

News Release



アドバンスドバイオカーボンコンソーシアム
国立大学法人東京大学未来ビジョン研究センター
ミズノ株式会社

2022年7月15日

ABC コンソーシアム参画機関

(国立大学法人東京大学未来ビジョン研究センター・大学院工学系研究科、東京大学大学院農学生命科学研究科、ミズノ株式会社) 共同研究

セルロースナノファイバー (CNF) を利用した炭素繊維強化樹脂 (CFRP) の衝撃強度の向上に成功

国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 生物系特定産業技術研究支援センター (農研機構 生研支援センター) の、「知」の集積と活用による革新的技術創造促進事業 (うち「知」の集積と活用による研究開発モデル事業) (「知」の集積研究開発モデル事業) の支援により、アドバンスドバイオカーボンコンソーシアム (ABC コンソーシアム) (共同代表: 遠藤守信 (信州大学 特別荣誉教授)、坂田一郎 (東京大学 教授)) が行う「森林資源を有効活用した革新的新素材の創成と応用の開拓」において、国立大学法人東京大学未来ビジョン研究センター・大学院工学系研究科、東京大学大学院農学生命科学研究科 (以下「東京大学」) とミズノ株式会社 (以下「ミズノ」) は、セルロースナノファイバー (CNF) を利用することで 炭素繊維強化プラスチック (CFRP) ※¹材料の衝撃強度を向上させることに成功しました。これまで困難とされてきた CNF と CFRP の複合化を、CNF の CFRP のマトリクス樹脂であるエポキシ樹脂への分散性向上によって実現したもので、様々な応用が期待されています。

今回の成果により CNF の実用化が、更に加速することの一助となることを期待しています。将来的には、農林水産業の部素材への CFRP の活用促進がされ、ひいては既に CFRP の製品適用が進んでいる航空機や自動車等に用いることで、部素材の大幅な軽量化とそれに伴う省エネルギー化による低炭素社会の実現を目指します。

1. 概要

セルロースナノファイバー (CNF) は、軽量、高強度、高弾性率、低線膨張率といった特徴を有する日本が世界をリードするナノ材料です。また、その原料が植物由来であることからカーボンニュートラルな素材として持続可能な社会に貢献できると有望視されてきました。(図 1 参照)

しかし、CNF は植物由来であることから、原油由来の素材との相溶性が良くないこと、ナノ材料特有の自己凝集により、複合化させたい素材への混練及び分散が困難であることが課題でした。

ミズノは、東京大学と共にABCコンソーシアムに参画することで（研究期間：平成30年3月～令和3年3月）、樹脂、特にCFRPのマトリクスであるエポキシ樹脂に分散させやすいCNFの研究開発を行ってきました。

これにより、ミズノは東京大学のカーボンナノチューブ（CNT^{※2}）の新規表面処理技術を活用し、CNFと複合化したCFRPの衝撃に対する強度を従来材料より向上させることに成功するとともに、その量産技術の構築などに目途を付けました。



(出典) M. Mitov in Soft Matter 2013, 13, 4176-4206, the original artwork by Mark Harrington, Copyright University of Canterbury, 1996 をもとに日本語を追加

図1. 樹木からセルロース分子鎖までの階層構造

(令和3年3月 環境省作成 脱炭素・循環経済の実現に向けたセルロースナノファイバー利活用ガイドライン より)

ミズノは、既にNEDOのプロジェクト「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」において、本研究の共同研究者でもある東京大学未来ビジョン研究センターの古月文志特任教授と共に、東京大学の技術を活用し、CNTとCFRPとの複合化に成功しております。この度、新たにCNFというナノ材料が選択肢として加わることで、CNT、CNFそれぞれの長所を生かした、より高性能なCFRP製品の開発に弾みを付けるものと考えています。

2. 今回の成果

CFRPとCNFの複合化には、CNFの凝集による不均一化の解消が課題でした。また、分散以前に、CNFは水分分散体で供給されるものが多く、CFRPのマトリクス樹脂であるエポキシ樹脂へ水分分散体のまま混合することは、スポーツ用具用途でのCFRP製造プロセスにおいては通常行いません。水と樹脂は相溶性が悪く、微量の水分でも樹脂中に残留すると、CFRPの成形時の温度（一般に160℃前後）で水分が気化し、製品内部のボイド（空隙）の原因となりCFRP製品の強度低下を招く恐れがあります。

