



事業 課題 名	酵素・湿式粉碎を用いた セルロースナノファイバー生産技術の確立と 新規利用技術の開発
事業 者名	実施主体：国立研究開発法人 森林総合研究所 共同提案：玄々化学工業株式会社 株式会社ゼタ トクラス株式会社

本事業の背景 = 林業の抱える問題

1. 国内の森林蓄積量は今後増加の一途

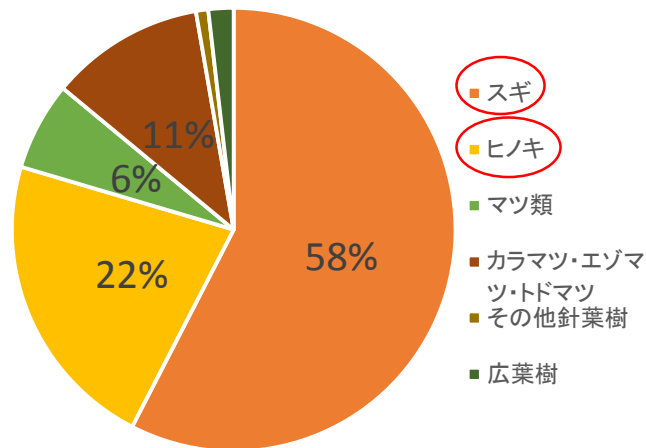
<森林の有する多面的機能の発揮に関する目標>

	H22年 (現況)	目標とする森林の状態			指向 状態 (参考)
		H27年	H32年	H42年	
森林面積(万ha)					
育成単層林	1,030	1,030	1,020	1,000	660
育成複層林	100	120	140	200	680
天然生林	1,380	1,360	1,350	1,310	1,170
合計	2,510	2,510	2,510	2,510	2,510
総蓄積(百万m ³)	4,690	4,930	5,200	5,380	5,450
ha当たり蓄積(m ³ /ha)	187	196	207	214	217
総成長量(百万m ³ /年)	74	68	61	55	54
ha当たり成長量(m ³ /ha年)	2.9	2.7	2.4	2.2	2.1

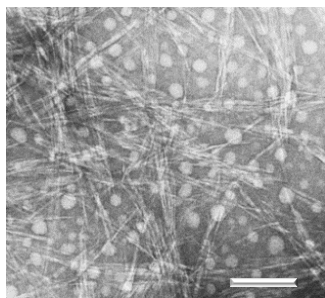
H23年4月

2. 人工林の樹種別蓄積 1位はスギ

人工林の樹種別蓄積



3. 木材の新たな利用：セルロースナノファイバー



新素材

- 木材は建材、紙・パルプ、薪、チップ、ペレットに利用されてきた。
- セルロースは全ての植物細胞の基本骨格物質
- 1兆トンの蓄積（埋蔵石油資源の6倍）
- 持続型資源

➤ 高性能グリーンナノファイバー

- 伸びきり鎖微結晶ポリマー
- 幅：4-20nm, 長さ1μm以上
- 軽量：1.6g/cm³
- 高弾性：140GPa、高強度：3GPa（鋼鉄の8倍）
- 低線熱膨張：0.1ppm/k（長さ方向）
（石英ガラス相当）
- 弾性率不変：-200℃～+200℃
- 高熱伝導性：ガラス相当
- 大きな比表面積

(矢野先生資料より)

木材をナノオーダーで利用

本事業の目的

- アルカリ蒸解法によるパルプ化および酵素処理・湿式粉砕法によるCNF生産技術確立
- 上記CNFの特性を生かした応用研究による新規利用技術開発

2. 実施概要

I CNF製造プロセスの効率化 およびCNFの特性解析

原料供給

中山間地域の国産材
利用：スギ・ヒノキ等

パルプ化

- ・ ソーダAQ蒸解
- ・ 小規模対応可能
- ・ エネルギー完全自給
- ・ 低環境負荷

ナノ化

酵素と湿式粉碎
(汎用機使用)
による低エネルギー・低環境負荷型のCNF生産

CNFの 新規利 用技術 開発

森林総研法で
作ったCNF特徴
を生かした応用

II CNFの応用技術の開発

- i. CNF混合塗料の開発
 - ・ 屋外用CNF混合塗料の開発
- ii. CNFの応用技術の開発
 - ii -1 CNF/ポリエチレンオキサイド等混合液によるナノファイバー不織布の開発
 - ・ 水溶性樹脂とCNF混合によるナノファイバー不織布のフィルターへの応用
 - ii -2 繊維用PPとCNFのコンパウンド作成
 - ・ 汎用性の高い疎水性樹脂ポリプロピレンとCNFの混合によるコンパウンド化

- ◆ 地域活性化
- ◆ 新たな産業基盤形成



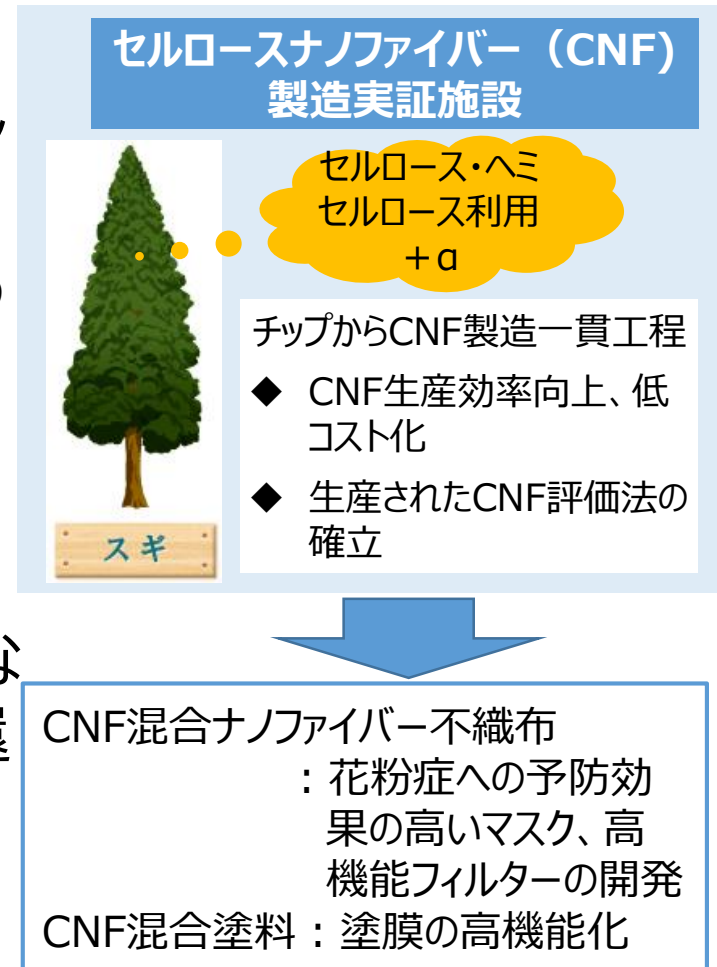
1. CNF生産の生産効率向上

- チップからパルプ化工程を含んだCNFの一貫した工程において、改良の余地を見出し、生産効率向上を図る
- 上記CNFの特性を精査し、森林総研法を用いたCNF製造法および評価法を確立

2. 本方法で得られるCNFの特徴を生かした応用研究

- 花粉等微粒子の捕集性の高い花粉症予防効果の高いマスク等フィルターの開発
- CNF水懸濁液となじみの良い水性樹脂との混合による木質建材屋外用塗料の開発

3. 中山間地域を原料供給の場から新たな素材産業の場に変え、山元への利益還元



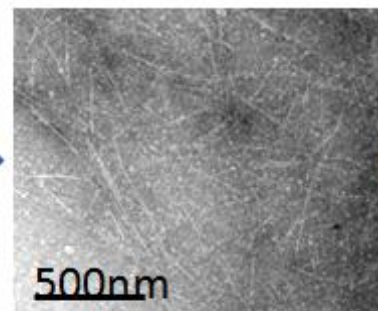
1. チップからセルロースナノファイバー（CNF）生産の一貫工程について、低環境負荷な方法での**低コスト化**
2. CNFの評価法の確立
3. **水性樹脂との複合化による新素材開発**：花粉症予防効果の高いマスク、高機能性フィルター、機能性塗料
4. 中山間地域を原料供給の場から新たな素材産業の場に変え、山元への利益還元



