

繊維強化プラスチック代替となるCNF連続生産技術の開発

1 研究の概要

本事業では、繊維強化プラスチック（FRP）製品において、石油系資源削減や軽量化等の付加価値向上を目標に、高強度素材であるセルロースナノファイバー（CNF）を脱水することでウェットシート化し、これをプリプレグとして利用し、FRP代替に適合する成形体の開発、並びにこれらの製造技術の開発を実施した。

2 研究の目的と背景

FRP製品は、高い機能を求められる構造材用途が中心で、石油系資源使用量削減の取り組みは遅れている。加えて、FRP製品も含むプラスチック製品は、少量多品種用途には適合しない。しかしながら、医療・福祉機器やスポーツ用品等、使用者の状況に合わせ、カスタマイズが求められる製品も多い。このような背景の中、バイオマス素材であり、軽量・高強度等の高い特性を有するCNFが注目されている。しかしながら、CNFは、水分分散体である点や乾燥による凝集等、実用化には課題も多い。本補助事業者は、製紙機械企業と共同で、CNFの連続脱水装置、並びにCNFシート技術を開発し、これら技術を応用することで、FRP代替技術の開発を目的とした。

3 研究方法及び結果と考察

（1）研究方法

繊維強化プラスチック（FRP）異形成形製品は、障害者スポーツ機器をはじめ、多くの分野で利用されているが、石油由来原料を使用している問題、ガラス繊維等を使用していることでの軽量化への課題等の問題もある。そこで、本研究では、再生可能資源であるセルロースナノファイバー（CNF）を用い、この緻密なメッシュ構造を利用した軽量・高強度で、ハンドレイアップ法に対応できるフレキシブルなプリプレグ（CNFウェットシート）の簡単に作製する手法の開発を実施した。この目標達成のために、以下に掲げるCNFウェットシートの製造方法、メカニズム解析等の特性に影響する因子の評価、高付加価値化に向けた機能化、使用後のリサイクル等の検証を実施した。

① セルロースナノファイバー（CNF）ウェットシートの開発

小型連続脱水装置（図3-1）を用い作製したCNFウェットシートの配合条件、製造条件、並びに作製したCNFウェットシートの性能評価を実施した。CNFシートは、CNF水分分散液からCNFウェットシートを作製し、その後、乾燥プレスによりシート化する。したがって、CNFウェットシートは、CNFシートの性能に大きく影響を及ぼすため、CNFウェットシートの開発、並びに評価は重要な課題となる。このCNFウェットシート開発においては、原料となるCNFの種類とCNFウェットシートの製造条件がCNFシートに最も影響

を及ぼす因子と予想されるため、この2点を中心に検証評価を実施した。さらに、実用化を想定した場合、このCNFウェットシートの評価方法の確立は、品質評価面から必須となる。しかしながら、現状、CNFウェットシートにおいて、実用性のある評価手法はない。そこで、本研究では、粘度特性を用いた評価手法にて検証を行った。

◆CNF配合条件の検証

CNFは製造条件により、その性状は大きく異なる。CNFの配合条件の検証においては、本研究用途に適したCNFの選定を実施した。表3-1には、使用したCNFに関する情報を示す。原料の前処理等の製法に関してはCNF-AとBは同じであるが、C、Dは異なる。また、CNF-A、Bは解繊の状態が異なる。一方、CNF素材としては、CNF-Dのサイズが一番大きく、繊維サイズのばらつきも大きい。CNF-Cは、サイズはDとBの間ぐらいであるが、繊維が多分岐していることが特徴である。CNFシートは、繊維同士の絡み合いと接点の数の因子が、性能発現に重要となるため、これら因子に影響する性状を有したCNFにて配合条件評価を実施した。

図3-2には、各種CNF水分散液を用いたCNFウェットシートの作製フローを示す。CNF水分散液の濃度は0.5%とした。この濃度は、予備評価にて、脱水装置への作業性、CNFウェットシートの均質性から確定した。各種CNFの評価は、CNFシート化し、密度と引張特性にて評価を行った。密度は、体積法を用い、引張特性は、CNFシートからダンベルカッターを用い採取した試験片にて、温度25℃/湿度30%の条件で試験を行った。また、各種CNFにおいては、繊維の絡み合いや接点の状態が異なる。そこで、表3-2に示す配合で各種CNFを混合し、図3-2に示す作製フローに準じ、CNFウェットシート並びにCNFシートを作製し、混合による相乗効果も検証した。ここでは、絡み合いや接点の影響を確認するため、引張特性を用いて評価を行った。

◆CNFウェットシートの製造条件の検証

CNFウェットシートの作製は、量産に対応できる小型連続脱水装置（図3-1）を用い、図3-2に示す製造フローにて、表3-3に示す各種製造条件にて検証した。なお、製造条件の評価は、CNFシートの機械的特性にて確認した。CNFウェットシートの含水率においては、予備評価にてハンドリングできる含水率範囲にて実施した。この含水率の違いは、乾燥プレス段階での収縮に影響を及ぼすと予想される。CNF水分散液の温度が異なると、分散液中でのCNF同士のフロック形成状態が異なると予想され、このフロック形成の違いがCNFウェットシートの紙層構造に影響すると考え、小型連続脱水装置へ投入するCNF水分散液の温度の検証を実施した。温度範囲において、低温の限界は、汎用の装置で制御できる、高温の限界は、経時で水分量が大きく変動しない範囲で設定し

た。CNFウェットシートは、吸引脱水により水分を除去する。この際、脱水速度により、CNFの配向が異なり、厚み方向の紙層構造への影響が考えられる。小型連続脱水装置における脱水速度は、脱水圧力で制御できるため、ここでは、脱水圧の比較を実施した。CNFウェットシートの紙層構造の点では、CNFウェットシートの厚みも影響すると予想される。厚みが増加すると、脱水圧力同様、厚み方向の紙層構造が変化する。この厚みの影響に関しては、小型連続脱水装置に投入するCNF量（坪量）で検証した。ただし、投入量が少ないと、均質な塗工ができず、多すぎると脱水時間が大幅に増加するため、予備評価の結果、投入坪量は、60と80g/m²とした。なお、ここでの坪量は、CNFシートでの単位重量であり、ここから換算した水分散液量を投入量とした。また、CNFウェットシートの製造条件ではないが、CNFウェットシートを乾燥プレスする際のプレス圧力も紙層構造に影響を及ぼすと考えられるので、ここで同時に評価を実施した。

◆CNFウェットシートの評価

CNFシートの特性は、CNFウェットシート段階の紙層構造に影響する。したがって、CNFウェットシートの段階での構造評価は重要である。しかしながら、CNFウェットシートは、含水しているゲル状の素材であり、電子顕微鏡での観察や引張試験等の機械的特性評価は困難である。そこで、本事業では、粘弾性にて、構造評価を実施した。粘弾性はコーンレオメーターを用い、せん断速度による貯蔵弾性率で評価した。なお、測定温度は、25℃で実施した。この粘弾性評価を用い、各種製造条件で作製したCNFウェットシートの構造評価を行った。

② CNFプリプレグの開発

ハンドレイアップ法のFRP製品を代替するためには、プリプレグであるCNFウェットシートの積層は不可欠である。また、積層においては、多次元方向におけるメッシュ構造が重要な因子となる。本章では、メッシュ構造の解析から、CNFウェットシートの積層における特性を検証した。加えて、このメッシュ構造を利用し、本技術のさらなる付加価値向上の可能性を検証することで、実用化に向けたアドバンテージとなる機能性評価を実施した。

◆メッシュ構造の評価

CNFシートの特性は、均一分散を前提に、繊維間の距離や繊維接点の数が重要である。この構造は、CNFウェットシート段階で決まる。前章では、このウェットシートの評価を実施した。一方、CNFウェットシート段階では、繊維接点は水を介した水素結合であるため、メッシュ構造は固定されておらず、プレスや水分蒸発により、構造変化が懸

念される。したがって、CNFウェットシートの段階で、ある程度メッシュ構造が固定されることが望ましい。ここでは、メッシュ構造の固定をCNFウェットシートを水に再分散し、その粘度挙動で評価を実施した。

◆界面高密着の接着層の形成

本研究で対象とするFRP製品は、ハンドレイアップ製品を想定しているため、厚みは0.2mm以上必要となる。一方、CNFウェットシートは、緻密なメッシュ構造を呈しており、0.2mm以上のCNFシートが得られる厚い脱水CNFシートを作製する場合、脱水に時間がかかり、実用的ではない。しかし、湿潤状態のCNFウェットシートは、積層することが可能である。そこで、CNFウェットシートを積層したCNF積層シートの作製を検証した。図3-3には、CNF積層シートの作製フローを示す。このCNF積層シートにおいては、積層面の密着性が重要な因子となる。積層面の密着は、CNFシート間の水素結合が主となる。水素結合は、水分が除去されることで段階的に形成される。すなわち、CNFウェットシートの含水率が重要となる。一方、CNF積層シートの機械的特性は、積層する各CNFウェットシートの構造が重要であり、この構造は、CNFシートの坪量が大きく影響すると予想された。さらに、密着界面の構造は、CNFウェットシートを作製する段階での吸引条件の影響が想定される。そこで、含水率、坪量および吸引圧が、CNF積層シート特性に及ぼす影響を評価した。また、積層枚数による特性への影響も併せて検証した。

◆微細機能化粒子による機能発現の検証

CNFウェットシートは、繊維のメッシュ構造であり、メッシュ部分には微細な空隙がある。CNFウェットシート段階では、この空隙部には、水が充填されている。ここでは、この微細な空隙部分に着目し、微細な機能物質をこの部分に固定し、CNFシートのさらなる機能化を検証した。図3-4には、微粒子添加CNFシートの作製フローを示す。これら微粒子を選定した理由は、CNFシートの特徴の一つである透明性の維持が期待できるナノサイズの粒子である点に加え、CNFシートの弱点である難燃性の改善を期待している。これら各種微細粒子添加シートの評価は、歩留まりと透明性（外観）並びに引張試験で評価した。つぎに、この評価にて、良好な結果が得られた微細粒子の添加量がシート特性に及ぼす影響を評価した。評価は、歩留まり、外観に加え、引張試験を実施した。さらに、微細粒子添加CNFシートの難燃特性を評価した。難燃性は、各種微粒子添加CNFシートを木材に貼付し、10cm離れた場所から10秒間バーナーで燃焼させて際のシート外観を評価した。

③ FRP代替CNF成形体の開発

FRP製品は、3次元形状である場合も多い。CNFウェットシートは、フレキシブルであるため、ハンドレイアップで用いるプリプレグのように、3次元形状にも追従できる。ここで、3次元形状の製品は異形状であるため、実測での強度評価が困難である。多くのFRP製品の場合、シミュレーションによる強度評価（特性予想）で対応している。実測できない問題点は、CNFシートを用いた3次元形状の製品でも同じである。ここでは、実利用に向け、FRP同様にCNFシートによるシミュレーション評価を検証した。

パルプのようなミクロンサイズのセルロースを用いたシート（紙）は、含水することで、絡み合いや接点部分が膨潤するため、湿式解繊することで、元の繊維に戻る。しかしながら、CNFシートの場合、絡み合いや接点が密であるため、含水による膨潤はほとんど生じない。そこで、強度が高く軽量である利点を活かし、フィラー利用を想定した微粉化を検証した。

◆積層条件/積層材料の評価

CNF積層シートは、積層面が生じるため、この部分の強度が弱いとCNFシートで得られた特性を再現することはできない。そこで、ここでは、積層面に接着層を設けることで、界面強度の向上から、高い機械的特性を有したCNF積層シートの作製を検証した。接着層には、セルロースと密着性の高い酢酸ビニル樹脂（酢ビ樹脂）とフェノール樹脂を用いた。この接着層は、CNFウェットシートを作製後、再度希釈した樹脂を投入することで、作製した。

CNF積層シートの評価は、他評価と同様、引張特性にて実施した。

◆CNFプリプレグ条件のシミュレーション評価

CNFプリプレグ条件設定の指針を得るため、CNFシートおよびCNFに樹脂を含浸した複合材料シートの積層材料について、FEM解析を実施した。最初に、入力物性を取得するため、多層シートを製作した。図3-5に示すように、小型連続脱水装置内の金属メッシュ上にろ紙、不織布の順に重ねて、その上に2回に分けてCNF水溶液またはCNFと酢酸ビニル樹脂の水溶液を流し入れた。1回目はつぼ60、2回目はつぼ40として2層構造を形成した。真空引きによる脱水後に、シートを取り出して、6等分に切断し、切断した2枚の2層シートを張り合わせて、4層のシートを製作した。ホットプレス機を用いて、105℃で30分間、1tで4層シートを加圧して完全に水分を除去した。

