

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22日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22658052

研究課題名（和文） 光に透ける軽量木質マグプレートの設計試作

研究課題名（英文） Design and Fabrication of Wood-based, Transparent and Lightweight Magnetic Plates

研究代表者

西尾 嘉之 (NISHIO YOSHIYUKI)

京都大学・大学院農学研究科・教授

研究者番号：00156043

研究成果の概要（和文）：木材および関連の天然高分子をベースとした成形加工性に富む新規磁性材料の設計・試作を行った。特筆成果として、天然木粉に化学修飾と酸化鉄微粒子のナノ充填を施し、熱加工によって超常磁性の透明マグシート・マグプレートを作製することに成功した。また、木材主成分および関連多糖類を個々に分子修飾あるいは他高分子と複合化して、種々の賦形化と異方的な磁場応答が可能な多機能ソフトマテリアルも設計しえた。

研究成果の概要（英文）：This research aimed at acquiring useful information to develop novel magnetic materials based on wood and related natural polymers. We succeeded in getting wood-based transparent films and plates showing superparamagnetism, via a sequence of processes including chemical modification of wood flour (WF) and nanoincorporation of iron oxides into the WF matrix. Functional polymer composites of cellulose and other polysaccharides, responsive to magnetic stimuli, were also constructed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	0	1,700,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,100,000	420,000	3,520,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：木質材料、化学加工、マグプレート、磁化特性、超常磁性、木材成分、多糖類、多機能材料

1. 研究開始当初の背景

資源・環境問題とのリンクで、豊富に産する木質バイオマス素材の有効利用は重要であり、今日その旧来利用の改善拡張と新規な用途開拓が強く望まれている。現在のところ、材料としての木材利用は、力学・収着性能を活かした構造材とパルプ原料の用途がメインである。概して言えば、木材は、機械的加工性には優れているが熱的な成形加工性には乏しく、先進的な高機能スマート材料としての活用例にも乏しい。したがって、飛躍的発展のためには、熱賦形化の自由度と特段の

機能の付与を同時達成する事例展開が必要である。

研究代表者はこれまでに、セルロース・類縁多糖類・リグニン等を対象に、分子並びに分子集合体の特性を活かした機能化研究を推進してきた。その中で最近、藻類多糖アルギン酸のゲル中に磁性酸化鉄を化学充填 (*in situ* 合成) した複合体の作製に成功し、また、修飾リグニンに多価金属カチオン補足能（キレート能）や錯体形成能を、複合化リグニンに熱賦形化能を、それぞれ付与することにも成功している。

以上を背景に、「木材（木粉）そのものにキレート能を示すように部分修飾して得られる木粉誘導体にも酸化鉄の導入が可能ではないか、また、培ってきた糖鎖・リグニンの熱可塑性手法を組み合わせれば、成形性を持つ木質由来の新規磁性材料として応用展開が可能ではないか」との着想に至り、本研究課題を立案した。

2. 研究の目的

天然木粉を化学修飾して熱可塑性と磁場応答機能の同時付与を達成し、光に透けるマグプレート・マグシートを設計試作することを主目的とした。具体的には、下記項目(1)～(4)を遂行し、特に超常磁性を示す軽量木質マグプレートの創製を例証することである。

(1) 原試料木粉の水酸基を接点として、キレート形成と可塑性を兼ねたアニオン末端側鎖ならびに必要な応じて可塑性用エステル/エーテル側鎖の導入法を検討し、誘導体化条件を最適化する。

(2) 膨潤木粉のフィブリルネットワーク内で鉄イオンをキレートで取り込み、磁性酸化鉄を *in situ* 合成によって微分散（ナノ充填）させる方法を確立し、条件に依存して発現する磁化特性を明確にする。微分散する鉄酸化物の粒径を数十 nm 以下に制御して、超常磁性の発現を目指す。

(3) 木粉誘導体の熱物性と成形加工性、および成形シートの粘弾性・力学物性を評価検討する。

(4) 以上をもとに選択した木粉誘導体を用いて、釘付けや鋸止めが可能な上に磁石貼付もできる軽量マグプレートの試作と適合性評価を行う。

なお、比較と精緻化を図るために、木材主成分および関連多糖類を個々に修飾あるいは複合化して、上記項目(1)～(3)に準じた実験も実施する。これにより、マグプレートの試作のみに止まらず、新たなパルプ繊維、吸着・捕集材、電磁波シールド材など、多機能材料としての発展性についても展望する。

