

平成29年度中小企業経営支援等対策費補助金

戦略的基盤技術高度化支援事業

セルロースナノファイバーとゴム材料との
複合化技術を活用した環境配慮型
超軽量・高機能シューズの開発

研究開発成果等報告書

平成30年5月

担当局 近畿経済産業局

補助事業者 公益財団法人 新産業創造研究機構

間接補助事業者 神栄化工株式会社

兵庫県立工業技術センター

国立研究開発法人産業技術総合研究所

株式会社アシックス

目次

第1章

- 1-1 概要
- 1-2 研究体制
- 1-3 研究成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 超軽量・高機能シューズ材開発における課題への対応

- 2-1 靴底の軽量化を実現するための研究開発
 - 2-1-1 CNF の新たな表面修飾法に関する検討
 - 2-1-2 CNF の形状がゴム物性に及ぼす影響に関する検討
- 2-2 靴底の高機能化を実現するための研究開発
 - 2-2-1 実用靴底の高機能化のための材料構造設計に関する検討
 - 2-2-2 靴底の高機能化のための各種機能性評価

第3章 省エネルギー・高効率な製造プロセスの実現における課題への対応

- 3-1 スタティックミキサー等の活用による製造プロセスの省エネルギー化に関する検討
- 3-2 CNF とゴムとの直接混練技術に関する検討

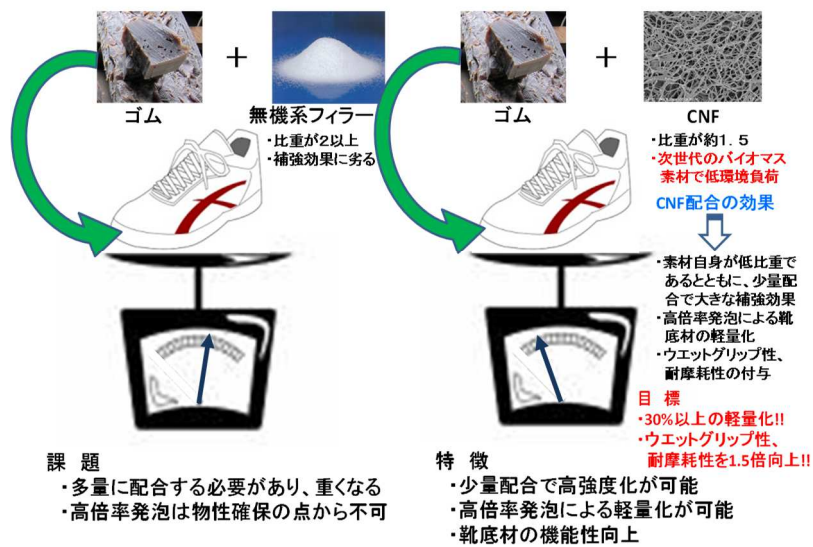
第4章 全体総括

第1章 研究開発の概要

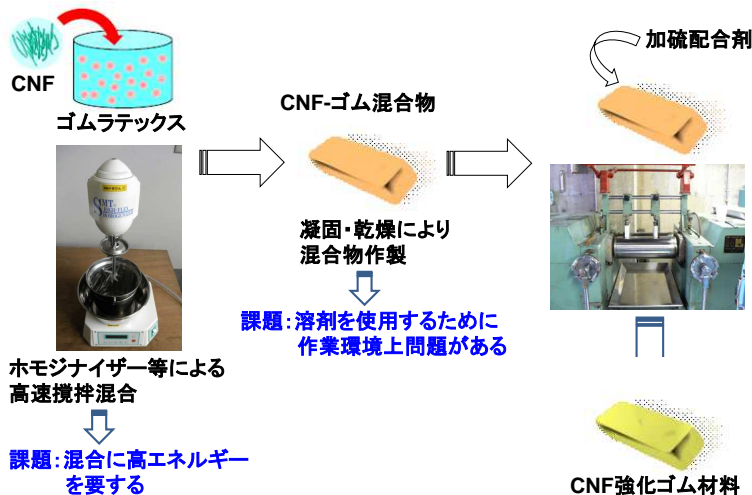
1-1 概要

近年の靴業界においては、靴の軽量化、なかでも靴底の軽量化が強く要望されている。特に、健康ブームが追い風となってウォーキングシューズやランニングシューズ等の市場が大きく伸長してきており、それにともない靴底等に用いられるスポンジゴムには軽量化が強く求められるようになってきている。また、ウォーキングやランニングに取り組む人口の増大にともない、ウォーキングシューズやランニングシューズへの安全性や耐久性の要求も高まってきている。本研究開発では、次世代のバイオマス素材として注目されているセルロースナノファイバー（CNF）の活用により、靴業界が抱えている技術課題の解決を図り、靴底材の機能性（ウエットグリップ性、耐摩耗性）向上を図る。また、一般的な靴底は数種のゴムをブレンドして作製するため、材料の機能性を向上させるためには CNF の各ゴム相への分散性の制御が課題となる。このような課題を踏まえ、CNF によるゴムの補強技術と加硫発泡技術とを融合させた業界初の技術によって環境配慮型超軽量・高機能ゴム系靴底の開発を行う。

従来技術と新技術との比較

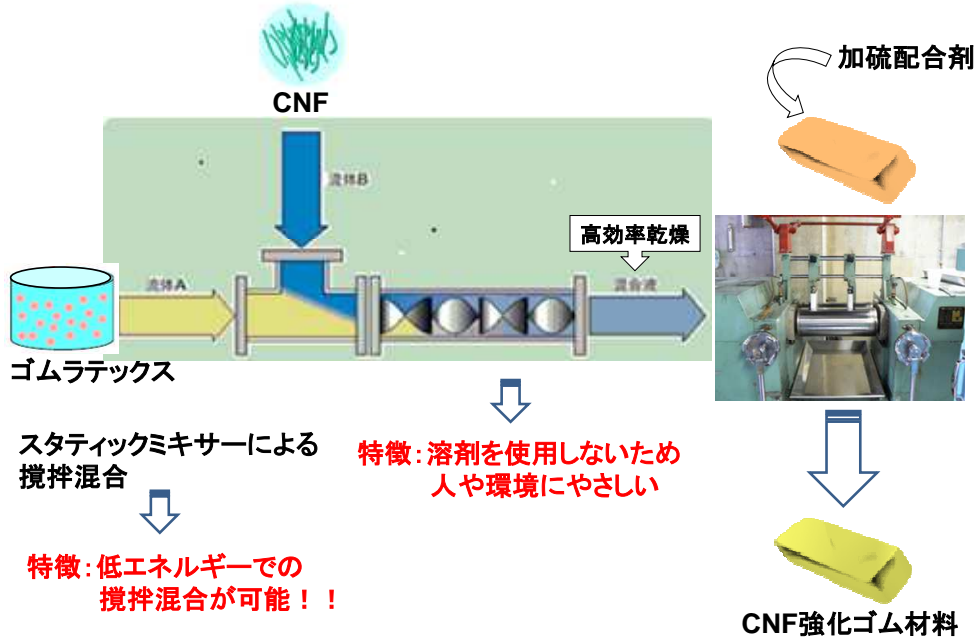


従来の材料製造プロセス

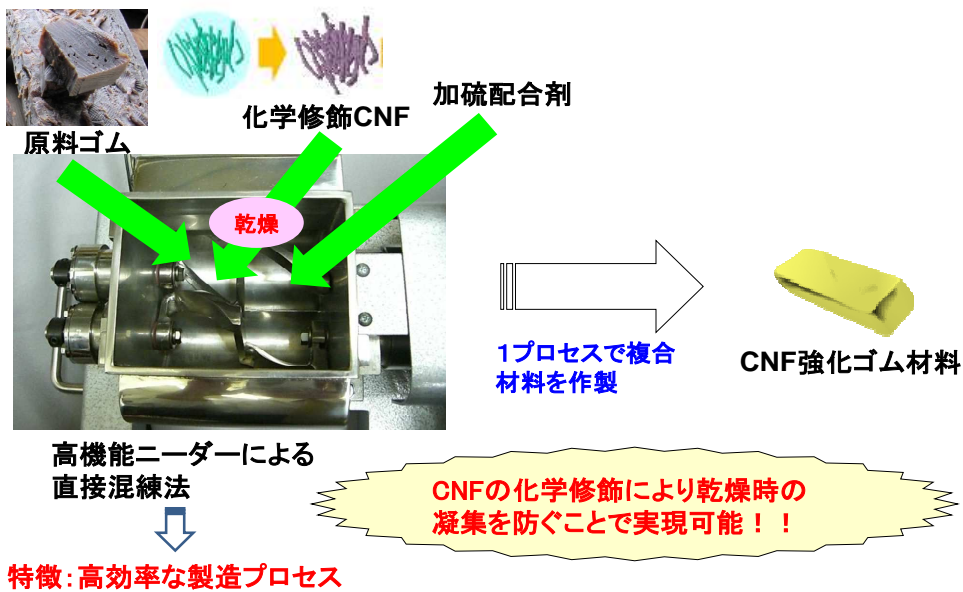


さらに、省エネルギー・高効率な材料製造プロセスの確立を目指し、スタティックミキサー等の従来とは異なるミキサーを活用することによって製造プロセスの省エネルギー化を図る。その一方で、CNFの新たな表面化学修飾等によって乾燥時の凝集を防止しながら高せん断混練を行う直接混練技術を確認し、高効率な製造プロセスを実現する。

新規材料製造プロセス①



新規材料製造プロセス②



【従来技術の課題】

靴底として使用されているゴムにはシリカ等の無機フィラーが添加されており、この場合靴底用発泡スポンジゴムの比重は 0.7 程度が限界となっている。靴底材の軽量化を目的として発泡量を増やすことにより、比重を 0.7 以下に軽減することは可能であるが、それにともなって形状安定性の低下、耐摩耗性・強度の低下等を引き起こすという課題があり、これが靴底の軽量化における大きな障壁となっている。

本研究開発で取り扱う CNF は、一般的に水分分散状態（水分率は通常 90%以上）で得られる材料であり、これをそのまま乾燥すると分子内の水酸基によって CNF 同志が凝集してしまうという課題を抱えている。そのため、ゴムやプラスチック等の高分子材料に複合化するには、均一分散化するのが困難である。この問題を解決するために、これまでは CNF とゴムラテックスを水分分散状態で高速攪拌混合してウエツ

ト状態でマスターバッチを作製する方法が採られていた。このような従来の複合化プロセスでは、マスターバッチ作製の際に高エネルギーを要する、凝固乾燥させるプロセスで溶剤を使用するために作業環境上問題である、複合材料の作製までに多段階のプロセスを要する等の課題があり、靴業界のみならずゴム業界全体から従来の製造プロセスの改善が求められている。

【開発技術の特徴】

従来の無機系フィラーに替わるゴム用補強剤として、次世代のバイオマス素材である CNF を活用する。その際に、CNF の形状や新たな表面修飾等による高分散化技術を確立することにより、CNF の少量配合による材料の高強度化を図る。これによってゴム材料の高倍率発泡が実現でき、靴底材の軽量化が可能となる。また、CNF の活用と CNF とゴムとの界面接着性の向上を図るとともに、各ゴム相への CNF の分散・分配を制御した材料構造設計によってウエットグリップ性、耐摩耗性等の機能性を向上させることを特徴とする。

材料製造プロセスにおいて、ゴム中の CNF の分散性を向上させるため、ゴムラテックスを使用したウエット状態での攪拌混合プロセスが不可欠である。この際に、スタティックミキサー等の従来とは異なるミキサーを活用することによって製造プロセスの省エネルギー化を図る。その一方で、CNF の新たな表面修飾等によって乾燥時の凝集を防止しながら高機能ニーダーや三本ロールミルを用いて高せん断混練を行う直接混練技術を確立し、高効率な製造プロセスを実現する。

【研究開発の目的】

本研究開発では、次世代のバイオマス素材として注目されている CNF によるゴムの補強技術と加硫発泡技術とを融合させた業界初の技術によって高機能・超軽量の環境配慮型ゴム系靴底の開発を行い、“メイド・イン・ジャパン”の復活と東京オリンピックを契機とした日本発の高機能シューズの世界への発信を目的とする。さらに、靴業界のみならずゴム業界全体のニーズである CNF 強化ゴム材料の製造プロセスの省エネルギー化及び高効率化を目指す。

【研究開発の目標・方法・内容】

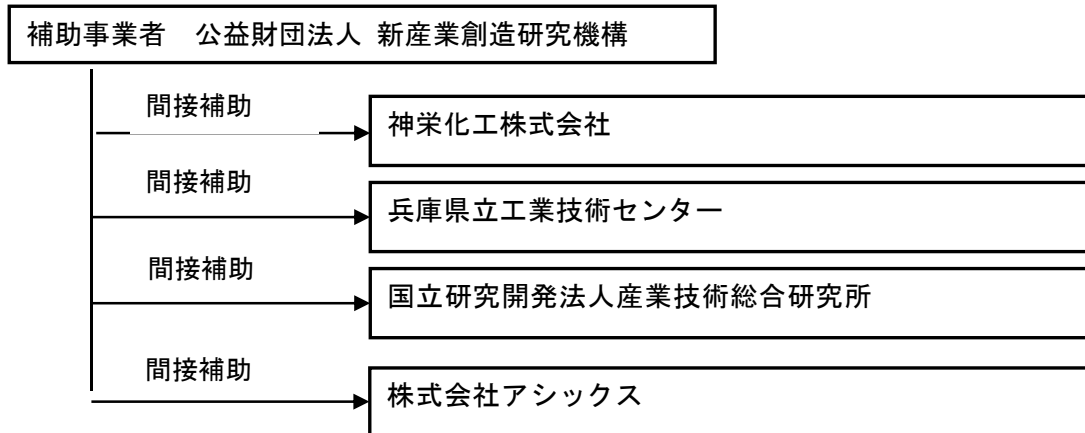
従来の無機フィラー（比重は約 2）に替わるゴム用補強剤として CNF（比重は約 1.5）を活用することによって材料自体の軽量化を図る。さらに、CNF の複合化により高強度化したゴム材料を従来よりも高倍率発泡させることによって更なる軽量化（トータル 30%以上の軽量化）を図ることを目標とする。

また、形状や表面修飾等による吸水性等のコントロールが可能な CNF を活用することによって材料のウエットグリップ性や耐摩耗性等の機能性の向上を図ることを目的として、各ゴム相への CNF の分散・分配を制御した材料構造設計技術の確立に取り組み、ウエットグリップ性、耐摩耗性を 1.5 倍向上させることを目標とする。

さらに、ゴム中の CNF の分散性を向上させるためにゴムラテックスを使用したウエット状態での高速攪拌混合により行っていた従来の製造プロセスを、スタティックミキサー等の活用ならびに乾燥プロセスの高効率化により 25%以上の電力削減（省エネルギー化）を図る。また、ゴム業界全体のニーズである CNF 強化ゴム材料のドライプロセスでの混合について、新たな表面修飾等によって CNF 表面の水酸基を保護することで乾燥時の凝集を防止しながら高機能ニーダーや三本ロールミルを用いて高せん断混練を行う直接混練技術を確立し、高効率な製造プロセスを実現することを目標とする。

1-2 研究体制

(1) 研究組織（全体）



(2) 管理員、研究員及び補助員

【補助事業者】 公益財団法人 新産業創造研究機構

管理員

氏名	所属・役職
西野 公祥	研究開発部門 研究所健康・医療部・部長
飯塚 昌弘	研究開発部門・部門長
高谷 芳明	研究開発部門 研究所 環境・エネルギー部・部長
林 麗子	研究開発部門 研究所・補助員

【間接補助事業者】

●研究員

神栄化工株式会社

氏名	所属・役職
池本 武史	技術部 ・ 部長
室田 力雄	代表取締役
石飛 好幸	第二技術部 ・ 部長
蒲池 昌哉	技術部 ・ 担当

兵庫県立工業技術センター

氏名	所属・役職
長谷 朝博	材料・分析技術部 化学材料グループ・上席研究員
平瀬 龍二	材料・分析技術部 食品・バイオグループ・上席研究員
山下 満	材料・分析技術部 無機材料グループ・上席研究員
浜口 和也	技術企画部・主任研究員
本田 幸司	皮革工業技術支援センター・主任研究員

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

氏名	所属・役職
吉田 勝	中国センター 機能化学研究部門 ・ 副研究部門長
遠藤 貴士	中国センター 機能化学研究部門 セルロース材料グループ・グループ長
伊藤 弘和	中国センター 機能化学研究部門 セルロース材料グループ・主任研究員
岩本 伸一郎	中国センター 機能化学研究部門 セルロース材料グループ・主任研究員
熊谷 明夫	中国センター 機能化学研究部門 セルロース材料グループ・研究員

株式会社アシックス

氏名	所属・役職
原野 健一	フットウエア機能研究部・部長

●管理員

神栄化工株式会社

氏名	所属・役職
竹内 英治	生産部門 次長
笹間 薫	総務・経理部 部長
中島 良子	総務・経理部 部員

兵庫県立工業技術センター

氏名	所属・役職
大原 祐介	総務部・次長兼課長

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

氏名	所属・役職
谷田 茂則	中国センター産学官連携推進室・職員
新井 清和	総務本部経理部経理決算室・室長

●アドバイザー

日本製紙株式会社 研究開発本部 CNF 研究所 所長 河崎 雅行

1-3 研究成果概要

【1-1-1】CNFの新たな表面修飾法に関する検討、としては産業技術総合研究所において、CNF表面のマレイン酸化や水酸基を利用した化学処理等の新たな修飾法により、ゴム中のCNFの分散性の向上を図るための基盤技術を開発した。また、兵庫県立工業技術センターにおいては、パルプの状態での化学修飾を行ってからナノファイバー化して化学修飾CNFを作製する手法を確立した。針葉樹由来の漂白クラフトパルプおよびTEMPO酸化パルプともに、有機溶媒を用いることなく化学修飾反応を達成することができた。

【1-1-2】CNFの形状がゴム物性に及ぼす影響に関する検討、としては産業技術総合研究所において、出発原料によって長さを、解繊度合いによって太さを調整したCNFを調製するとともに、種々の条件で成分組成や繊維形状の異なるリグノCNFを調製し、ゴムと複合化した際のゴムの物性への影響を明らかにした。また、兵庫県立工業技術センターにおいては、繊維長の異なる市販の機械処理CNF、さらには原料の異なる3種のリグノCNF（ヒノキ由来、ユーカリ由来、バガス由来）とゴムとの複合化を行い、ゴム物性への影響について明らかにした。

【1-2-1】実用靴底の高機能化のための材料構造設計に関する検討、としては一般的な靴底材は数種のゴムをブレンドして作製するため、材料が機能性を発現するためにはCNFがどのゴム相に分散しているのか、相分離構造の形成にどのような影響を及ぼすのかが重要である。このことから、神栄化工株式会社において実用靴底に近い配合のモデル底材を作製し、得られた底材におけるゴム相の相分離状態やCNFの分散状態について、兵庫県立工業技術センターでは透過型電子顕微鏡観察による評価を行った。その結果、微細な相分離構造を形成するためのブレンド手法を見出すことができた。

【1-2-2】靴底の高機能化のための各種機能性評価、としては前項と同様に神栄化工株式会社において実用靴底に近い配合のモデル底材を作製し、得られた底材の引張物性、耐摩耗性等の評価を行った。その結果、微細な相分離構造を形成したCNF強化ブレンド材において、引張物性や耐摩耗性が良好となることが明らかになった。

