

水熱処理した CNF を添加した天然ゴム複合材料の摩耗特性

Wear Properties of Steam Treated CNF/Natural Rubber Composites

同志社大・院（学）*藤尾 侑己 同志社大（正）松岡 敬 中村 守正 産総研（非）熊谷 明夫

Yuki Fujio*, Takashi Matsuoka*, Morimasa Nakamura*, Akio Kumagai**

*Doshisha University, ** National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. 緒言

現在、石油化学由来の資源の枯渇化などの問題点から、バイオマス資源が注目されている。天然ゴム（NR）はその一種であり、その優れた物性からタイヤや工業用ベルトなどに使用されている。セルロースナノファイバー（CNF）も軽量で高強度といった優れた特性を有するバイオマス資源であり、ゴムや樹脂の補強材として注目されている。CNF は木質等の植物を解繊して製造されるが、製造コストや木質組織の強靱さゆえに解繊が難しいという点から、解繊効率に課題がある。解繊効率を向上させる方法の一つとして、水熱処理による木質組織の脆弱化がある²⁾。また、水熱処理は木質組織の組成や構造に変化を与えるため、水熱処理した CNF を補強材として用いた場合、複合材料の物性に影響を与える可能性が高い。しかし、CNF への水熱処理が複合材料の摩擦摩耗特性に与える影響を調査した例は少ない。そこで本研究では、水熱処理した CNF を添加した天然ゴム複合材料に対して摩擦摩耗試験を実施し、水熱処理が摩耗特性に及ぼす影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

母材には天然ラテックス（ULACOL（超低臭アンモニアタイプ）、REGITEX）を、CNF の原料には真庭スギを使用した。CNF はスーパーマスコロイダー/石臼式摩砕機（MKCA6-2、増幸産業）を用いて、水分散状態のスギの木粉を解繊することで作製した。作製した CNF に対して、オートクレーブ（MCS-3032、アルプ）を用いて水熱処理を行った。水熱処理は 160, 180, 200 °C の 3 条件の温度で行い、未処理の CNF と合わせて 4 種類の CNF を作製した。作製した CNF を SEM で観察した。また、解繊度合いの指標として CNF の比表面積（SSA 値）を測定した。CNF と天然ゴムの複合化は以下の手順で行った。水分散状態の各 CNF とラテックス状の天然ゴムを公転自転混合脱泡機（Kakuhunter SK-300SII, 写真化学）を用いて混合処理を行った。CNF の濃度は 5 phr になるよう調整した。これらを熱乾燥することでマスターバッチを作製した後、混練機（Labo Plastomill 3S500, 東洋精機製作所）を用いて加硫剤と共に混練処理した。作製した複合材料を熱加硫プレスし、CNF 無添加のものと合わせて計 5 種類のゴムシートを作製した。

2.2 組成分析

CNF の糖の組成を分析するため、高速液体クロマトグラフ（HPLC）（LC-2000Plus, 日本分光）を用いた。分析にあたっては、あらかじめ乾燥させた CNF に対して硫酸を用いて酸加水分解し、さらにオートクレーブにかけることで、セルロース等の糖を単糖にまで分解した。この酸加水分解物を、限外ろ過膜を用いてろ過し、上清と残留成分に分離した。この上清をシリンジフィルター（Dionex On Guard IIA, Thermo Fisher Scientific）で中和し、HPLC で分析した。また、上記の残留成分を、乾燥機を用いて乾燥し質量を測ることでリグニンの含有量を算出した。

2.3 機械的特性・摩耗特性

作製した CNF 添加天然ゴム複合材料に対して、万能試験機（オートグラフ AGS-5KNG, 島津製作所）を用いて JIS K 6251 および ISO 37 規格に従って引張試験を行い、機械的特性を評価した。引張試験は室温 23 °C, 引張速度 500 mm/min の条件下で行った。

摩擦摩耗特性は、Ball-on-disk 型摩擦試験機（FPR-2200, RHESCA）を用いて評価した。試験は無潤滑条件下で行い、ボールには SUJ2 球（φ3/16 インチ）を使用した。その他の試験条件を Table 1 に示す。

