

平成28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28年4月1日～平成29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28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29年3月31日現在

研究開発業務実施期間：平成28年4月1日 ～ 平成29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。

平成27年度の成果として、現状の条件よりはるかに温和な15%で140℃の条件でのアルカリ蒸解で得られた竹パルプを水中カウンターコリジョン（ACC）法に供すると10-15 nm程度のセルロースナノファイバー（ACC-ナノセルロース）が得られている。しかし、パルプ製造時に発生する未蒸解のノット粕の大量発生が課題となっていた。そこで、蒸解温度と蒸解時間から最適化したより実操業に適した条件を検討した。その結果、アルカリ濃度18-19%、処理温度155-160℃、処理時間56-108分で処理した竹パルプをACC法でナノ化すると幅10-15nmのACC-ナノセルロースが得られ、実操業としての可能性が見出された。

並行して、竹チップの水圧貫通微細化処理による前処理で得られた竹粉のACCナノ微細化を検討し、実際にACC-ナノセルロースの製造が可能となった。得られたナノファイバーの幅は10nm以下であった。

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の前処理においてCO₂削減化が図られる可能性を得た。そのため、消費エネルギーのCO₂量を算定するため、LCA評価を行った。

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.

In last year's results, alkali pulping under a concentration of 15% NaOH at 140°C was indicated feasible for the ACC pretreatment having a milder condition. Then the ACC treatment produced cellulose nanofibers (ACC-nanocellulose) having 10-15 nm in width. However, the pulping process provided residues much more than expected, and it was not feasible in practice. Therefore, the detailed examination was required from the viewpoints of optimal condition for the practical usage. As a result, alkali pulping under a concentration of 18-19 % NaOH at 155-160°C for 56-108 minutes' treatment was indicated more feasible as a pretreatment for ACC in practice. Then, the ACC treatment yielded ACC-nanocellulose having 10-15 nm in width.

Concerning ASTaC pretreatment, when the bamboo powder obtained from bamboo tips by ASTaC were subjected to ACC treatments, the resulting ACC-nanocellulose was thinner than 10 nm in width.

The above two examinations indicated that the two systems of both alkali-pulping and ASTaC as the pretreatments for ACC were feasible in terms of milder production process with less CO₂ emission. Therefore, the examination of LCA evaluation was further performed for the two systems in order to know if both systems may exhibit superior effects to reduce the energy consumption for producing cellulose nanofiber (ACC-nanocellulose).

目次

1. 研究開発当初の背景 -----	5
1.1 今なぜ、セルロースナノファイバーか?-----	5
1.2 ナノセルロースの世界的研究動向-----	6
1.3 ナノセルロースはどのようにつくられるのか?-----	7
1.4 ナノセルロースの製法と化学的特徴の相関-----	9
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-----	10
2. 本研究開発業務の目的 -----	12
3. 平成 27 年度の研究開発業務の実施概要 -----	12
3.1 平成 27 年度仕様書の抜粋-----	12
3.2 平成 27 年度の研究開発の成果-----	17
3.2.1 竹のアルカリ蒸解パルプ化の検討-----	18
3.2.2 アルカリ蒸解竹パルプの ACC ナノ微細化の検討-----	19
3.2.3 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-----	22
3.2.4 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-----	26
3.2.5 CNF 活用製品の活用時の CO2 排出削減効果の推定-----	28
4. 平成 27 年度の研究開発業務の実施概要 -----	32
4.1 平成 28 年度仕様書の抜粋-----	32
4.2 平成 28 年度の研究開発の成果	
4.2.1 竹のアルカリ蒸解パルプ化の最適条件の検討-----	38
4.2.2 竹のクラフト蒸解パルプ化の最適条件の検討-----	48
4.2.3 ナノ化に及ぼす原料パルプの漂白 (晒) 工程の影響-----	54
4.2.4 ラボ蒸解竹未晒 (未漂白) パルプの ACC法による「ナノ化のされ易さ」の比較-----	61
4.2.5 CNF 活用製品の活用時の CO2 排出削減効果の検証-----	74
4.2.6 竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の性能評価 -試験片サイズの竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂の製造・評価と 射出成型による小型テストピースの製造およびその性能評価-----	88

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）

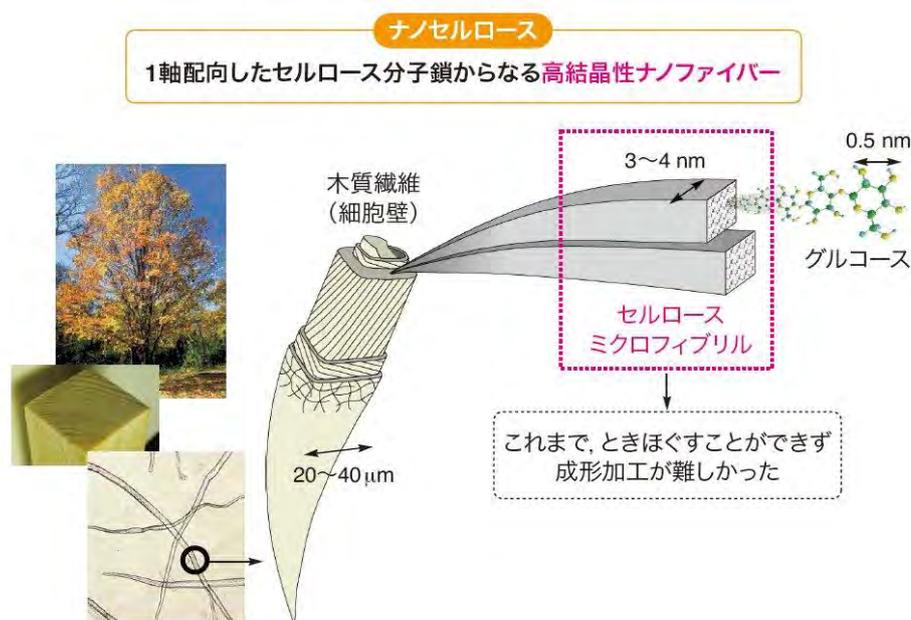


図 1 ナノセルロースを含む天然セルロースの階層構造

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 ($1\text{--}3\text{ GPa}^2$) 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).

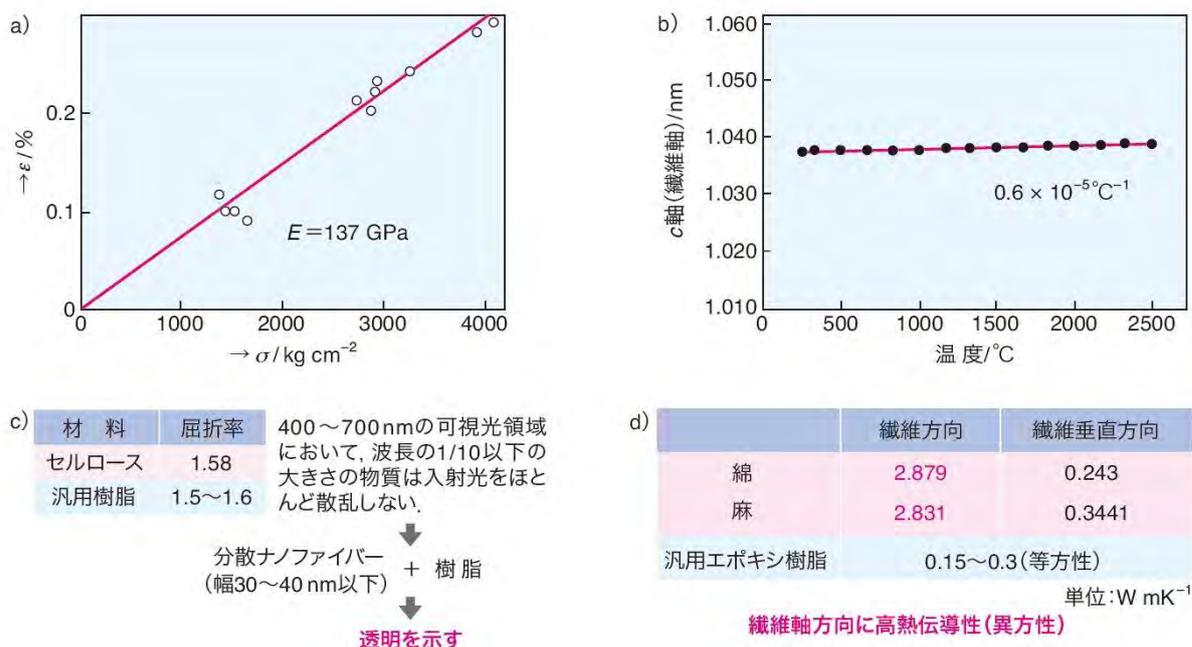


図2 期待されているナノセルロースの優れた特性：

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、-200~200 °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Habrle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。相対する高压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。

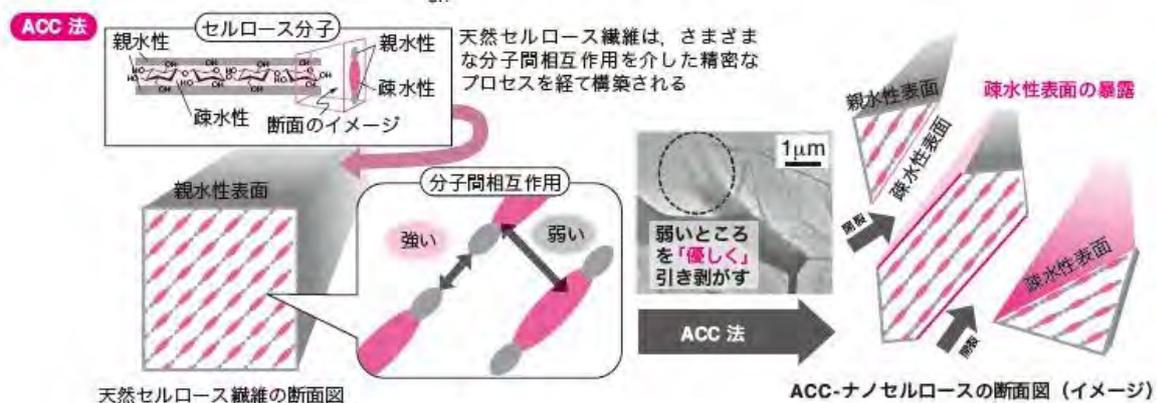


図4 ACC法により得られるナノセルロースの化学的特徴

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、開裂した Van der Waals 力面、すなわちグルカンシートの疎水性部位が新たにナノファイバー表面に露出されることになる。このようにして、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。

我々は、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、本年 2017 年 6 月に量産化することになった。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**,

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. 平成 27 年度の研究開発業務の実施概要

3.1 平成 27 年度仕様書の抜粋

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部性の評価を行う。

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部性の評価を行う。

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

高性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へ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

(9) その他

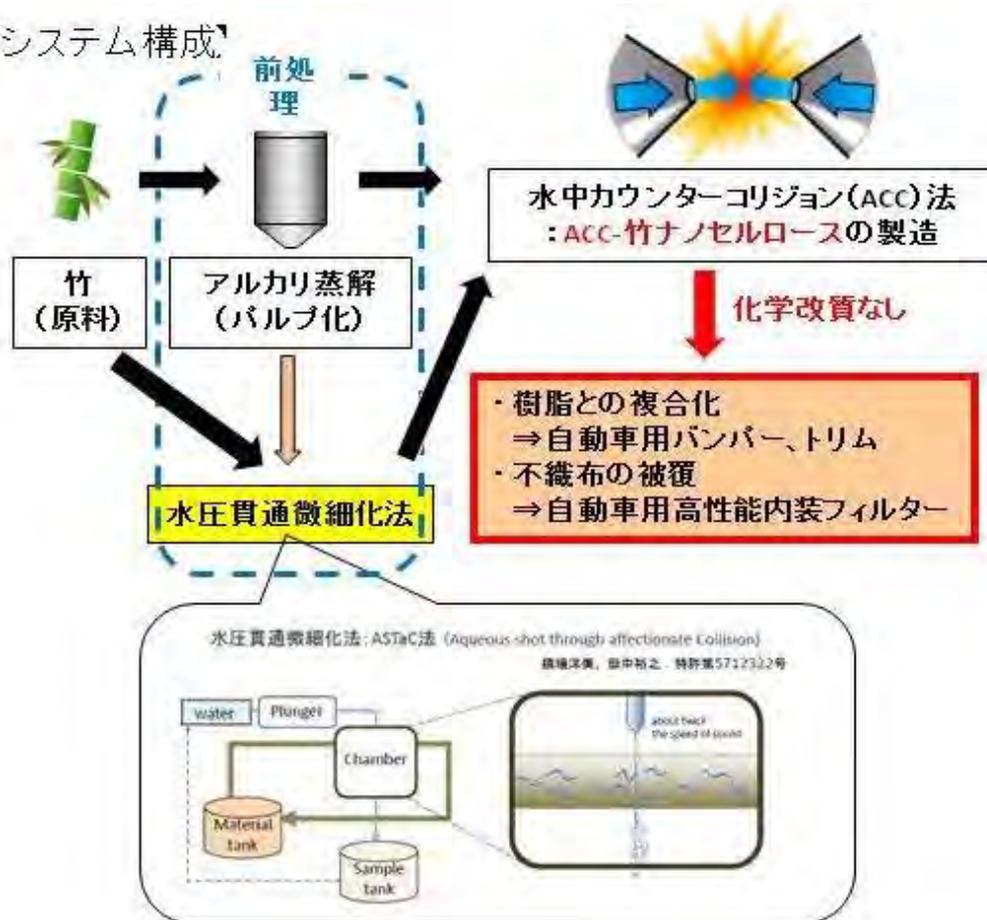
(i) 受託者は、本仕様書に疑義が生じたとき、本仕様書により難い事由が生じたとき、あるいは本仕様書に記載のない細部については、環境省担当官と速やかに協議しその指示に従うこと。

(ii) 会議運営を含む業務

会議運営を含む業務にあつては、「環境物品等の調達の推進に関する基本方針」（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。

3.2 平成 27 年度の研究開発の成果

【システム構成】



●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

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

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

3.2.1 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℃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℃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	(℃)
カップバー価	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

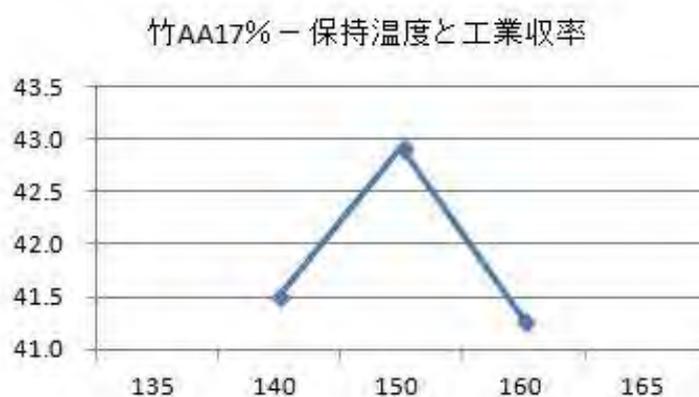
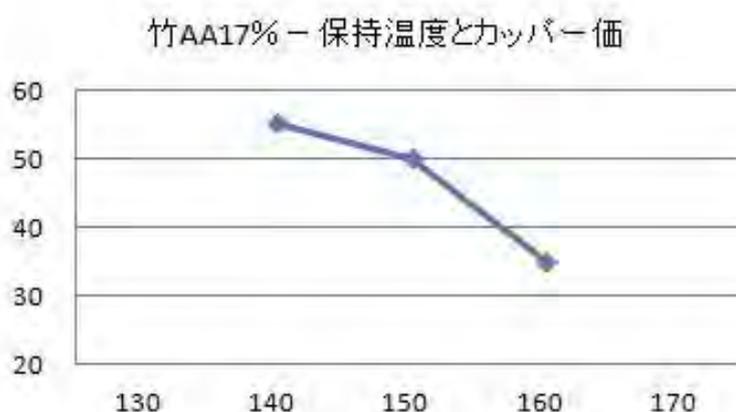
精選収率=パルプ絶乾重量÷チップ絶乾重量×100

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。

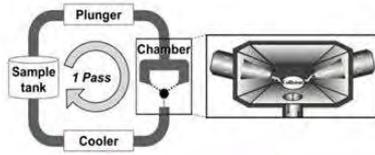
$$(\text{リグニン、\%}) = 0.147 \times \text{銅価}$$

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°C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°C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。



3.2.2 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。その結果を次ページの図に示す。いずれの場合も、5 から 10 Pass で分散性が著しく向上し、微細化が進行したことが推定された。



BUKPのACC処理

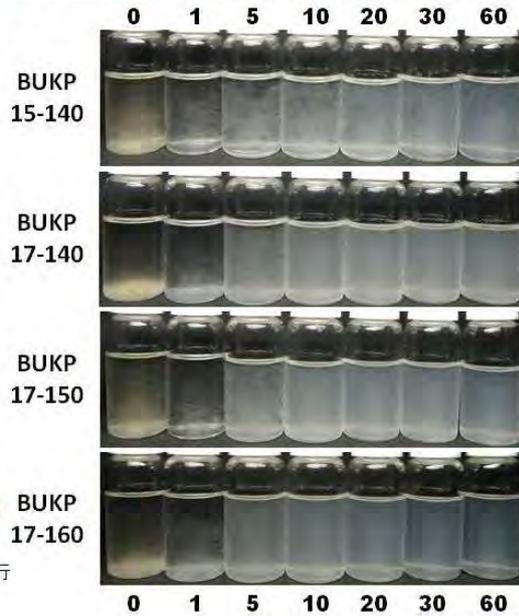
ACC処理条件

- ・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 Passと1 Passで色が異なる。今後、上澄みのuv測定を行う

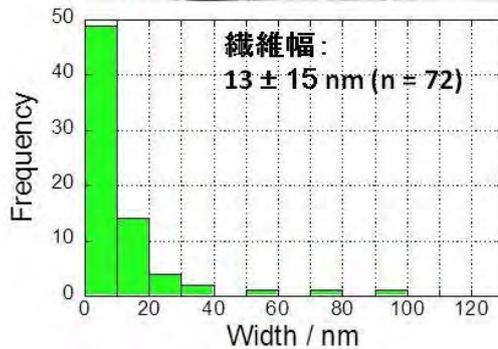
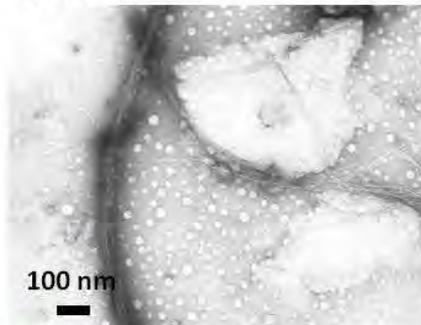
サンプリング直後の写真(上下の数字はPass数)



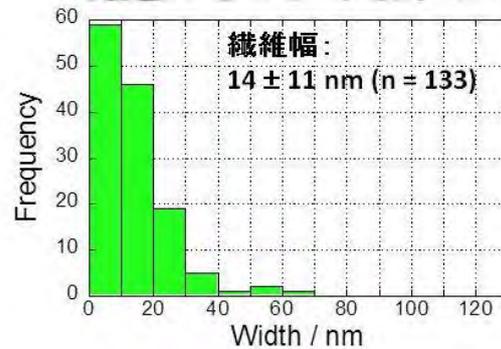
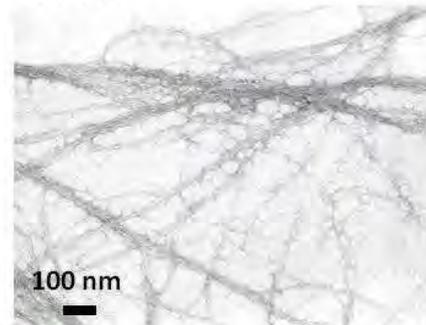
そこで、各 ACC 処理試料を透過電子顕微鏡 (TEM) 用グリッドに滴下し、負染色後、分散液中の含有試料の観察を行った。以下にそれぞれ4試料の TEM 像と得られた CNF の繊維幅のヒストグラムを示す(測定試料検体数 100 程度の統計処理データ)。