【2-1】スタティックミキサー等の活用による製造プロセスの省エネルギー化に関する検討、としては兵庫県立工業技術センターにおいて、従来とは異なるミキサーを活用することによる製造プロセスの省エネルギー化について検討したが、スタティックミキサーではCNFをゴム中に均一に分散させることが困難なことが判明した。一方で、本事業で導入した自転・公転ミキサーは、ウエットプロセスでのゴムとCNFとのマスターバッチ化において非常に有用であることが確認できた。特に、スポンジゴムを作製する際に、CNFをセル壁であるゴム相中に均一分散させるのに有用であることが明らかになった。

【2-2】CNFとゴムとの直接混練技術に関する検討、としては神栄化工株式会社が導入した高機能ニーダーや3本ロールミルを用いてCNFを直接ゴムに練り込む直接混練技術の確立に取り組んだ。高機能ニーダーによる混練で省エネルギー化が可能なこと、3本ロールミルと高機能ニーダーによる混練を組み合わせることによって作製材料の物性向上を図ることができることが確認できた。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人新産業創造研究機構（担当 西野 公祥）

〒650-0046 神戸市中央区港島中町6丁目1番地 神戸商工会議所4F

TEL 078-306-6801、 FAX 078-306-6812

第2章 超軽量・高機能シューズ材開発における課題への対応

2-1 靴底の軽量化を実現するための研究開発

2-1-1 CNF の新たな表面修飾法に関する検討

(1) 背景

ゴム、特に天然ゴム (NR) を工業製品へ応用するためには低伸長域におけるモジュラス等の物性改善が必要であり、カーボンブラックやシリカ等の添加による補強が行われている。兵庫県立工業技術センターではこれまでの研究において、CNF をゴムの補強剤として用いた際に先述の補強剤に比べて少量添加で優れた補強効果を発現することを見い出してきた^{1,2)}。NR はパラゴムノキ (*Hevea brasiliensis*) からラテックスとして採取されるため、一般的に水分散体として供給される CNF と液体状態で混合して複合化する手法 (湿式プロセス) が、ゴム中の CNF の均一分散化を図る上で好適である。そのため、上記研究では、NR と CNF の複合化手法として湿式プロセスでの混合に取り組んだ。これによって、ゴム中の CNF の分散性が良好となり、CNF の補強剤としてのポテンシャルを十分に引き出すことはできたが、CNF は親水性であるため、一般的に親油性であるゴムに単純に練り込むだけでは最大限の補強効果は得られていないと推測される。

そのため、CNF を複合化してゴム材料の物性を向上させるためには、CNF の凝集を抑制してゴムに均一させるとともに、CNF とゴムの界面接着性を改善する必要がある (図 1)。CNF はセルロース分子の集合体であり、その表面には多数の水酸基が存在していることから、この水酸基を活用する、あるいは TEMPO 酸化 CNF のカルボキシ基を利用して CNF 表面を化学修飾することにより、ゴムとの界面接着性を改善し、CNF による補強効果を向上させる研究に取り組んだ。

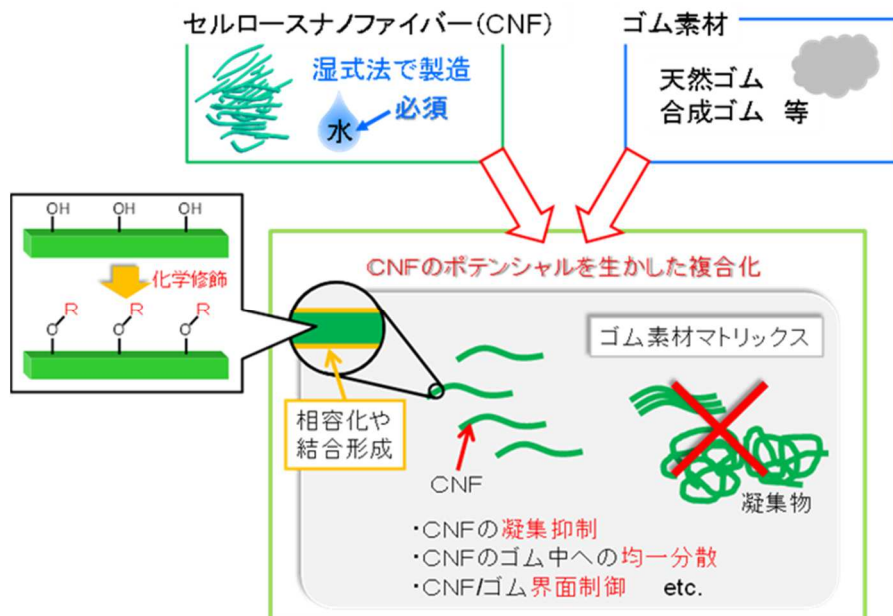


図 1 CNF によるゴム材料の補強ポイント

(2) ナノファイバー状態での化学修飾

エステル化反応等による CNF の化学修飾は、反応剤が水と反応するため脱水された有機溶媒中で行われることが多い³⁻⁵⁾。本研究では、アルケニルコハク酸無水物を用いた CNF の化学修飾を実施した (図 2)。

株式会社スギノマシン製 CNF であるビンフィスの 5 wt%水分散体を原料に用い、水を除去するためにテトラヒドロフラン (THF) による溶媒置換を行った。ビンフィスはナノファイバーであるため、水の除去にろ過等を適用できず遠心分離による方法を採用した。すなわち、ビンフィスに対して十分に過剰な THF を添加・攪拌し、遠心分離を行って CNF を沈降させ、上澄み液を除去した。この操作を 3 回繰り返すことにより、ビンフィスの THF 分散体を得た。これに反応剤であるアルケニルコハク酸無水物および反応触媒であるピリジンを加えて反応を実施した。得られた化学修飾 CNF の洗浄および水分散体を得るために、水を添加しての遠心分離を 3 回実施した。このように、CNF がナノファイバー構造であるために化学修飾の実施には大量の有機溶媒を必要とし、さらに有機溶媒を含む廃液を排出するという問題が生じると判明した。

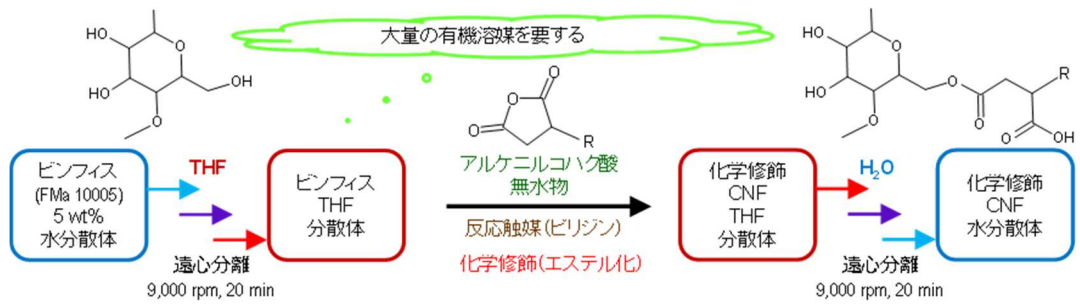


図2 ビンフィス (株式会社スギノマシン製 CNF) を原料とした化学修飾 CNF の作製方法

(3) パルプ状態での化学修飾

(3-1) TEMPO 酸化パルプの化学修飾およびナノファイバー化

地球環境面からも脱有機溶媒が望まれており、我々は水媒体中における CNF の化学修飾の実現に取り組んだ。カルボキシ基 (-COOH) は水中でアミンとの縮合反応が可能であるため⁶⁾、カルボキシ基を有する TEMPO 酸化 CNF の化学修飾を水媒体中で実施する方法の確立を目指した。化学修飾後の洗浄を容易にできるという観点から、本研究ではナノファイバー化前の TEMPO 酸化パルプの状態での化学修飾し、その後解繊する方法を検討することにした。

TEMPO 酸化パルプは、日本製紙株式会社から提供を受けた COOH 型 TEMPO 酸化パルプ (カルボキシ基含量: 1.97 mmol/g) を用いた。アミンは、ゴム材料との反応を考慮して二重結合を有する 2-Methyl allylamine を用いた。これらの縮合反応は、TEMPO 酸化パルプの 1 wt%水分散液に 2 倍当量のアミンおよび縮合剤 (N-(3-Dimethyl aminopropyl)-N'-ethyl carbodiimide hydrochloride と N-hydroxysuccin imide を組み合わせた系) を添加し、室温で 46 時間攪拌することにより実施した (図3のアミド結合形成反応)。窒素含量から算出したカルボキシ基のアミド化率は 0.86 であった。

縮合剤により作製した化学修飾 TEMPO 酸化パルプ (アミド結合形成体: Amide) および TEMPO 酸化パルプと 2-Methylallylamine を水中で混合して作製した化学修飾 TEMPO 酸化パルプ (図3のイオン複合体形成反応: I-cplx) の 1wt%水分散液 (ミキサー処理を行ったもの) を用い、高圧ホモジナイザーであるマスコマイザーX (増幸産業株式会社製) によりナノファイバー化を行った (図3)。処理圧力は約 200 MPa とした。アミド結合形成体のナノファイバー化には6パスを要した。得られたスラリー粘度は低かった。イオン複合体は1パスで透明なゲル状となったためそこで処理を終えた。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、いずれの処理後の試料もナノファイバー化されていることを確認した (図3)。

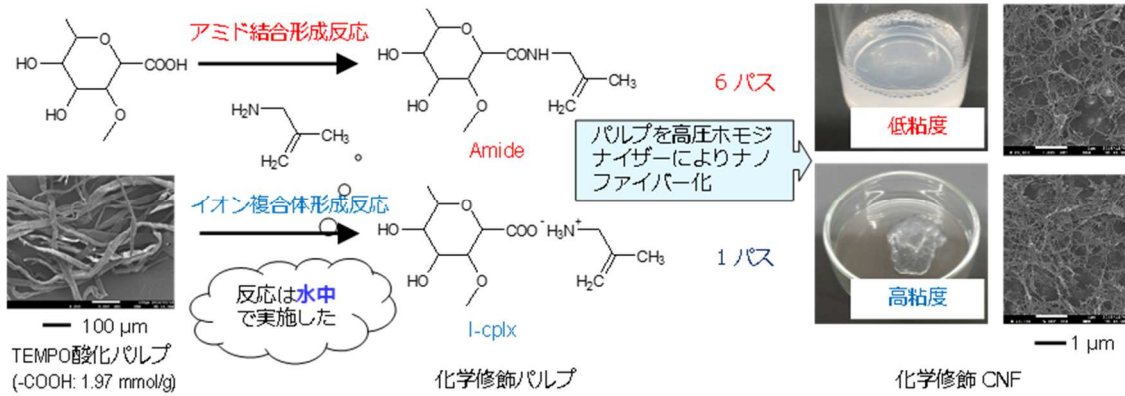


図3 TEMPO酸化パルプ（日本製紙株製）を原料とした化学修飾 CNF の作製方法

以上の結果から、アミド結合形成により化学修飾した TEMPO 酸化パルプはナノファイバー化されにくいことがわかった。これは、アミド結合形成によるセルロースマイクロフィブリル同士の静電反発効果の低下に起因すると推測している。

(3-2) 化学修飾 CNF とゴムとの複合化および物性評価

化学修飾 TEMPO 酸化パルプをナノファイバー化して得られた化学修飾 CNF の補強効果を調べるためにゴムとの複合化を行い、物性評価を実施した。

ゴム材料として、NR のハイアンモニア処理ラテックスを使用した。化学修飾 CNF とラテックスの混合には自転公転ミキサーを用いた（図 4）。作製したウェットマスターバッチを固形の NR/CNF マスターバッチとする際の乾燥処理として、直接乾燥機中で乾燥を行う方法を採用し、NR ラテックスに化学修飾 CNF 水分散体（乾燥重量で 5phr）を自転公転ミキサーにて混合後、約 70 °C の乾燥機で 2 日間乾燥することにより、NR/CNF マスターバッチを得た。

作製した NR/CNF マスターバッチに二本ロール（図 4）により加硫系配合剤（酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄、加硫促進剤をそれぞれ表 1 に示す量）を混ぜ込みコンパウンドを作製した。これを 2 mm 厚の金型を用いてプレス成形機により 150 °C で所定時間（7~8 min）加熱プレス成形することにより、加硫ゴムシートを作製した。得られた加硫ゴムシートの引張試験については、ロール列理方向に採取した試験片を用い、(株)島津製作所製オートグラフ AG-1000D 型材料試験機にて JIS K 6251 に準じて測定を行い、応力-ひずみ曲線を求めた。なお、試験速度は 500 mm/min、試験温度は室温とした。引張試験の結果を図 5 に示す。

材料	配合量/phr
NR	100.0
CNF	5.0
酸化亜鉛	6.0
硫黄	3.5
ステアリン酸	0.5
促進剤	0.7

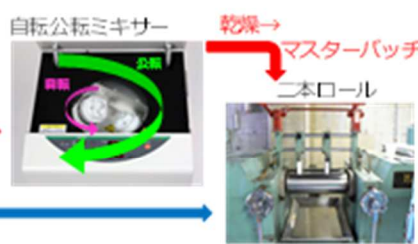


図4 湿式法による CNF 補強天然ゴムの作製

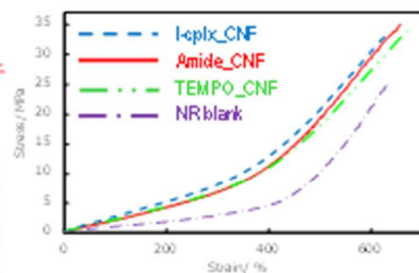


図5 CNF 補強天然ゴムの S-S 曲線

比較のために、Na 型の TEMPO 酸化 CNF を複合化した加硫ゴム (TEMPO_CNf) も作製した。CNF を複合化したいずれの加硫ゴムにおいても、CNF 無添加の加硫ゴム (NR blank) と比較してすべての伸長領域において応力が上回っており、CNF 添加による補強効果は確認できた。CNF 強化加硫ゴムの中では、イオン複合体 (I-cplx_CNf) のものが最も補強効果が高く、化学修飾の効果を確認することができた。アミド結合による化学修飾 CNF を複合化した加硫ゴム (Amide_CNf) は、低伸長領域では TEMPO_CNf を複合化したものと大差はなかった。これは、高圧ホモジナイザー処理を 6 回行ったことにより短繊維化が進み、十分な補強効果が得られなかったものと推測している。

(3-3) パルプの化学修飾およびナノファイバー化

次に、酸無水物を用いたパルプ (TEMPO 酸化を行っていないもの) の化学修飾について検討した。パルプをマレイン酸無水物で化学修飾することによりパルプにカルボキシ基 (-COOH) を導入後、Na 型 (-COONa) にすることでナノファイバー化に要するエネルギーを低減している報告がある⁷⁾。この知見を基に、図 6 に示すようなオクテニルコハク酸無水物によるパルプの化学修飾を実施することにした。この化学修飾では、ナノファイバー化 (解繊) に寄与するカルボキシ基と、ゴム材料分子との反応に寄与できる二重結合⁸⁾を同時に導入できることが特徴となる。

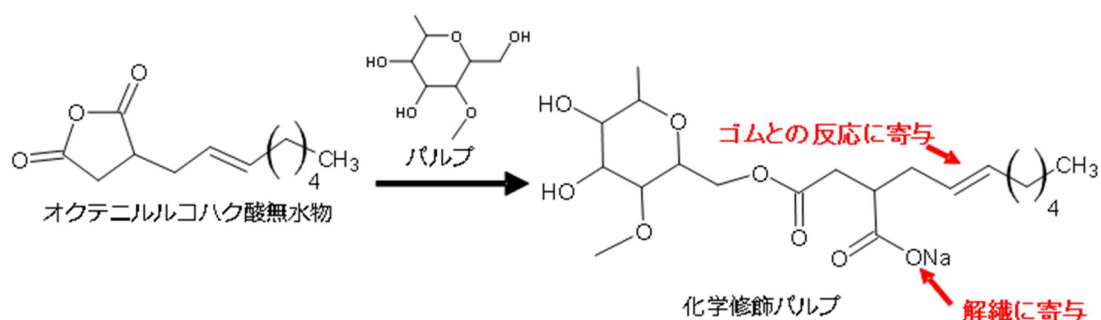


図 6 オクテニルコハク酸無水物を用いたパルプの化学修飾

原料パルプとして、日本製紙(株)から提供を受けた針葉樹由来の漂白クラフトパルプ (NBKP) を用いた。図 7 に示すように、小さくカットしたパルプ (THF リンスにより脱水したもの) に所定量のオクテニルコハク酸無水物および触媒としてのピリジンを追加して、90 °C で 24 時間反応した。なお、オクテニルコハク酸無水物は液体であったため、有機溶媒を添加することなく反応を実施した。反応終了時では、パルプが大きく膨潤し、若干着色していた。これを THF、水で洗浄した後、石臼式摩砕機であるスーパーマスコロイダー (増幸産業(株)製) によりナノファイバー化を行った。石臼間のクリアランスは、350 μm から開始し、最終的に 200 μm にして処理を行った。得られたナノファイバー (化学修飾 CNF) の赤外吸収スペクトルを図 8 に示す。

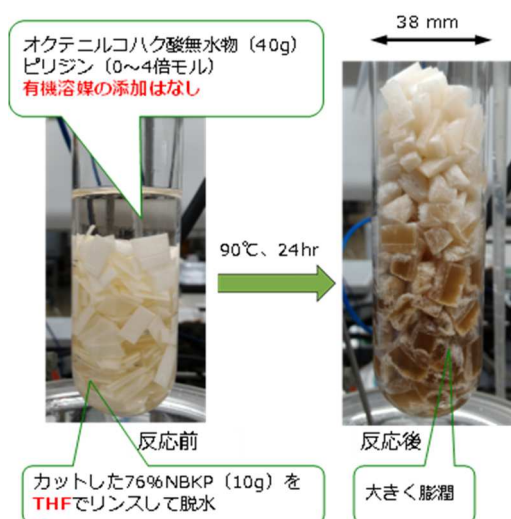


図 7 パルプの化学修飾の様子

1733 cm^{-1} はエステル結合のカルボニル由来のカルボニル基の吸収であり、ピリジン触媒の添加量の増加に伴い吸光度は大きくなっている。吸光度の増大はセルロースへの置換基導入量の増加を示していると言えるため、ピリジン触媒の量によりオクテニル基の置換度を調整できると判明した。化学修飾 CNF の SEM 観察結果を図 9 に示す。ピリジン添加量の増加に伴い、ナノファイバー化されにくくなり、4 倍モル添加したものはナノファイバーとはならなかった。XRD 測定結果より、ピリジン添加量の増加に伴い化学修飾 CNF の結晶性は低下していると判明した (図 10)。このために、ピリジンを 4 倍モル添加して作製した化学修飾パルプは解繊処理によりファイバー形状を維持できなかったと考えている。

