

課題番号：1CN-2203

研究課題名：セルロース誘導体を助剤とする  
バイオマス粉末押出成形・耐水化システムの確立

研究代表者名：野中 寛（三重大学）

重点課題：

主：⑥グローバルな課題の解決に貢献する研究・技術開発  
（海洋プラスチックごみ問題への対応）

副：④環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

研究実施期間：2022年度～2024年度

【研究体制】

サブテーマ1のみ

研究代表者氏名：野中 寛（三重大学）

研究分担者：橋本 篤（三重大学）

研究分担者：徳永有希（三重大学）

研究代表者（三重大・野中）は、バイオマス粉末に対して、水溶性セルロース誘導体（ヒドロキシプロピルメチルセルロース，HPMC）を助剤として可塑性と保形性を付与し、湿式押出成形を行い「オールバイオマス成形品」を得る独自の研究開発を推進してきた（下図）。



2016.7～2017.3 畠山文化財団 研究助成  
「押出成型可能かつリサイクル可能なセルロース素材の開発」

2017.4～2020.3 科研費・挑戦的研究（萌芽）  
「押出成形可能な粘土状木質繊維素材の開発によるプラスチック代替への挑戦」

**ウッドデザイン賞受賞，マスコミ報道多数**



成形できるようになったが成形品は容易に吸水する状態

2019.8～2020.12 NEDO・2019年度エネ環プログラム  
「海洋環境調和型オールバイオマス成形品の研究開発」

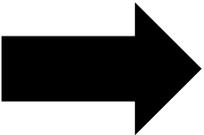
何種類かの耐水化技術を試し、最もよかったのが**クエン酸添加による耐水化**

令和4年度環境研究総合推進費に応募し、本研究課題が採択

実用化するためには、成形品が高湿度環境下などで、過度に吸湿することなく表面状態や強度を維持するよう、過不足ない耐水性を付与する必要がある。

そこで本研究開発では、以下を目的とする。

1. **HPMC**（ヒドロキシプロピルメチルセルロース）を助剤としてバイオマス粉末を成形する際、トリカルボン酸（**クエン酸**）を内添し、加熱によりセルロース誘導体を架橋して耐水化させる技術の深化 → 研究項目 1
2. 加熱により水不溶化するセルロース誘導体：**NH4-CMC**（カルボキシメチルセルロースアンモニウム）を新たに助剤に採用したバイオマス粉末の押出成形・耐水化技術の開発 → 研究項目 2
3. 乾燥に伴う「成形品の変形抑制」と「成形品の耐水化」を両立しうる加熱・乾燥法の開発 → 研究項目 3



木粉やコーヒー粕などの**バイオマス資源の材料化を望む企業との技術開発実証・実用化につなげる**。具体的には、環境問題対応型研究（技術実証型）に共同申請し、製品試作、成形機開発等、実用化に直結する研究へとステップアップしていく構想

- [1] セルロース誘導体（HPMC）を助剤とし，クエン酸を架橋剤として添加する，木粉・コーヒー粕の押出成形・耐水化システム（組成，成形，乾燥，加熱）を確立する。
- [2] セルロース誘導体（NH4-CMC）を助剤とする，木粉，コーヒー粕の押出成形・耐水化システム（組成，成形，乾燥，加熱）を確立する。

- システム確立の指標として，得られるオールバイオマス成形品が，30分の高温多湿条件下で，①強度を維持する，②表面がべとつかない（浸出物が少ない）こと，を設定する。
- 原料のなかでセルロース誘導体のコストが最も高い（実売ベースでXXXX円/kg程度。なおセルロースナノファイバーは，この価格よりずっと高価）ので，バイオマス粉末重量の1/4以下の使用量に抑えることを目指す。

