

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究 A

研究期間：2008～2011

課題番号：20246100

研究課題名（和文） セルロースナノ繊維を利用したエコ&ナノ複合材料の創製と機能発現

研究課題名（英文） Eco & Nano Composite using Cellulose Nanofibers

研究代表者

西野 孝 (TAKASHI NISHINO)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40180624

研究成果の概要（和文）：

セルロースナノ繊維を複合材料の充てん繊維としてだけでなく、マトリックスとしても用い、高機能・高性能を併せ持つ環境調和型ナノ複合材料を創製することを目的とし、材料創製と発現機能についての検討を進めた。この目的のため、超臨界二酸化炭素、*in situ*重合、*in situ*培養、電界紡糸など最新テクノロジーを駆使することで、従来法とはパラダイムを全く異にする高分子系複合材料の製造手法を確立し、いずれも従来型複合材料を凌駕する高性能を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this project was to obtain eco & nanocomposites with high functionality and high performance through utilizing cellulose nanofibers both as reinforcement and matrix. Using newly innovated technologies such as *in situ* polymerization, *in situ* cultivation, electrospinning, and supercritical carbon dioxide, new concept of environmentally friendly composite fabrication methods were proposed. These eco & nanocomposites were found to possess high performance superior to the conventional composites.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	22,500,000	6,750,000	29,250,000
2009年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
総計	36,600,000	10,980,000	47,580,000

研究分野：高分子物性，複合材料，環境調和材料

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：セルロース，環境調和材料，ナノ材料，ナノ繊維，複合材料，力学物性，熱物性，天然高分子

1. 研究開始当初の背景

石油代替，二酸化炭素削減を考える上でバイオマスの有効利用が必至となっている。中でもセルロースは産生量が最も

多いバイオマス資源というだけでなく，非可食成分であり，本質的に構造多糖として力学的，熱的に優れた性能を有しており，たとえば弾性率を取り上げてもガ

ラス繊維を十分に代替できる性能を有している。従って、セルロース繊維はその高い性能を顕在化させることで高性能・高機能複合材料の充てん繊維として極めて高いポテンシャルを有している。

複合材料分野における環境調和の重要性は国際的にも 21 世紀になって急激に認識されるようになってきていた。研究は主に欧州で盛んであり、EU 全体として自動車では ELV 法、電子機器では WEEE 法、RoHS 法が制定され、環境課題をモノづくりの課題として捉えて、精力的な研究開発が進められている。たとえば、検索を行った結果では、環境調和×複合材料で過去 1 万件の論文がヒットし、そのうち実に 7 割以上が特に今世紀に入ってから論文であり、非常に関心が持たれている分野であった。セルロースナノ繊維の重要性は総合科学技術会議の「食料・飼料と競合しないバイオマス資源の総合活用」の中でも謳われており、国際的な競争力を逸早く確保する上でも、本邦において火急に解決すべき課題であり、本計画を着手することとした。

2. 研究の目的

セルロースナノ繊維を複合材料の充てん繊維としてだけでなく、マトリックスとしても用い、高機能・高性能を併せ持つ環境調和型ナノ複合材料を創製する。この目的のため、超臨界二酸化炭素、*in situ* 重合、*in situ* 培養、電界紡糸など最新テクノロジーを駆使することで、従来法とはパラダイムを全く異にする高分子系複合材料の製造手法の確立を目指した。

3. 研究の方法

具体的には下記の 3 つの小テーマについて取り組むことにした。なお、当

初計画で予定した「セルロースマクロ繊維を存在下でのセルロースナノ繊維の *in situ* 培養による全セルロース複合材料の創製」については、計画後にイギリスのグループからの学術発表が先行したため、それを除くテーマに集中することとした。

(1) 超臨界二酸化炭素を利用したセルロースナノ繊維の表面選択的熱可塑化と複合材料の創製

(2) セルロースナノ繊維存在下での L-乳酸の *in situ* 重合による環境調和型複合材料の創製

(3) 機能性ナノ粒子存在下でのセルロースナノ繊維の *in situ* 培養と複合材料化

4. 研究成果

セルロースナノファイバーとしてバクテリアセルロース、ならびにグラインダー処理により得られたケナフ由来セルロースナノファイバーを取り上げて、全セルロースナノ複合材料としてエコ&ナノ複合材料の創製に取り組み、構造・物性の詳細な検討を進めた。同複合材料が安価な廃棄物の再利用物から出発しているにも関わらず、環境調和性に富み、ナノ次元の構造を有するのみならず、耐熱性、力学物性に優れ、光透明性を併せ持つことを見出した。この際、グラインダー処理により得られたセルロースナノ繊維とバクテリアセルロースの化学反応性の相違について、比表面積の観点から検討を加え、混合エステル化を経てナノ複合材料の創製を行った（(1)の成果）。また、バクテリアセルロースを用いた研究として、ナノダイヤモンド存在下でバクテ

リアセルロースの *in situ* 培養に成功し、ナノダイヤモンド/ナノセルロース複合材料の創製を試みたところ複合化に成功し、優れた力学的補強性、低熱膨張、高寸法安定性を併せ持つ材料となることを見出した(3)の成果)。ここで得られた 30GPa の弾性率は、等方的な有機材料としてこれまでに報告された中で最高の値である。また、バクテリアセルロース存在下でのラクチドの *in situ* 開環重合を経た複合材料化にも成功した(2)の成果)。ここで得られた複合材料はポリ乳酸の弱点とされる難分解性を克服する性能を示すことを見出した。さらに、バクテリアセルロースの高性能の発現理由について、強固な水素結合、高い結晶化度、高度なナノ繊維の絡み合いの視点から検討を加えた。これらはいずれも本基盤研究の主題とするところのセルロースナノ繊維を用いたエコ&ナノ複合材料の創製に係る重要な研究課題であり、セルロースナノファイバーをかたや補強繊維として利用した、かたやマトリックスとして利用したナノ複合材料の創製に成功した。これらの成果は、下記の通り学術論文、学術書籍、学術報告としてまとめることができた。さらに、本研究が成功裡に終了したため、新たな視点を加えることで、後継する研究課題として、科学研究費補助金の基盤研究 A (課題番号 24246110) 「ポスト・カーボンナノチューブ素材を駆使した環境調和型ナノ複合材料の創製と機能展開」を採択いただいた。そのなかでは、たとえばグラフェンオキシドやナノダイヤモンド等のポストナノチューブ系新規ナノ粒子を加え

