

平成 29 年度環境省委託業務

平成 29 年度 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
成果報告書

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

平成 30 年 3 月

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 29 年度 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
成果報告書

平成 30 年 3 月

研究開発業務実施期間：平成 29 年 4 月 1 日（契約締結）
～ 平成 30 年 3 月 31 日（終了）

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）：セルロースナノファイバー（以下「CNF」という。）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。

本業務は、水中カウンターコリジョン法（以下「ACC 法」という。）により製造される CNF（以下「ACC-ナノセルロース」という。）に特化して、その製造から製品化までの低エネルギー型生産プロセスの確立までの検討を行ったのち、ポリプロピレン（PP）との独特の新規ナノコンポジット化を提案し、実機による結果をもとに、その可能性を提案するものである。さらに、提案したプロセスで得られる ACC-ナノセルロースの使用が、将来的な地球温暖化対策につながり、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 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した。

まず、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 ACC-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% アルカリ量で 140℃ の条件でのアルカリ蒸解で得られた竹パルプを 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」が得られた。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た。そこで、平成 28 年度より、実操業に適した条件を蒸解温度と蒸解時間から最適化したところ、アルカリ濃度 18-19%、処理温度 155-160℃、処理時間 56-108 分でナノ化（幅 10-15nm）と実操業の両立が可能であることが見出された。（特願 2017-80936（平成 29 年 3 月 29 日））。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、蒸解を経た ACC-ナノセルロースより細い幅 10nm 以下の ACC-ナノセルロースの製造が可能となった。

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。

平成 28 年度からは、ACC-ナノセルロースの量産化を図り、ACC-ナノセルロース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ることは達成できた。その結果、平成 29 年 7 月より、中越パルプ工業（株）にて竹-ACC-ナノセルロースの量産が開始された。すなわち、ACC 法の実用化に至った。

平成 29 年度は、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）との新規複合化プロセスを提案するに至った（特願 2017-234450（平成 29 年 12 月 6 日））。これは、PP 粒子表面を ACC-ナノセルロースで被覆し、シート化してコンパウンド化するものであり、CNF と PP とのナノコンポジット化に関する従来法に比べて、化学処理を経ず、加熱混練ステップを省略できる熱処理回数の少ない省エネルギー型樹脂化法であると期待できる。また、性能としては、ACC-ナノセルロースの 0.8% 添加で PP 樹脂の破断強度、弾性率が 20% 以上向上した。さらに、実機により、自動車用リクライニングシート部品を射出成型により試作したところ、変色の無い透明な部品が得られた。さらに、PP 樹脂内の ACC-ナノセルロースの熱安定性を調べたところ、300℃ 付近まで熱変性が認められず、他の CNF に比べ熱安定性に優れていることが判明した。したがって、ACC-ナノセルロースは、より高温での射出成型も可能となり、これまで他の CNF との樹脂化対象ではなかった PET のような高温処理を有する樹脂とのナノコンポジット化を可能とする。

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 the year of 2015-2016, 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. (Japan patent application: 2017-80936: March 29, 2017)

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).

From the year of 2016, the ACC process had attempted to be industrialized by minimizing the production cost due to simplifying the process and re-examining the energy-consumption. As the result, Chuetsu Pulp & Paper Co., Ltd succeeded in beginning selling of ACC-nanocellulose in July of 2017.

In the year of 2017, this project has started investigation of a novel nano-composite process using ACC-nanocellulose possessing more hydrophobicity, and then the authors have come to propose a novel nanocomposite process specifically using ACC-nanocellulose, which is not suffered by chemical treatments, commonly applied to various polymer resins (Japan patent application: 2017-234450: December 6, 2017). The first step for this process is to coat the surface of resin particles, for example poly(propylene), PP, with hydrophobic faces of ACC-nanocellulose. Then the resin sheet is prepared by pressing with pre-heating at 155°C as a compound resin. The compound resins are directly subjected to injection molding without kneading. Namely, the heating process is saved when compared with the usual injection molding process. Therefore, the proposed nanocomposite process using ACC-nanocellulose is also a sort of energy-saving process without any chemical treatment. The obtained ACC-nanocellulose/PP composite exhibited over 20 % increase in breaking strength and elastic modulus only with addition of 0.8 % ACC-nanocellulose.

As a trial for practical usage, a part for reclining seats of cars was successfully

produced with the ACC-nanocellulose/PP composite. It showed transparency without discoloring. The involved ACC-nanocellulose component in the nanocomposite exhibited higher thermal stability up to 300 °C when compared with other cellulose nanofibers. This advantage also allows the ACC-nanocellulose to use for a wide range of resins such as poly(ethylene terephthalate), PET, which possesses a relatively higher melting temperature and for which cellulose nanofiber has not been so far used.

目次

1. 研究開発当初の背景	7
1.1 今なぜ、セルロースナノファイバーか？	7
1.2 ナノセルロースの世界的研究動向	8
1.3 ナノセルロースはどのようにつくられるのか？	9
1.4 ナノセルロースの製法と化学的特徴の相関	11
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	12
2. 本研究開発業務の目的	14
3. 平成27年度の研究開発業務の実施概要	14
3.1 平成27年度仕様書の抜粋	14
3.2 平成27年度の研究開発の成果	19
3.2.1 竹のアルカリ蒸解パルプ化の検討	20
3.2.2 アルカリ蒸解竹パルプのACCナノ微細化の検討	21
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	24
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	28
3.2.5 CNF活用製品の活用時のCO ₂ 排出削減効果の推定	30
4. 平成28年度の研究開発業務の実施概要	35
4.1 平成28年度仕様書の抜粋	35
4.1.1 業務の目的	35
4.1.2 業務の内容	35
4.1.3 業務履行期限	38
4.1.4 成果物	38
4.1.5 著作権等の扱い	38
4.1.6 情報セキュリティの確保	39
4.1.7 その他	39
4.2 平成28年度の研究開発の成果	41
4.2.1 竹のアルカリ蒸解パルプ化の最適条件の検討	41
4.2.2 竹のクラフト蒸解パルプ化の最適条件の検討	51
4.2.3 ナノ化に及ぼす原料パルプの漂白(晒)工程の影響	57
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	64
4.2.5 CNF活用製品の活用時のCO ₂ 排出削減効果の検証	77

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-	91
5. 平成 29 年度の研究開発業務の実施概要	93
5. 1 平成 29 年度仕様書の抜粋	93
5. 1. 1 業務の目的	93
5. 1. 2 業務の内容	93
5. 2 平成 29 年度の研究開発の成果	100
5. 2. 1 竹 ACC-ナノセルロースの特性解析	100
5. 2. 2 竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の性能評価	104
5. 2. 3 CNF 活用製品の製造・活用時の CO ₂ 排出削減効果の検証	108
本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	110-126

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纖維体（マイクロファイバー）、さらに纖維の積層による構造体（細胞壁の層状構造、ラメラ）

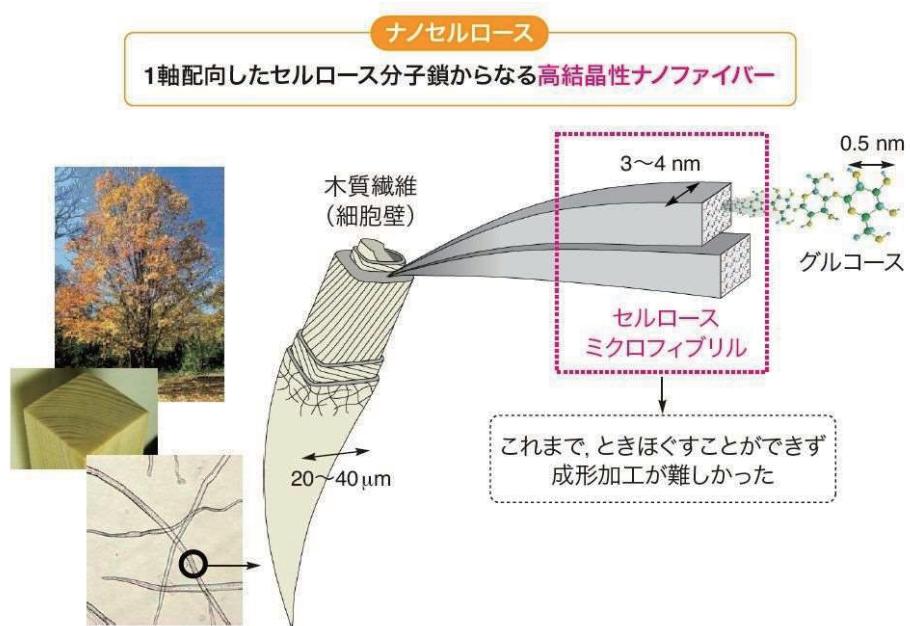


図 1 ナノセルロースを含む天然セルロースの階層構造

へとミ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、天然有機纖維からの新たな素材料の創出となる。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 GPa²⁾ 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 m²/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 年間で急速に確立してきたのである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).

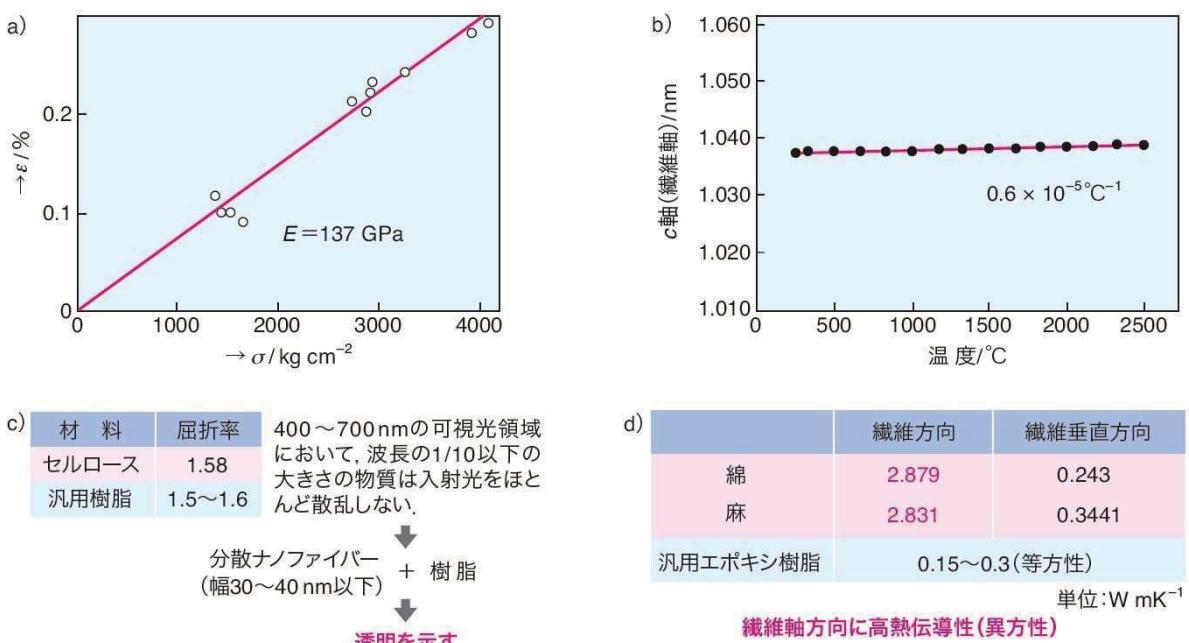


図2 期待されているナノセルロースの優れた特性：

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1/50と熱変形が小さく、-200~200 °Cで弾性率が不变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Habrele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 圈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碎機を用いて天然セルロース纖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・谷口謙教授（2015 年にご逝去）らによる幅 20-90 nm のミ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「天然有機纖維からのナノ・メーター単位の超微細化纖維」において、セルロースのみならず天然有機纖維を膨潤させた媒体下で、纖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纖すると、直径数ナノ・メーター (nm) から直径数 10 nm からなる超微細化纖維(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、産官学を中心と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、結晶性セルロースミ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斎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)}。

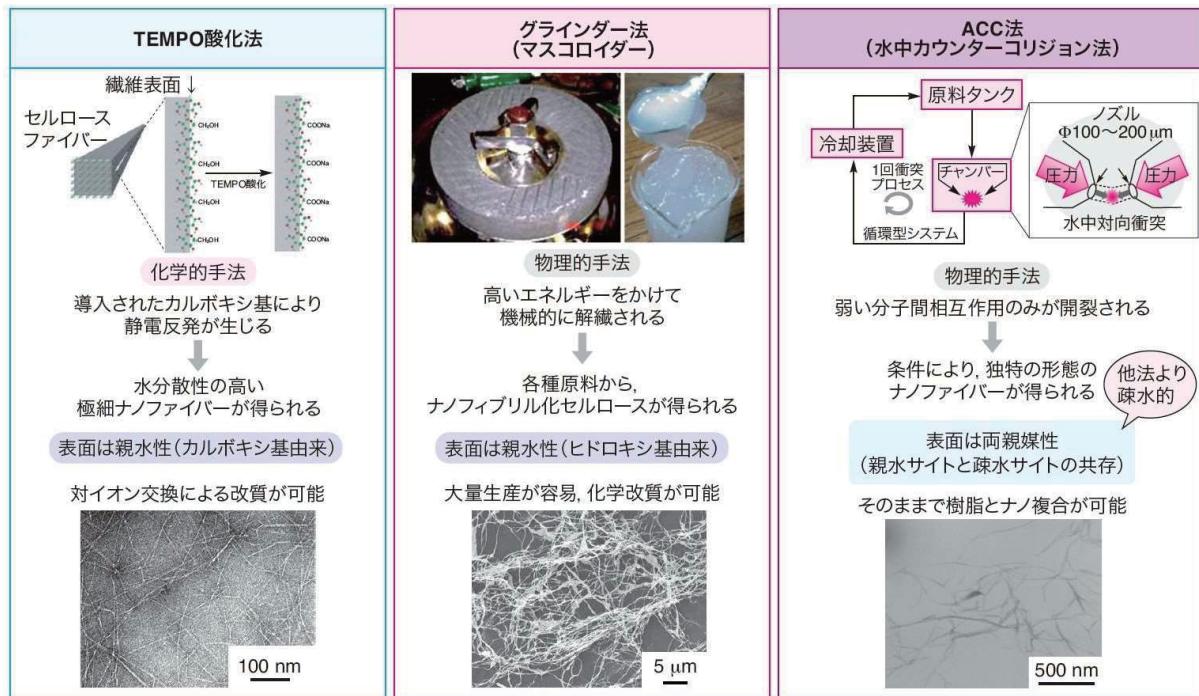


図3 これまでに実用化されている3つの主なセルロースナノファイバー製造法の比較

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。前述の石臼式摩碎機によってミ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す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る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：「セルロースナノ纖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、エマルション（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、白濁したエマルションを形成し、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シ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。エマルションの形成は、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、形成されるエマルシ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ションを、提案者の名前から「Pickering エマルション」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ションは、Pickering エマルションとみなすことができる。Pickering エマルションは粒子と液体-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ションは前者ではO/W型エマルション、後者ではW/O型のエマルションが調製できると考えられている。Pickering エマルシ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エマルシ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纖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) 内田詠子メガソ, 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.; Mougel 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纖維を分散させた水流を流し、纖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、纖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割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 の割断木材由来と比べ、低い割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割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

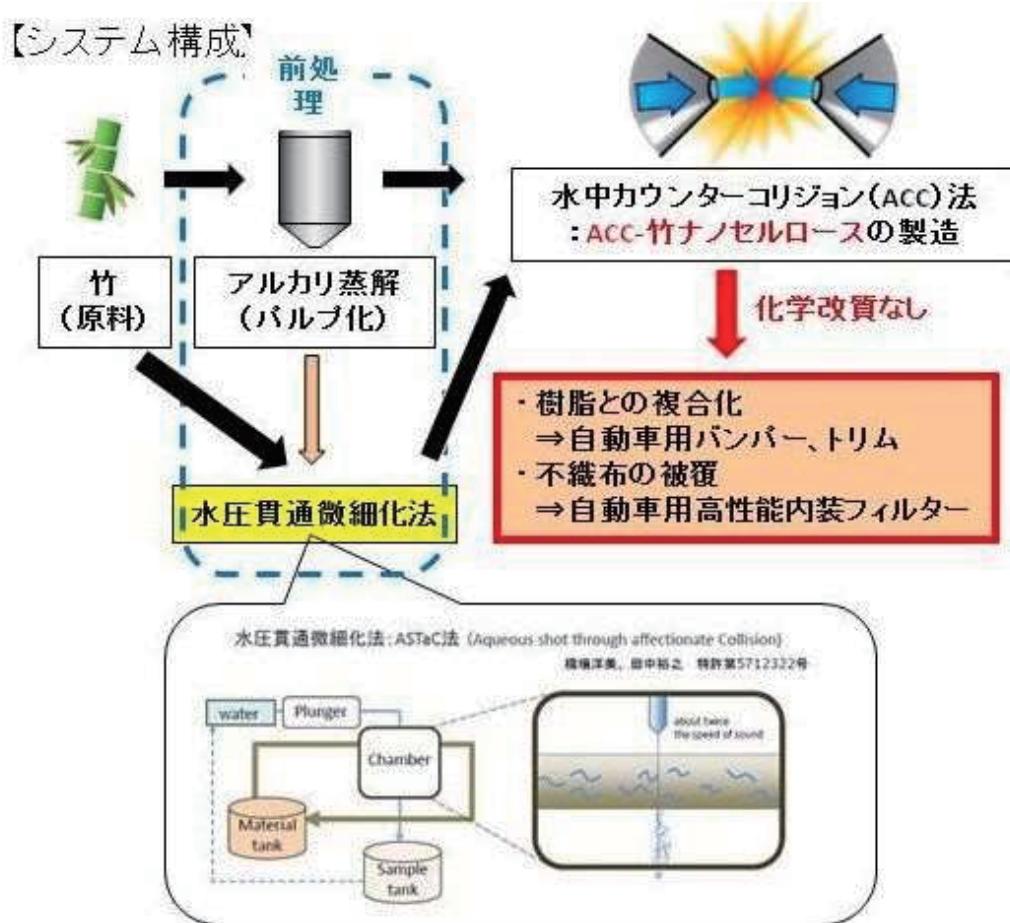
(9) その他

(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っては、「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



●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°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。

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)
カッパー価	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	

$$\text{ノット率} = \text{ノット重量} \div \text{チップ絶乾重量}$$

$$\text{精選収率} = \text{パルプ絶乾重量} \div \text{チップ絶乾重量} \times 100$$

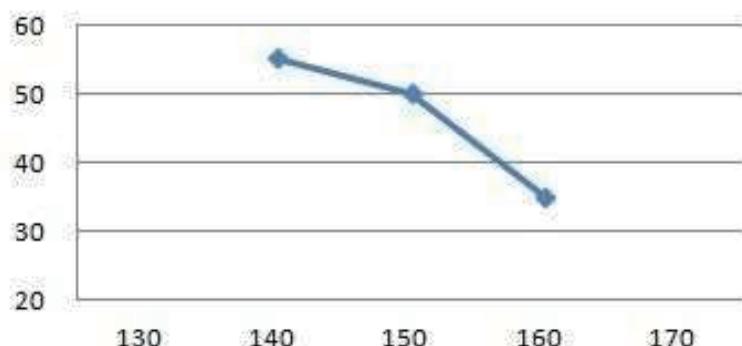
$$\text{工業収率} = \text{精選収率} + (\text{ノット率} \times 0.5)$$

また、カッパー価とは、パルプ 1 g によって消費される 0.02 mol/l 1 (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。またカッパー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。

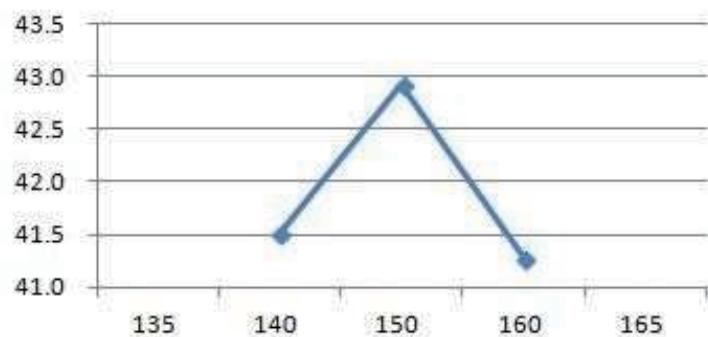
$$(\text{リグニン、\%}) = 0.147 \times \text{カッパー価}$$

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、カッパー価は低い、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、温か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、さらに温か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。

竹AA17% – 保持温度とカッパー価

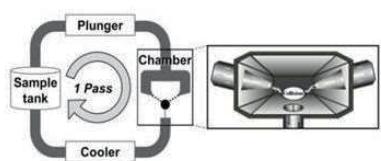


竹AA17% – 保持温度と工業収率

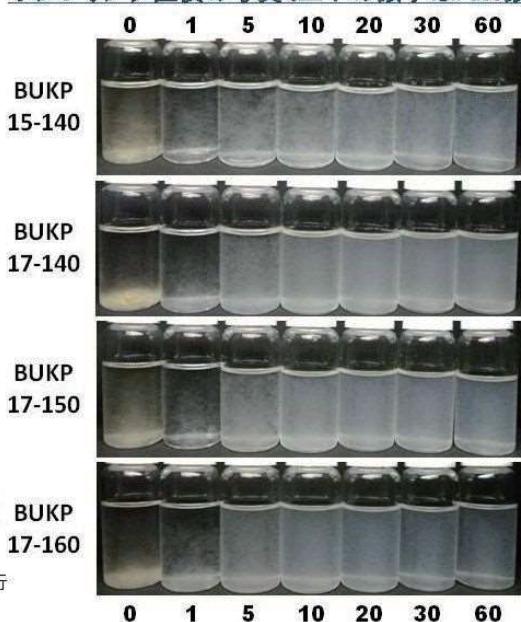


3.2.2 アルカリ蒸解竹パルプの ACC ナノ微細化の検討： ((1) 竹 ACC-ナノセルロースの特性解析および (2) 前処理法の検討に相当)

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。



サンプリング直後の写真(上下の数字はPass数)



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

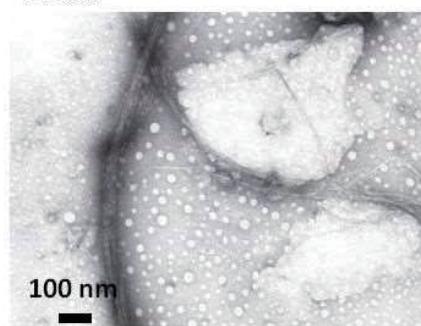
5~10 Passで分散性向上

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

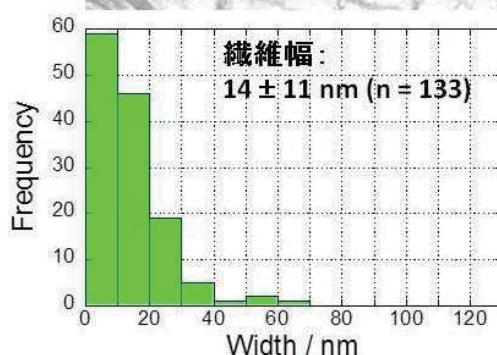
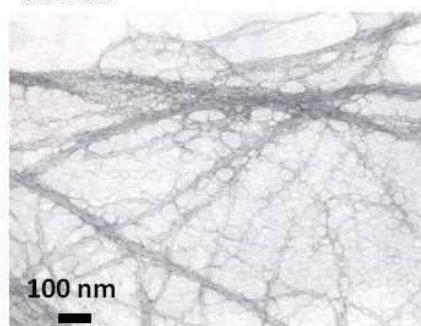
そこで、各 ACC 処理試料を透過電子顕微鏡 (TEM) 用グリッドに滴下し、負染色後、分散液中の含有試料の観察を行った。以下にそれぞれ 4 試料の TEM 像と得られた CNF の纖維幅のヒストグラムを示す(測定試料検体数 100 程度の統計処理データ)。

