

# 次世代バイオマス機械摺動材料の創製に向けた 100%CNF 成形体の トライボロジー現象の解明及びその設計指針の確立

## Elucidation of Tribological Phenomena and Establishment of Design Guidelines for 100% CNF moldings for the Creation of Next-generation Biomass Sliding Materials

研究代表者 大久保 光  
Hikaru Okubo

所属機関 横浜国立大学 役職 助教

In this paper, we report on a novel, environmentally superior tribomaterial with superlow friction of 100% cellulose nanofiber (CNF) molding. Based on our experimental results, the CNF molding exhibited a superlow friction coefficient of approximately 0.01 under lubrication with a fatty acid: glycerin monooleate (GMO) diluted with poly- $\alpha$ -olefine (PAO). Attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy and high-resolution frequency-modulation atomic force microscopy (HRFM-AFM) analyses demonstrated that superlow friction of the CNF molding was realized by GMO-assisted functionalization of the CNF surface, which effectively promoted the formation of a soft absorption film or soft swollen CNF layer. Our findings indicate that the in-situ functionalization of OH-terminated CNF surfaces during the friction process plays a crucial role in achieving superlow friction.

本研究では、100%セルロースナノファイバーで構築された成型体：CNF 成型体の基礎的なトライボロジー特性の調査を実施した。とりわけ、本報告書では CNF 成形体の超低摩擦性について報告する。実験結果より、CNF 成形体は基油に脂肪酸：グリセリンモノオレエート（GMO）を添加した潤滑油で 0.01 以下の超低摩擦係数を示すことが明らかとなった。Raman 分光分析及び全反射赤外分光法（ATR-FTIR）および高分解能周波数変調原子間力顕微鏡（HRFM-AFM）分析により、CNF 成形の超低摩擦性は、CNF 表面における摩擦に伴う機械的な結晶構造の解織（糸の解きほぐれ）と GMO による化学的な解織により、表面近傍にて解織層が形成され、そこに潤滑油が流入することで膨潤層を形成し、超潤滑性が発現するものと結論した。

### 1 緒 言

近年、自動車の EV 化や省燃費化を背景として、機械要素材料の素材転換が進められている。特に、機械摺動部では、軽量性・静粛性・低摩擦性を有するエンジニアリングプラスチック（以下、エンプラ）が鉄鋼材の代替として導入され始めており、機械要素のエンプラ化が進められている。一方、深刻化する環境問題を背景として、環境調和を志向した工業製品の素材転換も求められている。「欧州グリーン・ディール」<sup>1)</sup>の枠組みでは、容器包装プラスチック製品の廃棄量削減に向けた種々の規制が始まっており、将来的に、工業製品の環境適合化の波が自動車等を構成する機械要素にも波及する可能性は十分に考え得る。実際、軸受・歯車・オイルシール等の摺動機械要素においては、生物資源由来（バイオマス）素材の導入が既に検討され始めている<sup>2)</sup>。しかしながら、バイオマス素材の多くは、機械特性・熱安定性・寸法安定性・原料調達等の観点で問題を抱えており、機械要素への導入には多くの困難が伴う<sup>3)</sup>。

一方、次世代のバイオマス産業資材として、セルロースナノファイバー（cellulose nanofiber:CNF）の研究開発が進められている。CNF は、セルロース分子が集合したセルロースマイクロフィブリルから構成されるファイバー状の構造体であり、鋼の 5 倍の高強度・1/5 の低比重・低熱膨張率・高界面制御性を有したバイオマス材料である<sup>4)</sup>。筆者らは、従来バイオマス素材の欠点を克服した CNF の優れた特性に着目し、CNF 分散液を加圧・脱水成形することで得られる高強度、軽量、高熱伝導率（プラスチック準拠）及び高加工性を有するバイオマス摺動材料：「100%CNF 成型体」を創製した<sup>5)</sup>。100%CNF 成型体はエンプラに匹敵する強度を有しているが、機械要素とりわけ過酷な運転条件での使用が想定される摺動機械要素への応用が検討された事例はない。このことは一方で、100%CNF 成型体の摺動機械要素への応用が実現すれば、バイオマス素材の構造材料とりわけ機械要素応用を加速させるブレイクスルーとなりうる。

