

セルロースナノファイバー複合材料の開発

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

セルロースナノファイバー (CNF) の1種であるバクテリアセルロース (BC) を、従来の化学処理や特殊微粉砕機を用いずに、解繊・微粉化するプロセスを開発した。また、この微粉砕 BC とポリスチレン (PS) を混練し分散性と耐熱性を確認した。このことにより、低コストで熱可塑性樹脂と混練可能な BC 微細フィラーを製造することが可能となり、摺動部材の開発が大きく前進した。

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、一部食用 (ナタデココ) となっている。これは、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¹⁾ 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²⁾ 及び用途開発³⁾ が進められている。

CNF 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。

そこで、本稿では、繊維の 3 次元の絡み合いを弱める粉末の分散材^{4), 5), 6)} と水素結合の結合間距離を長くする凍結乾燥法⁷⁾ を組み合わせ、BC ゲルを簡単に解繊粉砕する方法を開発したので報告する。

2. 実験

2. 1. BC ゲルの調製

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に対して、コーンスターチを表 1 のとおり添加した。また、比較のため粉砕古紙とコーンスターチを混合したものも作製した。

表 1 試料調整

| 試料名 | セルロースの種類 | セルロース 1 に対するコーンスターチの添加量 |
|-----|------------|-------------------------|
| 比較 | 粉砕古紙 | 1.5 |
| A | BC (ナタデココ) | 1 |
| B | BC (ナタデココ) | 0.5 |

2. 2. BC ゲルの凍結乾燥・解繊・微粉末化

調製した 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⁷⁾。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. 3. 微粉末 BC と樹脂の混練

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、フィラーをそれぞれ 5、10、15 [wt%] 混練し、コンパウンドを得た。

樹脂との混練は、レオ・ラボ (株) で行った。Xplore 社製の卓上型混練 MC15HT (図 1) を使い、バレル温度 220 [°C]、スクリュ回転数 50 [rpm] で 5 分間混練した。この装置の特徴は、同方向 2 軸コニカルスクリュで混練中の樹脂がバレル中を循環し、フィラーのナノレベルの分散が可能なことである。

2. 4. 特性評価

フィラーによる機械的特性を確認するため、混練機から押し出したストランドで 3 点曲げ試験 (支持スパ

ン 32[mm]、試験速度 5.0[mm/min]) を行い比較した。
 また、微粉末 BC の分散程度を確認するため、破断面の SEM 観察と偏光顕微鏡観察を行った。

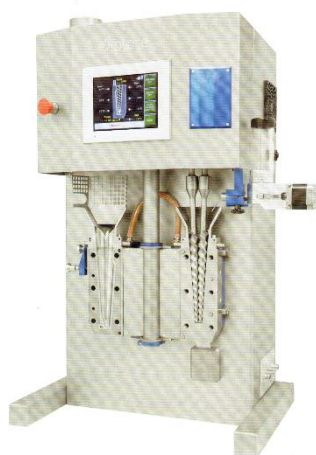


図1 使用した卓上混練機 (カタログより抜粋)

3. 結果及び考察

3. 1. 混練結果



図2 フレーク状微細 BC

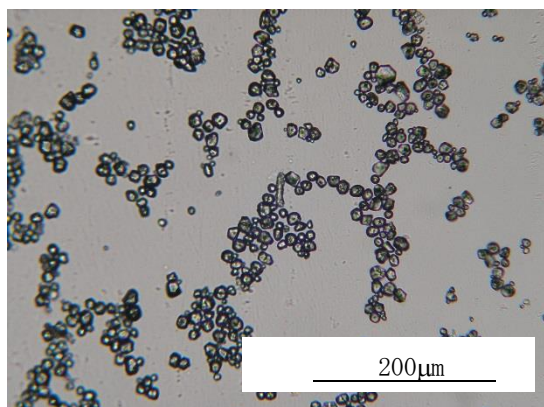


図3 光学顕微鏡観察結果

図2は、調整して得られたフレーク状の微粉碎試料 B である。図3はそれを拡大した顕微鏡観察結果で、微細な BC フィブリルに澱粉粒がまとわりついて、クラスターを形成しているのがわかる。

調整したフィラー3種類 (表1) について添加量を変えたときの混練時のトルクを表2に示した。添加量に対してトルクの大きな変化はなく、混練に十分耐えられることがわかった