BUAP 15-140

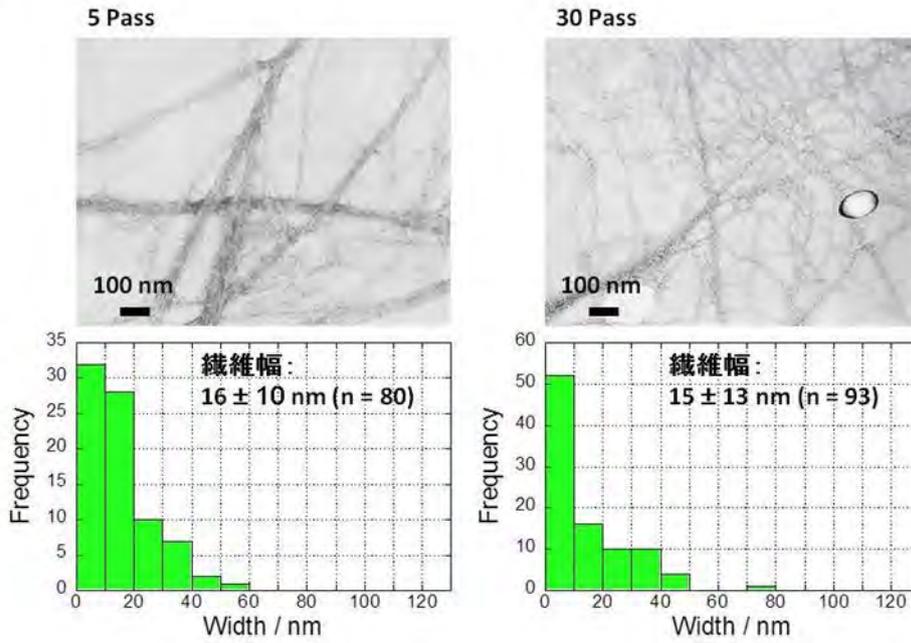
5 Pass



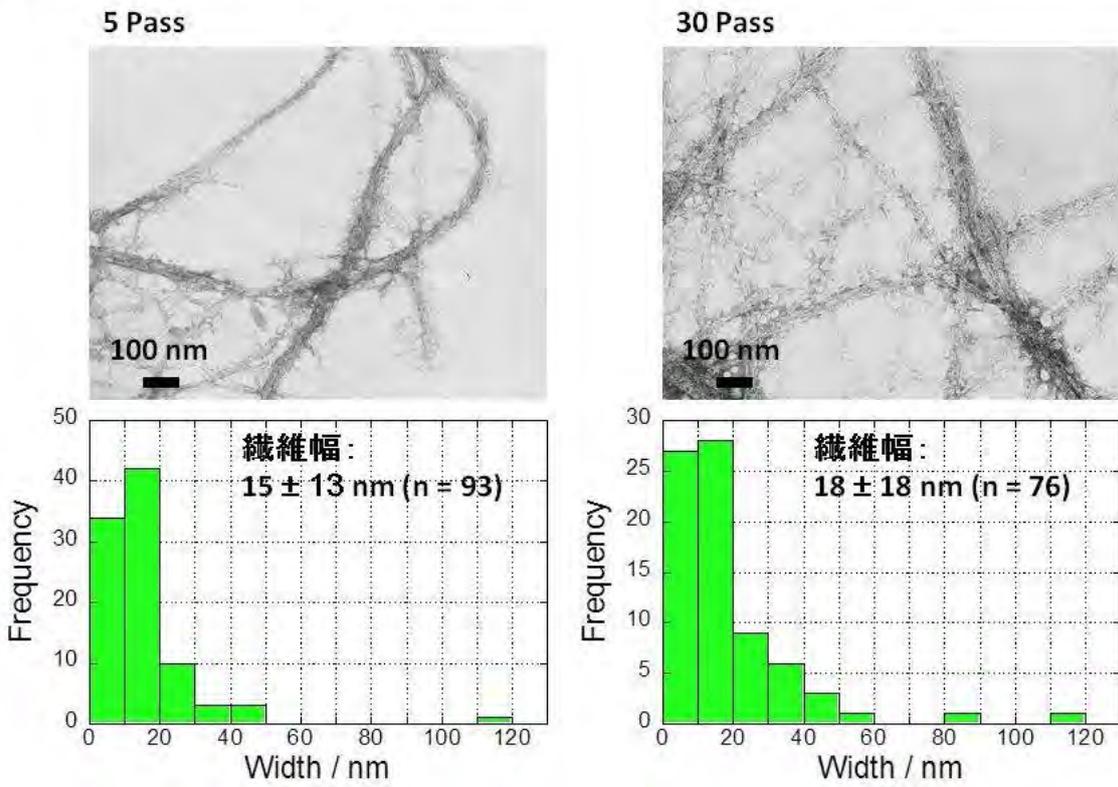
30 Pass



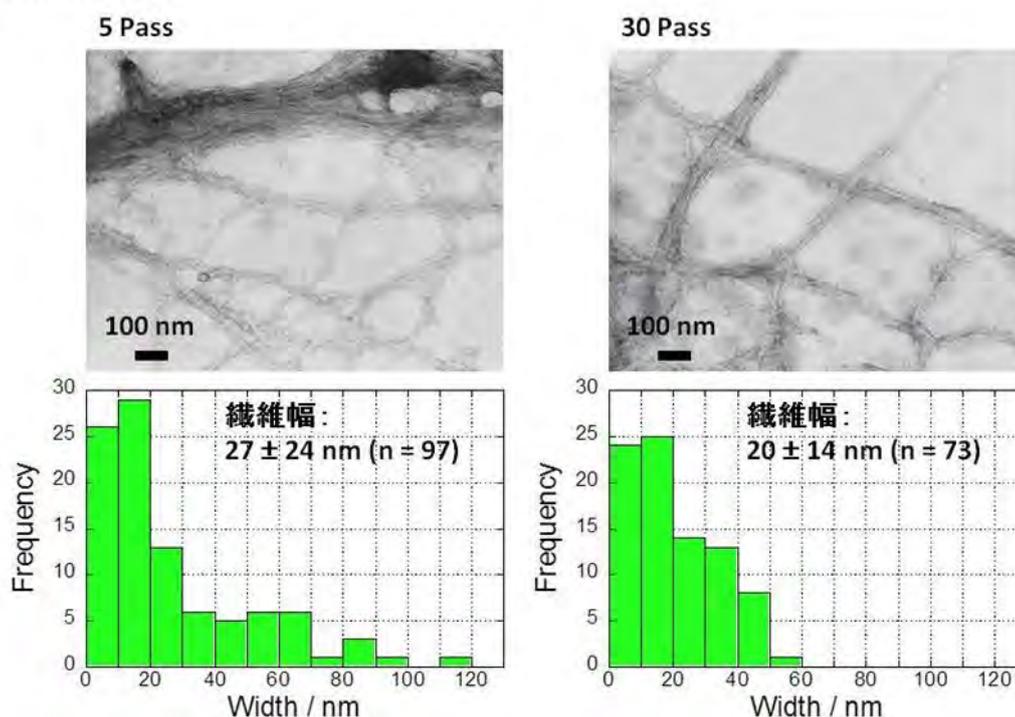
BUAP 17-140



BUAP 17-150



BUAP 17-160



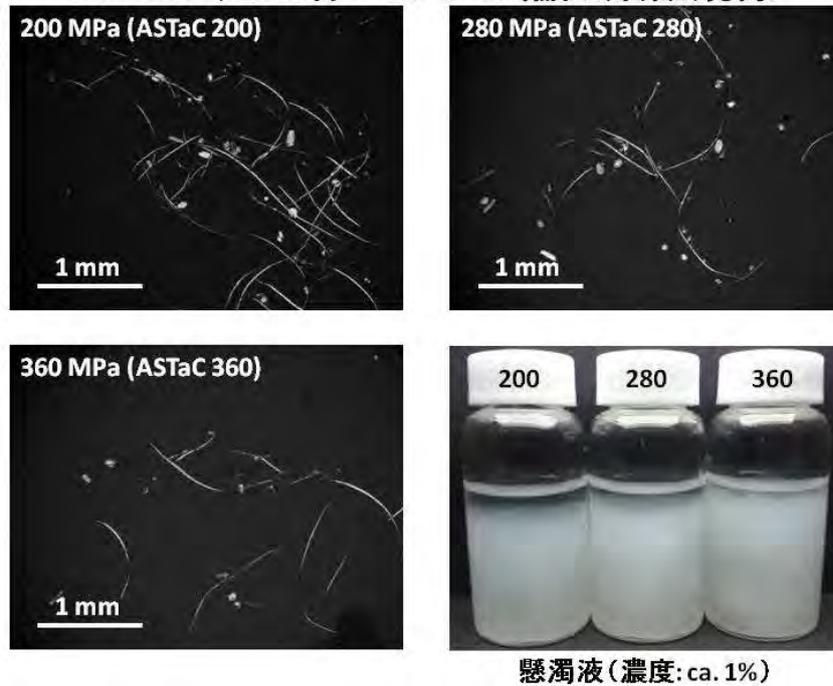
上記の4つの図表からわかるように、同じACC処理条件（噴出圧：200MPa、パルプ濃度0.05 wt%での5 Pass および30 Pass 処理）にもかかわらず、試料に応じて繊維幅に違いがみられた。意外なことに、蒸解の際のアルカリ濃度が最も低い15%添加でしかも処理温度も最も低い140℃処理で得られたパルプのACC処理が、最も細いナノセルロース（5パス：13±15nm、30パス：14±11nm）を与えるという結果を得た。すなわち、試行した条件の中で最も温和な条件で最細のファイバーが5パスで得られたことになり、さらに温和な製造条件の検討の必要が生まれた。いずれにせよ、現行のパルプ製造条件に比べ、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

3.2.3 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事ができ、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。（16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。

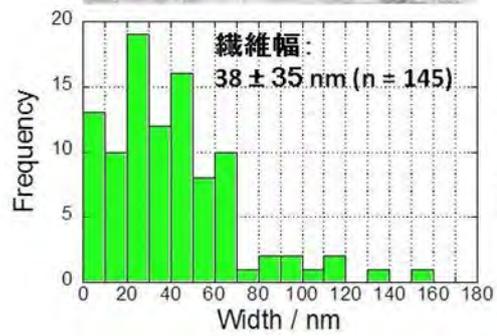
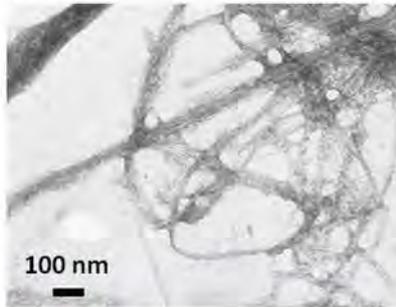
ASTaC処理竹パルプの偏光顕微鏡像



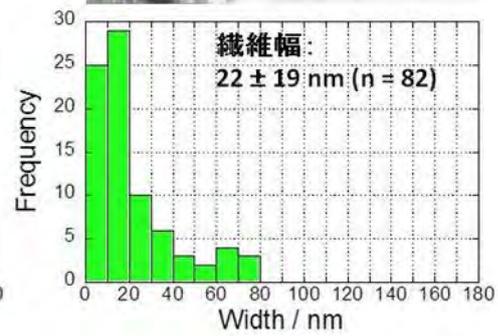
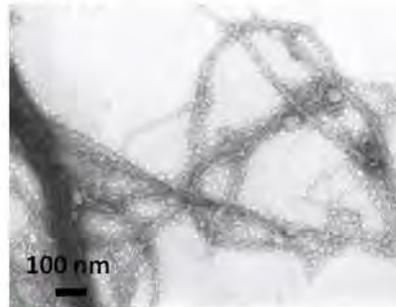
いずれの場合も微細化はしているものの、まだマイクロサイズのセルロースファイバーがASTaC処理後も残存していることがわかる。次に、このASTaC処理後の試料を引き続いてACC処理に供した。偏光顕微鏡観察によれば、10 Passでマイクロサイズのファイバーは完全に消失していた。そこで、アルカリ蒸解後のACC処理試料と同様に、各ACC処理試料を透過電子顕微鏡 (TEM) 用グリッドに滴下し、負染色後、分散液中の含有試料の観察を行った。以下にそれぞれ3試料のTEM像と得られたCNFの繊維幅のヒストグラムを次ページの図表に示す (測定試料検体数100程度の統計処理データ)。

ASTaC 200

5 Pass

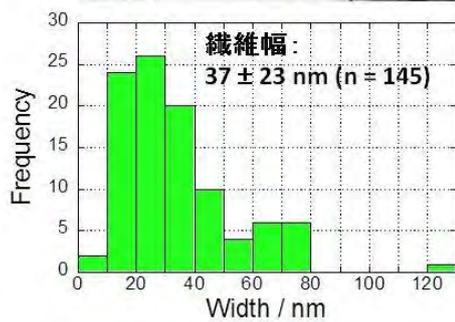
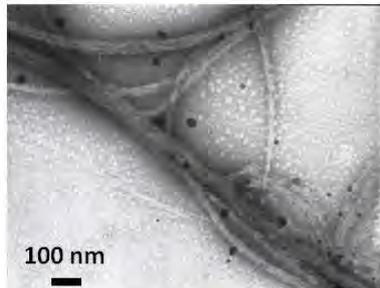


30 Pass

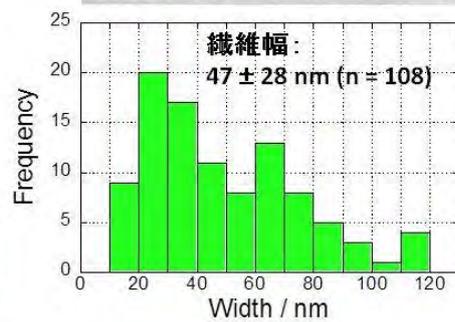
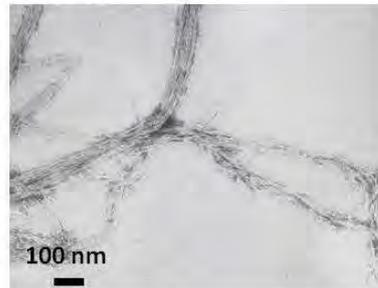


ASTaC 280

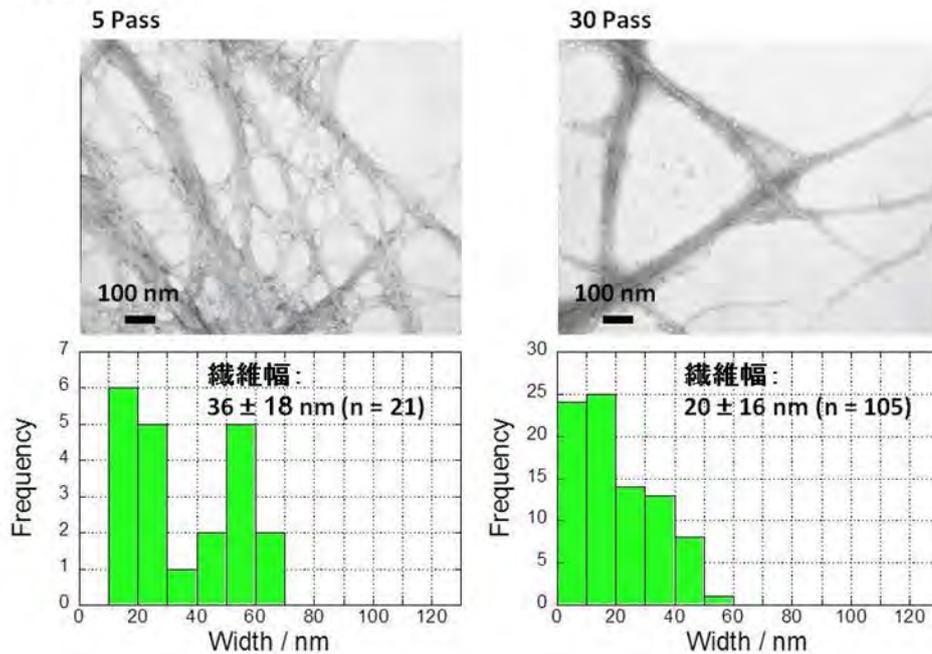
5 Pass



30 Pass



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？

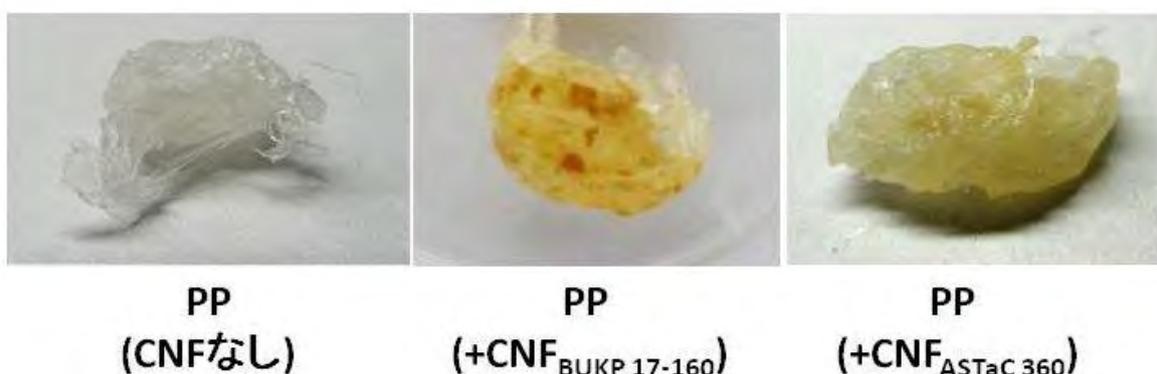
3.2.4 竹 ACC-ナノセルロースと樹脂との複合化および自動車用エアフィルターの性能評価：（（3）竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の性能評価に相当）

3.2.4-1 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。



3.2.4-2 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。

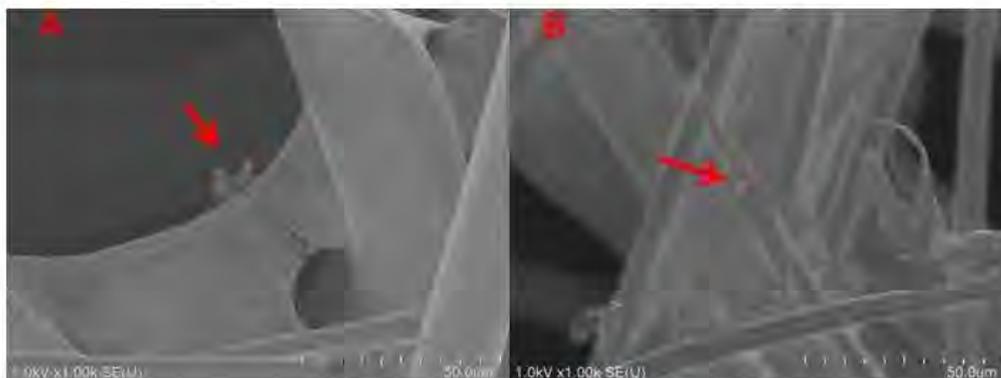
一晚風乾させた後、下の図のように車の排ガス(2000 rpm*、5分)を吹き付けた。*4速マニュアル時に40 km/hに相当



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。

3.2.5 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

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 p11-22

[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>

4. 平成 27 年度の研究開発業務の実施概要

3. の平成 27 年度の研究開発業務の成果を踏まえ、以下のように平成 28 年度の研究業務を実施した。

4.1 平成 28 年度仕様書の抜粋

4.1.1 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、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。

4.1.2 業務の内容

(1) 竹 ACC-ナノセルロースの特性解析（九州大学）

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明確化する。

④ 竹 ACC-ナノセルロース樹脂複合材の評価

竹 ACC-ナノセルロースの基礎的な物性及び「ポリプロピレンに 5%程度配合」という条件で竹 ACC-ナノセルロースと樹脂複合材の性能を評価する。

i) 竹 ACC-ナノセルロースの基礎物性評価

ACC 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評価を行う。

ii) 竹 ACC-ナノセルロース樹脂複合材の設計との性能評価

ポリプロピレンとの複合化条件を検討し、検討した条件で複合材を試作するとともに性能評価を行う。

なお、性能評価については再委託して差し支えない。

⑤ 木材 ACC-ナノセルロース樹脂複合材の評価

木材由来の ACC-ナノセルロースについて、(1) の①と同様の条件でナノセルロースの基礎的な物性と樹脂複合材の性能を評価する。

i) 木材 ACC-ナノセルロースの基礎物性評価

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

ポリプロピレンとの複合化条件を検討し、検討した条件で複合材を試作するとともに性能評価を行う。

なお、性能評価については再委託して差し支えない。

⑥ 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 (中越パルプ工業 (株)、九州大学)

竹パルプの処理プロセスを検討のため、アルカリ蒸解パルプ化法及び水圧貫通微細化法の 2 種類の前処理を検討すること。また、通常パルプ化に続く漂泊課程を省くことによる製造エネルギーコストの削減も検討する。

③ アルカリ蒸解パルプ化法の検討

水酸化ナトリウムを用いて、アルカリ蒸解法の処理条件を検討する。また検討した処理条件を用いて (1) で設定した条件で竹 ACC-ナノセルロースの調製、物性評価を行う。(竹 ACC-ナノセルロースの調製は中越パルプ工業(株)、物性評価は九州大学)

④ 水圧貫通微細化法の検討

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。また水圧貫通微細化法は、大量処理による低コスト化が期待できるため、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。(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、ACC 処理条件検討は中越パルプ工業(株)、物性評価は九州大学)

(3) 竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の性能評価 (九州大学、中越パルプ工業 (株))

試験片サイズの竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂の製造・評価と射出成型による小型テストピースの製造およびその性能評価

複合樹脂の製造法を検討し、試験片レベルで竹 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（市販品）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。（製造方法の検討、試験片レベルでの複合樹脂の調製・試作は2者、性能評価は九州大学）

なお、小型テストピース用複合樹脂の調製及び試作、性能評価については、専門とする事業者に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（中越パルプ工業（株）、九州大学）

木材由来 ACC-ナノセルロースと竹由来 ACC-ナノセルロース製造での CO2 排出量、（3）の性能評価結果を踏まえた竹由来 ACC-ナノセルロース複合材製品活用時による CO2 削減効果と実現に向けた課題を2者で整理する。

なお、CO2 排出量の推計については再委託して差し支えない。

⑤ 木材由来 ACC-ナノセルロース製造での 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。

⑥ 竹 ACC-ナノセルロース製造での 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。

⑦ 竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂の製造での CO2 排出量の明確化

（3）の結果を用いて、竹 ACC-ナノセルロース複合材製造での CO2 排出量を明確化する。また、その結果をもとに、それ活用したドアトリムの製造時及び活用時の CO2 排出量を推計する。

④ CO₂削減効果の評価と課題の整理及び最適な製造条件における CO2 排出量の推計

①～③の結果を踏まえ、竹 ACC-ナノセルロース製造の CO2 排出量を整理し、CO2 削減量と品質向上との相関における最適な製造条件を検討する。また最適な条件における CO2 排出量の推計を行う。

(5) 共同実施者との打合せ

本業務は、別記2に示す体制で実施すること。業務実施に当たっては、必要に応じて環境省担当官と打合せを行うこと（6回程度）とし、その他、共同実施者である中越パルプ工業（株）と九州大学の実施者間で竹 ACC-ナノセルロース活用製品の開発について10回程度（場所：福岡3回程度、高岡3回程度、東京4回程度）打合せを行うこと。

(6) 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。

(7) 本事業の目標設定

本事業の目標は、別記1のとおりとし、別記2の体制に従って実施すること。

4.1.3 業務履行期限

平成29年3月31日まで

4.1.4 成果物

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DVD-R 1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

4.1.5 著作権等の扱い

- (1) 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。
- (2) 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。
- (3) 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。
- (4) 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續

を行うものとする。

4.1.6 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。

- (1) 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。
- (2) 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。
- (3) 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。
- (4) 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。
- (5) 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>

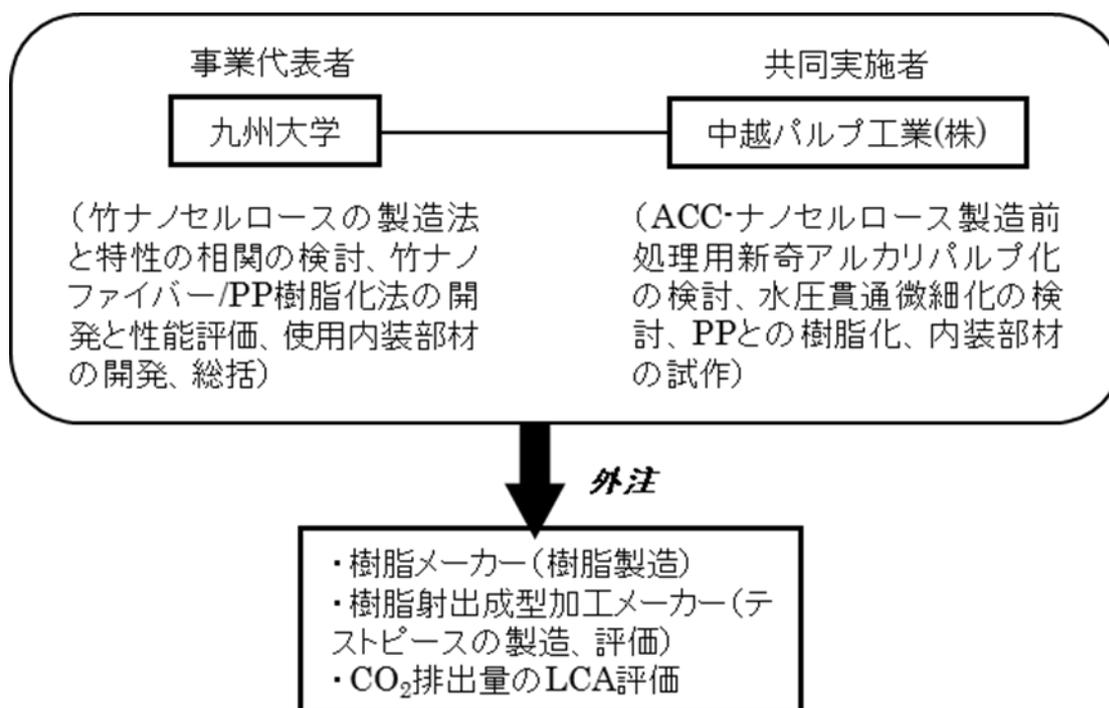
4.1.7 その他

- (1) 受託者は、本仕様書に疑義が生じたとき、本仕様書により難し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。
- (2) 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 28 年 2 月 2 日閣議決定）の「会議運営」の判断の基準を満たすこと。

