

「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／  
高機能リグノ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」

平成 25 年度～平成 31 年度報告書

国立大学法人 京都大学  
王子ホールディングス株式会社  
日本製紙株式会社  
星光PMC株式会社  
地方独立行政法人 京都市産業技術研究所  
国立大学法人 東京大学（再委託）  
独立行政法人 産業技術総合研究所（再委託）  
宇部興産株式会社（再委託）  
三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社（再委託）  
株式会社ロンビック（再委託）  
大洋塩ビ株式会社（再委託）

## 目 次

1. 研究開発の内容及び成果等	3
1.1 研究開発の概要	3
2. 研究開発項目[1] リグノ CNF 用成分分離技術の開発	6
[1]-1 リグノ CNF 用パルプ化法の検討	6
[1]-2 原料の選定	9
3. 研究開発項目[2] リグノ CNF 変性（化学修飾）技術の開発	19
[2]-1 耐熱性向上技術の検討	19
[2]-2 トドマツパルプにおけるアセチル化処理条件とアセチル化度の関係	23
[2]-3 アセチル化処理によるトドマツパルプの耐熱性変化	24
[2]-4 トドマツパルプにおけるアセチル化度と耐熱性について	25
[2]-5 熱流動性向上技術の検討	27
4. 研究開発項目[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発	29
[3]-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発	30
1. ポリアミド 6 (PA6)、ポリアミド 12 (PA12)、ポリ乳酸 (PLA)、ポリアセタール (POM)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS)、ポリスチレン (PS)、マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP)、ポリプロピレン (PP)、高密度ポリエチレン (HDPE)、	
2. ポリカーボネート (PC)、PC/ABS アロイ、PA66、変性ポリフェニレンエーテル (mPPE)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、様々なポリアミド系ポリマー	
3. CNF 強化ポリプロピレンの開発	
4. CNF 強化ポリプロピレンのメカニズムと実用性能評価	
5. 耐衝撃性、耐熱性に優れた CNF 強化ポリプロピレンの創生	
6. 異種繊維とのハイブリッドによる CNF 強化樹脂の高性能化 ガラス繊維、炭素繊維、ラミー繊維	
[3]-2 CNF 強化ポリプロピレン材料のナノ構造解析	109
[3]-3 リグノ CNF 樹脂複合材料の発泡技術開発	120
[3]-4 マテリアルリサイクル性	130
[3]-5 マスターバッチ法の検討	131
[3]-6 京都プロセスのスケールアップ技術	133
[3]-7 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発	135
5. 研究開発項目[4] リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発	138
6. 研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発	140

[5]-1 部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発	140
[5]-2 リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発	141
[5]-3 部材化プロセスのコスト削減技術の開発（プロセスコスト試算）	143
資料 海外動向	160

## 1. 研究開発の内容及び成果等

### 1.1 研究開発の概要

セルロースナノファイバー（CNF）は、すべての植物細胞の基本構成成分で、木質系バイオマスの約半分を占める持続型資源である。軽量、高強度、低熱膨張のナノ繊維であることから、樹脂補強繊維への利用が期待されている。その際の補強性、信頼性の向上には、CNFの均一分散を様々な樹脂中で実現するためのナノ分散性と、多様な樹脂との複合化をCNFの強度的ポテンシャルを損なわずに実現するための耐熱性が大きく影響する。CNFは、細胞壁中で多糖類を介してリグニンと一部結合して、リグノ CNF（リグニン・セルロースナノファイバー複合体）の状態ではリグニンやヘミセルロース中に均一分散しており、リグニンやヘミセルロースの一部を選択的に分離し、残りのパルプをナノ解繊することで、細胞壁中でのナノ分散性を保ち、且つ、耐熱性に優れたリグニン被覆 CNF（リグノ CNF）が得られると考えられる。「日本再興戦略」改訂 2014 にセルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進することが明記され、我が国では CNF に関する社会的な関心が急激に高まっているが、その状況は北欧、北米、中国も同様である。日本の優位性が確保されているうちに、いち早く、リグノ CNF およびリグノ CNF 樹脂複合材料を安定的に製造できる装置の開発、ユーザーの求める機能の開発という最も高いハードルを越え、他国が追いつけない状況まで引き離すことが重要である。

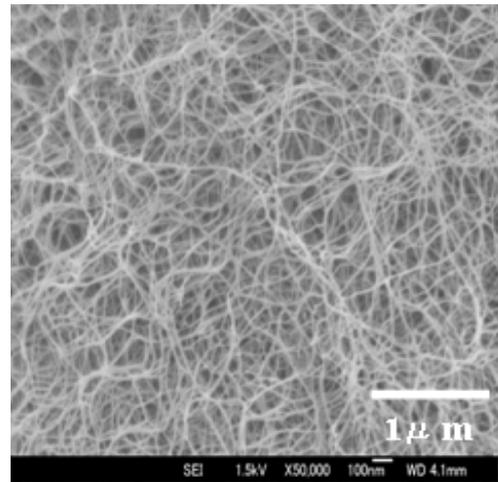
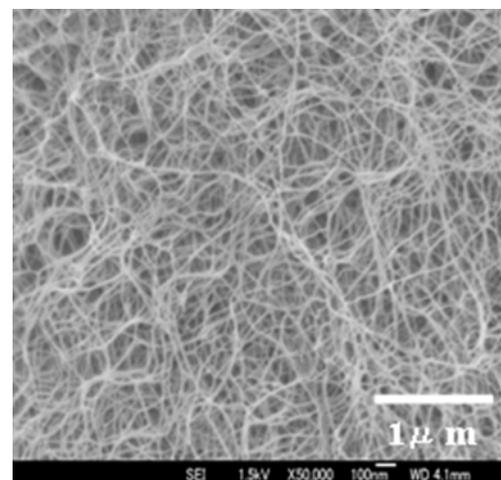


図 1 木材細胞壁中の CNF

#### (1)背景と目的

セルロースナノファイバー（CNF、幅 10-50nm）は、すべての植物細胞の基本骨格成分で、木質系バイオマスの約半分を占める持続型資源である。軽量（密度：1.6g/cm<sup>3</sup>は鋼鉄の 1/5）、高強度（弾性率：140GPa は鋼鉄の 2/3、強度：3GPa は鋼鉄の 7-8 倍）、低熱膨張（線熱膨張係数：0.2ppm/k はガラスの 1/40 倍）の特徴を有するナノ繊維であることから、補強用繊維としての利用が期待されている。

「日本再興戦略」改訂 2014 にセルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進することが明記され（改訂 2015、改訂 2016、未来投資戦略 2017、2018 にも記載）、我が国では CNF に関する社会的な関心が急速に高まっている。例えば、平成 26 年に創設されたナノセルロースフォーラムに参加する企



業は 200 社を越えている。さらには、政策連携のためのガバナリングボードとしてのセルロースナノファイバー関連省庁連絡会議の発足、セルロースナノファイバー活用推進議員連盟の発足、県あるいは地域経済産業局のリードによる公設試を拠点とした地域 CNF 材料開発の促進など、様々な取り組みが始まり、活発化している。その状況は北欧、北米、中国も同様であり、サーキュラーエコノミー、バイオエコノミーといった新しい社会システムへの関心の高まりとともに CNF の利用に関する研究開発が加速している。CNF 強化樹脂材料の開発において、日本の優位性が確保されているうちに、いち早く、高性能 CNF および高性能 CNF 樹脂複合材料を安定的に製造できる装置・プロセスの開発、ユーザーの求める機能の開発という高いハードルを越え、他国が追いつけない状況まで引き離すことが重要である。

本研究開発では、原料の木質資源から最終成形品までを俯瞰し、原料選択、成分分離技術、化学変性技術、樹脂複合化・成形技術といった各要素技術の開発に取り組み、自動車メーカー、ハウスメーカー等の評価を得て、要素技術のベストマッチングにより、高性能で社会実装可能な CNF 強化樹脂材料の一貫製造プロセスを早期に開発することを目的とする。

## (2)位置付け、目標値

高性能 CNF 強化樹脂材料の実現には、パルプの解繊および CNF の均一分散を様々な樹脂中で実現するための“ナノ分散性”と、多様な樹脂との複合化を CNF の強度的ポテンシャルを損なわずに実現するための“耐熱性の向上”が必須である。このため、耐熱性に優れたリグニン被覆 CNF (リグノ CNF) をベースとし、原料選択、成分分離技術、化学変性技術、樹脂複合化・成形技術といった要素技術の開発を進める。並行して、開発品について自動車メーカー、ハウスメーカー等の評価を得ながら各要素技術を組み合わせた素材の作り込み、プロセス開発を進め、自動車分野や家電、建築分野で占める割合が大きく、今後大きな市場の伸びが期待される高機能樹脂製品を対象とする高性能リグノ CNF およびリグノ CNF 強化樹脂材料の製造プロセスを構築する。

最終部品までを俯瞰したリグノ CNF 材料の省エネ型の製造プロセスを構築する。そのために、平成 27 年度中に原料からスタートしリグノ CNF およびリグノ CNF 樹脂複合材料を一貫製造する試料作成プラントを製造し、アドバイザーとし

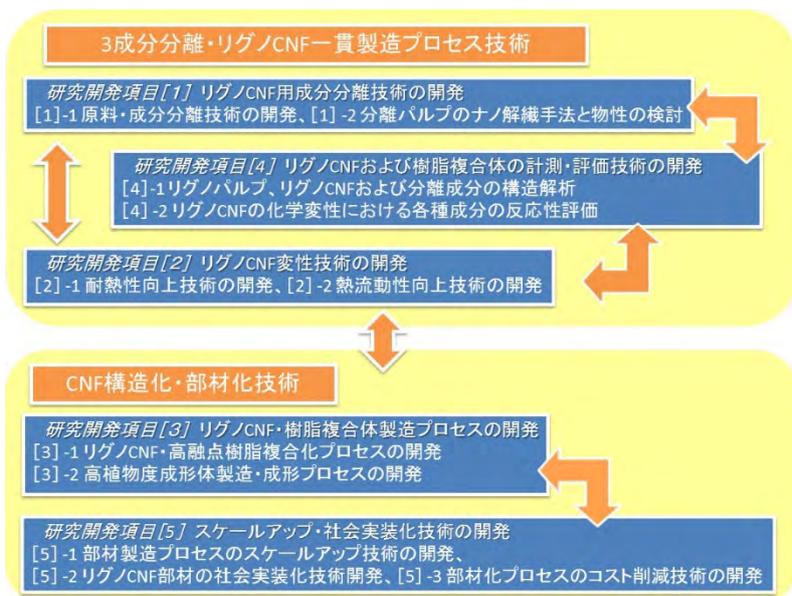


図 2 本研究開発での要素技術開発の進め方

て参加する複数のユーザーにサンプルを提供している。また、事業化をより確かなものとするために、平成 27 年度より研究開発項目[4] リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発を、平成 28 年度より研究開発項目[5]スケールアップ・社会実装化技術の開発をそれぞれ追加した。

### (3)研究開発の成果と意義

平成 25-27 年度の第一中間期では、木材成分の分離システムを導入し、耐熱性、ナノ解繊性に適したリグノ CNF 製造条件を明らかにするとともに、化学変性および樹脂複合化に関する京都大学保有技術と組み合わせ、高融点の PA6 樹脂を補強するリグノパルプの製造・変性技術、樹脂複合化プロセスを開発した。アセチル化変性した CNF (10wt%) の添加で PA6 樹脂の弾性率は 2.5 倍に、強度は 1.6 倍にまで増大した。また、同じプロセスを用い、最初に高濃度 CNF のマスターバッチを作製し、それを PP 樹脂で 10%CNF 濃度まで希釈後、射出成形することで、引張弾性率：4GPa、引張強度：65MPa の成形体を得ることに成功した。これは自動車において広く用いられているタルク 20%添加 PP 品の 2 倍の強度である。

さらに、成分分離（蒸解）、化学変性、樹脂複合化に関する各要素技術を、製造プロセス全体を俯瞰しながら最適化し組み合わせることで、解繊性と樹脂との相溶性に優れた変性リグノパルプ（アセチル化処理）を高効率で製造する技術を開発した。この変性パルプをベースとして様々な CNF 強化樹脂成形体を、原料から射出品まで高効率で連続的に製造する一貫製造プロセスが構築できたことで、平成 27 年度に、事業化をより確かなものとするための試料作製プラント（当初計画の 10 倍の生産量：10kg/日）を製造するとともに、50kg/日までの生産性拡大が可能なシステム補強を行い、アドバイザーへのサンプル供給を加速した。

平成 28-29 年度の第二中間期では試料作製プラントにおける CNF 樹脂材料製造の技術改良を進め、第一中間期で達成した小スケールでの性能が概ね 5 トン/年スケール (50kg/日) で得られる様にシステム補強を行うとともに、新たに参画した化学・樹脂メーカーとの共同実施などにより CNF 強化樹脂材料のさらなる作り込みと大量製造を進め、アドバイザー 20 機関にサンプルを提供するまでになった。また、本プロジェクト参画の製紙メーカーが当初予定を前倒しして平成 29 年 6 月に、自社静岡工場にて本リグノ CNF 一貫製造プロセスの実証設備を設置し、実用化生産に向けた検討を開始した。

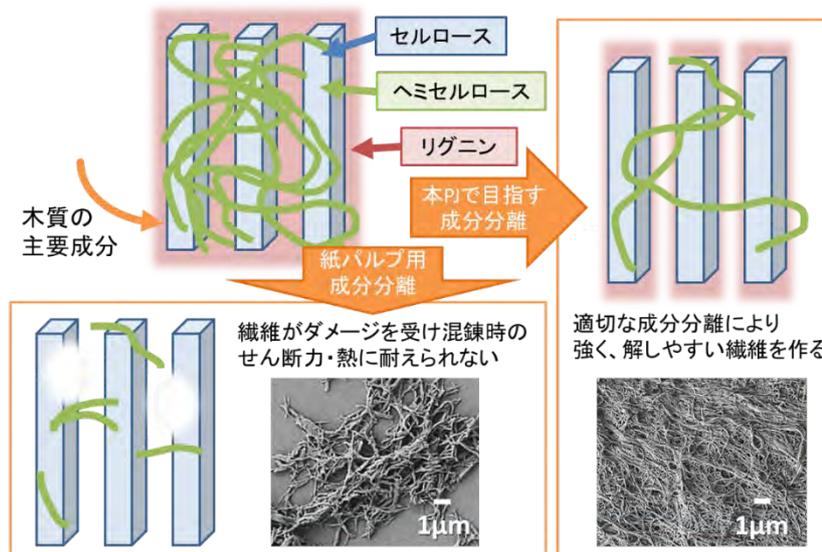
平成 30-31 年度の最終期間では、化学・樹脂会社 3 社の共同実施先と連携体制の補強を図るとともに、サンプル評価を行うアドバイザーの数も 25 機関にまで増やし、そのフィードバックを得て、様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から性能評価を進め、PP 品について用途に応じた 3 つのグレードを開発した。以上の成果を踏まえ、コスト試算を行い、射出成型用 30%CNF 添加マスターバッチ（ナイロン 6）において目標とする製造コスト 1300 円/kg を大きく下回る 718 円/kg から 927 円/kg の見通しを得た。

## 2. 研究開発項目[1] リグノ CNF 用成分分離技術の開発

(実施者：京都大学生存研、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光PMC（株）、東京大学（再委託先）)

### [1]-1 リグノ CNF 用パルプ化法の検討

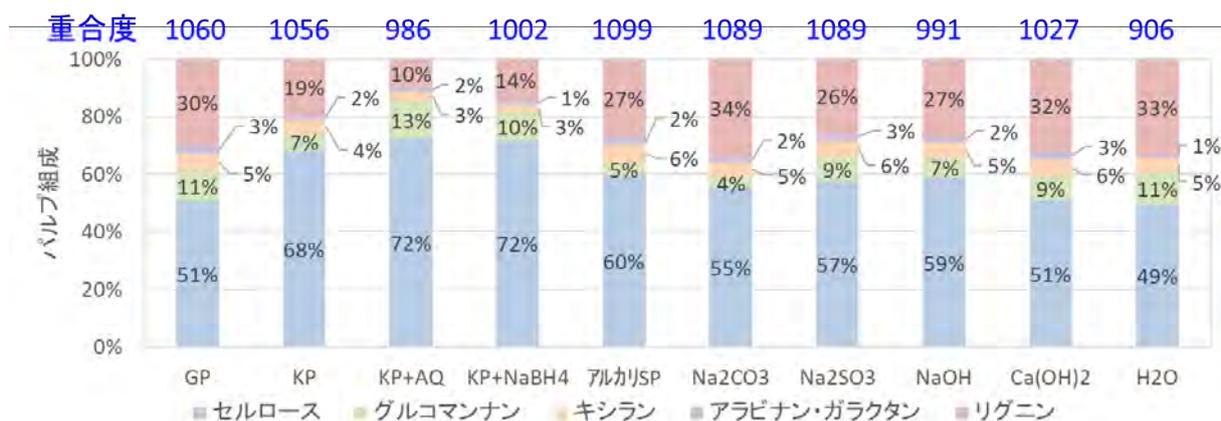
本事業で開発を進める“パルプ直接混練法”は疎水化変性パルプを溶融した樹脂中で混練、解繊することで、パルプのナノ解繊とナノファイバーの樹脂中への分散をワンショットで行うコストパフォーマンスに優れた方法である。従来の疎水化セルロースナノファイバー（CNF）による樹脂補強はパルプのナノ解繊後に CNF を化学変性し溶融混練で樹脂と混合する方法が一般的であり、ナノ解繊化のコスト、ナノ繊維の化学変性コスト、ナノファイバーの樹脂中への均一分散化などの課題が実用化に向けた高いハードルとなっていた。これに対し、パルプ直接混練法はパルプを構成している数百万本の CNF の表面をすべて樹脂と仲の良い構造に変えてから、変性パルプを溶けた樹脂の中で溶融混練する方法である。混練中にパルプが解れて CNF となり、樹脂の中に均一に分散する。一方で、本方法では植物が進化の過程で獲得してきた強固で精緻な細胞壁のフレーム構造であるパルプをポリプロピレンやポリエチレンなど極性のない樹脂中で混練により解繊することが求められており、CNF に損傷を与えずにナノ繊維化を達成する点に難しさがある。このことからパルプ直接混練法では解繊性に優れ、千切れにくいパルプの開発が不可欠である（図：図[1]-1-1）。そこで、京都プロセスに適したパルプ化法、リグノ CNF 用成分分離技術について検討した。



図[1]-1-1 京都プロセスに適した成分分離法

#### a) パルプ蒸解液の検討

最初に、国産針葉樹の機械パルプ（GP）を用いて、以下の代表的な薬液と薬液濃度で蒸解処理を行い、処理による成分変化およびセルロース重合度の変化を明らかにした。処理温度、時間、液比は、それぞれ 150°C、1 時間、20 とした。



図[1]-1-2 成分分離（パルプ製造）における各種薬液と蒸解処理後のパルプ組成

- KP : 0.8M NaOH+0.2M Na<sub>2</sub>S
- KP+AQ※1 : 0.8M NaOH+0.2M Na<sub>2</sub>S+0.01M AQ
- KP+NaBH<sub>4</sub>※2 : 0.8M NaOH+0.2M Na<sub>2</sub>S+0.01M NaBH<sub>4</sub>
- アルカリ SP : 0.75M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+0.25M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
- NaOH : 1M NaOH
- Ca(OH)<sub>2</sub> : 1M Ca(OH)<sub>2</sub>
- ※1 AQ : アントラキノン、※2 KP+NaBH<sub>4</sub>のみ 150℃、2 時間

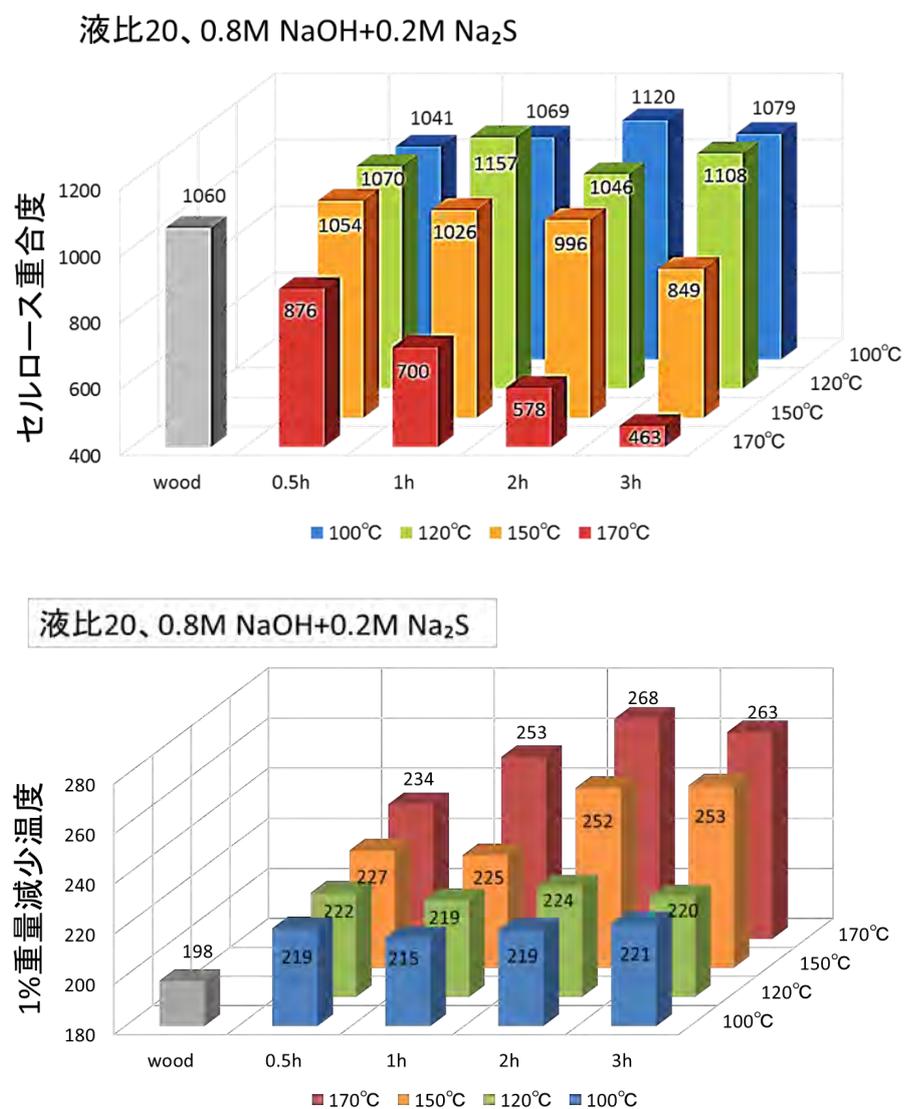
図より、残留リグニンが少なく、かつ、重合度低下が小さい蒸解は、AQ を使用したクラフトパルプ(0.8M NaOH+0.2M Na<sub>2</sub>S)および NaBH<sub>4</sub>を併用したクラフトパルプであることがわかる。重合度の低下はセルロースの損傷を意味しており、混練時にセルロースナノファイバーが切断しやすくなると考えられることから、京都プロセス用の成分分離、パルプ製造法の検討はクラフトパルプ法をベースに行うこととした。

## b) クラフトパルプ化の条件検討

続いて、液比 20、0.8M NaOH+0.2M Na<sub>2</sub>S、AQ 添加の条件下で、蒸解温度、時間を変化させて蒸解処理を行い、成分組成の変化、重合度、耐熱性の指標として TGA 測定における 1w%の重量変化を生じる温度について検討した。

図より、蒸解温度および蒸解時間の増大に伴って、セルロースの重合度は低下し、一方で、1wt%の重量減少を生じる温度は増加していることがわかる。

蒸解温度および時間の増大によって重量減少温度が増加する点は、100℃あるいは120℃での蒸解ではパルプ中に多くのリグニンやヘミセルロースが残存しており、それが低温から分解するためと考えられる。高温、長時間での蒸解処理はセルロース純度を上げ、低温で分解する成分を減らす効果がある。一方で、高温での長時間の処理はセルロースの重合度を大きく低下させている。続いて行った検討で、170℃で3時間処理したパルプは、150℃で1時間処理したパルプに比べ、京都プロセスで製造した CNF 強化材料において破断ひずみが低下し、強度が低下したこと、セルロース分子量と耐熱性の両方が高いリグノパルプを用いると、複合材料製造工程において短繊維化を抑制できたことから、本事業では分子量低下が少なく、かつ、1wt%重量減少温度が高いクラフトパルプを京都プロセス用パルプに用いることにした。



図[1]-1-3 クラフト蒸解の条件とセルロース重合度および 1wt%重量変化

## [1]-2 原料の選定

### a) 木質バイオマスによる違い

[1]-1 の結果より、成分分離法をクラフトパルプ法に限定し、解繊性、耐熱性に優れたセルロースナノファイバーを効率よく製造するのに適した木質バイオマス原料について検討した。針葉樹、広葉樹、草本のそれぞれから、国内材で積極的な利用が期待されている樹種、海外で経済植林が行われており将来にわたって大量に入手できることが見込まれる樹種などを勘案し、以下の9種類を選んだ。

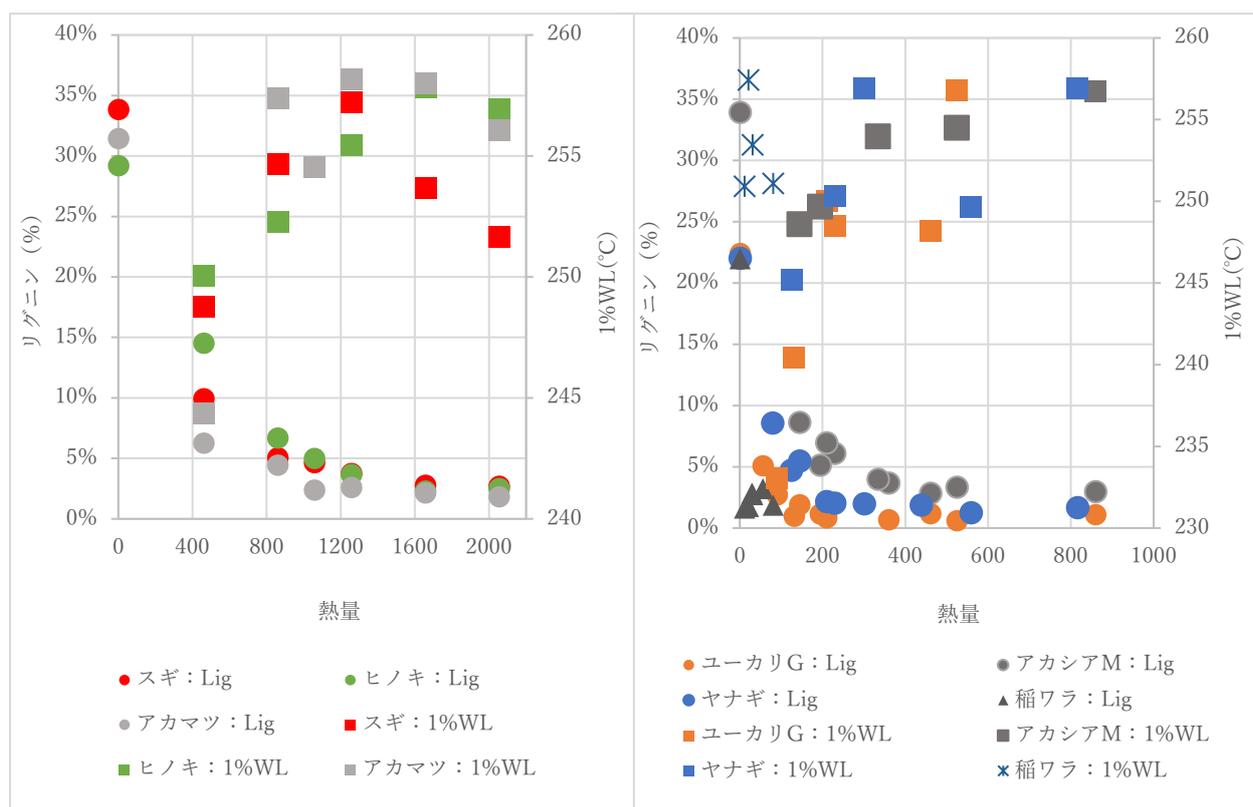
針葉樹：スギ、ヒノキ、アカマツ、トドマツ

広葉樹：ユーカリ・グロブラス、アカシア・マンギューム、ヤナギ

草本：イナワラ、タケ

まず、各原料の脱リグニン性を評価した。クラフト蒸解において薬液濃度、液比を揃え、蒸解温度、蒸解時間を変化させて蒸解時に加える熱量に対するパルプ中のリグニン量への影響を検討した。熱量の指標としては以下の式で定義される蒸解温度 (T) を時間積分して求められる H を用いた。結果をエラー! 参照元が見つかりません。

[1]-2-1 に示す。



図[1]-2-1 脱リグニン性の比較

針葉樹、広葉樹ともに加える熱量が増加するにつれてリグニン量が急激に減少した。その後、加えた熱量に対するリグニン減少は緩やかになった。一方、イナワラは非常に低い熱量で脱リグニンが進行した。減少が緩やかになる変曲点の熱量は針葉樹が高

く、スギ、ヒノキ、アカマツはそれぞれ約 1000 ポイントであり、ほぼ同じ値であった。これに対し、広葉樹は針葉樹より低熱量で脱リグニンが進行し、脱リグニン性に優れていた。

さらに、ユーカリ・グロブラス、アカシア・マンギューム、ヤナギで比較すると減少が緩やかになる変曲点の熱量はそれぞれ約 200 ポイント、400 ポイント、200 ポイントであり、アカシア・マンギュームはユーカリ・グロブラス、ヤナギの 2 倍であり、同じ広葉樹の中でも脱リグニン性が異なることが明らかになった。木材中でのリグニン構造の違い（架橋密度）に起因すると考えられる。

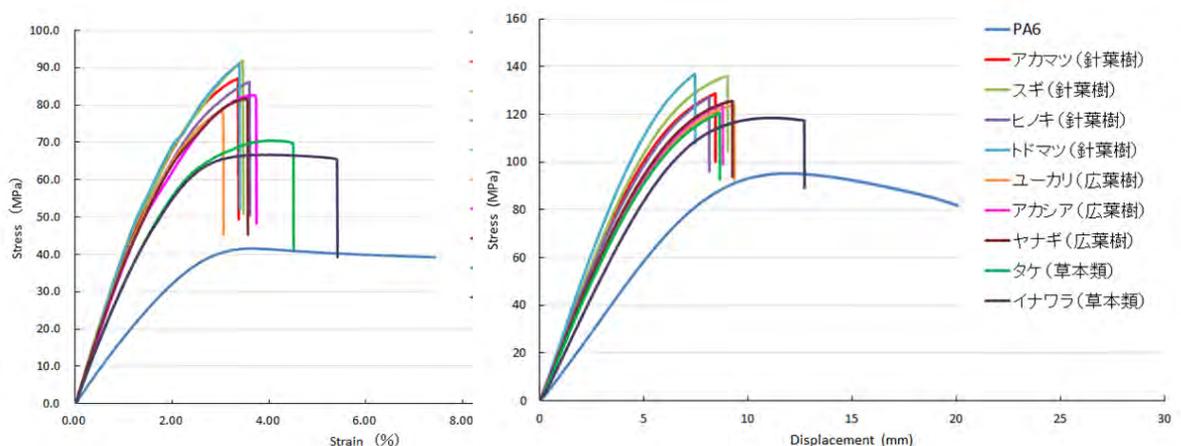
イナワラは非常に低い熱量で脱リグニンが進行した。リグニン構造の違いに加え、イナワラは組織が木質原料と比較して薄く、薬品の浸透性が良いことも考えられる。本実験では比較のため薬液濃度、液比を木質原料と同一にしたが、イナワラについては加える熱量を含め温和な蒸解条件で脱リグニンが可能であった。

耐熱性の指標である 1%重量減少温度はリグニン量との間に負の相関関係が認められた。比較的低熱量域でリグニン量が急減する領域において 1%重量減少温度は急上昇した。その後、リグニン量の減少が緩やかになる領域では 1%重量減少温度の上昇も緩やかになった。この傾向は脱リグニン性の異なる針葉樹と広葉樹においても共通であった。

続いて、以上のパルプについてアセチル化後に、ポリアミド樹脂との複合化（ナノ解繊）を行い、強度特性における補強性について検討した。複合化はパルプ直接混練法により行った。なお、パルプ直接混練法（京都プロセス）については、研究開発項目[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発で詳述する。

二軸押出機によりアセチル化パルプが 10 重量%になるようにポリアミド（PA）6 樹脂と複合化して、引張強度試験、曲げ強度試験により行った。結果を図[1]-2-2 図 4 および表[1]-2-1 に示す。

図に示すように引張試験、曲げ試験、いずれにおいても、針葉樹が最も補強性に優れ、続いて広葉樹、草本類の順であった。さらに、針葉樹の中でも補強性に違いが見られた。



図[1]-2-2 引張試験結果（左） および曲げ試験結果（右）

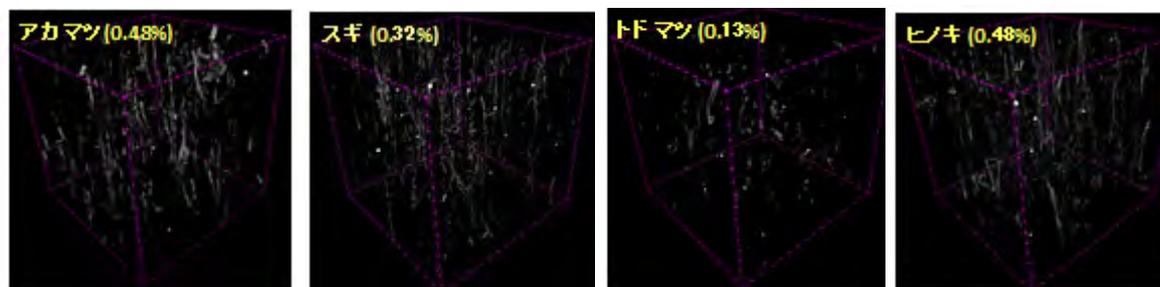
表[1]-2-1 PA6 補強性の原料依存性

		針葉樹				広葉樹			草本類	
引張特性	PA6	アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ
弾性率(GPa)	1.70	4.26	4.44	3.84	4.22	3.88	3.71	3.82	3.12	3.11
強度(MPa)	41.6	86.7	91.6	86.6	88.9	77.7	82.5	81.7	70.3	66.6
伸び率(%)	>100	3.34	3.33	3.54	3.11	3.14	3.72	7.04	4.40	5.51
繊維率(%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9

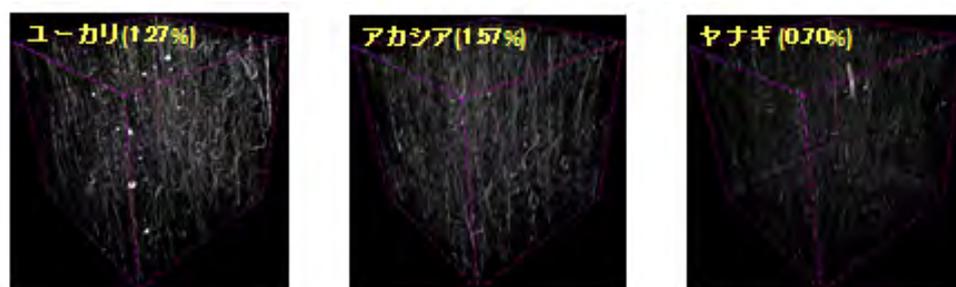
		針葉樹				広葉樹			草本類	
曲げ特性	PA6	アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ
弾性率(GPa)	2.08	3.96	4.09	3.90	4.31	3.59	3.65	3.72	3.62	3.14
強度(MPa)	95.2	129.0	135.1	126.9	136.8	123.1	122.8	125.8	121.8	118.5
伸び率(%)	>30	8.49	8.61	8.27	7.60	9.06	8.82	9.19	8.54	12.25
繊維率(%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9

続いて、樹脂複合材料中での解繊性を X 線 CT 分析により評価した（図[1]-2-3 図）。その結果、解繊性においては針葉樹が最も良く解れており、続いて広葉樹、草本類の順であった。すなわち、解繊性が良い樹種ほど高い補強性を示すことが確認された。

・ 針葉樹（カッコ内白点率、解像度 1.45μm）



・ 広葉樹（カッコ内白点率、解像度 1.45μm）

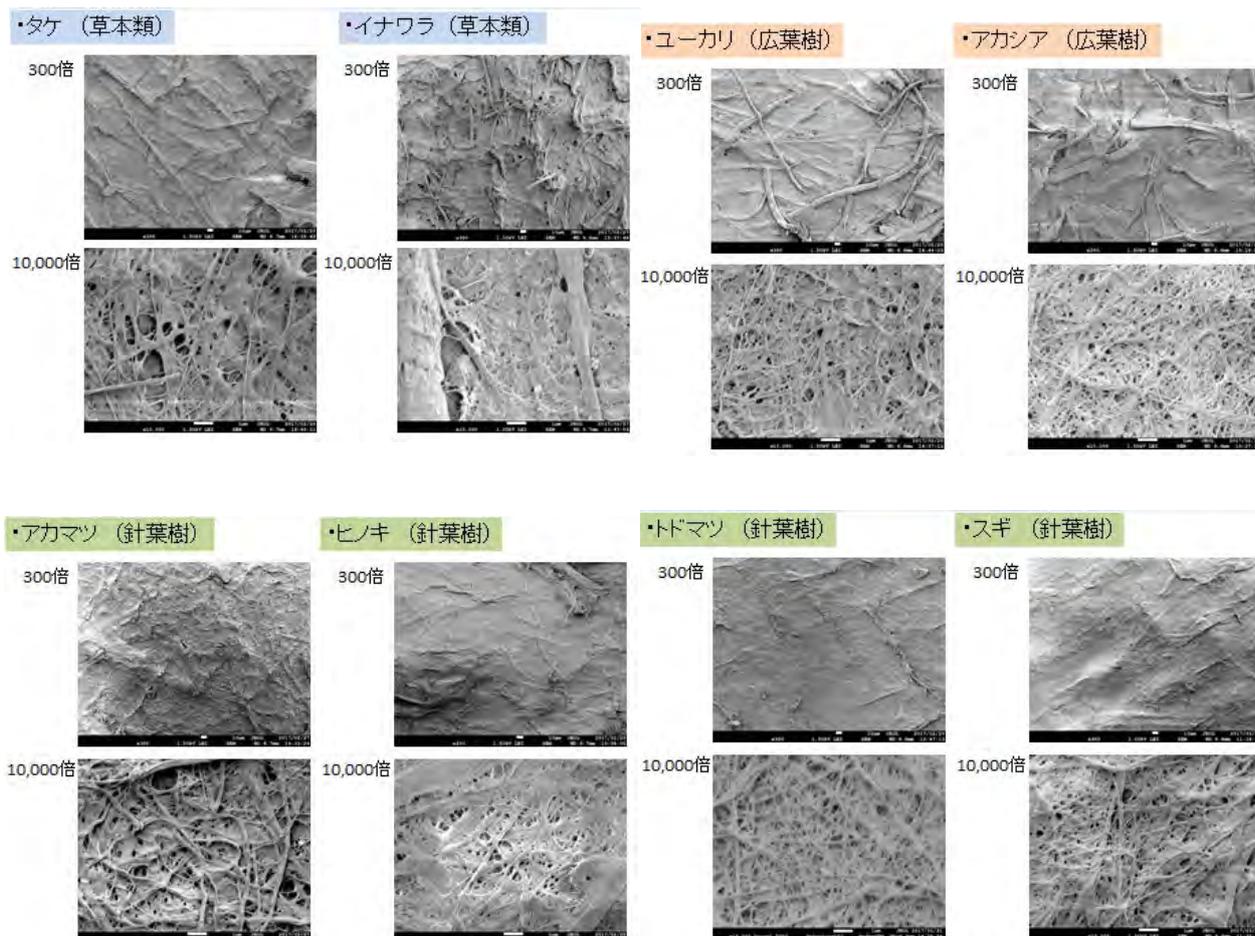


- ・草本類（カッコ内白点率、解像度 1.45 $\mu$ m）



図[1]-2-3 樹脂中での変性パルプの解繊状態

解繊性に関し、より詳細な分析を行うために、ポリアミド樹脂を溶媒で溶解除去し、残った繊維をFE-SEMで観察した（図[1]-2-4）。その結果、補強性の低い広葉樹や草本類では解繊が不十分な太い繊維が多く見られたが、針葉樹は未解繊繊維が少なく、良好な解繊性であった。



図[1]-2-4 樹脂を除去して観察した変性パルプの解繊性

b) 部位による違い

木材は、例えば同じスギであっても産地、部位によって強度特性が大きく異なり、同じ比重で比較して 10 倍も弾性率が異なることもある。成分組成には大きな違いが無いので、それは木材細胞壁の微細構造、特に二次壁中層(S2 層)における CNF の配向の違いに起因する。そのため、京都プロセスに適した木材、パルプは、樹種のみならず、品種、産地、部位によっても異なる可能性がある。そこで、平成 29 年度から始まった原料検討プロジェクト（テーマ 3）と連携し、プロジェクトから下記の産地、部位の異なる樹種の提供を受け、京都プロセスにおける適性を評価した。

- ・スギ：産地（茨城県、富山県、熊本県）、部位（未成熟、成熟）※
- ・トドマツ：産地（北海道、下川町、津別町）
- ・コウヨウザン

※部位（図[1]-2-5）

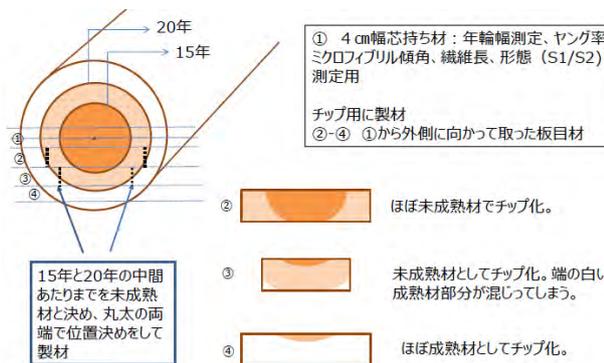
未成熟：材の中心部分

成熟：材の外側の部分

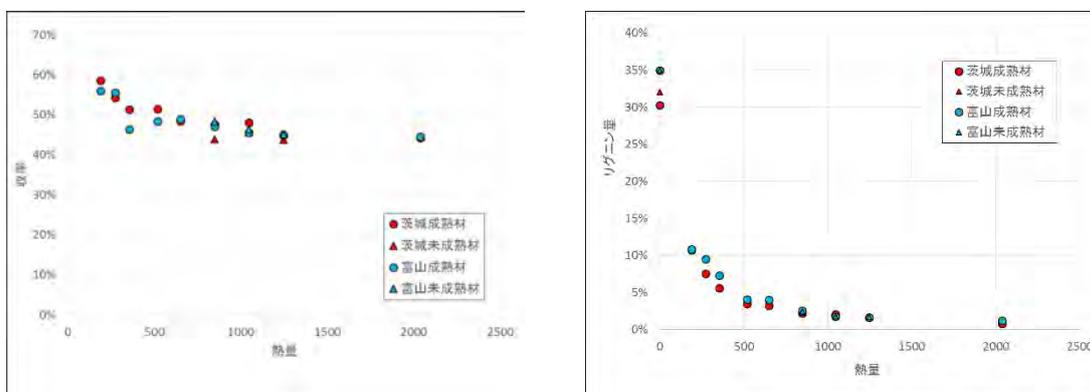
スギ、トドマツについては、産地と部位の異なるものを、また、将来の植林木として検討されている低比重のコウヨウザンについても検討した。

スギは、成熟材と未成熟材に分けてパルプ化を行った。ここで成熟材とは、樹木の成長過程においてある程度成熟した形成層細胞から形成された材を指し、スギでは 15 年輪幅より外側に該当し、それ以前に形成された未成熟材（0-15 年輪幅）とは仮道管長や細胞壁中のマイクロフィブリル（CNF）傾角等が異なっている。

クラフトパルプ用蒸解液には蒸解補助剤（SAQ）を加えた。茨城スギ成熟材、茨城スギ未成熟材、富山スギ成熟材、富山スギ未成熟材を試料として所定の蒸解温度と時間で蒸解を行い、得られたパルプについて収率と残留リグニン量を求めた。図[1]-2-6 に結果を示す。ここで、グラフの横軸は各々の蒸解温度と時間から次式で計算される熱量（H-factor）である。 $H = \int t e^{(43.2-16115/T)} dt$ （t：時間、T：温度）



図[1]-2-5 部位



図[1]-2-6 スギ蒸解時の収率とリグニン量

パルプ収率は蒸解の進行とともに減少して熱量 1000 付近からその変化が緩やかになり、熱量 2038 で 45%程度となった。茨城スギ成熟材と富山スギ成熟材の違いはあまり見られず、富山スギ未成熟材においてもほぼ同様の収率となったが、茨城スギ未成熟材は他と比べて収率が低くなる傾向があった。一方、残留リグニン量に関しては、蒸解時の熱量増加とともに減少して 800 付近で 2%台となった。ただし、蒸解初期においては茨城成熟材の方が富山成熟材よりリグニン量が少なくなる傾向が認められた。茨城スギのリグニン量が富山スギより少なかったことに起因すると考えられる。蒸解が進むと両者の差はほとんど認められなくなり、熱量 1000 を超えるとほぼ一定となった。この時点で溶脱し易い成分はほぼ除去されたものと思われる。

次に、スギパルプのセルロース重合度（DP）、結晶化度および化学組成を測定した。表 [1]-2-1 にその結果を示す。

表[1]-2-1 スギパルプの分析結果

原料木材		蒸解条件		リグニン	セルロース	ヘミセルロース			重合度	結晶化度(%)	
		°C	min			GM	XY	AR+GA			
茨城スギ	成熟材	160	120	2.19%	74.59%	23.21%	15.63%	6.61%	0.98%	1027	76.5
			150	2.07%	74.57%	23.36%	15.59%	6.81%	0.96%	993	75.9
			180	1.62%	75.27%	23.10%	15.03%	7.19%	0.88%	986	76.2
	未成熟材		120	2.21%	74.29%	23.50%	15.20%	7.24%	1.06%	1029	82.8
			150	1.81%	73.86%	24.33%	16.13%	7.27%	0.93%	1004	78.3
			180	1.62%	74.30%	24.08%	15.12%	7.90%	1.06%	1009	79.3
富山スギ	成熟材	120	2.52%	73.95%	23.53%	16.32%	6.18%	1.03%	1002	75.5	
		150	1.75%	75.42%	22.83%	15.56%	6.38%	0.89%	974	76.7	
		180	1.65%	75.09%	23.26%	15.70%	6.69%	0.87%	958	75.3	
	未成熟材	120	2.42%	77.10%	20.48%	14.11%	5.56%	0.81%	1016	80.0	
		150	1.76%	75.42%	22.82%	15.24%	6.57%	1.01%	960	78.6	
		180	1.69%	77.84%	20.47%	13.72%	6.05%	0.71%	961	79.0	

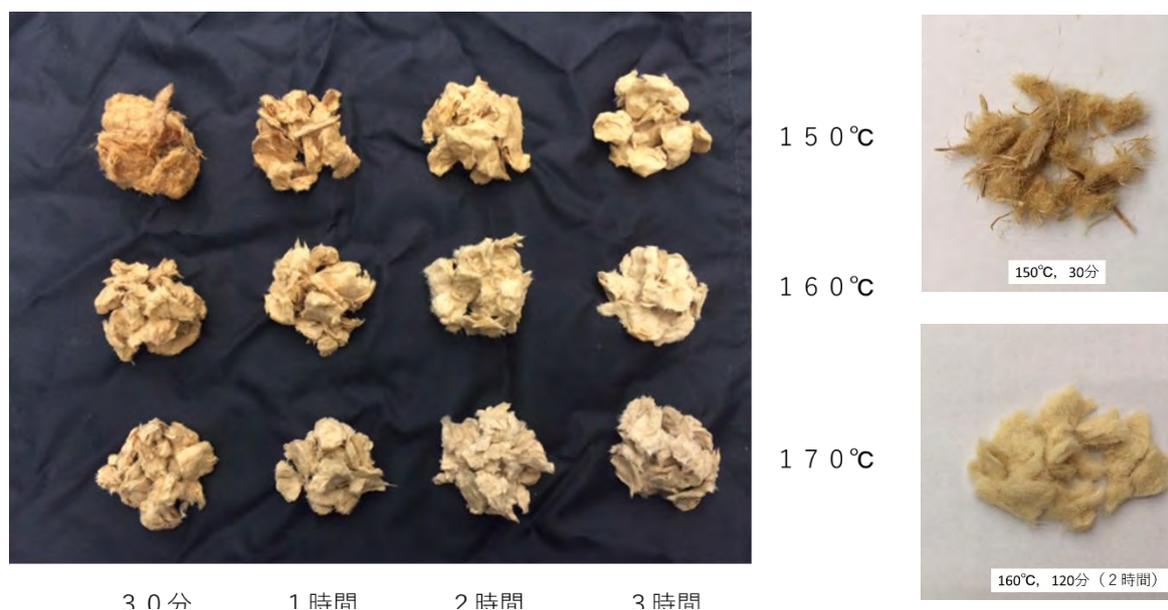
重合度は、蒸解時間が長くなるに従って若干低下するが、160°C、180 分でも 950 以上を保っており、この蒸解条件ではいずれの試料もセルロース鎖の重合度低下は顕著ではない。一方、結晶化度とパルプ組成に関しては、結晶化度 75~83%、セルロース量 73~78%となったが、蒸解時間の影響はあまり見られなかった。結晶化度については成熟材より未成熟材の方が僅かに高く、富山スギ未成熟材においてセルロース量が多いことと関連している可能性があるが、茨城スギ未成熟材で同様の傾向が見られないことから、その関連は明らかではない。

### c) トドマツパルプの検討

以上の検討から、トドマツが均一解繊しやすい京都プロセスに適した樹種であることが明らかになった。組織観察から、それは細胞壁が薄く、また、早材部と晩材部のコントラストが弱いことに起因するといえた。この観点からは低比重のスギも解繊性に優れているといえるが、スギは早材部と晩材部の細胞壁厚さの差が大きい品種もあり、原料として選ぶにあたり注意が必要である。

これらの知見を踏まえ、京都プロセスに適した原料パルプとしてトドマツパルプについてさらに検討した。以下に、北海道、下川町産のトドマツに関する結果を示す。

図[1]-2-7 に蒸解条件とリグノパルプの外観を示す。150°Cの蒸解では1時間処理までは一部パルプ化されない部分が見受けられるが、2時間処理ですべてパルプ化された。160°Cの蒸解温度では30分からすべてパルプ化されている。得られたパルプについてスクリーンを通して未解繊部分除去後、成分分析、結晶化度などの評価に供した。



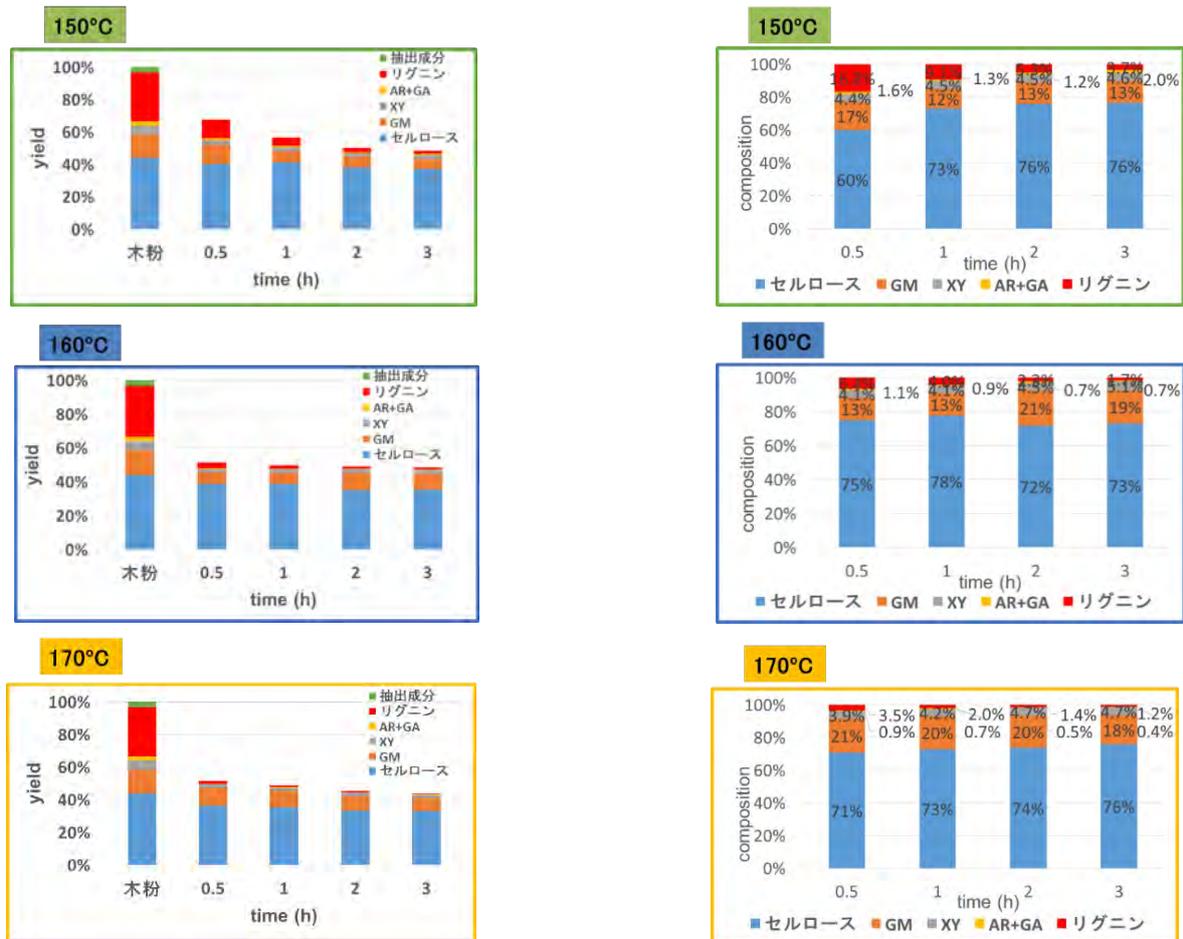
図[1]-2-7 蒸解条件とパルプの外観

(蒸解温度：150°C、155°C、160°C、蒸解時間：30分、1時間、2時間、3時間)

図[1]-2-8 に各パルプの収率、化学組成について、蒸解温度ごとに示す。原料トドマツチップの化学組成は、セルロース、グルコマンナン、キシラン、アラビノース+ガラクトース、リグニン、抽出成分の順に 43.8%、14.6%、5.5%、2.5%、30.1%、3.4%であった。

150°C、1時間処理ではリグニンが相対的に10%程度残っている。それが未解繊繊維が多くみられたと原因と思われる。蒸解時間が長くなるとリグニン量は減少し、2時間処理でパルプ重量の5.3%にまで低下した。ヘミセルロースも相対的に減少した

が、その程度は穏やかで原料チップの 21%から 18%までの低下である。セルロースも 150°Cの蒸解では減少は少なく 43.8%から 37.1%までの低下で、相対的には2時間処理ではリグニンの減少等により 76%にまで増大した。蒸解温度 160°Cでは2時間の蒸解で相対的なリグニン量は2%近くにまで減少した。一方、ヘミセルロースは相対的に 20%残っている。蒸解温度を 170°Cにしてもリグニン量は 1.4%残っており（蒸解処理2時間後）、160°Cと大きな差異は生じない。セルロース量についても大きな違いは認められない。

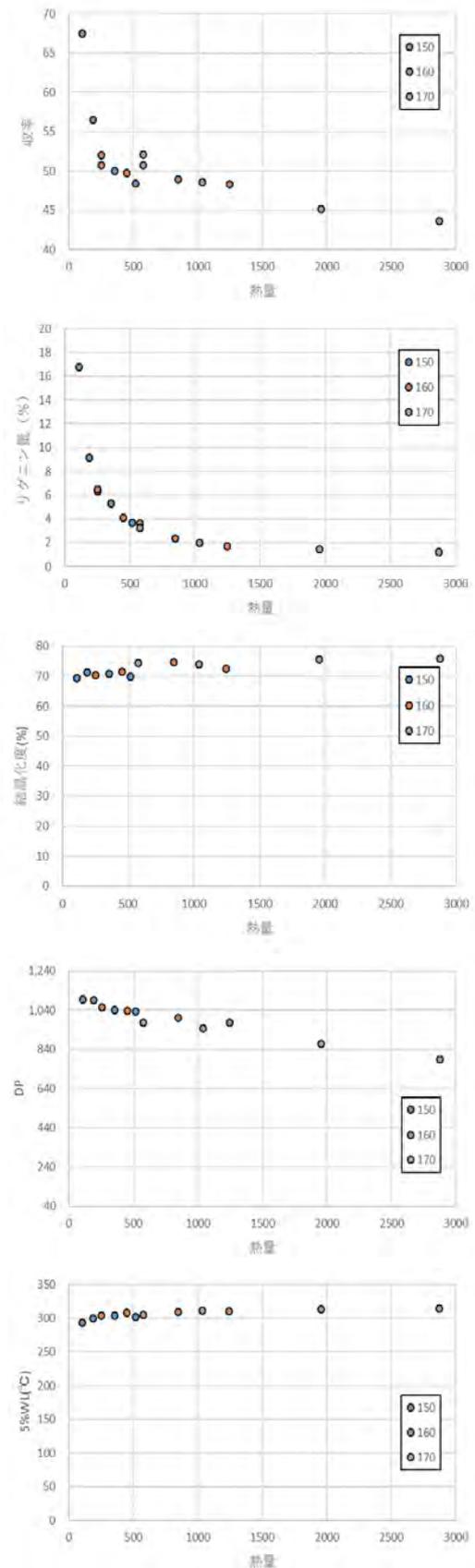


図[1]-2-8 蒸解条件とパルプ成分収率（左）および相対比（右）

図[1]-2-9 に蒸解時の熱量とパルプの収率、リグニン量、結晶化度、重合度（DP）、5%重量減少温度の関係について示す。図より蒸解温度に関係なく、熱量の増大に伴い収率、リグニン量は減少していることがわかる。リグニン量は熱量 1000 を超えるあたりから大きな減少は認められなくなる。一方、結晶化度は熱量に依存せず、70-75%の範囲ではほぼ一定である。これに対し、重合度(DP)は蒸解温度が高くなると徐々に低下し、170°Cでは蒸解時間が長くなると 980 から 790 まで低下した。このことから、トドマツでは重合度の低下を避けるためには 150~160°C あるいは 170°C で短時間の蒸解が好ましいといえる。なお、セルロース鎖は次第に切れるが、相対結晶化度は増大する傾向にある。

耐熱性に関する5%重量減少温度は熱量の増大に伴って増大し、熱量1000を越えるあたり、すなわち160°Cで2時間あるいは170°Cで1時間の蒸解条件から一定値となる。これらの蒸解条件ではリグニン量は3%を下回っており、温和な蒸解で溶脱しやすい成分がほぼ抜けている状態といえる。熱量1000を越えて重合度はさらに低下するが、その影響は5%重量減少温度にはあまり表れていない。

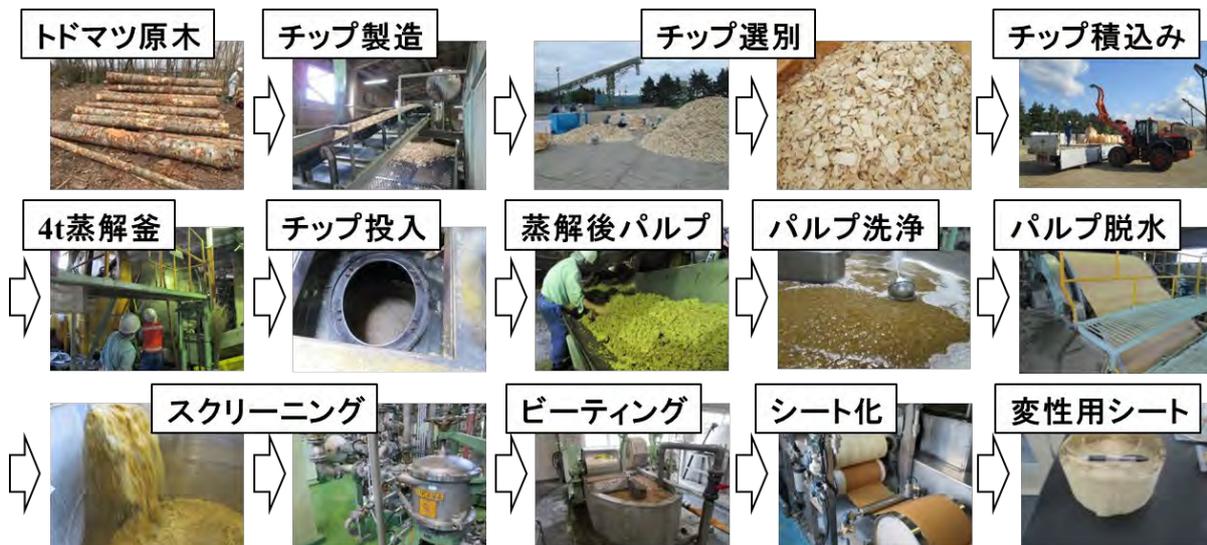
以上から、トドマツチップのクラフトパルプ化においては蒸解時の熱量が増えるとヘミセルロース量はほとんど変化せずリグニン量が2%前後にまで急激に減少し、その後一定となる。また、セルロースの平均重合度は減少するが、相対結晶化度は上昇する。5%重量減少温度（耐熱性）は蒸解時の熱量が増えるほど高くなる傾向を示すといえる。



図[1]-2-9 熱量とパルプ収率、リグニン量、結晶化度、重合度、5%重量減少温度の関係

以上の成果を踏まえ、京都プロセスに適したトドマツパルプを大量に製造し、樹脂複合化に供するために、原木の調達から変性用パルプシート製造までを乾燥パルプ重量換算で 200-500kg のスケールで行うシステムを構築した。図[1]-2-10 にそのフローを示す。

北海道下川町森林組合からトドマツ丸太（パルプ用材）を調達し、旭川市にあるチップ製造会社においてパルプ用チップに加工。静岡県富士市の日本製紙パピリアで 4 トンスケールの地球釜を用いてパルプ化を行い、洗浄、プレス脱水後に、静岡県藤枝市の製紙機械メーカーにおいて未蒸解パルプを除くスクリーン処理を行い、高知県の町の高知県紙産業技術センターに送りリファイナーやビーターを用いた予備解繊後、連続シートを製造する、一連のシステムを構築した。本事業では、このシステムにおいて大量に製造されるパルプシートをスケールアップ実験や再委託先やアドバイザーに提供するアセチル化パルプや樹脂複合物に用いた。



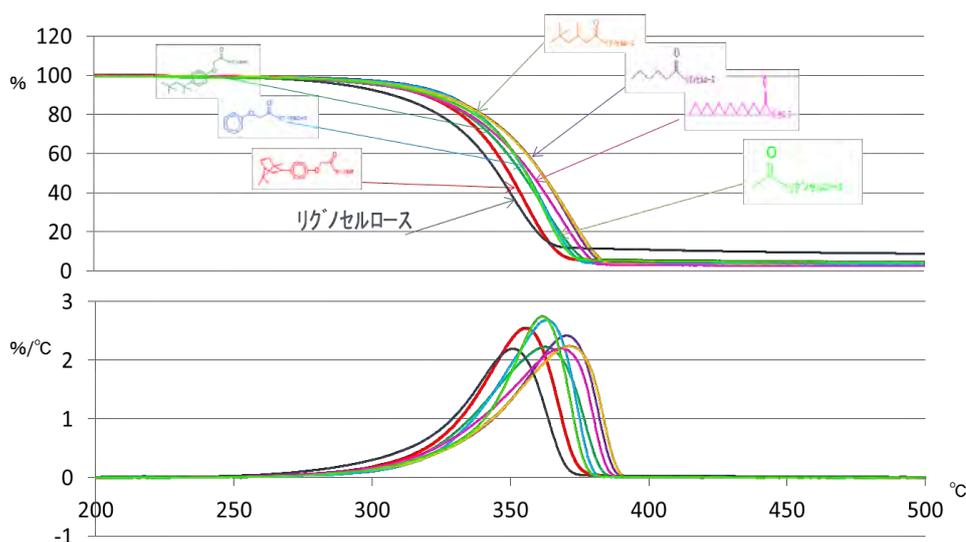
図[1]-2-10 トドマツパルプ変性用シート大量製造のフロー

### 3. 研究開発項目[2] リグノ CNF 変性（化学修飾）技術の開発

（実施者：京都大学生存研、王子ホールディングス（株）、日本製紙(株)、星光PMC（株））

#### [2]-1 耐熱性向上技術の検討

CNFはエステル基の導入により耐熱性（熱変性の開始温度）が最大20-30℃近く向上することが知られている。そこで、リグノ CNF について、様々な化学修飾（エステル化）による耐熱性の変化を熱重量分析（TGA）により検討した。その結果、耐熱性を向上させる複数のリグノ CNF 用化学修飾を見出すことができた（図2-1-1）。その一つがアセチル化処理である。



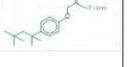
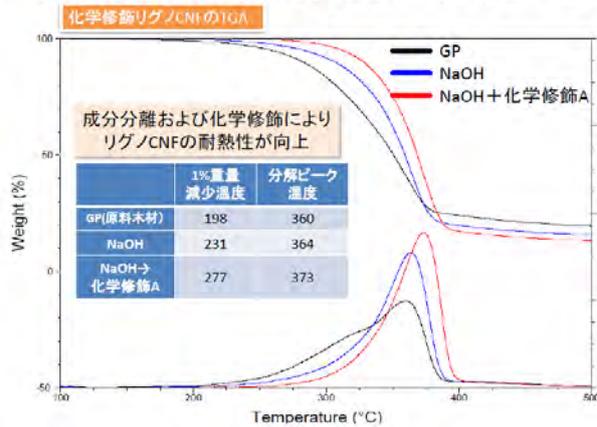
								リグノセルロース
1%減量温度(°C)	270	247	273	263	276	273	262	254
ピーク温度(°C)	355	363	371	368	363	370	362	351

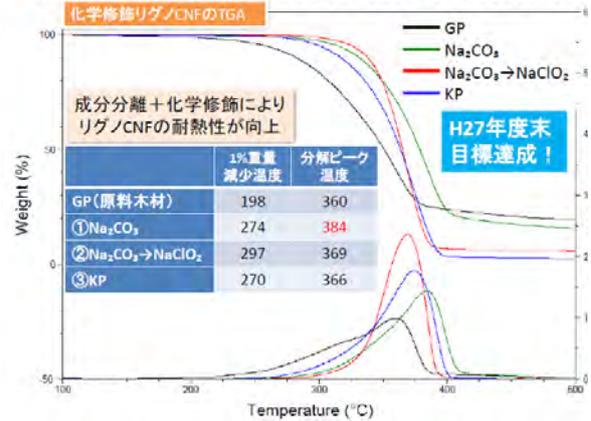
図 2-1-1 化学修飾による耐熱性の変化

さらに、耐熱性に優れたパルプ化法（成分分離）と化学修飾の組み合わせについて検討し、原料の GP（原料木材）と比較して、1%重量減少温度を最大で99℃（198℃→297℃）、分解ピーク温度を最大で24℃（360℃→384℃）向上させる方法を見出した

成分分離+化学修飾(化学修飾A)による耐熱性向上



成分分離+化学修飾(化学修飾B)による耐熱性向上



図[2]-1-2 成分分離+化学修飾(化学修飾 A) による耐熱性向上  
 図[2]-1-3 成分分離+化学修飾(化学修飾 B) による耐熱性向上

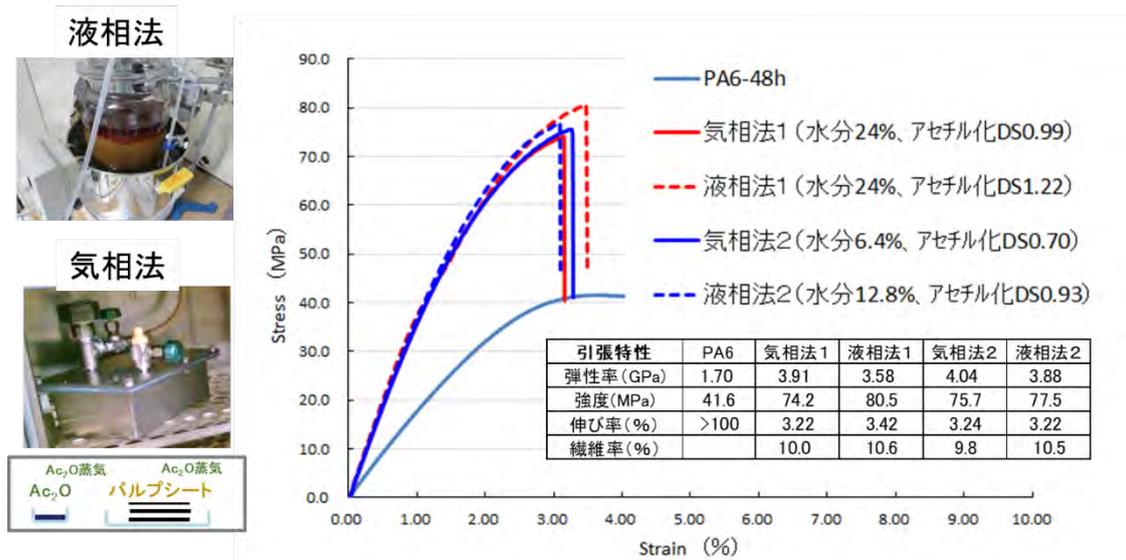
続いて、これらを踏まえリグノパルプの実用的化学修飾法として低コストでの変性処理が期待できるアセチル化処理に固定してさらに検討した。触媒効果に関する結果について表[2]-1-1 に示す。

触媒に塩酸、硫酸を用いた場合は、反応が促進されるが、少量の使用で分子量低下が生じ、耐熱性も低下した。ヨウ素、AcCl を用いた場合も同様であった。一方で、炭酸カリウムを用いると分子量低下を抑制して耐熱性を向上できることが明らかになった。このため、アセチル化処理における触媒には炭酸カリウムを用いることにした。

表[2]-1-1 アセチル化処理における触媒の効果

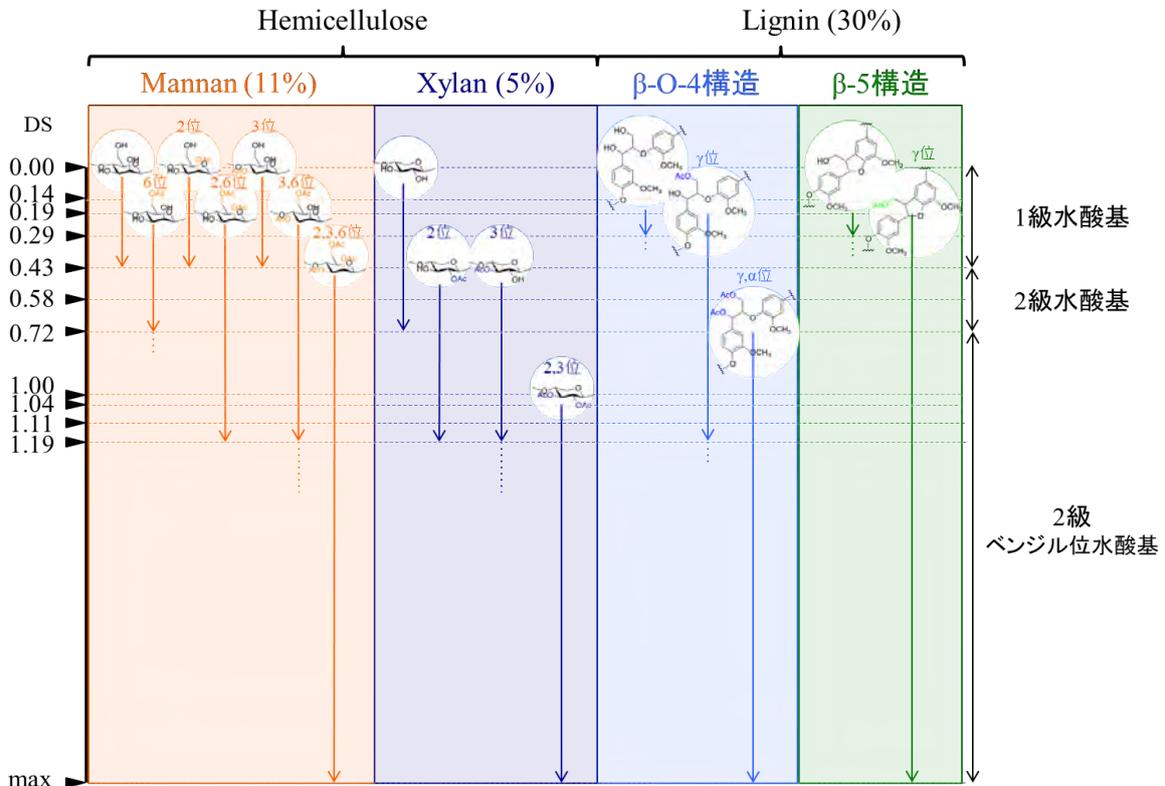
	1% WL(°C)	Peak top (°C)	DP	DP:重合度
NBKP	263.5	354.7	944	
H2SO4	259.0	359.4	776	50°C, 44h DS=1.00
AcCl	259.7	357.5	871	25°C, 22h DS=0.74
K2CO3	286.2	363.7	934	100°C, 2.5h DS=0.73

さらに、液相処理と気相処理に関して、反応時含水率の最適化、反応後の薬剤除去法の改善、洗浄方法の開発を進め、その効果を変性度とパルプ解繊性、樹脂補強性の関係より検討した。その結果、乾燥パルプシートに行う気相処理で、少ない薬剤量で液相処理と同等のアセチル化度、京都プロセスにおける補強性が得られた。装置の簡便さから本事業では液相処理を採用したが、気相処理は使用する薬剤量が少なく処理コストにおいて有望である（図[2]-1-4）。



図[2]-1-4 アセチル化処理における液相法と気相法の比較

並行して、二次元 NMR を用いて木材成分におけるアセチル化の進行について検討し、最初にセルロースおよびヘミセルロースのメチロール基（1級水酸基）からアセチル化が進行し、続いて2級水酸基、最後にリグニンのベンジル位水酸基へと反応が進むことが明らかになった（図[2]-1-5）。



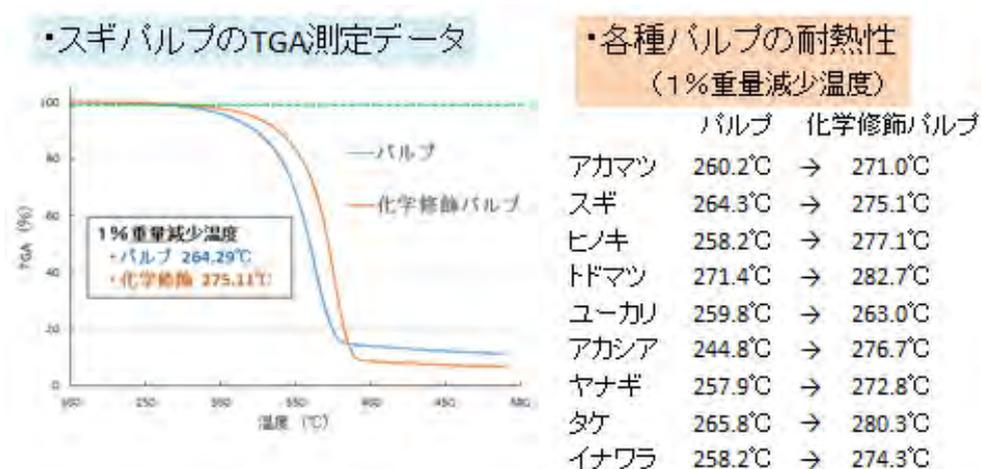
図[2]-1-5 アセチル化処理と木材構成成分の反応性

続いて、アセチル化処理における原料依存性を検討した。実験には、研究開発項目[1]に用いた以下の9種類から製造したリグノパルプを用いた。

針葉樹：スギ、ヒノキ、アカマツ、トドマツ

広葉樹：ユーカリ・グロブラス、アカシア・マンギューム、ヤナギ

草本：イナワラ、タケ



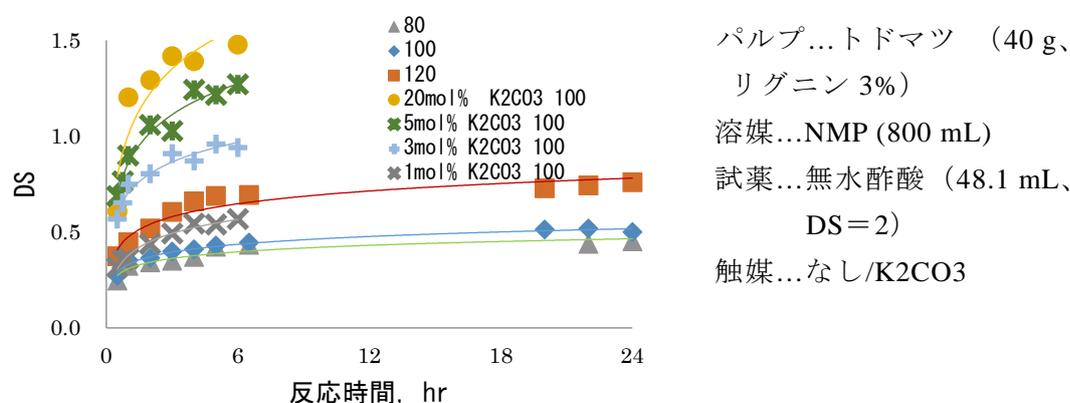
図[2]-1-6 アセチル化リグノパルプにおける耐熱性の樹種依存性

図[2]-1-6 に示すように、いずれの原料のパルプにおいてもアセチル化処理によって耐熱性（1%重量減少温度）は約10~20°C向上する。最も高いものでは、1wt%の重量減少を示す温度が280°C以上になった。このようにパルプの耐熱性が向上したことで、PA6など高い融点を有する樹脂との混練、複合化が可能となった。また、PPなど比較的低温で混練する樹脂においても、耐熱性が向上することで樹脂混練ラインにおける品質安定化が期待できる。

## [2]-2 トドマツパルプにおけるアセチル化処理条件とアセチル化度の関係

[1]で検討したトドマツパルプについてアセチル化における処理条件とアセチル化度 (DS) の関係を検討した。処理温度の増大に伴い短時間で反応が進むが、触媒を用いない状況では 120°Cでの反応でも最大到達 DS は 0.8 であった。木材由来のセルロースナノファイバーは表面がヘミセルロースに覆われており、アセチル化は表層のヘミセルロースから進行する。ヘミセルロースが 20%程度含まれている状態では DS0.8 でヘミセルロースの水酸基とセルロースナノファイバー表面の水酸基がほぼアセチル基に置換されると考えられることから、無触媒で処理するとアセチル化はセルロースナノファイバーの非晶領域で止まり結晶領域には進まないと考えられる。

炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ ) を触媒とするとアセチル化は大きく促進され、3mol%以上では 100°Cでもアセチル化は DS0.8 を越え結晶部分にまで進行することがわかる。このようなアセチル化が CNF の耐熱性に及ぼす影響については次項で検討する。



図[2]-2-1 反応条件とアセチル化度 (DS) の関係

表[2]-2-1 反応条件とアセチル化度 (DS) の関係

触媒なし

DS	30min	1h	2h	3h	4h	5h	6.5h	20h	22h	24h
80°C	0.25	0.32	0.34	0.35	0.37	0.42	0.43	0.37	0.44	0.45
100°C	0.27	0.35	0.37	0.40	0.41	0.43	0.44	0.51	0.52	0.50
120°C	0.37	0.45	0.52	0.60	0.66	0.69	0.69	0.73	0.74	0.76

$K_2CO_3$  あり

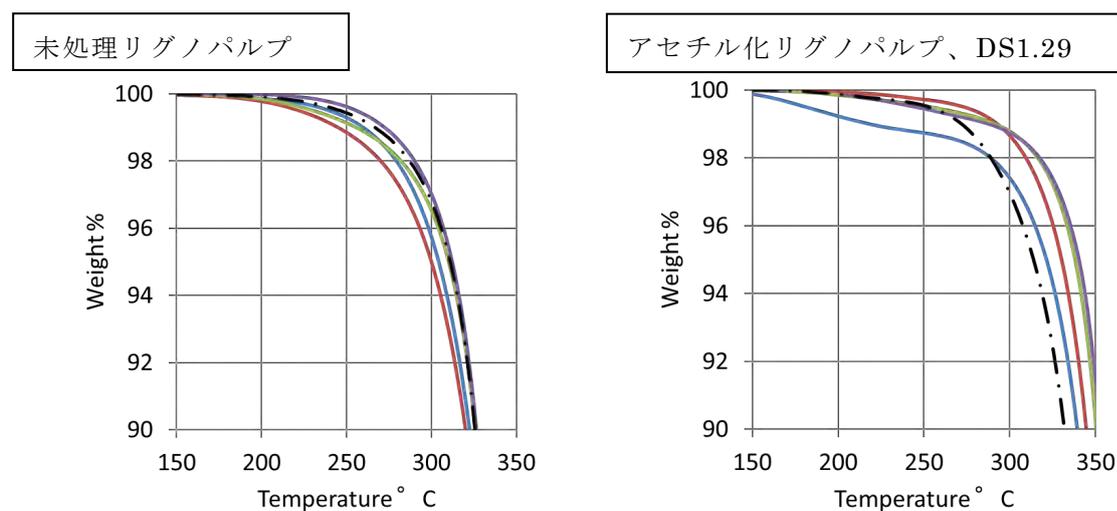
DS	30min	45min	1h	2h	3h	4h	5h	6h
20mol%	0.61	-	1.20	1.29	1.42	1.39	1.50	1.48
5mol%	0.69	0.76	0.90	1.06	1.03	1.24	1.21	1.27
3mol%	0.57	0.65	0.75	0.80	0.91	0.87	0.96	0.94
1mol%	0.32	0.35	0.36	0.43	0.49	0.54	0.54	0.57

