

セルロースナノネットワーク構造を利用した軽量・高強度な紙管フレーム材用機能紙の開発

1. 研究の目的と背景

車いすや自転車等の軸構造を有する製品に使用されている繊維強化プラスチック（FRP）は、金属に比べ軽量で高強度な材料として広く普及している。しかしながら、FRPは、カーボンニュートラルの観点から、石油由来プラスチックを使用している点、リサイクルが困難な材料である点など課題もある。そこで、本研究では、再生可能資源であるセルロース材料を利用し、FRPの代替となるフレーム材の開発が目的となる。

2. 研究内容

①FRPフレームを代替するCNF紙管材料開発

◆軽量+高強度なCNF紙管材料開発

性能目標である密度 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、曲げ強度 100MPa 以上の性能を付与するために、CNFの種類やシート坪量等のシート化条件を検証した。CNFは、表1に示す製造方法や繊維サイズの異なる3種類を用いた。また、シート化工程は図1に示すフローで実施し、坪量 $60\sim 120\text{g}/\text{m}^2$ で評価した。坪量における本研究の目標は $20\text{g}/\text{m}^2$ であるが、ここでは、ラボ装置であるため、データのバラつきを考慮して高坪量で検討した。また、シート形状であるため、強度試験は、引張強度を用いた。曲げ強度は一般的に引張強度の1.6倍であるため、曲げ強度の目標レベルは、この指標で判断した。

表1 実験に使用したCNF

No.	製造方法	サイズ
CNF-A	化学処理+機械解繊	小
CNF-B	生物処理+機械解繊	中
CNF-C	機械解繊	大

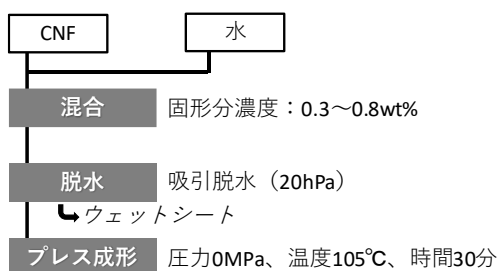


図1 CNFシート化のフロー図

◆異方向積層による層補強となる成形開発

CNFシートは微細であるため、面方向の配向（Z軸方向での異方向性）が生じると予想される。本研究においては、CNFシートを積層するため、このZ軸方向の配向がポイントとなる。Z軸方向にCNFが配向することで、積層した際に、シート間に三次元のネットワーク構造が形成され、層補強される。ここで、三次元ネットワークをより多く発現するためには、脱水段階でのシート（ウェットシート）の含水率が高いほうが好ましい。しかしながら、ウェットシートでの含水率が高くなるほど、水分を除去するために実施する熱プレス段階での変形が大きくなる。本研究では、フレーム材を想定しているため、成形時に保形性が維持できないと均質なフレームを作ることが難しい。すなわち、異方向積層による相補強とウェットシートの含水率

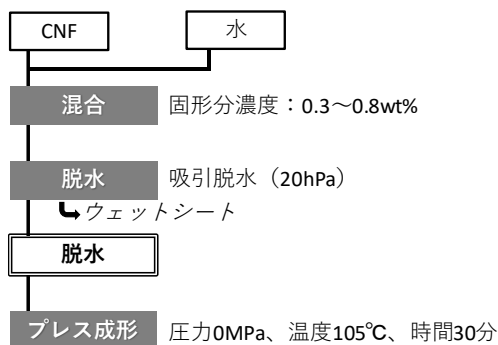


図2 含水率調整のCNFシート化のフロー図

均質なフレームを作ることが難しい。すなわち、異方向積層による相補強とウェットシートの含水率

はトレードオフの関係にある。一方、吸引による脱水工程において、高含水率ウェットシートの作製は容易（脱水時間を短くすればよい）であるが、低含水状態とするためには、吸引脱水時間が長くなる。脱水時間の増加は、生産性（コスト）に大きく影響するため、吸引脱水による低含水化は現実的ではない。そこで、吸引脱水後のウェットシートの水分除去する成形方法の検討を実施した。図2には、この工程のフロー図を示す。また、シートの評価は、前述「軽量+高強度なCNF紙管材料開発」と同様に機械的特性で確認した。

②製品化に向けたCNF紙管製造技術の開発

◆乾燥収縮を抑制した高品質なウェットシートの開発

本研究のCNFシートは、含水率が70%を超えるウェットシートを熱プレスにて乾燥しながら成形する。この乾燥の段階で、水分量が多いため、CNFシートに収縮が生じる。この際、応力集中による割れが生じる。そこで、乾燥時の収縮を抑制することで、割れの生じないCNFシートの製造手法の検証を実施した。収縮させないためには、ウェットシート段階で、繊維同士の水素結合していることが重要となる。ここで、CNFはナノサイズのため、均質な水素結合と凝集による水素結合の見極めは困難である（図3）。凝集が生じると強度特性が低下する。前項「異方向積層による層補強となる成形開発」では、補強面の観点で、ウェットシートの含水率を評価したが、ここでは、乾燥収縮にフォーカスをした評価を実施した。具体的には、含水率とコーンレオメーターによる粘弾性特性を実施した。

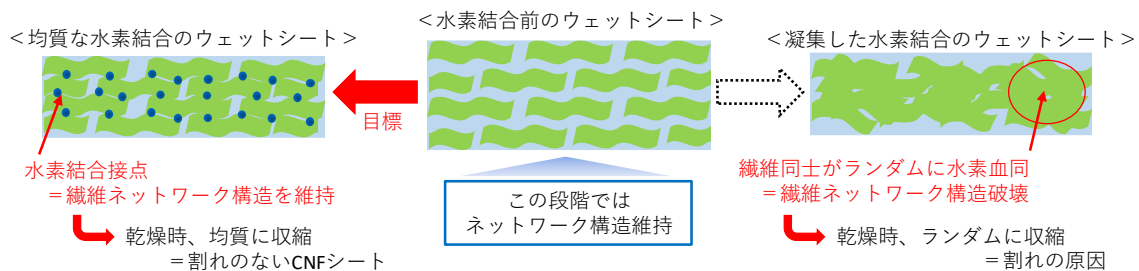


図3 ウェットシート段階での水素結合のイメージ図

◆FRPより低価格となる量産手法構築

CNF紙管製造におけるコスト因子は、CNFの材料費と生産性である。材料費に関しては、CNF使用量をできるだけ少なくするCNF紙管がポイントであり、本研究の目標値でもある低坪量でのシート化を前述「異方向積層による層補強となる成形開発」で実施している。ここでは、生産に関するコスト評価を実施した。CNF紙管の製造工程は、図4に示す通りで、大きくは、CNFの希釈、CNFウェットシート作製及びウェットシートを用いたフレイム形状への加工である。

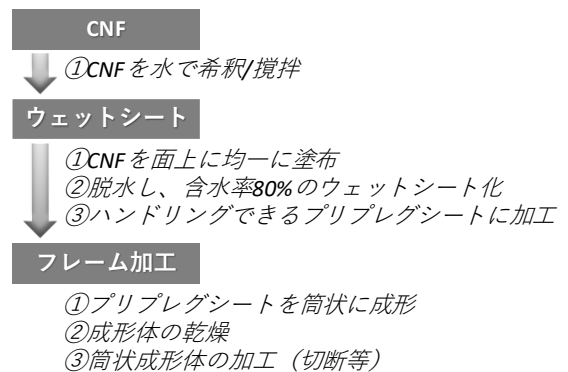


図4 CNF紙管製造のフロー図

CNFは凝集性が高いため、水での希釈でも容易に均一分散しない。フレイム形状への成形は、通常

の紙管製造のようにらせん状に加工することを想定しており、ウェットシートは長尺が必要となる。本研究で想定しているフレーム用途は、寸法精度が求められるため、フレーム形状に加工後、調整が必要となる。この際、外側は、旋盤等を用いれば容易に加工できるが、内側の加工は困難であることが予想される。本研究では、この課題を解決し、かつ安価な製造手法を検証した。

