

平成 27 年度セルロースナノファイバー
製品製造工程の低炭素化対策の立案事業
委託業務報告書

平成 28 年 3 月

愛媛大学 紙産業イノベーションセンター

内村 浩美

リサイクル適性の表示：印刷用の紙にリサイクルできます
この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料〔Aランク〕のみを用いて作製しています。

平成 27 年度セルロースナノファイバー
製品製造工程の低炭素化対策の立案事業
委託業務報告書

非加熱プロセスによる樹脂混練用 CNF の製造
－CNF 脱水・溶媒置換法の確立－

平成 28 年 3 月

愛媛大学 紙産業イノベーションセンター

内村 浩美

[目次]

1. 業務の目的	1
2. 業務の内容	1
(1) 曇点抽出法の確立	1
① 曇点抽出剤の選択(バッチ式条件下) (愛媛大学)	1
② 抽出条件の検討 (愛媛大学)	4
③ 抽出された CNF の存在形態の評価	9
(ア) 抽出前後 CNF の形態観察および水分散性の確認 (愛媛大学)	9
(イ) 抽出 CNF の各種物性分析および残存抽出剤の分析 (愛媛県紙産業技術センター)	25
(2) 多層ワイヤー脱水技術の開発	30
① バッチ式での多層ワイヤー条件の検討 (愛媛大学)	30
② 連続的脱水を行う装置の設計 (愛媛大学)	40
(3) 脱水および溶媒置換 CNF の樹脂混練	44
① CNF の樹脂混練適性の評価	44
(ア) 脱水 CNF の疎水性溶媒への分散性の評価 (愛媛大学)	44
(イ) 樹脂混練後の CNF 分散性の評価 (愛媛県紙産業技術センター)	44
② 混練条件の検討 (愛媛大学)	52
③ CNF 混練樹脂の透明性試験と強度評価	52
(ア) 脱水 CNF の疎水性溶媒への分散性の評価 (愛媛大学)	52
(イ) 樹脂混練後の CNF 分散性の評価 (愛媛県紙産業技術センター)	61
(4) 製造工程の低炭素化対策の立案 (愛媛大学)	64
(5) CNF の利活用に関する現況の調査の実施 (愛媛大学)	83
(6) 意見交換会への出席 (愛媛大学)	86
(7) 協議・打合せ (愛媛大学、愛媛県紙産業技術センター、特種東海製紙株式会社)	87
(8) 情報発信の実績	89
3. 平成 27 年度総括	90
4. 英文サマリー	91
(別記-1) i-ii	
(別記-2) i	

平成27年度セルロースナノファイバー製品製造工程の低炭素化対策の立案事業委託業務（非加熱プロセスによる樹脂混練用 CNF の製造－CNF 脱水・溶媒置換法の確立）報告書

1. 業務の目的

CNF は、木材等の植物等を原料とし、高い比表面積と空孔率を有していることから、軽量でありながら高い強度や弾性を持つ素材として、様々な基盤素材への活用が期待され、精力的な開発が進められている。特に、高強度材料（自動車部品、家電製品筐体）や高機能材料（住宅建材、内装材）への活用は、エネルギー消費を削減することから、地球温暖化対策への多大なる貢献が期待されている。しかしながら CNF は、製品への適用初期段階にあるため、今後 CNF の適用範囲が拡大していく段階には様々な課題が発生することが想定される。

本業務では、CNF の早期社会実装に向けて、従来材料に対する CO₂ 削減効果を評価するため、現状製法によって作製された製品と同等以上の性能を確保しつつ、製造時の CO₂ 排出量の総量（CNF 複合樹脂製造時や製品の成形加工時、また素材使用量などを考慮する）が従来材料より少ない CNF 複合樹脂製品を実現するとともに、CNF 複合樹脂の製造工程の低炭素化対策の立案を行うことを目的とする。

2. 業務の内容

本業務では、曇点抽出条件の最適化を行い、バッチ処理で 1%CNF 分散液の 90%脱水を目指して条件検討する。また、繊維の状態解析のために回収した CNF の各種分析を実施する。

本年度は、バッチ処理として多層ワイヤー上で CNF の 80%脱水を達成し、90%の脱水が可能な条件の確立を目指した。さらに並行して連続脱水装置の設計に関する検討を実施した。また、全光線透過率 90%以上の透明性を目指し、曇点抽出－多層ワイヤー法により脱水した CNF と PMMA の混練を実施するとともに、部材・製品を成形し、各段階での CO₂ 排出量を評価し、その削減対策の立案を行うため以下（1）～（4）に示す内容を実施した。

なお、別記1の表に示す目標の達成を目指すとともに、別記2に示す体制で実施した。

（1）曇点抽出法の確立

① 曇点抽出剤の選択（バッチ式条件下）（愛媛大学）

セルロースナノファイバー（CNF）は製造時に水に分散した形で調製されることから、通常は 95%以上含水した状態で供試される。CNF は微細かつ繊維内外に多数の水分子を包含しており、従来技術ではろ別、沈殿分離等の固

液分離が困難である。通常は、加熱蒸発を選択しがちであるが、加熱蒸発は固形分濃度を上げるために多大な燃料が必要であり、典型的な多エネルギー消費プロセスである。また、CNFに含まれる水分は混練時の加熱操作において激しく蒸発して樹脂温度を下げる要因となり、樹脂粘度を上げるためにさらなる加熱が必要となる。更に、疎水性の高い樹脂やポリマーとの混練においても分散性を妨げる要因となる。このように、CNFの脱水は加工時の燃料消費の減量、運搬時や樹脂製品加工時のエネルギーコストの低減などの低炭素化に資するとともに、樹脂混練性向上を図ることができる。

曇点抽出法とは、室温付近で固化する溶液を水溶媒に混合して攪拌し、水溶媒中の溶質をその微小有機分散固体へ移行させるとともに、ろ過回収が容易なフロックとして形成させる方法である。この工程では熱エネルギーをほとんど必要とせず、通常の脱水法である蒸発乾燥過程を含まない点も省エネルギーの観点で有利である。今回の曇点回収材としては水酸基やカルボン酸などセルロースの水酸基と水素結合する材料が利用可能であると思われる。候補となる曇点回収材を表 1-1 に示す。水溶媒から固体状アルコール、カルボン酸とフロック形成させる意義としては、CNF水分散液の場合と比較して粘性が増して網によるろ別が容易となること、プレスによる脱水が可能な点にある。また、水よりも比重が低く(0.8)、軽量化が可能であり、製品移送に伴う運送コストの低減も可能である(濃縮できれば移送コスト低減にさらに寄与できる)。今回使用する抽出剤としては、融点が室温付近にあること、水にある程度不要であること、この2点を満たす試薬を選定する必要がある。融点が室温付近にあれば、曇点抽出で必要な液体—固体の相変化に伴う温度制御を温和な条件で行うことができる。すなわち、融解—固化に要するエネルギーコストを低減できる。また、今回の曇点抽出でのCNF回収については、抽出剤の微小固体表面へのCNFの吸着により行われるものであり、抽出剤が水に不溶であれば、抽出剤の実効濃度が低下しないことと、CNF脱水相への損失が抑制できることになる。以上の観点から、表 1-1 に挙げた抽出剤の中からは、室温付近に融点を持つ1-ドデカノールが候補として挙げられる。1-ドデカノールは水に不溶である。また、1-ドデカノールはヤシの実などの油脂を原料に作られるものであり、化粧品や潤滑油への用途から油脂メーカーで大量に安価に生産されており、コスト性にも優れている。以上を総合して、1-ドデカノールを曇点抽出剤として以後の実験に用いることとした。

これまでに、曇点抽出材を添加したCNF試料のワイヤーでの脱水を試みた。抽出材濃度、抽出温度等を検討した。抽出効率についてはCNFの脱水率を指標として各種検討を行った。以上の検討結果から、曇点抽出材として1-ドデカノールを選択し、以下の試験を実施した。

表 1-1 アルカンモノアルコールの融点、沸点、密度、水溶性一覧

炭素数	化合物和名	化合物英語名	Cas No.	融点 °C	沸点 °C	密度 / g ml ⁻¹	水溶性
C1	メタノール	methanol	67-56-1	-97.5	64.51	0.79	易溶
C2	エタノール	ethanol	67-14-5	-114.1	78.3	0.79	易溶
C3	ノルマルプロパノール	1-propanol	71-23-8	-126.2	97.2	0.8	易溶
	イソプロパノール	2-propanol	67-63-0	-90	82	0.79	易溶
C4	1-ブタノール	1-Butanol	71-36-3	-90	118	0.81	易溶
	tert-ブチルアルコール	2-methyl-2-propanol	75-65-0	25	82	0.78-0.8	易溶
	2-ブタノール	2-butanol	78-92-2	-115	100	0.81	易溶
C5	1-ペンタノール	1-pentanol	71-41-0	-79	137	0.82	微溶(2.7 g 100mL)
	イソペンタノール	3-methyl-1-butanol	123-51-3	-117	132	0.81	微溶(2.7 g 100mL)
C6	1-ヘキサノール	1-hexanol	111-27-3	-45	157	0.82	難溶(0.59 g 100 mL, 20°C)
	2-ヘキサノール	2-hexanol	626-93-7	-23	139	-	-
C7	1-ヘプタノール	1-heptanol	111-70-6	-34	177	0.82	難溶(0.1 g 100 mL, 20°C)
	4-ヘプタノール	4-heptanol	589-55-9	-45	156	0.81	-
C8	1-オクタノール	1-octanol	111-87-5	-16	194	0.83	不溶(0.03 g 100 mL, 20°C)
	2-エチル-1-ヘキサノール	2-ethyl-1-hexanol	104-76-7	-70	157	-	難溶(0.1 g 100 mL, 20°C)
C9	1-ノナノール	1-nonanol	143-08-8	-5	214	0.83	不溶(0.01 g 100 mL, 20°C)
	2-ノナノール	2-nonanol	628-99-9	-36	193	-	-
	3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール	3,5,5-trimethyl hexanol	3452-97-9	-70	193	0.82	不溶
C10	1-デカノール	1-decanol	112-30-1	7	233	0.83	不溶
C11	1-ウンデカノール	1-undecanol	112-41-5	14-17	250	0.83	不溶
C12	1-ドデカノール	1-dodecanol"	112-53-8	24	264	0.83	不溶(0.4 mg 100 mL, 20°C)
C13	1-トリデカノール	1-tridecanol	112-70-9	30	250	-	不溶
	イソトリデカノール	iso-tridecanol	27458-92-0	-30	254	-	不溶
C14	1-テトラデカノール	1-Tetradecanol	112-70-1	37	296	0.82	不溶
C15	1-ペンタデカノール	1-pentadecanol	629-76-5	41	269	0.84	不溶
C16	1-ヘキサデカノール	1-hexadecanol	36653-82-4	49	324	0.81	不溶
C18	1-オクタデシルアルコール	1-octadecyl alcohol	112-92-5	58	351	0.81	不溶
C20	オクチルドデカノール	1-octyldodecanol	5333-42-6	-20	364	-	不溶

データ出典：試薬製造各社（和光純薬、関東化学、キシダ化学、三菱化学、花王、KH ネオケム、シグマアルドリッチ、アクロス）製品データシートから。

- についてはデータ欠損。

② 抽出条件の検討（愛媛大学）

ドデカノール抽出において影響を与えるパラメータとして、曇点抽出剤の濃度、抽出温度が考えられる。そこで、曇点抽出剤の濃度については、CNFの固形分濃度（0.5, 1.0, 1.7%）に対してそれぞれ0.3, 1, 3倍の濃度で添加した試料で実験を行った。

CNF 試料調製

乾燥広葉樹クラフトパルプ（LBKP）を固形分濃度約2%で一晩水に浸漬した。パルプ浸漬試料をグラインダーの砥石クリアランスが広い状態で数回通過させて離解させた。離解試料に対してグラインダーのクリアランスを徐々に狭くして6回解繊してCNFを得た。固形分濃度は赤外線水分計で測定した。今回調製した試料は最終的に1.7%のものが得られた。

曇点抽出操作

典型的曇点抽出操作条件を以下に示す。まず、CNF水分散液1.7%を一定温度（30、40、50℃）に加温し、ドデカノール（和光純薬工業製、特級）を添加した。なお、ここでの混合温度を「抽出温度」と定義する。ホモジナイザー（メーカー）で5分間攪拌した。その後、ドデカノール添加CNFを氷水で急冷した。ドデカノール—CNF試料をワイヤー上に展開し、減圧下で脱水した。

脱水操作

脱水システムについては、別添の写真（図1-1）に示す。（バッチ式ろ過システム）金網（ワイヤー）は東邦金網製で100, 200, 300メッシュのものを直径110mmの円状に切り出して利用した。ワイヤーを85mmのろ過面積を持つガラス製フィルターホルダーのろうと（下部分）上に載せ、ワイヤー上にCNF数十gを展開した。このCNFの上部からもう一組のワイヤーで上部から挟み込むようにした後、フィルターホルダーの上部分でワイヤーを保持し、クランプでろうとに固定した。真空ポンプ（ダイヤフラムポンプ）で減圧下脱水した。減圧度は300メッシュ3枚+3枚の条件で300-400mbar程度であった。

ワイヤーを通過したろ液中の固形分量をCNFの回収効率の指標（CNF捕捉率）として利用した。CNF捕捉率の算出方法は次のとおりである。

CNF 捕捉率 $\% = (1 - \text{脱水後のろ過試料中 CNF 固形分濃度} / \text{脱水前の CNF 固形分濃度}) \times 100$

結果

ドデカノール添加量に対するCNFの阻止率について図1-2, 3にまとめ

た。なお、脱水時のワイヤー条件は 300 メッシュ、3 枚を利用した。

図 1-2 では CNF0.5% に対してドデカノール添加量を変化させた場合、ドデカノールを添加することで捕捉率が向上することが分かった。ドデカノールを添加しない場合、捕捉率は $54.5 \pm 5.8\%$ 程度で、半分近くが捕捉されずろ液中に移行している。一方、0.3 倍を添加した際には $90.9 \pm 18.2\%$ と捕捉率が向上した。ただ、ドデカノール添加量としては、0.3 倍から 3 倍と変化させてもそれほど捕捉率は上昇しないため、添加量としては 0.3 倍として今後の検討を行った。1.0% の際は、今回のワイヤーマッシュ条件で十分回収できるため、ドデカノール添加効果として明瞭な効果は見えない。ワイヤーマッシュと CNF の多層ワイヤー回収条件についての詳細は 2. (2)①に記載する。

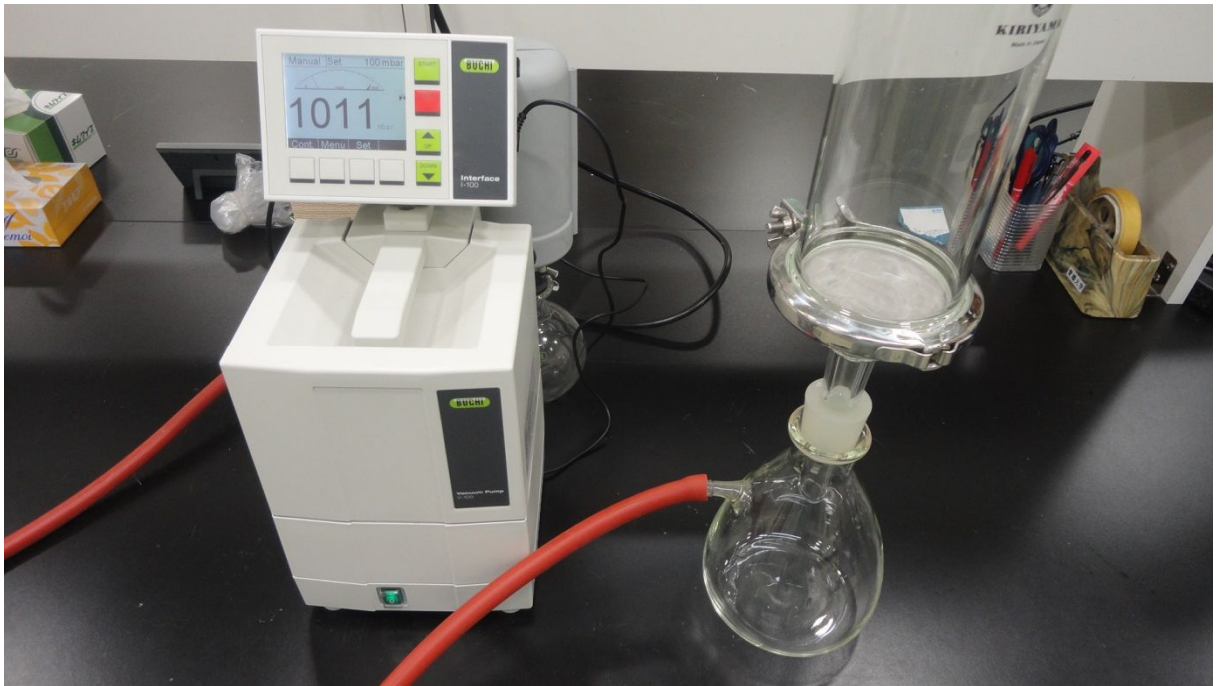


図 1-1 バッチ式脱水システム

上：ガラスろ過キットと脱水に使用した金網

下：バッチ式脱水システムを組み上げた状態

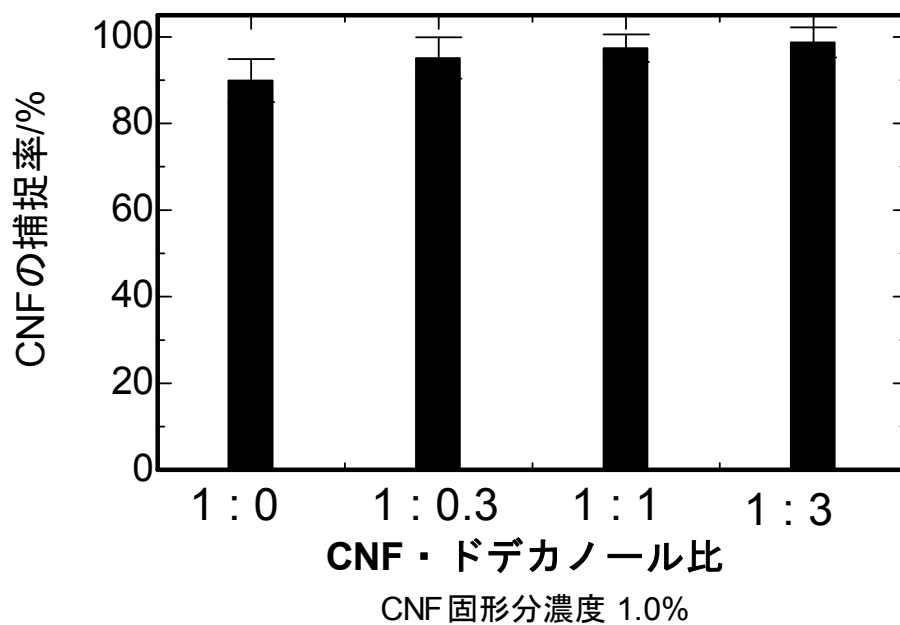
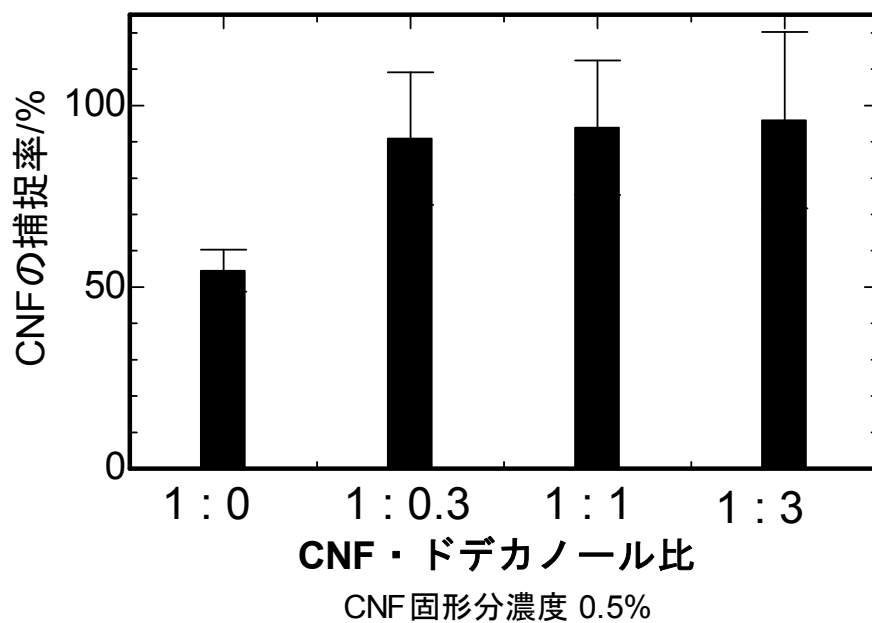


図 1-2 曇点抽出におけるドデカノール混合比の及ぼす CNF 回収への影響
 上：CNF 0.5%時、下：CNF 1.0%時
 曇点抽出条件；抽出温度 30°C、ホモジナイズ時間：5 分
 脱水条件：300 メッシュ、3 枚、減圧：約 600 mbar(実測値)

抽出温度の検討結果については、図 1-3 に示す。なお、CNF 濃度は 1 %、ドデカノール添加量は 0.3、1、3 倍それぞれについて行った。抽出温度はさほど捕捉率に影響しないことが判明した。加温のエネルギー量を考慮して 30°C で今後の実験を行うこととした。

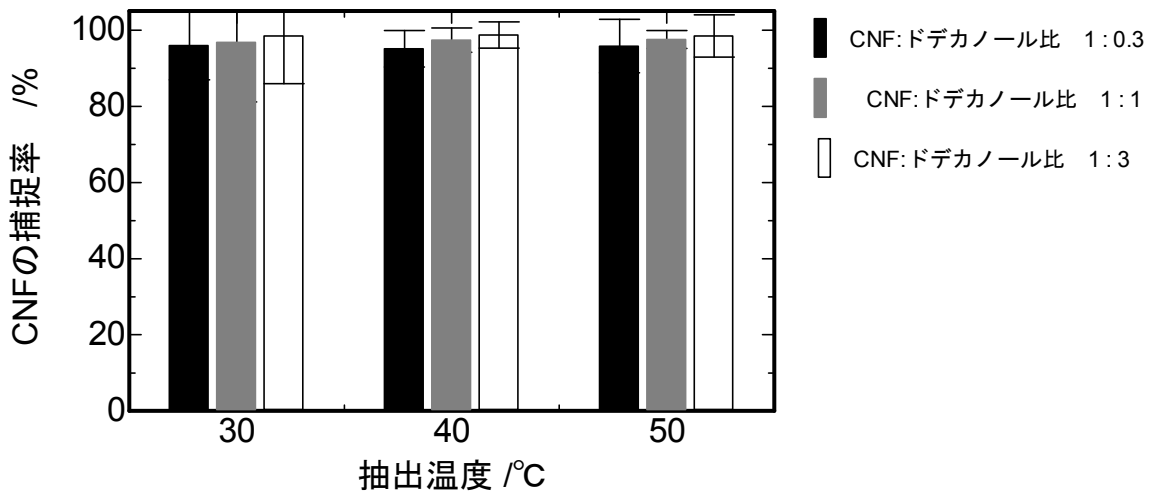


図 1-3 曇点抽出時の抽出温度の及ぼす CNF 捕捉率への影響

曇点抽出条件 ; CNF 1.0%、抽出温度 30°C、ホモジナイズ時間 : 5 分
脱水条件 : 300 メッシュ、3 枚、減圧 : 約 600 mbar (実測値)

③ 抽出された CNF の存在形態の評価

(ア) 抽出前後 CNF の形態観察および水分散性の確認（愛媛大学）

抽出前後 CNF の評価を行う為、既設またはリースの各種分析装置を用いて、抽出前後の CNF 形態観察および水分散性などの各種物性を解析すると共に、各種物性試験の再委託を実施した。

広葉樹由来のパルプ（LBKP）を、愛媛大学紙産業イノベーションセンター内に設置してあるグラインダー（スーパーマスコロイダー、増幸産業株式会社）にて解繊し、CNF を調製した。その後、ドデカノールの添加や脱水など経て各種 CNF 試料を準備した。リース契約した走査型プローブ顕微鏡（SPM-9700、島津株式会社；以下 SPM と訳す）で観察すると共に、各種分析について島津テクノロジー株式会社へ依頼分析した。観察用試料は、エタノールにて溶媒置換後、試料台の上で分散させ、室温下で静置乾燥させた後、コンタクトモードで解析した。一方、SPM を用いた依頼分析では、各試料について、イオン交換水を用いて約 100 倍程度に希釈し、マイカ基板上に滴下・風乾後、ダイナミックモードで測定した。

CNF の水分散性に与えるドデカノール添加の影響について、レーザー一回折式粒度分布測定装置（SALD-2300、島津製作所株式会社）を用いて評価した。装置本体に内蔵されている超音波を連続照射し、一定の流速で試料を流し、30 秒間隔で 20 回の連続測定を行った。30 秒毎の粒度分布を測定することで、水への分散性を評価した。

CNF 水分散試料について、密度および静粘度測定を実施した。密度は、乾式自動密度計（アキュピック II 1340TC-10CC、島津製作所）を用いて、定容積膨張法によって測定した。試料を約 3 g、10 cm³ セルに採取し、室温下（23-25°C）で繰り返し 5 回以上測定し、平均値を求めた。静粘度は SV 型粘度計（SV-10、エー・アンド・デイ社）を用いて 10-80°C の範囲で測定した。CNF 試料を室温（23°C）でよく攪拌後、セルに約 10 ml 採取し、精置後、10°C まで冷却し、循環水で加熱しながら 5 秒おきに静粘度を連続測定した。80°C まで加熱後、10°C まで循環水で冷却し、同様の連続測定を行った。静粘度（mPa・s・g/cm³）を密度（g/cm³）で除し、密度測定での温度における粘度（mPa・s）を算出した。

愛媛大学で調製した LBKP 由来の CNF の観察画像を図 1-4 に示す（コンタクトモード）。一部 100~150 nm 幅の繊維があり、繊維同士の凝集が確認されるが、概ね 10-50 nm 程度の繊維が確認できた。しかしながら、依頼分析（ダイナミックモード）による解析結果では、10 μm 以上の大きな塊があり、その塊からフィブリル化されたナノスケールの繊

維が枝分かれした様子が観察された（図 1-5 A-D）。枝分かれの先端では 10 nm 程度の幅で、折れ曲がった状態であった。繊維長 1~2 μm 程度の切れ端も確認され（図 1-5 A 白矢印）、さらに直径数 nm 程度の団子状の削り粕も観察された（図 1-5 A 赤楕円および D 黄矢印）。一方、ドデカノールを添加した試料においては、このナノスケールの削り粕は殆ど確認されなかったが、10 μm 以上の大きな塊およびナノスケール幅の枝分かれした繊維については同様に観察された（図 1-6 A-C）。グラインダー処理において、ディスク同士の押し込みが甘い状態で複数回処理した事によって、パルプ繊維がマイクロスケールの塊に断片化されると共に、先端から解されたことによってナノスケール幅の枝分かれが生じたと考えられる。比較的均一にナノファイバー化する為に、パルプへの前処理や、グラインダー処理におけるディスク同士の押し込みを厳しくする（見かけのクリアランスをマイナスにする）必要がある。また、今回の依頼分析において、SPM による CNF の観察条件が明確になったことにより、次年度以降、愛媛大学のリース機器を用いた CNF の観察および確認を円滑に行う事が可能となった。