摩耗特性の評価に、比摩耗量を算出して用いた。摩耗量（摩耗痕体積）は、形状解析レーザ顕微鏡（VK-X210, KEYENCE）を用いて摩耗痕

の 10 箇所を測定し、一回転当たりのしゅう動距離を乗じることで算出した。また、レーザ顕微鏡で取得した画像からアブレーションパターン（後述）の間隔を 1 試料当たり 10 区間測定し、その平均値を算出した。

Table 1 Experimental conditions

Load, N	2.0
Rolling radius, mm	3.0
Linear velocity, mm/s	30
Sliding distance, m	50~200

3. 結果・考察

3.1 CNF の形状観察

CNF の SEM 画像を Fig. 1 に、比表面積の測定結果をそれぞれ SEM 画像の右上に示す。図中の TreatedXXX の表記は、XXX°C で水熱処理した試料を意味する。未処理の CNF は太い幹とナノ化された部分を有する形状であり、水熱処理および水熱処理の温度上昇によって CNF が細くなり、その形状が均一になっていることが確認できる。これはヘミセルロースの部分分解やリグニンの構造変化による流動化が原因であると考えられる。CNF の基本単位であるセル

ロースマイクロフィブリルはヘミセルロースやリグニンを接着剤のようにして積層しており²⁾、ヘミセルロースが部分的に加水分解され接着剤としての作用が弱まることで微細化が進行したと考えられる。

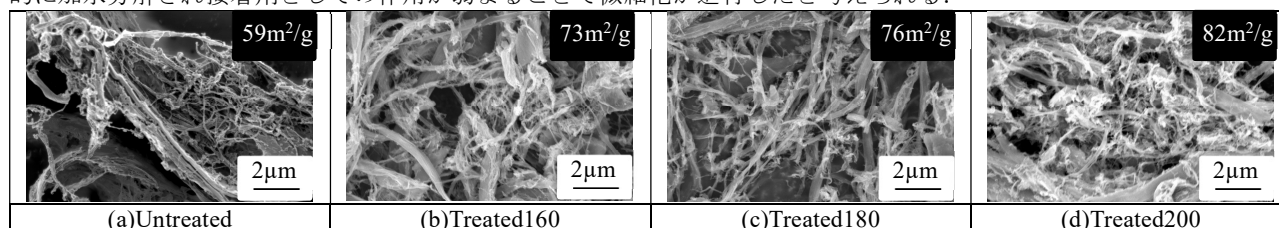


Fig. 1 SEM images of CNFs

3.2 組成分析

組成分析の結果を Table 2 に示す。CNF への水熱処理および水熱処理の温度上昇によって、ヘミセルロース成分の含有率が減少していることがわかる。この結果により、ヘミセルロースの部分分解が示唆される。

Table 2 Chemical composition of steam-treated CNFs

	Untreated	Treated160	Treated180	Treated200
Glucose, %	44.4	56.6	60.5	61.0
Xylose, %	4.8	3.4	2.6	1.9
Galactose, %	1.5	1.2	0.9	0.5
Mannose, %	5.9	4.5	3.0	1.7
Acid insoluble lignin, %	34.7	39.8	40.7	42.4

3.3 機械的特性

引張試験の結果を Table 3 に示す。水熱処理した CNF を添加した試料では、未処理の CNF を添加した試料に比べて弾性率は低かった。

Table 3 Tensile mechanical properties of NR composite

Abbreviation	NR	Untreated	Treated160	Treated180	Treated200
Tensile modulus, MPa	0.8	2.3	1.8	1.7	1.6
Tensile strength, MPa	25.6	32.7	31.5	33.2	31.5
Break elongation, %	637.5	626.0	651.3	646.3	651.3