3. 研究の方法

(1) 試料調製法

① 木粉の熱可塑性とアニオン化のために、水酸基を接点とした誘導体化を行う。無水マレイン酸・フタル酸・コハク酸などによるエステル化、モノクロル酢酸・塩化ベンジルなどによるエーテル化、およびエステル/エーテルのタイアップ導入を試みる。

② 誘導体のマトリックス中へ磁性ナノ粒子を化学充填 (*in situ* 合成) するために、 FeCl_2 水溶液への浸漬処理（鉄イオンのインターカレーション）、 NaOH 水溶液等によるアルカリ処理（イオン交換による $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の生成）、過酸化水素水による酸化処理（フェライト生

成）を順次施す。この手順を経て酸化鉄内包の木粉誘導体を得る。

③ 比較ならびに応用発展のために、木材主成分セルロースおよび関連バイオマス素材を個々に修飾あるいは複合化して、同様に酸化鉄内包試料を調製する。

(2) 測定と解析・評価法

① 各種誘導体のキャラクタリゼーション： FT-IR および NMR 測定、元素分析等により誘導体・成分の化学構造を同定する。磁性試料の鉄含有率は酸化還元滴定法により、酸化鉄微粒子の酸化状態は X 線回折測定により、それぞれ決定する。

② 磁化特性とモルホロジーの解析・評価：印加磁場の変化に対する試料の磁化挙動および一定磁場印加時の温度変化に対する磁化率変化を **SQUID**（超伝導量子干渉磁束計）により測定し、磁化特性の解析評価を行う。また、**FE-SEM** および **TEM** により、酸化鉄微粒子の粒径ならびに誘導体マトリックス内部のモルホロジーを観測する。

③ 熱的・力学的性質の測定およびその他の機能評価：各誘導体のシート・プレート・ファイバー形態への成形性を評価する。**DSC** 測定により熱転移挙動も調査する。成形しえた試料について、延伸・曲げ試験および粘弾性測定を行う。特にアニオン性官能基をもつ誘導体・複合体については、ニコチンなどの生理活性物質の吸着・捕集機能を調査する。

(3) 総括と展望

① 木粉出発の磁場応答系：室温超常磁性を示し且つ賦形化できる新規木質材料としての適合性および応用性について精査する。

② 木材成分・関連多糖を出発とした磁場応答系：吸着フィルター・捕集材、特殊機能紙、アクチュエーターなど、広範囲での応用展開の可能性について検討する。

4. 研究成果

(1) 木粉の誘導体化と磁性付与

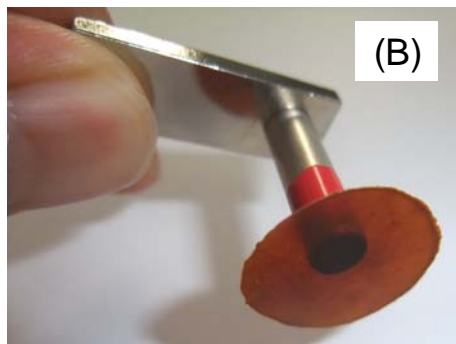
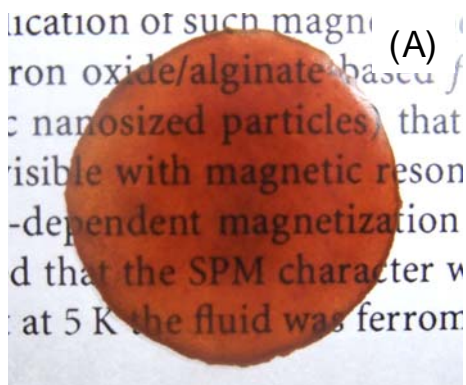
木粉(WF)に熱可塑性の目的でカルボン酸無水物によるエステル化、ヒドロキシプロピル(HP)化、ベンジル(Bz)化を施し、アニオン性官能基の導入のためにカルボキシメチル(CM)化などを行った。次いで、得られた修飾WFを FeCl_2 水溶液に浸漬し、鉄イオンをインターカレート吸着させた。洗浄後、**1M NaOH**水溶液に浸漬してアルカリ処理を行ってから過酸化水素水による酸化処理を施し、酸化鉄を内包したWF誘導体を調製した。調製試料を磁化測定、熱圧プレス、X線回折測定、および**FE-SEM**観察などに供した。