製作した多層シートの積層構成を図3-6に示す。(a)は1回目および2回目のいずれもCNF水溶液を使用して製作した多層CNFシートである。すべての層におけるCNF含有率は100wt%である。(b)は1回目にCNF水溶液、2回目にCNFと酢酸ビニル樹脂の水溶液を

流し入れて製作した多層ハイブリッドシートである。各層のCNF含有率は、上下層で98.4wt%、中央の2層で100wt%であり、4層全体のCNF含有率は96wt%である。(c)は1回目および2回目のいずれもCNFと酢酸ビニル樹脂の水溶液を流し入れて製作した多層CNF樹脂シートである。4層のCNF含有率はすべて96wt%である。

製作した3種類の多層シートを切断して、幅10mm、長さ30mm、厚さ0.14mmの試験片を準備した。図3-2に示すように、チャック間距離を30mm、両端10mmをすべり防止の紙やすりを介してジグに固定し、1mm/miniの変位速度で引張試験を実施した。

◆リサイクル手法の検証

紙のようにμサイズの繊維を用いたセルロースシートは、湿潤させることで容易に単繊維に解繊されるが、CNFシートは、微細でかつ緻密なメッシュ構造のため、水分が容易に浸透せず、湿潤による単繊維への解繊は困難である。一方、紙のような長い繊維を用いたシートは、繊維がかさ高いため、乾式粉碎が困難であるが、CNFシートは、硬い材料であるため、乾式粉碎が容易である。そこで、この特徴を活かし、粉碎による微粉化の検証を行い、プラスチック等の樹脂用フィラーへのリサイクル法を検証した。ここでは、粉碎時間と平均粒径の関係、および液相系樹脂への添加後の沈降（分離）による評価を実施した。

(2) 結果と考察

含水率90%（目標：98%以下）、CNF量95%（目標：50%以上）、歩留まり98（目標値：95%以上）のCNFウェットシート（CNFプリプレグ）の生産技術の確立、このCNFウェットシートを用いたハンドレイアップ成形体（CNFシート）において、密度1.2g/cm³（目標値：1.4g/cm³以下）、引張強度173MPa（目標：150MPa以上）のCNFシートを実現した。

◆CNF配合条件の検証

図3-8には、各CNF水分散液を小型脱水装置にて、20分間で脱水したCNFウェットシートの含水率を示す。CNF-A>D>B>Cの順で、含水率が低下している。CNF種類により、含水率に違いが生じたのは、CNFの形状によりネットワーク構造の緻密さが異なるためである。つまり、含水率が高いCNF-Aが最も緻密な構造を呈していることが考えられる。なお、20分以上、脱水しても含水率にほとんど差はなく、これら含水率が、本研究で使用した小型脱水装置の限界脱水である。また、すべてのCNFウェットシートにおいて、ハンドリングできるレベルの保形性は有している。これは、CNF同士の接点が水素結合により、固定されたためである。すなわち、小型脱水装置で得られたCNFウェットシートは、ハンドレイアップのプリプレグシートと同様な取り扱いが可能となっている。

図3-9には、各種CNFウェットシートを乾燥プレスしたCNFシートの密度を示す。密度はCNF-A>C>D>Bの順で高くなっている。セルロースの密度は、1.4~1.5であるため、この密度に近づくほど、空隙が減少していることを示す。CNF-Aは、均質な形状をしているため、ウェットシートの段階で、充填効果が高く発現したと考えられる。しかしながら、均質性として同様であるCNF-Bの密度は最も低い結果、即ち空隙が多いCNFシートとなっている。CNF-Bは、微細で保水力が高いため、CNFシート化（乾燥段階）で、水分の蒸発が遅く、収縮が少ないことから、CNFウェットシートの保水部分がそのまま空隙になったと考えられる。一方、CNF-Cは、多分岐化していることで、含水率の結果で考察したとおり、CNFウェットシートの段階で緻密な構造になっているため、高い密度を有していたと予想される。CNF-Dにおいては、サイズの幅があることから、高い細密充填効果の発現を期待したが、CNFシートとしては、CNF-A、Cと比べ、空隙が多く存在する結果となった。CNF-Dに含まれる繊維径の大きい（概ね数百nm）繊維がある程度形状固定の役割を果たし、乾燥段階での収縮を抑制したためと推察される。以上より、CNFシートの密度は、CNFの形状による乾燥段階での収縮の違いが影響していると判断される。

図3-10には、各CNFシートの引張強度を示す。CNF-A、Dは、100MPaを超える高い強度を示した。CNFシートの強度は、各セルロース繊維間の水素結合接点の数に依存すると予想されるため、高強度のCNFシートは、接点が多いと判断できる。CNF-Aは、密度結果からも明らかなように、緻密な構造をしているため、結合接点が多く、高い強度を示したと考えられる。CNF-Dは、太い繊維があるため、微細繊維の接点の起点となっていることで、構造的には緻密でないものの、結合接点が多くなり、高い強度を示したと予想される。CNF-Bは、空隙が多いため、接点が少ないことが要因であると推察される。CNF-Cは、多分岐構造であるため、接点は多くなると予想されたが、本製法では、単繊維中の分岐している繊維同士で接点を形成し、近接する繊維士の分岐繊維同士で接点が形成されていないため、結果的に繊維間での接点が減少しているためと考えられる。図3-11には、各CNFシートの弾性率を示す。弾性率に関しては、CNF種類による大きな差は認められない。強度で述べたとおり、CNFシートの強度メンバーは、接点であり、その接点は、水素結合である。そのため、強度単位はすべて同じであることから、弾性率には大きな差が生じなかったと考えられる。一方、破断伸びに関しては（図3-12）、CNF-Dが高い結果を示している。これは、大きい繊維（長い繊維）が折れ曲がった状態で存在しているため、この部分が、応力により伸びることで、破断するまでの伸びが高くなったと推察される。また、CNF-Cの破断伸びが小さい結果から、繊維間

の接点が少ないためと考えられ、強度結果の考察を裏付けている。

FRP用途においては、強度も重要な因子であるが、耐久性も求められる。特にセルロース材料は、カビによる普及が懸念される材料である。カビの発生は、水分が不可欠であり、空隙の多いCNFシートは、よりカビによる耐久性低下が懸念される。したがって、これら両者の特性から、CNF-Aが最も適している材料であると考えられる。しかしながら、CNF-Dの破断伸び等、個々の特性では、CNF-Aよりも優れた結果も得られている。そこで、CNF-Aに対し、各種CNFをブレンドした時の引張強度結果を図3-13に示す。すべてのCNFにおいて、一次直線的な強度変化を示しており、期待した相乗効果は発現しなかった。したがって、以降の検証で用いるCNFは、強度と密度のバランスが取れたCNF-Aを用いることとした。

◆CNFウェットシートの製造条件の検証

図3-14には、含水率の異なるCNFウェットシートを乾燥プレスしたCNFシートの厚みと密度の関係を示す。CNFウェットシートの含水率が高くなると、僅かな傾向ではあるが、厚みが増加し、密度が減少している。この両者の結果から、CNFウェットシートの含水率が高いとCNFシート中に空隙が多くなると考えられる。CNFウェットシート中の水分は、繊維間に存在し、含水率が高いCNFウェットシートは、この水分の占める体積が大きい。乾燥プレス段階で、この水分が蒸散するが、プレスで拘束はされているため、水が充填されている繊維間が空隙となる。したがって、水が充填されている体積に準じ、CNFウェットシートから得られたCNFシートは、空隙増加による厚みの増加と密度低下が生じたと考えられる。図3-15には、CNFシートの引張特性結果を示す。引張強度は、CNFウェットシートの含水率が低いほど高強度となっている。同一（同形状）のCNFを用いていることから、繊維間の接点増加が要因であると推察される。密度の結果からも、含水率の高いCNFウェットシートから得られたCNFシートは空隙が多いと考察しており、空隙が多いことで接点部が減少した結果であると考えられる。また、弾性率も同様の結果を示している。この傾向も引張強度同様に、繊維間の接点に影響している可能性が予想される。さらに、空隙が多いことで、変形しやすくなる効果も発現している可能性も示唆される。一方、興味ある結果としては、破断伸びに大きな違いが認められないことである。これは、繊維同士の凝集や分散不良等が生じていない結果であり、本製造方法で作製したCNFシートは均質な素材であることを意味している。

図3-16には、温度の異なるCNF水分散液を用い、小型連続脱水装置でCNFウェットシートを作製、乾燥プレスして得られたCNFシートの厚みと密度を示す。10℃のCNF分散液を用いたCNFシートは、厚みが薄くなっている。CNF分散液の温度が低くなると、微

細なCNFが分離し、脱水時に抜け落ちた、あるいは、脱水メッシュ側に入り込んだためと考えられる。粘度試験においては、CNF温度が低下すると流動性が高くなる。これは、温度低下に伴い、通常のネットワーク構造が維持できず（多くの場合、フロック構造を形成）、繊維間に微細なCNFが保持できなくなる。そのため、微細なCNFが分離した状態となっている。一方、密度は大きな差がなかったことから、空隙量は同等であると判断できる。図3-17には、CNFシートの引張強度を示す。10°CのCNF水分散液を用いたCNFシートは、厚みの結果より、微細CNFの抜け落ち等が予想されるため、CNF水分散液の温度比較は、20°C以上で行った。CNF水分散液温度が高くなるほど、引張強度が上昇した。これは、繊維間の接点が増加したためと考えられる。CNF水分散液では、温度が上昇するほどフロック等の形成が抑制され、均一に分散することは厚みの評価のところで考察した。したがって、温度が高くなるほど、分散性が向上し、接点の増加につながったと推察される。弾性率に関しても、引張強度同様の傾向を示している。一方、破断伸びは、CNF水分散液の温度が高くなるほど低下した。これは、分散性が高くなることで、緻密なネットワーク構造が形成されたためと推察できる、図3-19には、小型連続脱装置で異なる脱水圧にてCNFウェットシートを作製、乾燥プレスして得られたCNFシートの厚みと密度を示す。なお、CNFウェットシートの含水率は、前述で検証した含水率評価にて大きな影響のない92%以下のCNFウェットシートを用いた。CNFシートの厚みにおいては、脱水圧に関係なく、ほぼ同じ結果であった。また、密度に関しても、同様の結果であった。このことから、脱水圧に関係なく、空隙の量は変わらないと判断できる。図3-20には、CNFシートの引張特性結果を示す。引張強度、弾性率および破断伸びとも、脱水圧による傾向はほとんど見られなかった。これらの結果より、脱水圧は製造条件において、大きな影響を及ぼさないと判断できる。

図3-21には、坪量の異なるCNFシートの厚みと密度を示す。厚みに関しては、坪量相当であり、特に坪量の違いによる顕著な結果は現れていない。しかしながら、密度には、坪量が低いと密度低下が認められた。これは、CNF投入量が少ないため、シート自体が粗な構造となっていると考えられる。図3-22には、CNFシートの引張特性結果を示す。僅かではあるが、引張強度、弾性率および破断伸びとも、坪量の少ない40g/m²のほうが、密度が低いにもかかわらず、高い結果となっている。これは、厚み方向への繊維配向が示唆される。坪量80g/m²では、厚みが厚いため、脱水段階で、厚み方向に配向する繊維が存在する。一方、引張特性は、面方向の接点が重要な因子のため、厚み方向での接点は、引張特性に大きく影響しない。そのため、このような結果になったと考えられる。しかしながら、厚み方向の配向においては、靱性や耐久性にプラス

となり、実際に、通常の繊維強化プラスチックでは、ニードルパンチ等の後加工で、厚み方向への補強を実施している。したがって、本手法のCNFシートは、脱水工程のみで厚み方向の補強ができる点は、工程上、優位であるといえる。

図3-23には、坪量と脱水時間の関係を示す。この結果から、含水率90%でCNFウェットシート100gを作製する時間を換算すると、坪量60g/m²の場合、12.8分、坪量80g/m²の場合、24.7分となる。すなわち、坪量が多くなると生産性が低下することが認められた。これは、坪量が増加することで、CNFウェットシートの厚みが増加し、下層部の緻密なネットワーク構造が多くなり、上層部の水分が抜けにくくなるためと考えられる。よって、厚いCNFシートを作製する場合、薄いCNFウェットシートを多く積層した方が、生産性は高くなる。