## 2. 研究目標の進捗状況 (1) 進捗状況に対する自己評価 (サブテーマ1) 5

サブテーマ1：セルロース誘導体を助剤とするバイオマス粉末押出成形・耐水化システムの確立

【サブテーマ1の研究目標】 全体目標と同じ

### 【令和4年度研究計画】

- ・研究項目 1 (HPMCシステム) → 強度試験結果に基づく耐水化条件の設定
- ・研究項目 2 (NH4-CMCシステム) → バイオマス粉末, NH4-CMC混練素材の成形, 耐水化条件の探索
- ・研究項目 3 (加熱/乾燥方法) → 湿式成形体への高周波誘電加熱併用真空凍結乾燥法の適用

### 【令和5年度研究計画】

- ・研究項目 1 (HPMCシステム) → HPMCを減らしたときの耐水化条件の探索
- ・研究項目 2 (NH4-CMCシステム) → バイオマス粉末, NH4-CMC混練素材のレオロジー解析
- ・研究項目 3 (加熱/乾燥方法) → 加熱・乾燥シーケンスの検討, 成形品強度への影響解析

### 【令和6年度研究計画】

- ・研究項目 1 (HPMCシステム) → 柔軟剤を使うときのクエン酸添加量, 耐水化条件の探索
- ・研究項目 2 (NH4-CMCシステム) → NH4-CMC使用量低減, 柔軟剤使用時の成形・耐水化条件の探索
- ・研究項目 3 (加熱/乾燥方法) → 乾燥, 耐水化を一括で行う乾燥方法の探索

【自己評価】 計画通り進展している

## 2. 研究目標の進捗状況

### (2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ1)

#### 【具体的な理由・根拠】

1. HPMCを助剤とし、クエン酸を添加するシステムでは、**170°C以上の加熱で耐水化が良好で、かつ、強度低下もない**ことが確認できた。現時点では、170°C、30分程度の加熱による架橋が適切である。成形品は架橋による水不溶化後も吸湿し、**強度は含水率に依存する本質を明らかに**した。また**HPMC使用量はバイオマス粉末の1/4以下に低減**できた。

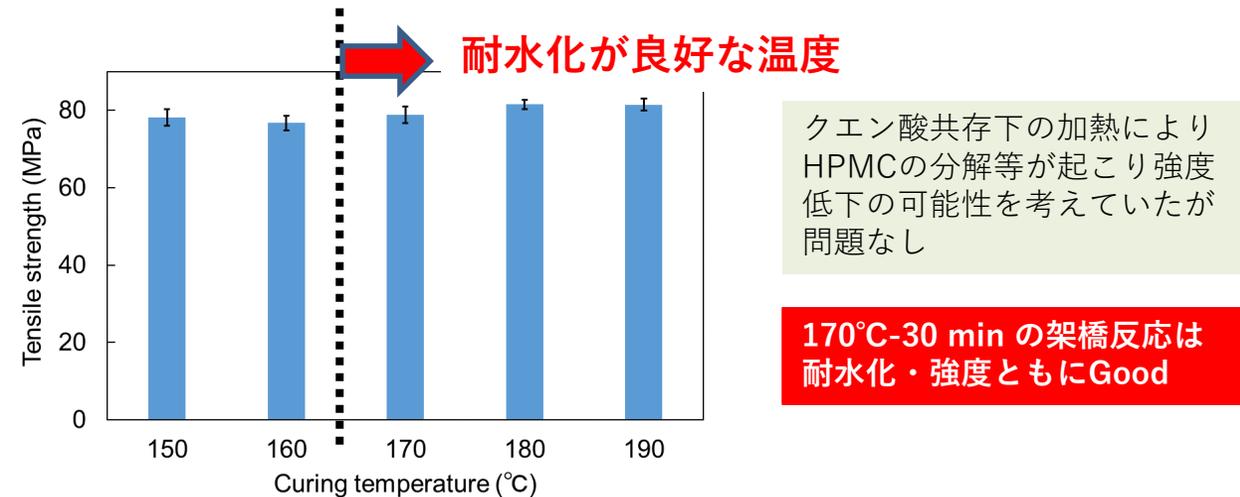
2. NH4-CMCを助剤として、バイオマス粉末を押出成形できる組成、および、加熱により耐水化させる条件を見出すことができ、**本システムの実用性が実証**された。現時点では、150°C、1時間以上の加熱が適切である。成形品は水不溶化後も吸湿し、**強度は含水率に依存する本質を捉えた**。また**NH4-CMC使用量はバイオマス粉末のX/Xで成形**できた。