未処理の CNF の形状はアンカー効果を発揮して、ゴムの変形を抑制することで高い弾性率をもたらすが、微細化が進行した水熱処理 CNF は、その効果が弱まったのではないかと考えられる。一方で、水熱処理した CNF を添加した試料の破断伸びは無添加の天然ゴムよりも高かった。水熱処理した CNF はリグニンが流動化し CNF 表面へ再析出している可能性が考えられる。リグニンと天然ゴムはともに疎水性であるため、それらの界面接着性が改善し、界面でのクラックの発生・進展が抑制され、高い破断伸びを示したと考えられる。

3.4 比摩耗量とアブレーションパターンの間隔

各試料のしゅう動距離毎の比摩耗量算出結果を、Fig. 2 に示す。しゅう動距離 100 m までは未処理の CNF 添加の試料が水熱処理した CNF 添加のものに比べてやや高い比摩耗量を示した。これは解繊度の低い CNF がき裂の発生・進展を促進したためと考えられる。しゅう動距離 100 m 以上では、水熱処理した CNF 添加の試料で比摩耗量が増加する傾向を示した。このことから、しゅう動距離 100 m 以上では、未処理の CNF 添加と水熱処理した CNF 添加のものとで摩耗状態が異なることが考えられる。このことを確認するため、摩耗痕に着目した。ゴムの摩擦では、摩擦方向と垂直方向にアブレーションパターン（以下、パターンとする）と呼ばれるゴム特有の摩耗痕が現れる。パターンの峰はおおよそ等間隔で並んでおり、この間隔は摩耗量と関連付けられている³⁾。本研究でも比摩耗量との関連を調査するため、パターンの間隔を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。未処理の CNF 添加のものではしゅう動距離 150 m 以上でパターンの間隔の変化は小さかった。一方で水熱処理した CNF を添加したものではパターンの間隔が増加した。過去の研究で、パターンの峰が長いほど、その間隔は増大することが示唆されている³⁾。本研究では破断伸びが大きい試料でパターンが長くなり、間隔の増大につながったと考えられる。パターンの間隔の増大はその峰の数の減少、つまりパターン自体の摩耗を意味すると考えられる。そのため、パターンの間隔の増大に伴い比摩耗量も増加したと考える。

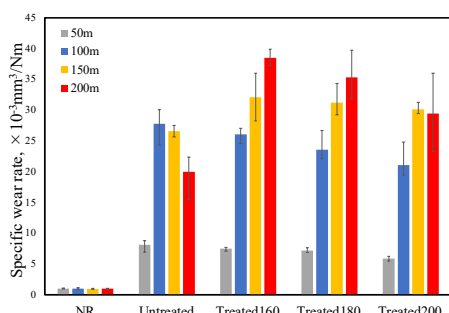


Fig. 2 Specific wear rate of each sample

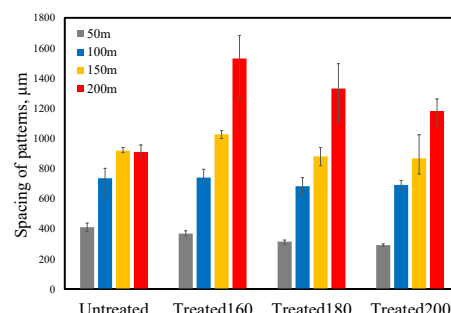


Fig. 3 Spacing of patterns of the samples containing CNF

4. 結言

- (1)水熱処理した CNF を添加した天然ゴム複合材料は高い破断伸びと弾性率を示した。
- (2)水熱処理した CNF を添加した天然ゴム複合材料ではしゅう動距離が長くなるにつれて比摩耗量も増大した。

参考文献

- 1)矢野浩之：ナノセルロースファイバーとその利用，日本ゴム協会誌，第 85 巻，第 12 号 (2012)，pp.376-381
- 2)遠藤貴士・伊藤弘和：リグノセルロースナノファイバーの製造と樹脂複合化技術，森林科学，Vol.81 (2017)，pp.23-26
- 3)内藤吉隆・沢井宗美：アブレーションパターンの生成とゴムの摩耗，金沢大学工学部紀要，20 巻，2 号 (1987) pp.111~121.