図3-24には、乾燥プレスの圧力を変え作製したCNFシートの厚みと密度を示す。CNFウェットシートの含水率が高いほど、厚みは減少している。含水率が高いと、CNFウェットシートの保形性が保たれなくなり、面方向に広がったためと考えられる。この考察はプレス圧が高いほど、顕著であることからこの考察が指示できる。一方、プレス圧が高いと厚みが増加しているが、プラスチック等のプレス製品とは逆の傾向である。プレス圧が高い場合、熱による水の蒸発前に、ある程度の水分が押し出され、低い場合は、シートの温度が水の沸点を超えるまでシート内に保持される。したがって、プレス圧が低い場合は、ゆっくりと水が蒸発することで、繊維同士がより近接しやすくなったと考えられる。逆に、高い場合は、圧力で水が押し出され、その部分は空隙となり、繊維同士が近接しにくくなったと推察される。この厚みの影響は、密度にも表れ、プレス圧が高いほど、低密度になっている。CNFシートの構造制御は、CNFウェットシートの製造条件だけでなく、プレスの条件にも大きく影響されることが確認された。図3-25には、CNFシートの引張特性を示す。引張強度においては、プレス圧が高くなるほど、強度が低下している。プレス圧が高くなるほど、空隙が多くなり、繊維間の接点が減少しているためと考えられる。弾性率も顕著ではないが、同様の傾向を示している。一方、破断伸びに関してはこれら傾向とは異なっている。これは、プレス圧により伸びの発現が異なっていることが想定される。プレス圧が高い、即ち空隙の多いCNFシートは、この空隙部分が緩衝となり、フレキシブルな構造になっていることが想定される。

◆CNFウェットシートの評価

図3-26には、含水率の異なるCNFウェットシートにおけるせん断速度と貯蔵弾性率の関係を示す。この図において、せん断ひずみが10⁻²までは、貯蔵弾性率の値にほぼ変化

がない。これは、CNFウェットシートの紙層構造を維持していることを示す。本報告では、この領域のことを貯蔵弾性率と表記する。一方、 10^{-2} 以降のせん断ひずみでは、貯蔵弾性率の値が徐々に低下している。これは、紙層構造が破壊されていることを示している。本報告では、貯蔵弾性率が低下する領域をスリップと表記する。CNFウェットシートの含水率が低下すると貯蔵弾性率が増加している。含水率が低下することで、繊維間距離および接点が増加するため、ひずみに対する抵抗が大きくなり、貯蔵弾性率の増加につながったと考えられる。また、含水率92.3%と91.7%では、貯蔵弾性率の傾向がほぼ同じとなっている。この両者は、紙層構造に大きな差がないことを示している。なお、本研究で用いた小型連続脱水装置での最低含水率は、90%前後である。図3-27には、含水率をさらに下げたCNFウェットシートを用いた粘弾性評価結果を示す。91.2%および91.0%は、小型連続脱水装置で限界まで脱水したCNFウェットシート、88.0%以下は、小型連続脱水装置で限界まで脱水したCNFウェットシートの表裏に濾紙を配し、水分除去を行ったものである。91.2%、91.0%のCNFウェットシートの貯蔵弾性率は同じ傾向で、前述評価を支持している。一方、さらに含水量が減少すると貯蔵弾性率が増加している。これは、水分が除去されることで、さらに繊維間距離が近接し、繊維間接点が増加したためと予想できるが、スリップがはじまるせん断ひずみも減少している。これは、後脱水工程において、CNFウェットシートの構造変化が示唆される。CNFウェットシートの含水率削減は、乾燥プレス工程のプレス時間短縮には寄与するが、あと脱水は僅か数%の違いで、CNFウェットシートの構造が変化するため、高い精度の管理が求められる。したがって、実用化を想定した品質管理では、小型連続脱水装置における限界脱水量で管理する方が容易であるため、本研究では、CNFウェットシートの含水率は、小型連続脱水装置で制御できる含水率（=90%）で以降の研究を進める。

図3-28には、温度の異なるCNF水分散液を用いたCNF脱水シートの粘弾性結果を示す。投入するCNF水分散液温度が高くなるほど、貯蔵弾性率が高くなっている。CNFウェットシートの含水率はCNF水分散液温度に関係なく、ほぼ90%であり、含水率の影響ではない。すなわち、同一含水率にて貯蔵弾性率に差が生じた要因は、CNFウェットシートの構造が異なっていることが推定される。この構造の差は、CNF水分散液でのCNF分散状態が影響していると予想した。図3-29には、CNF水分散液温度と粘度の関係を示す。CNF水分散液温度が高くなるほど、粘度が低下することが確認された。これは、CNF水分散液の段階で、繊維の分散状態が異なっていることを示しており、これを小型連続脱水装置にて脱水したため、この分散状態の違いが、CNFウェットシートの構造に反映されたと考えられる。この結果は、前述したCNFシートの結果とも合致する。以上の結

果より、CNF分散液の温度は高い方が良いことは確認できたが、水温が上昇すると水分が蒸発し、含水率に変化が生じる。本事業でのCNF脱水は、オープンであるため、含水率の変化は好ましくない。そこで、以後の実験は、水分蒸発がほとんどない水温30℃程度で実施した。

図3-30には、脱水圧の異なるCNFウェットシートの粘弾性結果を示す。脱水圧が変わっても、貯蔵弾性率の傾向は同じであり、CNFウェットシートの構造に変化がないと考えられる。CNFシートの引張特性の結果からも同様の結果を得ている。CNFウェットシート、CNFシートの結果から、生産性を鑑み、以後の実験は脱水圧40kPaで実施した。

② CNFプリプレグの開発

◆メッシュ構造の評価

前章のCNFウェットシート評価にて、メッシュ構造に最も影響するのは、CNFウェットシートの含水率であることが確認された。そこで、ここでは、含水率によるメッシュ構造に関して、評価を行った、図3-31には、含水率の異なるCNFウェットシートを濃度1%に希釈した再分散液のせん断速度と粘度の関係を示す。なお、CNFウェットシートの含水率は、保形でき、かつ小型連続脱水装置で脱水可能な範囲で設定した。含水率98.4%のCNFウェットシートは、前章の評価から、繊維間距離も近接しておらず、繊維接点も少ない状態である。せん断速度0.1~1と1~10で、粘度変化の傾きが変わっている。これは、フロック状のCNFのフロック間の結びつきが無くなったことを示している。フロック間での結びつきは、フロックを形成している比較的太い繊維が、二次元的に絡み合っている状態である。この結びつきが、せん断速度0.1~1にて、開裂し、せん断速度1~10で、その開裂したフロックが配向して分散した状態になっている。粘度は液相を動かす抵抗値であり、フロック間を解す抵抗が、0.1~1で生じたため、粘度の傾きが低くなっている。1~10では、フロックが解れた状態であるため、液相を動かす抵抗が少なくなり、粘度変化の傾きが大きくなっている。すなわち、この領域での粘度変化は、巨視的な構造変化を示している。一方、せん断速度が10~100において、粘度の上昇が認められる。これは、フロックがさらに解れ、微細な単繊維に分散する挙動を示している。この領域は、微視的な構造変化を示している。このような粘度挙動は、粘度やせん断速度は異なるものの、ほぼ同じ現象を示している。すなわち、含水率98.4%のCNFウェットシートの分散液は、ベースとなるCNFに近似した粘度挙動を示しており、ここでは、この挙動をベースとして、考察を行う。せん断速度10以下では、含水率が低くなるほど、粘度が低下しており、含水率95.0%以下では、ほぼ同じプロフ

ァイルを示している。加えて、粘度変化も直線的となっている。これは、含水率が低くなることで、フロックがつぶれ、繊維間の近接、繊維接点の増加が生じ、フロック同士の結びつきより、繊維同士の結合が支配的になったためと考えられる。フロック同士の結びつきは立体的であるのに対し、含水率が減少するほど二次元的になることで、繊維間を解す抵抗が少なくなっていると予想される。さらに、この二次元的な結びつきは均質であるため、粘度変化が直線状になっている。図3-31には、せん断速度10~100の粘度変化の拡大図を示す。含水率95.0%以上のCNFウェットシート再分散液では、粘度の上昇部が認められる。これは、微細構造においては、同様であることが、予見される。含水率95.0%のCNFウェットシートは、巨視的構造では、フロック構造は認められないものの、微視的構造では、フロック構造を維持している結果となった。つまり、フロックはつぶれてはいるが、その構造自体は残存していると考えられる。一方、含水率91.5%以下では、大きな粘度変化は認められない。言い換えれば、繊維間が解れる現象は生じていない。含水率の低下により、繊維間の近接および接点が増加し、メッシュ構造が固定されていると推察される。次節以降の積層や機能性微粒子吸着において、メッシュ構造の固定は必須であり、本結果から、CNFウェットシートにおいては、含水率90%程度まで脱水する必要があると判断した。

◆界面高密着の接着層の形成

前章で述べたとおり、単層のCNFシートの構造において、含水率と坪量は特性に大きく影響すること、並びに生産性やハンドリング等の因子から、これらの適正值もが確認された。そこで、これら適正条件の範囲で、CNFウェットシートの含水率およびCNFシート坪量がCNF積層シートを作製し、各種特性を評価した。図3-32には、各坪量で異なる含水率で作製したCNFウェットシートの単層、積層CNFシートの密度を示す。適正範囲の含水率では、含水率の密度に及ぼす影響はほとんど認められなかった。しかしながら、坪量40、80g/m²とも、積層の方が若干高い実度を示した。これは、CNFウェットシート段階で、積層により自重でつぶれたためと考えられる。したがって、単層と積層では、CNFシートの構造が変化していることが予想される。構造の変化は、機械的特性に影響することが予想される。図3-33には、含水率90%の坪量が異なるCNFウェットシートの単層、積層CNFシートの引張特性結果を示す。引張強度自体は、坪量および積層の有無にかかわらず、ほぼ同等の値を示した。この結果から、密度評価にてCNFシート構造の違いを指摘したが、強度特性に影響を及ぼすレベルでの違いではないと判断できる。しかしながら、CNF積層シートにおいては、坪量に関係なく、弾性率は低下し、破断伸びが高くなっている。引張強度にて、CNFシートの構造に違いがなかったことから、この差は、積層面（界

面)の影響と想定される。これは、引張応力に対し、積層面が変形したためと推察されるが、強度が低下していないことから積層面の密着は十分確保できている。

図3-34には、脱水圧の異なるCNFウェットシートを積層したCNF積層シートの密度を示す。脱水圧、並びに含水率に関係なく、密度はほぼ同じ結果を示した。この密度結果から、空隙量はほとんど違いがないことが確認できる。図3-35には、脱水圧の異なるCNFウェットシートを積層したCNF積層シートの引張特性結果を示す。脱水圧が異なっても、引張強度、弾性率、および破断伸びに大きな違いは認められなかった。前章にて、脱水圧によるCNFシート構造への影響は、ほとんどないと結論したが、接着面、すなわち、表面状態にも影響がないことが確認された。

◆微細機能化粒子による機能発現の検証

図3-36には、各種微細粒子の歩留まりを示す。リチウム系微粒子以外は、無添加とほぼ変わらない歩留まりであり、アルミナ、シリカは、CNFメッシュ構造中に固定されたと判断できる。これら、微細粒子は、ナノサイズであり、基材となっているCNFもナノサイズである。ナノサイズは、可視光線の波長より小さいため、これらを用いて作製したシートは、高い透過性を示す。図3-37には、各微粒子を固着したCNFシートの透明性を示す。アルミナでは、200、シリカでは、AK-YLに白濁が認められた。これは、微細粒子の凝集、あるいは分散ムラが要因と考えられる。この結果より、以降の実験において、アルミナは520-A、シリカはAKを用いて評価を実施した。なお、リチウムに関しては、歩留まりが低いため、以降の評価は実施していない。図3-38には、アルミナ、または、シリカを固着したCNFシートの元素分析マッピング画像を示す。AlおよびSi元素は、シートに均質に分散していることが分かる。ここまでの評価は、アルミナ、またはシリカの微粒子が20重量%、CNF80重量%の比率のシートであった。次に、微粒子比率を高めたシートの評価を実施した。図3-39には、比率を変えたシートの外観写真、並びに歩留まりを示した。シリカは、20%以上の添加では、乾燥プレス後のひび割れが大きく、シート化ができなかった。アルミナは、60%の添加までは、シート化することが可能であった。シリカは、セルロース分子中の水酸基と相互作用を有するため、繊維間の水素結合を阻害したためと考えられる。一方、アルミナは、セルロース分子中の水酸基と高い相互作用がないため、メッシュ構造の空隙に配され、繊維間の結合と両立できたと推察される。また、歩留まりにおいては、ほぼ100%に近く、CNFメッシュ構造からの抜け落ちは無かったと判断できる。透明性に関しては、微粒子添加量（アルミナ）に大きな影響を及ぼしていないことが分かる。表3-4には、シー化できた各種微粒子添加CNFシートの引張特性結果を示す。アルミナ、シリカを添加することで、引張強度は低下し、アルミナの場合、添加量

