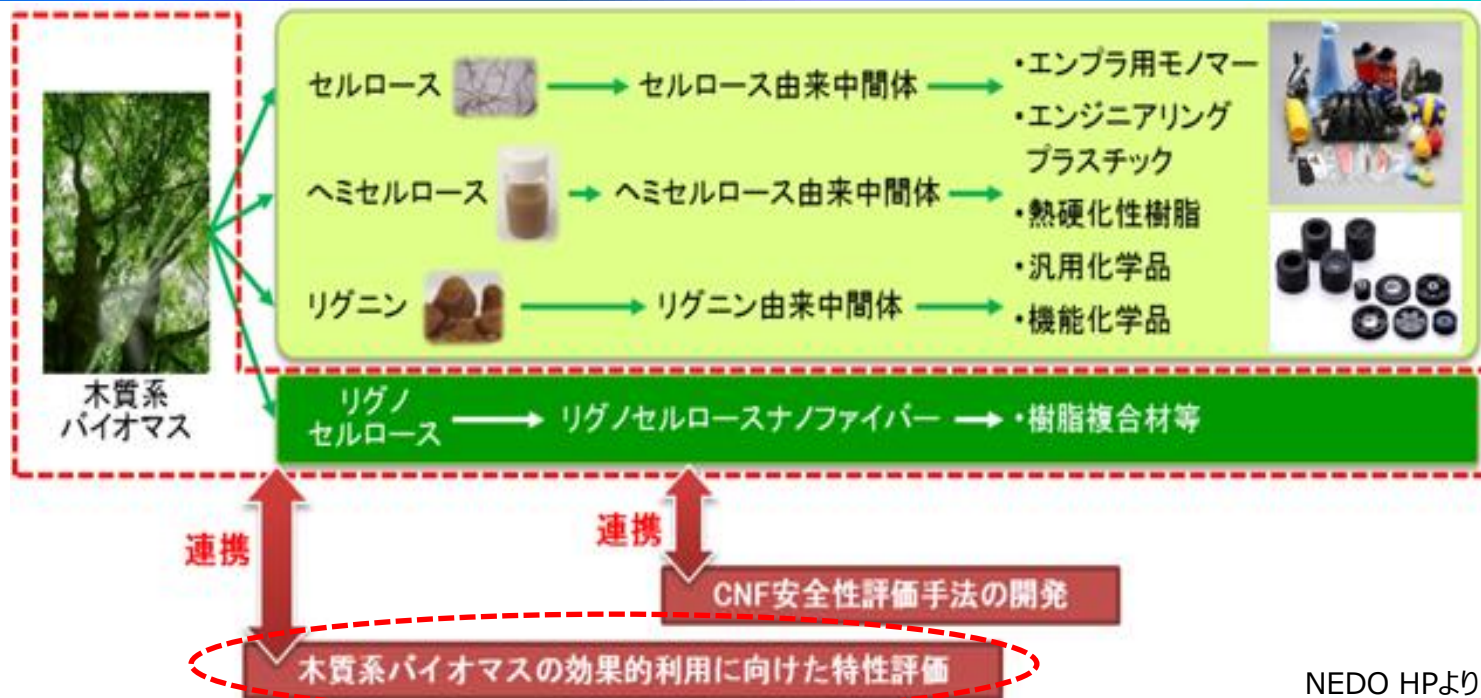


NEDOプロジェクト「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発」
「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」