3. 湿式押出成形品の新規乾燥法として、高周波誘電加熱を併用する真空凍結乾燥法を適用し、恒温器での乾燥より**変形が少なく、通常の真空凍結乾燥より短い時間で乾燥させることに成功**した。

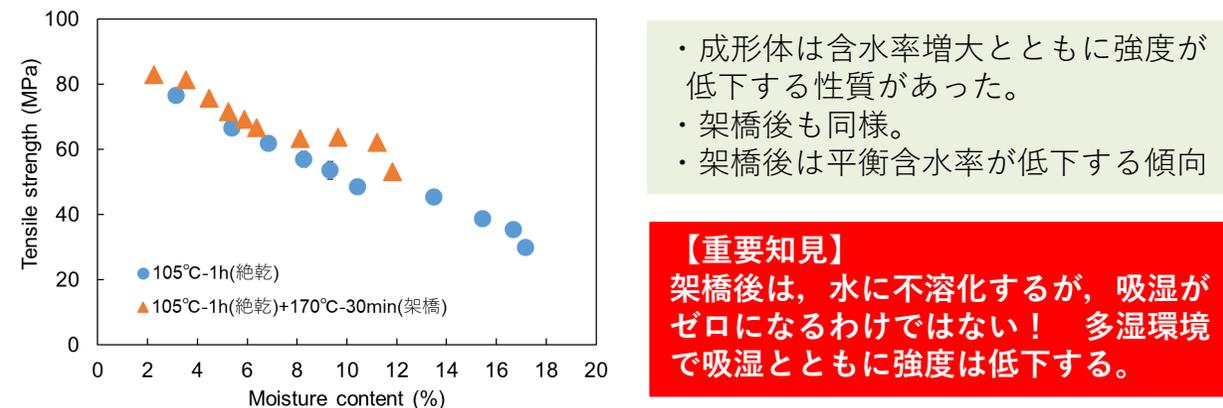
他方、平板状の成形品については、恒温器で（変形を気にせず）20%弱の含水率まで乾燥させ、**XXXXXXXXXXXX特性を生かして、XXXXXXXXにより変形を矯正する手法の開発に成功したことは画期的**である。

#### 1. HPMCを助剤とし、クエン酸添加するシステム

##### ●成形品の加熱による耐水化と強度の関係



##### ●成形品の含水率と引張強度の関係



# 2. 研究目標の進捗状況

## (2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ1)

### 1. HPMCを助剤とし、クエン酸添加するシステム

#### ● HPMC量を減らした組成の検討

従来は、バイオマス粉末：HPMC = 7：3で実施  
(Tao and Nonaka, *Bioresources*, 16(2), 2314(2021))



