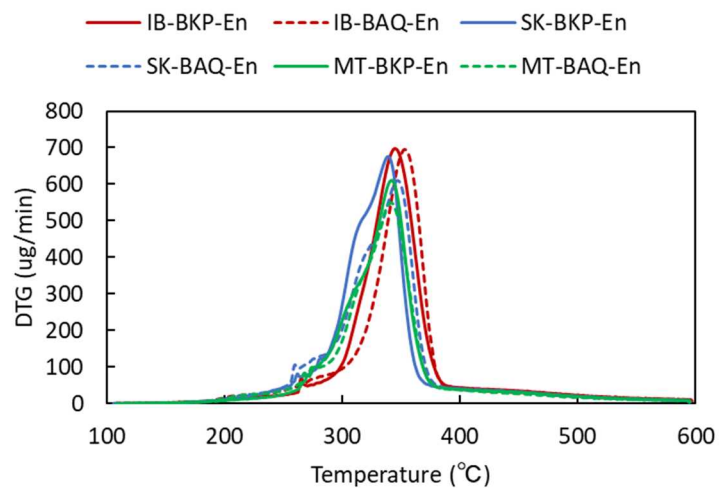
IB: 茨城スギ, SK: シラカンバ, MT: タケ, BC: ボール, OC: 斜向,



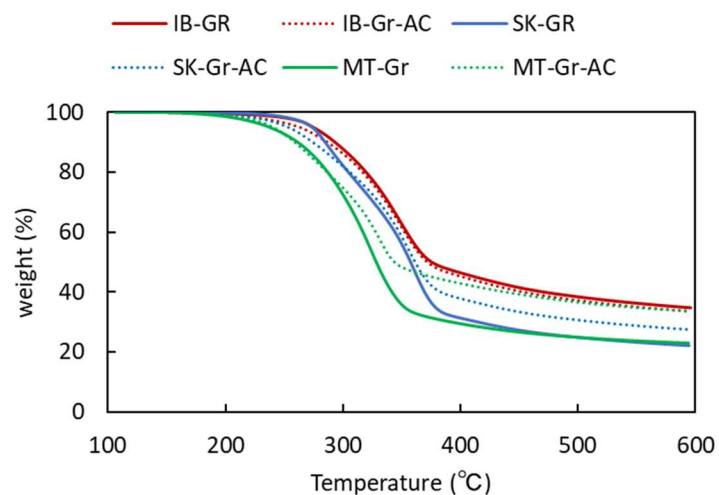
図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-47 WJ法により製造した各種CNFのDTG曲線
 IB: 茨城スギ, SK: シラカンバ, MT: タケ, BC: ボール, OC: 斜向,



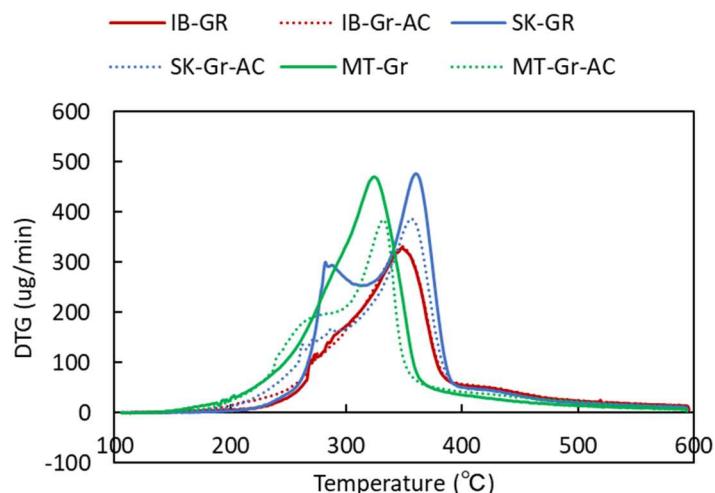
図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-48 酵素湿式法により製造した各種CNFのTG曲線
 IB: 茨城スギ, SK: シラカンバ, MT: タケ, En: 酵素・湿式



図III-2.2.1.3.2.3-49 酵素・湿式法により製造した各種 CNF の DTG 曲線
 IB: 茨城スギ, SK: シラカンバ, MT: タケ, En: 酵素・湿式



図III-2.2.1.3.2.3-50 木粉グラインダー法により製造した各種 CNF の TG 曲線
 IB: 茨城スギ, SK: シラカンバ, MT: タケ, GR: 木粉グラインダー
 Gr-AC: オートクレーブ前処理・木粉グラインダー

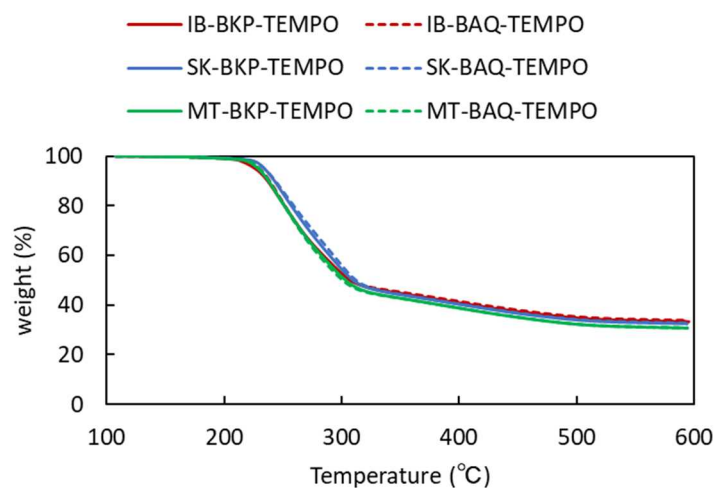


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-51 木粉グラインダー法により製造した各種 CNF の DTG 曲線

IB: 茨城スギ, SK: シラカンバ, MT: タケ, GR: 木粉グラインダー

Gr-AC: オートクレーブ前処理・木粉グラインダー

一方で、TEMPO 触媒酸化法では 5 %重量減少温度、DTG ピーク温度ともに全ての樹種でほぼ一定の値を示した。(図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-52, Ⅲ-2.2.1.3.2.3-53)



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-52 TEMPO 処理法により製造した各種 CNF の TG 曲線

IB: 茨城スギ, SK: シラカンバ, MT: タケ、TEMPO: TEMPO 処理

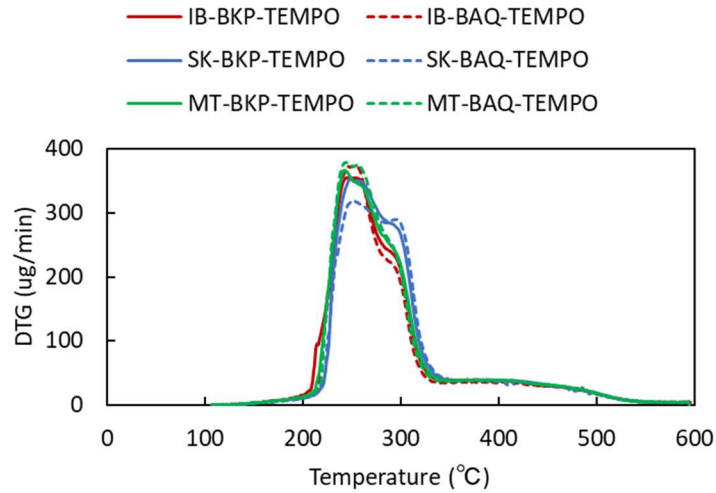


図 III-2.2.1.3.2.3-53 TEMPO 処理法により製造した各種 CNF の DTG 曲線

IB: 茨城スギ, SK: シラカンバ, MT: タケ, TEMPO: TEMPO 処理

以下に本プロジェクトで得られた CNF の 5%重量減少温度および DTG ピーク温度をまとめたプロット図を示す。(図 III-2.2.1.3.2.3-54, III-2.2.1.3.2.3-55)

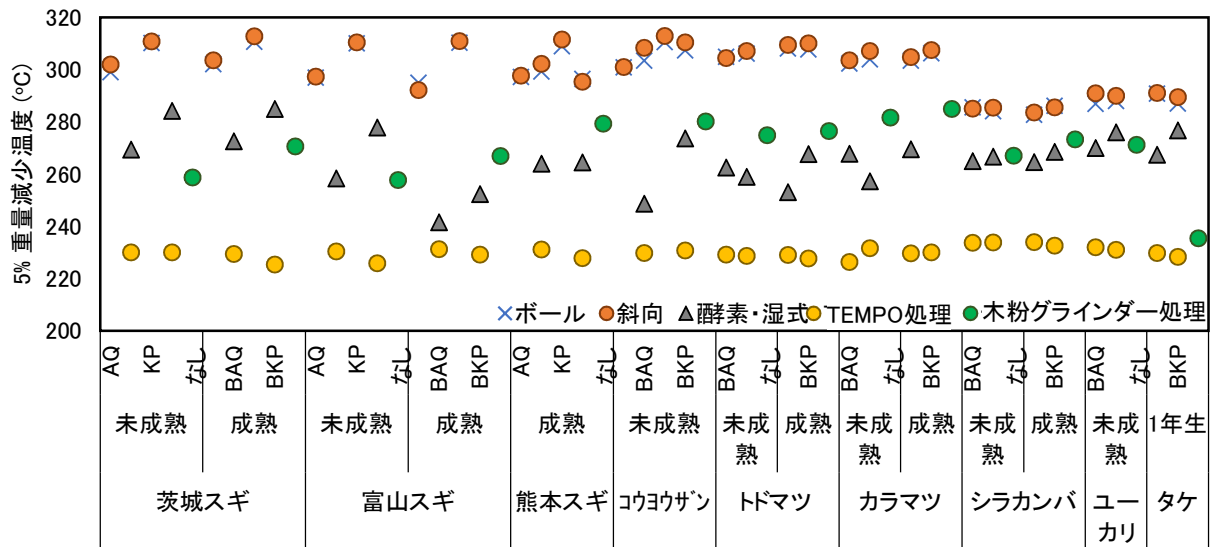
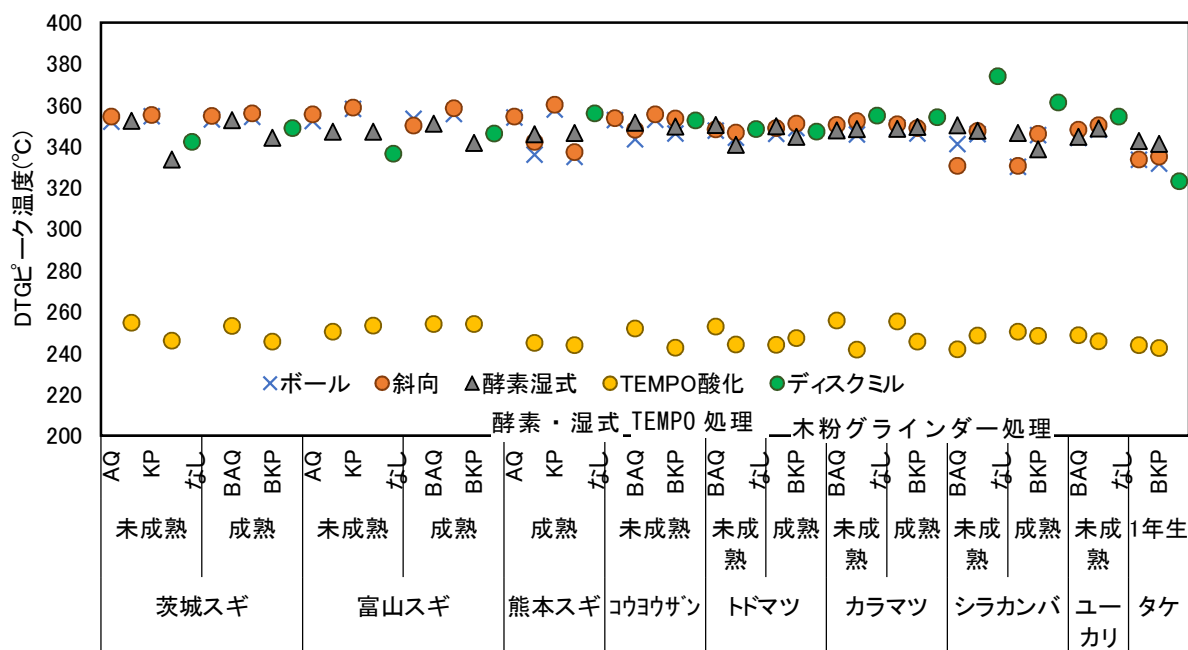


図 III-2.2.1.3.2.3-54 本プロジェクトで得られた CNF の 5%重量減少温度



図III-2.2.1.3.2.3-55 本プロジェクトで得られた CNF の DTG ピーク温度

また、WJ 法および TEMPO 処理法では機械処理回数による耐熱性の変化を測定したところ、WJ 法では処理回数が増すごとに耐熱性が低下したが、TEMPO 処理法では耐熱性の変化は確認されなかった。

引用文献

- 1) 河本晴雄: 木材学会誌 61(1), 1-24 (2015)
- 2) Yang H. et. al.: Fuel, 86, 1781-1788 (2007)
- 3) Basch, A., Lewin M: J Polym., Sci., Part A: Polym. Chem., 11 (12), 3071-3093 (1973)
- 4) Quievy N. et. al.: Polym. Degrad. Stabil., 95, 306-314 (2010)

3) -13 各 CNF の特性解析 PP-木粉グラインダーCNF 複合化

3) -13-1 木粉グラインダー法 CNF の PP 複合化特性評価の必要性

本プロジェクトでは、木粉グラインダー法 CNF の用途適正評価として、シューズ等に用いられるゴムへの複合化による補強効果を評価している (参照: 4) -2-2)。本プロジェクトでは、ゴムの補強効果との比較および製造した木粉グラインダー法 CNF の特性評価として、ポリプロピレン (PP) との複合化特性評価を実施した。

ポリプロピレン (PP) やポリエチレン (PE) は、オレフィン樹脂と呼ばれ、国内で生産されているプラスチックの約半分を占めている (2018 年プラスチック総量 1067 万トン [内 PP: 236 万トン、PE: 247 万トン]¹⁾)。用途としては、PE は柔軟かつ伸びやすい性質を持っていることからポリ袋等のシート・フィルム利用が多い。PP は、日用品から自動車部材まで、立体的な形状で強度が必要な部材・製品に利用され

ている。PP の利用分野の幅を拡大するために、無機系補強材（フィラー）の添加も一般的である。フィラーとしては、炭酸カルシウムやタルク、ガラス繊維等がある。表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-22 に代表的な補強用フィラーを示した。目的製品に応じて、少量から 50 %程度まで添加される。無機系フィラーは、様々な形状を持ち、炭酸カルシウムは粒子状、タルクは平板状、ガラス繊維は、当然、繊維状である。これらは、天然鉱物資源から製造されており、低コストであるため多用されている。プラスチック原料メーカーからは、これらフィラー配合済のペレットも販売されている。

無機系フィラー補強プラスチックは、家電筐体から自動車部材まで広く用いられているが、リサイクルには課題がある。製品を破砕して、再度、成形して製品化するマテリアルリサイクルでは、例えば、ガラス繊維系では、繊維そのものの破壊が起こるため、リサイクル品の物性は低下する。燃焼処分や燃料用途

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-22 プラスチック補強用フィラーの種類と比重

フィラーの種類	比重（代表値） g/cm ³	主な原料
炭酸カルシウム	2.7 ²⁾	石灰石
タルク	2.7 ²⁾	滑石
ガラス繊維	2.55 ³⁾	珪砂
セルロース	1.5 ⁴⁾	木材
(参考) ポリプロピレン	0.94 ⁵⁾	石油
(参考) ポリエチレン	0.91 ⁵⁾	石油

としてのサーマルリサイクルでは、無機系フィラーは燃焼しないため、焼却灰の増加が課題と言われている。ガラス繊維で補強した FRP 製品（繊維強化プラスチック）は、自動車から船舶、バスタブ等に利用されているが、ガラス繊維の織物に樹脂を含まれる方法などで製造されているため、リサイクル技術の開発は、未だ課題である。

一方、CNF は天然物であり、最適条件であれば、灰を残さず完全燃焼も可能な素材である。その比重は、1.5⁴⁾ であり、少ない添加量で補強効果を発揮して、製品を高性能化できる。CNF は極めて微細であるため、補強製品を破砕してペレット化し、再度成形しても、物性低下が少ないとされている。

プラスチックに添加したフィラーが、効果的に補強効果を発揮するためには、マトリックスである PP に対してフィラーが親和性を示す必要がある。そのため、フィラーそのものを化学的に処理して、親和性を高める場合や、相容化剤（界面活性剤や接着剤の作用を示す）を添加することが行われている。CNF つまりセルロースは水酸基を多く持ち親水性であるため、疎水性の PP と複合化するために、CNF や原料のパルプを化学変性する方法が実施されている⁶⁾。また、相容化剤としては、マレイン酸変性 PP がよく用いられている（数 %添加）⁷⁾。いずれの場合も、高性能複合材を得るためには CNF を PP マトリックス中に均一に分散することが重要である。

本プロジェクトでは、グラインダー法で製造した木粉グラインダーCNF の特性評価の一環として、PP の補強特性を評価した（CNF 補強 PP 材料の開発は主目的ではない）。グラインダー法では、原料の精製やパルプ化は行っていないため、得られた木粉グラインダーCNF には木材の材質特性が反映されていると考えられる。そのため、本評価は、木材そのものの特性評価につながる。

3) -13-2 評価方法

スギ、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、ユーカリ、タケを原料樹種とし、パルプ化や化学処理を併用しない、機械処理（グラインダー法）を中心として木粉グラインダー法 CNF を製造し、PP に複合化し、その補強効果について評価した（木粉グラインダー法 CNF の特性評価法の一つとして PP 補強効果を検証）。木粉グラインダー法 CNF の製造、PP 複合化は、誰でも追試可能なようにするため、公知の手法により実施した。木粉グラインダー法 CNF の複合材料評価では、高機能日用品への用途適性評価としてゴム系複合材料適性評価（出口は高性能シューズのアウターソールを想定）を実施しており、PP との複合化は、比較評価である。従って、具体的な製品ターゲットは、定めていないが、日用品などが想定できる。PP 複合化は、ゴム系と同様に、グラインダー処理回数を変えて解繊性の異なる木粉グラインダー法 CNF を製造し、PP 補強効果を評価した。

本プロジェクトで実施した、木粉グラインダー法 CNF の製造プロセスを図 III-2.2.1.3.2.3-56（参照：3）-4 および 4）-2-2）に示した。本プロジェクトで評価対象として用いた木粉グラインダー法 CNF は、パルプ化等の工程は経ていない、木粉を直接に解繊して製造していることから、生成物は、原料木材の特性が反映していると考えられる。

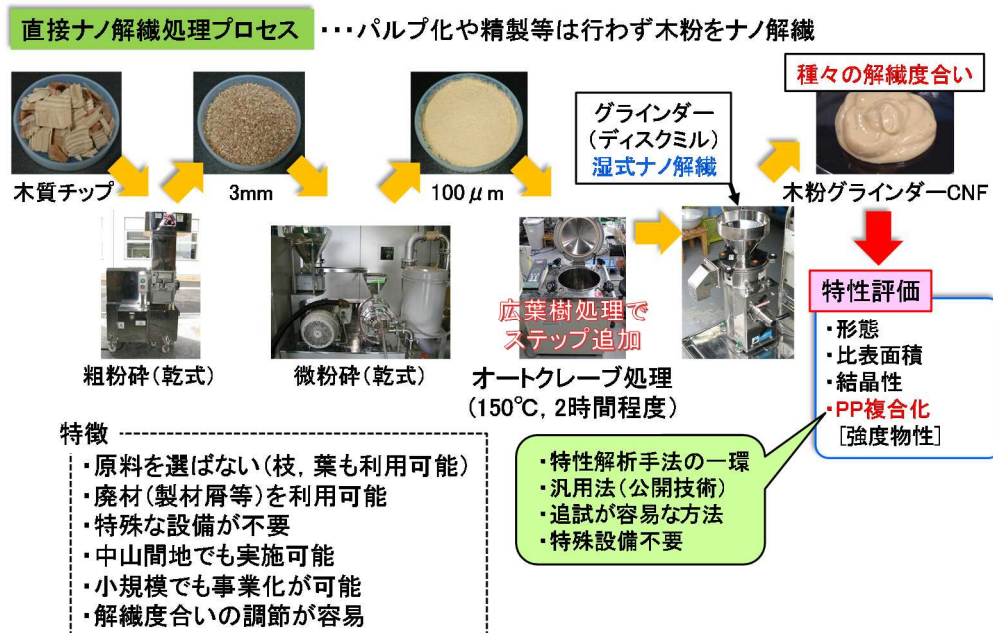
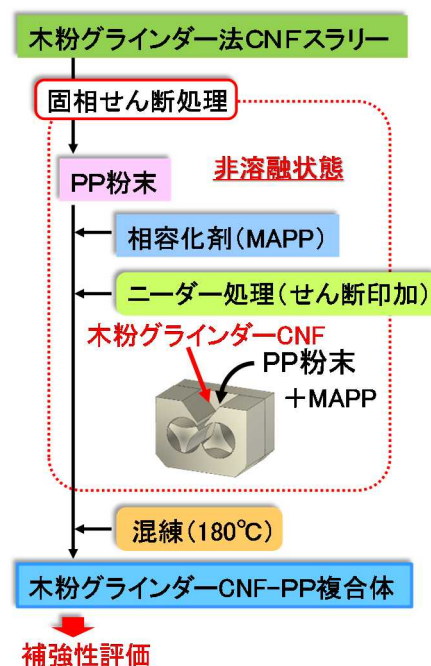


図 III-2.2.1.3.2.3-56 木粉グラインダー法 CNF の基本製造プロセス

製造した木粉グラインダー法 CNF の PP との複合化プロセスは、図 III-2.2.1.3.2.3-57 に示した。PP への複合化は、含水状態の CNF の複合化が可能な、固相せん断処理⁸⁾により実施した。この方法では、汎用 PP を粉碎メーカーにて凍結粉碎して入手した粉末状 PP を用いた。複合化は、PP が溶融しない温度で、混練装置を用いて適切にトルクをモニタリングしながらせん断力を印加して実施した。この工程で、摩擦熱等で

水は蒸発するが、固相せん断後に必要に応じて熱風乾燥等で乾燥する。次いで、PP 熔融温度まで加熱して、複合化を完了する。PP への木粉グラインダー法 CNF の添加量は、汎用的な射出成形で成形加工できるように、5wt % (乾燥重量換算) とした。高濃度で PP に CNF を複合化すると、複合材可塑化時の流動性が低下して、射出成形が困難になる (熱プレス成形は可能な場合はある)。工業的には、熱流動性の低い材料でも、押出成形による製品は多様にあるが、射出成形では、複雑な形状のプラスチック製品も製造可能で使、この方法が適応できないと、応用分野は大きく狭まる。

複合化プロセスで用いている相容化剤 (MAPP: マレイン酸グラフト化 PP) は、接着性樹脂として、多層シートの製造等でも利用されているが、本プロジェクトでは、化学的に異質なセルロースと PP の界面を接着させるために 5wt % 添加している。MAPP を添加しない場合は、セルロース系フィラーの樹脂中での分散性が低下し、補強効果も低下する。MAPP のグラフト化したマレイン酸基 (グラフト後はコハク酸状態) は、二塩基酸であり、使用時には、乾燥により脱水して酸無水物状態にして用いる。酸無水物は水酸基とのエステル結合形成能が高く、セルロースの水酸基と反応する。MAPP の PP 鎖は、複合化するマトリックスの PP と分子レベルで混合でき、セルロースと PP とを分子レベルで接着させることができる⁹⁾。



図III-2.2.1.3.2.3-57 木粉グラインダー法 CNF の PP 複合化基本プロセス

3) -13-3 結果と考察

3) -13-3-1 各木材から製造した木粉グラインダー法 CNF の PP 補強効果の特徴

スギ等の原料から、直接的にグラインダー法により繰り返し処理で木粉グラインダー法 CNF を製造した結果、処理回数 (1~10 回) に伴い、得られた木粉グラインダー法 CNF の比表面積は増大した。次いで、解繊原料 (図III-2.2.1.3.2.3-57 で示した

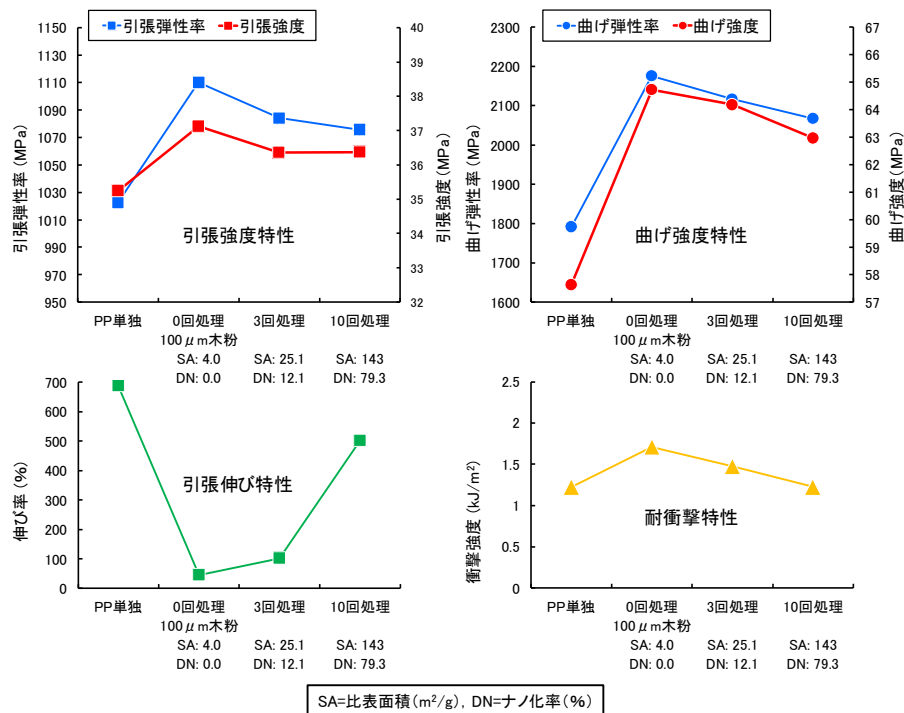
乾式微粉碎処理で得られた 100 μm パスの木粉)、繰り返し処理 3 回、10 回で得られた木粉グラインダー法 CNF を PP に複合化し、補強効果を評価した。その結果、5wt % の木粉グラインダー法 CNF 添加で、PP 複合材料の強度を向上できることがわかった。図 III-2.2.1.3.2.3-58 に、富山スギ未成熟材由来の木粉を原料にした木粉グラインダー法 CNF の PP 補強効果を示した。ここで、SA は木粉および木粉グラインダー法 CNF の比表面積、DN はナノ化率を意味し、機械処理のみで得られる標準的な CNF (木粉グラインダー法 CNF も同様) の形状を、幅 15 nm、長さ 1 μm 、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 179 m^2/g となることから、製造した木粉グラインダー法 CNF の比表面積から、原料木粉の比表面積を引き、その残り全てが上記理論サイズで存在するとして、ナノ化した割合を換算した値を示す (本プロジェクトのみで、解繊度合いを明確化するために便宜的に使用している値で、学会等で公認されているものではない)。

引張強度特性評価では、グラインダー処理をしていない木粉でも引張弾性率・引張強度のどちらも、PP 単体よりも向上したが、グラインダー処理回数を増やすと、引張強度および弾性率は、ベースの PP 単体よりは向上したものの、補強特性は木粉よりも低い値であった。10 回処理による木粉グラインダー法 CNF の比表面積は約 143 m^2/g で、理論比表面積の 179 m^2/g と比較して、ナノ化率は約 79% と、解繊は進行していたが、多回数の処理で、CNF が短繊維化するなどで、補強効果は低下したと考えられる。この傾向は、曲げ強度特性でも同様であった。伸び率では、用いた PP そのものは、700 % 近く伸びる特性を持っていたが、木粉や木粉グラインダー法 CNF を複合化させると大きく低下した。材料の強度評価では、試験片を治具に固定し、引張ながら試験するが、凝集体などの欠陥が存在していると、そこから破断が起こるため、伸び率は低下する。ここに示した結果では、グラインダー処理 10 回処理で、伸び率が向上していることから、凝集体 (いわゆる、ダマ) は少なく、分散性は高いと考えられる。木粉やパルプ繊維、CNF などを用いたセルロース系複合材料では、耐衝撃性がベース樹脂よりも低下するケースが多いが、今回の結果では、低下せず、若干向上した。

木粉から処理する木粉グラインダー法 CNF の製造は、3) -4 に記載したように、原料樹種の特徴が大きく影響する。本プロジェクトでは、広葉樹であるシラカンバやユーカリを原料とした評価も実施したが、これら広葉樹は、緻密な組織が多く (参照: 1))、単純なグラインダー処理では、解繊性が低下するため、オートクレーブ処理の併用効果も評価した。グラインダー処理前の微粉碎や、多回数でのグラインダー処理、オートクレーブ処理は、影響の大小はあるものの、少なからず、セルロース等木材成分にダメージを与える。そのため、コストと効率、利用特性 (ここでは PP 補強特性) のバランスで方向性を決める必要がある。

ゴム補強効果の場合においても、製造した木粉グラインダー法 CNF 解繊度合いが高くなっても (比表面積が大きくなっても)、補強効果は直線的には向上せず、ある程度の値で停滞する傾向を示した。PP 補強効果においても、比表面積と補強効果は直線的に相関せず、比表面積が大きい場合、つまりより微細な木粉グラインダー法 CNF では、逆に補強効果が低下する場合も示された。このことは、微細な木粉グライ

ンダー法 CNF は、PP への分散・複合化が、本プロジェクトで用いた手法では、十分に実行できていない可能性を示すと考えられるが、別の視点からは、比表面積が大きい木粉グラインダー法 CNF は、製造時にグラインダー処理回数が多いため、繊維そのものにダメージが発生して、補強効果が低下したことも考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-58 富山スギ未成熟材由来木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-59 にシラカンバを原料とし、直接的に製造した木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性を示した。グラインダー処理回数に伴い、引張弾性率は向上したが、引張強度は、原料である木粉の複合化が最も大きく、その後は、幾分低下した。また、伸び率は全体的に低下したが、グラインダー10回処理では、少し回復した。曲げ物性では、曲げ弾性率、曲げ強度ともに、原料木粉、木粉グラインダー法 CNF 複合化で向上した。先に示した茨城スギと同様であった。耐衝撃性については、シラカンバ由来木粉グラインダー法 CNF では、比較的大きく向上した。

シラカンバは、広葉樹であり、解繊性が低いため、グラインダー処理前に、原料木粉を 150 °C-2 時間でオートクレーブ処理した。オートクレーブ処理併用によるシラカンバ由来木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性を、図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-60 に示した。シラカンバは、広葉樹であり、組織が緻密なため、事前にオートクレーブ処理することで、木材組織は脆弱化する(参照:3)-4)。オートクレーブ処理後、グラインダー処理3回の木粉グラインダー法 CNF の比表面積は約 57 m²/g、グラインダー10回処理での比表面積は、179 m²/g となり、機械的処理のみで得られる CNF の理論表面積となった。オートクレーブ処理後の原料木粉も比較的大きな比表面積を示したが、これは、オートクレーブ処理により、ヘミセルロース等が加水分解して、木材が多孔

質化あるは組織が部分的に緩んだためと考えられる。

補強特性については、グラインダー処理 3 回の木粉グラインダー法 CNF が最も高い引張弾性率および引張強度を示した。曲げ強度も同様であった。しかし、グラインダー処理 10 回の、極めて微細（比表面積基準）な木粉グラインダー法 CNF では、引張、曲げ、どちらの場合も、弾性率、強度は低下した。これは、オートクレーブ処理後に、さらに多回数でグラインダー処理したために、得られた木粉グラインダー法 CNF がダメージを受けたことが考えられた。しかし、伸び率については、オートクレーブ処理なしと比較して、大きく向上しており、PP 中での木粉グラインダー法 CNF の分散性が高いことが示された。

また、耐衝撃性は、原料木粉でも、ベースの PP より向上し、解繊物でも、全体的には向上していたが、オートクレーブ処理すると、若干低下した。これらのことから、オートクレーブ処理併用で得られた、木粉グラインダー法 CNF は、比較的低い解繊度合い（比表面積は約 $57 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ナノ化率 約 30%）でも、PP 中に分散でき、伸び率の低下を抑制して、耐衝撃性向上とともに補強も可能なことが示された。

PP などのオレフィン樹脂の特性として、伸び率は重要である。強度とともに伸びは、材料・製品の靱性を向上させる。ABS などの樹脂は、強度は高いが、伸びは少なく、大きく変形すると、割れ等が発生する。PP に CNF を複合化して、強度物性を向上させても、伸びが著しく低下すると、硬くてもろい性質に変化するため、用途によっては、従来の PP 分野に、そのまま導入できない可能性もある。そのため、強度、伸び率、耐衝撃性のバランスで、用途展開を考える必要がある。

また、今回の特性評価では、 $100 \mu\text{m}$ サイズの木粉でも、比較的高い補強効果を発揮したが、伸び率は大きく低下する。しかし、木粉グラインダー法 CNF を用いることで、伸び率は改善しており、強度、伸び率、耐衝撃性から、低解繊度合いの木粉グラインダー法 CNF を用いた PP の補強の有効性を示すことができた。解繊度合いの低い CNF は、機械処理回数（時間）が少なく、低コスト生産できる。

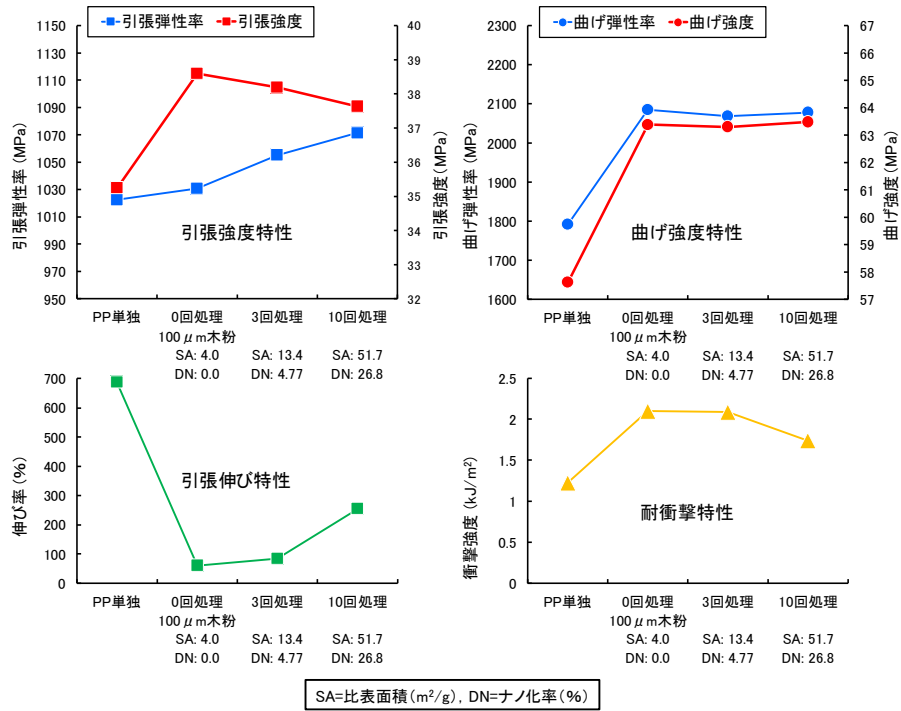


図 III-2.2.1.3.2.3-59 シラカンバ成熟材由来木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性

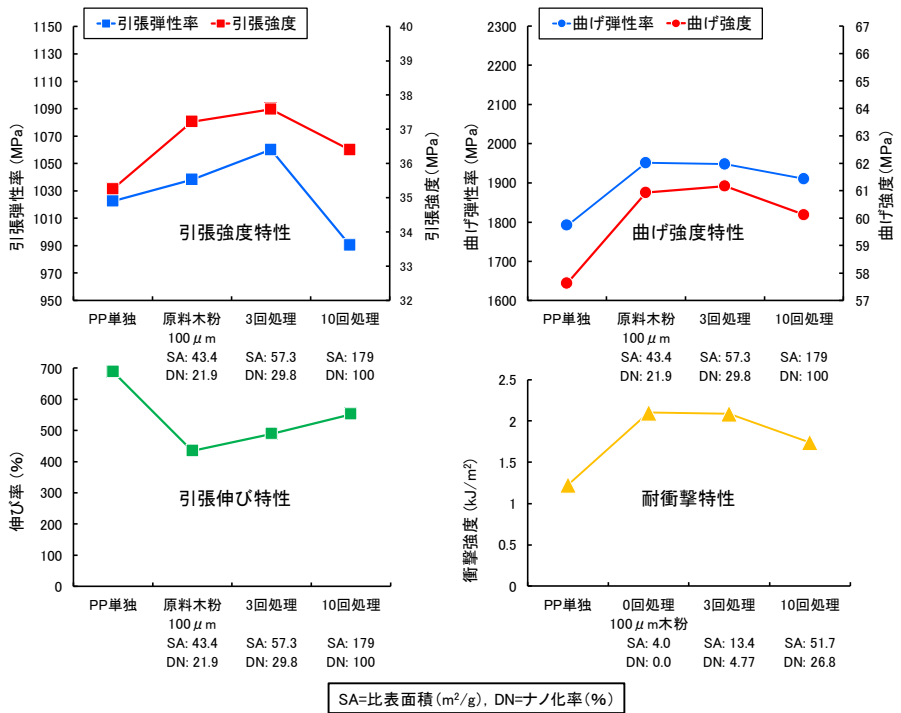
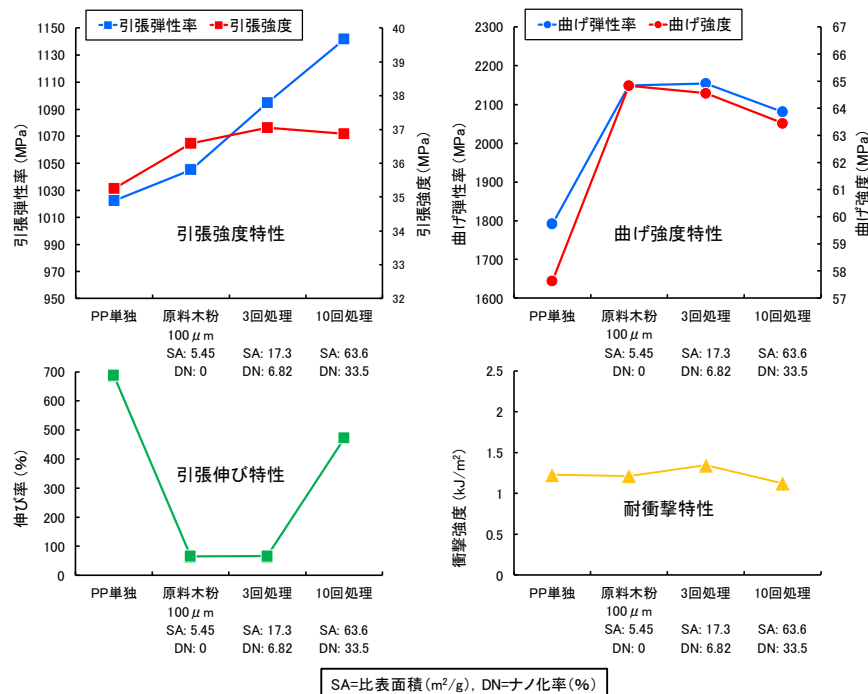


図 III-2.2.1.3.2.3-60 オートクレーブ処理併用シラカンバ成熟材由来木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-61 から図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-64 に、茨城スギ成熟材、トドマツ成熟材、ユーカリ、オートクレーブ処理併用ユーカリを原料として製造した、木粉グラインダー法 CNF による PP 補強効果を以下に示した。これらの樹種の場合も、グラインダー処理回数が多く、解繊が進行して比表面積が大きい木粉グラインダー法 CNF では、補強効果が低下する傾向を示した。一方、伸び率（引張試験）は、解繊度合いが高い方が、高い値を示しており、分散度合いは高いと考えられた。セルロース自身は、伸びない物質であるため、多くの事例では、複合材料の伸び物性は低下するが、本プロジェクトにおける評価系では、木粉グラインダー法 CNF の複合化量を 5wt% としており、分散度合いが高く、欠陥が少ない複合体では、伸び率は、高くなると考えられる。茨城スギ成熟材由来木粉グラインダー法 CNF では、グラインダー処理 10 回処理で、伸び率が向上していることから、凝集体（いわゆる、ダマ）は少なく、分散性は高いと考えられる。このことは、引張強度が低下していないことから支持される。10 回処理での曲げ強度物性の低下は、繊維長の低下が考えられる。

ユーカリの場合、原料木粉から直接製造した木粉グラインダー法 CNF とオートクレーブ処理を併用して製造した場合とで、補強効果は異なっていた。オートクレーブ処理併用の場合、解繊性は向上して、生成物の比表面積は大きくなっていったが、引張試験や曲げ試験から評価した補強効果は低下しており、解繊時に、繊維にダメージが発生している可能性がある。このことは、オートクレーブ処理併用では、伸び率は、高い傾向を示していることから、製造した木粉グラインダー法 CNF の PP 中での分散度合いは高いと考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-61 茨城スギ成熟材由来木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性

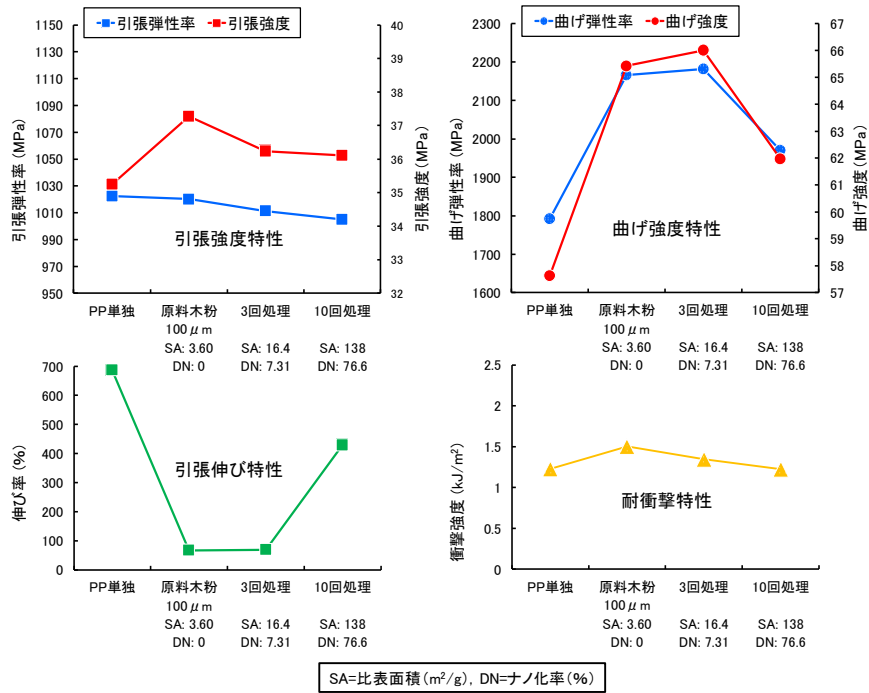


図 III-2.2.1.3.2.3-62 トドマツ成熟材由来木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性

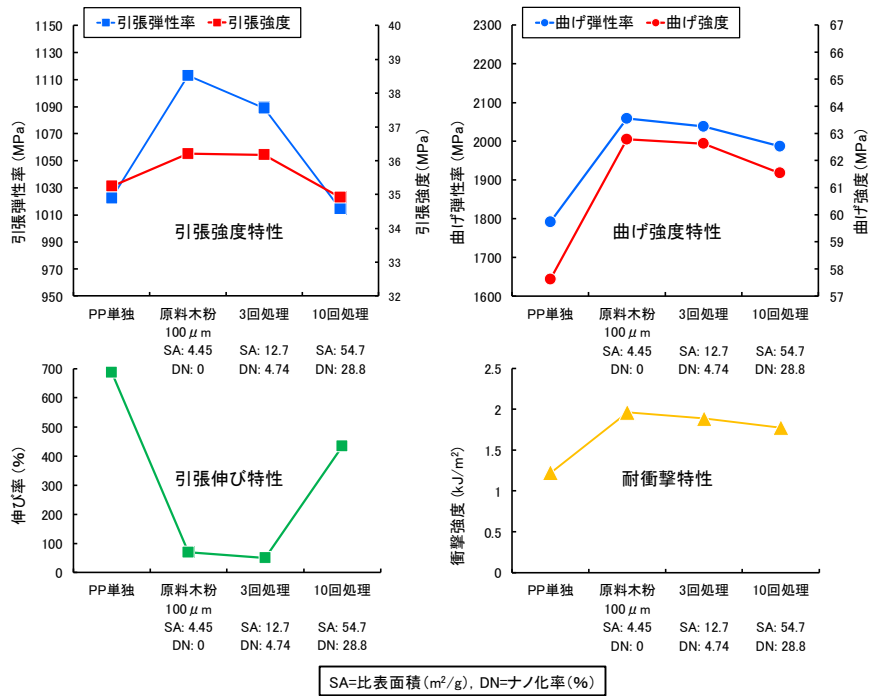
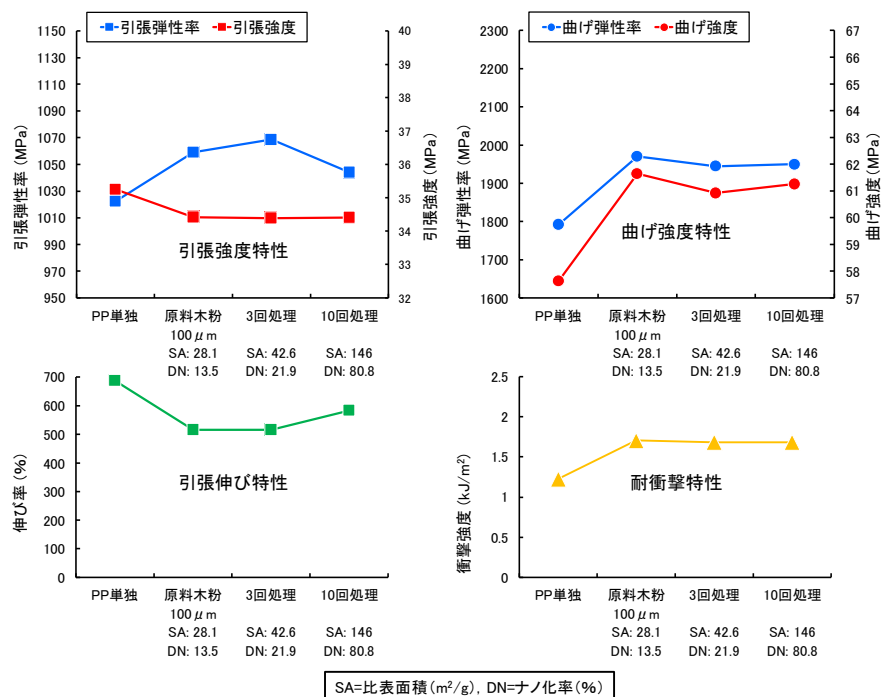


図 III-2.2.1.3.2.3-63 ユーカリ由来木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-64 オートクレーブ処理併用ユーカリ由来木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特

3) -13-3-2 各原料木材から製造した木粉グラインダー法 CNF の PP 補強効果総合評価

本プロジェクトで得られた木粉グラインダー法 CNF による PP 補強の結果は、原料である木材の特性評価として実施している。木粉グラインダー法 CNF では、パルプ化や TEMPO 処理のような化学処理を実施していないため、木材の本質的な解繊性等の特性の影響を反映していると考えられる。グラインダー処理では、解繊性の指標である比表面積を高くするまで処理を行うと、強靱な木材の場合は、繊維の切断等のダメージが発生する可能性があり、PP の補強効果は低下する。

木材の細胞壁を解繊する過程では、太い繊維を、段階を追って細くしていくため、解繊過程では、ミクロンサイズ→サブミクロンサイズ→ナノサイズと、繊維形態は変化するが、多くは太い繊維と細い繊維が混在し、ミクロンサイズからナノサイズまでサイズの分布は広い。これは、電顕や UV を用いた繊維幅の測定等により分析した。本項目では、木材から乾式粉碎で製造した木粉を直接の解繊原料としているが、解繊度合いの指標として、前述のようにナノ化率を併記した。これは、前述のように、解繊過程では、原料木粉と解繊された 15nm の木粉グラインダー法 CNF の 2 成分が存在していると仮定し算出している。

これまでいくつかの分野で、十分に解繊しなくてもプラスチック補強性が示されている事例^{10, 11)}が示されている。そのため、本項では、解繊度合いの異なる木粉グラインダー法 CNF を作製し、その特性評価として、追試が可能な公知の手法を用いて PP との複合化評価を実施した。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-65 に、各木材から、グラインダー処理回数を変えて製造した、木粉グラインダー法 CNF の比表面積（ナノ化率）と引張強度・引張弾性率の関係性を示した。解繊度合いが高い木粉グラインダー法 CNF でも、補強効果が低い系があり、

全体的には、ばらついているものの、解繊度合いを高くしても補強効果は向上しない傾向を示した。これは、前述のように、繊維へのダメージの発生が原因として考えられる。

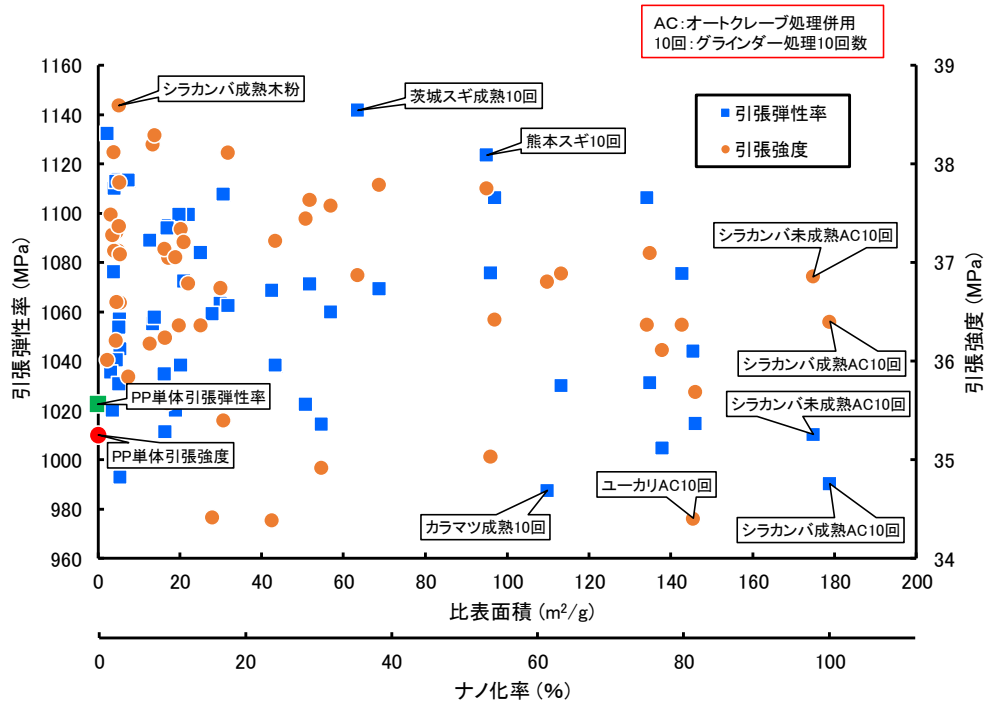


図 III-2.2.1.3.2.3-65 各樹種から製造した木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性 (引張試験)

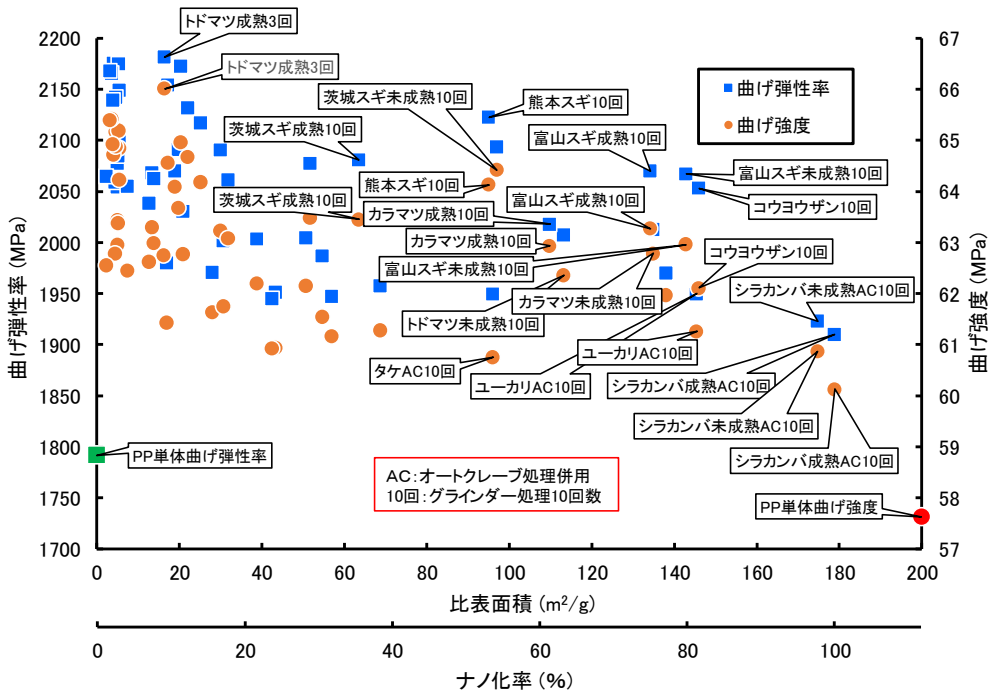


図 III-2.2.1.3.2.3-66 各樹種から製造した木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性 (曲げ)

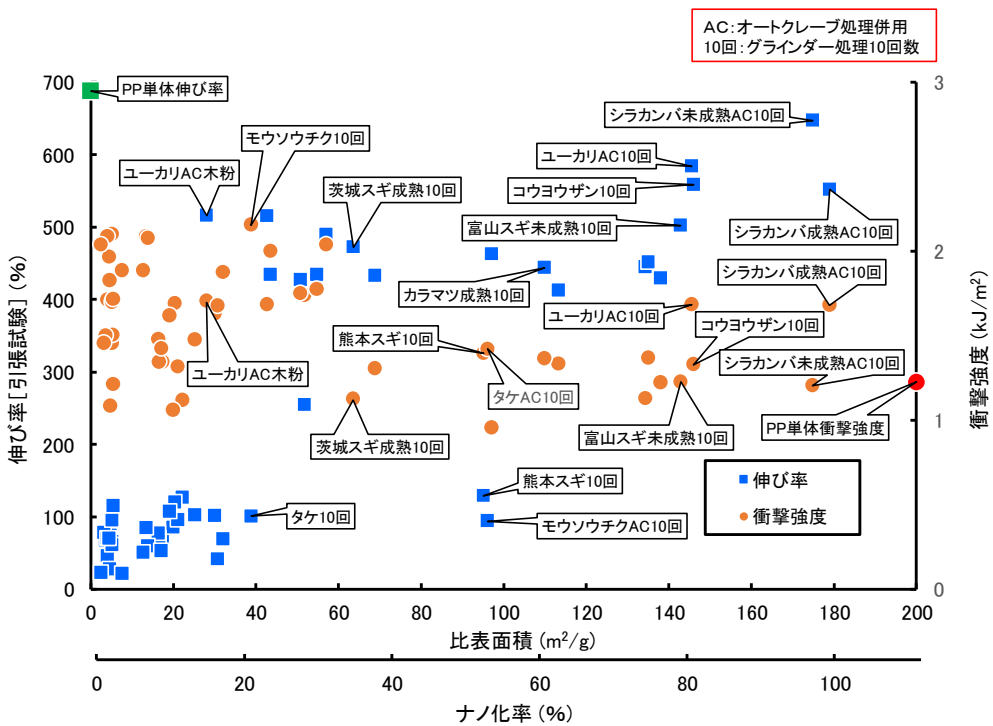


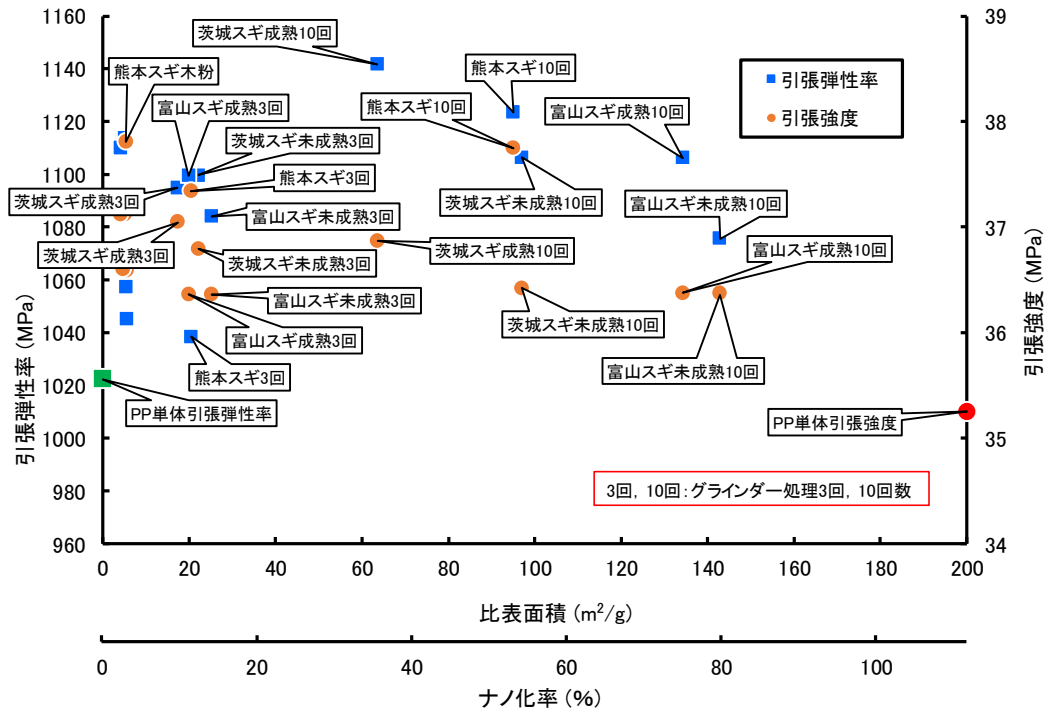
図 III-2.2.1.3.2.3-67 各樹種から製造した木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性 (引張試験伸び率・衝撃強度)

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-66には、曲げ試験の結果を示した。引張試験の結果と比較して、より顕著に、高い解繊度合いの場合には物性低下が起こっており、多回数でのグラインダー処理による木粉グラインダー法 CNF へのダメージが起こっていることが考えられた。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-67には、引張試験時の伸び率と衝撃強度試験結果を示した。本プロジェクトでの PP 補強効果の試験では、木粉グラインダー法 CNF の添加量は 5 wt% であり、本質的に伸びない木粉グラインダー法 CNF の添加量は少ないことから、伸び率の向上は、解繊度合いが高い木粉グラインダー法 CNF を用いることで、引張試験時の破断の起点となる欠陥が少なくなっていることを示すと考えられる。

以上の引張および曲げ強度物性と比表面積（ナノ化率）の関係性を総合的に考察すると、解繊度合いが高くなると、強度・弾性率ともに低下傾向になることが示されている。一般的に CNF（木粉グラインダー法 CNF も同様）は、微細になるほど、脱水・乾燥時や混練時に凝集しやすくなるが、伸び率は向上傾向になることから、引張・曲げ強度物性の低下は、凝集の影響よりは木粉グラインダー法 CNF への短繊維化等のダメージが影響したと考えられる。また、弾性率の低下は、微細な木粉グラインダー法 CNF は、太い繊維よりフレキシブルであるため、繊維本体の弾性率の低下も理由と考えられた。衝撃強度については、100 μ m の木粉でも向上しており、解繊度合いとは相関は高くなく、木粉グラインダー法 CNF の添加量や分散度合いにより、影響が少なかったと考えられる。

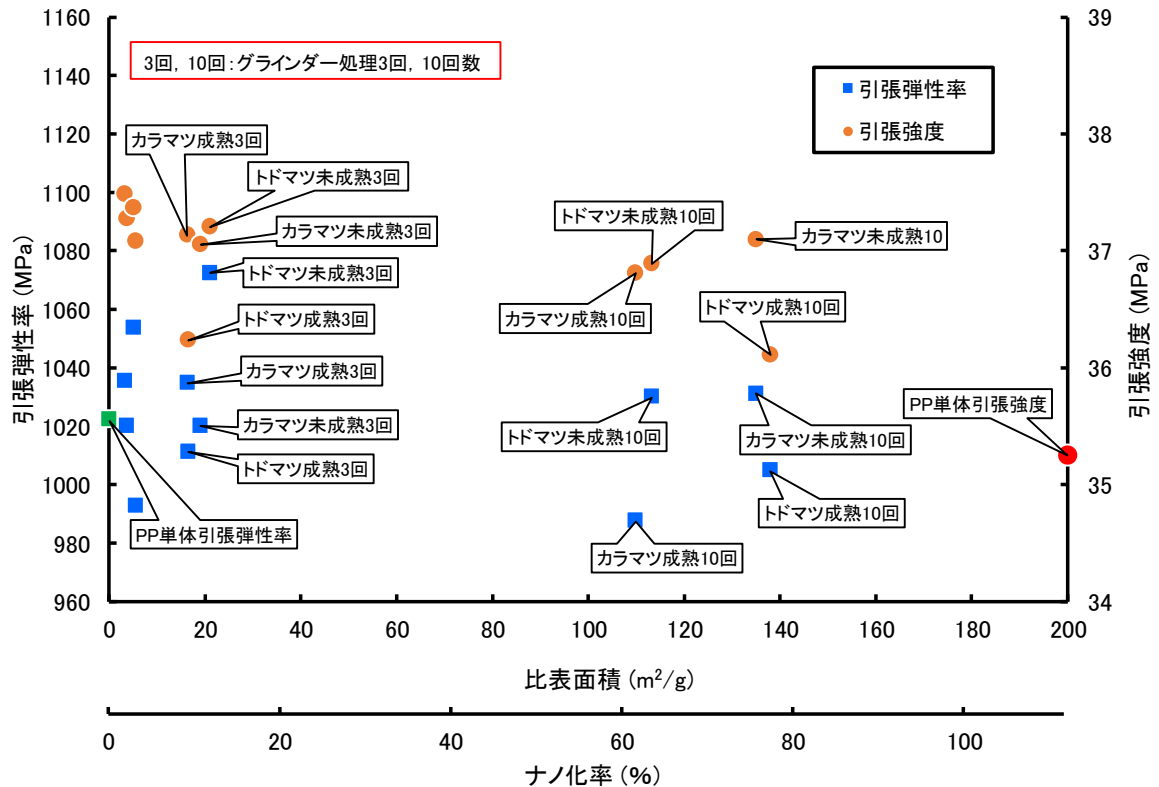
一般的に、解繊度合いを向上させるためには、機械的処理をシビアにする必要があるが、木粉グラインダー法 CNF（一般的な CNF も同様）そのものの物性低下も引き起こす。そのため、目的とする材料の特性に合わせて、最小限の解繊度合い、言い換えれば、比較的太い木粉グラインダー法 CNF（CNF）を選択して用いることも重要と考えられる。一般的にも、解繊度合いの低い CNF は、低コストで製造でき、用途によっては、活用が可能と考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-68 スギから製造した木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性 (引張試

木材は、強固な組織構造をもっており、建材等として古くから利用されているが、パルプ化等は、その強靱化要因であるリグニンの除去や細胞壁をゆるめるため、CNFの製造効率は向上する。木粉グラインダー法 CNF 製造では、パルプ化や化学処理を行っていないため、原料樹種の組織構造が大きく影響し、広葉樹では解繊効率は低下する。しかし、オートクレーブ処理等の比較的簡単な前処理の併用は効果的である^{12, 13)}。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-68 に図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-65 で示した結果のスギ材のみの引張強度特性を抜き出した。PP 補強特性では、茨城スギ、熊本スギは、比較的低い解繊度合い(比表面積)でも、補強効果は高い傾向であった。富山スギは、解繊効率は高いものの、補強効果は低めであった。この結果は、ゴム系での評価とは異なることから、富山スギ由来の木粉グラインダー法 CNF は、微細であるが繊維そのものの強度が低いことが考えられた。

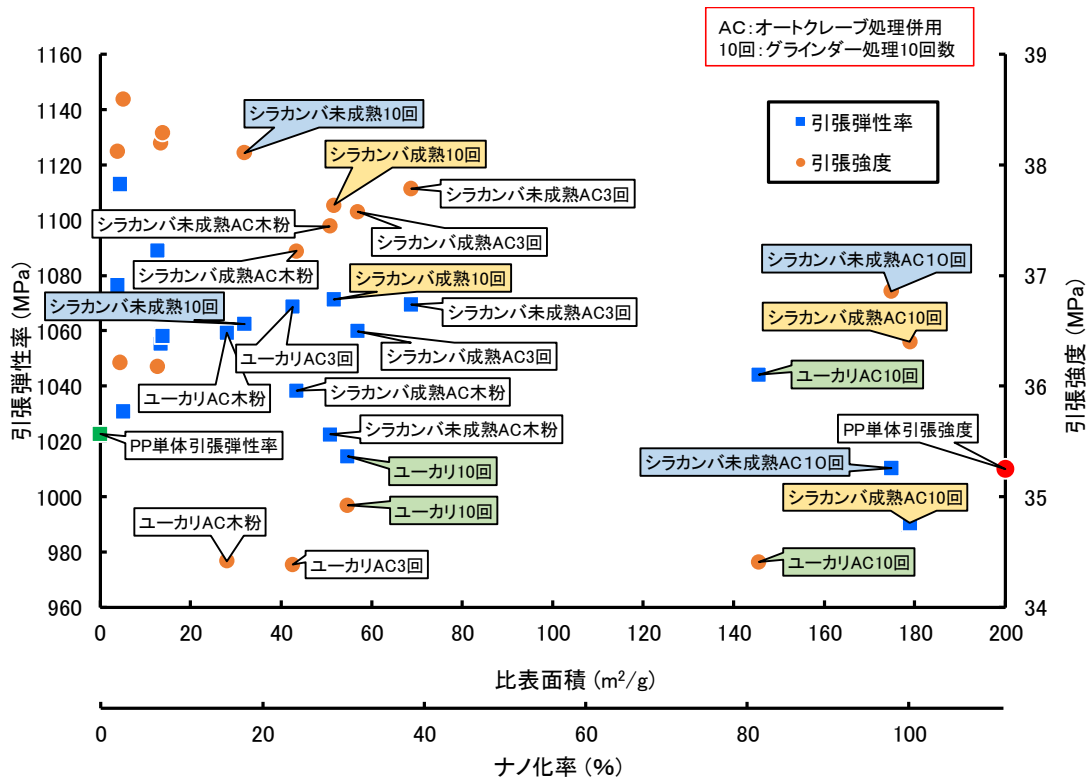


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-69 トドマツ・カラマツから製造した木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性 (引張試験)

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-69 には、図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-66 で示した結果のトドマツ・カラマツの引張強度特性の結果を抜き出した。これら樹種は、北海道等での賦存量が大きく、有効利用が求められている。グラインダー処理では、解繊はそれほど大きく進行せず、10回処理と比較すると、未成熟材の補強効果が高い傾向であった。しかしながら、グラインダー3回処理で得られた低解繊度合いの木粉グラインダー法 CNF でも比較的高い補強効果を示し、用途によっては、低コストでの複合材利用製造の可能性が示された。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-70 には、広葉樹であるシラカンバとユーカリの引張強度特性の結果を抜き出した。広葉樹は、組織が緻密で、グラインダー処理のみでは解繊効率が低下するため、オートクレーブ処理併用（原料木粉の処理）による解繊性改善も実施した。その結果、オートクレーブ処理併用で、高い解繊性が発揮でき、グラインダー10回処理では、理論比表面積に近い値を持つ微細な木粉グラインダー法 CNF が得られたが、その補強効果は、低めであった。このことは、処理を組み合わせることで解繊性を高めたことで、木粉グラインダー法 CNF にダメージが及んだことが考えられた。一方、オートクレーブ処理後、3回のグラインダー処理による木粉グラインダー法 CNF は、比較的高い補強効果を示した。オートクレーブ処理は 150°C-2 時間の比較的単純な処理であるが、ヘミセルロース等の部分加水分解により、木材組織が脆弱化しており、低回数でのグラインダー処理では、解繊度合いは低いものの、ダメージが少ない木粉グライン

ンダー法 CNF が効率的に得られ、補強効果が向上したことが考えられた。



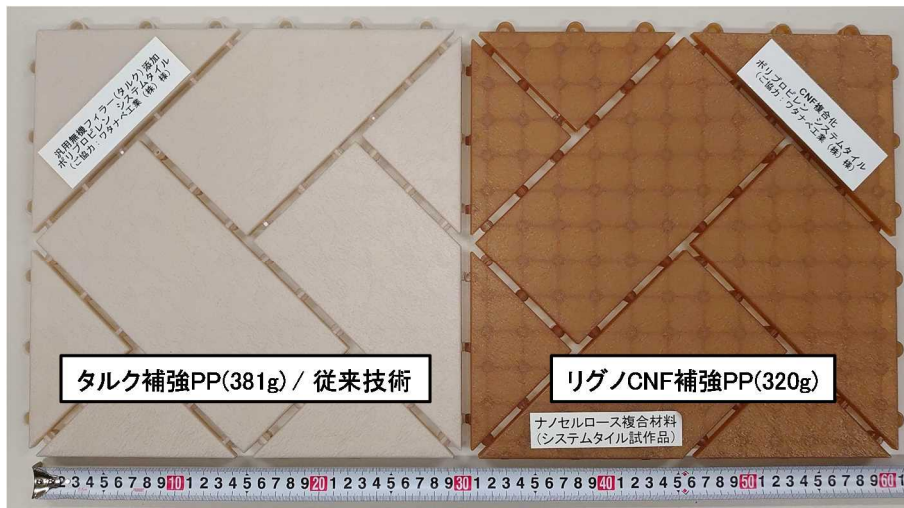
図III-2.2.1.3.2.3-70 広葉樹から製造した木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性 (引張試

3) -13-3-4 まとめ

本プロジェクトでは、木粉からグラインダー法を用いて、機械処理のみで木粉グラインダー法 CNF を製造し、特性評価の一つとして、PP 補強効果を検証した。木粉グラインダー法 CNF の製造プロセスでは、ミクロンサイズの太い木材繊維をほぐして、ナノ化する。そのため、その途中過程では、様々なサイズのファイバーが存在する。一般的には、より微細な CNF を用いる技術開発を進めている事例が多いが、本プロジェクトにおける木粉からのグラインダー法で製造した木粉グラインダー法 CNF のゴム補強特性の結果でも、部分的にナノ化したファイバーが、シューズ等で必要となるゴム材料の特性を最も向上 (低伸張領域) させた。PP の補強特性評価においても、解繊度合いが低く、部分的にナノ化したファイバーを用いる場合でもある程度補強特性を向上する結果が示された。WPC (Wood Plastics Combination) を発展させた形ともいえる。この結果から、製品用途によっては、低コストで製造可能な粗製 CNF を適切に利用すれば、最終製品も低コスト化できることが考えられる。木粉グラインダー法 CNF のような粗製 CNF は、様々な植物原料から製造できるため、従来廃棄されていた製材屑や未利用材を活用することもできる。グラインダー処理等による CNF 製造は、特殊な薬剤を用いないため、事業化の場所の自由度は高いと考えられる。図 III-2.2.1.3.2.3-71 に、富山スギ未成熟由来木粉グラインダー法 CNF 補強 PP を用いて試作したシステムタイルを示した。この試作品は、商業生産されている床タイルの成形ラ

インを活用（ワタナベ工業(株)様〔岡山県倉敷市〕ご協力）して成形加工している（2018年12月6～8日・エコプロ2018にて展示／図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-72）。

本プロジェクトでは、グラインダー法で製造した木粉グラインダー法 CNF の特性評価の一環として PP 複合化特性評価を実施しており、社会実装できる部材開発にも参考となる基盤データ取得も想定している。本試作品では、汎用射出成形機で成形しているが、木粉グラインダー法 CNF の凝集物も、目視では観察されなかった。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-71 富山スギ未成熟由来木粉グラインダー法 CNF 補強 PP を用いたシステムタイル試作品



2018年12月6～8日
エコプロ2018・第3回ナノセルロース展(東京ビックサイト)

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-72 エコプロ2018・第3回ナノセルロース展での展示状況

プラスチック製品製造方法としては、押出成形や射出成形、ブロー成形、真空成形など、様々な方法があるが、生産性が高いため射出成形法による製品は多い。一般的な射出成形品は、一個当たり秒単位で製造されている。加熱により可塑化したプラス

チックを数秒で金型に注入して製造されるため、プラスチックの熱流動性が重要である。熱流動性が低いと、金型の末端まで流れ込まずに固化してしまい、不良品になる。

セルロースは、熱可塑性がない物質であるため、CNF を複合化したプラスチックは、熱流動性は低下傾向を示す。特に、微細な CNF を用いた場合や、高い割合（10 %以上）で CNF を複合化すると、著しく熱流動性は低下する。熱流動性は、メルトフローレート（MFR）あるいはメルトインデックス（MI）の単位で示されており、測定法は規格化されている。この測定では、サンプルのプラスチックを加熱溶解し、所定の加重を加えた際の 10 分間当たりの流動する量（g/10min）で示されている。汎用製品の射出成形用 PP では、MFR が 5-50 程度のものがよく用いられている。本プロジェクトで作製した木粉グラインダー法 CNF-PP 複合材料では、測定の規格化条件である 230°C では、木材成分が分解するため、180°C で測定した。その場合には表 III-2.2.1.3.2.3-23 のようであった。

表 III-2.2.1.3.2.3-23 CNF-PP 複合材料の熱流動性 [MFR]

(g/10min)

	180°C	230°C
PP 原料	5.3	11
木粉グラインダー法 CNF-PP 複合材料	3~4	----

本プロジェクトでは、原料木材から製造した 100 μm の木粉と、製造した木粉グラインダー法 CNF の補強効果を評価した。その結果、木粉でも補強効果は発揮されており、従来は難しいとされていた耐衝撃性も向上していた。また、木粉グラインダー法 CNF を複合化すると、伸び特性等は、改善する結果が示された。

木粉を複合化した材料は、木材プラスチック複合材（ウッド・プラスチック・コンポジット：WPC [樹脂含浸材料と区別するため、混練型 WPC と呼ばれる場合もある]）と呼ばれており、30 年以上前から、国内外で市場に流通している。国内での流通量は、年間 4 万トン程度あるとされている。コストと性能を考慮すれば、日用品などのプラスチック製品への応用も期待される。低コストで製造した解繊度合いの低い CNF は、WPC の木材部分を微細化し、サブミクロン～ナノサイズまで混合した素材であり、さらに、形状等の分布の幅も広くなる。そのため、工業材料として活用するためには、簡易な手法での品質管理技術の構築も必要となる。

引用文献

- 1) 日本プラスチック工業連盟・統計資料・2018 年プラスチック原材料生産実績（確定値）、Web 版
- 2) 鶴田康生、「無機フィラーの特性とその複合化効果」、石膏と石灰、198、308 (1985).
- 3) 硝子繊維協会 Web 資料、グラスファイバー（長繊維）とは、ガラス長繊維の性

質 (E ガラス) .

- 4) Chemical book・データベース
- 5) 日本プラスチック工業連盟・プラスチック入門・主なプラスチックの特性と用途、Web 版
- 6) 矢野浩之、*Plastics age*, 63 (1), 49 (2017).
- 7) 高谷政広 他、*材料*, 57(4)、415 (2008).6
- 8) S. Iwamoto *et. al.*, *Cellulose*, 21(3), 1573 (2014).
- 9) S. Niwa *et. al.*, “Direct spectroscopic detection of binding formation by kneading of biomass filler and acid-modified resin”, *Polymer*, 125, 161 (2017),
- 10) パナソニック(株)、プレスリリース「コードレススティック掃除機パワーコードレス 2 機種を発売」、(2018 年 7 月 20 日) .
- 11) 大王製紙(株)、プレスリリース「セルロース複合樹脂ペレットのサンプル供給開始」、(2018 年 10 月 17 日) .
- 12) 遠藤貴士、*シンセシオロジー*, 2(4) 、310 (2009).
- 13) 遠藤貴士、*季報・エネルギー総合工学*, 39(3)、23 (2016).

3) -14 各 CNF の特性解析 PP/CNF 複合化 黄変度

3) -14-1 本分析の必要性

セルロースナノファイバー・プラスチック複合材料メーカーに、複合材料製造に関する技術的な問題点ならびに課題のヒアリングを行った。その結果、セルロースナノファイバー・ならびに複合材料は加熱後の黄変が小さいほど好ましい、黄変の評価方法と数値化ならびに原料パルプの選定基準が必要であることが明らかとなった。このような背景から、本節ではセルロースナノファイバーの黄変化評価方法とその結果について紹介する。

3) -14-1-1 本研究課題に対する企業ヒアリング結果

ヒアリング結果の詳細を記す。複合材料は色調を犠牲すれば、容易に機械的特性に優れた複合材料を作製することは可能であり、セルロースナノファイバーを黄変化させることなく均一分散させることが課題である。現在、多くの複合材料は明らかに黄色～褐色であるため目視による評価に留まっており、今後は色調の評価方法並びに基準値の設定が必要となってくると考えられる。現在、複合材料の黄変防止方法は、酸化チタンなど白色の添加剤を加えて色調を薄める方法が主流である。しかし、現状の複合材料が著しく褐色であるため、酸化チタンを加えても完全に白色化することは困難であり、複合材料の黄変化防止技術の確立は急務である。現在、数多くのセルロースナノファイバー複合材料メーカーが、独自技術によってパルプの解繊・セルロースナノファイバー混練ならびに白色添加剤の選定を行っている。したがって複合材料の黄変化防止技術の確立に向けては、それらプロセスにおける新たな技術提案よりも、出発材料であるパルプ原料の選定技術の提案が好ましい。また、セルロースナノファイバーとプラスチックを複合化したのちに色調変化 (黄変化) を評価するよりも、

複合化前のパルプやセルロースナノファイバーで黄変化を評価する技術のニーズのほうが大きい。また、セルロースナノファイバー・プラスチック複合材料メーカーにおいては、自社でパルプ解繊を行わず、他社からセルロースナノファイバーを入手し、プラスチックとの混練を行う所もあるため、セルロースナノファイバー単体の黄変評価方法が最もニーズの高い課題であると思われる。

3) -14-2 評価方法

濃度 0.1wt %程度に調整した TEMPO 処理 CNF 懸濁液 20 g に蒸留水 30 g を加えスターラーで攪拌する。

上記懸濁液を直径 90mm、孔径 0.1 μ m のメンブレンフィルター (ADVANTEC、A010A090C) で吸引濾過し、水滴が垂れ落ちなくなったら濾過を終了し、メンブレンフィルターから濾過物を剥離し、CNF ウェットシートを得る。

CNF ウェットシートをアクリル板の上に貼付し、乾燥機で 55 °C、12 時間程度乾燥させる。または、CNF ウェットシートを金属メッシュや濾紙で挟み、それらをガラス板の上に載せ、ホットプレスで 110°C、7分程度乾燥させる。いずれかの乾燥を経て、直径 70 mm・厚さ 40 μ m 程度の CNF フィルムを作製する。

3 cm 角程度に切り取った CNF フィルムをスライドガラス 2 枚で挟み、CNF フィルムがスライドガラスから飛びなさないよう、スライドガラス同士を耐熱テープで固定する。

スライドガラスで挟んだ CNF フィルムのイエローインデックス初期値を測定する (イエローインデックス測定方法は、下記項目にて記載)

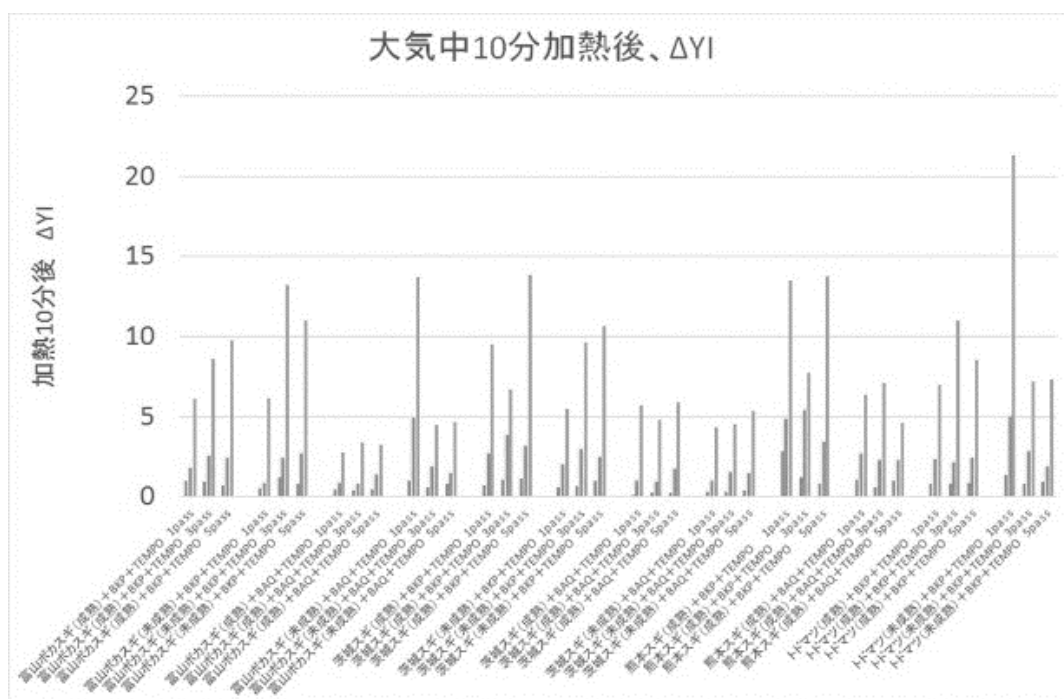
スライドガラスで挟んだ CNF フィルムを、140 °C、160 °C、180 °C に加熱されたホットプレートに載せ、所定の時間加熱する (0-30 分)。

色の測定・評価方法には各種方法があるが、本節ではイエローインデックス (YI) を用いた黄変度の評価方法について記述する。YI とは黄色度を示す指標であり、本実験では加熱前と加熱後の YI を測定し、その差分 (Δ YI) を CNF フィルムの黄変度指標とした。下記測定においては、JIS K7337 に準拠した測色差計 (Color meter、日本電色、ZE6000) を用いて、透過法により測定) を用いて YI を測定した。具体的な測定手順としては、まず反射試料台に標準白色板、透過試料室に試料ホルダーをセットし、零校正ならびに標準行う。その後、試料室にスライドガラスで挟んだ CNF フィルムをセットし、透過モードで測定を行う。

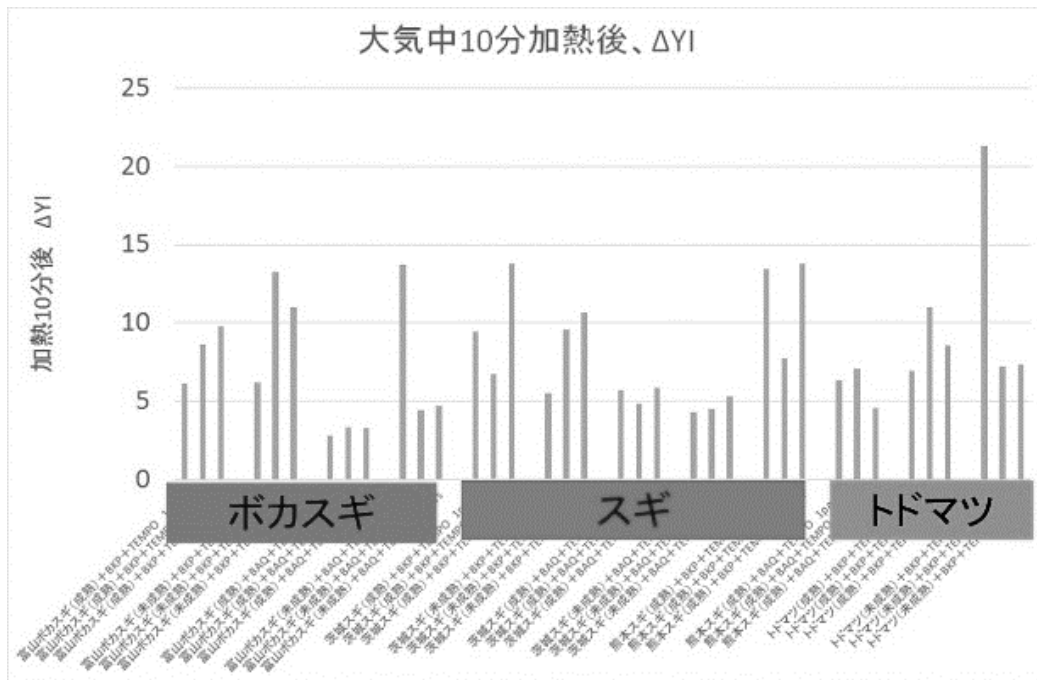
3) -14-3 PP/CNF 複合化に向けた各 CNF の加熱黄変度結果

TEMPO 酸化処理を行った CNF の黄変化挙動に着目しながら、原料樹種および製造方法の異なる各種 CNF について研究を行った。黄変変化挙動は、イエローインデックスの増分 (Δ YI) を用いて評価を行った。具体的には、各種樹種ならびに各種蒸解方法を行ったパルプへ TEMPO 酸化処理を行ったセルロースナノファイバーを作製し、それら CNF をフィルム状に成膜したサンプルに関して黄変化 (Δ YI) を評価した。TEMPO 酸化処理 CNF は、140、160°C で 10 分間加熱しても、顕著に黄変化しなかったが、180°C で 10 分間加熱したところ、樹種や蒸解法に関わらず、TEMPO 酸化処理 CNF

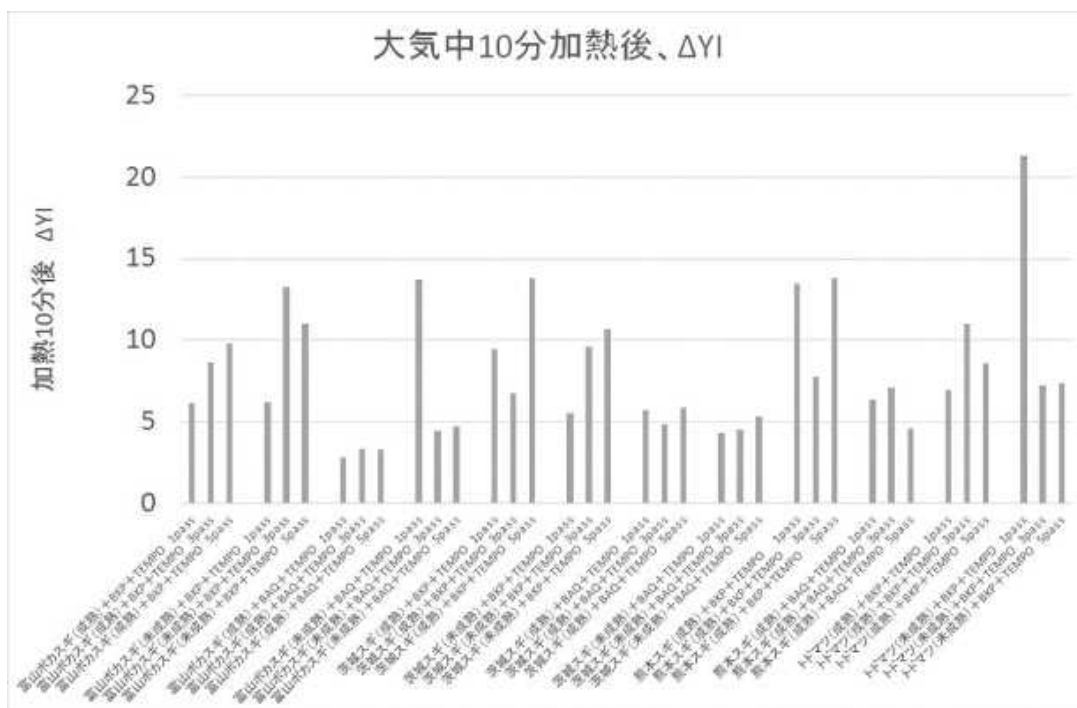
はすべて顕著に黄変化した（図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-73）。図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-74 において、180℃で10分間加熱した TEMPO 酸化処理 CNF の黄変化（ ΔYI ）を示した。このグラフにおいては、ボカスギ・スギ・トドマツという原料樹種の差異を比較したものであるが、原料樹種による黄変化挙動に関しては有意な差異は認められなかった。これらセルロースナノファイバーはウォータージェット処理装置を用いて、複数回の解繊処理を行って製造したものである。解繊処理回数と CNF の黄変化（180℃・10分間加熱）に関する相関を図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-75 において図示したが、解繊処理回数は CNF の黄変化に与える影響は小さいことが明らかとなった。最後に、木材チップからセルロースパルプを製造する際の蒸解プロセスの影響を検討した結果を図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-76 に示した。この図において、評価したパルプは漂白アルカリキノン（BAQ）と漂白クラフトパルプ（BKP）であり、用いた樹種はボカスギ・スギ・トドマツである。上述したように用いる樹種を変えても CNF の耐熱性（黄変化）傾向は同じであった。しかし、蒸解法という観点から黄変化挙動を眺めると、漂白アルカリキノン方法で蒸解したパルプを出発材料とした CNF は、漂白クラフトパルプを出発材料とした CNF よりも耐熱性が高い傾向がみえてきた。



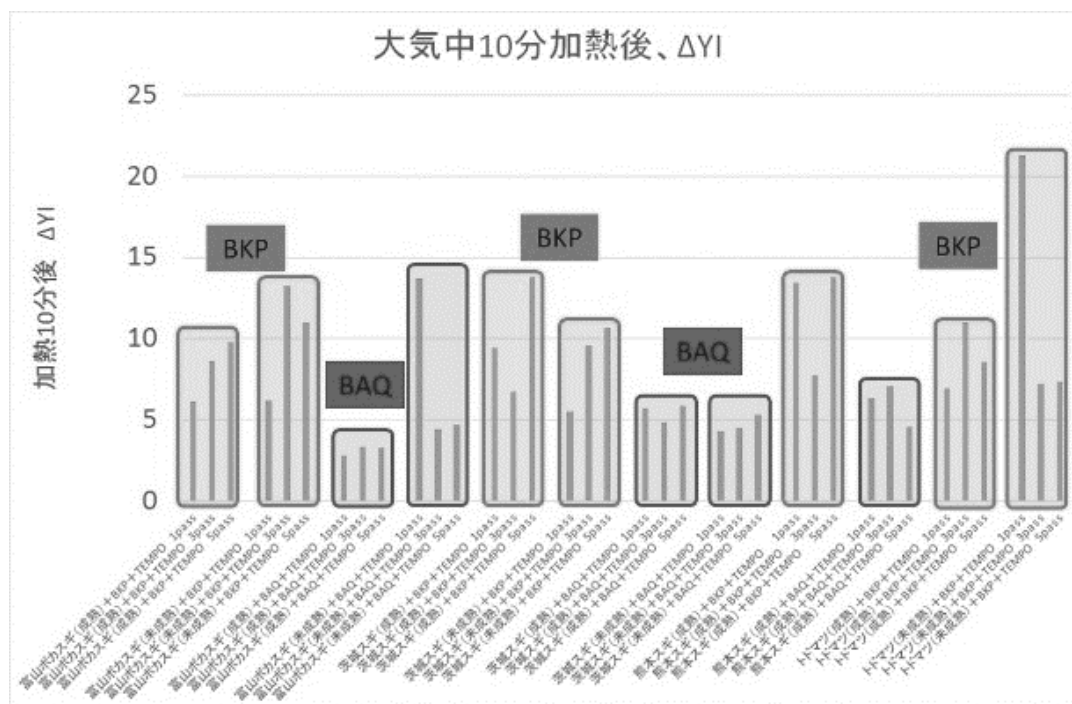
図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-73 各種樹種ならびに各蒸解法で得られたパルプ繊維に TEMPO 酸化処理と解繊処理を行ったセルロースナノファイバーに関して、大気中 180℃で 10 分間した際のイエローインデックス変化の結果



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-74 富山スギ・スギ・トドマツから作製したパルプ由来の TEMPO 酸化処理 CNF に関して、大気中 180℃で 10 分間した際の イエローインデックス変化の結果

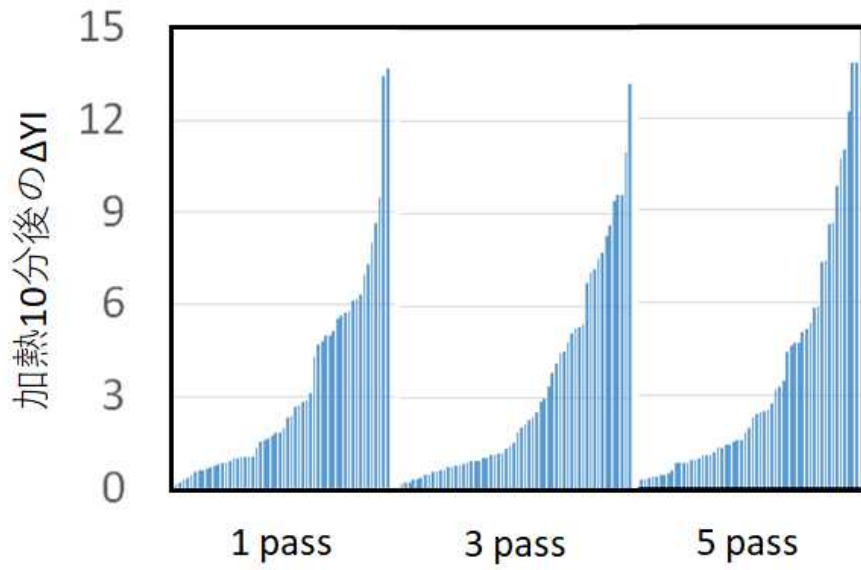


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-75 富山スギ・茨城スギ・トドマツから作製したパルプ由来の TEMPO 酸化処理 CNF に関して、大気中 180℃で 10 分間した際の イエローインデックス変化と解繊処理回数の相関調査結果

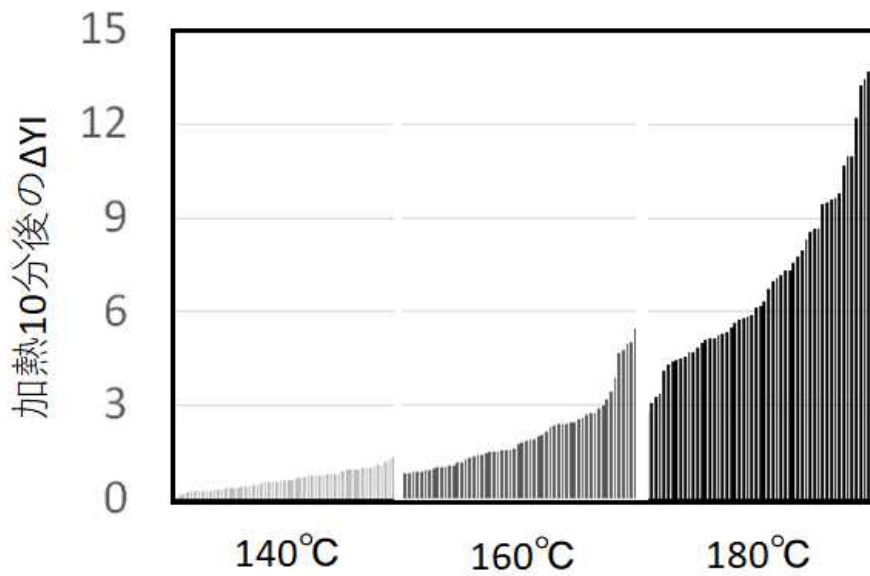


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-76 木材チップからセルロースパルプを製造する際の蒸解プロセスが TEMPO 酸化処理 CNF の黄変化 (180°C・10 分間加熱) に与える影響の結果

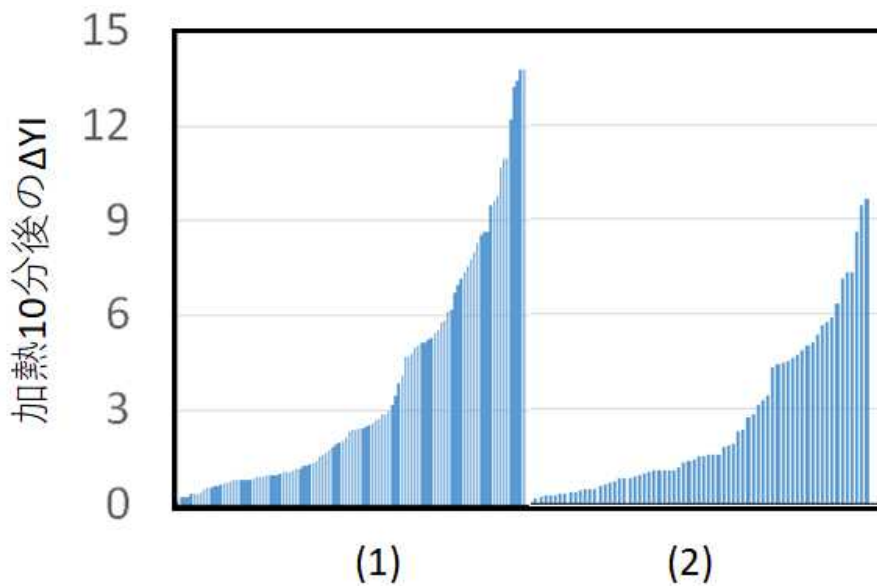
引き続き、樹種・蒸解方法・解繊処理・測定サンプル数を増やし、CNF を大気中で加熱した際の ΔYI の評価を行った。その結果、 ΔYI は、5 を超えると目視で黄変化したことが認識できるようになり、10 に近づくと目視で明らかに褐色化が進んだことが明らかとなった。また、蒸解したパルプサンプルから CNF を得るために、ナノフィブリル化処理として機械的解繊処理を行った。CNF を加熱した際の、機械的解繊処理回数が色調変化に与える (図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-77)。その結果、ナノフィブリル化処理回数を 1, 3, 5 回へ増やしても、CNF は加熱による黄変程度はほぼ同じであった。次に、大気中で 10 分間加熱した際の加熱温度の黄変化に与える影響を評価した (図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-78)。いずれの CNF も 140°C 加熱ではほとんど黄変せず、160°C 加熱では少し黄変し、180°C 加熱では顕著に黄変した。次いで、機械的解繊処理前のプロセスである出発パルプの影響を調べた。加熱黄変は、セルロース還元末端やセルロース結晶型、カルボキシル基量、ヘミセルロースなど残存する多糖類などの影響を受ける。漂白ソーダ AQ パルプ由来の CNF とクラフト漂白パルプ由来の CNF は、ヘミセルロースを多く含むパルプ由来の CNF よりも黄変しにくかった。また、漂白ソーダ AQ パルプ由来の CNF は、クラフト漂白パルプ由来の CNF よりも加熱によって黄変しにくかった (図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-79)。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-76 パルプ繊維のナノフィブリル化処理回数が、各種 CNF を大気中で加熱した際の ΔYI へ与える影響



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-77 加熱温度 140, 160, 180°C が、各種 CNF を大気中で加熱した際の ΔYI へ与える影響

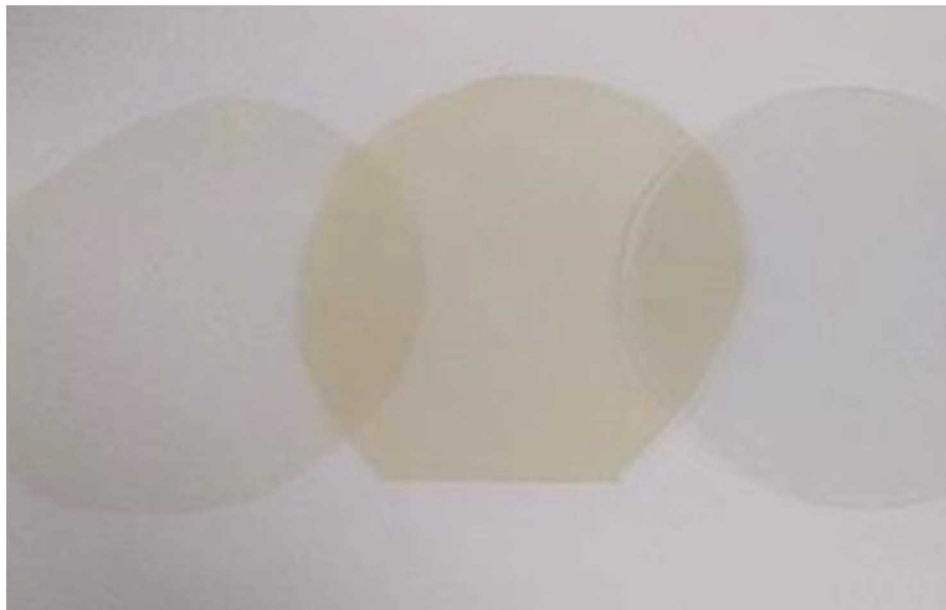


図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-78 蒸解方法の違い（(1) 漂白クラフトパルプと (2) 漂白ソーダ AQ パルプ）が、各種 CNF を大気中で加熱した際の ΔYI へ与える影響

3) -14-4 PP/CNF 複合化材料の試料作製と黄変度調査

上記結果より、クラフト漂白パルプ由来 CNF は、ヘミセルロースを多く含む過酢酸処理パルプ由来 CNF よりも黄変しにくいことが明らかとなった。これら CNF を用いた PP 複合化材料ならびに成形体を作製し、その黄変挙動を評価した。各種 CNF を 10%、相溶化剤として無水マレイン酸ポリプロピレン（カヤブリッド 002PP, 化学アクゾ）を 10%含む PP 複合材料を作製した（PP 重量比 80%）。複合化は、産総研岩本博士 協力のもと、混練機を用いて 180℃、20 分間、熔融混練を行った。シート形状への加工は、加熱プレス機を用いて 180℃、2 分間の加熱を行った。それらサンプルの外観を図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-79 に示した。CNF を含まないポリプロピレンフィルムは無色である。過酢酸処理パルプならびに過酢酸処理パルプ由来の CNF は、加熱前は白色である。しかし、それらを熔融混練処理で複合化すると、得られたポリプロピレン複合材料は明らかに褐色へと変色した。また、クラフト漂白パルプならびにクラフト漂白処理由来の CNF は、加熱前は白色である。そして、それらを熔融混練処理で複合化しても、得られたポリプロピレン複合材料においては顕著な変色は確認できなかった。次いで、クラフト漂白パルプ由来 CNF と過酢酸処理パルプ由来 CNF を用いて、ポリプロピレン複合体の成型部品を作製した（図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-80）。ポリプロピレン/CNF 成型部品を作製する際に、クラフト漂白パルプ由来 CNF と過酢酸処理パルプ由来 CNF は含有量 5wt %とした。混練後、金型を用いて、洗濯バサミの形に成形した。いずれの CNF においても、混練過程・成形過程において、顕著な差異は確認されず、問題なく成型部品が得られた。しかしながら、加熱プロセスにおける CNF の変色は顕著な際が確認できた。洗濯バサミの形に成形したポリプロピレンは無色であったが、過酢酸処理パルプ由来の CNF を含むポリプロピレン成形体は大幅に褐色化したものとなった。一方、クラフト漂白パルプ由来 CNF を含むポリプロピレン成形体においては成形プロセスにおける褐色化を抑えることができた。

これらの結果より、セルロースナノファイバーの耐熱性（黄変挙動）は、樹種選定～蒸解処理～解繊処理という一連のプロセスのなか、蒸解処理が最も影響が強いプロセスであることが見えてきた。また、180℃以上で黄変化しやすいという温度域は、セルロースナノファイバーのポリプロピレンへの混練温度とほぼ一致している。また、これは、電子デバイス製造プロセスとも同じ温度域である。したがって、セルロースナノファイバーの耐熱性を向上させる蒸解処理を明らかにしたこれら知見は、セルロースナノファイバー複合材料製造プロセス（樹脂混練による黄変防止）ならず、電子デバイス製造プロセスのみへも拡張可能である。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-79 CNF10%と相溶化剤10%、ポリプロピレン80%を180℃で20分間熔融混練し、シート状に成型した複合材料の外観。

- (左) クラフト漂白パルプ由来 CNF を含むポリプロピレンシート
- (中央) 過酢酸処理パルプ由来 CNF を含むポリプロピレンシート
- (右) CNF を含まないポリプロピレンシート

(a)



(b)



(c)



図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-80 CNF5 %含むポリプロピレン複成型体の外観。

(a) CNF を含まないポリプロピレン複成型体

(b) 過酢酸処理パルプ由来 CNF を含むポリプロピレン複成型体

(c) クラフト漂白パルプ由来 CNF を含むポリプロピレン複成型体

3) -14-5 機械的解繊処理の異なる CNF 各種特性評価

これらの知見をもとに、機械的解繊処理の異なる CNF 各種特性評価を行った。本実験では、6 種類のパルプ（茨城スギ未成熟材クラフトパルプ・茨城スギ成熟材クラフトパルプ・茨城スギ未成熟材 AQ パルプ・茨城スギ成熟材 AQ パルプ、富山スギ成熟材クラフトパルプ・富山スギ成熟材 AQ パルプ）を用いた。茨城スギ未成熟材クラフト