が増加するほど、強度が低下する。これは、微粒子添加により、CNF量が減少するため、繊維間の接点が減少したことが、要因であると考えられる。

図3-40には、CNFシート及びCNF/アルミナ（40:60）シートを木材に貼付し、バーナーで燃焼中（着火中）と燃焼直後および燃焼試験後の外観写真を示す。CNFシートは、バーナーを着火後、直ちに炎を出し燃焼し、バーナーの燃焼が終了しても残炎が残っている。また、試験後の着火部を確認すると木材まで燃焼が広がっていることが分かる。CNFシートは可燃物なので、延焼を遮る特性はない。一方CNF/アルミナシートは、燃焼直後の着火もなく、燃焼後の残炎も認められない。さらに、試験後の試験体も表面に炭化層が形成し、内部の木材まで延焼が広がっていない。これは、アルミナが、炎を遮る効果を果たしたためである。すなわち、微細粒子を添加することで、難燃性の機能を付与できている。FRP製品は、樹脂素材も含んでいるため、燃焼性に課題がある。本結果は、FRPにはない機能を付与できている。

③ FRP代替CNF成形体の開発

◆積層条件/積層材料の評価

前章でCNF積層シートにおいては、CNFシート層と界面の挙動が異なることが確認されたが、短期強度である引張強度自体には大きなマイナスはなかった。しかしながら、クリープや疲労試験等の長期強度においては、変異挙動が異なることで、界面剥離等の問題が予想され、CNFシート面並びに界面が同じ破壊挙動となることが望ましい。一方、前章では、CNFメッシュ構造中に、微細粒子の補足が実現できた。そこで、積層面に微細なミセルの水分散液であるエマルジョン樹脂を補足したCNFウェットシートを作製し、このCNF積層シートの評価を実施した。図3-41には、樹脂として、酢酸ビニルアルコールを用いたCNF積層シートの引張試験結果を示す。引張強度は、樹脂量10%で最大となった。弾性率は、樹脂添加の有無にかかわらず、ほぼ同じ値であった。破断伸びは、樹脂量増加に伴い、低下する傾向であった。強度に関しては、樹脂量には適正量があるといえる。図3-42には、酢ビ樹脂10%と15%のCNF積層シートの破断面写真を示す。酢ビ樹脂15%CNF積層シートには、積層面に樹脂層が確認できるが、酢ビ樹脂10%CNF積層シートには、顕著な層が認められない。酢ビ樹脂10%CNF積層シートの積層面は、CNF層から樹脂層へ連続的に変化する傾斜層を形成しているためと考えられる、したがって、積層面が連続層になったことで、高い強度が得られたと推察される。

図3-43には、樹脂層にフェノール樹脂を用いたCNF積層シートの引張試験結果を示す。引張強度は、フェノール樹脂添加量5%が最大となった。弾性率は大きな変化がなく、破

断伸びは、フェノール樹脂添加量が増加すると減少傾向にあった。これら、引張特性の挙動は、酢ビ樹脂と同様であるが、フェノール樹脂は、酢ビ樹脂より少ない添加量の5%で最大になっている。これは、フェノール樹脂が熱硬化性樹脂であり、分子相容と架橋の違いが生じたと考えられる。

◆CNFプリプレグ条件のシミュレーション評価

FEM解析の検証実験として、3種類の多層シートの引張試験結果を図3-44に示す。縦軸は、ロードセルから得た引張荷重を試験片の初期断面積で除して算出した公称応力、横軸はチャック間距離の変化から算出した負荷ひずみを示す。図中の黒実線は多層CNFシート、青実線は多層ハイブリッドシート、赤実線は多層CNF樹脂シートである。いずれのシートも負荷初期段階では線形的に応力が増加し、負荷ひずみがおおよそ0.5以上において非線形性が顕著になり、破断した。多層CNFシートが初期剛性、引張強度が最も高かった。多層CNFシートと比較して、多層CNF樹脂シートでは樹脂の含有によって、引張強度が低下し、破断ひずみが増加した。多層CNF樹脂シートと比較して、多層ハイブリッドシートは、全体のCNF含有率は96wt%と同じであるが、負荷ひずみがおおよそ1.0以上において多層ハイブリッドシートの力学的特性が高くなった。CNF含有量が同じであっても特定の層にCNFを集中的に充填することで力学的特性を向上できる可能性が示唆された。

3種類の多層シートの引張試験結果を再現するため、4層を積層した幅10mm、長さ30mm、厚さ0.14mmの直方体の有限要素メッシュを生成し、非線形応力解析を実施した。CNFシートおよびCNFと酢酸ビニル樹脂の複合材料のシートには、実験から得た非線形物性データを入力し、損傷が発生する前の負荷ひずみ1.5wt%までのシミュレーションを実施した。得られた応力—ひずみ関係を図3-45に示す。ここでは、比較のための(a)に実験結果、(b)にFEM解析結果を示す。青で示す多層ハイブリッドシートの力学的特性は、黒の多層CNFシートよりも低く、赤の多層CNF樹脂シートよりも高い、すなわち両シートの間値となることが確認できた。解析結果においても実験結果と同様に、多層ハイブリッドシートにおいて特定の層にCNFを集中的に充填することによって力学的特性が向上する効果が再現できた。

◆リサイクル手法の検証

図3-46には、粉碎時間と平均粒径の関係を示す。粉碎時間が5分を超えると急激に粒子径が小さくなる。これは、粉碎刃のせん断に加え、粉碎された硬いCNFシート破砕物の衝突による衝撃破壊が付与されたためと考えられる。ここで、興味ある結果は、20 μ m程度の微細物が容易に得られたことである。通常のセルロース繊維の乾式粉碎では、微細化はするものの、微細物が再凝集し、50 μ m以下の微粉を得ることが困難である。セルロー

スの再凝集は、セルロース分子上の親水面で生じる。CNFシートは、親水面の多くが、繊維間の接点に消費されており、凝集する面が減少したためと考えられる。また、親水面の少ないフィラーは、溶剤等の水以外の液相にも相容する。図3-47は、市販のセルロース微粉末とCNFシート粉碎物をMEKに混合、24時間静置したときの分離状態を示す。微細パルプ混合MEKは、分離が見られるが、CNFシート粉碎物は、分散状態を維持している。非親水溶剤へのセルロース分散は、セルロースへの表面処理や分散材等が必要で、無処理で混合できるセルロースフィラーは、溶剤系樹脂の添加材としては、新しい可能性が期待できる。

表3-1 各種CNFの特性情報

CNF	製法	サイズ	特徴
A	パルプを化学処理後、機械的に解繊	中	サイズが均質
B	CNF-Aをさらに細かく解繊	小	同上
C	パルプを酵素で処理後、機械的に解繊	中	繊維が多分岐化
D	パルプを機械的に解繊	大	サイズに幅がある

表3-2 CNF混合配合

No.	CNF			
	A	B	C	D
1	100	—	—	—
2	95	5	—	—
3	80	20	—	—
4	50	50	—	—
5	—	100	—	—
6	95	—	5	—
7	80	—	20	—
8	50	—	50	—
9	—	—	100	—
10	95	—	—	5
11	80	—	—	20
12	50	—	—	50
13	—	—	—	100

表3-3 CNFウェットシートの製造条件

製造条件	条件範囲	備考
脱水シート含水率	≒90～95%	ハンドリングができる範囲の含水率
CNF水分散液の温度	≒10～50℃	10℃：汎用の低温槽で制御 50℃：水分蒸散が抑制できる限界
脱水圧力	20、30、40kPa	小型連続脱水装置で制御できる範囲
CNFシートの坪量	60、80g/m ²	小型連続脱水装置で生産性が確保できる坪量
プレス圧力	ゲージ圧：0～4t	最大圧力は、CNFウェットシートが保形できる限界

表3-4 各種微粒子添加量CNFシートの引張特性

	引張強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	破断伸び (%)
CNF 100	99.40	4.93	8.63
CNF：シリカ 80：20	89.93	5.12	7.46
CNF：アルミナ 80：20	87.01	5.33	6.03
CNF：アルミナ 60：40	54.32	5.01	3.29
CNF：アルミナ 40：60	30.58	4.04	1.48