木粉：HPMC：水：CA = X：X：X：X  
コーヒー粕：HPMC：水：CA = X：X：X：X  
の組成で押出成形可能であることを見出した。

**【重要知見】**  
HPMC量は、バイオマス粉末重量の1/4以下にすることができる！

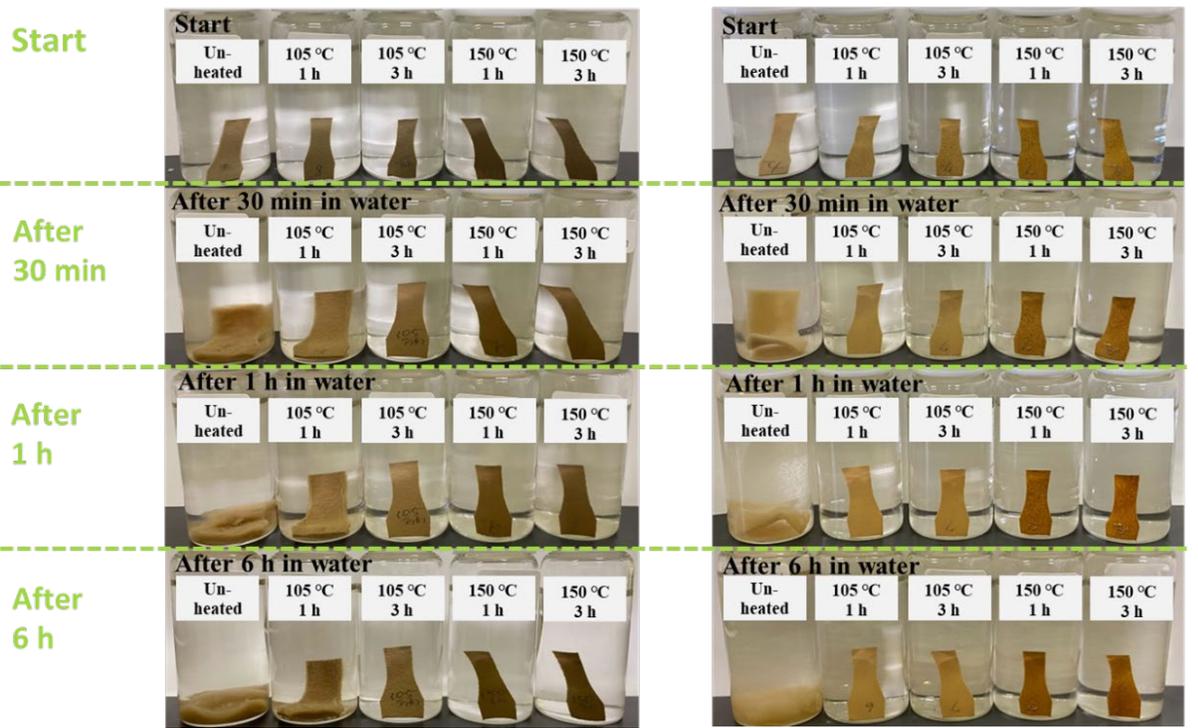
#### ● NH4-CMCを用いて押出成形するための組成探索

最初からNH4-CMC量をバイオマスの1/5で探索し、  
紙粉：NH4-CMC：水 = X：X：X  
木粉：NH4-CMC：水 = X：X：X  
の組成で押出成形可能であることを見出した。

**【重要知見】**  
NH4-CMC量は、バイオマス粉末重量の1/4以下で押出成形可能。  
ただしHPMCと比べて、XXXXXXXXXXXX必要があった。

### 2. NH4-CMCを助剤とする新システム

#### ● 耐水化のための加熱条件の探索



105または150°Cで、1または3 h加熱処理した紙粉シート (左) と木粉シート (右) の水中における崩壊の様子 (浸漬開始～6時間後まで)

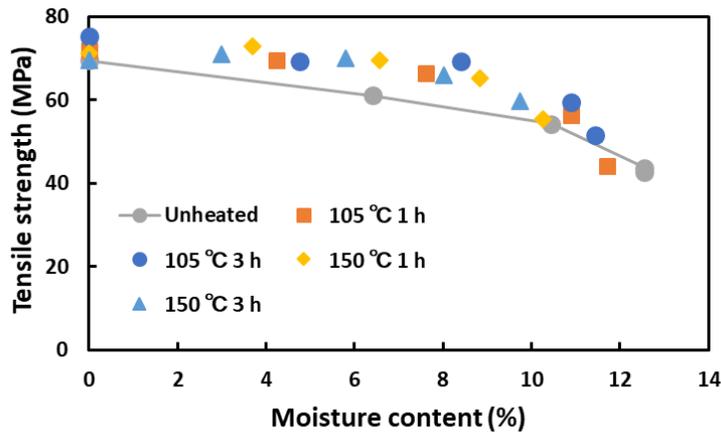
**【重要知見】** 吸水しにくさは、  
(150°C-3 h) > (150°C-1 h) >> (105°C-3 h) > (105°C-1 h)  
N含有量に対応 = アンモニア脱離による酸型CMCへの変化で耐水化