事業の目標

	技術開発項目	次年度(平成28年度)の目標	事業/取組内容
0	ACCナノセルロースと樹脂との複合化により得られるナノコンポジットを自動車の内装材として活用するための実装化研究をする。 改良製造法によるプロセスコストダウンにより、CO2削減(別紙)に貢献し、しかも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。	基本的には、平成27年度の検討項目に関して、さらに精度を上げる。 実用化向けに5%で140度というこれまでに木材原料では考えられない温和な条件でのアルカリ蒸解条件で竹からパルプを製造する。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、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(10-15nm程度の繊維幅)の樹脂補強材としての性能を評価する。	現在、試行した最も温和な条件のアルカリ濃度15%添加で処理温度140度で処理した竹パルプの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)を与えている。製造レベルにおいて竹が木材に比べて、かなりの低エネルギー化が図られる可能性を得た。本年度は、さらに得られた竹と木材でのACC-ナノセルロースの樹脂補強剤としての性能の違いを明らかにする。 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。
1	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(ASTac)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明確にする。	二酸化炭素削減を基準に、低エネルギープロセスでの竹ACC-ナノセルロース製造に特化した原料パルプ製造法を確立する。その条件での実用化レベルでの二酸化炭素削減量を評価する。	最も、低エネルギーな前処理プロセスと考えられる水圧貫通微細化法(ASTac)のについて、平成27年度の検討では不十分であるので、さらに処理条件を検討するとともに、すでに得られている繊維幅として上記の2-3倍の20-40nm幅のACC-ナノセルロースの樹脂補強剤としての性能を評価する。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。
2	0-1の結果を踏まえ、樹脂加工を試行する。	ACC-ナノセルロースの樹脂内での相溶化状態を評価し、それを指標として、最適樹脂加工条件を推定する。	ACC-ナノセルロースの樹脂内での相溶化状態を電子顕微鏡観察、熱分析などの手法で定量的に評価する。

業務実施体制図



4.2 平成28年度の研究開発の成果

4.2.1 竹のアルカリ蒸解パルプ化の最適条件の検討

(概要)

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平成27年度より検討している。

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℃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。

平成27年度の成果として、現状の条件よりはるかに温和な 15%で 140℃の条件でのアルカリ蒸解で得られた竹パルプを水中カウンターコリジョン（ACC）法に供すると 10-15 nm 程度のセルロースナノファイバー（ACC-ナノセルロース）が得られている。しかし、パルプ製造時に発生する未蒸解のノット粕の大量発生が課題となっていた。そこで、蒸解温度と蒸解時間から最適化したより実操業に適した条件を検討した。その結果、アルカリ濃度 18-19%、処理温度 155-160℃、処理時間 56-108 分で処理した竹パルプを ACC 法でナノ化すると幅 10-15nm の ACC-ナノセルロースが得られ、実操業としての可能性が見出された。あくまでもこの条件は、まだそのまま実操業可能ということではなく、理論的にということを示し添える。以下に実際のデータを記載する。

上記のように昨年度の結果より、アルカリ蒸解未晒竹パルプの ACC 法によるナノ微細化において、より低温、低アルカリ添加率で蒸解されたパルプの方がナノ化され易いことが明らかになった。しかし、この条件で蒸解した場合、未蒸解のノット粕が大量に発生し、実際に操業するには厳しい条件（理想的にはノット率 5%以下）であることも同時に判明した。そこで、本年度の検討では、実操業を加味したナノ化に最適なパルプを得るためのアルカリ蒸解条件の検討を最初に行った。その結果について以下に報告する。

4.2.1-1 最適アルカリ蒸解条件の検討

まず、実操業可能なノット率（5%以下）に抑えるためのアルカリ蒸解条件の検討を、蒸解温度と蒸解時間から算出される「H ファクター」を基準にして行った。その結果、H ファクターとノット率、およびカップー価には相関が得られ、

そこから算出されたノット率 5%以下を満たす条件が以下のように決定された。

AA*=17 %	H-factor**	: 758 以上	カップー価	: 36 以下
AA=18 %	H-factor	: 507 以上	カップー価	: 43 以下
AA=19 %	H-factor	: 437 以上	カップー価	: 43 以下

ここで、

*AA (Alkali additive ratio) アルカリ添加率のこと。

**H ファクターとは、蒸解時に反応系に与えられた熱の総量を表す目安であり、リグノセルロース材料と蒸解液が混ざった時点から蒸解終了時までを積分することで得られる。

$$H \text{ ファクター} = \int \exp(43.2 - 16113/T) dt \quad (T: \text{絶対温度、} t: \text{時間})$$

すなわち、各アルカリ添加率において、どの程度の熱量が掛かればノット率が目標値 (5%以下) をクリアできるのかをまず算出し、得られた H ファクターから逆算して、蒸解温度と蒸解時間を決定した。

4.2.1-1(i) 低温 (140°C) 蒸解の検討

低温蒸解で得られたパルプの方がナノ化され易かったことを受け、蒸解温度を 140°C に固定し、AA(アルカリ添加率 (Alkali additive ratio)) を変えてノット粕の量 (ノット率 ; Ratio of knotter-rejects) を減らす検討を行った。

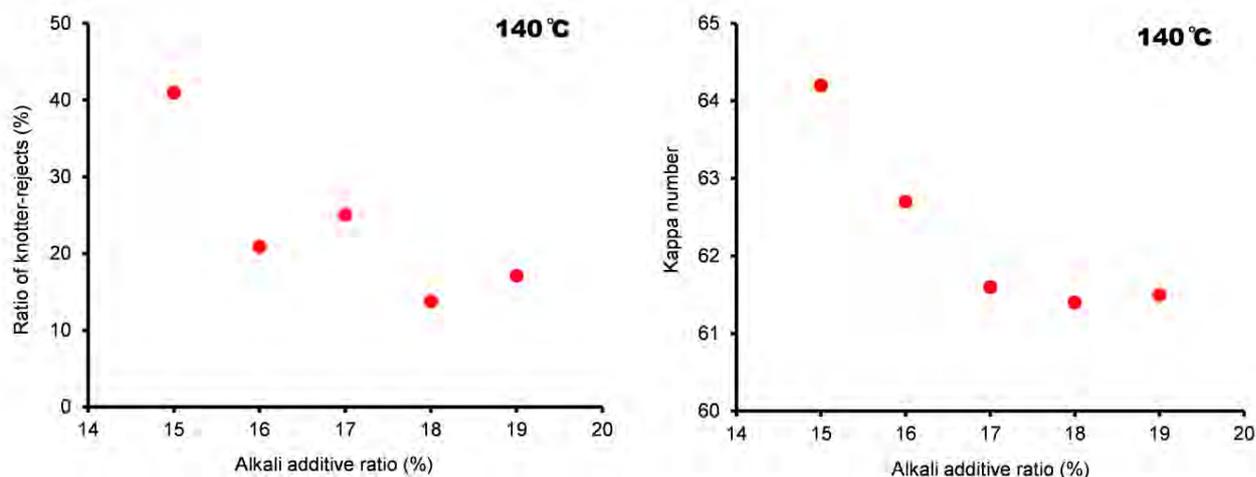


Fig. 1 アルカリ添加率を変えた際のノット率とカップー価の関係 (蒸解条件 : アルカリ蒸解、竹、140°C、120 分)

ノット率は、アルカリ添加率を上げることで減少が見られたが、AA=17~18%程度で頭打ちとなり、それ以上の減少は見られなかった。このとき得られた未

晒パルプのカッパー価 (Kappa number) 低下もノット率同様に AA=17~18%で頭打ちとなった。これは、この蒸解条件 (140°C、120 分) では、アルカリ添加率をこれ以上増やしてもノット率のこれ以上の減少 (目標値である 5%以下) は見込めないことを示しており、蒸解条件 (蒸解温度、蒸解時間) を変更する必要があることを示唆した。

4.2.1-1(ii) ノット率 5%以下を満たすための H ファクターの算出

上記(i)の結果より、ノット率の目標値 5%以下を満たすためには、蒸解温度 140°C以上、AA=17%以上の条件で蒸解を進める必要があることが示唆されたため、AA=17, 18, 19%におけるノット率と H ファクターの関係を求めた。その結果を Fig. 2、Table 1 に示す。

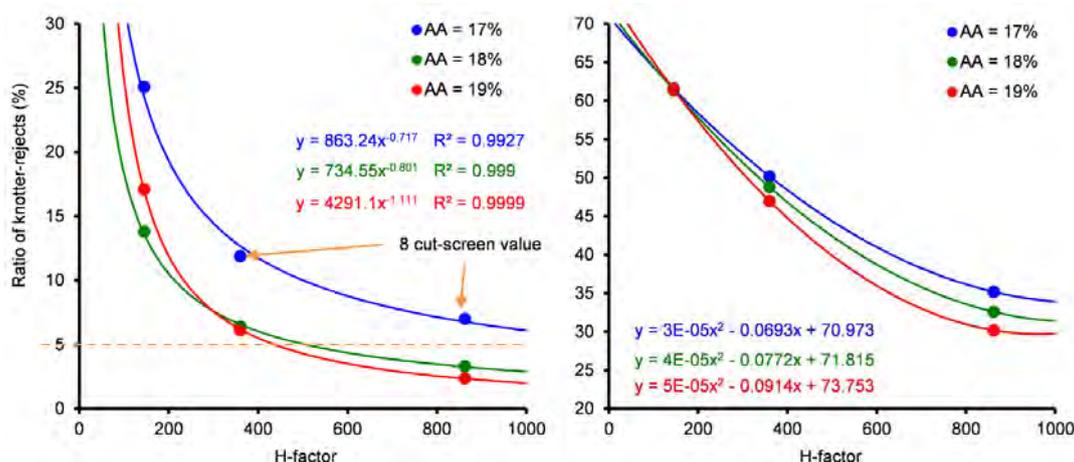


Fig. 2 各アルカリ添加率における H ファクターとノット率、およびカッパー価の関係 (蒸解条件：アルカリ蒸解、竹)

Table 1 各アルカリ添加率における H ファクター、ノット率、カッパー価 (蒸解条件：アルカリ蒸解、竹、140、150、160°C、120 分)

	Temp. of digester (°C)	Ratio of knotted-rejects (12cutsscreen) (%)	Kappa number	H-factor
AA = 17%	140	25.1	61.6	145
	150	8.0* (11.9)	50.2	360
	160	5.0* (7.0)	35.2	862
AA = 18%	140	13.8	61.4	145
	150	6.4	48.8	360
	160	3.3	32.6	862
AA = 19%	140	17.1	61.5	145
	150	6.1	47.0	360
	160	2.4	30.2	862

* この試験のみ8カットスクリーンを使用したため (カッコ内に実測値記載)、数値は関係式からの計算値

ノット率は試験の際に使用するノットスクリーンの目開きにより変わる。通常12カットスクリーンを使用するが、検討を始めた当初、ノット率が非常に多かったため、8カットスクリーンに変更している（その後、ノット率低減に試験目的がシフトしたため、通常に戻した）。そのため、AA=17%の150℃と160℃のノット率の値のみ8カットスクリーンによるノット率となっている。同じ目開きのスクリーンで得られたノット率で評価するため、8カットと12カットスクリーンの相関を後半の試験でテストし、Fig. 3のような関係を得た。この関係式を用いて上記の値を補正して再検討した関係がFig. 4である。

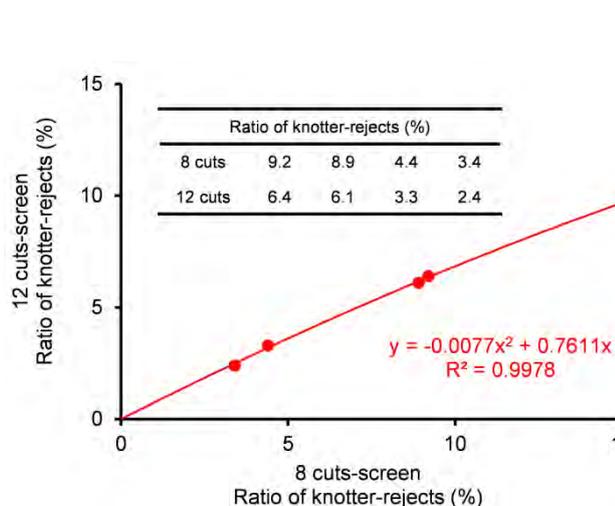


Fig. 3 スクリーン目開きとノット率の関係

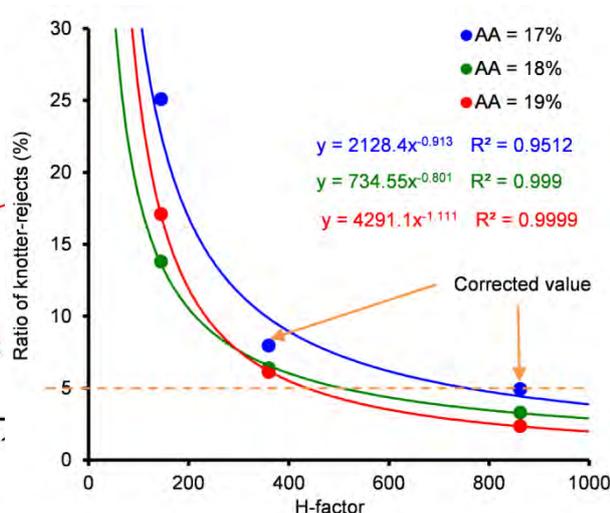


Fig. 4 各アルカリ添加率におけるHファクターとノット率（補正值使用）の関係（蒸解条件：アルカリ蒸解、竹）

以上から、ノット率5%以下を満たすアルカリ蒸解条件は、Fig. 2とFig. 4から以下のように算出された。

AA=17% H-factor : 758 以上 カッパー価 : 36 以下
 AA=18% H-factor : 507 以上 カッパー価 : 43 以下
 AA=19% H-factor : 437 以上 カッパー価 : 43 以下

上記の結果から、各Hファクターを得るために必要な条件（蒸解温度、時間）を算出した結果が、Fig. 5とTable 2である。ただし、「ノット率5%以下を満たす」ためのアルカリ蒸解条件は得られたが、これは、「操業」を主においた条件であり、「ナノ化」に適した条件かどうかは、別に検討する必要がある。

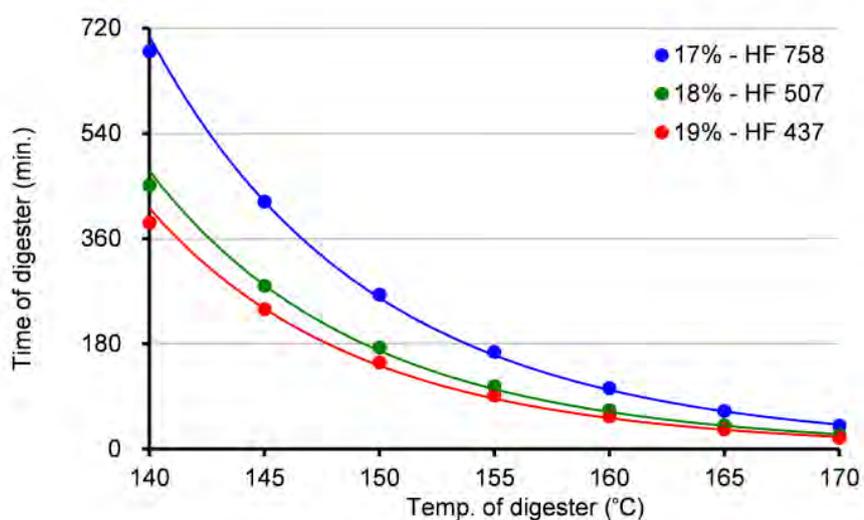


Fig. 5 ノット率 5%以下を満たすために必要な各アルカリ添加率における蒸解温度と蒸解時間の関係

Table 2 ノット率 5%以下を満たすために必要な蒸解温度と蒸解時間 (蒸解条件 : アルカリ蒸解、竹)

Alkali additive ratio	Time of digester (min.)		
	17 %	18 %	19 %
H-factor	758	507	437
140 °C	680	451	387
145 °C	423	279	239
150 °C	264	173	148
155 °C	166	108	91
160 °C	104	66	56
165 °C	65	40	34
170 °C	40	24	19

4.2.1-1-(iii) ナノ化に最適なアルカリ蒸解条件の検討

次に、ACC による「ナノ化のされ易さ」についての考察を行ったところ、ナノ化のされ易さは、原料パルプのカッパー価 (p.18 参照) に依存しており、カッパー価が高い方が (すなわち残存リグニンが多い方) がナノ化され易い傾向にあった。そこで、ノット率 5%以下を満たし、かつナノ化され易い条件として、以下の 4 条件を選定した。

AA=18%、155°C、108 分

AA=18%、160°C、66 分

AA=19%、155°C、91 分

AA=19%、160°C、56 分

以下に、その詳細を説明する。

Fig. 6 に ACC 法によりナノ化されたセルロースナノファイバーの繊維幅 (平均値) と、その原料となったアルカリ蒸解パルプのカッパー価の関係を示した。処理回数 30 パスでは、繊維幅はカッパー価の上昇にともない直線的に減少した。しかし 5 パスでは、カッパー価の高い領域では大きな変化は無いが、低い領域になると急激に増加した。

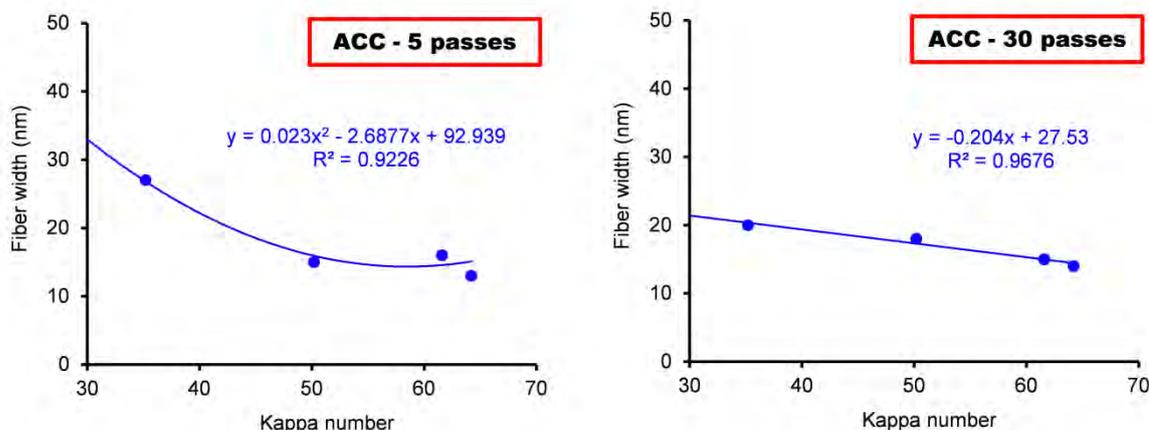


Fig. 6 ACC 法によりナノ化されたセルロースナノファイバーの繊維幅と原料カッパー価の関係

カッパー価はパルプ内に残存するリグニン量の指標となる (p.16 参照)。ACC 法によるパルプのナノ微細化は、パルプ懸濁液が対向衝突する際に生じるエネルギーにより繊維を軸方向に平行に疎水性のファンデルワールス面を切断しながら進行すると考えられている。リグニンが多く残存 (点在) するパルプでは、開裂際に、そこが応力の集中点、すなわち **Weak-point** になるものと考えられる。

したがって、残存リグニンが存在するという事は、1本の繊維中にいくつかのナノ化の開裂点をもつということになり、結果として進行がより促進されると考えられる。カップー価が低い状態、すなわち残存リグニン量が少ない状態では、この **Weak-point** が少なく、結果として微細化により大きなエネルギーを必要とすると思われる。特にナノ化の初期段階（低パス域）ではその影響は強く現れ、Fig. 6の5パス処理時のように、カップー価が繊維幅に強く影響を与えたと考えられる。以上から、「ACCによる「ナノ化のされ易さ」は、原料パルプのカップー価に影響を受ける」ことが示唆された。

Fig. 7に各蒸解温度におけるアルカリ添加率とカップー価の関係を示した。蒸解温度 140℃では、Fig. 1でも説明したように AA=17~18%以上でカップー価の低下は頭打ちとなったが、AA=17%以下では AA=1%あたり 1.5 ポイントの割合で低下していた。一方、蒸解温度 160℃では 2.4~2.6 ポイントの割合で低下しており、同じアルカリ添加率の変化でも蒸解温度が高い方がカップー価の低下が激しいことを示した。

蒸解において添加されたアルカリは、チップ内のリグニンを溶出させる働きをする。チップ内のリグニンは、植物細胞壁の階層構造のさまざまな部位に存在するが、穏和な条件では、パルプ内（二次壁）のリグニン溶出よりもパルプ間（細胞間層）のリグニン溶出が優先されると考えられる。140℃、および 150℃の AA=17%-18%間のカップー価低下量は AA=1%あたり 1.4~1.5 ポイントだが、150℃の AA=18%-19%間では 1.8 ポイントに上昇し、160℃では 2.4~2.6 ポイントとさらに上昇している。つまり、150℃の AA=18%以下の条件では、添加されたアルカリは主にパルプ間のリグニン溶出に働き、150℃の AA=18%以上の条件では、パルプ間に加え、パルプ内からのリグニン溶出が大きいと考えられる。

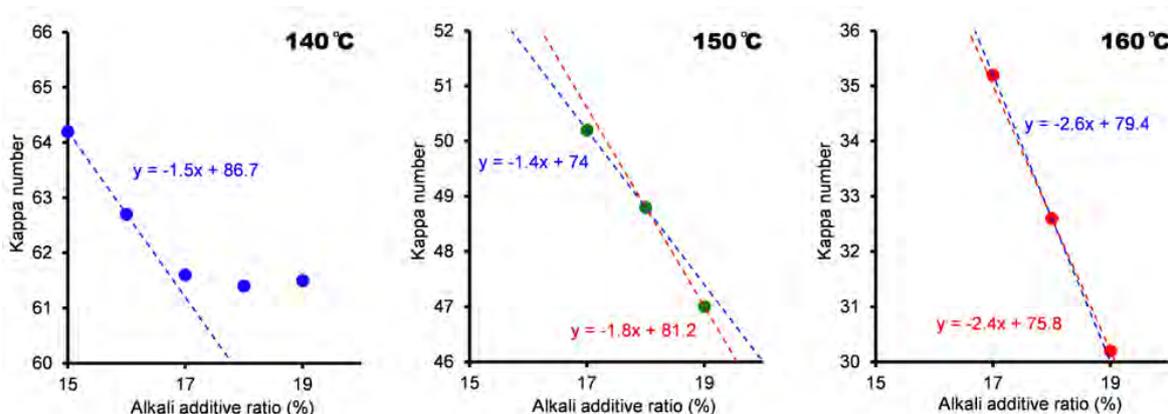


Fig. 7 各蒸解温度におけるアルカリ添加率とカップー価の関係

そこで、今回の試験で得られたノット粕の形状についても検討した。Fig. 8 に示すように、ノット粕は大別して 2 種類の形態が観察された。一つは Fig. 8(a) のような針状のノット粕で、これは木材のクラフト蒸解でも頻繁に見られる通常のノット粕である。もう一つは、木材では見られない、Fig. 8(b) のような粒子状のノット粕である。このノット粕(b)は、アルカリ蒸解だけでなく、クラフト蒸解でも見られることから、竹特有のノット粕と思われる。

160°Cで蒸解された試料のノット率は、AA=17%, 18%, 19%でそれぞれ、5.0% (補正值), 3.3%, 2.4%であった。このノット粕を見ると、他の蒸解温度で見られるような針状のノット粕 (Fig. 8(a)) は殆ど無く、粒子状のノット粕 (Fig. 8(b)) ばかりであった。