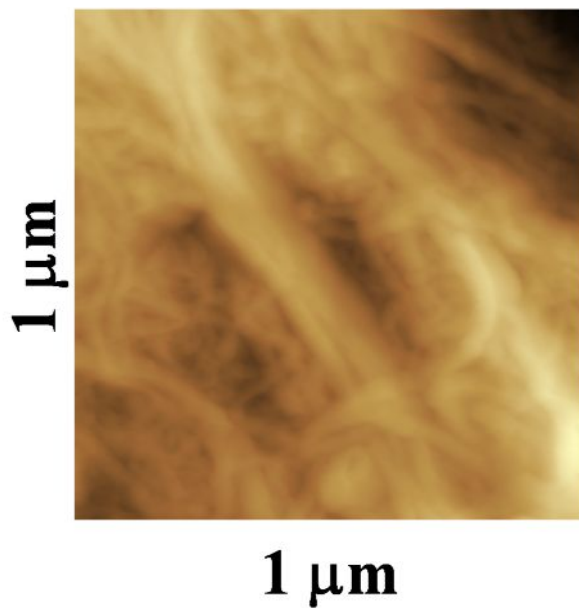
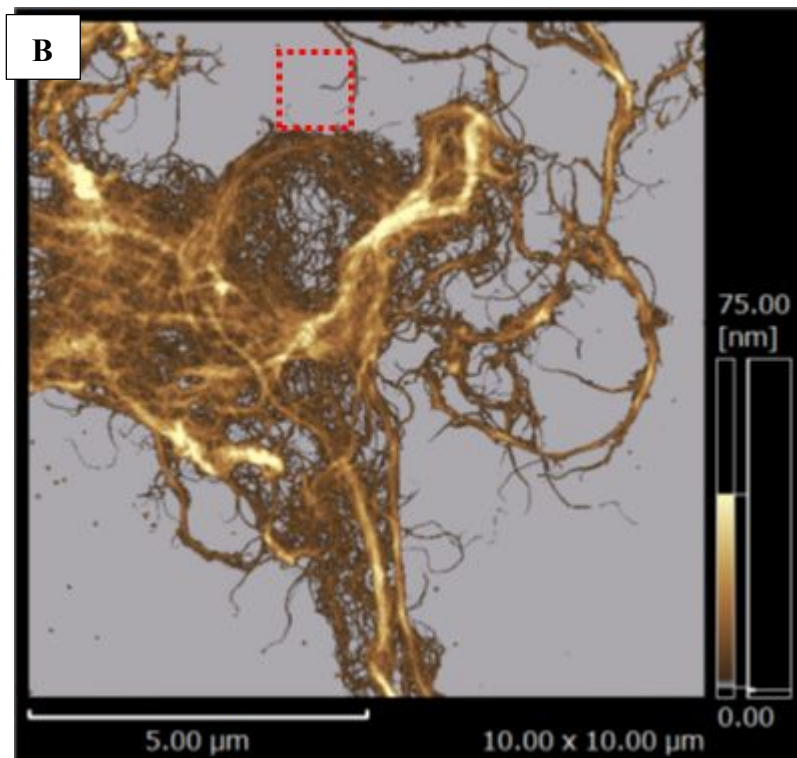
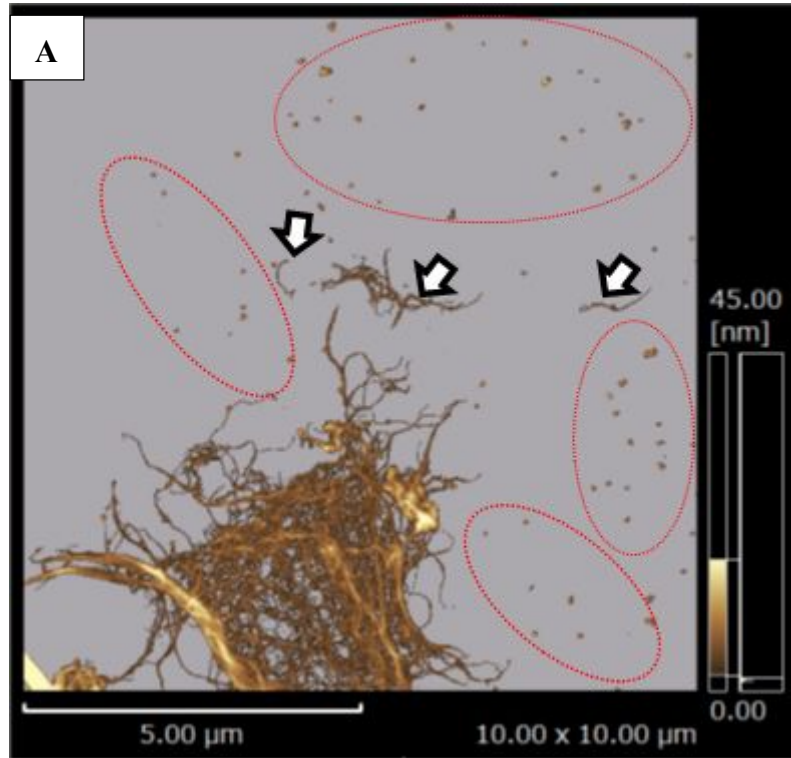


図 1-4 LBKP 由来 CNF の SPM 観察画像



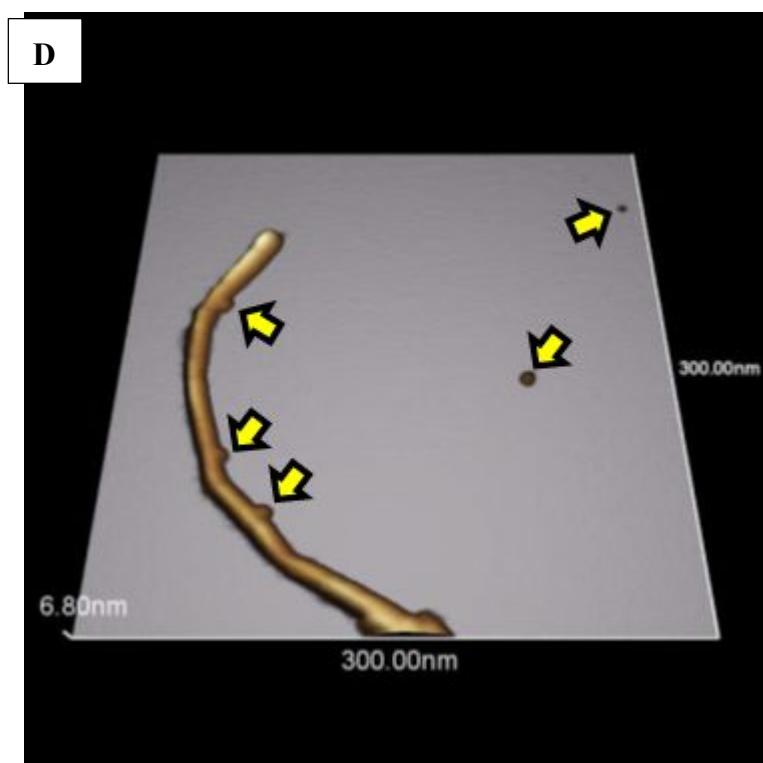
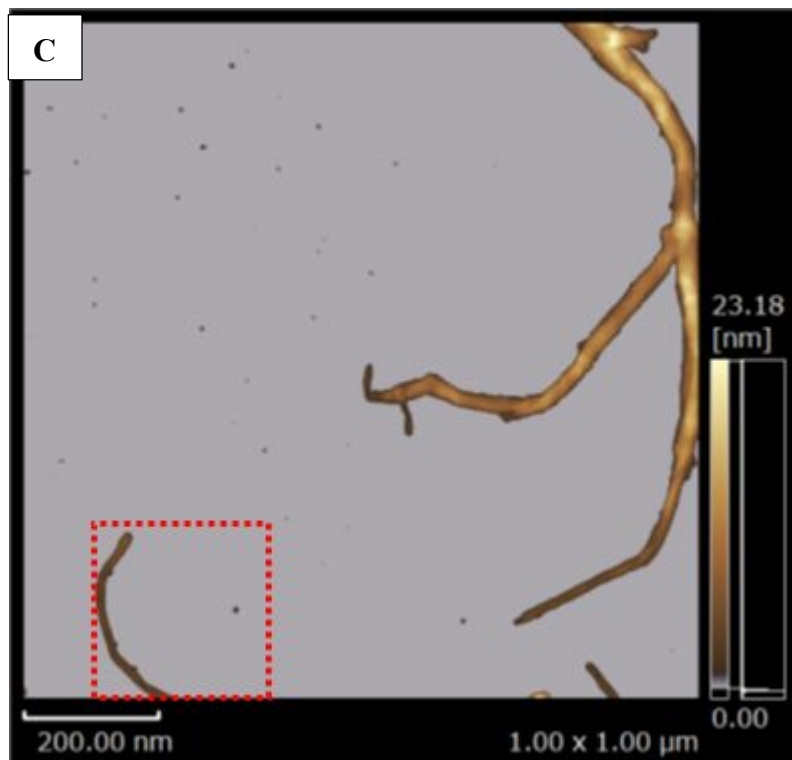
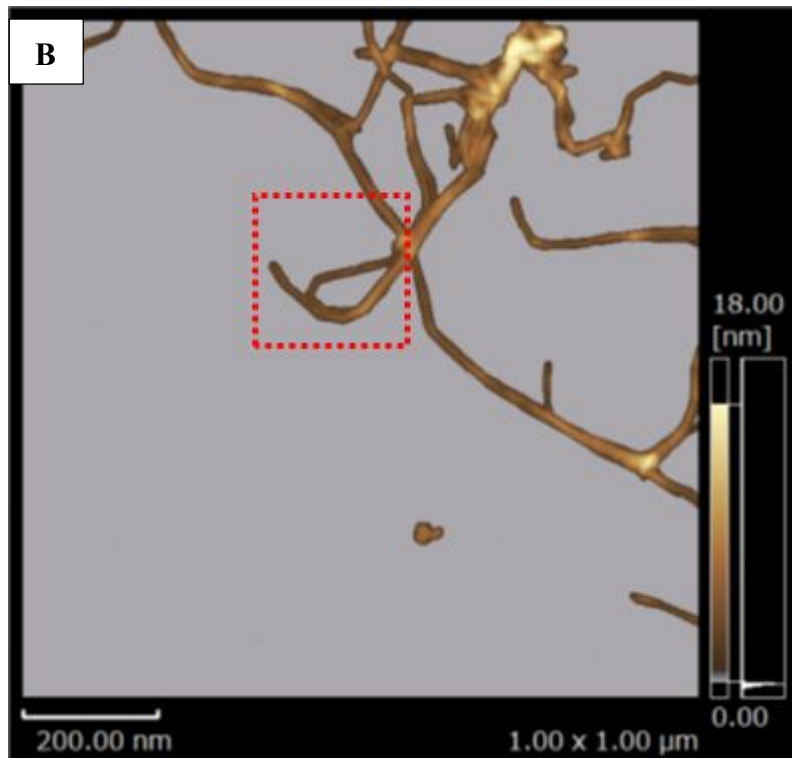
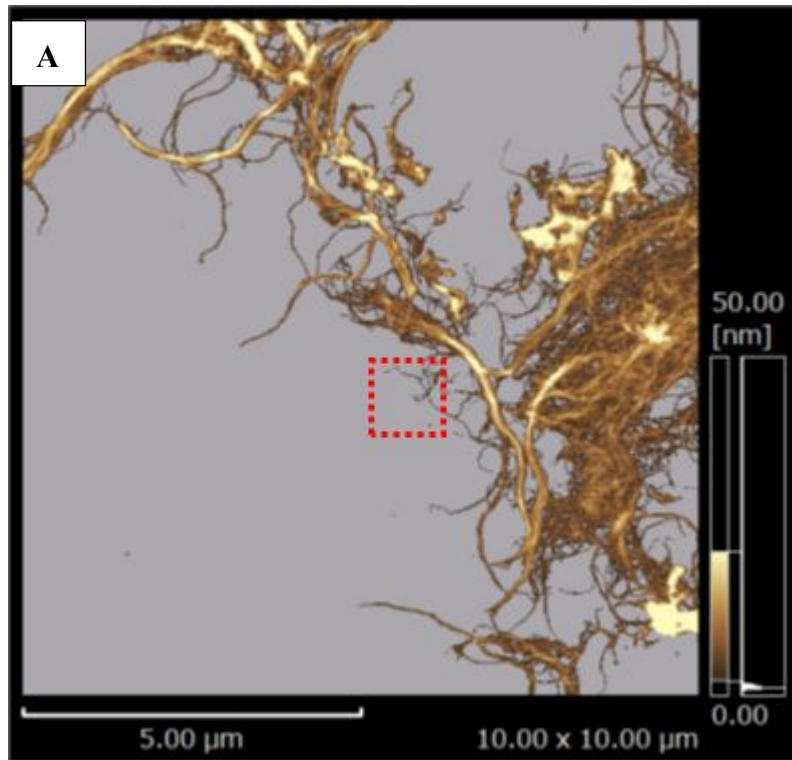


図 1-5 広葉樹パルプ由来 CNF の SPM 観察画像



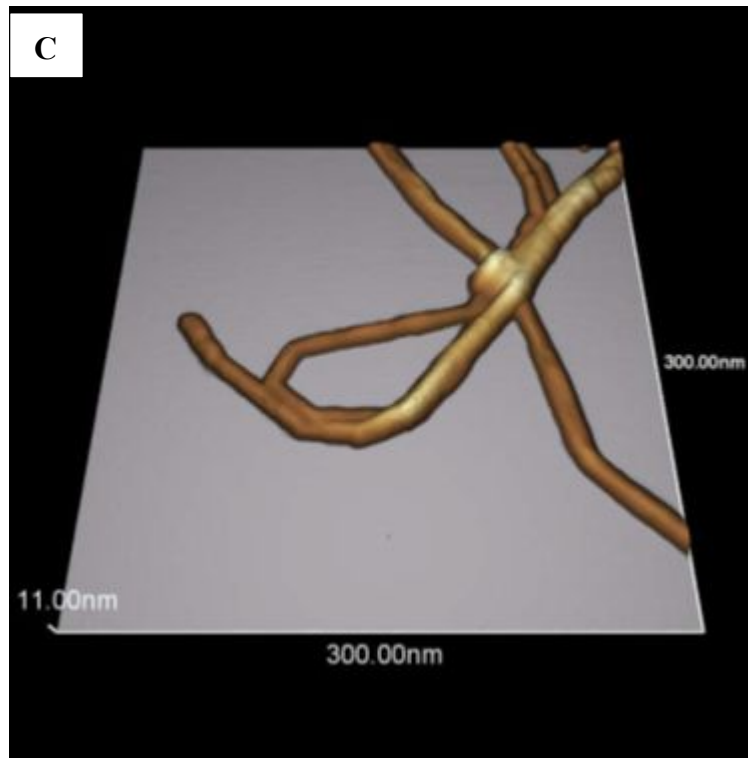


図 1-6 ドデカノール添加 CNF の SPM 観察画像

曇点抽出操作における CNF およびドデカノールの物質収支の測定

ここでは、CNF-ドデカノール混合試料の曇点抽出操作過程における物質収支を評価するために、曇点抽出前後の試料を赤外線水分計と示差走査熱量計（以下 DSC と略）で測定した。また、代表的な試料に含まれるドデカノールについて、ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC/MS）による定量分析を行い、曇点抽出後の脱水操作によるドデカノール量について調査した。赤外線水分計は、試料に赤外線を照射して試料中の揮発性成分、ここでは水分を揮発させ、最終的に蒸発が完了し恒量値を得るものである。CNF—ドデカノール水分散液（出発原料）の場合、試料中の水分が揮発し、当初試料に含まれる固形分（CNF+ドデカノール）が残存する。赤外線水分計では 2 成分の含量が得られるため、それぞれの割合を算出するために、DSC で試料中のドデカノールを測定した。DSC は、試料と基準となる試料との間の熱的挙動の差を測定し、試料の相変化に伴う熱的特性（吸熱、発熱反応）を精密に計測する装置である。特に融解、揮発、結晶化温度の計測、あるいは試料に含まれる成分定量に威力を発揮する。

赤外性水分計（装置名）では 120°C で水分の乾燥を行った。DSC の測定条件については、試料を室温より加温し、110°C で 5 分間保持し、液体窒素で -50°C まで冷却し 5 分保持、さらに -10°C まで温度上

昇させた後、昇温速度 5°C min⁻¹ で 110°C まで加温しつつ吸熱・発熱差分-温度データを採取した。

ドデカノールは 29°C 付近に融解に伴う鋭い吸熱ピークが得られた。CNF 1% - 0.3% ドデカノール試料を多層ワイヤー脱水した試料について評価した。赤外性水分計では固形分 (CNF+ドデカノール) 10%であった。一方、DSC より算出されたドデカノールは 1%であった。すなわち、この脱水試料は CNF 固形分が 9%、ドデカノールが 1%の混合物であった。原料の CNF : ドデカノール比が 1 : 0.3 であったので、脱水過程ではドデカノールに比べて CNF がより濃縮される、すなわち回収されやすいことが分かった。ドデカノールは若干粘着性があり、容器壁、ワイヤーメッシュに残存しやすいことが回収率の低下の原因と思われる。

GC/MS の結果を表 1-2 に示す。CNF 水分散体にドデカノールを添加した段階で、0.42%だったものが、曇点抽出および脱水、さらにウェットプレスを行うことで、3%まで濃縮された。しかし、CNF は 1%から 11%程度まで濃縮されている事から、脱水およびウェットプレス工程において、ドデカノールが僅かに抜ける可能性が示された。一方、脱水された CNF-ドデカノールの混合試料を、水中に再分散し、固形分濃度約 0.9%程度にしたところ、0.05%未満のドデカノールしか検出されなかった。この再分散の工程でドデカノールが減少する要因は不明だが、脱水・ウェットプレスにおいてドデカノール量が減少し、再分散で希釈されると共に、残存したドデカノールが CNF に強く固着された可能性が考えられる。詳細は後述するが、ドデカノールを配合した CNF を 1%程度、PMMA に混練後、ホットプレスし、CNF 混練 PMMA 樹脂板を作成したところ、0.2%程度のドデカノールが混在する事がわかった。本樹脂試料は他の CNF 混合樹脂試料と比べて相対的に透明性があった。ドデカノール配合 CNF が、PMMA などの樹脂への分散性に適している可能性がある。

なお、今回 CNF を入れずにドデカノールを水に混ぜたところ、水と分離層を形成したが、CNF 存在下では確認されなかった事から、CNF の乳化作用が確認された。

表 1-2 各試料における 1-ドデカノール濃度

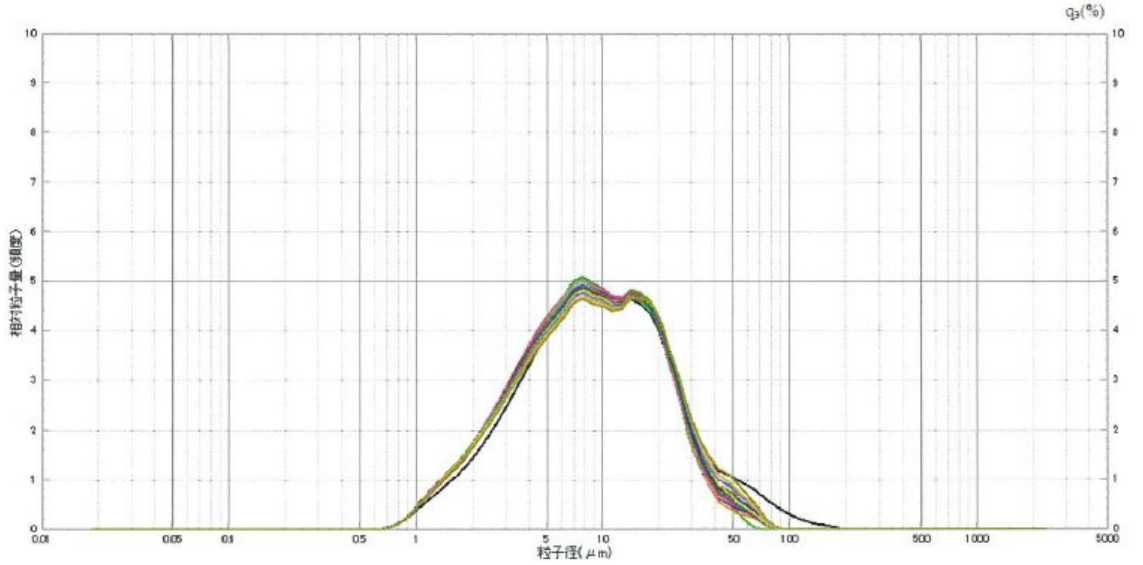
試料	1-ドデカノール濃度 (w/w %)
CNF 水分散体 (CNF 1.68%、ドデカノール 0.5%)	0.42
CNF 水分散体の脱水およびウェットプレス (CNF およびドデカノール併せて固形分 11.5%)	3.0
CNF 脱水後再分散試料 固形分 0.89% (CNF 換算)	<0.05

CNF (1.68%) の 30 秒毎の粒度分布の経時変化を図 1-7 A に示す。測定開始直後に 100 μm 以上の分布が存在するものの、30 秒後に消失した。全体的に時間を追う毎に粒子径が減少する傾向だが、その変化は小さく、30 秒以降はほぼ同一の粒度分布曲線を示した。小さく二つの“山”が形成された点は、今回使用した CNF の特徴であり、未解繊な部分が残存している事を示唆するものである。元々、水に分散している CNF は、同様の純水に対して素早く分散することが示された。一方、ドデカノールを添加した試料では、測定開始直後、100 μm 以上、50-100 μm の分布に占める割合が大きく、見かけの粒子径が明らかに大きくなった (図 1-7 B)。大きく二つの“山”が存在し、さらに小さい“山”は、小さく二つに分かれていた。30 秒後、全体的に粒子径が小さくなるものの、50-100 μm の分布が比較的大きく、ドデカノールの添加によって水への分散性が減少した事を示唆している。時間を追う毎に見かけの粒子径が減少するものの、一定時間を経過した後、再び 100 μm 以上の分布が現れたことから、添加したドデカノールの存在によって CNF や CNF-ドデカノール複合体の一部が再凝集したのかもしれない。以上の結果は、ドデカノール添加によって、見かけの粒子径を大きくできると共に、水への分散性を遅らせることで、ワイヤー上に抄き上げる際に有利に機能し、脱水効果を高める事に繋がると考えられる。

固形分 11%程度まで脱水した試料では、ドデカノール添加の有無に関わらず、同様の傾向を示した (図 1-8 A, B)。すなわち、測定開始直後、40 μm 前後をピークとして 100 μm 以上も比較的大きな割合を占め、時間を追う毎にピークが左 (粒子径の小さくなる方向) に移動し、最終的には 7 μm 前後、20 μm 前後の小さな“山”と、40 μm 以上のシヨルダーピークを形成した。100 μm 以上の粒子径も存在していることから、比較的強固に結合した塊が残存していることを示す結果であった。今回は分散する手法として、超音波の連続照射および水流を用いたが、固形分 11%程度まで脱水した CNF 試料の再分散には不十分な結

果であった。脱水試料を再分散する手法の検討は、今後の樹脂混練において検討する必要がある。

A



B

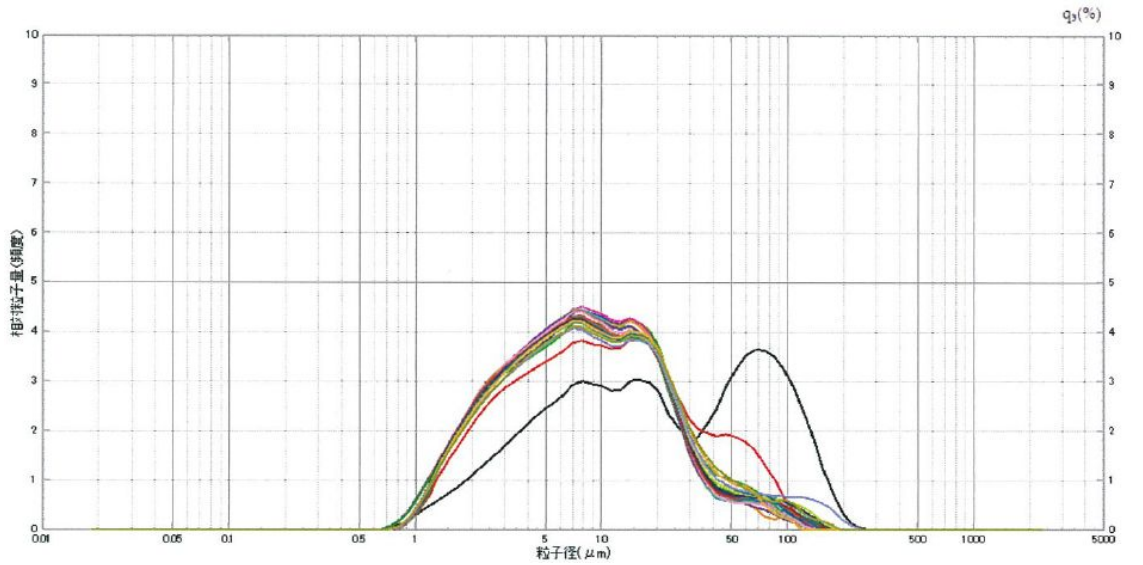
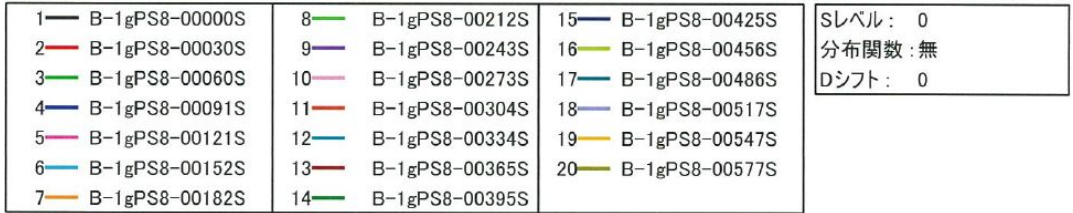
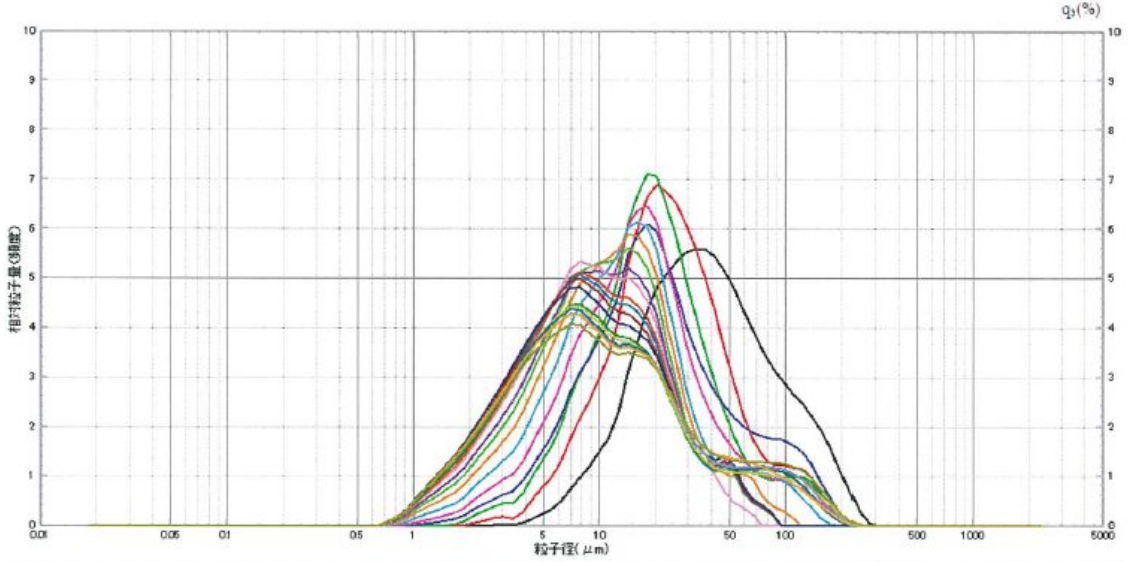
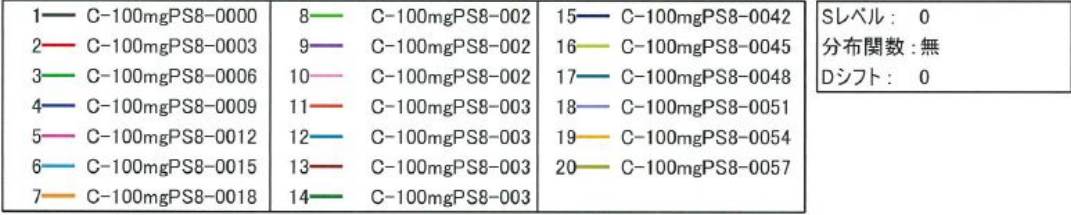


図 1-7 CNF 水分散体の水への分散性評価 (粒度分布の経時変化)

A: 1.68% CNF; B: A にドデカノール添加

A



B

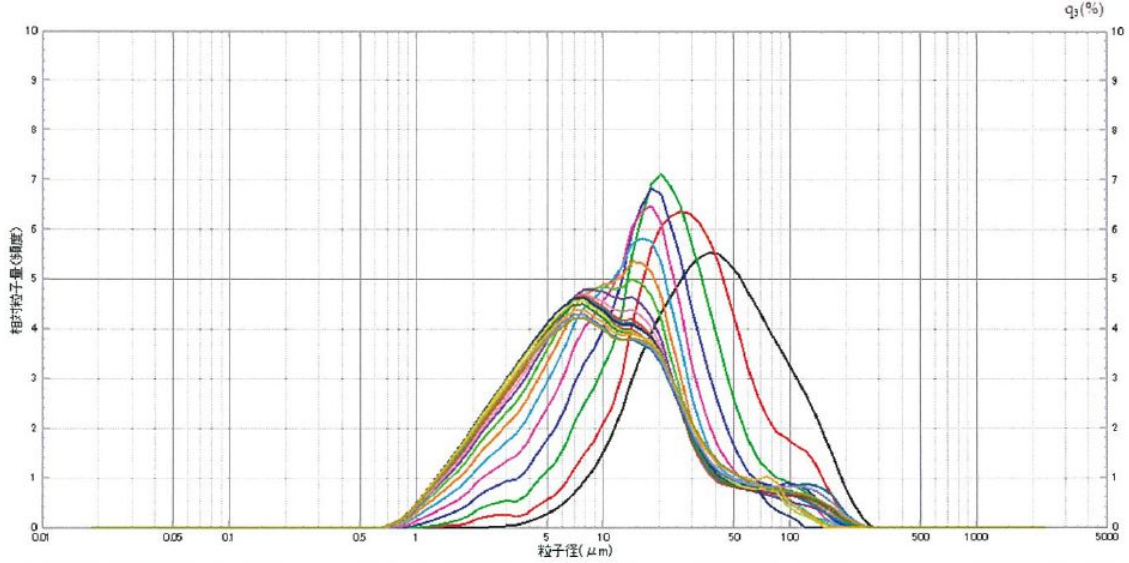
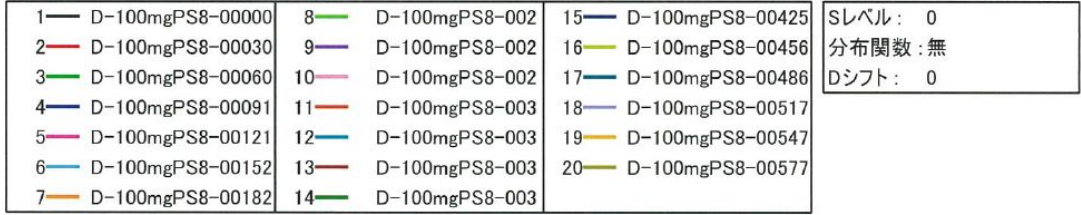