## 2. 研究目標の進捗状況

### (2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ1)

#### 2. NH4-CMCを助剤とする新システム

##### ● 成形品の含水率と引張強度の関係



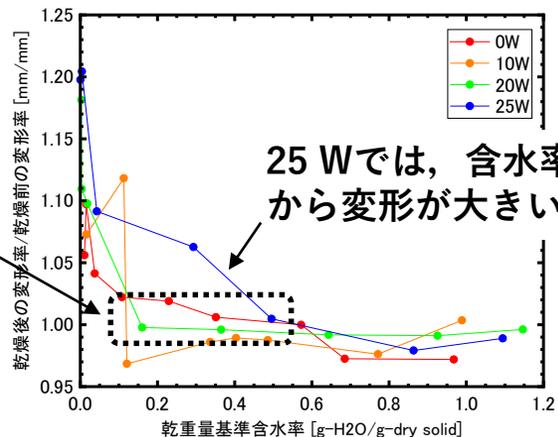
- 成形体は含水率増大とともに強度が低下する性質があった。HPMCより低下はゆるやか。
- 加熱後も同様。
- HPMCとは異なり、加熱後も平衡含水率は変化しない

##### 【重要知見】

加熱後は、水に不溶化するが、吸湿がゼロになるわけではない！  
多湿環境で吸湿とともに強度は低下する。

##### ● 乾燥に伴う変形挙動

10, 20 Wでは、変形は小さい



25 Wでは、含水率が高い時から変形が大きい

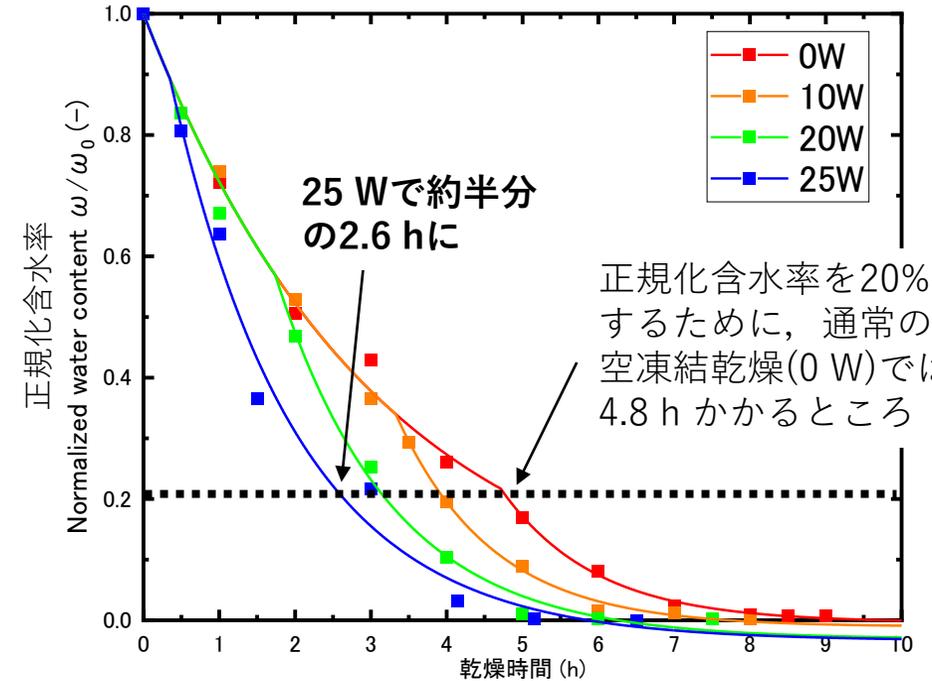
##### 【重要知見】

高周波進行波電力は、乾燥時間、変形等を総合的に考えて選択する必要。現時点では20 Wを推奨。

#### 3. 加熱・乾燥システム

##### ● 高周波誘電加熱を併用した真空凍結乾燥の適用

乾燥時に変形させない → 真空凍結乾燥  
乾燥工程が全体の律速にならぬよう加速 → 高周波誘電加熱



##### 【重要知見】

- バイオマス粉末の湿潤成形体の乾燥に効果的だった。
- 高周波進行波電力が大きいほど、乾燥時間が短くなった。

## 2. 研究目標の進捗状況

### (2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ1)

#### 3. 加熱・乾燥システム

##### ●恒温器による送風乾燥

真空凍結乾燥は、インスタントコーヒーの製造などで連続的に行われているものの、装置は大掛かりで、冷凍エネルギーを要するため、簡易な送風乾燥の検討も行うべきである。



恒温器で乾燥させると、このように成形品は乾燥ムラにより反ってくる

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX  
XXXXXすると、成形品は  
XXXXXXXXXXなり、平らに矯正できることを発見  
(XXXXXXXXXXXXの活用)