BUAP 15-140

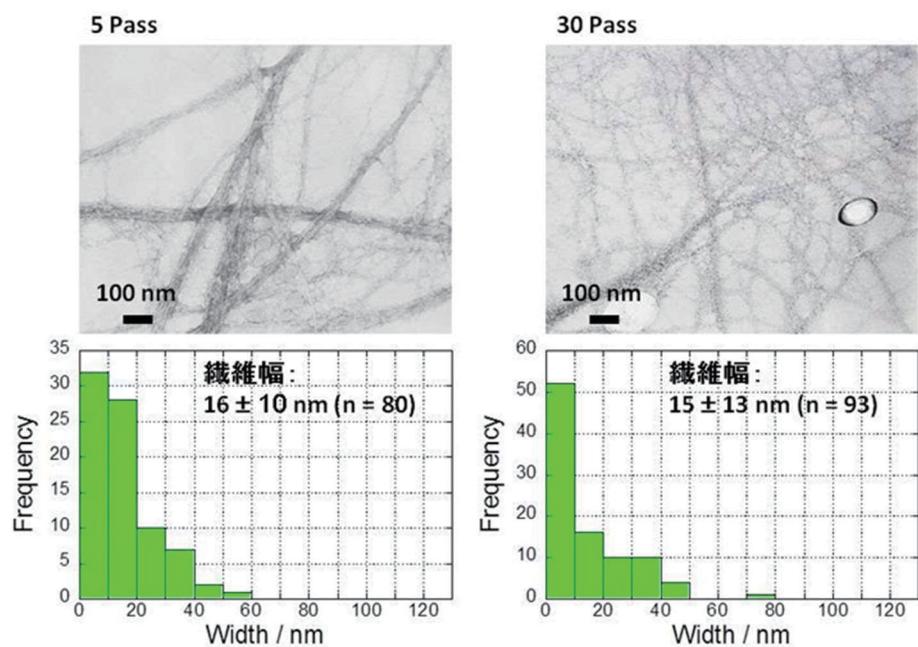
5 Pass



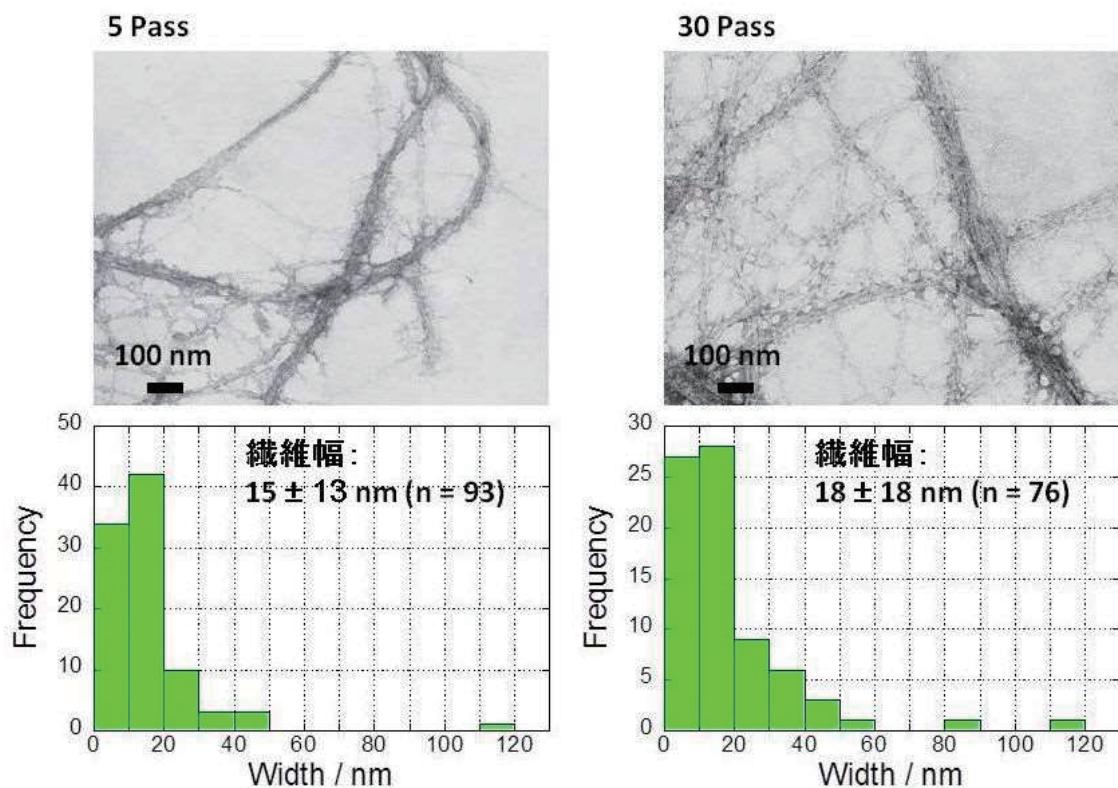
30 Pass



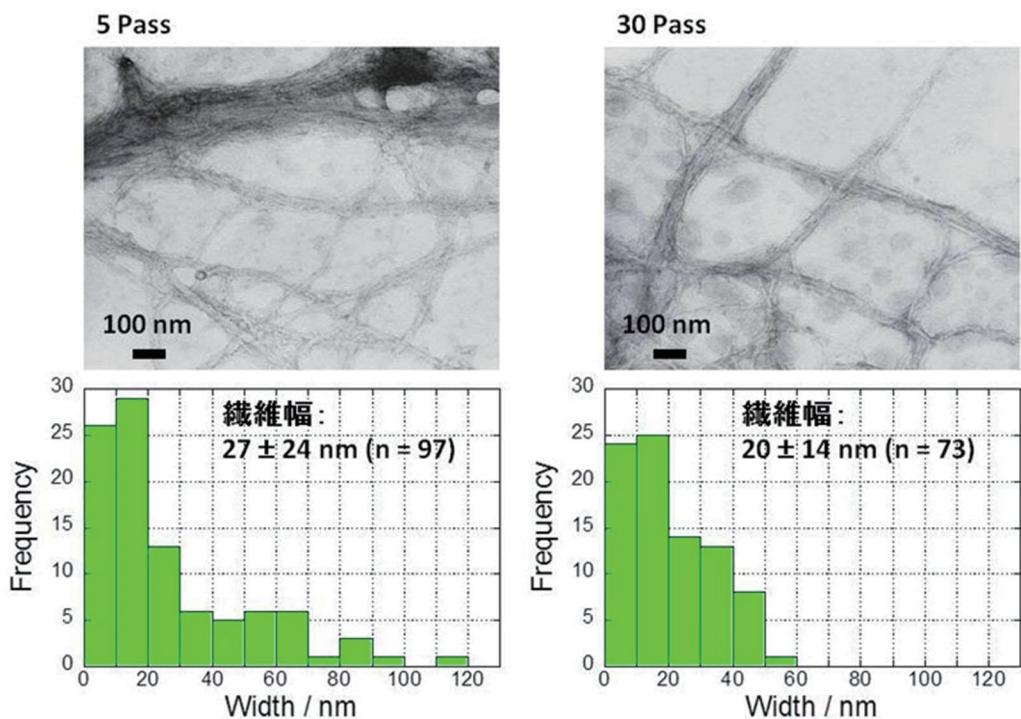
BUAP 17-140



BUAP 17-150



BUAP 17-160

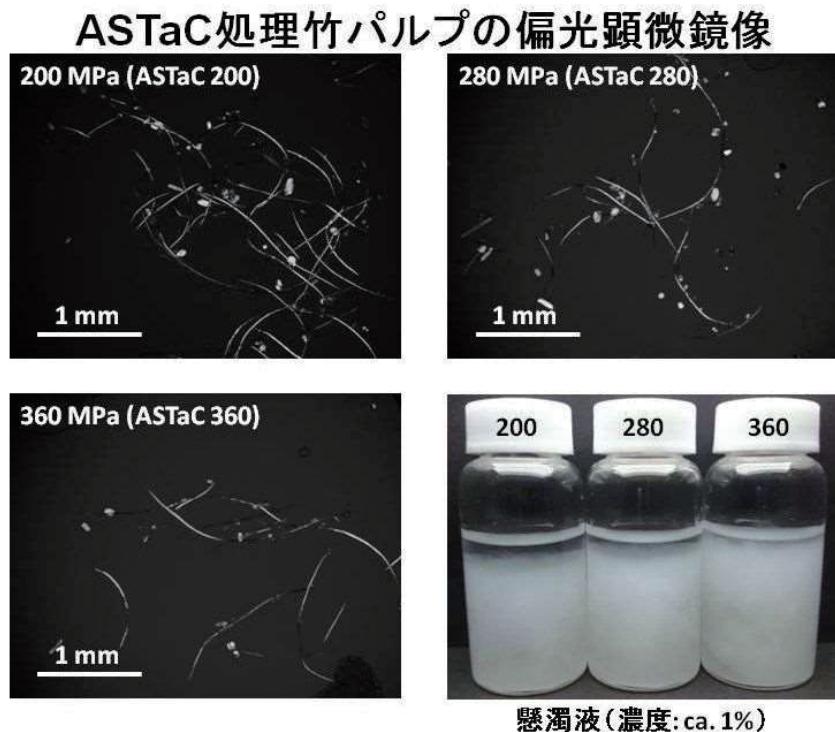


上記の4つの図表からわかるように、同じACC処理条件（噴出圧：200MPa、パルプ濃度0.05 wt%での5 Passおよび30 Pass処理）にもかかわらず、試料に応じて纖維幅に違いがみられた。意外なことに、蒸解の際のアルカリ濃度が最も低い1.5%添加でしかも処理温度も最も低い140 °C処理で得られたパルプのACC処理が、最も細いナノセルロース（5パス：13±15nm、30パス：14±11nm）を与えるという結果を得た。すなわち、試行した条件の中で最も温和な条件で最細のファイバーが5パスで得られることになり、さらに温和な製造条件の検討の必要が生まれた。いずれにせよ、現行のパルプ製造条件に比べ、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)

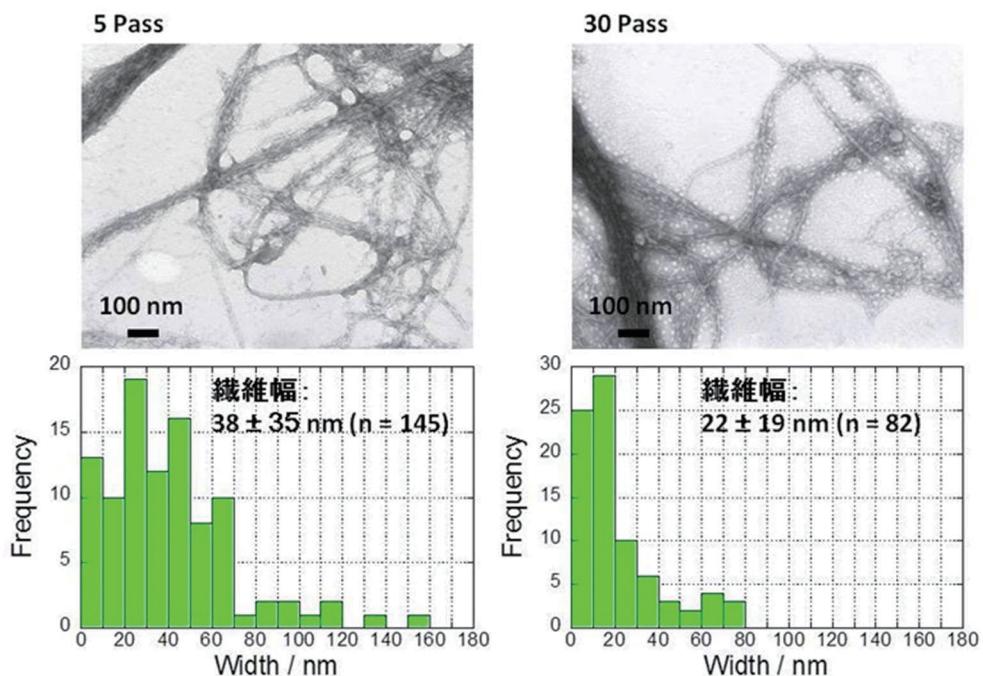
水圧貫通微細化処理とは、「水圧貫通微細化法」とは、チャンバーの中で、水平方向の太いパイプに纖維を分散させた水流を流し、その上部から水鉄砲で水を下方に打ち出し、パイプの上下にあけた穴を貫通させるものである。それにより、パイプ中を流れる纖維が微細化、あるいは纖維に亀裂が入った状態で、パイプ下部の穴から処理セルロースを取り出すことができる。水鉄砲には純粋に水だけを流し纖維は入れないのでトラブルが少なく、纖維分散水は高濃度にすることができ、しかも水鉄砲は一つだけなので高圧ノズル径は大きくできるため大量処理が可能となる。ACC法の特徴を維持したまま、ACC法の前処理としての導入を想定している。（16ページ図参照）

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下行った。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。

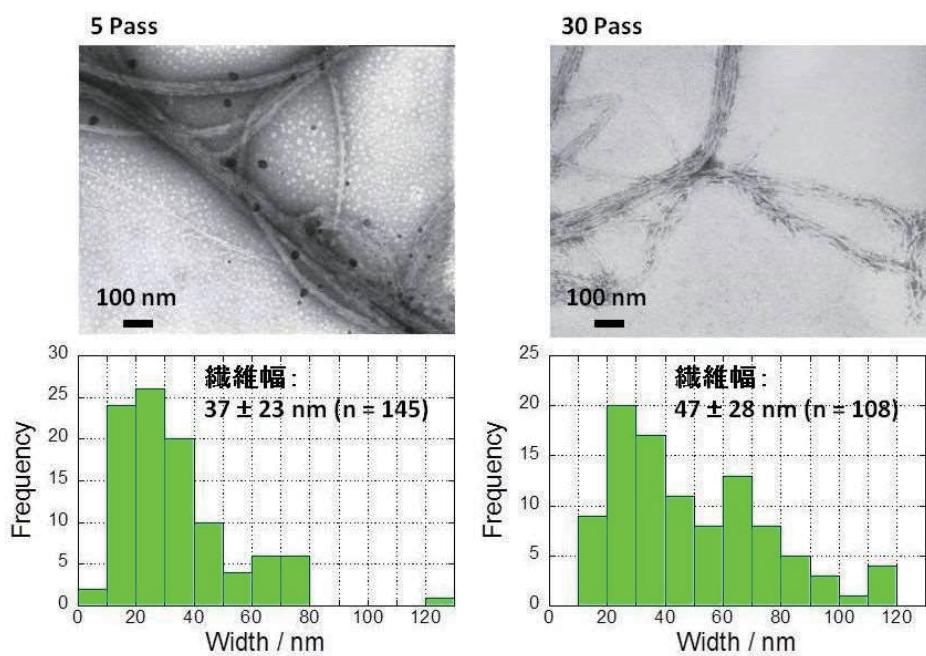


いずれの場合も微細化はしているものの、まだマイクロサイズのセルロースファイバーが ASTaC 処理後も残存していることがわかる。次に、この ASTaC 処理後の試料を引き続いで ACC 処理に供した。偏光顕微鏡観察によれば、10 Pass でマイクロサイズのファイバーは完全に消失していた。そこで、アルカリ蒸解後の ACC 処理試料と同様に、各 ACC 処理試料を透過電子顕微鏡 (TEM) 用グリッドに滴下し、負染色後、分散液中の含有試料の観察を行った。以下にそれぞれ 3 試料の TEM 像と得られた CNF の纖維幅のヒストグラムを次ページの図表に示す（測定試料検体数 100 程度の統計処理デ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

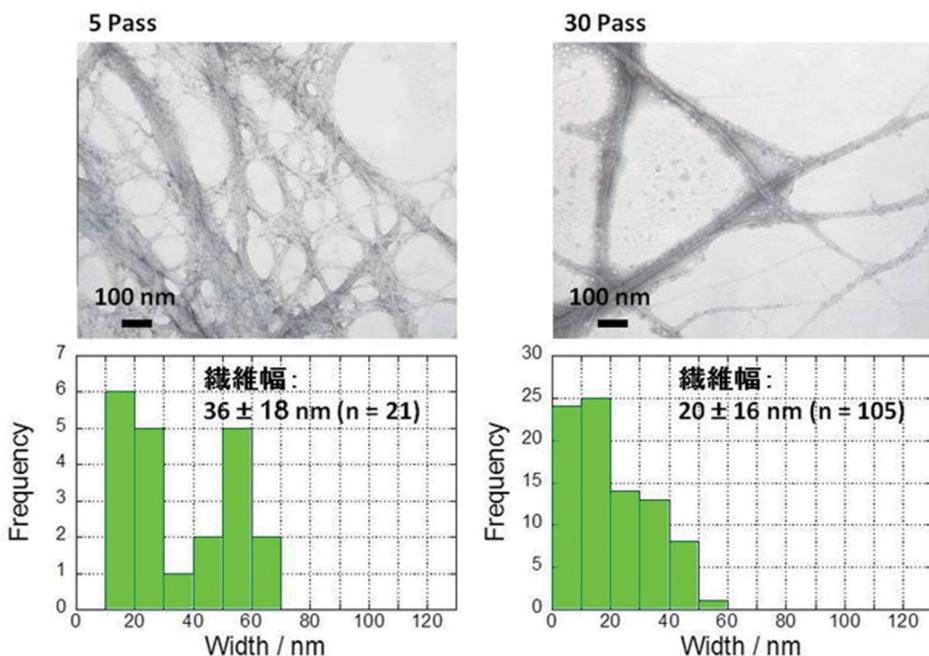
ASTaC 200



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る、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？

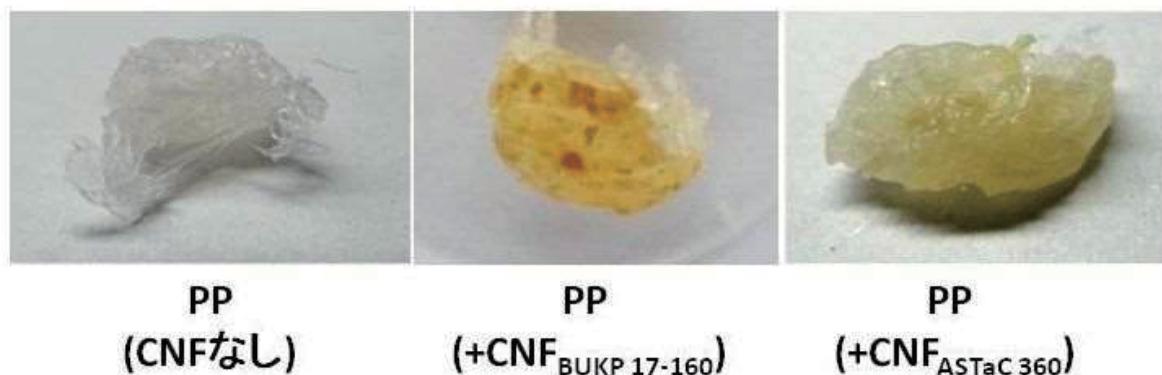
3.2.4 竹 ACC-ナノセルロースと樹脂との複合化および自動車用エアフィルターの性能評価：（（3）竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の性能評価に相当）

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 を少しづつ添加し、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、一晩風乾させた後、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

車用エアコンフィルター(スズキ用、BOSCH(株))にACCナノセルロースを10cm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1cm²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。

一晩風乾させた後、下の図のように車の排ガス(2000 rpm*、5分)を

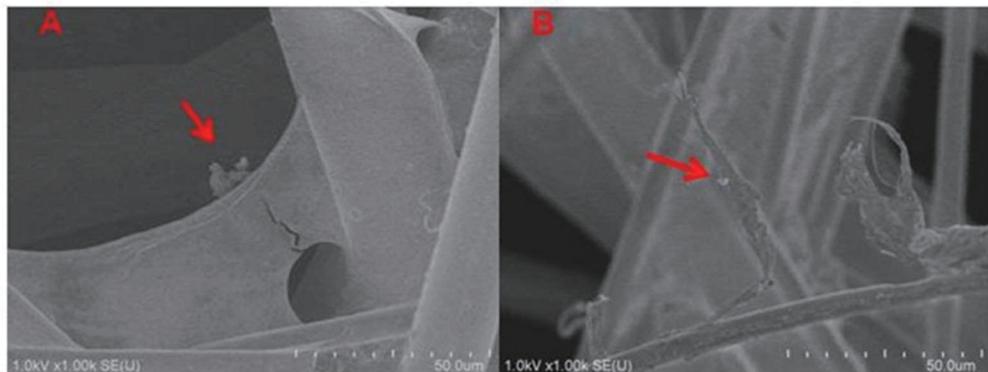
吹き付けた。*4速マニュアル時に40 km/hに相当



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。

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。

さ

らに、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にに対して 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 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

(別記1)

事業の目標		当該課題の現状	平成27年度の目標	事業/取組内容
	最終目標			
0	【全体目標】	<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-ナノセルロースを製造する。このセルロースナノファイバー(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-ナノセルロース製造から複合材料、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】</p> <p>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 法自体でどちら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」試験販売を行っており、検証情報は多く保持している。</p>	<p>ACC ナノ化は、水中対向衝突回数を 5 回（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>ACC ナノ化は、水中対向衝突回数を 5 回（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>
2	<p>【木材ナノセルロース製造】</p> <p>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 28 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。

① 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。

② 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。

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（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。

① 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)

② 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。

① 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割断エネルギーを算出する。

② 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割断エネルギーを算出する。

③ 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続

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

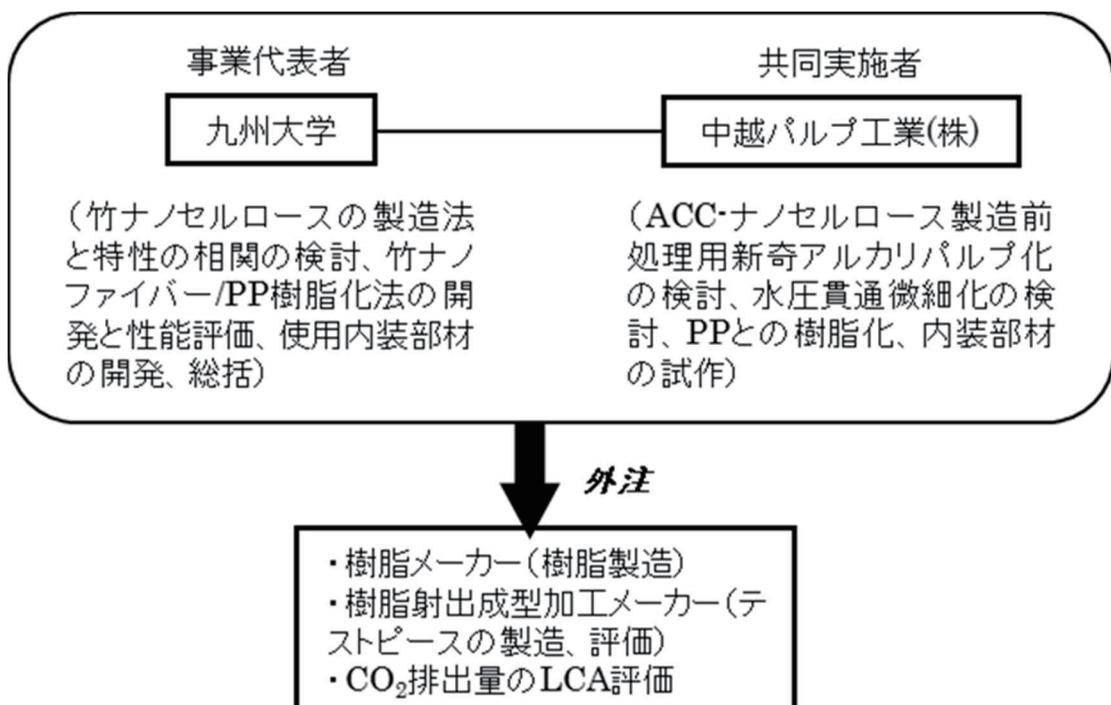
- (1) 受託者は、本仕様書に疑義が生じたとき、本仕様書により難い事由が生じたとき、あるいは本仕様書に記載のない細部については、環境省担当官と速やかに協議しその指示に従うこと。
- (2) 会議運営を含む業務

会議運営を含む業務にあっては、「環境物品等の調達の推進に関する基本方針」（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、CO ₂ 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15%で140度というこれまでに木材原料では考えられない温かく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程度の纖維幅)の樹脂補強材としての性能を評価する。	現在、試行した最も温かく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バス:13±15nm、30バス: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「ポリプロブレンに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)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纖維幅として上記の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、「ポリプロブレンに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 处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°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。

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°C 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（以下「ACC-ナノセルロース」という。）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°C、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申し添える。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、実際に操業するのには厳しい条件（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に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、およびカッパ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

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。

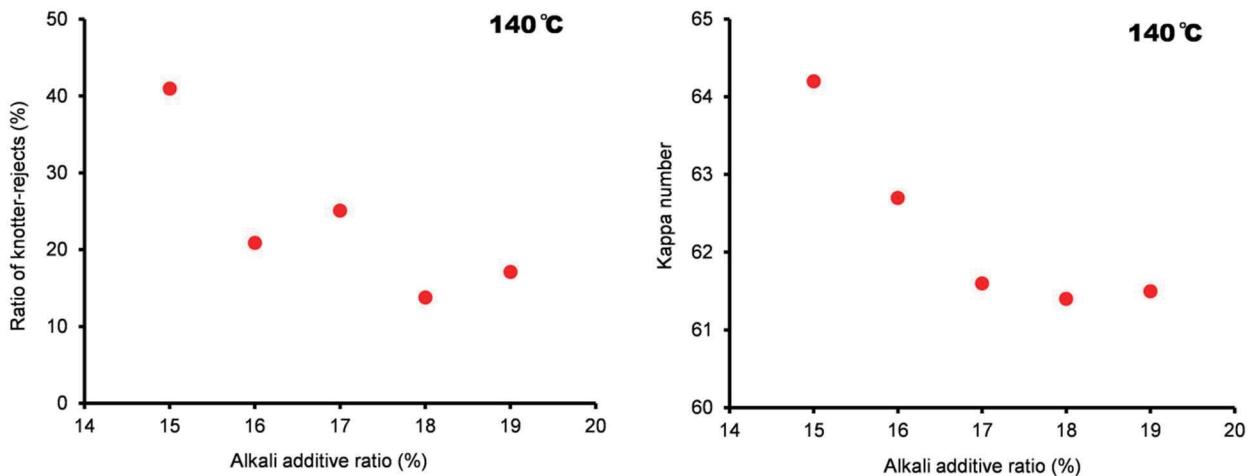


Fig. 1 アルカリ添加率を変えた際のノット率とカッパー価の関係（蒸解条件：アルカリ蒸解、竹、140°C、120 分）

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。

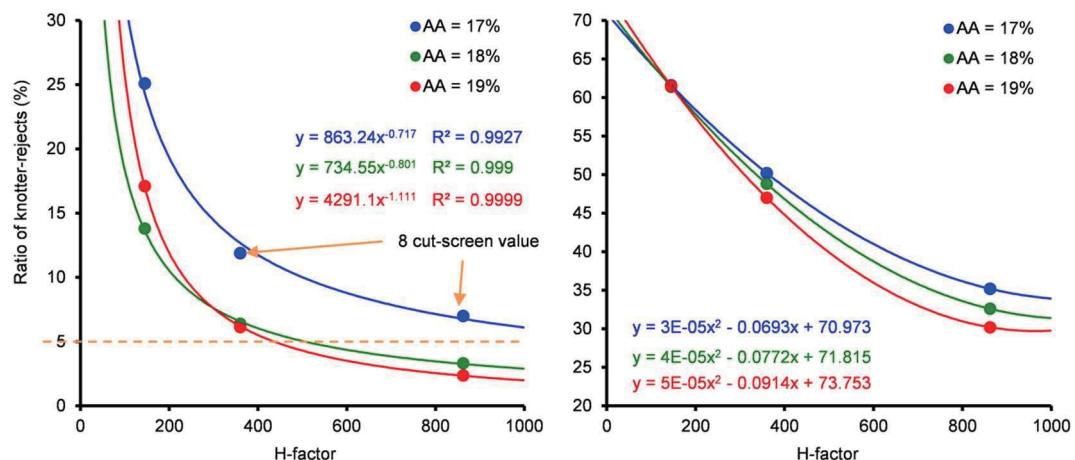


Fig. 2 各アルカリ添加率における H ファクターとノット率、およびカッパー価の関係 (蒸解条件：アルカリ蒸解、竹)

