

平成27年度 環境省セルロースナノファイバー活用製品の
性能評価事業委託業務
研究成果報告書

研究開発業務実施期間：平成27年10月1日～平成28年3月31日

研究開発課題名：多機能性・竹ナノセルロースの低エネルギー型生産プロセスの確立

研究開発課題名：Development of production process with a low energy consumption for multiple functionalized cellulose nanofibers from bamboo

事業代表者：国立大学法人 九州大学大学院農学研究院・近藤哲男

平成27年度 環境省セルロースナノファイバー活用製品の
性能評価事業委託業務
研究成果報告書

平成28年3月31日現在

研究開発業務実施期間：平成27年10月1日（契約締結日）～平成28年3月31日

研究開発課題名（和文）：多機能性・竹ナノセルロースの低エネルギー型生産プロセスの確立

研究開発課題名（英文）：Development of production process with a low energy consumption for multiple functionalized cellulose nanofibers from bamboo

事業代表者：国立大学法人 九州大学大学院農学研究院・近藤哲男

研究開発成果の概要（和文）：原料からACC処理までの前処理プロセスを検討するため、ACC法の原材料である竹パルプの現行クラフト蒸解製造法の代替となる温和な条件での竹ナノセルロース製造用アルカリ蒸解パルプ化法、ならびに水圧貫通微細化法（ASTaC）を検討した。現行のパルプ製造条件に比べ、いずれの処理でも温和な製造条件で十分にCNFが製造可能であることが示唆され、同時に製造プロセスにおいてCO₂削減化が図られる可能性を得た。

研究開発成果の概要（英文）：Two types of systems, alkali-pulping and aqueous shot through affectionate collision (ASTaC), were investigated as a pre-treatment for aqueous counter collision (ACC) to produce cellulose nanofibers. Both systems were indicated to provide superior effects to reduce the energy consumption for producing cellulose nanofiber (ACC-nanocellulose).

1. 研究開発当初の背景

1.1 今なぜ、セルロースナノファイバーか？

繊維幅が 100 nm 以下のセルロースナノファイバー、「ナノセルロース」、この古くて新しいセルロースファイバーである「ナノセルロース」の産業利用にいま期待がかけられている。セルロースは、発見から 180 年近く経つ「古く知られた物質」ではあるが、最近になってあらためて新しい生物材料として見なされるようになってきた。それはどのような理由からであろうか？

図 1 に示すように、木材細胞壁のような細胞構造体は、主成分の高分子としてのセルロースから最小の集合体（エレメンタリーフィブリル）を経て、高次のナノからマイクロサイズに至る繊維体（マイクロファイバー）、さらに繊維の積層による構造体（細胞壁の層状構造、ラメラ）

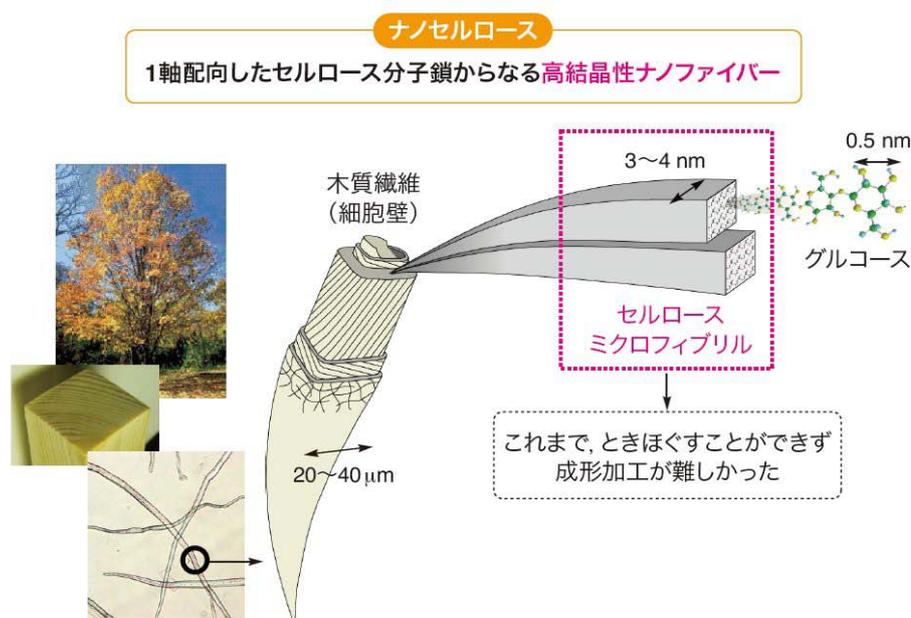


図 1 ナノセルロースを含む天然セルロースの階層構造

へとマイクロからマクロにわたり複雑な階層構造をもつ。それから、最も小さいとされる直径数ナノメートルから数 10 ナノメートルのナノセルロース（ナノフィブリル）を得ることは、天然有機繊維からの新たな素材の創出となる。また、セルロースが地球の循環生態系物質であり、応用範囲も広いために、このナノ物質の利用は、地球環境の保全と維持にも貢献する。しかも、ナノセルロースの比重は鋼鉄の 5 分の 1 で比強度 ($1-3 \text{ GPa}^2$) は 5 倍以上であり、 -200°C から 200°C までガラスの 50 分の 1 程度の熱膨張変形しか示さない上に、比表面積が $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上を示す高性能物質である（図 2）。ここで仮に、直径 10 nm のナノセルロースを直径 1 cm のボールペンとすると、10 cm 立方の木のブロックは、100 km 立方に相当する。つまり、1 辺 10 cm の木ブロックからこの高性能なナノセルロースを得ることは、関東平野からボールペン 1 本 1 本をバラで取り出すことと同じことになる。まさに、この技術が、最近 10 年間で急速に確立されてきたのである³⁾。

文献)

- 1) 近藤哲男、セルロースのおもしろ科学とびっくり活用、セルロース学会編、p12 (2012) 講談社
- 2) Saito, T.; Kuramae, R.; Wohlert, J.; Berglund, L. A.; Isogai, A. *Biomacromolecules*, **14**, 248–253 (2013).
- 3) 近藤哲男、"解説:ナノセルロースが拓く新しい世界-環境にやさしいバイオ系ナノ材料の特色と応用展開-"、月刊「化学」**71**(2), 33-38 (2016).

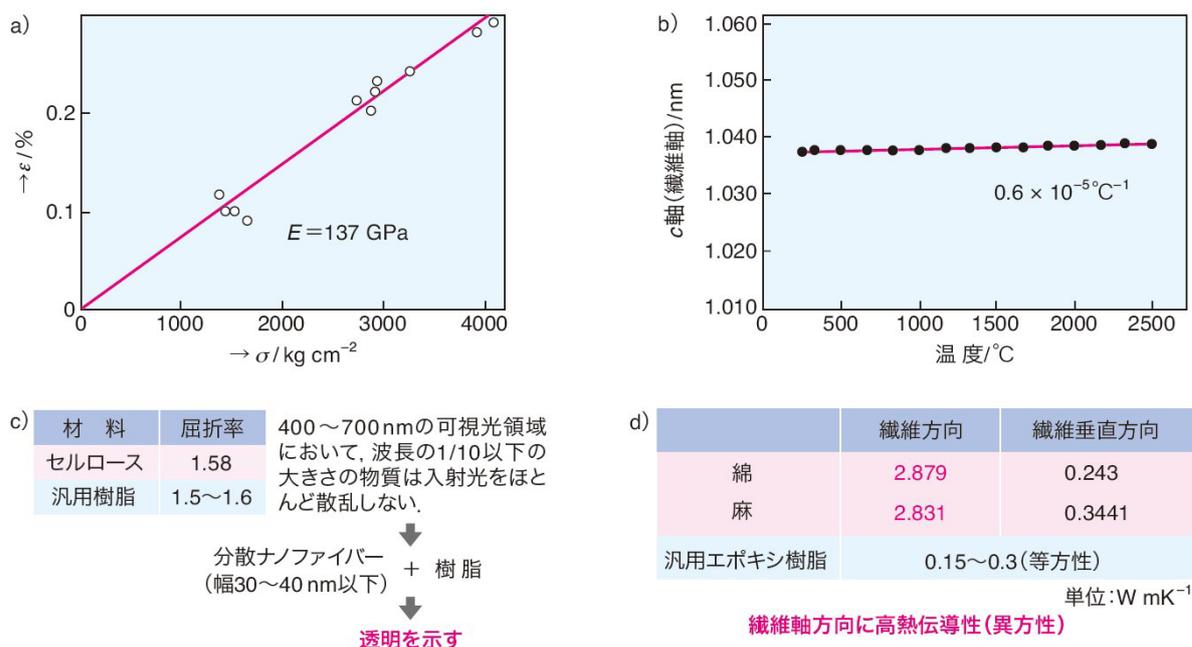


図2 期待されているナノセルロースの優れた特性：

a) X線回折で測定したセルロース結晶弾性率(桜田一郎、伊藤泰輔、*高分子化学* **19**, 300 (1962))。ナノセルロースは、鋼鉄の1/5の軽さで、アラミド繊維に比べ5倍以上の強度を持つ軽量かつ高強度な繊維(高弾性率~150 GPa)である(岩本伸一郎他、*Cellulose Commun.* **17**(3), 111 (2010))。b) X線回折で測定したセルロース結晶の線熱膨張係数(T. Nishino et al., *Macromolecules*, **37**, 7683 (2004))。ナノセルロースは、ガラスの1/5と熱変形が小さく、 $-200 \sim 200 \text{ } ^\circ\text{C}$ で弾性率が不変となり石英ガラスに匹敵する良好な寸法安定性をもつ。c) ナノセルロースの屈折率 d) ナノセルロースの熱伝導率(川端季雄、*繊維機械学会誌*, **39**(12), T184 (1986))。

1.2 ナノセルロースの世界的研究動向

現在、ナノセルロースの国際標準化について、カナダにより提案が国際標準化機構(ISO)に提出され、審議に入っている。この提案では、セルロースのマイクロファイバーを硫酸処理した“セルロースナノクリスタル”を主な対象としている。まず1947年に、2.5Nの硫酸で還流すると一定サイズ(重合度が200-250程度)の結晶セルロースが得られることがアメリカのNickersonとHabreにより見出された⁴⁾。続いて、1953年にイギリスのMukherjeeとWoodsは、それがナノサイズの結晶セルロースとなっていることを透過電子顕微鏡観察により証明し、セルロースナノクリスタルの存在が知られるようになった⁵⁾。さらに1959年にカナダのMarchessaultらは、この分散水が13wt%以上の濃度でゲル状物質となり、ネマティックオーダーの配列を示すこと⁶⁾、1992年には、同じくカナダのGrayらによる上記の分散液の蒸発過程におけるキラルネマティック構造形成の発見⁷⁾へと続く。この歴史的な研究経緯が今回のカナダのISO提案と深くかかわっている。

