

平成29年度木質バイオマス加工・利用システム開発事業

「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」



国立研究開発法人 森林研究・整備機構

森林総合研究所

Forestry and Forest Products Research Institute

森林資源化学研究領域 下川知子

2018. 3. 1
平成29年度木質バイオ
マス加工・利用システム開
発事業成果報告会
東京ビッグサイト

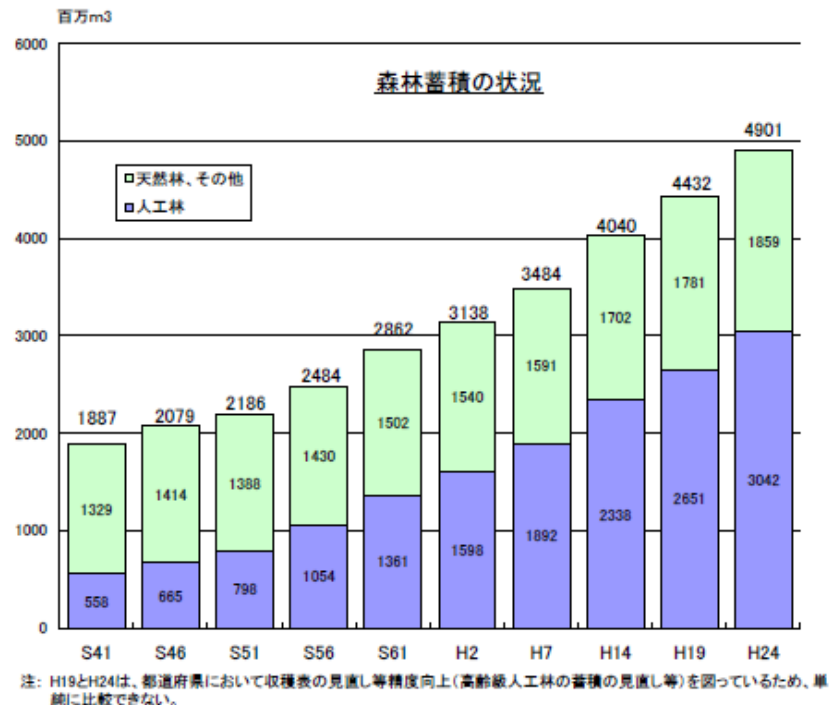
蓄積する国産木質資源

日本の70%は森林を含む中山間地域



農林水産省HP
http://www.maff.go.jp/j/wpaper/w_maff/h20_h/trend/part1/chap2/t3_05.html

国内森林資源の多くは人工林



林野庁HP
http://www.rinya.maff.go.jp/j/keikaku/genkyou/h24/pdf/joukyou1_1_h24.pdf

中山間地域で生産される木質資源に付加価値をつけて利用することで、
中山間地域の活性化を図る

セルロースナノファイバーとは

セルロース：地球上でもっとも多く存在する多糖類

セルロースナノファイバー（CNF）：セルロースを極限までほぐしたもの



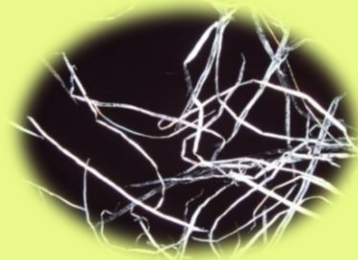
木材構成成分の概要

グルコース（単糖）が結合してできた植物細胞壁の主成分。紙はそのほとんどがセルロース。

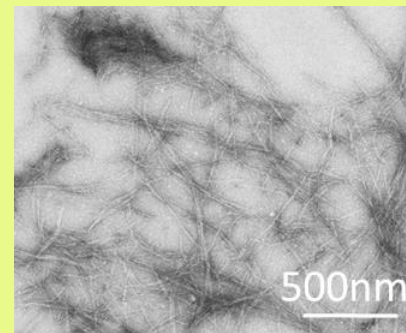


チップ

パルプ



CNF



地域資源を新素材CNFとして利用

様々な原料から
CNFは製造可能

木材だけでなく、林地残材、樹皮、剪定枝などセルロースを含む様々な原料で対応可能

セルロースを含む原料から、パルプを製造すればCNFを製造可能



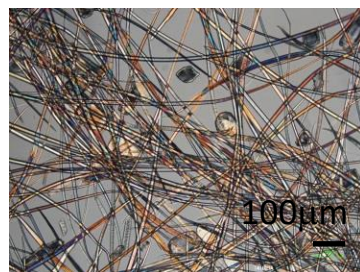
林地残材フレーク



木材チップ (スギ)