図3-1 小型連続脱水装置

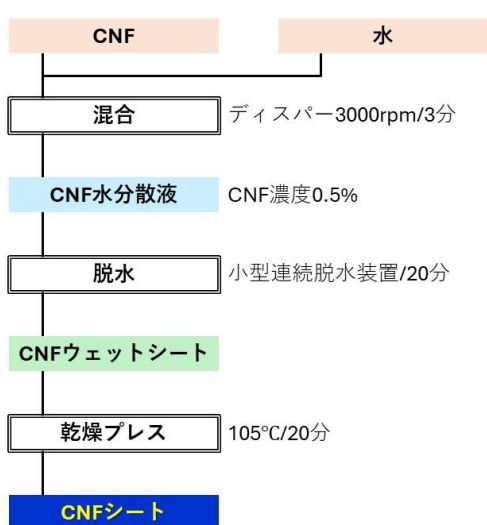


図3-2 CNFウェットシートの作製フロー図

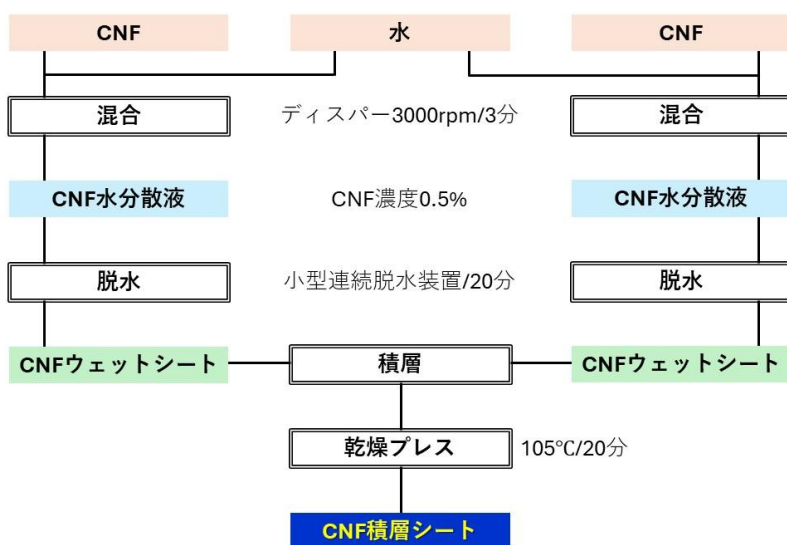


図3-3 CNF積層シートの作製フロー図

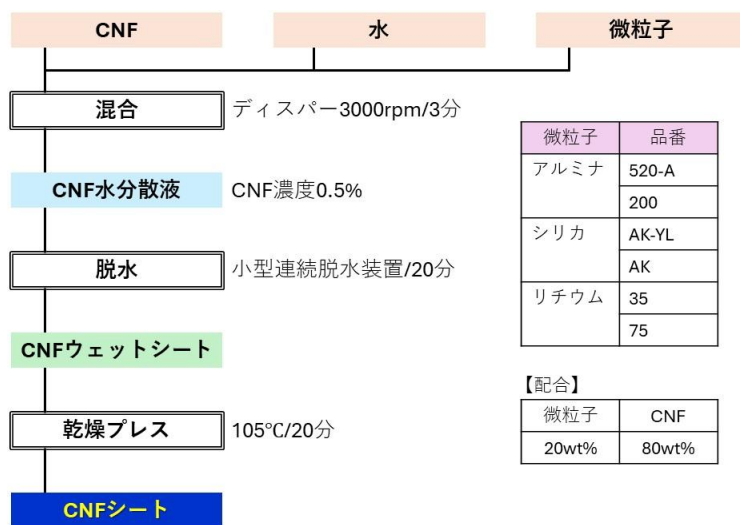


図3-4 微粒子添加CNFシートの作製フロー図

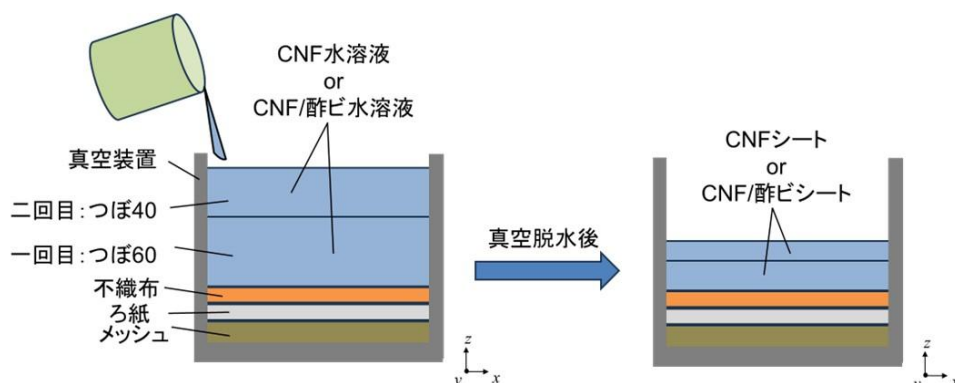


図3-5 FEM解析検証のためのCNFプリプレグシートの製作方法

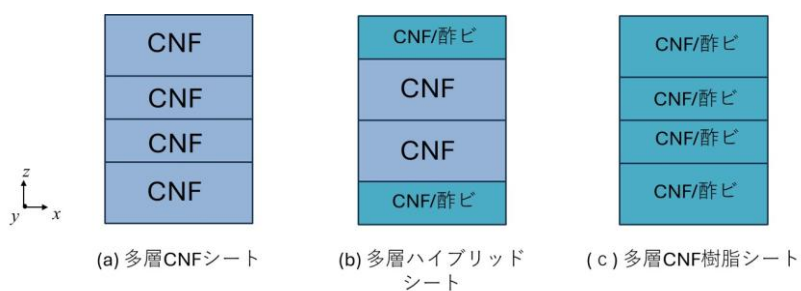


図3-6 FEM解析検証のための多層シートの積層構造

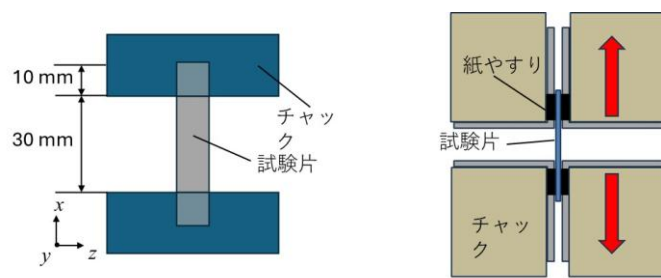


図3-7 多層シート試験片の引張試験方法

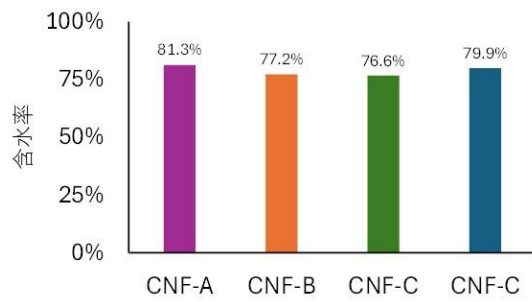


図3-8 各種CNFウェットシートの含水率

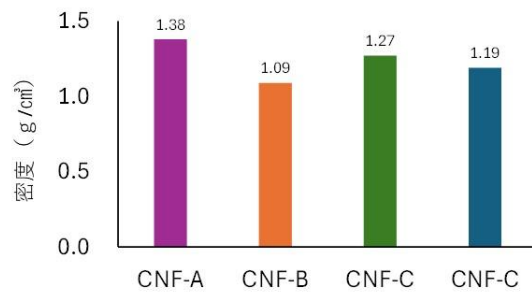


図3-9 各種CNFシートの密度

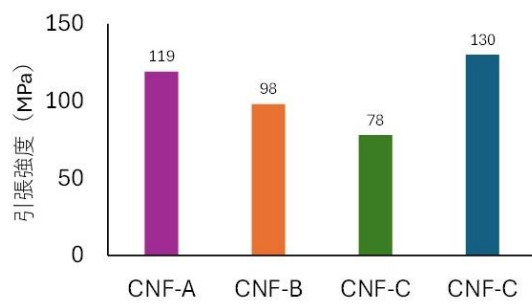


図3-10 各種CNFシートの引張強度

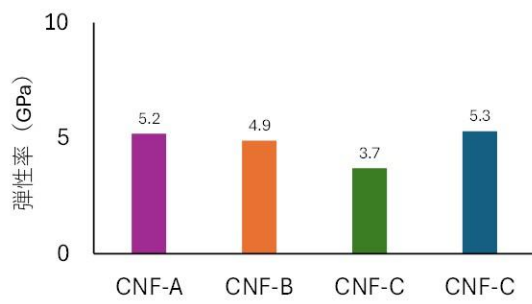


図3-11 各種CNFシートの弾性率

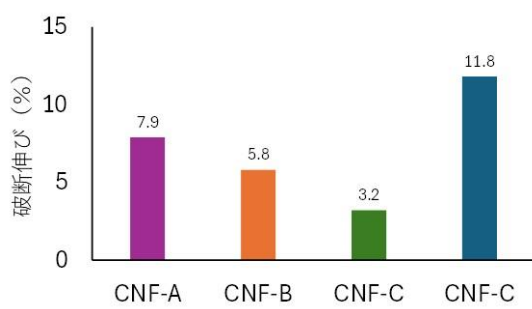


図3-12 各種CNFシートの破断伸び

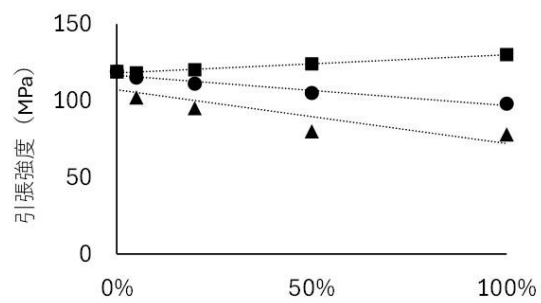


図3-13 混合CNFシートの引張強度

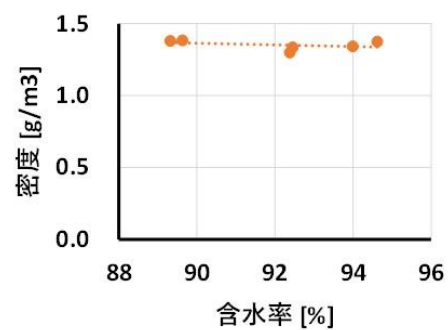
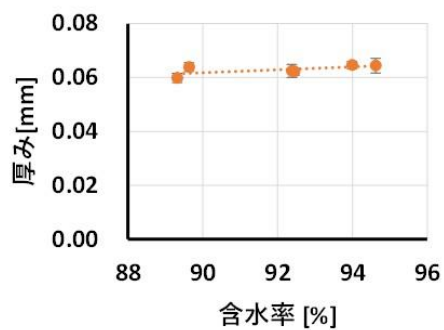


