

平成 23 年 5 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008 ～2010

課題番号：20350106

研究課題名 (和文) 循環型素材をベースとした高次元異方性複合材料の創成

研究課題名 (英文) Creation of novel anisotropic composites from renewable materials

研究代表者

木村 恒久 (KIMURA TSUNEHISA)

京都大学・大学院農学研究科・教授

研究者番号：40264593

研究成果の概要 (和文)：非磁性体に及ぼす磁場効果を利用して、結晶構造解析、新規異方材料の創成、配向メカニズムの解析を行った。(A) パルプ/無機系微粒子系において、配向・配列が制御された異方複合材料を創成し、その力学的特性を明らかにした。(B) セルロース/合成高分子系において、セルロースマイクロフィブリルの3次元配向を試みた。その結果、磁化困難軸配向には成功したが、磁化容易軸と磁化中間軸の配向制御は困難であった。完全な三次元配向を成功させるためには、セルロースマイクロフィブリルの更なる微細化が必要であることが判明した。(C) 配向構造形成のメカニズムを in-situ 観察する手法の開拓。磁場下 in-situ XRD 測定装置により、セルロースの微細化と磁化率異方性との関係を明らかにした。セルロースの微細化により、磁気異方性が大きくなることが判明した。また、磁化率の異方性の測定に成功した。

研究成果の概要 (英文)：The study was carried out on the crystal structure analyses, fabrication of high-tech materials, and analysis of alignment on the basis of magnetic effects on feeble magnetic materials. (A) Preparation of anisotropic composites of pulp/inorganic fillers and its analysis of mechanical properties. (B) 3-dimensional alignment of cellulose microfibrils. The hard magnetization axis was aligned but the other two axes exhibited low alignment. Downsizing of fibers needed for better alignment. (C) In-situ measurement of magnetic alignment was performed. Using this technique, it was found that magnetic anisotropy of cellulose fibers increases upon downsizing fibers. Anisotropic magnetic susceptibilities were determined using this method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2009 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	8,600,000	2,580,000	11,180,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：高分子複合材料

1. 研究開始当初の背景

非磁性体に及ぼす磁場効果の研究はこの10年ほどの間に日本を中心に大きな進歩

を遂げた。反磁性磁場配向は、原理的には古くより良く知られた現象であるが、材料科学におけるその有用性が実証されてきた過程

は、まさにこの10年間の日本における「磁気科学」の進展と機を一にしている。一部はすでに実用化に至っている。結晶性高分子の磁場配向、微結晶の3次元配向、微粒子磁気パターンニングにおいて、新たな現象の発見および手法の開拓を行い、磁気プロセッシングの基礎を築いてきた。

セルロース系材料は、持続的社会の形成に必要とされる環境調和型循環材料として、その利用拡大、高度利用が益々期待されている。そこで、セルロース系材料の利用拡大、高度利用を促進のため、高分子/セルロースナノクリスタル、パルプ(紙)/有機、無機フィラーの組み合わせを選び、これらに磁気プロセッシングを適用することにより、光学的、力学的、電気的、熱的に、これまでにない特性を有するセルロースベースの異方性複合材料を作製することは、意義がある。

2. 研究の目的

セルロース結晶の持つ複屈折、弾性、圧電性を利用した高次元異方性複合材料の創成を目指す。詳細は以下の通りである。

(1) パルプ/無機系微粒子系

紙はミリオーダーの木質繊維からなる2次元構造であり、その性能の向上や制御のために様々なフィラーが添加剤として加えられている。これらの添加剤を積極的に利用して木質繊維の配向・配列させ新機能を付加し、高度に制御された物性異方性(電気伝導度異方性、力学的異方性、光学異方性等)を発現させることを目的とする。

(2) セルロース/合成高分子(UV硬化樹脂)系

二軸結晶の3次元配向の方法は確立されており、この方法をセルロース系複合材料に用いれば高度に制御された異方性をもつ高次元異方性複合材料の作製に道が開かれる。そこで、セルロース微結晶の3次元配向を試みる。

(3) 磁場下 in-situ XRD 測定

良好な配向構造を達成するためには磁場配向メカニズムの理解が欠かせない。本研究では対象とする配向体が微結晶であるので、配向メカニズムの解析を磁場下 in-situ XRD 測定により行うことが望ましい。磁場下 in-situ XRD 測定手法を開発し、解析することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) パルプ/無機系微粒子

