

平成 18 年度 国際共同研究先導調査事業実施報告書

バイオナノファイバーの製造と利用に関する
欧米の研究動向調査

Investigation on the Current Research and Development State of
Bionanofiber-Based Materials in Europe and North America

1. テーマ

バイオナノファイバーの製造と利用に関する欧米の研究動向調査

(1) 調査員

所属機関 京都大学
部課名 生存圏研究所
役職 教授
研究者名 矢野浩之

(2) 派遣先研究機関

機関名 スウェーデン王立工科大学
(The Royal Institute of Technology)

国名 スウェーデン
責任者名 ラーシュ・バーグランド教授
(Professor, PhD Lars Berglund)
トゥーラ・テリー教授
(Professor, PhD Tuula Teei)

機関名 ルレア工科大学 (Lulea University of Technology)
国名 スウェーデン
責任者名 クリスティーナ・オクスマン教授
(Professor, PhD Kristina Oksman)

機関名 スウェーデン紙パルプ・包装研究所
(STFI-PACKFORSK, Sweden)
国名 スウェーデン
責任者名 トム・リンドストーム教授
(Professor, PhD T.Lindstrom)

機関名 スウェーデン農科大学
(Sveriges Lantbruksuniversitet)
国名 スウェーデン
責任者名 ジェリー・スターバーグ助教授
(Associate Professor, PhD Jerry Stahlberg)
ジョフェリー・ダニエル教授
(Professor, PhD Geoffrey Daniel)

機関名 スイス連邦材料試験研究所
(Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research)
国名 スイス連邦
責任者名 タニヤ・ツインマーマン博士

(PhD T.Zimmermann)

機関名 ウィーン農科大学
(University of Natural Resources and Applied Life Sciences)
国名 オーストリア
責任者名 ウォルフガング・ギンドル助教授
(Associate Professor, PhD Wolfgang Gindl)

機関名 マンチェスター大学 (The University of Manchester)
国名 連合王国
責任者名 ステファン・J・アイコン博士
(Researcher, PhD Stephen J. Eichhorn)

機関名 ロンドン大学(The University of London)
国名 連合王国
責任者名 トン・パエジ教授
(Professor, PhD Ton Peijis)

機関名 グルノーブル地区ポリテクニク紙・パルプ・グラフィックス大学
(Institut National Polytechnique de Grenoble)
国名 フランス
責任者名 アラン・デュフレン教授
(Professor, PhD Alain Dufresne)

機関名 フランス科学研究センター植物高分子研究所
(Centre de Recherches sur les Macromolecules Vegetales)
国名 フランス
責任者名 アンリ・シャンジー教授
(Professor, PhD Henry Chanzy)

機関名 ヨーロッパシンクロトロン放射施設
(European Synchrotron Radiation Facility)
国名 フランス
責任者名 クリスチャン・リーケル教授
(Professor, PhD Christian Riekel)

機関名 ワシントン州立大学(Washington State University)
国名 アメリカ合衆国
責任者名 ロバート・J・ティシー上級研究員
(Senior Researcher, PhD Robert J Tichy)

機関名 米国農務省林産物研究所
 (US Department of Agriculture, Forest Service)
 国名 アメリカ合衆国
 責任者名 ロジャー・M・ロウエル教授
 (Professor, PhD Roger M Rowell)

機関名 トロント大学(University of Toronto)
 国名 カナダ
 責任者名 モヒーニ・M・セイン教授
 (Professor, PhD Mohini. M. Sain)

機関名 コンコルディア大学 (Concordia University)
 国名 カナダ
 責任者名 ソン・V・ホア教授
 (Professor, PhD Suong V. Hoa)

機関名 マギル大学(McGill University)
 国名 カナダ
 責任者名 デレック・G・グレイ教授
 (Professor, PhD Derek G. Gray)

機関名 カナダ国立産業材料研究所
 (National Research Council Canada, Industrial Material Institute)
 国名 カナダ
 責任者名 ジョアンヌ・ドゥノー研究員
 (Researcher, PhD Johanne Denault)

機関名 ケベック大学高等工科大学
 (Universite du Quebec, Ecole de Technologie Superieure)
 国名 カナダ
 責任者名 アン・ダン・ヌウ教授
 (Professor, PhD Anh Dung Ngo)

機関名 コーネル大学(Cornell University)
 国名 アメリカ合衆国
 責任者名 アニー・ネトラヴァリ教授
 (Professor, PhD Anil Netravali)

機関名 ニューヨーク州立大学シラキウス校
 (SUNY-ESF, State University of New York)
 国名 アメリカ合衆国

責任者名 ウィリアム・T・ウィンター教授
(Professor, PhD William T. Winter)

機関名 デラウェア大学(University of Delaware)
 国名 アメリカ合衆国
 責任者名 ツー・ウェイ・チョウ教授
(Professor, PhD Tsu-Wei Chou)

機関名 米国農務省西部地域研究センター
(Western Regional Research Center, USDA)
 国名 アメリカ合衆国
 責任者名 ウィリアム・オーツ研究員
(Researcher, PhD William J. Orts)

機関名 ミシガン州立大学(Michigan State University)
 国名 アメリカ合衆国
 責任者名 ローレンス・T・デュルーザル教授
(Professor, PhD Lawrence T. Drzal)
 アマー・K・モハンティー教授
(Professor, PhD Amar K. Mohanty)

機関名 メイン州立大学 (University of Maine)
 国名 アメリカ合衆国
 責任者名 ドウ・ガードナー教授
(Professor, PhD Doug Gardner)

機関名 ミネソタ州立大学(Minnesota State University)
 国名 アメリカ合衆国
 責任者名 ウィリアム・ツェー教授
(Professor, PhD William Tze)

機関名 ノースキャロライナ州立大学
(North Carolina State University)
 国名 アメリカ合衆国
 責任者名 ディミトリス・アギロポウラス教授
(Professor, PhD Dimitris Argyropoulos)

機関名 テネシー州立大学 (University of Tennessee)
 国名 アメリカ合衆国
 責任者名 ティム・ライアル教授
(Professor, PhD Tim Rials)

サイカン・ワン教授
(Professor, PhD Siqun Wang)

機関名 オレゴン州立大学 (Oregon State University)
国名 アメリカ合衆国
責任者名 ジョン・シ - モンセン教授
(Professor, PhD John Simonsen)

(3) 派遣期間

平成 18 年 9 月 5 日 ~ 平成 18 年 9 月 10 日
平成 18 年 9 月 9 日 ~ 平成 18 年 9 月 18 日
平成 18 年 9 月 24 日 ~ 平成 18 年 10 月 1 日
平成 18 年 11 月 1 日 ~ 平成 18 年 11 月 12 日
平成 18 年 11 月 4 日 ~ 平成 18 年 11 月 11 日
平成 19 年 1 月 24 日 ~ 平成 19 年 2 月 3 日

(4) 協力者

所属機関 株式会社豊田中央研究所
部課名 有機材料研究室
役職 室長
研究者名 臼杵有光

所属機関 神戸大学
部課名 工学部応用化学科応用高分子化学研究分野
役職 教授
研究者名 西野 孝

所属機関 京都大学
部課名 生存圏研究所
役職 教授
研究者名 杉山淳司

所属機関 京都市産業技術研究所
部課名 工業技術センター
役職 研究部長
研究者名 北川和男

所属機関 近畿大学
部課名 農学部バイオマテリアル研究室
役職 教授
研究者名 岡本 忠

所属機関 兵庫県立大学大学院
部課名 工学研究科機械系工学専攻環境エネルギー工学部門
役職 助教授
研究者名 岸 肇

所属機関 徳島大学大学院
部課名 ソシオサイエンス研究部先進物質材料部門
役職 助教授
研究者名 高木 均

所属機関 産業技術総合研究所
部課名 バイオマス研究センター
役職 チーム長
研究者名 遠藤貴士

所属機関 産業技術総合研究所
部課名 バイオマス研究センター
役職 研究員
研究者名 李 承桓

所属機関 トヨタ車体株式会社
部課名 新規事業部
役職 部長
研究者名 平田慎治

所属機関 松下電工株式会社
部課名 先行技術開発研究所
役職 部長
研究者名 奥平有三

所属機関 三菱化学株式会社
部課名 科学技術戦略室
役職 室長
研究者名 田中栄司

2. 要約

欧米におけるバイオナノファイバーの製造と利用に関する最新の研究動向調査を行った。28の欧米の研究機関を直接訪問して行った聞き取り調査や広範な特許・文献調査から浮かび上がってきた最新の状況は、未だ人類が作り得ない高性能均質ナノファイバーであるバイオナノファイバー(BNF)を使った材料製造について世界の各地で多くの先導的研究が行われており、また、その動きが2004年頃から加速しているということである。

欧州ではセルロースナノウィスカー(BNFをさらに切断した針状結晶物質)によるナノコンポジット研究が盛んである。1995年頃からフランス、CERMAVの研究者グループが、セルロースナノウィスカーとラテックスの複合(ウィスカー量:3-10wt%)を行い、これまでに50近い論文発表がなされている。多くは、柔らかなマトリックスを剛直なナノウィスカーのネットワークで補強するという考えに基づくもので、パーコレーション理論の適用可能な複合材料である。用途としては塗膜や生分解性フィルム、あるいはリチウムバッテリー固体電解質の補強がある。ウィスカー原料として、チュニシン(ホヤの外皮)や麦ワラ、砂糖ダイコンパルプ、ポテトパルプといった農産廃棄物、ウチワサボテン(*Opuntia ficus*)やサイザル麻の繊維などが使われている。

研究体制では北欧がリードしている。「森林資源利用でのナノテクノロジー」として製紙産業が主導してすでに複数のプロジェクトが立ち上がっており(スウェーデン)、その代表的なプロジェクトが、スウェーデンとフィンランドが共同で行っているプログラム(Wood Material Science Research Program)において、STFI-PACKFORSK(スウェーデン紙パルプ研究所)のLindstrom教授がリーダーとなっている“Nanostructured cellulose products”プロジェクトである。本プロジェクトは2006年に終了したが、得られた成果を発展させるべく、すでに2005年にはより大きなプロジェクトの立ち上げに向けたロードマップがSTFI-PACKFORSKの主導で作成されている。スウェーデンは、製紙産業が国の基幹産業であることから、セルロース科学は我が国と並んで世界のトップを走っており、今後もSTFIならびにKTHの研究者グループの動向からは目を離せられない。

スウェーデンの北部にあるルレア工科大学では、Oksman教授らが、ガスバリア性に優れた廃棄容易な容器の開発を目指して、ポリ乳酸とナノウィスカーとの複合について開発研究を進めている。それ以外にも、近年、スイス、ポルトガル、オーストリア、ドイツといった国々からも研究発表が相次いでいる。欧州では植物資源利用に対する自動車産業の意識は高く、現在は、麻・ジュートなど植物繊維とポリマーの複合材料開発が中心であるが、今後は、より高性能のセルロースナノコンポジットに関心が集まるであろう。

一方、研究グループの数においては北米の急増が目覚ましい。研究者コミュニティ形成に向けた国際シンポジウムが多く開催されるなど、この分野を北米でリードしようとする動きがある。しかし、個々の研究については、論文や特許が公開されるまでのタイムラグがあり、実際のところなかなか表に見えてこない。潜行して開発研究、特許出願がなされている可能性がある。

北米におけるBNF研究の多くは、植物繊維や木材粉末をポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂と熔融混練する複合材料研究の発展として行われており、極性材料であるセルロースと非極性の樹脂との界面制御技術には多くの蓄積がある。自動車産業との関係が深いトロント大学のSain教授は、植物繊維補強材料の延長としてセルロースナノコンポジットの開発研究を精力的に進めている。また、ニューヨーク・シラキュース大学のWinter博士は表