スギ漂白パルプ



タケパルプ



サクラパルプ

数百キロ程度の小規模な原料や、通常、紙の原料に使われないような原料からCNFを製造したいとき、どうすればよいでしょうか？

パルプ製造と酵素・湿式粉碎によるCNFの一貫製造

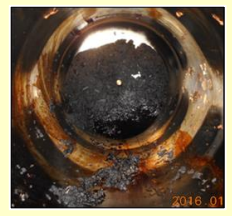
中山間地での操業を念頭に、ソーダ・アントラキノン蒸解によりパルプ化した後、酵素処理と汎用の粉碎を併用した酵素・湿式粉碎によってCNFを一貫して製造する工程を提案しています。

身近な木質資源からパルプを製造

蒸解(パルプ製造)：苛性ソーダと触媒（アントラキノンAQ）による蒸解



原料フレーク（林地残材）



蒸解後の原料



黒液の除去



酵素脱リグニン処理

漂白：酸素系漂白剤（過酢酸と過酸化水素）でパルプを白く



キレート剤処理

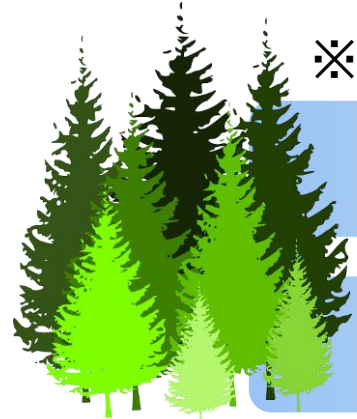


漂白パルプ

アルカリとイオウで原料を蒸解して製紙用パルプを製造しますが、この方法ではイオウを使わないので、臭気が出ません。

針葉樹：温度160-170℃、90-150分
アルカリ17-25%、AQ0.1%
広葉樹：温度140-155℃、60-90分
アルカリ15-20%、AQ0.05%

製造される製品に合わせて漂白程度やパルプの粘度（重合度）を調製可能



針葉樹

※同じ条件でパルプ化を行った場合、

難

－パルプ化－

易

少ない

－残存するキシラン－

多い

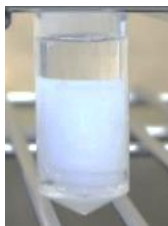


広葉樹

これらの違いがCNFの性質に影響

酵素・湿式粉碎によるナノ化プロセス

酵素処理と機械処理を併用したCNF製造



酵素反応前のろ紙



酵素反応後

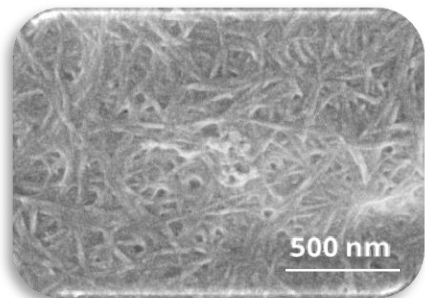
酵素の力でセルロースの凝集をほどこき、粉碎処理を行います。ナノ化に必要なエネルギーを低く抑える環境に優しい方法です。

様々な生物がセルロースを分解する酵素：セルラーゼを生産しています。セルラーゼのうち、構造をゆるませる作用の強い酵素（エンドグルカナーゼ）の働きを利用しています。

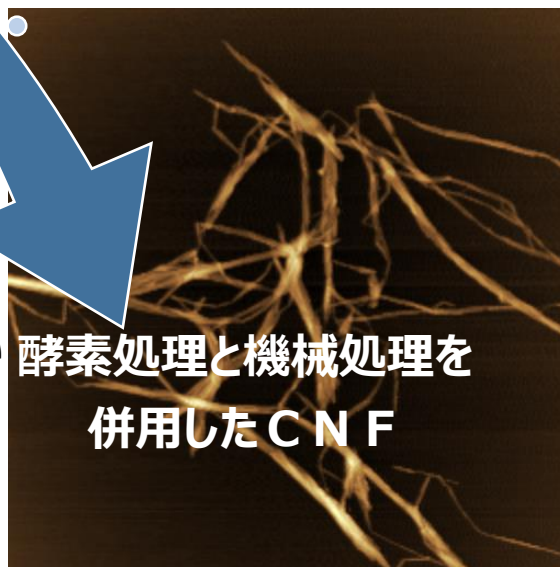
酵素処理

湿式粉碎

汎用機器であるビーズミルによる湿式粉碎（↑ラボ機）



- ✓ 繊維の分布幅が広い
- ✓ 枝分かれ、絡み合いが多い
- ✓ ヘミセルロースを含む
- ✓ 化学修飾なし
- ✓ 安全性は様々な試験で問題無し



酵素処理と機械処理を併用したCNF

500.00 nm

1.50 x 1.50 μm

森林総合研究所内CNF製造技術実証施設

パルプ化



① ソーダアントラキノン
蒸解

② 酸素漂白

③ 過酢酸漂白

④ 過酸化水素漂白



固液分離装置



漂白ミキサー



ナノ化



① 酵素処理



② 湿式粉碎



CNF懸濁液をパウチ袋に詰めて殺菌処理

本事業の目的

- スギなどの国産材を原料としたセルロースナノファイバー(CNF)の酵素・湿式法による一貫製造プロセスの改良
- 国産材由来CNFの活用を出口とする木質バイオマス加工・利用システムの提案