中山間地域の
木材生産者



製造プラントを建設



高付加価値製品
セルロースナノファイバー



消費地へ販売

国産材の需要を拡大し、木材生産者とその利益還元を得るために



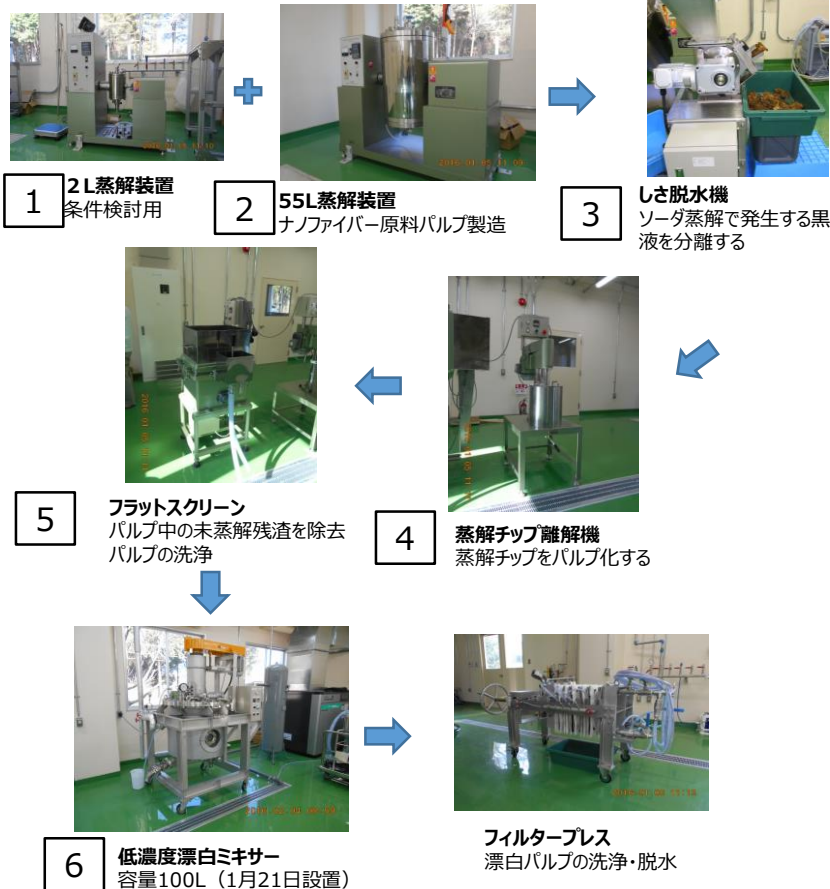
セルロースナノファイバー (CNF)製造技術実証施設

最大能力：乾燥物換算で1kg/日

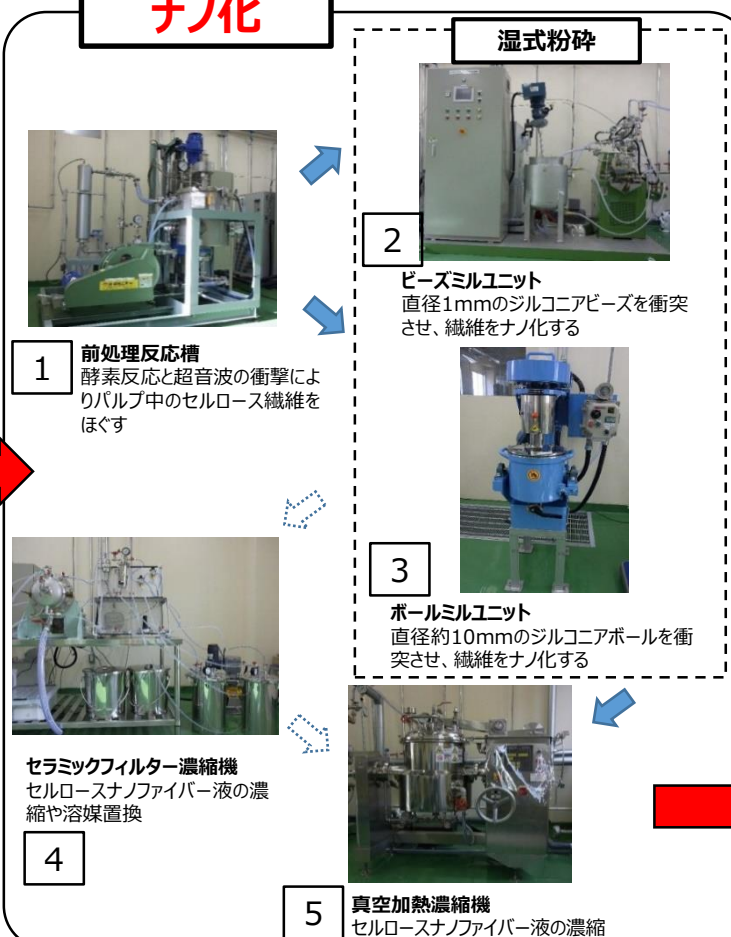


- 国産のスギ材を原料としたソーダAQパルプ化後、酵素処理と湿式粉碎処理を併用したCNF化によるセルロースナノファイバー製造技術を実証する。
- 森林総合研究所（つくば市）に建設した実証ベンチプラントは、生産規模でのプロセスの改良やコスト評価を実施。