トパルプ・茨城スギ成熟材クラフトパルプ・茨城スギ未成熟材 AQ パルプ・茨城スギ成熟材 AQ パルプに関して、3 種類の解繊処理（ボール衝突・斜向衝突・酵素・湿式）を行なった。また、富山スギ成熟材クラフトパルプ・富山スギ成熟材 AQ パルプに関して、種類の解繊処理（ボール衝突・斜向衝突）を行なった。以上の手順により、本実験では各種 CNF 懸濁液を用いてカルボキシル基量と懸濁液透過率を測定した。カルボキシル基導入量は、以下の方法で評価した。ナノファイバー水懸濁液をエタノールシリーズで置換し、オープン乾燥。乾燥したサンプル 0.2-0.3 g を 100 ml ビーカーにとり、イオン交換水 70 ml、0.01M 塩化ナトリウム水溶液 5 ml、フェノールフタレイン溶液を数滴加える。0.05 M 水酸化ナトリウム水溶液で pH を 8-9 程度とし、30 分程度スターラーで攪拌する。0.1 M 塩酸を加えて pH を 2.7~3.0 として、30 分程度攪拌する。0.05 M 水酸化ナトリウム水溶液を 0.1 ml を 30 秒毎に滴下し、電導度を測定する。pH が 11 程度になるまで測定を続ける。懸濁液透過率は、以下の方法で評価した。CNF 水分散液を 0.1 重量 % に調整し UV 可視分光計（U-3900、Hitachi High-Technologies Corp.）を用い、蒸留水を用いてベースライン測定を行った後、波長 550 nm で測定した。全光線透過率・ヘイズ・結晶化度・吸湿性・誘電率・誘電正接などの評価にあたり、以下の方法で CNF をシート状に成型した。CNF 水懸濁液に水を追加し、0.42wt % に希釈した。その CNF 水懸濁液を、孔径 0.1 μ m の混合セルロースエステルメンブランフィルター（A020A090C、東洋濾紙株式会社）とガラスフィルター（KG-90、東洋濾紙株式会社）で真空濾過した。湿った CNF シートに、1MPa の圧力を加えて 110°C で 7 分間乾燥させた。この CNF シートの全透過率とヘイズは、D65 光源（HZ-V3、スガ試験機株式会社）を用いて測定した。CNF の X 線回折パターンは、Rigaku MiniFlex600 を使用し、10-50° のスキャン角度（ 2θ ）範囲、40 μ kV 電圧および 15 μ mA 電流で記録し、（200）反射からセルロース I の結晶化度を計算した（ $2\theta =$ 約 22.6°）。吸湿性は、以下の方法で評価した。まず、サンプルを 105°C で 24 時間オープン乾燥した。次いで、飽和塩水溶液で相対湿度 55 %、20°C に調湿した雰囲気、サンプルを 7 日間放置し、その後、重量変化から含水率を決定した。サンプルの誘電率・誘電正接は以下の方法で評価した。測定前に、サンプルを湿度チャンバー（SH-641; ESPEC Co., Ltd）に 23°C、相対湿度 50 %で一晩保存した。その後、1.1 GHz のスプリットポスト誘電体共振器（QWED）を備えたインピーダンスアナライザー（E5071C; Agilent Technologies, Inc.）を使用し、誘電特性を測定した。

測定結果は、表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-24 - Ⅲ-2.2.1.3.2.3-29 に記した。茨城スギ成熟材クラフトパルプを出発材料として用いたナノファイバーシートの全光線透過率においては、ボール衝突・斜向衝突によるものが 53-55 %であったのに対し、酵素・湿式法によるものは 86 %と大きな値を示した。茨城スギ成熟材クラフトパルプを出発材料として用いたナノファイバーシートのヘイズと誘電率においては、いずれの方法によるものも同等の値（ヘイズ 85-95 %、誘電率 3.9-4.5）を示した。茨城スギ未成熟材クラフトパルプを出発材料として用いたナノファイバーシートの全光線透過率においては、ボール衝突・斜向衝突によるものが 52-74 %であったのに対し、酵素・湿式法によるものは 84-94 %と大きな値を示した。特に、茨城スギ未成熟材 AQ パルプを酵素・湿

式法によって解繊処理したナノファイバー懸濁液から作製したナノファイバーシートは、93.8 %と最も高い全光線透過率を示した。茨城スギ未成熟材クラフトパルプを出発材料として用いたナノファイバーシートのヘイズと誘電率においては、いずれの方法によるものも同等の値（ヘイズ 88-94 %、誘電率 3.3-4.5）を示した。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-24 茨城スギ成熟材クラフト漂白パルプにおける機械的解繊処理の異なる CNF 各種特性評価

	ボール衝突	斜向衝突	酵素・湿式
カルボキシル基量 (m mol/g)	0.07	0.05	0.10
懸濁液透過率 (% at 550nm)	15.8	6.77	14.2
全光線透過率 (%)	55.8	53.18	86.62
ヘイズ (%)	94.42	94.56	92.74
吸湿性 (%)	6.09	6.53	5.76
誘電率	3.94	4.39	4.02
誘電正接 (tanδ)	0.17	0.18	0.17

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-25 茨城スギ未成熟材クラフト漂白パルプにおける機械的解繊処理の異なる CNF 各種特性評価

	ボール衝突	斜向衝突	酵素・湿式
カルボキシル基量 (m mol/g)	0.07	0.07	0.10
懸濁液透過率 (% at 550nm)	19.93	8.23	12.73
全光線透過率 (%)	61.99	51.96	84.24
ヘイズ (%)	93.58	94.45	92.92
吸湿性 (%)	6.43	5.94	6.11
誘電率	3.63	3.34	3.51
誘電正接 (tanδ)	0.17	0.16	0.16

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-26 茨城スギ成熟材 AQ 漂白パルプにおける機械的解繊処理の異なる CNF 各種特性評価

	ボール衝突	斜向衝突	酵素・湿式
カルボキシル基量 (m mol/g)	0.08	0.06	0.07
懸濁液透過率 (% at 550nm)	38.9	16.63	3.37
全光線透過率 (%)	78.22	62.31	86.15
へイズ (%)	85.71	93.82	92.78
吸湿性 (%)	6.58	6.47	6.09
誘電率	4.45	3.91	3.40
誘電正接 (tanδ)	0.19	0.17	0.15

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-27 茨城スギ未成熟材 AQ 漂白パルプにおける機械的解繊処理の異なる CNF 各種特性評価

	ボール衝突	斜向衝突	酵素・湿式
カルボキシル基量 (m mol/g)	0.07	0.09	0.07
懸濁液透過率 (% at 550nm)	50.43	21.3	9.17
全光線透過率 (%)	73.87	69.62	93.83
へイズ (%)	88.54	92.45	90.71
吸湿性 (%)	6.78	6.83	6.33
誘電率	3.65	4.45	3.56
誘電正接 (tanδ)	0.17	0.18	0.16

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-28 富山スギ成熟材クラフト漂白パルプにおける機械的解繊処理の異なる CNF 各種特性評価

	ボール衝突	斜向衝突
カルボキシル基量 (m mol/g)	0.10	0.09
懸濁液透過率 (% at 550nm)	11.33	2.3
全光線透過率 (%)	53.53	59.28
へイズ (%)	94.47	94.33
吸湿性 (%)	6.50	6.56
誘電率	4.31	3.86
誘電正接 (tanδ)	0.17	0.17

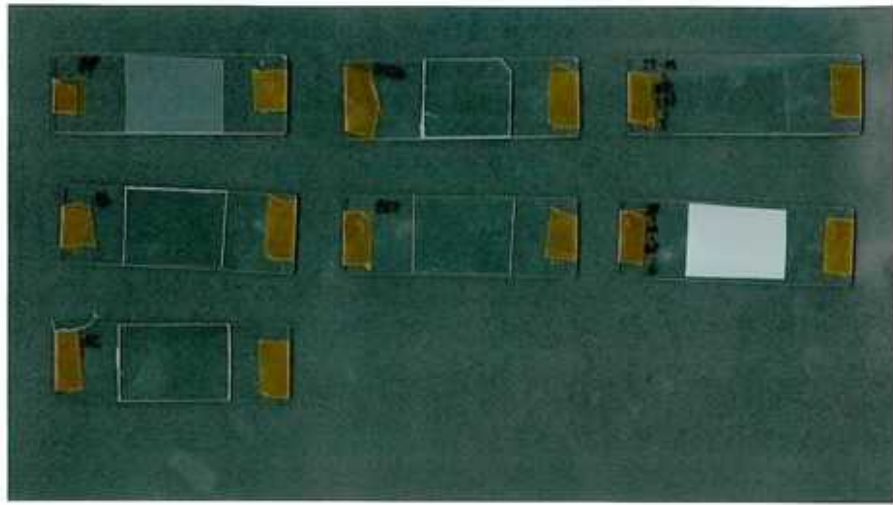
表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-29 富山スギ成熟材 AQ 漂白パルプにおける機械的解繊処理の異なる CNF 各種特性評価

	ボール衝突	斜向衝突
カルボキシル基量 (m mol/g)	0.08	0.10
懸濁液透過率 (% at 550nm)	31.63	12.7
全光線透過率 (%)	71.46	56.77
ヘイズ (%)	89.98	93.73
吸湿性 (%)	6.94	6.63
誘電率	3.13	3.91
誘電正接 (tanδ)	0.16	0.17

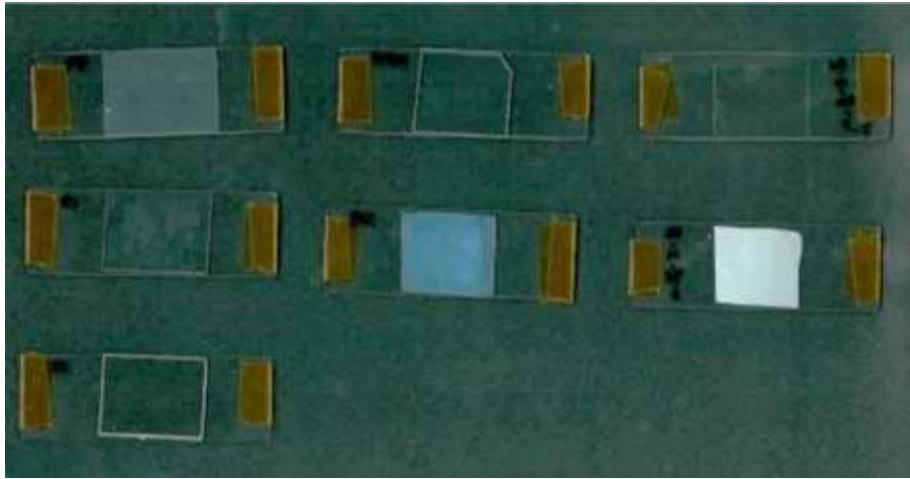
3) -14-6 大気中で2時間加熱した際の CNF と各種汎用プラスチックの外観比較

2018 年夏、以下のように研究計画が修正された。「本研究課題においては、透明フィルムの変色挙動に着目しながら、原料樹種および製造方法の異なる各種 CNF について研究を行う。変色挙動は、イエローインデックスの増分 (ΔYI) を用いて評価を行う。それら評価結果に基づいて、電子デバイス製造プロセスへの適用可能性の提案 (デバイス製造プロセスの高温化) を行う。

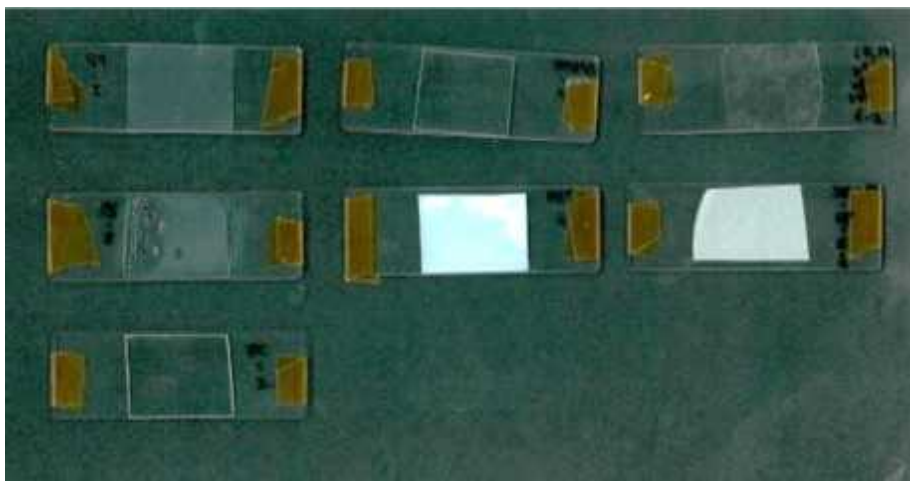
本項目で得られる知見は、セルロースナノファイバー複合材料製造プロセス (樹脂混練による変色防止) へも拡張可能であり、セルロースナノファイバー利用の加速・促進をもたらすことが期待される。」この研究計画の修正により、「耐熱性の高い樹種を提案・耐熱性の高い CNF 製造プロセスの提案・CNF 材料の耐熱性を向上する添加剤の提案・加熱による CNF 変色メカニズムの解明」が期待され、以下2点への波及も期待される。電子デバイス応用において、従来よりもプロセス条件の選択肢が広がる。その結果、CNF 利用した電子デバイス種類が拡張される。複合材料応用において、母材樹脂や混練条件の選択肢が広がる。その結果、CNF 複合材料の利用範囲が拡張される。以上の結果から、CNF 社会実装の加速が期待される。そこで、CNF の詳細評価 (上述) に着手するまえ、事前評価として、各種プラスチックとの耐熱性比較実験 (外観評価) を行った。市場規模と代表的な透明ポリマーの観点から、半透明ポリマーとしてポリプロピレン・ポリエチレンテレフタレート、透明ポリマーとしてポリメタクリル酸メチル樹脂・ポリスチレン・ポリカーボネートを用いて実験を行った。そして比較対象としては、透明 CNF として TEMPO 酸化処理 CNF、半透明 CNF としてクラフト漂白 CNF を用いた。そして、それらサンプルを大気中 100-180℃で2時間加熱し、CNF と各種汎用プラスチックの外観比較を行った (図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-81)。その結果、ポリスチレンは 100℃で溶解し、ポリエチレンテレフタレートは 100℃で白濁し、ポリプロピレンとポリメタクリル酸メチル樹脂は 160℃で溶解し、ポリカーボネートは 180 で溶解した。一方、CNF は 180℃で2時間加熱しても溶解することなく、高い耐熱性を示すことが明らかとなった。



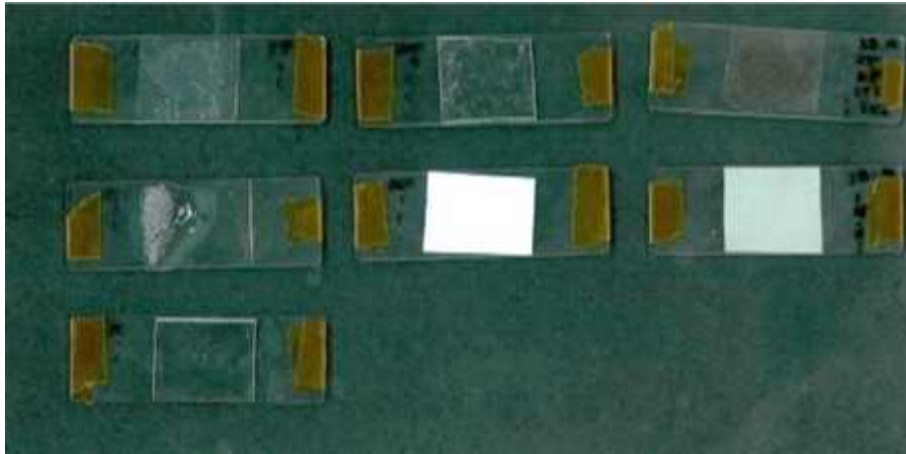
加熱前



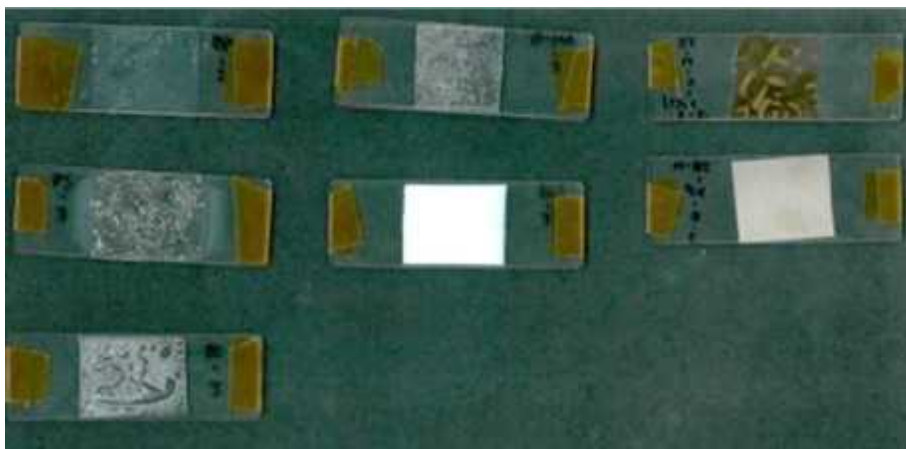
100°C加熱後



140°C加熱後



160°C加熱後



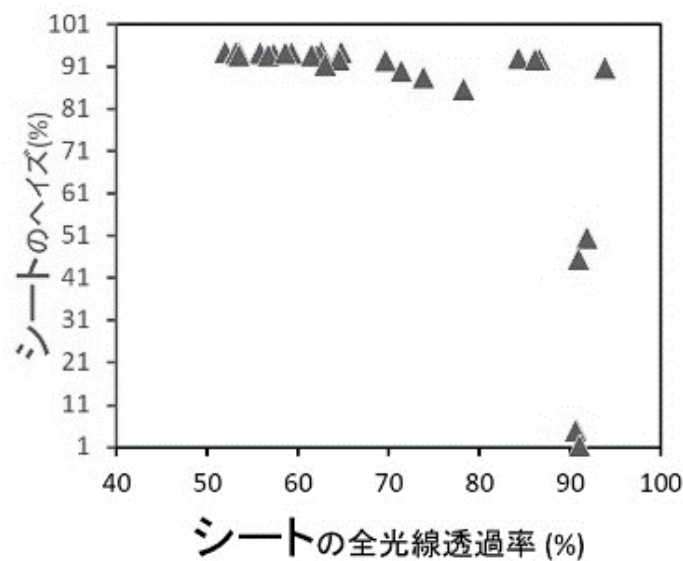
180°C加熱後

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-81 大気中 100~180°Cで2時間加熱した際の CNF と各種汎用プラスチックの外観比較
 上段左：ポリプロピレン、上段中央：ポリメタクリル酸メチル樹脂、上段右：TEMPO 酸化処理 CNF、
 中段左：ポリスチレン、中段中央：ポリエチレンテレフタラート、中段右：クラフト漂白 CNF、
 下段左：ポリカーボネート

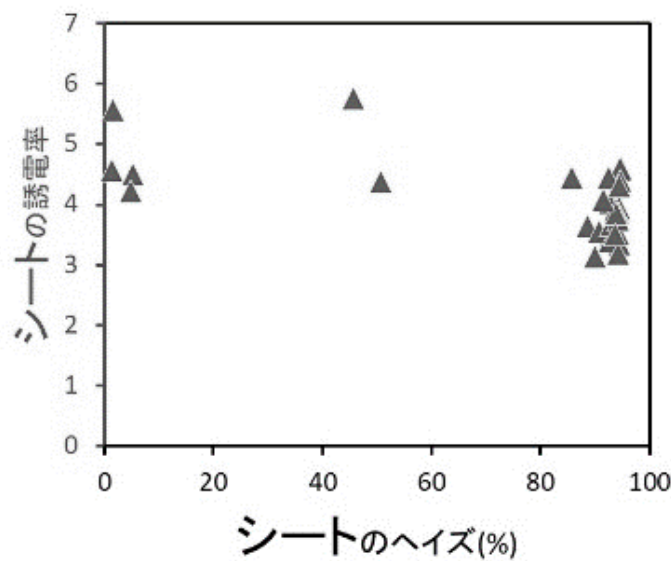
3) -14-7 電子デバイス応用に向けた CNF 各種特性評価

木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価プロジェクトにおいて、セルロースナノファイバーを用いたフィルム：ナノペーパーに関して透明性・誘電率・吸湿性など電子デバイス応用に関する特性評価を行った。本プロジェクトにおいて検討を行う各種 CNF に関して電子デバイス応用を実現するためには、個別性能データを取得し、その製法から性能までを連結させたデータベースを構築する必要がある。特に、各種 CNF の製法から電子デバイス製品における最終性能を予測することが、実用上で重要である。したがって、CNF の各種物性相関検討や、CNF 水懸濁液の性能指標から透明性や吸湿性など CNF 品質の検討も行った (図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-82)。それらの結果より、CNF 透明性は CNF 製造方法に大きく依存することが明らかとなった。また、各種 CNF 製造方法において TEMPO 酸化処理は、ナノペーパー透明性の向上に極めて有効であることが明らかとなった。このように、CNF 製造方法によって CNF 透明性は大きく変化するが、CNF 誘電率は CNF 透明性に関わらず、常に大きな値を示すことが明らかとなった。これら誘電率は、PET やポリイミドといったエンジニアプラスチックを

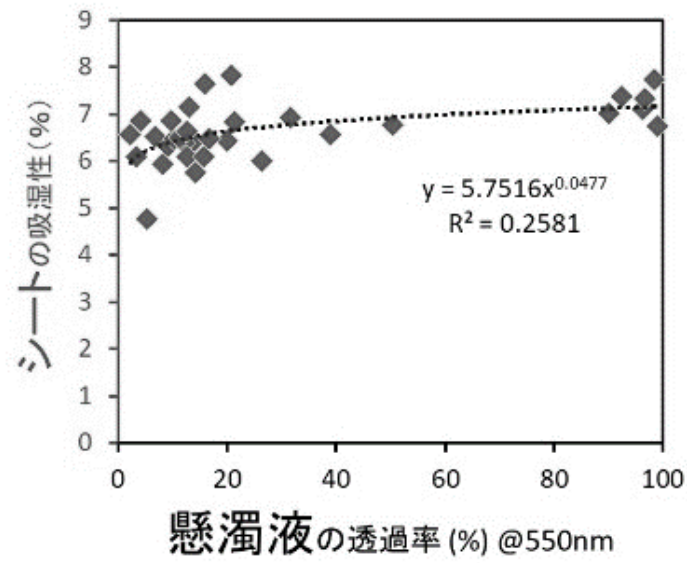
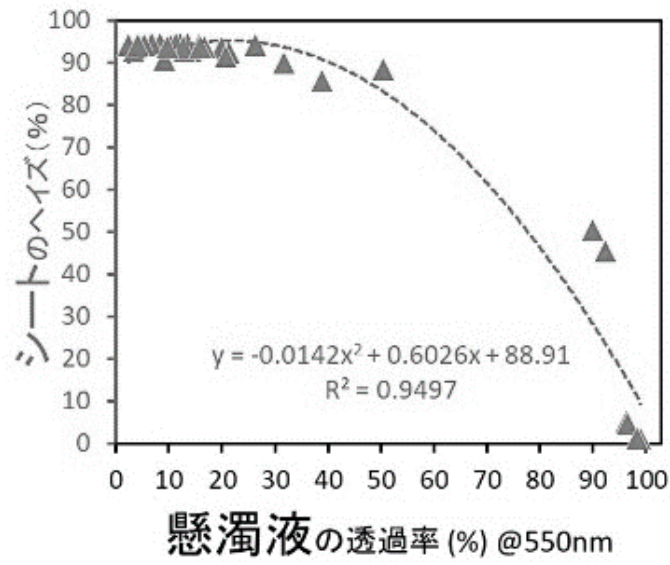
遥かに凌ぐ値であるため、CNF は高誘電率用途において極めて有望な素材であることが明らかとなった。また、各種 CNF 製法によって CNF 懸濁液透過率が制御できる。そして、それら CNF 懸濁液透過率という個別性能データを取得し、ナノペーパーのヘイズとの相関を評価した。その結果、CNF 懸濁液透過率から CNF の透明性（ヘイズ）を予測できようになった。CNF の電子デバイス応用においては、シートの吸湿性も重要なパラメーターである。CNF 吸湿性に関しては、原料素材である CNF 懸濁液透過率からシート吸湿性を予見するという興味深い知見を得た。その結果、CNF 吸湿性は、各種 CNF 製法や CNF 懸濁液透過率に関わらず常に安定した値を示すことが明らかとなった。



(a)



(b)



図III-2.2.1.3.2.3-82 CNF 各種特性の相関評価
 (a) CNF のヘイズと全光線透過率の相関評価
 (b) CNF の誘電率とヘイズの相関評価
 (c) CNF のヘイズと懸濁液透過率の相関評価
 (d) CNF の吸湿性と懸濁液透過率の相関評価

3) -15 各 CNF の特性解析 化学成分解析

3) -15-1 評価方法

3) -15-1-1 CNF 懸濁液の乾燥

CNF 懸濁液約 100 ml を凍結乾燥装置にて乾燥させた後、40℃下でシリカゲルと共に真空乾燥させた。さらに、シリカゲルを五酸化二リンに変え、引き続き真空乾燥を行い絶乾試料とした。

3) -15-1-2 アルジトールアセテート法

中性糖の測定はアルジトールアセテート法¹⁾によって行った。
絶乾試料 50 mg を試験管に入れ、72 %硫酸 2 ml を加え、室温で、ガラス棒で攪拌し 1 次加水分解処理を行った。処理時間は、パルプで 4 時間、CNF で 1 時間とした。水 56 ml を用いて、蓋つきの三角フラスコに移し、120℃下で 1 時間、2 次加水分解を行った後、内部標準物質として、*myo*-イノシトール 20 mg を加えた。加水分解液を一部とり、水酸化バリウムの飽和溶液を用いて中和し、生成した硫酸バリウムを遠心分離により除いた後、水素化ホウ素ナトリウムを加え、室温で 1.5 時間還元を行った。酢酸を加えて余分の水素化ホウ素ナトリウムを分解し、エバポレートで濃縮した。得られたシロップにメタノールを加え、濃縮させることを 3 回繰り返し、最終的に乾固させた。無水酢酸を加え、120℃、3 時間反応させ、アセチル化を行った。アセチル化物は GC で定量した。

GC 測定条件

使用機器 GC-2010Plus (Shimadzu, Japan)

カラム TC-17 (GL Sciences Inc.)

インジェクション温度 220℃, カラム温度 200 °C, 検出器温度 230 °C

カラム流量 1.52 ml /min

測定結果は、試料中の多糖の含有量として示した。例えば、グルコース含有量の場合はグルカン含有量として表すため、下記に示す換算を行なった。

$$\text{Glucan, \%} = \text{Glucose, \%} \times (162/180)$$

3) -15-1-3 パルプ中のリグニン含有量の測定

カップー価の測定は、JIS P8211:1998²⁾ に従い、量を 4 分の 1 に減らして行った。
絶乾で 0.5-1 g 相当のパルプ試料を測り取り、離解機に入れ、繊維の塊がバラバラになるまで十分に離解した。離解させたパルプ試料を水で反応ビーカーに移した。反応ビーカーを、渦巻きが起こる程度の速さで攪拌し、この時、液中に空気が入らないようにした。

0.02 mol/l KMnO₄ 溶液 25 ml、1 mol/l H₂SO₄ 溶液 50 ml を小型ビーカーに取り、反応ビーカー中の離解試料に手早く加え、ストップウォッチを始動させた。小型ビー

カーに残った試薬を少量の水で、反応ビーカーへと洗いこんだ。反応時の全液量は 250 ml となるようにした。反応は室温で行い、反応終了直前に反応液の温度を測定した。

正確に 10 分間反応させた後、1 mol/l よう化カリウム溶液 5 ml を加えて反応を停止させ、遊離したよう素を 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。次式により銅価を計算した。

$$\begin{aligned} \text{銅価 } X &= (V_1 \times d) / m \times (1 + 0.013 \times (25 - t)) \\ V_1 &= ((V_2 - V_3) \times C \times 4) / 0.1 \end{aligned}$$

ここで、

X: 銅価

V₁: 試料によって実際に消費された 0.1N KMnO₄ 量 (ml)

m: 試料の絶乾質量 (g)

V₂: 空試験に要した 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液の量 (ml)

V₃: 滴定に要した 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液の量 (ml)

C: チオ硫酸ナトリウムのモル濃度 (mol/l)

t: 温度

d: 過マンガン酸カリウム溶液の 50 % が消費されるときに値に換算するための補正係数。V₁ を用いて次表によって定める。

表 補正係数 d²⁾

V ₁ ml	d									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0.958	0.960	0.962	0.964	0.966	0.968	0.970	0.973	0.975	0.977
40	0.979	0.981	0.983	0.985	0.987	0.989	0.991	0.994	0.996	0.998
50	1.000	1.002	1.004	1.006	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017	1.019
60	1.022	1.024	1.026	1.028	1.030	1.033	1.035	1.037	1.039	1.042
70	1.044									

リグニン含有量は以下の式によって、銅価から換算した³⁾。

$$(\text{リグニン含有量}) = (\text{銅価}) \times 0.15$$

3) -15-1--4 パルプ中の灰分の測定

タケについては、ケイ酸の残留が懸念されたことから、灰分測定を T 211 om-02 (2002)⁴⁾ に従って行った。

予め 525℃ で 1 時間空焼きし、秤量したるつばにパルプ試料を測り取った。るつばの蓋をして、電気炉 (EYELA TMF-2100) をゆっくりと 525℃ まで昇温した。

525°Cに到達した時点でるつぼの蓋を取り除き、2時間燃焼させた。電気炉の温度を105°Cまで下げた後、デシケータにるつぼを移動し、デシケータ内で室温まで冷まし、灰分重量を測定した。

$$\text{灰分, \%} = (\text{灰分重量, g} \times 100) / \text{試料重量 (絶乾, g)}$$

3) -15-2 結果および考察

3) -15-2-1 パルプ化学特性

1例として、スギ由来未漂白パルプの中性糖量および銅価から算出されるリグニン量を表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-30に示す。酸性糖は定量しなかったが、未漂白パルプ、漂白パルプ共に、90%近くの成分が何に由来するか明らかになった。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-90に漂白パルプの化学組成を示した。広葉樹由来・タケ由来のパルプは、パルプ中に占めるグルカンの割合が少なく、キシランの割合が多いことが分かる。広葉樹は、針葉樹と比較すると蒸解条件が弱いため、ヘミセルロースの分解が少なくて済むことに起因している。

キシランとマンナンのモル比 (Xyl/man) は下記の式により算出した。

$$\text{Xyl/man} = (\text{Xyl yield, \%}/132) / (\text{Man yield, \%}/162)$$

スギについての例を表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-30に示す。同一樹種・部位で比較すると、ソーダAQパルプの方が、クラフトパルプよりXyl/man比が低くなることが明らかとなった。本プロジェクトで使用した全ての針葉樹で同様の傾向を示した。多糖のうち、ヘミセルロースは蒸解時に黒液中に溶けだし、アルカリによる分解を受ける⁸⁾。多糖のアルカリによる分解機構はアルカリ加水分解とピーリング反応による還元末端からの分解の2種類がある⁸⁾。特に、ピーリング反応はパルプの収率に影響を与えと言われる。キシランは、糖残基2位に側鎖を持つためピーリング反応に抵抗性があり、分解されず残り、蒸解後期にアルカリの消費に伴い繊維に再吸着すると言われている^{5,7)}。一方で、グルコマンナンは分解を受けるため、クラフトパルプではXyl/manモル比が高くなる。一方で、ソーダAQ蒸解ではアントラキノンの作用で多糖の還元末端が酸化されて、アルカリによるグルコマンナンの分解が抑えられ、マンナンの収率が増加することが期待される。本プロジェクトで行ったクラフト蒸解とソーダAQ蒸解では、アルカリ濃度、蒸解温度が異なるため単純に比較することは難しいが、ソーダAQパルプのXyl/manモル比が低い理由の一つと考えられる。

タケ漂白パルプの灰分はKP、ソーダAQ共に0%であった。タケ表皮にケイ酸が含まれることから、パルプへの残留が懸念されたが、蒸解過程でほとんどが溶出した事が分かった。

3) -15-2--2 CNF 中性糖組成 - CNF 化法による中性糖含有量への影響 -

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-31 にこれまでに分析を終えた CNF の糖組成を示した。また、1 例として、図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-81 にタケ BAQ 由来の各種 CNF の糖組成を示す。タケ BAQ から酵素・湿式法により得られる CNF (En) は、グルカン含有率がパルプより低くなった。現在までに測定を終了した全ての試料で、酵素・湿式法 CNF (En) のグルカン含有率がパルプより低くなる事を確認した。これは、酵素処理によるセルロースの分解を示している。相対的にヘミセルロース量が増加することを予測していたが、ヘミセルロース由来のキシラン、マンナンの含有率は、パルプと CNF (En) で大きな変化は見られず、中性糖の全収率は CNF (En) で低くなった。今後、その要因について検討する必要がある。

タケ BAQ 由来のウォータージェット法 (WJ 法) により得られる CNF は、斜向衝突法 (OC)、ボール衝突法 (BC) のいずれも、キシラン含有率がパルプより僅かに高くなった (表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-31)。しかしながら、これまでに測定を終えた試料では、同様の傾向は認められなかった (表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-31)。

タケ BAQ 由来 TEMPO 処理 CNF では、糖残基の酸化により中性糖の収率が元のパルプの半分以下になるまで低下した (図Ⅲ-2.2.1.3.2.3-82)。ユーカリ未成熟材 BAQ 由来の TEMPO 処理 CNF でも同様だった (表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-31)。TEMPO 処理 CNF では、グルカン含有量は元のパルプの半分程度まで減少した。酸化された糖残基は検出されないため、TEMPO 処理によりキシラン/グルカン比が増加することを予測していたが、むしろ低下したことが示された。このことは、TEMPO 処理の過程で、ヘミセルロースが脱離した事を示唆している。

Pass 回数によって、中性糖収率がどう変わるかを、ユーカリ未成熟材 BAQ の TEMPO 処理 CNF について調べた (表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-31)。Pass 回数 1 回では、グルカン含有率が 30%であったのに対し、Pass 回数 3 回、5 回では 40%となったが、Pass 回数を増やす事でグルカン含有率が増加したとは考えにくい。実際には、絶乾試料の調製が CNF の場合は難しいため、絶乾後も水分が残存し、その量が試料によって異なったため、見かけ上、多糖収率が増減したことが考えられる。あるいは、Pass 回数を 3 回まで増やすことによって、TEMPO 処理の過程でパルプ中のカルボキシル基の導入を受けたセルロース鎖のうち抜けやすい部分が溶出したため、見かけ上、中性糖分析され得る多糖含有量が増加したことも考えられる。

3) -15-2---3 CNF 中性糖組成 - 樹種・部位・蒸解方法による影響 -

木材から調製した CNF にはヘミセルロースが含まれており、その含有量や組成比によって、CNF の諸性質に影響を及ぼすと考えられる。例えば、CNF からウェットゲルを製造する際に、単離したガラクトグルコマンナンを加えると、CNF の架橋構造の形成にガラクトグルコマンナンが関与し、物理強度が増加することが示されている⁹⁾。本プロジェクトでは、原料の樹種が異なることで得られる CNF の化学組成が異なる事が分かった。CNF の中性糖含有率は原料となる漂白パルプの化学組成を反映したものとなった (表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-32)。針葉樹由来の CNF は、ガラクトグルコマンナン由来のマンナンを含む。一方で、広葉樹やタケ由来の CNF は、マンナンは検

出されず、グルクロノキシランに由来するキシランに富み、相対的にセルロース由来のグルカン含有率が少なくなった。CNF 化前後での中性糖含有率の変化について、樹種・部位・蒸解方法・漂白の有無による傾向は特に認められなかった。部位・パルプ化法の影響を詳細に検討するためには、さらなるデータの蓄積が必要である。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-30 スギ由来パルプの化学組成

サンプル ID	樹種	部位	パルプ化	漂白・ 未漂白	化学組成（中性糖、Kappa 価によるリグニン量）						
					Ara	Xyl	Man	Glc	Gal	lignin	Xyl/man
IB-M-UBKP	茨城スギ	成熟	KP	未漂白	0.3	5.3	4.3	79.8	0.4	4.0	1.50
IB-M-UBAQ	茨城スギ	成熟	AQ	未漂白	0.2	4.3	5.6	76.6	0.2	4.2	0.95
IB-J-UBKP	茨城スギ	未成熟	KP	未漂白	0.3	5.6	4.0	77.3	0.4	4.1	1.71
IB-J-UBAQ	茨城スギ	未成熟	AQ	未漂白	0.1	3.4	6.0	79.1	0.3	3.0	0.70
BK-M-UBKP	富山スギ	成熟	KP	未漂白	0.3	4.7	4.3	78.9	0.3	4.5	1.33
BK-M-UBAQ	富山スギ	成熟	AQ	未漂白	0.2	3.8	5.8	75.9	0.3	4.8	0.79
BK-J-UBKP	富山スギ	未成熟	KP	未漂白	0.3	4.2	3.8	74.7	0.3	4.6	1.36
BK-J-UBAQ	富山スギ	未成熟	AQ	未漂白	0.1	3.6	5.4	75.0	0.1	4.1	0.80
KM-M-UBKP	熊本スギ	成熟	KP	未漂白	0.3	4.4	4.8	76.0	0.3	4.9	1.11
KM-M-UBAQ	熊本スギ	成熟	AQ	未漂白	0.2	4.5	6.0	70.1	0.3	6.8	0.91

表Ⅲ-2.2.1.3.2.3-31 パルプおよび CNF の中性糖組成 (%)

樹種	部位	パルプ 化法	CNF 化法*1	arabinan	Xylan	mannan	glucan	galactan	glucan (CNF) /glucan (pulp)	Xyl/glu	man/glu		
熊本スギ	成熟	KP	Pulp	0.3	4.4	4.8	76.0	0.3	-	0.070	0.063		
			OC-10pass	0.3	4.6	6.7	74.3	0.4	0.978	0.075	0.090		
		BKP	Pulp	0.3	4.5	5.1	78.2	0.0	-	0.071	0.066		
			OC-10pass	0.4	4.8	5.7	75.0	0.2	0.960	0.078	0.076		
			En	0.3	4.2	5.6	72.6	0.6	0.930	0.071	0.078		
		AQ	Pulp	0.2	4.5	6.0	70.1	0.3	-	0.078	0.086		
			OC-10pass	0.3	4.6	7.3	69.0	0.1	0.984	0.082	0.106		
		BAQ	Pulp	0.0	4.8	6.8	80.3	0.8	-	0.074	0.084		
			OC-10pass	0.1	3.8	7.5	77.7	0.1	0.968	0.061	0.096		
			En	0.1	4.6	6.5	70.3	0.1	0.876	0.081	0.093		
		カラマツ	成熟	BKP	Pulp	0.4	5.3	5.8	79.9	0.0	-	0.081	0.073
					OC-10pass	0.4	5.4	6.0	81.9	0.4	1.025	0.082	0.073
BAQ	Pulp			0.0	3.3	6.5	80.9	0.0	-	0.049	0.080		
	En			0.1	3.2	6.7	74.7	0.3	0.924	0.052	0.090		
未成熟	BKP		Pulp	0.4	6.3	5.1	77.9	0.2	-	0.100	0.065		
			OC-10pass	0.4	6.2	5.7	79.1	0.0	1.015	0.097	0.072		
			En	0.4	5.7	5.2	72.1	0.4	0.926	0.098	0.073		
	BAQ		Pulp	0.1	4.5	6.0	81.7	0.7	-	0.068	0.074		
			En	0.2	4.3	6.1	71.0	0.2	0.869	0.075	0.086		
シラカンバ	成熟	BKP	Pulp	0.1	21.1	0.0	66.6	0.0	-	0.388			
			OC-10pass	0.1	22.2	0.5	68.5	0.0	1.029	0.398			
	未成熟	BKP	Pulp	0.0	21.5	0.0	67.7	0.2	-	0.390			
			OC-10pass	0.1	22.0	0.8	66.5	0.0	0.982	0.406			
			En	0.1	21.3	0.9	61.5	0.0	0.909	0.424			
		BAQ											
ユーカリ	未成熟	BKP	Pulp	0.1	15.3	0.0	73.2	0.0	-	0.257			
			OC-10pass	0.0	15.9	0.2	68.1	0.2	0.930	0.286			
		BAQ	Pulp	0.0	16.5	0.0	71.2	0.0	-	0.284			
			En	0.0	15.6	0.0	63.8	0.0	0.896	0.300			
			TEMPO- 5pass	0.3	7.2	0.4	38.1	0.1	0.536	0.233			
			TEMPO- 3pass	0.3	7.1	0.5	40.7	0.0	0.572	0.213			
			TEMPO- 1pass	0.2	7.1	0.0	29.3	0.0	0.412	0.297			

タケ	BKP	Pulp	1.1	19.4	0.0	65.3	0.0	-	0.364
		OC-10pass	1.0	19.3	1.1	67.2	0.0	1.029	0.352
		BC-10pass	1.1	19.3	0.8	65.7	0.0	1.005	0.360
		En	1.0	18.5	0.0	58.2	0.0	0.890	0.389
		TEMPO-5pass	0.3	6.4	0.0	32.4	0.0	0.496	0.241
	BAQ	Pulp	0.9	19.4	0.0	65.7	0.0	-	0.363
		OC-10pass	0.8	20.0	0.0	64.5	0.0	0.983	0.381
		BC-10pass	0.9	20.3	0.5	65.2	0.0	0.993	0.383
		En	0.8	18.4	0.0	61.2	0.0	0.932	0.369
		TEMPO-5pass	0.4	7.6	0.0	29.2	0.0	0.445	0.319

*1 CNF 化法 : Pulp CNF 化なし (パルプ)、OC:斜向衝突法、BC:ボール衝突法、En:酵素・湿式法、TEMPO:TEMPO 処理法

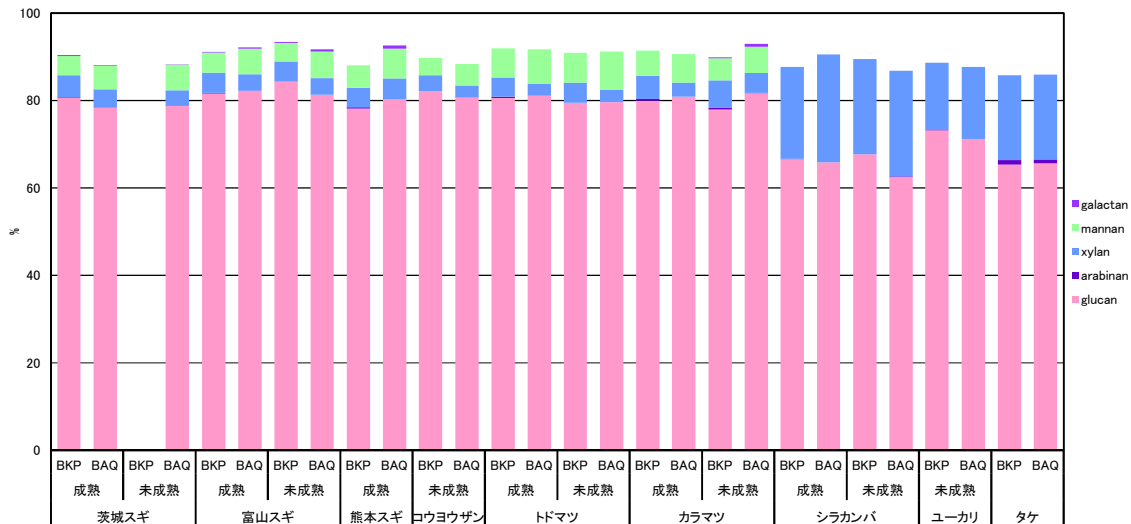


図 III-2.2.1.3.2.3-83 漂白パルプの化学組成

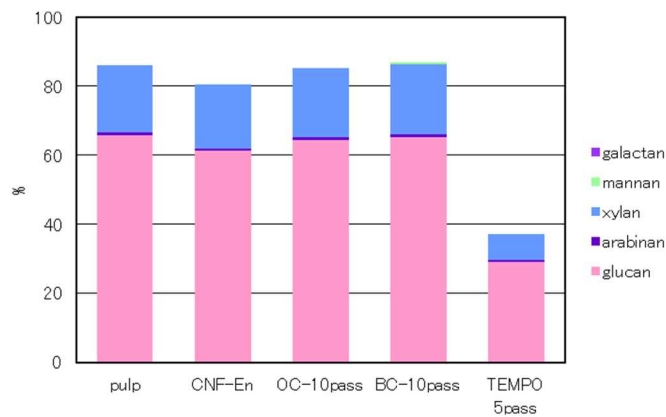


図 III-2.2.1.3.2.3-84 タケ BAQ 由来 CNF の中性糖組成

引用文献

- 1) 日本木材学会・科学編編集委員会：木材科学実験書 II.化学編：有限会社中外産業振興会 p.187-190, (1985)
- 2) JIS P8211:1998, パルプーカップー価試験方法
- 3) 石井ら編：植物細胞壁実験法, 弘前大学出版会, p 125-128 (2016)
- 4) TAPPI Test Methods T211 om-02 (2002) Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C
- 5) D. Travast, et. al., *Holzforshung*, 69 (1), 1-7 (2015)
- 6) S. AXeisson, et. al., *Svensk Papperstid.*, 65, 693-697 (1962)
- 7) J. Hansson, et. al., *Svensk Papperstid.*, 72, 52-530 (1969)
- 8) 日本木材学会編：木質の化学、文永堂出版 (2010)
- 9) K. Prakobna, et. al., *J. Mater. Sci.*, 50, 7413-7423 (2015)

研究開発項目 4) 製造された CNF の用途適性評価

4) -1 増粘性 (実施先：第一工業製薬株式会社)

研究開発項目 4) -1 増粘性については、スギ、トドマツ、カラマツ、コウヨウザン、シラカンバ、ユーカリ、タケを原料樹種とし、クラフト蒸解およびソーダ AQ 蒸解でパルプ化したパルプから、TEMPO 処理法、ウォータージェット法 (WJ 法)、および酵素・湿式法で得られたセルロースナノファイバー (CNF) について、増粘剤としての特性を評価し、特徴付けを行って産業上の利用可能性を評価した。

4) -1-1 増粘剤に必要な特性

粘度は物質の粘り度合いであり、流体の流れにくさと見られる。増粘剤は、多くの場合、流体である水の粘度を増加させるための添加剤である。従来知られる増粘剤としては、天然由来物、半合成高分子、合成高分子が知られており。天然由来物としては澱粉、キサントガム、グアーガムなどの天然多糖類の他に、ゼラチン、粘土鉱物類などが知られている。半合成水溶性高分子としては澱粉やセルロースの誘導体が、合成高分子としてはビニル重合体などが知られている。これらの多種類の増粘剤は食品、化粧品、医薬品、塗料、コンクリート、接着剤、農薬、石油掘削材等に添加され使われている。

増粘剤に必要な特性は、第一に増粘作用があることである。次に、用途毎で要求特性が異なるが表 III-2.2.1.3.2.4-1 に示す流動特性が重要である。さらには透明性、耐酸性、耐塩性、耐熱性、等の特性が求められる。増粘剤の適性評価を行うにあたり、増粘作用以外の要求特性が用途毎に異なるため、これを明らかにして増粘剤の特徴付けをすることにより、増粘作用と併せて適性のある用途を選定する尺度となる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-1 粘性流体の流動特性¹⁾

流体		性質	増粘剤	具体的製品
ニュートン流体		ひずみ速度に関わらず粘度が一定	アラビアガム ポリビニルピロリドン	潤滑油、グリセリン
非ニュートン流体	チキソトロピー流体	ひずみ速度が大きいほど粘度低下	カルボキシメチルセルロース、キサントタンガム	塗料、インク
	塑性流体	降伏値を持つ ひずみ速度が大きいほど粘度低下		軟膏、バター、練り歯磨き
	ダイラタント流体	ひずみ速度が大きいほど粘度増加	デンプン粉末	水溶き片栗粉

4) -1-2 評価方法と結果

4) -1-2-1 沈降安定性

原料樹種、パルプ化方法、CNF 化方法の異なる 185 種類の CNF 水分散物のうち、代表的な CNF の外観を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-1 に示した。程度は異なるものの、いずれも増粘作用があることが見て取れる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-1 CNF 水分散物の外観（左より、TEMPO 処理法、WJ 法、酵素・湿式法）

これらを水で CNF 濃度 0.5 % に希釈し、25℃ で 7 日間静置した時の沈降安定性を表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-2 に示した。CNF の原料となる樹種および部位の違い、パルプ化方法の違い、パルプ漂白の有無による沈降安定性の大きな差異はなく、ほとんどの CNF では沈降による分離が見られなかった。酵素・湿式法で得られた CNF のうちの一部については沈降による分離が見られた。

市販の水溶性高分子からなる増粘剤は水溶性であるため使用条件下では沈降分離することはないが、CNF は水溶性ではなく固体が水に分散しているため、沈降する可能性があった。評価の結果、ほとんどの CNF で実用上、問題のないレベルの沈降安定性を示した。これは CNF が固体分散系の増粘剤であるが、その形状が長繊維状であるため繊維同士の絡まり合いによって、沈降安定性があるものと考えられる。酵素・

湿式法の一部の CNF では沈降がみられたが、繊維長が短く粘度が低いことが原因ではないかと考えられる。

沈降安定性が不良であった CNF については、増粘特性評価中に沈降するため正しい評価ができないので以降の特性評価は実施せず、沈降安定性が良好であった CNF について、評価を実施した。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-2 CNF 水希釈物の沈降安定性

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	沈降安定 性
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	3Pass	○
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	3Pass	○
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	3Pass	○
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	3Pass	○
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	○
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	○
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	○
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	△
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	○
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	○
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	○
スギ	茨木スギ		通常蒸解	漂白	WJ	BC	○
スギ	茨木スギ		通常蒸解	漂白	WJ	OC	○
スギ	茨木スギ	成熟材		未漂白	WJ	OC	○
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	酵素		○
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	酵素		△
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		×
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	WJ	BC	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	WJ	OC	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	酵素		○
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		○
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	3Pass	○
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○

続き

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	沈降安定 性
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	○
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	○
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	○
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	○
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	○
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	○
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	○
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	○
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	酵素		○
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	酵素		○
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		○
スギ			過蒸解	漂白	WJ	BC	○
スギ			過蒸解	漂白	WJ	OC	○
トドマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
トドマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○
トドマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
トドマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○
トドマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	○
トドマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	○
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	○
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	○
トドマツ		成熟材	KP	漂白	酵素		○
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	酵素		○
カラマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
カラマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○
カラマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	○
カラマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	○
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	○
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	○
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	○
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	○
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	○
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	○
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	酵素		○
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		△

続き

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	沈降安定 性
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	○
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	○
コウヨウザン			KP	未漂白	WJ	BC	○
コウヨウザン			KP	未漂白	WJ	OC	○
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	○
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	○
コウヨウザン			ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	○
コウヨウザン			ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	○
コウヨウザン			KP	漂白	酵素		○
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		△
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	○
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	○
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	○
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	○
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	酵素		○
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	酵素		○
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		○
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		○
ユーカリ			KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
ユーカリ			KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○
ユーカリ			KP	漂白	WJ	BC	○
ユーカリ			KP	漂白	WJ	OC	○
ユーカリ			前加水分解	漂白	WJ	BC	○
ユーカリ			前加水分解	漂白	WJ	OC	○
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	WJ	BC	○
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	WJ	OC	○
ユーカリ			KP	漂白	酵素		○
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	酵素		○
ユーカリ			KP	酸処理漂白		BC	○
ユーカリ			KP	酸処理漂白		OC	○
タケ			KP	漂白	TEMPO	1Pass	○
タケ			KP	漂白	TEMPO	5Pass	○
タケ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	○
タケ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	○
タケ			KP	漂白	WJ	BC	○
タケ			KP	漂白	WJ	OC	○
タケ			ソーダAQ	漂白	WJ	BC	○
タケ			ソーダAQ	漂白	WJ	OC	○
タケ			KP	漂白	酵素		○
タケ			ソーダAQ	漂白	酵素		○

沈降安定性試験条件：CNF濃度0.5%の水分散物をpH7、25℃で7日静置

○：分離した上澄部の体積比率が5%以下

△：分離した上澄部の体積比率が6%～20%

×：分離した上澄部の体積比率が21%以上

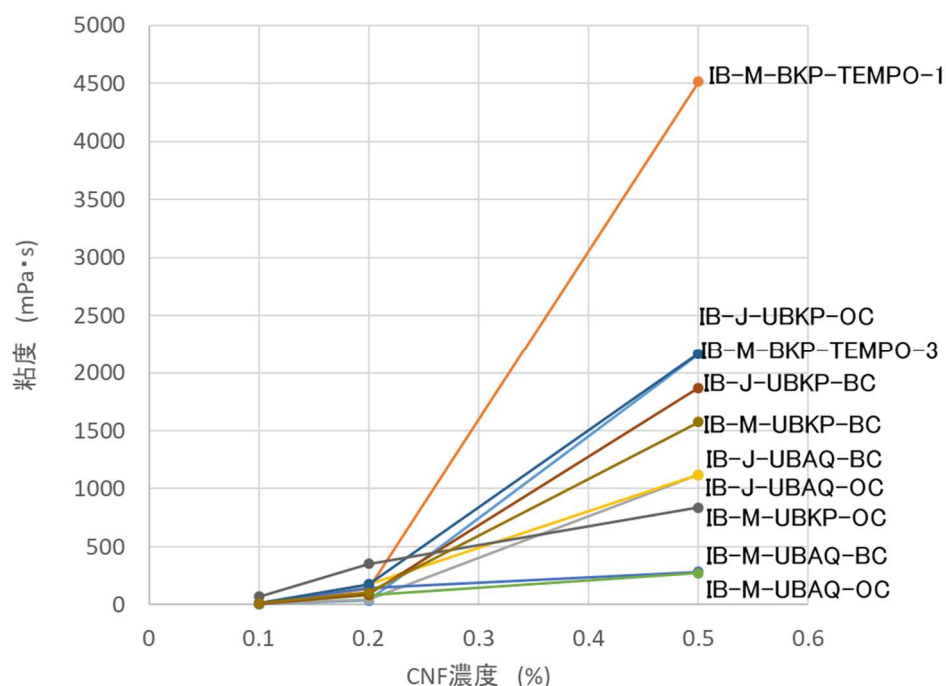
4) -1-2-2 CNF 濃度－粘度

田仲等によると、CNF 水分散液は CNF 同士が臨界濃度以上で相互作用することで粘度が発現することが知られている^{4) 5)}。増粘剤として実用的な粘度が発現する CNF 濃度を調べるため、CNF 濃度と粘度の関係を調べた。

CNF の粘度測定は CNF 水分散物を所定濃度に水で希釈し、pH を 7 に調整した後、25℃に保持して、二重円筒型レオメーターを用いてせん断速度 500 (1/s) で 3 分間予備せん断処理を行った後、せん断速度 1 (1/s) で 10 分間保持後の粘度を測定した。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-2 に、茨城スギを原料樹種として、部材、パルプ化方法、CNF 化方法の異なる代表的と思われる各種 CNF の濃度と粘度の関係を示した。CNF 濃度 0.1 % においては粘度発現が十分ではなく CNF 間での粘度特性の差異を判定することが困難である。CNF 濃度 0.5 %では実用的な範囲の粘度が発現しており、原料やパルプ化方法、CNF 化方法の違いによる CNF 間の粘度差異の評価が可能であった。

この結果から、CNF の粘度評価は CNF 濃度 0.5 %で実施した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-2 CNF 水分散物の濃度と粘度の関係

IB：茨城スギ、 J：未成熟材、 M：成熟材、 UBKP：未漂白クラフト蒸解パルプ、
UBAQ：未漂白ソーダAQ蒸解パルプ、 BKP：漂白クラフトパルプ、
TEMPO-1：TEMPO 処理法 CNF (1 パス処理)、 TEMPO-3：TEMPO 処理法 CNF (3 パス処理)、
BC：ウォータージェット法 CNF (ボール衝突)、 OC：ウォータージェット法 CNF (斜向衝

4) -1-2-3 CNF 濃度－透明度

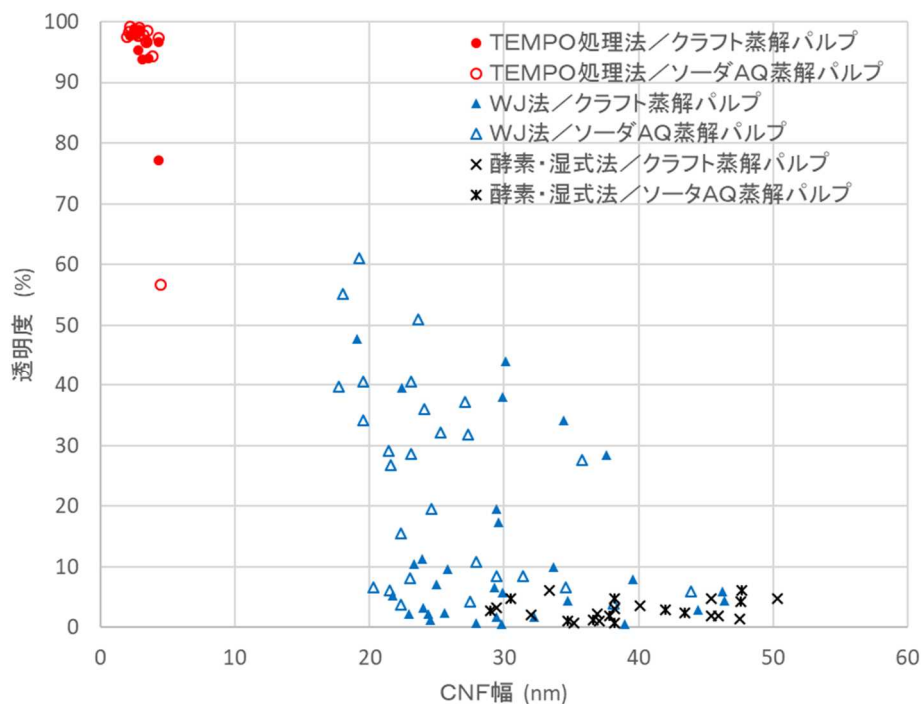
濃度が異なる CNF 水希釈物の透明度を表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-3 に示した。濃度が低いほど透明度は高くなった。透明度評価 H (透過率 90 %以上) の CNF は透明であるため、透明な材料と不透明な材料を問わず広く増粘剤への応用が期待できる。評価 M (透過率 50 %～89 %) は半透明、評価 L (透過率 49 %以下) は不透明な材料の増

粘剤への応用が期待できる。

透明度は CNF 製法の違いの影響を受けており、TEMPO 処理法 CNF が最も透明度が高く、続いてウォータージェット法 CNF（BC：ボール衝突）、酵素・湿式法、ウォータージェット法 CNF（OC：斜向衝突）の順となった。ウォータージェット法 CNF においては、ソーダ AQ 蒸解パルプを原料に用いた方がクラフト蒸解パルプを原料に用いた場合より透明度が高い傾向が見られた。

これは製法やパルプ原料の違いにより CNF の繊維幅や形状が異なるためと考察される。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-3 に紫外可視分光法で測定した CNF 幅と濃度 0.2 % の CNF 水分散物の透明度の関係を示した。CNF の繊維幅が小さいほど、CNF 水分散物の透明度は高くなる傾向が見られた。

CNF の繊維幅は 3-50nm の範囲に分布しており、可視光の波長 360-760nm に比べて十分に小さいが、繊維長や形状の影響を受けて、CNF 水分散物は完全な透明にはならないと考察される。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-3 CNF 幅と水分散物の透明度の関係

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-3 濃度が異なる CNF 水希釈物の透明度

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	透明度 (0.1%分散 物)	透明度 (0.2%分散 物)	透明度 (0.5%分散 物)
トドマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
トドマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	H
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	3Pass	H	H	H
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
タケ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
タケ			KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	3Pass	H	H	H
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	H
トドマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	H
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	3Pass	H	H	H
カラマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	H
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	H
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
トドマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	H
ユーカリ			KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	H
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	3Pass	H	H	H
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	H
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	H
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	M
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	M
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	M
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	M
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	M
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	M
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	3Pass	H	H	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	M
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	M
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	3Pass	H	H	M
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	H	H	M
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	M
カラマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	M
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	M	M
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	H	M
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	M	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	M	M

続き

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	透明度 (0.1%分散 物)	透明度 (0.2%分散 物)	透明度 (0.5%分散 物)
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	M	M
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	M	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	M	M
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	H	M	M
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	H	M	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	M	M	M
ユーカリ			KP	漂白	TEMPO	1Pass	M	M	L
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	M	M	L
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	M	M	L
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	M	M	L
タケ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	M	M	L
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	M	L	L
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	M	L	L
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	M	L	L
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	M	L	L
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	M	L	L
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	M	L	L
ユーカリ			KP	酸処理漂白	WJ	BC	M	L	L
カラマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	M	L	L
タケ			ソーダAQ	漂白	WJ	BC	M	L	L
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	WJ	BC	M	L	L
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	M	L	L
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	WJ	BC	M	L	L
ユーカリ			KP	漂白	WJ	BC	M	L	L
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	M	L	L
タケ			KP	漂白	WJ	BC	M	L	L
スギ			過蒸解	漂白	WJ	BC	M	L	L
コウヨウザン			ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	M	L	L
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	M	L	L
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	M	L	L
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	M	L	L
トドマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	L	L	L
スギ	茨木スギ		KP	漂白	WJ	BC	L	L	L
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	L	L	L
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	L	L	L
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	L	L	L
カラマツ		成熟材	KP	漂白			L	L	L
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	L
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	L	L	L
ユーカリ			KP	漂白	酵素		L	L	L
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	L	L	L
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	L
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	L	L	L
コウヨウザン			KP	未漂白	WJ	BC	L	L	L
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	L	L	L
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	L	L	L
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	L
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	L
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	L
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	L	L	L
コウヨウザン			ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	L	L	L
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	L	L	L

続き

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	透明度 (0.1%分散 物)	透明度 (0.2%分散 物)	透明度 (0.5%分散 物)
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	L	L	L
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	L
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	L
タケ			KP	漂白	酵素		L	L	L
トドマツ		成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	L
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	L
タケ			ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	L
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	L
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	L	L	未測定
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	L	L	未測定
トドマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	L	L	未測定
タケ			ソーダAQ	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	未測定
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	未測定
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	未測定
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	未測定
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	未測定
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	L	L	未測定
タケ			KP	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
ユーカリ			KP	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
ユーカリ			KP	酸処理漂白	WJ	OC	L	L	未測定
ユーカリ			前加水分解	漂白	WJ	BC	L	L	未測定
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	未測定
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	未測定
		成熟材	KP	漂白	酵素		L	L	未測定
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	未測定
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	未測定
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	未測定
トドマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		L	L	未測定
カラマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
コウヨウザン			KP	未漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	L	L	未測定
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	L	L	未測定
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
コウヨウザン			KP	漂白	酵素		L	L	未測定
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	茨木スギ		KP	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	L	L	未測定
スギ			過蒸解	漂白	WJ	OC	L	L	未測定
ユーカリ			前加水分解	漂白	WJ	OC	L	L	未測定

透明度試験条件: CNFを濃度0.5%、0.2%、0.1%に希釈して660nmの透過率を測定

H: 透過率90%以上

M: 透過率50%~89%

L: 透過率49%以下

4) -1-2-4 温度－粘度

25℃で測定した粘度に対する 80℃で測定した粘度の比を温度増加による粘度変化として、表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-4 に示した。

TEMPO 処理 CNF は温度上昇により粘度が低下する傾向があり、ウォータージェット法 CNF は温度上昇により粘度が上昇する傾向があった。酵素・湿式法 CNF は TEMPO 処理 CNF やウォータージェット法 CNF にくらべ変化率が小さい傾向があった。産業利用を想定すると、CNF の製法を選択することで、低温でも高温でも粘度変

化がない CNF 配合組成物、低温では粘度が低く高温で粘度が高い CNF 配合組成物、低温では粘度が高く高温で粘度が低い CNF 配合組成物を作り分けることができるので、広い応用範囲が期待できる。

今後、産業利用にあたり個別の用途毎に必要であれば、高温での経時的な粘度安定性についても、検討するべき課題である。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-4 CNF の温度増加による粘度変化

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	温度増加 による粘 度変化
ユーカリ			KP	漂白	TEMPO	5Pass	---
トマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
トマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	---
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	3Pass	---
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	---
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	---
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	---
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	3Pass	---
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	---
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	3Pass	---
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	---
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	---
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	---
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	---
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	---
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	酵素		---
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	---
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
トマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	---
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	---
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
ユーカリ			KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO-1	1Pass	---
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO-3	3Pass	---
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO-1	1Pass	---
トマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	---
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	---
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	酵素		---
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
トマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	---
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		---
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---

続き

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	温度増加 による粘 度変化
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	3Pass	---
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	酵素		--
タケ			KP	漂白	WJ	BC	--
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	--
スギ	茨木スギ		KP	漂白	WJ	OC	--
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	--
タケ			ソーダAQ	漂白	酵素		--
カラマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	--
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	--
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	--
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	酵素		--
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	--
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	--
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	--
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	WJ	BC	--
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	--
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	--
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	--
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		--
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	3Pass	--
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	--
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	--
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		--
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	--
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	--
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	--
タケ			ソーダAQ	漂白	WJ	OC	--
ユーカリ			KP	漂白	WJ	OC	--
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	--
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	--
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	--
カラマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	--
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	--
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		--
タケ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	--
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	酵素		--

続き

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	温度増加 による粘 度変化
タケ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	--
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	--
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	--
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	--
トドマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	--
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	--
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		-
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	WJ	OC	-
スギ			過蒸解	漂白	WJ	BC	-
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	酵素		-
タケ			KP	漂白	酵素		-
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	-
タケ			KP	漂白	TEMPO	1Pass	-
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	-
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	-
トドマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		-
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	-
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	-
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	-
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	酵素		-
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	+
タケ			KP	漂白	WJ	OC	+
トドマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	+
トドマツ		成熟材	KP	漂白	酵素		+
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	WJ	OC	+
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	+
タケ			KP	漂白	TEMPO	5Pass	+
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	+
トドマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	+
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	+
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	酵素		++
カラマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	++
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	++
ユーカリ			KP	漂白	酵素		++
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	++
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	++
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		++
カラマツ		成熟材	KP	漂白	酵素		++
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	++
ユーカリ			KP	酸処理漂白		BC	++
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	酵素		++
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	++
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		++

続き

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	温度増加 による粘 度変化
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	++
コウヨウザン			ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	++
コウヨウザン			KP	漂白	酵素		++
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	++
カラマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	+++
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	酵素		+++
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		+++
コウヨウザン			KP	未漂白	WJ	BC	+++
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	+++
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	+++
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	+++
ユーカリ			KP	酸処理漂白		OC	+++
スギ			過蒸解	漂白	WJ	OC	+++
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	+++
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	+++
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	+++
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	+++
ユーカリ			前加水分解	漂白	WJ	OC	+++
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	+++
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	+++
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	+++
コウヨウザン			KP	未漂白	WJ	OC	+++
コウヨウザン			ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	+++
ユーカリ			前加水分解	漂白	WJ	BC	+++
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	+++
スギ	茨木スギ		KP	漂白	WJ	BC	+++
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	+++
タケ			ソーダAQ	漂白	WJ	BC	+++
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	+++
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	+++
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	+++
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	+++
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	+++
ユーカリ			KP	漂白	WJ	BC	+++
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	+++
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	+++
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	WJ	BC	+++

温度増加による粘度変化試験条件： CNF濃度0.5%、pH7、25℃および80℃で粘度を測定

- 温度上昇により著しく粘度低下する
- 温度上昇により粘度低下する
- 温度上昇により少し粘度低下する
- + 温度上昇により少し粘度上昇する
- ++ 温度上昇により粘度上昇する
- +++ 温度上昇により著しく粘度上昇する

4) -1-2-5 塩濃度－粘度

食塩無添加の CNF 水分散物の粘度に対する食塩 1 %（対 CNF 水分散物重量）を添加した CNF 水分散物の粘度の比を食塩添加による粘度変化として、表 III-2.2.1.3.2.4-5 に示した。

ウォータージェット法 CNF と一部の TEMPO 処理 CNF では食塩添加により CNF 粘度が低下する傾向があり、一部の TEMPO 処理 CNF では食塩添加により CNF 粘度が増加する傾向が見られた。酵素・湿式法 CNF では比較的粘度変化が少なかった。食塩添加に対する粘度安定性の観点からは、ウォータージェット法 CNF や酵素・湿式法 CNF が優れており、食品用途の一部など食塩添加系での応用分が期待される。

第一工業製薬での知見によると、CNF 水分散物に食塩を添加すると CNF 同士の凝集が始まり、初期の段階では緩い凝集により CNF の 3 次元構造が発達することで粘度が増加し、さらに凝集が進行すると CNF が凝集・沈殿して粘度が低下する。食塩添加系での粘度は過渡的で安定ではない場合が多いため、粘度変化率の値の大小を議論するよりも、食塩添加の影響を受けるかどうかの方が実用面で重要である。この点では、多くの CNF 水分散物は食塩添加の影響を受けるので、食品用途の一部など食塩添加系での応用分野での利用にあたっては、個別用途での組成物で粘度安定性を検討することが今後の課題である。

表III-2.2.1.3.2.4-5 CNFの塩添加による粘度変化

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	食塩添加 による粘 度変化
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	---
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	---
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	---
スギ			過蒸解	漂白	WJ	BC	---
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	---
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	---
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	---
コウヨウザン			ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	---
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	---
カラマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
タケ			KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
トドマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	---
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO-1	1Pass	---
ユーカリ			KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
ユーカリ			KP	酸処理漂白		OC	---
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	---
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
タケ			KP	漂白	WJ	BC	---
コウヨウザン			KP	未漂白	WJ	BC	---
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
コウヨウザン			ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	---
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	---
タケ			ソーダAQ	漂白	WJ	BC	---
タケ			ソーダAQ	漂白	WJ	OC	---
トドマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	---
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	---
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	---
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		---
カラマツ		成熟材	KP	漂白	酵素		---
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		---
タケ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	WJ	OC	---
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	---
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	WJ	BC	---
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	---
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	---
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	酵素		---
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	---
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		---
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	---
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	---
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	---
ユーカリ			前加水分解	漂白	WJ	OC	---
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	---
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	---
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	---
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	---

続き

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	食塩添加 による粘 度変化
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	--
スギ	茨木スギ		KP	漂白	WJ	BC	--
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	--
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	--
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	--
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	--
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	--
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	酵素		--
トドマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		--
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	--
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	--
カラマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	--
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	--
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	--
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		--
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	--
スギ	茨木スギ		KP	漂白	WJ	OC	--
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	--
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	--
ユーカリ			前加水分解	漂白	WJ	BC	--
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	--
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	-
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	-
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	-
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	-
タケ			KP	漂白	WJ	OC	-
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	-
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	-
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	-
ユーカリ			KP	酸処理漂白		BC	-
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	-
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	WJ	OC	-
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	酵素		-
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		-
ユーカリ			KP	漂白	WJ	OC	-
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	-
スギ			過蒸解	漂白	WJ	OC	-
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		-
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	-
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	WJ	BC	-
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	-
ユーカリ			KP	漂白	TEMPO	5Pass	-
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	-
タケ			KP	漂白	TEMPO	5Pass	-
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	-
コウヨウザン			KP	未漂白	WJ	OC	-
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	酵素		-
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	-
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	酵素		-
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	-

続き

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	食塩添加 による粘 度変化
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	-
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	-
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	-
タケ			KP	漂白	酵素		-
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	酵素		+
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	酵素		+
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素		+
コウヨウザン			KP	漂白	酵素		+
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	+
カラマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	+
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	+
トマツ		成熟材	KP	漂白	酵素		+
ユーカリ			KP	漂白	酵素		+
タケ			ソーダAQ	漂白	酵素		+
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	+
カラマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	+
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	+
トマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	+
トマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	+
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	++
ユーカリ			KP	漂白	WJ	BC	++
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	++
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	++
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	++
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	++
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	++
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	++
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	1Pass	++
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	++
トマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	++
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO	5Pass	+++
トマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++
タケ			ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++
トマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO	1Pass	+++
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++
トマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO	5Pass	+++

食塩添加による粘度変化試験条件： CNF濃度0.5%、pH7、25℃、食塩濃度0%および1%で粘度を測定

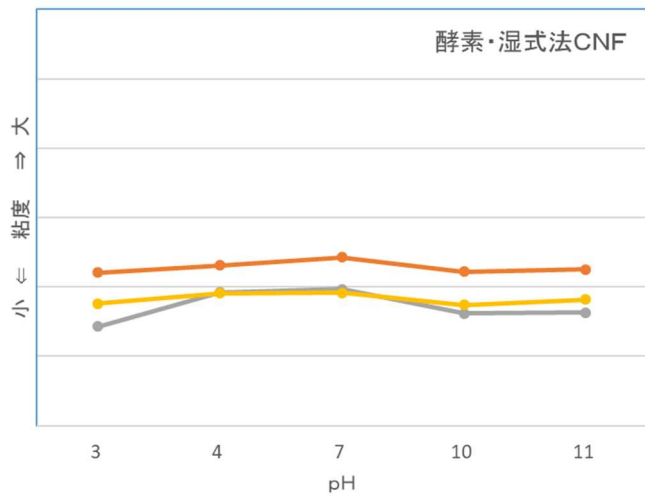
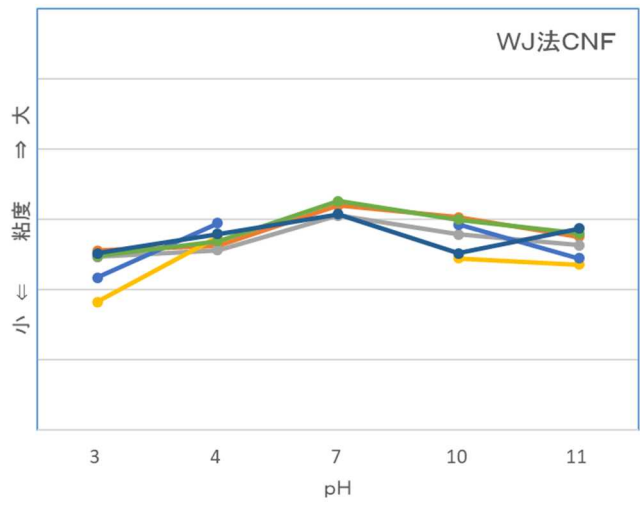
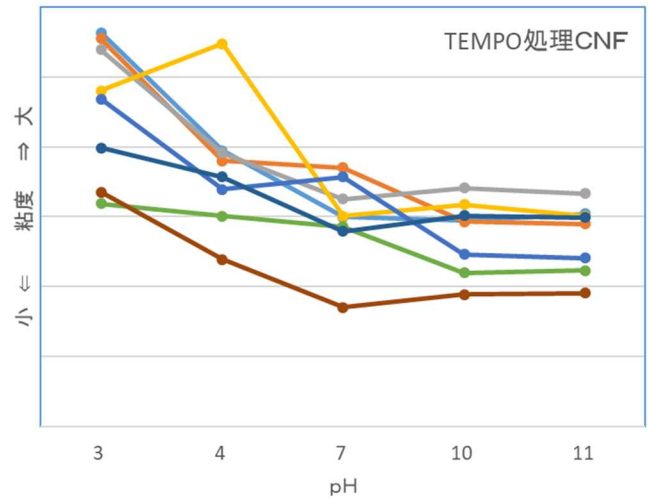
- 食塩添加により著しく粘度低下する
- 食塩添加により粘度低下する
- 食塩添加により少し粘度低下する
- + 食塩添加により少し粘度上昇する
- ++ 食塩添加により粘度上昇する
- +++ 食塩添加により著しく粘度上昇する

4) -1-2-6 pH-粘度

トドマツを原料として得られる CNF について CNF 水分散物の pH と粘度の関係を 図 III-2.2.1.3.2.4-4 に示した。

酵素・湿式法 CNF とウォータージェット法 CNF では pH 変化による粘度変化は少い。中性域で最も粘度が高く、酸性域とアルカリ性域ではやや粘度が低下する傾向にあった。TEMPO 処理 CNF では pH 変化による粘度変化が大きく、特に酸性域での粘度変化が大きい。これは、TEMPO 処理 CNF はイオン解離するカルボキシル基を有するため、酸性ではカルボキシル基の電離度が小さくなって CNF 表面の電気二重層厚さが薄くなり、浸透圧効果による CNF 同士の斥力が低下して凝集に向かうためと考えられる。

食品など弱酸性下で安定した粘度を発現することが求められる用途では酵素・湿式法 CNF とウォータージェット法 CNF が候補となる。応用にあたり、個別用途での組成物でのさらなる安定性の検討が今後の課題である。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-4 CNFのpHと粘度

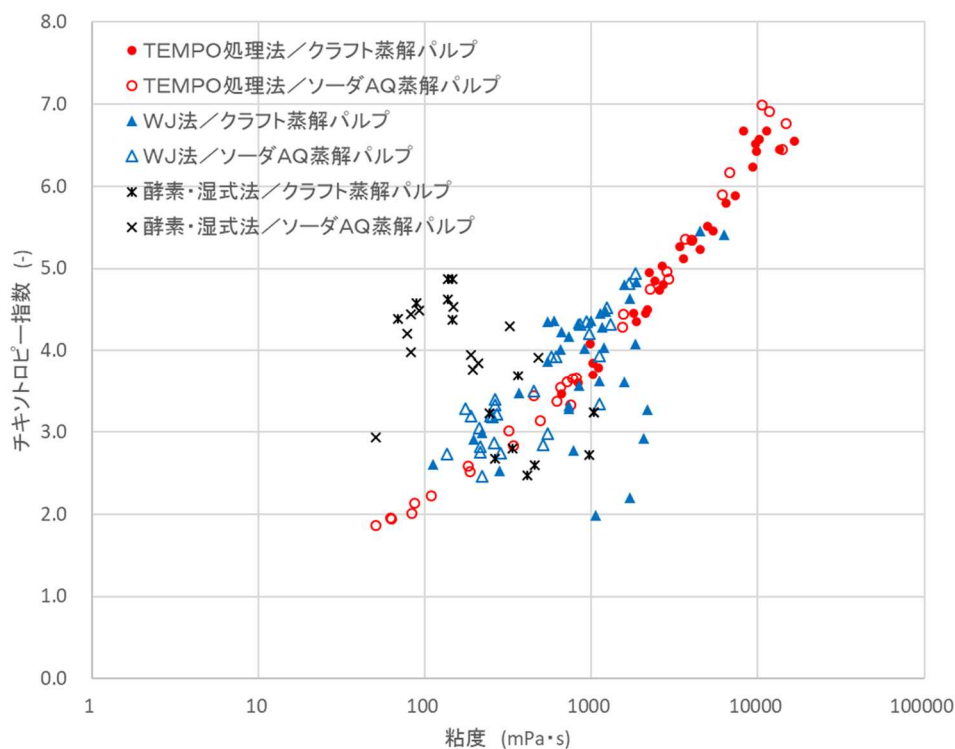
4) -1-2-7 せん断速度－粘度

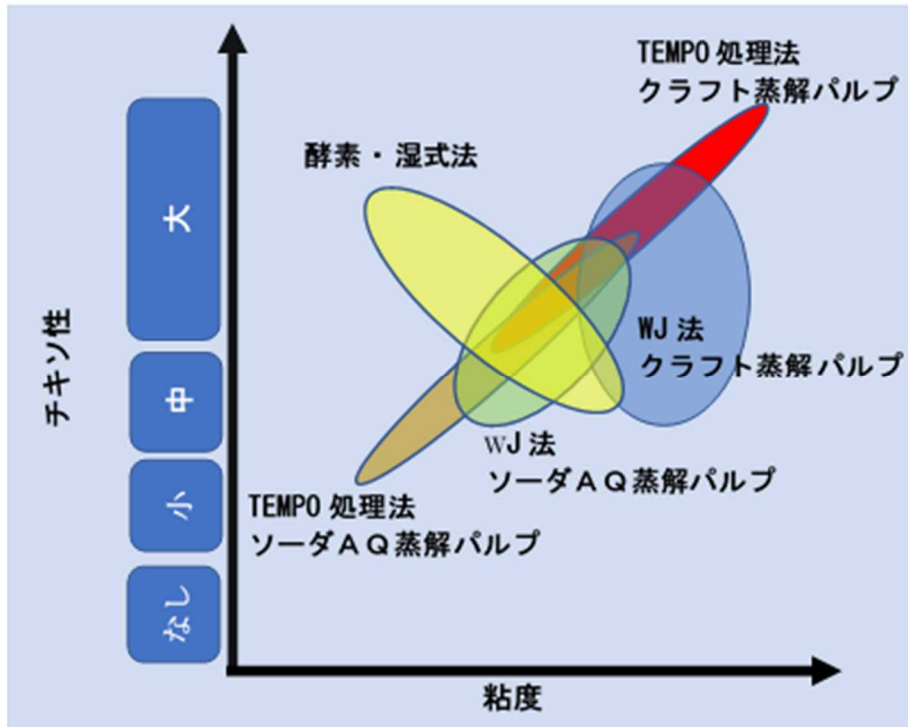
せん断速度と粘度の関係を示す指標として、せん断速度 100 (1/s) で測定した粘度に対するせん断速度 10 (1/s) で測定した粘度の比で定義されるチキントロピー指数を求めた。チキントロピー指数は広義のチキソ性の指標であり増粘特性を特徴づける重要な特性である。CNF の粘度とチキントロピー指数の分布を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-5 に、粘度とチキソ性の分布 (イメージ) を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-6 に示した。

CNF はその原料と製法の違いにより、低粘度から高粘度までの粘度を与える増粘剤であり、その粘度範囲は実用的な範囲であった。CNF の流動特性は表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-1 に示す粘性流体のうちチキントロピー流体に該当する。CNF のチキソ性は中程度からかなり大きい範囲であり、粘度の割に非常に大きいことが特徴である。

さらに詳細には、クラフト蒸解パルプを TEMPO 処理法で CNF 化すると粘度、チキソ性ともに最も高い増粘剤が得られる。ソーダ AQ 蒸解パルプを TEMPO 処理法で CNF 化した場合には比較的低粘度でチキソ性が中程度の増粘剤が得られる。WJ 法で CNF 化した場合は両者の中間的な粘度とチキソ性の増粘剤が得られる。

酵素・湿式法による CNF を除くと、粘度とチキソ性には正の相関がみられた。酵素・湿式法による CNF は低粘度であっても高いチキソ性を示すものがあった。





図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-6 CNF の粘度とチキソ性の分布 (イメージ)

4) -1-2-7 樹種、部材が CNF 粘度に与える影響

CNF の粘度がパルプ化方法と CNF 化方法の影響を受けることは、前節のとおりであるが、CNF の粘度はまたパルプの原料である樹種の違いの影響も受ける。そこで、同じ CNF 化条件とパルプ化条件毎に、樹種と CNF 粘度を、表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-6 に示した。

CNF 化方法が TEMPO 処理法と酵素・湿式法では、広葉樹のシラカンバとユーカリ、草本類のタケを原料樹種とした場合に相対的に高い粘度の CNF が得られた。針葉樹ではカラマツが粘度の高い CNF を与える傾向があった。スギとトドマツは相対的に粘度の低い CNF を与える傾向があった。

一方、ウォータージェット法においてもシラカンバは高い粘度の CNF を与える傾向があるが、全般的には TEMPO 処理法や酵素・湿式法ほどの樹種依存性は見られなかった。

成熟材と未成熟材の違いについては、CNF の粘度への明確な影響は見られなかった。

表III-2.2.1.3.2.4-6 CNF 粘度の樹種依存性① (クラフト蒸解パルプ/TEMPO 1 パス処理)

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	CNF製造 条件②	粘度
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	HH
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	HH
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	HH
ユーカリ			KP	漂白	TEMPO		1Pass	HH
タケ			KP	漂白	TEMPO		1Pass	H
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	H
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	H
カラマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	H
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	H
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	H
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	H
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	H
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	H
トドマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO		1Pass	M

続き CNF 粘度の樹種依存性② (クラフト蒸解パルプ/TEMPO 5 パス処理)

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	CNF製造 条件②	粘度
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
カラマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
ユーカリ			KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
タケ			KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
トドマツ		成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	H
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	M
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	TEMPO		5Pass	M

続き CNF 粘度の樹種依存性③ (ソーダ AQ 蒸解パルプ/TEMPO 1 パス処理)

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	CNF製造 条件②	粘度
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	HH
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	HH
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	HH
タケ			ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	H
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	H
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	H
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	H
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	H
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	H
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	M
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	M
トドマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	M
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	M
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		1Pass	M

続き CNF 粘度の樹種依存性④ (ソーダ AQ 蒸解パルプ/TEMPO 5 パス処理)

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	CNF製造 条件②	粘度
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	HH
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	H
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	H
タケ			ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	H
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	M
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	M
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	M
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	M
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	L
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	L
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	L
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	L
トドマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	TEMPO		5Pass	L

続き CNF 粘度の樹種依存性⑤ (クラフト蒸解パルプ/WJ法)

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	CNF製造 条件②	粘度
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	10Pass	H
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	10Pass	H
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	10Pass	H
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	10Pass	H
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	10Pass	H
トドマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	10Pass	H
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	10Pass	H
コウヨウザン		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	10Pass	H
トドマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	10Pass	H
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	10Pass	H
スギ	茨木スギ		KP	漂白	WJ	BC	10Pass	H
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	10Pass	H
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	10Pass	H
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	10Pass	H
スギ	茨木スギ		KP	漂白	WJ	OC	10Pass	H
コウヨウザン			KP	未漂白	WJ	BC	10Pass	H
ユーカリ			KP	酸処理漂白		OC	10Pass	H
ユーカリ			KP	漂白	WJ	OC	10Pass	H
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	10Pass	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	10Pass	M
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	10Pass	M
カラマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	OC	10Pass	M
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	10Pass	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	10Pass	M
タケ			KP	漂白	WJ	BC	10Pass	M
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	BC	10Pass	M
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	未漂白	WJ	OC	10Pass	M
タケ			KP	漂白	WJ	OC	10Pass	M
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	OC	10Pass	M
コウヨウザン			KP	未漂白	WJ	OC	10Pass	M
カラマツ		成熟材	KP	漂白	WJ	BC	10Pass	M
ユーカリ			KP	漂白	WJ	BC	10Pass	M
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	WJ	BC	10Pass	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	WJ	OC		M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	WJ	BC		M
ユーカリ			KP	酸処理漂白		BC	10Pass	M

続き CNF 粘度の樹種依存性⑥ (ソーダ AQ 蒸解パルプ/WJ 法)

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	CNF製造 条件②	粘度
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	10Pass	H
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	10Pass	H
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	10Pass	H
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	WJ	OC	10Pass	H
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	10Pass	H
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	10Pass	H
タケ			ソーダAQ	漂白	WJ	OC	10Pass	M
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	10Pass	M
タケ			ソーダAQ	漂白	WJ	BC	10Pass	M
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	10Pass	M
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	10Pass	M
コウヨウザン			ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	10Pass	M
カラマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	10Pass	M
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	10Pass	M
スギ	茨木スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	10Pass	M
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	10Pass	M
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC	10Pass	M
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	10Pass	M
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	10Pass	M
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	WJ	BC	10Pass	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	10Pass	M
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	10Pass	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	BC	10Pass	M
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC	10Pass	M
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	10Pass	M
コウヨウザン			ソーダAQ	未漂白	WJ	OC	3Pass	M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	OC		M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	WJ	BC		M

続き CNF 粘度の樹種依存性⑦ (クラフト蒸解パルプ/酵素・湿式法)

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	CNF製造 条件②	粘度
カラマツ		成熟材	KP	漂白	酵素			H
シラカンバ		未成熟材	KP	漂白	酵素			H
シラカンバ		成熟材	KP	漂白	酵素			M
ユーカリ			KP	漂白	酵素			M
コウヨウザン			KP	漂白	酵素			M
タケ			KP	漂白	酵素			M
カラマツ		未成熟材	KP	漂白	酵素			M
トドマツ		未成熟材	KP	漂白	酵素			M
トドマツ		成熟材	KP	漂白	酵素			M
スギ	富山ボカスギ	成熟材	KP	漂白	酵素			M
		成熟材	KP	漂白	酵素			M
スギ	茨木スギ	成熟材	KP	漂白	酵素			M
スギ	富山ボカスギ	未成熟材	KP	漂白	酵素			M
スギ	熊本県産スギ	成熟材	KP	漂白	酵素			L
スギ	茨木スギ	未成熟材	KP	漂白	酵素			L

続き CNF 粘度の樹種依存性⑧ (ソーダ AQ 蒸解パルプ/酵素・湿式法)

樹種 大分類	樹種 小分類	部材	パルプ化法	漂白有無	CNF製法 大分類	CNF製法 中分類	CNF製造 条件②	粘度
シラカンバ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素			M
シラカンバ		成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素			M
タケ			ソーダAQ	漂白	酵素			M
ユーカリ			ソーダAQ	漂白	酵素			M
カラマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素			M
スギ	富山ボカスギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素			M
トドマツ		成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素			L
トドマツ		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素			L
スギ	熊本県産スギ	成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素			L
コウヨウザン		未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素			L
スギ	茨木スギ	未成熟材	ソーダAQ	漂白	酵素			L

HH : 特に高い
H : 高い
M : 中
L : 低い

4) -1-3 考察

4) -1-3-1 CNF の粘度発現機構

水溶性高分子が増粘性を発現する主な原因は、水中で高分子が近傍の水分子を捕捉すること、および、高分子同士が相互作用して構造体を作られることと考えられている²⁾。また CNF 水分散液においては CNF 同士が臨界濃度以上で相互作用することで粘度が発現することが知られている^{4) 5)}。

一般的に水系の固体分散系では、固体同士が緩く凝集して系全体が三次元構造をとることで高い粘度を発現し、三次元構造が弱い力で破壊されることでチキソ性を発現することが知られている³⁾。CNF の高いチキソ性は固体分散系の特徴であると考えられる。CNF は水との親和性があるため水に容易に分散できること、大きな比表面積により CNF 同士の相互作用点が多いこと、繊維幅にくらべて繊維長が長いこと、少ない相互作用点で系全体が三次元構造を取れることにより、固体分散系の特徴が顕著に現れて非常に大きなチキソ性を発現しているのではないかと考えられる。

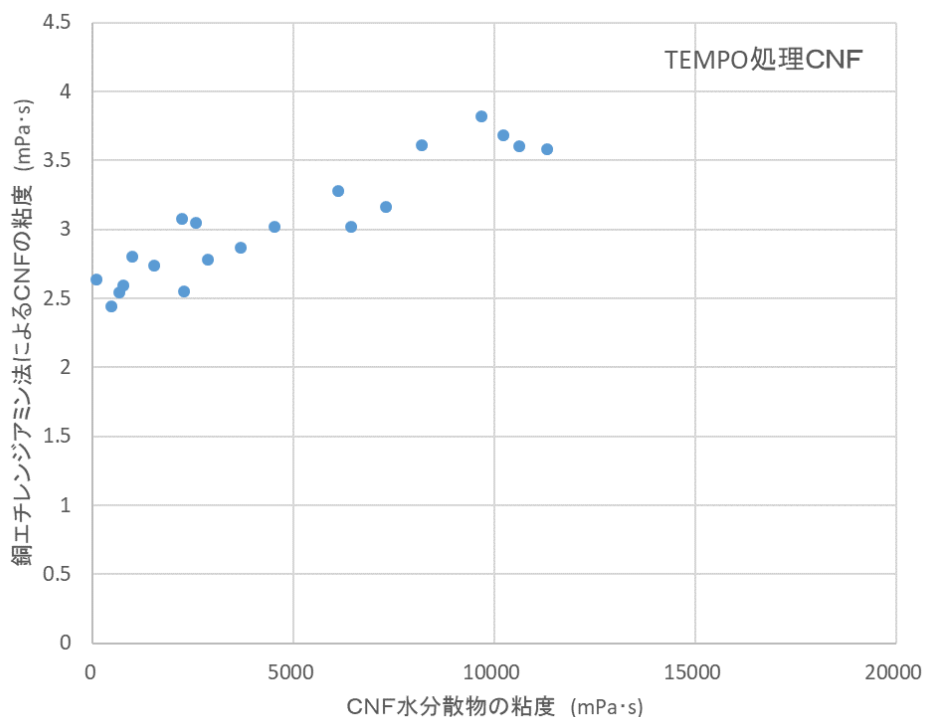
CNF の製法や原料となるパルプ、さらにはパルプの原料となる木材の持つ性質が、CNF 繊維の幅や長さ、表面の性質、比表面積、ほぐれ具合に効いており、その相違が粘度やチキソトロピー性の相違の原因となると考えられる。

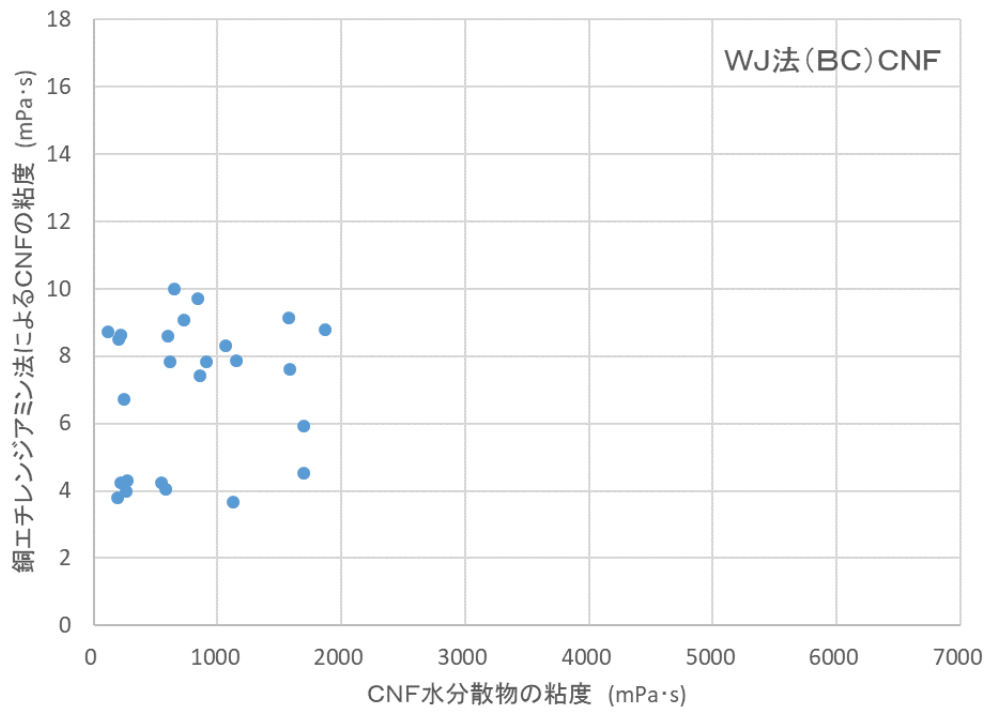
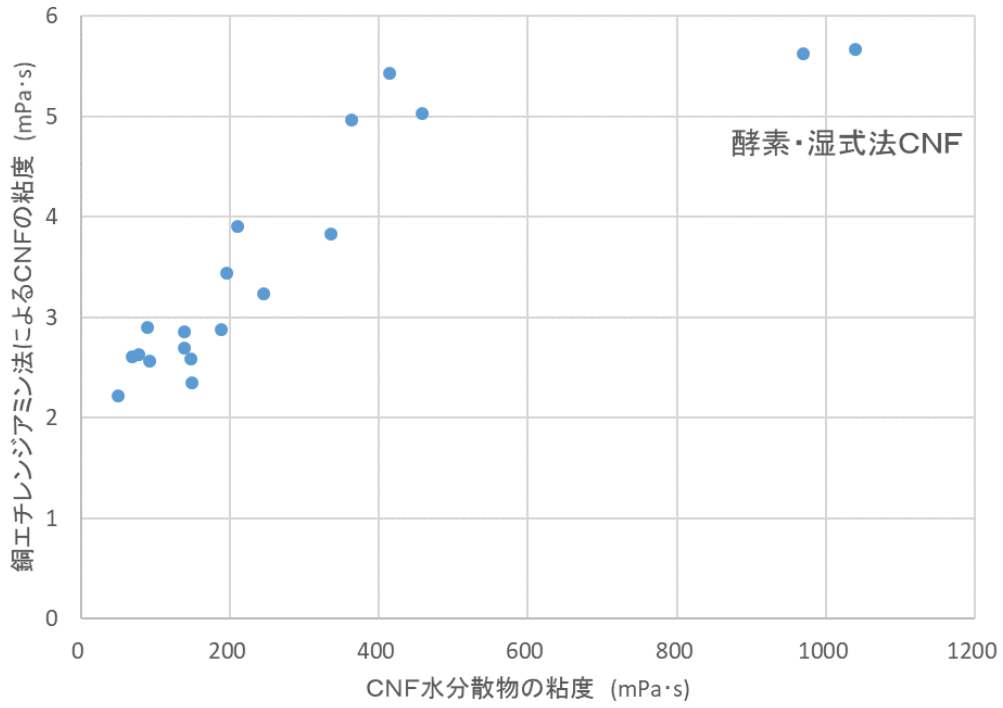
4) -1-3-2 CNF 水分散物の粘度と CNF を構成するセルロースの分子量の相関

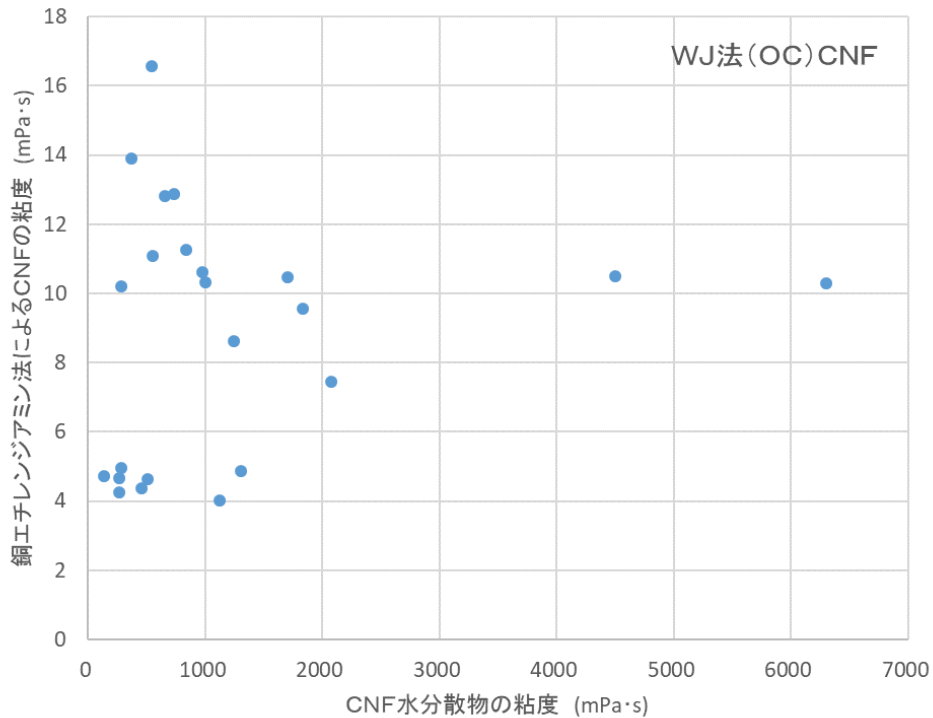
図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-7 に CNF 水分散物の粘度と銅エチレンジアミン法による CNF の粘度の関係を示した。2.2.1.3.2.3) -10 項に示すとおり、銅エチレンジアミン法による CNF の粘度は CNF を構成するセルロースの分子量と正の相関があるとされるが、CNF がセルロース以外の成分であるヘミセルロースやリグニン、TEMPO 処理 CNF の場合はセロウロン酸、などを含む場合は、相関の精度が悪くなるとされるので、本考察は参考とする。

TEMPO 処理 CNF と酵素・湿式法 CNF では、CNF 水分散物の粘度と銅エチレンジアミン法による CNF の粘度には明確な正の相関がみられたことから、水分散物粘度の低い CNF は、CNF を構成するセルロースの分子量も低いと推定される。これらの CNF 化方法ではセルロースの分子量低下が起こりうる方法でパルプを変性処理した後に、分散処理して CNF 化するため、分子量が低下した変性処理パルプが分散処理により短繊維化している可能性、または、分散処理により短繊維化してセルロースの分子量が低下している可能性が考えられる。

一方で、ウォータージェット法（OC および BC）CNF では、CNF 水分散物の粘度と銅エチレンジアミン法による CNF の粘度に明確な相関がみられないため、CNF 水分散物の粘度は CNF を構成しているセルロースの分子量とは関係がないと考察する。または、本 CNF 化法では一部にリグニンを含む未漂白パルプを使ってパルプの変性処理を行わずに分散処理を行っていることから、CNF 中にセルロース以外の不純物を含むため銅エチレンジアミン法による粘度測定値がセルロース分子量を反映していない可能性もある。







図III-2.2.1.3.2.4-7 CNF水分散物の粘度と銅エチレンジアミン法によるCNFの粘度

4) -1-3-3 CNFの分子量とパルプ分子量の相関

CNFを構成するセルロースの分子量と原料パルプのセルロース分子量の関係を考察するため、それぞれの分子量と相関がある銅エチレンジアミン法によるCNFの粘度とパルプ粘度の関係を図III-2.2.1.3.2.4-8に示した。2.2.1.3.2.3) -10項に示すとおり、銅エチレンジアミン法によるCNFの粘度とパルプ粘度の測定値の信頼性はCNFおよびパルプのセルロース純度の影響を受けるとされるため、本考察も参考とする。

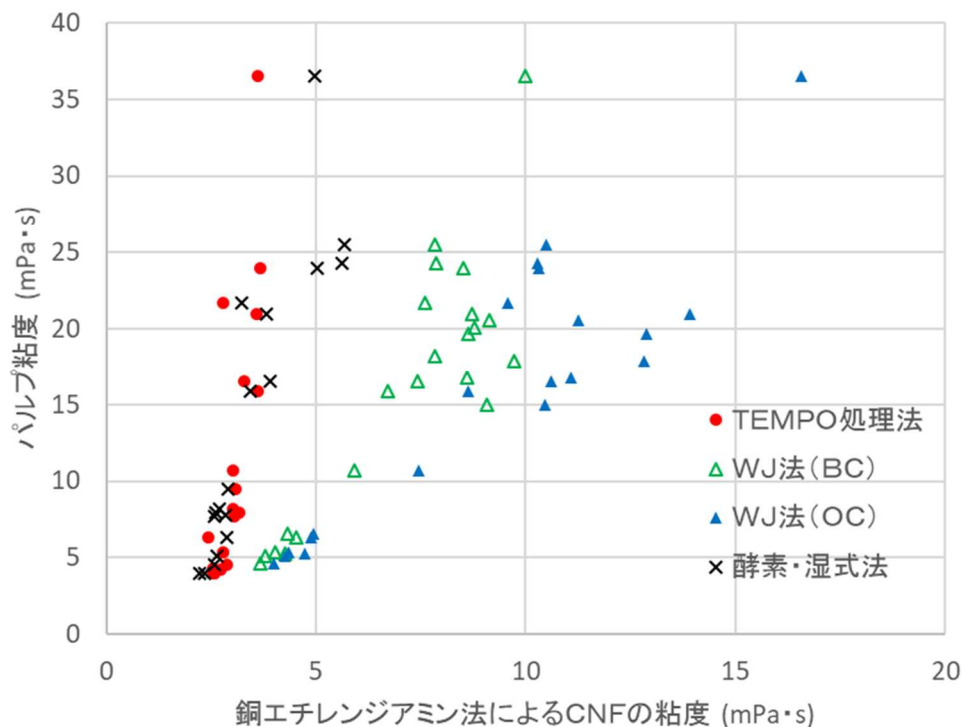
いずれのCNF化方法においても正の相関が明確にみられるため、セルロース分子量の小さいパルプからはセルロース分子量の小さいCNFが得られると推測される。

さらに、前節で考察したとおりTEMPO処理法CNFと酵素・湿式法CNFにおいてはCNFを構成するセルロースの分子量が小さいほど、CNF水分散物の粘度も低い傾向があることから、これらのCNF化方法ではセルロース分子量の小さいパルプからは粘度の低いCNFが得られるのではと推測される。

実際2.2.1.3.2.2) -10項に示すように、シラカンバ、ユーカリ、タケ、カラマツから得られるパルプのパルプ粘度は高いが、これらの樹種からパルプを経て得られるCNFの水分散物粘度は表4) -1-6に示すとおり高い。同じくスギ、トドマツから得られるパルプのパルプ粘度は小さいが、これらの樹種からパルプを経て得られるCNFの水分散物粘度は低い。

また、TEMPO処理法CNFと酵素・湿式法CNFにおいて、CNFを構成するセルロースの分子量は同程度と見られるが、CNF水分散物の粘度は大きく異なることから、CNF化方法が異なるとCNFが同じセルロース分子量であってもCNF水分散物の粘度の発現が大きく異なるものと推測される。