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 knotter-rejects (12cutsscreen)		Kappa number	H-factor
	AA = 17%	AA = 18%		
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°Cと160°C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。

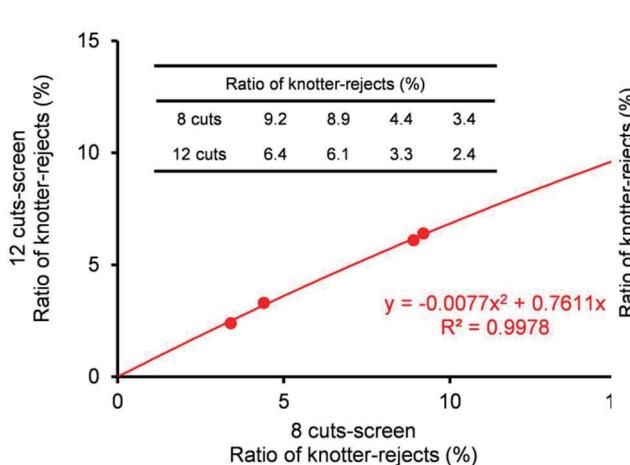


Fig. 3 スクリーン目開きとノット率の関係

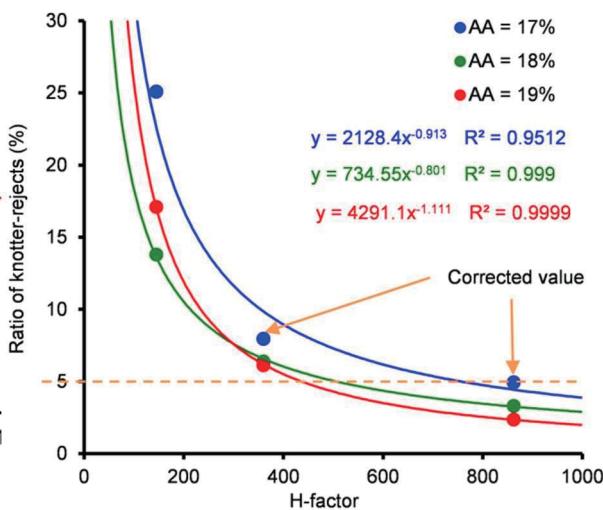


Fig. 4 各アルカリ添加率におけるHファクターとノット率（補正值使用）の関係（蒸解条件：アルカリ蒸解、竹）

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。

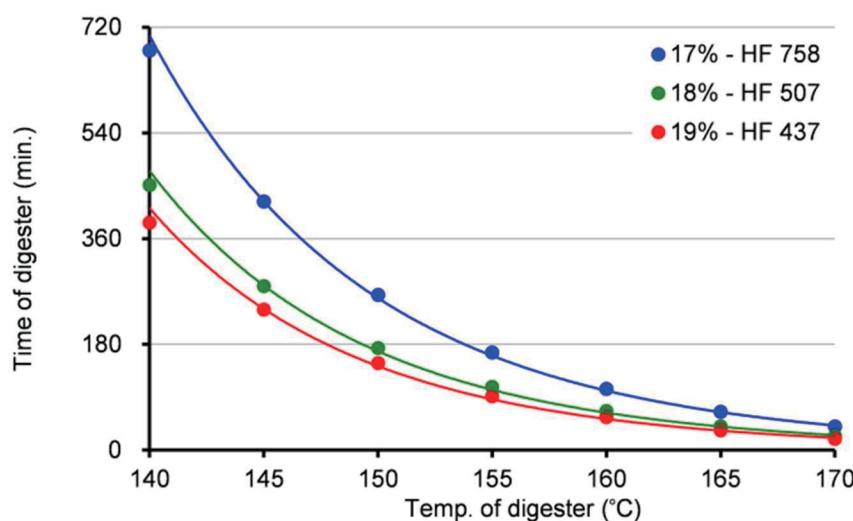


Fig. 5 ノット率 5%以下を満たすために必要な各アルカリ添加率における蒸解温度と蒸解時間の関係

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
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纖維幅（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、纖維幅はカッパー価の上昇とともに直線的に減少した。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增加了。

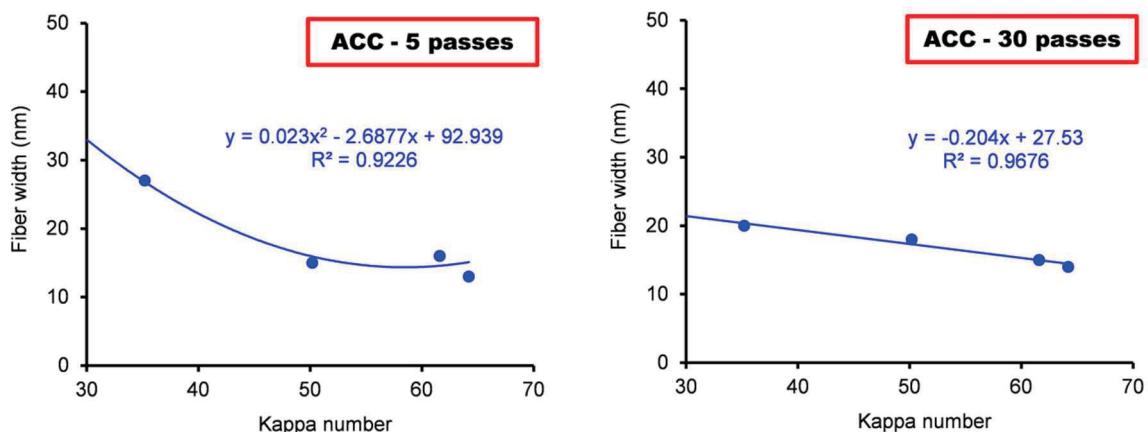


Fig. 6 ACC法によりナノ化されたセルロースナノファイバーの纖維幅と原料カッパー価の関係

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纖維を軸方向に平行に疎水性のファンデルワールス面を割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ことは、1本の纖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。カッパー価が低い状態、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、カッパー価が纖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、原料パルプのカッパ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パー価の関係を示した。蒸解温度 140°C では、Fig. 1 でも説明したように AA=17~18% 以上でカッパ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°C 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パ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°C、および 150°C の AA=17%-18% 間のカッパー価低下量は AA=1%あたり 1.4~1.5 ポイントだが、150°C の AA=18%-19% 間では 1.8 ポイントに上昇し、160°C では 2.4~2.6 ポイントとさらに上昇している。つまり、150°C 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°C 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。

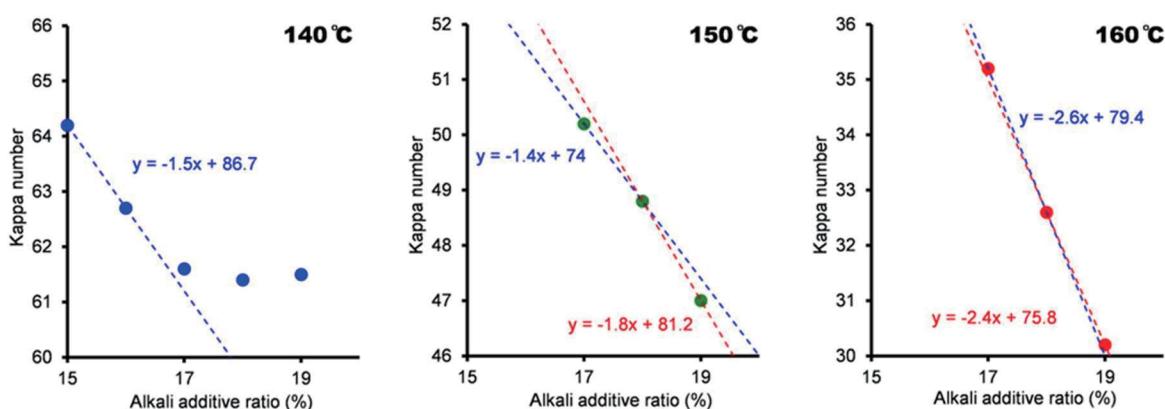


Fig. 7 各蒸解温度におけるアルカリ添加率とカッパー価の関係

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、カッパー価が低下する。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。

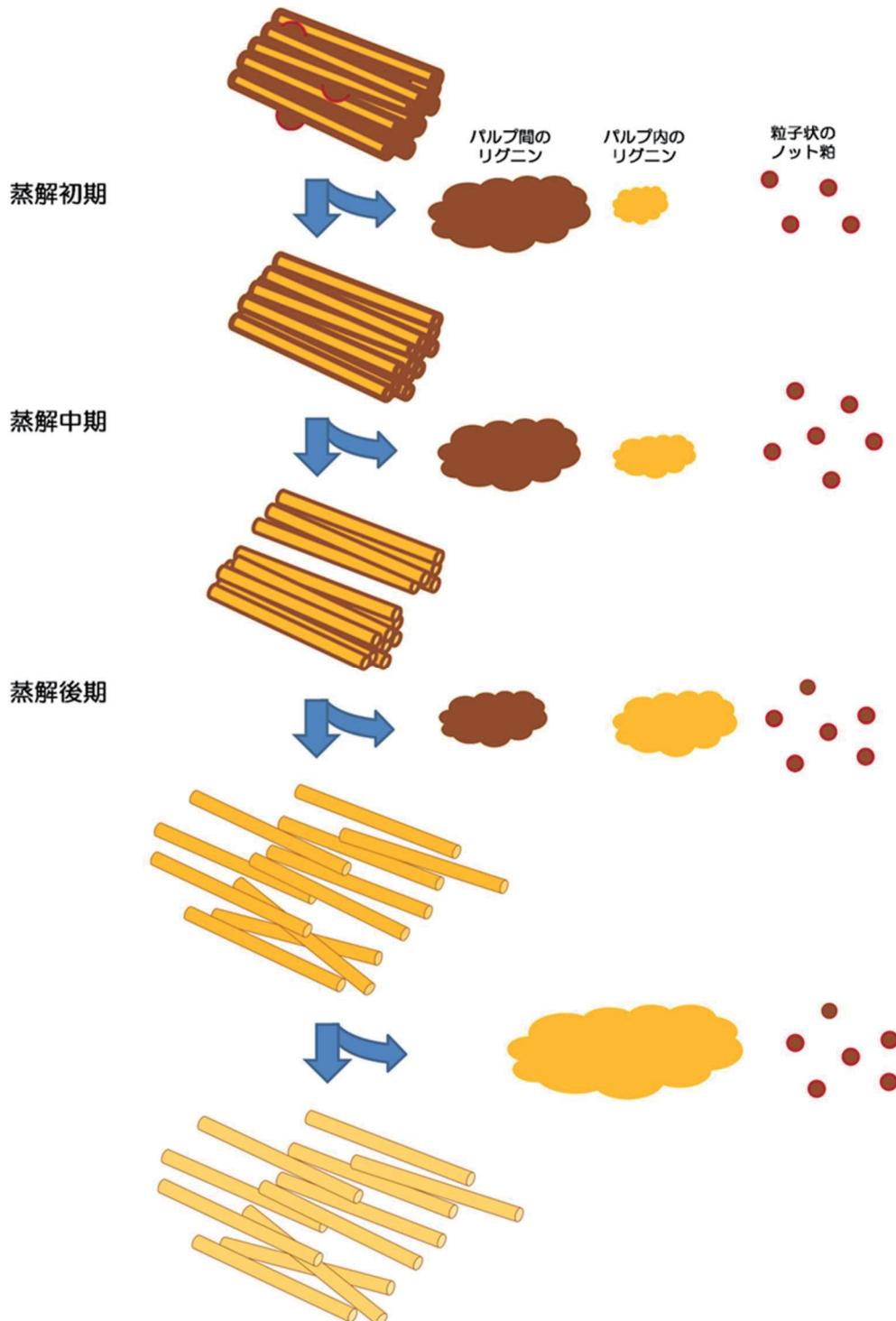


Fig. 9 竹のアルカリ蒸解の進行イメージ図

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%あたりのカッパー価低下量も高くなつたと推測される。

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パ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%以下の条件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 分などを考慮すると、その前後ぐらいの蒸解時間が適当と考えられる。以上のことから、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%以下の条件を満たし、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)

	Time of digester (min.)		
Alkali additive ratio	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%以下の条件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、カッパ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パ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 Na_2S 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、およびカッパ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%以下を満たしカッパ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のようになった。

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

ACC によるナノ化はカッパ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°C、105分

AA=19%、151.6°C、90分

AA=19%、155.0°C、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、およびカッパ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。

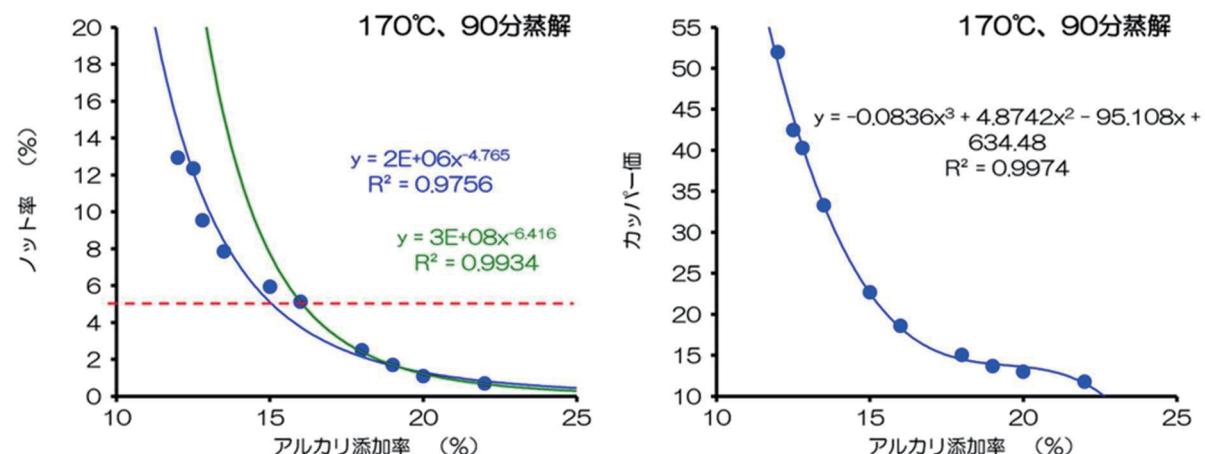


Fig. 10 170°C、90分でクラフト蒸解した時のアルカリ添加率とノット率、カッパー価の関係

カッパ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%時のカッパ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つた。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つたところ、AA=16.3%のカッパー価は17.9と推定された。

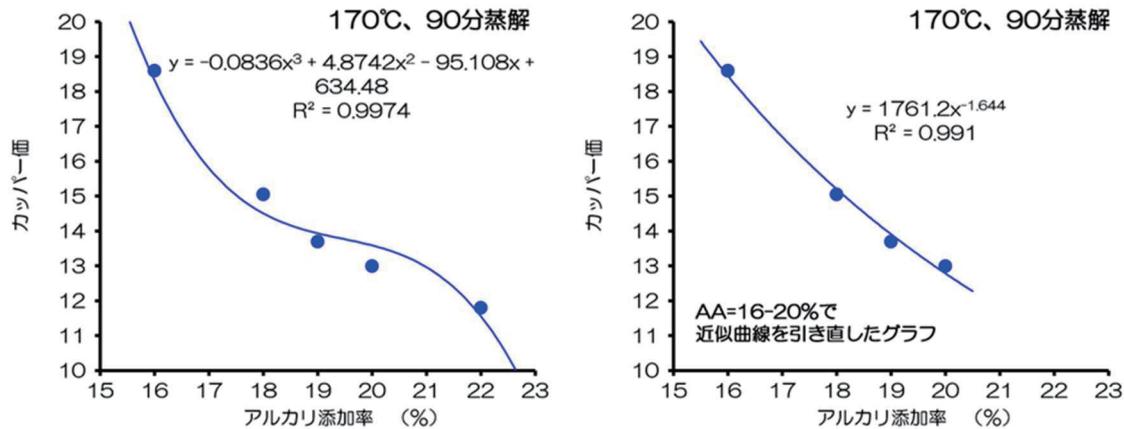


Fig.11 アルカリ添加率 16~20%付近のカッパー値を推測するための近似曲線の見直し。 (左) アルカリ添加率 12~22%で得られたデータ全てを用いて近似曲線を引いたグラフ。 (右) アルカリ添加率 16~20%のデータのみを用いて近似曲線を引いたグラフ。

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カッパー値の算出を行った。

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)
カッパー値 : 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)。

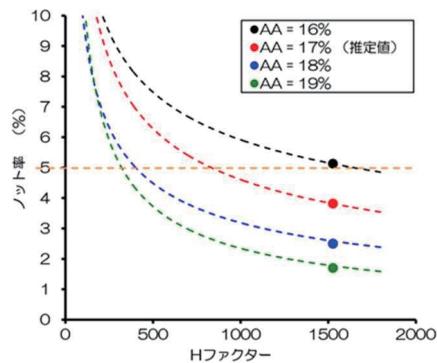


Fig. 12 過去の試験データから想定したクラフト蒸解におけるノット率と H ファクターの関係

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、ノット率とカッパー価は H ファクターの増加に伴い減少した。

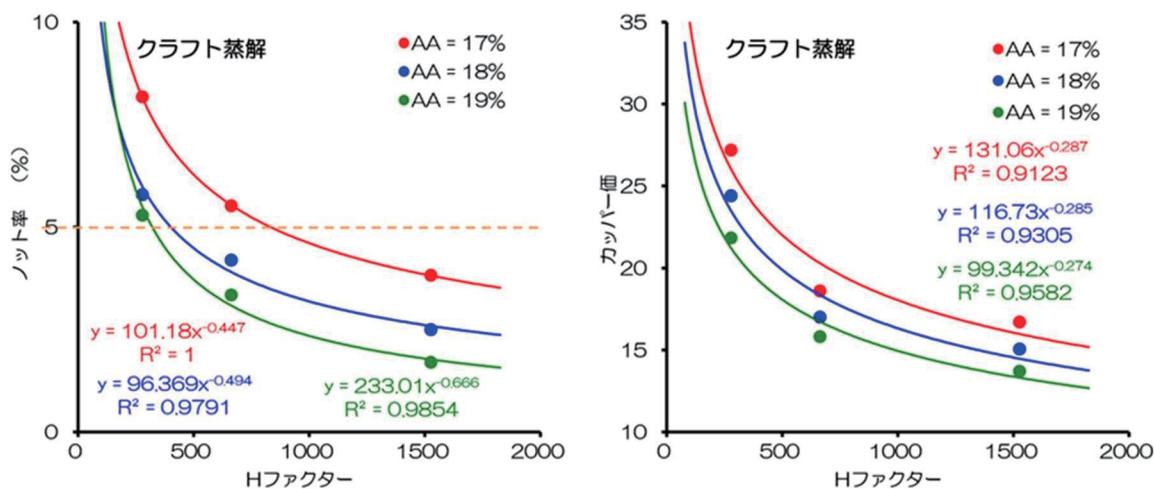


Fig. 13 アルカリ添加率 17, 18, 19%における H ファクターとノット率、カッパー価の関係

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パー価は、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。

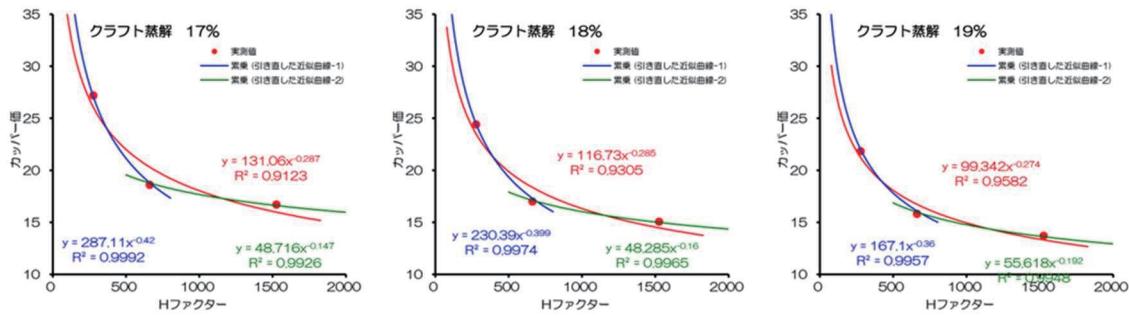


Fig. 14 較正した近似曲線：H ファクターとカッパー価の関係

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カッパー価は以下の通りとなった。

$$AA = 17\% : \text{カッパー価 } 18.1$$

$$AA = 18\% : \text{カッパー価 } 21.1$$

$$AA = 19\% : \text{カッパー価 } 21.0$$

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かった。ノット率が 5%になるときのカッパー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。

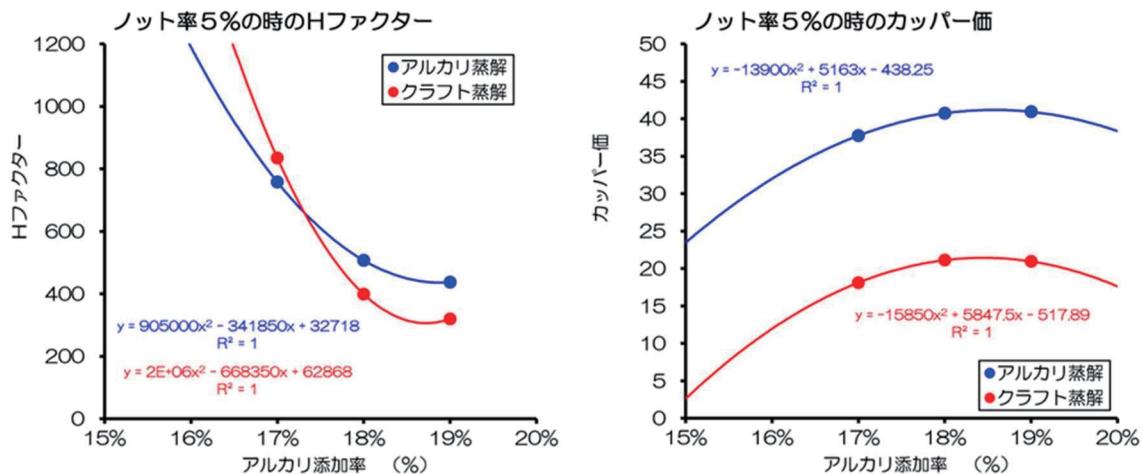


Fig. 15 ノット率が 5%になるときのアルカリ蒸解とクラフト蒸解の比較

そこで、本研究の目的である「ノット率 5%以下を満たし、カッパ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	カッパー価 21.1
AA = 19%	： H ファクター 320	カッパー価 21.0

AA=18%と19%のときのカッパ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纖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 観察による纖維幅測定により、「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つたが、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、纖維幅の平均値もほぼ同程度だった。しかし纖維幅分布を比較すると、③よりも①、②の方において、分布がシャープで、細い纖維の割合が多かつた。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、なるべく同一のプロー原料による試料となるように採取した。

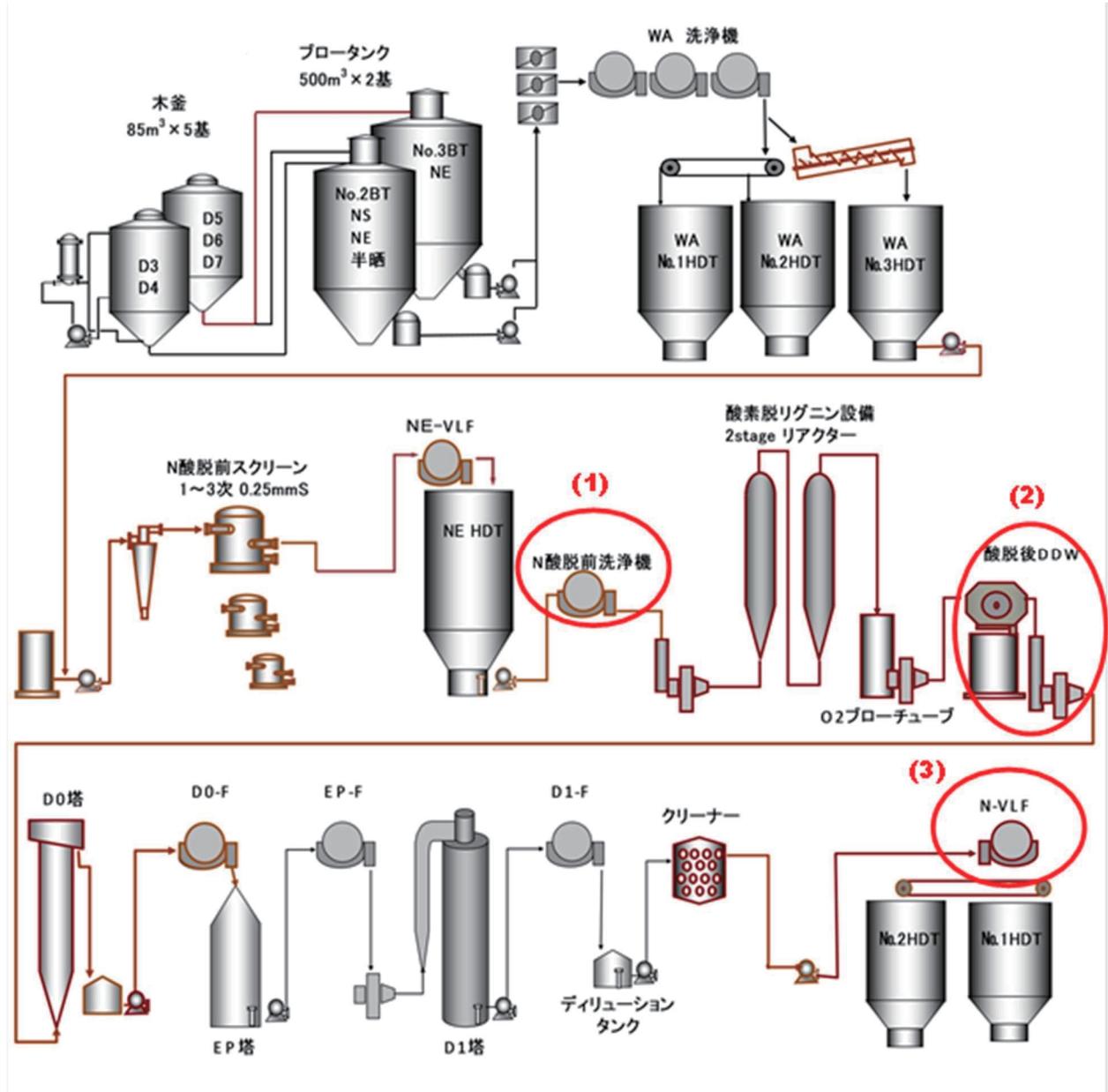


Fig.16 中越パルプ工業株式会社・川内工場バッチ系蒸解-漂白工程図

採取した試料は洗浄し、脱水した後、カッパー価の測定を行った (Table 3)。

Table 3 各試料のカッパー価

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-ナノセルロース分散水となった。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つたが、①UKP、②OKP (残存リグニンがある) は③BKP に比べ若干の色付しが見られた。