森林総研でのCNF一貫製造に係る事業

- ・ H26-28 農林水産省革新的技術創造促進事業（異分野融合共同研究）において酵素・湿式粉碎法CNFの安全性確認（タケ・広葉樹）
- ・ H26-27 林野庁・新規木材需要創出事業によってベンチプラント設置、スギ由来CNFの用途開拓・製造技術開発
- ・ H28-29 木質バイオマス加工・利用システム開発事業
スギを対象としたCNFの用途開発、CNF製造技術の効率化



地域材からのCNF一貫製造プロセスに期待される効果

地域にある原料を使ったパルプの調製と、ナノ化技術により、地域的な特色を持ったセルロースナノファイバーの製造が可能



中山間地に新たな素材産業と地域の活性化をめざす

H29事業実施体制



(国研) 森林研究・整備機構
森林総合研究所

プロジェクト統括
国産スギからのCNF一貫製造
CNF評価、試作品評価等



玄々化学工業 (株)
CNF混合塗料の開発・試作



Zetta (株) ゼタ
CNF混合不織布・繊維の生産技術
開発、試作品製造、評価



トクラス (株)
CNFと樹脂との混練

外部検討委員2名

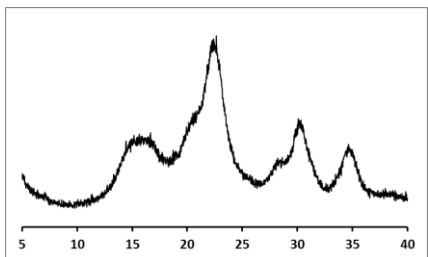
事業推進に関する
助言・指導

- CNFの品質評価による応用分野との連携強化：
CNFの品質を評価する指標を検討
- CNFと樹脂との複合化利用：
繊維用ポリプロピレンとの混合による繊維化
- CNFの水性塗料分野への応用：
シーラーとしての利用

CNFの品質評価による応用分野との連携強化：CNFの品質を評価する指標を示す



森林総研のCNFは、チップからソーダ・アントラキノン蒸解により作製したパルプを酵素・湿式法で製造する一貫製造プロセス。そのため、CNFの基となるパルプの性質と合わせた品質評価が重要



結晶化度の測定



透過率

品質評価指標の検討

パルプの品質評価

- ✓ 重合度
- ✓ 白色度
- ✓ 結晶化度
- ✓ 糖組成
- ...

パルプの品質評価による特徴付け

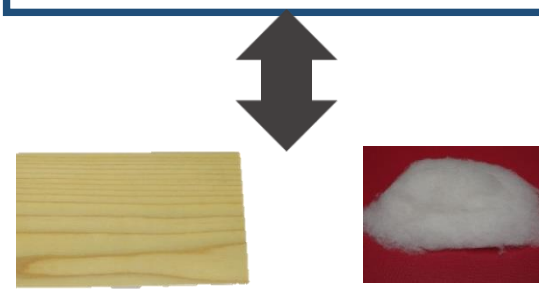
CNFの品質評価

- ✓ 透過率
- ✓ 重合度
- ✓ 結晶化度
- ✓ SEM, TEM
- ...

CNFの品質評価による差別化

- ✓.....
- ✓.....
- ✓.....
- ✓.....
- ✓.....
- ✓.....
- ✓.....
- ✓.....

