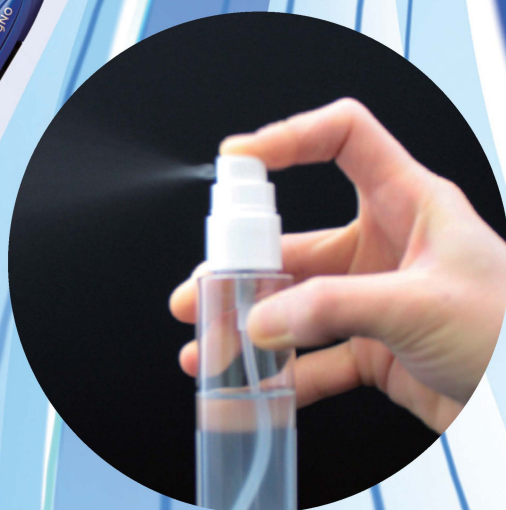
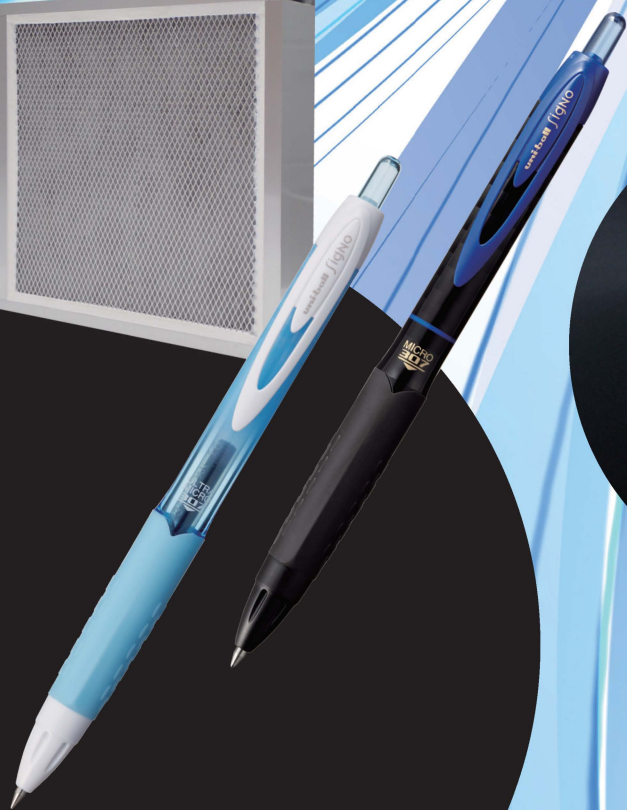
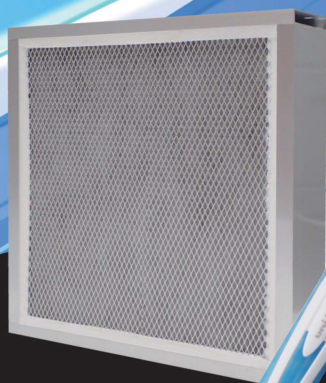
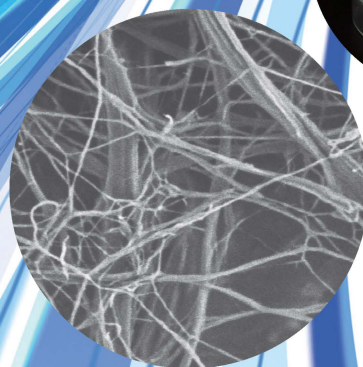


セルロースナノファイバー **CNF** 利用促進のための 原料評価書 **概要版** 2020年 3月

国立研究開発法人森林研究・整備機構
国立研究開発法人産業技術総合研究所
国立大学法人京都大学
国立大学法人東京大学
国立大学法人京都工芸繊維大学
国立大学法人大阪大学
国立大学法人東京工業大学
株式会社スギノマシン
第一工業製薬株式会社
三菱鉛筆株式会社

CNF



執筆担当者

(所属は、2020年3月現在)

国立大学法人京都大学（京大）

阿部賢太郎

谷 啓史

国立大学法人東京大学（東大）

勝亦京子

横山朝哉

松本雄二

藤澤秀次

国立大学法人京都工芸繊維大学（京都工繊大）

岡久陽子

清水美智子

国立大学法人大阪大学（阪大）

能木雅也

国立大学法人東京工業大学（東工大）

松本英俊

株式会社スギノマシン

小倉孝太

第一工業製薬株式会社

神野和人

後居洋介

三菱鉛筆株式会社

竹内容治

佐藤健司

宮崎祐一

中田有亮

国立研究開発法人産業技術総合研究所（産総研）

遠藤貴士

伊藤弘和

国立研究開発法人森林研究・整備機構 森林総合研究所（森林総研）

林 徳子

安部 久

藤原 健

久保智史

戸川英二

池田 努

田仲玲奈

鈴木春花

石川敦子
小林正彦
児嶋美穂
野尻昌信
鈴木養樹

本書は、NEDO 委託事業「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発／(1)セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発／3 木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」(2017-2019 年度)プロジェクトで得られた成果である。
本書の複製を禁ず。

目次(概要版)

1. はじめに (森林総研 林)	5
2. 本プロジェクトの実施概要 (森林総研 林)	6
3. 木質系バイオマス原料特性 (森林総研 安部、鈴木(春)、藤原、児嶋、鈴木(養)、久保)	
3.1. 木質系バイオマス原料特性の概要	13
4. CNF およびパルプ製造	
4.1. パルプ製造法の概要 (東大 勝亦、横山、松本(雄)、森林総研 池田)	14
4.2. CNF 製造法の概要	15
4.2.1. ウォータージェット法(WJ 法)	
4.2.1.1. ウォータージェット法(WJ 法)の概要 (スギノマシン 小倉)	16
4.2.2. 酵素・湿式法	
4.2.2.1. 酵素・湿式法の概要 (森林総研 野尻、林、久保)	17
4.2.3. TEMPO 処理法	
4.2.3.1. TEMPO 処理法の概要 (第一工業製薬 後居)	18
4.2.4. グライNDER法 -木粉グライNDER法 CNF を中心に-	
4.2.4.1. グライNDER法の概要 -木粉グライNDER法 CNF を中心に- (産総研 遠藤)	19
4.3. CNF およびパルプの物性および化学特性の概要	20
(東大 勝亦、横山、松本(雄)、藤澤、京都工織大 岡久、清水、阪大 能木、産総研 遠藤、森林総研 久保、戸川、田仲)	
5. CNF の利用適性評価	
5.1. 機能性添加剤	
5.1.1. 増粘剤	
5.1.1.1. 増粘剤の概要 (第一工業製薬 神野、後居)	21
5.1.2. インク(ボールペン)	
5.1.2.1. インク(ボールペン)の概要 (三菱鉛筆 竹内、佐藤、宮崎、中田)	22
5.1.3. 水性屋外木部用塗料	
5.1.3.1. 水性屋外木部用塗料の概要 (森林総研 小林、石川)	23
5.1.4. 接着剤(化粧合板用)	
5.1.4.1. 接着剤(化粧合板用)の概要 (森林総研 林)	24
5.2. 高機能日用品	
5.2.1. ゴム(シューズ)	
5.2.1.1. ゴム(シューズ)の概要 (産総研 遠藤)	25
5.2.2. エアーフィルター	
5.2.2.1. エアーフィルターの概要 (東工大 松本(英))	26
5.3. CNF 強化樹脂	

5.3.1. 京都プロセスにおける CNF 強化樹脂	
5.3.1.1. 京都プロセスにおける CNF 強化樹脂の概要 (京大 谷、阿部)	27
6. 原料・パルプ化法・CNF 化法の関連性	
6.1. 原料・パルプ化法・CNF 化法の関連性の概要 (スギノマシン 小倉、森林総研 林)	28
7. CNF の経済性と LCA	
7.1.1. 材料について	
7.1.1.1. 材料についての概要 (産総研 伊藤、スギノマシン 小倉)	29
7.1.2. 製品について	
7.1.2.1. 製品についての概要 (産総研 伊藤、東工大 松本(英))	30
詳細版の目次	31

1. はじめに

セルロースナノファイバー(CNF)は、植物が生産する持続可能な先端素材として期待度が高く、軽量で高強度という力学特性を持つナノサイズの繊維である。CNFは、多くの場合、水懸濁液状態で製造されるため、疎水性樹脂中での分散性など新たな技術開発が求められた。開発された技術の一つが「(1)セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」で開発された変性リグノCNF(京都プロセス)である。また、高強度・高じん性プラスチックの補強材料であるガラス繊維の代替¹⁾、ゴムに混ぜるシリカの部分的代替²⁾等フィラー、化粧品、食品、塗料等の増粘剤や窯業等の成型助剤など多くの分野への利用が試みられ、最近のナノセルロース展を始めとする展示会で展開されるCNF利用製品のバリエーションの多様さは目を見張るものがある。また、同時に、経済産業省、農林水産省、環境省、文部科学省各々が支援するCNF研究開発プロジェクトが進行中で、国を挙げて新素材利用開発が進められている。このようにCNFの利用開発促進が図られているのには2つの大きな理由がある。1つは日本の製紙産業の新たな出口の必要性である。人口減少や少子化、ITC化等により新聞紙や印刷用紙などの紙需要が減少したため、製紙産業では新素材の開発が喫緊の課題となっている。もう1つは日本の山林における木材蓄積量の増加による新規需要開拓である。我が国の森林は、戦後造林された人工林を中心に本格的な利用期を迎えているが、主たる木材需要である住宅着工の増加は見込めず、新たな木材需要分野の開拓が重大である。これらの課題の解決策の1つがCNFであり、持続可能社会を支える素材として期待されているのである。

CNFはポテンシャルの高い素材といえるが、原料には樹木由来のパルプを用いるため、生物素材特有のバラツキがあり、生産されるCNFの品質は必ずしも安定しない。これは、原料である木質系バイオマスに、針葉樹、広葉樹、タケなど様々な種類があり、1本の樹木内でも年輪があり、生長の早い、遅いなどで物性が異なるなど生物特有の多様性を示すからである。木質系バイオマスをミクロンサイズに解繊して使ってきた製紙産業では、様々な紙製品が応用展開されている。これら製品の製造にあたって、樹種によって繊維長が異なるため、パルプの混合比を変えることによって原料の個体差を調整する、あるいは、機械解繊や薬品を用いた化学的解繊などパルプの製造法を変えて、段ボールやコピー紙など目的の異なる製品化を行うなど、様々な工夫が凝らされている。つまり、製紙産業は、木質系バイオマスの特性を熟知することによって製品の品質管理を行って発展してきたと言える。未だ歴史の浅いCNFにおいても、木質系バイオマスの性質を熟知することが、CNF製造や利用のための品質管理等につながり、さらなる応用展開に通じると考える。但し、CNFは木材をナノサイズまでほぐした状態であるため、より精緻な分析が必要であろう。様々な方法で作られたCNFの個々の特性については、既に多く研究がなされている。本プロジェクトでは、試料として選択した各木質系バイオマスをチップ化→パルプ化→CNF化してそれぞれの状態の材料特性、パルプ特性、CNF特性を解析し、原料樹種・パルプ・CNFの形態・物理的・化学的な性質の相関を明らかにするとともに、性質が明らかなCNFを用いてCNF利用製品の利用適性評価を行い、関連したCNFの製造特性や品質特性等をまとめた。CNFについての系統的分析はこれまでに無く、生物素材であるCNFを工業原料として利用するための重要なノウハウになると考える。また、今後蓄積の増加する国産針葉樹等現在パルプで用いられていない原料をCNF化する可能性は高く、CNF化に適する原料の選定などに、この系統的な分析結果が役立つと考える。

セルロースは、樹木など高等植物、海藻、微生物などが光合成で生産する。セルロースは地球上で最も豊富に蓄積される天然高分子であり、その中でも特に樹木すなわち木材での蓄積が大きい。木材は、針葉樹では仮道管、広葉樹・タケでは木繊維と呼ばれる繊維状の細胞から成っている。植物は、セルロー

スを細胞壁の骨格成分としてセルロースマイクロフィブリルという繊維の形態で生産するが、このセルロースマイクロフィブリルが CNF の元である(図 1.1)³⁾。木材の主要成分は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンで、それぞれ 50%、10-20%、20-30%含まれ(図 1.2)、細胞壁中ではセルロースマイクロフィブリルがヘミセルロース、リグニンに充填される状態で存在する。

図 1.1 に示されるように、セルロースマイクロフィブリルは、グルコースユニットからなる直鎖状のセルロース分子で構成され、その分子が平行に並ぶとともに、互いに緊密に結合するというセルロース特有の性質から、しなやかで軽く強く、大きな比表面積を有し、熱に対する寸法安定性を示す。この特性を活かそうと実用化研究が進められている。また、植物由来であるため、環境に対して低負担の素材であり、再生産可能で循環可能な素材といえる。

セルロースは人類の歴史の中で、木材として、あるいは紙として利用されてきた。木材の場合は植物組織のまま利用し、建材や家具などに利用している。木材組織をミクロンオーダーにほぐしたものが「パルプ繊維」で、コピー用紙、段ボールなどの紙製品として利用されている。そして、木材組織をマイクロフィブリル単位までほぐして作られるのが CNF である(図 1.3)。つまり、「木材」の場合は、細胞の集合体のままで利用し、「パルプ」では、細胞単位にほぐして繊維として利用し、「CNF」では細胞をさらに植物細胞に特有な細胞壁の骨格であるマイクロフィブリル単位までほぐして利用する。この報告書では、原則として木材組織の説明では「細胞」、パルプや CNF といった材料としての評価では「繊維」と表記する。

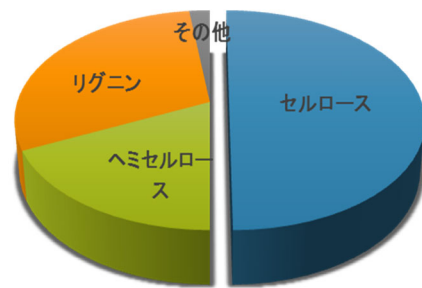
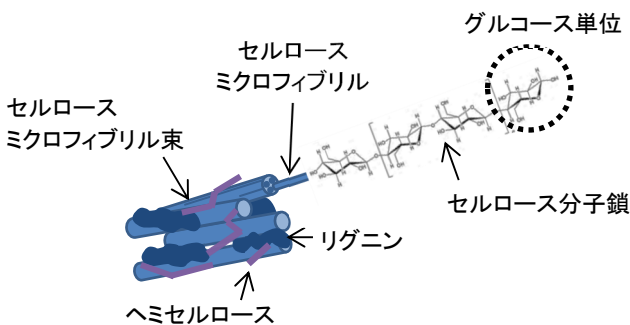