パルプ化



ナノ化

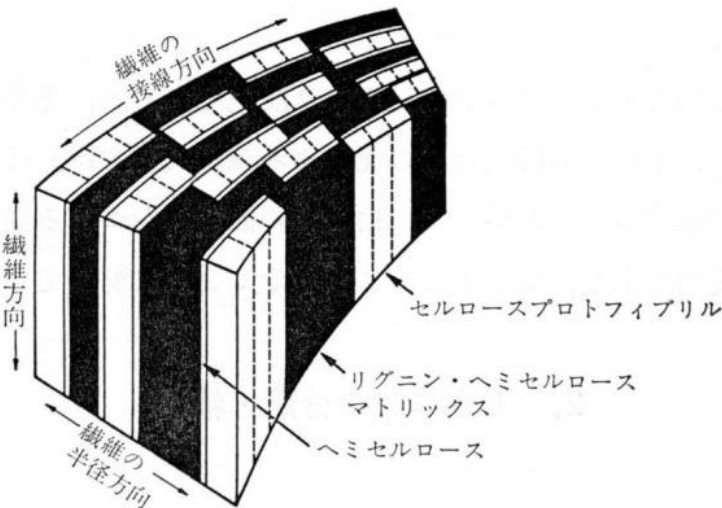


I・CNF製造プロセスの効率化
およびCNFの特性解析

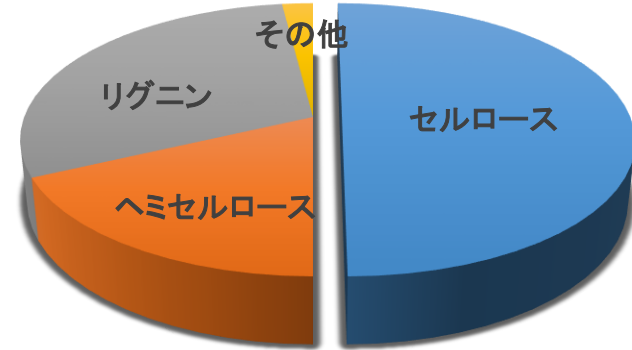
地球上でもっとも多く蓄積し続ける高分子 -セルロース-

植物細胞壁の主成分

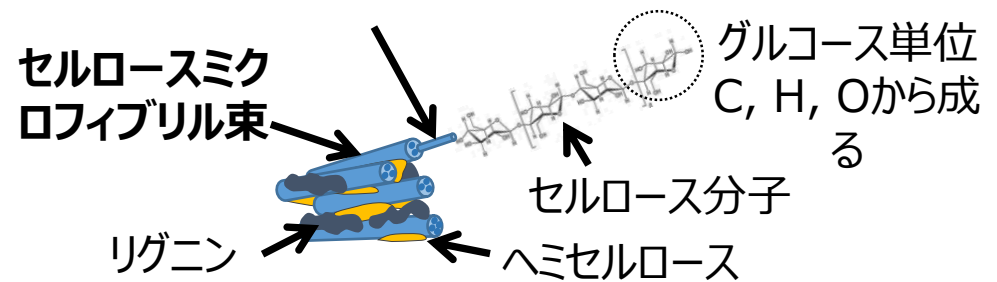
- セルロース
- ヘミセルロース
- リグニン



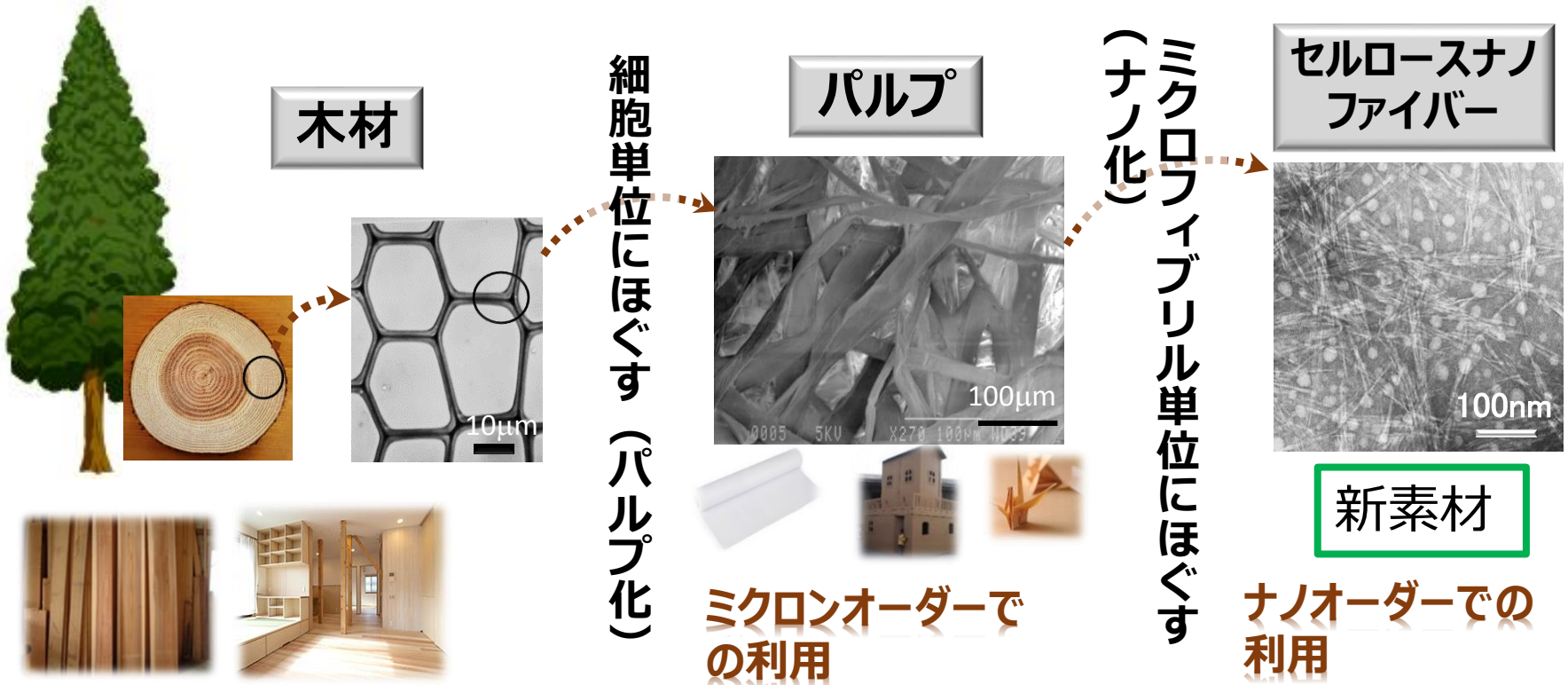
木材成分組成



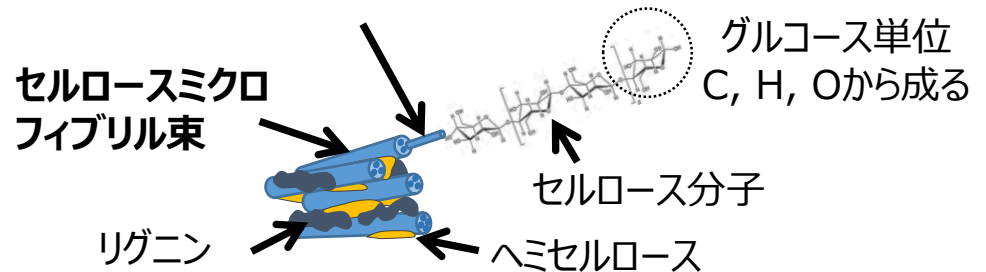
セルロースミクロフィブリル：幅3nm



セルロースは身近な素材

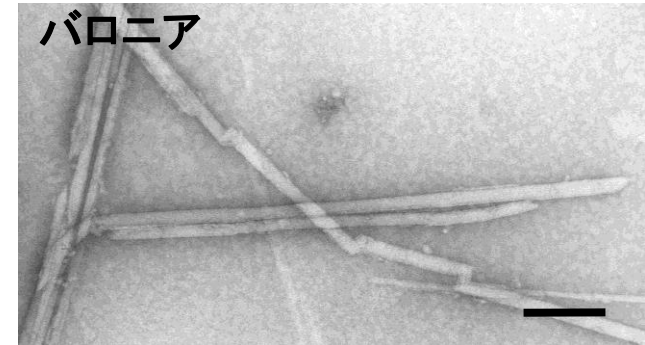
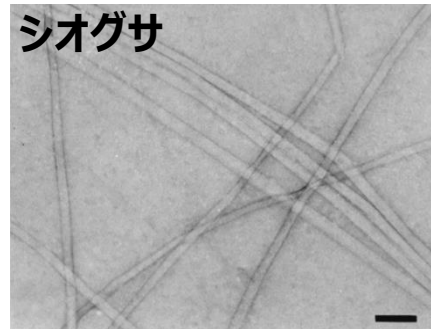
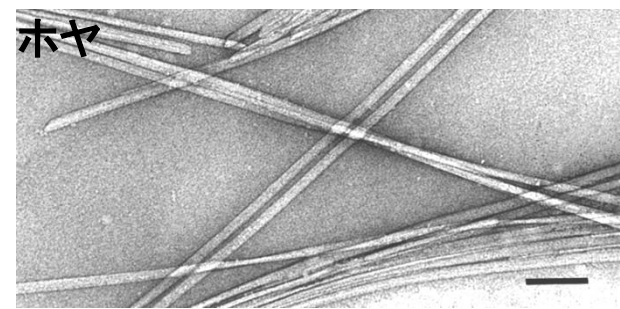
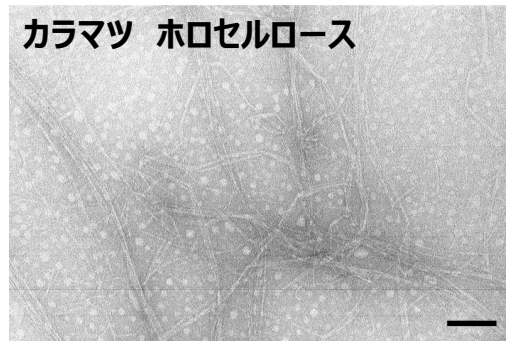
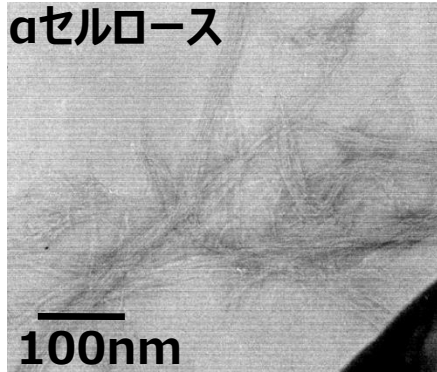