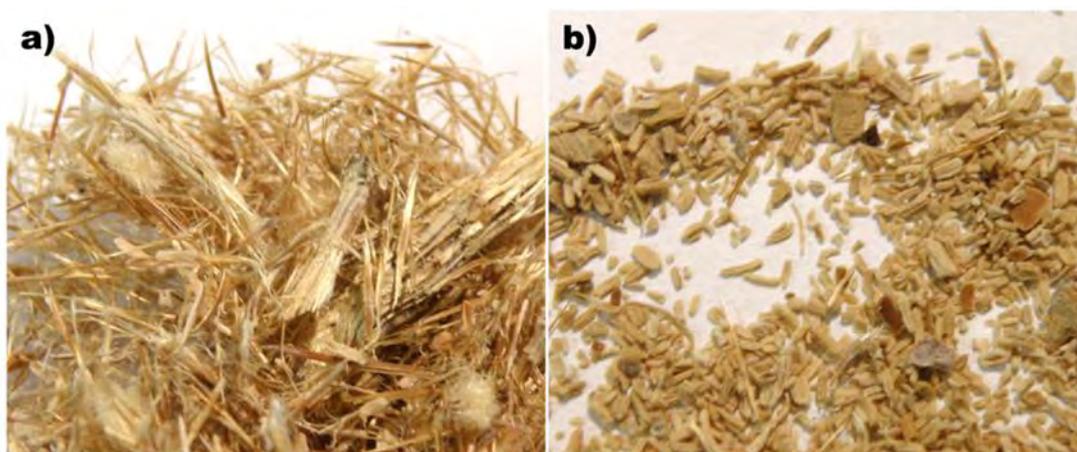


Fig. 8 ノット粕:(a) 針状のノット粕と(b) 粒子状のノット粕

(a)のノット粕は、ノット率の低下に伴い減少した。しかし(b)のノット粕は、ノット率に関係なく、今回試験したどの条件でもほぼ同程度残存していた (目視による観察。正確な計量は行っていない)。また、前述のように、160°Cで蒸解されたノット粕には (a)のノット粕は殆ど無く、(b)のノット粕だけが存在していた。このことから、(b)のノット粕は、非常に蒸解され難いが、チップからは容易に離脱されると思われる。

以上のことから、竹のアルカリ蒸解プロセスとして、Fig. 9 (次頁) のような進行過程が考えられる。まず、蒸解の初期段階では、パルプ間のリグニン (細胞間層リグニン) が優先的に溶出し、パルプ内のリグニン (二次壁リグニン) 溶出は少ない状態で進行する。パルプ間のリグニンが少なくなってくると (蒸解中期)、パルプ内のリグニン溶出が増えてくる。そして、パルプ間のリグニンがほぼ無くなり、針状のノット粕(a)が無くなると、パルプ内のリグニン溶出だけが進行し、カップー価が低下する。粒子状のノット粕(b)は、蒸解初期から発生し、殆ど蒸解されずに蒸解終了時まで残存すると考えられる。つまり、非

常に蒸解され難い粒子状のノット粕(b)が残存するため、蒸解条件を強くしてもノット率はなかなかゼロにはならず、パルプのリグニン溶出ばかりが進むと思われる。

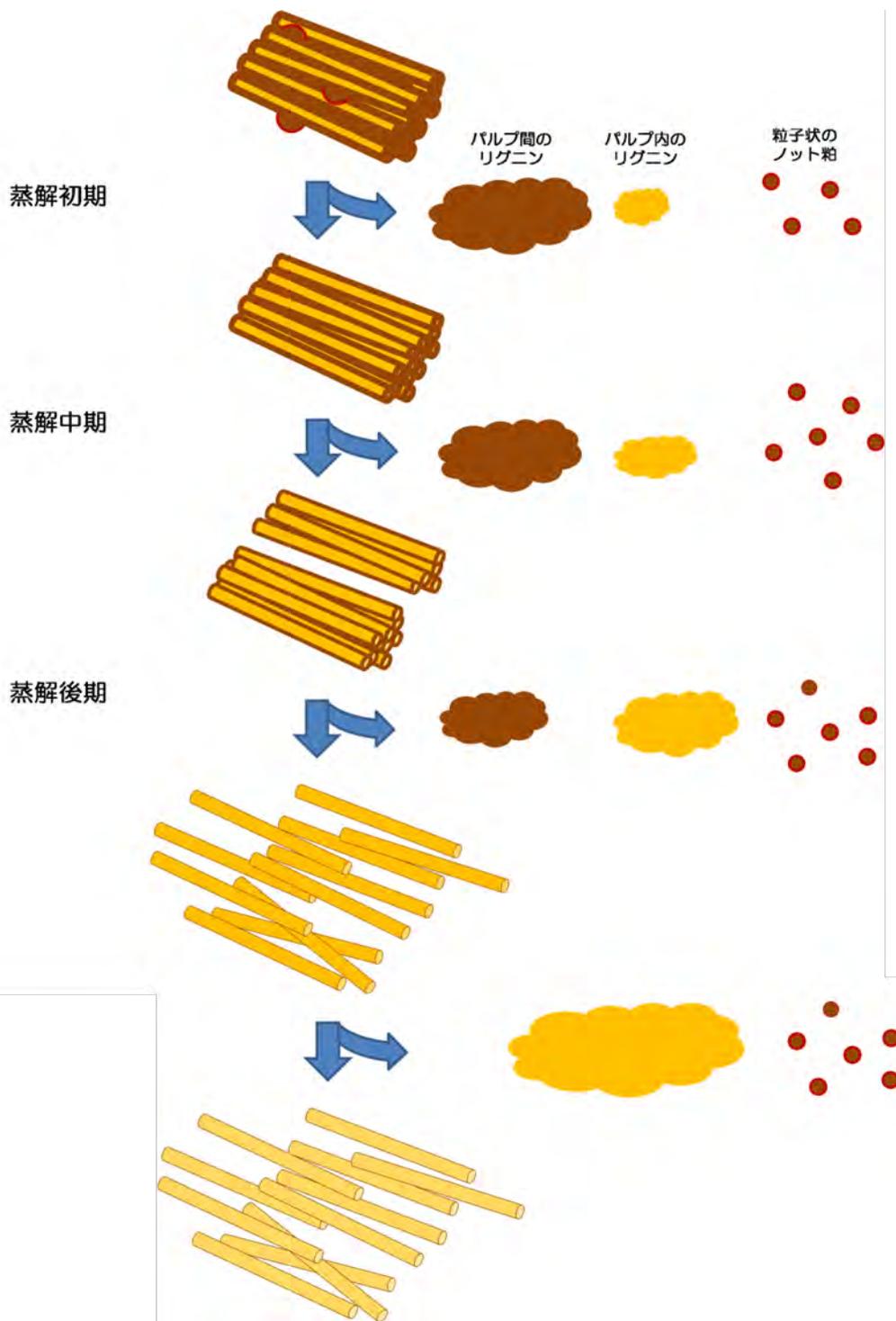


Fig. 9 竹のアルカリ蒸解の進行イメージ図

4.2.1-1-(ii)の「ノット率 5%以下を満たすための H ファクターの算出」で求めた AA=17%, 18%, 19%時の蒸解温度 160°Cにおける蒸解時間は、それぞれ 104 分、66 分、56 分であり (Table 2)、今回の試験条件 (160°C、120 分) よりも蒸解時間が短いことから、パルプ間のリグニン溶出は既に終了し、パルプ内のリグニン溶出が進んだ結果、Fig. 7 で算出された AA=1%あたりのカップー価低下量も高くなったと推測される。

以上の検討から、ノット率 5%以下の条件を満たすために必要なカップー価の値が低くなる AA=17%を省く、AA=18%, 19%で蒸解した方が ACC によるナノ化は進行し易いと考えられる。AA=18, 19%で蒸解する場合、Table 2 に示したように、ノット率 5%以下を満たすような蒸解温度と時間の組み合わせは無数に考えられる。しかし、長時間の蒸解や非常に短時間の蒸解は、今回の関係式から導かれた条件から外れる可能性が高く、望ましくないと思われる。現在行っている「クラフト蒸解」の蒸解時間が 90 分なのを考慮すると、その前後ぐらいの蒸解時間が適当と考えられる。以上のことを考慮すると、Table 3 の黄色で色付けした条件あたりが、最適な条件と設定される。

Table 3 ノット率 5%以下を満たし、ナノ化され易い蒸解温度と蒸解時間 (黄色)
(蒸解条件：アルカリ蒸解、竹)

Alkali additive ratio	Time of digester (min.)		
	17 %	18 %	19 %
H-factor	758	507	437
140 °C	680	451	387
145 °C	423	279	239
150 °C	264	173	148
155 °C	166	108	91
160 °C	104	66	56
165 °C	65	40	34
170 °C	40	24	19

上記の検討で算出された条件で、本当にノット率 5%以下を満たすのかを実証するとともに、AA=18%と 19%で蒸解したパルプのナノ化のされ易さを比較したうえで、最終的な条件をさらに検討した。

AA=18%、155°C、108 分
AA=18%、160°C、66 分
AA=19%、155°C、91 分
AA=19%、160°C、56 分

4.2.2 竹のクラフト蒸解パルプ化の最適条件の検討:

ACC 法でパルプをナノ化する際、カップー価が高い方がナノ化され易いという結果から、実操業可能な「ノット率 5%以下」という条件を満たしカップー価が高くなる蒸解条件を、4.2.1 の「アルカリ蒸解法」において検討した。次に、現在実操業している「クラフト蒸解法」において同様の検討を行い、アルカリ蒸解での結果と比較を行った。

なお前述のように、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°C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。

(概 要)

検討方法は基本的にアルカリ蒸解の検討時と同じ方法で進めた（各アルカリ添加率における H ファクターとノット率、およびカップー価の関係を導き出し、得られた近似式より実操業可能なノット率 5%以下を満たしカップー価が高い蒸解条件を決める）。その結果から算出されたノット率 5%以下を満たす条件は以下ようになった。

AA=17%	H-factor	: 835 以上	カップー価	: 18.1 以下
AA=18%	H-factor	: 399 以上	カップー価	: 21.1 以下
AA=19%	H-factor	: 320 以上	カップー価	: 21.0 以下

ACC によるナノ化はカップー価が高い方がナノ化され易いことから（昨年度の検討結果）AA=18%か AA=19%が良いと考えられるが、「二酸化炭素排出量の削減」を考慮すると、より低い H ファクターで条件を満たす AA=19%が良いと判断した。その結果、実際の操業を考慮したクラフト蒸解条件として以下の 3 条件を選定した。

AA=19%、150.0℃、105分

AA=19%、151.6℃、90分

AA=19%、155.0℃、64分

4.2.2-1 最適クラフト蒸解条件の検討

アルカリ添加率とノット率、およびカップー価の関係をプロットしたのが Fig. 10 である。試験時期や用いた試料が同一ではないため多少のバラツキが見られるが、比較的きれいな関係性が見られた。ノット率は、アルカリ添加率を上げることで減少が見られたが、AA=16%前後で傾向が異なった (Fig. 10 左)。

(青ラインは全データの近似曲線、緑ラインは AA=16%以上のデータにおける近似曲線)。ノット率 5%以下を満たすことを考慮し、緑ラインで得られる関係式を用いて、この条件における「ノット率 5%以下を満たすアルカリ添加率」を算出すると、AA=16.3%以上であることが推定された。

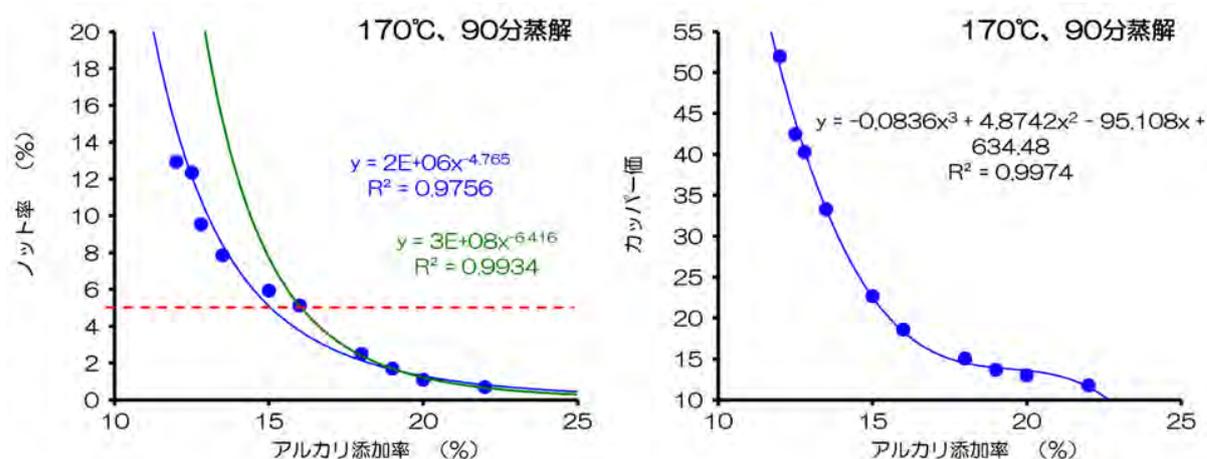


Fig. 10 170℃、90分でクラフト蒸解した時のアルカリ添加率とノット率、カップー価の関係

カップー価もアルカリ添加率の上昇に伴い減少が見られ、3次曲線を用いた近似で良好な関係が得られた (Fig. 10 右)。AA=16.3%時のカップー価の推測を試みたが、AA=15%~20%付近を拡大すると Fig. 11 (次頁) の右グラフに示すように近似曲線がカーブを描いているため値は低くなった。そこで、AA=16%~20%だけで近似曲線を引き直し、その関係式を用いて算出を行ったところ、AA=16.3%のカップー価は 17.9 と推定された。

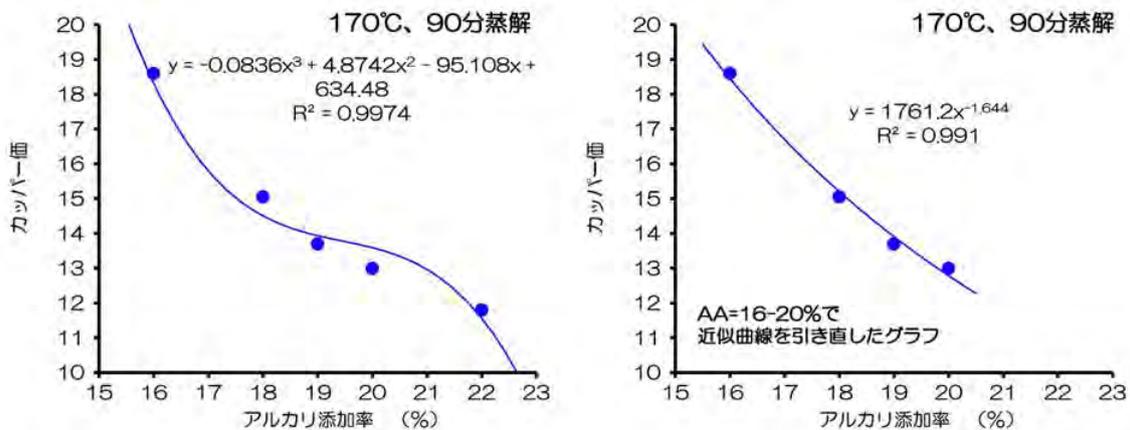


Fig.11 アルカリ添加率 16～20%付近の銅バリューを推測するための近似曲線の見直し。(左) アルカリ添加率 12～22%で得られたデータ全てを用いて近似曲線を引いたグラフ。(右) アルカリ添加率 16～20%のデータのみを用いて近似曲線を引いたグラフ。

また、この関係式を用いて、過去に試験実績のない「アルカリ添加率 17%」におけるノット率と銅バリューの算出を行った。

クラフトラボ蒸解 AA=17%、蒸解温度 170°C、蒸解時間 90 分
 ノット率 : 3.82% (推定値)
 銅バリュー : 16.71 (推定値)

アルカリ蒸解試験の結果から、ノット率は H ファクターの増加と共に減少する関係性が見出されている。クラフト蒸解においても同様の関係性があることが推測されるため、AA=16%～19%におけるノット率と H ファクターをプロットし、想定される関係性を破線で示した (Fig. 12)。

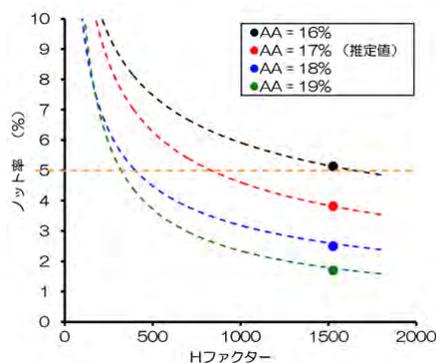


Fig. 12 過去の試験データから想定したクラフト蒸解におけるノット率と H ファクターの関係

実操業において絶対条件となる「ノット率 5%以下」を満たすためには、アルカリ添加率 16%以上だと現状よりも高いHファクターが必要となる。Hファクターは蒸解温度と蒸解時の保持時間から算出される蒸解時に要した「熱量」を示した係数であり、Hファクターが高い条件は、エネルギーコストの上昇となり、本研究の目的のひとつである「二酸化炭素排出量の削減」に反する。そのため以降の検討は、低いHファクターで「ノット率 5%以下」を満たすことが予測される AA=17%~19%において行った。同じ保持時間（90 分）で蒸解して得られた結果をプロットしたのが Fig. 13 である。アルカリ蒸解試験と同様に、ノット率とカップー価はHファクターの増加に伴い減少した。

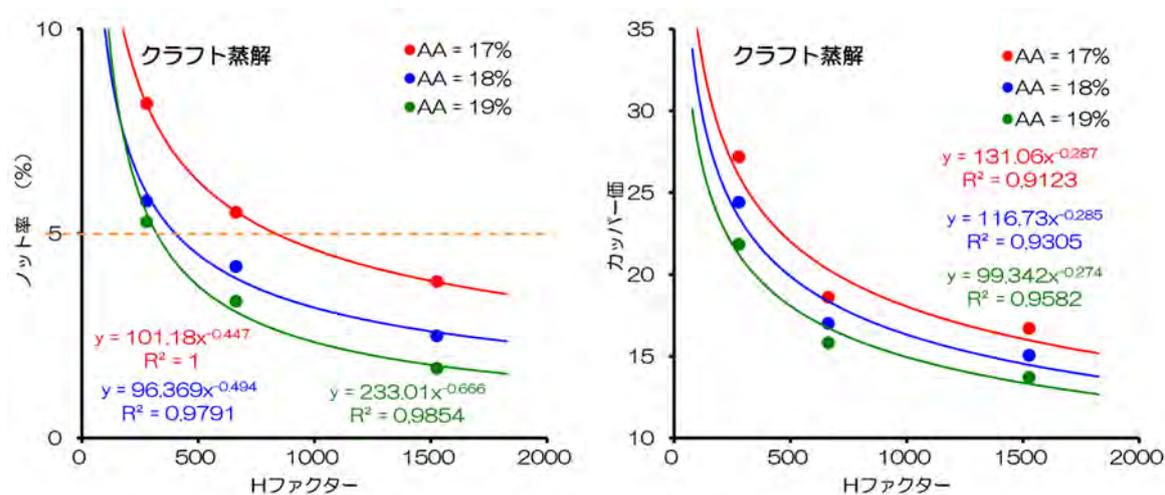


Fig. 13 アルカリ添加率 17, 18, 19%における H ファクターとノット率、カップー価の関係

得られた関係式より算出した、「ノット率 5%以下」になるときの各アルカリ添加率における H ファクターは以下の通りである。

- AA = 17% : H ファクター 835
- AA = 18% : H ファクター 399
- AA = 19% : H ファクター 320

得られた各 H ファクターにおけるカップー価は、Fig. 13 右 のグラフから得られた近似式では、実測値の値と近似曲線のズレが大きいため、Fig. 14 に示したように近似曲線を引き直し、そこから得られた関係式から算出した。

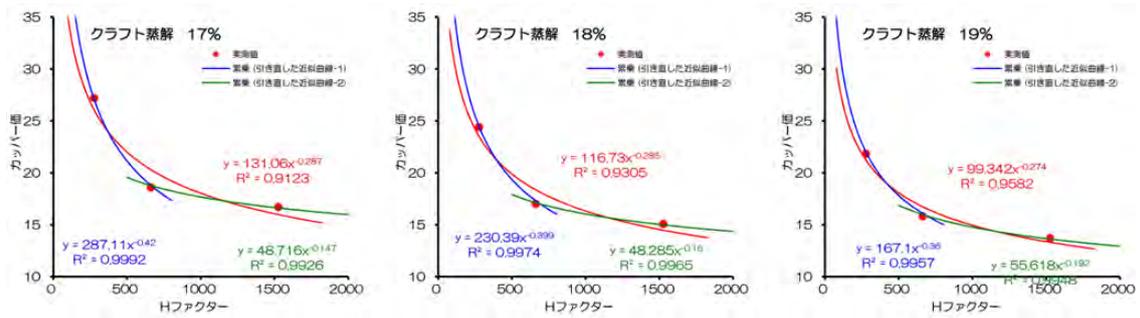


Fig. 14 較正した近似曲線：Hファクターと銅価の関係

それを用いて推定されるノット率が 5%になるときの各アルカリ添加率における銅価は以下の通りとなった。

- AA = 17% : 銅価 18.1
- AA = 18% : 銅価 21.1
- AA = 19% : 銅価 21.0

上記の検討より得られた結果を、アルカリ蒸解試験の結果と比較した (Fig. 15)。ノット率が 5%になるときの H ファクターは、低アルカリ添加率においてはアルカリ蒸解の方が低いが、AA=17~18%で逆転し、AA=18%以上ではクラフト蒸解の方が低くなった。ノット率が 5%になるときの銅価はいずれのアルカリ添加率においてもクラフト蒸解の方が低く、クラフト蒸解の方がアルカリ蒸解よりもリグニン除去が促進されていることが推測された。

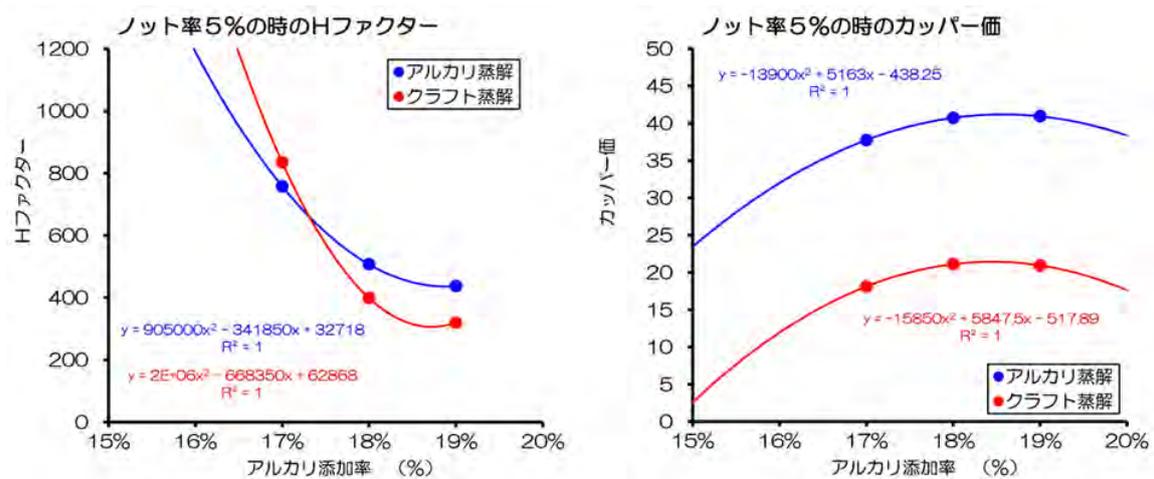


Fig. 15 ノット率が 5%になるときのアルカリ蒸解とクラフト蒸解の比較

そこで、本研究の目的である「ノット率 5%以下を満たし、カップー価が高い状態のクラフト蒸解条件の検討」において、今回の試験結果から推定されるクラフト蒸解条件は以下のようになる。

AA = 18% : Hファクター 399 カップー価 21.1
 AA = 19% : Hファクター 320 カップー価 21.0

AA=18%と 19%のときのカップー価の値に大きな差がないことと、「二酸化炭素排出量の削減」を考慮すると Hファクターが低い方が良いため、AA=19%、Hファクター320 がベスト条件と言える。この条件を満たす蒸解温度と保持時間の組み合わせを計算した結果を Table 2 に示す。現行の保持時間（90 分）を考えると、操業に支障をきたさない条件は、150°C-105 分か、155°C-64 分が妥当だと思われる。ちなみに、現行の保持時間で操業を行う場合は、蒸解温度は 151.6°Cとなる。