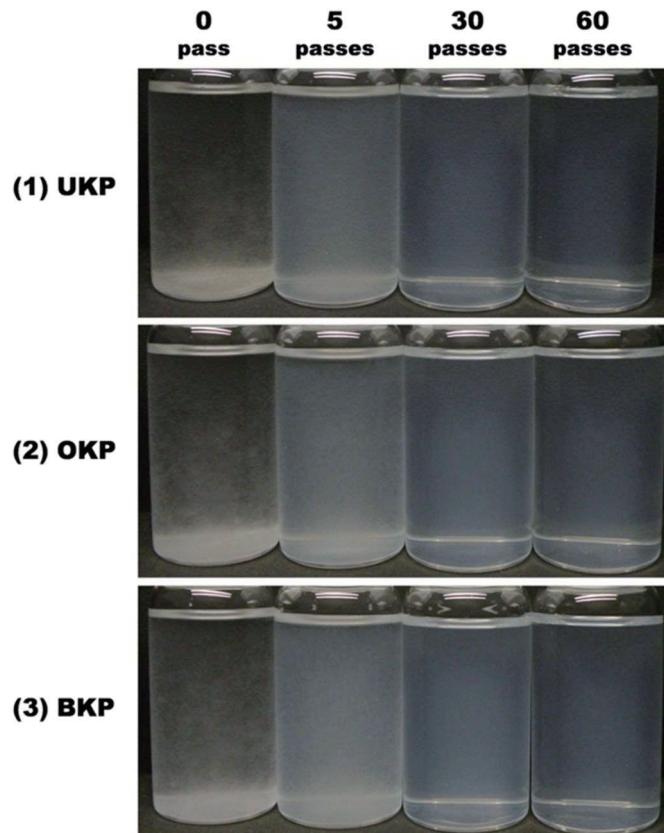


Fig.17-1 ACC 処理後の外観写真 (各試料毎)

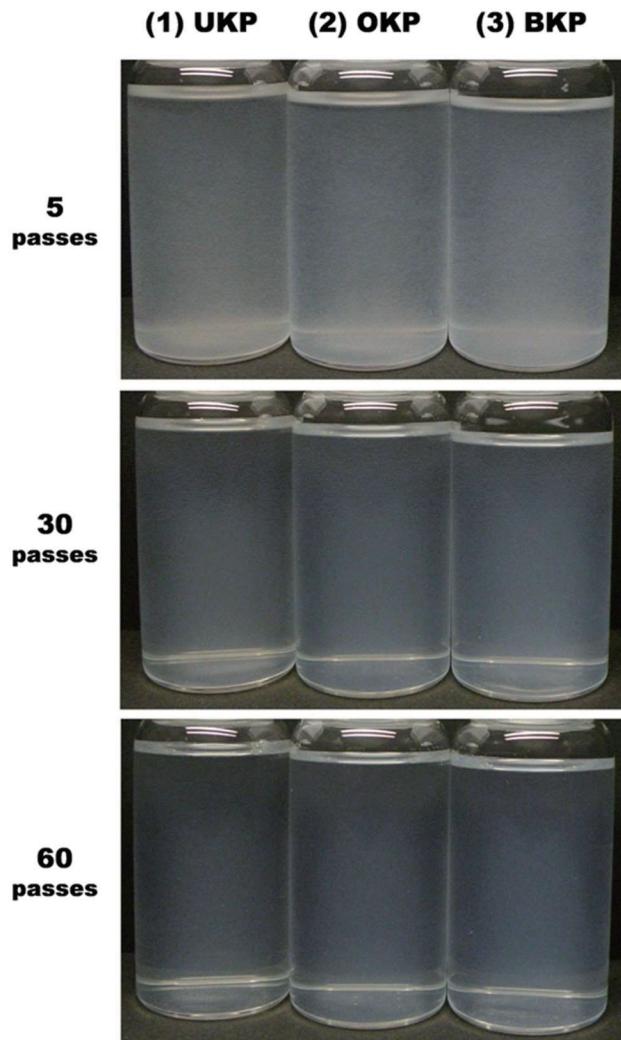


Fig.17-2 ACC 处理後の外観写真 (パス数毎)

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纖維幅の平均値を Table 4、分布図を Fig. 19 に示す。纖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 は纖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も、③BKP は他に比べ解纖が不十分な纖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パー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

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)

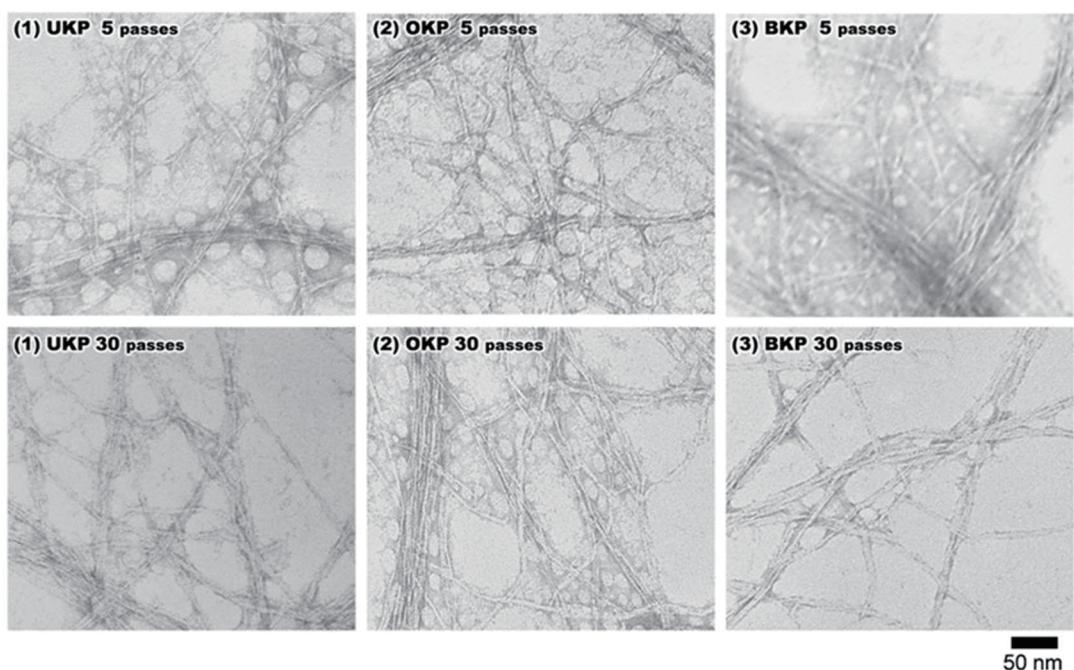
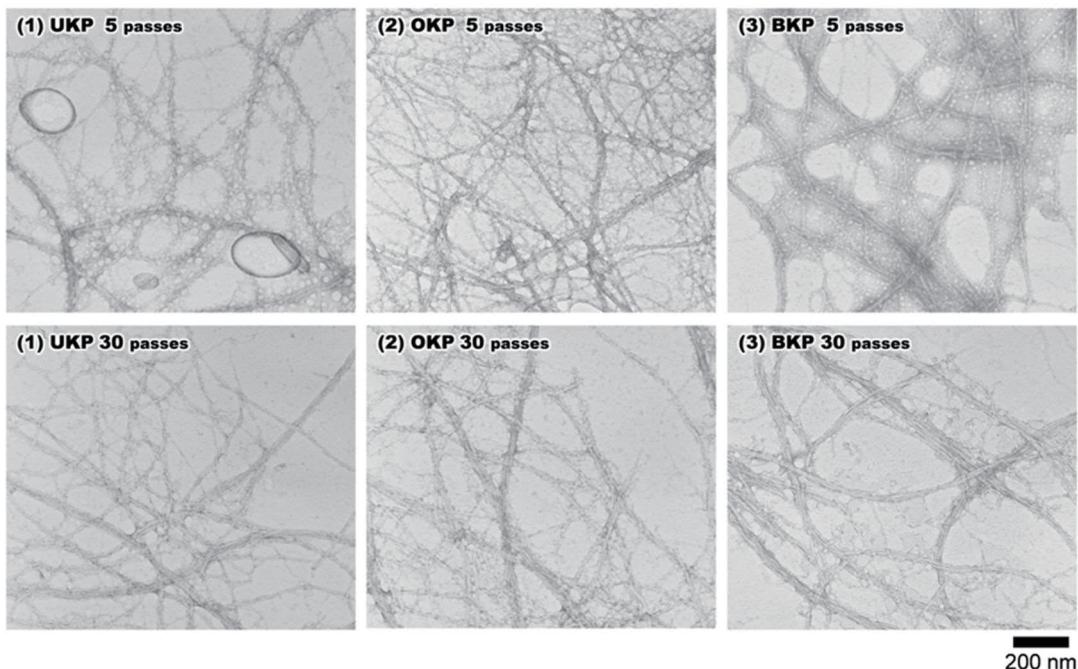


Fig.18-2 各試料の TEM 像 (50,000 倍観察像)

Table 4 各試料の纖維幅測定値

	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

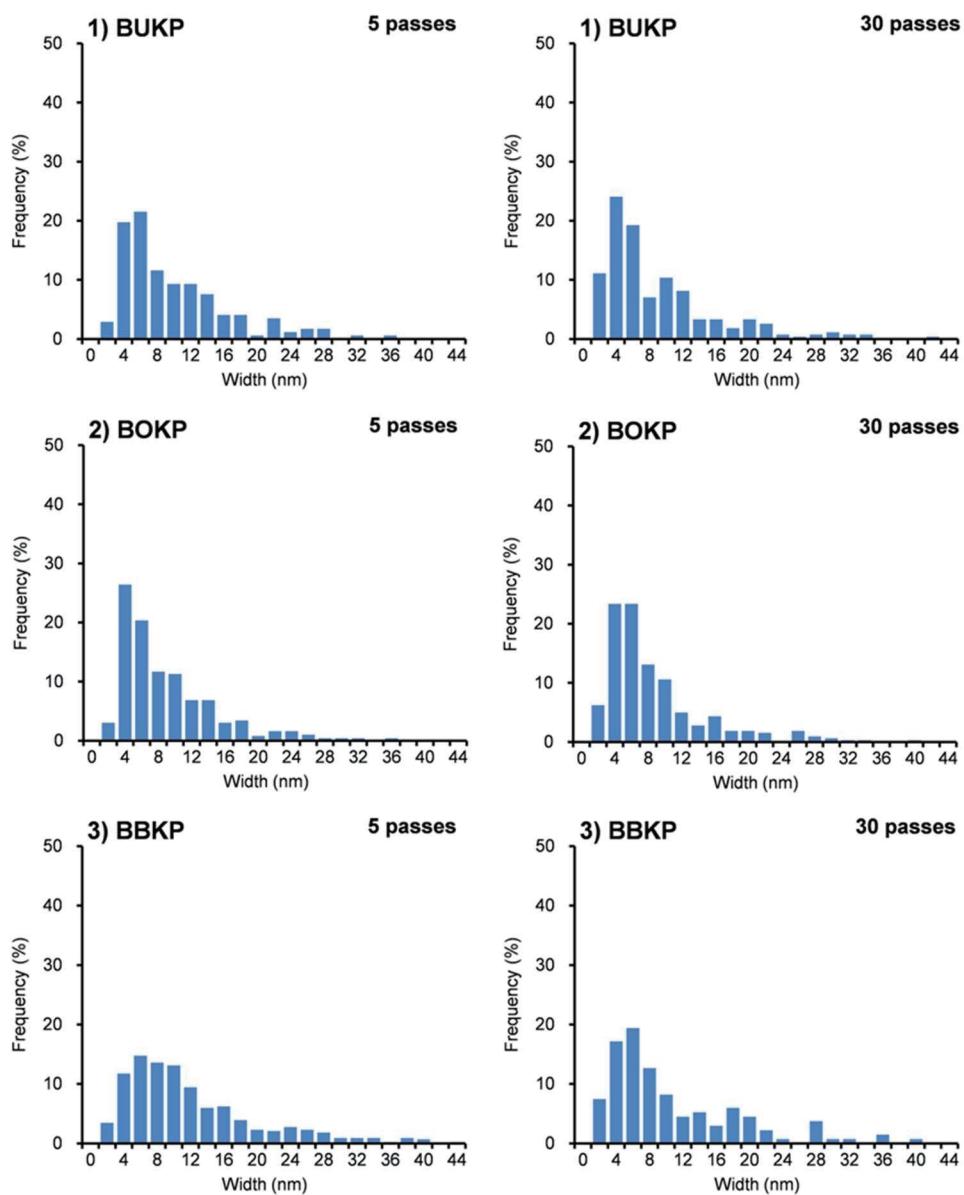


Fig.19 ACC-ナノセルロース 纖維幅分布

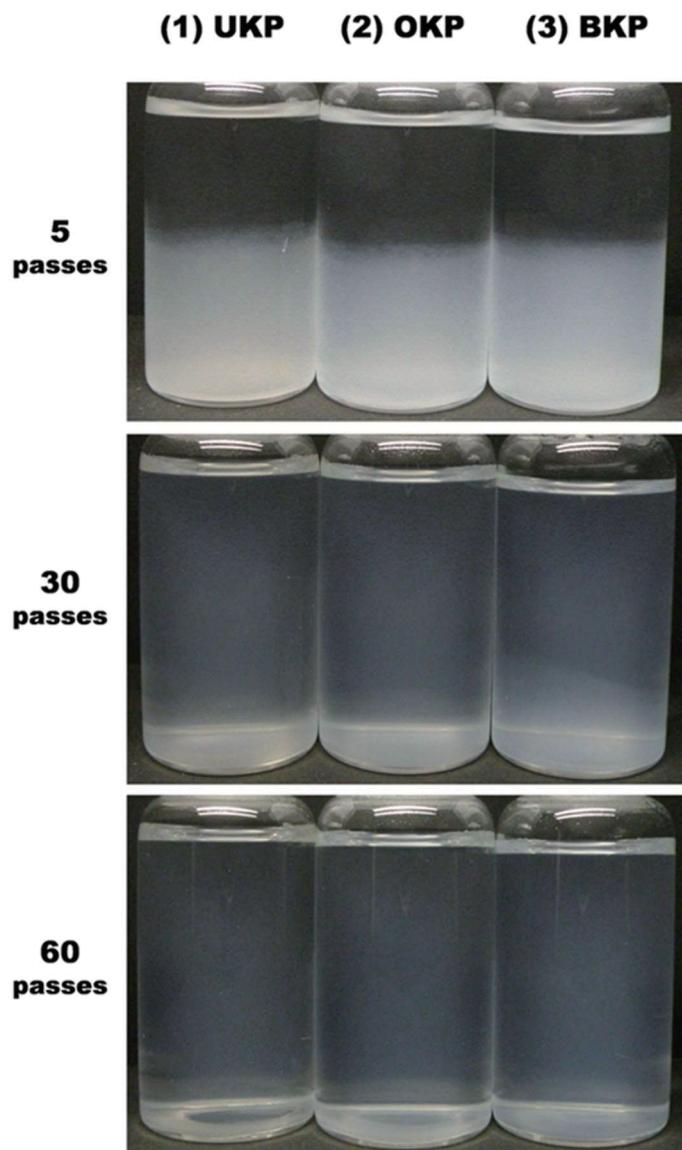


Fig.20 約 2 週間静置後の ACC-ナノセルロース分散水の外観写真

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、解纖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の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、出来る限りカッパ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パー価が低く(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	アルカリ蒸解				クラフト蒸解
	AA添加率 %	18	18	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
試験結果	ノット率 %	4.4	4.7	3.8	4.0
	カッパー価 —	45.3	42.2	45.3	42.8
	精選収率 %	44.9	44.0	44.8	43.5
					40.8

4.2.4-2 ACC 法による竹末晒（未漂白）パルプのナノ微細化

Table 5 に示した 5 つの竹末晒（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つた。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、未解纖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纖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 観察による纖維幅の比較ではバラツキが激しく、適切な評価法とはいひ難い。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、解纖が不十分な「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; 1400 rpm, 10 min) に供し、未解纖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つた。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」にて評価を行つた。

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の面積を求め比較した。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つた。

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.

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。

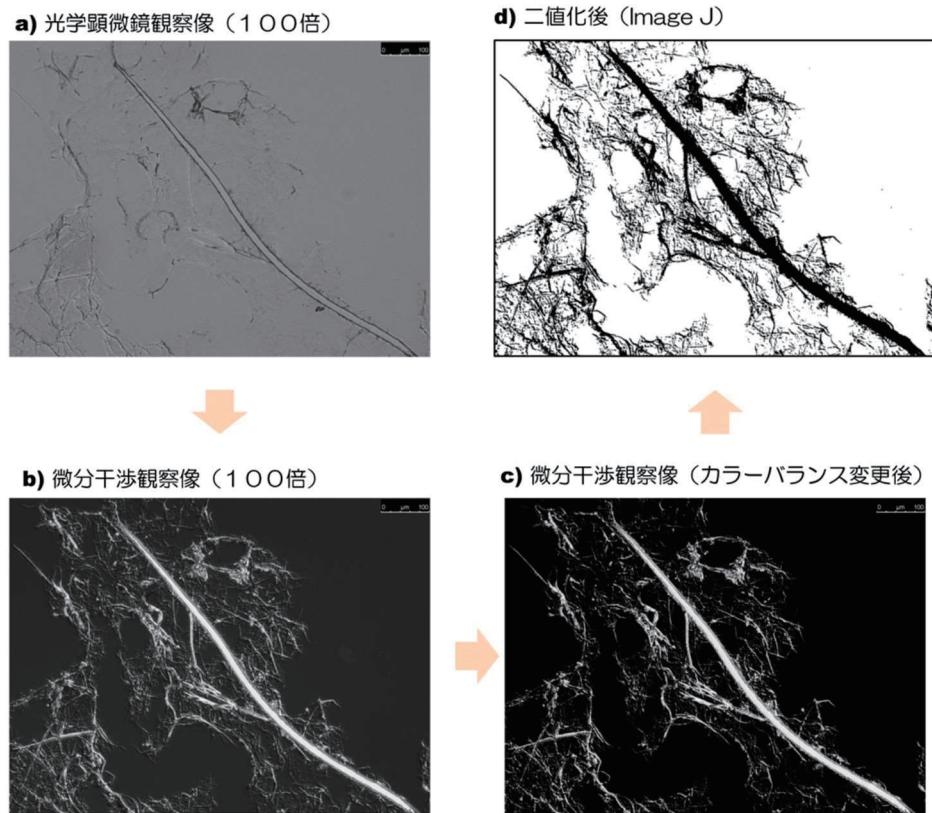


Fig. 21 微分干渉観察による画像処理例

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、纖維長が数 mm ある未解纖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 は他に比べ纖維長が長く、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つたファイバーが、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) で多い傾向にあつた。

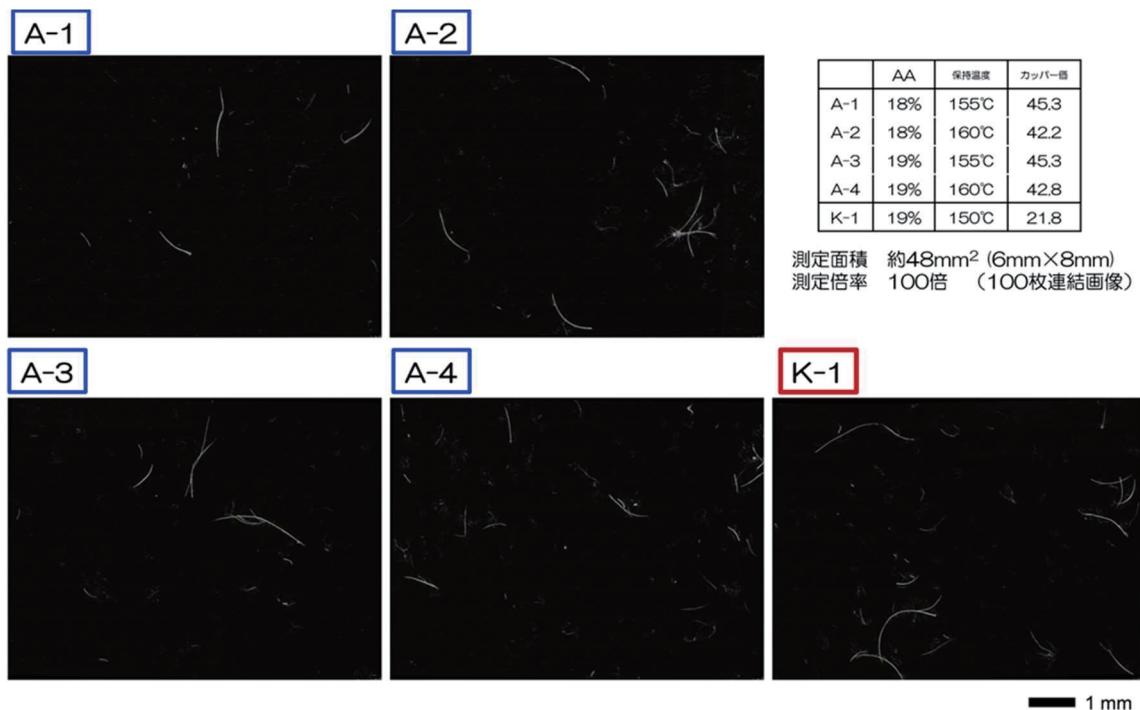


Fig. 22 微分干渉観察画像 (5 パス試料)

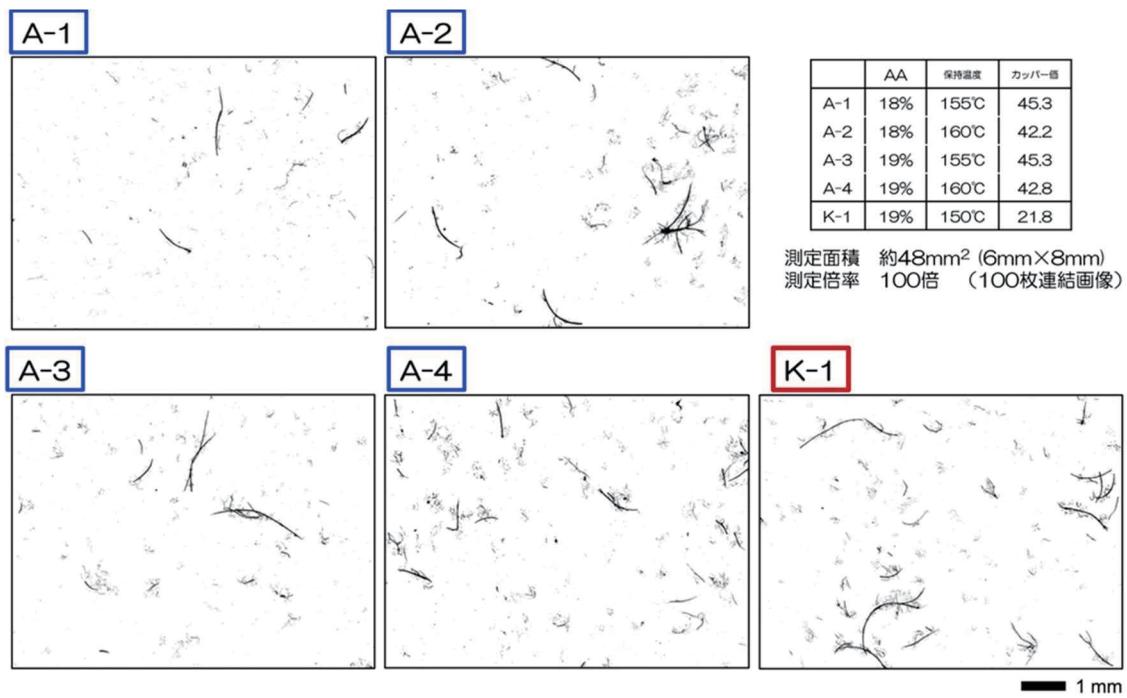


Fig. 23 二値化後の画像 (5 パス試料)

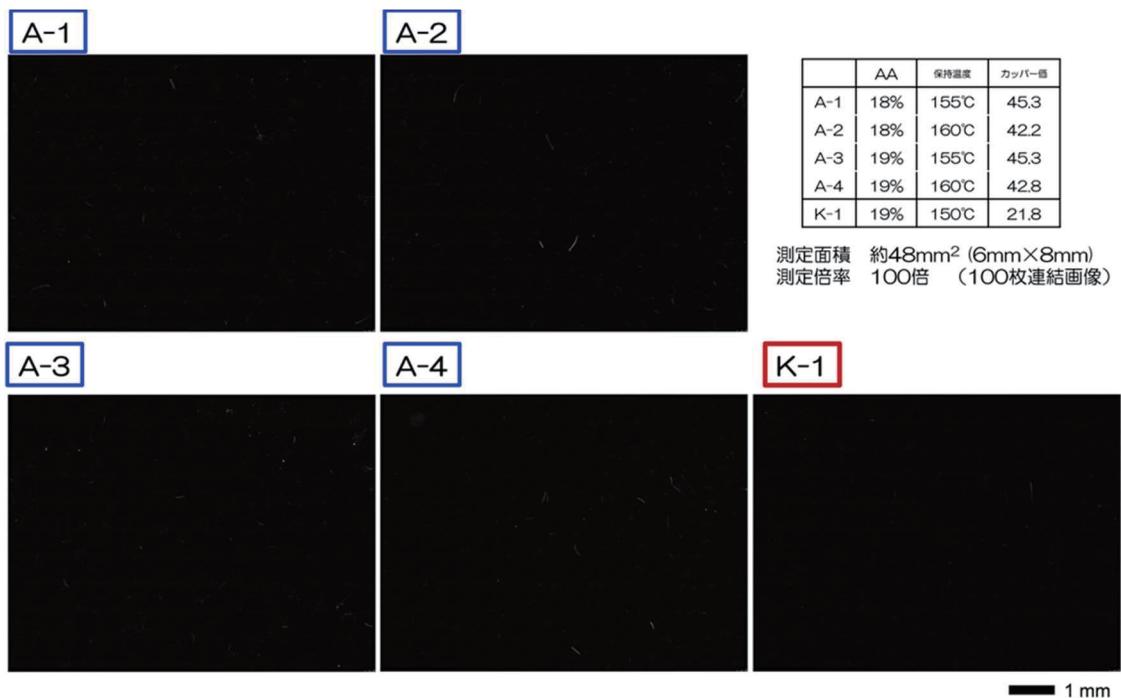


Fig. 24 微分干渉観察画像 (30 パス試料)