た新たなエコ&ナノ複合材料への取り組みを始めている。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件) (総計 12 件)
全て査読有

- ① Cellulose nanofiber orientation in nanopaper and nanocomposites by cold drawing
Houssine Schaqu, Ngesa Ezekiel Mushi, Seira Morimune, Michaela Salajkova, Takashi Nishino, Lars A. Berglund
ACS Appl. Mater. Interfaces, vol.4, pp.1043-1049 (2012).
DOI: 10.1021/am2016766
- ② Direct fabrication of *all*-cellulose nanocomposite from cellulose microfibrils using ionic liquid-based nanowelding
Hossein Yousefi, Takashi Nishino, Mehdi Faezipour, Ghanbar Ebrahimi, Alireza Shakeri, *Biomacromolecules*, vol.12, pp.4080-4085 (2011).
DOI: 10.1021/bm201147a
- ③ All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro and nano fibers of canola straw
Hossein Yousefi, Mehdi Faezipour, Takashi Nishino, Alireza Shakeri, and Ghanbar Ebrahimi.
Polymer Journal, vol.43, pp. 559-564 (2011).
DOI:10.1038/pj.2011.31
- ④ Acetylation of Plant Cellulose Fiber in Supercritical Carbon Dioxide

Takashi Nishino, Masaru Kotera, Mari Suetsugu, Hiroki Murakami, Yoshimasa Urushihara
Polymer, vol.52, pp.830-836 (2011).
DOI: 10.1016/j.polymer.2010.11.059

- ⑤ A non-solvent approach for high-stiffness all-cellulose biocomposites based on pure wood cellulose
Helena Nilsson, Sylvain Galland, Per Tomas Larsson, E.Kristofer, Takashi Nishino, Lars A. Berglund, Tommy Iversen,
Composite Science and Technology, vol. 70, pp. 1704-1712(2010).
DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.06.016

- ⑥ All-cellulose nanocomposites by surface selective dissolution of bacterial cellulose
Nattakan Soykeabkaew, Chandeeep Sian, Saharman Gea, Takashi Nishino, Ton Peijs,
Cellulose, vol.16, pp.435-444 (2009).
DOI: 10.1007/s10570-009-9285-1

- ⑦ Cellulose nanopaper structures of high toughness
Marielle Henriksson, Lars A Berglund, Per Isaksson, Tom Lindström, Takashi Nishino
Biomacromolecules, vol.9, pp.1579-1585 (2008).
DOI: 10.1021/bm800038n

[学会発表] (計 2 件) (総計 1 1 件)
全て招待講演

- ① 全てセルロースなのに複合材料
西野 孝, セルロース学会西部支部 (2011. 12),
セルロース学会, 長崎大学
- ② Eco & Nano Composites using Bacterial Cellulose

Takashi Nishino,
The IUMRS International Conference in Asia
2008 (2008.12) Nagoya

[図書] (計 2 件)

- ① Preparation, Microstructure and Properties of Biofibers

Takashi Nishino

Chapter III Biocomposites (Vol.III),
S.Thomas, K.Goda eds., Wiley (in press)

- ② All-セルロース複合材料

西野 孝

環境調和複合材料の開発と応用, 普及版, 藤井 透, 西野 孝, 合田公一, 岡本 忠 編, シーエムシー出版, 2010 年 5 月, 分担執筆, 第 5 章第 2 項

[その他]

解説・総説 (計 6 件)

- ① 高強度・高弾性率高分子

西野 孝

高分子, vol.58, pp.385-388(2009).

- ② バイオナノファイバーの構造と物性

西野 孝

機能材, vol.29(3),pp.6-18 (2009).

- ③ 建材から果ては航空宇宙用途まで 「鉄よりもタフな紙」～ナノペーパーの可能性～

西野 孝

Material Stage, Vol.9, No.2, pp.1-2(2009).

社会活動

- ① 高分子材料から環境調和を考える
西野 孝, 平成 20 年度神戸大学工学部
公開講座 (2008.6), 神戸大学工学部

- ②環境調和型複合材料の作製

西野 孝, 一日神戸大学 (2010.12) 尼

崎中小企業センター

ホームページ

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~tnishino/cx4.html>

新聞報道，テレビ放映

- ① TV 全国ネット（奇跡の地球物語，テレビ朝日系列，土曜日 18：00-18：30）2009年 11 月 21 日で「鉄よりも強靱な紙」が紹介された。
- ② 日刊工業新聞 2008 年 10 月 7 日「環境調和型ナノコンポジット」に関する科学記事が掲載された。
- ③ New York Times 2008 年(2008 年 6 月 10 日)に「ナノペーパー」に関する科学記事が掲載された。
- ④ Newton2008 年 7 月 26 日「鉄よりも強い紙ができた」紹介記事が掲載された。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西野 孝 (TAKASHI NISHINO)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40180624

(2) 研究分担者

小寺 賢 (MASARU KOTERA)
神戸大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：80403301