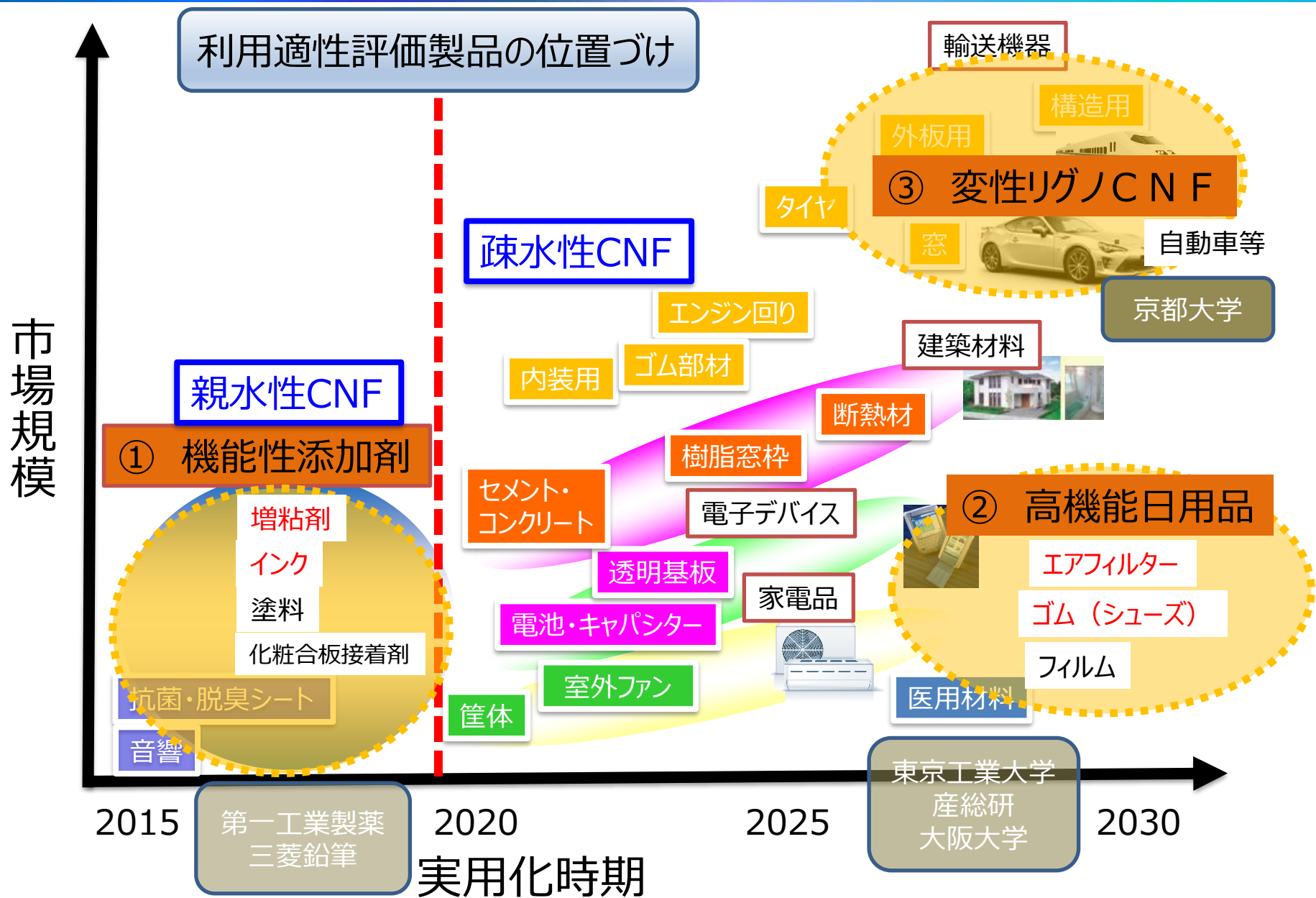
(国研) 森林研究・整備機構森林総合研究所 林徳子



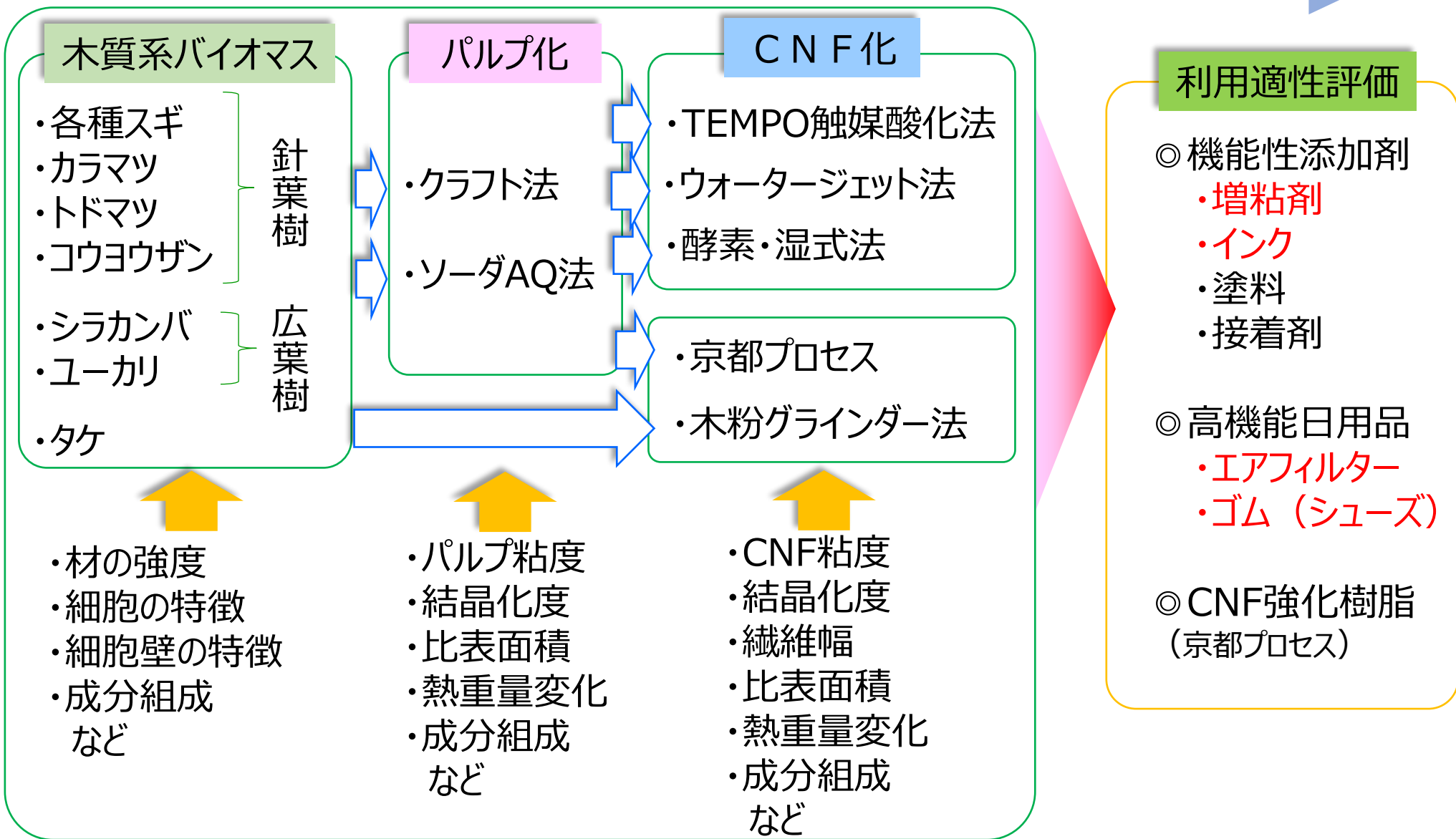
NEDO HPより

- 共同提案：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

1. 本研究開発の目的は、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」の研究加速と、②CNF全般にわたるCNF実用化加速
2. 物性のバラツキが大きい生物素材を均一な性質を要求する工業原料として使いこなすために、原料・パルプ・CNF製造・CNF特性・CNF利用適性の系統だった評価の実施
3. CNF製造メーカー、CNF利用メーカーが用途に応じて効率的に高性能CNFを製造・利用できるように原料評価手法の確立
4. 得られた原料評価手法、および原料・パルプ・CNFの分析結果をまとめ、成果を展示会での展示や冊子等で公開



CNF原料、パルプ、CNFの物性の解明；CNF製品性能との関連付け



調木 → 蒸解・洗浄 → 調整・CNF化

漂白による脱リグニン処理
化学修飾
TEMPO触媒酸化等化学処理
酵素加水分解等前処理

化学処理等の後の
軽微な物理処理

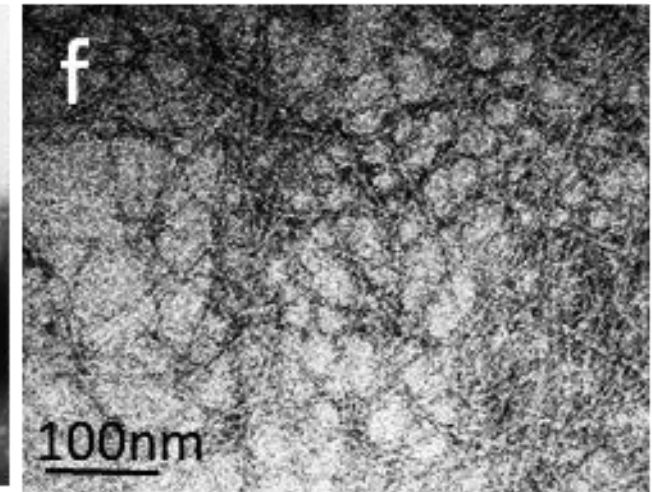
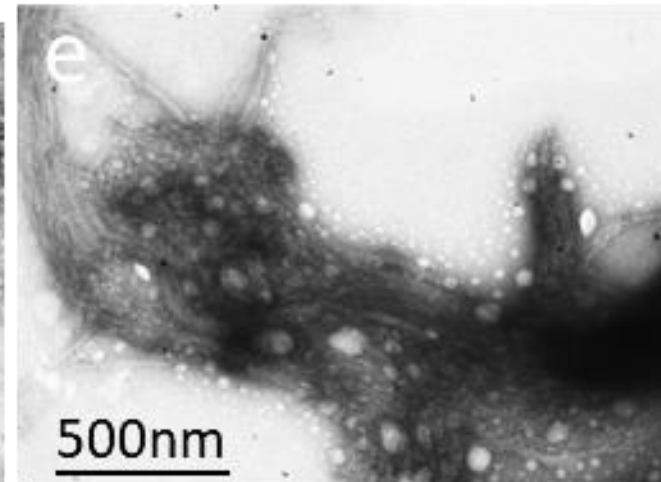
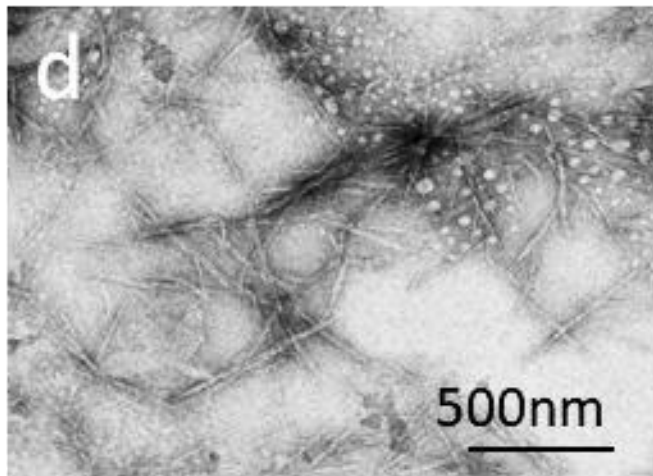
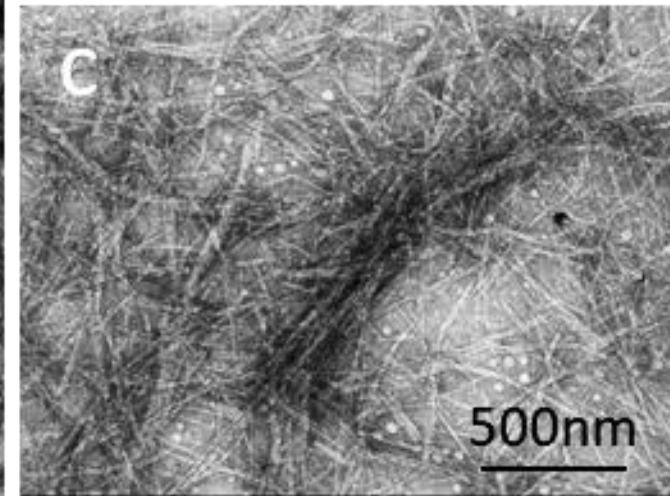
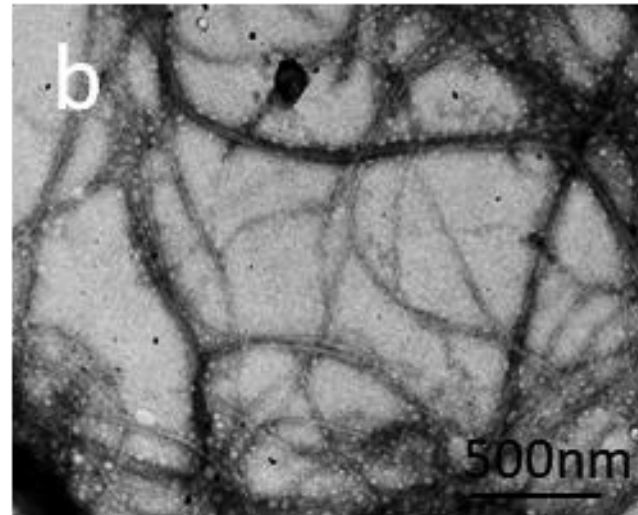
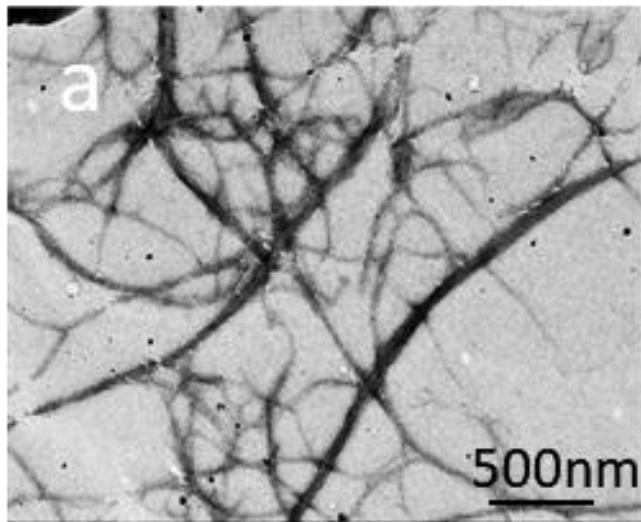
物理的処理