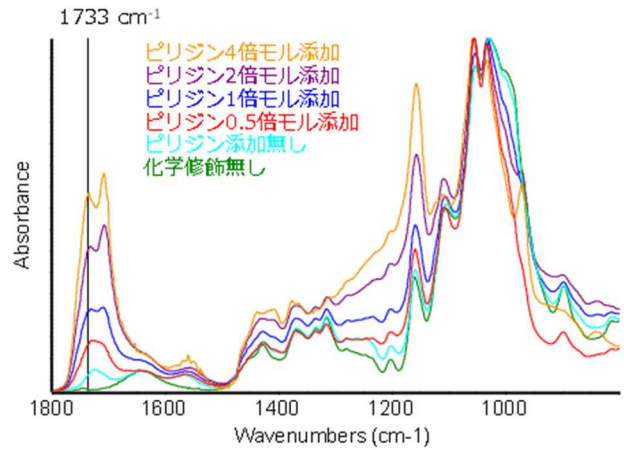


図 8 解繊処理品の赤外吸収スペクトル

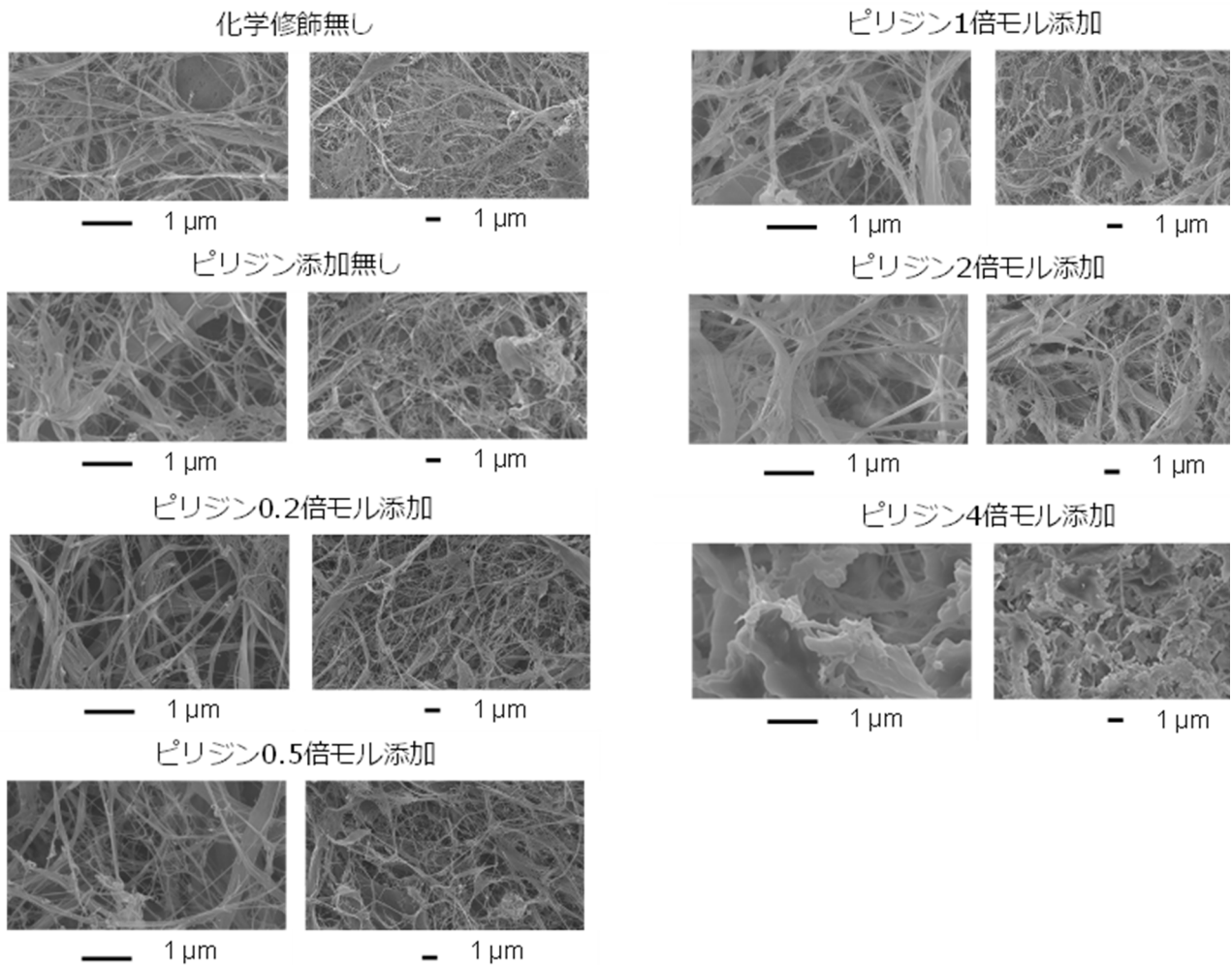


図 9 各解繊処理品の SEM 像

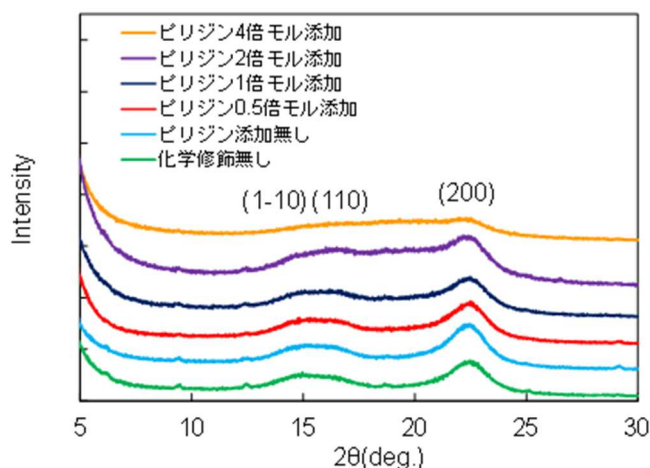


図 10 各解織処理品の XRD 測定結果

(3-4) 化学修飾 CNF とゴムとの複合化および物性評価

化学修飾 NBKP をナノファイバー化して得られた化学修飾 CNF の補強効果を調べるために NR との複合化を行い、物性評価を実施した。複合化手法、加硫ゴムシート作製方法および物性評価方法・条件は(3-2)記載と同様に実施した。なお、化学修飾 CNF の添加量は 1 phr とした。CNF 補強天然ゴムシートの応力-ひずみ曲線を図 11 に示す。置換基の導入率が高い化学修飾 CNF を添加した系において特に高伸張領域での物性の向上が認められた。反応性を有する置換基の導入により、ゴム-CNf 界面の滑りが改善されたためと考えている。ピリジン を 4 倍モル添加した系は 2 倍モル添加した系より低い物性となっているが、4 倍モル添加系のナノファイバー化物は先述のようにファイバー形状とはなっておらず、このため補強効果が妨げられていると推測している。

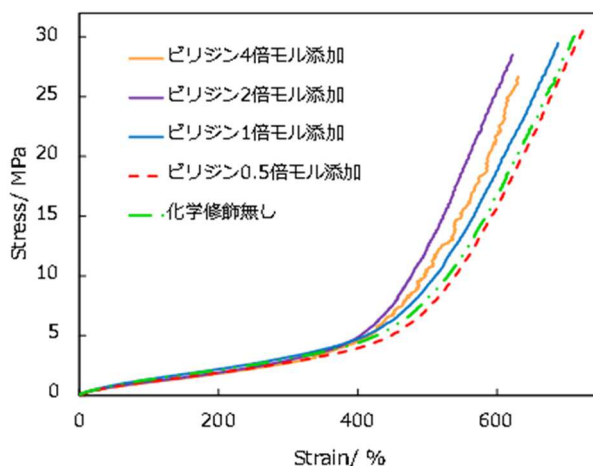


図 11 各種 CNF 補強 NR の S-S 曲線

(4) セルロースのマレイン酸化処理・ナノ化技術とゴムとの複合化および物性評価

化学修飾法として、水酸基への有機酸のエステル化方法を検討した。有機酸としては反応性の高い二塩基酸である無水マレイン酸を用いた(図 12)。

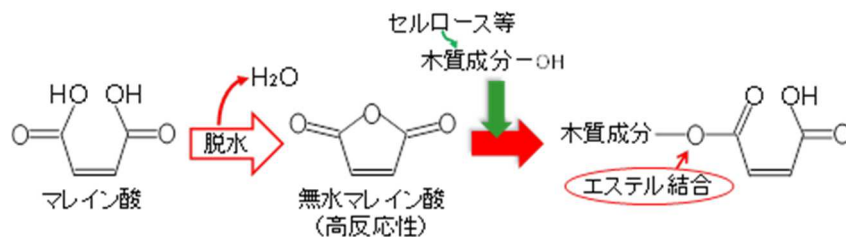


図 12 マレイン酸による化学修飾プロセスの概要

種々の条件でパルプや木粉等のセルロース原料と乾式で混合、加熱しマレイン酸化セルロース原料を作製し、湿式ディスクミル処理等によりマレイン酸が導入された CNF 作製条件を構築した。

また、セルロース原料の表面を改質する方法として、CNF 表面に直接的にマレイン酸基を導入する方法とは別に、無水マレイン酸基を有する相容化剤により CNF 表面を改質し、ゴムとの界面接着性を改善することを検討した。本試験では、相容化剤分子のベース骨格（樹脂成分）がゴム系のものでポリオレフィン系のものについて検討を行った。この樹脂成分がマトリックス材となるゴム成分と混和し、無水マレイン酸基が CNF と水素結合あるいはエステル結合を形成することで、マトリックス材と CNF の界面接着性が高まり、CNF による補強効果の改善が期待される（図 13）。

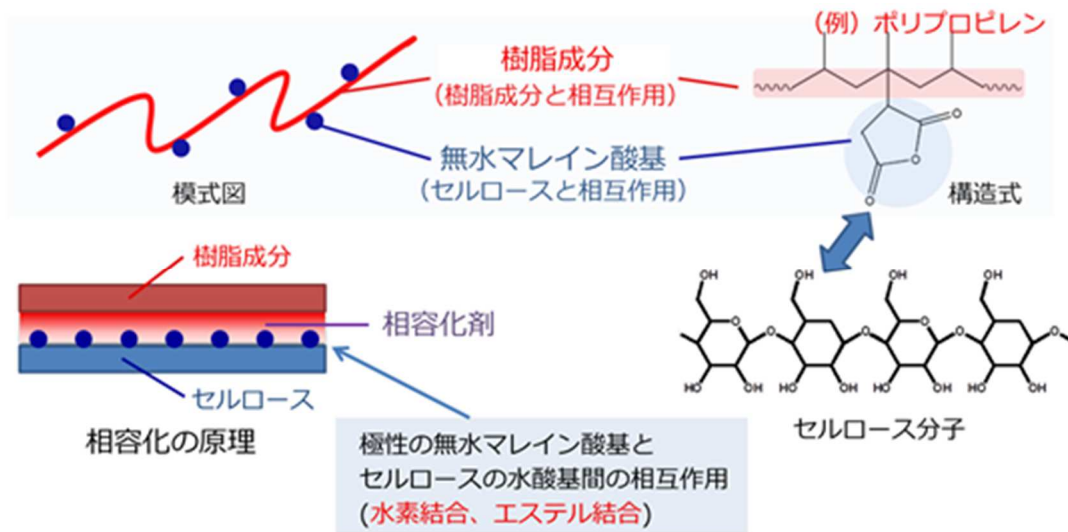


図 13 相容化剤による相容化の原理

セルロースのマレイン酸化処理および解繊処理については、図 14 に示したプロセスで行った。精製パルプやヒノキ木粉をセルロース原料として、吸着水分量を調節した後、脱水した無水マレイン酸と乾式で混合し、120 °C で加熱した。吸着水分量で 18wt% の場合でも、水分はセルロース原料に十分に吸着されており、処理操作は乾燥粉体と同様に行うことができた。生成物は水およびアセトンを用いて洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した。洗浄物を赤外分光分析し、セルロース水酸基にマレイン酸がエステル結合していることを確認した。次に、マレイン酸化セルロース原料を水に分散させ湿式ディスクミル処理を行い、生成した解繊物の特性評価を実施した。

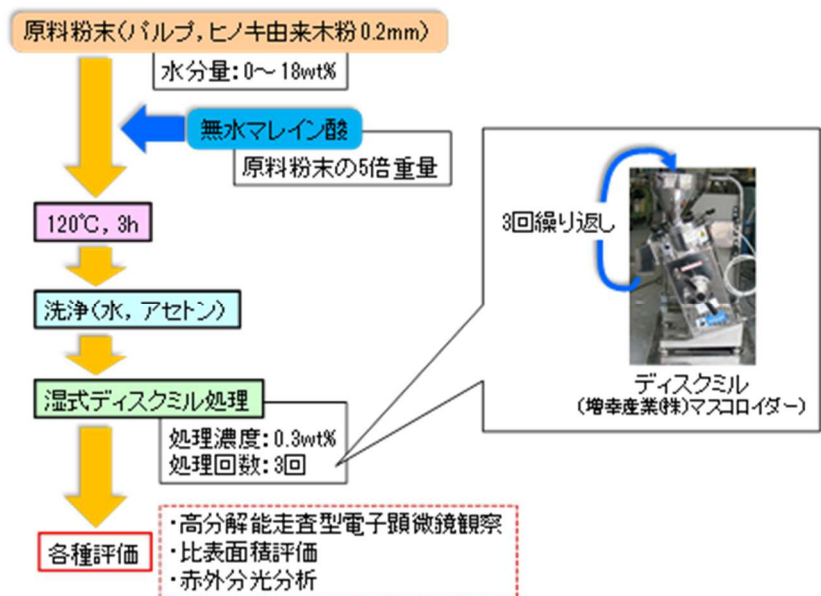


図 14 セルロースのマレイン酸化処理および解繊処理プロセス

次に、各条件で得られた解織物の特性を表 2 に示す。マレイン酸処理することで、特に木質原料（ヒノキ木粉）では、重量が減少した。成分分析の結果、ヘミセルロースとリグニンが低分子化あるいは加水分解して、洗浄時に流出していることが示された。精製パルプの場合は、重量減少はわずかで有り、成分組成からセルロースの分解はほとんど起こっていないことが示された。また、中和滴定により求めたカルボキシル基量から算出したマレイン酸基の導入量は、水分量が多くなるのに従って減少したが、成分組成分析から、水分量 18wt% の場合、マレイン酸が効率的に反応し、主にセルロースに導入されていることが示された。

表 2 マレイン酸化処理物の特性

	重量変化 (wt%)	カルボキシル基モル量 (mmol/g)	マレイン酸基重量 (wt%)	Klason リグニン (wt%)	ホロセルロース (wt%)
原料ヒノキ木粉	-	-	-	-	-
未処理ヒノキ木粉	-	0.6	6.9	31	68
水分量 0wt%	1.0	5.6	64	27	61
水分量 5wt%	-14	5.2	51	25	51
水分量 10wt%	-32	4.8	38	22	59
水分量 18wt%	-45	4.4	28	12	76
未処理パルプ粉末	-	0.1	1.2	0.2	99
水分量 0wt%	-8.0	0.3	3.2	0.2	99
水分量 18wt%	-8.0	2.5	26	0.1	92

さらに、得られた解織処理物の赤外分光分析による分子構造および X 線回折による結晶性解析を行った。赤外分光分析の結果、マレイン酸のカルボニル基 (COOH 伸縮) に由来する吸収が確認され、マレイン酸基がセルロースに導入されていることがわかった (図 15)。木粉系では、マレイン酸処理により、リグニン由来のベンゼン骨格振動の吸収が減少していたことから、化学組成分析による Klason リグニンの変化を指示する結果が得られた。水分量 18wt% の場合、重量減少は大きいものの、マレイン酸由来のカルボニル基の吸収は強く出ており、セルロースにマレイン酸基が導入されていることを確認できた。

次に、解織物のセルロース結晶性を X 線回折により解析した結果、原料が持つ天然型の I 型の結晶を示す回折ピークが観測され、セルロースの結晶性は保たれていることが確認できた (図 16)。水分量 18wt% の場合、回折ピーク強度は向上し、化学組成分析の結果と同様にセルロース含有量が増加し、その結晶性も高い結果が得られた。このことは、セルロースマイクロフィブリルの表面にのみマレイン酸基が導入されており、内部の結晶性が保たれていることを示している。このことから、マレイン酸化によりセルロースマイクロフィブリルは破壊されることなく、解織処理が効率的に進行していることがわかった。

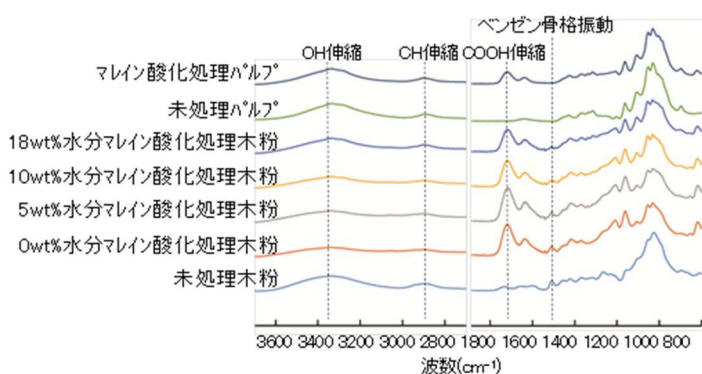


図 15 マレイン酸化処理物の赤外スペクトル

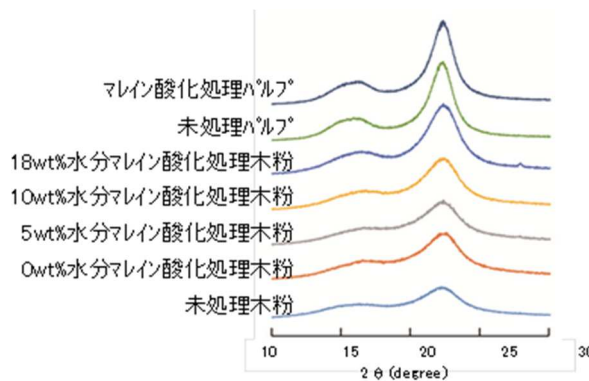


図 16 マレイン酸化処理物の X 線回折パターン

湿式ディスクミル処理に得られた解織物を、アルコール置換により凝集を抑制して乾燥し、SEM 観察した結果、18 wt%の吸着水分量を持つセルロース原料をマレイン酸化処理した系では、微細なセルロースナノファイバーが容易に得られることがわかった。未処理ヒノキ木粉を湿式ディスクミル処理した場合、15回解織処理を行っても幅 100 nm 程度の太い繊維が残存していたが、吸着水分量 18 wt% の木粉をマレイン酸化処理して湿式ディスクミル処理することで、より少ない処理回数（3回）で、幅 3 nm 程度で均一で微細なセルロースナノファイバーが得られた（図 17）。精製パルプを原料とした場合も同様に、幅 3 nm のセルロースナノファイバーが得られた。

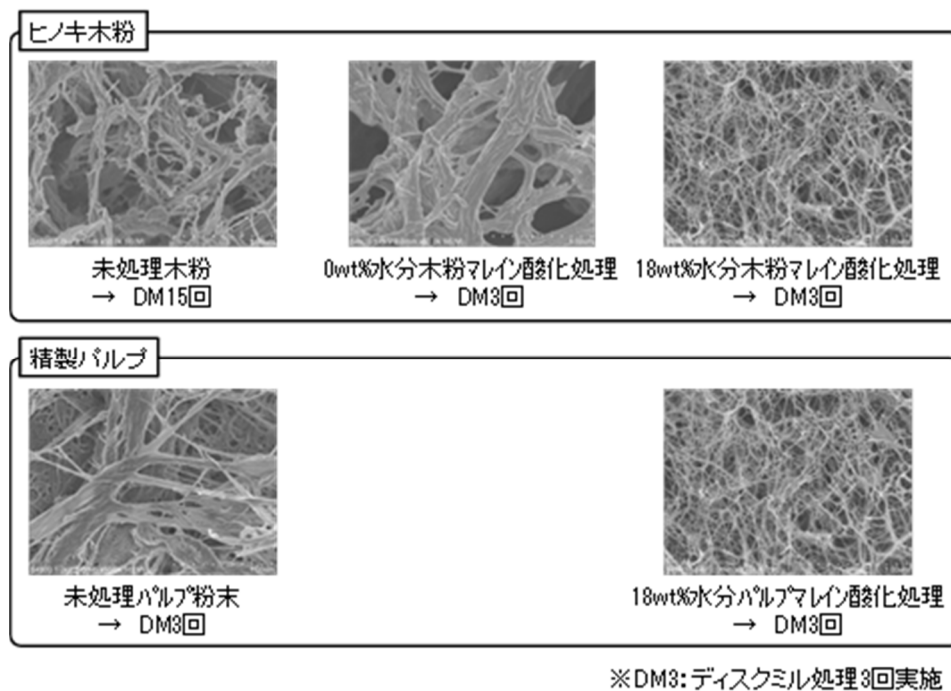


図 17 解織処理物の高分解能 SEM 写真

解織処理物の比表面積をガス吸着による BET 法で測定した結果、吸着水分量 18 wt% の木粉をマレイン酸化処理した場合には、289 m²/g となり、他の処理系よりも著しく高い値を示した（表 3）。これら結果は、SEM 観察結果を指示するものであった。