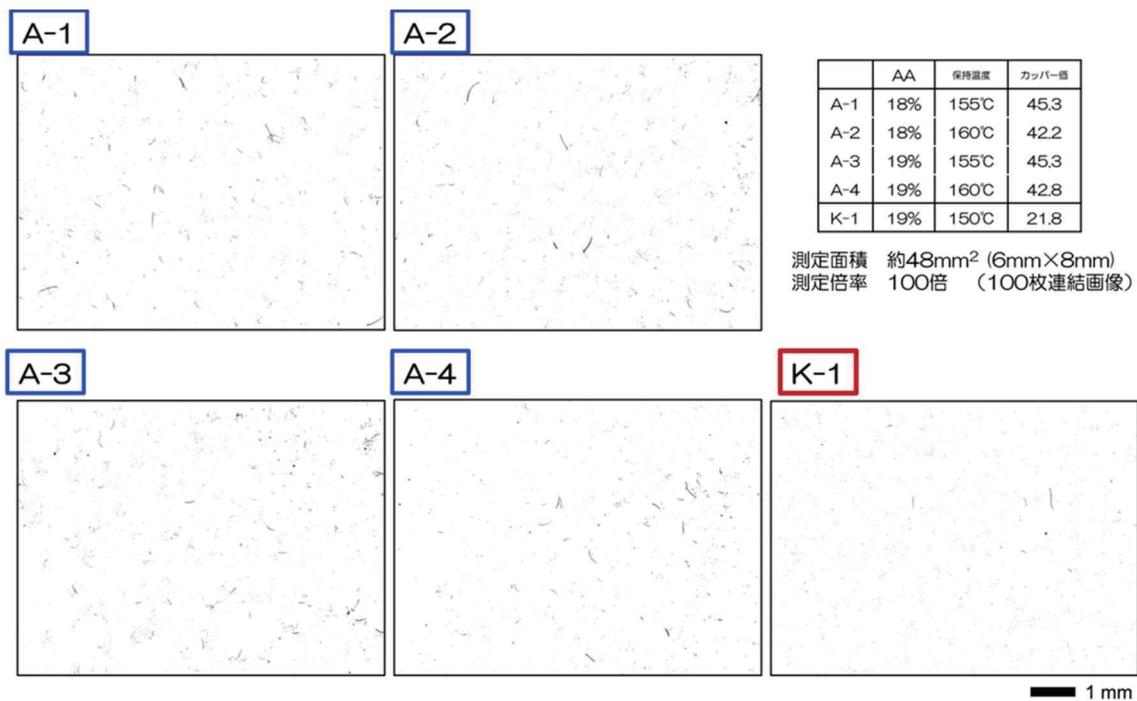


Fig. 25 二値化後の画像 (30 パス試料)

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つたが、K-1 が他より少なかつた。

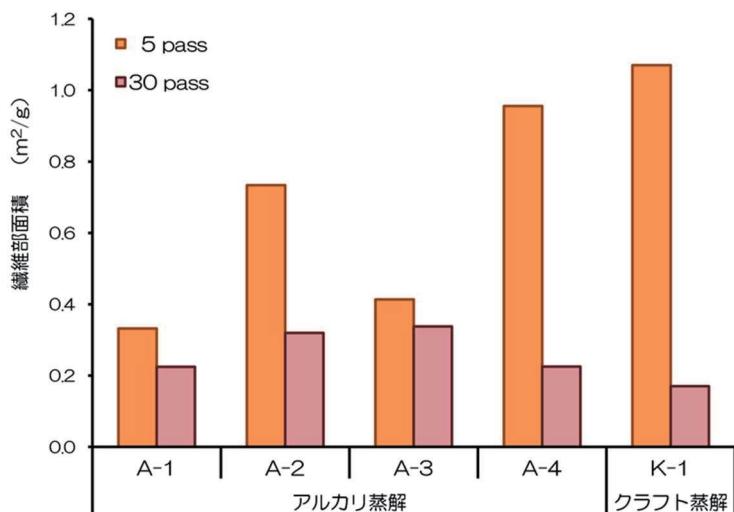


Fig. 26 各サンプルの残存ファイバー量の比較

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。

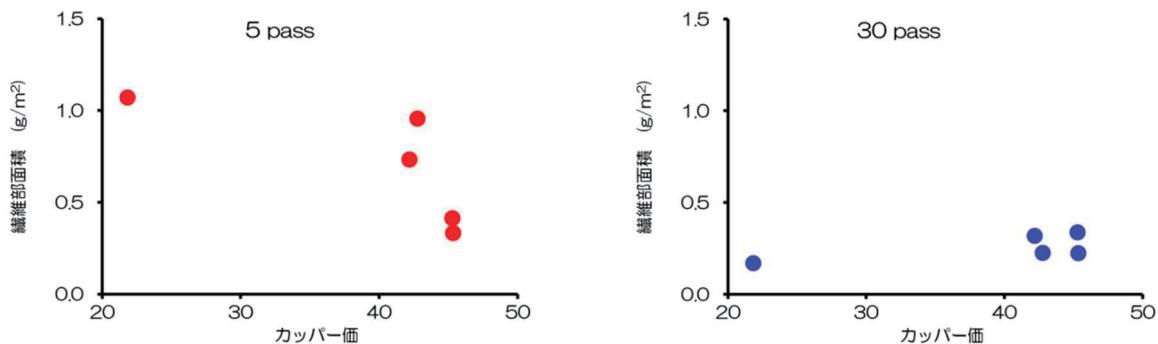


Fig. 27 各原料サンプルのカッパー価と残存ファイバー量の関係

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。

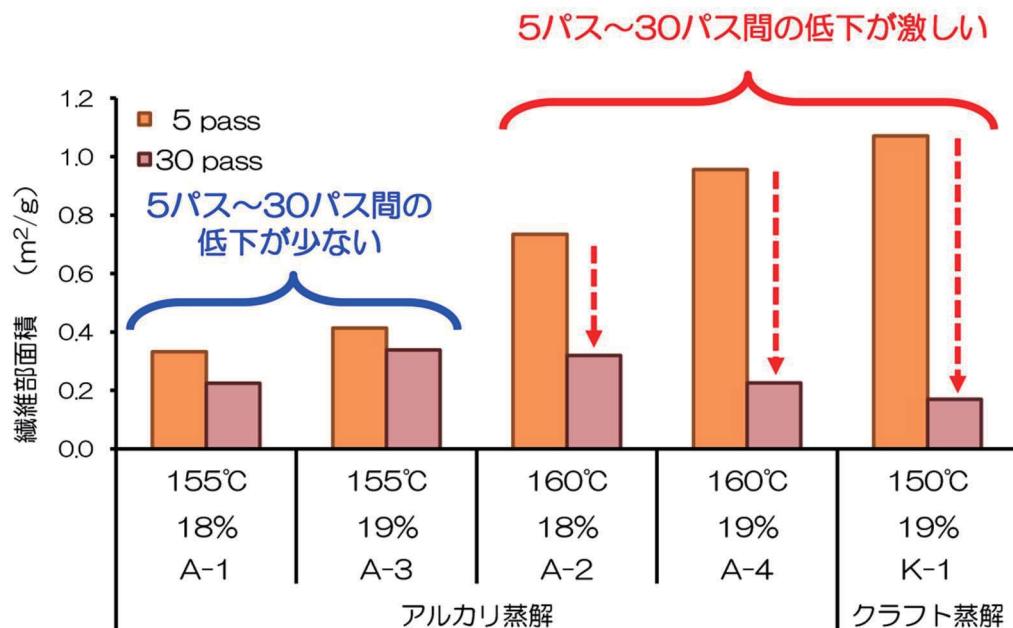


Fig. 28 各サンプルの残存ファイバー量の比較 (Fig. 26 を並び替えたグラフ)。

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」ものと考えられる。

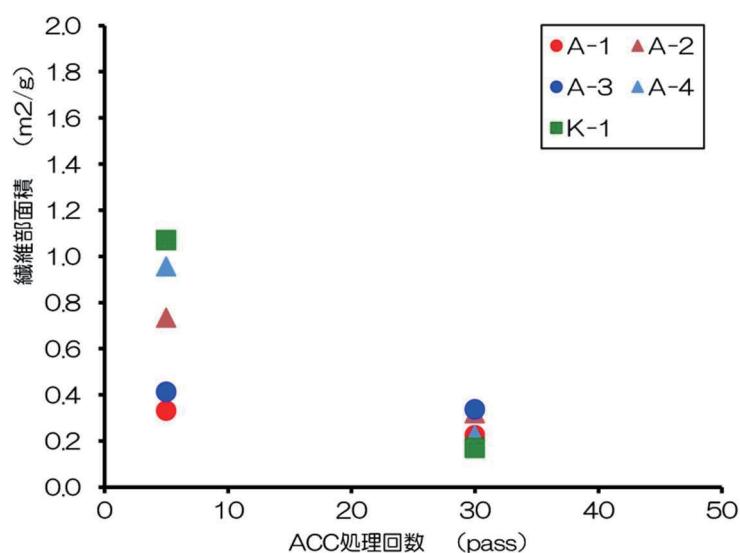


Fig. 29 処理回数と残存ファイバー量の関係

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「解纖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纖維幅 4~5 nm 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、纖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。

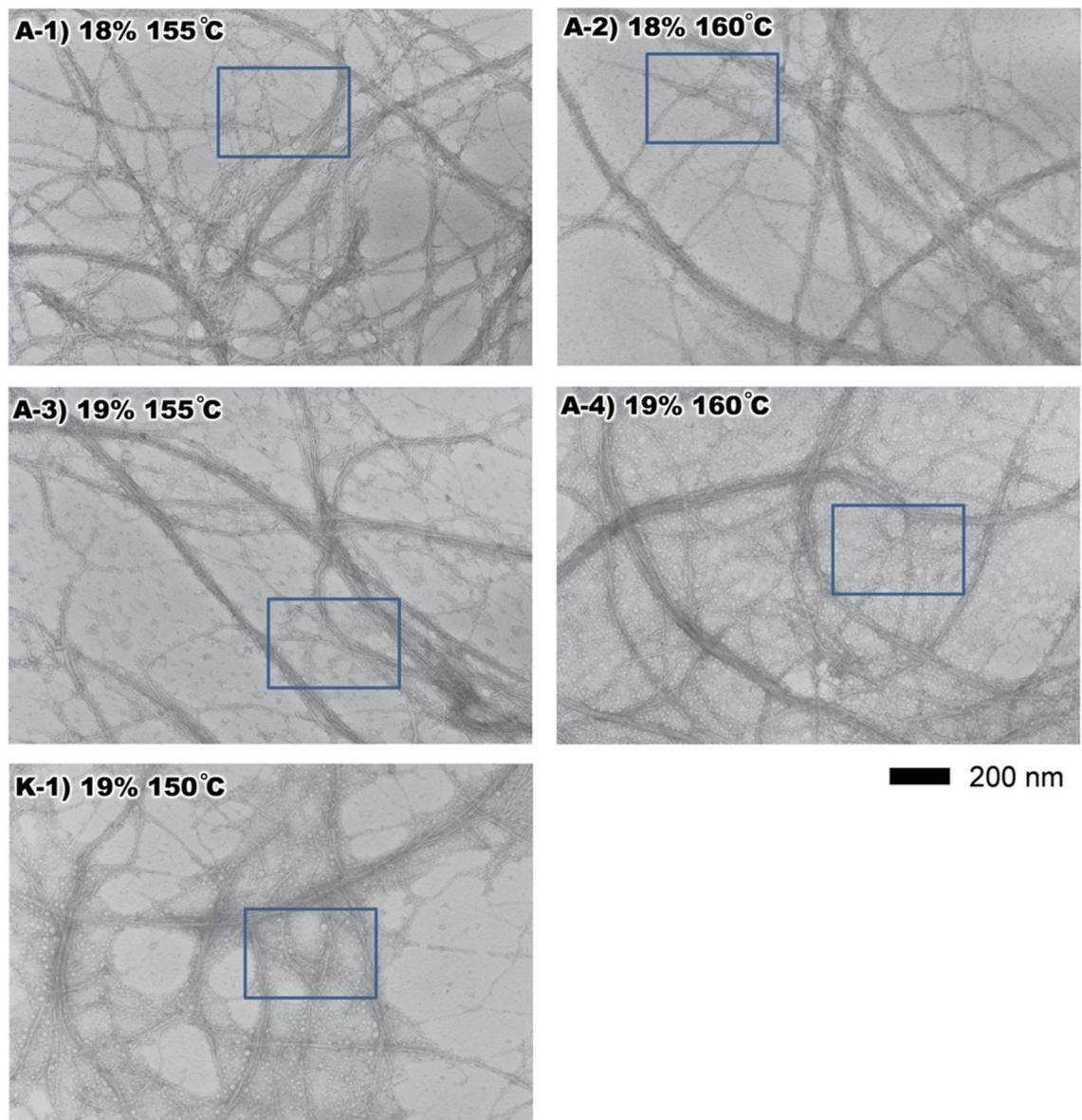


Fig. 30 5 パス試料の TEM 画像

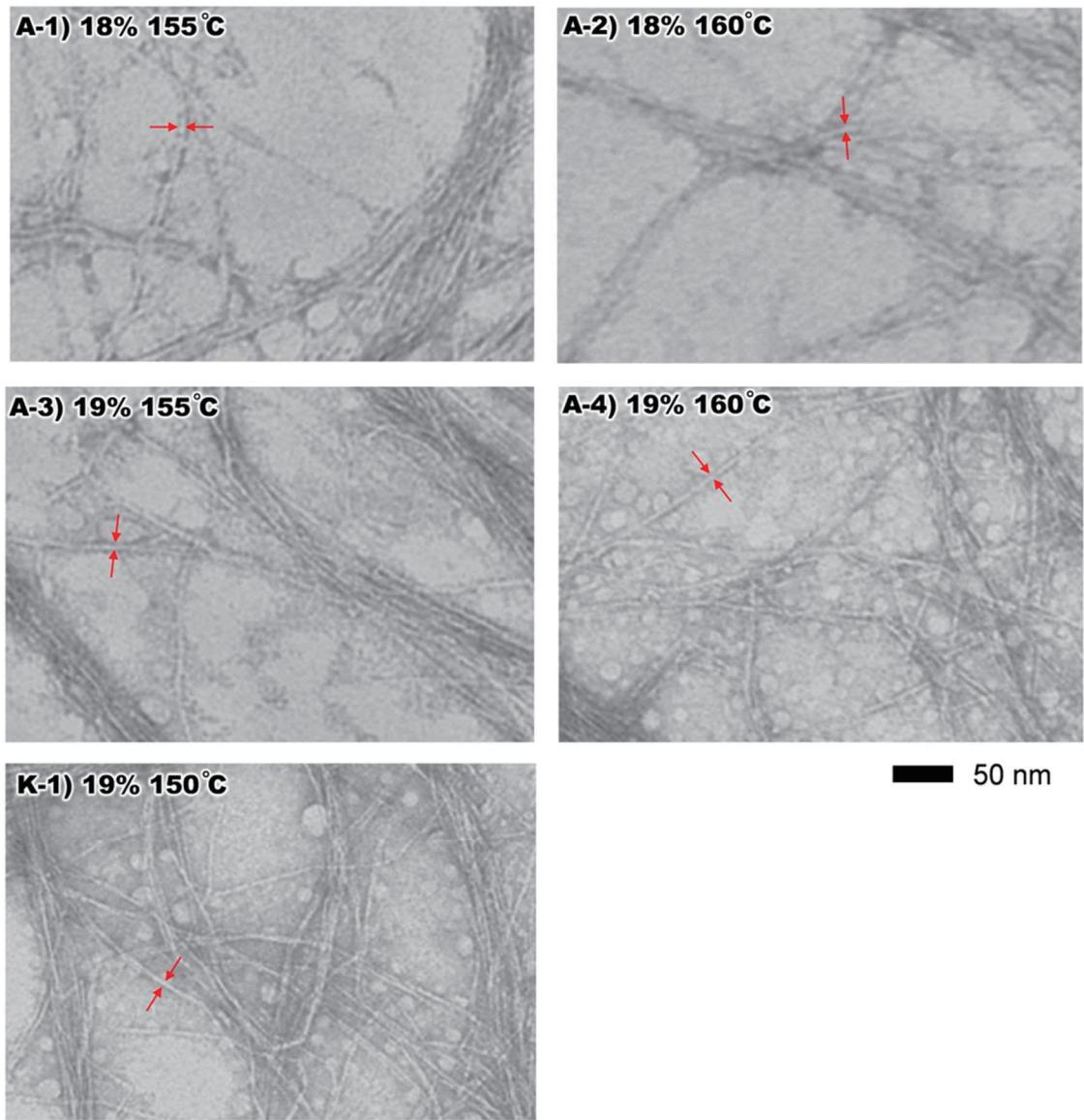


Fig. 31 5 パス試料の TEM 画像 (Fig. 30 四角部の拡大像)。

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

竹を原料とした 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パー価が高い方が「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、より高いカッパ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

生しため、操業可能な「ノット率 5%以下」を満たし、よりカッパ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

目次

1.はじめに	79
1.1 調査の背景・目的.....	79
2.対象とした製品と算定対象フロー	79
2.1 検討パターンの提示.....	79
2.2 各パターンにおける算定対象フロー.....	80
3.算定・評価内容	85
3.1 算定の基本的な考え方	85
3.2 ケース 1-1 広葉樹チップの場合	86
3.3 ケース 1-2 針葉樹チップの場合	87
3.4 ケース 2 竹チップの場合(クラフト蒸解・漂白有)	87
3.5 ケース 3 竹チップの場合(クラフト蒸解・漂白無)	88
3.6 ケース 4 竹チップの場合(アルカリ蒸解・漂白無)	88
3.7 ケース 5 竹粉の場合(蒸解無・漂白無)	89
4.算定結果から想定される考察	89
4.1 調査結果から想定される考察	89
4.2 調査の課題・今後精査が必要な事項.....	90

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で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まか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、その上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。

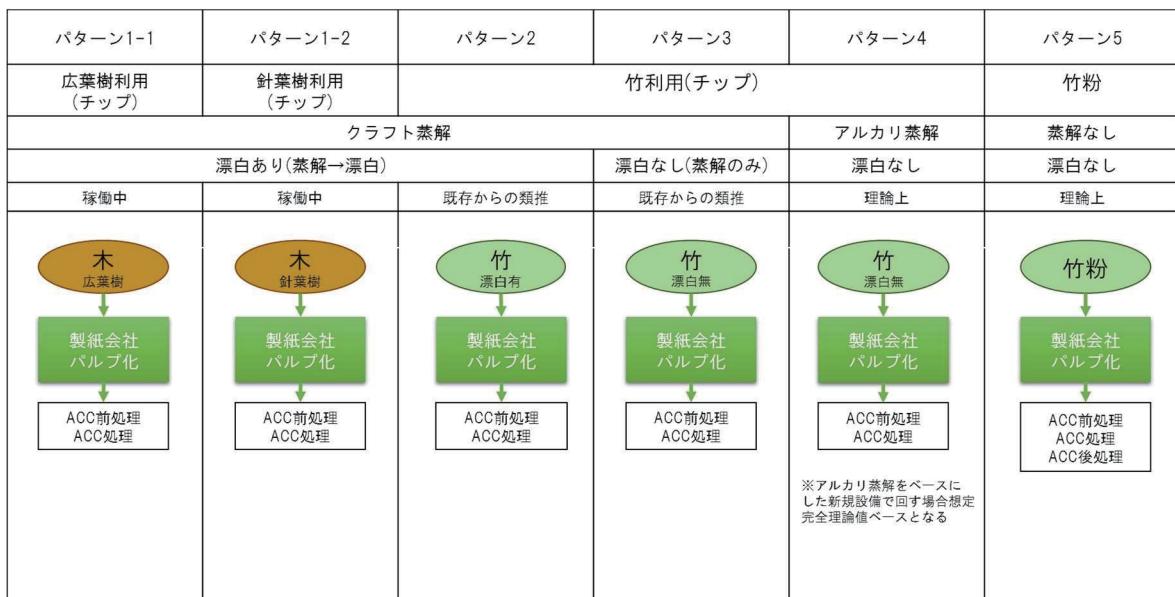


Fig.32 : 評価パターン

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)

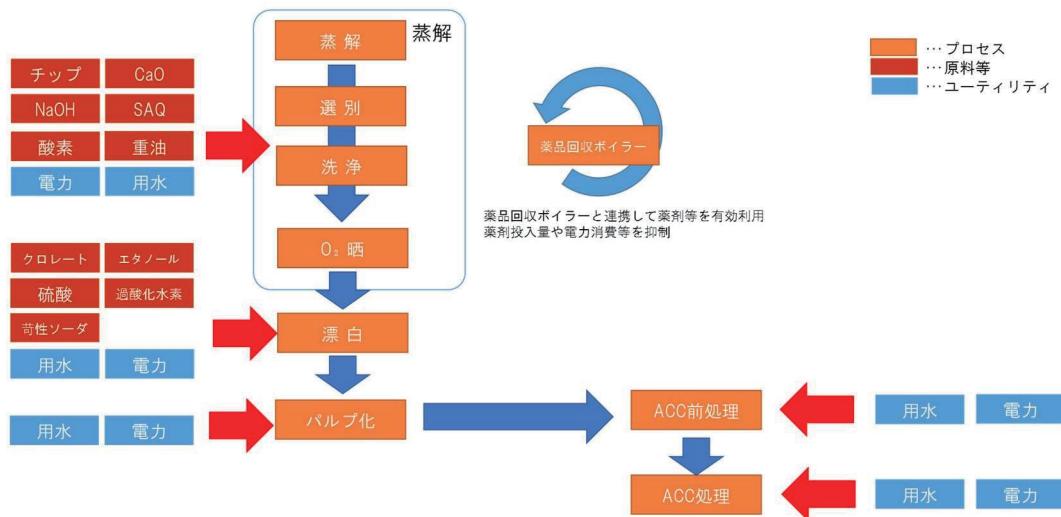


Fig.33 : ケース 1-1 フロー図

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ある為、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)

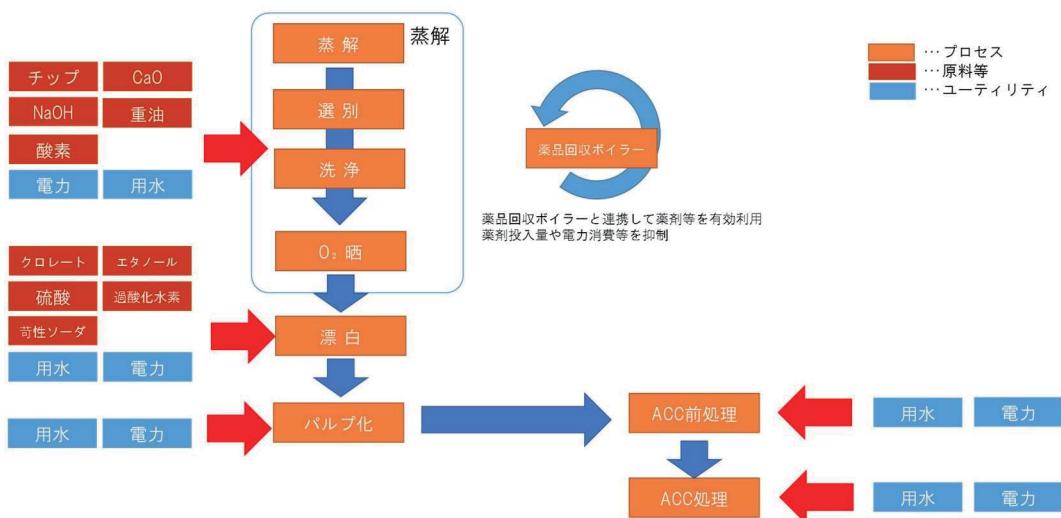


Fig.34 : ケース 1-2 フロー図

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

る際の ACC 处理時の消費電力に差が生まれることがある。

● ケース 2 竹チップパルプ化(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。

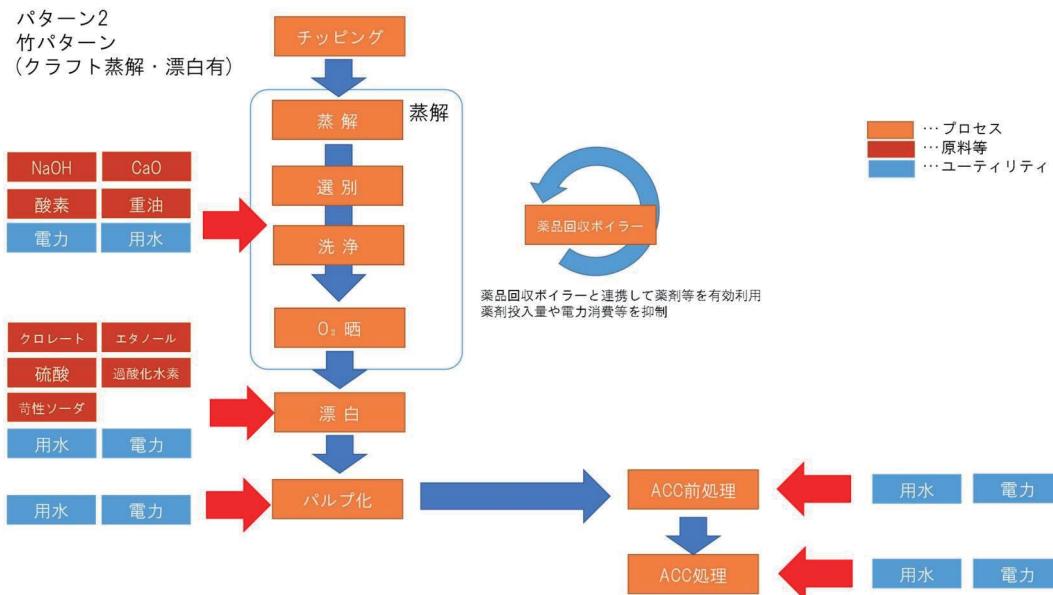


Fig.35 : ケース 2 フロー図

本ケースはケース 1-1・1-2 と異なり、原料に自社でチッピングした竹チップを利用していることが大きな違いである。なお、生産工程は同様に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ものである。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 处理を行う(前処理含む)ことで ACC 处理済品を生産するフローもケース 1-1・1-2 と同様である。