本報では、100%CNF 成型体の特徴である「100%セルロース表面」による高い界面制御性と、これを積極的に利用した「界面制御」がもたらす 100%CNF 成型体の超低摩擦性について報告する。

## 2 CNF の機械材料応用の利点と現状

摺動機械材料として CNF という素材を眺めた場合、その利点は、①卓越した機械・熱的特性、②高い界面制御性、③木・竹等の非可食性植物由来バイオマス素材、④CNF 換算で年 1500 万トン増加する国産資源であることが挙げられる。上述した利点から、CNF と他材料の複合化による材料開発は勢いを増しており、CNF の摺動機械材料への応用についても既にいくつかの検討が報告されている。Sugimoto らは、摩擦・摩耗特性の向上を目的に、CNF を摺動機械要素用エンジニアリングプラスチックであるポリアミド 66(PA66)に数%導入した CNF 強化 PA66 の摩擦・摩耗特性について調査し、CNF 無添加 PA66 と比較して耐摩耗特性が向上する事を報告している<sup>9)</sup>。しかしながら、筆者らの検討において、CNF を樹脂素材に添加剤として導入した摺動機械材料開発では、上述した CNF の利点を生かしているとは言い難い結果を得ている。図 1 にポリプロピレン (PP) に CNF を種々の濃度で導入した成型品の摩擦挙動を示す。図 1 より、CNF の導入に伴い、PP の摩擦係数は減じるものの、その減少量は僅かであり、バルクである PP がその摩擦特性を支配していることがわかる。このことは、CNF を繊維強化素材として母材に対して数%程度利用する“プラスチックリッチ”な材料開発では、CNF の特性を十分に生かすことはできない。このような状況を鑑みて、“CNF リッチ”な構造材料開発の一環として、筆者は、100%CNF 成型体の摺動機械要素用材料への応用を考えた。

## 3 100%CNF 成型体とその機械的特性

上述の背景から、CNF 水分散液の加圧・脱水成形により作製できる 100%CNF 成型体に着目した。100%CNF 成型体は、100%ナノセルロースで構築された高強度、軽量、高熱伝導率（プラスチック準拠）及び高加工性を有するバイオマス成型体である。本稿で紹介する CNF 成型体は、水中カウンターコリジョン法により竹から抽出されたパルプをさらに解繊し調整された CNF 水分散液を使用している<sup>7)</sup>。図 1 に成型体の作製手順の概要図を示す<sup>8)</sup>。CNF 成型体は概ね 5-15 mm 程度の厚みに成形が可能であり、現行技術では、機械強度は若干落ちるものの 15 mm 以上の厚みにも成形可能である。