カナダの隣国であるアメリカ合衆国のナノセルロースの研究は、日本、北欧、カナダに比べると後発ではあったが、近年では産学官が連携し、知的財産権などの制限なしに大学や研究機関が試料提供することによりオープンイノベーションを加速させてきている。さらにそれと同時に、ISOでも中心的な役割を果たしている。

ヨーロッパでは、フィンランド国立技術センター (VTT) やスウェーデン・ヴァレンベリ木材科学センター (WWSC) など北欧の研究所が中心となり、EU圏での大型プロジェクトをここ5年で展開し、実用化に向けて取り組んでいる。

一方、日本では、日清紡績 (株)、ダイセル (株)、旭化成 (株) などの企業により石臼式摩砕機を用いて天然セルロース繊維の微細化に関する特許が提案されていたが、現行のナノセルロースを意識した研究は、筆者の知るところ、新潟大学・谷口麟教授 (2015年にご逝去) らによる幅 20-90 nm のマイクロフィブリルの調製と、それを用いる半透明な強いナノファイバーフィルム製造 (特開 1996-120593) に関する研究がナノセルロースの始まりと考えられる⁸⁾。また、同教授は、2003年に公開された特許出願 (特開 2003-155349) の「天然有機繊維からのナノ・メートル単位の超微細化繊維」において、セルロースのみならず天然有機繊維を膨潤させた媒体下で、繊維の長軸に対して垂直な方向に剪断力が加えられるように2枚の回転するデスク間に懸濁液を超微細解繊すると、直径数ナノ・メートル (nm) から直径数 10 nm からなる超微細化繊維(ナノファイバー)が調製されると報告した。その後、以下に紹介する種々のナノセルロース製造の提案が続き、その多様さにおいて日本は世界に対し優位に立っている。

このように、ナノセルロースの製造は容易になってきており、研究や開発現場では、そのナノ化された天然素材をいかに社会に生かしていくかを検討している段階にある。さらに最近では、2014年6月に改訂された「日本再興戦略」にナノセルロースのマテリアル利用の推進と記載されたことを契機に、産官学を中心にしたナノセルロースフォーラムの設立されるなど、急速に「ナノセルロース」の実用化の機運は高まっている。

文献)

- 4) Nickerson, R. F.; Habrle, J. A.: *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1507-1512 (1947)
- 5) Mukherjee, S. M.; Woods, H. J.: *Biochim. Biophys. Acta*, **10**, 499-501 (1953)
- 6) Marchessault, R. H.; Morehead, F. F.; Walter, N. M.: *Nature*, **184**, 632-633 (1959)
- 7) Revol, J.-F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R. H.; Gray, D. G.: *Int. J. Biol. Macromol.*, **14**, 170-172 (1992)
- 8) Taniguchi, T.; Okamura, K.: *Polym. Int.*, **47**, 291-294 (1998)

1.3 ナノセルロースはどのようにつくられるのか？

最近10年で、生物素材由来のセルロースナノファイバー (ナノセルロース) を単離するためのさまざまな技術開発が達成されてきた^{9,10)}。実用化されている代表的な三つの手法を図3で比較する。

まず、化学的手法として、TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル) 酸化法がある。これは TEMPO 触媒による酸化を天然セルロースに適用させる

と、結晶性セルロースマイクロフィブリル表面のみに高密度でカルボキシル基、アルデヒド基が導入されるという（図3左）特異的な表面改質を示すことが斉藤と磯貝により示された¹¹⁾。さらに磯貝らは、TEMPO触媒酸化によりカルボキシル基を多数導入させた天然セルロースを水中でミキサーなどの簡単な機械処理をしたところ、幅約4 nmのシングルナノファイバーからなる高粘度の透明な分散液が得られることを報告した¹²⁾。このほか、酵素分解による調製法やボールミルによる粉碎といったメカノケミカル処理などが提案されている^{13,14)}。



図3 これまでに実用化されている3つの主なセルロースナノファイバー製造法の比較

一方、ケミカルフリーでセルロース表面を化学改質させないプロセスがある。前述の石臼式摩砕機によってマイクロフィブリル化ナノファイバーを調製するグラインダー法が、そのひとつの手法として挙げられる（図3中央）^{15,16)}。

そしてもう一つは、物理化学的手法である「水中カウンターコリジョン法（ACC法）」である。相対する高圧水流の衝突を利用してセルロース素材のみならず、バイオマスのナノ微細化させる手法を筆者らは提案した¹⁷⁻¹⁹⁾。これは、図3右に示すように、水懸濁試料を高速で対向衝突させることにより発生するエネルギーを用いて、化学結合に影響を与えず弱い分子間相互作用を優先的に開裂させる手法である。さらに、衝突圧や衝突回数を制御することにより、Van der Waals力や水素結合などの弱い分子間相互作用の選択的開裂または開裂の程度を制御することが可能となる。この手法を生物素材に適用した場合、生物素材中に存在するナノファイバー間の相互作用が開裂し10-15 nm（生物種により異なる）のバイオナノファイバーが水中に高分散するだけでなく、ACC法の処理条件を調節すれば、同じ生物素材からさまざまな形態のバイオナノファイバーの創製が期待される。

文献)

- 9) 近藤哲男: *木材学会誌*, **54**, 107-115 (2008)
- 10) 近藤哲男: *日本ゴム協会誌*, **85**, 400-405 (2012), *ナノファイバー学会誌*, **6**, 15-20 (2015)
- 11) Saito, T.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **5**, 1983-1989 (2004)
- 12) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **7**, 1687-1691 (2006)
- 13) Hayashi, N.; Kondo, T.; Ishihara, M.: *Carbohydr. Polym.*, **61**, 191-197 (2005)
- 14) 遠藤貴史: “メカノケミカルと 水熱処理”, 産業技術総合研究所編., 白日社, p.121 (2009)
- 15) Yano, H.; Nakahara, S.: *J. Mater. Sci.*, **39**, 1635-1638 (2004)
- 16) Nakagaito A. N.; Yano, H.: *Appl. Phys. A*, **80**, 155 -159 (2005)
- 17) Kondo, T.; Morita, M.; Hayakawa, K.; Onda, Y.: US Patent 7357339 (2005); 近藤哲男: *Cellulose Commun.*, **12**, 189-192 (2005)
- 18) Kose, R.; Mitani, I.; Kasai, W.; Kondo, T.: *Biomacromolecules*, **12**, 716-720 (2011)
- 19) Kondo, T.; Kose, R.; Naito, H.; Kasai, W. *Carbohydr. Polym.* **112**, 284-90 (2014)

1.4 ナノセルロースの製法と化学的特徴の相関

1.3 で述べた代表的な三つのナノセルロース製造法により得られるナノセルロース自体も製造法によって異なる特徴を示す。図3および図4に示すように、TEMPO 酸化法、グラインダー法により得られるナノセルロース表面は、従来の天然セルロース繊維のように親水性を示す。一方、ACC 法により得られるナノセルロース表面は、上記の二つに比べてより疎水性であり、結果として両親媒性を示す²⁰⁻²²⁾。

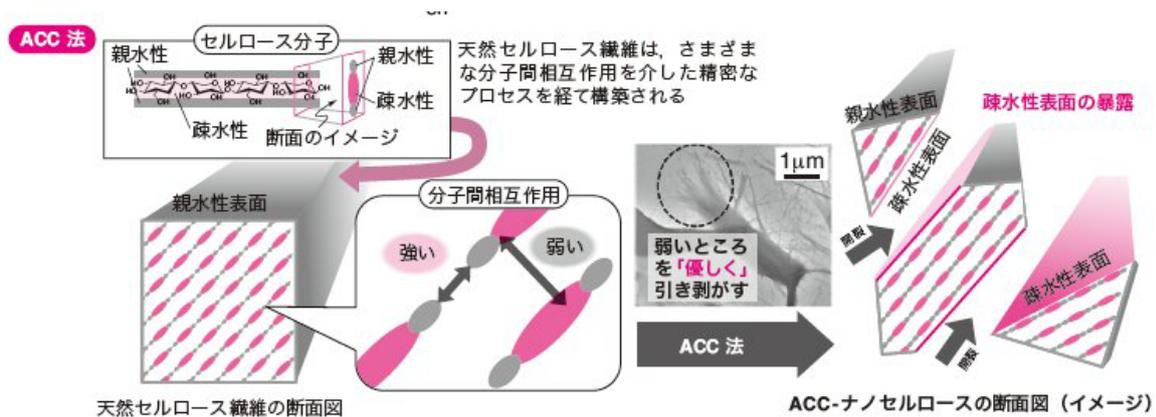


図4 ACC法により得られるナノセルロースの化学的特徴

天然セルロース繊維の階層構造を横断面から見ると、図4に示すように、セルロース分子鎖間で強く水素結合したグルカンシートが、Van der Waals 力によってシート間で相互作用して集積することにより、高次の構造へと発展したものである²³⁾。したがって、主としてヒドロキシ基が外側を覆うため、強い親水性を示す。TEMPO 酸化法では、得られる幅3~4 nmの最小ナノファイバーの表面の連結したグルコースで、ユニット一つおきに6位のヒドロキシ基が選択的に酸化されてカルボキシ基が導入され、グルクロン酸ユニットへと化学変換される¹¹⁾。そのためさらに強い親水性を示し、また、カルボキシ基で対イオン交換が可能となる。

一方、ACC法(図4)においては、通常のACC噴出圧200MPaではグルカンシート中の水素結合を開裂させるエネルギーには至らず、集積シート間のVan der Waals

力のみを開裂させることができると推定される。その結果、新たにグルカンシートの疎水性部位がナノファイバー表面に露出されることになる。すなわち、ACC法は、ナノセルロースに疎水性を付与できるナノ微細化法となる。

筆者らは、上述のACC-ナノセルロースがほかのナノセルロースよりも疎水性を示し、結果として両親媒性を示す性質をもたせることができた。この特徴を生かしたナノセルロースの実用化を中越パルプ工業(株)と共同で検討している。最近、同社と出光ライオンコンポジット(株)その他の企業から発表された、化学変質を伴わないACC-ナノセルロースとPPとの高分散ナノコンポジット(1~100 nmの微小な物質を混合した複合材料)の開発は注目すべき成果である²⁴⁾。最近注目されている竹バイオマスを原料として用い、竹ACC-ナノセルロースを5%添加したPPが、タルク(水酸化マグネシウムとケイ酸塩からなる滑石の粉末)を10%添加したPPの2倍以上の引張り弾性率を示した。この竹バイオマスを原料として活用する高機能両親媒性ナノセルロースの開発にも取り組んでいる。上記の成果が本事業への参画へとつながってきたのである。