指標に基づく品質評価により、製造したCNFの特長を明示



最終製品に適したCNF

CNF製造プロセスの改良およびCNFの品質評価

一貫製造プロセスでCNFの品質を評価していくために、簡便に測定できる評価手法を定めることが重要

分散性の簡便な評価には、光透過率の測定が適していた。形態観察等の結果と合わせた評価が必要

一貫製造プロセスのCNFの品質を評価し、利用していくために、パルプの指標も合わせた総合的な情報を提示

一貫製造プロセスで製造するCNFの評価

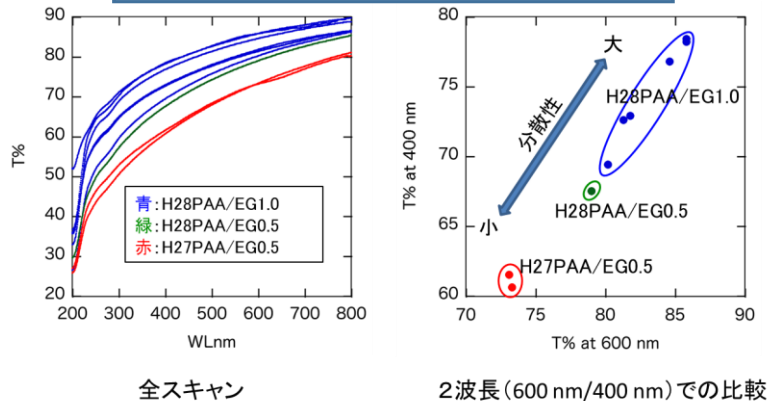
CNFの品質評価

- ✓ 重合度
- ✓ 透過率
- ✓ 結晶化度
- ✓ 光学顕微鏡
- ✓ SEM, TEM, AFM

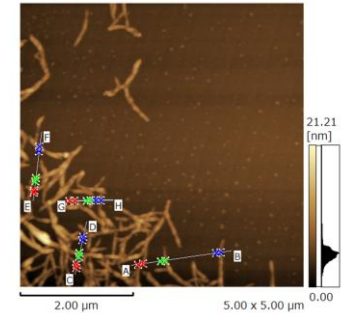
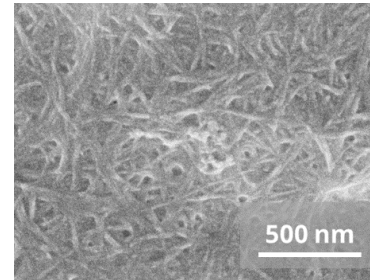
パルプの品質評価

- ✓ パルプ粘度 (重合度)
- ✓ 白色度 (ISO 75%以上)
- ✓ 結晶化度
- ✓ 糖組成

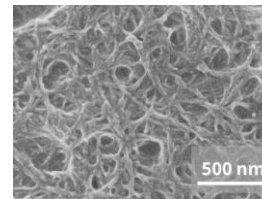
光透過率測定による分散度の評価



形態観察



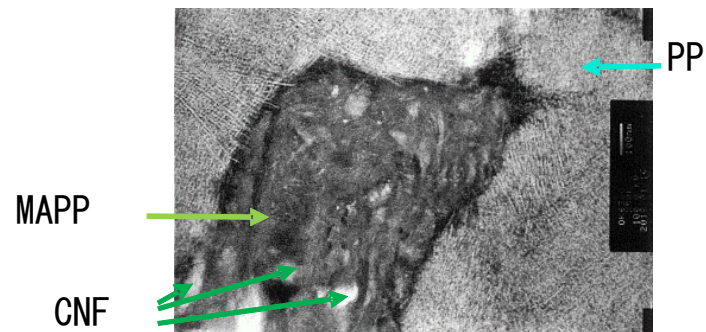
繊維幅の分布が広いため、倍率を変化させた形態観察が必要



成分	セルロースを主成分とする微細繊維懸濁液 (以下、スギ由来)
ヘミセルロース含量	~20% (パルプ製造条件による)
白色度	75% ISO 以上
重合度	~300~ (銅エチレンジアミン法より概算) (パルプ製法、ナノ化条件による)
結晶化度	~50%~ (製造条件による)
重金属	ヒ素、鉛、カドミウム、総水銀等有害金属は非検出

● 性質を表現することが難しい分布幅の広いCNFの特徴を伝えていくため、粘度や粒度等現在も検討中

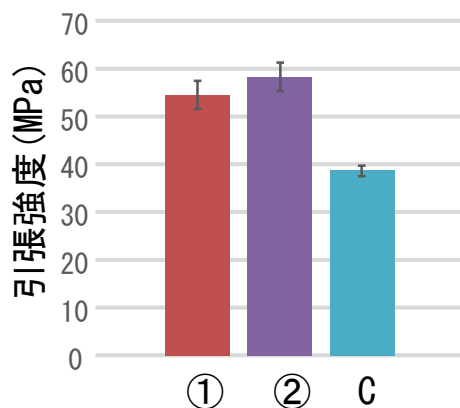
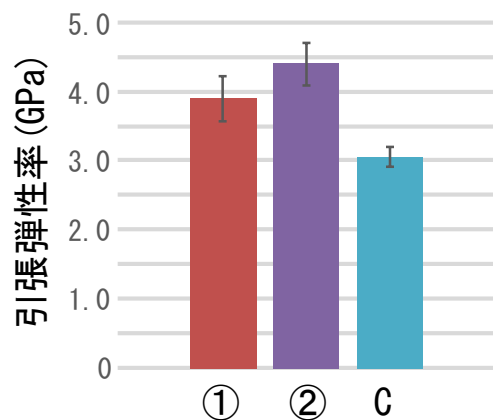
CNFと樹脂との複合化利用：コンパウンド化