Table 2 AA=19%、Hファクター320 のときの蒸解

蒸解温度	保持時間
140°C	280分
145°C	172分
150°C	105分
155°C	64分
160°C	38分
165°C	22分
170°C	12分

以上をまとめると、妥当と思われる竹チップ用のクラフト最適蒸解条件（AA = 19%、Hファクター 320）は、以下の 3 条件が設定可能となった。

蒸解温度 150.0 °C 保持時間 105 分
 蒸解温度 151.6 °C 保持時間 90 分
 蒸解温度 155.0 °C 保持時間 64 分

4.2.3 ナノ化に及ぼす原料パルプの漂白（晒）工程の影響

昨年度の検討において、アルカリ蒸解した竹未晒パルプの ACC ナノセルロースは、水圧貫通微細化法（ASTaC）法で前処理した竹晒クラフトパルプから得られた ACC ナノセルロースよりも繊維幅が小さいという結果が得られた。この検討では、それぞれ別の目的で評価していたため、はっきりしたことは言えないが、ACC 法による「ナノ化のされ易さ」は、晒パルプと未晒パルプでは異なり、未晒パルプの方がよりナノ化され易い傾向にあることが推測された。そこで本年度は、原料パルプの状態（晒、未晒）が ACC 法によるナノ化に及ぼす影響を、工程採取した竹クラフトパルプを用いて検討した。その結果について以下に記述する。

（概要）

実機製造ラインより採取した①酸脱前竹クラフトパルプ（UKP）、②酸脱後竹クラフトパルプ（OKP）、③晒漂白後竹クラフトパルプ（BKP）の 3 種類のパルプを同条件で ACC 処理に供し、外観観察および TEM 観察による繊維幅測定により、「ナノ化のされ易さ」を比較した。

いずれの試料も問題なく ACC 処理された。得られた各パス数毎（5, 30, 60 パス）の外観比較では、特に大きな違いは見られなかったが、①と②は③に比べると若干の色付きが見られた。

TEM 観察による各試料の比較においても、特に大きな違いは見られず、繊維幅の平均値もほぼ同程度だった。しかし繊維幅分布を比較すると、③よりも①、②の方が分布がシャープで、細い繊維の割合が多かった。ACC 処理 2 週間後の沈降具合を比較すると、30 パスのサンプルにおいて③のみ沈降が見られ、このことから漂白なしの①、②の方が「ナノ化され易い」ことが示唆された。

試料採取：川内工場の実機製造ラインより、竹パルプ製造時にパルプサンプルの採取を以下の箇所より行った（Fig.16 参照）。

- ① 竹 UKP 酸脱前試料（未漂白） : N 酸脱前洗浄機
(H28.07.18、 9:00)
- ② 竹 OKP 酸脱後試料（未漂白） : 酸脱後 DDW
(H28.07.18、 11:00)
- ③ 竹 BKP 漂白試料 : N-VLF
(H28.07.18、 17:00)

各サンプリングは各工程（酸素脱リグニン工程、漂白工程）をパルプが通過するのに必要

な時間を計算し、なるべく同一のブロー原料による試料となるように採取した。

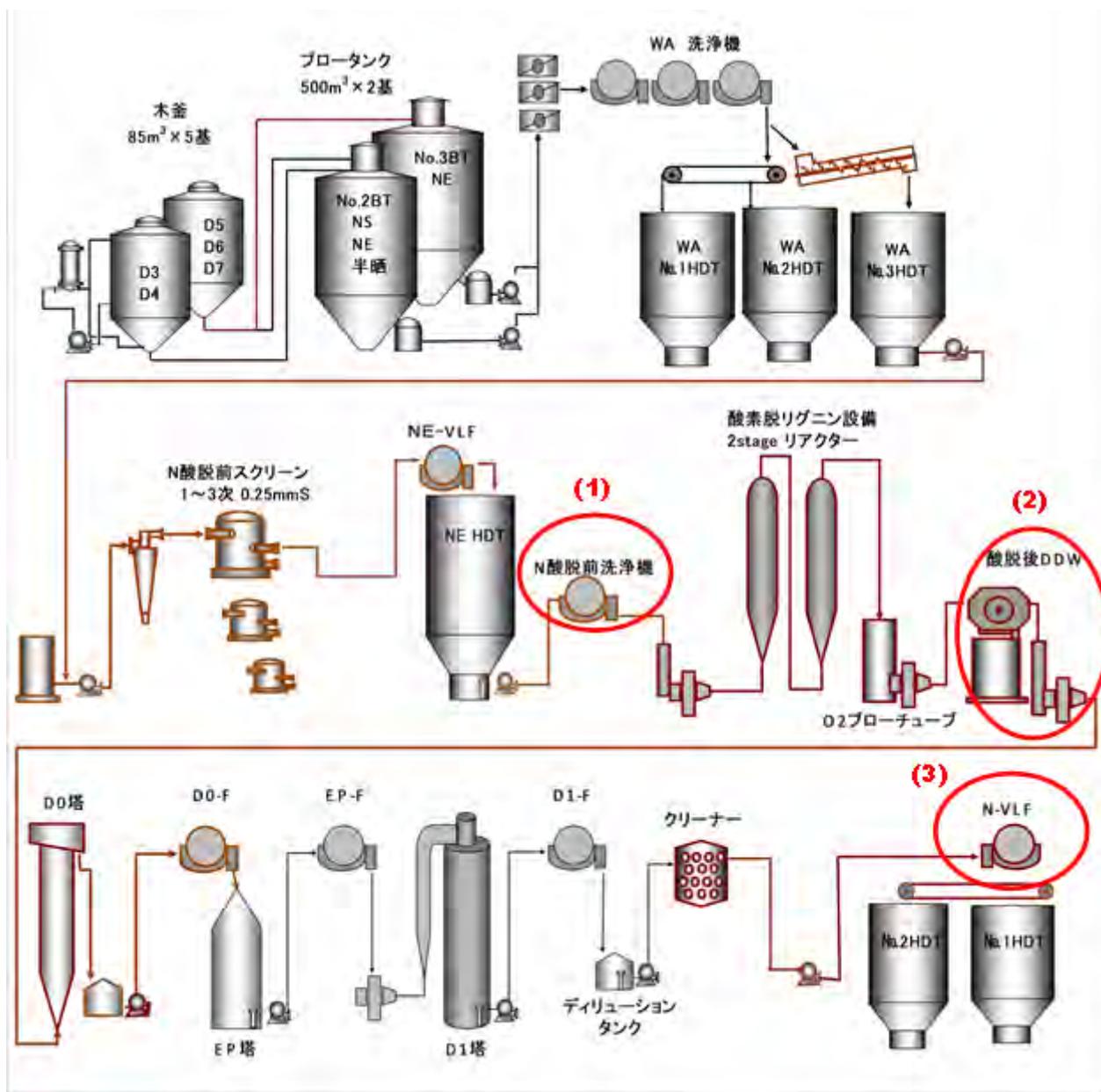


Fig.16 中越パルプ工業株式会社・川内工場バッチ系蒸解-漂白工程図

採取した試料は洗浄し、脱水した後、銅価の測定を行った (Table 3)。

Table 3 各試料の銅価

	Kappa number
Bamboo UKP	10.57
Bamboo OKP	5.36
Bamboo BKP	-

4.2.3-1 各試料の ACC 処理によるナノ微細化

表 3 で挙げた各試料は、0.05 % (w/w)、200 MPa の条件で ACC 処理に供され、0、5、30、60 パスの処理ののち ACC ナノセルローズ分散水となった。得られた各試料の状態を Fig. 17-1, 17-2 に示した。見た目の分散状態に特に違いは見られなかったが、①UKP、②OKP (残存リグニンがある) は③BKP に比べ若干の色付きが見られた。

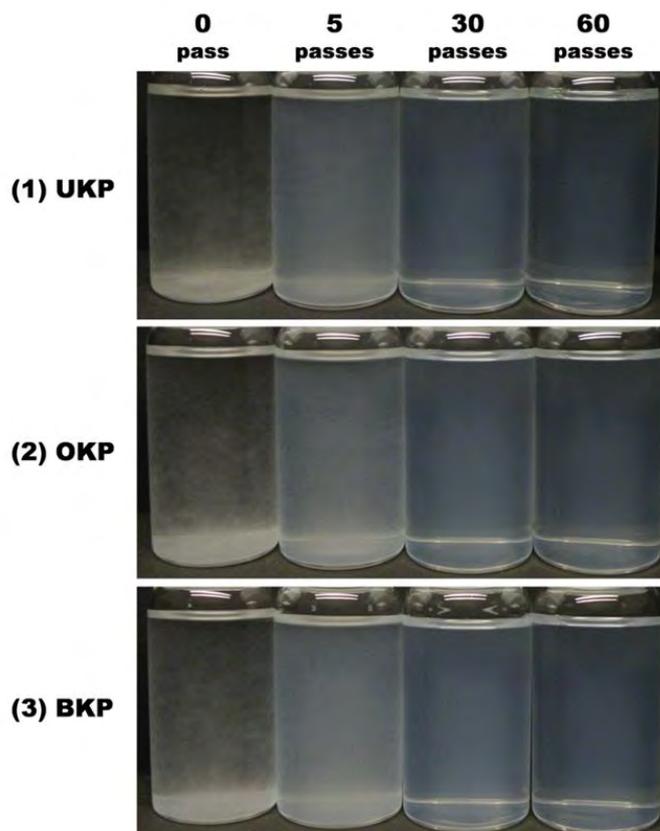


Fig.17-1 ACC 処理後の外観写真 (各試料毎)

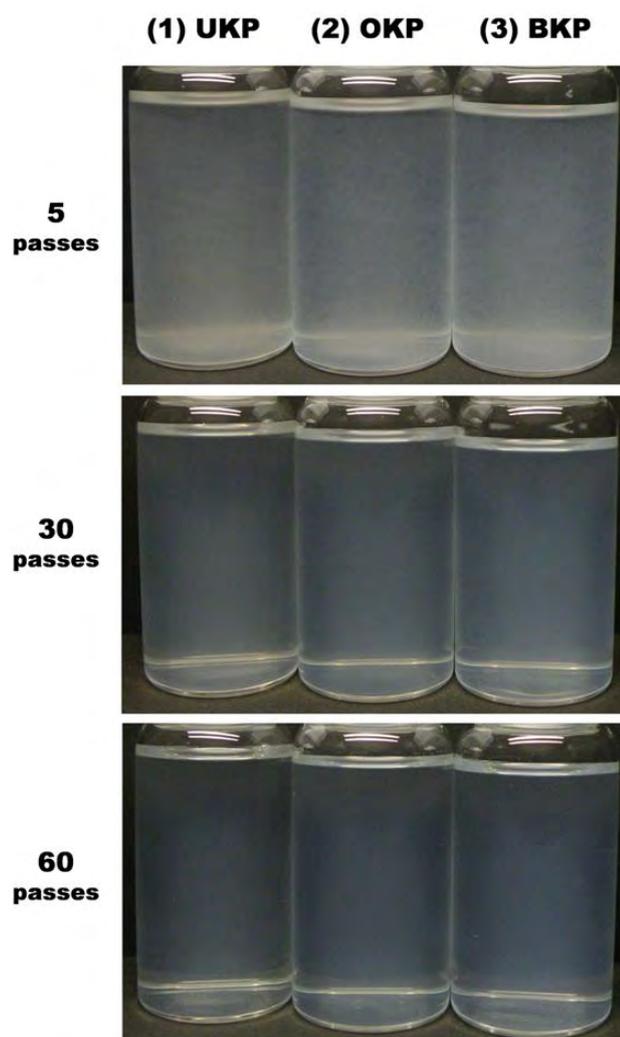


Fig.17-2 ACC 処理後の外観写真 (パス数毎)

4.2.3-2 ACC-ナノセルロースの比較

次に、得られた各パス数の ACC ナノセルロースの TEM 観察像を Fig. 18-1, 18-2 に示す。また、TEM 観察像から計測した繊維幅の平均値を Table 4、分布図を Fig. 19 に示す。繊維幅の平均値に大きな違いは認められなかったが、③BKP に比べ①UKP、②OKP は繊維幅の分布が若干シャープになっていた (Fig. 19)。Fig. 17-2 を約 2 週間静置した状態を比較した写真を Fig. 20 に示す。30 パスのサンプルで③BKP のみ沈降が見られたことから、③BKP は他に比べ解繊が不十分な繊維が多く残存すると考えられる。このことは、未晒 (未漂白) パルプの方が晒 (漂白) パルプよりも「ナノ化され易い」ことを示唆している。

今回の試験ではカップ一価に大きな違いが無かったためか、晒工程がナノ化に及ぼす影響は、それほど顕著ではなかったが、両者にナノ化のされ易さの違いが無いのであれば、未晒パルプを用いた方がナノセルロース製造におけるエ

エネルギー使用量は軽減される。リグニンを含有することで品質的な問題が生じない用途での使用は十分可能だと考えられる。

Fig.18-1 各試料の TEM 像 (25,000 倍観察像)

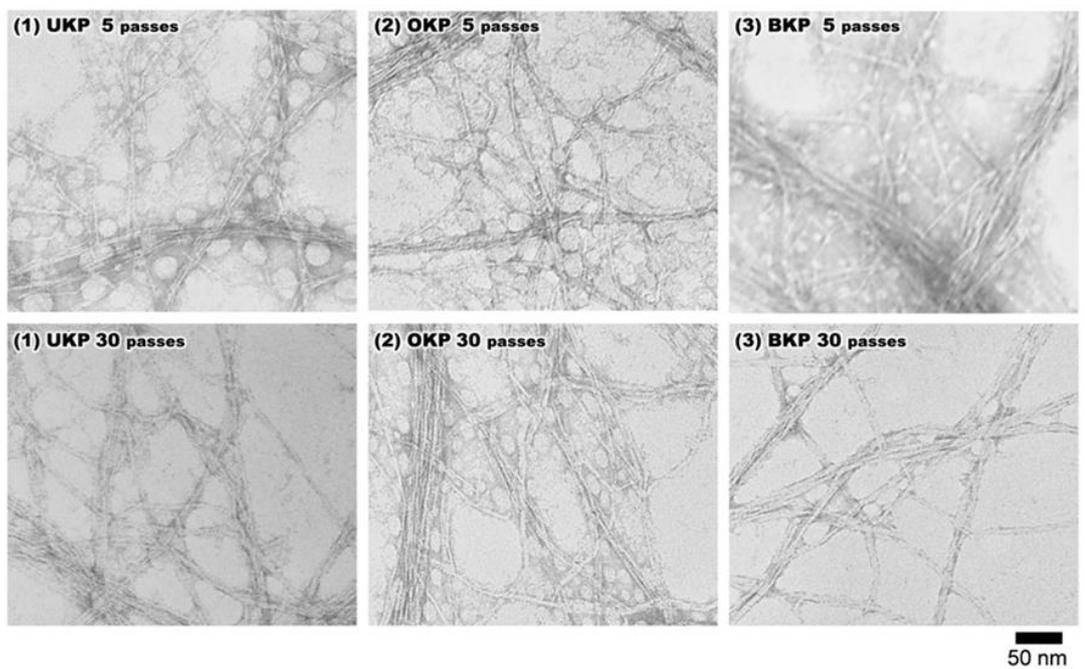
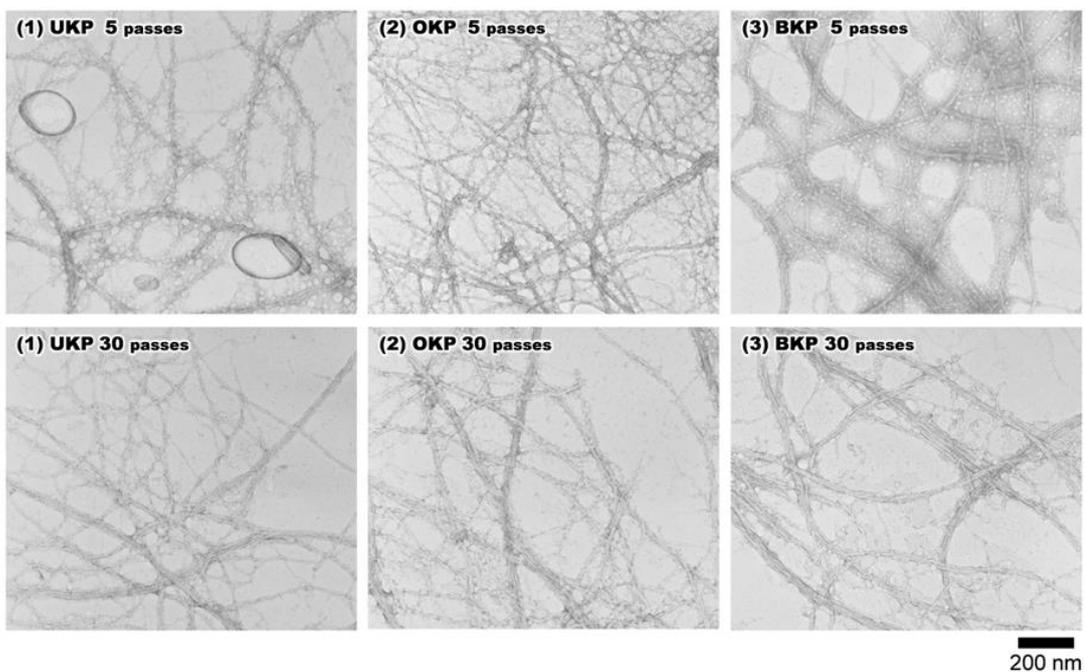


Fig.18-2 各試料の TEM 像 (50,000 倍観察像)

Table 4 各試料の繊維幅測定値

	Fiber width / nm	
	5 passes	30 passes
1) BUKP	11.1 ± 6	10.4 ± 8
2) BOKP	10.2 ± 7	10.8 ± 11
3) BBKP	13.8 ± 10	12.5 ± 10

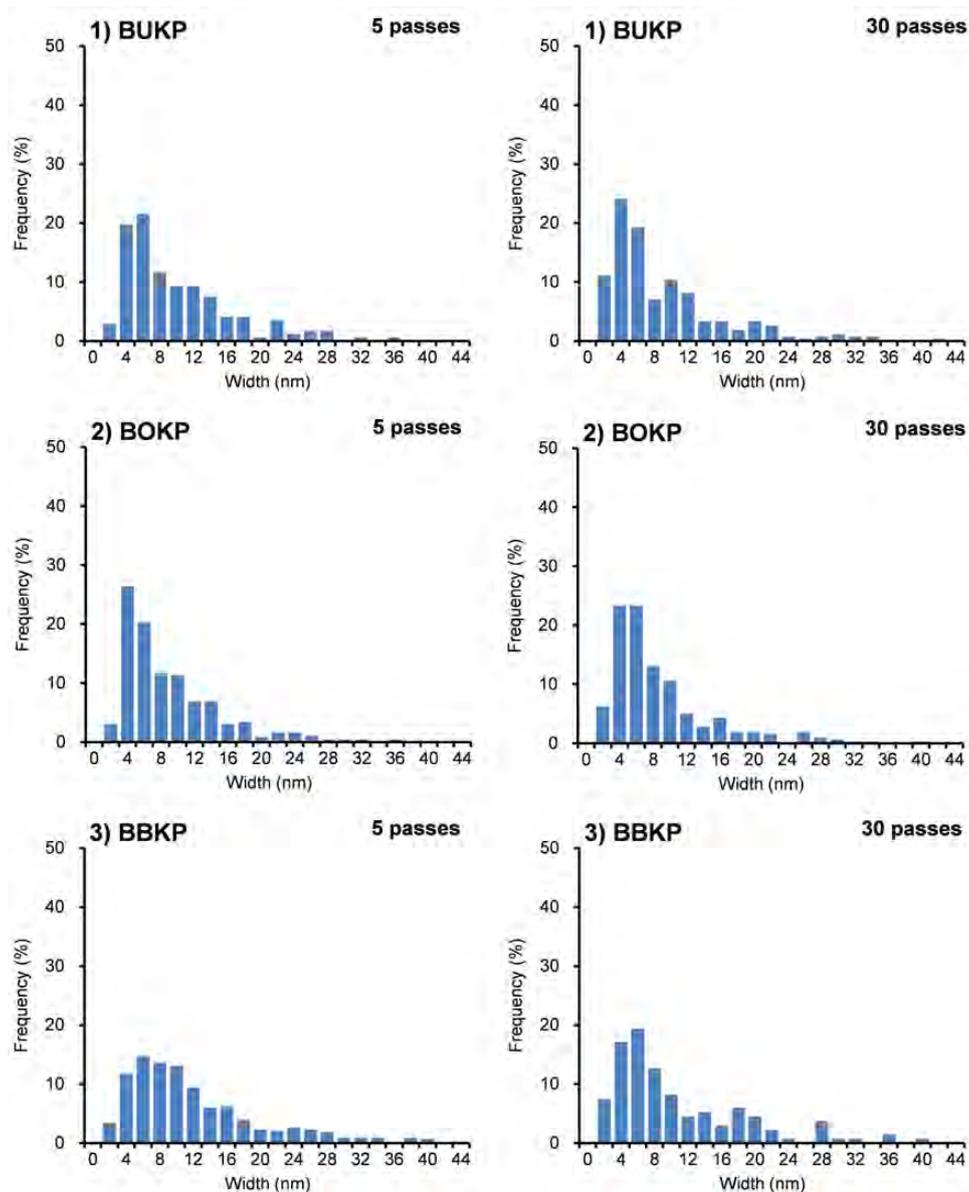


Fig.19 ACC-ナノセルローズ繊維幅分布

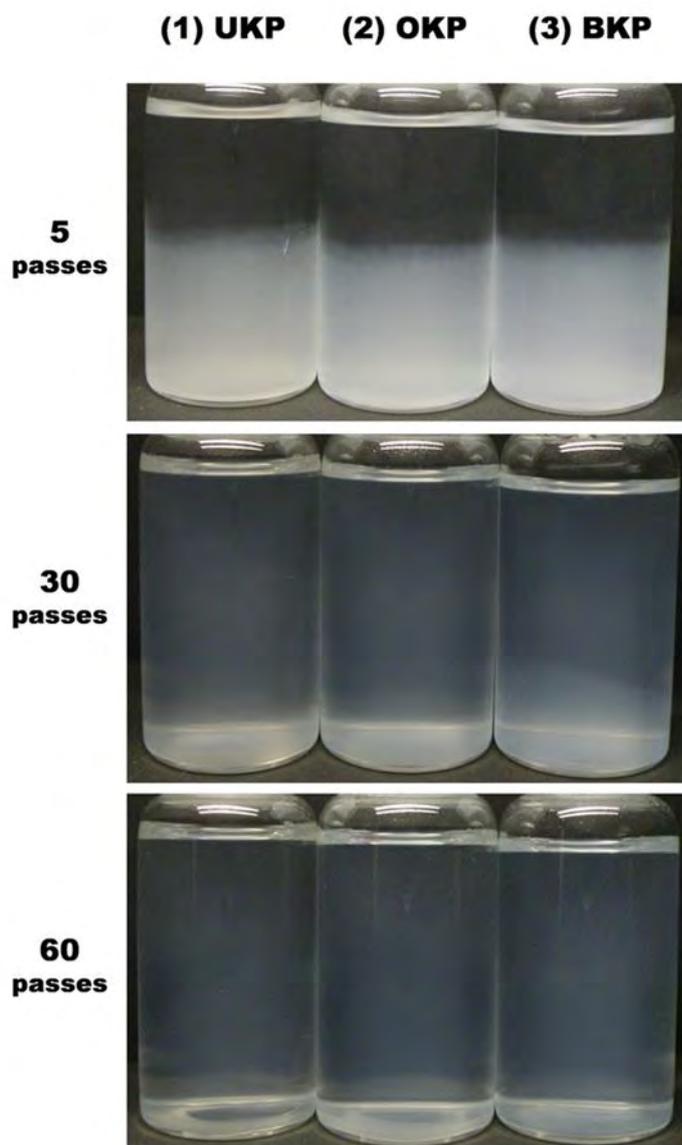


Fig.20 約2週間静置後のACC-ナノセルロース分散水の外観写真

4.2.4 ラボ蒸解竹未晒（未漂白）パルプのACC法による「ナノ化のされ易さ」の比較

竹パルプのACC法によるナノ化において、より少ない処理回数でナノ化されるパルプの蒸解条件を今までに検討してきた。パルプのカッパー価が高い方がナノ化され易いという昨年度の検討結果と、実操業可能な「ノット率 5%以下」という条件を満たす蒸解条件をアルカリ蒸解およびクラフト蒸解で検討し、4.2.1 と 4.2.2 の項でそれぞれの蒸解法における蒸解条件を数点に絞り込んだ。そこで、これらの蒸解条件でラボ蒸解して得られた竹の未晒パルプをACC法にてナノ化し、得られた分散液を「ナノ化のされ易さ」という観点から比較検討した。