文献)

20) 近藤哲男、笠井稚子:「セルロースナノ繊維を用いる撥水性と耐油性の付与方法」特許第5690387号, 特許第5690387号

21) Tsuboi, K.; Yokota, S.; Kondo, T. *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **29**, 69-76 (2014)

22) Kose, R.; Kasai, W.; Kondo, T. *Sen'i Gakkaishi*, **67**, 163-168 (2011)

23) Cousins, S. K.; Brown, Jr. R. M., *Polymer*, **36**, 3885-3888 (1995)

24) 野寺明夫、藤本めぐみ, セルロースナノファイバ複合化ポリプロピレン樹脂の高分散化と特徴 プラスチックス, 10月号, p14-17 (2015)

1.5 今なぜ、竹セルロースナノファイバー(CNF)か?-木材由来CNFより疎水性-

地上の炭素循環に大きな影響を与えると考えられる樹木の呼吸については多くの研究がなされており、なかでも幹呼吸は辺材幅²⁵⁻²⁷⁾や肥大成長量^{28,29)}によって変動することが知られている。一方で、近年、生産性の高さが注目されているタケ類に関しては呼吸、特に稈(かん)における呼吸の研究報告はほとんど存在しない。タケ類の稈は肥大成長せず、中空であるが、稈齢の増加と共に材特性が変化することが知られている。

最近、内田らは、「モウソウチク稈の材特性が呼吸変動に与える影響」について検討している³⁰⁾。その結果、モウソウチクの稈は季節を通して当年生稈の稈呼吸速度が非常に大きく、他齡稈は年間を通して稈呼吸速度が小さいことが示され、節間組織の経年変化として、細胞壁の肥厚と、それに伴う材密度の増加が見られた。また、当年生稈では細胞の生きた部分が多く、細胞壁形成中であり、稈呼吸速度も大きくなると示唆されている。このように、タケの呼吸特性とその変動要因は樹木と大きく異なる。

また、研究代表者・近藤らは、上記ACC法による竹由来と広葉樹由来のACC-ナノセルロース表面の両親媒性の違いを定性的に調べるため、それぞれのACC-ナノセルロース懸濁水と*n*-ヘキサンを1:1で混合し、エマルジョン(乳化)の状態を比較した²¹⁾

。疎水性である n -ヘキサンは水には相溶せず、混合してもしばらくすると2層に分離してしまう。しかし、ACC-ナノセルロース懸濁水と混合したところ、白濁したエマルジョンを形成し、光学顕微鏡観察によりミセル形成が観察される。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により両者を比較すると、木材由来CNF懸濁水ではミセル内部が空洞化しており、竹由来CNF懸濁水ではミセル外部が空洞化する。すなわち、木材由来ACC-ナノセルロース懸濁水により形成されたエマルジョンのミセル内部には n -ヘキサン (O/W) が、竹由来ACC-ナノセルロース懸濁水の場合にはACC-ナノセルロース懸濁水が占める (W/O) と考えられる。エマルジョンの形成は、それぞれのナノファイバーが界面活性剤のような働きをすることにより生じるが、ACC-ナノセルロース表面の疎水性-親水性部位の割合が両者で異なるため、形成されるエマルジョンのタイプに違いがみられたと推定される。すなわち、竹由来のACC-ナノセルロースが木材由来より疎水性が高いということが示唆された。一般に、固体粒子を乳化剤として用いたエマルジョンを、提案者の名前から「Pickering エマルジョン」と呼ぶ³¹⁻³⁴。まさにこのACC-ナノセルロースの関与するエマルジョンは、Pickering エマルジョンとみなすことができる。Pickering エマルジョンは粒子と液体-液体界面の接触角が重要だと言われている。親水性の固体粒子の場合、水-油界面の接触角は 90° 以下、一方、疎水性の固体粒子の場合、接触角は 90° 以上であり、その結果として調製できるエマルジョンは前者ではO/W型エマルジョン、後者ではW/O型のエマルジョンが調製できると考えられている。Pickering エマルジョンは固体粒子を用いて界面活性剤のように乳化ができること、界面活性剤に比べ安定性が非常に良いことなどから、近年では世界で研究が非常に盛んに行われている³⁵。上記の木材と竹パルプ由来ACC-ナノセルロースが、いずれの場合でも、水と非極性溶媒とのPickeringエマルジョン形成と安定化に大きく寄与することを示す。また、ミセル外部に親水性溶剤であるW/O型(water-in-oil type)の乳化がみられた竹由来ACC-ナノセルロースは、木材由来ACC-ナノセルロースに比べ繊維表面の疎水性部位の割合が高いと考えられる。

文献)

25) Ryan et al., *Tree Physiol* **9**, 255- 266 (1991)

26) Sprugel et al., Academic Press, San Diego, pp 255- 299 (1995)

27) Lavigne et al., *Tree Physiol* **16**:847-852 (1996)

28) Ryan et al., *Canadian J. Forest Res.* **20**, 48-57 (1990)

29) Araki et al., *Trees* **29**, 499-514 (2015)

30) 内田詠子メガン, 九州大学農学部卒業論文 (2016年3月)

31) Pickering, S. U. *J. Chem. Soc.* **91**, 2001-2021 (1907)

32) Finkle P. ; Draper H. D. ; Hildebrand J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2780-2788 (1923)

33) Binks, B. P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7**, 21-41. (2002)

34) Aveyard R. ; Binks B.P. ; Clint J. H. *Adv. Colloid Interface Soc.* **100-102**, 503-546 (2003)

35) 例えば: Cunha A.G.; Mougél J. B.; Cathala B.; Berglund L. A.; Capron I. *Langmuir*, **30**, 9327-9335 (2014), Carrillo C. A.; Nypelö T. E.; Rojas O. J. *J. Colloid Interface Sci.* **445**, 166-173 (2015) 2 .

本研究開発業務の目的

セルロースナノファイバー（CNF）は、上記のように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。

本研究業務では、将来的な地球温暖化対策につながり、エネルギー起源 CO₂ 削減が期待できる自動車軽量化に重点を置き、自動車を構成する 2～3 万の部品の中から、2～3 年で実現でき、CNF の特性を活かした用途（部材や部品）を提案し、CNF 活用製品の性能評価や活用時の CO₂ 削減効果の検証することを目的とする。

3. 研究開発業務の方法および内容（平成 27 年度仕様書からの抜粋）

環境省担当官と適宜相談しながら、以下の研究開発業務内容を実施する。

本研究開発業務は、水中カウンターコリジョン（ACC）法で得られる竹由来の CNF（以下竹 ACC-ナノセルロース）について、その製造プロセスの簡素化、低エネルギー化（生産工程での CO₂ 削減）により、生産コスト削減を図り、さらに、表面処理等を行わない竹 ACC-ナノセルロースの PP（その他樹脂）との複合化による自動車内装材料（天井材、エアフィルター等）の試作、その性能評価を行うとともに、CNF 活用による軽量化、及び高機能化による自動車の燃費向上及び CO₂ 削減効果の検証を行うため（1）～（7）に示す内容を実施する。

なお、別記 1 の表に示す目標の達成を目指すこととする。

（1）竹 ACC-ナノセルロースの特性解析

樹脂補強材として、木材由来の CNF と同等以上の竹 ACC-ナノセルロースの特性解析を行うため、ACC-ナノセルロースとしての竹由来と木材由来の性質の違いをこれまでの知見をもとに明確化し、竹 ACC-ナノセルロースの樹脂補強材としての詳細データの集積について以下に示す①～③を行う。

① 竹 ACC-ナノセルロース樹脂補強材の評価

以下のとおり、竹 ACC-ナノセルロースの基礎的な物性及び樹脂補強材として「ポリプロピレンに 5% 配合で弾性率が 2 倍以上」という指標を設定し性能を評価する。

i) 竹 ACC-ナノセルロースの基礎物性評価

ACC ナノ化は、水中対向衝突（ACC）を繰り返すことにより達成されるが、実用化向けに ACC 衝突回数を 5 回に設定して、得られる竹 ACC-ナノセルロースの基礎物性の評価を行う。

ii) 竹 ACC-ナノセルロース樹脂補強材の設計との性能評価

ポリプロピレン5%配合で弾性率が2倍以上という指標を設定し、プラスチック成形加工機を用いて、竹 ACC-ナノセルロース樹脂補強材の設計として複合化条件を検討するとともに、得られた条件による、竹 ACC-ナノセルロースの性能評価を行う。

なお、性能評価については再委託して差し支えない。

② 木材 ACC-ナノセルロースの評価

木材 ACC ナノ化を行い、得られる木材 ACC-ナノセルロースについて①と同様の条件による樹脂補強材としての性能を竹由来と比較評価する。

i) 木材 ACC-ナノセルロースの基礎物性評価

ACC ナノ化は、水中対向衝突 (ACC) を繰り返すことにより達成されるが、実用化向けに ACC 衝突回数を5回に設定して、得られる木材 ACC-ナノセルロースの基礎物性の評価を行う。

ii) 木材 ACC-ナノセルロース樹脂補強材の設計との性能評価

ポリプロピレン5%配合で弾性率が2倍以上という指標を設定し、プラスチック成形加工機を用いて、木材 ACC-ナノセルロース樹脂補強材の設計条件を検討するとともに、得られた条件による、木材 ACC-ナノセルロースの性能評価を行う。

なお、性能評価については再委託して差し支えない。

③ 竹 ACC-ナノセルロースと木材 ACC-ナノセルロースの比較検証

①及び②の結果について、竹 ACC-ナノセルロースとの木材 ACC-ナノセルロースの比較検証を行う。

(2) 前処理法の検討

原料から ACC 処理までの前処理プロセスを検討するため、ACC 法の原材料である竹パルプの現行クラフト蒸解製造法の代替となる竹ナノセルロース製造用アルカリ蒸解パルプ化法、及び化学パルプ化を要しない水圧貫通微細化法の2種類の前処理を検討し、現行製造法と比較してプロセスの簡略化による省エネルギー及びコスト低減を目指す。

本業務では、現行クラフト蒸解製造法、アルカリ蒸解パルプ化法、水圧貫通微細化法の違いをこれまでの知見をもとに明確化し、省エネルギー及び低コスト化のための詳細データの集積のため以下に示す①～②を行う。