セルロースマイクロファイブリル：幅3nm





種々のセルロースマイクロフィブリル=天然のナノファイバー



セルロースマイクロフィブリルの幅は

- 木材 : 3-4nm ■
- バクテリアセルロース : 1.5x35-100nm —————
- シオグサ : 10-20nm ■
- ホヤ : 10-23nm ▽
- バロニア : 17x20nm ■

長さは1μm以上

セルロース原料の特性

生物体支持のため凝集

- 多くの場合、セルロースマイクロフィブリルがサブ μm サイズの凝集体を形成
- 高等植物（コットン・ラミー型）とバクテリアセルロース、海藻（海藻・バクテリア型）とはセルロースの水素結合が若干異なる。

木材



ナタデココ
(バクテリアセルロース)



ワタの繊維

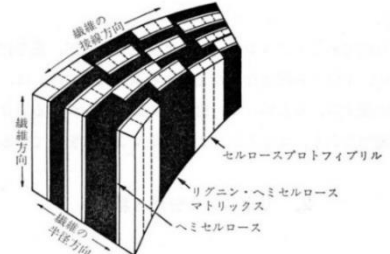
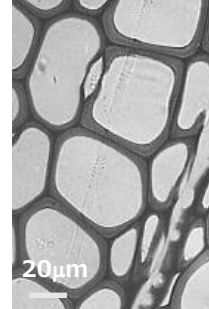


ホヤの外殻



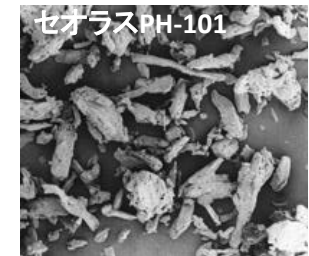
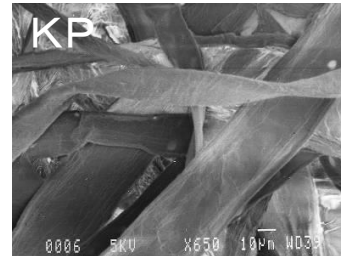
樹体保護のため木化

アカマツ仮道管



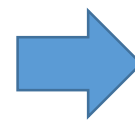
仮道管の二次壁中のリグニン及び多糖の分布を示す不連続ラメラモデルの模式図 Kerr A.J. and Goring D.A.I., *Cellulose Chem. Technol.*, 9 (1975) 563-573

紙、繊維に利用するための精製・漂白過程に生じる凝集



セルロースナノファイバーを得るには

- 凝集をほぐす
- リグニン除去



大きなエネルギーが必要！！

各種のセルロースナノ化処理 = 如何にして C N F をほぐすか

ナノ化処理	特徴	呼称
強酸処理	<ul style="list-style-type: none"> 枝分かれの無い棒状 短い(幅: 10-50nm, 長さ: 500nm) 高結晶性 ヘミセルロースは含まない 	セルロースナノクリスタル
高圧ジェット噴射、グラインダーなどの強力な剪断力等を利用する機械的解繊処理	<ul style="list-style-type: none"> 幅が一様でない 枝分かれが多い 長い(1μm以上) → 低濃度でゲル化、粘度が高くなる 	セルロースナノファイバー
TEMPO触媒酸化等化学的解繊処理	<ul style="list-style-type: none"> 表面のOH基がカルボキシル化されるなど表面修飾有 長い(幅3-4nm、1mm以上) → 低濃度でゲル化、粘度が高くなる。 ヘミセルロース含量は減少 	