一方で、ウォータージェット法 CNF ではセルロース分子量の小さいパルプからはセルロース分子量の小さい CNF が得られるが、前節で示すようにセルロース分子量の小さい CNF の水分散物粘度が低いとは限らない。

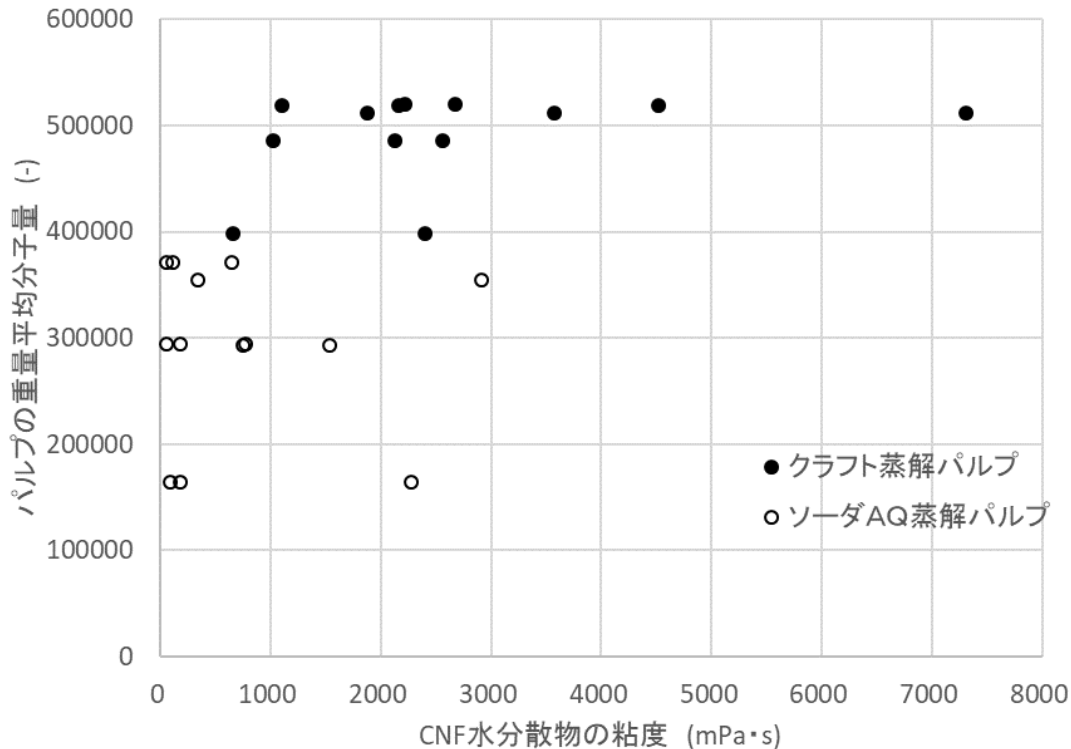


図III-2.2.1.3.2.4-8 銅エチレンジアミン法による CNF の粘度とパルプ粘度の関係

4) -1-3-4 CNF 水分散物の粘度とパルプの分子量の関係

前節での、CNF 水分散物の粘度、CNF を構成するセルロースの分子量、パルプのセルロース分子量の関係についての考察を再度確認するため、直接 CNF 水分散物の粘度とパルプのセルロース分子量の関係を調べた。TEMPO 処理法で得られたスギ由来 CNF について CNF 水分散物の粘度と 2.2.1.3.2.2) -10 項に示す SEC/MALLS 法で測定したパルプの重量平均分子量の関係を図 III-2.2.1.3.2.4-9 に示した。

パルプ分子量の小さいソーダ A Q 蒸解パルプからは粘度の低い CNF が得られ、パルプ分子量の大きいクラフト蒸解パルプからは粘度の高い CNF が得られる傾向がみられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-9 スギ由来 CNF 水分散物の粘度とパルプの重量平均分子量の関係

4) -1-3-5 CNF 水分散物の粘度と繊維幅、比表面積

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-10 に CNF 水分散物の粘度と CNF 繊維幅の分布を示した。TEMPO 処理法 CNF では繊維幅は 2.2-4.5nm の狭い範囲に分布しており、ウォータージェット法 CNF では 18-46nm、酵素・湿式法 CNF では 29-50nm の範囲に分布している。いずれの CNF 化方法においても CNF の繊維幅と CNF 水分散物の粘度には相関が見られない。繊維幅より繊維長が粘度に対して支配的である可能性が高いと思われるが、詳細は今後の繊維長の測定と解析を待たねばならない。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-11 には CNF 水分散物の粘度と B E T 法で測定した CNF 比表面積の分布を示した。TEMPO 処理法 CNF では比表面積は 380-560 m²/g の範囲に分布しており、ウォータージェット法 CNF では 90-210 m²/g、酵素・湿式法 CNF では 140 - 200 m²/g の範囲に分布している。同様に、いずれの CNF 化方法においても、CNF 比表面積と CNF 水分散物の粘度には相関が見られない。

CNF 幅、CNF 比表面積と CNF 水分散物の粘度には相関が見られないが、CNF 幅が大きく CNF 比表面積が小さい場合には、CNF 水分散物の粘度範囲は低粘度領域であり、非常に高い粘度の CNF は得られないことがわかる。一方 CNF 幅が小さく CNF 比表面積が大きい場合は、CNF 水分散物の粘度範囲は低粘度から高粘度まで広範囲であり、特に高粘度の CNF も得られることがわかる。

CNF は繊維状であるため、繊維断面部の表面積が繊維全体の表面積に対して無視でき、断面の形状が相似であると仮定すると、理論上、繊維幅と比表面積は負の傾きをもつ直線となるはずである。図 4) -1-12 に CNF 繊維幅と CNF 比表面積の分布を示すとおり、繊維幅と比表面積には幅をもった負の相関がみられた。繊維幅が同じで

あっても、比表面積は $100\text{m}^2/\text{g}$ 程度の上下幅があることから、CNF 間で形状が異なっていたり、繊維幅や繊維長の分布が異なったりしている可能性がある。

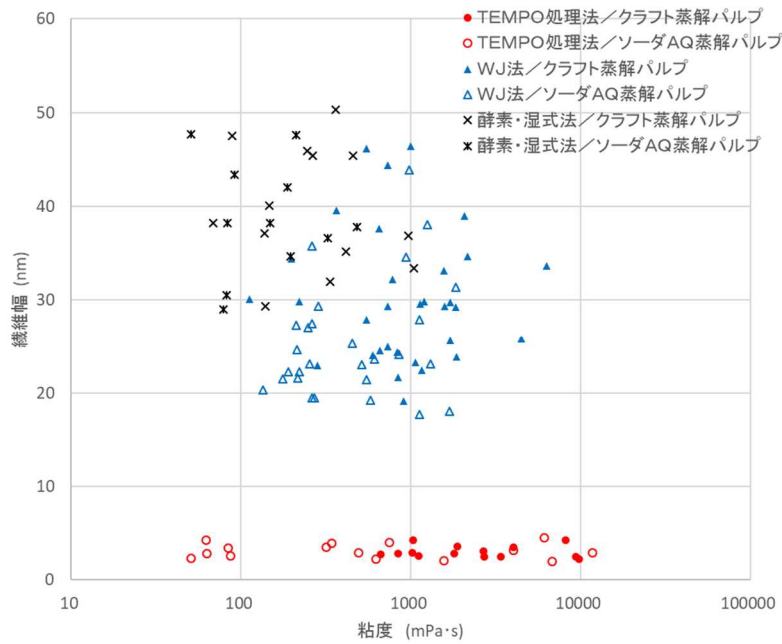


図 III-2.2.1.3.2.4-10 CNF 水分散物の粘度と CNF 繊維幅の分布

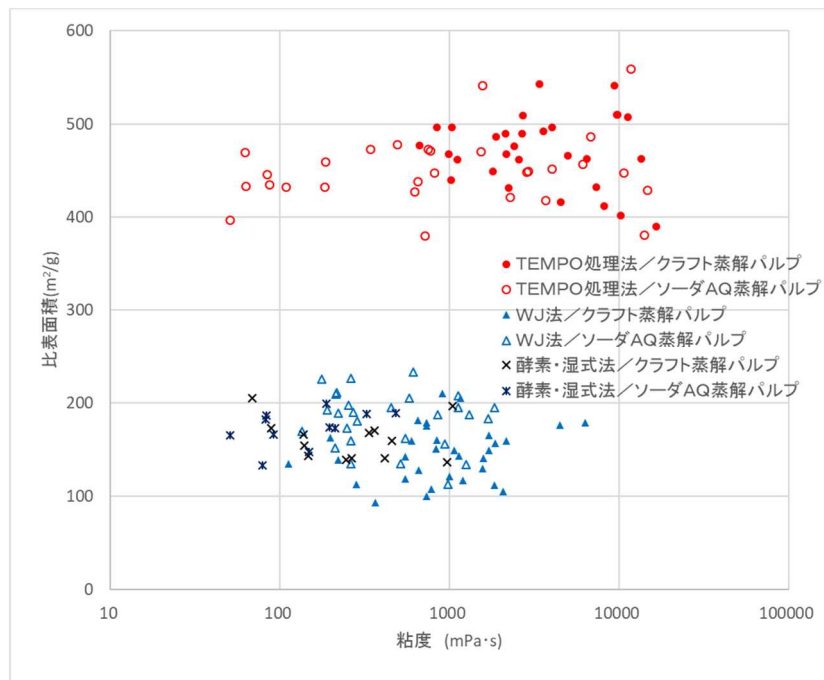
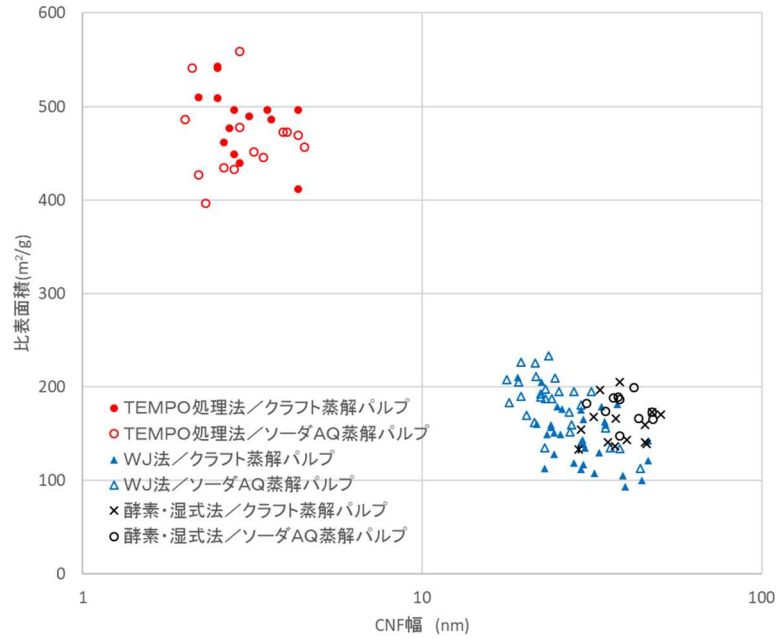


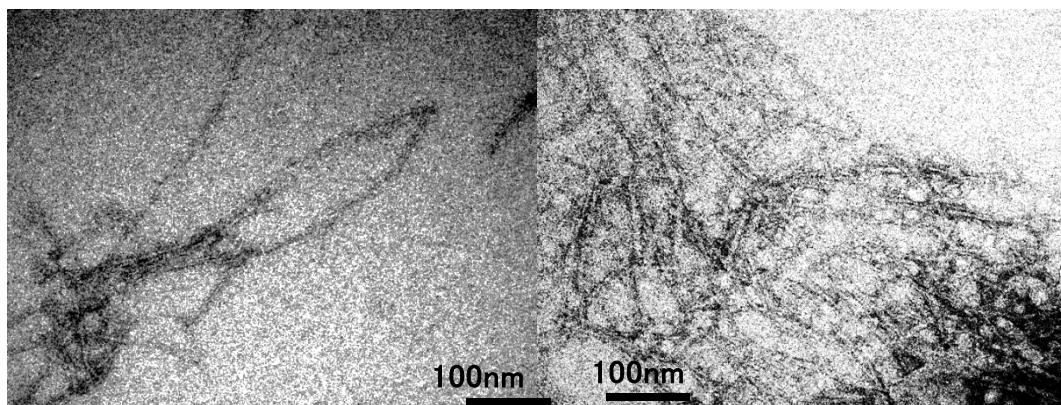
図 III-2.2.1.3.2.4-11 CNF 水分散物の粘度と CNF 比表面積の分布



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-12 CNF 繊維幅と CNF 比表面積の分布

4) -1-3-6 CNF の形状

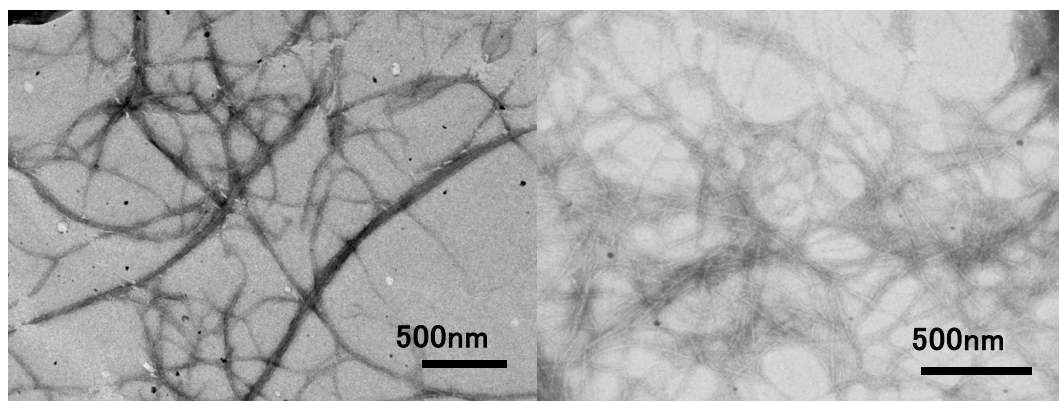
図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-13 にクラフト蒸解パルプから得られた CNF とソーダ AQ 蒸解パルプからえられた TEMPO 処理 CNF の透過電子顕微鏡写真を示す。繊維幅はほぼ同じであるが、クラフト蒸解パルプから得られた CNF では折れ曲がりのない長繊維が見られ、CNF 水分散物の粘度が高い原因となっている可能性を示唆している。また CNF の分散状態も異なっているように見え、CNF 表面の状態が異なっていることを示唆している。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-13 スギパルプから作成した TEMPO 処理法 CNF の透過電子顕微鏡写真。茨城スギ成熟材漂白クラフト蒸解パルプから得られた TEMPO 処理法 CNF (IB-M-BKP-TEMPO (左))、茨城スギ成熟材漂白ソーダ AQ 蒸解パルプから得られた TEMPO 処理法 CNF (IB-M-BAQ-TEMPO (右))

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-14 に WJ 法 CNF と酵素・湿式法 CNF の透過電子顕微鏡写真を示す。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-13 とは観察倍率が異なり写真中のスケールバーの単位が異なるので注意。WJ 法で得られる CNF は、CNF 表面に電荷がないため TEMPO 処理法に比べると CNF の幅は不均一で大きく、枝分かれも見られ、比表面積は小さくなる。その結果、最も高い粘度を与える TEMPO 処理法 CNF に比べれば粘度とチキソ性は低くなると考えられる。

酵素・湿式法で得られる CNF も CNF 表面には電荷はないが、その製法のため CNF の繊維長は短く粘度は低い。粘度が低いにも関わらず高いチキソ性を持つことから、TEMPO 処理法や WJ 法で得られる CNF とは分散状態や表面の状態が異なり、CNF 同士が相互作用しやすくなっている可能性がある。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-14 スギパルプから作成したWJ法 CNF と酵素・湿式法 CNF の透過電子顕微鏡写真。
茨城スギ成熟材由来クラフト蒸解パルプから得られた WJ 法 CNF (IB-M-KP-OC10 パス (左))、茨城スギ成熟材由来漂白クラフト蒸解パルプから得られた酵素・湿式法 CNF (IB-M-BKP-Enzyme (右))

4) -1-3-7 経済性

CNF の製造コストは、原料やハンドリングに要するコストが小さく、少ないエネルギーで CNF に解繊できる原料樹種を選択するとコストで有利である。TEMPO 処理 CNF では、カラマツ、トドマツ、熊本スギなどの針葉樹を原料樹種とすると相対的に低コストの CNF が得られる。ウォータージェット法 CNF では、ユーカリ、シラカンバなどの広葉樹を原料樹種とすると低コストの CNF が得られる。

一方で CNF の粘度が高いほど、少ない添加量で高い粘度の組成物が得られるので経済性が良い。TEMPO 処理 CNF と酵素・湿式法 CNF では、広葉樹のシラカンバ、ユーカリ、草本類のタケ、針葉樹のカラマツなどを原料樹種とすると増粘剤としての経済性が相対的に良い。ウォータージェット法 CNF では、シラカンバを原料樹種とすると増粘剤としての経済性が良い。

実際に増粘剤が使われる用途では、増粘性が重要な要求特性ではあるが、用途毎に異なるチキソ性、温度特性、pH 特性、耐塩性、透明性、分散安定性などの諸特性が求められるので、本プロジェクトの成果を利用して要求特性を満たす CNFの中から最も経済性に優れる CNF を選択すればよい。

4) -1-4 今後の展望

今後は本プロジェクトの成果を活用しながら、さらに個別の用途分野毎に要求される特性を持つ CNF を選択・開発して、増粘剤用途で社会実装を推進することが課題である。

広い粘度領域で高いチキソ性を持つ CNF の特性を応用する用途として、より低粘度での液ダレ防止剤（塗料、垂直面への塗布）、低添加量での賦型剤（セラミクス、モルタル、押出し造粒、アイスクリーム、ジェル）、高比重の粒子や粗大粒子の沈降防止剤（金属粒子、樹脂粒子の分散）、低粘度での沈降防止剤、分散安定剤（着色剤、顔料、微粒子の分散）などが挙げられる。

増粘剤に CNF を応用する利点としては、石油に依存せず循環再生可能な植物資源から得られる持続可能な素材であること、一般的な化学合成品の増粘剤にくらべて生分解性が良く環境への影響懸念が少ないこと、多糖類の中では耐薬品性、耐候性、力学強度がかなり高いことが挙げられる。

一方、懸念点としては、セルロースに固有の物理化学的特性には限界もあること、ナノ物質としての安全性懸念が完全には払拭されていないことが挙げられる。

引用文献

- 1) 講座レオロジー，日本レオロジー学会編集，高分子刊行会発行（1993）
- 2) 水溶性高分子・水分散型樹脂総合技術資料集，経営開発センター出版部編集・出版，（1981）
- 3) 大坪，コンバーテック，8, 48（2008）
- 4) R. Tanaka et al., Cellulose, 21, 1581（2014）
- 5) Y. Goi et al., Langmuir, 35, 10920（2019）

4) -2 インク（ボールペン）（実施先：三菱鉛筆株式会社）

4) -1-2-1 研究の背景と目的

4) -1-2-1-1 ボールペンインクの種類と特徴

ボールペンのインクは、溶剤・色素・添加剤などからできており、色素や添加剤を溶かし込む溶媒が「有機溶剤」の場合は「油性」、「水」の場合は「水性」と区分される（表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-7）。また、色素は大きく分けて「染料」と「顔料」の2種類がある。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-7 ボールペンインクの種類と主な特徴

	油性ボールペン	水性ボールペン	ゲルインクボールペン
インク特性	油性	水性	水性
インク素材	染料(一部顔料)、 アルコール系溶剤、 樹脂、添加剤	顔料(一部染料)、 水、添加剤	顔料、水、 添加剤
粘度	高	低	低～中
書き味	やや重い	なめらか	なめらか
書き出し	ややかすれる	かすれない	かすれない
にじみ	なし	あり	なし
耐水性	良好	染料:劣る 顔料:良好	良好

※上記以外にもなめらかな書き味を特徴とした低粘度油性ボールペンなども存在する。




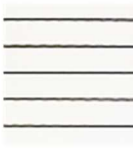
水性ボールペンのインクに増粘剤を添加したゲルインクボールペンは、日本で発明され1984年に発売した筆記具で、水性ボールペンのようになめらかに書け、滲まないという特長を持つ。また、増粘剤を添加することにより、大きな粒子をインク中に入れることが可能となり、白色粒子を入れたパステルカラーやラメを入れたもの、香料を入れたものなど商品展開が広がった。ただし、機能性を付与することでレオロジー特性に影響を与え、ボテや線割れといった筆記描線の品位が損なわれる現象が発生する場合もある。機能性、筆記描線品位の両立のためには、配合する増粘剤の選択は非常に重要と考えられており、従来は天然多糖類などの天然物や合成高分子などが主に利用されている。

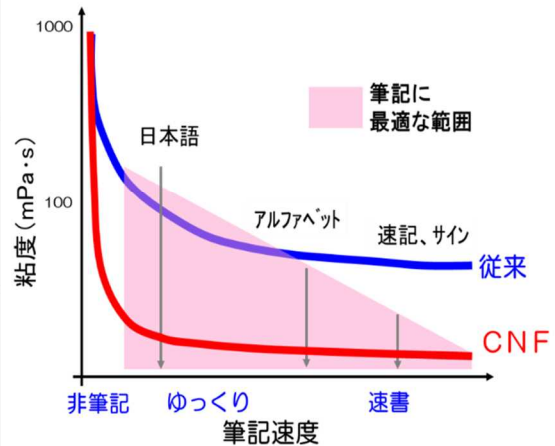
※ボテ：ボールを保持する部品の

端に生じるインク溜まりが、紙に付くこと。

4) -1-2-1--2 CNF 配合インクの特徴

増粘剤としてセルロースナノファイバー（CNF）をインクに配合することで、高いチキソトロピー性能を付与することが可能となり、ボールペンとしての最適なレオロジー特性を得ることができる。速書きや左書きなど様々な筆記状況においても適切に粘度が変化し、筆記描線がカスれにくく、線割れ・ボテも抑えることで安定した筆記描線と、低粘度インクのなめらかな筆記感が得られる。

		従来インクの ゲルボールペン	CNF配合インクの ゲルボールペン
インク 粘度 mPa·s	25°C 38s-1	250	90
	25°C 380s-1	90	22
	TI値	2.8	4.1
描線 状態	線割れ		
	ボテ		



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-14 従来インクと CNF 配合インクの違いについて

4) -2-2 本評価の必要性

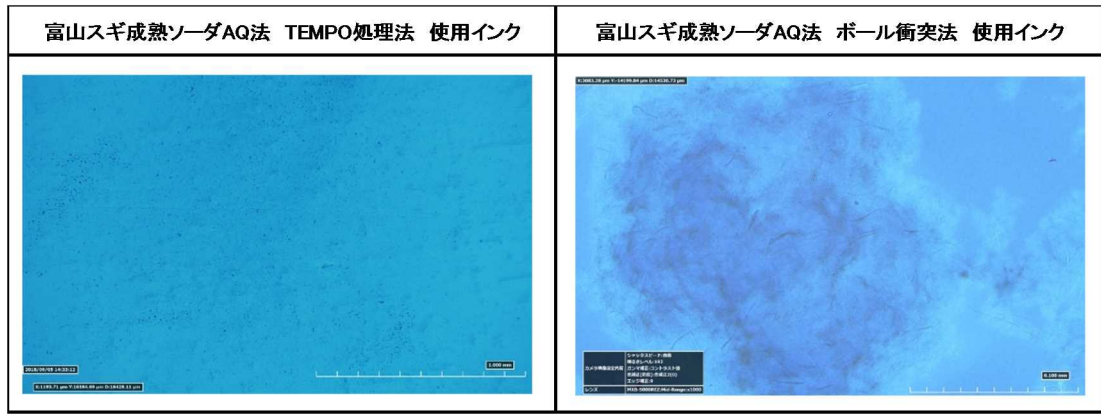
様々な原材料樹種（スギ、トドマツ、カラマツ、コウヨウザン、シラカンバ、ユーカリ、タケ）、部位（成熟、未成熟）および製造方法の異なる各種CNFについて、下記の性能評価を行い、インク（主に筆記具用）としての用途適性を明確に示す。

- ① インクベースへのCNFの分散性能
- ② インクへの粘度付与及びチキソトロピー性能
- ③ 筆記描線品位の評価
- ④ インクの流出安定性
- ⑤ 筆記感

4) -1-2-3 結果

① インクベースへのCNFの分散性能

各種 CNF 分散体をボールペンインクとして使用するにあたり、最も基本的な特性となる「濾過性」を評価した結果、CNF 化の製造方法に大きな影響を受けることが分かった。「濾過性」は、CNF 分散液を一定条件下（フィルター径、圧力、時間）で濾過し、通液量を測定することで評価を行っている。製造方法別では、TEMPO 処理法、ウォータージェット（WJ）法、酵素・湿式法の順に通液性に優れ、特に TEMPO 処理法による CNF 分散体は樹種を選ばず良好な結果であった。「濾過性」評価時、通液不良が発生するものは、顕微鏡観察により凝集物を確認（図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-15、図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-16）。凝集物の濾布への目詰まりにより通液性が低下したと考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-15 「濾過性」評価時の凝集物（顕微鏡観察）

インク観察	蒸解法	ソーダAQ法		KP法	
	CNF化法	ボール衝突法	斜向衝突法	ボール衝突法	斜向衝突法
× 100倍	富山スギ未成熟				
	熊本スギ成熟				
× 1000倍	富山スギ未成熟				
	熊本スギ成熟				

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-16 「濾過性」評価時の凝集物（顕微鏡観察）

<ゲルの網目構造解析>

樹種、製造方法の差について動的光散乱を用いたゲルの網目構造解析を試みた。CNFの分散性能を定量化することを目的としたが、現状では明確に有意差のある結果は得られていない。以下参考までに測定結果を述べる。

HORIBA nanopartica SZ-100 改造版を測定装置として用いた。ゲルは高分子のため不均一な状態であると考え、複数箇所での測定を実施。タケ、ユーカリの TEMPO 酸化処理品について測定を行った。当初、固形分約 1.0% の CNF 水分散液を用いて測定を行ったが、測定結果のばらつきが大きかったため、0.5% に調整したもので再測定を行った(図 III-2.2.1.3.2.4-17)。

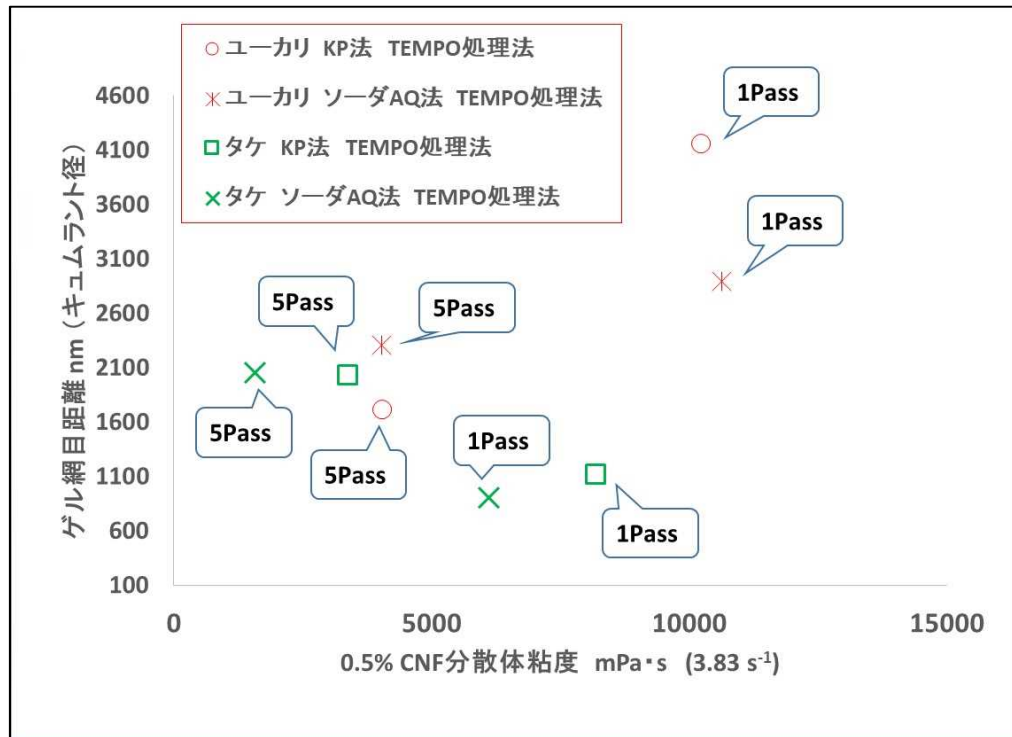
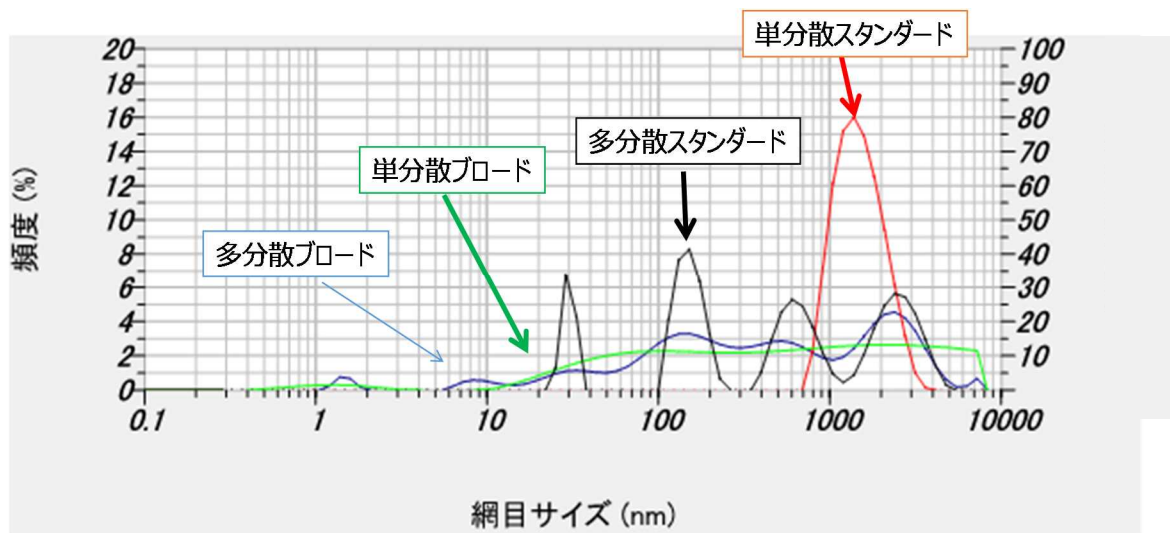


図 III-2.2.1.3.2.4-1 0.5%CNF 分散体粘度とゲル網目距離の関係

濃度調整によりばらつきは小さくなったが、「インク粘度付与性」と「ゲル網目距離」との相関が得られず、Pass 回数とゲル網目距離との関係も樹種により異なる結果となった。また、演算条件の選択も重要であることが分かっている。演算条件はサンプルに応じて、分散度（単分散 or 多分散）、分布（スタンダード or ブロード）を適切な組み合わせで選択することが必要であり、図 III-2.2.1.3.2.4-18 のように選択する条件により大きく結果が異なる。図 4) -2-4 に関しては、ゲルの構造上、多分散、ブロードを選択しているが、他条件でも優位性のある結果は得られていない。

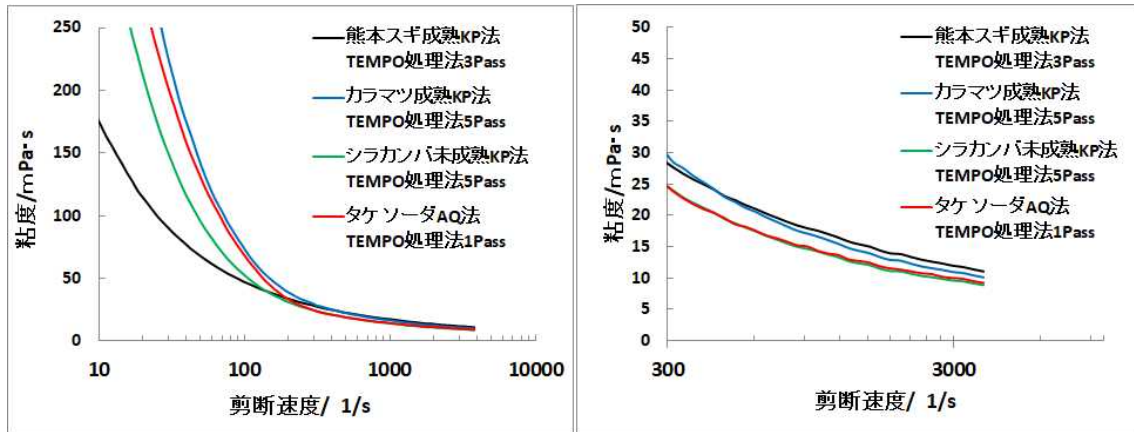


図III-2.2.1.3.2.4-18 演算モードと網目分布のイメージ (熊本スギ成熟 KP 法 TEMPO 処理法 3Pass)

② インクへの粘度付与及びチキソトロピー性能

インクベースへの CNF 分散性能（「濾過性」）が良好なものは、製品性能に大きな影響を与える「粘度付与性」についても評価を実施した。粘度付与性は、一定量の CNF 分散液をボールペンインクに配合し、EMD 型粘度計により、25℃における剪断速度 38.3s^{-1} の粘度値を測定。評価の結果、樹種、製法それぞれに「粘度付与性」は影響を受けることが分かった。製法においては、全体として KP 法パルプを原料とした CNF 分散体で「粘度付与性」が高い傾向にあるが、一部樹種（タケ）ではソーダ AQ 法の方が高い結果もみられた。また、CNF 化時の解繊処理 Pass 回数により粘度付与性は影響を受けるが、樹種、パルプ化により最適回数が異なることも確認した。樹種では、タケ、シラカンバ、熊本スギ、カラマツで「粘度付与性」が高く、インクへの配合量削減によるコストダウンの可能性があったことが分かった。

また、粘度付与性が高い一部サンプルに関しては、レオメーターでの測定も実施した。測定は、レオメーター MCR-302 (Anton-Paar 社製) にて、コーンプレート（直径：25mm、角度：1°）を用いて、25℃における粘度を測定した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-19 粘度付与性の高いインクのレオメーター測定結果

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-19 に示すように何れも高チキソ性を有し、高せん断時(300 1/s 以上)の粘度が十分に低下している。このことから、ボールペンとしての最適なレオロジー特性が得られていることが確認され、様々な筆記状況においても描線がかすれにくく、線割れ・ボテも発生しにくいことが示唆される。

③ 筆記描線品位の評価 (カスレ耐性、ボテ耐性、線割れ耐性)

分散性能、粘度付与及びチキソトロピー性能が良好なものから選定し、ボールペン仕様にて「筆記描線品位」の評価を行った。筆記描線品位は、筆記描線にカスレが生じないか (カスレ耐性)、インクがペン先に溜まって紙面に落ちないか (ボテ耐性)、ボールの通過した部分にインクが乗らずに二重線にならないか (線割れ耐性)を確認。「濾過性」、「粘度付与性」の両面において良好であったタケ、シラカンバ、熊本スギ、カラマツの一部について評価したところ、カスレ、ボテ、線割れ耐性が良好な結果であり、CNF特有の高いチキソトロピー性能が発揮されている結果が得られた。

④ インクの流出安定性

分散性能、粘度付与及びチキソトロピー性能が良好なものから選定し、ボールペン仕様にて筆記時の流出安定性を確認した。

サンプル名	参考：一般ゲルインク	
自動筆記試験結果		
描線品位判定	○	
サンプル名	熊本スギ成熟KP法 TEMPO処理法3pass	カラマツ成熟KP法 TEMPO処理法5pass
自動筆記試験結果		
描線品位判定	○	○
サンプル名	シラカンバ未成熟KP法 TEMPO処理法5pass	タケソーダAQ法 TEMPO処理法1pass
自動筆記試験結果		
描線品位判定	○	○

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-20 自動筆記試験結果

インクの流出安定性は、ISO規格14145-1に準拠した自動筆記試験機を用い、筆記速度：4.5m/min、筆記角度：60°、筆記荷重：100gの条件で筆記試験を行い、100m毎のインク流出重量（流量）を測定し、さらに筆記描線の品位を目視にて判定した。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-20に示すように「濾過性」、「粘度付与性」、「筆記描線品位」で良好であったタケ、シラカンバ、熊本スギ、カラマツの一部について評価したところ、筆記試験開始から終了まで一定の流出量を保ち、安定した筆記描線が得られることを確認した。

⑤ 筆記感

分散性能、粘度付与性が良好なものから選定し、ボールペン仕様で摩擦抵抗測定による定量評価を行った。測定は、筆記速度3.3m/分、荷重100g、並びに

筆記角度90°の条件で、10 c mの直線動作をした際の摩擦抵抗を3回ずつ測定し、その平均値から摩擦係数を求めた。

タケ、シラカンバ、熊本スギ、カラマツの一部について評価したところ、大きな有意差は無かったが、何れも一般的なゲルインクを用いたボールペン以上の良好な結果が得られ、十分な性能を発揮していると考えられる。

4) -1-2-4 考察

4) -1-2-4-1 CNF の分散性能について

「濾過性」を評価した結果、CNF 化の製造方法により差があることを確認している。

濾過性	良好	TEMPO処理法	>	ウォータージェット(WJ)法	>	酵素・湿式法	劣る
-----	----	----------	---	----------------	---	--------	----

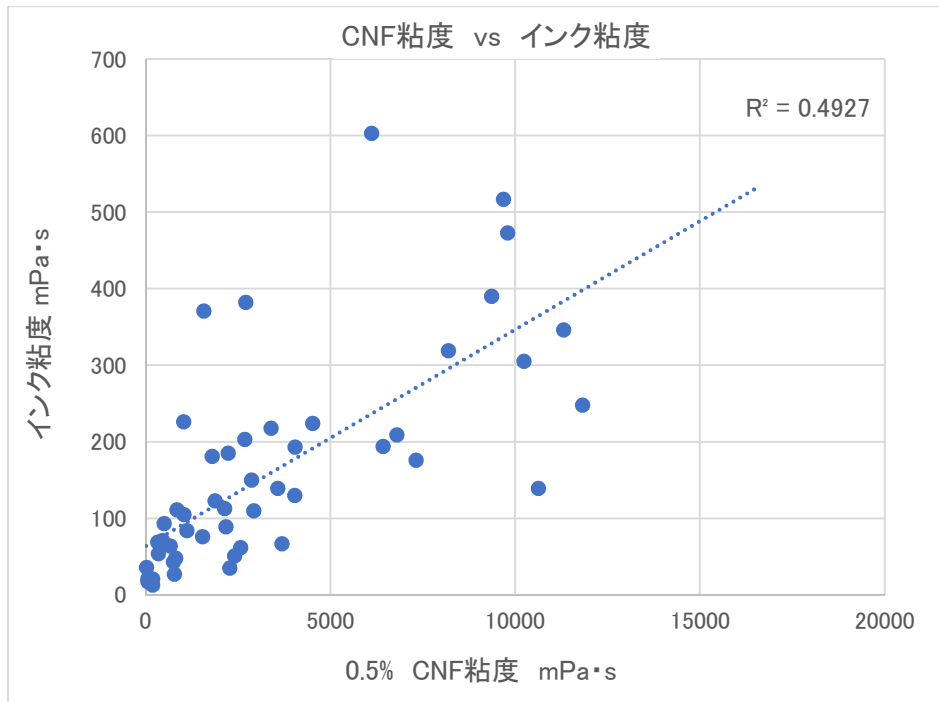
各製造方法により CNF の解繊度合いが異なることで、水溶媒中での構造、安定性に違いが生じることが影響していると予想される。ただし、「結晶化度」、「比表面積」、「熱重量変化」、「CNF 平均幅」などの物性データとの大きな相関は現状では得られていない。

4) -1-2-4--2 粘度付与性について

「CNF 水分散体粘度」(図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-21 中では「0.5% CNF 粘度」と記載)と、CNF 水分散体を一定量配合した「ボールペンインク粘度」(図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-22 中では「インク粘度」と記載)との関係性について考察を行った。

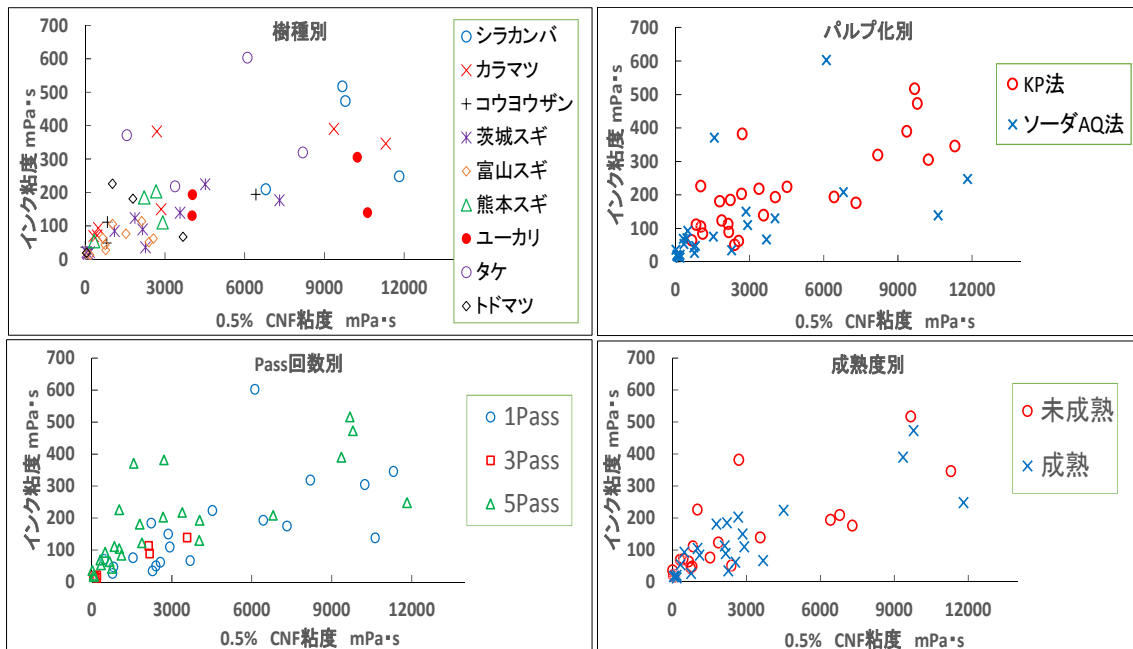
※「0.5% CNF 粘度」は第一工業製薬(株)にて濃度調整し、剪断速度 1 s^{-1} にて測定。

「インク粘度」は、一定量の CNF 水分散液をボールペンインクに配合し、EMD 型粘度計により、 25°C における剪断速度 38.3 s^{-1} の粘度値を測定。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-21 <0.5%CNF 粘度とインク粘度との関係>全体

インクの粘度付与性に関しては、添加する CNF 水分散体の粘度が高いほど粘度付与性も高くなる傾向にあった。CNF 水分散体の粘度に影響する因子については、前項「4) -1 増粘剤適性評価」を参照されたい。増粘剤の結果においても、タケ、シラカンバは増粘性が高い、という結果を得ている。

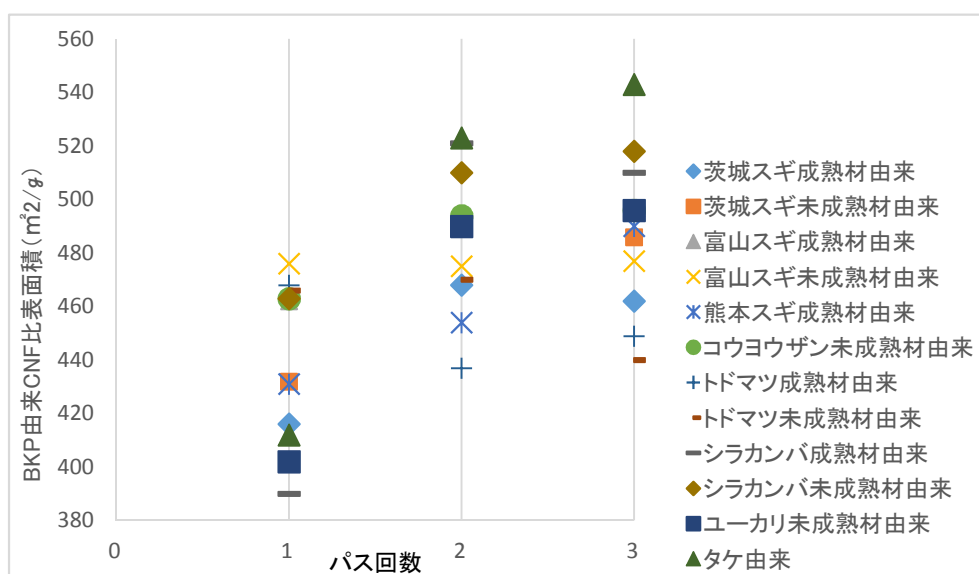


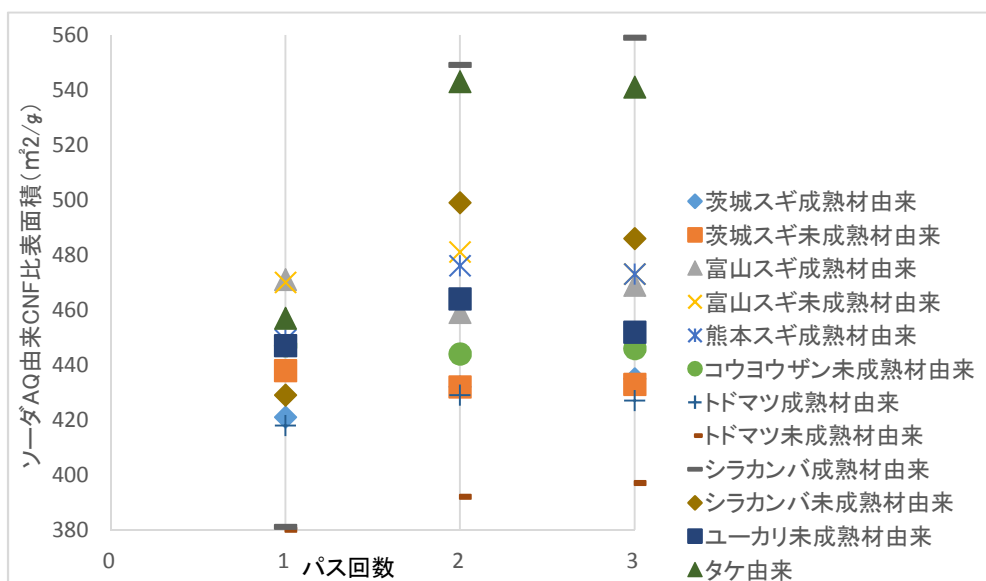
図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-22 <0.5%CNF 粘度とボールペンインク粘度との関係>各分類別

【樹種別】では、タケ、カラマツの一部において、「0.5%CNF 粘度」に対する「インク粘度」付与性がやや高いものがあることを確認している。現状では「結晶化度」、「比表面積」、「熱重量変化」、「CNF 平均幅」などの物性データとの相関は得られていない。ボールペンインク中には水以外の溶媒や界面活性剤など複数の材料を配合しているため、それら材料がインク中の CNF 三次元構造に少なからず影響を与えていると考えられる。

【パルプ化別】では、KP 法>ソーダ AQ 法の傾向がある。TEMPO 処理法による CNF の比表面積の推移を図 III-2.2.1.3.2.4-23 に示す。KP 法の場合、Pass 回数の増加につれて比表面積が増加しているのに対して、ソーダ AQ 法の場合は Pass 回数の増加に対して、変化が少ないものが多いことから、KP 法の方がよりパルプが解繊されていると推察される。増粘付与性が高いタケ、シラカンバ成熟材では、KP 法、ソーダ AQ 法を問わず、比表面積が大きいことも確認された。

また、【樹種別】、【パルプ化別】データ共に、タケのみ異なる傾向があることを確認している。タケは比表面積が大きく解繊されやすいことが影響している可能性が考えられるが、KP 法、ソーダ AQ 法での有意差はなく、現状でははっきりとした理由は判明していない。他樹種との各種分析パラメーターとの違いを今後も調査していくことで、粘度付与性と各種パラメーターとの関係性がより明らかになると考えられる。





図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-23 TEMPO 処理法による CNF の比表面積。KP 法（上）、ソーダ AQ 法（下）。

(5) 今後の展望と課題

本プロジェクトにおいて、様々な原材料樹種、製法を用いた各種 CNF 水分散体のボールペンインクとしての適性評価を行った結果、「濾過性」、「粘度付与性」というボールペンインクに必要な基本性能を満たす CNF が数多くみられた。これらインクは CNF の優れたチキソトロピー性能を有し、ボールペンでのインク流出安定性、筆記感、筆記描線品位も良好であった。

CNF の高いチキソトロピー性能を利用することで、筆記具用インクだけでなく吐出、塗布などを要する他業界への展開も期待される。同時に一定以上の透明性を有することから、鮮やか、且つ繊細な色展開を求められるものにも汎用性が高いと考えられる。また、今回の評価において、粘度付与効率に優れた品種もいくつかみられ、量産時のコストダウン効果も期待される。筆記具分野においてもレオロジー特性以外の新たな性能（描線の発色性、乾燥性、滲み、裏移り耐性、固着性など）への効果も見出していきたいと考えている。

一方で、今後幅広い分野、商品群に展開していくためには、現特性を生かせる新たな用途提案、または、さらなるコストダウンが課題であると考えられる。

4) -1-3 水性屋外木部用塗料（実施先：森林総研）

4) -1-3-1 研究の背景と目標

屋外で使用される木材の気象劣化・汚染を抑制し、木目を活かした美観を長期間維持できる塗装技術が求められている。木材用水性塗料の塗料設計においては、塗装工程に適した粘性・チキソ性を持っていることが重要である。適度な粘性・チキソ性に調整することで、塗装作業性（塗りやすさ）が向上し、作業の効率化と塗装ムラによる耐候性（気象劣化に対する抵抗性）の低下を抑制できる。なお現状では、塗料を要求される粘度に調整するためにウレタン系シックナーやセルローズ誘導体を用いている。また、塗膜に関しては、膜厚より大きな成分は塗膜欠陥の原因となるため、これ

を含まないことを前提として、吸湿や温度変化などによる木材の変形を抑制するか又は変形に追従することができ、さらにその性能が持続し、長期間紫外線や雨水の影響を受けても表面欠陥の発生や変色が抑制できることが望ましい。また、添加剤の配合はコストアップにつながるため、少ない配合量で大きな抑制効果が得られることが望ましい。

本プロジェクトでは、木材塗料への CNF 利用において、樹種、パルプ化法、CNF 製造法による有意な相違があるかどうかを明らかにすることを目的として、針葉樹としてスギ、コウヨウザン、トドマツ、カラマツ、広葉樹として、シラカンバ、ユーカリ、また、草本としてモウソウチクをそれぞれクラフト蒸解又はソーダ AQ 蒸解によりパルプ化し、斜向衝突法、ボール衝突法、酵素・湿式法、TEMPO 処理法のいずれかで製造した CNF 懸濁液について、木材用水性塗料との混和性および塗膜の力学物性を調べる。なお、塗料との配合時の CNF 固形分濃度は、0.5%と 1.0%の 2 水準とする。さらに、実際の屋外使用における気象劣化の抑制効果を検証するため、人工太陽光と人工降雨による促進耐候性試験¹⁾を行う。

4) -1-3-2 結果

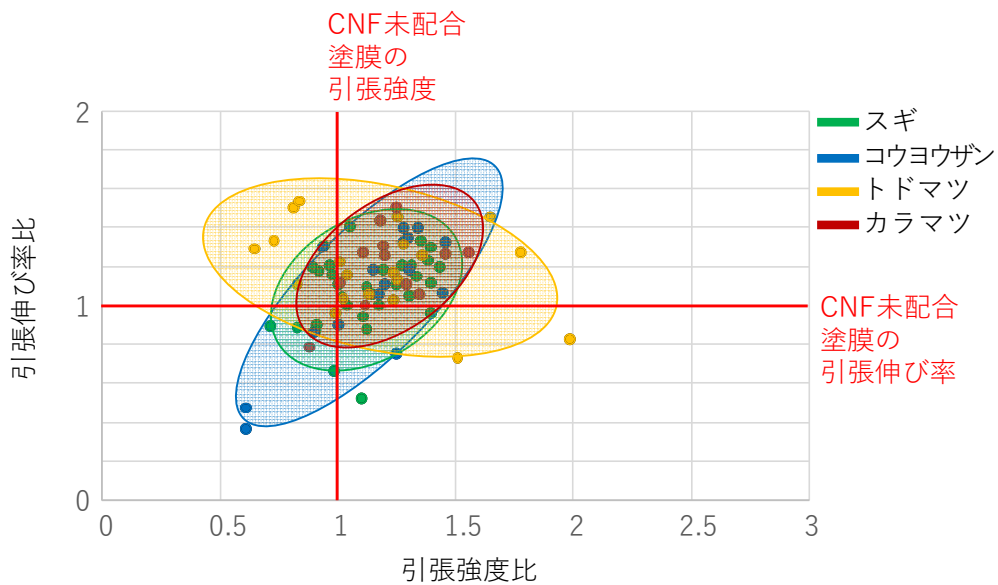
4) -1-3-2-1 塗膜引張試験結果

4) -1-3-2-1-1 試験方法

製造法の異なる種々の CNF の水懸濁液を水性アクリルエマルジョン樹脂塗料と混合し、乾燥後の塗膜が約 200 μ m となるようにガラスシャーレにキャストし、水平に 3 日間静置し乾燥した。乾燥後の塗膜の外観評価は目視で行い、4 段階で評価した。引張試験は、乾燥後の塗膜を剥離し、10 \times 20 mm の短冊に切り出したものを試験に供した。試験片数は 5 体とし、試験結果が最も高い結果および低い結果の 2 体を省き、3 体の平均で評価を行った。なお、引張試験は東洋精機製作所製引張試験機 E3-L を用い、温度 23 $^{\circ}$ C、相対湿度 50%RH、試験速度 20 mm/min の測定条件で行った。塗膜の外観評価の結果、一部混和性が良好でないものもあったが、おおむね全ての CNF において引張試験に供することのできる塗膜が調製できた。

4) -1-3-2-1-2 樹種の違いが CNF 配合塗膜の力学物性に及ぼす影響

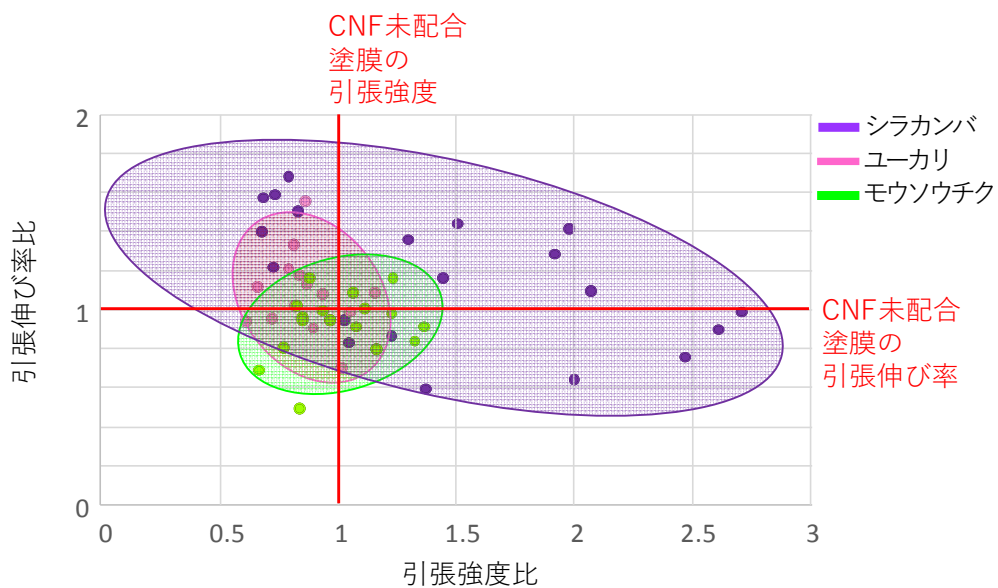
針葉樹について樹種の異なる CNF を配合した塗膜の引張試験の結果を図 III-2.2.1.3.2.4-24 に示す。なお、結果は 90%の確率楕円で示している。これは塗膜引張強度比と塗膜引張伸び率が 2 変量正規分布に従うと仮定し、楕円のなかに 90%のデータが含まれるように描かれている。スギ、カラマツを原料として製造した CNF 配合塗膜において、引張強度、引張伸び率ともにコントロールである CNF 未配合の塗膜より高い傾向が認められた。スギ、カラマツを原料として製造した CNF 配合塗膜に関してはデータのばらつきが比較的小さく、塗膜の力学物性は樹種以外の因子（パルプの製造法、CNF の製造法）の影響を受けにくいと考えられる。また、スギ、コウヨウザン、カラマツは引張強度が高いものは引張伸び率も高い傾向を示した。これは CNF と樹脂の複合材料特有の傾向である²⁾。これに対し、トドマツは一般的な無機フィラー等を添加した場合と同様、引張強度が高い場合には引張伸び率が低くなる傾向を示した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-24 針葉樹を原料に用いて製造した CNF 配合塗料の引張試験結果
(塗膜引張強度、塗膜引張伸び率)

注：塗膜引張強度および塗膜引張伸び率は CNF 未配合塗膜の結果との比で表す。

楕円のなかに 90%以上のデータが含まれる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-25 広葉樹及び草本を原料に用いて製造した CNF 配合塗料の引張試験結果
(塗膜引張強度、塗膜引張伸び率)

注：塗膜引張強度および塗膜引張伸び率は CNF 未配合塗膜の結果との比で表す。

楕円のなかに 90%以上のデータが含まれる。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-25 に広葉樹及び草本について、樹種の異なる CNF を配合した塗膜の引張試験の結果を示す。シラカンバはデータのばらつきが大きく、樹種以外の因子の影響を大きく受けるものと考えられる。一方、ユーカリやモウソウチクはデータの

ばらつきは少なく、樹種以外の因子の影響は少ないと考えられるが、CNF 未配合の塗膜の引張強度および引張伸び率より低い領域にデータが分布しており、針葉樹を原料とした CNF と比較すると添加による物性向上効果が低い傾向が認められた。

4) -1-3-2-1-3 パルプ化法の違いが CNF 配合塗膜の力学物性に及ぼす影響

パルプ化法の違いが塗膜の力学物性に及ぼす影響を図 III-2.2.1.3.2.4-26 に示す。KP 法由来の CNF はソーダ AQ 蒸解により得られたパルプ由来の CNF と比較して、比表面積の平均値が 1.3 倍程度になるという結果が得られており、ナノファイバー化が進んでいると考えられるが、両者間の力学試験結果に有意な差は認められなかった。

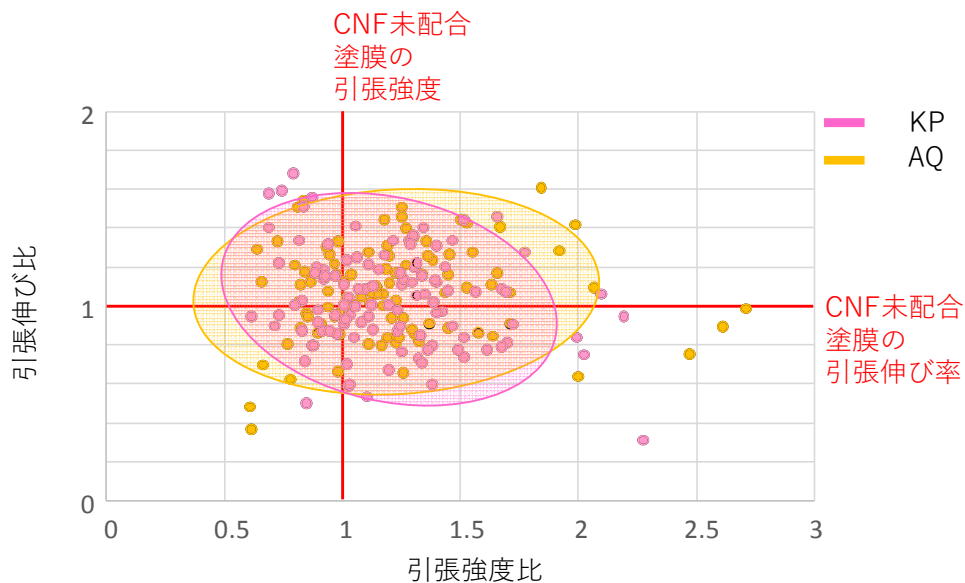


図 III-2.2.1.3.2.4-26 パルプ化法の異なる（クラフト蒸解：KP、ソーダ AQ 蒸解：AQ）

CNF 配合塗料の引張試験結果（塗膜引張強度、塗膜引張伸び率）

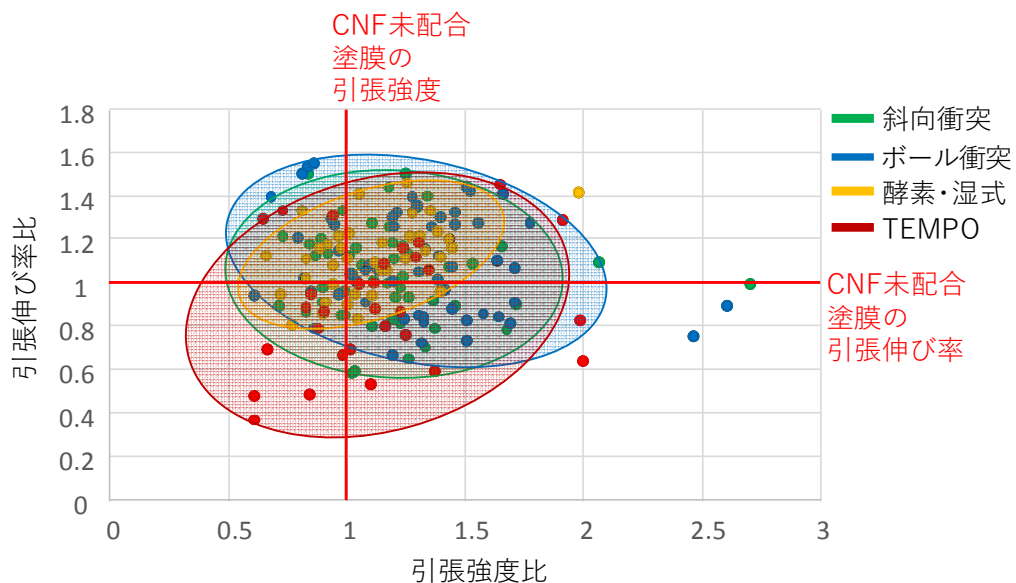
注：塗膜引張強度および塗膜引張伸び率は CNF 未配合塗膜の結果との比で表す。

楕円のなかに 90%以上のデータが含まれる。

4) -1-3-2-1-4 CNF の製造法の違いが CNF 配合塗膜の力学物性に及ぼす影響

CNF 製造方法の違いが塗膜の力学物性に及ぼす影響を図 III-2.2.1.3.2.4-27 に示す。斜向衝突法、ボール衝突法、酵素・湿式法により製造した CNF を配合した塗膜はコントロールである CNF 未配合の塗膜より、引張強度、引張伸び率ともに高い傾向が認められた。それに対し、TEMPO 処理法により製造した CNF 配合塗膜の引張強度データおよび引張伸び率データは、コントロールより低いエリアにも分布しており、かつデータのばらつきが大きいことがわかった。これは、CNF の粘性が高いため塗料との混合性が悪く、塗膜製造時に気泡などの欠点を生じたため、塗膜物性が低くデータのばらつきが大きいという結果につながったと考えられる。また、斜向衝突法、ボール衝突法により製造した CNF を配合した塗膜は引張強度が高いと引張伸び率が低く、引張強度が低い場合には引張伸び率が高くなる傾向が認められた。一方、酵素・湿式法により製造した CNF を配合した塗膜は引張強度が高い場合には引張伸び率も高くなるという傾向が示された。さらに、酵素・湿式法により製造した CNF を配合した塗膜はデー

タのばらつきも少ないことから、CNF の製法以外の因子（樹種、パルプ化法）による影響を受けにくい傾向があるものと考えられる。



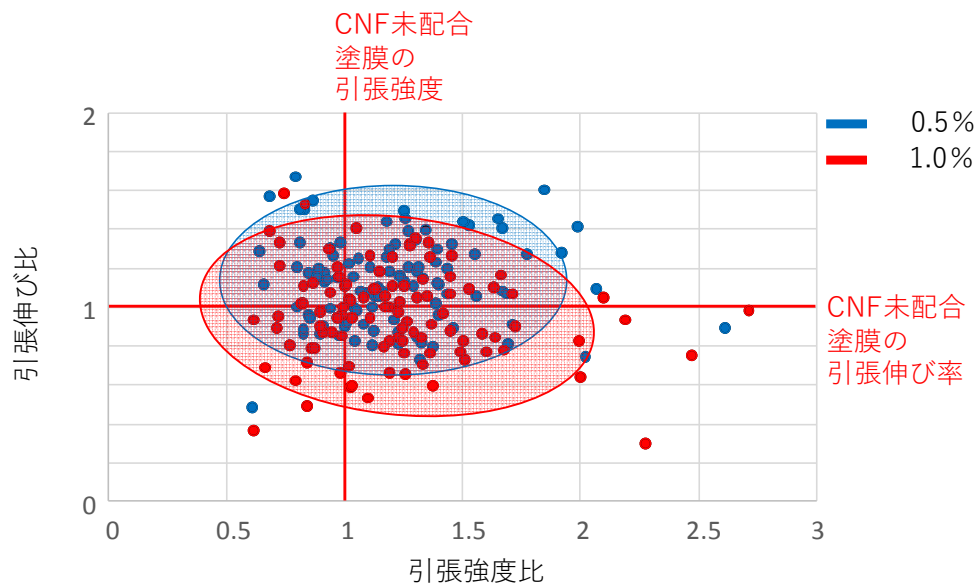
図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-27 製造法の異なる（0.5%、1.0%）CNF 配合塗料の引張試験結果
（塗膜引張強度、塗膜引張伸び率）

注：塗膜引張強度および塗膜引張伸び率は CNF 未配合塗膜の結果との比で表す。

楕円のなかに 90%以上のデータが含まれる。

4) -1-3-2-1-5 塗料中の CNF 固形分濃度の違いが CNF 配合塗膜の力学物性に及ぼす影響

塗料中の CNF 固形分濃度の違いが塗膜の力学物性に及ぼす影響を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-28 に示す。引張強度については、固形分濃度の影響はほとんど認められなかった。一方、伸び率については、固形分濃度を 0.5%とした場合に、高くなる傾向が認められた。また、固形分濃度を 1.0%とすると若干データのばらつきが大きくなる傾向が認められたが、引張強度が高いエリアにも分布が広がる傾向が認められた。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-28 塗料中の CNF 固形分濃度の異なる CNF 配合塗料の引張試験結果
(塗膜引張強度、塗膜引張伸び率)

注：塗膜引張強度および塗膜引張伸び率は CNF 未配合塗膜の結果との比で表す。

楕円のなかに 90%以上のデータが含まれる。

4) -1-3-2-2 促進耐候性試験結果











4) -1-3-3-2-1 試験方法

十分に気乾したスギの板材から幅 65 (T) ×長さ (L) 65×厚さ (R) 10mm の板目板を作製し、製造法の異なる種々の CNF を配合した塗料を刷毛で塗装した。なお、各条件につき 2 体の試験片を用意した。JIS K5600-7-7 キセノンランプ法 (方法 1、サイクル A 準拠) に基づき Atlas 製 促進耐候性試験機 Ci4000 を用いて、促進耐候性試験を 1000 時間行った。変色は、色差により評価した。色差は、JIS K5600-4-6 に基づき、CIELAB 色空間における L^* 、 a^* 、 b^* を測定し、各パラメータの変化量 (ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^*) から 2 点間のユークリッド距離を求め、色差 (ΔE^*_{ab}) とした。測定は日本電色工業製 測色計 NF333 を用いた。測色条件は、光源を D65、視野角を 10 度、測色部の直径を 8mm とし、各試験片の定位 2 箇所測定した。塗膜欠陥は JIS K 5600-8-4 に基づき、目視による 6 段階で評価した。なお、欠陥が無いものを 0、欠陥が多いものを 5 とした。

4) -1-3-3-2-2 塗膜欠陥評価結果

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-28 に製造法の異なる CNF 配合塗料を塗装したスギ材の促進耐候性試験 (1000 時間) 後の外観と塗膜欠陥評価結果を示す。なお、塗膜欠陥評価は試験片 2 体の平均値を示している。CNF 未配合の塗料は粘性・チキソ性が低く、所定量を均一に塗布することが困難であり、塗りムラが生じる傾向が認められた。一方、CNF 配合塗料に関しては、酵素・湿式法で得られた CNF を配合した塗料を用いた場合に若干塗りムラを生じたものがあったが、おおむねすべての塗料は比較的均一な塗膜が形成される程度の粘性・チキソ性を持つことが明らかとなった。促進耐候性試験の結果、

CNF 未配合の塗料では試験 1000 時間後に塗膜全体に擦れや、細かいクラックが発生したのに対し、CNF を配合した塗料では、ボール衝突法と斜向衝突法で得られた CNF を配合した塗膜には数か所の塗膜割れが観察されるにとどまったことから、水性塗料に CNF を配合することにより、塗膜欠陥の発生を抑制できることがわかった。一方、酵素・湿式法で得られた CNF を配合した場合には、数か所に塗膜の擦れが認められたことから、塗膜欠陥の抑制効果がやや低いことが分かった。また、TEMPO 処理法により得られた CNF を配合した力学物性が比較的良かった塗料であっても変色と表面欠陥の抑制効果が高いものがあった。TEMPO 処理法により得られた CNF を配合した場合には、試験開始前の塗装試験片に木目が見えないことから、塗料の粘性が高くなったために基材への浸み込みが少なく、チキソ性が高くなったために木材表面に均一な厚い塗膜が形成され耐候性能が向上した可能性が考えられる。

	CNF未配合	ボール衝突	斜向衝突	酵素・湿式	TEMPO
促進耐候性試験 開始前の塗装 サンプル					
促進耐候性試験 1000時間での 塗装サンプル					
塗膜欠陥評価結果 (平均値)	5.0	1.5	1.0	2.0	0.5

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-28 製造法の異なる CNF 配合塗料を塗装したスギ材の
促進耐候性試験（1000 時間）後の外観と塗膜欠陥 評価結果

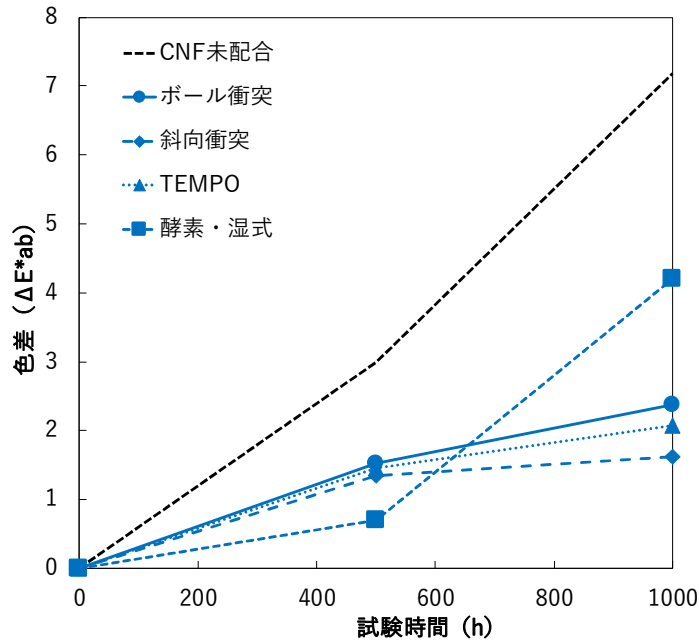
注：原料：スギ、パルプ化法：クラフト法、CNF 固形分濃度：1.0%

塗膜欠陥評価は 0～5 の 6 段階評価で行い、2 試験片の平均値を記述した。

欠陥が無いものを 0、欠陥が多いものを 5 とした。

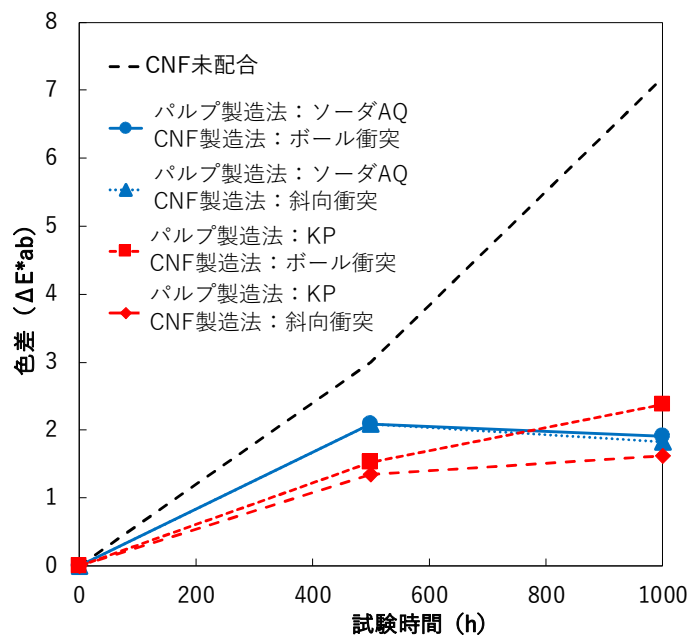
4) -1-3-3-2-3 変色評価結果

スギを原料として様々な CNF 製造法で製造した塗料で塗装した試験片の促進耐候性試験 1000 時間までの塗装試験片の変色過程を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-29 に示す。色差の値が大きくなるほど変色が大いことを示している。この結果から、CNF 配合塗料で塗装した試験片の 1000 時間後の色差の値はすべて CNF 未配合の場合を大きく下回っていることから、CNF を配合することにより変色が抑制できることが明らかとなった。CNF 配合塗料の中では、酵素・湿式法で得られた CNF を配合した場合には変色抑制効果がやや低い傾向が認められた。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-29 スギを原料として様々な方法で製造した CNF 配合塗料で塗装した板材の促進耐候性試験 1000 時間までの変色過程

注：変色の程度を色差で評価した（値が高いほど変色が大きいことを示している）。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-30 スギを原料として様々な方法で製造した CNF 配合塗料で塗装した板材の促進耐候性試験 1000 時間までの変色過程

注：変色の程度を色差で評価した（値が高いほど変色が大きいことを示している）。

パルプ化法の異なる CNF を配合した塗料で塗装した試験片の促進耐候性試験 1000 時間までの塗装試験片の変色過程を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-30 に示す。

なお、原料はスギを用い、CNF の製造方法はボール衝突法、斜向衝突法とし、CNF の固形分濃度は 1%とした。この結果から、CNF を配合することにより変色が抑制できることが明らかとなった。しかし、ボール衝突法、斜向衝突法のどちらの結果にもパルプ化法の違いによる変色過程の違いは認められなかった。

CNF の固形分濃度の異なる塗料で塗装した試験片の促進耐候性試験 1000 時間までの塗装試験片の変色過程を図 III-2.2.1.3.2.4-31 に示す。なお、原料にはスギを用い、パルプの製造方法は KP 法、CNF の製造方法はボール衝突法とした。この結果から、固形分濃度を 0.5%とすると変色がやや大きくなる傾向が認められた。パルプ製造法、CNF 製造法を変えた場合にも同様の傾向が認められた。

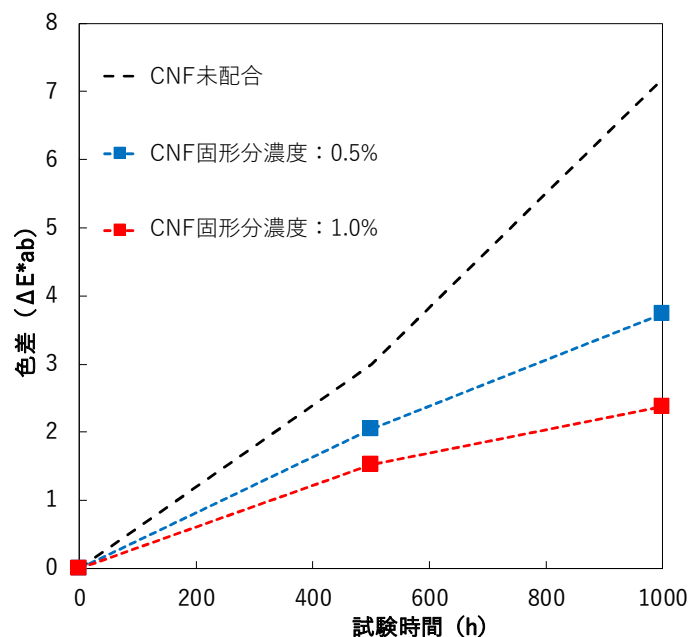


図 III-2.2.1.3.2.4-31 スギを原料として様々な方法で製造した CNF 配合塗料で塗装した板材の促進耐候性試験 1000 時間までの変色過程

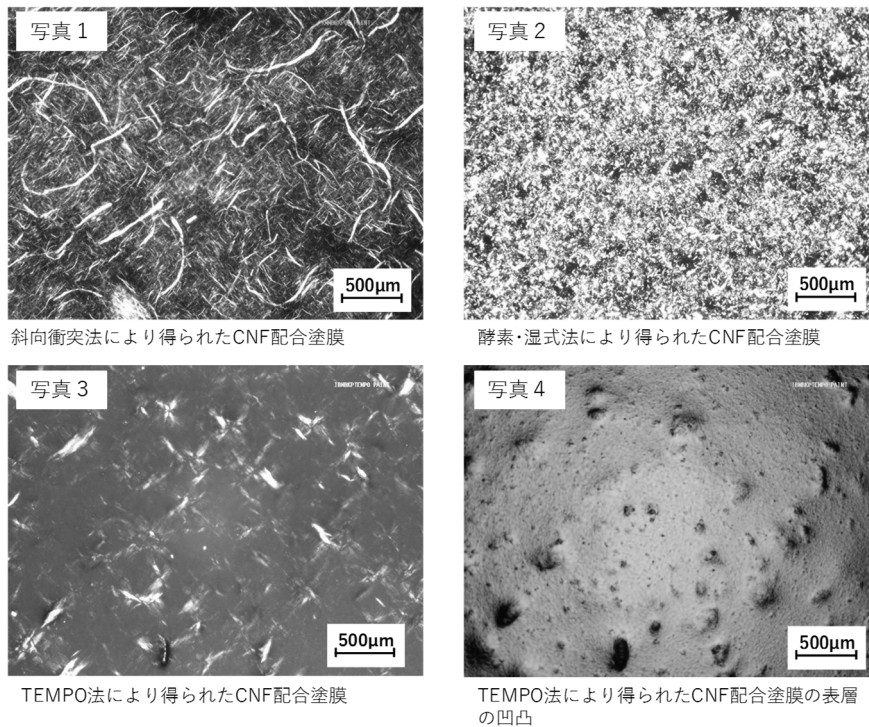
注：変色の程度を色差で評価した（値が高いほど変色が大きいことを示している）。

4) -1-3-3 考察

塗膜物性と CNF の解繊度合い（CNF 比表面積で評価）の関係に関して KP 由来の CNF はソーダ AQ 蒸解により得られたパルプ由来の CNF と比較して、比表面積が 1.3 倍程度になるという結果が得られているが、塗膜の力学物性には有意な差は認められなかった。このことから、本研究で製造したナノファイバーの比表面積の範囲内（100～200m²/g）では解繊度合いによらず、ある程度の塗膜物性の向上効果が得られるものと考えられる。また、TEMPO 処理法によって得られた CNF の比表面積は斜向衝突法、ボール衝突法、酵素・湿式法で得られた CNF の 2 倍以上（400～500 m²/g）であるが、比表面積が大きくなることにより粘性が増加する場合には混合性の低下や脱泡性の低下につながることから、塗膜の力学物性の向上効果が得られなかったものと考えられる。

塗膜物性と耐候性の関係に関しては、CNF を配合することにより、塗膜の力学物性が向上し、変色や表面欠陥の抑制効果が得られ、耐候性が向上することがわかった。TEMPO 法により得られた CNF を配合した塗料の塗膜物性値は低い値を示したものの、促進耐候性試験の結果からは変色と表面欠陥の抑制効果が高くなる傾向が認められた。その原因に関しては、粘度・チキソ性の増加によって、塗りムラが抑制されたと同時に均一な厚い塗膜が形成されて耐候性能が向上した可能性が考えられる。しかし、厚い塗膜が形成されることにより木目が見えにくくなる傾向が認められることから、木目が見えることが重要視されるような現場では使用が困難であると考えられる。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-32 に斜向衝突法、酵素・湿式法、TEMPO 処理法により調製した CNF 配合塗膜の偏光顕微鏡写真を示す。写真 1～3 において白色の部分が CNF を示している。すべての塗膜において CNF がある程度分散しており、直行して配列をすることが分かった。写真 1 では、斜向衝突法により得られた CNF が比較的アスペクト比の大きい長繊維で塗膜中に分散しているのが観察された。一方、写真 2 では酵素・湿式法により得られた CNF はアスペクト比の小さいパーティクルに近い形状で塗膜中に分散していることが観察された。酵素・湿式法で得られた CNF を配合した場合に塗膜欠陥の抑制効果や、変色抑制効果がやや低くなる原因は、CNF のアスペクト比が小さく、CNF のネットワークが十分に形成されていないためであることが考えられることから、マイクロサイズであってもアスペクト比の高いファイバーによるネットワークが存在することが耐候性向上に効果的である可能性が考えられる。さらに、CNF の固形分濃度を高めることで塗装した木材試験片の変色抑制効果が向上したことから、ファイバーのネットワークの密度を高くすることで耐候性を向上させることが可能であると考えられる。TEMPO 処理法により得られた CNF に関しては、写真 3 に示したように、細い繊維が靄のように観察されている中に、凝集物が混在している様子が認められた。靄のように観察された部分はマイクロフィブリル 1 本程度の幅で短繊維化された CNF であり、部分的に指紋上の組織がみられることから、アクリル樹脂エマルジョンの中でも非常に微細なネットワークが形成されたものであると考えられる。これにより、TEMPO 処理法により得られた CNF を配合した塗膜が高い耐候性を示したと考えられる。一方で、写真 4 に写真 3 と同一視野における塗膜の表層の様子を示すが、この写真から TEMPO 法では塗膜が泡を内包していることがわかった。塗膜が内包した泡は力学的な欠陥となり、長期の使用に際しては塗膜欠陥の発生につながると考えられることから、TEMPO 処理法による CNF の水性塗料への利用に関しては解決すべき課題が多いと考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-31 斜向衝突法、酵素・湿式法、TEMPO法により調整した
CNF 配合塗膜の偏光顕微鏡写真

注：写真1～3において白色の部分がCNFを示している。

写真4は写真3と同一視野における塗膜表面の状態を示している。

原料パルプ：写真1 熊本県スギ成熟材クラフト蒸解パルプ、
写真2 茨城県スギ成熟材ソーダ蒸解パルプ、
写真3、4 茨城県スギ成熟材クラフト蒸解パルプ

4) -1-3-4 今後の展望と課題

4) -1-3-4-1 CNF 配合による木材用水性塗料への粘性・チキソ性付与に関する今後の展望

CNF を配合することで、塗装時には刷毛などの外力によって粘性が低下して塗装面全体に均一に塗ることができるようになり、塗布後には粘性が回復し、塗布面において液ダレしないようなチキソ性を付与できると考えられる。これにより、塗装作業性が向上するとともに、塗装ムラによる耐候性の低下を抑制できる。また、要求される粘性・チキソ性をもつ塗料を調製するために、様々な製法で製造したCNFをブレンドすることや、CNCやマイクロファイバーなどを配合することが有効である可能性も考えられる。しかし、現行で用いられているウレタン系シックナーなどは安価で種類が豊富であることから、塗料の粘性・チキソ性を調整することが容易であり、かつ、性能が安定しているため、これらをCNFに置き換えることは困難であると考えられる。ただし、仏閣建築物や食器などの工芸品など天然系塗料が好まれる分野においては、粘性・チキソ性の調整剤として塗料の設計に寄与できる可能性が考えられる。

4) -1-3-4-2 CNF を木材用水性塗料に応用する際の利点と欠点

CNF の利点としては、CNF を配合することにより塗膜の力学性能が向上し、耐候性が向上し変色を防止できるという結果が得られたことである。通常水性塗料で塗装したエクステリア部材は5年以内に塗り替えるなどメンテナンスが必要となるが³⁾、耐候性が向上することで、メンテナンスまでの期間を延長できる可能性が考えられる。ただし、少量の配合で大きな効果を得るために、CNF の性状が塗膜物性に及ぼす影響についての検討を今後も継続する必要がある。一方、機械的な解繊（斜向衝突法、ボール衝突法、酵素・湿式法）により製造された CNF は製造条件や管理方法により品質にばらつきが生じ、塗料性能が安定しない原因となっているという欠点や、TEMPO 法により製造された CNF を使用した場合には、コストに見合った性能が得られないといった欠点などが認められたことから、今後、製造方法や管理方法の最適化のための基礎的な知見の集積が必要である。また、使用実績が少ないため、実際に長期に使用した際の不具合が想定できないことから、今後、施工試験などを実施、継続する必要がある。

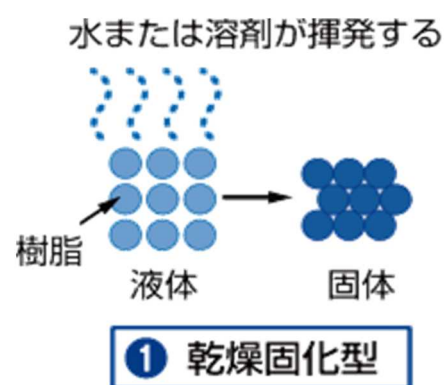
引用文献

- 1) 石川敦子 他：酵素・湿式粉碎処理により製造されたセルロースナノファイバーを配合した塗料の性質、木材保存，45：68（2019）。
- 2) 矢野浩之：セルロースナノファイバーとその利用、日本ゴム協会誌，85：376（2012）。
- 3) 木口実 他：木材保護着色塗料の新しい塗り替え基準による耐候性能評価、木材工業，52：612（1997）。

4) -1-4 接着剤（化粧合板用）（実施先：森林総研）

4) -1-4-1 研究の背景と目標

本プロジェクトで選択した化粧合板の接着に使われた接着剤は、酢酸ビニルエマルジョン系のものであった。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-32 にエマルジョン系の接着剤の固化のメカニズムを示す。液体中に樹脂が分散し、熱圧によって水が揮発することでエマルジョンが固体になり、接着層が形成されるということである。本プロジェクトで目標にしたのは、熱圧プレス時間を低減してもそれ以前と同程度に固化することであった。合板において接着剤はその強度を保つために重要である。これは化粧合板でも同様と考えられる。従ってまず、接着層の強度が落ちないことが必要である。また、作業性が落ちないことが必要である。コスト面からは、少ない配合量で効果が出るのが望ましい。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-32 エマルジョン型接着剤の固化¹⁾

本プロジェクトでは、化粧合板の接着性能を上げるために CNF が利用できるかどうかを明らかにする。具体的には、接着剤に CNF を添加し、熱圧プレスする時間を 60 秒から 40 秒に減らしても、60 秒と同様の接着性能強度を保つことを目的とした。また、合板の日本農林規格（JAS 特殊合板・2 類浸せき剥離試験）に準拠した試験において、同一接着層において剥離が生じないことも目的とした。

4) -1-4-2 結果

接着剤は変性酢酸ビニル樹脂系接着剤に 2017 年度は凍結乾燥した CNF を 0.56%あるいは 1.1%混合して作成した接着剤を用いて、国産ナラ湿潤単板とラワン合板を接着後、熱圧プレスした。CNF を接着剤に混合する際に条件検討の時間が無くて、CNF を凍結乾燥して混ぜた場合（2017 年度）と 5-10%まで濃縮して混ぜた場合（2018、2019 年度）が混在してしまっただが、凍結乾燥サンプルを水性接着剤に添加すると CNF の凝集が増すため、濃縮 CNF を用いた方が良好な結果が得られる傾向が示された。110°C でプレス解圧後、単板剥離試験を行って、その接着力について、60 秒プレスを ○、40 秒プレスを △として、CNF 添加サンプルについては、○・○-・○～△・△+・△・△～×の 6 段階で評価した。評価は官能試験であるため同一人が行った。性能目標は 40 秒プレスで○評価となることとした。

全体的に成熟材と未成熟材については、成熟材由来がよい傾向があった。パルプの漂白の有無の影響は少なかった。結果を表 3-i-④-1 に示す。この結果から○あるいは○-を示す CNF が化粧合板接着剤に適性を有する CNF である。シラカンバ未成熟漂白ソーダ AQ 由来 TEMPO 処理 CNF とカラマツ成熟漂白ソーダ AQ 由来酵素・湿式法 CNF が最適であり、KP 由来斜向衝突法の適性が高く、長さが長い方がよいことが示唆され、全体的に KP 由来の方が適するという結果を得た。

サンプルによる差が出ることについて少し考察を加える。図 III-2.2.1.3.2.4-33 に茨城スギの成熟材由来、未成熟材由来の各 CNF についての相対粘度を示す。CNF 相対粘度と分子量については、ある程度の相関が得られることから、セルロース分子量をある程度推定することができる（6 原料・パルプ化法 CNF 化法の関連性参照）。CNF の相対粘度は、KP 由来とソーダ AQ 由来を比べると、KP 由来が高く、製法で比較すると、WJ 法>TEMPO 処理≧酵素・湿式法の順で減少した。茨城スギ KP 由来の WJ 法の相対粘度が高く、従って繊維長が長いことが示唆されたが、針葉樹 KP ではいずれの樹種でも同様の結果が得られ、TEM 観察の結果も一致した。エマルジョン系の接着剤では、水分の蒸発によって樹脂が固化して接着層が形成される。CNF が介在することで、水の吸収を早めたり、接着層内に CNF の網目構造が形成されたり、あるいは CNF がアンカー効果を示すことが予想される。繊維長が長く、幅も大きい KP 由来の WJ 法 CNF の場合は、水の吸収に寄与し、酵素・湿式法あるいは TEMPO 処理 CNF を用いた場合、CNF 繊維長が短いため、網目構造の構成がよりきめ細かくなった可能性がある。全般的に接着剤の粘度は CNF 添加によって上昇したが、TEMPO 処理や酵素・湿式法 CNF では増加が少なく、長い繊維ほどその度合いが大きかった。これらについては、今後の検討を要する事項である。なお、浸漬剥離については、

CNFの有無に関係なく剥離は生じなかったため、CNFは剥離については影響しないと考えられる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-8 化粧合板接着性能結果

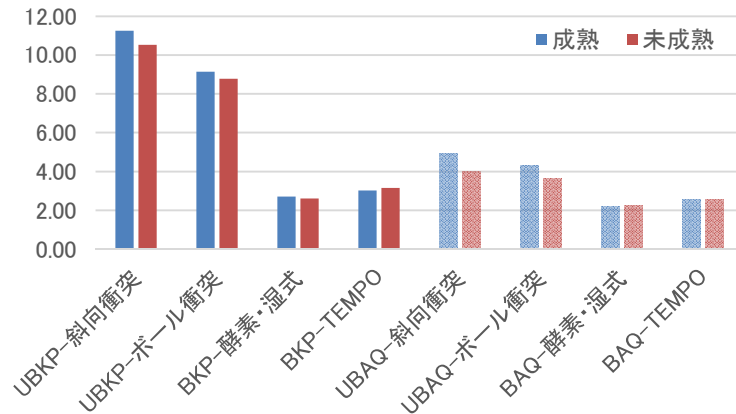
サンプル	CNF濃度 (%)	総合評価	粘度(ブランク=1)	浸漬剥離
ブランク 60 秒	0	○	1	◎
ブランク 40 秒	0	△	1	◎
シラカンバ未成熟漂白ソーダ AQ-TEMPO	0.56	○	2.50	◎
カラマツ成熟漂白ソーダ AQ-En	0.56	○	2.90	◎
茨城スギ成熟未漂白 KP-OC *1	0.56	○-	3.44	◎
茨城スギ未成熟未漂白 KP-OC	0.56	○-	2.92	◎
富山スギ成熟未漂白 KP-OC	0.56	○-	2.92	◎
熊本スギ成熟漂白 KP-OC	0.56	○-	3.33	◎
熊本スギ成熟未漂白 KP-OC	0.56	○-	3.33	◎
トドマツ成熟漂白 KP-TEMPO	0.56	○-	2.33	◎
カラマツ成熟漂白 KP-TEMPO	0.56	○-	2.06	◎
シラカンバ成熟漂白ソーダ AQ-En	1.11	○-	3.61	◎
ユーカリ未成熟漂白 KP-En	1.11	○-	3.89	◎
茨城スギ成熟未漂白 KP-OC *2	0.56	○～△	3.75	◎
茨城スギ未成熟未漂白ソーダ AQ-BC	0.56	○～△	4.17	◎
茨城スギ未成熟未漂白 KP-OC	0.56	○～△	3.13	◎
茨城スギ成熟漂白 KP-En	0.56	○～△	2.33	◎
富山スギ成熟漂白 KP-En	0.56	○～△	2.08	◎
富山スギ成熟未漂白 KP-BC	0.56	○～△	3.13	◎
富山スギ未成熟未漂白 KP-OC	0.56	○～△	4.17	◎
富山スギ未成熟漂白 KP-TEMPO	0.56	○～△	2.30	◎
富山スギ未成熟漂白ソーダ AQ-TEMPO	0.56	○～△	2.50	◎
コウヨウザン未成熟漂白 KP-OC	0.56	○～△	4.17	◎
カラマツ成熟漂白 KP-OC	0.56	○～△	3.53	◎
カラマツ成熟漂白ソーダ AQ-TEMPO	0.56	○～△	1.88	◎
トドマツ成熟漂白 KP-TEMPO3 パス	0.56	○～△	2.50	◎
トドマツ成熟漂白 KP-En	0.56	○～△	3.30	◎
トドマツ成熟漂白ソーダ AQ-TEMPO	0.56	○～△	2.50	◎
トドマツ未成熟漂白 KP-OC	0.56	○～△	2.92	◎

トドマツ未成熟漂白ソーダ AQ-TEMPO	0.56	○～△	2.90	◎
シラカンバ成熟漂白 KP-OC	0.56	○～△	3.53	◎
シラカンバ成熟漂白 KP-TEMPO	0.56	○～△	2.06	◎
シラカンバ成熟漂白 KP-En	1.11	○～△	2.78	◎
シラカンバ未成熟漂白 KP-OC	0.56	○～△	4.12	◎
ユーカリ未成熟漂白 KP-OC	1.11	○～△	5.00	◎
ユーカリ未成熟漂白 KP-TEMPO	0.56	○～△	1.67	◎
ユーカリ未成熟漂白ソーダ AQ-OC	1.11	○～△	5.00	◎
ユーカリ未成熟漂白ソーダ AQ-En	1.11	○～△	4.44	◎
タケ漂白ソーダ AQ-OC	1.11	○～△	5.00	◎
タケ漂白 KP-TEMPO5pass	0.56	○～△	1.94	◎
茨城スギ成熟未漂白 KP-OC	0.28	△+	2.17	◎
茨城スギ未成熟未漂白 KP-BC	1.1	△+	5.83	◎
茨城スギ成熟未漂白ソーダ AQ-OC	0.56	△+	3.44	◎
茨城スギ未成熟未漂白ソーダ AQ-BC	0.56	△+	3.75	◎
富山スギ成熟未漂白ソーダ AQ-BC	0.56	△+	3.44	◎
富山スギ成熟未漂白ソーダ AQ-OC	0.56	△+	3.13	◎
富山スギ成熟漂白 KP-TEMPO1 パス	0.56	△+	2.25	◎
トドマツ成熟漂白 KP-OC	0.56	△+	2.92	◎
コウヨウザン未成熟未漂白 KP-OC	0.56	△+	3.75	◎
コウヨウザン未成熟漂白 KP-OC	0.56	△+	2.94	◎
茨城スギ未成熟未漂白ソーダ AQ-OC	0.56	△	3.75	◎
茨城スギ成熟未漂白 KP-BC	1.1	△	5.83	◎
茨城スギ成熟未漂白ソーダ AQ-BC	1.1	△	5.42	◎
茨城スギ成熟未漂白ソーダ AQ-BC	0.56	△	3.75	◎
茨城スギ成熟漂白 KP-TEMPO1 パス	0.56	△	2.50	◎
シラカンバ成熟漂白ソーダ AQ-TEMPO	0.56	△	2.90	◎
タケ漂白 KP-OC	1.11	△	5.28	◎
茨城スギ成熟未漂白 KP-BC	0.56	△～×	3.75	◎

注：赤字は、接着剤についてブランクを1とした場合の2.5倍濃度までの粘度の指標を示す。

OC:斜向衝突法 CNF、BC:ボール衝突法 CNF、En：酵素・湿式法 CNF、TEMPO:TEMPO 処理 CNF、パス回数無は5パス。

茨城スギ成熟未漂白 KP-OC について、*1 は 2018 年 2 月、*2 は 2018 年 7 月に試験し、ロットが異なる。



図III-2.2.1.3.2.4-33 茨城スギの各製造法によるCNFの相対粘度
濃色はクラフトパルプ由来、淡色はソーダAQパルプ由来のCNF

4) -1-4-3 今後の展望

化粧合板用の接着剤にCNFを混合することの効果が明らかになった。接着剤に混合するCNFはより速い固化を目指すとともに、より強固な接着層の形成が望まれる。試験結果より、CNFの長さが長め方がよい結果が得られる場合が多く、また、CNFの分散性がよければ比表面積が大きい方が適するという結果が示された。しかし、CNFを混合すると接着剤粘度が上がり、作業性が悪くなることが欠点であり、また、品質の不安定さが見受けられる場合があった。接着剤の粘度については、TEMPO処理や酵素・湿式法のCNFが比較的接着剤濃度の上昇が少ないので、可能性があると考えられる。今回の熱圧プレス時間の低減は、エネルギー節約による温暖化への効果もあり、建材へのCNFの利用はCNFの大量利用が可能になる。実用化にはまだ多くの課題が残されているが、将来の可能性を秘めたCNF利用分野である。

引用文献

- 1) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構 HP

<https://www.nite.go.jp/chem/shiryo/product/bond/bond201.html>

4) -2-1 エアークリッター (実施先：国立大学法人東京工業大学)

4) -2-1-1 研究の背景と目標

〈研究開発の背景〉

エアークリッター（不織布フィルター）の素材には、ガラス繊維やポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドなど高分子繊維が使われている。直径100nm程度の極微細な繊維から構成されるナノファイバーフィルターは、流体力学的なナノサイズ効果である“スリップフロー”を利用することで圧力損失を大幅に低減できること、サブミクロン～ミクロンサイズの微細な粉塵に対して高い捕集効率を示すこと、さらに、メンテナンスコストの低減や長寿命化が可能であることなどの特徴を持ち、省エネ型の高

機能フィルターとして、大型車両のエンジンフィルター、集塵機や空調機器のフィルターとして実用化されている^{1,2)}。

CNF は直径サイズが小さくアスペクト比が大きいため、既存の高分子ナノファイバー（直径 100 nm 程度）の形状を大きく変化させることなく添加することができ、さらに、表面に多くの親水性基を持つため、調湿フィルターへの応用が期待できる。

〈研究開発の目標〉

原料樹種（富山スギ、茨城スギ、熊本スギ、カラマツ、トドマツ、コウヨウザン、シラカンバ、ユーカリ、タケ）およびパルプ化方法・CNF 化方法の異なる各種 CNF を含むナノファイバー不織布フィルターを作製し性能の評価を行った。原料および製法の異なる種々の CNF について、フィルター応用の点から最適な CNF について解析を進めることで、工業的な応用可能性を評価した。

本プロジェクトで作製する CNF ナノファイバーを含む不織布フィルターの性能の目標値として、空調機・空気清浄機分野で大きな市場の伸びが期待される調湿用の省エネ型中高性能エアフィルターとしての応用展開が可能な以下の値を設定した。

〈エアフィルター性能目標値〉

- ・ 圧力損失 < 50 Pa (@ 5.3 cm/sec)
- ・ 粒子捕集効率 > 65 % (@ 0.4 μm 粒子)
- ・ 水蒸気除去率 > 15 %

（性能測定は JIS B 9908 に準拠）

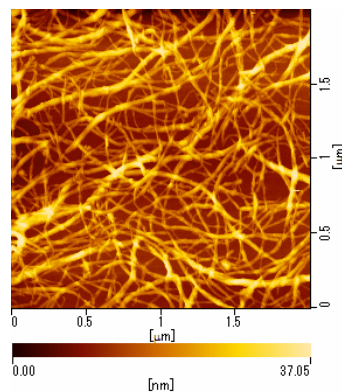
4) - 2-1-2 フィルター作製用紡糸液の調製

本プロジェクトでは、先ずナノファイバーフィルターの母材として使用した合成高分子（ポリエーテルスルホン）の溶媒である N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) への分散性を評価した。提供された各種 CNF 分散液に対して遠心分離を行い、溶媒を完全に tert-ブチルアルコール (t-BuOH、特級、関東化学) に置換した後、凍結乾燥機 (FDU-1110、東京理化工機) を用いて凍結乾燥を行った。乾燥後の CNF 試料を DMAc (特級、富士フィルム和光純薬) に加え超音波ホモジナイザー (Digital Sonifiner 250、Branson) で 30 分処理を行い、0.57wt%CNF/DMAc 分散液を調製し、目視により分散性を評価した。図 III-2.2.1.3.2.4-34 に分散性評価の一例を示す。右側の図のように均一な状態にあるものを分散性が良好と判断した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-34 目視による分散性評価の例 右側 (Sample ID: Eu-BAQ-En) の分散性が良好

良好な分散性を示した CNF 試料について、スピコーター (Opticoat、MS-B100、ミカサ) を用いて 0.57wt%CNF/DMAc 分散液をシリコン基板上にスピコート (2000 rpm、10 秒) し、原子間力顕微鏡 (AFM、SPA400、日立ハイテクサイエンス) を用いて CNF のサイズ評価を行った。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-35 に代表的な AFM 像を示す。AFM 像の解析により平均繊維径 (20 点平均) を求めた。解析結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-8 にまとめる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-35 DMAc に良好な分散性を示した CNF の AFM 像 (Sample ID: KM-M-AQ-BC)

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-8 AFM 像の解析により得られた DMAc に良好な分散性を示した CNF の平均繊維径

Sample ID	CNF 平均繊維径 (nm)
KM-M-UBAQ-BC	26.7±7.8
KR-M-BKP-BC	34.6±9.2
KR-J-BAQ-BC	20.2±6.2
TD-M-BAQ-BC	26.5±4.5
TD-M-BAQ-OC	26.4±6.4
TD-J-BAQ-BC	41.6±7.1
TD-J-BAQ-OC	26.1±6.0
SK-J-BKP-BC	26.8±5.9

EU-BKP-BC	19.2±5.6
EU-BAQ-BC	30.1±6.7
MT-BKP-BC	51.8±10.9
MT-BAQ-BC	25.7±8.4
MT-BAQ-OC	20.7±4.9
BK-J-BKP-En	18.0±4.1
KR-M-BAQ-En	23.5±6.0
KR-J-BKP-En	15.9±3.4
KR-J-BAQ-En	21.4±5.2
TD-M-BAQ-En	15.0±3.2
TD-J-BAQ-En	18.3±4.6
SK-J-BKP-En	23.2±5.4
EU-BAQ-En	33.5±5.8
MT-BAQ-En	13.1±3.2

原料樹種、パルプ化方法、CNF 化方法の異なる種々の CNF の DMAc への分散性を評価したところ、酵素・湿式法によって得られた CNF の方がウォータージェット (WJ) 法によって得られた CNF より良好な分散性を示し、WJ 法による CNF の中では、ソーダ AQ パルプから得られた CNF の方がクラフトパルプから得られた CNF よりも良好な分散性を示した。

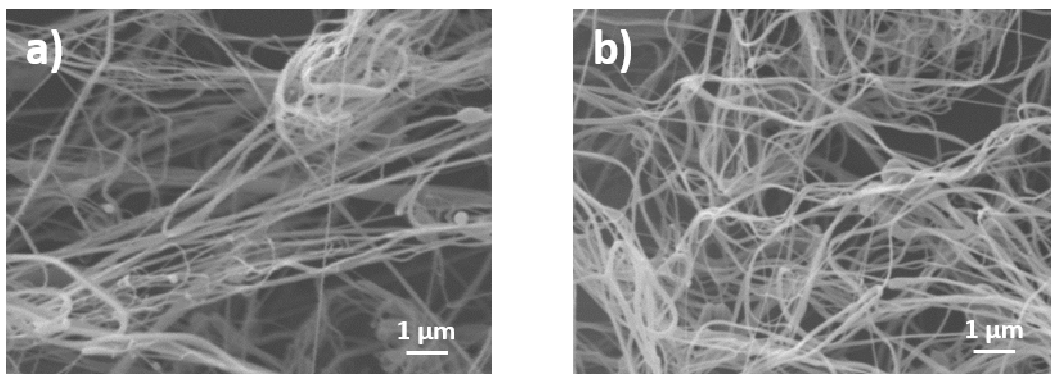
TEMPO 処理法によって得られた CNF については、検討した全ての CNF 分散液で上記の方法によって良好な分散性が得られなかったため、ナノファイバー不織布フィルター作製の検討対象から除外した。最終年度の検討において、提供された TEMPO 処理法 CNF 分散液に遠心分離を行い、溶媒を完全に DMAc に置換した後、超音波ホモジナイザーで 30 分処理を行うことで、最高濃度約 0.4wt% の均一な分散液を調製できることを見出した。しかしながら、TEMPO 処理法 CNF に関しては CNF 濃度の増加に伴って、分散液が容易にゲル化するため、高分子との複合化や紡糸が困難であった。

