

# セルロースナノファイバー複合材料の開発（第2報）

## ーバクテリアセルロースを用いた摺動材料の開発ー

### Development of cellulose nanofiber reinforced composite materials

#### - Development of bacterial cellulose reinforced sliding material -

技術開発部 工業材料科 菊地時雄 高木智博 長谷川隆

昨年度開発した解繊・微細化プロセスにより微粉砕した、バクテリアセルロース(BC)と、GPPSを混練・射出成形した。このサンプルで摺動試験を行ったところ、比磨耗量が2桁近く減少し、フィラー強化PTFEと同等の性能であることがわかった。このことにより開発したプロセスによる微細化BCは、摺動材のフィラーとして用いることが可能であることがわかった。

Key words: freeze-dry, bacterial cellulose(BC), corn starch, CNF

## 1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は、紙やパルプにはない特異的な性質を活かして、多種多様な用途への展開が期待されている。また、植物バイオマスから取り出した天然由来の繊維であり、低炭素社会の実現にも貢献できる素材である。このCNFの一種に、グルコースなどを原料に酢酸菌によって造られるバクテリアセルロース(BC)があり、そのほとんどが廃棄されているが、一部食用(ナタデココ)となっている。またこのBCは、ヘミセルロースやリグニンなどをほとんど含まない、純度の高い生分解性にすぐれたセルロースである。BCはマイクロフィブリルの微細な網目構造をとることを特徴とし、力学的特性にすぐれている<sup>1)</sup>ことから、生分解性を有する機能性素材として注目され、その効率のよい培養技術の開発<sup>2)</sup>及び用途開発<sup>3)</sup>が進められている。

BCは、直径が数nm~数百nmの繊維で、水分が80~95wt%のゲル状物質である。これをゴムや熱可塑性樹脂に混練りすることはできないので、乾燥させて、混練り可能な粉体にする必要がある。しかし、これを直接乾燥させると強固な水素結合と3次元網目構造により、強固なシートとなり、微粉砕には特殊な粉砕機が必要となる。また、水素結合を弱めるために化学修飾をし、乾燥粉砕を行う方法もあるが、これらの方法はいずれもコストアップにつながり、県内中小企業に技術移転できるものではない。

昨年度は、繊維の3次元の絡み合いを弱める粉末の分散材<sup>4)</sup>、<sup>5)</sup>、<sup>6)</sup>と水素結合の結合間距離を長くする凍結乾燥法<sup>7)</sup>を組み合わせた、BCゲルを簡単に解繊粉砕する方法を開発した。

今年度は、このプロセスを用いた微細末BCと汎用ポリスチレン(GPPS)を混練り・射出成形し、摺動実験を行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2. 1. BCフィラーの調製

市販の業務用ナタデココ(フジッコ(株))を家庭用ミキサーで粉砕し、水中に分散させた。ここにコーンスターチを加え攪拌混合したBCゲルを2種類調製した。調整したBCゲルは、ナタデココの乾燥重量1に対して、コーンスターチを0.1添加した。

調整したBCゲルを、均一な多孔質体にするため、攪拌しながら冷凍庫で凍結させた<sup>7)</sup>。これを真空乾燥して、BC/コーンスターチの3D多孔質体を得た。これを家庭用フードプロセッサーで粉砕し、解繊・微細化BC(以下、微粉末BCと略す)を得た。

### 2. 2. 微粉末BCと樹脂の混練

樹脂との混練・射出成形は、レオ・ラボ(株)で行った。

Xplore社製の卓上型混練機MC15HTを用い、バレル温度220[°C]、スクリュ回転数50[rpm]で約10分間混練りした。この装置の特徴は、同方向2軸コニカルスクリュで混練り中の樹脂がバレル中を循環し、微粉末BCのナノレベルの分散が可能なことである。

射出成形用汎用ポリスチレン(以下、GPPSと略す)(東洋スチレン(株))に、微粉末BCをそれぞれ5、10、15、20wt%混練し、コンパウンドを得た。

評価サンプルは、Xplore社製の卓上小型射出成形機(型締め力1.2トン、射出容量12cc)で射出成形を行い、JIS K7113 小型試験片1(1/2)号型を作製した。