熱可塑性の目的でエステル基を導入するとアルカリ処理時に加水分解される傾向に

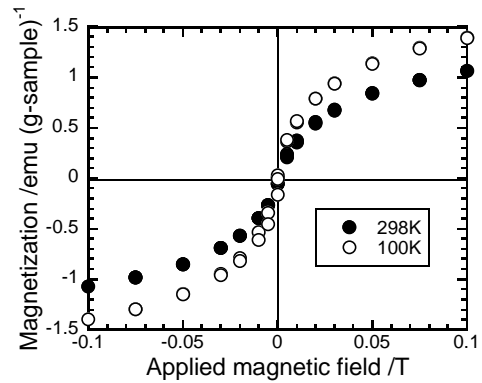
あるため、まずはエーテル化を中心として WF 誘導体を調製した。

HP 化の後に CM 化した WF 誘導体 (CMHP-WF) はアニオン基をもち且つ熱可塑性を示し、熱圧プレスによって黄色透明のシートを成形できた。この WF 誘導体に酸化鉄ナノ微粒子を内包させた試料 (o-Fe-CMHP-WF) の鉄含有率は、CM 基によるイオン交換能の増大に伴い増加した。未プレス試料について磁化特性を評価したところ、298 K では超常磁性 (SPM) を、100 K では強磁性 (FM) を発現した。FeCl₂ 浸漬から酸化処理に至る操作を繰り返すと、飽和磁化 (M_s) が増大した。

酸化鉄内包の o-Fe-CMHP-WF 試料を約 160 °C で熱プレスすると、褐色または黒色を呈したがマトリックスの透明性は維持された。図 1 には、熱圧シートの透明性 (写真 A) と棒磁石に応答の様子 (写真 B) を例示した。熱圧プレス前後で磁化特性を比較したところ、特に大きな差は観られず、図 2 に示すように、熱圧プレス試料も室温では SPM を、100 K ではヒステリシスの小さい FM を発現した。X 線回折測定においても、熱圧プレスによる酸化鉄ナノ微粒子の組成構造および粒径の変化は観測されなかった。ただし、鉄含有率がおよそ 8 wt% を超えると、シート成形が困難になり呈色も強くなる傾向にあった。酸化鉄ナノ微粒子が WF 誘導体内に多く点在しすぎることによって、熱流動性が阻害されるためと考えられる。



<図 1 o-Fe-CMHP-WF の熱圧シートの室内光の下での外観 (写真 A) と棒磁石への応答 (写真 B) >



<図 2 o-Fe-CMHP-WF の熱圧シートについて、SQUID による印加磁場に対する磁化の測定結果>

木粉に Bz 化および軽度な CM 化を施し、次いで酸化鉄を内包させた誘導体 o-Fe-CMBz-WF は、約 140 °C で透明シートに成形でき、そのシートは常温下で SPM を示した。FE-SEM 観測により、該シートには SPM を発現する条件とされている数十 nm オーダーの酸化鉄ナノ微粒子が点在していることが確認された。なお、前記の o-Fe-CMHP-WF の成形可能な温度が 160-180 °C であったことから、Bz 基を有する試料の方が熱可塑性は高いといえる。

また、木粉を無水マレイン酸 (MA) でエステル化し先に酸化鉄を内包させた後に Bz 化する工程によっても、最終誘導体 (Bz-o-Fe-MA-WF) に良好な成形加工性と室温 SPM を付与できることが判った。

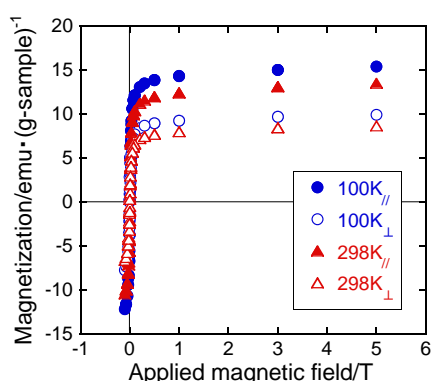
以上の結果から、WF の化学修飾の種類と順序、鉄含有率、および成形温度を適宜選択することによって、熱圧加工可能で室温 SPM を発現する磁性木粉誘導体を得られることが示された。調製条件の選択によって様々な外観 (呈色・透明度) および飽和磁化を示すフィルムシートやプレートを作製できると期待される。