図3-14 CNFウェットシート含水率とCNFシートの厚み、密度の関係

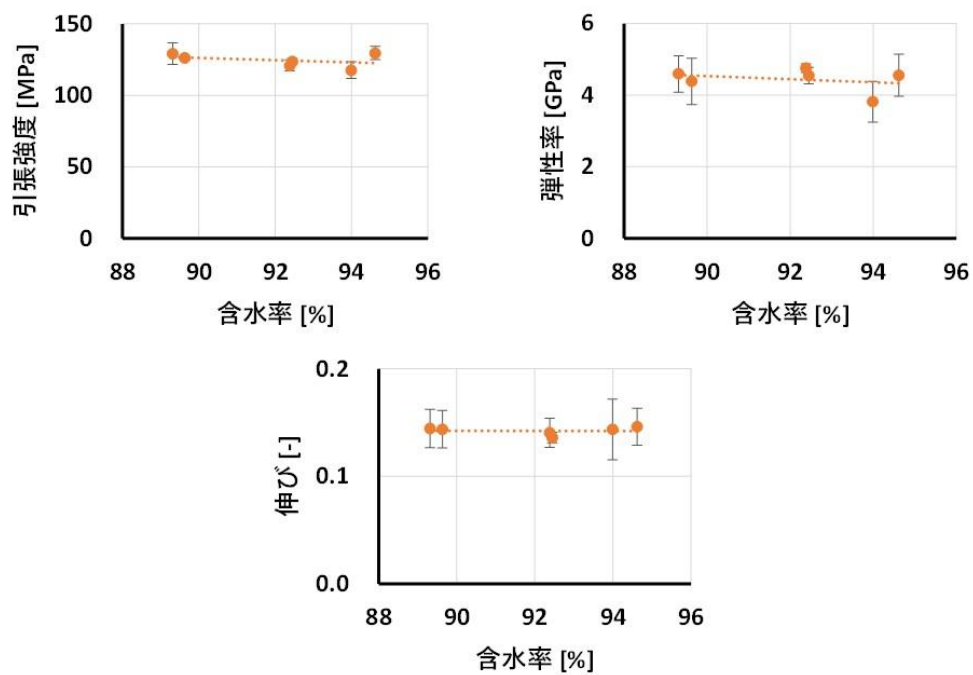


図3-15 CNFウェットシート含水率とCNFシート引張特性の関係

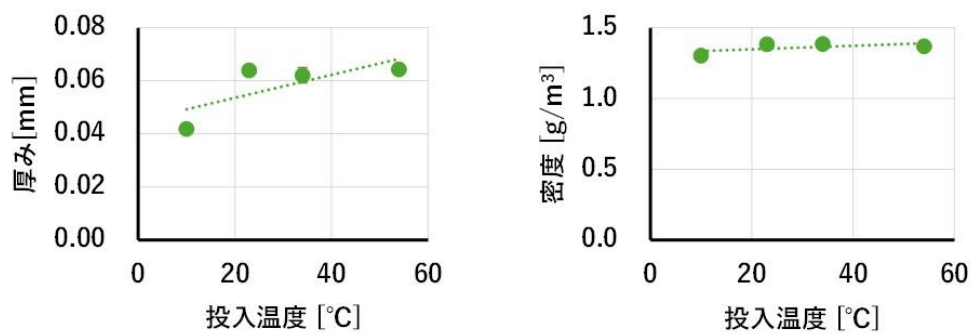


図3-16 CNF分散液の温度とCNFシートの厚み、密度の関係

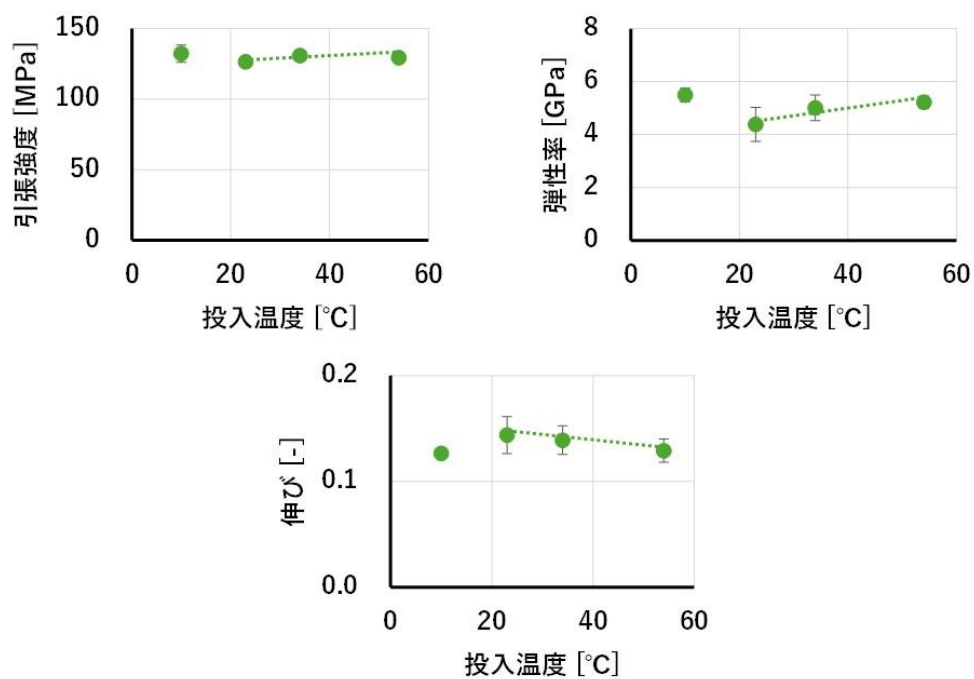


図3-17 CNF分散液の温度とCNFシート引張特性の関係

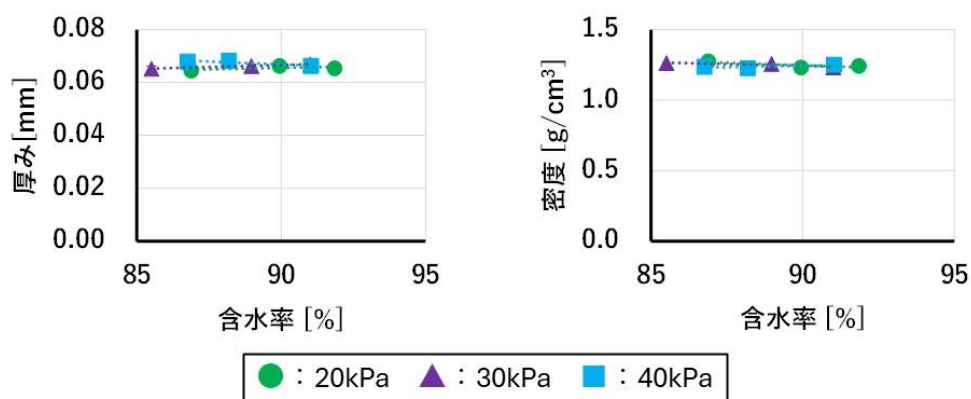


図3-18 小型連続脱水装置の脱水圧とCNFシートの厚み、密度の関係

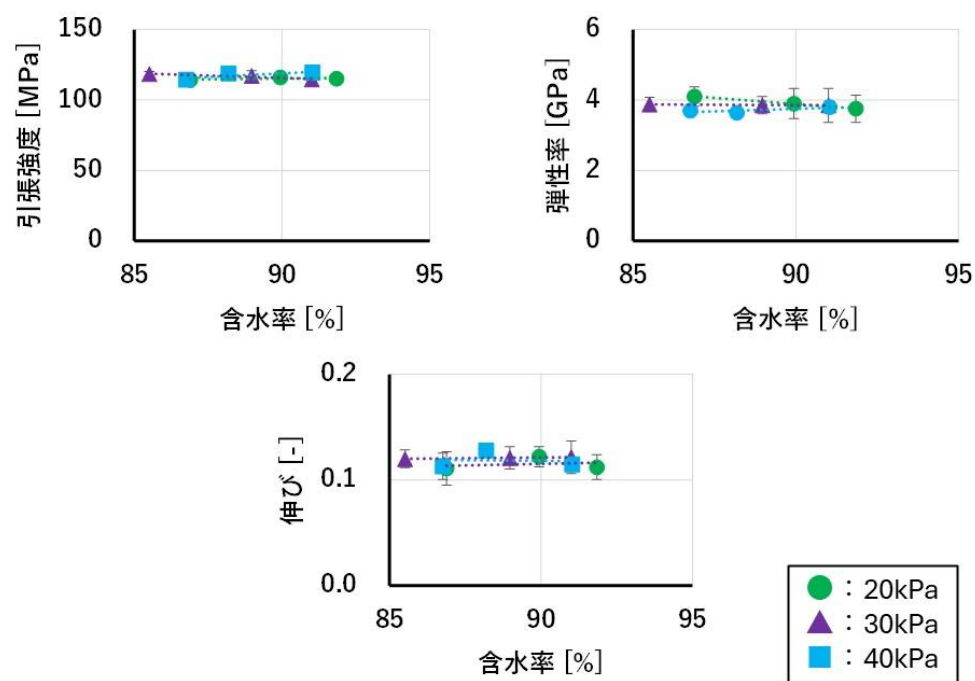


図3-20 小型連続脱水装置の脱水圧とCNFシート引張特性の関係

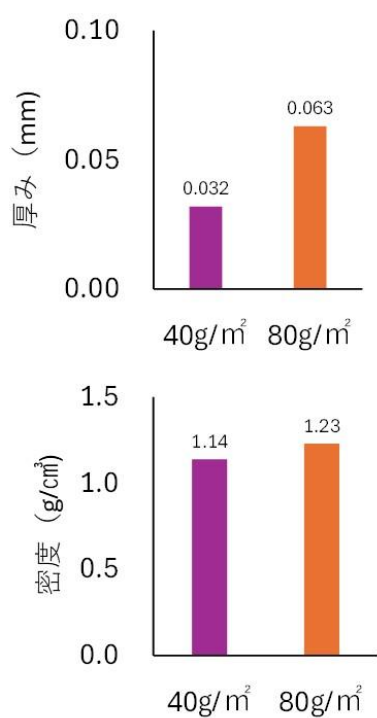


図3-21 CNFシート坪量とCNFシートの厚み、密度の関係

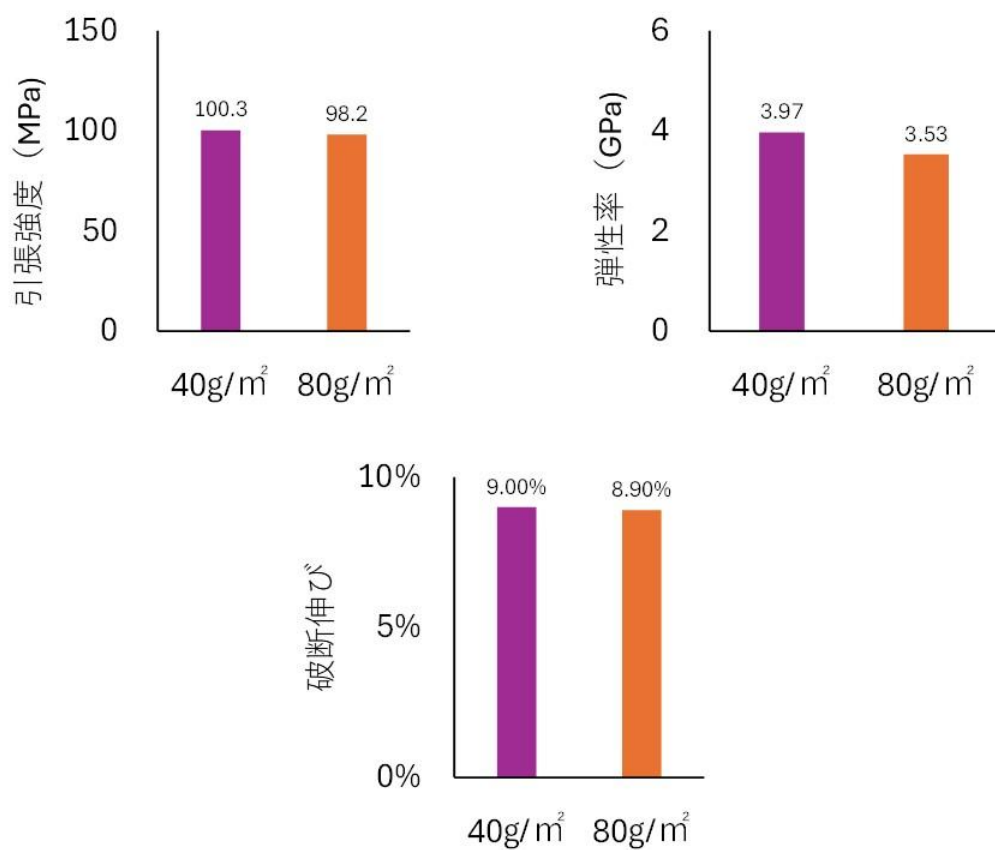


図3-22 CNFシート坪量とCNFシート引張特性の関係

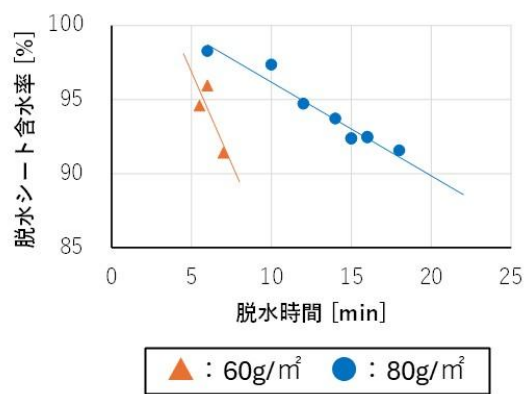


図3-23 CNFシート坪量と脱水時間の関係

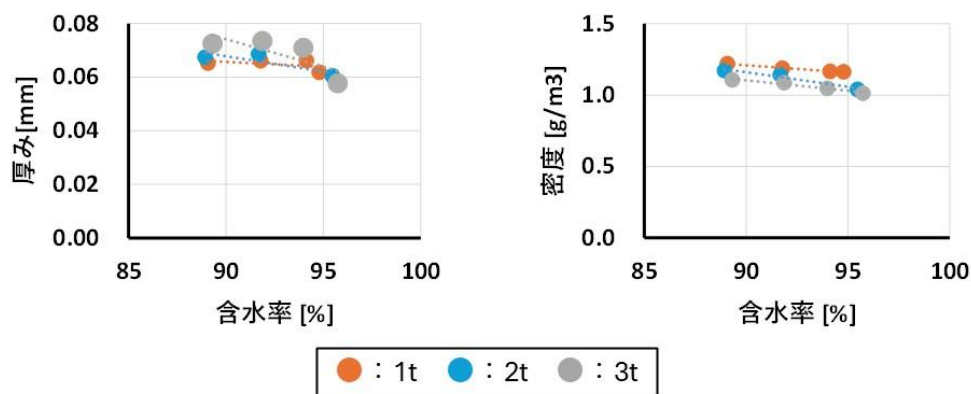


図3-24 プレス圧力とCNFシートの厚み、密度の関係

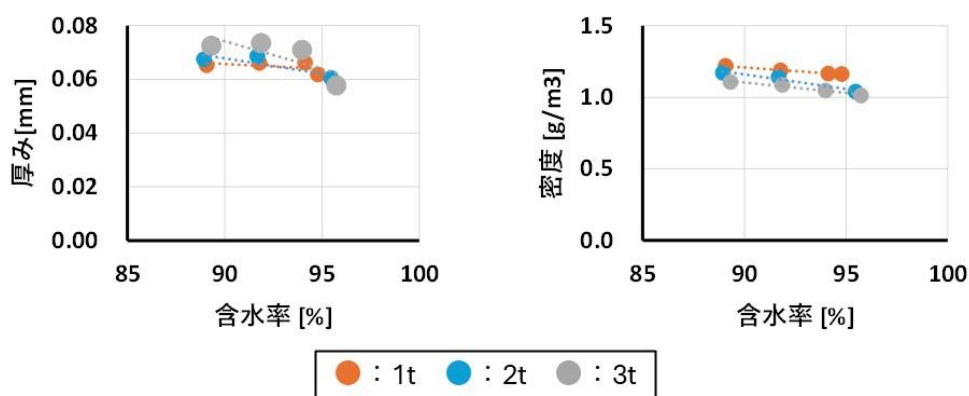


図3-25 プレス圧力とCNFシートの厚み、密度の関係