プラネタリーミキサーによるCNFと繊維用ポリプロピレン(PP)の複合化

CNF-樹脂(PP)複合材
(コンパウンド)

CNF-樹脂(PP)複合材のTEM画像

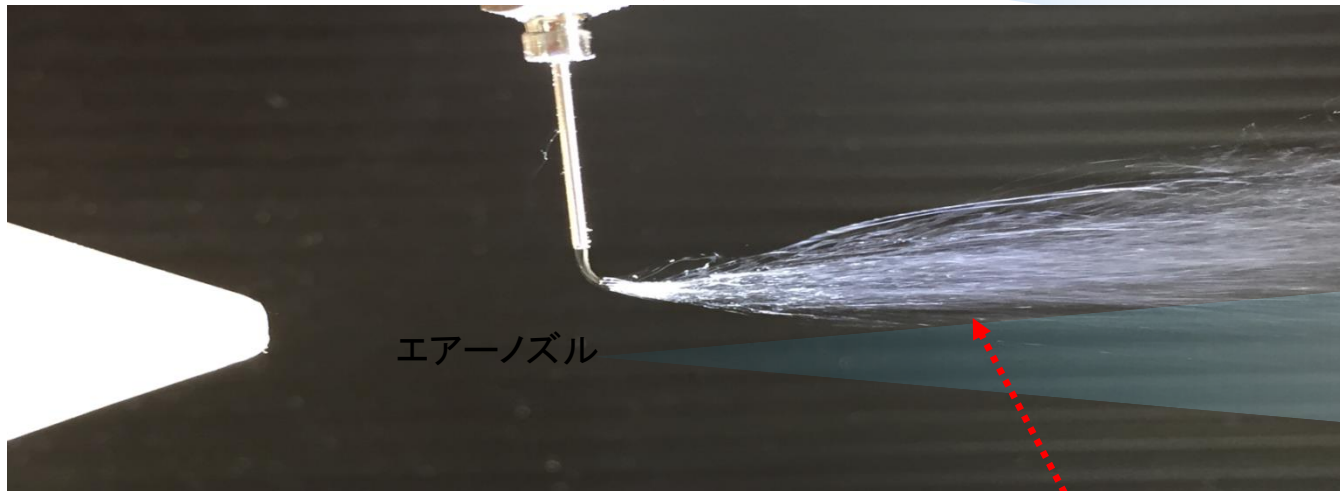
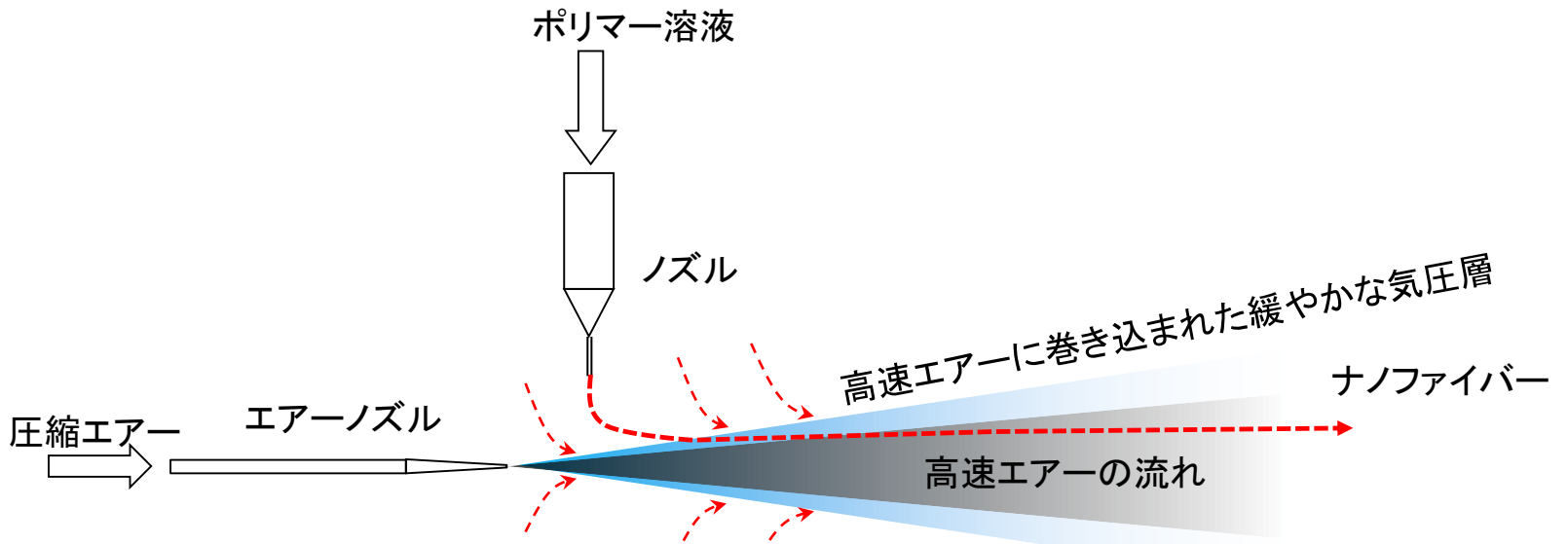