疎水変性リグノCNF
法（京都プロセス）

本研究開発で採用した方法

- 斜向衝突法（OC）
- ボール衝突法（BC）
- 酵素・湿式法（En）
- TEMPO処理法（TEMPO）
- 木粉グラインダー法（Gr）
- 京都プロセス

注：変性リグノCNFは疎水性樹脂と混練するので疎水CNF、その他手法で得られるCNFを親水性CNF。



スギ成熟材から様々な製法で製造された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NDER処理 (原料は木粉) 法、f : TEMPO処理法 (KP由来)

CNF原料

各種木質系 バイオマス

- ヤング率
- 比ヤング率
- 気乾密度
- 細胞径
- 細胞壁厚
- 繊維長
- ミクロフィブリル傾角
- 化学組成

相関

パルプ化 (KP/ソーダAQ)

- パルプ粘度
- 結晶化度
- 比表面積
- 分子量
- 繊維長
- 熱重量変化
- 黄変度
- 化学組成

相関

CNF化

(斜向衝突・ボール衝突・酵素湿式・TEMPO触媒酸化・グラインダー・リグノCNF)

- 比表面積
- 繊維幅
- 熱重量変化
- CNF粘度
- 結晶化度

相関

- 相関関係／因果関係
- 最適原料・最適製造法の確立

エネルギー収支、
LCA(環境影響評価)、
経済性評価を含む

CNF適性用途

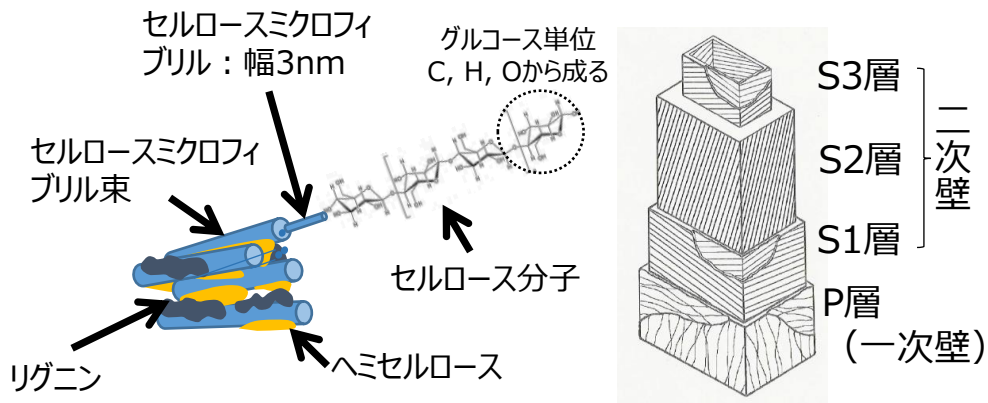
CNF製品

- ①増粘剤、インク、塗料、接着剤、②フィルター、ゴム・エラストマー、③リグノCNFの各々に最適なCNFの特性の明確化

情報提供

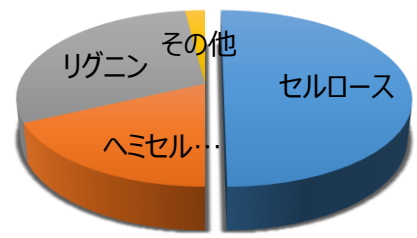
木質系バイオマスの多様性

- ① 細胞壁の骨格はセルロースマイクロフィブリル＝ナノサイズの繊維
 - セルロースはマイクロフィブリルという微細繊維で生産
 - セルロースは直鎖状のセルロース高分子が束になり、互いに強く結合した繊維
＝セルロースの強さとしなやかさの源
 - 樹木の細胞壁で最も厚い二次壁は、マイクロフィブリルがらせん状に巻いたり、斜向積層した構造
＝木材の強さの源・ほぐれにくさの源