以上の結果から、原料セルロースの吸着水分量を 18wt%程度にし、乾式でセルロース原料とマレイン酸を混合し、加熱により反応させることで容易にマレイン酸化反応が進行し、さらに、湿式粉碎処理により簡便に表面を改質した微細な 3 nm の CNF が製造できることが示された。本手法は、有機酸化触媒である TEMPO 酸化法と比較して、簡便かつ低コストな手法と考えられる。

表 3 解織処理物の比表面積

	マレイン酸化処理	湿式ディスクミル処理回数	湿式ディスクミル処理後の比表面積 (m ² /g)
原料ヒノキ木粉	なし	0	8
未処理ヒノキ木粉	なし	15	107
水分量0wt%ヒノキ木粉	あり	3	48
水分量18wt%ヒノキ木粉	あり	3	289

マレイン酸基導入 CNF の分散液と NR ラテックスを自転・公転ミキサーにより均一混合した後、乾燥処理することで、マレイン酸基導入 CNF/ゴム配合物（マスターバッチ）とした。本マスターバッチと乾燥天然ゴムをラボプラストミル R60（株東洋精機製作所製）を用いて混練りし、CNF/ゴム複合体を作製した（図 18）。なお、CNF の添加量は 5 phr に統一し、架橋剤は図 18 の組成で添加した。さらに、150℃で熱プレス成形を行い、加硫ゴムシートとした。

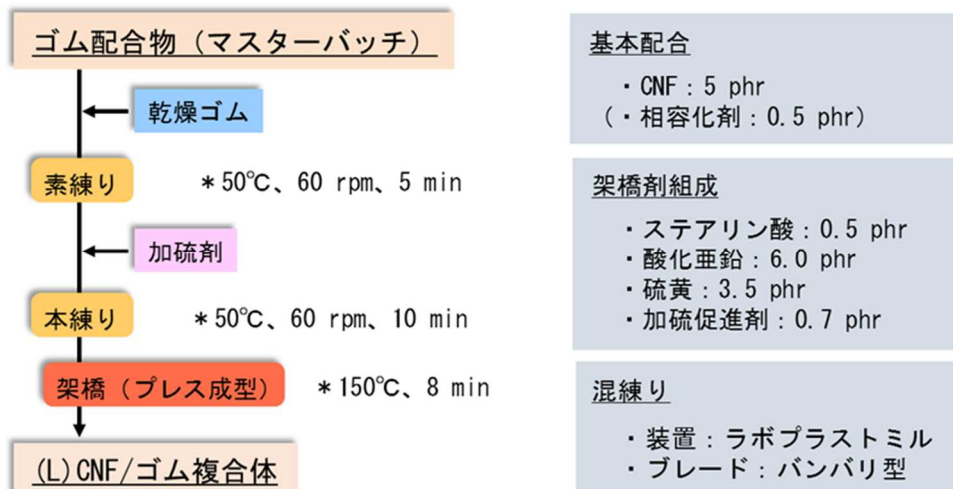


図 18 CNF/ゴム複合体作製手順およびゴム配合組成

得られた加硫ゴムシートの引張試験については、(株)島津製作所製オートグラフ 精密万能試験機にて JIS K 6251 に準じて測定を行い、応力-ひずみ曲線を求めた。なお、試験速度は 500 mm/min、試験温度は室温とした。図 19 に含水率 18%の条件で調製したマレイン酸基導入 CNF を用いて補強した CNF/ゴム複合体の応力-ひずみ曲線を示す。長繊維 CNF で補強したもの（図 19b）の方が、短繊維 CNF で補強したもの（図 19a）に比べて、各ひずみにおける引張応力が大きく、また伸びも維持された。長繊維、短繊維ともにマレイン酸基を導入した CNF は、機械処理のみで調製した CNF に比べて各ひずみにおける引張応力が大きく、より高い補強効果を示した。特に、マレイン酸基を導入した長繊維 CNF で補強したものは伸びの低下がほとんど無く、引張強さも大きく改善される結果となった。微細化が進行した CNF は凝集を引き起こしやすくなるという問題があるが、マレイン酸を導入した CNF はカルボキシ基による静電反発により、ゴム中でも均一分散している可能性が高い。凝集による欠陥の発生が抑制されることが、マレイン酸基導入 CNF が機械処理 CNF に比べて高い補強性を示す原因として考えられる。

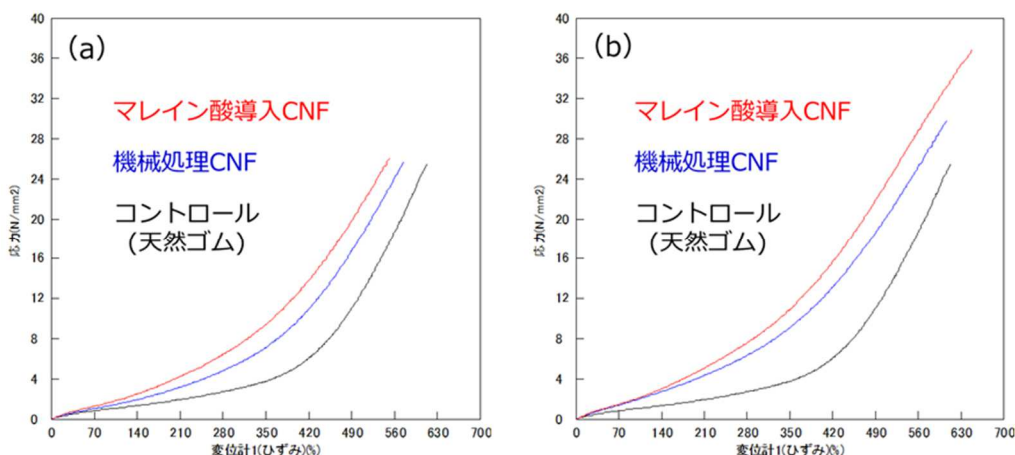


図 19 マレイン酸基導入 CNF および機械処理 CNF による CNF/ゴム複合体の応力-ひずみ曲線
(a)短繊維（原料：KC フロック W-400G）、(b)長繊維（原料：針葉樹クラフトパルプ）

(5) 無水マレイン酸基を有する相容化剤の添加効果に関する検討

無水マレイン酸基を有する相容化剤の添加効果について検討するために、表 4 に記載したベースポリマーの異なる各種相容化剤を用いた。本試験では、CNF として木材由来の精製パルプ（乾燥粉体）である KC フロック W-400G（日本製紙）のディスクミル処理物、マトリックス材には NR ラテックスを用い、先述の方法と同様に自転・公転ミキサーを用いて CNF を混合・分散させ、流涎乾燥により CNF-NR マスターバッチを作製した。相容化剤の効果について調べるため、CNF 複合化ゴム材料の作製と引張試験も先述の方法と同様に行った。マスターバッチと NR との混練では、相容化剤の添加量はゴム分 100 に対して 0.5 phr として、マスターバッチ-固形 NR-相容化剤を 5 分間素練りした後、加硫剤をはじめとする添加剤を加えて本練りを行った（図 18 参照）。

表 4 CNF 複合化ゴム材料の改質に用いた相容化剤一覧

ベース樹脂	製品名	メーカー
イソプレンゴム (IR)	LIR-400	クラレ
ブタジエンゴム (BR)	Ricon 130MA8	CrayValley (巴工業)
	Ricon 130MA13	
	Ricon 130MA20	
エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM)	Fusabond N416	DUPONT
エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)	Fusabond C190	DUPONT
エチレン-オクテンゴム (EOR)	Fusabond N493	DUPONT
エチレン-ブチル-アクリレート (EBA)	Fusabond A560	DUPONT
ポリプロピレン (PP)	PMA-KH	東洋紡
	PMA-L	
ポリスチレン (PS)	SMA 1000P	CrayValley (川原油化)
	SMA 3000P	

ベース樹脂がイソプレンゴム (IR)、またはブタジエンゴム (BR) の相容化剤を添加した CNF 複合化ゴム材料の応力-ひずみ曲線を図 21 に示す。いずれも相容化剤を加えずに CNF で補強した場合に比べて各ひずみ領域における引張応力が大きくなる結果となった。また、無水マレイン酸基の導入量が最も多い Ricon 130MA20 を除くと、破断伸びは相容化剤を加えずに CNF で補強した場合と同程度でありながら、引張強度が改善する結果となった。

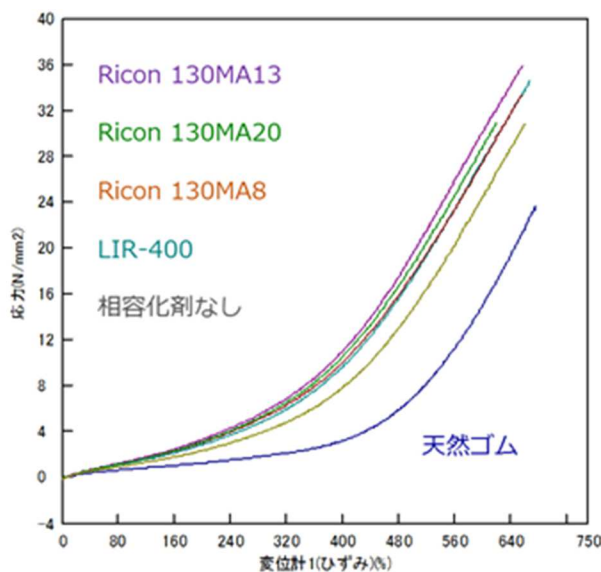


図 21 相容化剤を添加した CNF 複合化ゴム材料の応力-ひずみ曲線 (IR、BR)

ベース樹脂がゴム系の相容化剤、ポリオレフィン系の相容化剤を添加した CNF 複合化ゴム材料の応力-ひずみ曲線を図 22、23 にそれぞれ示す。いずれも図 21 で示した IR、BR の相容化剤を添加した場合と同様、相容化剤を加えずに CNF で補強した場合に比べて各ひずみ領域における引張応力が大きくなる結果を示した。総じて破断伸びが若干低下し、引張強度は変わらないかわずかに改善する傾向が見られたが、相容化剤の樹脂成分や無水マレイン酸基の置換度の違いと強度物性との間に強い相関は見られなかった。その中でベース樹脂がエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) である Fusabond C190 は、破断伸びが僅かに大きくなり、引張強度も他に比べて大きく改善する結果を示した。

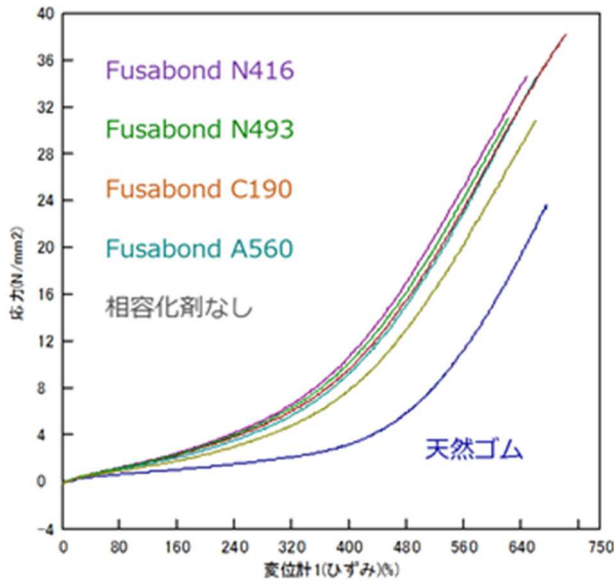


図 22 相容化剤を添加した CNF 複合化ゴム材料の応力-ひずみ曲線 (EPDM、EVA、EOR、EBA)

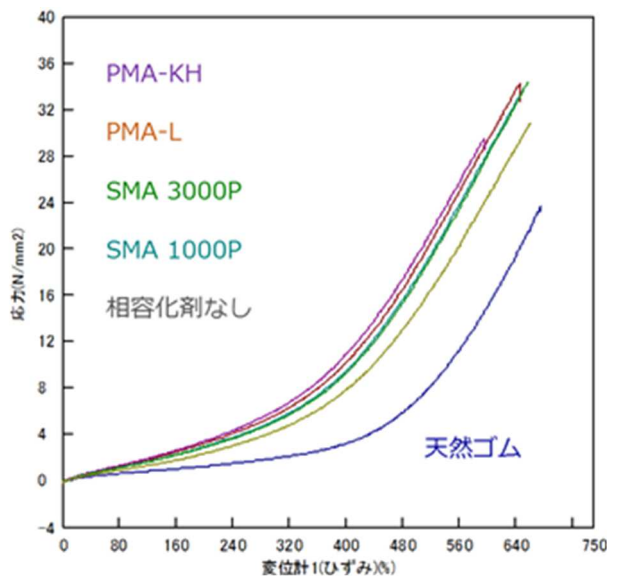


図 23 相容化剤を添加した CNF 複合化ゴム材料の応力-ひずみ曲線 (PP、PS)

次に、相容化剤の添加量 (0.5~5.0 phr)、相容化剤を添加するタイミング (マスターバッチ調製時、素練り時、架橋剤添加時 (図 18 参照)) について検討を行ったが、条件間の差が小さく、相容化剤未添加時に比べて強度物性を改善する条件を見出すには至らなかった。そこで、相容化剤の無水マレイン酸基とセルロースの水酸基とのエステル化反応を促進させることを試みた。その方法として、混練り時の処理温度を 50 °C から 130 °C に引き上げること、エステル化反応の触媒として知られる 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) を使用することを検討した。なお、CNF 複合化ゴム材料の作製条件は、図 18 の条件を基準とし、ベースポリマーが IR の相容化剤 (LIR-400) を検証に用いた。図 24 に素練り時の温度を 130 °C に引き上げて作製した CNF/ゴム複合体の応力-ひずみ曲線を示す。処理温度を 50 °C から

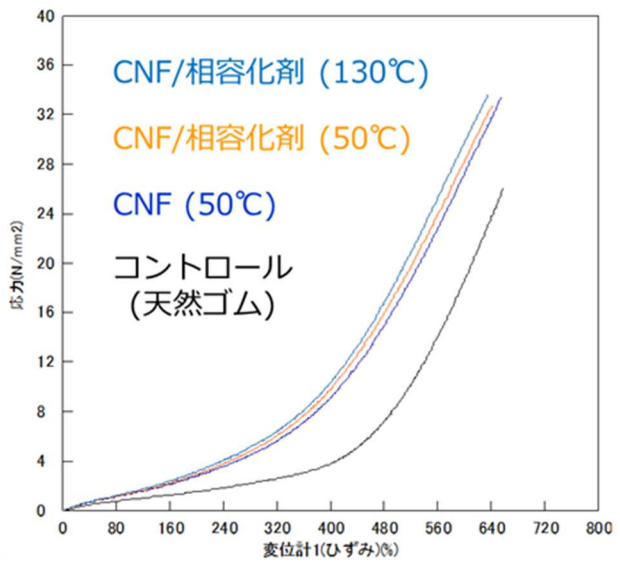


図 24 素練り温度を検討して作製した CNF 複合化ゴム材料の応力-ひずみ曲線

130 °Cに引き上げることによって、各ひずみにおける引張応力が僅かに向上する結果となった。しかし、その強度改善の効果は小さく、フーリエ変換赤外分光法によってもエステル結合を検出することができず、130 °Cの処理によってエステル化反応が促進されたかどうかは定かではない。なお、130 °Cでの処理時間の延長や130 °C以上の素練りは、ゴムの強度を低下させる結果となり、過剰な高温条件での処理はゴムを劣化させることに繋がること示唆された。

そこで、130 °C処理でエステル化反応を促進させるため、エステル化反応の触媒として知られる DMAP を素練り時に添加して作製した CNF 複合化ゴム材料の応力-ひずみ曲線を図 25 に示す。DMAP の添加量を増加させると、引張強さと伸びは低下するが、各ひずみにおける引張応力が改善する結果となり、DMAP によるエステル化反応の促進が示唆された (図 25a)。しかし、CNF と相容化剤を添加せず、DMAP のみを添加して 50°Cで混練りを行ってサンプルを調製したところ、CNF と相容化剤を添加していないにも関わらず、DMAP の添加により各ひずみにおける引張応力が改善する結果となった (図 25b)。この結果は、DMAP が加硫反応に影響し、ゴム分子鎖間の架橋形成を促進したことを示唆している。すなわち、相容化剤の反応促進のための添加剤を加える際は、加硫反応への影響を考慮することが重要になることが示された。なお、DMAP とは異なるエステル化反応の触媒として次亜リン酸ナトリウムの使用も検討したが、DMAP と同様な結果となった。

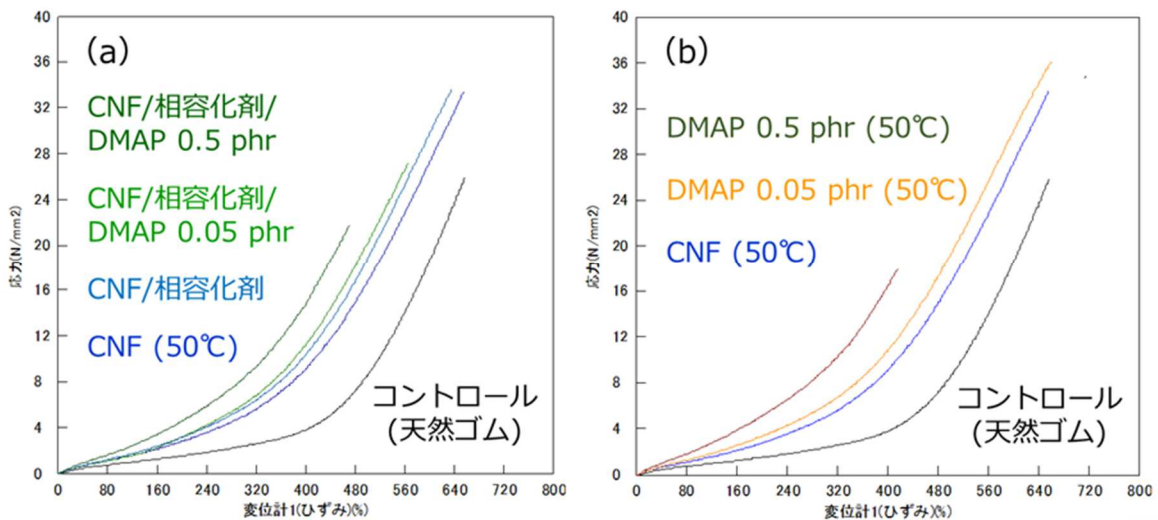


図 25 DMAP を添加して作製した CNF 複合化ゴム材料の応力-ひずみ曲線

(a) CNF および相容化剤添加、(b) CNF および相容化剤未添加

(6) 文献

- 1) Nagatani, A.; Lee, S. H.; Endo, T.; Tanaka, T. : *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, **6**, 227 (2012)
- 2) 長谷朝博 : セルロースナノファイバーの調製、分散・複合化と製品応用, 田崎裕人編, (株)技術情報協会, 東京, p.118 (2015)
- 3) Sato, A.; Kibusaki, D.; Okumura, H.; Nakatani, T.; Nakatsubo, F.; Yano, H. : *Composites A*, **83**, 72 (2016)
- 4) Kobe, R.; Iwamoto, S.; Endo, T.; Yoshitani, K.; Teramoto, Y. : *Polymer*, **97**, 480 (2016)
- 5) Agustin, M. B.; Nakatsubo, F.; Yano, H. : *Carbohydr. Polym.*, **164**, 1 (2017)