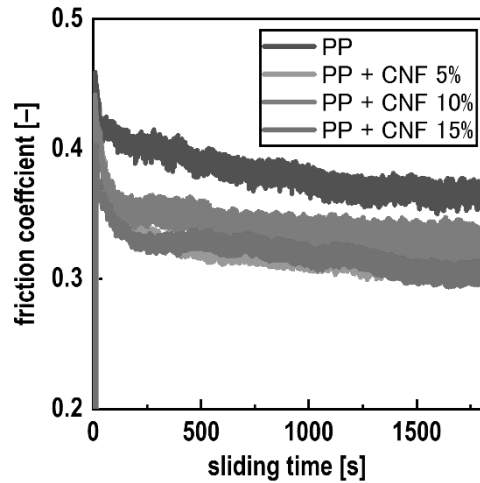


図 1 CNF を導入した PP 成型品の摩擦挙動

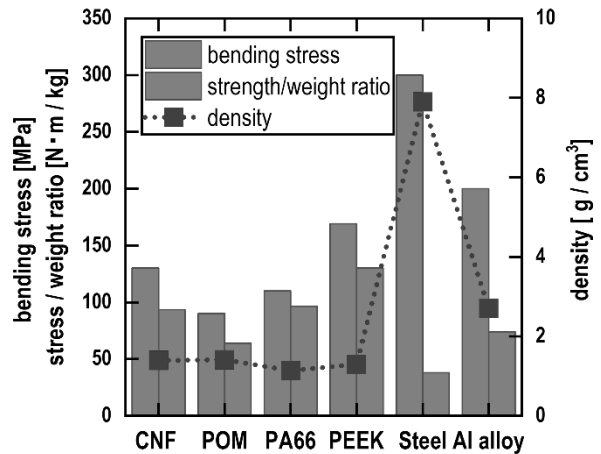


図 3 100%CNF 成型体の曲げ強度・密度・比強度<sup>7,8,12)</sup>

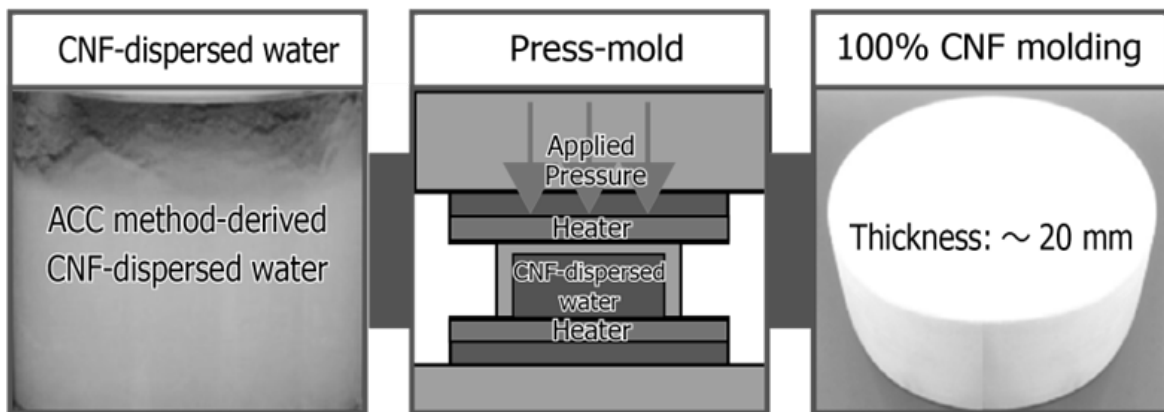


図 2 100%CNF 成型体の作成方法<sup>8)</sup>

図3に三点曲げ試験によるCNF成型体及び他構造材料の機械強度(曲げ応力・比強度)を示す。図3より、CNF成型体の曲げ応力は、汎用エンジニアリングプラスチックであるPOMやPA66を凌ぐ130 MPaを示す。また、曲げ応力を材料の密度で除した比強度で各材料と比較した場合、CNF成型体の比強度は従来構造材料である鉄鋼材やアルミ合金を優に超え、PA66に匹敵する値を示す。また、CNF成型体の密度は $1.34 \text{ g/cm}^3$ 程度とプラスチック素材と同程度であり、「軽くて強いバイオマス素材」であることがわかる。後述するが、この100%CNF成型体の強度の起源は、POM、PA66及びPEEKと同様に、セルロースが結晶性高分子であることに由来していると推察される。ナノ解繊されたパルプ(≒CNF)が、セルロース分子間で発生する水素結合により密に結晶層を形成することで、上述の強度が実現されているものと考えられる。実際、XRDによる結晶化度測定では、100%CNF成型体の結晶化度は、70-80%を示すことを確認している。

### 3 100%CNF成型体とその基礎トライボロジー特性

前節より、CNF成型体の機械的特性は、汎用エンブレととりわけ摺動機械要素にも使用されるPOM、PA66及びPEEKに匹敵する事を紹介した。そこで、汎用エンブレのPOMと比較する形で、トライボロジー特性を確認した。図4に100%CNF成型体ブロックとリング(CNF vs CNF)及びPOMブロックとリング(POM vs POM)のペアによる摩擦挙動及び100%CNF成型体及びPOMブロックの摩耗痕の観察画像を示す。図4より、POMペアと比較して、100%CNF成型体ペアは、比較的安定した低摩擦係数及び安定した摩擦挙動を示した。一方、POMペアでは、顕著な摩耗が発生するのに対して、100%CNF成型体ペアでは、ほとんど摩耗は確認されない。汎用エンブレと比較して、100%CNF成型体が上述のような優れた潤滑特性を発現する一因には、100%CNF成型体を構成するセルロースが、水酸基を豊富に含むグルコースを最小単位とする高分子素材であることに起因するものと考えられる。従来トライボロジー材料において、表層の水素や水酸基構造は、低凝着性・低摩擦性に寄与する事が度々報告されている<sup>9,10</sup>。また、ここでは示さないが、100%CNF成型体の最表層には、水分子二量体が界面に一様に存在する事が、表面敏感な高分解能原子間力顕微鏡により確認されており、界面における水分子の存在が潤滑性能に何らかの寄与をした可能性もある。