### [2]-3 アセチル化処理によるトドマツパルプの耐熱性変化

熔融樹脂中での混練により乾燥パルプをナノ解繊する京都プロセス（パルプ直接混練法）では高い耐熱性と樹脂との相溶性に優れた変性パルプの開発が重要である。そこで高精度での耐熱性評価を行えるように、アセチル化パルプの耐熱性を熱重量測定（TGA）により測定する際の試料調製方法について検討した。

クラフト蒸解パルプ(トドマツ、液比：1:7、蒸解助剤：アントラキノン化合物、ネバードライ)をアセチル化したパルプ(溶媒 NMP、触媒 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、100°C 2 時間、DS 0.52、1.29)を用い、未処理ネバードライパルプおよびアセチル化後の水洗浄リグノパルプについて下記 5 条件で乾燥を行い、熱重量変化を測定した。測定は窒素ガス雰囲気下で、110°C、10 分間加熱後、昇温速度：10°C/分で行った。試料重量は 5mg とした。

測定前の試料乾燥方法により重量減少の挙動が異なることが明らかとなった。アセチル化処理試料については③ 水・エタノールシリース置換(1:1→1:4→0:1×2、水:エタノール)後にエタノール/トルエン置換(エタノール→エタノール/トルエン、2:1)し、110°C 12~15 時間で減圧乾燥したサンプル（④）が最も高い 5wt% 重量減少温度を示し、また、その傾向は、未処理パルプ、アセチル化パルプ（DS0.52、1.29）において同じであった。以上から、④の条件でアセチル化後の試料を調整し、アセチル化による耐熱性の変化を評価した。



アセチル化処理後の試料乾燥条件：

- ① 110°C送風乾燥 12~15 時間
- ② エタノール浸漬→110°C送風乾燥、12~15 時間
- ③ 水・エタノールシリース置換  
(1:1→1:4→0:1×2、水:エタノール)→110°C減圧乾燥、12~15 時間
- ④ ③をエタノール/トルエン置換(エタノール→エタノール/トルエン、2:1)  
→110°C減圧乾燥 12~15 時間
- ⑤ アセトン浸漬→110°C送風乾燥

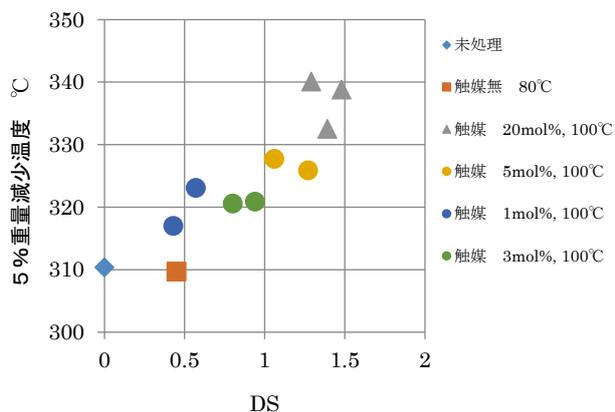
図[2]-3-1 洗浄後の試料調整条件と熱重量減少の関係

## [2]-4 トドマツパルプにおけるアセチル化度と耐熱性について

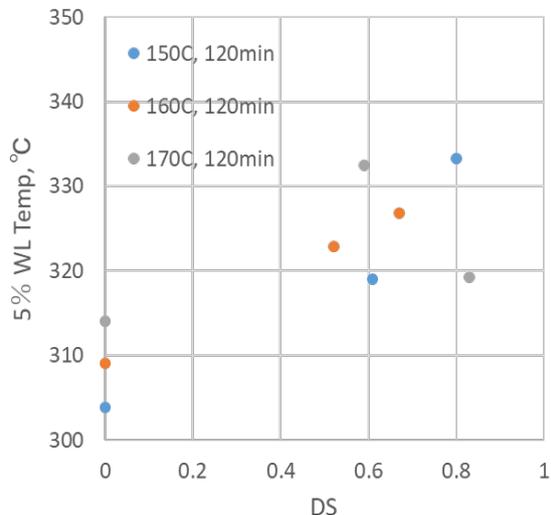
トドマツパルプについて NMP (800 mL)を溶媒とし無水酢酸 (48.1 mL、最大 DS=2) によるアセチル化処理を行った。触媒量、温度、時間を変化させて行い、DS0 から DS1.5 までのサンプルを調整し、上述の水洗浄後のサンプル調整を行った後に熱重量測定を行った。DS と 5wt%重量減少温度との関係について図[2]-4-1 に示す。

図[2]-4-1 より DS1.5 までの範囲ではアセチル化の進行に伴い 5%重量減少を示す温度が高温側に移って行くことがわかる。すなわち耐熱性が向上しているといえる。未処理パルプと比べると最大で 30°Cの耐熱性向上が認められるが、DS0.5 付近では 10°C程度の向上である。トドマツパルプの化学組成（ヘミセルロス量）からは、DS0.8-1 付近よりセルロースナノファイバー結晶領域のアセチル化が進行すると考えられるが、図[2]-4-1 よりアセチル化で非晶化が進んでも耐熱性は向上するといえる。溶融樹脂との混練時にはパルプのナノ解繊のために大きなせん断力が加わる。そのため DS1 を越えて結晶領域の非晶化が進むことはセルロースナノファイバーの混練時の切断、短繊維化につながり補強性を低下させることが考えられる。したがって京都プロセスでは高 DS における結晶領域の非晶化に注意を払う必要があるが、DS1.5 を越えたアセチル化処理でポリカーボネートや PBS など高融点の樹脂との複合化が可能になることも考えられる。

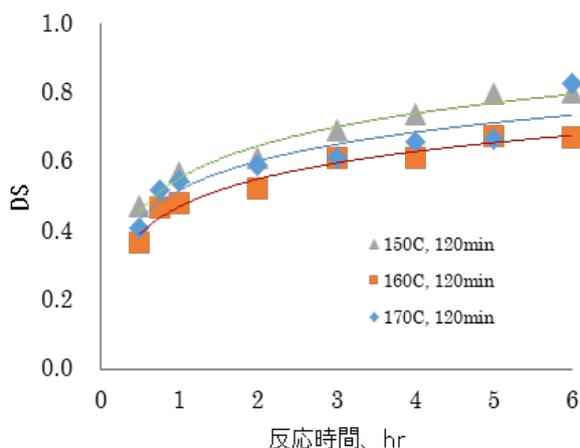
図[2]-4-3 に異なる温度で2時間、蒸解処理を行って得たトドマツパルプのアセチル化処理温度と DS の関係を示す。アセチル化処理は NMP を溶媒として無水酢酸 (48.1



図[2]-4-1 アセチル化度と 5%重量減少温度の関係



図[2]-4-2 アセチル化度と 5%重量減少温度の関係



図[2]-4-3 蒸解温度の異なるパルプのアセチル化

mL、DS=2) を使い  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を触媒 (3 mol%) とし温度 100 °Cで行った。また、図 [2]-4-2 にそれらアセチル化パルプの 5%重量減少温度について示す。

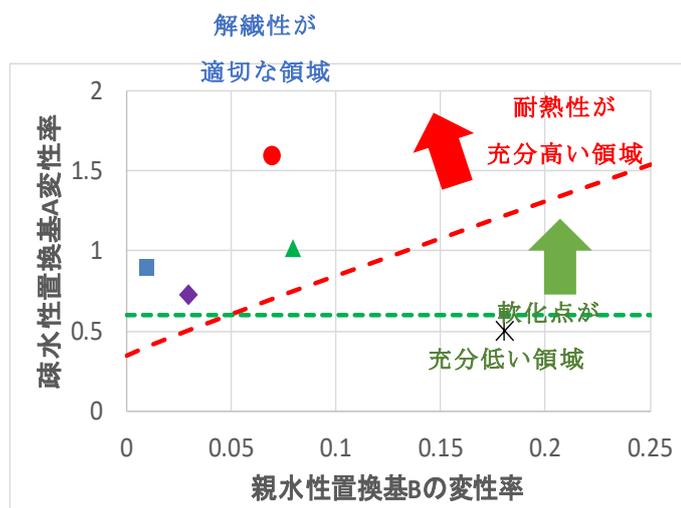
アセチル化におけるパルプの反応性は蒸解温度により異なる。例えば反応時間 4 時間で比較すると DS0.61 から 0.74 までの差が生じている。これについてはパルプの化学組成との関係は明確でない。5%重量減少温度については、170°Cで蒸解したパルプは DS0.6 に比べ DS0.8 で耐熱性の指標となる温度が低下している。原因は明らかではないが、高温での蒸解はアセチル化後の耐熱性に影響する可能性がある。

## [2]-5 熱流動性向上技術の検討

セルロースナノファイバーについては、混練による樹脂複合とは別に、セルロースナノファイバーだけで作る、高強度、高植物度成形体への期待がある。そこで、リファイナー処理を行った NUKP を用いて、熱可塑性に加え耐熱性および易解繊性を付与する変性方法（官能基、変性率）を検討した。

疎水性置換基 A を導入した場合は、変性率の増大に伴い熱可塑性および耐熱性が向上したが、解繊性への影響はあまり見られなかった。

一方、親水性置換基 B を導入した場合には変性率を変えても熱可塑性への影響はほぼ見られなかった。解繊性は変性率の向上に伴い向上したが、変性率が高すぎると変性パルプが溶解してしまい、好適な処理範囲があることがわかった。一方で耐熱性は、変性率の向上に伴い低下した。これらの傾向を図[2]-5-1 に示す。



図[2]-5-1 諸物性が好適になる変性率の範囲

以上の傾向を踏まえ、得られた変性 CNF をシート化し積層後、熱圧縮して高植物度成形体を製造し、強度特性を評価した。その結果、親水性置換基 B の変性率を溶解しない程度に高め、疎水性置換基 A の変性率を比較的高めにした際に、最も高い成形体強度が得られた。親水性置換基 B の変性率増大により繊維が解繊するとともに疎水性置換基 A の変性率増大により CNF 表面に存在する成分（リグニンおよびヘミセルロース）が熱可塑化し、CNF 同士の密着性が高まったためと考えられる。また、疎水性置換基 A の変性率増大により CNF の耐熱性が高まったことも一因と考えられる。

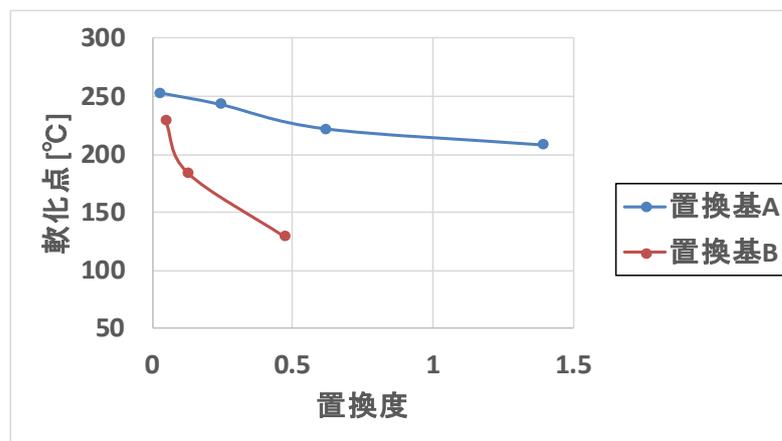
一方、NUKP をビーズミル解繊により微細化した場合は、繊維同士が十分接近でき水素結合が形成されるためか、親水性置換基 B による解繊、疎水性置換基 A による可塑化の効果が表れにくく、未変性 NUKP において最も高い弾性率、強度が得られた。このことからリファイナー処理 NUKP における熱可塑性は、含有リグニンの熱可塑化によると考えられる。

さらに、上記変性 CNF の補強性をパルプ直接混練法による PP との複合化により評価した。複合化は、変性パルプを水中で解繊した後、この変性 CNF を PP 中に分散させることで行った。その結果、親水性置換基 B を導入せずに、疎水性置換基 A の変性率を高めた場合において、最も高い補強性が得られた。

親水性置換基 B の変性率向上により水中解繊後の繊維形状はより微細になったが、PP との親和性（界面接着性）が悪化したことで、複合体強度は低下した。一方、疎水性置換基 A の変性率を増大させた場合、水中解繊性に影響はなく、PP との親和性

(界面接着性)も向上したことでPP中でも比較的解繊が進行し、複合体強度は向上したと考えられる。以上より、易解繊性、耐熱性等のバランスに優れる置換基とその導入量を明らかにできた。

また、リグニン含量が多いケミ・サーモ・メカニカル・パルプ (CTMP) にビーズミル処理を行ったリグノ CNF を用いて、熱流動性を向上させる変性方法 (官能基、変性率) を検討した。その結果、軟化温度を 250°C から 130°C までの広い範囲で調整できることがわかった。特に官能基 A (置換基 A) は、変性率の増大により耐熱性を向上させつつ熱軟化温度を低減できた。これより繊維劣化を抑制しつつ熱流動させる方法を見出すことに成功したと言える。



図[2]-5-2 置換度による軟化点の低下

熱流動性を向上させたリグノ CNF を用いて熱圧成形体の製造・成形プロセス技術の検討を行った。リグニンの構造変換およびリグニン、ヘミセルロースの水酸基への化学修飾を行った変性リグノ CNF において、植物度約 85% の熱圧成形体の製造に成功した。物性値は線熱膨張係数：15ppm/K、曲げ弾性率：8.9GPa を達成した。さらに上記変性リグノ CNF を用いて、3次元成形体の作製に成功した (図[2]-5-3)。



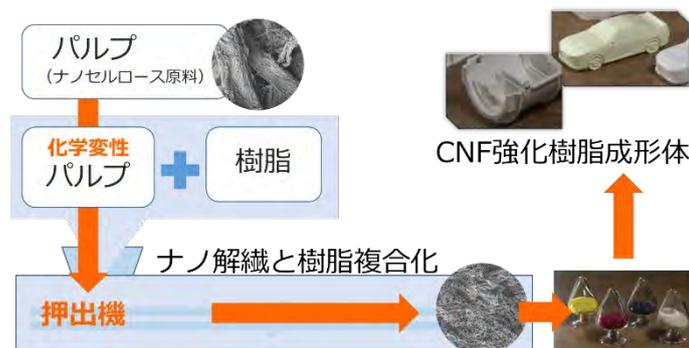
図[2]-5-3 リグノ CNF を用いた高植物度・高弾性低熱膨張 3次元成形体

#### 4. 研究開発項目[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発

(実施者：京都大学生存研、京都市、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株）)

軽量、高強度のセルロースナノファイバー（CNF）によるポリプロピレンやナイロンといった熱可塑性樹脂の補強はセルロースナノファイバーの用途において最も大きな市場が期待できる。しかしながら、親水性のセルロースナノファイバーと疎水性の樹脂との相溶化、均一混合は難しく、セルロースナノファイバー表面の疎水化が不可欠である。従来の疎水化セルロースナノファイバー（CNF）による樹脂補強はパルプのナノ解繊後に CNF を化学変性し熔融混練で樹脂と混合する方法が一般的であり、ナノ解繊化のコスト、水中に分散したナノ繊維の化学変性コスト、ナノファイバーの樹脂中への均一分散化のコストなどの課題が実用化に向けた高いハードルとなっていた。これに対し、本事業で開発を進めるパルプ直接混練法（京都プロセス）は疎水化変性パルプを熔融した樹脂中で混練、解繊することで、パルプのナノ解繊とナノファイバーの樹脂中への分散をワンショットで行う生産性並びにコストパフォーマンス）に優れた方法である（図[3]-1）。

パルプ直接混練法は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仲の良い構造に変えてから、変性パルプを溶けた樹脂の中で熔融混練する。混練中にパルプが解れて CNF となり、樹脂の中に均一に分散する。一方で、本方法では植物が進化の過程で獲得してきた強固で精緻な細胞壁のフレーム構造であるパルプをポリプロピレンやポリエチレンなど極性のない樹脂中で混練により解繊することが求められており、CNF に損傷を与えずにナノ繊維化を達成する点に難しさがある。このことからパルプ直接混練法では原料から最終製品性能まで製造方法全体を俯瞰した検討が重要である。



図[3]-1 パルプ直接混練法

以上のことから、本事業では、原料木材からスタートしリグノ CNF 樹脂複合材料を製造するまでの一貫製造プロセスの開発を、3つの研究開発項目、すなわち、[1] リグノ CNF 用成分分離技術の開発、[2] リグノ CNF 変性技術の開発、[3] リグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスの開発に分けて行った。[1]では最適原料木材の選別と解繊性に優れた熱劣化の少ないパルプ製造技術について、[2]では樹脂混練時の解繊性に優れた CNF 表面の疎水化変性技術についてそれぞれ検討した。本研究開発項目[3]では用途に応じた複合用樹脂組成の設計、最適化について報告する。

### [3]-1 リグノ CNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発

(実施者：京都市、京都大学生存研)

#### 1. アセチル化セルロースと樹脂の複合化

様々な熱可塑性樹脂をマトリックスとした変性リグノ CNF/熱可塑性樹脂複合材料を作製、評価した。表[3]-1-1 に使用した樹脂リストを示す。溶解度パラメーター (SP) 値 12.2 の極性素材であるポリアミド6から SP 値 8.0 の非極性素材であるポリエチレンまで様々な融点、加工温度の樹脂 10 種類を使用した。以下に各々の樹脂と開発変性リグノ CNF との複合材料の特性を示す。いずれもリファイナー処理リグノパルプを化学変性して樹脂と二軸混練した結果である。

表[3]-1-1 使用した樹脂リスト

ポリマー名称	ポリアミド6	ポリアミド12	ポリ乳酸	ポリアセタール
ポリマー略称	PA6	PA12	PLA	POM
構造				
SP値	12.2	12.1	12.1	11.1
融点(°C)	225	175	170	166

ポリマー名称	ポリブチレンテレフタレート	ABS樹脂	ポリスチレン	マレイン酸変性ポリプロピレン
ポリマー略称	PBT	ABS	PS	MAPP
構造				
SP値	10	9.0-9.6	8.9	8.2
融点(°C)	222	なし:加工設定温度200°C		161

ポリマー名称	ポリプロピレン	ポリエチレン
ポリマー略称	PP	PE
構造		
SP値	8.1	8.0
融点(°C)	165	129

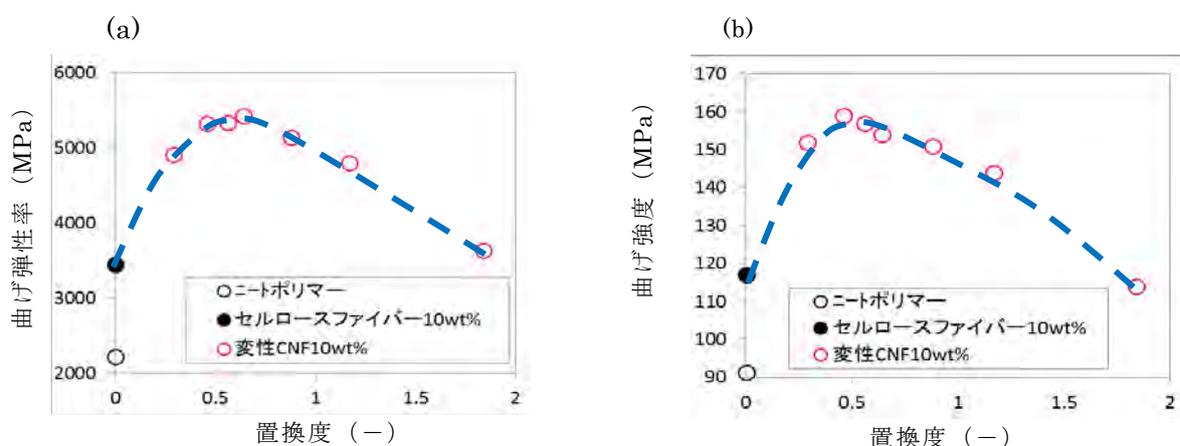
#### (1)ポリアミド6 (PA6) : SP 値 12.2、融点 225°C

図[3]-1-1 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PA6 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、PA6 マトリックスでは DS0.5 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 5430MPa であり、ニート PA6 の 2.5 倍、未処理リグノセルロースの 1.6 倍であった。同様に曲げ強度は 159MPa であり、ニート PA6 の 1.8 倍、未処理リグノセルロースの 1.4 倍の高い補強効果を示した。

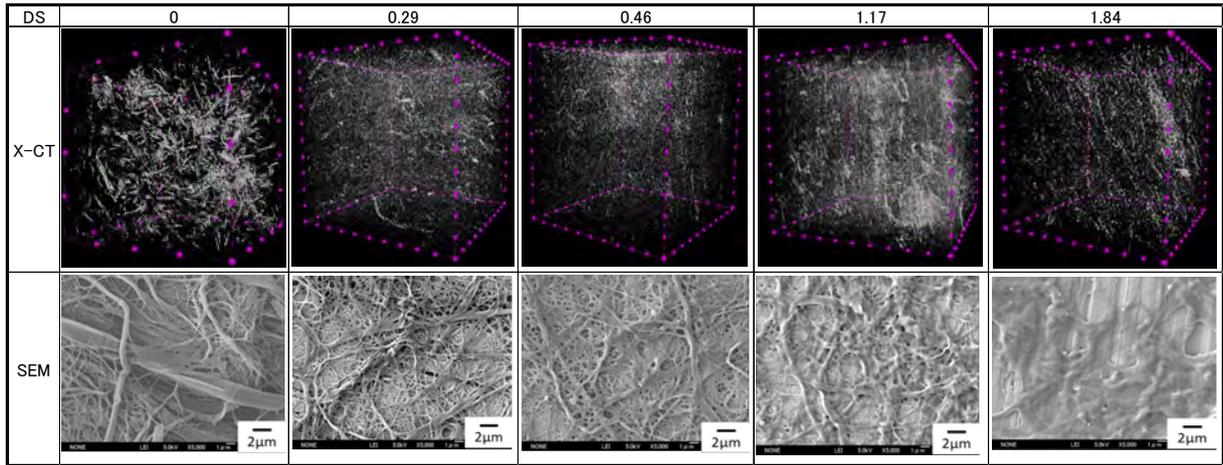
図[3]-1-2にPA6 複合材料の X-CT スキャン像および PA6 を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、DS0 の未処理リグノセルロースでは、粗大な繊維がランダムに分散していた。それに対して DS0.29 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。電子顕微鏡像においても、DS0.29 では CNF 化が進行しており、DS1.17 ではセルロースの形状が不明瞭となり、さらに DS1.84 では溶解しているように見えた。DS0.46 が最も解れ、ナノ繊維形状が保持されており、これが優れた曲げ特性に寄与していると考えられる。

図[3]-1-3 (a)、(b)に変性リグノ CNF /PA6 複合材料における曲げ弾性率および曲げ強度と変性リグノ CNF 添加量 (1、3、5、10wt%) の関係を示す。曲げ弾性率、曲げ強度とも未処理リグノセルロースを添加した場合は向上率が低かった。それに対して変性リグノ CNF を添加した場合の補強効果は高かった。図[3]-1-4、図[3]-1-5 に未処理リグノセルロースおよび変性リグノセルロースを添加した場合の X-CT 像および電子顕微鏡像を示す。過去の検討において、セルロース繊維添加量が多い方が熔融混練中にパルプが解繊しやすいことがわかっている。未処理リグノセルロースにおいては、1~5wt%においては、凝集塊が多く見られ解繊がほとんど進んでいない。それに対して変性リグノセルロースについては、X-CT、電子顕微鏡像とも CNF 化が進行していることが確認できた。

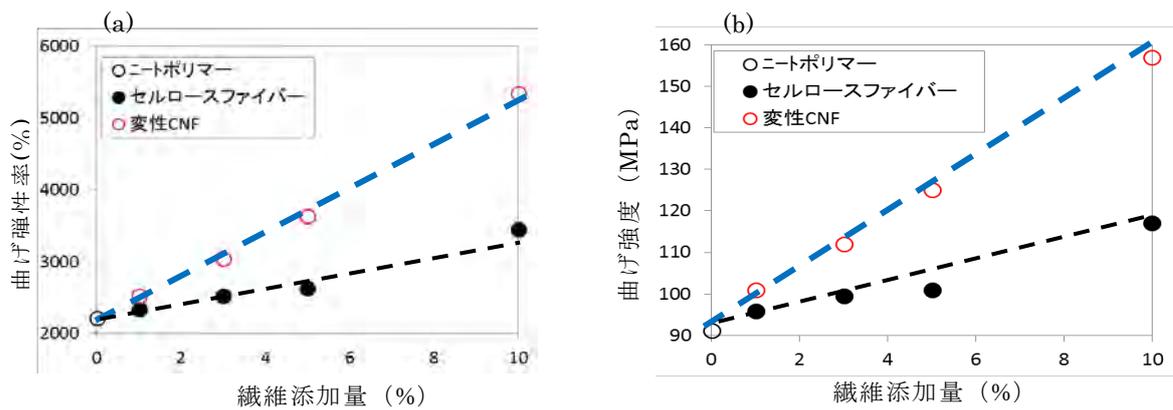
図[3]-1-6(a)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PA6 の HDT は 86°C、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 131°C、変性リグノセルロース強化材料は 172°Cであった。このように HDT が大きく向上し、ニートポリマーより約 90°Cの向上が確認できた。CTE はニート PA6 が 113ppm/K、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 56ppm/K、変性リグノセルロース強化材料は 19ppm/K であり、変性リグノセルロースにより CTE が 1/6 にまで大きく低下した。



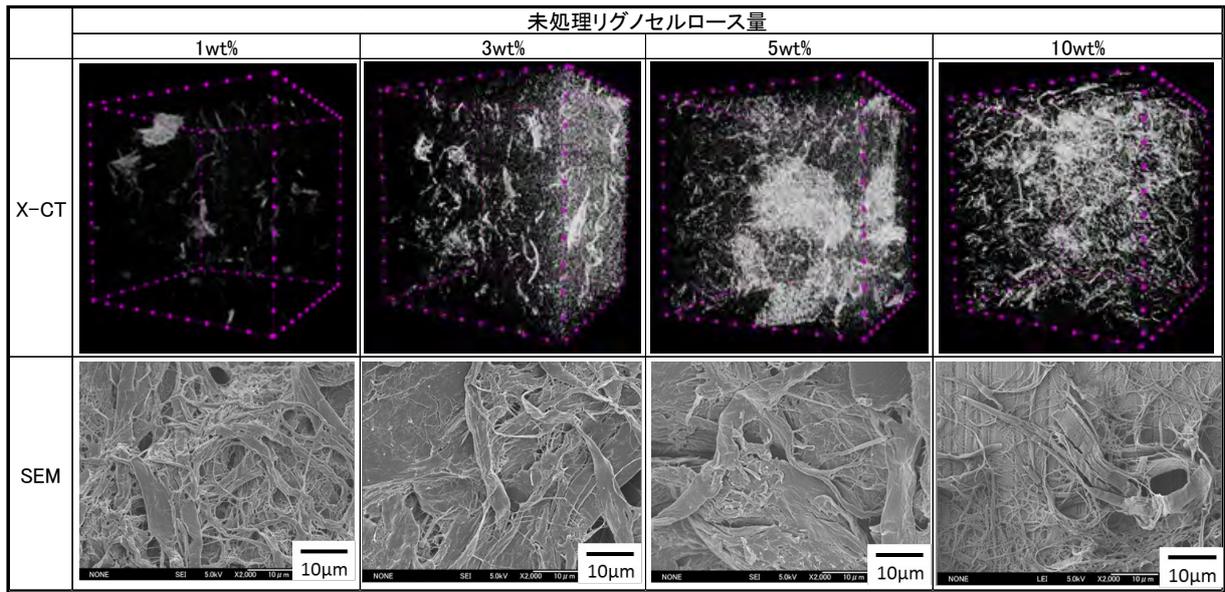
図[3]-1-1 変性リグノ CNF10wt%強化 PA6 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度  
の関係



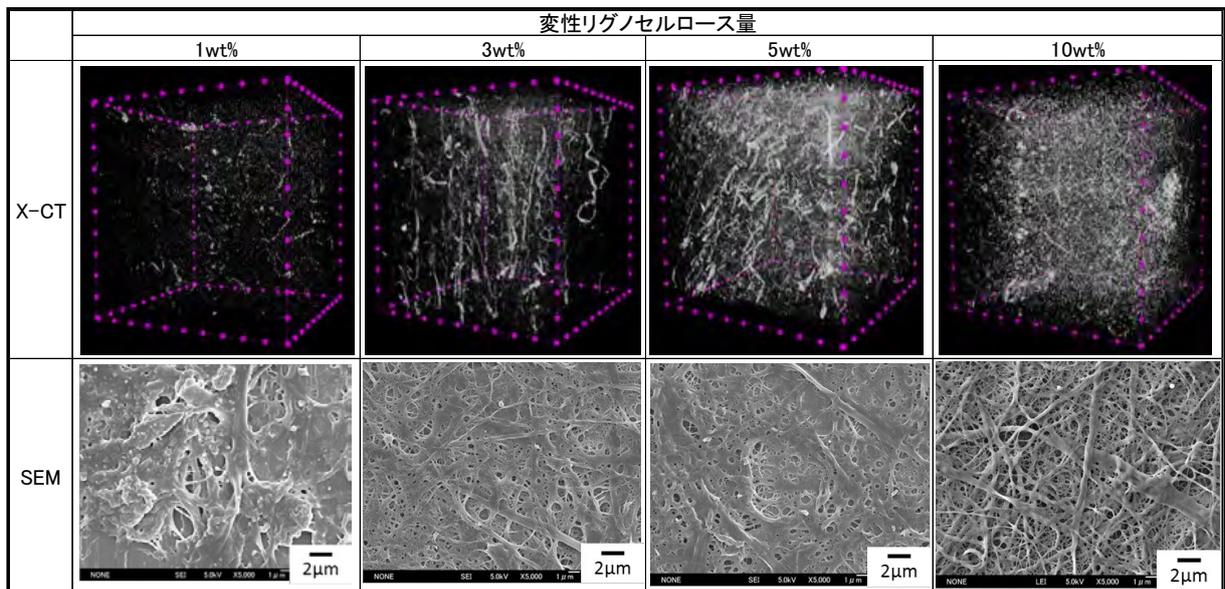
図[3]-1-2 リグノ CNF/PA6 複合材料中のセルロースの観察像 (上段) X-CT スキャン像, (下段) PA6 を抽出し得られたリグノ CNF の電子顕微鏡像



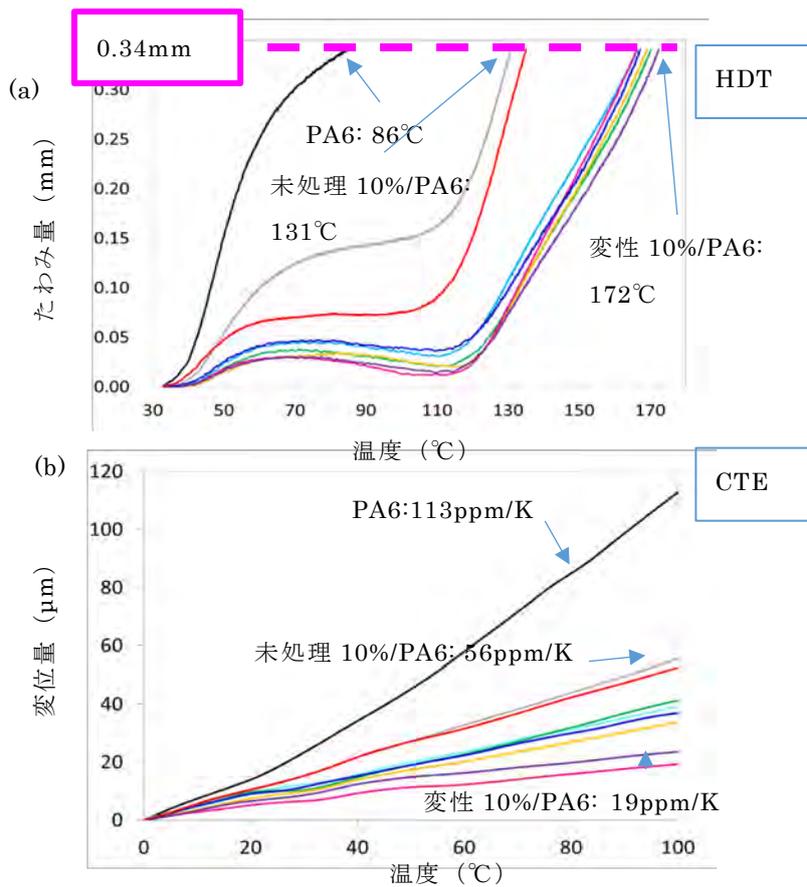
図[3]-1-3 変性リグノ CNF /PA6 複合材料における曲げ特性と変性リグノ CNF 添加量の関係 (a) 曲げ弾性率, (b) 曲げ強度



図[3]-1-4 リグノセルロース/PA6 の繊維添加量（リグノ CNF 重量ベース）による X-CT 像および電子顕微鏡像の変化



図[3]-1-5 変性リグノセルロース/PA6 の繊維添加量（リグノ CNF 重量ベース）による X-CT 像および電子顕微鏡像の変化



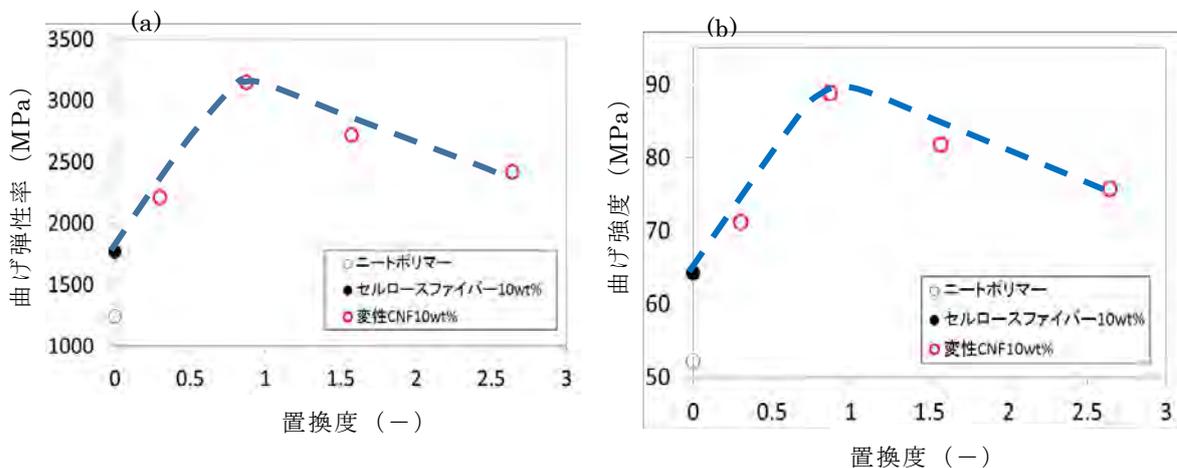
図[3]-1-6 リグノセルロース/PA6 の耐熱性(a)荷重たわみ温度曲線, (b)線熱膨張曲線

## (2) ポリアミド 12 (PA12) : SP 値 12.1、融点 175°C

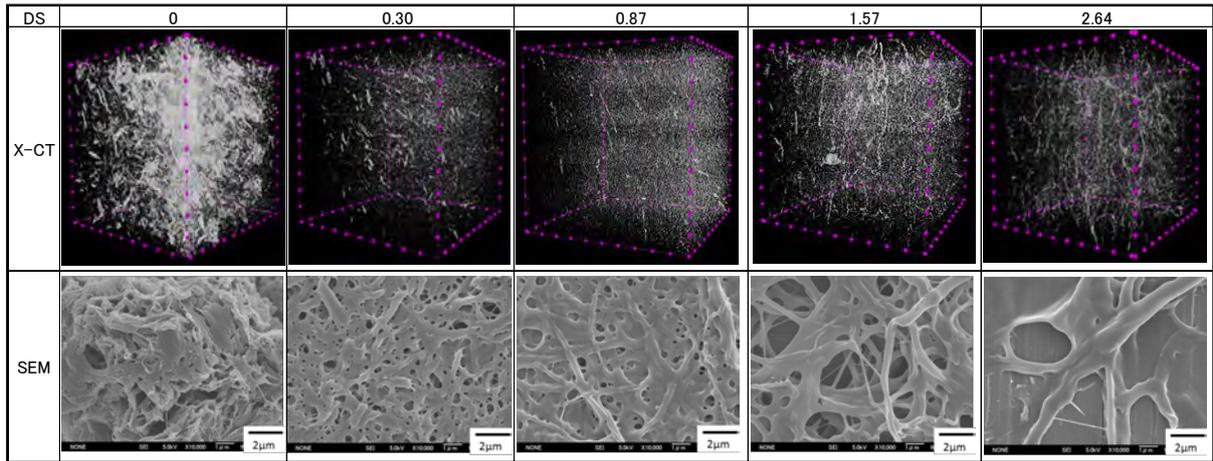
図[3]-1-7 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PA12 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率は大きく変化し、PA12 マトリックスでは DS0.8 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 3150MPa であり、ニート PA12 の 2.5 倍、未処理リグノセルロースの 1.8 倍であった。同様に曲げ強度は 88.8MPa であり、ニート PA12 の 1.7 倍、未処理リグノセルロースの 1.4 倍の高い補強効果を示した。

図[3]-1-8 に PA12 複合材料の X-CT スキャン像および PA12 を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、DS0 の未処理リグノセルロースでは、粗大な繊維がランダムに分散していた。それに対して DS0.30、0.87 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。DS1.57 以上では、0.30 および 0.87 よりも粗大な繊維が目立った。電子顕微鏡像においても、DS0.30、0.87 では CNF 化が進行していた。DS0.87 が最も解れており、これが優れた曲げ特性に寄与していると考えられる。

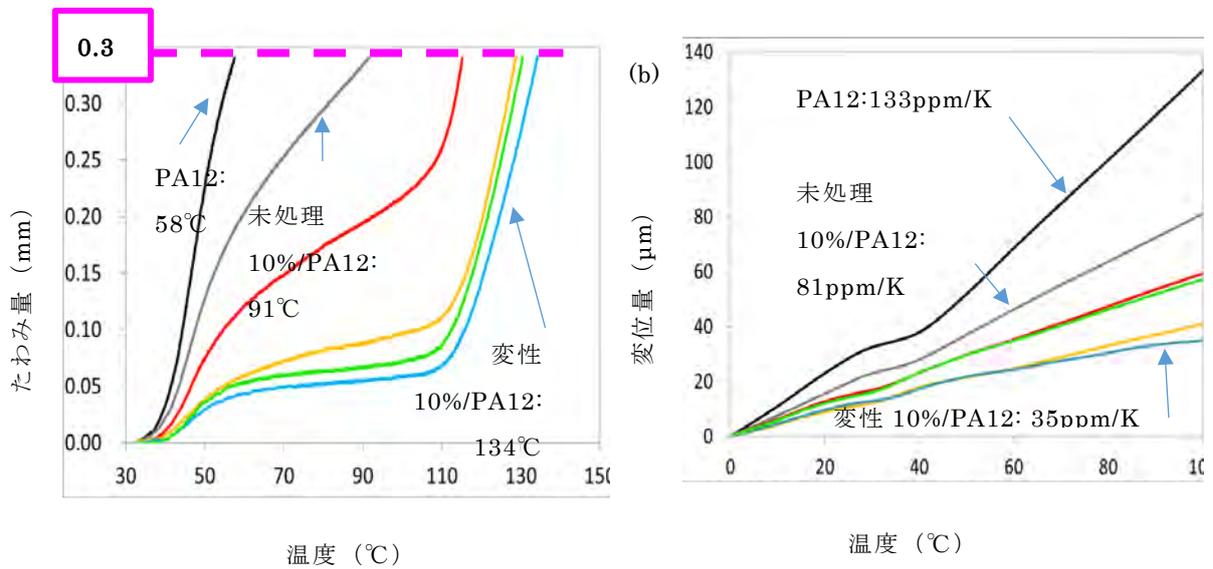
図[3]-1-9 (a)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:1.80MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PA12 の HDT は 58°C、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 91°C、変性リグノセルロース強化材料は、134°Cであった。このように HDT が大きく向上し、ニートポリマーより約 80°Cの向上が確認できた。CTE はニート PA12 が 133ppm/K、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 81ppm/K、変性リグノセルロース強化材料は 35ppm/K であり、変性リグノセルロースにより CTE が約 1/4 にまで低下した。



図[3]-1-7 変性リグノ CNF10wt%強化 PA12 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度の関係



図[3]-1-8 CNF/PA12 複合材料中のセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，（下段）PA12 を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



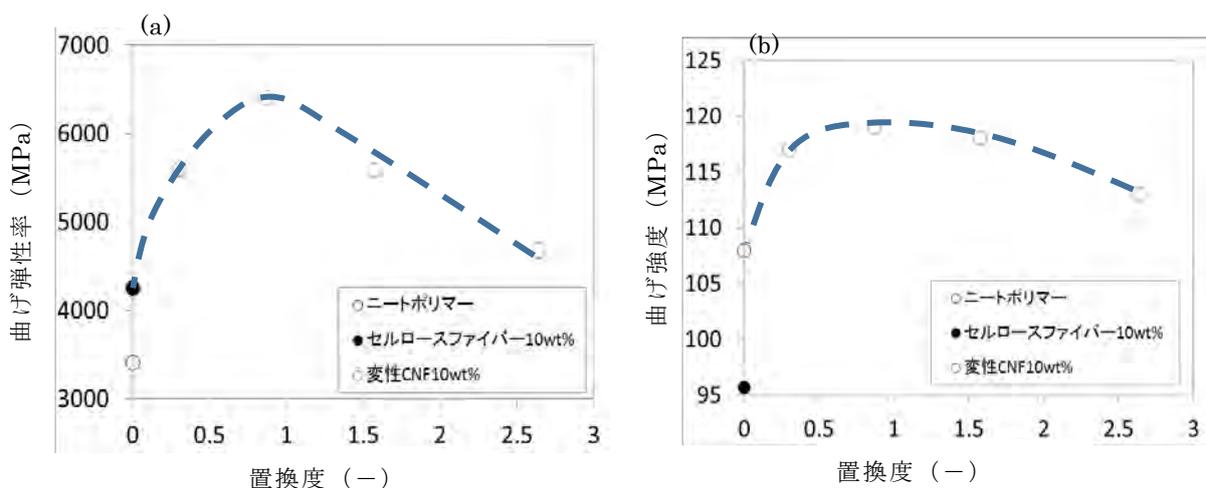
図[3]-1-9 リグノセルロース/PA12 の耐熱性(a)荷重たわみ温度曲線，(b)線熱膨張曲線

### (3) ポリ乳酸 (PLA) : SP 値 12.1、融点 170°C

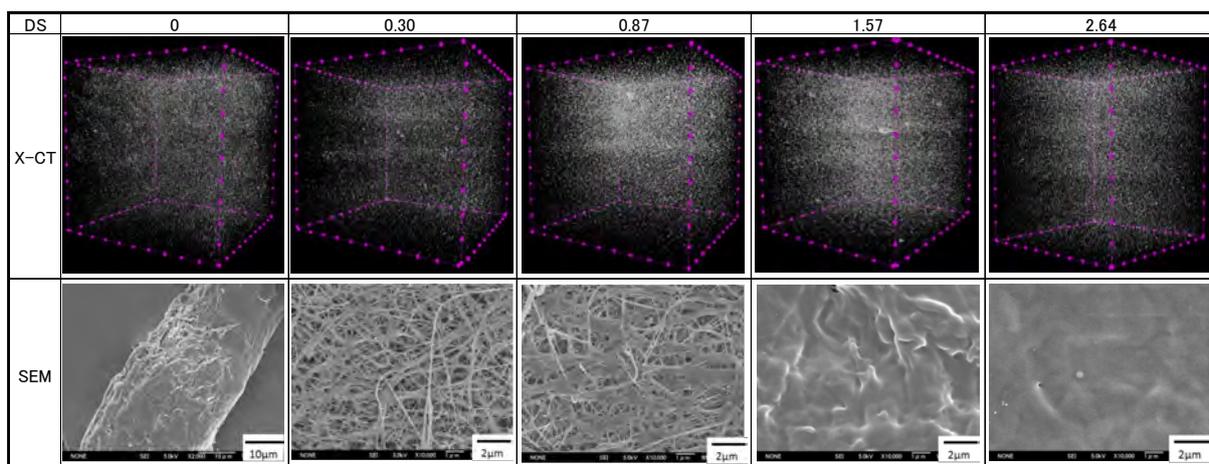
図[3]-1-10 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PLA 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、PLA マトリックスでは DS1.0 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 6400MPa であり、ニート PLA の 1.9 倍、未処理リグノセルロースの 1.5 倍であった。同様に曲げ強度は 119MPa であり、ニート PLA の 1.1 倍、未処理リグノセルロースの 1.3 倍の補強効果を示した。PA 系と比較すると補強率は低いですが、弾性率は 6400MPa に達し、高い絶対値が得られた。

図[3]-1-11 に PLA 複合材料の X-CT スキャン像および PLA を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、密度が近いために PLA マトリックスとセルロースの識別をすることができず、すべてのサンプルとも同様に見えた。電子顕微鏡像では、DS0 の未処理リグノセルロースでは、粗大な繊維が見られた。それに対して DS0.30 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。DS1.57 以上では、同条件にて PLA の抽出を行っても PLA を取り除くことができなかった。

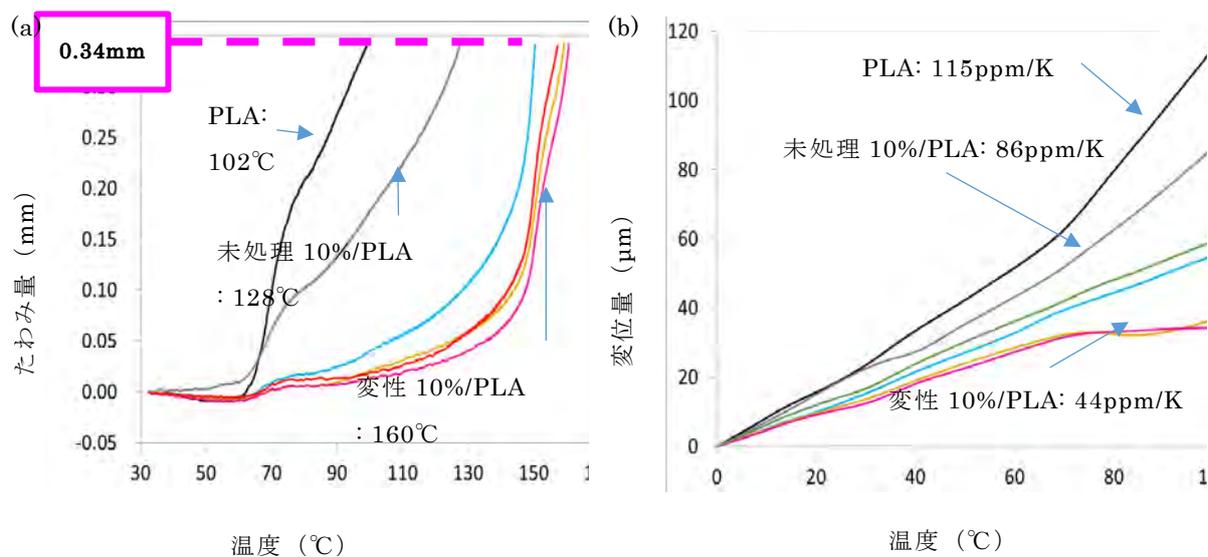
図[3]-1-12 エラー! 参照元が見つかりません。(a)、(b)に荷重たわみ温度 (HDT:0.45MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PLA の HDT は 102°C、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 128°C、変性リグノセルロース強化材料は 160°Cであった。このように大きく HDT が向上し、ニートポリマーより約 60°Cの向上が確認できた。CTE はニート PLA が 115ppm/K、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 86ppm/K、変性リグノセルロース強化材料は 44ppm/K であり、変性リグノセルロースにより CTE が大きく低下した。



図[3]-1-10 変性リグノ CNF10wt%強化 PLA 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度との関係



図[3]-1-11 CNF/PLA 複合材料中のセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，  
（下段）PLA を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



図[3]-1-12 リグノセルロース/PLA の耐熱性 (a)荷重たわみ温度曲線，(b)線熱膨張曲線

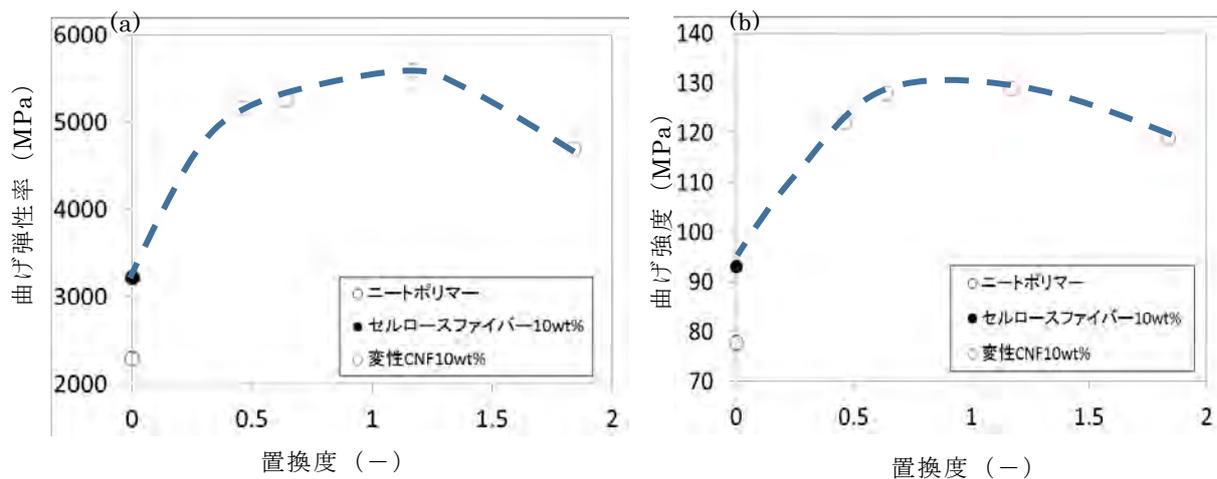
#### (4) ポリアセタール (POM) : SP 値 11.1、融点 166°C

図[3]-1-13 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 POM 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化する、POM マトリックスでは DS1.1 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 5590MPa であり、ニート POM の 2.4 倍、未処理リグノセルロースの 1.7 倍であった。同様に曲げ強度は 129MPa であり、ニート POM の 1.7 倍、未処理リグノセルロースの 1.4 倍の高い補強効果を示した。

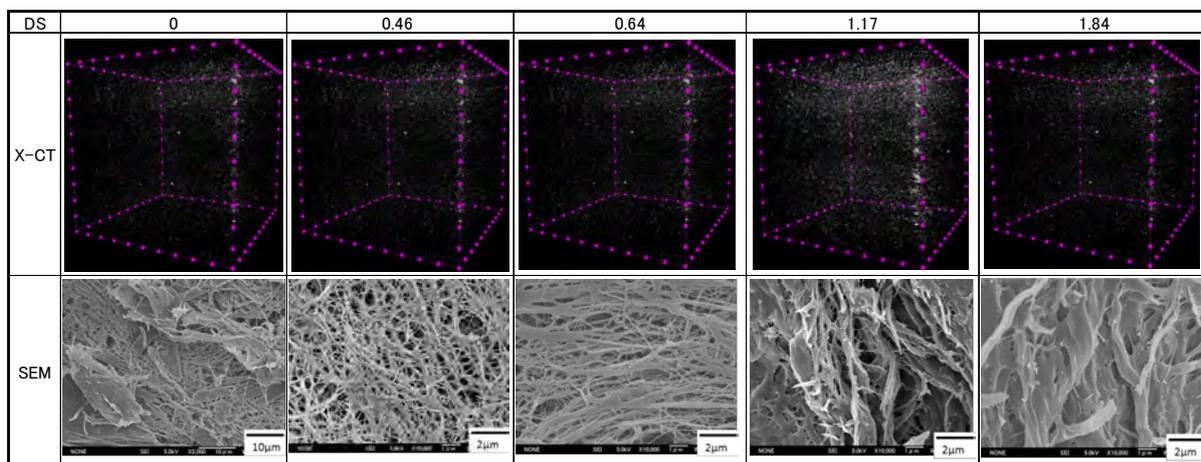
図[3]-1-14 に POM 複合材料の X-CT スキャン像および POM を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、密度が近いために POM マトリックスとセルロースの識別をすることができず、すべてのサンプルとも同様に見えた。電子顕微鏡像では、DS0 の未処理リグノセルロースでは、粗大な繊維および凝集塊が見られた。それに対して DS0.46 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。DS1.17 以上では、同条件にて POM の抽出を行っても POM を取り除くことができなかった。

図[3]-1-15 (a)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート POM の HDT は 97°C、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 123°C、変性リグノセルロース強化材料は 157°Cであった。このように大きく HDT が向上し、ニートポリマーより約 60°Cの向上が確認できた。CTE はニート POM が 118ppm/K、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 94ppm/K、変性リグノセルロース強化材料は 42ppm/K であり、変性リグノセルロースにより CTE が約 1/3 にまで大きく低下した。

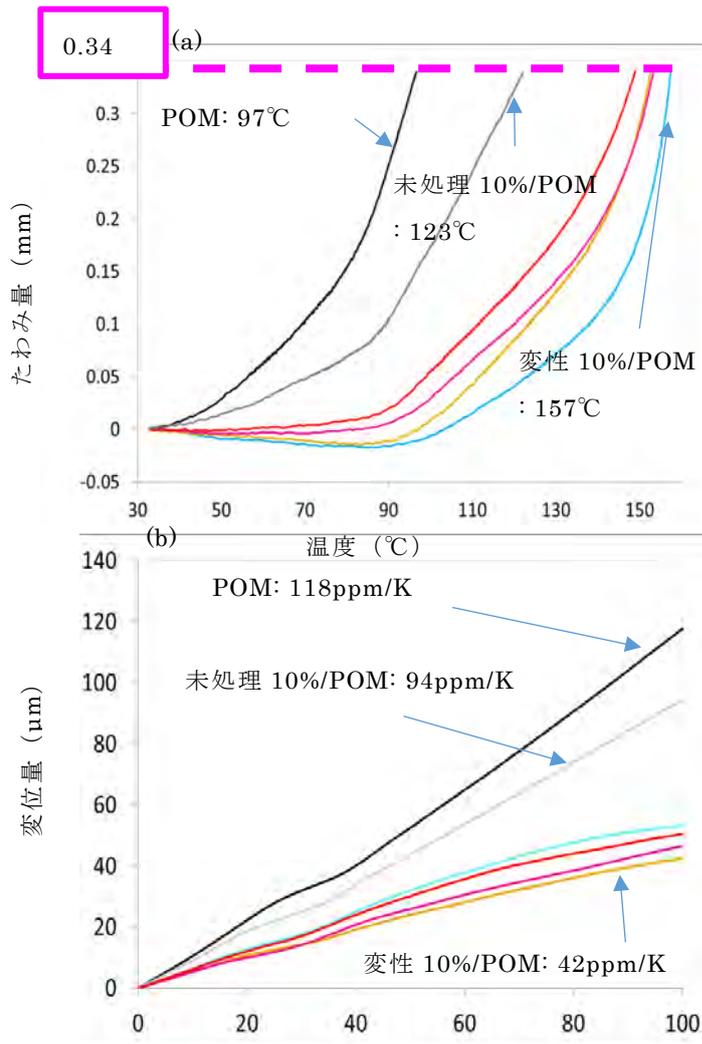
図[3]-1-16 (a)、(b)に、変性リグノ CNF10wt%強化 POM 複合材料の曲げ弾性率(a)、曲げ強度(b)と押出機パス回数の関係を示す。変性リグノセルロース強化材料は、押出機のパス回数を 3 回まで重ねても全く物性変化が見られず、5000MPa 以上の高い曲げ弾性率および 120MPa 以上の高い曲げ強度を示した。図[3]-1-17 にこれらの POM を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。押出機パス回数を重ねても繊維の破損、切断は無く、同様の状態を維持していることがわかった。これはセルロースがフレキシブルであり、また化学変性により耐熱性が向上したため、繰返し混練に耐えられたと考えられる。つまり本開発変性リグノセルロースは、200°C 程度の加工温度であれば、マテリアルリサイクルが可能であるということを示唆している。



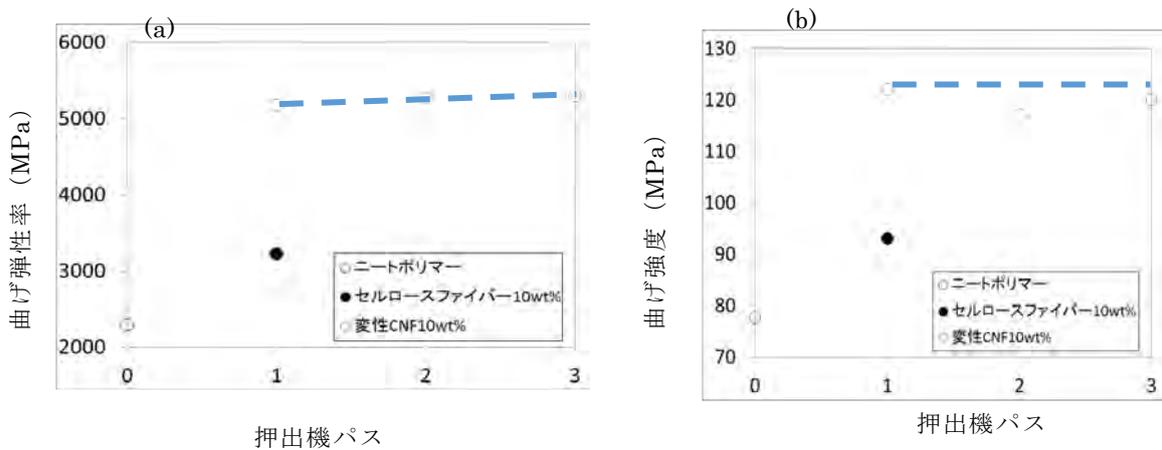
図[3]-1-13 変性リグノ CNF10wt%強化 POM 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度の関係



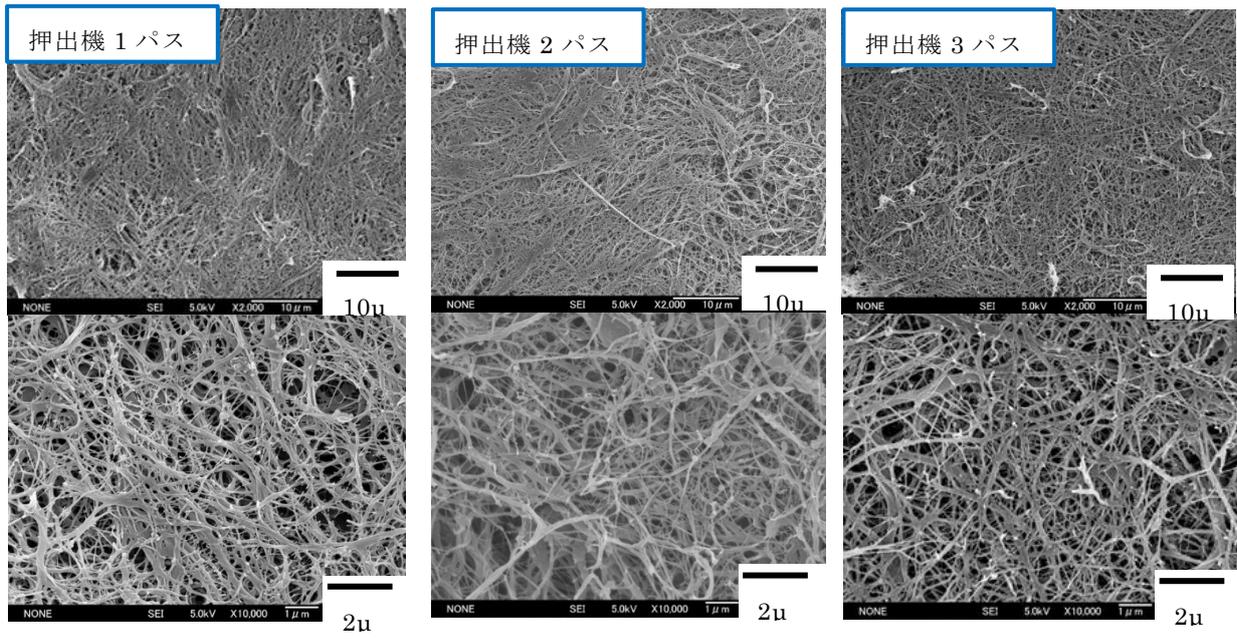
図[3]-1-14 CNF/POM 複合材料中のセルロースの観察像 (上段) X-CT スキャン像, (下段) POM を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



図[3]-1-15 リグノセルロース/POM の耐熱性(a)荷重たわみ温度曲線, (b)線熱膨張曲線



図[3]-1-16 変性リグノ CNF10wt%強化 POM 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と押出機パス回数の関係



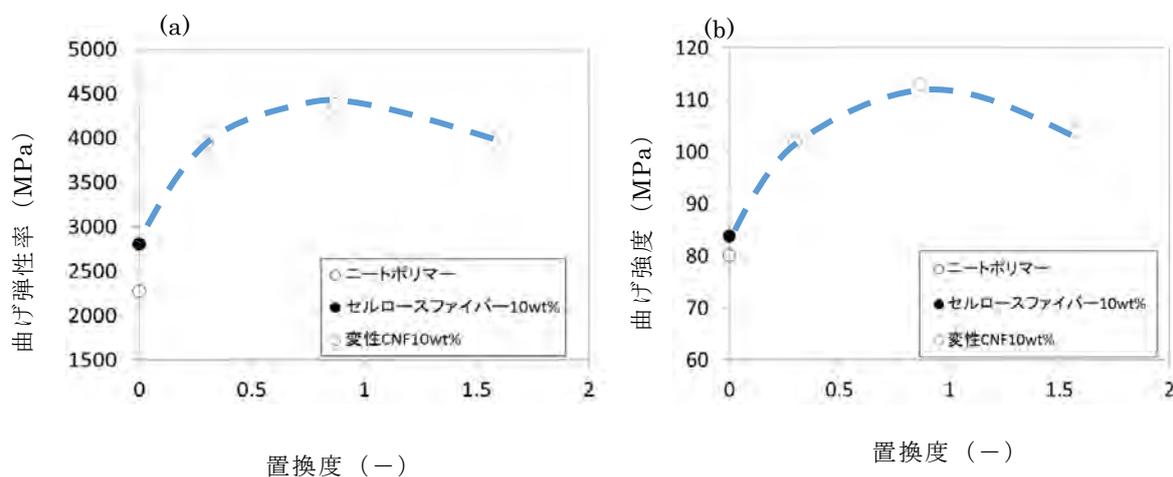
図[3]-1-17 変性リグノ CNF/POM 複合材料中のセルロースの電子顕微鏡観察像－押出機パス回数 1, 2, 3 回

### (5) ポリブチレンテレフタレート (PBT) : SP 値 10.0、融点 222°C

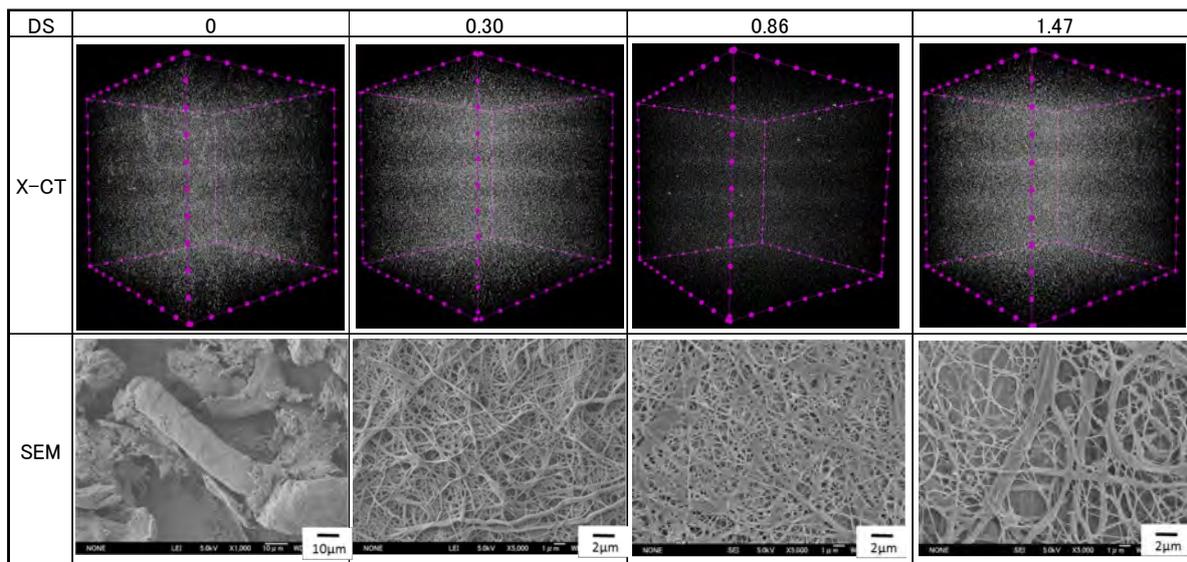
図[3]-1-18 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PBT 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DSにより曲げ弾性率が大きく変化し、PBTマトリックスでは DS1.0 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 4380MPa であり、ニート PBT の 1.9 倍、未処理リグノセルロースの 1.6 倍であった。同様に曲げ強度は 113MPa であり、ニート PBT の 1.4 倍、未処理リグノセルロースの 1.4 倍の補強効果を示した。

図[3]-1-19 に PBT 複合材料中の CNF の X-CT スキャン像および PBT を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、密度が近いために PBT マトリックスとセルロースの識別をすることができず、すべてのサンプルとも同様に見えた。電子顕微鏡像では、DS0 の未処理リグノセルロースでは、粗大な凝集塊が見られた。それに対して DS0.30 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。DS0.86、1.47 においても、高アスペクト比の繊維が形成されていた。

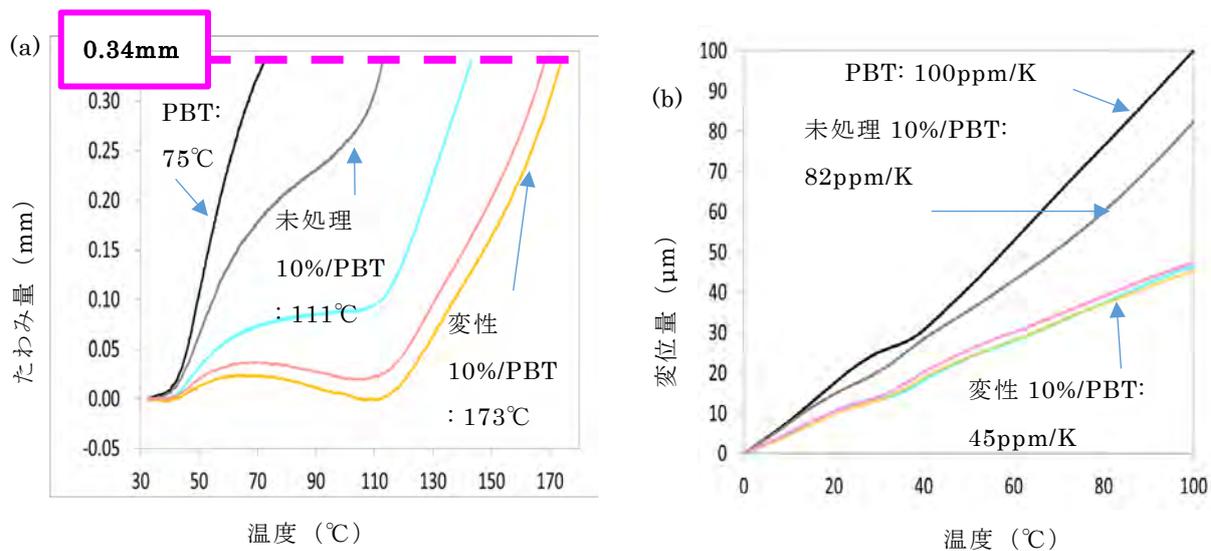
図[3]-1-20 (a)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PBT の HDT は 75°C、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 111°C、変性リグノセルロース強化材料は 173°Cであった。このように HDT が大きく向上し、ニートポリマーより約 100°Cの向上が確認できた。CTE はニート PBT が 100ppm/K、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 82ppm/K、変性リグノセルロース強化材料は 45ppm/K であり、変性リグノセルロースにより CTE が大幅に低下した。



図[3]-1-18 変性リグノ CNF10wt%強化 PBT 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度の関係



図[3]-1-19 CNF/PBT 複合材料に構築されたセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，（下段）PBT を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



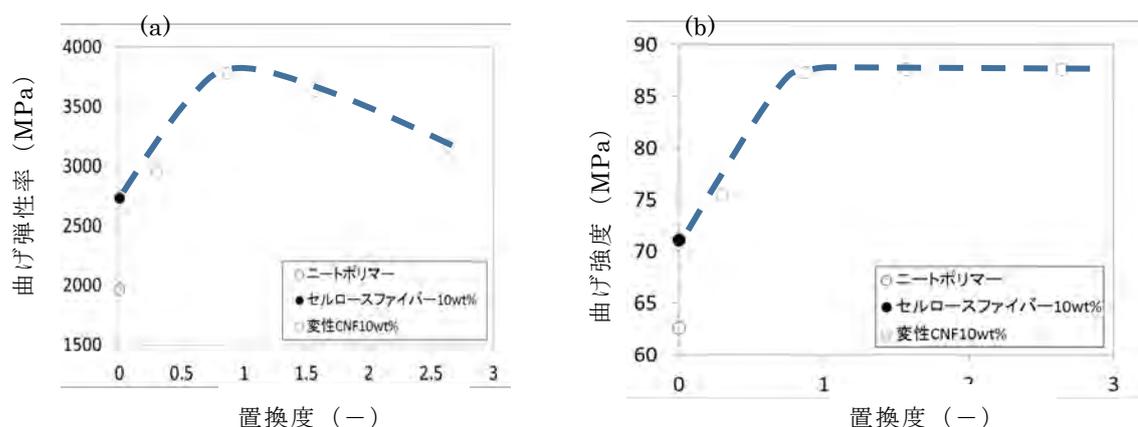
図[3]-1-20 リグノセルロース/PBT の耐熱性  
 (a)荷重たわみ温度曲線 (1.80MPa)，(b)線熱膨張曲線

**(6) アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS) : SP 値 9~9.6、加工温度 200°C**

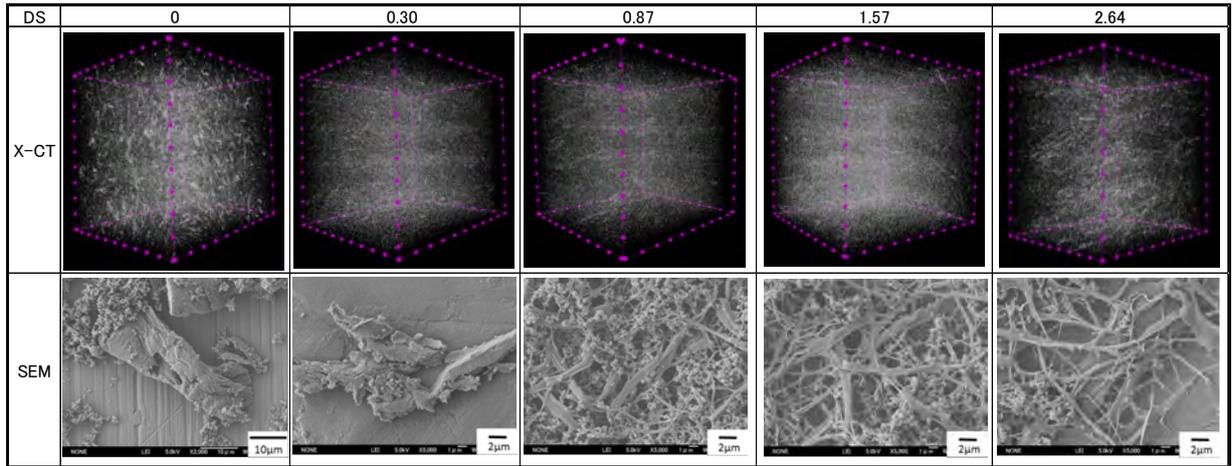
図[3]-1-21 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 ABS 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化する、ABS マトリックスでは曲げ弾性率は DS1.0 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 3780MPa であり、ニート ABS の 1.9 倍、未処理リグノセルロースの 1.4 倍であった。曲げ強度は DS1.0 以上において飽和し、その曲げ強度は 87.6MPa であり、ニート ABS の 1.4 倍、未処理リグノセルロースの 1.2 倍の補強効果を示した。

図[3]-1-22 に ABS 複合材料の X-CT スキャン像および ABS を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、DS0 の未処理リグノセルロースでは、粗大な繊維がランダムに分散していた。DS0.30 では、解繊は進行するが粗大な繊維が目立つ。DS0.87 においても僅かに粗大繊維が見られるが、DS1.57 ではほぼ粗大繊維が目立たなくなった。電子顕微鏡写真では、DS0.30 以下では、粗大な繊維が多かったが、DS0.87 以上では解繊した繊維がほとんどを占めた。これらの解繊した CNF が物性の向上に寄与していると考えられる。

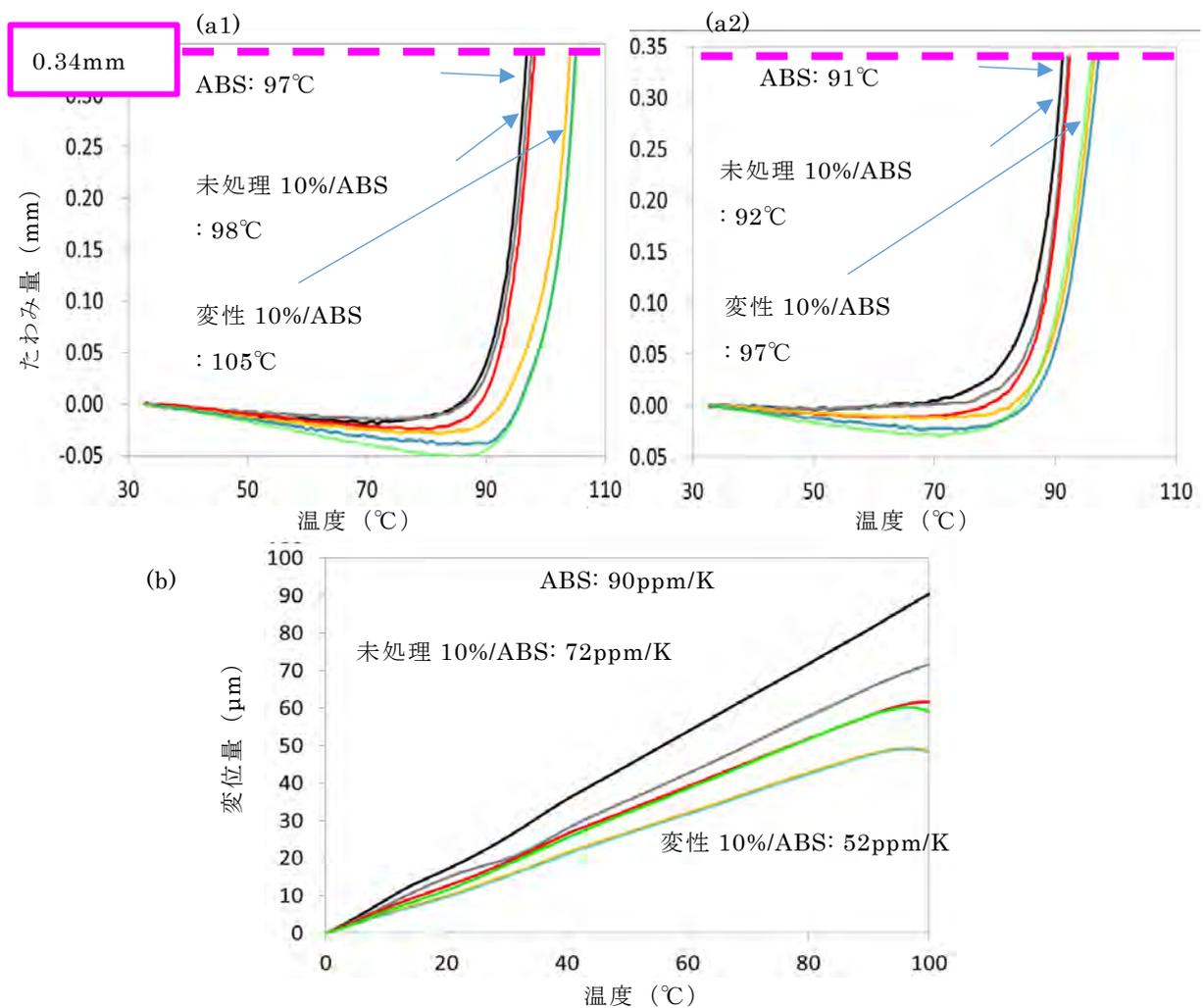
図[3]-1-23 (a1)、(a2)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45、1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート ABS の HDT は 97°C(0.45MPa)、91°C(1.80MPa)であり、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 98°C(0.45MPa)、92°C(1.80MPa)、変性リグノセルロース強化材料は 105°C(0.45MPa)、97°C(1.80MPa)であった。このように ABS マトリックスでは HDT の向上が小さく、上述のポリマーとは大きく異なる結果であった。CTE はニート ABS が 90ppm/K、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 72ppm/K、変性リグノセルロース強化材料は 52ppm/K であり、変性リグノセルロースにより CTE が約 1/2 に低下した。



図[3]-1-21 変性リグノ CNF10wt%強化 ABS 複合材料の曲げ弾性率(a), 曲げ強度(b)と置換度との関係



図[3]-1-22 CNF/ABS 複合材料に構築されたセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，（下段）ABS を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



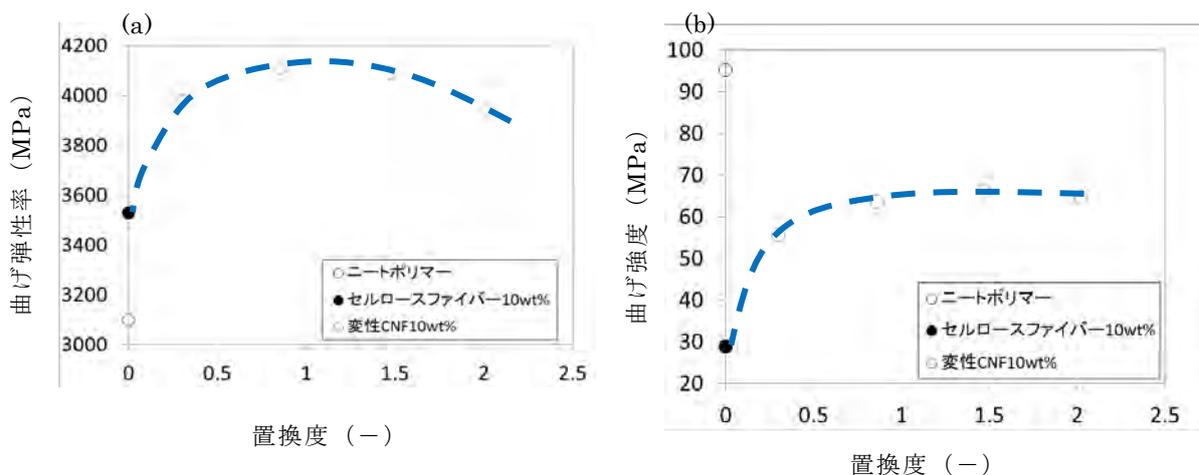
図[3]-1-23 リグノセルロース/ABS の耐熱性 (a1)荷重たわみ温度曲線-0.45MPa, (a2)1.80MPa, (b)線熱膨張曲線

### (7) ポリスチレン (PS) : SP 値 8.9、加工温度 200°C

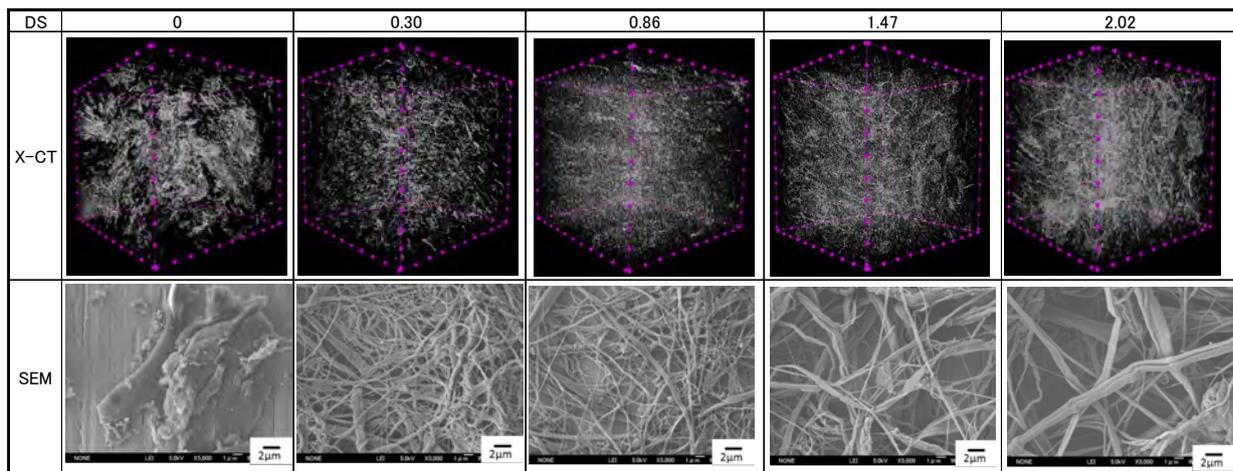
図[3]-1-24 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PS 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化し、PS マトリックスでは曲げ弾性率は DS1.0 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 4110MPa であり、ニート PS の 1.3 倍、未処理リグノセルロースの 1.2 倍であった。曲げ強度はおおむね DS0.5 以上において飽和し、その曲げ強度は 66.3MPa であり、ニート PS よりも低下した。しかし、未処理リグノセルロースよりは向上し、2.3 倍の補強効果を示した。