- 6) Follain, N.; Marais, M-F.; Montanari, S.; Vignon, M.R. : *Polymer*, **51**, 5332 (2010)
- 7) Iwamoto, S.; Endo, T. : *ACS Macro Lett.*, **4**, 80 (2015)
- 8) Kato, H.; Nakatsubo, F.; Abe, K.; Yano, H. : *RCS Advances*, **5**, 29814 (2015)

2-1-2 CNF の形状がゴム物性に及ぼす影響に関する検討

(1) 背景

CNF は大別して機械処理 CNF と化学処理 CNF (通称: シングル CNF) がある。また、セルロース以外にリグニンやヘミセルロース等の成分も含んだ状態のリグノ CNF もある。従来は、機械処理 CNF が主にゴム用補強剤として利用されてきたが、ゴム材料の更なる物性向上を図るためには、これらの形状 (あるいは原料成分) の異なる CNF がゴム中の CNF の分散性、ひいてはゴムの物性や機能性に及ぼす影響について明らかにする必要がある。

本研究では、靴底材として用いるゴム材料の物性向上を図ることを目的として、CNF の形状がゴム物性に及ぼす影響について検討した。なお、化学処理 CNF についてはアドバイザーとして参画する日本製紙 (株) から提供を受け、リグノ CNF は産業技術総合研究所においてグラインダーを用いて作製した。機械処理 CNF については、繊維形状 (繊維長) の異なる市販品を購入し、これらの形状 (あるいは原料成分) の異なる CNF がゴム中の CNF の分散性やゴムの機械的特性に及ぼす影響について調査した。

(2) CNF の形状 (繊維長) がゴム物性に及ぼす影響に関する検討

マトリックス材としては、バイオマス由来のゴム材料である NR のハイアンモニア処理ラテックスを使用した。機械処理 CNF は、市販品 (株) スギノマシン製、BiNF_i-s) を使用した。なお、この CNF については 5 つのグレードがあるが、その中から極長繊維品 (IMa-10005)、標準品 (WMa-10005) および極短繊維品 (FMa-10005) を使用した。NR/CNF 複合材料作製の際の加硫系配合剤としてはステアリン酸、酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤 (スルフェンアミド系促進剤 BBS) を用いた。さらに、CNF と NR との界面接着性を向上させるための配合剤としてレゾルシン系接着処理剤を用いた。

ホモジナイザーを用いて 8000 rpm で所定時間 CNF と NR ラテックスとの高速攪拌混合を行うことにより、CNF 配合ウェットマスターバッチを作製した。NR/CNF 複合材料については、ウェットマスターバッチを乾燥処理した後、オープンロールで加硫系配合剤を混ぜ込むという方法を採用し、ゴム中の CNF の均一分散化を図った。なお、乾燥処理については、酢酸等で凝固させた後に乾燥処理を行う方法ではなく直接乾燥機中で乾燥処理を行った。

複合材料の配合は、ゴム分 100 に対して CNF : 1~10 phr、ステアリン酸 : 0.5 phr、酸化亜鉛 : 6.0 phr、硫黄 : 3.5 phr、加硫促進剤 : 0.7 phr とした。なお、CNF と NR との界面接着性の向上を図るため、所定量のレゾルシン系接着処理剤を添加した。これらのコンパウンドを所定厚みの金型を用いてプレス成形機により 150 °C で所定時間加熱プレス成形することにより、加硫ゴムシートを作製した。

得られた加硫ゴムシートの引張試験については、ロール列理方向に採取した試験片を用い、(株) 島津製作所製オートグラフ AG-1000D 型材料試験機にて JIS K 6251 に準じて測定を行い、応力-ひずみ曲線を求めた。なお、試験速度は 500 mm/min、試験温度は室温とした。硬さ試験については、タイプ A デュロメータを用いて JIS K 6253 に準じて測定を行い、デュロメータ硬さ (A) を求めた。

繊維長の異なる各種 CNF を NR に 5 phr および 10 phr 添加した NR/CNF 複合材料の応力-ひずみ曲線を

それぞれ図 26 および図 27 に示す。いずれの複合材料も接着処理は行っていないが、繊維長の違いによる引張物性への影響が顕著にあらわれた。5 phr 添加物、10 phr 添加物ともに繊維長が長いものほど各ひずみ領域における引張応力は大きくなった。5 phr 添加物では、いずれの複合材料も引張強さは NR よりも大きくなった。破断伸びについては、極短繊維および標準繊維を添加したものでは約 600 %、極長繊維を添加したものでは 530 %を示し、いずれの複合材料も 500 %以上伸びることがわかった。

一方、10 phr 添加物では、極短繊維および標準繊維を添加したものは引張強さが NR よりも大きくなったが、極長繊維を添加したものでは引張強さが NR よりも低下した。また、繊維長が長くなるとともに破断伸びが顕著に低下した。これは、10 phr 添加物のように CNF を多量に添加すると、繊維長が長いものほど繊維同士の絡まり合いが生じ、CNF の分散性が低下するためではないかと考えられる。引張応力については、繊維長が長くなるほど著しく増大したが、標準繊維や極長繊維を添加したものでは伸びが 100 %以内の領域で応力-ひずみ曲線の傾きが大きく変化しており、CNF と NR との界面ですべりが生じていることがわかった。

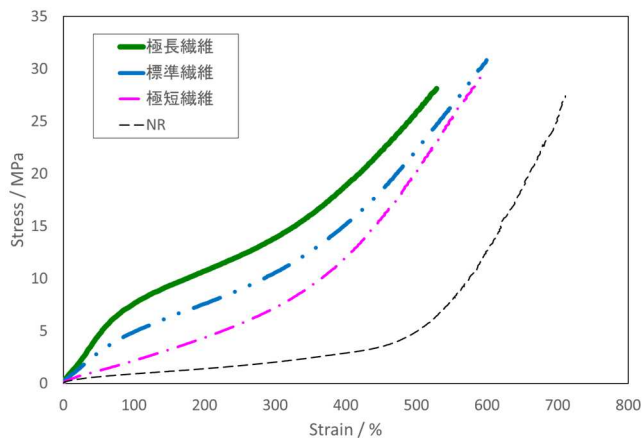


図 26 NR/CNF 複合材料の応力-ひずみ曲線 (CNF: 5 phr 添加物)

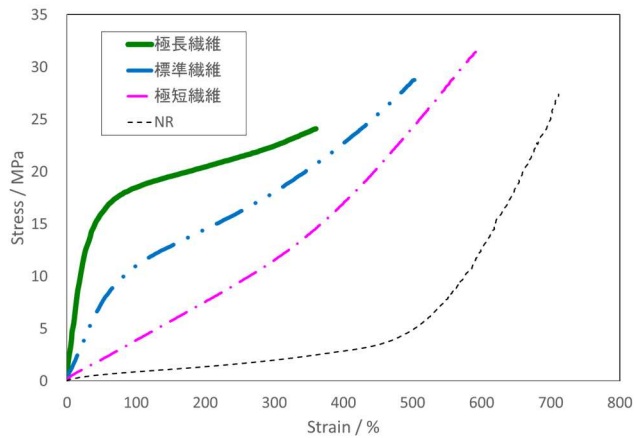


図 27 NR/CNF 複合材料の応力-ひずみ曲線 (CNF: 10 phr 添加物)

標準繊維を NR に 3, 5, 10 phr 添加した NR/CNF 複合材料の応力-ひずみ曲線を図 28 に示す。複合材料の引張物性への接着処理の影響について検討した結果、接着処理を施すことによって CNF と NR との界面接着性が向上し、未処理のものに比べて各ひずみ領域における引張応力が大きくなることが明らかになった。その一方で、接着処理することによって破断伸びが低下するため、引張強さも低下した。引張物性の更なる向上を図るためには、これらの低下を抑制するような処理、すなわち CNF と NR との界面をあまり強固に接着し過ぎないように接着処理を施す必要があることがわかった。

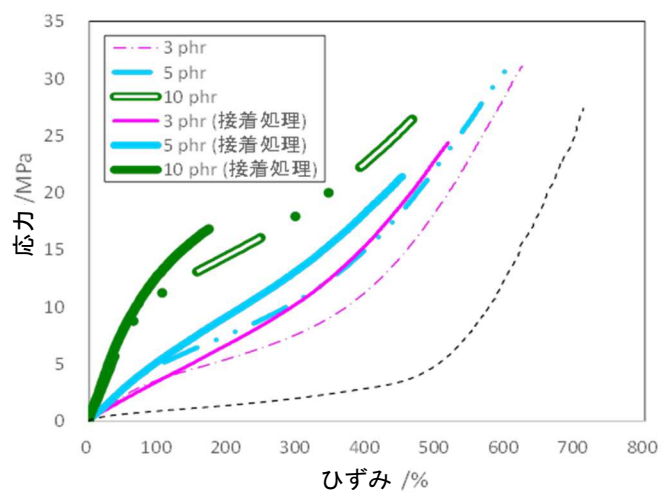


図 28 NR/CNF 複合材料の応力-ひずみ曲線 (接着処理の影響)

標準繊維を NR に 3, 5, 10 phr 添加した NR/CNF 複合材料の各種特性の評価結果を表 5 にまとめた。マトリックス材の特性としては、NR に接着処理剤を配合することによって 500 %伸長時の引張応力が大きく向上したことから、NR が伸長結晶化するひずみ領域が低ひずみ側へシフトすることがわかった。NR/CNF 複合材料の引張物性については、図 28 から明らかなように接着処理剤の配合によって未処理のものに比べて各ひずみ領域における引張応力が大きくなったが、引張強さや破断伸びが低下した。このことから、CNF と NR との界面をあまり強固に接着し過ぎないような接着処理についても検討していく必要があることがわかった。

NR/CNF 複合材料の硬さについては、CNF の添加量の増大とともに材料が硬くなった。CNF による NR の補強においては、CNF の少量添加によって NR の引張物性が大きく向上する一方で、硬さの増大をとまなうことから、靴底材への応用を考えた場合、底材のパーツに応じて CNF の添加量を調整する（例えば、接地面に使用されるアウターソールには CNF を高充填した複合材料を用い、クッション性が要求されるミッドソールには CNF を低充填した複合材料を用いる等）ことが必要である。NR/CNF 複合材料の比重については、CNF 添加量が配合処方通りになっているのか否かの確認のために行った。CNF は大量の水を含んだ状態のものを使用しているため、CNF の水分率の測定値に誤差があると最終成形品の CNF 添加量に大きな影響を及ぼしてしまうことから、複合材料の品質安定化を図っていく上で比重測定による CNF 添加量の確認は非常に重要である。

表 5 標準繊維を NR に 3, 5, 10 phr 添加した NR/CNF 複合材料の各種特性の評価結果

配合	CNF 種類 CNF 部数 接着処理剤	NR	NR	標準	標準	標準	標準	標準	標準
		0	0	3	5	10	3	5	10
		なし	配合	なし	なし	なし	配合	配合	配合
硬度	type A	37	42	55	58	72	53	60	74
比重	—	0.980	0.987	0.994	1.000	1.017	0.999	1.002	1.014
引張強さ	MPa	26.0	28.0	31.1	30.8	28.8	24.4	21.4	16.8
M_{100}	MPa	0.8	1.0	3.6	4.9	11.0	3.5	5.3	12.9
M_{200}	MPa	1.3	1.7	5.5	7.6	14.5	6.7	9.2	—
M_{300}	MPa	1.9	2.7	7.6	10.6	18.1	10.3	13.2	—
M_{400}	MPa	2.7	4.9	11.4	15.1	22.7	15.5	18.5	—
M_{500}	MPa	4.9	11.4	18.4	22.3	—	23.0	—	—
破断伸び	%	714	642	623	600	503	517	451	172

(3) 各種条件で作製したリグノ CNF がゴム物性に及ぼす影響に関する検討

各原料（ヒノキ（針葉樹由来）、ユーカリ（広葉樹由来）、バガス（草木類由来）を粗粉碎機を用いて 100 μm 程度に粉末化した後、水に十分に浸漬させた粗粉碎物をグラインダーにより解繊処理を行うことでリグノ CNF を作製した。この際に、グラインダーのディスク間クリアランスを 250、200、150 μm と段階的に狭めていき、一定のクリアランス毎にサンプリングすることで解繊度合いの異なるリグノ CNF を調製した。なお、クリアランス毎のサンプルの処理回数は、250 μm が 6 回、200 μm が 11 回、150 μm が 16 回であり、クリアランスが小さいものほど処理回数は多く、解繊処理がより進行していると言える。

解繊度合いの異なるリグノ CNF の形態を評価するために SEM による CNF の観察を行った。なお、SEM 観察試料にはオスミウムコートを施し、加速電圧 1 kV で観察した。リグノ CNF の比表面積については、ガス吸着方式比表面積計を用いて窒素ガスを試料に吹き込み、その吸着量を基に BET 法により 1 g 当たりの比表面積を算出した。

各種条件で作製したヒノキ由来のリグノ CNF、バガス由来のリグノ CNF の SEM 像をそれぞれ図 29、30 に示す。ヒノキ由来のリグノ CNF については、クリアランス 250 μm で採取したものでは解繊処理が不十分なために一部解繊が進行して繊維表面が毛羽立っているものの、元の木質繊維の形状を留めており、ほとんどナノファイバー化していないことがわかった。一方、クリアランス 200 μm や 150 μm のものでは十分にナノファイバー化が進行している様子が観察された。なお、ユーカリ由来のリグノ CNF についてもヒノキ由来のものと同様の傾向がみられた。

バガス由来のリグノ CNF では、ヒノキ由来のリグノ CNF の場合と同様にクリアランス 250 μm で採取したものでは解繊処理が不十分なためにほとんどナノファイバー化していないが、クリアランスが 200 μm 、150 μm と小さくなるにしたがい、段階的にナノファイバー化が進行している様子が観察された。このように、同じ条件で解繊処理を施しても植物種によって解繊度合いが大きく異なることがわかった。これは、植物種によってリグニンやヘミセルロースといったセルロース以外の成分の含有量が異なるため、これらの成分が解繊性、に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