パルプ(紙)/フィラー系の検討を行う。パルプ繊維に磁気異方性を付与させるため、ルーメンに Fe₃O₄ 粒子を導入する。その条件

の検討を行う。適当な長さに調製されたパルプ懸濁体を用いて磁場配向を検討する。通常の製紙方法では、濾過速度が速く配向するのに十分な時間がかけられないので、磁場を印加しながら、濾過、脱水過程を制御して、適切な製紙過程を見出す。その際、静磁場を用いて、パルプ繊維を面に平行配向させた紙を作製する。

(2) セルロース/合成高分子(UV硬化樹脂)系

セルロース微結晶を3次元配向させるために、セルロース微結晶のUV硬化樹脂への懸濁状態を検討する。また、セルロース繊維の微細化を行い、変調磁場を印加し、3次元配向を検討する。

(3) 磁場下 in-situ XRD 測定

配向制御の基礎となる配向メカニズムを実験的に検証するために、磁場下 in-situ XRD 測定装置を開発。

永久磁石で磁気回路を組み発生させた数千ガウス程度の磁場を既存の XRD 装置の試料部に設置し懸濁状態での XRD の経時変化を in-situ で測定する。

試料部に収まるコンパクトな磁気回路と、試料の変則回転装置を開発する。磁場強度は高いほど良いが、現在可能な磁気回路ではギャップが1cm程度の場合で1T程度であるので、1T程度の磁気回路を作製する。磁場が1T程度であるので、結晶の種類により配向に長時間を要する、あるいは十分な配向が得られないといった問題が生じる可能性があるが、パルプの場合はミクロンからミリオーダーのサイズを持つので、十分配向可能であり、配向過程が観察できる。

4. 研究成果

(1) パルプ/無機系微粒子系

α -セルロースパルプを60°Cアルゴン雰囲気下で FeCl₃ 6水和物と FeCl₂ 4水和物を加え30分加熱後 NaOH 水溶液を加えて60分間

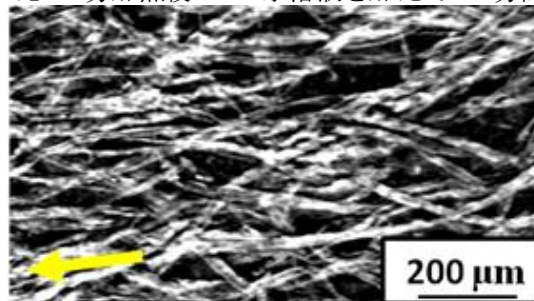


図1 製紙過程における磁場印加により得られた紙。磁気異方性を付加された。黄色い矢印は磁場方向

攪拌し、Fe₃O₄ のナノパーティクルを沈殿させた。磁性パルプを0.2Tの磁場下で製紙した。図1にそのパルプ繊維を示した。黄色い

矢印が磁場方向を示している。明らかに、パルプ繊維は磁場方向に並んでいることが分かる。この紙をイオン液体に浸し、セルロース表面を一部セルロース II に置き換えオールセルロースコンポジットを作製し、その力学特性を検討した結果、パルプ長軸方向に高い力学特性を示した。パルプ/無機系微粒子系で力学特性を備えたセルロース複合体の作製に成功した。

(2) セルロース/合成高分子 (UV 硬化樹脂) 系

3次元配向を達成するためには、セルロースマイクロフィブリルの微細化が必要であり、その微細化にはHCl酸処理を行った。水系のセルロース懸濁液が得られるが、3次元配向をした後その配向を固定するため、UV硬化樹脂を用いる。

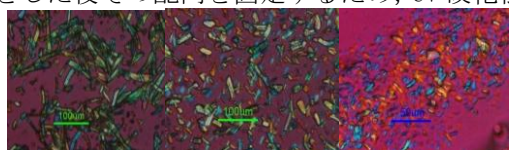


図2 UV硬化樹脂中の細分化セルロースの光学顕微鏡写真。サンプルサイズ: 左 100 μm , 中 50 μm , 右 10 μm 。

そのため懸濁媒体を水からUV硬化樹脂に置き換える必要がある。図2には、セルロースをUV硬化樹脂に懸濁した光学顕微鏡写真を示した。

3種類の懸濁液を用いて、変調磁場を印加し、3次元配向を行った。図3には、図2の右の懸濁液を用いて作製した試料のXRD写真を示した。

磁化困難軸 (χ_3) は結晶軸の c 軸と一致しており、磁化困難軸の配向は図3の左と中央のXRD写真から明白である。しかし、図3の右のXRD写真はデバイリングを示しており、磁化容易軸と磁化中間軸 (χ_1 と χ_2) の配向は得られなかった。今回使用したセルロースマイクロクリスタルは図2に示した大きさの物を使用したため、微細化が不十分なミク