① アルカリ蒸解パルプ化法の検討

高機能自動車用エアフィルター製造の前処理として、水酸化ナトリウムを用いて、

アルカリ蒸解法の処理条件の検討及び竹 ACC-ナノセルロースの調製、物性評価を行う。

なお、検討した処理条件でのアルカリ蒸解法の実施及び竹 ACC-ナノセルロースの調製については再委託して差し支えない。

② 水圧貫通微細化法の検討

自動車用内装材軽量化材料製造の前処理として、チャンバーの中のパイプに繊維を分散させた水流を流し、繊維を微細化する水圧貫通微細化法の処理条件の検討及び竹 ACC-ナノセルロースの調製、物性評価を行う。水圧貫通微細化法は、繊維分散水が高濃度であるため、大量処理による低コスト化が期待できるため、と処理物の性状との相関を検討し、その知見をもとに目的に応じた ACC 処理条件を検討する。

なお、検討した処理条件での水圧貫通微細化法の実施及び竹 ACC-ナノセルロースの調製については再委託して差し支えない。

(3) 竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の性能評価

(2)の前処理により得られた竹 ACC-ナノセルロースの複合樹脂の活用したトリム、天井材の製造、自動車用エアフィルター等、竹 ACC-ナノセルロース活用製品の開発及び性能評価を行うため、以下に示す①、②のとおり、竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂、及び自動車用エアフィルターの性能評価を行う。

① 竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂の性能評価

竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂の調製及び試作を行い、他のナノセルロース(市販)及び(1)で製造した木材由来 ACC-ナノセルロース利用と比較しながら、基本力学性能評価を行う。

なお、複合樹脂の調製及び試作については複合を専門とする事業者にも再委託して差し支えない。

② 自動車用エアフィルターの性能評価

九州大学が特許出願した竹 ACC-ナノセルロースの高い吸着力を効率的に機能させる手法をベースに、竹 ACC-ナノセルロースを被覆した自動車用エアフィルター用不織布の試作・検討及び性能評価を行う。

なお、性能評価については再委託して差し支えない。

(4) CNF 活用製品の活用時の CO₂ 排出削減効果の検証

従来材料に対する CO₂ 削減効果を評価するため、CNF 活用製品を活用した場合の CO₂ 排出削減効果を検証するため、以下に示す①～④のとおり、従来木材由来 ACC-ナノセルロースと本業務での製造する竹由来 ACC-ナノセルロースの CO₂ 排出量の総量を推計し、本業務の製品による CO₂ 削減効果と実現に向けた課題を整理する。

なお、CO₂排出量等の推計については再委託して差し支えない。

① 木材ナノファイバー製造での CO₂ 排出量の明確化

同じサイズのナノファイバー製造に対して、ACC 装置の消費電力から切断エネルギーを算出するとともに、疎水性や強度などの特性解析を行う。

② ACC-ナノセルロース製造での CO₂ 排出量の明確化

非木材である竹は、木材に比べ、結晶構造の安定性が劣るものと推定され、ACC の切断木材由来と比べ、低い切断エネルギーで製造が可能となる。ACC 装置の消費電力から切断エネルギーを算出し、竹由来 ACC-ナノセルロースの CO₂ 排出量が木材に比べ低いことを実証する。

③ 竹 ACC-ナノセルロース活用製品の CO₂ 排出量の明確化

トリム、天井等、キャビンエアフィルター等について、竹 ACC-ナノセルロースを活用した場合の CO₂ 排出量を明確化する。

④ 本業務の CO₂ 排出削減効果の評価と課題の整理

①～③の結果を踏まえ、竹 ACC-ナノセルロース製造の優位性を CO₂ 排出量の明確化により実証するとともに、さらなる前処理条件の検討を行う。本課題において、前処理条件は、ACC 製造プロセスのみならず、ACC-ナノセルロースの品質にも大きく関与することから、CO₂ 削減量と品質向上との相関における最良値を推定する。

(5) 意見交換会への出席

別途環境省が実施する「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意見交換会に出席（1回を予定）すること。

- ・ 開催場所・月：東京都内霞ヶ関周辺・12月（1名程度を予定）

(6) 協議・打合わせ

事業内容や進捗等の報告等を行うことを目的に環境省等の関係者との打合わせを行うこと。

(7) 報告書の作成

業務の内容についての最終的な取りまとめを行い、業務報告書を作成し、提出すること。

紙媒体：報告書 20部（A4版 100頁程度）

電子媒体：報告書の電子データを収納した電子媒体（DVD-R）一式）

報告書等（業務上発生するパンフレット・冊子等の印刷物を含む。）及びその電子データの仕様及び記載事項は、別添によること。

提出場所 環境省地球環境局地球温暖化対策課

著作権等の扱い

(i) 成果物に関する著作権、著作隣接権、商標権、商品化権、意匠権及び所有権（以下「著作権等」という。）は、環境省が保有するものとする。

(ii) 受託者は、自ら制作・作成した著作物に対し、いかなる場合も著作者人格権を行使しないものとする。

(iii) 成果物に含まれる受託者又は第三者が権利を有する著作物等（以下「既存著作物」という。）の著作権等は、個々の著作者等に帰属するものとする。

(iv) 納入される成果物に既存著作物等が含まれる場合には、受託者が当該既存著作物の使用に必要な費用の負担及び使用許諾契約等に係る一切の手続を行うものとする。

(8) 情報セキュリティの確保

受託者は、下記の点に留意して、情報セキュリティを確保するものとする。

(i) 受託者は、委託業務の開始時に、委託業務に係る情報セキュリティ対策とその実施方法及び管理体制について環境省担当官に書面で提出すること。

(ii) 受託者は、環境省担当官から要機密情報を提供された場合には、当該情報の機密性の格付けに応じて適切に取り扱うための措置を講ずること。

また、委託業務において受託者が作成する情報については、環境省担当官からの指示に応じて適切に取り扱うこと。

(iii) 受託者は、環境省情報セキュリティポリシーに準拠した情報セキュリティ対策の履行が不十分と見なされるとき又は受託者において委託業務に係る情報セキュリティ事故が発生したときは、必要に応じて環境省担当官の行う情報セキュリティ対策に関する監査を受け入れること。

(iv) 受託者は、環境省担当官から提供された要機密情報が業務終了等により不要になった場合には、確実に返却し又は廃棄すること。

また、委託業務において受託者が作成した情報についても、環境省担当官からの指示に応じて適切に廃棄すること。

(v) 受託者は、委託業務の終了時に、本業務で実施した情報セキュリティ対策を報告すること。

(参考) 環境省情報セキュリティポリシー

<http://www.env.go.jp/other/gyosei-johoka/sec-policy/full.pdf>

(9) その他

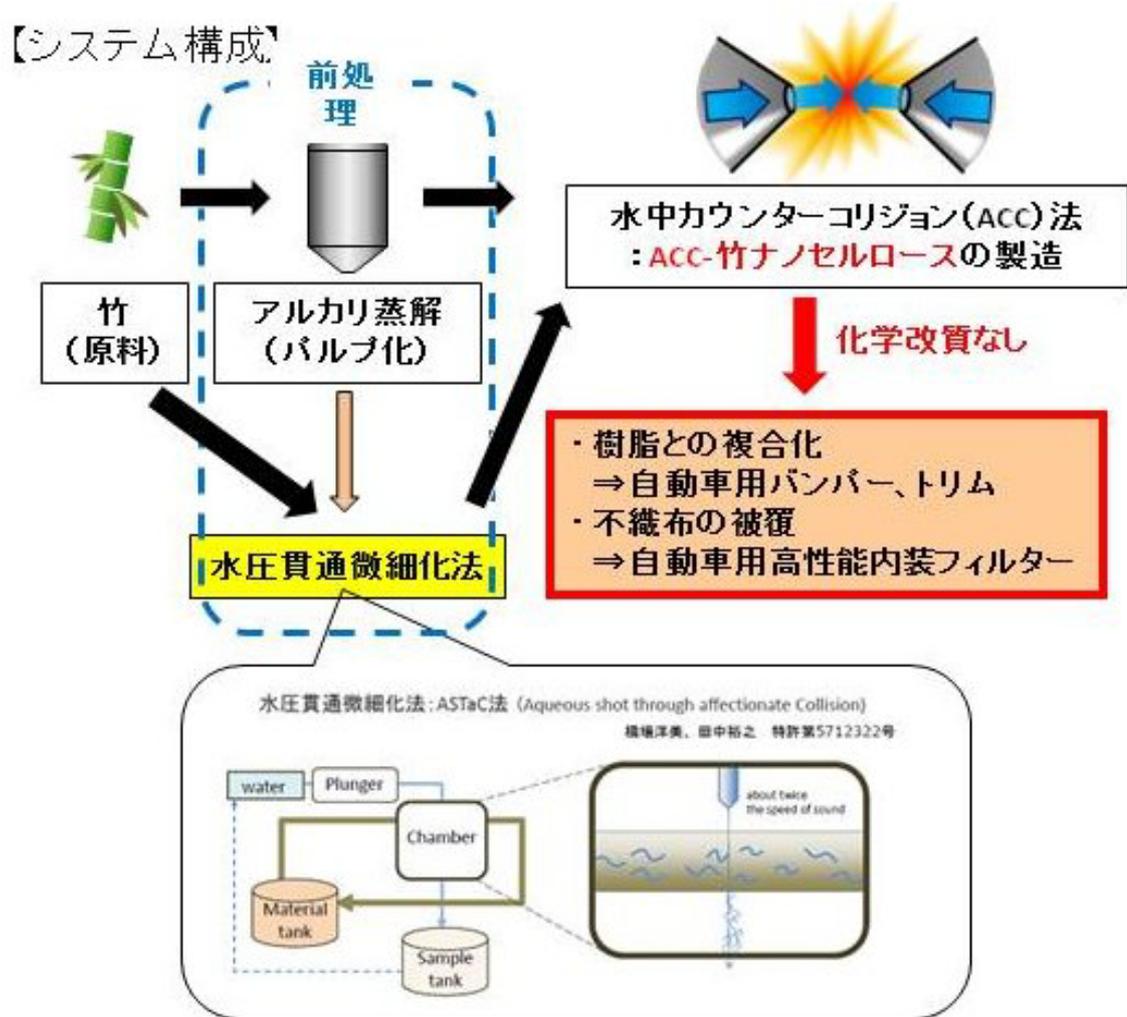
(i)受託者は、本仕様書に疑義が生じたとき、本仕様書により難い事由が生じたとき、あるいは本仕様書に記載のない細部については、環境省担当官と速やかに協議しその指示に従うこと。