### 4 エステル含有潤滑油中における100%CNF成型体の超低摩擦性能と固液界面構造

前節で述べたように、100%CNF成型体の潤滑性能を決定する因子の一つは、水酸基構造により生み出される特異な界面構造である。このことは一方で、CNF表面を適切な界面構造に制御すれば、さらなる潤滑性能の向上が見込める。実際、CNFを利用した多くの産業製品において、種々の特性付与を目的として、エステル化等のCNFの官能基変性が行われている。トライボロジー分野では、潤滑油中にエステル・アミン等の官能基と長鎖アルキルを有した両親媒性分子が摩擦調整剤として使用されている。両親媒性分子は摩擦面に吸着することで、相対運動する二面間の固体接触を減じることで摩擦を低減する役割を果たす。このモデルで想定される摩擦材料は、両親媒性分子との相互作用により金属石鹸を生じる金属材料が主である。しかしながら、100%CNF成型体のように、表面に多量の水酸基を有する材料であれば、潤滑油中の両親媒性分子との摩擦場の相互作用により生じる「in-situ官能基変性」により、低摩擦なシステムを構築できるものと考えた<sup>12</sup>。

図5にエステル系摩擦調整剤であるGMO(図4下)を1.0 mass%添加したベースオイル油中(B.O.+GMO)及びベースオイル油中(B.O.)においてCNF成型体ディスクと軸受鋼球(SUJ2)を摩擦させて場合の摩擦挙動を示す。図5より、GMO

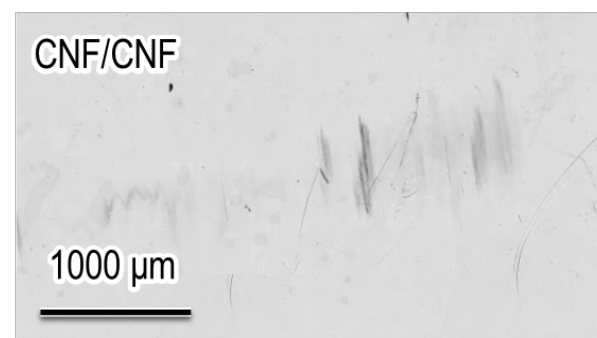
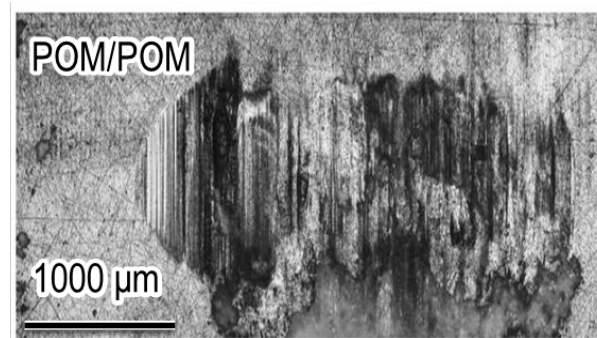
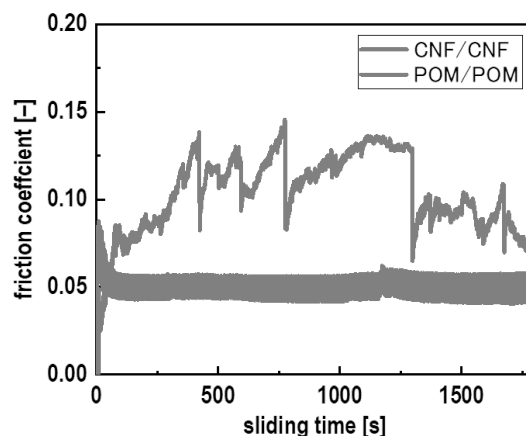