### 2. 3. 熱分析

昨年度の混練りだけとは異なり、射出成形も行ったため、樹脂の熱履歴が異なる。そのため酸化劣化の程度をティー・エイ・インスツルメント社製の熱重量測定装置(TGA Q500)で測定した。測定は空気雰囲気中、昇温速度10[°C/min.]で行い、5%重量減の温度を比較

した。

## 2. 4. 曲げ強度試験

微粉末 BC による GPPS の補強効果を確認するため、3点曲げ試験(島津製作所社製 AGX-V、ロードセル 1kN、支持スパン 32[mm]、試験速度 5.0[mm/min.])を行った。

## 2. 5. 摺動試験

摺動試験は福島大学 共生システム理工学類の小沢研究室の協力を得て実施した。装置(図1)は、ピンオンドラム型で、ドラムの直径は 200[mm]、材質は SUS304、表面粗さ Ra0.3 である。試験片寸法 4[mm]×4[mm]、厚さ 2[mm]に対して、面圧 0.19[MPa]、試験速度 1.5[m/s]で摺動試験を行い、レーザー変位計で比磨耗量、トルク変換機で動摩擦係数を計測した。図中の赤丸にサンプルをセットして負荷をかけて試験した。



図1 摺動試験装置(福島大学 小沢研究室)

## 3. 結果及び考察

### 3. 1. 熱分析結果



図2 試験サンプル

図2は、作製した試験サンプルである。サンプルは左から微粉末 BC 添加量 5、10、15、20wt%である。

成形時の加熱シリンダ内の滞留時間と、添加量の増加に伴う粘度増加によるせん断発熱による、酸化劣化のため褐色を帯びている。

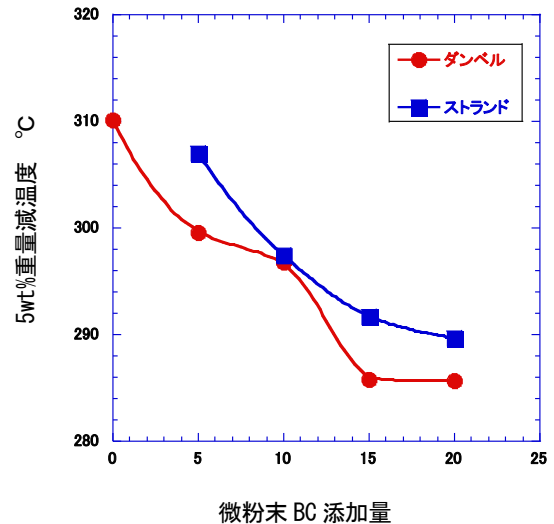


図3 熱劣化の比較

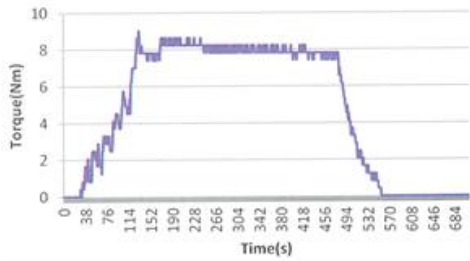
この酸化劣化の程度を確認するため、熱分析を行った結果が図3で、混練りのみのコンパウンドと、これを射出成形でダンベルに加工したサンプルとの比較である。高分子は酸化劣化や、低分子化により、酸化開始温度や重量減の開始温度は、低温側にシフト<sup>8)</sup>する。今回の場合も微粉末 BC 添加量が増えるに従い、重量減温度は低温側にシフトした。また、このコンパウンドを射出成形したサンプルは、原料コンパウンドのそれよりも低温側にシフトしている。

図4は、微粉末 BC と GPPS を混練りした際の時間とトルクのデータである。トルクの定常値に大きな差は見られないが、添加量が増えると、定常値になるまでの時間(誘導時間)内のトルクの変動は、大きくなった。また、添加量が増えると、誘導時間も増加(図5)した。