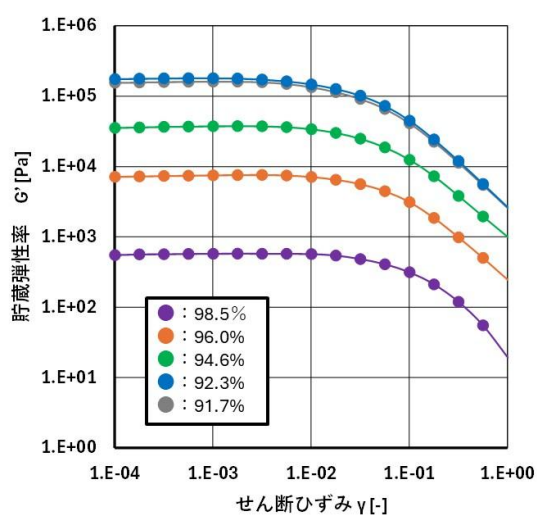


図3-26 含水率の異なるCNFウェットシートの貯蔵弾性率

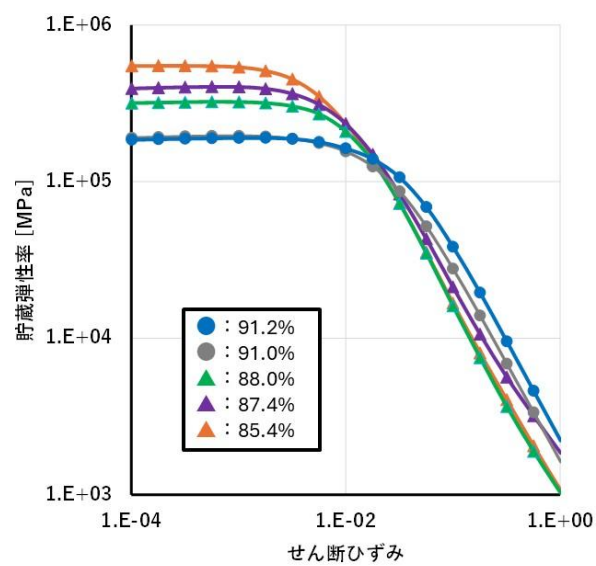


図3-27 低含水率CNFウェットシートの貯蔵弾性率

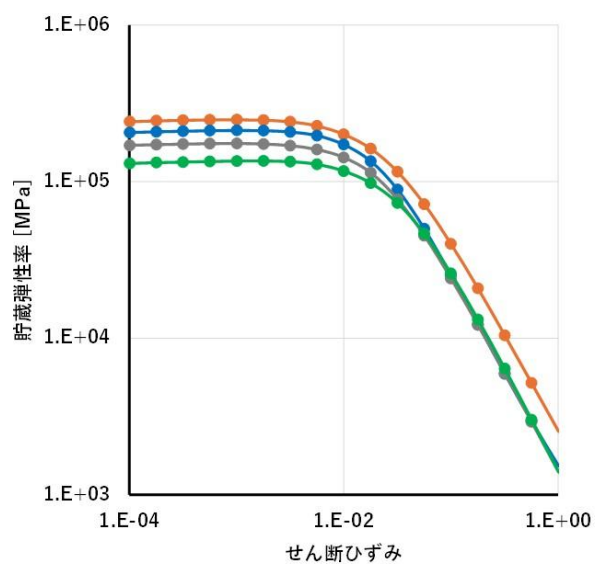


図3-28 温度の異なるCNF分散液を用いたCNFウェットシートの貯蔵弾性率

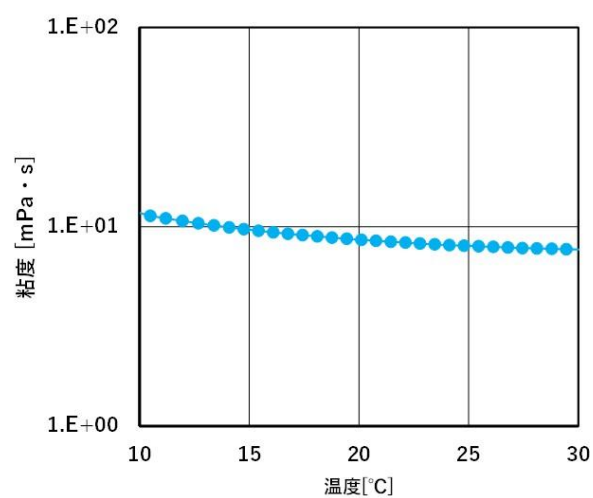


図3-29 CNF分散液の温度と粘度の関係

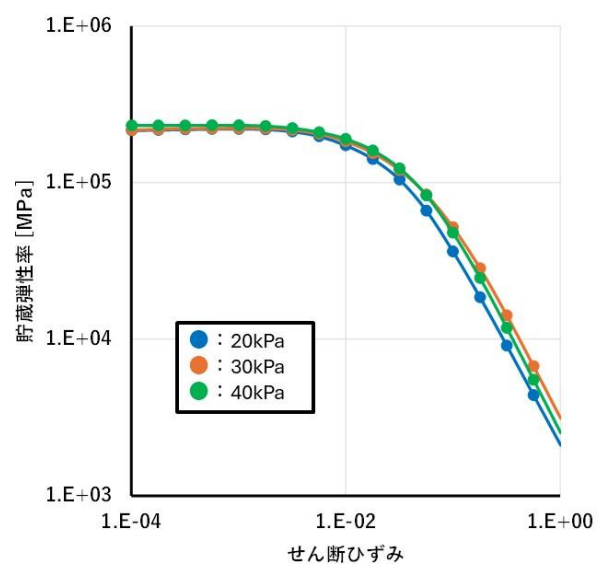


図3-30 脱水圧の異なるCNFウェットシートの貯蔵弾性率

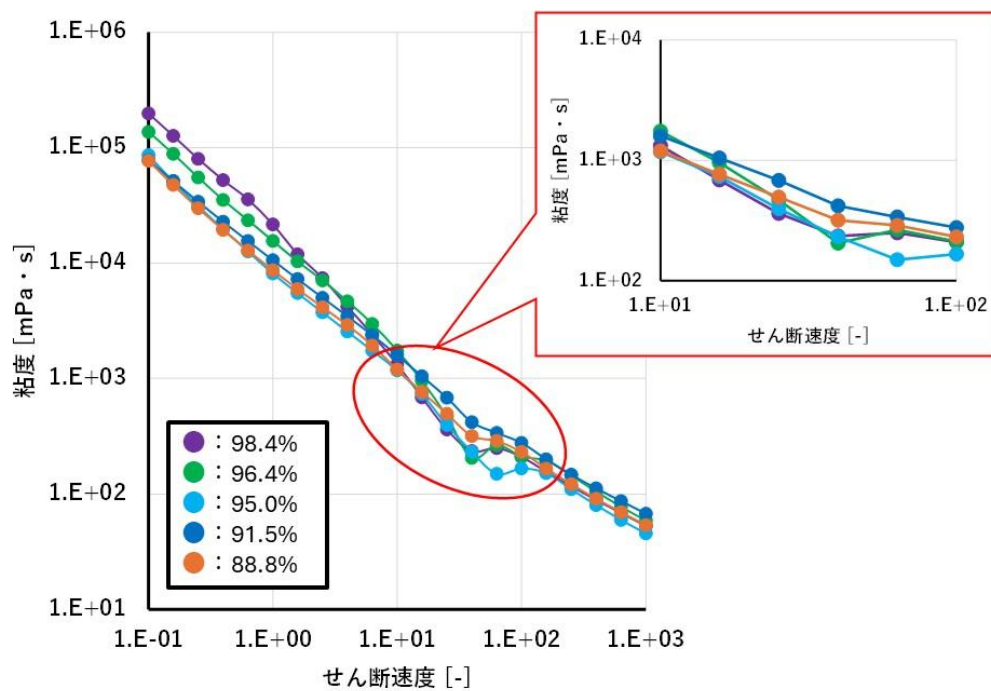


図3-31 CNFウェットシート再分散液の粘度

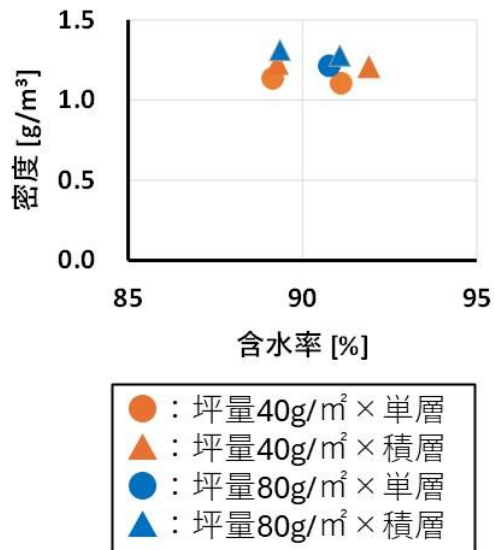


図3-32 各坪量のCNF積層シートの含水率と密度の関係

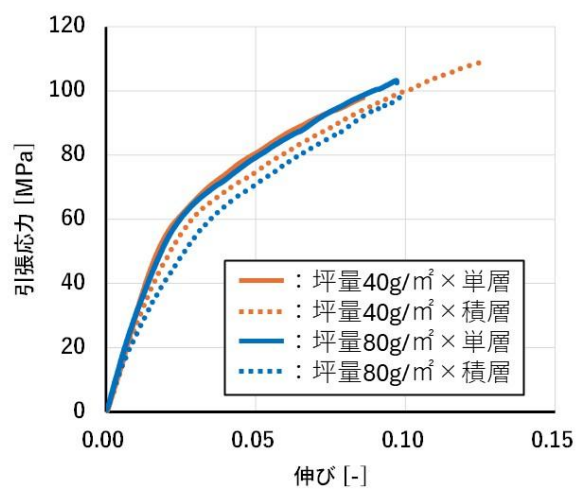


図3-33 各坪量のCNF積層シートの含水率と引張特性の関係

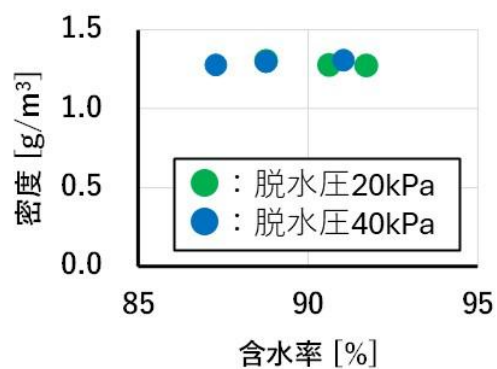
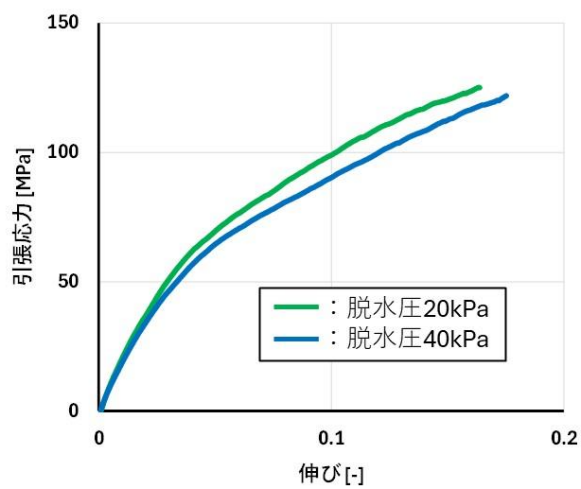


図3-34 脱水圧の異なるCNF積層シートの含水率と密度の関係



脱水圧 (kPa)	引張強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)
20	123.1	2.99	15.5
40	125.3	2.96	14.4