（概要）

前項で検討した蒸解条件の結果から得られた以下の 5 種類の竹未晒パルプをACC法にてナノ化し、「ナノ化のされ易さ」についての比較を行った。

A-1	：	アルカリ蒸解	AA=18%、155°C、108分
A-2	：	アルカリ蒸解	AA=18%、160°C、66分
A-3	：	アルカリ蒸解	AA=19%、155°C、91分
A-4	：	アルカリ蒸解	AA=19%、160°C、56分
K-1	：	クラフト蒸解	AA=19%、150°C、90分

「ナノ化のされ易さ」は、解繊が不十分なマイクロサイズのファイバー残存量について、微分干渉観察により得られた画像を二値化しファイバー箇所面積を比較することで評価した。その結果、A-1、A-3 が他に比べ「ナノ化され易い」ことが判明した。より低エネルギー（低 H ファクター）で蒸解可能な A-3 の条件(下記)を、本研究の目的を満たすのに最適な竹パルプの蒸解条件と結論付けた。

「A-3 ： アルカリ蒸解 AA=19%、155°C、91分」

4.2.4-1 各蒸解法における蒸解条件の検討結果のまとめ

「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」という研究開発課題のもと、漂白工程を経ない「未晒パルプ」を用い、より低エネルギーでナノ化が可能な蒸解条件を前項で検討してきた。昨年度の検討結果から、「パルプのカッパー価が高い方がナノ化され易い傾向にある」ことが判明していたため穏和な条件での蒸解を試みたが、未蒸解の「ノット」と呼ばれる蒸解粕が大量に発生し、収率低下だけでなく実操業自体が難しいことが明らかとな

った。そこで、「ノット粕 5%以下」を満たし、出来る限りカップー価が高い蒸解条件の検討を行った。その結果、条件を満たすアルカリ蒸解条件およびクラフト蒸解条件が次のように決定された。

アルカリ蒸解	:	アルカリ添加率	18 %	Hファクター	507 以上
		アルカリ添加率	19 %	Hファクター	437 以上
クラフト蒸解	:	アルカリ添加率	18 %	Hファクター	399 以上
		アルカリ添加率	19 %	Hファクター	320 以上

Hファクターは蒸解温度と蒸解時間から算出される蒸解時に要した熱量を表す係数であり、蒸解温度と時間の組み合わせは無数に存在する。そこで実操業を加味し、実現可能な条件として数パターンを絞り込み、実際にその条件でラボ蒸解を行い Table 5 のような結果を得た。これらのパルプをACC法による「ナノ化のされ易さ」の評価に供した。ただしクラフト蒸解については、ノット率 5%以下という条件を満たす場合、アルカリ蒸解に比べカップー価が低く（アルカリ蒸解：43 程度、クラフト蒸解 21 程度）ナノ化され難いことが想定されたため、検討の結果得られたアルカリ添加率 19%の条件（蒸解温度 151.6 °C、保持時間 90 分）とほぼ同じ条件で検討時に試験したパルプを代表として用いた。

Table 5 ナノ化に最適と推測される各蒸解法における蒸解条件とラボ蒸解にて得られた未晒竹パルプの試験結果

蒸解方法	AA添加率	%	アルカリ蒸解				クラフト蒸解
			18	18	19	19	19
	保持温度	°C	155	160	155	160	150
	保持時間	分	108	66	91	56	90
	Hファクター	—	507	507	437	437	278
試験結果	ノット率	%	4.4	4.7	3.8	4.0	5.3
	カップー価	—	45.3	42.2	45.3	42.8	21.8
	精選収率	%	44.9	44.0	44.8	43.5	40.8

4.2.4-2 ACC 法による竹未晒（未漂白）パルプのナノ微細化

Table 5 に示した 5 つの竹未晒（未漂白）パルプを以下の条件で ACC 法に供して ACC-ナノセルロース試料を得た。

なお、ACC 処理に供したパルプは、ノット率 5%以下を満たす上限に近いパルプのため、ノットスクリーンを通過した微細なノット粕が多く残存していた。ACC 機のチャンバーノズル径は $\phi 160 \mu\text{m}$ と細いため、このノット粕が直ぐに目詰まりを起こし処理が出来なかった。そこで、大きめなノット粕を ACC に供する前のパルプ懸濁水からピンセットを用いて手作業で除去したのち試料とした。

処理濃度	:	0.05 % (w/w)
噴出圧力	:	200 MPa
処理回数	:	5 pass および 30 pass

4.2.4-3 「ナノ化のされ易さ」の評価方法について

評価する試料は ACC 処理回数が 5 pass と少なく、未解繊のマイクロファイバーが多く存在するうえ、微細化されたナノファイバーの繊維幅分布もブロードな「不均一な状態」である。そのため、通常の TEM 観察による繊維幅の比較ではバラツキが激しく、適切な評価法とはいえない。そこで、得られた「ナノファイバー」により評価を行うのではなく、解繊が不十分な「マイクロファイバー」の残存状態の比較による評価を試みた。

まず、10 倍に希釈した試料をスイングローター式遠心分離 (0.37 kG; 1400rpm, 10 min) に供し、未解繊のマイクロファイバーとナノファイバーに分離し、その重量比による比較を検討した。しかし、処理後の上清にダマ状のファイバー塊がフワフワと浮遊し、上手く分離出来なかった。そこで、以下に記す「光学顕微鏡による微分干渉観察像の画像解析」にて評価を行った。

4.2.4-3-(i) 光学顕微鏡による微分干渉観察像の画像解析」による評価法

微分干渉観察 (100 倍、モノクロ) で撮影した画像 100 枚を連結して 1 枚の画像にし、カラーバランスを調整して白黒をより明確にした。その画像を Image J で取り込み、一定の閾値で二値化してからファイバー箇所を求め比較した。画像処理に供した画像のサイズをスケールバーより算出し (約 6mm×8mm)、カバーガラス (18mm×18mm) との面積比、プレパラート作成時のサンプル滴下量およびサンプル濃度より、測定箇所に存在するファイバー重量を求め、得られたファイバー面積を測定したサンプル重量あたりの面積に換算して比較を行った。

典型例として、画像連結前の観察像を用いて以下に説明する (Fig. 21)。Fig.

21a は通常の観察法で取得したファイバーの画像である。比較的大きなファイバーは判別可能だが、フィブリル化した末端のファイバーは確認し難い。しかし、微分干渉光学顕微鏡観察を行った Fig. 21b だと、末端の細かなファイバーまで確認できる。この画像のカラーバランスを調整した画像が Fig. 21c である。この処理を行うことにより、淡く映り込んでいるゴミやムラ等を黒色にしてファイバーを明確にした。この段階での画像は、モノクロの白黒階調を有する画像であるため、画像処理ソフト (Image J) を用い、一定の閾値を設けて二値化した (Fig. 21d)。これにより画像は白と黒の二色に変換される。その後、ファイバー存在箇所にあたる黒色部の面積を算出した。観察に用いたプレパラートは、先を切ったピペッターを用い、スライドガラスに滴下したサンプルがカバーガラスからはみ出ない量を滴下した (約 0.01g)。各サンプルの滴下量は、精密天秤にて記録した。プレパラート作成後、カバーガラスの縁をマニキュアでシールし、溶媒の蒸発およびファイバーがカバーガラス縁に移動するのを防止した。その後、カバーガラスの縁を除いた任意の箇所の画像を撮影し、上記の処理に供した。観察は Lieca の倒立顕微鏡 DMi8 を用い Table 6 に示す観察条件にて行った。また、画像処理はフリーソフト Image J を用い Table 7 に示す条件で処理した。

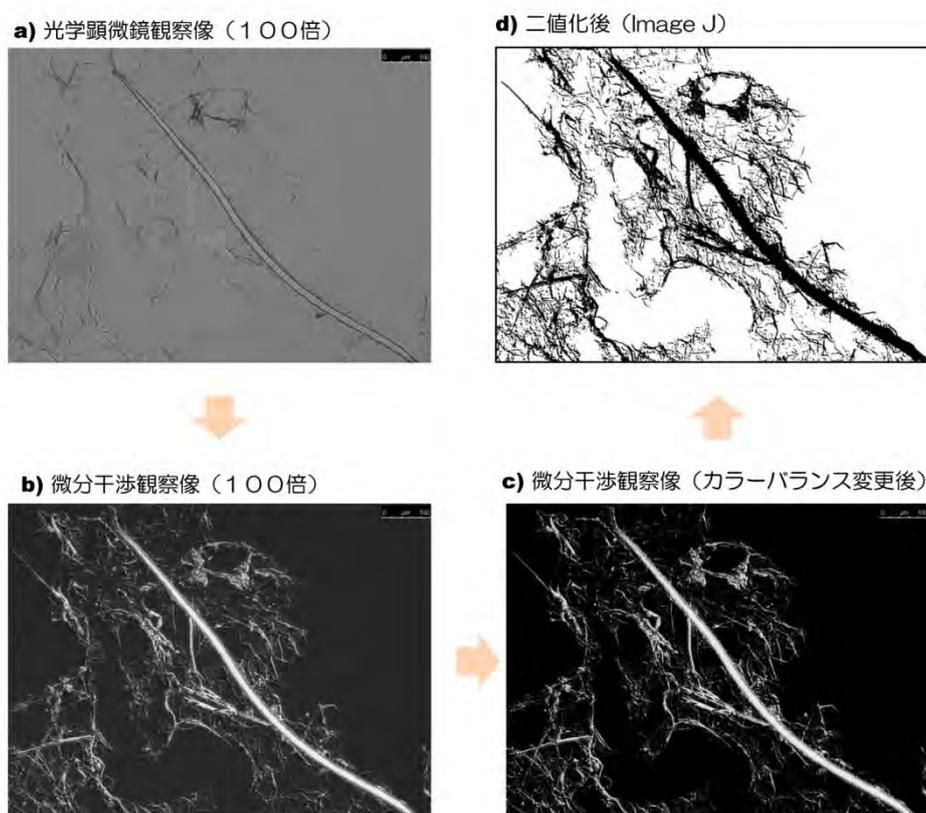


Fig. 21 微分干渉観察による画像処理例

Table 6 微分干渉光学顕微鏡を用いる観察条件

観察モード		DIC (TL-DIC) モノトーン観察	
		Dry	
レンズ	倍率	100倍 (10x10)	
	対物レンズ	HC PL FLUOTAR (N.A 0.3)	
	分解能	917 nm (k=0.5, λ=550で計算)	
Image Settings		Exposure time	90 ms
		Gain	1.0
		Saturation	3
Color Gain Settings		R	6
		G	0
		B	14
Illumination Settings		Intensity	149
		Aperture	7
		DIC Bias	437
Tile Scan Settings		Mode	On
		Field size	10 x 10
		Merge Images	On
		Auto Stitching	On
		OverLap Blending	Smooth
Others		Adaptive Focus Control	On
			Continuous Mode
		Shading Correction	On
		Color Balance	15-255

Table 7 画像処理条件

使用ソフト	Image J	
Image Type	8bit	
Set Scale	画像内のスケールバー使用	
Threshold	8-255	
Analyze Particles	Size (mm ²)	0-infinity
	Circularity	0.00-1.00
	Show	Masks

4.2.4-3-(ii) 光学顕微鏡による微分干渉観察像の画像解析」による「ナノ化のされ易さ」の評価結果

各試料の微分干渉観察像と二値化後の画像を Fig. 22～25 に示した。5 パス試料では、繊維長が数 mm ある未解繊のファイバーが多く存在しており、A-2、A-4、K-1 ではその量が多いように見受けられた (Fig. 22, 23)。特に K-1 は他に比べ繊維長が長く、量も多かった。一方、30 パス試料では、5 パスに見られたような大きなファイバーは殆ど残存しておらず、幅も長さも小さくなったファイバーが、ダマ状に存在していた (Fig. 24, 25)。このダマ状のファイバー塊は、クラフト蒸解試料由来 (K-1) では少なくアルカリ蒸解試料由来 (A-1～4) で多い傾向にあった。

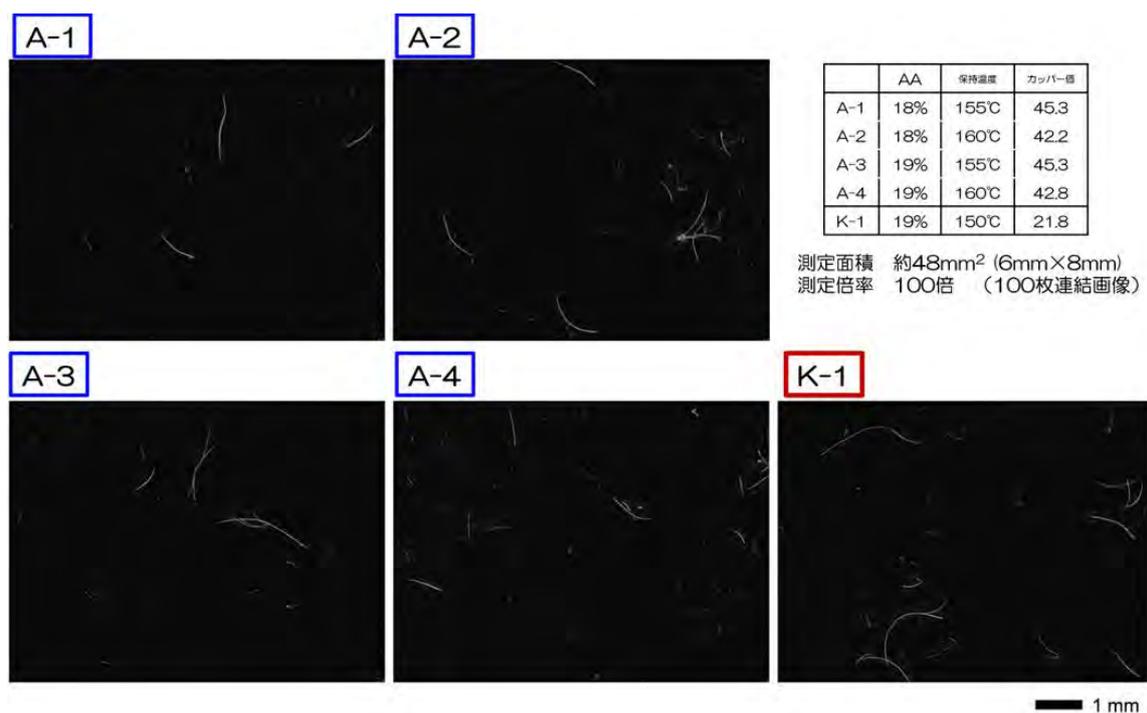


Fig. 22 微分干渉観察画像 (5 パス試料)

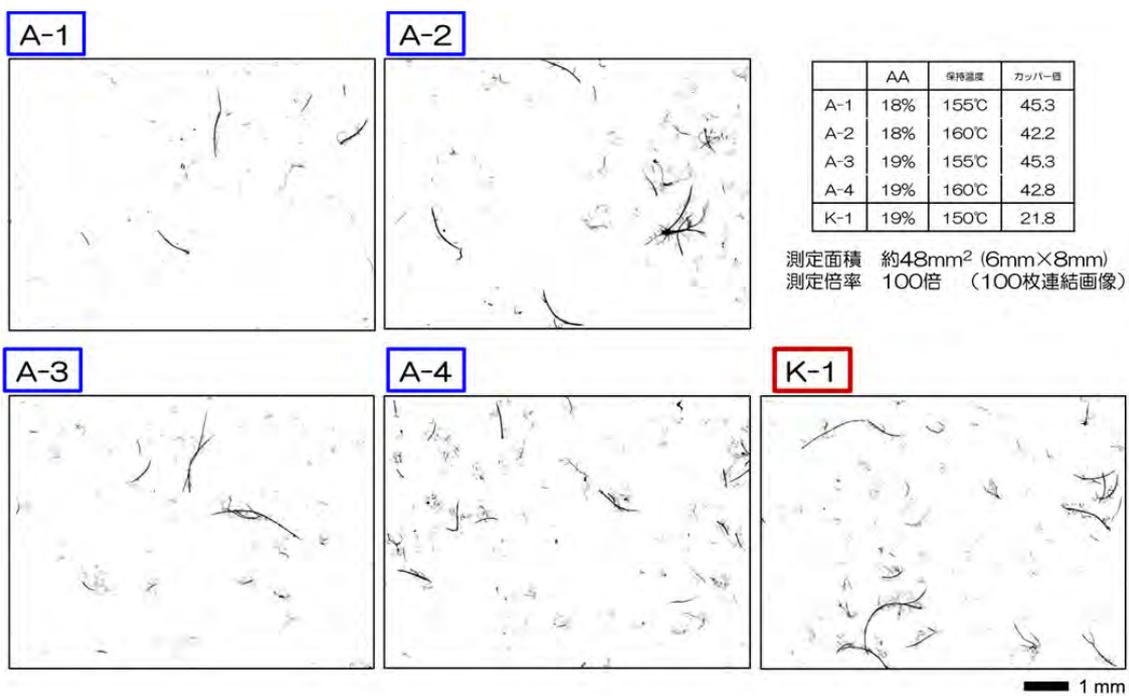


Fig. 23 二値化後の画像 (5 パス試料)

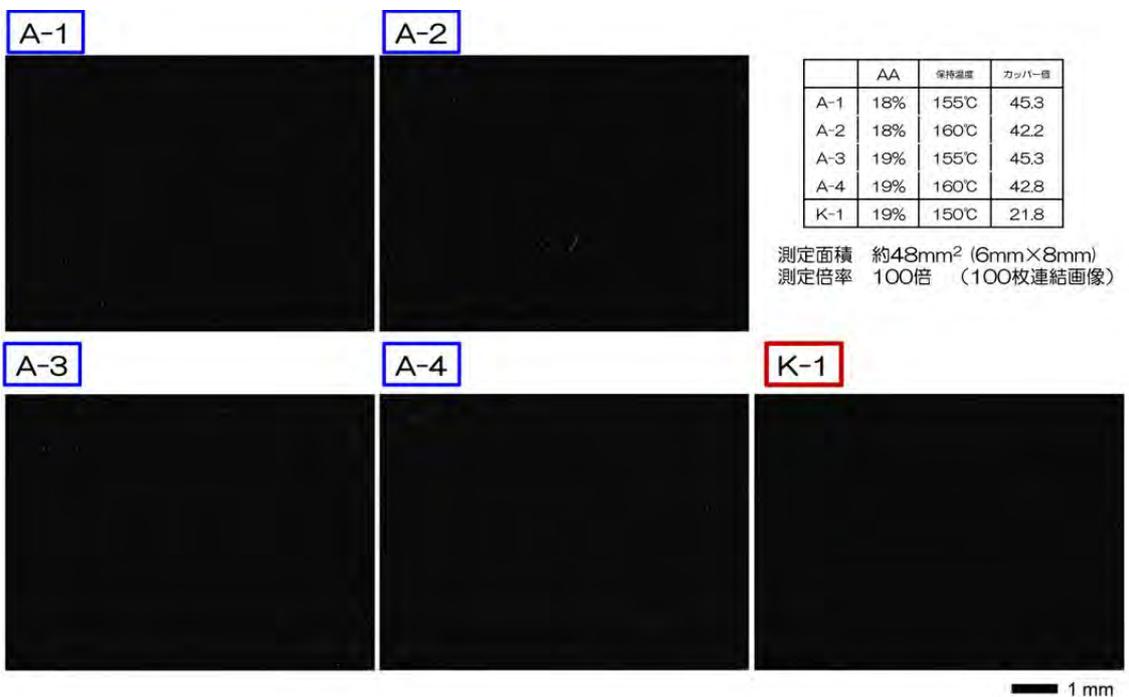


Fig. 24 微分干渉観察画像 (30 パス試料)

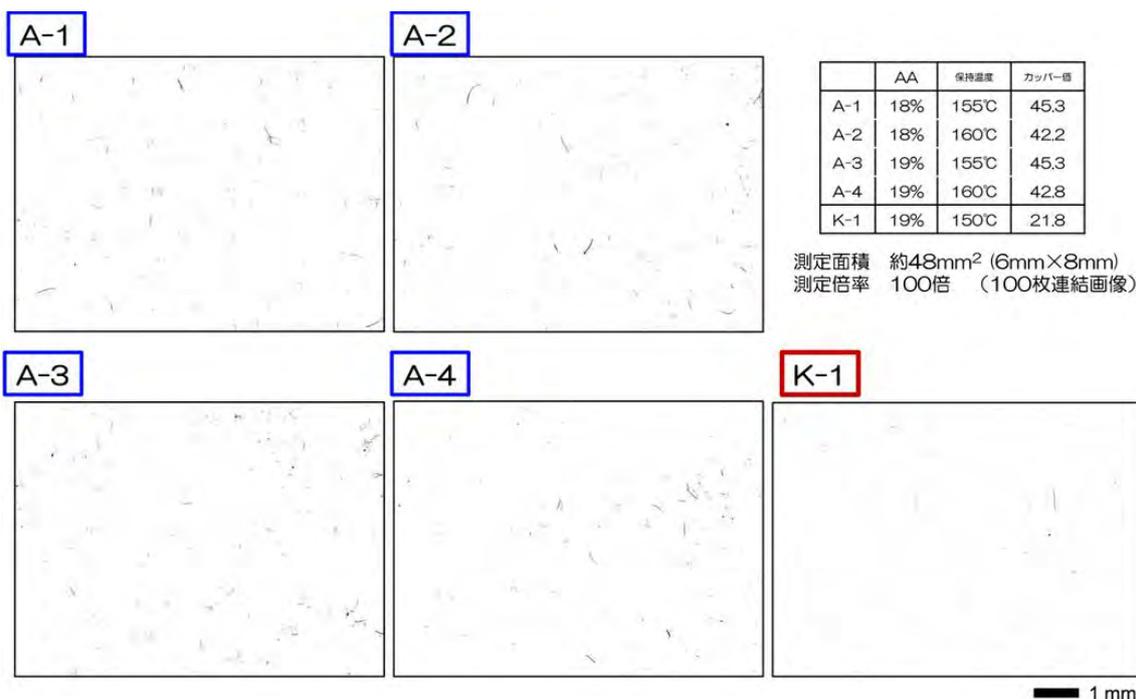


Fig. 25 二値化後の画像 (30 パス試料)

画像の二値化によって計測されたファイバー箇所の面積を、そこに存在する全ファイバー1gあたりの面積に換算して各サンプルを比較したものが Fig. 26 である。得られた数値は画像の見た目の感覚とほぼ同じ傾向を示しており、この手法にて適切に数値化されていると判断される。5パス試料におけるA-1、A-3の残存ファイバー量は他の半分以下であり、これらのサンプルは他に比べ低パスで微細化されることが明確になった。30パス試料における残存ファイバー量は5パス程の差は見られなかったが、K-1が他より少なかった。