表2 混練時のトルク

| 試料名 | フィラー [wt%] | トルク [N-m] |
|------|------------|-----------|
| 比較-1 | 5 | 8.3~9.5 |
| 比較-2 | 10 | 7.9~9.8 |
| 比較-3 | 15 | 8.3~9.7 |
| A-1 | 5 | 7.5~8.5 |
| A-2 | 10 | 7.7~8.9 |
| A-3 | 15 | 7.9~9.2 |
| B-1 | 5 | 7.7~8.7 |
| B-2 | 10 | 8.3~9.4 |
| B-3 | 15 | 7.8~9.1 |

次に、コーンスターチの少ない試料 B タイプの観察例を示した。理由は、コーンスターチが多すぎて、BC の分散がよく判別できなかったためである。

図4は、得られた試料 B-1、B-3 の破断面の SEM 観察結果である。角張った球状に見えるのがコーンスターチで、周囲には図3で観察された繊維形状は観察できなかった。破断面は GPPS のそれとは異なり、フレーク状になっている。これは、柔軟で微細なフィラーを強化材として用いた場合に特有の破断面^{7)、8)}であり、樹脂中に微細分散しているものと思われる。偏光顕微鏡観察ではそれを裏付ける繊維状の物質が観察された (図5)。

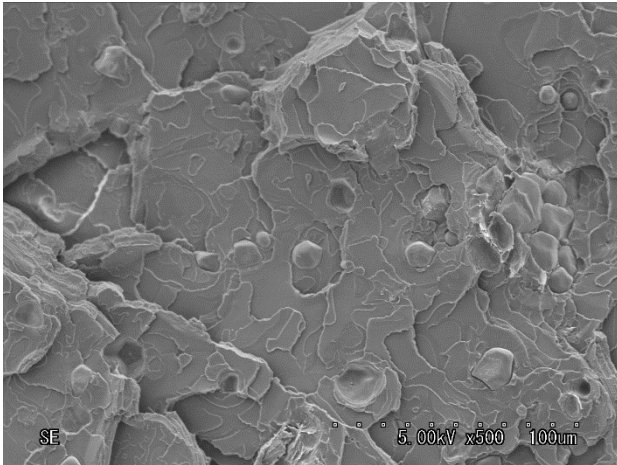
図5は、試料 B-1、B-3 の偏光顕微鏡 (暗視野) 観察結果である。この観察方法では、マトリックスの GPPS は非結晶性樹脂で等方性材料であるため、黒く観察されるが、BC やコーンスターチは白く光って観察される。粒子状に観察されるのがコーンスターチで、白雲の様な箇所が BC である。B-1、B-3 のどちらにも酸化による変色は見られず、フィラーはほぼ均一に分散しているのがわかる。

市販の CNF は直径が 3~100[nm]程度であり、特に 50[nm]以下をナノクリスタルと呼び区別している。セルロースの融点は 260~270[°C]であるが、CNF は比表面積が大きいので、酸化しやすく耐熱温度は低い。樹

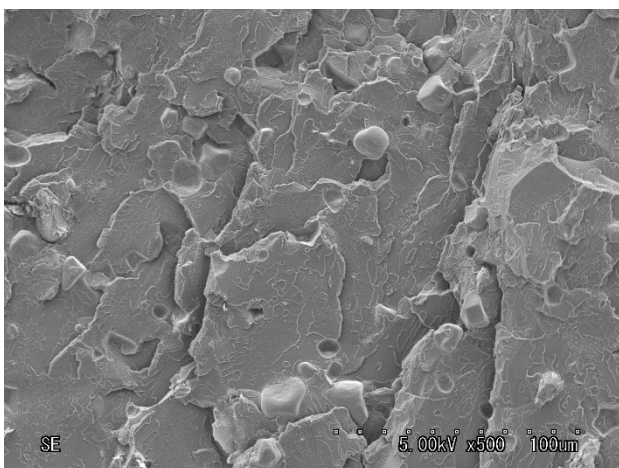
脂との混練り温度は 200[°C]以下に限られており、化学修飾が必要⁹⁾である。

BC の直径は 20~50[nm]であるが、実験ではナタデココを、家庭用ミキサーで粉砕しているため、その直径は数ミクロンと大きく、そのため比表面積が市販品 CNF より小さいため、化学修飾をせずに 220[°C]の混練り温度にも耐えうることができたものと考えられる。