図[3]-1-25 に PS 複合材料の X-CT スキャン像および PS を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、DS0 の未処理リグノセルロースは粗大な繊維がランダムに分散していた。DS0.30 では、解繊は進行するが粗大な繊維が目立つ。DS0.86 ではほぼ粗大繊維が目立たなくなった。しかし DS1.47 以上では、再び粗大な繊維が目立ち始めた。電子顕微鏡写真では、DS0.86 が最も解繊性が良かった。PS 複合材料では、曲げ強度においてニートよりも大きな低下が見られた。PS と変性セルロースとの相容性が不十分なため繊維/樹脂界面に発生した亀裂が脆い PS 相を伝播し、最大応力を発現する前に破断したものと考えられる。

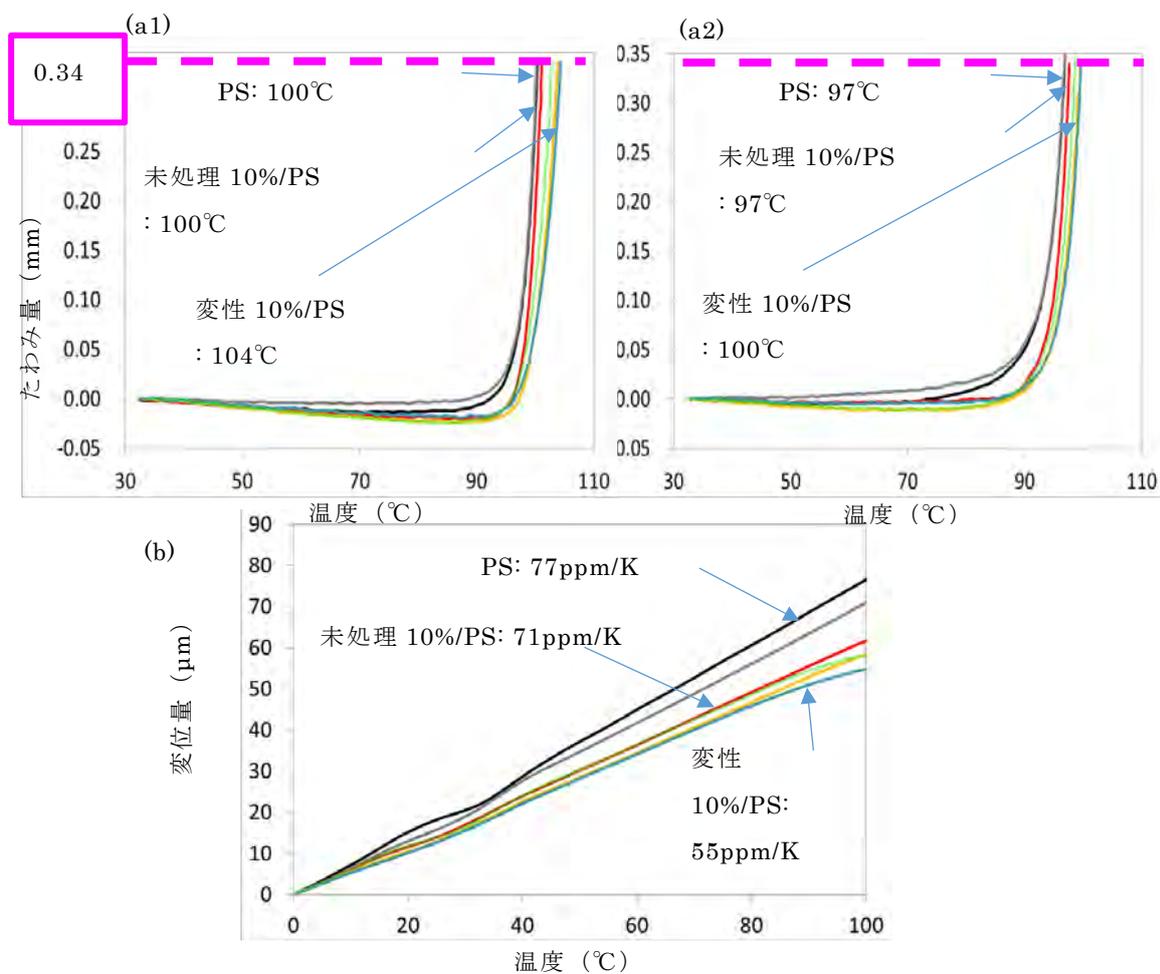
図[3]-1-26 (a1)、(a2)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45、1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PS の HDT は 100°C(0.45MPa)、97°C(1.80MPa)であり、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 100°C(0.45MPa)、97°C(1.80MPa)、変性リグノセルロース強化材料は 104(0.45MPa)、100°C(1.80MPa)であった。PS マトリックスでは HDT の向上が ABS と同様に小さかった。CTE はニート PS が 77ppm/K、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 71ppm/K、変性リグノセルロース強化材料は 55ppm/K であり、変性リグノセルロースにより CTE は約 30%低下した。



図[3]-1-24 変性リグノ CNF10wt%強化 PS 複合材料の曲げ弾性率(a)、曲げ強度(b)と置換度との関係



図[3]-1-25 CNF/PS 複合材料に構築されたセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，  
（下段）PS を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



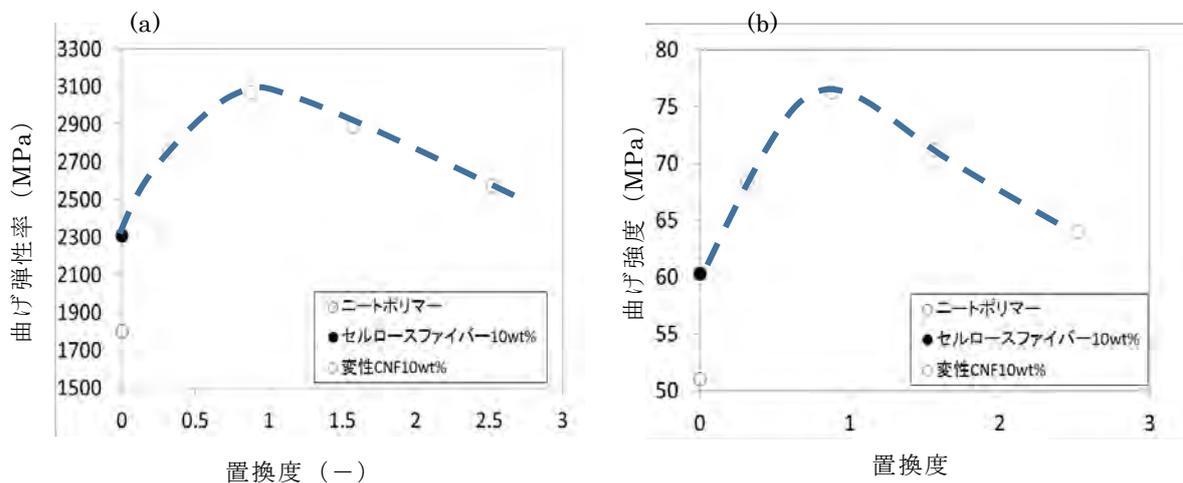
図[3]-1-26 リグノセルロース/PS の耐熱性 (a1)荷重たわみ温度曲線-0.45MPa,  
(a2)1.80MPa, (b)線熱膨張曲線

**(8) マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) : SP 値 8.2、加工温度 161°C**

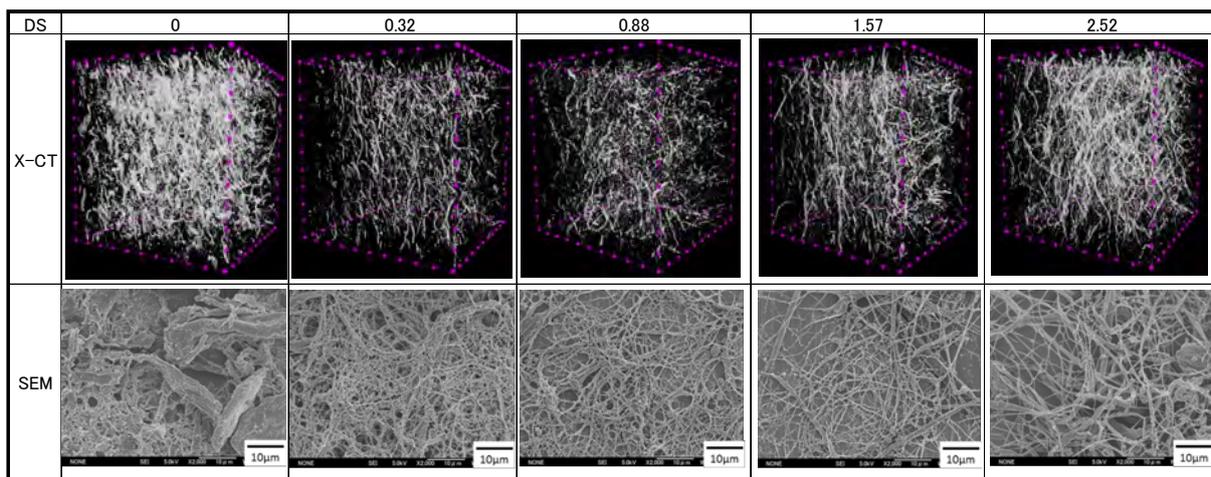
図[3]-1-27 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 MAPP 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化する、MAPP マトリックスでは曲げ弾性率は DS1.0 付近でピークを示した。曲げ弾性率の最大値は 3070MPa であり、ニート MAPP の 1.7 倍、未処理リグノセルロースの 1.3 倍であった。曲げ強度も DS1.0 付近でピークとなった。その曲げ強度は 76.3MPa であり、ニート MAPP の 1.5 倍、未処理リグノセルロースの 1.3 倍の補強効果を示した。

図[3]-1-28 に MAPP 複合材料の X-CT スキャン像および MAPP を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、全ての DS において上述のマトリックス材料系よりも粗い繊維が目立った。DS0.32、0.88 では未処理リグノセルロースよりも解繊が進み、DS1.57 以上では粗い繊維が目立った。電子顕微鏡写真では DS0.30 以上で解繊が進み、DS0.88 が最も解れ繊維長の長い様子が見られた。

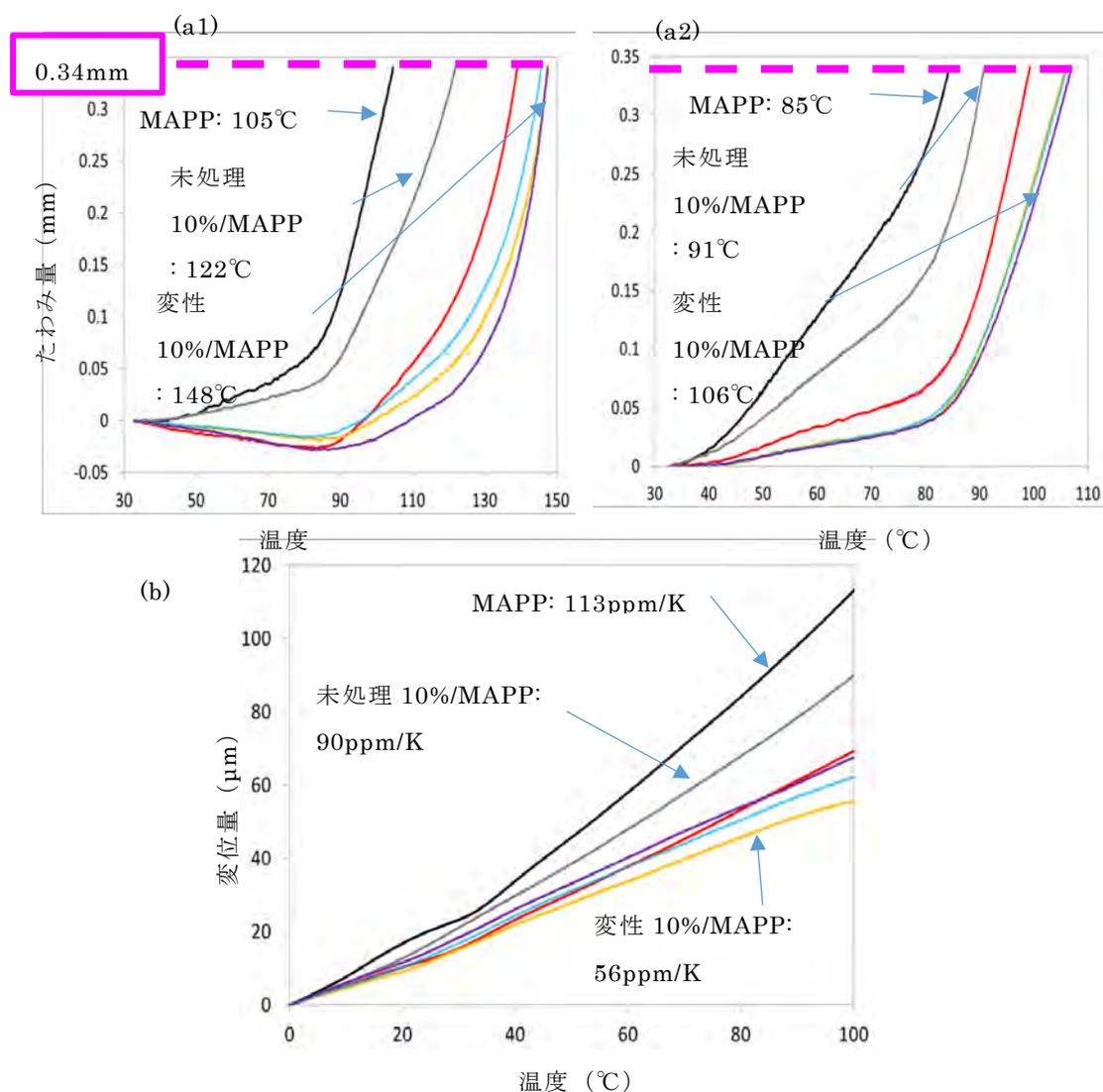
図[3]-1-29 (a1)、(a2)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45、1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート MAPP の HDT は 105°C(0.45MPa)、85°C(1.80MPa)であり、未処理リグノセルロース 10wt%強化材量は 122°C(0.45MPa)、91°C(1.80MPa)、変性リグノセルロース強化材料は 148°C(0.45MPa)、106°C(1.80MPa)であった。MAPP マトリックスでは HDT は、40°C以上(0.45MPa)および 20°C以上(1.8MPa)以上向上した。CTE はニート MAPP が 113ppm/K、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 90ppm/K、変性リグノセルロース強化材料は 56ppm/K であり、変性リグノセルロースにより CTE が 1/2 に低下した。



図[3]-1-27 変性リグノ CNF10wt%強化 MAPP 複合材料の曲げ弾性率(a)、曲げ強度(b)と置換度の関係



図[3]-1-28 CNF/MAPP 複合材料に構築されたセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，（下段）MAPP を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



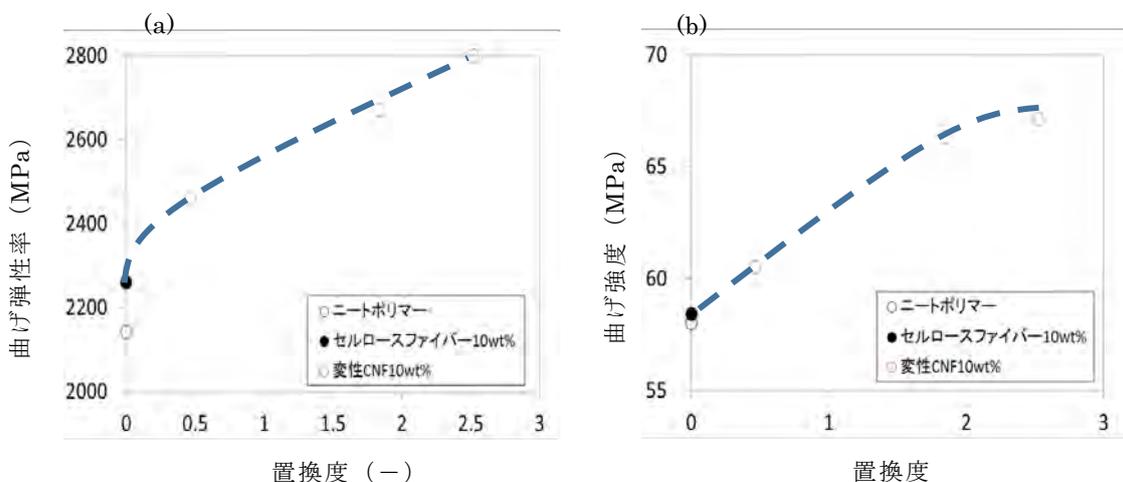
図[3]-1-29 リグノセルロース/MAPP の耐熱性(a1)荷重たわみ温度曲線-0.45MPa, (a2)1.80MPa, (b)線熱膨張曲線

### (9) ポリプロピレン (PP) : SP 値 8.1、加工温度 165°C

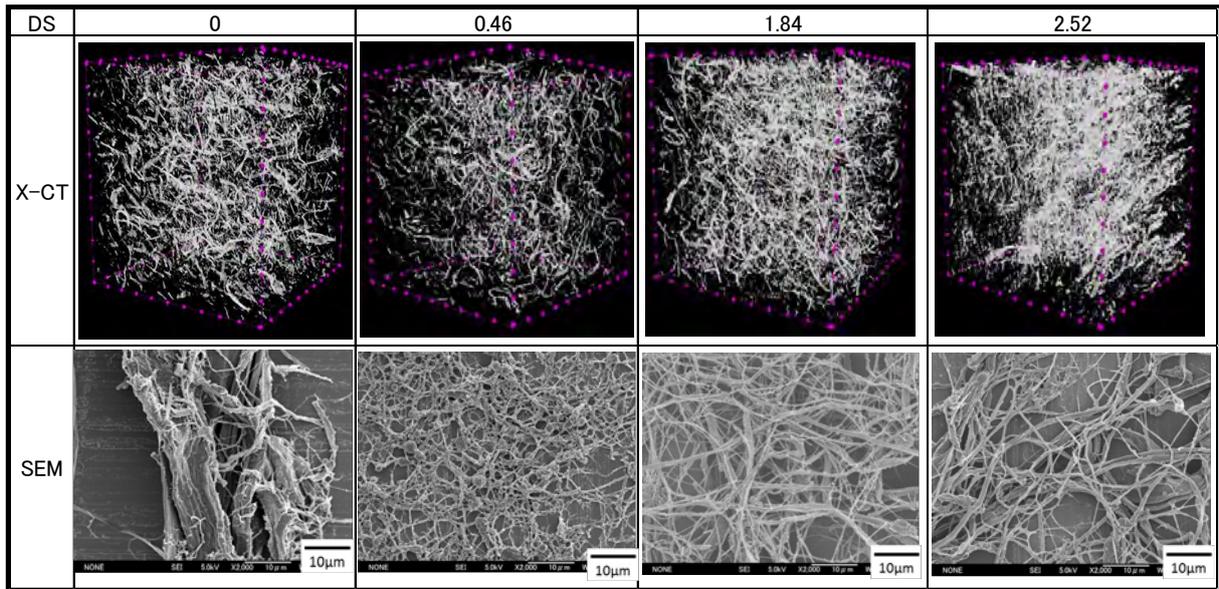
図[3]-1-30 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PP 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化する、PP マトリックスでは曲げ弾性率にピークは無く、DS とともに向上した。曲げ弾性率の最大値は 2800MPa であり、ニート PP の 1.3 倍、未処理リグノセルロースの 1.2 倍であった。曲げ強度もピークが無く、DS とともに向上した。その曲げ強度は 67.1MPa であり、ニート PP の 1.2 倍、未処理リグノセルロースの 1.2 倍の補強効果を示した。

図[3]-1-31 に PP 複合材料の X-CT スキャン像および PP を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。全ての DS において MAPP と同様に粗い繊維が目立った。DS の上昇に伴い解繊は進行した。

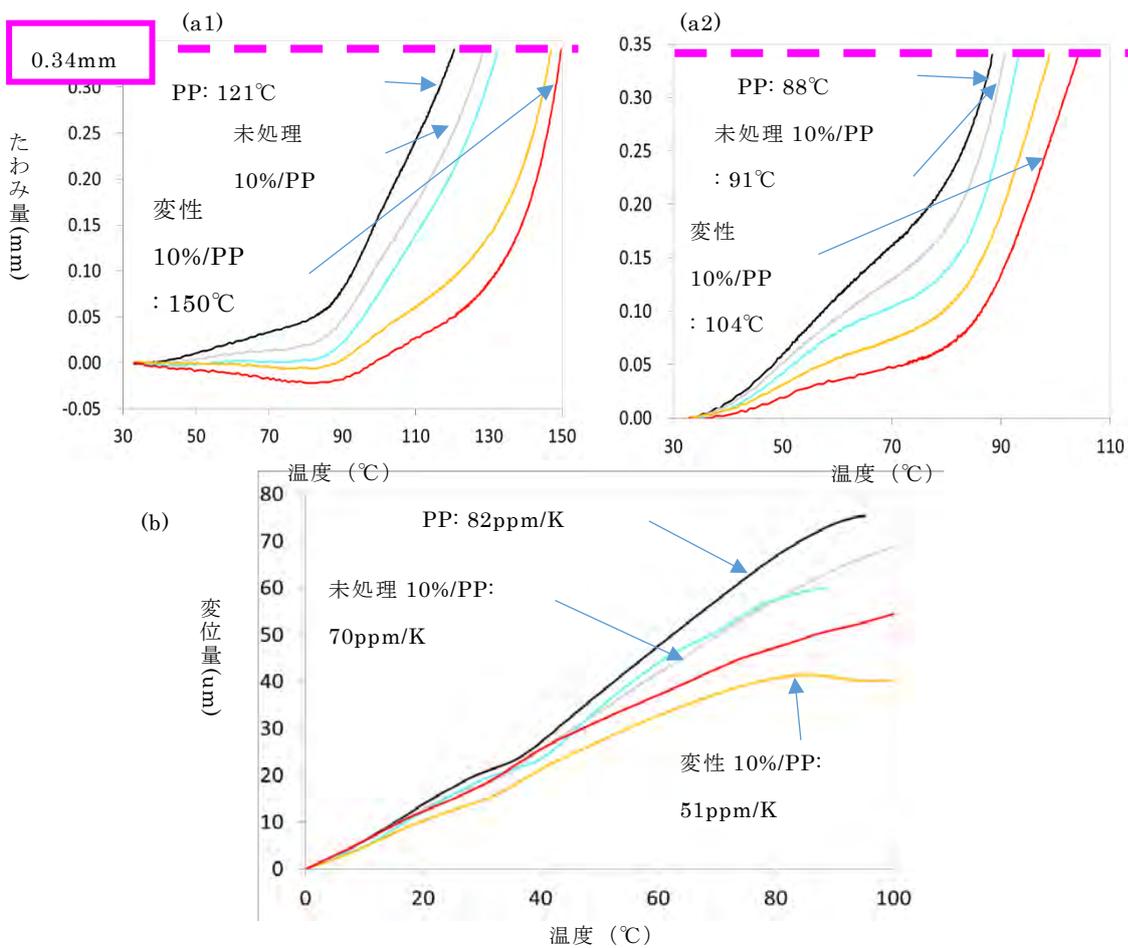
図[3]-1-32 (a1)、(a2)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45、1.80MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PP の HDT は 121°C(0.45MPa)、88°C(1.80MPa)であり、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 128°C(0.45MPa)、91°C(1.80MPa)、変性リグノセルロース強化材料は 150°C(0.45MPa)、104°C(1.80MPa)であった。PP マトリックスでは HDT は、30°C(0.45MPa)および 20°C(1.8MPa)向上した。CTE はニート PP が 82ppm/K、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 70ppm/K、変性リグノセルロース強化材料は 51ppm/K であり、変性リグノセルロースにより CTE が 40%低下した。



図[3]-1-30 変性リグノ CNF10wt%強化 PP 複合材料の曲げ弾性率(a)、曲げ強度(b)と置換度の関係



図[3]-1-31 CNF/PP 複合材料中のセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，（下段）PP を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



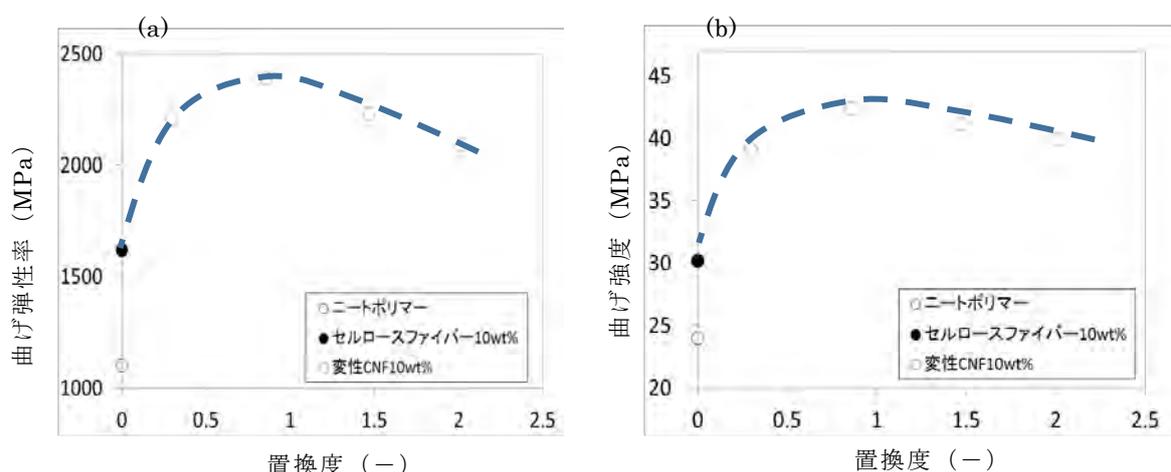
図[3]-1-32 リグノセルロース/PP の耐熱性(a1)荷重たわみ温度曲線-0.45MPa, (a2)1.80MPa, (b)線熱膨張曲線

### (10) 高密度ポリエチレン (HDPE) : SP 値 8.0、加工温度 129°C

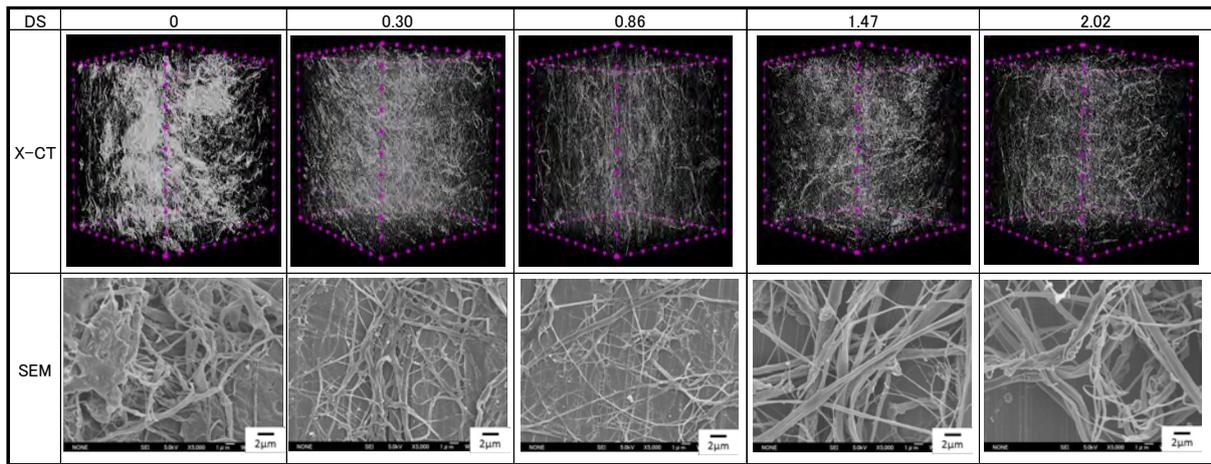
図[3]-1-33 (a)、(b)に変性リグノ CNF10wt%強化 PE 複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度と置換度 (DS) の関係を示す。DS により曲げ弾性率が大きく変化する、PE マトリックスでは DS1.0 付近でピークとなった。曲げ弾性率の最大値は 2390MPa であり、ニート PE の 2.2 倍、未処理リグノセルロースの 1.5 倍であった。曲げ強度も DS1.0 付近でピークとなった。その曲げ強度は 42.4MPa であり、ニート PE の 1.8 倍、未処理リグノセルロースの 1.4 倍の補強効果を示した。

図[3]-1-34 に PE 複合材料中の CNF の X-CT スキャン像および PE を抽出して得られた変性リグノ CNF の電子顕微鏡像を示す。X-CT 像では、DS0 の未処理リグノセルロースでは、粗大な繊維がランダムに分散していた。それに対して DS0.30 の化学変性により CNF 化が進行し、分散性が向上していた。電子顕微鏡像においても、DS0.30 では CNF 化が進行していた。

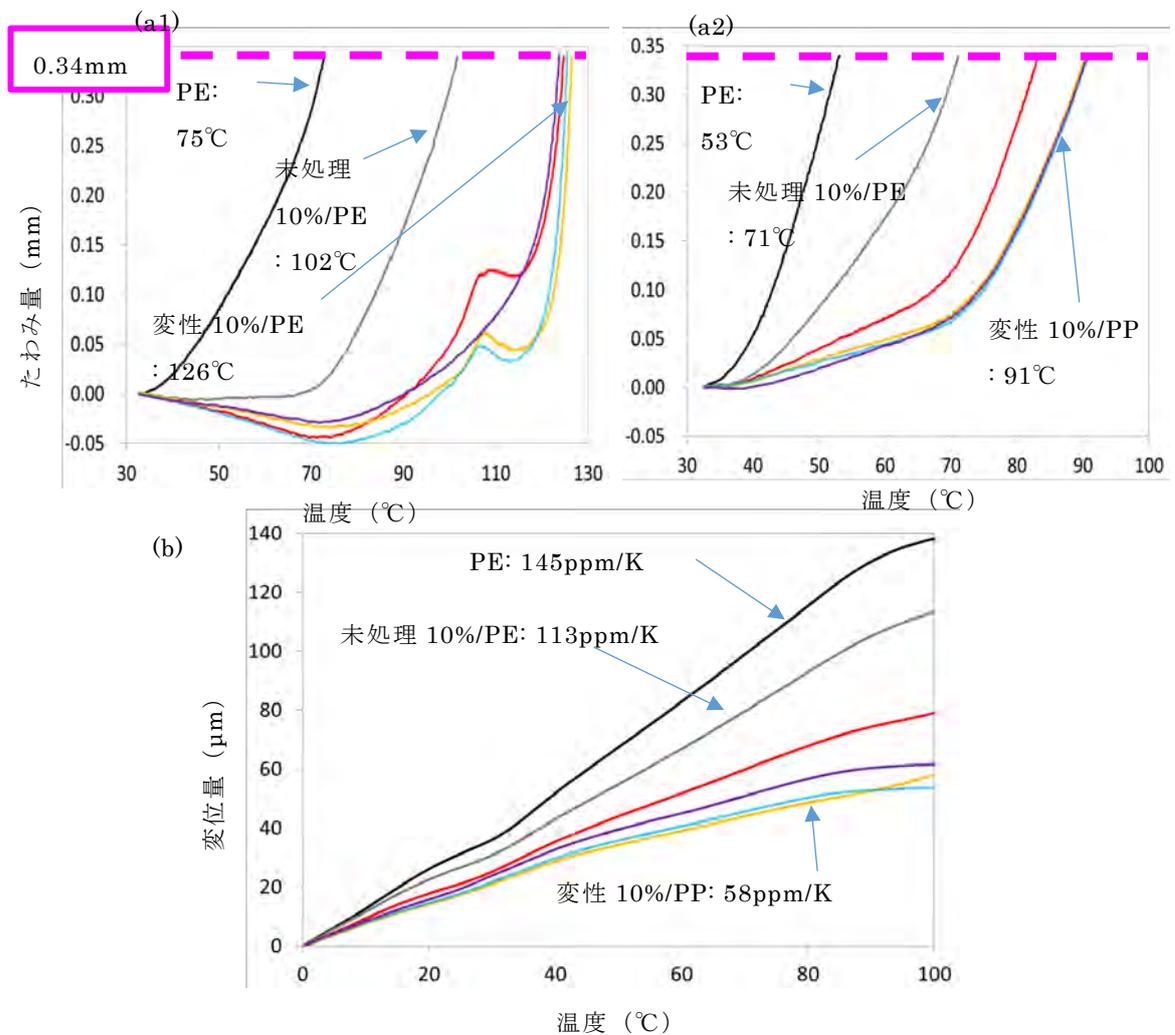
図[3]-1-35 (a1)、(a2)、(b)に荷重たわみ温度(HDT:0.45、1.8MPa)曲線および線熱膨張曲線を示す。ニート PE の HDT は 75°C(0.45MPa)および 53°C(1.80MPa)であり、未処理リグノセルロース 10wt%強化材料は 102°C(0.45MPa)および 71°C(1.80MPa)、変性リグノセルロース強化材料は 126°C(0.45MPa)および 91°C(1.80MPa)であった。PE マトリックスでは HDT は、50°C(0.45MPa)および 40°C(1.8MPa)向上した。CTE はニート PE が 145ppm/K、未処理リグノセルロース 10wt%強化材量は 113ppm/K、変性リグノセルロース強化材料は 58ppm/K であり、変性リグノセルロースにより CTE が約 40%にまで低下した。



図[3]-1-33 変性リグノ CNF10wt%強化 PE 複合材料の曲げ弾性率(a)、曲げ強度(b)と置換度の関係

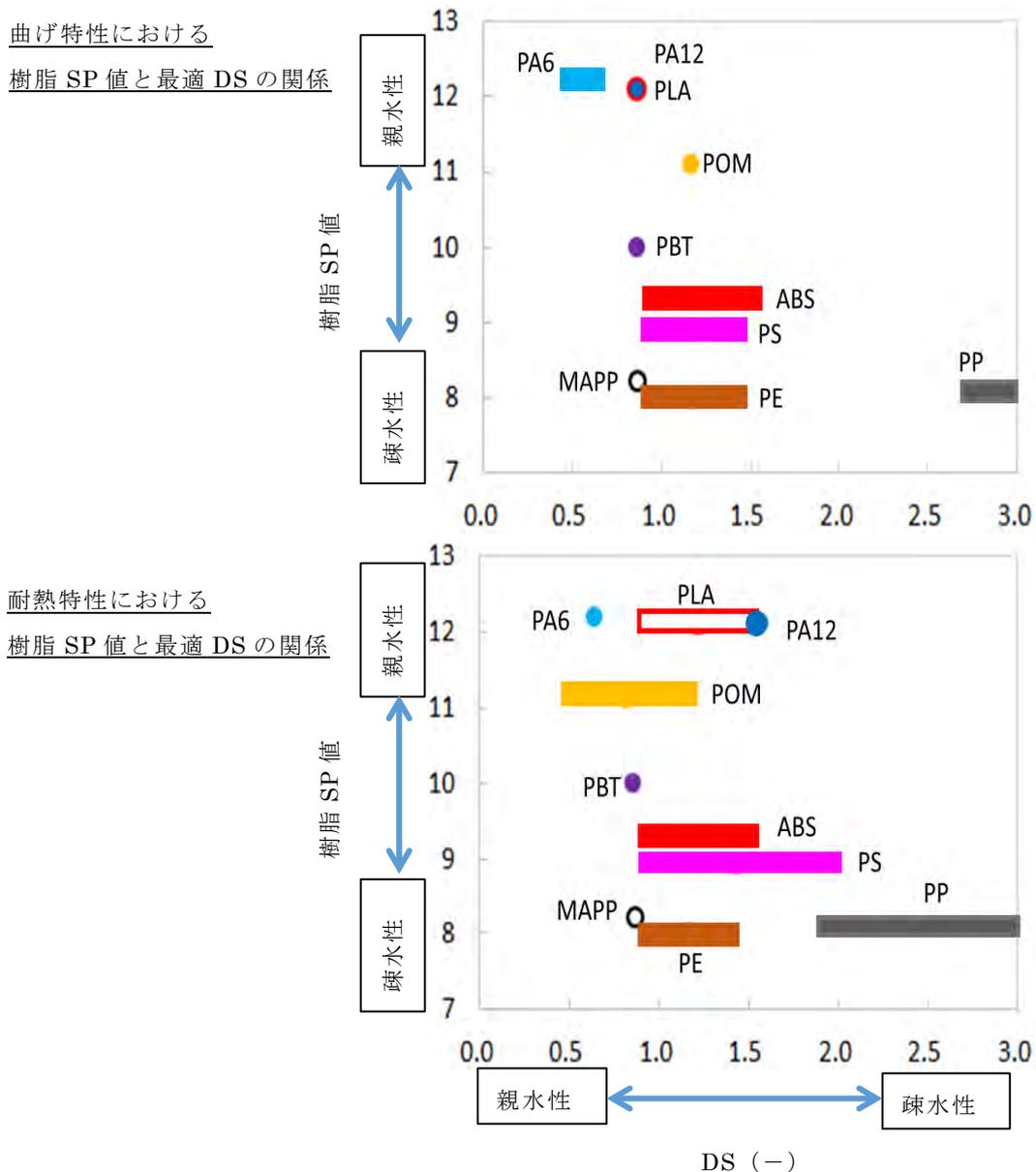


図[3]-1-33 CNF/PE 複合材料に構築されたセルロースの観察像（上段）X-CT スキャン像，（下段）PE を抽出し得られた CNF の電子顕微鏡像



図[3]-1-35 リグノセルロース/PE の耐熱性 (a1)荷重たわみ温度曲線-0.45MPa, (a2)1.80MPa, (b)線熱膨張曲線

図[3]-1-36 に曲げ特性および耐熱性における樹脂 SP 値と DS の関係を示す。マトリックス樹脂によって最適な DS 値が異なることがわかる。親水性の高い PA6 は低 DS 値、PP、PS などは高 DS が最適値となっている。このように DS 値を選択することにより開発変成リグノパルプは様々な樹脂に対応できることが確認できた。また開発変性リグノパルプは 220°C 以上の高融点の PA6、PBT 材料に対しても高い補強効果を発揮し、さらには従来の樹脂補強材であるガラス繊維、炭素繊維にはないマテリアルリサイクル性を備えていることがわかった。



図[3]-1-36 樹脂 SP 値と最適 DS の関係 (a)曲げ特性, (b)耐熱性

## 2. 樹脂の水平展開

前項ではポリアミド (PA) 6、PA12、ポリ乳酸、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ABS 樹脂、ポリスチレン (PS)、マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE) を評価した。本項では、様々な樹脂の水平展開として、さらに表[3]-1-2 および表[3]-1-3 に示す材料について評価を実施した。表 2 はエンジニアリングプラスチックに分類されるポリマーであり、ポリカーボネート (PC) とそのアロイ材料である PC/ABS アロイ、PA66、変性ポリフェニレンエーテル (mPPE:PPE と PS のアロイ)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、表 3 は様々なポリアミド系ポリマーである。CNF 添加量はホロセルロースが 10wt% となるように調整した。

表[3]-1-2 CNF と複合化したエンジニアリングプラスチックマトリックス材料

ポリマー名称 ポリマー略称	ポリカーボネート PC	PC/ABSアロイ PC/ABS	ポリアミド66 PA66
構造			
融点(°C)	なし:加工設定温度280°C以上	なし:加工設定温度210~240°C以上	265

ポリマー名称 ポリマー略称	変性ポリフェニレンエーテル mPPE	ポリエチレンテレフタレート PET
構造		
融点(°C)	なし:加工設定温度 220~350°C	260

表[3]-1-3 CNF と複合化したポリアミドマトリックス材料 (PA6 は再掲)

ポリマー名称 ポリマー略称	ポリアミドXD10 XD10	ポリアミド612 PA612	ポリアミド610 PA610
構造			
融点(°C)	190	218	223

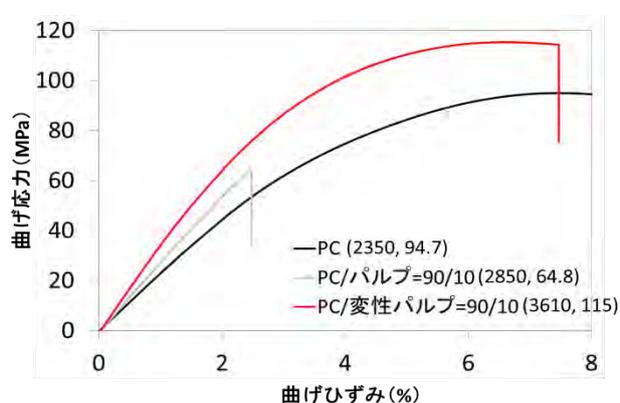
ポリマー名称 ポリマー略称	ポリアミド6 PA6	ポリアミドMXD6 PAMXD6	ポリアミド66 PA66
構造			
融点(°C)	225	237	265

図[3]-1-37に CNF/PC の射出成形品の外観を示す。その色味は非強化 PC では透明、未変性パルプ/PCでは黒褐色、変性パルプ/PCでは茶色であった。パルプを変性することにより劣化による着色が大きく低減された。



図[3]-1-37 CNF/PC の射出成形品の外観

図[3]-1-38に CNF/PC の曲げ応力-ひずみ線図を示す。図中 ( ) 内は、曲げ弾性率および曲げ強度値 (単位は MPa) である。非強化ポリマーに対して未変性パルプ添加材料では、弾性率は高くなったものの破断ひずみおよび強度が著しく低下した。それに対して変性パルプは、弾性率が高まるとともに破断ひずみが増大し強度が向上した。これはセルロースの耐熱性および樹脂との相容性が向上したためであると考えられる。曲げ弾性率は、非強化に対して+54%、強度は+21%であり、高い補強効果を得ることができた。



図[3]-1-38 CNF/PC の曲げ応力-ひずみ線図

図[3]-1-39に CNF/PC の CNF 分散状態の観察像 (光学顕微鏡、X-CT スキャン、抽出セルロース繊維の電子顕微鏡像) を示す。光学顕微鏡像では、未処理パル

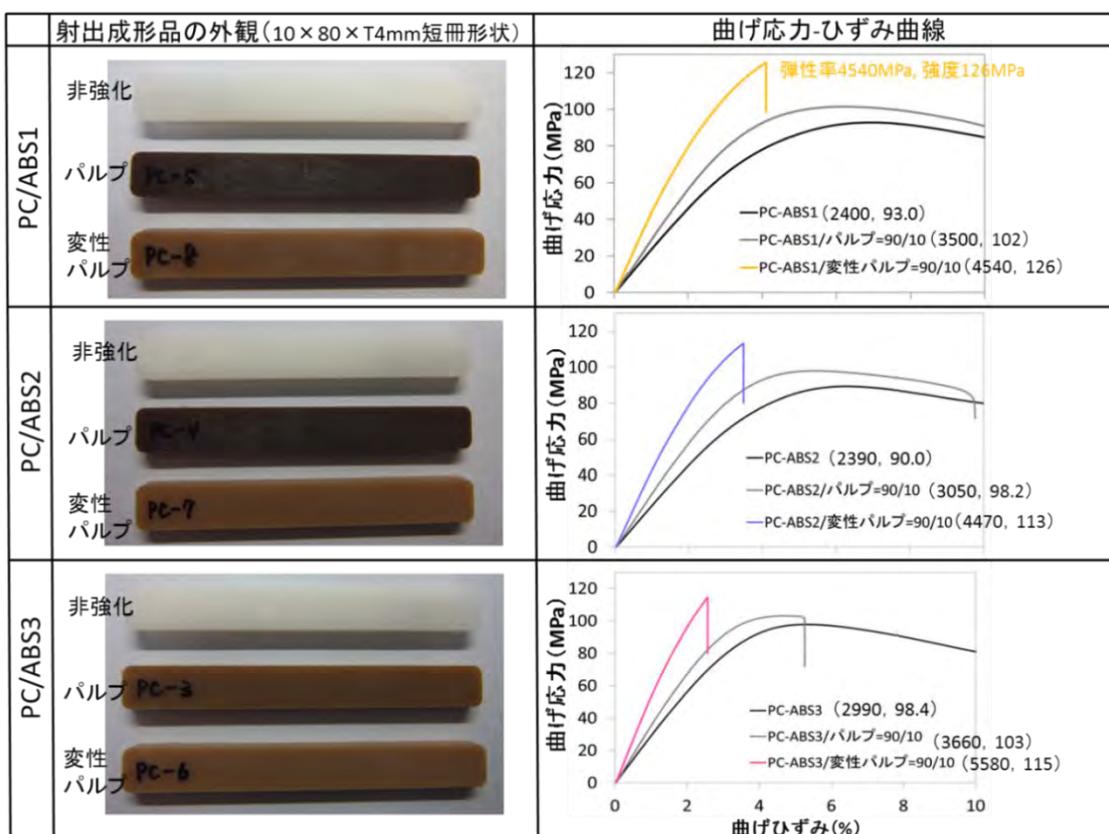
ル

	光学顕微鏡	X線CTスキャン	電子顕微鏡×2000(抽出物)
PC/パルプ=90/10			
PC/変性パルプ=90/10			

図[3]-1-39 CNF/PC の CNF 分散状態の観察像 (光学顕微鏡, X-CT スキャン, 抽出セルロース繊維の電子顕微鏡像)

プでは直径数十  $\mu\text{m}$  の原料パルプと同径サイズでそのまま千切れているのに対し変性パルプでは解繊が進んでいる様子が観察された。X-CT スキャンでは、未処理パルプでは繊維形状が見えたが、変性パルプではそれが見えなくなった。さらに電子顕微鏡観察写真では、未処理パルプでは粗大な塊が存在、変性パルプでは解繊が進んでいた。つまり PC マトリックスでは、未変性パルプはナノファイバー化せず短繊維化しているだけなのに対し、変性パルプについては解繊が進み補強効果を発揮したと考えられる。ただしこれまで最も高い補強効果が得られている変性パルプ/PA6 と比較するとセルロースの短繊維化が進んでいるように見え、これは PC の高い加工温度が影響している可能性があると考え、PC に ABS をアロイ化した PC/ABS アロイの適用を試みた。PC に ABS をアロイ化することにより流動性の向上が図られ、混練時のせん断発熱の低減、そして加工温度を下げる事が可能となる。ここでは PC と ABS の混合組成などの異なる 3 種類の PC/ABS アロイをマトリックスとし CNF を熔融混練した。

図[3]-1-40 に 3 種の PC/ABS1、2 および 3 と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図を示す。PC/ABS1、2 では未変性パルプ材料は濃く着色したが、変性を行うことにより着色が大きく低減した。一方 PC/ABS3 では、未変性パルプ添加材料の着色は PC/ABS1 および 2 の未変性パルプ添加材料よりも低減され、変性パルプでは最も着色が低減された。これらはセルロースの耐熱性の向上と PC/ABS アロイによる加工性向上の両方がもたらしたものであると考えられる。

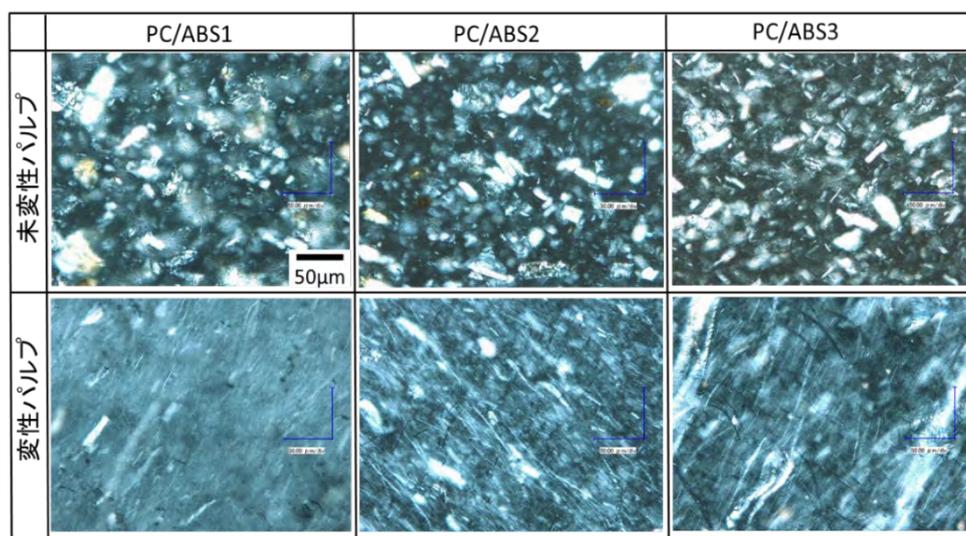


図[3]-1-40 PC/ABS1,2 および 3 と未変性・変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図

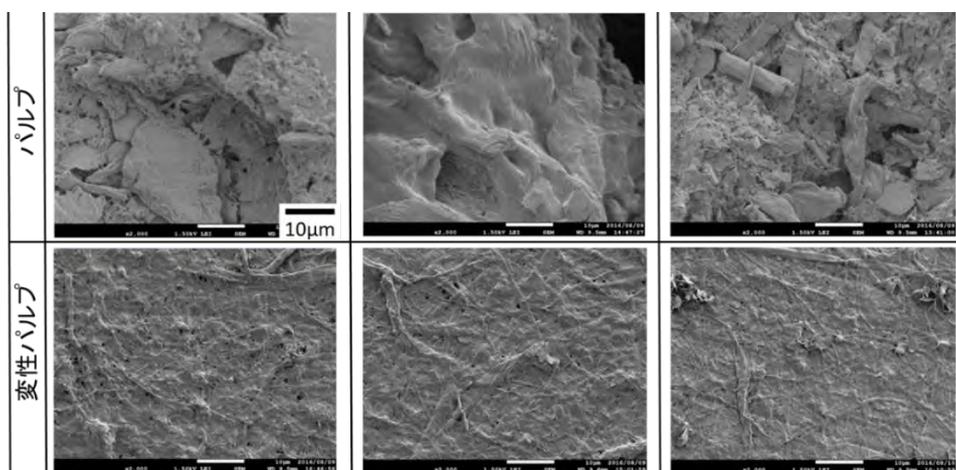
マトリックスの特性が低い PC/ABS1 および 2 では、曲げ弾性率が 90%、強度が 30% 程度以上向上する高い補強率が発現し、マトリックス物性の高い PC/ABS3 の複合材料では弾性率 5.6GPa、強度 115MPa の高い絶対値を得ることができた。

図[3]-1-41 に PC/ABS 複合材料の光学顕微鏡写真を示す。未変性パルプは、いずれの PC/ABS とも、先の PC のみのマトリックスと同様に解繊が進まず千切れている様子が見られた。それに対して変性パルプは、劇的に解繊が進んでいた。成形品の着色が強めのポリカ/ABS1、2 では、繊維が短くなり、着色の少なかった PC/ABS3 では、繊維長が維持されているように見えた。

図[3]-1-42 にその抽出した繊維の電子顕微鏡写真を示す。PC/ABS のタイプにより繊維の解繊度合いが異なるものの、いずれも変性により劇的に解繊が進んでいた。以上のように、PC 系の材料への CNF の適用においては、PC 単体マトリックスでも補強効果を得ることができるが、PC/ABS アロイを使用することにより、劣化を抑えて着色の低減および物性のさらなる向上が可能である。



図[3]-1-414 PC/ABS1,2 および 3 と未変性・変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像



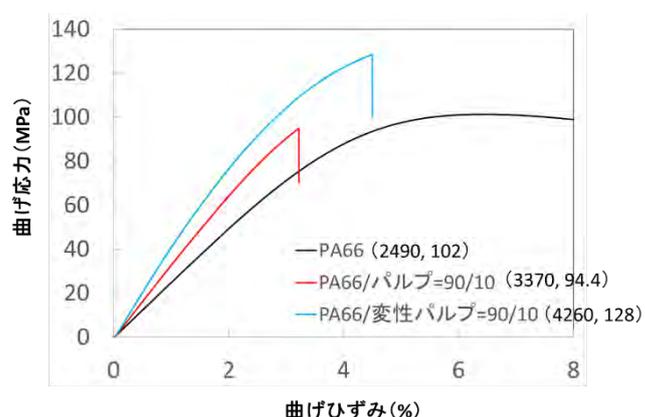
図[3]-1-42 PC/ABS1,2 および 3 と未変性・変性パルプとの複合材料の抽出セルロースの電子顕微鏡像

図[3]-1-43 に CNF/PA66 の射出成形品の外観を示す。その色味は、非強化 PA66 では乳白色、未変性パルプ/PA66 では黒褐色（シルバー発生）、変性パルプ/PA66 では濃茶色（シルバーなし）であった。パルプを変性することにより劣化による着色および分解ガスによると思われるシルバーが低減された。



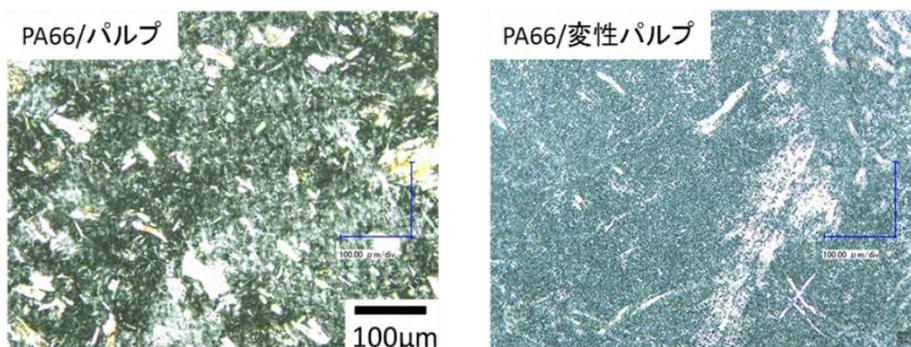
図[3]-1-43 CNF/PA66 の射出成形品の外観

図[3]-1-44 に CNF/PA66 の曲げ応力-ひずみ線図を示す。非強化ポリマーに対して未変性パルプ添加材料では、弾性率は高くなったものの破断ひずみおよび強度が著しく低下した。それに対して変性パルプは、弾性率が高まるとともに破断ひずみが増大し強度が向上した。これはセルロースの耐熱性および樹脂との相容性が向上したためと考えられる。曲げ弾性率は、非強化に対して+71%、強度は+25%であり、高い補強効果を得ることができた。



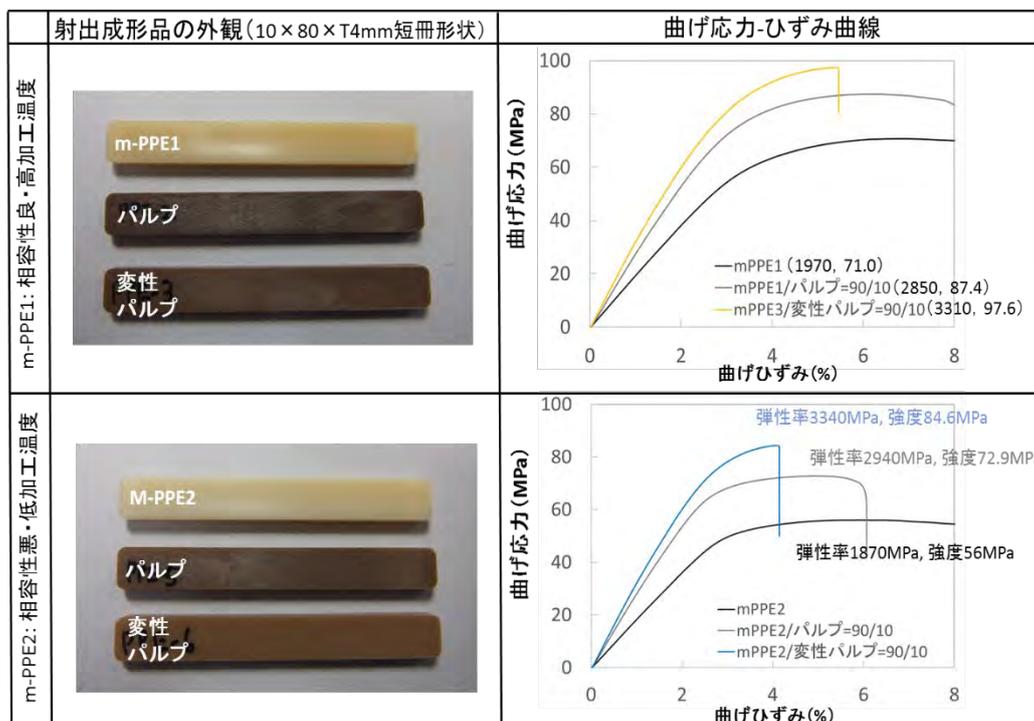
図[3]-1-44 CNF/PA66 の曲げ応力-ひずみ線図

図[3]-1-45 に CNF/PA66 の CNF 分散状態に関する光学顕微鏡像を示す。変性によりセルロースの解繊性・分散性は大きく向上しているが、短繊維化も進んでおり、これには PA66 の高い加工温度が影響しているものと考えられる。



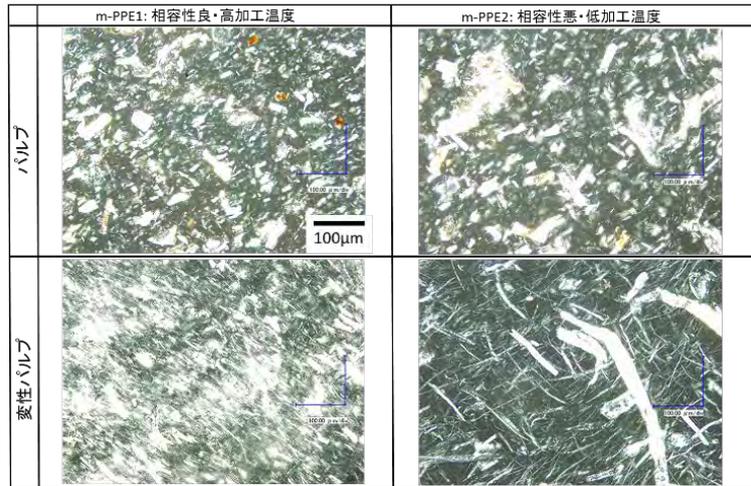
図[3]-1-45 CNF/PA66 の CNF 分散状態の光学顕微鏡像

図[3]-1-46に2種の mPPE1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図を示す。mPPE は、PPE とポリスチレン(PS)の完全相容系アロイであり、ベース材料の PPE に対して PS の混合比率を変えることにより、用途に応じた加工性、融点の調整が行われる。成形品の着色については、mPPE2 の方が小さくなったが、曲げ強度は着色の強い mPPE1 の方が相当高くなり「着色が少ない方が劣化が抑えられ良物性となる」という PC 系材料の結果とは逆の結果となった。加工温度は PS の混合比率が多いほど低くなり CNF にとっては有利となるが、上述の検討において PS と CNF は相容性が良くないことがわかっている。つまり mPPE2 では、mPPE の PS 比率が多くなることにより加工温度が抑えられ着色が抑えられるが、PS 比率が増えたことにより CNF との相容性が悪くなり曲げ強度の向上が小さい。それに対して mPPE1 では、mPPE の PS 比率が少なく加工温度が高くなり着色が大きいが、PS が少ない分 CNF との相容性が良く曲げ強度が高くなったと考えられる。



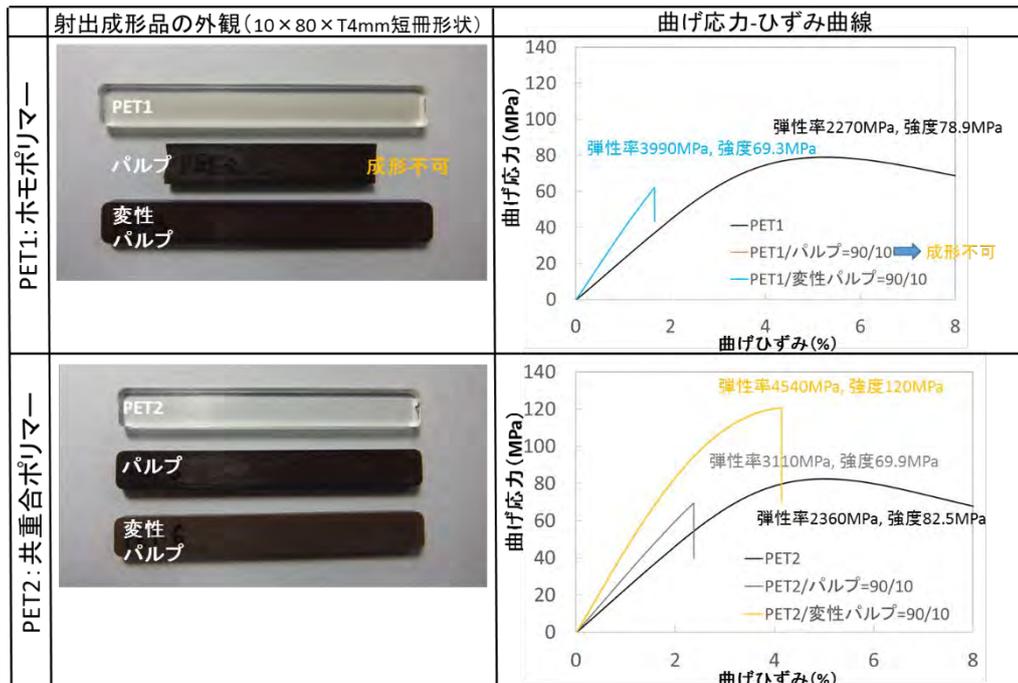
図[3]-1-46 mPPE/1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図

図[3]-1-47に mPPE1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像を示す。各々の変性パルプを見ると相容性の良い mPPE1 では、繊維が解繊されているが繊維長が短い様子が見られる。それに対して相容性が悪く加工温度の低い mPPE2 では、解繊は進んでいないが、繊維長が長くなっていた。

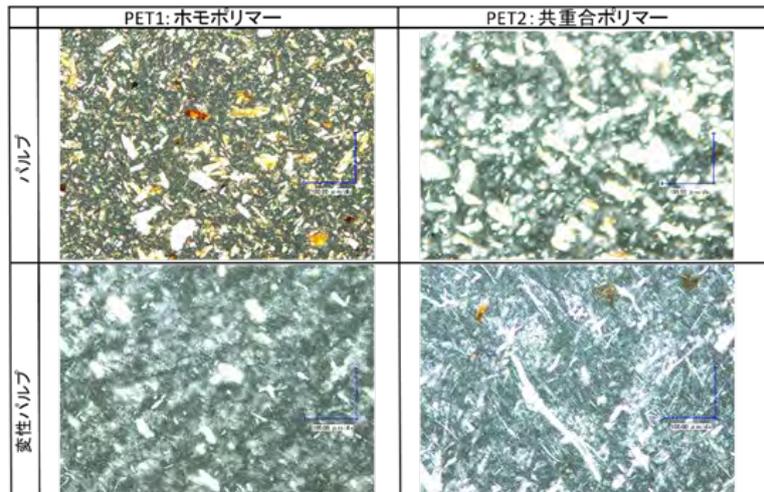


図[3]-1-47 mPPE1 および 2 と未変性・変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像

図[3]-1-48 に PET1:PET ホモポリマーおよび PET2:共重合 PET (PET ホモポリマーよりも低加工温度) と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図を示す。ホモポリマーについては、未処理パルプは着色が激しいうえ脆くなり、金型からの取り出し時に割れてしまい曲げ試験ができなかった。それに対して変性パルプは、成形はできるものの物性は向上しなかったこと。このことから、PET ホモポリマーへの CNF の適用は厳しいと言える。今後は変性度合いを変えることにより、さらに耐熱性を向上させた変性パルプを用いるなどの必要があると考えられる。一方共重合 PET では、変性パルプを使用することにより着色低減と大きな補強効果 (曲げ弾性率+92%、曲げ強度+45%) を得ることができた。



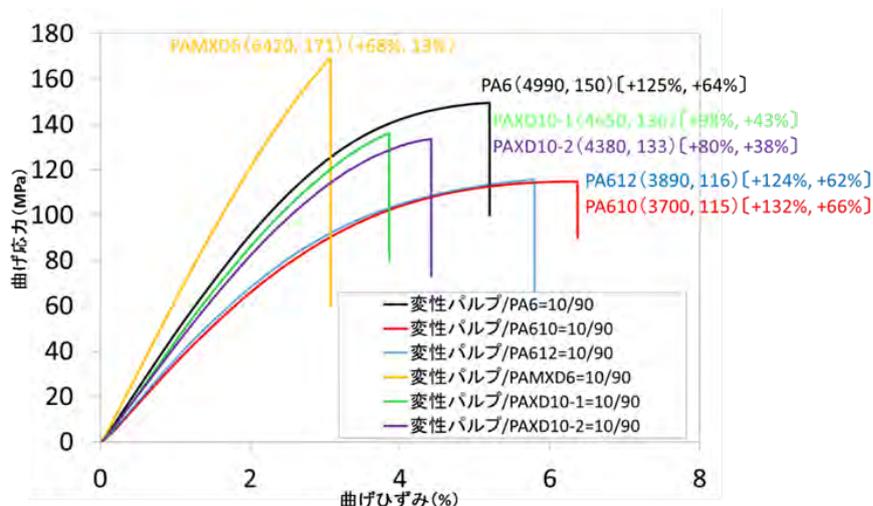
図[3]-1-48 PET1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の成形品外観および曲げ応力ひずみ線図



図[3]-1-49 PET1 および 2 と未変性，変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像

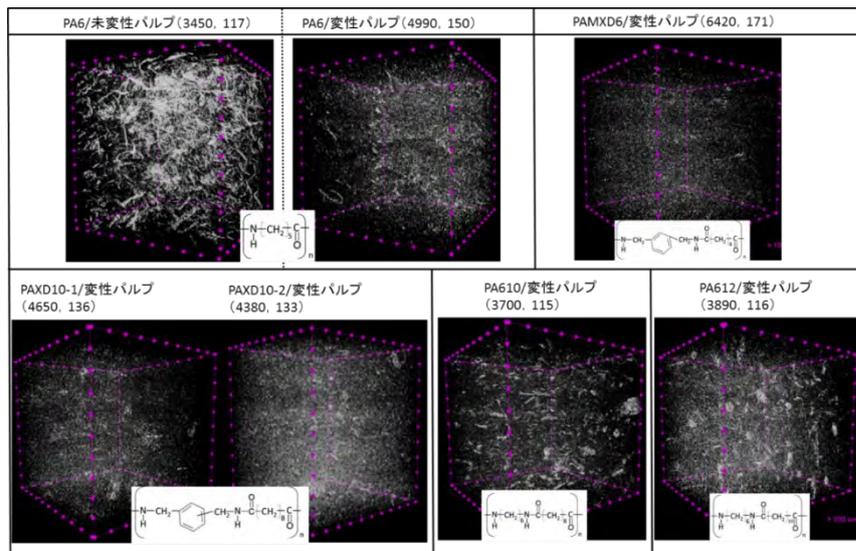
図[3]-1-49 に PET1 および 2 と未変性、変性パルプとの複合材料の光学顕微鏡像を示す。PET ホモポリマーでは未処理・変性パルプとも短繊維化が起こり、共重合 PET では未変性パルプは短繊維化、変性パルプは解繊し繊維長が維持されている様子が見られた。

図[3]-1-50 に CNF を複合化した様々な PA 樹脂の曲げ応力-ひずみ線図を示す。( )内は、上述と同様に曲げ弾性率および曲げ強度値を示し、[ ]内は各々のニート（非強化）材料に対する向上率を示している。ニート材料の曲げ弾性率および強度が低い PA612、PA610 では、曲げ弾性率+130%程度、曲げ強度+60%以上の高い補強効果が得られた。ニート材料の曲げ弾性率および強度が高い PAXD10-1 および PAXD10-2 は、補強効果は曲げ弾性率+100%、曲げ強度 40%程度であり十分な補強効果が得られた。そして PAMXD6 については、ニート材料が高物性である上に CNF の補強が加算されることにより、曲げ弾性率 6420MPa、曲げ強度 171MPa の高い絶対値を達成することができた。



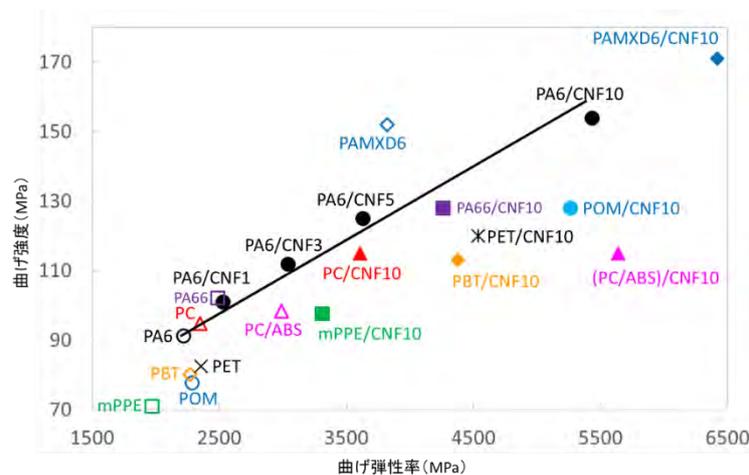
図[3]-1-50 CNF/様々な PA 樹脂の曲げ応力-ひずみ線図

図[3]-1-51に CNF と様々な PA 樹脂（PA6 を含む）の CNF 分散状態の X-CT スキャン像を示す。未変性パルプ/PA6 複合材料は繊維が数十  $\mu\text{m}$  の直径で分散していた。それに対して変性パルプ/PA6 複合材料は分散が進み、繊維が見えなくなった。他の PA マトリック材料についても変性パルプを添加することにより分散は良好となったが、分散の優劣は PA6 > PAMXD6 > PAXD10-1 > PAXD10-2 > PA610 > PA612 の順であった。分散状態と分子構造とを照らし合わせるとアミド結合間の短い PA ほど分散が良いことが明らかとなった。アミド結合は極性が強いことから、PA の 1 分子内にアミド結合の繰り返しが多い材料ほど極性の高い変性 CNF との相容性が良くなり、分散性が向上したものと考えられる。



図[3]-1-51 CNF と様々な PA 樹脂（PA6 を含む）の CNF 分散状態の X-CT スキャン像

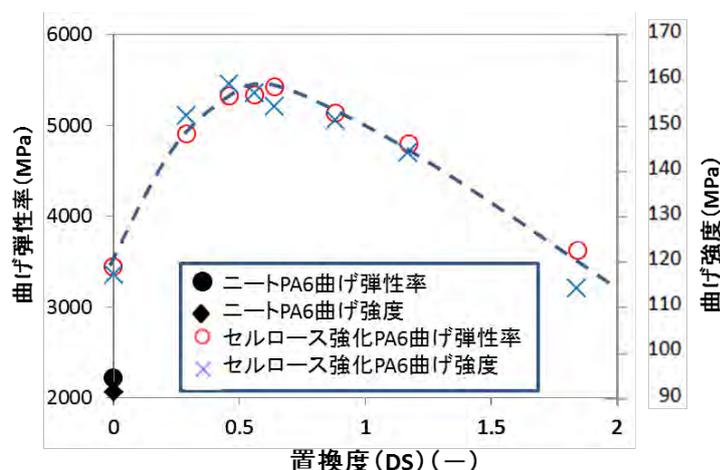
図[3]-1-52 に比較材料として PA6 マトリックス材料を加え曲げ強度と曲げ弾性率の関係をプロットした。これまでに高い補強効果が得られていた CNF/PA6 材料と比較して、多くの樹脂でそれに劣らない曲げ特性を発揮している。耐熱性、相容性を兼ね備えた開発変性 CNF は、ほとんどのエンジニアリングプラスチックやポリアミド材料への適合性があることが明らかとなった。



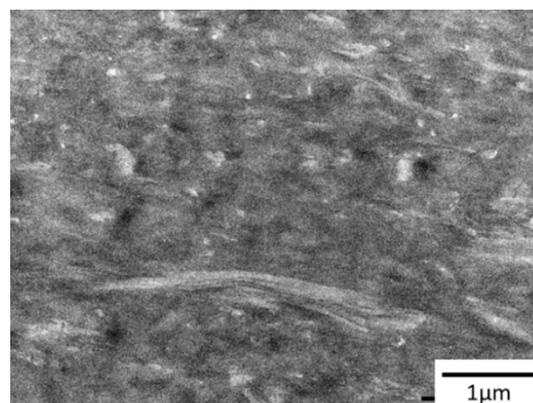
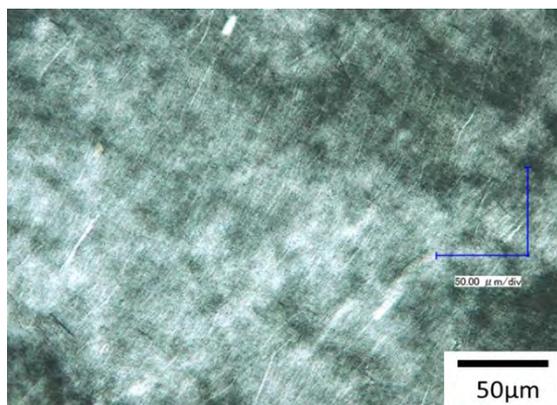
図[3]-1-52 まとめ:高加工温度樹脂, 様々な PA 樹脂の強度 vs. 弾性率

### 3. CNF 強化ポリプロピレンの開発

京都プロセスの特徴、優位性の一つである「パルプ直接混練法」においては、セルロースとの相容性良好な樹脂マトリックスであれば、変性パルプを混練押出 1 パスするだけで直径数十ミクロンのパルプを数十 nm～数百 nm のナノセルロースにまで解繊することが可能である。図[3]-1-53 および図[3]-1-54 に京都プロセスにより得られた CNF/ポリアミド 6(PA6)の曲げ特性とアセチル化置換度 (DS) の関係、および PA6 におけるセルロースの分散観察写真を示した。PA6 は融点が 225°C以上の材料であり、従来のセルロース補強材は添加することができなかったが、京都プロセスの変性セルロースでは、耐熱性が向上することにより問題なく補強が行える。図[3]-1-53 では曲げ弾性が DS0.5 付近で 2.5 倍、曲げ強度 1.8 倍まで向上している。



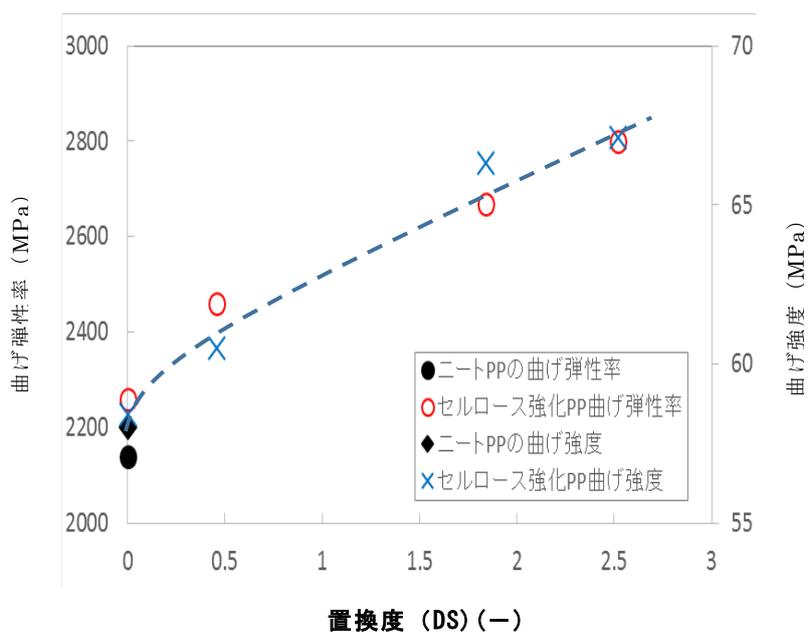
図[3]-1-53 CNF/PA6 の曲げ特性と DS の関係



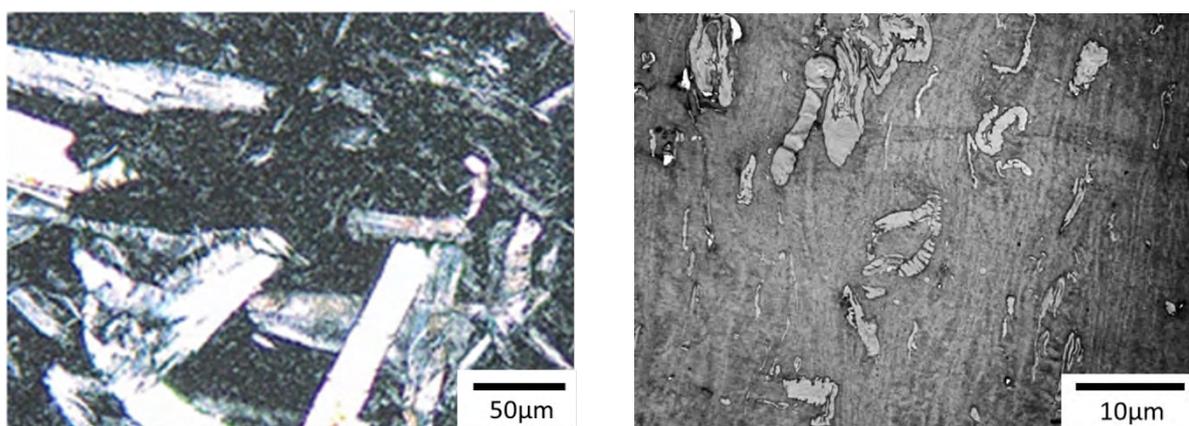
図[3]-1-54 PA6 マトリックスにおけるセルロースの分散観察写真 左：光学顕微鏡、右：TEM

図[3]-1-54 の光学顕微鏡観察写真においては、直径数十  $\mu\text{m}$  のパルプ繊維は存在せず、パルプが CNF 化した白いモヤが全領域に存在していた。またその透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真においては多くが 300nm 以下の CNF として存在していた。このように PA6 のような極性のある材料に対しては、高い分散性、補強効果を得ることができている。

一方、図[3]-1-55 および図[3]-1-56 に CNF 強化ポリプロピレン (PP) 材料の曲げ特性と DS の関係、および PP におけるセルロースの分散観察写真を示した。このデータを得た 2015 年度時点では、曲げ弾性率が 1.3 倍、曲げ強度は僅かしか向上していなかった。光学顕微鏡写真では、原料パルプと同程度の太さの粗大な繊維が多くを占め、TEM 像においてもセルロース塊が存在しており、PA6 マトリックスの分散状態、物性には全く及ばない状況であった。

