

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24246110

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)High performance of environmentally friendly nanocomposites with post-carbon nanotube materials

研究代表者

西野 孝(Nishino, Takashi)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40180624

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,100,000円

研究成果の概要(和文)：水を媒体とした創製工程，in situ培養などプロセスを含めて環境に調和しつつ，ナノダイヤモンド，グラフェンオキシド・ナノ粒子，さらに無機2次元ナノシートなどのポスト・カーボンナノチューブ素材を駆使することで，環境調和型ナノ複合材料の創製を目的とした。

その結果，従来のナノ材料における課題，すなわち，充てん材の凝集，試料の黒化，脆化を克服し，なおかつ等方性高分子複合材料として最高の弾性率，強度を有する材料の創製，ダイヤモンドに匹敵する低熱膨張性材料など，卓越した機能・性能を発現する環境調和型ナノ複合材料の創製に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to overcome the limited usages of carbon nanotubes, because of their tendency to form agglomerates in matrices, we here employed nanodiamond (ND), graphene oxide, layered silicates and ceramics nanoparticles for the reinforcement as post-carbon nanotube materials. They possess the desirable characteristics of aqueous solution processability attributed to the polar functional groups on the surface, which enable environmentally friendly processing of eco&nano composites. Through this project, we succeeded to report the excellent mechanical and thermal properties of polymer nanocomposites by the incorporation of these reinforcement.

For example, with loading ND of 0.01 wt% to cellulose nanofiber matrix, the isotropic elastic modulus increased up to 24 GPa, the thermal expansion coefficient reached to $1.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. It was found these post carbon nanotube materials will be able to compete as nanofillers against conventional carbon-based nanofillers for polymer composites.

研究分野：高分子物性

キーワード：複合材料・物性 環境材料 ナノ材料 高分子構造・物性 バイオマス

1. 研究開始当初の背景

フラーレンの発見を契機にナノ炭素材料が注目される中、カーボンナノチューブ(CNT)の極めて優れた特性を利用すべく、材料への展開に関して研究・開発が精力的に押し進められた。しかしながら、発見以来既に20年を経過した今日においても実用化された例は限られており、CNTは価格の問題と共に、形状に基づく発がん性の疑いなどどうしても拭いきれないでいる。

さて、グラファイト自身の人類の利用は有史以前から5000年以上の歴史がある。しかしながら、2010年度ノーベル物理学賞が授与されたように、世界の注目はグラフェン(G;グラファイトの個々の単層)に移っている。

図1には、キーワード検索による該当論文数を示した。これまでCNTが圧倒的であったものが、2010年にはGあるいはグラフェンオキシド(GO)に関する論文が爆発的に増加している。

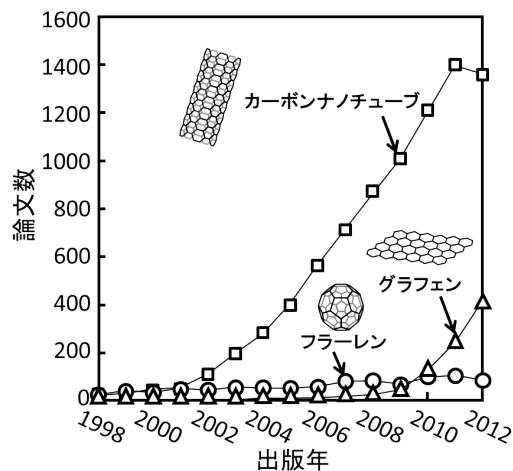


図1 キーワード検索 (Web of Science) によるナノ炭素材料充てん高分子複合材料に関する論文数 (2012年:研究開始時)

ところが、最近のG/GOを利用した高分子系複合材料に関する総説(Macro., 43,6515(2010))においても、文献欄に日本人の名前がなく、本邦における、複合材料、および高分子分野でのグラフェン利用は非常に希である。したがって、世界の潮流を考えると、G/GOを含め、ポストCNTとして、各種ナノ素材の利用は喫緊の重要課題である。このことはまた、第4期科学技術基本計画(H23.8閣議決定)において「エネルギー利用の効率化及びスマート化」の中で「ナノ材料等の技術に関する研究開発」に謳われていることに合致し、国際的競争力を逸早く確保する上でも、本邦において火急に取り組まなければならない課題である。