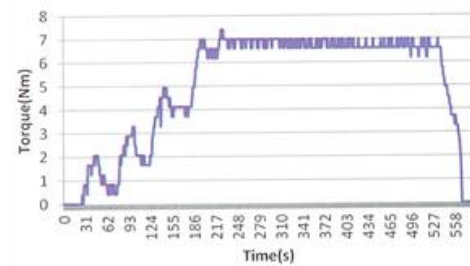
これらのことから、添加量の増加により増粘し、せん断発熱により GPPS 分子の低分子化が起これ、添加量が増えても定常値のトルクが上昇しなかったものと考えられる。また分子末端が増加することと、熱履歴により酸化反応がすすむことで、熱分析による酸化反応の起点が増加するために、酸化開始温度が低温側にシフトして、5wt%重量減温度も同様にシフトしたものと考えられる。

### 3. 2. 曲げ強度試験結果

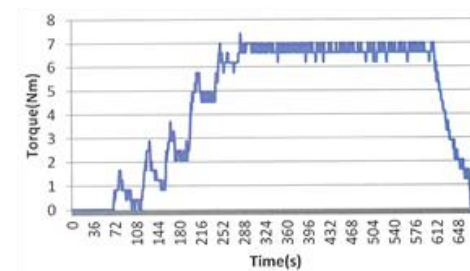
微粉末 BC による GPPS の補強効果と、酸化劣化によるダメージを確認するため行った、3点曲げ試験の結果が図6である。



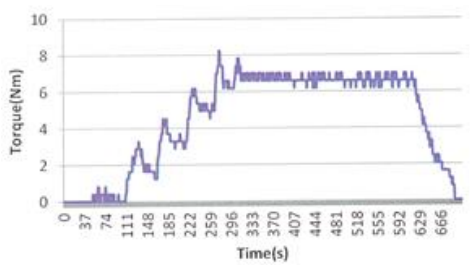
(a) GPPS



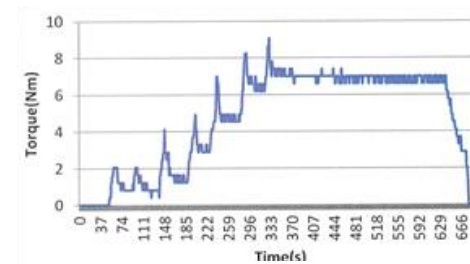
(b) 5wt%



(c) 10wt%



(d) 15wt%



(e) 20wt%

図4 添加量と混練りトルクの誘導時間

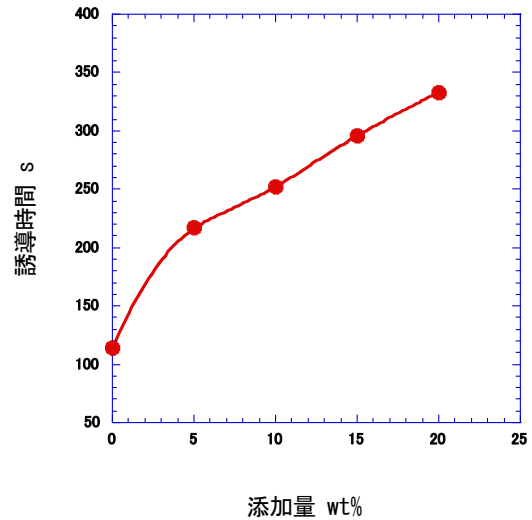


図5 混練時のトルク

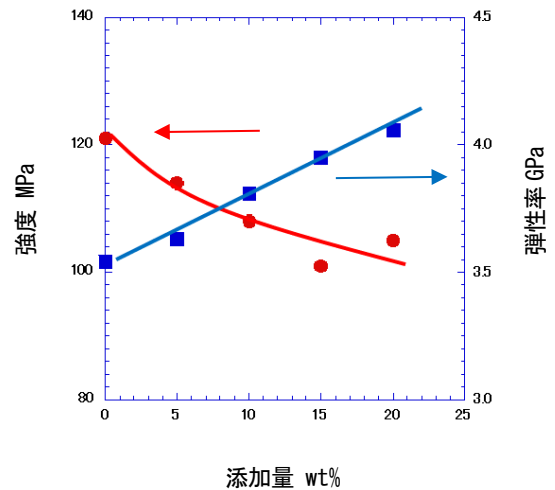


図6 3点曲げ試験結果

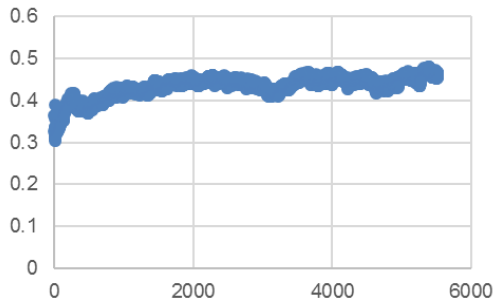
添加量の増加にしたがって、強度は低下したが弾性率は上昇した。微粉末 BC の添加により極端な強度低下は見られず、弾性率は上昇しているため、補強効果は出ているものと考えられ、酸化劣化による特性低下の影響は少ないものと考えられる。