図 1.1 木材等植物の木部の繊維の細胞壁の構成成分とその分布³⁾

図 1.2 木材の主要成分組成

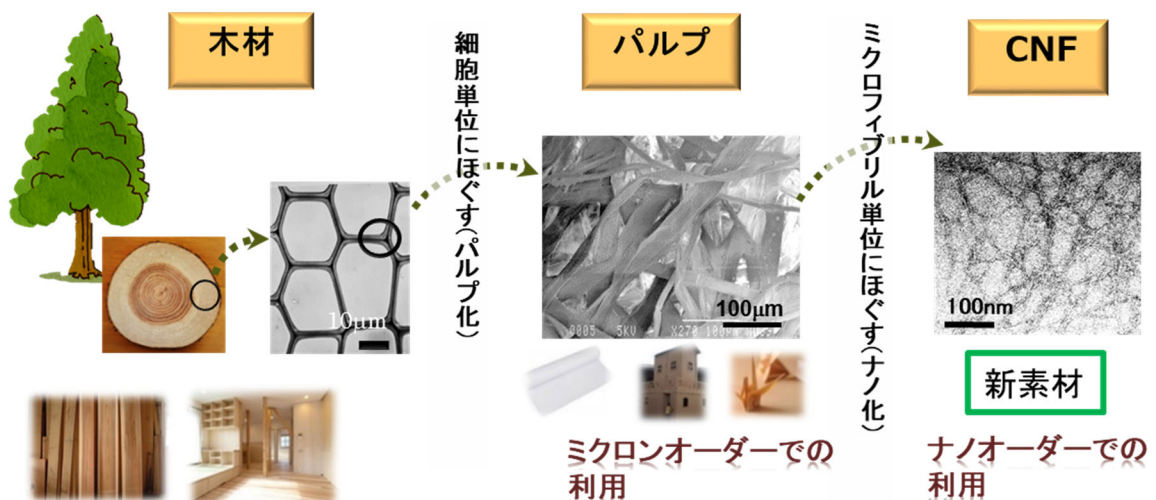


図 1.3 木材からパルプ、そして CNF へ。木材利用における形態の推移

これまで CNF の原料には既製パルプが用いられる場合が多かったため、パルプ原料の木質バイオマスとしての特徴は問題にされてこなかった。既に述べたように、セルロースは植物によって生産される物質で、生物素材特有のバラエティに富んでいる。CNF 化とは木材等の木部の細胞壁をほぐすことであるため、特に機械的破砕による CNF 化の場合には、木質バイオマスの特性が影響する可能性が高い。また、機械的破砕処理で得られる CNF については、セルロース以外のヘミセルロースやリグニンが残存する場合が多く、それらの影響も看過するわけにはいかない。

本プロジェクトの本題である京都プロセスによって開発された変性リグノ CNF は、パルプをアセチル化するなど変性させた後、ポリプロピレンなど疎水性樹脂と混練して得られるもので、CNF 表面にアセチル基が修飾されていることから、解繊されやすくなっている(5.3.1.参照)。同様に近年、増粘剤やボールペンインク等に使用されている TEMPO 処理 CNF は表面にカルボキシ基で修飾されている(4.2.3.参照)。乱暴な言い方をすれば、パルプは CNF の束で構成されているとも言え、部分的にパルプ表面を化学修飾した場合、軽微な機械的破砕により CNF の束をほぐすことができる。これは化学処理によりパルプ内部まで CNF 表面が部分的に化学修飾されることにより、CNF 表面がマイナス電荷を帯び、それをほぐすと、互いの反発力によりほぐれた状態が維持されるためである。

これに対し、パルプを機械的にほぐす CNF 化法も提案されている。パルプすなわち CNF の束は水素結合等で凝集しており、この束を機械的にほぐすためには強力なせん断力が必要となる。そのため、ウォータージェットマシンやグラインダーが使われる。それぞれの機械には、水の介在が必要であるが、ウォータージェット法(WJ法)では、ウォータージェットマシンによって生じる超高压水の高速度噴流によって生じるキャビテーションを用いており(4.2.1.参照)、グラインダー法で用いられるグラインダーの場合は二つのディスク間の微細な隙間での磨砕、すなわち石臼の作用で解繊される(4.2.4.参照)。また、酵素・湿式法は CNF 間の凝集をセルラーゼによってほぐす前処理を行った後に、汎用の粉砕機で処理して CNF を製造する(4.2.2.参照)。このように CNF の製造法によって、マイクロフィブリル 1 本ずつまでほぐす、複数本の束になる、繊維表面でマイクロフィブリルがさらにほぐれて毛羽立つなど形態が異なり、化学組成も変化する。それぞれの詳細は、詳細版を参照されたい。さらに樹木の種類やパルプ化方法など別の要素が加わると CNF の諸物性への影響がより複雑となることは推察できる。そのために、CNF 利用についての応用展開という最下流から、原料の木材組織構造という最上流までを網羅して分析し、全てについて詳細な情報を公開することにより、CNF を製造する側からも、CNF を利用する側からも CNF に対する理解が深まると考えている。敵を知るには相手のことをよく「知る」ことが常法であり、このデータベースがその端緒となることを期待している。

引用文献

- 1) 矢野浩之, *工業材料*, 5:40(2005)
- 2) W. Bai, K. Li, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40:1597 (2009)
- 3) 杉山淳司, *セルロースの事典*, p. 81 (2000), 朝倉書店

2. 本プロジェクトの実施概要

本研究開発では、原料である木質系バイオマスの特性が CNF 物性に影響するか、その原料から製造されるパルプの特性は CNF 物性に影響するか、を明確にしたい。そのようなデータ蓄積が CNF への理解を深め、効率的な CNF の製造や利用につながると考えているからである。従って、樹種の選択、選択した木材からチップ製造、次いでパルプ製造、さらに CNF 製造を行い、各 CNF を用いて様々な用途での評価を行った。特徴のわかっている木材からのパルプ、CNF それぞれの特性を詳細に調べて、木材の性質（組織材質・化学組成）との関連を明らかにし、京都プロセスで採用された変性リグノ CNF をはじめとする CNF についての理解を深めることで、CNF の利用促進を加速できると考えた。ここでは実際のプロジェクトの概要と材料選択理由などについて述べる。

本プロジェクトの全体計画を図 2.1 に示す。各原料からそれぞれパルプ化、CNF 化を行い、それぞれの物性および化学分析を行うグループと、得られた CNF を様々な製品に利用して適性評価を行うグループに分かれ、それぞれが連携しつつデータ解析と利用適性評価を行った。得られた結果について、相互の関連性を調べた。

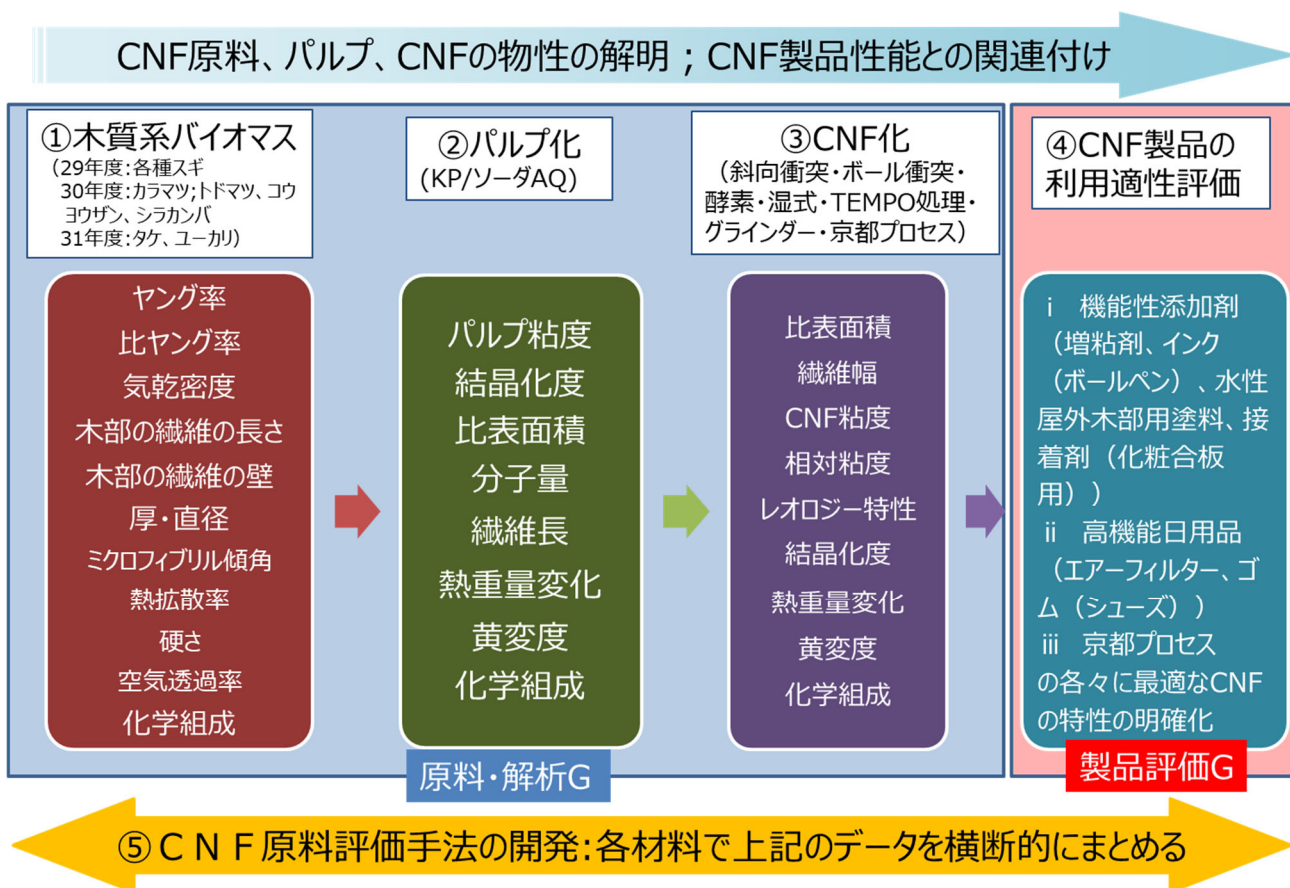


図 2.1 プロジェクトの全体計画

まず、原料について述べる。CNF は、現在製造されているものはパルプ原料として約 7 割を占める輸入材(日本製紙連合会 HP(2019)²⁾)を原料としている。今後国産材の蓄積が増えることが想定されるため、国産針葉樹が CNF 原料となる可能性は高い。国産材の樹種別蓄積量を図 2.2 に示す。スギが蓄積

量の約 60%を占める。2 位はヒノキであるが、ヒノキは建材としての利用が見込まれるため、本プロジェクトではヒノキは検討樹種から外した(表 2.1)。結果、国産材として今後多量に生産が見込まれるスギ、カラマツ、トドマツ、寒冷地におけるパイオニア樹種であるシラカンバ、主要なパルプ原料のユーカリ、放置竹林等で問題になっているタケを採用した。コウヨウザンは将来の国産主要樹種として林野庁が研究開発を進めているため、原料として採用した。

スギは一般的に材としては、低密度から中密度の材である。日本全国に植栽されているが、産地によって若干物性が異なる。そこで、低密度(富山スギ)、中密度(茨城スギ)、高密度(熊本スギ)の 3 種類について分析・評価を行った。現実には、原木から密度を得ることは難しいので、ヤング率で選別する簡易的な方法を採用して原料を選別した(詳細版 3.2.4.1.に示す)。また、将来的には、間伐材や合板の剥き芯など樹木が比較的若い時代に形成した材を利用することも想定されるため、樹木の部位を分別して原料調達を行った。

本プロジェクトでは様々な物性や化学組成を持つ原料の特性と CNF の関連した結果を示した。従って、本プロジェクトで選択した以外の原料樹種についてもこれらの結果から推察が可能であると考えている。

パルプ化法については、表 2.1 に示すように日本の主要なパルプ化法である「クラフト蒸解」と、NEDO「非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発」(2013-2019 年度)において成分分離研究で採用された蒸解法である、アントラキノン(AQ)を使用する「ソーダ AQ 蒸解」を採用した(ソーダ AQ 法)(4.1.参照)。

CNF 化法については、機械処理法と化学処理法の一部を採用した。機械的破碎によるものとしては、(株)スギノマシンがウォータージェットマシンを用いた斜向衝突法とボール衝突法(4.2.1.参照)、森林総研が酵素・湿式法(4.2.2.参照)、産総研が木粉グラインダー法(4.2.4.参照)を担当し、化学処理による CNF 化として、TEMPO 触媒酸化法(処理法)(4.2.3.参照)を採用した。斜向衝突法、ボール衝突法、酵素・湿式法、TEMPO 処理法については、それぞれの原料から製造された 2 種類のパルプから CNF を製造した。グラインダー法については、木粉から直接 CNF を製造した。

スギ 3 品種、その他針葉樹 3 種、広葉樹 2 種、タケを選択し、各樹種(品種)において、成熟材/未成熟材に分類、それを 2 種類のパルプ化、さらに 5 種類の CNF 化を行ったので、サンプル数が多数になったため、表 2.2 のようにそれぞれをサンプル ID で管理した。従って、詳細版およびデータベースにおけるデータは、サンプル ID で示す。各サンプル ID の意味は表 2.2 の通りである。木質系バイオマス、パルプ、パルプの漂白・未漂白、CNF の順に記載する。従って、例えば、茨城スギの成熟材でクラフト蒸解パルプ(未漂白)を用いて斜向衝突法で製造した CNF は、「IB-M-UBKP-OC」と示される。

木質系バイオマス、パルプ、CNF についての分析項目については、図 2.3 に示した通りである。これらの他に光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡を用いた写真による解析も行った。

また、CNF 製品として、①機能性添加剤:増粘剤、インク(ボールペン)、水性屋外木部用塗料、接着剤(化粧合板用)、②高機能性日用品:ゴム(シューズ)、エアフィルター、③CNF 強化樹脂:京都プロセス、

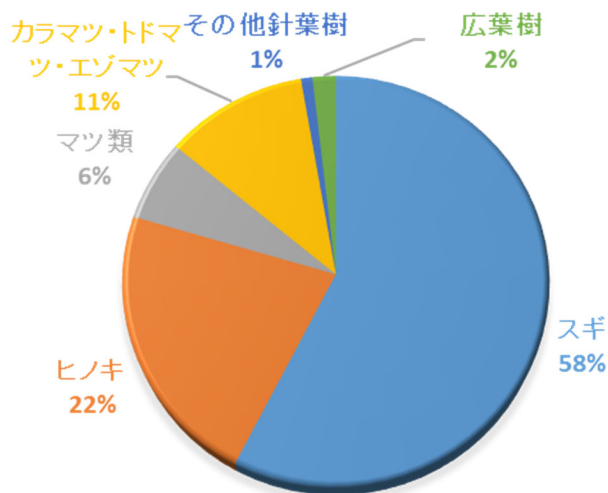


図 2.2 日本の樹種別蓄積割合(林野庁調べ 2017¹⁾)