このような背景のもと、本課題においてはポスト・カーボンナノチューブ素材を利用した従来法とはパラダイムを全く異にする機能を有するナノ複合材料の製造手法の確立を目指した。

2. 研究の目的

プロセスを含めて環境に調和しつつ、多彩な機能発現を目的として、ポスト・カーボンナノチューブ素材として、ナノダイヤモンド(ND)、グラフェン/グラフェンオキシド・ナノ粒子、無機単層二次元ナノシートなど各種ナノ素材と、配列したエコ&ナノ繊維などを組み合わせることで、環境調和型ナノ複合材料を創製する。これらナノ粒子の多彩な機能を併せ持ち、従来法とはパラダイムを全く異にする機能を有するナノ複合材料の製造手法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

ND, GOはいずれも水分散体として供される。そこで水溶性高分子であるポリビニルアルコール(PVA)とを、水を利用した環境調和プロセスで複合化を行った。乾燥して得られた複合材料について構造、物性を評価した。

4. 研究成果

図2には、PVA, PVA/ND ナノ複合材料のUV-vis スペクトルおよび写真を示した。

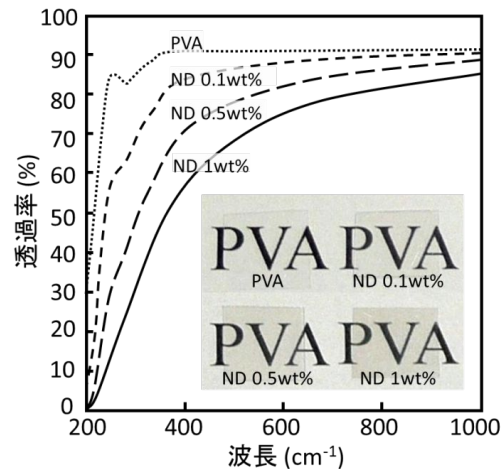


図2 PVA, PVA/ND ナノ複合材料の UV-vis スペクトルおよび写真

一般にナノカーボン素材を添加すると複合材料は黒化し、可視光透明性を失う。それに対して、NDとの複合材料ではPVA本来の光透明性をさほど失うことなく複合化できた。

図3には、複合材料の弾性率(実測値とHalpin-Thai式に基づく計算値)とND充てん率の関係を示した。これまでCNTをPVAに充てんしたナノ複合材料では、CNTの凝集あるいはPVAとCNT間での相互作用が不十分だったことが原因となり、期待される力学物性の上昇は得られなかった。一方、PVA/NDナノ複合材料では図3で示したように、わずか1wt%までのNDの充てんで、計算値を上回る高い弾性率が得られた。具体的には、PVAと比較して、NDを1wt%充てんしたナノ複合材料の実測弾性率は2.5倍(9.7GPa)にまで上昇した。われわれの知る限り、従来のナノ炭素材料を充てん材として用いたPVAナ

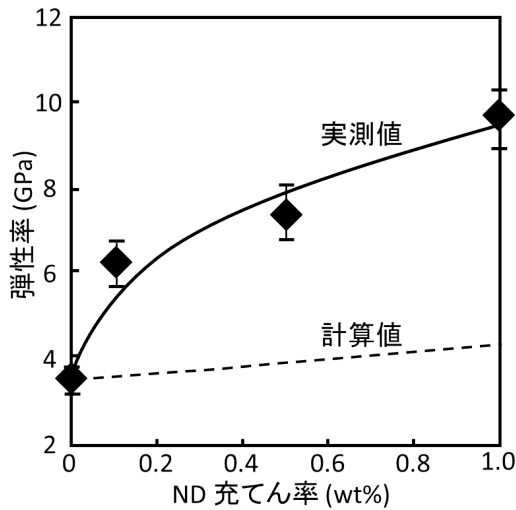
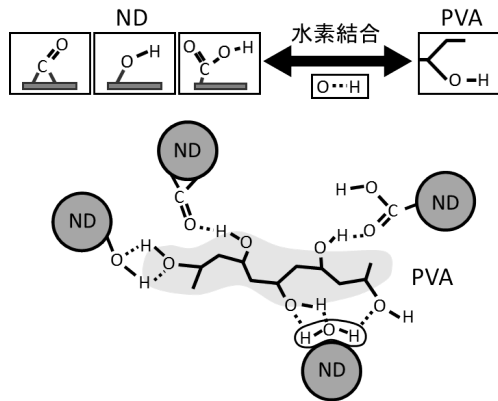