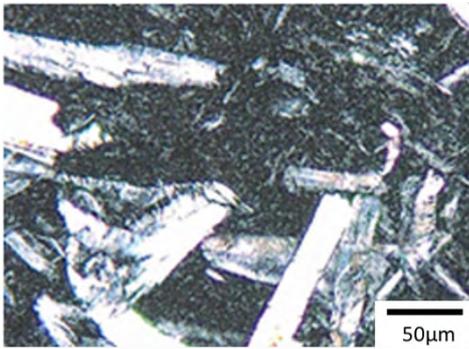


図[3]-1-55 CNF/PP の曲げ特性と DS の関係

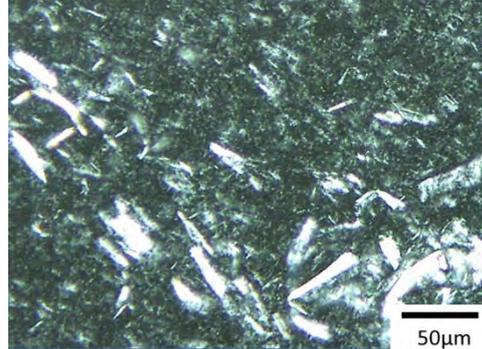


図[3]-1-56 PP マトリックスにおけるセルロースの分散観察写真 左：光学顕微鏡、右：TEM

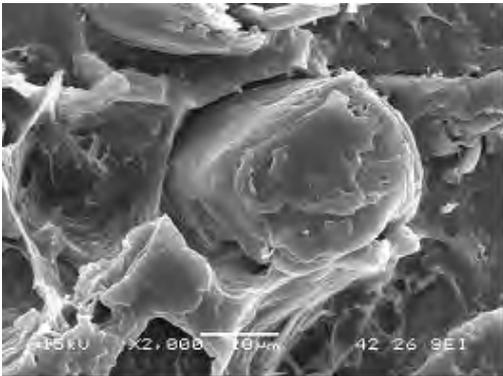
(1) 解れず分散不良



(2) 解そうとすると千切れる



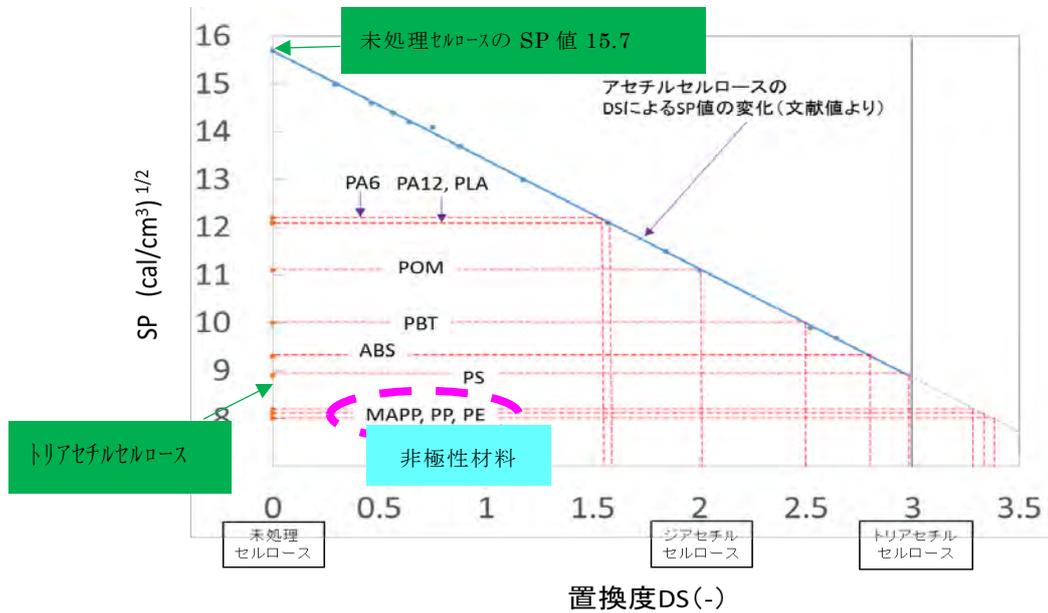
(3) セルロース/樹脂の界面接着が弱い



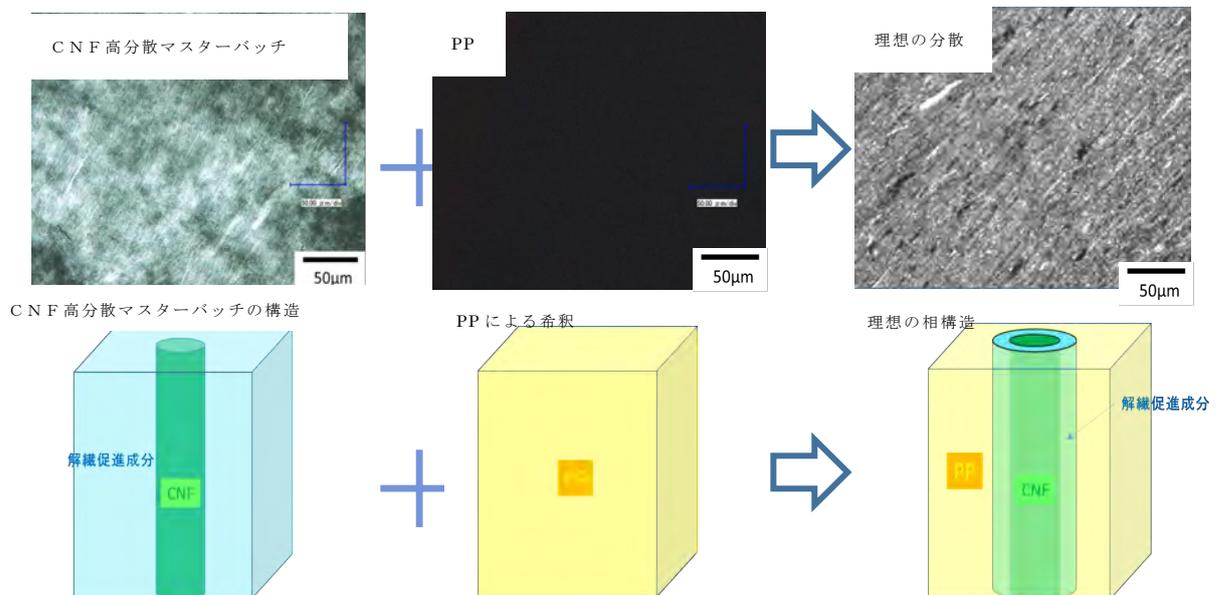
図[3]-1-57 PPマトリックスにセルロースを混合した場合に起こる問題

図[3]-1-57にPPにおいてPA6のような補強効果が得られない理由を示す。PPとパルプを押し出機で熔融混練すると、パルプが解れず分散不良となる(図[3]-1-57-1)。そこで解れないので大きな力で解そうと負荷をかけるとパルプは解れずに千切れる(図[3]-1-57-2)。また繊維と樹脂の界面が接着しないという現象も起こると考えられる(図[3]-1-57-3)。なぜ同じ変性パルプを用いているにも関わらずPA6とPPではこのような違いがあるのか、その大きな原因は変性セルロースと樹脂の相容性にあると考えられる。図[3]-1-58は縦軸に溶解度パラメーター(SP値)、横軸にセルロースのDSを示した図である。SPが大きい値の材料は極性があり親水性が高く、小さい値の材料は非極性で親油性が高くなる。一般的にSPが近い値の材料どうしは相容性が良く、離れた値の材料どうしは相容性が悪いと判断することができる。未処理のセルロースのSPは15.7であり親水性の素材であり、これをアセチル化することにより疎水化することができる。これによりDS値が上がるほどSPが低下し、仮に全てのセルロース水酸基を変性するとSPは直線近似で8.8となる。それに対してPPのSPはそれよりも低い8程度であり、高変性にしてもPPとの相容性を得るのは簡単ではないということがわかる。したがってセルロースのSPを下げるだけでなく、樹脂のSPを上げる工夫が必要であると考えられ、これまでにマレイン酸変性PP(MAPP)の添加なども行ってきた。しかしながら複合材料物性、パルプの解繊性、セルロースの分散という点では、

MAPP 添加のみでは全く不十分であった。そこで本検討では、様々な技術の複合により分散性と補強性の向上を目指した。

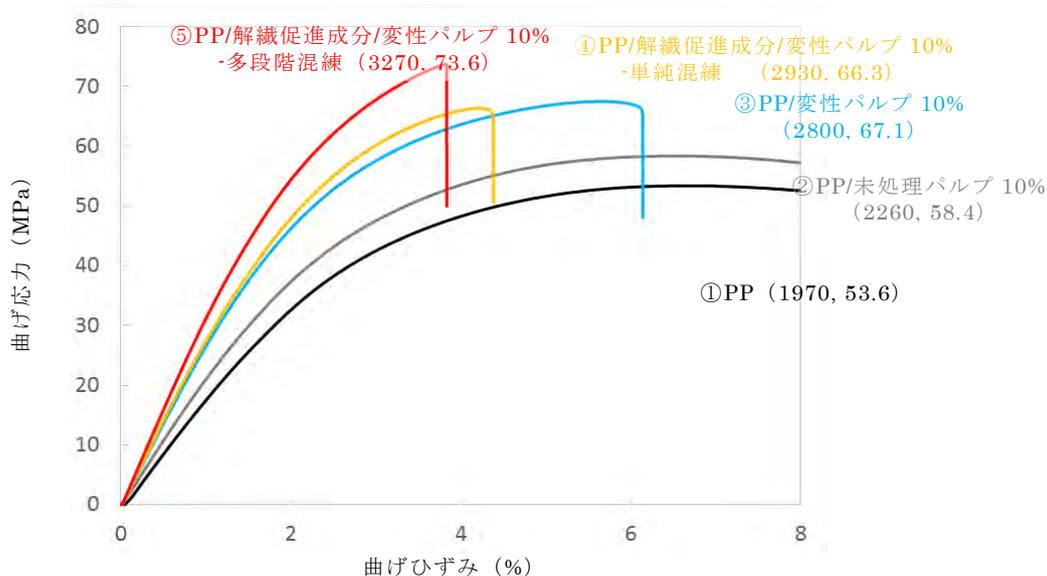


図[3]-1-58 セルロースにアセチル基を導入することによる SP と DS の関係と代表的な熱可塑性樹脂の SP 値とそれに対応したアセチルセルロースの DS



図[3]-1-59 最適な CNF 強化 PP 材料の材料作製および構造のイメージ

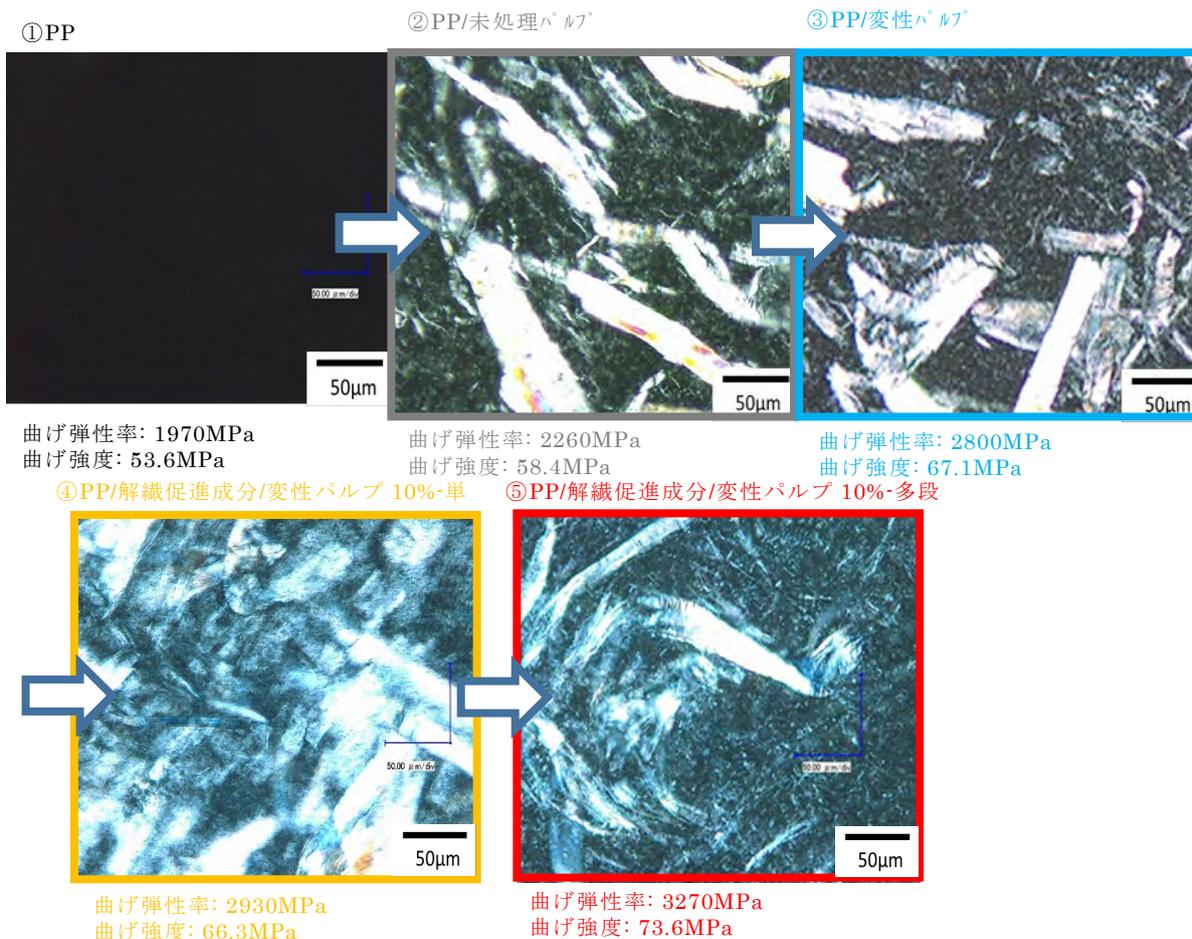
PP マトリックスでは、変性パルプは解れない、千切れる、CNF との界面接着が弱い。これらを解決する手段として、まずはパルプを千切らずに解すことを考えた。その材料作製および構造のイメージを図[3]-1-59 に示す。まず変性パルプと相容性の良い極性材料（解繊促進成分）を先に混練し、CNF 高分散マスターバッチを作製する。これを PP で希釈し、PP 内に良好な CNF 分散状態を得ようと考えた。これにより PP-解繊促進成分-CNf の三相の理想構造が構築されるのではないかとのことである。この理想構造では、CNF が良好に分散し、その周りに極性の解繊促進成分があり、さらに PP に変性ポリオレフィン少量添加しておけば、全ての界面が接着した良好な材料となる。



図[3]-1-60 CNF 強化 PP の曲げ応力-ひずみ線図

- ①非強化、②未処理パルプ添加、③変性パルプ添加、  
④解繊促進成分を添加し一括混練、⑤解繊促進成分を添加し多段階混練した材料

①非強化 PP、②未処理パルプ添加 PP、③変性パルプ添加 PP、④解繊促進成分を添加し一括混練 PP、および⑤解繊促進成分を添加し多段階混練した PP の曲げ応力ひずみ線図を図[3]-1-60 に示す（何れもセルロース成分の添加量は 10wt%）。④PP/解繊促進成分/変性パルプを一括で押出機にフィードした材料は、解繊促進成分の無い③変性パルプ添加材料よりも曲げ弾性率は向上するものの曲げ強度は向上しなかった。これに対し予め解繊促進成分により解繊をしてから PP による希釈混練を行った⑤多段階混練材料では、曲げ弾性率だけでなく、曲げ強度も向上することがわかった。



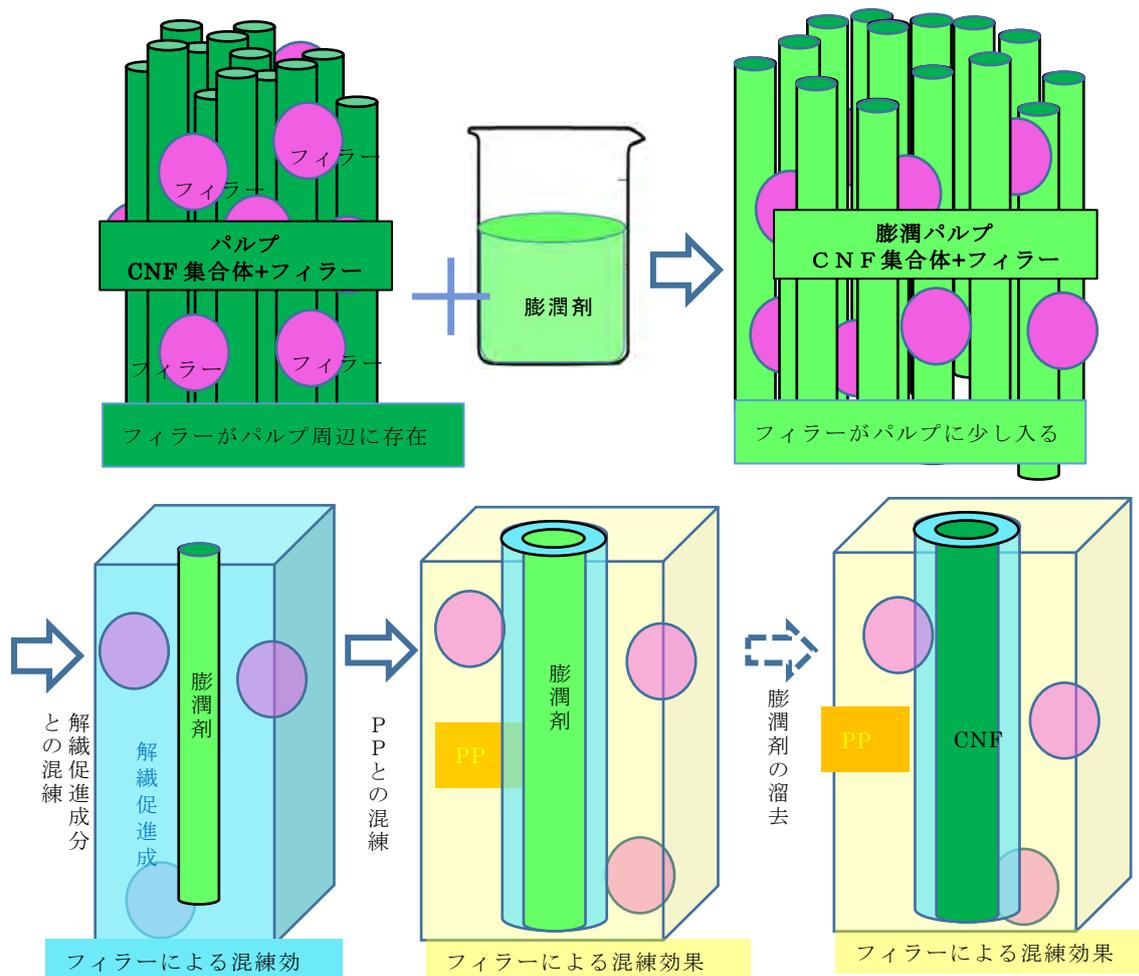
図[3]-1-615 CNF強化PPにおけるセルロースの光学顕微鏡写真

非強化、②未処理パルプ添加、③変性パルプ添加、

④解繊促進成分を添加し一括混練、⑤解繊促進成分を添加し多段混練した材料

ここまでの曲げ特性および分散状態の変遷を図[3]-1-61にまとめた。①非強化PPの曲げ弾性率 1970MPa、曲げ強度 53.6MPa、②未処理パルプ 10%添加PPの曲げ弾性率 2260MPa、曲げ強度 58.4MPaであり、まだ原料パルプと同様の太さの繊維が分散していた。③変性パルプを添加することにより、曲げ弾性率 2800MPa、曲げ強度 67.1MPaとなり、少し解繊が進むが原料パルプからの顕著な解繊は見られなかった。次に④一括混練で解繊促進成分を添加することにより、曲げ弾性率 2930MPa、曲げ強度 66.3MPa、さらに⑤解繊促進成分を添加し段階を踏んで混練した材料では分散が向上し、曲げ弾性率 3270MPa、曲げ強度 73.6MPaまで物性が向上した。しかしながらPA6では、前述のように曲げ弾性率 2.5倍、曲げ強度 1.8倍に向上しており、依然として不十分な物性であると言える。またパルプの解繊、CNF分散もPA6マトリックスとは比較にならないほど悪い。

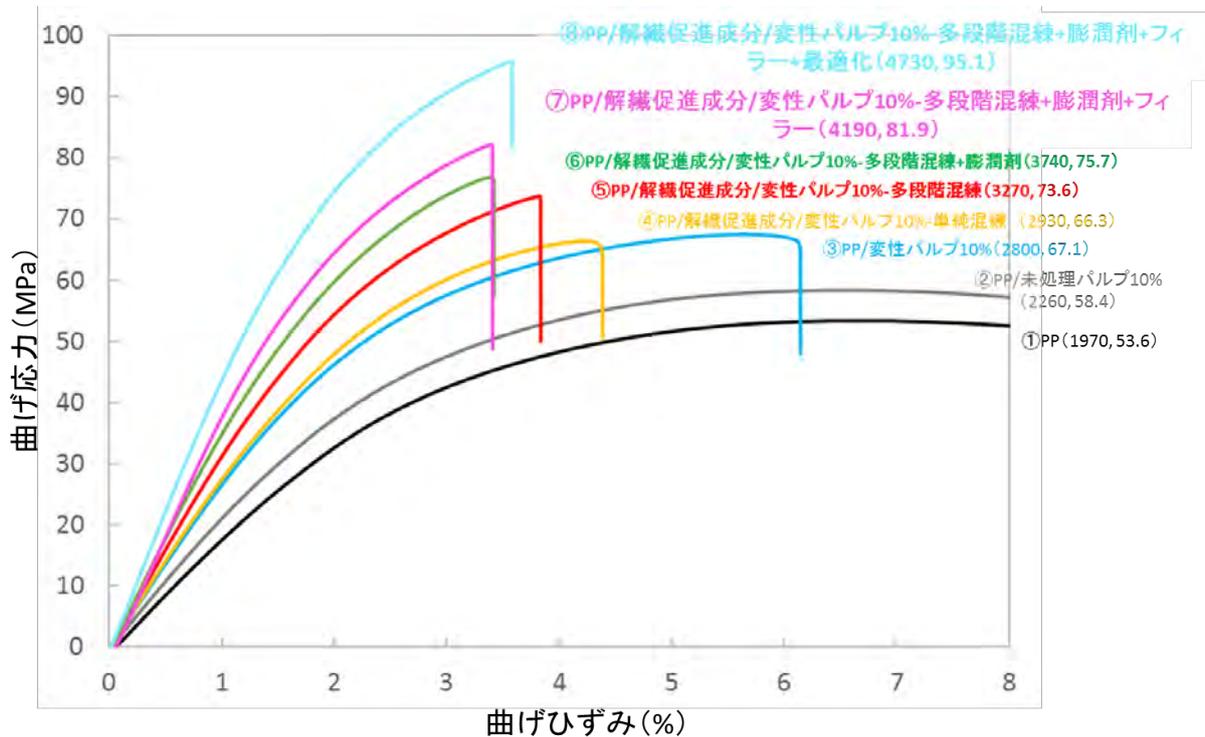




図[3]-1-63 膨潤剤およびフィラーを用いた CNF 強化 PP 材料の混合プロセスと材料構造のイメージ

図[3]-1-63 に材料の作製イメージ図を示す。先ほどの解繊促進成分を添加し段階を踏んで混練するプロセスにパルプ膨潤剤を加えた。まず CNF の集合体であるパルプに膨潤剤を含浸させ、CNF 間を少し広げ、CNF 間の相互作用が低下したパルプを得る。これを解繊促進成分と混練するにより、解繊促進成分内に膨潤剤が付着した CNF が分散し、これを PP により希釈する。膨潤剤により CNF 間の凝集力が抑えられた解繊促進成分-膨潤 CNF は、上記の (ii) のような構造を形成せず分散されるのではないかという考え方である。膨潤剤のアイデアは、これまでも取り組んできたが、繊維が千切れるなどの様々な現象が起こり使えないものが殆どであった。さらに最終ペレット内に膨潤剤が僅かでも残ると、材料が軟化してしまい、セルロースの高弾性、高強度特性がリセットされてしまうという問題もあった。ここで使用した膨潤剤は、混練中には繊維の切断、パルプの凝集を抑制し、さらに押出工程で完全に系内から溜去することが可能な、本用途に好適なものである。さらに少量のフィラーを併用することも試みた。膨潤剤が存在することにより、フィラーが CNF の集合体であるパルプ表面に

少し入り込み、その状態で解繊促進成分と混練することにより、フィラーがパルプに潜り込み、解繊を進めることを期待した。

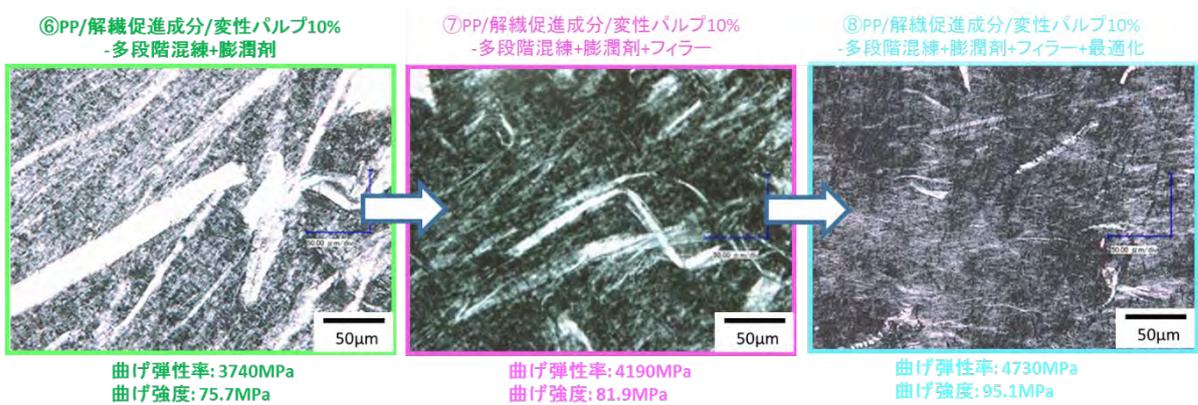


図[3]-1-64 CNF 強化 PP の曲げ応力-ひずみ線図

- ①非強化、②未処理パルプ添加、③変性パルプ添加、  
 ④解繊促進成分を添加し一括混練、⑤解繊促進成分を添加し多段階混練した材料、  
 ⑥膨潤剤を添加した材料、⑦フィラーを添加した材料、⑧シンプルプロセス材料

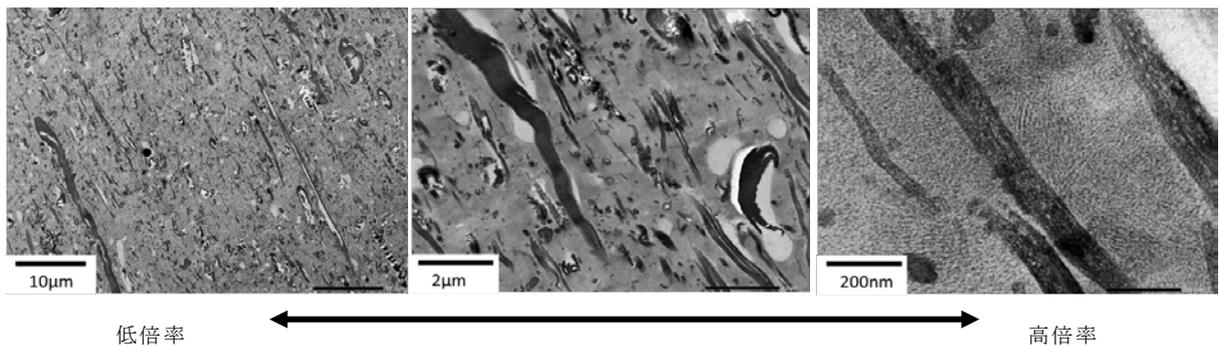
図[3]-1-64 に曲げ応力ひずみ線図を示す。前述の⑤解繊促進成分を添加し段階を踏んで混練した材料の曲げ弾性率 3270MPa、曲げ強度 73.6MPa に対して、⑤の材料に⑥膨潤剤を添加した材料は、曲げ弾性率 3740MPa、曲げ強度 75.7MPa まで向上した。図[3]-1-65 にその分散状態の写真を示す。粗大な繊維は存在するが、CNF 化した白いモヤの領域が広がっている様子が確認できた。このように解繊促進成分と膨潤剤の併用により物性、分散が改善されることが確認された。しかしながらまだ PA6 マトリックスの補強率と比較すると劣っている。そこで少量のフィラーを併用したところフィラーを添加していない⑥膨潤剤を添加した材料に対して、⑦フィラーを添加した材料は、曲げ弾性率が 3740MPa から 4190MPa、曲げ強度が 75.7MPa から 81.9MPa にまで向上した。この材料はマトリックス PP 材料の曲げ弾性率の 2 倍以上、曲げ強度 5 割向上を達成した。さらに製造プロセスを簡略化することを試みたところ物性が向上し、⑧簡略化プロセス材料では曲げ弾性率 4730MPa、曲げ強度 95.1MPa まで向上した。CNF の分散状態も大きく改善され、⑦フィラー入り材料では原料パルプと同サイズの繊維は観察視野内に存在せず、CNF 化領域である白いモヤが多くを占めた。さらにプ

ロセス改善をした⑧簡略化プロセス材料では、最大直径 5 $\mu\text{m}$  程度の繊維が存在するものの、その多くは CNF が分散した白いモヤの領域となった。



図[3]-1-65 CNF 強化 PP におけるセルロースの光学顕微鏡写真

⑥膨潤剤を添加した材料、⑦フィラーを添加した材料、⑧シンプルプロセス材料

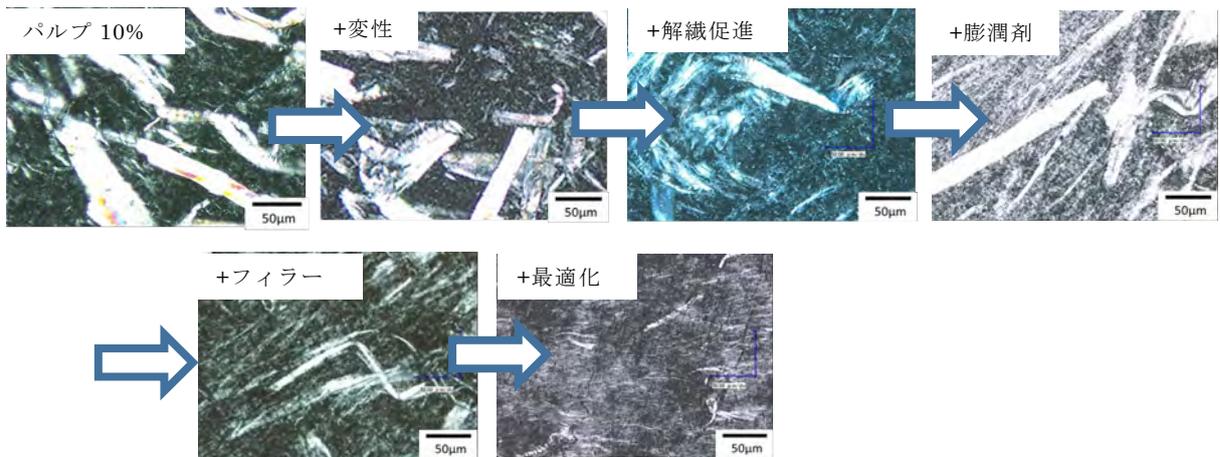
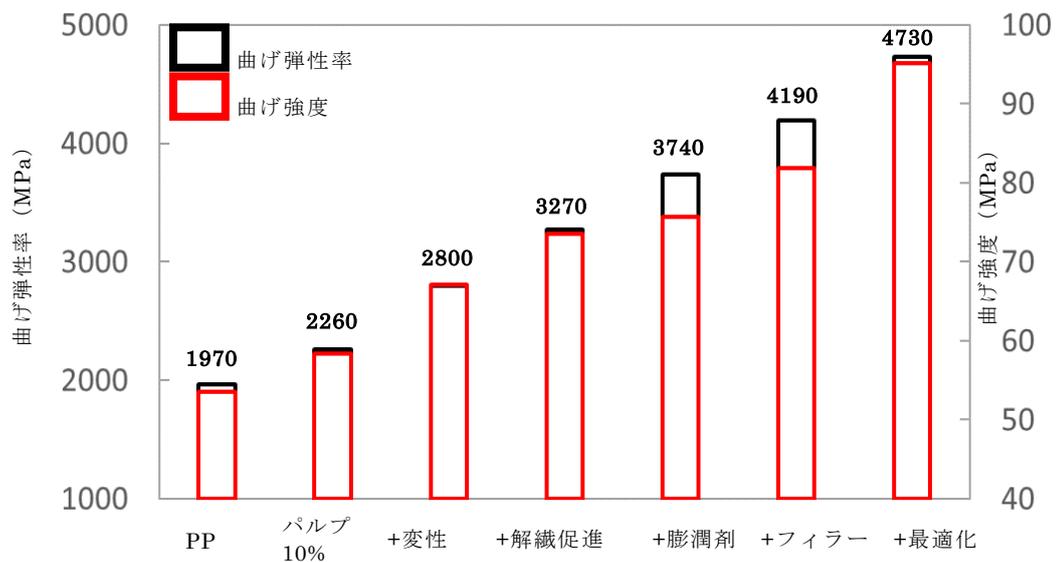


図[3]-1-66 最適化された CNF 強化 PP におけるセルロースの TEM 写真

(i) 解繊促進成分が分離凝集する、(ii) 解繊促進成分内にセルロースが閉じ込められる、この 2 つの望まない相構造が改善されているかを確認するため TEM 像を得た (図[3]-1-66)。低倍率観察では明らかに分散繊維が微細化しており、拡大観察では、まだ解繊促進成分の分離はあるものの未解繊繊維の頻度は減少、また解繊促進成分内に CNF が閉じ込められる構造は解消できていた。

図[3]-1-67 に上記に関し曲げ特性と分散状態観察のまとめを示す。曲げ特性は、様々な技術の組み合わせにより徐々に向上していった。如何に千切らずに解すかという基本的な考えの上に解繊促進成分、そして適切な膨潤剤が見つかったことが大きな進展に繋がった。非強化 PP に対して曲げ弾性率は 2.4 倍以上、曲げ強度は 80% 以上向上している。また分散モルフォロジーでは、粗大なパルプが解繊促進成分、膨潤剤、フィラーおよび工程の改善により大きく減少している様子がわかる。

今後はプロセスの簡略化と更なる物性向上を目指す。現在のプロセスについては、プロジェクトにアドバイザーとして参画しているメーカーより、実用化の可能なプロセスになっているとのコメントを得ている。



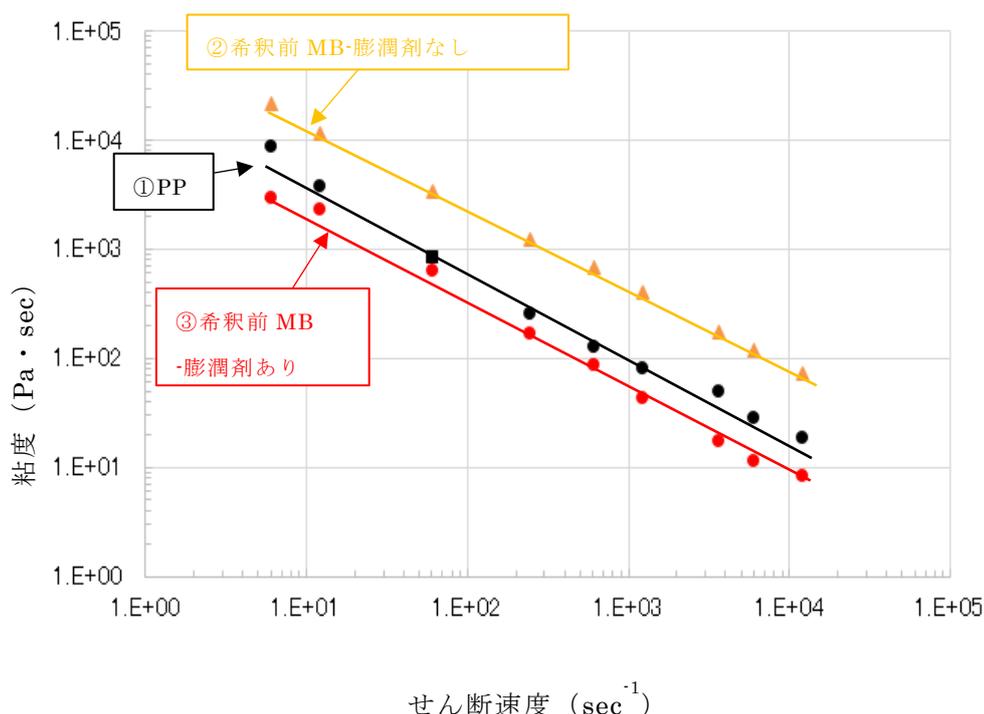
図[3]-1-67 CNF 強化 PP の曲げ特性と分散状態観察のまとめ

#### 4. CNF 強化ポリプロピレンのメカニズムと実用性能評価

##### (1) 解繊性向上のメカニズム

変性パルプは、ポリプロピレン(PP)マトリックス中では、PP との相容性が悪いことからセルロースが解れない、無理に解そうとすると千切れる、セルロース/樹脂界面接着が弱いという問題があった。これらを解決する手段として、解繊促進成分及び膨潤剤を用いた高分散・高物性の CNF 強化 PP 材料の開発に成功した。本項では、同材料の CNF 高分散メカニズムと曲げ特性以外の様々な性能を明らかにすることを旨とした。

※以下、開発材料の CNF 添加量は断りの無い限りは 10 重量%である。



図[3]-1-68 CNF 分散 MB 及び希釈 PP の 200°Cにおける粘度のせん断速度依存性

表[3]-1-4 各材料の熔融粘度値と MB/PP の熔融粘度比

粘度(Pa·s)	PP	剪断速度(1/sec)								
		60.8	12.2	60.8	243	608	1216	3648	6080	12160
粘度(Pa·s)		8670	3710	823	253	125	79.5	49.0	28.0	18.2
粘度比 $\eta_{MB}/\eta_{PP}$	希釈前MB-膨潤剤なし	21785	11536	3402	1227	670	408	173	118	73.4
粘度(Pa·s)		2976	2296	643	166	86.0	42.2	17.5	11.3	8.41
粘度比 $\eta_{MB}/\eta_{PP}$	希釈前MB-膨潤剤あり	0.343	0.619	0.781	0.658	0.686	0.531	0.357	0.405	0.461

メカニズム解析としてキャピラリーレオメーターによる熔融粘度測定を行った。図 [3]-1-68 に試作に用いた材料の熔融粘度のせん断速度依存性を示す。①黒がマトリックス PP、②オレンジがセルロース/解繊樹脂の MB、③赤がセルロース/解繊樹脂/膨潤剤の MB、の粘度のせん断速度依存性である。膨潤剤を添加することにより②オレンジから③赤へ大きく粘度が低下している。この②オレンジの MB、もしくは③赤の

MB を①黒の PP マトリックスにより希釈することにより CNF 強化 PP 材料が得られる。

表[3]-1-4 に②オレンジの MB もしくは③赤の MB と①黒の PP マトリックスとの溶融粘度比を示す。②オレンジの MB (膨潤剤無し) の場合、粘度比は 2.51~5.35 であるのに対して、③赤の MB (膨潤剤有り) の場合、0.343~0.781 と大きく低下した。

この粘度比からセルロースが高濃度に分散した MB の分散メカニズムを検証するためキャピラリー数 (Ca) を用いた。Ca は下式 1 で表され、界面張力と外部から負荷される応力の比である。

【式 1】  $Ca = \tau \cdot R / \sigma = \eta_m \cdot \gamma \cdot R / \sigma$

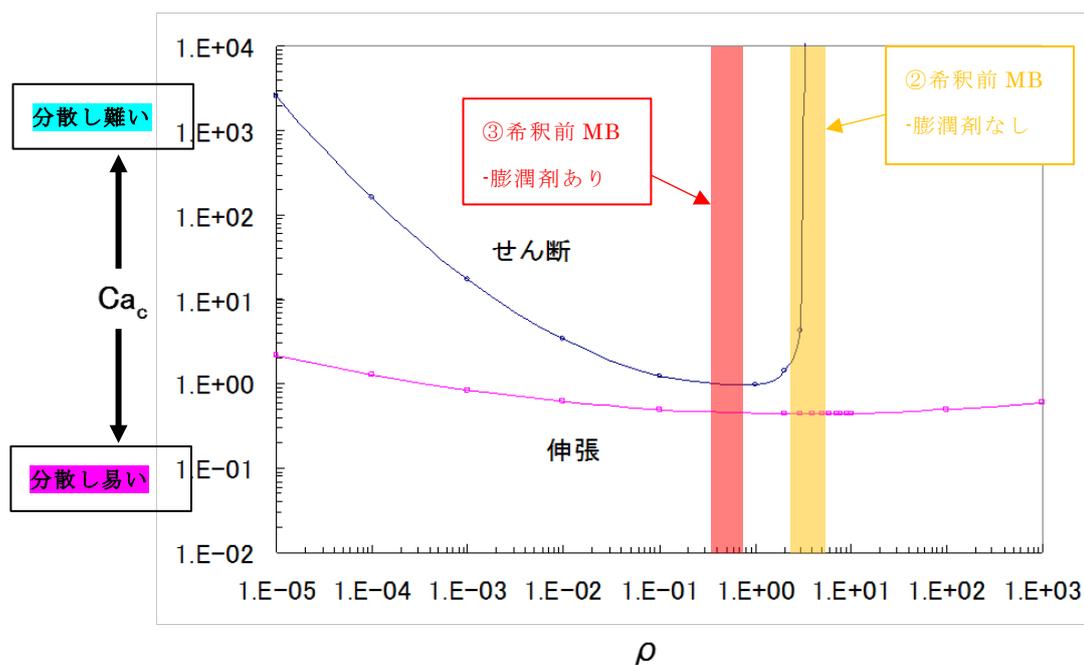
$\tau$  : 成形流動中に分散相が受けるせん断応力もしくは伸張応力

R : 変形前の分散相の半径

$\sigma$  : 界面張力

$\eta_m$  : マトリックスの溶融粘度

$\gamma$  : せん断速度もしくは延伸度



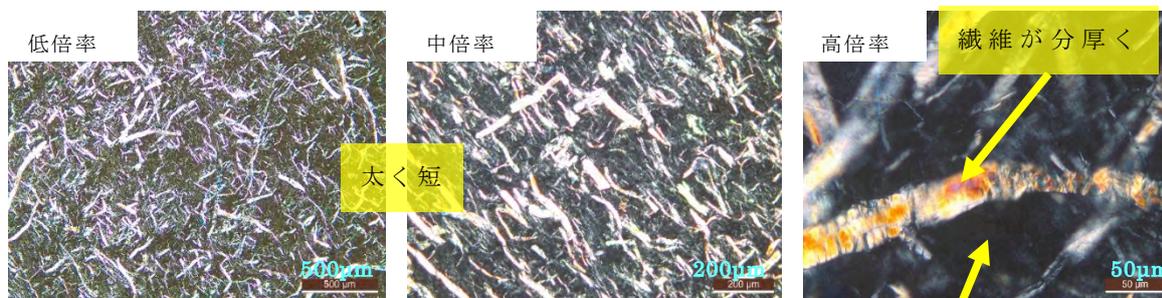
【粘度比  $\eta_{MB}$  (分散相) /  $\eta_{PP}$  (マトリックス)】

図[3]-1-69 せん断流動場及び伸張流動場における  $Ca_c$  と粘度比の関係

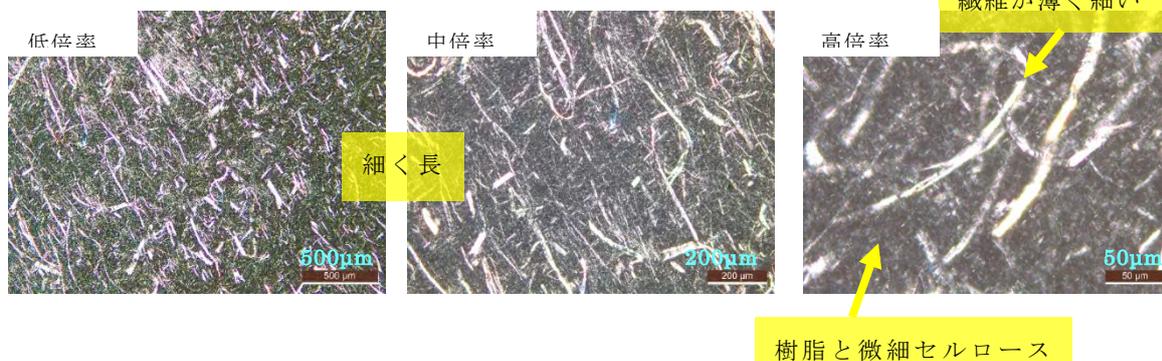
$Ca_c$  は分散相が分裂を開始するときの  $Ca$  であり、これが小さいほどマトリックス内で分散相は変形分散しやすくなり、先人たちの検討によりせん断流動場及び伸張流動場において、粘度比と図[3]-1-69 に示す関係があることが分かっている。溶融混練機では主にせん断流動により分散が進むと考えられ、粘度比によるせん断流動場における  $Ca_c$  の変化 (青い曲線) に着目した。②オレンジの MB (膨潤剤無し) の場合は、粘度比 3 を超える領域で  $Ca_c$  が無限大に発散している。一方、③赤の MB (膨

潤剤有り) の場合、最も  $Ca_c$  が小さくなる溶融粘度比となっており、分散相の変形、分裂が起こりやすい粘度比において溶融混練されることがわかる。膨潤剤が可塑剤として機能することで MB の粘度が下がり、①マトリックス PP 樹脂との溶融粘度が近くなることで  $Ca_c$  が低下し、CNF を包含した MB が容易に分散すると考えられる。

#### 解繊樹脂のみで希釈した CNF10%強化



#### 解繊樹脂/膨潤剤で希釈した CNF10%強化

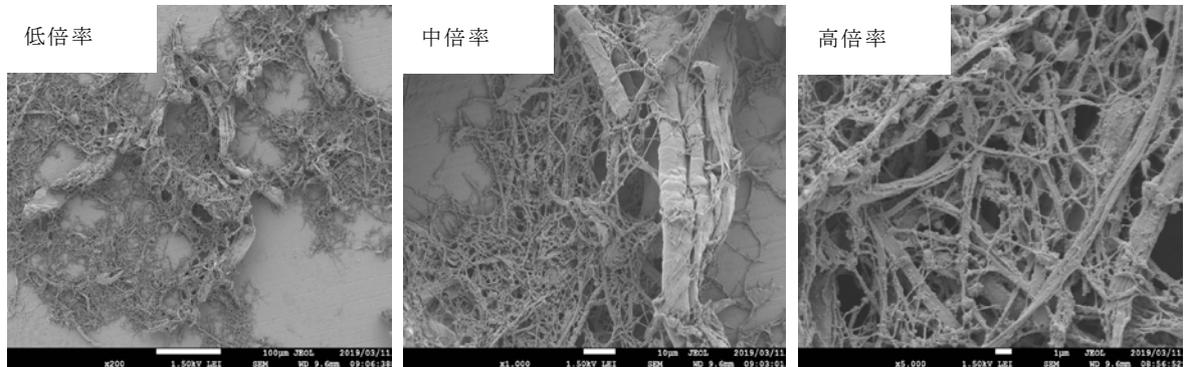


図[3]-1-70 解繊樹脂のみで希釈した CNF 強化 PP (上段) 及び解繊樹脂/膨潤剤で希釈した CNF 強化 PP (下段) の偏光顕微鏡写真

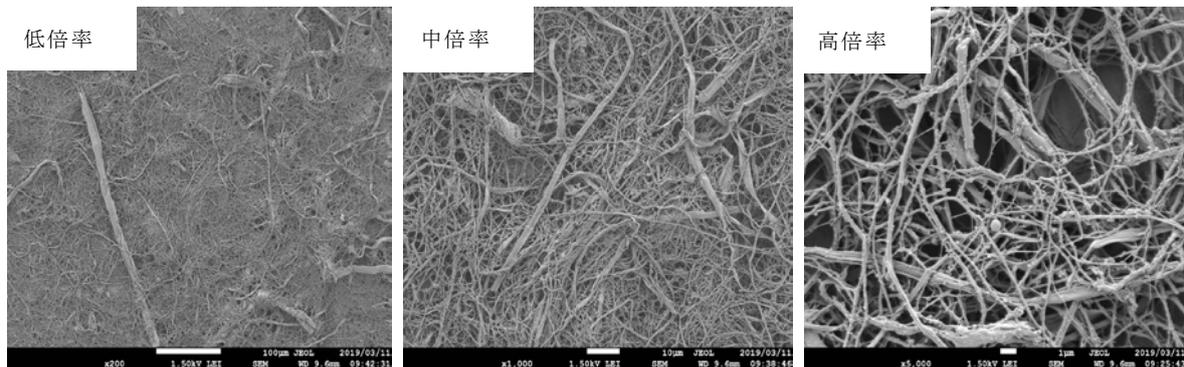
図[3]-1-70 に解繊樹脂のみで希釈した CNF 強化 PP (上段) 及び解繊樹脂/膨潤剤で希釈した CNF 強化 PP (下段) の偏光顕微鏡写真を示す。上段の②オレンジの MB (膨潤剤無し) を①PP マトリックスで希釈した材料では、低・中倍率では太く・分厚く・短い繊維が観察された。一方、③赤の MB (膨潤剤有り) を①PP マトリックスで希釈した材料では、細く・薄く・長い繊維が観察された。繊維強化プラスチックの高強度化においては、繊維長を繊維径で除したアスペクト比を大きくすることが重要であることから、下段の MB に膨潤剤を使用した方が効果的な補強が図れていると考えられる。また高倍率において、セルロースの存在が見えない領域に注目すると、上段の膨潤剤無しでは、その領域は真っ暗であるのに対して、下段の膨潤剤有りでは白いモヤがかかっていた。この白いモヤはナノセルロースが分散している際に見られるものであり、マイクロ繊維の間を CNF が満たしているということを意味している。このように膨潤剤を添加することにより、繊維長の維持、繊維の解繊が進むことが分かった。図[3]-1-71 に CNF 強化 PP 材料から樹脂分を抽出し残った繊

維の電子顕微鏡像を示す。偏光顕微鏡写真と同様、下段の MB に膨潤剤を使用した方が、解繊残りの太い繊維が減少していることが確認できた。

#### 解繊樹脂のみで希釈した CNF10%強化 PP



#### 解繊樹脂/膨潤剤で希釈した CNF10%強化 PP



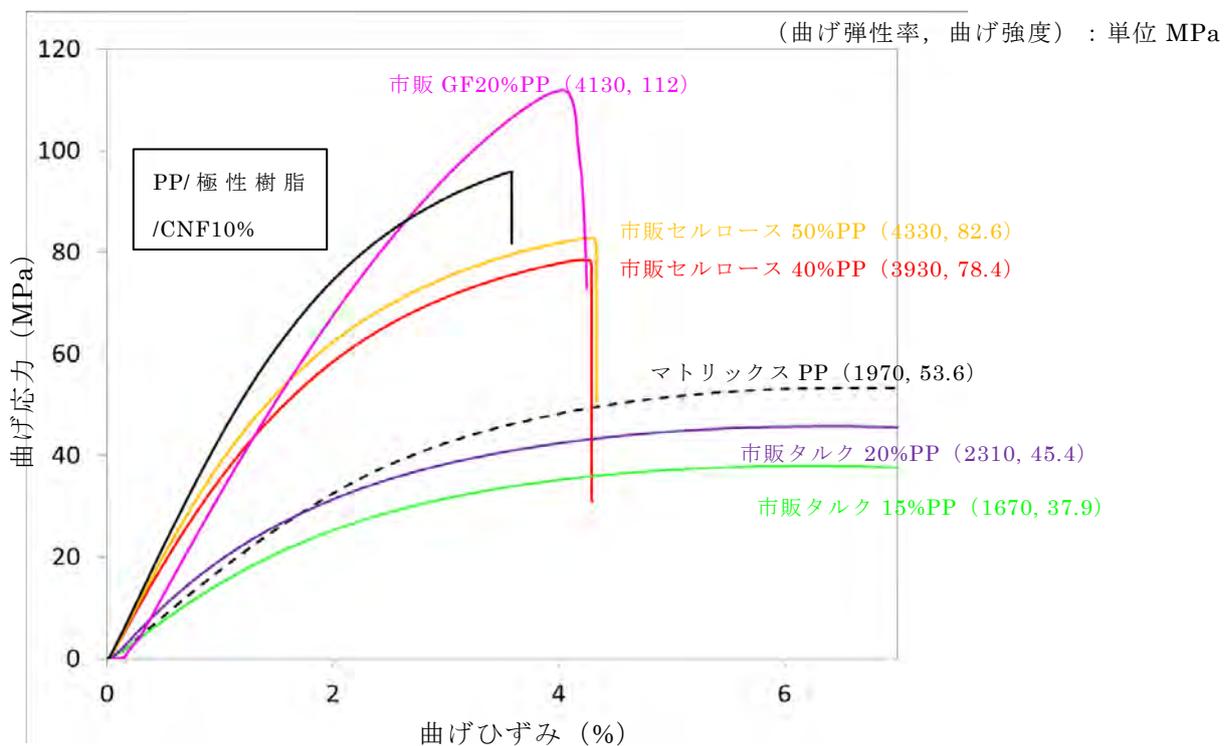
図[3]-1-71 解繊樹脂のみで希釈した CNF 強化 PP（上段）及び解繊樹脂/膨潤剤で希釈した CNF 強化 PP（下段）の電子顕微鏡写真（樹脂を溶媒で抽出し残った繊維を観察）

## (2) CNF 強化ポリプロピレン材料の実用性能

本項では、上記の通り解繊性向上のメカニズムを報告した CNF 強化 PP 材料の実用性能評価結果を報告する。

### (i) 曲げ特性

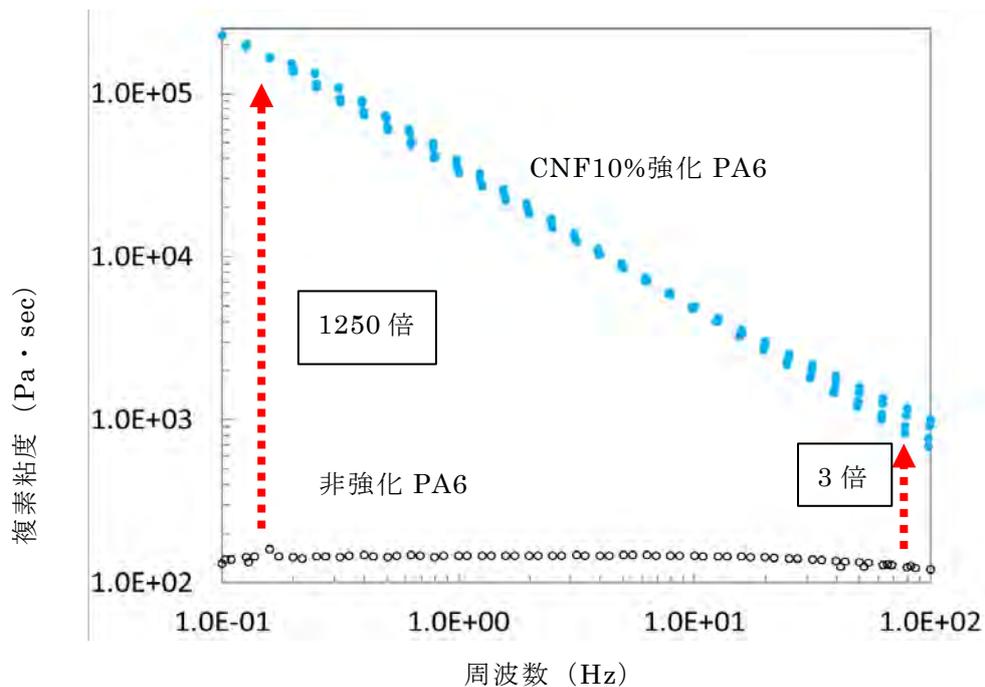
図[3]-1-72 は、プロジェクト開発材料と入手可能な市販材料の曲げ応力ひずみ線図である。低曲げ物性のものから、タルク 15%、20%、セルロース繊維 40%、50%、そして GF20%である。GF20%の曲げ強度には及ばないものの、半分の 10%の添加量であるにも関わらず、全ての比較材料よりも高弾性かつ軽量な材料となっている。



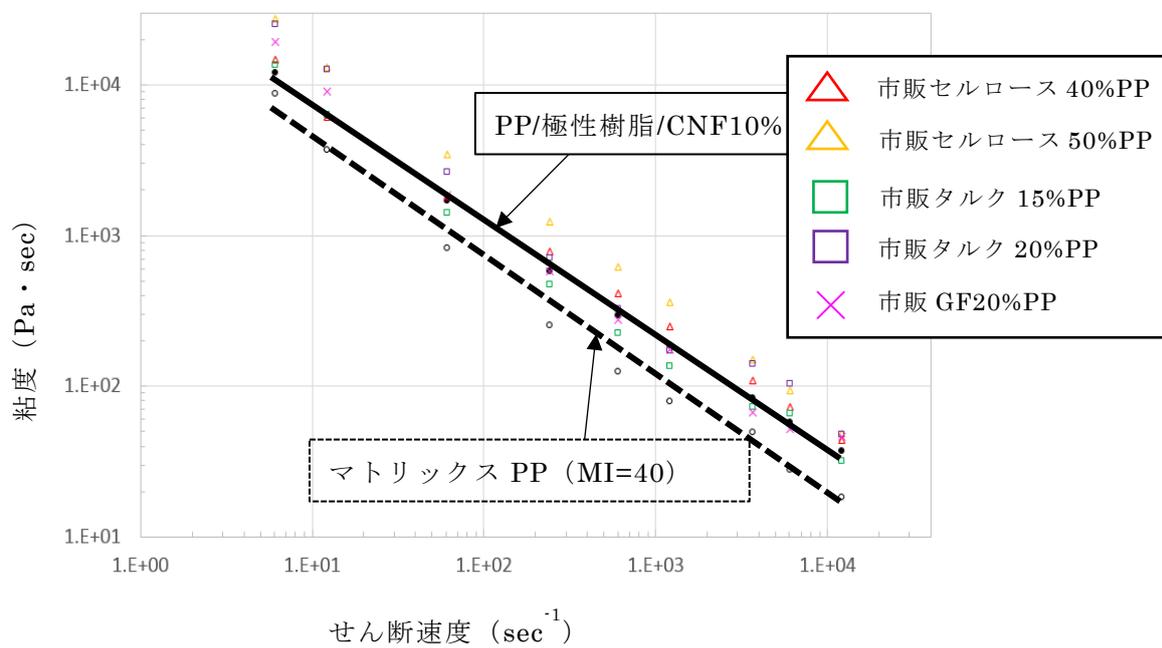
図[3]-1-72 開発した CNF 強化 PP と市販強化 PP 材料の曲げ応力ひずみ線図

### (ii) 流動特性

図[3]-1-73 は、CNF 強化 PA6 の複素粘度の周波数依存性である。低周波数領域では PA6 マトリックスの 1250 倍、高周波数領域でも 3 倍増粘した。それに対して図[3]-1-74 に示した CNF 強化 PP 材料においては、用いたマトリックス PP に CNF を 10% 添加することによる増粘は全せん断速度領域で 2 倍程度であった。他の射出グレードである比較材料と全く遜色のない流動特性を示した。おおよそタルク 15%PP 程度の流動特性を示した。開発した CNF 強化 PP は高物性且つ高流動材料であると言える。



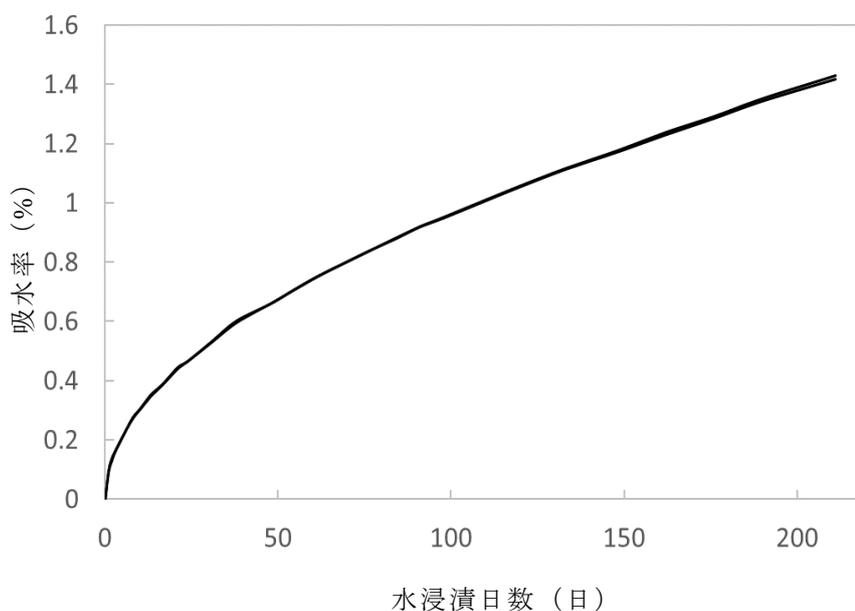
図[3]-1-73 CNF 強化 PA6 の複素粘度の周波数依存性



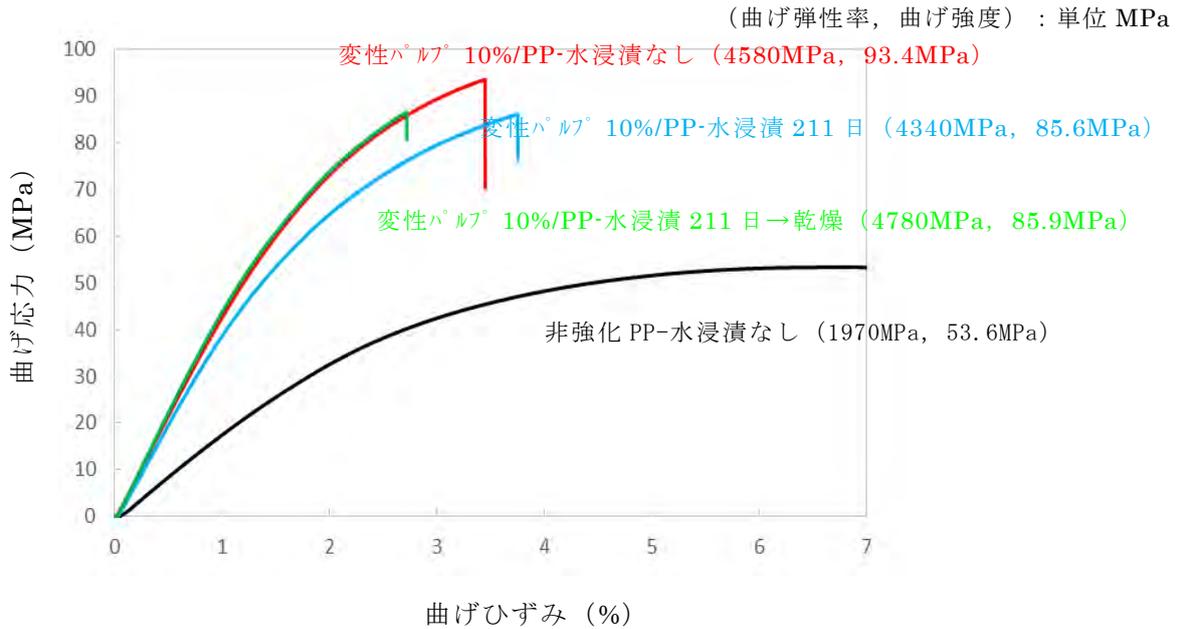
図[3]-1-74 開発した CNF 強化 PP と市販強化 PP 材料の粘度のせん断速度依存性

### (iii)吸水性

図[3]-1-75 に吸水試験の結果を示す。縦軸が吸水率、横軸が水への浸漬日数である。経過日数とともに吸水率は増加し、211 日後では 1.4%となった。吸水前後の試験片の曲げ特性を図[3]-1-76 に示す。赤が水浸漬前の曲げ応力ひずみ線図、水色が 211 日浸漬後である。曲げ弾性率が 5.2%、曲げ強度が 8.4%低下した。当初大幅な物性低下を懸念していたが、低下は大きくなかった。吸水した試験片を乾燥し曲げ試験を実施したところ、曲げ強度は 8.7%低下したものの、曲げ弾性率は元通りに回復した。開発した CNF 強化 PP は水分により物性が大きくは低下しないことがわかった。



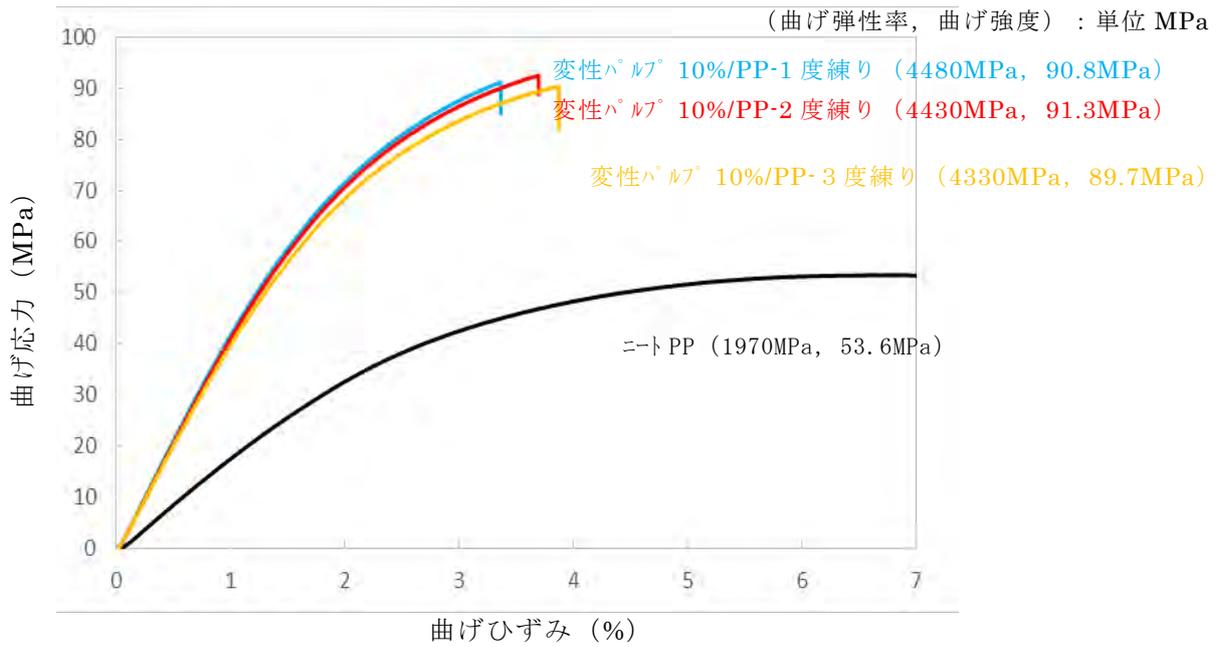
図[3]-1-75 開発した CNF 強化 PP の吸水率と水浸漬日数の関係



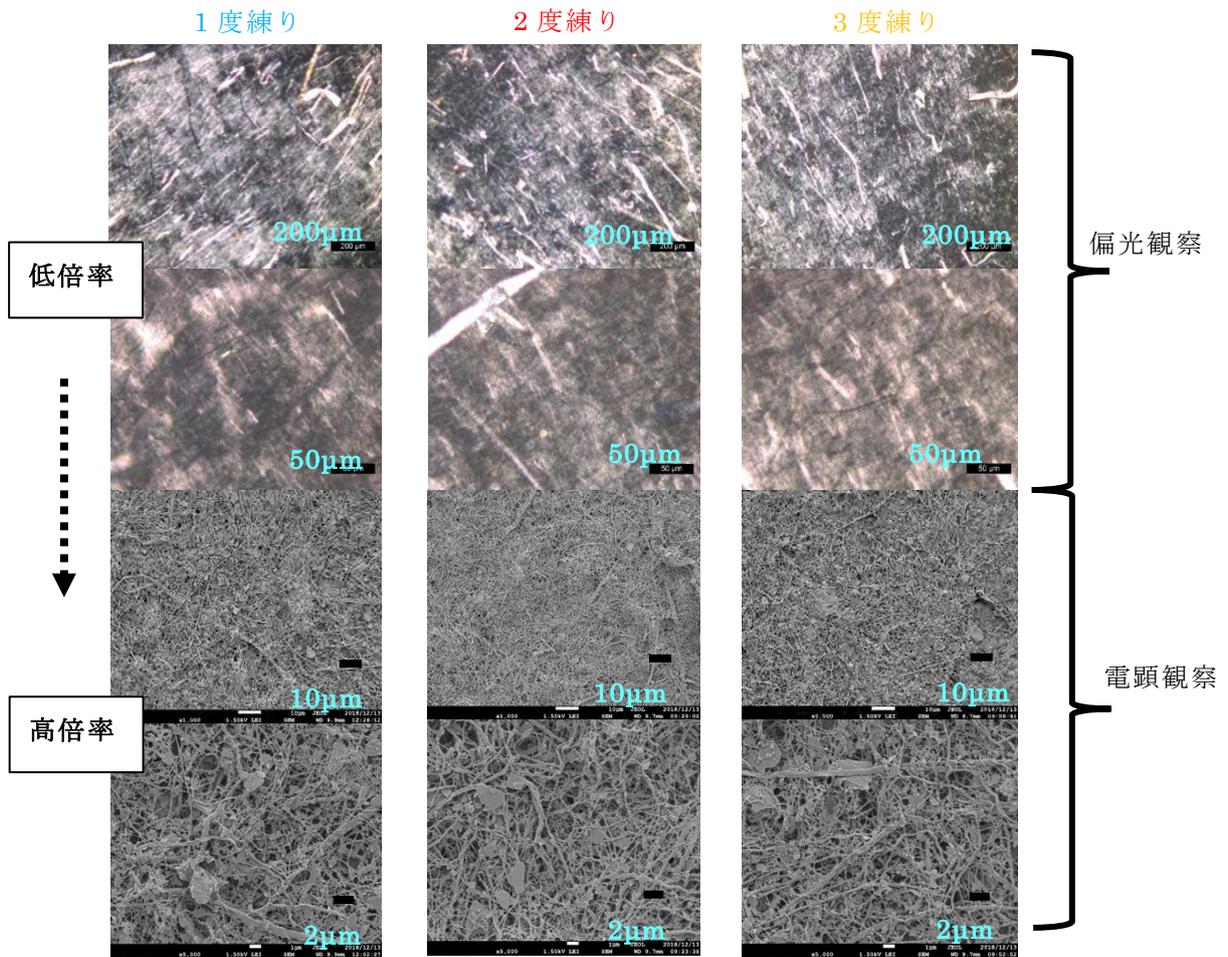
図[3]-1-76 開発した CNF 強化 PP の吸水による曲げ特性の変化

(iv)繰り返し加工性

PP 材料においては、リサイクル性と関連がある繰り返し加工による物性変化を把握しておくことが重要である。そこで CNF 強化 PP 材料を熔融混練機 3 パスさせ、その物性変化を測定した。混練機で 3 度練ることから、かなり材料を傷めつける検証である。一度練り、二度練り、三度練りした材料の曲げ応力ひずみ線図を図[3]-1-77 に示す。練り回数による曲げ弾性率/曲げ強度は、一度練り 4480MPa/90.8MPa、二度練り 4430MPa/91.3MPa、三度練り 4330MPa/89.7MPa と変化はなく、繰り返し加工後の物性は良好であった。図[3]-1-78 に繰り返し加工後の材料内の繊維観察結果を示す。低倍率の偏光顕微鏡観察像では、練り回数によって、解繊が不十分なマイクロ繊維、そしてナノサイズに解繊された白いモヤ部分の様子は変化しなかった。樹脂を抽出して残った繊維の電子顕微鏡観察写真では、練り回数によって、サブミクロン以下の繊維がちぎれることなく、繊維長・アスペクト比を保っていることが分かった。これらの結果から本プロジェクト開発品は PP 系材料において必須のマテリアルリサイクルが可能であると言える。



図[3]-1-77 開発した CNF 強化 PP の繰り返し加工による曲げ特性の変化



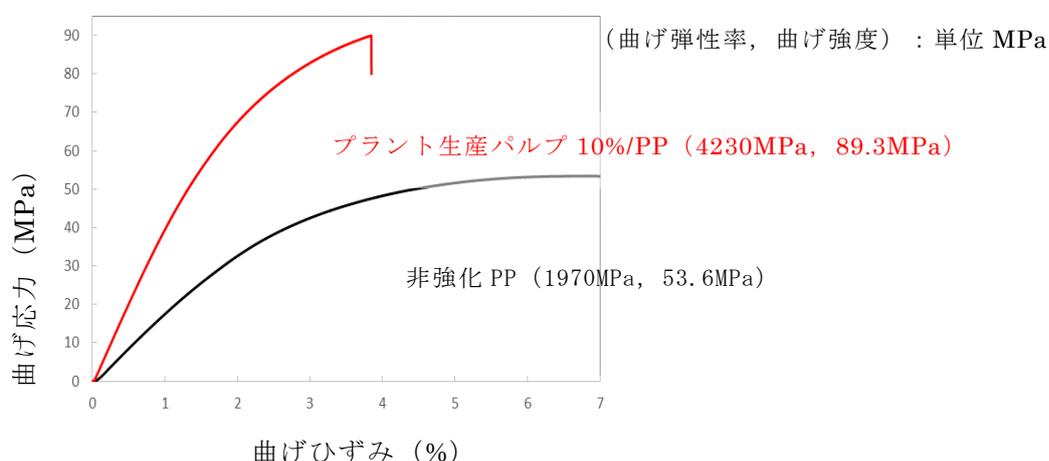
図[3]-1-78 開発した CNF10%強化 PP の繰り返し加工による分散 CNF の変化

(v) プラント生産パルプを使用した場合の物性

ここまでは全てラボで作製した変性セルロースを PP に添加した材料の特性を示してきたが、実用性能を考えるうえで大量に生産された変性セルロースを同じプロセスにより PP と複合材料化した場合の特性がどの程度になるかは重要である。そこで大量生産されたパルプを使用して、同じ複合化プロセスにより CNF 強化 PP 材料を作製、評価した。

図[3]-1-79 にその曲げ応力ひずみ線図を示す。ラボで作製した変性セルロースから作製した CNF 強化 PP 材料のデータには及ばないが、曲げ弾性率 4230MPa、曲げ強度 89.3MPa と高い曲げ特性を示した。

図[3]-1-80 にその偏光顕微鏡観察写真を示した。マイクロ繊維は、繊維長が維持され、さらにナノセルロースに起因する白いモヤも形成されていた。このように大量生産の変性セルロースを用いても、開発プロセスが有効であることが明らかとなった。



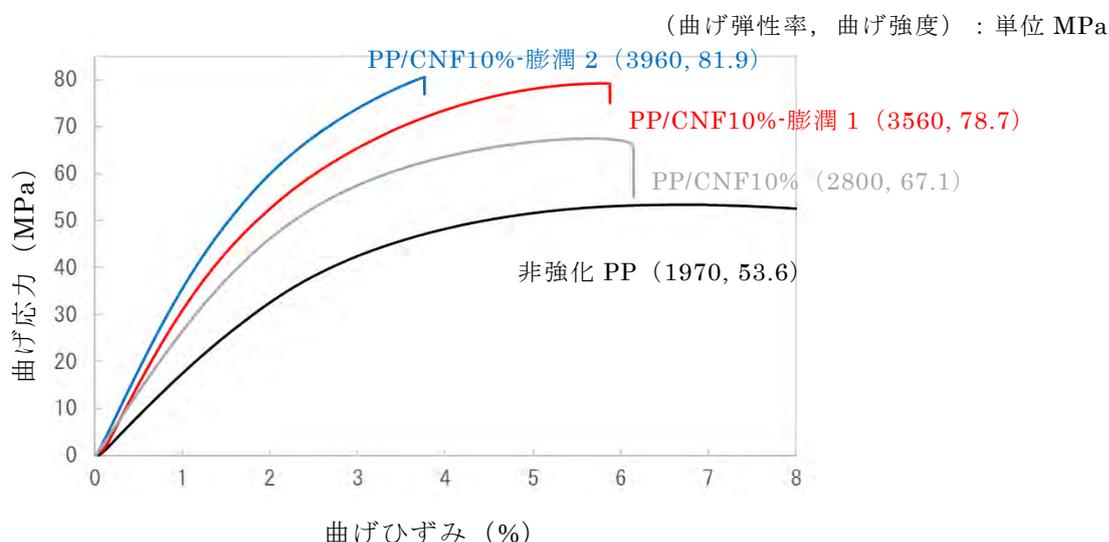
図[3]-1-79 大量生産変性パルプ 10%強化 PP 材料の曲げ応力ひずみ線図



図[3]-1-80 大量生産変性パルプ 10%強化 PP 材料の分散 CNF の偏光顕微鏡写真

(vi) オール PP 材料の物性

本項では解繊促進樹脂を使用せず相溶化剤、膨潤剤のみを使用し、最終組成が PP 系材料のみとなる CNF 強化 PP を作製した。



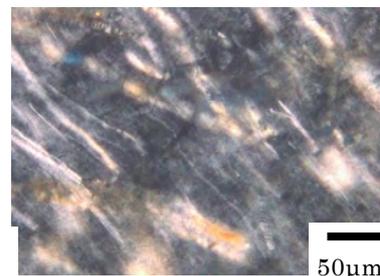
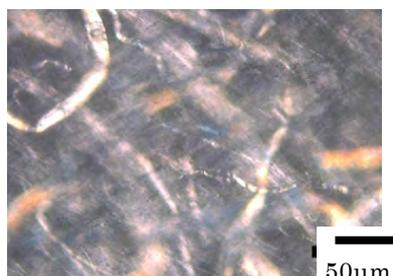
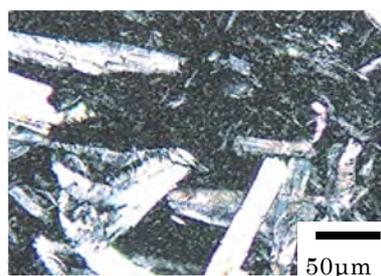
図[3]-1-81 大量生産変性パルプ 10%強化 PP 材料の分散 CNF の偏光顕微鏡写真  
CNF10%強化オール PP 材料の曲げ応力ひずみ線図

図[3]-1-81 にその曲げ応力ひずみ線図を示す。PP/CNF10% (グレイの曲線) は、解繊樹脂、膨潤剤とも使用せずに作製した材料、PP/CNF10%-膨潤 1 (赤の曲線) は膨潤剤を使用した材料、PP/CNF10%-膨潤 2 (青の曲線) は膨潤剤を使用して相溶化剤の量を増やした材料である。解繊樹脂を使用しないことにより物性の向上率は低下したが、曲げ弾性率は 3960MPa まで向上した。

PP/CNF10%  
(2800, 67.1)

PP/CNF10%-膨潤 1  
(3560, 78.7)

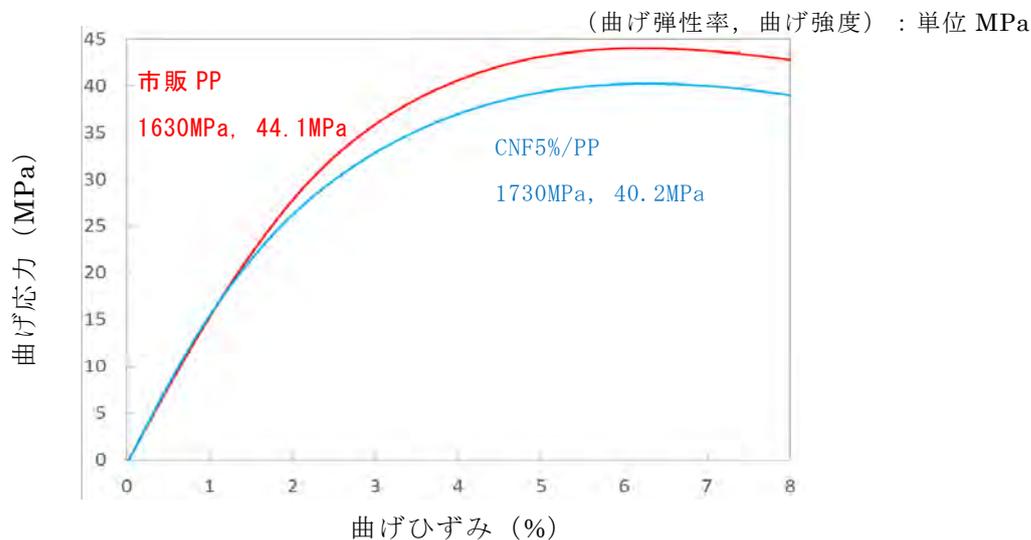
PP/CNF10%-膨潤 2  
(3960, 81.9)



図[3]-1-82 CNF10%強化オール PP 材料の偏光顕微鏡写真

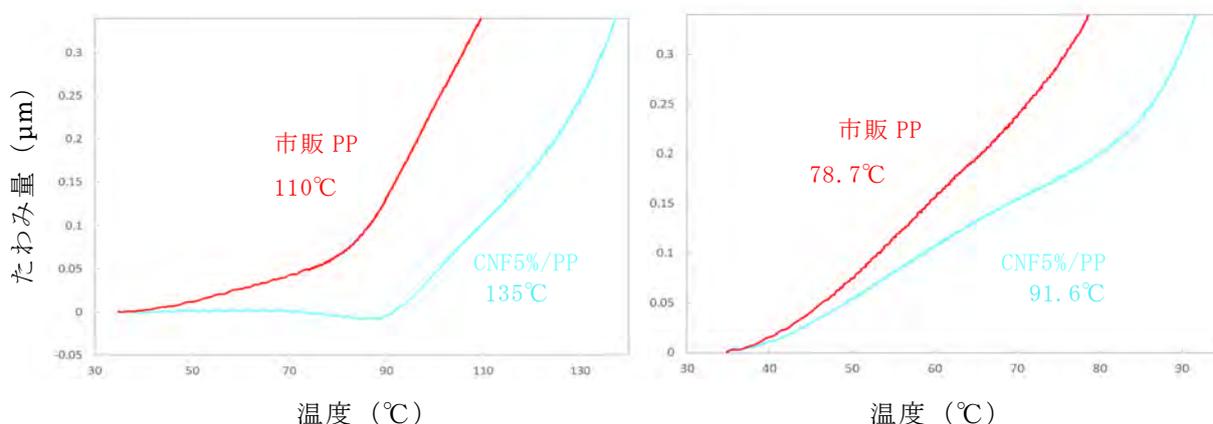
図[3]-1-82 に示した偏光顕微鏡写真のとおり、分散状態は膨潤剤により大きく改善され、解繊が進み、CNF 由来の白いモヤが観察された。

(vii) オール PP 材料においてマトリックス PP に高衝撃 PP を使用した材料の特性  
 解繊促進樹脂を使用せず膨潤剤のみを使用し、最終組成が PP 系材料のみとなる  
 CNF 強化 PP において、マトリックス PP に高衝撃 PP を使用した材料の特性を示す。  
 ここでは市販 PP を比較材料とした。



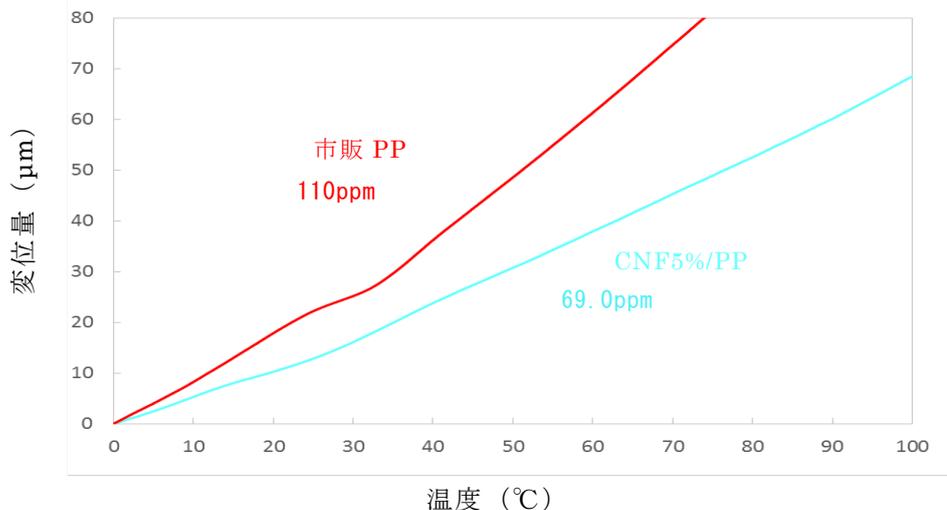
図[3]-1-83 市販 PP とセルロースを 5% 添加した開発材料の曲げ応力ひずみ線図

図[3]-1-83 に曲げ応力ひずみ線図を示す。曲げ特性は、市販 PP とセルロースを 5% 添加した開発材料は同等であった。Izod 衝撃強度では、市販材料は  $7.93\text{kJ/m}^2$ 、開発材料は  $6.90\text{kJ/m}^2$  であり、耐衝撃性も同等であった。これまでの CNF 強化材料の検討においては、わずかでもセルロースを添加すると Izod 衝撃強度は  $3\text{kJ/m}^2$  程度まで低下していたが、この CNF5% 添加 PP 材料では約  $7\text{kJ/m}^2$  の高い耐衝撃性を示した。