	CNF添加率	酵素の種類
①	1%	A
②	1%	B
Control (C)	0%	-

酵素・湿式法によるCNFを添加することで、繊維用ポリプロピレンの物性が向上する傾向を確認

CNF/PPコンパウンドの紡糸

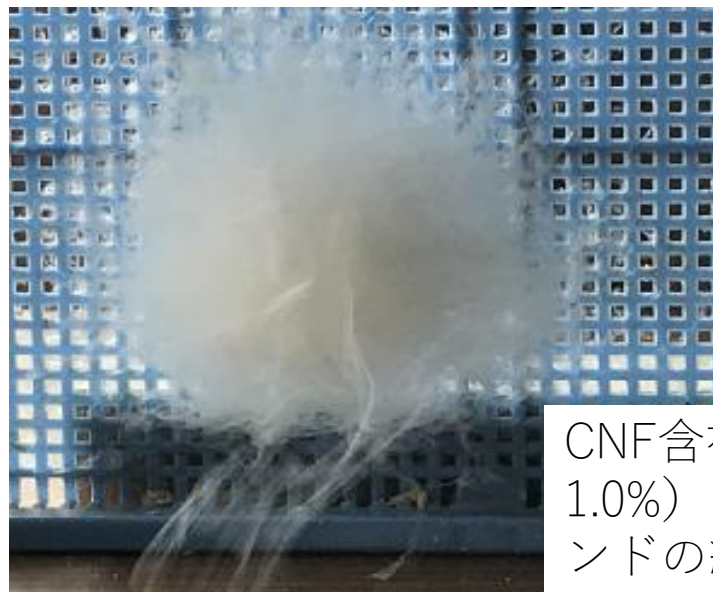
ナノファイバーの新規大量製造法 Zetta Spinning方式 (Zs)



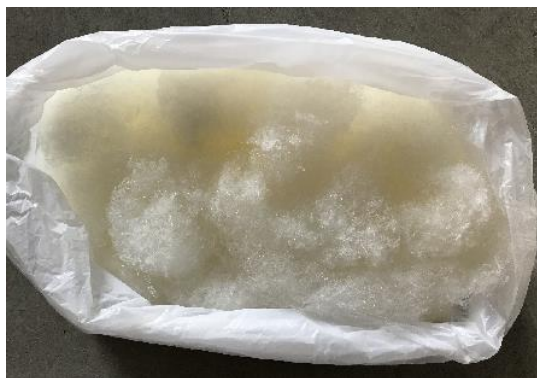
CNF/PPコンパウンドの紡糸

PPとのコンパウンド

- ①長繊維CNF 0.5%
- ②長繊維CNF 1.0%
- ③長繊維CNF 1.5%
- ④短繊維CNF 1.0%
- ⑤対照品 1 (CNFを含まない)
- ⑥対照品 2 (CNFを含まない)



CNF含有（長繊維1.0%）PPコンパウンドの紡糸



短繊維CNF1.0%（左側）及び長繊維CNF1.0%（右側）コンパウンドより紡糸した繊維



対照品 1 より紡糸した繊維

布団試作（掛け布団）



180cm × 210cm



CNF1.0%/PP繊維より作製した布団の画像

CNFを応用した木部用水性塗料

CNFを応用した塗料設計

次の2種類のスギCNF混合木部用塗料を設計

1. 上塗りCNF塗料

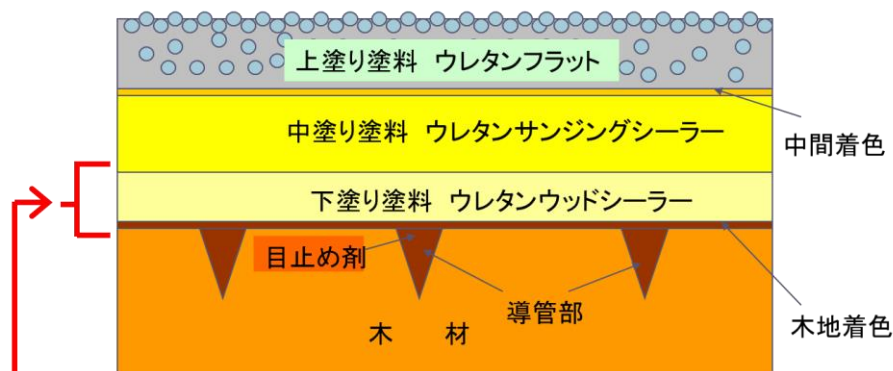
- ・木材の伸縮に対応できる物性
- ・耐候性の向上が課題

2. 下塗り用CNF塗料(シーラー)