③社会実装に向けた準備

◆受益者ニーズにつながる機能化開発

フレーム材に求められる機能性は多岐に渡るが、スパンのあるフレーム構造を有する製品において、弾性率は重要な機能となる。これら各種製品における弾性率は、強度のように高めれば良いというスペックではなく、用途（使用部位）に合わせてカスタマイズできることが重要となる。ここで、CNF紙管の主たる構成素材は、CNFのみであり、弾性率を制御できる改質としては、CNFの種類、CNFシートの密度および樹脂添加が想定される。ここで、CNF密度は、脱水条件等による調整となるが、本研究の量産で予定している連続脱水装置ではその制御が困難なため、ここでは、CNF種類と樹脂添加の評価を実施した。CNF種類は、CNFのサイズ、形状並びにブレンドによる粒度分布効果となる。また、樹脂添加は、CNFが水系材料であるので、エマルジョン等の水系樹脂でかつ、CNF（セルロース）と密着性が高いことが前提となる。そこで、本研究では、これら改質条件における弾性率効果に対し、実測データをベースとしたシミュレーションにて解析した。各種CNF紙管にて、たわみとひずみから弾性率を解析した。図5には、はりたわみ計測からの曲げ弾性率逆解析、図6には、ひずみ計測による弾性率解析の手法を示す。また、複合則

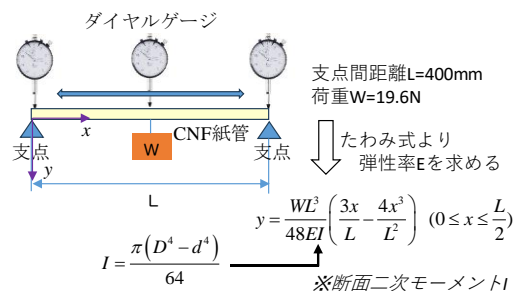


図5 はりたわみ計測からの曲げ弾性率逆解析

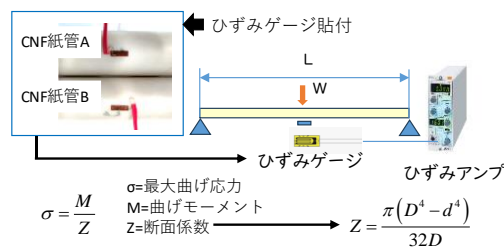


図6 ひずみ法による曲げ弾性率算出

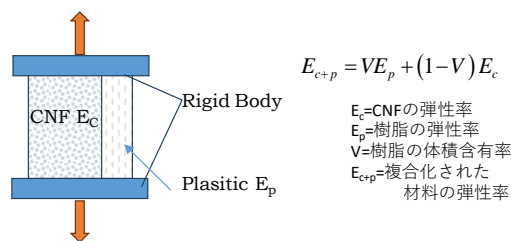


図7 複合則によるCNF紙管樹脂量と弾性率予測

に基づく弾性率計算より（図7）、樹脂を添加したCNF紙管における樹脂量と弾性率の関係を解析した。本研究で、CNF紙管の用途として想定している製品（競技用車いす、自転車、ドローン等）に用いるフレーム材は複雑な形状、他部材との組合せ等、複雑な弾性率挙動を予測した製品設計が必要なため、製品化における評価の参考とすべく、実験データとシミュレーション解析による実験手法を採用した。

◆環境配慮に対応するリサイクル技術開発

CNF紙管はセルロース繊維が水素結合により緻密なネットワーク構造を形成した基材で、構造は紙と同じである。紙は水中でこの水素結合が容易に開裂するため、使用済みの紙は再度紙の原料であるパルプにリサイクルすることができる。しかしながら、本研究のCNF紙管は、構造が緻密なため、水中でも水素結合は開裂せず、CNF繊維に戻すことができない。そこで、CNF紙管が軽量かつ固くて強い材料である特性を活かし、フィラー状に粉

砕し、プラスチックの補強材としての利用を検討した。このリサイクル手法は、CNF紙管にとっては、廃棄すること無くマテリアルリサイクルとなるだけでなく、利用するプラスチック製品においては、プラスチック使用量削減につながり、環境性の高い提案となる。図3-8には、このリサイクル手法のフロー図を示す。このCNF紙管リサイクルフィラーとプラスチックの複合化の評価に関しては、複合材料の機能として必要な流動性、機械的特性を実施した。また、ベースとなるプラスチックは、ポリプロピレン（PP）を用いた。

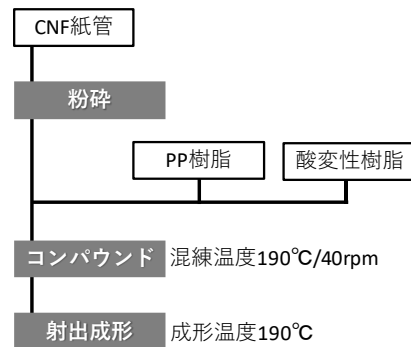


図8 CNF紙管リサイクル手法のフロー図

3. 研究結果

①FRPフレームを代替するCNF紙管材料開発

◆軽量+高強度なCNF紙管材料開発

3種類のCNFでシート化の予備評価を実施した。ここで、CNF-C（前出表1）は、シート化の乾燥段階で、割れが発生した（図9）。CNF-Cは機械解繊のみで微細化したCNFであるため、解繊しきれしていない太い繊維が存在する。この繊維の周辺は、緻密な構造を呈しておらず、乾燥段階で粗密が発生することで応力差が生じ、割れが発生したと考えられる。本研究では、坪量20g/m²の薄いシートが最終目的であるため、この割れはさらに顕著になることが予想され、CNF-Cは本評価から外した。また、この予備評価において、最適な脱水条件並びにプレス条件も併せて検討し、前出図1に示した工程とした。

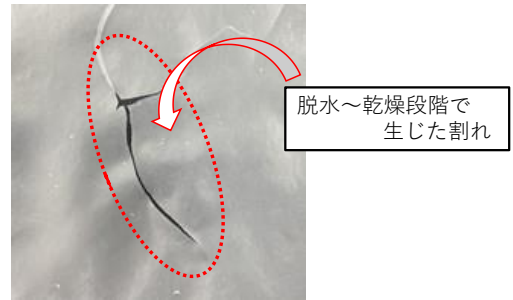


図9 CNF-Cを用いたシート

図10には、CNFシート坪量とCNFシート厚の関係を示す。CNF-A、Bとも坪量が増加すると厚みも増加し、この関係は一次直線的であった。また、CNF-Aのシートは、低い坪量において、わずかではあるが、CNF-Bのシートに比べ、薄い結果であった。次項の密度結果から、シート厚の違いは、脱水時にCNF-Aは、微細分が多いため、排水側に抜け落ちた可能性が示唆される。一方、坪量が増加するとこの差は小さくなる。これは、坪量が多くなるほどZ軸方向でのCNF間ネットワーク構造が形成され、微細分が抜け落ちにくくなったためと予想される。図11には、CNFシート坪量と密度の関係を示す。坪量の増減による密度差、およびCNFによる違いとも認められなかった。密度の目標値は、1.4g/cm³以下であり、この目標値もクリアしている。