ケース 1-1・1-2 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、これらを通じて生産されたパルプを利用しての ACC 处理時の消費電力が異なることも大きな違いである。

● 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。

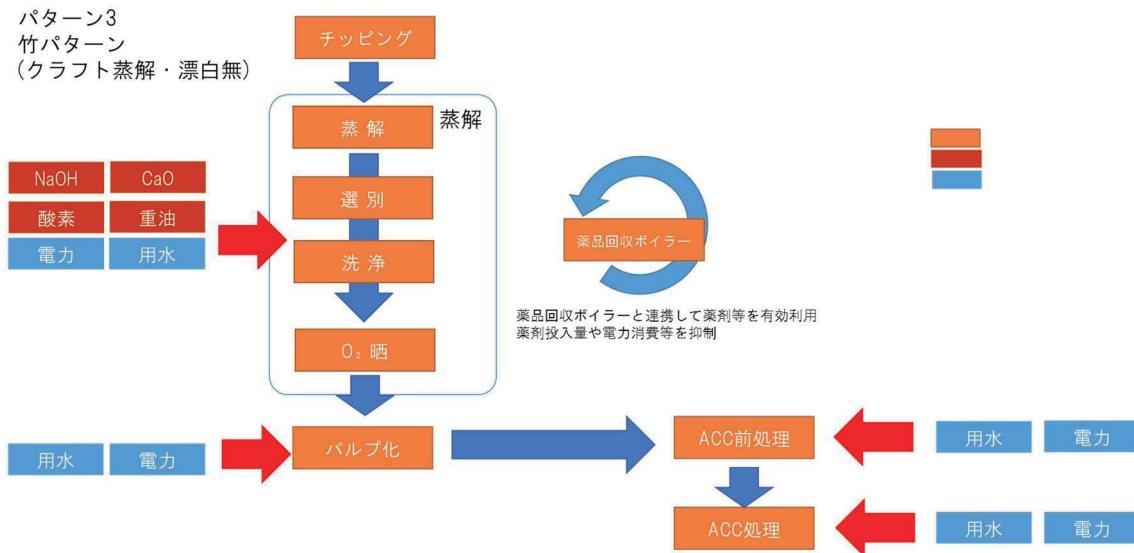


Fig.36 : ケース 3 フロー図

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。

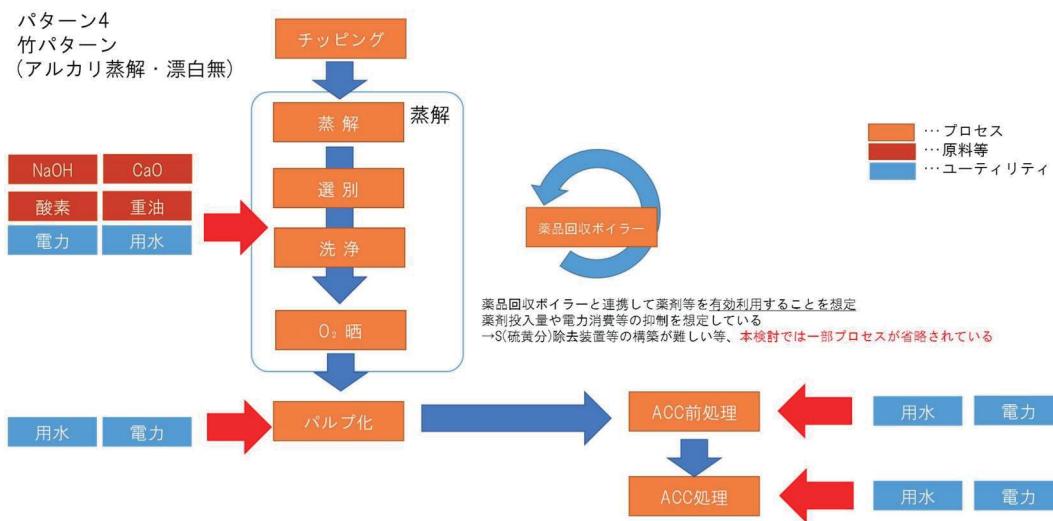


Fig.37 : ケース 4 フロー図

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ピ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。

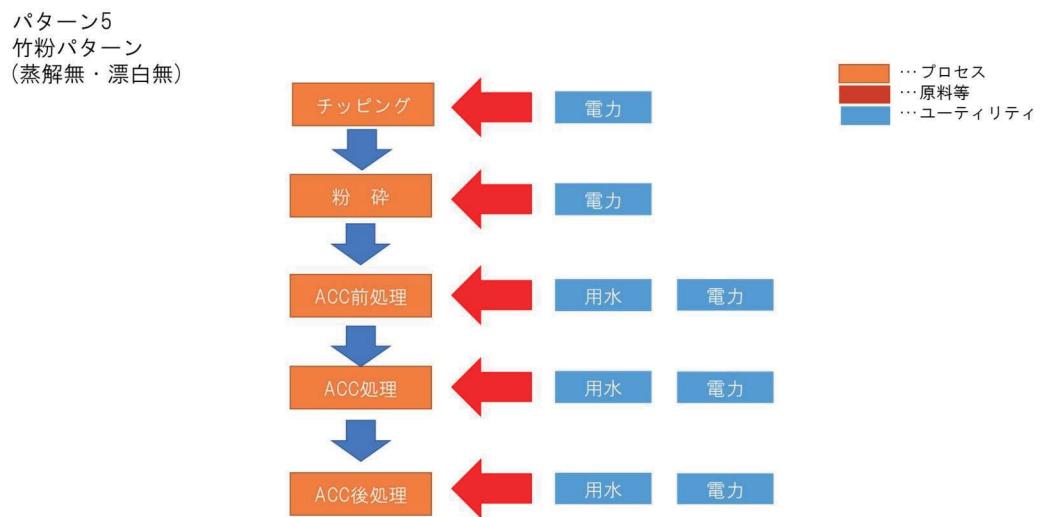


Fig.38 : ケース 5 フロー図

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。
- 川上のチッピングデータ(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

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つたことからも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考える。

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考えられる。

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考える。

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)。

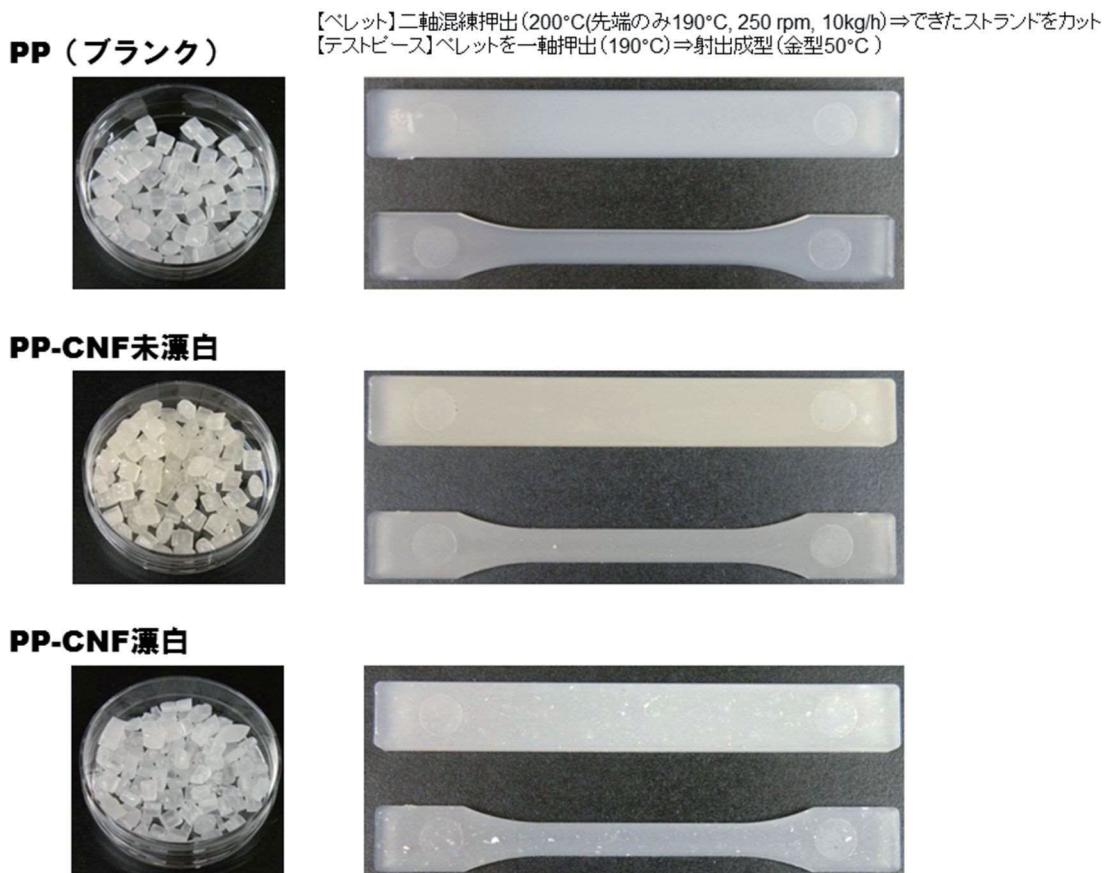


Fig.39 ACC-ナノセルロースとポリプロピレン(PP)とのナノコンポジット

上から PP ブランク、PP-ACC-ナノセルロース、未漂白、PP-ACC-ナノセルロース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-ナノセルロースと 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する。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-ナノセルロースと PP のナノコンポジットの溶融ならびにフロー速度についても検討する必要がある。

5. 平成 29 年度の研究開発業務の実施概要

4. の平成 28 年度の研究開発業務の成果を踏まえ、以下のように平成 29 年度の研究業務を実施した。

5.1 平成 29 年度仕様書の抜粋

5.1.1 業務の目的

セルロースナノファイバー(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。

5.1.2 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。

① i) 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。

竹 ACC-ナノセルロースの調製の際には、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ったのち、樹脂化する。

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小規模で検討し、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。

② 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。

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) 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

(1) で検討した複合樹脂の製造プロセスを用い、試験片レベルで竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂（混練ペレット）の調製及び試作を行い、それを用いて基本的なデザインを有するピースを射出成型により作製し、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。

さらに、（1）で検討したデータをもとに、専門家の意見を仰ぎながら、その性能にふさわしい、かつ実寸に近いデザインピースを製造し、その性能、機能性を検討する。

(3) CNF 活用製品の製造・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、（2）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。

① 竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂の製造・活用での 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、ドアトリム用部品（部材）製造時及び活用時の CO₂ 排出量を推計する。

② 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) 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。また最適条件における CO₂ 排出量の推計を行う。

(4) 技術熟度の評価

環境省が作成している、技術熟度評価制度（TRA: Technology Readiness Assessment）に基づき環境省担当官の指示する TRL（Technology Readiness Level）計算ツールの記載を、7月末までに実施すること。

(5) 関係者間の連携

本業務の遂行にあたっては、別途業務委託を予定している「平成29年度セルロースナノファイバーのリサイクルモデル事業の推進計画等の策定委託業務」の受託者が実施する以下の事項について、協力・連携すること。

- ・現状把握
- ・実施計画等に関する達成状況の調査
- ・CO₂ 削減効果の検証・評価
- ・共通的な事業課題の抽出・整理
- ・広報資料の作成
- ・展示会への出展 ※東京都区内、2イベント程度
- ・（仮称）モデル事業受託者意見交換会の開催 ※東京都区内、年度内に1回程度

(6) 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）こととし、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、東京3回程度）打合せを行うこと。

(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。

(8) 本事業の目標設定

本事業の目標は、別記1のとおりとし、そのために竹 ACC-ナノセルロース樹脂複合材の評価を行いながら、竹 ACC-ナノセルロース複合樹脂の製造・活用でのCO₂排出量の明確化を行うこと。別記2の体制に従って実施すること。

3. 業務履行期限

平成30年3月16日まで

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

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人格権を行使しないものとする。
- (3) 成果物の中に受託者が権利を有する著作物等（以下「既存著作物」という。）が含まれている場合、その著作権は受託者に留保されるが、可能な限り、環境省が第三者に二次利用することを許諾することを含めて、無償で既存著作物の利用を許諾する。
- (4) 成果物の中に第三者の著作物が含まれている場合、その著作権は第三者に留保されるが、受託者は可能な限り、環境省が第三者に二次利用することを許諾することを含めて、第三者から利用許諾を取得する。
- (5) 成果物納品の際には、第三者が二次利用できる箇所とできない箇所の区別がつくように留意するものとする。
- (6) 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。

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>

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) 静的コンテンツのみのホームページ作成に当たっては、「環境省ウェブサイト作成ガイドライン」及び受注後に提供される「環境省ホームページ対応基準書」に基づくこと。

また、「環境省ウェブサイト作成ガイドライン」は以下の URL において公開している。

http://www.env.go.jp/other/gyosei-johoka/web_g1/

- (3) 会議運営を含む業務

会議運営を含む業務にあっては、「環境物品等の調達の推進に関する基

本方針」（平成 29 年 2 月 7 日閣議決定）の「会議運営」の判断の基準を満たすこと。

- (4) 本業務を行うに当たって、入札参加希望者は、必要に応じて「平成 28 年度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）」に係る資料を、所定の手続きを経て環境省内で閲覧することを可能とする。

資料閲覧を希望する者は、以下の連絡先に予め連絡の上、訪問日時及び閲覧希望資料を調整すること。

ただし、コピーや写真撮影等の行為は禁止する。また、閲覧を希望する資料であっても、「平成 28 年度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）」における情報セキュリティ保護等の観点から、提示できない場合がある。

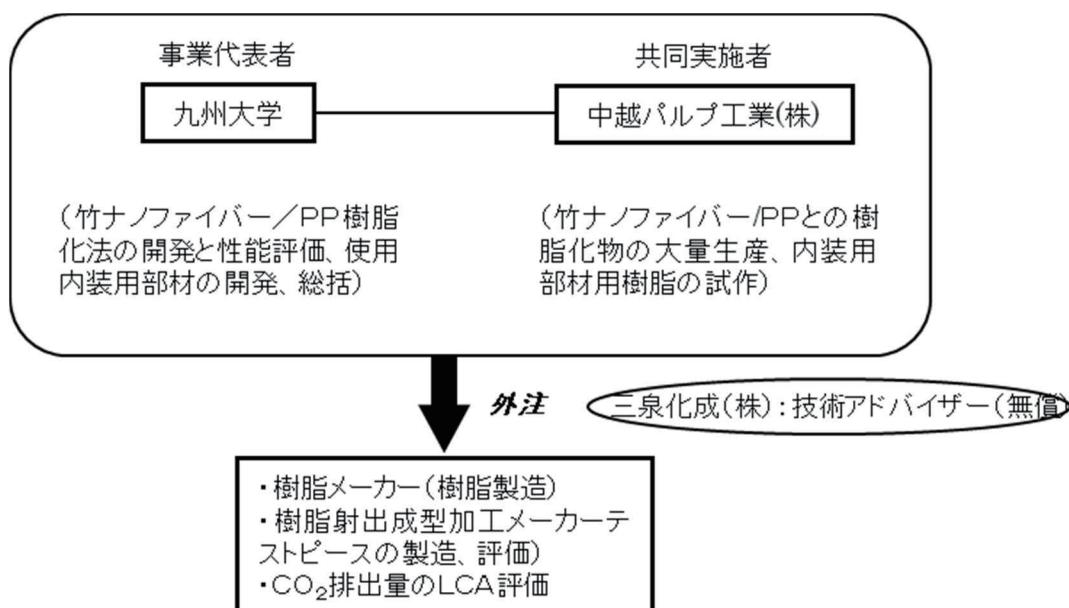
連絡先：環境省地球環境局 地球温暖化対策課 （TEL:03-5521-8339）

- (5) 本業務に関する過年度の報告書は、環境省図書館において閲覧可能である。

事業の目標

	技術開発項目	次年度(平成29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、CO ₂ 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28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19%で155℃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下で竹からパルプを製造する。水圧貫通微細化前処理法による竹粉のACCナノ化条件を確立させる。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、操業を想定して試行した最も温和な条件のアルカリ濃度19%添加で処理温度155℃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)を与える。本年度、実際製造レベルにおける竹由来パルプ化が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、引き続き、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、28年度で設定した最適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で得られた、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て確立した原料パルプ製造法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)について、28年度で得られた数nmの繊維幅をもつ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	O-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。省エネルギー率30%以上を目標とし、市場の流通量(生産量)との関係を踏まえて、評価を行う。	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。また、得られる樹脂の実用化における可能性評価と二酸化炭素削減効果を検討する(最終結果)。

業務実施体制図



5.2 平成 29 年度の研究開発の成果

5.2.1 竹 ACC-ナノセルロースの特性解析

(概 要)

ナノセルロースは、軽量、高強度、低線熱膨張性といった優れた特徴を有し、一般に、セルロース分子側鎖の水酸基に由来する親水性表面を有する。この水酸基により形成される水素結合がナノセルロースから成る構造体に高い強度を付与するが、一方で疎水性物質との親和性が低い原因にもなっている。そのため構造部材等への利用が期待される複合化樹脂の開発においては、化学修飾によるナノセルロースの表面改質が盛んに行われている^{1, 2)}。

ACC-ナノセルロースは、近藤らが開発した、試料懸濁水を高圧下で対向衝突させる水中カウンターコリジョン (Aqueous counter collision ; ACC) 法^{3, 4)}により調製される。この手法は水しか利用しないが、得られた ACC-ナノセルロースは両親媒性を示すことが報告されている^{5, 6)}。これは、セルロース分子のグルコピラノース環に由来する疎水面が、ACC ナノ微細化プロセスによりファイバ一面に露出されるためと考えられている⁷⁾。上記のナノセルロース本来の機械強度性能を維持したまま、ACC-ナノセルロースでは化学修飾なしで疎水性が付与されることから、さまざまな用途への展開が期待される。一方、この表面が原料によって異なる特性を示すため⁶⁾、用途展開に応じた材料設計においては、疎水性表面の定量的な評価が必要である。

そこで本検討では、セルロース結晶に単層で吸着し^{8, 9)}、セルロース分子の疎水性部位と相互作用することが知られているコンゴーレッド (CR)¹⁰⁻¹²⁾をプローブとして、その吸着量を測定することにより、ACC-ナノセルロースの疎水表面の定量的な評価を試みた。同時に、ACC 処理回数に伴う変化、異なる手法により調製されたナノセルロースとの比較、原料種の影響という観点から検討を行った。

特に本事業では、PP とのナノコンポジット化を得る製品化を目的とするため、ACC-ナノセルロースの示す疎水性の程度が重要ポイントとなる。そこで、竹由来と木材由来の疎水性の違いを明確化することを目的とした。その結果について以下に報告する。

参考文献

- 1) Moon R. J., et al., Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3941-3994. 2) Isogai A., J. Wood Sci., 2013, 59, 449-459. 3) Kondo T., et al., U. S. Pat., 2008, 7, 357, 339. 4) Kondo T., et al., Carbohydr. Polym., 2014, 112, 284-290. 5) Kose R., et al., Sen'i Gakkaishi, 2011, 67, 163-168. 6) Tsuboi K., et.al., Nord. Pulp Paper Res. J., 2014, 29, 69-76. 7) Kondo T., Cellulose Commun., 2015, 22, 2-10. 8) Hubbe M. A., et al.,

BioRes., 2012, 7, 2592-2687. 9) Nge T. T., et al., Cellulose, 2013, 20, 1841-1852. 10) Engle A. R., et al., Carbohydr. Res., 1994, 265, 181-195. 11) Yuguchi Y., et al., Cellulose, 2005, 12, 469-477. 12) Mazeau K. and Wyszomirski M., Cellulose, 2012, 19, 1495-1506. 13) Saito T., et al., Biomacromolecules, 2006, 7, 1687-1691. 14) Ougiya H., et al., Biosci. Biotechnol. Biochem., 1998, 62, 1880-1884. 15) Samejima M., et al., Biotechnol. Appl. Biochem., 1997, 25, 135-141.

5.2.1-1 コンゴーレッドを用いた ACC-ナノセルロースにおける疎水性表面の定量的評価

各ナノセルロース分散水の調製：ACC-ナノセルロースの原料として、以下の4種類のセルロース原料を用いた（木材由来微結晶セルロース（MCCs）、バクテリアセルロース（BCs）、木材および竹由来晒クラフトパルプ（WBKPs、BBKPs））。各原料ファイバーを噴射圧力 200 MPa の下、衝突回数 60 パスの条件で ACC 処理に供し、各原料由来の ACC-NCs 分散水を得た。MCCs については、5, 10, 20, 30 パス数毎の ACC-NCs 分散水も採取した。また、ナノ化法の違いによる検証として、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル（TOCNs）を用いた。TOCNs は既報に従い調製されたものを用いた¹³⁾。

各ナノセルロースへのコンゴーレッド吸着量の測定： 50 ml 容のガラス製容器に一定量の各ナノセルロース分散水（MCCs-0.04 g、その他-0.01 g : 絶乾重量）と適当量の CR 水溶液を加えたのち、超純水で合計量が 20 g になるように調製した。遮光下のもと 1 週間、20~23°C で振とう攪拌（130 rpm）したのち、超遠心分離（100,000 rpm、1 時間）により CR が吸着したナノセルロースを沈殿させた。得られた上清画分の吸光度（495 nm）を測定することにより、未吸着の CR 量を算出し、添加量より差し引くことによってナノセルロース重量あたりの CR 吸着量を定量した。この一連の操作を、CR 添加量を変えて実施し、Langmuir 吸着理論から導かれた次式により、各試料の最大 CR 吸着量を求めた^{14, 15)}。

$$[E]/[A] = (1/[A]_{\max}) [E] + 1/(K_{ad} [A]_{\max})$$

ここで、[E] (mg/g water) は吸着平衡時の未吸着の CR 濃度、[A] (mg/g fiber) はファイバーに吸着された CR 量、[A]_{max} (mg/g fiber) はファイバーに吸着される最大 CR 量、K_{ad} は吸着平衡定数を示す。

各ナノセルロースの疎水性の評価：各試料から得られた吸着等温線は Langmuir 型を示した。しかし、それらの吸着等温線から得られた Langmuir's plot は、低[E] 領域と高[E] 領域で異なる傾きを示した。すなわち、最大 CR 吸着量が CR 濃度によって異なることが示された。TEM 観察の結果、CR は高[E] 領域において、ファイバー表面への吸着に加え、ナノ化時の衝突エネルギーにより生じたファ

イバー内の隙間へ浸透していることが想定された。そこで、表面吸着のみを評価するため、低[E]領域における CR 吸着量にて評価を行った。

処理回数の異なる ACC-ナノセルロース (MCCs 由来) への CR 吸着量を検討したところ、パス数の増加に伴い上昇した。しかし、ACC 法による MCCs の微細化では、低パス数の試料には解纖が不十分なマイクロファイバーが残存することが報告されている⁴⁾。そこで、この残渣を遠心分離により沈殿除去した試料に対し、同様の測定を実施したところ、CR 吸着量はパス数に関係なくほぼ一定の値を示した。各パス数における ACC-ナノセルロースの纖維幅はほぼ同じ (15 ~20 nm) だったことから、ACC 法によりナノサイズに微細化された ACC-ナノセルロースはパス数に関係なく同程度の疎水性表面を有することが示唆された。

次に、他手法により調製された TOCNs を用いて同様の試験を行った。その結果、高い親水性を有することが報告されている TOCNs²⁾の CR 吸着量はほぼゼロであったことから、ナノセルロース表面の疎水的特性の付与は ACC 法独特のものであることが示された。

さらに、ACC-ナノセルロースが示す両親媒的な性質は、その原料に依存することが報告されている⁶⁾。同条件で処理して得られた各原料由来の ACC-ナノセルロースの CR 吸着量には、原料に依存して BCs ≈ BBKPs > WBKPs ≈ MCCs の関係が得られた。特に BBKPs は WBKPs の約 1.5 倍量の CR を吸着し、これは既報の乳化特性の違い⁶⁾を支持するものであった。

まとめ：両親媒性を示す ACC-ナノセルロースの表面特性について、CR の吸着量を低[E]領域で測定することにより定量的に評価した。その結果、ACC-ナノセルロースに付与された疎水性表面は ACC 処理回数に関係なく一定であり、それは原料に依存し、竹 ACC-ナノセルロースがバクテリア (ナタデココ) 由来と並んで高い疎水性を示すことが明らかとなった。また、ACC 法によってナノセルロース表面に疎水的な特性が暴露されることも示された。

ナノセルロースを用いたアプリケーションの開発において、親水性/疎水性といった表面特性は強度と同様に重要な特性のひとつである。本検討において、両親媒性を示す ACC-ナノセルロースは、その利用において他のナノセルロースと異なるユニークな特徴を提供できるだけでなく、その付与される疎水性の程度を、原料を変えるだけで制御可能であることも同時に示された。