面を化学修飾したセルロースナノウィスカーを用いたナノコンポジットの開発を進めている。それ以外にも、近年は多くの北米の研究者あるいはアルゼンチンの研究者がセルロースナノウィスカーの研究に関する論文を発表するようになってきている。

調査で訪れた欧米研究機関の研究者との直接の議論や文献・特許調査から、バイオナノファイバーの製造と利用に関する開発研究について、今まさに車輪がぎしぎしと鳴って、ちょっとしたきっかけで猛烈な勢いで転がり出しそうな状況が浮かび上がってきた。そのきっかけは、材料特性だけでなく製造プロセスも視野に入れた産業化への道筋や産業的拡がりが見えた時、すなわち、ナノファイバー製造やナノファイバーの構造化に関する技術、コストに関して、もう一段階産業化に近づくブレークスルーが出てきた時である。それがなされた時、低環境負荷・持続型資源に基づく大型汎用性材料として、バイオナノファイバー補強材料やバイオナノファイバーシート・フィルムに関する開発研究、特許出願は世界中を巻き込んで激化することが必至である。

このような状況において、我が国は、決して研究レベルにおいては負けていない。例えば、調査員らは、世界に先駆け高強度ナノコンポジットや透明繊維強化材料を開発している。また、磯貝、斉藤らは TEMPO 酸化により均一ナノファイバーの製造に成功している。B N F 関連特許については過去 20 年で世界中で 233 件出ているが、その約 70% は日本からの出願である。しかしながら、研究者コミュニティの規模や数においては欧州や北米に比べ大きく遅れをとっているといわざるを得ない。一方で、バイオナノファイバー、ナノコンポジットを支えるセルロース科学、木質科学、高分子科学、複合材料科学、機械加工学は、いずれも我が国のお家芸と言っても良い。バイオマス資源のエネルギー・化学原料利用の特許戦略で欧米諸国に先手を取られた我が国としては、高い専門性を有するこれらの分野を横断的に結集し、一日も早くバイオナノファイバーの製造や構造化において産業化につながるブレークスルー技術を世界に先駆けて開発し、広くその権利化を図らなければならない。そのためには、川上から川下までの企業と大学・公的研究機関の垂直連携により、バイオナノファイバーの製造・機能化・構造化の基盤技術開発を包括的に行う大型プロジェクトを早期に立ち上げる必要がある。2004 年以降の学術論文数の急増やヨーロッパ、北米における研究者数の増加は、そのことが我が国において一刻の猶予もならない状況にきていることを示している。

3．序論

急激な人口増加と世界的な生活レベルの向上に伴い、石油を始めとし、ガス、鉄鉱石等々、資源という資源が高騰している。現在の国民の生活レベルを下げることなく我が国の資源保証を図り、持続的発展を可能にするには、20世紀を支えた枯渇性資源ベースの「もの作り」から、自国の植物資源ベースによる「もの作り」への転換が喫緊の課題である。しかし、従前の技術に基づき、石油由来のポリマーやプラスチックをバイオベースに置き換えるだけでは、現在の生活レベルを下げることなく、資源の枯渇、高騰に対応することは難しい。化石資源ベースの材料を性能的に凌駕する「もの作り」を実現する「植物材料イノベーション」が必要である。

「植物材料イノベーション」という未来志向の観点から持続的利用が可能な植物資源を改めて見てみると、全ての植物が高性能ナノファイバー原料としてとんでもないポテンシャルを有していることがわかる。人類は、有史以来、建築材料や紙あるいは衣類として植物資源を利用してきたが、これまでその基本エレメントであるナノファイバーに材料原料としての思いを至らせることはなかった。ミクロフィブリルの幅は電子顕微鏡でやっと観察できる10nm。材料原料としてイメージすることが難しかったのかもしれない。そのナノファイバーが、鋼鉄の5倍の強度を持ち、石英ガラスに匹敵する低熱膨張性を有している、といってもにわかには信じてもらえない。しかし、実際のところ、セルロースナノファイバーは、セルロース分子鎖がピンと伸びきった状態で強固な結晶構造を形成しているため、固めると鋼鉄に匹敵する強度が得られる。同じ重量では鋼鉄の5倍である。また、このバイオナノファイバーで補強したプラスチックは、ガラスより低熱膨張である。このことに今、世界中の研究者が気づきつつある。

このような世界の動きに対し我が国がとるべき途を探るべく、NEDOの国際共同研究先導調査事業によって、欧米におけるバイオナノファイバーの製造と利用に関する最新の研究動向調査を行った。28の欧米の研究機関を直接訪問して行った聞き取り調査や広範な特許・文献調査から浮かび上がってきた最新の状況は、未だ人類が作り得ない高性能均質ナノファイバーであるバイオナノファイバー（BNF）を使った材料製造について世界の各地で多くの先導的研究が行われており、また、その動きが2004年頃から加速しているということである。

このような欧米諸国の動きに対して、我が国は、BNF研究レベルや特許出願においては決して負けていないが、研究者コミュニティの規模や数においては欧州や北米に比べ大きく遅れをとっていることが明らかとなった。一方で、バイオナノファイバー、ナノコンポジットを支えるセルロース科学、木質科学、高分子科学、複合材料科学、機械加工学は、いずれも我が国のお家芸と言っても良い。バイオマス資源のエネルギー・化学原料利用の特許戦略で欧米諸国に先手を取られた我が国としては、高い専門性を有するこれらの分野を横断的に結集し、一日も早くバイオナノファイバーの製造や構造化において産業化につながるブレークスルー技術を世界に先駆けて開発し、広くその権利化を図らなければならない。そのためには、川上から川下までの企業と大学・公的研究機関の垂直連携により、バイオナノファイバーの製造・機能化・構造化の基盤技術開発を包括的に行う大型プロジェクトを早期に立ち上げる必要がある。2004年以降の学術論文数の急増やヨーロッパ、北米における研究者数の増加は、そのことが我が国において一刻の猶予もならない状況にきていることを示している。日本の持てる力を結集し、植物材料ナノイノベーションに向け

第一歩を踏み出したい。

4．目的

欧米におけるバイオナノファイバーの製造・機能化・構造化技術、ナノコンポジットの製造・利用技術を総合的に調査し、バイオナノマテリアル産業の基盤整備を行う国家プロジェクトにおける研究開発の進むべき方向、特許戦略、そのために必要な国内外の研究コミュニティ形成について明らかにする。

5．方法

1．バイオナノファイバーの製造とその利用に関する特許・文献調査

一部外注により専門家のアドバイスを受けながらバイオナノファイバーの製造とその利用に関する特許調査、文献調査を網羅的に行う。

2．バイオナノファイバー製造とその利用に関する関連研究機関の動向の現地調査

異なる分野の第一線で活躍している研究者による調査団を組み、国際誌や国際学会プログラムの調査に基づき明らかにしたバイオナノファイバー、マテリアル研究に関し先端的研究を行っている欧米の研究機関を訪問し、文献、特許には現れていない最新の研究成果、研究体制、研究設備等について情報収集を行い、それを様々な観点から分析する。

3．委員会開催および報告書の作成

調査員、協力者、協力委員による委員会を通じて、バイオナノファイバーの製造と利用に関する欧米の研究について整理するとともに、研究調査結果をもとに報告書を作成する。

平成18年度国際共同研究先導調査事業

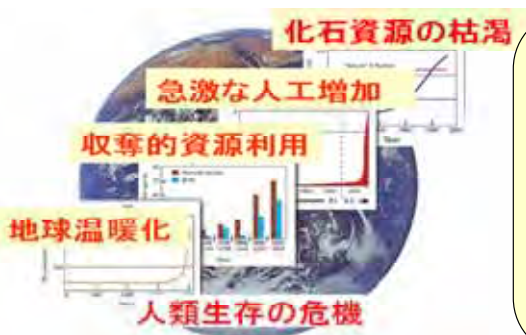
バイオナノファイバーの製造と利用に関する 欧米の研究動向調査

Investigation on the current research and development state of bionanofiber-based materials
in Europe and North America

目的と調査概要

21世紀 我が国の課題

循環型資源に基づく持続的社會基盤の構築



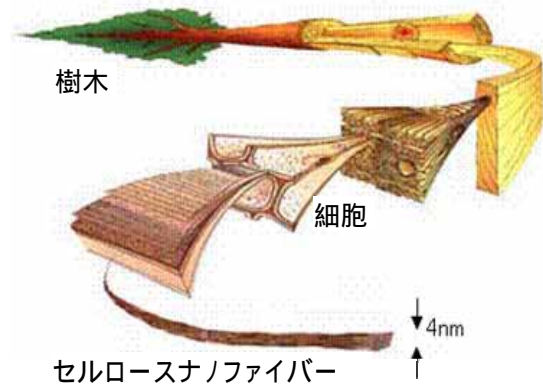
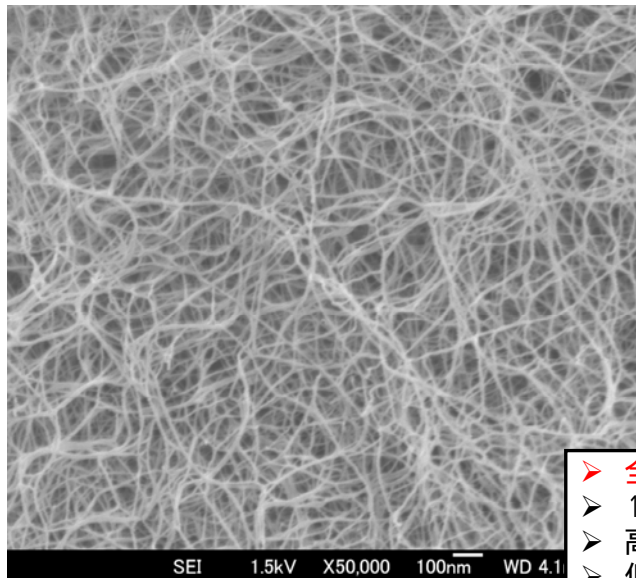
急激な人口増加と世界的な生活レベルの向上に伴い、石油を始めとし、ガス、鉄鉱石等々、資源という資源が高騰している。現在の国民の生活レベルを下げることなく、我が国の資源保証を図るには、20世紀を支えた枯渇性資源ベースの「もの作り」から、自国の植物資源ベースで、それを性能的に凌駕する「もの作り」を実現する「植物材料イノベーション」が必要である。

1. 環境と経済を両立した持続可能な発展に向けて、
2. 自国の資源で革新を続ける強靱な経済・産業の創成に向けて、

植物材料イノベーション

バイオナノファイバー, BNF (セルロースナノファイバー)

新規性



木材のBNF (京都大学 栗野博士提供)

- 全ての植物細胞の基本骨格ナノファイバー
- 1兆トンの蓄積: 持続的再生可能資源
- 高強度 (鋼鉄の5倍): アラミド繊維と同等
- 低熱膨張 (ガラスの1/50: 石英ガラス並み)
- 低環境負荷、安全、生分解性

日本におけるバイオナノファイバー研究

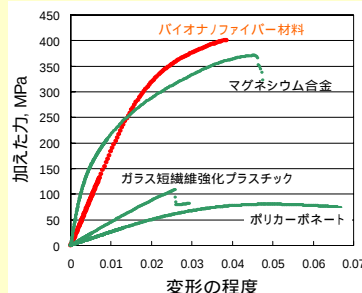
新規性

世界初

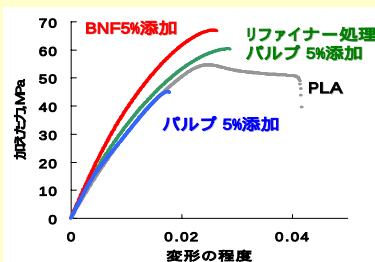
鋼鉄のように強い植物系ナノ複合材料

バイオナノファイバーをシートに加工し、樹脂を含ませてから積層、加熱プレスすると、**鋼鉄のように強い材料**が鋼鉄の5分の1の軽さで得られる。

生存研



ナノファイバー混練によるポリ乳酸樹脂の補強



世界初

生存研

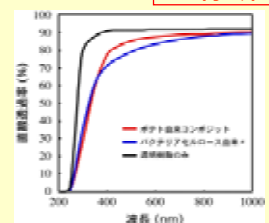


バイオナノファイバー (BNF) を10%ポリ乳酸に混合し混練することで**強度の40%アップ**に成功。射出可能。

バイオナノファイバーで作る透明ナノ材料

世界初

生存研



馬鈴薯ナノファイバーで補強した透明コンポジット (左、繊維添加率80%!)とその光透過率(右)