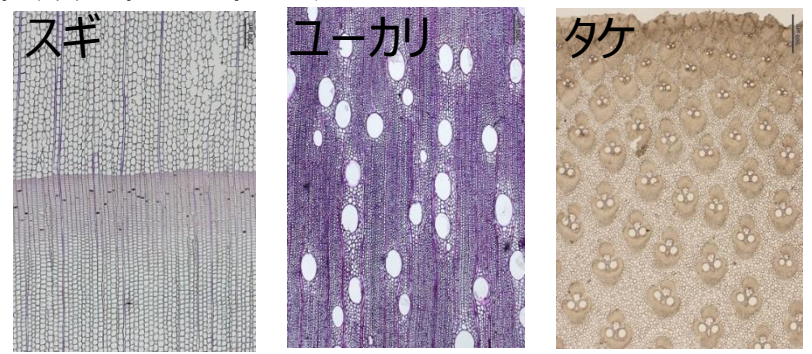


③ 木材の化学組成

- 木材の主成分はセルロース・ヘミセルロース・リグニン
- 樹種や部位により割合・ヘミセルロースの種類が異なる

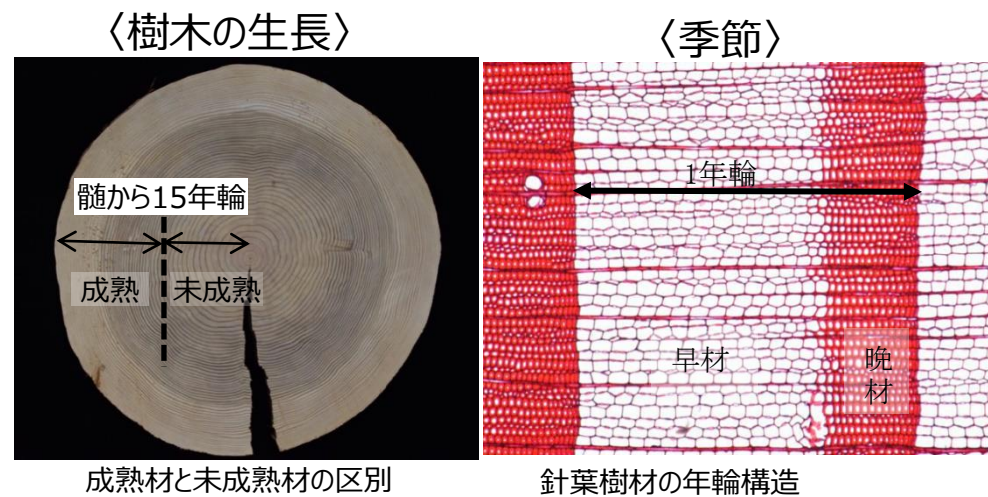


- ② 樹種/針葉樹・広葉樹・タケ(単子葉植物)
 - 木材は細胞の集合体。
 - 針葉樹、広葉樹、草本(タケ) それぞれで細胞の種類、集合の仕方が違う。



④ 成熟材・未成熟材 / 早材・晩材

- 樹木の生長により細胞の大きさや化学成分が異なる。
- 季節によって細胞の大きさや化学成分が異なる。



成熟材と未成熟材の区別

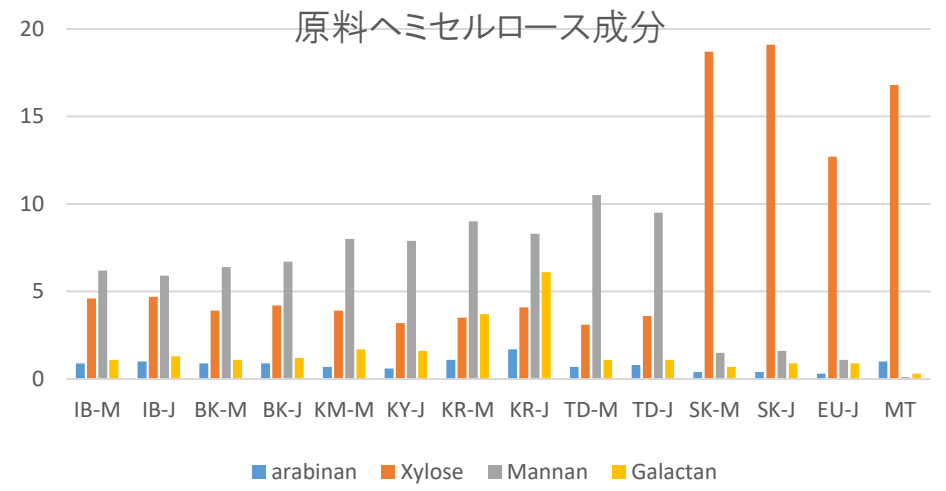
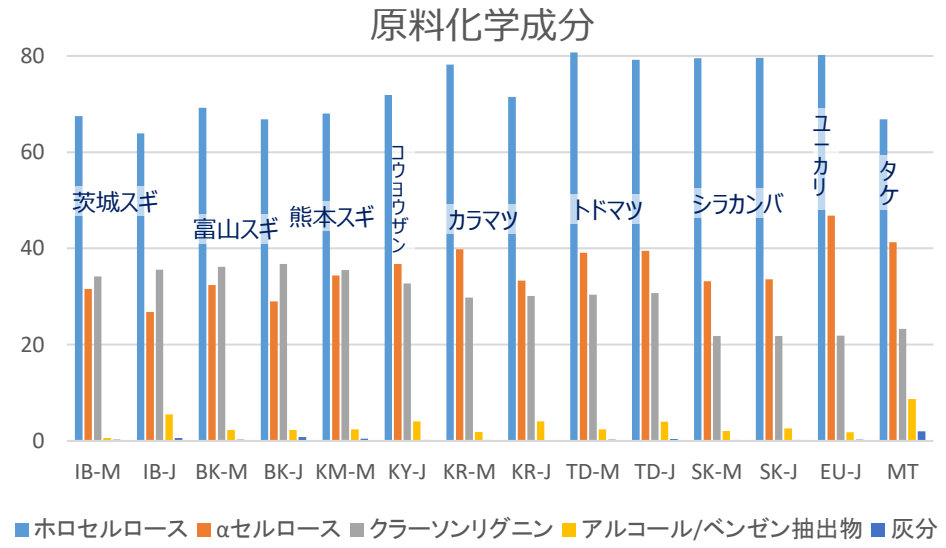
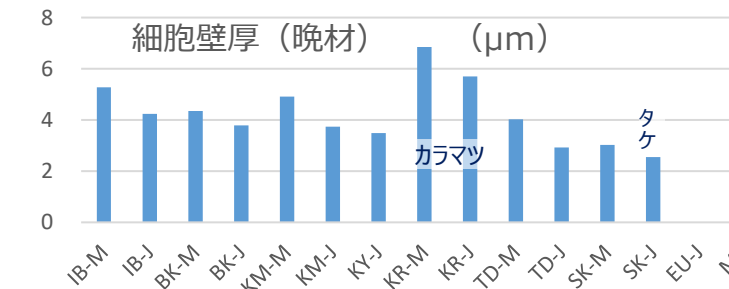
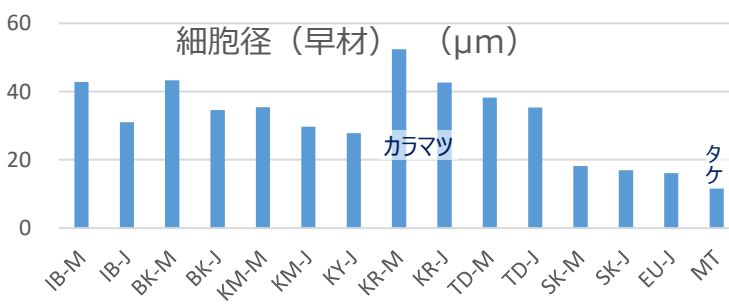
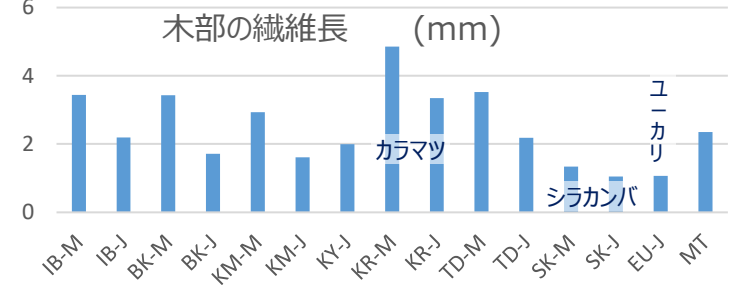
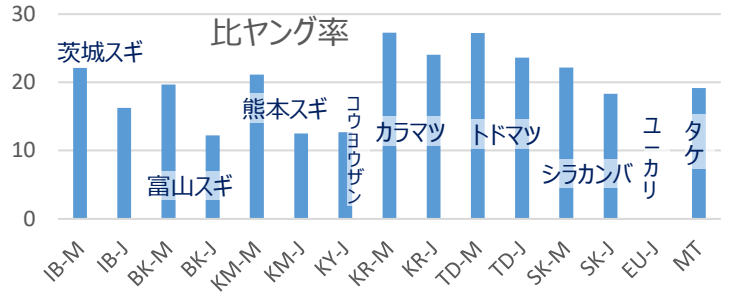
針葉樹材の年輪構造

原料		特徴および選択理由
針葉樹	スギ	<ul style="list-style-type: none"> 日本の主要樹種で蓄積が大きい 密度が低い。 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、中密度、低密度、高密度の3品種を選択。
	カラマツ	<ul style="list-style-type: none"> 寒冷地における主要樹種で蓄積が大きい 密度が高い。 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	<ul style="list-style-type: none"> 北海道における主要樹で蓄積が大きい。 密度が低い。 リグノCNFで好成績が得られている
	コウヨウザン	<ul style="list-style-type: none"> 成長が早い早世樹（スギよりも成長がよい）ため、将来の主要樹種候補 密度が低い、ヤング率の高い個体がある。 中国南部に資源量大きい。
広葉樹	シラカンバ	<ul style="list-style-type: none"> 寒冷地におけるパイオニア樹種 広葉樹の中では比較的密度が低い。 用材としての用途がない
	ユーカリ	<ul style="list-style-type: none"> パルプの主要な樹種で、資源量大きい 生長が早い、比較的密度が高い。
草本	モウソウチク	<ul style="list-style-type: none"> 蓄積が大きい、国内で竹林の増加が問題視 単子葉植物（肥大成長しない） 東南アジア、中国に資源量大きい。

そもそも、CNFにしてしまえば原料は無関係？



調べてみなければわからない



IB : 茨城スギ; BK:富山スギ; KM:熊本スギ; KY:コウヨウザン;
 KR:カラマツ; TD:トドマツ; SK:シラカンバ; EU:ユーカリ; MT:タケ
 M: 成熟材; J: 未成熟材

木質系バイオマスの強度に関わる解析項目	強度弱の目安
密度	小
ヤング率・比ヤング率	小
細胞壁厚	小
年輪幅	大
早材幅	大
晩材幅	小
晩材率	小
細胞径	大
繊維長	短
マイクロフィブリル傾角	大
硬さ	小

林：工業材料 2020年8月号 68 (8)

強度が弱い方がほぐれ易いとすれば、ほぐれ易さは、

- 針葉樹 > 広葉樹・タケ
- 針葉樹：富山スギ > 熊本スギ > 茨城スギ > トドマツ > カラマツ
- 広葉樹：シラカンバ > ユーカリ
- 未成熟材 > 成熟材



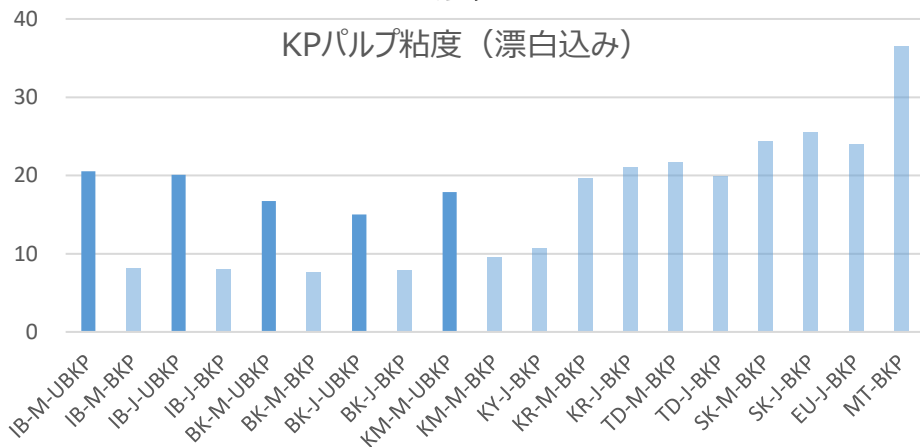
パルプの解析項目

- 比表面積：単位体積当たりの表面積；パルプがほぐれているほど大
- パルプ粘度：繊維成分の分解による劣化等の指標；繊維の長短

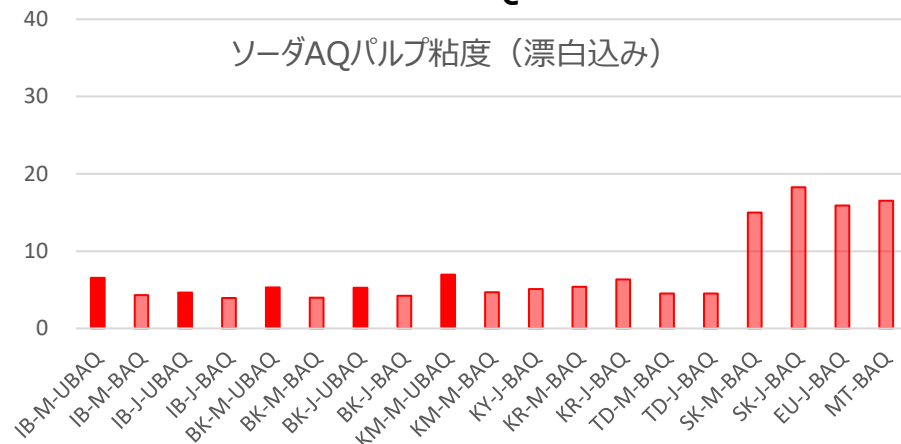
CNFの解析項目

- 比表面積：ほぐれているほど大
- 繊維幅：ほぐれているほど小（TEMPO処理が2-4nmで最小）
- CNF相対粘度：繊維の長短
- レオロジー特性
- せん断粘度
- 沈降特性