図3 PVA/ND ナノ複合材料の弾性率の実測値および Halpin-Tsai 式より算出した計算値

ノ複合材料において、充てん材わずか 1wt% の添加でこれほど大きな弾性率の増加が報告された例はない。

その原因として、一つには、PVA 中にナノ次元で分散した ND が結晶核剤となり、PVA の結晶化度ひいては弾性率が増加したことが挙げられる。また、ND 表面に存在する含酸素極性官能基により、PVA と ND 間では水素結合が形成され、強い相互作用が働いたと考えられる。その様相を模式的にスキーム 1 に示した。



スキーム 1 PVA/ND ナノ複合材料内における相互作用の模式図

さらに、動的粘弾性測定から、ND が PVA の分子鎖運動を抑制することが明らかになった。これら要因の相乗効果により、PVA/ND ナノ複合材料では理論計算を上回る優れた力学的補強性が発現したと考えられる。

板状ナノ粒子である GO を充てんした場合にも高い力学物性発現する。

図 4 には、PVA、PVA/GO ナノ複合材料の応力 - ひずみ曲線を示した。ナノ複合材料では強度、弾性率は増加するものの破断ひずみが減少し、材料の強靱性（破壊に要するエネ

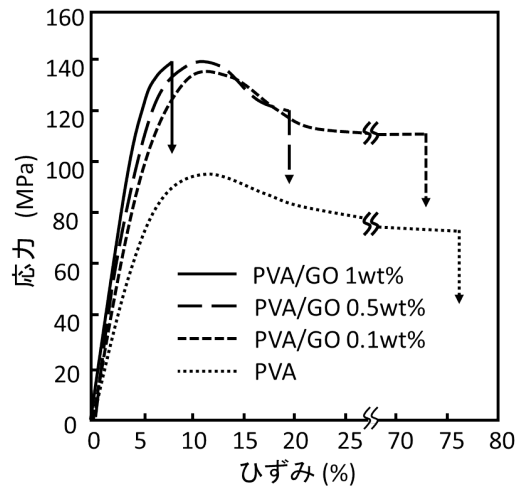


図 4 PVA、PVA/GO ナノ複合材料の応力 - ひずみ曲線

ルギー、応力 - ひずみ曲線とひずみ軸で囲まれる面積に相当) が著しく低下することが問題となっている。一方、GO を 0.1wt% 充てんした PVA/GO ナノ複合材料は、弾性率および強度の増加に加え、PVA の破断ひずみを保持していた。その結果、強靱性は 43J/g から 57J/g へと増加した。したがって、極少量の GO 充てんによる補強が強靱性にも有効であることが明らかとなった。

PVA は水溶性高分子であるため、高湿度下での吸湿による物性低下が課題となっている。そこで、PVA/GO ナノ複合材料中への水の見掛けの拡散係数を測定したところ、図 5 の結果を得た。

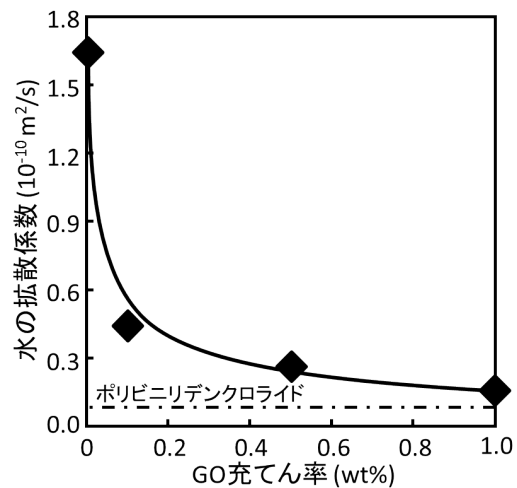


図 5 PVA、PVA/ND ナノ複合材料への見掛けの水の拡散係数 (30)