5.2.1-2 カチオン性界面活性剤との相互作用をプローブとした ACC-ナノセルロースの親水性表面の評価

ACC-ナノセルロースの疎水性表面を、色素吸着量から定量評価したところ、上記のように原料種によって顕著な差異が生じることが示された。そこで、こ

の検討では、カチオン性界面活性剤とナノセルロース表面との相互作用をプローブとして、ACC-CNFs の親水性表面の評価を試みた。異なる鎖長を有する臭化アルキルトリメチルアンモニウムを用いて、別種のセルロース繊維由来の ACC-CNFs に対する吸着挙動を検討し、その表面特性の比較を行った。

実験：酢酸菌培養により得られたバクテリアセルロースペリクル、木質由来の微結晶セルロース（フナセル[®]）を原料として、噴射圧力 200 MPa、所定の衝突回数で ACC 処理に供し、ACC-CNFs（ペリクル由来：BCs、微結晶セルロース由来：MCCs）を調製した。また、比較対照として、TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル（TOCNs）²⁾を用いた。0.02 wt% ナノセルロース分散水 4 mL と所定濃度の臭化アルキルトリメチルアンモニウム（炭素鎖の炭素数：12~16）水溶液 4 mL を混合した後、ゼータ電位測定（Malvern zetasizer Nano ZS）に供した。

結果：Fig. 40 にカチオン性界面活性剤（炭素数：16）の濃度変化に対するナノセルロースのゼータ電位を示す。未処理のナノセルロースは、いずれも負電荷を示したが、表面にカルボキシ基を有する TOCNs が最も高い値を示した。一方、化学処理を施していない ACC-ナノセルロース間においても電位差がみられた（MCCs > BCs）。界面活性剤を混合させたところ、界面活性剤の吸着・ヘミセル化によると思われるゼータ電荷の反転がみとめられ、その正電荷の大きさは、未処理時の負電荷の大きさと相関がみられた。次いで、既報 (Somasundaran P., et al., J. Phys. Chem., 68, 3562-3566 (1964))に基づき、界面活性剤の吸着エネルギーを算出したところ TOCNs > ACC-ナノセルロースとなり、表面官能基の異なるナノセルロースに対する吸着エネルギーの差異が実験的に示された。

まとめ：以上の結果は、疎水性表面の定量の結果と対応しており、原料セルロース繊維に応じて ACC-ナノセルロースの表面特性が異なることを支持している。また、以上の結果は、竹由来の「竹 ACC-ナノセルロースが最も疎水性を示す」ということを明らかにしている。

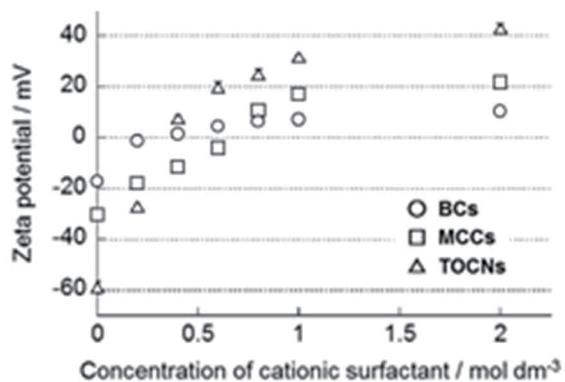


Fig.40 カチオン性界面活性剤（炭素数：16）の濃度変化に対するナノセルロースのゼータ電位

5.2.2 竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の性能評価

(概要)

既存のコンポジット研究で用いられているナノセルロースの多くは親水性であり、PPなどの疎水性の汎用性ポリマーとの相溶性は低い。そのため、化学修飾によるナノセルロースの表面疎水化がこれまで必要とされている(Le, K. Y. Composites Science and Technology, 105, 15-27 (2014))。その結果として、ナノセルロースに化学劣化をもたらすという報告もされている(De la Orden, M. U. Polymer Degradation and Stability, 95(2), 201-206(2010))。また、従来のコンポジット製造においては、コンパウンド化や成形など数回高温処理を行うため、多くのエネルギーを必要とするばかりでなく、場合によっては熱劣化も伴う。

そこで本検討では、近藤らが開発した ACC 法で調製される両親媒性ヤヌス ACC - ナノセルロースを用い、化学修飾を経ない PP コンポジット作製プロセスを検討した。ヤヌス ACC - ナノセルロースは親水性表面と疎水性表面を併せ持つため、疎水性の PP と相互作用できる。そこで、PP マイクロ粒子を ACC - ナノセルロースで表面被覆するというコンセプト(近藤哲男、横田慎吾、田中裕之、特願 2017-234450)により、従来のコンポジット化にみられる高温での二軸混練を省いた低エネルギーの製造プロセスによる、ACC - ナノセルロースのネットワーク構造を内包する新規ナノコンポジット製造を試みた。

5.2.2-1 PP と ACC-ナノセルロースのナノコンポジット試料調製

竹パルプ、広葉樹パルプ、バクテリアセルロースの ACC 法により得られた ACC - ナノセルロース分散液を用いて以下の独特のコンパウンド化および成形を行った。：各種 ACC - ナノセルロース分散液と PP マイクロ粒子（直径 $500 \mu\text{m}$, プライムポリプロ®）とを、15 分間混合させた後、目開き $180 \mu\text{m}$ のふるいを用いて水及び PP と相互作用しなかった ACC - ナノセルロース分散液を取り除いた。さらに水洗後、 50°C のオーブンで乾燥させた後、PP の融点以下の温度 (155°C) で 5 分間加熱圧縮（プレヒーティング）したものをコンパウンドとした。このコンパウンドをミキサー (Labo Plastmil) で 180°C で 60 rpm にて加熱処理した後、 180°C で加熱圧縮し、厚さ約 1 mm のコンポジットシートに成形し、テスト試料とした。

5.2.2-2 ACC - ナノセルロースによる PP 粒子の表面被覆

SEM 観察の結果、化学修飾を経ていない ACC - ナノセルロースが PP 粒子表面を被覆している様子が示された(Fig. 41)。ヤヌス ACC - ナノセルロースの疎水性表面が PP との相互作用に寄与したと考えられる。また、熱重量減少分析によ

り、竹 ACC - ナノセルロースコンパウンド中には約 1 % 前後のナノセルロースが含まれていることが示された。

5.2.2-3 ACC - ナノセルロースによる PP 粒子表面の融点降下

PP 粒子単体と、竹 ACC - ナノセルロースで被覆

したコンパウンドをそれぞれ 155°C で等温結晶化したのち融解させた。その際の DSC プロファイルにおいて、PP 粒子単体の場合では、主に 165°C 付近において吸熱ピークが検出されたのに対し、コンパウンドでは 155°C 付近にも吸熱ピークが出現した。このことは、ACC - ナノセルロースが PP の融点降下を促す希釈剤のような効果を持つ可能性を示している (G. Ishikawa & T. Kondo, Cellulose, 24(12), 5495-5503(2017))。

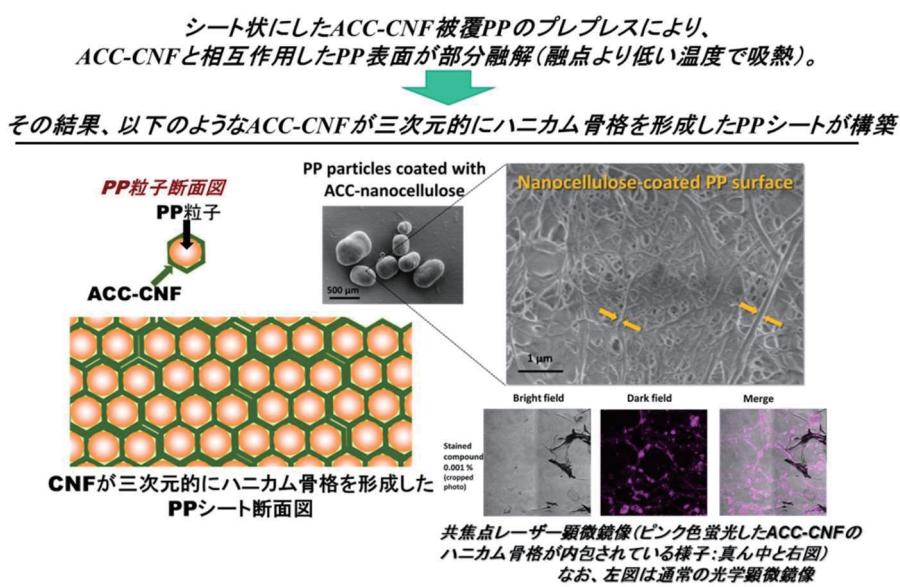


Fig.41 申請代表者らが開発した ACC-竹ナノセルロース含有高強度樹脂の製造法のキープロセスの概略図（日本特願 2017-234450 (平成 29 年 12 月 6 日)）

5.2.2-4 コンパウンド中の ACC - ナノセルロース組織構造

セルロースの親水面を染色する Calcofluor White で処理したコンポジット化前のコンパウンド中には、Fig. 41 に示されるようなハニカム構造が観察された。ハニカム構造の形成には ACC - ナノセルロースによる PP 粒子表面の融点降下が寄与したと推測される。すなわち、PP の融点以下 (155 °C) で加熱圧縮した際、融解した PP 粒子の表面が水平方向に膨潤し、隣接する粒子間を被覆している ACC - ナノセルロースが未融解の中心部 PP 粒子を鋳型として凝集することにより、ハニカム構造が形成されたと考えられる。

5.2.2-5 コンポジットの力学的特性

各 ACC - ナノセルロースコンポジットは PP と比較してヤング率は 13~28 % の向上、引張強度は 20~25 % の向上が見られた。ナノセルロース含有量の調整に

より最適製造条件の検討により、コンポジット強度のさらなる向上が期待される。

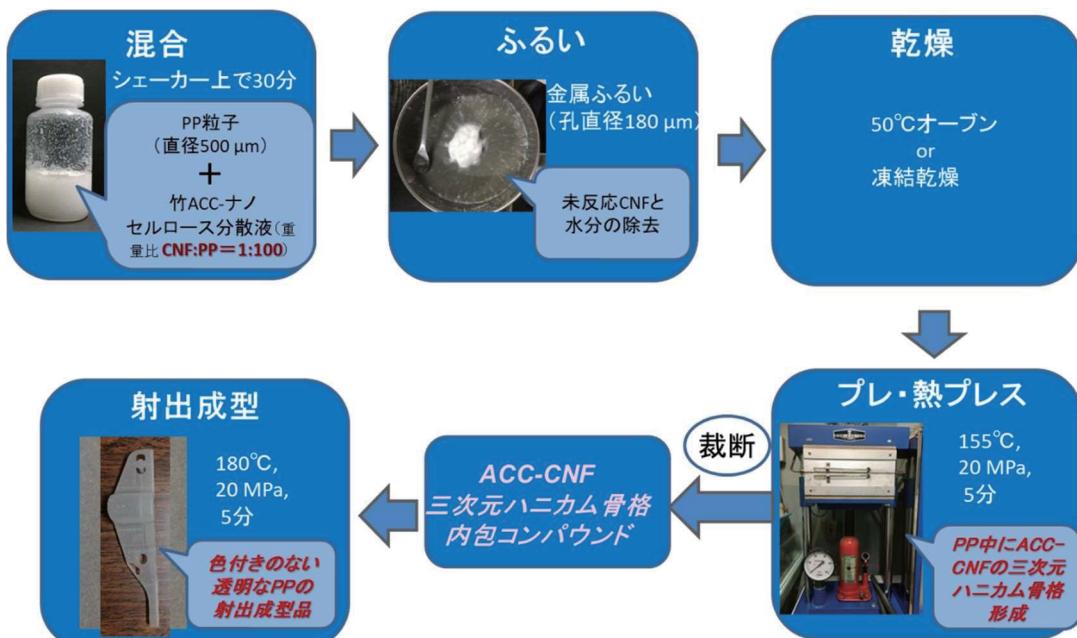
まとめ：両親媒性ヤヌス ACC - ナノセルロースを用いた、化学処理を経ない低エネルギー消費コンポジット化プロセスにより、PP の強度を 25% 程度向上させることに成功した。この要因は、PP 粒子を ACC - ナノセルロースで表面被覆し、プレヒーティングに供することにより、コンパウンド中にナノセルロースのネットワーク構造を形成させるためであると考えられた。H29 年度は、樹脂化プロセスにおける CO₂ 排出量削減が期待される混練プロセスを不要とした新しい樹脂複合化プロセスを検討した。

直径 500 μm 程度の PP 粒子を ACC-ナノセルロース分散水中で攪拌子、PP 粒子を ACC-ナノセルロースで被覆させた（ナノセルロース含有率 0.8wt%）。PP を完全に被覆した ACC-竹ナノセルロースがプレ・ヒーティング（融点手前の前加熱）に続くプレスで、部分的に PP 表面の相溶によりナノファイバー同士が連結し、その結果ハニカム骨格を形成することを見出し、特許出願するに至った（特願 2017-234450）。

本プロセスは、従来のコンパウンド化と比べて、省エネルギーの面でも、性能の面でも画期的な製造法の提案としてさらなる展開が期待される。

5.2.2-5 竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の試作

“混練省略可能”表面被覆を経由する ACC-ナノセルロース/PP コンポジット製造工程



「ナノコンポジット及びナノコンポジットの製造方法」
特願2017-234450（平成29年12月6日出願）

前頁の図に、代表者らが提案した「“混練を必要としない”表面被覆を経由する ACC-ナノセルロース/PP ナノコンポジット製造工程」の概略図を示す。

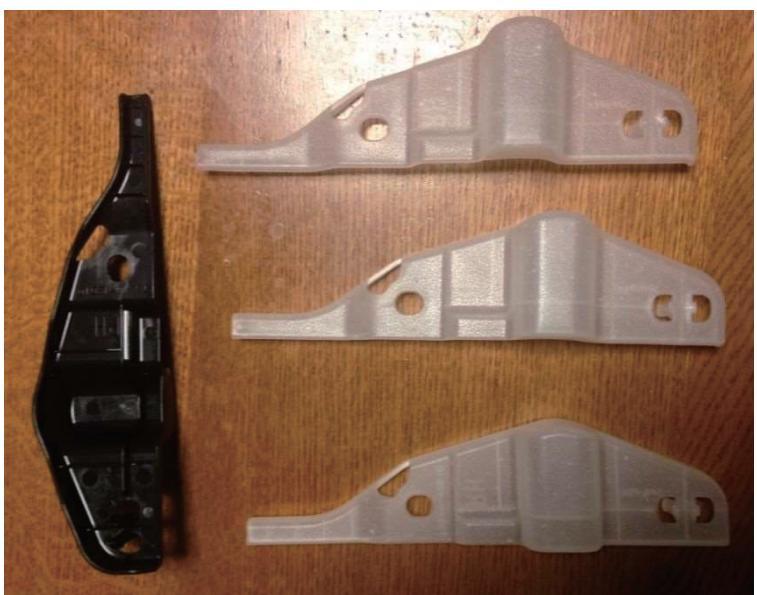
この手法は、ACC-竹ナノセルロースが表面被覆された PP 粒子から出発する製造法であり、プレ・ヒーティング（融点手前の前加熱）に続くプレスで、ナノセルロースが吸着した PP 表面を部分融解・拡散させることにより、被覆ナノファイバー同士を連結させ、その結果ハニカム骨格を形成することになるという現象を基にする (Fig. 41 : 被覆後に染色させた ACC-ナノセルロースと PP とのナノコンポジット試料の共焦点レーザー顕微鏡像参照 ; ACC-ナノセルロースのハニカム構造 (ピンク) が PP に内包されているのがわかる)。これにより、PP 樹脂の中にハニカム構造を有する ACC-ナノセルロース骨格が内包され、鉄筋コンクリートのような強靭な樹脂シートの形成が期待される。実際に、0. 8 % 添加でもとの PP と比べ、25%程度の破断強度、弾性率アップが得られている。また、射出成型の際にエネルギー的に重要視される、溶融温度 (200°C程度) より数十度低い温度で射出成型が可能というデータも得られており、生産プロセスにおいても従来法に比べ CO₂ 削減効果が期待される。

さらに、ACC-ナノセルロースは、他のセルロースナノファイバーと比べ、300°C付近まで熱安定性を示すため、より高温での射出成型も可能となることから、これまでセルロースナノファイバーの樹脂化対象ではなかった PET のような高温処理を有する樹脂とのナノコンポジット化も可能となる。

この ACC-ナノセルロースハニカム骨格を内包する PP シートを裁断し、コンパウンドとして実機により射出成型させ、自動車用リクライニングシート部品を試作したところ、変色の無い透明な部品が得られた (下図)。また、金型転写効率も高いように思われた (今後、検討予定)。

実用化への課題は、必要とされる強度を与える樹脂内にどれだけ最小のハニカム構造を有する ACC-ナノセルロース骨格が内包できるかの検討である。その結果が生産コストに大きく影響するからである。

まとめ：「“混練を省略可能とする”表面被覆を経由する ACC-ナノセルロース/PP コンポジット製造工程」によ



り、実機を用いて、射出成型による自動車用リクライニングシート部品の製造を試みたところ、着色していない強度が 25%程度向上した製品が得られた。この結果により、現在の同部品を 25%スリム化が可能なことが示されたことから、今後の製造・活用時の CO₂ 排出削減効果が期待される。そこで次の項目で、5.2.2-5 で述べた樹脂化工程段階で加熱混練を省略できる熱処理回数の少ない省エネルギー型樹脂化法による CO₂ 排出削減効果に加え、このスリム化機能も考慮した CO₂ 排出削減効果の検証を実施した。

さらに、金型転写効率も高いという利点を示したことから、高温での ACC-ナノセルロース/PP コンポジットの融解後の剪断力に応じた流動性（粘弹性）の変化も今後の検討課題となった。

5.2.3 CNF 活用製品の製造・活用時の CO₂ 排出削減効果の検証

(概略)

5.2.2 竹由来 ACC-ナノセルロース活用製品の性能評価の結果を踏まえ、以下の①～③の観点から、CNF 活用製品の製造・活用時の CO₂ 排出削減効果の検証を行った。

- ①原料製造工程を含む竹 ACC ナノセルロース調製における CO₂ 削減量の評価
- ②ACC-ナノセルロースの樹脂複合材の製造に伴う CO₂ 排出量評価
- ③ 複合樹脂の自動車部材としての利用における CO₂ 排出削減効果の推計

5.2.3-1 ①原料製造工程を含む竹 ACC ナノセルロース調製における CO₂ 削減量の評価

現状のパルプ製造プロセス、前処理、ACC 微細化処理プロセスから 6 通りの検討パターンのマテリアルフローを作成した。各ケースでの CO₂ 排出量 (A : 原料調達 + B : ACC 投入原料製造 + C : ACC 処理 (※) = D : 合計 / t-CO₂e) は下記の通りとなった。

(※1t の ACC ナノセルロースの製造にかかる CO ₂ 排出量の評価を実施した。)			
ケース 1-1 広葉樹チップパルプ化 (クラフト蒸解・漂白有り)			
A (5.66E-01)	+B (7.04E-01)	+C (1.51E+02)	=D (1.53E+02)
ケース 1-2 針葉樹チップパルプ化 (クラフト蒸解・漂白有り)			
A (8.79E-01)	+B (1.38E+00)	+C (1.27E+02)	=D (1.29E+02)
ケース 2 竹チップパルプ化 (クラフト蒸解・漂白有り)			
A (1.02E+00)	+B (1.48E+00)	+C (7.82E+01)	=D (8.07E+01)
ケース 3 竹チップパルプ化 (クラフト蒸解・漂白無し)			
A (7.34E-01)	+B (1.14E+00)	+C (5.38E+01)	=D (5.57E+01)

ケース4 竹チップパルプ化（アルカリ蒸解・漂白無し）

$$A (6.42E-01) + B (1.04E+00) + C (2.94E+01) = D (3.11E+01)$$

ケース5 竹粉利用（蒸解無し・漂白無し）

$$A (\text{無し}) + B (5.42E-02) + C (3.70E+01) = D (3.71E+01)$$

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つたことからも更なる精査が必要であると考えられる。

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考える。

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考えられる。

5.2.3-2 “混練を必要としない”表面被覆法による竹ACC-CNF/PPナノコンポジット製造全工程のLCA評価

（概略）

①の結果を踏まえて、以下の②と③を検討した。

② ACC-ナノセルロースの樹脂複合材の製造に伴うCO₂排出量評価 ならび

③ 複合樹脂の自動車部材としての利用におけるCO₂排出削減効果の推計

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から、5.2.2-1 PPとACC-ナノセルロースのナノコンポジット試料調製、5.2.2-2 ACC-ナノセルロースによるPP粒子の表面被覆までの工程、および5.2.2-5 竹由来ACC-ナノセルロース活用製品の試作までを通して、すなわち、“混練を必要としない”表面被覆法による竹ACC-CNF/PPナノコンポジット製造全工程について、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。その際、5.2.2-5 コンポジットの力学的特性の項で得られた、「各 ACC - ナノセルロースコンポジットは PP と比較してヤング率は 13~28 % の向上、引張強度は 20~25 % の向上」が高性能化とみなされるため、その機能の差が厚みスリム化に反映されるものとした。その根拠のもとに、機能差を勘案した排出量の推計として、引っ張り強度の差分を揃えた際の排出量を推計した。次ページ以降に記載する。

平成 29 年度環境省事業

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 30 年 3 月

目次

1. はじめに.....	112
1.1 調査の背景・目的.....	112
2. 対象とした製品と算定対象フロー.....	112
2.1 各パターンにおける算定対象フロー	113
3. 算定・評価内容.....	117
3.1 算定の基本的な考え方.....	117
3.2 ケース(1) ACC 処理による CNF の再評価	118
3.3 ケース(2) (1)を利用した製紙会社にて開発・販売を進めているナノコンポジット.....	119
3.4 ケース(3) (1)を利用した九州大学にて開発を進めている PP 被覆法によるナノコンポジット.....	120
3.5 ケース(4)・(5) (2)・(3)を利用した射出成型品	121
4. 算定結果から想定される考察・感度分析.....	123
4.1 評価結果から想定される考察	123
4.2 感度分析	123
4.3 機能差を勘案した排出量の検討(推計)	125
4.4 評価の課題・今後精査が必要な事項	126

1. はじめに

本調査は、平成 29 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セルロースナノファイバーに関する研究が進められている。セルロースナノファイバーの特性(強度向上など)を活かした製品開発や用途開発が進み、更なる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ものの、その活用用途の検討や製造・量産方式に関しては企業や各研究機関を中心に鋭意研究・開発中で有り、今後更なる機能向上や新たな用途開発、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から製造された複合樹脂化 PP の製造及びその成型加工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まか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、環境負荷の低減の観点から魅力ある素材の開発に繋げることを目指したものである。

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算定対象とした製品は以下のものである。

- ・ ACC 処理による CNF の再評価(単位重量当たり)…(1)
- ・ (1)を利用した製紙会社にて開発・販売を進めているナノコンポジット…(2)
- ・ (1)を利用した九州大学にて開発を進めている ACC-ナノセルロースによる PP 被覆を経由する(以下「PP 被覆法」という。)ナノコンポジット…(3)
- ・ (2)・(3)を利用した射出成型品…前者を(4)後者を(5)とする

対象製品は、いずれも竹チップをパルプ化・パルプシート化したうえで、ACC 処理を行った(1)そのもの、あるいは(1)を利用したコンポジット素材及びその射出成型加工品である。

2.1 各パターンにおける算定対象フロー

ここでは、上述の各パターンにおける算定対象フローについて述べる。

(1) ACC処理によるCNFの再評価(単位重量当たり)

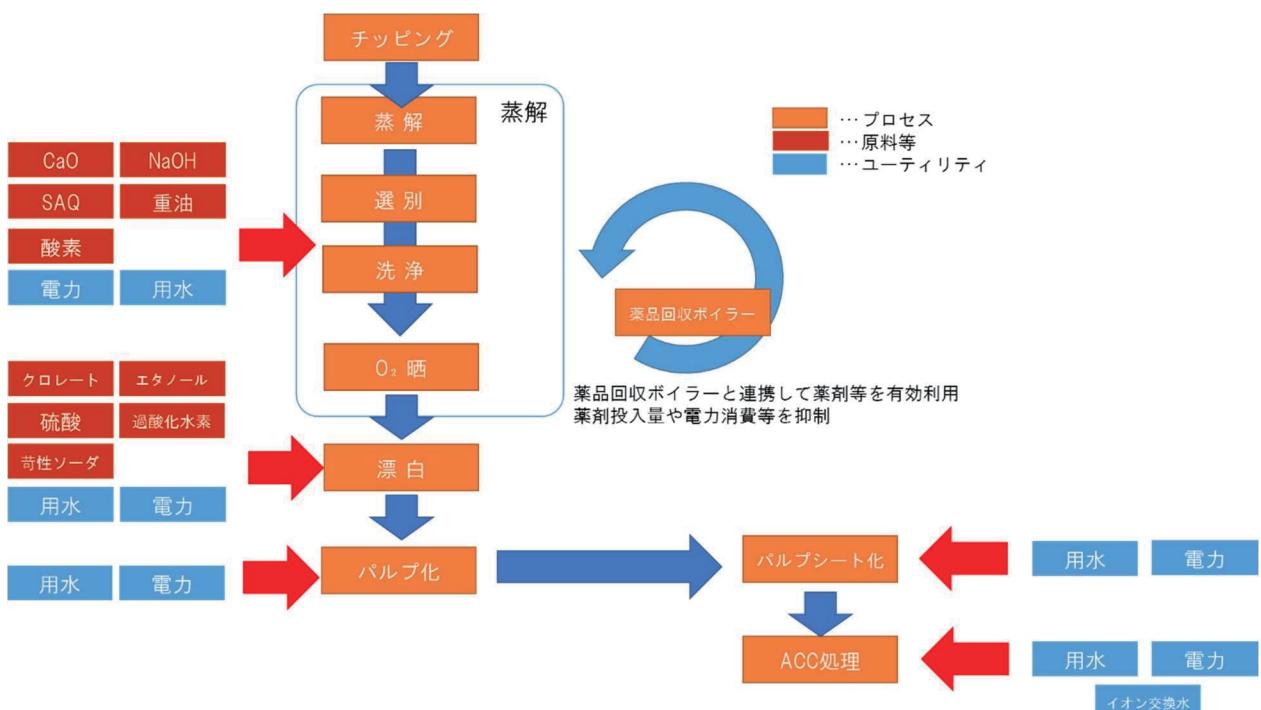


Fig.42 ACC処理によるACC-ナノセルロース製造の再評価フロー図

基本的には前年度評価を実施したACC-ナノセルロースのフローと同じであるが、量産化に併せて前処理に相当する部分の工程が若干異なっている(パルプシート化の実施)。

パルプの製造に関しては前年度検討時と同じく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パルプ生産を行うというものである。また、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。パルプ生産後、ACC処理を行う(パルプシート化を含む)ことでACC-CNF品を生産するフローである。