高い比表面積を維持した状態で CNF のみからなる不織布フィルターを作製することは難しいため、ここでは、繊維化助剤として合成高分子（既に工業的なナノファイバーフィルターとして使用実績のあるポリエーテルスルホン）を用いた。良好な分散性を示した 0.57wt% CNF/DMAc 分散液にポリエーテルスルホン (PES、 $M_w=75,000$ 、E6020P、BASF) を加え、紡糸液 (CNF 0.5wt%、PES 12.5wt%) を調製した。調製した紡糸液の粘度を振動式粘度計 (VM-100A, セコニック) で測定した。

4) - 2-1-3 フィルターの作製と評価

CNF 含有ナノファイバーの作製には、東工大で開発されたナノファイバー量産技術である Zetta spinning (Zs) 方式³⁾を用いた。4) -3-2 で調製した紡糸液から Zs 方式を用いて CNF 含有ナノファイバー層をポリエチレンテレフタレート不織布基材の表面に一定目付量 (4.0g/m²) で積層させることでフィルターを作製し、JIS B 9908 に基づき

性能を評価した。作製したフィルターについて走査型電子顕微鏡（SEM、JCM-5700、日本電子）を用いて平均繊維径を評価した。代表的な SEM 像を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-36 に示す。SEM 像の解析により、平均繊維径（100 点平均）を求めた。解析結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-9 および表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-10 にまとめる。調製した紡糸液からは平均直径約 60-130 nm の CNF を含むナノファイバー不織布が作製された。CNF の添加によって PES ナノファイバーの形状が大きく変化することはなかった。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-36 作製したナノファイバー不織布フィルターの SEM 像

(a) PES のみ (CNF 未添加)、(b) CNF (Sample ID: KM-M-AQ-BC) を含むもの

エアフィルターの初期性能は、一般に（粒子径別の）粒子捕集効率と（風速別の）圧力損失によって特徴付けられる。

捕集効率 η は以下の式によって与えられる。

$$\eta = (1 - C_2/C_1) \times 100 [\%]$$

ここで、 C_1 、 C_2 はそれぞれ上流側および下流側の粉塵濃度である。

圧力損失は、空気がフィルターを通過する際に生じる空気圧の損失であり、フィルターを一定風量で使用したときの差圧（＝上流側の静圧－下流側の静圧）であらわされる。

実際の粒子捕集効率と圧力損失の評価は JIS B 9908 「換気用エアフィルタユニット・換気用電機集じん器の性能試験方法」に従って実施した。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-9 とⅢ-2.2.1.3.2.4-10 にそれぞれ、WJ 法と酵素・湿式法から得られた CNF を用いて調製した紡糸液の粘度、それらの紡糸液から Zs 方式により作製した CNF 含有ナノファイバーの平均繊維、CNF 不織布フィルターの圧力損失と捕集効率の代表値をまとめる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-9 WJ法から得られたCNFを用いた紡糸液粘度、
ナノファイバー平均径、フィルター性能

Sample ID	紡糸液粘度(mPa·s)	平均直径(nm)	圧力損失 ^a (Pa)	粒子捕集効率 ^b (%)
PES(CNF 未添加)	78	69±31	32	75.6
KM-M-UBAQ-BC	224	67±24	26	88.8
KM-M-UBAQ-OC	176	70±26	26	85.0
KM-M-BAQ-BC	204	87±33	28	78.8
KR-M-BKP-BC	402	72±20	27	76.0
KR-J-BAQ-BC	554	85±38	28.5	76.6
SK-J-BKP-BC	562	83±22	30	78.1
KY-J-UBAQ-BC	159	68±33	26	81.3
EU-BKP-BC	439	89±20	24	60.0
EU-BAQ-BC	448	85±24	21	48.5
MT-BKP-BC	431	103±21	35	73.9
MT-BAQ-BC	429	89±28	36	81.9
MT-BAQ-OC	409	88±26	43	65.4

^a 風速 5.3 cm/s で測定

^b 直径 0.4 μm の粒子に対する捕集効率

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-10 酵素・湿式法から得られた CNF を用いた紡糸液粘度、
ナノファイバー平均径、フィルター性能

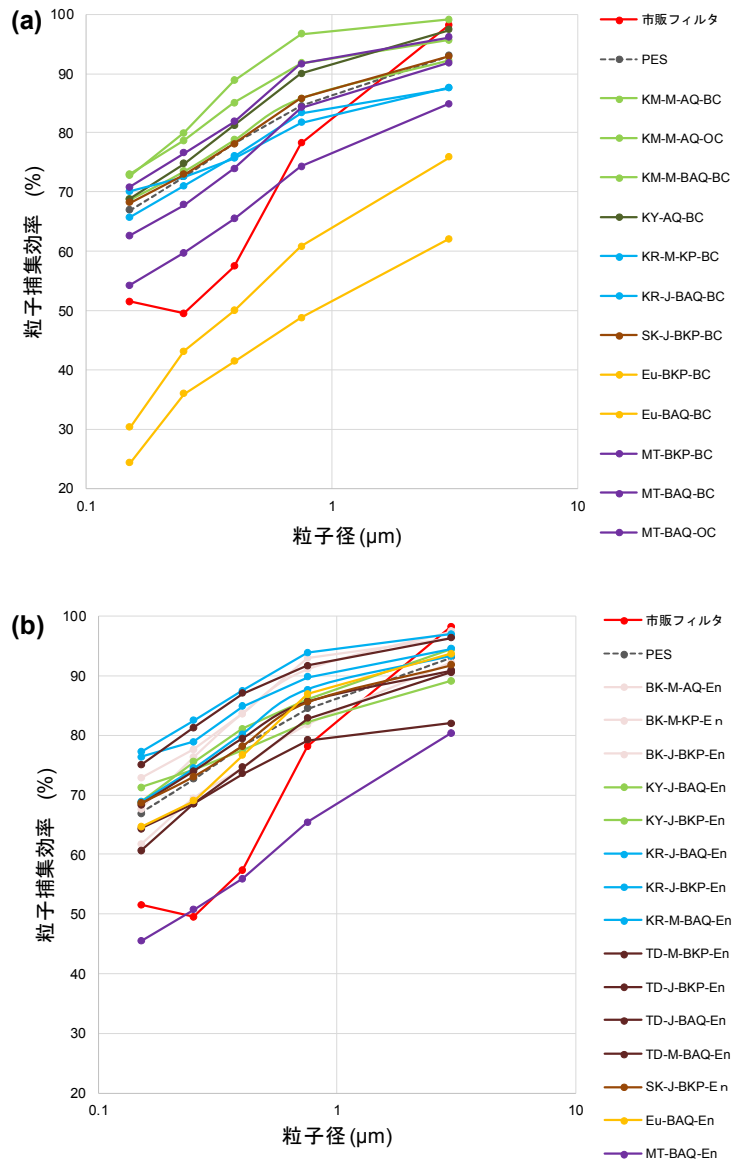
Sample ID	紡糸液粘度(mPa·s)	平均直径(nm)	圧力損失 ^a (Pa)	粒子捕集効率 ^b (%)
BK-M-BKP-En	189	72±25	28	83.7
BK-M-BAQ-En	137	65±22	26	83.6
BK-J-BKP-En	180	114±25	33	74.5
KR-M-BAQ-En	268	101±26	33	80.2
KR-J-BKP-En	321	131±29	38	87.4
KR-J-BAQ-En	197	132±33	35	84.8
TD-M-BKP-En	171	74±25	27	79.4
TD-M-BAQ-En	229	102±23	38	87.0
TD-J-BKP-En	193	64±21	29	72.4
TD-J-BAQ-En	237	117±28	34	74.7
SK-J-BKP-En	324	70±23	30	78.2
KY-J-BKP-En	215	111±26	34	81.1
KY-J-BAQ-En	237	85±32	29	77.4
EU-BAQ-En	180	101±20	33	76.6
MT-BAQ-En	233	97±22	37	55.9

^a 風速 5.3 cm/s で測定

^b 直径 0.4 μm の粒子に対する捕集効率

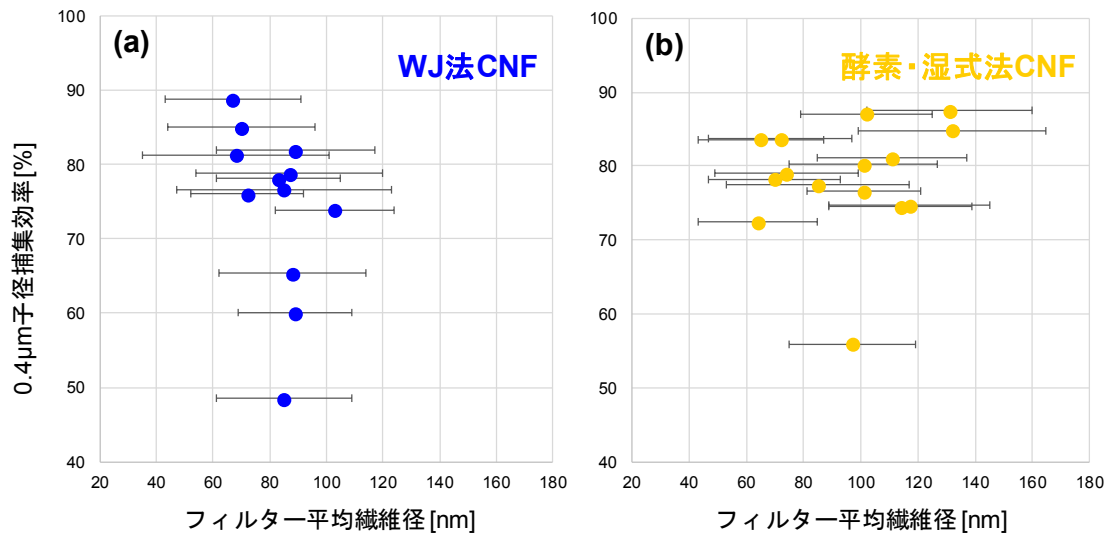
作製した CNF 含有ナノファイバー不織布フィルターの性能は、ほとんどが粒子捕集効率と圧力損失の目標値を達成するものであり中高性能フィルターとしての初期性能を十分に満たすものであった。特に一部の CNF については、少量の添加 (3.85 wt%) によって、粒子捕集効率に大きな改善が見られた。この際、圧力損失の大きな増加は見られなかった。一方で、CNF によっては添加によってポリエーテルスルホン単体から作製されたナノファイバー不織布フィルターよりも大きく性能が低下するものもあった。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-37 に作製した CNF 含有ナノファイバー不織布フィルターの粒子径別粒子捕集効率を示す。粒子捕集効率については明確な樹種依存性が見られ、さらに WJ 法 (図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-37a) と酵素・湿式法 (図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-37b) の違いによっても樹種依存性の序列に違いが見られた。WJ 法では、スギ～コウヨウザン>カラマツ～シラカンバ>タケ>ユーカリ、酵素湿式法では、カラマツ～スギ>トドマツ～コウヨウザン～シラカンバ～ユーカリ>タケの順となった。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-37 CNF含有ナノファイバー不織布フィルターの粒子径別粒子捕集効率 (@5.3m/sec)
 (a) WJ法から得られたCNFを使用 (b) 酵素・湿式法から得られたCNFを使用

フィルター性能に与える CNF 添加効果を調べるために、CNF 含有ナノファイバー不織布フィルターの構造パラメーターとフィルター性能の関係を解析した。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-38 に CNF 含有ナノファイバー不織布フィルターの平均繊維径と粒子捕集効率の関係を示す。WJ 法によって得られた CNF を含むナノファイバー不織布フィルターでは、粒子捕集効率のばらつきが大きく、概ねフィルター平均繊維径の減少に伴って粒子捕集効率が向上する傾向が確認された (図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-38a)。一方で、酵素・湿式法から得られた CNF を含むナノファイバー不織布フィルターでは、粒子捕集効率のばらつきは少なくフィルター平均繊維径と粒子捕集効率の間に明確な相関は見られなかった (図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-38b)。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-38 CNF含有ナノファイバー不織布フィルターの平均繊維径と粒子捕集効率 (@5.3m/sec)

(a) WJ法から得られたCNFを使用 (b) 酵素・湿式法から得られたCNFを使用

CNFの添加によってポリエーテルスルホン単体から作製されたナノファイバー不織布フィルターよりも粒子捕集効率が低下したフィルターについてはフィルター内に繊維化されていない塊状の構造体が含まれている場合が多く、不織布フィルター作製用紡糸液粘度の高いものからこのような構造のフィルターが得られる傾向が見られた。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-39に紡糸液粘度と作製したCNF含有ナノファイバー不織布フィルターの粒子捕集効率の関係を示す。WJ法CNFから作製した紡糸液の方が粘度のばらつきが大きく、高粘度の紡糸液から作製したCNF含有ナノファイバー不織布フィルターは低粘度の紡糸液から作製したフィルターと比較して粒子捕集効率が低下する傾向が見られた。フィルター内構造観察の結果からも、高粘度紡糸液から作製したフィルターの方が繊維化されていない塊状の構造体を含む傾向が見られることから、CNFの添加に伴い、紡糸液粘度が350 mPa s付近より大きくなるとフィルター内の不均一構造の影響が顕在化し、粒子捕集効率が低下したと考えられる。

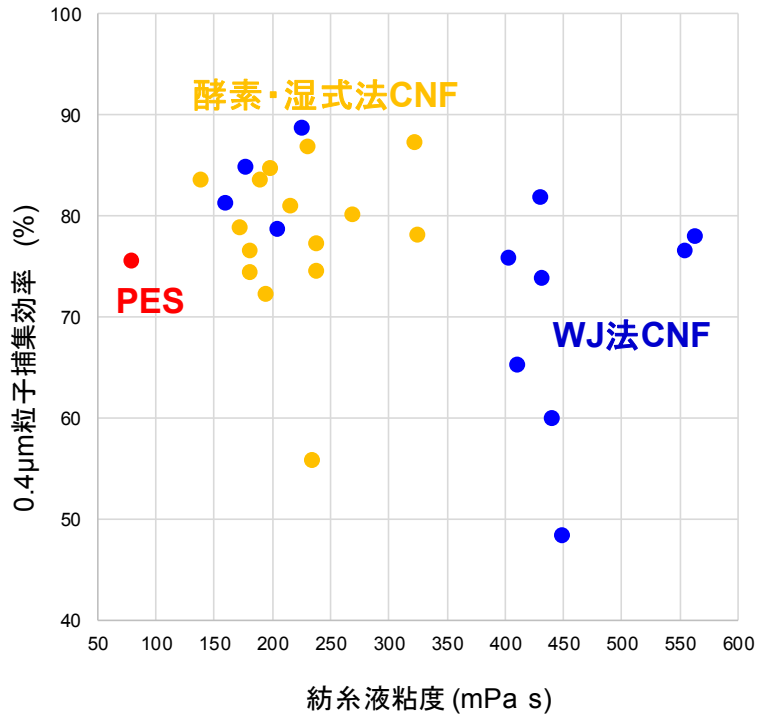


図 III-2.2.1.3.2.4-39 紡糸液粘度と作製した CNF 含有ナノファイバー不織布フィルターの粒子捕集効率 (@5.3m/sec)

4) - 2-1-4 吸湿性の評価

フィルターの水蒸気除去率については、作製した CNF 含有ナノファイバー不織布フィルターと CNF を吸湿剤として用いたプレフィルターを組み合わせることで目標値を達成できることを確認した。図 III-2.2.1.3.2.4-40 に CNF を含むプレフィルターを用いた測定系の模式図を、表 III-2.2.1.3.2.4-11 に CNF の吸湿性の評価結果をそれぞれ示す。CNF の吸湿性能は既存の吸湿剤である合成ゼオライトや活性炭より優れており、既存吸湿剤よりも低い 100°C 以下の温度条件で再生できることを確認した。あわせて、300 回以上の再生を繰り返した後も十分な吸湿性を維持できることを確認した。

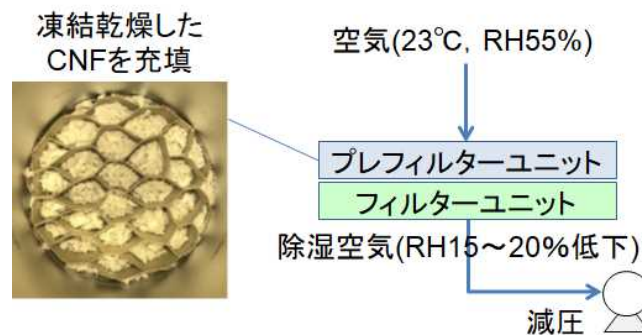


図 III-2.2.1.3.2.4-40 CNF を充填した吸湿プレフィルターの外観と測定系の模式図

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-11 CNFの吸湿剤としての性能

	充填量 [g]	ろ過風速 [cm/sec]	水分吸着量 [mg/g]
CNF (IB-J-KP-BC)	1.0	4.0	153.3
CNF (BK-M-AQ-BC)	1.0	4.0	241.2
木粉 (レッテンマイヤー社 ARBOCEL)	4.3	4.0	96.5
合成ゼオライト 4A (粉状)	1.0	4.0	62.8

4) - 2-1-5 今後の展望

CNF 表面の官能基に由来する吸湿性・吸着性の利用に注目した分離・吸着材料の研究開発は、高強度材料への応用研究に比べると多くない。本プロジェクトでは、CNF を含むナノファイバー不織布フィルターを作製・評価し、CNF を用いた吸湿用プレフィルターと組み合わせることで、調湿用の省エネ型エアフィルターへの応用が可能であることを示した。また、実験室レベルでの初期性能だけでなく、幅広 (800 mm 幅) のフィルターの作製についても検討を行い、実装可能なユニットフィルターを試作できることを確認した (図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-41)。CNF は既存の吸湿剤・吸着剤と較べて再生処理が容易であるため、吸湿剤単体としての利用も期待される。吸湿剤を含む調湿用フィルターユニットの 2020 年から 2025 年までの国内市場規模は、約 300-350 億円/年と予想されている^{4,5)}。本プロジェクトの成果を活用した今後の展開が期待される。

フィルター材料として CNF を利用することの利点は、カーボンニュートラルな植物由来のナノ材料であること、軽量 (低比重) で高比表面積であること、結晶性が高いため、吸湿 (吸着) 時においても形状の変化が起こりにくいことである。

一方で実用化に向けて CNF 自体の低コスト化が求められており、使用量と性能とのバランスをどのようにとるのが、今後の課題になると予想される。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-41 試作した CNF 含有ナノファイバー不織布ユニットフィルター
(サイズ 305 mm×305 mm)

参考文献

- 1) 八木健吉: 新しい扉を拓くナノファイバー 進化するナノファイバー最前線, 繊維社 (2017)
- 2) Matsumoto, H. *et al.*: *Membranes*, 1: 249 (2011)
- 3) Tanioka, A. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55: 3759 (2016)
- 4) 需要分野別 空調・熱源システム市場の構造実態と将来展望 2018年版, 富士経済 (2017)
- 5) 一般社団法人日本冷凍空調工業会統計資料
<https://www.jraia.or.jp/statistic/index.html> (2019.11月参照)

4) -2-2 ゴム (シューズ) (実施先 ; 産総研)

4) -2-2-1 研究の背景と目標

ゴム材料は、ポリプロピレンなどの一般的なプラスチックでは発揮できない、柔軟でかつ弾性（外力によって変形するが、外力が無くなると、元の形に戻ろうとする性質）を示す物性を持っている。ゴム原料には、ゴムノキの樹液から得られる天然ゴムや化学合成によるイソプレンゴム等の合成ゴムがあるが、天然ゴムは、合成では発揮できない極めて高い物性を持ち、世界で年間 1000 万トン以上生産されている。

ゴムはそのままでは、耐熱性や耐久性が低いため、イオウによりゴム分子間をつないで架橋構造を持たせている。さらに、架橋のみでも、強度が不足するため、多くのゴム製品では、無機あるいは有機物の補強材（フィラー）を添加している。表 4-2-②-①-1 に代表的なゴム用フィラーを示した。

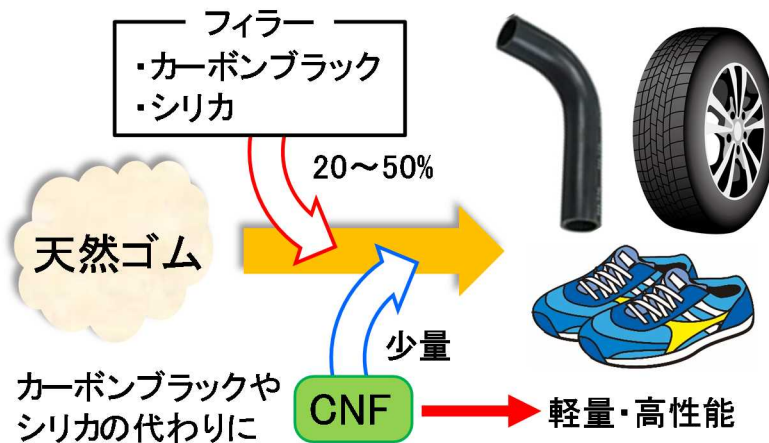
自動車用タイヤなどでは、カーボンブラックやシリカ等のフィラーが 30%程度、シューズのアウターソール（靴底）では、20~30%、工業用ダクトやシール材などでは、50%以上添加される場合もある。ゴム材料では、添加材の添加量は、ゴム 100 に対する割合として phr

(parts per hundred rubber) 単位

で示される。ゴム原料の多くは、比重が 1 弱であるが、カーボンブラックやシリカは、比重が 2 近くあるため、大量に添加すると、製品が重くなる課題がある。そのため、軽量でかつ少ない添加量で補強効果を発揮するフィラーが重要とされている (図 III-2.2.1.3.2.4-42)。

表 III-2.2.1.3.2.4-12 代表的ゴムおよびフィラーの種類と比重

フィラーの種類	比重 (代表値)
カーボンブラック	1.7~1.9 ¹⁾
シリカ	1.95 ²⁾
セルローズ	1.5 ³⁾
原料ゴムの比重 ⁴⁾	比重 (代表値)
天然ゴム	0.92
イソプレンゴム (合成ゴム)	0.92~0.93
スチレン・ブタジエンゴム (合成ゴム)	0.92~0.97



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-42 ゴム製品を CNF で軽量化・高性能化

フィラーに必要な特性の第一は、フィラーそのものが高強度であることである。次に、マトリックス（この場合はゴム）と親和性があることも必要となる。親和性は、添加剤等で改質することもできる。さらには、前述のように、軽量フィラーで、少ない添加量でゴム材料を高性能化できると、軽量・高性能の製品となり付加価値が向上できる。

CNF は比重が 1.5 であり、カーボンブラック（比重：1.7-1.9）やシリカは（比重：1.95）と比較して軽量であり、さらに少ない添加量で補強効果を発揮できれば、製品を軽量化することができる（図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-42）。シューズのようなゴム系日用品では、耐久性とともに軽さが重要である。

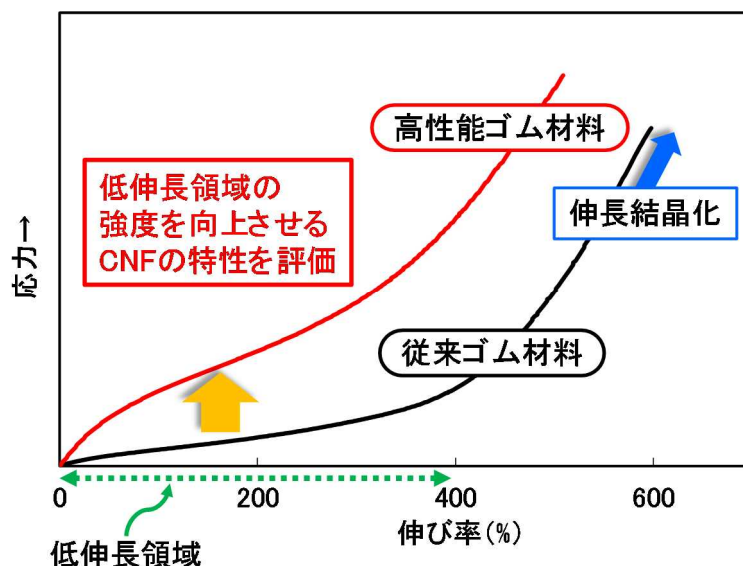
CNF によるゴム補強では、CNF の形状が極めて重要となる。そのため、目的とするゴム製品の特性を発揮させるのに適した CNF を選択する必要がある。CNF 補強ゴムを製造する工程では、混合・混練工程が必要で、適さない CNF を用いると、分散せずに、CNF が絡まり、凝集体を形成して、材料の特性を低下させる場合もある。

（目的）

スギ、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、ユーカリ、タケを原料樹種とし、パルプ化や化学処理を併用しない、機械処理（グラインダー法）を中心として木粉グラインダー法 CNF を製造し、天然ゴムエマルジョンに複合化し、その補強効果について評価した（特性評価法の一つとしてゴム補強効果を検証）。木粉グラインダー法 CNF の製造およびゴム複合化は、誰でも追試可能なように、特殊な手法は用いず、一般的手法により実施した。製品ターゲットは、高性能シューズのアウトソーラ（靴底）とし、そこで重要となる低伸張領域でのゴム補強効果を評価した（図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-43）。これまでの既報の発泡ゴムで得られた結果から⁵⁾、アウトソーラに求められるゴムの強度（伸び率：400%時）は、ソリッドゴム（発泡させていないゴム）材料で、8MPa 以上を目標性能とした。

以上の評価を通じて、各種原料樹種から製造した木粉グラインダー法 CNF のゴム補強特性を明らかにし、シューズ用高性能ゴム材料創製のための基盤データ取得を目

的とした。また、グラインダー処理回数を変えて解繊度合いの異なる木粉グラインダー法 CNF を製造し、生成物の比表面積や結晶性等の特性解析を実施し、ゴム補強効果の関係性を明らかにした。さらに、各種原料樹種からの製造コスト（7. CNF の経済性と LCA を参照）とゴム補強効果との関係性から、実用化（高性能シューズ）に対して効果的な木粉グラインダー法 CNF の特徴を明らかにした。

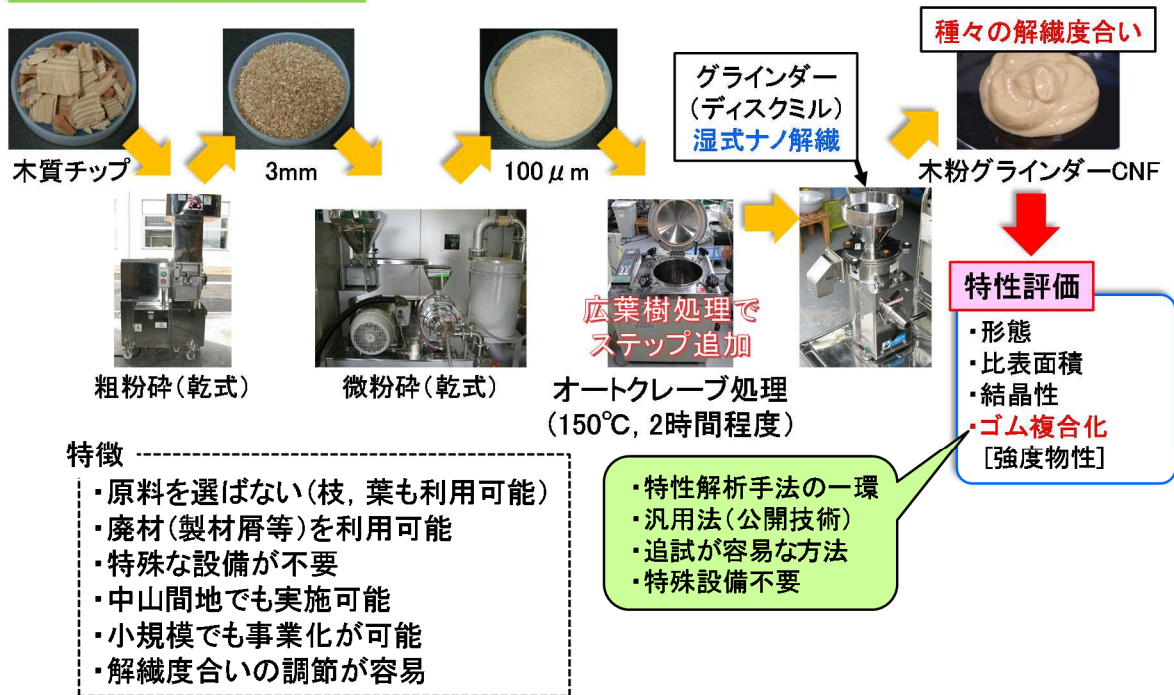


図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-43 ゴム材料の低伸長領域の物性向上

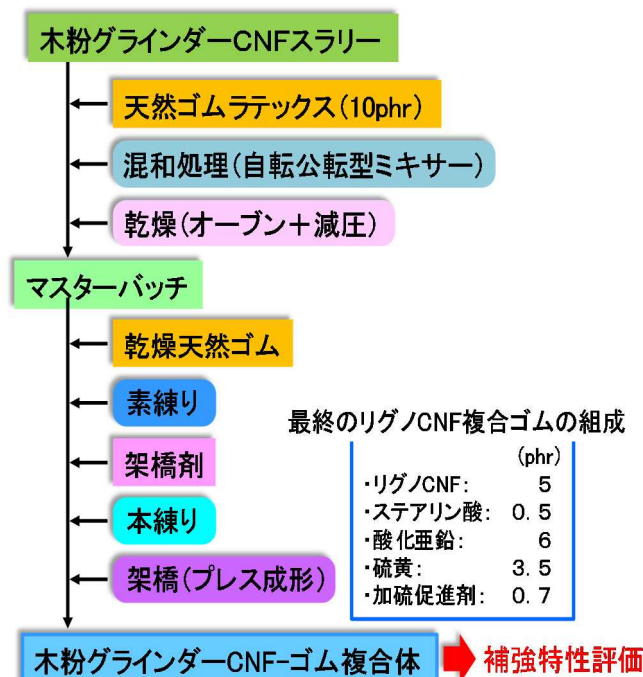
4) -2-2-2 結果

本プロジェクトで実施した、木粉グラインダー法 CNF の製造プロセスを図 4-2-②-③-1 に、天然ゴムエマルジョンとの複合化プロセスは、図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-44 に示した。天然ゴムへの木粉グラインダー法 CNF の添加量は、木材パルプ由来 CNF を用いたシューズ用ゴム補強に関する公知の情報から、ゴム弾性が十分に発揮できる量として、5phr (4.8wt%) に固定して実施した⁵⁻⁶⁾。

直接ナノ解繊処理プロセス ……パルプ化や精製等は行わず木粉をナノ解繊



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-45 木粉グラインダー法 CNF の基本製造プロセス

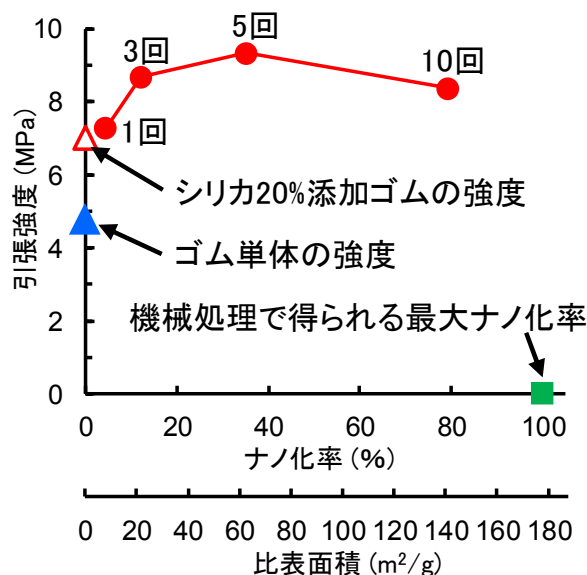


図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-46 木粉グラインダー法 CNF のゴム複合化基本プロセス

スギ等の原料木材から、直接的にグラインダー法により繰り返し処理で木粉グラインダー法 CNF を製造した結果、処理回数 (1~10 回) に伴い、生成物の比表面積は増大した。次いで、解繊原料 (図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-45 で示した乾式微粉碎処理で得られた 100 μm パスの木粉) および処理 1 回、3 回、5 回、10 回の木粉グラインダー法 CNF

を天然ゴムに複合化し、補強効果を評価した。その結果、わずか 5phr (4.8wt%) の添加で、ゴム材料の強度を大きく向上できることがわかった (図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-46)。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-47 に、富山スギ未成熟材から製造した木粉グラインダー法 CNF のゴム補強効果 (低伸長領域として伸び率 400%時の強度) を示した。ここで、ナノ化率とは、機械処理のみで得られる標準的な CNF (木粉グラインダー法 CNF も同様) 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 179m²/g となることから、グラインダー法で得られた木粉グラインダー法 CNF の比表面積から、ナノ化した割合を換算した値を示す (生成物には、原料と幅 15nm の CNF の 2 成分のみが存在していると仮定)。この結果では、グラインダー処理 5 回の木粉グラインダー法 CNF (比表面積 66 m²/g) が最も高い補強効果を示した。このことから、ゴム材料の補強は、グラインダー処理を繰り返した、解繊度合いの高い木粉グラインダー法 CNF が必ずしも必要ではなく、解繊度合いの低い (比表面積が比較的小さい / 一部がナノ化) 木粉グラインダー法 CNF でも高い補強効果を示すことがわかった。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-47 スギ由来木粉グラインダー法 CNF のゴム補強効果

さらに各種樹種を原料とし、グラインダー処理回数を変えて得られた木粉グラインダー法 CNF によるゴム補強効果の評価では、シラカンバ、ユーカリ、タケについては、単純なグラインダー処理のみでは、解繊効率が低かったため、オートクレーブ処理 (AC) を組み入れた。処理プロセスでは、乾式微粉碎処理で得られた 100 μ m パスの木粉をオートクレーブ処理 (150 $^{\circ}$ C-2 時間) した後、グラインダー処理を実施することで、木粉グラインダー法 CNF を製造した。

その結果、解繊度合いとゴム複合材強度から、富山スギ未成熟材、トドマツ未成熟材、オートクレーブ処理したシラカンバ未成熟材 (5 回処理) は、ゴム補強効果が高いことが示された。これらの結果は、少ない処理回数で得られる解繊度合いの低い木粉グラインダー法 CNF でゴム補強効果が発揮できることを示しており、これら CNF

は低コストで製造可能であり、製品コスト低減にも効果があると考えられる。詳細は、次の項に示した。

4) -2-2-4 考察

解繊により、微細になっていくと、繊維が持つ表面積は大きくなる。そのため単純には、解繊度合いは、比表面積（1gの物質が持つ表面積、単位は m^2/g ）として定量化できる。解繊度合いの低い木粉グラインダー法 CNF（一部がナノ化した CNF）は、当然、比較的小さい比表面積となる。このような木粉グラインダー法 CNF では、様々な状態の繊維が存在しており、複雑な形状となるため、比表面積測定のみでは、評価は十分ではない。前述したように、比表面積が 20～100 m^2/g （機械処理のみで得られる CNF の理論比表面積は 179 m^2/g ）程度の一部がナノ化したサブミクロンサイズの木粉グラインダー法 CNF は、ゴム補強効果が高い。これまでに、比表面積測定に高分解能走査型電子顕微鏡観察や水中での沈降特性評価も組み合わせた解析から、解繊途中の、このような CNF は、繊維表面にナノサイズの毛羽立ちを有していることが示されている⁶⁾。

サブミクロン繊維表面のナノ構造は、複合化したゴムマトリックスに対してアンカー効果を発揮する。既報⁶⁾によると、必要以上にナノサイズの CNF は、ゴムとの混和・混練工程で、絡まって凝集体を形成してしまい、補強効果が発現しない。一方、ナノサイズの毛羽立ちを有する一部がナノ化した CNF は、強度試験後の破断面の観察でも、ゴムマトリックスから、釘のように引き抜かれることなく、繊維そのものが破断しており、強固にマトリックスに固定されていることが示されている。また、一部がナノ化した CNF は比較的太いサブミクロンの繊維構造を持っており、その剛直性に由来して高い弾性率を示す。微細なナノサイズの CNF は、ナノ領域では高い弾性率を示すが、全体的にはフレキシブルであるため、複合材料化すると弾性率が低くなる。

これらのことから、補強メカニズムとしては、部分ナノ化した木粉グラインダー法 CNF は、サブミクロン繊維表面のナノの毛羽立ちによりゴムマトリックスに固定され、サブミクロン繊維本体の剛直で高い弾性率から、ゴム複合材の低伸張領域の物性を大きく向上できると考えられる。

補強効果の高い部分ナノ化ファイバー（木粉グラインダー法 CNF）は、富山スギ未成熟材、トドマツ未成熟材から製造されたが、これらの原料は他の樹種と比較して密度が低いなど強度が低いため、解繊されやすいと考えられる。未成熟材は、樹齢が 15 年以下で材質の強度が低く、製材して建築材等としての利用性は低い。富山スギはボカスギと呼ばれ、材としての強度が低めであり、トドマツは、製紙原料としての利用性が高く、パルプ化しやすいことが知られている。パルプ化しやすいことは、解繊しやすいことを意味する。シラカンバ由来の木粉グラインダー法 CNF もオートクレーブ処理を組み合わせると、ゴム補強効果は向上する。シラカンバも製紙用原料として利用されているが、単純な機械処理（グラインダー法）では、解繊されにくい。しかし、原料木粉をオートクレーブ処理して、部分的に木材中のヘミセルロース成分を分解することで、組織が脆弱化し、比較的少ないグラインダー処理回数で、解繊が進行

したと考えられる⁷⁾。ゴムの補強では、CNFの繊維長の影響も大きく、短繊維では補強効果が低下する。そのため、富山スギ未成熟材等は、木材強度が弱く、解繊が効果的に進み、グラインダー処理工程での繊維切断による短繊維化が抑制されて、表面にナノ構造を持つ部分ナノ化ファイバー（木粉グラインダー法 CNF）が効果的に得られて、ゴム補強効果が向上したと考えられる。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-48 から図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-50 に、各樹種からグラインダー処理 3、5、10 回で得られた木粉グラインダー法 CNF によるゴム補強効果をまとめた。図 4-2-②-④-1 では、樹種の違いによる差は大きくないが、グラインダー処理回数が 3 回と少なく、解繊度合い（比表面積）が低いにもかかわらず、得られた木粉グラインダー法 CNF 補強ゴムでは、ゴム単体よりも強度は向上した。しかし、グラインダー処理回数を増加させても、樹種による差が大きくなったが、解繊度合い（比表面積/ナノ化率）とゴム補強効果は直線的に増加しなかった。

グラインダー処理により解繊を進行させた木粉グラインダー法 CNF では、処理回数に伴って、樹種による違いが広がった。グラインダー処理 5 回（図 4-2-②-④-2）では、富山スギ未成熟材やオートクレーブ処理したシラカンバ未成熟材では、解繊が進行し、補強効果も向上した。グラインダー処理 10 回（図 4-6-④-3）では、樹種間の差がさらに大きくなった。シラカンバでは理論比表面積の値に近づくまで解繊は進行していたが、ゴム補強効果は大きくは向上しなかった。

グラインダー処理回数にともなって、得られた木粉グラインダー法 CNF によるゴム補強効果は直線的には向上せず、ある程度の値（強度）にとどまった本評価の結果は、PP 系（参照：3）-13）でも、類似の傾向が見られている。グラインダー処理を繰り返すことで、解繊は進行して比表面積の大きな木粉グラインダー法 CNF が得られるが、短繊維化等の繊維へのダメージの発生も考慮する必要がある。ゴム系では、水分散状態で、木粉グラインダー法 CNF と天然ゴムエマルジョンを複合化しており、PP と比較して、比較的低いせん断力で、さらなるダメージの発生が少ない状態で均質な複合化を実行することができる。そのため、ゴム複合材の物性は、木粉グラインダー法 CNF の特性が反映されていると考えられる。これまでに、パルプ由来の微細な CNF では、複合化時に凝集が発生し、ゴムの補強効果が向上しないことが報告されている⁶⁾。そのため、本評価においても、複合化時に繊維同士がからまる等の原因で物性向上が進まないことが考えられた。

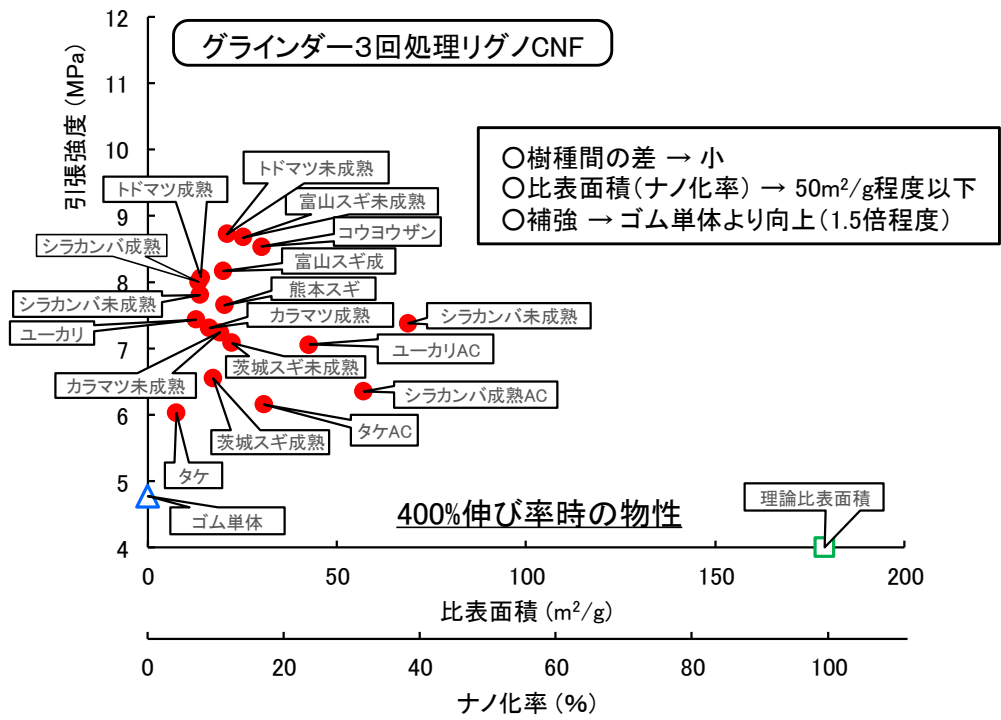


図 III-2.2.1.3.2.4-48 グラインダー処理 3 回処理木粉グラインダー法 CNF のゴム補強効果

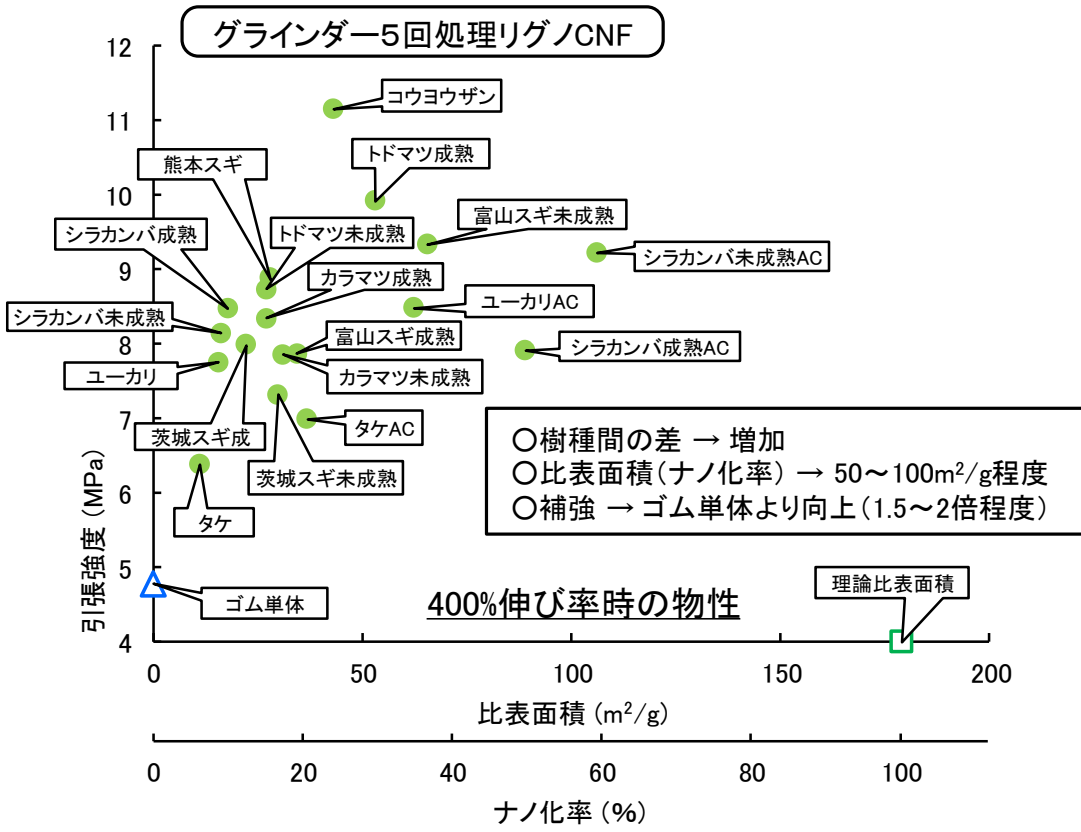
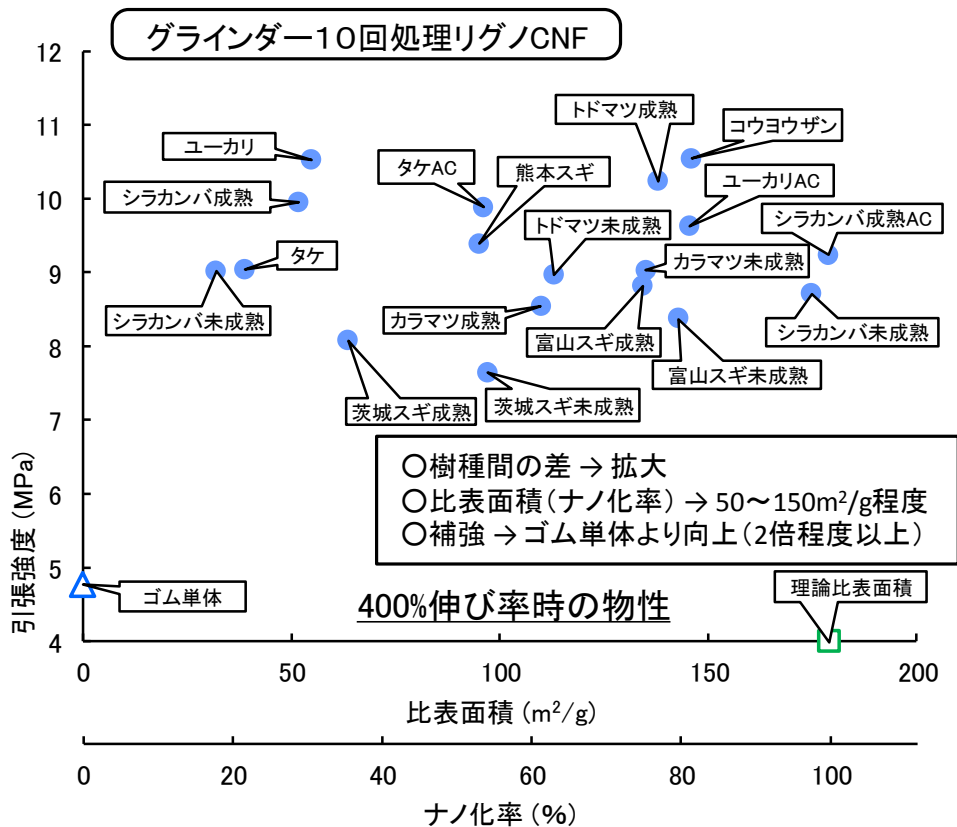


図 III-2.2.1.3.2.4-49 グラインダー処理 5 回処理木粉グラインダー法 CNF のゴム補強効果



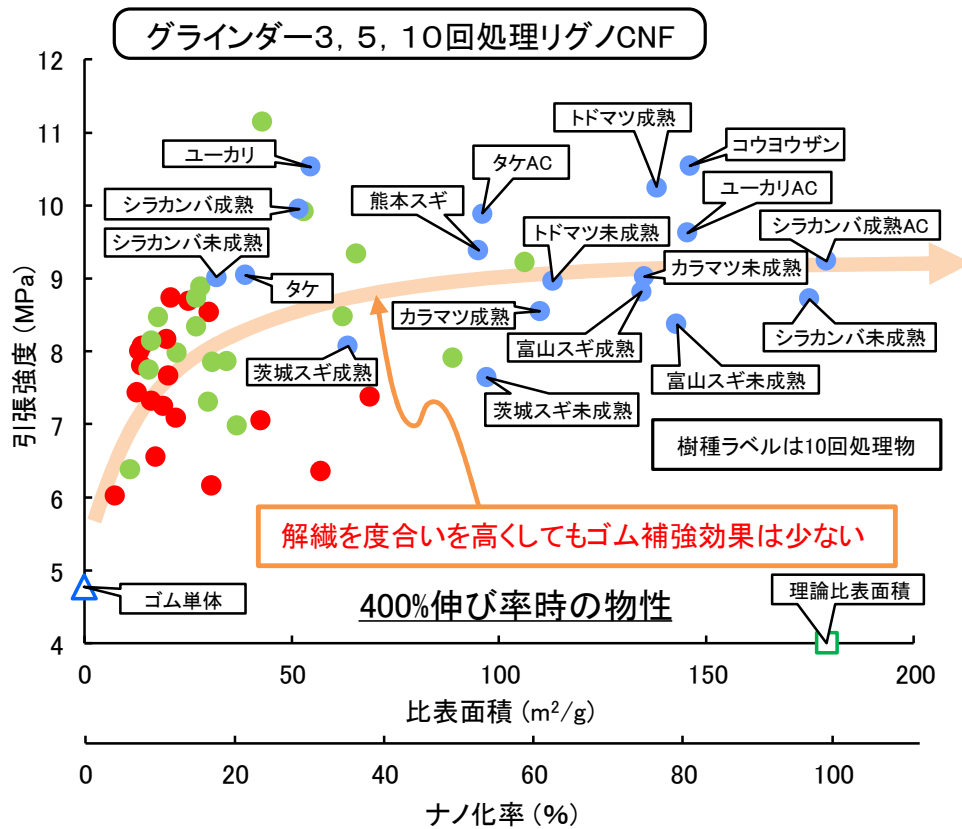
図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-50 グラインダー処理 10 回処理木粉グラインダー法 CNF のゴム補強効果

ゴム単体の強度（4.8MPa）の約 2 倍の強度は、グラインダー処理のみでは、トドマツ成熟、富山スギ未成熟材、ユーカリ、オートクレーブ処理併用では、ユーカリ、シラカンバ、タケで得られた。これら木粉グラインダー法 CNF は、前述のように、解繊が効率的に進み、ダメージが少なく、補強性の高い木粉グラインダー法 CNF が得られていると考えられる。また、比表面積が比較的小さく補強効果が高い系では、サブミクロン繊維表面の構造によるアンカー効果が効果的に現れていると考えられる。

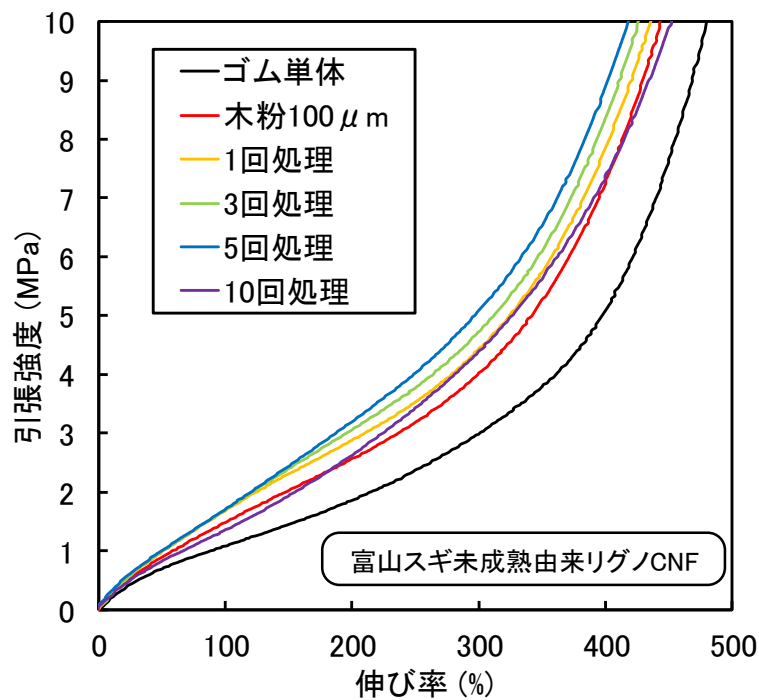
図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-51 にグラインダー処理 3、5、10 回で得られた木粉グラインダー法 CNF のゴム補強効果をまとめて示した。比表面積とゴム補強効果のプロットから、比表面積が向上しても 50 m²/g 程度からは、直線的には補強効果は大きくは向上せず、ある程度の値（強度）にとどまる傾向が示された。このことは、前述のように、PP 系（参照：3）-13）でも、類似の傾向が見られている。解繊が高度に進行していない木粉グラインダー法 CNF でも、ゴム補強効果を示したことから、前述のように、解繊度合いの低い、部分ナノ化ファイバーで、ゴム補強が十分可能なことを示していると考えられる。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-52 に、補強効果の高かった富山スギ未成熟由来木粉グラインダー法 CNF を複合したゴムの強度試験で得られた応力-変位曲線を示した。複合化により、ゴムの低伸張領域（伸び率 400%以下の領域）の強度は、ゴム単体とし比較して大きく向上し、グラインダー5 回処理で得られた木粉グラインダー法 CNF の補強効果が最も高いことが確認できた。この時の、富山スギ未成熟由来木粉グラインダー法 CNF の比表面積は 65.6m²/g、ナノ化率は 35.2%であり、計算上では、原料木粉の 3 割程度

が CNF 化することで、補強効果が発揮できることを示す結果となった。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-51 グラインダー処理3、5、10回処理木粉グラインダー法 CNF のゴム補強効果 (まとめ)



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-52 富山スギ未成熟由来木粉グラインダー法 CNF のゴム補強効果 (応力-変位曲線)

前述のように、木質から直接的に製造した木粉グラインダー法 CNF では、少ないグラインダー処理回数の場合でも、ゴム補強効果は高い結果であった。このメカニズムとしては、解繊度合いが低い（低いナノ化率）場合に得られるサブミクロン繊維（部分ナノ化ファイバー）の表面に形成されたナノ構造（ナノサイズの分岐構造）が、ゴムマトリックスに対してアンカー効果を示して固定され、サブミクロン繊維自体はゴム複合体の弾性率向上に寄与したと考えられる。メカニズムの模式図を図 III-2.2.1.3.2.4-53 に示した。

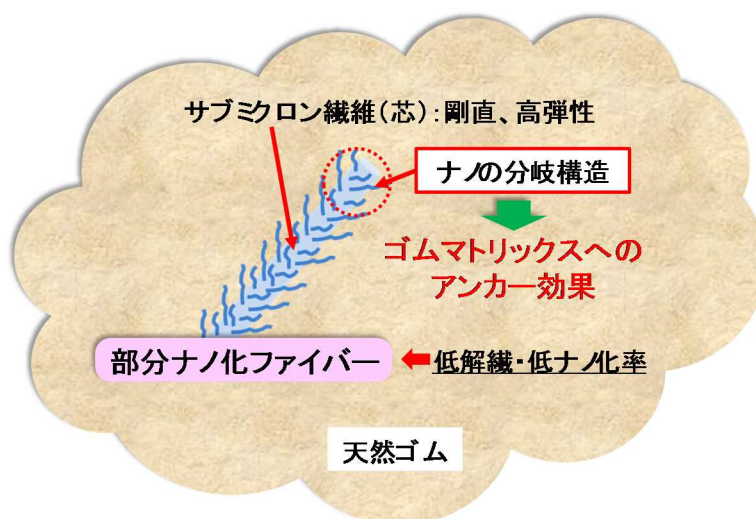


図 III-2.2.1.3.2.4-53 低解繊木粉グラインダー法 CNF（部分ナノ化ファイバー）のゴム補強模式図

4) -2-2-4 まとめ

表面がナノ化したサブミクロン繊維で、十分にゴム補強できることから、パルプ化等の精製プロセスを経ていない、粗製 CNF でも、ゴム補強材料として有用であることを示すことができた。これらの CNF は、あらゆる植物原料から直接的かつ簡便に製造できるが、パルプ化等を経ていないため、原料植物の特性が大きく影響する。本プロジェクトでの結果は、原料植物そのものは、強度等が低く、建材等としての利用性が低いものが、傾向的には解繊が進行してダメージの少ない CNF が効果的に製造できることを示している。そのため、従来、廃棄されていた植物原料を CNF 製造原料として有効利用できる可能性が示された。

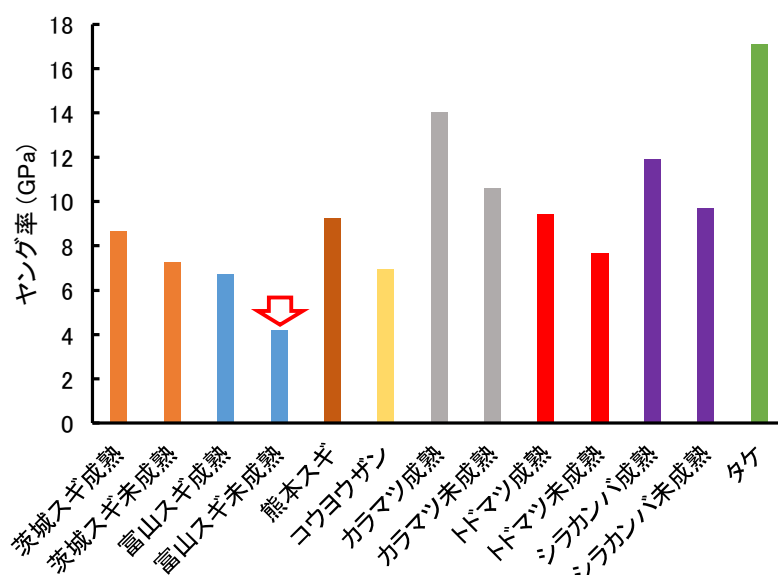
本プロジェクトでは、従来のシューズアウターソール（靴底）に関する報告から⁵⁾、アウターソールに求められるゴムの強度（伸び率：400%時）は、ソリッドゴム（発泡させていないゴム）材料で、8MPa 以上を目標性能として進めた。表 III-2.2.1.3.2.4-13 に、強度目標をほぼ達成できた原料木材と解繊度合いをまとめた。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-13 目標ゴム補強強度を達成した解繊度合いと原料樹種

解繊度合い	代表的な樹種
低低解繊度合い（～25m ² /g：ナノ化率～12%）	富山スギ未成熟、トドマツ未成熟 等
低解繊度合い（～50m ² /g：ナノ化率～26%）	富山スギ未成熟、トドマツ成熟、ユーカリ AC 等
中解繊度合い（～100m ² /g：ナノ化率～55%）	シラカンバ未成熟 AC 等

AC： オートクレーブ処理木粉を原料として木粉グラインダー法 CNF を製造

ゴム補強の強度目標値を達成した樹種として、富山スギ未成熟材は特徴的であった。木材そのものの特性との関係性を評価した結果、木材のヤング率（参照：1） - 2）と相関が高いことが示された。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-54 に、木材のヤング率を抽出してまとめた。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-54 木材のヤング率

この結果から、ゴム補強効果の高い、木粉グラインダー法 CNF が製造できた富山スギ未成熟材は、ヤング率が最も低く、脆弱な性質であることが分かった。富山スギは、前述のように、強度不足で建材としては適していない木材と言われている。このような、建材に適していない原料が、木粉グラインダー法 CNF の製造原料およびゴム補強素材として適していることは、資源の有効利用として意義があると考えられる。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-55 に、富山スギ未成熟由来木粉グラインダー法 CNF で補強したゴムを用いて試作したアウトソールを示した（2018年12月6～8日・エコプロ2018にて展示）。この施策を通じて、軽量かつ高性能シューズが製造可能であることが示された。

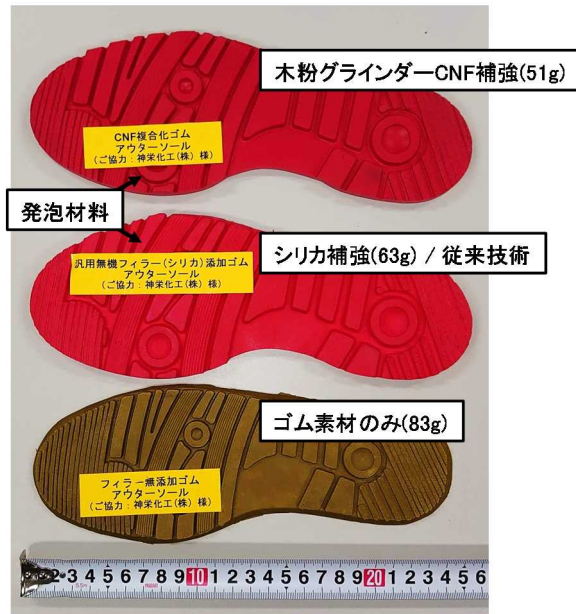


図 III-2.2.1.3.2.4-55 富山スギ未成熟由来木粉グラインダー法
CNF 補強ゴムを用いたアウターソール試作品

CNF（木粉グラインダー法 CNF も同様）の製造では、機械処理が必須である。従来、これらプロセスでは、低濃度でかつ多回数で実施しており、CNF のコスト上昇を引き起こしている。さらに、CNF の材料化プロセスの複雑さも加わり、最終製品はコスト高になる。本プロジェクトで示した木粉グラインダー法 CNF（部分ナノ化ファイバー）は、グラインダー法の場合、少ない処理回数で製造でき、製造コストを低減できる。これは最終製品の低コスト化にもつながるものと期待できる。

本プロジェクトでは、シューズ用途を出口と想定して木粉グラインダー法 CNF によるゴム補強効果の評価を進めたが、シューズ用ゴム材料（アウターソール／靴底）で必要である低伸長領域の物性向上の効果は、他のゴム製品でも効果的と考えられ、様々なゴム製品の高性能化に応用できる。課題としては、工業材料として部分ナノ化した CNF を普及させるためには、品質管理技術として、生産現場で実施できる簡便な評価手法の構築が必要である。本プロジェクトでは、CNF の特性評価として、比表面積評価や電子顕微鏡による直接形状評価の他、沈降速度評価（機械処理のみの CNF に適応可能、4. CNF およびパルプ製造 iii CNF およびパルプの物性と化学特性 ⑤ CNF 沈降特性を参照）も実施した。

引用文献

- 1) カーボンブラック協会・安全データシート (2016)
- 2) 日本ゴム協会編集委員会、入門講座やさしいゴムの化学(第 6 講)、日本ゴム協会誌、**76(11)**、pp. 424-428 (2003).
- 3) Chemical book・データベース
- 4) 前田守一、配合設計 (1) 原料ゴムの種類と性質、日本ゴム協会誌、**51(8)**、pp. 632-640 (1978).

- 5) 平成 29 年度中小企業経営支援等対策費補助金戦略的基盤技術高度化支援事業研究開発成果等報告書、「セルロースナノファイバーとゴム材料との複合化技術を活用した環境配慮型超軽量・高機能シューズの開発」 (2018)。
- 6) A. Kumagai *et. al.*, “Properties of natural rubber reinforced with cellulose nanofibers based on fiber diameter distribution as estimated by differential centrifugal sedimentation”, *International Journal of Biological Macromolecules*, **121**, pp. 989-995 (2019)
- 7) 遠藤貴士、“バイオ燃料を木材からナノテクで生産する”、*シンセシオロジー*、**2(4)**、310-320 (2009)。

4) -3 CNF 強化樹脂

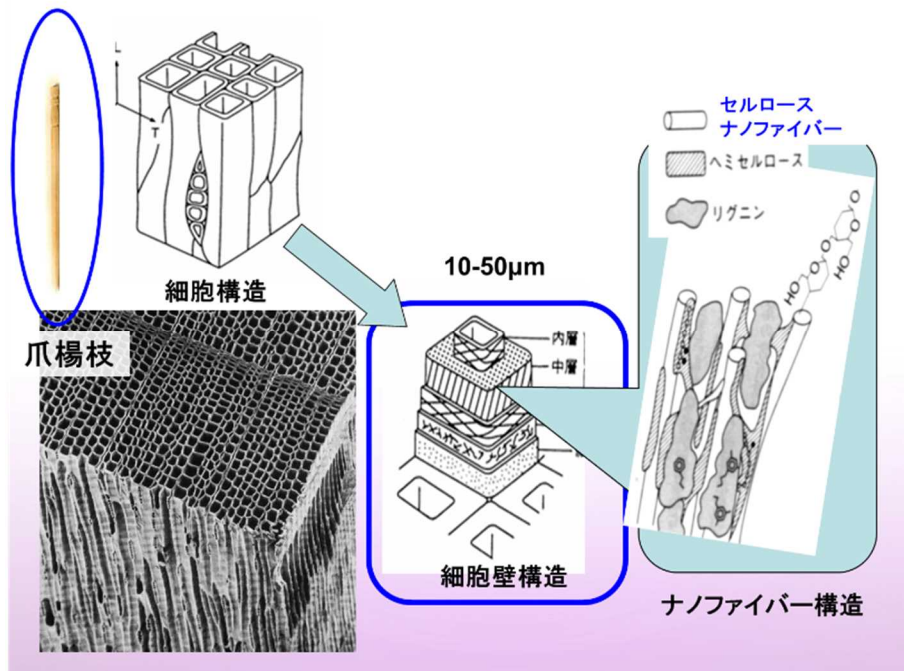
4) -3-1 京都プロセスにおける CNF 強化樹脂

4) -3-1-1 CNF の構造用途と京都プロセス

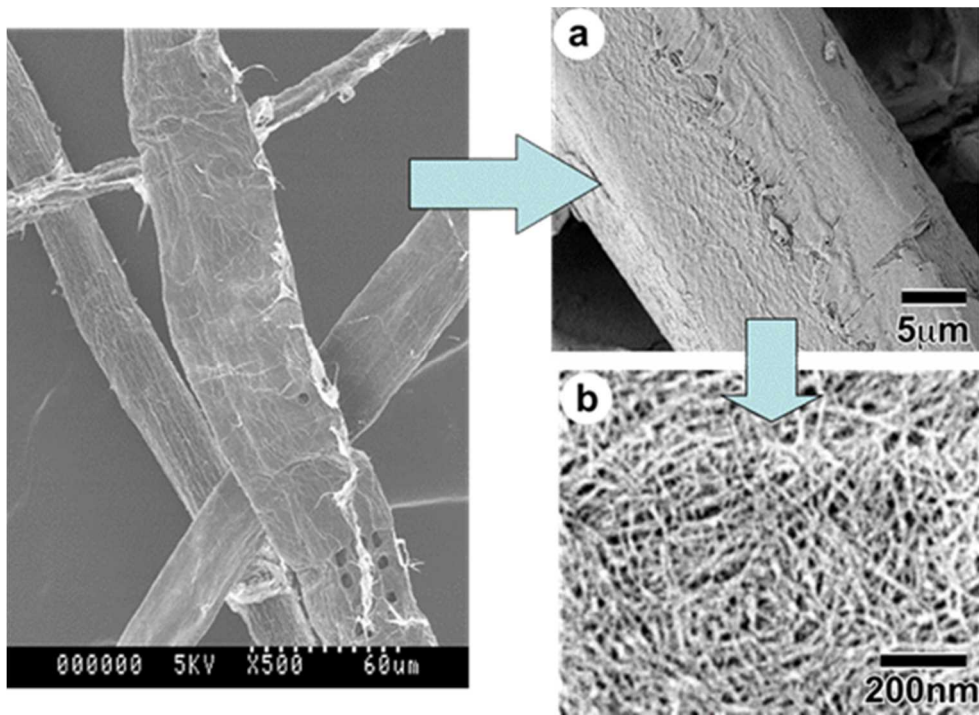
軽量で高強度、低線熱膨張の CNF には構造用途への期待が高い。その中でも CNF による熱可塑性樹脂の補強はガラス繊維代替や持続型バイオ素材による低炭素材料の観点から最も関心が集まっている。しかしながら、CNF による樹脂補強は容易ではない。多くの樹脂が疎水性であるため、基本的に樹脂補強用の CNF は表面が疎水化されていないと、樹脂中への均一分散、樹脂との相互作用が得られないからである。

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。京都プロセスでは、ポリプロピレンやナイロン 6 など社会的要請の高い熱可塑性樹脂の高効率での補強を目指し、1) 原料、2) パルプ化、3) 予備解繊、4) 化学変性、5) 樹脂複合組成、6) 樹脂溶融混練、それぞれの最適化を図っている (図 III-2.2.1.3.2.4-58)。この各要素技術においてもっとも最上流にある原料選択は、プロセス全体に大きく影響する重要な要素である。

図 III-2.2.1.3.2.4-59 に先行研究として行った針葉樹、広葉樹、草本類を原料とした比較検討の結果について示す。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-56 木材の階層構造



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-57 パルプのナノ構造

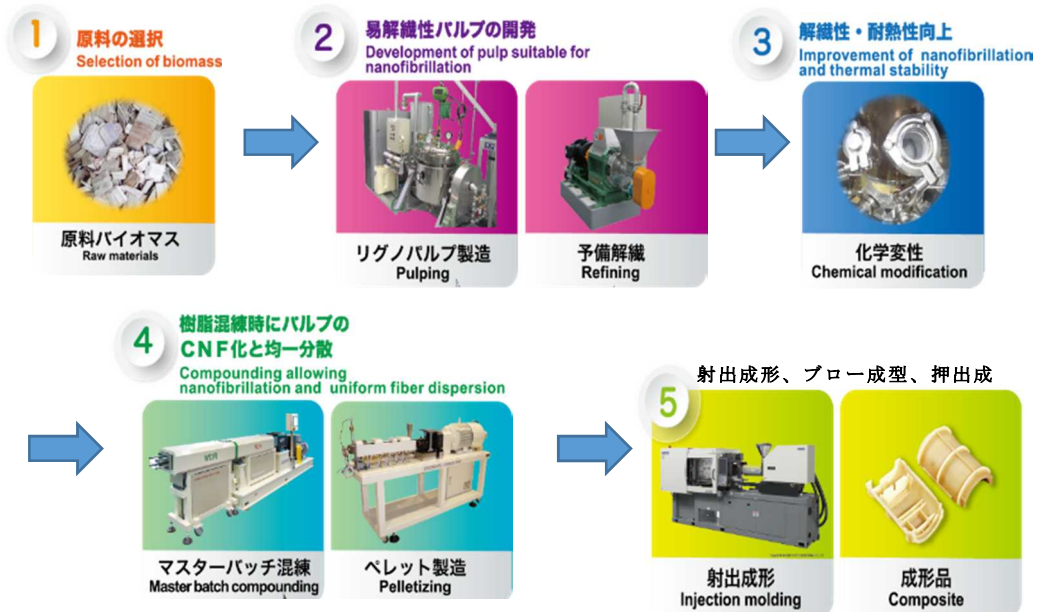


図 III-2.2.1.3.2.4-58 パルプ直接混練法：京都プロセス

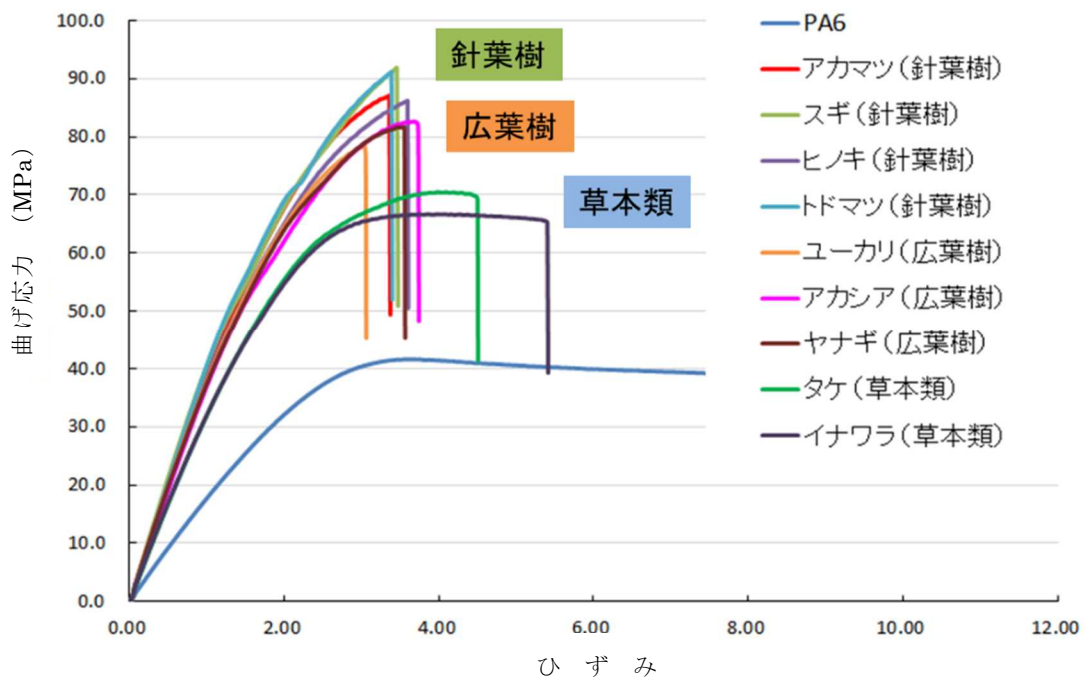


図 III-2.2.1.3.2.4-59 京都プロセスにおける原料依存性

いずれもアントラキノン(SAQ)を添加したクラフトパルプ蒸解により、同程度にまでリグニンを除去し、ネバードライの状況でアセチル化処理を行っている。図 III-2.2.1.3.2.4-59 より、補強性が針葉樹、広葉樹、草本類で異なり、タケよりは広葉樹材、広葉樹材よりは針葉樹材が補強性に優れていることがわかる。せん断力によりパルプを機械解繊するパルプ直接混練法では、細胞壁の厚さが表層から内部に行くにつれて

変化するタケや木繊維、柔細胞といった細胞壁の厚さが大きく異なる組織からなる広葉樹よりほぼ仮道管だけで出来ている針葉樹材の方が適しているといえる。

以上の先行研究成果を基に、本プロジェクトでは、パルプ直接混練法“京都プロセス”に適した原料木材を異なる樹種、産地や部位より得た木材に関する評価から見出し、その理由について木材の構造と関係づけて明らかにすることを目的として行った。

最初に日本の代表的植林木であるスギについて、パルプ直接混練法用原料としての適性を評価した。スギには多くの品種（バラエティ）があるとともに、地域の環境によって木材の構造、物性が異なる。さらにスギは 15 年輪あたりまでは未成熟材が占め、その後形成される成熟材とは仮道管長やマイクロフィブリル傾角が異なることが知られている。これまでは製材品としての利用の観点からスギ材の構造と物性、機械的特性との観点は明らかにされてきたが、パルプ直接混練法の原料としての適性は明らかにされていない。先行研究では、スギはタケやユーカリに比べ解繊性、樹脂補強性に優れていることが明らかになっているが（表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-14、図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-59）、その特性がスギのどの様な組織的特徴に起因しているかは不明である。そこで茨城県産および富山県産のスギ未成熟材部、成熟材部からチップを製造し、パルプ化して京都プロセスへの適性を検討した。

パルプ化は生存圏研究所に設置されているパルプ直接混練法テストプラントの 100 リットル容量の地球釜を用い、Na₂S および NaOH を蒸解液としてリグニン量が 2-3% になるまで行った（図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-60、Ⅲ-2.2.1.3.2.4-61、Ⅲ-2.2.1.3.2.4-62）。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-14 京都プロセスにおける原料依存性

引張特性	PA6	針葉樹				広葉樹			草本類	
		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

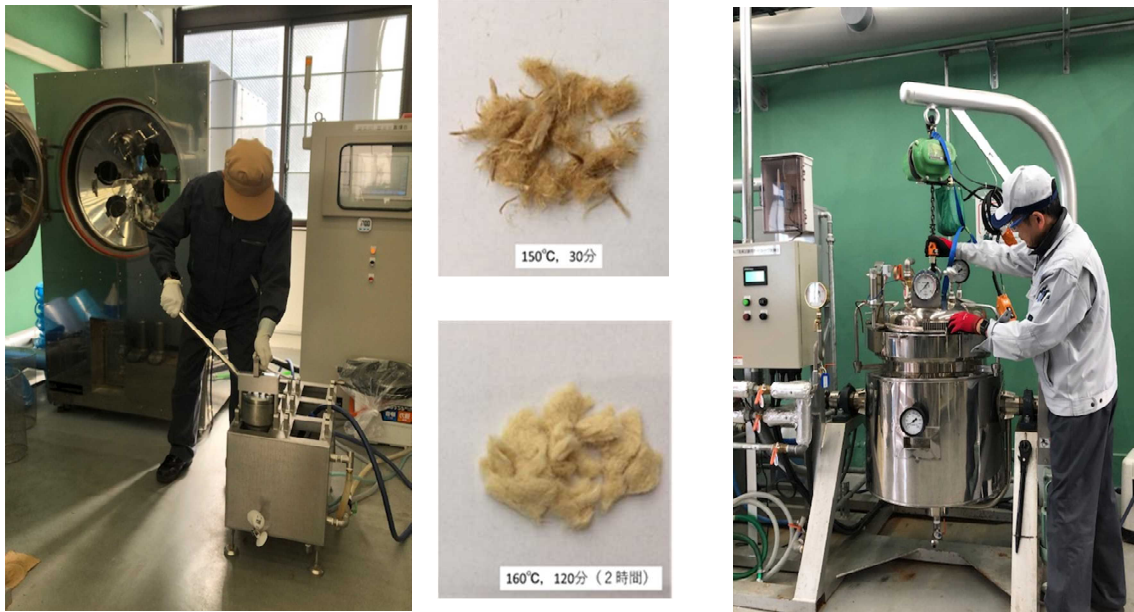


図 III-2.2.1.3.2.4-60 パルプ化の様子

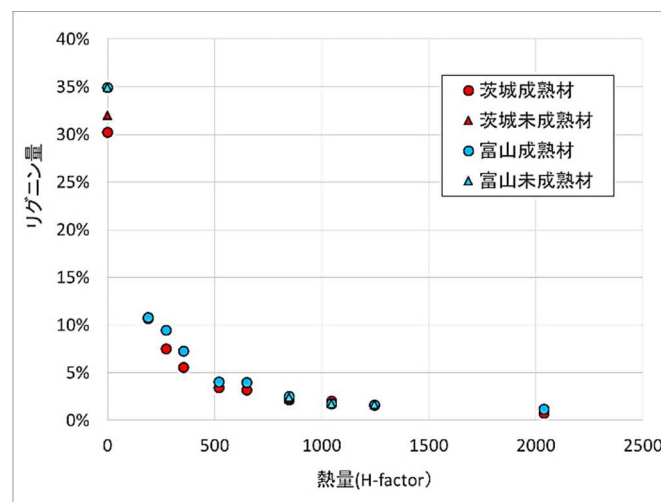


図 III-2.2.1.3.2.4-61 蒸解時の投入エネルギー量とリグニン量の関係

その際、出来るだけ少ないエネルギー量で蒸解処理を行いセルロースに損傷を与えないよう蒸解促進薬剤 (SAQ) を添加した。その後、通常は解繊促進のためにリファイナーによる予備解繊を行うが、本評価ではパルプの解繊性の違いを評価することから予備解繊は行わず、そのままアセチル化に供した。アセチル化処理はこれまでの検討でリグノパルプの耐熱性、解繊性を向上させることが明らかになっており、PA6 との相溶性にも優れた処理である。本評価では、アセチル化処理は無水酢酸を用い、セルロースナノファイバー表面の選択的処理を目的として DS0.6-0.8 を目標に液相で行った。酢酸、無水酢酸を除去後、乾燥してナイロン 6 粉末と混合した。混合物を二軸押出機に投入して熔融混練を行った。得られた樹脂複合物を射出成形し曲げ試験用試験片を作成し、曲げ試験に供した。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-62 押出機による混練

4) -3-1-2 結果

結果を表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-15 に示す。CNF 強化ナイロン 6 の強度特性ならびに森林総研において明らかにした各種原料木材の組織的特徴（表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-16）および細胞構造（表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-17）から、針葉樹材の中でも細胞壁が薄い（低密度）スギやトドマツがパルプ直接混練法の原料には優れていることがわかる。

続いて、スギについて産地による違いを検討した。低密度の茨城スギおよび富山スギに、スギの中では高密度の熊本スギを加え、同一樹種における密度の影響について評価を行った。さらに、低密度の針葉樹に焦点を絞り、北海道の代表的植林木であるトドマツと将来的に日本での本格的植林が検討されている中国を原産地とするコウヨウザンについても評価を行った。比較として岡山スギ（真庭スギ）、真庭スギ木粉（処理：DS1.0）の結果も示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-15 よりスギについては高密度の熊本スギは、茨城、富山のスギに比べ補強性が低いことがわかる。また、岡山、真庭のスギについて、アセチル化パルプとアセチル化木粉による補強性を比較すると、ナイロン樹脂の弾性率 2.20GPa に対し、アセチル化パルプは 10%添加すると弾性率が 4.09GPa まで増大するのに対し、アセチル化木粉では 2.84GPa と補強性に大きな差が認められた。パルプは木粉に比べナイロン樹脂においてはリファイナー処理が無くても混練時に解繊が進み、比表面積が増大し、樹脂との相互作用が向上し、補強性に大きな差が生じるといえる。

さらに、スギとトドマツを比較すると、トドマツの方が高い補強性を示すことがわかる。リグノ CNF 強化 PA6 からマトリックス成分の PA6 を除いた試料の SEM 画像からはスギよりもトドマツの方がパルプの解繊が進んでいることが明らかである（図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-63）。この点について、表 3、4 の組織的特徴と関係づけて考えると、まずトドマツの方がスギより密度が低く細胞壁の厚さが薄いことが解繊性に優れている理由として挙げられる。さらに、トドマツは晩材率が低く、晩材幅も小さく、かつ細胞壁厚さの変動が小さい点も特徴的である。これらの特徴により樹脂混練時にトドマ

ツは均一解繊しやすいことが推測される。特に未成熟材部は晩材率が 5%を切っており早材部と晩材部の差が小さく、京都プロセス用原料として有望である。

成熟材部と未成熟材部の解繊性、補強性における差異は津別トドマツでは明確ではない。一般に未成熟材は成熟材より細胞壁の厚さが薄く機械的解繊に適していると考えられるが、津別トドマツについては、早材部と晩材部での細胞壁厚さや密度、マイクロフィブリル傾角において成熟材と未成熟材で大きな差がないことから、共に解繊性に優れていることが理由として挙げられる。一方、津別トドマツから製造した合板用単板（主に成熟材部）とその剥き芯（未成熟材部）では補強性に差がみられ、単板から得たパルプはトドマツの中で最も高い補強性を示した。京都プロセス用原料として有望である。スギでは成熟材部と未成熟材部では補強性において明確な差は認められなかった。

コウヨウザンは、あて材を含む高密度の木材では高い補強性は得られなかったが、低密度の一般的なコウヨウザンにおいては、トドマツに匹敵する補強性を得ることが出来、パルプ直接混練法において有望な原料になるといえる。成熟材と未成熟材との比較では、未成熟材の方が年輪幅が大きい、早材部の密度の差が小さく、補強性に差は見られなかった。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-15 曲げ強度特性

	アセチル化度 DS	繊維率 (%)	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ強度 (MPa)	伸び(mm)
PA6			2.20	98.0	>30
茨城スギ、未成熟	0.62	12.4	3.96	131.3	9.0
茨城スギ、成熟	0.65	11.9	3.88	128.7	9.0
富山スギ、未成熟	0.61	12.3	3.96	134.4	9.4
富山スギ、成熟	0.55	11.3	4.02	135.9	9.2
熊本スギ	0.91	9.6	3.31	117.6	9.8
真庭スギ	0.93	9.9	4.09	135.1	5.6
真庭スギ木粉	1.0	8.7	2.84	111.7	12.4
津別トドマツ、未成熟	0.62	11.2	4.21	138.0	8.4
津別トドマツ、成熟	0.73	10.6	4.18	134.6	8.0
下川トドマツ、成熟	0.85	10.5	4.17	137.6	8.8
下川トドマツ合板用単板	0.71	11.5	4.45	139.4	8.3
下川トドマツ剥き芯	0.65	10.5	3.85	128.2	10.3
コウヨウザン（高比重）	0.96	10.6	3.51	119.6	10.3
コウヨウザン、未成熟	0.62	10.7	3.95	125.8	8.7
コウヨウザン、成熟	0.61	10.5	4.13	129.1	8.4

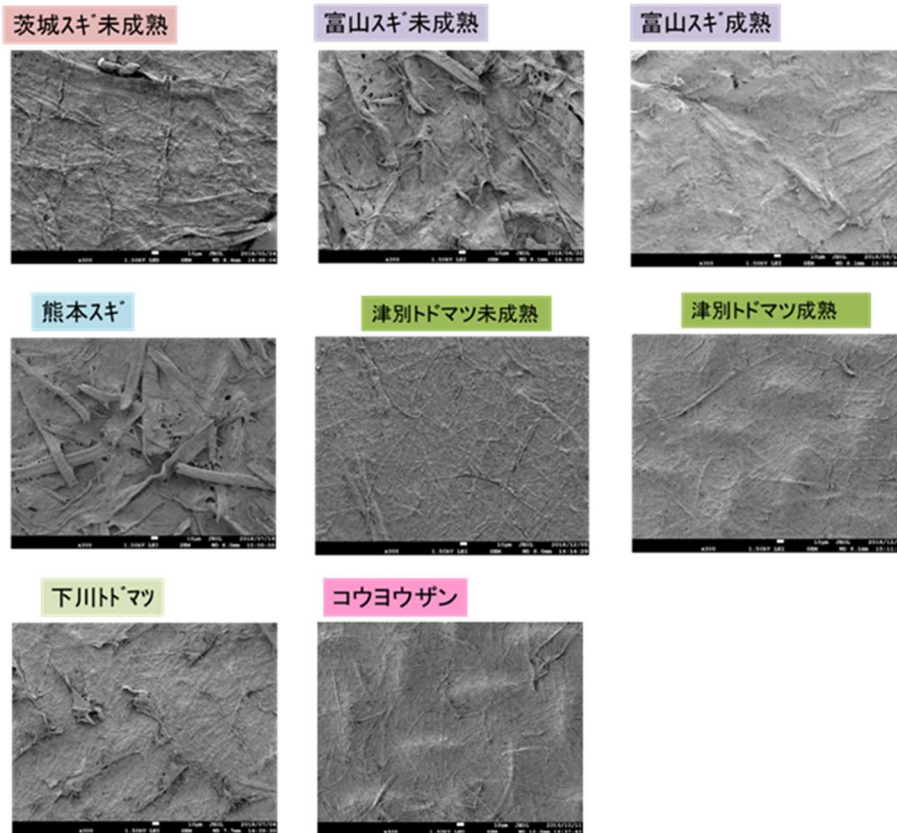
表 III-2.2.1.3.2.4-16 組織的特徴

	気乾密度 (g/cm ³)	年輪幅 (mm)	早材幅 (mm)	晩材幅 (mm)	晩材率 (%)	早材密度 (g/cm ³)	晩材密度 (g/cm ³)	ヤング率 (GPa)	比ヤング率 (GPa)
茨城スギ, 未成熟	0.41	6.90	6.02	0.88	12.9	0.43	0.85	7.12	16.1
茨城スギ, 成熟	0.39	3.58	2.91	0.66	18.9	0.31	0.81	8.41	21.1
富山スギ, 未成熟	0.32	7.59	6.72	0.88	11.6	0.35	0.86	5.17	15.4
富山スギ, 成熟	0.34	4.25	3.61	0.64	15.3	0.33	0.87	5.69	17.5
熊本スギ, 成熟	0.45	2.26	1.61	0.65	30.0	0.34	0.91	9.41	20.7
津別トドマツ, 未成熟	0.32	6.75	6.59	0.31	4.6	0.33	0.65	7.63	23.6
津別トドマツ, 成熟	0.35	3.72	3.29	0.43	11.9	0.34	0.77	9.43	27.2
コウヨウザン, (高密度)	0.55	3.20	1.67	1.54	49.0	0.48	0.66	6.93	12.7
コウヨウザン, 未成熟	0.34	8.38	7.69	0.63	7.48	0.31	0.57	7.71	24.0
コウヨウザン, 成熟	0.32	5.11	4.68	0.48	9.32	0.33	0.64	10.06	29.6

	仮道管長 (mm)	細胞径 (早材) (μ m)	細胞径 (晩材) (μ m)	壁厚 (早材) (μ m)	壁厚 (晩材) (μ m)	マイクロフィブリル 傾角 ($^{\circ}$)
茨城スギ, 未成熟	3.50	46.9	12.3	2.4	4.2	17.0
茨城スギ, 成熟	2.30	34.2	10.5	2.3	4.9	14.4
富山スギ, 未成熟	1.69	34.6	9.9	1.8	3.8	22.3
富山スギ, 成熟	3.32	43.3	10.8	1.8	4.4	18.3
熊本スギ, 成熟	2.38	38.4	11.8	1.9	5.3	19.3
津別トドマツ, 未成熟	2.18	35.3	12.5	1.7	2.9	9.1
津別トドマツ, 成熟	3.52	38.2	14.5	2.2	4.0	7.6
コウヨウザン, (高密度)	1.99	27.3	13.4	2.27	3.49	30.2
コウヨウザン, 未成熟	2.48	34.6	14.4	2.57	3.43	10.6
コウヨウザン, 成熟	3.85	40.9	17.2	2.88	3.59	8.0

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-17 細胞構造

	仮道管長 (mm)	細胞径 (早材) (μm)	細胞径 (晩材) (μm)	壁厚 (早材) (μm)	壁厚 (晩材) (μm)	マイクロフィブリル 傾角 ($^{\circ}$)
茨城スギ, 未成熟	3.50	46.9	12.3	2.4	4.2	17.0
茨城スギ, 成熟	2.30	34.2	10.5	2.3	4.9	14.4
富山スギ, 未成熟	1.69	34.6	9.9	1.8	3.8	22.3
富山スギ, 成熟	3.32	43.3	10.8	1.8	4.4	18.3
熊本スギ, 成熟	2.38	38.4	11.8	1.9	5.3	19.3
津別トドマツ, 未成熟	2.18	35.3	12.5	1.7	2.9	9.1
津別トドマツ, 成熟	3.52	38.2	14.5	2.2	4.0	7.6
コウヨウザン, (高密度)	1.99	27.8	13.6	2.27	3.49	30.2
コウヨウザン, 未成熟	2.49	34.6	14.4	2.57	3.43	10.6
コウヨウザン, 成熟	3.85	40.9	17.2	2.88	3.59	8.0



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-63 変性パルプの解繊状況

樹脂複合材料から樹脂除去後に観察 スケールバー：10 μm

京都プロセスでは、樹脂中での CNF の解繊・分散状態が複合材の強度特性に大きく影響する。一般に CNF の解繊状態は比表面積や沈降特性等で定量的に評価されているが、複合材を形成している場合、CNF から樹脂を完全に除去して測定することは容易ではない。また樹脂中での CNF の分散状態を評価するには、複合材中における評価が望ましい。そこで複合材の偏光顕微鏡像を画像処理して解析する方法を検討した。

樹脂補強性の評価に用いた CNF/PA6 複合材からマイクロトームで切片を採取し、偏光顕微鏡で観察すると、図 III-2.2.1.3.2.4-64（左側の写真）に見られるように、暗く見える樹脂部分の中に明るく見える未解繊パルプが存在する。これは結晶性の CNF がパルプ中では一方向に配向していることによる。これらのパルプがナノレベルまで解繊すると、偏光顕微鏡の倍率では観察できなくなる。よって、切片の厚さと繊維率が同じであれば、明るく見える未解繊パルプの量（画像中での面積）と形から解繊状況を評価することが可能と考えられる。

この解析を行う場合、偏光顕微鏡像を二値化してパルプ部分と樹脂部分に分けるため、二値化の正確さが重要である。ここで、偏光顕微鏡像には偏光面に対する PA6 の配向によると考えられる曇りが存在するので、切片を 250℃で 5 秒間加熱後、ドライアイス/エタノールで急冷して配向の影響を除去した。また、画像解析用ソフトウェアには ImageJ (FIJI) を使用し、二値化の閾値設定は、作業者の恣意性を除くため自動処理で行った。その際のアルゴリズムは、予め多くの観察試料に対して良好な結果を呈すると感覚的に判断できるものを探索し、選択した。図 III-2.2.1.3.2.4-64（右側の写真）はこの手法により二値化された像である。

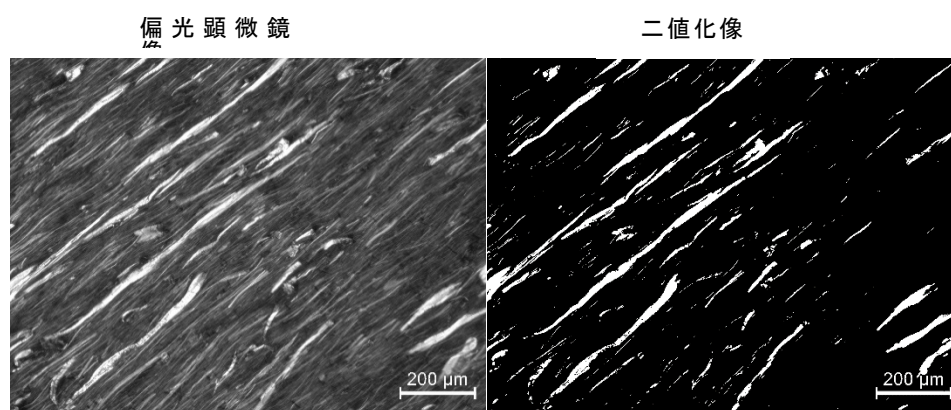
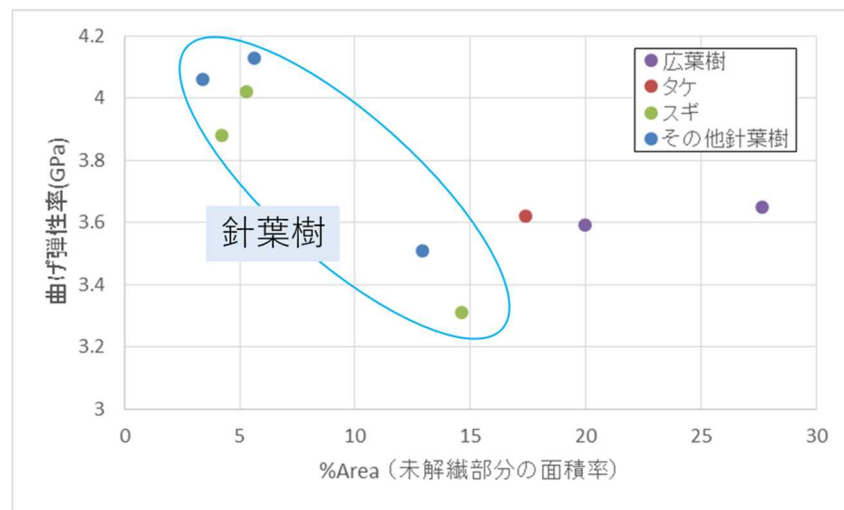


図 III-2.2.1.3.2.4-64 富山スギ成熟材の解析

こうして得られた二値化像を解析することにより、複合材中のパルプの解繊状況を評価することが可能となった。この方法を、下川トドマツ、茨城スギ成熟材、富山スギ成熟材、茨城コウヨウザン成熟材、コウヨウザン、熊本スギ、タケ、アカシア、ユーカリに適用し、各画像中での未解繊パルプ（白色部分）の占める面積率を求め、解繊性と補強性との関係を求めた。結果を図 III-2.2.1.3.2.4-65 に示す。

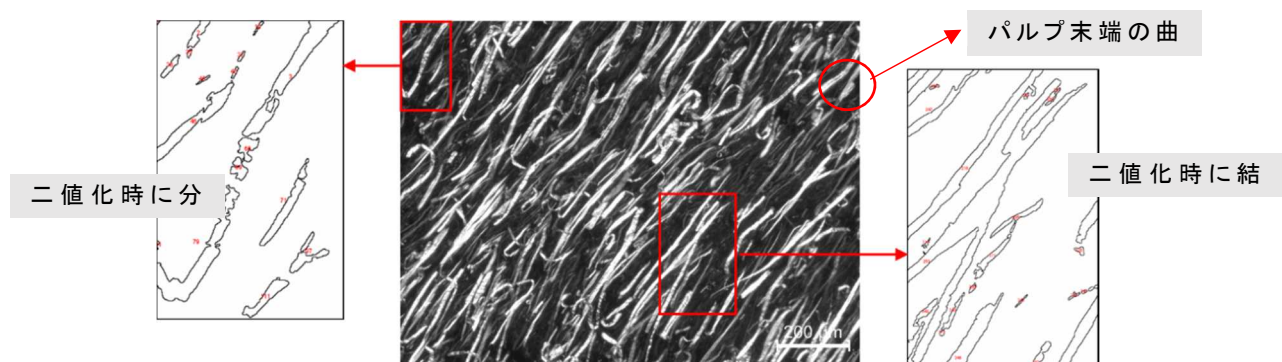
曲げ弾性率と未解繊部分の面積率には負の相関が認められ、未解繊部分が多い（解繊していない）ほど弾性率が低くなっていることが分かる。この傾向は特に針葉樹で顕著である。一方、広葉樹及びタケについては解繊状態が良好でないにもかかわらず

高めの弾性率を呈した。図III-2.2.1.3.2.4-64に示す様に、未解繊パルプは一方向に配向する傾向があり、原因として、剛直な未解繊パルプが射出成型時に配向し、射出方向の強度特性に影響している可能性がある。



図III-2.2.1.3.2.4-65 解繊性と補強性の関係

次に、未解繊パルプの形状に関する解析を試みた。具体的には、二値化像中、白色で表される部分について、平均サイズ、楕円で近似した際の長辺および短辺の長さ、長辺／短辺比を求めることにより、未解繊パルプのサイズと細長さを評価した。図11はユーカリ CNF/PA6 複合材の二値化像で、この画像から算出すると、平均サイズ 2014 (pixel)、長辺／短辺比 4.83 が得られる。



図III-2.2.1.3.2.4-66 ユーカリ CNF 複合材中での未解繊パルプの形状

これらの値と画像を比べると、一本のパルプの縦横比は明らかに 4.83 を超えており、形態が数値に正確に反映されているとは言えない。その原因として、パルプの末端が曲がっていて全長が短く算出されること、二値化の際にパルプの形が分割または結合されること等が考えられる。他の試料に適用した場合も同様の問題が生じ、この方法だけで形態の解析を行うことは困難であった。これを解決するためには二値化の際に偏光顕微鏡像と見比べ、不適切と判断される細かな形状を全て手動で入力する必要があるが、手順が煩雑で、かつ作業者の恣意性が排除できない等の問題がある。

4) -3-1-3 今後の展望

京都プロセスは、原料選択に加え、パルプ化法、パルプの予備解繊法、化学変性法、混練樹脂の組成、混練法などが樹脂補強性に大きく影響する。これらすべてのステップの最適化により、CNF が有する優れた強度特性を最大限に発揮した樹脂材料を製造できる。そうすることで CNF 強化樹脂材料を、自動車、家電、建築資材、産業資材、包装容器など、様々な用途に利用出来るようになる。

研究開発項目 5) CNF 原料評価手法の開発 (担当は全機関：まとめはスギノマシン、森林総研) 5) -1 原料・パルプ化法・CNF 化法の関連性の必要性

(研究の背景と目標)

木材の物性・化学組成およびパルプの物性・化学組成と CNF の物性 (特に比表面積) の相関を明らかにし、どのような木材が CNF 化しやすく、どのようなパルプが CNF 化しやすいかを概ね把握できると考えた。本項では、様々な分析結果より木材、パルプおよび CNF の物性、化学組成の相関を明らかにし、原料・パルプ化法・CNF 化法の関連性を詳細に考察した。また、木材物性とパルプ物性の間には多くの相関関係が見られ、パルプの物性が木材の細胞壁厚やマイクロフィブリル傾角など多くに依存することを確認した。さらに、パルプ物性と CNF 特性の間にも同様の相関が見られた。

スギについて、パルプの重量平均分子量とパルプ粘度の相関を調べた。KP については相関性があり、パルプ粘度を分子量と置き換える可能性が示唆された。また、原料パルプのパルプ粘度と CNF 化後のパルプ粘度 (銅エチレンジアミンによる相対粘度) の差を比較した。その結果、WJ 法 (特に斜向衝突法) においては、減少がほぼ見られなかったが、酵素・湿式法および TEMPO 処理法では減少が見られた。つまり、WJ 法は分子量を損なうことなく CNF 化しているが、酵素・湿式法および TEMPO 処理法では分子を切断していることが分かった。但し酵素・湿式法の場合は、固体と液体の反応である酵素を用いることから、反応の不均一が生じ、CNF の長さの分布は非常に大きいと推定される。

化学組成との関連について、WJ 法で製造した CNF に特化して記す。CNF の解繊度 (比表面積) と木材・パルプの各物性値の中で一番相関が見られた物性は、KP のヘミセルロース量 (中性糖分析の結果から、グルコースとそれ以外の糖の割合から相対的に算出) であり、ヘミセルロース量が多いほど解繊度が高い。図 III-2.2.1.3.2.4-67 にパルプのヘミセルロース量と CNF の比表面積の相関を示す。なお、ソーダ AQ の場合は、パルプへのダメージが大きく、繊維長が短く、解繊が進んでいるため、ヘミセルロース量への依存は見られず、どの木材由来でも大きな比表面積が得られた。つまり、大きな比表面積の CNF、すなわちよく解繊された CNF を得るためには、パルプ化法が支配的である。

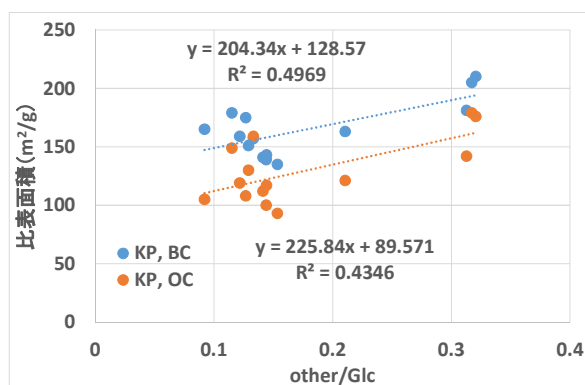


図 III-2.2.1.3.2.4-67 パルプ中のヘミセルロース量と CNF の比表面積の関係

しかし、酵素・湿式法やグラインダー法、TEMPO 処理法で得られた CNF の場合は、化学組成も異なり、したがってその相関は WJ 法の場合とは異なる。つまり、一言で CNF といっても原料・パルプ化法・CNF 化法の違いにより得られる CNF は千差万別であり、それぞれの特徴を理解し、CNF の利用分野によって原料・パルプ化法・CNF 化法を選択する必要があるという、本書の目的に戻り、本書の重要性を強調するものになった。