1wt% の GO を充てんしたナノ複合材料の拡散係数は民生用ラップの素材として用いられるポリ塩化ビニリデンのそれに漸近した。すなわち、GO を充てんすることにより、水に対する非常に優れたバリア性が発現することを見出した。

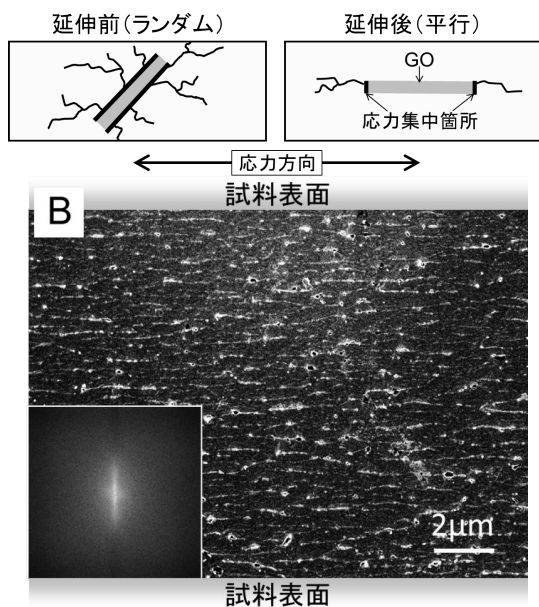


図6 (A) 延伸前後におけるGO/PVA ナノ複合体中でのクラックの発生モデル, (B) 延伸後におけるGO/PVA ナノ複合体(GO 充てん率 1 wt%) の断面の走査電子顕微鏡像および二次元高速フーリエ変換像

次に, GO の配列による力学特性への効果を調べるため, GO/PVA ナノ複合体に配向処理を施した。GO/PVA ナノ複合体を 160 °C にて一軸延伸することにより, 試料を作製した。なお, 延伸倍率は 3 倍とした。

図6には, 延伸前後での複合材料の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真, フーリエ変換像と複合材料の破壊の模式図を示した。図中, 白い線状のものがGOである。延伸前におけるGOの配列はランダムであった。一方, 延伸後は総じて試料表面に対して平行に配列していた。二次元高速フーリエ変換を行ったところ, 延伸後ではシャープなピークを観察したため(図6B中左下), 延伸することによりGOが高配列したことを確認した。このようなGOの配列はナノ複合体の力学特性に大きな影響を与える。引張り試験の結果より, GO 充てん率に対する弾性率および引張り強度の増加率が高くなることを明らかにした。さらに延伸前はGO 充てん率の増加にしたがって破断ひずみは著しく低下したが, 延伸後はGO 充てんによる低下がほとんど見られなかった。一般に, ナノ複合体中に応力をかけると, 応力集中により界面でクラックが生じ, これが伝播することにより破壊が生じる。GOがランダムに配列している場合, 応力方向に対する界面が大きくなるため, 応力集中が起こりやすい。一方, 延伸後はGOが応力方向に対して平行に高配列したため応力集中が減少し, クラックの発生が抑制されたと考えられた。一軸延伸というシンプルな操作で配向処理を施すことにより, 高分子系ナノ複合体における問題が改善されることを明らかにした。

水溶性高分子をマトリックスとする系について述べてきたが, ND, GO と, 汎用の非水溶性高分子であるポリメタクリル酸メチル(PMMA)との複合化についても検討を行った。この際, PMMAは無乳化剤乳化重合でエマルジョンとして合成し, ND, GO 水分散液との複合化を行うことで環境調和プロセスの範疇にある。

さらに, マトリックスとして天然高分子であるセルロースを用い, ND, GOに加えて酸化ジルコニウム, チタン酸バリウムとの複合化にも取り組んだ。セルロースは一般には植物により産生される。しかしながら, 酢酸菌により産生されるセルロースはバクテリアセルロース(BC)と呼ばれ, 一般にはナタデココとして食用されるが, 乾燥物は, 力学的, 熱的に卓越した物性を発現することでも知られている。BCは酢酸菌培養時に気/液界面に産生されるため, 培養液に上記ナノ粒子を分散させた状態で *in situ* 培養を行うと, セルロースナノファイバー間にナノ粒子が絡め捕られたハイドロゲルが得られた。圧搾乾燥物のSEM像を図7に示した。