図 1-8 脱水 CNF の水への再分散性評価 (粒度分布の経時変化)
 A: 脱水 CNF (固形分 11%) ; B: ドデカノール添加 CNF の脱水試料 (固形分 11%)

昇温（10℃→80℃）および降温（80℃→10℃）時の静粘度測定結果を図 1-9~14 に示す。おおよその傾向として、昇温と共に静粘度は減少し、降温と共に静粘度が増加した。両者を比較すると降温における静粘度増加の割合が昇温におけるそれらの低下の割合より大きく、>のような左に口の開いたグラフ形状となった。脱水再分散試料においてその開きは小さく、CNF 脱水再分散試料のグラフは昇温および降温に殆ど差は無かった。

室温下における密度で静粘度の値を割り算出した粘度の結果を表 1-3 に示す。CNF 濃度が 0.6-0.7%程度多いだけで、粘度は大きく増加した。ドデカノール添加の試料では、添加無と比較すると、昇温時における粘度低下が確認された。ドデカノールの融点は 24℃ 付近であり、それ以上になると融解する。融解したドデカノールによって見かけの粘度が低下したと考えられ、ドデカノールによって CNF 試料の操作性が向上する可能性がある。脱水・再分散後の試料ではいずれも粘度が低下した。これは、先述の粒度分布の結果を鑑みると、分散しきれず比較的大きな塊として CNF が存在した為、見かけの粒度が大きくなり、結果的に粘度も低下したと考えられる。

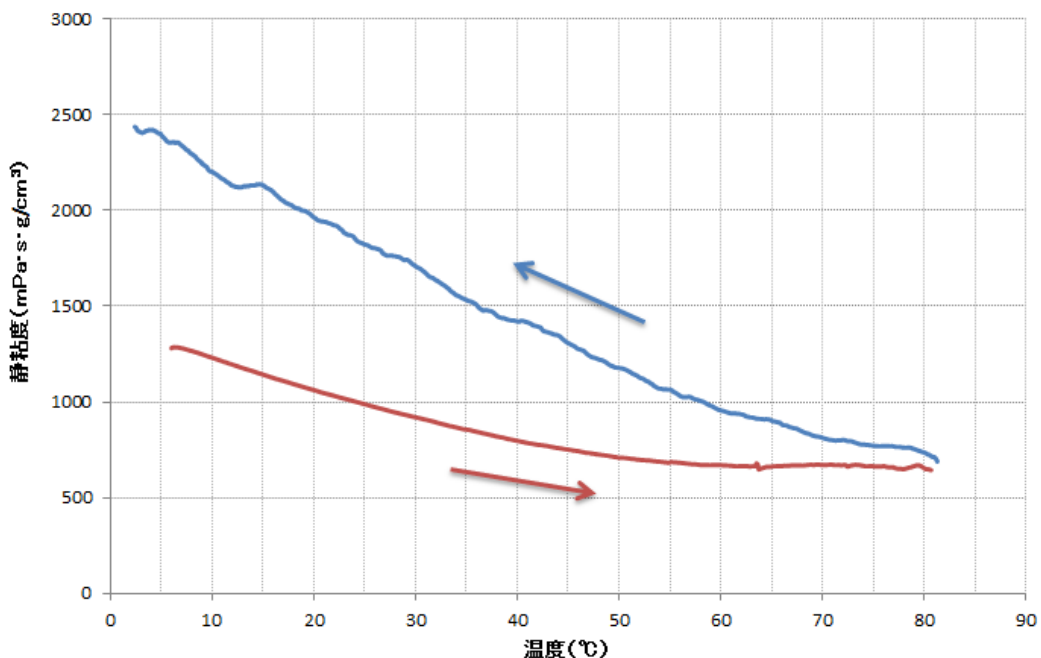


図 1-9 CNF 水分散体 (1.68%) 試料の昇温および降温時における静粘度変化

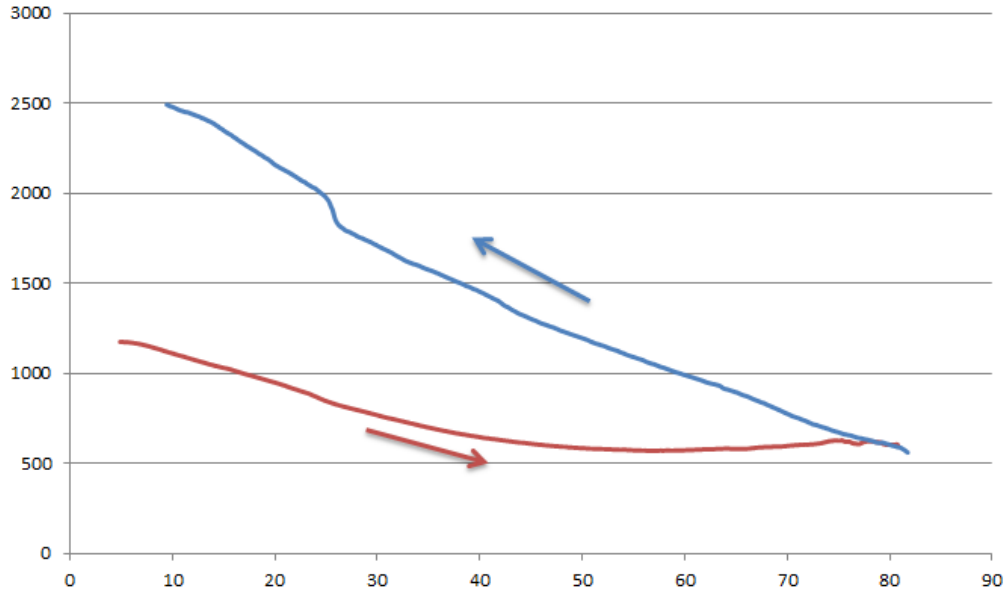


図 1-10 CNF 水分散体 (1.68%) にドデカノール配合 (0.5%) 試料の昇温および降温時における静粘度変化

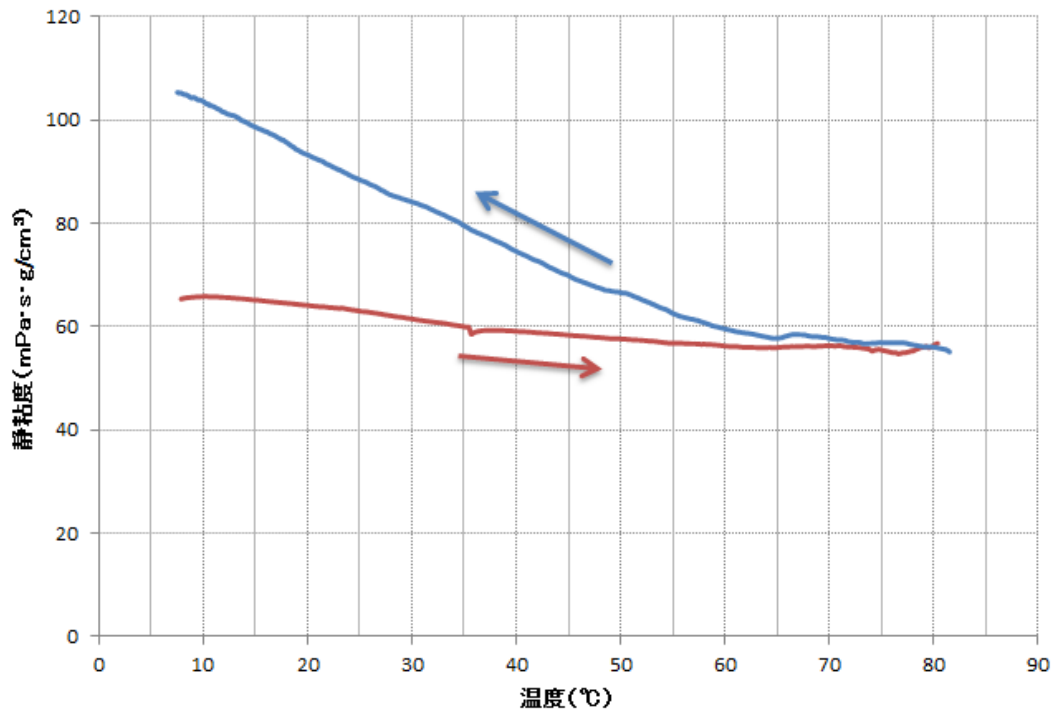


図 1-11 CNF 水分散体試料 (1%) の昇温および降温時における静粘度変化

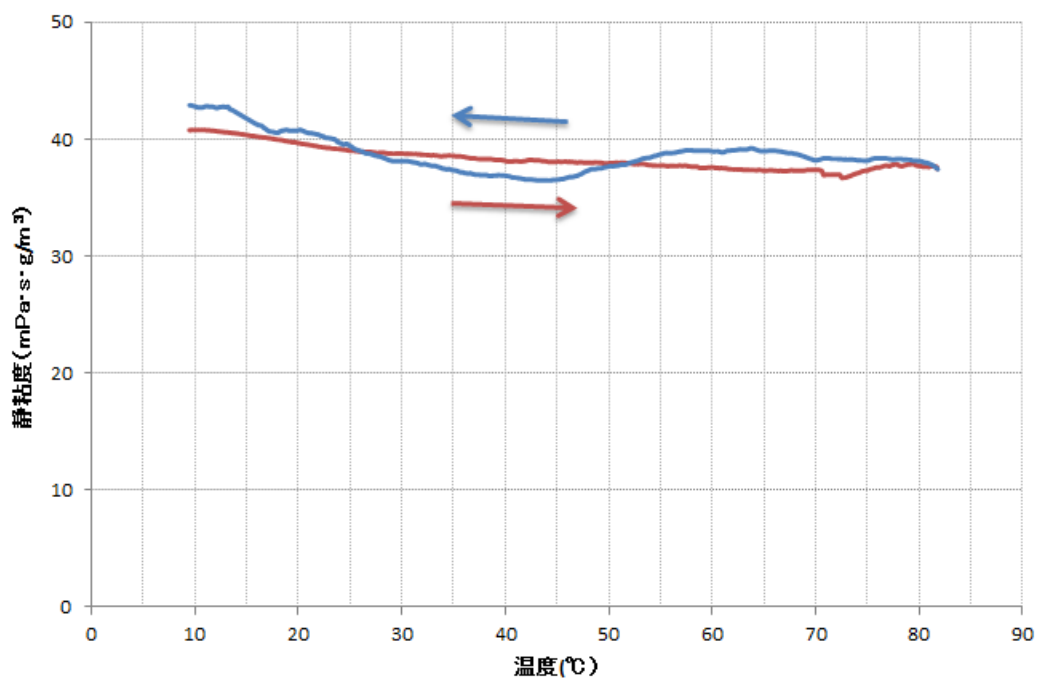


図 1-12 CNF 脱水後再分散試料 (0.89%) の昇温および降温時における静粘度変化

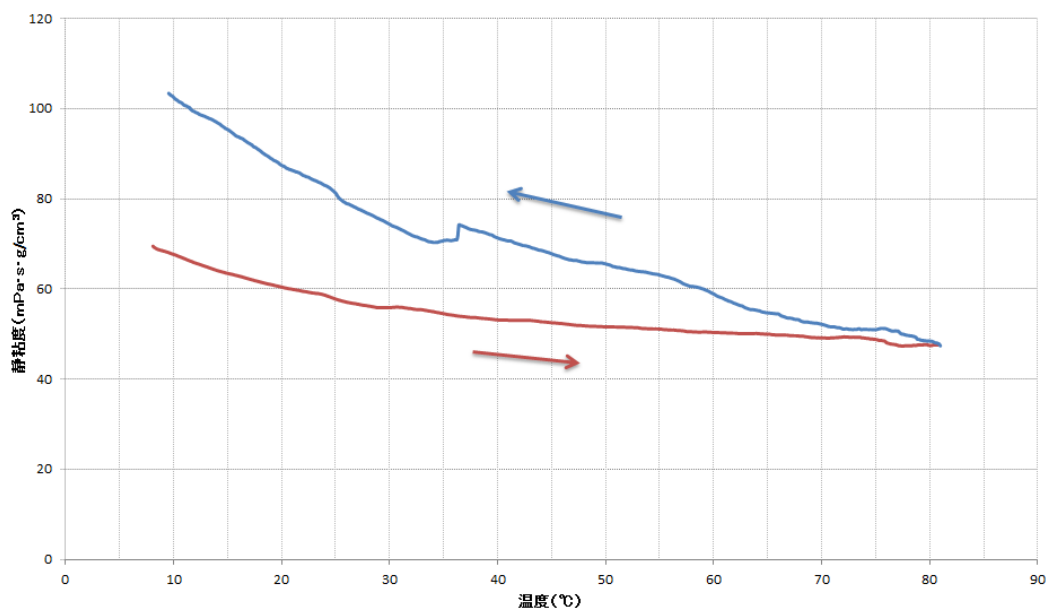


図 1-13 CNF 水分散体 にドデカノール高配合試料の昇温および降温時における静粘度変化

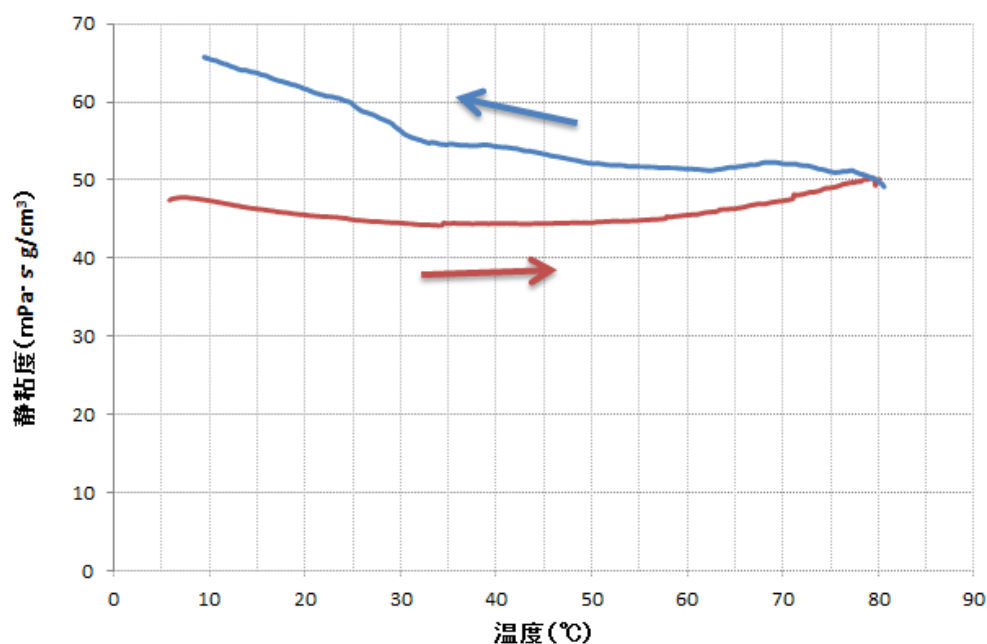


図 1-14 ドデカノール高配合 CNF 水分散体の脱水再分散試料の昇温および降温時における静粘度変化

表 1-3 各試料の粘度

試料	粘度 昇温 (mPa·s)	粘度 降温 (mPa·s)	温度 (°C)
A	966	1780	24.5
B	839	1953	24.2
P	61.6	86.8	24
Q	38	38.5	24.2
R	57.8	82.2	23.3
S	43.9	58.7	23.5

(イ) 抽出 CNF の各種物性分析および残存抽出剤の分析

(愛媛県紙産業技術センター)

a. CNF の SEM 観察結果

各種の手法で作製した CNF を、電子顕微鏡(日本電子(株)JEOL IT-300)を用いて観察を行った。

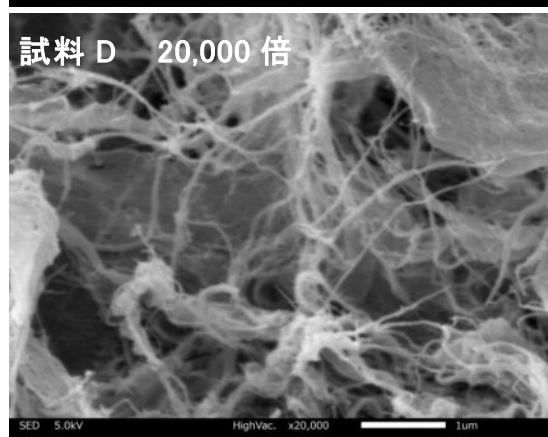
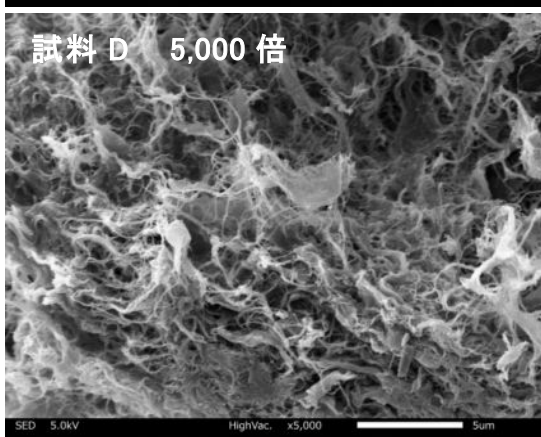
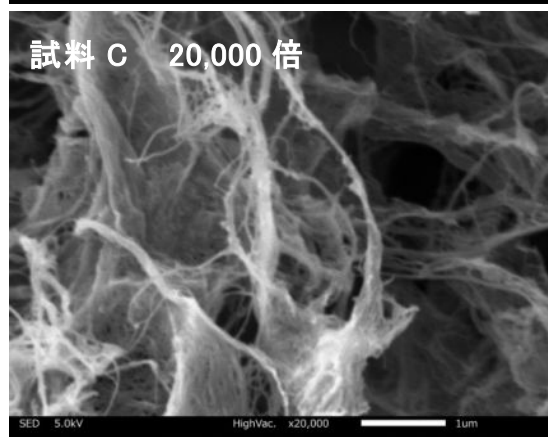
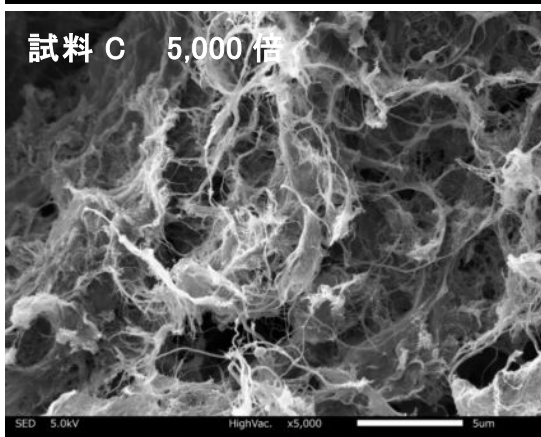
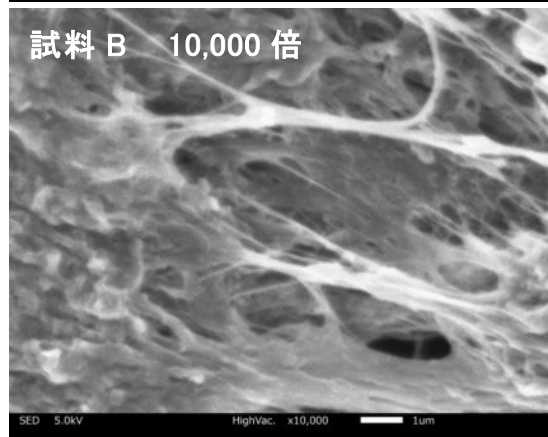
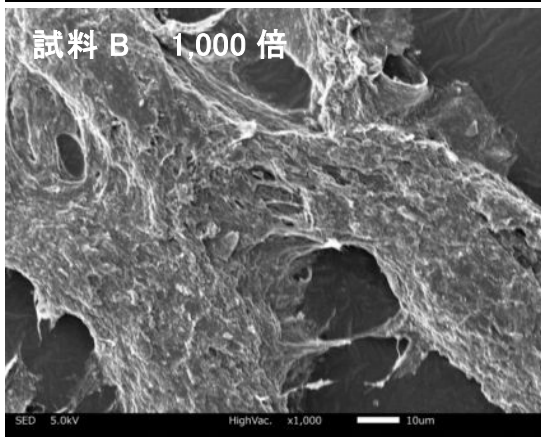
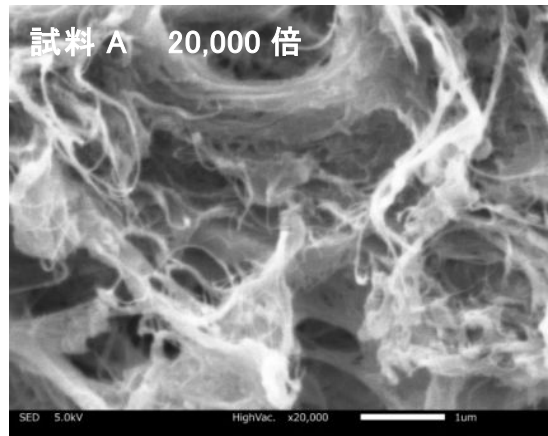
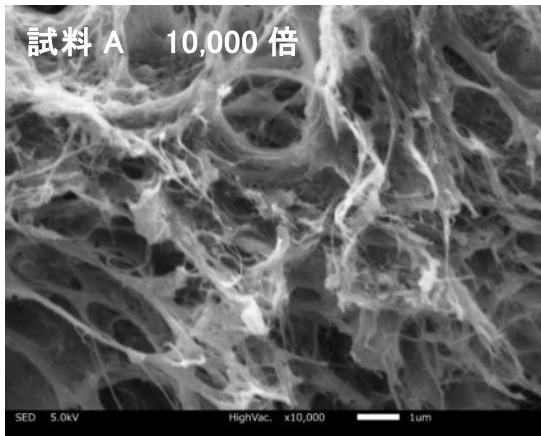
CNF は単純に乾燥すると、繊維間が水素結合により強固に結びつき、十分な観察ができない。

そこで、いくつかの試料については、エタノール(EtOH)洗浄および tert-ブタノール(t-BuOH)置換を行ったうえで、凍結乾燥して観察を行った。また、オスミウムコーターによる Os 蒸着を行い観察した。観察を行った CNF の概要を表 1-4 に、観察結果を図 1-15 に示す。

表 1-4 SEM 観察 CNF の概要および観察法

試料	試料概要	SEM 観察法
A	CNF そのまま	EtOH/t-BuOH 置換 fd
B	CNF-ドデカノール曇点抽出	fd
C	CNF-ドデカノール曇点抽出 アセトン溶液分散体	EtOH/t-BuOH 置換 fd
D	CNF-ドデカノール曇点抽出 ウェットプレス脱水試料	EtOH/t-BuOH 置換 fd
E	CNF-ドデカノール曇点抽出 ウェットプレス脱水試料	fd
F	CNF-ドデカノール曇点抽出 加温ウェットプレス脱水試料	fd

(fd は凍結乾燥)



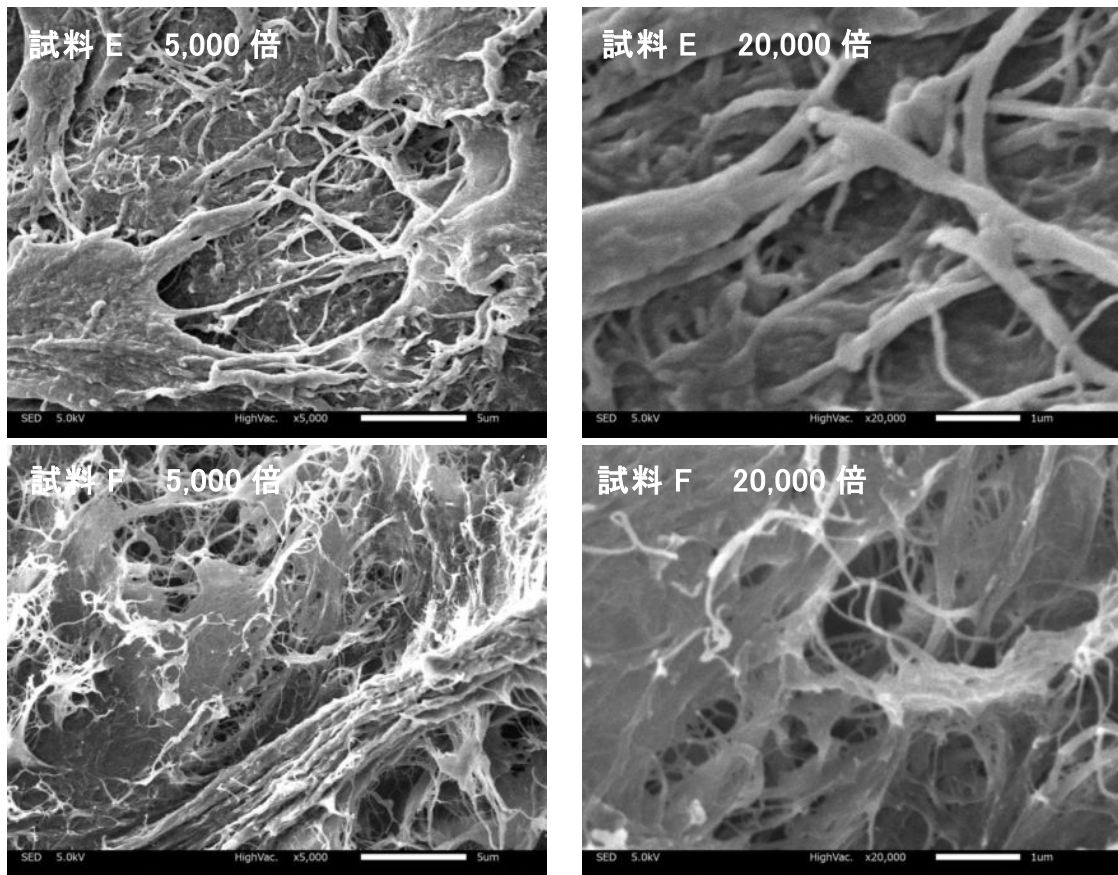


図 1-15 CNF の電子顕微鏡像

試料 A から、パルプ繊維が解繊され、繊維径は細い箇所では 10nm 程度にまでなっていることが分かった。ただし、塊状の部分も相当多かった。塊部分があるとアクリル樹脂配合を行った際に透明度が下がることに加え、強度も低下すると予測されるため、これを少なくする必要があると考えられる。

試料 B から、曇点抽出を行うことにより、CNF の周囲をドデカノールが取り囲むように見えた。このことは、疎水性の樹脂と CNF を配合する上で有利に働くと期待される。

試料 C、D からは、曇点抽出後に有機溶媒（アセトン）に分散させたりウェットプレス脱水を行ったりしても、CNF の形状はほとんど変化しないことが確認された。

試料 E、F では、試料 B で見られたドデカノールと思われる物質が存在していないことから、試料 E、F ではドデカノールが除去されたと考えるのが妥当であると思われる。特に試料 F では、CNF の周囲に付着したドデカノールはほぼ流出しているように見え、加温プレスは過剰量のドデカノールを除去するのに有効であることが確認された。

b. ドデカノール残存量の分析

曇点抽出により CNF の周囲にドデカノールが存在することになるが、ドデカノール残存量によって樹脂配合時の特性が変化することが予想されるため、ドデカノール残存量を分析する必要がある。そのため、熱分析（ブルカー・エイエックスエス(株)DSC3100）によりドデカノールの残存量の分析が可能かどうか評価を行った。

分析に用いた試料は、CNF0.5wt%、ドデカノール 0.5wt%を含む試料をワイヤー脱水したものである。試料 18.6mg を採取しアルミ製のパンに入れ、-10°C 1 分保持→10°C /min で 80°C まで昇温の条件で分析した。標準試料として、ドデカノール標準品を 10.4mg、17.5mg を採取して同様に分析を行った。結果を図 1-16 に示す。