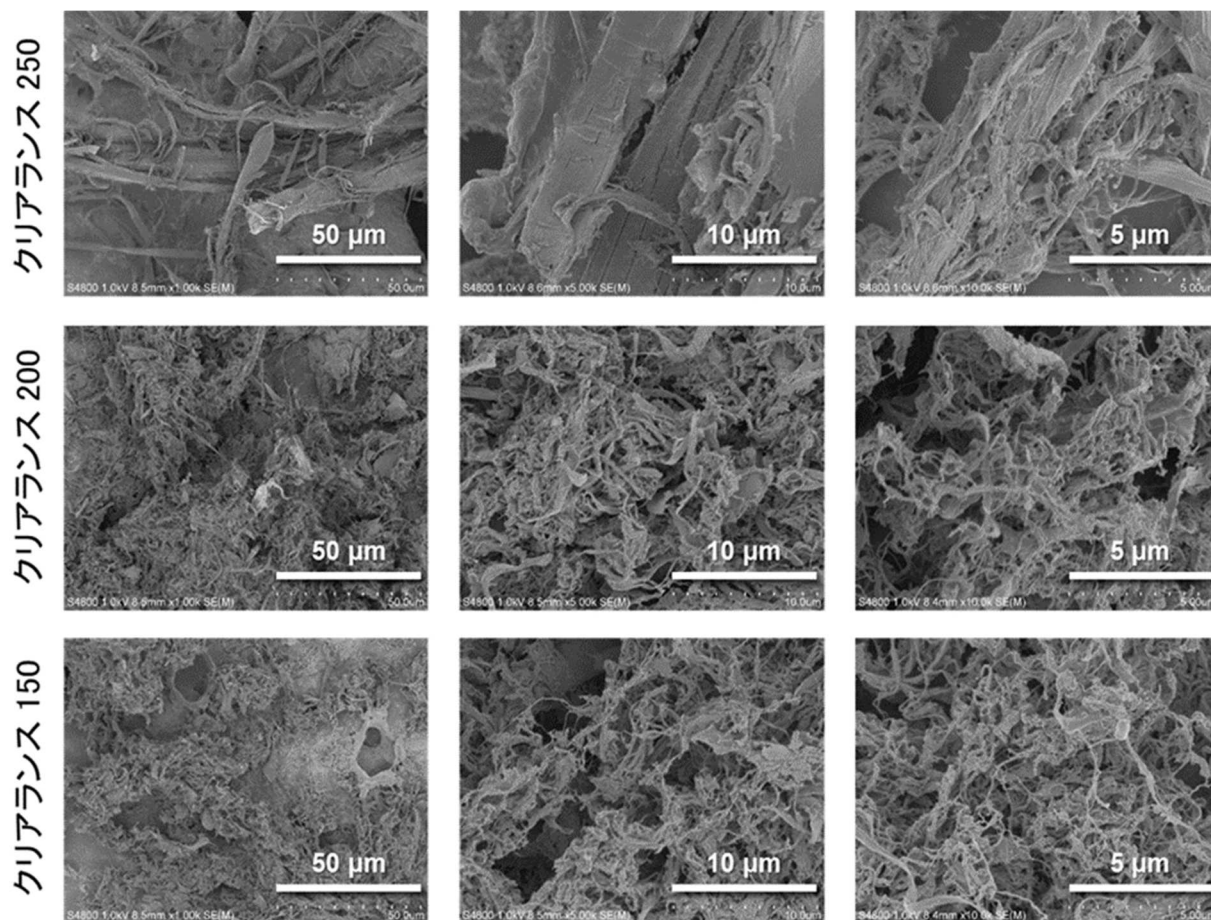


図 29 各種条件で作製したヒノキ由来のリグノ CNF の SEM 像

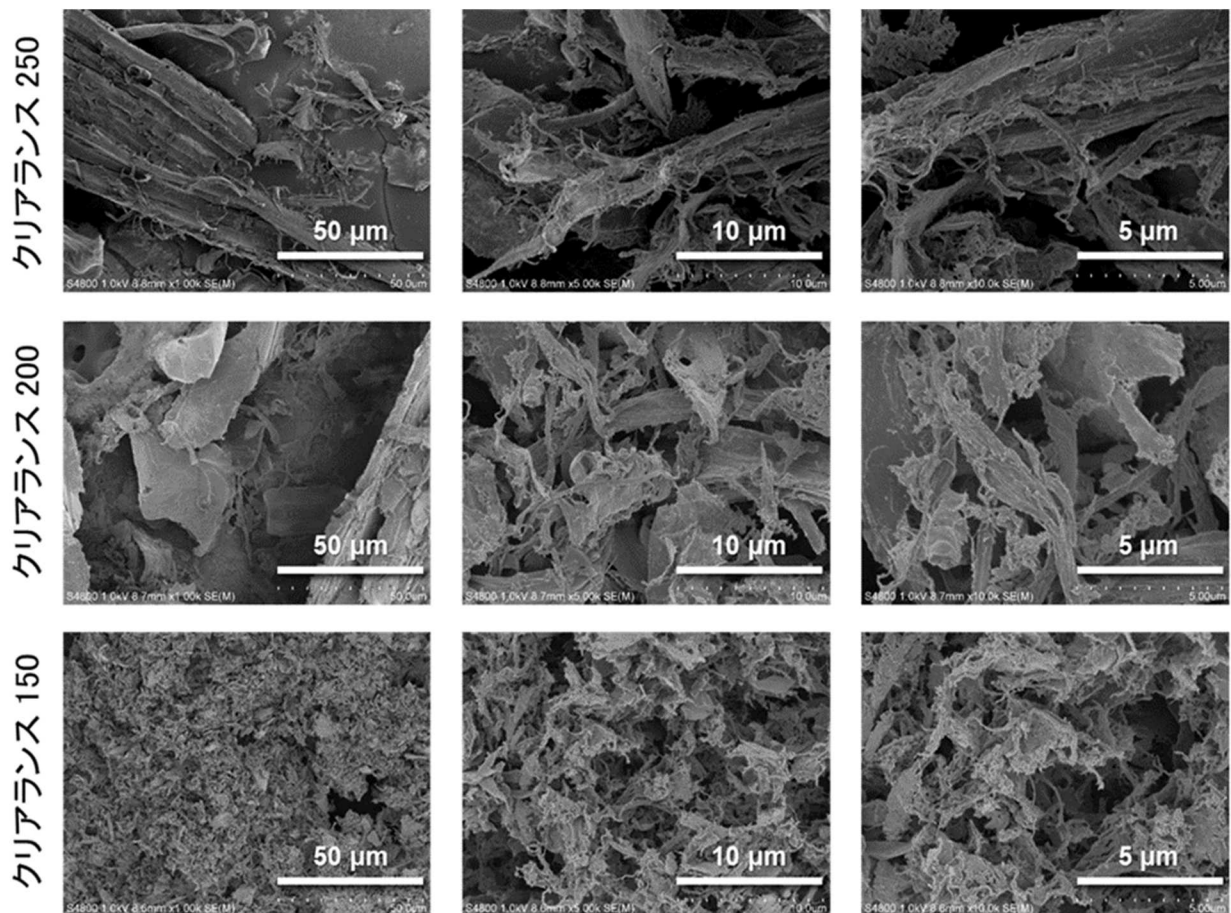


図 30 各種条件で作製したバガス由来のリグノ CNF の SEM 像

各種条件で作製したリグノ CNF の比表面積を表 6 に示す。ヒノキ由来やユーカリ由来のリグノ CNF ではクリアランス 200 μm のものの比表面積が急激に増大し、早い処理段階でナノファイバー化していることが比表面積のデータからも裏付けられた。一方、バガス由来のリグノ CNF ではクリアランスが 250 μm、200 μm、150 μm と小さくなるにしたがい、比表面積が段階的に増大し、解繊処理の進行とともにナノファイバー化が進行していることが裏付けられた。また、バガス由来のリグノ CNF ではクリアランス 150 μm まで解繊処理を施してもヒノキやユーカリ等の木質由来のリグノ CNF に比べて比表面積は大きくはならないことが判明した。

表 6 各種条件で作製したリグノ CNF の比表面積 (m²/g)

	ヒノキ	ユーカリ	バガス
クリアランス 250 μm	20.4	11.5	18.9
クリアランス 200 μm	108.4	89.5	22.7
クリアランス 150 μm	107.1	168.6	51.9

各種条件で作製したリグノ CNF のゴム物性に及ぼす影響に関する検討に際しては、マトリックス材としてバイオマス由来のゴム材料である NR のハイアンモニア処理ラテックスを使用し、CNF はヒノキ、ユーカリ、バガスを原料として作製したリグノ CNF および比較対象として機械的な解繊処理により作製した市販品（楸スギノマシン製、BiNF_i-s；標準品、極短繊維品）を使用した。NR/CNF 複合材料作製の際の加硫系配合剤としてはステアリン酸、酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤（スルフェンアミド系促進剤 BBS）を使用し、自転・公転ミキサーを用いて所定条件で CNF と NR ラテックスとの攪拌混合を行うことにより、CNF 配合ウェットマスターバッチを作製した。NR/CNF 複合材料については、ウェットマスターバッチを

乾燥処理した後、オープンロールで加硫系配合剤を混ぜ込むという方法を採用し、ゴム中の CNF の均一分散化を図った。複合材料の配合は、ゴム分 100 に対して CNF : 3~5 phr、ステアリン酸 : 0.5 phr、酸化亜鉛 : 6.0 phr、硫黄 : 3.5 phr、加硫促進剤 : 0.7 phr とした。これらのコンパウンドを所定厚みの金型を用いてプレス成形機により 150 °C で所定時間加熱プレス成形することにより、加硫ゴムシートを製作した。

各種条件で作製したヒノキ由来のリグノ CNF を 5 phr 複合化した NR/CNF 複合材料の応力-ひずみ曲線を図 31 に示す。クリアランス 250 μm で採取したものでは解繊処理が不十分なためにナノファイバー化しておらず、補強効果が小さいことがわかった。一方、クリアランス 200、150 μm で採取したものではナノファイバー化が進行し、補強効果が增大することが明らかになった。なお、これらのリグノ CNF を用いた場合の補強効果は、市販の機械処理 CNF の極短繊維複合化物と同程度であり、標準繊維 3 phr 複合化物よりも小さかった。また、クリアランスが 200 μm から 150 μm へと小さくなるにしたがい、補強効果が低下する傾向がみられた。これは、クリアランスを小さくして解繊処理を強く施しすぎるとナノファイバー化が進行すると同時に繊維折損が起こるためではないかと考えられる。ユーカリ由来のリグノ CNF を 5 phr 複合化した NR/CNF 複合材料についても、ヒノキ由来のリグノ CNF を 5 phr 複合化した NR/CNF 複合材料とほとんど同じ傾向がみられた。

各種条件で作製したバガス由来のリグノ CNF を 5 phr 複合化した NR/CNF 複合材料の応力-ひずみ曲線を図 32 に示す。ヒノキ由来やユーカリ由来のものとは挙動が異なり、バガス由来のものではクリアランスを小さくして解繊処理を強く施したもののほど補強効果が大きくなる傾向がみられた。しかし、補強効果自体はヒノキやユーカリといった木質由来のリグノ CNF に比べて小さいことが明らかになった。SEM 観察や比表面積の測定結果から判断して、バガス由来のリグノ CNF は木質由来のリグノ CNF とは繊維形態が大きく異なるため、補強効果が得られにくいのではないかと考えられる。

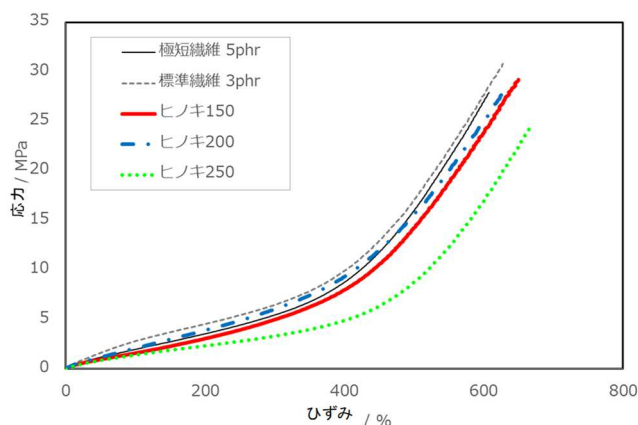


図 31 各種条件で作製したヒノキ由来リグノ CNF を用いた NR/CNF 複合材料の応力-ひずみ曲線

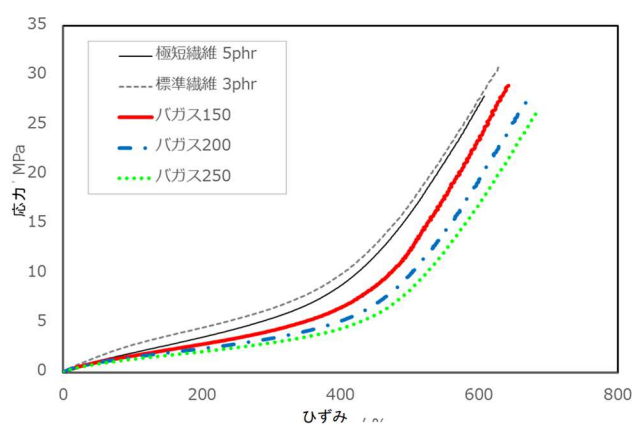


図 32 各種条件で作製したバガス由来リグノ CNF を用いた NR/CNF 複合材料の応力-ひずみ曲線

種々の条件で作製した原料の異なる 3 種のリグノ CNF (ヒノキ由来、ユーカリ由来、バガス由来) および市販の機械処理 CNF と NR との複合化を行い、植物種や繊維形態の異なる CNF がゴム物性に及ぼす影響について検討した結果、ヒノキやユーカリといった木質由来のリグノ CNF ではいずれも同等の補強効果が認められたが、バガス由来のリグノ CNF では木質由来のものに比べて補強効果は小さかった。また、いずれのリグノ CNF も市販の機械処理 CNF に比べて補強効果が小さかった。このことから、NR の補強にお

いてはリグノ CNF よりも精製パルプ由来の CNF の方が有効であることがわかった。リグノ CNF を NR の補強剤として活用するためには、繊維折損を抑制しながらナノファイバー化する解繊技術が重要であり、アスペクト比の大きな CNF を調製する必要があることが示唆された。

2-2 靴底の高機能化を実現するための研究開発

2-2-1 実用靴底の高機能化のための材料構造設計に関する検討

(1) 背景

一般的な靴底材は数種のゴムをブレンドして作製するため、材料が機能性を発現するためには CNF がどのゴム相に分散しているのか、ブレンド材がどのような相分離構造を形成しているのかを観察した上で、それらを制御していくことが課題となる。さらに、材料の微細構造が靴底材の各種機能性にどのような影響を及ぼすのかを把握し、材料構造設計を靴底の高機能化につなげていくことが極めて重要である。

本研究では、靴底材のモデル配合として NR とエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) のゴムブレンドを作製し、ブレンド材におけるゴム相の相分離状態や CNF の分散状態について評価を行った。ここで、NR、EVA、CNF といった高分子材料を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察する場合、コントラストを得にくいという問題があることから、高分子の特定部位に重金属を結合させる処理 (電子染色) を用いてコントラストを得るために、真空電子染色装置を導入した。

さらに、SEM 等を用いた形態評価を行い、引張破断面を観察することで CNF とゴム相との界面やゴム中における CNF の分散状態を評価・解析した。一方、CNF とゴム相との相容性の解析については動的粘弾性試験 (DMA) を用いた方法を検討し、CNF のサイズがゴムとの界面強度に与える影響について評価した。

(2) 真空電子染色装置の導入

高分子材料を TEM 観察する場合、電子線の吸収や 2 次電子の放出能が似通っているため、コントラストを得にくいという課題がある。このため、複数の高分子をブレンドした材料の観察においては、高分子の特定部位に重金属を結合させる処理 (電子染色) を用いてコントラストを得る方法が有効である。従来の電子染色は大気中で行うため、ドラフトチャンバー内で行う必要があり、安全面が危惧されていた。また、染色を終了したつもりでも、試料内部にたまった染色剤がなかなか抜け切れず過染色が起こり、試料が脱落したりひび割れてしまうといった問題があった。

本事業で導入したフィルジェン社製の真空電子染色装置 (図 33) は、真空チャンバー内に試料を設置し、四酸化オスミウム (OsO_4) ガスや四酸化ルテニウム (RuO_4) ガスを真空チャンバー内に導入することにより染色が行われる。染色条件としては、染色ガスの濃度 (10 段階) と染色処理時間 (0.1 分 ~ 999.9 分)、試料温度 (室温 ~ 70 °C) が制御可能である。さらに、染色終了後、チャンバーは再排気されるため、試料表面のみでなく試料の空隙に侵入している染色ガスを除去することで過染色が防止できることから、再現性のよい染色が可能である。



図 33 真空電子染色装置の外観

(3) CNF 強化モデル配合靴底材 (NR/EVA ブレンド) の TEM 観察

CNF 強化モデル配合靴底材 (NR/EVA ブレンド) を RuO₄ で電子染色した試料の外観を図 34 に示す。なお、5 つの試料は左から順に、未処理試料、RuO₄ の昇華ガスの濃度を圧力換算で 100 Pa、400 Pa、700 Pa、1000 Pa の 4 条件で染色を行ったものである。最も染色が進行していると期待される 1000 Pa の条件で染色処理した試料について、ライカマイクロシステムズ製のウルトラマイクロトーム EMUC7/EM FC7 を用い、ダイヤモンド刃を送りピッチ 70nm に設定し、試料をガラス転移以下の -120°C に保持した状態で切削加工を行った。超薄切片に切削した試料はシヨ糖レンズでピックアップし支持膜付きメッシュに転写/固定して TEM 観察試料とした。

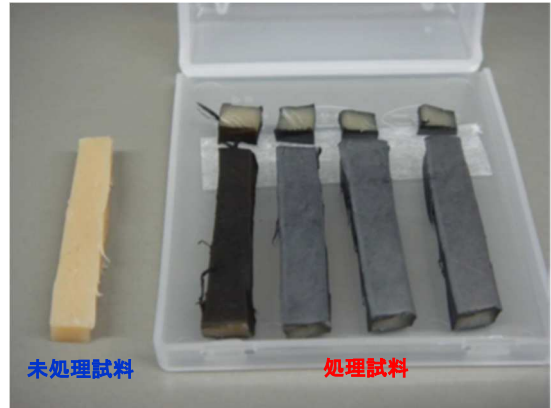


図 34 電子染色した試料の外観

RuO₄ で電子染色処理した CNF 強化モデル配合靴底材 (NR/EVA ブレンド) の TEM 像を図 35 に示す。加速電圧 200kV で観察した結果、試料中に特徴的な海島のコントラストが確認された。RuO₄ 染色処理において、EVA 相は NR 相と比較して Ru のアタックを受けやすいことから、EVA 相は NR 相よりも濃いコントラストとなる。したがって、TEM 像 (明視野) では濃淡の濃い組織が EVA 相であると推定され、明暗の暗い EVA 相と明るい NR 相が海島構造として明瞭に区別して観察された。また、EVA 相の内部には粒状の組織がたくさん観察された。

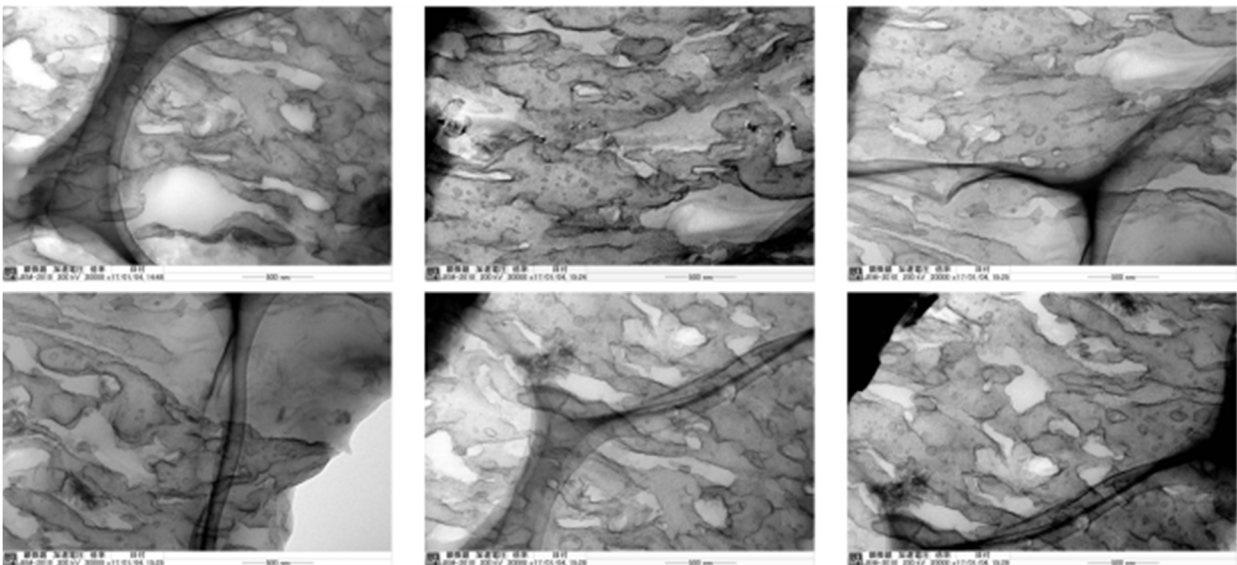


図 35 RuO₄ 染色した試料を超薄切片化した試料の TEM 観察像 (200kV/明視野)

CNF と思われる細長い組織が確認された視野の TEM 像を図 36 に示す。なお、観察試料は CNF をあらかじめ NR ラテックスと攪拌混合し、乾燥処理した後に二本ロールを用いて架橋剤と EVA を混練することによって作製した CNF 強化モデル配合靴底材である。左の写真では、凝集した CNF と考えられる組織が中央上部に観察され、右の写真では、中央の濃淡の薄い組織 (NR 相) の中に分散した CNF と考えられる組織が観察された。

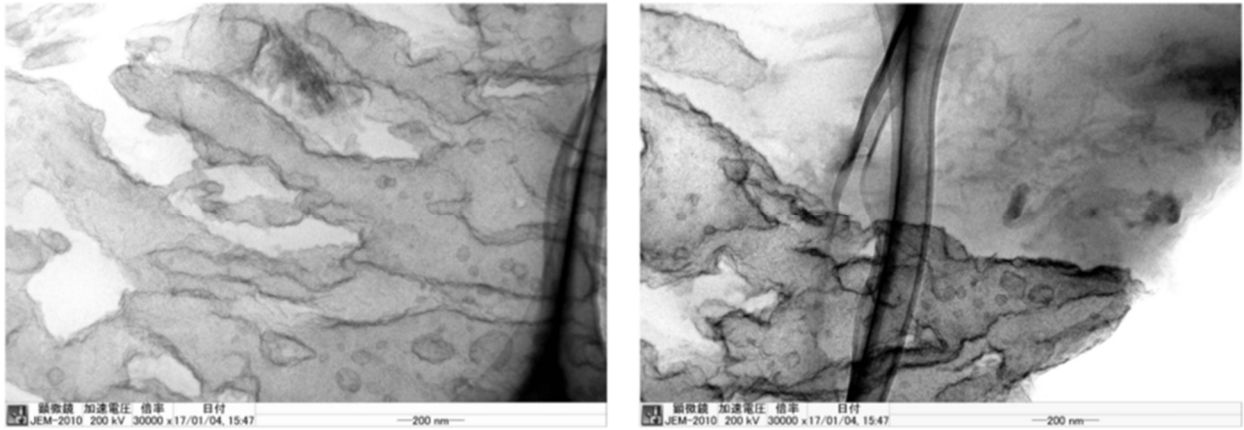


図 36 CNF が確認されたハイコントラスト TEM 観察像（200kV/明視野）

（４）CNF 強化モデル配合鞋底材のシート出し時の延伸により形成される組織の TEM 観察

RuO_4 を用いた電子染色により EVA 相と NR 相を区別して TEM 観察できることが確認できたため、次に、二本ロールによる混練とシート出し時の延伸によって海島構造（相分離構造）がどのように変化するかについて検討した。シート出し時の延伸方向に対して垂直方向に切削した超薄切片と平行方向に切削した超薄切片の TEM 像を図 37 に示す。