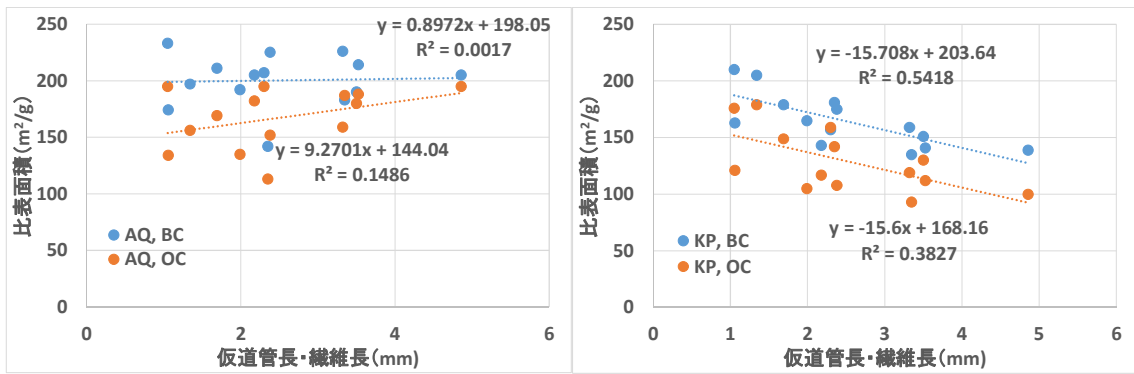
5) -2 結果

5) -2-1 木材・パルプの物性と WJ 法 CNF の物性の関連性

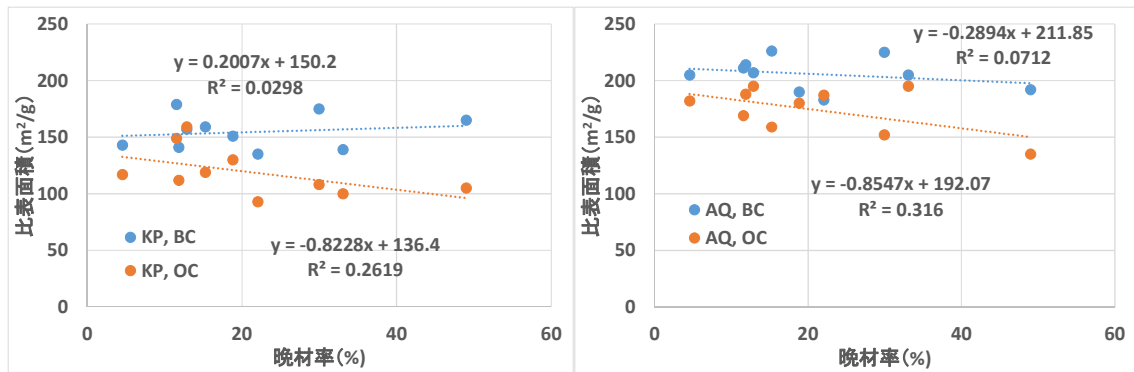
木材の物性・組成およびパルプの物性・組成と CNF の物性（特に比表面積）の相関を明らかにし、どのような木材が CNF 化しやすく、どのようなパルプが CNF 化しやすいかを概ね把握できると考えた。本項では、木材の物性・化学組成およびパルプ化法と CNF 化法それぞれの分析結果の相関を明らかにするとともに、特に木材の物性・化学組成およびパルプ化法と WJ 法で得た CNF の関連性を詳細に考察した。

まず、木材物性と CNF の関連性について考察する。木材の物性と CNF の相関の代表例として、各樹種の仮道管長・繊維長と、各樹種のクラフト蒸解パルプ (KP) およびソーダ AQ 蒸解パルプ (AQ) から斜向衝突法 (OC) およびボール衝突法 (BC) で得た CNF の比表面積の相関を図 III-2.2.1.3.2.4-67、III-2.2.1.3.2.4-68 に示す。KP の場合は、斜向衝突法およびボール衝突法のいずれの場合も木材の仮道管長・繊維長が短いほど、CNF の比表面積が高くなっている。繊維が短いほど、ウォータージェットがセルロースマイクロフィブリル間に浸透しやすいためと思われる。つまり、WJ 法で微細な CNF を効率良く製造するためには、仮道管長・繊維長の短い木材から得たパルプが適している。また、AQ の場合は、仮道管長・繊維長に依存せず、どの木材由来でも大きな比表面積が得られている。これは、AQ では既にパルプ化の段階で繊維が短くなっているため（スギの場合、数平均分子量が KP で 500000、AQ で 180000-380000、パルプ粘度が KP で 8-10、AQ で 4-5）、繊維長の影響が少なかったと考えられる。

その他の木材物性と比表面積の相関を見ていくと、「針葉樹においては晩材率が小さい（細胞壁の厚い部位が少ない）ほど比表面積が高い。」なども小さな相関だが確認できた。相関を図 5)-2 に示す。晩材率が小さいほど、薄壁の細胞を有する早材が多く、解繊し易いことが予想できる。

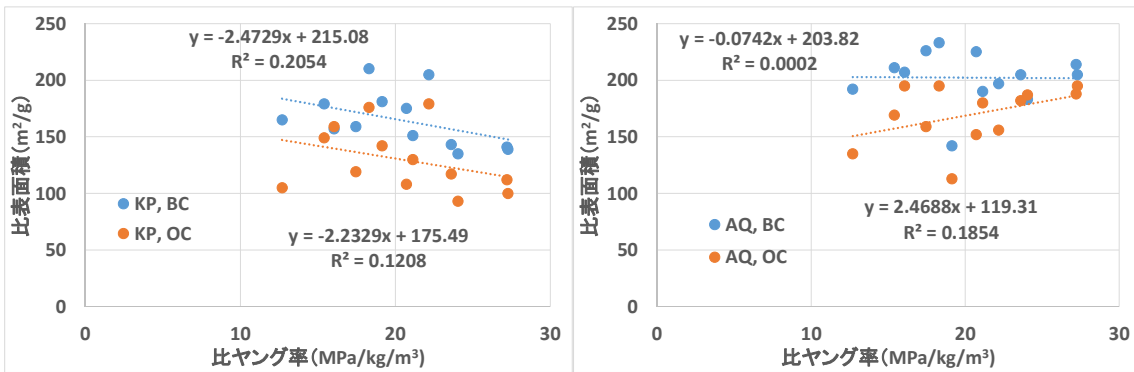


図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-67 各樹種の仮道管長・繊維長と CNF の比表面積の関係

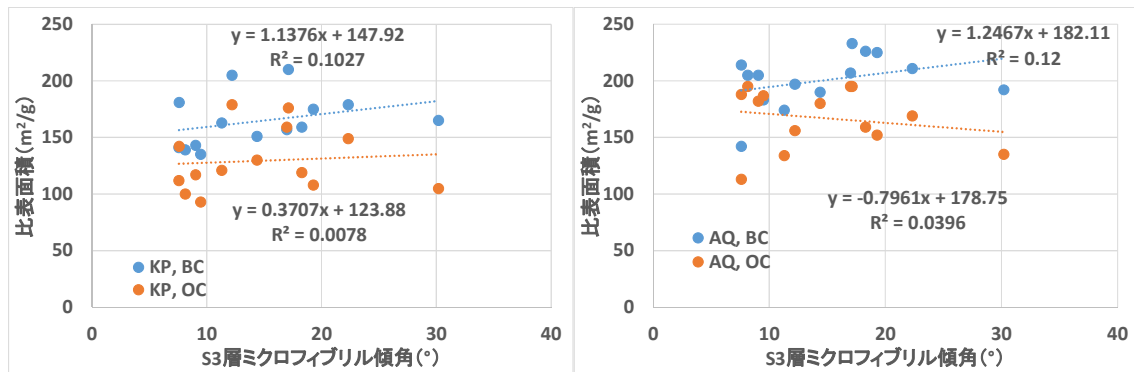


図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-68 各樹種（針葉樹）の晩材率と CNF の比表面積の関係

さらに相関性には乏しく、関係性を明記できるほどではないが、木材の比ヤング率およびマイクロフィブリル傾角と CNF の比表面積の関係性についても検討したため、図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-69 およびⅢ-2.2.1.3.2.4-70 に示す。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-69 各樹種の比ヤング率と CNF の比表面積の関係



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-70 各樹種の S3 層マイクロフィブリル傾角と CNF の比表面積の関係

木材をパルプ化した際の化学組成と CNF の相関の代表例として、各パルプ中のヘミセルロース量と各パルプから斜向衝突法およびボール衝突法で得た CNF の比表面積の相関を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-71 に示す。パルプのヘミセルロース量は、中性糖分析結果より、グルコースとそれ以外の糖の割合から相対的に算出した。KP の場合は、ヘミセルロース量が多いほど、比表面積が高い。これは、セルロースマイクロフィブリル間に非晶質部分であり、水との親和性がより高いと考えられるヘミセルロース層が存在することで、ウォータージェットが浸透しやすくなり、また分子間水素結合が弱いため、比較的容易に分子間水素結合を切断できたためと考えられる。つまり、WJ 法で微細な CNF を効率良く製造するためには、KP 由来の場合にはヘミセルロース量の多い木材から得たパルプが適している。一方、ソーダ AQ 由来の場合は、比較的短い繊維のため、ヘミセルロース量に依存せず、どの木材由来パルプでも大きな比表面積が得られている。

次に原料のパルプ粘度と CNF の比表面積の相関を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-72 に示す。KP 由来の場合は相関係数が小さく、ソーダ AQ の場合は相関係数が比較的大きいことが分かる。これらのことから、一定以上のパルプ粘度の場合は、解繊性はパルプ粘度以外の要因が支配的と考えられ（例えば、上述のヘミセルロース量）、ある一定以下のパルプ粘度の場合は、パルプ粘度が小さいほど解繊しやすいことを示している。

次に原料パルプの結晶化度と CNF の比表面積の相関を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-73 に示す。KP 由来の場合は相関係数が比較的大きく、ソーダ AQ の場合は相関係数が小さいことが分かる。これらのことから、KP のように比較的長い繊維を有している場合は、結晶部分が多く、規則的にマイクロフィブリルが並んでいる方がウォータージェットは浸透しやすくなり、解繊しやすいと考えられる。一方、ソーダ AQ の場合は、比較的短い繊維のため、結晶部分の割合に関係なく、どの木材由来パルプでも大きな比表面積が得られている。

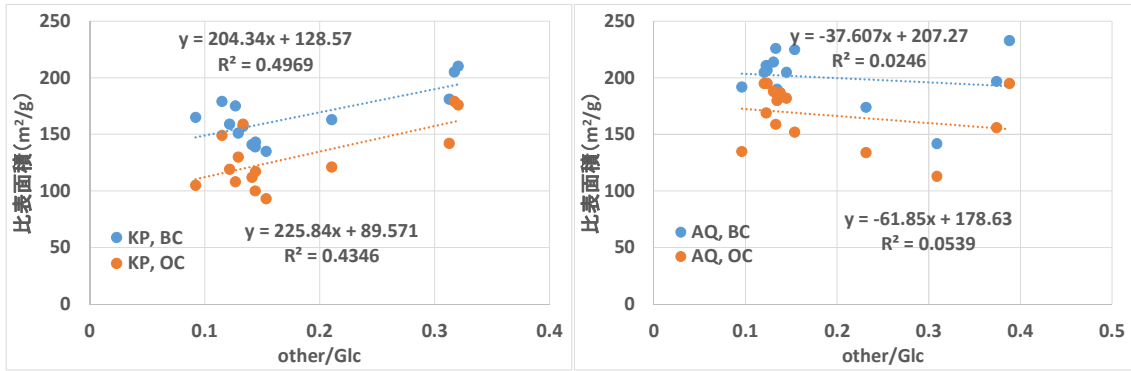


図 III-2.2.1.3.2.4-71 パルプ中のヘミセルロース量と CNF の比表面積の関係

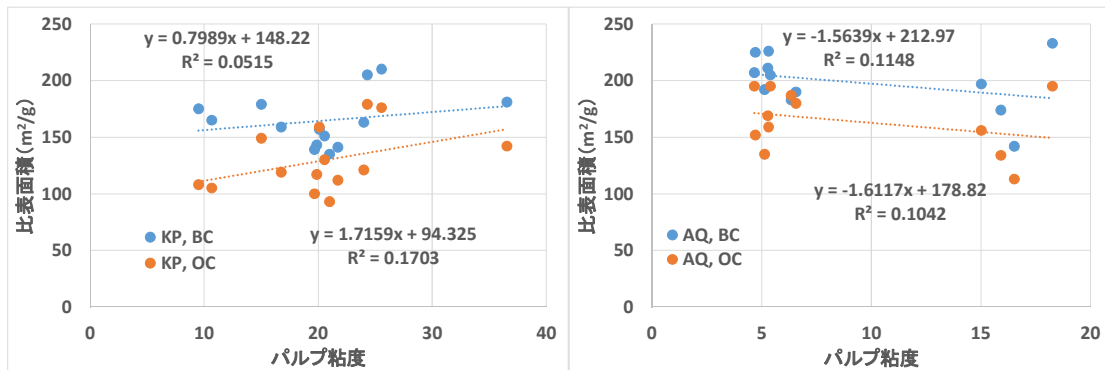


図 III-2.2.1.3.2.4-72 原料のパルプ粘度と CNF の比表面積の関係

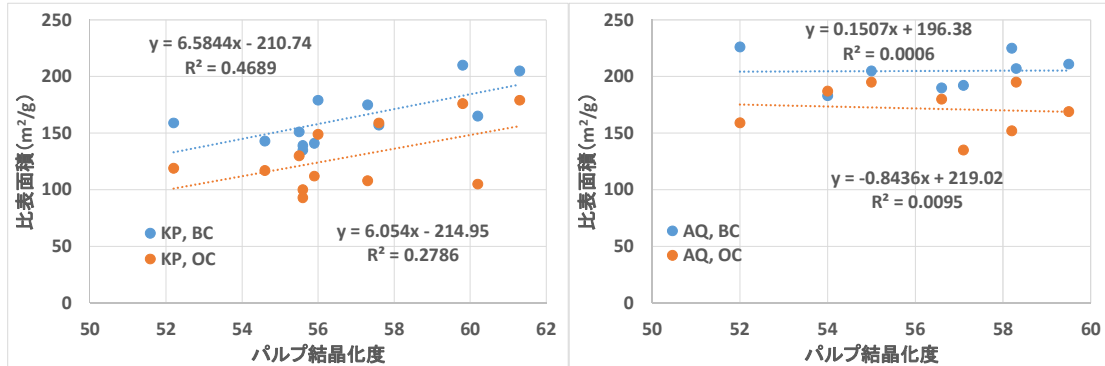


図 III-2.2.1.3.2.4-73 原料のパルプの結晶化度と CNF の比表面積の関係

木材の物性・組成と CNF の比表面積の相関を見てきたが、いずれも相関係数は 0.6 以下であった。従って、ここで、記載した相関は、あくまでも「その傾向がある」レベルとして認識できる。その理由として、本プロジェクトで用いた木質系バイオマスは、スギ、コウヨウザン、カラマツ、トドマツ、シラカンバ、ユーカリ、タケと樹種が違うだけではなく、針葉樹、広葉樹、単子葉植物と分類までも異なるため、その構造の違いは複雑であり、一つの物性だけを考慮した数値で評価することは困難だったためと思われる。そのため、スギに絞って評価すれば、いずれも傾向はそのままで相関係数は向上する。

5) -2-2 木材物性とパルプの関連性

本プロジェクトで採用した CNF 化法において、木粉グラインダー法 CNF 以外はパルプ化の後 CNF 化を行う。そこで、木材の物性とパルプ物性の相関を調べ、図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-74、Ⅲ-2.2.1.3.2.4-75 に示す。パルプの指標とされるパルプ粘度に注目し、パルプ粘度と相関が高い木材の物性を比較した。KP の場合は、マイクロフィブリルが軸方向に配向している（マイクロフィブリル傾角が小さい）と、パルプ粘度が高くなった（相関係数：スギ：0.62、スギ以外：0.77）。これは、マイクロフィブリルが軸方向に添って配列していると、繊維がほぐれやすいという解釈ができる。また、KP のパルプ粘度は細胞壁厚（早材）に正比例し、その相関はかなり高かった（スギ：0.81、スギ以外：0.81）。ソーダ AQ パルプの場合は、パルプ粘度とマイクロフィブリル傾角の相関は KP の場合よりも低く（スギ：0.13、0.46）、ほとんど相関があるとは言えなかった。同様にパルプ粘度と細胞壁厚（早材）についても相関は認められなかった。つまり、「4.3.7.分子量」では、KP の方が高分子量、ソーダ AQ パルプは低分子量であることがわかっている。これは、KP の場合はパルプ繊維がソーダ AQ パルプほど短繊維化していないため、マイクロフィブリル傾角や壁厚のような木材組織構造の影響が大きく関与することが判明した。一方、ソーダ AQ パルプでは、木材の組織がパルプ化において破壊されているため、その影響が少なくなっていることが示唆された。

その他に KP において互いの相関が高かったのは、パルプの重さ平均繊維長と木材のヤング率（スギ：0.65、スギ以外：0.78）、パルプの 5%熱重量減少温度と木材の比ヤング率（スギ：0.58、スギ以外 0.78）であった。また、ソーダ AQ パルプにおいては、パルプ粘度と木材の比ヤング率に相関が認められた（図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-75）。このように、パルプの物性が細胞壁厚やマイクロフィブリル傾角など木材の物性に多く依存することを確認した。

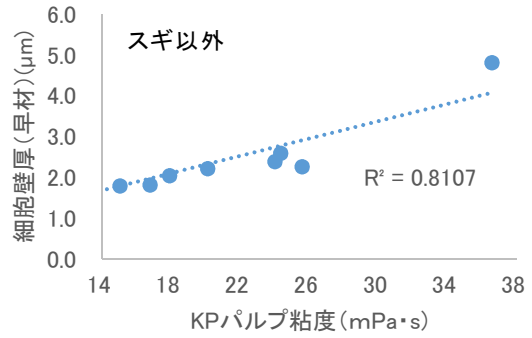
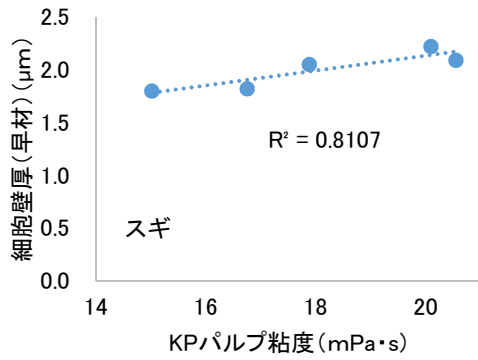
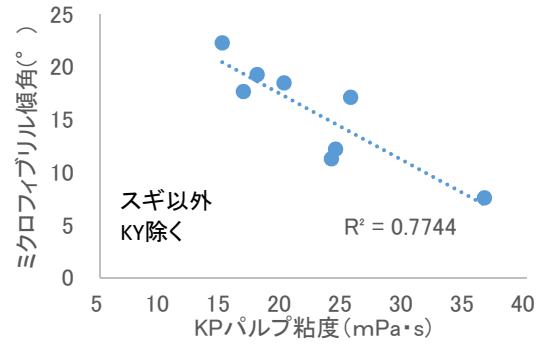
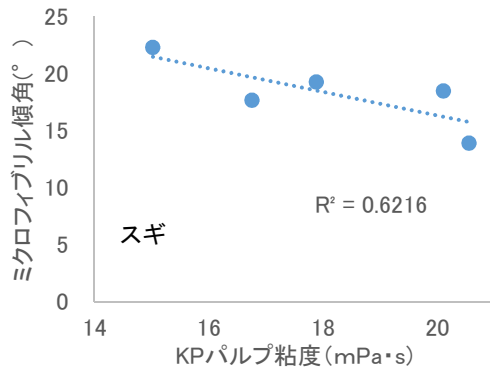
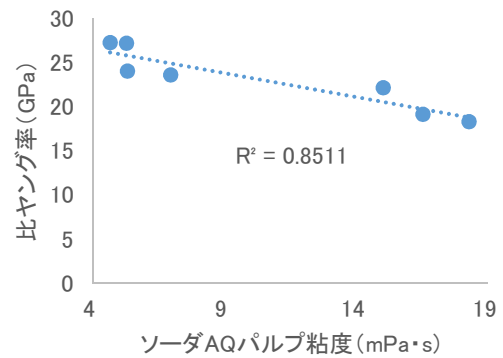
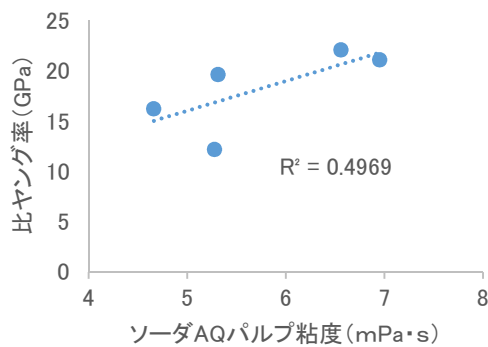
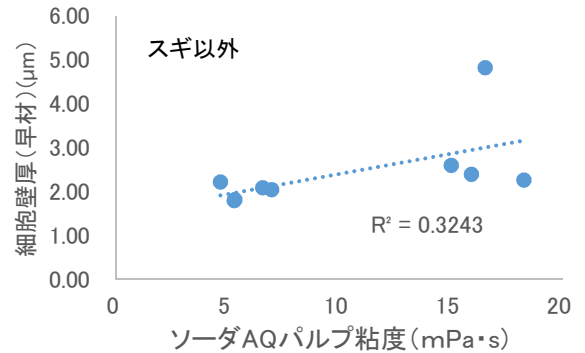
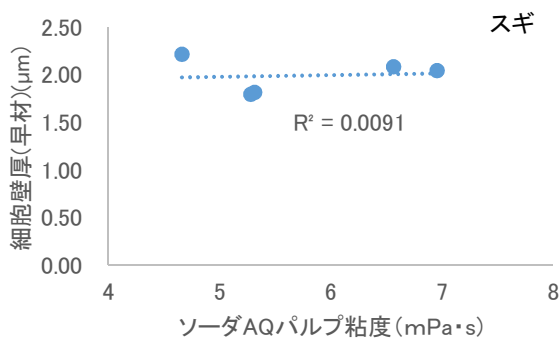
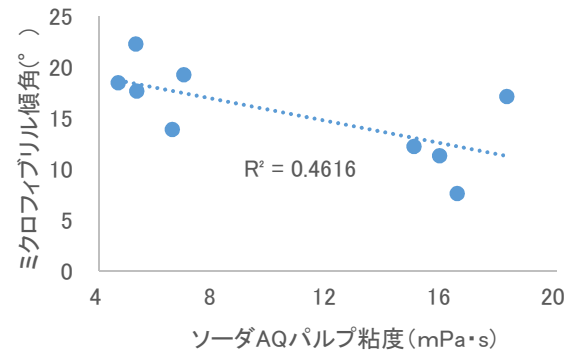
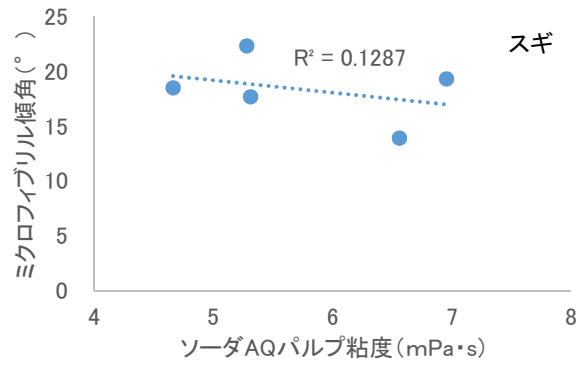


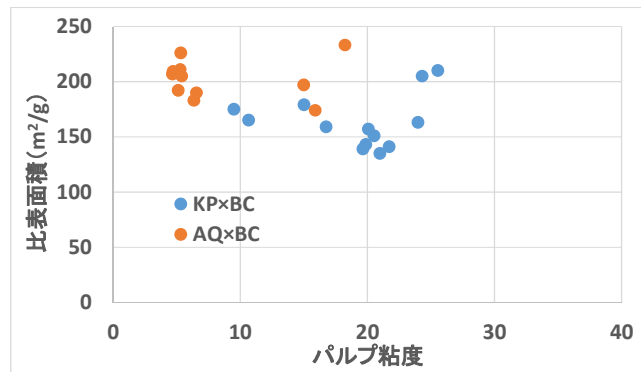
図 III-2.2.1.3.2.4-74 スギ 3 品種とスギ以外の針葉樹、広葉樹、タケの KP パルプの物性と木材物性との相関の一例。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-75 スギ3品種とスギ以外の針葉樹、広葉樹、タケのソーダAQの物性と木材物性との相関の一例。

5) -2-3 パルプ化法とCNFの関連性

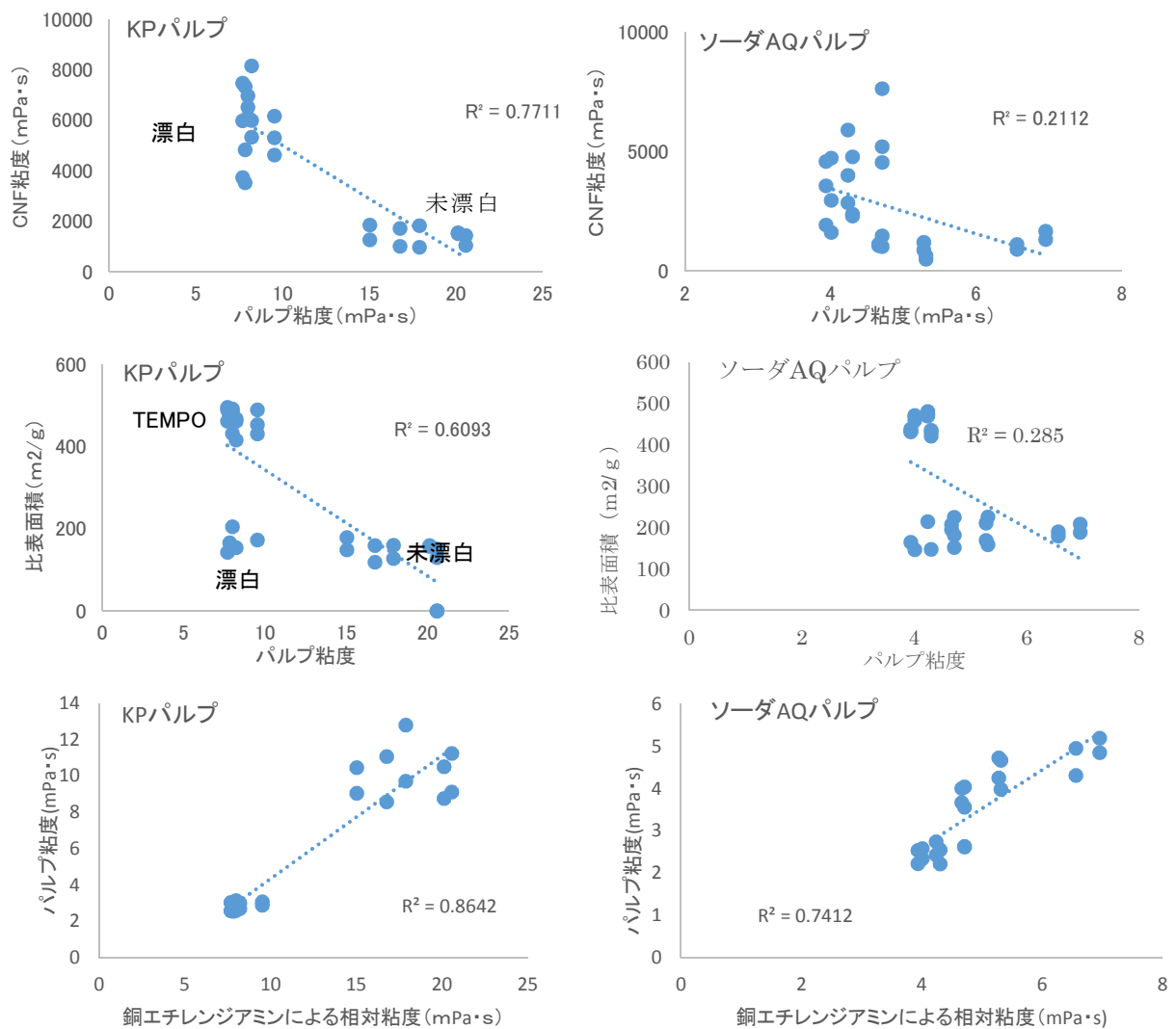
次にパルプ化法とCNFの関連性について考察する。CNF化後のパルプ粘度（相対粘度）と比表面積の関係を図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-76に示す。上述している通り、KP由来CNFと比較してソーダAQ由来CNFは全体的に比表面積が高く、樹種の差が小さい。そして、ソーダAQ由来CNFの方がKP由来CNFよりパルプ粘度が低いことが明確に分かる。これは、AQの製造工程でセルロースが大きなダメージを受け、繊維が切断され、全体的に短繊維化したことで、比較的容易にCNF化できたためと考えられる。また、短繊維化したことで、ウォータージェットの浸透性は改善されるため、ヘミセルロース量への依存性が減少したと考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-76 原料のパルプ粘度と CNF の比表面積の関係

東京大学にて製造された特殊パルプである、茨城スギ成熟材過蒸解 BKP およびユーカリ前加水分解 BKP およびユーカリ後加水分解 BKP については、詳細な化学分析が終了していないため、ここでは記載できていない。茨城スギ成熟材については、UBKP、BKP、過蒸解 BKP、ソーダ AQ の 4 種類のパルプがあり、ユーカリについても BKP、前加水分解 BKP、後加水分解 KP、ソーダ AQ の 4 種類のパルプがあるため、分析結果と比表面積の相関を見ることで、より詳細なパルプ化法と CNF の関係性が見えてくると思われる。

KP 由来とソーダ AQ 由来を分けて、パルプ粘度と CNF 粘度、CNF 比表面積、CNF 相対粘度の関係性を全 CNF (WJ 法、酵素・湿式法、TEMPO 処理法) についてプロットしたものが図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-77 である。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-77 KP由来とソーダAQ由来の各パルプ粘度と全CNFのCNF粘度、比表面積、相対粘度の関連

パルプ粘度と銅エチレンジアミンにより測定したCNF相対粘度は正比例した。パルプ粘度が高い、すなわちより繊維長の長いパルプを用いるとより長めのCNFが生産されると推定できる。また、パルプ粘度とCNF比表面積は反比例し、漂白繊維長長いパルプを用いるとCNFのほぐれ方が進まず、比表面積が低くなると推定できる。パルプ粘度はKP>ソーダAQであるため、それぞれから得られるCNFの物性との相関は微妙に異なる。また、TEMPO処理とそれ以外、あるいは漂白/未漂白でも異なる。しかし、CNFの長さやほぐれ方は、パルプ化法が支配的であると考えられた。

スギについて、パルプの重量平均分子量とパルプ粘度の相関を取った(図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-78)。ソーダAQパルプ由来の方は4.3.7に述べられているように分子量の減少と分散が大きいことから、あまり相関は見られないが、KP由来の場合は相関性があるように見受けられた。大量のサンプルについて分子量を求めることが困難であったため、銅エチレンジアミン法によりCNFの粘度を測定し(表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-

18)、これを分子量に替えることを試みた。KP 由来の WJ 法の相対粘度はほとんどの樹種において大きく、スギにおいて KP の値より若干減少するのみであることから、WJ 法においては分子量の減少はほとんどないと考えられる。特に斜向衝突で顕著であった。一方で同じ KP 由来であっても酵素・湿式法および TEMPO 処理法では、相対粘度の値はソーダ AQ パルプで得られた値と同じ程度に減少することから、この方法では分子量の減少が生じると考えられる。換言すれば、ソーダ AQ パルプ由来では、CNF 製法の差があまり出ない、ということも言えると思われる。その中でも酵素・湿式法が最も小さい値を示すが、酵素・湿式法では、CNF の長さの分布は非常に大きいと推定される。これらの長さの傾向は、CNF の幅の数値と関連して、増粘性等 CNF 利用評価で見られた様々の相関に関与すると考えられる。

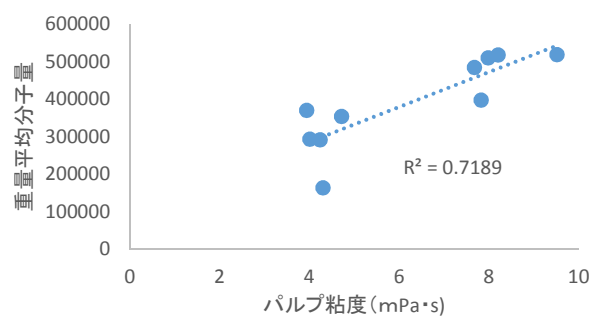


図 III-2.2.1.3.2.4-78 スギパルプの重量平均分子量とパルプ粘度の関係

パルプ粘度 4 付近はソーダ AQ パルプ、8-10 はクラフト蒸解パルプの分子量である。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-18 各製法による CNF の銅エチレンジアミンによる相対粘度

サンプル ID	相対粘度 (mPa ・ s)	サンプル ID	相対粘度 (mPa ・ s)	サンプル ID	相対粘度 (mPa ・ s)
茨城スギ成熟- UBKP-OC	11.25	コウヨウザン未成熟- UBKP-OC	10.19	シラカンバ成熟- BKP-OC	10.29
茨城スギ成熟- UBKP-BC	9.13	コウヨウザン未成熟- UBKP-BC	8.31	シラカンバ成熟- BKP-BC	7.86
茨城スギ成熟- BKP-En	2.70	コウヨウザン未成熟- BKP-OC	7.46	シラカンバ成熟- BKP-En	5.62
茨城スギ成熟- BKP-TEMPO	3.02	コウヨウザン未成熟- BKP-BC	5.92	シラカンバ成熟- BKP-TEMPO3pass	4.06
茨城スギ成熟- UBAQ-OC	4.95	コウヨウザン未成熟- BKP-En	5.43	シラカンバ成熟- BAQ-OC	8.54
茨城スギ成熟- UBAQ-BC	4.31	コウヨウザン未成熟- BKP-TEMPO	3.02	シラカンバ成熟- BAQ-BC	6.54
茨城スギ成熟- BAQ-En	2.22	コウヨウザン未成熟- UBAQ-OC	4.64	シラカンバ成熟- BAQ-En	3.35
茨城スギ成熟- BAQ-TEMPO	2.55	コウヨウザン未成熟- UBAQ-BC	4.24	シラカンバ成熟- BAQ-TEMPO3pass	4.37
茨城スギ未成熟- UBKP-OC	10.53	コウヨウザン未成熟- BAQ-OC	4.25	シラカンバ未成熟- BKP-OC	10.49
茨城スギ未成熟- UBKP-BC	8.77	コウヨウザン未成熟- BAQ-BC	3.79	シラカンバ未成熟- BKP-BC	7.84
茨城スギ未成熟- BKP-En	2.61	コウヨウザン未成熟- BAQ-En	2.63	シラカンバ未成熟- BKP-En	5.67
茨城スギ未成熟- BKP-TEMPO	3.16	コウヨウザン未成熟- BAQ-TEMPO	2.64	シラカンバ未成熟- BKP-TEMPO	3.82
茨城スギ未成熟- UBAQ-OC	4.01	カラマツ成熟-BKP- OC	12.88	シラカンバ未成熟- BAQ-OC	8.82
茨城スギ未成熟- UBAQ-BC	3.67	カラマツ成熟-BKP- BC	8.64	シラカンバ未成熟- BAQ-BC	6.53
茨城スギ未成熟- BAQ-En	2.22	カラマツ成熟-BKP- En	欠品	シラカンバ未成熟- BAQ-En	3.93
茨城スギ未成熟- BAQ-TEMPO	2.54	カラマツ成熟-BKP- TEMPO	3.33	シラカンバ未成熟- BAQ-TEMPO3pass	4.05
富山スギ成熟- UBKP-OC	11.09	カラマツ成熟-BAQ- OC	4.36	ユーカリ未成熟- BKP-OC	11.32

富山スギ成熟- UBKP-BC	8.59	カラマツ成熟-BAQ- BC	4.04	ユーカリ未成熟- BKP-BC	8.50
富山スギ成熟- BKP-En	2.59	カラマツ成熟-BAQ- En	2.85	ユーカリ未成熟- BKP-En	5.03
富山スギ成熟- BKP-TEMPO	3.05	カラマツ成熟-BAQ- TEMPO	2.78	ユーカリ未成熟- BKP-TEMPO	3.68
富山スギ成熟- UBAQ-OC	4.67	カラマツ未成熟- BKP-OC	13.91	ユーカリ未成熟- BAQ-OC	8.63
富山スギ成熟- UBAQ-BC	3.99	カラマツ未成熟- BKP-BC	8.72	ユーカリ未成熟- BAQ-BC	6.71
富山スギ成熟- BAQ-En	2.35	カラマツ未成熟- BKP-En	3.83	ユーカリ未成熟- BAQ-En	3.44
富山スギ成熟- BAQ-TEMPO	2.59	カラマツ未成熟- BKP-TEMPO	3.58	ユーカリ未成熟- BAQ-TEMPO	3.60
富山スギ未成熟- UBKP-OC	10.47	カラマツ未成熟- BAQ-OC	4.87	タケ-BKP-OC	16.56
富山スギ未成熟- UBKP-BC	9.07	カラマツ未成熟- BAQ-BC	4.52	タケ-BKP-BC	10.00
富山スギ未成熟- BKP-En	2.86	カラマツ未成熟- BAQ-En	2.88	タケ-BKP-En	4.96
富山スギ未成熟- BKP-TEMPO3pass	2.55	カラマツ未成熟- BAQ-TEMPO	2.44	タケ-BKP-TEMPO	3.61
富山スギ未成熟- UBAQ-OC	4.73	トドマツ成熟-BKP- OC	9.57	タケ-BAQ-OC	10.62
富山スギ未成熟- UBAQ-BC	4.25	トドマツ成熟-BKP- BC	7.61	タケ-BAQ-BC	7.42
富山スギ未成熟- BAQ-En	2.43	トドマツ成熟-BKP- En	3.24	タケ-BAQ-En	3.90
富山スギ未成熟- BAQ-TEMPO	2.74	トドマツ成熟-BKP- TEMPO1pass	2.80	タケ-BAQ-TEMPO	3.28
熊本スギ成熟- UBKP-OC	12.81	トドマツ成熟-BAQ- OC	4.03		
熊本スギ成熟- UBKP-BC	9.72	トドマツ成熟-BAQ- BC	3.78		
熊本スギ成熟- BKP-En	2.90	トドマツ成熟-BAQ- En	2.57		
熊本スギ成熟- BKP-TEMPO	3.08	トドマツ成熟-BAQ- TEMPO	2.87		

熊本スギ成熟- BKP-OC	10.17	トドマツ未成熟- BKP-OC	9.74
熊本スギ成熟- BKP-BC	7.28	トドマツ未成熟- BKP-BC	7.91
熊本スギ成熟- UBAQ-OC	5.20	トドマツ未成熟- BKP-En	3.46
熊本スギ成熟- UBAQ-BC	4.86	トドマツ未成熟- BKP-TEMPO	3.38
熊本スギ成熟- BAQ-En	2.62	トドマツ未成熟- BAQ-OC	3.77
熊本スギ成熟- BAQ-TEMPO	2.64	トドマツ未成熟- BAQ-BC	3.50
熊本スギ成熟- BAQ-OC	4.04	トドマツ未成熟- BAQ-En	3.28
熊本スギ成熟- BAQ-BC	3.56	トドマツ未成熟- BAQ-TEMPO	2.56

BKP：漂白クラフト蒸解パルプ、UBKP：未漂白クラフト蒸解パルプ、BAQ：漂白ソーダ AQ 蒸解パルプ、UBAQ：未漂白ソーダ AQ 蒸解パルプ、OC：斜向衝突法 10 パス CNF、BC：ボール衝突法 10 パス CNF、En：酵素・湿式法 CNF、TEMPO：TEMPO 処理 CNF、パス回数の記載なしは 5 パス

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

6) 各 CNF の LCA 評価および経済性評価、エネルギー収支評価

6) -1 各 CNF の LCA 評価および経済性評価、エネルギー収支評価の背景と目的

各種樹種（産地の異なるスギ、コウヨウザン、トドマツ、カラマツ、シラカンバ、ユーカリ、タケ）およびこれら樹種を原料としたクラフト蒸解パルプ、ソーダ AQ 蒸解パルプを用い製造した CNF および CNF 利用製品の LCA 評価ならびに経済性評価を行った。

LCA 評価は、CNF 製造にて、WJ 法 CNF と木粉グラインダー法 CNF、CNF 利用製品にて、天然ゴム複合化材料とエアフィルターにて、CO₂ 排出量の評価を実施した。また、経済性評価は、CNF 製造にて、WJ 法 CNF と木粉グラインダー法 CNF、CNF 利用製品にて、天然ゴム複合化材料と増粘剤およびインクにて、製造コストの評価を実施した。CNF 製造においては、原料の特性が CO₂ 排出量や製造コストに及ぼす影響を検証した。CNF 製品においては、製品製造だけでなく利用や発現する機能面まで含め、CO₂ 排出量および製造コストの検証を行った。

6) -2 CNF 製造における LCA 評価

6) -2-1 CNF 材料（WJ 法）

WJ 法では、解繊チャンバー（衝突法）とパルプ種類の製造条件の違いで CO₂ 排出量を評価した。衝突法は、斜向衝突法とボール衝突法（2.2.1.3.2 研究開発成果 3）各パルプからの CNF 製造及び特性解析 3）-1 各パルプからの製造 WJ 法を参照）、パルプ種類は、クラフト蒸解パルプとソーダ AQ 蒸解パルプ（2.2.1.3.2 研究開発成果 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 2）-1 特性を明らかにした木質バイオマスからのパルプ製造 クラフト蒸解法、2)-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 ソーダ AQ 蒸解法を参照）で製造した CNF で評価を行った。本プロジェクトで用いた WJ 法 CNF は、これら製造条件にて、WJ で 10 回繰り返し解繊したものとなる。図 III-2.2.1.3.2.4-79 には、CO₂ 排出量の評価工程を示す。

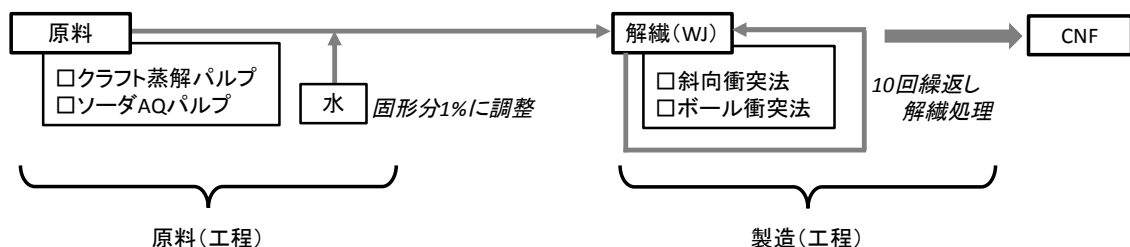


図 III-2.2.1.3.2.4-79 WJ 法の評価工程

衝突法やパルプ種類の違いで、10 回繰り返し処理して得られる CNF は比表面積が異なる。また、パルプ原料樹種においても、比表面積に差が生じる（2.2.1.3.2 研究開発成果 3）各パルプからの CNF 製造及び特性解析 3）-1 各パルプからの製造 WJ 法を参照）。本プロジェクトでは、原料の特性や製造条件の違いを明らかにする必要がある。

るため、CO₂排出量の評価は、比表面積を統一し実施した。各パルプ原料と CNF の比表面積の結果をもとに、便宜上 150 m²/g とした。

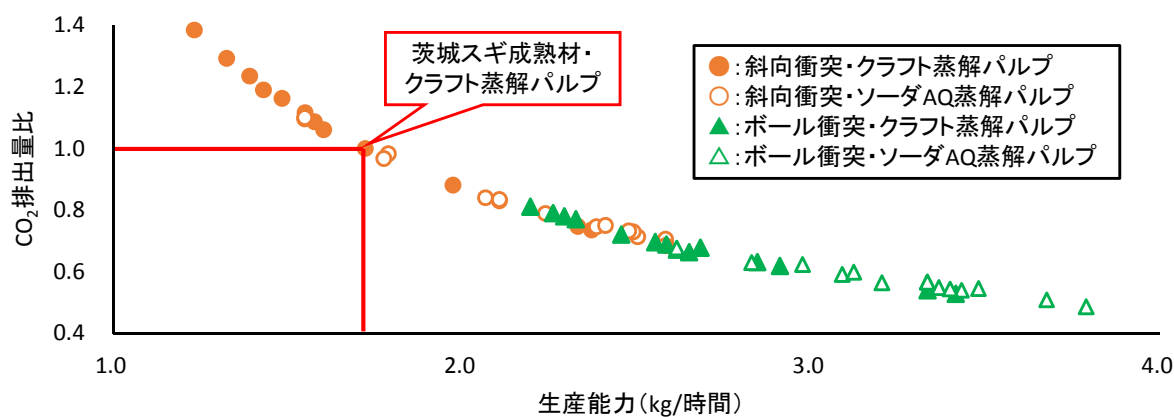
WJ 法の CO₂ 排出量は、原料となるパルプ製造時における CO₂ 排出量と、パルプから比表面積 150 m²/g の CNF 製造に使用した消費電力から求めた CO₂ 排出量の合計から算出した。なお、CNF 製造時のパルプ濃度は 5 wt% とした。比表面積 150 m²/g の CNF の消費電力は、解繊前のパルプの消費電力を 0 とし、パルプの比表面積と 10 回繰り返し処理した CNF の比表面積実測値と消費電力を直線で結び、比表面積 150 m²/g における消費電力を計算にて求めた。原料パルプおよび消費電力からの CO₂ 換算は、国立研究開発法人産業技術総合研究所、一般社団法人産業環境管理協会が提供しているインベントリデータベースリを使用した。

CO₂ 排出量は、茨城スギ成熟材クラフト蒸解パルプを原料とし、斜向衝突で解繊した CNF の CO₂ 排出量を基準（「1」）とし、基準に対する比率で比較を行った。以降、この比較値を CO₂ 排出量比と表記する。CO₂ 排出量比が高いほど、CO₂ 排出量が多いことを表す。スギは国内で大量に調達できる原料であるが、産地によって原料特性が異なる。本プロジェクトでは、産地の異なる 3 種のスギを原料として用いており、茨城スギはこれらの中で平均的特性を有している（2.2.1.3.2 研究開発成果 1）木質バイオマスの特性解析を参照）。クラフト蒸解パルプは、国内で最も多く流通しているパルプである。また、斜向衝突は、スギノマシンが市販しているチャンパー（WJ でパルプ同士を衝突させ解繊する部分）を用いている。すなわち、茨城スギ成熟材クラフト蒸解パルプ、斜向衝突の CNF は、原料調達面や設備の汎用面で標準的な製造条件であるため、基準とした。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-80 には、各製造条件における CO₂ 排出量比と生産能力の関係を示す。グラフ中の同一色の各点は、パルプ原料樹種が異なっている。この図では、製造条件の違いにおける生産能力と CO₂ 排出量比の全体的な傾向を評価しており、パルプ原料樹種ごとの CO₂ 排出量比は、表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-19 で示した。生産能力が高くなるほど、CO₂ 排出量比は低下する。パルプ種類では、クラフト蒸解パルプよりソーダ AQ 蒸解パルプのほうが、衝突法では、斜向衝突よりボール衝突のほうが、CO₂ 排出量比が少ない結果となった。また、CO₂ 排出量比低下においては、パルプ種類より、衝突法の効果が高い。衝突法では、ボール衝突法は斜向衝突法に比べ、せん断力などが高く解繊が進みやすいため、生産性が向上し（2.2.1.3.2 研究開発成果 3）各パルプからの CNF 製造及び特性解析 3）-1 各パルプからの製造 WJ 法を参照）、CO₂ 排出量比が低下したと考えられる。また、パルプ種類では、クラフト蒸解パルプに比べソーダ AQ 蒸解パルプは繊維長が短いことで、セルロースマイクロフィブリル間に水が浸透しやすくなり、解繊性が向上し（2.2.1.3.2 研究開発成果 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 2）-10 パルプ物性分析 形態を参照）、CO₂ 排出量比低下につながったと考えられる。製造条件により、CO₂ 排出量比は最大約 4 倍の差が認められた。したがって、WJ 法における CNF 製造では、製造条件が CO₂ 排出量比に大きく影響することが確認された。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-19 には、各製造条件におけるパルプ原料樹種別の CO₂ 排出量比一覧を示す。衝突方法、パルプ種類の製造条件は CO₂ 排出量比に影響を及ぼす。パルプ

原料樹種と CO₂ 排出量比の関係は、製造条件により異なる。ただし、シラカンバは、すべての製造条件において、CO₂ 排出量比が低い結果となった。WJ 法において CO₂ 排出量比が低下するパルプ樹種（特性）を検討する場合は、製造条件ごとに評価する必要がある。製造条件、パルプ原料樹種全体でみると、シラカンバ未成熟材ソーダ AQ 蒸解パルプをボール衝突で解繊した CNF が最も CO₂ 排出量比が低い結果であった。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-80 CNF 生産能力と CO₂ 排出量比

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-19 各製造条件における CO₂ 排出量比

		CO ₂ 排出量比			
		斜向衝突		ボール衝突	
		クラフト蒸解 パルプ	ソーダ AQ 蒸解 パルプ	クラフト蒸解 パルプ	ソーダ AQ 蒸解 パルプ
茨城スギ	成熟材	1.00	0.75	0.72	0.59
	未成熟材	0.83	0.69	0.70	0.55
富山スギ	成熟材	1.09	0.83	0.69	0.51
	未成熟材	0.88	0.79	0.62	0.54
熊本スギ		1.19	0.71	0.63	0.54
コウヨウザン		1.23	0.98	0.68	0.60
トドマツ	成熟材	1.16	0.73	0.78	0.55
	未成熟材	1.12	0.75	0.77	0.57
カラマツ	成熟材	1.29	0.71	0.79	0.57
	未成熟材	1.38	0.73	0.81	0.62
シラカンバ	成熟材	0.74	0.84	0.54	0.56
	未成熟材	0.75	0.68	0.53	0.49
ユーカリ		1.06	0.97	0.66	0.63
タケ		1.10	1.10	0.67	0.68

各製造条件（パルプ種類、衝突方法）では、パルプの原料樹種による CO₂ 排出量比の差は認められたが、製造条件により CO₂ 排出量比の変動幅は異なる。表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-20 には、各製造条件における CO₂ 排出量比の最大値と最小値を示す。斜向衝突は、パルプ原料樹種の違いによる差が大きく、ボール衝突は少ない結果となった。したがって、CO₂ 排出量比において、斜向衝突は、パルプ原料樹種の差による影響を大きく受け、ボール衝突は、受けにくい製造条件であると考えられる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-20 各製造条件における CO₂ 排出量比の最大値と最小値

		斜向衝突				ボール衝突			
		クラフト蒸解 パルプ		ソーダ AQ 蒸解 パルプ		クラフト蒸解 パルプ		ソーダ AQ 蒸解 パルプ	
CO ₂ 排出量比	最大値	1.38	カラマツ 未成熟	1.10	タケ	0.81	カラマツ 未成熟	0.68	タケ
	最小値	0.74	シラカンバ 成熟	0.68	シラカンバ 未成熟	0.53	シラカンバ 未成熟	0.49	シラカンバ 未成熟
	差	0.64		0.42		0.28		0.19	

CO₂ 排出量比の低下を検討するためには、工程別の CO₂ 排出量比を把握する必要がある

ある。WJ法のCNF製造におけるCO₂排出量の評価工程は、使用原料（パルプ）とWJによる製造工程である。使用原料のCO₂排出量比とWJの消費エネルギーから求めた製造工程におけるCO₂排出量比の割合を比較した。

基準とした茨城スギ成熟材クラフト蒸解パルプ・斜向衝突では、原料（パルプ）のCO₂排出量割合6.6%に対し、製造工程のCO₂排出量割合は、93.4%であった。この比率は、パルプ原料樹種や製造方法による差は認められたが、すべての製造条件、パルプ原料樹種において、80%以上が製造工程からのCO₂排出量比となっている（表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-21）。したがって、WJ法CNFでCO₂排出量比を低下させるためには、使用原料より、製造工程の消費エネルギー削減が重要となる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-21 WJ法における工程別CO₂排出量割合

		斜向衝突				ボール衝突			
		クラフト蒸解 パルプ		ソーダAQ蒸解 パルプ		クラフト蒸解 パルプ		ソーダAQ蒸解 パルプ	
		原料	製造	原料	製造	原料	製造	原料	製造
茨城スギ	成熟材	6.6%	93.4%	9.5%	90.5%	9.2%	90.8%	12.0%	88.0%
	未成熟材	8.0%	92.0%	10.3%	89.7%	9.5%	90.5%	13.0%	87.0%
富山スギ	成熟材	6.1%	93.9%	8.5%	91.5%	9.7%	90.3%	14.0%	86.0%
	未成熟材	7.5%	92.5%	9.0%	91.0%	10.7%	89.3%	13.2%	86.8%
熊本スギ		5.6%	94.4%	10.0%	90.0%	10.5%	89.5%	13.1%	86.9%
コウヨウザン		6.4%	93.6%	8.5%	91.5%	11.6%	88.4%	13.9%	86.1%
トドマツ	成熟材	6.8%	93.2%	11.4%	88.6%	10.1%	89.9%	15.3%	84.7%
	未成熟材	7.1%	92.9%	11.1%	88.9%	10.2%	89.8%	14.7%	85.3%
カラマツ	成熟材	6.1%	93.9%	11.8%	88.2%	10.0%	90.0%	14.7%	85.3%
	未成熟材	5.7%	94.3%	11.4%	88.6%	9.7%	90.3%	13.4%	86.6%
シラカンバ	成熟材	7.8%	92.2%	7.4%	92.6%	10.6%	89.4%	11.0%	89.0%
	未成熟材	7.7%	92.3%	9.0%	91.0%	10.8%	89.2%	12.7%	87.3%
ユーカリ		5.4%	94.6%	6.4%	93.6%	8.6%	91.4%	9.8%	90.2%
タケ		5.2%	94.8%	5.6%	94.4%	8.5%	91.5%	9.1%	90.9%

パルプ原料樹種によりパルプの物理的、化学的特性は異なる（2.2.1.3.2 研究開発成果 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および基礎特性解析を参照）。パルプ原料樹種の違いは、パルプ特性の差であることから、各衝突法にて、パルプの各特性値がCO₂排出量比に及ぼす影響を検証した。

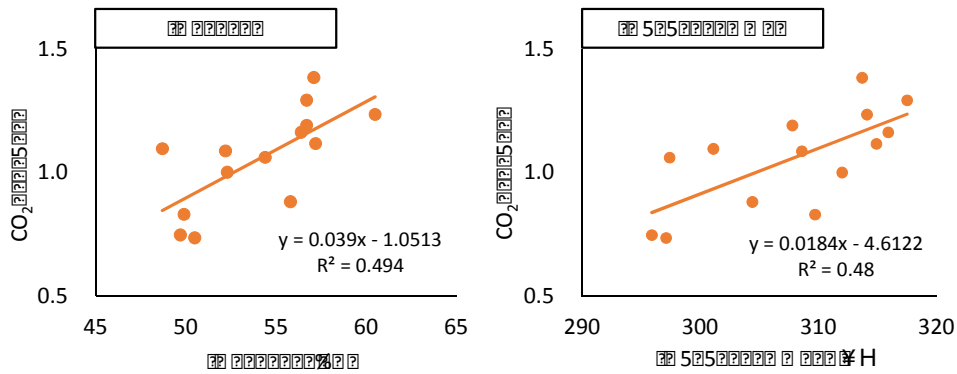
斜向衝突は、パルプ原料樹種によるCO₂排出量比の差が最も大きいため（前出表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-20）、パルプ特性がCO₂排出量比に大きく影響すると考えられる。表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-22には、斜向衝突におけるCNF製造時のCO₂排出量比とパルプ特性の相関および傾向を示す。相関は、各パルプ特性値とCO₂排出量比の回帰式から求めた決

定係数で評価した。いくつかのパルプ特性において、CO₂排出量比との傾向は認められたが、高い相関は確認できなかった。しかしながら、パルプ原料樹種により、CO₂排出量比に違いが生じていることから、一つの特性だけではなく、いくつかの特性が融合して影響する可能性が予想される。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-22 斜向衝突 CNF 製造時の CO₂ 排出量比とパルプ特性値の関係

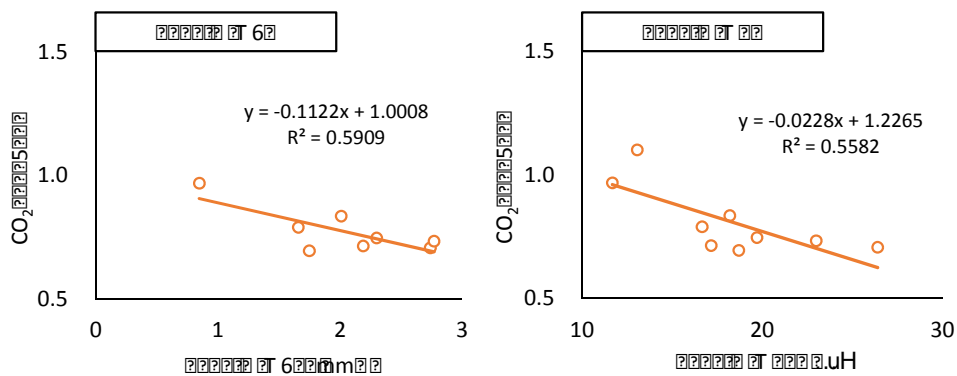
パルプ種類	パルプ特性値	決定係数 (R ²)	傾向
クラフト蒸解パ ルプ	比表面積	0.21	比面積⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	粘度	0.05	なし
	平均繊維長	0.21	繊維長⇒短・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	平均繊維幅	0.10	なし
	結晶化度	0.50	結晶化度⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	熱重量変化温度	0.48	熱重量変化温度⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	中性糖構成比	0.15	なし
カッパー価	0.40	カッパー価⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下	
ソーダ AQ 蒸解パ ルプ	比表面積	0.35	比面積⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	粘度	0.18	なし
	平均繊維長	0.59	繊維長⇒長・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	平均繊維幅	0.56	繊維幅⇒太・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	結晶化度	0.00	なし
	熱重量変化温度	0.01	なし
	中性糖構成比	0.00	なし
	カッパー価	0.00	なし

クラフト蒸解パルプとソーダ AQ パルプでは、CO₂排出量比と関連性のある特性が異なる結果となった。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-81 には、クラフト蒸解パルプで決定係数の高い結晶化度および熱重量変化温度と CO₂排出量比の関係を示す。結晶性が低く、熱重量変化温度が低いパルプを用いることが、CO₂排出量比低下に寄与する可能性がある。本プロジェクトにおける評価結果から、クラフト蒸解パルプを用いた斜向衝突 CNF では、パルプの化学的特性の影響を受けていると考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-81 パルプ特性と CO₂ 排出量比 (クラフト蒸解パルプ)

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-82 には、ソーダ AQ 蒸解パルプで決定係数の高い平均繊維長および平均繊維幅と CO₂ 排出量比の関係を示す。繊維量が長く、幅が広いパルプを用いることが、CO₂ 排出量比低下に寄与する可能性がある。本プロジェクトの評価結果から、ソーダ AQ 蒸解パルプを用いた斜向衝突 CNF では、パルプの物理的特性の影響を受けていると考えられる。



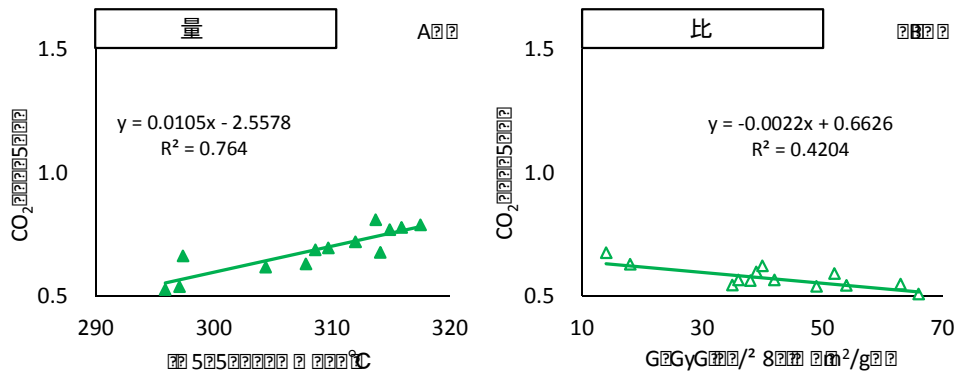
図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-82 パルプ特性と CO₂ 排出量比 (ソーダ AQ 蒸解パルプ)

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-23 ボール衝突 CNF 製造時の CO₂ 排出量比とパルプ特性値の関係

パルプ種類	パルプ特性値	法定係数 (R ²)	傾向
クラフト蒸解パ ルプ	比表面積	0.17	なし
	粘度	0.03	なし
	平均繊維長	0.48	繊維長⇒短・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	平均繊維幅	0.27	繊維幅⇒細・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	結晶化度	0.28	結晶化度⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	熱重量変化温度	0.76	熱重量変化温度⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒ 低下
	中性糖構成比	0.05	なし
	カップー価	0.72	カップー価⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
ソーダ AQ 蒸解パ ルプ	比表面積	0.42	比表面積⇒高・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	粘度	0.01	なし
	平均繊維長	0.01	なし
	平均繊維幅	0.10	なし
	結晶化度	0.19	なし
	熱重量変化温度	0.22	熱重量変化温度⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒ 低下
	中性糖構成比	0.04	なし
	カップー価	0.03	なし

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-23 には、ボール衝突における CNF 製造時の CO₂ 排出量比とパルプ特性の相関および傾向を示す。ボール衝突は、パルプの原料種による CO₂ 排出量比の差は小さいため、パルプ特性値の変化に対する CO₂ 排出量比の変動幅は少ない。したがって、傾向が認められる特性値においても、CO₂ 排出量比への影響は小さい。ボール衝突法は、解繊力が強いため、パルプ特性の影響を受けないと考えられる。

前述したとおり、ボール衝突は解繊力が高いことから、斜向衝突に比べるとパルプ特性の影響は小さくなると考えられる。この中で、傾向が認められる特性と CO₂ 排出量比の関係を、図 6)-1-5 に示す。クラフト蒸解パルプでは、斜向衝突と同様に熱重量変化温度と傾向が認められた（図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-23 (A)）。また、ソーダ AQ 蒸解パルプは、原料比表面積との傾向が認められた。

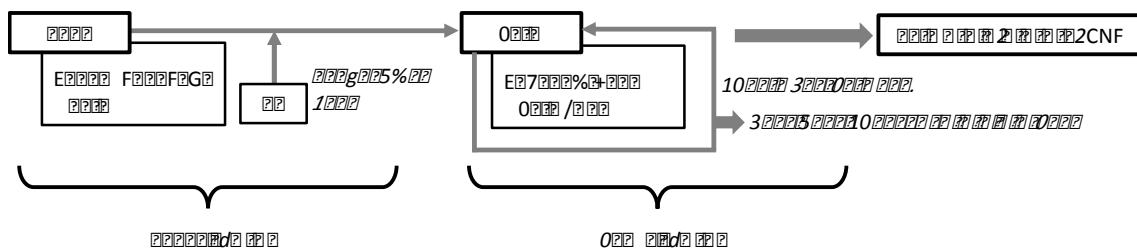


図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-83 パルプ特性と CO2 排出量比 (A) クラフト蒸解パルプ (B) ソーダ AQ 蒸解パルプ)

WJ 法の CNF は、衝突法やパルプ種類を選定することで、CO₂ 排出量比が低減できる。また、さらなる CO₂ 排出量比低下には、例えば、解繊時のパルプ濃度を高くすることや、木粉グラインダー法 CNF で後述するが、原料の解繊性を高める前処理を行う等の対策が有効的であると考えられる。しかし、CNF は固形分濃度 5%程度以下で解繊するため、得られた CNF は、水分散した状態である。用途において、乾燥が必要となる場合は、利用時に乾燥工程における CO₂ 排出量が付加されることは留意しなければならない。

6) -2-2 CNF 材料 (木粉グラインダー法)

木粉グラインダー法では、木材樹種の違いが CNF 製造における CO₂ 排出量への影響を評価した。木粉グラインダーCNF は、電動石臼型解繊装置を用い、最大処理回数を 10 回とし、処理回数異なる木粉グラインダー法 CNF を製造した (2.2.1.3.2 研究開発成果 3)各パルプからの CNF 製造及び特性解析 3) -4 各パルプからの製造 グラインダー法-木粉グラインダーCNF 法中心を参照)。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-84 には、CO₂ 排出量の評価工程を示す。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-84 木粉グラインダー法の評価工程

木粉グラインダー法にて得られる木粉グラインダー法 CNF は原料となる木粉の種類により比表面積が異なる (2.2.1.3.2 研究開発成果 3)各パルプからの CNF 製造及び特性解析 3) -4 各パルプからの製造 グラインダー法-木粉グラインダーCNF 法中心を参照)。本プロジェクトでは、原料の特性や製造条件の違いを明らかにするため、CO₂ 排出量の評価は、比表面積を統一して評価した。天然ゴムでは、比表

面積が 20～100 m²/g で補強効果が高い結果となっている (2.2.1.3.2 研究開発成果 3) 各パルプからの CNF 製造及び特性解析 3) -13 各 CNF の特性解析 PP. 木粉グラインダーCNF 複合化および 4) 製造された CNF の用途適性評価 4) -6 木粉グラインダー CNF のゴム・エラストマーへの複合化を参照)。そこで、評価する比表面積は、この範囲内とした。なお、木材の比較を行うため、便宜上、比表面積を 20、50、100 m²/g とし、CO₂ 排出量を評価した。

木粉グラインダー法の CO₂ 排出量は、原料の CO₂ 排出量 (木粉グラインダー法 CNF の原料として使用した木粉の CO₂ 排出量は、チップから木粉を製造した環境省事業²⁾の結果を使用した) と、木粉から各比表面積 (20、50、100 m²/g) の木粉グラインダー法 CNF 製造に消費した電力から、国立研究開発法人産業技術総合研究所、一般社団法人産業環境管理協会が提供しているインベントリデータベース³⁾を使用し、CO₂ 換算して求めた CO₂ 排出量の合計から算出した。製造時の消費電力は、各処理回数における消費電力実測値と比表面積の近似式より求めた (図 III-2.2.1.3.2.4-85 には、各種スギでの算出例を示す)。

CO₂ 排出量は、茨城スギ成熟材を原料とし、比表面積 20m²/g の木粉グラインダー法 CNF の CO₂ 排出量を基準 (「1」) として、基準に対する比率で比較を行った。以降、この比較値を CO₂ 排出量比と表記する。CO₂ 排出量比が高いほど、CO₂ 排出量が多いことを表す。スギは国内で大量に調達できる原料であるが、産地によって原料特性が異なる。本プロジェクトでは、産地の異なる 3 種のスギを原料として用いており、茨城スギはこれらの中で平均的特性を有している (2.2.1.3.2 研究開発成果 1) 木質バイオマスの特性解析を参照)。また、比表面積 20 m²/g の木粉グラインダー法 CNF は、すべての樹種で製造可能であった (シラカンバ未成熟やタケは 10 回繰返し処理を行っても、比表面積 50 m²/g 以上の木粉グラインダー法 CNF は得られなかった)。これら結果より、茨城スギ成熟材・比表面積 20 m²/g の木粉グラインダー法 CNF を基準とした。

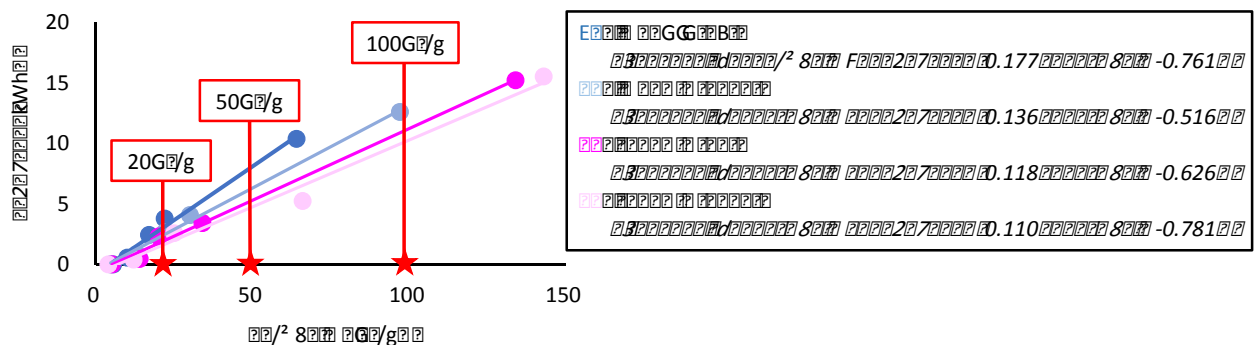


図 III-2.2.1.3.2.4-85 木粉グラインダー法にて製造した CNF の比表面積と消費電量 (各種スギ)

図 III-2.2.1.3.2.4-86 には、各樹種および比表面積における CO₂ 排出量比と生産能力の関係を示す。グラフ中の同一色の各点は、樹種が異なっている。この図では、木粉グラインダー法 CNF の比表面積の違いにおける生産能力と CO₂ 排出量比の全体的な

傾向を評価しており、木粉樹種ごとの CO₂ 排出量比は、表 6)-1-5 で示した。比表面積が低いほど、樹種による生産能力の差が大きくなるが、CO₂ 排出量比の差は小さい。

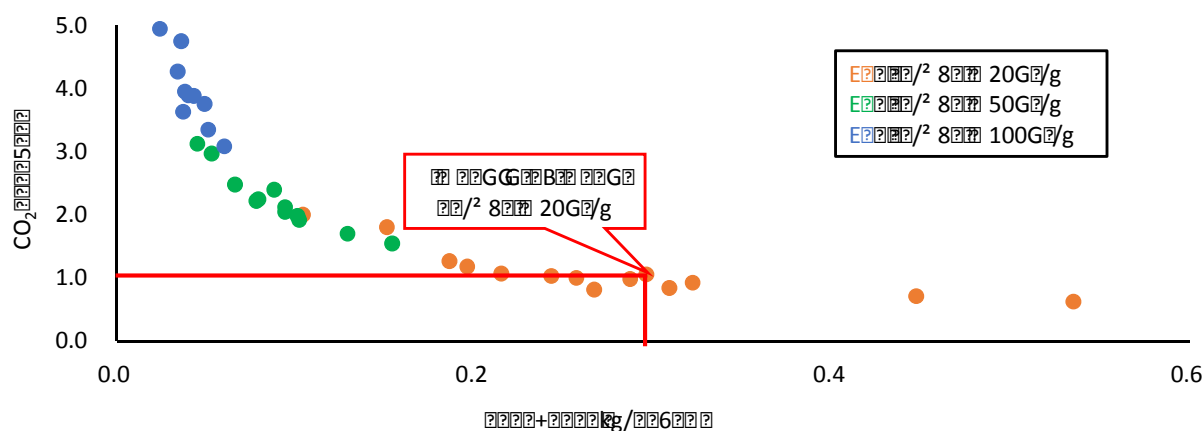


図 III-2.2.1.3.2.4-86 木粉グラインダー法 CNF 生産能力と CO₂ 排出量比

表 III-2.2.1.3.2.4-24 には、各樹種および各比表面積における CO₂ 排出量比の一覧を示す。シラカンバ、ユーカリおよびタケは、グラインダー処理 10 回においても高い比表面積が得られなかったため、CO₂ 排出量比は算出していない。樹種による傾向は類似しており、富山スギ未成熟材がすべての比表面積において、CO₂ 排出量比が最も低い結果となった。

生産能力と消費電力は連動していることから、生産性の高い製造条件が CO₂ 排出量比も低い結果となっている。そこで、CO₂ 排出量比において、使用原料（木粉）の CO₂ 排出量と木粉グラインダーの消費エネルギーから求めた製造工程における CO₂ 排出量の割合を比較した。なお、木粉グラインダー法 CNF の原料として使用した木粉の CO₂ 排出量は、チップから木粉を製造した環境省事業²⁾で算出した結果を用いた。基準とした茨城スギ成熟材・比表面積 20 m²/g の木粉グラインダー法 CNF では、原料木粉の CO₂ 排出量割合 22.7%に対し、製造工程の CO₂ 排出量割合は、77.3%であった。この比率は、原料樹種により異なるが、比表面積が高いほど製造工程の比率が高くなる（表 III-2.2.1.3.2.4-25）。したがって、WJ 法同様、解繊性の向上が CO₂ 排出量比低下に効果がある。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-24 各比表面積における CO₂ 排出量比

樹種		比表面積		
		20 m ² /g	50 m ² /g	100 m ² /g
茨城スギ	成熟材	1.00	2.48	—
	未成熟材	0.84	1.98	3.88
富山スギ	成熟材	0.71	1.70	3.35
	未成熟材	0.62	1.55	3.08
熊本スギ		1.18	2.22	3.95
コウヨウザン		1.06	2.12	3.89
トドマツ	成熟材	0.81	1.92	3.75
	未成熟材	0.98	2.39	4.74
カラマツ	成熟材	1.03	2.24	4.26
	未成熟材	0.92	2.04	3.63
シラカンバ	成熟材	1.27	3.12	—
	未成熟材	2.00	—	—
ユーカリ		1.80	2.97	—
タケ		1.07	—	—

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-25 木粉グラインダー法における工程別 CO₂ 排出量割合

樹種		比表面積					
		20 m ² /g		50 m ² /g		100 m ² /g	
		原料	製造	原料	製造	原料	製造
茨城スギ	成熟材	22.7%	77.3%	9.2%	90.8%	4.6%	95.4%
	未成熟材	26.6%	73.4%	11.2%	88.8%	5.7%	94.3%
富山スギ	成熟材	31.8%	68.2%	13.2%	86.8%	6.7%	93.3%
	未成熟材	36.5%	63.5%	14.5%	85.5%	7.3%	92.7%
熊本スギ		19.2%	80.8%	10.0%	90.0%	5.6%	94.4%
コウヨウザン		21.9%	78.8%	10.8%	89.2%	5.9%	94.1%
トドマツ	成熟材	27.9%	72.1%	11.9%	88.1%	6.1%	93.9%
	未成熟材	22.8%	77.2%	9.3%	90.7%	4.7%	95.3%
カラマツ	成熟材	22.1%	77.9%	10.2%	89.8%	5.3%	94.7%
	未成熟材	24.6%	75.4%	11.0%	89.0%	5.8%	94.2%
シラカンバ	成熟材	18.0%	82.0%	7.3%	92.7%	—	—
	未成熟材	11.4%	88.6%	—	—	—	—
ユーカリ		12.9%	87.1%	7.9%	92.1%	—	—
タケ		21.2%	78.8%	—	—	—	—

木粉グラインダー法 CNF では、樹種により CO₂ 排出量比が違いますが、樹種ごとの CO₂ 排出量比の順位は、各比表面積で類似した結果となった。木粉グラインダー法 CNF の使用原料である木粉は、木材チップをカッターミル等で粉砕して製造する。したがって、木材の特性が CO₂ 排出量比に影響する結果となったと考えられる。表 III-2.2.1.3.2.4-26 には、同一の樹種で産地の異なる各種スギにおける木材特性値と CO₂ 排出量比の関係を示す。相関は、各木材特性値と CO₂ 排出量比の回帰式から求めた決定係数で評価した。CO₂ 排出量比との相関が高い特性も多い。強度や密度等の木材としての物理的な特性は、比表面積が高いと相関が低くなる。逆に、すべての特性値ではないが、フィブリル傾角等のミクロ的な特性は、比表面積が高いと相関が高くなる傾向である。ここでは、スギのみで比較したが、針葉樹全体で、木材の特性と CO₂ 排出量比の傾向を評価すると、いくつかの特性値で、スギと同じ傾向が認められたが、高い相関ではなかった（表 III-2.2.1.3.2.4-27）。したがって、木粉グラインダー法 CNF においては、樹種ごとの特性で評価することにより、精度の高い CO₂ 排出量削減につながると考えられる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-26 木粉グラインダー法 CNF 製造時の CO₂ 排出量比と木材特性値の関係
(各種スギ)

原料木材特性	比表面積	決定係数 (R ²)	傾向
木粉比表面積	20 m ² /g	0.60	木粉比表面積⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.66	木粉比表面積⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.55	木粉比表面積⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
密度	20 m ² /g	0.57	密度⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.29	密度⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.14	なし
ヤング率	20 m ² /g	0.99	ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.84	ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.61	ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
動的ヤング率	20 m ² /g	0.94	動的ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.87	動的ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.70	動的ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
比ヤング率	20 m ² /g	0.74	比ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.74	比ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.60	比ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
繊維長	20 m ² /g	0.10	なし
	50 m ² /g	0.30	繊維長⇒長・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.37	繊維長⇒長・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
フィブリル傾角	20 m ² /g	0.27	フィブリル傾角⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.61	フィブリル傾角⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.77	フィブリル傾角⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
年輪幅	20 m ² /g	0.61	年輪幅⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.45	年輪幅⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.30	年輪幅⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-26 木粉グラインダー法 CNF 製造時の CO₂ 排出量比と木材特性値の関係（各種スギ） つづき

原料木材特性	比表面積	決定係数 (R ²)	傾向
早材幅	20 m ² /g	0.78	早材幅⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.58	早材幅⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.42	早材幅⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
晩材幅	20 m ² /g	0.26	晩材幅⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.20	晩材幅⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.14	なし
晩材率	20 m ² /g	0.82	晩材率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.45	晩材率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.23	晩材率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
早材密度	20 m ² /g	0.04	なし
	50 m ² /g	0.11	なし
	100 m ² /g	0.16	なし
晩材密度	20 m ² /g	0.07	なし
	50 m ² /g	0.07	なし
	100 m ² /g	0.26	晩材密度⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
早材細胞径	20 m ² /g	0.11	なし
	50 m ² /g	0.34	早材細胞径⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.45	早材細胞径⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
晩材細胞径	20 m ² /g	0.72	晩材細胞径⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.87	晩材細胞径⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.76	晩材細胞径⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
早材細胞壁厚	20 m ² /g	0.04	なし
	50 m ² /g	0.33	早材細胞壁厚⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.47	早材細胞壁厚⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
晩材細胞壁厚	20 m ² /g	0.89	晩材細胞壁厚⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.68	晩材細胞壁厚⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.43	晩材細胞壁厚⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
ホロセルロース量	20 m ² /g	0.67	ホロセルロース量⇒少・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	50 m ² /g	0.63	ホロセルロース量⇒少・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.51	ホロセルロース量⇒少・・・CO ₂ 排出量比⇒低下

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-26 木粉グラインダー法 CNF 製造時の CO₂ 排出量比と木材特性値の関係（各種スギ） つづき

原料木材特性	比表面積	決定係数 (R ²)	傾向
αセルロース量	20 m ² /g	0.02	なし
	50 m ² /g	0.16	なし
	100 m ² /g	0.27	αセルロース量⇒少・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
リグニン量	20 m ² /g	0.52	なし
	50 m ² /g	0.78	リグニン量⇒多・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.74	リグニン量⇒多・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
アルベン抽出物量	20 m ² /g	0.05	なし
アルベン抽出物量	50 m ² /g	0.13	なし
	100 m ² /g	0.16	なし
灰分	20 m ² /g	0.19	なし
	50 m ² /g	0.41	灰分⇒多・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	100 m ² /g	0.42	灰分⇒多・・・CO ₂ 排出量比⇒低下

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-27 木粉グラインダー法 CNF 製造時の CO₂ 排出量比と木材特性値の関係
(針葉樹全体)

比表面積	原料木材特性	決定係数 (R ²)	傾向
20 m ² /g	木粉比表面積	0.11	なし
	密度	0.33	密度⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	ヤング率	0.30	ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	繊維長	0.03	なし
	フィブリル傾角	0.01	なし
	年輪幅	0.35	年輪幅⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	早材幅	0.44	早材幅⇒大・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	晩材幅	0.02	なし
	晩材率	0.35	晩材率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	早材密度	0.01	なし
	晩材密度	0.01	なし
	早材細胞径	0.01	なし
	晩材細胞径	0.20	晩材細胞径⇒小・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	早材細胞壁厚	0.04	なし
	晩材細胞壁厚	0.09	なし
	ホロセルロース量	0.27	ホロセルロース量⇒少・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	αセルロース量	0.08	なし
	リグニン量	0.10	なし
	アルベン抽出物量	0.03	なし
	灰分	0.19	なし
50 m ² /g	木粉比表面積	0.03	なし
	密度	0.06	なし
	ヤング率	0.34	ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	繊維長	0.08	なし
	フィブリル傾角	0.09	なし
	年輪幅	0.16	なし
	早材幅	0.15	なし
	晩材幅	0.01	なし
	晩材率	0.05	なし
50 m ² /g	早材密度	0.02	なし
	晩材密度	0.08	なし
	早材細胞径	0.07	なし
	晩材細胞径	0.17	なし

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-27 木粉グラインダー法 CNF 製造時の CO₂ 排出量比と木材特性値の関係
(針葉樹全体) つづき

比表面積	原料木材特性	決定係数 (R ²)	傾向
50 m ² /g	早材細胞壁厚	0.04	なし
	晩材細胞壁厚	0.03	なし
	ホロセルロース量	0.28	ホロセルロース量⇒少・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	αセルロース量	0.08	なし
	リグニン量	0.18	リグニン量⇒多・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	アルベン抽出物量	0.03	なし
	灰分	0.28	灰分量⇒多・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
100 m ² /g	木粉比表面積	0.00	なし
	密度	0.00	なし
	ヤング率	0.19	ヤング率⇒低・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	繊維長	0.07	なし
	フィブリル傾角	0.09	なし
	年輪幅	0.16	なし
	早材幅	0.08	なし
	晩材幅	0.13	なし
	晩材率	0.01	なし
	早材密度	0.06	なし
	晩材密度	0.11	なし
	早材細胞径	0.10	なし
	晩材細胞径	0.07	なし
	早材細胞壁厚	0.04	なし
	晩材細胞壁厚	0.02	なし
	ホロセルロース量	0.26	ホロセルロース量⇒少・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	αセルロース量	0.06	なし
	リグニン量	0.17	リグニン量⇒多・・・CO ₂ 排出量比⇒低下
	アルベン抽出物量	0.04	なし
	灰分	0.15	なし

各特性値と CO₂ 排出量比の比較で、動的ヤング率の相関は高い。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-87 には、動的ヤング率と CO₂ 排出量比の関係を示す。木粉は木材チップをカッターミルで粉碎しただけであるため、木材の強度特性は維持されていると推察される。したがって、強度の低い樹種は、解繊されやすいため、CO₂ 排出量比低下につながったと考えられる。また、比表面積が高くなるほど、特性値の違いによる CO₂ 排出量比の差は大きくなる。これは、傾向のある木材特性のほとんどで認められたことから、木粉グラインダー法にて、比表面積の高い木粉グラインダー法 CNF を製造する場合は、

原料の選定は重要となる。ここで、動的ヤング率は、木材を伐採した丸太の状態で評価できる手法で、CO₂排出量比の低下につながる原料の容易な調達につながる。加えて、ヤング率の低い木材は、建築材等には向いていないため、原料としての住み分けも可能となる。

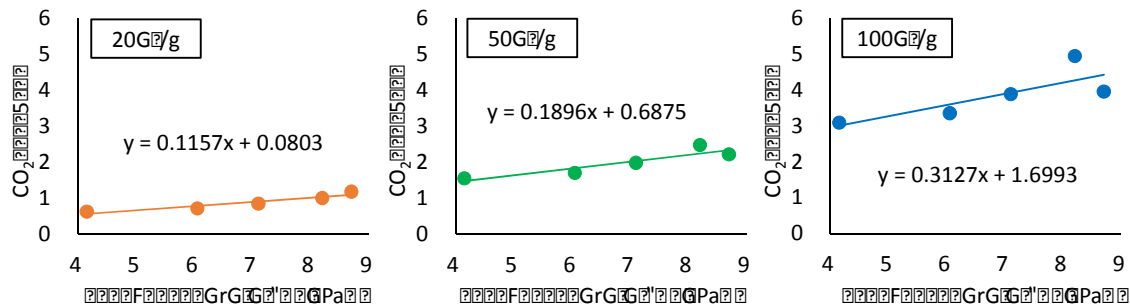


図 III-2.2.1.3.2.4-87 木材の動的ヤング率と CO₂ 排出量比

図 III-2.2.1.3.2.4-88 には、晩材細胞径と CO₂ 排出量比の関係を示す。特性値の幅が狭い中で、高い相関となっている。CO₂ 排出量比には、細胞の構造も影響している可能性が示唆される。

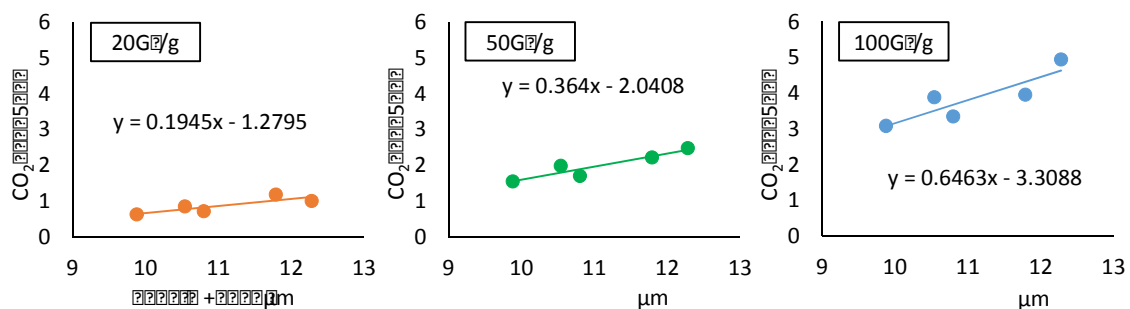


図 III-2.2.1.3.2.4-88 晩材細胞径と CO₂ 排出量比

木粉グラインダー法 CNF にて、CO₂ 排出量比を低下させるためには、生産性を高めることが必須である。本プロジェクトでは、原料の木粉をオートクレーブ処理することで、解繊性向上を実証した (3) 各パルプからの CNF 製造及び特性解析 3) -4 各パルプからの製造 グラインダー法-木粉グラインダーCNF 法中心を参照)。オートクレーブ処理木粉を用いた木粉グラインダー法 CNF の CO₂ 排出量比を算出した。オートクレーブ処理木粉の消費電力は、20L オートクレーブ装置の定格電力と処理時間から求めた。表 III-2.2.1.3.2.4-28 には、オートクレーブ処理有無における CO₂ 排出量比の比較を示す。オートクレーブ処理により、生産性が向上し、電動石臼型解繊装置の消費電力は削減できるが、オートクレーブ処理工程が追加されるため、原料の CO₂ 排出量比は増加する。これらをトータルで評価すると、生産性向上の効果が大きく、CO₂ 排出量比は、大幅に低下することが確認された。オートクレーブ処理は、木粉グ

ラインダー法 CNF 製造における CO₂ 排出量比を低下できる手法である。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-28 オートクレーブ処理有無における CO₂ 排出量比

樹種		比表面積	オートクレーブ処理	
			無し	有り
茨城スギ	成熟材	20 m ² /g	1.00	—
		50 m ² /g	2.48	—
		100 m ² /g	4.94	—
シラカンバ	成熟材	20 m ² /g	1.27	—
		50 m ² /g	3.12	0.42
		100 m ² /g	—	1.04
	未成熟材	20 m ² /g	2.00	—
		50 m ² /g	—	0.47
		100 m ² /g	—	1.04
ユーカリ		20 m ² /g	1.80	—
		50 m ² /g	2.97	0.66
		100 m ² /g	—	1.40
タケ		20 m ² /g	1.07	0.40
		50 m ² /g	—	1.12
		100 m ² /g	—	2.32

6) -3 CNF 利用製品における LCA 評価

6) -3-1 CNF 利用製品 (天然ゴム複合化材)

6) -3-1-1 結果

シューズのアウターソール (靴底) を想定した CNF 添加の天然ゴム複合化材 (2.2.1.3.2 研究開発成果 4) 製造された CNF の用途適性評価 4) -6 木粉グラインダー CNF のゴム・エラストマーへの複合化を参照) にて、既存製品との比較で CO₂ 排出量の評価を行った。天然ゴムのフィラーとしては、カーボンブラックやシリカを用いるが、シューズのアウターソール (靴底) の場合、床等、接触する箇所の汚れ防止のため、シリカを用いることが多い。そこで、既存製品の比較は、シリカ添加天然ゴムとした。また、天然ゴムは、製品により、様々な形に成形されるが、本評価では、製品のサイズを 25cm 角 1cm 厚形状の板材とした。天然ゴム原料はラテックスを用い、フィラー (CNF、シリカ) のマスターバッチを作製し、このマスターバッチを天然ゴムで希釈して所定のフィラー充填量の天然ゴム複合化材を製造した。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-89 には、天然ゴム複合化材の評価工程を示す。天然ゴム複合化材の CO₂ 排出量は、原料と製造工程の合計とし、原料の CO₂ 排出量は、国立研究開発法人産業技術総合研究所、一般社団法人産業環境管理協会が提供しているインベントリデータベース¹⁾を使用した。製造工程の CO₂ 排出量は、天然ゴム複合化材を年間約 300t 生産すると仮定した装置の設備電力から算出した。なお、CNF は木粉グラインダー法 CNF を使用し、

この原料の CO₂ 排出量は、本評価における実測値より求めた。

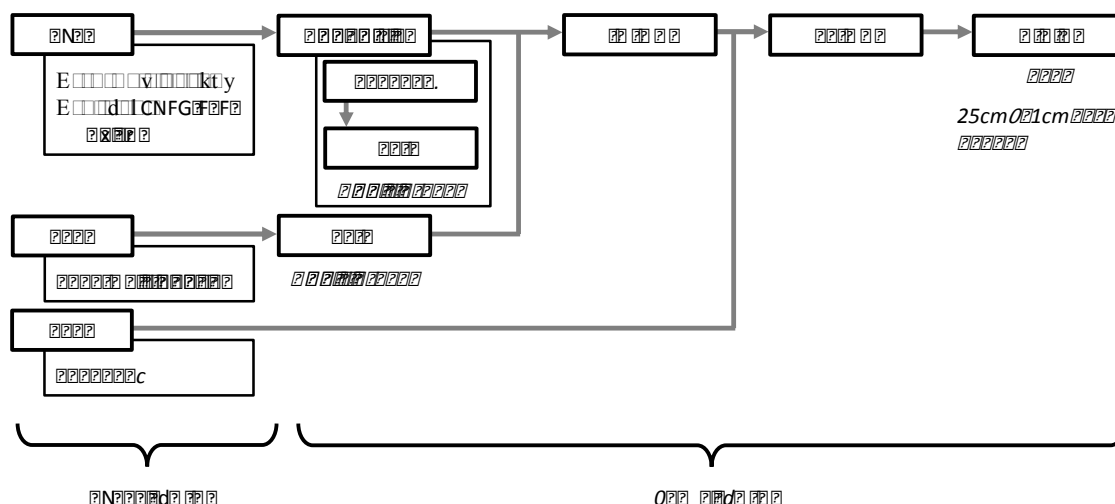


図 III-2.2.1.3.2.4-89 天然ゴム複合化材料の評価工程

表 III-2.2.1.3.2.4-29 には、CO₂ 排出量評価を行った天然ゴム複合化材の概要を示す。木粉グラインダー法 CNF は天然ゴム 100 部に対し、5 部添加し、シリカは 20 部をフィラーとして添加した。このフィラーである木粉グラインダー法 CNF とシリカの比重の違いから、木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムは、同一体積であれば、シリカ添加天然ゴムに比べ軽くなる。この重量差は、木粉グラインダー法 CNF の種類が変わっても同じである。なお、板材 1 枚（25cm 角 1cm 厚）あたりの比重および重量は、使用原料の比重と配合量から計算にて求めた（主たる使用原料の比重：天然ゴム 0.92g/cm³、セルロース 1.5g/cm³、シリカ 1.95g/cm³）。

表 III-2.2.1.3.2.4-29 複合化材のスペック

	木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴム	シリカ添加天然ゴム
板材サイズ	25×25×1cm	
ゴム 100 部に対するフィ ラー添加量（重量部）	木粉グラインダー法 CNF：5 部	シリカ：20 部
比重	0.99	1.08
板材 1 枚あたりの重量	618g/枚	673g/枚

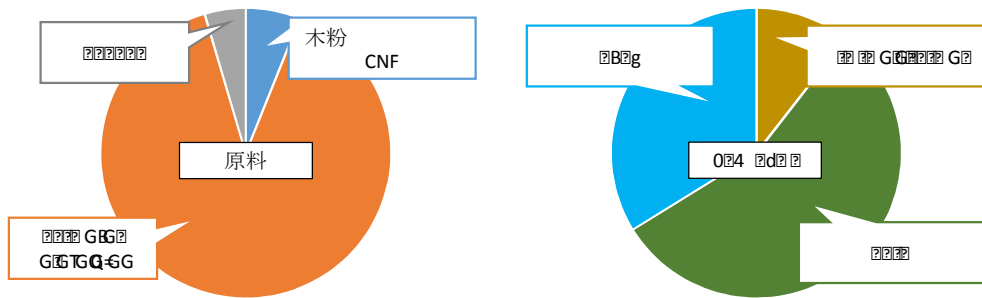
25cm 角 1cm 厚の板材 1 枚あたりのシリカ添加天然ゴムの CO₂ 排出量を基準「1」とし、基準に対する比率で比較を行った。以降、この比較値を CO₂ 排出量比と表記する。CO₂ 排出量比が高いほど、CO₂ 排出量が多いことを表す。表 III-2.2.1.3.2.4-30 には、各樹種で比表面積 20 m²/g に近い木粉グラインダー法 CNF を添加した天然ゴムの CO₂ 排出量比を示す。木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムは、シリカ添加天然ゴムに

比べ、CO₂排出量比が低い。これは、シリカ添加天然ゴムに比べ、木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの比重が低いため、板材 1 枚あたりの（同一体積における）使用量が少なくなったことが要因である。また、樹種により木粉グラインダー法 CNF の CO₂ 排出量比には差があったが（前出表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-23）、添加量が少ないため、これらを添加した天然ゴムでの CO₂ 排出量差は小さい。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-30 各種木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの CO₂ 排出量比

	樹種		添加した CNF の比表面積	CO ₂ 排出量比
シリカ添加天然ゴム			—	1.00
木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴム	茨城スギ	成熟	22 m ² /g	0.93
		未成熟	22 m ² /g	0.92
	富山スギ	成熟	20 m ² /g	0.91
		未成熟	25 m ² /g	0.92
	熊本スギ		20 m ² /g	0.95
	コウヨウザン		30 m ² /g	0.94
	トドマツ	成熟	14 m ² /g	0.92
		未成熟	21 m ² /g	0.92
	カラマツ	成熟	16 m ² /g	0.92
		未成熟	20 m ² /g	0.92
	シラカンバ	成熟	19 m ² /g	0.92
		未成熟	16 m ² /g	0.96
	ユーカリ		16 m ² /g	0.96

茨城スギ成熟材を用いた木粉グラインダー法 CNF（比表面積 22 m²/g）添加天然ゴムの CO₂ 排出量比工程別割合は、原料 69.6%、製造工程 30.4%である。この比率は、他樹種、比表面積の異なる木粉グラインダー法 CNF を添加した天然ゴムもほぼ同じ傾向である。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-90 には、原料および製造工程における CO₂ 排出量比の内訳を示す。原料では、天然ゴムラテックス、製造工程では、乾燥における比率が高く、この工程における CO₂ 排出量比低下が重要となる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-90 木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの工程別 CO₂ 排出量比

天然ゴムの出発原料は、ゴムの木から抽出される濃度 30～35%程度の樹液で、これを濃縮や固化・乾燥してゴム原料として出荷される³⁾。本プロジェクトにおける評価では、CNF の分散、混合性の面から、ゴム成分濃度 60%程度の濃縮ラテックスを用いたが、水を含んでいるため、原産地からの輸送におけるエネルギー効率面では問題がある。したがって、固化・乾燥して出荷される天然ゴムに比べ、輸送時の CO₂ 排出量は増加する。天然ゴムでは原料の CO₂ 排出量に比べ、輸送時の CO₂ 排出量のほうが多い（輸送の CO₂ 排出量 固化・乾燥：0.92 kg-CO₂/kg、ラテックス：1.53 kg-CO₂/kg）。天然ゴムラテックスには、水分散状態の CNF を直接混合できるため、原産地でも CNF を添加したマスターバッチの製造は可能である。したがって、天然ゴムの原産地で乾燥工程の前に CNF を添加し、固化・乾燥して出荷することで、輸送時の CO₂ 排出量削減につながる。表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-31 は、原産地で天然ゴムラテックスと木粉グラインダー法 CNF のマスターバッチを生産し、乾燥したものを輸入し、国内で天然ゴムと複合化した場合（原産地生産）とラテックスを輸入し、国内でマスターバッチから天然ゴムと複合化まで行った場合（国内生産）における CO₂ 排出量比の比較を示す。なお、CO₂ 排出量比計算には、茨城スギ成熟材比表面積 22 m²/g の木粉グラインダー法 CNF を用いた。輸送の CO₂ 排出量の違いにより、原産地生産の CO₂ 排出量は低い結果となった。ここでは、茨城スギ成熟材比表面積 22 m²/g の木粉グラインダー法 CNF を添加した天然ゴムのみを示したが、他の樹種を用いた木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムも削減効果は同じである。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-31 原産地での生産による CO₂ 排出量比

茨城スギ成熟材・比表面積 22 m ² /g 木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴム		
	国内生産	原産地生産
CO ₂ 排出量比	0.93	0.71

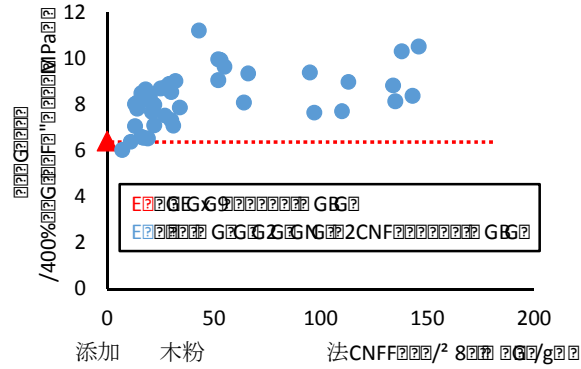
本プロジェクトでは、天然ゴムに木粉グラインダー法 CNF を添加することで、400%伸び時の引張強度が向上した（2.2.1.3.2 研究開発成果 4）製造された CNF の用途適性評価 4）-6 木粉グラインダー CNF のゴム・エラストマーへの複合化を参照）。

例えば、同一幅のゴム板材であれば、引張強度が高くなることで、ゴム板材の厚みは薄くできる。引張強度は、引張荷重を断面積で割って求められ（引張強度＝引張荷重÷断面積）、引張荷重は引張強度と断面積を掛けたものとなる（引張荷重＝引張強度×断面積）。したがって、同等の引張荷重が必要な場合、引張強度が高い材料は、断面積を小さくすることができ、幅が同じ板材であれば、板厚を薄くすることができる。板厚が薄くなれば、原料使用量が減り、CO₂排出量比低下につながる。

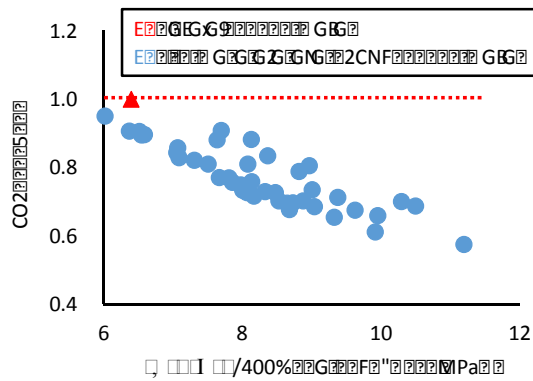
ゴム製品の用途の中には、低伸長領域（400 %以下の伸びの領域）での強度が求められる場合も多い。本プロジェクトにおけるシューズのアウトソールも一例で、天然ゴムに木粉グライNDER法 CNF を添加することで、400 %伸び時の引張強度は向上した（2.2.1.3.2 研究開発成果 4） 製造された CNF の用途適性評価 4） -6 木粉グライNDER法 CNF のゴム・エラストマーへの複合化を参照）。また、タイヤ等の自動車部品などでは、強度を高めることで、薄肉化を図る取り組みも行われている⁴⁾。そこで、強度向上による薄肉化における CO₂ 排出量比低下への効果を検証した。強度特性は、本プロジェクトで評価した 400%伸び時の引張強度とし、木粉グライNDER法 CNF 添加天然ゴムとシリカ添加天然ゴムで比較した。シリカ添加天然ゴムは、シューズのアウトソール以外にも、省燃費性や濡れた路面での制動性向上の観点から、自動車タイヤへの利用も開発されている⁴⁾。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-91 には、各樹種から作製した木粉グライNDER法 CNF の比表面積とその木粉グライNDER法 CNF を添加した天然ゴムの 400%伸び時の引張強度との関係を示す。また、比較のため、シリカ添加天然ゴムの引張強度⁵⁾ を Y 軸にプロットした。木粉グライNDER法 CNF 添加天然ゴムは、シリカ添加天然ゴムより、400%伸び時の引張強度が高い。したがって、低伸長領域での補強が求められる用途であれば、木粉グライNDER法 CNF 添加天然ゴムはシリカ添加天然ゴムより、板厚を薄くすることが可能である。ただし、板材の厚みは、400%伸び時の引張強度により異なる。そこで、各種木粉グライNDER法 CNF を添加した天然ゴムの引張強度結果より、強度向上による板材の厚みを算出し、250mm 角の板材での使用原料削減量を求めた。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-92 には、引張強度向上により使用原料が削減した木粉グライNDER法 CNF 天然ゴムの CO₂ 排出量比と 400%伸び時の引張強度の関係を示した。引張強度が向上することで、最大で約 40%の CO₂ 排出量比低下となる。

CNF 利用製品の場合、性能向上に伴う CO₂ 排出量削減が期待できる。ここでの評価は、引張強度で検証したが、軽量化も自動車用途であれば、燃費向上による CO₂ 排出量削減につながる。さらに、用途によっては、軽量化することで、製品の付加価値向上にも寄与する。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-91 添加した木粉グラインダー法 CNF の比表面積と引張強度/400%伸び時の物性



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-92 引張強度/400%伸び時の物性と CO₂ 排出

6) -3-2 CNF 利用製品 (エアーフィルター)

エアーフィルターは、空気中の水分を活性炭やゼオライト等の吸湿材に吸着し、湿度を下げる役割の部品で、主に産業用除湿装置に取り付けられている。このエアーフィルターにて、CNF を吸湿材として用いたフィルター (2.2.1.3.2 研究開発成果 4) 製造された CNF の用途適性評価 4) -3 フィルター性能を参照) とゼオライトを吸湿材として用いたフィルターにて、CO₂ 排出量の比較を行った。本プロジェクトで評価したエアーフィルターは、紙製のハニカムに吸湿材が充填された構造となっている。また、エアーフィルターは、吸湿した水分を除湿装置内のヒーターで乾燥し、500 回程度繰り返し使用する。したがって、エアーフィルターは製品利用においてもエネルギー消費するため、評価は、使用原料、製造、製品利用および廃棄のトータルで実施した。なお、CNF エアーフィルターとゼオライトフィルターを比較するために、飽和吸着量が同じになるよう吸湿材添加量を調整した。また、圧力損失も同等であったため、製品利用における CO₂ 排出量の評価は、エアーフィルターに吸湿した水分を除去する乾燥における消費エネルギーで比較した。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-93 には、CNF エアーフィルターと既存製品であるゼオライトエアーフィルターの評価工程を示す。エアーフィルターの CO₂ 排出量は、原料から廃棄まで合

計とし、原料や消費電力からの CO₂ 排出量は、国立研究開発法人産業技術総合研究所、一般社団法人産業環境管理協会が提供しているインベントリデータベース¹⁾を使用した。なお、CNF は木粉グラインダー法 CNF を使用し、この原料の CO₂ 排出量は、本評価における実測値より求めた。

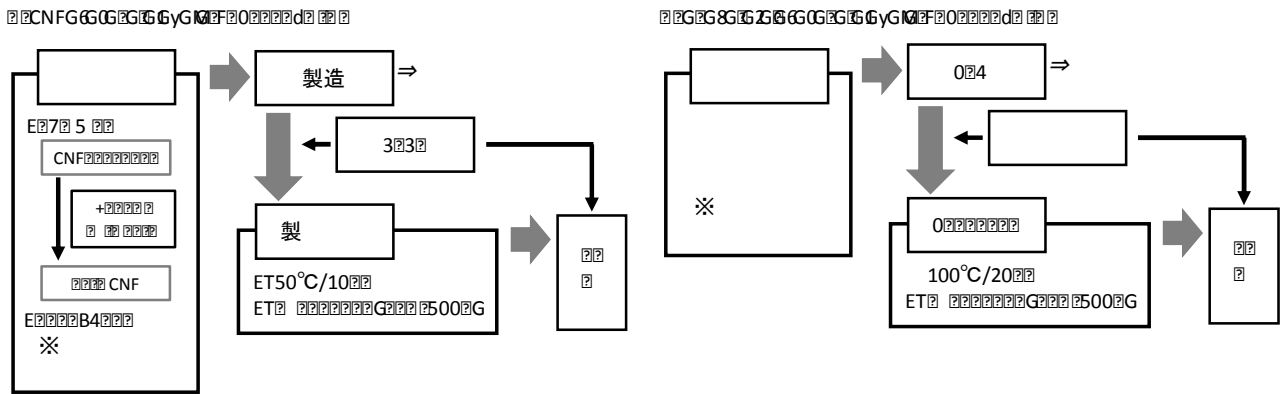


図 III-2.2.1.3.2.4-93 エアフィルターの評価工程

エアフィルターの CO₂ 排出量は、305mm 角サイズ 1 枚あたりで算出した。CNF エアフィルターフィルターとゼオライトエアフィルターの評価工程で大きく異なっている点は、以下の 2 点である。

- ・水分散状態の CNF をエアフィルターの吸湿材として用いる場合、CNF の水分を取り除く必要がある。ゼオライトは、水分除去の工程は必要ない。したがって、CNF エアフィルターの製品における CO₂ 排出量には、水分散 CNF の水分除去工程から排出される CO₂ 量も含まれている。本プロジェクトでの水分除去は、凍結乾燥を用いたが、CNF はゼオライトの約 1/4 の重量で同じ除湿能力を有しており、使用量を少なくできる。また、凍結乾燥のみによる水分除去の CO₂ 排出量は、2.78 kg-CO₂/枚となるが、凍結乾燥前にフィルタープレス等の脱水装置を用い、CNF の含水率を少なくすることで、CO₂ 排出量は 0.16kg-CO₂/枚まで削減可能となる。ただし、本評価では、脱水なしでの凍結乾燥の消費電力を用いた。