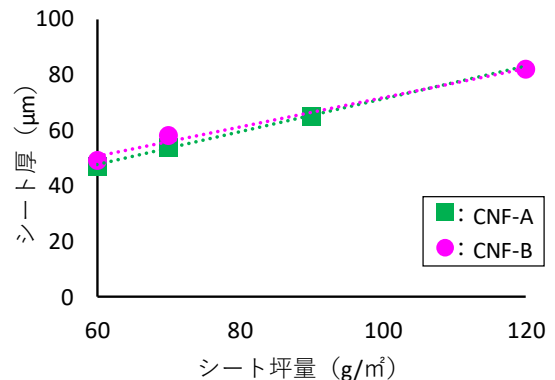


図10 各CNFを用いたシートの坪量と厚み

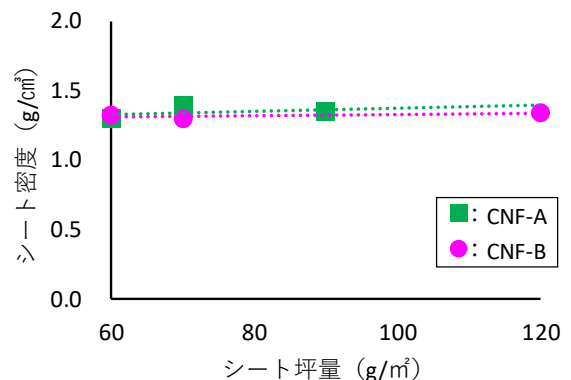


図11 各CNFを用いたシートの坪量と密度

表2には、各CNFにて坪量の異なるシートの引張試験結果を示す。CNF-Aのシートでは、坪量の増加により、弾性率、破断伸びに大きな変化はないが、引張強度が低下した。これらシートは、密度が変わらないことから（前出図2）、シート内の繊維構造の違いであると考えられる。CNFは微細であるため、厚み（坪量）が増加すると、脱水時に厚み方向（Z軸）への繊維配向が増加し、面方向（X-Y軸）でのネットワーク構造が減少したことが影響

していると推察される。また、引張強度でも100MPa以上あり、曲げ強度換算すると150MPa以上が期待できることから、強度目標値もクリアしている。一方、CNF-Bのシートは、CNF-Aのシートとは逆で、坪量の増加に伴い、引張強度が向上する傾向であった。なお、CNF-Aのシート同様、坪量による密度差はない(前出図10)。CNF-Bは、CNF-Aに比べ、繊維サイズが大きい点に加え、多分岐構造を呈しており、厚み方向への配向が少なくなったことが要因と考えられる。しかしながら、CNF-Aと比較すると、強度は低く、曲げ強度換算しても、目標値はクリアできていない。

表2 坪量の異なる各CNFシートの引張試験

CNF	坪量	引張強度	弾性率	破断伸び
CNF-A	60g/m ²	140.7MPa	4.6GPa	13.2%
	70g/m ²	128.4MPa	4.0GPa	13.9%
	90g/m ²	111.9MPa	3.6GPa	10.2%
CNF-B	60g/m ²	64.6MPa	4.3GPa	2.3%
	70g/m ²	65.2MPa	3.5GPa	3.5%
	120g/m ²	69.8MPa	3.1GPa	4.0%

以上の結果より、CNF-Aを用いたシートを利用すれば、目標値である密度1.4g/cm³以下、曲げ強度100MPa以上が達成できることが確認された。

◆異方向積層による層補強となる成形開発

ウェットシートは、ゲル状態であるため、プレス等で加圧した脱水は、困難であることを予備評価で確認した。そこで、圧力をかけずに浸透差を用いる面圧脱水手法を選定した(図12)。ウェットシートの上下に吸水シートを配することで、水分が吸水シート側に移層し、ウェットシートの含水率を下げる。浸透差を用いるためには、この吸水シートは親水性である必要がある。ここでは、ラボ評価のため、濾紙を用いた。しかしながら、親水性の材料はCNFと水素結合が生じ、密着してしまうため、ウェットシートと吸水シートの間に剥離層としてPET不織布を配した。この成形方法を用いることで、含水率の異なるウェットシートを得ることが出た。なお、ここで用いたCNFは、前述「軽量+高強度なCNF紙管材料開発」にて、目標性能をクリアしているCNF-Aを用いた。

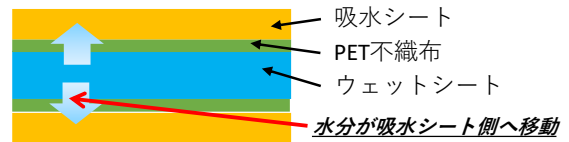


図12 CNFウェットシートの水分除去方法

図13には、CNFウェットシート含水率とシート厚みの関係を示す。ウェットシート含水率80～90%の範囲では、含水率による厚みへの影響は認められなかった。この結果より、含水率80～90%の範囲では、乾燥時における著しい乾燥収縮はないと判断できる。図14には、CNFウェットシート

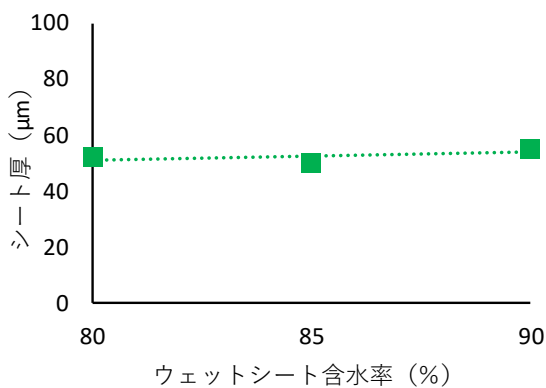


図13 CNFウェットシート含水率と厚み

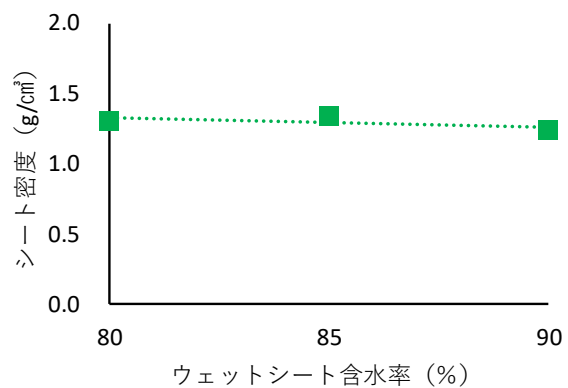


図14 CNFウェットシート含水率と密度

含水率とシート密度の関係を示す。厚み同様、密度においても含水率の影響は少ないと言える。また、密度目標値もクリアしている。厚み、密度ともウェットシート含水率の影響を受けていないことから、形態上は問題ないシートができたと判断できる。なお、本手法では、含水率80%以下にすることは困難であり、さらなる加圧法等を試みたが、CNF-Aにてこれ以上含水率を低下させると、ウェットシート表面のクラック等が発生し、CNFシートに大きな影響を及ぼすことも確認された（逆に、含水率が90%を超えると、プレス成形時に不具合が生じる）。このことから、CNF-Aの含水率は80%が限界（限界含水率）であると考えられる。本報告では、ベース強度が低いCNF-Bの結果は割愛しているが、CNF-Bウェットシートの限界含水率は70%であったことから、この限界含水率はCNF種類により異なると推察される。

表3には、各含水率のウェットシートをプレス成形して得られたCNFシートの引張試験結果を示す。前述の通り、密度は同じであったが（前出図14）、ウェットシート含水率85%に対し、含水率90%、80%は強度が低下している。密度が同じであるため、ここでの

表3 CNFウェットシート含水率と引張試験

CNF	含水率	引張強度	弾性率	破断伸び
CNF-A	90%	112.6MPa	4.3GPa	9.8%
	85%	120.8MPa	4.5GPa	10.5%
	80%	106.2MPa	4.7GPa	7.3%

CNFシートの強度は、CNF繊維の分散性に依存しており、含水率90%、80%はCNFの凝集が考えられる。含水率90%は、プレス成形段階、含水率80%は脱水/水分除去段階で凝集が発生していると予想される。これは、次項「乾燥収縮を抑制した高品質なウェットシートの開発」で詳細に検証している。ただし、凝集は認められるものの、すべての条件において、目標性能はクリアしている。