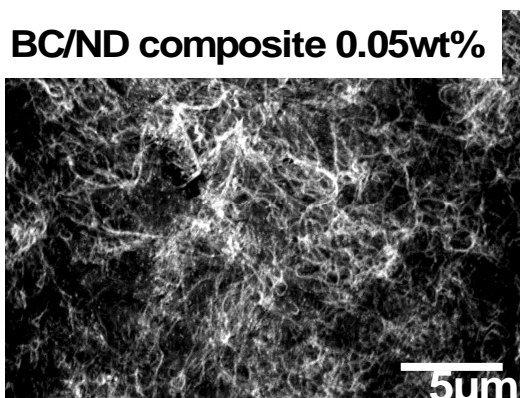


図7 ND存在下で *in situ* 培養して得られたBC/ND複合材料のSEM像

BCナノファイバー間にNDが5nmの一次粒子として分散した複合材料が得られた。ND 0.05 wt%分散下で得られた複合材料では弾性率 24 GPa, 引張強度 380 MPaを示し, また, 線熱膨張係数も $1.4 \times 10^{-6}/K$ が得られた。これらの値は高分子をマトリックスとした等方的な複合材料としては従来の値を凌駕しており, 本研究で目的とした, 卓越した性能を有し, プロセスを含めた環境調和ナノ複合材料の創製に成功した。

本研究として得られた成果は学術論文 19 編, 学術報告 18 件, 学術図書 5 編として国内外で発表した。さらに取得特許 1 件を成果として挙げる事ができる。これらには発表から 3 年弱で既に 30 回以上引用された論文が 3 報含まれ, また研究代表者は研究期間内に国内外で 13 回の招待講演の機会を得た。さらに, 複合材料分野で世界最大の国際学会(隔年開催)で, 2013 年カナダ・モントリオールにて開催された The 19th International

Conference on Composite Materials (ICCM19, 参加者約 1600 人, 発表件数約 1200 件(口頭 1000 件, ポスター 200 件)において, 最優秀講演賞(Thai Award)や, 接着分野でやはり最大の国際会議(4 年毎開催)である The 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-5)においても最優秀賞の受賞に結実するなど, 国際的にも高く評価された。

したがって, 本課題において, 当初目的である, ポスト・カーボンナノチューブ素材を利用した従来法とはパラダイムを全く異にする機能を有するナノ複合材料の製造手法の確立に成功した。今後とも自身を含め, 同分野での本邦の益々の活躍を祈念している。

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 19 件(含: 査読付 12 件))

- 1) 酸化グラフェンの樹脂中への分散化による高性能複合材料の開発
西野 孝
月刊ファインケミカル, vol.44, No.2, pp.38-45(2015). 【査読無】
- 2) Uniaxial drawing of poly(vinyl alcohol) / graphene oxide nanocomposites
Seira Morimune, Masaru Kotera, Takashi Nishino, Takuya Goto
Carbon, vol.70, pp.38-45 (2014)
10.1016/j.carbon.2013.12.055 【査読有】被引用回数 12
- 3) 複合材料 10 年の動向
西野 孝
繊維学会誌, vol.70, pp. P-434-P437 (2014). 【査読無】
- 4) Nacre-mimetic clay / xyloglucan bionanocomposites – a chemical modification route for hygromechanical performance at high humidity
Joby Kochumalayil, Seira Morimune,; Takashi Nishino,; Olli Ikkala, Andreas Walther, Lars Berglund
Biomacromolecules, vol.14 (11), pp 3842–3849 (2013) 10.1021/bm400883e 【査読有】被引用回数 39
- 5) An Ecological Approach to Graphene Oxide Reinforced Poly (methyl methacrylate) Nanocomposites
Seira Morimune, Takashi Nishino and Takuya Goto
ACS Appl. Mater. Interfaces, vol.4, pp.1043-1049 (2012). 10.1021/am3006687 【査読有】被引用回数 28
- 6) Poly(vinyl alcohol)/ Graphene Oxide nanocomposites prepared by a Simple Eco-Process
Seira Morimune, Takashi Nishino, Takuya