(ii)会議運営を含む業務

会議運営を含む業務にあつては、「環境物品等の調達に関する基本方針」（平成27年2月3日閣議決定）の「会議運営」の判断の基準を満たすこと。

4. 本研究開発の成果

まず、本研究開発事業で検討する竹 ACC-ナノセルロースの製造プロセスの省エネルギーあるいは有効な CO₂削減プロセスとして、以下に示す水酸化ナトリウムのみを試薬とするアルカリ蒸解、および水のみで生の竹から CNF 化する水圧貫通微細化法



- 竹を用いる利点(木材と比較して)
 - ① ACC-ナノセルロースがより疎水性を示す
 - ② 少ないACC処理回数で、ナノ化が可能である
 - ③ シート化した際、乾燥条件の調整により強度を高められる

(ASTaC 法) により得られる CNF を検討する。((2) 前処理法の検討に相当)

4.1 竹のアルカリ蒸解パルプ化の検討: 原料から ACC 処理までの前処理プロセスを検討するため、ACC 法の原材料である竹パルプの現行クラフト蒸解製造法の代替となる温和な条件での竹ナノセルロース製造用アルカリ蒸解パルプ化法を検討した。

現行の木材をパルプ化するクラフト蒸解製造法では、連続蒸解釜で原料チップ (木材) をアルカリ性の NaOH(苛性ソーダ: 16~18%) 水溶液*で処理する。連続蒸解釜 (塔) の上部から原料と薬液(NaOH)を投入し、温度 150~160℃で 5 時間処理して、塔の下

部から抜き出す。この蒸解操作で木材はセルロース質であるパルプと、リグニン質が溶けた黒液となる。*温度 150~160°Cで 5 時間クラフト法では、実際には NaOH 循環に付随して NaOH に対して 30%ほどの硫化ナトリウム Na₂S も循環している。

そこで、試薬の違いはあることは別にして、現行の処理条件より温和な処理条件の検討として、温度条件として、140、150、160°Cを採用し、現行のクラフト蒸解の NaOH 濃度より低い 15%、17%を採用した（下表 1）。

表 1. 竹を原料とするアルカリ（NaOH）蒸解試験結果

試料	BUKP15-140	BUKP17-140	BUKP17-150	BUKP17-160	
アルカリ添加率	15.0	17.0	17.0	17.0	(%)
昇温時間	95				(min)
保持時間	120				(min)
保持温度	140	140	150	160	(°C)
銅一価	64.211	55.346	50.196	35.192	
ノット率	41.02	25.23	11.85	7.00	(%)
精選収率	22.06	28.52	36.99	37.77	(%)
工業収率	42.57	41.52	42.92	41.27	(%)
パルプ濃度	28.90	28.97	28.59	27.35	(%)
フラット処理	12カラット	12カラット	8カラット	8カラット	

ノット率=ノット重量÷チップ絶乾重量

精選収率=パルプ絶乾重量÷チップ絶乾重量×100

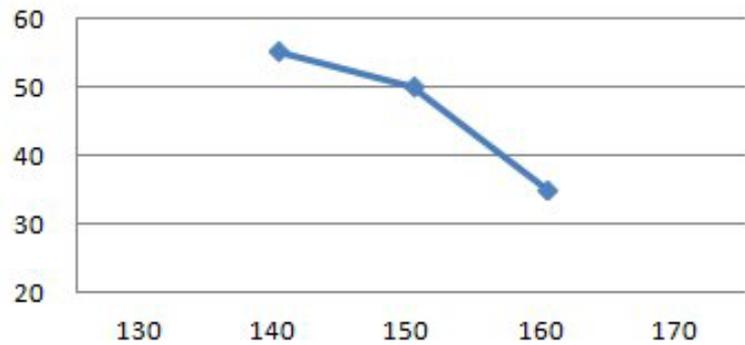
工業収率=精選収率+(ノット率×0.5)

また、銅一価とは、パルプ 1 g によって消費される 0.02 mol/l (0.1N) 過マンガン酸カリの ml 数として定義されている。生成パルプ中の有機不純物（おもにリグニン）の残存量から蒸解の程度を調べる方法である。反応終点において、添加した過マンガン酸カリの 50%が残るように添加量あるいはパルプ量を加減して試験するべきであるとの考えに基づいたもので、実際には、得られた値に過マンガン酸塩消費量に応じたファクタをかけることにより修正する。また銅一価とリグニン含量との間には、以下の関係があると報告されている。すなわち、残存リグニン指標となる。

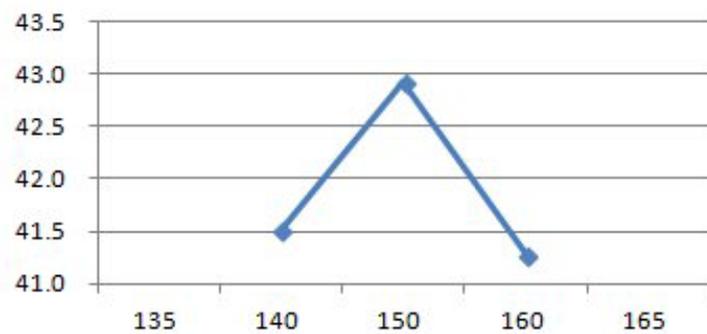
(リグニン、%) = 0.147 × 銅一価

表 1 より、当然ではあるが採用条件のうち、過激な温度およびアルカリ添加条件ほど、銅価は低い、すなわち残存リグニンが少ないという結果を示した(右上図)。しかし、本研究開発では、リグニンの高除去という点が重要点ではなく、むしろ、温和な条件での高収率でのパルプ化がポイントとなる。アルカリ濃度 17%では、右下図のように150℃が適当であることが示された。しかし、さらに温和な条件のアルカリ濃度 15%、140℃での工業収率(表 1)と大差はなく、今後のさらなるアルカリ処理条件の必要がある。

竹AA17% - 保持温度と銅価

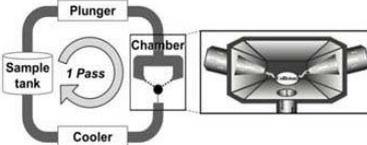


竹AA17% - 保持温度と工業収率



4.2 アルカリ蒸解竹パルプの ACC ナノ微細化の検討: ((1) 竹 ACC-ナノセルロースの特性解析および (2) 前処理法の検討に相当)

表 1 で得られたそれぞれの竹パルプ 4 試料に対し、パルプ濃度を 0.05%として噴出圧 200MPa のもとで衝突回数 (Pass) を変えて ACC 処理を行った。その結果を下图に示す。いずれの場合も、5 から 10 Pass で分散性が著しく向上し、微細化が進行した



BUKPのACC処理

ACC処理条件

- ・パルプ濃度: 0.05 wt%
- ・ACC衝突圧: 200 MPa

各衝突回数 (= Pass) でサンプリング

5~10 Passで分散性向上

MEMO:
0/バスと1/バスで色が異なる。今後、上澄みのuv測定を行う

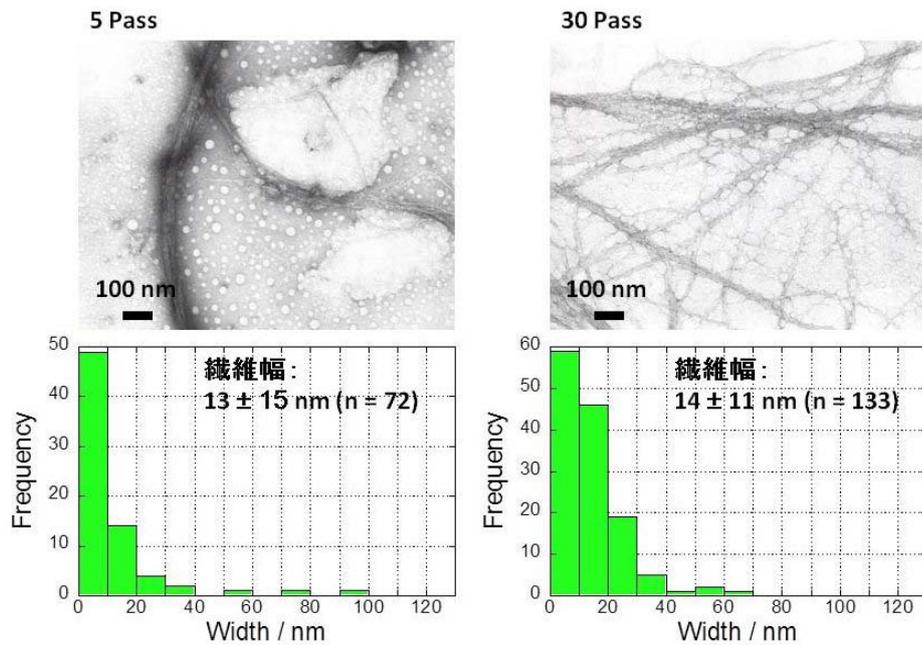
サンプリング直後の写真(上下の数字はPass数)

試料	0	1	5	10	20	30	60
BUKP 15-140							
BUKP 17-140							
BUKP 17-150							
BUKP 17-160							

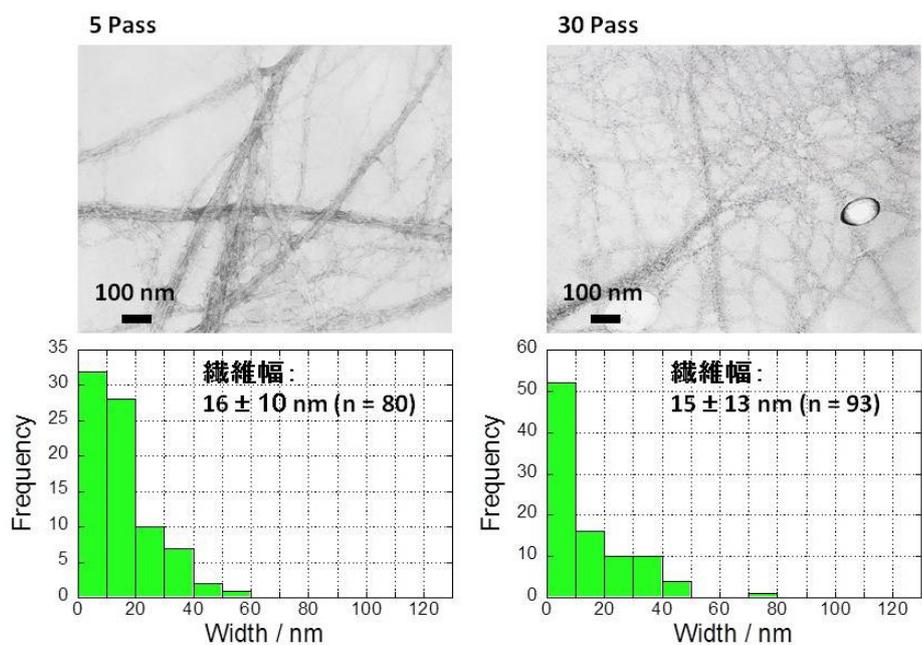
ことが推定された。

そこで、各 ACC 処理試料を透過電子顕微鏡 (TEM) 用グリッドに滴下し、負染色後、分散液中の含有試料の観察を行った。以下にそれぞれ 4 試料の TEM 像と得られた CNF の繊維幅のヒストグラムを示す(測定試料検体数 100 程度の統計処理データ)。