バイオナノファイバー複合材料を透明基板に用いた有機EL素子

バイオナノファイバーは可視光波長より十分細いために、透明材料を補強すると、透明性を保ったまま高強度・低熱膨張の材料が得られる。**透明基板**に用い、次世代ディスプレイ: 有機ELの発光に成功(上)。

世界のBNF研究(1)

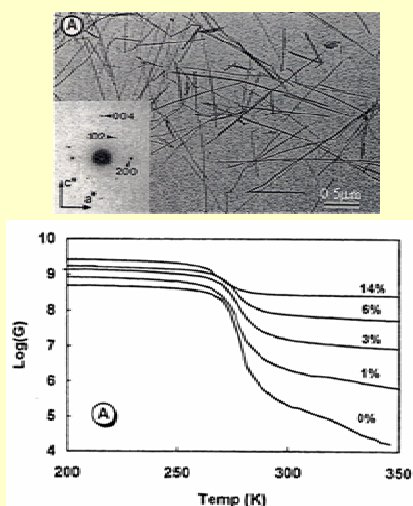
海外の
動向

ラテックスのBNF補強

CERMAV, CNRS, France, 1995

セルロースナノウィスカーによる補強(ウィスカーを1-14%含有)で、ラテックスのゴム状態での弾性率を飛躍的に向上。**BNFのバイオニア研究。**

Favier V, Chanzy H, Cavaille J Y. Macromolecules, 1995.



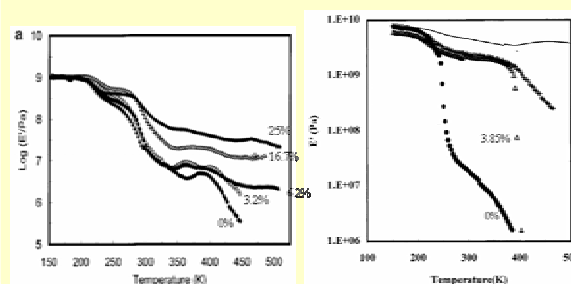
ナノファイバーとデンプンの複合

CERMAV, CNRS, France, 1998

ナノファイバーの方が、ナノウィスカーより少量の添加で高い補強効果が得られることを示した。Dufresneらのグループは、チュニケート、ビートやジャガイモ、多肉植物等、様々な原料から作製したセルロースナノウィスカーを用いてラテックスや可塑化デンプン、ゴムの補強を行い、数多くの論文を書いている。

Dufresne A, Vignon M R. Macromolecules, 1998.

Angles M N, Dufresne A. Macromolecules, 2001.



ナノウィスカー補強

ナノファイバー補強

世界のBNF研究(2)

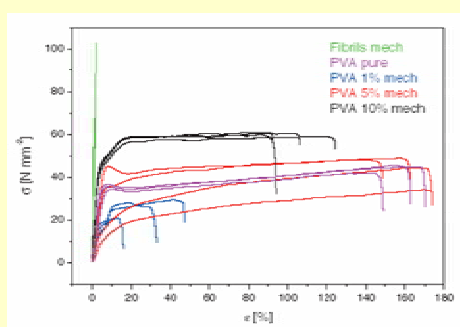
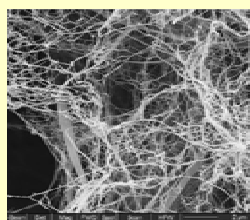
海外の
動向

BNFによるPVAの補強

EMPA, Switzerland, 2005

T. Zimmermann, et al., Advanced Engineering Materials, 2005

フィルムキャスト法を用いたナノファイバー補強で破壊ひずみを保ったままポリビニルアルコールの強度を約1.5倍に向上。繊維率:1-10%。

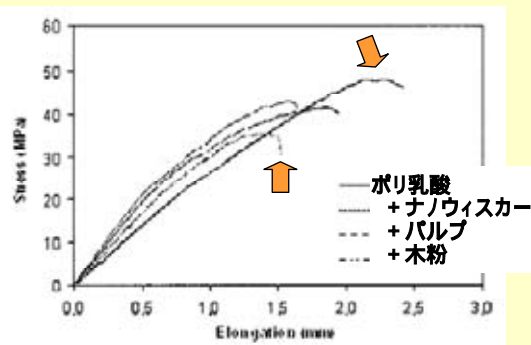
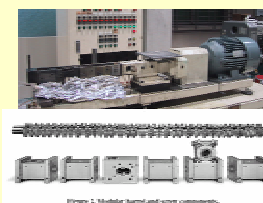


二軸混練機によるBNFとポリ乳酸の複合

Norwegian Univ. of Sci. and Tech. Norway, 2004

A.P.Mathew et al, J. Applied Polymer Science, 2004.

二軸混練機を用いてBNFとポリ乳酸を直接混合したところ、複合材料の強度は、ポリ乳酸単体の7割にまで低下した。

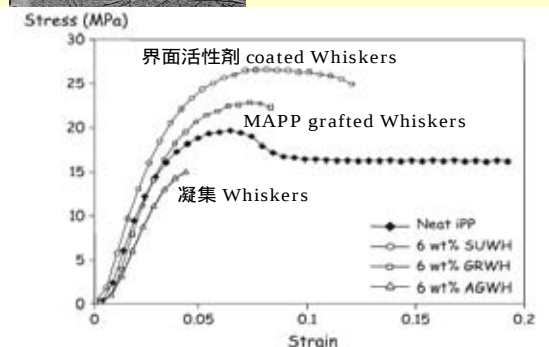
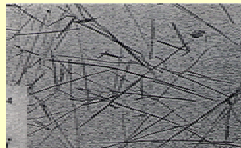


世界のBNF研究(3)

PP(isotactic)のナノウィスカー補強 CERMAV, CNRS, France, 2006

セルロースナノウィスカーによるiPP補強(ウィスカーを6%含有)。界面活性剤(BNA, polyoxyethylene-9-nonylphenyl ether)で、iPP中でのウィスカーが良分散。弾性率、強度が向上。

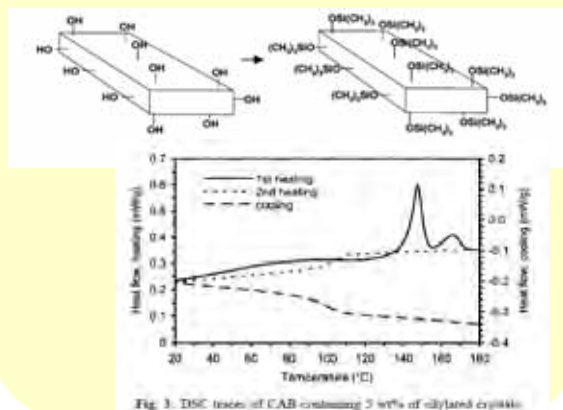
Ljungberg N., Cavaille J. Y., Heux L., Polymer, 2006.



表面修飾ナノウィスカーによる Cellulose Acetate Butyrateの補強 SUNY, USA, 2002

バクテリアセルロース由来のナノウィスカー を trimethylsilylate 処理して、Cellulose acetatebutyrate を補強 (0-10 wt%)。マトリックスとの相互作用の増大とともに、シリル化ウィスカーがCABの核剤となっていることを確認。無処理ウィスカーでは核剤の効果は認められず。

Grunert M., Winter W. T., J. Polym. Envir., 2002



自動車



軽量で強いボディ材料。燃費向上

住宅材料



高強度でリサイクル可能な
住宅内装材料



家電品



耐衝撃に優れ、
リサイクル容易な筐体材料

包装・容器



ガスバリア性、耐衝撃性に優れ、
環境に優しい容器

植物材料イノベーションによりもたらされるセルロース系ナノコンポジット (バイオナノマテリアル) の用途。
カーボンニュートラルの特性を維持しつつ、高強度、低熱膨張性を達成。

急展開しつつある世界のバイオナノファイバー研究

➤ 2003年9月 Berglund教授のセルロースナノコンポジットに関する報告書

Cellulose Based Nanocomposites, as a chapter in Natural fibers, biopolymers and their biocomposites

セルロースナノコンポジットに関する研究は、フランス、グルノーブル、CERMAV-CNRSのグループの研究を除けば、論文として読むことが出来るものはわずかである。セルロースナノコンポジットは、多くの重要な興味あるテーマを産み出す様に思えるが、**現在は、全くの揺籃期である。**

➤ 2004年 フィンランド、スウェーデンの共同プログラム「木質材料科学」(5年、2千万ユーロ、26億円)で「セルロースナノコンポジット」についてのプロジェクトが始まる。樹木への遺伝子工学の応用、低環境負荷材料開発等、16あるサブプログラムの一つ。

➤ 2004年3月 米国化学学会年次大会で特別セッション「バクテリアセルロース」が開催される。

➤ 2005年3月 米国化学学会年次大会で特別セッション「セルロースナノコンポジット」を開催。

➤ 2005年 バイオナノファイバー研究グループが2003年の10未満から30程度にまで急増。

➤ 2005年9月 スウェーデン紙パルプ研究所が中心となりヨーロッパの紙・パルプ産業、木材産業に向けたロードマップ「A nanotechnology roadmap for the forest products industry: NANOFOREST」をまとめる。医療用、自動車、電子材料等への用途展開を目指す。

➤ 2006年4月 北米紙パルプ技術協会主催で、林産物におけるナノテクノロジーに関する国際会議を米国、アトランタで開催。欧米の研究者が多数参加。

2006年8月 米国化学会から書籍「セルロースナノコンポジット」を出版。

2006年12月末までのバイオナノファイバー関連論文(バクテリアセルロースは除く)は82報。そのうち44報は2004年以降。

2007年5月: 米国農務省林産物研究所、北米林産物学会主催国際会議「Wood & Biofiber Plastic」におけるオープニングセッションが「Nanocomposites」に。

ナノファイバー、ナノコンポジット関連の研究発表は計15件。

海外の動向

2006 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry

by TAPPI, 4/26/2006-4/28/2006, Atlanta, USA (TAPPIは北米の紙・パルプ産業に強い影響力を有している技術協会)

以下は、北米、ヨーロッパで進行中の植物資源(木材、紙・パルプ)利用に関するナノテクノロジープロジェクトの概要紹介講演の一部

Path Forward for NanoBiomaterials derived from Lignocellulosics (A.J. Ragauskas, IPST, USA)

リグノセルロースを由来とするナノバイオマテリアル創製への道

世界でトップ5の森林面積を有するアメリカの林産資源は経済的、社会的、環境負荷の面において重要な役割を果たしている。しかし、近年、国内外の林産産業の勢力図は劇的に変化しており、その結果、林産工業に依存する多くの林産地域の経済的損失を引き起こしている。そこでSF/USDA/AFPAの支援を受け、ワークショップが開催された。北米やヨーロッパから産官学の研究者が集結し、2日間の期間中、先端材料に向けた木質バイオポリマーの単離、合成、ナノ構造の研究ニーズや研究好機、経済効果など、60ものプレゼンテーションが行われた。

Potentials and Avenues for Nanotechnology in Canadian Wood Products (A. Potter, FRO, Canada)