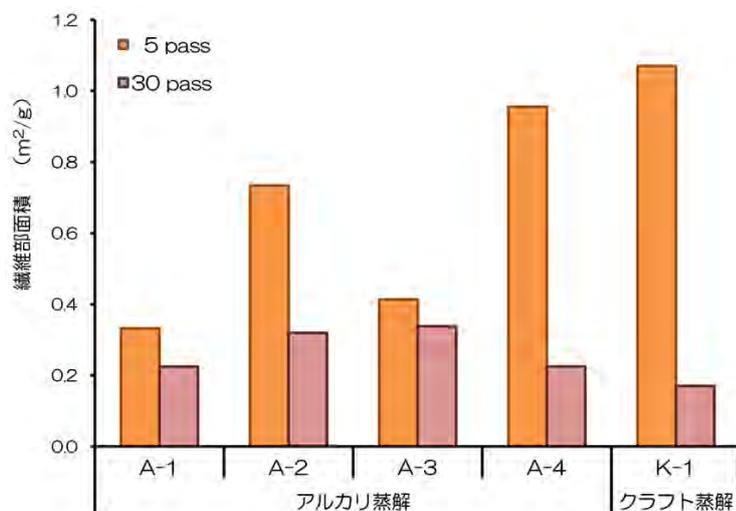


Fig. 26 各サンプルの残存ファイバー量の比較

得られた値と各原料サンプルのカッパー価の関係性をグラフ化したものが Fig. 27 である。カッパー価が高い方が残存ファイバー量は少ない傾向にあるが、カッパー価 21.8 の K-1 の値がカッパー価 42~43 の A-2、A-4 と同程度であり、明確な評価はできない。

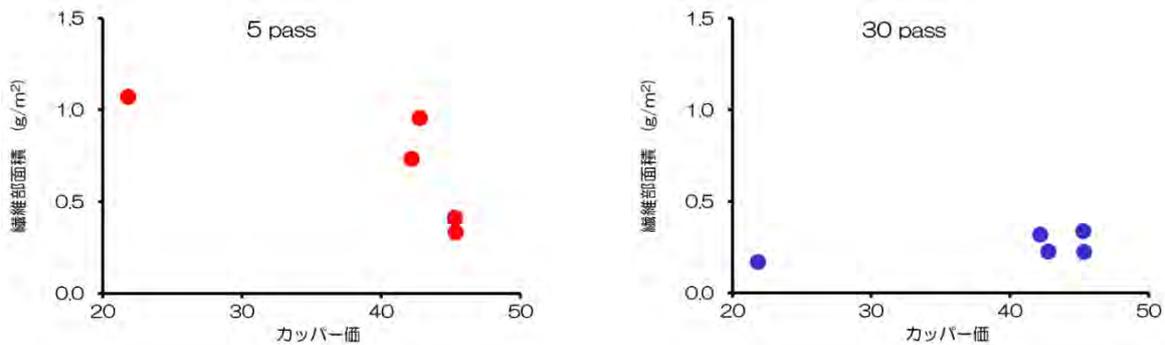


Fig. 27 各原料サンプルのカッパー価と残存ファイバー量の関係

Fig. 26 について、5 パスの値が小さいものから順に並び替えたものが Fig. 28 である。5 パス試料の残存ファイバー量は、蒸解温度が低いサンプルおよびアルカリ蒸解の方が小さいことが分かる。また、5 パスと 30 パスの値を比べると、A-1、A-3 では大きな違いが無いものの、A-2、A-4、K-1 は残存ファイバーが 5 パスから 30 パスに掛けて大きく減少していることが分かる。

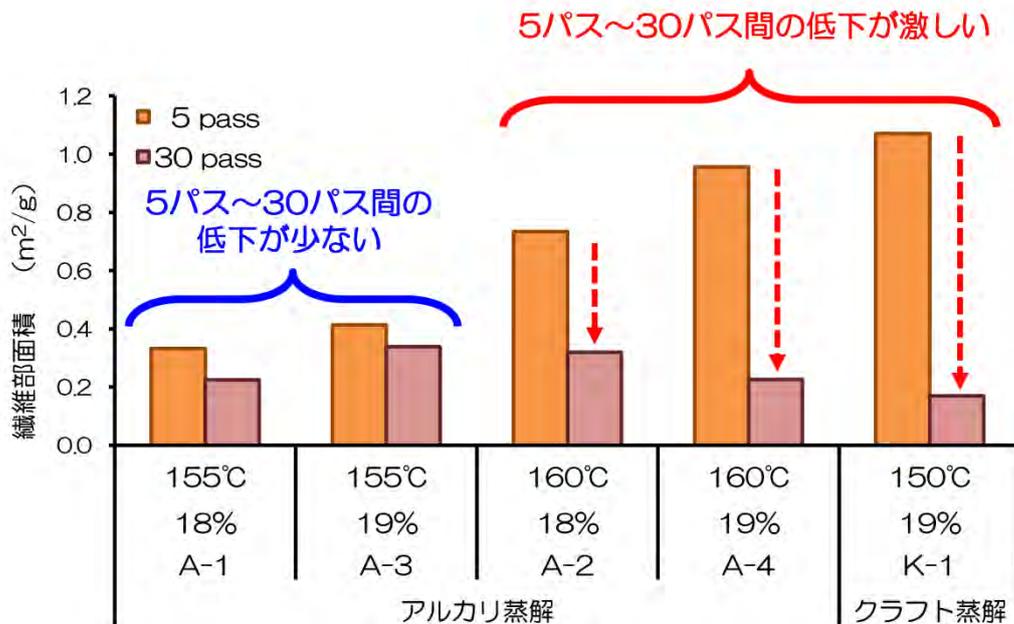


Fig. 28 各サンプルの残存ファイバー量の比較 (Fig. 26 を並び替えたグラフ)。

今回測定した「残存ファイバー」は原料パルプに依存するため、A-2、A-4、K-1のように、ACCの処理回数が増加することで減少する（Fig. 29 参照）。しかしA-1、A-3では、5パスと30パスの値が殆ど変わらないことから、マイクロサイズにおける微細化は5パスの時点で既に終了していると考えられる。すなわち、1～5パスの間に、A-2、A-4、K-1に見られたような残存ファイバー量の劇的な減少が起こったと思われる。このことから、A-2、A-4、K-1よりもA-1、A-3の方が「ナノ化され易い」と考えられる。

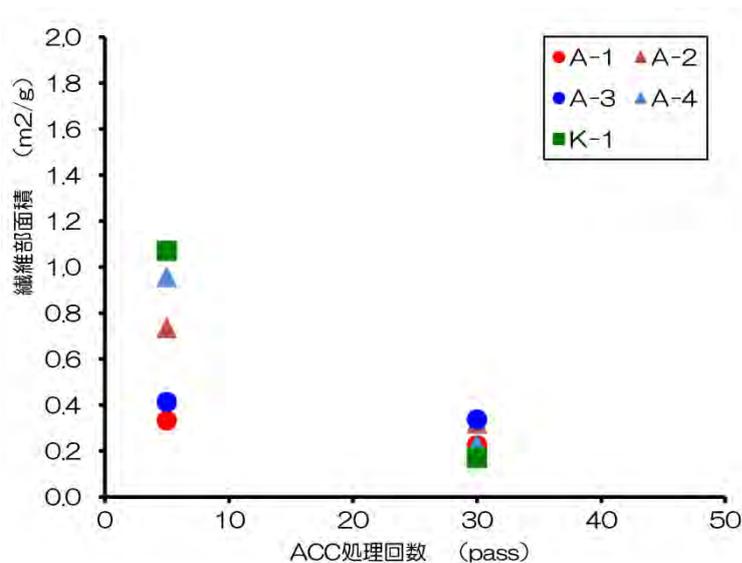


Fig. 29 処理回数と残存ファイバー量の関係

4.2.4-3-(iii) 得られたセルロースナノファイバーの比較

上記の手法を用いた検討は「解繊が不十分なマイクロファイバーの残存状態」を比較した、いわば間接的な評価である。そのため、実際にナノ化されたナノファイバーの状態を確認しておく必要がある。そこで、各サンプルの5パス試料をTEM観察に供しナノファイバーの状態を比較した（Fig. 30, 31）。いずれのサンプルにも繊維幅4～5nm程度のシングルナノファイバーが多く観察されたことから（Fig. 31）、5パスでもナノ微細化は生じていることが確認できた。比較的太いナノファイバーが多く混在しており、繊維幅にはバラツキが大きいように感じられたが、各サンプルに大きな違いは確認できなかった。

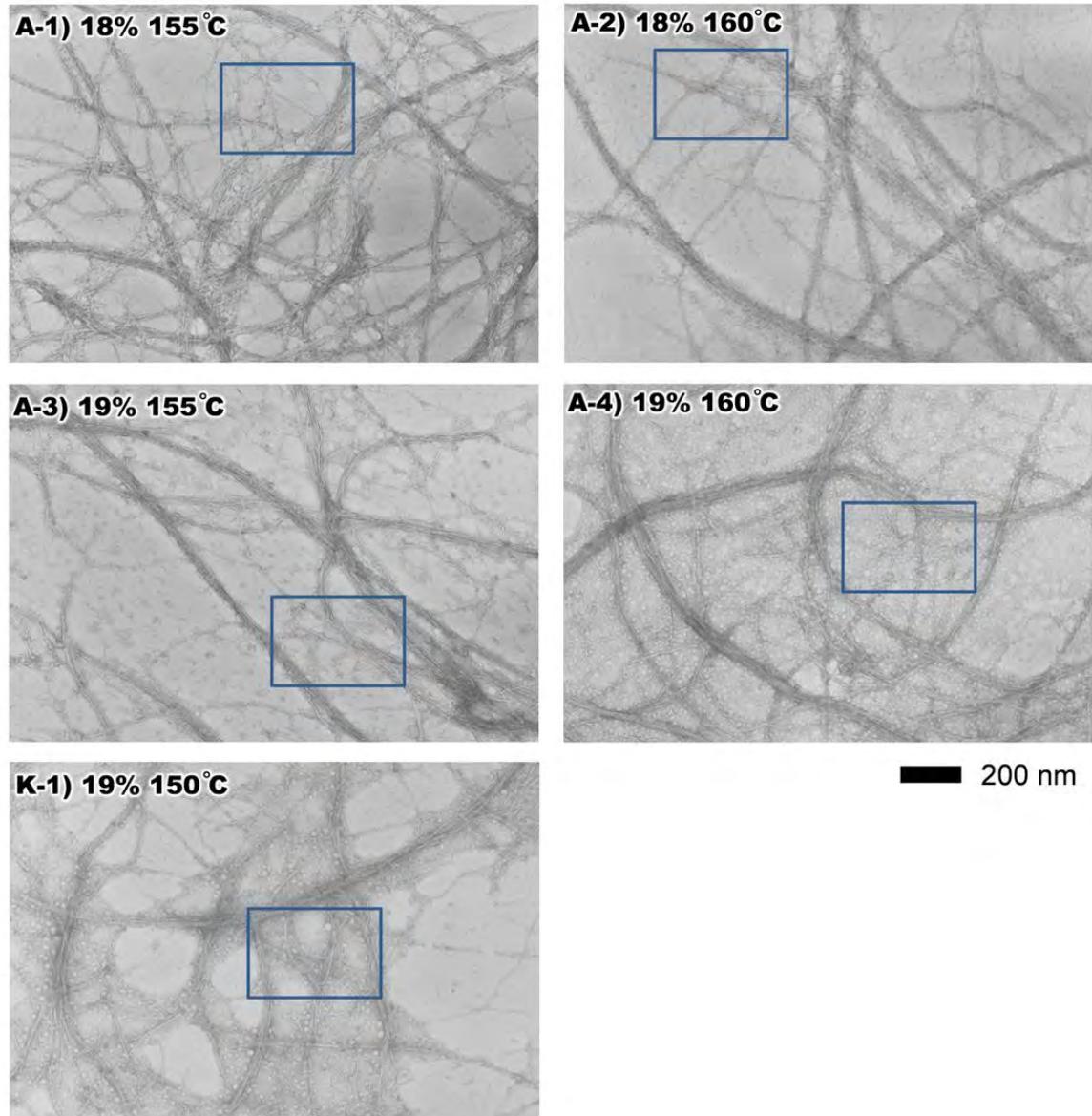


Fig. 30 5パス試料のTEM画像

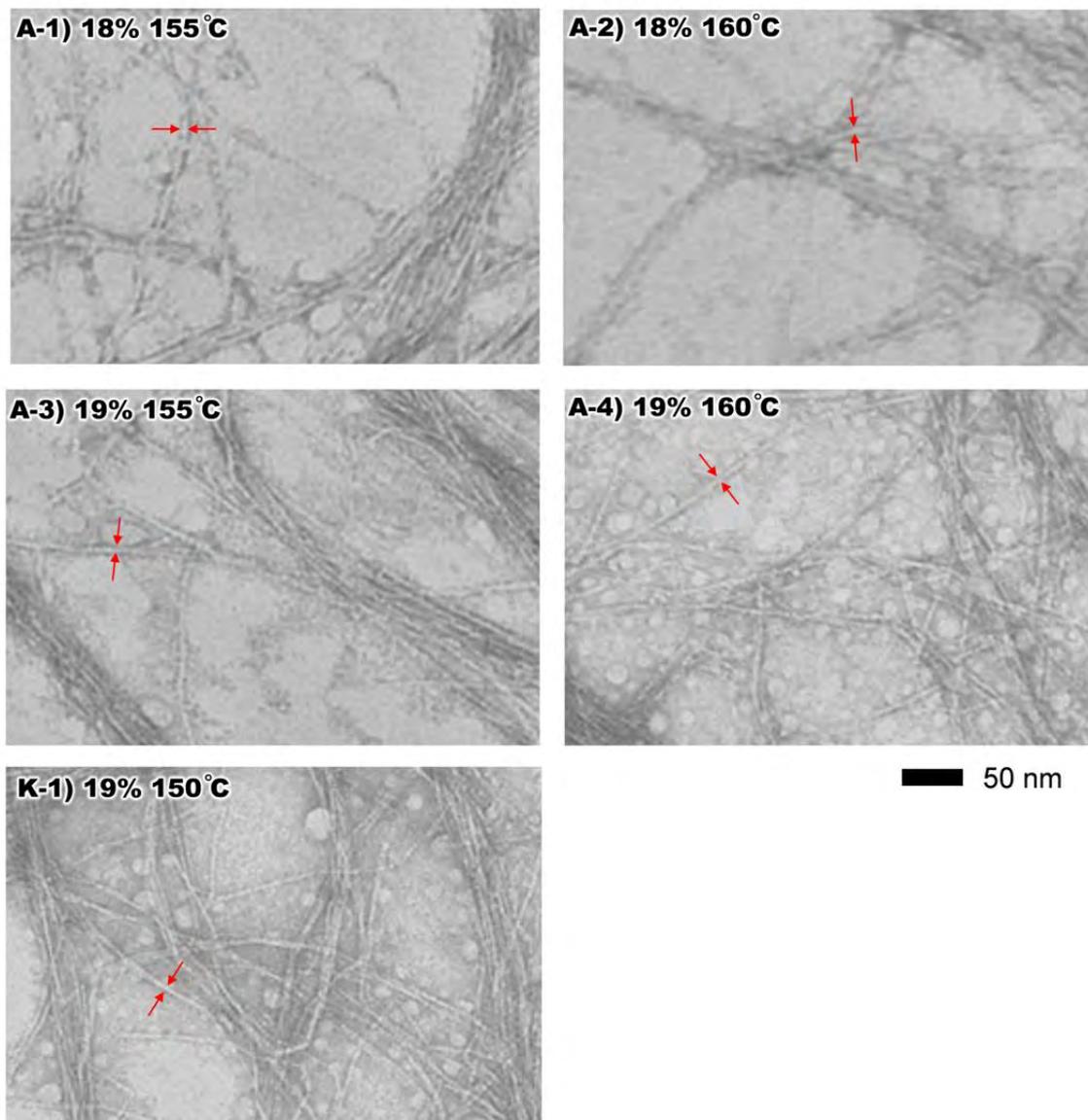


Fig. 31 5パス試料のTEM画像 (Fig. 30 四角部の拡大像)。
 矢印は幅4~5 nmのシングルナノファイバー。

4.2.4-4 まとめ

竹を原料にしたCNFを活用し、樹脂製自動車部材の軽量化を軸にしたCO₂排出量削減による地球温暖化対策を目的とし、樹脂部材との複合化および低エネルギー型生産プロセスの観点から竹CNFの原料となる竹パルプ製造方法の検討を、実操業可能な条件で行った。昨年度の検討結果からカップー価が高い方が「ナノ化され易い」ことが見出されたため、リグニンを出来るだけ残した状態でマイルドに蒸解する方法を検討し、より高いカップー価の未晒パルプの調製を目指した。しかし、実操業出来ない程の未蒸解竹材(ノット粕)が大量に発

生したため、操業可能な「ノット率 5%以下」を満たし、よりカップー価の高い蒸解条件を模索した。また、低エネルギー型生産プロセスを目指すため、蒸解に要する熱量についても考慮した検討も同時に実施し、蒸解条件を数点に絞り込んだ。これらの条件で蒸解して得られた竹未晒パルプを ACC 法によりナノ化し「ナノ化のされ易さ」の比較を行ったところ、低温でアルカリ蒸解した試料が良好な結果が得られた。これらの試料の内、より低エネルギーで蒸解可能な以下の条件を本プロジェクトの目的を満たすのに最適な竹パルプの蒸解条件と結論付ける。しかし、この条件は設備投資などの実際の操業の可能性を示すものではなく、あくまで理論上のものである。

【 蒸解方法 】	アルカリ蒸解
【 アルカリ添加率 】	19 %
【 蒸解時の保持温度 】	155 °C
【 蒸解時の保持時間 】	91 分

4.2.5 CNF 活用製品の活用時の CO2 排出削減効果の検証

4.2.1 から 4.2.1 で得られた ACC-ナノセルロース製造用の前処理プロセスの検討結果と ACC-プロセスによる ACC-ナノセルロース製造について、ライフサイクルアセスメント(Life Cycle Assessment:LCA)の観点から評価した。なお、評価は(株)ATGREENに再委託した。

平成 28 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

「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」プロジェクトにおける

温室効果ガス排出量削減評価報告

平成 29 年 3 月

株式会社 ATGREEN

目次

1. はじめに.....	76
1.1 調査の背景・目的.....	76
2. 対象とした製品と算定対象フロー.....	76
2.1 検討パターンの提示.....	76
2.2 各パターンにおける算定対象フロー.....	77
3. 算定・評価内容.....	82
3.1 算定の基本的な考え方.....	82
3.2 ケース 1-1 広葉樹チップの場合.....	83
3.3 ケース 1-2 針葉樹チップの場合.....	84
3.4 ケース 2 竹チップの場合(クラフト蒸解・漂白有).....	84
3.5 ケース 3 竹チップの場合(クラフト蒸解・漂白無).....	85
3.6 ケース 4 竹チップの場合(アルカリ蒸解・漂白無).....	85
3.7 ケース 5 竹粉の場合(蒸解無・漂白無).....	86
4. 算定結果から想定される考察.....	86
4.1 調査結果から想定される考察.....	86
4.2 調査の課題・今後精査が必要な事項.....	87

1. はじめに

本調査は、平成 28 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「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」プロジェクトにおける業務の一環で行った。

1.1 調査の背景・目的

現在、大学などの学術研究機関を中心にナノセルロースファイバーに関する研究が進められている。ナノセルロースファイバーの詳細に関しては、ここでは割愛するが化石資源由来のプラスチック製品の代替原料素材としての活用が期待されている。この拡大は低炭素社会への寄与にも貢献できる期待を秘めている。

しかしながら、その製造や量産方式に関しては今まさに各研究機関を中心に鋭意開発中で有り、これから将来に掛けて更なる効率化が求められているところである。

今回の調査では、ACC 法によるナノセルロースファイバーの製造に係る温室効果ガス排出量評価を通じて各製造工程における排出量の大きな把握を行うことを目的としている。これらの把握を通じ、環境負荷の低減を図りつつ魅力ある素材の開発に繋げることを目指す。

2. 対象とした製品と算定対象フロー

今回の調査において対象とした製品は以下のものである。

- ・ ACC 処理を行った ACC 処理品(単位重量当たり)

対象製品は、針葉樹チップ・広葉樹チップ・竹チップをパルプ化したうえで、ACC 処理を行ったものと、竹粉を基に ACC 処理を行ったものである。

2.1 検討パターンの提示

具体的な検討パターンは以下の 6 通りで実施する。

- ケース 1-1 広葉樹チップパルプ化(クラフト蒸解・漂白有)
- ケース 1-2 針葉樹チップパルプ化(クラフト蒸解・漂白有)
- ケース 2 竹チップパルプ化(クラフト蒸解・漂白有)
- ケース 3 竹チップパルプ化(クラフト蒸解・漂白無)
- ケース 4 竹チップパルプ化(アルカリ蒸解・漂白無)
- ケース 5 竹粉利用(蒸解無・漂白無)

製紙会社にてパルプ化を行うことを原則とし、その中で材料や蒸解方式の変更、漂白工程を除外するなどし、ACC 処理時の環境負荷の側面から最適なモデルを検討する。併せて竹粉をベースに ACC 処理を行うモデルについても検討を行う。

これらの概念を整理したものを下図 32 に記す。

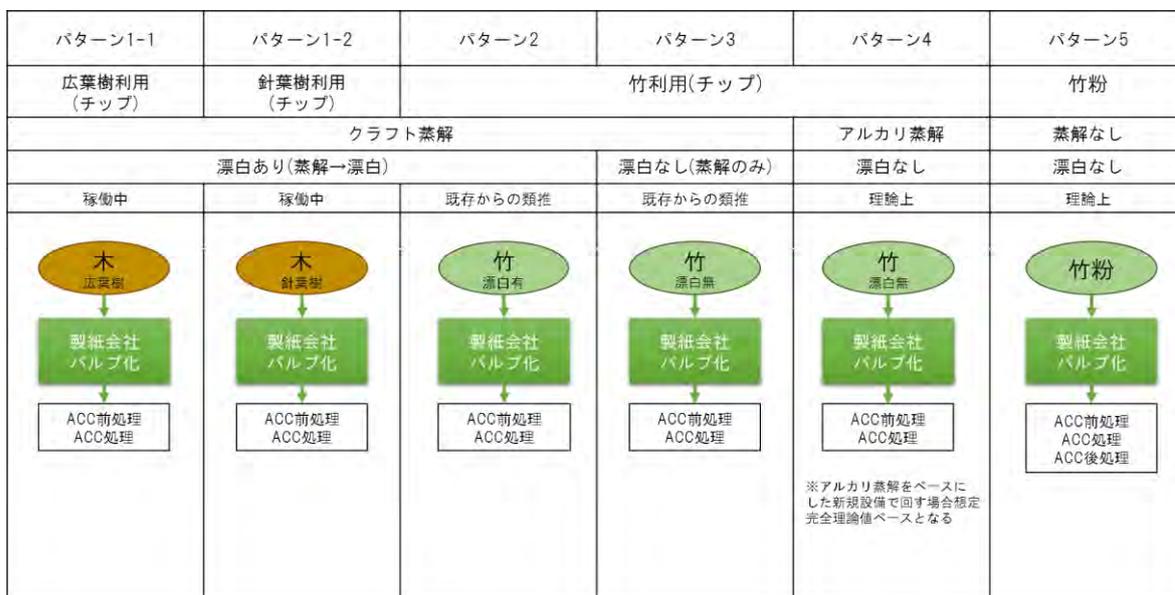


Fig.32 : 評価パターン

2.2 各パターンにおける算定対象フロー

ここでは、前項で述べた各パターンにおける算定対象フローについて述べる。

● ケース 1-1 広葉樹チップパルプ化(クラフト蒸解・漂白有)

本パターン時のフロー図を下記に記す。

パターン1-1
広葉樹パターン(クラフト蒸解・漂白有)