本研究での目標坪量は、20g/m²であるので、これら評価結果を踏まえて、同様の面圧脱水にて、低坪量のCNFシートを作製した。低坪量のCNFウェットシートでも含水率が85%で作製が可能であることを実証した。したがって、目標である坪量20g/m²以下で、ウェットシートの含水率95%以下の性能値も達成できた。図15には、坪量20、15g/m²のCNFシートの引張試験結果を示す。低坪量においても、高い機械的特性を発現している。CNFはFRPに比べ低密度であることから、比強度で比べると、G-FRPに匹敵する強度を確保している。ここで、低坪量の強度は、前項「軽量+高強度なCNF紙管材料開発」にて、坪量60~90g/m²のCNF-Aシートの引張強度結果と統合すると坪量

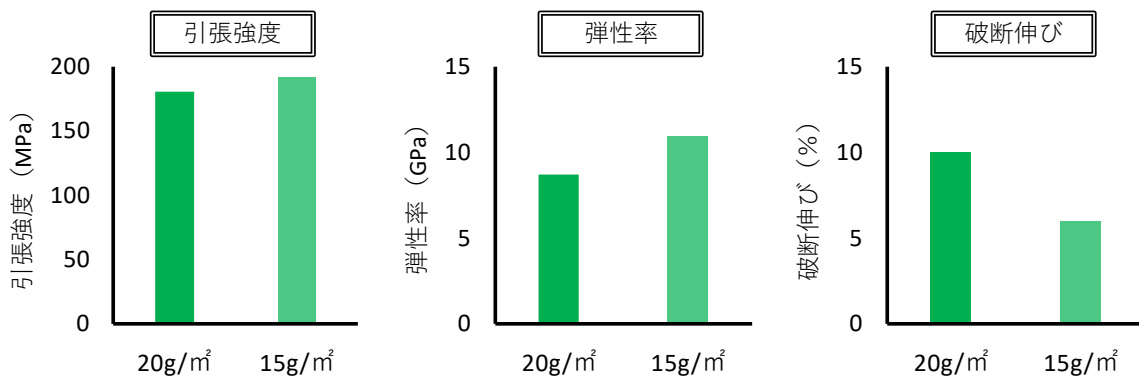


図15 低坪量CNFシートの引張試験

と引張強度はリニアな関係となっており（図16）、イレギュラーな値ではない。

「①FRPフレームを代替するCNF紙管材料開発」においては、目標値である坪量 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下で含水率が95%以下のウェットシートから、密度 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、曲げ強度 100MPa 以上のCNF紙管となる材料開発が実現した。また、比強度の観点では、G-FRPに代替できる材料である。

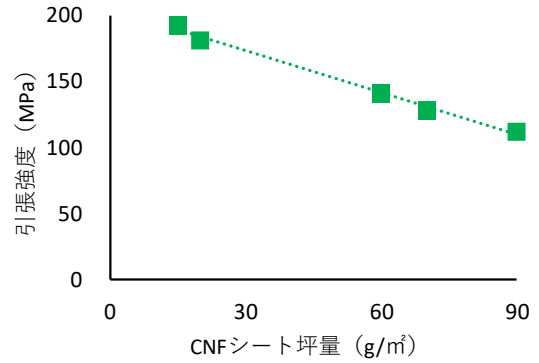


図16 坪量と引張強度

②製品化に向けたCNF紙管製造技術の開発

◆乾燥収縮を抑制した高品質なウェットシートの開発

図17には、CNF-Aにて各含水率に調整したウェットシートを再度水で1%に希釈したCNFスラリーのせん断速度と粘度の関係を示す。脱水していないCNFは、せん断速度 $1.0\text{E}+01$ までは、直線的に低粘度化している。これは、せん断速度の増加に伴いCNFが配向し低粘度化したと考えられ、多くのCNFにてこの挙動は確認される。また、せん断速度が $1.0\text{E}+01$ を超えると一旦増粘する。これは、フロックを形成している微細なCNFの解繊時の抵抗に伴う現象であると推察される。一方、脱水したCNF（ウェットシートの希釈スラリー）は、含水率に関係なく、増粘している。これは、CNF同士がネットワーク構造を形成しており、この構造を解繊するためには、高い応力が必要なが影響していると予想される。また、未脱水CNFで発言したせん断速度 $1.0\text{E}+01$ 以上での増粘が認められなかった。これは、脱水時に微細なCNFが抜け落ちたことが要因と考えられる。ただし、CNFシート化の際、前述「軽量＋高強度なCNF紙管材料開発」で評価した投入CNF量とシート坪量の結果から、抜け落ち量はごく僅かであった。含水率の違いでは、低含水のCNF（含水率80%ウェットシートの希釈スラリー）のほうが、低粘度となった。これは、凝集したCNFが存在し、ネットワーク構造が強固でなかった可能性が示唆される。以上、粘度の結果から、ウェットシート含水率が95%でも、CNFネットワーク構造が形成されていることが確認できた。

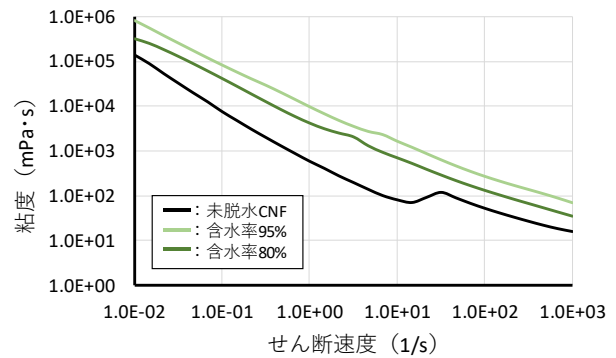


図17 各含水率のウェットシート希釈液の粘度

また、せん断速度が $1.0\text{E}+01$ を超えると一旦増粘する。これは、フロックを形成している微細なCNFの解繊時の抵抗に伴う現象であると推察される。一方、脱水したCNF（ウェットシートの希釈スラリー）は、含水率に関係なく、増粘している。これは、CNF同士がネットワーク構造を形成しており、この構造を解繊するためには、高い応力が必要なが影響していると予想される。また、未脱水CNFで発言したせん断速度 $1.0\text{E}+01$ 以上での増粘が認められなかった。これは、脱水時に微細なCNFが抜け落ちたことが要因と考えられる。

ただし、CNFシート化の際、前述「軽量＋高強度なCNF紙管材料開発」で評価した投入CNF量とシート坪量の結果から、抜け落ち量はごく僅かであった。含水率の違いでは、低含水のCNF（含水率80%ウェットシートの希釈スラリー）のほうが、低粘度となった。これは、凝集したCNFが存在し、ネットワーク構造が強固でなかった可能性が示唆される。以上、粘度の結果から、ウェットシート含水率が95%でも、CNFネットワーク構造が形成されていることが確認できた。

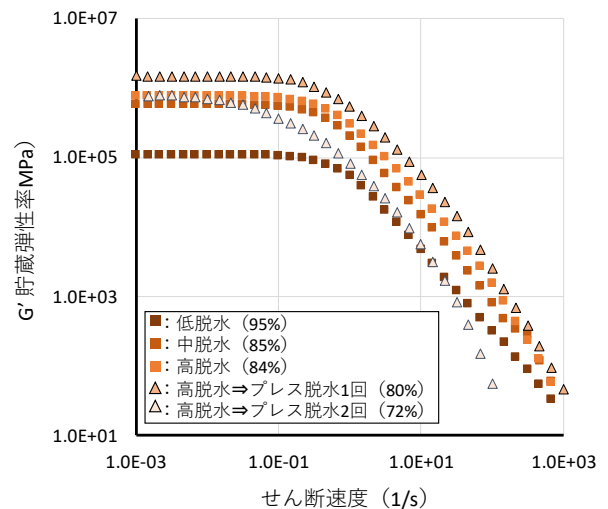


図18 各含水率のCNF-Aウェットシートの貯蔵弾性率

図18には、コーンレオメーターによる各含水率のCNF-Aウェットシートの貯蔵弾性率をしめす。含水率80%までは、含水率が低くなるほど貯蔵弾性率は高くなっている。これは、水分量の違いが影響しているが、重要な点は、スリップが開始されるせん断速度である。含水率80%までは、スリップが開始するせん断速度がほとんど変わらない。これは、含水率80%までは、ネットワーク構造に大きく違いがないことを示している。一方、含水率72%のウェットシートでは、低いせん断速度でスリップが開始されていることから、ネットワーク構造が弱い、すなわち水素結合の接点が少ないと考えられる。