図4 CNF vs CNF 及び POM vs POM ペアの摩擦挙動及び摩耗痕観察画像

を添加することで、100%CNF 成型体 (vs SUJ2) の摩擦特性が 1/10 以上の低減効果が得られる。摩擦係数としては、0.01 以下であり、100%CNF 成型体は適切な潤滑油の利用により、「超潤滑性能」を示すことが明らかとなった<sup>12)</sup>。なお、本試験条件で、軸受鋼材同士を摩擦させて場合、GMO 添加油においても摩擦係数は 0.08-0.1 程度であり、100%CNF 成型体と GMO の組み合わせにより発現する摩擦性能の特異性が伺える。

この摩擦低減機構を明らかとするため、種々の表面分析を実施している。図 6 に GMO 添加油で摩擦後の 100%CNF 成型体の全反射-赤外分光分析 (ATR-FT-IR) の結果を示す<sup>12)</sup>。図 6 より、C=O 結合に由来する明確なピークを 1750  $\text{cm}^{-1}$  付近に確認される。なお、エステル由来のピークは、100%CNF 成型体の摩擦前及び基油で摩擦させた場合には確認されない。すなわち、官能基変性が GMO 及び 100%CNF 成型体間で摩擦中に発現したことを意味する。

さらに詳細に超低摩擦を示す固液界面構造を調査するため、高感度 AFM 測定 (周波数応答 AFM) を実施した。本評価では、X 平面方向に対して、連続的に AFM フォースカーブ (frequency shift-displacement curve) を計測し、力情報に変換可能な周波数シフト量を描画することで、固液界面の断面すなわち Z-X 平面における潤滑油・吸着物の分子密度に関連する情報を取得できる。図 7 に 100%CNF 成型体の摩擦面における B.O 油中及び GMO 添加油中の固液界面における周波数シフト像を示す<sup>12)</sup>。なお、明領域が周波数シフトの大きい領域すなわち分子密度の高い領域に対応し、暗領域はその逆を意味する。図 7 より、GMO 添加油中における CNF 成型体は、界面に 50 nm にも達する層を形成していることが明らかとなった。GMO の分子長が約 2.5 nm 程度であることから、概ね 20 層の分子吸着層が形成されていると解釈できる。一方、筆者の先行研究において、ダイヤモンドライクカーボン膜がエステル油中で超低摩擦を発現した場合の固液界面構造について、上述と同様の AFM 法で調査した結果、約 10 nm 程度のエステル分子層が確認されるのみであった<sup>13)</sup>。また、Hirayama さんも同様の手法により、酸化銅上に形成される吸着層について可視化を試みているが、最大で 20 nm 程度の層が確認されているのみである<sup>14)</sup>。従って、先行研究と比較した場合、超低摩擦を示す 100%CNF 成型体の固液界面構造は、官能基変性により特異な状態に遷移している可能性がある。