に分類し、これら製品における品質評価を行った。具体的には、得られた様々な CNF を CNF 利用製品に適用し、各製品のスペックに対してどのような CNF が適性を示すかを明らかにした。なお、京都プロセスは既に一貫プロセスが確立されているため、木質系バイオマスの影響を中心に解析した。これらの結果と先に得られた木質系バイオマス、パルプ、CNF の分析結果とを併せて相互の関連を把握することにより、CNF 原料評価手法となると考えた。図 2.3 にそれらの関係性を示す。エネルギー収支、製品やサービスに対する、環境影響評価について LCA も実施し、原料評価書(詳細版およびデータベース)として評価を公表する。

表 2.1 本プロジェクトで選択した原料及びパルプ化法について

樹種およびパルプ化法		理由
針葉樹	スギ	<ul style="list-style-type: none"> 日本の主要樹種で蓄積が大きい 低密度から中密度 建築用材、建具、小物に使われる 産地によって名前が分けられ、物性が異なるため、代表的な 3 品種を選択 茨城スギ(中密度)、富山スギ(低密度)、熊本スギ(高密度):一般的に、スギは低密度から中密度であるが、本プロジェクトで用いた熊本スギはヤング率が高い高密度個体を選抜
	カラマツ	<ul style="list-style-type: none"> 寒冷地における主要樹種で蓄積が大きい 高密度 合板や集成材に用いられるが、その他の用途開発が必要 寒冷地においてスギからの転換により資源量増が見込まれる
	トドマツ	<ul style="list-style-type: none"> 北海道における主要樹種で蓄積が大きい 低密度 リグノ CNF で好成績が得られている
	コウヨウザン	<ul style="list-style-type: none"> 生長が早い早生樹(スギよりも生長がよい)ため、将来の国産主要樹種候補 低密度だが、ヤング率の高い個体がある 現在は中国南部に資源量が大きい 本プロジェクトで用いた原料は高知産と茨城産。
広葉樹	シラカンバ	<ul style="list-style-type: none"> 寒冷地におけるパイオニア樹種 広葉樹の中では比較的 low 密度 用材としての用途がない
	ユーカリ	<ul style="list-style-type: none"> パルプの主要な樹種で、資源量が大きい 生長が早い、比較的高密度
草本	タケ	<ul style="list-style-type: none"> 蓄積が大きい、国内で竹林の増加が問題 単子葉植物(肥大成長しない)
パルプ化	クラフト法	日本の製紙業の主要なパルプ化法
	ソーダ AQ 法	NEDO 非可食プロジェクト、成分分離等で以前から採用されている方法

表 2.2 プロジェクトで用いたサンプルのサンプル ID

樹種・部位	サンプル ID	補 足
茨城スギ・成熟材	IB-M	成熟材: Mature; 「成熟材」の解説は詳細版 3.2.2.参照; 以下同じ
茨城スギ・未成熟材	IB-J	未成熟材: Juvenile; 「未成熟材」の解説は詳細版 3.2.2.参照; 以下同じ
富山スギ・成熟材	BK-M	
富山スギ・未成熟材	BK-J	
熊本スギ・成熟材	KM-M	本プロジェクトでは、ヤング率が高い高密度の個体を選抜。スギでは、高密度の品種改良も行われている。
熊本スギ・未成熟材	KM-J	新規調達が不可能なサンプルであったため、全体の試料とはせず、材質のみ評価。結果的には他のスギの評価で代用可
コウヨウザン・未成熟材	KY-J	高知産は生育法に萌芽更新を採用しており、採取されたサンプルは未成熟材のみのため、全体で用いたサンプルは未成熟材。京都プロセスでは成熟材が含まれる茨城産を入手し、成熟材の評価も併せて行った。
カラマツ・成熟材	KR-M	
カラマツ・未成熟材	KR-J	
トドマツ・成熟材	TD-M	
トドマツ・未成熟材	TD-J	
シラカンバ・成熟材	SK-M	
シラカンバ・未成熟材	SK-J	
ユーカリ・未成熟材	EU-J	チップで入手。パルプ用植林木は 10 年未満で伐採するので未成熟材
タケ	MT	1 年生を使用。竹林整備のために 1 年生を伐採することが多く、容易に入手できること、多年生になると材質が硬くなってチップ化が困難になることから、1 年生が CNF 材料として妥当と判断

パルプ化	サンプル ID	補 足
クラフト蒸解	KP	4.1.1.および用語集参照
ソーダ AQ 蒸解	AQ	4.1.2.および用語集参照

漂白・未漂白	サンプル ID	補 足
漂白 KP	BKP	4.1.1.および用語集参照
未漂白 KP	UBKP	4.1.1.および用語集参照
漂白 AQ	BAQ	4.1.2.および用語集参照
未漂白 AQ	UBAQ	4.1.2.および用語集参照

CNF 化	サンプル ID	補 足
斜向衝突法	OC	概要版 4.2.1.1.、詳細版 4.2.1.1.および 4.2.1.2.参照
ボール衝突法	BC	概要版 4.2.1.1.、詳細版 4.2.1.1.および 4.2.1.2.参照
酵素・湿式法	En	概要版 4.2.2.1.、詳細版 4.2.2.1.および 4.2.2.2.参照
TEMPO 処理法	TEMPO	概要版 4.2.3.1.、詳細版 4.2.3.1.および 4.2.3.2.参照
グラインダー法	Gr	概要版 4.2.4.1.、詳細版 4.2.4.1.および 4.2.4.2.参照

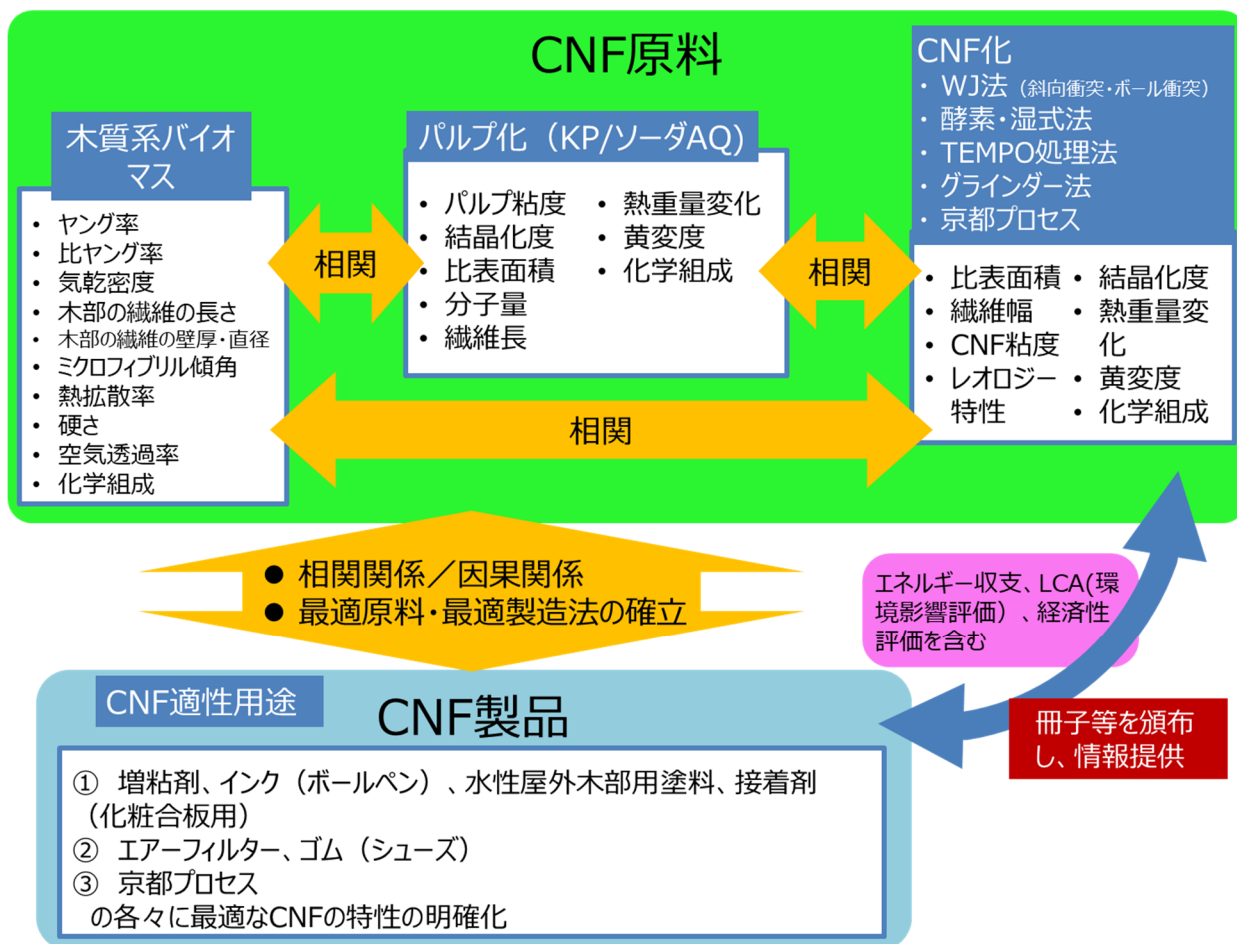


図 2.3 CNF 原料評価手法の開発

本概要版のほかに詳細版として各項目について詳細な説明を行った(概要版 31 ページから示す詳細版の目次参照)。詳細版の構成も概要版と同じで、木質系バイオマス、木質系バイオマスの特性、パルプ製造、CNF 製造、パルプと CNF の特性、CNF 利用製品における各 CNF の利用適性評価の順に記載し、原料・パルプ化・CNF 化の関連性、LCA などのエネルギー評価結果を併せて記した。最初に記載した通り、CNF の製造あるいは CNF 利用が目的であっても、CNF に対する理解を原料にまで立ち戻って深めることが、CNF の利用促進につながると信じている。詳細な結果のデータ集は、電子媒体でまとめており、そちらには顕微鏡写真、電顕写真、X 線回折パターンなど画像データも収納した。多くのデータが蓄積されているので、是非、活用していただきたい。

引用文献

- 1) 林野庁、森林・林業統計要覧 2017(2017)
- 2) 製紙連合会 HP; <https://www.jpa.gr.jp/states/pulpwood/index.html> (2020.3.23 閲覧)

3. 木質系バイオマス原料特性

3.1. 木質系バイオマス原料特性の概要

本プロジェクトにおいては、原料としてスギ(茨城:IB、富山:BK、熊本:KM)、コウヨウザン(KY)、カラマツ(KR)、トドマツ(TD)、シラカンバ(SK)、ユーカリ(ユーカリ・ナイテンス:EU)、タケ(モウソウチク:MT)を用いてCNFを製造した。それぞれの原料について、原料丸太を成熟材部(M)と未成熟材部(J)に分け(コウヨウザン、ユーカリとタケを除く)(図 3.1.1)、それぞれからCNF原料と化学成分分析用のチップ、および、試験体を作成し、材の各種物理特性の分析を行った。

図 3.1.2 のように試験体を作製した。分析項目は、ヤング率・比ヤング率、気乾密度、年輪構造、木部の繊維の長さ、木部の繊維の直径・壁厚、マイクロフィブリル傾角、熱拡散率、硬さ、空気透過率、化学組成である。木材は主に針葉樹では仮道管、広葉樹・タケでは木繊維と呼ばれる繊維状の細胞から成っている。この報告書では原則として木材組織の説明では「細胞」、材料としての評価では「繊維」を使用する。化学成分については、ホロセルロース、 α セルロース、クラウンリグニン、アルコール/ベンゼン抽出物、灰分を分析した。

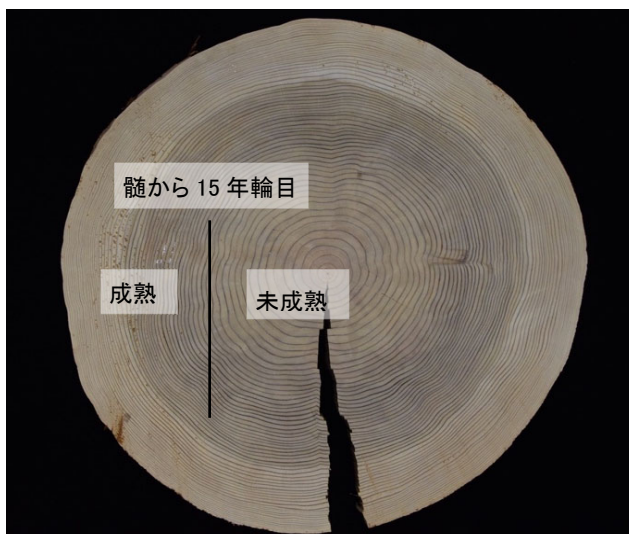


図 3.1.1 成熟材と未成熟材の区別

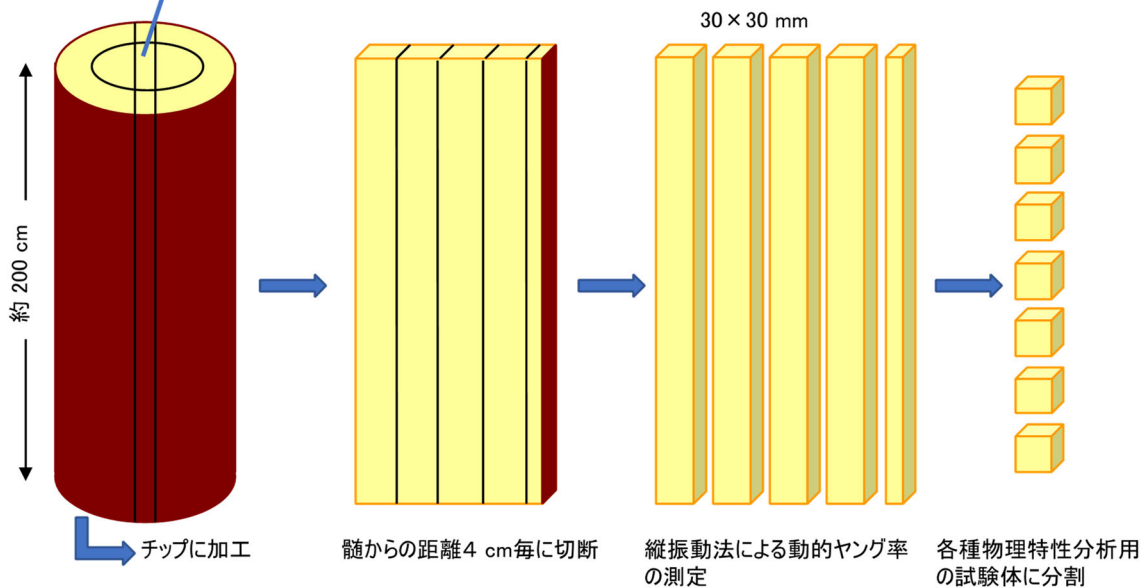


図 3.1.2 丸太の木取りと試験体作成の工程

4. CNF およびパルプ製造

4.1. パルプ製造法の概要

パルプとは、紙の原料であり、主にセルロースからなる。木材の細胞壁は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンから構成され、リグニンは繊維細胞同士をつなぐ役割を果たしている。本プロジェクトでは9樹種15種類の木材チップをアルカリ性の薬剤を用いて高温で処理する事で、リグニンを除去し、解繊し、未漂白パルプを製造した(図 4.1.1)。その方法として、クラフト蒸解法とソーダAQ蒸解法を採用した。それぞれの蒸解法の特徴を表 4.1.1 に示す。未漂白パルプを、酸素と二酸化塩素を組み合わせた薬剤で漂白処理すると、漂白パルプを得られる。