- ・製品利用においては、吸湿したエアフィルターを乾燥する。この乾燥に要する温度と時間が、CNF エアフィルターとゼオライトエアフィルターで異なる。CNF エアフィルターは、乾燥温度 50°C、乾燥時間が 1 回あたり 10 分で、ゼオライトエアフィルターは、乾燥温度が 100°C、乾燥時間が 1 回あたり 20 分である。ゼオライトは多孔質素材であり、この細孔部分に水分が吸着される。この細孔部分に吸着された水分を除去するには、100°C 以上の乾燥温度が必要となる。一方、CNF は、繊維表面に水分が吸着されるため、低い温度でも除去ができたと考えられる。

図 III-2.2.1.3.2.4-94 には、ゼオライトエアフィルターの CO₂ 排出量を「1」としたときの CNF エアフィルターおよび各工程の CO₂ 排出量比を示す。原料から廃棄までのトータルでは、30%以上 CNF エアフィルターのほうが低い CO₂ 排出量比と

なった。製品製造では、CNF エアークフィルターの CO₂ 排出量比が高い結果となった。CNF エアークフィルターでは、水分散体 CNF から吸湿材を製造する際、CNF の水分を取り除く工程があり、ここで消費される電力が、CO₂ 排出量比増加の要因である。吸湿材以外に使用される構成部材は、CNF エアークフィルター、ゼオライトエアークフィルターとも同じものを用いるため、CO₂ 排出量比は変わらない。また、製品利用においては、CNF エアークフィルターの CO₂ 排出量比のほうが低い。製品利用では、吸湿したエアークフィルターの乾燥工程の違いが CO₂ 排出量比の差となった。CNF エアークフィルターは、乾燥温度 50℃、乾燥時間 10 分で 500 回使用するため、乾燥時間はトータル 83 時間となる。ゼオライトエアークフィルターは、乾燥温度 100℃、乾燥時間 20 分で 500 回使用するため、乾燥時間はトータル 166 時間となる。したがって、CNF エアークフィルターは、ゼオライトエアークフィルターに比べ、乾燥温度で 50℃低く、乾燥時間で 83 時間短くなる。また、吸湿材使用量の違いで、CNF エアークフィルター（フィルター部重量：34g）は、ゼオライトエアークフィルター（フィルター部重量 45g）に比べ軽くなるが、製品の重量差は、10g 程度であるため、輸送工程や廃棄工程に及ぼす影響は僅かであった。

水分を吸湿したエアークフィルターの乾燥温度が低くなり、時間も短くなることによる消費電力削減は、利用時のランニングコスト軽減につながる。また、乾燥温度が 100℃から 50℃となることで高温の乾燥ヒーターを使用する必要がなくなる。これは、乾燥ヒーター周辺の耐熱部材の使用量削減につながり、除湿装置のコストダウンにも寄与する。エアークフィルターへの CNF 利用は、コスト面でも、利用者メリットがあり、普及の加速が期待できる。

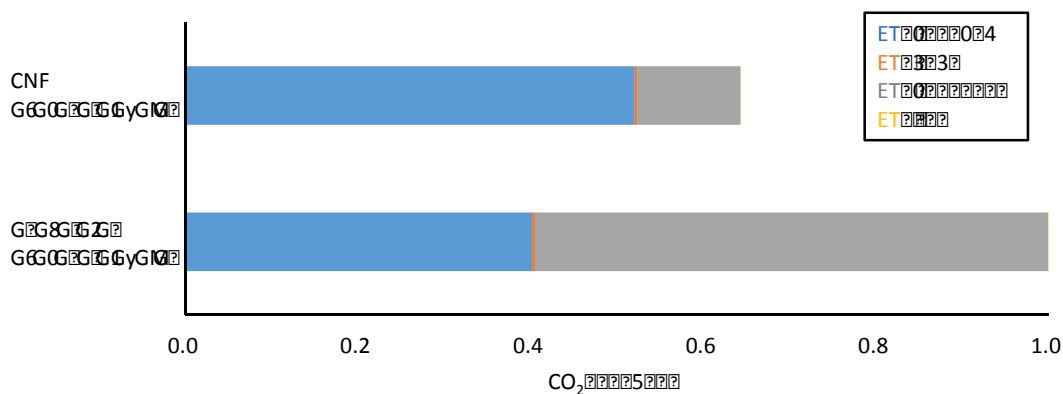


図 III-2.2.1.3.2.4-94 エアークフィルターの評価工程

6) -4 CNF 製造における経済性評価

6) -4-1 CNF 材料 (WJ 法)

WJ 法では、解繊チャンバー (衝突法) とパルプ種類の製造方法 (2.2.1.3.2 研究開発成果 3)各パルプからの CNF 製造及び特性解析 3) -1 各パルプからの製造 (WJ 法を参照) の違いでコストを評価した。コスト算出条件は表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-32 に示す。CO₂ 排出量評価同様、本プロジェクトでは、原料の特性や製造条件の違いを明らかにする必要があるので、コスト評価は、比表面積を統一し、各パルプ原料と CNF の比表面積の結果をもとに、便宜上 150 m²/g とした。また、コスト評価は、茨城スギ成熟材クラフト蒸解パルプを原料とし、斜向衝突で解繊した CNF の製造コストを基準 (「1」) とし、基準に対する比率で比較を行った。以降、この比較値を製造コスト比と表記する。製造コスト比が低いほど、安価に製造できることを表す。茨城スギ成熟材クラフト蒸解パルプ・斜向衝突を基準に用いた理由は、LCA 評価で報告した内容と同じある ((6) -1CNF 製造における LCA 評価(1)CNF 材料 (WJ 法) 参照)。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-32 コスト算出条件

生産条件	解繊装置	スターバースト 100
	パルプ濃度	1wt%
	処理濃度	200MPa
	処理回数	10 回
	流量	斜向衝突 ボール衝突
原材料	パルプ	市販パルプ単価
加工費	賃率	人件費、設備費および消耗品費を含む

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-95 には、スギを原料とした WJ 法 CNF の生産能力と製造コスト比の関係を示す。グラフ中の同一色の各点は、パルプ原料樹種が異なっている。この図では、製造条件の違いにおける生産能力と製造コスト比の全体的な傾向を評価しており、パルプ原料樹種ごとの製造コスト比は、表 6)-3-2 で示した。生産能力と製造コスト比の関係は、衝突法により異なっているが、どちらの衝突法も、生産能力が高くなると製造コスト比は低くなる。パルプ種類では、クラフト蒸解パルプより、ソーダ AQ 蒸解パルプの製造コスト比が低くなる。製造コスト比では、「斜向衝突・クラフト蒸解パルプ」、「ボール衝突・クラフト蒸解パルプ突法」、「斜向衝突・ソーダ AQ 蒸解パルプ」、「ボール衝突・ソーダ AQ 蒸解パルプ」の順で低くなっている。したがって、製造コスト比は、衝突法より、パルプ種類のほうが、影響大きい。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-33 には、各製造条件におけるパルプ原料樹種ごとの製造コスト比一覧を示す。製造コスト比は、生産能力に加え、パルプの原料価格、衝突チャンバーの設備金額等の製造条件の違いも関係する。パルプ原料樹種と製造コスト比の

関係は、製造条件により異なるが、シラカンバはすべての条件において製造コスト比が低い結果となった。製造条件、パルプ原料全体でみると、シラカンバ未成熟材ソーダ AQ 蒸解パルプをボール衝突で解繊した CNF が最も製造コスト比が低い結果であった。

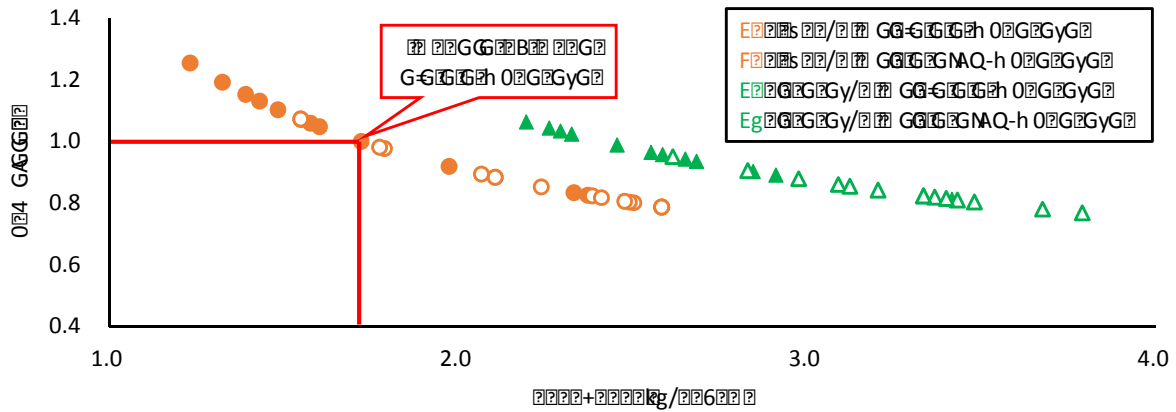


図 III-2.2.1.3.2.4-95 CNF 生産能力と製造コスト比

表 III-2.2.1.3.2.4-33 各製造条件における製造コスト比

		製造コスト比			
		斜向衝突		ボール衝突	
		クラフト蒸解 パルプ	ソーダ AQ 蒸解 パルプ	クラフト蒸解 パルプ	ソーダ AQ 蒸解 パルプ
茨城スギ	成熟材	1.00	0.82	0.99	0.86
	未成熟材	0.88	0.79	0.96	0.82
富山スギ	成熟材	1.06	0.88	0.96	0.78
	未成熟材	0.92	0.85	0.89	0.81
熊本スギ		1.13	0.80	0.90	0.81
コウヨウザン		1.15	0.98	0.94	0.85
トドマツ	成熟材	1.10	0.80	1.03	0.80
	未成熟材	1.07	0.82	1.02	0.82
カラマツ	成熟材	1.19	0.79	1.04	0.82
	未成熟材	1.25	0.81	1.06	0.88
シラカンバ	成熟材	0.83	0.89	0.82	0.84
	未成熟材	0.83	0.79	0.81	0.77
ユーカリ		1.05	0.98	0.94	0.91
タケ		1.07	1.07	0.95	0.95

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-34には、各製造条件における製造コスト比の最大値と最小値を示す。斜向衝突は、パルプ原料樹種の違いによる差が大きく、ボール衝突は少ない結果となった。したがって、製造コスト比もCO₂排出量比同様、斜向衝突は、パルプ原料樹種の差による影響を大きく受け、ボール衝突は、受けにくい製造条件であると考えられる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-34 各製造条件における製造コスト比の最大値と最小値

		斜向衝突				ボール衝突			
		クラフト蒸解 パルプ		ソーダ AQ 蒸解 パルプ		クラフト蒸解 パルプ		ソーダ AQ 蒸解 パルプ	
CO ₂ 排 出 量 比	最大値	1.25	カラマツ未 成熟材	1.0	タケ	1.06	カラマツ未 成熟材	0.95	タケ
	最小値	0.88	シラカンバ 成熟材	0.7	シラカンバ 未成熟	0.81	シラカンバ 未成熟	0.77	シラカンバ 未成熟
	差	0.37		0.2		0.25		0.18	

前述したとおり、斜向衝突はパルプ特性の影響を強く受けると予想される。そこで、表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-35には、斜向衝突におけるパルプ特性と製造コスト比の相関および傾向を示す。相関は、各パルプ特性値と製造コスト比の回帰式から求めた決定係数で評価した。いくつかのパルプ特性において、製造コスト比との傾向は認められたが、高い相関は確認できなかった。しかしながら、パルプ原料樹種により、製造コスト比に違いが生じていることから、一つの特性だけではなく、いくつかの特性が融合して影響する可能性が予想される。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-35 斜向衝突 CNF 製造時の製造コスト比とパルプ特性値の関係

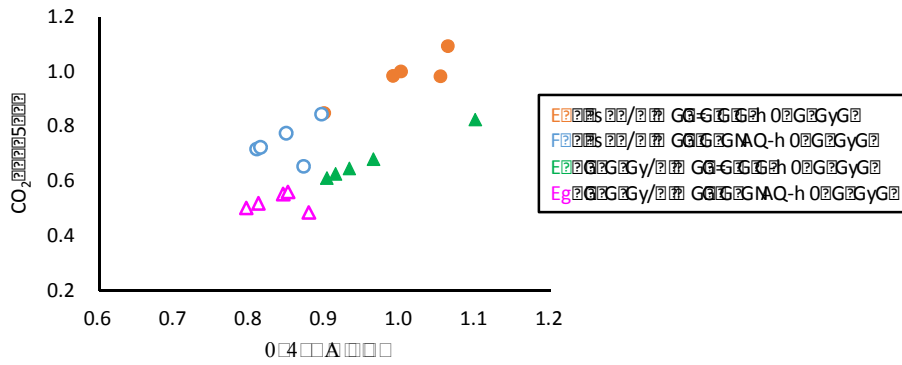
パルプ種類	パルプ特性値	法定係数 (R ²)	傾向
クラフト蒸解パ ルプ	比表面積	0.20	比表面積⇒高・・・製造コスト比⇒低下
	粘度	0.04	なし
	平均繊維長	0.18	なし
	平均繊維幅	0.12	なし
	結晶化度	0.64	結晶化度⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	熱重量変化温度	0.51	熱重量変化温度⇒低・・・製造コスト比⇒低 下
	中性糖構成比	0.14	なし
	カッパー価	0.40	カッパー価⇒低・・・製造コスト比⇒低下
ソーダ AQ 蒸解パ ルプ	比表面積	0.21	比表面積⇒高・・・製造コスト比⇒低下
	粘度	0.22	粘度⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	平均繊維長	0.63	繊維幅⇒長・・・製造コスト比⇒僅かに低下
	平均繊維幅	0.68	繊維幅⇒太・・・製造コスト比⇒僅かに低下
	結晶化度	0.00	なし
	熱重量変化温度	0.01	なし
	中性糖構成比	0.00	なし
	カッパー価	0.00	なし

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-36 には、ボール衝突におけるパルプ特性と製造コスト比の相関および傾向を示す。斜向衝突同様、すべての特性値において、高い相関は認められなかった。ただし、ボール衝突は、解繊力が強いため、傾向が認められる特性においても、製造コスト比の変動幅は小さい。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-36 ボール衝突 CNF 製造時の製造コスト比とパルプ特性値の関係

パルプ種類	パルプ特性値	法定係数 (R ²)	傾向
クラフト蒸解パ ルプ	比表面積	0.18	なし
	粘度	0.02	なし
	平均繊維長	0.41	繊維長⇒短・・・製造コスト比⇒僅かに低下
	平均繊維幅	0.12	なし
	結晶化度	0.24	結晶化度⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	熱重量変化温度	0.72	熱重量変化温度⇒低・・・製造コスト比⇒低 下
	中性糖構成比	0.03	なし
	カップー価	0.72	カップー価⇒高・・・製造コスト比⇒低下
ソーダ AQ 蒸解パ ルプ	比表面積	0.07	なし
	粘度	0.02	なし
	平均繊維長	0.10	なし
	平均繊維幅	0.19	なし
	結晶化度	0.07	なし
	熱重量変化温度	0.12	なし
	中性糖構成比	0.23	中性糖比⇒高・・・製造コスト比⇒低下
	カップー価	0.03	なし

製造コスト比、CO₂排出量比とも、生産能力の向上が低下につながる点は同じである。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-96には、各製造条件における製造コスト比とCO₂排出量比の関係を示す。なお、このグラフは、各製造条件における製造コスト比とCO₂排出量比の全体的な傾向を評価しており、グラフ中の同一色、形状の各点は、異なるパルプ原料樹種となっている。衝突法により傾向は異なるが、生産性向上によるコストダウンが、CO₂排出量削減にもつながる。したがって、CO₂排出量比を低下させる対策と同様に、解繊時のパルプ濃度を高くすることや原料の解繊性を高める前処理を行う等の対策が製造コスト比低下においても有効的であると考えられる。しかし、CNFは固形分濃度5%程度以下で解繊するため、得られたCNFは、水分散した状態である。用途において、乾燥が必要となる場合は、利用時に乾燥工程における加工費が発生することは留意しなければならない。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-96 製造コスト比と CO₂ 排出量比

6) -4-2 CNF 材料 (木粉グラインダー法)

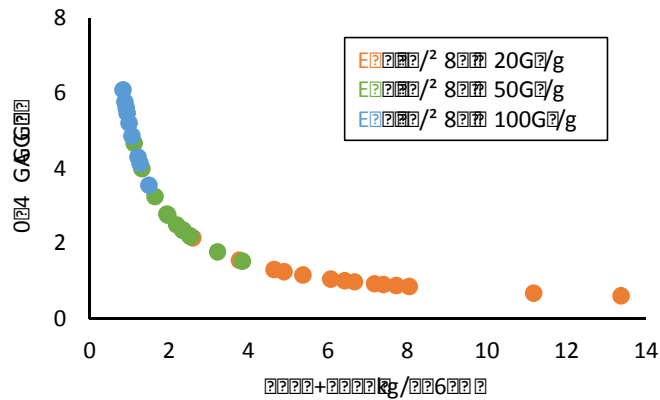
木粉グラインダー法では、木材樹種と比表面積の違いで製造コストを評価した。製造コスト算出は、2.2.1.3.2 研究開発成果 3)各パルプからの CNF 製造及び特性解析 3) -4 各パルプからの製造 グラインダー法—木粉グラインダーCNF 法にて作製した製造データ (生産能力、消費電力) を用い、表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-37 に示す条件で算出した。なお、解繊は小型の実験用電動石臼型解繊装置を用いた。変動費の副資材は、梱包容器 (80 円/kg)、パレットや段ボールの出荷資材 (10 円/kg)、交換部品、品質管理用物品等の消耗品 (30 円/kg) として、120 円/kg と設定した。木粉グラインダー法 CNF 固形分 1kg の場合、5%濃度のスラリーで 20kg となる。ここでは、20kg 梱包容器をポリタンク (800 円/個) とし、リターナブルで 10 回使用したと想定した価格とした。固定費の人員は、生産人員として 1 名/直の 3 直で 3 名と管理者 1 名の 4 名とし、稼働日数は、240 日とした。

生産量は、CO₂ 排出量比評価と同様、グラインダー処理回数 3 回、5 回、10 回での比表面積と生産量の近似式から求めた。また、コスト評価は、茨城スギ成熟材を原料とし、比表面積 20 m²/g の木粉グラインダー法 CNF の製造コストを基準 (「1」) とし、基準に対する比率で比較を行った。以降、この比較値を製造コスト比と表記する。製造コスト比が低いほど、安価に製造ができることを表す。茨城スギ成熟材を基準に用いた理由は、LCA 評価で報告した内容と同じある ((6) -1CNF 製造における LCA 評価(2) CNF 材料 (木粉グラインダー法) 参照)。

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-97 には、生産能力と製造コスト比の関係を示す。グラフ中の同一色の各点は、樹種が異なっている。この図では、木粉グラインダー法 CNF の比表面積の違いにおける生産能力と製造コスト比の全体的な傾向を評価しており、木粉樹種ごとの製造コスト比は、表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-38 で示した。比表面積が低いほど、樹種による生産能力の差が大きくなるが、製造コスト比の差は小さい。固定費は、人件費や償却費を生産量で割った金額であるため、生産能力に依存する。表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-38 には、スギの各比表面積における変動費と固定費の割合を示す。生産性の低い樹種における固定費比率が高くなる。この傾向は、スギ以外の樹種でも同様である。したがって、比表面積が高い木粉グラインダー法 CNF は、製造コスト比における固定費比率が上昇し、製造コスト比が高くなる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-37 コスト算出条件

生産条件	解繊装置		電動石臼型解繊装置（マスコロイダーMKCA6）
	木粉濃度		5wt%
	処理回数		10回
	仕込み量		5リットル
変動費	原料	木粉 ²⁾	60円/kg
		水 ⁶⁾	0.2円/kg
	電力費 ⁷⁾		16円/kWh
	副資材		120円/kg（梱包材等）
固定費	人件費 ⁸⁾		400万円/名・作業員3名・品質管理者1名
	減価償却費 ⁸⁾		5500万円（周辺設備含む）、耐用年数8年、定額法/償却率0.125
	管理費		償却費×10%



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-97 生産能力と製造コスト比

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-38 各比表面積における変動費と固定費の割合

		20 m ² /g		50 m ² /g		100 m ² /g	
		固定費比率	生産能力	固定費比率	生産能力	固定費比率	生産能力
茨城スギ	成熟材	80.4%	6.4 kg/時間	93.8%	1.7 kg/時間	—	—
	未成熟材	77.5%	7.7 kg/時間	91.0%	2.5 kg/時間	95.8%	1.1 kg/時間
富山スギ	成熟材	70.8%	11.2 kg/時間	88.8%	3.2 kg/時間	95.1%	1.3 kg/時間
	未成熟材	67.3%	13.4 kg/時間	87.0%	3.9 kg/時間	94.3%	1.5 kg/時間
熊本スギ		84.2%	4.9 kg/時間	92.8%	2.0 kg/時間	96.3%	1.0 kg/時間

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-39 には、各樹種および比表面積における製造コスト比一覧を示す。シラカンバ、ユーカリおよびタケは、グラインダー処理 10 回においても高い比表面積が得られなかったため、製造コスト比は算出していない。樹種による傾向は類似しており、富山スギ未成熟材がすべての比表面積において、製造コスト比が最も低い結果となった。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-39 各比表面積における製造コスト比

樹種		比表面積		
		20 m ² /g	50 m ² /g	100 m ² /g
茨城スギ	成熟材	1.00	3.28	—
	未成熟材	0.87	2.22	4.93
富山スギ	成熟材	0.66	1.78	4.19
	未成熟材	0.59	1.53	3.59
熊本スギ		1.25	2.81	5.55
コウヨウザン		0.90	2.37	5.28
トドマツ	成熟材	0.97	2.20	4.35
	未成熟材	0.92	2.52	5.85
カラマツ	成熟材	1.05	2.78	6.18
	未成熟材	0.84	2.37	5.69
シラカンバ	成熟材	1.30	4.73	—
	未成熟材	2.17	—	—
ユーカリ		1.56	4.04	—
タケ		1.15	—	—

木粉グラインダー法 CNF は、木粉を直接解繊するため、生産性に原料木材の特性が影響する可能性は高い。表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-40 には、製造コスト比と木材特性（各種スギ）との相関および傾向を示す。相関は、各木材特性値と CO₂ 排出量比の回帰式から求めた決定係数で評価した。相関の高い木材特性も多い。したがって、木材グラインダー法 CNF では、特性で選定した原料木材を用いることで、安価な製造コストにつながる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-40 グラインダー法 CNF 製造コスト比と木材特性値の関係（各種スギ）

原料木材特性	比表面積	法定係数 (R ²)	傾向
木粉比表面積	20 m ² /g	0.53	木粉比表面積⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.70	木粉比表面積⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.60	木粉比表面積⇒低・・・製造コスト比⇒低下
密度	20 m ² /g	0.57	密度⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.27	密度⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.82	密度⇒低・・・製造コスト比⇒低下
ヤング率	20 m ² /g	0.98	ヤング率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.84	ヤング率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.96	ヤング率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
動的ヤング率	20 m ² /g	0.92	動的ヤング率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.88	動的ヤング率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.98	動的ヤング率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
比ヤング率	20 m ² /g	0.66	比ヤング率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.79	比ヤング率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.60	比ヤング率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
繊維長	20 m ² /g	0.06	なし
	50 m ² /g	0.29	繊維長⇒長・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.08	なし
フィブリル傾角	20 m ² /g	0.25	フィブリル傾角⇒大・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.56	フィブリル傾角⇒大・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.40	フィブリル傾角⇒大・・・製造コスト比⇒低下
年輪幅	20 m ² /g	0.54	年輪幅⇒大・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.50	年輪幅⇒大・・・製造コスト比⇒低下
年輪幅	100 m ² /g	0.44	年輪幅⇒大・・・製造コスト比⇒低下
早材幅	20 m ² /g	0.71	早材幅⇒大・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.63	早材幅⇒大・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.51	早材幅⇒大・・・製造コスト比⇒低下

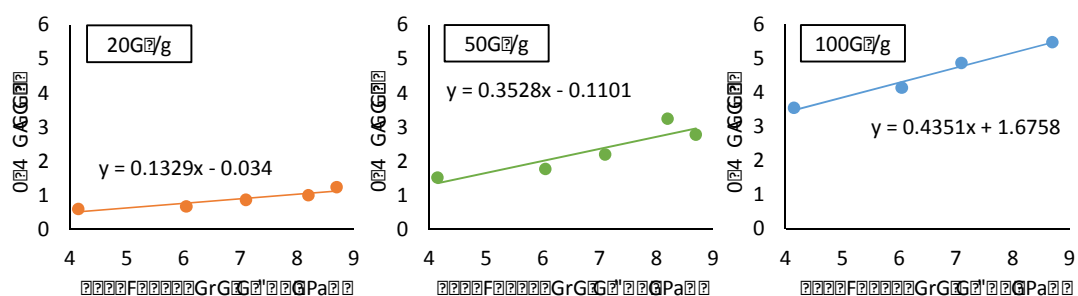
表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-40 グラインダー法 CNF 製造コスト比と木材特性値の関係（各種スギ） つづき

原料木材特性	比表面積	法定係数 (R ²)	傾向
晩材幅	20 m ² /g	0.19	なし
	50 m ² /g	0.24	晩材幅⇒大・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.12	なし
晩材率	20 m ² /g	0.80	晩材率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.50	晩材率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.63	晩材率⇒低・・・製造コスト比⇒低下
早材密度	20 m ² /g	0.01	なし
	50 m ² /g	0.15	なし
	100 m ² /g	0.06	なし
晩材密度	20 m ² /g	0.09	なし
	50 m ² /g	0.06	なし
	100 m ² /g	0.38	晩材密度⇒低・・・製造コスト比⇒低下
早材細胞径	20 m ² /g	0.06	なし
	50 m ² /g	0.37	早材細胞径⇒小・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.00	なし
晩材細胞径	20 m ² /g	0.65	晩材細胞径⇒小・・・製造コスト⇒低下
	50 m ² /g	0.89	晩材細胞径⇒小・・・製造コスト⇒低下
	100 m ² /g	0.77	晩材細胞径⇒小・・・製造コスト⇒低下
早材細胞壁厚	20 m ² /g	0.10	なし
	50 m ² /g	0.27	早材細胞壁厚⇒小・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.21	早材細胞壁厚⇒小・・・製造コスト比⇒低下
晩材細胞壁厚	20 m ² /g	0.83	晩材細胞壁厚⇒小・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.71	晩材細胞壁厚⇒小・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.73	晩材細胞壁厚⇒小・・・製造コスト比⇒低下
ホロセルロース量	20 m ² /g	0.60	ホロセルロース量⇒少・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.65	ホロセルロース量⇒少・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.67	ホロセルロース量⇒少・・・製造コスト比⇒低下
αセルロース量	20 m ² /g	0.01	なし
	50 m ² /g	0.13	なし
	100 m ² /g	0.09	なし
リグニン量	20 m ² /g	0.44	リグニン量⇒多・・・製造コスト比⇒低下
	50 m ² /g	0.83	リグニン量⇒多・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.53	リグニン量⇒多・・・製造コスト比⇒低下

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-40 グラインダー法 CNF 製造コスト比と木材特性値の関係 (各種スギ) つづき

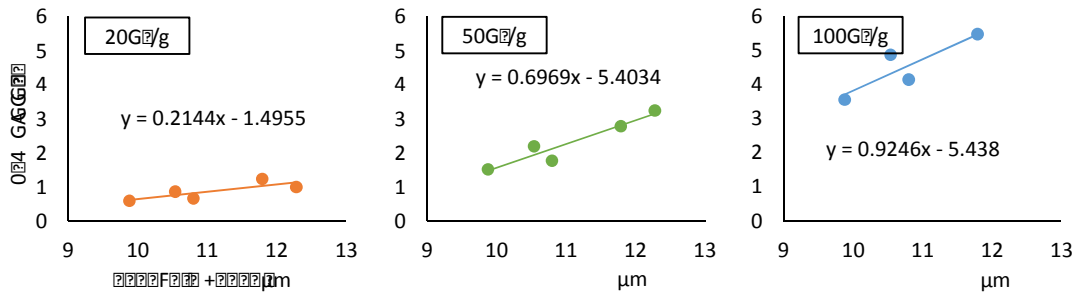
原料木材特性	比表面積	法定係数 (R ²)	傾向
アルベン抽出物量	20 m ² /g	0.02	なし
	50 m ² /g	0.16	なし
	100 m ² /g	0.02	なし
灰分	20 m ² /g	0.13	なし
	50 m ² /g	0.42	灰分⇒多・・・製造コスト比⇒低下
	100 m ² /g	0.29	灰分⇒多・・・製造コスト比⇒低下

木材特性を選定することで、安価な製造コストにつながる。したがって、この木材特性が分かっている原料を調達できることが理想である。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-98 は、相関の高かった動的ヤング率と製造コスト比の関係を示す。動的ヤング率は、丸太で測定できるため、原料調達時における評価手法としては適している。また、比表面積が高い木粉グラインダーCNF は、動的ヤング率の違いによる製造コスト比への影響が大きい。この傾向は、他の木材強度特性も同様であり、比表面積が高い木粉グラインダー法 CNF を製造する場合は、木材特性に留意することで、コストダウンにつながる。一般的に強度の低い木材は、建築材用途等には適していないため、木粉グラインダー CNF の原料としての利用は、低強度木材の付加価値利用にもつながると考えられる。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-98 木材の動的ヤング率と製造コスト比

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-99 には、晩材細胞径と製造コスト比の関係を示す。傾向は前述した動的ヤング率と同じであるが、約 2~3 μm の細胞径変化に対し、製造コスト比の変化幅が大きい。製造コスト比に対し、影響の大きい特性である可能性が示唆される。特性値の幅が広い場合は、製造現場での管理が容易であるが、変動幅が狭い場合は、受入の検査が重要となってくる。このような特性を把握することは、安価な CNF 製造につながる。本プロジェクトにおいて、留意しなければならない特性を明らかにできた点は、CNF の普及に貢献できる成果である。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-99 晩材の細胞径と製造コスト比

木粉グラインダー法 CNF の製造コスト比を低くする方法としては、大型設備を利用することでのスケールアップ等いくつか方法は考えられるが、ここでは、生産性の高い木材原料を用いることでの、製造コスト比低下の検討を行った。オートクレーブ処理により、解繊性を高めた原料（2.2.1.3.2 研究開発成果 3）-4 各パルプからの製造グラインダー法—木粉グラインダーCNF法を参照）を用いることで、表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-41 に示すとおり、製造コスト比は大幅に低下することが確認できた。オートクレーブ処理により原料木粉の製造コスト比は高くなるが（ここでのコスト試算では、オートクレーブ処理費を 40 円/kg とした）、生産性向上により、固定費が大幅に削減され、トータルの製造コスト比低下につながった。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-41 オートクレーブ処理有無による製造コスト比

樹種		オートクレーブ処理	製造コスト比		
			20 m ² /g	50 m ² /g	100 m ² /g
シラカンバ	成熟材	無し	1.30	4.66	—
		有り	—	0.39	1.07
	未成熟材	無し	2.15	—	—
		有り	—	0.39	1.21

6) -4 CNF 利用製品における経済性評価

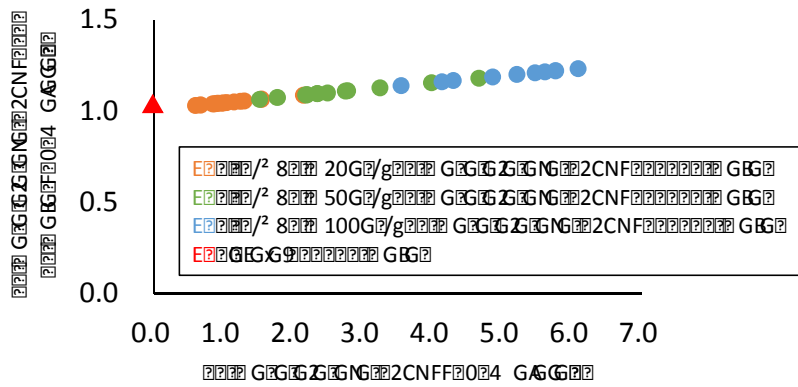
6) -4-1 CNF 利用製品（天然ゴム複合化材）

天然ゴム複合化材では、CO₂ 排出量比評価と同じく、シリカを添加した天然ゴムと比較を行った。また、製品のサイズおよび製造方法も前述した CO₂ 排出量比評価に準拠し、年間約 150t 規模で生産すると仮定し、表 6) -4-1 に示す主要費目で、25cm 角 1cm 厚さの板材として試算した。天然ゴム原料は、汎用材料であるため、市況情報より推測した価格を用いた。副資材は、製品の梱包材を想定し、1 枚あたり 10 円/枚とした。また、製造コストは、シリカ添加天然ゴムの製造コストを基準「1」とし、各種木粉グラインダーCNF 添加天然ゴムと比較を行った。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-42 製造コスト算出条件

変動費	原料	木粉グラインダー法 CNF	前述木粉グラインダー法 CNF の経済性評価で算出した 製造コスト
		シリカ	62 円/kg
		天然ゴムラテックス	1,080 円/kg
		添加剤	酸化亜鉛 (270 円/kg)、硫黄 (400 円/kg)、ステアリン 酸 (4,100 円/kg)、加硫促進剤 (508 円/kg)
	電力費 ⁶⁾	設備電力×16 円/kWh×生産能力	
	副資材	10 円/枚 (梱包材)	
固定費	人件費 ⁷⁾	400 万円/名・作業員 3 名	
	減価償却費 ⁸⁾	4800 万円、耐用年数 8 年、定額法/償却率 0.125	
	管理費	償却費×10%	

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-100 には、各種木粉グラインダー法 CNF の製造コスト比とその木粉グラインダー法 CNF を添加した天然ゴム (25cm 角 1cm 厚 1 枚あたり) の製造コスト比の関係を示す。グラフ中の同一色の各点は、樹種が異なっている。この図では、木粉グラインダー法 CNF の比表面積の違いが、木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの製造コスト比に及ぼす影響を評価しており、木粉樹種ごとの製造コスト比は、表 6)-4-2 に示す。比表面積は、木粉グラインダー法 CNF の製造コスト比に影響し、それを添加する天然ゴムの製造コスト比にも反映される。しかしながら、木粉グラインダー法 CNF の製造コスト比の変動幅に対する木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの製造コスト比の差は少ない。これは、CNF の添加量が少ないためである。また、Y 軸に、シリカ添加天然ゴム (25cm 角 1cm 厚 1 枚あたり) の製造コスト比をプロットした。木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの製造コスト比は、シリカ添加天然ゴムに比べ高くなる (表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-42)。製造コスト比の違いは、フィラーとして添加した木粉グラインダー法 CNF とシリカの材料価格差が影響している。しかしながら、比表面積 20 m²/g の木粉グラインダー法 CNF を添加した天然ゴムでは、シリカ添加天然ゴムとのコスト差は僅かである。シリカ添加天然ゴムに対し、製造コスト比の差が小さいのは、CO₂ 排出量比で示した比重差により使用材料の削減されたためである。



図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-100 木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの製造コスト比と木粉グラインダー法 CNF の製造コスト比

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-43 各種木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの製造コスト比

樹種		木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの製造コスト比		
		20 m ² /g	50 m ² /g	100 m ² /g
茨城スギ	成熟材	1.04	1.13	—
	未成熟材	1.04	1.09	1.19
富山スギ	成熟材	1.03	1.07	1.16
	未成熟材	1.03	1.06	1.14
熊本スギ		1.05	1.11	1.21
コウヨウザン		1.04	1.09	1.20
トドマツ	成熟材	1.04	1.09	1.16
	未成熟材	1.04	1.10	1.22
カラマツ	成熟材	1.04	1.11	1.23
	未成熟材	1.04	1.09	1.21
シラカンバ	成熟材	1.05	1.18	—
	未成熟材	1.08	—	—
ユーカリ		1.06	1.15	—
タケ		1.05	—	—

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-43 には、シリカ添加天然ゴムと木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの変動費と固定費の比率を示す。この評価は、茨城スギ成熟材比表面積 20 m²/g の木粉グラインダー法 CNF を添加した天然ゴムで算出したが、他の木粉グラインダー

法 CNF においても、この比率はほとんど同じである。シリカ添加天然ゴム、木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムとも変動費の割合が高い。木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムは、使用材料の重量が少ないため、シリカ添加天然ゴムと製造コスト比が大きく変わらない結果につながった。

表 III-2.2.1.3.2.4-44 変動費、固定費の割合

	変動費	固定費
シリカ添加天然ゴム	88.8%	11.2%
木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴム	90.0%	10.0%

CNF 利用製品の場合、材料コストだけではなく、製品の性能まで含めたトータルコストで考えることが重要である。LCA 評価で報告したとおり ((6) -2 CNF 利用製品における LCA 評価(1) CNF 利用製品 (天然ゴム複合化材) 参照)、ゴム製品の用途の中には、低伸長領域 (400%以下の伸びの領域) での強度が求められる場合も多い。さらに、強度を高めることで、薄肉化が求められる用途もある。そこで、強度向上による薄肉化における製造コスト比低下への効果を検証した。図 III-2.2.1.3.2.4-101 には、補強効果による使用材料削減から算出した板材 1 枚あたりの製造コスト比と、木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの 400%伸び時の引張強度の関係を示す。グラフ中の同一色の各点は、樹種および比表面積の違う木粉グラインダー法 CNF を添加した天然ゴムを示している。木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの引張強度が高くなるほど、使用原料の削減が進み、シリカ添加天然ゴムに比べ、さらなる製造コスト比低下につながる。

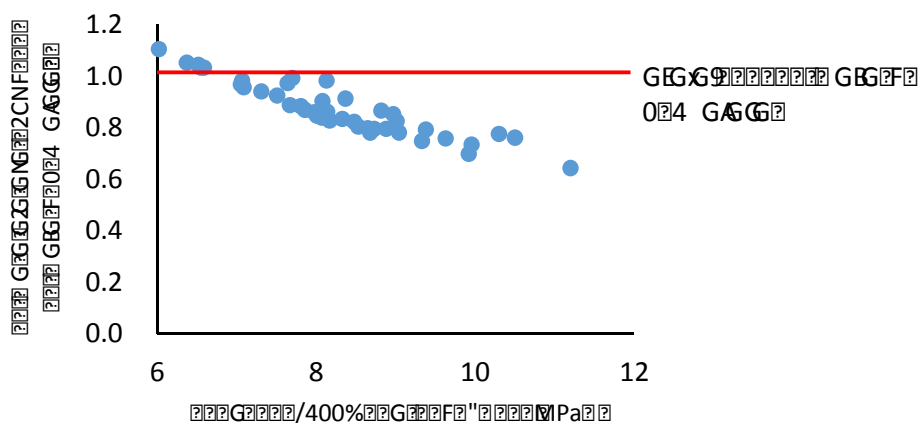


図 III-2.2.1.3.2.4-101 引張強度/400%伸び時の物性と板材 1 枚あたりの製造コスト

6) -4-3 CNF 利用製品 (増粘剤)

パルプ種類および処理回数の異なる TEMPO 処理法 CNF を利用した増粘剤

(2.2.1.3.2 研究開発成果 4) 製造された CNF の用途適性評価 4) -1 増粘剤を参照)

の製造コストを比較した。表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-45には、TEMPO 処理法 CNF における製造コスト算出基準を示す。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-45 TEMPO 処理法 CNF の製造コスト算出条件

項目	算出基準
原材料基準配合	2.2.1.3.2 研究開発成果 3)各パルプからの CNF 製造及び特性解析 3) -3 各パルプからの製造 TEMPO 酸化触媒法
パルプ	市販クラフト蒸解パルプ単価
その他原材料	工業薬品の標準単価
消費電力	工業生産時の消費電力

これら各種 TEMPO 処理法 CNF 増粘剤の製造コストを評価した。なお、製造コストは、茨城スギ成熟材クラフト蒸解パルプの TEMPO 処理法 CNF を使用した増粘剤の製造コストを基準「1」とし、基準に対する比率で比較を行った。ここで、茨城スギ成熟材クラフト蒸解パルプを基準とした理由は、WJ 法と同じである ((6) - 1CNF 製造における LCA 評価(1)CNF 材料 (WJ 法) 参照)。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-46には、各種パルプおよび処理回数の異なる TEMPO 処理法 CNF を用いた増粘剤の製造コスト比を示す。増粘剤は、パルプや TEMPO 処理用の原材料のコストと、TEMPO 処理および TEMPO 処理後の WJ による解繊処理の製造コストおよび CNF の収率から求めた。パルプ種類では、ソーダ AQ 蒸解パルプよりクラフト蒸解パルプのほうが、製造コスト比が低い結果となった。樹種では、パルプ種類にかかわらず、熊本スギの製造コスト比が低い結果となった。

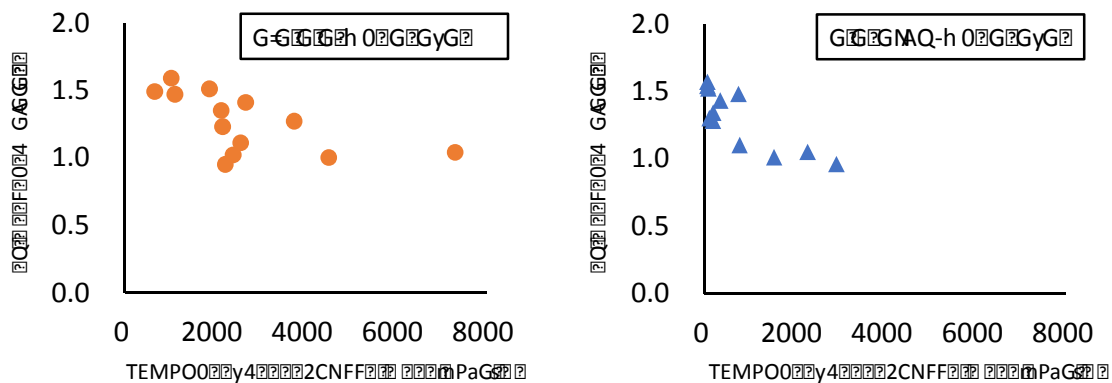
表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-46 各種パルプおよび処理回数の異なる TEMPO 処理法 CNF を用いた増粘剤の
製造コスト比

パルプ	樹種		処理回数	製造コスト比
クラフト蒸解パルプ	茨城スギ	成熟材	1回	1.00
			3回	1.23
			5回	1.47
		未成熟材	1回	1.04
			3回	1.27
			5回	1.51
	富山スギ	成熟材	1回	1.11
			3回	1.35
			5回	1.59
		未成熟材	1回	1.02
			3回	1.25
			5回	1.49
	熊本スギ		1回	0.95
			3回	1.18
			5回	1.41

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-46 各種パルプおよび処理回数の異なる TEMPO 処理法 CNF を用いた増粘剤の
製造コスト比 つづき

パルプ	樹種		処理回数	製造コスト比
ソーダ AQ 蒸解パ ル プ	茨城スギ	成熟材	1回	1.05
			3回	1.28
			5回	1.52
		未成熟材	1回	1.07
			3回	1.30
			5回	1.54
	富山スギ	成熟材	1回	1.10
			3回	1.34
			5回	1.57
		未成熟材	1回	1.01
			3回	1.24
			5回	1.48
ソーダ AQ 蒸解パ ル プ	熊本スギ		1回	0.96
			3回	1.20
			5回	1.43

図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-102には、TEMPO 処理法 CNF の粘度と製造コスト比の関係を示す。処理回数が少ないほど、製造コスト比は低くなる。一方、粘度は、処理回数が少ないほど高い傾向であるため、高粘度の TEMPO 処理法 CNF の製造コスト比も低くなる傾向である。したがって、増粘剤利用において、高粘度の TEMPO 触媒酸化法 CNF は、製造コスト比が低く、さらに添加量を削減することが可能となるため経済的である。



図Ⅲ2.2.1.3.2.4-102 TEMPO 触媒酸化法 CNF の粘度と増粘剤の製造コスト比

この粘度付与性の効果を本プロジェクトで製品評価を実施したボールペンインクのインク用増粘剤（2.2.1.3.2 研究開発成果 4）製造された CNF の用途適性評価 4）-2 インク特性を参照）で検証した。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-47には、各種パルプおよび処理回数の異なる TEMPO 処理法 CNF を用いたインク用増粘剤コスト比を示す。インク用増粘剤は、インクに最適なレオロジー特性を付与することで、筆記描線、筆記感などを向上させるために用いる。茨城スギ成熟材クラフト蒸解パルプの TEMPO 処理法 CNF を用いたインク用増粘剤のコストを基準「1」とし、基準に対する比率で比較を行った。インク用増粘剤のコストは、インクに必要な粘度を付与するために添加する TEMPO 処理法 CNF の製造コストとその使用量により異なる。すなわち、粘度付与性の高い TEMPO 処理法 CNF 種は添加量を抑制でき、粘度付与性の低いものは添加量が増えることからコストへの影響が考えられる。図Ⅲ-2.2.1.3.2.4-103には、TEMPO 処理法 CNF のインクへの粘度付与性とインク用増粘剤添加量との関係を示す。グラフ中の同一色、形状の各点は、パルプ原料樹種が異なっている。この図では、粘度特性がインク用増粘剤の製造コスト比に及ぼす影響を評価している。粘度による影響は大きく、インク用増粘剤においては、高粘度となる TEMPO 処理法 CNF の選択が重要となる。

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-47 各種パルプおよび処理回数の異なる TEMPO 処理法 CNF を用いたインク
用増粘剤コスト比

パルプ	樹種		処理回数	インク用増粘剤 コスト比
クラフト蒸解パルプ	茨城スギ	成熟材	1 回	1.00
			3 回	2.52
			5 回	2.67
		未成熟材	1 回	1.27
			3 回	1.61
			5 回	1.82
	富山スギ	成熟材	1 回	3.61
			3 回	1.98
			5 回	2.13
		未成熟材	1 回	4.39
			3 回	5.60
			5 回	3.50
	熊本スギ		1 回	1.21
			3 回	0.71
			5 回	1.10

表Ⅲ-2.2.1.3.2.4-47 各種パルプおよび処理回数の異なる TEMPO 処理法 CNF を用いたインク
用増粘剤コスト比 つづき

パルプ	樹種		処理回数	インク用増粘剤 コスト比
ソーダ AQ 蒸解パルプ	茨城スギ	成熟材	1 回	6.40
			3 回	10.67
			5 回	12.44
		未成熟材	1 回	6.59
			3 回	14.00
			5 回	10.18
	富山スギ	成熟材	1 回	8.30
			3 回	17.23
			5 回	13.18
		未成熟材	1 回	2.95
			3 回	6.59
			5 回	5.21
	熊本スギ		1 回	2.04
			3 回	2.99
			5 回	4.15

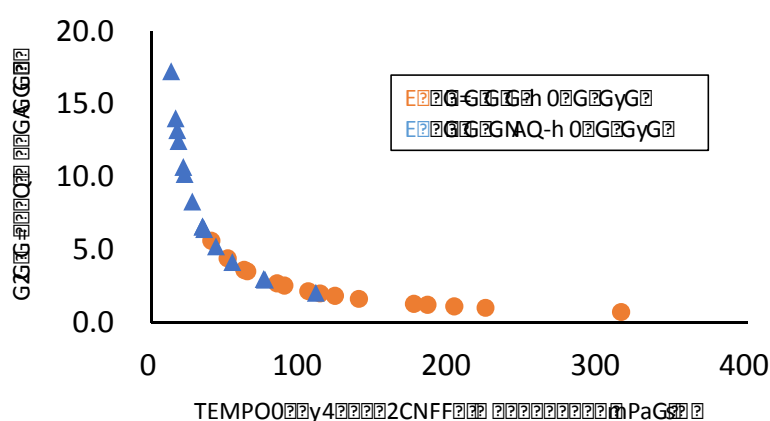


図 III-2.2.1.3.2.4-103 TEMPO 処理法 CNF の粘度付与性とインク用増粘剤コスト

引用文献

- 1) 国立研究開発法人産業技術総合研究所：IDEA（Inventory Database for Environmental Analysis）
<https://www.aist-riss.jp/software/40166/>
- 2) 環境省：地域における低炭素な CNF 用途開発 FS 事業，平成 27 年度静岡大学報告資料，<http://www.env.go.jp/earth/ondanka/cnf/mat05.pdf>
- 3) 児玉総治ら：日本ゴム協会誌，82：436（2009）
- 4) 白井博史ら：ネットワークポリマー，33(5)：250（2012）
- 5) 西敏夫：ゴム・エラストマーの界面と応用技術，シーエムシー出版（2003）
- 6) 千葉県水道局：工業用水事業，
<https://www.pref.chiba.lg.jp/suidou/kykanri/kougyouyousui/gaiyou/ryoukinnosui.html>
- 7) 東京電力エナジーパートナー：業務用電力，
http://www.tepco.co.jp/ep/corporate/plan_h/plan04.html
- 8) 日本政策金融公庫：業種別経営指標資料，
https://www.jfc.go.jp/n/findings/pdf/sme_findings2_201710_04a.pdf
- 9) 国税庁：減価償却資産の償却限度額計算方法（平成 19 年 4 月 1 日以後取得分），
<https://www.nta.go.jp/taxes/shiraberu/taxanswer/hojin/5410.htm>

研究開発項目 7) 推進委員会の会議の開催

推進会議の開催についての実績は下記の通りである。

【実績】

1. 会議

2019年度

令和元年5月30日(月) CNF 全体会 : 京都大学生存圏研究所

令和元年12月10日(月) CNF 全体会 : 京都大学生存圏研究所

月例推進会議

第1回: 平成31年4月15日(月) 12:30~17:30, 貸会議室プラザ八重洲北口

第2回: 令和元年5月21日(水) 10:00~17:00, 貸会議室プラザ八重洲北口

第3回: 令和元年6月14日(金) 13:15~17:45, TKP 東京駅前会議室 カンファレンスルーム2

第4回: 令和元年7月19日(金) 12:30~17:45, TKP 東京駅前会議室 カンファレンスルーム2

第5回: 令和元年8月23日(金) 10:30~16:30, 株式会社スギノマシン 早月営業所 会議室

第6回: 令和元年9月20日(金) 10:30~17:30, 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 中国センター 2階大会議室

第7回: 令和元年10月11日(金) 13:00~17:30, 貸会議室プラザ八重洲北口

第9回: 令和元年11月15日(金) 10:00~17:30, 貸会議室プラザ八重洲北口

第10回: 令和元年12月11日(火) 9:00~13:00, 京都大学生存圏研究所

第11回: 令和元年1月17日(金) 13:00~17:30, 貸会議室プラザ八重洲北口

第12回: 令和元年2月14日(金) 10:00~17:30, 貸会議室プラザ八重洲北口

2018年度

平成30年5月15日(月) CNF 全体会 : 京都大学生存圏研究所

平成30年12月17日(月) CNF 全体会 : 京都大学生存圏研究所

月例推進会議

第1回: 平成30年4月10日(月) 10:00~18:00, 京都大学東京オフィス

第2回: 平成30年6月22日(金) 10:00~17:00, 貸会議室プラザ八重洲北口

第3回: 平成30年7月13日(金) 10:00~17:00, 京都大学東京オフィス

第4回: 平成30年8月29日(水) 13:00~17:00, 京都大学東京オフィス

第5回: 平成30年9月14日(金) 10:00~17:00, 貸会議室プラザ八重洲北口

第6回: 平成30年10月12日(金) 10:00~17:00, 貸会議室プラザ八重洲北口

第7回: 平成30年11月9日(金) 10:00~17:00, 京都大学東京オフィス

第8回: 平成30年12月14日(金) 10:00~17:00, 貸会議室プラザ八重洲北口

第9回: 平成30年1月17日(金) 12:30~17:00, 京都大学東京オフィス

第10回: 平成30年2月14日(金) 10:00~17:00, 貸会議室プラザ八重洲北口

2017 年度

令和元年 10 月 2 日 CNF 全体会 : 京都大学生存圏研究所

令和元年 12 月 17 日 CNF 全体会 : 京都大学生存圏研究所

推進会議

キックオフミーティング : 平成 29 年 6 月 21 日 (水) 13 : 00 ~ 17 : 30, 大阪大学東京オフィス

第 1 回幹事会・推進会議 : 平成 29 年 9 月 5 日 (火) 13 : 00 ~ 17 : 00, 京都大学東京オフィス

第 2 回幹事会・推進会議 : 平成 29 年 11 月 21 日 (火) 13 : 00 ~ 17 : 00, アットビジネスセンター東京駅 202 会議室

Ⅲ. 研究開発成果について

研究開発項目②（委託事業）テーマ 2

2.2.2 「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」

2.2.2.1 テーマ全体の概要及び成果

(1)背景と目的

世界的人口増加、食糧、水不足、輸入に頼る化石資源のリスクといった長期的環境制約に対し持続的な低炭素社会を実現していくためには、非可食性バイオマスの活用等、非石油由来原料への転換が必要である。非可食性バイオマスとして資源として安定し、供給体制が整っているのは木材資源であるが、国産資源の使用量は減少してきており、価格も低下傾向である。また国内製紙各社は資源確保のために海外植林を進めてきたが、最近の国内紙消費量の減少を受けて、生産設備や資源の余剰が見られるようになった。一方で石油価格は上昇傾向が続き、資源安全保障の観点からも、石油資源に依存する化学品、プラスチックという状況を変える必要に迫られている。

国内産業という点からは、前述のとおり製紙産業は国内需要の低迷を受けて、生産設備の余剰が発生している。また化学産業では安価な資源の確保のために、工場が資源産出国に移転しており、天然ガスのあるサウジアラビアやシェールガスのある米国に化学工場が建設されている。化石資源を持たない日本としては、日本独自の資源を使った高機能性化学品の開発は今後の国内産業の育成からも重要である。さらに国際的な競争力を保っている素材産業が新しい道を開くことで、部品産業を通して、自動車、家電に波及する効果も大きいと期待される。

本プロジェクトでは、非可食性バイオマスである国内森林資源あるいは国内製紙会社が保有する海外資源(準国産資源)を活用して、化学産業が木材中の3成分をそれぞれ原料とした垂直連携の下で、新規技術と製造プロセスを開発する。1成分につき数社が複数の化学品原料開発することで、開発のリスクを分散し、事業化の際に大規模化が可能となり、既存の石油由来製品に対抗できるコストを実現しやすくなる。

(2)位置付け、目標値

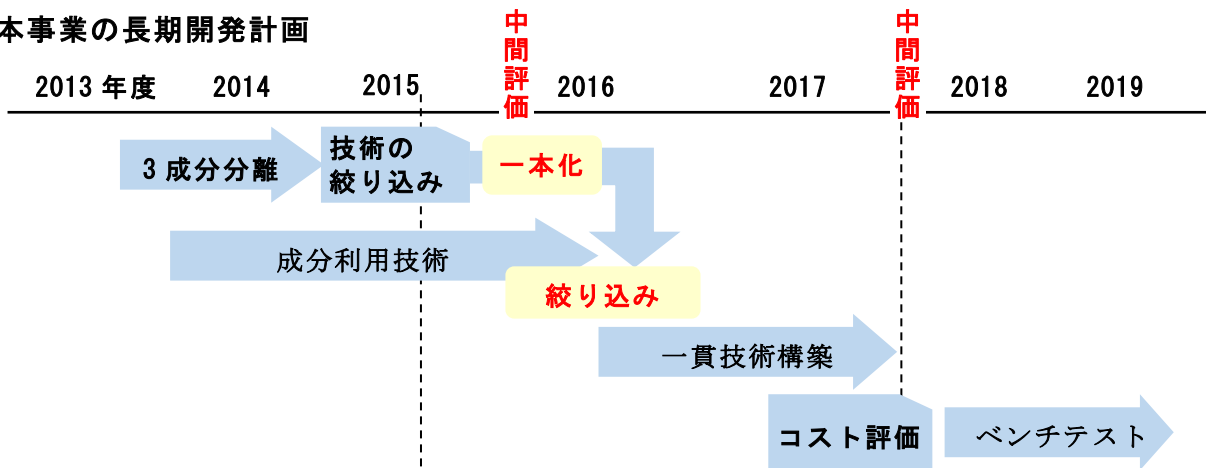
各技術の詳細な目標などは以下の各グループ毎に報告し、ここではプロジェクト全体を通しての目標を記載した。

表Ⅲ-2.2.2.1-1 テーマ全体の研究開発目標と根拠

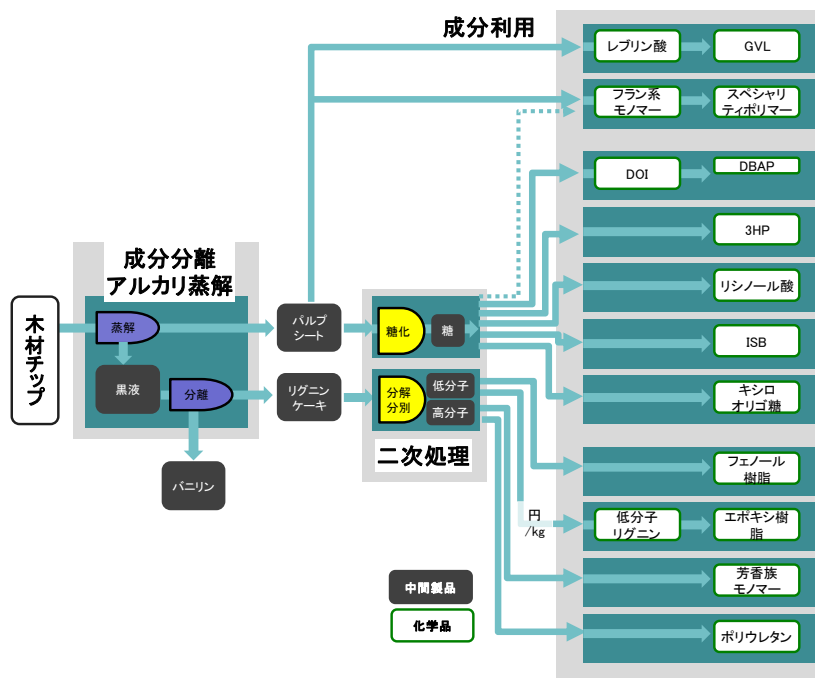
技術開発項目	第一中間目標 (2015年度末)	第二中間目標 (2017年度末)	最終目標 (2019年度末)	根拠
3成分分離技術の確立	コスト、サンプル汎用性の面で最も優れた技術を選択する	実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。	木質バイオマスを3成分に分離し、各成分が多様な化学品原料につながる一貫製造プロセスの実証例なし。
成分利用技術の開発	各要素技術目標の達成	実験室レベルでの一貫製造プロセスを実証する。	ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証する。	
ベンチプラント			経済性評価を実施する	

(3)全体計画

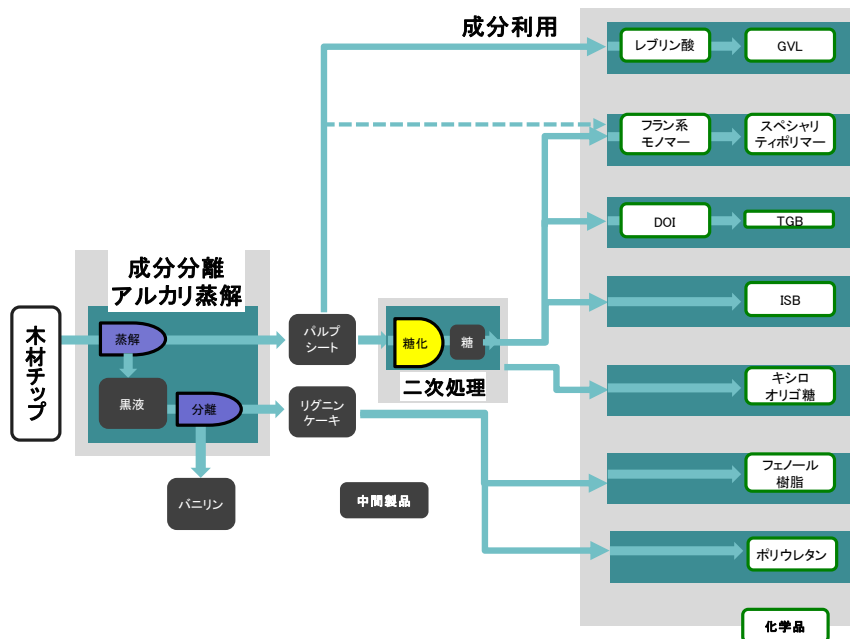
本事業の長期開発計画



初期3年間では、既存、新規開発技術の中から最も適した3成分分離法を選択すると共に各成分利用要素技術を開発する。2015年度には、コスト、実現可能性、成分利用技術とのマッチング性により、成分分離技術を絞り込み、新規体制を構築した。その結果、これに基づき、2016,2017年度は、以下の図Ⅲ-2.2.2.1-1に示すスキームで一部絞り込み（3HP、リノール酸、芳香族モノマーは2015年度末終了）を実施したのち、川上川下連携しながら3成分について連続製造プロセスを構築するための一貫技術を構築した。さらに、2018年度からの最後の2年間では、エポキシ樹脂製造を除いた図Ⅲ-2.2.2.1-2に示すスキームで、一貫プロセスのベンチスケールでの実証を実施した。



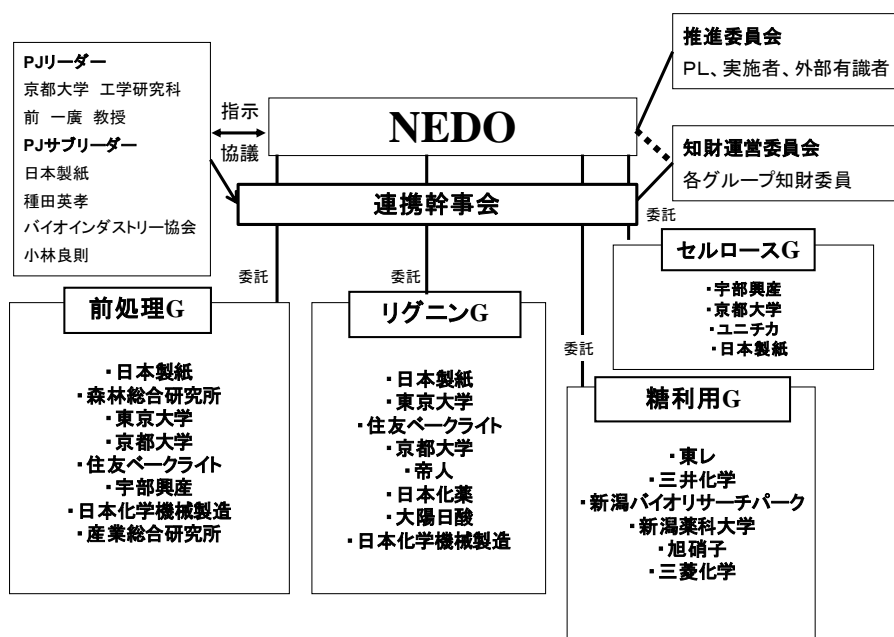
図Ⅲ-2.2.2.1-1 一貫プロセス製造スキーム（～2018年度）



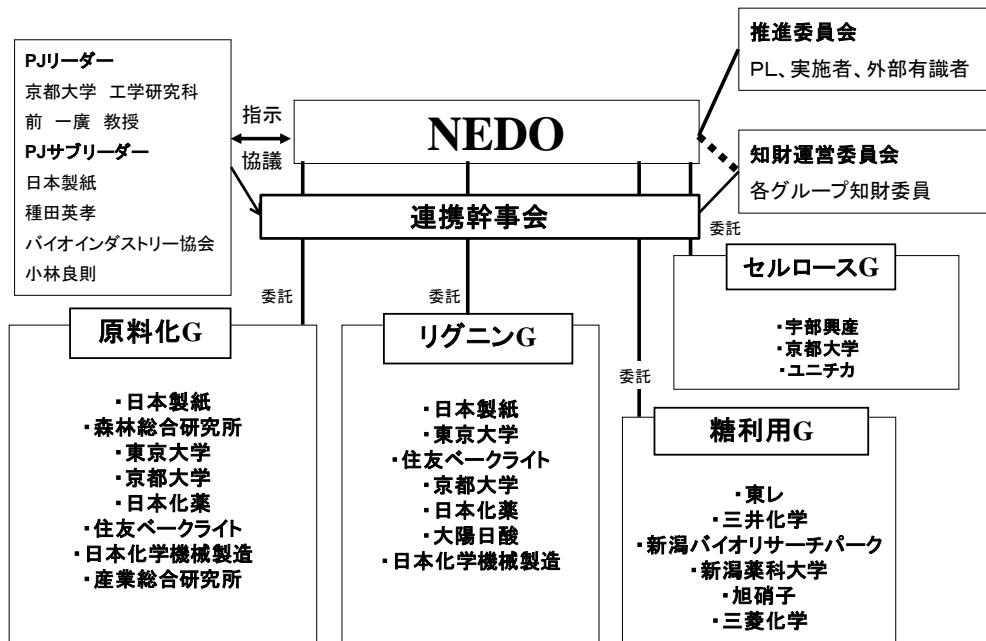
図Ⅲ-2.2.2.1-2 一貫プロセス製造スキーム (2018~2019年度)

(4)実施体制

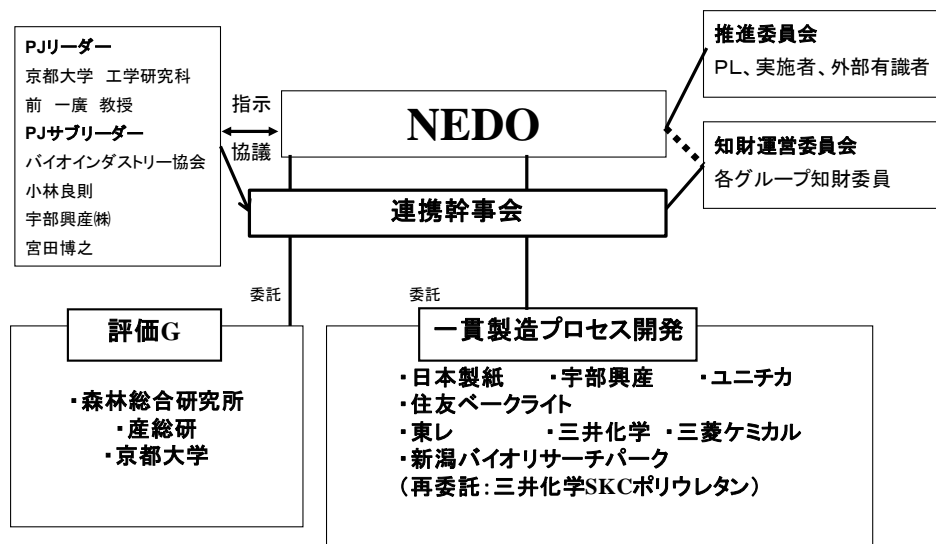
初期3年間は下記構成図(A)に示すように、同一サンプルを用いて開発を行う4グループ(前処理、セルロース、リグニン、糖利用)を中心に活動した。前処理が一本化した2016,2017年度は、下記構成図(B)に示すように、前処理Grを解消し、リグニン利用率を向上するための原料化Grを立ち上げた。さらに一貫プロセス構築のために、2018,2019年度は、下記構成図(C)に示すように、成分別グループを解消し纏めるとともに、別途、一貫プロセス及びリグニン品質の評価グループを立ち上げた。一方、サポートする仕組みとして、連携幹事会、知財委員会を設置した。またNEDOが設置した組織として、PL並びにSPL、推進委員会がある。



(A) 初期3年間の実施体制



(B) 2016,2017 年度の実施体制



(C) 2018,2019 年度の実施体制

(5) 運営管理

当初5年間は、技術開発の進捗・管理は同一サンプルを用いて開発を行う4グループ（原料化、セルロース、リグニン、糖利用）を基本単位として行ってきた。各グループは定期的なグループ会議を開催し、情報の共有と進捗管理、推進に必要な事項を検討してきた。更に半年に1回、プロジェクトメンバー全員で全体会議を実施し、プロジェクト全体の進捗状況・情報の共有と運営方針の決定を行ってきた。

一方、PL、SPL、NEDO 担当者、各G幹事出席して幹事会を毎月開催しており、具体的な運営方針、プロジェクト運営管理を議論してきた。2018,2019年度は上記グループ解消に伴い、毎月の幹事会構成メンバーを各委託先全員とし、毎月、進捗報告を行って、一貫プロセスとしての整合性についての議論等を推進した。

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

2000年のピークに比べて2016年の紙の消費量は約520万t減っており、原料である木材に換算すると760万tになる。本提案技術により、この原料を化学品原料に変換した場合の規模を試算すると、木材（C：50%）の純炭素として380万tは石油に換算すると5,000千klに相当する。化学品原料には国内石油消費の23%、50,000千klが使用されており、このおおよそ10%が置換可能である。更に積極的に森林資源を活用することで、化学品向け石油使用量の10%、国内石油使用量の2%を削減することも視野に入る。

2.2.2.1.2 テーマ全体の研究開発成果

(1)中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.1-2 第一中間目標と達成度

技術開発項目	第一中間目標 (2015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
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、評価し、改良アルカリ蒸解に一本化。	○	
成分利用技術開発	各目標の達成	各Gで報告		

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(2)第二中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.1-3 第二中間目標と達成度

技術開発項目	第二中間目標	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	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	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調して進める。

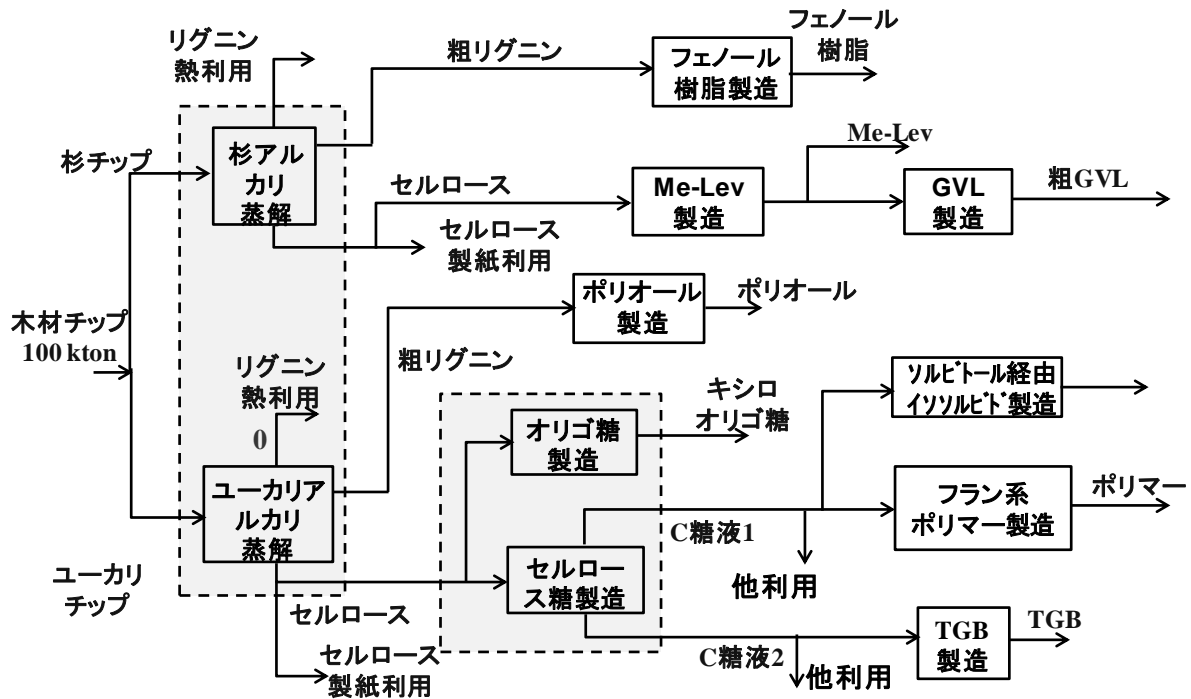
(3)最終目標の達成状況

表Ⅲ-2.2.2.1-4 最終目標の達成状況

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品原料の一貫製造プロセスの開発	<ul style="list-style-type: none"> ・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。 	<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。 	○

(4)研究開発の成果と意義

各要素技術は個別テーマ毎に記載。また、3成分を無駄なく利用して経済的に成立する一貫プロセスフロー候補として、最終的に下記のフローを構築し、総利潤を約60億円得られる合理的なフローであることが明らかになった。



(5)成果の普及（論文、外部発表等）

表Ⅲ-2.2.2.1-5 論文、外部発表等の件数（内訳）

【2020年6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	0	0	0	0	2	0	0
2014	13	0	1	2	0	8	2	0	0
2015	19	2	4	2	0	16	0	0	0
2016	12	2	4	7	1	12	1	1	0
2017	10	4	1	1	0	11	0	0	1
2018	6	1	2	0	0	10	2	0	1
2019	5	0	2	0	1	4	1	0	2
合計	65	9	14	12	2	61	8	1	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）

(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-2.2.2.1-6 特許の件数（内訳） 【2020年6月末現在】

区分 年度	特許出願		
	国内	外国	PCT出願*
2013	0	0	0
2014	13	0	1
2015	19	2	4
2016	12	2	4
2017	10	4	1
2018	6	1	2
2019	5	0	2
合計	65	9	14

*Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

2.2.2.11 ベンチスケールの一貫製造プロセス開発成果の実用化・事業化に向けた取り組み及び見通しについて

研究開発項目 3-1 アルカリ蒸解による成分分離技術の開発

(1)背景と目的

研究開発項目 3-1-1 ソーダリグニンの分離および乾燥技術の開発

クラフト蒸解工程の黒液からクラフトリグニンを分離するリグノブースト工程は実用化済みの技術であるが、クラフトリグニンを単離できるようプロセス条件を最適化しているため、ソーダリグニンに適合するよう分離条件を一部変更する必要がある。また、クラフトリグニンの実機乾燥（気流式）品の用途は重油代替燃料であり、化学品として利用できる保証はない。化学品用途では量産や低コスト化だけでなく、乾燥時の品質低下を極力招くことのない乾燥機を選定することが肝要である。

そこで、川下企業に kg オーダーのソーダリグニンサンプル提供を進めながら川下企業から提示された品質基準を満たすリグニン分離および乾燥条件を把握し、経済性評価や乾燥機種選定に活用する。

研究開発項目 3-1-2 リグニンの変質変動調査

天然物由来の粗リグニンを原料に石油由来の化学品に匹敵する性能を持続的に発現させるには、リグニンの品質変動を極力平準化し、川下企業が要求する品質基準内に収める必要がある。現在、製紙工場の黒液は回収ボイラーで燃焼され、エネルギーと蒸解薬品が回収されているので、黒液からリグニンを抽出する必要はない。そのため、黒液に含まれるリグニン品質変動を長期間、網羅的に調査した事例は見当たらず、自前で変動調査する必要がある。しかし、ソーダパルプは国内で生産されていないため、ソーダリグニンの品質変動は地球釜レベルでスポット的に調査せざるを得ない。一方、クラフト黒液は国内工場で連続的に発生しており、ソーダリグニンのモデル（クラフトリグニンは硫黄が結合していること以外、反応性や樹脂の特性面でソーダリグニンと大差ない）として実機レベルで長期の品質変動調査が可能である。

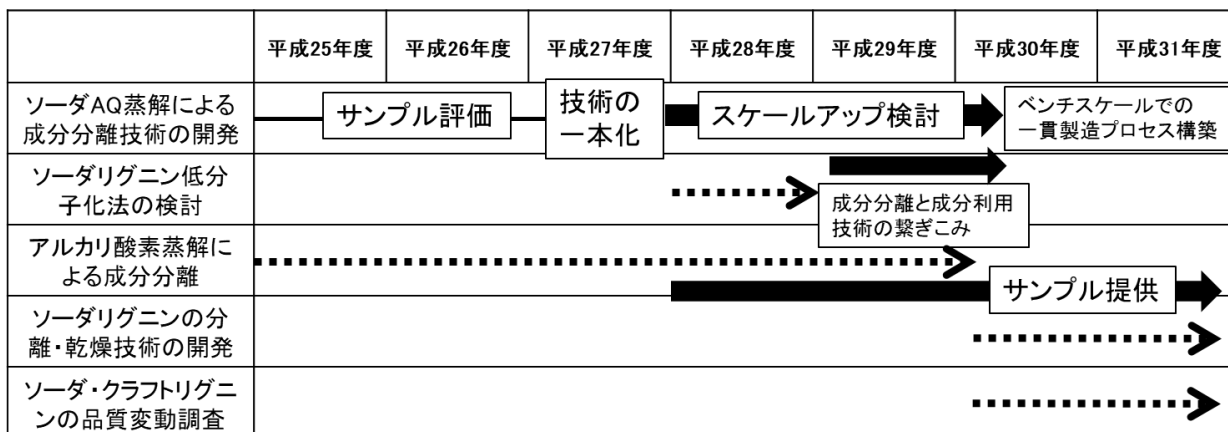
そこで、ソーダ黒液からリグノブースト装置で単離したリグニンを川下メーカーだけでなく、リグニン評価 G にも分析用サンプルとして数百 g ずつ定期的に提供し、様々な角度から品質を調査する。また、石巻工場の実機クラフト工程で蒸解した黒液からリグノブースト装置でリグニンを分離し、蒸解条件と関連付けながら品質変動を調査・解析する。

(2)位置付け、目標値

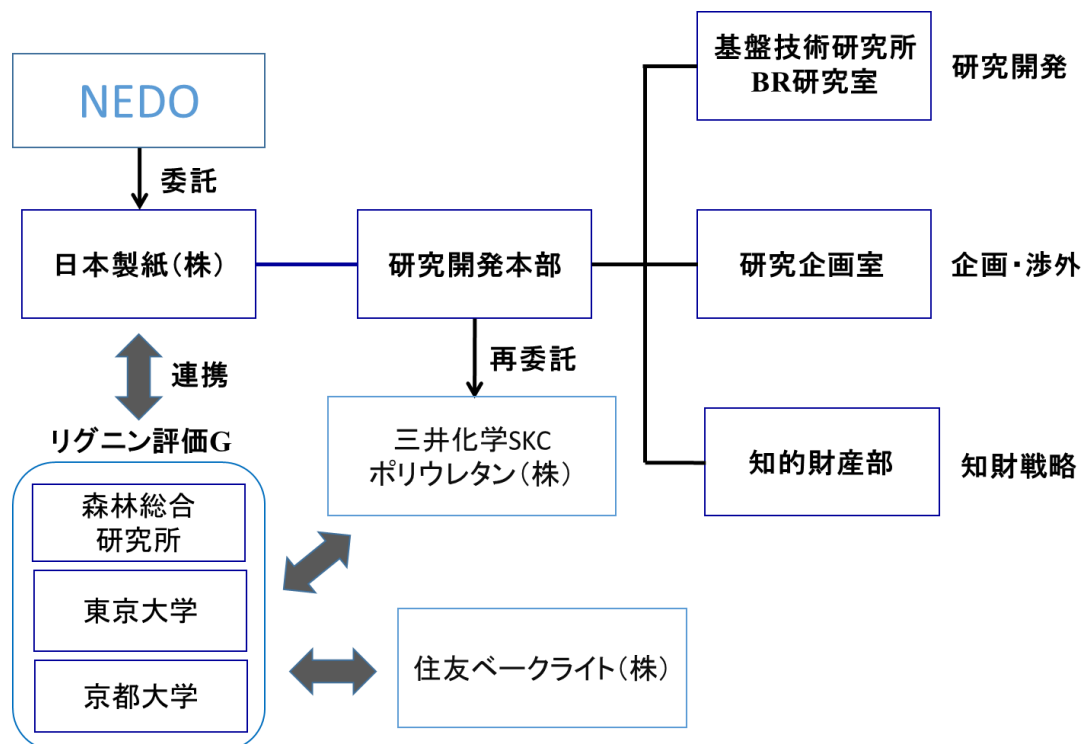
表Ⅲ-2.2.2.11-1 研究開発目標と根拠

研究開発項目	最終目標	根拠
3-1-1 ソーダリグニンの分離および乾燥技術の開発	Kg 規模でのサンプル提供、川下企業の品質基準を満たす分離条件の絞り込み、川下企業の品質基準を満たす乾燥条件の把握	川下企業における製造プロセスおよび品質管理手法の確立、およびベンチスケールの実証検討に必要である
3-1-2 リグニンの品質変動調査	品質把握に必要な基礎データの取得および蒸解条件と関連付けた調査・解析	地球釜で製造したソーダリグニンのみならず実機クラフトリグニンの品質変動についても実測値を積み上げ、川下企業に公開する

(3)全体計画



(4) 実施体制



(5) 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）

ソーダ蒸解由来の未漂白パルプを糖原料として 45 円/kg で供給すると、利益は出せるが、クラフトパルプ事業よりも大幅に収益減となる。ソーダパルプを糖ではなく、キロ 60 円でセルロースナノファイバー（CNF）原料に利用すれば、クラフトパルプ事業と同等以上の収益を出せる。

売上収支シュミレーションの前提条件は下記とおり。

【生産量】 10 万 t/ 年を基準

【設備費】 主反応装置とそれに付随する装置(回収など)とし、排水処理設備は除外償却については 10 年の定額

総額をスギとユーカリに振り分けた

【固定費】 労務費はプラント従事者を 24 時間操業 4 直、人件費は年間 600 万円/人

【比例費】 電力、燃料、必要薬品費等を年間で記入（排水等の処理コスト考慮せず）
電力費は 15 円/kWh、燃料費は 50 円/kg（重油換算）、木材チップ 20 円/kg

【生産物】 3 成分で分離されるもの、および燃料化できるものを年間で記入

リグニン 70 円/kg、パルプ 45 円/kg、燃料 15 円/kg

			ソーダリグニン+糖		ソーダリグニン+CNF		クラフトパルプ事業	
項目	単位							
	樹種		スギ	ユーカリ	スギ	ユーカリ	スギ	ユーカリ
木材処理量	万トン		10	10	10	10	10	10
設備費	設備費	億円	21	21	21	21	0	0
固定費	労務費	人	12	12	12	12	12	12
比例費	電力費	億円	2.0	1.8	2.0	1.8	2.3	1.8
	燃料費	億円	6.0	2.8	6.0	2.8	2.2	1.3
	木材	億円	20	20	20	20	20	20
	その他	億円	5.5	5.6	5.5	5.6	5.5	5.6
生産物	リグニン	万トン	2.0	0.9	2.0	0.9	0	0
	パルプ	万トン	4.5	5.4	4.5	5.4	5.0	5.4
	燃料化	万トン	3.5	3.7	3.5	3.7	5.0	4.6
①木材処理コスト		円/kg木材	36	33	36	33	31	29
②生産物の価格		円/kg木材	40	36	46	44	38	39
②-①		円/kg木材	4	3	10	11	7	10
リグニン、パルプの価格			粗リグニン70円/kg パルプ45円/kg		粗リグニン70円/kg パルプ60円/kg		黒液15円/kg パルプ60円/kg	

(6) 最終目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.11-2 第二中間目標と達成度

研究開発項目	最終目標 (2019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
3-1-1 ソーダリグニンの分離および乾燥技術の開発	①サンプル提供 ②分離プロセスの最適化 ③乾燥装置の選定	①リグニン 23.9kg、パルプ 530kg 提供 ②化学品に利用できる分離操作を確立 ③气流乾燥を推奨	○	
3-1-2 リグニンの品質変動調査	品質変動幅の把握 および変動要因解析	ソーダリグニンの品質変動は小幅、実機クラフトリグニンは蒸解条件の影響度大	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7) 研究開発の成果と意義

3-1 アルカリ蒸解による成分分離技術の開発

3-1-1 ソーダリグニンの分離および乾燥技術の開発：日本製紙 成果

ベンチスケール蒸解

川下企業のサンプル必要量を勘案して計画を変更し、2018年、2019年の2年間で

100kg 木材チップ/バッチ規模の地球釜での蒸解作業をスギ 3 回、ユーカリ 4 回行った。各蒸解の蒸解条件、及び、得られた黒液、パルプの組成を表に示した。

表Ⅲ-2.2.2.11-3

	樹種	スギ1	スギ2	スギ3	ユーカリ1	ユーカリ2	ユーカリ3	ユーカリ4
蒸解条件	チップ(dry kg)	99.9	100.2	100.1	100.5	100.5	115.0	115.0
	水(蒸気込み、推定kg)	281.5	314.2	305.6	249.5	229.5	202.1	226.1
	NaOH 対チップ%	25	25	25	20.9	20.9	21.7	21.7
	SAQ 対チップ%	0.02	0.02	0.02	0	0.02	0.02	0.02
	蒸解温度	160	160	160	160	160	160	160
	保持時間	4.0	4.0	3.5	3.0	2.0	2.0	2.0
黒液分析	黒液濃度(%)	22.5	22.5	24.1	17.2	18.2	28.2	22.3
	黒液分子量	2,760	2,560	2,680	2,310	2,410	2,400	2,390
パルプ分析	カップー価	35.9	46.9	57.5	16.1	15.7	17.3	14.7

上記蒸解により得られたスギパルプは、付着した黒液を洗浄した後、抄紙機でドライシートを作製してサンプル提供を行った。

リグノブースト条件の検討

リグノブースト法はクラフトリグニンで実用化済みの技術であるが、ソーダリグニンに適合するよう、ラボの小スケール実験などからプロセス条件を定め、ベンチ装置の運転を行った。

なお、主な変更点は以下の通り。

・二酸化炭素処理の pH

クラフト工程では pH10 を反応の終点としているが、ソーダリグニンは凝集性に劣り、pH10 では固液分離でリグニンケーキを得ることができなかった。一方、クラフト黒液では pH 低下に伴い多量の硫化水素が発生し、安全上の課題が生じるがソーダ黒液の場合はその懸念がないため、二酸化炭素の流入で pH が下げ止まる pH8.5 とした。

・硫酸処理の pH および洗浄

リグニンの主な用途を燃料としているクラフト工程では硫酸添加により pH2.5 をとし、pH3 程度の希薄な硫酸廃液で洗浄している。しかし、本PJで対象とする化学品利用で想定される Na の許容レベルが低いことから、Na 残留を極小化するため、反応終了 pH を 2 とした。洗浄は硫酸イオンの混入を避けるため清水での洗浄にした。洗浄度はフィルタープレス(F/P)の洗浄ろ液電導度で管理することとした。

リグノブーストベンチ装置の運転では、硫酸処理前後の収率が 5 割程度と低かったが、配管へのスラリー残留と、手作業のケーキ回収によるロスが大きく、これらを加味して約 8 割の収率と試算した。

サンプル提供

2018 年、2019 年の 2 年間のサンプル提供量（各絶乾重量 kg）を下記表に示す。ユーカリパルプについてはタイで実機生産されているソーダパルプを入手し提供した。

表Ⅲ-2.2.2.11-4

提供先	平成30年度				平成31年度			
	リグニン		パルプ		リグニン		パルプ	
	スギ	ユーカリ	スギ	ユーカリ	スギ	ユーカリ	スギ	ユーカリ
住友ペークライト	2.8	-	-	-	8.0	-	-	-
三井化学SKCポリウレタン	1.0	3.4	-	-	-	7.5	-	-
森林総研	0.3	0.1	-	-	0.6	0.2	-	-
宇部興産	-	-	90	-	-	-	-	-
産総研東北	-	-	28	-	-	-	-	-
東レ	-	-	-	200	-	-	-	200

各 dryでのkg

意義

川下企業へのサンプル提供は目標値を達成し、品質および経済性の評価に資することができた。ラボ実験および、川下企業からのフィードバックにより、ソーダリグニンに適するリグノブースト運転条件ならびに乾燥条件を見出した。

3-1-2 リグニンの品質変動調査：日本製紙

成果

ソーダリグニンの変動調査

異なる時期にベンチ装置でリグノブースト処理し、提供したサンプル（スギ、ユーカリ各3点）について、各種の分析を行い、その変動を確認した。

- ・分子量：水系 GPC にて測定した。森林総合研究所測定分子量（Mw）と近い値となっており、スギ、ユーカリともに大きな変動はなく、全体としてスギの方が高い。
- ・アセトン抽出率：有機溶媒への溶解性の指標としてアセトン抽出率を測定した。スギ、ユーカリとも分子量が低いほど高くなる傾向があり、全体としてユーカリの方が高い（図Ⅲ-2.2.2.11-1）。
- ・熱物性：リグニンのガラス転移温度（Tg）を熱機械分析法で測定した（図Ⅲ-2.2.2.11-2）。スギ、ユーカリとも大きなばらつきはなかったが、スギおよそ 170℃、ユーカリおよそ 140℃程度と樹種による違いが 30℃あった。
- ・純度：クラークソン（酸不溶性）リグニン、および酸可溶性リグニンの総和としてリグニン純度を求めた（図Ⅲ-2.2.2.11-3）。蛍光 X 線による元素測定および灰分（表Ⅲ-2.2.2.11-5）の結果を示した。E2 については酸可溶性リグニンの比率が低いことから純度が低かったが、無機分の含有量には違いがなく、ユーカリ特有の抽出成分であるステロール類を分析したが、不純物の特定には至らなかった。
- ・官能基量：樹脂化の反応性にかかわる重要な官能基として水酸基価、酸価を定量した（JIS K 0070 参考 0.2g スケール）（図Ⅲ-2.2.2.11-4）。スギ、ユーカリとも各3回で大きな違いはなかった。ただし、本測定法の特に酸価については測定によるばらつきが大きく、ユーカリソーダリグニンのユーザーである三井化学 SKC ポリウレタンの検討で、よりリグニンに適した分析条件が見出されたため、将来的な品質管理としては当該改良法に変更することが望ましい。
- ・S/G 比：針葉樹はリグニンを構成するユニットのほぼ全量が G 核であるのに対し、

広葉樹は S 核と G 核が混在しており、その比は樹種や生育条件などによって異なることが知られている。そこでユーカリソーダリグニンについて熱分解 GC/MS の面積比による簡易評価を試みたところ、非常に安定していた（表Ⅲ-2.2.2.11-5）。

- ・パルプの糖組成：木材の構成糖の組成を反映し、針葉樹と広葉樹でヘミセルロースを構成する糖に特徴がみられた。針葉樹はマンノースが多く、次いでキシロースであり、広葉樹はキシロースが多い（図Ⅲ-2.2.2.11-5）。樹種ごとの変動は小さかった。

- ・二次元 NMR：リグニンの構造の違いを定性的に把握する目的で HSQC による分析を行った。スギ、ユーカリともに、3 サンプルの間で違いはなかった。スギとユーカリでは、芳香核の構造の違いや、糖（キシラン）のシグナル強度などの特徴に違いがみられた（図Ⅲ-2.2.2.11-6、7）。キシロースはスギ 0.8～1.2%、ユーカリ 0.3%～0.7% とスギで含有量が多く、HSQC のチャートにも反映されていた。

以上の結果より、各 3 回のリグノブーストの運転で得られたスギおよびユーカリソーダリグニンの品質に大きな変動はなく、ユーザー企業の評価においても、処方の調整により目標とするスペックを満たすフェノール樹脂もしくは硬質ポリウレタンフォームを得られることが確認された。

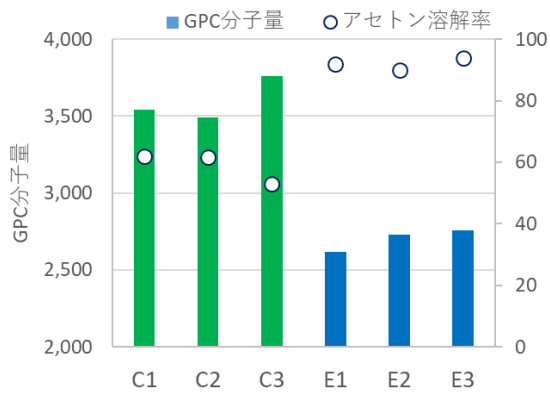


図 III-2.2.2.11-1

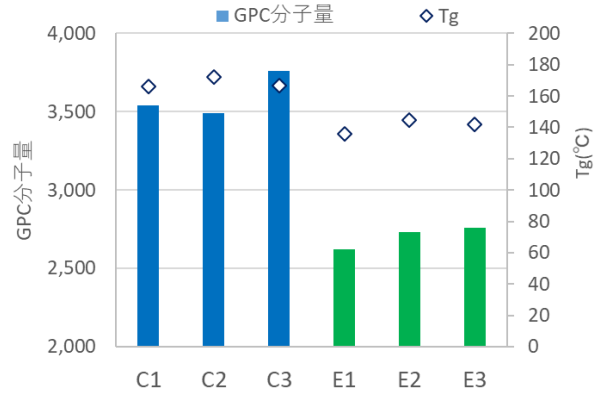


図 III-2.2.2.11-2

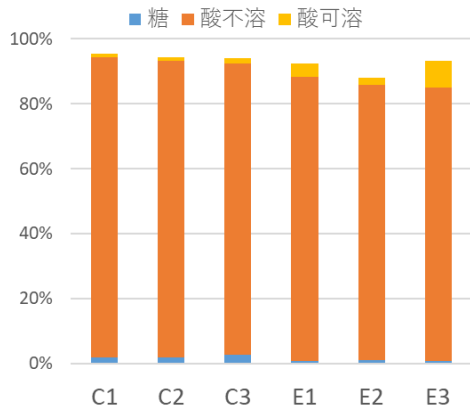


図 III-2.2.2.11-3

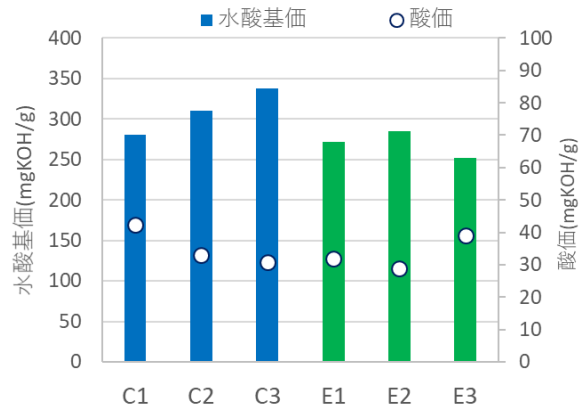


図 III-2.2.2.11-4

表 III-2.2.2.11-5

	Na(%)	S(%)	Ca(%)	灰分(%)	S/G比
C1	N.D.	0.053	0.003	0.3	-
C2	N.D.	0.028	0.005	0.2	-
C3	N.D.	0.034	0.007	0.2	-
E1	N.D.	0.093	0.031	0.2	85/15
E2	N.D.	0.063	0.022	0.2	81/19
E3	N.D.	0.040	0.023	0.1	82/18

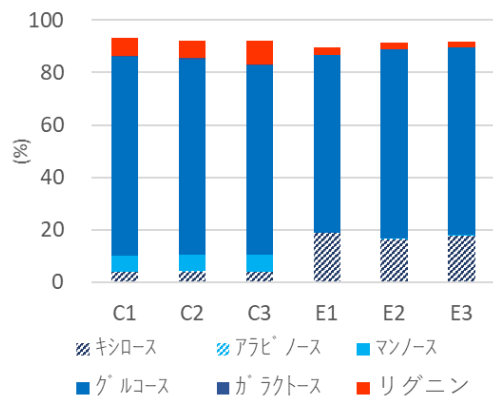
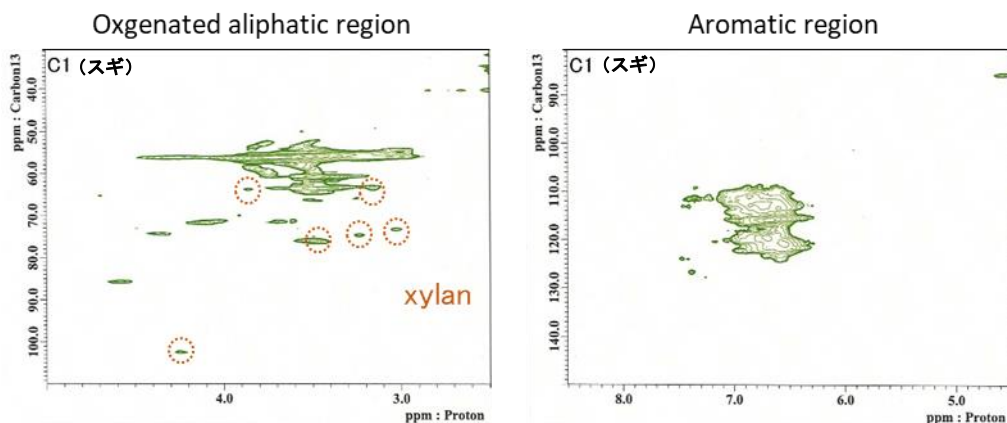
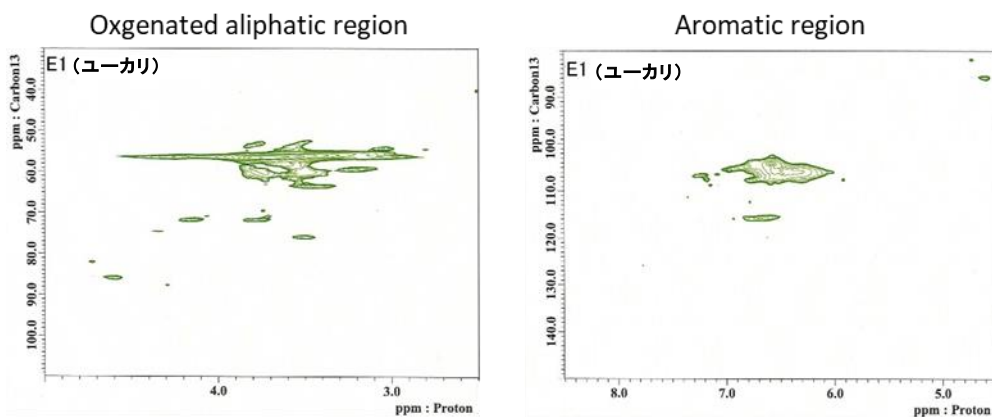


図 III-2.2.2.11-5



図Ⅲ-2.2.2.11-6



図Ⅲ-2.2.2.11-7

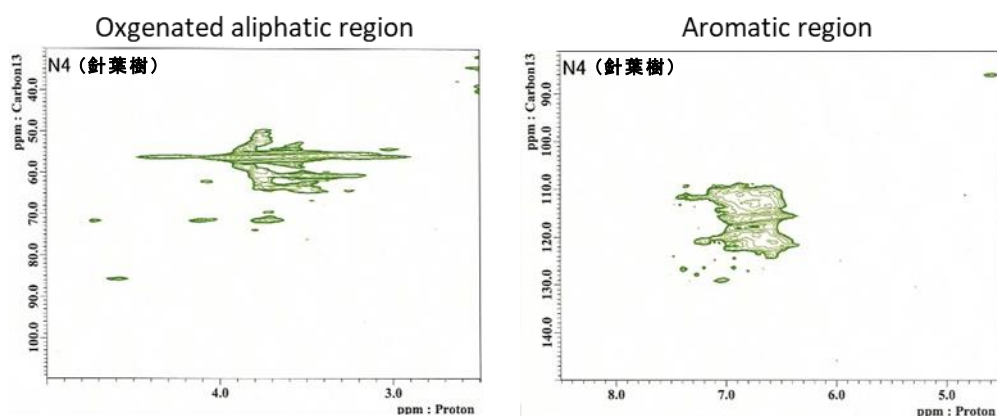
クラフトリグニンの変動調査

製紙工場における蒸解の実機操業では、原料供給の安定性確保のためいくつかの樹種の木材チップを混合していることが一般的で、その材配（樹種の配合比）の変化に応じて蒸解条件を変更しながら、パルプ品質とコストを管理している。これらの操業条件の変更による熱回収に利用されるリグニンの品質への影響については知見に乏しいため、異なる時期に実機黒液を採取し、リグノブースト処理で得られたリグニンの品質変動を調査した。国内に実機ソーダ蒸解法がないため、硫黄を含むが同じアルカリ蒸解であるクラフト蒸解黒液を使用した。なお、クラフト黒液のリグノブースト処理条件はリグノブーストのベンチ装置を開発した **Research Institutes of Sweden** の方法に準じた。

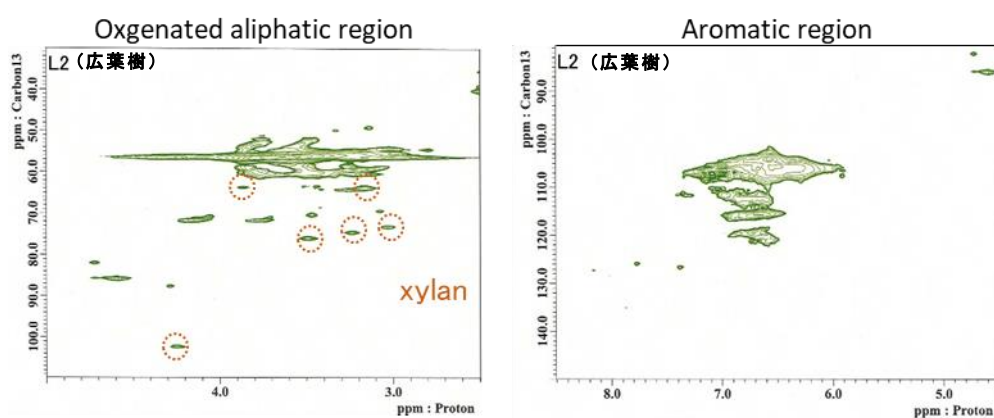
変動と要因の考察

・二次元 NMR は、針葉樹、広葉樹ごとにチャートのパターンに大きな違いはなかった。一方でクラフトリグニンのキシロース含有率が針葉樹 0.3%~0.4%、広葉樹 (L1~L3)0.8%~1.0%と広葉樹で高いことを反映し、広葉樹のみキシラン由来のシグナル

が検出された (図Ⅲ-2.2.2.11-8、9)。



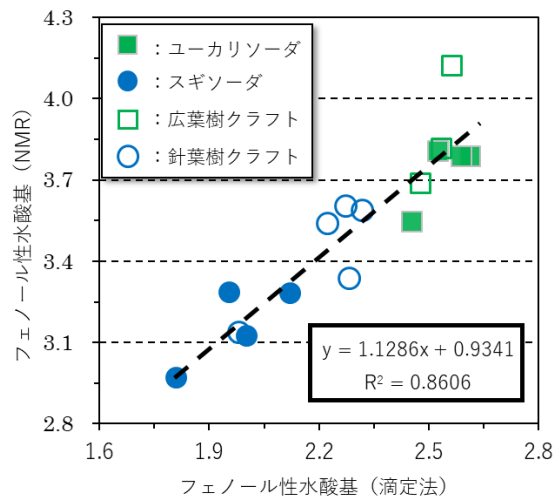
図Ⅲ-2.2.2.11-8



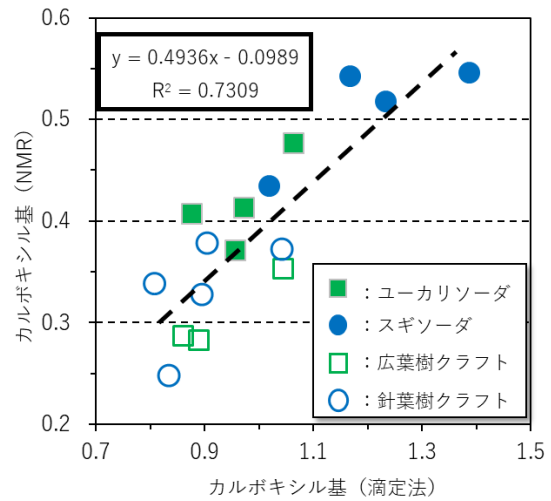
図Ⅲ-2.2.2.11-9

酸性官能基の簡易評価法の開発

官能基の分析は NMR のように大きな精密分析装置が必要であったり、煩雑な誘導体化を伴うことが一般的である。そこでリグニン製造現場での管理が難しいと予想されるため、簡易的な測定法としてリグニンのフェノール性水酸基、カルボキシル基を前処理なく測定できる中和滴定法の検討を行った。文献 1 を参考に、短時間で測定できるように修正した条件について、 ^{31}P -NMR 法による測定値との相関を確認し、25 分の測定時間で ^{31}P -NMR の測定値と同等の標準偏差で測定でき、 ^{31}P -NMR 法の測定値と高い相関が得られた (図Ⅲ-2.2.2.11-10、11)。滴定装置と一般試薬 (1M NaOH および 1M HCl) のみで迅速に酸性官能基の定量が可能のため、特に製造現場での品質管理に適する方法を確立することができた。なお、変動調査のサンプルの一部を用いた今回の検討で、中和滴定法と ^{31}P -NMR 法の相関係数は特にソーダリグニンの方が高く (フェノール性水酸基 $R^2=0.9423$ 、カルボキシル基 $R^2=0.7987$)、クラフトリグニンは一部のサンプルにナトリウムが残留していることが分析結果のばらつきの原因となっている可能性が考えられた。



図Ⅲ-2.2.2.11-10



図Ⅲ-2.2.2.11-11

意義

ソーダリグニンの品質変動は軽微だった。また、滴定法をベースにリグニン酸性基の簡易測定法を確立した。

2.2.2.12 エンプラ用モノマー原料製造プロセスの開発

(1)背景と目的

非可食性バイオマスの成分分離とその利用は試みられているが、リグニン、ヘミセルロース、セルロースの一部利用を目的としており、石油由来原料製品にコスト面で対抗できない場合が多い。そのため、各成分が化学品原料につながる要素技術を開発し、全体コストダウンを図ることが重要である。