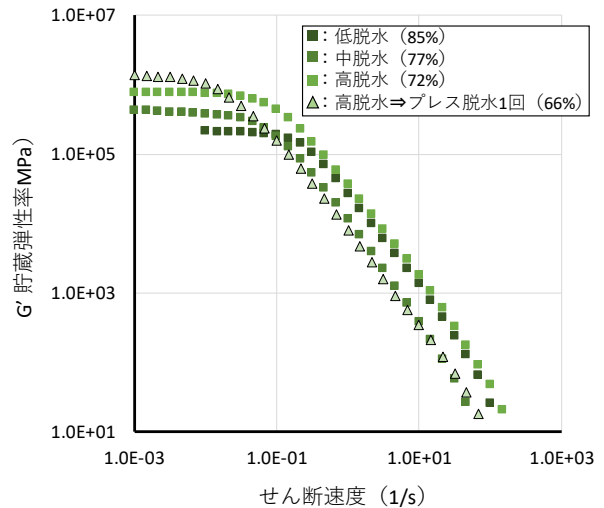


図19 各含水率のCNF-Bウェットシートの貯蔵弾性率

これは、前述「異方向積層による層補強となる成形開発」にて、低含水状態のウェットシートは「脱水段階で、凝集が生じている」と考察した結果を裏付けている。図19には、参考として、CNF-Bウェットシートの含水率と貯蔵弾性率を示す。CNF-Aと同様に含水率が低くなるとスリップするせん断速度は低くなる。ただし、CNF-Aウェットシートと比較するとスリップするせん断速度は低い。強度面で、CNF-Aのほうが高い結果を示したのは、ウェットシート段階でのネットワーク構造が起因していると考えられる。

本研究では、乾燥収縮を抑制させるためには、ウェットシート段階で含水率を低くすることが好ましいと仮説を立てた。確かに、含水率が高いとCNFシートにシワが認められる。しかしながら、前述「異方向積層による層補強となる成形開発」で含水率の低いウェットシートの強度が低い結果となった。以上の結果より、ウェットシート段階で適正な（乾燥収縮と強度のバランスが取れる）含水率に設定することが重要であることが確認できた。

◆FRPより低価格となる量産手法構築

表4には、各種混合機を用いCNFを希釈した分散状態を沈降性で評価した結果を示す。均一分散したCNFは、水中でもネットワーク構造を維持しているので、経時による沈降はゆっくりである。今回使用した混合機の中で、ディスパーは、安価で手軽な装置ではあるが、CNFの種類により、分散できないものがあった。

表4 各種混合機によるCNF希釈結果

混合機	ディスパー	ボールミル	高せん断ニーダー	複合型混合機
分散性	△~○	○	△	○

ただし、本研究で選定したCNF-Aは、ディスパーでも均一分散することは可能であった。また、濃度が薄いため、高せん断ニーダーでは、混練機中でCNF溜まり（デッドな部分）が存在するため、分散性で良好な結果は得られなかった。一方、ボールミルおよび複合型混合機は、良好な分散性を得ることができた。しかしながら、ボールミルは、メディア（混合ポットと混合ボール）に用いた材料のコンタミが生じた。今回用いた混合機は全て汎用の装置であり、量産においての設備投資

負荷は少ない。

現在想定している手法でCNF紙管を作製するためには、ウェットシートは、連続シートであることが好ましい。しかしながら、現状、CNFから連続したウェットシートを製造できる装置はない。このような背景の中、本研究では、研究代表者が所属する機関と川之江造機(株)等で共同開発したCNF連続脱水/シート化装置を活用した。本装置は、CNFを均質にベルト上に塗布する機能、このベルト上に塗布したCNFスラリーを直接脱水する機能、脱水したCNFを不織布に転写する機能、転写したCNFウェットシートを連続で巻き取る機能を有している。現状、開発製品であり、各機能詳細を図示することはできないが、図20には、装置の全体像写真を示す。CNF-Aにて本装置を用い、低坪量のCNFウェットシートを連続生産し、同社で実績のある他CNFと同様の加工性であることを確認できた。さらに、連続シート化後に脱水ロール等を用いることで、含水率調整も可能であった。図4-13には、本装置を用い、CNF-Aで作製したCNFシートの写真を示す。なお、本試作は数回実施し、生産性に問題がないことも確認できている。



図20 CNF連続脱水装置



図21 CNF連続脱水装置で製造したCNF-Aシート

このCNF連続脱水装置を用いて作製したCNF-Aウェットシートをフレーム状に加工したサンプルの写真を図22に示す。サンプルA～Cは同じCNFウェットシートを用いている。サンプルAは単層、成形温度105℃で作製した。表面の仕上がりは割れや膨れ等の欠損はないが、円形の形状が確保できなかった。これは、乾燥の際の僅かな収縮差が影響していると考えられる。サンプルBの成形温度はサンプルAと同じ105℃でCNFウェットシートを複層で作製した。形状に関しては、円形が確保できたが、表面に膨れが生じた。これは、複層で重ねた部分の水分蒸発が均質にできなかったためと考えられる。そこで、サンプルCでは、複層構造で、乾燥条件として80℃予備乾燥⇒105℃乾燥で実施した。その結果、表面の仕上がり、円形の形状とも問題ないフレームが成形できた。しかしながら、これらサンプルA～Cのどの製造法においても、乾燥後、中芯材とCNFフレームの脱型が困難であった。そこで、中芯に市販の紙筒を用いCNF紙管の試作を実施した(図23)。紙筒は、CNFウェットシート中の水分を吸収することで、成形時の乾燥性促進、紙基



図22 CNF紙管サンプル



図23 紙筒を中芯に用いたCNF紙管

材であるため、CNFウェットシートと水素結合が生じ、乾燥後高密着となり脱型が不要、予め均質な円形形状であるため、成形が容易である点に加え、乾燥段階での形状維持等、プレス成形においては、メリットが大きい。また、ロングスパンでも高い剛性であり（後述「受益者ニーズにつながる機能化開発」）、紙筒は軽量であるため、CNF紙管重量の大幅増加もない。さらに、安価な素材である。よって、本研究におけるCNF紙管は、紙筒一体型の構成とした。本研究における試作では、完成した紙筒にCNFウェットシートを積層したが、実際の製造では、紙筒製造ラインに組み込むことを想定している。紙筒ラインで製造することで、成形コストはFRP等と比べ大幅に安価となる。しかしながら、多くの紙筒ラインでは強制的な熱乾燥工程はなく、製造後の紙筒を自然乾燥している（紙筒は水系の接着剤で貼り付けているので、接着剤中の水分を除去する必要があるため、乾燥工程は必須）。CNFは保水性が高く、自然乾燥には時間を要する。その際、保管時等におけるハンドリング段階で変形等の懸念がある。強制乾燥工程を設けることも一つの手段ではあるが、ここでは、CNFに若干量の樹脂を添加することで、乾燥前のCNF紙管強度を高める検討も追加実施した。機械的特性面に関しては、後述「受益者ニーズにつながる機能化開発」にて報告するが、未乾燥段階での保形性は大幅に向上した点を付記する。

CNF紙管は、競技用の車いす、自転車、ドローン等、フレーム構造の製品をターゲットとしている。これら製品のフレーム長さは多岐であるため、切断等の加工が必要となる。この切断は、金属フレームやFRPフレームでも同様である。そこで、これらフレームを切断する同様の加工機（図24）で切断評価を実施した結果、加工性に問題はない結果であった。