図3-35 各坪量のCNF積層シートの含水率と引張特性の関係

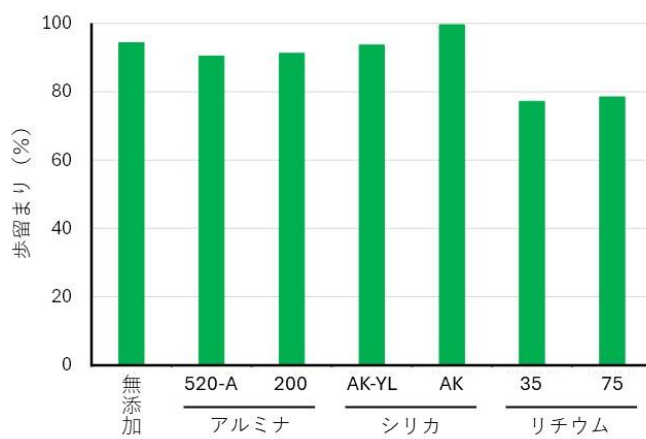


図3-36 各微粒子添加CNFシートの歩留まり

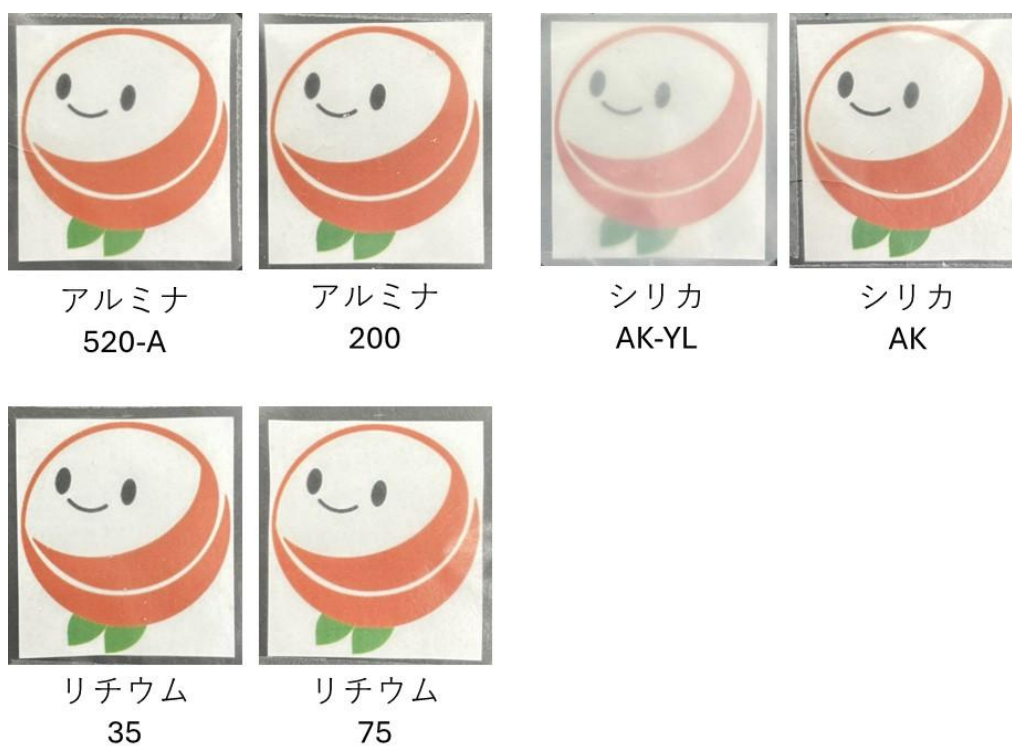


図3-37 各微粒子添加CNFシートの透明性

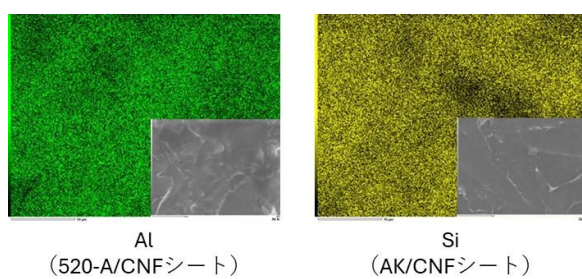


図3-38 各微粒子添加CNFシートの
元素マッピング

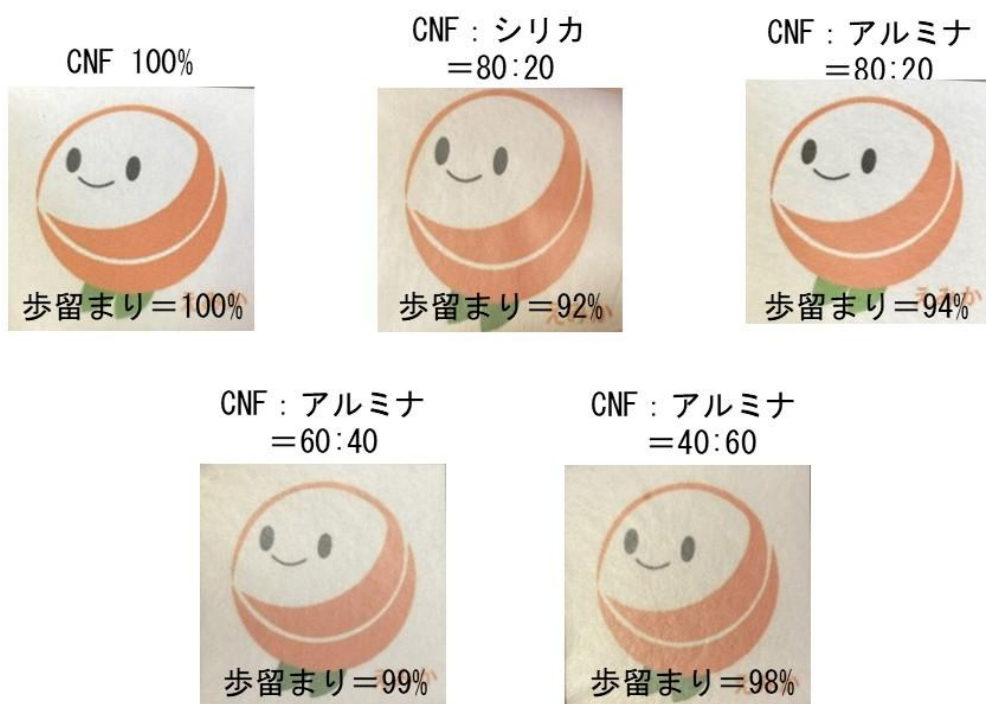


図3-39 各微粒子添加量の異なるCNFシートの外観と歩留まり

CNF (100%) シート



CNF (40%) / アルミナ (60%) シート



図3-40 アルミナ添加CNFシートの難燃性

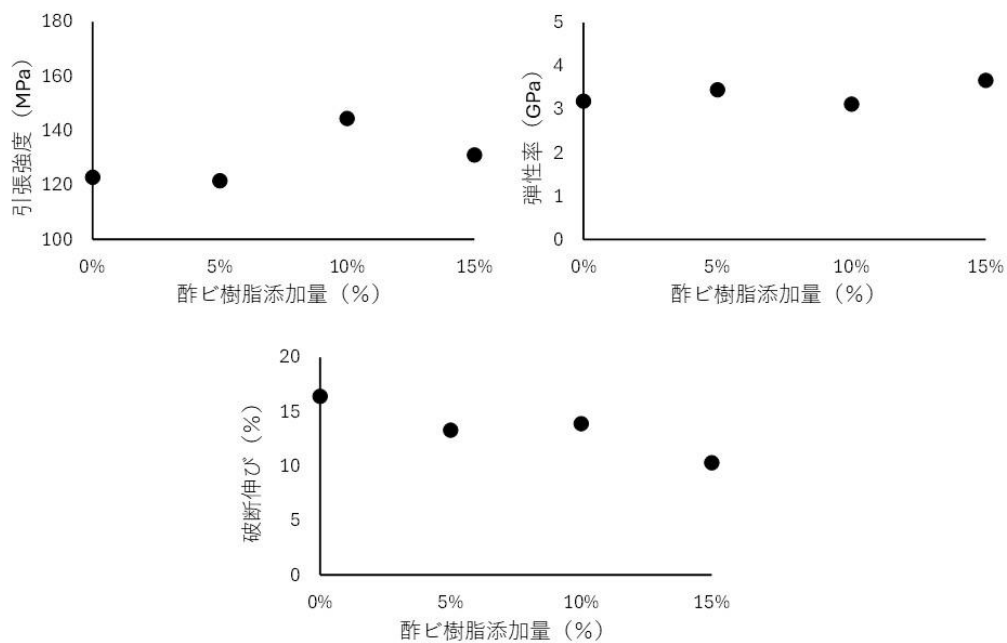
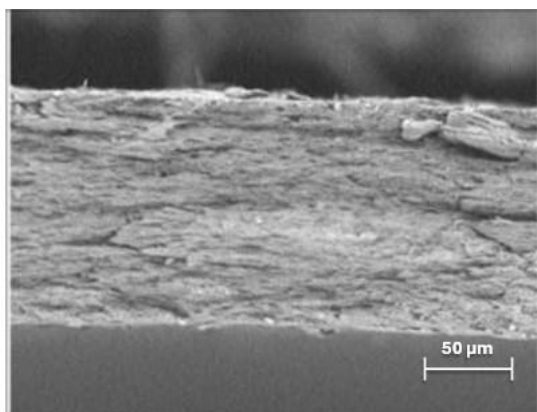
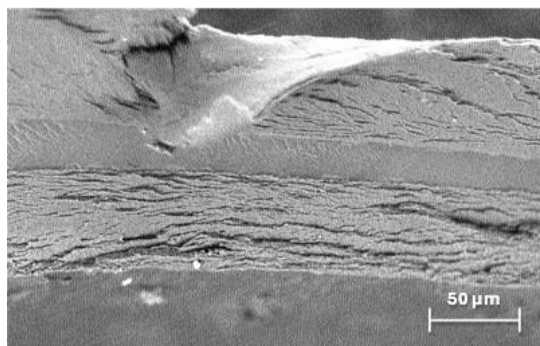


図3-41 酢ビ樹脂接着層を有したCNF積層シートの引張特性



酢ビ樹脂添加量15%CNFシートの破断面



酢ビ樹脂添加量15%CNFシートの破断面

図3-42 酢ビ樹脂接着層を有した
CNF積層シートの破断面顕微鏡写真

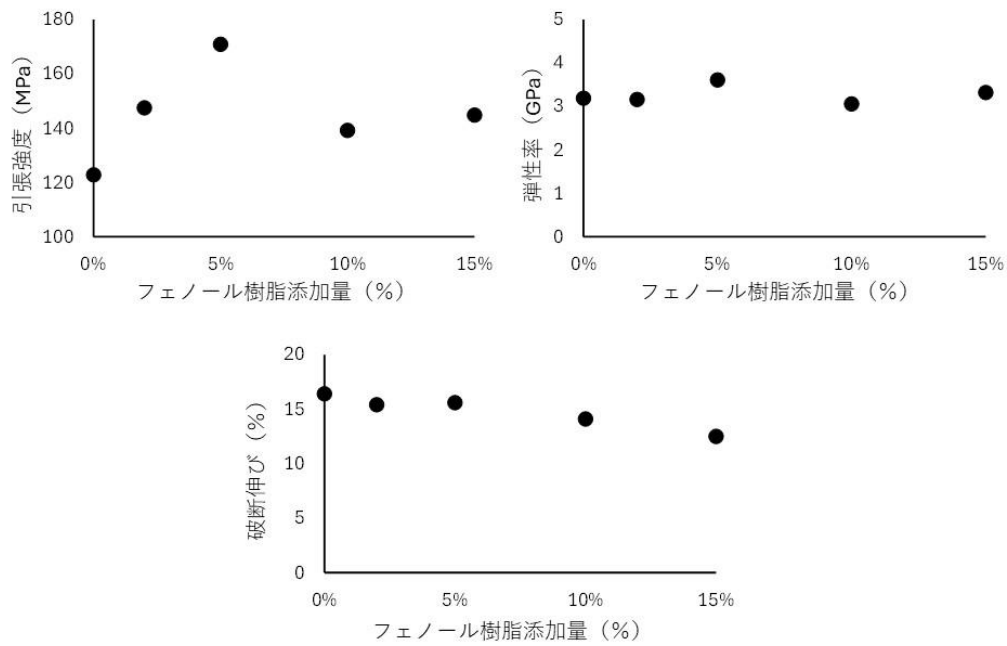


図3-43 フェノール樹脂接着層を有したCNF積層シートの引張特性

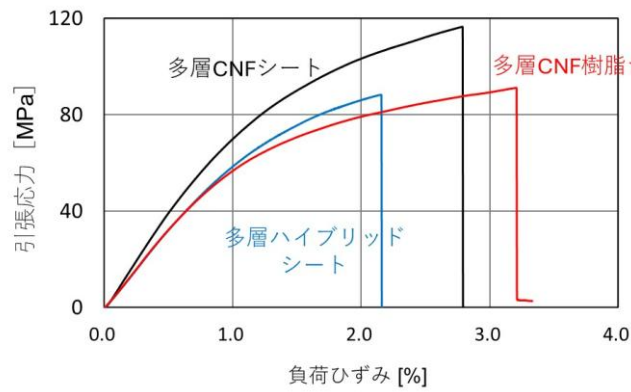
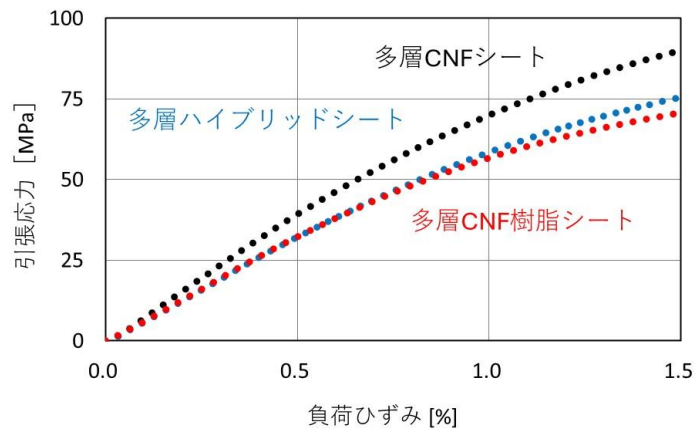


図3-44 引張試験より得た3種類の多層シートの応力—ひずみ関係の比較

(a) 実験結果



(b) FEM解析結果

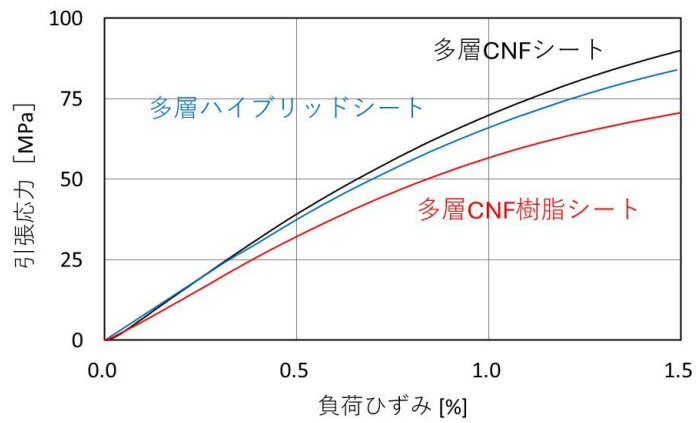


図3-45 3種類の多層シートの応力—ひずみ関係の比較

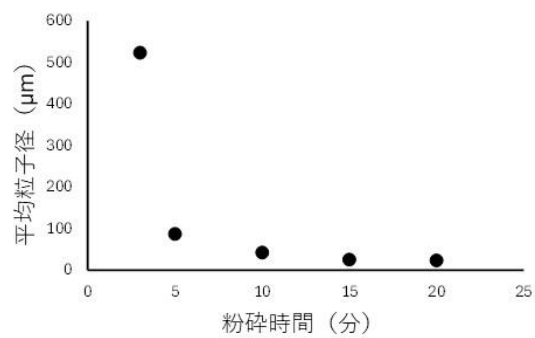


図3-46 CNFシート乾式粉碎時の粉碎時間と平均粒子径の関係



微細セルロース
混合MEK溶液



CNFシート粉砕物
混合MEK溶液

図3-47 CNFシート粉砕物と
微細セルロースのMEK混合溶液