図 4.1.1 パルプ製造法の概要

表 4.1.1 本プロジェクトで使用した蒸解法の特徴

蒸解法	使用薬剤	特徴
クラフト蒸解	水酸化ナトリウム 硫化ナトリウム	パルプ収率が高く、高強度の紙が出来る。 国内で稼働する化学パルプ工場は全てこの方法で生産している。
ソーダAQ蒸解	水酸化ナトリウム アントラキノン(AQ)	薬剤に硫黄分を含まないため、臭気対策がほとんど必要ない。 黒液から回収されるリグニンの高度利用に適する。

クラフト蒸解で使用される硫化ナトリウム、ソーダAQでのアントラキノン(AQ)は蒸解助剤といい、どちらも脱リグニンを促進する作用がある。硫化ナトリウムはとりわけ、脱リグニン促進効果が高く、アルカリ濃度の低減や蒸解温度の低下に寄与し、クラフト蒸解では強度の高いパルプを得る事が出来る。表 4.1.2 に茨城スギ成熟材についての例を示すが、クラフト蒸解はソーダAQ蒸解と比較して、薬液濃度がわずかに低く、蒸解温度が低いにも関わらず、パルプ収率が高く、カップー価(残存するリグニン量の指標値)が低いことが分かる。一方で、アントラキロンは、炭水化物の分解を抑える効果もあるので、アルカリのみで蒸解した場合と比較すると、パルプ収率の増加が期待できる。このような違いから、クラフト蒸解とソーダAQ蒸解では、得られる繊維の物理的・化学的特性が異なることが期待できる。

表 4.1.2 蒸解法の比較(スギ成熟材を例として)

蒸解法	液比	AA 添加率*, %	硫化度, %	薬液濃度		蒸解温度, °C	蒸解温度での保持時間, 分	収率, %	カップー価
				NaOH, mol/L	NaSH, mol/L				
クラフト	5	27.5	28	1.7	0.4	165	120	43.3	26.7
ソーダAQ	3	20.0	-	2.2	-	170	120	40.4	28.2

*: 活性アルカリ添加率。Na₂O 換算の添加率で、製紙業界の用語。

4.2. CNF 製造法の概要

本プロジェクトで採用した各 CNF 製造法および得られる CNF の特徴を表 4.2.1 にまとめた。

表 4.2.1 各製法の特徴

CNF 製造法		特徴
ウォータージェット法 (WJ法)	全体	<ul style="list-style-type: none"> 超高压まで加圧した水を微細なノズルに通して得られる、細く高速の噴流であるウォータージェットを利用した湿式微細化装置を用いる。最大圧力は 245 MPa。 高速によるせん断力、パルプ同士の衝突力、衝突噴流中のキャビテーション気泡の消滅時の衝撃力によって CNF 化。エネルギー密度が高いため、短時間・高効率で CNF 化が可能。 水と原料のみを使用し、粉碎媒体を使用しないため、コンタミネーションが極めて少ない。 連続処理が可能で、装置のスケールアップ・ナンバリングアップで大量製造容易。 セルロースの結晶構造は維持される。 衝突法や噴射圧力、衝突回数の制御により、CNF の物性を制御できる。
	斜向衝突法	<ul style="list-style-type: none"> チャンバー中で向かい合った二つのダイヤモンドノズルから斜めに噴射し、衝突させる。 パルプ水分散液同士の衝突のため、コンタミネーションなし。 セルロースへのダメージが小さい。
	ボール衝突法	<ul style="list-style-type: none"> チャンバー内で 1 つのダイヤモンドノズルから噴射し、セラミックボールに衝突させる。 斜向衝突よりも威力が高い。 大きなダイヤモンドノズルを使用できるので、高濃度・高粘度処理が可能。
酵素・湿式法	<ul style="list-style-type: none"> 前処理としてセルラーゼ処理を行った後、汎用湿式粉碎機を用いる CNF 化。本プロジェクトではビーズミルを利用。 セルラーゼは繊維をほぐす機能を重視する。本プロジェクトではグリコシドハイドロラーゼファミリー (GHF)45 のエンドグルカナーゼ製剤を用いた。 得られる CNF は 1 本の CNF までほぐれた部分とあまりほぐれていない部分とが混在し、特有のチキン性を示す。結晶構造は維持される。 	
TEMPO 処理法	<ul style="list-style-type: none"> セルロースのヒドロキシ基にイオン性の官能基を導入し、その官能基同士の電気二重層斥力を利用してナノファイバー化を容易にする手法。 植物が生産するセルロース繊維 (セルロースマイクロフィブリル) 1 本ずつの単位までほぐされ、孤立分散する。 木質バイオマス由来の場合、幅は 2-4nm で、枝別れなどはない。 表面にカルボキシ基が存在する。 	
木粉グラインダー処理法	<ul style="list-style-type: none"> セラミックディスクを備えた電動石臼型磨砕機を用いる。 ディスク間隔を任意に調節できるため、様々な原料に対応できる。 ディスク材質、砥粒サイズ、処理回数を変えることで、CNF のサイズや特性を変化させることができる。 処理回数を増やすと、CNF の繊維長減少や結晶低下等が発生する。 添加剤等を混合して、解繊を実施することができる。 グラインダー法のみでナノ化できない場合は、オートクレーブ処理等の簡便な処理を併用する。 高压ホモジナイザーの前処理に使用可。 	

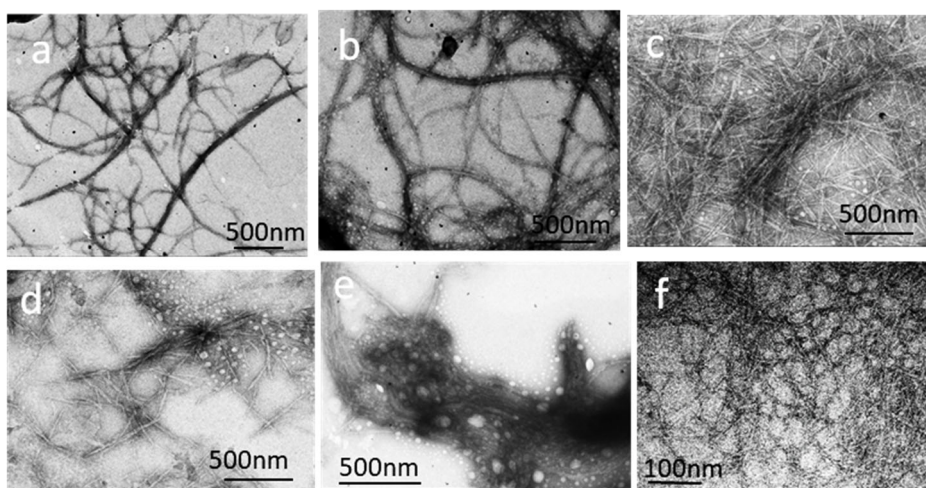


図 4.2.1 茨城スギ成熟材から得られた CNF の TEM 写真

斜向衝突法 (a:KP 由来, b:ソーダ AQ 由来)、酵素・湿式法 (c:KP 由来, d:ソーダ AQ 由来)、e:木粉グラインダー処理法、f:TEMPO 処理法 (KP 由来)

各製法により得られた TEM 写真を図 4.2.1 に示す。図 4.2.1e は木粉を原料とするグラインダー法 CNF、それ以外はパルプから製造された CNF である。TEMPO 処理法 CNF (図 4.2.1f) ではセルロースマイクロフィブリル 1 本ずつまで解繊され、一様な幅の CNF が得られる。斜向衝突法などの機械処理法 CNF では幅の分布が大きく、長さは長い傾向が示された。特に、木粉を原料としたグラインダー法ではミクロンサイズの粒子も観察された。

4.2.1. ウォータージェット法(WJ法)

4.2.1.1. ウォータージェット法(WJ法)の概要

4.2.1.1.1. 製造方法

WJ法を用いたCNF製造工程を図4.2.1.1.1に示す。パルプ水分散液を最大245MPaまで加圧し、ダイヤモンドノズルから噴射、パルプ水分散液同士もしくは硬質体に衝突させることでCNF化を行っている。

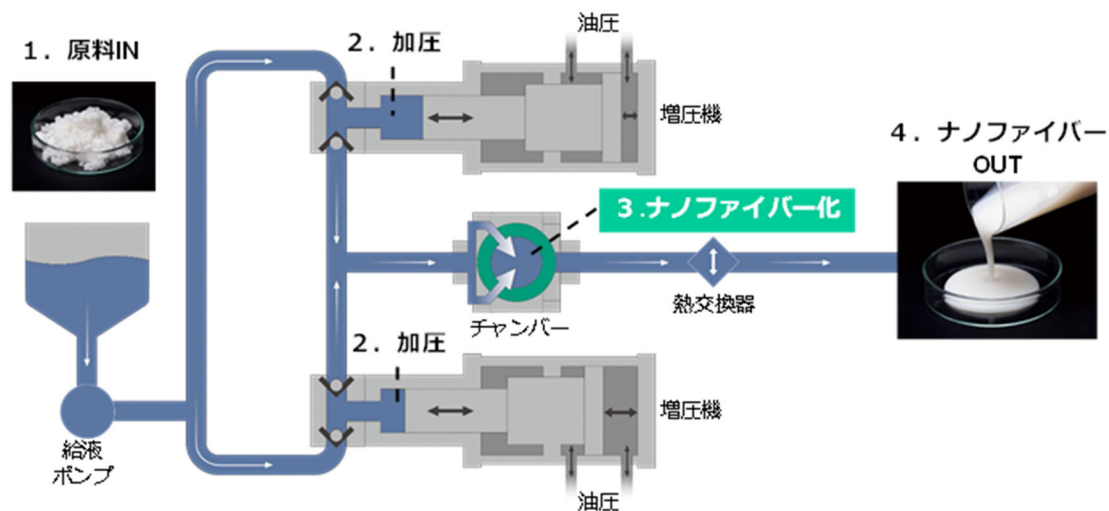


図 4.2.1.1.1 ウォータージェット法(WJ法)の模式図(斜向衝突法)

WJ法の特徴

- ① 水と原料のみでナノファイバー化が可能のため、環境・人体に優しい。
- ② 粉碎媒体を使用していないため、コンタミネーションが極めて少ない。
- ③ エネルギー密度が高いため、短時間・高効率でナノファイバー化が可能である。
- ④ 連続処理が可能であり、装置のスケールアップ・ナンバリングアップで大量製造も容易である。
- ⑤ 高濃度・高粘度な原料の処理も可能である。
- ⑥ 過度な力を用いた強引なナノファイバー化でないため、セルロースの結晶構造は維持され、重合度は若干の低下で抑えられる。
- ⑦ 衝突法や噴射圧力、衝突回数を制御することで、得られるナノファイバーの物性を制御できる。
※本プロジェクトでは、斜向衝突法(一般的な手法、市販装置有り)とボール衝突法(CNF化に特化した特殊法、市販装置無し)を用いて、200MPa, 10回衝突させることでCNF化を行った。

4.2.1.1.2. 今後の展望

得られたCNFを単純に比表面積で比較すると、ボール衝突法>斜向衝突法となり、微細なCNFを得るには、「ボール衝突法」を選択する方が良い。しかしながら、高い比表面積を持つCNFは様々な用途で万能ではない。本プロジェクトでは、樹種やパルプ化法、CNF化法の違いによって、得られるCNFの化学組成や形状、分布(長さ、径、枝分かれ構造など)が大きく異なってくるのが分かった。また、それぞれの用途に合ったCNFも異なることも分かった(5.参照)。

これらの成果を利用し、バランスの良いCNFをラインアップし、適した用途向けに拡販を行っていくことで、CNFの市場が広がるのが期待される。

4.2.2. 酵素・湿式法

4.2.2.1. 酵素・湿式法の概要

4.2.2.1.1. 製造方法

セルラーゼはセルロースをその構成単位であるグルコースまで加水分解する酵素である。セルラーゼにはセルロース繊維の端から作用する酵素(エキソ型)や繊維の中ほどから作用する酵素(エンド型)など様々な酵素があり、それらが相乗的に作用して、セルロースを細い繊維束に分割したり、セルロース分子鎖を末端から分解したりする。酵素・湿式法では、セルラーゼのセルロースをほぐす作用に注目し、この作用が CNF 化につながると考えた。この酵素が「エンドグルカナーゼ」である。図 4.2.2.1.1 に示すように、機械処理だけではパルプ繊維を叩きつぶす作用が強いが、酵素処理を併用すると、エンドグルカナーゼが作用してパルプ繊維をほぐし、その後の汎用粉砕機による機械処理での CNF 化が促進される。酵素・湿式法では、酵素処理と機械処理を同時に行って CNF 化することも可能である。現実的には、酵素処理を機械粉砕の前処理として用い、酵素処理後にボールミル、ビーズミル等の機械粉砕を行う。酵素処理は、基本的に水と酵素しか用いず、50°C 程度の温和な温度条件で反応を行うため、エネルギー節約等地球環境負荷の軽減につながると考えられる。得られた CNF は、幅 3nm 程度の CNF1 本程度までほぐれたところと数十 nm の束のまま残ったところが混在し、全体に網のように広がる傾向があり、長さも数百 nm - 数 μm と分布が広い。また、今回、表面に短いセルロース末端構造の存在が判明し、他の方法で製造した CNF にはないため、特徴的な物性を付与すると考えられる。