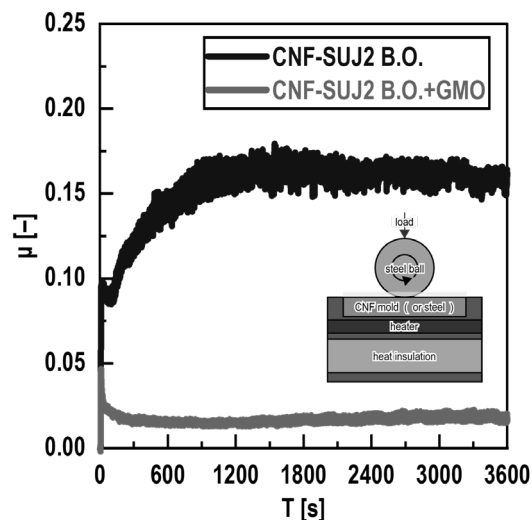


図 5 100%CNF 成型体の超低摩擦挙動<sup>12)</sup>

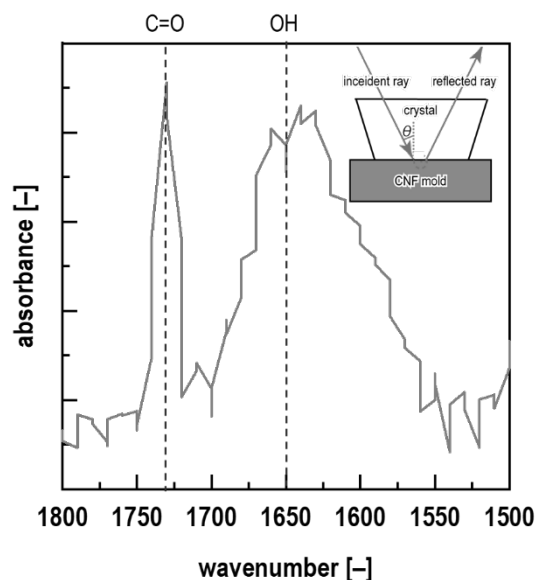


図 6 超低摩擦面の ATR-FTIR スペクトル<sup>12)</sup>

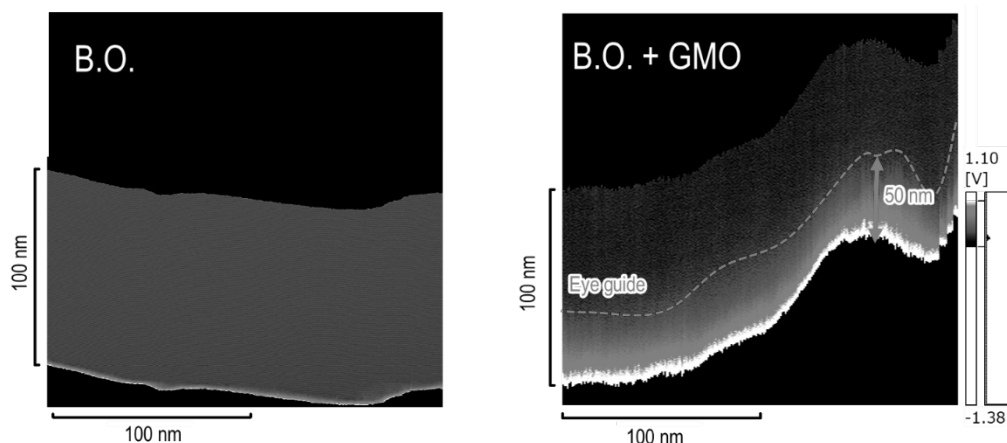


図 7 高感度 AFM 測定による固液界面の周波数シフト像<sup>12)</sup>

## 5 100%CNF 成型体の界面選択的な親油性の獲得による超低摩擦膨潤層の形成

CNF は多量の水酸基を有する事から、一般的には親水性の高い材料である。従って、100%CNF 成型体を水や高湿度環境に静置した場合には、水を成型体内に取り込むことで「膨潤」する。この現象は、成型体と原料の起源を同じくする「紙ストロー」が、飲料の中でふやける状態を思い浮かべると想像しやすい。一方、上述したエステル含有潤滑油中では、エステル分子がセルロース分子の水酸基部を変性することで、CNF 表面が「疎水化」する。従って、100%CNF 成型体は摩擦場において、界面選択的に疎水化するかわり「親油化」している。この事実は、変性した CNF 表面近傍が部分的に潤滑油に「膨潤」することを意味する。実際、超低摩擦が発現した 100%CNF 成型体の摩擦表面層を分析した場合、膨潤に起因すると思われる顕著な結晶化度の低下が確認される。すなわち、100%CNF 成型体は、エステル分子による界面選択的な官能基変性により、親油性を獲得し、その結果として、摩擦界面で膨潤層を形成している可能性がある。高分子の膨潤層が超低摩擦を示す一例として、「ポリマーブラシ」がある。ポリマーブラシは、高分子膨潤層により卓越した潤滑性能を示す。図 8 にポリマーブラシに着想を得た本系の超低摩擦膨潤層のイメージ図を示す。摩擦場における界面選択的な膨潤層の形成が、100%CNF 成型体の超低摩擦現象の一因であれば、界面構造の制御による新たな超低摩擦機構の創出も期待できる。