KP法

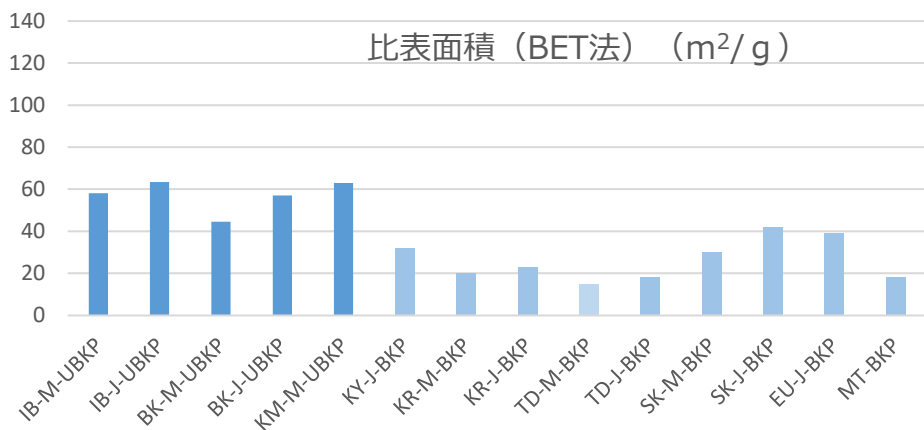


ソーダAQ法

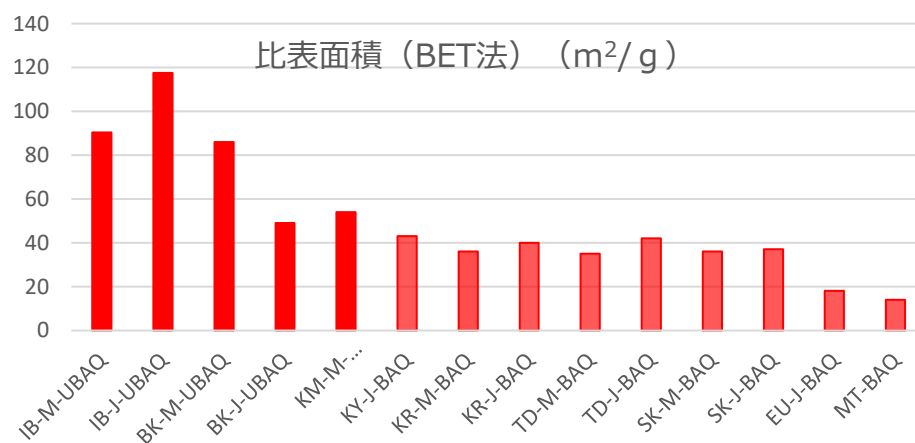


- クラフトパルプ > ソーダAQパルプ
- タケ ≥ 広葉樹 > 針葉樹 (カラマツ, トドマツ > コウヨウザン, スギ) : 木材細胞の長さ、幅、壁厚の影響大

比表面積 (BET法) (m²/g)



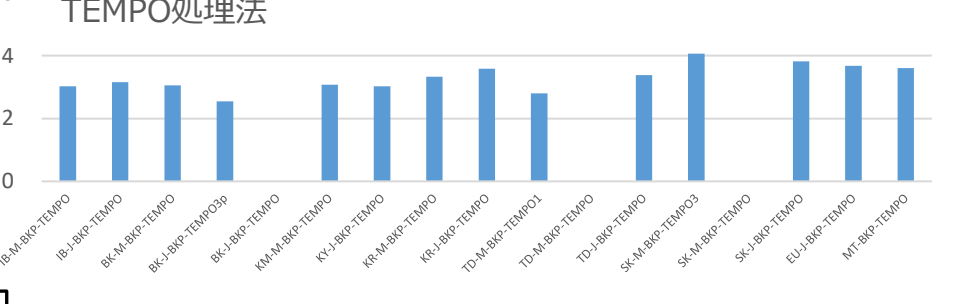
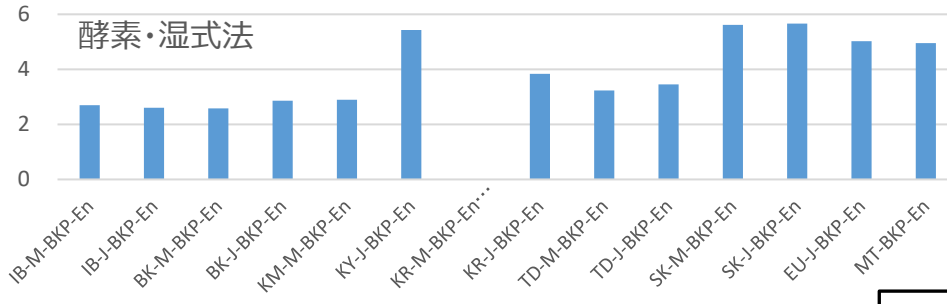
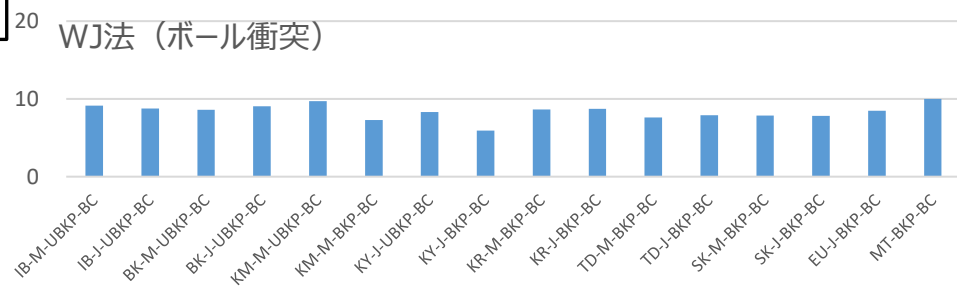
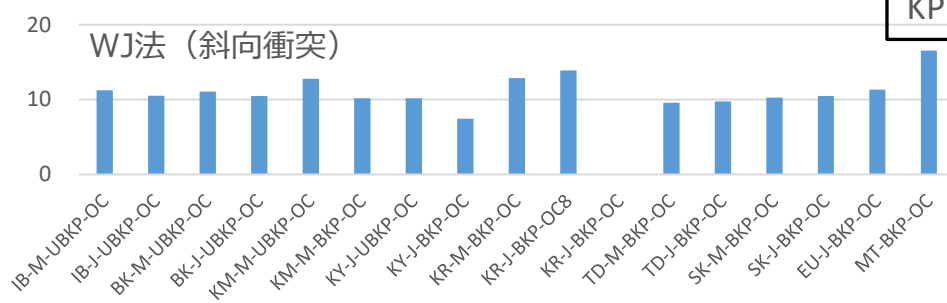
比表面積 (BET法) (m²/g)



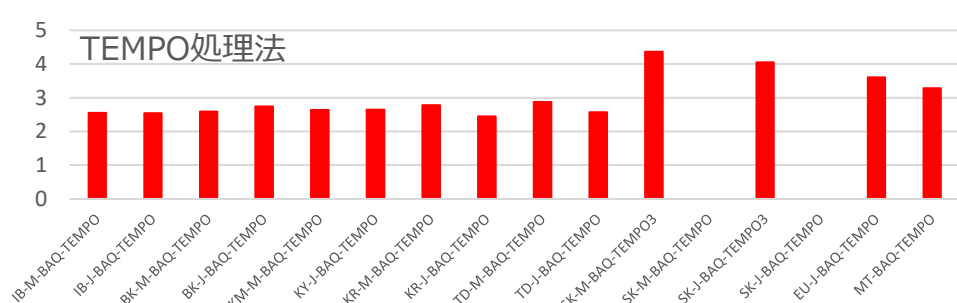
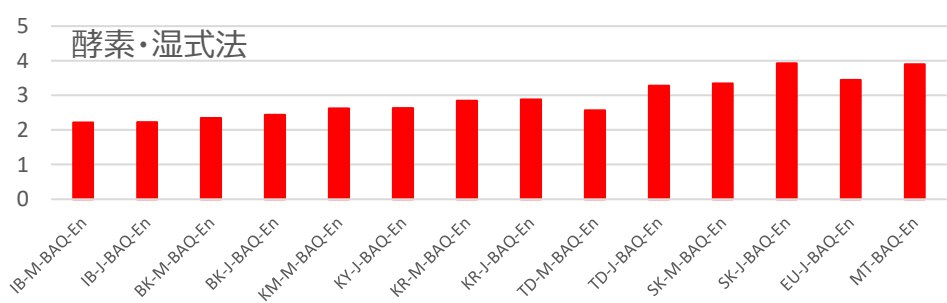
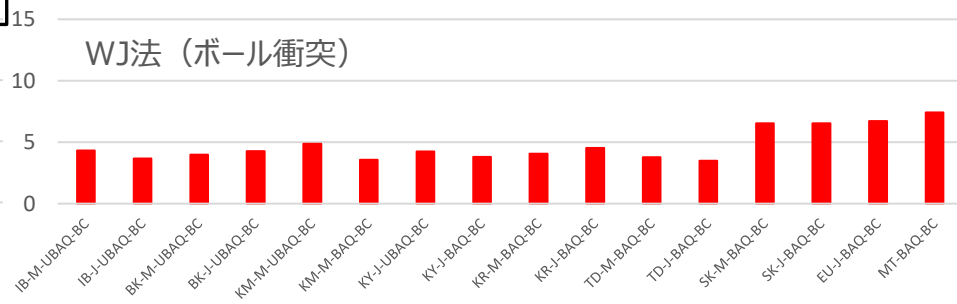
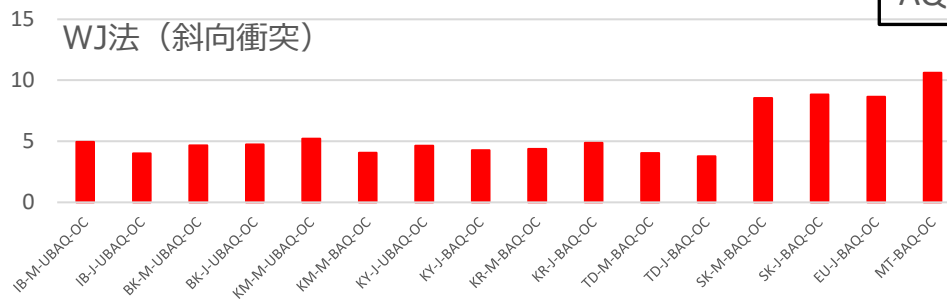
- クラフトパルプ < ソーダAQパルプ
- タケ < 広葉樹 < 針葉樹 (カラマツ, トドマツ, コウヨウザン < スギ) : 木材細胞の壁厚、マイクロフィブリルのらせん巻き(マイクロフィブリル傾角)、強度(ヤング率、硬さ)の影響大