(2) 木材主成分・関連多糖の複合化と磁場応答機能

① セルロース (Cell) とポリビニルアルコール (PVA) から成る複合ゲルを、*N,N*-ジメチルアセトアミド/塩化リチウムを溶媒とした均一混合溶液から凝固法によって調製した。前項(1)に準じた化学処理によって Cell/PVA ゲルのネットワーク内で酸化鉄ナノ粒子を *in situ* 合成し、透明性を有する赤~褐色の磁性ゲルを得た。乾燥後には透明性を保持した磁性フィルムとなり、SQUID 測定により常温超常磁性体であることを明らかにした。

② 電解質多糖 κ-カラギーナン (Car) と PVA は互いに良好な相溶性を示し、共にヒドロゲル形成能をもつ。Car および PVA の各水溶

液を混合し、冷却凝固することにより Car/PVA (20/80) 複合ゲルを得た。この湿潤ゲルを酸化鉄の *in situ* 合成に供し、磁性ゲル試料を調製した。さらにこの生成物を加熱して一旦ゾル状にした後、凝固浴中に注入し延伸変形を与えた。固定端で乾燥し繊維状固体試料を作製した。この試料について磁化測定を 298 K および 100 K で行ったところ、いずれの温度においても強磁性を示したものの、保持力は僅か（ほぼ超常磁性）であった。しかも、延伸方向に平行な磁場を与えた場合の飽和磁化 M_s は、垂直な磁場を与えた場合より 1.5 倍程度大きくなった（図 3 参照）。すなわち、磁気異方性材料の創製に成功したと言え、今後アクチュエーターや動的機能紙などへ応用展開できる可能性がある。



＜図3 酸化鉄ナノ微粒子を内包した Car/PVA 延伸試料についての磁化測定例＞

③ 以上の他に、リグニン誘導体/合成ポリマーの相溶ブレンド膜・ヒドロゲル、セルロースナノクリスタルを分散させたビニルポリマー系、セルロース誘導体/合成ポリマー相互侵入網目 (IPN) などを新規に構築し、酸化鉄ナノ粒子を化学充填しうる多機能ネットワークとして応用展開が可能なことを示唆した。

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 6 件)

- ① M. Tatsumi, Y. Teramoto, and Y. Nishio: Polymer Composites Reinforced by Locking-In a Liquid-Crystalline Assembly of Cellulose Nanocrystallites, *Biomacromolecules*, **13**, 1584-1591 (2012). DOI: [dx.doi.org/10.1021/bm300310f](https://doi.org/10.1021/bm300310f) [査読有]
- ② 青木 弾, 寺本好邦, 西尾嘉之: セルロース系多糖を基軸とした機能性複合材料, 機能材料, **32**, 54-61 (2012). [査読無]

- ③ D. Aoki, Y. Teramoto, and Y. Nishio: Cellulose acetate/poly(methyl methacrylate) interpenetrating networks: synthesis and estimation of thermal and mechanical properties, *Cellulose*, **18**, 1441-1454 (2011). DOI: [10.1007/s10570-011-9580-5](https://doi.org/10.1007/s10570-011-9580-5) [査読有]
- ④ Y. Matsumoto, Y. Teramoto, and Y. Nishio: Preparation of Thermoplastic Magnetic Wood via Etherification and *In-Situ* Synthesis of Iron Oxide, *J. Wood Chem. Tech.*, **30**, 373-381 (2010). DOI: [10.1080/02773813.2010.523165](https://doi.org/10.1080/02773813.2010.523165) [査読有]
- ⑤ Y. Teramoto, S. H. Lee, T. Endo, and Y. Nishio: Scale of Homogeneous Mixing in Miscible Blends of Organosolv Lignin Esters with Poly(ϵ -caprolactone), *J. Wood Chem. Tech.*, **30**, 330-347 (2010). DOI: [10.1080/02773811003714194](https://doi.org/10.1080/02773811003714194) [査読有]
- ⑥ 寺本好邦, 久住亮介, 西尾嘉之: バイオマスポリマー/脂肪族ポリエステル複合系の微細構造設計と分子・材料特性解析, *Cellulose Commun.*, **17**, 67-73 (2010). [査読無]

[学会発表] (計 16 件)