### 3. 3. 摺動試験結果

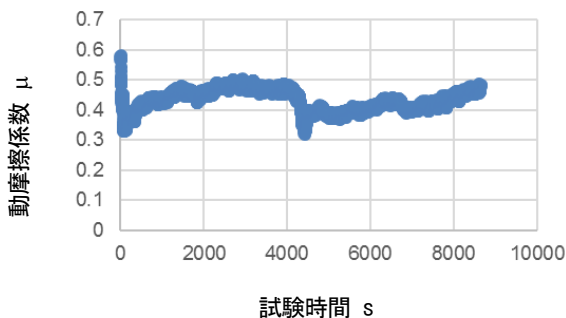
図7は、摺動試験の測定チャートである。例として、添加量10、20wt%のサンプルの測定例を示した。縦軸が動摩擦係数で、横軸が時間である。各サンプルの比磨耗量と動摩擦係数をまとめたのが図8である。

微粉末 BC を添加したことで、動摩擦係数は約0.1程度増加したが、添加量による依存性は認められなかった。

比磨耗量は、10wt% 添加で GPPS よりも約2桁小さく、フィラー強化 PTFE とほぼ同等の値を示し、その



(a) 添加量 10wt%



(b) 添加量 20wt%

図7 測定チャート

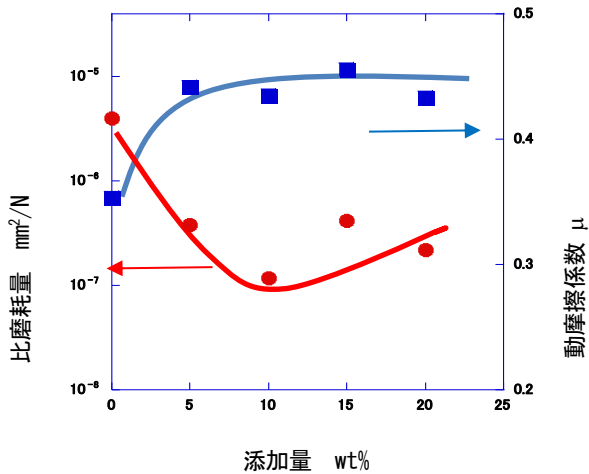


図8 摺動実験結果

後増加した。微粉末BCのような微細フィラーは、比表面積が大きく凝集しやすい特徴がある。そのために、添加量が多いと分散不良が生じやすく、比磨耗量が増加したものと考えられる

比磨耗量が減少した理由として以下のように考えることができる(図9)。黒線はフィラー、赤点線はクラック進展のそれぞれ模式図を表している。

材料は、摺動時のせん断応力によりクラックが生じ、そのクラックが進展し破断にいたる。この破断して欠落したのが磨耗粉である。

磨耗量を減らすには、この単位面積あたりのクラックの進展エネルギー ( $G$  値 [ $J/m^2$ ]) が大きいほど有利となる。今回の実験において、クラックが進展するマトリックスは、おなじGPPSであるため、 $G$  値は同じであるにもかかわらず、磨耗量に差が出たのは、破断に至るまでのトータルエネルギーに差(図9(a)、(b))があったからと考えられる。つまり、クラックパスを長く・複雑にして破断までのトータルエネルギーが増大していたものとする。