シート出し時の延伸作業により EVA 相と NR 相が互いに引き伸ばされて細分化されている様子が延伸方向に平行方向に切削した試料の TEM 像から確認することができた。このように、成形加工時の延伸等の作業によって鞋底材として使用するブレンド材の微細構造を変化させることができることから、その制御により物性や機能性発現につなげることが重要である。さらに、ブレンド材に CNF を添加する場合には、このような微細構造の制御に加え、CNF をどの相に分散させるかということも材料の物性や機能性の向上に極めて重要であると言える。

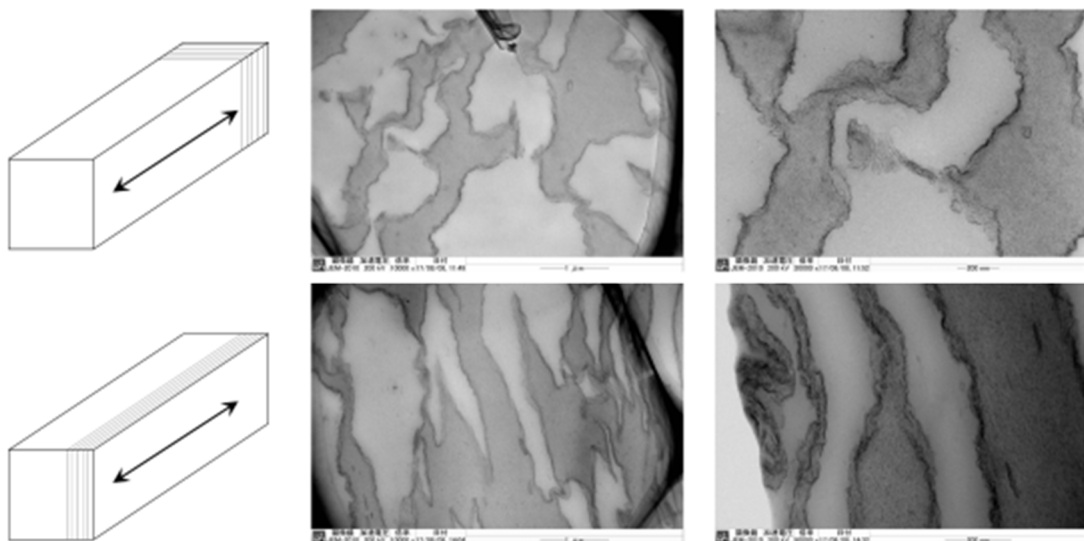


図 37 延伸方向に対して垂直な面方向に超薄切片を切削した試料（上段）と、平行な面方向に超薄切片を切削した試料（下段）の TEM 像

(5) CNF 強化モデル配合靴底材 (NR/EVA ブレンド) における CNF 分散相の微細構造への影響

CNF 強化モデル配合靴底材 (NR/EVA ブレンド) において CNF 分散相の分散相を変化させた際にブレンド材の相分離構造形成にどのような影響があらわれるかについて検討した。NR 相、EVA 相のいずれか片方、もしくは両方の相に所定量の CNF を添加した場合、ブレンド材の相分離構造がどのように変化するかについて TEM 観察により評価した。なお、RuO₄ 染色の染色条件はすべて 1000 Pa、20 min とした。

NR 相に CNF を分散させた後に EVA と混練した CNF 強化 NR/EVA ブレンドの TEM 像を図 38 に示す。左図や中央図から、海相である NR 相中に比較的大きな島相として分散している EVA 相とともに、非常に細かな島相として分散している EVA 相も存在していることが明らかになった。その生成メカニズムについて検討すべく、さらに詳細に観察を行った結果、右図のような NR 相中に EVA 相から細い組織が伸びて引きちぎられ、相分離構造の微細化が進行している様子を確認できた。以上のことから、CNF が NR/EVA ブレンドの相分離構造の微細化を誘起する可能性があることが示唆された。

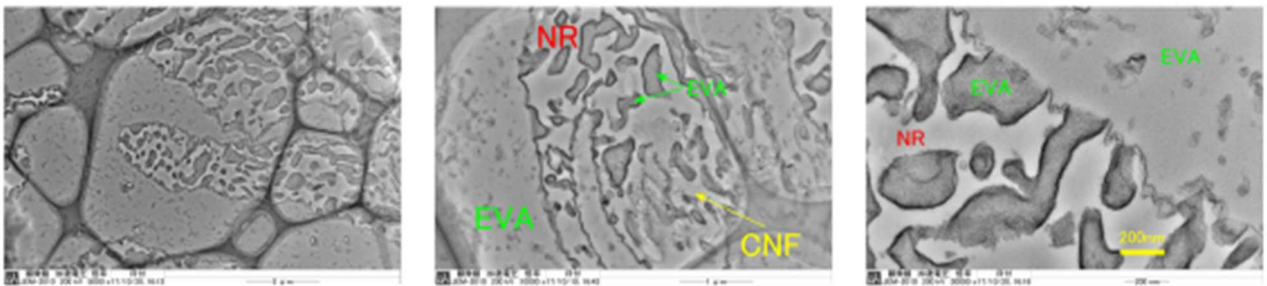
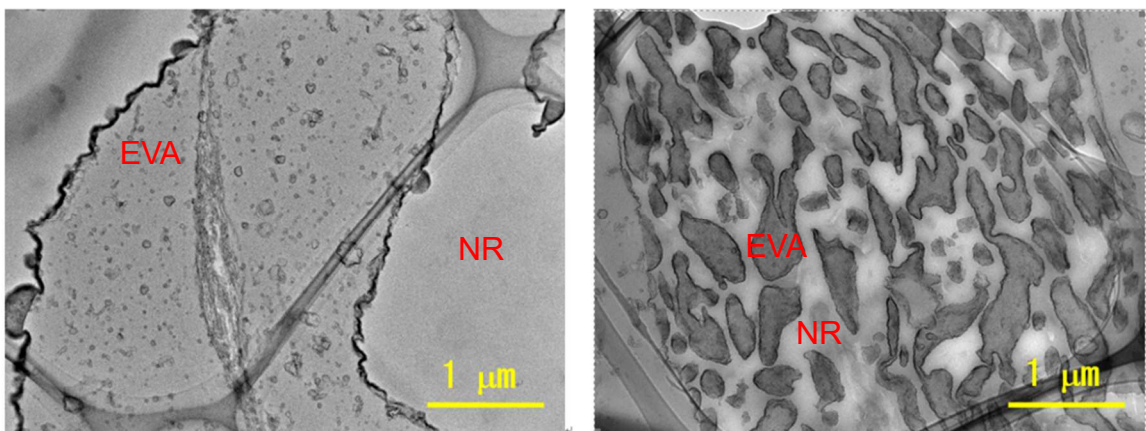


図 38 NR 相に CNF を分散させた後に EVA と混練した CNF 強化 NR/EVA ブレンドの TEM 像

一方、EVA 相に CNF を分散させた後に NR と混練した CNF 強化 NR/EVA ブレンドの相分離構造は、先述の NR 相に CNF を分散させた後に EVA と混練した CNF 強化 NR/EVA ブレンドの相分離構造とは大きく異なっていた。この場合、図 39 の左図に示したように、海相である NR 相中に大きな EVA の島相が分散するような構造となった。このことから、CNF を予め NR 相側に分散させた場合には超微細な相分離構造、予め EVA 相側に分散させた場合には島相が大きな相分離構造を形成することが明らかになり、NR/EVA ブレンドを作製する際には CNF をどの相に分散させるかが材料構造を設計していく上で非常に重要であることが示された。



CNF を予め EVA 相側に分散させたもの

CNF を予め NR 相側に分散させたもの

図 39 CNF の分散相を変化させて作製した CNF 強化 NR/EVA ブレンドの TEM 像

2-2-2 靴底の高機能化のための各種機能性評価

(1) 背景

CNF は従来の無機系フィラーとは異なり、アスペクト比が大きく、表面修飾等によって吸水性等のコントロールが可能であることから、ゴム用補強剤として有用であるとともに、材料（靴底材）へのウェットグリップ性や耐摩耗性等の機能性の付与が期待できる。さらに、CNF が NR/EVA ブレンドの相分離構造の微細化を誘起する可能性があることが示唆されたことから、靴底の高機能化のためには CNF 強化モデル配合靴底材（NR/EVA ブレンド）の各ゴム相への CNF の分散・分配を制御した材料構造設計技術の確立に取り組むことが重要である。本研究では、靴底の高機能化を図ることを目的として、実用靴底材の各種機能性評価を行い、材料構造と機能性との関係を明らかにする。

(2) CNF 強化ゴムブレンド靴底材のグリップ性評価

前節の「実用靴底の高機能化のための材料構造設計に関する検討」において用いた CNF 強化モデル配合靴底材よりも実用靴底に近い配合の靴底材として、ポリマー成分を NR/EVA/スチレンブタジエンゴム（SBR）/オレフィン樹脂とし、表 7 に示した配合処方で CNF 強化ゴムブレンド靴底材を作製した。なお、①、②、③の配合については、NR ラテックス、EVA エマルジョン、CNF（あるいはポリイソシアネート）を本事業で導入した 3 本ロールミル（図 40、株式会社井上製作所製 3 本ロールミル S-9×20）を用いてまずは水分散状態での混練を行った（ロール通し回数 1 回）。次に、混練した材料を 80 °C 設定の乾燥機に入れて乾燥させた後に、残りのポリマー成分（SBR、オレフィン樹脂）を本事業で導入した高機能ニーダー（図 41、日本スピンドル製造株式会社製 Ms 式加圧式ワンダーニーダー WDS75-215MWB-S）を用いて回転数 30 rpm、混練温度 110 °C で 20 分間混練し、最後に 2 本ロールを用いて発泡剤と架橋剤を投入した。一方、①'、②' の配合については、まずは CNF と接着剤、架橋剤を攪拌容器に入れて攪拌混合し、2 本ロールを用いて得られた混合物と NR、EVA、SBR、オレフィン系樹脂との混練を行った（以下、本手法を直練りと称する）。次に、混練した材料を 80 °C 設定の乾燥機に入れて乾燥させた後に、2 本ロールを用いて発泡剤と架橋剤を投入した。いずれの配合試料についても、160 °C で 17 分間熱プレス処理することにより、架橋発泡成形を行った。



図 40 3 本ロールミルの外観



図 41 高機能ニーダーの外観

表7 機能性（グリップ性）評価に用いた CNF 強化ゴムブレンド靴底材の配合処方

単位／重量比(phr)

サンプル名	ポリマー	CNF	ポリイソシアネート	発泡剤 1/ 発泡剤 2	過酸化 物架橋剤 (DCP)
①CNF 0 phr	100	0	0	3.5/2.3	1.4
②CNF 5 phr(3本ロール使用)	100	5	0	3.5/2.3	1.4
①' CNF 0 phr(直練り)	100	0	0	3.5/2.3	1.4
②' CNF 5 phr(直練り)	100	5	0	3.5/2.3	1.4
③CNF 5 phr+ポリイソシアネート 10phr (ニーダー)(3本ロール使用)	100	5	10	3.5/2.3	1.4

「ポリマー」:NR#3/EVA/SBR/オレフィン系樹脂=16/54/16/14

「CNF」(株)スギノマシン製 BiNF-i-s BMa-10005(長繊維;固形分 5%)

「EVA」:サンプル②③…EVA エマルジョン(酢酸ビニル含量 85%)、

サンプル②'…東ソー(株)製 EVA 樹脂 ウルトラセン 640(酢酸ビニル含量 25%)

「ポリイソシアネート」:(株)オーシカ製 架橋剤 H-210

「発泡剤1」:セルマイク Z-923(三協化成(株)製)

「発泡剤2」:セルマイク CAP Z-1122(三協化成(株)製)

「過酸化架橋剤」:PERKADOX BC-FF(化薬アクゾ(株)製)

①、②、③の配合試料を先述の条件で架橋発泡成形したスポンジゴムシートについて、摩擦測定機（株）東洋精機製作所製 TR-2）を用いて JIS K 7125 に準じて静摩擦ならびに動摩擦係数測定を行った結果を表 8 に示す。なお、測定は P タイル材を対象に行った。静摩擦係数、動摩擦係数ともに CNF の添加によって向上し、特にイソシアネートを併用した場合にその効果は顕著であった。また、スキン層ありの場合よりもスキン層なしの場合の方が摩擦係数は向上した。これらのことから、試料表面が削れ、CNF が接地面により多く露出してくるほど CNF の添加効果が顕著にあらわれ、グリップ性が向上するものと考えられる。

表8 CNF 強化ゴムブレンド靴底材のグリップ性（摩擦係数）評価結果

サンプル名	静摩擦係数 μ		動摩擦係数 μ	
	スキン層あり	スキン層なし	スキン層あり	スキン層なし
①CNF 0 phr	0.57	0.56	0.39	0.54
②CNF 5 phr(3本ロール使用)	0.42	0.61	0.34	0.57
③CNF 5 phr+ポリイソシアネート 10 phr (ニーダー)(3本ロール使用)	0.68	0.79	0.50	0.73

(3) CNF 強化モデル配合鞋底材の耐摩耗性評価

CNF 強化モデル配合鞋底材 (NR/EVA ブレンド) の各ゴム相への CNF の分散・分配を制御した材料を作製し、2-2-1. (4) 項に記載した材料の微細構造と鞋底材の機能性 (耐摩耗性) との関係について検討した。耐摩耗性評価に使用した CNF 強化モデル配合鞋底材の配合を表 9 に示す。ここでは、酢酸ビニル含量の異なる 2 種類の EVA を使用し、EVA の相違による耐摩耗性への影響についても調査した。

各試料の作製方法については、まずは NR ラテックスあるいは EVA エマルジョンと CNF を水分散系で自転・公転ミキサーを用いて所定の条件で攪拌混合し、混合した材料を 80 °C 設定の乾燥機に入れて乾燥させた後に、残りの固形 NR あるいは固形 EVA、ステアリン酸、架橋剤を密閉式混練機 (株東洋精機製作所製ラボプラストミル 10C100 型) を用いて混練した。材料の充填率は 0.7 とし、混練温度 80 °C、ローター一回転数 30 rpm とした。なお、混練時間は積算トルクエネルギーが 1600 MJ/m³ に達するまでとし、各試料ともに一定条件での混練を行った。また、混練手順としては先ず乾燥させた CNF と各ポリマーの混合物と残りの固形ポリマーを素練りし、エネルギー値が 600 MJ/m³ に達した時点でステアリン酸と架橋剤を一括投入した。

表 9 機能性 (耐摩耗性) 評価に用いた CNF 強化モデル配合鞋底材の配合処方

材料等	①配合 1(コントロール 1)	②配合 2(コントロール 2)	③配合 3	④配合 4
NR ラテックス(固形分)	50	50	50	50
EVA エマルジョン(50) (固形分) (注 1)	50	0	50 [+CNF5 phr(固形分)]	0
EVA エマルジョン(ケミパール V200)(固形分) (注 2)	0	50	0	50 [+CNF5 phr(固形分)]
CNF(固形分) (注 3)	0	0	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1
架橋剤	1.5	1.5	1.5	1.5
材料等	⑤配合 5	⑥配合 6	⑦配合 7	⑧配合 8
NR ラテックス(固形分)	50 [+CNF5 phr(固形分)]	50 [+CNF5 phr(固形分)]	50 [+CNF2.5 phr(固形分)]	50 [+CNF2.5phr(固形分)]
EVA エマルジョン(50) (固形分) (注 1)	50	0	50 [+CNF2.5 phr(固形分)]	0
EVA エマルジョン(ケミパール V200) (固形分) (注 2)	0	50	0	50 [+CNF2.5phr(固形分)]
CNF(固形分) (注 3)	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1
架橋剤	1.5	1.5	1.5	1.5

(注 1) 「EVA エマルジョン(50)」…品番 50(酢酸ビニル含量 85%)

(注 2) 「EVA エマルジョン(ケミパール V200)」…三井化学(株)製 ケミパール V200(酢酸ビニル含量 約 30%)

(注 3) 「CNF」…(株)スギノマシン製 BiNFi-s WMA-10005(標準繊維)

①～⑧までの各ゴムシートについて、JIS K 6264-2 に準じて DIN 摩耗試験機（株安田精機製作所製）および本事業で導入したテーバー式摩耗試験機（図 42、株東洋精機製作所製 TS-2+TSR-1）による摩耗試験を行った結果を表 10 に示す。なお、試料③、④については予め水分散混合で EVA 相に CNF を分散させたもの、試料⑤、⑥については予め水分散混合で NR 相に CNF を分散させたもの、試料⑦、⑧については水分散混合で EVA、NR の両相に CNF を分散させたものである。

DIN 摩耗試験の結果からは耐摩耗性への CNF 分散相の影響についての明確な傾向が認められなかった。これは、本試験における摩耗条件が適切ではなく、試料間の相違があらわれなかったものと考えられることから、さらにシビアな条件で再試験を行う必要がある。テーバー式摩耗試験の場合も同様に、試験荷重 2.45 N、500 回転では耐摩耗性への CNF 分散相の影響についての明確な傾向が認められなかったことから、試験荷重 7.35 N、500 回転というシビアな条件に変更したところ、CNF 添加による耐摩耗性の改善効果が確認でき、EVA 中の酢酸ビニル含量の違いや CNF 分散相の影響が顕著にあらわれた。EVA 中の酢酸ビニル含量の影響については、CNF 添加の有無にかかわらず、酢酸ビニル含量の少ない EVA を使用した試料（配合②、④、⑥、⑧）の方が酢酸ビニル含量の多い EVA を使用したものに比べて耐摩耗性が改善されることが明らかになった。また、CNF 分散相の影響については、予め水分散混合で NR 相に CNF を分散させたものの耐摩耗性が非常に優れており、摩耗体積は酢酸ビニル含量の多い EVA を使用した試料では未添加の約 7 分の 1、酢酸ビニル含量の多い EVA を使用した試料でも約 5 分の 1 まで減少することが明らかになった。これらの結果は、2-2-1.（4）項に記載した材料の微細構造と関連しており、相分離構造が微細化するほど材料の機能性が向上することが示唆された。



図 42 テーバー式摩耗試験機の外観

表 10 CNF 強化モデル配合靴底材の耐摩耗性) 評価結果

サンプル名	DIN 摩耗試験 比摩耗体積(mm ³)	テーバー摩耗試験 摩耗体積(mm ³)
①配合 1(コントロール 1)	179	193
②配合 2(コントロール 2)	174	48
③配合 3	168	113
④配合 4	162	38
⑤配合 5	137	28
⑥配合 6	148	10
⑦配合 7	173	57
⑧配合 8	162	14

第3章 省エネルギー・高効率な製造プロセスの実現における課題への対応

3-1 スタティックミキサー等の活用による製造プロセスの省エネルギー化に関する検討

(1) 背景

CNFとゴムとの複合化において、ゴム中のCNFの分散性を向上させるため、従来はゴムラテックスを使用したウェット状態でのホモジナイザー等による高速攪拌混合を行っていたが、本手法でもゴム中のCNFの分散性は十分ではなかった。これに対し、本事業ではスタティックミキサー等の従来とは異なるミキサーを活用することによって製造プロセスの省エネルギー化を図るとともに、ゴム中のCNFの分散性の更なる向上を図るための製造プロセスの確立に取り組んだ。さらに、溶剤を用いて混合物を固形化していた従来のプロセスでは作業環境上好ましくないため、水分散状態のまま高効率で乾燥させる乾燥プロセスについても検討した。