図[3]-1-84 市販 PP とセルロースを 5% 添加した開発材料の荷重たわみ温度曲線  
 (左図) 負荷応力  $0.45\text{MPa}$ 、(右図) 負荷応力  $1.80\text{MPa}$

図[3]-1-84 に市販 PP とセルロースを 5% 添加した開発材料の荷重たわみ温度曲線を示す。負荷応力 0.45MPa、1.8MPa とも市販 PP に対して開発材料は大きく荷重たわみ温度が向上した。



図[3]-1-85 市販 PP とセルロースを 5% 添加した開発材料の線熱膨脹曲線

図[3]-1-85 に市販 PP とセルロースを 5% 添加した開発材料の線熱膨脹曲線を示す。市販 PP (110ppm/K) に対して開発材料 (69.0ppm/K) は大きく線熱膨脹が減少した。市販されている PP 材料と曲げ弾性率、曲げ強度が同等、そして CNF 材料の課題である耐衝撃性も 7kJ/m<sup>2</sup> を発揮したうえで、荷重たわみ温度及び線熱膨脹が向上している。PP の使用において問題となる耐熱性も CNF の少量添加により大きく改善できた。

### (3) CNF 強化ポリプロピレン材料のまとめ

高性能な CNF/PP 材料の創製は、CNF の汎用強化繊維として地位を確立するために必須である。本プロジェクト開発材料は、市販のフィラー強化 PP 材料を大きく上回る特性を発揮しており、その繊維分散性向上及び物性向上メカニズムの一つとして材料の粘度に着目した検証を実施した。高粘度 CNF 入り MB の膨潤剤添加による低粘度化が明らかとなり、今後の材料設計の指針を得ることができた。

開発材料の実用性の検証では、曲げ特性、耐熱性において、市販材料を大きく上回る特性を確認した。耐衝撃性についてはまだ不十分であるが、繊維量を 5% とすることにより、耐衝撃性を含む力学的特性のバランスと耐熱性の両立に成功した。

今後は既に達成している長所を活かしつつ、短所を如何に改善するかを検討、それと同時にスケールアップを図るとともに、より高物性で簡単、低コストで作製できる手法を模索し、CNF の汎用強化繊維としての道を切り開きたい。

ここでは CNF 強化 PP 材料の微細構造と補強性の関係について解析した結果について報告した。微細構造の解析は、製造プロセス（京都プロセス）と得られる複合

材料の物性との関係解明に重要であり、本プロジェクトを遂行する上での羅針盤的役割を果たす。

## 5. 耐衝撃性、耐熱性に優れた CNF 強化ポリプロピレンの創生

### (1) CNF 強化ポリプロピレンの物性のバランス

京都プロセスでは、解繊促進樹脂、膨潤剤、無機フィラーなどを活用することにより、アセチル化 (Ac) パルプの解繊性を向上させ、PP ホモポリマーの曲げ弾性率、曲げ強度を飛躍的に向上させることに成功した。しかし、プラスチック材料の長所である耐衝撃性においては、PP ホモポリマーを少し上回る程度であり、自動車や家電分野における構造部材に展開するには改良が必要である。さらに自動車分野の大型プラスチック構造部材には低線熱膨張が求められる。そこで本検討では、曲げ特性、耐衝撃特性、線熱膨脹係数をバランスさせ、各分野、各部材の要求性能に対応可能な CNF 強化 PP 材料の創製を目指した。

### (2) 様々な PP グレードへの CNF の補強効果と課題

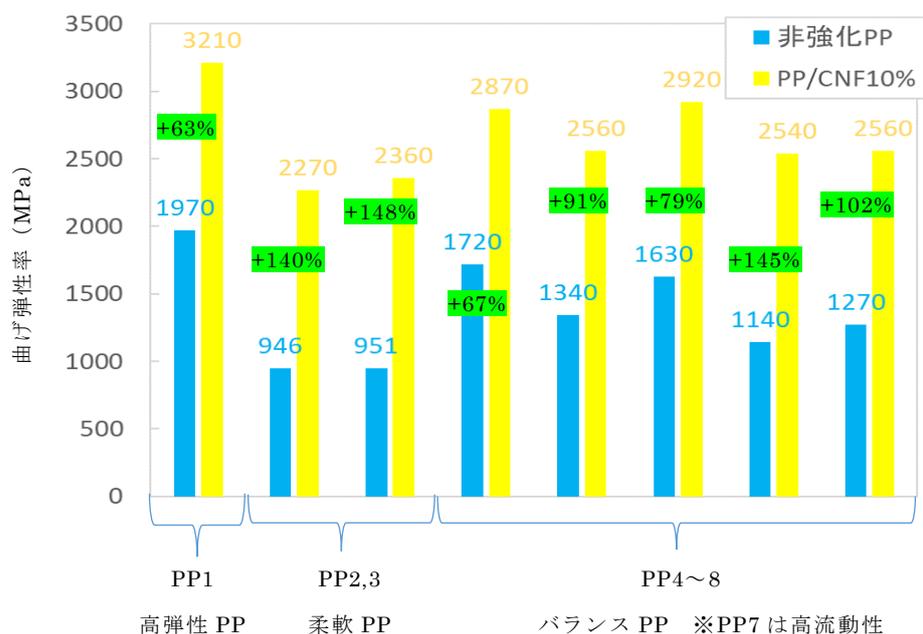
曲げ特性、耐衝撃特性、線熱膨脹係数をバランスさせるには、マトリックス PP にどのようなタイプの PP を用いるかが重要である。そこで表 5 に示す 8 種類の PP を候補材料として入手した。PP1-高弾性タイプは曲げ特性に優れた PP ホモポリマーである。その他の柔軟、バランスタイプは何れもブロックポリマーである。柔軟タイプは曲げ特性は低い Izod 衝撃強度が 10kJ/m<sup>2</sup> 以上、バランスタイプは曲げ特性、Izod 衝撃強度とも高弾性タイプと柔軟タイプの間である。また PP7-バランスタイプは、熔融粘度が低く高流動の射出成形性にも優れた材料である。

表[3]-1-5 PP マトリックスの候補材料

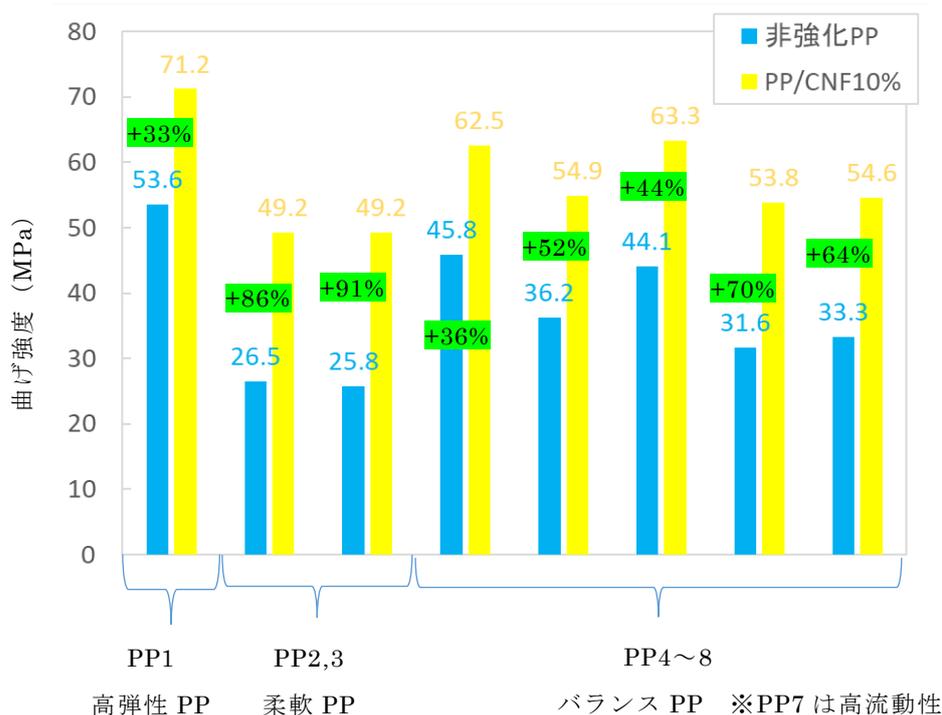
PP type	Flexural test (MPa)		Izod impact energy	CTE
	Modulus	Strength	2.75J-N (kJ/m <sup>2</sup> )	ppm/K
PP 1 -高弾性	1970	53.6	1.88	92.8
PP2-柔軟	946	26.5	47.4	144
PP3-柔軟	951	25.8	16.4	148
PP4-バランス	1720	45.8	5.48	113
PP5-バランス	1340	36.2	9.22	127
PP6-バランス	1630	44.1	7.93	114
PP7-バランス(高流動)	1140	31.6	4.82	133
PP8-バランス	1270	33.3	4.24	133

各 PP を短冊型試験片（10×80×4mm）の射出成形品に加工し、曲げ試験（曲げ速度 10mm/min、支点間距離 64mm）、Izod 衝撃試験（ハンマー容量 2.75kJ）および線熱膨脹試験（圧縮モード、昇温速度 5°C/min）を実施した。これらの PP 材料に Ac トドマツ（DS=0.62-シート化法により作製）をホロセルロース分で 10wt% 混合して複合化した。

図[3]-1-86 に各 PP および CNF 強化 PP の曲げ弾性率を示す。PP1 は非強化 PP の曲げ弾性率（1970MPa）が高いことから、補強率は+63%と最も低いが、複合化後の曲げ弾性率は 3210MPa と最も高かった。それに対して最も曲げ弾性率の低い PP2、3（柔軟 PP）および PP7（バランス PP）では、140%以上の高い補強率が得られた。その他の PP4、5、6、8 はその中間の補強率であった。



図[3]-1-86 非強化 PP および CNF10wt%強化 PP の曲げ弾性率

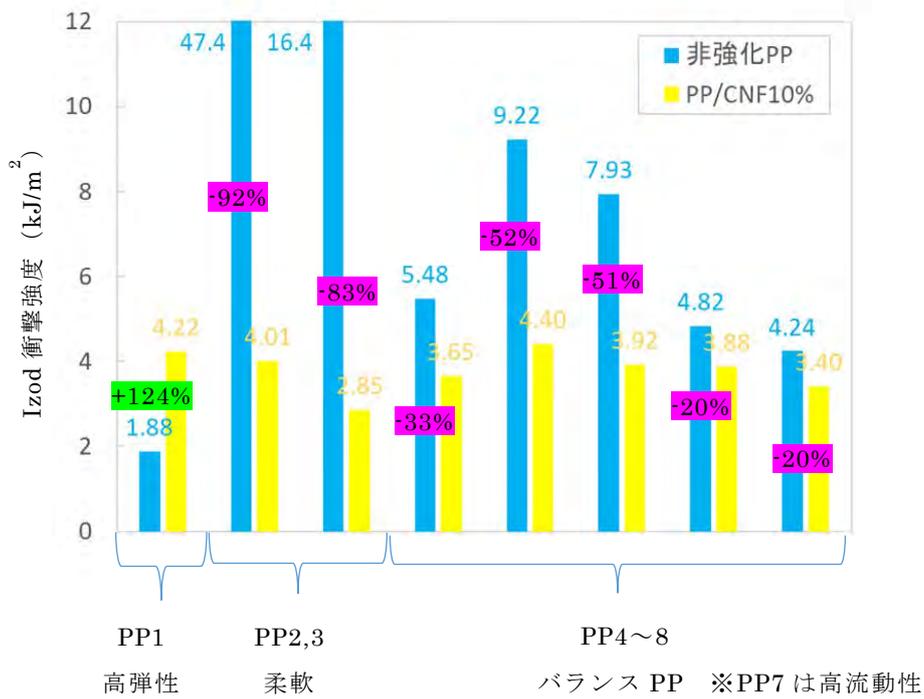


図[3]-1-87 非強化 PP および CNF10wt%強化 PP の曲げ強度

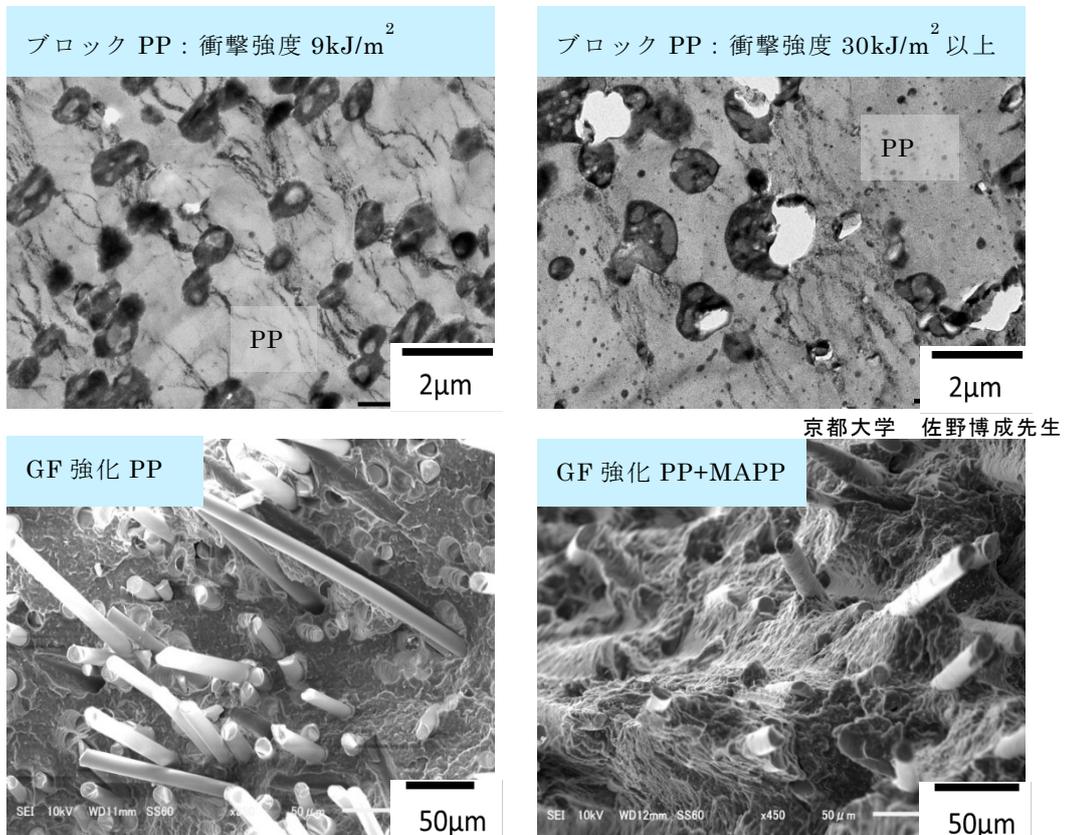
図[3]-1-87 に各 PP および 10%CNF 強化 PP の曲げ強度を示す。曲げ強度においても、高曲げ強度 PP は補強率が小さく、低曲げ強度 PP は補強率が大きかった。これまでに市販のセルローズ強化 PP と比較すると、京都プロセスにより得られた CNF 強化 PP は、補強効果が非常に高いことを確認しているが、様々なタイプの PP マトリックスにおいても同様の効果が得られることを確認できた。

このように静的な力学的特性評価においては、優れた性能を確認することができたため、動的力学的特性である Izod 衝撃試験を実施した。図[3]-1-88 に各 PP および CNF 強化 PP の Izod 衝撃強度を示す。柔軟 PP、バランス PP (PP2~8) では何れも Izod 衝撃強度が低下した。特に衝撃強度に優れる柔軟 PP である PP2 および 3 では 80%以上の低下率、衝撃強度が中程度の PP5 および 6 では 50%程度の低下率、衝撃強度がそれほど高くない PP4、7、8 では、20~30%程度の低下率であった。唯一、高弾性 PP である PP1 は Izod 衝撃強度が向上し 4.22kJ/m<sup>2</sup>であった。PP に CNF を複合化した場合、衝撃強度の高いマトリックス PP では大きく低下し、衝撃強度の低いマトリックス PP では衝撃強度が僅かに向上するが、何れの PP においても大凡 4~5kJ/m<sup>2</sup>に収束した。

図[3]-1-89 にエラストマーもしくはガラス繊維が含有された PP の衝撃吸収メカニズムに関する電子顕微鏡写真を示す。上段左の衝撃強度 9kJ/m<sup>2</sup>のブロック PP においては、灰色の PP マトリックスに黒いエラストマーが分散している。ここに応力が



図[3]-1-88 非強化 PP および CNF10wt%強化 PP の Izod 衝撃強度



図[3]-1-896 エラストマーおよびガラス繊維による衝撃強度向上機構

負荷されるとマトリックス PP およびエラストマーが変形する。PP とエラストマーは変形量やポアソン比が異なることから、PP/エラストマー界面からクレーズと言われる微細なクラックが進展する。無数の PP/エラストマー界面からクレーズが成長すること、そして成長したクレーズの進展を隣接するエラストマーが食い止めることにより応力を吸収している。上段右の衝撃強度  $30\text{kJ/m}^2$  以上のブロック PP においても、灰色の PP マトリックスに黒いエラストマーが分散しているが、破壊形態は異なる。PP/エラストマー界面からのクレーズが多数観測されるのに加え、ゴムが存在していたところに白い穴が形成されている。これはキャビテーションと呼ばれ、エラストマーのせん断降伏変形が起こったことを示しており、これによりクレーズ生成だけの場合よりも大きな応力吸収を発現させている。下段はガラス繊維 (GF) 強化 PP の破断面観察写真を示している。左写真は未処理の GF 強化 PP であり、繊維が破断面から垂直に露出し GF 表面には PP が付着していない。一方右写真は表面処理 GF 強化 PP であり、GF が PP 内に埋没しており露出が少なく、GF 表面に PP が付着している。一般に繊維強化系材料においては、左写真の繊維/樹脂界面の接着が悪い方が低弾性、低強度、高耐衝撃性、右写真の繊維/樹脂界面の接着が良い方が高弾性、高強度、低衝撃になると言われている。つまり GF/PP 界面の接着性をコントロールすることにより繊維強化複合材料の特性を変化させていると言える。

これらを踏まえて、評価したブロック PP とそれを CNF により強化した CNF 強化 PP の衝撃破壊形態を観察した。図[3]-1-90 に CNF 強化ブロック PP の衝撃破壊の様子を示す。上段左写真は、非強化ブロック PP のみの衝撃破壊前、右は衝撃破壊後である。直径  $2\mu\text{m}$  以下のエラストマー粒子が PP マトリックス中に分散している。衝撃破壊後は、PP/エラストマー界面から無数のクレーズ、さらにエラストマー部にキャビテーションの発生も見られ、破壊時に衝撃を吸収している様子が確認できた。下段は同じ PP に CNF を 10wt% 添加した CNF 強化 PP の衝撃破壊前後である。下段左写真の左右方向には、直径数十 nm～最大 500nm の CNF が分散している。これを衝撃破壊した下段右の写真では、上段右のブロック PP と破壊様相が異なった。PP/エラストマー界面から発生しているクレーズ量が減少し、キャビテーションはほとんど発生していない。これはナノサイズまでに分散した CNF が PP 分子の運動を抑制し PP マトリックスの変形を抑えているためである。PP/エラストマー界面におけるクレーズの発生には、界面において PP とエラストマーの変形量の差が生じてクレーズが発生するため、その変形を CNF が抑制することによりクレーズが減少していると考えられる。さらに図[3]-1-90 下段において示したように、繊維強化 PP 系においては繊維の引き抜けによる衝撃吸収が期待される。しかしながら図[3]-1-90 下段右写真 (破断面を横から撮影) においては、破断面において CNF が切断していることから、CNF の引き抜けによる衝撃吸収も起こっていない。これら破壊様相解析により、CNF 強化 PP において十分な耐衝撃性が得られない原因を解明することができた。

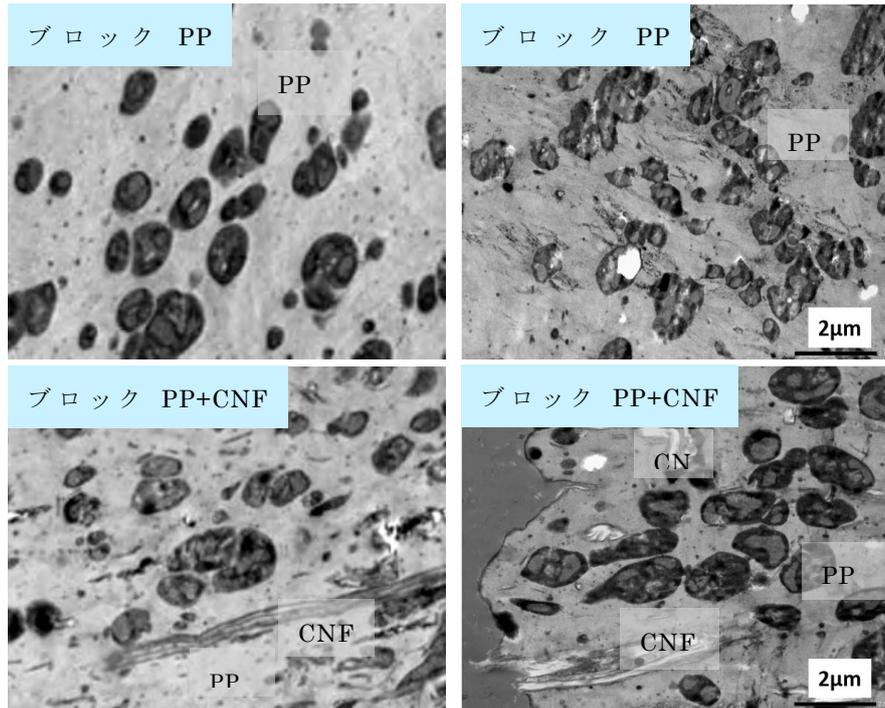


図 [3]-1-907 CNF 強化ブロックポリプロピレンの破壊様相

### (3) 弾性率・強度、耐衝撃性のバランスと低線熱膨脹性の付与

前述のように、PP の曲げ弾性率、曲げ強度を飛躍的に向上させることに成功したが、耐衝撃性は自動車や家電分野における構造部材に展開するには改良が必要である。そこで CNF/PP 材料において、エラストマーを添加することによる耐衝撃性の改善を試みた。図[3]-1-91 にエラストマーを添加した CNF 強化 PP ホモポリマーの曲げ応力-曲げひずみ線図を示す。図中の ( ) 内の数値は、曲げ弾性率(MPa)、曲げ強度(MPa)、Izod 衝撃強度(kJ/m<sup>2</sup>)である。①はマトリックスに使用した PP ホモポリマーであり、ここに昨年度報告した膨潤剤を使用したプロセスにより、マレイン酸変性 PP を相容化剤として CNF を 10wt% 添加した。その曲げ応力-曲げひずみ線図が②であり、大きく曲げ特性が向上している。そこに耐衝撃性改善のためにエラストマーを 10、20、30、40wt% 添加した材料が③～⑥である。エラストマー量が増加するに従い曲げ弾性率および曲げ強度は顕著に低下した。一方、Izod 衝撃強度はエラストマー 20wt% 以上で向上し、エラストマー 40wt% ではマトリックス PP の 2 倍に向上した。一般的に曲げ弾性率、曲げ強度と耐衝撃性はトレードオフの関係にあり、本検討においても同様の傾向が得られた。

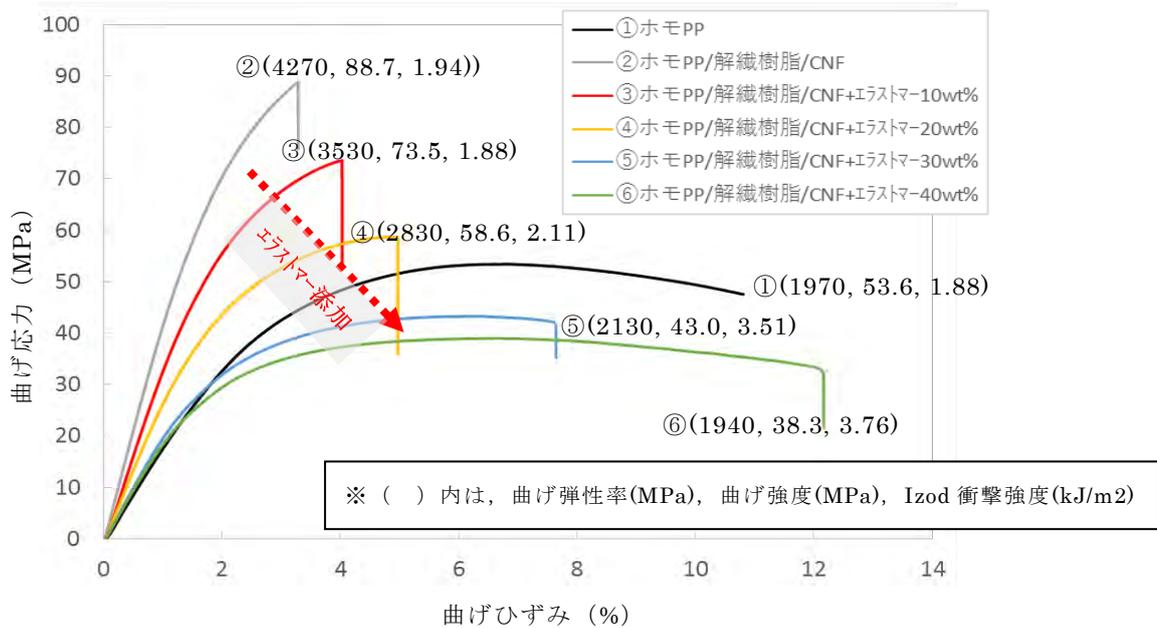
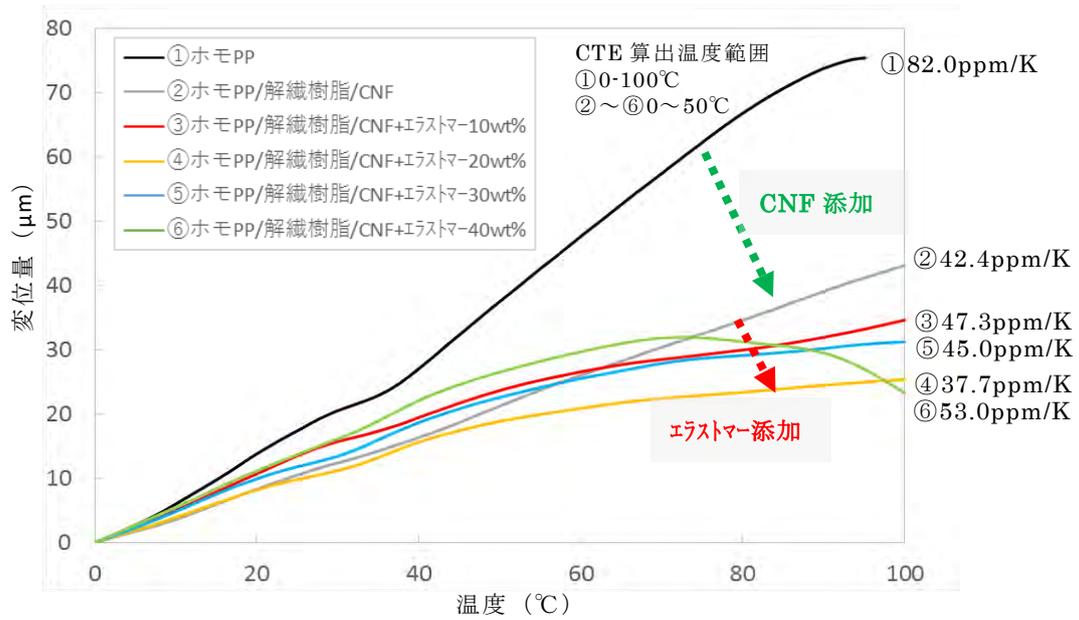
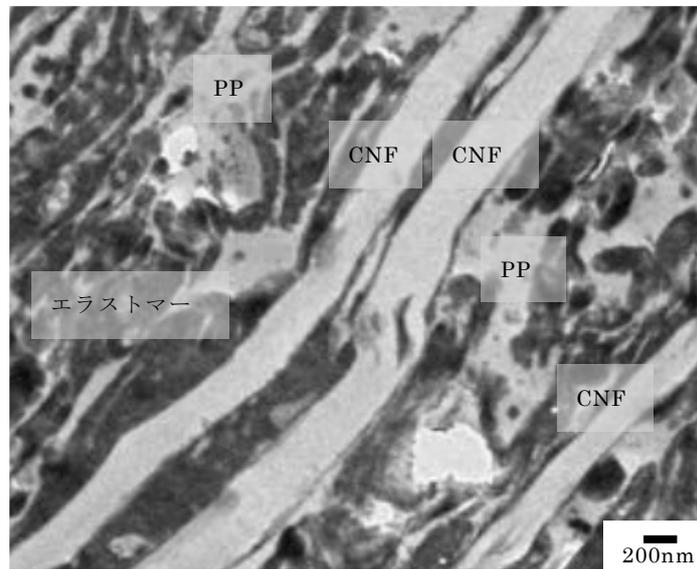


図 [3]-1-918 エラストマーを添加した CNF 強化 PP の曲げ応力-曲げひずみ線図

次に自動車などの大型成部品において必要となる低熱膨張性の評価として CTE 測定結果を図[3]-1-92 に示す。PP ホモポリマーの CTE は 82.0ppm/K であり、CNF を 10wt% 添加した②は約半分の 42.4ppm/K まで低下した。エラストマーを 10~40wt% 添加しても CTE は増加することはなく、線図の傾きは減少傾向であった。そこで内部構造観察を実施してその要因を探った。図[3]-1-93 にエラストマーを添加した CNF 強化 PP の断面観察像を示す。PP マトリックス中に黒いエラストマー、灰色で上下方向に細長い CNF が分散している。CNF の周囲には、厚み数十 nm のマレイン酸変性 PP が存在している。この材料が加熱された場合には、CTE が 100ppm/K を越えるマトリックス PP およびエラストマーは大きく変形しようとするが、CTE が 0.1ppm/K と言われる CNF はほとんど変形しない。その CNF と PP マトリックスはマレイン酸変性 PP により接着されていることから、高弾性の CNF やそのネットワークが PP マトリックスやエラストマーの変形を抑制する。マトリックス PP の弾性率が約 2000MPa に対してエラストマーの弾性率は十分に小さく、エラストマーの添加率が高いほど加熱された際の膨張応力が小さくなることから、エラストマーの添加は低 CTE 化に有利であると考えられる。また解決すべき課題である耐衝撃改善にもエラストマーは有効であることから、PP への CNF、エラストマーの配合は、高弾性率、高強度、高耐衝撃、低 CTE を同時に実現できる可能性がある。

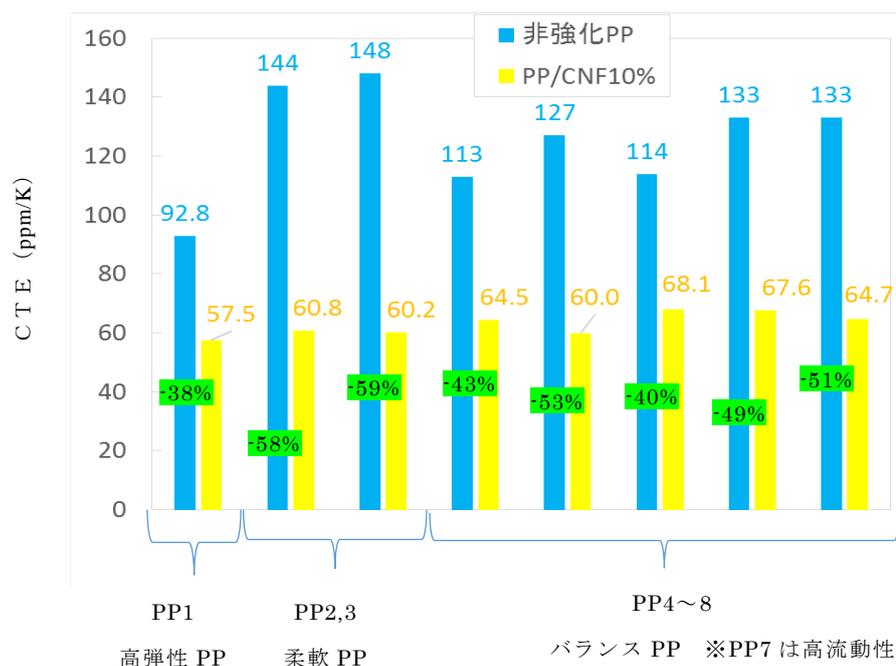


図[3]-1-92 エラストマーを添加した CNF 強化 PP の変位量-温度線図



図[3]-1-93 エラストマーを添加した CNF 強化 PP の断面観察像

そこで図[3]-1-86～図[3]-1-88 に示した 8 種類の PP およびその CNF10wt%強化材料の CTE がどの程度であるかを把握し、それに基づきエラストマーの添加などにより高弾性率、高強度、高耐衝撃、低 CTE のバランスをとることとした。CTE 測定結果を図[3]-1-94 に示す。いずれの PP においても CTE が大幅に低下し、その低下率は 38～59%であった。8 種類の PP 各々によって、エラストマーの種類、配合量が異なるため、各 CNF 強化 PP によって CTE 値が大きく変化すると予測していたが 57.5～68.1ppm/K の間に収束した。さらなる低 CTE 化を達成するには、エラストマーの種類と添加量、CNF の添加量、複合化プロセスを最適化することが必要であると考えられる。



図[3]-1-94 非強化 PP および CNF10wt%強化 PP の CTE

#### (4) CNF 強化 PP のグレード開発

グレード開発の意義

ポリプロピレンは様々な分野において構造部材として利用されている。各構造部材によってその要求性能は大きく異なることから、CNF 強化 PP 材料系におけるグレード開発は必須である。そこで各構造部材に適用可能な物性値を調査し、以下の 3 グレードの開発を進めた。

##### ① 高弾性グレード

密度:0.95-1.1g/cm<sup>3</sup>、 曲げ弾性率:4.0-4.5GPa、 曲げ強度:80-90MPa、  
 衝撃強度:2-4kJ/m<sup>2</sup>、 CTE:40-50ppm/K

##### ② 耐衝撃・低線熱膨張グレード

密度:0.95-1.0g/cm<sup>3</sup>、 曲げ弾性率:1.8-2.0GPa、 曲げ強度:40-50MPa、  
 衝撃強度:8-10kJ/m<sup>2</sup>、 CTE:40-50ppm/K

### ③ 高耐衝撃・超低線熱膨張グレード

密度:0.95-1.0g/cm<sup>3</sup>、 曲げ弾性率:1.0-1.2GPa、 曲げ強度:30-40MPa、  
 衝撃強度:12-20kJ/m<sup>2</sup>、 CTE:20-30ppm/K

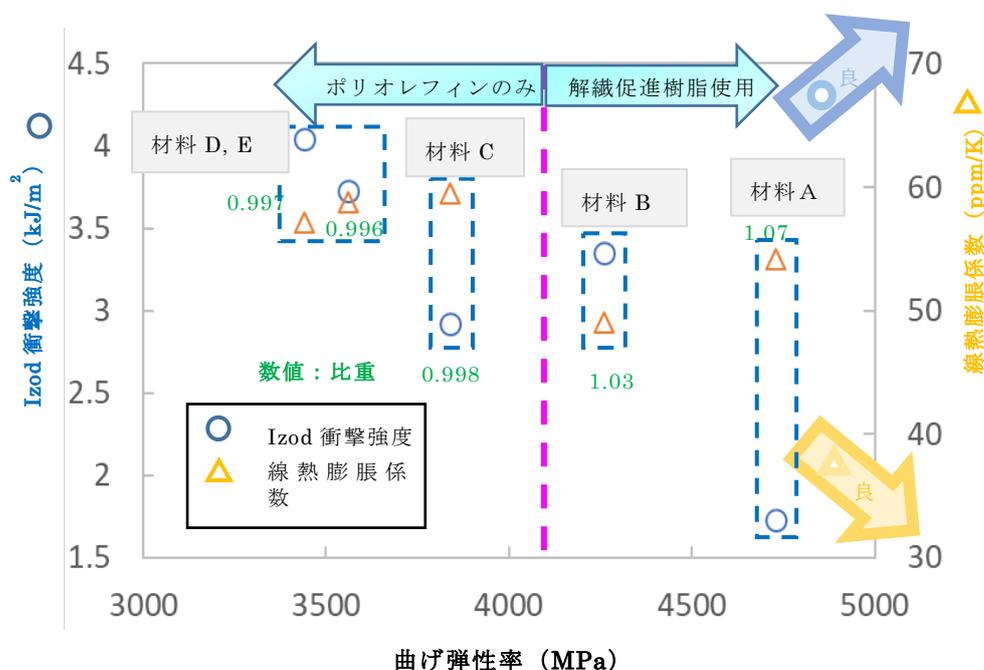
何れのグレードも CNF の特徴である低 CTE を活かし、CTE の目標値を低くしていることが特徴である。特に③高衝撃・超低線熱膨張グレードでは、金属に匹敵する CTE 値を設定しており、前述のエラストマー配合による低 CTE 化を狙っている。衝撃強度は、自動車の内外装にも適用可能な 8~20kJ/m<sup>2</sup> を設定した。これら 3 つのグレードの開発を実施し、得られた結果を以下に説明する。

### ① 高弾性グレード

密度:0.95-1.1g/cm<sup>3</sup>、 曲げ弾性率:4.0-4.5GPa、 曲げ強度:80-90MPa、  
 衝撃強度:2-4kJ/m<sup>2</sup>、 CTE:40-50ppm/K

このグレードの目標値は、衝撃強度は PP ブロックポリマーよりは低い、PP ホモポリマーよりも十分に高く、PP ホモポリマーの 2 倍以上の曲げ弾性率、2 倍程度の曲げ強度を有する。CTE は、汎用エンジニアリングプラスチックなどに匹敵する領域である。ここでは用いたマトリックス PP は、表[3]-1-5 に示した PP1-高弾性である。

図[3]-1-95 に①標準グレード相当の CNF 強化 PP における曲げ弾性率、Izod 衝撃強度、CTE をプロットした。○は曲げ弾性率と Izod 衝撃強度の関係、△は曲げ弾性率と CTE の関係を表している。○はグラフの右上ほど、△は右下ほど優れた特性であることを意味する。



図[3]-1-95 高弾性グレード材料の曲げ弾性率、Izod 衝撃強度、線熱膨張係数

材料 A は、解繊促進樹脂に高弾性・高強度材料を使用し、膨潤剤を使用しているため、パルプの分散は良好である。耐衝撃性、CTE は目標に達していないが高弾性・高強度である。材料 B の解繊促進樹脂は、材料 A のそれよりも柔軟且つ高耐熱な材料を使用している。そのため曲げ弾性率・強度が材料 A よりも劣るが、耐衝撃性が改善されさらに低 CTE 化が達成できている。

評価物性は、高弾性グレードの目標値に到達している。このように材料設計（組成）を変更することにより任意の高弾性グレードを作ることが可能である。材料 C、D、E は解繊促進樹脂にはポリオレフィンを使用している。そのため比重が 1.0 を切る軽量性が得られ、材料 D、E は耐衝撃性も向上している。しかし一方で解繊促進樹脂を添加していないため、マトリックス PP ホモポリマーと CNF の相互作用が弱く、CNF がマトリックスの動きを抑制する力が弱いため、何れも CTE が上昇し、高弾性グレードの範囲から外れてしまっている。

## ② 耐衝撃・低線熱膨張グレード

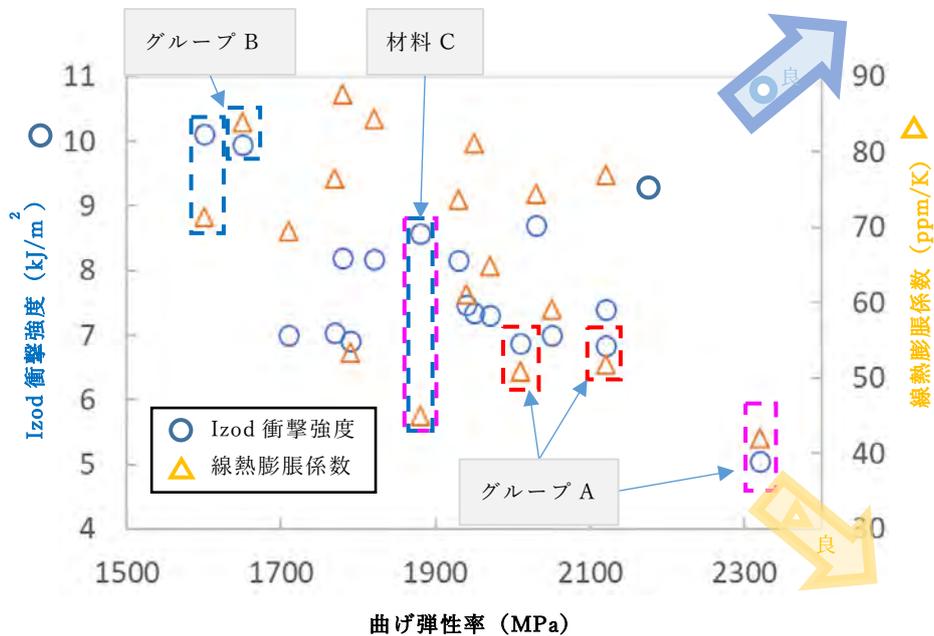
密度:0.95-1.0g/cm<sup>3</sup>、曲げ弾性率:1.8-2.0GPa、曲げ強度:40-50MPa、  
衝撃強度:8-10kJ/m<sup>2</sup>、CTE:40-50ppm/K

このグレードの目標値は、曲げ特性は PP ホモポリマーと同等以上、衝撃強度は自動車部品の要求に応えられるレベル、そして CTE はスーパーエンジニアリングプラスチックや熱硬化性樹脂と同等である。マトリックス PP には様々な PP ブロックポリマーを用い、エラストマーを追加添加した CNF 強化 PP もある。また解繊促進樹脂はポリオレフィンを使用している。

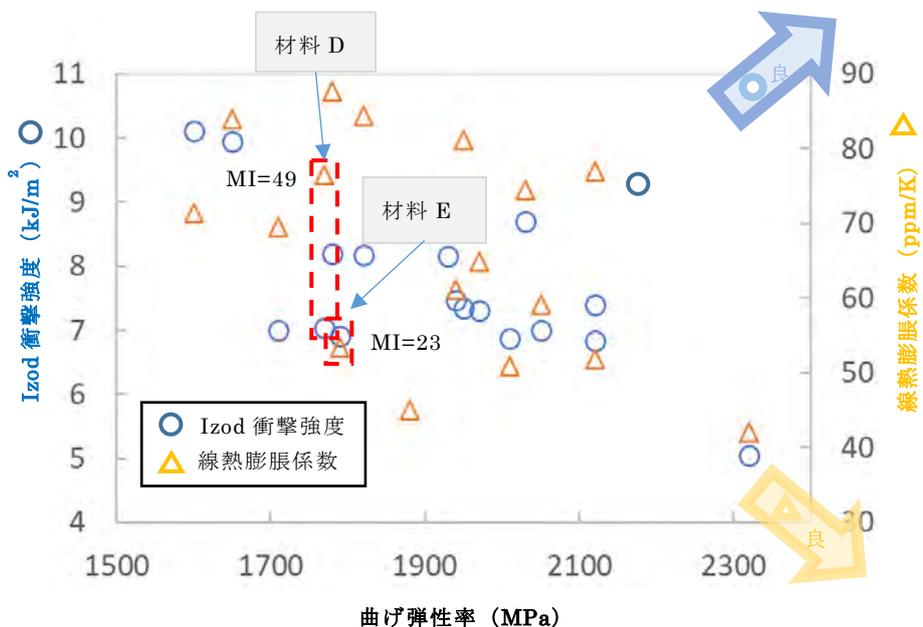
図[3]-1-96 に②耐衝撃・低線熱膨張グレード相当の CNF 強化 PP における曲げ弾性率、Izod 衝撃強度、CTE をプロットした。このグレード開発においては、特徴のある 3 つのグループの材料が得られた。グループ A は、CTE 50ppm/K 以下の低 CTE でありながら衝撃強度が 5~7kJ/m<sup>2</sup> である。表[3]-1-5 に示したすべての PP よりも高弾性率でありながら、CTE が半分以下に抑えられている。また衝撃強度については、表[3]-1-5 の PP1、4、7、8 よりも高い。グループ B は曲げ特性が下がり、CTE が上昇しており、予想と異なる挙動を示しているが、耐衝撃性が高くバランスの良い材料となっている。衝撃値は自動車部材の要求性能領域である 8kJ/m<sup>2</sup> を超えていながら、CTE は一般的な PP よりも 30ppm/K 以上低い。これらの材料を作製している中で、グループ A、B に無い領域の材料が混練温度を変えることにより作製できた。材料 C では、CTE が 40ppm/K、衝撃強度は 8kJ/m<sup>2</sup> 以上であった。

この耐衝撃・低線熱膨張グレードにおいては、材料の流動性を考慮したグレードも開発した。図[3]-1-97 に流動性を考慮した②耐衝撃・低線熱膨張グレード相当材料の曲げ弾性率、Izod 衝撃強度、線熱膨脹係数を示す。材料 D の衝撃強度が 7kJ/m<sup>2</sup>、CTE が 80ppm/K である。CTE が高めであるが MI は 49 であり、薄肉成形品や大型成形品に対応している。材料 E では材料 D の配合を変更することにより、CTE を 50ppm/K まで下げた。MI は 23 であり一般的な射出成形材料の範疇に入っており、

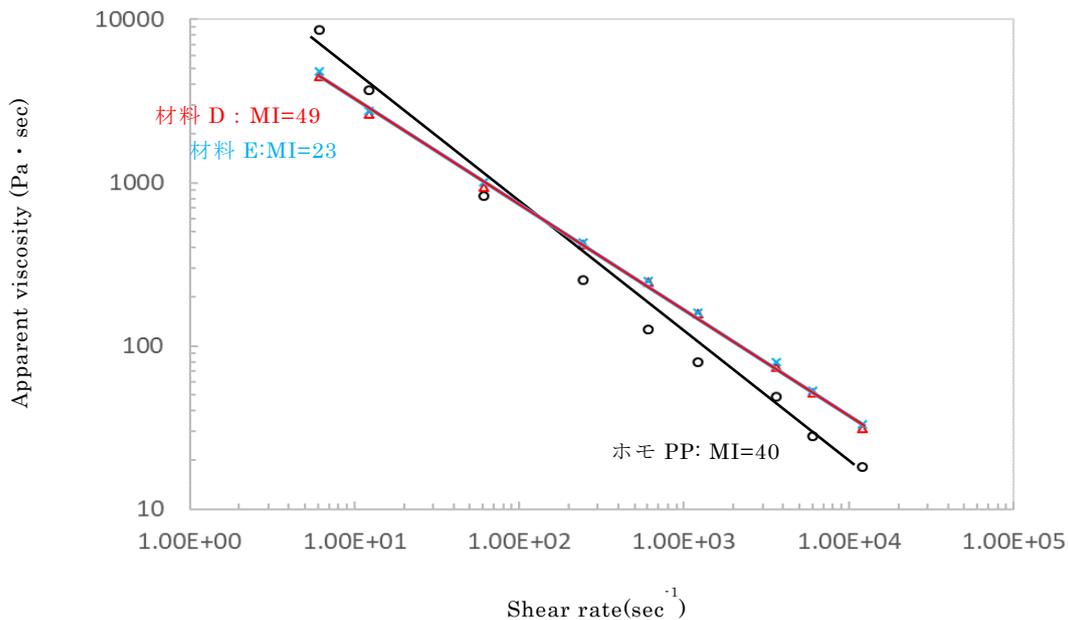
力学的特性と成形加工性をバランスさせた。図[3]-1-98 に流動性を考慮した②耐衝撃・低線熱膨張グレード相当材料の溶融粘度のせん断速度依存性を示す。MI40 のPPと同様の粘度特性を示しており、十分な成形加工性を有する。



図[3]-1-96 耐衝撃・低線熱膨張グレード相当材料の曲げ弾性率，Izod 衝撃強度，線熱膨脹係数



図[3]-1-97 流動性を考慮した耐衝撃・低線熱膨張グレード相当材料の曲げ弾性率，Izod 衝撃強度，線熱膨脹係数



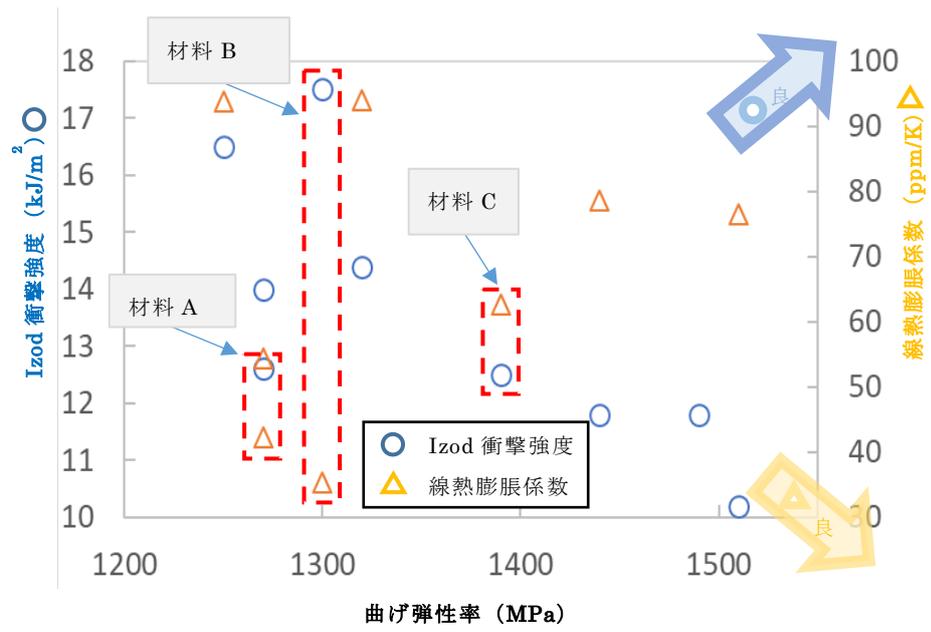
図[3]1-98 流動性を考慮した耐衝撃・低線熱膨張グレード相当材料の熔融粘度のせん断速度依存性

### ③ 高耐衝撃・超低線熱膨張グレード

密度:0.95-1.0g/cm<sup>3</sup>、曲げ弾性率:1.0-1.2GPa、曲げ強度:30-40MPa、  
 衝撃強度:12-20kJ/m<sup>2</sup>、CTE:20-30ppm/K

このグレードの目標値は、曲げ特性は表[3]-1-5 PPマトリックスの候補材料[3]-1-5のPP5、6、7、8程度を維持し、耐衝撃性、CTEを重視し、さらに比重が低いことが特徴である。耐衝撃性は一般的なポリオレフィンレベルを達成し、CTEは高分子材料の範疇を下回り、低比重素材である。マトリックスPPには様々なPPブロックポリマーを用い、エラストマーを追加添加したCNF強化PPもある。また解繊促進樹脂はポリオレフィンを使用している。

図[3]-1-99に③高耐衝撃・超低線熱膨張グレード相当のCNF強化PPにおける曲げ弾性率、Izod衝撃強度、CTEをプロットした。本グレード開発の中では3つの高性能材料が得られた。材料Aでは、CTEが40ppm/Kを下回り、衝撃強度が13kJ/m<sup>2</sup>であった。さらに材料Aの処方を変更することにより、より高弾性、高衝撃、低CTEの材料Bを得た。衝撃強度は18kJ/m<sup>2</sup>、CTEは30ppm/Kに迫っており、耐衝撃性を有しながらCTEは熱硬化性樹脂よりも小さい。材料Cは、材料Bほどの特徴は無いが、曲げ弾性率を高め、衝撃強度、CTEを十分に発揮している。このグレード開発においては、エラストマーを厳選し、添加量を検証することにより、加熱時の樹脂成分の膨張応力をCNFにより抑えるという「3. 弾性率・強度、耐衝撃性のバランスと低線熱膨脹性の付与」において説明したコンセプトを組み込んでいる。



図[3]-1-99 高耐衝撃・超低線熱膨張グレード相当材料の曲げ弾性率，Izod 衝撃強度，線熱膨脹係数

## (5) まとめ

本項では、昨年度までに得られた高弾性率、高強度な CNF 強化 PP において培った技術を基本として、マトリックス PP の選択、マトリックス PP への追加添加エラストマーの検討、さらには CNF の添加量を変化させることにより、3 つのグレード開発を実施した。グレード開発におけるエラストマーの添加では、CNF が柔軟なマトリックスの変形を抑え低 CTE 化が達成できることを見出し、それを利用した低 CTE の CNF 強化 PP を開発した。曲げ特性、耐衝撃性、CTE を同時に高レベルに発現させることは未だ困難であるが、自動車、家電分野に必要とされる物性は概ね達成できている。従来材料と同等以上の力学的特性、成形加工性を備え、CNF の強みである低 CTE 化を実現できていることから、これまで樹脂が使えなかった大型樹脂成形品などへの展開が期待できる。

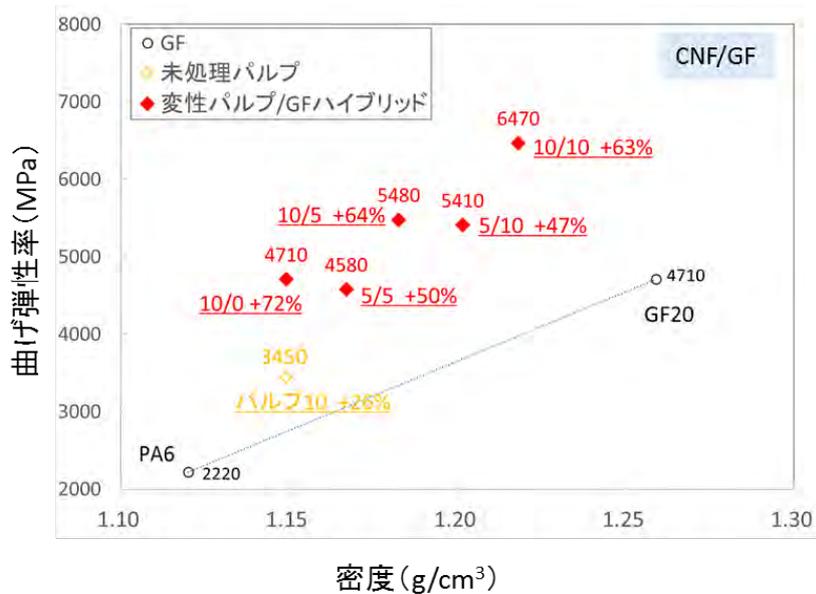
## 6. 異種繊維とのハイブリッドによる CNF 強化樹脂の高性能化

### (1) 異種強化繊維を組み合わせる効果

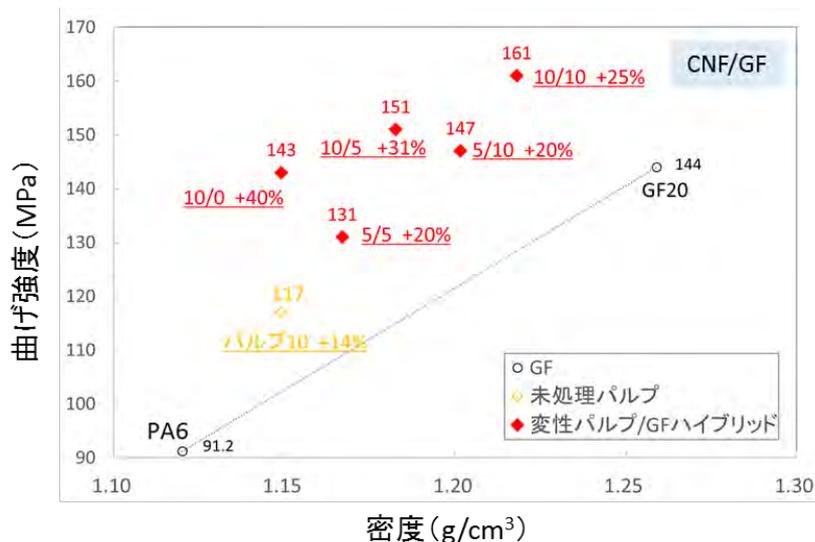
CNF は高弾性率、高強度、高耐熱性、低比重を有する優れた補強繊維であるが、樹脂と複合化した際に耐衝撃性や用途によっては成形加工性が劣るという問題がある。そこで本項では、強化繊維として現状 CNF に足りない特性の補完、または異種繊維の弱点を CNF により改善するために CNF と異種繊維のハイブリッドを試みた。

### (2) ガラス繊維(GF)とのハイブリッド-PA6 の強化

GF は、高弾性、高強度、高耐衝撃性、さらには成形加工性にも優れるまさにプラスチックの汎用補強繊維である。しかし生産時の化石資源の消費、リサイクルできない、高比重などの欠点を有する。これを CNF とハイブリッドして樹脂を補強することにより優れた特性が発現することを期待した。図[3]-1-100 に PA6 に CNF/GF を混合添加した材料の曲げ弾性率と密度の関係を示す。GF20 は PA6 に GF を 20wt% 添加した市販材料であり、この 2 点を結ぶ直線が GF/PA6 コンポジットの GF 添加による曲げ弾性率の増加を表している。従って同じ密度においてこの直線より上にプロットがあれば、GF/PA6 コンポジットよりも軽量・高弾性材料であると判断できる。図中◇は PA6 にパルプ 10wt% 添加した材料、◆は CNF のみ、または CNF と GF を併用（ハイブリッド）した材料であり CNFwt%/GFwt% を表している。CNF を添加した何れの材料も GF/PA6 コンポジットよりも軽量・高弾性であると言える（プロット横の%は、同密度の GF/PA6 コンポジットと比較した場合の向上率）。CNF だけでも軽量高強度化が図れているが、GF を併用することにより CNF のみの添加量を増やすよりも成形加工性を改善できるというメリットがある。図 101 に PA6 に CNF/GF を混合添加した材料の曲げ強度と密度の関係を示す。曲げ弾性率と同様に GF/PA6 コンポジットと比較し、同じ密度で大きく曲げ強度が向上していた。



図[3]-1-100 PA6にCNF/GFを添加した材料の曲げ弾性率と密度の関係



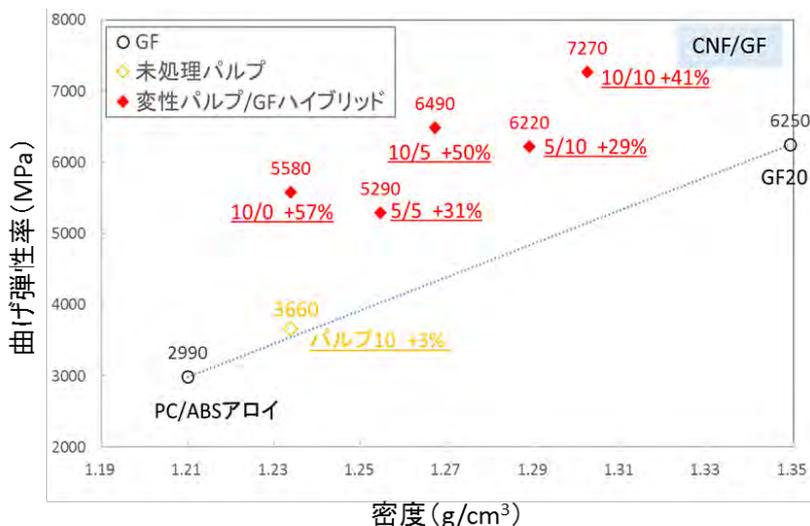
図[3]-1-101 PA6にCNF/GFを添加した材料の曲げ強度と密度の関係

CNF/PA6 コンポジットは、流動性が低いため射出成形加工性が懸念されるが、GFを併用することにより流動性を維持することができると考えられる。この CNF/GF ハイブリッドPA6 コンポジットは、CNFの軽量高弾性・高強度、GFの高弾性・高強度・良成形性という長所を活かし、市販 GF/PA6 コンポジットに無い特徴を持った材料にできる可能性がある。

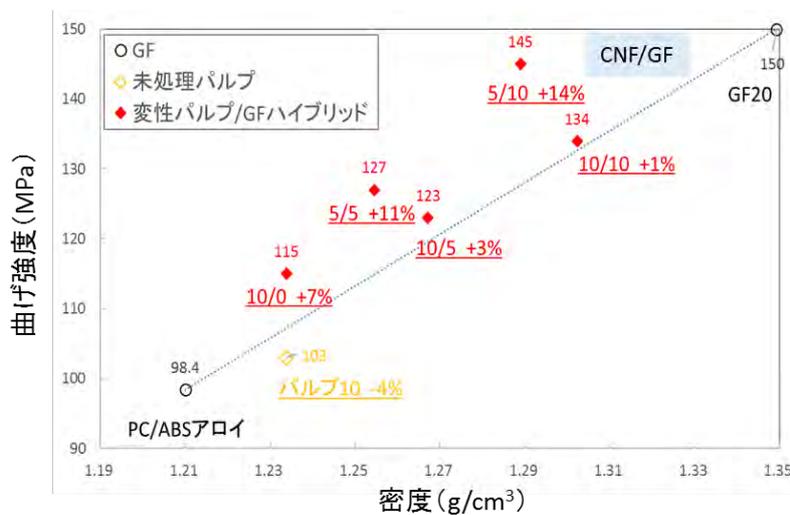
### (3) ガラス繊維(GF)とのハイブリッド-PC/ABSの強化

図[3]-1-102にCNF/GFによりPC/ABSを補強した材料の曲げ弾性率と密度の関係を示す。PA6と比較して◇パルプ10の補強効果が小さい。これはPA6に対してPC/ABSの方が、疎水性が高くCNFとの親和性が悪いためである。そのためCNFと

GFとハイブリッドした材料は、上述のPA6よりも補強効果が小さかった。しかしながらGF強化PC/ABSの同密度材料と比較して、曲げ弾性率において30~60%の向上が見られた。図[3]-1-103にPC/ABSにCNF/GFを混合添加した材料の曲げ強度と密度の関係を示す。曲げ弾性率と同様にGF強化PC/ABSコンポジットと比較し、同じ密度で物性が向上していた。



図[3]-1-102 PC/ABSにCNF/GFを添加した材料の曲げ弾性率と密度の関係



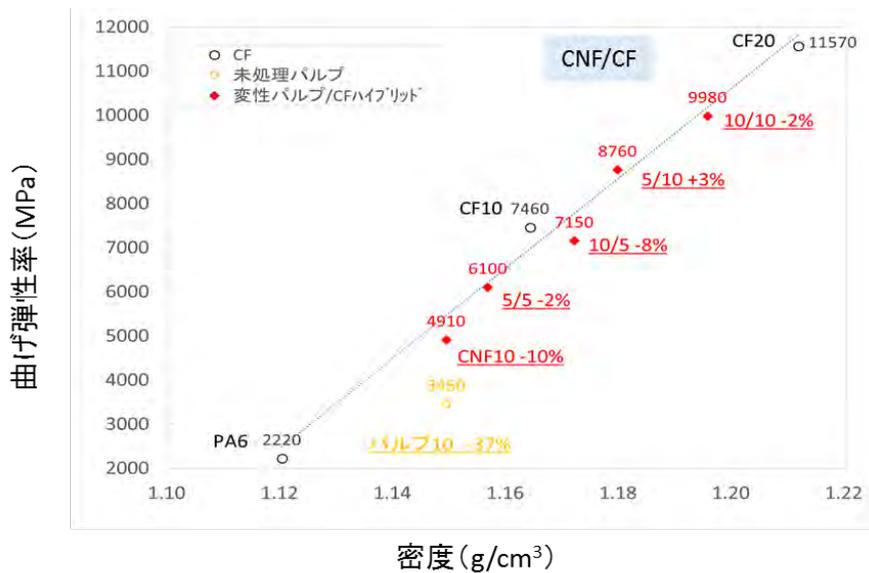
図[3]-1-103 PC/ABSにCNF/GFを添加した材料の曲げ強度と密度の関係

#### (4) 炭素繊維(CF)とのハイブリッド-PA6の強化

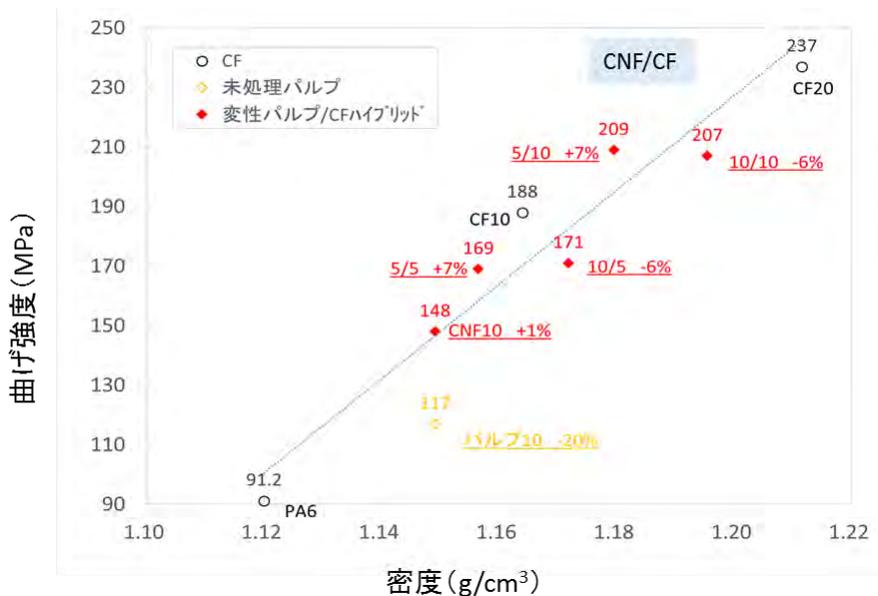
GFに次いで樹脂補強繊維として用いられるCFとCNFのハイブリッドについて検討した。CFもGF同様に原材料および生産時に大量の化石資源を使用し、さらに高コストである。しかし力学的特性、軽量性に優れることから、高性能が求められる航空・宇宙分野などでは必須の強化繊維となっている。

図[3]-1-104 に PA6 に CNF/CF をハイブリッドした材料の曲げ弾性率と密度の関係を示す。CNF/GF ハイブリッド PA6 コンポジットの場合は、GF とのハイブリッドよりも軽量、高強度であったが、ここでは CNF/PA6 の強化直線上に並んだ。CNF が軽量・高弾性であるために CNF のハイブリッド効果が小さくなったが、CNF には CF に近いポテンシャルがあると言える。

図[3]-1-105 に PA6 に CNF/CF をハイブリッド添加した材料の曲げ強度と密度の関係を示す。傾向は曲げ弾性率と同様であり、CNF が CF 並みの補強効果を示すことが確認できた。



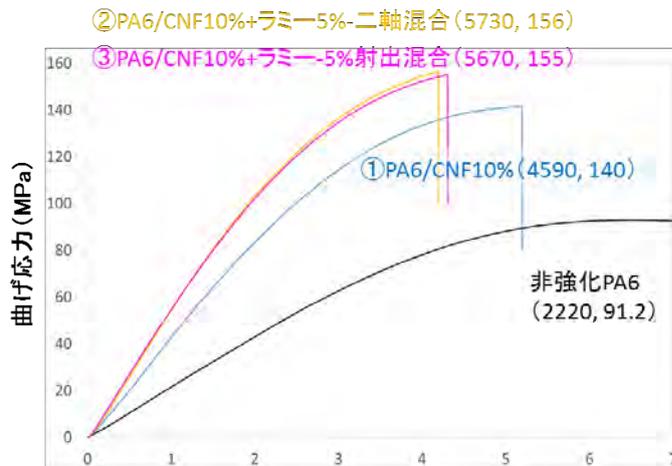
図[3]-1-104 PA6 に CNF/CF を添加した材料の曲げ弾性率と密度の関係



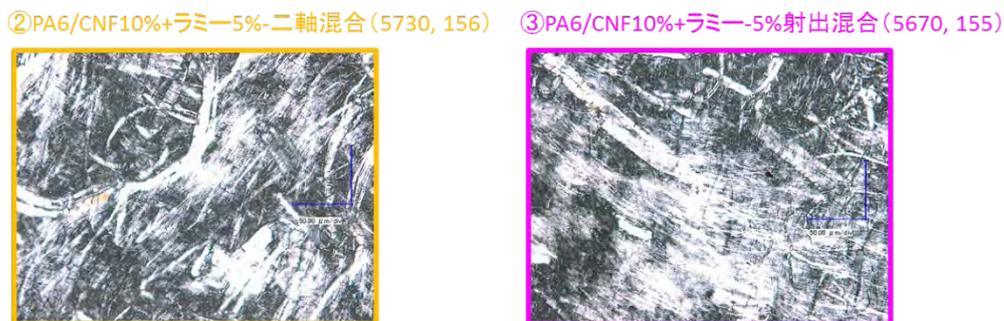
図[3]-1-105 PA6 に CNF/CF を添加した材料の曲げ強度と密度の関係

### (5) ラミー繊維とのハイブリッド

次に GF や CF のような無機繊維ではなく、植物繊維であるラミーとのハイブリッド化を示す。ラミーに含まれるセルロースは結晶化度が高く、その機械強度は植物繊維の中で特に優れていると言われている。図[3]-1-106 に①CNF10wt%/PA6（比較材料）、②CNF10wt%/ラミー5wt%と PA6 を二軸混練機で混合した材料、③ CNF とラミー各々の MB を射出成形機で混合して CNF10wt%/ラミー5wt%/PA6 とした材料、の 3 種の曲げ試験における応力ひずみ線図を示す。図中の（ ）には、曲げ弾性率(MPa)と曲げ強度(MPa)を記載した。①に対して②および③では、繊維の総量が 10→15%に増えることにより曲げ特性が大きく向上した。①と②の耐衝撃性はいずれも 3kJ/m<sup>2</sup>と同様であったが、③の耐衝撃性は 4kJ/m<sup>2</sup>であった。一般的に CNF 添加により耐衝撃性が落ちることが多いが、ラミーの MB を射出成形機により機上混合することにより、曲げ特性と耐衝撃性の両方を向上させることができた。そのセルロース繊維の分散状態の偏光顕微鏡観察結果を図[3]-1-107 に示す。二軸混練によりラミーを混合した②よりも射出成形機で混合した③の方がラミーの繊維長および繊維径が大きかった。これは、二軸混練は攪拌力が強いためラミーが切断されていくが、射出混合は混合がマイルドであるためである。この長い繊維が、衝撃負荷時に繊維引き抜けなどの衝撃吸収機能を発現したと考えられる。



図[3]-1-106 PA6 に CNF/ラミーを添加した材料の曲げ応力ひずみ線図



図[3]-1-107 PA6 に CNF/ラミーを添加した材料の偏光顕微鏡写真

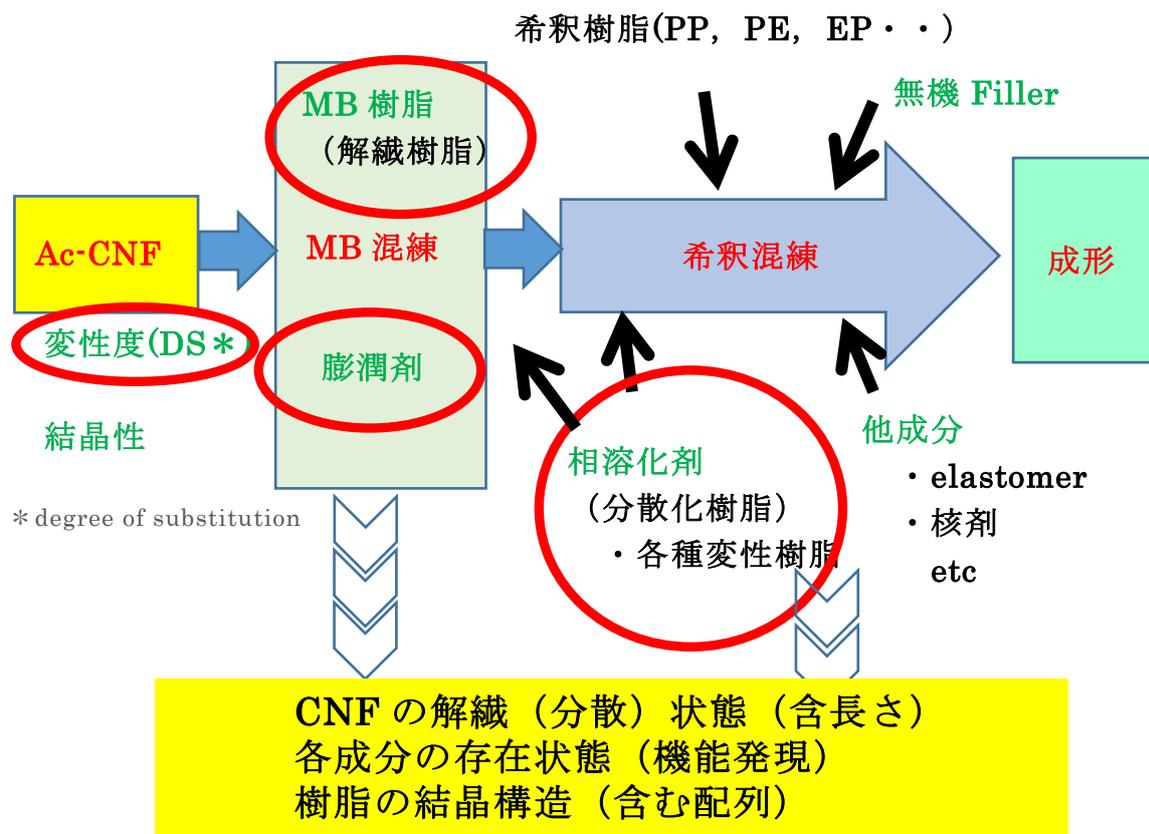
#### (6) CNF と異種強化繊維のハイブリッドのまとめ

本項では、CNF に対して、GF、CF、ラミーをハイブリッドし、力学的特性に及ぼす効果を検証した。いずれの強化繊維にも短所があり、これをハイブリッドすることにより補うことができるかが課題であった。GF や CF を加えても耐衝撃性を上げることは難しかったが、CNF の軽量性、高力学特性が GF の欠点である高比重を補うことができた。また CNF 側からは、GF の高成形加工性の付与が期待できる。超高性能な CF については、CNF ハイブリッドによる顕著な効果は見いだせなかったが、材料の密度を考慮して物性を整理すると CNF が CF 並みの補強性能を有することが見出せた。ラミーにおいては、CNF よりもサイズ（幅、繊維長）が大きく高結晶性の繊維を添加することにより、曲げ特性と同時に耐衝撃性を改善することができた。CNF 強化樹脂において課題である耐衝撃性の改善手法として、樹脂へのエラストマー添加以外の可能性が見出せたといえる。

### [3]-2 CNF 強化ポリプロピレン材料のナノ構造解析

(実施者：京都大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所)

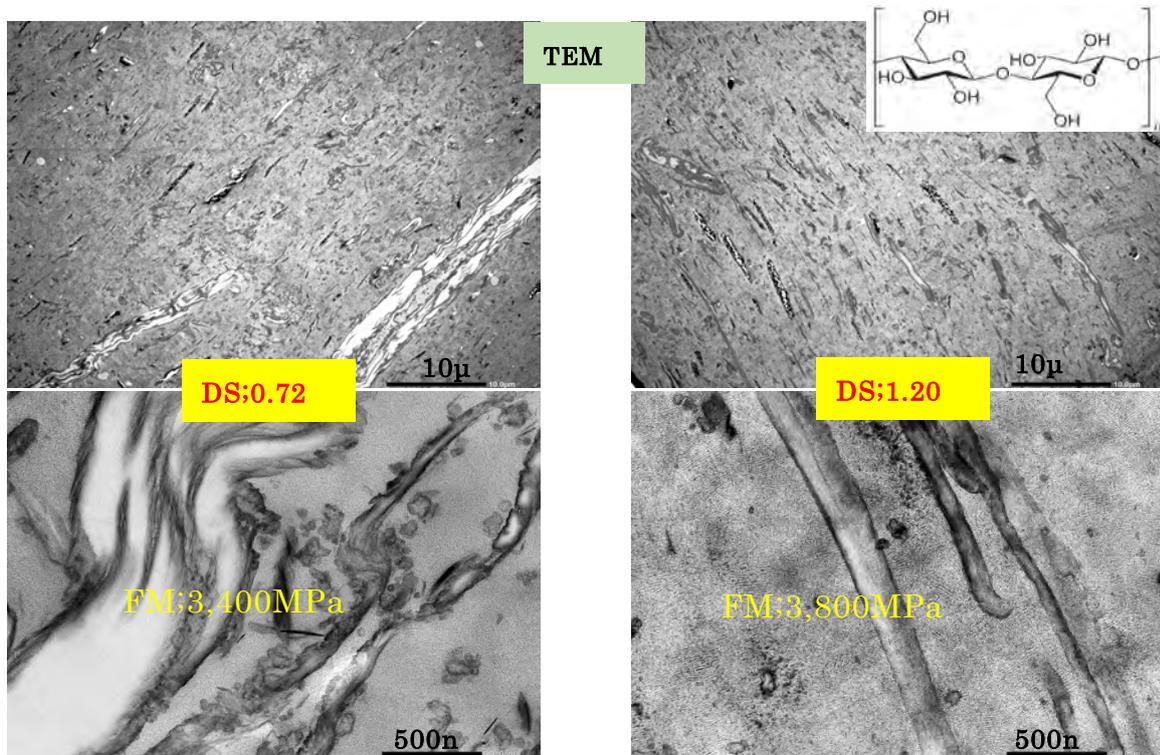
京都プロセスにおいて、アセチル化リグノパルプを MB 混練し、目的の樹脂で希釈して素原料を作りそれを成形して製品を作る流れの中で、MB 混練過程ではいかにパルプを CNF に解繊させるか、希釈混練ではその解繊した CNF をいかに均一に分配させるか、が重要となる (図[3]-2-1)。そのための制御因子としては、緑字で示した項目がある。また、関連する形態解析のポイントは、黄色で塗りつぶした項目である。



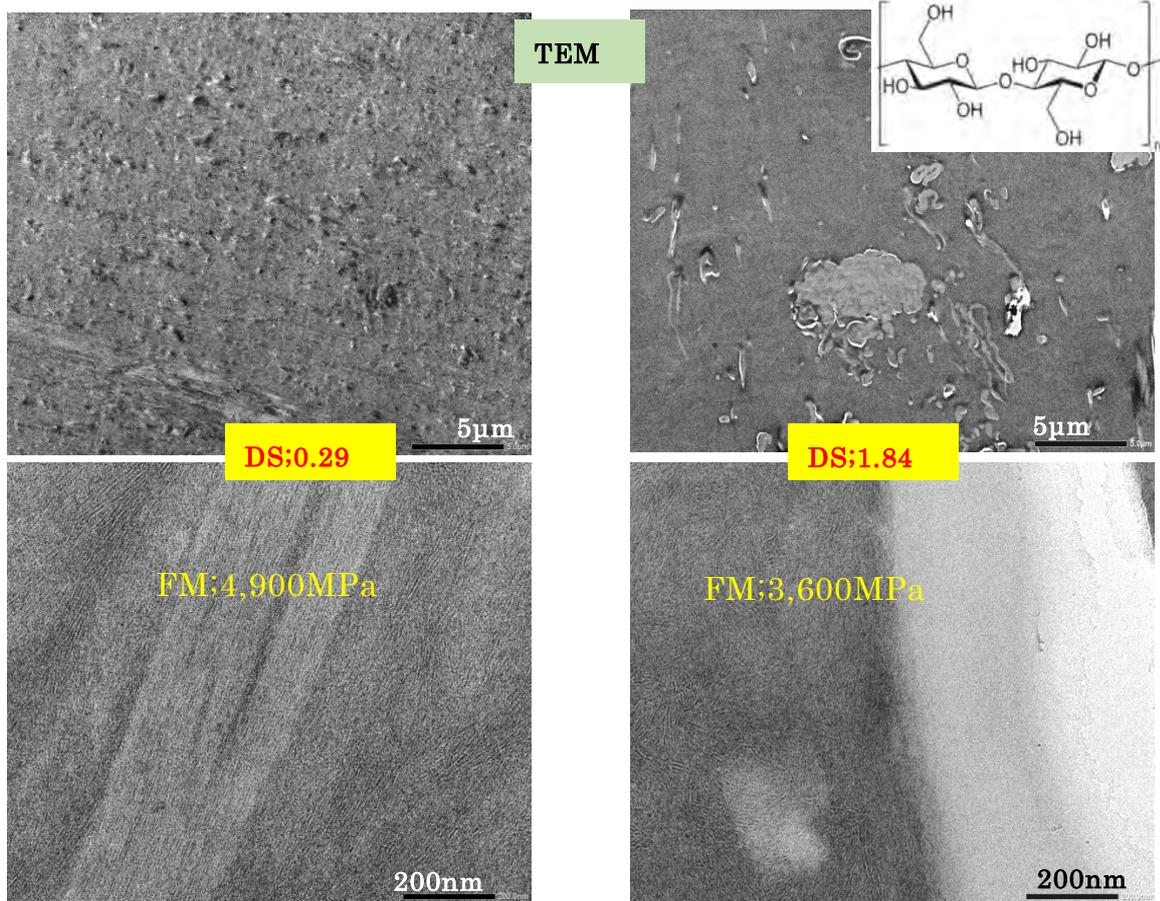
図[3]-2-1 CNF 強化樹脂の製造 Process と微細構造解析の Point

まずは PP における変性度の影響について図[3]-2-2 に、PA における変性度の影響について図[3]-2-3 に示す。ここで FM は曲げ弾性率 (Flexural Modulus) である。希釈樹脂が PP の場合、DS 値 (水酸基からアセチル基への置換度、Degree of Substitution) が大きいほど解繊は進み、それに伴って弾性率は向上する。一方、PA 樹脂では比較的低い DS 値が解繊、弾性率向上に優位である。この両者の違いには、希釈樹脂と CNF の SP 値 (溶解度パラメーター) が関与していると思われる。分子