繊維の 3次元の絡み合いを弱める粉末の分散材として、澱粉を使用した。理由は、入手しやすいことと低価格であること、また、生分解性であることの 3点である。これまでの研究^{4)、5) 6)}から分散材の形状、添加量などにより絡み合いを弱める程度が異なることがわかっている。数多くある澱粉の中で、コーンスターチは平均粒径 15[μm]程度と小さく、表面性状は非常に細かく角張っているため、BC のマイクロフィブリルと絡みやすいものと考えた。また、吸湿性も小さいため、樹脂と複合させた際の形状安定性をも考慮した。



(a) 試料 B-1



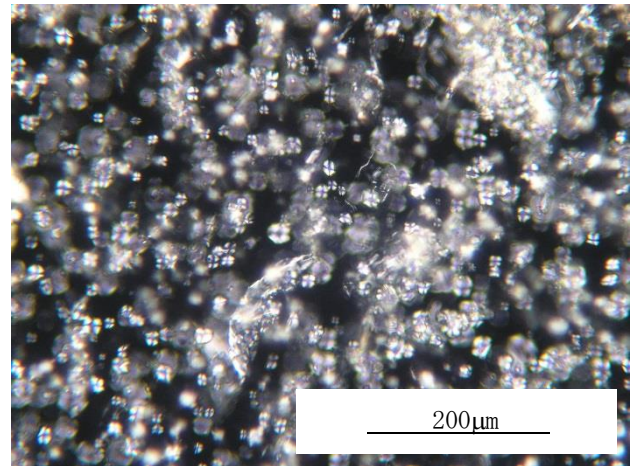
(b) 試料 B-3

図 4 GPPS に混練りした試料の SEM 観察結果

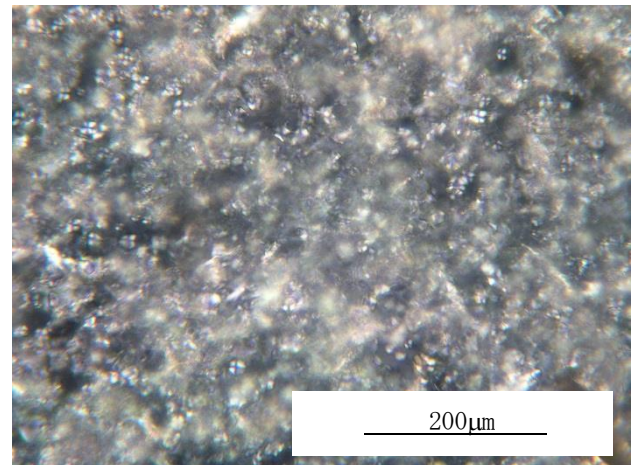
3. 2. 3点曲げ試験結果

3点曲げ試験結果を図 6, 図 7 に示した。「●」はカタ

ログ値である。これと比較して添加量の増加に従い、強度(図 6)、弾性率(図 7)はともに低下傾向にあった。今回の強度試験片は押し出し機から吐出したまま



(a) 試料 B-1



(b) 試料 B-3

図 5 GPPS に混練りした試料の偏向顕微鏡観察結果

のストランドをそのまま用いているためボイドが多く、これが強度低下の一因であると考えられる。粉砕古紙を用いた比較試料の強度、弾性率の低下が大きいのは、BC に比べて直径約 10~30[nm]、長さ 200[μm]と大きいため、異物と認識されたためと考えられる。試料 A と B の違いはコーンスターチを含んだ微粉砕 BC 中の BC の量である。この場合も毛玉のような BC が異物として認識されたためと考えられる。

CNF の特徴¹⁰⁾の 1 つに、引っ張り強度 3[GPa]、引っ張り弾性率 140[GPa]という優れた機械的特性があげられる。しかしこれは、直径 5~6[nm]の CNF の測定値であり、理想的な状態の場合である。また、強化繊維のパフォーマンスを十分に発揮するためには、その充填材の長さとの比 L/D は大きい方が有利であ

り、また、ランダム分散系よりは一方向強化の方が補強繊維の性能を十分に発揮する。しかし BC の場合、図 8 に示したように 3 次元に複雑に絡んだ高次構造をしているために、強度や弾性率の向上には寄与しにくいものと考えられる。