この試料には約 1.8wt%のドデカノールが残存していることが明らかになった。熱分析法により CNF 中のドデカノール残存量を評価することが可能と確認された。

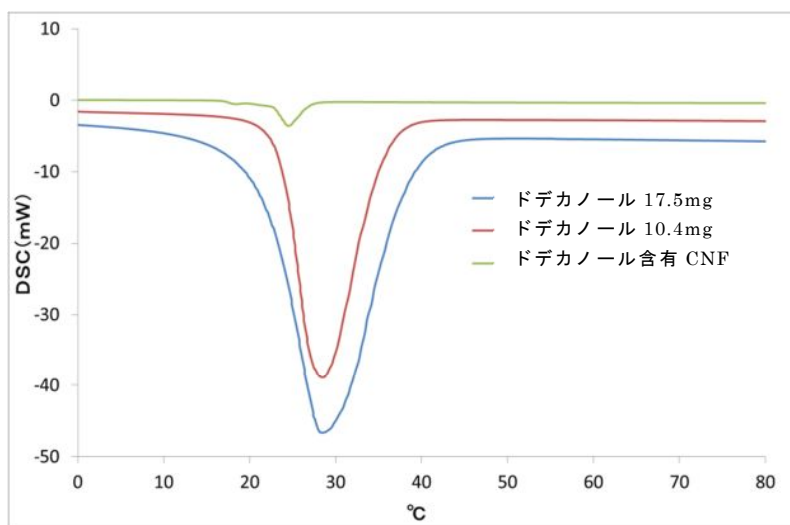


図 1-16 ドデカノールおよびドデカノール混和 CNF の DSC 曲線

(2) 多層ワイヤー脱水技術の開発

ワイヤー脱水は抄紙工程でも使われるように、大量の試料の脱水、シート化に重要な工程である。ただ、パルプに比べてより微細な CNF については従来のワイヤー脱水工程では、メッシュを通過して捕捉することが困難である。遠心ろ過等についても、試料処理量や強力な遠心システムの採用等、コスト面で問題となる。一般的に、このような微細な物質を脱水するには、対象より小さな孔径（網目）をもつワイヤーを利用する必要がある。しかし、目の細かいワイヤーによる脱水は、高い圧力損失のためろ過に非常に時間がかかること、減圧に強力なポンプが必要など、製造の高速化とランニングコストに問題点がある。

効果的な脱水・減容プロセス技術の開発は、輸送や乾燥コストの低減のみならず、紙やパルプの利用性の向上や新規なシート製品の創成に直結する。そこで、CNF や再利用紙製造工程で生産される脱墨パルプなどに含まれる微細繊維の「濃縮（小容量化）」ならびに「脱水」をほぼ同時に実施可能な方法として、多層のワイヤーを利用した脱水プロセスの構築を行った。多層に重ねた金網上に繊維を含むスラリーを展開し、徐々にプレス圧を印可することで搾水を図るシンプルな手法である。ワイヤーへの繊維の濡れ性と、多層にすることによる網目を通過する媒体の流速の低下が繊維の捕捉に寄与する可能性がある。そこで、多層ワイヤーによる CNF の脱水について各種の実験を行った。

① バッチ式での多層ワイヤー条件の検討（愛媛大学）

図 1-1 で示したバッチ式脱水システムを利用して多層ワイヤー脱水条件について検討した。実験条件については(1)②で示したものと同様である。なお、詳細な多層ワイヤー脱水操作を以下に示す。

ワイヤー脱水実験操作

1. 1-3 枚組のワイヤー（約 110 mm 直径）に一定量の水溶媒、あるいはドデカノール-水溶媒に分散させた CNF 試料（約 10-20 g）を採取した。もう一組（1-3 枚）のワイヤーで CNF 試料を挟み込んだ。
2. CNF を含むワイヤーをガラスろ過装置（85 mm ろ過径）にセットした。
3. ワイヤーについて、上面無加圧下、下部ワイヤーを 400 mbar 前後で約一分間減圧した。この操作を表裏一回ずつ行った。
4. 上面に 0.98 N m^{-2} のプレス圧印加をしながら、400 mbar 前後で約 30 秒間減圧した。この操作を表裏一回ずつ行った。
5. 2 枚組および 3 枚組のワイヤーについては、上部、下部からワイヤーを一枚除去したのちに、再びガラスろ過装置にセットし、上面に 5.8 N m^{-2} のプレス圧印加をしながら、400 mbar 前後で約 30 秒間減圧した。この操作を表裏一回ずつ行った。

6. 3枚組のワイヤーについては、上部、下部からワイヤーをさらに一枚除去したのちに、再びガラスろ過装置にセットし、上面に 20 N m^{-2} のプレス圧印加をしながら、 400 mbar 前後で約 30 秒間減圧した。この操作を表裏一回ずつ行った。

試料の固形分濃度は赤外線水分計、もしくは乾燥器にて試料中の水分を蒸発除去して算出した。なお、多層ワイヤー脱水において生じる各試料についての用語を以下に定義する。ろ液：ワイヤーを通過した液、ろ別残さ：ワイヤー上部に残存した試料

CNF 水分散試料を用いた多層ワイヤー脱水

多層ワイヤー脱水について、まず CNF 水分散試料を用いてワイヤー枚数、メッシュ径、CNF 濃度を変化させた場合の CNF 回収挙動を評価した。

(ア) CNF 固形分濃度 1.7%

図 2-1 にワイヤー枚数およびメッシュ径を変化させた際のワイヤー通過の CNF 濃度について結果を示す。図 2-1 からわかるように、メッシュ径が小さいほど、またワイヤー枚数が多いほどろ液の CNF 濃度が低い、すなわちろ別残渣の多い結果が見られた。図 2-2 のろ液の写真で示したように、メッシュ 1 枚時には白色液、すなわち CNF がワイヤーに保持されず通過しているが、3 枚時にはほぼ透明となっている。これは、ワイヤーメッシュ径が小さく、枚数が多いほど流路抵抗が大きく、メッシュを通過する CNF を含む媒体の流速が小さくなるため、CNF 分散体がワイヤーの屈曲部や表面に沈積しやすいことが寄与しているものと思われる。

図 2-3 にはワイヤー上に捕集された CNF (ろ別残渣) の固形分濃度について示す。 100 メッシュでは $5\text{-}7\%$ であるが、 $200, 300$ メッシュを利用した場合には $9\text{-}10\%$ の固形分濃度となっていた。図 2-4 にワイヤー上での回収状態について写真を示す。 100 メッシュでは殆ど回収されておらず、CNF のメッシュ抜けが発生し、減圧がワイヤー面上に均一に印可されないことが固形分濃度の低下につながっているものと思われる。一方、 300 メッシュ 3 枚では CNF がワイヤーにほぼ均一に展開して回収されている。図 2-5 には脱水前後の CNF の回収率についてまとめた。 $200, 300$ メッシュでは回収率は 80% を超えており、ワイヤー上の CNF はほとんど回収できている。 100 メッシュでは 50% 前後の回収率であり、CNF の漏洩が発生していた。ただ、メッシュ枚数の増加に対して回収率は向上しており、多層ワイヤーの CNF 捕捉効果が示されている。

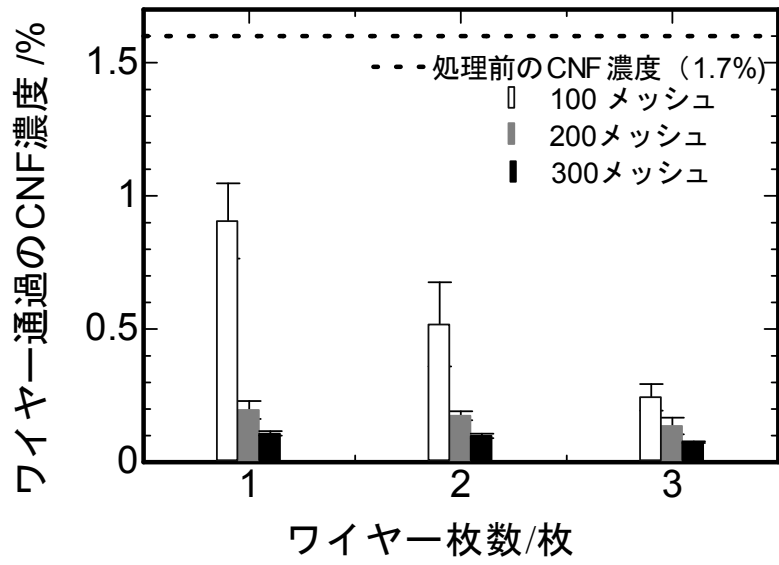


図 2-1 1.7%CNF 水分散液を試料とした場合のワイヤーろ液中の CNF 固形分濃度

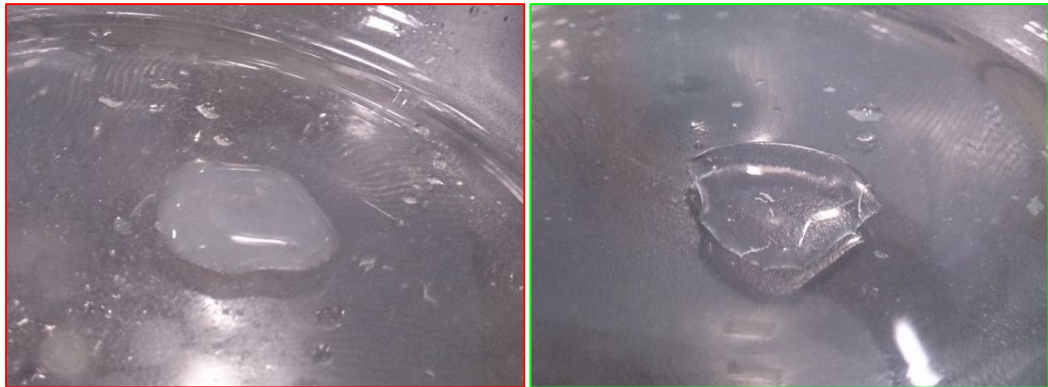


図 2-2 図 1 条件下でのろ液の写真(左 100メッシュ1枚、右 100メッシュ3枚)

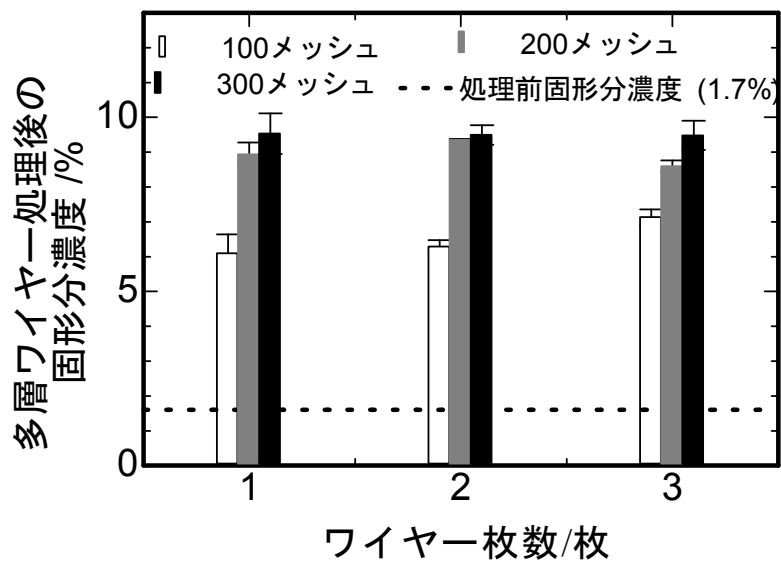


図 2-3 1.7%CNF 水分散液を試料とした場合のワイヤーろ別残さ中の CNF 固形分濃度

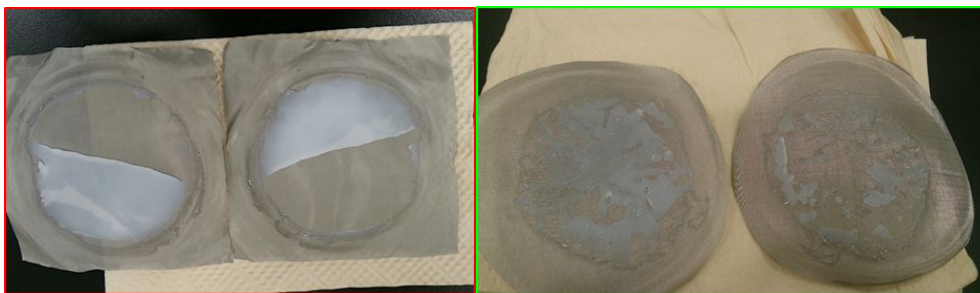


図 2-4 ワイヤーろ別残さの写真 (左 300 メッシュ 3 枚、右 100 メッシュ 3 枚)

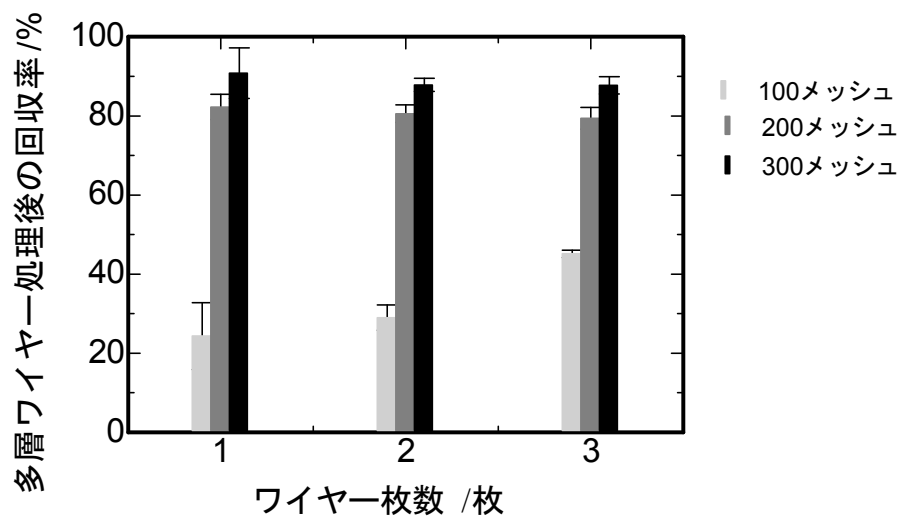


図 2-5 ワイヤーろ別残さの CNF 回収率

回収率 = (1 - (処理後の CNF 濃度 × ワイヤー上に捕捉した CNF 量) / (処理前の CNF 濃度 × ワイヤー上に展開した CNF 量)) × 100

(イ) CNF 濃度 1%

CNF1%時の多層ワイヤー回収結果についてろ液中の CNF 固形分濃度を図 2-6 に示した。CNF1.7%時に比較して、捕捉率は悪くなっている。ワイヤー枚数 1 枚では 100 メッシュ、200 メッシュでは半分〜8 割の CNF が捕捉できておらず、300 メッシュでも 20%程度の CNF が漏洩している結果となった。CNF1%の状態では、ワイヤー枚数の増加に伴う液中の CNF 濃度が低下しており捕捉効率が向上している。図 2-7 に示したように 300 メッシュの金網を使用すれば固形分量は 8%を超える結果となった。300 メッシュ 3 枚の条件下で、CNF が $8.84 \pm 0.60\%$ まで濃縮された。脱水率に換算して 89.5%であった。図 2-8 に示したように回収率もワイヤー枚数を増加させることで上昇しており、300 メッシュのワイヤー枚数 3 枚条件下で回収率は約 80%となった。

CNF1.7%時に比較して多層ワイヤーの効果がより顕著に表れていることも分かった。ワイヤー枚数の増加は圧力損失を増大させて、流速を低下させる方向に影響するため CNF の捕捉に寄与するものと思われる。CNF 濃度の低下に伴い粘度が低下する。円管を通過する流体の流速、粘性および圧力の関係式を表すハーゲンポワズイユ式によると、通過流体の粘性が低下すると流速は速くなる。流速の増大は流体に含まれる分散体を流体に追従させて移動することになり、ここでは CNF の漏洩に繋がるものと思われる。

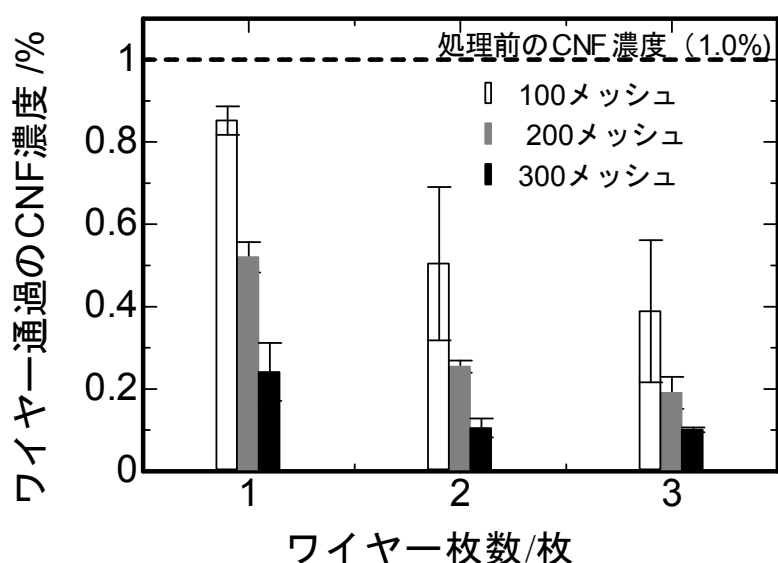


図 2-6 1.0%CNF 水分散液を試料とした場合のワイヤーろ液中の CNF 固形分濃度

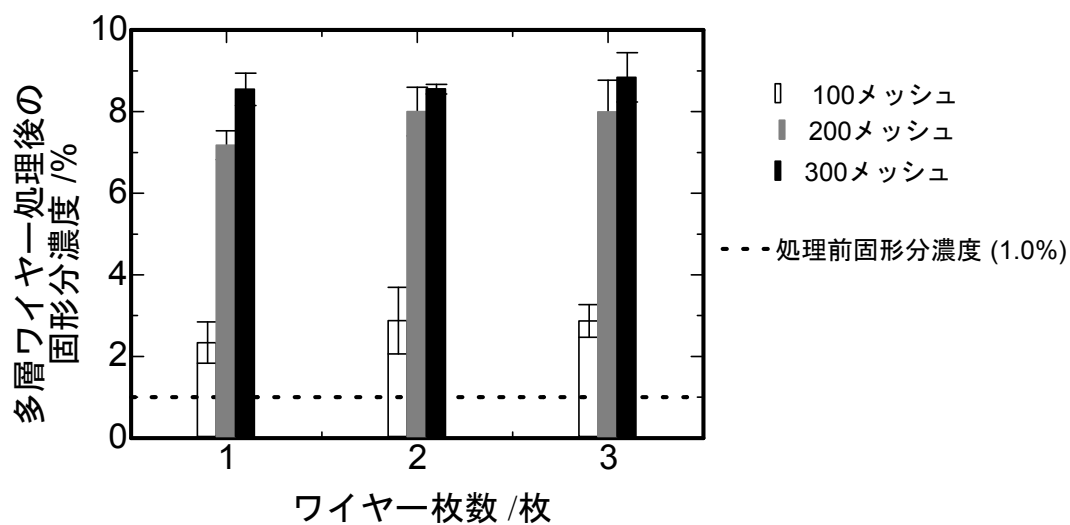


図 2-7 1.0%CNF 水分散液を試料とした場合のワイヤーろ別残さ中の CNF 固形分濃度

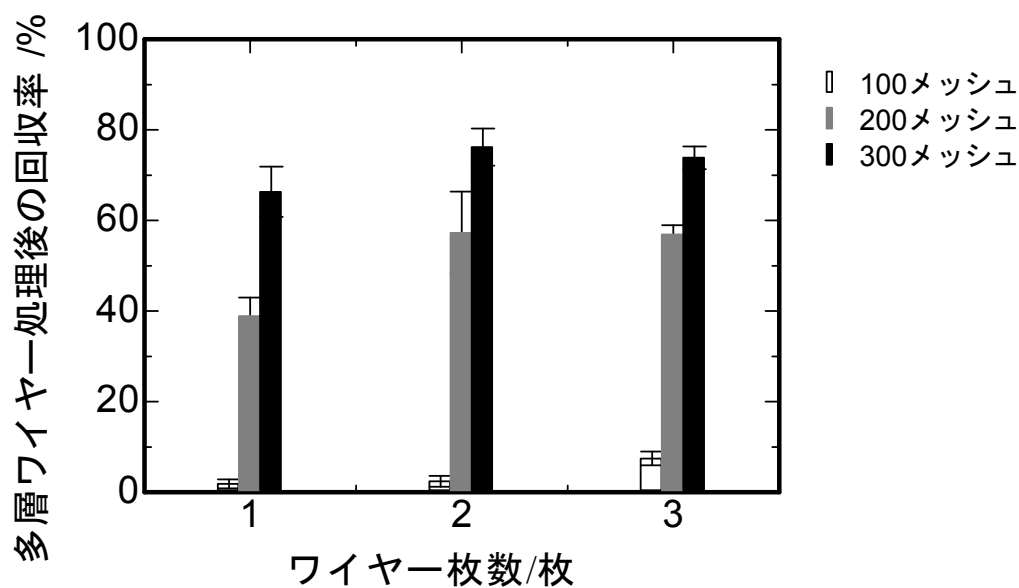


図 2-8 1.0%CNF 水分散液を試料とした場合のワイヤーろ別残さ CNF 回収率

(ウ) CNF 濃度 0.5%

CNF0.5%試料は低粘性であり、図 2-9 にあるように 100 メッシュ、200 メッシュではほとんど捕捉できず、300 メッシュではワイヤー枚数の増加に伴い CNF の漏洩は抑制されているものの、半分以上の CNF が漏洩している結果となった。固形分濃度も 300 メッシュ 3 枚条件下で 5%程度であった (図 2-10)。図 2-11 にあるように 300 メッシュ多層条件下でも回収率は 20%程度にとどまった。

0.5 %CNF-0.5 %ドデカノール水分散体 (ドデカノール/CNF の固形分比 1: 1) に関して 200 メッシュワイヤー3 枚条件下での脱水を実施した。図 2-12 に示したようにドデカノールを添加しない場合、0.5%の CNF は粘性が低く、ほとんどがメッシュを通過するが、ドデカノールを添加することで通過試料の CNF 濃度が低下しており、約 90%の固形分がワイヤー上に捕捉されていることから曇点抽出の効果が現れていることが確認された。

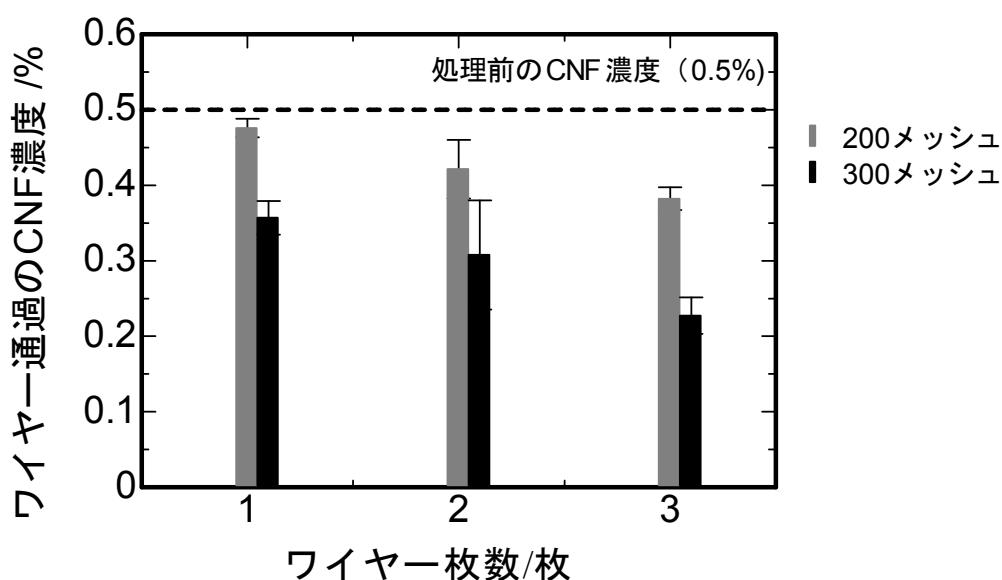


図 2-9 0.5 %CNF 水分散液を試料とした場合のワイヤーろ液中の CNF 固形分濃度

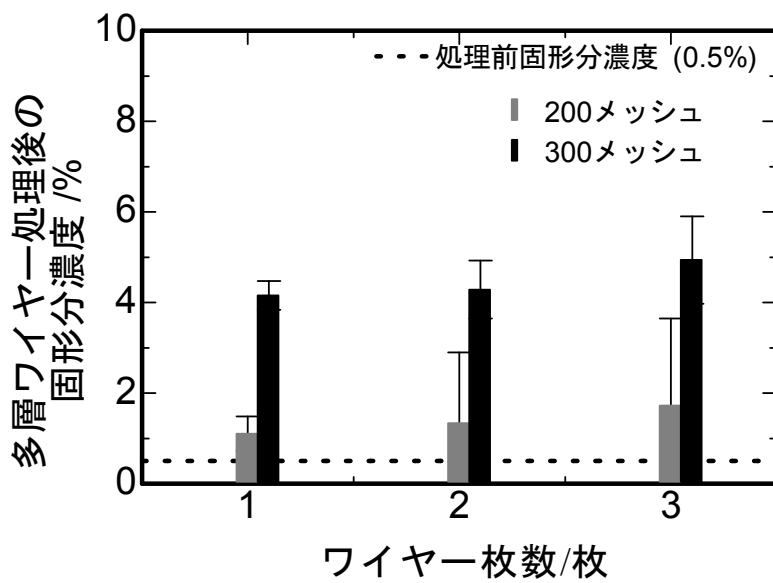


図 2-10 0.5%CNF 水分散液を試料とした場合のワイヤーろ別残さ中の CNF 固形分濃度

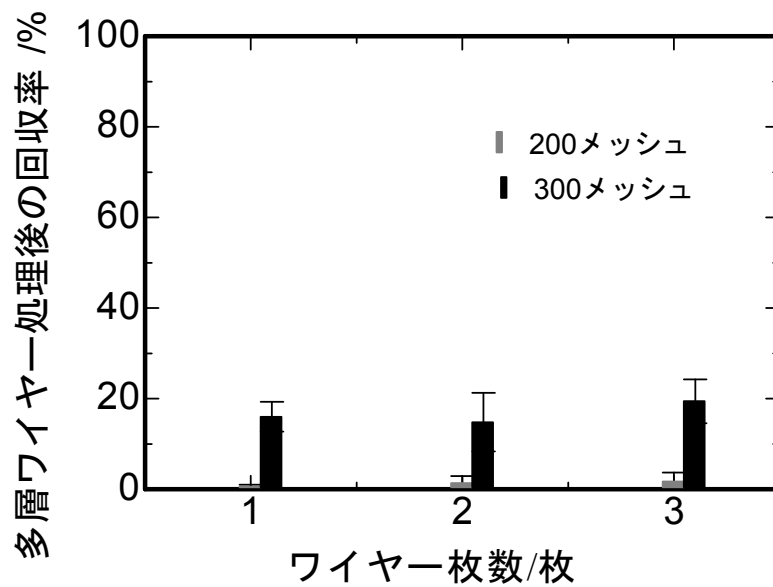


図 2-11 0.5%CNF 水分散液を試料とした場合のワイヤーろ別残さの CNF 回収率

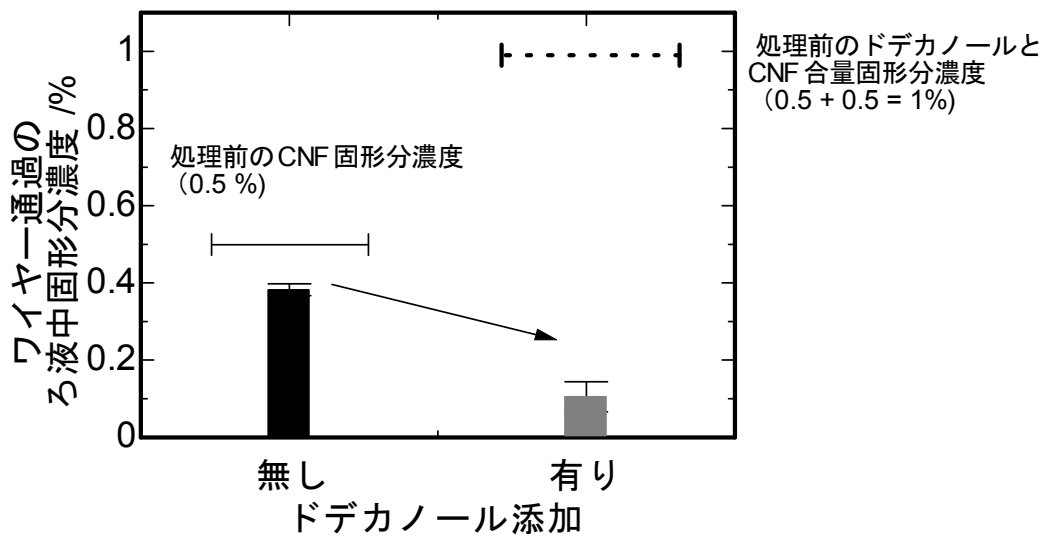


図 2-12 0.50%CNF-0.5%ドデカノール水分散体の曇点抽出試料脱水結果（ワイヤー脱水条件：200メッシュ3枚）
固形分濃度、回収率はCNFとドデカノールの合量として算出

2-1、2-2のバッチ式多層ワイヤー脱水の実験結果にあるように、多層ワイヤーはCNFの回収、特に希薄なCNFに対して有効であることが判明した。

② 連続的脱水を行う装置の設計 (愛媛大学)

樹脂ワイヤーでの脱水

これまでの脱水試験では金属製のワイヤーを利用して脱水を行ってきた。金属ワイヤーではエンドレス加工が難しく、将来的に連続脱水へスケールアップしていく場合にはエンドレス加工の出来る樹脂ワイヤーでの脱水が望ましい。そこで樹脂ワイヤーを利用した多層ワイヤー脱水を試みた。実験操作は P29 の金属製ワイヤーでの操作と同じである。樹脂ワイヤーは、65 メッシュのものを利用した。試料は、1.0%CNF+0.3%ドデカノール液を利用した。