構成原子団から SP 値を計算できるが、DS が大きくなると PP のそれに近づき PA とは離れる。

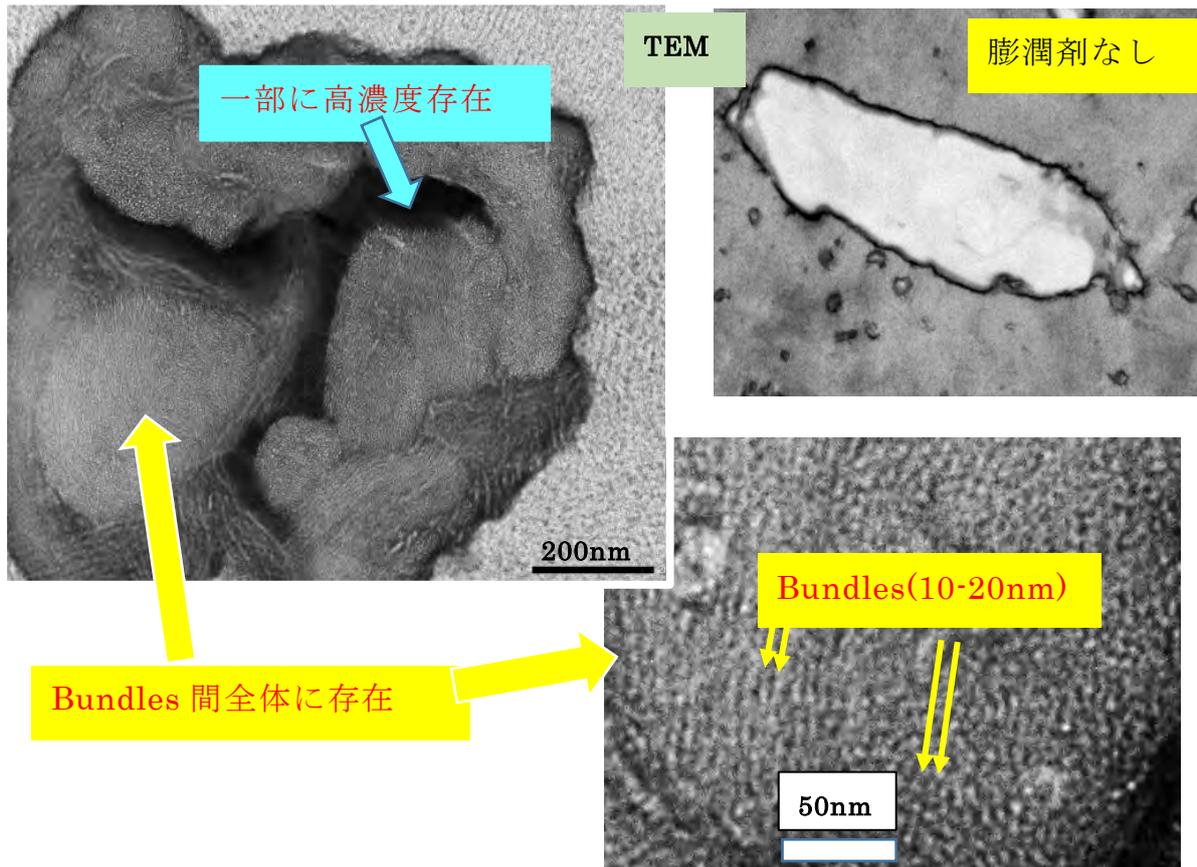


図[3]-2-2 アセチル化度 (DS) 効果 PP 系



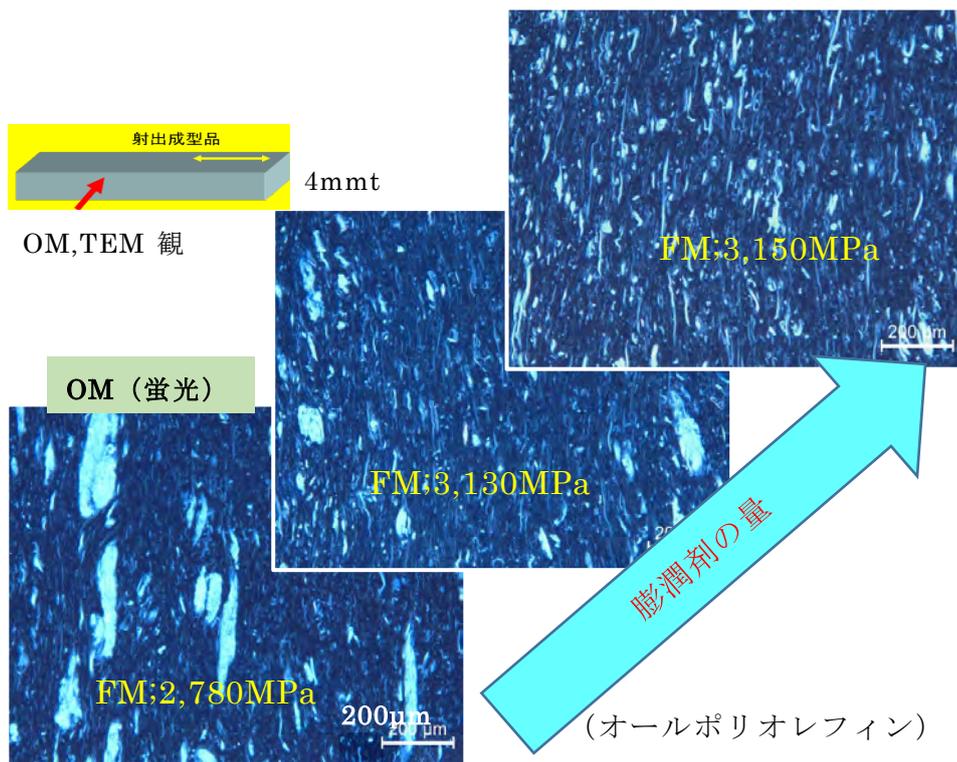
図[3]-2-3 アセチル化度 (DS) 効果 PA系 SP値  $\sigma_{PP}$  ; 9.3  $\sigma_{PA}$  ; 13.6  $\sigma_{CNF}$ ;15.6

続いて、膨潤剤および MB 用解繊樹脂の効果について検討する。細胞壁中の CNF は、マイクロフィブリル束 (十数 nm) から構成されており、マイクロフィブリル間は強固な水素結合で拘束されているため、機械的処理だけでは容易に解繊しない。さらに、CNF 間にもヘミセルロースやリグニンなどのマトリックス成分除去時あるいは除去後に水素結合が形成される。そこで、膨潤剤によりこれらの水素結合を弱めて混練により解繊しやすくなることを狙う。実際に膨潤剤が目的とした CNF の場所に侵入しているかを検証した結果、マイクロフィブリル束間にも侵入していることが確認できた (図[3]-2-4)。ここで可視化されたマイクロフィブリル束の幅は 10~20nm 程度である。一方、膨潤剤を用いない場合ではマイクロフィブリル間に形成される強い結合により TEM 染色剤は入ることができず白く、マイクロフィブリル束は見えない (図[3]-2-4 右上)。

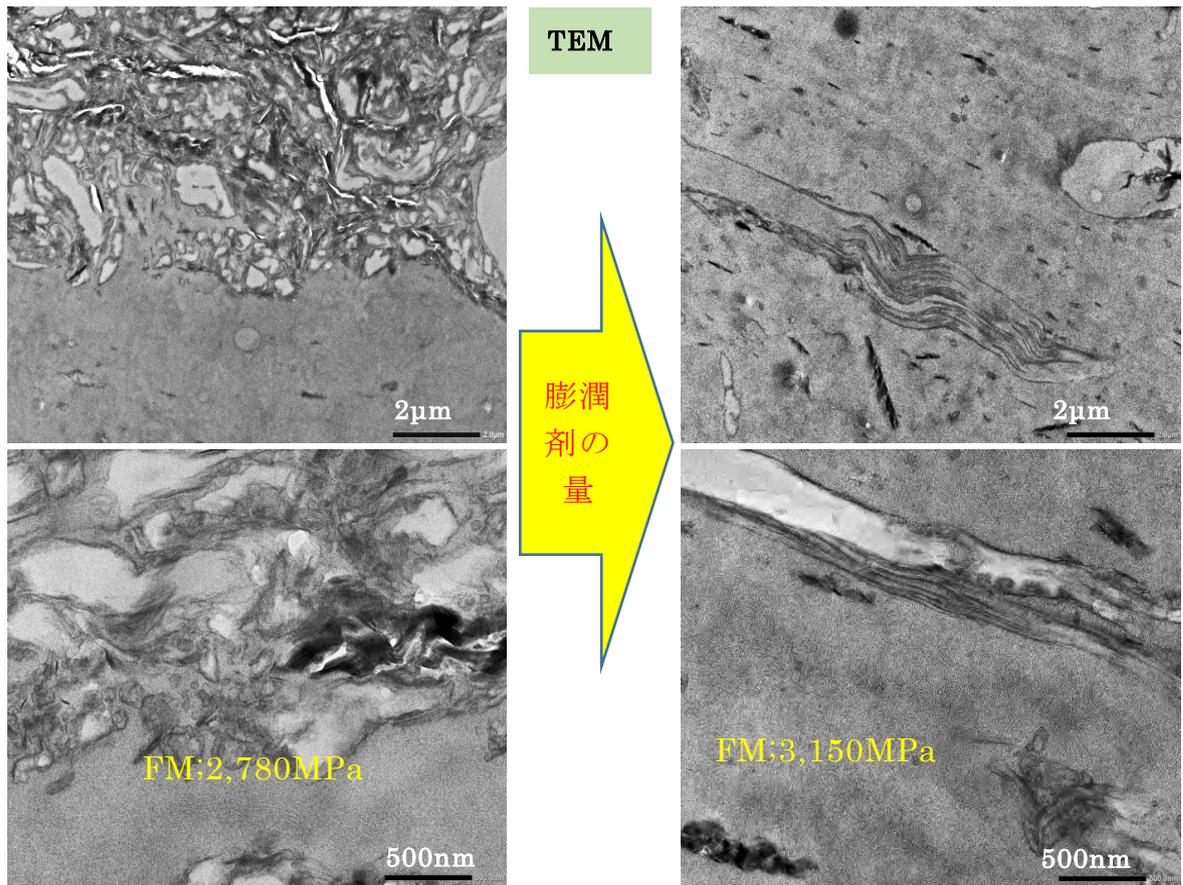


図[3]-2-4 膨潤剤の作用機構（存在場所）

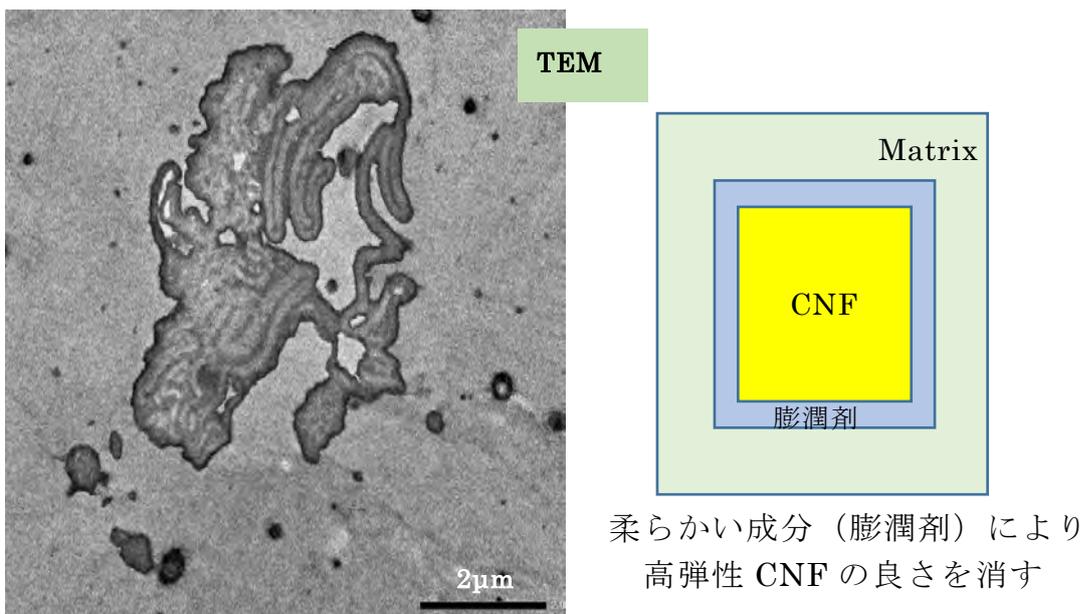
図[3]-2-5 に示す様に、膨潤剤で前処理した変性パルプを混練した結果、膨潤剤量の増大に伴い解繊が進み弾性率が向上している。同様の構造的特徴は図[3]-2-3 に示す様に TEM でも認められる。ただし、低粘度でほとんど弾性率を有しない膨潤剤を使用する際には注意が必要である。すなわち、図[3]-2-7 に示す様に膨潤剤が抜けきらず複合材料中で CNF を包み込むと、高弾性の CNF による補強効果が発揮されない恐れがある（図[3]-2-7）。



図[3]-2-5 膨潤剤の効果 (PP系)

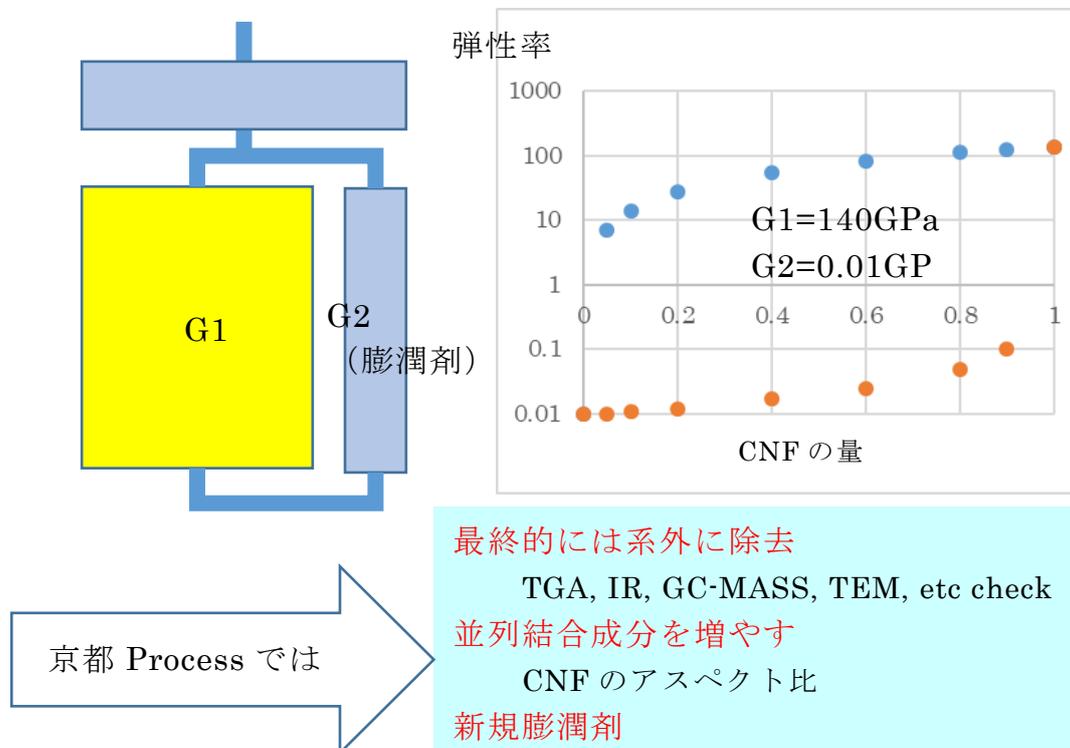


図[3]-2-6 膨潤剤の効果 (PP系)



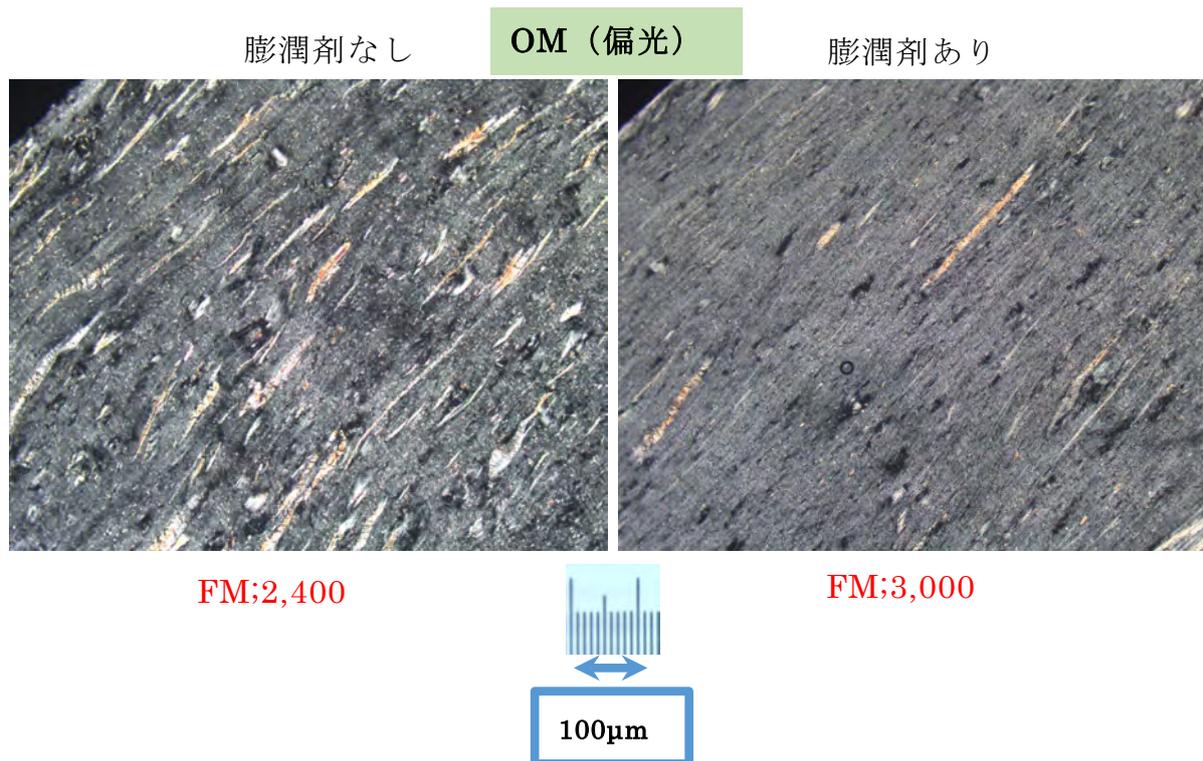
図[3]-2-7 膨潤剤の使用時の注意点

この点について簡単な力学モデルを用いて計算すると、僅かな膨潤剤の存在でも弾性率を極端に下げる結果となることがわかる（図[3]-2-8）。そこで京都プロセスでは、変性パルプを CNF にまで解繊する段階では膨潤剤を機能させ、その後の希釈混練で系外に取り除く手法が取られている。



図[3]-2-8 膨潤剤含有系の力学計算

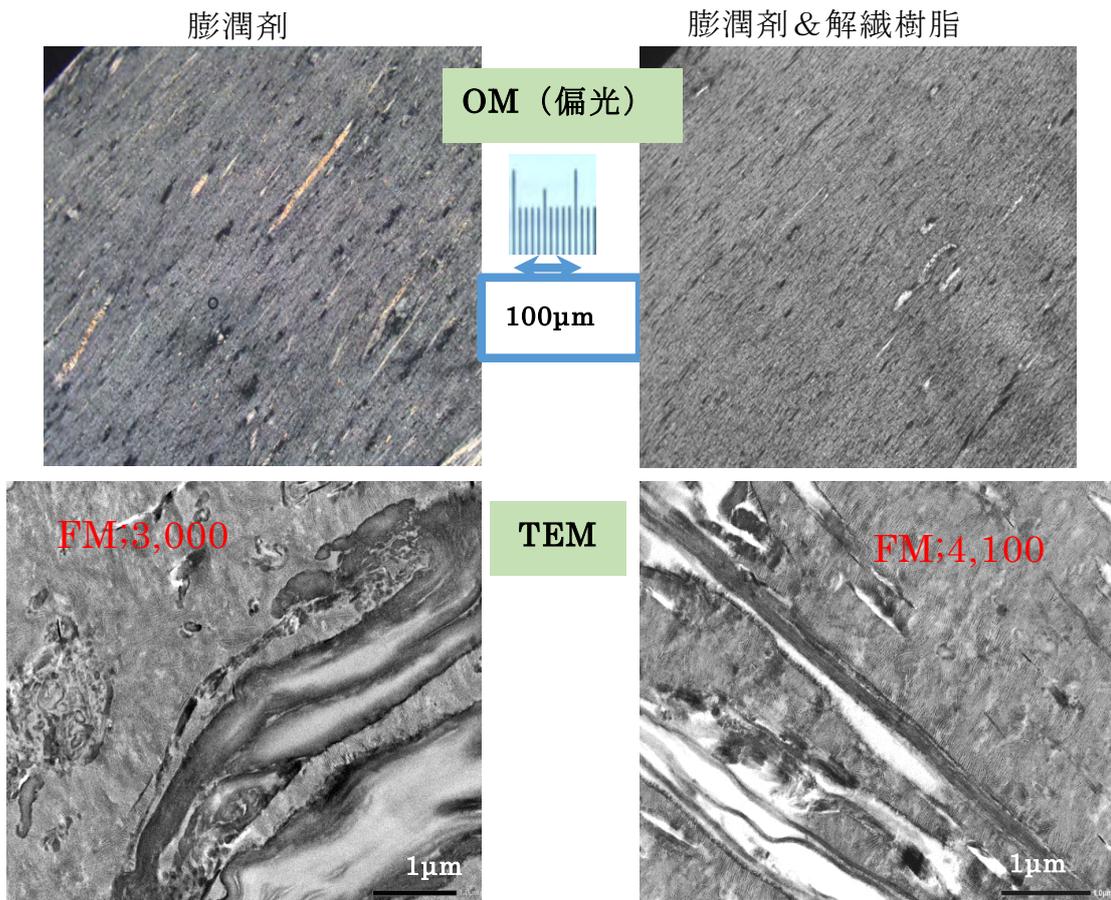
また、力学モデルからは出来るだけ並行結合成分を増やせば有利になることが計算により分かる（図[3]-2-9 エラー! 参照元が見つかりません。）。CNF は千切れることなく長い状態で樹脂中に分散されることが肝要である。膨潤剤の効果は HDPE でも確認できる。（図[3]-2-9）



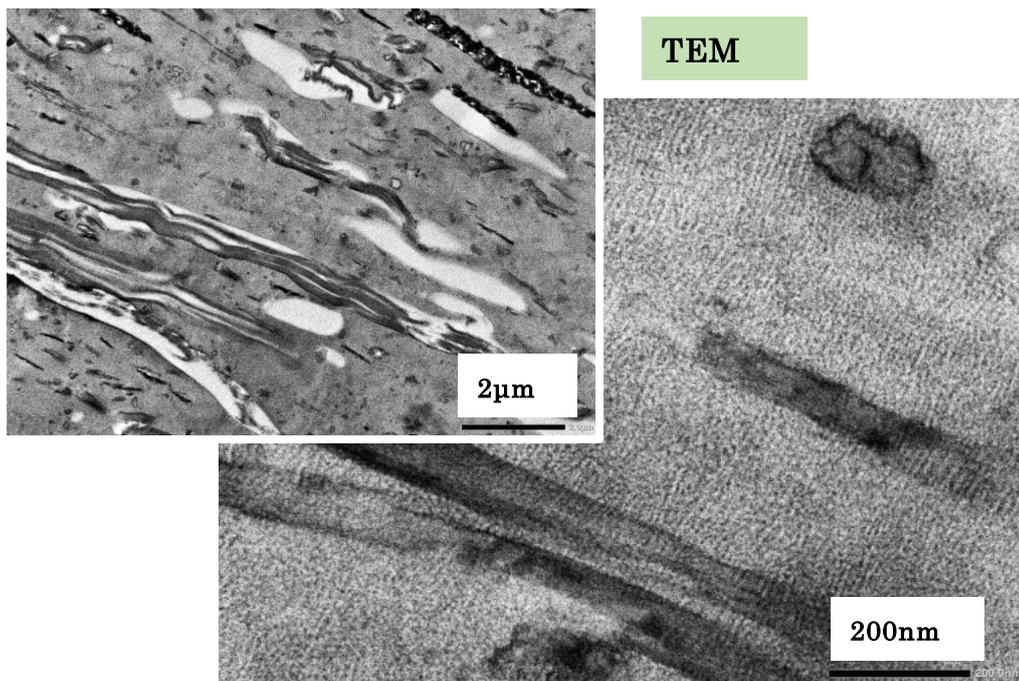
図[3]-2-9 HDPE 系における膨潤剤の効果

さらには、HDPE において膨潤剤と解繊樹脂との併用で、より解繊が進み弾性率向上に寄与している（図[3]-2-10）。この膨潤剤＋解繊樹脂併用効果は PP 系でも確かめられ、CNF が 100nm 前後まで解繊されていることがわかる（図[3]-2-11）。

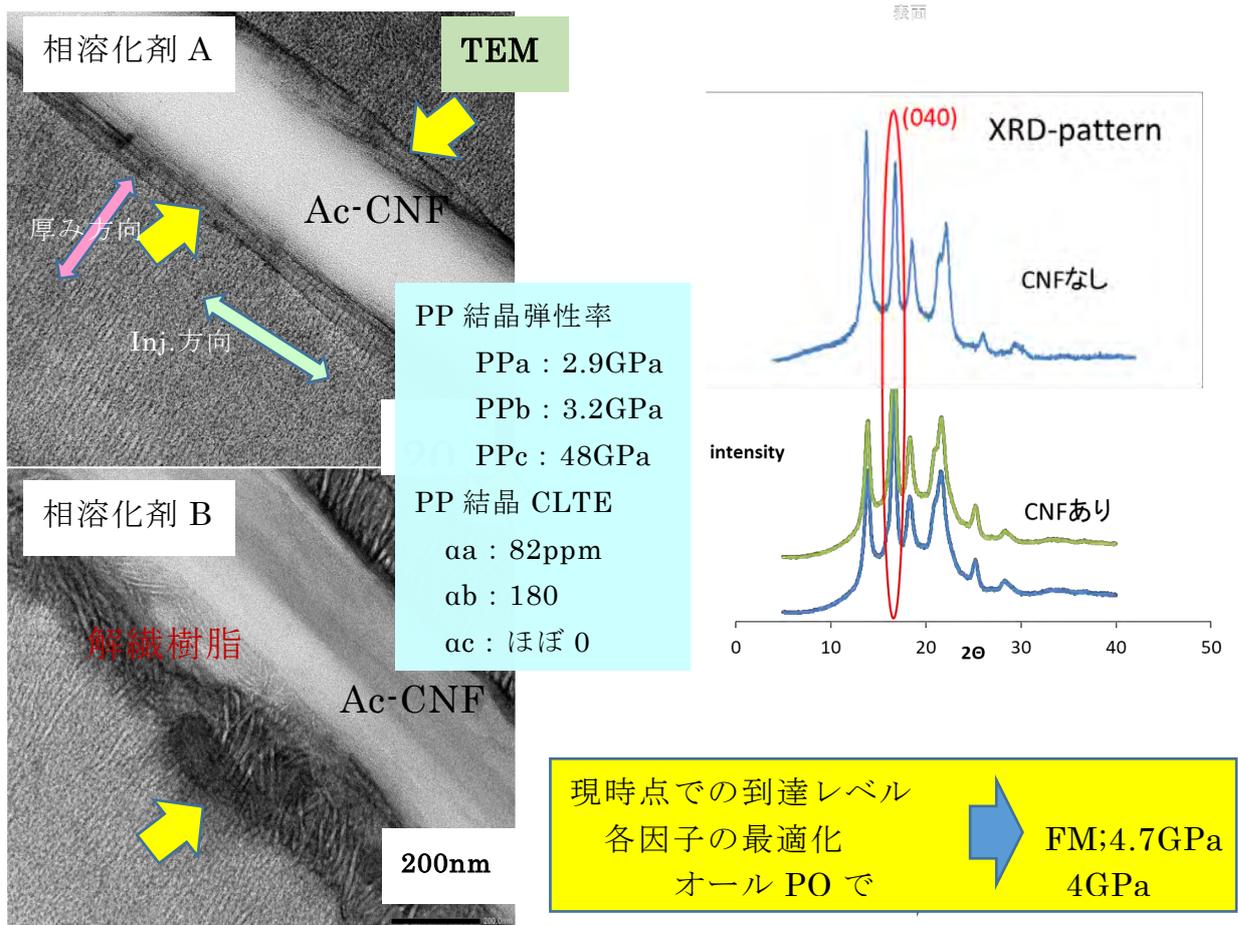
次に相溶化剤の効果について述べる。ポリマーアロイの分野では相溶化剤には、各相の界面に存在し分散相の微細化や安定化に寄与することが求められる。CNF 強化 PP 樹脂における相溶化剤の存在場所を観察した結果、CNF と希釈樹脂(PP)の界面に存在していることが確認できた。本プロジェクトで用いている相溶化剤が相溶化機能を発現していることがわかる（図[3]-2-12）。さらに、PP について見ると PP 結晶ラメラが CNF から垂直に成形シートの厚み方向に配列している。これを XDR パターンで見ると、 $\alpha$  晶系で結晶の b-軸に相当する(040)面の強度が CNF の無いものに比べて大きくなっていることがわかる。この b-軸配列は現在の自動車に採用されているバンパー用材料の構造と傾向は同様であり、このような結晶構造形成が物性向上に寄与することが期待できる。それは PP 結晶の各軸の弾性率や線膨張係数からもその効果は明らかである。



図[3]-2-10 HDPE系における「膨潤剤+解繊樹脂」の効果



図[3]-2-11 PP系における「膨潤剤+解繊樹脂」の効果

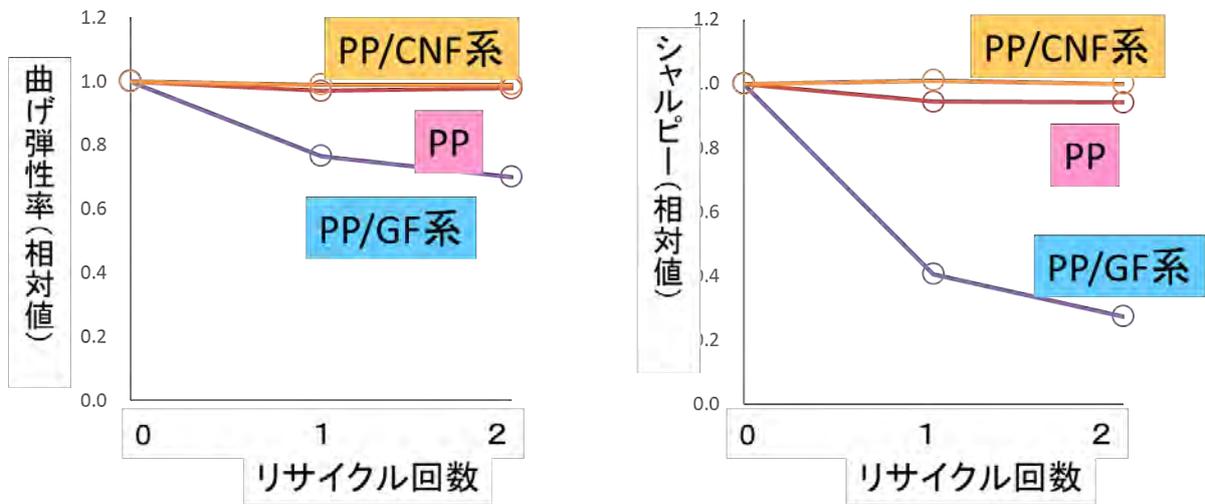


図[3]-2-12 相溶化樹脂の存在領域と PP 結晶構造

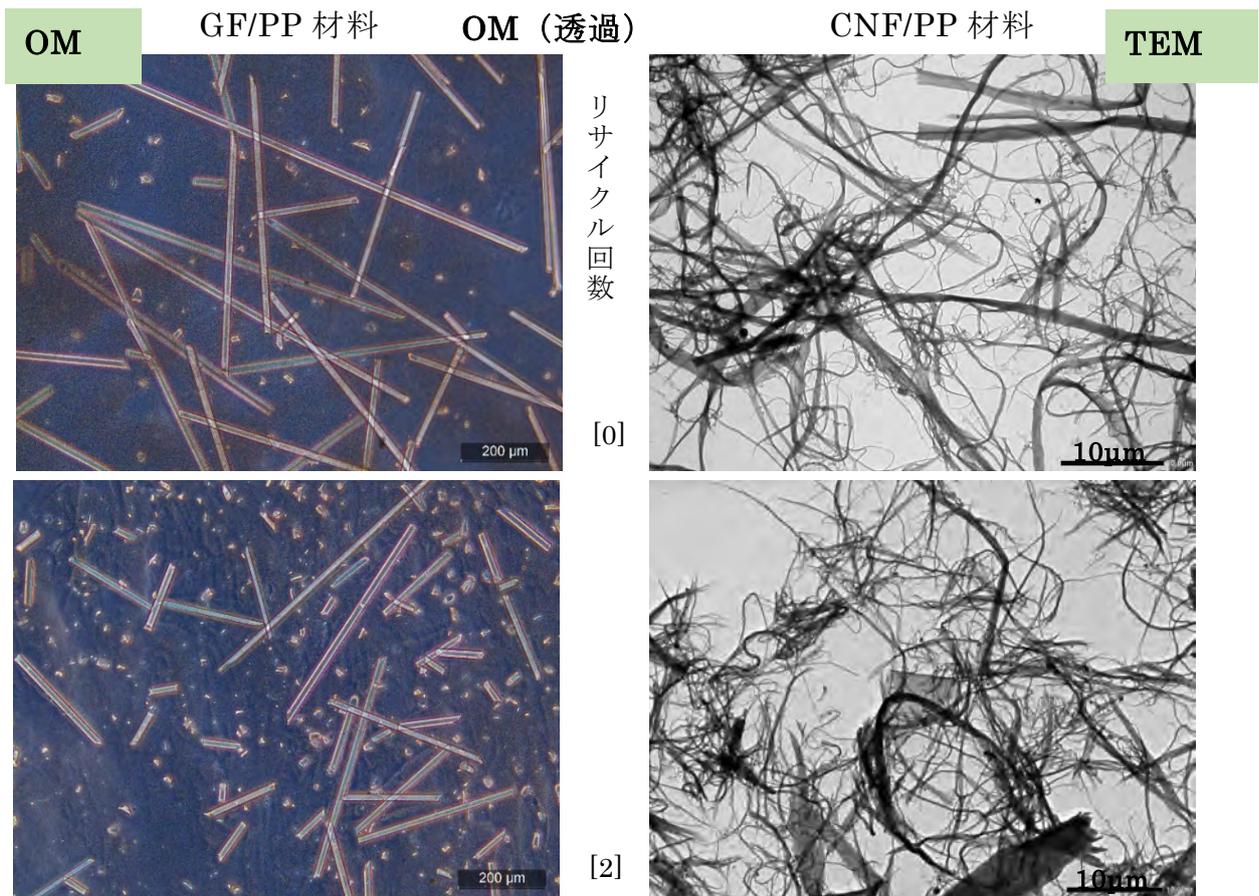
以上の様に、形態解析により裏づけされた京都プロセスの制御因子を最適化することにより、現段階での曲げ弾性率は、解繊樹脂を用いた場合で 4.7GPa、解繊樹脂を用いないオールポリオレフィンでも 4GPa まで到達したといえる。

続いて、CNF 複合材料の重要な特性としてマテリアルリサイクル性について述べる。図[3]-2-13 に繊維補強の代表的な材料である GF 強化樹脂と比較する。リサイクル回数により、ガラス繊維 (GF) 系では物性が大幅に低下するが、CNF 系では殆ど変化しない。その理由は、図[3]-2-14 に示す様にガラス繊維系ではリサイクル回数に伴いガラス繊維が破損 (短繊維化) するが、CNF 系ではそのしなやかさのために殆ど変化しないことがわかる。これがリサイクルによる物性変化の違いに寄与しているといえる。

CNFのしなやかさに起因したリサイクル特性



図[3]-2-13 リサイクル性；物性（GF vs CNF）



図[3]-2-14 リサイクル性；繊維長（GF vs CNF）

### [3]-3 リグノ CNF 樹脂複合材料の発泡技術開発

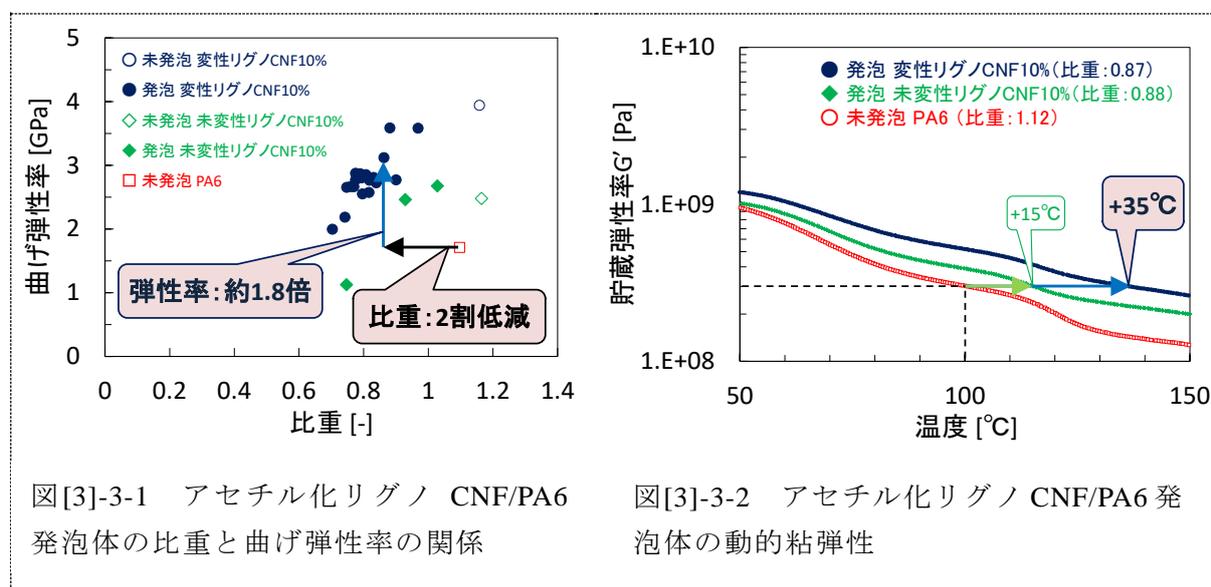
(実施者：京都大学生存研、京都大学工学研究科、京都市産技研)

リグノ CNF 樹脂複合材料の持つ軽量・高剛性の特徴をさらに際立てるために発泡成形による低密度化の検討を行った。

#### (a)発泡成形方法の検討

PA6系を中心に発泡成形方式、発泡剤種類の検討を行った。

ナイロン樹脂 (PA6) 及びポリアセタール樹脂 (POM) を対象にリグノ CNF/熱可塑性樹脂複合材料の CO<sub>2</sub> によるバッチ発泡成形を実施した。図[3]-3-1 に PA6 系の曲げ弾性率を示す。未発泡 PA6 に比べて、変性 (アセチル化) リグノ CNF を 10% 複合化した発泡体は 2 割の比重低下にも関わらず約 1.8 倍の弾性率を示した。アセチル化リグノ CNF が発泡セルを効果的に補強することにより発泡体が高剛性化するといえる。図[3]-3-2 に PA6 系の動的粘弾性測定による貯蔵弾性率の温度依存性を示す。未発泡 PA6 の 100°C における貯蔵弾性率と同等の値を、アセチル化リグノ CNF を 10% 複合化し比重が 2 割低減した発泡体では 35°C 高い温度において示した。アセチル化リグノ CNF を複合化することで熱変形しにくくなると言える。本検討により、軽量性、高剛性、高耐熱性を有する構造部材として利用できる PA6 系発泡材料の開発に成功した。POM 系発泡材料については、アセチル化リグノ CNF を複合化することで気泡径が微細化することや線熱膨張率が低下することを確認しており精密部品用材料への適性が示された。



図[3]-3-1 アセチル化リグノ CNF/PA6 発泡体の比重と曲げ弾性率の関係

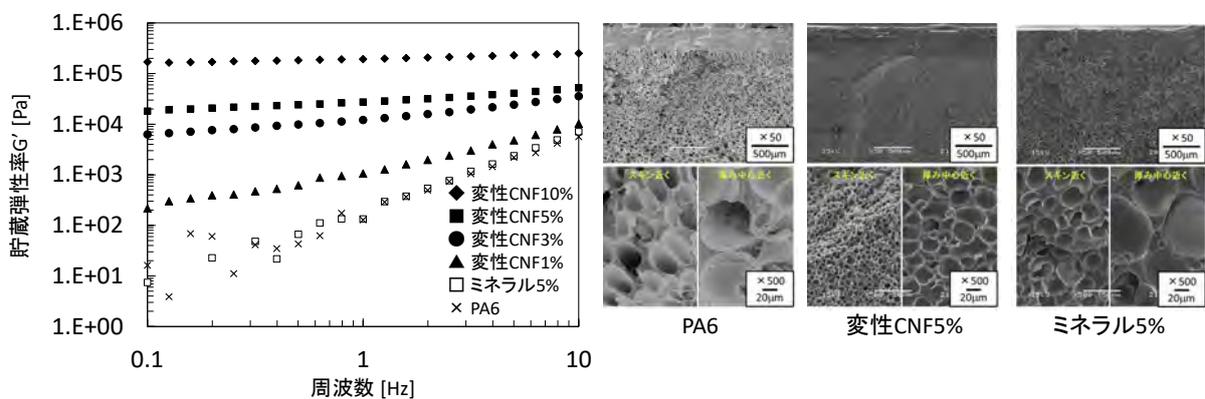
図[3]-3-2 アセチル化リグノ CNF/PA6 発泡体の動的粘弾性

続いてナイロン樹脂 (PA6) を対象としたアセチル化 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の窒素ガスによる発泡射出成形について検討した。粒子状のミネラルに対して、アスペクト比の高い繊維状で PA6 との相溶性を示す変性 CNF は、図[3]-3-3 に示すように熔融状態の弾性率が PA6 やミネラル複合化品に比べて大幅に上昇した。その結果、

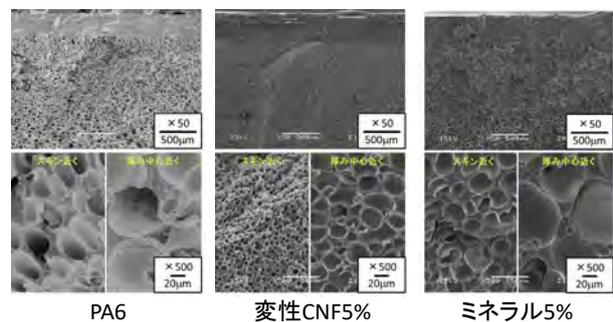
同一条件で成形した PA6 系材料発泡体の断面気泡構造（図[3]-3-4）に示されるように、スキン（未発泡層）近く及び厚み中心部分いずれも、PA6 単体とミネラル 5%複合化品の気泡径が同程度であるのに対して、アセチル化 CNF5%複合化品は、気泡成長が抑制され気泡径が大幅に微細化した。

図[3]-3-5 に異なる比重の PA6 系材料発泡体の曲げ試験における比弾性率を示す。いずれの材料も比重 0.7 程度以上の範囲については、比重の低下とともに比弾性率が未発泡体に比べて上昇したが、特に CNF 強化品においてこの傾向が顕著であった。

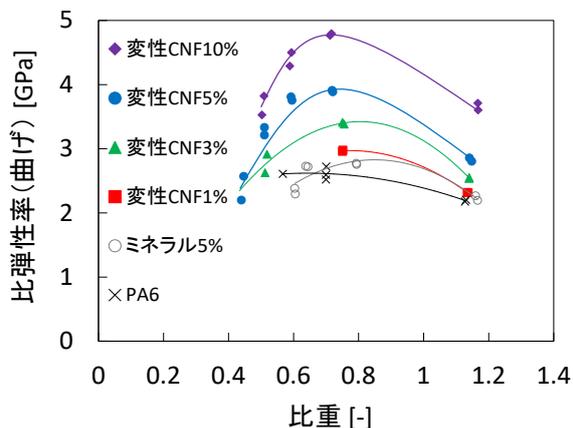
このように変性 CNF を複合化することでミネラルに比べて少量で効果的に気泡の微細化や発泡体の強化を行うことに成功した。



図[3]-3-3 アセチル化 CNF 強化 PA6 の貯蔵弾性率の周波数分散 (250°C)



図[3]-3-4 アセチル化 CNF 強化 PA6 発泡体の断面気泡構造



図[3]-3-5 アセチル化 CNF 強化 PA6 発泡体の曲げ試験における比弾性率と比重

また、スケールアップ成形品の検討として上記物性評価を行った小型試験片の 5 倍重量の成形品（トレイ。図[3]-3-6 参照）、およびアドバイザーの協力を得て 50 倍重量の成形品（エンジンカバー）の試作、解析を行った。その結果、スケールアッ

成形品に関しても小型試験片と同様に微細で均一な気泡、高弾性率および高強度、平滑表面を有する成形品を得ることができた。一方で、特定の製法の材料や特定の成形機においては、成形不良が発生したことから、材料および成形両面から原因追及および改善点がフィードバックされた。



図[3]-3-6 スケールアップ成形品（トレイ）の外観及び断面

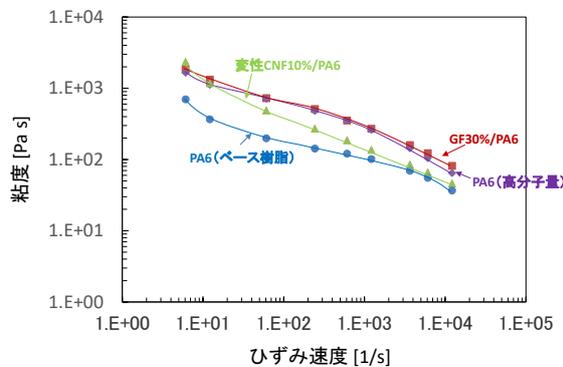
一方で、アセチル化 CNF/PA6 の流動特性と発泡射出成形性の相関に着目した検討を行った。キャピラリーレオメータによる粘度のせん断速度依存性の測定結果を図[3]-3-7 に示す。アセチル化 CNF は低ひずみ速度では高分子量 PA6 並の高粘度、高ひずみ速度では複合化に用いたベース PA6 並みの低粘度を示しており、せん断速度に対する粘度の傾きがガラス繊維などよりも大きい材料であることが分かった。発泡やブロー、紡糸のしやすさと関係のある伸長粘度の測定データを図[3]-3-8 に示す。CNF 含有量の増加とともに伸長粘度が増加することが分かった。

次にスパイラルフロー形状の金型を用いた射出成形を行って流動長の評価を行った。表[3]-3-1 に示す通り、アセチル化 CNF10%の流動長は射出速度が速いほど長くなっており、粘度の速度依存性と一致した傾向があることが分かった。また、アセチル化 CNF10%は高分子量の PA6 と比べて、計量トルクは低く、流動長は長い値となっており、高ひずみ速度で低粘度を示すことが実際の成形においても示された。

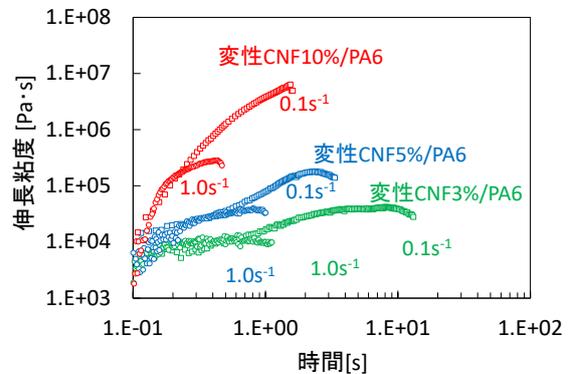
発泡射出成形において、PA6 を高分子量化することで気泡を微細化することが出来るが、同時に射出の計量トルクの増加や流動性の低下につながる。一方、アセチル化 CNF の添加は、低い計量トルクや高い流動性を保ちつつ気泡を微細化させる効果があることが分かった。

以上、PA6 系を中心に発泡成形方式、発泡剤種類の検討を行った。その結果、せん断速度の増加とともに粘度が減少する CNF 強化材料においては、窒素などの物理

発泡剤を用いた発泡射出成形において高い流動性を維持しつつ、従来よりも微細な気泡が得られ、ベース樹脂の7割の密度で1.8倍の弾性率、1.4倍の強度を有する発泡体を製造することに成功した。



図[3]-3-7 アセチル化 CNF/PA6 の熔融粘度のひずみ速度依存性 (260°C)



図[3]-3-8 アセチル化 CNF/PA6 の伸長粘度 (240°C)

表[3]-3-1 スパイラルフロー形状成形によるアセチル化 CNF/PA6 の軽量トルクと流動長

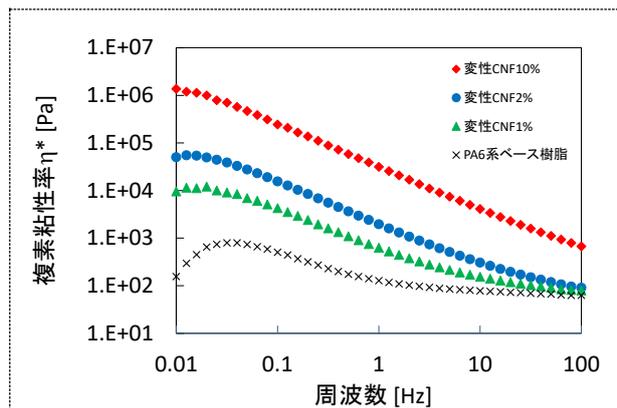
材料	射出条件		計量	流動長
	射出圧力	射出速度	トルク	L
	[MPa]	[mm/s]	[%]	[mm]
PA6 (ベース樹脂)	10	10	9	188
		50	10	188
		100	10	188
PA6 (高分子量)	10	10	23	24
		50	20	27
		100	21	27
変性CNF10%/PA6	10	10	13	86
		50	12	98
		100	12	105

### (b) 軟質材料への展開

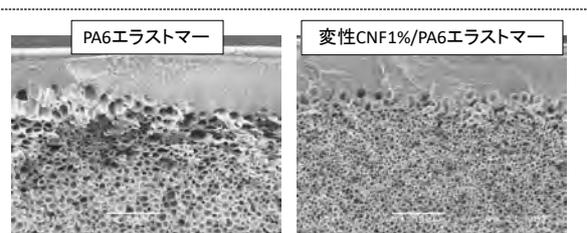
CNF 複合材料のランニングシューズでの実用化を受け、より加工性に優れた熱可塑性エラストマーでの発泡成形の検討を行った。

PA6系エラストマーとの複合化においては、図[3]-3-9に示す通りアセチル化 CNF1%の添加で大きな粘度上昇効果があることが分かった。発泡成形の結果からは図[3]-3-10に示す通り気泡の微細化、特に表層直下の粗大気泡を微細化させることができた。CNF による補強効果と気泡の微細化効果により圧縮強度の増加に成功した (図[3]-3-

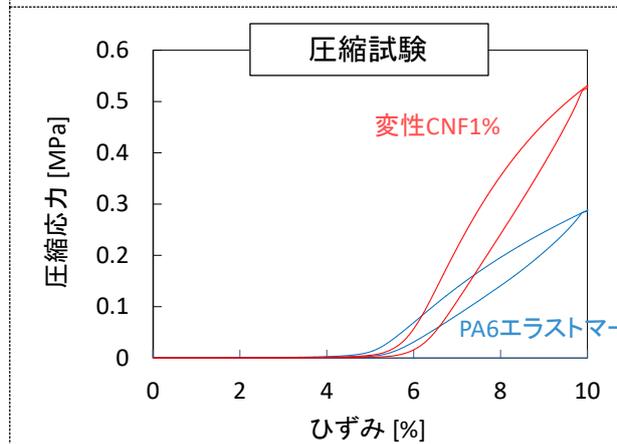
11)。また、引張破断伸びに関しては非強化とほぼ変わらない値となっており、柔軟性を維持させることができた（図[3]-3-12）。さらに、繰り返し圧縮試験による耐久性が CNF 添加により向上すること、反発弾性試験からは CNF を加えても損なわれないことも分かっており、PA6 系エラストマーへアセチル化 CNF を複合化することで、発泡成形性が向上し、得られる発泡体の機械的特性としては、反発弾性を維持しつつ、引張弾性率、圧縮弾性率・強度、耐久性を向上させることに成功した。軽量で反発性、耐久性が求められる用途への用途が期待されている。



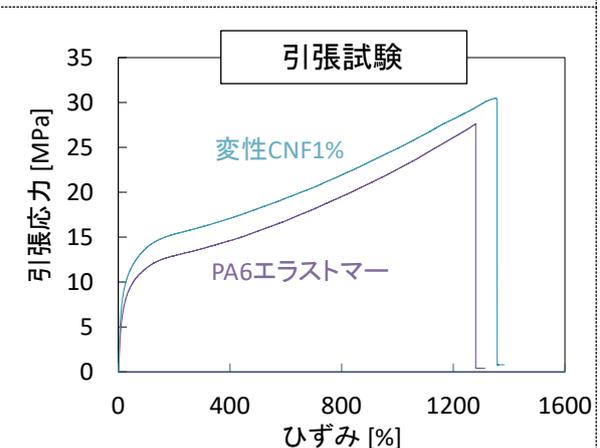
図[3]-3-9 PA6 系エラストマーにアセチル化 CNF を複合化した際の複素粘性率の周波数依存性



図[3]-3-10 アセチル化 CNF 複合化による PA6 系エラストマー発泡体の気泡構造の変化



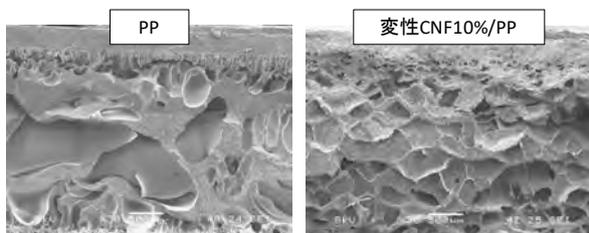
図[3]-3-11 アセチル化 CNF 複合化による PA6 系エラストマー発泡体の圧縮応力の変化



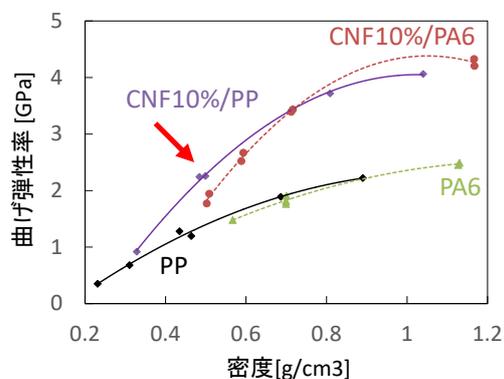
図[3]-3-12 アセチル化 CNF 複合化による PA6 系エラストマーの引張特性の変化

(c)アセチル化 CNF/PP 材料の発泡成形および耐衝撃性向上のためのフィルムインサート成形

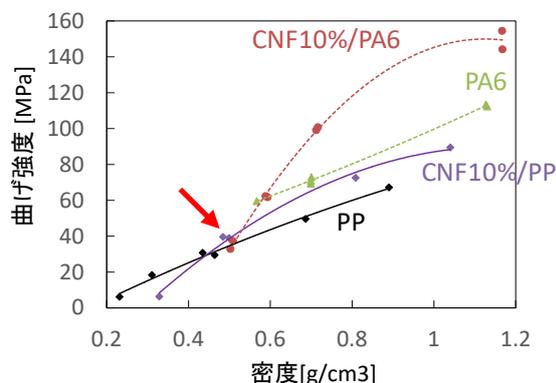
PP系の発泡成形に検討においては、解繊促進成分と膨潤剤により改良されたアセチル化CNF強化PP材料を用いることで軽量高強度な部材の検討を行った。PP単体とアセチル化CNF10%品のコアバック2倍発泡体の断面気泡構造を図[3]-3-13に示す。アセチル化CNFを10%複合化することでmmオーダーの不均一な気泡構造が数十～数百ミクロンオーダーの均一な気泡へと変化した。得られた発泡体の曲げ弾性率・曲げ強度をPA6系での結果とともに図[3]-3-14、図[3]-3-15に示す。PPはPA6よりも樹脂単体の比重が軽いことから曲げ弾性率、曲げ強度の急激な落ち込みが低比重側にシフトしており、また、未発泡体の物性も大きく向上していることから結果的に比重0.5付近ではPA6系以上の弾性率、PA6系並みの強度を有する発泡体を作製することに成功した。



図[3]-3-13 アセチル化CNF複合化によるPP発泡体の気泡構造の変化



図[3]-3-14 PP発泡体にアセチル化CNFを複合化した際の密度に対する曲げ弾性率の変化とPA6系との比較



図[3]-3-15 PP発泡体にアセチル化CNFを複合化した際の密度に対する曲げ強度の変化とPA6系との比較

CNF/PP、CNF/PP 発泡体の自動車用途での試作が進む中で、耐衝撃性と軽量性は重要なパラメータであるとの認識が高まってきている。高耐衝撃・低線熱膨張グレードとして開発した京都プロセス材料を発泡させることにより、軽量性と耐衝撃性の両立が期待されているが、発泡させると耐衝撃性は低下してしまう。そこで、発泡成形品表面にフィルムをインサートすることで低下した耐衝撃性を補う検討を試みた。アセチル化 CNF/PP 材料を用いてフィルムインサート成形と発泡成形を組み合わせることで既存材料（ブロック PP）と同程度の耐衝撃性で低線熱膨張且つ軽量な部材を開発することを目的とした。

成形は、RIC Foam 方式の発泡射出成型機に 90mm×90mm×2mm の平板形状の金型を取り付けて行った。シリンダーに設けられたベントを不活性ガスで加圧することにより、材料中にガスを導入し成形品に気泡を形成させることが出来る。発泡はコアバック方式により行い成形品を厚み方向に膨張させた。まずは発泡成形品において優れた外観と気泡構造、物性が得られる条件を検討し、その条件に対してフィルムインサート成形を実施した。ベントの窒素圧力が 5、7MPa の 2 水準、発泡倍率が 1.5、2 倍の 2 水準について検討した。断面気泡構造を図[3]-3-16 に示す。

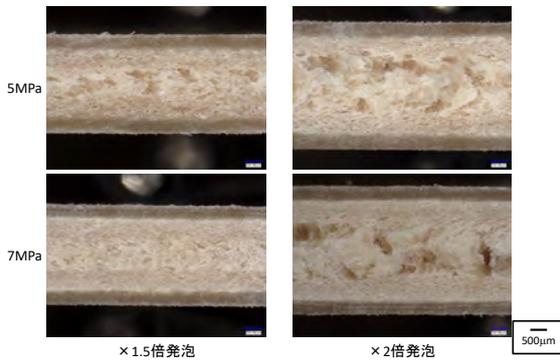
5MPa よりも 7MPa、2 倍よりも 1.5 倍発泡の方が微細な気泡が得られ、7MPa、1.5 倍では他の条件で見られたような粗大な気泡が見られなかった。続いて、得られた試験片の 3 点曲げ試験の結果及びデュポン式衝撃試験の結果を既存材料であるブロック PP のソリッド（未発泡体）とともに表[3]-3-2 に示す。ここでデュポン式衝撃試験とは、落錘衝撃の一種であり値として試験片が割れた時の高さを記載している。最大高さ 1m でも非破壊の場合は NB と記載している。おもりの重さは 1kg のものを使用した。また、エネルギーは（重さ）×（重力加速度）×（高さ）により計算した。デュポン衝撃、曲げ弾性率ともに 5MPa よりも 7MPa、2 倍よりも 1.5 倍の場合の方が高い値が得られた。これは気泡構造の気泡の緻密さと対応している。

気泡構造、物性に優れた 7MPa、1.5 倍の条件についてフィルムインサート成形を行った。予備検討で耐衝撃性の向上には裏（反打撃側）に衝撃吸収フィルムを張ることが有効であることが分かったため、表には意匠性付与のための厚さ 50um の木目調の転写を、裏には耐衝撃性向上のための 150um の軟質フィルムをそれぞれインサートした。外観については、フィルムインサートすることにより発泡射出成形特有のスワールマークが抑えられた。機械的特性については、インサートの有無による 3 点曲げ試験及びデュポン式衝撃試験の評価値の違いを表[3]-3-3 に示す。

フィルムインサートにより弾性率は若干下がるが、デュポン式衝撃は向上し、1m からの落下でも非破壊となった。また、ブロック PP ソリッドと CNF7%PP インサート品の線熱膨張率の測定結果を図[3]-3-17 に示す。0～100℃の平均膨張率の値は CNF7%PP インサート品ではブロック PP ソリッドの半分以下の 52ppm/K になった。

CNF/PP を用いてフィルムインサート成形と発泡成形を組み合わせることにより、低密度で高耐衝撃性、低熱膨張率を有する部材を開発できた。同等の剛性で考えると、図[3]-3-18 に示す通り CNF7%は若干分厚くなるが、比重がより低いいため、重量比としては 0.86 となった。即ち、発泡+フィルムインサートを組み合わせることによ

り、高い衝撃性を維持しつつ既存材料の 14%の軽量化が出来、低い線熱膨張率を有する材料を創り出すことが出来た。



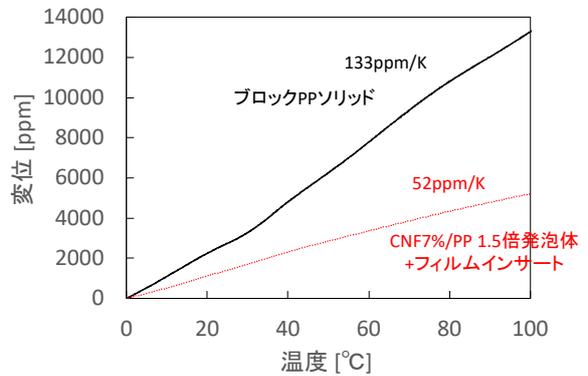
図[3]-3-16 CNF7%/PP 発泡体の断面気泡構造

表[3]-3-2 PP 未発泡体及び CNF7%/PP 発泡体の機械的特性

NO.	材料	N <sub>2</sub> 圧力 [MPa]	発泡倍率 [倍]	デュボン衝撃 (1kg)		曲げ弾性率 [GPa]
				高さ [mm]	エネルギー [J]	
1	ブロックPP	-	-	NB	-	0.95
2	CNF7%/PP	-	-	NB	-	1.61
3		5	1.5	650	6.4	0.85
4			2	750	7.4	0.79
5		7	1.5	800	7.8	0.95
6			2	700	6.9	0.72

表[3]-3-3 CNF7%/PP 発泡体の機械的特性におけるフィルムインサートの効果

材料	N <sub>2</sub> 圧力 [MPa]	発泡倍率 [倍]	フィルム		デュボン衝撃 (1kg)		曲げ弾性率 [GPa]
			表	裏	高さ [mm]	エネルギー [J]	
CNF7%/PP	7	1.5	-	-	800	7.8	0.95
			木目 (50µm)	軟質 (150µm)	NB	-	0.82



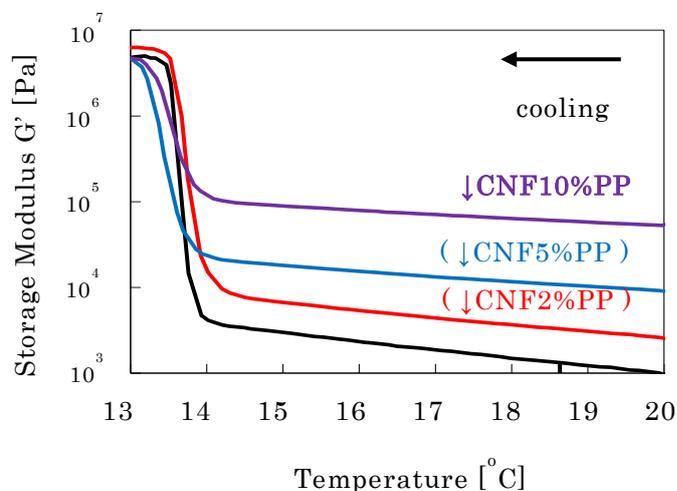
図[3]-3-17 PP 未発泡体及び CNF7%/PP 発泡体の線熱膨張率

	既存材料(ブロックPP)	開発材料
密度	0.9g/cm <sup>3</sup>	0.74g/cm <sup>3</sup>
厚み	2.9mm	3.0mm
剛性	同等	
重量比	1	<b>0.86</b>
耐衝撃性(面衝撃)	デュボン1kg・1mで非破壊	
線熱膨張率	133ppm/K	<b>52ppm/K</b>

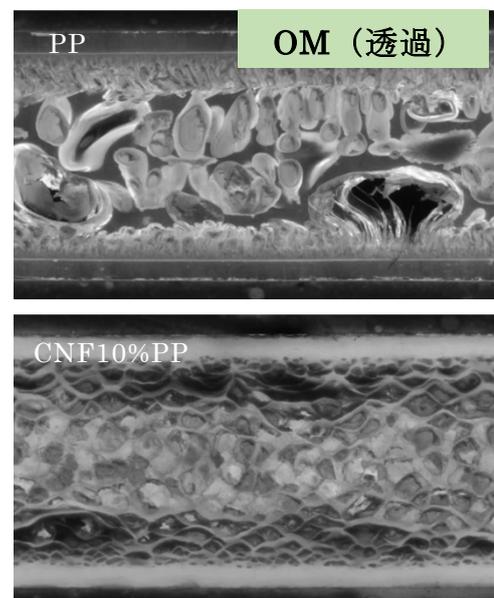
図[3]-3-18 ブロック PP ソリッドと CNF7%/PP 発泡体フィルムインサート品の性能比較

#### (d) 発泡構造の解析

上述した様に、熔融粘弾性（熔融時の貯蔵弾性率のレベル）の差により、ニート樹脂に比べて、CNF 強化樹脂材料は微細・均一な発泡構造となる（図[3]-3-19）。さらに、特殊な処理を行ったサンプルについて発泡セル壁表面を SEM 観察すると CNF のネットワークが見られ、また CNF をシシとしたシシカバブ構造やポリマーシシカバブ構造が形成されている（図[3]-3-20）。また、発泡セル壁の断面から眺めた TEM 写真からもシシカバブ構造が確認できる（図[3]-3-21）。CNF のネットワーク構造や特殊な PP 結晶構造の形成に由来して、発泡成形体の物性（弾性率や強度）は CNF 入りで大幅に向上することが推測される。

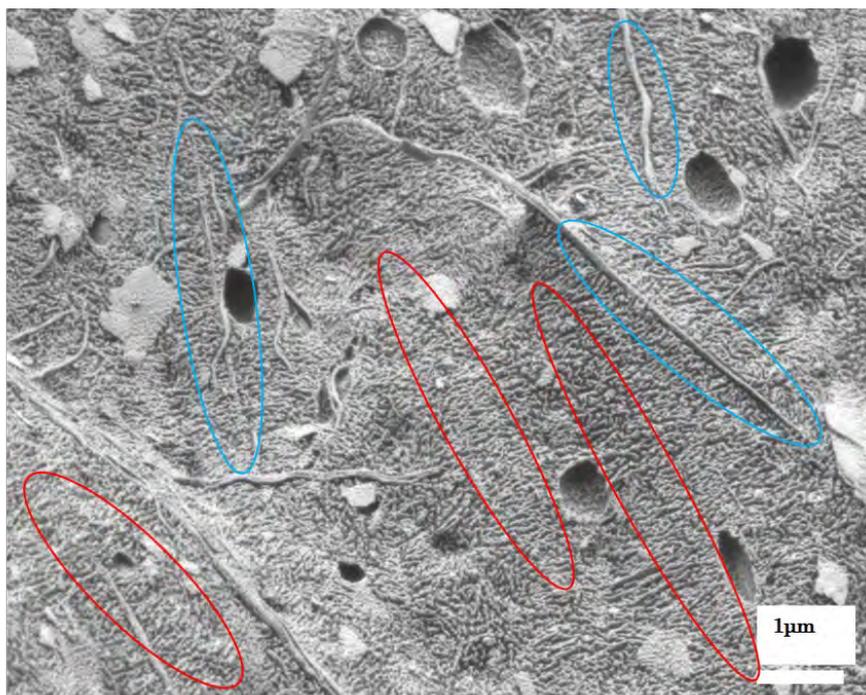


熔融時のレオロジー特性に起因した発泡特性

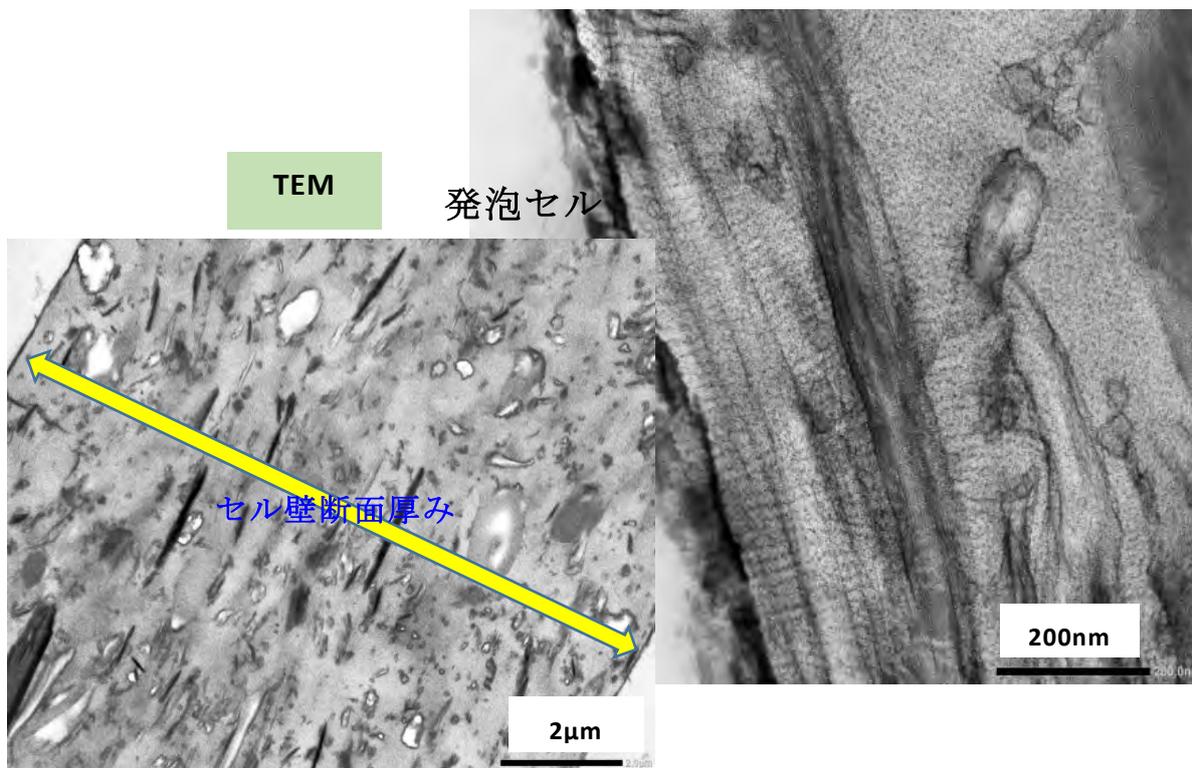


2mmt sheet  $\rightarrow$  コアバック 2 倍発泡

図[3]-3-19 超臨界発泡 ( $N_2$ -gas)



図[3]-3-20 CNF/PP系発泡セルの微細構造（表面）



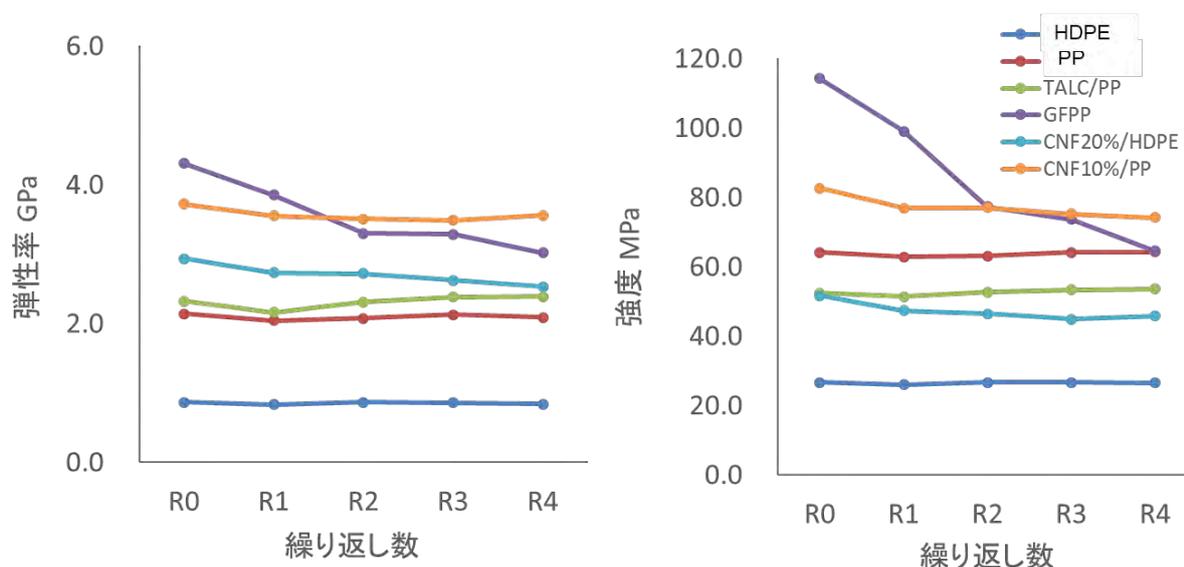
図[3]-3-21 CNF/PP系発泡セルの微細構造（断面）

### [3]-4 マテリアルリサイクル性

(実施者：京都大学生存研、京都市産技研)

マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクルおよびサーマルリサイクルによるプラスチックの有効利用は新しい社会システムとして注目されているサーキュラーエコノミーにおける重要課題である。セルロースナノファイバーは、繊維幅がナノレベルのため、アスペクト比を考えると、数ミクロンの長さがあれば補強用繊維としては十分であると考えられる。このことから、樹脂成形体を数ミリのサイズまで粉碎してもセルロースナノファイバーの長さ方向への切断はほとんど無く、マテリアルリサイクル可能な材料であると考えられる。特に、PPやHDPEといったオレフィン系樹脂は融点がセルロースの熱変性温度より十分に低く、熔融混練時の熱劣化は少ないと考えられる。このことから、京都プロセスで製造したCNF強化PPおよびCNF強化HDPEについて、再度、実際のマテリアルリサイクルに沿った方法で、マテリアルリサイクル性を評価した。結果を図[3]-4-1に示す。

“射出成型後 (R0) の試験片を粉碎し射出成形する”プロセスを4回 (R1、R2、R3、R4) 繰り返し、都度、曲げ弾性率、曲げ強度を評価した。比較としてガラス繊維強化PP、タルク強化PPの結果も示している。ガラス繊維強化材料は、リサイクルを繰り返すと弾性率、強度共に低下することがわかる。特に、強度低下が顕著である。同様の傾向は衝撃特性でも見られる。これに対して、CNF強化樹脂は、タルク強化PPと同様に、リサイクルを最大4回まで行っても、弾性率、強度は全く変化しない。すなわち、CNF強化PP,HDPEはマテリアルリサイクル特性に優れた材料と言える。セルロースナノファイバーは焼却も容易で残灰も少なく、最終的にはサーマルリサイクルできることから、環境負荷の少ない材料といえる。今後、社会的関心が、CO2排出の少ない、持続型資源に基づく材料に対してますます高まって行くことを考えると、マテリアルリサイクルが容易であることはセルロースナノファイバーの重要な特性といえる。



図[3]-4-1 CNF強化PPおよびHDPEのマテリアルリサイクル特性

### [3]-5 マスターバッチ法の検討

(実施者：京都大学生存研、京都市、王子ホールディングス（株）、日本製紙（株）、星光 PMC（株）)

ポリプロピレン（PP）は他の樹脂に比べてアセチル化パルプとの親和性が低く、変性パルプを PP 中で熔融混練しても十分に解繊・分散させることができない。そこでアセチル化パルプとその解繊性に優れた樹脂（解繊用樹脂）をあらかじめ混練し、変性 CNF を高濃度に含有したマスターバッチ（MB）について、より詳細に検討した。得られた MB を PP と混ぜて希釈混練を行うことで、変性 CNF/PP 複合体を作製した（マスターバッチ法）。

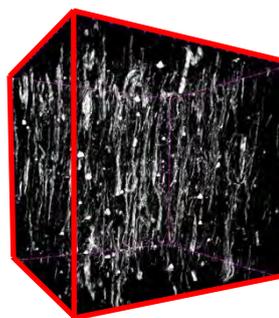
マスターバッチ法で作成した繊維率 10wt% の複合体の X 線 CT 像を図[3]-5-1 および図[3]-5-2 に示す。この X 線 CT 像は一辺 800 $\mu\text{m}$  の領域を撮像しており、分解能は 1.5 $\mu\text{m}$  である。これらの X 線 CT 像より、解繊用樹脂を用いて作製した複合体は、解繊用樹脂を用いずに作成した複合体と比較し、複合体中でのパルプの解繊性が優れることがわかった。またエラー! 参照元が見つかりません。およびエラー! 参照元が見つかりません。に、繊維率 10wt% の複合体の引張・曲げ特性を示す。これらより解繊用樹脂を用いて作製した複合体は、用いずに作製した複合体と比較し、引張・曲げ特性等の力学特性が優れることがわかった。

これを踏まえ、アドバイザーへのサンプル提供に向け、上記サンプルの製造スケールアップの検討を行った。混練プロセスの簡略化に関する検討や、大型混練装置での大量混練に関する検討を行った結果、小スケールでの製造に比べ生産性を大幅に向上させ、サンプル提供に対応できるようになった。



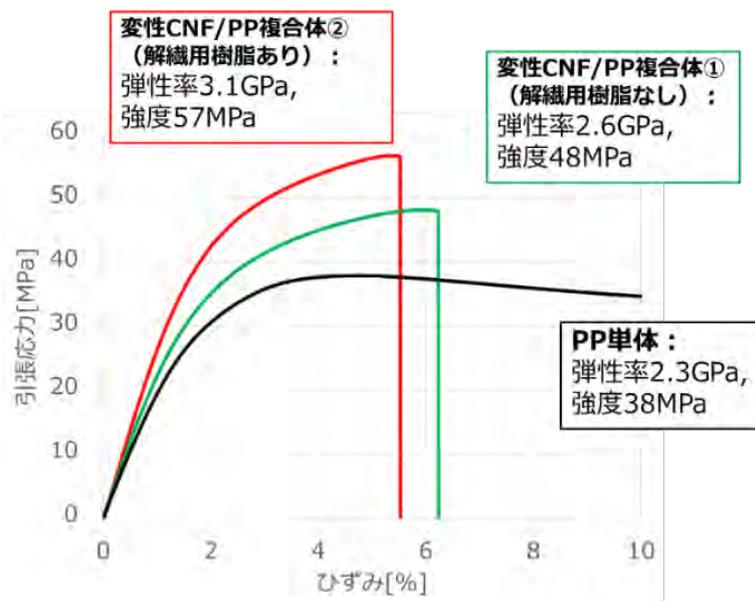
変性 CNF/PP 複合体①（解繊用樹脂なし）

図[3]-5-1 複合体の X 線 CT 像 1

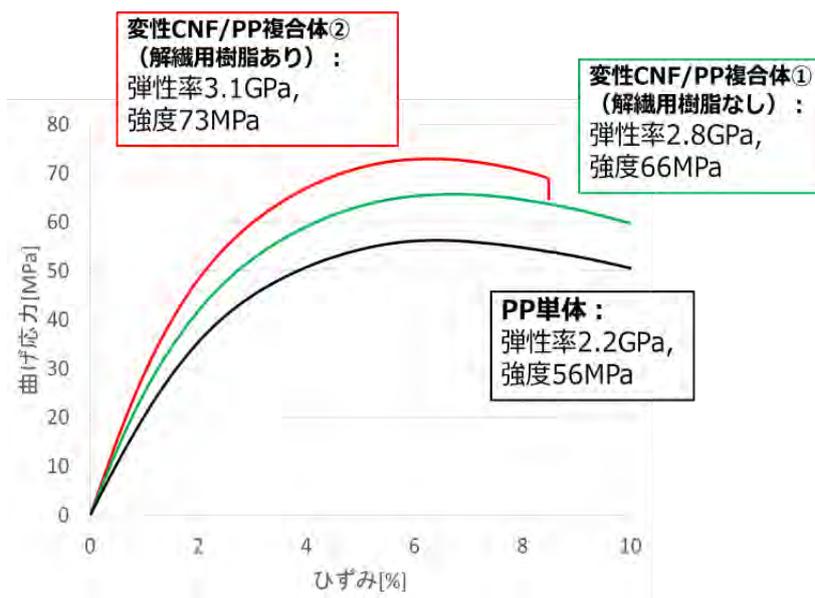


変性 CNF/PP 複合体②（解繊用樹脂あり）

図 [3]-5-2 複合体の X 線 CT 像 2



図[3]-5-3 引張特性



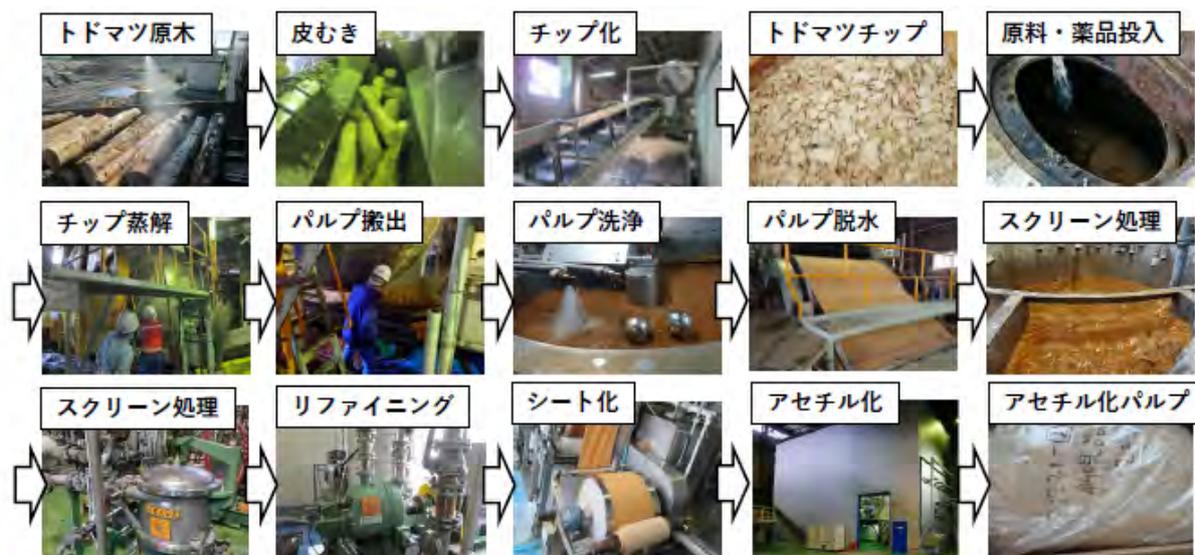
図[3]-5-4 曲げ特性

### [3]-6 京都プロセスのスケールアップ技術

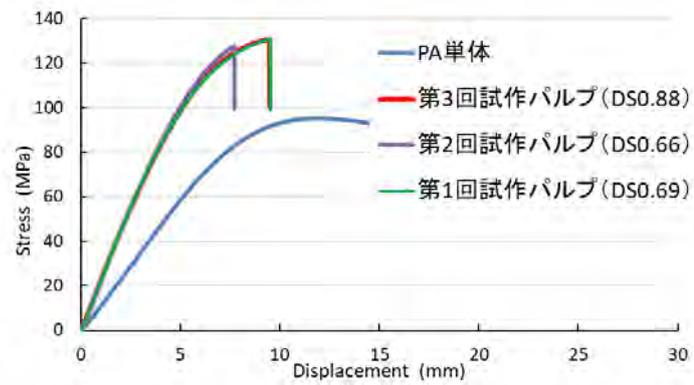
(実施者：京都大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、星光 PMC (株)、高知県紙産業技術センター)