強力な機械的破碎や酸分解の問題点

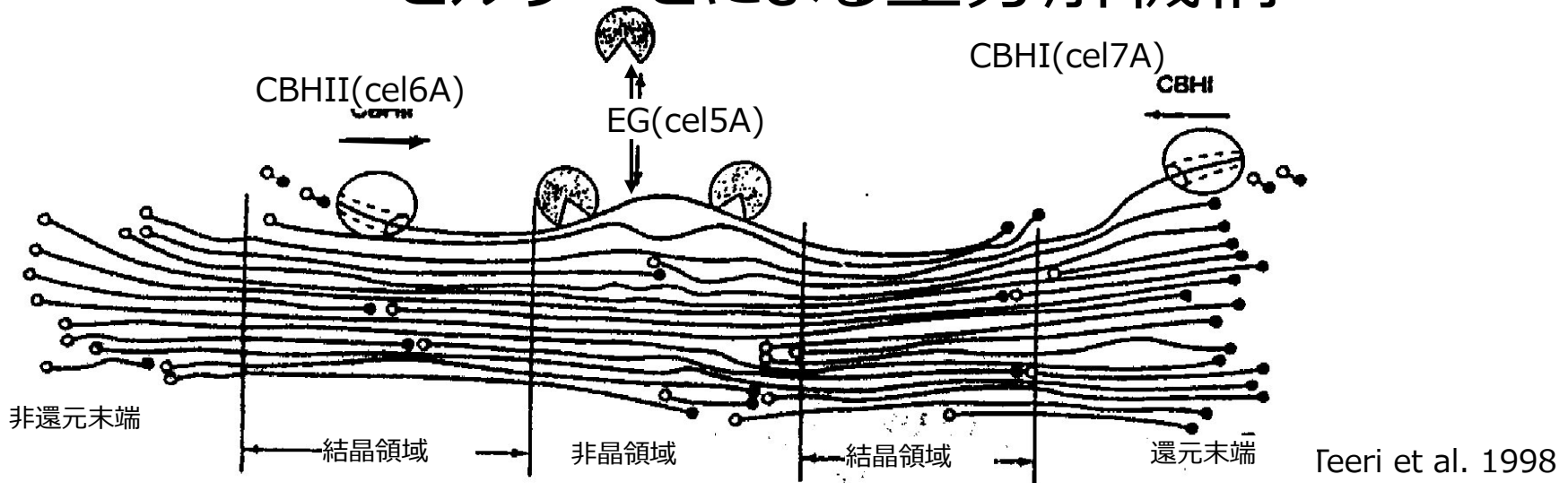
- 高圧、耐酸設備、などが必要
- 生成物からの酸の除去等の廃液処理



環境負荷の低い簡便な方法は？

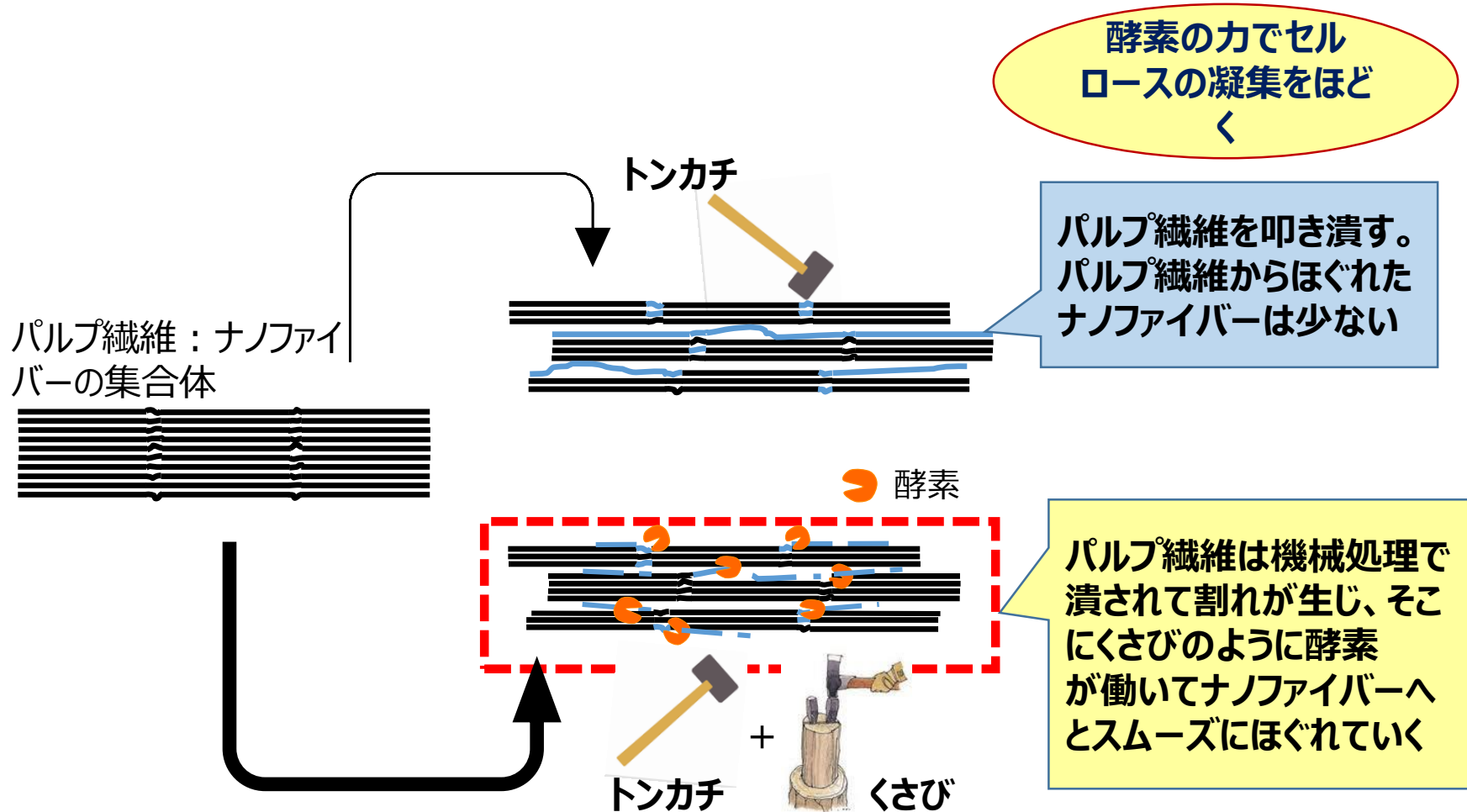
酵素加水分解法は？

セルラーゼによる生分解機構



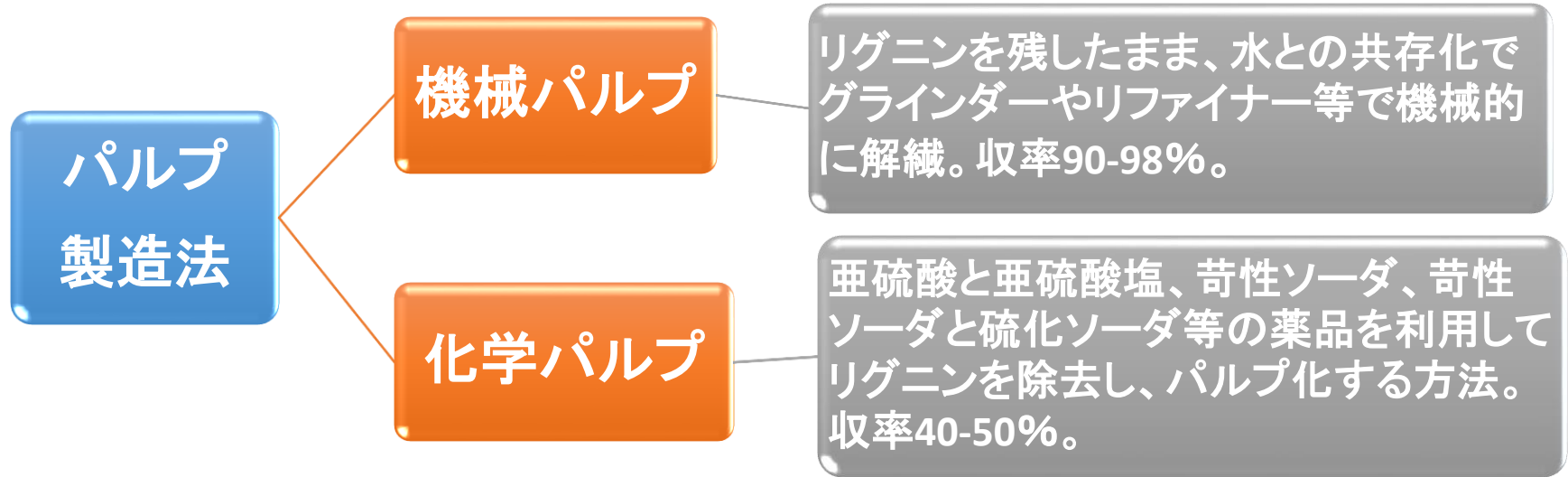
- セルラーゼは、基本的にセルロース分子鎖の β -1,4グリコシド結合を分解する酵素。
- セルラーゼ保有生物は数種の酵素を分泌し、**相乗的な作用**でセルロースを**効率的に分解**
- 酵素の種類には、結晶に作用するセロビオヒドロラーゼ (CBH) , 非晶に作用するエンドグルカナーゼ (EG) などがあり、**セルロース分子鎖をオリゴ糖・単糖に分解**。様々な酵素が働いてセルロースを分解する。