BUAP 15-140

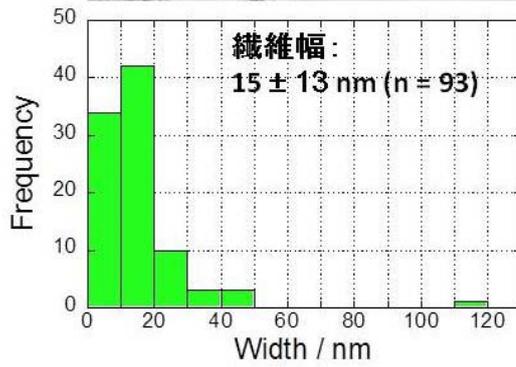
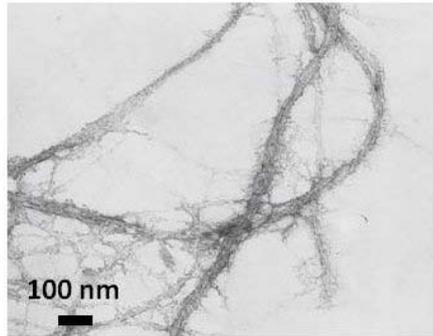


BUAP 17-140

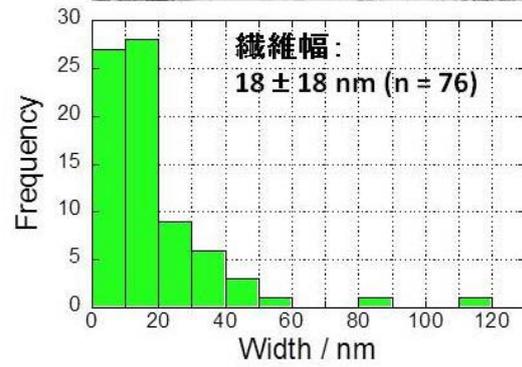
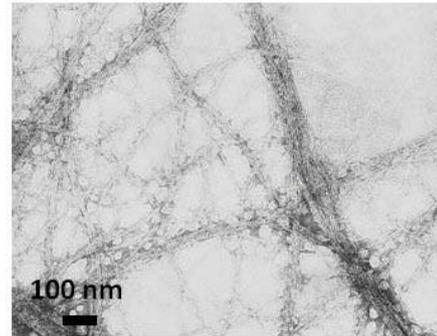


BUAP 17-150

5 Pass

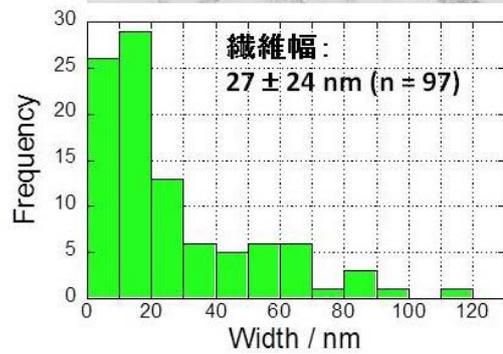
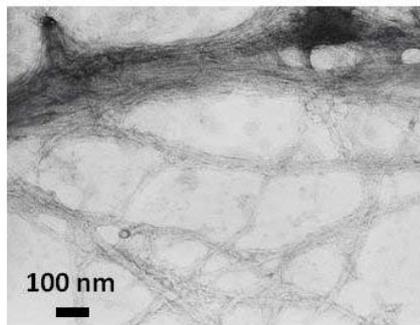


30 Pass

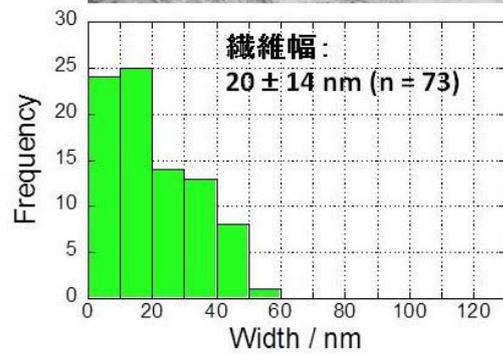
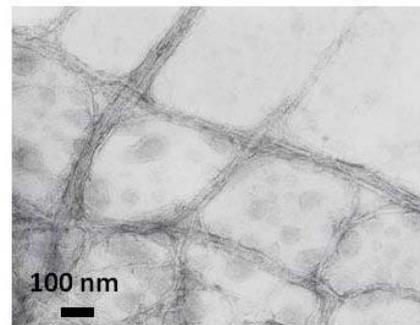


BUAP 17-160

5 Pass



30 Pass



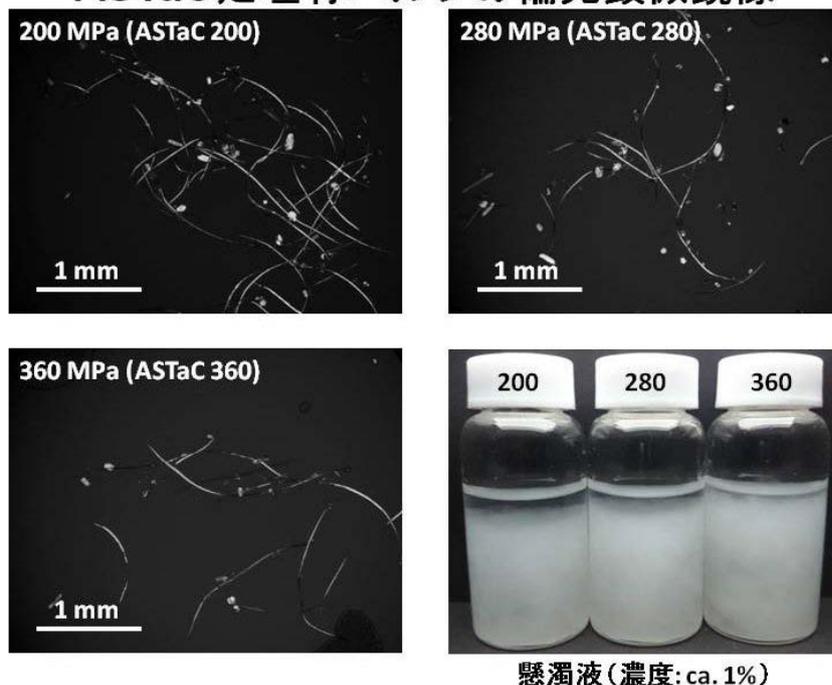
上記の4つの図表からわかるように、同じACC処理条件（噴出圧：200MPa、パルプ濃度0.05 wt%での5 Pass および30 Pass 処理）にもかかわらず、試料に応じて繊維幅に違いがみられた。意外なことに、蒸解の際のアルカリ濃度が最も低い15%添加でしかも処理温度も最も低い140℃処理で得られたパルプのACC処理が、最も細いナノセルロース（5パス：13±15nm、30パス：14±11nm）を与えるという結果を得た。すなわち、試行した条件の中で最も温和な条件で最細のファイバーが5パスで得られたことになり、さらに温和な製造条件の検討の必要が生まれた。いずれにせよ、現行のパルプ製造条件に比べ、温和な製造条件で十分にCNFが製造可能であることが示唆され、同時に製造レベルにおいて低エネルギー化が図られる可能性を得た。

4.3 水圧貫通微細化 (ASTaC) 法を経るパルプのACCナノ微細化の検討: (1) 竹ACC-ナノセルロースの特性解析および(2) 前処理法の検討に相当

水圧貫通微細化処理とは、「水圧貫通微細化法」とは、チャンバーの中で、水平方向の太いパイプに繊維を分散させた水流を流し、その上部から水鉄砲で水を下方に打ち出し、パイプの上下にあけた穴を貫通させるものである。それにより、パイプ中を流れる繊維が微細化、あるいは繊維に亀裂が入った状態で、パイプ下部の穴から処理セルロースを取り出すことができる。水鉄砲には純粋に水だけを流し繊維は入れないのでトラブルが少なく、繊維分散水は高濃度にすることができ、しかも水鉄砲は一つだけなので高圧ノズル径は太くできるため大量処理が可能となる。ACC法の特徴を維持したまま、ACC法の前処理としての導入を想定している。(15ページ図参照)

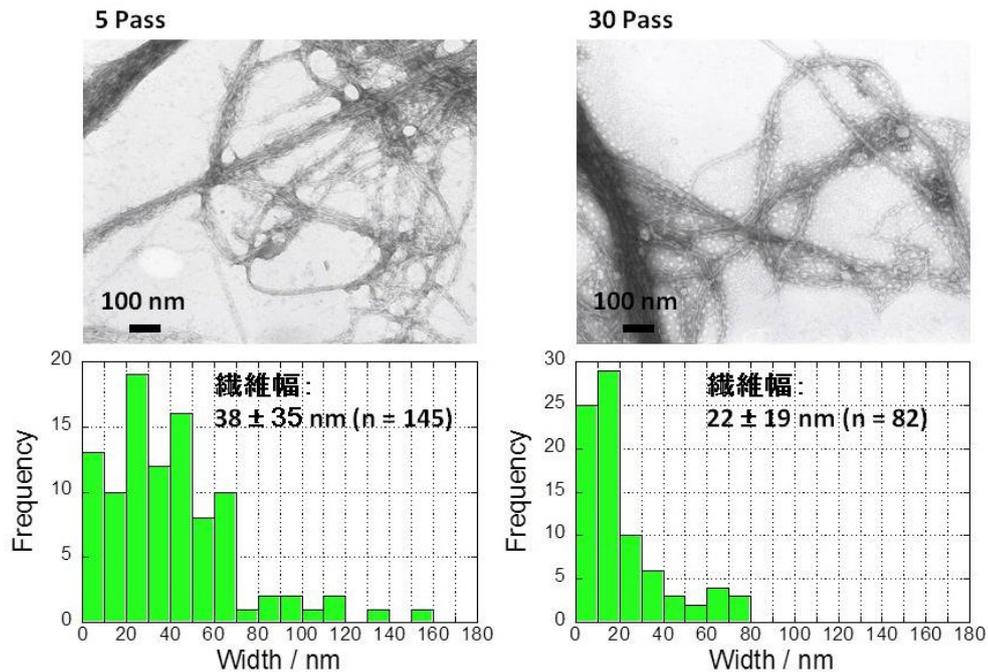
そこでまず、従来のクラフトパルプ蒸解法で得られたパルプの水圧貫通微細化処理を異なる水圧で行った。その処理で得られたそれぞれのパルプの偏光顕微鏡観察結果を以下に示す。