##### 【重要知見】

- ・乾燥した成形品は硬くて、変形の矯正は不可能。
- ・XXXXXXXXであれば、熱プレスにより矯正可能。
- ・さらに加熱して架橋する際も、形状を記憶した。

##### 【今後の展開】

- ・XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
- ・XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
- ・XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

##### 【目標達成の見通し】

- ・ HPMCを助剤とし、クエン酸を添加するシステム
  - ・ NH4-CMCを助剤とする新システム
- ともに「セルロース誘導体の使用量が、バイオマス粉末重量の1/X~1/Xで済む組成」を見出し、押出成形に成功している。**すでに目標（バイオマス粉末重量の1/4）をクリアしており、さらなる低減を目指す予定である。**

耐水化のための加熱温度、時間もすでに見出しており、その際の強度劣化もない。一方で耐水化処理（水に不溶化）後も、**木や紙と同様に吸湿し、含水率増大とともに強度が低下する材料であることが分かった。**

そのため、**30分の高温多湿条件下においても吸湿し、多少の強度低下は免れないが、簡単に破れない程度の強度は十分維持できる見通し**である。さらに長時間多湿環境で使う、あるいは、水が触れる可能性のある用途に対しては、木製品、紙製品同様の表面コーティングが有効となると考えられる。**「表面がべとつかないこと」については、すでに目標達成済み**である。

## 【行政等が活用することが見込まれる成果】

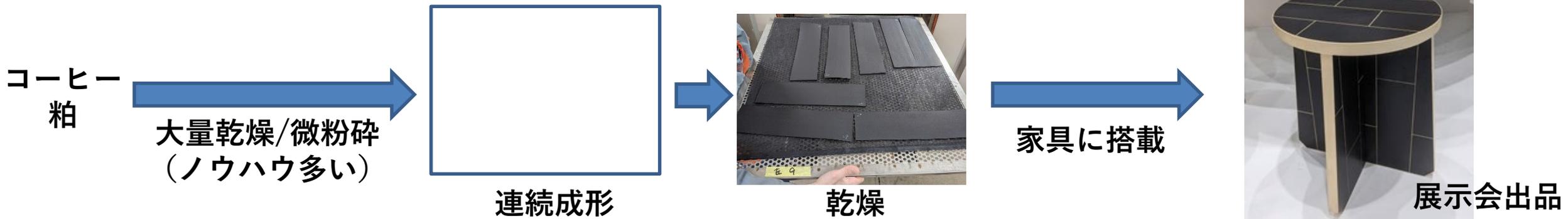
1. 本研究で開発するオールバイオマス材料で、プラスチック製品の一部を代替することは、カーボンニュートラル化に貢献するとともに、海洋プラスチックごみ問題の低減に寄与する。
2. 石油系接着剤を大量に使用する木質ボード類の代替材料としても注目いただいている。
3. 循環型社会構築の機運も高まっており、市町村や食品工場等にある廃棄バイオマス（果物粕、野菜粕、茶粕、葉、茎、わら、枝など）の有効利用策としても注目いただいている。