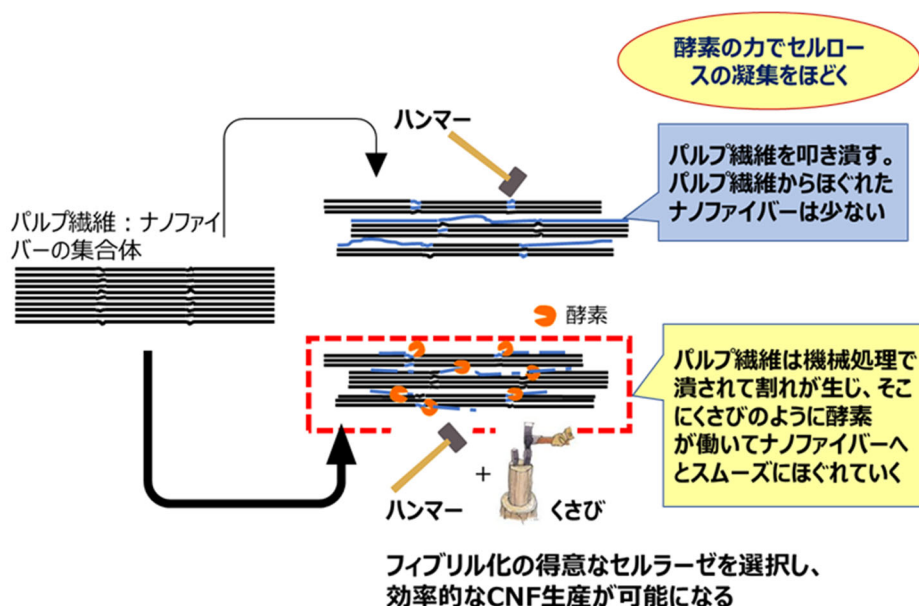


図 4.2.2.1.1 酵素・湿式法の原理

4.2.2.1.2 今後の展望

現在、商品化されている機械解繊や化学処理による前処理後の解繊といった CNF 製造法と比べて、酵素・湿式法は、高圧ホモジナイザー等の強力な解繊装置を使わないことから低環境負荷の方法として評価できると考えられるが、酵素価格が高いこと、製品品質を一定にするのが難しいことが難点である。しかし、可溶糖を生産するほど多くの酵素量を必要とせず、またボールミルなど汎用粉砕機を併用して処理できるので、実用化の可能性は高い。また、今回のプロジェクトの評価においても示されたように、酵素・湿式法で得られる低粘度・高チキソ性の CNF という特性を生かす方向性が考えられる。

4.2.3. TEMPO 処理法

4.2.3.1. TEMPO 処理法の概要

4.2.3.1.1. 製造方法

セルロースナノファイバーの製造において、セルロースのヒドロキシ基にイオン性の官能基を導入し、その官能基同士の電気二重層斥力を利用してナノファイバー化を容易にする手法がある。その中でもカルボキシ基の導入方法である TEMPO 処理法はこれらの手法の先駆けである。有機酸化触媒の TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)を用いてセルロースを酸化することで、幅約 3 nm のセルロースマイクロフィブリルの表面に存在する C6 位の 1 級水酸基のみを選択的にカルボキシ基へと変換することができる。得られた TEMPO 処理セルロースのセルロースマイクロフィブリル表面には非常に高密度にカルボン酸ナトリウムの形でカルボキシ基が導入されているため、この官能基に起因する浸透圧効果によって、未変性のセルロース原料に比べて非常に容易にナノファイバー化が可能となる。しかも、得られる CNF は幅が約 3 nm ときわめて細く、しかも枝分かれ構造などもほとんどない、完全に孤立分散型の CNF となる。図 4.2.3.1.1 に TEMPO 酸化処理を行ってパルプをナノファイバー化する工程を模式化した。



図 4.2.3.1.1 TEMPO 処理を用いたセルロースのナノファイバー化

4.2.3.1.2. 今後の展望

TEMPO 処理法により得られる CNF は、繊維の幅が非常に細く、高アスペクト比で均一であることが特徴である。これにより、機械解繊 CNF と比較すると高透明度、高粘度、大比表面積などといった CNF の特徴がより顕著となる。また、繊維表面のカルボキシ基を介した種々の変性も可能である。今後はこのような機能を生かせるような用途での開発が特に望まれる。

一方、この繊維表面のカルボキシ基の電気二重層斥力で安定に水中に分散している状態であるため、酸性、もしくは高イオン濃度の水中では CNF 同士の凝集が生じるといった欠点もある。今後さらに TEMPO 処理 CNF の開発を進めていくためには、このような欠点を補う手法の開発が望まれる。

4.2.4. グライNDER法—木粉グライNDER法 CNF を中心に—

4.2.4.1. グライNDER法の概要—木粉グライNDER法 CNF を中心に—

4.2.4.1.1. グライNDER法による木粉の解繊

グライNDER法では、水分散した木粉、パルプ等を電動石臼型解繊装置で処理する。本プロジェクトでは、木粉を原料として「木粉グライNDER法 CNF」を製造した。この装置の解繊部は、上下2つのセラミックディスクで構成されていることから、ディスクミルとも呼ばれる。装置の概要および装置写真を図 4.2.4.1.1 に示した。

グライNDER処理では、処理 1 回で十分に解繊が進行しない場合、懸濁液を再度、装置に投入して繰り返し処理を行う。その際、必要に応じて上下のセラミックディスク間のクリアランスを調整（処理回数の増加に伴い、試料が微細化するので、クリアランスを狭める）する。従って、木粉のように原料サイズが大きい場合でも、処理を繰り返してクリアランスを調整することで、粗砕からナノ化までを実施できる。

ナノ化時に水は木材組織をほぐす“くさび”の作用をする。水が存在しない(少ない)状態で、ディスク間クリアランスを狭めすぎると、ディスク同士が直接に接触して、ディスクの著しい摩耗やモーターへの過負荷により、装置ダメージが発生する恐れがある。固形分濃度は、5wt%程度以下が一般的である。

グライNDER処理では、ディスクが原料に直接的に接するため、運転条件によっては繊維へのダメージが発生し、CNF の短繊維化や結晶性の低下が起こる。これらを抑制するためには、事前に原料を微粉碎やパルプ化等により前処理して、木材組織等を脆弱化させる方法も必要である。

本プロジェクトでは、最初に、原料の木材を、乾式で粗粉碎、ついで微粉碎して、100 μ m パスの木粉を製造した。その後、水に固形分濃度 5wt%で分散させて、グライNDER処理した。スギ等の多孔質の針葉樹と比較して、組織が緻密な広葉樹では、解繊効率が低下した。そのため、グライNDER処理前に、水に浸漬した 100 μ m パスの木粉を 150 $^{\circ}$ C-2 時間でオートクレーブ処理した。この組み合わせプロセスにより、広葉樹でも、解繊は効果的に進行した。

4.2.4.1.2. 今後の展望

グライNDER法では、ディスクの材質、砥粒サイズなどを選択し、ディスク間クリアランスを調整することで、様々な原料を処理することができる。また、添加剤などを混合して処理することも可能である。しかし、繰り返し処理は、高コストの原因となるため、解繊を効率化するための前処理技術の組み合わせは重要である。

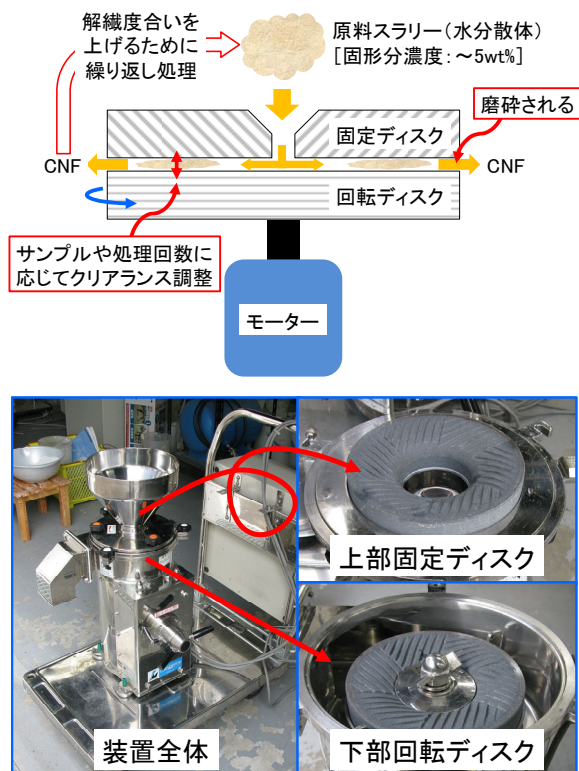


図 4.2.4.1.1 グライNDER法で用いる装置の概要および写真

4.3. CNF およびパルプの物性と化学特性の概要

ここでは詳細版に掲載する CNF およびパルプの物性分析および化学成分分析について、項目を示す。各詳細については、詳細版およびデータベースを参照されたい。

4.3.1. 物性分析

CNF の物性分析についての項目を以下に示す：結晶化度（森林総研法と産総研法：詳細はそれぞれの項目参照）／相対粘度／熱重量分析／CNF の幅／比表面積／分子量／レオロジー（動的粘弾性、せん断粘度）／WJ 法 CNF サンプルについて粘度、濃度、比表面積を分析し、利用適性を見据えて、黄変度／木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性の分析を行った。また、データベースに、顕微鏡写真（光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡）、X 線回折パターン等の詳細なデータを掲載した。

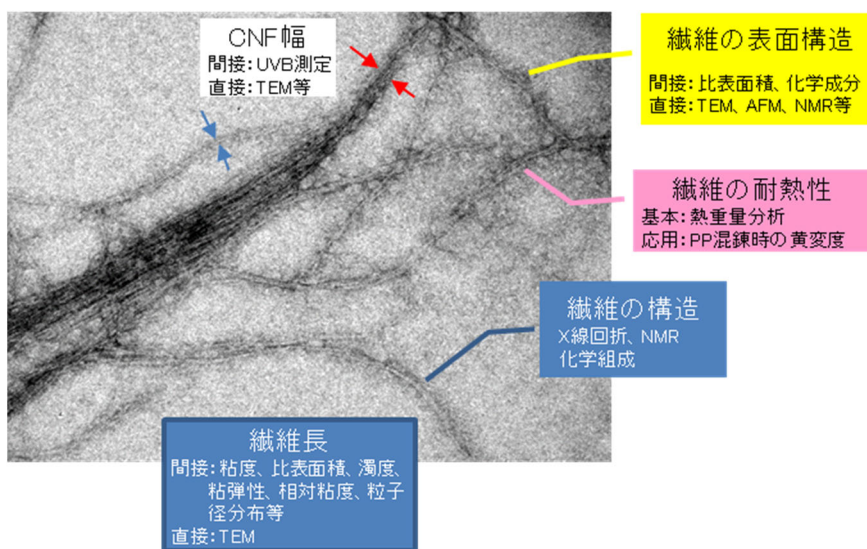


図 4.3.1 CNF 物性分析の意味する所

各測定項目の意図するところを図 4.3.1 に示す。CNF の利用で重要な項目である粘度や比表面積を律するものは、CNF の幅や長さ、表面修飾等である。CNF の幅や長さを直接測定するのは透過電子顕微鏡や原子間力顕微鏡での直接測定が主流であるが、高額な機器や特殊技術が必要なこと、希薄懸濁液を利用するため、測定できるのはより解れた CNF に偏る傾向があることが懸念されるため、様々な間接法を試みた。また、樹種、パルプ化の相違により、各項目の互いの相関に違いがあることが分かった。すなわち、KP 由来の場合は、各項目との相関が高い場合が多いが、ソーダ AQ 由来の場合は、互いの相関が低い。これは、クラフト蒸解に比べてソーダ AQ 蒸解の方が厳しい条件でパルプ化されているためである。ほぼすべての樹種やパルプ化法由来の CNF においても高い相関を示したのは、比表面積と CNF 幅、比表面積と DTG ピーク温度であった。幅、長さ、分散性、あるいは幅、長さに対する耐熱性について、これらの指標が重要であると考えられる。また、分子量測定についても高額機器が必要で測定時間が何か月もかかるため、相対粘度で代用できるかどうかについての考察を進めた結果、機械処理解繊による CNF ならば、紙産業で使われる粘度測定でほぼ代用できるとの確信を得た。

パルプについての物性分析は、結晶化度（測定法を違えて 2 手法）／繊維長／繊維幅／比表面積／熱重量分析（5% 重量減少温度、DTG ピーク温度）について行った。

4.3.2. 化学特性分析

CNF の中性糖分析は、アラビナン、キシラン、マンナン、グルカン、ガラクトンの項目について分析した。TEMPO 処理 CNF の場合はカルボキシ基による修飾があるため、酸性糖分析の必要があるが、機械処理による CNF は、多くの場合表面修飾がないので、中性糖のみの測定とした。TEMPO 処理 CNF はキシランが少なく、特徴的であった。パルプについての化学分析は、中性糖（アラビナン、キシラン、マンナン、グルカン、ガラクトン）／カップー価について行った。パルプは未漂白のものを使用して CNF 化を行った場合もあり、カップー価でリグニン量を測定した。

5. CNF 利用適性評価

5.1. 機能性添加剤

5.1.1. 増粘剤

5.1.1.1. 増粘剤の概要

5.1.1.1.1. CNF 増粘剤のメリット

CNF には増粘作用があるので、水にとろみをつけたり、粘っこいゲル状にしたりできる。同時に、高いチキソ性が付与される。図 5.1.1.1.1 に TEMPO 処理 CNF の特徴を示す。また CNF は石油に依存しない循環再生可能な植物資源から得られる増粘剤であり、環境への負荷が少ないこと、可食原料と拮抗しないことも特徴である。

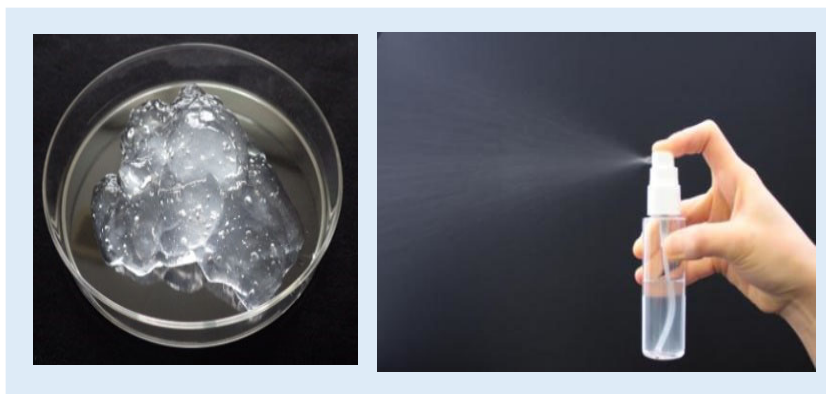


図 5.1.1.1.1 TEMPO 処理法 CNF 懸濁液(左図)および CNF 懸濁液のチキソ性(スプレーできるゲル(右図))

5.1.1.1.2. 増粘剤における CNF の特性

プロジェクトで製造したすべての CNF(原料樹種と部位/パルプ化法/CNF化法が異なる 185 点)について粘度を評価した結果を図 5.1.1.1.2 に示す。原料と製法を選択することで、高粘度から低粘度までの増粘剤を作り分けできることがわかった。その粘度範囲は実用的な範囲であった。

粘度がある製品には、流れることで粘度が下がるチキソ性の製品と、粘度が変わらない非チキソ性の製品が知られている。CNF はチキソ性があり、その程度は中程度からかなり大きいことがわかった。まとめると、CNF は高粘度から低粘度を与える増粘剤で、高いチキソ性を持つ増粘剤であると評価される。