図24 レーザー加工機を用いたCNF紙管の切断

本研究では、実際の工場ラインでの試作ではないため、生産性等のデータがないが、カタログ値＋試作データから想定す。素材は炭素繊維と大きな違いはない。CNFウェットシートは連続生産が可能であることは実証しており、FRPも含浸法等によるプリプレグ製造工程があるため、製造コスト的な違いはないと考えられる。成形においても、FRPはプリプレグをフレーム状に成形加工（＋熱プレス）しており、CNF紙管は、紙筒製造ラインで生産でき、製造コストとしては大幅に安価となる。これらを踏まえると、FRP同等以下での製造は可能であると判断できる。

③社会実装に向けた準備

◆受益者ニーズにつながる機能化開発

CNF種類による弾性率効果は、前述「軽量＋高強度なCNF紙管材料開発」示した通り、同一条件でCNFシートを作製すると、ほとんど違いが認められなかった。これは、CNFが緻密なネットワーク構造を形成しているためと考えられる。したがって、CNF種類で弾性率を制御する手法に関しては、低密度な状態で実施する必要がある。しかしながら、本研究で実施しているCNFシート化の手

法では、低密度化が困難であり、CNF種類による弾性率カスタマイズは、難しいと判断した。

前述「FRPより低価格となる量産手法構築」で提案した手法にて、2種類のCNF紙管を試作した。1つは、紙筒にCNFウェットシートを積層した仕様（CNF紙管A）、もう一つは、靱性向上（弾性率制御）を目的に水系アクリル樹脂を約30%添加したCNFウェットシートを積層した仕様（CNF紙管B）となる。なお、CNF紙管Bは、本機能以外にも、耐水性等さらなる機能化も期待した改質である。これらCNF紙管をたわみ法、ひずみ法で弾性率の測定を実施した。図25には、CNF紙管A、Bの曲げたわみデータとたわみ式（前出図5）をデータフィットさせた理論たわみ式を示す。測定データより、たわみ量に対して数値解析を行った結果、CNF紙管Aの弾性率は5.6GPa、CNF紙管Bの弾性率は3.9GPaとなり、理論曲線（前出図25）と一致している。また、図26には、前出図6の手法で応力算出し、ひずみデータとプロットした応力-ひずみ線図を示す。各CNF紙管の弾性変形が線形挙動を示すと仮定すると、CNF紙管Aの弾性率は6.6GPa、CNF紙管Bの弾性率は5.7GPaとなった。弾性率の傾向はたわみ法と同じであるが、たわみ法に比べ、弾性率の値は各CNF紙管とも大きく、両者の差は小さくなっている。たわみ法では、はりのたわみ量を圧縮側（上側）で計測しているため、中立面となるたわみ線上のたわみでないことから、たわみ量が大きく計測され、弾性率が低く見積もられている可能性が考えられる。一方、ひずみ法では、はりの引張側（下側）のひずみ量を計測しているため、はり形状による損失が小さくなったことが要因と推察される。加えて、ひずみゲージはCNF層に直接貼り付けているため、ひずみを直接測定されている。このことから、ひずみ法による弾性率がCNF紙管の特性値に近い値と考えられる。これらの結果より、弾性率をコントロールする手法として、CNFウェットシートに樹脂（本研究ではアクリル）を添加することは効果的であると結論する。図27には、複合則に基づくCNF紙管へ添加する樹脂量と弾性率の関係のシミュ

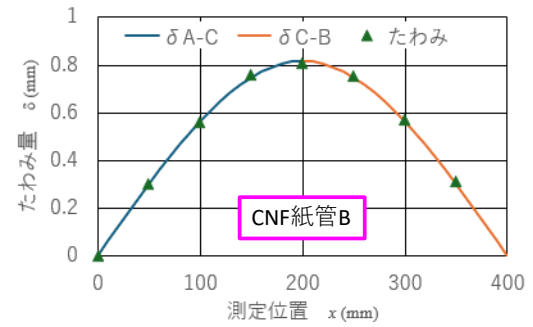
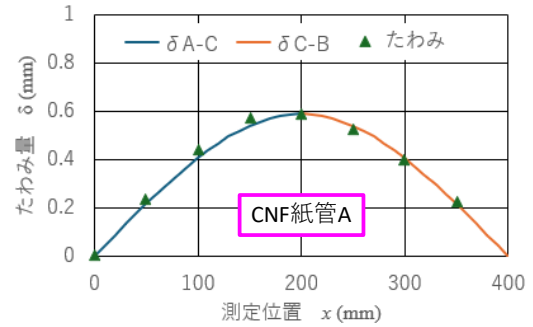


図25 曲げたわみ曲線

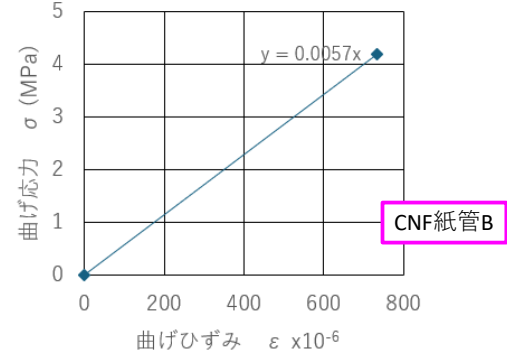
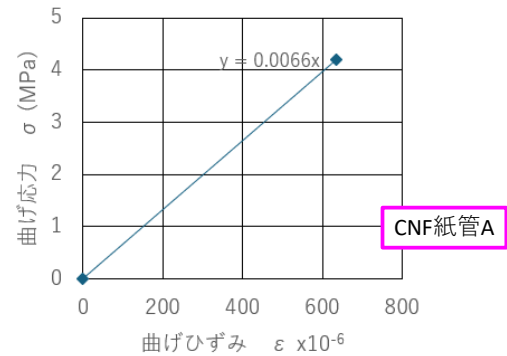


図26 応力-ひずみ線図

レーション結果を示す。樹脂添加量により、弾性率がコントロールできる。今回は、アクリル樹脂を用いたが、ゴム系の樹脂を利用すればさらなる弾性率の低減も期待できる。しかしながら、樹脂量の増加は、CNF間の水素結合減少になるため、多量な添加は強度低下になる。したがって、本用途においては、少量で効果のある樹脂の探索がさらなる価値向上につながる。本研究におけるCNF紙管は、生産性やコストの観点から紙筒とCNFシートの複合体構造となっている（前述「FRPより低価格となる量産手法構築」）。したがって、前述弾性率に加え、構造特性評価として各CNF紙管において、短紙管と長紙管での剛性率を評価した。剛性率は図28に示す横圧縮試験装置を用い測定した。図29には、短紙管の荷重-変異挙動、図30には、長紙管の荷重-変異挙動を示す。短紙管の剛性率は、CNF紙管Aが5.7652N/mm、CNF紙管Bが3.9399N/mm、長紙管の剛性率は、CNF紙管Aが1109.91N/mm、CNF紙管Bが93.488N/mmであった。短紙管では長手方向の全範囲が圧縮されるのに対し、長紙管では、圧縮領域以外からの変形抵抗を受けるため、高い剛性率となった。また、弾性率と同じく、樹脂を添加していないCNF紙管Aは高い結果となっている。本研究成果で想定している用途は、競技用車いすや自転車、ドローン等の軽量フレームを想定し