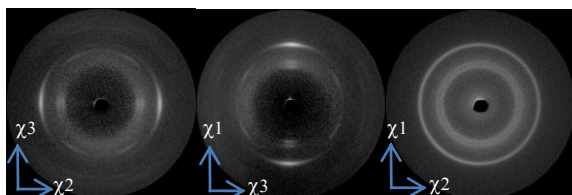


図3 セルロース懸濁液に変調磁場を印加して作製した試料の3方向からのXRD写真

ロフィブリルであったため、3次元配向ができなかったと思われる。更なる微細化が必要であることが判明した。

(3) 磁場下 in-situ XRD 測定

永久磁石とモータを備えた磁場下 in-situ XRD 測定装置を開発した。

図2に示したサンプルを40rpmで回転させ、そのin-situXRDを得た。

図4より、セルロースの微細化と共に配向度が上がっていることが分かる。これは、セルロースの見かけの磁化率異方性が大きくなることを示している。ここでは示さないが見かけの磁化率の異方性の測定も行った。

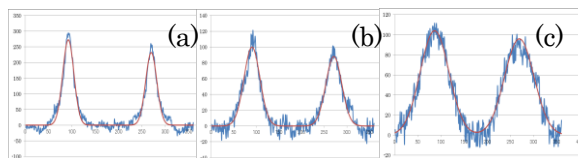


図4 セルロースマイクロクリスタルの1.2T回転磁場下でのin-situXRDから得られた(200)面の方位角プロット。マイクロクリスタルの大きさ: 10 μm (a), 50 μm (b), 100 μm (c)。

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 17 件)

- ① Single-Crystal Neutron Diffraction Study of Pseudo Single Crystal Prepared from Microcrystalline Powder, F. Kimura, T. Kimura, K. Matsumoto, and N. Metoki, *Cryst. Growth Des* **10**(1) 48-51 (2010). [査読有り]
- ② X-ray diffraction study on pseudo single crystal prepared from crystal belonging to point group 2, F. Kimura, T. Kimura, W. Oshima, M. Maeyama, and K. Aburaya, *J. Appl. Crystallogr.* **43** 151-153 (2010). [査読有り]
- ③ Fabrication of a short carbon fiber/gel composite that responds to a magnetic field, T. Kimura, Y. Umehara, and F. Kimura, *Carbon*, **48**,4015-4018(2010).[査読有り]
- ④ 結晶性高分子・セルロース・金属微粒子の磁場による配向と配列制御, 木村恒久, 金属, **80**(5), 378-384 (2010). [査読無し]
- ⑤ Applications of Magnetic Alignment of Cellulosic Materials and Composites, T. Kimura, 繊維学会誌, **66**, 274-277(2010). [査読無し]
- ⑥ Orientation of Feeble Magnetic Particles in Dynamic Magnetic Fields, T. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 020217 (3 pages) (2009). [査読有り]
- ⑦ Magnetic Alignment of Poly(ethylene terephthalate) in Molten State, M. Yamato, T. Kimura, K. Takahashi, and K. Watanabe, *Journal of Physics: Conference Series*, **012001** (2009). [査読有り]
- ⑧ Three-dimensional orientation of cellulose crystals under dynamic elliptic magnetic field, F. Kimura and T. Kimura, *Journal of Physics*:

- Conference Series, 012002 (2009). [査読有り]
- ⑨ The pseudo-single-crystal method: a third approach to crystal structure determination, T. Kimura, C. Chang, F. Kimura and M. Maeyama, *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 535-537 (2009). [査読有り]
- ⑩ Magnetic Alignment in Solid State and Temperature Hysteresis in Aqueous Tetrahydrofuran Solution for Tetrathiafulvalene [18] annulenes, H. Enozawa, M. Hasegawa, E. Isomura, T. Nishinaga, T. Kato, M. Yamato, T. Kimura, and M. Iyod, *ChemPhysChem*, **10**, 2607-2611 (2009). [査読有り]
- ⑪ 弱磁性体の強磁場制御, 木村恒久, まぐね /*Magnetics Jpn.* **4** (11), 516-523 (2009). [査読無し]
- ⑫ 紙, 印刷分野への磁気プロセッシングの応用, 木村恒久, 日本印刷学会誌, **46**(4), 176-178 (2009). [査読有り]
- ⑬ Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative, T. Tsuchiya, R. Kumashiro, K. Tanigaki, Y. Matsunaga, M. O. Ishitsuka, T. Wakahara, Y. Maeda, Y. Takano, M. Aoyagi, T. Akasaka, M. T. H. Liu, T. Kato, K. Suenaga, J. S. Feong, S. Iijima, F. Kimura, T. Kimura, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 450-451 (2008). [査読有り]
- ⑭ Magnetic Alignment and Patterning of Cellulose Fibers, F. Kimura and T. Kimura, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**(2), 024212 (2008). [査読有り]
- ⑮ Eddy-Current-Induced Magnetic Alignment of Electroconductive Particles under Rotating Magnetic Field, T. Kimura, T. Uemura, T. Araki, M. Sugitani, K. Kojima, and M. Tsubouchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**(6), 4515-4517 (2008). [査読有り]
- ⑯ 強磁場によるパール顔料の配向 (2) 磁気モジュレーターによるパール顔料のパターニング, 澁田泰司, 高橋敦, 北原清志, 山登正文, 木村恒久, 日本印刷学会誌, **45**(1), 27-32 (2008). [査読有り] 印刷学会論文賞受賞
- ⑰ 非磁性材料の磁気プロセッシング—粘土の磁場配向—, 木村恒久, 粘土科学, **47**(1), 13-15 (2008). [査読無し]
- [学会発表] (計 30 件)
- ① Ryosuke Kusumi, Tsune-hisa Kimura : Single Crystal Analysis of a Pseudo Single Crystal: ¹³C Solid-State NMR Measurement without Magic Angle Spinning, PACIFICHEM 2010, 2010.12.18, (ハワイ, 米国).
- ② Matsumoto, Kenji; Kimura, Fumiko ; Kimura, Tsune-hisa; X-ray diffraction from magnetically aligned microcrystalline powder, PACIFICHEM 2010 (Analytical Sciences Poster Presentation Award), 2010.12.17., (ハワイ, 米国).
- ③ Tsukui, Shu ; Kimura, Tsune-hisa: Kinetic analysis of magnetic alignment of rod-like pseudo single crystal, PACIFICHEM 2010, 2010.12.17, (ハワイ, 米国).
- ④ Tsuboi, Chiaki ; Kimura, Tsune-hisa; Tajitsu, Yoshiro: Magnetic processing for a novel paper-based piezo actuator, PACIFICHEM 2010, 2010.12.17, (ハワイ, 米国).
- ⑤ T. Kimura and F. Kimura: Pseudo Single Crystal Method: A Novel Approach to Diffraction Study, PACIFICHEM 2010, 2010.12.17., (ハワイ, 米国).
- ⑥ 松本弘子, 木村史子, 目時直人, 鈴木裕士, 木村恒久: 擬単結晶化セルロースの中性子構造解析, 第5回日本磁気科学会年回, 2010.10.22, (福岡).
- ⑦ 津久井秀, 木村恒久: 二軸性擬単結晶の磁場配向挙動の解析, 第5回日本磁気科学会年回, 2010.10.22, (福岡).
- ⑧ 木村恒久: 時間的・空間的に変調された磁場を用いたセルロース系材料の構造制御と固体構造解析への応用, セルロース学会第 17 回年次大会(セルロース学会賞受賞講演), 2010.7.15, (徳島).
- ⑨ 巽美緒, 木村史子, 木村恒久, 寺本好邦, 西尾嘉之: セルロースナノクリスタル新規複合材料の創製および物性評価, セルロース学会第 17 回年次大会, 2010.7.15, (徳島).
- ⑩ Ryosuke Kusumi and Tsune-hisa Kimura : Single Crystal Analysis of a Pseudo Single Crystal by ¹³C Solid-State NMR, 2010.5.28, (横浜).
- ⑪ T. Kimura, F. Kimura, R. Kusumi: Application of Magnetic Alignment to Diffraction and Spectroscopy Methods, EPM2010(招待講演), 2010.5.21, (箱根).
- ⑫ T. Kimura: Pseudo Single Crystal for Crystallography and Materials Science, MAP4, 2010.5.11., (アトランタ, 米国).
- ⑬ 松本賢司, 木村史子, 木村恒久, 目時直人: L-アラニン擬単結晶の中性子回折測定, 第4回日本磁気科学会年次大会 2009.11.14, (松本).
- ⑭ 久住亮介, 木村恒久 : ¹³C 固体 NMR 法による L-アラニン擬単結晶の構造解析 第4回日本磁気科学会年会, 2009.11.13, (松本).
- ⑮ 山登正文, 秦永泉, 木村恒久, 高橋弘紀, 渡辺和雄: 磁場配向アイソタクチックポリプロピレンの力学特性, 第3回日本磁気科学会年次大会 P.47-48, 2008.10.3, (弘