樹脂ワイヤーでは金網と同じ加圧条件では CNF の漏洩が顕著に観察された。ワイヤー枚数を減らした際、特に 1 枚とした際に漏洩が生じていた。そのため、金網の条件より温和な加圧条件で脱水実験を行った。条件変更箇所は下線を引いた部分である。その結果を、図 2-13~15 に示した。

金属ワイヤー条件

ワイヤー3枚

無加圧 1 分吸引→ 0.98N m^{-2} 加圧・吸引 30 秒→1 枚減らして
 5.8N m^{-2} 加圧・吸引 30 秒→1 枚減らして 20N m^{-2} 加圧・吸引 30 秒

ワイヤー1枚

無加圧 1 分吸引→ 0.98N m^{-2} 加圧・吸引 30 秒
→ 5.8N m^{-2} 加圧・吸引 30 秒→ 20N m^{-2} 加圧・吸引 30 秒

樹脂ワイヤー条件

ワイヤー3枚

無加圧 1 分吸引→1 枚減らして 0.98N m^{-2} 加圧・吸引 30 秒→
 5.8N m^{-2} 加圧・吸引 30 秒→1 枚減らして 5.8N m^{-2} 加圧・吸引 30 秒

ワイヤー1枚

無加圧 1 分吸引→ 0.98N m^{-2} 加圧・吸引 30 秒→ 5.8N m^{-2} 加
圧・吸引 1 分

結果としては、樹脂ワイヤー1枚使用時では 200 メッシュ金網ワイヤーと比較して、脱水後固形分濃度、回収率が低く、ろ液中の固形分量が多いことからワイヤーから漏洩が発生したと判断した。一方、樹脂ワイヤーでは 3 層にすることで上記の 3 つのパラメータが全て改善する結果となった。固形分濃度は 1 枚時 $4.42\pm 0.82\%$ から 3 枚時 $5.85\pm 0.26\%$ 、回収率は $33.5\pm 12.2\%$ か

ら 3 枚時 $48.5\% \pm 0.45\%$ となった。以上の結果から樹脂ワイヤーではより精密な減圧、プレス条件のコントロールが必要であることと、ワイヤー枚数の効果が顕著に表れている。樹脂ワイヤーはエンドレス加工が可能であり、本節での結果は連続脱水装置の試作に向けて有用なデータと言える。

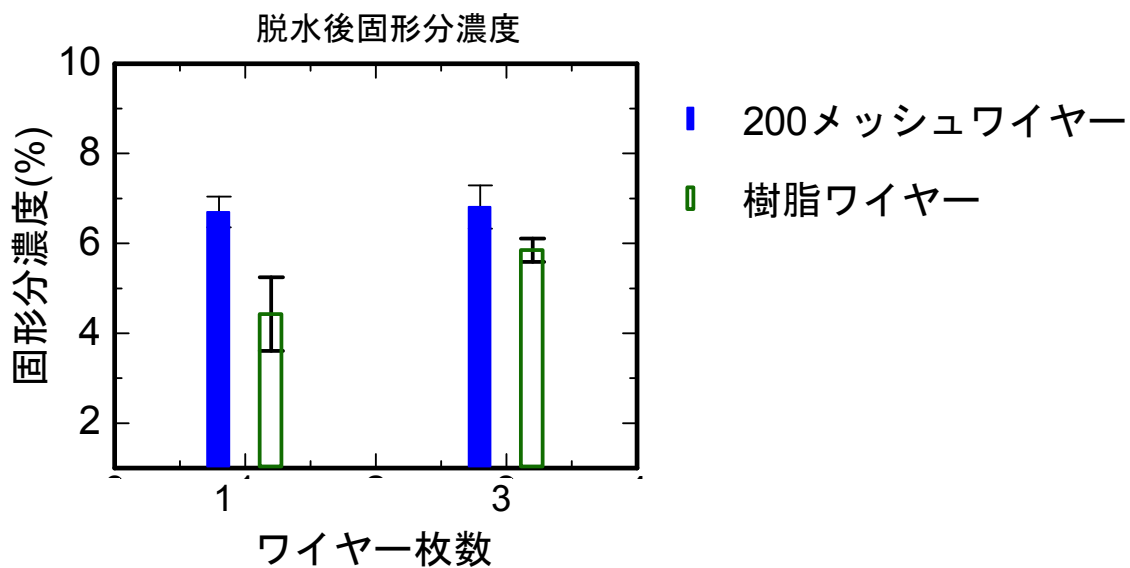


図 2-13 1.0%CNF+0.3%ドデカノール液を試料とした場合のワイヤー残さ中の CNF 固形分濃度

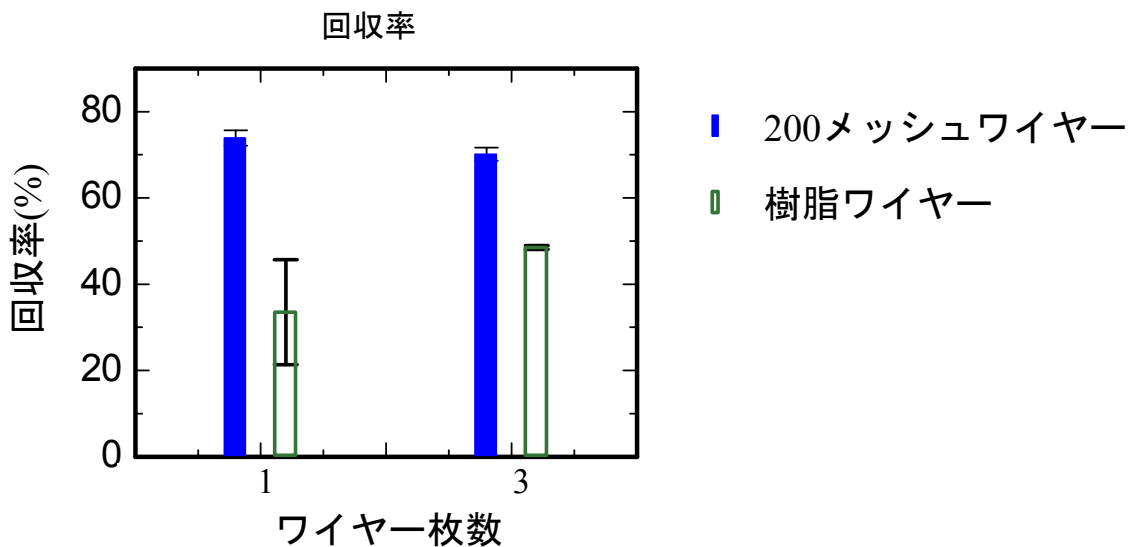


図 2-14 1.0%水分散液および 1.0%CNF+0.3%ドデカノール液を試料とした場合の CNF 回収率

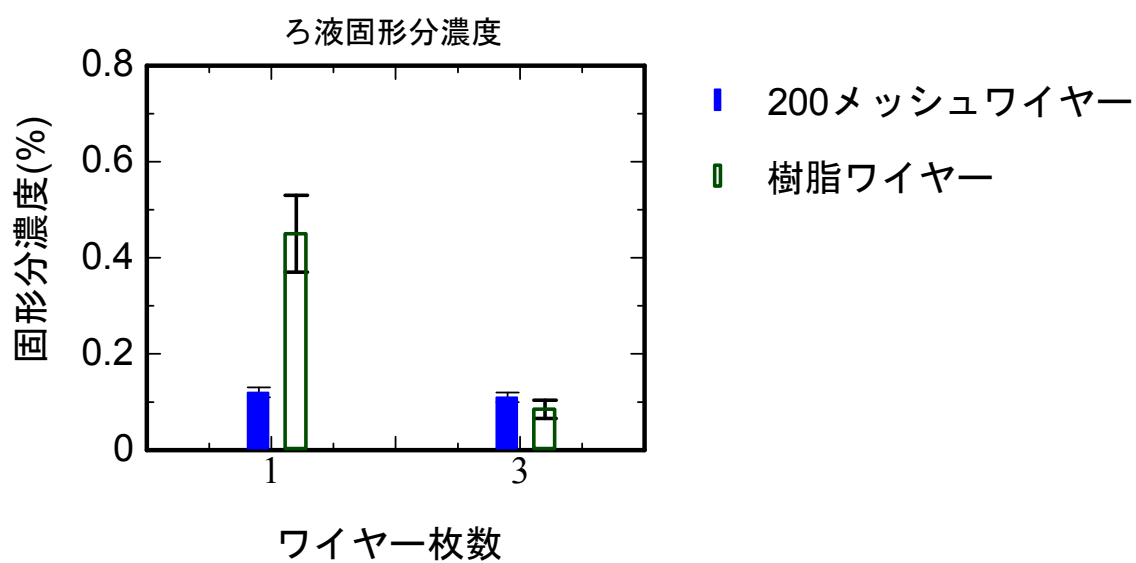


図 2-15 1.0%CNF+0.3%ドデカノール液を試料とした場合のワイヤーろ液中の CNF 固形分濃度

(3) 脱水および溶媒置換 CNF の樹脂混練

脱水および溶媒置換した CNF を PMMA と混練し透明性を確保した材料を作製し、CNF を混練した PMMA の強度や透明性を JIS K 7375 等に準じて評価するため、以下のとおり曇点抽出-多層ワイヤー法により脱水および溶媒置換させた CNF を PMMA と混練した材料を試作し、その試作品について透明性と強度を評価した。

① CNF の樹脂混練適性の評価

(ア) 脱水 CNF の疎水性溶媒への分散性の評価 (愛媛大学)

ドデカノールは直鎖アルキルモノアルコールであり、CNF と水素結合性を有する水酸基と疎水部である比較的長いアルキル鎖を有している。そのため、曇点抽出材料であるとともに疎水性溶媒としてみなすことが出来る。そこで、脱水 CNF の樹脂混練性を向上するための疎水性溶媒としてドデカノールを用いることとした。CNF のドデカノールに対する分散性については、(1) ③項とほぼ内容が重複しており、本項での説明は割愛する。

(イ) 樹脂混練後の CNF 分散性の評価 (愛媛県紙産業技術センター)

a. CNF 配合 PMMA 樹脂の試作条件検討

愛媛大学にて製造した各種の CNF を PMMA 樹脂に混練して、透明樹脂を作製することが可能かどうか試作を行った。なお、樹脂試作は、外注先の日泉化学株式会社が主体となって行った。

混練は、2本ロール法または2軸押出法(池貝鉄工機PCM30-17-1V)により行った。2本ロール法は簡便な方法であり試作条件を変更するのが容易だが、せん断力が弱いため樹脂と CNF を十分に分散させることはできないと思われる。2軸押出法は装置が大がかりなため試作条件を細かく変化させることは困難だが、せん断力が強く働き、分散性が向上すると思われる。2本ロール法は PMMA ペレットに CNF を直接投入して加圧することでシートを得た。2軸押出法は PMMA ペレットに CNF を投入して CNF 混練ペレットを作製し、これを熱プレスで押しつぶすことでシートを得た。

表 3-1 試作した CNF 混練 PMMA 樹脂シートの概要

プレスシートNo.	CNF No.	サンプル内容	終濃度[%]
151118-1	151112_①	CNFアルコール水溶液分散体(固形分1.68%)	0.08
151118-2	151112_①	CNFアルコール水溶液分散体(固形分1.68%)	0.21
151118-3	151112_①	CNFアルコール水溶液分散体(固形分1.68%)	0.42
151118-4	151112_①	CNFアルコール水溶液分散体(固形分1.68%)	0.84
151118-5	-	アクリル[]のみ *ペレット直接熱プレス	-
151119-1	151118_①	CNFワイヤー脱水体(固形分13.5%)	1.0
151119-2	151118_②	ドデカノール添加CNF固形物(CNF 6.5%、ドデカノール 3.2%)	1.0
151119-3	151118_③	CNFエタノール水溶液分散体(CNF2.3% *CNF水分散液:エタノール=20:80)	1.0
151119-4	-	アクリル[]のみ *2本ロール混練あり	-
151209-1	151207_②	CNF-ドデカノール ウェットプレス脱水試料(固形分濃度:10.7% *CNF・ドデカノール含量)	1.0
151222-1	151112_①	CNFアルコール水溶液分散体(固形分1.68%)	2.5
151222-2	151207_②	CNF-ドデカノール ウェットプレス脱水試料(固形分濃度:10.7% *CNF・ドデカノール含量)	0.5
151222-3	151211_③	CNF-ドデカノール ウェットプレス脱水試料 凍結乾燥体(水分:0% 固形分濃度:未確認) *C3投入	0.5
151222-4	151211_③	CNF-ドデカノール ウェットプレス脱水試料 凍結乾燥体(水分:0% 固形分濃度:未確認) *C1投入	0.5
151222-5	151211_④	CNF-ドデカノール 加温ウェットプレス脱水試料 凍結乾燥体(水分:0% 固形分濃度:未確認)	1.0
151222-6	-	アクリル[]のみ *ペレット直接熱プレス	-
160128-1	160119_①	CNF-ドデカノール配合少 ウェットプレス脱水試料 (固形分濃度:11.5% *CNF・ドデカノール含量)	1.0
160128-2	160119_②	CNF-ドデカノール配合少 試料 (固形分濃度 CNF:1.68% ドデカノール:0.50%)	1.0
160128-3	160119_③	CNF ウェットプレス脱水試料(CNF固形分濃度:11.3%)	1.0
160128-5	151112_①	CNFアルコール水溶液分散体(固形分1.68%)	1.0
160128-6	-	アクリル[]のみ *2軸押出機混練による熱履歴あり	-

試作した試料の一覧を表 3-1 に示す。また、2 本ロール機を図 3-1 に、2 軸押出機による押出成形の過程を図 3-2 に、完成したアクリル板の写真（2 軸押出機による試作分のみ）を図 3-3 に示す。出来上がったアクリル板は褐変しており、目視でも CNF 凝集体が見られた。今後は、褐変を防ぐため加工温度を下げたり窒素雰囲気下での加工を行ったりする必要がある。また、凝集を防ぐために、分散剤添加や強力なせん断力の付与を検討する必要がある。

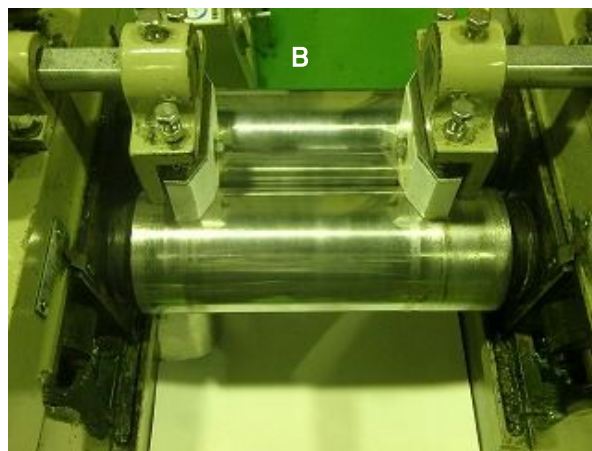


図 3-1 2 本ロール機写真
A:装置全景 B:ロール(拡大) C:樹脂混練

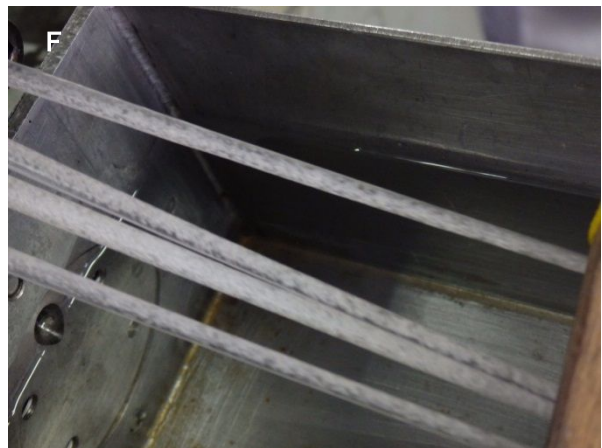
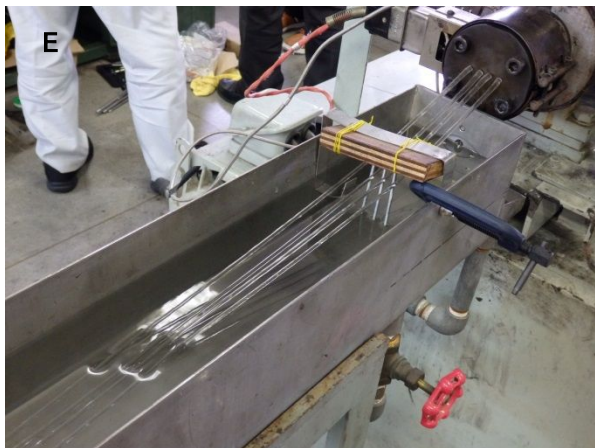


図 3-2 2 軸押出機による CNF 混練 PMMA 樹脂の試作状況
A: PMMA ペレット投入口 B: 投入口内部 C: CNF 投入 (ペリスタ
ポンプ)
D: CNF 投入 (手投入) E: 混練済樹脂 F: 混練済樹脂 (拡大)

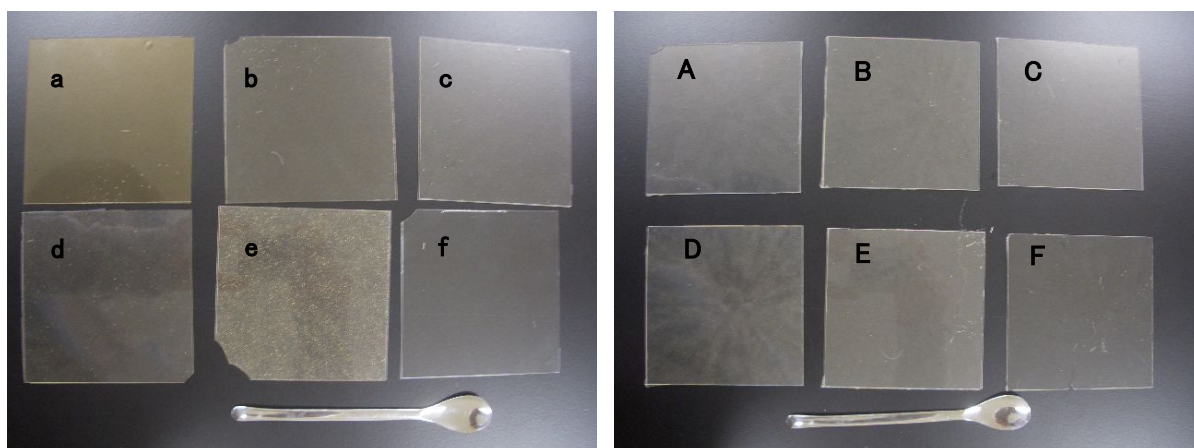


図 3-3 2 軸押出法により試作した CNF 混練 PMMA 樹脂シート

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| a: プレスシート No.151222-1 | b: プレスシート No.151222-2 |
| c: プレスシート No.151222-3 | |
| d: プレスシート No.151222-4 | e: プレスシート No.151222-5 |
| f: プレスシート No.151222-6 | |
| A: プレスシート No.160128-1 | B: プレスシート No.160128-2 |
| C: プレスシート No.160128-3 | |
| D: プレスシート No.160128-4 | E: プレスシート No.160128-5 |
| F: プレスシート No.160128-6 | |

また、キャスト法（メタクリル酸メチルモノマー [MMA] に CNF を分散させた後、モノマーを重合させて固化させる方法）による CNF 配合アクリル樹脂の試作も行った（図 3-4）。

メタクリル酸メチルモノマーに重合開始剤を投入して予備重合をおこなって分子量を上げたアクリルシロップに愛大 CNF を 1% 濃度になる様に配合し、室温下で 4 時間攪拌をおこなった後、減圧下で溶解した空気を脱気して、2 枚のガラスで形成したセル内に CNF/アクリルシロップを充填し、加圧重合処理によるポリマー化(キャスト重合)をおこなった。

キャスト重合処理終了後、ガラスセルを開栓し、CNF 配合アクリルキャストシートを得た。なお、キャスト加工前に、愛大 CNF の MMA への分散性検証を行った。

151112_①CNF アルコール水溶液は MMA 投入後攪拌するが CNF が凝集沈殿する為、キャスト不適と判断した。

151112_②CNF 凍結乾燥試料は塊状になっていた為、MMA 投入前に乳鉢で粉末状に磨り潰し投入した。攪拌後 CNF が沈降した為、圧力と熱による MMA 浸漬透明化を期待してセルキャストしたが、微分散せず CNF 塊が視認された。

150118_②ドデカノール添加 CNF 固形物は MMA 投入後攪拌したが

CNF が凝集沈殿した。

151207_①CNF-ドデカノール アセトン溶液分散体は MMA 投入後の攪拌直後は分散している様に見えたが時間経過と共に沈殿凝集が発生した。

CNF は全て MMA への分散性検証を行ったが、分散による透明化は出来なかった。

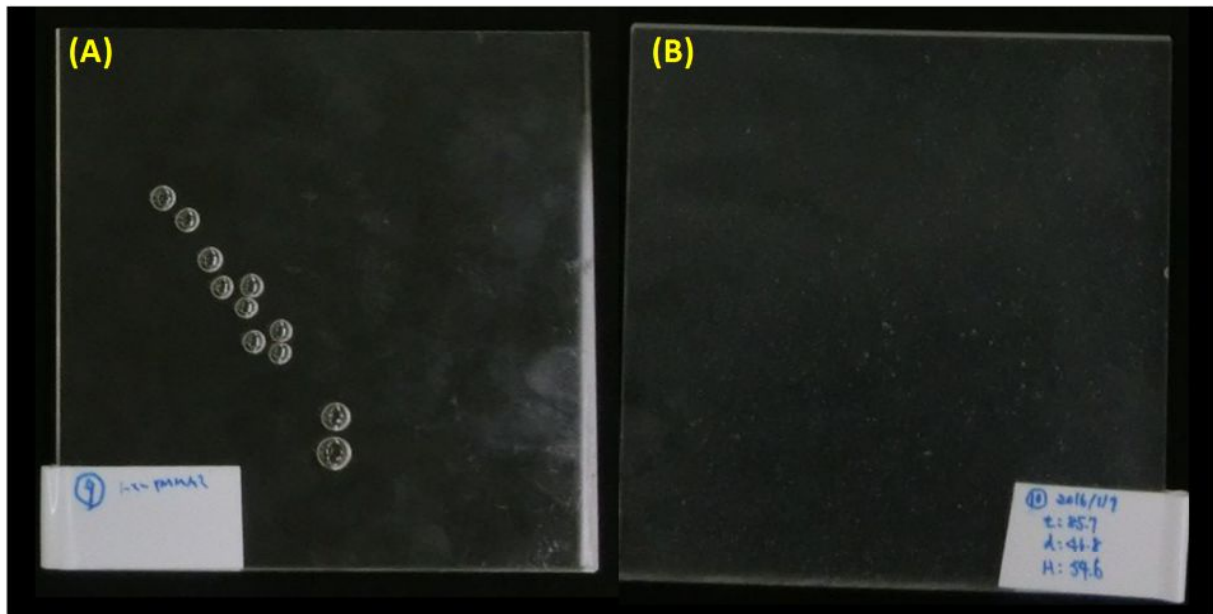


図 3-4 キャスト法により試作した CNF 混練 PMMA 樹脂シート

(A) キャスト法で作製した PMMA 板

(B) キャスト法で作製した CNF 配合 PMMA 板

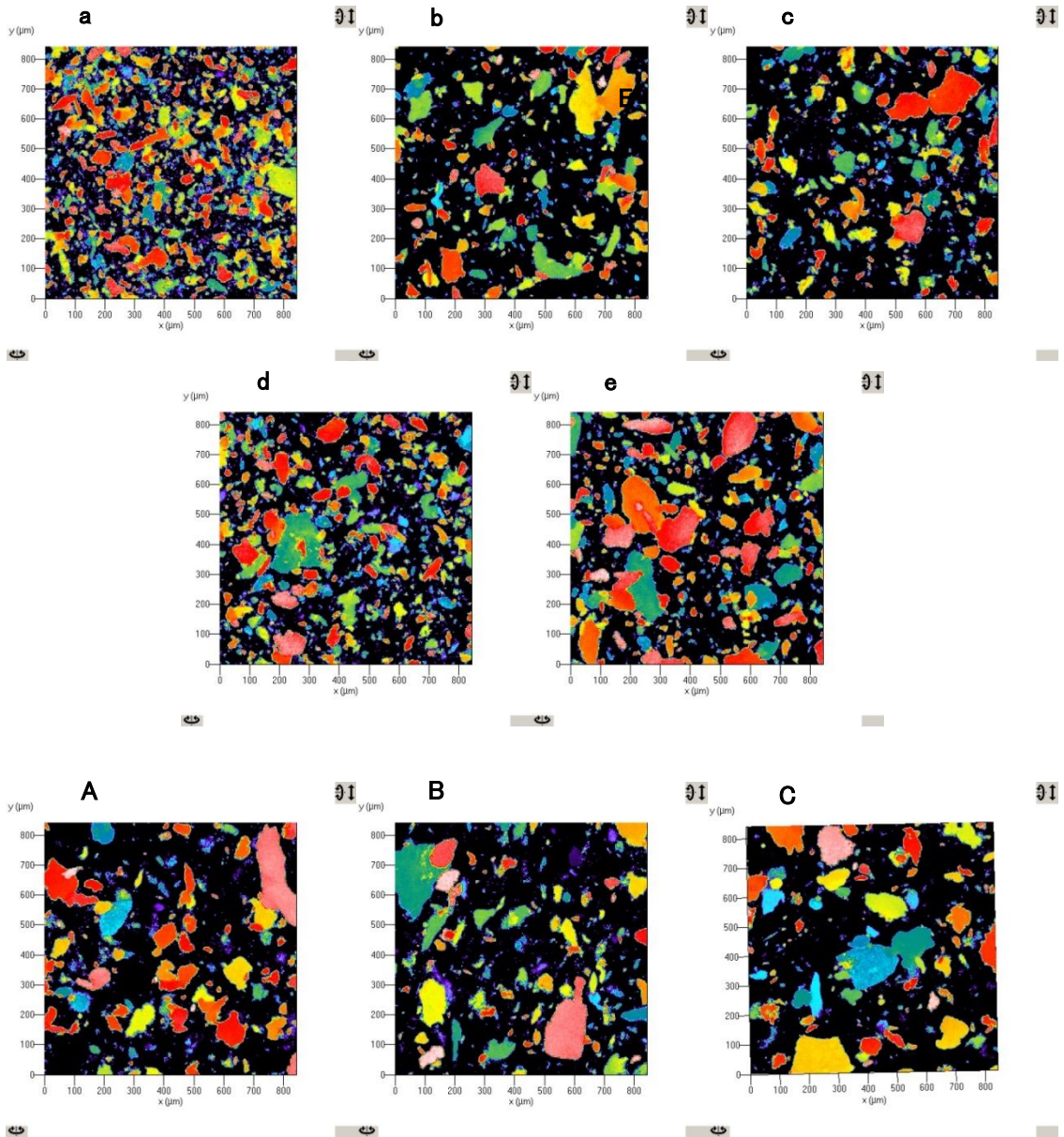
板のサイズは図 5 の CNF 混練 PMMA 樹脂シートと同等

b. 共焦点レーザー顕微鏡を用いた CNF 分散性評価

CNF 混練樹脂の透明性や強度の確保のためには、CNF がいかに分散しているかが最重要である。そこで、共焦点レーザー顕微鏡（カール・ツァイス(株)LSM PASCAL5 MAT）を用いて、2軸押出法を用いて試作した CNF 混練シートの CNF 分散性評価を行った。共焦点レーザー顕微鏡（以下 CLSM）は表面だけでなく深さ方向の分析も可能である。本来 CNF は自家蛍光を有していないが、混練樹脂中の CNF はおそらく熱変性のため 405nm 励起光で自家蛍光を持つようになっていたため、420nm ロングパスフィルターを用いた蛍光観察を行った。結果を図 3-5 に示す。

CLSM により CNF の分散状態が確認できることが確認された。CNF の種類により異なるものの、いずれの試料も CNF の凝集が見られ、大

きい物では大きさ $200\mu\text{m}$ 程度の凝集体を形成していた。現段階では凝集が著しいため、凝集抑制法を検討する必要がある。樹脂混練時のせん断力を強力なものにしたり、CNF 間の水素結合を阻害する薬剤を添加したり、PMMA と親和性の高い溶媒系に CNF を分散させてから投入したりするなどの手法が考えられ、現在検討中である。