- ・木材／塗料の界面をつなぐ効果
- ・既製塗料(上塗り)の強化用シーラーとして利用できる。
(他社製品のシーラーにもなるので事業展開に有利)

木材と塗膜の界面強化が有効

複層塗膜の断面図

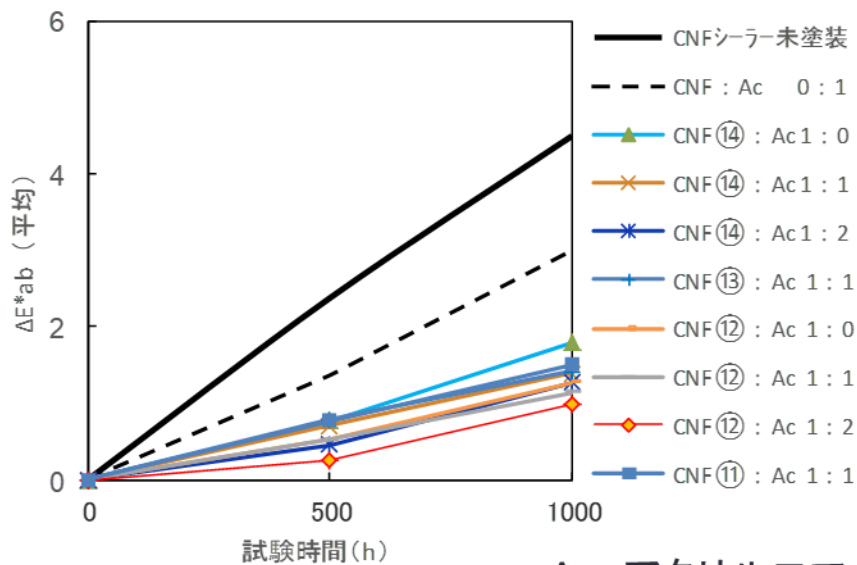


下塗り(シーラー)にCNFを混合

⇒ CNFが木材表面と塗料樹脂をつなぐ効果に期待

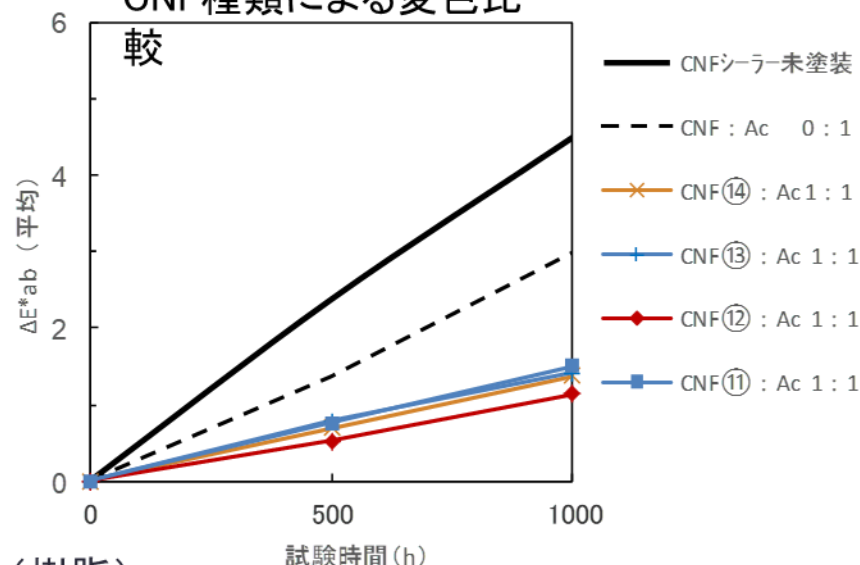
～促進耐候性試験 樹脂配合量とCNF種類による影響～

変色比較(全体)



