

# セルロースナノファイバー複合材料の開発（第3報）

—バクテリアセルロースを用いた摺動材料の開発—

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

一昨年度開発した解繊・微細化プロセスにより微粉碎した、バクテリアセルロース(BC)と、PTFEを混合し焼結成形した。このサンプルで摺動試験を行ったところ、比磨耗量が $10^{-8}$ オーダーであった。このことにより開発したプロセスによる微細化BCは、摺動材のフィルタ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、一部食用(ナタデココ)となっているが、そのほとんどが廃棄されている。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80~95[wt%]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、微粉碎には特殊な粉碎機が必要となる。また、水素結合を弱めるために化学修飾をし、乾燥粉碎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。

令和元年度は、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、BCゲルを簡単に解繊粉碎する方法を開発した。

昨年度は、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。比磨耗量は、10[wt%]添加でGPPSよりも約2桁小さくなりフィルター強化PTFTとほぼ同等の値を示した。これは、L/Dの大きなBCフィラーにより破

断までのトータルエネルギーが増加したためと考えられた。

今年度は、微細末BCとPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を混合・焼結し、摺動実験を行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2. 1. 圧縮成形金型

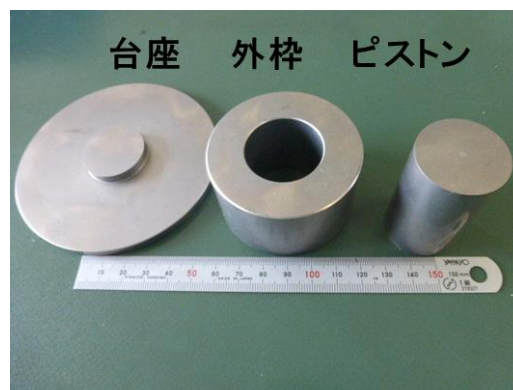


図1 予備成形金型

PTFEは、室温で予備成形体を圧縮成形したのち、金型から取り出して焼結して成形する。この予備成形金

型を有限会社出川工作所で製作した(図1)。

直径 30[mm]の円盤金型はメンテナンス性を考慮し、台座、外枠、ピストンの3ピースとした。材質はSKD11、表面硬度 58HRC、表面粗さ Ra3.2 である。

## 2. 2. 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PTFEの焼結<sup>8)、9)、10)</sup>

PTFEは、ダイキン工業(株)のポリフロンPTFE M-532を用いた。物性値を表1に示す。

表1 使用したPTFEの物性値

ポリフロン PTFE M-352	
平均粒径 $\mu\text{m}$	480
見かけ密度 g/L	840
比重	2.16
引張強度 MPa	40
伸び %	350
収縮率 %	2.7

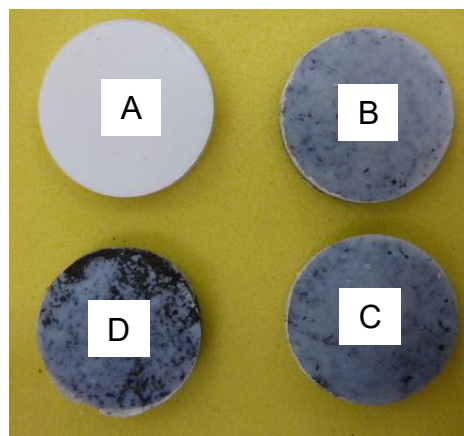
PTFEは射出成形等に用いる樹脂のようにペレットではなく、顆粒もしくは微粉末で供給されている。ここに所定量の微粉末BCを投入し家庭用フードプロセッサで混合しBC添加量5、10、20[wt%]の原料を製作した。この粉末原料を6~8[g]金型に投入し、室温で成形圧力50[MPa]、保持時間30分でプレスすることで直径30[mm]、厚さ約6[mm]の予備成形品を製作した。

これを金型から取り出してオープンでフリーベキング法により焼結し、PTFE/BC焼結体(図2)を得た。温度条件は、昇温速度2°C/分、360[°C]で30分保持、降温速度1.5°C/分でおこなった。これは焼結体の残留応力を低くするためである。

## 2. 4. 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3)は、ピンオンドラム型で、ドラムの直径は200[mm]、材質は

SUS304、表面荒さ 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。走行距離は約5.4[km]である。



A:0[wt%] B:5[wt%] C:10[wt%] D:20[wt%]

図2 PTFE/BC焼結体

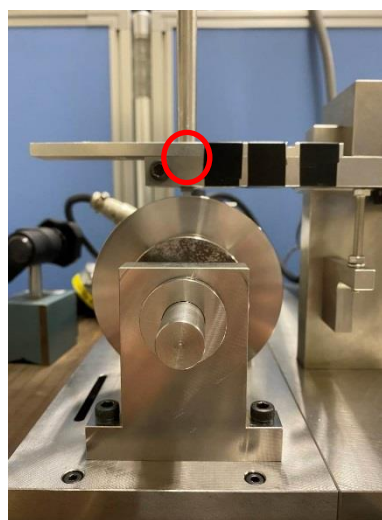


図3 摺動試験装置(福島大学 小沢研究室)

## 3. 結果及び考察

### 3. 1. 焼結体の成形

PTFEと微粉末BCの顕微鏡写真をそれぞれ図4、5に示した。金型に投入する前に、家庭用フードプロセッサで攪拌・分散をおこなったが、PTFEがBCに絡みにくく、そのため焼結体はBCの分散不良により、外観の色がまばらになった(図2)。黒色が焼結時に酸化した微粉末BCである。予備成形において、かさ高いBCの隙間(気泡)を埋めることができず焼結体

の密度が下がってしまった（表2）。気泡を抜くために成形圧を高くしすぎると、残留応力が大きくなり焼結後の変形や物性低下<sup>9), 10)</sup>を招く。形態が異なる材料の均一分散が今後の課題である。

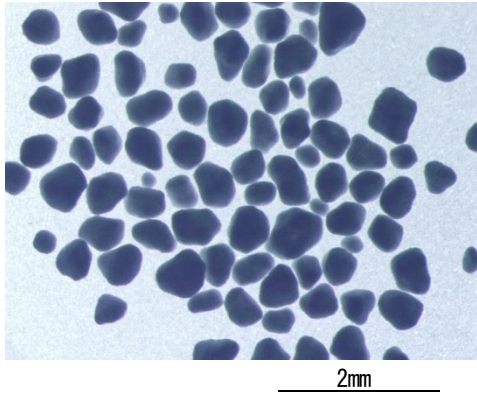


図4 PTFEの形態

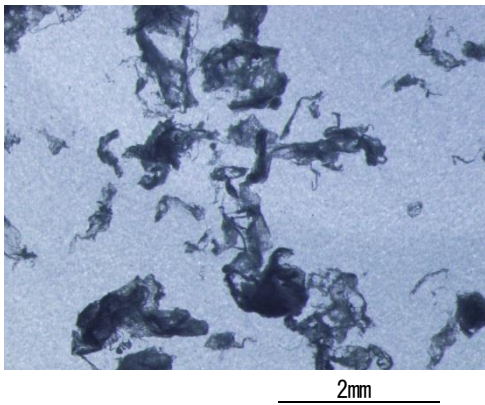


図5 微粉末BCの形態

### 3. 2. 摺動試験結果

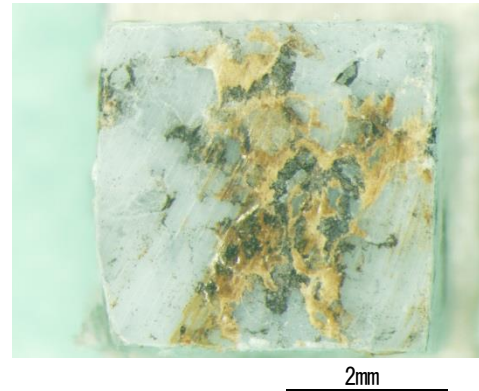
表2に結果を示す。微粉末BCの添加により、比磨耗量は4桁ほど下がったが動摩擦係数に変化は無かった。微粉末BCの分散不良のため、BCの塊の摺動試験結果と考えたが、動摩擦係数に変化がないので摺動面にはPTFEがきちっと保持されて成膜されていたものと考えられる。

摺動試験後の摺動面の観察結果を図6に示した。摺動方向は写真の下から上である。分散したバルクのBC表面は酸化のため黒色化していたが、内部は茶褐色であった。摺動面の観察だけでは、微粉末BCの添加量と比磨耗量、動摩擦係数の関係について説明がつかない。このことも今後の課題の1つと考えられる。

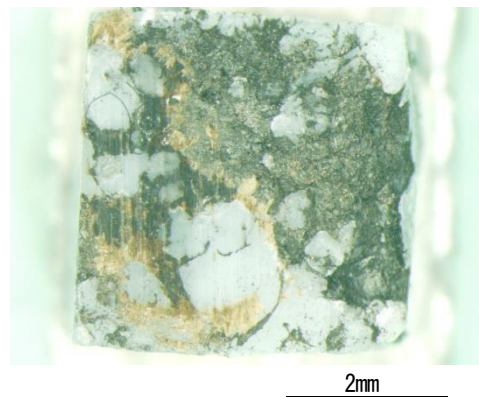
微粉末BCによる樹脂の改質により、摺動特性の改良の可能性を示したが、実験は圧力(P)1水準、速度(V)1水準でおこなったものである。実用化にはこのPV値を数十回変えた実験が必要になるものと考えられる。

表2 摺動試験結果

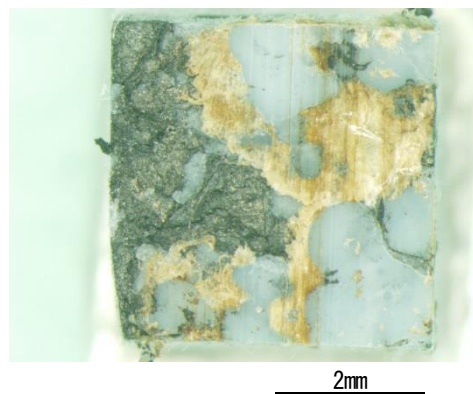
添加量	密度 g/cm <sup>3</sup>	比磨耗量 mm <sup>2</sup> /N	動摩擦係数
0wt%	2.22	$7.39 \times 10^{-4}$	0.23
5wt%	1.94	$2.97 \times 10^{-8}$	0.23
10wt%	1.97	$2.66 \times 10^{-8}$	0.21
20wt%	1.77	$2.48 \times 10^{-8}$	0.24



(a) 5[wt%]



(b) 10[wt%]



(c) 20[wt%]

図6 摺動面の観察結果



## 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。

- ・PTFE でも微粉末 BC による改質で、動摩擦係数を上げることなく比磨耗量を減少させることができた。
- ・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 (CNF) の新たな利用方法を提案できた。

## 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特任教授、同大学生今井京平さんに感謝します。

PTFE を提供していただき、また焼結などについてご教示いただきました、(有)飯田製作所 代表取締役野渡透一様に感謝します。

## 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) 栗山卓、他、成形加工' 93, P. 275(1993)
- 9) 栗山卓、他、成形加工' 94, P. 103(1994)
- 10) 栗山卓、他、成形加工' 94, P. 107(1994)