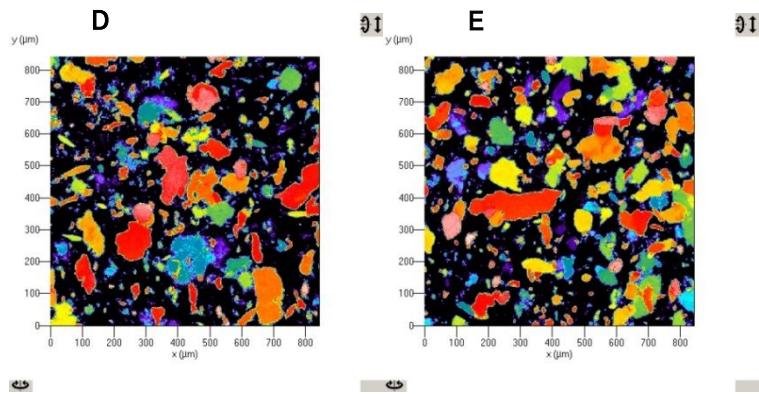


図 3-5 CNF 混練 PMMA シートの共焦点レーザー顕微鏡像

405nm 励起光・420nm ロングパスフィルターによる蛍光観察。色は CNF の高さ方向分布を示しており、赤は樹脂シート表面側に、青は樹脂シート底面側に CNF が存在していることを示す。

c. CNF 混練 PMMA 樹脂に残存するドデカノールの分析法検討

PMMA 中ドデカノール残存量と透明性など各種物性の相関を評価する必要があるため、樹脂中にドデカノールがどの程度残存しているか分析を行った。前述した DSC 法を試みたが、試料全体に占めるドデカノールの量が減少しているため、検出できなかった。そこで、熱脱着 GC/MS による分析を試みた。分析には、GC/MS として JEOL automass sun(日本電子(株))を、熱脱着装置として py-2020iD (フロンティア・ラボ(株))を、それぞれ用いた。結果を図 3-6 に示す。

熱脱着 GC/MS により、PMMA 樹脂に残存する微量のドデカノールを高感度に分析できることが確認された。今回は実施していないが、検量線を作成することにより定量も可能である。なお、GC/MS による分析の結果、ドデカノールだけでなくドデカノールも検出された。試薬に含まれる不純物なのか、樹脂混練時の熱による変性なのか検討する必要がある。

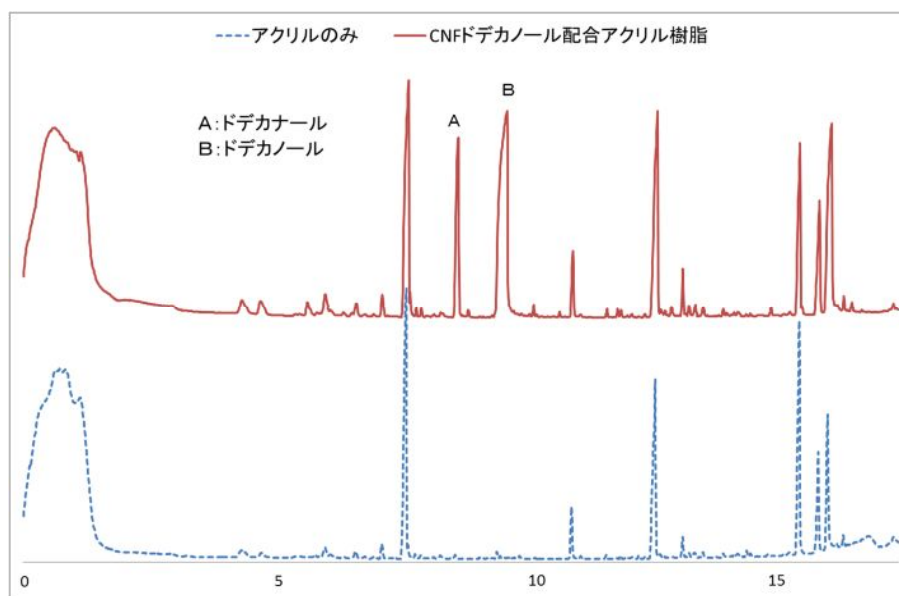


図 3-6 ドデカノール含有 PMMA 樹脂および PMMA 樹脂の熱脱着クロマトグラム

試料量 : 約 10mg

熱脱着条件 : 300°C 1 分

GC 条件 : 注入口温度 300°C、スプリット比 10:1、カラム HP-5ms 30m
×0.32mmi.d.、50°C (10°C /min)-300°C

MS 条件 : m/z=33-400、600V、300μA70eV

② 混練条件の検討 (愛媛大学)

脱水、ドデカノール配合、水素結合阻害剤 (アルコールなど) 配合 CNF の PMMA 混練条件について、2 本ロール法および 2 軸押出法を実施し比較検討したが、(3)①(イ)および後述の(3) ③(ア)(イ)の結果報告と内容が重複している為、本項での説明は割愛する。次年度は今年度の結果を踏まえ、至適条件をさらに詰める予定である。

③ CNF 混練樹脂の透明性試験と強度評価

(ア) CNF 混練樹脂の透明性試験 (愛媛大学)

試作した CNF 混練樹脂の透明性評価は、全光線透過率やヘイズを測定することで行った。なお、脱水 CNF の樹脂への分散性については、再委託した。

表 3-1 に示した CNF 混練樹脂について、ヘイズ・反射・透過率計 (HR-100、村上色彩技術研究所) を用いて、透明性試験を行った。測定には、D65 光 (太陽光と同様のスペクトル光) を用いて、全光線透過率 (JIS K 7361) およびヘイズ (JIS K 7136) を測定した。各試料片

について 10 か所測定し、その平均値を算出した。

樹脂への分散性については、各種 CNF 複合 PMMA 試料を、顕微ラマン分光光度計 (inVia Reflex/StreamLine、レニショー社) を用いて解析した。

各種 CNF 混練アクリル樹脂の全光線透過率およびヘイズを表 3-2 に示す。単純に CNF の終濃度を高めていくと、全光線透過率は減少し、ヘイズは増加した。CNF の終濃度 0.2% までは全光線透過率 90% 以上であったが、0.4% 以上の CNF 濃度では、83% 程度まで減少した。そこで、CNF に対してエタノール、ドデカノールを添加したものを試したところ、それぞれの全光線透過率は 84.1%、86.6% となり、増加した。ヘイズも少し減少しており、ドデカノール添加の方が僅かに低い値となった。ドデカノールの添加によって、CNF がアクリル樹脂中に分散しやすくなったと示唆された。CNF 混練樹脂において最も結果の良かったのは、CNF にドデカノールを添加後、圧搾し、凍結乾燥したものを終濃度約 0.5% (他は約 1%) で添加した試料であった。本結果から、CNF 混練樹脂の透明性に関して、CNF に対するドデカノール添加の有効性が示された。しかしながら、CNF 終濃度を 0.5% 以上添加し、全光線透過率 90% 以上を達成するには、更なる検討が必要である。具体的には、LBKP 由来 CNF の幅をさらに細くする処理によって、出来るだけ光散乱を抑制する方策や、CNF を樹脂中に均一分散させる方策について、検討を進める予定である。

PMMA 樹脂中への CNF 分散性を評価する為、第一段階として、PMMA のみ、CNF のみ、ドデカノールのみでそれぞれ顕微ラマン分光光度計により、それぞれのスペクトルを測定した結果、785nm レーザによりラマンスペクトルが得られた。(図 3-7)。測定結果から、概ね 1800 cm^{-1} ~ 700 cm^{-1} の領域に注目することで、各試料の特徴的なピークを確認することができるものと考えられる(図 3-8)。第二段階として、各試料の断面を、顕微ラマン分光光度計により面分析を行い、得られた結果からイメージング像を作成した結果を図 3-9~11 に示す。なお、785nm のレーザー波長を用いて、概ね $200\text{ }\mu\text{m}$ × $200\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の約 10000 点を測定した。アクリルの断面では、アクリルの参照スペクトルと一致するスペクトルおよび、蛍光の影響と思われるベースラインの上昇の見られる箇所が存在した(図 3-9)。PMMA 混練品 151119-4 (アクリルのみ) の断面では、アクリルの参照スペクトルと一致するスペクトルおよび、蛍光の影響と思われるベースラインの上昇の見られる箇所が存在した(図 3-10)。PMMA 樹脂だけでも蛍光が確認された。一方、CNF が混在している CNF 水分脱水 151119-1 (CNF ワイヤ脱

水体(固形分 13.5%))でも、アクリルの参照スペクトルと一致するスペクトルおよび、蛍光と影響と思われるベースラインの上昇の見られる箇所が存在した(図 3-11)。

一部試料では、CNFに由来すると考えられるピークが見られたが、明確に捉える事は出来なかった。今回の測定結果から、CNFは測定条件(面分析での分解能:約 $2\mu\text{m}$)程度かそれ以下の大きさで分散していることが考えられ、分解能や測定範囲など、さらなる検討が必要である。

表 3-2 CNF 混練アクリル樹脂の透明性評価

試料名	全光線透過率 (%)	ヘイズ
151118-2	90.1	12.6
151118-3	83.3	32.6
151118-4	83.4	49.1
151118-5	92.2	4.3
151119-1	86.1	33.4
151119-2	86.6	42.1
151119-3	84.1	44.5
151119-4	91.2	7.3
151222-1	77.5	49.9
151222-2	87.8	17.6
151222-3	89.3	18.7
151222-4	88	26.5
151222-5	84.4	26.3
151222-6	92.4	1.4
PMMA_con (モノマー重合)	92.3	2.7
PMMA_NC(モノマー重合)	85.2	54.6

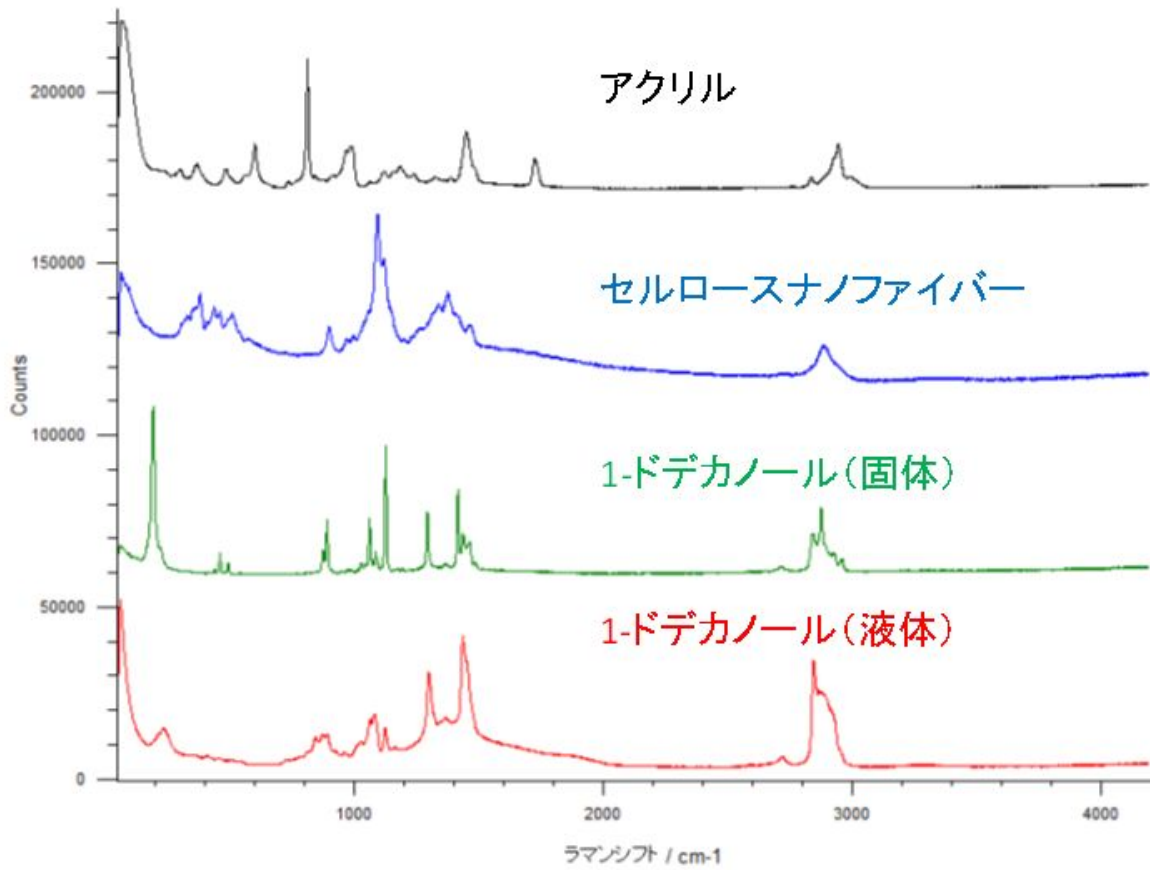


図 3-7 各試料のラマンスペクトル (785 nm レーザ) 4200 cm⁻¹~50 cm⁻¹

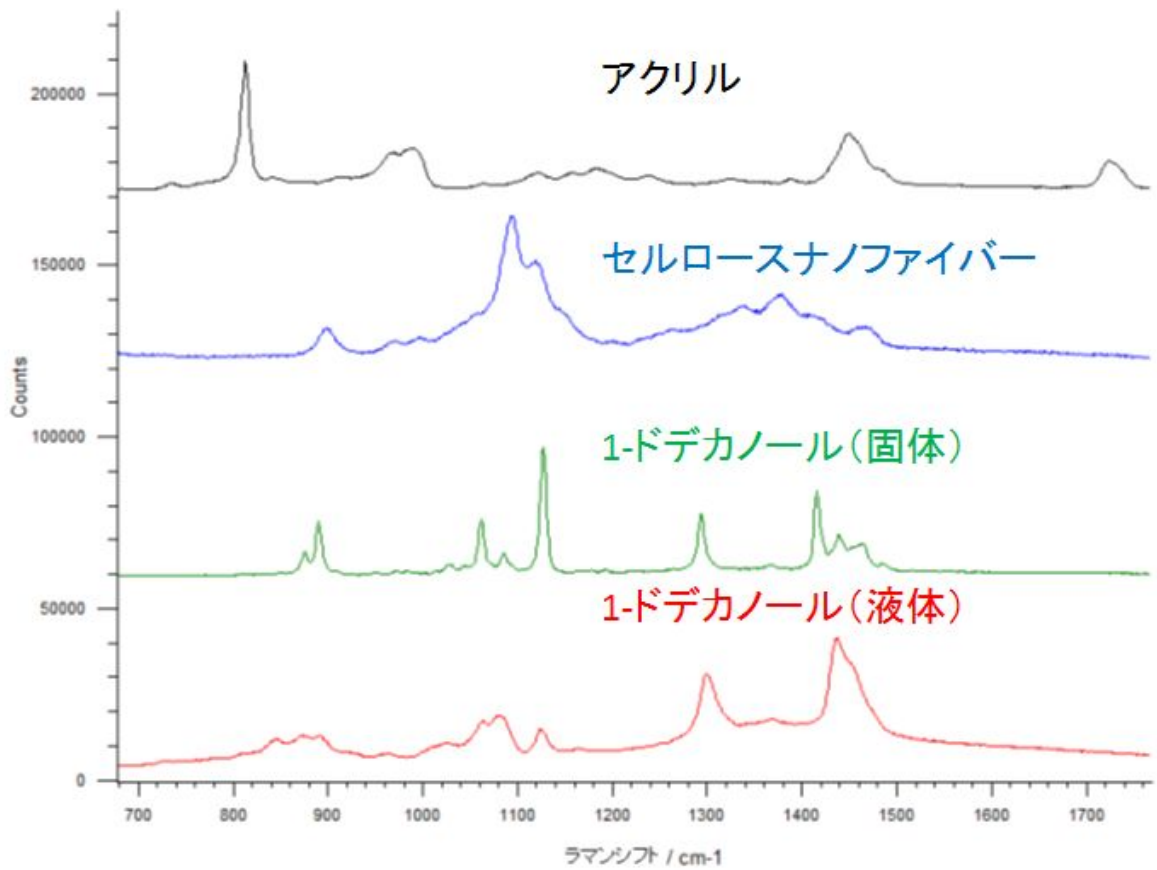


図 3-8 各試料のラマンスペクトル (785 nm レーザ) $1768 \text{ cm}^{-1} \sim 677 \text{ cm}^{-1}$

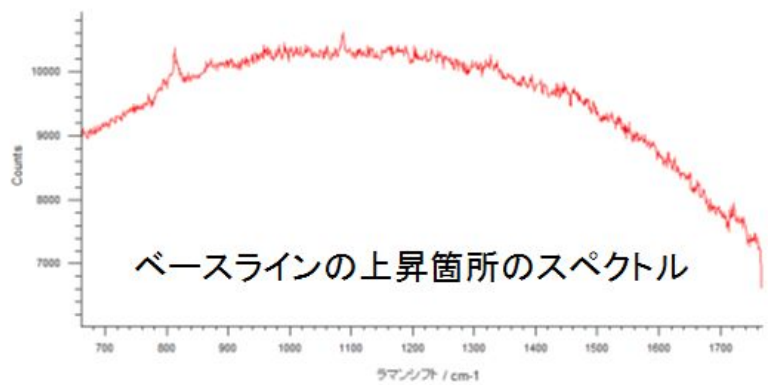
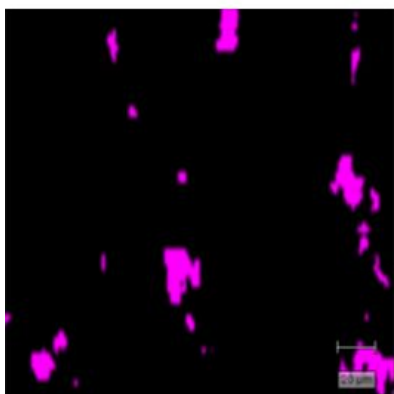
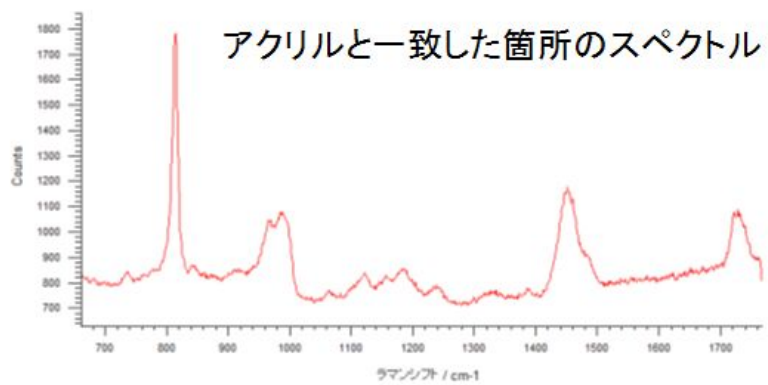
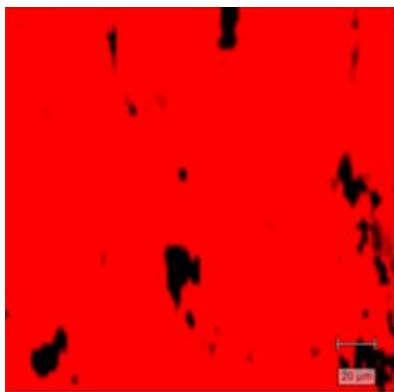


図 3-9 アクリル ラマンイメージング像

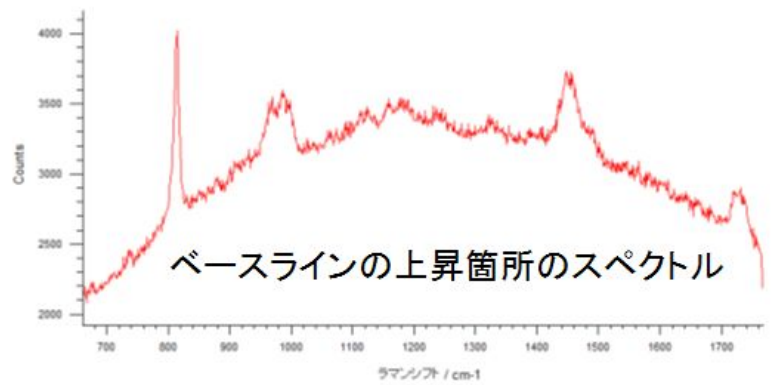
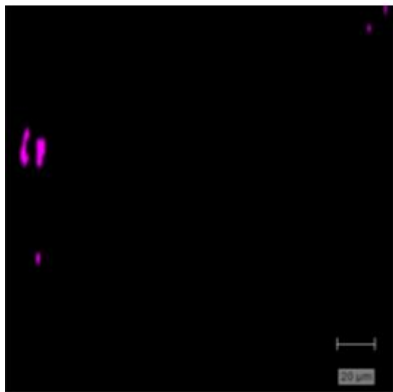
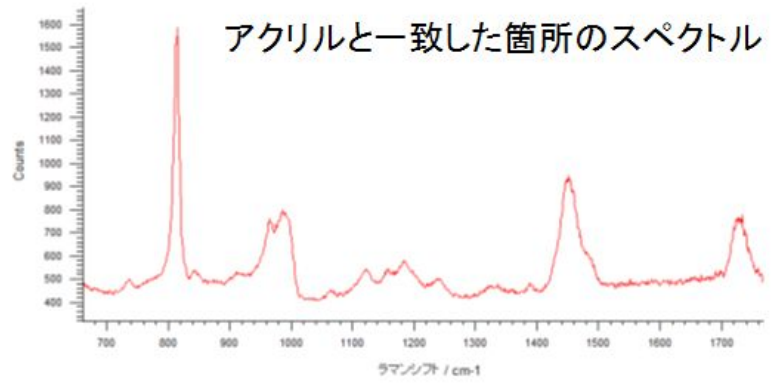


図 3-10 PMMA 混練品 20151119 ラマンイメージング像

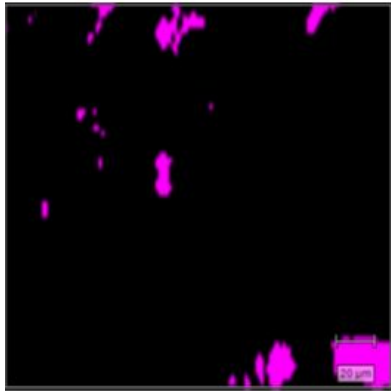
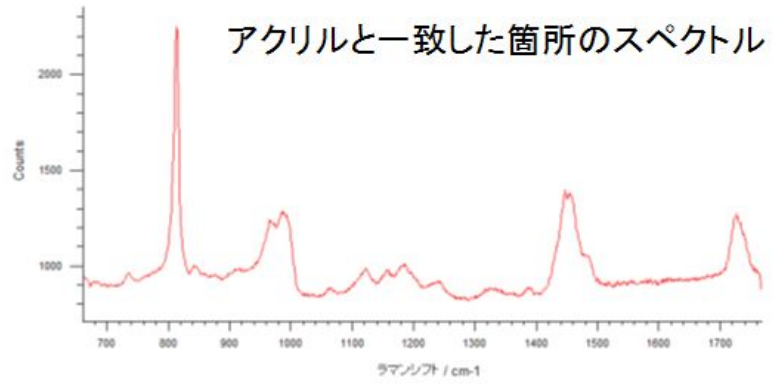
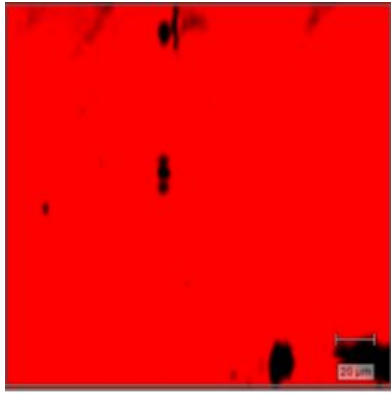


図 3-11 CNF 水分脱水 (13.5% 20151114) 1% w/w 20151119
ラマンイメージング像

(イ) CNF 混練樹脂の強度評価（愛媛県紙産業技術センター）

(3) ① (イ) a. 2 軸押出法で試作した樹脂シートについて、日泉化学(株)で実施した、曲げ試験および全光線透過率測定の結果を表 3-3, 4 に示す。

なお、各試験条件は以下の通りである。

- ・ 曲げ試験(JIS K6911 準拠)
試験片サイズ：160×22×3.8 mmt (N=3)
試験速度：1.9mm/min、支点間距離：61mm
試験装置：オートグラフ AG-10kNXplus ((株)島津製作所)

- ・ 全光線透過率測定(JIS K7136 準拠)
試験片厚み：表 3-4 に記載
測定装置：No.619 Digital Haze Meter ((株)安田精機製作所)

表 3-3 2 軸押出法により試作した樹脂シートの物性測定結果

プレスシートNo.	終濃度 [%]	曲げ強度 [N/mm ²]	全光線透過率[%]	
			測定値	厚み[mm]
151222-1	2.5	76.8	80.6	0.534
151222-2	0.5	74.9	87.7	0.581
151222-3	0.5	72.9	89.8	0.550
151222-4	0.5	80.7	88.3	0.568
151222-5	1.0	72.0	83.8	0.579
151222-6 (アクリルのみ:直接熱プレス)	-	82.2	92.4	0.545
160128-1	1.0	83.5	83.0	1.188
160128-2	1.0	79.0	84.9	1.121
160128-3	1.0	78.8	86.9	1.055
160128-4	1.0	72.1	87.5	1.206
160128-5	1.0	80.5	85.1	1.083
160128-6 (アクリルのみ:混練による熱履歴あり)	-	72.4	90.6	0.970

*曲げ強度、全光線透過率の測定値および厚みはN=3の平均値を示す。

表 3-4 2 本ロール法により試作した樹脂シートの物性測定結果

プレスシートNo.	終濃度 [%]	全光線透過率[%]	
		測定値	厚み[mm]
151118-1	0.08	88.5	0.501
151118-2	0.21	90.0	0.675
151118-3	0.42	82.0	0.716
151118-4	0.84	82.9	0.787
151118-5 (アクリルのみ:直接熱プレス)	-	92.3	0.831
151119-1	1.0	85.0	0.677
151119-2	1.0	86.2	0.686
151119-3	1.0	84.0	0.637
151119-4 (アクリルのみ:混練による熱履歴あり)	-	92.7	0.627
151209-1	1.0	89.4	0.505

*全光線透過率および厚みはN=3の平均値を示す。

混練を加えていないアクリル(プレスシート No.151222-6)と比較すると、2 軸押出法での混練の熱履歴により、強度が若干低下していた。ただし、CNF の種類、濃度の影響にあまり差はないようである。

また、全光線透過率は、試験片の厚みが異なるため、それぞれの値を単純に比較することはできないが、視認される CNF の凝集塊や褐変の影響により、CNF と混練したアクリル樹脂は、CNF 無添加のアクリルよりも若干低下している。2 本ロール法により試作したシートに関しても、CNF 添加による透過率の若干の低下が見られたが、試作法による差異はないようである。

一方、160128-6 と 160128-1 を比較すると、曲げ強度が約 15%増加しており、CNF にドデカノールを添加し、脱水した試料を添加することによって、PMMA の強度が増加したと考えられる。

今回、熱プレスにより試験片を作製したが、ペレットを単に加熱加圧したものであるため、試験片の CNF 濃度に大きくバラつきがあると思われる。今後は、加工方法とともに、成形方法に関しても検討が必要である。

（４）製造工程の低炭素化対策の立案（愛媛大学）

従来材料に対する CO₂ 削減効果を評価するため、現状製法によって作製された製品と同等以上の性能を確保しつつ、製造時の CO₂ 排出量の総量（CNF 複合樹脂製造時や製品の成形加工時、また素材使用量などを考慮する。）が従来材料より少ない CNF 複合樹脂製品の実現製造の工程の低炭素対策を立案する。

本年度は、従来材料と本業務での製造工程における CO₂ 排出量の総量を推計し、本業務の製造工程による CO₂ 削減効果の評価と低炭素対策の立案に向けた課題を整理し、図 4-1 の概念図にあるようにライフサイクルアセスメント（LCA）の概念で評価した。

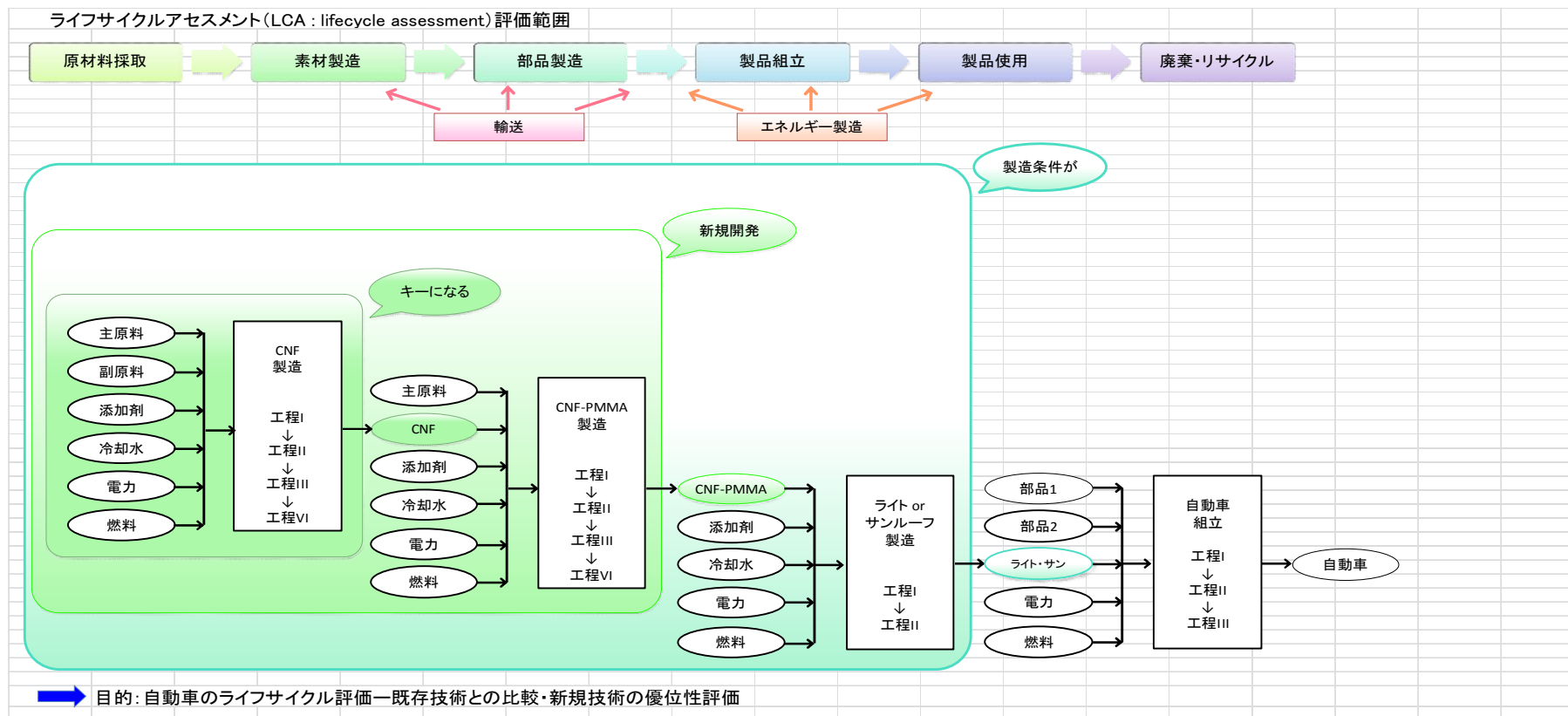


図 4-1 ライフサイクルアセスメント概念図

従来よりも消費エネルギーの少ない手法で製造された CNF 添加 PMMA を、自動車部品（ライト、サンルーフ）に適用する際の CO₂ 排出量削減効果を評価する。

評価項目

- A. 従来技術による CNF-PMMA 製造に係る CO₂ 排出量
- B. 新規技術による CNF-PMMA 製造に係る CO₂ 排出量
- C. 従来技術と新規技術により製造される CNF-PMMA 自動車部品の既存製品との比較評価