## 6 おわりに

本報告では、貴財団に助成いただいた「100%CNF 成型体のトライボロジー研究」に関する成果について、前半は「基礎的な機械的特性」、後半は「界面制御による新たな機能獲得」という観点で報告した。近年の産業製品の環境適合化の潮流を鑑みれば、バイオマス素材の利活用は、機械要素においても重要である。一方、単に環境調和性の高い材料を採用するだけでは、既存の機械要素の性能を満たせないケースも多い。従って、バイオマス素材の機械要素への利活用を拡大するためには、力学機能・環境調和性を兼備した材料・系の開発は至上命令である。

本報の成果・技術が、その材料開発の一助になれば幸いである。

## 謝辞

中越パルプ工業株式会社 橋場洋美様及び稲用 亨様には研究遂行上の CNF 成形体に関わるご協力及び有益な助言をいただきました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) ジェトロ欧州ロシアCIS課, ジェトロ・ブリュッセル事務所 “欧州グリーン・ディールの概要と循環型プラスチック戦略にかかわるEUおよび加盟国のルール形成と企業の取り組み動向”, JETRO調査レポート, pp.1-98 (2020).
- 2) D. J. Macqueen, Bearings for the biomass boom, iied opinion report, 17090IIED, pp. 1-2 (2020)
- 3) J. Bustillos, D. Montero, P. Nautiyal, A. Loganathan, B. Boesl, A. Agarwal, “Integration of graphene in poly(lactic) acid by 3D printing to develop creep and wear-resistant hierarchical nanocomposites” Polym Compos 39:3877–3888. <https://doi.org/10.1002/pc.24422>
- 4) P. Posada, J. Velásquez-Cock, C. Gómez-Hoyos, “Drying and redispersion of plant cellulose nanofibers for industrial applications: a review”, Cellulose 27, 10649–10670. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03348-7>
- 5) H. Okubo, R. Nakae, D. Iba, K. Yamada, H. Hashiba, K. Nakano, K. Sato, S. Sasaki, “Tribological properties of 100% cellulose nanofiber (CNF) molding under dry- and boundary lubrication-conditions at CNF/steel contacts” Cellulose, Accepted (2023).
- 6) M. Sugimoto, M. Yamada, H. Sato, K. Tokumitsu, “Reinforcement of polyamide 6/66 with a 9,9'-bis(aryl)fluorene-modified cellulose nanofiber” Polymer journal, 51 (11), pp.1189-1195, (2019).
- 7) Chuetsu Pulp & Paper CO, Nanoforest LTD Date of reading of 2023/03/16. <https://www.chuetsu-pulp.co.jp/wordpress/wp-content/uploads/2021/05/nanoforest.pdf>
- 8) Chuetsu Pulp & Paper CO, Nanoforest LTD Date of reading of 2023/03/16. <https://www.chuetsu-pulp.co.jp/wordpress/wp-content/uploads/2021/05/nanoforest.pdf>

- 9) A. Erdemir, "Genesis of Superlow Friction and Wear in Diamond Like Carbon Films," *Tribology International*, 37, (2004), pp. 1005-1012.
- 10) Kano, M., Yasuda, Y., Okamoto, Y. et al. "Ultralow friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GMO)" *Tribology Letter*, 18 (2005), pp. 245–251.  
<https://doi.org/10.1007/s11249-004-2749-4>
- 11) F.P. Bowden, D. Tabor(著), 曾田 範宗 (翻訳), "固体の摩擦と潤滑" 丸善, (1961) .
- 12) H. Okubo, H. Hashiba, T. Inamochi, K. Sato, S. Sasaki, K.. Yamada, K. Nakano, Superlow frictional and environmentally superior tribomaterial: 100% cellulose nanofiber molding, *Tribology letters*, Accepted.
- 13) H. Okubo, S. Sasaki, Frequency-Modulation Atomic Force Microscopic Observation for Ultralow Frictional Solid–Liquid Interface of Diamond-Like Carbon in an Environmentally Friendly Oil, *Tribology Letters*, 67, 3 (2018), pp 1-10.
- 14) T. Hirayama, R. Kawamura, K. Fujino, T. Matsuoka, H. Komiya, and H. Onishi, "Cross-Sectional Imaging of Boundary Lubrication Layer Formed by Fatty Acid by Means of Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy", *Langmuir*, 33, 40 (2017), pp. 10492-1050