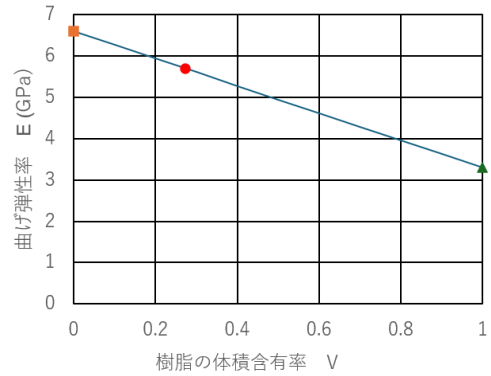


図27 複合則に基づく弾性率

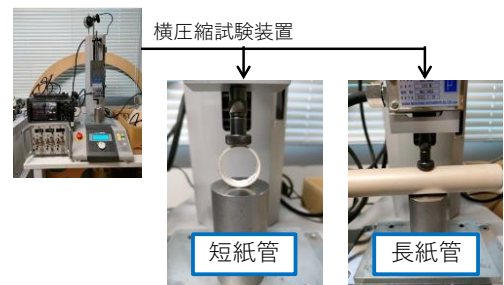


図28 剛性率の測定

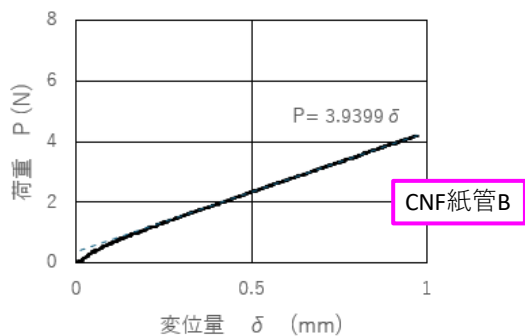
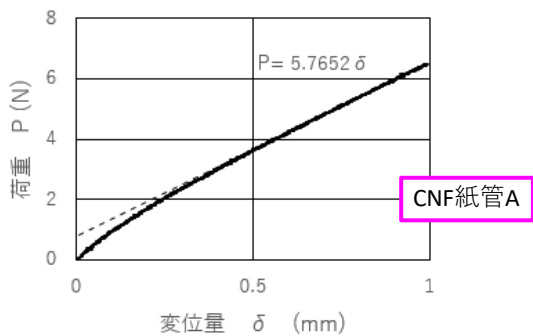


図29 短紙管の荷重-変異挙動

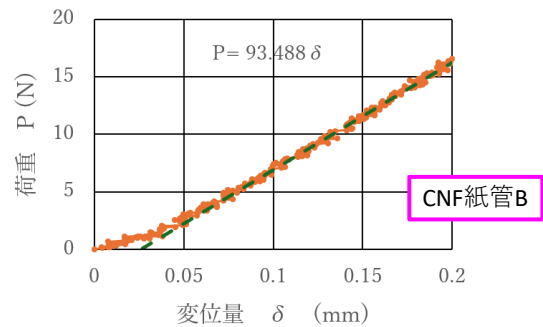
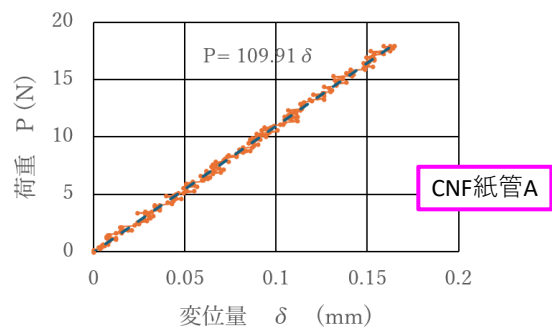


図30 長紙管の荷重-変異挙動

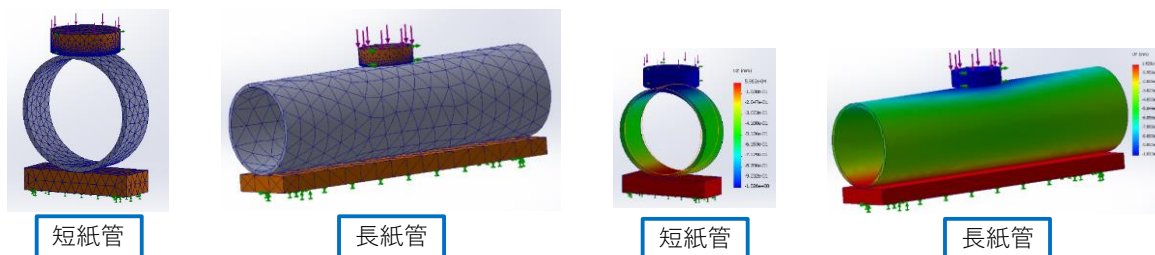


図30 FEM解析モデル

図31 Y方向変位のコンター図

ており、これらはスパンのある使用方法であることから、フレーム全体のたわみを考慮し、弾性率を機能として検証した。一方、実サンプルを関連の知見者にヒアリングした結果、グリップ性に対しても高評価を得ている。「握る」という行為で重要となってくる特性値の一つが剛性率である。ここで、本年度の研究では、CNF紙管の紙筒（芯材）の検証は実施していないが、芯材基材の検証により、さらなる機能化が期待できる。横圧縮試験装置で測定した剛性率の実験データを基に、有限要素法（FEM）にて、図30に示す解析モデルからCNF紙管Aの短紙管および長紙管の見掛け弾性率を算出した。なお、短紙管は、前出図29より、荷重6.5N、荷重部の最大変位1mmに、長紙管では、前出図30より、荷重10.9N、荷重部の最大変位0.1mmとなるように弾性率を求めた。これら解析によって得られたy方向変位のコンター図を図31に示す。以上、FEM解析より、CNF紙管Aの弾性率は、短紙管で1.32GPa、長紙管で1.56GPaと算出された。ここまでの各種弾性率評価において、曲げ試験からひずみ法による弾性率はCNFシートの特徴値を示し、横圧縮試験からの剛性解析からの弾性率は構造体としての特徴値を示していることが確認された。前述したとおり、本研究成果の用途は、競技用の車いすや自転車等のフレーム材料であり、使用する部位により、弾性率（たわみ）は異なってくるため、この特徴値コントロールは、機能化ニーズの一つである。本研究では、CNFウェットシートに樹脂を添加することで機能化を実現した。また、樹脂添加は、耐久性（本研究では耐水性評価を実施し、24時間吸水による吸水率1%以下を実現）や作業性（前述「FRPより低価格となる量産手法構築」）にも効果が認められた。さらに、本研究結果より、樹脂種類や芯材に用いる素材により、さらなる機械特性向上（コントロール）の可能性も示唆された。

◆環境配慮に対応するリサイクル技術開発

本研究成果であるCNF紙管の構造は、前述「FRPより低価格となる量産手法構築」の検証から、紙筒表面にCNFシートを配した構造で、紙筒重量に対し、CNFシートは約5%である。CNF紙管の観点では、少量のCNFで高強度なフレーム材が実現した成果であるが、本研究でリサイクルとして予定していたフィラーにおいては、紙筒成分の多いフィラー、すなわち粉砕により得られるフィラーはパルプ繊維となる。そこで、リサイクルの検討では、このパルプ繊維が主成分となるプラスチック複合材に関して検証を行った。

紙筒が主体であることから、粉砕は、汎用の乾式粉砕機で問題なくパルプ繊維化できた。複合材料での評価は、パルプ繊維：PP=25：75の配合で実施し、酸変性樹脂量は、予備評価を実施した結果、このパルプ繊維に対し、4%が適正であることが確認され、これらの配合で実施した。また、こ