ASTaC処理竹パルプの偏光顕微鏡像

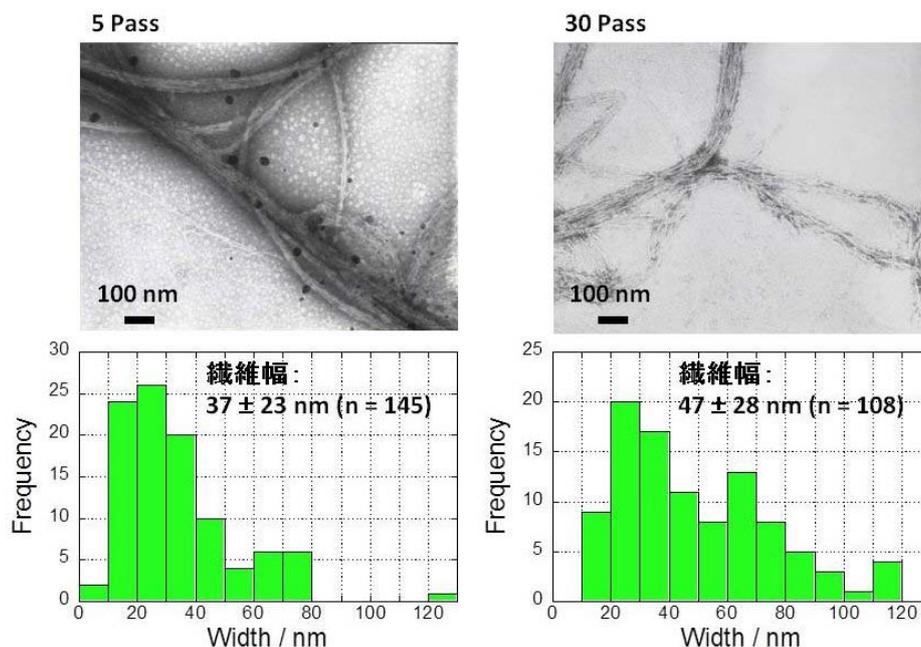


いずれの場合も微細化はしているものの、まだマイクロサイズのセルロースファイバーが ASTaC 処理後も残存していることがわかる。次に、この ASTaC 処理後の試料を引き続いて ACC 処理に供した。偏光顕微鏡観察によれば、10 Pass でマイクロサイズのファイバーは完全に消失していた。そこで、アルカリ蒸解後の ACC 処理試料と同様に、各 ACC 処理試料を透過電子顕微鏡 (TEM) 用グリッドに滴下し、負染色後、分散液中の含有試料の観察を行った。以下にそれぞれ 3 試料の TEM 像と得られた CNF の繊維幅のヒストグラムを以下に示す (測定試料検体数 100 程度の統計処理データ)。

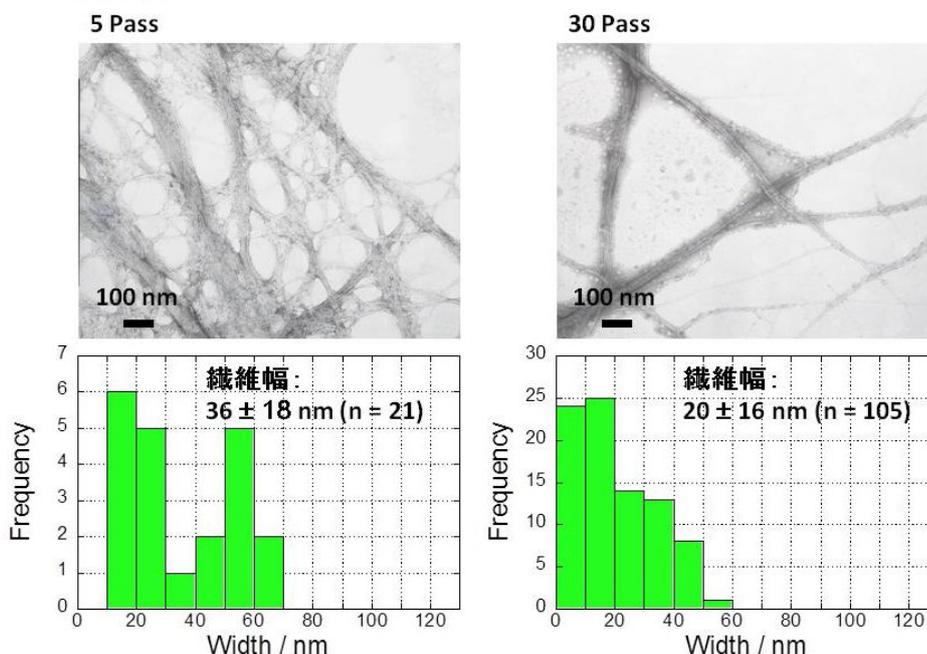
ASTaC 200



ASTaC 280



ASTaC 360



以上の図から明らかなように、水圧貫通微細化法（ASTaC）前処理後の ACC 処理の場合は、5 Pass 後では、アルカリ蒸解前処理に比べ、繊維幅として 2-3 倍の 35-40nm 幅のナノセルロースを与え、30 Pass 後でも 20 nm 程度の繊維幅にとどまった。

以上の 4.2 および 4.3 の結果は、現行のパルプ製造条件に比べ、いずれの処理でも温和な製造条件で十分に CNF が製造可能であることが示唆され、同時に製造レベルにおいて低エネルギー化が図られる可能性を得た。なお、得られた ACC-ナノセルロースの基本物性に関しては今後検討を行う。

同時に、以下の 3 つの検討課題が新たに提示された。

- i) 現行のクラフトパルプ蒸解条件に比べ、温和な条件でのアルカリ蒸解が竹には有効であることは示唆されたが、さらに温和な条件でのアルカリ蒸解が期待でき、検討を要する。
- ii) なぜ、試行したアルカリ蒸解の中で最も温和な条件が最細の竹 ACC-CNF を与えたのか？
- iii) なぜ、水圧貫通微細化法（ASTaC）前処理後の ACC 処理では、アルカリ蒸解前処理に比べ、繊維幅として 5 Pass 後で 2-3 倍の 35-40nm 幅、30 Pass 後でも 20 nm 程度の繊維幅にとどまったのか？

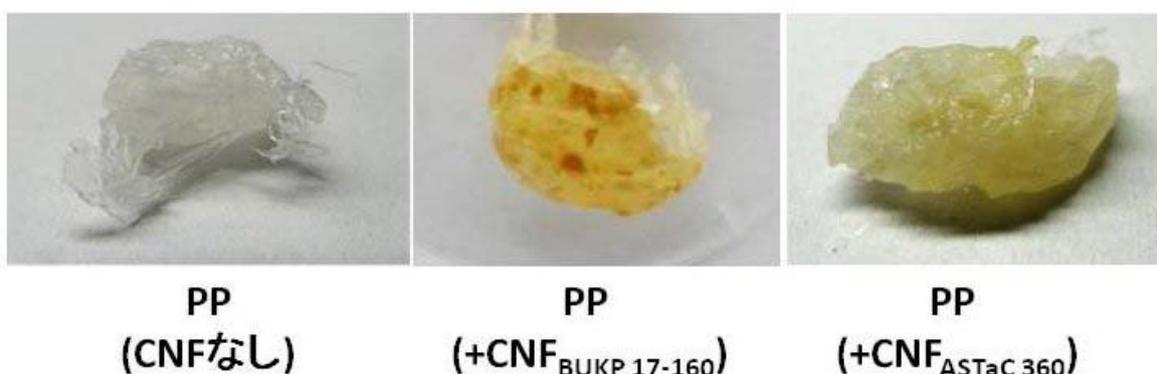
4.4 竹 ACC-ナノセルロースと樹脂との複合化および自動車用エアフィルターの性能評価：（（3）竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の性能評価に相当）

4.4.1 竹 ACC-ナノセルロースとポリプロピレン（PP）との複合化の検討

まず、上記の得られた ACC-ナノセルロースとポリプロピレン（PP）との複合化の予備実験として、以下のような要領で検討した。

試料として、BUKP 17-160 由来（5 Pass, ca. 0.2%）、および ASTaC 360 由来（5 Pass, ca. 0.4%）分散液を用いた。なお、この 2 試料は、予備実験を開始した時に、上述の温和な条件での ACC 産物ができていなかったために選択された。これを吸引ろ過し、含水率約 80% ウェットシートとした。

一方、本年度の予算によりリース設置された 2 軸混練機（ラボプラストミル マイクロ（小型セグメントミキサ KF6 付））中に、PP ペレット（ノバテック™ PP (MA3)（ペレット））を入れ、190° C で回転速度を 30-300 rpm で可変にしてミキシングをまず行った。PP のミキシングを適宜止め、そこに CNF を少しずつ添加し、合計で約 5 wt% になるようにした。今のところ、回転数や添加の仕方を変えたが、いずれも得られた物には、目視で CNF の凝集体と思われるものが認められた（下図）。また着色も認められた。独自の混練条件、CNF の濃縮法、添加物について検討が必要だと考えられる。今後は、独自の複合化手法とともに、外部再委託による複合化の検討も行っていく。



4.4.2 自動車用エアフィルターの性能評価

実験としては、ACC ナノセルロースを吹付けた車用フィルターを直接車の排気ガス排出環境下におき、吸着した排気ガス由来の微粒子を走査型電子顕微鏡観察により可視化して評価した。フィルターとしては、スズキ用、BOSCH(株)を用いた。