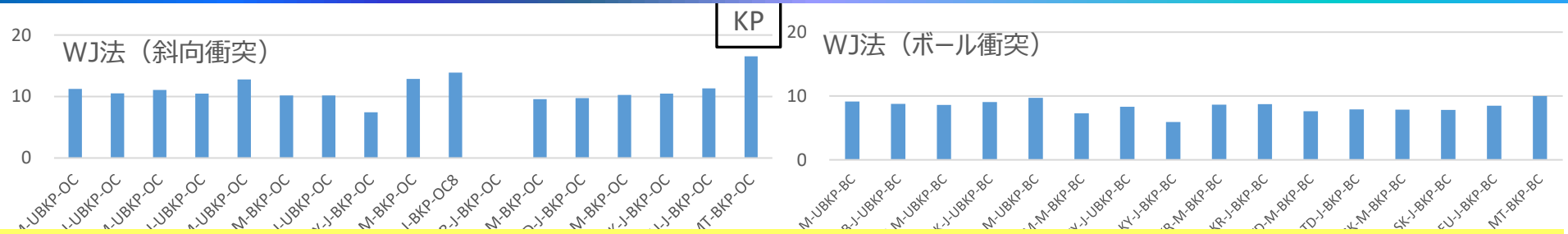
IB : 茨城スギ; BK:富山スギ; KM:熊本スギ;
 KY:コウヨウザン; KR:カラマツ; TD:トドマツ;
 SK:シラカンバ; EU:ユーカリ; MT:タケ
 M: 成熟材; J:未成熟材; KP:クラフトパルプ法;
 AQ:ソーダAQ法

KP



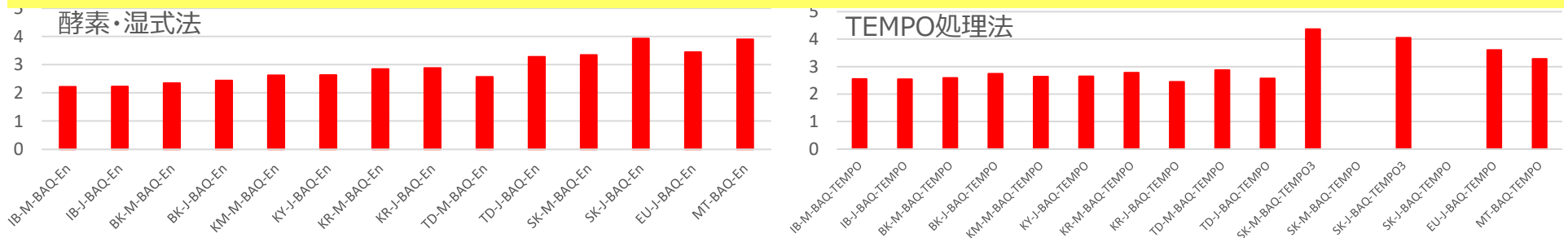
AQ

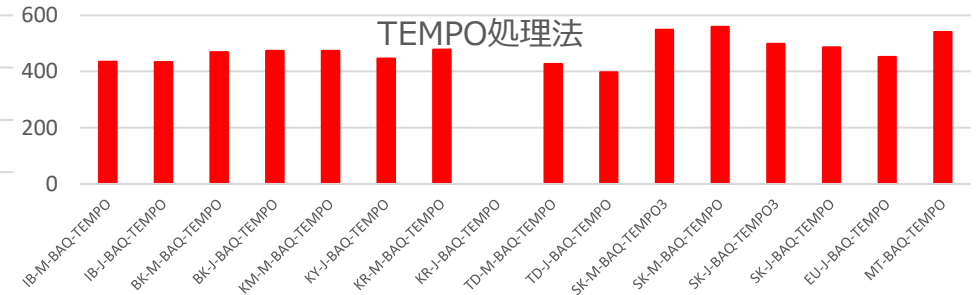
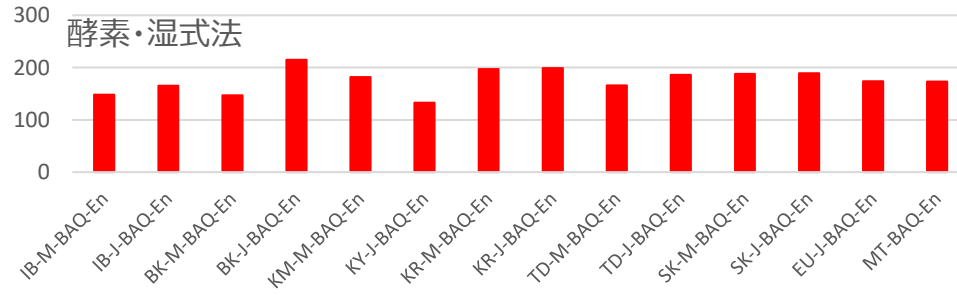
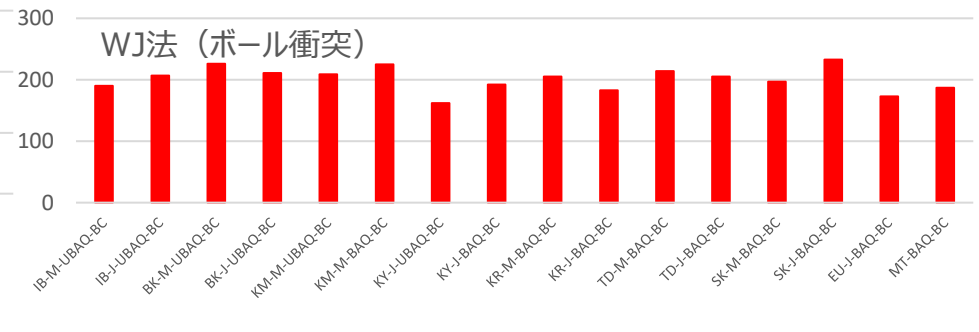
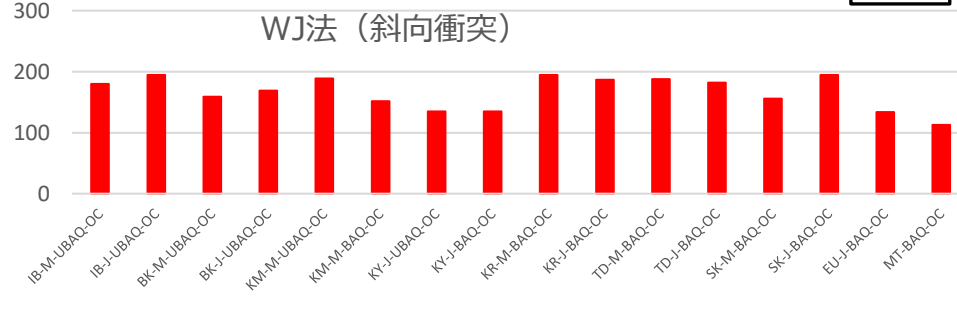
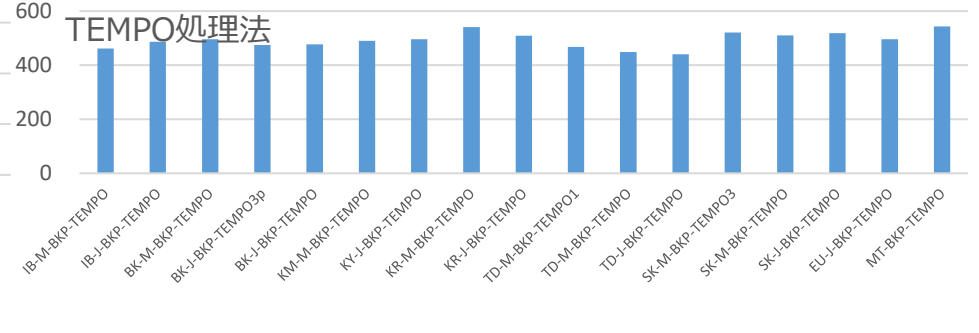
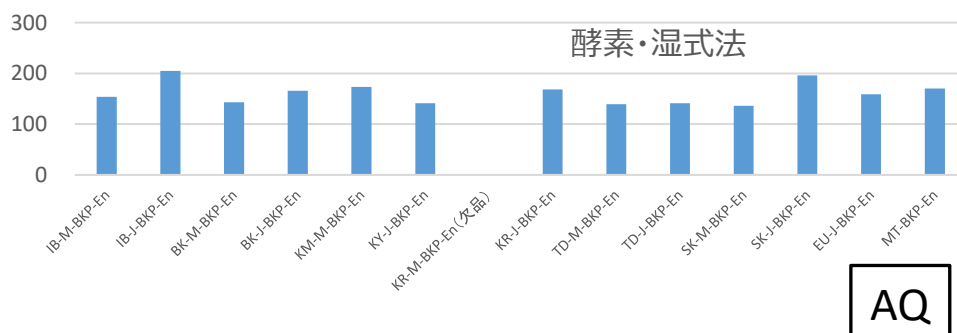
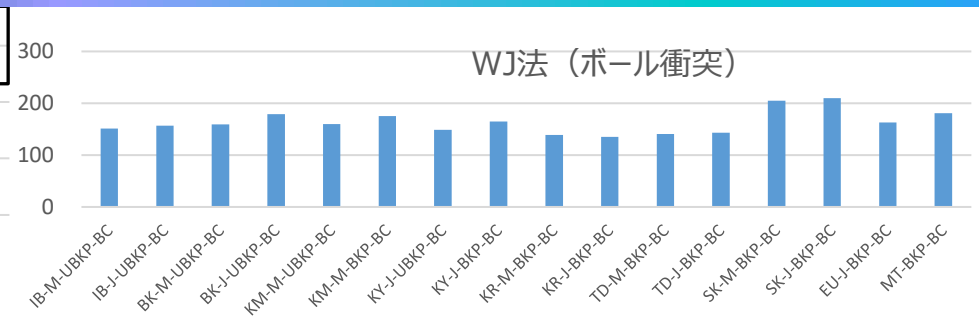
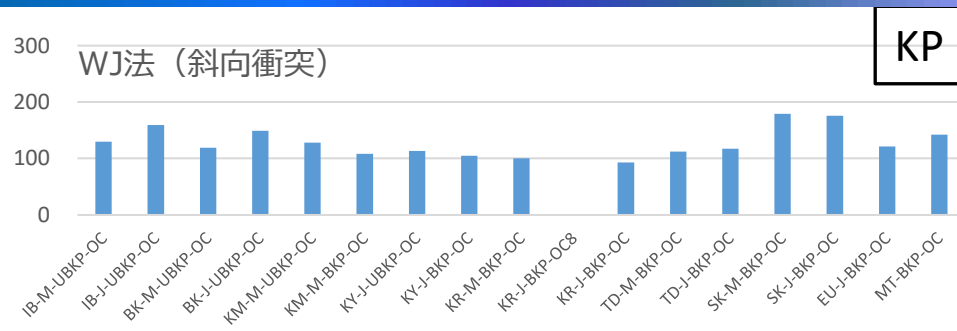