評価範囲と評価条件

- A. 従来技術による CNF-PMMA 製造に係る CO₂ 排出量

評価範囲（システム境界）を図 4-2 に示す。

木材原料となるパルプを解繊して CNF 水分散液を調整し、プラスチック原料となる PMMA を混練して CNF-PMMA ペレットを製造する工程を評価範囲とする。

パルプと PMMA、および水以外に投入されるものはない。また、同工程から副製品の製造はない。収率は 100%未満であるため、ロス分は産業廃棄物処理として評価する。

- B. 新規技術による CNF-PMMA 製造に係る CO₂ 排出量

評価範囲（システム境界）を図 4-3 に示す。

木材原料となるパルプを解繊して CNF 水分散液を調整した後、非加熱の脱水処理を行った上で、プラスチック原料となる PMMA と混練して CNF-PMMA ペレットを製造する工程を評価範囲とする。

脱水工程では高級アルコールを使用するが、これはバイオマス由来のものであるため、廃棄処理の際に自身から発生する CO₂ はカウントしない。

パルプと PMMA、および水以外に投入されるものは、脱水工程の高級アルコール（ドデカノール）のみである。同工程から副製品の製造はない。収率は 100%未満であるため、ロス分は産業廃棄物処理として評価する。

C. 従来技術と新規技術により製造される CNF-PMMA 自動車部品の既存製品との比較評価

CNF-PMMA により製造される自動車部品（ライト、サンルーフ）の製造方法、および自動車の組立工程については、既存の製品（ポリカーボネート製品）と同様であると仮定し、現時点での比較評価は CNF-PMMA 1kg の製造プロセスについて行うこととする。

両者間の対象工程を比較すると、従来法は、CNF 製造工程と混練工程であり、新規法はこれに脱水工程が加わる。

比較条件として、以下の 3 点を設定した。

- ・ CNF のプラスチックに対する含有量が 1% のものと、10% のもの
- ・ 脱水工程に高級アルコールが投入される場合と、投入されない場合
- ・ 水分の多い CNF 水分散液を用いた場合の 2 軸混練押出成形機の生産能力が、脱水後の CNF 水分散液を用いた場合の 1/2 とする場合と、1/10 とする場合

データ収集

以下のプロセスについて、データ収集を行った。

A. 従来技術による CNF-PMMA 製造に係る CO₂ 排出量

- ・ CNF 水分散液製造工程の原材料使用量およびロス発生量、エネルギー消費量
- ・ CNF-PMMA 製造工程の原材料使用量およびロス発生量、エネルギー消費量
1~10kg/hr 程度の生産能力を持った設備を使用して、実際に生産を行い、データを実測した。電力消費量については、定格電力に使用時間を乗じて算出した。

B. 新規技術による CNF-PMMA 製造に係る CO₂ 排出量

- ・ CNF 水分散液の脱水工程の原材料使用量およびロス発生量、エネルギー使用量
- ・ CNF-PMMA 製造工程の原材料使用量およびロス発生量、エネルギー消費量
0.5 g/min 程度の生産能力を持った設備を使用して、実際に生産を行い、データを実測した。電力消費量については、定格電力に処理時間を乗じて算出した。

C. 従来技術と新規技術により製造される CNF-PMMA 自動車部品の既存製品との比較評価

- ・ CNF 水分散液を用いた場合と、脱水後の CNF 水分散液を用いた場合の、それぞれの 2 軸混練押出成形機の生産能力の差

CNF 水分散液を用いた場合の 2 軸混練押出成形機の実生産能力は、脱水後の CNF 水分散液を用いた場合の 1/2、または 1/10 と設定した。

原単位

各工程に投入される原材料の負荷については、その上流側を含めた単位あたりのライフサイクル GHG 排出量（原単位）を、LCA ソフト「MiLCA」を用いて、データベース「IDEA」から求めて使用した。

プラスチック類の焼却処理の際に当該プラスチックの燃焼により発生する CO₂ 量は、処理するプラスチック中の炭素含有率が平均的に 80%と仮定して算出した。

結果

A. 従来技術による CNF-PMMA 製造に係る CO₂ 排出量

従来技術による CNF-PMMA 1kg のインベントリ分析結果を表 4-1~4 に示す。各表は以下の分析条件の結果を示したものである。

表 4-1 : CNF 含有量 1%、混練機生産能力 1 kg/hr

表 4-2 : CNF 含有量 1%、混練機生産能力 5 kg/hr

表 4-3 : CNF 含有量 10%、混練機生産能力 1 kg/hr

表 4-4 : CNF 含有量 10%、混練機生産能力 5 kg/hr

いずれの条件においても、CNF 水分散液の製造工程については全く同じであるため、CNF 水分散液 1 kg あたりの GHG 排出量は同じ値となる。混練工程では、生産能力が低いほど生産電力に係る負荷が大きくなった。CNF1%の CNF-PMMA 製品 1 kg あたりの負荷は、10.5 kg-CO₂e/kg と 5.6 kg-CO₂e/kg であり、生産能力の差が結果に大きく影響することがわかった。

CNF が 10%の製品では、原料となる CNF 水分散液の濃度が薄いため多量が必要となり、この部分の負荷が大きく影響する結果となった。CNF10%の CNF-PMMA 製品 1 kg あたりの負荷は、16.3 kg-CO₂e / kg と 11.8 kg-CO₂e / kg であり、CNF 含有量の差が結果に大きく影響することがわかった。

表 4-1 従来法による CNF-PMMA (CNF1%、1kg/h) 製造インベントリ

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2007) (kg-CO ₂ e/単位)		GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]					
水	1.23	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	0.882	パルプ	0.02
生産電力	2.75	kg	0.554	系統電力	1.52
廃水	0.25	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.01
廃棄木粉	0.005	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1kg 製造					1.57
[混練]					
CNF2%水	0.50	kg	1.57		0.78
水	0.50	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.00
PMMA	1.00	kg	3.507	メタクリル樹脂	3.51
生産電力	11.0	kg	0.554	系統電力	6.09
廃木粉・プラスチック	0.01	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.03
廃水	0.99	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.02
プラスチック炭素	0.01	kg	2.933	C含有率 80%として換算	0.03
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造					10.46

表 4-2 従来法による CNF-PMMA (CNF1%、5kg/h) 製造インベントリ

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2007) (kg-CO ₂ e/単位)		GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]					
水	1.23	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	0.882	パルプ	0.02
生産電力	2.75	kg	0.554	系統電力	1.52
廃水	0.25	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.01
廃棄木粉	0.005	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1kg 製造					1.57
[混練]					
CNF2%水	0.50	kg	1.57		0.78
水	0.50	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.00
PMMA	1.00	kg	3.507	メタクリル樹脂	3.51
生産電力	2.20	kg	0.554	系統電力	1.22
廃木粉・プラスチック	0.01	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.03
廃水	0.99	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.02
プラスチック炭素	0.01	kg	2.933	C含有率 80%として換算	0.03
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造					5.59

表 4-3 従来法による CNF-PMMA (CNF10%、1kg/h) 製造インベントリ

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2007) (kg-CO ₂ e/単位)		GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]					
水	1.23	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	0.882	パルプ	0.02
生産電力	2.75	kg	0.554	系統電力	1.52
廃水	0.25	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.01
廃棄木粉	0.005	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1kg 製造					1.57
[混練]					
CNF2%水	4.59	kg	1.57		7.19
水	4.59	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.01
PMMA	0.92	kg	3.507	メタクリル樹脂	3.22
生産電力	10.1	kg	0.554	系統電力	5.60
廃木粉・プラスチック	0.01	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.03
廃水	9.09	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.19
プラスチック炭素	0.01	kg	2.933	C含有率 80%として換算	0.03
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造					16.26

表 4-4 従来法による CNF-PMMA (CNF10%、5kg/h) 製造インベントリ

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2007) (kg-CO ₂ e/単位)		GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]					
水	1.23	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	0.882	パルプ	0.02
生産電力	2.75	kg	0.554	系統電力	1.52
廃水	0.25	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.01
廃棄木粉	0.005	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1kg 製造					1.57
[混練]					
CNF2%水	4.59	kg	1.57		7.19
水	4.59	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.01
PMMA	0.92	kg	3.507	メタクリル樹脂	3.22
生産電力	2.02	kg	0.554	系統電力	1.12
廃木粉・プラスチック	0.01	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.03
廃水	9.09	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.19
プラスチック炭素	0.01	kg	2.933	C含有率 80%として換算	0.03
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造					11.78

B. 新規技術による CNF-PMMA 製造に係る CO₂ 排出量

新規技術による CNF-PMMA 1kg のインベントリ分析結果を表 4-5~8 に示す。各表は以下の分析条件の結果を示したものである。

表 4-5 : CNF 含有量 1%、ドデカノールあり

表 4-6 : CNF 含有量 1%、ドデカノールなし

表 4-7 : CNF 含有量 10%、ドデカノールあり

表 4-8 : CNF 含有量 10%、ドデカノールなし

新規法に関しても、CNF 水分散液の製造工程は変わらないため、CNF 水分散液 1 kg あたりの GHG 排出量は同じ値となる。脱水工程では、ドデカノールの投入が大きな負荷を与えている。CNF が 1% の場合、ドデカノールありの CNF-PMMA 製品 1 kg あたりの負荷は、6.82 kg-CO₂e / kg であるが、ドデカノールなしでは 5.33 kg-CO₂e / kg と有意に減少する。

CNF が 10% になると、ドデカノールありの CNF-PMMA 製品 1 kg あたりの負荷が 28.2 kg-CO₂e / kg であるが、ドデカノールなしでは 14.5 kg-CO₂e / kg と、脱水工程の負荷が大きく影響してくる。ドデカノールがない場合でも、脱水工程に必要となった電力の負荷が無視できない結果となった。

表 4-5 新規法による CNF-PMMA (CNF1%、ドデカノールあり) 製造インベントリ

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2007) (kg-CO ₂ e/単位)		GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]					
水	1.23	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	0.882	パルプ	0.02
生産電力	2.75	kg	0.554	系統電力	1.52
廃水	0.25	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.01
廃棄木粉	0.005	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1 kg 製造					1.57
[CNF 脱水]					
CNF2%水	5.56	kg	1.57		8.70
水	5.56	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.01
ドデカノール	3.33	kg	4.461	高級アルコール(還元,蒸留)	14.87
生産電力	4.63	kg	0.554	系統電力	2.56
廃木粉	0.01	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.27
廃水・アルコール	13.43	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.03
アルコール炭素	3.33	kg	0	C 含有率 80%として換算	0.00
(合計) CNF10%水 1 kg 製造					26.45
[混練]					
CNF10%水	0.10	kg	26.45		2.65
PMMA	1.00	kg	3.507	メタクリル樹脂	3.51
生産電力	1.10	kg	0.554	系統電力	0.61
廃木粉・プラスチック	0.01	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.03
廃水	0.09	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.00
プラスチック炭素	0.01	kg	2.933	C 含有率 80%として換算	0.03
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造					6.82

表 4-6 新規法による CNF-PMMA (CNF1%、ドデカノールなし) 製造インベントリ

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2007) (kg-CO ₂ e/単位)		GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]					
水	1.23	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	0.882	パルプ	0.02
生産電力	2.75	kg	0.554	系統電力	1.52
廃水	0.25	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.01
廃棄木粉	0.005	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1 kg 製造					1.57
[CNF 脱水]					
CNF2%水	5.56	kg	1.57		8.70
水	5.56	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.01
ドデカノール	0	kg	4.461	高級アルコール(還元,蒸留)	0
生産電力	4.63	kg	0.554	系統電力	2.56
廃木粉	0.01	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.03
廃水・アルコール	10.1	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.21
アルコール炭素	0	kg	0	C 含有率 80%として換算	0.00
(合計) CNF10%水 1 kg 製造					11.51
[混練]					
CNF10%水	0.10	kg	11.51		1.15
PMMA	1.00	kg	3.507	メタクリル樹脂	3.51
生産電力	1.10	kg	0.554	系統電力	0.61
廃木粉・プラスチック	0.01	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.03
廃水	0.09	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.00
プラスチック炭素	0.01	kg	2.933	C 含有率 80%として換算	0.03
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造					5.33

表 4-7 新規法による CNF-PMMA (CNF10%、ドデカノールあり) 製造インベントリ

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2007) (kg-CO ₂ e/単位)		GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]					
水	1.23	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	0.882	パルプ	0.02
生産電力	2.75	kg	0.554	系統電力	1.52
廃水	0.25	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.01
廃棄木粉	0.005	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1 kg 製造					1.57
[CNF 脱水]					
CNF2%水	5.56	kg	1.57		8.70
水	5.56	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.01
ドデカノール	3.33	kg	4.461	高級アルコール(還元,蒸留)	14.87
生産電力	4.63	kg	0.554	系統電力	2.56
廃木粉	0.01	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.27
廃水・アルコール	13.43	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.03
アルコール炭素	3.33	kg	0	C 含有率 80%として換算	0.00
(合計) CNF10%水 1 kg 製造					26.45
[混練]					
CNF10%水	0.92	kg	26.45		24.3
PMMA	0.92	kg	3.507	メタクリル樹脂	3.22
生産電力	1.01	kg	0.554	系統電力	0.56
廃木粉・プラスチック	0.02	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.05
廃水	0.83	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.02
プラスチック炭素	0.01	kg	2.933	C 含有率 80%として換算	0.03
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造					28.16

表 4-8 新規法による CNF-PMMA (CNF10%、ドデカノールなし) 製造インベントリ

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2007) (kg-CO ₂ e/単位)		GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]					
水	1.23	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	0.882	パルプ	0.02
生産電力	2.75	kg	0.554	系統電力	1.52
廃水	0.25	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.01
廃棄木粉	0.005	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1 kg 製造					1.57
[CNF 脱水]					
CNF2%水	5.56	kg	1.57		8.70
水	5.56	kg	0.002	純水, イオン交換膜法	0.01
ドデカノール	0	kg	4.461	高級アルコール(還元,蒸留)	0
生産電力	4.63	kg	0.554	系統電力	2.56
廃木粉	0.01	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.21
廃水・アルコール	10.1	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.03
アルコール炭素	0	kg	0	C 含有率 80%として換算	0.00
(合計) CNF10%水 1 kg 製造					11.51
[混練]					
CNF10%水	0.92	kg	11.51		10.57
PMMA	0.92	kg	3.507	メタクリル樹脂	3.22
生産電力	1.01	kg	0.554	系統電力	0.56
廃木粉・プラスチック	0.02	kg	2.708	焼却処理(産廃)サービス	0.05
廃水	0.83	kg	0.02	工業排水処理サービス	0.02
プラスチック炭素	0.01	kg	2.933	C 含有率 80%として換算	0.03
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造					14.45

C. 従来技術と新規技術により製造される CNF-PMMA 自動車部品の既存製品との比較評価

図 4-4 に、従来法および新規法で製造した CNF-PMMA の GHG 排出量を示した。

今回の評価では、水分が多い場合に必要となる乾燥エネルギーが個別には加えられていないため、新規法のメリットがあまり見えない結果となっていると思われる。混練の際の消費電力が、脱水なしの CNF 水分散液の場合と、脱水した CNF 水分散液の場合の両方で同様にデータ収集できれば、より実態

に近い分析結果が得られることが期待される。

今回の評価では、脱水工程の有無による混練工程の負荷の違いを、2軸押出成形機の生産性能によって検討した。脱水工程がない従来法では、水分の非常に多い原料液となるため生産性が落ちるが、これを、新規法の1/2である場合（図中A）と、1/10である場合（図中B）とで比較した。CNF濃度が1%のとき、従来法の性能が1/2程度であれば、新規法のメリットはあまり見られないが、1/10の場合は、新規法では半分近くに減少することがわかった。CNF濃度が10%になると、脱水工程の影響が無視できなくなり、ドデカノールを加えない系でも新規法のメリットは薄い。

既存のライト、サンルーフに使われるポリカーボネートのGHG排出量は、IDEAのデータベースによると、以下の数値となっている。

ポリカーボネート（ホスゲン法） 7.85 kg-CO₂e / kg

ポリカーボネート（非ホスゲン法） 10.9 kg-CO₂e / kg

新規法によるCNF-PMMAがポリカーボネートを代替する場合、CNF濃度が1%であれば問題ないが、10%になると、製造エネルギーが増加することになるため、今後さらに検討が必要である。

以下に、今後の検討に向けて、ポイントとなる点をあげる。

- (1) 今回、各設備の消費電力の算出には定格電力が使用されたため、実際よりも大きな数値となっている可能性が高い。より実態に近い評価を行うには、設備稼動時の消費電力を実測することが望ましい。
- (2) 乾燥エネルギーが異なる場合の乾燥工程の評価をより確実に行うためにも、2軸混練押出成形機の消費電力の実測が有効と思われる。
- (3) 今回の評価では、CNF-PMMAの製造段階のみを評価した。自動車部材として活用する場合、軽量化により使用段階（自動車走行段階）の負荷を削減できることが期待されるため、部材としての重量変化等のデータ収集を期待したい。
- (4) 今回開発された新規製造法では、より少ないエネルギーでCNFの濃度を上げることができる利点がある。この効果をより高めるために、脱水工程の効率化を図ることが望まれる。

今回シミュレーションした条件（CNF 濃度: 1, 10%; ドデカノール: あり, 無し、押出機能力 10, 5, 1 kg h⁻¹）では、最も CO₂ 排出源単位が低かったものとして、非加熱脱水で 10%CNF を PMMA に混練する条件で 5.33 kg-CO₂ であった。

表 4-9 にまとめたようにドデカノール有りでは透明性樹脂材料として従来汎用されているポリカーボネートの GHG 排出原単位（約 9-10kg）よりも有意に小さな排出量になった。

CNF を脱水していれば CNF の蒸発に消費される部分のエネルギーを低減できるはずであるが、現時点ではシミュレーション結果に押出機の電力消費量の実測値を反映しておらず、脱水の効果を過小に見積もっていることが考えられる。次年度以降では、CNF と PMMA 混練時の加熱条件と電力消費について調査して、CO₂ 排出シミュレーションの精緻化を図る必要がある。

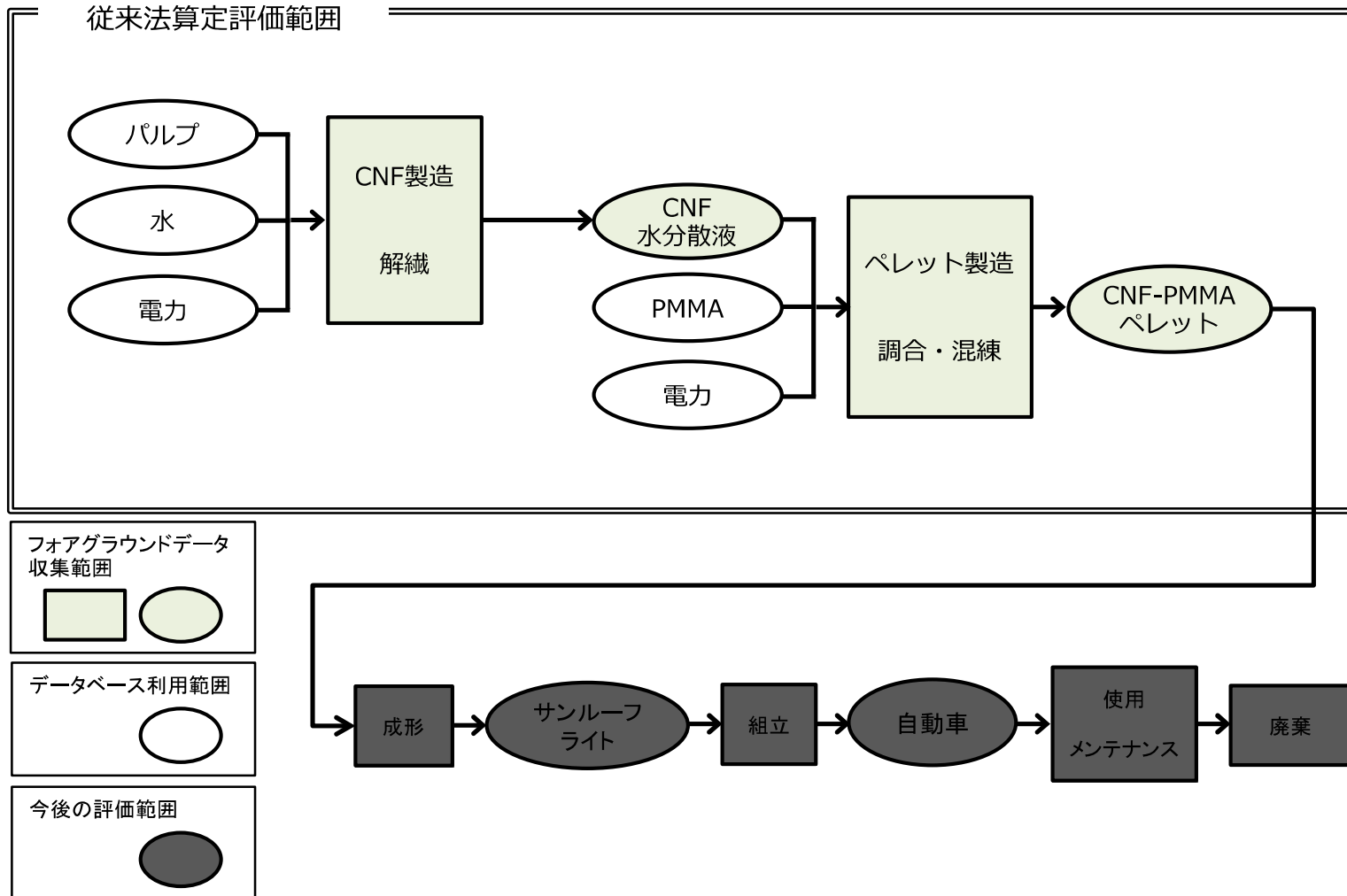


図 4-2 従来法 CNF-PMMA の評価範囲（システム境界）とフォアグラウンドデータ収集範囲

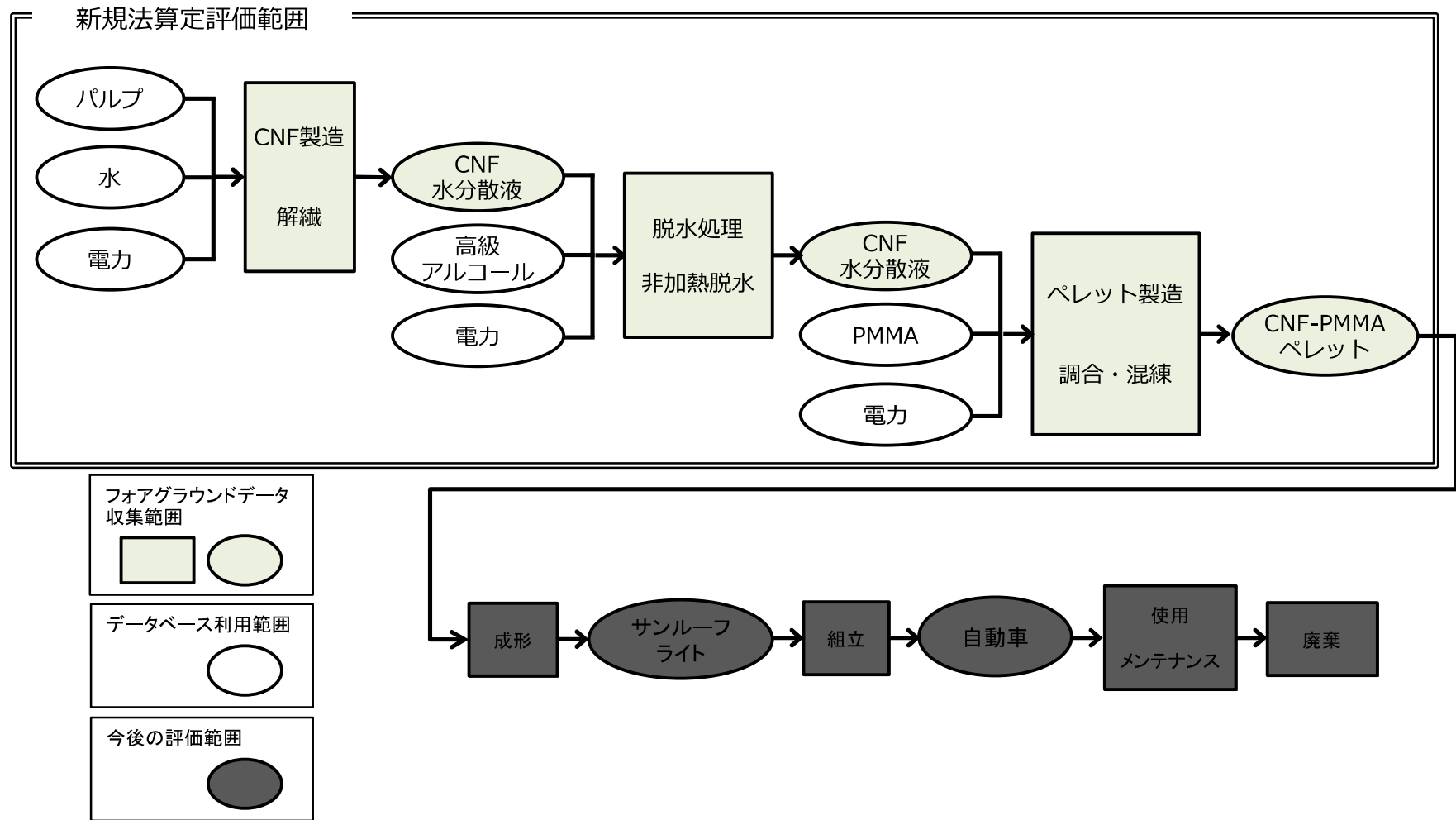


図 4-3 新規法 CNF-PMMA の評価範囲（システム境界）とフォアグラウンドデータ収集範囲

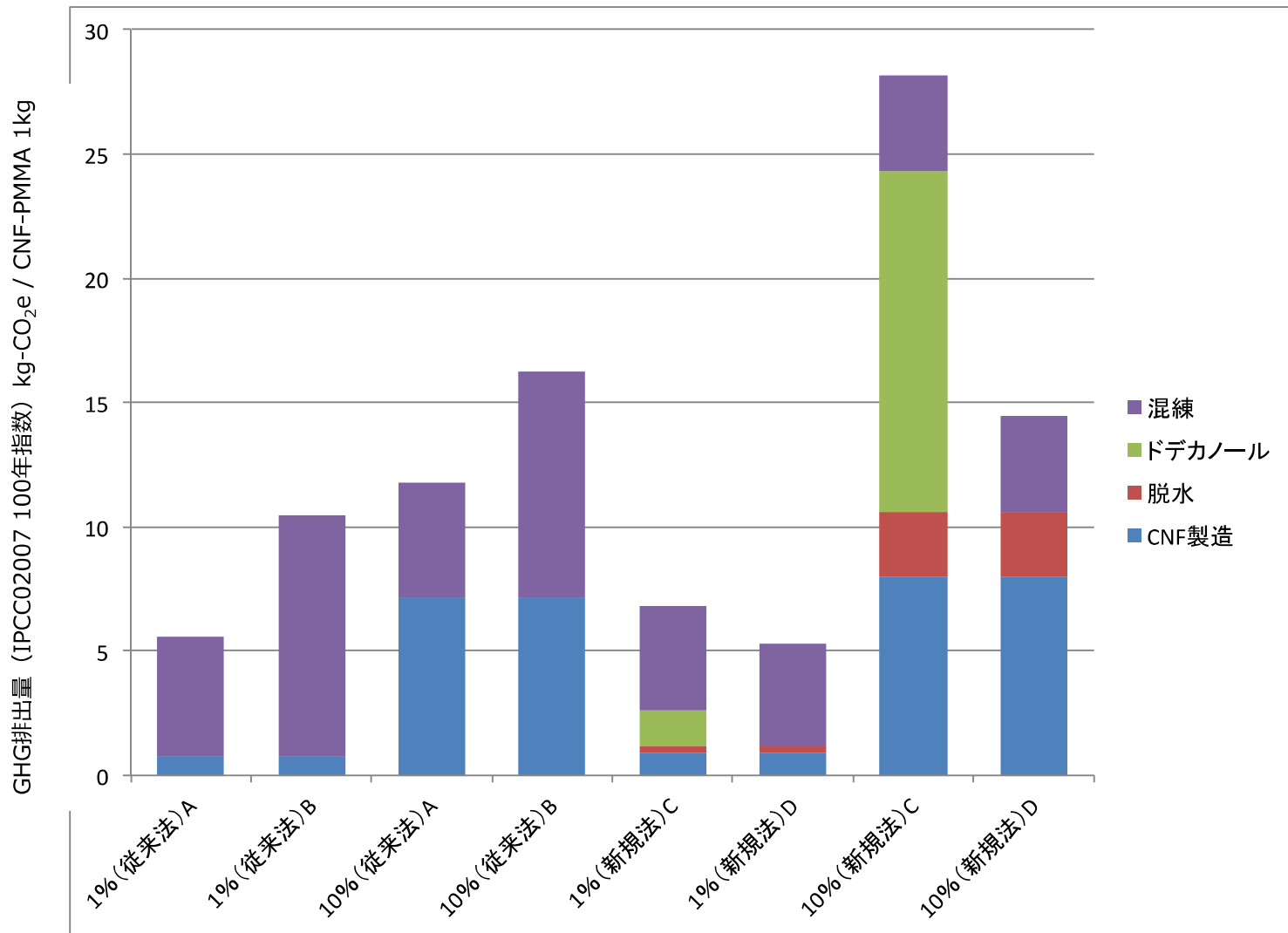


図 4-4 CNF の GHG 排出量削減効果～原材料および製造エネルギーの影響

表 4-9 透明樹脂材料の CO₂ 排出量と脱水量

	PMMA	PMMA+CNF1%	PMMA+CNF10%	PMMA+CNF10%+ ドデカノール	PC
CO ₂ 排出量 (kg-CO ₂ /kg)	3.51	5.59	5.33	6.82	9~10
脱水量 g (1 kg あたり)	不要	990 g	90 g	90 g	不要