カナダ林産産業分野におけるナノテクノロジーの可能性

Forintek 2005ではナノテクノロジー林産産業に関する広範囲な知見の集積と分析、検討が行われ、短期および長期的な局面においてナノテクが植物資源ベースのコンポジット材料を始め、合成高分子や排ガスの抑制、循環型社会の確立、新規材料の創製に有用であるとの結論に至った。本講演ではForintekにおける研究成果をその経緯を交え紹介する。

Forest Products Industry Nanotechnology Workshop Report European perspective: NanoForest (T. Lindstrom, STFI, Sweden)

ナノテクノロジー林産産業ワークショップのレポートとヨーロッパの展望:「ナノフォレスト」

「NanoForest」ではヨーロッパコミュニティの支援を受け、専門家によりナノテクノロジーと林産産業分野の融合を目的とするロードマップが示された。その概要は、ナノテクノロジーの研究と林産物や紙パルプ、ボードやセルロース繊維の新規利用の発展に焦点を絞り、1) 従来の最終製品の性能を引き上げること、2) 新規素材やパッケージをターゲットとした次世代型の繊維補強材料の創製を目的としている。

Nanotechnology Forest Products Industry Untapped Future Opportunities (P. Jones, IMERYS, USA) 将来有望な未開発のナノテクノロジー林産産業

「Nanotechnology workshop - For the Forest Products Industry」というワークショップでは、北米とヨーロッパから選りすぐられた120名の産官学の研究者が集結した。ナノスケールでのバイオポリマー構造や斬新な表面制御、生合成、システム統合、教育、ナノ材料の環境負荷などの基礎研究が進められており、ウッドバイオポリマー由来の革新的なナノ材料およびプロセスの開発が加速している。



2006.4.26 米国・アトランタ

第3期科学技術基本計画

理念2

国力の源泉を創る

目標3 環境と経済の両立

目標4 イノベーター
ニッポン

(5) 環境と調和する循環型社会の実現

(7) ものづくり
ナンバーワン国家の実現

-7 我が国発のバイオ活用技術により生物資源の有効利用を実現する。

-10 ナノテクノロジー・革新部材を駆使して今世紀のマテリアル革命を先導する。

-11 最小の資源・環境・労働負荷で最大の付加価値を生み出す先端ものづくり技術を進化させる。

-14 循環型社会の構築に向け、バイオテクノロジーを活用し、環境に調和した先端ものづくりを実現する。

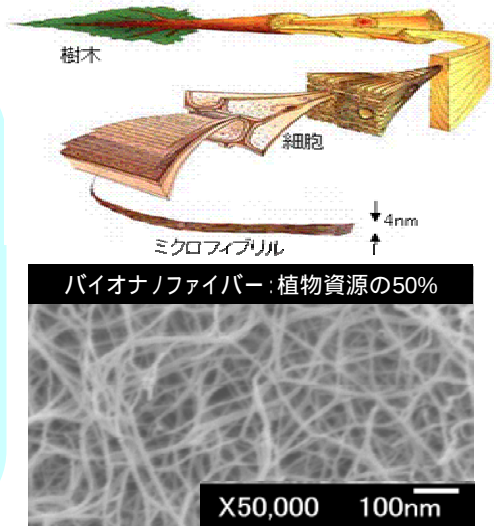
国家プロジェクトの提案

発展性

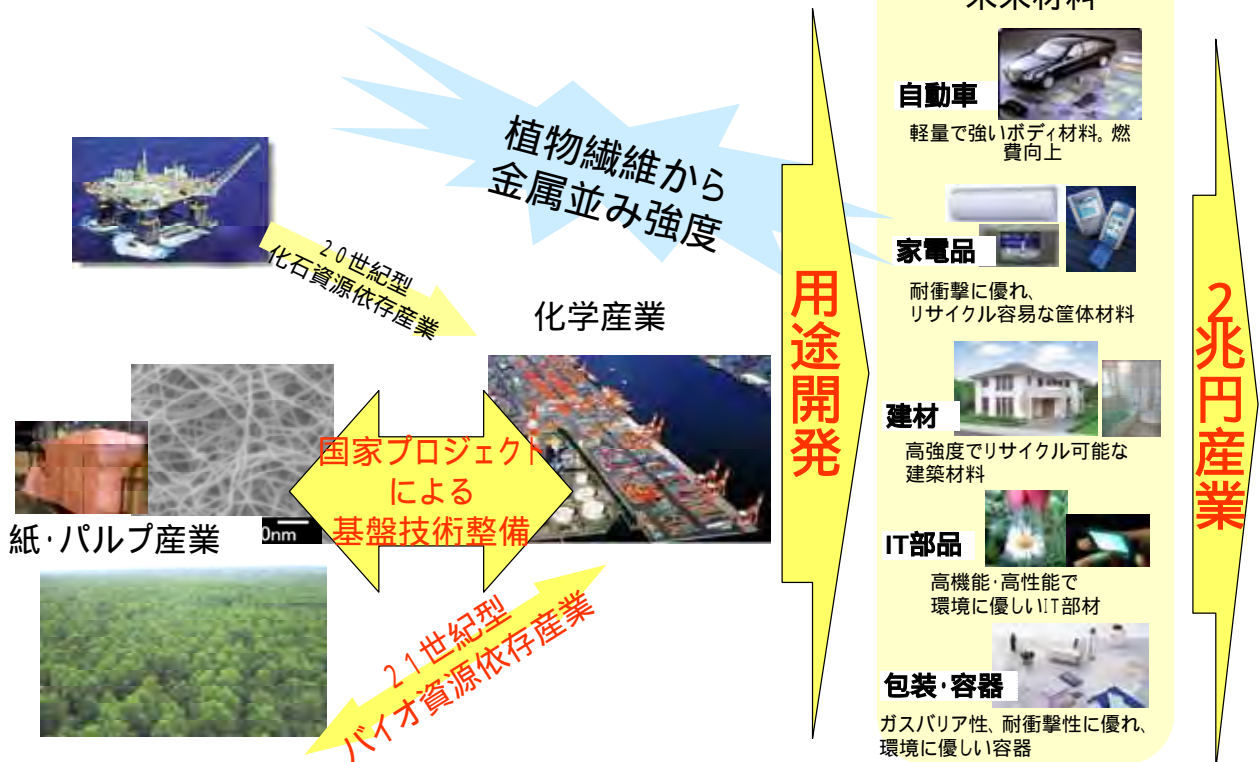
植物骨格物質先端利用の基盤技術開発

- 植物材料イノベーションのための基盤整備 -

1. 環境と経済を両立し持続可能な発展を実現するために、
 2. 革新を続ける強靱な経済・産業を実現するために、
- 20世紀を支えた枯渇性資源ベースの「もの作り」から、自国の植物資源ベースで、それを性能的に凌駕する「もの作り」を実現する「植物材料イノベーション」が必要である。そのためには、先端ものづくりを主導する「バイオナノマテリアル産業」を、世界に先駆け創成するための基盤技術整備が急務である。



植物材料イノベーションのイメージ



バイオナノファイバーの製造と利用に関する欧米の研究動向調査

概要

世界初のバイオナノマテリアル産業創成のための国家プロジェクト立ち上げに向けて、欧米における関連技術の動向を広い視野から調査し、国際共同研究の可能性を探ると共に、バイオナノファイバー系材料の現状・ポテンシャル、さらには未来像を明らかにする。

研究調査の目標

欧米におけるバイオナノファイバーの製造・機能化・構造化技術、ナノコンポジットの製造・利用技術を総合的に調査し、バイオナノマテリアル産業の基盤整備を行う国家プロジェクトにおける研究開発の進むべき方向、特許戦略、そのために必要な国内外の研究コミュニティ形成について明らかにする。

異なる分野の第一線で
活躍している研究者による
調査団

調査員



矢野@京大,木質科学

協力者



白杵@豊田中研
ナノ複合材料科学



岡本@近大
天然有機化学



北川@京都市産技研
グリーンコンポジット



西野@神戸大
高分子科学



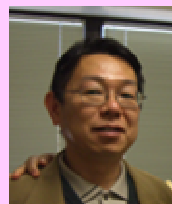
杉山@京大
セルロース科学



高木@徳島大
機械工学



岸@兵庫県立大
バイオベースポリマー



遠藤・李@産総研
セルロース科学



研究調査の項目及びその内容

1. バイオナノファイバーの製造とその利用に関する特許調査

国家プロジェクトの立ち上げ、新産業創成のために、一部外注により専門家のアドバイスを受けながら、国内外における関連技術特許の本格的調査を行う。

2. バイオナノファイバーの製造とその利用に関する文献調査

国家プロジェクト立ち上げのために、バイオナノファイバー製造とその利用に関する技術およびナノコンポジット、バイオマテリアルにおける関連技術について、一部外注により専門家のアドバイスを受けながら、網羅的に、文献調査を進める。

3. バイオナノファイバー製造とその利用に関する関連研究機関の動向の現地調査(29機関)

国家プロジェクト立ち上げのために、上記の文献・特許調査に加え、バイオナノファイバー研究を進めている欧米の関連機関を実際に訪問し、文献、特許には現れていない最新の研究成果、研究体制、研究設備等について情報を収集する(海外調査の必要性)。それを、プロジェクト研究の進むべき方向、特許戦略、そのための研究コミュニティ形成の観点から戦略的に分析する。

本現地調査の特徴は、以下の通り。

1) 木質科学(矢野)、セルロース科学(杉山、遠藤)、天然有機化学(岡本)、バイオベースポリマー(岸)、高分子科学(西野)、ナノ複合材料科学(臼杵)、機械工学(高木)、グリーンコンポジット(北川、李)といった、異なる分野の第一線で活躍している研究者により調査団を組み、

2) 国際誌や国際学会プログラムの調査に基づき明らかにしたバイオナノファイバー、マテリアル研究に関し先端的研究を行っている欧米の研究機関を訪問し、最新の研究動向を調査するとともに、今後の国際共同研究立ち上げのためのコミュニティ形成を図る。

4. 委員会開催および報告書の作成

申請者、調査協力者、関連研究者による委員会を通じて、バイオナノファイバーの製造と利用に関する欧米の研究について整理するとともに、研究調査結果をもとに報告書を作成する。

欧州調査

3回,12機関



Dr. Eichhorn
Univ. of
Manchester



Prof. Peijs,
London Univ



Prof. Dufresne,
EFPIG Univ



Prof. Chanzy and
Dr. Nishiyama,
CERMAV



Prof. Riekel,
ESRF



Dr. Gindl,
BOKU



Dr. Zimmermann,
EMPA



Prof. Oksman,
Lulea Univ



Prof. Berglund,
KTH



左端がDr. Stahlberg, SLU



ESEMを操作するProf. Daniel, SLU

Prof. Lindstrom
STFI-PACKFORST

Prof. Tuula Teeri
(スウェーデン王立
工科大学KTH)

第1,2次
北米調査
11機関



Dr. Tichy,
Washington St. Univ.



Prof. Rowell,
FPL, USDA



Prof. Sain,
Univ. Toronto



Prof. Gray,
McGill Univ.



Prof. Hoa
Concordia Univ.



Dr. Winter,
SUNY-ESF



Dr. J. Denault
IMI, NRCC



Prof. Chou
Univ. Delaware



Prof. Netravali,
Cornell Univ.