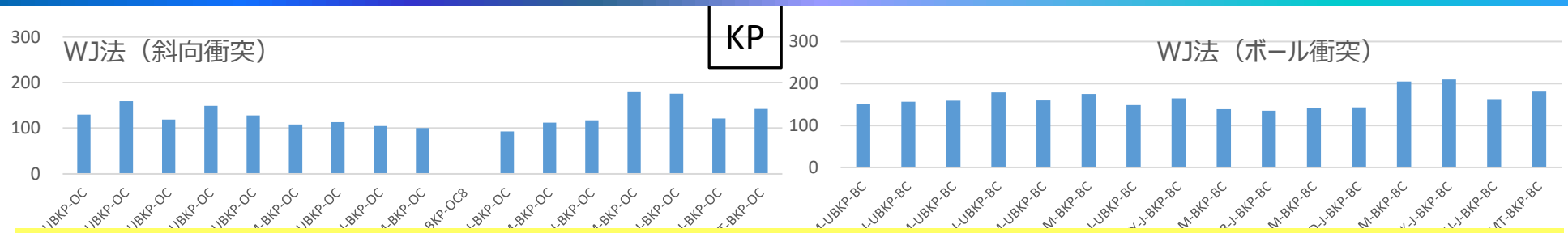


銅エチレンジアミン法で測定したCNF粘度：

- WJ（斜向＞ボール）＞酵素・湿式≥TEMPO処理
- KP由来CNF＞ソーダAQ由来CNF
- KP由来CNF（斜向,酵素・湿式）はパルプ粘度を反映する傾向有
- KP由来CNF・酵素・湿式で針葉樹＞広葉樹・タケ
- ソーダAQパルプ由来で広葉樹・タケ＞針葉樹

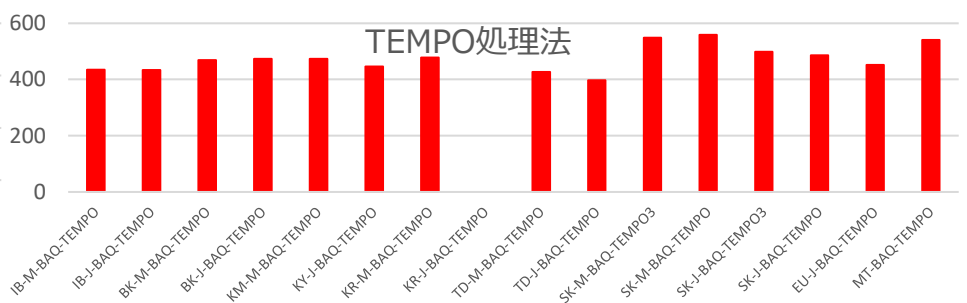
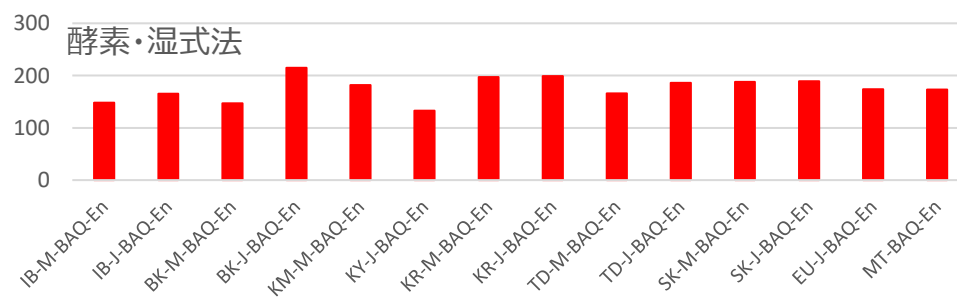