本事業で開発を進めた“パルプ直接混練法”（京都プロセス）は疎水化変性パルプを溶融した樹脂中で混練、解繊することで、パルプのナノ解繊とナノファイバーの樹脂中への分散をワンショットで行うコストパフォーマンスに優れた方法である。京都プロセスによる CNF 強化樹脂材料の大量製造（CNF10%添加樹脂ベースで 3 トン/年）を目指して、[1]-2 原料の選定で述べた通り解繊性および補強性に優れていたトドマツを使って変性用リグノパルプの大量製造を行った。（図 [3]-6-1）それを高知県紙産業技術センターでディスクリファイナーにより予備解繊後、抄紙機を用いてシート化し、ネバードライのウェットパルプシート状態で京都大学に送りアセチル化処理を行った。その後、変性パルプについてテストプラントを用いて樹脂との複合化を行った。この様に大量製造したパルプについては、図[3]-6-2 に示す通り、いずれも小スケールでのアセチル化変性パルプを同等の補強性が得られる様になった。また、偏光顕微鏡を用いたペレットの観察から、いずれも樹脂混練時に同等の解繊性を示すことが分かった。

並行して、高知県紙産業技術センターで大量に製造したリファイナー処理ネバードライパルプを日本製紙のテストプラントにおいて約 30kg/月のペースでアセチル化処理を行った。それを京都プロセスを用いて CNF 強化樹脂材料とした。変性パルプ、マスターバッチ、所定濃度の CNF 強化樹脂材料を再委託先およびアドバイザーに提供し、性能評価、用途開発を行った。



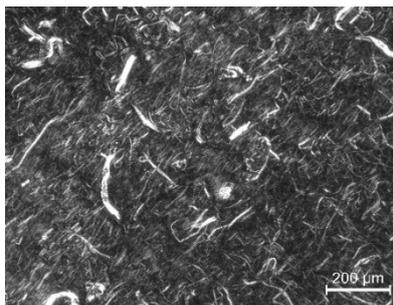
図[3]-6-1 化学変性用パルプシートの大量製造工程



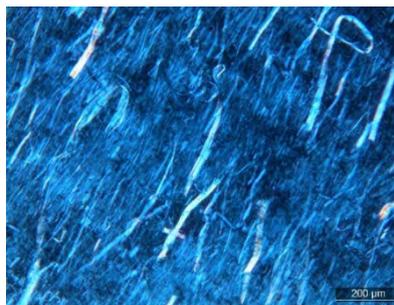
曲げ特性	PA单体	試作 3	試作 2	試作 1
DS		0.88	0.66	0.69
弾性率 (GPa)	1.73	3.87	3.82	3.89
強度 (MPa)	54.9	130.7	128.6	130.6
伸び (mm)	>25	9.2	8.38	9.17
繊維率 (%)		9.2	9.6	10.5

図[3]-6-2 曲げ試験結果 (PA6)

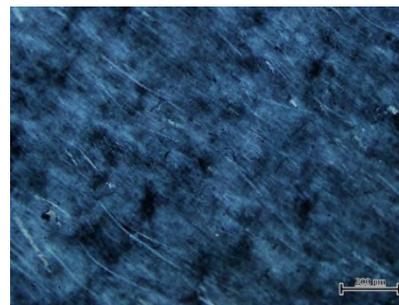
第 3 回試作パルプ



第 2 回試作パルプ



第 1 回試作パルプ

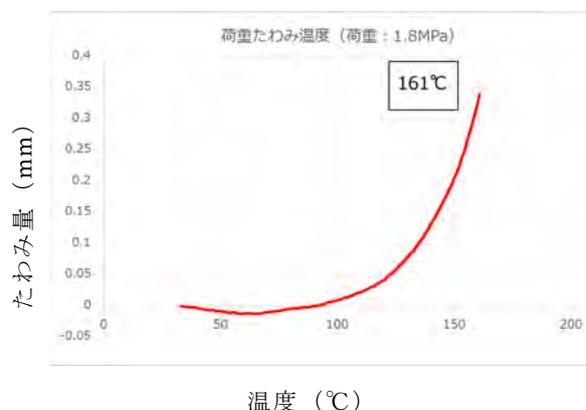


図[3]-6-3 偏光顕微鏡写真 (PA6)

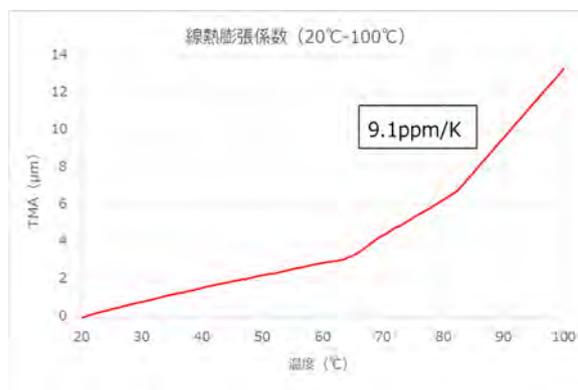
### [3]-7 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発

(実施者：京大生存圏研究所、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、星光PMC(株))

[2]-2において熱流動性・耐熱性を向上させた変性リグノCNFを用いて熱圧成形体の製造・成形プロセス技術の検討を行った。最初に、リグニンの特異的構造変換およびリグニン、ヘミセルロースの水酸基への化学修飾を行った変性リグノCNFを用いて植物度約80%の熱圧成形体の製造に成功した。性能として、線熱膨張係数：9.1ppm/K(ガラス相当)、荷重たわみ温度(1.8MPa)：161℃(フェノール樹脂相当の曲げ弾性率：14.6GPa曲げ強度184MPa)を達成した。それを踏まえて、リグノCNFの変性方法の検討だけでなく、原料とするリグノCNFの形状やリグニン量、変性リグノCNFに適した成形方法、成形条件を探索した。その結果、より簡便な成形方法で、植物度98%、曲げ強さ217MPa、曲げ弾性率10.7GPaを達成した。



図[3]-7-1 荷重たわみ温度



図[3]-7-2 線熱膨張

並行して、原料とするリグノCNFの形状やリグニン量、添加剤、成形方法、成形条件等の検討により、リグノCNFの化学処理を行わない手法で、高強度・高植物度成形体の開発を進めた。

表[3]-7-1 各年度末の到達物性

	植物度 [%]	曲げ強さ [MPa]	曲げ弾性率 [GPa]	線熱膨張係数 [ppm/K]	荷重たわみ温度[°C] (1.8MPa)	成形に要する時間 (hr)
H27	74	156	9.8	9.1 <sup>*1)</sup>	161 <sup>*2)</sup>	
H28	98	217	10.7			7
H29	98	253	10.5			2
H30-①	100	311	15.1			1.5
H30-②	100	264	15.4			1.5
H30-③	95	309	16.0			1.1

\*1 ガラス相当 \*2 フェノール樹脂相当

原料とするリグノ CNF の形状は、細く解繊されている方が熱圧成形体の密度向上に有効であり、高強度となった。なお、エラー! 参照元が見つかりません。[3]-7-1 の H30-①に示すリグノ CNF はビーズミル処理した NUKP で得られたものである。しかしながら、成形体の強度を向上させるための上記方策に従うと、リグノ CNF の親水性が著しく高くなり、成形工程における水分の除去が非常に困難となった。そこでイオン性を有する薬剤の添加を種々試みた結果、脱水効率のさらなる向上が認められた。

しかしながら実用化に際してビーズミル処理は生産効率にやや課題があるため、大量生産が容易なリファイナーを用いて表面フィブリル化を行ったトドマツリグノ CNF を原料とすることを試みた。それを 100%原料として用いた結果が H30-②であり、このとき、繊維間水素結合を補強するタイプの添加剤を利用した結果が H30-③である。いずれにおいてもビーズミル NUKP を用いたときに匹敵する極めて強い熱圧成形体が得られた。

そのほか、成形工程の内、水分を除去する工程（圧搾脱水）において高い圧力条件下で水を絞り出すことにより、成形体の強度が向上することを見出していたが、引き続き検討を進め、ステンレスメッシュ等を用い、脱水を効率的に行うことで、低圧であっても成形体に十分な強度をもたせることが可能になった。さらには、半量ずつ湿潤リグノ CNF を作製して、圧搾脱水時にバインドレスで貼り合わせてもほとんど強度の低下がないことを見出し、この結果、成形に要する時間を 0.25 時間まで大きく短縮できた。さらには、工程の簡略化と省エネルギー化を目的として、圧搾脱水、乾燥後に行う熱圧成型（例えば、190°C、50MPa で 5 分間）の工程を省略することを試みた。その結果、ビーズミル NUKP のようなナノ化が進んだパルプでは、熱圧成型前でも密度は 1.4g/cm<sup>3</sup> を超えて、300MPa 近くの曲げ強度が発現しており、熱圧成型での曲げ物性の向上はほとんどなく、その工程を省くことができることが分かった。リファイナー処理した NUKP については、熱圧成型での曲げ物性の向上が認められた。ただし、高次にリファイナー処理され、熱圧成型後の曲げ強度が 230~250MPa の NUKP では、熱圧成型を省いた場合の曲げ強度の低下は 20~30MPa であり、200MPa を超える高い曲げ強度が認められたので、場合によっては熱圧成型の工程を略することも可能であると判断した。一方で、曲げ強度が 200MPa 程度の NUKP について、繊維間水素結合を補強するタイプの樹脂を使い、熱圧成型工程を省くことを試みたが、良好な結果を得ることはできず、その工程を省くことができるか否かは、リファイナー処理の程度に左右されることが明らかになった。

開発開始当初には、ろ過時間の短縮を目的として、リファイナー処理の程度が比較的軽度な（ろ水性が高い）NUKP を用いて、繊維間水素結合を補強するタイプの樹脂の添加量を増やすことにより、高強度が発現する条件について検討したが良好な結果が得られなかった。そこで、原材料には曲げ強度が 200MPa 以上を有するリファイナー処理した NUKP を用い、ろ過前（パルプパッドの作製前）の湿潤パルプに、添加剤 A ならびに添加剤 B を加え、加熱によりその表面を疎水化させる試みを行ったところ、ろ過時間が顕著に短縮された。例えばリファイナーを 24 回通過させた NUKP（以

下 NUKP24 と略す) では、無処理では 65 分間を要したろ過時間が 5 分程度にまで短縮でき、マイクロフィブリル化したセルロースファイバー (商品名: セリッシュ) でも、95 分のろ過時間を 7 分以下にまで短縮できた。その際の曲げ物性の変化は、元来曲げ強度が 300MPa 程度ある高強度 NUKP では、若干曲げ強度が低下する傾向 (20MPa 程度低下) が見られたが、235MPa 程度の NUKP24 では処理による強度低下はなかった。さらに 200MPa 程度の NUKP ではむしろ曲げ強度の向上が認められ、例えば、リファイナーを 18 回通過させた NUKP18 では、元来 200MPa 程度の曲げ強度が 220MPa 近くにまで向上した。

このように著しくろ水性の改善が認められたことから、最大で 0.5MPa の圧力がかげられるプレスろ過機を用いて、2.5% のパルプ懸濁液のろ過を行い、パッドの作製を試みたところ、10 分程度で 1100ml の懸濁液を絞りきり (ろ過液量 1000ml) 、パルプ濃度 36% のパッドを得ることができた。ただし、今回用いたパルプろ過機の構造では、ろ過面が垂直方向に設置されており、パルプが下側に多く堆積する傾向がみられたので、厚さが均一なパッドを作製するにはろ過面を水平に配置するなどの工夫が必要と思われた。

成型後の厚さ目標が 1mm となるように設定したパルプ濃度 35% のパルプパッド (原料は NUKP24) を供試材料として、各種金型を用いた三次元成型についても検討した。その結果、図 [3]-7-3 に示すようになり自由度が高い三次元成型が可能であることが分かった。

以上、原料とするリグノ CNF の形状やリグニン量、リグニンの特異的構造変換やリグニンおよびヘミセルロースの水酸基の化学修飾、添加剤、成形方法、成形条件等の検討結果を組み合わせ、実用化という視点からも、熱圧成形体の曲げ特性の向上と成形に要する時間の大幅な短縮の両立が達成でき、さらにそれを使った三次元成型の可能性を示すことができた。



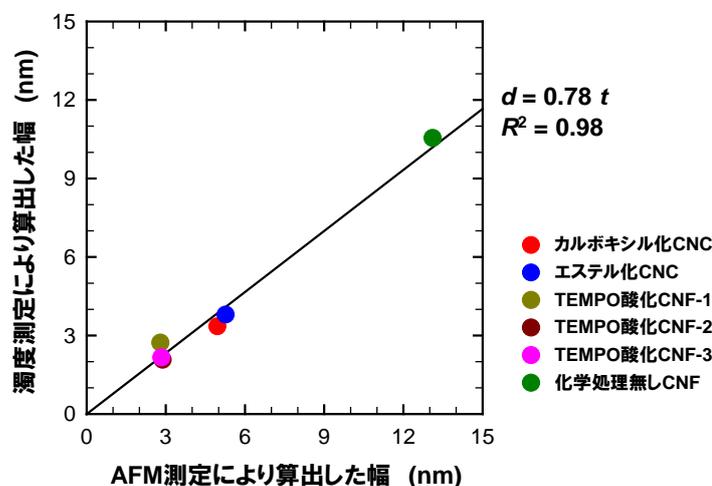
図 [3]-7-3 三次元成型体の試作例

## 5. 研究開発項目[4] リグノ CNF および樹脂複合体の計測・評価技術の開発：

(実施者：京都大学生存研、産業技術総合研究所)

### a) CNF 形状の評価

CNF 水分散液の濁度測定により、CNF の幅を評価する技術の開発を行った。CNF の他に、漂白パルプに対して機械処理のみを行った CNF や、幅が 3 nm とほぼ均一である TEMPO 酸化 CNF など様々な種類の CNF を用いて評価法の妥当性を検討した。分散液の濃度など測定条件を検討した結果、濁度により測定した CNF 幅は AFM 測定による幅と相関関係を示し、CNF の平均幅の相対評価として利用できる可能性が見出された。

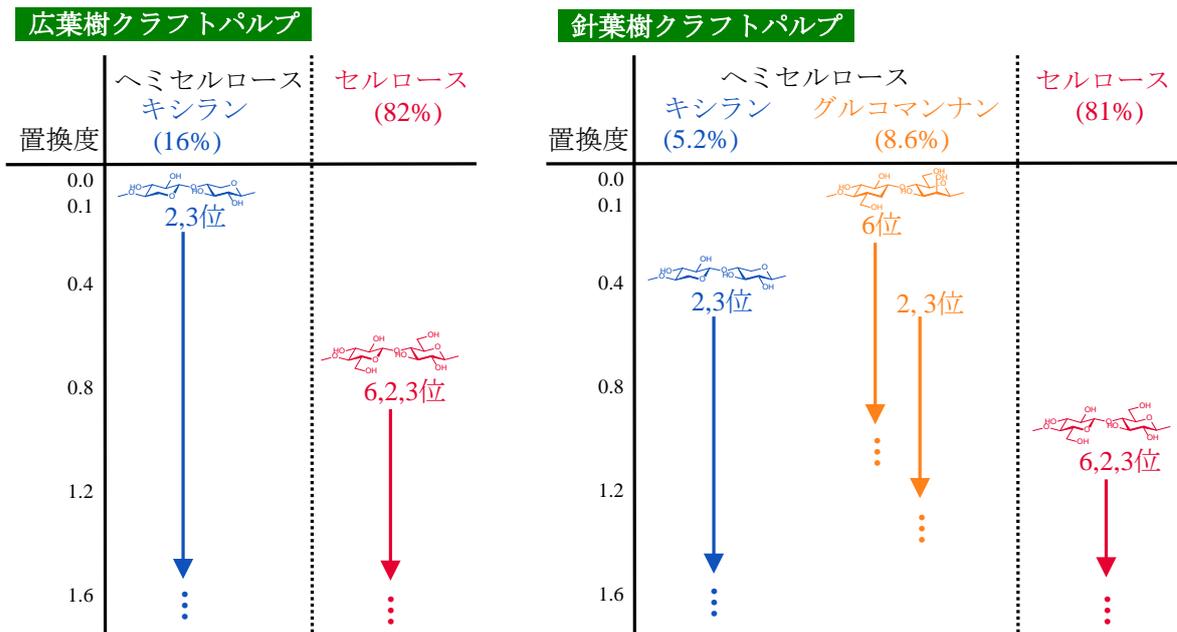


図[4]-1 濁度測定とAFM測定の比較

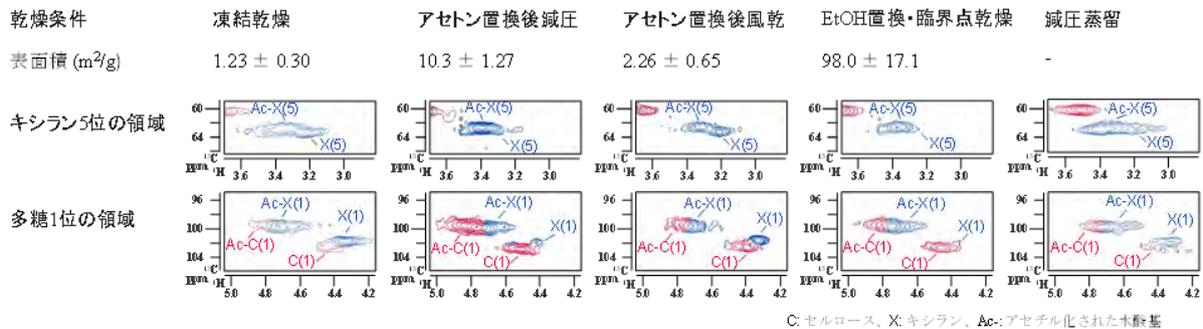
### b) アセチル化変性の進行に関する解析

樹種や蒸解条件の異なるリグノパルプをアセチル化に供し、生成物の化学構造解析結果から各種成分の反応性を評価した。いずれのパルプでも、多糖類ではヘミセルロースがセルロースより、同一多糖中では一級水酸基が二級水酸基より反応性が高いといえた。また、蒸解を行っていないパルプではヘミセルロースおよびリグニンの後にセルロースのアセチル化が進行するが、蒸解パルプではヘミセルロースの全水酸基が置換される前にセルロースでも反応が起こることが示された。

続いて、飽水状態のヤナギ由来クラフトパルプを、凍結乾燥、アセトン置換後減圧乾燥、アセトン置換後風乾、エタノール置換後臨界点乾燥、減圧蒸留の5つの方法で乾燥し、アセチル化時にヘミセルロースの反応性に及ぼす影響について検討した。BET 測定結果から、乾燥パルプの表面積は臨界点乾燥、アセトン置換後減圧乾燥、アセトン置換後風乾、凍結乾燥の順に高かった (図[4]-3)。置換度 1 以上のアセチル化物の HSQC-NMR スペクトルにおけるキシラン C1 位、5 位のピーク面積比較 (図[4]-2) より、乾燥後の表面積が大きいパルプほど未置換のキシラン由来のピーク面積が小さく、キシランの反応が進行していることが判明した。最も表面積の大きい臨界点乾燥パルプでは、ほぼ全てのキシランの少なくとも 1 つの水酸基がアセチル化されていた。これらの結果から、乾燥時に生じるパルプ繊維の凝集がヘミセルロースのアセチル化を阻害している一因であること、および、乾燥方法の検討によりヘミセルロースの反応性を向上させられることが示唆された。



図[4]-2 アセチル化における蒸解パルプ中の各種成分の挙動



図[4]-3 各乾燥条件のヤナギパルプの表面積とアセチル化物（置換度 1 以上）の HSQC-NMR スペクトル

## 6. 研究開発項目[5] スケールアップ・社会実装化技術の開発

(実施者：京都大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、星光 PMC (株)、高知県紙産業技術センター、宇部興産(株)、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)、(株)ロンビック、大洋塩ビ(株))

第一中間期に、木材成分の分離システムを導入し、耐熱性、ナノ解繊性に適したリグノパルプ製造条件を明らかにした。さらに、各要素技術を製造プロセス全体を俯瞰し最適化し組み合わせることで、様々な CNF 強化樹脂成形体を、原料から射出成形品まで高効率で連続的に製造できる試料作製プロセスを開発した。これらを踏まえ、当初目標の10倍の生産量(10kg/日)にスケールアップした試料作製プラントを完成させた。

第二中間期では、アドバイザーへのサンプル供給を加速させ、リグノ CNF 強化樹脂材料の社会実装をより確かなものとするために、試料作製プラントを活用し部材製造プロセスのスケールアップを図るとともに、リグノ CNF 部材の社会実装において重要な加工技術の開発を進めた。並行して、部材化プロセスの効率化、コスト削減技術の開発に取り組んだ。試料作製プラントについては、第二中間期において 50kg/日までの生産性が可能なシステム補強を行った。

最終期間では、京都大学に建設した、1) 木材のパルプ化、2) パルプの予備解繊、3) パルプの化学変性、4) 樹脂混練・ペレット製造より構築されるテストプラントを動かし、プロセス全体を俯瞰しながらスケールアップ・社会実装化技術の開発を進めた。京大テストプラントおよび日本製紙テストプラントで製造する変性パルプおよび変性 CNF 強化樹脂を再委託先企業に提供し、ナイロン樹脂、ポリアセタール樹脂および塩化ビニル樹脂との複合化における生産性の大幅向上を検討するとともに、25 のアドバイザー機関にサンプル提供を行い、商品化の観点から評価を得てプロセス技術の開発にフィードバックした。最後に、[1]-[5]の研究開発項目における研究成果に基づきコスト試算を行った。

### [5]-1 部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発：

研究開発項目[3]において開発したリグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスについて、平成 27 年度に完成させた京都プロセステストプラントを用いて、リグノ CNF を 10% 含有した樹脂複合材料を年間 3 トン製造するリグノ CNF・樹脂複合体製造プロセスについて検討した。主な成果は下記の通りである。

- ・ 100 リットル地球釜による蒸解、リファイナーによる予備解繊、抄紙機によるシート化（高知県紙産業技術センター保有設備を使用）について検討し、10%CNF・樹脂複合体に換算して1トン分に相当する変性用パルプシートを年間 100kg 製造するプロセスを構築した。
- ・ シートの含水率を適切に管理することで、化学変性において反応容器の減容化と使用薬品量の削減を可能とした。

- ・加温減圧が可能かつ高速回転による粉碎が可能な回転翼式ミキサーを導入することで、変性シートの粉碎プロセスのスケールアップと変性シートの乾燥プロセスを統合し、同時に実施することを可能とした。

- ・混練機の軸径・軸数を 15mm φ 二軸から 20mm φ 四軸とし、適切な運転条件を設定することで、混練処理能力を大幅に向上することができた。

これらの検討により、CNF・樹脂複合体の年間 1 トン分に相当する年間 3 3 3 k g のマスターバッチ(30%CNF 品)の製造プロセスを構築した。

さらに日本製紙のテストプラントでトドマツパルプの化学変性を行い、京都大学生存圏研究所において解繊促進のための膨潤剤を使用して直径 20 mm の 4 軸押出機でマスターバッチを製造後、外注で CNF が 10%濃度になるまで希釈する製造プロセスについて各要素プロセスの開発を進め、CNF 強化ポリプロピレンにおいて曲げ弾性率で 4.1GPa、曲げ強度で 85MPa を達成できた。また、マスターバッチ製造のスケールアップに取り組み、マスターバッチを 37 mm の 2 軸押出機で製造しても同等の機械特性が得られるようになった。これにより CNF 強化 PP 樹脂品の大量製造が可能になり、アドバイザーへの安定したサンプル提供および評価が促進された。

最終年度に、京大直径 20 mm の 4 軸押出機でのマスターバッチ製造プロセスの改良をさらに進め、製造速度向上を検討し、PP 用マスターバッチ 1.3 トン (10%換算)、その他 200 k g (10%換算) を製造し、再委託先での希釈混練後にサンプルワークに供した。また直径 20 mm の 4 軸押出機での樹脂種の拡充を図り、POM、PLA、PE 等の樹脂との複合化を進めた。

再委託先では、希釈混練に加えて、解繊促進膨潤剤を用いたマスターバッチ作成にも着手し、京大小型混練機と同等の強度の品質が得られている。

## [5]-2 リグノ CNF 部材の社会実装化技術開発

一貫製造プロセス（京都プロセス）のテストプラントを用いたリグノ CNF 樹脂複合化材料（ナイロン 6、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン 11、ポリ乳酸他）のアドバイザー向け評価用サンプルの製造について製造能力の増強に努めた。研究開発項目[1]において絞り込んだトドマツ材リグノパルプの予備解繊・マット化の委託機関での実施、アセチル化変性の日本製紙への外注、変性パルプ・樹脂予備混合工程の膨潤剤使用等、各プロセス技術の高度化、マスターバッチ化工程の改良、また樹脂マスターバッチ化・希釈の一部外注なども併せて10%リグノ CNF・樹脂複合材の150kg～180kg/月（年間約2トン）規模での製造が軌道にのるようになった。

これまでにリグノ CNF・樹脂部材の社会実装化に向けて同材料の応用利用が見込める自動車等分野のアドバイザー企業を見出し、サンプル提供し特にその想定部材独特の実用性能の評価フィードバックを得て、開発材料の実用化に向けた課題を明確化し、その課題解決、性能向上を行って来た。

サンプル製造の増強を受けて、アドバイザー企業についても当初の10社から自動車車体メーカー、自動車内装品メーカー、自動車メーカー、自動車照明メーカー、音響機器メーカー、容器包装品メーカー、樹脂メーカー、樹脂成形加飾（IMD）メーカー等20社さらに地域における技術普及の役割を担う公設試5機関を加えて延べ25機関になり、社会実装化に向けた幅広い分野からの有用な知見を得た。その選定に当たっては各々の CNF 材に期待する効果、評価の目的、必要樹種、その評価技術力・体制・熱意など、さらに本プロジェクトから評価して欲しい特徴項目等をお互いに面談等検討・共有できることを重要視した。

サンプル提供形態としては、当初はペレット 3-5kg の提供を何度か繰り返し、その熔融流動性、射出成形性、射出発泡成形性、押出成形性、引張特性・曲げ特性等の基本物性、各応用想定部材のフォギング特性等実用性能等の評価を得て行った。それらの中から京都プロセス材料の軽量・高性能性を実感されるなど評価が進めば、100-200kg 程度のサンプルペレットを提供し、想定実部材の成形試作の実施に至った。図 [5]-2-1～5 に、それら試作成形品の一部を示した。これらの試作成形は先方企業における既存金型、既存成形機を用いた成形であり、今後のさらなる社会実装化検討に繋がるものといえる。

公設試アドバイザーからは、例えば着氷力試験、耐凍結融解性等、地域性のある評価結果が得られたこと、本材料特性の今後の地域企業を中心とした普及展開が見込めること等の効果があった。

本事業における社会実装化技術開発に係るアドバイザー機関による評価等の検討から、以下のことが明らかになった。また、今後引き続きの材料入手、早期の量産化、製造コストの削減等を望む声が多くあった。

- ・本材料の優れている所：軽量化、独特の流動性（樹脂中でのシアリング効果発現）、高剛性／高強度、低線熱膨張化、耐熱性向上、曲げ疲労特性向上、良摺動特性、マテリアルリサイクル性、再生可能な資源、植物度の増大

- ・今後必要とする技術：衝撃特性（特に低温）の改良、吸湿特性の制御、CNF の樹脂中での解繊性／分散性の定量評価



図[5]-2-1 エンジンカバー (CNF・PA6 射出発泡成形)



図[5]-2-2 スピーカーコーン・同フレーム (CNF・PP 射出成形)



図[5]-2-3 ドアトリム成形品 (CNF・PP 射出成形)



図[5]-2-4 ドアトリム組立品 (CNF・PP 射出成形)



図[5]-2-5 掃除機カバー (CNF・PP IMD 射出成形)

### [5]-3 部材化プロセスのコスト削減技術の開発

#### (1) コスト削減技術

[5]-1 および[5]-2 において開発したスケールアップ技術および社会実装化技術について、プロセス改良でコスト削減を図ることを目的とし、第二中間期は、成分分離、化学変性および部材化までの一貫製造プロセスを精査し、変性パルプやパルプシートの直接投入法、変性パルプの乾燥とマスターバッチ化を一度に行う手法等、プロセスの簡略化によるコスト削減技術について検討した。主な成果は下記の通りである。

- ・変性パルプを混練機に投入するために実施している複数の後処理プロセスにおいて、前述の回転翼式ミキサーを導入することで、パルプシートを小片に断裁することなく粉砕することが可能となり、シート断裁プロセスの省略が可能となった。
- ・同ミキサーを用いて粉砕と乾燥を同時に行うことが可能となり、従来、このプロセスにかかっていた単位材料量あたりの処理時間を 1/3 に短縮できた。
- ・かさ高い変性パルプを定量的に供給できるフィーダーを検討、導入した。

さらに、CNF・ナイロン6樹脂複合体製造プロセスのコスト削減技術の開発については、同スケールアップ技術の開発と併せて、ナイロン6樹脂メーカーである宇部興産株式会社に委託して実施した。**[5]-1**において開発したスケールアップ技術について、これまでの約 10 倍の生産性 30%マスターバッチおよび CNF10wt%複合材料を作製し、原料の取り扱いや混練条件によるコスト削減技術について検討した。その結果、以下のことが分かった。

まず、混練条件を調整することで吐出物がストランドとして得られ、ペレット化が可能となり、生産性向上が期待できる。次に、リグノ CNF を混練前に膨潤剤で処理することで、リグノ CNF の二軸押出機へのフィード性が改善され、生産性および物性の向上を確認した。また、原料のリグノ CNF はネバードライ wetの方が良好な物性を示し、乾燥のコストを削減することによりプロセス全体のコスト削減に寄与できる可能性がある。

CNF・ポリアセタール (POM) 樹脂複合体製造プロセスのコスト削減技術の開発については、同スケールアップ技術の開発と併せて、POM メーカーである三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社に委託して実施した。コスト削減の方法としてまず変性パルプ単体での使用、および吐出量の増大を検討した。

スクリー径 18mm φ の押出機を用いた基礎検討では、POM の粉体と変性パルプとを液体中で混ぜ合わせて調製したものを用いていたが、コスト削減のため本工程を省いた変性パルプ単体の使用を検討した。変性パルプ単体は、かさ高くかつ搬送性に劣り、処理量が低下した。例えば、スクリー径 37mm φ の押出機では、プレ混合パルプを用いた場合 CNF 10%の複合体として吐出量 25kg/h で押出すことが可能であったが、変性パルプ単体を用いると、押出機中への搬送能力が低下し、吐出量は最大 10kg/h にとどまった。スクリー形状を検討した結果、SFV エレメントを用いることで嵩高い変性パルプを搬送する能力が向上し、15kg/hr まで処理量を上げることが

できた。さらにスクリー径 44mmφ の押出機を用いることで、吐出量は 50kg/h に達した。

以上のように、処理量を増大させてコスト削減を図るには、大型の押出機を用いることが有効であったが、[5]-1 の結果の様に押出機のサイズを上げて吐出量  $Q$  を上げると、 $Q/Ns$  が増大し機械物性が低下する。 $Q$  と同時にスクリー回転数  $Ns$  を上げれば、機械物性の改善が期待されるが、実際には、押出機モーターの能力超過や樹脂温度の上昇を招き、吐出量の増大と複合体の機械物性発現を両立できるような製造条件は存在しなかった。

吐出量の増大と機械物性はトレードオフの関係となる傾向があるため、[5]-1 の膨潤剤使用 MB を用いて吐出量の増大を試みた。結果、44mmφ の押出機を用いて 100kg/h まで吐出量を上げることができ、得られた複合体の曲げ強度、曲げ弾性率は各々 121MPa、4470MPa と機械物性も基礎検討時と同等の値を示した。

塩化ビニル (PVC) 樹脂複合体製造プロセスの開発については、塩化ビニルメーカーである大洋塩ビ株式会社に委託して実施した。内容は、1) 京都プロセスの PVC への適用性調査及びコンポジット製造プロセスの構築、2) リグノ CNF と PVC 複合化におけるマスターバッチ樹脂の検討、3) リグノ CNF と PVC 複合化における解繊助剤の検討である。最初に京都プロセスの PVC への適用について検討し、マスターバッチ作製プロセスを構築した。マスターバッチ繊維濃度の向上、変性パルプの置換度向上により 10%CNF 強化 PVC の曲げ弾性率は 1.3 倍に増大した。続いて、マスターバッチ樹脂の選定により 10%CNF 強化 PVC の曲げ弾性率が 1.4 倍に増大した。また、高温領域での貯蔵弾性率が数十倍に増大した。さらに、リグノ CNF と PVC 複合化における解繊助剤について検討し、解繊助剤添加で 10%CNF 強化 PVC の曲げ弾性率は 1.8 倍に増大し、ビカット軟化温度は 30℃ 向上し、線膨張係数は約 50% 低減した。さらなる解繊助剤の選定によりプロセスの低コスト化が見込める。

## (2) コスト試算

これらの結果を踏まえ、最終年度にプロセスコストの試算を行った。本事業が対象とするリグノ CNF 材料については、既に実証試験等が実施されている状況にある。一般に、新規素材開発における実験・実証段階では、新規製品に関して製造の可否や性能を確認することを主な目的とするため、設備規模は小さく、装置の機能も過剰であることがある。そのため、実証試験において必要となった実コストをそのまま製品単体量あたりのコストとした場合、工業化後よりも大幅に高コストとなる場合がある。そこで、工業的に生産が可能になった状況を想定したコスト試算を実施することを本項の主な目的としている。

以降のセクションにおいては、まずセクション 1 において、プロセスコスト試算における設定とし、分析対象とするライフサイクルバウンダリ (セクション 1.1)、機能単位 (セクション 1.2) を示す。また、実際に京都プロセスにおける状況に合わせたコスト試算を行うため、京都プロセスにおける条件を収集し、コスト試算における設定として抽出する (セクション 1.3)。これらの設定に基づきセクション 2 においてプ

プロセスコストの試算を行う。ライフサイクルバウンダリの順序に基づき、原料パルプ製造（セクション 2.1）、化学変性プロセス（セクション 2.2）、マスターバッチ混練・ペレット製造、および射出成形（セクション 2.3）について報告する。特に化学変性プロセスについては現在存在しないプロセスであるため、プロセスシミュレーション事例を紹介し（セクション 2.2.2）、コスト試算を経験則（セクション 2.2.3）を用いて実施し、セクション 2.4 においてまとめる。そして、これらのコスト試算における不確実性の主な要因になっている個所を精査し、ホットスポットとなる部分について考察を加える（セクション 3）。

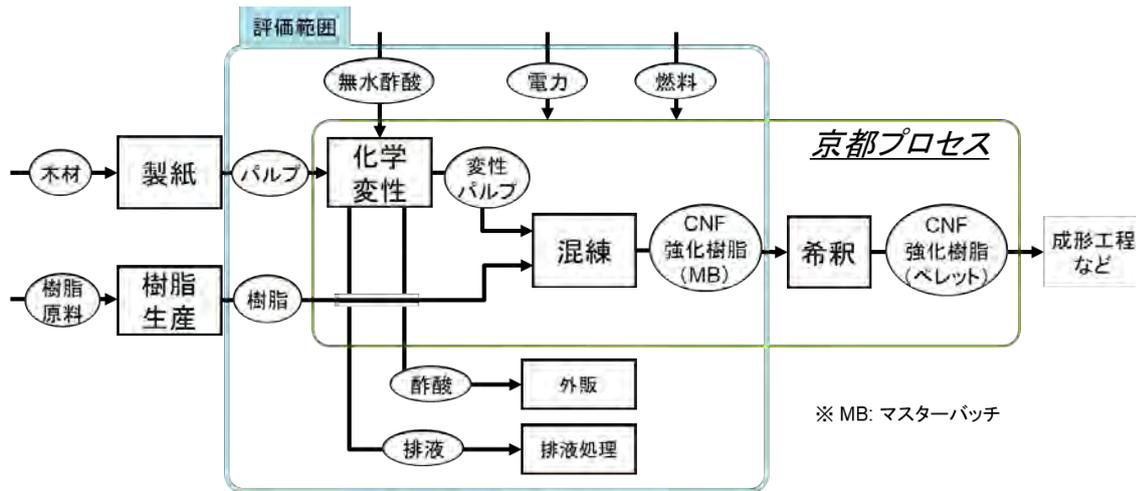
## 1. プロセスコスト試算における設定

### 1.1. 評価範囲

プロセスコスト試算の対象とする CNF 強化樹脂の製造プロセスフローと評価範囲を図[5]-3-1 に示す。現在は実証規模で製造されているが、将来的な量産体制を想定して各種単位プロセスを設定した。京都プロセスを導入、運転する事業者による製造コストを対象とし、図中の「京都プロセス」を示す緑色の枠外から入力されている各種の原料やエネルギーは事業者が市場価格で購入することを仮定した。

CNF 原料としては、量産時の入手可能性を考慮し、既存の製紙工場から得られる製紙パルプを想定した。化学変性プロセスには、現状の実験室的製法における特許情報に基づいてスケールアップされた工業的プロセスシステム[1]を適用することを想定した。この工業的プロセスでは、副生する酢酸の分離回収プロセスの導入によって市販グレードの酢酸が得られ、外販が可能と仮定している。化学変性プロセスから発生する排液の処理コストも計上する。

実証規模での製造においては、化学変性によって得られた変性パルプと基材となる樹脂の混練によって製造されたマスターバッチ(MB)から、希釈工程を経てペレット化された CNF 強化樹脂が成形加工に使用されることが多いが、将来的な量産時には混練以降のプロセスは CNF 強化品でも従来品でもコスト構造は同様と考えられるため、関係者間での協議の上、本試算ではマスターバッチ製造までのプロセスコストを計算することとした。



図[5]-3-1 京都プロセスによる CNF 強化樹脂の製造プロセスフローと評価範囲

## 1.2. 機能単位

本試算では、コスト評価における機能単位を CNF 強化樹脂マスターバッチ 1kg の製造とする。上述の通り、本試算ではマスターバッチ製造までのプロセスコストを計算した。

製造スケールとしては、既存の製紙工場に化学変性プロセスを併設することを想定し、日本国内で比較的大規模な製紙工場で無理なく入手可能と考えられる 100 トン/日の含水パルプを処理可能な規模の化学変性プロセスを想定した。

## 1.3. コストの設定

ここではコスト計算の条件設定について概要を述べる。要素プロセス別の詳細はセクション 2 の各サブセクションに記載する。

1.1 に記載のとおり、京都プロセスを導入、運転する事業者による製造コストを対象とし、図中の「京都プロセス」を示す緑色の枠外から入手する必要がある各種の原料やエネルギーは事業者が市場価格で購入することを仮定し、それぞれの購入者価格を調査して評価を実施した。

原料パルプの調達、既存の製紙工場で生産されたパルプの購入を想定した。

化学変性プロセスは、ランニングコストとしては、既報[2]にて推算された量産化プロセスにおけるインベントリに基づき、所要の無水酢酸、ユーティリティ、排液処理に関する所要量を特定し、それらのコストを計算した。副生酢酸は全量売却できると想定し、売却益相当分の金額は製造コストから控除した。ただし、市場価格よりは低価格でしか販売できないと想定し、その価格を市場価格の半額に設定した。また、プロセスのオペレータに関する人件費も計上した。イニシャルコストには、プラント設備費を計上した。ただし、利子および割引現在価値は考慮せず、耐用年数の期間内総生産量に基づいて製品 1kg あたりに按分した。工場の運営、管理に係る諸費用も考慮した。

また、化学変性プロセスに関しては、経験則に基づくコスト計算(2.2.3)を用いた試算を実施した。上記で適用した既報の化学変性プロセスの量産化シミュレーション[2]

では、無水酢酸と酢酸の回収に関して複数のプロセスオプションを考慮している。オプションによって無水酢酸消費量、ユーティリティ消費量、酢酸回収量、単位プロセス数が異なるため、総コストに影響を及ぼす。既往の化学プラント事業のうち同等なプロセスシステムを対象とした事業費総額を用いた試算を経験則に基づき実施した。

混練プロセスは、京都プロセス実証設備および外注生産における概算値に基づいて計算した。マスターバッチ組成はナイロン6（70wt%）とアセチル化パルプ（30wt%）の混練を想定した。

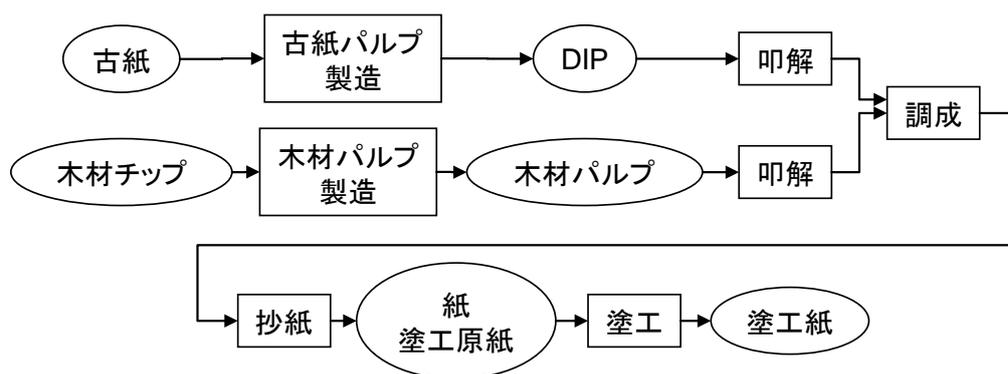
## 2. プロセスコスト試算

### 2.1. 原料パルプ製造

#### 2.1.1. 実証機と実用化プロセスの差異

原料パルプ製造については、易解繊性パルプの開発として、原料木質チップからパルプを生産し、これを予備解繊+シート化を行った上で化学変性用原料とするプロセスが検討されてきた。木質チップからパルプを生産する装置については、リファイナーをはじめ、一般的に使用される機器であるが、パルプ生産を単位量あたりで最も高効率に実施できているプロセスシステムは製紙工場におけるプロセスシステムといえる。

製紙工場における紙製造段階は大きく木材パルプ化、古紙パルプ化、叩解、調成、抄紙、塗工の各工程に分かれる。図[5]-3-2 に製紙工場における一般的な紙製造段階の概要を示す。原料パルプ製造については、実証段階では個別に生産しながら易解繊性パルプの開発を行っているが、実用化段階では製紙工場におけるパルプ生産プロセスシステムの途中段階からパルプをサイドフローとして取り出して利用することが、既存のプラントを活用するという観点からも低コスト化につながりうる。



図[5]-3-2 製紙工場における一般的な紙製造段階

本事業では古紙由来のパルプ（解離パルプおよび脱墨パルプ（DIP: Deinked pulp））を対象とせず、主に木材パルプを対象とした。以下、既存の製紙工場モデリング事例[3]に基づき、原料パルプ製造の実用化段階に関する調査結果を報告する。

・ 木材パルプ化工程

木材の成分は、パルプ繊維を構成するセルロースのほかに、ヘミセルロースとリグニンが大半を占める。このうちリグニンは細胞間層に多く存在し、パルプ繊維同士を接着している。広葉樹材、針葉樹材ともにセルロースは主成分のうちの 50%程度を占め、リグニンは広葉樹材では主成分の 20%程度、針葉樹材では 30%程度を占める。

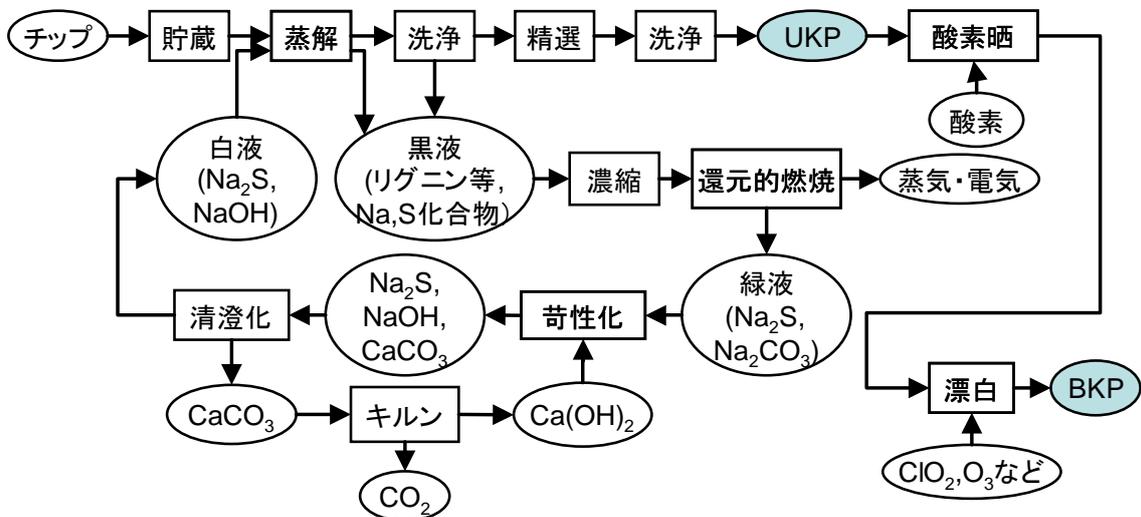
木材から製造するパルプは機械パルプと化学パルプに大別される。機械パルプは破砕などの物理的な力によって木材から離解されたパルプで、化学パルプは化学反応を用いて木材から離解されたパルプである。本事業では代表的な化学パルプであるクラフトパルプを使用している。

・ 化学パルプ(クラフトパルプ、KP)化工程

化学パルプ化法はリグニンを化学的に分解・除去することで、パルプ繊維間の接着を弱めて繊維を離解するパルプ化法である。実際はリグニンのほか、ヘミセルロースのほとんどやセルロースのごく一部も分解されるため、実収率は 50%ほどである。

化学パルプは機械パルプとは違い、化学反応を用いて離解されるため、機械パルプのような繊維の断裂が起こりにくく、パルプ繊維長は機械パルプよりも長くなる。したがって紙にしたときの強度が機械パルプを用いて作られた紙よりも高い。またリグニンが残らないため、酸化によって紙が変色する恐れもない。一方細胞壁中に存在していたわずかなリグニンも除去されるため、パルプ繊維はやわらかくつぶれたような形になるため、化学パルプを用いて作られた紙はなめらかな肌触りになったり、高密度であったりする。

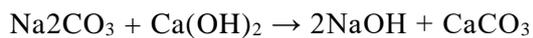
化学パルプはその製法によっていくつか存在するが、現在製造されているのはクラフトパルプ(Kraft pulp、硫酸塩パルプともいう)がほとんどである。KP も用途によって漂白の有無がわかれ、漂白された KP をさらしクラフトパルプ(BKP、Bleached Kraft pulp)、漂白されない KP を未ざらしクラフトパルプ(UKP、Unbleached Kraft pulp)という。さらに用いた木材が広葉樹材か、針葉樹材かでそれぞれ LBKP、NBKP のように呼ぶことが多い。クラフトパルプ製造工程のプロセスフローを図[5]-3-3 に示す。



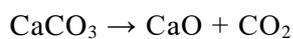
図[5]-3-3 一般的な化学パルプ(KP)化工程のプロセスフロー

木材チップは硫化ソーダおよび苛性ソーダの混合液(白液という)と共に連続蒸解釜という装置に投入される。投入後 1.5 時間で 150~170°C に加熱後、1.5 時間かけてリグニンを分解し、パルプ繊維をほぐしていく。パルプ繊維は洗浄され、スクリーニングによって精選されると未ざらしクラフトパルプ(UKP)となる。この時点で収率は約 50% となる。一方、蒸解釜を出たあとの残液は黒液と呼ばれ、ここには分解されたリグニンやヘミセルロースおよび白液残存であるナトリウムや硫黄の化合物が含まれている。濃度 20% 程度である黒液を多段減圧エバポレーターで濃縮し濃度を 80% 程度まで高め、これを 1000°C 程度で還元的燃焼を行う。このように黒液を還元的に燃焼させることで蒸気を取り出すボイラーは黒液回収ボイラーと呼ばれ、製紙工場における重要なエネルギーボイラーとなっている。ここで燃焼しているのは主にリグニンであるため、ここで発生する二酸化炭素は木質バイオマス由来であるといえる。よって既往のライフサイクルアセスメントにおいては黒液燃焼による CO<sub>2</sub> はカーボンニュートラルとして計上されてこなかった。実際は回収ボイラーで発生する二酸化炭素は少なく、多くはナトリウムと化合して炭酸ナトリウムとなって排出される。

回収ボイラーから排出された残液(緑液)のうちの炭酸ナトリウムは、水酸化カルシウムと以下のような反応で苛性化される。得られた炭酸カルシウムを分離することで、再び白液として再利用でき、蒸解釜に投入される。



一方、分離された炭酸カルシウムは、キルンにおいて高温まで加熱され、



となって生石灰に再生され、再利用される。このように、クラフトパルプ製造において薬品は繰り返し利用され、さらに副生物の黒液もエネルギー利用される。さらに、キルンから排出された二酸化炭素の一部は次の抄紙工程で述べるように、紙の填料として利用される炭酸カルシウムを自製する際に利用される。なお、炭酸カルシウムや白液の一部は流失してしまうため、製造時に微量だが補充を続ける。

KP 製造プロセスで主に制御されているのは蒸解釜の温度である。温度を上昇させると木材中のリグニンをより多く排除することが出来る。製造された KP のリグニン残量をカップー価を指標として逐一チェックし、温度を調整している。なお、パルプ繊維の強度については原料木材購入の時点である程度決定しているので、パルプ製造の段階で逐一パルプ強度を制御することはない。一方、クラフトパルプの漂白は多段漂白が用いられる。はじめにアルカリ性条件下で酸素漂白が行われることが多く、これによって残存リグニンの約半分が分解される。ここで漂白を終了するパルプを半ざらしパルプという。漂白に使われる酸素は工場内で水から自製されることが多い。さらに漂白を行う場合は、塩素や二酸化塩素、次亜塩素酸ソーダ、オゾン、アルカリ等の漂白を組み合わせる数段にかけて漂白される。近年は塩素を使わずに漂白する ECF(Elementary chlorine Free)漂白が主流になりつつある。また、二酸化塩素は分解しやすい気体であるため、工場内で自製される。二酸化塩素はクロレート(塩素酸ソーダ)と硫酸およびメタノールを反応させることによって生成する。

以上のように、製紙工場におけるパルプ生産システムは長い経験の下で多様な原料に対し同等なパルプを生産するための仕組みとして現存しており、スタンドアローン

で木質チップからパルプを生産するようなプロセスシステムと比べて高効率であることが想定できる。リグニンの残留量についても、蒸解釜の温度管理や時定数の設計、制御により調整できる可能性があることから、易解繊性パルプの条件が決まれば、製紙工場にてリグノ CNF 向けパルプを副生できる可能性があるといえる。

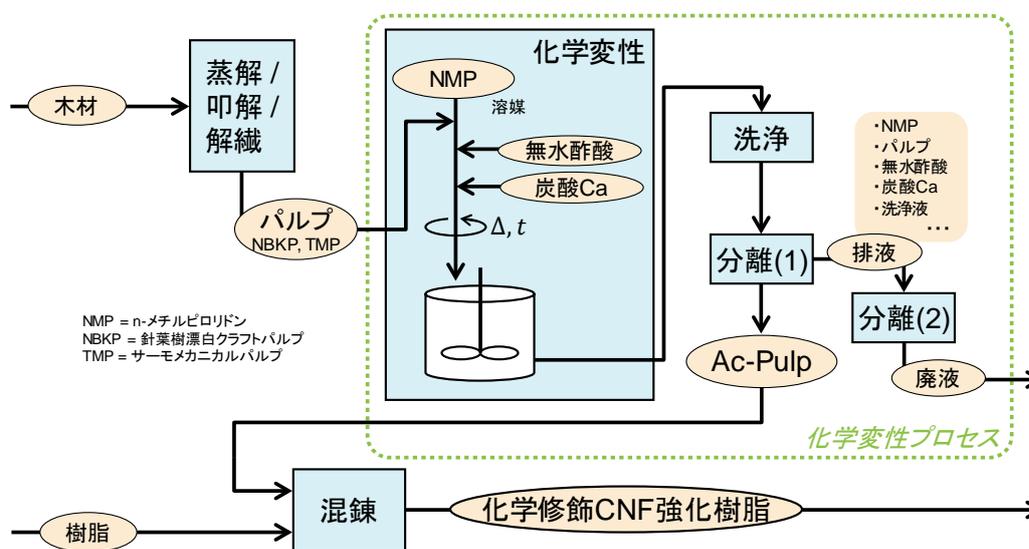
### 2.1.2. コスト試算

セクション 2.1.1 に基づき、実用化プロセスとしては製紙工場におけるパルプ生産を想定できるとする。現在の実勢価格から 60 JPY/kg-pulp である。ここに、現状の実証試験では 140 JPY/kg-pulp の追加コストにより予備解繊等を実施している。製紙工場からの直接的なパルプ原料生産とシート化の省略が可能であれば後者のプロセスは不要となるため、原料パルプ製造におけるコストは 60~200 JPY/kg-pulp とする。なお、ここでのパルプは含水率 27.8wt% と想定する。

## 2.2. 化学変性プロセス

### 2.2.1. 実証機と実用化プロセスの差異

実証機における化学変性プロセスの概要を図[5]-3-4 に示す。ここに示すフローはアセチル化セルロースの混練による強化樹脂に関する初期の実験室的製法に基づいて、特に化学変性プロセスの内容を詳細化して表記している。



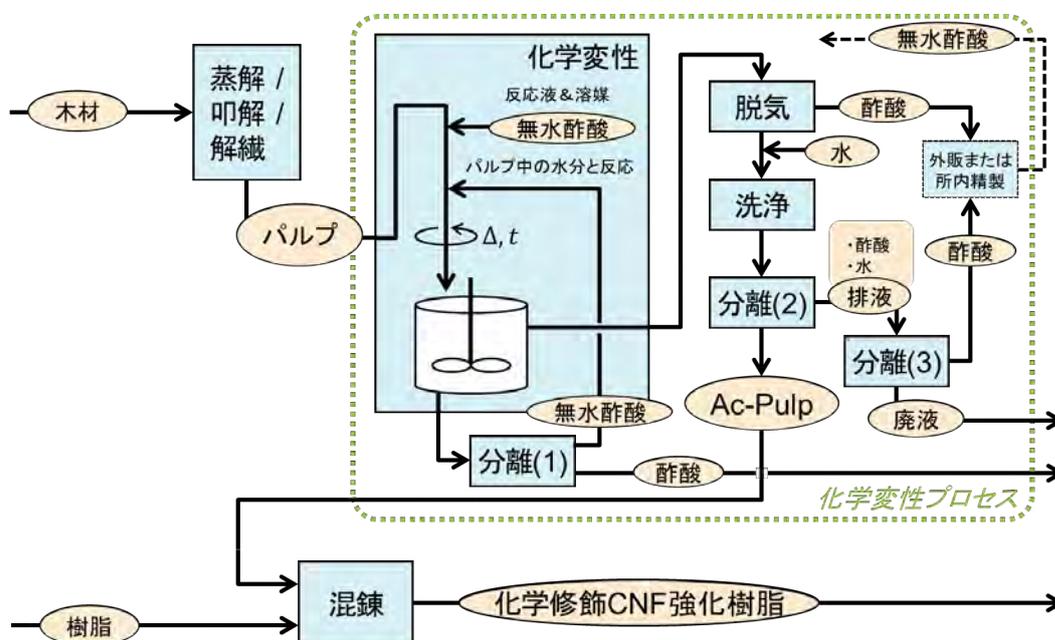
図[5]-3-4 実証プロセスにおける化学変性プロセスの概要（既報[5]より一部改変）

この実証機における製法では、量産の際には以下のような課題と対策が挙げられる。

- (1) NMP の使用：実証規模での製法で利用されている n-メチルピロリドン（NMP）は工業用溶媒としては高価であり、汎用的な化学物質製造では使用しない。そこで、量産プロセスにおいては無水酢酸を反応物かつ溶媒として作用するよう過剰量で投入することで NMP の利用を避けることができる。

- (2) 未反応の無水酢酸および副生した酢酸の取り扱い： (1)の対策として挙げたように、無水酢酸を溶媒としても作用させるように過剰投与をすると、大部分の無水酢酸は未反応の状態で反応器から排出される。また、パルプ中の水分と無水酢酸の反応によって酢酸が副生し、アセチル化の反応器からは無水酢酸と酢酸の混合液が排出される。概算において、無水酢酸のコストが総コストに占める割合は比較的大きいと考えられ、この無水酢酸と酢酸を製品グレード相当まで分離することで、無水酢酸は化学変性プロセス内での再利用が、酢酸は外販がそれぞれ可能となりうる。また、これにより排液処理コスト低減効果も期待できる。

以上のような課題への対策を考慮することで、図[5]-3-5のように量産化想定における化学変性プロセスのブロックフローを概念設計することができる。



図[5]-3-5 量産化想定における化学変性プロセスのブロックフロー

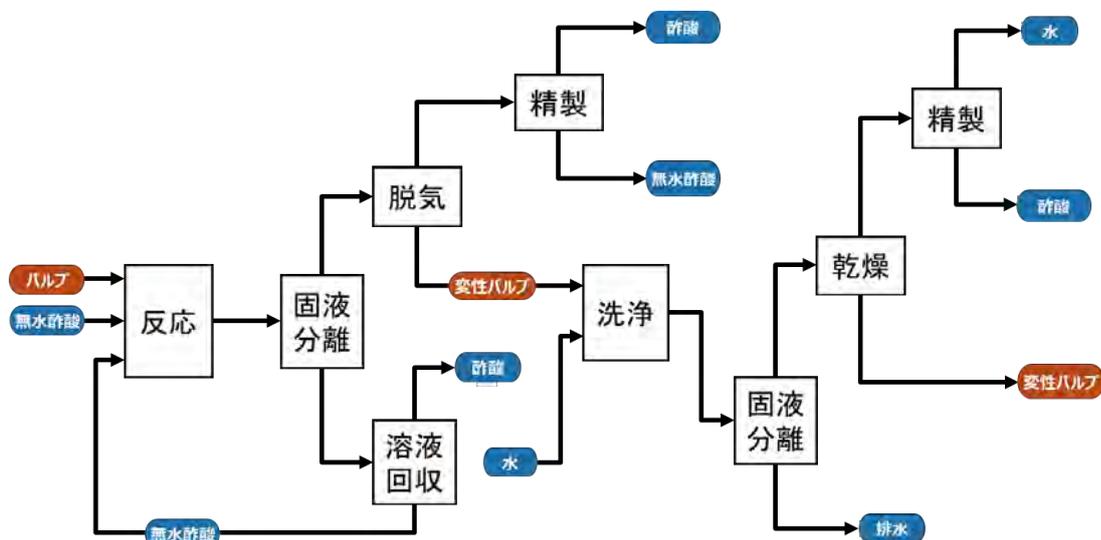
### 2.2.2. プロセスシミュレーションによるインベントリ推算

既報[2]では、図[5]-3-5のような概念設計に基づき、プロセスシミュレータを用いたインベントリ推算が行われている。このときのプロセスフローを図[5]-3-図[5]-3-6に示す。ここで考慮されているプロセス代替案および装置条件は下記のとおりである。

- (1) 反応： ナイロン6との混練を想定し、この条件に適したDS（置換度）=0.4のアセチル化パルプを生成するような反応器の温度、滞留時間の組合せを探索する。また、2.2.1での想定通り、実証規模で使用されているNMP溶媒を過剰量の無水酢酸で代替し、このときの供給条件を探索する。
- (2) 溶液回収： 反応器から排出される無水酢酸と酢酸の混合液からの無水酢酸回収の有無による影響を比較。回収を行う場合、蒸留塔によって塔頂から得られ

る酢酸が 99wt%以上の純度となるまで分離する。分離、回収された無水酢酸を原料として供給することで無水酢酸の消費量を低減する。

- (3) 脱気： 製品となる変性パルプに随伴する酢酸、無水酢酸を減圧＋加熱により分離する。複数条件の中からエネルギー消費が小さく、かつ十分に分離ができる圧力、温度の組合せを探索する。
- (4) 脱気された気体からの無水酢酸および酢酸の精製： 脱気後の混合気体から酢酸と無水酢酸の精製を行うための蒸留塔設置の有無を比較。精製によってエネルギー消費が増大するが、分離後の酢酸、無水酢酸の再利用および排液量低減の効果が得られる。また、コストの観点では蒸留塔一基分の設備コストの差が生じる。
- (5) 乾燥気体からの水と酢酸の精製： 洗浄後の変性パルプの乾燥で蒸発する気体成分は大部分が水であるが、微量に含まれる酢酸を精製する場合としない場合を比較する。



図[5]-3-6 化学変性プロセスシミュレーションにおけるプロセスフローダイアグラム[2]

この結果として、溶液回収を行うことで、無水酢酸の消費量を無回収ケースに比べて 1/10 以下まで低減できることがわかっている。また、ライフサイクル CO<sub>2</sub> 排出量 (LC-CO<sub>2</sub>)を指標とした評価においては、回収を実施したケースにおいても無水酢酸の製造時 CO<sub>2</sub> 排出量が支配的な影響を持ち、分離・回収のための消費エネルギー増大による影響は比較的小さいことがわかっている。

### 2.2.3. 経験則に基づくコスト試算

本セクションでは化学プラント等において一般的に支出として算定対象となる、工場内の装置等の資本的支出 (CAPEX: capital expenditure) と業務費・運営費 (OPEX: operating expenditure) について、各種経験則等を用いた試算を行う。いずれの算定においても、事例等から単価等を抽出する際、特に不確実性の高い条件については、可能性のありうる数値の中から現実的な単価を過大評価的に抽出し、京都プロセスのコ

スト試算としては厳しめの試算を実施することとした。化学変性に必要となる原料ユーティリティについて、セクション 2.2.2 で示すプロセスシミュレーションの結果[2]から得られる無水酢酸、洗浄水、電力、燃料、イオン交換水の消費量と、排水処理、廃酸処理必要量、回収酢酸外販量について数値を抽出し、用いる。それぞれの単価について表 1 に示す。

表 1 経験則等に基づくコスト試算における単価表

製品	単価	備考
無水酢酸	240 JPY/kg	工業用途 (> 99.9wt%無水酢酸) 単価の実勢価格[6]
洗浄水	30 JPY/m <sup>3</sup> ~ 170 JPY/m <sup>3</sup>	工業用と上水道の前提価格[7]
電力	19 JPY/kWh	業務用 500 kW 以上の契約と仮定し、基本料金と契約単価から計算[8]
燃料	42.3 JPY/kg	スポット価格[9]と「石炭・原油・天然ガス」における購入者価格/生産者価格の平均[10]より算出
イオン交換水	170 JPY/m <sup>3</sup>	工場内で内製することを想定し、工業用水からイオン交換樹脂により製造するが、詳細値は工場によって異なるため、洗浄水における上水と同等と仮定
排水処理	175 JPY/m <sup>3</sup> ~ 350 JPY/m <sup>3</sup>	一般下水道料金[11]より概算したものと、製紙工場と併設した場合を想定し、製紙工場内の既設排水処理施設を使用可能とした場合。製紙工場内詳細情報が不足するため、一般下水道の半額と仮定
廃酸処理	40 JPY/kg	廃酸処理を行う企業[12]および公益財団運営の施設[13]の価格から概算
外販酢酸	120 JPY/kg	工業用途 (> 99wt%酢酸) 単価の実勢価格は 240 JPY/kg[6]であることから、外販価格をその半額と仮定

シミュレーションによって得られる物質・熱収支から算定される原料・ユーティリティに加えて、運転員等製造に直接かかわる人員の労務費、稼働率に依存する消耗品費、補修費、その他の人件費などを合わせて OPEX となる。さらに、工場そのものの建設費、装置の調達、配管等の接続工事費などを合わせて CAPEX となる。必要な仮定を表 2 にまとめる。

セクション 2.2.2 におけるシミュレーションから原料パルプ（水分を含む）あたり変性パルプ生産量は 0.797 kg-変性パルプ/kg-原料パルプとなった。セクション 2.2.2 に

おけるシミュレーションでは原料パルプ投入量を 100 t/日としているため、生産量は 79.72 t-変性パルプ/日（約 24 kt-変性パルプ/年）となる。ブロックフローダイアグラムにおける単位操作数が 9 プロセスであり、化学プラントとしては小規模なシステムであることから、通常の 3 交代によるオペレーションが可能である。実際には分散制御システムによる統合生産管理等により、リグノ CNF の化学変性プロセス以外のプロセスも掛け持ちで管理・制御可能と考えられるが、本試算では対象プロセス占有の 3 交代（4 人/班）4 班が組まれると仮定し、16 人による製造とする。人件費は工場勤務のオペレータの年収を 700 万円～1500 万円と仮定し、班長 1 名（80000 JPY/日）、副班長 1 名（60000 JPY/日×1 名）、班員 2 名（40000 JPY/日）で構成されるものとして製造に直接かかる労務費を概算した。プラント建設費については、植物由来資源を扱い、ブロックフローダイアグラムにおける単位操作数が同じ 9 プロセス[14]となるメチオニン生産工場（100 kt-product/年・500 億円）[15]を約 24 kt-product/年にダウンスケールしたものと同等とし、スケールに対して建設費が線形となることを仮定して算出した。稼働年数を 10 年、通年 300 日とする。プラント建設費に関する諸経費として、稼働率によらないもの（固定資産税、保険料、設備金利等）を設備費に対して 7.5%、稼働率によるもの（消耗品、保修費、その他人件費等）を設備利用率 100%時に設備費に対して 7.5%[16]とし、120 億円と試算した。また、CAPEX、OPEX に対し、一般管理費等として 10%を計上することとした。この 10%には利潤等の粗付加価値が含まれている。

表 2 経験則および過去の事例より抽出したコスト試算条件

数値	説明
0.797	kg-変性パルプ/kg-原料パルプ
79.72	t-変性パルプ/日
23916.49	t-変性パルプ/年
16	人（3 交代（4 人/班）4 班）
55000	JPY/day（3 交代人件費一人あたり平均値：40000 JPY/日×2 名、60000 JPY/日×1 名、80000 JPY/日×1 名）
12	10 <sup>9</sup> JPY/工場
10	年稼働
300	日稼働/年
13.66	% 稼働率によらないもの（固定資産税、保険料、設備金利等）設備費の 7.5%；稼働率によるもの（消耗品、保修費、その他人件費等）7.5%
10	% 一般管理費等：CAPEX および OPEX に対して計上。

以上より、経験則等に基づく試算結果として、原料パルプからの化学変性に掛かるコストは、高位で約 927 JPY/kg-変性パルプ（プロセス原料・ユーティリティ: 92.6%、人件費(運転員): 1.2%、設備費: 6.2%）、低位で約 718 JPY/kg-変性パルプ（プロセス原料・ユーティリティ: 84.6%、人件費(運転員): 2.5%、設備費: 12.9%）となった。

## 2.3. マスターバッチ混練・ペレット製造、および射出成形

### 2.3.1. 実証機と実用化プロセスの差異

マスターバッチ混練・ペレット製造、および射出成形は従来の素材製造プロセスにおいても実施されているものであり、既往のものと装置自体は同じである。粘度や温度設定等が異なる条件になりうるが、セルロースの熱分解を考慮すると、混練対象となっている各種基材の混練と同等な温度域（110℃～240℃程度）での混練となるため、設定条件にも従来のものと差がない。実際に実証試験においても問題無く混練ができているため、実証機と実用化プロセスに装置としての差はないものと考えられる。

差となりうるのは、実用化プロセスが立地する場所によっては、エネルギー源として熱電併給施設からの供給を受けることができる可能性がある。例えば製紙工場に併設する場合、製紙工場における動力プラントからエネルギー供給を受けることができるようになるため、電力グリッドから電力を購入し、ボイラーもしくは電熱線により加熱するよりも低コストに装置を稼働させることができる可能性がある。

### 2.3.2. コスト試算

マスターバッチ混練・ペレット製造、および射出成形において、特にペレット製造と射出成形については、既往の素材生産プロセスシステムにて行われていることと差がないため、本試算では対象外としてよいと判断する。マスターバッチ生産については、実証試験にて前提としている粉碎・ブレンディング 120 JPY/kg-製品、マスターバッチ混練 80 JPY/kg-製品より、200 JPY/kg-製品をそのままマスターバッチ生産における加工コストとして適用できると仮定した。基材としてはナイロン 6 を対象とし、実勢価格から 500 JPY/kg-ナイロン 6 を採用した。

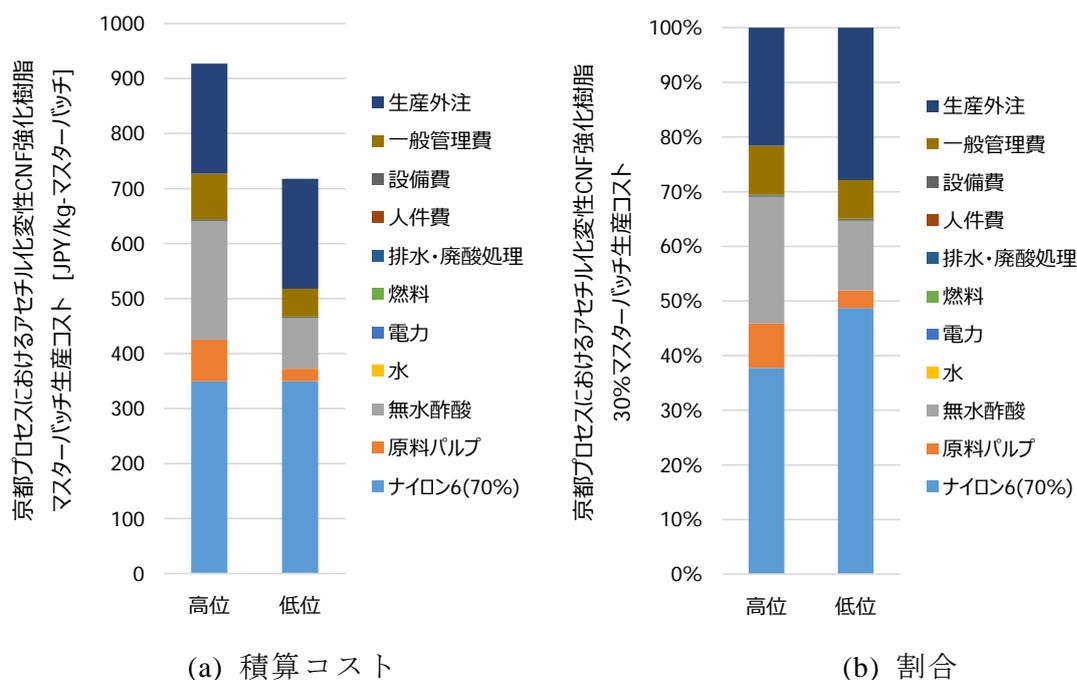
## 2.4. まとめ

図[5]-3-7 にコスト試算結果を示す。高位ケースで 927 JPY/kg-マスターバッチ、低位ケースで 718 JPY/kg-マスターバッチとなった。高位と低位では主に原料パルプ生産コスト、ならびに化学変性における原料・ユーティリティコストに差が出ている。重量比で 70%を占めるナイロン 6 に対し、30%混練されるアセチル化変性 CNF の寄与度は、高位ケースにおいてナイロン 6 の 1.08 倍、低位ケースにおいて 0.480 倍程度であった。アセチル化変性 CNF の生産コストのうち、無水酢酸原料が占める割合は、高位で 56.9%、低位で 54.5%となり、いずれも高く、無水酢酸コストが最終コストに影響する寄与度が大きい。

本試算において仮定した数値について、寄与度をもとに設定の適用可能性を考察する。原料パルプ生産については、比較的大きな寄与を有しており、製紙工場から直接得られることによりコストの低下が見込まれる。化学変性におけるユーティリティの

中で、水や電力、燃料について寄与度が低い。現在は上水を仮定したり、全電力を購入したり、単独で燃料を使用するなど、削減の余地はあるが、化学変性におけるこれらユーティリティの寄与から、削減への貢献は大きくない。排水・廃酸処理についても同様であり、下水を使用したとしても寄与度は大きくない。人件費・設備費についても同様に寄与度が小さい。設備費については同等なプロセスからのスケールに基づく概算となっており、不確実性が大きいといえるが、最終的なコスト全体に対する寄与が3%未満となっており、オーダーが合っていれば、大きな寄与はないといえる。化学変性プロセスシステムを構成する単位操作は、一般的な温度帯・圧力帯の反応器、蒸留塔、気液分離器、加熱器、冷却器、熱交換器などであり、参照したプラントとも大差のないものとなっている。そのため、実用化プロセスとして建設する場合にオーダーが変わるといえることは考えにくいといえる。

生産外注における寄与は小さくなく、コスト削減のためには内製化することが検討可能といえる。外注費に含まれるものを外注先のCAPEX、OPEX、利潤等とすると、内製化により利潤が削減でき、CAPEXやOPEXのうちエネルギー設備に関する寄与や労務費が削減できる可能性がある。



図[5]-3-7 京都プロセスにおけるアセチル化変性 CNF 強化樹脂マスターバッチ（アセチル化変性 CNF：30%、ナイロン6：70%）生産コスト

### 3. 考察とまとめ

#### 3.1. 無水酢酸の節約

いずれの試算においても、無水酢酸による原料費が化学変性プロセスコストにおいて支配的な影響を持つことが分かった。また、反応後の余剰分や、脱気時の気体成分から蒸留によって無水酢酸を分離、回収することはコスト低減において必須であると言える。分離プロセスの追加による設備費およびユーティリティ費は若干増加するが、

無水酢酸の消費量削減効果のほうが大きくそれを上回る。

また、無水酢酸はパルプ中の水分との反応で酢酸に転化し、それらはアセチル化反応に寄与できなくなる。そこで、セルロース繊維の解繊を妨げない範囲で、化学変性前のパルプ中の水分を減らしておくことで化学変性における無水酢酸利用効率を改善できる可能性がある。2.2における設定では、含水パルプの水分量を 27.8wt%としたが、これを 25wt%とした場合を考える。このとき、無水酢酸の消費量が削減されるが、同時に酢酸の外販量も減少する。化学反応速度や蒸留効率の変化などは考慮せず、モル等量のみを考慮した概算値として、正味では無水酢酸の消費削減効果のほうが 1.7 倍ほどとなり、変性パルプ基準ではコスト高位ケースで 41.5 JPY/kg-変性パルプ、低位ケースで 27.0 JPY/kg-変性パルプのコスト削減効果が見込まれる。マスターバッチ（CNF：30%、ナイロン 6：70%）では高位で 13 JPY/kg-マスターバッチ、低位で 8 JPY/kg-マスターバッチのコスト削減効果となることが概算された。

ここで概算した水分削減量の想定ではコスト削減割合は大きいとは言えないが、解繊性が低下しない範囲でより水分量を落とした状態のパルプを使用することで無水酢酸使用量は削減できる。水分量の調整を自然乾燥などの低コストな方法で行うことができればコスト削減につながる可能性がある。

また、分離精製によって回収した副生酢酸の外販に関して、この試算では市場価格の半額で全量が販売できると仮定したが、価格および販売量の両面において不確実性が大きい。副生酢酸の外販によるコスト影響は小さくなく、市場の需要を考慮した検討が必要といえる。無水酢酸の製造方法はケテン法が一般的ではあるが、酢酸を原料とした製造も可能である。化学変性プラント内または併設プラントで副生酢酸を無水酢酸に転換し、化学変性に再度使用することも検討に値する。

## 3.2. プロセスの省略

### 3.2.1. 原料パルプ調達における可能性

現状の実証設備においては、製紙パルプをリファイナーによって一次解繊してから化学変性を行っているが、一般的に製紙工場には叩解機があり、実証規模よりも高効率、低コストで一次解繊を行える可能性がある。本試算では実際に製紙工場で十分に叩解されたパルプを用い、リファイナー処理を省略できることを想定している。特に製紙工場に化学変性プロセスを併設する場合には、製紙工場での一次解繊の必要性和メリットが増すと考えられる。

### 3.2.2. マスターバッチおよびペレット生産に関する可能性

最終製品に適用する CNF 強化樹脂スペック（特に CNF 混練率）が決定していない現状においては高濃度のマスターバッチを経由して、希釈することで様々な CNF 混練率の強化樹脂ペレットを生産している。マスターバッチ混練と希釈はそれぞれ加熱溶解や混練のためのエネルギー消費が大きく、またサイトが異なる場合には輸送コストも上乗せされる。将来的に CNF 強化樹脂の適用先およびそのスペックが特定されていれば、希釈工程を経ずに射出成形可能な CNF 強化樹脂を生産できるようになる可能性がある。実際に、自動車部材向けなどの用途で汎用的に使用されているガラスファイ

バー強化樹脂やタルク強化樹脂は、マスターバッチを経ずにペレット生産を行っている場合も多く、CNF強化樹脂においても十分に可能性がある。

### 3.3. 産業共生（エネルギー施設、廃棄物処理施設の共有）

本試算においては、電力グリッドからの買電とスタンドアローンでの燃料利用を前提としている。試算結果における必ずしもエネルギーコストが生産コストに与える寄与は大きくないものの、無水酢酸の内製化などによりエネルギー消費が増加する場合には、エネルギーコストの削減による効果が高くなる可能性がある。

特に、製紙工場への併設、もしくは産業共生による効果は大きい。エネルギー源として黒液だけでなく廃棄物系燃料を用いることが可能となり、製紙工場の生産規模とアセチル化変性CNF強化樹脂の生産規模の比によっては、新たな設備投資なく、製紙工場の既設動力を利用してプロセスを稼働させることができる。エネルギーに限らず、排水・廃酸処理プロセスの共有も可能となる。原料から強化樹脂までの製品製造におけるエネルギー、廃棄物処理を製紙工場と共生して設置することによる更なるコスト削減が見込める。

#### 参考文献

- [1] 京都大学、平成30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 社会実装に向けたCNF材料の導入実証・評価・検証～自動車分野～ 成果報告書、(2019)
- [2] 環境省・産業環境管理協会、平成30年度 セルロースナノファイバー利活用によるCO<sub>2</sub>排出削減効果等 評価・検証事業委託業務 成果報告書、[https://www.env.go.jp/earth/mat55\\_jemaiH30CNF-LCA\\_R1.pdf](https://www.env.go.jp/earth/mat55_jemaiH30CNF-LCA_R1.pdf) (2019)
- [3] Miyata N、 Kikuchi Y、 Hirao M、 Scenario analysis on pulp and paper flow for the design of paper recycling system、 Proc. Int. Conf. EcoBalance. 2010
- [4] 特許第6091589号
- [5] 京都大学、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 社会実装に向けたCNF材料の導入実証・評価・検証～自動車分野～ 成果報告書、(2018)
- [6] 化学工業日報社、16615の化学商品、化学工業日報社 (2015)
- [7] 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門 社会とLCA研究グループ・一般社団法人 産業環境管理協会、LCIデータベース IDEA version 2.2 (2016)
- [8] 東京電力、業務用電力（契約電力500kW以上）、[http://www.tepco.co.jp/ep/corporate/plan\\_h/plan04.html](http://www.tepco.co.jp/ep/corporate/plan_h/plan04.html)、(2019)
- [9] 経済産業省、スポットLNG価格調査、<https://www.meti.go.jp/statistics/sho/slng/gaiyo.html#menu09> (2019)

- [10] 総務省、平成 23 年(2011 年)産業連関表(確報)、 <https://www.e-stat.go.jp/stat-search/files?page=1&layout=datalist&toukei=00200603&tstat=000001073129&cycle=0> (2015)
- [11] 東京都下水道局、下水道料金の自動計算、 <http://www.gesui.metro.tokyo.jp/living/life/fee/keisan/jidou/> (2019)
- [12] リマテック株式会社、料金表、 [https://www.rematec.co.jp/rematec/work/rf/rf\\_03.html](https://www.rematec.co.jp/rematec/work/rf/rf_03.html) (2019)
- [13] エコクリーンプラザみやざき、産業廃棄物処理標準料金表、 <http://www.m-envi-pc.or.jp/haiki/pdf/H30%20syoriryokin.pdf> (2018)
- [14] 特表 2 0 0 7 - 5 1 4 4 3 0 ( P 2 0 0 7 - 5 1 4 4 3 0 A ) (2007)
- [15] 住友化学、経営戦略説明会資料、 [http://www.irwebcasting.com/20180601/1/4d7b73d51e/media/180601\\_sumichem\\_ja\\_02.pdf](http://www.irwebcasting.com/20180601/1/4d7b73d51e/media/180601_sumichem_ja_02.pdf) (2018)
- [16] 電力中央研究所、余剰／深夜電力を利用した電解による水素製造の成立性—設備利用率と送電費用の影響評価—、電力中央研究所報告 T02039 (2003)