● 酵素処理と機械処理を併用するメリット



フィブリル化の得意なセルラーゼを選択し、
効率的なCNF生産が可能になる

パルプ化：セルロースナノファイバーを作るためには必須の過程。



本事業の特徴：パルプ工程とセルロースナノファイバー製造工程を一貫工程にし、中山間地域において施業可能なプロセス。

必要な条件：作業安全性の確保、環境への負荷減少、小規模施設

- アルカリ蒸解
- エネルギー完全自給
- 低環境負荷

ナノ化解繊技術

本事業の特徴:パルプ工程とセルロースナノファイバー製造工程を一貫工程にし、中山間地域において施業可能なプロセス。

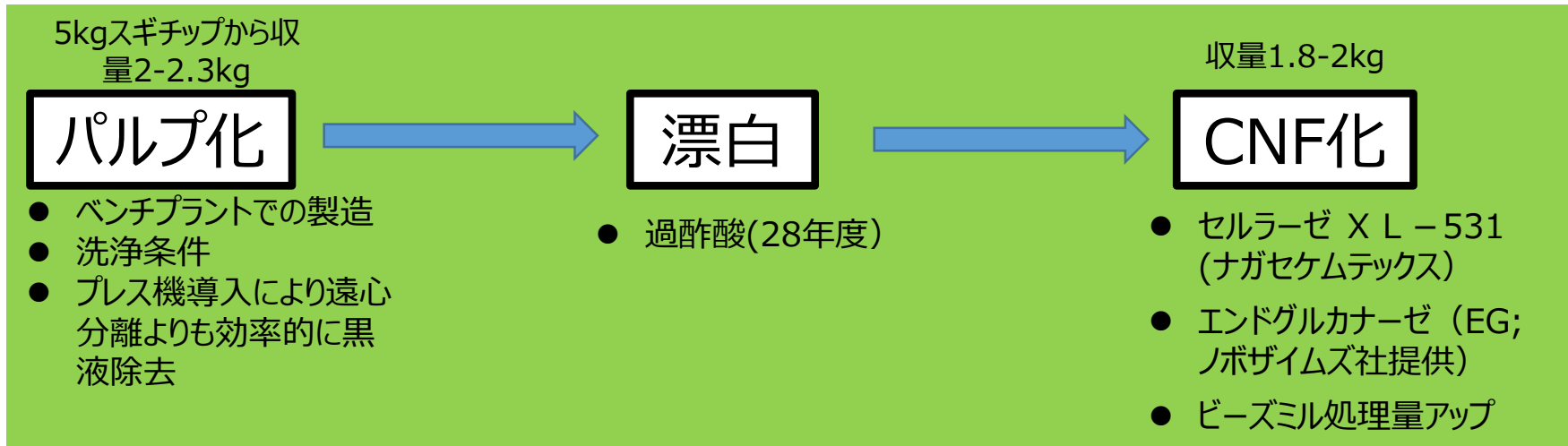
必要な条件:作業安全性の確保、環境への負荷減少、小規模施設

酵素と機械粉碎による低エネルギー・低環境負荷型のナノファイバー生産

- 物理的破碎は汎用粉碎機
- フィブリル化の得意な酵素を選択
- 酵素処理と物理的破碎の併用

I CNF製造プロセスの効率化およびCNFの特性解析

28年度ナノ化現況



スギCNF 必要量提供

- ・ Zetta ③ BM60分処理 乾重200 g
- ・ トクラス ③ BM60分処理 乾重150 g、
③ BM100分処理 乾重72 g
- ・ 玄々化学工業 ③ BM60分処理 乾重
150 g、③ BM100分処理
乾重72 g

CNF化工程の効率化

- ・ 酵素の選択 (価格、効率、使用量)
- ・ 酵素処理時間
- ・ 酵素処理濃度 (1%→1.6%→1.8%→?)
- ・ ビーズミル処理時間

生成CNFのキャラクターゼーション

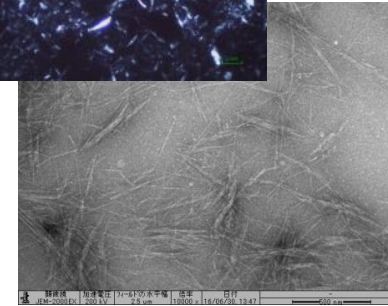
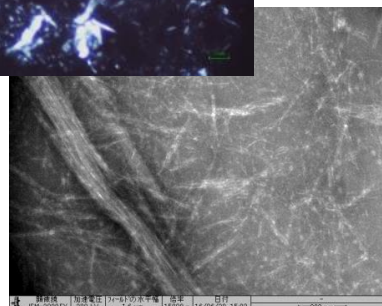
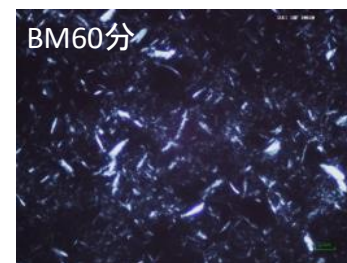
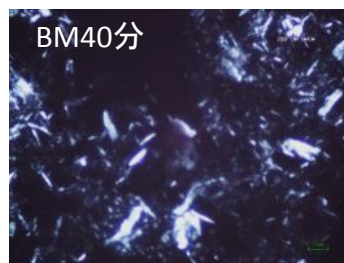
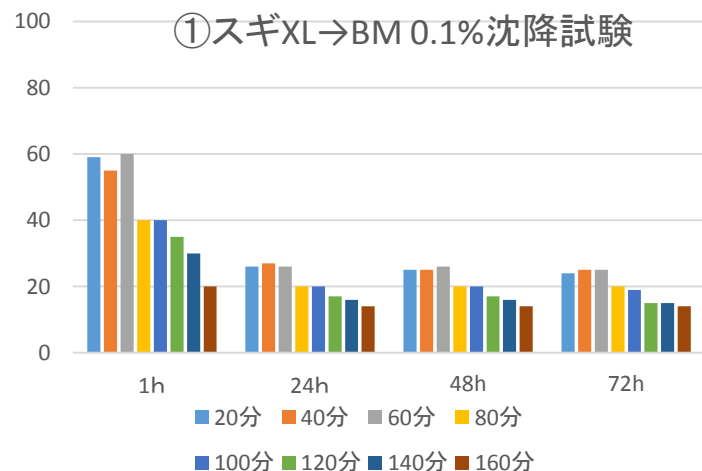
- ・ 直径・長さ、分散性、結晶化度、結晶構造、固形分量、灰分etc.

CNF化処理使用パルプ(CNF化処理日)	使用したセルラーゼ・量
①温水未洗浄 H28PAA (160531)	XL 5mg-p/g-pulp
②温水未洗浄 H28PAA (160610)	EG 1mg-p/g-pulp
③洗浄H28PAA (160628)	EG 1mg-p/g-pulp
④洗浄H28PAA (160629)	EG 0.5mg-p/g-pulp
⑤洗浄H28PAA (160630)	XL 5 mg-p/g-pulp
⑥洗浄H27PAA (160701)	EG 0.5mg-p/g-pulp
⑦洗浄H28PAA (過剰パルプ化) (161130)	

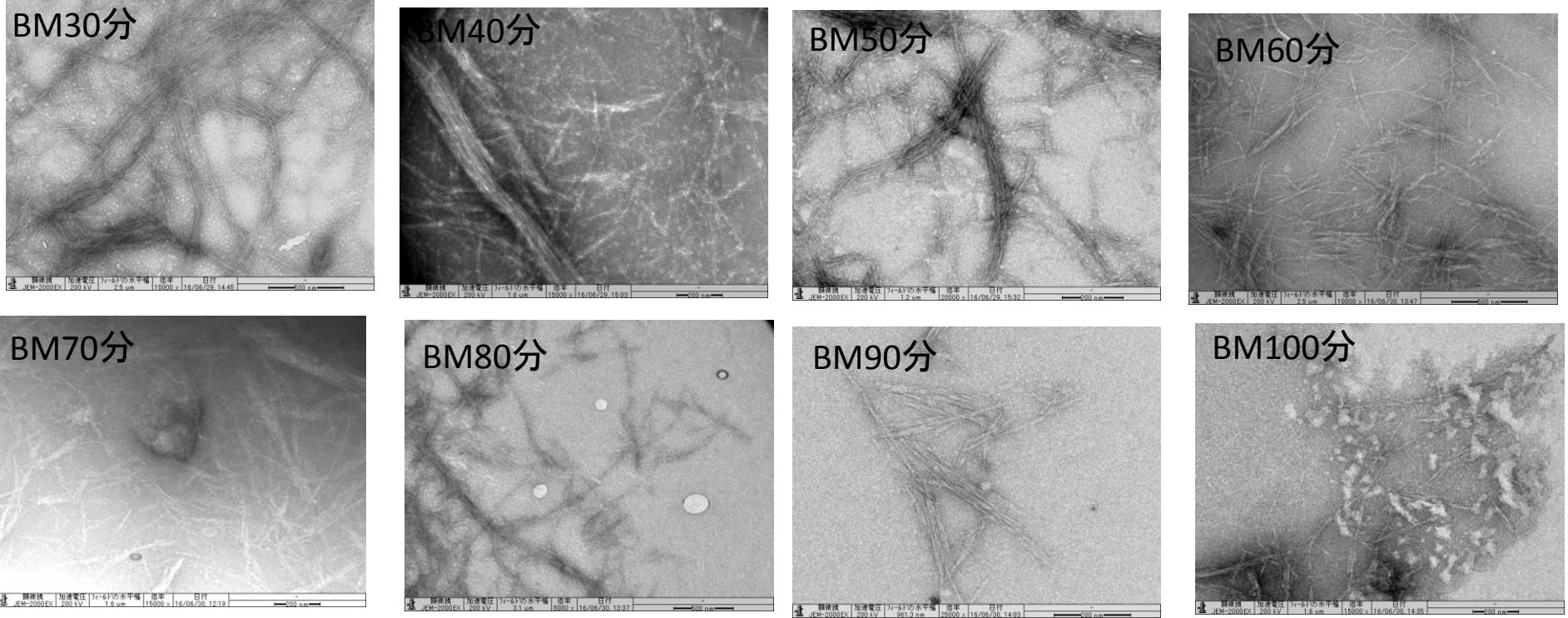
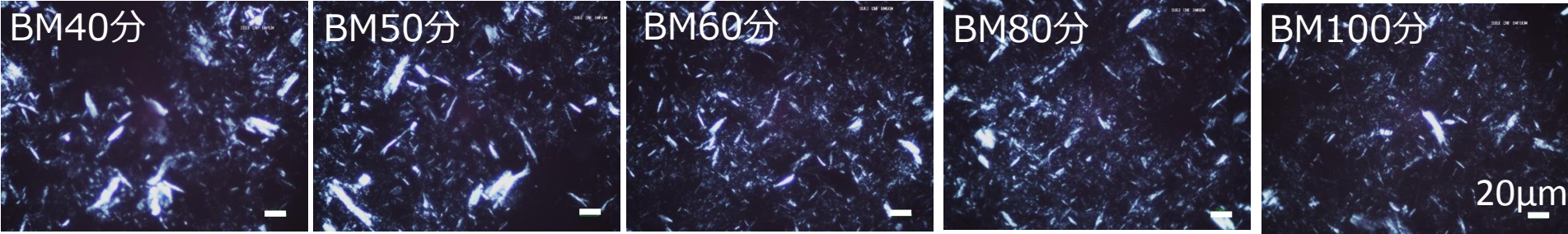
- CNF幅、長さは数値の幅が大きい。
 - ◆ 幅：3（マイクロフィブリル1本）～数百（100本以上の束のまま）nm
 - ◆ 長さ 0.5-5 μ m
- CNF結晶系：セルローズ I
- 分散状態よく、絡み合っている。