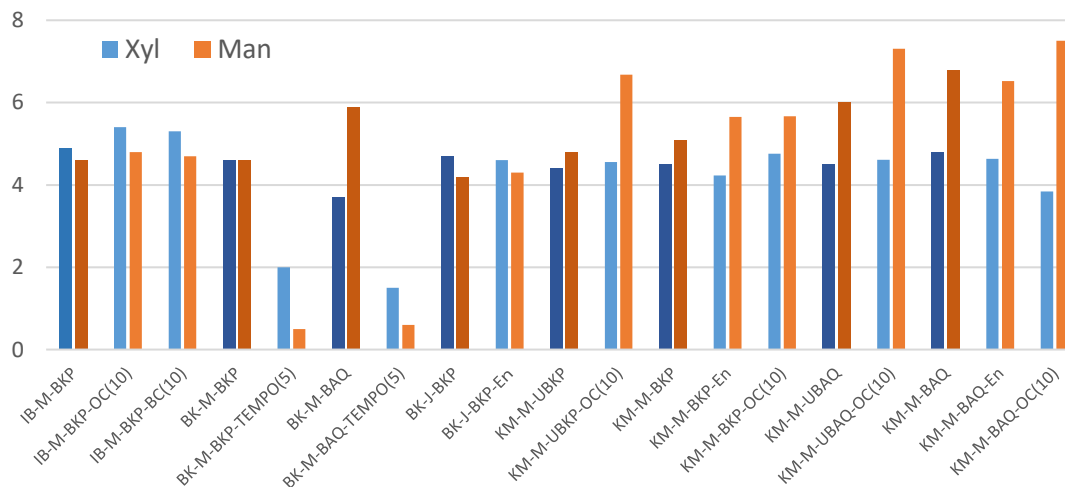


比表面積：

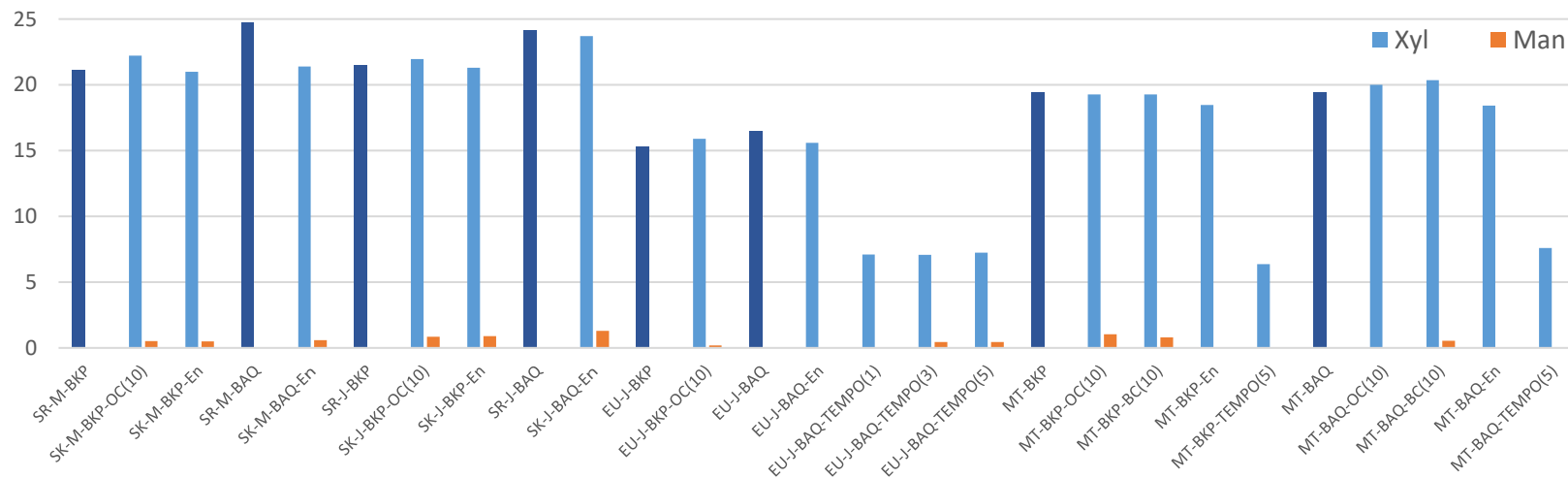
- TEMPO処理 > 酵素・湿式 ≥ WJ (ボール > 斜向)
- ソーダAQ由来CNF > クラフトパルプ由来CNF
- KP・斜向, ソーダAQ・TEMPOではシラカンバが大きい傾向



CNFの特性 (化学特性)

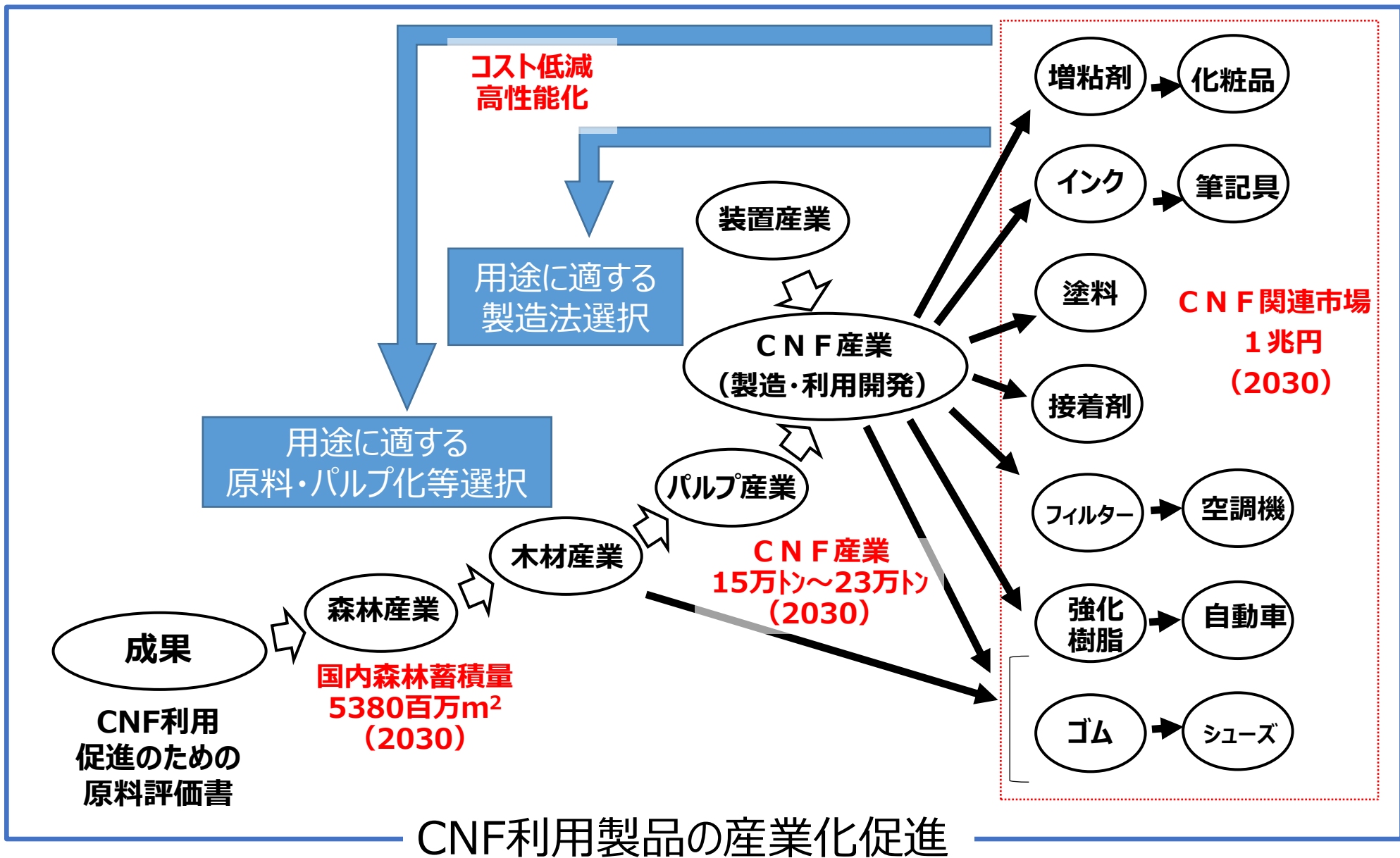


KP,ソーダAQパルプおよびそれぞれから製造したCNFの中性糖分析結果(スギ)



KP,ソーダAQパルプおよびそれぞれから製造したCNFの中性糖分析結果(シラカンバ,ユーカリ,タケ)

内容		成果
CNF用途適性評価	1 増粘性	<ul style="list-style-type: none"> チキソ性・粘度にそれぞれのCNFに特徴あり 高粘度・高チキソはTEMPO酸化CNF 低粘度・高チキソを示すのは酵素・湿式法CNF ソーダAQパルプ由来のCNFの方が低粘度の傾向
	2 インク性能	<ul style="list-style-type: none"> ろ過性とインク性能の結果からTEMPO処理CNFが最適 スギの品種や樹種による差有り
	3 フィルター性能	<ul style="list-style-type: none"> ソーダAQパルプ・スギノマシン法および酵素法CNFでナノ繊維紡糸可能 空隙率の減少によりフィルター性能上昇
	4 塗料性能、接着性能	<ul style="list-style-type: none"> 塗料はスギ-ボール衝突CNF混入塗膜で弾性率向上 塗料はスギTEMPO処理法CNF混入塗膜で耐候性向上 スギKP由来斜向衝突、カラマツ、シラカンバのソーダAQ由来TEMPO処理法,酵素・湿式法CNFでツキ板接着熱圧時間短縮 CNFを用いると粘度が高くなることが問題
	6 ゴム・エラストマー複合化	<ul style="list-style-type: none"> シューズのソールに対し補強、軽量化 針葉樹未成熟材由来のチップがほぐれ易く、強度向上
7 京都プロセス	<ul style="list-style-type: none"> トドマツ、スギ（低密度）、コウヨウザン（低密度）がほぐれやすく、強度向上 	
CNF原料評価手法の開発	原料・パルプ化・CNF化・CNF利用適性評価で得られたデータについて、系統的に分類・解析し、「CNF利用促進のための原料評価書」として公表	
LCA, 経済性、エネルギー収支評価	木粉グラインダー法CNFでは、強度の低い木材のほうが、解繊性もよくCO2排出量削減につながる結果となった。	



NEDO委託事業（2017～2019年度）「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」 ☆成果普及のための原料評価書

セルロースナノファイバー CNF
利用促進のための
原料評価書 2020年2月

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
国立大学法人京都大学
国立大学法人東京大学
国立大学法人京都工業繊維大学
国立大学法人大阪大学
国立大学法人東工工業大学
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

CNF 利用促進のための原料評価書

2020年2月 NEDO 委託事業「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」

5.1.1.1 増粘剤の概要
5.1.1.2 CNF増粘剤のメカニズム
5.1.1.3 今後の展望

5.2.1.1 CNFをゴムに添加するメリット
5.2.1.2 CNF増粘剤の特性
5.2.1.3 今後の展望

5.2.2.1 エアフィルターへのCNFを添加するメリット
5.2.2.2 CNFエアフィルターの特性
5.2.2.3 今後の展望

産業技術総合研究所中国センターHPにて
配布申し込み受付中

2020年3月刊行・CD-ROM (無料)
[200ページ]

<https://www.aist.go.jp/chugoku/ja/event/2020fy/0326.html>

CNF原料、パルプ、CNFの物性の解明；CNF製品性能との関連付け