2017年度までに、アルカリ蒸解法から得られる安価なセルロース（パルプ）を原料としてレブリン酸／エステルを経て、 γ -バレロラクトン（GVL）に至るまでの一貫製造プロセス確立のための要素技術開発をラボスケールで実施した。2018年度以降は、開発した要素技術を活用してセルロース（パルプ）からレブリン酸／エステルを経て、GVLまでの一貫製造プロセスのベンチスケール（1 kg/day 規模）の実証試験を実施し、設備費含めたレブリン酸／エステル、及び GVL の製造コストを試算し、経済性評価を実施する。

(2)位置付け、目標値

非可食性バイオマスの主成分であるセルロースからレブリン酸又はそのエステル変換触媒プロセス及びそれらから GVL 変換触媒プロセスを提案し、下表に研究開発目標と根拠を示す。

表Ⅲ-2.2.2.12-1 研究開発目標と根拠

研究開発項目	最終目標 (2019年度末)	根拠
3-2-1 固体セルロースからエンプラ用モノマー原料までの一貫製造プロセスの開発及びプロセス評価 (宇部興産)	固体セルロースからエンプラ用モノマー原料までの一貫製造プロセス評価を行い、製造コスト [レブリン酸 (又はレブリン酸エステル) 100 円/kg、GVL 150 円/kg] を達成する	エンプラ用モノマー原料としてのレブリン酸 (又はレブリン酸エステル) に要求されるコスト (100 円/kg) をもとに算出 (セルロースは 45 円/kg として計算)
3-2-2 実用的なレブリン酸エステル製造触媒の開発 (産総研つくば)	全体的なプロセス評価に基づいてレブリン酸 (又はレブリン酸エステル) 工程の触媒系を最適化し、レブリン酸 (又はレブリン酸エステル) 製造コスト 100 円/kg を達成する	同上
3-2-3	レブリン酸 (又はレブリン酸	同上

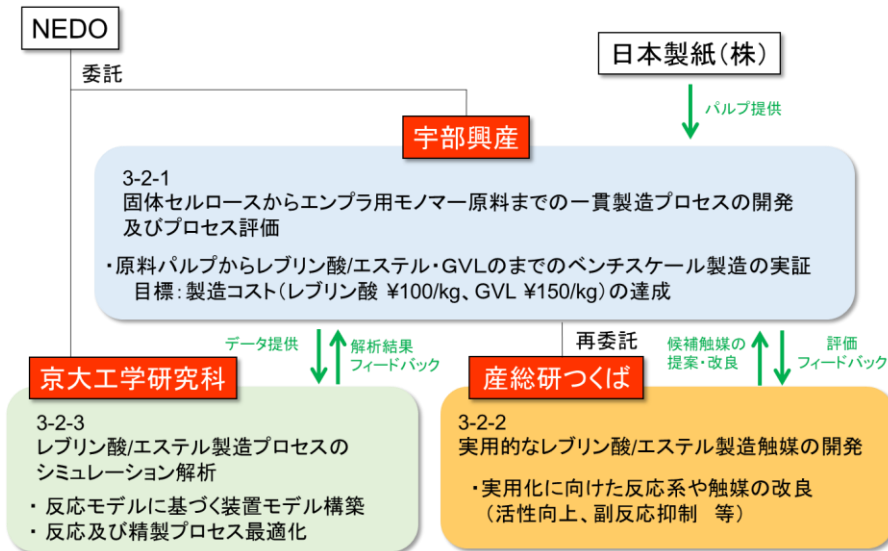
レブリン酸エステル製造プロセスのシミュレーション解析 (京都大学)	エステル) 工程の分離精製も含めたプロセス全体の最適条件を提案し、レブリン酸(又はレブリン酸エステル)製造コスト 100 円/kg を達成する	
--------------------------------------	---	--

(3)全体計画

エンブラ用モノマー原料製造プロセスの開発	2013年度	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度	最終目標達成可能性の確認
	レブリン酸製造技術	触媒開発、反応条件検討		成分利用繋込 触媒絞り込み、分離回収				
GVL製造技術	触媒開発、反応条件検討		触媒寿命評価					
経済性評価						ベンチ実証試験 コスト評価		
品質評価						エンブラ用モノマー誘導化 重合評価		

第1中間目標達成 第2中間目標達成

(4)実施体制



(5)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)

GVL から誘導されるエンブラ用モノマー10万トン/年規模にて算出。

売上高：210 億円

CO₂削減量：7万トン/年 (プロセス転換)

ベンゼン削減量：8万トン/年 (原料転換)

(6)最終目標の達成度

2019年度までの目標と達成度を下表に示す。

表Ⅲ-2.2.2.12-2 最終目標と達成度

研究開発項目	最終目標 (2019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
3-2-1 固体セルロースからエンブラ用モノマー原料までの一貫製造プロセスの開発及びプロセス評価 (宇部興産)	固体セルロースからエンブラ用モノマー原料までの一貫製造プロセス評価を行い、製造コスト [レブリン酸 (又はレブリン酸エステル) 100 円/kg、GVL 150 円/kg] を達成する	パルプからエンブラ用モノマー原料製造のベンチ実証試験を実施し、設備費含めたエンブラ用モノマー原料の製造コストを試算した。	△	レブリン酸/エステル製造コストが課題。セルロース原料の高濃度化&収率向上&安価な触媒系の構築によるコスト低減が必要。
3-2-2 実用的なレブリン酸エステル製造触媒の開発 (産総研つくば)	全体的なプロセス評価に基づいてレブリン酸 (又はレブリン酸エステル) 工程の触媒系を最適化し、レブリン酸 (又はレブリン酸エステル) 製造コスト 100 円/kg を達成する	有機溶媒/水二相系において、パルプシートをシュレッダー状に処理したものを原料として用い、160℃、1時間でレブリン酸を収率70%以上で生成する触媒を開発した。	△	セルロース原料高濃度化&レブリン酸収率向上&安価な生成物分離技術構築&安価かつ再利用可能な触媒系開発が必要。
3-2-3 レブリン酸エステル製造プロセスのシミュレーション解析 (京都大学)	レブリン酸 (又はレブリン酸エステル) 工程の分離精製も含めたプロセス全体の最適条件を提案し、レブリン酸 (又はレブリン酸エステル)	セルロースからレブリン酸メチルを製造する反応モデルを構築し、反応速度解析を実施、高精度で反応挙動を表現することに成功した。構築モデルを用いてプロ	△	反応モデル構築とプロセス設計は完了している。より安価で高効率な反応系を確立し、提案モデルにより反応速度解析、プロセスの最適化を実施し、製造コスト

	製造コスト 100 円/kg を達成する	セス設計を実施し、レブリン酸メチルの価格と利益の関係を導出した。		が最小となるプロセスを提示する。
--	----------------------	----------------------------------	--	------------------

※◎大きく上回って達成、○達成、△一部達成、×未達

(7)研究開発の成果と意義

項目 3-2-1：固体セルロースからエンプラ用モノマー原料までの一貫製造プロセスの開発及びプロセス評価（宇部興産）

本研究項目では、化石資源の代替原料として利用可能なセルロース（アルカリ蒸解由来パルプ）を原料に、エンプラ用モノマー原料〔レブリン酸化合物及びγ-バレロラクトン（GVL）〕の一貫製造技術開発を行った。主な開発内容は下記の通りである。

検討① レブリン酸工程及び GVL 工程のベンチスケール実証試験

検討② 一貫製造の概略プロセス設計と評価、実用化に向けた課題抽出

検討③ 上記課題の解決に向けた取組み

検討① レブリン酸工程及び GVL 工程のベンチスケール実証試験

開発項目 3-2-2 で見出したブレンステッド酸（B 酸）とルイス酸（L 酸）の組合せを特徴とするハイブリッド酸触媒を用いて、レブリン酸メチル合成反応のスケールアップ検討を行った（図 III-2.2.2.12-1）。乾燥パルプにメタノール（MeOH）系混合溶媒を加え、触媒の B 酸（スルホン酸系）と L 酸（Al 系）を添加し、オートクレーブ反応器で 190 °C、2 時間反応した。最終的にパルプ重量基準で 450 倍までスケールアップを行い、反応収率 51mol%の成績が得られた。反応溶媒である MeOH からジメチルエーテルが副生されることにより回収率がスケールアップに伴って低下する傾向が認められるが、収率面においてはスケールアップ再現性が比較的良い触媒反応プロセスを確立できた。



表 レブリン酸メチル合成のスケールアップ検討結果

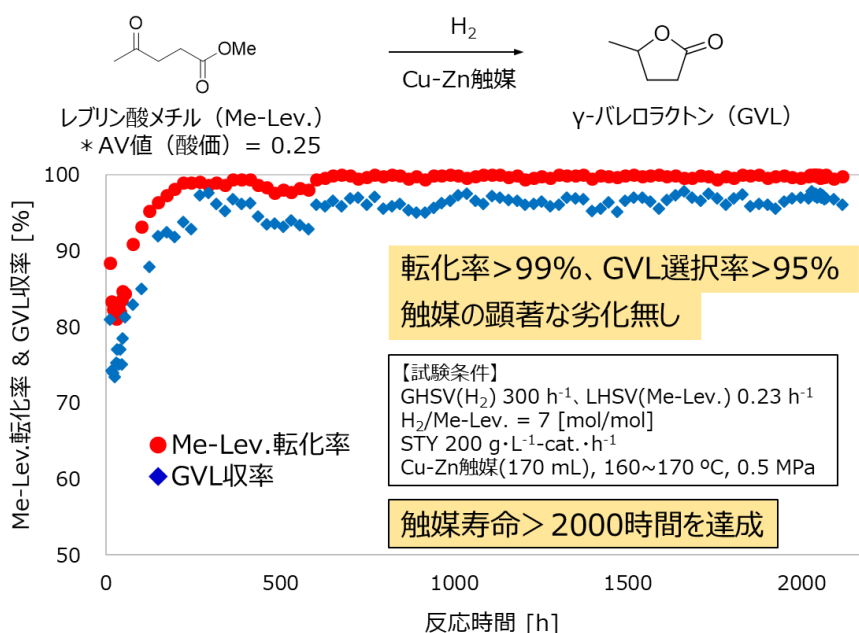
反応器	パルプシート (L)	スケールアップ比* (g)	反応収率 (%)	MeOH 回収率 (%)	
	(L)	(g)	(-fold)	(%)	
	0.05	2	1.0	53	76
	1.5	90	45	57	75
	10	450	225	57	64
	20	900	450	51	61

※パルプ重量基準

図 III-2.2.2.12-1 レブリン酸メチル合成反応のスケールアップ検討

次に、上記検討で取得した反応液からレブリン酸メチルの分離精製を行った。最終的に約 34 kg の反応液（乾燥パルプとして約 3.75 kg）から約 1.0 kg のレブリン酸メチルを分離精製した。精製品の純度は 97~98%、酸価（AV 値）は 0.24 mg-KOH/g であり、後段の GVL 工程の原料として要求スペックを満たしていた。

上述したレブリン酸工程で取得されたレブリン酸メチル及びそれと同等の純度、酸価に調整したレブリン酸メチル模擬液を原料に、固定床連続水素化による GVL 工程のベンチスケール実証試験を 1.0 kg-GVL/day 規模で実施した（図Ⅲ-2.2.2.12-2）。触媒は市販の Cu-Zn 触媒（日揮触媒化成製、N218）を使用した。触媒の活性化処理後、触媒層を所定温度まで昇温し、水素ガスを 50.4 L/h（圧力 0.5MPa）、原料レブリン酸メチルを 42 g/h で供給することでレブリン酸メチルの水素化反応を行った。顕著な触媒劣化が確認されないまま、試験終了の 2117 時間後まで転化率 99%以上、GVL 選択率 95%以上を維持した。2045~2069 時間にかけては、実際にパルプから合成・取得したレブリン酸メチル実液を使用した。触媒活性には特に影響なく、バイオマス由来不純物等の影響がないことを確認した。GVL ベンチ実証試験は JXTG 株式会社への外注にて実施した。



図Ⅲ-2.2.2.12-2 GVL 工程のベンチスケール実証試験

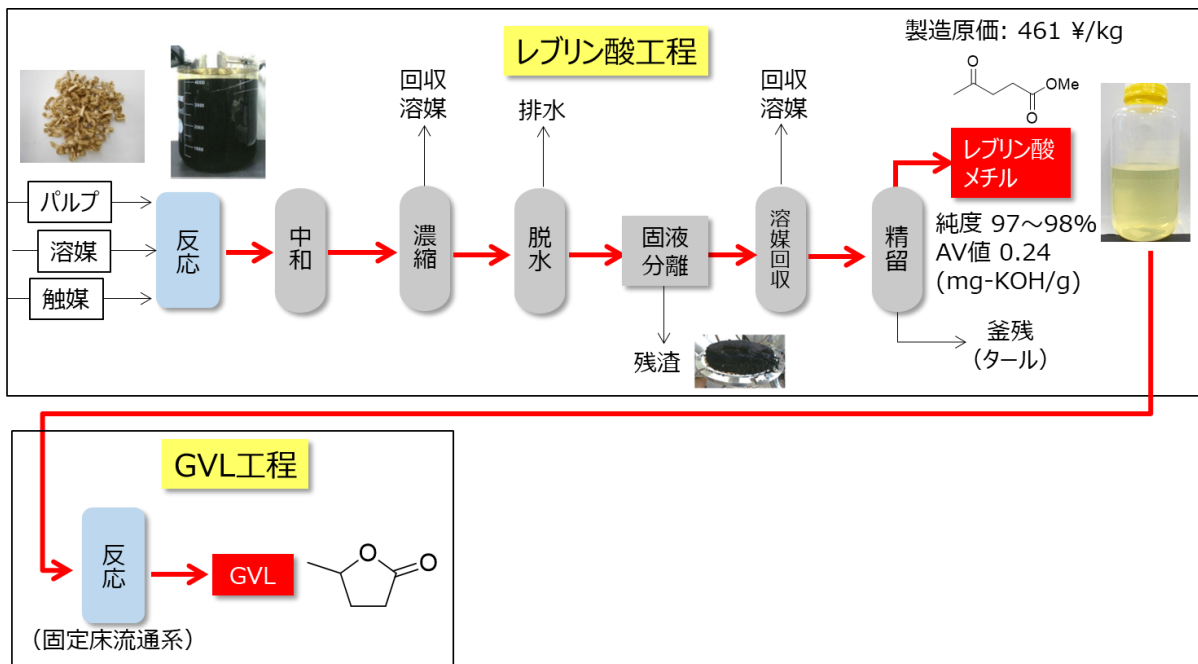
検討② 一貫製造の概略プロセス設計と評価、実用化に向けた課題抽出

検討①のベンチスケール実証試験で得られた物質収支データを基に、セルロースから GVL までの一貫製造プロセスについて概略プロセス設計を行った（設計と評価は外注先である株式会社 KRI にて実施）。

【製造コスト試算の前提条件】

28t/日スケールでの GVL 製造コストを試算した。ここでの単価は GVL 純物質換算となっている。以下にコスト試算の前提条件の一部を示す。

- ・生産能力 27.8t/日（GVL 純度 75.8wt%品）、約 9,200t/年
- ・各原料単価 化学商品便覧 や Web 価格などを参考
副産品はマイナス値で合算
- ・減価償却年数 10 年
- ・設備投資額 機器費積上×400%（Lang 係数）より算出



図Ⅲ-2.2.2.12-3 セルロースから GVL までの一貫製造のプロセス概略図

セルロースから GVL までの一貫製造のプロセス概略図を図Ⅲ-2.2.2.12-3 に示す。GVL 製造原価を試算したところ、約 650¥/kg と試算された。特にコスト高の要因は前段のレブリン酸工程にある為、レブリン酸工程部分のみを対象としてレブリン酸メチルの製造原価を試算したところ、461¥/kg となった。コスト要因としては溶媒、触媒といった副原料の比率が高く、続いて主原料セルロースの比率が高い結果であり、製造コスト改善の為には、反応液中のセルロース原料の高濃度化、溶媒回収率の向上などの改善が必須であることが明らかとなった。

検討③ 上記課題の解決に向けた取組み

実用化の為には、レブリン酸工程の課題解決が必要であることが検討②で明らかとなった。そこで、その解決策として反応溶媒にメタノールを使用しない代替プロセス 2 種類（HBr-OCA 法及び HCl 法）を検討し、その適用可能性を調査した。各プロセスについて物質収支データを収集後、検討②と同様の概略プロセス設計を実施した。各プロセスの概略図を図Ⅲ-2.2.2.12-4 に示す。

代替案①（HBr-OCA 法）は、触媒に HBr、反応溶媒に水とオクタン酸（OCA）の混合溶媒を使用するプロセスである。反応、固液分離後、抽出工程で OCA 側へレブリン酸抽出を当初想定したが、抽出効率が悪いことが判明し、更に OCA とレブリン酸の共沸が検討の中で判明した為、本工程は水相へ逆抽出する形となった。その結果、後段の分離工程での水処理量が多くなり、結果としてユーティリティー費が高くなり、レブリン酸製造コストは 1144¥/kg との試算結果となった。

一方、代替案②（HCl 法）は、触媒に HCl、反応溶媒として水のみを使用するプロセスである。本プロセスでは、分離工程の途中でレブリン酸溶液を一部反応器に戻し、

分離工程に入るレブリン酸濃度を高くする事で、結果としてレブリン酸に対する水処

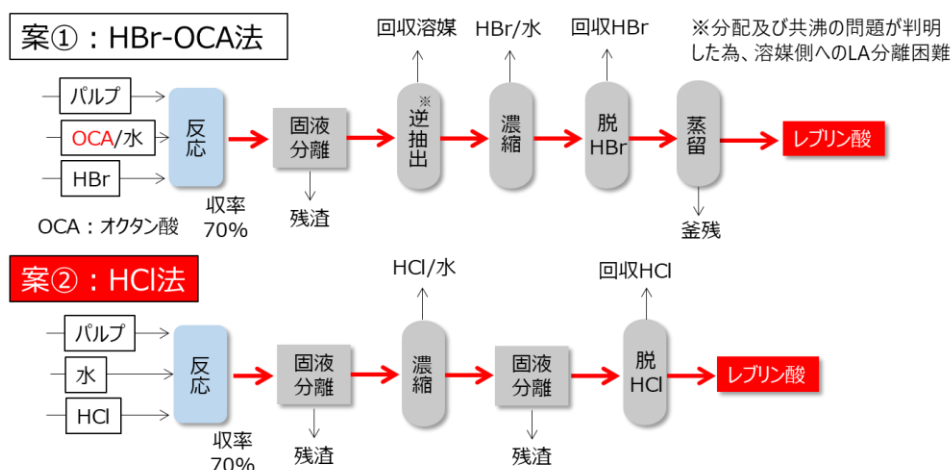


図 III-2.2.2.12-4 レブリン酸工程の代替プロセス概略図

理量を減少させることができた。本プロセスでのレブリン酸製造コストを試算したところ、248¥/kg との結果となり、検討②のレブリン酸メチル法と比較して製造原価が約 1/2 に低減できることがわかった。

項目 3-2-2：実用的なレブリン酸エステル製造触媒の開発（産総研つくば）

本研究項目では、コスト目標達成を目標とした実用的なレブリン酸エステル/レブリン酸合成用触媒の開発に取り組んだ。3成分分離技術により木質バイオマスから得られたパルプを原料としてレブリン酸メチルを製造するにあたり、コスト目標に対して大きな負荷となっているのは溶媒として用いたメタノールの回収率である。前年度までに開発した触媒系では副反応としてメタノールの脱水縮合反応により相当量のジメチルエーテルが生成してしまうため、メタノール回収率を下げってしまう大きな要因となっていた。この問題を解決するため、以下の3つの手法を検討した。

- (1) メタノールを主成分とする混合有機溶媒系によるレブリン酸メチル合成プロセス
- (2) メタノール/水混合溶媒系によるレブリン酸メチル/レブリン酸併産プロセス
- (3) 有機溶媒/水系で作動するレブリン酸合成用新触媒系の開発

(1) メタノールを主成分とする混合有機溶媒系によるレブリン酸メチル合成プロセスの検討

前年度までに開発した Al 均一系触媒を用い、メタノールと各種有機溶媒を混合した溶媒系中での収率とメタノール回収率への影響を評価した(図 III-2.2.2.12-5)。

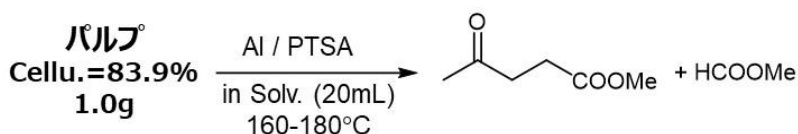


図 III-2.2.2.12-5 混合有機溶媒系によるレブリン酸メチル合成

その結果、混合溶媒系を用いることにより、溶媒回収率を改善できることを見出した。メタノールのみを溶媒として用いた場合は、溶媒回収率が 74%であったのに対し、メタノール/トルエン混合溶媒 (75/25) を用いた場合は、レブリン酸メチル収率はほぼ同等にもかかわらず、溶媒回収率は 84%に改善した。

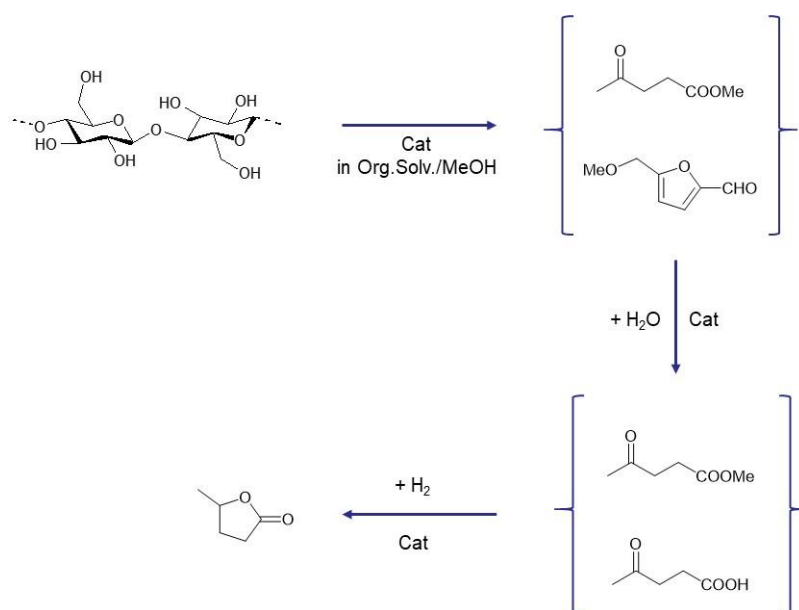
(2) メタノール/水混合溶媒系によるレブリン酸メチル/レブリン酸併産プロセスの検討

(1)において検討した混合溶媒系は、溶媒回収量を改善する意義はあるが、十分なレブリン酸メチル収率を得る条件では、回収率は最大でも 84%であり、少なくとも 16%程度の溶媒が失われてしまう。その減少はジメチルエーテルの生成によるものであり、メタノール回収率としては 79%となる。

メタノール回収率をさらに改善するために、レブリン酸メチル合成の反応機構を見直した。セルロースはまずブレンステッド酸により加溶媒分解されて単糖となり、脱水環化して 5-メトキシメチルフルフラール(MMF)となった後に、メタノールの付加、ギ酸メチルとメタノールの脱離よりレブリン酸メチルを生成する。

このスキームのうち、糖類と MMF はアルデヒド基を有するために、アルドール反応等によりフミンを生成しやすいため、アルデヒド基をアセタール保護することができるメタノール中の反応が有利であると言えるが、MMF 以降の過程についてはメタノール以外のプロトン溶媒として含水メタノールを使用することにより、メタノール使用量を大幅に削減できる可能性がある。この場合、生成物はレブリン酸メチルとレブリン酸の混合物となるが、両者とも水素化すれば目的とするγ-ブチロラクトンとなる。

そこで、**図 III-2.2.2.12-6** に示すように、セルロースから MMF までをトルエン/メタノール混合溶媒中で行ない、その後水を添加してレブリン酸メチル/レブリン酸へと変換する反応を検討した。メタノール使用量は収率を損なわない最低限量とした。



図Ⅲ-2.2.2.12-6 メタノール使用量を大幅に削減する新プロセス

代表的な結果として、前段の反応を PTSA のみを用いて 160℃で行い、水を添加した後段の反応をステアリン酸アルミニウム/PTSA 系を用いて 170℃で行なった(表Ⅲ-2.2.2.12-3)。その結果、レブリン酸メチルを収率 47%、レブリン酸を収率 24%、トータル収率 71%で得ることができ、メタノール回収率は 100%であった。

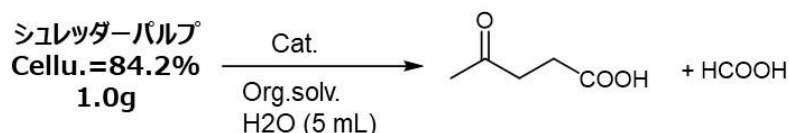
表Ⅲ-2.2.2.12-3 二段反応によるレブリン酸メチル/レブリン酸合成

Run	L-acid /mmol	B-acid /mmol	Solv.	Temp. /°C	Time /h	MeLev /LevA Yield/%	Recovered Solv/%
前段	-	PTSA /0.2	MeOH/toluene (20/80) 20mL	160	3	-	-
後段	Al-stearate /0.15	PTSA /0.8	H2O 4mL	170	5	47/24 Total 71	100

Other conditions: Pulp (1.0g), N2 (3.0 MPa)

(3) 有機溶媒/水系で作動するレブリン酸合成用新触媒系の開発

(2)においてコスト負荷要因となっていたメタノールをほぼ 100%回収可能なプロセスを開発したが、プロセスとしては複雑になり、設備コストが問題となる。そこで、よりシンプルなプロセスとするため、メタノールを用いずにレブリン酸を合成する触媒の開発に取り組んだ。水のみを溶媒として用いると、廃水処理が新たなコスト負荷要因となってしまいうため、水の使用量は必要最小限として、不足分は有機溶媒を用いる二相系を検討した。また実用化を念頭に置き、原料としてはパルプシートをシュレッター処理したシュレッターパルプをそのまま用いた (図Ⅲ-2.2.2.12-7)。



図Ⅲ-2.2.2.12-7 有機溶媒/水中で作動するレブリン酸合成プロセス

代表的な結果を表Ⅲ-2.2.2.12-4 に示す。B 酸-A は Solv-A/水二相系においてシュレッターパルプから 160℃、1 時間の反応により収率 69%でレブリン酸を与えることを見いだした (run 1)。また、ルイス酸存在下で添加物 A を添加し有機溶媒として Solv-B を用いたところ、160℃、1 時間の反応でレブリン酸収率は 71%に達することが分かった。

表Ⅲ-2.2.2.12-4 有機溶媒/水系でのレブリン酸合成

Run	L-acid /mmol	B-acid /mmol	Additive /mmol	Solv. (mL)	Temp. /°C	Time /h	LevA Yield/%
1	-	B 酸-A /5.0	-	Solv-A (5.0) H2O (5.0)	160	1	69
2	L 酸-A /0.1	B 酸-A /5.0	添加物 A 10.0	Solv-B (10.0) H2O (5.0)	160	1	71

Other conditions: Pulp (1.0g), N2 (3.0 MPa)

以上のように、有機溶媒/水二相系において、ブレンステッド酸とルイス酸の組み合わせを触媒として用いることにより、(i)シュレッダー状のパルプを直接原料として用いることができ、(ii)わずか 1 時間の反応時間で、(iii)70%以上の収率でレブリン酸を生成する触媒系を開発することができた。これらの結果は、研究項目 3-2-1 にフィードバックし、製造プロセスとしての評価を行なった。

項目 3-2-3：レブリン酸エステル製造プロセスのシミュレーション解析（京都大学）

本研究項目では、2015 年度時点で研究項目 3-2-2（当時の研究開発項目 2-1-1-3(b)）にて開発されたセルロースからのレブリン酸メチル製造における有効な触媒を用いた反応系について、反応モデルを構築し、反応速度解析を実施した。さらに、構築モデルを使用し原料から製品製造までの反応工程、分離工程、熱交換を含めたプロセス全体のコスト最小化を検討し、提案されたレブリン酸メチル合成反応を適用した場合のレブリン酸メチル売価と利益との関係を導出した。

該当の反応系はメタノール中でセルロースを処理することによりレブリン酸メチルを得るものである。触媒としてはパラトルエンスルホン酸（PTSA）とアルミニウムアセチルアセトナート [Al(acac)₃] を使用する。この反応系ではセルロースあるいはグルコースの水酸基の一部をメチル化することで保護し、フミンへと重合する反応が抑制可能になると考えられる。水中ではグルコース→フルクトース→HMF→レブリン酸へと反応するが、メタノール中では各化合物が随時メチル化してセルロース→メチルグルコシド（MG）→メチルフルクトシド（MF）→メトキシメチルフルフラール（MMF）→レブリン酸メチル（Me-Lev.）の経路で反応が進行する。反応速度解析においては固体は可溶成分とは異なる取り扱いをする必要があるため、初めに反応系にて唯一固体であるセルロースの分解について検討した。粒径が異なる種々の微結晶セ

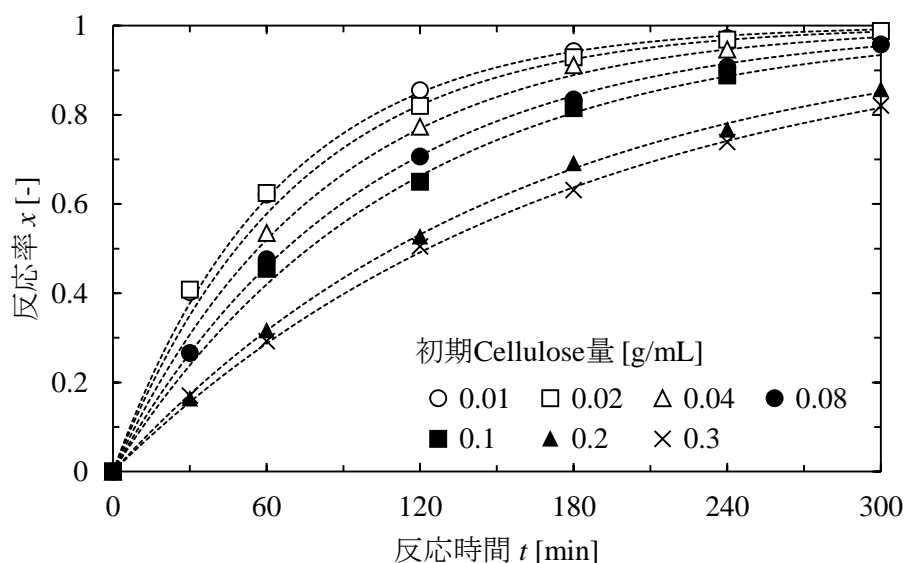
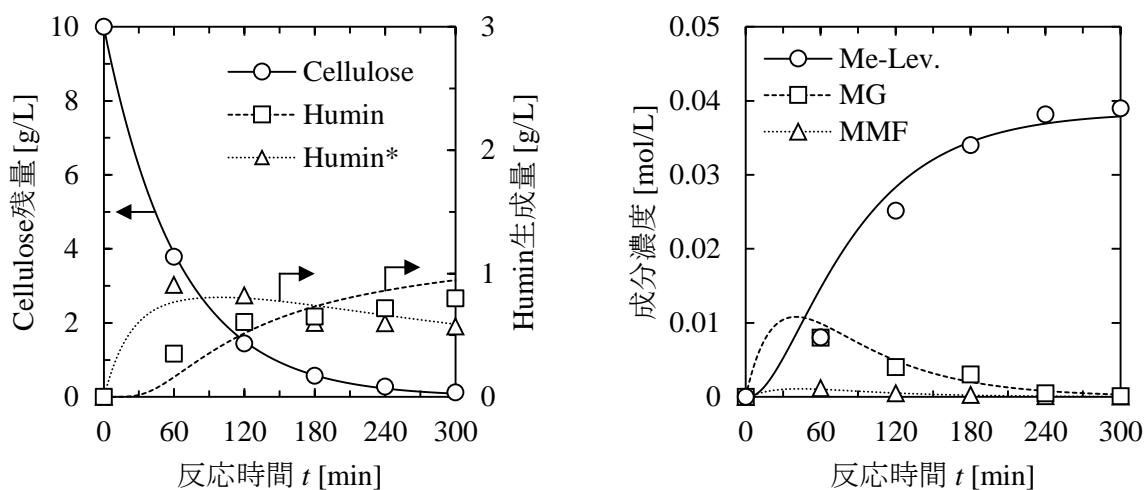


図 III-2.2.2.12-8 セルロース反応率に関する実験結果と計算結果の比較
(点線は計算結果)

(メタノール 10 mL、PTSA 0.1 mmol、Al(acac)₃ 0.01 mmol、反応温度 180 °C)

ルロースを原料として、残存セルロース重量の経時変化を調べた。結果、粒径による反応速度依存性は無視小であり、反応率と反応時間の関係は全域反応モデルとして表現可能で、酸触媒/原料比をパラメータとして導入することで図Ⅲ-2.2.2.12-8 に示すように的確に実験結果を予測可能とした。温度を変更した際も同様に実験結果を良好に再現可能であった。

本反応に関与するその他の中間物質の反応速度解析を MMF、MF、MG と順に、反応経路において Me-Lev.に近いものから実施した。各反応の反応次数や温度依存性などを順に詳細に検討し、可溶物質 MG から製品 Me-Lev.までの反応挙動を予測した。これと上述の固体セルロースの分解反応を組み合わせることで、全ての反応を精度よく表現することに成功した。結果の一例を図Ⅲ-2.2.2.12-9 に示す。ここで、図中の Humin*とはフミン中間体を示す。



図Ⅲ-2.2.2.12-9 構築モデルによる各成分の反応挙動シミュレーションと実験結果
(左図)固体成分 (右図)可溶成分

(セルロース 0.1 g、メタノール 10 mL、PTAS 0.1 mmol、Al(acac)₃ 0.01 mmol、
反応温度 180 °C、線：計算値、マーカー：実験結果)

セルロースから Me-Lev.合成の反応挙動を精度よく表現可能なモデル構築に成功した。続いて、これを利用して純度 99 wt%の Me-Lev.を年間 1500 ton 製造するプロセスを設計した。想定したプロセスフローは原料のリサイクルを行わず、反応工程にて流通式反応器である CSTR を多段に連結し、セルロース反応率 99 %を達成するものである。反応溶媒であるメタノールの一部はジメチルエーテル (DME) へと転換され損失となるため、常時原料セルロースと共にメタノールを供給し、反応後残存したメタノールはリサイクルする。さらに、メタノールの損失を抑制するために溶媒にトルエンを添加し、回収分はリサイクルする。生成した DME は回収・燃焼し熱回収率 70 %としてプロセス内に熱供給するものとした。使用触媒は原料に対し微量であるため生成フミン等の副生物と共に排出し、リサイクルは行わないものとした。分離工程においては気液分離、蒸留工程にて Aspen HYSYS を利用して計算し、固液分離は各相

それぞれ 100 %で分離可能とした。精製工程を経た Me-Lev.が生産目標を満足するために必要な原料投入量を導出し、反応工程では反応率 99 %を達成するために最小のコストにて製造可能な反応器構造・槽数を算出した。最後にプロセス内全体で熱交換を実施し、外部から投入する熱量を最小化し全体のコスト最小化を図った。年間の支出は原料であるセルロースと、特にメタノール損失によるものが大きく、全体の約 50%となった。その他の主要な年間支出はいずれも合計の原料コストと比較して 30 %以下であり、原料、特にメタノール損失の抑制がプロセスの経済性向上に不可欠であることを見出した。プロセス設計については反応系を変更した場合でも、反応速度解析を実施し、各種分離工程を適用すれば Me-Lev.売価の試算は可能である。

2.2.2.13 HMF、モノマー、スペシャリティーポリマー合成法の開発

(1)背景と目的

近年、石油枯渇、森林伐採、地球温暖化、海洋プラスチック汚染などの問題が叫ばれており、世界全体で対策に向けた取り組みが喫緊の課題となっている。この課題を解決するための一つの手段としてバイオマスプラスチックが挙げられる。バイオマスプラスチックとは、木材などのバイオマス資源に含まれる化学物質を、直接あるいは間接的に活用し高分子材料に変換したものである。

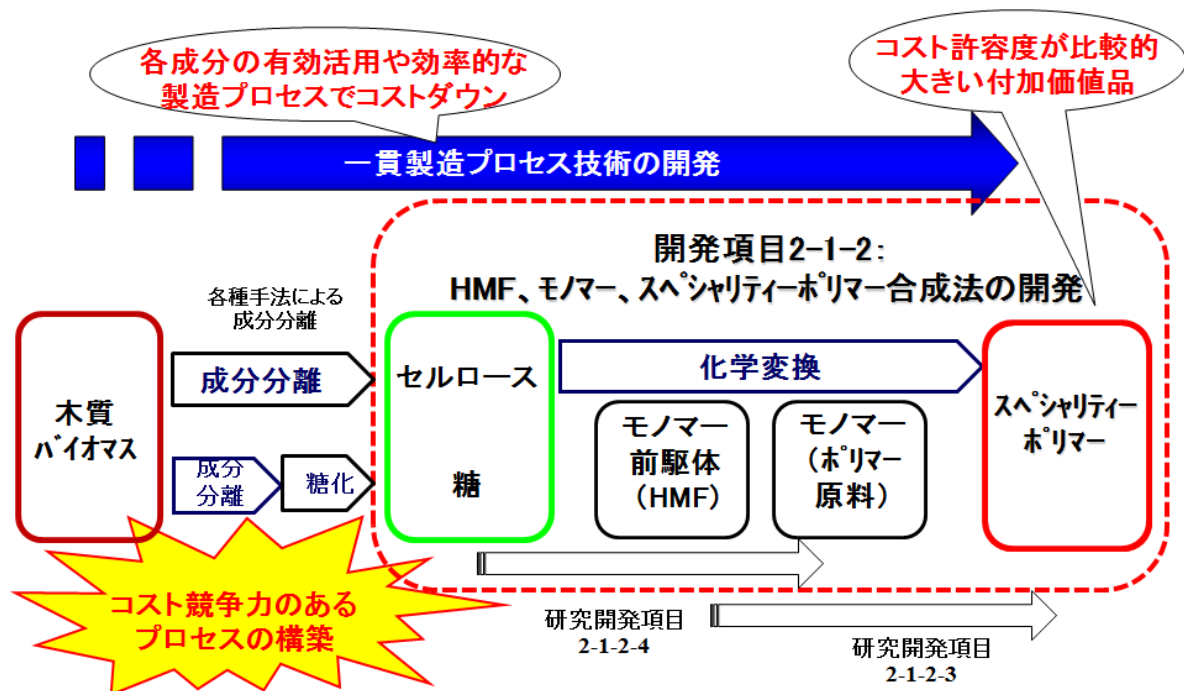
バイオマスプラスチックを得るに際し、必要不可欠な原料がバイオマス由来モノマーである。現在多くの機関においてバイオマス由来モノマーの研究開発が進められているものの、依然として従来の石油由来製品に勝る性能を発揮するようなものは限られている。また一般に、バイオマス由来モノマーから得られたポリマーの多くは汎用樹脂に分類されるため、特に厳しい価格競争に晒されている。

環境問題の点から考えると、前述のバイオマスプラスチックは、大量生産により低コスト化し、汎用樹脂として広く普及させる必要があるが、その実現にはまだ長い時間を要する。バイオマスプラスチックを着実に展開していくには、まずは多くのバイオマス資源からバイオマス由来ポリマーの多様性を引き出し、付加価値のある機能を見出し、高機能性プラスチックとして展開していくことも重要である。

本研究開発項目は、セルロースまたは糖液から、現在上市されていない新たなバイオマス由来モノマーとともに、最終製品として付加価値が期待できるスペシャリティーポリマーを開発することを目的とする。

(2)位置付け、目標値

本研究開発の位置付けと目標を、以下に示す。



図Ⅲ-2.2.2.13-1 研究開発の位置付けと目標
Ⅲ-2.2.2-32

表Ⅲ-2.2.2.13-1 研究開発目標と根拠

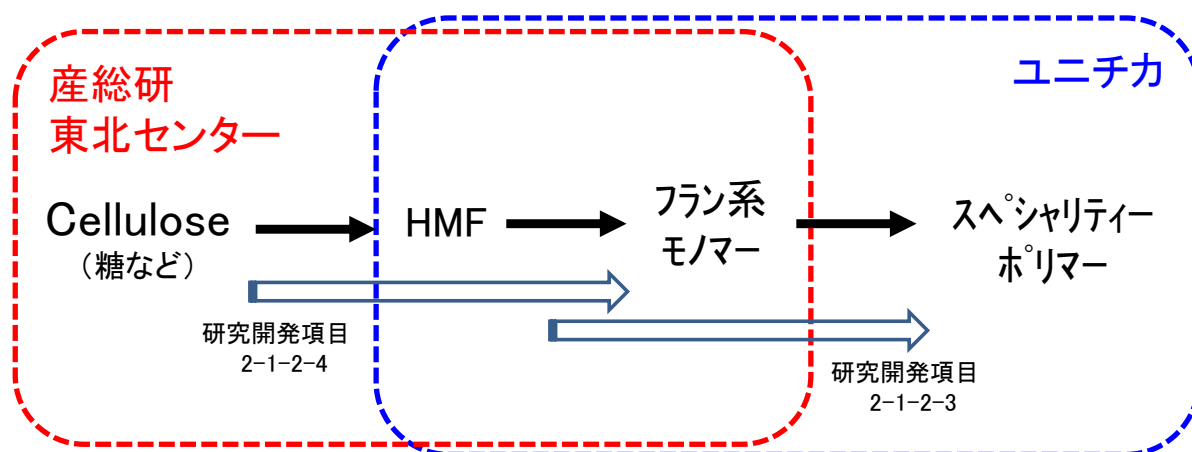
研究開発項目	最終目標 (2020年度末)	根拠
2.2.2.13 HMF、モノマー、スペ シヤリティーポリマー 合成法の開発	スケールアップ検討おこない、木 質由来原料から DFF 収率 35 %、 BAMF 収率 25 %、分子量 5k 以 上、Tm 200 °C または Tg 150 °C 以上	モノマー原料価格 500 円/kg 以下、最終ポリ マー価格 800 円/kg 以 下を想定して算出

(3)全体計画

セルロースまたは糖液からフラン系ポリマーの開発をおこなう。木質バイオマス由来原料の比較をおこないながら、フラン誘導体 HMF、その酸化によって得られる DFF、その後の複数プロセスを経由して 2,5-ビス（アミノメチル）フラン（BAMF）、さらにこの木質由来 BAMF をモノマーとした重合反応をおこなう。また、石油由来の既存化学品と比較して性能が同等以上の性能を見出すために、得られたフラン系ポリマーの物性測定をおこなう。また、kg レベルのフラン系ポリマーを得るために、各プロセスのスケールアップをおこなう。

(4)実施体制

セルロースおよび糖液からスペシヤリティーポリマーまでを開発する。セルロースおよび糖液からフラン系モノマーまでの一部（たとえばアルデヒドまで）の前半プロセスは、産総研東北センターに再委託して、実施する。



図Ⅲ-2.2.2.13-2 実施体制

(5)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)

付加価値が比較的高い熔融成形用ポリアミドは、市場で 200,000t 以上が使われており、耐熱性、強度やバリア性などが求められる用途で用いられている。本開発で得られた木質由来バイオマスポリマーは、バリア性などフラン構造の特徴を活かした用途で、事業化へ向けた検討をおこない、製造コストを低減させながら、市場参入をおこなう。

(6)最終目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.13-2 第二中間目標と達成度

研究開発項目	最終目標 (2020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
2.2.2.13 HMF、モノ マー、スペシャ リティーポリ マー合成法の開 発	スケールアップ検 討おこない、木質 由来原料から DFF 収率 35 %、BAMF 収率 25 %、分子 量 5k 以上、Tm 200 °C または Tg 150 °C 以上	合成プロセス構 築、木質由来ポ リマーの酸素ガ スバリア性が現 行製品以上、1kg 重合を達成	△ (R3年 9月達成 予定)	収率アップのた めのプロセス効 率向上を追求

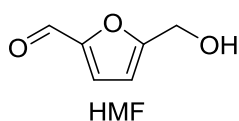
※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(8)研究開発の成果と意義

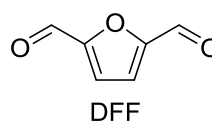
研究開発項目 3-3-1 セルロース等からのモノマー合成 (産業技術総合研究所)

研究開発項目 3-3-1 (1) 緒言

木質セルロース等のバイオマスからスペシャリティーポリマーを合成するにあたり、適切な目的モノマー前駆体の選択する必要がある。今回、我々は目的モノマー前駆体として主骨格にフラン環構造を有する 5-(ヒドロキシメチル)フルフラール (HMF、図Ⅲ-2.2.2.13-3) を選んだ。本項目では、木質バイオマス由来フラン誘導体 HMF およびその酸化によって得られる DFF のラボ合成に取り組むとともに、スケールアップの実現を目指した。



図Ⅲ-2.2.2.13-3 HMF の化学構造



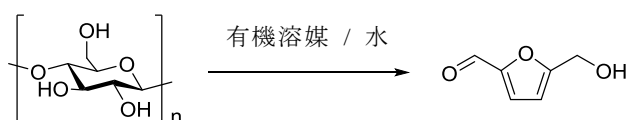
図Ⅲ-2.2.2.13-4 DFF の化学構造

3-3-1 (2) パルプ原料での条件検討

木質バイオマスとしてパルプを原料に用いて、セルロースから HMF の反応について収率向上の検討をおこなった。ここでは、オートクレーブを用いたバッチ式で反応をおこない、有機溶媒と水の混合溶媒を用いた。本検討において、添加剤として金属塩化物を加えることが収率向上のカギであることを見出した。反応系へ各種の塩を添加することで、HMF 収率の向上を試み、最適な塩の選定をおこなった。

式Ⅲ-2.2.2.13-1 糖液由来 HMF の合成

表Ⅲ-2.2.2.13-3 塩添加による収率向上の検討



添加した塩	HMF 収率 (%)
NaCl	22
MgCl ₂	19
CaCl ₂	27

研究開発項目 3-3-1 (3) 木質バイオマス原料の違いによる HMF 反応性の比較

木質バイオマスとして、CaCl₂ を添加したときの最適条件にて、原料の違いによる HMF 収率の比較をおこなった。その結果、糖液を原料にしたときの方が、HMF 収率は高いことが確認された。原料コストの観点から、HMF の収率から試算される (パルプあるいは糖液それぞれの) 木質バイオマスの原料コストを比較すると、同程度となる。しかしながら、パルプ原料では高濃度化は難しく、反応濃度は 1.5 wt% が最適との結論に至った。一方で、糖液は濃度 20 % でも反応が進行させることが可能である。また、今後の検討次第では、更なる高濃度化も期待できる。以上の結果から、我々は HMF 合成の原料を糖液で進めていくことに決定した。

表Ⅲ-2.2.2.13-4 木質原料による反応性の比較

原料	反応濃度 (%)	HMF 収率 (%)
パルプ	1.5	27
糖液	27	49

研究開発項目 3-3-1 (4) 糖原料での条件検討

木質バイオマス原料として選定した糖液を用いて、さらに塩添加による収率向上の検討をおこなった。その結果、CaCl₂に FeCl₃を併用したときに、さらに収率向上することが分かった。

表Ⅲ-2.2.2.13-5 塩添加による収率向上の検討(糖原料)

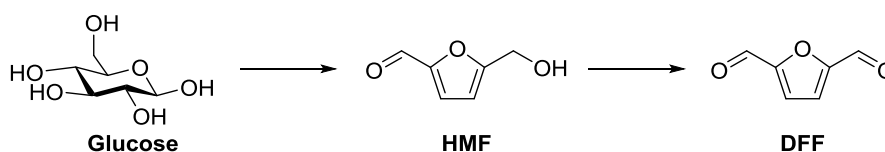
添加した塩	HMF 収率 (%)
CaCl ₂	49
CaCl ₂ + FeCl ₃	63
CaCl ₂ + GaCl ₃	48

研究開発項目 3-3-1 (5) 糖液由来 HMF および DFF のスケールアップ合成

これまでに蓄積された知見を活用し、糖液由来 BAMF のスケールアップ試作に着手した。糖液を水熱反応によって HMF に誘導し、得られた生成物を速やかに酸化条件に付すことで、より安定な DFF として単離した。試作は、反応スケールに適した圧力容器を有する外部メーカーに委託した。

グルコースの水熱反応は比較的効率良く進行し、55%の収率で HMF を得ることができた。しかしながら酸化反応が低収率に留まる結果となった。糖液由来およびそれを HMF に誘導した際に生成したものを含む種々の不純物が、酸化剤表面を覆うことで、反応性を著しく低下させたこと、乾燥時に DFF が昇華したことなど、収率の低下には複数の要因が考えられ、収率向上を目指したプロセス改良が課題として残された。

式Ⅲ-2.2.2.13-2 糖液由来 HMF および DFF の合成



表Ⅲ-2.2.2.13-6 糖液由来 HMF および DFF のスケールアップ合成

反応	仕込み (kg)	収量 (kg)	収率 (%)
水熱 (Glucose → HMF)	7.62	2.90	55
酸化 (HMF → DFF)	2.90	0.510	18

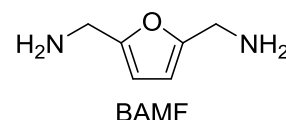
研究開発項目 3-3-1 (6) 結言

本項目では、木質セルロース等のバイオマスからフラン誘導体 HMF および DFF のラボスケール合成に取り組み、そのスケールアップを実現した。検討によって目標とする 500 g 以上の DFF を得ることができたが、木質由来特有の着色抑制など解決すべき課題が残されている。獲得した DFF は開発項目 4-3-2 において、後述するジアミンモノマーBAMFに変換されることになる。

研究開発項目 3-3-2 スペシャルティーパーポリマーの合成法の開発及び評価

研究開発項目 3-3-2 (1) 緒言

本開発項目では、木質バイオマスを原料とするフラン環を有するジアミンとして 2,5-ビス(アミノメチル)フラン(BAMF)を合成する。さらにそれをモノマーとした重合反応をおこなうとともに、得られたフラン系ポリマーの物性測定をおこなう。石油由来の既存化学品と比較して性能が同等以上の性能を見出すとともに、合成や重合のスケールアップの達成を目的とする。

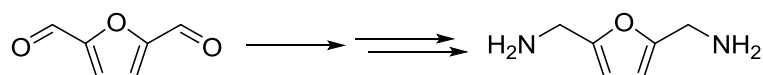


図Ⅲ-2.2.2.13-5
BAMF の化学構造

研究開発項目 3-3-2 (2) フラン系ジアミン BAMF の合成検討

フラン系ジアミン BAMF は、HMF からアルデヒドを得た後、複数の反応をおこない、合成した。ラボ少量スケールにおいて、試薬由来アルデヒド(試薬 HMF から合成)から BAMF の収率は、前半プロセスは 95%、後半プロセス(水素化)は 86%であった。一方で、木質バイオマス由来の糖液から得られたアルデヒドを用いて BAMF を合成した場合では、前半プロセスは 66%、後半プロセスは 85%となり、木質原料でも目的の BAMF を得ることが出来たことを確認した。木質由来では、前半プロセスの収率が低くなったが、これは、木質バイオマス由来の夾雑物の存在が大きいと考えている。

式Ⅲ-2.2.2.13-3 アルデヒドからフラン系ジアミンの合成



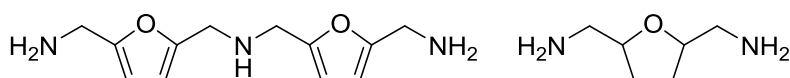
研究開発項目 3-3-2 (3) 糖由来 BAMF のスケールアップ合成

糖由来アルデヒドを用いて、仕込み数百 g レベルでのスケールアップ合成をおこなった。ラボレベルと比較して、前半プロセスの収率はほぼ同等だったが、後半プロセスの収率が低い結果となった。得られた合成物の分析をおこなったところ、BAMF

の二量体などが検出された。試薬原料を用いて、さらにスケールアップ実験したところ、この副生物により更に収率低下することが確認されており、これら副生物を抑制するための条件検討は今後必要である。

表Ⅲ-2.2.2.13-7 アルデヒドから BAMF の収率

反応	試薬原料	木質由来原料	
	ラボ	ラボ	スケールアップ
前半プロセス	95 %	66 %	71 %
後半プロセス (水素化)	86 %	85 %	46 %



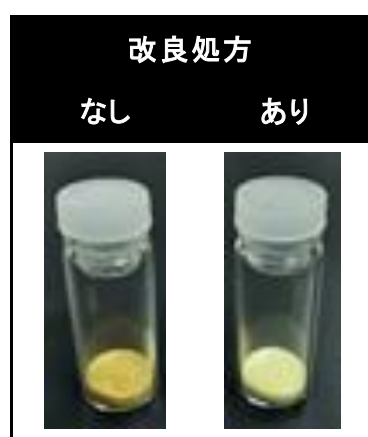
図Ⅲ-2.2.2.13-6 スケールアップで検出された副生成物

研究開発項目 3-3-2 (4) 糖由来 BAMF を原料とするポリマーのラボスケール重合

フラン系ポリマーを得るために、BAMF と他のジアミンを組み合わせ、これらと反応するモノマーと共重合をおこなった。フラン系ポリマーは重合時に着色しやすいが、重合時に改良処方を実施することで着色を抑制することが出来た。

モノマーとして糖由来 BAMF を用いて重合度を調べたところ、試薬グレード品と同レベルとなることを確認した。

表Ⅲ-2.2.2.13-8 着色抑制の検討



表Ⅲ-2.2.2.13-9 フラン系ポリマーの重合

フラン系モノマー	分子量 (Mw)
糖由来品	88,000
試薬品	87,000

研究開発項目 3-3-2 (5) フラン系ポリマーの基礎特性評価

フラン系ポリマーは、芳香環を有するため優れた耐熱性や機械物性、ガスバリア性等が期待できる。そこで前記重合で得られたポリアミドの熱物性および機械物性を測定し、市販の石油由来ポリアミドと比較することで基礎特性を評価した。

表Ⅲ-2.2.2.13-10 フラン系ポリマーの特性評価

物性 単位	フラン系ポリマー (木質由来)	フラン系ポリマー (試薬)	石油由来 市販 PA①	石油由来 市販 PA②
ガラス転移点 (°C)	78	84	48	75
融点 (°C)	201	207	225	243
引張強度 (MPa)	51	64	62	57
伸び (%)	4	4	200	3
酸素透過係数 (相対値)	0.27	0.23	1	0.35

熱物性測定の結果、開発したフラン系ポリマーは比較対象の石油由来市販ポリアミドよりも、高いガラス転移点と低い融点を有することがわかった。また、引張強度は比較対象と同水準であることを確認した。糖由来ポリマーおよび試薬由来ポリマーが示した引張強度の差異は、主に夾雑物の影響によるものと考えている。

次に、フラン系ポリマー（無延伸）の酸素透過係数を測定し、酸素バリア性を評価した。既存のポリアミドに比べて、酸素透過係数が低い結果となり、石油由来の既存化学品と比較して性能が同等以上の酸素バリア性を示した。

研究開発項目 4-3-2 (6) 糖由来 BAMF を原料とするポリマーのスケールアップ重合

これまでに獲得した知見をもとに、糖由来フラン系ポリマーのスケールアップ重合を実施した。糖由来 BAMF および共重合ジアミンモノマーそれぞれについて、攪拌槽内にてジカルボン酸成分と反応させ、対応する前駆体塩を 1.3 kg 合成した。その後、これらを重合槽に導入し、添加剤とともに重合させたところ目的とする糖由来フラン系ポリマーを 1.0 kg 得ることができた。

研究開発項目 4-3-2 (7) 結言

本項目では、前項で合成されたアルデヒド DFF を原料としたフラン系モノマーBAMFの合成およびそれをを用いたフラン系ポリマーの kg スケール一貫合成手法を開発した。得られたフラン系ポリマーは、十分な耐熱性と機械物性を有しながら、石油由来市販ポリアミドと同等以上の酸素バリア性を示した。今後は、さらに効率的な製造方法を確認すると共に、従来品にはない新たな特性を見出すことで、事業化を図っていく。

2.2.2.14 フェノール系熱硬化性樹脂合成法の開発

研究開発項目 3-4-1 フェノール変性リグニン樹脂の製法開発

(1)背景と目的

2016-2017年度の研究において、ソーダ蒸解粗リグニンを樹脂原料としたリグニン成分比率が30~50%のフェノール変性リグニン樹脂の3~5Lフラスコ基本製法を確立した。フェノール樹脂成形材料において、石油由来フェノール樹脂に対して機械物性値が10%向上することを検証した。

本研究では、フェノール変性リグニン樹脂のベンチスケール製法の検討を行い、産業利用が可能なフェノール系熱硬化性樹脂としての製造プロセスおよび品質管理手法の確立、ベンチスケールにおける実証検討を行うことを目的とした。

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.14-1 研究開発目標と根拠

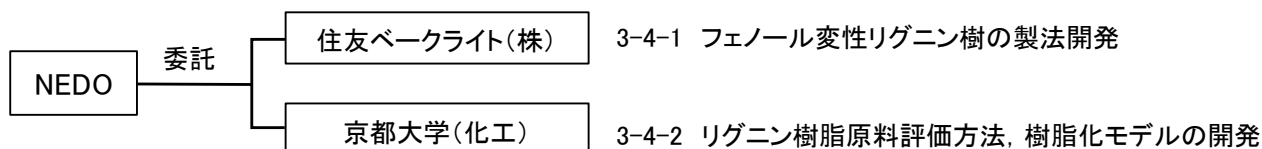
研究開発項目	第二中間目標 (平成29年度末)	最終目標 (2019年度末)	根拠
3-4-1 フェノール変性リグニン樹脂の製法開発（住友ベークライト）	フラスコ製法確立（5L） リグニン成分比率：30~50%，軟化温度≤120℃，樹脂収率≥75%，材料強度：同等以上（対石油由来樹脂）	量産対応製法の確立， リグニン成分比率：30~50%，軟化温度≤120℃，樹脂収率≥80%（製造コスト ¥250/kg），材料強度：10%向上（対石油由来樹脂）	バイオプラスチック規格適合のバイオマス由来率25%以上）。 石油由来フェノール樹脂に対して、同等想定のコスト、樹脂材料特性が優位
3-4-2 リグニン樹脂原料評価方法、樹脂化モデルの開発（京大化工）	反応活性定量化手法の開発	リグニンの樹脂化モデルの構築，要求規格を満足するのに必要な活性点/試料重量割合の明確化。	樹脂化反応や最終の熱硬化性樹脂としての要求規格を満足するのに必要なリグニン原料特性の評価指標の構築が必要。

(3)全体計画

樹脂原料となるソーダ蒸解粗リグニンのロット評価項目を検討し、品質管理上の重点項目について、ベンチスケール品のロット実績とリグニン樹脂特性への影響度を把握し、樹脂材料の品質設計に必要な原料リグニンの品質管理項目、評価方法、スペックを設定する。前年度迄に確立したフェノール変性リグニン樹脂のフラスコ製法をもとに、ベンチスケール製法検討を行い、反応プロセスの改良により現行量産設備で製造可能な製法を技術を確立する。ベンチスケール品のソーダ蒸解リグニンをを用い

ベンチスケール製造実績データを取得し、樹脂および成形材料特性の検証を行う。量産プロセスを想定した経済性評価を行い、最終目標達成を実証する。リグニン樹脂の適用用途を拡大の観点から、合板用接着剤向けの樹脂製法検討を行い、ベンチスケール品にて実用合板規格を満たすことを検証する。

(4) 実施体制



図Ⅲ-2.2.2.14-1 フェノール系熱硬化性樹脂合成法の開発に関する実施体制（2018年度以降）

(5) 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）

売上予想：80億円

CO₂削減効果：1万 tCO₂/年

(6) 中間目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.14-2 第二中間目標と達成度

研究開発項目	第二中間目標 (2017年度末)	研究開発成果	達成度 ※
3-4-1 フェノール変性リグニン樹脂の製法開発（住友ベークライト）	フラスコ製法確立(5L) リグニン成分比率：30～50%，軟化温度≤120℃，樹脂収率≥75%，材料強度：同等以上(対石油由来樹脂)	5Lスケールのフラスコ製法を確立。 リグニン比率：31% 軟化温度：107℃ 樹脂収率：79% 材料強度：10%向上	○
3-4-2 リグニン樹脂原料評価方法、樹脂化モデルの開発（京大化工）	反応活性定量化手法の開発	構造が明確な試薬を試料に対し種々の重量比で反応させ、発熱量から活性点数を算出する手法を確立した。	○

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7) 最終目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.14-3 最終目標と達成度

研究開発項目	最終目標 (2019年度末)	研究開発成果	達成度 ※
3-4-1 フェノール変性リグニン樹脂の製法開発（住友ベークライト）	量産対応製法の確立， リグニン成分比率：30～50%，軟化温度 \leq 120℃，樹脂収率 \geq 80%（製造コスト \leq ¥250/kg），材料強度：10%向上（対石油由来樹脂）	既存の製造設備で対応可能な製法（ノボラック型）を確立。ベンチスケールにて最終目標達成を実証。 リグニン成分比率：31% 軟化温度：116℃ 樹脂収率：81% 材料強度：18%向上 合板用接着剤向け樹脂の製法（レゾール型）を確立。JAS規格を満たすことを実証。	◎
3-4-2 リグニン樹脂原料評価方法、樹脂化モデルの開発（京大化工）	リグニンの樹脂化モデルの構築，要求規格を満足するのに必要な活性点／試料重量割合の明確化。	樹脂化モデル系の熱分析により活性点数を算出する手法を確立。改良モデル系にて適切な管理スペックの設定を行うことより、樹脂原料としての可否を判別可能な評価手法を確立した。	○

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(8) 研究開発の成果と意義

研究開発項目 4-4-1：フェノール変性リグニン樹脂の製法開発（住友ベークライト）

本研究では、ソーダ蒸解粗リグニンの品質管理項目およびスペック設定、ベンチスケール製法検討および実績データを取得し、樹脂および成形材料特性の検証から最終目標達成を実証した。また、リグニン樹脂の適用用途拡大の観点から、合板用接着剤向けの樹脂製法検討を行い、ベンチスケール品にて実用合板規格に対する実力を検証した。

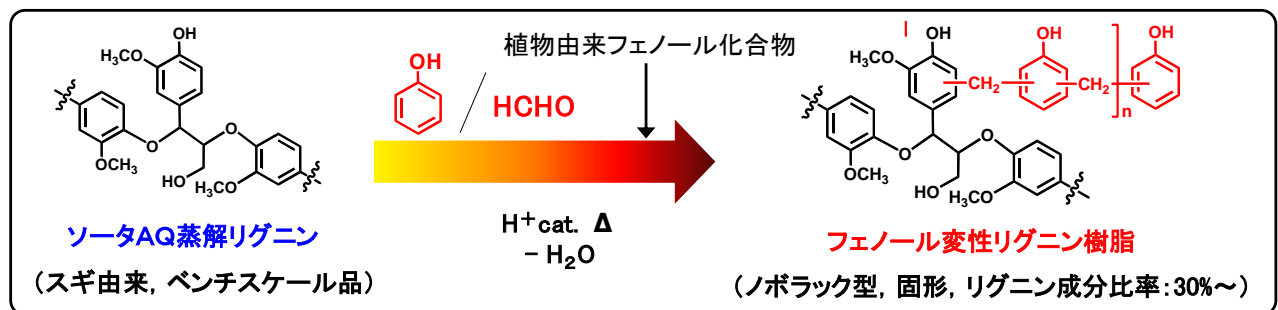
①リグニンの品質管理項目およびスペック化検討

スギ由来ソーダ AQ 蒸解粗リグニンのベンチスケール品 10 ロット（日本製紙より入手）を用いて、各種品質管理項目の手法および実績データの取得を検討した。軟化温

度(TMA法)、平均分子量(GPC法)、溶液粘度(N-メチル-2-ピロリドン溶液)、灰分(乾式炭化法)、抽出水分析(ナトリウムイオン濃度、硫酸イオン濃度、導電率値)等の評価項目を設定し、評価したベンチ品10ロットの統計値から製造業界で一般的に用いられる $\pm 3\sigma$ (σ :標準偏差)の数値範囲を品質スペックとして設定し、製造プロセスや樹脂品質に影響の大きい分子量値を重点管理項目とした。溶液粘度は軟化温度および平均分子量、灰分は抽出水中の不純物量との相関があることから、これら2項目はより簡便にスクリーニング評価する評価手段として選択利用が可能と考えられる。

②ベンチスケール製法の検討および樹脂材料の特性検証

前年度までに実績化したフラスコ製法をもとに、ベンチスケール品のリグニン原料を用いてフェノール変性リグニン樹脂のベンチスケール製法(5L/2kg)への適用検討を行った。(図Ⅲ-2.2.2.14-2, 表Ⅲ-2.2.2.14-4)。



図Ⅲ-2.2.2.14-2 フェノール変性リグニン樹脂の合成(ノボラック型, ベンチスケール)

ベンチ品のリグニン原料を用いたベンチスケール合成検討において、リグニンの分子量が相対的に高く樹脂の軟化点や熔融粘度が高くなる問題があり、フェノール、ホルムアルデヒドの仕込み比の調整、および少量の植物由来フェノール化合物の反応系内への添加する処方改良により、目標とする樹脂特性を満たすベンチスケール製法(PhL_NPL13)を確立した。確立したベンチスケール製法をもとに、ベンチスケール品10ロットのソーダAQ蒸解リグニンを用いて、フェノール変性リグニン樹脂を10ロット合成した。得られたベンチスケール実証データのまとめを表Ⅲ-2.2.2.14-5に示す。いずれの合成ロットも樹脂の目標設定値を満たし、石油由来フェノール樹脂と遜色ない熱硬化性を有することが確認された。ベンチスケール合成の実証データをもとにコスト試算を行った結果、ソーダAQ蒸解リグニンの原料適用により原材料コストが低減し、一貫プロセスで想定される規模での樹脂増産に係る設備投資費を入れても、石油由来樹脂同等以下のコストが見込めることが検証された。

表Ⅲ-2.2.2.14-4 フェノール変性リグニン樹脂の合成条件改良検討結果

		PhL-NPL10	PhL-NPL11	PhL-NPL12	PhL-NPL13	
ホルムアルデヒド/フェノール比	条件	A	A	B	C	
フェノール/リグニン比	条件	A	A	B	B	
植物由来フェノール化合物	添加量	—	5%(対リグニン)			
リグニン含有比率	%	≥30	30	30	31	30
樹脂収率	%	≥80	82	81	80	82
樹脂軟化点	°C	≤120	119	120	120	117
樹脂粘度(180°C)	Pa·s	≤2	2.05	1.92	1.86	1.79

表Ⅲ-2.2.2.14-5 フェノール変性リグニン樹脂のベンチスケール合成実証結果(10ロット)

	リグニン含有比率 (%)	樹脂収率 (%)	軟化点 (°C)	熔融粘度 (Pa·s)	平均分子量 (Mn)	平均分子量 (Mw)	ゲル化時間※ (175°C, s)
目標特性値	≥30	≥80	≤120	≤2	—	—	—
平均値	30.6	81.3	116.9	1.82	939	12,391	23.4
最大値	31.1	82.2	119.7	1.98	970	12,910	25.0
最小値	30.2	80.1	112.3	1.47	870	11,930	22.0

※ ヘキサメチレンテトラミン(15phr)配合

前述のベンチスケール実証検討で得られたフェノール変性リグニン樹脂を用いて成形材料硬化物を作製し、ベンチスケール品の材料物性の評価検証を行った。成形材料の特性評価結果を表Ⅲ-2.2.2.14-6に示す。フェノール変性リグニン樹脂系成形材料は、石油由来フェノール樹脂系成形材料と比較して機械物性が10%以上向上する結果が得られ、ベンチスケール品においても材料物性目標値を達成することを実証した。ガラス転移温度や絶縁抵抗も石油由来フェノール樹脂系と同等以上の値を示し、ノボラック型のフェノール系熱硬化性樹脂として成形材料等の樹脂材料に広く適用できる可能性が見出せた。

表Ⅲ-2.2.2.14-6 フェノール変性リグニン樹脂系成形材料の評価結果

	石油由来フェノール樹脂	リグニン変性フェノール樹脂
曲げ強度(室温, 相対値)	100	118
曲げ弾性率(室温, 相対値)	100	111
シャルピー衝撃強度(室温, 相対値)	100	119
ガラス転移温度(°C)	266	266
絶縁抵抗($\times 10^{12}\Omega$)	9.6	36.0

③合板接着剤用樹脂の製法検討および合板特性の検証

前述で検討の固形ノボラック型樹脂の製法に加えて、液状レゾール型樹脂の製法についても検討を行った。既存の石油由来樹脂の製法をベースに、フェノールの一部をリグニンに置換して塩基性触媒下における樹脂化反応を改良検討し、固形成分中の約

30%をリグニンで置換したレゾール型フェノール変性リグニン樹脂の製法を確立した。一般のレゾール型フェノール樹脂の合板用接着剤配合処方を用いて合板を作製して接着剤特性を評価した結果、JAS規格(構造用合板 特類)を満たす合板接着特性を示すと共に、ホルムアルデヒド放散量は最上位のF☆☆☆☆の区分を満たし、木材用接着剤等の樹脂材料へも広く適用できる可能性が見出せた。

研究開発項目 4-4-2：リグニン樹脂原料評価方法、樹脂化モデルの開発（京都大学 化工）

由来の異なる様々な性状を示すリグニンを用いて種々の熱分析を実施し、リグニン樹脂原料評価手法の開発を検討した。構造が簡素で縮合活性点数が既知の標準試料を硬化剤として使用し、リグニンとの縮合反応熱を測定することで、リグニン内の樹脂化に寄与する活性点数を算出する手法を開発した。次に、リグニン分子量および樹脂化反応時の発熱量と製品樹脂軟化点の相関を導出した。結果、架橋による発熱の有無が樹脂化の可否に大きく関わること、製品機能の指標となる軟化点と重量平均分子量の間には線形性があることを見出した。これより、分子量が小さい程高性能の樹脂原料となる高発熱量、低軟化点を示す傾向があることを示した。また、異なる昇温速度にて示差走査熱量測定を実施することにより、樹脂化反応時の全発熱量と反応中の発熱量の比から活性点の反応率を導出し、昇温速度、反応率、温度の関係を解析することにより反応に必要な活性化エネルギーを算出した。由来の異なる種々のリグニン原料について解析を行った結果、アルカリリグニンについては活性化エネルギーが反応率によらずほぼ一定の値を示すことを明らかにした。一方で、その他のリグニンは全て反応の進行に伴い活性化エネルギーが増加することを見出した。すなわち、樹脂化反応が進行するにつれ活性化エネルギーの値が上昇し、反応初期と比較して後半では反応の進行が困難になることを示した。これは反応の進行に伴い高分子化が進行し、リグニンの立体障害の影響が大きくなることに起因すると考えられる。この解析を通して導出される各反応率における活性化エネルギーの関係を、検討した全てのリグニンについて整理し、データベースを作成した。さらに、構築したデータベースを利用することにより、任意の樹脂化反応温度における樹脂化完了までの反応時間を予測する手法を考案し、全てのリグニン原料において予測値が実験値と良好に一致することを示した。本成果を利用することで、これまで経験的に決定されてきたリグニンの樹脂化反応条件をリグニンの性状に応じて理論的に決定し、加熱時のエネルギー損失の減少や反応時間の短縮等によるプロセスの改善が期待される。

リグニンとフェノール樹脂の硬化剤として一般的に用いられるヘキサメチレンテトラミン(HMTA)を混合したモデル反応系を用いて、示差走査熱量計(DSC)による熱分析による実用的なロット評価方法の検討を行った。DSC分析の発熱ピーク温度と発熱量から反応活性が異なるリグニン原料を識別できることを確認し、ベンチスケール品のソーダリグニン10ロットを用いた反応系DSC分析データを取得した(表III-2.2.2.14-7)。統計データをもとに合理的なスペック値を設定することにより、反応活性の観点から原料リグニンロットの良否を識別できる評価手法を確立した。これまで原料リグニンの品質管理方法としては、リグニンそのものの化学組成や物理化学的

特性に限られていたが、今期樹脂化や硬化反応におけるリグニンの反応活性を直接定量評価する実用的な評価手法の確立できたことにより、リグニン原料のより精密な品質管理につながるものと期待される。

表Ⅲ-2.2.2.14-7 ベンチスケール品ソーダリグニン(10ロット)のモデル反応系DSC評価結果

	溶液粘度 (10%NMP溶液)	モデル反応系DSC分析 (リグニン / HMTA=10/1 (w/w))	
	(mPa·s)	ピーク温度(°C)	発熱量(J/g)
平均値(AVE)	5.1	193.5	63.3
標準偏差(σ)	0.3	1.4	1.9
AVE ±3σ 範囲	4.1~6.2	189.4~197.6	57.5~69.1

< 研究開発の意義 >

木質バイオマス由来のソーダ蒸解リグニンは熱溶解性に乏しく、固形ノボラック型のフェノール系熱硬化性樹脂への原料適用が困難と考えられていたが、適切な反応処方、原料スペック管理のもと製法プロセスを設計することにより、既存の製造設備を用いて石油由来樹脂と遜色ないコストかつ同等以上の成形材料特性を発現するバイオマス由来のフェノール系熱硬化性樹脂が世界に先駆けて開発できた。また、同リグニン原料を用いて液状レゾール型のフェノール系熱硬化性樹脂の製法も確立され、合板用接着剤として実用に十分耐える性能ポテンシャルが検証できた。

環境対応ニーズが高まる中、石油由来の芳香族系熱硬化性樹脂の代替樹脂として自動車関連樹脂部材を中心に木材接着剤、積層材料など国内外の幅広い産業分野に波及することが期待され、リグニン成分を活用して化学品として工業利用できるようになったことで、バイオマスからの各種化学品製造プロセスが進展し、世界規模の気候変動対策およびサステナブル社会の構築に大きく貢献することが期待される。

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、2018 年度以降の概要及び成果(再委託 三井化学 SKC ポリウレタン=MCNS)

(1) 背景と目的

背景) 平成 29 年度の「高分子リグニン成分の樹脂化利用開発」の研究成果として、リグニンをポリエチレングリコールに溶解させたリグニン含有ポリオールを用いた硬質ポリウレタンフォームが、良好な強度、難燃性を有する可能性が示唆された。この結果を受け、難燃断熱構造建築材料用の硬質ポリウレタン(PUR)、イソシアヌレート(PIR)フォームの開発を目標とした。

目的) 上記競合優位性能をもつ PUR、PIR フォーム用のリグニンを原料としたリグニンポリオールの実用化。

(2)位置付け、目標値

研究開発目標と根拠

研究開発項目	最終目標 (2019 年度末)	根拠
リグニンポリオール開発	ポリオール粘度 25,000mPa・s/25℃ ポリオール中のリグニン濃度 ≥30% HFO 相溶性、難燃性確保 比較対象ポリオール下回る比例費	比較対象のポリオールの粘度 リグニン添加増程、粘度上昇。 性能として必須 現行比較対象並みのコストを確保
リグニンポリオール製造技術	工業化に際し、合理的な合成方法の確立 従来品、競合優位性の明確化	既存設備利用できる方法が合理的
フォーム難燃化、高断熱化技術	PIR=不燃相当 CCM 試験総発熱量 <8MJ/m ² @20 分(標準面材付き複合体) JIS A9511-2017 A 種保温板 2 種 1 号の熱伝導率 ≤23 mW/m・K PUR=JIS A9511-2017 A 種保温板 1 種 3 号準拠	PIR、PUR ともに=競合材(ポリスチレン、フェノールフォーム)優位性を保証する目標値

(3)全体計画



(4)実施体制

「研究開発項目 3-1 アルカリ蒸解による成分分離の開発: 日本製紙の実施体制に記載」

(5)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)

国内既存設備の活用として、リグニン ¥70/kgとして比例費の試算を行った。PIR、PUR ともに比較対象ポリオールと同等価格帯で収益性確保が見込まれる。2030 年 リグニンポリオール合計

で、生産量 2,000 トン/y、売上高 6.5 億円をめざしたい。

(6)最終目標の達成度

最終目標と達成度

研究開発項目	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
リグニンポリオール開発	PIR=ポリオール粘度が約 3.5-4.6 万 mPa・s/25℃、性能とリグニン濃度を確保。 PUR= 目標未達の粘度で性能とリグニン濃度を確保。比例費も達成。	○	
リグニンポリオール製造技術	既存設備で合成可能なリグニンポリオール合成方法を確立(ポリエステル変性)。	○	
フォーム難燃化、高断熱化技術	PIR、PURともに目標値達成。	○	

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

(7)研究開発の成果と意義

成果)

① リグニンポリオール開発。

○リグニン種：ノンフロン発泡剤の HFO-1233zd との相溶性から、杉のリグニンポリオールは、凝集物発生。一方ユーカリのリグニンポリオールは、良好である知見がえられた。

○ポリエステル変性：目標粘度 < 25,000mPa・s/25℃は、リグニン濃度 30%であれば、概ね達成できる結果を得た。(PIR 用ポリオール粘度が 35,000-46,000mPa・s/25℃：難燃性より)

② リグニンポリオール製造技術

○リグニン特性値：JIS 法をベースとした改良方法を検討し、妥当と判断できる方法を見出した。また入手したリグニンの6ロット間の特性値のブレも測定、リグニンポリオールを試作。試作ポリオール性状から、従来製品の公差から判断しロット間のブレは許容できるものであるとの結論にいたった。

○スケールアップに向けた問題点：リグニンポリオールの黒色外観より既存銘柄とのコンタミ許容量は 1%未満と低く、工程数が少なく安価で設備導入ができるポリエステル変性が現実的と判断した。

③ フォーム難燃化、高断熱化技術

変性リグニンポリオールで PUR、PIR フォーム化技術の検討を行った。

○PIR フォーム化技術開発：目標値達成

PIR フォーム物性比較

	基準	基本配合	備考
PET 系ポリエステルポリオール	100	70	不燃相当対応グレード
リグニンポリオール		30	リグニン濃度 30%
CCM 試験<日本建築試験所> 試験時間=20分			
総発熱量(MJ/m ²)	6.8	6.0	<8MJ/m ² :不燃相当

熱伝導率(mW/mK)	20.9	20.7	*) ≤23
-------------	------	------	--------

*) JIS A9511-2017 A 種保温板 2 種 1 号

○PUR フォーム化技術開発: 目標値達成

	基本配合			備考
併用ポリオール	70	50	30	ポリエーテル系
リグニンポリオール	30	50	70	リグニン濃度 30%
熱伝導率(mW/mK)	20.2	20.6	20.7	*) ≤24
JIS A9511-2017 燃焼 性試験	○	○	○	*) 燃焼時間 ≤120s 燃焼距離 ≤60 mm

*) JIS A9511-2017 A 種保温板 2 種 1 号

意義)

リグニンを 30% 含有したリグニンポリオールを用いた基本配合で、工業用に適合可能な JIS 規格、建築基準法要求を満たす PIR、PUR フォームが作成できることを検証。これにより想定市場展開の可能性を明確にすることができた。

2.2.2.16 C5・C6、オリゴ糖、糖化プロセス開発

(1)背景と目的

本研究開発では日本製紙が主体となつて行なう3成分分離により得られる各種セルロース画分（C6画分）・ヘミセルロース画分（C5画分）を出発原料に糖化し、グルコースなどのC6糖、キシロースなどのC5糖を製造するプロセス技術を開発する。特に膜分離技術を活用したプロセス技術を開発することで、酵素比例費を削減するとともに、化学品製造に適した高品質な糖液製造を目指す。糖製造コストは、3成分分離で得られたC6画分・C5画分の原料単価が45円/kgを前提として、C5糖・C6糖の製造コスト目標（最終目標）を80円/kgと設定して技術開発を進める。加えて開発プロセスで得られたC5糖・C6糖液のサンプル提供を行い、各種化学品製造（デオキシイノソース、イソソルビド、フラン系モノマー）への適性を評価する。前記最終目標をクリアするために下記小課題を設定してプロセス技術開発を実施する。また非可食性植物由来オリゴ糖製造プロセス技術開発についても検討を行なうこととした。

4-6-1. C5・C6糖サンプル評価

4-6-2. C5・C6糖プロセス実証

4-6-3. オリゴ糖プロセス実証

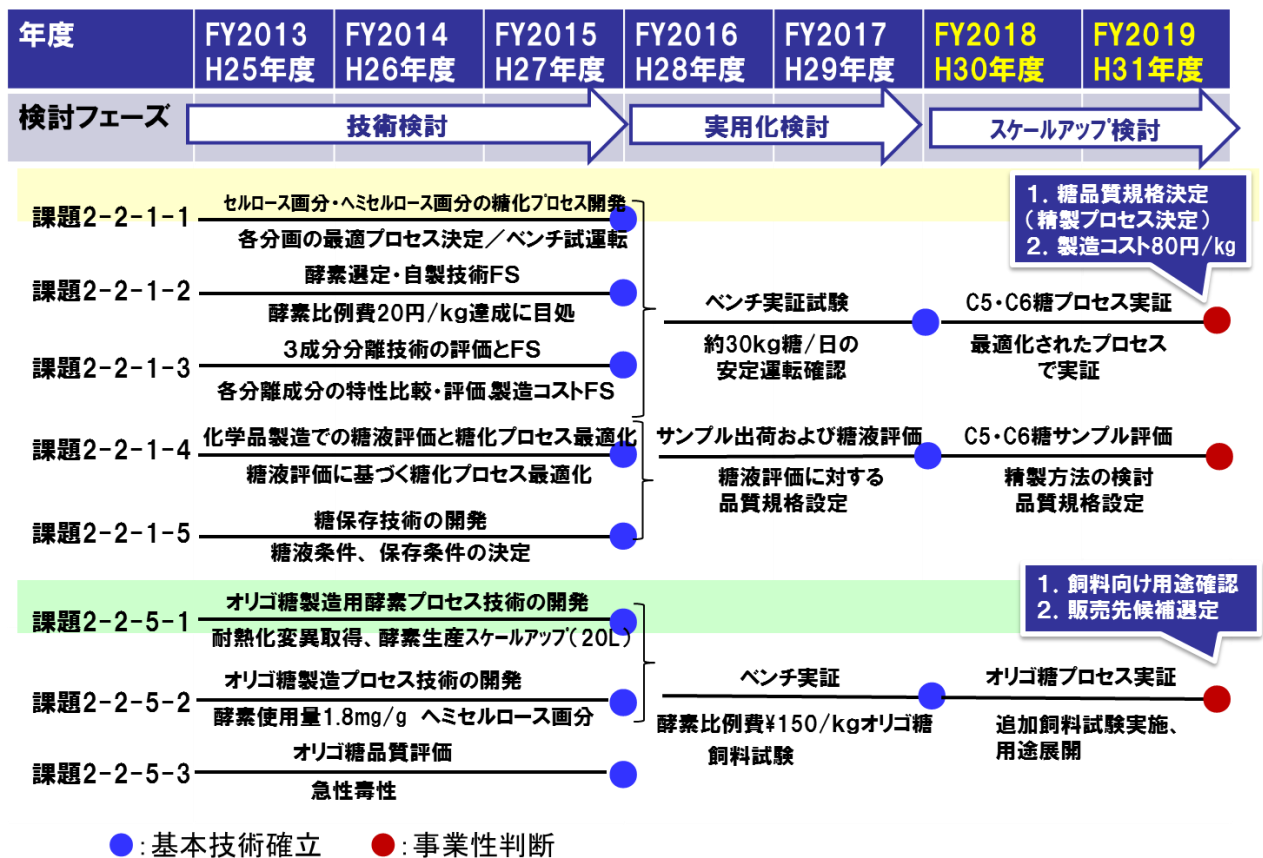
4-6-4. 事業性FS

(2)位置付け、目標値

表Ⅲ-2.2.2.16-1 研究開発目標と根拠

研究開発項目	研究内容	最終目標 (平成31年度末)	根拠
4-6-1 C5・C6糖サンプル評価	<ul style="list-style-type: none"> 糖液中の発酵および触媒反応の阻害物質の除去方法選定 サンプル求評 糖品質規格設定 	<ol style="list-style-type: none"> 化学品製造に適した品質規格の決定 上記品質規格を達成可能な糖化プロセス条件の決定 	国内流通糖同等品質
4-6-2 C5・C6糖プロセス実証	<ul style="list-style-type: none"> ベンチ設備を使用してC6画分から糖液調製を行い、活性炭処理を施した糖液試作実証を行う。 4-6-1で決定したプロセスを追加し、糖液試作実証。 糖製造コストの再試算 	<ul style="list-style-type: none"> 糖原価：80円/kg 絞り込まれた3成分分離技術で得られたC6、C5画分の糖化をベンチ設備で技術実証 	
4-6-3 オリゴ糖プロセス実証	<ul style="list-style-type: none"> ベンチスケールでのオリゴ糖製造 飼料向け動物試験を実施 食品または飼料メーカーに、オリゴ糖の市場性、事業性を協議 オリゴ糖の飼料向け用途以外の用途についても探索 	オリゴ糖製造コスト 300円/kg	他オリゴ糖に対して競争力のあるコスト
4-6-4 事業性FS	<ul style="list-style-type: none"> 糖製造コスト、品質の再評価を実施 連携企業を想定した共同事業モデルを提案、検討 	<ul style="list-style-type: none"> 事業モデルを提案 	国内流通糖同等価格 (¥80~90/kg)。

(3) 全体計画



(4) 実施体制

東レ株式会社

(5) 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)

企業名	製品名	売上 (億円/kg)	CO ₂ 排出削減 効果 (t/年)	備考
東レ	糖製造設備・ 膜モジュール	60(2030)	59,000	10万t/年
	オリゴ糖製造設備・ 膜モジュール・ 酵素・ライセンス	10(2030)	6,000	1万t年

(6)最終目標の達成度

表Ⅲ-2.2.2.16-2 最終目標と達成度

※◎大きく上回って達成、○達成、△達成見込み、×未達

研究開発項目	最終目標 (2019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
4-6-1. C5・C6 糖サン プル評価	・プロセスの最適化 (精製方法の選定)を 実施	NF膜処理追加、 セルロース画分原料を未晒しから 晒しパルプに変更することで、 阻害物質が低減することを 確認	○	
	・サンプル求評(選定 した精製方法) ・糖品質規格設定	晒しパルプを原料にし、NF膜処 理を追加した糖液を化学品企業 に提供。化学品製造に適応でき ることを確認	○	
4-6-2. C5・C6 糖プロ セス実証	・セルロース画分から の糖液製造。 ・活性炭処理の糖液製 造	セルロース画分を原料としてベン チ設備を使用し、糖液製造を 実証。さらに活性炭処理を施 し、化学品企業へ提供	○	
	・最適化プロセスでの 糖液製造実証。	4-6-1で決定した最適化プロセス (NF膜追加、晒しパルプ原料) にてベンチ設備を使用し、糖液 製造を実証。糖コスト 80 円/kg に目処	○	
4-6-3. オリゴ糖プロ セス実証	・ベンチスケールでの オリゴ糖製造	ベンチスケールでのオリゴ糖製 造を実施。オリゴ糖製造コスト 300 円/kg に目処。	○	
	・オリゴ糖の用途展開 ・他用途探索 ・販売先候補選定	飼料向け試験を実施し、販売候 補先を選定。また食品用途への 可能性について探索。	○	
4-6-4. 事業性 FS	・糖製造コスト、品質 の再評価を実施 ・事業モデルの提案	事業モデルを提案	○	

(7)最終目標の達成可能性

表Ⅲ-2.2.2.16-3 最終目標の達成可能性

研究開発項目	現状	最終目標 (2019年度末)	達成見通し
4-6-1. C5・C6 糖 サンプル評価	精製工程を追加することで化学 品に適用できることを確認。	1. 化学品製造に適した 品質規格の決定 2. 上記品質規格を達成 可能な糖化プロセス条件 の決定	計画通り進んでお り、達成の見込み
4-6-2. C5・C6 糖 プロセス実証	広葉樹・実機想定 AQ 蒸解セル ロース画分に絞り込み、C5、 C6 製造プロセスをベンチ設備 で実証を完了。また、4-6-1 で 決定した精製工程を追加し、ベン チ設備にて実証を完了	・糖原価：80 円/kg ・絞り込まれた 3 成分分 離技術で得られた C6、 C5 画分の糖化をベンチ 設備で技術実証	計画通り進んでお り、達成の見込み

4-6-3. オリゴ糖プロセス実証	セルロース画分からのオリゴ糖製造酵素を開発し、製造を実証。オリゴ糖製造コスト 300 円/kg に目処。飼料向け試験を実施し、効果を確認。	オリゴ糖製造コスト 300 円/kg	計画通り進んでおり、達成の見込み
4-6-4. 事業性 FS	糖コスト 80 円/kg に目処。コンソーシアムを構築し、セルロース画分から化学品まで製造する事業モデルを提案。	事業モデルを提案	計画通り進んでおり、達成の見込み

(8) 研究開発の成果と意義

研究開発項目 4-6-1: C5・C6 糖サンプル評価

2018,2019 年度においては、化学品企業にヒヤリングを実施し、糖液中の発酵および触媒反応の阻害物質を除去するための精製方法（膜、活性炭など）を選定する。また、選定した除去方法を用いて糖液サンプルを作成し、化学品企業にサンプル求評を実施する。サンプル求評に基づき、プロセスの最適化を実施し、糖の品質規格を決定する。

【検討①】モデル糖液を使用した阻害物質除去検討

化学品企業にヒヤリングを実施した結果、活性炭処理のみでは試薬糖と比較して生産性が未だ不十分であることが判明したため、候補阻害物質をヒヤリングした。次に、膜処理と活性炭処理により候補阻害物質を除去できるかを検討するため、各候補阻害物質を添加したモデル糖液を作成し、評価に使用した。数種類の活性炭を使用した際には糖に対して 5wt%の量を添加して除去率を測定した。また、NF 膜を使用した際にはワンパスでのそれぞれの阻害物質の除去率を測定した。その結果、活性炭を使用した際には、どの種類の活性炭においても特定の阻害物質 D、E が選択的に除去されることを確認した。一方、NF 膜処理では表Ⅲ-2.2.2.16-4 に示すように、単糖を濃縮側に阻止しつつ、阻害物質をろ過側に除去できることが判明した。この中で特に NF 膜①については、糖の阻止率が高く、阻害物質の阻止率が低いため、以後の検討に使用することとした。

表Ⅲ-2.2.2.16-4 NF 膜種類による阻害物質阻止率

NF 膜種類	ワンパス阻止率(%)								
	グルコース	キシロース	A	B	C	D	E	F	G
①	93	77	74	31	24	51	32	34	12
②	90	69	60	28	23	38	26	34	24
③	99	97	99	70	65	98	93	87	89

【検討②】 ソーダ AQ 蒸解セルロース画分を使用した阻害物質除去検討

検討①にて NF 膜処理と活性炭にて候補阻害物質を除去可能であることを確認したため、原料としてソーダ AQ 蒸解セルロース画分を使用して精製検討を追加した糖液製造を実施した。これまでの糖液製造においては膜処理として MF、UF、RO 膜処理を実施してきたが、追加の膜処理として NF 膜処理を追加した。さらに活性炭処理を追加する場合には、製造した糖液に活性炭処理を実施した。NF 膜処理を実施した際の主要な阻害物質の除去率を表Ⅲ-2.2.2.16-5 に示す。これにより、NF 膜処理で各阻害物質が低減することを確認した。さらに、各化学品企業にサンプル提供を実施し、NF 膜処理により生産性が向上することを確認した。一方、活性炭処理の効果はあまりないことが確認された。

表Ⅲ-2.2.2.16-5 NF 膜種類、原料変更による阻害物質除去率



原料	NF 膜処理	阻害物質除去率(%)		
		A	F	G
未晒しユーカリパルプ	なし	100	100	100
未晒しユーカリパルプ	追加	37	33	16
晒しユーカリパルプ	追加	6	11	1

【検討③】 原料検討

これまでの検討では日本製紙から提供されたセルロース画分である未晒しユーカリパルプを原料として実施してきた。しかし、各化学品企業からの要望により、さらに阻害物質を除去する必要があり、原料変更を検討した。原料としては、晒しユーカリパルプを選定した。処理方法の相違による糖製造および糖品質への影響を確認するため、晒しユーカリパルプの分析を行った(表Ⅲ-2.2.2.16-6)。構成糖において、未晒しと晒しでは糖含量には大きな差はないことを確認した。また、リグニン様物質は晒しの方が少なく、着色も少ないことも確認された。次に受領したサンプルの糖化反応試験を行った。その結果、未晒しと晒しでは同一酵素投入量において糖収量に大きな差はないことを確認した。

検討②において、NF 膜処理追加により阻害物質低減効果が確認されていたため、晒しユーカリパルプを原料として NF 膜処理追加の検討を実施した。主要な阻害物質の除去率を表Ⅲ-2.2.2.16-5 に示す。これにより、さらに各阻害物質が低減することを確認した。また、各化学品企業にサンプル提供を実施し、生産性が向上することを確認した。検討①～③により、化学品企業に提供する糖液の規格は各阻害物質濃度を規定することで決定することが可能になった。

表Ⅲ-2.2.2.16-6 ユーカリパルプ（ソーダ AQ 蒸解）の分析結果

受領日		2018/9	2019/4
原料		ユーカリ	
処理		ソーダ AQ 蒸解	
		未晒し	晒し
サンプル			
糖(%・dry)	グルコース	86.9	84.6
	キシロース	18.5	18.2
	マンノース	0.1	0.2
リグニン様物質(%・dry)		2.5	0.6
灰分率(%)		1.4	0.3
含水率(%)		53.5	50.6
糖化時糖収量 (kg/kg-DM)	グルコース	0.78	0.79
	キシロース	0.17	0.15

研究開発項目 4-6-2 : C5・C6 糖プロセス実証

広葉樹ソーダ AQ 蒸解により得られるセルロース画分を出発原料に、C5・C6 糖の製造 (kg スケール) 実証を行い、コスト FS を実施する。

2018 年度までの検討において、ユーカリパルプ由来のセルロース画分を使用した際に糖製造コスト 80 円/kg に目処をつけ、さらにベンチ設備を使用して 30kg 糖/日のプロセス実証を実施した。

2018、2019 年度においては、化学品企業の kg スケール検討のためにベンチスケールでの糖液調製を行い、得られた糖液に活性炭処理を施しサンプル求評を実施する。また、項目 4-6-1 で選定した精製方法を追加したベンチスケールでの糖液製造を実証する。

【検討①】活性炭処理の糖液製造

化学品企業での kg スケール検討のために、ソーダ AQ 蒸解で処理した C6 画分の提供を受け、ベンチスケールでの糖液製造を実施した。C6 画分は日本製紙より、ソーダ AQ 蒸解処理されたユーカリ C6 画分 (未晒し) である。活性炭としては、4-6-1 検討①で使用した活性炭のうち、化学品企業が使用していた 1 種について糖に対して 1、2.5、5wt%量を添加することとした。ベンチ設備を使用して糖液の製造を実施し、その後活性炭処理を施し、活性炭処理済の糖液製造を実施した。得られた糖液は化学品企業へ提供し、サンプル評価を実施した。その結果、糖に対して 5wt%量で活性炭

処理を追加で実施しても、試薬糖と比較して生産性が低いことが判明した。5wt%量で活性炭処理を実施した場合には、4-6-1 検討①で実施した通り、特定の阻害物質除去効果はあるが、活性炭で除去できる阻害物質は化学品製造に影響が余りないことが示唆された。

【検討②】精製プロセスを追加した糖製造プロセス実証

項目 4-6-1 では化学品企業へ精製工程を追加した糖液を提供し、サンプル求評を実施した。その結果、NF 膜処理を追加し、さらに原料を未晒しから晒しのユーカリパルプ（ソーダ AQ 蒸解）に変更することで、化学品製造が可能であることを確認した。そこで、NF 膜処理を追加し、変更した原料を使用してプロセス実証を行った。

糖濃度は、RO 膜での濃縮後、さらに蒸発濃縮を行うことで、50 wt%以上を品質目標として調製を行った。糖液は、三井化学、三菱ケミカル、ユニチカの各社に提供し、各社対象とする化学品製造への適用可能性を評価した。詳細結果は、各社検討結果に記載のとおりであるが、木質原料から各社対象する化学品が製造可能であることが確認出来ている。

追加の精製工程である NF 膜処理追加、さらに原料変更を実施したため、糖製造コストを再試算した。原料変更による糖収量を精査した結果、表Ⅲ-2.2.2.18-6 に示すように糖収量は変わらないことを確認した。また設備費、比例費を再試算の結果、糖製造コストは 70 円/kg となり、80 円/kg 達成の目処を得た。

研究開発項目 4-6-3：オリゴ糖プロセス実証

広葉樹ソーダ AQ 蒸解により得られるセルロース画分を出発原料に、オリゴ糖の製造と用途開発を実施した。

2018、2019 年度においては、ベンチスケールでのオリゴ糖調製を行い、飼料向け試験をさらに実施し効果を再確認すると共に、オリゴ糖の飼料向け用途以外の用途も探索した。

【検討①】C6 画分からのオリゴ糖製造用酵素開発

三成分分離後 C6 画分を原料として、オリゴ糖を製造する酵素を開発した。概念図を図Ⅲ-2.2.2.16-2 に示す。通常のバイオマス分解用の市販酵素では、グルコース・キシロースといった単糖まで分解されてしまう。そこで、オリゴ糖を加水分解で蓄積するようなオリゴ糖向け酵素が必要となる（オリゴ糖向け酵素の開発について詳細は記載しない）。

【検討②】ベンチスケールでのオリゴ糖製造とコスト試算

一連の検討において未晒し処理のユーカリ由来 C6 画分を原料として、オリゴ糖向け酵素を用いてベンチスケールにて糖化試験を行った。糖化後、膜による濃縮、その後、糖化液を精密ろ過膜、限外ろ過膜で分離された液を、膜処理後濃縮し、オリゴ糖を製造した。

オリゴ糖向け酵素の酵素比例費試算を行った。前提条件として、実験結果から算出した糖化反応時の酵素使用量、酵素回収率、オリゴ糖収量、膜処理での糖回収率を使用し、酵素比例費 100 円/kg-オリゴ糖となる酵素製造コストを試算した。その結果、本検討の前提条件において酵素価格 9800 円/kg であれば酵素比例費 100 円/kg-オリゴ

糖を達成可能であることが推察された。次に酵素製造コストの FS を行った。FS 前提として、生産スケールは 80 t/年、300 日/年稼働、培養日数 7 日間、原料は工業用パルプを使用とした。また、酵素製造コストは、原料費、材料費、装置償却費、用役費、人件費を 1 年当たりの費用で算出し、その合計を年間酵素生産量で除して求めた。建設費は培養槽、攪拌機、エアーコンプレッサー、チラー、種培養槽の設置費に設置係数を掛けて算出した。その結果、酵素製造コストは 9800 円/kg を下回り、酵素比例費 100 円/kg 以下を達成する目処を得た。それにより、オリゴ糖製造コスト 300 円/kg 達成の目処を得た。

【検討③】オリゴ糖の安全性試験

検討②で製造したオリゴ糖の安全性試験を実施した。2016、2017 年度での検討により、基本的な安全性（遺伝毒性試験、急性毒性試験共に陰性）を確認したが、飼料用途に適用するには重金属やカビ毒の有無についても調査する必要がある。調査の結果、重金属、カビ毒について検出されなかった。

表Ⅲ-2.2.2.16-7 オリゴ糖安全性試験結果

試験項目		結果	定量下限
重金属	ヒ素(As として)	検出せず	0.1mg/kg
	鉛	検出せず	0.05mg/kg
	カドニウム	検出せず	0.01mg/kg
	総水銀	検出せず	0.01mg/kg
かび毒	アフラトキシン B1	検出せず	0.005mg/kg
	ゼアラレノン	検出せず	0.05mg/kg
	デオキシニバレノール	検出せず	0.05mg/kg
その他	メラミン	検出せず	0.5mg/kg

【検討④】飼料向け試験

検討②で製造したオリゴ糖の飼料向け試験を実施した。子豚飼育試験、産卵鶏試験を実施した。子豚飼育試験では、乳離れした子豚を 42 日間飼育し（38 頭/1 条件）、オリゴ糖を飼料に対して 200ppm 添加した。本事業のオリゴ糖を添加した場合には、無添加の場合と比較して、効果があることを確認した。産卵鶏試験では、産卵鶏を 48 日間飼育し（30 羽/1 条件）、オリゴ糖を飼料に対して 200ppm 添加した。本事業のオリゴ糖を添加した場合には、無添加の場合と比較して、効果があることを確認した。また、飼料用途の販売先候補として国内メーカー A 社を選定し、ヒヤリングを実施した結果、興味を示した。また、オリゴ糖の飼料用途以外についても探索した。

研究開発項目 4-6-4：事業性 FS

【検討①】糖製造コスト、品質の事業性評価

単糖の製造コスト 80 円/kg については、国内流通糖同等価格であり、コスト競争力を有すると推測される。また、品質については、2018、2019 年度の検討において追加の精製工程を実施することで化学品企業において各種化学品の製造に適用できる品質

になっており、競合品（国内流通糖）と同等の品質と推測される。

オリゴ糖の製造コスト 300 円/kg については、他オリゴ糖に対して競争力を有していると推測される。また、基本的な安全性も確認され、飼料試験においても効果が確認されており、品質も競合品と同等と推測される。

【検討②】事業モデル提案

ユーカリパルプ由来セルロース画分の価格 45 円/kg を前提として、国内流通糖価格（100 円/kg）であることを考慮すると、糖そのものを原料販売する事業ではなく、糖から製造される各ケミカルまで含めた事業が想定される。一例として、セルロース画分から化学品まで製造するコンソーシアムを構築し、製紙企業と連携して各種化学品を製造するモデルが想定される。

2.2.2.17 糖類からの THB、TGB 製造技術開発

(1)背景と目的

化石燃料の消費に伴う空气中二酸化炭素濃度の上昇によって、地球温暖化が進んでいる。この問題は地球規模の喫緊課題であり、人類が英知を絞ってその克服に努めなければならない。その解決策の一つとして、ナフサ原料代替として木質原料を活用する技術開発が挙げられる。即ち、現在ナフサから製造されている化学品を、木質資源から製造しようというものである。三井化学、新潟薬科大学、新潟バイオリサーチパークは、これまでにラボレベルで試薬糖からデオキシシロイノソース（DOI）を製造する技術、およびその精製技術の開発を行ってきており、基盤となる特許を有している。この技術をベースとして、木質原料に対応可能な DOI 発酵・精製技術を開発することを本研究の目的とする。更に、DOI から誘導可能な種々の化合物の中から、実際に顧客が必要とする有用化学品を選定し、その実用化を可能とする用途開発・製造技術開発を行うことを本研究の最終目的とする。

(2)位置付け、目標値

2018～19 年度実施計画書において研究体制と目標値を変更したため、下表に変更する。

研究開発項目	中間目標 (2018 年度末)	最終目標 (2019 年度末)
3-7-1 キログラムスケールの DOI 発酵プロセス確立		
3-7-1 (a) DOI 生産大腸菌の改良 (新潟薬大)	DOI 生産性 $\geq 70\text{g/L}$ (32hr) (原料：木質由来 C6 糖液)	(2018 年度末で終了)
3-7-1 (b) DOI 発酵条件の最適化 (三井化学)		DOI 生産性 $\geq 70\text{g/L}$ (32hr) (原料：ユーカリパ ^o ル ^o 糖化液)
3-7-2 キログラムスケールの THB 製造プロセス確立		
3-7-2 (a) THB 合成前 膜処理検討 (東レ)	膜処理必要性の明確化	THB 製造コスト \leq 円/kg
3-7-2 (b) THB 合成反応最適化〈HTST〉 (IHI)	最適反応条件の確立	
3-7-2 (c) THB 合成反応最適化〈小スケール〉 (新潟薬大)		(2018 年度末で終了)
3-7-2 (d) THB 合成後 脱色処理検討 (新潟薬大)	脱色処理必要性の明確化	
3-7-2 (e) THB 抽出条件最適化 〈抽出装置〉(IHI)	最適抽出条件の確立	THB 製造コスト \leq 円/kg
3-7-2 (f) THB 抽出条件最適化 〈マイクロリアクター〉(新潟薬大)		(2018 年度末で終了)
3-7-3 キログラムスケールの TGB 製造プロセス確立		
3-7-3 (a) TGB 合成反応最適化 (DIC)	最適反応条件の確立	TGB 製造コスト \leq 円/kg

3-7-3 (b) TGB 精製条件最適化 (DIC)	最適精製条件の確立	
3-7-4 DOI サンプルの製造・供試		
3-7-4 (a) 木質糖液からの DOI サンプル 供給システム確立 (新潟 BRP)	木質糖由来 DOI 供給システ ムの確立	(2018 年度末で終了)
3-7-4 (b) DOI サンプルの遅滞なき供給 (新潟 BRP)	遅滞なきサンプル供試の実行	
3-7-5 THB, TGB の規格設定と品質管理		
3-7-5 (a) THB 品質規格設定 (三井化学、DIC)	THB 暫定規格の設定	THB 規格の設定
3-7-5 (b) TGB 品質規格設定 (三井化学、DIC)	TGB 暫定規格の設定	TGB 規格の設定
3-7-5 (c) THB 分析技術確立 (三井化学、DIC)	THB 暫定分析技術の確立	THB 分析技術の確立
3-7-5 (d) TGB 分析技術確立 (三井化学、DIC)	TGB 暫定分析技術の確立	TGB 分析技術の確立