- 前).
- ⑩ 木村恒久: 動的磁場下における微粒子の運動のシミュレーション, 第3回日本磁気科学学会年次大会 P.49-50, , 2008.10.3, (弘前).
- ⑪ 木村史子, 前山正孝, 大島渉, 木村恒久: 変調磁場によるショ糖の三次元配向, 第3回日本磁気科学学会年次大会 P.77-78, 2008.10.3, (弘前).
- ⑫ 木村史子, 木村恒久: セルロースマイクロファイブリルの磁場配向, 第57回高分子討論会 Polym. Prep. Jpn, 57(2) 4699 (2008), 2008.9.25, (大阪).
- ⑬ M. Maeyama, F. Kimura, K. Sasaki, and T. Kimura: Single crystal analysis of magnetically prepared pseudo-single crystal of sucrose, Acta Cryst. (2008). A64, C212, IUCr 2008, 2008, 8.23-31, (Osaka).
- ⑭ W. Oshima, F. Kimura, and T. Kimura : Preparation of pseudo-single crystal of sucrose from powder by magnetic alignment, Acta Cryst. (2008). A64, C210, IUCr 2008, 2008, 8.23-31, (Osaka).
- ⑮ F. Kimura, C. Chang, M. Maeyama, K. Sasaki, and T. Kimura: 3D alignment of LiCoPO₄ microrods by modulated magnetic fields for X-ray single crystal analysis, Acta Cryst. (2008). A64, C210, IUCr 2008, 2008, 8.23-31, (Osaka).
- ⑯ T. Kimura and F. Kimura : Magnetic alignment to convert powder crystallites into a pseudo-single crystal, Acta Cryst. (2008). A64, C210, IUCr 2008, 2008, 8.23-31, (Osaka).
- ⑰ 木村恒久: 材料プロセッシングにおける磁場応用, 第23回日本生体磁気学会大会, 2008.6.13, (東京).
- ⑱ 木村恒久: 磁場を用いたセルロース系材料のプロセッシング, 日本材料学会, 木質材料部門委員会第267回定例研究会, 2008.5.30, (京都).
- ⑲ M. Yamato, T. Kimura, K. Takahashi, and K. Watanabe: Magnetic Alignment of Poly(ethylene terephthalate) in Molten State, MAP3, p.50, 2008, 5.14-15, (Tokyo).
- ⑳ T. Kimura and T. Kimura: Three-Dimensional Orientation of Cellulose Crystals Under Dynamic Elliptic Magnetic Field, MAP3, p.49, 2008, 5.14-15, (Tokyo).
- ㉑ A. Yasui, F. Kimura, T. Kimura, and S. Sakurai : Spontaneous Orientation of Nano-structures Consisting of Block Copolymers During Phase Transition in High Magnetic Fields, MAP3, p.6, 2008, 5.14-15, (Tokyo).
- ㉒ T. Kimura, T. Uemura, T. Araki, M. Sugitani, K. Kojima, and M. Tsubouchi : Magnetic

Alignment of Metal, MAP3, p.5, 2008, 5.14-15, (Tokyo).

- ㉓ F. Kimura, T. Kimura, Orientation of cellulose microfibrils under various types of magnetic fields, ACS2008, National Meeting, , 2008.4.8, (New Orleans, 米国).
- ㉔ T. Kimura, F. Kimura: Processing of cellulosic materials under magnetic field, ACS2008, National Meeting, 2008.4.8, (New Orleans, 米国).

[その他]

ホームページ等

<http://www.fiber.kais.kyoto-u.ac.jp/secondhome.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 恒久 (KIMURA TSUNEHISA)
京都大学・大学院農学研究科・教授
研究者番号 : 40264593

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :