

# セルロース繊維/バイオベースエポキシ複合材料の摩擦摩耗特性に及ぼす シランカップリング剤の影響

## Effects of Silane Coupling Agents on Tribological Properties of Cellulose Fiber/Bio-based Epoxy Composites

名工大院・工（正）\*江口 裕（非）安井 悠人（正）前川 覚（正）糸魚川 文広（非）永田 謙二

\*Hiroshi Eguchi, Yuto Yasui, Satoru Maegawa, Fumihiro Itoigawa, Kenji Nagata

Nagoya Institute of Technology

### 1. 緒言

海洋プラスチック問題などの環境問題に対する取り組みが盛んになるにつれて、再生可能資源を活用した高分子材料への期待は近年一層高まっている。特に、摩耗によりマイクロプラスチックが不可避免的に発生する高分子トライボ材料において、生分解性樹脂の適用範囲の拡大は重要な課題と言える。しかしながら、一般的な合成樹脂と比べ植物由来などのバイオベース樹脂の多くは機械的特性に劣ることが多く、その材料特性を補うために異種材料との複合化が試みられている。その際、樹脂に添加する充填剤にもバイオベース材料を用いることができれば、環境への負荷を最小化できると期待される。高い機械物性を有し、資源量の豊富な植物由来繊維であるセルロースナノファイバー（CNF）は、樹脂用充填剤として研究が盛んな物質の一つである。しかしながら、CNF は表面に多数の水酸基を有する親水的な物質であり、疎水的な樹脂と複合化し機能性を向上させるためには、樹脂中での分散性や樹脂との界面接着性を改善するための表面改質が必要な場合が多い。

本研究では、低環境負荷な高分子トライボ材料を指向し、バイオベース樹脂であるエポキシ化大豆油（Epoxydized soybean oil, ESO）と CNF からなる複合材料の調製と特性評価を試みた。その際、樹脂と充填材の界面状態が材料のトライボ特性に与える影響を検討するため、CNF の分散状態が同じであり、CNF と樹脂の界面接着性のみが異なる試料の調製を試みた（Fig. 1）。すなわち、はじめに CNF からなる多孔体を調製し、そこに種々のシランカップリング剤を用いて気相中で表面修飾を施し、その後多孔体へ樹脂を含浸させることで複合材料の作製を行った。この調製プロセスを用いることにより、複合材料のトライボ特性に与える充填剤と樹脂の界面状態の影響のみを比較検討できると考えた。本発表では、得られた複合材料の構造評価、および摩擦摩耗試験の結果について報告する。

### 2. 実験

市販の機械解繊 CNF 分散液を一方向凍結により固化させ、凍結乾燥することで CNF 多孔体を調製した。多孔体の表面修飾は、減圧条件下で種々のシランカップリング剤を反応させることで行い、走査型電子顕微鏡（SEM）と接触角測定を用いて評価した。得られた多孔体はシランカップリング剤に応じて CNF-X（X は Pr, SH, または NH<sub>2</sub>）と表記する。また、表面修飾 CNF にエポキシ反応液（ESO 樹脂、酸無水物硬化剤、アミン触媒）を含浸させ、加熱硬化させることで CNF/ESO 複合材料（CNF-X/ESO と表記する）を調製した。複合材料のトライボ特性は回転式ボールオンディスク摩擦摩耗試験（対向球：SUJ-2、垂直荷重：10 N、回転半径：5 mm、摺動速度：52 mm/s、摺動距離：94 m）により評価し、摩耗体積をレーザー顕微鏡により計測することで比摩耗量を算出した。

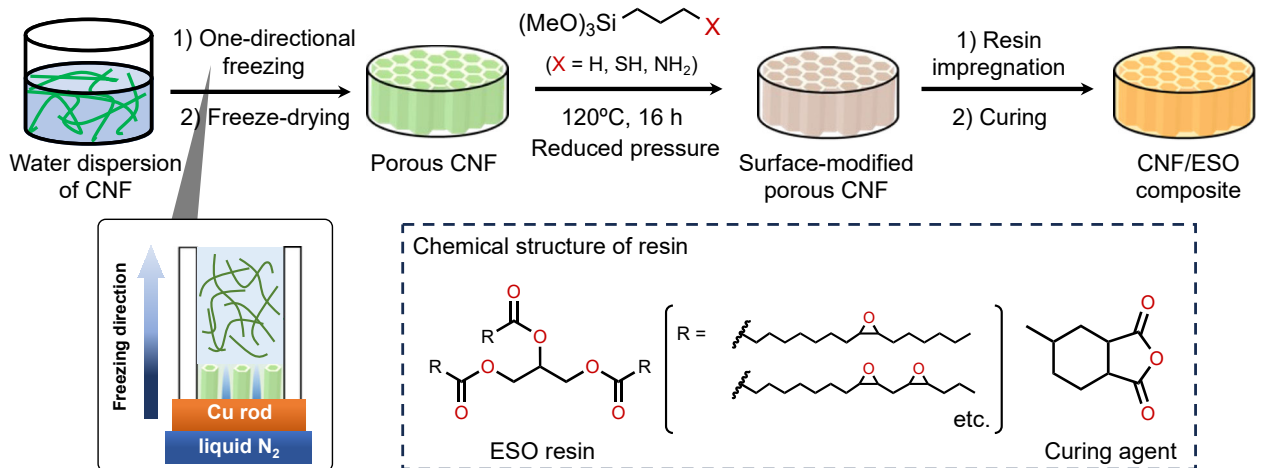


Fig. 1 Preparation procedure of CNF/ESO composite and chemical structure of resin.

### 3. 結果・考察

CNF 水分散液から一方向凍結と凍結乾燥によって調製した CNF 多孔体、およびシランカップリング剤との気相反応によって得られた表面修飾 CNF の SEM 観察像を Fig. 2(a) に示す。CNF 多孔体は凍結方向に沿ったハニカム状の多孔構造を形成しており、その細孔径はおよそ 20  $\mu\text{m}$  から 50  $\mu\text{m}$  であった。また、この細孔構造は表面修飾反応の後でも変化しておらず、気相反応を用いることで構造を保持したまま表面特性を制御可能であることが示唆された。表面修飾反応の進行は SEM-EDS による元素分析、赤外分光法、および接触角測定による濡れ性評価から確認し、いずれの分析法からも CNF 多孔体表面へのシランカップリング剤に由来する有機置換基の導入が確認された。

次に、それぞれの多孔体に対して ESO からなるエポキシ反応液を含浸させ、加熱硬化させることで CNF/ESO 複合材料の作製を行なった。得られた複合材料の凍結破断面の構造を SEM で評価したところ (Fig. 2(b))、表面修飾を施していない試料では CNF と樹脂の境界部分が明瞭に観察された。一方で、表面修飾反応後の試料として、例えばプロピル基を有するシランカップリング剤で処理した試料 (CNF-Pr/ESO) では、凍結破断面が平滑になり、フィラーと樹脂の界面接着性が向上したことが示唆された。その他のシランカップリング剤についても同様の傾向が認められた。

続いて、CNF/ESO 複合材料のトライボ特性を回転式ボールオンディスク摩擦摩耗試験により評価した。比摩耗量と摩擦係数の値を Fig. 3 に示す。ESO 樹脂単独と比べ、CNF と複合化した試料ではいずれも耐摩耗性が向上していることが明らかとなった。しかしながら、CNF への表面修飾と比摩耗量の間には明らかな相関は認められなかった。一方、潤滑特性を比較すると、CNF に表面修飾を施していない試料 (CNF/ESO) では摩擦係数が 0.59 であったのに対し、シランカップリング剤で処理した試料では 0.53~0.49 であり、摩擦係数の有意な低下が認められた。これらの結果から、CNF と樹脂の界面接着状態はマクロな摩耗特性には大きな影響を及ぼしていないものの、潤滑特性の向上に寄与していることが示唆された。そこで、摩耗面の表面状態を SEM で観察したところ (Fig. 4)、ESO 樹脂単体や CNF/ESO では摩耗面に大きな凹凸やき裂が多数確認できたのに対し、表面修飾を施した試料 (例えば CNF-Pr/ESO) では比較的平滑な表面状態であることが明らかとなった。この観察結果から、CNF の表面修飾はフィラー/樹脂間で生じる界面破壊などに由来する数十  $\mu\text{m}$  範囲にわたる大きな摩耗を抑制し、摺動面が平滑化することで摩擦係数が低下したと考えられる。