USDA, WRRC
Dr. Orts

Prof. Ngo,
Universite du Quebec



第3次
北米調査
6機関



Michigan州立大学
Prof. DrzalとProf. Mohanty教授



North Carolina州立大学
(Prof. Argyropoulos)



Maine州立大学
(Prof. Gardner)



Prof. Bousfield



Minnesota大学
(Dr. Tze)



Oregon州立大学
(Dr. Simonsen)

University of Tennessee大学
(Tim Rials教授、Siqun Wang博士)

「Japan-Sweden Workshop on NanoComposites」

Nov.,7,2006 at KTH, Sweden

講演者および講演タイトル

Keynote:

A. Usuki, TOYOTA Central R&D Labs, "Polymer clay nanocomposites work at Toyota"

U. Gedde, KTH, "Nanocomposites, barriers and fire retardancy"

L. Fogelström, KTH, "Nanocomposite coatings"

R. Olsson, KTH, "Nanocomposites based on magnetic particles"

T. Iversen, STFI-Packforsk, "Inorganic nanostructure from wood substrates"

T. Lindström, STFI-Packforsk, "Nanoscale microfibril and layered silicate disintegration and exfoliation into stable suspensions"

L. Wågberg, KTH, "Cellulose nanocrystals and model surfaces"

T. Nishino, Kobe, Univ., "All-cellulose composites"

H. Yano, Kyoto Univ., "Cellulose Nanocomposites and their applications"

K. Abe, Kyoto Univ., "Disintegration of cellulose microfibrils"

L. Berglund, KTH, "Cellulose nanocomposites"

11件の講演



6. 結果

6.1 バイオナノファイバーの概説

6.1.1 セルロースナノファイバーの構造

地上に存在するバイオマスの約 95% が樹木であり、その 5 割をセルロースが占める。セルロースはグルコースが β -1,4 結合した直鎖状のホモポリマーである(図 1)。アミロースでグルコース残基が α -1,4 結合し、らせん状の構造をとっていることと対照的である。セルロース源は、草本、海草、海藻などの植物が主であるが、動物であるホヤやある種の酢酸菌もセルロースを産生する。酢酸菌の産生するセルロースは、バクテリアセルロースと呼ばれ、ナタデココとして食されている。

セルロースの重合度は天然セルロースで 500-10,000、再生セルロースで 200-800 程度である。 β -1,4 結合により直線的に伸びたセルロースが、何本か束となって分子内あるいは分子間の水素結合で固定され、伸びきり鎖となった結晶を形成している。水は通常この結晶領域には入れない。セルロース結晶の幅は、一般の植物で 4nm 程度であり、これはセルロース分子鎖が 6 本 $\times$ 6 本、すなわち 36 本束になった状態をイメージできる。一部の海草には 20nm になっているものもある。このような結晶性のセルロース束は、基本的な構成単位として、セルロースミクロフィブリルと呼ばれる。セルロースの結晶には、多くの結晶形が存在していることは X 線回折や固体 NMR による解析で明らかになっているが、天然セルロースの結晶形は Ⅰ型のみである。X 線回折などから、セルロースにおける結晶領域の比率は木材パルプで約 50 - 60%、バクテリアセルロースはこれより高く約 70% 程度と推測されている。

ミクロフィブリルは、その表層部分に非晶領域が存在するが、長さ方向にも 200-300 程度のグルコース残基ごとに 4-5 個のグルコース残基程度の大きさの非晶領域が存在する。天然のセルロースの結晶自体は弾性率が約 140GPa あり、剛直であるが、数ナノメートルの細さと、この長さ方向に存在する非晶領域がミクロフィブリルをしなやかにしていると考えられる。

図 2 に木材軸方向柔組織の細胞壁を示す。木

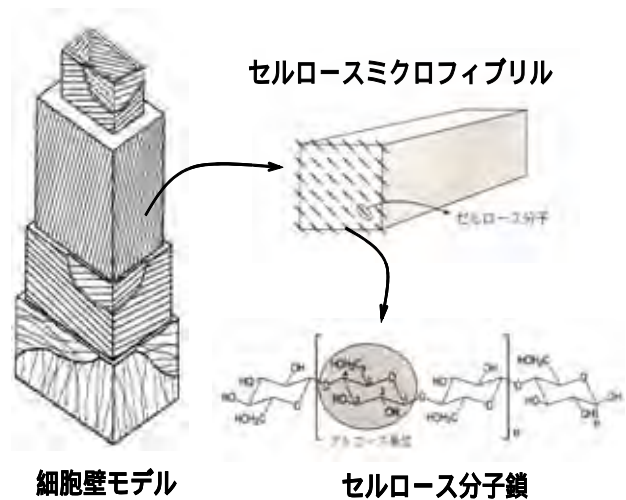


図 1 木材の細胞構造とセルロースナノファイバー

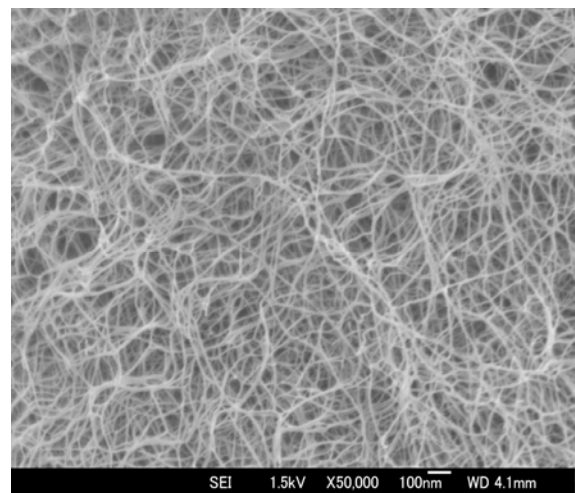


図 2 木材細胞壁中のセルロースナノファイバーブナ (*Fagus crenata*) の軸方向柔細胞壁。京都大学 栗野博士提供

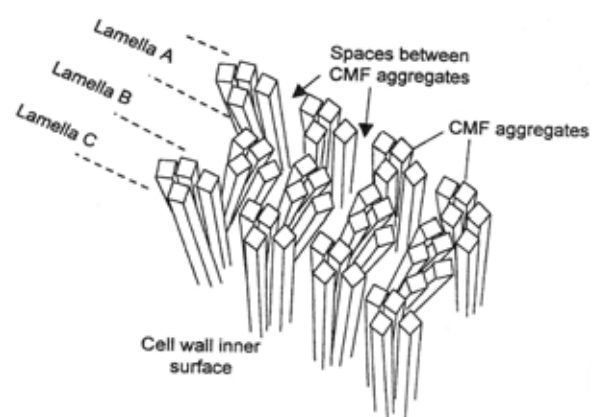


図 3 二次壁の細胞壁モデル(片岡,1999)
CMF:セルロースミクロフィブリル

材細胞では、セルロースナノファイバーは、リグニン、ヘミセルロースといったマトリックス成分に埋め込まれているが、それらが充填される前は、図に見られるように、均質なセルロースナノファイバーを観察出来る。図のFE-SEM像からはナノファイバーの細さは、10数nmに見積もられ、これは観察用の試料調整法を考慮しても36本のセルロース分子鎖束と考えるにはかなり太い。このことから、木材細胞壁中では、図3に示すようなマイクロフィブリルが4本ほど凝集して比較的安定したナノファイバーを形成していると考えることが妥当であろう。

6.1.2 セルロースナノファイバーの製造

木材パルプなど植物系繊維材料からのセルロースナノファイバー製造については、種々の方法が開発されている。数%濃度のパルプスラリーについて行う低濃度での解繊技術としては、高圧ホモジナイザー法、マイクロフリュイダイザー法、グラインダー磨砕法、凍結粉碎法がある。また、固形分が数10%程度のパルプ・水混合物を用いた解繊技術としては、二軸混練機などを用いた強せん弾力混練法やボールミルによる粉碎法などがある。化学処理によるナノファイバー化として、TEMPO酸化法がある。これらの特徴を比較して表1に示す。図4にはクラフトパルプを高圧ホモジナイザーで解繊した、マイクロフィブリル化セルロース(MFC)を示す。なお、ナノファイバー化は超音波処理や適切な酵素の選択によって促進できる。

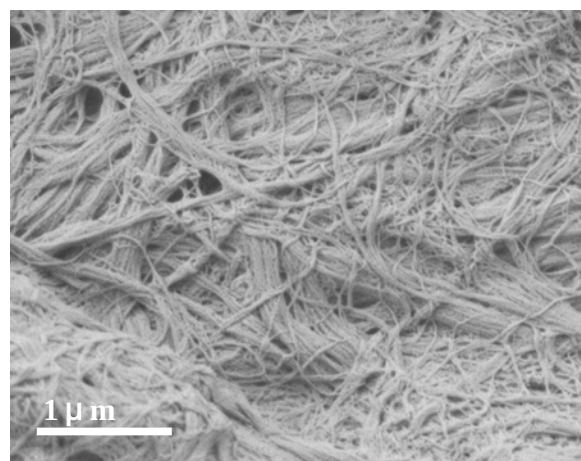


図4 ミクロフィブリル化セルロース クラフトパルプ(NBKP)を高圧ホモジナイザーで解繊。

表1 主なセルロースナノファイバー製造技術

	低濃度処理				高濃度処理		化学法	菌培養
NF製造方法	高圧ホモジナイザー法	マイクロフリュイダイザー法	グラインダー磨砕法	凍結粉碎法	強せん弾力混練法	ボールミル粉碎法	TEMPO酸化法	バクテリアセルロース(BC)
機構	圧力差、衝突力、キャビテーション	衝突力、圧力差、キャビテーション	砥石による磨砕	凍結状態でのボールミル粉碎	セミドライ、せん断力、	乾燥、金属ボール等との衝突、	カルボキシル基導入、分子鎖の反発	バクテリア培養。
原材料	パルプ	パルプ	パルプ、コットン	パルプ、コットン	パルプ	コットン、パルプ	パルプ	
NFの性状	10nm-数μm	10nm-数10nm	10nm-数10nm	10nm-数10nm	10nm-数100nm	100nm-数μm	5-10nm	50-100nm
解繊効率	×	×	×	×		○		
コスト	数千円/kg	数千円/kg	数千円/kg	数千円/kg	400円/kg	数百円/kg?	数千円/kg?	1万円/kg
課題	濃縮技術、解繊効率向上	濃縮技術、解繊効率向上	濃縮技術、解繊効率向上	濃縮技術、解繊効率向上、	均質ナノファイバー化	均質ナノファイバー化	濃縮技術	生産性向上

- いずれの物理処理も解繊助剤の添加や酵素処理の検討によって処理効率をさらに向上できる。
- 低濃度処理BNFは均一なナノファイバーを得やすいが、1-2%濃度のスラリーを最低でも10%濃度まで濃縮する際に生産効率が著しく低下する。汎用性NFとして構造用途に使用するには、濃縮技術やNFの脱水性向上が重要課題である。
- 高濃度処理NFはBNF径の分布が大きく、またBNFが切断されやすい。原材料や解繊助剤の検討、TEMPO酸化等の化学処理との複合化、解繊機械のさらなる開発が必要である。強せん断力混練法は、二軸混練機など一般的な樹脂加工機械を用いるため、樹脂との複合化を考えたときは、汎用性NF製造法として有力である。

6.1.3 セルロースナノファイバー複合材料

MFC シートにフェノール樹脂（PF）を 10-20%複合し積層成型した成型物（ファイバーリッチ）は、400MPa 近くの曲げ強度を示す（曲げヤング率は 20GPa）。これは、軟鋼やマグネシウム合金に匹敵する値である。また、ポリ乳酸に MFC を 10%複合すると（ポリマーリッチ）、引張強度や弾性率が 1.3～1.4 倍にまで増大する。また、軟化点以上での弾性率低下が大きく抑制される。これら BNF(MFC)成型体の強度特性と特徴、用途について図 5 に示す。また、他材料と比較して表 2 に示す。