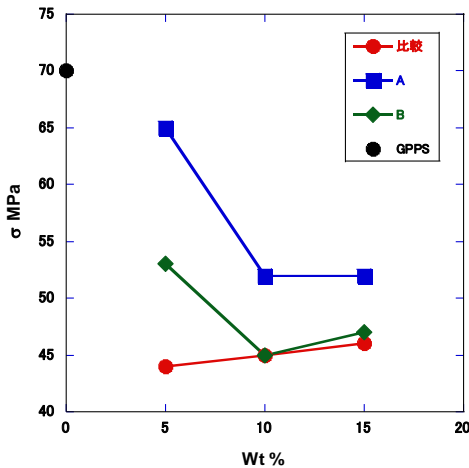


図 6 曲げ破断応力と添加量

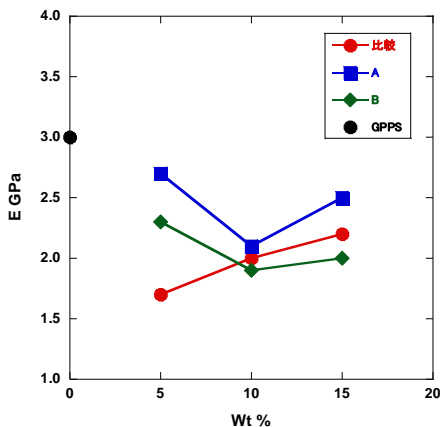


図 7 曲げ弾性率と添加量

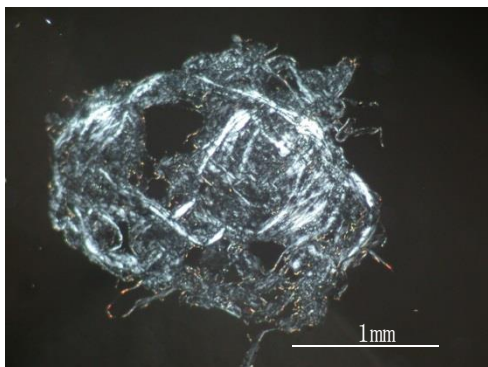


図 8 BC の高次構造 (偏光顕微鏡観察 暗視野)

しかしこの高次構造のために、摺動時のせん断応力による発生クラックのパスが複雑になるため、磨耗量の低下が考えられ¹¹⁾、低磨耗量の摺動材開発には欠くことのできない材料と考えられる。

市販の微粉碎 CNF の中には、ボールミルで微粉碎する際に、数ミクロンの炭酸カルシウムやカオリン、タルクといったミネラルを重量比で 50~80[%] 混合させたミネラル混合品があり、紙などの改質材として使用実績がある。今回開発したプロセスでは、粉体が 30、50[wt%] の BC/澱粉混合物である。BC に比べ澱粉粒は大きいので、強度や磨耗特性などに悪影響を及ぼすことが考えられるため、今後は分散材の添加量を少なく抑える方法を検討する。

4. 結言

開発した分散材と凍結乾燥法の組み合わせによる、BC の解繊・微粉碎プロセスにおいて、以下の結論を得た。

- ・樹脂の改質材として CNF の 1 種類の BC を、特殊な化学処理や粉碎機を用いずに微粉碎を得るプロセスを確立した。

- ・得られた微粉碎 BC は、GPPS との混練温度 220[°C] に耐え、樹脂の改質フィラーとして用いることがわかった。

BC は、醸造酢の製造工程で水分約 90[wt%] の含水ゲルとして排出されている。県内数社ある醸造所でも各社年間数百 kg のゲルを産業廃棄物として処理されている。また、県内で廃棄されている果実や加工残さを用いて BC を製造することも可能¹²⁾ である。このような廃棄物から樹脂の改質材としての CNF を安価に製造できれば、産業廃棄物の減少、新たな雇用の創出および 6 次化産業に分野にも貢献できるものと考えられる。

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) 関口尊文、他、成形加工シンポジア' 18、P. 323 (2018)
- 9) 仙波健、他 成形加工シンポジア' 18、P. 319, (2018)
- 10) 矢野浩之、高分子、P. 525、60 (2011)
- 11) 菊地時雄、他、P.55-58、19ME-S4 (2008)

1 2) 草野作工株式会社ホームページ
<http://www.kusanosk.co.jp/>、参照日：2020/2/20