酵素・湿式粉碎CNFは、枝分かれが多く、サイズの分布幅が大きいので、分散状態の計測も必要



③スギCNF パルプ化→洗浄→EG6 h→ビーズミル 160628



- パルプ化後の洗浄により、ナノ化したサンプルの0.1%沈降試験結果は1h後は沈澱せず。
- EG処理のCNFの方がマイクロフィブリル1本ずつがほぐれやすい。
- ビーズミル処理時間を長くしても、CNF化が進むわけではなく、再凝集等の問題発生か。

Ⅱ CNFの応用技術の開発

i. CNF混合塗料の開発

- ・屋外用CNF混合塗料の開発

目的

CNFを配合した耐候性に優れた塗料を開発し、木材の屋外での利用を促進する。

目標

屋外の木質建築材料のうち外壁材で10年耐用を満足する耐候性を付与する。

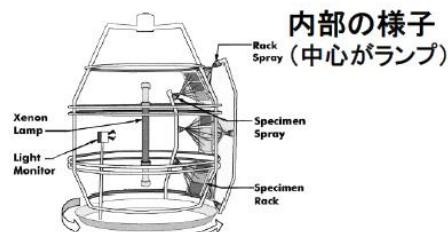
検討事項

水性樹脂とCNF分散性、CNF添加量、CNF繊維長の相違、塗膜乾燥状態

CNFによる塗膜耐候性発現

～耐候性促進試験～

キセノンウエザオメーター



内部の様子
Rack Spray (中心がランプ)

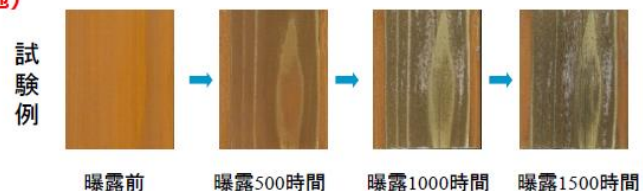
パネル設置



今後の予定

- 耐候性促進試験にて1000時間経時の塗膜劣化(色調、割れ、はがれ)を評価する。

(促進耐候性試験は森林総合研究所機能化研究室にて実施)



試験例

曝露前

曝露500時間

曝露1000時間

曝露1500時間

- CNFと水性塗料がより均一に分散できる分散条件を再検討する。(相溶化剤の検討など)

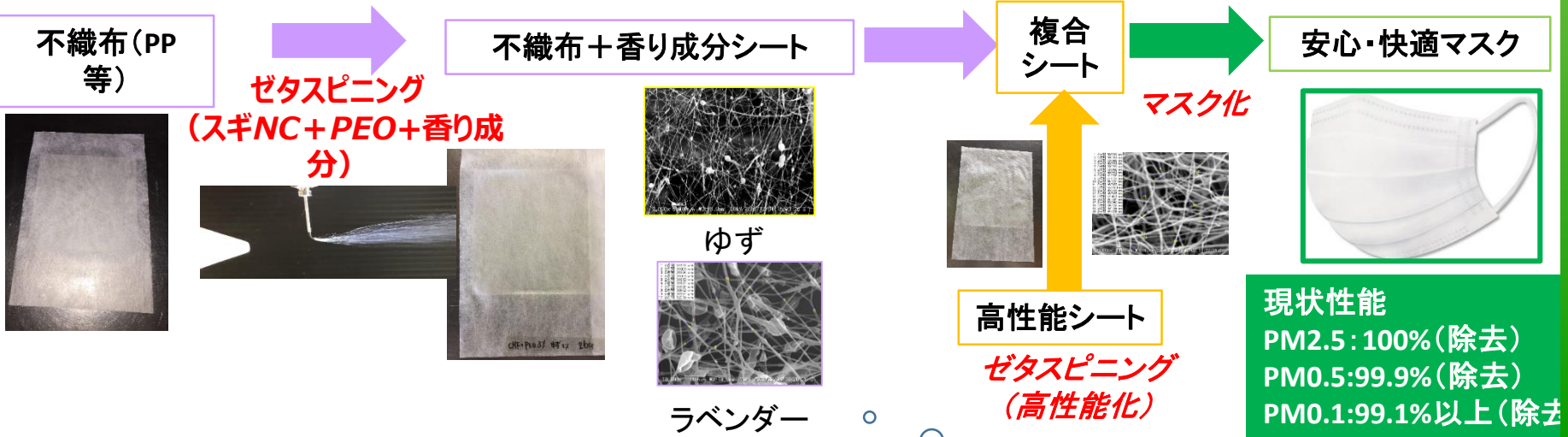
II CNFの応用技術の開発



ii-1 CNF/ポリエチレンオキシド (PEO) 等混合液による不織布の開発

スギNC/ポリエチレンオキシド (PEO) のマスク開発
(目標) 高粒子補足性 → フィルター性能の向上
快適性 → 香りの付与

開発の流れと現状報告



今後の予定

- ① 微粒子除去性能の向上
- ② スギNCのさらなる有効利用 (ハッカ成分の付与)
- ③ PP+スギNCのナノファイバー化((株)トクラスとの共同)