図 5 BNF 成型体の繊維率と強度、用途の関係

表 2 BNF 材料と他材料の比較

	BNF	CNF	鉄	バクテリアセルロース	セルロース繊維	GF	アルミ
強度,MPa	400	○ 200	400	500	× 50	120	○ 200
軽量化,密度	1.4	1.4	× 7.8	1.4	1.4	1.5	○ 2.8
コスト, / kg	400円	× (2000円)	100円	× 10000円	100円	200円	200円
リサイクル性	マテリアル・サーマル可	○ サーマル可		マテリアル・サーマル可	○ サーマル可	×	リサイクルエネルギー
CO2削減量 (部材化)	植物CO2吸収	×	×		植物CO2吸収	×	×
CO2削減量 (使用時)	軽量		×			○	
後加工適性	塗装・メッキ性・曲げ加工・打抜き	○			×	×	
意匠性	着色性・透明性・塗装レス可	黒い			成型性	× 粗面	
資源安定性	自国	×	×		自国	×	×
国民安心・期待度		○				× 廃棄性	○

6.1.4 セルロースナノウィスカー複合材料

欧州ではセルロースナノウィスカー(BNFをさらに切断した針状結晶物質)によるナノコンポジット研究が盛んである。1995 年頃からフランス、CERMAV の研究者グループが、セルロースナノウィスカーとラテックスの複合(ウィスカー量: 3-10wt%)を行い、これまでに 50 近い論文発表がなされている。多くは、柔らかなマトリックスを剛直なナノウィスカーのネットワークで補強するという考えに基づくもので、パーコレーション理論の適用可能な複合材料である。用途としては塗膜や生分解性フィルム、あるいはリチウムバッテリー固体電解質の補強がある。ウィスカー原料として、チュニシン(ホヤの外皮)や麦ワラ、砂糖ダイコンパルプ、ポテトパルプといった農産廃棄物、ウチワサボテン(*Opuntia ficus*)やサイザル麻の繊維などが使われている。2000 年に入ってから、Oksman 教授(最近ノルウェーからスウェーデンに移った)が、ガスバリア性に優れた廃棄容易な容器の開発を目指して、ポリ乳酸とナノウィスカーとの複合について開発研究を進めている。

北米におけるセルロースナノコンポジットの研究もナノウィスカーをコンポーネントに用いたものが多いが、近年は、ナノファイバーを用いた材料開発も増加している。

6.2 欧米現地調査の結果

N E D Oの国際共同研究先導調査事業によって、欧米におけるバイオナノファイバーの製造と利用に関する最新の研究動向調査を行った。28の欧米の研究機関を直接訪問して行った聞き取り調査や広範な特許・文献調査から浮かび上がってきた最新の状況は、未だ人類が作り得ない高性能均質ナノファイバーであるバイオナノファイバー（BNF）を使った材料製造について世界の各地で多くの先導的研究が行われており、また、その動きが2004年頃から加速しているということである。ヨーロッパ、北米、日本の現状に関する概要は以下の通りである。

（１）ヨーロッパの現状

複合材料の基礎研究ではフランスが世界トップ。研究体制は北欧がリード。「森林資源利用でのナノテクノロジー」として製紙産業主導ですでに複数のプロジェクトを立ち上げ（スウェーデン）。フィルム・シート用途が主体。ヨーロッパ全体でロードマップを策定し活発な議論を行うなど、ナノファイバー研究機運の急激な高まり。

（２）北米の現状

研究者数が急増。個別に活発な研究。研究者コミュニティ形成に向けた国際シンポジウムが多く開催されるなど、北米でこの分野をリードしようとする動きがある。しかし、訪問調査（面談）では詳細を語らず。潜行して開発研究、特許出願を進めている可能性有り。

（３）欧米での植物系ナノエレメント、材料の認識

紙・パルプ産業や林産物産業におけるナノテクノロジーとして着目。ナノファイバー、ナノウィスカーは高価との認識。安価な他材料にすぐ置き換えられるので、セルロースナノエレメントならではの高付加価値化が必須。クレナノコンポジット(600 円/kg)と競合。できれば少量添加で優れた効果。高ナノファイバー率の構造用途という概念はない。

（４）日本の現状

新規ナノファイバー製造技術開発と構造用途の基礎研究で世界をリード。世界トップのセルロース科学に強み。化学産業と製紙産業の垂直連携で汎用構造用途バイオナノ繊維、バイオナノ繊維ポリマーコンポジットの安価な供給ならびに関連特許取得を目指したい。

第一次欧州調査：平成 18 年 9 月 5 日～平成 18 年 9 月 10 日

(1) スイス連邦材料試験研究所

(Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Switzerland)

<訪問機関の概要>

3カ所に研究所を有する政府系研究機関。Duebendorf が最も大きく、400名程度の研究員を擁する。コンクリートやセラミックス、ポリマーなどの材料開発一般を行っている。5つの Department があり、Department of Civil and Mechanical Engineering の中に Wood Laboratory がある。Wood Laboratory の研究者は約25名。PhD コースの学生も受け入れている。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Tanja Zimmermann (研究員), Wood Scientist, Wood Laboratory

現在の専門分野：Cellulose Nanocomposites

セルロースナノ材料に関する活動状況：

比較的最近、セルロースナノファイバー材料に関する研究を始めたが、すでに国際誌 (Advanced Engineering Materials) に2報発表している。実験設備は充実している。ナノファイバー製造装置では、Microfluidizer を所有。最近は、MEGA TON という IKA の連続ホモジナイザーを使い、ナノファイバーの生産効率を上げている。観察系も充実。FE-SEM, E-SEM を所有。AFM については、それを専門とする研究室と協力して最先端の解析を行える状況にある。セルロースナノ材料は今後5-10年は続くテーマであると考えており、さらなる研究の発展に前向きである。Wood Laboratory のヘッドである Dr. Klaus Richter の理解も深いことから、ヨーロッパにおけるセルロースナノコンポジット研究拠点の一つとして発展していくと思われる。スイスでは、EMPA 以外にはセルロースナノファイバー、ナノコンポジットの研究をしているところはないが、ヨーロッパには、フランス、スウェーデン、オーストリアに研究グループがあり、今後、さらに増加すると見ている。ドイツのパルプ会社：Rettenmeir & Sohne が、マイクロフィブリル化セルロースを製造し、乾燥重量1kgあたり10-15ユーロで販売している。クオリティは低い。高品質のナノファイバーをいかに安価で作るかが、用途の広がりを考える上で重要である。現在のところ、EMPA の研究に対して企業側からのアプローチは少ない。

最近のトピック：

Microfluidizer を用いた木材パルプや麦わら (Wheat Straw) のナノファイバー化。PVA, HPC とセルロースナノファイバーとのフィルムキャストによる複合。ナノインデンテーションによるナノファイバーシートの弾性率評価。ナノ分散の3次元評価。

セルロースナノ材料研究を始めた経緯：

2003年スタート。元々は木材の組織学的立場から腐朽木材の微細構造を観察していた。組織観察をしていて、セルロースマイクロフィブリルがナノファイバーとして利用できないか考えた。研究所内にナノテクノロジー関連研究に関する研究立ち上げの機運もあった。

関連プロジェクトに関する情報：

スイスでは大きなプロジェクトは走っていないが、現在、申請に向けて準備している。

自国におけるセルロースナノ材料関連研究：

EMPA の研究者（木質科学、繊維科学、高分子化学）でグループを作り、研究を進めている。

自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ、期待：

木質資源のカスケード型利用の一つ。生分解性も期待されている。

研究費取得状況：

これからだが、ナノテクノロジーの切り口で行けば、予算を取りやすいと考えている。

植物繊維材料との違い：

比表面積の違い等、植物繊維材料とは異なると考えている。ナノファイバーはポリマーとの反応性の高さに期待。組織学から入っているので、これまで植物繊維ベースの複合材料に関わったことはない。

使用しているエレメント、ナノエレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類：

ナノファイバー、ナノウィスカーについて研究を行っている。木材パルプや麦わら、木材パルプ粉末からナノファイバーを作製している。麦わらベースのナノファイバーは、木材パルプベースより均一なナノファイバーを得やすい。いろいろな木質資源について、ナノファイバー原料としての適性を調べてみたい。実用化を考えると、製造コストを押さえられる可能性があるナノファイバー原料が有望と考えている。ナノファイバー化は Microfluidizer で行っている。木材パルプ粉末を強酸で処理して、ナノウィスカーも作製。最近、MEGA TON という I K A の連続ホモジナイザーを使用することで、生産効率が良くなった（写真）。現在のところは繊維率は 20%程度まで。マトリックスはナノファイバーの分散を考え、水溶性のポリマー（PVA, PVAc, HPC）を使用しているが、将来的には、ナノファイバーの表面化学修飾などにより乾燥後も凝集が起こらないようにし、溶融ポリマーへの直接添加を考えてみたい。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

均一ナノ分散、均質なナノファイバーの安価での供給。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

アスベストのことなどを考えると調査が必要と考えている。ナノコンポーネントの安全性に関しては、すでにスイスのある大学で人体への安全性について調査を始めている。

期待される用途・研究テーマ：

生分解性バイオポリマー（PLA 等）との複合による生分解性複合材料。ナノファイバーにポリマーを絡めて、紡糸しにくいポリマーの紡糸にチャレンジ。耐水性コーティング材料への添加による耐久性向上。酢酸ビニルなどの水溶性接着剤への添加による接着性能の向上。チーズの表面コーティング（表面が柔らかくなるのを防ぐ）。機能性官能基のキャリアー（例えば、ホウ素を官能基として導入して防火剤に）。

産業界との関係：

産業界からのアプローチは今のところ少ない。



写真 1 木材研究室のメンバー(写真左。向かって左から二人目が Zimmermann 研究員。研究室の改築を開始した直後のため、電子顕微鏡等の装置は覆いをかけている。写真右:循環型のナノファイバー製造装置「Mega Ton」。本装置の導入により生産性が向上した。

(2) ルーレア工科大学(Lulea University of Technology, Sweden)

<訪問機関の概要>

スウェーデン北部の Lulea にメインキャンパスがある工科大学。木材産業はスウェーデンの重要な産業であり、Oksman 教授の研究室は、豊かな森林に囲まれた町、Skelleftea のキャンパスにある。Dept. of Wood Composites and Bionanomaterials は出来たばかりの講座(Department)である。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Kristiina Oksman (教授) , Dept. of Wood Composites and Bionanomaterials

現在の専門分野：Cellulose Nanocomposites

セルロースナノ材料に関する活動状況：

Oksman 教授は、一昨年の A C S 特別シンポジウム「セルロースナノコンポジット」をカナダ、トロント大学のセイン教授とともにコーディネートしている。また、前回の木材 / プラスチック複合材料シンポジウム (米国・マジソンで開催) において、初めてセルロースナノコンポジットのセッションを設け、コーディネートするなど、この分野の中心的存在である。来年 5 月の木材 / プラスチック複合材料シンポジウム (米国・マジソンで開催) においてもセルロースナノコンポジットセッションを企画しており、参加者としては、トロント大学のセイン教授、米国バージニアポリテックの Maren Roman 教授、ワシントン州立大学の Wallcot 教授、E M P A の Zimmermann 博士、スウェーデン、STFI の Lindstrom 教授、京大、矢野の名前が挙がっている。セイン教授との関係が深く、トロント大学、バイオマテリアルセンター (Sain 教授) の客員教授として共同研究を行っている。また、Prof. Paul Gatenholm, Sweden Chalmers Technical University と共同で Gatenholm 教授の開発した多糖類系のポリマーをマトリックスに用いたセルロースナノコンポジットの開発を進めている。セルロースナノコンポジットの実用化を目指し、二軸混練機によるナノウィスカーとポリ乳酸の複合化に関する研究に特に力を入れており、極めて精力的に研究、論文発表を行っている。

最近のトピック：

この 8 月にノルウェイのトロンヘイム大学から、新しく出来たバイオナノマテリアル講座の教授として移って来たばかり。装置はこれから充実させていくが、そのための予算は確保している。主に二軸混練機を用いたセルロースナノウィスカー (MCC) / ポリ乳酸複合ナノコンポジットの製造技術開発。シート状の試料について界面活性剤や可塑剤添加によるポリマー中でのナノウィスカーの均一分散を研究している。T E M や S E M による観察、動的粘弾性測定での Tg 変化から均一分散性を評価。ポリ乳酸について、ガスバリア性と熱機械特性の向上をはかり、廃棄可能なパッケージングへの応用に興味。今回新たに採用する Assisitant professor は、フランスの Dufresne 教授のところで学位を取った研究者で、トロンヘイム大学で Oksman 教授のポスドクをしていた。