PC: ポリカーボネート; PMMA: ポリメタクリル酸メチル

(5) CNF の利活用に関する現況の調査の実施（愛媛大学）

本項では、CNF の脱水技術に加えて、光透過性材料で形成される自動車部品のフィルター等として CNF の活用の可能性について調査した。

・ CNF の脱水技術

CNF の含まれる水分はプラスチックのような疎水性物質と混合するにあたり不均一混合などの問題を引き起こすため、あらかじめ脱水することが望ましい。そこで CNF の脱水に関わる技術開発状況を調査した。

検索エンジンには、特許情報プラットフォーム(J-Plat-Pat)を使用し、以下の検索ワードで絞り込みを行った。検索期間は 2016 年 3 月 24 日、検索ワードは公報全文に対して「セルロースナノファイバー」、「要約・請求の範囲」に「脱水」とした。その結果、27 件が絞り込まれた。特開 2013-173861 では脱水にスプレードライヤー、特開 2015-134873 ではドラム乾燥機を利用しており、いわゆる加熱脱水である。本事業での非加熱脱水はエネルギー的に優位な方法としての位置付けが出来る。WO2011013567 および特開 2015-168914 では CNF 水系懸濁液に高分子試薬を添加して CNF 複合高分子エマルジョンを生成させた後にワイヤー脱水を行っており、本事業での試みに比較的近い実施例を報告している。ただ、上記のいずれを取っても、エネルギー的に温和な条件で行える曇点抽出や、多層ワイヤーを用いる脱水例は見当たらない。

・ CNF による PMMA の強度向上について

PMMA の耐衝撃性向上に関する企業の開発動向を把握するために、特許出願件数の動向を確認した。そのなかで、CNF を利用した技術開発の有無とその開発状況を確認した。

検索エンジンには、JP-NET を使用し、F タームの「強化プラスチック材料(4F072)」の категория に含まれる出願を、以下の検索式 1~4 で絞り込みを行った。

検索期間：2016 年 3 月 23 日

検索式 1：4F072

検索式 2：4F072*「メタクリル酸エステル+アクリル酸エステル+PMMA」

検索式 3：4F072AB03（天然繊維）*「メタクリル酸エステル+アクリル酸エステル+PMMA」

検索式 4：4F072*「メタクリル酸エステル+アクリル酸エステル+PMMA」*「セルロース繊維+セルロースナノファイバー」

2年ごとに集計したデータを図5-1および5-2に示す。検索結果から、強化プラスチック材料の技術は出願件数が安定しており技術が成熟している傾向がみられる。PMMAも同様の傾向にあるが、2010年頃をピークに、減少傾向がみられることから、技術開発の停滞が想像される。しかし、PMMAの技術でも、セルロース繊維に関連するものは、2010年以降も一定の件数を保っており、PMMAの技術全体の中では相対的に出願割合が増加している。つまり、PMMA繊維強化プラスチック材料では、強化用繊維として、セルロース繊維を利用または使用する技術の重要度が増しているものと推察される。

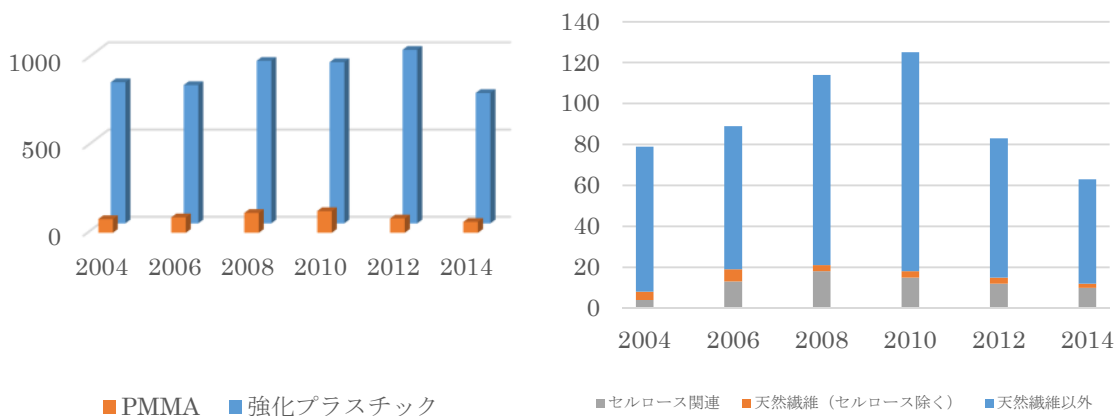


図 5-1 強化プラスチック技術の開発推移 図 5-2 PMMA 繊維強化プラスチックにおける CNF 混合材料の進展

・自動車用部品の用途に関する動向

セルロース繊維を含有する PMMA について、自動車用部品のヘッドライトや窓ガラス代替品、ルーフ、テールライト等の用途を想定した開発の状況を確認した。

まず、自動車用のヘッドライトや窓ガラス代替品、ルーフ、テールライトへの PMMA の適用をキーワード検索によって確認した。キーワード検索はノイズが多いものの、用途の可能性を広く探るために、この検索ではキーワード検索を使用した。また、近年の動向を確認するために、出願日を 2010 年以降に絞って検索している。

検索式：キーワード「自動車+車両」*キーワード「ヘッドライト+窓+ルーフ+テールライト」*「メタクリル酸エステル+アクリル酸エステル+PMMA」（出願日：2010 年 1 月 1 日以降）

上記検索式で検索したところ、361 件が検索された。ノイズは多いものの、上記部品の素材として PMMA が重要であることが確認できる。

また、上記検索結果をさらに「セルロース繊維+セルロースナノファイバー」に絞り込んで検索したところ、15 件になった。検索された 15 件には、

PMMA にセルロース繊維を混合したものの用途として、「ヘッドライトや窓ガラス代替品、ルーフ、テールライト」が開示されている。

確認のため、検索条件から出願日の絞り込みを外したところ、32 件であった。この 32 件でも、25 件は公開日が 2010 年以降であり、近年、強化用繊維としてセルロース繊維をした PMMA の重要性が増していること、および、この材料の市場性が増していることが推察される。

上記調査により、自動車用材料として、CNF 等のセルロース繊維を強化繊維として混入した PMMA 材料の重要性が増していることが確認された。しかし、この材料は、製品として市場に投与される状況までは至っていない。

理由は、CNF 等のセルロース繊維は、親水性であり凝集性が高いため、PMMA 等の樹脂に混入し均一に分散させることは難しく、その点が障害となっていると考えられる。

一方、特開 2011-98998（出願人：コニカミノルタホールディングス株式会社）が開示されているように、セルロース繊維の分散に関する技術が提案されてきている。また、王子製紙株式会社がウェットパウダー状 CNF を開発してサンプル提供を開始しているという状況、および、日本製紙株式会社が化学処理によるセルロースナノファイバーを生産する「実証生産設備」を設置したという社会環境を考慮すれば、上記課題を解決する技術の開発が進むことは推察される。

つまり、今後の技術開発により、PMMA 等の樹脂に混入する強化繊維として、CNF の重要度は増してくるものとする。

(6) 意見交換会への出席（愛媛大学）

環境省が実施する「CNF を活用したモデル事業の推進計画の策定事業」との連携を図るため、関連する自治体・企業・大学等の関係者、または有識者を構成員とする「CNF 推進事業 意見交換会」に出席した。

日時：平成 28 年 1 月 15 日(金) 10:00～12:30

場所：弘済会館 1 階「葵（東・中）」（東京都千代田区麴町 5-1）

参加者：愛媛大学紙産業イノベーションセンターセンター長・教授・内村浩美、
教授・藪谷智規、講師・秀野晃大、愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター主任研究員・西田典由

意見交換会では、内村センター長より 1 月までの事業進捗状況を報告した。さらに、CNF の活用に関して活発な意見交換が行われた。

(7) 協議・打合せ(愛媛大学、愛媛県紙産業技術センター、特種東海製紙株式会社)

7-1 キックオフ会議

日程：平成27年10月5日

会場：愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンターセンター長・教授・内村浩美、同・教授・藪谷智規、同・准教授・福垣内暁、同・講師・深堀秀史、同・講師・秀野晃大、同・助教・伊佐亜希子、同・地域連携・技術支援室長・宮崎修
社会連携推進機構・准教授・入野和朗、
社会連携支援部・社会連携課・副課長・西野弘親

愛媛県産業技術研究所・・・紙産業技術センター・センター長・森川政昭、同・主任研究員・高橋雅樹、同・主任研究員・大塚和弘、同・主任研究員・大橋俊平、同・主任研究員・小平琢磨、同・主任研究員・西田典由、同・研究員・藤原健成、同・技術支援室・室長 青野洋一
企画管理部・主任研究員・山口真美

特種東海製紙・・・総合開発センター・総合センター長付・執行役員・山本実、同・研究開発本部・研究開発本部長・秋山宏介、同・第一開発チーム・リーダー・畑中高照、同・第一開発チーム・杉山智規

議事要旨：当該事業を実施するにあたって、仕様書の内容(各機関の研究担当、研究計画)、契約事項などについて、確認した。

7-2 第二回全体会議

平成27年11月5日

会場：愛媛大学紙産業イノベーションセンター

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンターセンター長・教授・内村浩美、同・教授・藪谷智規、同・講師・秀野晃大
大学院農学研究科・紙産業特別コース・修士課程・三好隆裕

愛媛県産業技術研究所・・・紙産業技術センター・主任研究員・高橋雅樹、同・主任研究員・小平琢磨、同・主任研究員・西田典由、同・研究員・藤原健成

特種東海製紙・・・総合開発センター・総合開発センター長付・執行役員・山本実、同・研究開発本部・研究開発本部長・秋山宏介、同・総合開発センター・設備計画課・主任・小藪 靖晃、同・第一開発チーム・リーダー・畑中高照、同・第一開発チーム・杉山智規

議事要旨：脱水装置の設計指針を立てるため、愛媛大学のCNFの実験を視察した後、意見交換を実施した。

7-3 第三回全体会議

平成27年11月24日

会場：特種東海製紙・三島工場

参加者

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンターセンター長・教授・内村浩美、
同・教授・藪谷智規、同・講師・秀野晃大、
社会連携推進機構・准教授・入野和朗、

特種東海製紙・・・総合開発センター・センター長・取締役・執行役員・渡邊
克宏、同・総合開発センター長付・執行役員・山本実、同・研究
開発本部・研究開発本部長・秋山宏介、同・第一開発チーム・リ
ーダー・畑中高照、同・総合開発センター・設備計画課・主任・
小藪 靖晃、同・第一開発チーム・杉山智規

愛媛県産業技術研究所・・・紙産業技術センター・主任研究員・大橋雅樹、同・
主任研究員・西田典由

議事要旨：脱水装置の設計に向けて、小型試験装置における実験風景や特殊東海製紙での設計に向けた基礎的データの採取について、特種東海製紙社の研究開発部門現地で確認し意見交換を実施した。また、各機関における進捗確認も行った。

7-4 第四回全体会議

平成27年12月18日

会場：愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター

参加者

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンターセンター長・教授・内村浩美、
同・教授・藪谷智規、同・講師・秀野晃大、
社会連携推進機構・准教授・入野和朗、

愛媛県産業技術研究所・・・紙産業技術センター・センター長・森川政昭、主
任研究員・高橋雅樹、同・主任研究員・大橋俊平、同・主任研究
員・小平琢磨、同・主任研究員・西田典由、同・研究員・藤原健
成、

特種東海製紙・・・総合開発センター・総合開発センター長付・執行役員・山
本実、同・研究開発本部・研究開発本部長・秋山宏介、同・第一
開発チーム・リーダー・畑中高照、同・総合開発センター・設備
計画課・主任・小藪 靖晃、同・第一開発チーム・杉山智規

議事要旨：本年度の研究の進捗を確認し、来年度以降の研究計画について議論をした。

(8) 情報発信の実績

本年度は CNF の利活用に関して積極的な情報発信を行った。

- ・ 2015 年 10 月 30 日に愛媛大学紙産業イノベーションセンターシンポジウム
基調講演

経済産業省紙業服飾品課 製品産業局 課長補佐 野村秀徳
「素材革命 CNF の展望」

講演

愛媛大学紙産業イノベーションセンター 秀野晃大
「地域バイオマス資源としてのセルロースナノファイバー調製に向けた取
り組み」

- ・ 2015 年 11－12 月に四国 CNF 活用セミナー（四国 4 県でそれぞれ開催）
11 月 11 日 高知市、11 月 13 日 四国中央市、11 月 20 日 徳島市、12 月 2 日
丸亀市、12 月 8 日 高松市

愛媛大学紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
各会場にて「CNF の用途展開の可能性と四国 CNF 構想」について講演

- ・ CNF 脱水に関する特許（愛媛大学）を本年 7 月に 2 件出願

- ・ CNF に関する研究会を 2 件発足

四国 CNF 研究会
えひめ CNF 研究会

- ・ 2016 年 3 月 2 日 えひめ CNF 活用促進セミナーにおいて 2 件発表

愛媛大学紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「CNF 用途展開の可能性と四国内の CNF 構想」

愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 秀野 晃大

「酵素を用いた愛媛県内バイオマスからの CNF 調製に関する成果報告」

3. 平成 27 年度総括

自動車や電子製品部材への利用を念頭に置いたセルロースナノファイバー (CNF) の調製とその樹脂混練を中心に事業を展開した。

まず、樹脂混練に適した CNF の脱水と溶媒置換を両立させる方法としての曇点抽出を行った。曇点抽出剤としては、室温付近の融点、水への不溶性および CNF との水素結合性を有する 1-ドデカノールを選択した。室温付近に融点をもつ抽出剤の利用は、曇点抽出操作の核となる固液相変化時のエネルギー利用を低減できる。曇点抽出操作は特に希薄な CNF 溶液の回収に有効であった。

CNF をワイヤーでろ別するために、バッチ式脱水装置を利用するワイヤーメッシュ径やワイヤーの枚数などの条件を検討した。その結果、1%CNF 水分散液の場合、300メッシュ 3 枚の条件下で、CNF が $8.84 \pm 0.60\%$ まで濃縮された。脱水率に換算して 90% であった。当初目標である 1%CNF 分散液の水分を 90%除去可能な条件を見出すことが出来た。現在、CNF 脱水処理容量の向上を目指して、プロトタイプ脱水装置の設計を行っている。

PMMA と CNF の混練および強度・透明性評価を実施した。2 本ロール法、2 軸押し出し法、キャスト法による混練を行い、曲げ強度 83.5 N mm^{-2} (PMMA のみのブランク 72.4 N mm^{-2} に対して約 15%増加)、全光線透過率 83%の試作品を得た。

低炭素化に関する立案のために本事業での成果を反映した技術による CO₂ 削減効果をシミュレーションした。今回シミュレーションした条件 (CNF 濃度: 1, 10%; ドデカノール: あり, 無し, 押出機能力 10, 5, 1 kg h⁻¹) では、最も CO₂ 排出源単位が低かったものとして、非加熱脱水で 10%CNF を PMMA に混練する条件で 5.33 kg-CO₂ であった。ドデカノール有りでは透明性樹脂材料として従来汎用されているポリカーボネートの GHG 排出原単位 (約 9-10kg) よりも有意に小さな排出量になった。

CNF の曇点抽出による脱水とバッチ法下での脱水については当初目標を達成し、プロトタイプ脱水装置の設計にも着手した。樹脂混練は 3 種類の方法で試作できる環境を整備できた。27 年度の事業を基に CO₂ 削減シミュレーションを行い、CNF 配合 PMMA が従来透明性樹脂材料であるポリカーボネートの CO₂ 排出原単位を下回る結果を得た。本年度事業での CNF 製品製造に関する低炭素化に対する立案業務はおおむね達成できたものと思われる。

次年度以降は、脱水 CNF 処理の大容量化をめざし、プロトタイプ脱水装置の試作を行う。また、樹脂混練は透明性と強度の向上に向けた混練条件の探索を引き続き行う。これらの結果を反映した CNF 配合 PMMA とその自動車部品への実装までの CO₂ 排出シミュレーションを実施する。

4. 英文サマリー

Production of cellulose nanofibers for use with polymerized resin by non-heating process – Development of a water-removal and solvent-exchange technique for cellulose nanofibers-

1. Purpose of this project

Cellulose nanofibers (CNF) are made from plants. CNF have excellent potential as basic industrial resources because they have high mechanical and elastic strength from the large specific surface and pore rate. In addition, CNF are carbon-neutral materials and may be candidates for the reduction of carbon dioxide (CO₂) emitted in waste combustion processes. Therefore, numerous researchers and companies are currently developing applications for CNF in automobile, house, and electrical components.

In this project, we propose a plan to reduce CO₂ emissions through the development of new polymeric materials containing blended CNF.

2. Contents

Genetically, CNF are commercially available and used in the form of dispersions in water, because they are prepared in wet processing with mechanical shearing. However, the water retained by CNF inhibits uniform mixing of CNF with hydrophobic polymer resins. It also increases energy consumption in the preparation and transportation of materials. Therefore, removal of water and exchange of solvents are desirable practices before working with CNF. However, most typical solid-liquid separation techniques, such as filtration and centrifugation, are inadequate to remove water in CNF because the fibers are extremely fine and highly hydrophilic. Although evaporative water removal techniques are simple for concentrating CNF content, the process require large energy consumption.

Cloud point extraction is widely used to separate dissolved components in solution. A typical collection process by cloud point extraction includes the transference or adherence of target components to an extraction reagent, which is insoluble with the solvent with a melting point near room temperature. Since the extraction reagent is easily dispersed in solution above its melting point and is solidified below this point, the solidified reagent is easily collected by filtration.

Wire filtration of fibrils is usually utilized in papermaking processes. Though filters with ultra-fine pores are generally used for CNF filtration, the process is time-consuming process and inadequate for large-scale water removal of CNF. Thus, we use a multi-layered wire for CNF filtration to simplify the water removal process. Thus, we proposed the continuous operation of a multi layered wire system for CNF

filtration and water removal.

We have developed a water removal and solvent exchange method through a non-heated process. Cloud point extraction was optimized as the target for obtaining an efficiency of 90% for water removal of a 1% CNF solution. The CNF collected by cloud point extraction were characterized by analytical instruments and observation devices. The operating conditions of the multi layered wire filtration were also optimized, and a prototype multilayered wire filtration machine was designed. The collected CNF were mixed with poly-(methyl methacrylate) (PMMA) resin in order to prepare high-transparency, high-strength plastics. The target transparency for the CNF-mixed PMMA was set to 90% total light transmittance.

3. Results

1-dodecanol was selected as the cloud point extraction reagent, because it has a melting point of 29 degree C and is insoluble in water. In the experiment establishing the multilayered wire filtration method, it was found that the number of layers and mesh size of the wire affected the efficiency of CNF collection. We accomplished the target 90% water removal efficiency for a 1% CNF dispersion using the cloud point extraction and multi-layered wire filtration techniques. The prototyped multi-layered wire filtration machine was successfully designed. We tested three mixing techniques, including a two-roller mill machine, a twin-screw extruder, and casting to prepare CNF-mixed PMMA. The resulting CNF-mixed PMMA had a bending strength and total light transmittance of 83 N mm⁻² and 83%, respectively. The CO₂ emission for the production of the CNF-blended PMMA developed in this project was estimated and compared to that for conventional techniques. We concluded that blending 1% CNF with PMMA contributes to the reduction of CO₂ emission compared to that in the production of neat polycarbonate.

事業の目標と進捗状況

	最終目標	当該課題の現状	平成27年度の目標	H27進捗状況
0	<p>【全体目標】 CNF(含水率98-99%以上)を曇点抽出と多層ワイヤーを含む連続する製造ラインで90%脱水する技術の確立を目指す。加熱法と比較してCNF1トンあたり、A重油消費量を58L削減する。脱水CNFをPMMAに混練し、全光線透過率90%確保する。</p>	<p>CNFは従来技術ではろ別、沈殿分離等の固液分離が困難であるため、輸送・移動に係るコストが高い。また、樹脂混練時にも不均一性を生じることが問題となっている。一方、加熱蒸発による脱水は典型的多エネルギー消費プロセスである。固形分濃度1%CNF分散液1トンの90%脱水に係るエネルギーコストは、原油58Lに及ぶ。</p>	<p>バッチ処理で1%CNF分散液の水分を90%除去する条件の確立を目指す。バッチ処理での目標達成後は連続脱水装置の設計を行う。</p>	<p>① CNFの樹脂混練適性の評価 2本ロール法、2軸押し出し法、キャスト法でのCNF混練に向けた基礎的検討を実施して各種試作品を得た。 ② 混練条件の検討 脱水、ドデカノール配合、水素結合阻害剤(アルコールなど)配合CNFのPMMA混練を実施中である。 ③ CNF混練樹脂の透明性試験と強度評価</p> <p>CNF含水率、ドデカノール添加CNFなど複数のCNF条件下でPMMAに混練し、PMMAの透明性を指標として混練条件を検討した。PMMAを2軸押し出し機で混練した際に(CNF含量1%)、曲げ強度83.5 N mm⁻²、全光線透過率83%となった。</p>
1	<p>【曇点抽出法の確立】 CNF表面に高級アルコールを付着させることにより、フロックを形成させてワイヤー脱水に適した状態にする。さらに、CNF相互の水素結合を弱め、樹脂混練時の分散性を向上させる。曇点抽出により脱水率90%を達成する。</p>	<p>CNFは微細であり、通常では金網を通過してしまい、ろ過脱水能を発揮することできない。微細な繊維を捕捉するには、非常に細かいメッシュのワイヤーが必要である。しかし、高い圧力損失、あるいは目詰りによる搾水能力の減少が生じることが予想される。</p>	<p>バッチ処理で1%CNF分散液の水分を90%除去する条件を確立する。</p>	<p>① 曇点抽出剤の選択 50種類を超える高級アルコールおよびカルボン酸の物性値(融点・沸点・水溶性)を調査し、室温付近に融点を有し、水に不溶性な化合物としてドデカノールを選定した。ドデカノールがCNFの非加熱脱水回収の補助効果があることが確認された。ドデカノール添加CNF1%水分分散液を多層ワイヤー上で脱水後、固形分濃度は9.2±0.6%であった。すなわち脱水率90%を達成した。</p> <p>② 抽出条件の検討 抽出剤の適正添加量および抽出条件(温度・時間)の実験が完了した。</p> <p>③ 抽出されたCNFの存在形態の評価 抽出CNFについて示差走査熱量分析、走査電子顕微鏡、ガスクロマトグラフで解析した。この抽出剤とCNFの分布形態に関する情報を、(3)における樹脂混練状態の解析へ活用することが出来た。</p>

2	<p>【多層ワイヤー脱水装置の開発】 多層ワイヤーによる連続的かつ大量のCNFを脱水率90%で生産可能な装置の構築を行う。</p>	<p>ワイヤーでの搾水は一般的な抄紙工程に利用されている。ワイヤーは輪状にしてあり、原料展開→搾水→洗浄→原料展開（以下繰り返し）を連続的に実施できる大量生産向けの紙基材脱水法である。ただ、CNFは微細であるため、ワイヤーでの搾水は通常困難である。</p>	<p>バッチ処理として多層ワイヤー上でCNFの80%脱水を達成し、さらに90%の除去条件の確立を目指す。並行して連続脱水装置の設計を行う。</p>	<p>① バッチ式での多層ワイヤー条件の検討 バッチ式多層ワイヤー法300メッシュ3枚の条件下で、1%CNFが8.8±0.6%まで濃縮された。脱水率に換算して90%を達成した。 ②連続的脱水を行う装置の設計 連続的脱水のプロトタイプとして、線圧が印加できる多層ワイヤー脱水装置について協議し、設計案を作成した。</p>
3	<p>【脱水および溶媒置換CNFの樹脂混練】 脱水および溶媒置換したCNFをPMMAと混練し透明性を確保した材料を合成する。CNFを混練したPMMAの強度や透明性をJISに準じて評価する。</p>	<p>対象にするPMMAは、透明性が高いが耐衝撃性が比較的強く、自動車ライトなど衝撃性と透明性の双方を必要とする部材への展開が困難であった。CNFを混合することで樹脂材の強度が向上するものの、樹脂混練時の不均一性により、光透過度の低下や応力集中による破損を生じるなどの問題がある。</p>	<p>曇点抽出→多層ワイヤー法により脱水および溶媒置換させたCNFをPMMAと混練し、混練材料について試作する。試作品について透明性と強度を評価する。</p>	<p>① CNFの樹脂混練適性の評価 2本ロール法、2軸押し出し法、キャスト法でのCNF混練に向けた基礎的検討を実施して各種試作品を得た。 ② 混練条件の検討 脱水、ドデカノール配合、水素結合阻害剤（アルコールなど）配合CNFのPMMA混練を実施中である。 ③ CNF混練樹脂の透明性試験と強度評価 CNF含水率、ドデカノール添加CNFなど複数のCNF条件下でPMMAに混練し、PMMAの透明性を指標として混練条件を検討した。PMMAを2軸押し出し機で混練した際に（CNF含量1%）、曲げ強度83.5 N mm⁻²、全光線透過率83%となった。</p>
4	<p>【製造工程の低炭素対策の立案】 従来材料に対するCO₂削減効果を評価するため、現状製法によって作成された製品と同等以上の性能を確保しつつ、製造時のCO₂排出量の総量（CNF複合樹脂製造時や製品の成形加工時、また素材使用量などを考慮する。）が従来材料より少ないCNF複合樹脂製品の実現製造の工程の低炭素対策を立案する。</p>	<p>PMMAは透明性に優れた樹脂であり、ディスプレイ、内装材などに利用されている。ただ、耐衝撃性が弱く、自動車ランプやガラス部材等への利用に制限があった。現状製法では透明性を確保した状態でのCNFの混練はなされておらず、市販品もないのが現状である。</p>	<p>従来材料と本業務での製造工程におけるCO₂排出量の総量を推計し、本業務の製造工程によるCO₂削減効果の評価と低炭素対策の立案に向けた課題を整理する。</p>	<p>1-3までの各事業で得られた実験結果（CNF水分散液脱水、樹脂への混練）の結果から、PMMA原材料やエネルギー使用量をそれぞれライフサイクルアセスメントによりシミュレートして、従来材料や製法との比較を実施した。 CO₂削減シミュレーションを行った。最もCO₂排出源単位が低かったものとして、非加熱脱水で10%CNFをPMMAに混練する条件で5.33 kg-CO₂であった。この値は従来透明性樹脂材料であるポリカーボネートのCO₂排出原単位（約9-10kg）を下回る結果を得た。 透明性樹脂材料として従来汎用されているポリカーボネートのGHG排出原単位（約9-10kg）よりも有意に小さな排出量になった。</p>

業務実施体制図