➡ 多くの企業より問い合わせをいただき、そのうち数社と共同研究契約を検討中である。

## 【行政等が既に活用した成果】

コーヒーショップで産業廃棄物となっているコーヒー粕を回収

- 株式会社ダルトンが100 kgスケールで乾燥・微粉碎をするノウハウを確立
- 本研究開発の押出成形技術を用いて、20 kgスケールで厚さ3 mmのプレートを連続成形
- 株式会社イトーキが家具、インテリア向けのパネル部材などとして活用し、ボードやスツールを試作
- すでに展示会等で好評を得ている



## 【誌上発表（査読なし）：2件】

- 1) 野中 寛, 「石油からバイオマスへの原料転換の課題と展望 脱炭素社会における木質バイオマスの役割」, 生物資源, 16(2), 2-15 (2022)
- 2) 野中 寛, 第3編 第1章 第1編「オールバイオマス成形技術の開発」, 海洋汚染問題を解決する生分解性プラスチック開発 (株式会社エヌ・ティー・エス, 406頁, 2023/2)

## 【学会発表・講演等：口頭7件, ポスター4件】

- セルロース学会第29回年次大会 (金沢, 2022/7/21-22)
  - ・セルロース誘導体を助剤とする木粉 3D プリンティングの試み
  - ・アンモニウム CMC を用いて押出成形した紙粉シートの不溶化特性
  - ・クエン酸を添加した木粉押出成形シートに対する熱処理の影響
- 第73回日本木材学会大会 (福岡, 2023/3/14-16)
  - ・アンモニウム CMC を用いて押出成形した木粉シートの特性評価
  - ・加熱条件下での HPMC-CA 複合フィルムの不溶化メカニズム探索
- 農業環境工学関連学会2023年合同大会 (つくば) ・オールバイオマス成形体の真空凍結乾燥特性に及ぼす高周波誘電加熱の影響 など

## 【国民との科学・技術対話：9件】

- ・高校出前授業
- ・海外研修員, 海外高校生への講義
- ・滋賀県Innovation Ecosystem in Shiga 出展
- ・エコプロ2022 (東京ビッグサイト) 出展
- ・オルガテック東京2023 (東京ビッグサイト) 出展
- ・2023NEW環境展 (東京ビッグサイト) 出展
- ・FOOMA JAPAN 2023 (東京ビッグサイト) 出展

## 【マスコミ等への公表・報道等：2件】

- ・イトーキプレスリリース 三重大と共同研究
- ・株式会社イトーキ 統合報告書2023



オルガテック東京2023(2023/4)



2023NEW環境展(2023/5)



エコプロ2022 (2022/12) 研究室ブース(左), ERCAブース(右)



## 5. 研究の効率性

- ① 試験には、真空混練押出成形機の専門メーカーで安定的に大量生産したシートを用いる工夫をした。
- ② 柔軟剤（グリセリン）を添加した成形体の耐水化条件の探索について、難しい研究になると予想されるため、令和6年度実施予定を前倒して開始した。
- ③ 乾燥システムについて、研究分担者（橋本）が、高周波誘電加熱を併用する真空凍結乾燥法の適用、研究代表者（野中）がシンプルな恒温器でXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX手法の開発を分担し、効率的に実施した。  
（2. 研究目標の進捗状況（2）に記載）
- ④ 企業との産学連携活動により、スケールアップや用途開発・試作を同時並行で進めている。  
（3. 研究成果のアウトカム（環境政策等への貢献）に記載）

①



例：NH<sub>4</sub>-CMCを助剤として成形した紙粉シート（左），木粉シート（右）

研究資金を使い，XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXをかけながら巻き取り成形。均一に乾燥され，良好なシートが得られる。研究室の装置でつくるのは難しい。

②



グリセリン含有木粉シート（助剤：HPMC）を，150～190℃で架橋処理後したあと，水に2時間浸漬した状態

170, 180℃で吸水は抑制されているものの，グリセリンなしのときと比べると膨潤していた。クエン酸がグリセリンと反応し，HPMCの架橋に有効に利用されなかったものと推定される。グリセリンとクエン酸の量比，架橋後柔軟性を有するか，などを検討していく。