酵素・湿式粉碎スギCNFの枝分かれの多い構造が影響か？

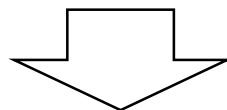
酵素処理CNF利用に関するポイント

着目した酵素処理CNFの特徴

多分岐化CNF



ネットワーク効果等、
従来の繊維補強材料にはない特性が期待できる



多分岐化するほどCNF同士の凝集が顕著になる
⇒水中でも凝集が進行する場合がある



酵素処理CNFは、ヘミセルロースが
残存しているため、水中での凝集を抑制している

保管・管理が容易なCNF
＝産業利用にとっては重要なニーズ

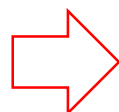
トクラスの開発課題
・繊維用PP/CNF混合
方法の開発
・コンパウンド作成

多分岐化CNFの特徴を活かした……

繊維用PP樹脂の特徴を活かした……

※繊維用PPの特徴
◇粉末状態である
◇高流動である

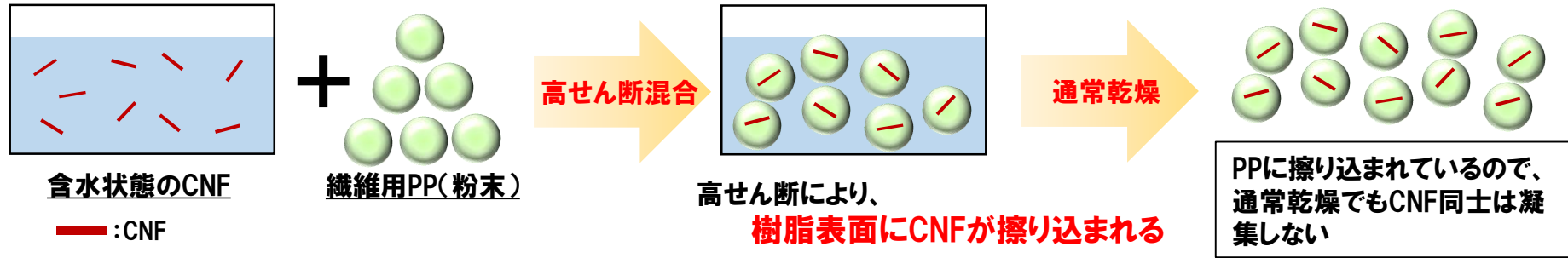
混合方法(コンパウンド方法)の開発



ポイント＝産業利用を前提とした手法で提案
◆生産工数を煩雑にしない(コストに影響)
◆特殊な生産設備を用いない(投資リスク回避)

繊維用PP/CNF混合方法の開発

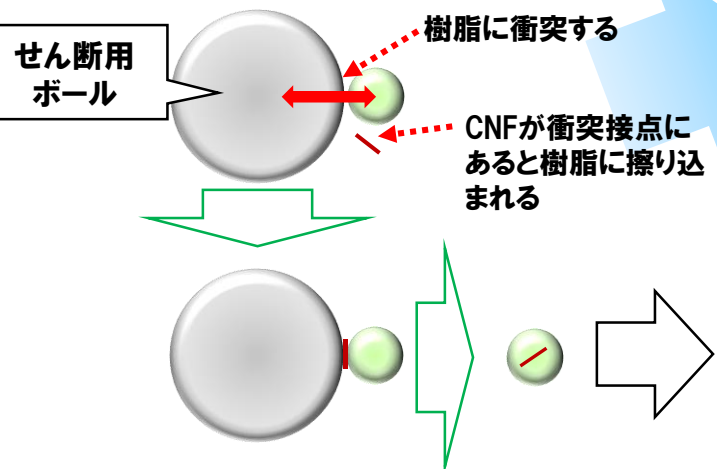
通常の乾燥で、CNFを凝集させない混合方法の開発



高せん断混合には、汎用のビーズミル、ボールミルを利用

多分岐化CNFの効果

通常のCNFの場合……



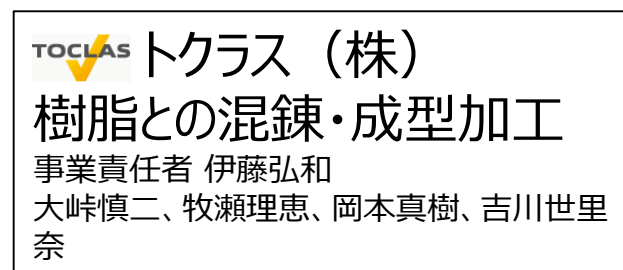
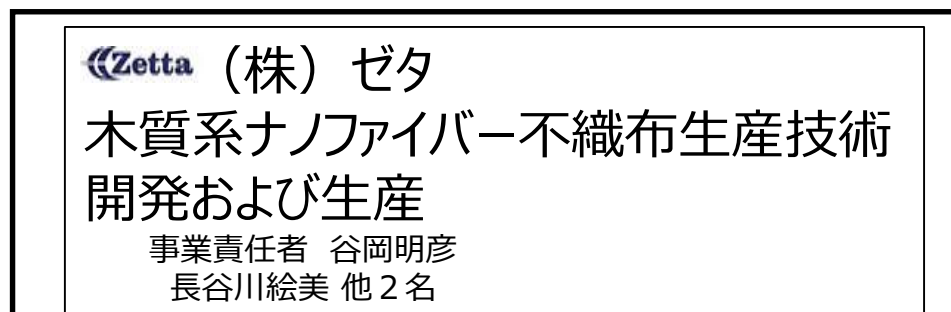
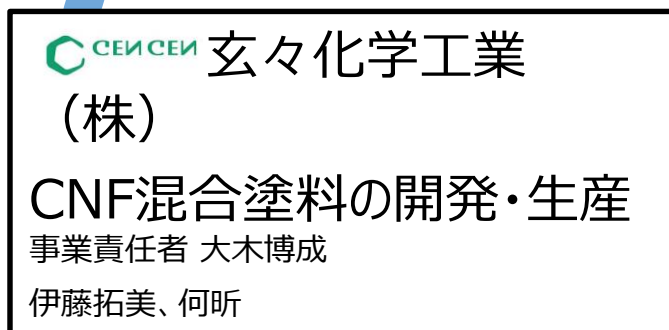
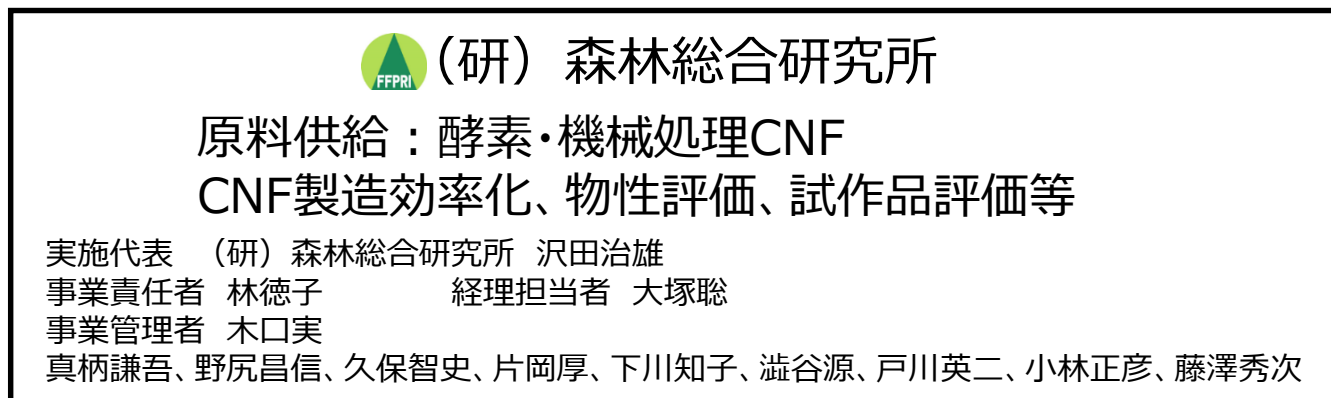
酵素処理CNFの場合……



<本手法の課題>

- ◇擦り込むのに時間がかかる
⇒CNFは小さいので、樹脂とボールの接点にCNFが配する機会が少ない
- ◇機会を多くするためには、CNF濃度が高くなる
⇒擦り込まれないCNFが存在し、乾燥時凝集物となる

6. 事業実施体制



外部検討委員2名

事業推進に関する
助言・指導

製品評価

ご清聴ありがとうございました