- ① 酒井理恵, 寺本好邦, 西尾嘉之: カラギーナン/ポリビニルアルコール系への酸化鉄ナノ粒子の化学充填と配向性付与による磁気異方性材料の創製, 高分子学会第 61 回年次大会, 2012 年 5 月 29 日, パシフィコ横浜 (横浜市). [発表確定]
- ② 酒井理恵, 寺本好邦, 西尾嘉之: 電解質多糖/合成高分子系への酸化鉄粒子のナノ充填および配向性付与による磁気異方性材料の創製, 日本木材学会第 62 回大会, 2012 年 3 月 16 日, 北海道大学農学部 (札幌市).
- ③ 寺本好邦, 松本雄介, 酒井理恵, 西尾嘉之: 超常磁性木質プラスチックの設計試作, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学津島キャンパス (岡山市).
- ④ Y. Nishio: Enhancing functionality and performance of cellulosic materials in combination with other polymeric/inorganic ingredients, *2nd International Polysaccharide Conference EPNOE 2011*, Sept 2nd 2011, Wageningen (the Netherlands).
- ⑤ 巽 美緒, 木村史子, 木村恒久, 寺本好邦, 西尾嘉之: 磁場配向法を活用したセルロースナノクリスタル液晶懸濁液からの複合材料の創製: 物性ならびにクリスタルの配向性の評価, セルロース学会第 18

- 回年次大会, 2011年7月15日, 信州大学工学部(長野市).
- ⑥ 寺本好邦, 仲西雄亮, 西尾嘉之: 合成ポリマーとの微視的複合化による単離リグニンの賦形化と機能発現, 高分子学会第60回年次大会, 2011年5月26日, 大阪国際会議場(大阪市).
- ⑦ 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液晶の重合固定化と磁場による配向制御, 高分子学会第60回年次大会, 2011年5月26日, 大阪国際会議場(大阪市).
- ⑧ 青木弾, 寺本好邦, 西尾嘉之: チオール-エン重合法を用いたセルロースアセテート/PMMA系新規IPNの調製と熱・機械的特性の評価, 高分子学会第60回年次大会, 2011年5月25日, 大阪国際会議場(大阪市).
- ⑨ 仲西雄亮, 寺本好邦, 西尾嘉之: ポリビニルアルコール/リグノスルホン酸複合ヒドロゲルの吸水性および生理活性物質徐放機能の評価, 日本木材学会第61回大会, 2011年3月18日, 京都大学農学部総合館(京都市).
- ⑩ Y. Nishio: Enhancing functionality and performance of cellulosic materials in combination with other polymeric/inorganic components, *Pacificchem 2010*, Dec 17th 2010, Honolulu (Hawaii, USA).
- ⑪ Y. Teramoto, Y. Nakanishi, and Y. Nishio: Material utilization of isolated lignins via diversified microcompositions with synthetic polymers, *Pacificchem 2010*, Dec 15th 2010, Honolulu (Hawaii, USA).
- ⑫ 仲西雄亮, 寺本好邦, 西尾嘉之: リグノスルホン酸/ポリビニルアルコール複合ゲルの調製とキャラクタリゼーション, 第55回リグニン討論会, 2010年10月21日, 京都大学時計台記念館(京都市).
- ⑬ 西尾嘉之: セルロース系多糖を基軸とした高機能材料の創製, 第42回関西バイオポリマー研究会, 2010年8月6日, 産総研池田(大阪府池田市).
- ⑭ 酒井理恵, 寺本好邦, 西尾嘉之: セルロース/ポリビニルアルコールをベースとした磁性ナノハイブリッド材料の作製と磁化特性解析, セルロース学会第17回年次大会, 2010年7月15日, 徳島文理大学香川キャンパス(香川県さぬき市).
- ⑮ 西尾嘉之: セルロース系多糖および誘導体-基礎物性アバウト多しも高機能!?, 高分子学会 高分子基礎物性研究会, 2010年6月24日, 大阪大学中之島センター(大阪市).
- ⑯ 西尾嘉之: セルロースおよび類縁バイオ

マス素材の高機能材料への変換 ~Some Challenges~, 繊維学会平成22年度年次大会, 2010年6月17日, タワーホール船堀(東京都).

[その他]

ホームページ等

<http://www.fukugou.kais.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西尾 嘉之 (NISHIO YOSHIYUKI)
京都大学・大学院農学研究科・教授
研究者番号: 00156043

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

寺本 好邦 (TERAMOTO YOSHIKUNI)
京都大学・大学院農学研究科・助教
研究者番号: 40415716