セルロースナノ材料研究を始めた経緯：

2000 年に関連研究をスタート。Flax 等を用いた植物繊維複合材料の研究からシフト。もともと環境材料としての観点から、ポリ乳酸の植物繊維による補強を行っていたので、その流れで、ポリマーは今も PLA を中心に使っている。

関連プロジェクトに関する情報：

ヨーロッパとしてまとまったプロジェクトは知らない。個人的な繋がりによる共同研究が主体。

自国におけるセルロースナノ材料関連研究：

紙・パルプ産業はセルロースの使用量が少ないので、セルロースナノウィスカーコンポジットにはあまり興味を持っていない。ポリマー関連会社は興味を持っている。

自国におけるセルロースナノ材料への位置づけ、期待：

全体として、ノルウェーもスウェーデンも産業界の興味は薄い。生分解性を有したパッケージ材料として期待。

研究費取得状況：

ナノテクノロジーの切り口を見せていけば、比較的政府系の資金を得やすいと考えている。

植物繊維材料との違いは：

ナノクレイを用いたナノコンポジットをイメージしており、少量の添加で弾性特性を大きく向上できるところが、植物繊維と違う。

使用しているエレメント、ナノエレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類等：

主として、日本の旭化成が販売しているセルロース微結晶(アビセル)を使用している。原料の違いにも興味。トロント大学では、Sain 教授の作っているナノファイバーを用いて、コンポジットを作製している。高圧ホモジナイザー (Microfluidizer) を所有しており、ナノファイバー製造も可能。アビセルを超音波やホモジナイザー等でさらに細かくして使用。繊維率は、現在のところは 20%程度。マトリックスはポリ乳酸を使用している。他の生分解性プラスチックに比べ、PP に近い成形加工性が魅力である。クロロホルムに溶かして、そこに PLA-MA や界面活性剤、可塑剤を添加。ナノファイバーの表面化学修飾にも興味。

材料開発のポイント、求められるブレイクスルー：

エレメントのナノ分散、そのための分散剤、界面活性剤、セルロース非晶領域膨潤剤。セルロースナノファイバーの表面化学修飾

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

Flax を使ったテキスタイル業界では、吸い込んだ粉塵による害が指摘されている。セルロースナノコンポーネントについても安全性に関する調査が必要と考えている。関連の研究を申請したが、受け入れられなかった。

今後期待される用途・研究テーマ：

使い捨てのパッケージング材料。

どのような産業界と関係しているか：

ポリマー関係、パッケージング。



写真 1 木材工学部門建物入り口(左)と Oksman 教授の研究室(右)。転任後間もないために、研究室内にはナノファイバー関連装置はほとんど無い。二軸混練機、ホットプレス、高圧ホモジナイザーなどをこれから設置する。

(3) スウェーデン紙パルプ研究所 (STFI-PACKFORSK, Sweden)

<訪問機関の概要>

紙パルプ関係とパッケージ関係の研究所が合併してできた研究所。元々は国の研究機関であったが、法人化した。現在も、研究費の多くは国から来ている。KTH に隣接しており、KTH との共同研究も盛んである。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Tom Lindström (教授), Department of Materials

現在の専門分野：セルロースナノファイバー製造、化学修飾技術

セルロースナノ材料に関する活動状況：

2003 年からスウェーデンとフィンランドが共同で行っている Wood Material Science Research Program(30 億円規模、5 年間)において、Nanostructured cellulose products のプロジェクトリーダーをしている。KTH の Berglund 教授は、このプロジェクトのサブプロジェクト：High Performance Nanocomposites を担当。他には、Modified Surface and their Characterisation (J. Laine, ヘルシンキ工科大学), Functional Materials (O. Ikkala, ヘルシンキ工科大学), Superhydrophobic Materials (L. Wagberg, KTH) などのサブプロジェクトが走っている。本プロジェクトの主たる狙いは、ナノファイバー製造技術の開発、ポリマーにブレンドしやすくするようセルロースナノファイバーを乾燥するための技術開発 (角質化：hornification を防ぐ乾燥技術)、ポリマーとの親和性を良くし、ナノファイバー表面のコーティングやポリマーブレンドを容易にするための化学修飾技術開発である。現在行っている化学修飾技術については情報は得られず。論文としても表には出てきていない。セルロースナノコンポジットの根幹に関わる物質特許を目指して、潜行して進められている印象。(本プロジェクトの詳細は本報告の最後に記載)

最近のトピック：

Microfluidizer を用いたパルプのナノファイバー化技術開発。7%濃度のかなり微細なマイクロフィブリル化セルロースを2分間で1リットル程度製造している。ファイバーの凝集を防ぐための添加剤に工夫。CMC 添加処理？

現在進められているプロジェクト：

スウェーデン / フィンランド セルロースナノ材料 (Nanostructured cellulose products NanoCell) プロジェクトのリーダー。研究期間は2004年1月～2006年12月まで。予算は184万ユーロ (約2億8千万円)。

セルロースナノコンポジット研究を始めた経緯：

1982 年にレオニア社の Turbak が開発したホモジナイザーを用いて、パルプのナノファイバー化について研究を始めた。その後、ボールミルを用いた粉碎法も含め、何種類かの機械を導入してかなり研究を行ったが、製造コストに見合う用途が見つからず、研究を断念。その後、2003 年に KTH の Berglund 教授からのアプローチで、再度、ナノコンポジット用繊維として、パルプのナノファイバー化について研究を再開。2004 年から、セルロース構造体に関するスウェーデン・フィンランド共同研究を開始した。

ナノエレメント製造法：

Microfluidizer, 1800bar, 7%濃度で作製。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

セルロースナノファイバーの表面化学修飾、原材料選択

期待される用途・研究テーマ：

ポリマー補強繊維、増粘剤等、ナノファイバーとしての用途展開を模索 機能性フィルター・膜への応用にも興味。



写真1 Microfluidizer 装置手
前の管部が解繊部位。機械
の大部分は圧力を加えるた
めのもの。最大 1800bar を加
えて、予備解繊パルプスラリ
ーを押し込む(7%濃度程度ま
で可能)。写真右下は解繊
部の拡大。微細スリットの細
径が異なる二つの解繊部を
連結している。



スウェーデン/フィンランド共同「セルロースナノ材料

(Nanostructured cellulose products NanoCell)プロジェクト」について

本プロジェクトは、スウェーデンとフィンランドが共同で行っている木質科学研究プログラム（2003年-2006年，2千万ユーロ：30億円）の中のプロジェクトである。研究期間は2004年1月～2006年12月まで。予算は184万ユーロ（約2億8千万円）。STFI-Packforsk（スウェーデン紙パルプ研究所）のTom Lindstrom教授がプロジェクトリーダーとなり、6つのサブプロジェクトから構成されている。すなわち、1）ナノ化装置、2）表面修飾と構造評価、3）機能化繊維コーティング、4）高性能ナノコンポジット、5）機能性材料、6）超撥水性セルロース材料。主たる目標は、1）構造（アスペクト比、分子量、形態、表面化学特性）の明らかなミクロフィブリル化セルロース（MFC）を、木材から少ないエネルギー投入で製造する、2）用途に応じたMFC表面の化学修飾、3）MFCを用いた新素材開発である。出資者は、スウェーデン、フィンランド、オーストリア、ドイツなどの紙・パルプ会社等、計14社。

< 2005年までの主な成果 >

- 1) ヘミセルロースを多く残したクラフトパルプを原料に、前処理として叩解処理(E-W Refiner, 30SR°, 94SR°)と酵素処理(Endoglucanase)を行った後、高圧ホモジナイザー(Microfluidizer)で処理すると、離解性の良いナノファイバーが得られる。サブミクロンの繊維も含まれるが、それらは遠心分離で除去できる。エネルギー消費も少なく、5000kWh/tonである。20-30nm幅で100nm-数μmの長さのナノファイバーが約7%濃度で得られている。Microfluidizerの処理部を複数個つなげることで連続製造が可能と思われる。MFCはチクソトロピー性を示し(Shear thinning)、固形分濃度0.25-5.9%の範囲で、粘度の対数とせん断速度の対数との間にはきれいな直線関係が得られた。(STFI, Prof. Tom Lindstrom)
- 2) 電荷を与えたMFCのゼータ電位測定(Zetasizer Nano-ZS)で、マイクロメータオーダーの凝集体と未解繊ファイバーが存在することを明らかにできた。(KTH, Prof. Lars Wagberg)
- 3) CMCをナノファイバー表面に収着(Adsorb)させることに成功(0.2M NaCl, pH8, 80℃, 2h)。分子量の大きなCMCほどナノファイバー表面に多く吸着した。(Helsinki University of Technology, Prof. Janne Laine)
- 4) MFCだけのフィルムを作製し、強度を評価した。分子量(Molar mass)の大きなナノファイバーほど、引張強度、破壊ひずみが大きかった。弾性率、引張強度、破壊ひずみは、それぞれ最大で16GPa, 220MPa, 12%。変形挙動からは途中からdebondingが生じ、その後pull-outとfrictionが生じていることが推測される。可塑化デンプン・グリセロール(50/50)との複合では、70%までのMFC添加で強度特性に優れたコンポジットフィルムを製造できた(フィルムキャスト)。MFC60%添加で引張強度、破壊ひずみは、それぞれ120MPa, 9%。また、高温での弾性率低下も小さい(動的粘弾性)。吸湿性も低下し、約4%(MFCは3%、デンプン・グリセロールは7%)に。(KTH, Prof. Lars Berglund)
- 5) 化学蒸着(CVD)によりナノファイバー表面に7nm厚さの均一な酸化チタン層を形成

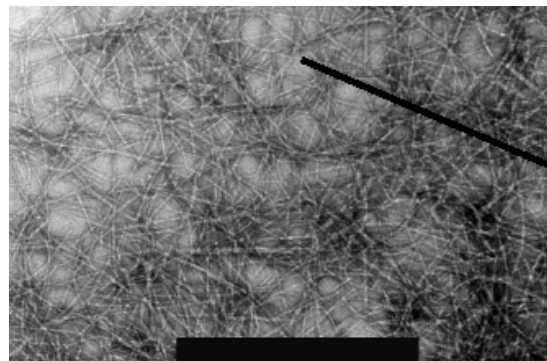
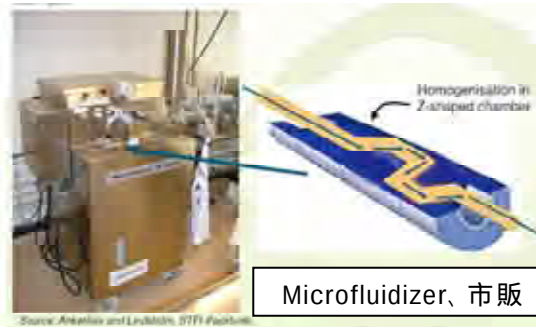
できた。(Helsinki University of Technology, Prof. Olli Ikkala)

- 6) 濡れ性評価の新しい手法を開発している。超撥水性を有するナノファイバー不織シート上におけるポリマーとシート表面の相互作用(相性)を評価。ポリマーと化学修飾ナノファイバーとの Affinity の評価にも使えるのでは無いかと考えられる (KTH, Lars Wagberg)