(2) 自転・公転ミキサーの活用による製造プロセスの省エネルギー化

本事業で導入した自転・公転ミキサーの外観を図43、内部構造を図44に示す。このミキサーを用い、CNFが均一に分散した気泡のない攪拌混合物を作製する製造プロセスについて検討し、ウェットプロセスでのCNFとNRラテックスとのマスターバッチ化における有効性を確認した。特に、粘度が非常に高いためホモジナイザーでの混合が困難なCNFの極長繊維品とNRラテックスとの混合において、このミキサーは有効に活用できることがわかった。

CNF配合量についても、従来のホモジナイザーでは攪拌混合ができなかったような量でも本ミキサーでは混合が行えたことから、CNFを多量に配合したマスターバッチの作製に有用であることが明らかになった。また、ホモジナイザーによる混合ではマスターバッチが多くの気泡を抱き込んでしまうのに対し、このミキサーでは公転回転数に対する自転回転数の比率を高くすることによって効率的な攪拌が行え、公転回転数に対する自転回転数の比率を低くすることによって効率的な脱泡が行えることが確認できた。さらに、ホモジナイザーに比べて非常に短時間でCNFが均一に分散した混合物が得られる可能性が見出されたことから、製造プロセスの省エネルギー化への寄与も期待できる。



図 43 自転・公転ミキサーの外観



図 44 自転・公転ミキサーの内部構造

(3) 製造プロセスによる CNF の分散性の違いに関する検討

化学修飾した CNF について、2 本ロールを用いて固形 NR に直接混練することによって NR/CNF 複合材料を作製した(試料①)。一方、比較対象として自転・公転ミキサーを用いて NR ラテックスと CNF を水分散状態で混合し、その後乾燥処理する方法でも NR/CNF 複合材料を作製した(試料②)。両者の CNF の分散性の相違について、マイクロ X 線 CT スキャナー(カールツァイスマイクロコピー社製、Micro XCT-400)を用いて表 11 に記載した条件で観察した。なお、観察には 2 mm×2 mm×20 mm の直方体の NR/CNF 複合材料を用いた。

表 11 マイクロ X 線 CT スキャナー観察時の条件

管電圧	40 kV
出力	10 W
測定範囲	-92~92°
撮影枚数	1800 枚
対物レンズ	40 倍
X 線源位置	30 mm
検出器位置	8 mm

2 本ロールによる直接混練法で作製した試料①及び自転・公転ミキサーによる水分散混合法で作製した試料②の三次元像及び二次元画像をそれぞれ図 45 および図 46 に示す。これらの図において、試料①では NR 中に数十 μm 以上の大きさの CNF の凝集塊が多数観察された。一方、試料②では CNF の凝集塊がほとんど観察されなかった。このことから、現状では CNF のゴム中への汎用ゴム加工機である 2 本ロールによる直接混練では CNF の凝集を防ぎながら均一分散させることは非常に難しいことがわかった。今後、CNF の凝集を抑制していくためには CNF 表面の水酸基の保護により更なる疎水化を図っていく必要がある。また、鞋底材に使用する発泡ゴムの物性や機能性を評価する CNF 複合材料については、発泡ゴムのセル壁の厚みなどから考慮して、CNF の凝集はできるだけ起こらないように作製することが必要であり、そのためには現状ではラテックスを用いて自転・公転ミキサーによる水分散混合法で試料作製することが望ましいことが明らかになった。

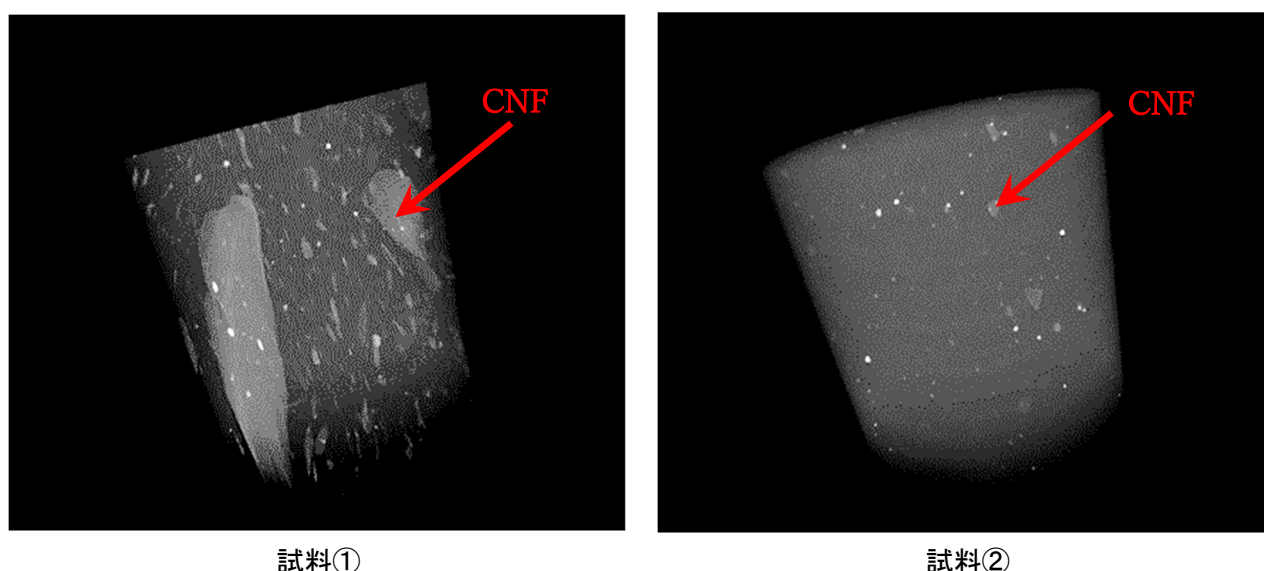
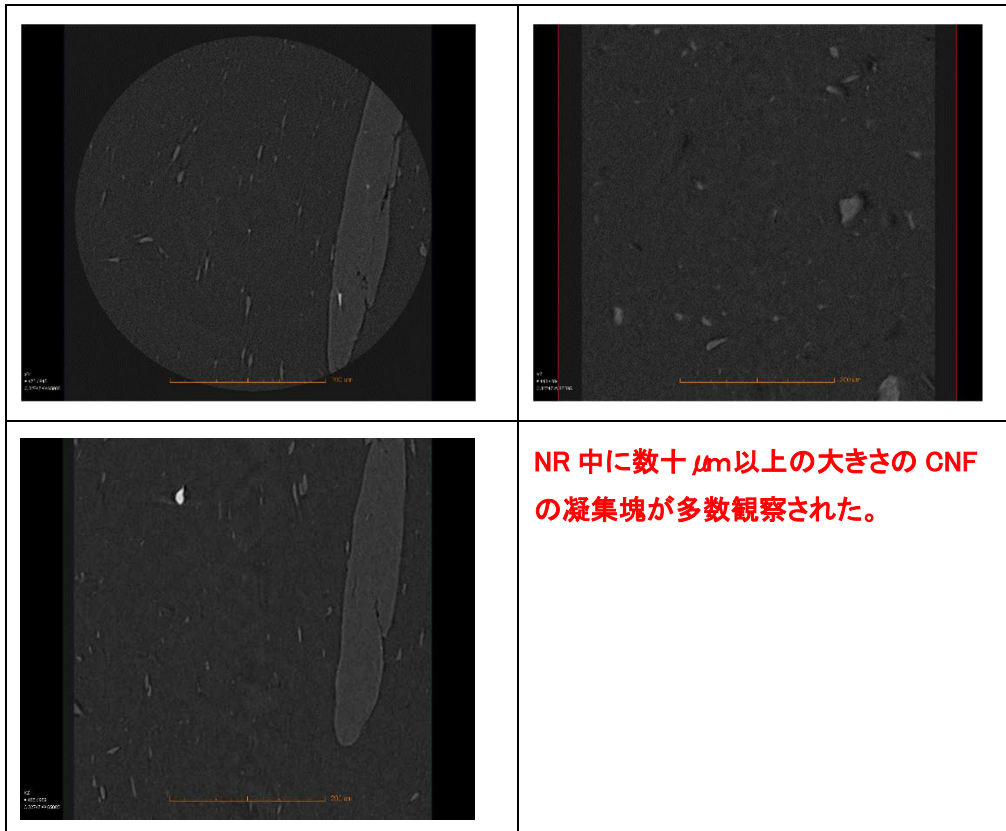
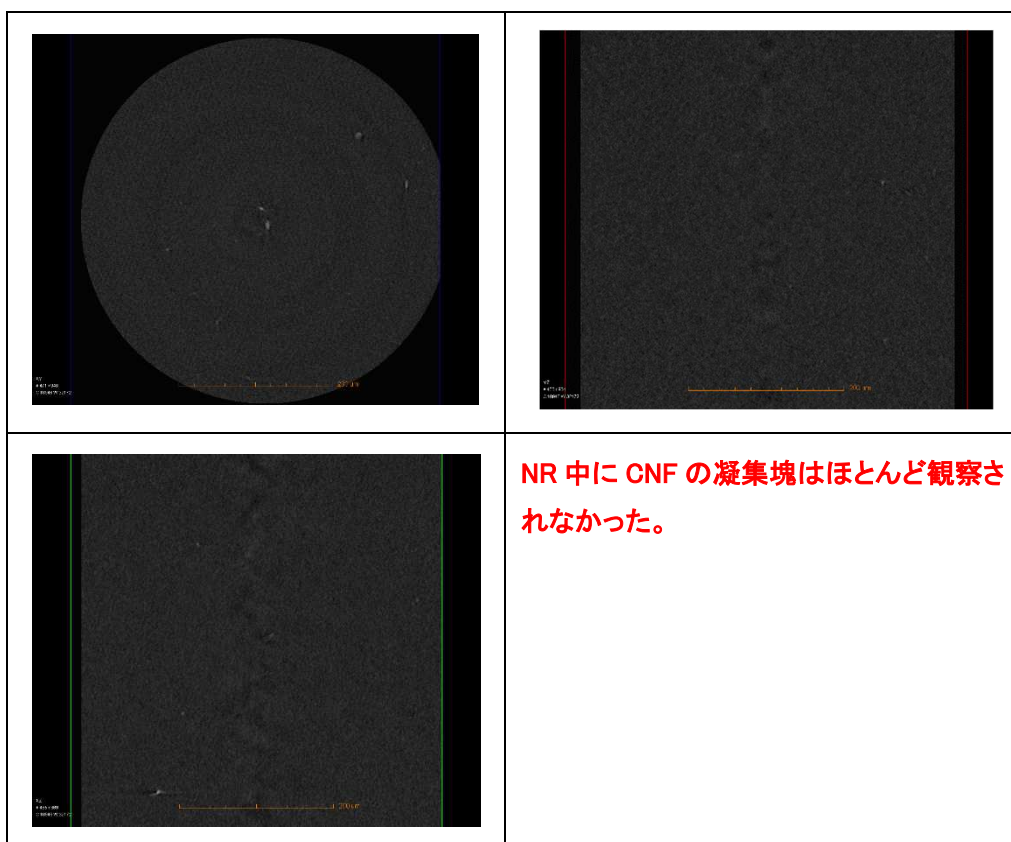


図 45 マイクロ X 線 CT スキャナーで観察した NR/CNF 複合材料の三次元像



試料①



試料②

図 46 マイクロ X 線 CT スキャナーで観察した NR/CNF 複合材料の二次元像

3-2 CNF とゴムとの直接混練技術に関する検討

(1) 背景

従来の CNF とゴムとの複合材料の製造プロセスは、中小企業において製品化を行うための製造プロセスには適していない。そのため、汎用のゴム混練機を用いた CNF 強化ゴム材料の製造プロセスの開発がゴム業界全体から求められている。そこで、本事業では先述の新たな表面修飾等によって CNF 表面の水酸基を保護することで乾燥時の凝集の防止を試みることや、本事業で導入した高機能ニーダーならびに 3 本ロールミルを用いて高せん断混練を行う直接混練技術の確立に取り組んだ。

(2) 高機能ニーダーによる直接混練に関する検討

ゴム中への CNF の混練において、CNF に含まれる水分を除去する際には機械内部を比較的高温の雰囲気を保つ必要がある。一方、水分の除去が終了した後は機械内部を比較的低温に保ち、CNF をポリマー内部に効率よく分散させる必要がある。このため、温度制御性が高く、配合剤の分散性に優れたニーダーが必要となる。そこで、本事業では高機能ニーダー(図 41、日本スピンドル製造(株)製 Ms 式加圧式ワンダーニーダー WDS75-215MWB-S)を導入し、その優位性について評価した。

高機能ニーダーで混練することの優位性を評価するため、高機能ニーダーおよび既設ニーダーを使用した試験混練を行い、混練性や混練後のゴム物性等について比較した。既設ニーダーとして、図 47 に示した(株)モリヤマ製加圧型ニーダー(容量 3 L)、高機能ニーダーとして、図 48 に示した日本スピンドル製造(株)製ワンダーニーダー(容量 7 L)を用い、表 12 に示した配合処方で行った。既設ニーダーによる混練は、混練温度 110 °C、混練時間 21 分で行い、混練後の乾燥は 85 °C で 18 時間要した。一方、高機能ニーダーによる混練は、混練温度 110 °C、混練時間 25 分で行い、混練後の乾燥は 85 °C、1 時間で十分であった。乾燥処理後、いずれのコンパウンドにも 2 本ロールにて所定量の発泡剤と架橋剤を添加した。その後、160 °C で 20 分間熱プレス処理することにより、架橋発泡成形を行った。



図 47 既設ニーダーの外観



図 48 高機能ニーダーの外観

表 12 混練実験に用いた材料の配合処方

原料名	ポリマー	シリカ	CNF	シランカップリング剤
重量比	100	10	3	3

注)「ポリマー」:NR#3/EVA640/SBR/オレフィン系コポリマー=16/54/16/14

「CNF」:スギノマシン製(固形分 5%)、「シランカップリング剤」:エボニックジャパン製 Si69

高機能ニーダーと既設ニーダーとの混練性および混練後のゴム物性について比較した結果を表 13 に示す。混練後の乾燥時間について、高機能ニーダーの方が既設ニーダーに比べて大幅に削減できることから、製造プロセスの省エネルギー化への寄与も大きく、高機能ニーダーの優位性が確認できた。また、作製したスポンジゴムの摩耗試験結果からも、高機能ニーダーを用いて混練したもののの方が耐摩耗性に優れていることが明らかになった。

表 13 高機能ニーダーと既設ニーダーとの比較結果

ニーダー名	混練 温度×時間	混練後の乾燥 温度×時間	加熱 減量(%)	比摩耗体積 (mm ³)	引張強度 (MPa)
高機能ニーダー	110°C×25分	85°C×1h	0.4	640	2.2
既設ニーダー	110°C×21分	85°C×18h	9.9	1030	2.2

(3) 3本ロールミルによる混練に関する検討

3本ロールミルは、回転速度比の異なる3本のロールを利用し、ロール間隙での圧力による圧縮とロールの速度差によるせん断によるCNFの混練・分散が可能な装置である。このことから、NRラテックスあるいはEVAエマルジョンとCNFとの混練に有用であると考えられたことから、ウエットマスターバッチの作製に3本ロールミル、その他ポリマーと配合剤との混練には高機能ニーダーを用いた場合と2本ロールによる直練りの場合との比較検討を行った。なお、各プロセスの混練手順や配合処方については、2-2-2. (2)項に記載のとおりである。

CNF未添加およびCNFを5 phr添加したものの各プロセスの混練で得られた靴底材の物性評価結果を表 14 に示す。耐摩耗性、引張強さ、破断時伸び、引裂強さのいずれにおいても、CNFを5 phr添加したものでは直練りよりも3本ロールミルと高機能ニーダーとの組み合わせで混練したもののの方が優れた物性を示したことから、3本ロールミルのウエットマスターバッチ作製における有効性が確認できた。

表 14 3本ロールミルと高機能ニーダーの組み合わせおよび直練りプロセスで作製した試料の諸物性

サンプル名	比重	比摩耗体積 (mm ³)	引張強さ (MPa)	破断時伸び (%)	引裂強さ (N/mm)
①CNF 0phr(3本ロール使用)	0.430	418	3.18	350	12.1
②CNF 5phr(3本ロール使用)	0.407	436	4.98	310	16.7
①' CNF 0phr(直練り)	0.460	661	3.91	300	12.2
②' CNF 5phr(直練り)	0.490	540	4.01	280	14.3

第4章 全体総括

次世代のバイオマス素材として注目されている CNF によるゴムの補強技術と加硫発泡技術とを融合させた業界初の技術によって高機能・超軽量の環境配慮型ゴム系靴底の開発を行い、“メイド・イン・ジャパン”の復活と東京オリンピックを契機とした日本発の高機能シューズの世界への発信を目的として、第2章で報告した材料開発に関する研究に取り組んだ。その結果、CNF 表面のマレイン酸化等の新たな化学修飾法を確立するとともに、パルプ状態で化学修飾を行ってからナノファイバー化して化学修飾 CNF を作製する手法も確立し、これらの化学修飾がゴム物性向上に有効であることを確認した。また、繊維長の異なる市販の機械処理 CNF や、出発原料によって長さを、解繊度合いによって太さを調整した CNF を調製し、これらを複合化したゴム材料の物性評価を行い、靴底材の補強性に優れた形状の CNF を見出した。さらに、靴底用ゴムブレンドの相分離構造形成への CNF 分散相の影響について詳細な検討を行い、CNF が超微細相分子構造を誘起し、形成した微細構造が靴底材の機能性(特に耐摩耗性)向上に大きく寄与するといった非常に興味深い知見を得ることができた。

靴業界のみならずゴム業界全体のニーズである CNF 強化ゴム材料の製造プロセスの省エネルギー化および高効率化を目的として、第3章で報告した製造プロセスの開発に関する研究に取り組んだ。その結果、スタティックミキサーでは製造プロセスの省エネルギー化は図ることができるものの CNF をゴム中に均一に分散させることが困難なことが判明した。一方で、自転・公転ミキサーは、ウエットプロセスでのゴムと CNF とのマスターバッチ化において非常に有用であることが確認できた。特に、靴底材の軽量化に必須であるスポンジゴム作製の際に、CNF をセル壁であるゴム相中に均一分散させるのに有用であることが明らかになった。さらに、高機能ニーダーや3本ロールミルを用いて CNF を直接ゴムに練り込む直接混練技術の確立に取り組み、高機能ニーダーによる混練で製造プロセスの省エネルギー化が可能なこと、3本ロールミルと高機能ニーダーによる混練を組み合わせることによってゴム中の CNF の分散性が向上し、靴底材の物性向上を図ることが可能であることが確認できた。

本研究開発を通して、超軽量・高機能シューズの実用化・事業化のための材料構造設計や製造プロセスの省エネルギー化のための基盤技術が確立できた。また、2016年1月に開催された2016国際ナノテクノロジー総合展・技術会議において、本事業の紹介として試作シューズ(図49)を出展したところ、nano tech 大賞プロジェクト賞(ライフナノテクノロジー部門)を受賞した。また、本事業の成果については、テレビ、新聞等のメディアでも取り上げられ、業界からの注目度も高い。これからのことから、今後も引き続き補完研究を実施し、東京オリンピックを目標に実用化および事業化の推進を図っていく。

最後に、本研究開発のキーマテリアルである CNF の製造メーカーの立場から貴重なアドバイスをいただきました日本製紙株式会社研究開発本部 CNF 研究所 所長 河崎雅行氏、本プロジェクトの遂行にご支援、ご指導を賜りました近畿経済産業局関係者の皆様に心より感謝申し上げます。



図 49 試作した CNF 補強軽量シューズ