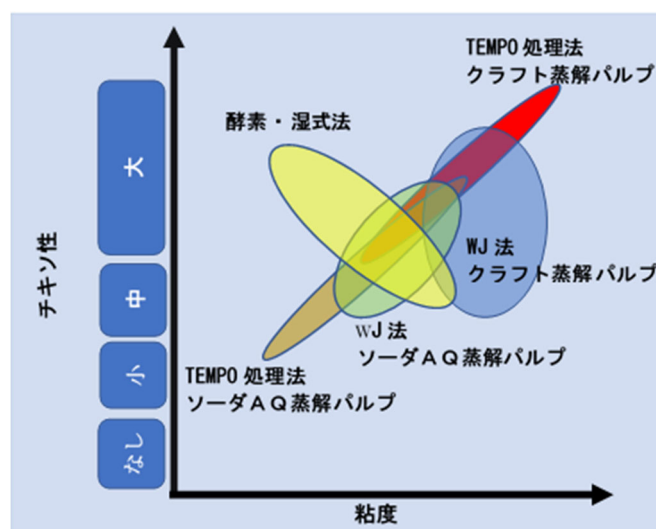


図 5.1.1.1.2 CNF 懸濁液の粘度とチキソ性の分布

5.1.1.1.3. 今後の展望

増粘特性であるチキソ性が特に大きいため、分散安定剤、たれ止め剤、流動特性改良剤としての機能を応用すれば、介護食、塗料、インク、化粧品、農業資材、などの増粘剤として産業利用が期待される(図 5.1.1.1.3)。

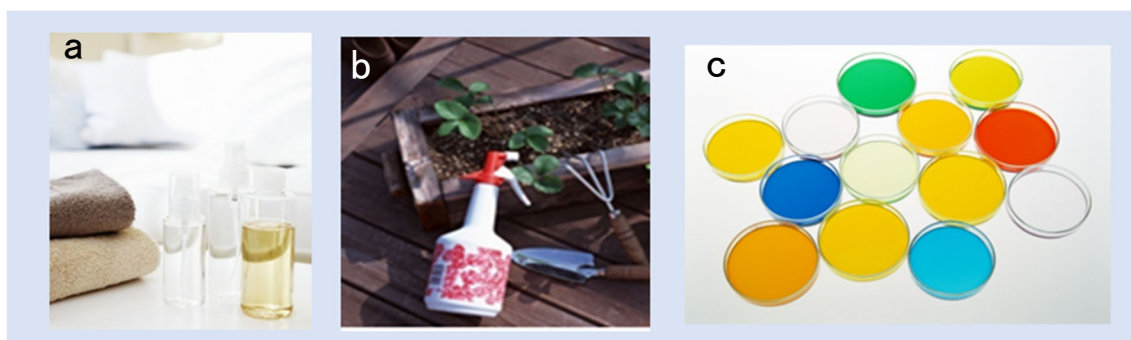


図 5.1.1.1.3 増粘剤として CNF の使用が期待できる分野

a: 化粧品、b: 農業資材=農作物に施用する殺虫剤、殺菌剤、除草剤、肥料、成長調整剤などの液状薬剤(写真は殺虫剤)、c: 塗料およびインク

5.1.2. インク(ボールペン)

5.1.2.1. インク(ボールペン)の概要



図 5.1.2.1.1 セルロースナノファイバー(CNF)の製造とインク配合技術の融合によるボールペンインク実用化

5.1.2.1.1. CNF 配合インクのメリット

増粘剤としてセルロースナノファイバー(CNF)をインクに配合することで、高いチキソ性を付与することが可能となり、ボールペンとしての最適なレオロジー特性を得ることができる(図 5.1.2.1.1)。

5.1.2.1.2. CNF 配合インクにおける CNF 特性

速書きや左書きなど様々な筆記状況においても図 5.1.2.1.2 のように適切に粘度が変化し、筆記描線がカスれにくく、線割れ・ボテも抑えることで安定した筆記描線と、低粘度インクのなめらかな筆記感が得られる。

5.1.2.1.3. 今後の展望

筆記具用インクだけでなく吐出、塗布を要する他業界への展開も期待される。また、一定以上の透明性を有することから、鮮やか、且つ繊細な色展開を求められるものにも汎用性が高いと考える。

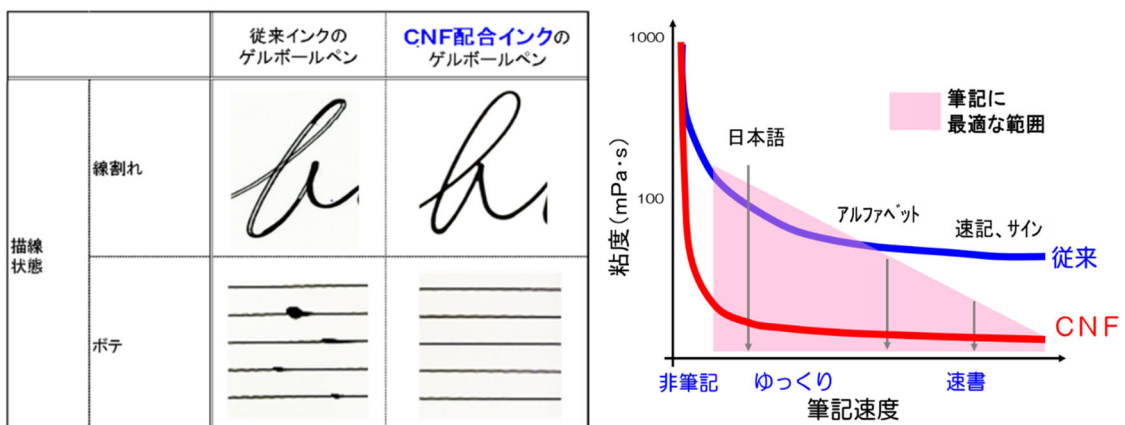


図 5.1.2.1.2 従来インクと CNF 配合インクの違いについて

5.1.3. 水性屋外木部用塗料

5.1.3.1. 水性屋外木部用塗料の概要



図 5.1.3.1.1 CNF の屋外用木部塗料への応用

5.1.3.1.1. CNF 配合水性塗料のメリット

水性屋外木部用塗料に CNF を配合することで、適度な粘度(チキソ性)が得られ、塗装作業性が向上し、作業の効率化が図られる(図 5.1.3.1.1)。

図 5.1.3.1.2 と図 5.1.3.1.3 に示す通り、塗布時の塗膜強度や塗膜の伸び性能が向上し、屋外で長期間紫外線や雨水の影響を受けても表面欠陥の発生や変色が抑制できる。

	CNF未配合	ボール衝突	斜向衝突	酵素・湿式	TEMPO
促進耐候性試験前					
1000時間後					
塗膜欠陥評価結果	5.0	1.5	1.0	2.0	0.5

図 5.1.3.1.2 製造法の異なる CNF 配合塗料を塗装したスギ材の促進耐候性試験(1000時間)後の外観と塗膜欠陥評価結果

5.1.3.1.2. CNF 配合水性屋外木部用塗料における CNF の特性

斜向衝突法、ボール衝突法、酵素・湿式法により得られた CNF のように比表面積が 100-200m²/g の範囲内であれば解繊度合いによらずある程度の塗膜物性の向上効果が得られるものと考えられる。一方、TEMPO 法によって得られた CNF のように比表面積が 400-500 m²/g と高く、水懸濁液の粘度が大きく増加する場合には、塗料との配合性の低下や脱泡性の低下につながることから、塗膜の力学物性の向上効果が得られにくいものと考えられる。

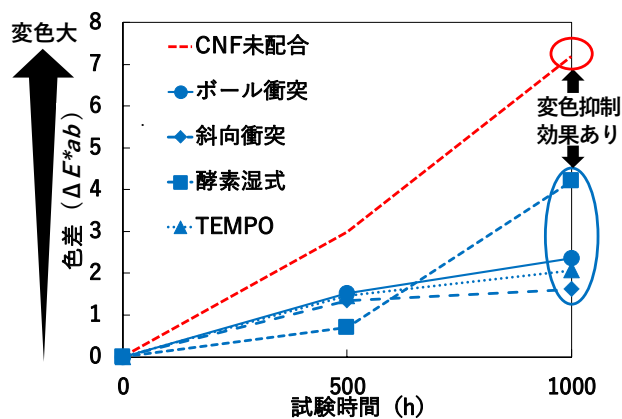


図 5.1.3.1.3 スギを原料として様々な方法で製造した CNF 配合塗料で塗装した板材の促進耐候試験 1000 時間までの変色過程

5.1.3.1.3. 今後の展望

通常、水性塗料で塗装したエクステリア部材は5年以内に塗り替えるなどメンテナンスが必要となるが、耐候性が向上することで、メンテナンスまでの期間を延長できる可能性が考えられる。粘度・チキソ性調整剤としての性能は、従来のウレタン系シックナー等には及ばないが、仏閣建築物や食器などの工芸品など天然系塗料が好まれる分野においては、粘度(チキソ性)の調製剤として塗料の設計に寄与できる可能性が考えられる。

5.1.4. 接着剤(化粧合板用)

5.1.4.1. 接着剤(化粧合板用)の概要

5.1.4.1.1. 化粧合板接着性能について CNF を利用するメリット

合板は、薄い板(単板:ベニヤ)を繊維方向が 90° になるようにして、互い違いに奇数枚重ね、接着剤で接着して熱圧プレスして作られる建材である。普通合板の表面に、天然銘木の薄い単板(突板)を貼り、住宅の内装用や家具用に用いられる合板が化粧合板である(図 5.1.4.1)。化粧合板用接着剤に CNF を配合してツキ板を熱圧接着したところ、熱圧時間を短縮しても同じ強度が得られる場合があることがわかった。熱圧時間の短縮によって熱エネルギーが節約でき、地球温暖化防止につながる。

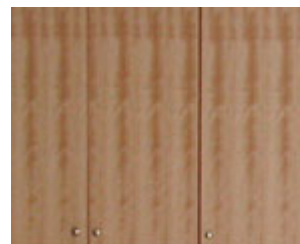


図 5.1.4.1.1 化粧合板の使用例

5.1.4.1.2. 化粧合板に使用する接着剤における CNF の特性

使用した接着剤は酢酸ビニルエマルジョン系で、作業工程は普通合板に接着剤塗布→突板貼り合わせ→110°Cプレス、の順で行った。本プロジェクトでは、熱圧プレスの時間について、通常の 60 秒から 40 秒に短縮することを最終目標とした。CNF の添加は、5%あるいは 10%の CNF 懸濁液を接着剤に加えて最終的に 0.56%あるいは 1.1%の含量となるようにした。評価項目は、初期接着性能と浸漬剥離、接着剤の粘度とした。様々な物性の CNF を接着剤に混合して性能試験を行ったところ、シラカンバ未成熟材漂白 AQ パルプ由来 TEMPO 処理 CNF とカラマツ成熟材漂白ソーダ AQ パルプ由来酵素・湿式法 CNF が 40 秒プレスで未処理と同じ初期接着強度を示した。初期接着強度が若干劣るものを含めると、針葉樹 KP 由来の斜向衝突法 CNF、トドマツとカラマツの成熟材 KP 由来の TEMPO 処理法 CNF、シラカンバとユーカリの KP 由来酵素・湿式法 CNF が適性を示した。すなわち、今回の評価結果から、化粧合板接着剤に適性を有する CNF は、長さが長い方がよいことが示唆されたが、TEMPO 処理 CNF や酵素・湿式法 CNF については、接着剤粘度が下がることにより、CNF が塗布された接着剤に均一に分散したことがよい結果を得た原因と考えられる。エマルジョン系の接着剤では、水分の蒸発によって樹脂が固化して接着層が形成されるが、そこに CNF が介在することで、水の吸収を早めたり、接着層内に CNF の網目構造が形成されたり、あるいは CNF がアンカー効果を示すことが予想される。全般的に接着剤の粘度は CNF 添加によって上昇した。なお、浸漬剥離については、CNF の有無に関係なく剥離は生じなかったため、CNF は剥離については影響しないと考えられる。結果の詳細については詳細版を参照されたい。

5.1.4.1.3. 今後の展望

化粧合板用の接着剤に CNF を混合することの効果が明らかになった。すなわち、接着剤に混合する CNF はより速い固化を目指すとともに、より強固な接着層の形成が望まれるため、長さが長めのものが適する可能性、なお分散性がよければ比表面積が大きいものがよいという結果が示された。一方で、CNF を混合することで接着剤粘度が上がるため、作業性が悪くなることも明らかになり、TEMPO 処理 CNF の添加が最も接着剤濃度の上昇が少ないことが明らかになった。CNF を混ぜることは、今注目される地球温暖化にも効果があることがわかっており、また、建材に CNF が利用できるならば、CNF の大量利用が可能になる。従って、実用化にはまだ多くの改良が必要であると考えられるが、将来の可能性を秘めた CNF 利用分野である。

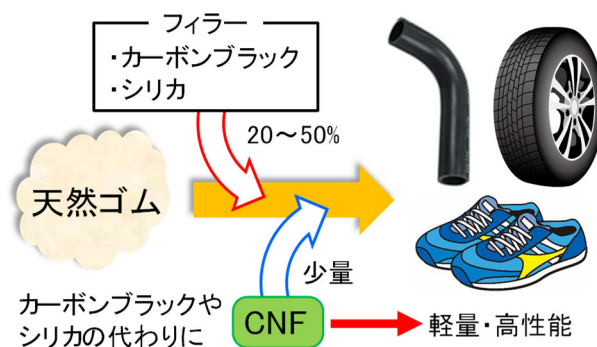
5.2. 高機能日用品

5.2.1. ゴム(シューズ)

5.2.1.1. ゴム(シューズ)の概要

5.2.1.1.1. CNF をゴムに使うメリット

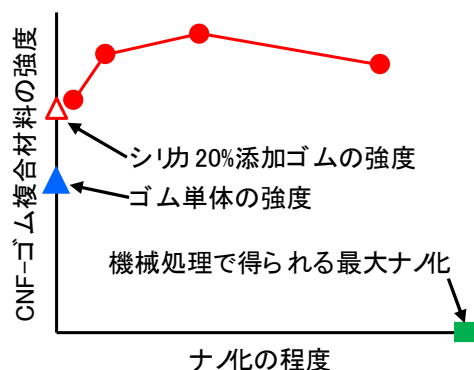
ゴム系材料では、一般的に、補強のためにカーボンブラックやシリカなどのフィラー(補強材)が添加される。それらの真比重は、カーボンブラックで 1.7-1.9、シリカは 1.95 であり、さらに添加量は、20-50%程度と多く、製品重量が増加する課題がある。一方、CNF は比重が 1.5 であり、少ない添加量で補強効果を発揮して、製品を軽量化することができる(図 5.2.1.1.1)。シューズのようなゴム系日用品では、耐久性とともに軽さが重要である。