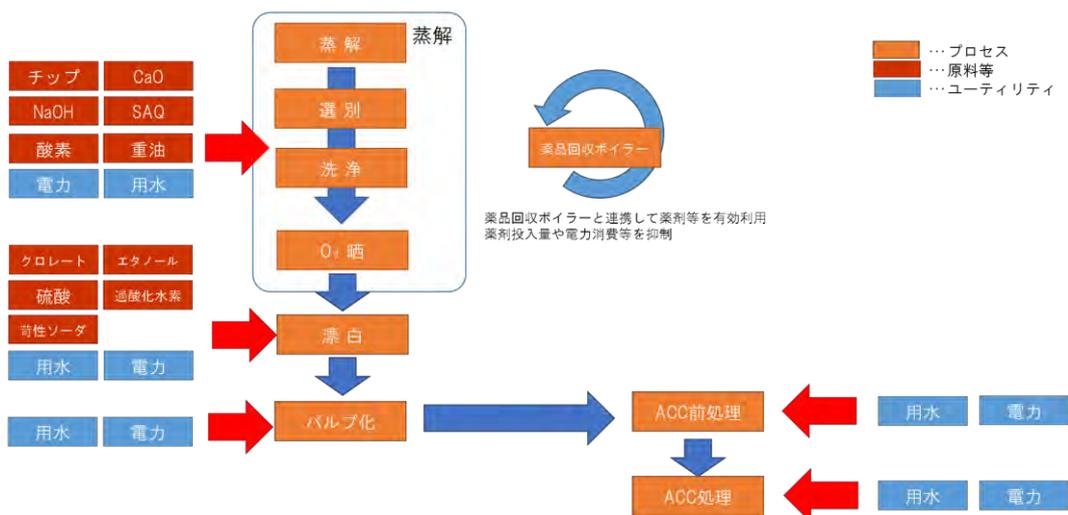


Fig.33 : ケース 1-1 フロー図

本ケースでは、外部調達チップを蒸解プロセスに投入、薬品回収ボイラーと連携しながら効率的なエネルギー利用、薬剤循環利用を行うことで効率の良いチップ生産を行っている。本ケースは漂白工程を含んでおり、その後パルプ化を行うというフローである。

そしてパルプ生産後、ACC 処理を行う(前処理含む)ことで ACC 処理済品を生産するフローである。

本ケースの評価に際しては、蒸解に際して他のケースと同様にバッチ式の蒸解釜を利用したものを使うべきところであったが、ヒアリング先の製紙会社でのデータ取得が困難で有る為、量産時に一般的に利用されている連続蒸解窯のデータを利用していることに留意が必要である。

● ケース 1-2 針葉樹チップパルプ化(クラフト蒸解・漂白有)

本パターン時のフロー図を下記に記す。

パターン1-2
針葉樹パターン(クラフト蒸解・漂白有)

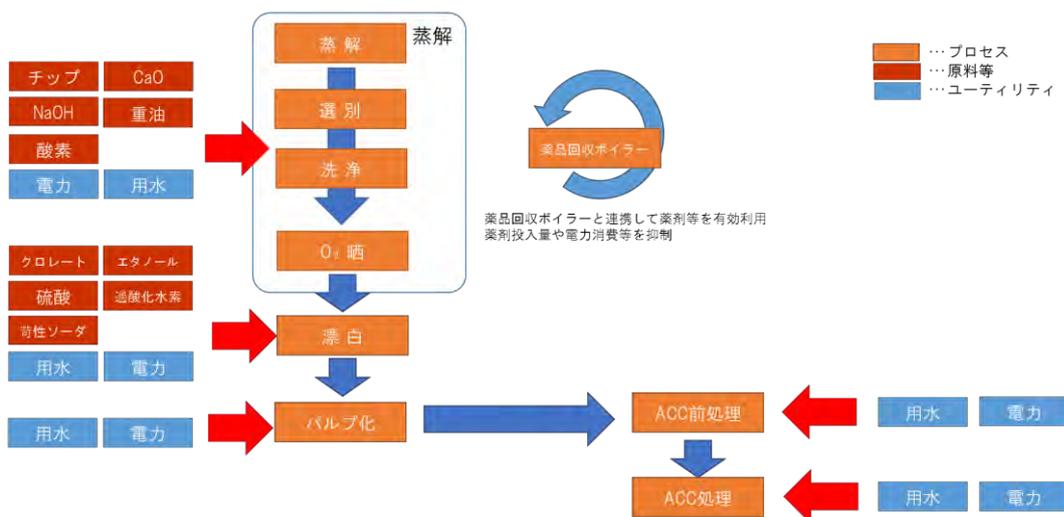


Fig.34 : ケース 1-2 フロー図

本ケースもケース 1-1 と同様に外部調達チップを蒸解プロセスに投入、薬品回収ボイラーと連携しながら効率的なエネルギー利用、薬剤循環利用を行うことで効率の良いチップ生産を行っている。本ケースも漂白工程を含んでおり、その後パルプ化を行うというフローである。パルプ生産後、ACC 処理を行う(前処理含む)ことで ACC 処理済品を生産するフローもケース 1-1 と同様である。

ケース 1-1 との違いについては原料が広葉樹から針葉樹に変わったことに伴う原料調達プロセスの違い、薬剤等の投入量の違いである。本ケースの評価は、バッチ式の蒸解釜を利用した際の数値を利用している。更に大きな違いとして同質の ACC 処理済製品を製造す

- ケース 3 竹チップパルプ化(クラフト蒸解・漂白無)

本パターン時のフロー図を下記に記す。

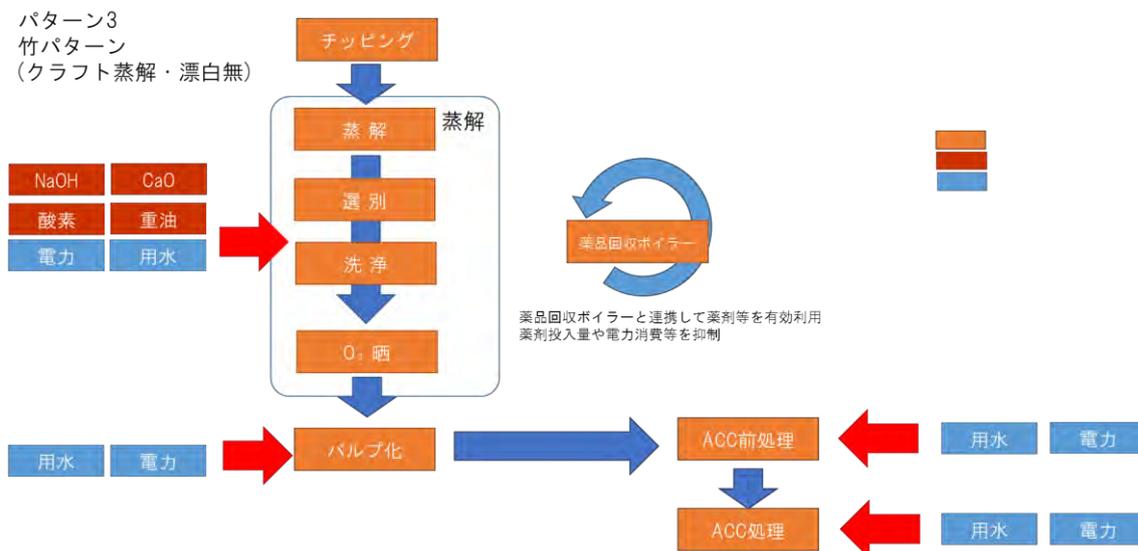


Fig.36 : ケース 3 フロー図

本ケースはこれまでのケースと異なり、蒸解後に漂白工程を加えていないことが大きな違いである。なお、蒸解プロセスに投入、薬品回収ボイラーと連携しながら効率的なエネルギー利用、薬剤循環利用を行うことで効率の良いチップ生産を行うという点は共通である。その後パルプ化を行うというフローである。パルプ生産後、ACC 処理を行う(前処理含む)ことでACC 処理済品を生産するフローもこれまでのケースと同様である。

これまでのケースとの違いについては原料が広葉樹・針葉樹から竹に変わったことに伴うチッピングプロセスの追加、原料調達プロセスの違い、薬剤等の投入量の違いである。本ケースの評価は、バッチ式の蒸解釜を利用した際の数値を利用している。また、竹パルプかつ漂白工程を行わないことで、ACC 処理時の電力消費にも差が出ている点もある。

- ケース 4 竹チップパルプ化(アルカリ蒸解・漂白無)

本パターン時のフロー図を下記に記す。

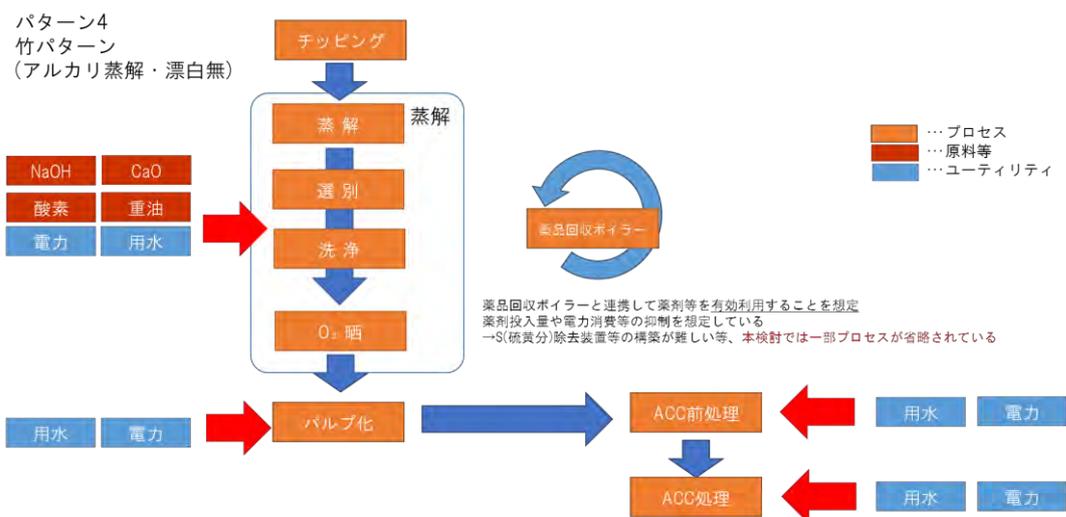


Fig.37： ケース 4 フロー図

本ケースの違いは、蒸解の方法が製紙工場で一般的に用いられているクラフト蒸解方式ではなくアルカリ蒸解方式を用いていることが大きな違いである。なお、蒸解プロセスに投入、薬品回収ボイラーと連携しながら効率的なエネルギー利用、薬剤循環利用を行うことで効率の良いチップ生産を行うことを目指すという点は共通ではあるが、ヒアリング先の製紙会社でも本方式での製品量産は経験が無く、薬品回収ボイラーでのバランスを取った循環利用のシステム構築が困難であることが課題として挙げられている。例えば発生するS分(硫黄分)の除去装置を今回の評価データに盛り込む必要があるなど、今回の算定評価についても収集できたデータに限界があり、より詳細な温室効果ガス排出量の定量化を行う際にも更なる検討が必要な点がある。

蒸解後に漂白工程を経ずに、パルプ化を行うというフローについては同じである。パルプ生産後、ACC 処理を行う(前処理含む)ことで ACC 処理済品を生産するフローもこれまでのケースと同様である。

これまでのケースとの違いについては原料が広葉樹・針葉樹から竹に変わったことに伴うチップングプロセスの追加、原料調達プロセスの違い、蒸解方式の違いによる薬剤等の投入量の違いである。本ケースの評価は、バッチ式の蒸解釜を利用した際の数値を利用している。また、竹パルプかつアルカリ蒸解であること、漂白工程を行わないことで、ACC 処理時の電力消費にも差が出ている点もある。

● ケース 5 竹粉利用(蒸解無・漂白無)

本パターン時のフロー図を下記に記す。

パターン5
竹粉パターン
(蒸解無・漂白無)

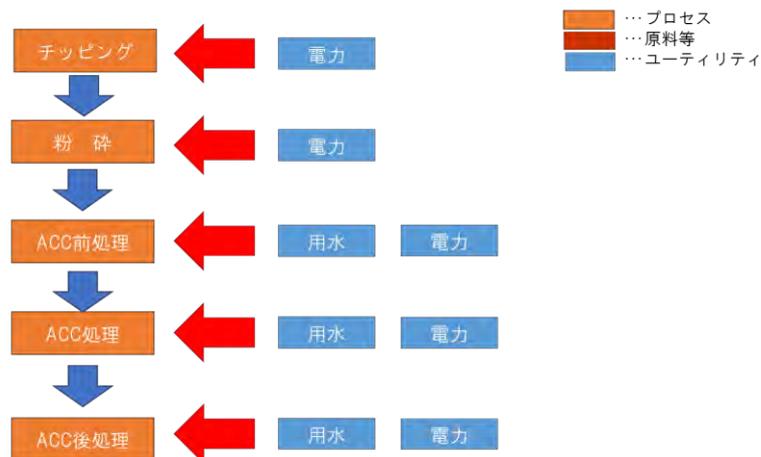


Fig.38 : ケース 5 フロー図

本ケースはこれまでのチップではなく、竹粉を用いることで蒸解自体を行わないことが大きな違いである。従ってパルプ化の収率との違い等、算定に際する前提条件は大きく異なっている点がある。本方式についても今回の算定評価についても収集できたデータには限りがあり、より詳細な温室効果ガス排出量の定量化を行う際にも更なる検討が必要と考えられる。

また、違いとして ACC 処理を行う際に前処理に加えて後処理を実施する必要があることが挙げられる。この際の収率に他ケースと差がある点も留意が必要である。

これまでのケースとの違いについては原料がチップから竹粉に変わったことに伴う竹粉化プロセスの追加、原料調達プロセスの違い、ACC 方式の違いによるエネルギー消費の違い等が主である。

3. 算定・評価内容

ここでは2で挙げたフローに基づき算定・評価を行った内容などについて述べる。

3.1 算定の基本的な考え方

算定に際しては、原則として以下の考え方を基に実施した。

- 1t の ACC 処理済製品の製造に係る温室効果ガス排出量の評価を実施した。
- 同等強度を確保するための ACC 処理を実施した際のデータでの評価である。
- ヒアリング先の製紙会社からの提供データに基づき算定を実施した。
- 原単位については、カーボンフットプリントコミュニケーションプログラム基本データベース ver1.01(公開：一般社団法人産業環境管理協会)、IDEA データベース ver1.1.0(LCA ソフト MiLCA に収納/独立行政法人産業技術総合研究所・一般社団法人産業環境管理協会開発)を利用している。
- 川上のチップングデータ(ケース 1-1、1-2)については、国内で把握できているデー

タを基に同じエネルギーでチップ化されたものとした。

- ある原料・薬剤等の調達先が複数に渡るときは加重平均を取ったりするなどして、複数の調達先からの環境負荷を満遍なく計上するようにした。但し、調達先が不明である場合などは国内の近県から調達できるものとして輸送距離を500kmとして設定した。
- 排水処理など一部のプロセスについてはカットオフを実施している。
- ケース1-1(広葉樹)については、他方式と同様にバッチ式蒸解釜のデータを反映することが望ましいが、ヒアリング先でのデータ収集が困難であった為に一般的に量産時に利用される連続蒸解釜のデータを利用している。
- ケース4については、アルカリ蒸解をヒアリング先企業で実際に実施はしておらず、量産体制構築に際しての技術的課題もあることから現時点での想定データを盛り込んだものであり、今後さらなる検討が必要なものである。
- 上記のようにヒアリング先事業者の調達先情報など個別状況を反映した評価・算定データで有る為に代表性に限界があることに留意が必要である。
- 上記のようにヒアリング先の情報を基にした評価で有る為、企業取引情報等の秘匿性を鑑みて、個々の活動量数値については本報告において記載はしていない。

3.2 ケース1-1 広葉樹チップの場合(クラフト蒸解・漂白有)

2.2に記載した内容に基づき評価・算定を行った結果を記す。

なお、本データは既述の通りパルプ化のデータは連続蒸解釜によるものであることに留意が必要である。

表8：ケース1-1 評価・算定結果要旨

項目(主要なものを記載)	排出量 (ACC 処理済品 1t あたり)
原料の調達 ・チップの製造、輸送 ・燃料の輸送 ・薬剤等の製造、輸送	5.66E+02kg-CO ₂ e
パルプの製造 ・電力利用 ・燃料燃焼(精製を含む) ・用水利用 ・蒸気利用 ・酸素ガス利用	7.04E+02kg- CO ₂ e
ACC 前処理及び ACC 処理 ・電力利用 ・用水、イオン交換水利用	1.51E+05 kg- CO ₂ e
合計	1.53E+05 kg- CO ₂ e

3.3 ケース 1-2 針葉樹チップの場合(クラフト蒸解・漂白有)

表 9：ケース 1-2 評価・算定結果要旨

項目(主要なものを記載)	排出量 (ACC 処理済品 1t あたり)
原料の調達 ・チップの製造、輸送 ・燃料の輸送 ・薬剤等の製造、輸送	8.79E+02kg-CO ₂ e
パルプの製造 ・電力利用 ・燃料燃焼(精製を含む) ・用水利用 ・蒸気利用 ・酸素ガス利用	1.38E+03kg- CO ₂ e
ACC 前処理及び ACC 処理 ・電力利用 ・用水、イオン交換水利用	1.27E+05 kg- CO ₂ e
合計	1.29E+05 kg- CO ₂ e

3.4 ケース 2 竹チップの場合(クラフト蒸解・漂白有)

表 10：ケース 2 評価・算定結果要旨

項目(主要なものを記載)	排出量 (ACC 処理済品 1t あたり)
原料の調達 ・竹チップの製造、輸送 ・燃料の輸送 ・薬剤等の製造、輸送	1.02E+03kg-CO ₂ e
パルプの製造 ・電力利用 ・燃料燃焼(精製を含む) ・用水利用 ・蒸気利用 ・酸素ガス利用	1.48E+03kg- CO ₂ e
ACC 前処理及び ACC 処理 ・電力利用 ・用水、イオン交換水利用	7.82E+04 kg- CO ₂ e
合計	8.07E+04 kg- CO ₂ e

3.5 ケース 3 竹チップの場合(クラフト蒸解・漂白無)

本方式では漂白工程を行わないことでケース 2 と比較してパルプ製造時の排出量が低減している。

表 11：ケース 3 評価・算定結果要旨

項目(主要なものを記載)	排出量 (ACC 処理済品 1t あたり)
原料の調達 ・竹チップの製造、輸送 ・燃料の輸送 ・薬剤等の製造、輸送	7.34E+02kg-CO ₂ e
パルプの製造 ・電力利用 ・燃料燃焼(精製を含む) ・用水利用 ・蒸気利用	1.14E+03kg- CO ₂ e
ACC 前処理及び ACC 処理 ・電力利用 ・用水、イオン交換水利用	5.38E+04 kg- CO ₂ e
合計	5.57E+04 kg- CO ₂ e

3.6 ケース 4 竹チップの場合(アルカリ蒸解・漂白無)

本データについては、アルカリ蒸解の実際に稼働しているデータが無く、硫黄分除去など一部の工程が盛り込まれていないことに留意が必要である。

表 12：ケース 4 評価・算定結果要旨

項目(主要なものを記載)	排出量 (ACC 処理済品 1t あたり)
原料の調達 ・竹チップの製造、輸送 ・燃料の輸送 ・薬剤等の製造、輸送	6.42E+02kg-CO ₂ e
パルプの製造 ・電力利用 ・燃料燃焼(精製を含む) ・用水利用 ・蒸気利用	1.04E+03kg- CO ₂ e
ACC 前処理及び ACC 処理 ・電力利用 ・用水、イオン交換水利用	2.94E+04 kg- CO ₂ e
合計	3.11E+04 kg- CO ₂ e

3.7 ケース 5 竹粉の場合(蒸解無・漂白無)

表 13：ケース 5 評価・算定結果要旨

項目(主要なものを記載)	排出量 (ACC 処理済品 1t あたり)
ACC 処理投入原料の調達・製造 ・竹粉の製造、輸送	5.42E+01kg-CO ₂ e
ACC 前処理、ACC 処理、ACC 後処理 ・電力利用 ・用水、イオン交換水利用	3.70E+04 kg- CO ₂ e
合計	3.71E+04 kg- CO ₂ e

4. 算定結果から想定される考察

これまでの評価・算定結果から想定される考察についてここでは述べる。

4.1 調査結果から想定される考察

3.2~3.7 における評価・算定結果からクラフト蒸解方式によるパルプ化(ケース 1-1・1-2)に関しては技術的にも確立しており、製造時の温室効果ガス排出量の低減が図られている。パルプ原料として竹チップを利用することでパルプ化時の温室効果ガス排出量は上昇するものの、ACC 処理時の温室効果ガス排出量低減の寄与の方が大きい結果が出ている。(ケース 2)

更に漂白を行わないこと(ケース 3)や、蒸解方式の変更(ケース 4)によっても排出量の低減に寄与することが期待される。半面、ケース 5 の竹粉利用も含め、算定・評価が限られた範囲での実施となったことから更なる精査が必要であると考えられる。

表 14：各ケースのまとめ

(単位省略：排出量 t-CO₂e)

	ケース 1-1	ケース 1-2	ケース 2	ケース 3	ケース 4	ケース 5
原料調達 (製造・輸送)	5.66E-01	8.79E-01	1.02E+00	7.34E-01	6.42E-01	—
ACC 投入 原料製造 (パルプ・竹粉)	7.04E-01	1.38E+00	1.48E+00	1.14E+00	1.04E+00	5.42E-02
ACC 処理 (前後処理含)	1.51E+02	1.27E+02	7.82E+01	5.38E+01	2.94E+01	3.70E+01
合計	1.53E+02	1.29E+02	8.07E+01	5.57E+01	3.11E+01	3.71E+01

4.2 調査の課題・今後精査が必要な事項

前項でも記載した通り、ケース 4 については製紙会社では一般的でないアルカリ蒸解方式を採用していることから生産・量産体制の構築や導入機器・技術面の精査が必要なものと考えられる。同様のことはケース 5 についても当てはまる。これらの結果を踏まえた再評価も必要なものとする。

原料となるパルプや竹粉製造時の環境負荷低減も重要だが、現時点では排出の 9 割ほどを占める ACC 処理(前後処理含む)の排出削減が環境負荷低減の側面でも製造時のエネルギーコスト削減の意味でも重要なものとなると思われる。

最後に、温室効果ガス排出の側面からの評価と同様に他の環境影響領域に対する考察も今後の検討事項として検討する意義はあるものとする。

4.2.6 竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の性能評価

-試験片サイズの竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂の製造・評価と
射出成型による小型テストピースの製造およびその性能評価-

複合樹脂の製造法を検討し、試験片レベルで竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂の調製及び試作を行い、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った。

混練法によるペレットの製造法については、化学反応も相溶化剤も使わない新規な手法を検討しているため、ここでは記述を避けさせていただく。そのペレットから射出成型でテストピースを調製した (Fig. 39)。



Fig.39 ACC-セルロースナノファイバー(ACC-CNF)とポリプロピレン(PP)とのナノコンポジット

上から PP ブランク、PP-ACC-CNF 未漂白、PP-ACC-CNF 漂白の順に並べており、
左が二軸混練押出機で調製されたペレット、
右がそのペレットを射出成型で調製されたテストピース

この図からわかるように、漂白パルプ由来の ACC-CNF と PP のナノコンポジットでは、コンパウンドでも白い点が観察され、相溶性が不十分であることが示唆された。一方、未漂白パルプ由来の ACC-CNF と PP のナノコンポジットでは、リグニンが残っているため、着色は認められるものの十分な PP との相溶性を示している。現在、このテストピースの評価が進行中であり、結果を次年度の報告書に掲載予定である。また、射出成型過程でのエネルギー消費に大きく影響する ACC-CNF と PP のナノコンポジットの熔融速度についても検討結果を報告する予定である。

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。