(<http://www.bosch.co.jp/aa/products/?id=AeristoPremium>) 実験に使用する機材としては、排気ガス排出のためスズキワゴン R RR limited マニュアル 5 速（走行距離 18 万 km）を用い、車の排気ガス排出環境を設定した。また、ACC-ナノセルロースの上記車用フィルターへの吹付けは、Z-155-74 浅井ガラス（株）製の噴霧型スプレーを用い、直接 ACC-ナノセルロースの吹付け回数を 5 回と 20 回とし、一晚風乾させた後、車の排ガス（2000 rpm*、5 分）を吹き付けた。*4 速マニュアル時に 40 km/h に相当

上記の実験プロセスを以下に図示する。

自動車用エアフィルターの性能評価実験

車用エアフィルター(スズキ用、BOSCH(株))にACCナノセルロースを10 cm程度の距離から吹き付けた。

試料①吹付けなし(コントロール)

試料②吹付け5回 (BUAP 17-140 5 pass、ASTaC 200 5 pass)

フィルターを1 cm²程度に切り出した試料に噴霧した。

試料③吹付け20回 (BUAP 17-160 60 pass以上、ASTaC 360 60 pass以上)

フィルターに直接噴霧した。

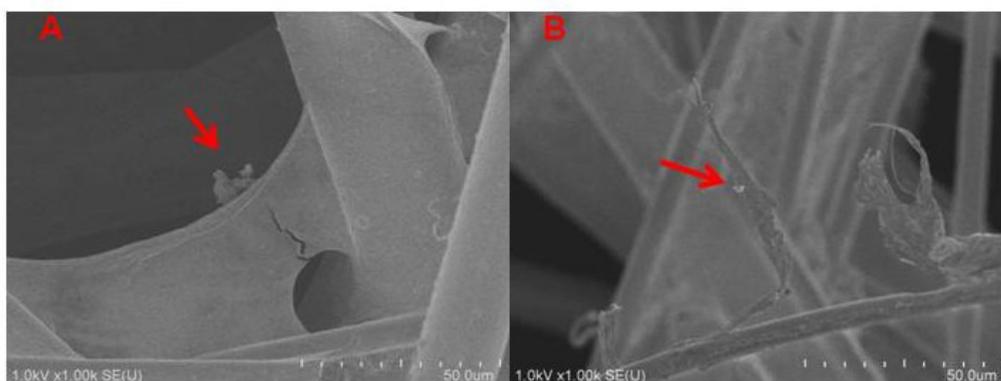
一晚風乾させた後、下の図のように車の排ガス(2000 rpm*、5分)を吹き付けた。*4速マニュアル時に40 km/hに相当



その後、FE-SEM(SU8000 株式会社日立ハイテクノロジーズ)観察(加速電圧1 kV)に供した。(染色なし)

得られた排気ガス環境下での ACC-ナノセルロース吸着自動車用エアフィルター表面の走査型電子顕微鏡写真を以下に示す。(現在も実験を行っており、実験途中データである)

排気ガス吹付け処理の影響



排気ガス吹付けによる排気ガス粒子(赤矢印)

A: ASTaC 360 60 pass以上

B: BUAP 17-160 60 pass以上

排気ガス吹付け後、微粒子の吸着が観察された(赤矢印)。ナノファイバーフィルムに吸着していることから、これは排気ガスに含まれる粒子だと考えられる。

ACCセルロースの微粒子吸着の効果は、排気ガスに含まれる微粒子にも高いことが期待される。

実験途中ではあるが、以下の結果を得ている。

- i) BUAP ナノファイバーも ASTaC ナノファイバーもスプレー噴霧により、車用エアコンフィルターのマイクロファイバー表層に吸着し、しかも薄膜を形成した。
- ii) BUAP ナノファイバーと ASTaC ナノファイバーがエアコンフィルターのマイクロファイバー間で形成するフィルムの形態が異なったことから、それらのナノファイバーの自己組織化挙動が異なる可能性を示唆した。(リグニンの影響?)
- iii) 排気ガスをそれぞれのナノファイバー貼付済みフィルターに吹き付けると微粒子の吸着が観察された。

4.5 CNF 活用製品の活用時の CO₂ 排出削減効果の推定: ((4) CNF 活用製品の活用時の CO₂ 排出削減効果の検証に相当)

上記のように、ACC-ナノセルロースを製造するプロセスを現行のクラフトパルプ原料から、アルカリ蒸解プロセスに変える、あるいは水圧貫流微細化法を前処理として導入することで、消費エネルギーの軽減、すなわち CO₂ 排出削減に寄与できる可能性を得た。また、このような前処理は、現行の水酸化ナトリウムとそれらに対して 30% ほどの硫化ナトリウム加えるクラフトパルプ化法に比べ、安全性の面でもはるかに優れているものと考えられる。

現在、本事業で代表者が想定している CO₂ 削減量は、以下のように設定しているが、

自動車内装材(トリム)および外装部材への実用による削減効果

木材ナノセルロース補強樹脂と従来品(タルク補強樹脂(トリム)、鋼板(外装))の比較

- ・自動車: ガソリン車(1.5 t)、国内潜在市場規模: 1170万台
- ・自動車一台あたりの削減量: 0.02 t-CO₂/年(従来車の排出量: 0.65 t/年)
(トリムの100%、外装部材の10%を代替)

○2020年時点の削減効果

- ・2020年度に期待される最大普及量: 5万台(導入率 0.42%)
※CNF生産計画(180 t/年)に基づく最大生産台数。
- ・年間CO₂削減量: 0.1万 t-CO₂/年 **さらに竹を使うと 0.4万 t-CO₂/年**

○2025年時点の削減効果

- ・2020年度に期待される最大普及量: 15万台(導入率 1.25%)
※CNF生産計画(540 t/年)に基づく最大生産台数。
- ・年間CO₂削減量: 0.3万 t-CO₂/年 **さらに竹を使うと 1.2万 t-CO₂/年**

○2030年時点の削減効果

- ・2020年度に期待される最大普及量: 16万台(導入率 1.39%)
※CNF生産計画(600 t/年)に基づく最大生産台数。
- ・年間CO₂削減量: 0.3万 t-CO₂/年 **さらに竹を使うと 1.3万 t-CO₂/年**

ナノファイバー製造プロセスにおける削減効果

竹由来ACC-ナノセルロースと従来品(木材ナノセルロース)との比較

- ・同等のナノファイバー製造時の削減量: 16 t-CO₂/t
(木材由来ナノセルロース製造時の排出量: 25 t-CO₂/t)
- ・年間CO₂削減量(生産計画に基づく)
2020年 0.3万t-CO₂/年、2025年 0.9万t-CO₂/年、2030年 1万t-CO₂/年

プロセスの変更により、さらに削減の可能性がある。

5. 主な発表論文等

1. 近藤哲男, "解説: ナノセルロースが拓く新しい世界-環境にやさしいバイオ系ナノ材料の特色と応用展開-": 月刊『化学』 71(2), 33-38 (2016) (2016年2月発行)
2. 近藤哲男, "水中対向衝突 (ACC) 型ナノセルロースの構造と機能", S & T 出版(株) 2016年 印刷中

[その他]

ホームページ等

URL: <http://biomat.agr.kyushu-u.ac.jp/>

6. 研究開発組織

(1) 代表者

近藤 哲男 (KONDO, Tetsuo)

九州大学・大学院農学研究院・教授

事業の目標

	最終目標	当該課題の現状	平成 27 年度の目標	事業/取組内容
0	<p>【全体目標】</p> <p>申請改良前処理法と ACC 法との組み合わせにより、九州産竹から独特の疎水性を有する高本質 ACC-ナノセルロース (CNF) を製造する。この CNF と樹脂との複合化により得られる CNF 活用製品は、強度は同等以上であるとともに、微粒子吸着能や表面湿潤性などの機能が付加され、自動車の内装材としての活用が見込まれる。さらに、CNF のコストダウンが可能となり、しかも、ACC-CNF 製造から複合材料、その活用により、CO₂削減に貢献する。5 年後以降に竹ナノセルロースの価格を 800 円/kg 以下にして、国際競争力の大幅アップを見込む。</p>	<p>樹脂との複合化による高強度・高弾性率を有するナノセルロース含有樹脂の製造コストは、成分ナノセルロースが親水性を示すことより、表面化学疎水化処理を必要とし、材料性能は評価されている一方で、コストにおいて競争力が低い。</p>	<p>ACC 前処理法として、竹ナノセルロース製造用アルカリ蒸解パルプ化法ならびに水圧貫通微細化法の検討の開始前に、ACC-ナノセルロースとしての竹由来と木材由来の性質の違いをこれまでの知見をもとに、明確にしておき、竹 ACC-ナノセルロースコンポジットの詳細データの集積を行う。</p>	<p>現行のクラフトパルプ化法で得られる木材ならびに竹由来 ACC-ナノセルロースと、ポリプロピレンをはじめとするプラスチック樹脂とのナノ複合化による材料試作を「ポリプロピレンに 5% 配合で弾性率が 2 倍以上」という指標で性能評価を行うとともに、疎水性向上、吸着特性などの他の機能の探索も行う。</p>

1	<p>【竹ナノセルロース製造】 ACC 法によりナノ化において、木材由来のものと比較して、ACC 法自体でどくらい低エネルギーで同等のものができるか検証する。</p>	<p>2年前から共同研究先の中越パルプ工業株式会社が「ACC-ナノセルロース」試験販売を行っているため、検証情報は多く保持している。</p>	<p>ACC ナノ化は、水中対向衝突（ACC）を繰り返すことにより達成されるが、実用化向けに ACC 衝突回数を 5 回に設定して、得られる竹 ACC-ナノセルロースの樹脂補強材としての性能を評価する。</p>	<p>実用化向けに ACC 衝突回数を 5 回に設定して、得られる竹 ACC-ナノセルロースの樹脂補強材としての性能を「ポリプロピレンに 5% 配合で弾性率が 2 倍以上」という指標で評価する。</p>
2	<p>【木材ナノセルロース製造】上記の比較の観点から、木材由来 ACC-ナノセルロースの複合化材としての材料評価を見直す。</p>	<p>2年前から共同研究先の中越パルプ工業株式会社が「ACC-ナノセルロース」試験販売を行っているため、検証情報は多く保持している。</p>	<p>ACC ナノ化を竹の場合と同条件で行い、木材ナノファイバー化し、得られる木材 ACC-ナノセルロースの樹脂補強材としての性能を竹由来と比較評価する。</p>	<p>ACC ナノ化を竹の場合と同条件で行い、木材ナノファイバー化し、得られる木材 ACC-ナノセルロースの樹脂補強材としての性能を竹由来と比較評価する。その際、「ポリプロピレンに 5% 配合で弾性率が 2 倍以上」という指標で評価する。</p>

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。