5.2.1.1.2. CNF 補強ゴムの特性

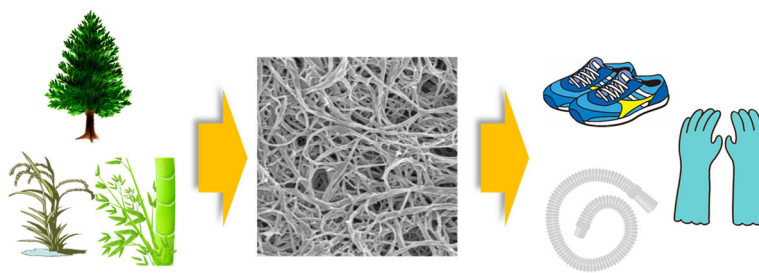
スギ、カラマツ、トドマツ、コウヨウザン、シラカンバ、タケおよびユーカリを原料とし、直接的に機械的方法で木粉グラインダー法 CNF(木粉からグラインダー法で製造した CNF)を製造し、天然ゴムの補強効果について評価した。その結果、比較的ナノ化の程度の低い木粉グラインダー法 CNF を、わずか 5%添加するだけで、ゴム材料の強度を大きく向上できた。特に、大変形を伴わないゴム材料で重要とされている低伸長領域(400%以下の伸びの領域)で、顕著な効果を示した(図 5.2.1.1.2)。

これらの結果は、従来、従来、20%以上のシリカ添加が必要だったシューズ系ゴム材料を、比重の小さい CNF の 5%添加で補強でき、大幅に軽量化できる結果である。



5.2.1.1.3. 今後の展望

従来、微細な CNF の利活用が重要視されてきたが、本プロジェクトの結果では、部分的にナノ化した木粉グラインダー法 CNF でも、ゴム補強効果を発現することを確認した。さらに、精製パルプを原料としない、木粉グラインダー法 CNF の有用性も明らかにすることができた。このことは、低コストで製造した CNF を補強材として活用でき、製品コストも低減できる可能性を示している。グラインダー法による CNF は、あらゆる植物原料から簡単なプロセスで製造でき、従来、廃棄されていた原料も利用することができる。低解繊 CNF による補強は、シューズ用ゴム材料に以外にも、ダクト、ホース、パッキン等の様々なゴム製品にも応用が期待される(図 5.2.1.1.3)。



5.2.2. エアークフィルタ

5.2.2.1. エアークフィルタの概要

5.2.2.1.1. エアークフィルタに CNF を使うメリット

高分子やセラミックスから作製されたナノファイバークフィルタは圧力損失が小さく、粒子捕集効率とメンテナンス性にも優れた省エネ型の高機能フィルタとして、実用化されている。

CNF は直径が約 20-40 nm 程度と小さいため(図 5.2.2.1.1)、図 5.2.2.1.2 に示すように直径 100 nm 程度の高分子ナノファイバークの形状を大きく変化させることなく添加することができ、さらに、表面に多くの親水性基を持つため、調湿フィルタへの応用が期待できる。

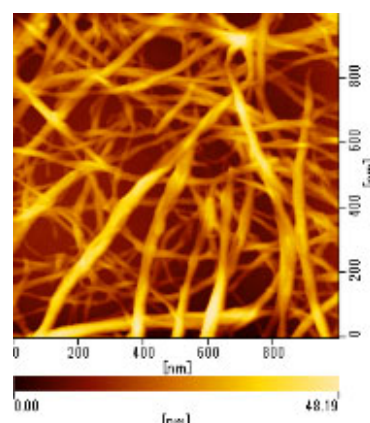


図 5.2.2.1.1 CNF の原子間力顕微鏡像

5.2.2.1.2. CNF エアークフィルタの特性

原料樹種(スギ、トドマツ、カラマツ、コウヨウザン、シラカンバ、ユーカリ、タケ)およびパルプ化方法および CNF 化方法の異なる種々の CNF を含む高分子ナノファイバーク不織布フィルタを作製してフィルタ性能を評価した。CNF の添加によって高分子ナノファイバークの形状が大きく変化することはなく、一部の CNF は少量の添加によってサイズの小さい粒子に対する捕集効率が大きく向上することが明らかになった(図 5.2.2.1.3)。その際、圧力損失に大きな変化は見られなかった。

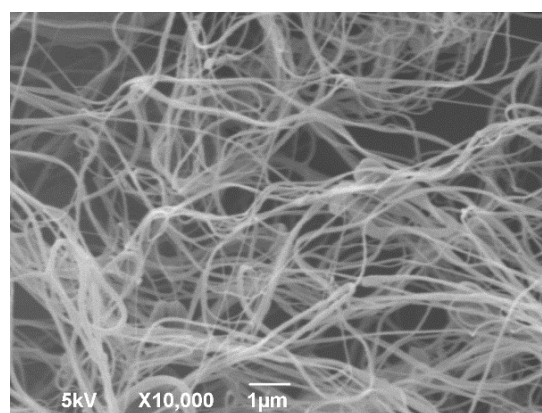


図 5.2.2.1.2 CNF を含む高分子ナノファイバーク不織布フィルタの電子顕微鏡写真

さらに CNF は優れた吸湿性を示すことから、プレフィルタの吸湿剤として利用することで、プレフィルタ一体型の高性能調湿フィルタとして応用できる可能性が示された。

5.2.2.1.3. 今後の展望

本プロジェクトでは、実験室レベルの初期性能だけでなく、ユニットフィルタとしての実装可能な広幅(800 mm 幅)フィルタの作製についても検討を行い、実用化に必要なサイズへのスケールアップも可能であることを確認した。

CNF はゼオライトなど既存の吸湿剤と比べて再生処理が容易であるため、吸湿剤単体としての利用も期待される。

CNF含有ナノファイバークフィルタ (直径約70 nm)

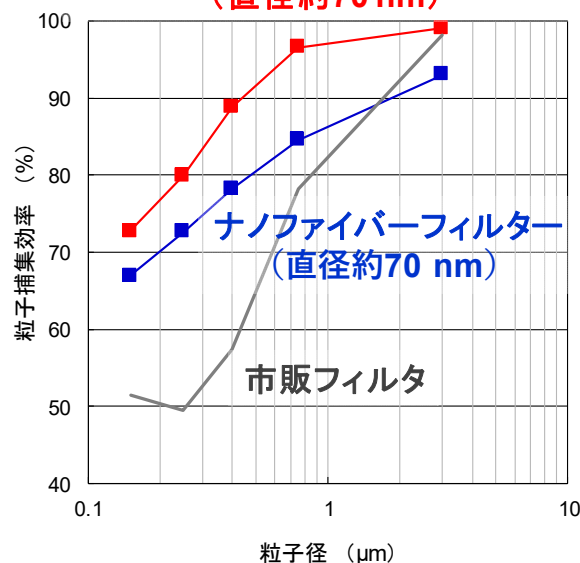


図 5.2.2.1.3 CNF を含む高分子ナノファイバーク不織布フィルタの粒径別粒子捕集効率

5.3. CNF 強化樹脂

5.3.1. 京都プロセスにおける CNF 強化樹脂

5.3.1.1. 京都プロセスにおける CNF 強化樹脂の概要

5.3.1.1.1. CNF 強化樹脂のメリット

軽量で高強度、低線熱膨張の CNF には構造用途への期待が高い。その中でも CNF による熱可塑性樹脂の補強はガラス繊維代替や低炭素バイオ素材による材料製造の観点から最も関心が集まっている。京都プロセス(図 5.3.1.1.1)はパルプ直接混練法と呼ばれる CNF 強化樹脂材料の製造法である。パルプを未乾燥の状態で薬品処理し、パルプを構成している数百万本の CNF の表面をすべて樹脂と相溶する化学構造に変える。そうしてから変性パルプを溶けた樹脂の中で混練すると、パルプが解れて CNF となり、樹脂の中に均一に分散する。この手法により、高性能の CNF 強化樹脂材料を効率的に製造出来る。

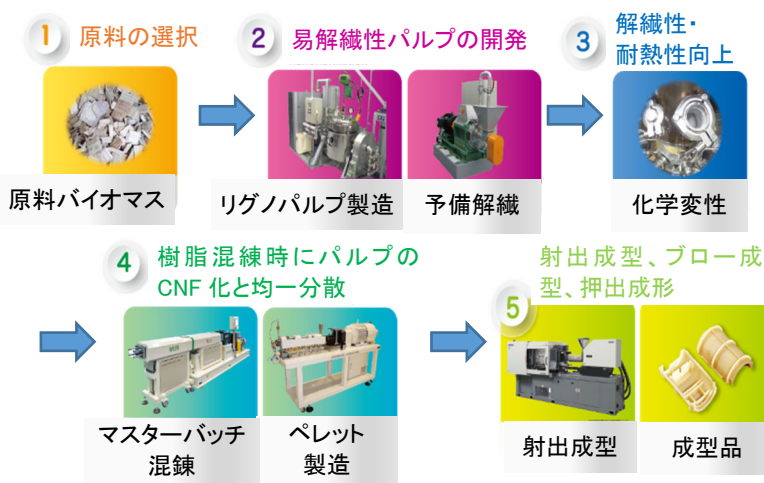


図 5.3.1.1.1 京都プロセスについて

5.3.1.1.2. 京都プロセスにおける CNF 強化樹脂の特性

図 5.3.1.1.2 のように、パルプの機械的解繊は、最初にパルプ外側の層が解れ、続いて内側の層が解れて行く。このため、京都プロセスにおける変性パルプの解繊には、原料となる木材の密度、早材部と晩材部のコントラスト、比率など、細胞壁の厚さやその分布が影響する。京都プロセスの原料には、トドマツやスギの様な低密度で、細胞の壁が薄く、厚さの変動が小さい木材が適している。

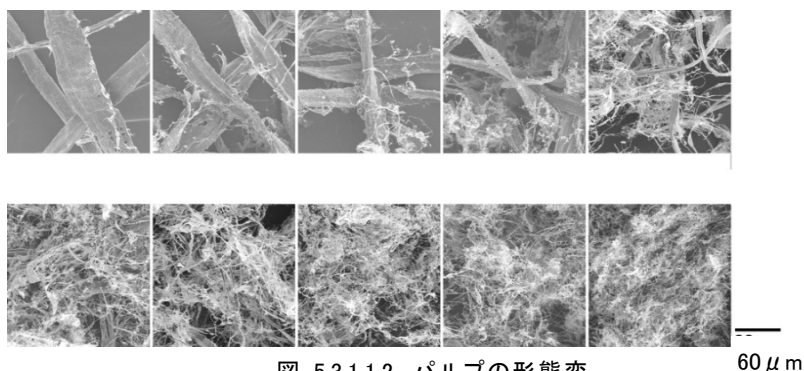


図 5.3.1.1.2 パルプの形態変

表 5.3.1.1.1 PA6 樹脂の補強

曲げ特性	PA6	GF20%/PA6	GF30%/PA6	CNF10%/PA6
弾性率 (GPa)	2.22	4.70	5.92	5.30
強度 (MPa)	91	175.7	210.8	160.0

表 5.3.1.1.1 に示す通り、トドマツを原料に用いた場合は、10%のアセチル化処理パルプの添加で、ナイロン

樹脂の弾性率を約 2.5 倍に、強度を約 2 倍にまで上げられる。ポリプロピレン樹脂についても相溶化剤や無機添加剤を工夫することで、弾性率、強度をそれぞれ約 2 倍にまで向上出来ている。

5.3.1.1.3. 今後の展望

京都プロセスは、原料選択に加え、パルプ化法、パルプの予備解繊法、化学変性法、混練樹脂の組成、混練法などが樹脂補強性に大きく影響する。これらすべてのステップの最適化により、CNF が有する優れた強度特性を最大限に発揮した樹脂材料を製造できる。そうすることで CNF 強化樹脂材料を、自動車、家電、建築資材、産業資材、包装容器など、様々な用途に利用出来るようになる。

6. 原料・パルプ化法・CNF 化法の関連性

6.1. 原料・パルプ化法・CNF 化法の関連性の概要

木材の物性・化学組成およびパルプの物性・化学組成と CNF の物性(特に比表面積)の相関を明らかにし、どのような木材が CNF 化しやすく、どのようなパルプが CNF 化しやすいかを概ね把握できると考えた。本項では、様々な分析結果より木材、パルプおよび CNF の物性、化学組成の相関を明らかにし、原料・パルプ化法・CNF 化法の関連性を詳細に考察した。また、木材物性とパルプ物性の間には多くの相関関係が見られ、パルプの物性が木材の細胞壁厚やマイクロフィブリル傾角など多くに依存することを確認した。さらに、パルプ物性と CNF 特性の間にも同様の相関が見られた。

スギについて、パルプの重量平均分子量とパルプ粘度の相関を調べた。KP については相関性があり、パルプ粘度を分子量と置き換える可能性が示唆された。また、原料パルプのパルプ粘度と CNF 化後のパルプ粘度(銅エチレンジアミンによる相対粘度)の差を比較した。その結果、WJ 法(特に斜向衝突法)においては、減少がほぼ見られなかったが、酵素・湿式法および TEMPO 処理法では減少が見られた。つまり、WJ 法は分子量を損なうことなく CNF 化しているが、酵素・湿式法および TEMPO 処理法では分子を切断していることが分かった。但し酵素・湿式法の場合は、固体と液体の反応である酵素を用いることから、反応の不均在が生じ、CNF の長さの分布は非常に大きいと推定される。

化学組成との関連について、WJ 法で製造した CNF に特化して記す。CNF の解繊度(比表面積)と木材・パルプの各物性値の中で一番相関が見られた物性は、KP のヘミセルロス量(中性糖分析の結果から、グルコースとそれ以外の糖の割合から相対的に算出)であり、ヘミセルロス量が多いほど解繊度が高い。図 6.1.1 にパルプ中のヘミセルロス量と CNF の比表面積の相関を示す。なお、ソーダ AQ の場合は、パルプへのダメージが大きく、繊維長が短く、解繊が進んでいるため、ヘミセルロス量への依存は見られず、どの木材由来でも大きな比表面積が得られた。つまり、大きな比表面積の CNF、すなわちよく解繊された CNF を得るためには、パルプ化法が支配的である。

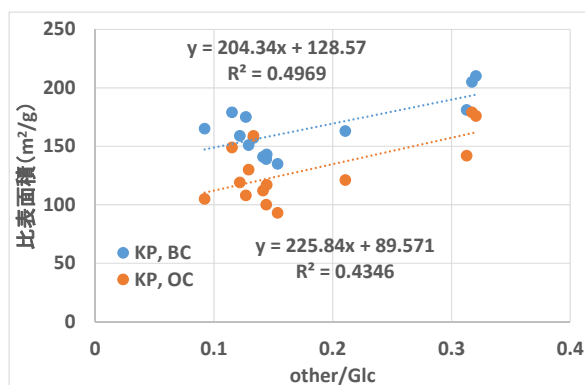


図 6.1.1 パルプ中のヘミセルロス量と CNF の比表面積の関係

しかし、酵素・湿式法やグラインダー法、TEMPO 処理法で得られた CNF の場合は、化学組成も異なり、したがってその相関は WJ 法の場合とは異なる。つまり、一言で CNF といっても原料・パルプ化法・CNF 化法の違いにより得られる CNF は千差万別であり、それぞれの特徴を理解し、CNF の利用分野によって原料・パルプ化法・CNF 化法を選択する必要があるという、本書の目的に戻り、本書の重要性を強調するものになった。