Ac: アクリルエマルジョン(樹脂)
比率は固形分

CNF種類による変色比較

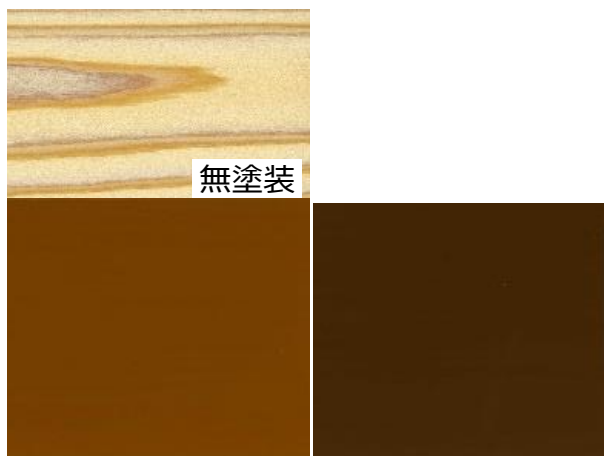


変色大
↓
変色小

- ・ **全ての水準で変色抑制が見られた。**
- ・ CNF種類、樹脂配合量による効果への影響はわずかだった。

- ・ 今回の評価では、どのCNFでもほとんど同程度の変色抑制効果が発現した。

CNFを応用した木部用水性塗料の試作

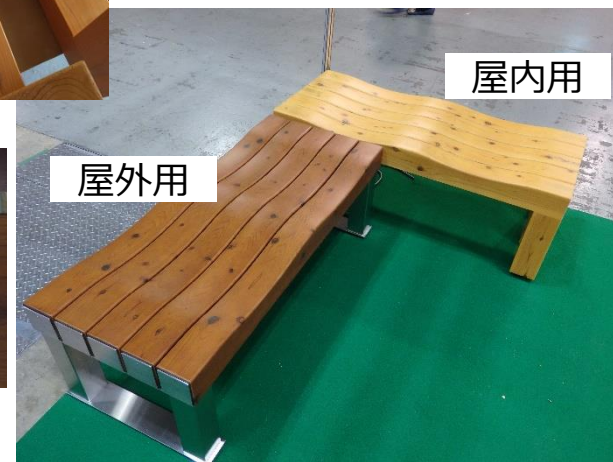


CNFを利用して耐候性を向上させた塗料を実際に試作するための第一段階として、ベンチを試作。

CNFを利用した屋外用塗料の塗装例
いずれもCNFをシーラーとして使用。
木目を綺麗に出すことも可能。



塗装は屋内用・屋外用とも下塗り1回、
中塗り1回、上塗り
1回の計3回



CNFを利用した水性塗料

CNFの用途拡大と木材製品特に外構用木材の美観維持と利用拡大

CNF複合樹脂の繊維としての利用

新規な繊維素材の普及によるCNFの用途拡大

課題：CNF改造プロセスの改良

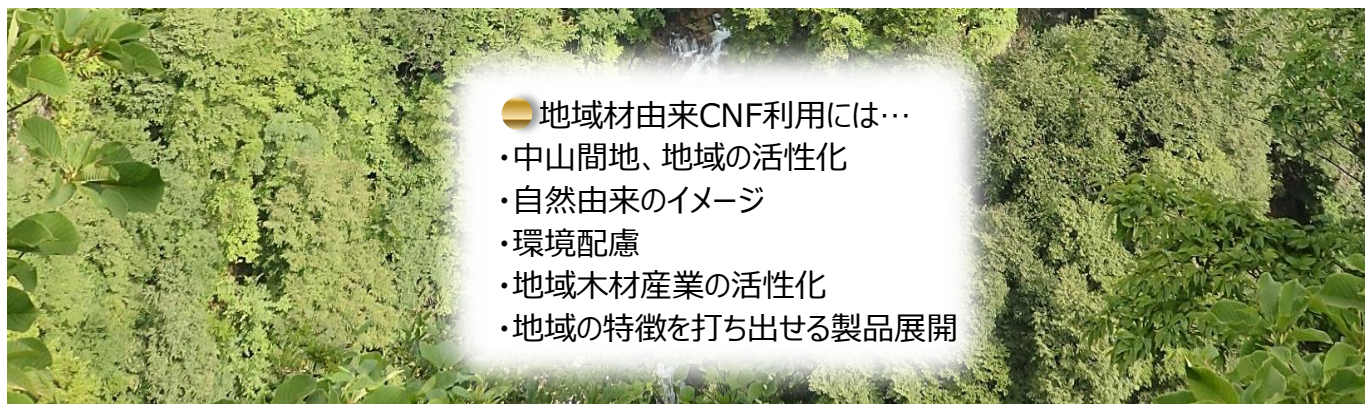
- ・コストダウン
- ・環境負荷の少ない方法

CNFの用途拡大

- ・試験施工、量産試作
- ・特徴の明確化

一貫製造プロセスで製造する地域材からのCNFの用途拡大

地域材由来CNFの活用を軸とする地域経済の活性化



- 地域材由来CNF利用には…
- ・中山間地、地域の活性化
 - ・自然由来のイメージ
 - ・環境配慮
 - ・地域木材産業の活性化
 - ・地域の特徴を打ち出せる製品展開



持続可能な森林資源を使用し、環境に優しい資源であるといった具体的な情報や付加価値を、製造者と消費者の両方へしっかりと伝えていくことが、地域材由来CNFの取り組みには重要

ご清聴ありがとうございました

nanofiber@ffpri.affrc.go.jp