また、CNF水分分散体から単に水分を除去しただけでは、乾燥過程においてCNF同士が強力に結合してしまい、エポキシ樹脂中で容易にほぐすことができず、このCNF同士が結合した凝集物はミクロン～ミリメートルオーダーのサイズとなるこ

とから、エポキシ樹脂中で異物として悪影響を及ぼすこととなり、CFRP の強度という観点から逆効果となります。

そこで、東京大学とミズノは、CNF を水分散体の状態のまま無機物質と複合化させ、これを乾燥させることで、CNF 乾燥体を得る手法を開発しました。用いた CNF は、東京大学大学院農学生命科学研究科の磯貝明特別教授が開発した TEMPO 酸化 CNF です。TEMPO 酸化 CNF の特徴は、原料である紙パルプを開繊し CNF を得る過程で、樹脂と相溶化しやすいカルボキシル基が付与されることが特徴です。また、この解繊手法は、理論上、数ナノメートルの均質な直径の CNF が得られるため、ナノ材料としての品質確保が容易となることが期待できます。磯貝教授はこの TEMPO 酸化触媒を用いた CNF 製法の開発により、2015 年、森のノーベル賞と言われるスウェーデンのマルクス・ヴァーレンベリ賞を受賞され、本 ABC コンソーシアムにも参画頂いております。

このようにして、作製された CNF 乾燥体はエポキシ樹脂中にて過度な力を加えなくても無機物質より遊離し、ファイバー状態で存在することが確認され、樹脂のマイクロ構造として海島構造^{※3}を形成しており、このことが樹脂そのものを強固にすることが判明しました。(図 2 参照)

この CNF は、CFRP を作成する際に樹脂と共に炭素繊維の隙間に入り込んで存在し、ネットワークを形成することで、外力からの破壊進展を妨げる干渉材の役割を果たすものと推察されます。CFRP は炭素繊維とマトリックス樹脂との間に界面が存在するので、衝撃を受けた時に界面剥離^{※4}が破壊起点となります。今回利用した CNF がマトリックス樹脂内に均質に分散し、CNF に付与された官能基がエポキシ樹脂と炭素繊維の間の強度を高めることに貢献し、界面剥離を抑制していると考えられます。このことは CFRP 破壊後の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、炭素繊維表面上に付着する樹脂の様相にて、CNF 添加仕様のもので多く残存していることで確認できました。(図 3 参照)



図 2 .エポキシ樹脂中で観察された CNF

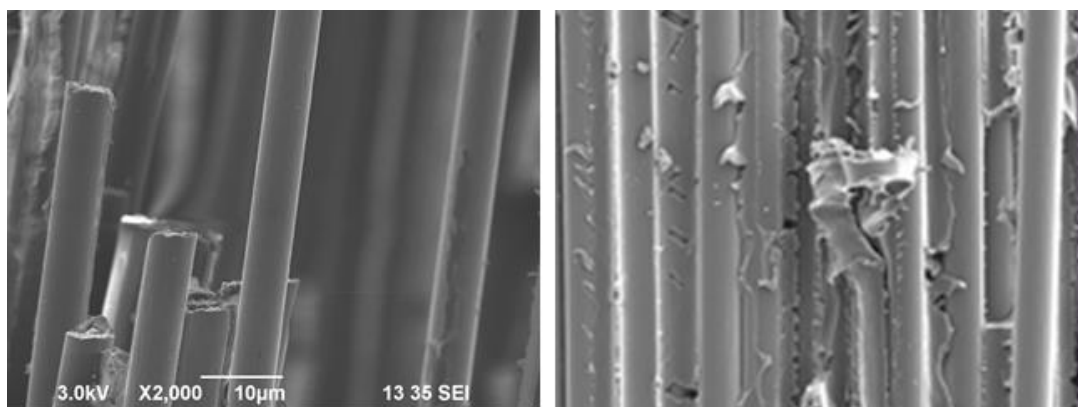


図3.界面剥離の比較図

(左写真、従来仕様における破断部炭素繊維表面、右写真、CNF 添加仕様におけるもの)