7. CNF の経済性と LCA

7.1. 材料について

7.1.1. 材料についての概要

7.1.1.1. CNF 製造における CO₂ 排出量評価

CNF 利用製品のライフサイクルアセスメント(LCA)において、製品に使用する CNF の製造段階における CO₂ 排出量は重要である。ここでは、CNF 製造において、原料となる木材やパルプの種類や特性が、CO₂ 排出量に及ぼす影響を明らかにするために、原料を直接解繊する WJ 法(4.2.1.参照)および木粉グラインダー法(4.2.4.参照)において CO₂ 排出量を評価した。

7.1.1.2. WJ 法 CNF の CO₂ 排出量

WJ 法における CO₂ 排出量削減は、生産性が向上する解繊チャンパー(衝突法)やパルプ種類を選定することが重要である。図 7.1.1.1 に示す通り、衝突法やパルプ種類の違いで CO₂ 排出量は約 4 倍の差が認められた。WJ 法では、ソーダ AQ 蒸解パルプを用いボール衝突法で解繊することで CO₂ 排出量の低い CNF を得ることができた。CO₂ 排出量削減には、生産性向上が必須となる。

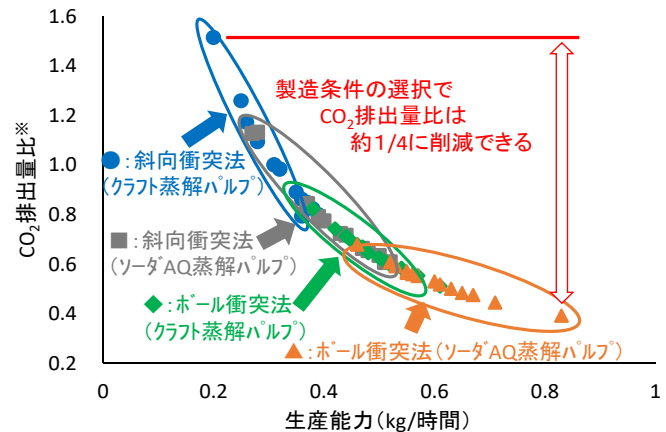


図 7.1.1.1 CNF 製造条件と CO₂ 排出量比の関係
※次城スギ成熟材クラフト蒸解パルプ斜向衝突の CO₂ 排出量を「1」としたときの比率

7.1.1.3. 木粉グラインダー法 CNF の CO₂ 排出量

木粉グラインダー法では、木材の種類により CO₂ 排出量の差が認められ、富山スギ未成熟材の CO₂ 排出量が最も少ない結果となった。本プロジェクトでは、木材の特性が CNF 製造に及ぼす影響を明らかにするため、使用原料に木粉を用いた。その結果、木材の強度特性が解繊性に反映されることが確認された。図 7.1.1.2 に示す通り、木粉グラインダー法 CNF では、強度の低い木材のほうが、解繊性もよく CO₂ 排出量削減につながる結果となった。

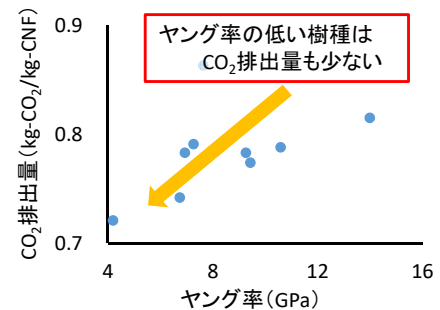


図 7.1.1.2 木材の強度(ヤング率)と CO₂ 排出量の関係

7.1.1.4. 今後の展望

CNF 製造において、さらなる CO₂ 排出量削減には、解繊性向上につながる木粉やパルプの前処理方法等の開発が期待される。また、木粉グラインダー法では、強度の低い木材が CO₂ 排出量削減に良好な結果であったことから、強度不足等で利用できなかった未利用木材の新たな活用方法につながる。WJ 法、木粉グラインダー法とも、普及には経済性も重要である。図 7.1.1.3 に示す通り、CNF 製造時における CO₂ 排出量と製造コストの相関から、CNF は、コストダウンを通じ CO₂ 排出量削減が可能となる。

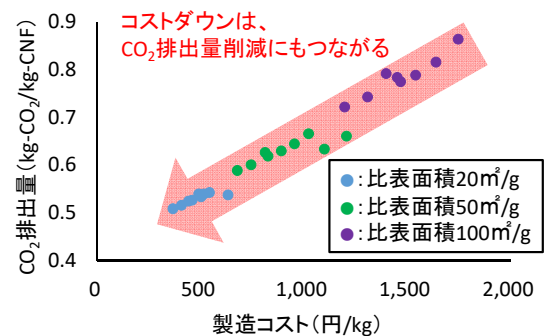


図 7.1.1.3 製造コストと CO₂ 排出量の関係 (木粉グラインダー法)

7.2. 製品について

7.2.1. 製品についての概要

7.2.1.1. CNF 利用製品における CO₂ 排出量評価

CNF 利用製品は、利便性や経済性に加え、CO₂ 排出量削減も重要な課題である。CNF 利用製品では、CNF による性能向上で、使用原材料削減等による製品製造段階での CO₂ 排出量削減や、使用時の消費エネルギー削減による製品利用段階での CO₂ 排出量削減が想定される。そこで、本プロジェクトにて適性利用を検証した製品より、製造段階で CO₂ 排出量が削減できる製品として、天然ゴム複合化材料、利用段階で CO₂ 排出量が削減できる製品として、エアフィルターにおいて、CO₂ 排出量削減効果を評価した。

7.2.1.2. CNF 添加天然ゴムの CO₂ 排出量

天然ゴム複合化材料は、補強材(フィラー)として、カーボンブラックやシリカを 20%以上添加しているが、CNF は少量の添加で補強効果を発現する。CNF は、カーボンブラックやシリカに比べ低比重である。したがって、CNF を添加した天然ゴムは、カーボンブラックやシリカを添加した天然ゴム製品に比べ、低比重となる。図

7.2.1.1 に示す通り、同体積の木粉グラインダー法 CNF5%添加した天然ゴムとシリカを 20%添加した天然ゴムを比較すると、木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムの重量は、8.7%軽くなり、CO₂ 排出量は 10%以上削減した。

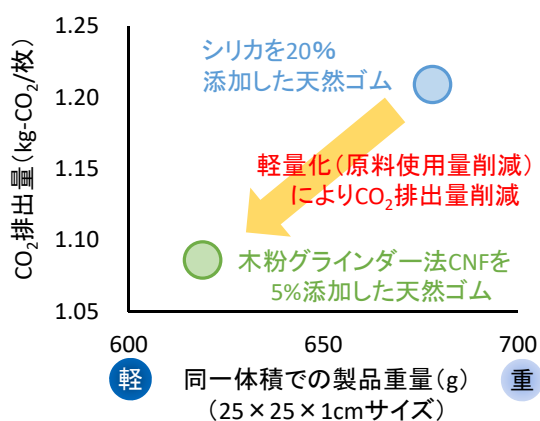


図 7.2.1.1 木粉グラインダー法 CNF 添加天然ゴムとシリカ添加天然ゴムの比較

7.2.1.3. エアフィルターの CO₂ 排出量

ゼオライトを除湿材として用いた従来のエアフィルターは、吸湿した水分を除去するために、100°C以上の温度で乾燥させる必要があった。しかし、CNF を除湿材として用いることで乾燥温度を 50°C程度まで低くすることができる。そこで、CNF エアフィルターについて、ライフサイクル全体の CO₂ 排出量を既存のゼオライトエアフィルターと比較した。その結果、CNF エアフィルターでは、製品を作る工程での CO₂ 排出量は増加したが、製品を利用する段階での CO₂ 排出量は削減でき、トータルで既存ゼオライトエアフィルターより CO₂ 排出量が削減した。

7.2.1.4. 今後の展望と課題

天然ゴムやエアフィルターにおける CNF 利用は、性能面だけでなく環境面でもアピールできる。CNF 添加天然ゴムは、シリカ添加天然ゴムに比べ低伸長領域での強度が高い。高強度化は、用途によって製品厚みを薄くすることもできる。薄くなることで、さらに原料使用量が削減でき、CO₂ 排出量削減やコストダウンにつながる。CNF エアフィルターは、約 50°Cで水分を吸湿したエアフィルターを乾燥することができるため、ヒーター周辺の耐熱部品等の使用量を減らすことが可能となる。部品等の使用量削減により、除湿装置のコストダウンにつながる。これら CNF 製品は、CO₂ 排出量削減に加え、製品の経済性向上にも貢献できる可能性を有しており、普及が期待できる用途である。

詳細版の目次

1. はじめに(森林総研 林)	1
2. 本プロジェクトの実施概要(森林総研 林)	4
3. 木質系バイオマス原料特性	
3.1. 木質系バイオマス原料特性の概要	9
3.2. 木質系バイオマス原料特性の詳細	10
3.2.1. 使用した樹種と試料(森林総研 安部、鈴木(春)、藤原)	10
3.2.2. 未成熟材・成熟材(森林総研 安部、鈴木(春)、藤原)	13
3.2.3. 試験体の作製(森林総研 安部、鈴木(春)、藤原)	14
3.2.4. 物性および化学組成の評価	15
3.2.4.1. ヤング率・比ヤング率(森林総研 安部、鈴木(春)、藤原)	15
3.2.4.2. 気乾密度(森林総研 安部、鈴木(春)、藤原)	16
3.2.4.3. 年輪構造(年輪幅、早材幅、晩材幅、晩材率、早材密度、晩材密度) (森林総研 安部、鈴木(春)、藤原)	17
3.2.4.4. 木部の繊維の長さ(森林総研 安部、鈴木(春)、藤原)	18
3.2.4.5. 木部の繊維の直径・壁厚(森林総研 安部、鈴木(春)、藤原)	19
3.2.4.6. ミクロフィブリル傾角(森林総研 安部、鈴木(春)、藤原、児嶋)	20
3.2.4.7. 熱拡散率(森林総研 鈴木(養))	21
3.2.4.8. 硬さ(森林総研 鈴木(養))	22
3.2.4.9. 空気透過率(森林総研 鈴木(養))	23
3.2.4.10. 化学組成(森林総研 久保)	24
3.2.5. 結果と考察	27
4. CNF およびパルプ製造	
4.1. パルプ製造法の概要(東大 勝亦、横山、松本(雄))	32
4.1.1. クラフト蒸解法(東大 勝亦、横山、松本(雄))	33
4.1.2. ソーダ AQ 蒸解法(森林総研 池田)	37
4.2. CNF 製造法の概要	39
4.2.1. ウォータージェット法(WJ 法)	
4.2.1.1. ウォータージェット法(WJ 法)の概要(スギノマシン 小倉)	40
4.2.1.2. ウォータージェット法(WJ 法)の詳細(スギノマシン 小倉)	41
4.2.2. 酵素・湿式法	
4.2.2.1. 酵素・湿式法の概要(森林総研 野尻、林、久保)	46
4.2.2.2. 酵素・湿式法の詳細(森林総研 野尻、林、久保)	47
4.2.3. TEMPO 処理法	
4.2.3.1. TEMPO 処理法の概要(第一工業製薬 後居)	51
4.2.3.2. TEMPO 処理法の詳細(第一工業製薬 後居)	52

4.2.4.	グラインダー法ー木粉グラインダー法 CNF を中心にー	
4.2.4.1.	グラインダー法の概要ー木粉グラインダー法 CNF を中心にー(産総研 遠藤)	55
4.2.4.2.	グラインダー法の詳細ー木粉グラインダー法 CNF を中心にー(産総研 遠藤)	56
4.3.	CNF およびパルプの物性および化学特性の概要	62
4.3.1.	結晶化度(X線回折、固体NMR)(森林総研 戸川、久保)	63
4.3.2.	繊維幅(京都工繊大 清水)	70
4.3.3.	比表面積(産総研 遠藤)	75
4.3.4.	レオロジー特性(森林総研 田仲)	81
4.3.5.	CNF 沈降特性(産総研 遠藤)	87
4.3.6.	相対粘度／銅エチレンジアミンによるパルプ粘度(森林総研 久保)	95
4.3.7.	分子量(東大 藤澤)	98
4.3.8.	熱重量分析(京都工繊大 岡久)	102
4.3.9.	木粉グラインダー法 CNF の PP 補強特性(産総研 遠藤)	106
4.3.10.	黄変度(阪大 能木)	114
4.3.11.	化学成分分析(東大 勝亦、横山、松本(雄))	116
5.	CNF の利用適性評価	
5.1.	機能性添加剤	
5.1.1.	増粘剤	
5.1.1.1.	増粘剤の概要(第一工業製薬 神野、後居)	123
5.1.1.2.	増粘剤の詳細(第一工業製薬 神野、後居)	124
5.1.2.	インク(ボールペン)	
5.1.2.1.	インク(ボールペン)の概要(三菱鉛筆 竹内、佐藤、宮崎、中田)	129
5.1.2.2.	インク(ボールペン)の詳細(三菱鉛筆 竹内、佐藤、宮崎、中田)	130
5.1.3.	水性木部屋外用塗料	
5.1.3.1.	水性屋外木部用塗料の概要(森林総研 小林、石川)	135
5.1.3.2.	水性屋外用木部塗料の詳細(森林総研 小林、石川)	136
5.1.4.	接着剤(化粧合板用)	
5.1.4.1.	接着剤(化粧合板用)の概要(森林総研 林)	143
5.1.4.2.	接着剤(化粧合板用)の詳細(森林総研 林)	144
5.2.	高機能日用品	
5.2.1.	ゴム(シューズ)	
5.2.1.1.	ゴム(シューズ)の概要(産総研 遠藤)	147
5.2.1.2.	ゴム(シューズ)の詳細(産総研 遠藤)	148
5.2.2.	エアフィルター	
5.2.2.1.	エアフィルターの概要(東工大 松本(英))	158
5.2.2.2.	エアフィルターの詳細(東工大 松本(英))	159
5.3.	CNF 強化樹脂	
5.3.1.	京都プロセスにおける CNF 強化樹脂	
5.3.1.1.	京都プロセスにおける CNF 強化樹脂の概要(京大 谷、阿部)	162

5.3.1.2. 京都プロセスにおけるCNF強化樹脂の詳細(京大 谷、阿部)	163
6. 原料・パルプ化法・CNF 化法の関連性	
6.1. 原料・パルプ化法・CNF 化法の関連性の概要(スギノマシン 小倉、森林総研 林)	170
6.2. 原料・パルプ化法・CNF 化法の関連性の詳細(スギノマシン 小倉、森林総研 林)	171
7. CNF の経済性とLCA	
7.1. 材料について	
7.1.1. 材料についての概要(産総研 伊藤、スギノマシン 小倉)	178
7.1.2. 材料についての詳細(産総研 伊藤、スギノマシン 小倉)	179
7.2. 製品について	
7.2.1. 製品についての概要(産総研 伊藤、東工大 松本(英))	186
7.2.2. 製品についての詳細(産総研 伊藤、東工大 松本(英))	187
用語集	196