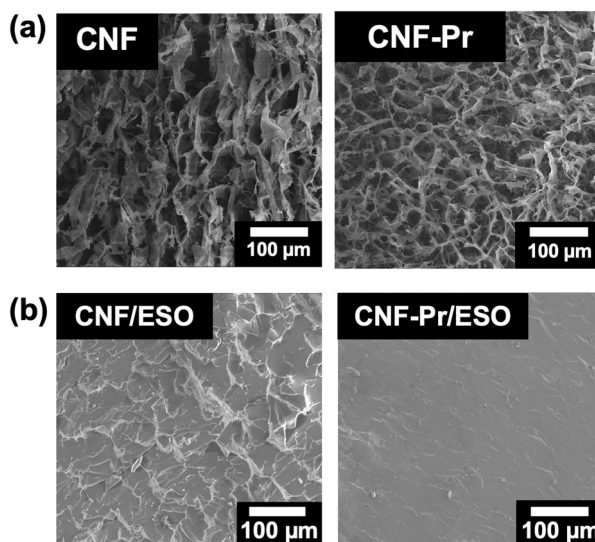


Fig. 2 SEM images of (a) porous CNF materials and (b) fracture surfaces of CNF/ESO composites.

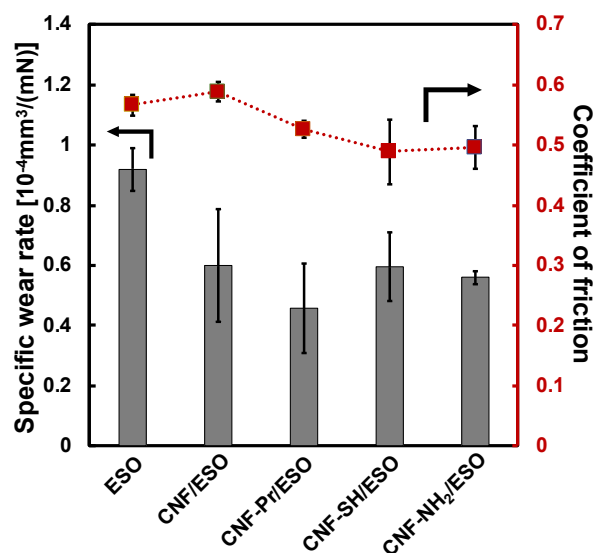


Fig. 3 Specific wear rate and friction coefficient of CNF/ESO composites.

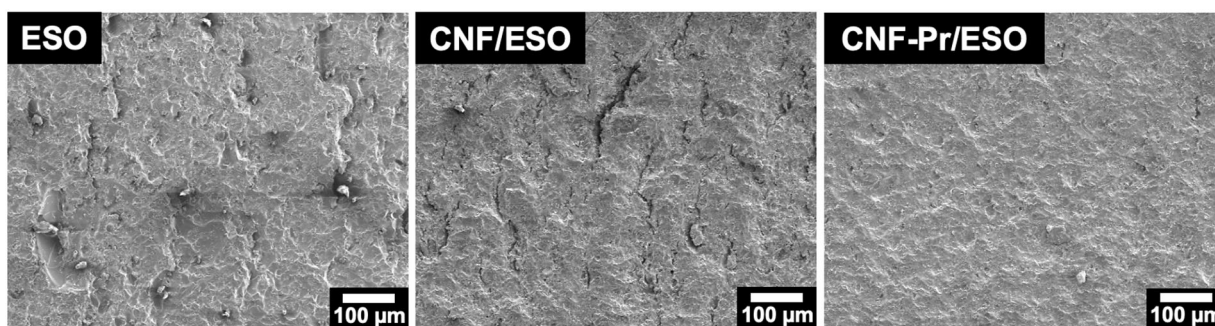


Fig. 4 SEM images of the wear surfaces of CNF/ESO composites.

### 4. 結言

本研究ではバイオベース高分子材料のトライボ特性向上を目的とし、セルロース繊維と大豆油に由来する複合材料の作製と摩擦摩耗特性の評価を行った。気相での表面修飾反応を用いて試料作製を行うことで、フィラー/樹脂間の界面状態のみが異なる複合材料を調製し、複合材料の界面接着性とトライボ特性の相関について考察を行った。