Goto

Polymer Journal, vol.44, pp.1056-1063 (2012) 10.1038/pj.2012.58 【査読有】被引用回数 30

[学会発表](計 18 件(含: 招待講演 13 件))

- 1) Polymer Nanocomposites with Nanodiamonds, T.Nishino
The 11 th Internal Conference on Advanced Polymers vis Macromolecular Engineering (APME) 2015, 【Pacifico Yokoyama (神奈川県)】, 2015,10.21
- 2) 軽量・高強度を実現する革新的構造材料としての高分子複合材料
西野 孝
第 60 回高分子夏期大学, 高分子学会, 【朱鷺メッセ(新潟)】(2015.7.9)
- 3) All - cellulose Composites and NanoComposites
T.Nishino, 5th International Conference on Biobased Polymers, National University of Singapore, 【Singapore】(2015.6.26)
- 4) 炭素ナノ素材の複合材料への展開
西野 孝
高分子学会関西支部講演会, 【綿業会館, (大阪)】(2015.2.3)
- 5) 高性能環境調和ナノ複合材料
西野 孝
関西大学第 19 回先端科学技術シンポジウム, 【関西大学, (大阪)】(2015.1.27)
- 6) ナノカーボンコンポジットの物性
西野 孝, 重合工学レクチャーシリーズ, 近畿化学協会重合工学部会, 【大阪科学技術センター, (大阪)】(2014.11.25)
- 7) グラフェンオキシド/ナノダイヤモンド充てん高分子複合材料
西野 孝, 第 2 2 回フィラーシンポジウム, フィラー研究会, 【ニューウェルシティ湯河原, (神奈川県)】(2014.11.18)
- 8) バイオマス資源: セルロースの複合材料としての展開
西野 孝, 近畿バイオインダストリー振興会議, バイオマス研究会 第 26 回研究会(2013.11.12) 【大阪科学技術センター, (大阪)】
- 9) クレイ系ナノ複合材料における応力伝達の X 線の解析
西野 孝 森棟せいら 小寺 賢, 日本複合材料合同会議, キーノート講演(2012.3.15) 【キャンパスプラザ京都, (京都)】

[図書](計 5 件)

- 1) 酸化グラフェン/高分子複合体の力学的性質
森棟せいら, 西野 孝
酸化グラフェンの機能と応用, シーエムシー出版, 2016, 第 7 章第 5 項
pp.224-233 (Total257)
- 2) 植物種と製法を異にするセルロースナノ

ファイバーとナノ複合材料

西野 孝

スーパーバイオマス 植物に学ぶ, 植物を活かす, 福田裕穂, 稲田のりこ編, 第 8 章, 慶應義塾大学出版会(2016) pp.123-142 (全 159 頁)

- 3) 酸化グラフェン/PVA, 酸化グラフェン/PMMA 複合材料

西野 孝

グラフェン・コンポジット, 第 3 章第 1 節, pp.82-93 (全 208 頁)S&T 出版(2014)

- 4) All-cellulose composites

Takashi Nishino, Ton Peijs

Chapter 14, Handbook of Green Materials, vol.2, Bionanocomposites: Processing, characterization and Properties, World Scientific Publishing, NJ, 2014, pp.201-216 (Total 270 pages)

- 5) Preparation, Microstructure and Properties of Biofibers

Takashi Nishino

Chapter III Biocomposites (Polymer Composites Vol.III) S.Thomas, K.Goda eds., Wiley-VCH Verlag

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 1 件)

名称: ポリビニルアルコール系コンポジット繊維及びその製造方法

発明者: 西野 孝, 森棟せいら, 後藤拓也, 上等和良, 辻 妹井子, 高瀬雄希, 酒井和夫

権利者: 神戸大学, 三菱瓦斯化学株式会社

種類: 特許

番号: 特許第 5811871 号

取得年月日: 2015 年 11 月 11 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西野 孝 (NISHINO, Takashi)

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 (KOTERA Masaru)

神戸大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 80403301

(2013 年度まで研究分担者として参画)

本郷 千鶴 (HONGO, Chizuru)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環・

助教

研究者番号: 10418767

(2013 年度から研究分担者として参画)

(3) 連携研究者

該当なし