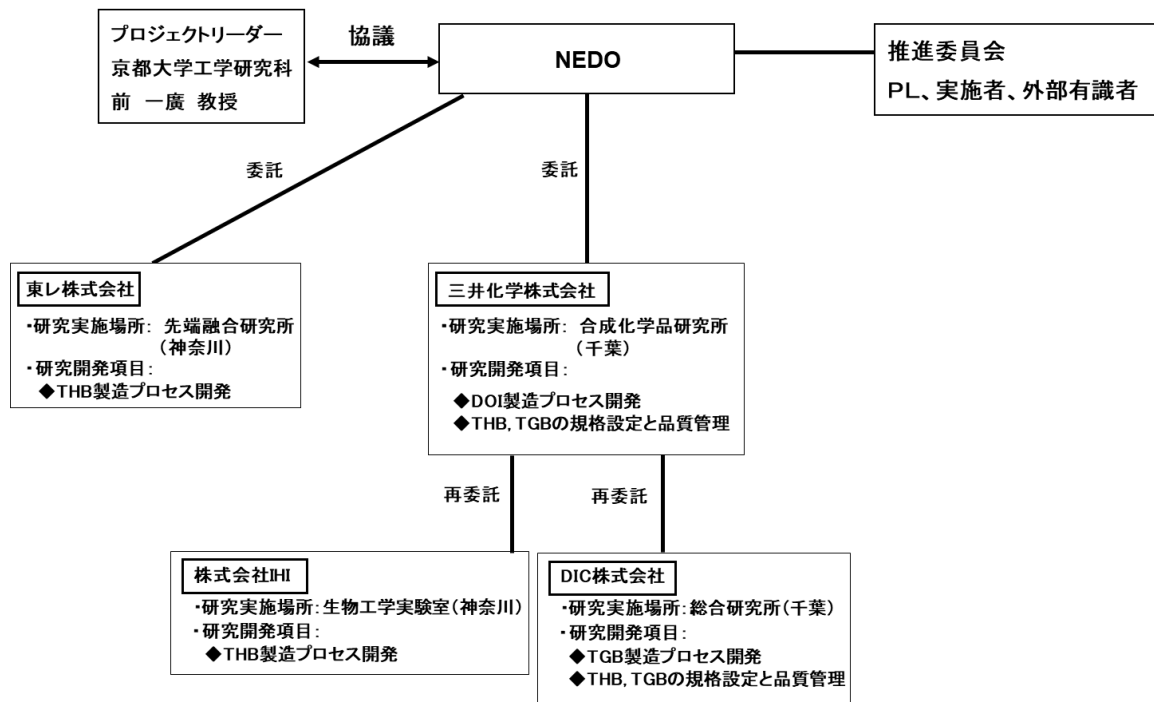
(3)全体計画

2018～19 年度実施計画書において研究体制と目標値を変更したため、下図に変更する。

	2013年度	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度
三井化学		DOI大腸菌の性能向上(I) 木材由来糖からのDOI生産性70g/L(48hr)		DOI大腸菌の性能向上(II) DOI生産性70g/L(32hr) 実験室レベル		ベンチ設備運転 宿主大腸菌の改良	運転最適化 ▲
新潟薬大 (高久)		宿主大腸菌の開発(I) DOI耐性株の取得、DOI生産への応用		宿主大腸菌の開発(II) DOI生産性70g/L(32hr) 実験室レベル		DOI生産性70g/L(32hr) 原料:木質由来C6糖液	
東レ		膜利用精製技術の開発 DOI回収率80%、純度99% (原料:試薬糖)		精製スケールアップ 精製コスト≤300円/kg (原料:木質由来糖化液)		ベンチ設備運転	運転最適化 ▲
新潟薬大 (宮崎)		イオン交換樹脂利用精製技術の開発 DOI回収率80%、純度99% (原料:試薬糖)		精製スケールアップ DOI回収率80%、純度99% (原料:木質由来糖化液)		精製条件の最適化 マイクロリアクター抽出条件最適化	
新潟BRP		サンプル製造(I) サンプル供給量200g/月		サンプル製造(II) サンプル供給量1kg/月		サンプル製造(III) 木質由来サンプル供給システム確立	
DIC		合成評価(I) 有望ターゲット発掘1件		合成評価(II) THB精製法の確立、 TGB合成法の確立		ベンチ設備運転	運転最適化 ▲
IHI		発酵プロセス設計 発酵プロセスモデル立案1件		発酵スケールアップ 実証プロセス設備構築 (ベンチレベル)		ベンチ設備運転	運転最適化 ▲

(4)実施体制

2018～19年度実施計画書において2019年度の研究体制を変更したため、2018年度の体制は従来と同じであるが、2019年度の体制を下図に変更する。



(5)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）

- ▶プロジェクト費用の総額：2.45 億円
- ▶売上予測 年間売上額：500 億円
- ▶CO2削減効果：24 万 t CO2/年
- ▶省エネルギー効果：14.4 万 kL/年

(6)中間目標の達成度

中間目標（2018年度末）と達成度を下表にまとめた。

研究開発項目	中間目標 (2018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
3-7-1 キログラムスケールの DOI 発酵プロセス確立				
3-7-1 (a) DOI 生産 大腸菌の改良 (新潟薬大)	DOI 生産性 $\geq 70\text{g/L}$ (32hr) (原料：木質由来 C6 糖液)	DOI 生産大腸菌 Δpgi 株 の C6 糖液のみからの DOI 変換率が 4 割しか なく、DOI 生産の最適 宿主は $\Delta pgi\Delta zwf$ 株であ ることを見出した。	○	
3-7-1 (b) DOI 発酵		新潟薬大が新規に構築	○	

条件の最適化 (三井化学)		した DOI 生産大腸菌改良株 4 種につき、培養検討を実施。その結果 $\Delta pgi\Delta zwf$ 株が最良であることを見出した。		
3-7-2 キログラムスケールの THB 製造プロセス確立				
3-7-2 (a) THB 合成前 膜処理検討 (東レ)	膜処理必要性の明確化	HTST プロセスでの反応効率低下を抑止する DOI 発酵液の前処理工程フロー (UF 膜+RO 膜) を確立, DOI 回収率 90%以上の膜処理条件を確立した。	○	
3-7-2 (b) THB 合成反応最適化 (HTST) (IHI)	最適反応条件の確立	HTST プロセスの採用で DOI 発酵液から直接 THB 合成, 目標収率 90%を上回る合成反応条件を確立した。	○	
3-7-2 (c) THB 合成反応最適化 (小スケール) (新潟薬大)	最適反応条件の確立	広葉樹糖化液由来の DOI 発酵液を UF 膜処理すれば、THB 変換反応後の黒色浮遊物の生成を抑制できることを見出した。	○	
3-7-2 (d) THB 合成後 脱色処理検討 (新潟薬大)	脱色処理必要性の明確化	活性炭素処理による THB 反応液の脱色可能性を見出した。	○	
3-7-2 (e) THB 抽出条件最適化 (抽出装置) (IHI)	最適抽出条件の確立	スタティックミキサーを採用した連続抽出プロセスを確立, 合成 THB の目標回収率 90%以上の抽出条件を確立した。	○	
3-7-2 (f) THB 抽出条件最適化 (マイクロリアクター) (新潟薬大)	最適抽出条件の確立	広葉樹由来 THB 水溶液 (500 mL) に対して 3 倍量の酢酸エチルで抽出し、THB 回収率 85%を達成した。	○	
3-7-3 キログラムスケールの TGB 製造プロセス確立				

3-7-3 (a) TGB 合成 反応最適化 (DIC)	最適反応条件の確立	TGB 化の反応条件最適化結果に基づき、工業品 THB から 100 g スケールでの試作を行い、3.7kmPa・S の低粘度品を合成した。	○	
3-7-3 (b) TGB 精製条件最適化 (DIC)	最適精製条件の確立	反応条件の最適化により、従来のカラムによる精製から反応液分液後の濃縮のみの工程へ省力化を達成した。	○	
3-7-4 DOI サンプルの製造・供試				
3-7-4 (a) 木質糖液からの DOI サンプル供給システム確立 (新潟 BRP)	木質糖由来 DOI 供給システムの確立	木質糖化液由来 DOI 発酵液 40 L (DOI 含有量：2.09 kg) を生産し、供給体制を確立した。	○	
3-7-4 (b) DOI サンプルの遅滞なき供給 (新潟 BRP)	遅滞なきサンプル供試の実行	膜精製工程、HTST 工程および木質由来 THB 合成の開発検討において、複数の精製度の異なる DOI サンプルを課題担当機関に必要量遅滞なく供給した。	○	
3-7-5 THB, TGB の規格設定と品質管理				
3-7-5 (a) THB 品質規格設定 (三井化学、DIC)	THB 暫定規格の設定	TGB 中の二核体の含有量が TGB 樹脂粘度に大きく影響することを見出し、THB 暫定規格に設定した。	○	
3-7-5 (b) TGB 品質規格設定 (三井化学、DIC)	TGB 暫定規格の設定	TGB 暫定規格として、色相、粘度、DSC、吸水率、TMA、DMA、ガラス転移点を設定した。	○	
3-7-5 (c) THB 分析技術確立 (三井化学、DIC)	THB 暫定分析技術の確立	NMR、GC-MS を THB 暫定分析技術として位置付けた	○	
3-7-5 (d) TGB 分	TGB 暫定分析技術	NMR、GC-MS、LC-	○	

析技術確立（三井化学、DIC）	の確立	ELSD を TGB 暫定分析技術として位置付けた		
-----------------	-----	---------------------------	--	--

※◎大きく上回って達成、○達成、△一部達成、×未達

(7)最終目標（2019 年度末）の達成度

最終目標（2019 年度末）と達成度を下表にまとめた。

研究開発項目	最終目標 (2019 年度末)	研究開発成果	達成度 ※
3-7-1 キログラムスケールの DOI 発酵プロセス確立			
3-7-1 (b) DOI 発酵条件の最適化 (三井化学)	DOI 生産性 $\geq 70\text{g/L}$ (32hr) (原料: ユーカリバルブ糖化液)	キログラムスケールの DOI 発酵試験を 3 回実施した。1 回目はユーカリバルブ糖化液に不足分の試薬キシロースを加えたので残グルコースは無し。2,3 回目は試薬キシロースを加えなかったため発酵終了後にグルコースが残存した。1~3 回目では、グルコース残量を抑えるために糖流加速度を低く設定したため、DOI 生産性は 70g/L よりも低くなった。	△
3-7-2 キログラムスケールの THB 製造プロセス確立			
3-7-2 (a) THB 合成前膜処理検討 (東レ)	THB 製造コスト \leq 円/kg	3 回のキログラムスケールの THB 製造実証試験において、木質糖化液由来 DOI 発酵液からいずれも目標回収率 90%以上で粗精 DOI が得られることを確認、ベンチスケールでの膜処理条件を確立した。	○
3-7-2 (b) THB 合成反応最適化 (HTST) (IHI)		DOI 発酵液から直接 THB 合成反応する反応条件を確立、DOI 発酵液を前処理することで、連続反応で目標回収率 90%以上を安定生産を可能とする合成反応工程を実証、製造コストの低減効果を確認した。	○
3-7-2 (e) THB 抽出条件最適化 (抽出装置) (IHI)		スタティックミキサーを採用した連続抽出条件を確立、合成 THB の目標回収率 90%以上の連続抽出精製工程を実証した。一連の連続反応精製プロセス構築により、目標である THB 製造コスト 円 /kg 以下に目処を得た。	○
3-7-3 キログラムスケールの TGB 製造プロセス確立			
3-7-3 (a) TGB 合成反応最適化 (DIC)	TGB 製造コスト \leq 円/kg	ユーカリ由来の残グルコースを含まない DOI から誘導した THB を原料に用いて、TGB 合成に成功。しかし、残グルコースを含む DOI から誘導した THB を用いた場合には、TGB 合成中に高分子量化が発生することが判明し	△

		た。	
3-7-3 (b) TGB 精製条件最適化 (DIC)		2018 年度に前倒しで検討終了。	○
3-7-5 THB, TGB の規格設定と品質管理			
3-7-5 (a) THB 品質規格設定 (三井化学、DIC)	THB 規格の設定	発酵終了後の残グルコースに由来する不純物が THB に混入しており、これが TGB 化に悪影響を及ぼすことを突き止めたが、不純物を除去する簡易方法の確立には至らず。	△
3-7-5 (b) TGB 品質規格設定 (三井化学、DIC)	TGB 規格の設定	ユーカリ糖化液 (試薬キシロース添加) 由来の TGB は、色相 (黄色) 以外は品質的に問題無し。一方、ユーカリ糖化液 (試薬キシロースの追加無し) 由来の TGB は粘度が高くなる等、品質に問題が見られた。	△
3-7-5 (c) THB 分析技術確立 (三井化学、DIC)	THB 分析技術の確立	3 回のキログラムスケールの THB 製造実証試験において、NMR と GC-MS を用いて定量/定性分析を行い、分析能力に問題が無いことを確認した。	○
3-7-5 (d) TGB 分析技術確立 (三井化学、DIC)	TGB 分析技術の確立	3 回のキログラムスケールの TGB 製造実証試験において、NMR、GC-MS、LC-ELSD を組み合わせて定量/定性分析を行い、分析能力に問題が無いことを確認した。	○

※◎大きく上回って達成、○達成、△一部達成、×未達

(8)研究開発の成果と意義

研究開発項目 3-7-1 キログラムスケールの DOI 発酵プロセス確立

2013～2017 年度の成果として、木質由来 C6+C6 異性化糖の混合液から DOI を 32 時間で 70 g/L 生産する大腸菌 B 株を構築した。残課題として、異性化コストが高いことが問題であった。そこで 2018 年度は、木質由来 C6 糖のみを原料として DOI が生産できるよう、DOI 生産大腸菌の代謝ルート改変を試みた。新潟薬科大学が 2018 年度の 1 年間、この役割を担った。三井化学は、新潟薬科大学が作出した一連の DOI 生産大腸菌について、種々の培養条件下での能力評価を行った。この結果、最適な DOI 生産大腸菌は、木質由来 C6 および C5 糖を原料とする菌株であることが判明した。2019 年度は、三井化学が東レからユーカリパルプ由来 C6 および C5 糖の供給を受け、kg スケールの DOI 発酵プロセス検討を実施した。詳細を以下に記す。

研究開発項目 3-7-1 (a) DOI 生産大腸菌の改良 (新潟薬大)

木質由来 C6 糖液を DOI 発酵生産大腸菌の唯一の生育炭素源として活用するため、

解糖系のみを遮断し、ペントースリン酸経路を介して TCA 回路へ代謝が流れ、生育が可能となる Δpgi 株を基準として、DOI 生産性の検討を行った。pH 制御をせずに発酵生産をさせると、菌株の生育が大きく阻害されたことから、pH を 6 に制御して DOI の生産性を検討した。検討株として Δpgi 株、 Δpgi 株にアセチル CoA からアセト酢酸への変換経路を導入した $\Delta pgi/atoAatoB$ 株、 $\Delta pgi/atoAatoB$ 株のエントナードウドルフ経路の抑制を解除した $\Delta pgi/atoAatoB/\Delta gntR$ 株を用いた。その結果、 $\Delta pgi/atoAatoB$ 株の DOI 生産性が一番高かったが、その DOI 変換率は約 4 割に留まり、残りの 6 割の C6 糖が菌体の生育に利用されていた。この結果を受けて、DOI 生産に活用する最適な大腸菌株は、木質由来 C6 糖を DOI に変換し、C5 糖を生育に活用する $\Delta pgi\Delta zwf$ 株であることを見出した。

研究開発項目 3-7-1 (b) DOI 発酵条件の最適化 (三井化学)

2018 年度は、木質由来 C6 糖のみを生育炭素源として DOI を高生産させるべく、グルコース 6 リン酸以降の代謝経路遮断を意図的に緩めた DOI 生産大腸菌を、新潟薬大にて複数株構築した。具体的には、 Δpgi 株、 $\Delta pgi\Delta pgm$ 株、 Δzwf 株、 $\Delta zwf\Delta pgm$ 株の 4 株を構築した。これら 4 株につき 2×YT 培地を用い、ジャー培養にて攪拌速度 (400~1,000 rpm) と糖流加速度 (0.03~0.13 g/min) を変えながら培養検討したところ、攪拌速度 700 rpm、糖流加速度 0.05 g/min の時に最高値 22.5 g/L の DOI 生産性が得られた。この結果から、C6 糖のみを原料とした場合でも、DOI を一定レベルで生産可能であることを見出したが、目標値 70g/L には届かなかった。一方、木質糖化液の供給元である東レの努力により、これまで困難とされていた C6+C5 混合糖液の供給が、2019 年度から可能となる目処がたったことにより、DOI 生産最良株を $\Delta pgi\Delta zwf$ 株に定めた。

2019 年度は、 $\Delta pgi\Delta zwf$ 株を用いてベンチスケールの発酵試験 (10L ジャー 2 台使用) を 3 回実施した。1 回目の原料は、ユーカリ由来 C6+C5 糖液に不足分の試薬キシロースを添加したものをを用いた。発酵終了時にグルコースが残存しないようにするため、糖流加速度を抑え気味 (0.9 g/min) に設定した。この制御により、DOI 生産性は 49 g/L (32hr) と低めであったものの、目論見通りに残グルコースはゼロとなった。一方、2 回目と 3 回目の原料はユーカリ由来 C6+C5 糖液 (試薬キシロースの添加無し) をを用いた。グルコースとキシロースの比率が凡そ 2:1 (理想は 1:1) であるため、どのように制御しても、発酵終了時にグルコースが残存してしまった。ちなみに 2 回目の DOI 生産性は 61g/L (32hr)、3 回目のそれは 51g/L (32hr) であった。

研究開発項目 3-7-2 キログラムスケールの THB 製造プロセス確立

2013~2017 年度の成果として、DOI 発酵液から膜処理、イオン交換、晶析によって高純度な結晶 DOI を得る精製技術を確立した。さらに結晶 DOI から高収率で THB を合成する技術を確立した。しかしながら上記暫定プロセスに基づき精製コストを算出したところ、目標コストを大幅に上回る結果となり、更なるプロセス省力化を検討した。その結果、イオン交換と晶析が省略可能という基礎的知見を得ることができた。そこで 2018 年度は、DOI 発酵液から THB を目標レベルまで安価に製造するための合理化プロセス確立を目指した。具体的には、DOI 発酵液を高温短時間処理することに

よって、直接 THB へ変換するという究極にシンプルな製造プロセスの構築を目指した。また並行して、DOI 発酵液から必要最小限の精製を行い、得られた粗製 DOI を THB へ変換する検討も実施した。その一環として、マイクロリアクターを利用した THB 抽出や活性炭カラムによる脱色処理の検討も実施した。2019 年度は 2018 年度の検討結果に基づき、東レ、IHI が kg スケールの THB 製造プロセス検討を実施した。詳細を以下に記す。

研究開発項目 3-7-2 (a) THB 合成前 膜処理検討 (東レ)

2017 年度までに DOI 精製プロセス省力化検討を進め、当初の 9 工程から 2 工程 (UF 膜+RO 膜) にまで短縮可能なことを見出している。2018 年度ではキログラムスケールの THB 製造プロセス確立に向け、木質原料由来 DOI 発酵液のベンチスケールでの精製プロセス最適化を実施した。UF 膜、RO 膜工程において、スケールアップ時の想定課題である不純物分離性能低下および膜ファウリング (膜詰まり) を最小化する、供給流量、圧力等の運転条件最適化を行い、後段の HTST 脱水反応プロセスで THB 合成収率が 90% を上回る品質の粗精 DOI を得る精製フローを確立した。HTST 脱水反応プロセスにおける高温条件下で発生する固形不純物 (SS) の前駆体を UF 膜工程により効率的に除去できたためと推定している。なお RO 膜処理は、DOI 濃縮を目的に行うものであり、不純物除去には必須ではないが、コスト低減に寄与する。

2019 年度は、2018 年度で確立した DOI 精製フローおよび運転条件について、キログラムスケールの THB 製造実証試験を 3 回実施した。木質由来糖化液を原料とした三井化学試作の DOI 発酵液約 20kg からいずれも再現性高く回収率 90% 以上で粗精 DOI が得られ、IHI による HTST 脱水反応プロセスにおいて、合成収率 90% 以上で THB が得られることを確認した。以上の結果から、ベンチスケールでの膜処理条件を確立した。

研究開発項目 3-7-2 (b) THB 合成反応最適化 (HTST) (IHI)

2018 年度は、DOI 発酵液から直接 THB 合成する HTST (High Temperature Short Time) プロセスを検証、DOI 発酵液を前処理後 (3-7-2 (a) 膜ろ過による菌体除去)、プロセス反応液として使用することにより、反応効率を低下させることなく、目標である THB 合成反応収率 90% 以上で安定製造が可能な連続合成反応のプロセス条件を確立した。

2019 年度は、確立した運転条件を用い、木質由来糖化液を原料としたキログラムスケールの THB 合成反応試験を実施。結果、反応温度 160 °C、保持時間が 15 分 (保持時間 3 分×5 周) で DOI は初期濃度の 5 % 以下に減少 (THB への脱水変換反応) を確認、反応保持時間 42 分 (保持時間 3 分×14 周) では、DOI 濃度は ≒ 0% (検出限界)、THB 変換率 95% 以上 (THB 異性体含む) を確認。ベンチレベルでの連続反応プロセスとして実証、社会実装プロセスとして THB 製造コストの低減効果を検証することが出来た。なお当該技術は、2018 年度に国内特許出願済で、2019 度に PCT 出願を実施した。

研究開発項目 3-7-2 (c) THB 合成反応最適化 (小スケール) (新潟薬大)

2018 年度は UF 膜で前処理した DOI 発酵液を原料として、オートクレーブ装置を用い

て THB 変換反応を検討した。具体的には、UF 膜で処理した広葉樹糖化液由来の DOI 発酵液 (150 mL) を原料に高温条件下 (170°C、2 h) にて THB 変換反応を試みた。その結果として、UF 膜で処理した DOI 発酵液を用いることで、黒色の付着物や浮遊物の生成を大幅に抑制できることがわかった。

研究開発項目 3-7-2 (d) THB 合成後 脱色処理検討 (新潟薬大)

抽出後の THB が黒色を呈することは、生成物たる TGB の品質規格上望ましくない。そこで活性炭素による脱色を検討した。THB 反応液 10 mL に対して活性炭素〔WAKO 社製：031-02135 (粉末 63-300 μm)〕をそれぞれ 250 mg, 500 mg, 1 g, 2 g を加えて攪拌した後、ろ過操作により活性炭素を除去した。その後、得られた THB を含むる液を用いて、マイクロリアクターによる THB 抽出〔3-7-2 (f) 参照、THB 反応液：酢酸エチル = 1 : 3) を実施し、酢酸エチル層および水層に含まれる THB の収量を測定した。その結果、活性炭素の添加量が増加するに従って、脱色が進行した。しかし抽出後に得られた有機層中の THB 量は、活性炭素の添加量が 250 mg の場合は 177 mg の THB が得られ、回収率は 48%であったが、活性炭素量の増加とともに回収率は減少し、活性炭素 2 g の場合では THB が確認されなかった。結果として、活性炭素 1 g あたりの THB 吸着量を見積もると、約 250 mg となった。公知情報によると、活性炭素への吸着物はエタノールにより溶出される。そこで、エタノール添加が活性炭素への THB 吸着に及ぼす影響を評価した。その結果として、20 %エタノールを添加した場合、THB の回収率はおよそ 10 %向上することがわかった。最終的に UF 膜で処理した DOI 発酵液 (150 mL) を原料に THB へ変換し〔3-7-2 (c)参照〕、活性炭素〔関東化学社製：08301-08 (破碎状 1.2~1.4 mm)〕による脱色処理、マイクロリアクターによる抽出〔3-7-2 (f) 参照〕を実施したときの THB 回収率は 38%であった。

研究開発項目 3-7-2 (e) THB 抽出条件最適化 (抽出装置) (IHI)

2018 年度は、THB 合成反応変換プロセスに続き、合成 THB をインラインミキサーによる分散混合技術を利用し、酢酸エチルを使用した連続抽出プロセスを検証した。連続抽出プロセスでの抽出試験の結果、試薬 THB 水溶液と酢酸エチルの混合比率による抽出率(溶解平衡)、溶解平衡条件となる線流速(0.5 m/s 以上)など、抽出工程でのスケールアップ条件を確立した。

2019 年度は、確立した運転条件を用い、ユーカリ糖化液を原料としたキログラムスケールの THB 合成反応液を使用した抽出試験を実施した。抽出条件として、反応液と酢酸エチルの混合比率、1 対 1 での多段抽出試験(複数回の繰返し抽出)を実施した結果、試薬 THB と、木質由来糖化液を原料として製造した THB の抽出効率に差異が生じ、木質由来 THB 液での抽出効率(回収率)が低下していることが判った。製造コスト削減のため、製品 THB の回収率とプロセスの簡素化で抽出工程、抽出条件を見直し、1 段抽出で、反応液と酢酸エチルの混合比率、1 対 4 での抽出条件が最適と判断した。

(1 回抽出で THB 回収率、90%以上) なお、抽出溶媒(酢酸エチル)は、連続蒸留での回収後、再利用とした。

DOI 発酵液から連続する一連の反応精製プロセスが構築出来たことから、社会実装

における目標 THB 製造コスト 円/kg 以下に目処をつけることが出来た。なお、当該プロセスの最終評価は、プロジェクト全体での一貫製造プロセス評価、LCA 評価 (Life Cycle Assessment) によって検証されている。

研究開発項目 3-7-2 (f) THB 抽出条件最適化 (マイクロリアクター) (新潟薬大)

マイクロリアクターとは、「微小空間 (流路幅 100 μm 程度) を反応場とする反応装置」である。この装置による高速混合を、有機溶媒による抽出操作へ応用できれば、省スペースな抽出法が確立できると考え、検討を実施した。装置は、低流速でも攪拌効率が高く、かつ視覚による観察が可能な YMC 社製の Helix 型 (ガラス) を選択した。なお THB の抽出溶媒は酢酸エチルを用いた。現時点で DOI 発酵液に含まれる DOI 含有量は最大で 70 g / L であるが、RO 膜で処理すれば 200 g / L 程度まで濃縮可能である。よって、試薬 THB 水溶液の濃度を 70g/L (0.42 mol/L) と 200g/L (1.23 mol/L) の 2 点で検討した。なお THB 水溶液と酢酸エチルの混合比率は各々の流速で制御した。検討の結果、THB 濃度が 0.42 mol / L の溶液と酢酸エチルの混合比が 1 : 3 で混合した場合に、THB 回収率 88% を達成した。同様の傾向は THB 濃度 1.23 mol / L の場合でも確認された。次いで、上記の THB 抽出条件を広葉樹由来の糖化液を炭素源として得られた THB 含有液に適用し、マイクロリアクターによる THB 抽出法を検討した。その結果、木質由来の糖化液を原料にして得られた THB 含有液 (1 mL) に対して 3 倍量の酢酸エチルを用いて抽出することで、87% の回収率で THB を得ることができた。また、THB 含有液を 500 mL までスケールアップした場合でも、THB 回収率は 85% と、ほぼ同程度であることを確認した。

研究開発項目 3-7-3 キログラムスケールの TGB 製造プロセス確立

2013~2017 年度の成果として、既に公知となっている技術、即ち特許公報昭 62-13352 に記載の TGB 製造法を参考として、DOI から TGB を試作した結果、期待される収率で TGB が得られることを確認した。一方、TGB 中の不純物が、TGB の物性に影響を与えることや、特許記載の方法ではコストが高くなることが明らかとなり、更なる合理化が必要となった。そこで 2018 年度は、THB から TGB を製造する現行法を見直し、あるべき品質の TGB を安価に製造する方法の確立を目指して検討を実施した。2019 年度は 2018 年度の検討結果に基づき、DIC が kg スケールの TGB 製造プロセス検討を実施した。詳細を以下に記す。

研究開発項目 3-7-3 (a) TGB 合成反応最適化 (DIC)

2018 年度は市販の試薬 THB を使用し、THB の 1,2,4-位へエピクロロヒドリン (ECH) を付加させる際の反応温度と ECH 添加量について検討した。目的物である三置換体の生成率と、不純物である二置換体およびオリゴマー体の生成抑制から、温度は 60 $^{\circ}\text{C}$ 、ECH 添加量は 5 当量が最適と結論した。この際、過剰に使用する ECH は回収使用を前提としてプロセスを設計した。最適化した反応条件に基づき、試薬 THB の 100 g スケールでの TGB 試作を実施し、反応条件を確立した。

2019年度はユーカリ由来の糖液から誘導した DOI→THB を原料に用いて、TGB 化の試作を実施した。1 バッチ目は、ユーカリ糖化液（グルコース：キシロース=2:1）に、不足分の試薬キシロースを添加したものを原料として DOI 発酵を行い、残グルコースを含まない DOI を調製した。これから誘導した THB を原料に用いて TGB の合成を実施した結果、合成に成功した。2 バッチ目では、試薬キシロースを添加しないユーカリ糖化液を原料として実施。発酵終了後の DOI 発酵液中には、消費しきれなかったグルコースが残存し、これを用いた TGB 化では合成中に大量の固形物の発生が認められた。同固形物の分析から芳香環を有する高分子であったため、反応中に重合が進行したものと判断した。3 バッチ目でも同様のグルコースを含む DOI から誘導した THB を精製することを試みたが、TGB 化での重合挙動は防止できず、結果として試薬キシロースを添加しない植物由来原料からの TGB 合成プロセスを確立することはできなかった。

研究開発項目 3-7-3 (b) TGB 精製条件最適化 (DIC)

2017年までの TGB の製造工程ではシリカゲルカラムによる精製を実施していたが、コスト高がネックであった。そこで 2018年度は、試薬 THB を用いた TGB の合成反応条件の最適化検討の結果、高コストなカラム処理を経ずとも反応液分液後の濃縮のみで低粘度 (3.7kPa・S) の TGB が得られることを見出した。これにより精製工程を省略したプロセスの構築を達成した。精製条件の最適化を前倒しで 2018年度に達成したので、2019年度の実施は無し。

研究開発項目 3-7-4 DOI サンプルの製造・供試

2013～2017年度の成果として、研究に必要な量の DOI サンプルを供給できる生産体制を構築した。具体的には、目標とする 1kg/月の DOI 供給能力を上回る、1.8kg/月の DOI 供給体制を確立した。2018年度は、木質由来糖を原料とした DOI サンプルを 1kg/月以上供給可能な生産システムの構築に取り組んだ。並行して、研究目的に合致する品質の DOI サンプルを必要量遅滞なく供給した。詳細を以下に記す。

研究開発項目 3-7-4 (a) 木質糖液からの DOI サンプル供給システム確立 (新潟 BRP)

これまでに構築した試薬糖原料からの DOI 生産技術 (生産能力 1.8 kg/月) を応用し、木質由来糖化液を原料とした DOI サンプル生産体制の構築を試みた。木質由来糖化液を原料として発酵生産させた DOI 培養液 計 40 L (DOI 含有量: 2.09 kg) からの精製 DOI サンプル供給システムを確立した。

研究開発項目 3-7-4 (b) DOI サンプルの遅滞なき供給 (新潟 BRP)

膜精製や HTST (High temperature short time) 殺菌機による変換反応、木質由来 THB 合成などの開発検討に必要な精製度の異なる DOI サンプル (DOI 発酵液、脱塩処理後 DOI 溶出液、結晶 DOI) を供試するために、木質由来糖化液または試薬糖を原料として組換え大腸菌による DOI 発酵生産、さらに得られた発酵液からの精製を

実施した。供給したサンプルは以下の通りである。膜精製検討用サンプルでは、木質由来 DOI 発酵液 10 L (DOI 含有量：531 g) および脱塩処理を施した木質由来 DOI 溶出液 23.4 L (DOI 含有量：409 g) を東レへ供試した。HTST 検討用サンプルでは、試薬糖由来 DOI 発酵液 19 L (DOI 含有量：604 g) および結晶 DOI 130 g (95 wt%) を IHI へ供試した。木質由来 THB 合成検討用サンプルでは、東レとの連携により UF 膜処理後 DOI 溶出液 9 L (DOI 含有量：231 g) を新潟薬科大学へ供試した。また、UF 膜処理後 DOI 溶出液 5 L (DOI 含有量：176 g) および UF 膜+イオン交換処理後に RO 膜処理を施した DOI 溶出液 5 L (DOI 含有量：175 g) をアヅマへ供試した。

研究開発項目 3-7-5 THB, TGB の規格設定と品質管理

2013～2017 年度の成果として、TGB が「超低粘度」という差別化された特性を有することを見出した。この特性を生かし、TGB が半導体向け接着剤や CFRP 用マトリックス材の有望な原料となる得ることも見出した。一方で、TGB に含まれる不純物の種類と量が TGB の物性に大きく影響することも把握している。そこで 2018～2019 年度は、半導体向け接着材料用途において必要となる TGB の品質規格を定めるべく、異なる出発原料に由来する TGB の物性が、原料の違いによってどのように変化するかを解析した。並行して、TGB に含まれる不純物の定性・定量測定用解析技術の比較検討を実施した。なお TGB の品質は、その合成前駆体たる THB の品質によって大きく影響を受けるため、THB についても TGB と同様な検討を実施した。詳細を以下に記す。

研究開発項目 3-7-5 (a) THB 品質規格設定 (三井化学、DIC)

2018 年度においては以下の知見を得た。市販品として購入した試薬 THB を 2 年間冷蔵保存していたところ、酸化カップリングした二核体不純物が約 20% (NMR 分析値) 含まれることを見出した。この二核体が、THB から TGB への変換反応後にも不純物として残存し、TGB の粘度上昇の原因となることを見出した。この知見に基づき、THB の品質暫定規格項目として、THB 二核体を設定した。また二核体以外の不純物として、ピロガロール、カテコール、レゾルシノールも暫定規格項目に設定した。

2019 年度は、ベンチスケールの実証試験 (3 バッチ実施) において得られた THB の品質を、上記の暫定規格項目に基づいて解析した。結果として、試薬キシロースを加えないユーカリ糖化液由来の THB には、DOI 発酵終了後の残グルコースに由来する不純物が含まれており、これが TGB の品質低下をきたすことが判明したため、残存グルコース由来不純物も THB の品質規格として設定した。しかし、残グルコースに由来する不純物の除去プロセスの確立には至らず。

研究開発項目 3-7-5 (b) TGB 品質規格設定 (三井化学、DIC)

2018 年度は、試薬 THB から誘導された TGB について、半導体用接着材料として必須となる分析項目を設定し、各項目について測定を実施した。具体的には、色相、粘度、DSC (示差走査熱量)、吸水率、TMA (熱機械分析)、DMA (動的粘弾性測定)、ガラス転移点について測定を実施した。試薬 THB から誘導される TGB については、

上記各項目で問題となる点は見られず、半導体用接着材料として必要な物性を保持していることが明らかとなった。

2019年度は、ユーカリ糖化液原料（不足分の試薬キシロースを追加）に由来する TGB について、上記各項目の分析を実施した。その結果、色相が黄色である以外は、試薬 THB から誘導される TGB の測定結果と遜色が無いことが明らかとなった。しかしながら、試薬キシロースを追加していないユーカリ糖化液原料に由来する TGB は、粘度が著しく高くなる等の問題が見られた。この原因は、DOI 発酵終了後の残グルコースが影響していると考えられるが、残グルコース由来不純物の除去プロセスの確立には至らず。

研究開発項目 3-7-5 (c) THB 分析技術確立（三井化学、DIC）

2018年度は、THB 分析技術として有望技術のリストアップを行った。具体的には、NMR、GC-MS、HPLC（糖分離用カラム使用）について検討を行った。1,2,4-THB の主たる夾雑物として 1,2,3-THB（ピロガロール）や 1,2-DHB（カテコール）が挙げられる。NMR と GC-MS では各々の化合物を検出可能であった。一方、糖分析用カラムを用いた HPLC では 1,2,4-型と 1,2,3-型の分離が困難であった。以上の結果から、NMR と GC-MS を THB 暫定分析技術として位置付けた。

2019年度は、ベンチスケールの実証試験（3バッチ実施）において、酢酸エチル抽出操作で得られる有機層中の THB 含有量を NMR で測定し、夾雑物の構造推定を GC-MS を用いて行った。結果として、NMR と GC-MS を組み合わせれば、THB の定性/定量分析が問題なく行えることを確認した。

研究開発項目 3-7-2 (d) TGB 分析技術確立（三井化学、DIC）

2018年度は、TGB 分析技術として有望技術のリストアップを行った。具体的には、NMR、GC-MS、LC-ELSD（蒸発光散乱検出システム）について検討を行った。検討の結果、いずれの技術も TGB の定量が可能であることを確認した。特に LC-ELSD は THB のエポキシ化で生じる 2 置換体と 3 置換体を容易に識別可能なため、エポキシ反応の経時的変化を解析する際に有用なツールとなることが判った。以上の結果から、上記 3 つの技術を TGB 暫定分析技術として位置付けた。

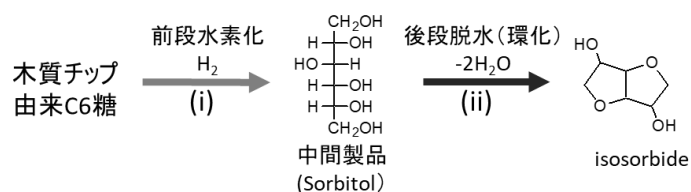
2019年度は、ベンチスケールの実証試験（3バッチ実施）において、合成後の TGB の定量/定性分析を、上記 3 技術を組み合わせることにより問題なく行えることを確認した。

2.2.2.18 糖類からのジオール製造技術の開発

2.2.2.18-1 緒言

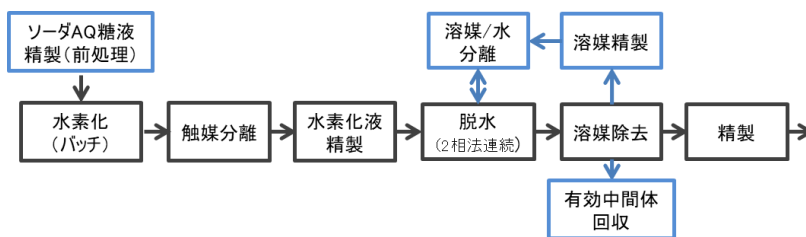
本実施項目では、木質バイオマスから得られる C6 糖類を原料とし、触媒を用いた化学的変換によってジオール化合物（2つの水酸基を有しポリマー原料となる）を製造する技術の開発を行った。具体的には、近年、ポリカーボネート原料としての需要が拡大しつつあるイソソルビド（ISB）をジオール化合物のターゲット（製品）として選び、木質バイオマス由来の C6 糖から ISB を得る反応技術を開発し、それらを核とした基本工業プロセスを提案することを目標とした。

多くの水酸基を有する糖類からジオール（ISB）を製造する反応ルートを考えた場合、鍵となる反応技術は脱水と水素化である（図Ⅲ-2.2.2.18-1）。それらのうちの脱水反応工程については、ISB を効率よく製造する目的で新しい反応技術（2相反応法）を開発し、2017（H29）年度までの検討で、連続プロセス化が可能な実用性のある技術として提案した。2018（H30）年度からはこの2相反応法について、工業プロセスとして成立させるための条件や経済性を見極めるためのデータを得る検討を行った。



図Ⅲ-2.2.2.18-1
C6 糖からイソソルビド (ISB) への反応ルート

一方、PJの目的である「一貫製造」に関しては、PJで提供される木質バイオマス由来糖液（木材チップのソーダAQ蒸解パルプの酵素糖化液）を用いた予備的な検討において反応阻害が確認されるなど、数々の問題があることがわかった。反応阻害を低減して安定的に反応を進行させるには各反応工程の前に原料の精製を行う必要があると考えられたため、上記の2段の反応（水素化、脱水）に加え、それらをつなぐ前処理や精製の工程、および製品ISBの精製工程を提案し、それらを通して一貫製造を実証することに取り組んだ。具体的には、



図Ⅲ-2.2.2.18-2
木質バイオマス糖液からイソソルビド (ISB) を製造するスキーム

す基本スキーム（ブロックフロー）を想定し、水素化（C6糖から中間製品ソルビトールの製造）脱水（ソルビトールの2分子脱水反応によるISBの製造）それぞれの反応において、実際にPJで提供される木材チップ（ユーカリ）のソーダAQ蒸解液の酵素糖化で得られるC6糖液、およびそれから得られた水素化液（ソルビトール液）用いて検討を行った。一貫製造の収率目標としては、木質バイオマス由来糖からISBへの収率70mol%とし、製造コスト600円/kgを目標値とした。

2.2.2.18-2 最終目標達成度

木質バイオマス由来糖液の適用においては、当初は当該糖液が含む不純物による反応阻害等に苦しんだが、種々の検討により両反応工程の前にそれぞれ精製工程等を導入した結果、最終的には当該糖液の水素化で95mol%、この水素化液の脱水で80mol%の収率を得るに至った。これらをkgスケールの反応設備で実証し、両工程を通じた一貫反応収率として70mol%以上を達成した。また、特筆すべき成果としては、木質バイオマス由来糖液の水素化については、十分な反応速度や反応の安定性を確保するために糖液段階でのイオン交換樹脂（IER）処理を施すことが必須であること、また、それを導入すれば、木質バイオマス由来糖液は可食糖液（グルコース水溶液）と同等の反応性がある（糖水素化反応速度が得られる）ことを明らかにした。

表Ⅲ-2.2.2.18-1 最終目標達成度

研究開発項目	目標	最終実績（令和1年度末）	達成度
木質糖から ISB への一貫製造に向けたつなぎ精製工程の検討	木質糖液の精製工程、および、前段水素化と後段脱水の間のつなぎ（水素化液の精製）工程の確立	IER 精製工程を導入した一貫製造において実証 前段水素化収率 95mol% (Lスケール AC で実証)	○
つなぎ精製工程を取り入れたうでの後段連続反応（ソルビトール→ISB）実証	一貫反応収率 70mol%以上で安定的な反応進行（2相反応法）	フル IER 精製して得られた木質糖液由来水素化液を用いて連続反応実施 80Hr/RUN 計 3RUN (kg/week スケール) 実施 「フル精製」すれば糖液ロット差無し 脱水工程収率 80mol%	○

さらには後段脱水工程に採用する2相反応法について、新しい環状エーテル溶媒が高成績を与えることを見出した。該溶媒は沸点や極性がISB製造にマッチしており、反応速度（生産性）向上とISBの選択抽出による収率向上の両方の効果が得られることがわかった。

2.2.2.18-3 研究開発成果の詳細

2.2.18-3-1 水素化反応工程と（同工程前の）木質糖液の精製工程の導入

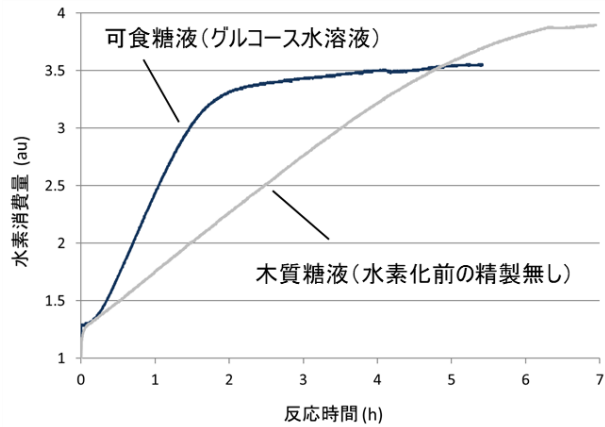
予備的な実験として、選定した反応条件（140℃、5MPa、市販Ni触媒2.5wt%）において、PJで提供される木質バイオマス（ユーカリソーダAQ蒸解パルプ）由来糖液（糖濃度50wt%）を精製することなく原料に用いて水素化反応を行った。結果として、図Ⅲ-2.2.2.18-3 に示すように可食のC6糖液（澱粉由来グルコース水溶液）を用いた場合と比較して水素化速度が約1/2に低下することがわかった（ロットやよって反応速度が異なり、糖液の経時的な変質による反応速度への影響もみられた）。反応の押し切りも悪く、水素化反応後に新たに重合体やソルビトールの異性体であるマンニトールの生成がみられるなどの多くの問題があることが判明した。水素化工程

の（ソルビトール）収率として90mol%を達成するのは難しく、水素化液の色も、可食糖液（グルコース水溶液）の水素化液が無色透明であることに比べると（木質バイオマス由来糖液の色から多少薄くなったものの）着色が残り問題があった。水素化前に糖液を精製し、毎回同じ水素化反応速度を得ることが不可欠と判断し、具体的には活性炭処理（脱色）、陽イオン交換樹脂処理、陰イオン交換樹脂処理を用いる検討を行った。

水素化液のICP元素分析結果、および糖液提供元の分析データ等から、PJで提供される木材チップ（パルプ）由来糖液には様々な不純物、カチオン、アニオンが含まれていることがわかった。具体的には、ソーダ蒸解で用いる薬剤由来のNa（数百～数千ppm）に加え、バイオマス由来のカチオン、および酵素糖化工程においてpH調節のために用いられる酸

やバイオマス由来の硫酸やカルボン酸（ギ酸、酢酸、アルドン酸）などのアニオンが含まれていた。また、糖液をトリメチルシリル化処理してFID-GC分析を行ったところ、リグニン分解物とみられる芳香族、C5糖が分離されていないことに起因するC5糖はもちろんのこと、それらに起因するフルフラール等のフラン環化合物も観察された。

種々のイオン交換樹脂（IER）の種類や処理順序を検討した結果、陽イオン交換樹脂には強酸性IER（三菱ケミカル社製SK1BH）、陰イオン交換樹脂には同社製強塩基性IER（同社製PA408）を用いることにより、当該糖液が含むこれらのカチオン、アニオンを数～数十ppmレベルにまで除去できることがわかった（表Ⅲ-2.2.2.18-2）。また、陰イオン交換樹脂による精製により糖液の色調が大き

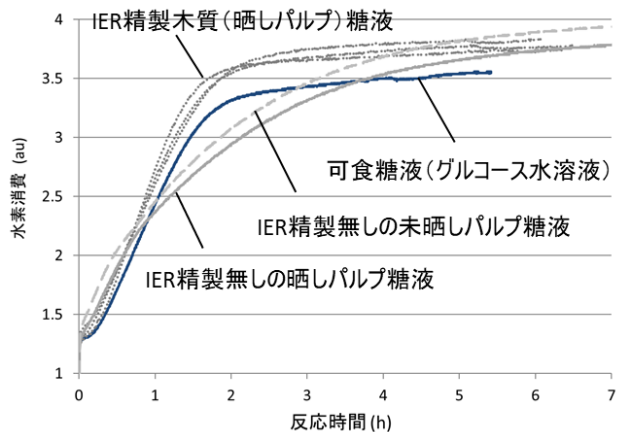


図Ⅲ-2.2.2.18-3
各種糖液の水素化速度（糖濃度 50wt%）

表Ⅲ-2.2.2.18-2 木質バイオマス糖液およびその水素化液が含むカチオン、アニオン

	μg/g	Ni	Mo	Al	Na	K	Ca	Mg
ユーカリソーダAQ糖液(①)	---	---	---	---	500	10	300	10
①のIER精製品(②)	0.5	<.1	0.3	5.6	0.9	0.5	0.04	
ユーカリAQ糖液①の水素化液(③)	55	<.1	120	430	80	250	56	
IER精製品②の水素化液(④)	80	<.1	220	48	3.1	64	6.0	

	μg/g	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
ユーカリソーダAQ糖液(①)	<10	80	500	200	
①のIER精製品(②)	0.96	<.2	2.6	<1	
ユーカリAQ糖液①の水素化液(③)	200	<.2	6.5	150	
IER精製品②の水素化液(④)	13	<.2	<2	<1	



図Ⅲ-2.2.2.18-4
各種精製木質糖液の水素化速度（糖濃度 50wt%）

く改善した（木質バイオマス由来糖液の着色がアニオン成分に起因することを示唆する）。結論としては、水素化工程前にこれらの全て精製処理をこの順序で行う精製工程を導入することとした（精製工程後の濃度調節には加熱濃縮法を採用）。

IER精製を施した後に高圧水素化反応（200ccオートクレーブを用いたバッチ反応、50wt%糖濃度、140℃、5MPa、Ni触媒2.5wt%）を行った結果を図III-2.2.2.18-4に示す。結果として、木質バイオマス由来糖液を上記の方法で精製することにより、水素化の反応速度は可食糖液（グルコース水溶液）とほぼ同等となり、この精製工程の導入によって、異なるロットの糖液でもほぼ同じ水素化反応速度が得られるようになった（水素消費の絶対量は可食糖液（グルコース水溶液）より多い。これはPJで提供される木材チップ（パルプ）由来糖液がC5糖（約10%）やリグニン分解物質を含み、キシロースがキシリトールになる分や芳香族環が水素化される分の水素消費があるためと考えられる）。さらには、水素化前に糖液をIERで精製することによって、水素化反応の押し切りが進み、未反応糖の残存率が減った。後述のように、反応後の反応液を分析（トリメチルシリル化してFID-GC）したところ、未反応のC6糖は0.4%以下にまで減り（未反応のC5糖も1%まで低減）、マンニトールの生成量は3%以下にまで低減した。1Lのオートクレーブを用いた（5倍スケールの）反応においても、同じ反応条件でほぼ同等の反応速度が得られた。さらには濾過分離で回収したNi触媒の繰り返し使用においても、3回目までフレッシュ時の90%以上の速度で水素化が進行することを確認した。

なお、2018（H30）年度以降において、PJで提供される木材チップ（パルプ）由来糖液の素性に変遷があったことを記しておく。糖液の原料としてユーカリのソーダAQ蒸解パルプが使われたことは不変だが、最終的には不純物の低減のために蒸解後にパルプの晒し工程（次亜塩素酸塩使用）が入った。また、糖化後には濾過膜分離に加え有効成分（C6糖、C5糖）の調節（濃縮）のためにNF（ナノ濾過）膜も導入され、これらは糖液の不純物低減に寄与した。最終的には、提供される糖液が含む不純物は初期のものに比べて少なくなった（例えば、Naは初期の1/10程度に低下）が、それでも、水素化の反応阻害やマンニトールの生成を回避するためには不十分であった。上記のIERを用いた糖液精製（工程の導入）は、水素化速度の向上や後段反応に悪影響を及ぼす物質の低減に対して最も効果があり、工業的なプロセスには必須と判断した。

以上をまとめると、糖液からISBを得るための2段の反応のうちの最初の水素化反応について、木質バイオマス由来糖液を原料に適用する場合、水素化の反応速度、安定性、副生物生成の回避のうえで、反応前に糖液を精製することは不可欠と断言できる。その精製の方法としては、可食糖（グルコース）の工業的製造において精製手段として用いられるのと同様の方法（活性炭処理、イオン交換樹脂処理）が採用できる。脱色のための活性炭処理に加え、陽、陰のイオン交換樹脂処理が必要であり、種類としては強酸性、強塩基性のイオン交換樹脂が適していることがわかった。この精製工程を採用することにより、市販のNi触媒を用いた木質バイオマス由来糖液の水素化反応において、可食糖液（グルコース水溶液）とほぼ同じ水素化反応速度が得られ、95mol%以上の収率でソルビトールに転換することができた。

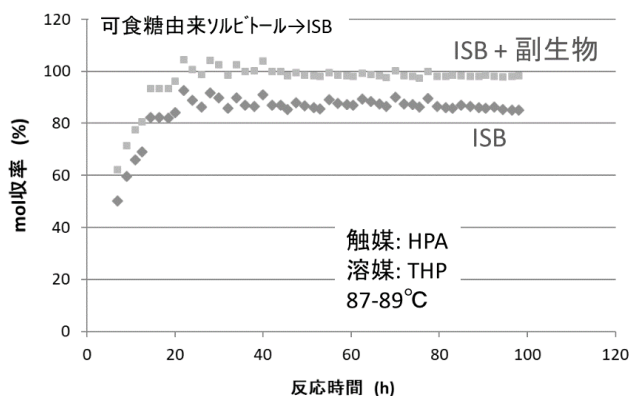
2.2.2.18-3-2 脱水（反応）工程と（脱水工程前の）水素化液の精製工程の導入

2017（H29）年度までの検討で、後段脱水工程用の新しい技術（環状エーテル溶媒を用いる2相反応法）を開発した。本技術は、酸触媒を反応器内に留めたまま連続的に生成物を取り出せる点で画期的であり、市販のソルビトール（可食糖由来）を原料に用いた連続反応（溶媒としてテトラヒドロピラン（THP）を使用）では、時間毎に85mol%のISB収率が得られ

（図Ⅲ-2.2.2.18-5）、この成績は既存の硫酸触媒法より高いものであった。この新しい反応技術を取り入れた工業プロセスの実現を目指し、一貫プロセスに導入した場合の問題点を把握するための検討を開始した。

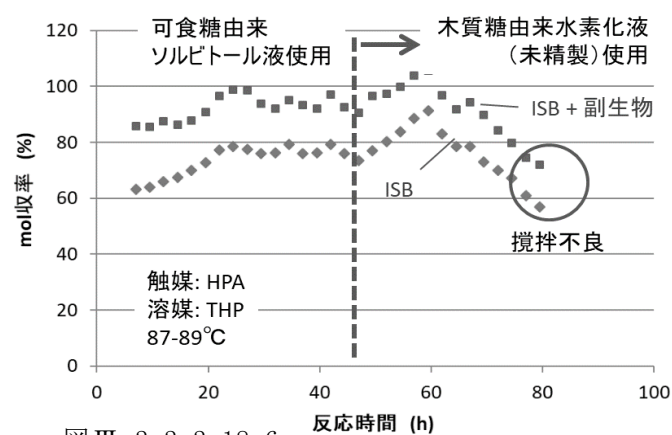
前段の水素化工程をバッチ式で行う場合、少なくとも後段の脱水工程の前に水素化工程で使用した水素化触媒（市販Ni触媒）を分離する必要がある（工業プロセスにおいて水素化をバッチ式で行う場合は分離した触媒の再使用も必須）。最初に、水素化液（糖液を精製せずに実施）からNi触媒をフィルター分離することで得た水素化液（ソルビトール液）を、精製せずにそのまま用いて脱水反応を行った。実験には、容量約300ccのガラス製溢流反応装置（2017（H29）年度までの報告書参照）を用い、ヘテロポリ酸（HPA）触媒としてケイタングステン酸（ $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ）、循環（供給）溶媒としてTHP（テトラヒドロピラン）を用いた。反応成績については、数時間ごとに溢流してくる液に内標物質を加えた後に生成物をトリメチルシリル化剤によりシリル化してFID-GCにより分析し、時間毎の反応成績（ISB収率）を求めた。また、この実験においては、反応開始から反応が安定化するまでは可食糖由来のソルビトール液を供給し、途中からPJで提供される木材チップ（パルプ）由来糖液の水素化液（ソルビトール液）に供給原料を切り替える方式を採用した。

結果を図Ⅲ-2.2.2.18-6に示す。反応開始から45hの時点でフィードする原料を木質糖由来水素化液（未精製）に切り替えたところ、収率は瞬間的な向上の後急激に低下した。さらには、原料切り替えから30h後には触媒相がペースト化（固体化）し、攪拌翼での反応器内混合が不良となること



図Ⅲ-2.2.2.18-5

可食糖由来ソルビトールの脱水反応（連続）



図Ⅲ-2.2.2.18-6

木質糖由来ソルビトール（未精製品）の脱水反応

が観察された。原因はいろいろ考えられたが、原料の木質糖由来水素化液（ソルビトール液）の元素分析の結果（表Ⅲ-2.2.2.18-2）から、大きくは、水素化液に含まれるカチオン（糖液由来のNaと水素化触媒から溶出したNi（展開助剤由来のNaも含む）がHPA触媒を中和失活させてしまうことに起因すると考えられた。触媒として用いているケギン型のHPAはプロトン型では少量の水に溶解するがカチオン型（塩）は水に溶解しないことで知られており、徐々に触媒相が固化していく現象は、同伴するカチオンによりHPA触媒が中和されていくとする仮説を支持した。

また、元素分析の結果からは、前段の水素化反応によって新たに水素化液にアニオン（Cl⁻）が発生することが示唆された。この理由は、特に、ハイポと呼ばれる次亜塩素酸塩を用いる漂白工程を経た晒しパルプにおいては、パルプの糖ユニットやリグニン関連物質の一部が塩素化されているためと推察される。それらが糖化工程を経ることで塩素化された糖やその他の分子となり、それが水素化工程で分解されることにより新たにCl⁻が発生する機構があることが示唆された。これらは、脱水工程においてソルビトールの異性化等、副反応に寄与する可能性があり、カチオンと同時にアニオンも除去する必要があると判断した。

そこで、上記の木質バイオマス由来糖液の精製に導入する工程と同様のイオン交換樹脂処理を検討した。種々のIER処理を検討した結果、水素化触媒由来のNiやNaの除去には強酸性陽イオン交換樹脂、また、Cl⁻の除去には強塩基性の陰イオン交換樹脂が適していることが

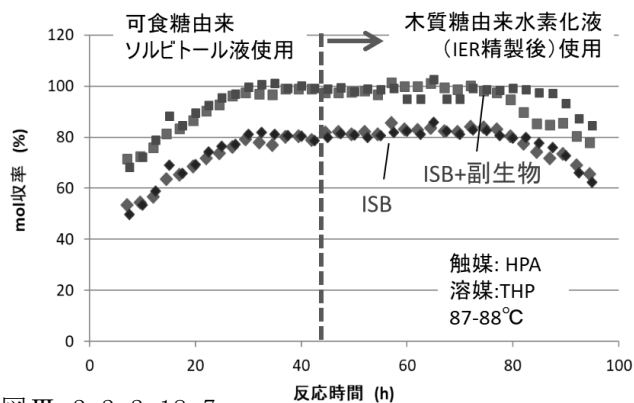
わかった（表Ⅲ-2.2.2.18-3）。同時に、水素化工程で水素化されずに残った微量のグルコン酸、グルカル酸等のカルボン酸類も同陰イオン交換樹脂処理で減少することがわかった。

これらのIER処理を施した水素化液を用いて2相反応法脱水の連続反応を行った。結果を図Ⅲ-2.2.2.18-7に示す（薄色は陽イオン交換樹脂処理のみ。濃色は陽、陰IER処理）。IER処理でカチオンやアニオンを除去した水素化液（50%溶液）を用いることで、脱水工程の反応成績は安定（触媒相の固化も低減）し、長期連続運転への道が開かれた。しかし、

表Ⅲ-2.2.2.18-3
木質糖由来水素化液が含むカチオン、アニオンと IER 処理効果

μg/g	Ni	Mo	Al	Na	K	Ca	Mg
ユーカリAQ糖液①の水素化液(③)	55	<.1	120	430	80	250	56
①のIER精製品②の水素化液(④)	80	<.1	220	48	3.1	64	6.0
水素化液③のIER精製品	0.67	0.53	---	2.80	0.50	0.38	0.04
水素化液④のIER精製品	0.30	0.5	9.2	4.6	0.6	0.5	<.1

μg/g	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
ユーカリAQ糖液①の水素化液(③)	200	<.2	6.5	150
①のIER精製品②の水素化液(④)	13	<.2	<2	<1
水素化液④のIER精製品	5.4	<.2	<2	<1



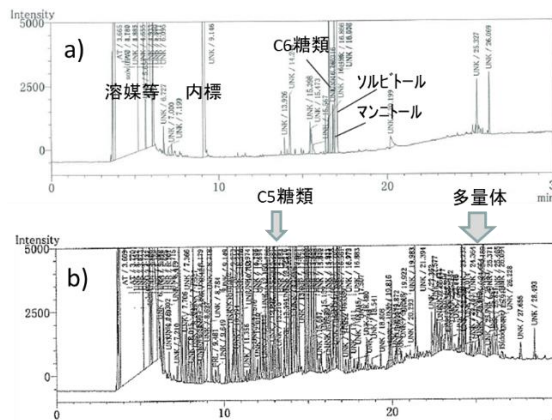
図Ⅲ-2.2.2.18-7
木質糖由来ソルビトール（IER 精製後）の脱水反応（連続）

可食糖液由来の水素化液を使用時と比べると原料変更から30h経過以降の成績低下が観察され、徐々に触媒が劣化することが示唆された。つまり、カチオンやアニオン以外の成分や化合物も脱水反応や酸触媒に影響を与えている可能性が浮上した。

2.2.2.18-3-3 木質糖液の脱水反応および酸触媒に悪影響を与える物質

上述したように、後段脱水工程の反応成績や酸触媒の活性には、水素化液が含むカチオンやアニオン以外の成分・物質が影響を与えることが考えられたため、それらの候補物質を探索するとともに脱水工程に同伴しないようにする対策を施す必要が生じた。しかしながら、木質バイオマス由来糖液が含む有機化合物系不純物（種類）は膨大であり（図III

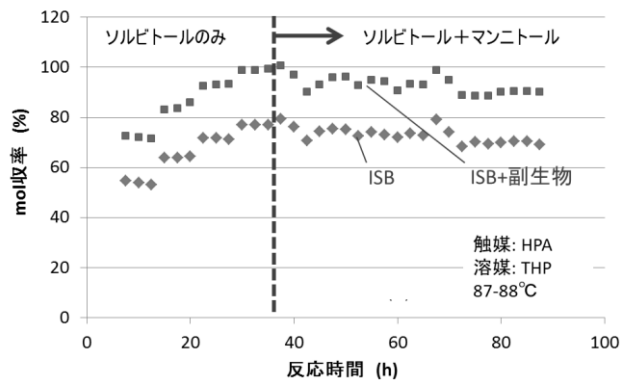
-2.2.2.18-8のb) 参照、検出されるピークは200以上）、これら全てを同定し白黒を見極めるのは難しい。そこで可食糖液との比較からマンニトール、C5糖類および多量体を代表的な（悪玉）原因物質とする仮説をたて、それらをモデル的に原料に添加する実験を行うこととした。



図III-2.2.2.18-8 ソルビトール（液）のTMS化GCチャート
a) 可食糖由来ソルビトール、b) 木質糖液の水素化液

ソルビトールの異性体であるマンニトールは、脱水工程に同伴した場合はソルビトールと同様に脱水環化し、マンニタンを経てイソマンニドを与えることが予想される。しかしながら、ソルビトール→ソルビタン→ISBと異なり、1分子脱水体（マンニタン）の立体構造（安定性）が異なりイソマンニドへ脱水する1,4-マンニタンができにくい（選択率が低い）との報告がある（硫酸触媒を用いた同じ反応条件と比較するとISBよりイソマンニドの収率は40%ほど低い。A. Yamaguchi et al. RSC Adv., 2014, 4, 45575）。ソルビトールとマンニトールの混合物を原料にして反応を行い脱水反応の速度差等を調べた文献報告はないが、マンニトールの共存量が増えると、ソルビトールのソルビタンへの選択性や中間体の触媒との相互作用に影響し、ISBそのものの収率にも影響を与えることが考えられる（そうなれば、水素化工程においてマンニトールの生成を抑制する必要がある）。一方、C5糖類は、PJで提供される木材チップ（パルプ）由来糖液（製造コスト抑制等の目的であえてC5糖を分離しない）が大量に含む不純物であるが、水素化工程でキシリトールに完全に転化されずにキシロースが残存したまま脱水工程に持ち込まれることが懸念された。もし、キシロースが同伴すると、酸触媒を用いる脱水工程でフルフラール類となり、重合しやすいフルフラールはフミン化して酸触媒にダメージを与える可能性が高い。そこで、これらの想定原因物質をモデル的に添加して脱水反応への影響を調べた。

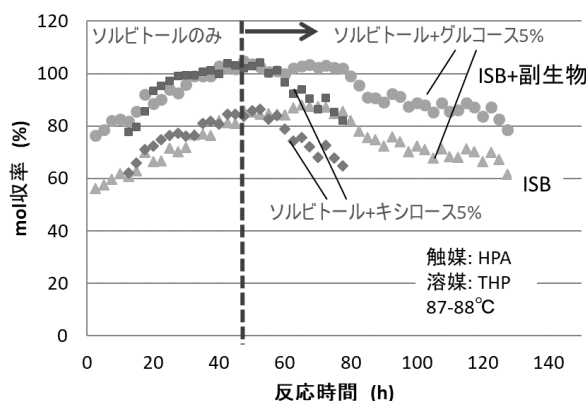
図Ⅲ-2.2.2.18-9には、ソルビトール液（試薬から調製した50wt%液）を用いた連続脱水反応において、途中（35h）からソルビトールに対して10%のマンニトールを添加した結果を示す。マンニトールの添加によって触媒が経時的に活性を失っていく現象はみられなかったが、注目すべきことにマンニトールはソルビトールの反応成績に影響を与え、若干ながらISB収率



図Ⅲ-2.2.2.18-9
モデル液（+マンニトール）の脱水反応（連続）

を低下させた。マンニトールは脱水工程でソルビトールと同様に脱水してイソマンニドになるが、ISBとイソマンニドの分離は困難であるため、脱水工程へのマンニトールの同伴は極力避けるべきとの結論に至った。遡って考えれば、マンニトールは水素化工程において、グルコースが異性化した後に水素化されることにより生成すると推測される。マンニトールの同伴を防ぐためには、糖液からグルコース異性化の原因となるカチオンやアニオンを極力排除することが不可欠と判断した。

一方のC5糖に関してもモデル実験を行った。ソルビトールにキシリトール（キシロースを水素化した糖アルコール）を添加しても、ソルビトール脱水への影響はほとんどみられないのに対し、キシロースの添加では、触媒が経時的に活性を失っていくことがわかった（図Ⅲ-2.2.2.18-10）。興味深いことに、このキシロース（C5糖）の阻害効果はグルコース（C6糖）のそれに比べて大きい。メカニズムは不明であるが、C5糖とC6糖の脱水生成物（フルフラール、HMF）、あるいはその重合物の物性の違いに起因していると推察される。水素化工程においてC5糖とC6糖の水素化の受け方（水素化速度）に違いがあるのかどうかは不明であるが、脱水工程に持ち込まれる水素化液に糖類、特にC5糖類が同伴しないようにする、つまり、可能な限り糖の糖アルコールへの水素化を押し切る必要があると考えられた。糖水素化の阻害に関しては、糖類とアダクトを形成する2価のカチオンの関与が疑われる。反応阻害を抑制するためには、糖液の段階において多価カチオンをとり除くことが有効と推察されたため、種々の糖液を用いて検証し、陽イオン交換樹脂処理が最も効果を有することを確認した。



図Ⅲ-2.2.2.18-10
モデル液（+キシロース）の脱水反応（連続）

以上の結果を踏まえ、糖液の段階でカチオン、アニオンを徹底的に除去した後に水素化反応を行うこととした（200ccオートクレーブを用いたバッチ反応、50wt%糖

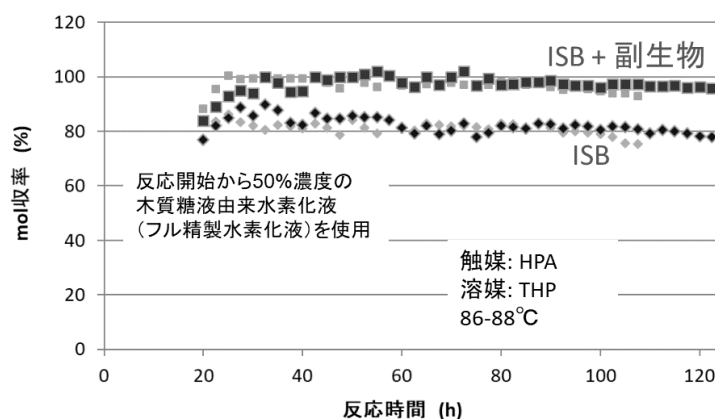
濃度、140℃、5MPa、Ni触媒2.5wt%）。得られた水素化液の想定原因物質の含有量（トリメチルシリル化後のFID-GC分析の結果）を表Ⅲ-2.2.2.18-4に示す。陽陰のIER処理によって糖液からカチオン、アニオンを除去した効果でグルコース異性化を伴う水素化が抑制され、マンニトールの生成量は最終的には3%以下にまで低減した。また、水素化速度の向上と押し切り性の増大により、残存C5糖類も1%にまで抑制することができた。反応液は無色透明で無発泡性となりハンドリングも良好な水素化液が得られた。

表Ⅲ-2.2.2.18-4

木質糖液水素化における糖液 IER 処理の効果

	C6糖 残存率(%)	C5糖 残存率(%)	マンニトール (%)
未晒しパルプ糖液⑤の水素化液	0.4	33	18
⑤のIER精製品の糖液の水素化液	0.4	5.1	5.2
晒しパルプ糖液①の水素化液(③)	0.5	5.9	3.6
IER精製糖液②の水素化液(④)	0.2	1.0	2.4

上記のIER精製糖液由来の水素化液をさらに陽、陰のIERに通じて、水素化触媒由来のカチオンやアニオンを除去した（フル精製の）水素化液を作成し、脱水（連続）反応を行った。使用した装置や反応条件は前項と同じである。代表的な結果を図Ⅲ-2.2.2.18-11に示す。フル精製の水素化液を用いた場合、2相法脱水反応は安定的に進行し、定常化から約80hの間、顕著な収率低下もなく脱水反応が遂行できることがわかった。また、異なるロットの糖液についても、糖液の段階での精製（活性炭処理、陽、陰IER処理）を経て水素化を行った後にフル精製の水素化液を得ることで、同様の脱水反応成績が得られることを確認した。



図Ⅲ-2.2.2.18-11

木質糖液由来(フル精製)水素化液の脱水反応(連続)

ただし、可食糖液（グルコース水溶液）由来のソルビトール液を用いた場合の反応成績と厳密に比較すると、ISB収率は3-5%ほど低い。この理由の詳細は不明だが、木質バイオマス由来糖液においては、活性炭やIERによる精製を行ったとしても、リグニンやC5糖由来で脱水工程に持ち込まれる不純物が（可食糖液に比べて）多くなるため、これらが相乗的に影響して収率低下を招いていると考えるのが妥当かもしれない。また、この関連でいえば、工業プロセスを考えた場合、不純物や副生物が多いことは溶媒などのパーゼ率や触媒や機器の耐久性で不利となるのは確実であり、特に、（上記のモデル実験の結果から）C5糖が分離されずにC6糖液に同伴することのリスクは計り知れない。木質バイオマス成分の有効利用の観点からも、C5糖を高付加価値物質に転換する技術とのマッチングにより、C5糖とC6糖をしっかりと分離したうえで原料糖液として用いることが望ましいと考える。

2.2.2.18-3-4 木質バイオマス由来糖液からのISBの一貫製造について

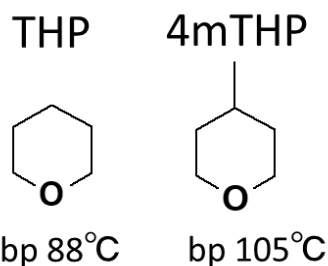
以上の結果から、木質バイオマス由来糖液を用いたISBへの一貫製造については、考案したブロックフロー（図Ⅲ-2.2.2.18-1）に基づくプロセス構成で製造することが可能であり、その際の反応成績としては、一貫で70mol%以上のモル収率が得られると結論した。（前段水素化95mol%、後段脱水反応80mol%）。プロセス成立のポイントは、水素化工程前の糖液の段階での精製、および水素化後の脱水工程前での精製を行うことであり、両精製工程ともにイオン交換樹脂（IER）処理を用いることは必須と考えられる。IER処理でカチオン、アニオンを取り除くことで、触媒の性能を最大限に引き出して水素化工程を安定的に行うのみならず、触媒劣化の抑制、脱水工程で問題を引き起こす物質の発生を回避することができる。

2.2.2.18-3-5 後段脱水反応（2相反応法）の課題解決に向けた検討

上述したように、後段の脱水反応工程に取り入れた2相反応法は、酸触媒を中和することなく連続的に反応を遂行することができる。反応系にマッチした物性の有機溶媒を用いることによって生成物を選択的に反応系外に持ち出せる（触媒と引き離す）ため、目的生成物の逐次反応によるロスを防ぐことも可能で、収率向上にも効果を有する。しかしながら、糖アルコールの脱水反応は特に2分子目の脱水にエネルギーが必要で、強酸性触媒をもってしてもかなりの高温が必要となる。その点で、反応温度が用いる有機溶媒の沸点によって支配される本法では、条件によっては十分な反応速度が得られず、生産性に問題が生じる恐れがあった。

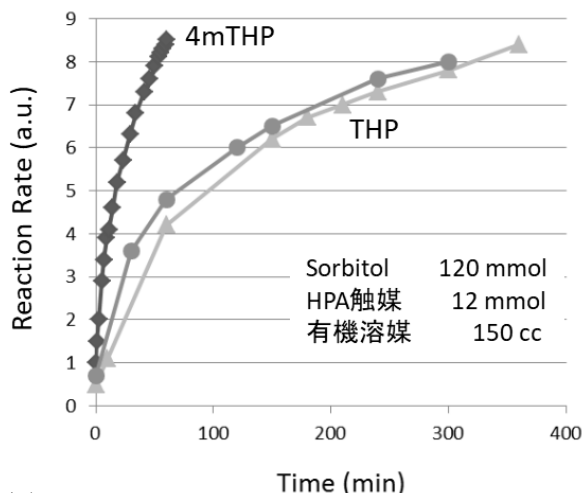
2017（H29）年度までの検討で、この2相反応法をソルビトールからISBへの脱水反応に適用する場合の有機溶媒として、トルエン等の炭化水素系溶媒は全くの低性能

であるのに対し、環状エーテルが適している（生成物抽出力や酸触媒に対する安定性が高い）ことを見出した。工業プロセス条件を想定し、溶媒候補としたのはテトラヒドロピラン（THP）であったが、常圧ではTHPの沸点（88℃）以上の温度で反応を行うことはできず、高い生産性を実現するには問題があった。PJ期間の前半では、THPを使用するプロセスを想定して検討を進めてきたが、終盤になってより高沸点の環状エーテルとして4-メチルTHP（図Ⅲ-2.2.2.18-12、以降4mTHPと略）が安価に入手できることがわかった。そこで、4mTHPを用いた脱水反応を行い反応速度の向上が得られるかどうかを調べた。



図Ⅲ-2.2.2.18-12 脱水反応工程に用いる環状エーテル溶媒候補

バッチ式で行ったソルビトール脱水反応の結果を図Ⅲ-2.2.2.18-13 と表Ⅲ-2.2.2.18-5 に示す。酸触媒にケイタングステン酸、原料ソルビトールに固体試薬を用い、それらをジャケット式のガラス製反応容器（約300cc、ディーンシュタルク管付き、反応器加熱は溶媒沸点+20℃設定の熱媒で実施）に装填して行った。4mTHPとTHPを比べると、反応器内部の温度（反応温度）は前者で約105℃、後で約88℃となり、脱水留去される水の量の経時変化から見積もられる反応速度は前者では後者の5～6倍となった。このことは、溶媒をTHPから4mTHPに変更した場合、単純



図Ⅲ-2.2.2.18-13 ソルビトール脱水反応の溶媒依存性

表Ⅲ-2.2.2.18-5 ソルビトール脱水反応の溶媒依存性

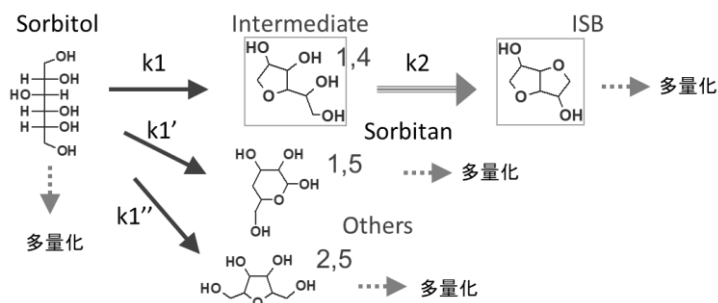
Solvent	Time (h)	ISB Yield (mol%)	1,4-SBN (mol%)	ISB in sol. (mol%)
THP (bp 87°C)	6	45 (30)	6.0 (3.8)	85
4mTHP (bp 105°C)	1	70 (55)	1.4 (1.1)	95

反応条件は図2.2.2.18-12と同じ 括弧内はバッチ反応終了後有機溶媒相中

には同じ反応器容積で生産性が5、6倍になることを意味する。つまり、加圧条件への変更や反応器の増大といった策をとらずに生産量を上げられる可能性がある。

また、反応後の溶媒相から採取された生成物、および反応後の触媒相に再度溶媒を投入してから抽出した生成物を合わせて分析すると、溶媒中の生成物のISBモル分率は4mTHP使用時には95%にまで向上し、逆に原料ソルビトールのモル分率は0.1%以下まで低下することがわかった（表Ⅲ-2.2.2.18-5）。4mTHP使用でISB収率が向上する理由は、アルキル基を有する4mTHPが極性の低いISBを選択的に抽出し、中間体の1,4-ソルビタンがより触媒相に留まるため、2分子目の脱水反応が促進されると考えられた（図Ⅲ-2.2.2.18-14）。

さらに4mTHPを用いた連続反応実験を実施した。残念ながら、使用した溢流反応器（単独釜）では、約15℃の反応温度上昇（反応速度の大幅な向上）は物質移動律速（触媒相→溶媒相）状態をもたらし、バッチ式で得られた（脱水量から見積もられる）反応速度

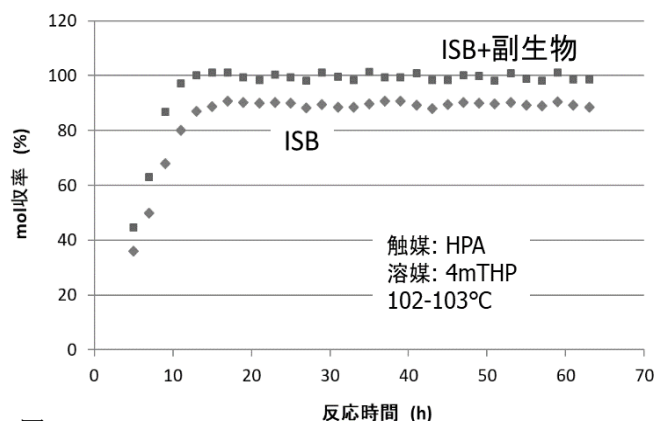


図Ⅲ-2.2.2.18-14 ソルビトール脱水の反応ネットワーク

を検証することができなかつたが、原料フィード速度を抑えた条件では物質移動律

速状態が回避され、図Ⅲ-2.2.2.18-15 に示すように90mol%のISB収率で連続的に脱水反応を遂行することができた。木質糖液由来原料の使用においても、上述のフル精製の水素化液の適用により、4mTHP溶媒を使用したISBへの脱水反応は十分な速度で進行することを確認した。

また、工業プロセス構築のための検討において、4mTHPを溶媒に用いるメリットが他にもあることがわかってきた。連続プロセスを想定した場合、脱水工程の反応器から排出された溶媒は生成物や水と分離回収して再使用する必要があるが、4mTHPはTHPと同様に水と2相を形成するのに加え、水との相溶性がTHPより低い点で有利である（分離コストが下がる）ことがわかった。これらの点から、一貫製造における脱水工程の基本プロセス構築にあたっては、2相反応法溶媒として4mTHPを使用する設定とした。



図Ⅲ-2.2.2.18-15 高沸点溶媒を用いるソルビトールの脱水反応（連続）

2.2.2.18-3-6 経済性試算と「一貫製造」の全体的視点からの考察

木質バイオマス由来糖液からISBを製造するための基本プロセスの構築においては、以下の仕様や条件を前提とし、ISB生産量は20千t/yとした。

- 1) 引継ぎC6糖液（C6糖濃度50wt%、C5糖濃度10wt%、原料タンク無し）
- 2) 精製工程（活性炭処理塔、陽イオン交換樹脂塔、陰イオン交換樹脂塔、各々再生用含め2塔）
- 3) 高圧水素化工程（140℃、5MPa、市販Ni触媒、バッチ式）
- 4) 水素化触媒分離回収工程
- 5) 水素化液精製工程（陽イオン交換樹脂塔、陰イオン交換樹脂塔、各再生塔含め2塔）
- 6) 予備脱水（濃縮）～脱水反応工程（ソルビトール濃度70wt%、常圧、105℃、反応器+静置槽）
- 7) 各種回収塔 溶媒分離塔、水分離塔、粗ISB（減圧）蒸留
- 8) 晶析工程～プリル塔（製品タンク無し）
 - a) 活性炭は糖の2%の活性炭を使用し活性炭は使い捨て。陽、陰イオン交換樹脂は1塔を再生用に使用。糖やソルビトール液のIER処理コストは可食糖からのソルビトール製造プロセス（同様の精製プロセスを有する）を参考にした。
 - b) 高圧水素化で使用する水素は糖の1.25倍モル。触媒使用量は糖の2.5wt%。
 - c) 晶析工程の溶媒にはイソプロパノールを使用。
 - d) 基本プロセスの構築にあたって、後段反応の内容はISBのほか、副生物1つ（2, 5ソルビタンで代表）の単純なモデルを使用。副生物（有効中間体含む）のリサイクルや再利用は

しない。

- e) 後段脱水反応器（単独釜）その他は、GL仕様ではなくSUS製。
- f) パージ物やISB分離後の残渣の廃棄手段は燃焼とするが、エネルギー回収は行わない。
- g) 後段の反応温度は溶媒の沸点以下とし、共沸した水／溶媒は還流や静置せずに、直接蒸留分離で水を分離する（建設費削減、エネルギー削減ともに効果があり、水分離廃棄における実質的な溶媒のロスを数十ppmにまで低減）。

以上の仕様、条件で基本プロセスを設計し、機器購入費と付帯設備費から建設費（土地代、金利、排水設備費含まず）を割り出し、廃棄物処理コストを含まない変動費を試算した（イニシャルコスト、レイバーコストを除く）ところ、目標としていた製造コストを下回る試算結果を得た。

なお、この基本プロセス案では糖液を引き継いだ側が精製工程を設けて糖液を精製する役割を担う形になっているが、実際には、糖液を受け渡す側が精製工程を設けて糖精製を実施し、不純物等のスペック管理を行った上で製品として出荷する形のほうが望ましいと考える。その際は、糖液価格が現在の設定価格（糖80円/kg）より高価になることは必定であるが、その分、糖液を購入する側は精製工程を設けることなく原料（製品がISBの場合は水素化工程の原料）として使用可能となる。

この点に関連していえば、糖液の精製工程で除去対象となる不純物の大部分は、木材チップのソーダ蒸解で用いるNaとその後の糖化工程においてNaを中和するために使用される酸（アニオン）である。したがって、Naについては、さらに原料に遡り、例えば、ソーダAQ蒸解で得られるパルプの洗浄を強化するなどの策で、その後の工程に持ち込まれるNaを少なくすることが可能なはずであり、そうすれば中和のために投入されるアニオンも少なくなり、糖液の精製の負荷（コスト）は格段に小さくなる。もちろん、そのパルプ洗浄強化にコストがかかればトレードオフの関係になるが、不純物をどの段階で取り除くかについては一貫製造の全体最適化の効果が期待できる部分であり検討に値する事項と思われる。

2.2.2.19 一貫プロセス評価及びリグニン評価

研究開発項目 4-1 一貫プロセスシステム評価及びリグニン評価

研究開発項目 4-1-1 一貫プロセスシステム評価

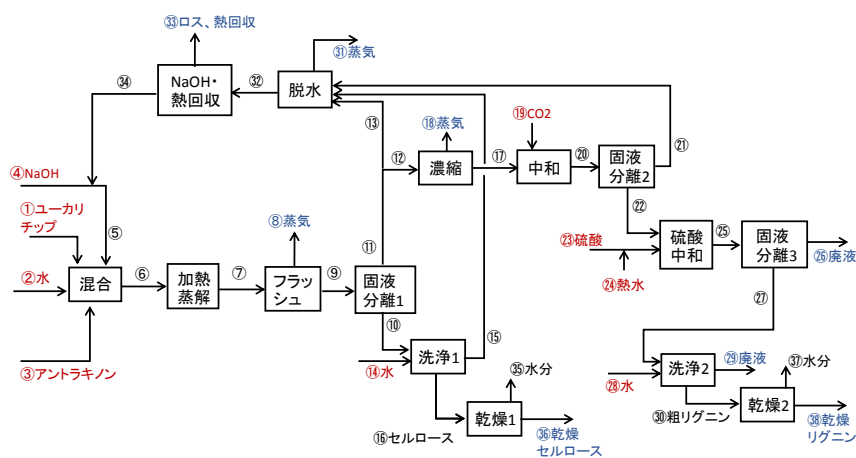
一貫プロセスを実現するためには、個々の要素技術の確立に加え、一貫プロセス全体として収支がとれ、利益が出る状態にする必要がある。本項では、各要素技術検討企業の情報を基に、一貫プロセス全体の評価を行った。ここでは、以下の手順に従い一貫プロセスシステムの実現可能性を検討した結果を示す。

以下、各社で検討された要素技術に対応するプロセスを「サブプロセス」、それらを結合したプロセス全体を「一貫プロセス」と呼び区別する。

1) サブプロセスのモデル化

本研究開発項目では、まず要素技術担当各社に調査票を送付し、その時点でのサブプロセス構成案、物質収支、熱収支について調査した。そして、得られた情報を基に、各サブプロセスの構造を決定した。一例として、ユーカリアルカリ蒸解サブプロセスの構造を、図Ⅲ-2.2.2.19-1 に示す。

続いて、各サブプロセスに含まれる単位操作（図Ⅲ-2.2.2.19-1 中の四角に対応）の入出力関係をモデル化し、サブプロセス全体の物質収支、熱収支モデルを構築した。そして、各単位操作に装置を割り付け、フィード量の関数として、そのサイズを求める関係式を導いた。各モデル中のパラメータは、各担当企業での開発の進捗に合わせ、修正した。

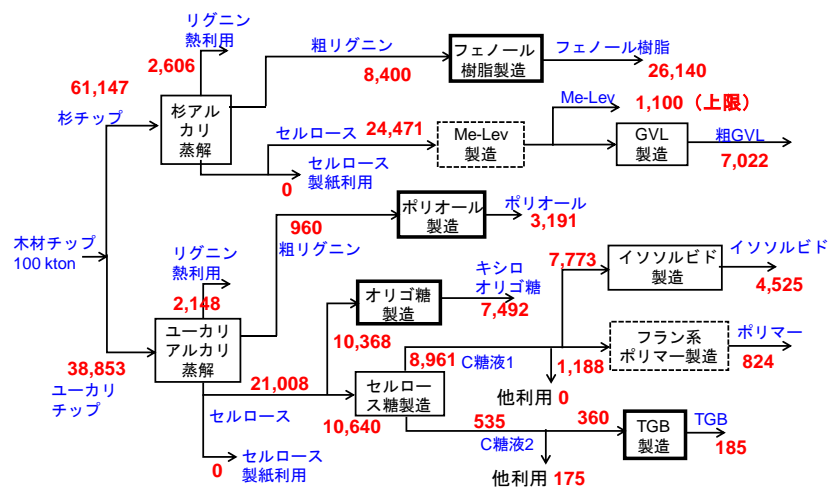


図Ⅲ-2.2.2.19-1 アルカリ蒸解サブプロセス（ユーカリ）

2) 一貫プロセスのスーパーストラクチャー構築

利用可能なサブプロセスが多く存在するとき、一貫プロセスとしてどの要素技術を利用すべきかが問題となる。スーパーストラクチャーとは、検討すべき全てのプロセス構造を包含するプロセス構造である。本研究では、各サブプロセスの入出力関係や設備コストを、担当企業の想定する生産量まわりで線形近似した式で表現し、全体としてサブプロセスを利用するか否かを表す 0-1 変数を含む線形計画問題（混合整数線形計画問題）として、一貫プロセスの最適化問題を定式化した。最終的に採用したスーパーストラクチャーを図Ⅲ-2.2.2.19-2 に示す。研究開発の後半になり、多くの要素技術が淘汰され、最終検討段階では、11 のサブプロセスからなるモデルとなった。

代替案となるサブプロセスの数が多いことから、一貫プロセスの構造はほぼ決まってしまう、スーパーストラクチャーを用いてモデル化するメリットの少ない対象となってしまった。



図Ⅲ-2.2.2.19-2 一貫プロセスのスーパーストラクチャーと最適化結果

3) 最適化の結果

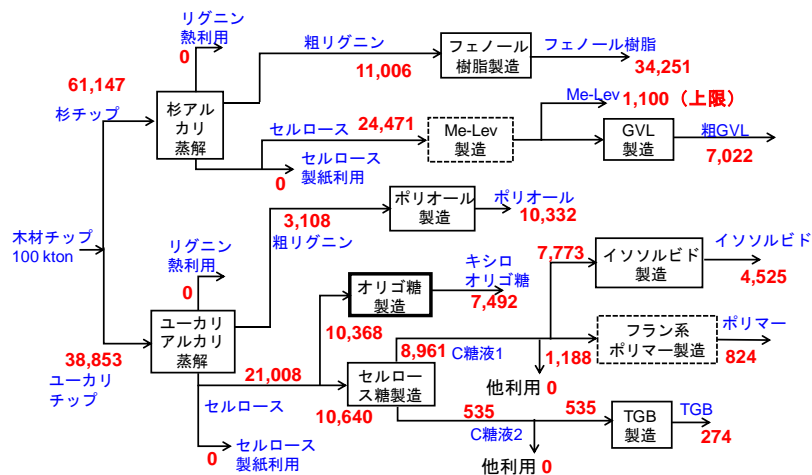
様々な設定のもとで、最適なプロセス構造を導出した結果を示す。

<ケース 1>

原料木材チップ量は、杉とユーカリを合わせてドライベースで 100 kton/y とし、各サブプロセスには担当企業が設定した処理量の 0.7 倍から 1.2 倍の範囲で処理できるとする。この設定で最適化した結果を、図Ⅲ-2.2.2.19-2 に併せて示す。図中の数値は、各サブプロセスの主原料と製品量 (ton/y) である太線枠の 4 つのサブプロセスで上限となる生産をし、破線枠の 2 つのサブプロセスで下限となる生産を行うことが最適となった。この設定では、サブプロセスの上限制約により、杉、ユーカリリグニンの一部が熱利用に回されている。これは、図Ⅲ-2.2.2.19-1 のフロー図では、⑪の流れの⑫、⑬の流れへの分岐において、⑬の流れが流量を持つことを意味する。また、比較的キシロース成分の多いセルロース糖 2 (C 糖液 2) の一部も他用途に使われている。

<ケース 2>

ケース 1 では、サブプロセスの処理量上限制約のため、杉、ユーカリリグニン及び C 糖液 2 が有効に使われない結果となった。そこで、ケース 1 でボトルネックとなっているフェノール樹脂製造、ポリオール製造、1,2,4-トリス (グリシジルオキシ) ベンゼン (TGB) 製造の 3 つのサブプロセスに関して、上限制約を外すことで、全体の流れ及び利益がどのように変化するかを検討した。結果を図Ⅲ-2.2.2.19-3 に示す。レブリン酸メチル(Me-Lev)とフラン系ポリマーの生産量が制約の下限、オリゴ糖生産および Me-Lev の製品量が制約の上限となった。また、全てのリグニン及び C 糖液 2 が有効に利用されている。この結果より、杉、ユーカリ共に、リグニンを原料とする要素技術のより積極的な開発が必要であることが示唆される。概算であるが、この生産によりケース 1 に比べ 13%利益が増加するという結果となった。ケース 1 に比べ利益が増加したのは、リグニンと C 糖液 2 を有効に利用できたことによる。



図Ⅲ-2.2.2.19-3 最適生産量（ケース 2）

<ケース 3>

ケース 1, 2 では、杉とユーカリの利用率は変化していない。これは、Me-Lev 製造サブプロセスの生産量の下限制約のためであると推察し、ケース 2 の上下限制約を、上限 1.5、下限 0.4 に緩和し最適解を求めた。その結果、ユーカリチップの利用量が 59,922 ton/y に増加し、セルロース糖とオリゴ糖およびイソソルビドを最大量生産するプロセスが最適となった。これにより、現在の設定では、糖生産がボトルネックとなっており、糖の生産と利用を増やすことによりユーカリアルカリ蒸解の比率を上げることで、より利益の得るプロセスとできることがわかる。また、杉起源のセルロースの一部は製紙用に使うという結果となった。

4) リグニン利用の効果

これまで主に熱利用されていたリグニンを化学製品の原料として有効利用する効果について、アルカリ蒸解サブプロセスを対象に検討した。リグニンの次サブプロセス原料利用の割合が増えるに従い、熱売却益は減少する。ユーカリアルカリ蒸解では、リグニンの原料利用率を増加させると、熱売却益のみならず総利益も減少するという結果となった。これは、ユーカリの方が流れ⑫に含まれる固形成分に対する最終リグニン製品量の収率が低いことによる。有用成分をより効率的に分離する条件を検討していく必要がある。

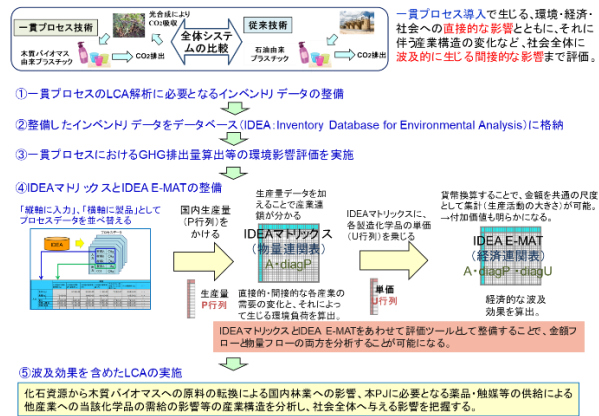
5) まとめ

一貫プロセスの実現可能性について、シミュレーションにより検討した。設備コストや運転に必要な要員の設定等、精度の低い要素が多々あるが、現状の設定のもとでは、実現可能であるという結果を得た。最適化のケース 1 と 2 の結果を見ると、リグニン利用を増やすことが、一貫プロセスの成立により貢献することがわかる。また、上記 4) での検討結果を加えると、特に杉リグニンの利用増加が効果的である。今後、一貫プロセスを全国展開していくためには、地域の製紙工場を拠点として、地域毎に特徴の有るセルロース、リグニン利用サブプロセスを開発していくと共に、余剰セルロース、リグニンについては、全国規模での輸送も考慮した、最適利用計画を検討していく必要がある。

研究開発項目 4-1-2 LCA 解析

一貫プロセスにおける環境影響評価を実施するため、最初に、一貫プロセスで製造が想定される化学品の現行プロセスに関するインベントリデータ作成に必要な情報を論文・特許・統計データなどを用いて収集し、データベースの整備を開始した。その後、主にラボスケールの成果に基づいて構築した一貫プロセスについて、一貫プロセスシステム評価で得られた各工程での物質収支や投入エネルギー等のデータに基づき GHG 排出量等の試算を行った。主にラボスケールにおけるフェノール樹脂、粗ポリオール、GVL およびフラン系ポリマーの製造工程をもとに構築した、スギチップを原料とした一貫プロセス全体での GHG 排出量は約 40 万 t-CO₂eq であった。フェノール樹脂は約 2.5 kg-CO₂eq/kg、粗ポリオールは約 2.0 kg-CO₂eq/kg、および GVL は約 2.1 kg-CO₂eq/kg と、化石燃料由来の同等用途を持つと想定される素材（GVL についてはカプロラクタムを想定）より少ない GHG 排出量で製造できる可能性が示唆された。同様に、主にラボスケールにおける、エポキシ化リグニン、粗ポリオール、GVL およびフラン系ポリマーの製造工程をもとに構築した、スギチップを原料とした一貫プロセス全体での GHG 排出量は約 54 万 t-CO₂eq であった。エポキシ化リグニンは約 6.8 kg-CO₂eq/kg、粗ポリオールは約 2.0 kg-CO₂eq/kg と、化石燃料由来の同等用途を持つと想定される素材より少ない GHG 排出量で製造できる可能性があることが示唆された。なお、エポキシ化リグニンと粗 3-HP に関するベンチスケール実験を実施しないことになったため、ポリオールとイソソルビドの生産量を増やしたプロセスに対して GHG 排出量の試算を実施したところ、粗リグニン経由のプロセスにおける GHG 排出量は約 0.7 万トン増大し、セルロース経由の GHG は約 0.5 万トン減少したため、プロセス全体での GHG 排出量は約 0.2 万トンの増大となった。さらに、文献情報をもとに、化学品から樹脂製品等までの製造プロセスを構築し、同等用途となる石油由来製品と GHG 排出量を比較した。一貫プロセスをもとに推定された、スギチップ原料からイソソルビドを経由してポリカーボネートを製造するプロセスの GHG 排出量は約 4.2 kg-CO₂eq/kg となり、原油からビスフェノール A を経由してポリカーボネートを製造するプロセスの GHG 排出量（約 8.5 kg-CO₂eq/kg）より少なかった。一方、GVL（製品はナイロン 66）と TGB（製品は接着剤）については、同等用途と想定した石油化学プロセス由来の製品を製造する際の GHG 排出量よりも大きな値であった。これらの試算では、廃棄時の GHG 排出量をカウントしていないため、非可食バイオマス为原料として利用しているプロセスにおいては GHG 排出量のさらなる減少が見込める。そこで、廃棄プロセス（焼却処理とした）も考慮し、ライフサイクル全体での GHG 排出量を試算した。天然ガスと原油からポリオール、フェノール樹脂、カプロラクタム、ビスフェノール A を経由して、樹脂製品等を製造後、廃棄するプロセスを想定し、対応する一貫製造プロセスと GHG 排出量を比較したところ、非可食バイオマス由来のプロセスの方が、約 35%程度少なくなることが示唆された。また、一貫プロセス導入で生じる、環境・経済・社会への直接的な影響とともに、それに伴う産業構造の変化など、社会全体に波及的に生じる間接的な影響まで評価するために、整備したインベントリデータをインベントリデータベースに格納した上で、行列形式にプロセスデータを並べ替えることにより投入行列を作成し、国内生産量をかけることにより物量連関表を、物量連関

表に各製造化学品の単価を乗じることにより経済連関表を整備した（図Ⅲ-2.2.2.19-4）。物量連関表により産業連鎖（直接的・間接的な各産業の需要の変化）が分かるとともに、経済連関表により金額を共通の尺度として生産活動の大きさの集計が可能になる。



図Ⅲ-2.2.2.19-4 産業影響評価用データベースによる評価手順

ラボ実験の成果を発展させる形で開始されたベンチスケールでの実証試験における、各工程での物質収支や投入エネルギー等のデータを基に、合計10万トンのスギチップとユーカリチップを原料とした一貫製造プロセスが構築された。この一貫製造プロセスについて、GHG排出量を試算した。「研究開発項目4-1-1 一貫プロセスシステム評価 2) 一貫プロセスのスーパーストラクチャー構築」のケース2におけるGHG排出量は約28.8万t-CO₂eqであった。ベンチスケール実験によりプロセスが改善されたため、主にラボスケールのデータを基に構築した一貫プロセス製造プロセス（原料であるチップ量を同じとしたとき）のGHG排出量（約45万t-CO₂eqトン）よりも40%近く減少しており、本プロセスは、経済面だけでなく環境面でも優れたプロセスであると考えられる。さらに、化石資源から木材への原料の転換による国内林業への影響、本PJに必要な薬品・触媒等の供給による他産業への当該化学品の需給の影響等の産業構造を分析し、社会全体へ与える影響を把握するため、産業評価用データベースを用いて一貫プロセスの産業構造解析を試みた。「研究開発項目4-1-1 一貫プロセスシステム評価 2) 一貫プロセスのスーパーストラクチャー構築」のケース2となる一貫プロセスで生産を行った場合、合成フェノール等の原料への波及的な需要が大きくなり、上位10品目における原材料の占める割合は金額換算で約半分であった。

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

研究開発項目 4-2-1 リグニンの反応性評価（国立研究開発法人森林研究・整備機構）

⇒資料 7-2（非公開） III-2.2.2-119 に記載

研究開発項目 4-2-2 フェノール・リグニン樹脂の化学構造評価（京大大学生存研）

(1) フェノール・リグニン樹脂中のフェノール・リグニン間の化学結合解析

フェノール・リグニン樹脂において、フェノールとリグニンが共有結合しているかどうかを調べることを目的とする。これまでにフェノール・リグニン樹脂合成の研究は多く行われているが、ホルムアルデヒドを介したフェノールとリグニンの結合部位の構造についてほとんど解明されていなかった。今回、フェノールとリグニンがメチレンブリッジにより直接結合したダイマーモデル化合物（*o-o*、*p-o*、*o-m*、*p-m* 結合タイプ）を合成し、熱分解ガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー（GC-MS）を用いて分析した結果、各4つのモデル化合物のマススペクトルに特徴的なイオンを同定し、種々のフェノール・リグニン結合様式を識別できることがわかった。そこで

次に、針葉樹であるスギを原料としたソーダリグニンを使って合成したフェノール・リグニン樹脂を熱分解 GC-MS により分析したところ、*p-o* 結合モデルと同じマススペクトルを示すピーク A を見出した（図 III-2.2.2.20-1）。加えて、*o-m*、*p-m* 結合タイプのピークも同定した。以上により、熱分解 GC-MS によってリグニンがフェノールに直接結合している証拠を初めて取得した。

（2019年3月の日本木材学会大会で発表）

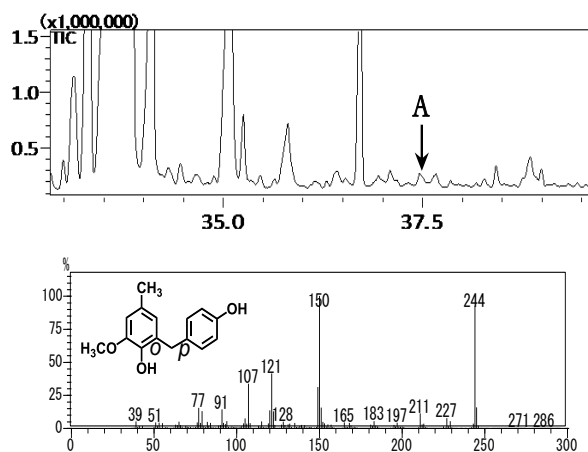
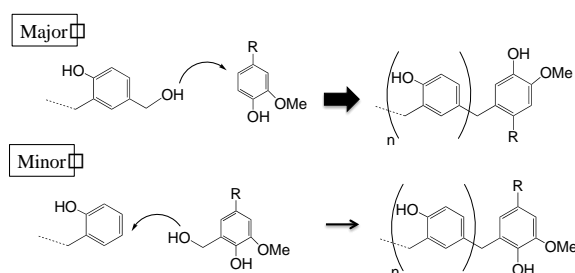


図 III-2.2.2.20-1 フェノール・リグニン樹脂の熱分解 GC-MS クロマトグラム (a) とピーク A のマススペクトル (b)。ピーク A は *p-o* 結合タイプのピークであることを示した。

(2) フェノール・リグニン樹脂中のフェノール・リグニン間の反応性解析

今回、主に4つのタイプのフェノール・リグニン間の直接結合 (*o-o*, *p-o*, *o-m*, *p-m* 結合タイプ) が考えられることから、これらの結合形成における反応性を調べた。リグニンモデル化合物としてジヒドロオイゲノールを用い、フェノールとの反応性を解析した。さらに、ホルムアルデヒドが反応した後にできるメチロール基を、フェノール側またはリグニン側 (ジヒドロオイゲノール側) に導入したモデルを使って、ホルムアルデヒドの反応性がフェノールまたはリグニンのどの部位に優先であるかを検討した。結果、リグニンの *m* 位が優先的に反応することがわかり、結合様式は *p-m*, *o-m*, *p-o*, *o-o* 結合の順であった。さらに詳しく解析すると、フェノールの *p* 位にホルムアルデヒドが結合したのちリグニンの *m* 位と反応する場合は最も優位であり、リグニンの *m* 位に先にホルムアルデヒドが反応してからフェノールと反応する場合は非常に少ないことがわかった (図III-2.2.2.20-2)。(2019年3月の日本木材学会大会で発表)



図III-2.2.2.20-2 フェノール-リグニン樹脂の推定縮合機構

(3) 原料リグニンの違いによるフェノール・リグニン樹脂の化学構造評価

ここまで、針葉樹であるスギのソーダリグニンを原料として合成したフェノール・リグニン樹脂の結果を示したが、さらに広葉樹のユーカリのソーダリグニンを原料とした樹脂についてフェノール・リグニン結合を評価した。針葉樹はグアイアシル (G) リグニン、広葉樹はグアイアシル-シリングル (S) リグニンを持つ。ユーカリのソーダリグニンを原料として合成したフェノール・リグニン樹脂を熱分解 GC-MS 分析した結果、S 型の *p-m* と *o-m* 結合のダイマーピークが顕著に検出された。よって、フェノールとシリングルリグニンがメチレンブリッジにより直接結合していることがわかった。以上の結果は、樹脂化に適した原料リグニンの樹種を選択や、樹種により異なるリグニン S/G 比の樹脂化への影響を考えるうえで役立つと期待される。

以上 (1)、(2)、(3) から、リグニン・フェノール樹脂の化学構造評価について、熱分解 GC-MS によりリグニン・フェノールの直接結合の証拠とそれら直接結合の反応メカニズムが明らかとなった。これらの結果は、今後リグニン・フェノール樹脂の化学構造と物性との相関を考えるうえで貢献できると考えられる。