ここで得られたパルプ繊維は、比表面積が大きいため、予めパルプ繊維表面を酸変性樹脂にて表面処理する手法も併せて検証した。図32には、表面処理有無のパルプ繊維/プラスチック複合材のキャピラリーレオメーターによる粘度結果を示す。表面処理の有無にかかわらず、パルプ繊維を添加するとせん断依存性が認められた。これは、せん断速度が大きくなることで、パルプ繊維が配向し、見かけの流動性が高くなったためと考えられる。また、低せん断速度領域では、表面処理をしたパルプを用いた複合材料の粘度が低い結果となった。これは、表面処理により、プラスチックと相容性が向上したためと推察される。図33には、表面処理有無のパルプ繊維/プラスチック複合材のMFRを示す。パルプ繊維無添加のPP単体と比較することで、MFRは低下している。パルプ繊維が添加されることで、プラスチックの流動性が低下した（パルプが流動を阻害）ためと考えられる。ただし、成形性に大きな影響を及ぼすレベルの流動性は低下ではない。表面処理有無の比較では、表面処理によりMFRが増加した。これは、前述したキャピラリーレオメーターの考察と同じである。表5には、表面処理有無のパルプ繊維/プラスチック複合材の引張試験結果を示す。パルプを添加することで、プラスチックの強度は大きく向上しており、パルプ繊維がプラスチックの補強材として機能している。表面処理有無の比較では、引張強度および弾性率には大きな差がないが、表面処理により、破断伸びが向上している。これは、表面処理することで、パルプ繊維とプラスチック界面の密着強度が高くなったためと考えられる。以上より、CNF紙管のリサイクルとして、プラスチック用の添加材として用いる手法は、CNF紙管の完全マテリアルリサイクル実現に加え、プラスチックの機械的特性向上にも寄与できることが認められた。

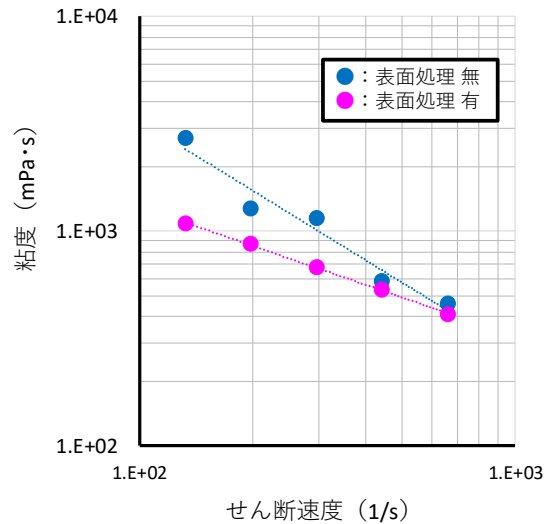


図32 パルプ繊維/プラスチック複合材の粘度

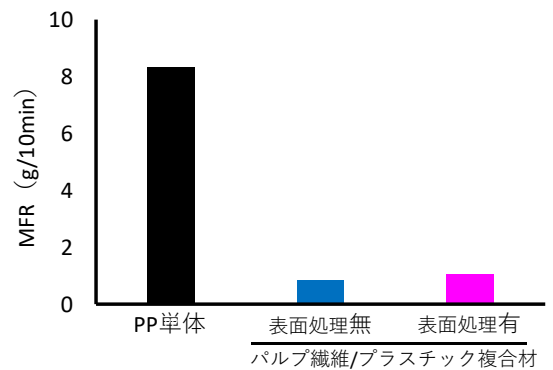


図33 パルプ繊維/プラスチック複合材のMFR

表5 パルプ繊維/プラスチック複合材の引張試験

	PP単体	パルプ繊維/プラスチック複合材	
		表面処理無	表面処理有
引張強度	32.4MPa	42.9MPa	44.2MPa
弾性率	0.9GPa	1.5GPa	1.5GPa
破断伸び	-	9.2%	12.3%

4. 今後予想される効果

①FRPフレームを代替するCNF紙管材料開発

本研究では、フレーム形状での製品評価を実施したが、面材にも適応が可能である。現在、輸送機器をはじめ多くの製品でFRPが利用されており、これらの用途の代替だけでなく、軽量化並びに石油系資源削減の付加価値を付与できる。また、CNF-Aを用いたCNFシートは単体で引張強度が200MPaあり、比強度の観点からエンジニアプラスチックを凌駕できる素材であるため、これらの素材用途にも横展開が見込める。さらに、CNFシートは透明な素材であるため、木材等の高耐久性塗膜にも活用できる（現在この分野に関しては、木材建材メーカーや塗料メーカーと共同研究中である）。一方、研究の観点から、CNFは高い親水性を有しているため、予めCNFにセルロースと相容性のある機能添加材（ナノシリカ、水系難燃材、エマルジョンも含む親水性樹脂等）とアロイすることで、CNFシートに対し、新たな機能付与も可能となる。また、CNFは繊維長や繊維径、粒度分布等、様々な性状の繊維を作製できることから、各種特徴のあるCNFをブレンドすることで、相乗効果も期待できる（ラボレベルであるが、現在検証中）。

②製品化に向けたCNF紙管製造技術の開発

前述成果の項でも記載したが、樹脂素材と複合することで均質性や機能性の向上が図れる。樹脂と複合化したCNFウェットシートは、排水面の改良は必要となるが、CNF連続脱水装置での量産が可能である（現在、ラボ装置にて各種条件を検証中）。この連続シートは、本研究用途以外に、既存のプラスチックシートとも積層可能で、建材用シート材料との複合化を検証中である。研究面においても、段階的に脱水プロセスを実施することで、異種素材との傾斜材料が可能であり、セパレーター等、表裏の機能が異なる基材も提供できる。

③社会実装に向けた準備

本研究での芯材は紙筒を用いた。これは、CNFウェットシートとの水素結合による密着性向上を意図している。一方、本研究ではCNFウェットシートへの樹脂添加も実現していることから、紙筒以外の芯材も利用可能となる。ここで、CNF紙管のリサイクル用途として検討したパルプ繊維/プラスチック複合材の利用に着目した。これは、「紙筒中芯のCNF紙管⇒紙筒中芯のCNF紙管リサイクルで作製したパルプ繊維プラスチック複合材中芯CNF紙管⇒この紙管を再度パルプ繊維/プラスチック複合材にリサイクルしてCNF紙管中芯へ利用」という完全クローズのマテリアルリサイクルにつながる。

5. その他

本研究で試作したCNF紙管を利用して競技用車いすを想定した車軸を試作した（図34）。社会実装に向けては、実際の製造者や利用者からの課題点抽出も重要で、話題提供できる実サンプルは必須となる。CNF紙管のさらなる機能化は前述「今後予想される効果」に示した通り、手段が多い。学術的には、これら手段を各種試みることの意義はあるが、実用化においては、手段の絞り込みが必要となる。本試作品は、この手段絞り込みにも活用し、次ステップへと移行する。

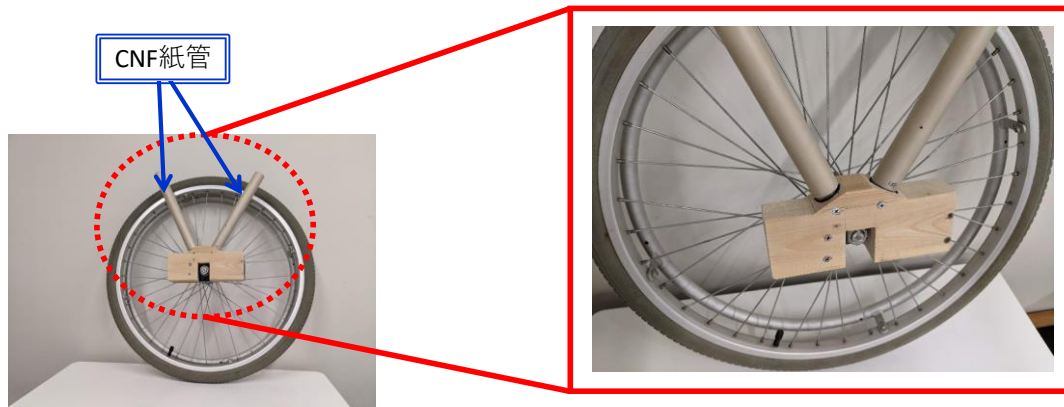


図34 競技用車いすを想定した車軸へのCNF紙管利用例（試作品）