今回、東京大学とミズノが開発した CNF 乾燥体を少量添加するだけで CFRP の特性を大きく向上できることを見いだしましたが、その成果に利用した CNF 乾燥体製造技術は、東京大学からミズノに提供されたもので、CNF には第一工業製薬株式会社製 TEMPO 酸化 CNF「レオクリスタ I-2SX」が使用されています。また、新規 CFRP 材料の作成には、ミズノは帝人株式会社、御国色素株式会社の協力を得ました。また、エポキシ樹脂中の CNF の振る舞いを捉えるため、その物性評価、観察、分析には東京大学に加え、東京工業大学 中嶋健教授（ABC コンソーシアム参画）、株式会社三井化学分析センター、芝浦セムテック株式会社の協力を頂きました。

3. ABC コンソーシアムについて

ABC コンソーシアムは信州大学と東京大学が中心となって参画大学・企業と連携し、社会課題の解決を目指し、森林資源を有効活用した革新的新素材の創成と応用の開拓を行うべく研究開発を進めてきました。その目的は、世界トップのナノセルロースを含むナノ素材創成技術や実用化実績に加え、「知」の集積研究開発モデル事業で得られたナノ・ナノ複合化技術等を共通基盤とし、主に森林資源由来のバイオナノカーボンを用いて、軽量性・強度、強靭を併せ持つ新素材や新機能を有する素材等の革新的新素材を創成することにあります。併せて、それらを用い、有望なサブ領域で企業群と協力をして実用化開発を進め、当該新素材を他分野に先駆けて農業・漁業分野に導入することにあります。

共同代表：信州大学 先鋭材料研究所 遠藤守信 特別荣誉教授

東京大学 未来ビジョン研究センター 坂田一郎 教授（総長特別参与・大学院工学系研究科教授）

研究期間：平成 28 年 11 月～令和 3 年 3 月

参画機関：

参画大学・・・信州大学（先鋭材料研究所）

東京大学（未来ビジョン研究センター・大学院工学系研究科）

東京大学（大学院農学生命科学研究科）

東北大学（多元物質科学研究所）

東京工業大学（物質理工学院）

京都工芸繊維大学（材料化学系）

参画企業・・・日立 Astemo 株式会社

バンドー化学株式会社
横浜ゴム株式会社
株式会社フコク
興和ゴム工業株式会社
株式会社阪上製作所
北川工業株式会社
ナノサミット株式会社
株式会社インターネットイニシアティブ
株式会社三五
レンフロ・ジャパン株式会社（平成30年3月～）
ミズノ株式会社（平成30年3月～）
株式会社金陽社（平成31年4月～）
ダイキン工業株式会社（令和元年8月～）

アドバイザー …

マサチューセッツ工科大学
ペンシルベニア州立大学
北京科技大学
埼玉県

【用語解説】

※1炭素繊維強化プラスチック（CFRP）

エポキシ樹脂を母材に、炭素繊維を強化材として用いたプラスチックで、軽量で高強度の特性を持つ。ゴルフクラブのシャフトや釣竿より実用化が始まり、1990年代より航空機、自動車などの産業用の用途が拡大している。

※2カーボンナノチューブ（CNT）

炭素原子だけで構成される直径が0.4～50nmの一次元性のナノ炭素材料。

※3海島構造

例えば2種の高分子を混ぜた場合、お互い混ざりあわない場合、相対的に量の多い成分を海と例えると、相対的に少ない成分が海に浮かんだ島のような構造をとる。例えば、硬いポリマー（海）に柔軟なポリマー（島）が存在することで、そのベースとなるポリマーの耐衝撃性が向上するなどの例がある。

※4界面剥離

異なる材料の接合界面での剥離。

4. 問い合わせ先

(ミズノ株式会社へのお問い合わせ先)

: 本研究内容について

ミズノ株式会社 ミズノ R&D 共創フォーム

問い合わせフォーム: <https://www.mizuno.jp/enquete/kyosoform/inquiry/form/>

: 報道関係者の皆様

ミズノ株式会社 コーポレートコミュニケーション室

E-mail: kouhou@mizuno.co.jp

(本リリースの内容についての問い合わせ先)

東京大学 未来ビジョン研究センター ナノテクノロジーイノベーション研究ユニット

E-mail: modagiri@ifi.u-tokyo.ac.jp

(ABC コンソーシアムについての問い合わせ先)

信州大学 先鋭材料研究所 担当 (連絡先) 内山 和則 (うちやま・かずのり)

E-mail: abc-conso@endomoribu.shinshu-u.ac.jp