前年度はACC処理工程部分についてラボスケールの数値を基に評価を実施したために、電力消費量が大きな数値となっていたが、今年度は量産体制の構築が進む中でのデータを基に評価を実施したことから、電力消費量の低減に伴う排出量減が挙げられる。

(2) (1)を利用した製紙会社にて開発・販売を進めているナノコンポジット

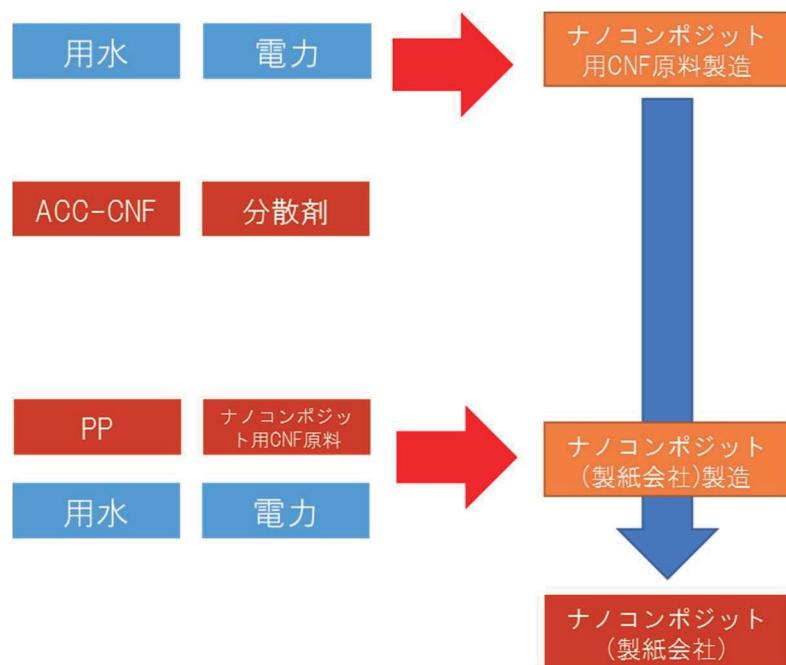


Fig.43 製紙会社にて開発・販売を進めているナノコンポジット

(1)を利用し、製紙会社で開発・販売を進めているナノコンポジットについての評価を行った。ACC-ナノセルロース…(1)を利用してまず分散剤を投入し、ナノコンポジットに投入する原料を製造する。その後、PPと本原料を投入し、ナノコンポジットを投入するというプロセスである。

(3) (1)を利用した九州大学にて開発を進めているPP被覆法によるナノコンポジット

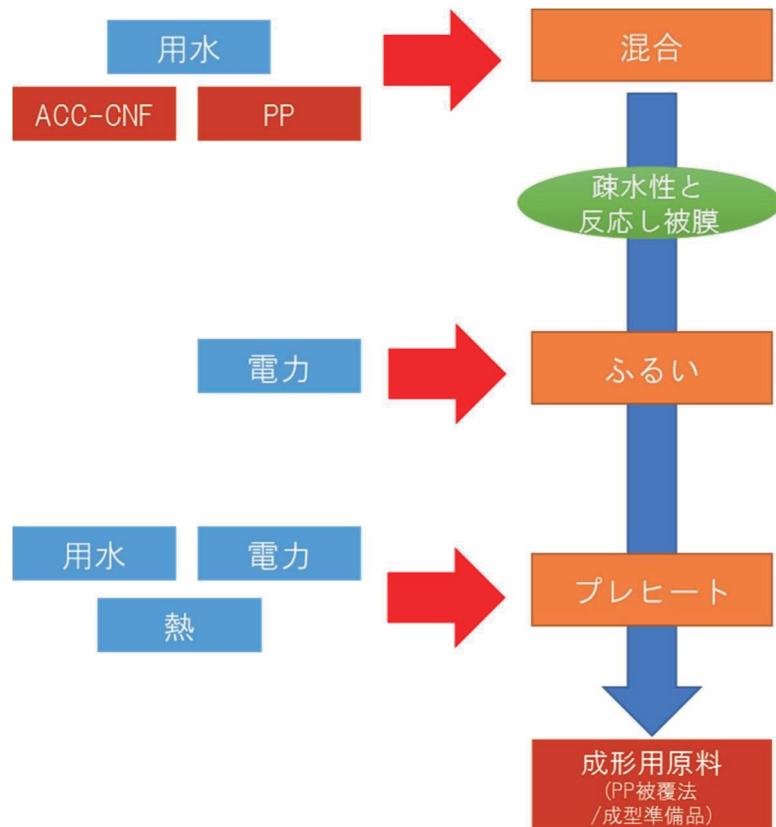


Fig.44 九州大学にて開発を進めている PP 被覆法によるナノコンポジット

(1)を利用し、九州大学で現在開発を進めているナノコンポジットについての評価を行った。ACC-ナノセルロース…(1)を利用して、そこにPPを混合し、被膜を掛けるような形を取る(PP被覆法)。そこにふるいを掛けたうえでプレヒートを行うことで乾燥等を行うと共に成型の準備段階に入るという製法で有る。プレヒート後は射出成型にプロセスに入るので、今回はプレヒート工程までを対象として評価を実施した。

(4) (2)を利用した射出成型品

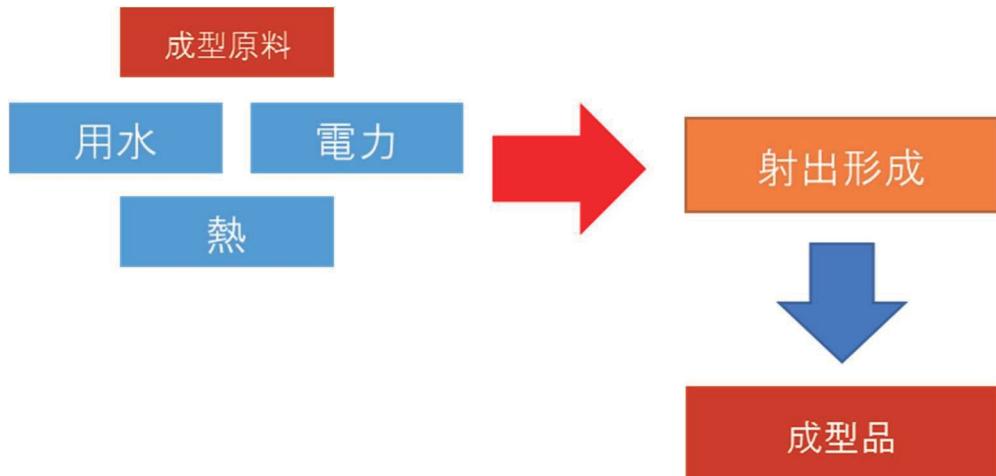


Fig.45 (2)を利用した射出成型品

本ケースでは、(2)を原料として利用し、射出成型プロセスを実施し、製造された成型品の負荷を評価するプロセスを実施した。

(5) (3)を利用した射出成型品

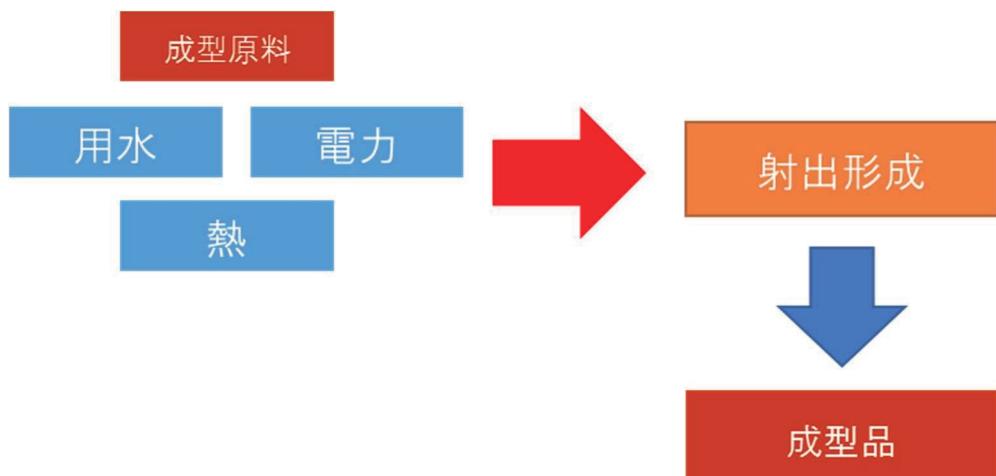


Fig.46 (3)を利用した射出成型品

本ケースでは、(4)と製造フローは基本的には同じである。(3)を原料として利用して、射出成型プロセスを実施する点が異なるものである。ただし、射出成型時のプロセスについては(4)より低温(180°C)の成型が可能と期待されており、一般的な射出成型時の温度 200°Cよりも環境負荷の低減が期待されるところである。

3. 算定・評価内容

ここでは 2.1 で挙げたフローに基づき算定・評価を行った内容を中心に述べる。

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。

- 1kg の ACC-ナノセルロース処理済製品(1)および(1)を利用した製紙会社(2)、九州大学(3)の製法に依るナノコンポジットの製造、更にそれを利用した成型品(4)・(5)の製造に係る温室効果ガス排出量の評価を実施した。それぞれの環境負荷の効果を判断する為の材料とすることと、今後の削減推進に際するポイントの把握を目的としている。
- 上記結果を基に同等強度(引っ張り強度)を確保するための製品製造(4)・(5)を実施した際のデータの検討も実施する。
- 原則として活動量データは、ヒアリング先の製紙会社、九州大学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(一般社団法人産業環境管理協会)、同利用可能データ ver1.04(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。
- 竹チップのチッピングデータについては、国内で把握できているデータを基に同じエネルギー量を利用してチップ化されたものとした。
- PP のデータ及び射出成型プロセス時のエネルギー消費や冷却用水使用量については、上記原単位データの数値からの引用評価を原則としており、比較に明確に使えるものではないことに留意が必要である。
- 特定の原料・薬剤等の調達先や廃棄物の排出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。また、調達先・排出先が不明である場合などは以下の考え方に基づいて考慮した。
 - ✓ 関東地方からの輸送…輸送距離を 1,000 km して設定。
 - ✓ 中国・四国地方からの輸送…輸送距離を 500 km して設定。
 - ✓ 同一県内での輸送…輸送距離 100km として設定。
 - ✓ 同一市町村内での輸送…輸送距離 50km として設定。
- ACC-ナノセルロースの(2)及び(3)への製造サイト、輸送、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ものがある。
- 資本財については考慮を行っていない。金型についても同一重量の製品を製

造すること、本来大量に生産されるものに対する使用用途という性質を考え、今回の評価における目的を勘案し、評価対象外とした。

- 同一重量での算定評価であることから流通、使用、廃棄の段階での排出量差がほとんどない(成型品の紙系由来廃棄物とプラ系由来廃棄物が分離して処理できるようになれば差分が増える可能性はある)こと、成型品がまだ大量に製品出来ないことから今回の排出量評価は製造時までの排出を把握し、各工程での排出削減に繋げることを主として実施したため、評価を行っていない。
- 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(あくまで当該データでの結果を示しているものである)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書上において記載はしていない。

3.2 ケース(1)ACC 処理による CNF の再評価

ここからは各ケースの評価・算定を行った結果を記す。本項目ではケース(1)の再評価の結果を示す。なお、本データは前年度の評価算定結果を基にフローや各種数値の内容再確認、量産に際する電力消費量低減等の要素を加味して導出したものである。ここでは ACC-ナノセルロース 1kgあたりの製造に関する排出量の評価を実施した。

表 15 ケース(1)ACC 処理による CNF の再評価排出量結果要旨

項目(主要なものを記載)	排出量 (ACC-ナノセルロース 1kg あたり)
パルプ原料の製造・調達 ・チップの製造、輸送　・燃料の輸送 ・薬剤等の製造、輸送	1.11E+00kg-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	1.61E+00kg- CO ₂ e
ACC-ナノセルロース製造 ・電力利用　・用水、イオン交換水利用	2.92E+01 kg- CO ₂ e
合計	3.19E+01 kg- CO ₂ e

項目毎の排出寄与度は以下の通り。

項目	排出量 (kg-CO ₂ e)	寄与率
原料製造・調達	1.11E+00	3.5%
パルプ製造	1.61E+00	5%
ACC-ナノセルロース製造	2.92E+01	91.5%

上記から読み取れるように前年度に続き ACC 处理工程を行う際の排出量が多くを示した結果となった。同工程の排出の大半は ACC-ナノセルロース製造時の電力消費量やイオン交換水利用(その生成排出)に伴うものであるが、前年度と比較するとその使用量が大きく低減していることからそれに伴う排出量減少が見られる。特に電力消費量の削減は大きい。今後、更なる製造時電力消費の削減と共にイオン交換水の利用量の削減やより低環境負荷なイオン交換水生成が可能になれば排出量の削減が期待できる結果となった。

3.3 ケース(2) (1)を利用した製紙会社にて開発・販売を進めているナノコンポジット

ここではケース(2)の排出量に関する結果を示す。本データは、(1)の再評価のデータを基に今年度新たに収集したナノコンポジット(製紙会社)の評価に必要な各種数値の内容確認を行い収集したデータを基に導出したものである。ここでは(1)を利用した製紙会社にて開発・販売を進めているナノコンポジット 1kgあたりの製造に関する排出量の評価を実施した。

表 16 ケース(2)-1 (1)を利用した製紙会社にて開発・販売を進めている
ナノコンポジット排出量結果要旨

項目(主要なものを記載)	排出量(ナノコンポジット用 CNF 原料 1kgあたり)
ナノコンポジット用 CNF 原料の調達 ・原料となる ACC-ナノセルロースの製造 ・分散剤の製造、輸送 ・電力利用 ・用水利用 ・廃棄物の処理輸送、廃棄物処理	3.71E+01kg-CO ₂ e

ナノコンポジット用 CNF 原料の製造に際しては、(1)で評価した ACC-ナノセル

ロースの利用に際する製造時負荷が90%程を占める結果となった。その次が順に原料製造時の電力消費に伴う排出、分散剤の製造の伴う負荷という結果になった。

この結果を基に、上記原料を投入したナノコンポジット(製紙会社)の排出量評価を実施した。

表17 ケース(2)-2(1)を利用した製紙会社にて開発・販売を進めている
ナノコンポジット排出量結果要旨

項目(主要なものを記載)	排出量(ナノコンポジット(製紙会社)1kgあたり)
ナノコンポジット(製紙会社)の製造 ・原料となるナノコンポジット用CNF原料の製造 ・原料となるPPの製造、輸送 ・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 ・廃棄物の処理輸送、廃棄物処理	5.09E+00kg-CO ₂ e

ナノコンポジット(製紙会社)の製造に際しては、本項目前半で評価したナノコンポジット用CNF原料の製造に際する製造時負荷が約60%を占める結果となった。その次が順に主原料となるPP製造時の負荷に伴う排出、製造時の電力消費に伴う負荷という結果になった。

3.4 ケース(3) (1)を利用した九州大学にて開発を進めているPP被覆法によるナノコンポジット

ここではケース(3)の排出量に関する結果を示す。本データは、(1)の再評価のデータを基に今年度新たに収集したナノコンポジット(製紙会社)の評価に必要な各種数値の内容確認を行い収集したデータを基に導出したものである。ここでは(1)を利用した九州大学にて開発を進めているPP被覆法によるナノコンポジット1kgあたりの製造に関する排出量の評価を実施した。また、射出成型に際しては事前に乾燥等を兼ねてプレヒートを行うことからプレヒートも含めた状態で評価を実施した。プレヒートの電力消費については設定温度に対する理論値で評価を行っている。なお、本方式は開発中ということも有り、理論値等も含めた状態での評価実施である。従って、今後技術の確立や量産を通じてエネルギー使用量などに変更が発生し、それに伴い排出量も変わる可能性が高いことに留意する必要がある。

表 18 ケース(3) (1)を利用した九州大学にて開発を進めている PP 被覆法による
ナノコンポジット

項目(主要なものを記載)	排出量(PP 被覆法によるナノコンポジット 1kgあたり)
PP 被覆法によるナノコンポジットの製造 ・原料となる ACC-ナノセルロースの製造 ・原料となる PP の製造、輸送 ・製造時電力利用 ・用水利用 ・プレヒート時電力利用 ・廃棄物の処理輸送、廃棄物処理	1.89E+00kg-CO ₂ e

3.5 ケース(4)・(5) (2)・(3)を利用した射出成型品

ここでは、ケース(2)、(3)の原料を利用した射出成型品の排出量評価に関する結果を示す。(2)を利用したものを(4)、(3)を利用したものを(5)とする。なお、本項目では一般的な射出成型のプロセスデータを用いていずれも評価を実施した。成型時のロス率はいずれも 5%としている。

表 19 ケース(4) (2)を利用した射出成型品

項目(主要なものを記載)	排出量 ((2)を利用した射出成型品 1kgあたり)
(2)を利用した射出成型品の製造 ・原料となる(2)ナノコンポジット(製紙会社)の製造 ・製造時電力利用 ・用水利用 ・製造時廃棄物の処理/輸送	6.84E+00kg-CO ₂ e

表 20 ケース(5) (3)を利用した射出成型品

項目(主要なものを記載)	排出量 ((3)を利用した射出成型品 1kgあたり)
(3)を利用した射出成型品の製造 ・原料となる(3)ナノコンポジット(PP 被覆法)の製造 ・製造時電力利用 ・用水利用 ・製造時廃棄物の処理/輸送	3.47E+00kg-CO ₂ e

いずれの成型品も原料となる ACC-ナノセルロースの排出が過半(55%～80%)

を占めている結果となった。ただし、成型加工時の排出も少くない影響がある為、より低温での成型や用水・電力使用量の削減が更なる排出削減に寄与する可能性はあるものと考えられる。

参考)参考までに一般的な PP 素材を射出成型した場合の排出

参考として一般的な PP の素材データを射出成型した際の排出についても取り上げる。(特定品の実際の製造プロセスでの一次データからの評価ではない為、あくまで参考値であることに注意が必要である)

表 21 参考) PP を利用した射出成型品

項目(主要なものを記載)	排出量 (3)を利用した射出成型品 1kgあたり)
PP を利用した射出成型品の製造 ・原料となる PP の製造 ・製造時電力利用　・用水利用 ・製造時廃棄物の処理/輸送	3.05E+00kg-CO ₂ e

この場合でも原料となる PP の製造過程における排出が過半を占める結果となっている。従って、CNF が投入されることによる従来素材と比較した場合に引っ張り係数等の機能が向上することを通じて、より低重量な成型品づくりに繋げることが出来れば素材投入量減を通じた低炭素化への期待はより高まるものと考えられる。

4. 算定結果から想定される考察・感度分析

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 評価結果から想定される考察

3.2~3.5における評価・算定結果から、前年度と比較してACC-ナノセルロース製造における環境負荷が半分以下となっていることからも、それを利用したナノコンポジットに関しても環境負荷が低減する結果となっている。

ナノコンポジットは従来素材と比較した場合に、これまでにない機能性や引っ張り強度での機能向上も図られており、新たな機能素材としての可能性を秘めている。

また、ACC-ナノセルロースの製造に関しても量産レベルが今後一層高まり、生産技術が更に向ふことにより、生産時のエネルギー消費量やイオン交換水の使用量が削減されることが期待される。それに伴い排出量の低減に寄与することも期待される。

表 22 各ケース(2~5)のまとめ

	ケース(4)1 kgの成型品 ナノコンポジット(製紙会社)	ケース(5)1 kgの成型品 ナノコンポジット(PP被覆法)
ナノコンポジット製造 (ACC-ナノセルロース製造、 コンポジット化)	5.36E+00 kg-CO ₂ e	1.99E+00 kg-CO ₂ e
射出成型プロセス (端材廃棄物処理・輸送含む)	1.48E+00 kg-CO ₂ e	1.48E+00 kg-CO ₂ e
合計	6.84E+00 kg-CO ₂ e	3.47E+00 kg-CO ₂ e

4.2 感度分析

4.1の点を踏まえて感度分析を以下の観点から実施した。

(1) ACC-ナノセルロース製造においてACC処理時のイオン交換水と電力消費量が10%削減できた場合((1-2)とする)の感度分析

ACC-ナノセルロース製造においては、ACC処理時のイオン交換水利用と電力の消費に伴う排出が大きな割合を占めた。従って、この観点から感度分析を実施した。仮にACC処理時のイオン交換水と電力消費量が10%削減できた場合の排出量における影響は以下の通り。

表 23 ケース(1)に対する感度分析

項目(主要なものを記載)	排出量(1)の結果 (ACC-ナノセルロース 1kgあたり)	排出量(1-2)結果 (ACC-ナノセルロース 1kgあたり)
パルプ原料の製造・調達 ・チップの製造、輸送 ・燃料の輸送 ・薬剤等の製造、輸送	1.11E+00kg-CO ₂ e	1.11E+00kg-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	1.61E+00kg-CO ₂ e	1.61E+00kg-CO ₂ e
ACC-ナノセルロース製造 ・電力利用 ・用水、イオン交換水利用	2.92E+01 kg-CO ₂ e	2.92E+01 kg-CO ₂ e
合計	3.19E+01 kg-CO ₂ e	2.63E+01 kg-CO ₂ e

この結果からは排出量にして約 18% の削減が期待出来ることが読み取れる。従って、ACC-ナノセルロース製造時のイオン交換水や電力利用量削減が排出削減に対する影響が大きいことが分かった。

項目毎の排出寄与度は以下の通り。

項目	ケース(1)の結果		ケース(1-2)の結果	
	排出量 (kg-CO ₂ e)	寄与率	排出量 (kg-CO ₂ e)	寄与率
原料製造・調達	1.11E+00	3.5%	1.11E+00	3.8%
パルプ製造	1.61E+00	5%	1.61E+00	5.5%
ACC-ナノセルロース製造	2.92E+01	91.5%	2.63E+01	90.6%

(2) PP 被覆法におけるナノコンポジット利用時の成型時エネルギー減少を変更した場合の感度分析

ケース(5)においては、一般的な射出成型プロセスのデータを利用したうえで

排出量を評価しているが、実際には200°Cでの射出成型でなく、180°Cでの射出成型の実施が期待されている。そこで成型時のエネルギーを減少させた場合での感度分析を実施した。本来であれば180°C時の成型時の電力エネルギー、用水の投入量実測値が有れば望ましいが、今回は実測値の取得が出来なかった。その為に、概算値として使用機器の冷却熱量の差分(200°Cと180°C時の差分比/200°C比88%)から射出形成プロセスの排出に同数値を掛け合わせたもので推計した。

表24 ケース(5)に対する感度分析

項目(主要なものを記載)	排出量(5)の結果 (成型品1kgあたり)	排出量(5-2)結果 (成型品1kgあたり)
ナノコンポジット製造 (ACC-ナノセルロース製造、コンポジット化)	1.99E+00kg-CO ₂ e	1.99E+00kg-CO ₂ e
射出成型プロセス (端材廃棄物処理・輸送含む)	1.48E+00kg-CO ₂ e	1.31E+00kg-CO ₂ e
合計	3.47E+00kg-CO ₂ e	3.29E+00kg-CO ₂ e

この結果からは排出量にして約5%の削減が期待出来ることが読み取れる。従って、成型時のエネルギー消費を低くできるより融点の低い素材開発が成型時の排出削減に寄与できる期待があることが分かった。

4.3 機能差を勘案した排出量の検討(推計)

CNFを利用したナノコンポジットにはこれまでにない機能を保有していることが分かっている。その中でも一つの特徴である引っ張り強度の向上という観点から、機能差を勘案して同等の引っ張り強度を確保する際に必要な物質量投入に伴う排出に置き換えたものが下表である。なお、引っ張り強度の差は九州大学および製紙会社からのヒアリング値に基づくものである。

○機能差を勘案した環境負荷

成形品原料	1kg製造時排出量 (kg-CO ₂ e)	引っ張り強度差(※)	引っ張り強度差 勘案環境負荷 (kg-CO ₂ e)
表面被覆法	3.47	1.25	2.77
ナノコンポジット(製紙会社)	6.84	1.1	6.22
PP(参考値)	3.05	1	3.05

※比較対象 PP(参考値)の引っ張り強度を 1 とした場合の比率で表記

上表からは、同程度の引っ張り強度を確保する上で ACC-ナノセルロースを利用したナノコンポジットが排出量の相対的な削減に有用な結果をもたらすことが期待されることが読み取れる。但し、この結果に際して PP の排出量数値は一般的なプロセスのデータを参考にしており、PP モデルを詳細に設定した上で排出量についても 1 次データを詳細に収集したうえで評価していくことが今後必要である。従ってこの結果はあくまで参考値として利用する必要がある。

また、機能についても CNF には引っ張り強度の側面以外の有用性が期待されるものであることからも様々な観点から検討を行うことが必要と考えられる。

4.4 評価の課題・今後精査が必要な事項

ACC-ナノセルロース製造における排出量の評価において製造時の環境負荷について更に削減できる期待があることについてはここまで述べた。生産技術の更なる開発や量産化などを通じてエネルギーやイオン交換水の削減が進めば、この点を踏まえた再評価の実施が必要であると考えられる。

また、ナノコンポジットについても今後更に研究開発が進めば、機能の向上や製造時エネルギー等の削減が期待されることもあり、従来素材と比較したより多面的な機能も含めた評価が必要と考えられる。

最後に、環境負荷については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必要があるものと考える。

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。