## 資料 海外動向

セルロースナノファイバー材料の今後の展開、研究開発の方向性を考えるため、海外の CNF に係る状況、政策動向について調査を行った。

### (1) 各国の政策動向の概要

図 1 は、各国の CNF 関連政策について文献調査を実施した結果を、政策動向、予算、商用化課題、注力分野、支援体制の点から比較概観したものである。

		日本	米国	カナダ	フィンランド	ノルウェー	スウェーデン	欧州連合	韓国
1	政策動向	ナノセルロースロードマップ有無 ●	-	-	-	-	●	-	-
		ナノ技術等先端技術に対する基本方針 2030年に1兆円規模のCNF市場創出	ナノセルロース商用化で地方の雇用を促進	グローバルCNCリーダーを目指す	革新的な技術の振興及び実用化支援	持続可能なソリューション開発、社会課題へ対応	革新的な研究支援で可能な成長を実現	先端技術育成で欧州のグローバル競争力強化	産学連携を推進し、産業現場の課題へ対応
2	予算※1	増減トレンド ↑	( ↑ )	( ↑ )	( ↓ )	↑	( ↑ )	↑	( ↑ )
3	商用化課題	技術力向上 ●	●	●	●	●	●	-	●
		評価方法標準化 ●	●	-	-	-	●	-	-
		コスト低減 ●	●	●	●	●	●	-	●
		ニーズ・市場開拓 ●	●	●	●	●	●	-	-
		その他 安全性確保	認知度向上	-	ハリューチェーン	ハリューチェーン	ハリューチェーン	-	-
4	注力分野※2	医薬品・ヘルスケア - ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	◎ ( ☆ )	- ( ☆ )	-	- ( ☆ )	- ( ☆ )
		自動車 ◎ ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	-	-	- ( ☆ )	○ ( ☆ )	-
		建築 ○ ( ☆ )	◎ ( ☆ )	○ ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	-
		エレクトロニクス - ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	-	-	◎ ( ☆ )	- ( ☆ )
		パッケージ - ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )	- ( ☆ )
		エネルギー -	- ( ☆ )	- ( ☆ )	-	- ( ☆ )	-	- ( ☆ )	-
5	支援体制	実証体制 ◎	事業推進委員会にて合意形成	N/A	N/A	協業協定を締結	協業協定を締結	成果に関する権利を定めたPJ協定を締結	PO業務を担う主体を設置
									山林庁

※1 予算について、R&D全体を対象にしている予算は参考情報のため( )書きとしている  
 ※2 後段の「国内外の技術実証の分析」にてLevel3 に位置している国のうち、最も件数が多い国を「◎」、次点を「○」としている  
 ※3 戦略・計画等に出口候補として言及がある分野を「☆」としている

図 1 国内外の最新動向の比較概観

日本の CNF 政策について諸外国と比較した場合、ナノセルロースロードマップを持ち、2030年の市場規模目標を定めるなど、CNF に注力していることが分かる。その一方、注力分野が自動車、建築、家電と散在していることから、建築分野において、後段で詳述する技術実証の分析にて「Level3：技術優位のあるパイオニア」である件数が米国より少なくなっており、選択と集中が重要となる。

次に、政策動向、予算、商用化課題についてより詳細な比較を行った結果を表 1 に示す。

表1 政策動向・予算・商用化課題の要約

国※1	政策動向	対象※2	予算		商用化課題				
			増減動向※3		技術力向上	評価手法標準化	コスト低減	ニーズ・市場開拓	その他
日本(★)	日本は、技術力向上・国際標準化等が課題である中、 <b>2030年にCNF関連材料で1兆円の市場創造を</b> 目指している <b>CNFに特化した方針</b>	◎	↑	4省合計のCNF関連予算は2016度112.5億円、2017年度141億円と増加傾向。	●	●	●	●	安全性確保
米国	米国は、技術力向上・標準化が課題である中、 <b>地方の雇用対策</b> としてナノセルロース開発を推進している	△	→	USDA FSのR&D部門予算は2016年、2017年とも292百万\$(約336億円)で、横ばい状態	●	●	●	●	認知度向上
カナダ	カナダは <b>グローバルCNCリーダー</b> を目指す方針のもと、CNC/CNFの商用化を実現している	△	↑	NRCのR&D投資予算は2014-2015年106百万CAD(約96億円)、2015-2016年に121百万CAD(約109億円)であり、増加傾向	●	-	●	●	-
フィンランド	フィンランドは、製造工程技術力の向上が課題としてある中、 <b>革新的な科学技術育成</b> という方針のもと検討を行っている	△	↓	TekesのR&D部門予算は2016年381百万€(約502億円)、2017年322百万€(約424億円)で、減少傾向(経済全体の低成長が開発予算減少の要因と想定される)	●	-	-	●	バリューチェーン
ノルウェー	ノルウェーは <b>持続可能なソリューション開発、社会課題対応</b> との方針のもと、各プログラムを展開している	○	↑	RCNIによるNANO2021の予算は2016年に92.1百万NOK(約13億円)、2017年130百万NOK(約18億円)で、増加傾向	●	-	-	●	バリューチェーン
スウェーデン(★)	スウェーデンは、製造プロセス向上という課題がある中、 <b>持続可能な成長の牽引策としてCNFを推進</b> している <b>CNFに特化した方針</b>	△	↑	VINNOVAのR&D予算は2015年に4,115百万SEK(約574億円)、2016年に4,679百万SEK(約653億円)と増加傾向	●	●	-	●	バリューチェーン
欧州連合	欧州連合は欧州の <b>グローバル競争力強化</b> 方針のもと、ナノセルロース開発研究への投資・規格標準化に取り組んでいる	○	↑	NMBPの予算は2016年 <b>231百万€</b> (約304億円)、2017年 <b>255百万€</b> (約336億円)と増加傾向 <b>ナノテクノロジー予算が多い</b>	●	●	●	-	-
韓国	韓国は、技術力及び価格競争力の向上が課題である中、 <b>産業現場の課題解決</b> との方針のもと産学連携を推進している	△	↑	2016年2,200億KRW(約22,308億円)、2017年2,383億KRW(約24,164億円)と増加傾向	●	-	●	-	-

※1 ナノセルロースに特化したロードマップを策定している国は、国名に(★)を付与  
 ※2 予算対象について、CNF対象は◎、ナノテクノロジー対象は○、R&D全体対象は△とする  
 ※3 各国通貨は三菱UFJリサーチ&コンサルティングの2017年7月11日のTTSLレートを用いて円換算

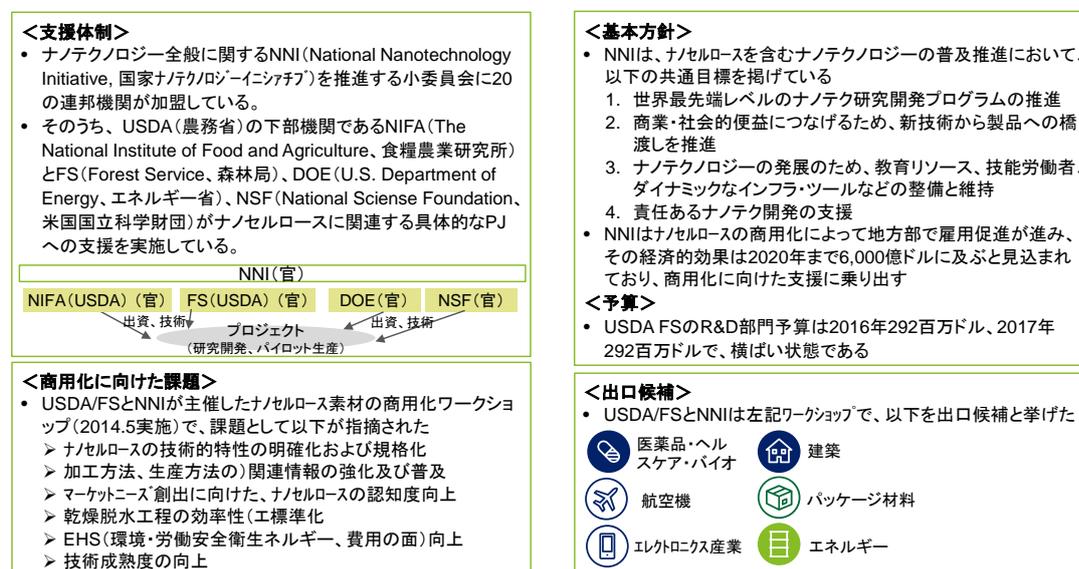
政策動向について CNF に特化した政策方針を掲げている国は日本とスウェーデンの2か国である。予算については、CNF 関連予算の増減傾向としては、米国・フィンランドを除く、大半の国が増加傾向にあった。ただし、CNF のみを対象とした予算を公表している国は日本のみであり、その他はナノテクノロジー、または技術開発に対する予算の中で CNF を位置づけていた。欧州連合は CNF 以外を含むナノテクノロジー全般ではあるが、予算規模が大きいため、注視が必要である。

最後に、商用化課題の視点からは技術力向上やニーズ・市場開拓については多くの国が課題であるとの共通認識を持っていることが分かった。その他の観点について、日本は安全性、米国は認知度向上、フィンランド、ノルウェー、スウェーデンの北欧諸国はバリューチェーンの創出が課題であるとの認識を持っていた。以上を総合すると、日本は CNF に特化した方針を掲げており優位にあるため、スウェーデンや欧州連合を注視しつつ、現状の方針を維持すべきであるといえる。

以下では、各国の政策動向について詳細に述べる。

## (2) 米国における政策動向

米国における CNF 関連政策動向を図 2 に示す。



【参考】1USD = 115.22円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図 2 米国における CNF 関連政策動向

出典：NNI, "National Nanotechnology Initiative Strategic Plan(2016.10)", "Cellulose Nanomaterials—A Path Towards Commercialization Workshop Report(2014.8)", USDA/FS, "Fiscal Year 2017 Budget Justification", "FY2016 USDA Budget Summary and Annual Performance Plan", USDA/FS, Forest Products Laboratory, "Nanocellulose Pilot Plant",

米国は、国家ナノテクノロジーイニシアティブ (NNI: National Nanotechnology Initiative) がナノテクノロジー開発に関する方針を取り纏めている。そのうち、アメリカ農務省 (USDA: United States department of Agriculture) と NNI が主催したワークショップにおいて、商用化に向けた課題として、技術力向上と標準化等を挙げている。そうした中、地方の雇用対策としてナノセルロース開発を推進しており、USDA の下部機関である森林局の開発部門予算は横ばい状態である。出口候補としては医薬品、建設、自動車等を検討している。

表 2 は、米国における各機関の取り組み状況を示したものである。

表 2 米国における取組状況

番号	機関	方針	期間	取組状況
US-A	NSF	<ul style="list-style-type: none"> <li>上流の研究や教育を支援し、産業界とも連携しつつ技術革新を支援する</li> <li>2016年のナノテクノロジー全般への予算は415.1百万ドル</li> </ul>	2007～	<b>2007年より支援を行っており、直近は商業化に向けた支援を行っている</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>2013年開始のI-Corpsプログラムにてパイロット研究の支援が行われており、2014、2016年にナノセルロースプロジェクトも支援を受けている</li> <li>2010年開始の石油製品からの転換等持続可能な化学物質を開発するプログラムにて2014、2015年にナノセルロース開発を取り上げている。</li> <li>ナノセルロース関連の事業は6件</li> </ul>
US-B	DOE	<ul style="list-style-type: none"> <li>基礎研究とナノ物質、研究設備を重点的に支援する</li> <li>2016年のナノテクノロジー全般への予算は330.4百万ドル</li> </ul>	2014～	<b>2014年から商業化に向けた支援を行っている</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>バイオエネルギー技術オフィスが支援したバイオ製油所における一貫パイロットプロジェクトは、2009年より開発を研究に着手し2016年には商業生産に移行している</li> <li>建築技術オフィスは2014年に公募を行った建物のエネルギー効率を改善するプログラム(総額1,400万ドル)にて、建築資材へのナノセルロース適用のプロジェクトを採択している</li> <li>ナノセルロース関連の事業は2件</li> </ul>
US-C	NIFA (USDA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>基礎研究とナノ物質、ナノデバイス、環境・健康・安全を重点的に支援する</li> <li>2016年のナノテクノロジー全般への予算は14百万ドル</li> </ul>	2007～	<b>2007年より積極的にラボレベルの研究を支援している</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>2007年よりナノセルロース関連研究(主に基礎から応用)への支援を行っており、USDA傘下で最も多くのプロジェクトを支援している</li> <li>2017年には最大百万ドル/件、総計9.6百万ドルを持続可能なバイオ素材開発に支援する公募を行っており、リグノ・ナノセルロース開発を優先課題としている</li> <li>ナノセルロース関連の事業は30件</li> </ul>
US-D	FS (USDA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>特に木材由来のナノ物質に焦点を当てて、CNCやCNNの量産、特性、改質手法、複合手法等の研究を支援する</li> <li>2016年のナノテクノロジー全般への予算は4.5百万ドル</li> </ul>	2007～	<b>2007年よりラボレベルの研究を支援している</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>傘下のFPL(Forest Products Laboratory, 森林製品研究所)にて2010年よりナノセルロースに関する基礎研究を行っている</li> <li>FPLは2012年には研究者が活用可能なパイロットプラントを設立し、商業化を目指す研究者や企業の研究を支援している</li> <li>ナノセルロース関連の事業は9件</li> </ul>

出典：NNI, “NSET’s Participating Federal Partners”、

NSF, “Fact sheet: I-Corps™ Sites”、

“Dear Colleague Letter: FY2017 Sustainable Chemistry, Engineering, and Materials(SusChEM) Funding Opportunity”、DOE, “Commercialization of Integrated Biorefineries via Synergies between Commodity and High Value Products”、

“Energy Department Invests \$14Million in Innovative Building Efficiency Technologies”、NIFA, “Agriculture and Food Research Initiative- Sustainable Bioenergy and Bioproducts Challenge Area”、USDA, “Forest Products Laboratory”

NNI 加盟の連邦機関のうち、農務省の下部機関である食糧農業研究所 (NIFA : The National Institute of Food and Agriculture) と森林局 (FS : Forest Service)、米国エネルギー省 (DOE : Department of Energy)、米国国立科学財団 (NSF : National Science Foundation) が具体的なプロジェクトへの支援を行っている。

NSF は 2007 年より支援を行っており、直近は商業化に向けた支援を行っている。DOE は 2014 年から商業化に向けた支援を行っている。USDA 傘下の NIFA、FS はともに 2007 年よりラボレベルの研究を支援している。以降、各機関が実施したプロジェクトについて、NSF は US-A、DOE は US-B、NIFA は US-C、FS は US-D とする。

NSF が実施したプロジェクトの一覧を表 3 に示す。

表3 プロジェクト一覧：米国・NSF

											US-A	US-B	US-C	US-D
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千USD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要				
US-34	US-A	University of Massachusetts	N/A	FogKicker: An Anti-Fogging Coating Based on Sustainable Materials	2016-2017	50	自動車、航空、建築、包装  	製品製造	導入実証	ナノセルロースを含むコーティング剤 FogKickerをコーティングすることで、窓など様々な表面での曇りを防止できる。PJでは商品化の可否を判断する。また、ナノセルロースの抽出手法についても進展があり、自動車、航空、建築、包装分野での応用も期待される。				
US-35	US-A	University of Massachusetts	N/A	Cellulose Nanomaterials Modified with Conjugated Polymers	2015-2019	558	エレクトロニクス 	部材(複合材)製造	応用	CNFやCNC等と半導体性ポリマーを用いて、シンプルで再生可能な光学・電子センサーを作ることを目指す。新たな複合材の特性特定、反応調査を経て、その優位性を確認する。				
US-36	US-A	University of Maryland	N/A	The Science Underpinning Anomalous Scaling Laws of Strength and Toughness in Nanocellulose Materials	2014-2017	400	N/A	部材(複合材)製造	基礎	強度と靱性は両立しづらいが、ナノセルロースを含むナノペーパーの分子構造の解析を通じて、両立を可能とする構造を明らかにし、他の素材への応用を検討する。				
US-37	US-A	Stony Brook University	N/A	Novel approach in developing sustainable polymer composites	2014-2015	50	N/A	部材(複合材)製造	実用	NCCをフィラーとすることで、石油由来ではないポリマー複合材を開発する。商品化に向けより安価で大量に製造する手法を検討する。				

出典：NSF, “NSF Award Search: Simple Search Results”

NSF は4件のCNF関連のプロジェクトを支援しており、ナノセルロース部材の特質を調査する基礎研究支援とともに、ナノセルロースを含むコーティング剤について、商品化に向けた支援も行っている。

次に、DOEが実施したプロジェクトの一覧を表4に示す。

DOEでは2件のCNF関連のプロジェクトを支援しており、うち1件は初期普及段階にある素材製造のプロジェクトである。

表4 プロジェクト一覧：米国・DOE

											US-A	US-B	US-C	US-D
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千USD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要				
US-32	US-B	American Process Inc.	-	Commercialization of Integrated Biorefineries via synergies between commodity and high value products	2009-2016	N/A	N/A	素材製造	初期普及	バイオ精油所にて、粗糖、バイオ燃料、バイオ化学物質、ナノセルロースを同時に製造する。本プロジェクトでは現状の3.5 bdt/dから50bdt/dまでスケールアップをめざす。2016年に稼働を開始、規模拡大と本格普及に当たっては、原料確保が課題である。				
US-33	US-B	Fraunhofer Center for Sustainable Energy Systems	Atlas Roofing Corporation	Development of a Bio-Based, Inexpensive, Noncorrosive, Nonflammable Phenolic Foam for Building Insulation	2015-2016	749	建築 	部材(複合材)製造	実用	建築分野での断熱材への適用を目指し、ナノセルロースを用いてフェノール樹脂発泡体の強度向上、ガス拡散の低減を目指す。曲げ強度は50%まで向上、圧縮強度は20%上昇を達成した。				

出典：DOE資料

表5は、USDAが実施したプロジェクト24件の概要である。

表5 プロジェクト一覧：米国・USDA (1/2)

US-A US-B **US-C** US-D

番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千USD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
US-04	US-C	UNIVERSITY OF MAINE	N/A	Renewable Nanocomposites Made From Lignocellulosic Fillers And Transparent Polymer Matrices	2012 - 2017	730	エレクトロニクス、パッケージ	部材(複合材)製造	応用	フレキシブルディスプレイ、食品包装、バリアフィルム、窓への適用を念頭に置き、CNC、CFN、BC等ナノセルロースファイバーの製造・機能化・特微化すること、 <b>樹脂複合材の製造・物性特定</b> に取組む。パイロット規模のスプレー乾燥設備を導入する。
US-05	US-C	SAES - UNIVERSITY OF TENNESSEE	4社と協業	Value Added Chemicals and Materials from Biomass	2012-2017	17,334	N/A	素材製造、部材(複合材)製造	応用	上流から下流まで一貫したバイオ精製プロセスを作り、バイオ燃料やその他の化学物質として活用する。特にリグニンを前駆体とすることに力を置く。炭素繊維の複合に有用な新たな化学物質の検討も行う。 <b>ナノセルロースを基盤としたスポンジ状のエアロゲルを統合</b> 、自身の64倍もの油等を吸収することを確認した。
US-10	US-C	UNIVERSITY OF GEORGIA	N/A	Application Of Nanocellulose And Enzyme Inhibitors As Dietary Interventions For Health Benefits	2013/1/18 - 2018/6/30	196	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	応用	<b>医療用途</b> 、特に糖尿病や肥満の治療手法の開発が目的であり、NFCの吸着力に注目し、エアロゲル状のナノセルロースを用いて胃腸の油分を取り除く手法( <b>油分除去剤の開発</b> )を検討し、実験により効果を確認する。
US-11	US-C	SAES - UNIVERSITY OF MAINE	N/A	Increasing Maine Forest Product Diversity	2013-2018	254	N/A	素材製造	基礎	メイン州における木材製品の活用を多様化する手法を検討する。その一環として、 <b>NFCの機械的特質</b> を調査する。
US-12	US-C	SAES - UNIVERSITY OF TENNESSEE	N/A	Biobased Fibrous Materials and Cleaner Technologies for a Sustainable and Environmentally Responsible Textile Industry	2013-2018	1,317	その他用途(繊維)	素材製造、部材(複合材)製造	応用	<b>繊維業界</b> において、安価な農業副産物、特にDDGS(穀物蒸留粕)を活用し、石油製品に代わる、土に還る廃棄に問題の少ない <b>植物由来のプラスチック製品を開発</b> する。農業副産物から、イオン溶液を用いて <b>純度の高いナノセルロースを取り出す</b> 。
US-13	US-C	AGRICULTURAL RESEARCH SERVICE	N/A	Blow Spinning of Agricultural-Based Nanofibers for Value-Added Agricultural Applications	2014-2018	260	N/A	素材製造、部材(複合材)製造	応用	(エレクトロスピンニングではなく)ブロースピニング法をもちいて農業副産物や海洋副産物から親水コロイド状の <b>ナノファイバーを取り出し、またPLAとの複合を検討</b> する。
US-14	US-C	ALGAXPERTS LLC	N/A	Cultivation of Filamentous Green Algae for High Value Industrial Products	2015-2016	9	N/A	素材製造	応用	木材や植物からではなく、 <b>藻類からのナノファイバーの生成</b> を目指す。なかでも、セルロースを多く含むサヤドロからのナノファイバーの取得に挑戦中であり、熱を用いる方式を検討している。
US-15	US-C	UNIVERSITY OF CINCINNATI	N/A	Nanocrystalline Cellulose Based Piezoelectric Materials For Energy Sustainability	2015-2017	63	自動車、医薬品・ヘルスケア・バイオ、エレクトロニクス	部材(複合材)製造	応用	再生可能な植物資源、特にNCCを用いて、 <b>自動車や医療分野、コンピューター</b> で用いられる圧電性の物質( <b>NCC複合材とNCCナノプラシ</b> )を開発し、センサーやアクチュエーターなどの産業機械に適用する。
US-16	US-C	SAES - UNIVERSITY OF MISSOURI	N/A	Enhancing Microbial Food Safety by Risk Analysis	2015-2017	N/A	パッケージ	部材(複合材)製造	応用	食品の安全性確保のため、分子レベルでの技術を用いて有害物質の検知を行う。ナノセルロース等のナノ物質の病原菌への反応を調査し、 <b>食品包装への適用可能性</b> を検討する。
US-17	US-C	PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY, THE	N/A	Electrospinning of Reinforced and Functionalized Starch Fibers	2015-2018	212	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	応用	<b>医療</b> や農業で活用できる <b>バイオ素材の物質(不織布)</b> を開発することを目指す。カチオン性澱粉の布にナノファイバーを追加することで引っ張り強度を向上できることを確認した。
US-18	US-C	SAES - UNIVERSITY OF GEORGIA	N/A	Biobased Fibrous Materials and Cleaner Technologies for a Sustainable and Environmentally Responsible Textile Industry	2015-2018	8	医薬品・ヘルスケア・バイオ、その他用途(繊維)	部材(複合材)製造	応用	<b>医薬品分野や繊維分野</b> にて用いられる生物分解可能なポリエステル、機能性コーティング剤、効果的に染料を取り除く技術を開発する。植物から抽出したNCを用いて、コットン等布の <b>コーティング剤</b> を開発する。
US-19	US-C	SAES - UNIVERSITY OF CALIFORNIA AT DAVIS	N/A	Natural fibers and biobased polymers: new structures and functions	2015-2019	463	N/A	素材製造、部材(複合材)製造	応用	木材ではなく、農業残渣からのナノセルロースを取得し、 <b>ゲルやフィルム、コーティング剤への展開</b> を研究する。稲わらから効率的に <b>ナノセルロースを生成し、フィルムに加工</b> することができた。
US-20	US-C	SAES - UNIVERSITY OF MAINE	N/A	Large volume applications of cellulose nanomaterials	2015-2020	190	建築	部材(複合材)製造、製品製造	実用	<b>パーティクルボード(建築材)</b> に用いられている <b>合成樹脂をCNF</b> にて代替すること、またCNFを用いたラミネート紙の開発を目指す。どちらも量産化を目指し、とくに脱水、接着メカニズムの検討を進める。
US-21	US-C	SAES - WEST VIRGINIA UNIVERSITY	N/A	Advanced applications for nanomaterials from lignocellulosic sources	2015-2020	124	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	基礎	<b>医療分野での活用</b> を念頭に置いて銅ナノ分子以外の物質を <b>セルロースに吸着させ、放出させることの可能性</b> を調査、併せて細胞取込・特殊性・細胞毒性を調査する。
US-22	US-C	SAES - OREGON STATE UNIVERSITY	N/A	Engineering for food safety and quality	2015-2020	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	応用	品質を保持し、 <b>病原体を寄せ付けないこと</b> で <b>食品の安全性を高める</b> ことを目指す。 <b>ナノセルロースやNCCを用いたコーティング</b> が品質保持に寄与することを確認した。

表5 プロジェクト一覧：米国・USDA (2/2)

US-A US-B **US-C** US-D

番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千USD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
US-23	US-C	SAES - SOUTH DAKOTA STATE UNIVERSITY	N/A	The Science and Engineering for a Biobased Industry and Economy	2016-2018	N/A	パッケージ、医薬品・ヘルスケア・バイオ、建築   	素材製造	応用	バイオマス生産にかかるモデリングやシステムを構築し、より効率よく様々な <b>植物からナノセルロースを取り出す</b> 技術を開発する。コーンとコードグラスからの抽出の可能性を探っており、 <b>食品包装</b> やバイオ医療、建築業界への適用を検討する。
US-24	US-C	FRST - STATE UNIVERSITY OF NEW YORK-FORESTRY SCHOOL	N/A	Multi-Functional Cellulose "Nanomers" Derived from Biorefinery Waste	2016-2018	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	素材製造	応用	バイオ医療やバイオ技術を目的として、木質パルプからの効率的な <b>NFCやCNCの解繊・分離手法を検討</b> し、NFCの定義を統合するための戦略を検討する。酵素分解処理の前処理として熱水分離法 (HWE)等を組み合わせた処理を行う。
US-25	US-C	UNIVERSITY OF GEORGIA RESEARCH FOUNDATION, INC	N/A	Behavior of nanobiomaterials in the Gastrointestinal Tract and Their Risk Assessment	2016-2019	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	製品利用	基礎	CNF等のナノ素材が、 <b>それらを用いた食品包装を通じて</b> 、胃に摂取された場合の動きや <b>人体への影響を調査</b> する。人口胃やマウスを用いた調査も行う。
US-22	US-C	SAES - OREGON STATE UNIVERSITY	N/A	Engineering for food safety and quality	2015-2020	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	部材(複合材)製造	応用	品質を保持し、 <b>病原体を寄せ付けないことで食品の安全性を高める</b> ことを目指す。 <b>ナノセルロースやNCCを用いたコーティング</b> が品質保持に寄与することを確認した。
US-23	US-C	SAES - SOUTH DAKOTA STATE UNIVERSITY	N/A	The Science and Engineering for a Biobased Industry and Economy	2016-2018	N/A	パッケージ、医薬品・ヘルスケア・バイオ、建築   	素材製造	応用	バイオマス生産にかかるモデリングやシステムを構築し、より効率よく様々な <b>植物からナノセルロースを取り出す</b> 技術を開発する。コーンとコードグラスからの抽出の可能性を探っており、 <b>食品包装</b> やバイオ医療、建築業界への適用を検討する。
US-24	US-C	FRST - STATE UNIVERSITY OF NEW YORK-FORESTRY SCHOOL	N/A	Multi-Functional Cellulose "Nanomers" Derived from Biorefinery Waste	2016-2018	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	素材製造	応用	バイオ医療やバイオ技術を目的として、木質パルプからの効率的な <b>NFCやCNCの解繊・分離手法を検討</b> し、NFCの定義を統合するための戦略を検討する。酵素分解処理の前処理として熱水分離法 (HWE)等を組み合わせた処理を行う。
US-25	US-C	UNIVERSITY OF GEORGIA RESEARCH FOUNDATION, INC	N/A	Behavior of nanobiomaterials in the Gastrointestinal Tract and Their Risk Assessment	2016-2019	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	製品利用	基礎	CNF等のナノ素材が、 <b>それらを用いた食品包装を通じて</b> 、胃に摂取された場合の動きや <b>人体への影響を調査</b> する。人口胃やマウスを用いた調査も行う。
US-26	US-C	SAES - UNIVERSITY OF MISSOURI	N/A	Increasing the safety of foods by rapid molecular detection of foodborne pathogens and the use of novel antimicrobials	2016-2020	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ 	部材(複合材)製造	応用	食品の安全性を高めるため、食物に潜む有害物質の検知技術の向上を目指す。食品包装に付与する <b>検知技術の構成要素とすべく、ナノセルロースの病原菌に対する反応</b> を、他のナノ素材とともに調査する。
US-27	US-C	SAES - AUBURN UNIVERSITY	N/A	Development of Nanocellulose-based Hybrid Fuel	2016-2020	N/A	エネルギー 	部材(複合材)製造	基礎	<b>ナノセルロースをガソリンに混合し、バイオガソリンを開発</b> する。新たに開発する本方式であれば現在主流のバイオ燃料とは異なり、変換せずにナノセルロースをそのままガソリンに混合することができる。 <b>ナノセルロースの生成・改質手法</b> と燃焼効率の関係も調査する。
US-28	US-C	CLEMSON UNIVERSITY	N/A	Transforming Nanocellulose Into an Advanced Biorenewable Reinforcement With Hyperbranched Polymers	2016-2021	26	自動車 	部材(複合材)製造	応用	<b>自動車への適用</b> を念頭に置いて、より強度のある、 <b>超分枝ポリマーとナノセルロースの複合構造</b> をデザインし、またより分散度を高めた超臨界射出成型の手法を提案する。
US-29	US-C	SAES - UNIVERSITY OF ARKANSAS	N/A	Impacts of Biotic and Abiotic Stress on Forest Trees and Plant Communities	2016-2021	156	N/A	素材製造	基礎	木材へのストレスの影響という <b>新たな視点</b> で調査する。ナノセルロースを製造する際のストレスの影響やコントロール方法を調査する。より効率よく質の良い <b>ナノセルロースを製造</b> するに適した木材や生育環境などについて、ナノセルロース製造者に示す。
US-30	US-C	SAES - SOUTH DAKOTA STATE UNIVERSITY	N/A	New Biorefinery: Value added products from Biomass and Nanotechnology of Sustainable Agriculture	2016-2021	N/A	パッケージ、医薬品・ヘルスケア・バイオ  	部材(複合材)製造	基礎	持続可能な農業を目指して4分野にて <b>基礎的な検討</b> を進める。うち3点目で、 <b>ナノクリスタル</b> を用いて、 <b>複合材の補強や脱酸素食品包装パッケージを開発</b> 。4点目ではバイオセンサーを開発し、病気の予防などに役立てる。
US-31	US-C	SAES - AUBURN UNIVERSITY	N/A	Nanocellulose-based materials for novel applications	2017-2022	N/A	建築、パッケージ、その他用途(水浄化)   	素材製造、部材(複合材)製造	実用	地元のリグのセルロース資源を用いて、 <b>NCとNFCを製造</b> する技術を整理する。ナノ素材を、 <b>建築業界における合板や、フィルム</b> を用いた包装材や水浄化フィルターに適用した際の、素材の化学構造と効果の関係性を検証し、 <b>試作品による性能テストも実施</b> する。

出典：USDA, “REEISHome” より作成

部素材のラボレベルの開発や医薬品・ヘルスケア・バイオ、エネルギーから自動車用途と幅広い研究を支援している。

Forest Service (FS)が実施した2件のCNF関連プロジェクトの一覧を表6に示す。

FSでは経済モデルを用いたナノセルロース生産規模拡大の影響の試算を行う上流の森林資源管理に関するラボレベル研究等を支援している。

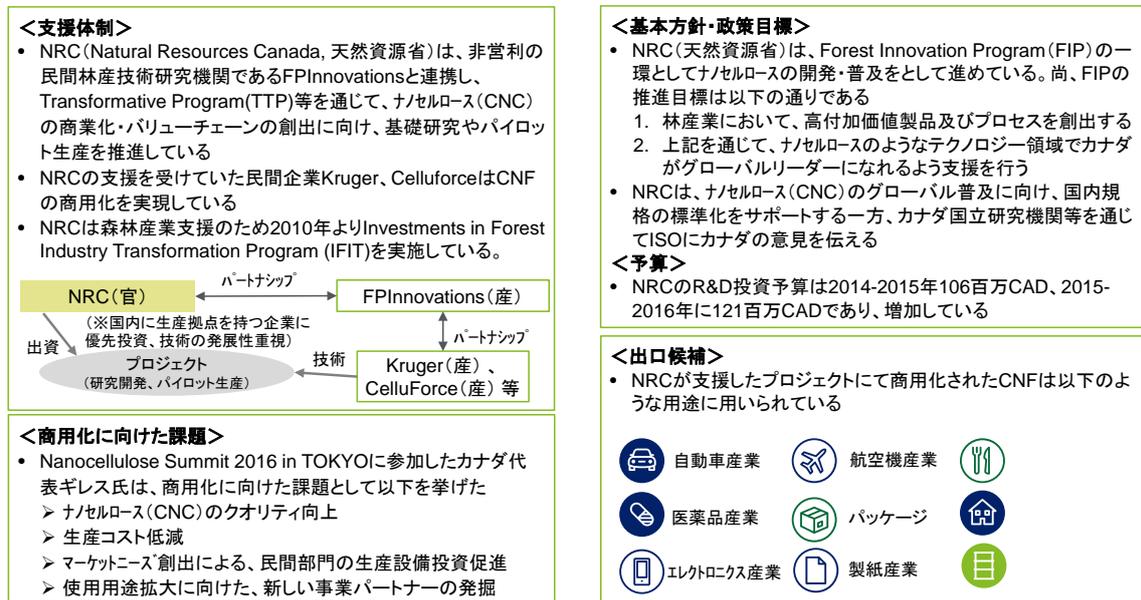
表6 プロジェクト一覧：米国・FS

											US-A	US-B	US-C	US-D
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千USD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要				
US-01	US-D	FOREST PRODUCTS LABORATORY	N/A	Analyze And Project The Impact Of Potential Changes In Market Structure, Technology, And Policy On U.S. Timber Markets And Forest Management	2012 - 2017	N/A	N/A	素材製造	基礎	経済モデルを用いて、技術変革の影響や林業分野の政策を考慮したうえで、米国森林産業の木材生産量と消費量を推定する。 <b>ナノセルロース生産規模拡大の影響も試算する。</b> (これらの成果は生産計画の策定に影響する)				
せUS-02	US-D	PACIFIC SOUTHWEST RESEARCH STATION	N/A	Enzymatic And Microbial Processing Of Wood And Wood Fiber To Fuels, Nanocellulose And Other Chemicals	2012 - 2017	N/A	N/A	素材製造	応用	バージン木材、リサイクル材等を原料として、 <b>リグノセルロースからはナノセルロースを</b> 、木糖からはバイオ燃料を得る際の、酵素処理に関する研究を行う。酵素を用いた表面修飾がナノセルロース等新製品の開発に有効である。				

出典：USDA, "Forest Products Laboratory"

### (3) カナダにおける政策動向

カナダにおける CNF 関連政策動向について、図 3 に示す。



【参考】1CAD = 90.18円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図 3 カナダにおける CNF 関連政策動向

出典：Natural Resources Canada, “Cellulose nanocrystals”、FP Innovations, “FP Innovations ” ” Forest Innovation Program”、Canadian Council of Forest Ministers, “Forest Sector Innovation in Canada2015”、ナノセルロースフォーラム事務局「Nanocellulose Summit 2016 in TOKYO 資料集

カナダは政府組織の天然資源省 (NRC : Natural Resources Canada)、民間の研究機関 FP Innovations が連携し、各種プログラムを通じて、研究開発を支援している。特に NRC は、グローバル CNC リーダーを目指す方針のもと、一部では CNC/CNF の商用化を実現している。商用化促進に向け生産コスト低減、使用用途拡大等の課題を念頭に置いて、自動車、航空機、食品、医薬品、パッケージ、航空、エレクトロニクス、製紙、エネルギーと幅広い用途への展開を検討している。

次に、カナダにおけるプログラム一覧を表 7 に示す。

表7 プログラム一覧：カナダ

番号	機関	プログラム	プログラムの最終目標と目的	期間	取組状況
C-A	NRC	IFIT	<ul style="list-style-type: none"> <li>森林産業における新技術開発への支援を行う</li> <li>2010年から28件を支援、うち8割が新たな製品の開発につながっている</li> <li>2014年の予算は90.4百万CAD(4か年)</li> <li>返還不要の資金は、カナダに一つ以上の生産拠点を持つ企業を対象とし、拠出する</li> </ul>	2010年～	<ul style="list-style-type: none"> <li>2013年には、FPInnovationsと連携し、商業プラントへの支援を実施、商品化につながっている</li> </ul>
C-B	NRC	TTP	<ul style="list-style-type: none"> <li>カナダの森林産業の競争力向上を目指す</li> <li>ナノテクノロジー等を活用した、ランバーやパルプ等の伝統的な製品の新たな活用方法の開発</li> <li>バイオ燃料、バイオケミカル、バイオポリマーなどの非伝統的な製品の森林産業への導入</li> </ul>	N/A	<ul style="list-style-type: none"> <li>FPInnovationsと連携し、パイロットスケールの設備導入を支援</li> <li>設備はカナダ全域に位置しており、効果やリスク、コストの検証に活用されている</li> <li>2014年から2016年で15件のプロジェクトが実施されている</li> </ul>
	NRC	FIP	<ul style="list-style-type: none"> <li>カナダ森林産業における、商業化前の連携を支援することを目的とする</li> <li>商業化を促進するための、国内外の基準の整備も支援対象とする</li> <li>2012年の予算は105百万CAD(2か年)、2013年に92百万CAD(5か年)追加</li> </ul>	2012年～	<ul style="list-style-type: none"> <li>TTPとCanadian Wood Fibre Centre (CWFC)の連携を支援</li> <li>TTPと中小企業向けの支援プログラムValue to Wood Programを連携させ、NCC開発を支援</li> </ul>

出典：National Resources Canada, “Forest Innovation Program”  
 “Transformative technologies” “IFIT-Funded projects”

カナダにおいては NRC が FP Innovations と連携し、Forest Innovation Program (FIP) や Transformative Program(TTP)を通じて、パイロットプラントや商業プラントの導入を支援している。なお、FIP については個別プロジェクトの詳細情報は非公開であり、文献調査では入手不可のため、下記プロジェクト一覧には掲載していない。

上述のプログラムの下、カナダにおいて実施された CNF 関連のプロジェクト2件の一覧を表8に示す。2件とも、NRCの支援を受けた後、商業生産に移行しており、パッケージや建築、航空、自動車、石油ガス等、様々な業界へ展開されている。

表8 プロジェクト一覧：カナダ

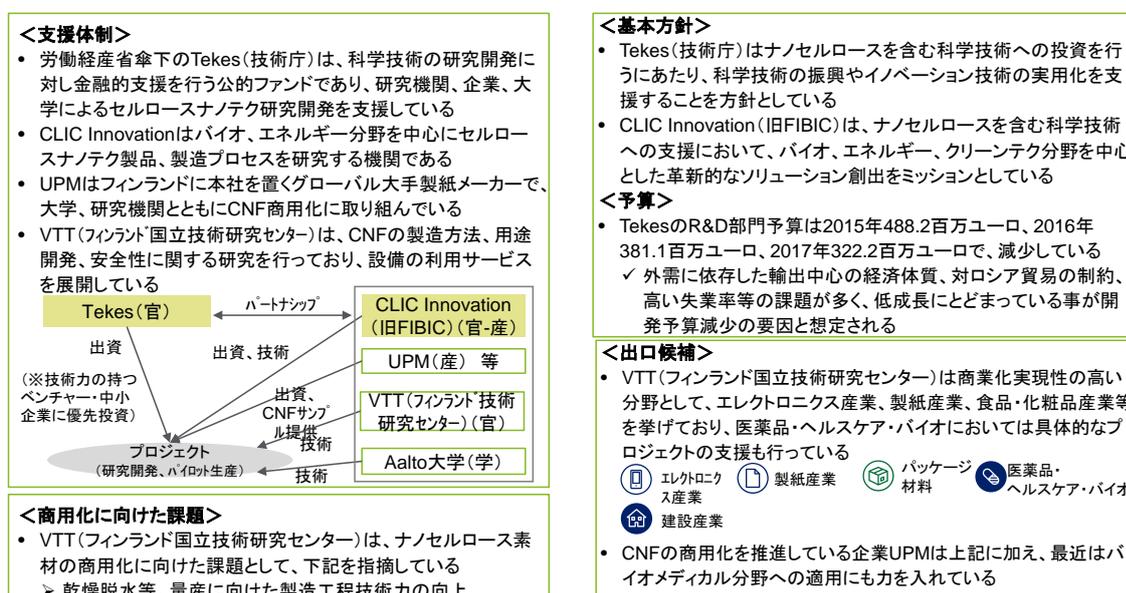
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千CAD)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
C-1	C-A	Kruger Biomaterials Inc.	FP Innovation	Cellulose filament demonstration, application development and commercialization	2013-2016	43,600	パッケージ、建築、航空、自動車、石油ガス等 	素材製造	初期普及	樹脂補強材として活用するため、セルロースフィラメントを製造する。デモンストレーションプラントを設置、2014年6月に稼働しており、生産量は年間1,825tである。FiloCellという商標名で製造、販売を行っている。カナダ国内の他の製紙工場へも展開可能な手法を開発した。用途としては樹脂との複合材(熱可塑、熱硬化双方)、コーティング剤、パッケージ、建築剤、接着剤等があり、航空業界や自動車業界、石油ガス業界での活用も考えられる。
C-2	C-B	CelluForce	-	The nanocrystalline cellulose (NCC) plant	2014-2016	N/A	石油ガス、製紙、建築、医薬品・ヘルスケア・バイオ、食品、エレクトロニクス 	素材製造	初期普及	NRCの支援を受け、ケベック州にNCCの商業プラントを建設、2016年以降CelluForce NCCとして販売している。用途としては石油ガス探掘剤、接着剤、製紙への添加剤、セメント添加剤、プラスチックへの添加剤、塗料・コーティング剤、化粧品、医療機器、食品、エレクトロニクスが候補とされている。

出典：Natural Resources Canada, “Strength from wood”, “Squeezing more value from trees”,  
 Kruger Inc., “Accueil-Biomaterials”

#### (4) フィンランドにおける政策動向

フィンランドにおける CNF 関連政策動向について図 4 に示す。

フィンランドは、技術庁 (Tekes) や研究機関の CLIC Innovation、民間の製紙会社である UPM、フィンランド国立技術研究センター (VTT) が取組を進めており、商用化・量産化に向けて乾燥・脱水等の製造工程技術力の向上を課題として認識している。Tekes は革新的な科学技術を育成するという方針のもと、ナノセルロース開発を支援しており、その研究開発予算は減少傾向にあるものの、経済全体が低成長にとどまっていることが要因と想定される。出口候補としては、エレクトロニクス、製紙、パッケージ、医薬品・ヘルスケア・バイオ、建設等多様な産業での適用を検討している。



【参考】1EUR = 131.64円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図 4 フィンランドにおける CNF 関連政策動向

出典: CelluForce, “Nano Crystalline Cellulose manufacturing expert”、Tekes, “Finnish Funding Agency for Innovation”、CLIC Innovation, “CLIC Innovation”、The Biofore Company, “UPM”、VTT, “Nanocellulose film”、日本政策投資銀行、「新素材として注目されるセルロースナノファイバー (2016.3.17)」、Statistic Finland, “Government R&D funding in the state budget2017”, “Government R&D funding in the state budget2016”, “Government R&D funding in the state budget 2015”、外務省「フィンランド基礎データ」

フィンランドのプログラム一覧を表 9 に示す。

フィンランドでは Tekes が中心となり、Innovative Cities (F-A)、BEAM (F-B)、BioNets (F-C) といったプログラムを通じて、CNF 関連のプロジェクトを支援している。Innovative Cities、BEAM とも、国際市場への展開を視野に入れている点が特徴である。なお、CLIC は個別プロジェクトの詳細情報は非公開であり、文献調査では入手不可のため、下記プロジェクト一覧には掲載していない。

表9 プログラム一覧：フィンランド

番号	機関	プログラム	プログラムの最終目標と目的	期間	取組状況
F-A	Tekes	Innovative Cities (INKA Programme)	<ul style="list-style-type: none"> <li>国と諸都市が連携し、<b>国際市場に向けて</b>製品やサービスの展開を目指す企業を育てることを目指す</li> <li>予算は約30百万Euro/年、管理責任はTekesが負っている</li> </ul>	2014-2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>バイオエコノミー、持続可能なエネルギーソリューション、サイバーセキュリティ、健康、スマートシティーの5分野で5都市を選定し、支援を行っている</li> </ul>
F-B	Tekes	BEAM – Business with impact	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>開発途上国における</b>新たな持続可能なビジネスを創出すること、途上国における生活水準の向上に資することを旨とした、Tekesとフィンランド外務省の共同プログラム</li> <li>フィンランド企業が開発途上国において、革新的な技術を展開する支援を行う(予算は総額50百万ユーロ、ローン含む)</li> </ul>	2015-2019	<ul style="list-style-type: none"> <li>2016に、ナノセルロースを用いたフィルターの開発し<b>インドでの展開</b>を目指すUPMのプロジェクトを採択している</li> </ul>
F-C	Tekes	Smart & Green Growth > BioNets	<ul style="list-style-type: none"> <li>Smart &amp; Green Growth全体の予算は150百万ユーロ、フィンランドにおいて革新的なビジネスシステム、新たなバイオエコノミー技術を広め、循環経済を創出することを旨とする</li> <li>BioNetsは、R&amp;Dとビジネスをつなぐプラットフォームづくり、またパイロット設備・デモ設備への支援を行う</li> </ul>	2016-2018	<ul style="list-style-type: none"> <li>ナノセルロース関連では2016年に医薬品・ヘルスケア分野で、ネットワークング、応用部材の支援を行っている</li> </ul>
-	CLIC	Advanced cellulose to novel products (ACEL)	<ul style="list-style-type: none"> <li>木から創出されるセルロース繊維について、繊維業界、熱可塑性複合材、カチオン経済への展開を支援する</li> <li>望ましい特性を持った物質を創生するべく、解繊方法にも着目する</li> <li>企業における材料試験の手法についても開発を行う</li> </ul>	N/A	<ul style="list-style-type: none"> <li>以下4Working Packagesにて検討中                             <ul style="list-style-type: none"> <li>WP1セルロース繊維の反応</li> <li>WP2イオン溶液を用いた繊維の開発</li> <li>WP3/パッケージ・自動車・家具・建築分野を目的とした複合材の開発</li> <li>WP4ネットワークング</li> </ul> </li> </ul>

出典：Tekes, “Innovative Cities” “BEAM-Business with Impact” “BioNets-Network and Profit”

上記のプログラムの下、フィンランドにおいて実施されたプロジェクトについて表10に示す。

医薬品・ヘルスケア・バイオ分野を中心に開発が進められており、インドにおける展開を視野に入れたプロジェクトも実施されている。

表10 プロジェクト一覧：フィンランド

F-A
F-B
F-C

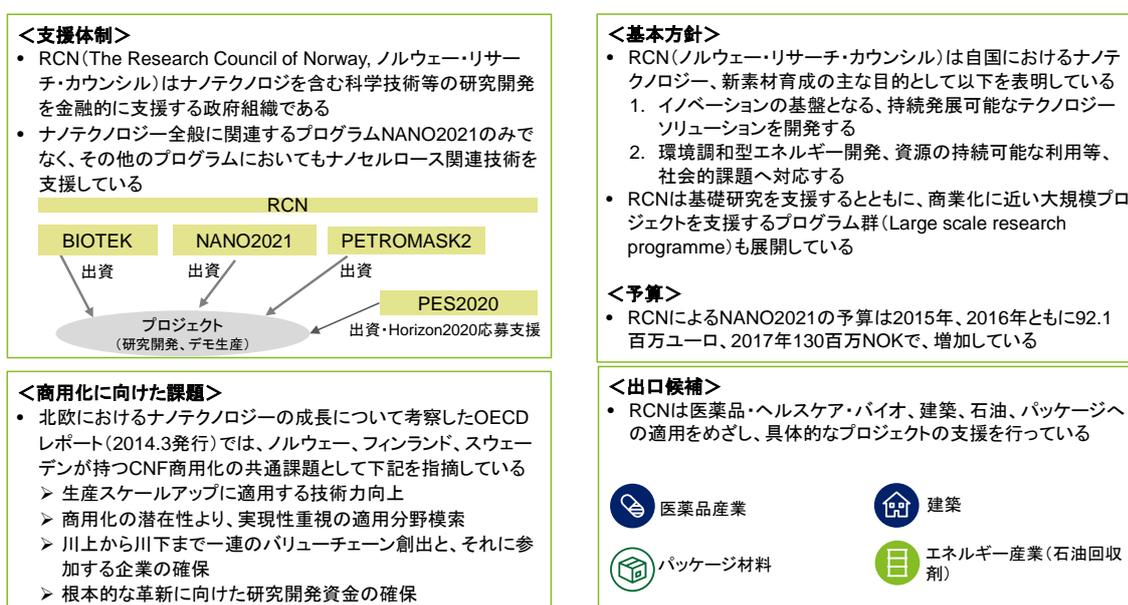
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(千€)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
F-02	F-A	University of Eastern Finland,	N/A	SafeWood	2016-2017	495	N/A	部材製造	応用	森林保全に際し、化学改質したタンニンや pyrolysis liquid fractions、ナノセルロース等の保全物質を木材へ固定化する等の手法を検討する。本手法の <b>コンセプトを固め</b> 、今後の検討の基礎とする。
F-01	F-B	Aalto-korkeakoulu ääiti	Betulum Oy, Teollisuuden Vesi Oy,	CelluClean: Affordable nanocellulose based non-electrical filters to eliminate microbial contamination and harmful compounds from drinking water and waste water	2016-2018	307	医薬品・ヘルスケア・バイオ	製品製造	実用	<b>インドにおける適用</b> をめざし、ナノセルロースを用いて、 <b>水浄化装置</b> を製造する。残りの浄化能力を示すようなセンサーも搭載する。
F-03	F-C	UPM-Kymmene Oyj	N/A	Nanoskin	2016-2018	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	応用	<b>医療用途</b> にて活用可能性があるナノセルロースについて、 <b>傷の治療への応用</b> を検討する。ナノセルロースの活用は、UPMの森林分野における新たな重要ビジネスとして位置付けている。
F-04	F-C	UPM-Kymmene Oyj	N/A	Wood-to-biomedical - platform for building a new Finnish ecosystem	2017-2018	N/A	医薬品・ヘルスケア・バイオ	部材(複合材)製造	基礎	ナノセルロースの、 <b>医薬品用途への応用</b> をめざし、中小企業や医療関係者のネットワークを構築する。またナノセルロースやその他木質由来の製品の用途や <b>診断ツールとしての適用可能性</b> を研究する。

出典：Tekes, “Open datastore house-Projects each for public research and corporate projects in Tekes programs”

## (5) ノルウェーにおける政策動向

ノルウェーにおける CNF 関連政策動向を図 5 に示す。

ノルウェーは、研究開発を金融的に支援する政府組織ノルウェー・リサーチ・カウンシル (RCN, The Research Council of Norway) が中心となり支援を行っている。イノベーションの基礎となる持続可能なソリューションを開発し、資源の持続可能な利用といった社会課題に対応することを目的とし、ナノテクノロジーや新素材の育成に取り組んでいる。RCN は医薬品、建築、パッケージ材料のほか、石油業界等をターゲットとし、各プログラムを展開している。



【参考】1NOK = 14.0円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図 5 ノルウェーにおける CNF 関連政策動向

出典：The Research Council of Norway, “Homepage-The Research Council of Norway”、OECD, “Impact of nano technology on green and sustainable growth :Micro-and nanofibrillated cellulose” (2014. 3. 13)

ノルウェーにおけるプログラム一覧を表 11 に示す。

ノルウェーは、RCN が CNF に関連するプログラムを展開しており、BIOTEK2021 (N-A) や NANO2021 (N-B) にて商業化に近い大規模プロジェクトの支援を行っている。その一方で、PETROMASK2 (N-C) で石油分野における基礎・応用研究を支援し、PES2020 (N-D) で Horizon2020 への応募を支援するなど基礎力の向上も支援している。

表 11 プログラム一覧：ノルウェー

番号	機関	プログラム	プログラムの最終目標と目的	期間	取組状況
N-A	RCN	Large-scale Programme for Bioteknologi for verdiskaping, (BIOTEK2021)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 農業、海洋、産業、ヘルスセクターにおける研究成果をバリューチェーンの創出につなげることを目的とし、<b>大規模で商業化における課題</b>がより明確になった案件の支援を重点的に行う</li> <li>➢ 初年度2012年の予算は145百万NOK</li> </ul>	2012-2021	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 2015年に医薬品・ヘルスケア分野でナノセルロースを接着剤・吸収剤等を開発し、海洋バイオ会社の設立を目指すプロジェクトを採択している</li> <li>➢ 2017年までに457プロジェクトに計846百万NOK拠出している</li> </ul>
N-B	RCN	Large-scale Programme for Nanotechnology and Advanced Materials (NANO2021)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 基礎研究を行うこと、革新的な応用技術を開発し産業レベルでの問題解決の基礎を構築することを目指す</li> <li>➢ 10年間の総額予算は923百万NOK</li> <li>➢ エネルギー、気候変動、医療、天然資源、健康分野を優先分野とする</li> </ul>	2012-2021	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 2014年には<b>製紙会社の工場におけるパイロット規模のプラントを導入するプロジェクト</b>を採択している</li> <li>➢ 2017年までに377プロジェクトに計619百万NOK拠出している</li> </ul>
N-C	RCN	Large-scale Programme for Petroleum Research (PETROMAKS2)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 環境影響を低減させ、<b>既存油田からの回収率向上、新たな油田の開発、より費用対効果が高い探掘技術に関する、基礎・応用研究を支援する。</b></li> <li>➢ 初年度2013年の予算は239百万NOK</li> </ul>	2013-2022	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 2015年にナノセルロースを用いて油の回収率向上を目指すプロジェクトを採択している</li> <li>➢ 2017年までに728プロジェクトに計1,416百万NOK拠出している</li> </ul>
N-D	RCN	Project Establishment Support directed towards H2020 (PES2020)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ <b>ノルウェーからのHorizon2020応募者を支援することが目的</b></li> <li>➢ Horizon2020は競争の激しいプログラムであり、応募や獲得に当たってはノウハウと時間が必要となるため、その応募準備を支援する</li> </ul>	2014-2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 2014年に3Dプリンティングによる複合材の製造を目指すプロジェクトを採択している</li> <li>➢ 2017年までに1,183プロジェクトに計383百万NOK拠出している</li> </ul>

出典：The Research Council of Norway,“Homepage-BIOTEK2021”“Homepage-NANO2021”“Homepage-PETROMAKS2”“Project Establishment Support directed towards H2020-The Research Council of Norway”

上記のプログラムの下、ノルウェーにおいて実施されたプロジェクトの一覧を表 12 に示す。

BIOTEK2021 (N-A) 1 件や NANO2021 (N-B) 3 件では接着剤や増粘剤など、CNF の高粘度である点に注目したプロジェクトが多く、ターゲット分野としては石油業界を検討している。PETROMASK (N-C) 1 件では石油業界でのプロジェクトを、PES2021 (N-D) 1 件では 3D プリンティングをナノセルロース製造に適用するプロジェクトの Horizon2020 への応募を支援している。

表 12 プロジェクト一覧：ノルウェー

N-A N-B N-C N-D

番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(百万NOK)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
N-04	N-A	UNIVERSITETET I BERGEN	N/A	Ciona nanocellulose for large volume and high value applications	2015 - 2017	10	医薬品・ヘルスケア・バイオ	素材製造、部材製造	応用	効率、経済性、環境フットプリントを最小化するために、Cionaセルロースとナノセルロースの調製を最適化する。産業界のパートナーと協力して、大量の接着剤、吸収性、コーティング、および医療関連のアプリケーションを開発する。海洋バイオ会社を設立も目指す。
N-01	N-B	PAPIR OG FIBERINSTITUTTET AS	N/A	The NORwegian nanoCELLulose Technology Platform	2013-2018	25	パッケージ、石油産業	素材製造、部材製造	基礎	今後のプロジェクトの基礎となるよう、木材や森林業・農業残渣を用いたCNCとCNFの製造、変性処理、形態の管理、化学的構造や三次元構造に関するプラットフォームを形成するものであり、用途としては紙や包装材分野、石油産業、再利用を検討する。
N-03	N-B	TREKLYNG EN HOLDING	N/A	Nanocellulose Production in a holistic Biorefinery approach	2014-2017	9	石油産業	素材製造	導入実証	石油探掘現場でのテスト使用に提供すべく、デモンストレーション規模の設備を建設し、ナノセルロースを製造する。原料としては化学パルプと木質チップ双方を検討する。
N-06	N-B	Instituttsektor / Øvrige forskningsinstitutter / RISE PFI AS	N/A	Development of high-performance viscosifiers and texture ingredients for industrial Applications based on Cellulose Nanofibrils (CNF)	2015 - 2018	9.7	建築	部材(複合材)製造	基礎	セルロースナノファイブリルを基盤とした工業用高粘度増粘剤およびテクスチャー成分を開発し、セメントやコンクリートの改良に役立てることを目指す。ナノセルロース分散液、エマルジョン、コロイド、ゲルに関する基礎研究を行う。
N-05	N-C	Instituttsektor / Øvrige forskningsinstitutter /RISE PFI AS	N/A	Green high performance systems for Enhanced Oil Recovery	2015 - 2018	12.3	石油産業	部材(複合材)製造	基礎	ナノセルロースは、粘度を増加させることによって、単独で油回収率を高めることができる。ナノセルロースと他の添加剤とを組み合わせることにより、油回収促進(EOR)に対する相乗効果を得ることができる。このプロジェクトCNFをEORに用いた際の、洪水能力、相乗的レオロジー調整、細孔橋渡しおよび微生物劣化に対する耐性など基礎的事項を調査・評価する。
N-02	N-D	RISE PFI AS	N/A	3D printing of nanocellulose-based biocomposites	2014-2016	0.04	N/A	部材(複合材)製造	応用	事業目的はナノセルロース強化繊維の品質向上であり、バイオコンポジット製品の使用の幅を広げるために、3Dプリンティングによる構造化を試みる。(Horizon2020への応募を支援するプログラムにて採択)

出典：The Research Council of Norway, "Project Search"

## (6) スウェーデンにおける政策動向

スウェーデンにおける CNF 関連政策動向を図 6 に示す。

スウェーデンは、OECD レポートにて指摘のあった製造プロセス向上という課題がある中、政府組織 VINNOVA、民間の研究機関 Innventia（現 RISE）、スウェーデン王立工科大学内部のヴァレンベリ木材科学センター（WWSC：Wallenberg Wood Science Center）が協業し、課題解決を試みている。VINNOVA は持続可能な成長の牽引策として CNF を推進しており、スウェーデンの各研究機関はロードマップを作成し、普及に向けた取り組みを進めている。ターゲット分野としてはパッケージ、自動車、建設、情報通信産業等を想定している。

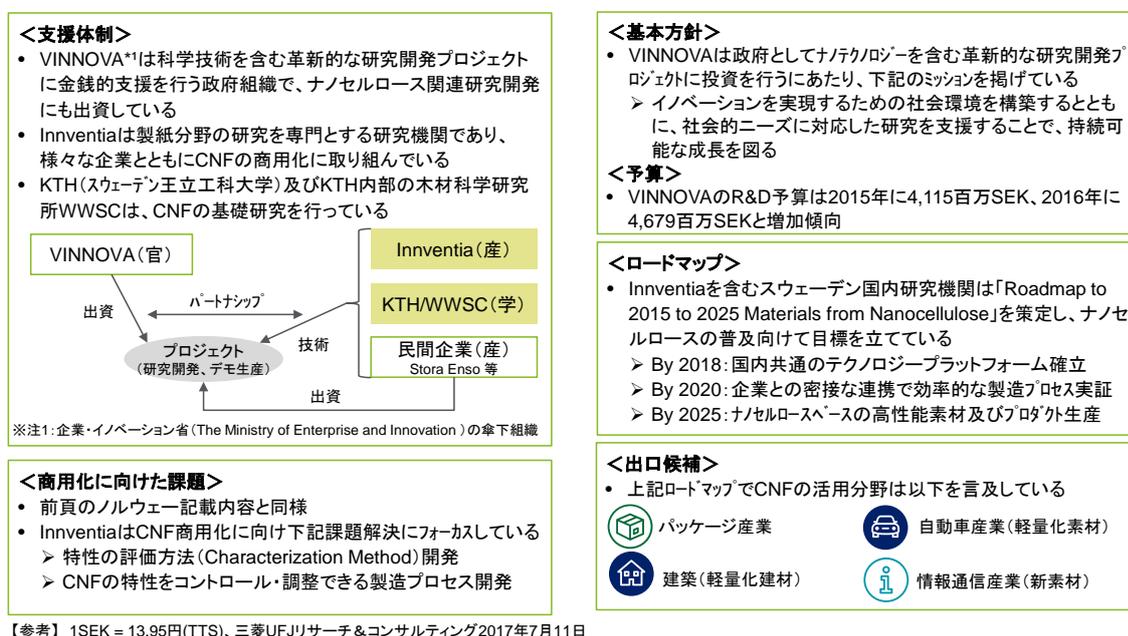


図 6 スウェーデンにおける CNF の関連政策動向

出典：OECD, “Impact of nanotechnology on green and sustainable growth: Micro- and nanofibrillated cellulose” (2014.3.13)、RISE Research Institutes of Sweden, “Swedish research creating growth”、Wallenberg Wood Science Center, “WWSC”、VINNOVA, “ÅRSREDOVISNING2016”, RISE, “Roadmap to 2015 to 2025 Materials from Nanocellulose”

スウェーデンにおけるプログラム一覧を表 13 に示す。

Innventia が実施する「Innventia Research Programme2015-2017」、WWSC が実施する Project II、IIIとも個別プロジェクトの詳細情報は非公開であったため、事業一覧には掲載していない。

表 13 プログラム一覧：スウェーデン

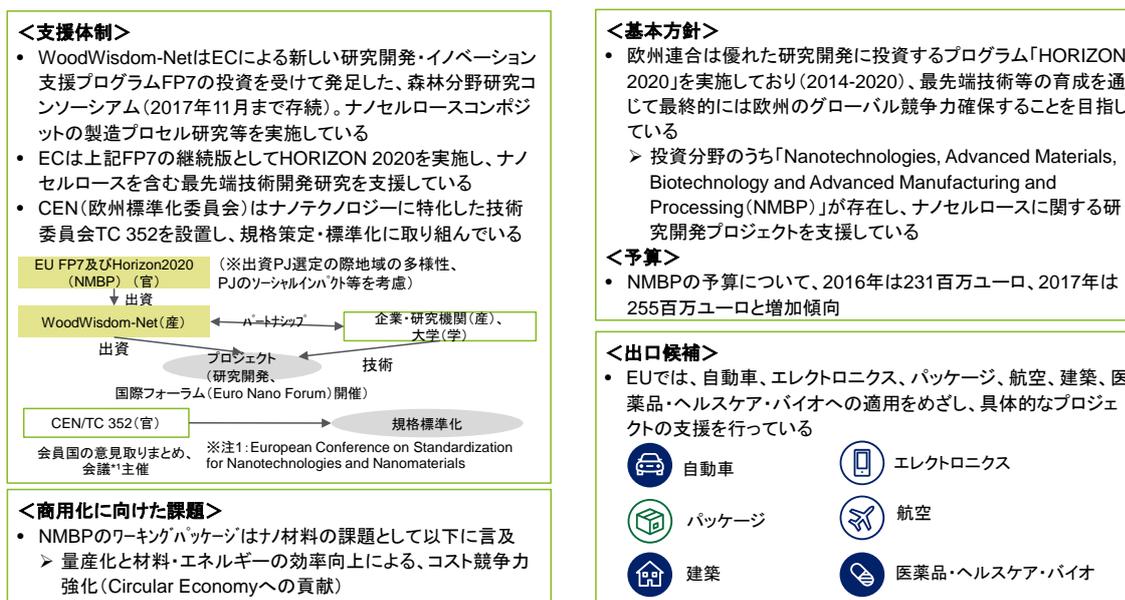
番号	機関	プログラム	プログラムの最終目標と目的	期間	取組状況
—	Innventia	Innventia Research Programme 2015-2017	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ ナノフィブリルセルロース(NFC)を含む7つのプログラムエリアからなる</li> <li>➢ NFCに関しては用途開発を促進すべく、NFCの生産から各形状への展開、要求物性の研究を行うにあたって、Innventiaのパイロット設備を開放する</li> </ul>	2015-2017	N/A
—	WWS C	Project II Wood Nanotechnology, Processing Fundamentals	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ コロイドやゲル状のバイオポリマーにおける分子レベルのコントロール方法を検討する</li> </ul>	N/A	N/A
—	WWS C	Project III Wood Nanotechnology, Materials and Devices	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ セルロース由来のナノ物質のコントロールや物性改善を検討する</li> <li>➢ 湿度への反応や機械特性向上のメカニズムを解明することを試みる</li> </ul>	N/A	N/A

出典：Innventia, “Innventia Research Program 2015-2017-Innventia”、  
Wallenberg Wood Science Center, “Project II and III-Wood Nanotechnol”

## (7) EU における政策動向

EU における CNF 関連政策を図 7 に示す。

EU は、欧州委員会による森林分野研究コンソーシアム Wood Wisdom-Net や、欧州全体の研究開発プログラム Horizon2020 を通じた欧州のグローバル競争力強化方針の一環として、ナノセルロース開発研究への投資・規格標準化に取り組んでいる。ターゲット用途としては、自動車、エレクトロニクス、パッケージ、航空、建築、医薬品・ヘルスケア・バイオ等を想定している。



【参考】1EUR = 131.64円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

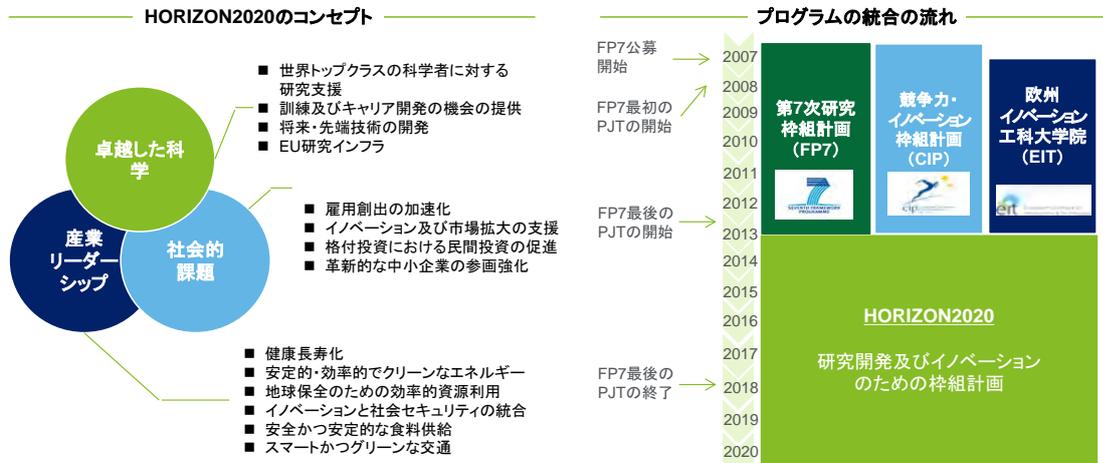
図 7 EU における CNF 関連政策動向

出典：Wood Wisdom-net, “Joint Call2013-2017(JC4)”, European Commission, “Horizon 2020-Work Program 2016-2017: Nanotechnologies, Advanced Materials, Biotechnology and Advanced Manufacturing and Processing”, European Committee for Standardization, “Nanotechnology”, Euro Nano Forum, “Euro Nano Forum2017-The 8th European Conference on Nanotechnology”

上述の Horizon2020 について、その概要を図 8 に示す。

欧州は、R&D の研究成果をイノベーション・経済成長・雇用につなげることを目的とし、研究枠組計画 FP 7 の後継として、Horizon2020 を実施している。14 のワークプログラムのうち、低炭素技術としては、「安全、クリーン、効率的なエネルギー」(Secure, Clean and Efficient Energy) と「スマート、グリーン、統合された交通」(Smart, Green and Integrated Transport) が該当する。

- Horizon 2020は研究枠組計画(FP7)の後継であり、2014年から2020年にわたって実施される予定となっている。
- 計14のワークプログラムが設定されており、低炭素技術としては「安全、クリーン、効率的なエネルギー」(Secure, Clean and Efficient Energy)と「スマート、グリーン、統合された交通」(Smart, Green and Integrated Transport)の2つのワークプログラムがある。
- Horizon 2020の総予算は約800億(約11兆円)、上記の低炭素技術のサブプログラム予算枠は合計122億(約1.61兆円)となっている。



【参考】1EUR = 131.64円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図 8 Horizon2020 の概要

出典：Horizon 2020 The EU Framework Program for Research and Innovation 2014-2020 (欧州委員会、2011年)

欧州連合におけるプログラム一覧を表 14 に示す。

欧州連合は、FP7、上述の Horizon2020 といった分野横断的な EU 全体のプログラムと、上述の Wood Wisdom-Net という森林分野に特化したプログラムの双方でナノセルロース開発を支援している。エレクトロニクスや医薬品・ヘルスケア・バイオに加え、自動車分野への展開を念頭に置いた研究開発を支援している。

表 14 欧州連合のプログラム一覧

番号	機関	プログラム	プログラムの最終目標と目的	期間	取組状況
EU-A	EU	FP7	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 各国独自の研究を超えて、EUとしての研究成果を出すことを目指す包括的な研究プログラム</li> <li>➢ EU産業の技術力を向上し、国際的な競争力の向上を目指す</li> <li>➢ 健康、食糧・農業・漁業・バイオ、ナノテクノロジー、エネルギー等10分野を対象とする包括的なプログラムであり、総予算は50,521百万ユーロである</li> </ul>	2007-2013	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ ナノセルロース関連のプロジェクトは2012年以降に4件、自動車やエレクトロニクス分野で採択されている</li> <li>➢ 2007年は5.48billionを提出し、年々増加し、2013年には10.84billionを提出した</li> <li>➢ 分野では通期でICTへの提出が最も多く8,172百万ユーロ、次いでIdeas7,229百万ユーロ、Health5,571百万ユーロであり、ナノマテリアル関連(NMP)は3,183百万ユーロであった</li> </ul>
EU-B	EU	Horizon2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ FP7の後継であり、農業、エネルギー、交通等包括的な開発支援プログラムであり、総予算は77,028百万ユーロである</li> <li>➢ 産業界と連携し社会課題の解決策を模索すること、イノベーションの障害を取り除き社会普及を促進することを目指す</li> <li>➢ 「ナノテクノロジーに関する先進的な素材と製造(Nanotechnologies, Advanced Materials and Production, NMP)」等にて、CNF/CNCIに関する開発を支援している</li> </ul>	2014-2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ ナノセルロース関連のプロジェクトは2015年に自動車をターゲットとし、ガラス繊維補強材代替部材を開発するプロジェクトを採択している</li> <li>➢ 直近2年で76,400以上の提案のうち、約9,200のプロジェクトが採択されており、採択率は約12%となっている</li> <li>➢ 2016年9月までに9,000以上の協定が締結され、その総額は15,900百万ユーロであった</li> </ul>
EU-C	Wood Wisdom Net	Joint Call 4 (JC4)	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 森林分野での各国のプログラムを統合し、欧州域内の研究を促進するコンソーシアム</li> <li>➢ 2004年から公募、支援をしており、JC4では23件採択されている</li> <li>➢ 森林管理、産業プロセス、高付加価値製品、競争力ある手法とのテーマの中で、高付加価値製品の一つとして名のセルロースを扱っている</li> </ul>	2013-2017	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢ ナノセルロース関連のプロジェクトは2014年にラポレベルの研究が2件、医薬品・ヘルスケアと自動車分野で採択されている</li> </ul>

出典：European Commission, “Homepage-FP7-Research-Europa”

上記のプログラムの下、欧州連合において実施されたプロジェクト一覧を表 15 に示す。

FP7 においては、エレクトロニクス、パッケージ、自動車等をターゲットとした応用研究を多く支援している。Horizon 2020 における AquaComp においては自動車市場規模の推計を行い、Wood Wisdom-Net における自動車等を念頭に置いた ProNanoCell では、自動車会社を含めた検討を行うなど、商品化を意識した取組が行われている。

表 15 欧州連合のプロジェクト一覧

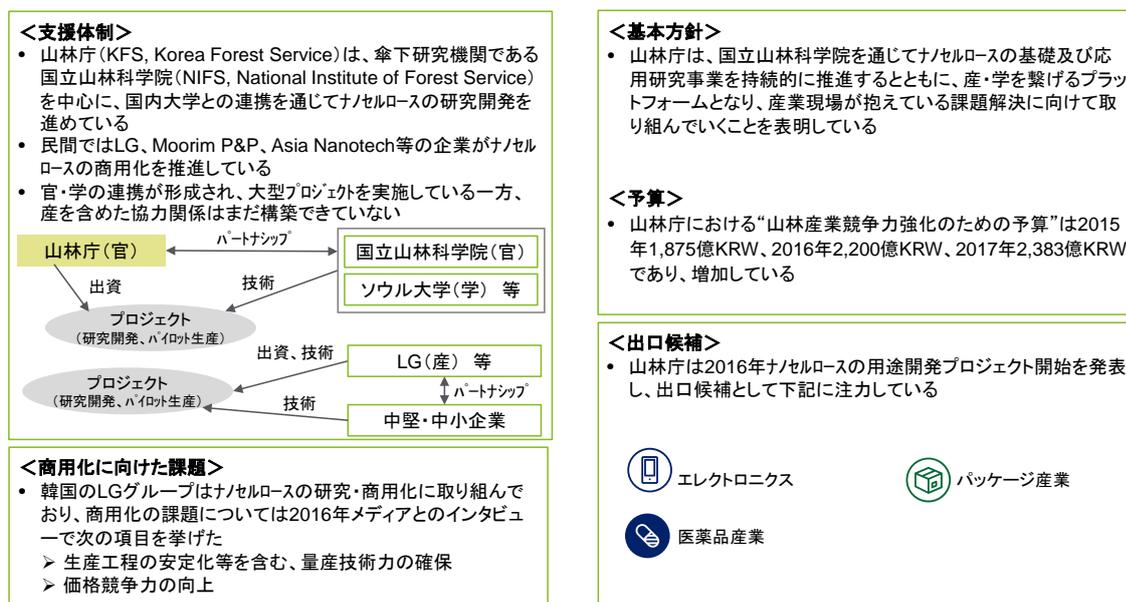
番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(百万NOK)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
EU-01	EU-A	INSTITUTO TECNOLOGICO DEL EMBALAJE, TRANSPORTE Y LOGISTICA	N/A	MIMEFUN (Biomimetics for Functions and Responses)	2012-2017	745	N/A	部材(複合材)製造	基礎	植物のもつ自己配列型の構造は機械的な強度が高い。そうした植物擬態構造を構成する自己配列型の複合材について、CNCやCNFを用いて補強すると耐熱性や収率などの機能を改善することが明らかになった。
EU-02	EU-A	Teknologian tutkimuskeskus VTT	AXON AUTO MOTIVE LIMITED他	INCOM (Industrial Production Processes for Nanoreinforced Composite Structures)	2013-2017	1,574	パッケージ、自動車、航空機	素材製造、部材(複合材)製造	応用	産業規模での、NFC解織技術、NFCによる補強、複合材の開発を目指す。パッケージや自動車、航空分野への展開を目指す。バイオ発泡体をNFCで補強することでPU発泡体と同程度の強度を示し、ラミネートにNFCを添加することで湾曲性能を改善できた。また、NFCを複合させることでガラス繊維と同程度の強度を実現できる見込みである。
EU-03	EU-A	KUNGLIGA TEKNISKA HOEGSKOLAN	N/A	NANOPAD (Nano cellulose based paper diagnostic devices)	2013-2017	1,243	エレクトロニクス	部材(複合材)製造	応用	紙を用いた電子的な診断ツールに活用するセルロースフィルムを開発する。当初はナノセルロースを想定していたが、マイクロサイズのセルファンで透明性等の性能は足りることがわかった。
EU-04	EU-A	LTM-CNRS	obduc at, ,	GREENANOFILMS (Development and application of ultra-high resolution nano-organized films by self-assembly of plant-based materials for next generation opto- and bio-electronics)	2014-2017	4,958	エレクトロニクス	素材製造、部材(複合材)製造	応用	光学エレクトロニクス、バイオエレクトロニクス向けの、バイオ素材を用いたナノ構造フィルムを開発する。9つのプログラムのうち、WP3とWP4にて透明なナノセルロースフィルムを扱い、CNCコーティングを行わないTEMPO酸化CNFフィルムやCNC製造手法について検討を行い、試作品も製作する。
EU-05	EU-B	ELASTOPOLOY	N/A	AquaComp (Demonstrating the unique properties of new nanocellulose composite for automotive applications)	2015-2017	2,296	自動車	素材製造、部材(複合材)製造	実用	自動車をターゲットとし、樹脂とナノセルロースの複合材AquaCompを開発する。複合後に乾燥するのではなく、水溶状態で複合することで、脱水に必要なエネルギーを節約でき、乾燥時に失われる強度を保つことができる。今後、生産規模の拡大が必要だが、ガラス繊維補強の複合材を10%代替する場合、AquaCompの市場規模は2025年に200万トンと見込まれる。
EU-06	EU-C	Innventia	Volvo Cars AB,他	Processes for nanocellulose composite manufacturing (PRONANOCELL)	2014-2017	375	自動車、建築	部材(複合材)製造	応用	硬質包装や自動車、建設用途への適用を念頭におき、射出成形またはシート成形によるプラスチック複合材を生成する。ナノフィブリル30%添加による曲げ特性向上を調査する。
EU-07	EU-C	VTT Technical Research Centre of Finlandis, 他	N/A	Tunable lignocellulose-based responsive films	2014-2016	5,115	医薬品・ヘルスケア・バイオ、パッケージ	部材(複合材)製造	基礎	医薬品やパッケージへの適用を念頭に置いて、CNFフィルムの特性を調査するための新たな手法を開発し、CNF物質の構造や刺激への反応を研究した。これらの成果はセンサーを作る際の、耐水性の評価等に活用できる。

出典：European Commission, “European Commission: CORDIS: Projects & Results Service: Home”

(8) 韓国における政策動向

韓国における CNF 関連政策動向を図 9 に示す。

韓国は、山林庁傘下の研究機関、国立山林科学院を中心に、官学の連携のもとナノセルロース開発が進められている一方で、産業界を含めた協力関係は構築途上である。産業界では技術力及び価格競争力の向上を課題として認識している。山林庁は産業現場の課題解決という方針のもと、エレクトロニクス、パッケージ、医療・ヘルスケア・自動車産業等への適用を目指している。



【参考】1KRW = 10.14円(TTS)、三菱UFJリサーチ&コンサルティング2017年7月11日

図 9 韓国における CNF 関連政策動向

出典：山林庁, ”Korea Forest Service”、国立山林科学院, ”산림청-국립산림과학원”、化粧品新聞, ”뷰티누리-화장품신문 (Beautynury.com)::아시아나노텍, 중국수출탄력”

韓国におけるプログラム一覧を表 16 に示す。

下記に示すよう、韓国においては、山林庁が主体となり高付加価値森林製品の開発を支援している。

表 16 プログラム一覧：韓国

番号	機関	方針	期間	取組状況
K-A	山林庁	<ul style="list-style-type: none"> <li>山林庁は高付加価値な森林製品の開発と認知度向上に向けて、森林技術改良に向けた研究開発マスタープランを作成している</li> <li>気候変動への対応や森林資源のエネルギー転換等、低炭素かつグリーンな成長に不可欠なテーマを扱う</li> <li>安定的に結果を出すべく、基礎力向上のため研究への支援も実施する</li> </ul>	N/A	N/A

出典：山林庁, ”Korea Forest Service”

上述のプログラムの下、韓国において実施されたプロジェクト一覧を表17に示す。  
 韓国のプロジェクト1件においては、リチウムイオン電池への適用を検討するエレクトロニクス分野の研究と、化粧品への適用を検討する医療分野との分野横断的な検討がなされている。

表 17 プロジェクト一覧：韓国

K-A

番号	プログラム番号	参画主体(企業等)	共同事業者(企業)	プロジェクト名	期間	予算(百万Won)	ターゲット分野	技術種類	開発段階	プロジェクト概要
韓-01	N/A	国立山林科学院 / ソウル大学 / 江原大学 / UNIST / 世宗大学 / 順天郷大学	N/A	ナノセルロースを活用したエネルギー及び医工学用先端新素材研究	2016-2020	3,750	エレクトロニクス、医療品・ヘルスケア・バイオ  	部材(複合材)製造	応用	ターゲット用途のひとつである <b>バッテリー(リチウムイオン二次電池用分離膜)</b> については、電極副産物抑制のための <b>ナノセルロース基盤の分離膜設計</b> 、TEMPOセルロース基盤の集電体設計・製造を行う。 <b>医療分野</b> においては、薬物伝達可能な <b>ナノセルロース、ヒアルロン酸とalginate複合体</b> の最適な製造条件を究明し、生物学的な安全性について評価する。

出典：山林庁, ”Korea Forest Service”