クラックパスを長く・複雑にするには、 $L/D$  の大きなフィラーを均一に分散させることが必要不可欠であり、微粉末BCが適していることがわかる。



(b)  $L/D$  の小さなフィラー



(a)  $L/D$  の大きなフィラー

図9 クラック進展模式図

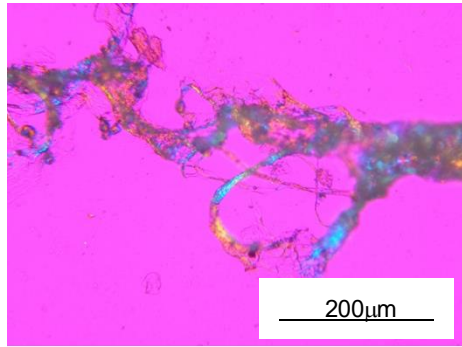
粒子の分散の程度についての評価は単純に凝集塊を破碎するため分散混合に必要な応力とエネルギーを考察するだけではなく、観察によって実証すべきである。

しかし観察は、分散の対象となる凝集塊を明確に同定することが非常に困難である。

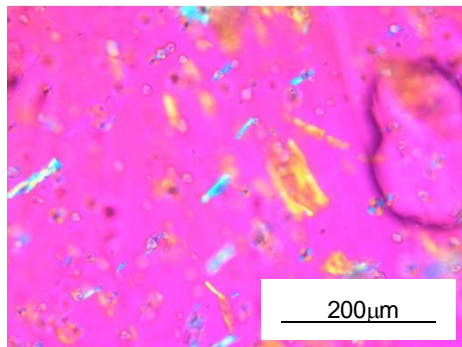
凝集塊は光学顕微鏡で確認できる数十～数百ミクロンの大きさから、観察が極めて困難なサブミクロンレベルの大きさまで、広範囲に分布しており、対象によって観察(測定)方法が異なる。そのため、粒子径分布を評価するには、いくつかの観察方法の組み合わせが不可欠となる。

また1番の問題点は、高倍率の観察では観察範囲が狭くなることであり、この狭い範囲の限られた情報で、材料全体を評価することは、極めて危険である。

今回も分散確認のため、非結晶性で透明なGSPSに結晶性材料のBCを分散させて、偏光顕微鏡明視野観察(図10)を行なった。(a)は微粉末BC、(b)はこれをGPPSに5wt%添加したサンプルである。添加量が多いと観察しにくくなるので、あえて希薄なこのサンプルにした。



(a) 微粉末 BC



(b) 添加量 5wt%

図1 O偏光顕微鏡明視野観察

今回のフィラー分散の評価も、光学顕微鏡観察で比較的大きなフィラーの観察と比磨耗量の結果から、現象論的に判断し、添加量 10wt%まではほぼ均一に分散しているものと考えられる。

微粉末 BC の添加量は、10wt%を超えると射出成形品の酸化劣化が進む(図3) こと、比磨耗量極小値が 10wt% (図8) であること、他の研究例<sup>9)</sup> も粘度の関係から 10wt%前後の報告が多いことから、摺動材としての添加量も 10wt%前後が適正值と考えられる。

#### 4. 結言

開発した BC の解繊・微粉碎プロセスによる微粉末 BC おいて、以下の結論を得た。

- ・摺動材に用いない GPPS でも微粉末 BC による改質で、PTFE (フィラー入り) と同等の比磨耗量であった。
- ・開発したプロセスによる微粉末 BC フィラーは、樹脂の磨耗量を減少させる特徴があることを確認でき、開発したプロセスの有効性を示すことができた。

BC のような廃棄物から樹脂の改質材を安価に製造・有効利用ができれば、産業廃棄物の減量化、新たな雇用の創出および6次化産業の分野にも貢献できるものと考えられる。

#### 謝辞

摺動実験に当たりご協力いただきました、福島大学大学院理工学研究科小沢喜仁教授、同大学院生小澤匠さんに感謝します。

#### 参考文献

- 1) 生分解性プラスチック研究会編 生分解性プラスチックハンドブック、213 (1995)
- 2) 特開 2000-31702
- 3) 特許第 2617431
- 4) 菊地時雄、他、成形加工, P. 657, vol. 18, No. 9 (2006)
- 5) 菊地時雄、他、IWGC-4 予稿集, P. 116 (2006)
- 6) 菊地時雄、他、M&M2006 予稿集, P. 53 (2006)
- 7) 菊地時雄、他、JCOM-36 予稿集, P. 9 (2007)
- 8) 大竹義人、高分子材料の事故原因究明と PL 法、アグネ技術センター、P. 135 (1999)
- 9) 仙波健、他 成形加工シンポジウム' 18, P. 319, (2018)