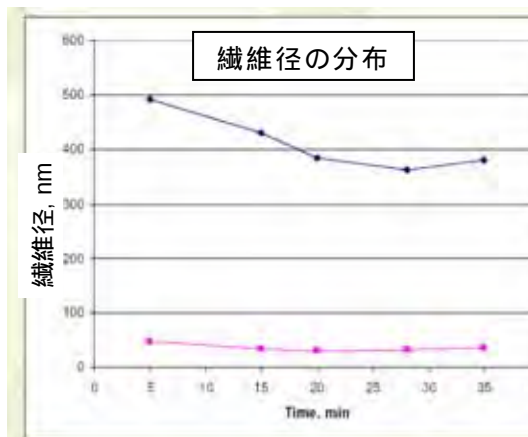
プロジェクト出資会社(いずれも紙パルプ関連企業):

- 1 . Billerud http://www.billerud.se/default____118.aspx?epslanguage=EN
- 2 . Bim Kemi AB <http://www.bimkemi.com/>
- 3 . Domsjo fabriker AB <http://www.domsjoe.com/>
- 4 . Eka Chemicals AB <http://www.eka.com/eka/>
- 5 . Frantschach Pulp & Paper Austria AG
- 6 . Holmen Paper <http://www.holmenpaper.com/>
- 7 . Kemira <http://www.kemira.com/>
- 8 . Korsnas http://www.korsnas.se/default____1884.aspx
- 9 . M-real <http://www.m-real.com/wps/portal>
- 10 . Norske Skog <http://www.norskeskog.com/>
- 11 . SCA <http://www.sca.com/>
- 12 . Stora Enso
http://www.storaenso.com/CDAvgn/main/0,,1_-1000-3218-,00.html?p=true
- 13 . UPM-Kymmene
<http://w3.upm-kymmene.com/upm/internet/cms/upmcms.nsf?Open&qm=menu,0,0,0>
- 14 . Voith Paper GmbH & Co KG http://www.voith.com/index_e.htm

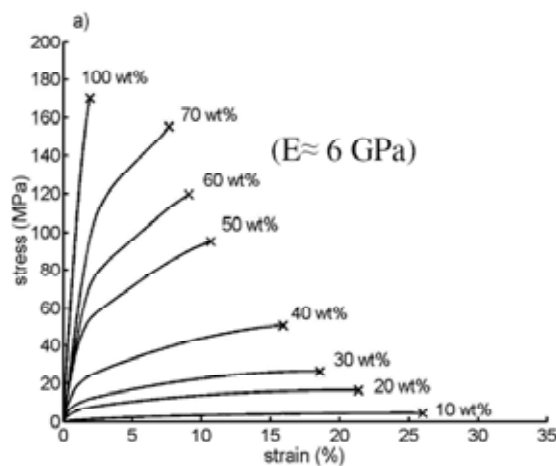
プロジェクト構成



バー: 0.5 μm , 繊維が折れ曲がっているように見える。



二つのサイズの繊維群に分かれるのは酵素処理のため？(調査員)



Starch/Glycerol/MFC フィルムの応力・ひずみ曲線

図 1 Nano Cell プロジェクトの構成とこれまでの成果の一部

(4) スウェーデン王立工科大学(The Royal Institute of Technology, Sweden)

<訪問機関の概要>

KTH は王立工科大学として、スウェーデンの工学系の最高教育・研究機関である。KTH として構成員の 30 % が女性であり、化学系では 50 % に及ぶ。中には出産を経て再度学業に復帰する例など多彩である。さまざまな教育プログラムの中において、特筆すべきものとして、(日本語 + 化学) コースの存在を取り上げることが出来る。スウェーデンの化学関連企業の日本展開を意識したコースであり、本邦・旧帝国大学系と既に契約が成立している。他のコースとしてシンガポール工科大学、香港理工科大学との実績があり、日本にも 2008 年には学生を派遣できる体制が整えられたとのことである。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Lars Berglund (教授), Laboratory of Biocomposites

現在の専門分野：Cellulose Nanocomposites

セルロースナノ材料に関する活動状況：

Berglund 教授は、複合材料、高分子科学の観点から、新規ナノ材料としてセルロースナノコンポジットの開発を精力的に進めている。2003 年に世界で初めてセルロースナノコンポジットに関する報告書を作成するなど、ヨーロッパのみならず世界におけるセルロースナノコンポジット研究の動向に精通している。また、同じストックホルムにある STFI-Packforsk, Tom Lindström 教授とセルロースナノファイバーコンポジットに関する共同研究を進めている。

最近のトピック：

セルロースナノファイバーを用いたナノコンポジット開発。化学変成によりセルロースとのなじみをよくしたポリマーとナノファイバーとの複合。生分解性のナノファイバー補強発泡体の開発。

セルロースナノコンポジット研究を始めた経緯：

専門は高分子複合材料。ナノクレーを用いたナノコンポジット開発などを経て、2003 年頃からセルロースナノファイバーを用いたナノコンポジット開発に着手。

関連プロジェクトに関する情報：

現在、STFI, Lindström 教授がリーダーとなったプロジェクトがフィンランドとスウェーデンで進行中(詳細は、本項の最後で説明)。また、ナノファイバーで補強した発泡材料の開発のプロジェクトも進めている。それ以外には、セルロースナノマテリアルに関するプロジェクトを、Nanoforest という名称でヨーロッパ全体でまとまって提案中。来年の 2 月頃に参加企業等が明らかになる。どの程度の規模になるかは不明。“Nanoforest”ではヨーロッパコミュニティの支援を受け、専門家によりナノテクノロジーと林産産業分野の融合を目的とするロードマップを示している。ナノテクノロジーの研究による林産物、紙パルプ、ボードやセルロース繊維の新規利用の発展に焦点を絞り、1) 従来の最終製品の性能を引き上げること、2) 新規素材やパッケージをターゲットとした次世代型の繊維補強材料の創製を目的としている。

他国の動向：

最近、ドイツの研究者のセルロースナノ材料の研究を始めている。Jena 大学、F.Kramer,

W.Fried, Reatlingen 大学, R.Kohler, M.Tubach など。

自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ、期待：

紙・パルプ産業が興味を持っている。

使用しているエレメント、エレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類：

STFi, Tom Lindostom 教授が Microfluidizer で作製しているナノファイバーを使用している。ウレタン系ゴム (P U R) や可塑化デンプンをマトリックスに用い、フィルムキャストで複合シートを作製。繊維率の範囲は広く、10-100%の範囲で材料作製と性能評価(強度、動的粘弾性、吸湿性)を行っている。高繊維含有の材料に興味を持っている。エレメントの観察には、FE-SEM を使用。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

均一ナノ分散、ナノエレメント製造



写真1 KTH キャンパス(写真上)と STFI 玄関(写真下:STFI は KTH キャンパスに隣接している。)

平成18年度NEDO国際共同研究先導調査事業

バイオナノファイバーの製造と利用に関する欧米の研究動向調査

第一次欧州調査

京都大学 生存圏研究所 矢野浩之

スイス連邦物質試験研究所: EMPA

3カ所に研究所を有する政府系研究機関。Duebendorfが最も大きく、400名程度の研究員を擁する。コンクリートやセラミックス、ポリマーなどの材料開発一般を行っている。5つのDepartmentがあり、Department of Civil and Mechanical Engineeringの中にWood Laboratoryがある。Wood Laboratoryの研究者は約25名。PhDコースの学生も受け入れている。



最近のトピック

Microfluidizerを用いた木材パルプや麦わら(Wheat Straw)のナノファイバー化。

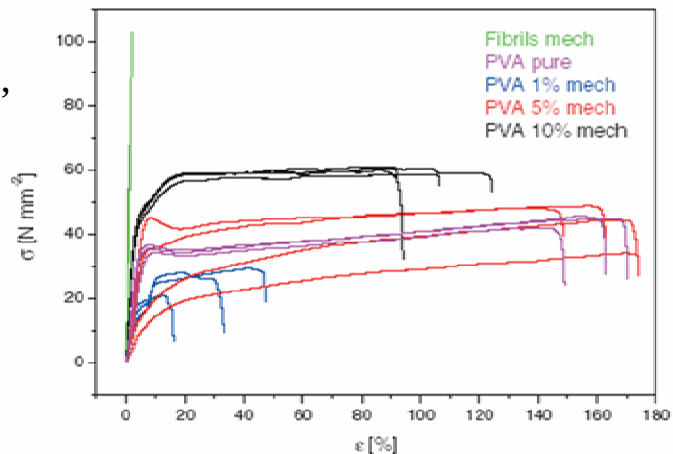
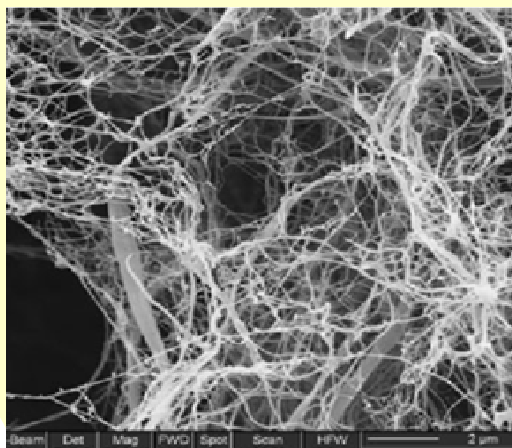
- PVA, HPCとセルロースナノファイバーとのフィルムキャストによる複合。
- ナノインデンテーションによるナノファイバーシートの弾性率評価。ナノ分散の3次元評価。

期待される用途・研究テーマ

- 生分解性バイオポリマー(PLA等)との複合による生分解性複合材料。ナノファイバーにポリマーを絡めて、紡糸しにくいポリマーの紡糸にチャレンジ。耐水性コーティング材料への添加による耐久性向上。酢酸ビニルなどの水溶性接着剤への添加による接着性能の向上。チーズの表面コーティング(表面が柔らかくなるのを防ぐ)。機能性官能基のキャリアー(例えば、ホウ素を官能基として導入して防火剤に)。

BNFによるPVAの補強

T. Zimmermann, *et al.*,
Advanced Engineering Materials,
2005



フィルムキャスト法を用いたナノファイバー補強で破壊ひずみを保ったままポリビニルアルコールの強度を約1.5倍に向上。
繊維率:1-10%。

小型のマイクロフリューイダイザー (左)と新規に導入した大型ホモジナイザー (右)



Lulea University

スウェーデン北部のLuleaにメインキャンパスがある工科大学。木材産業はスウェーデンの重要な産業であり、Oksman教授の研究室は、豊かな森林に囲まれた町、Skellefteaのキャンパスにある。Dept. of Wood Composites and Bionanomaterialsは出来たばかりの講座(Department)である。



最近のトピック

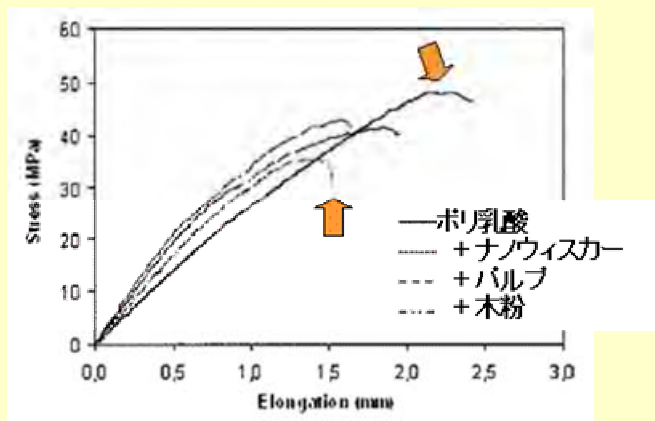
- 主に二軸混練機を用いたセルロースナノウィスカー (MCC) / ポリ乳酸複合ナノコンポジットの製造技術開発。シート状の試料について界面活性剤や可塑剤添加によるポリマー中でのナノウィスカーの均一分散を研究している。TEMやSEMによる観察、動的粘弾性測定でのT_g変化から均一分散性を評価。
- ポリ乳酸について、ガスバリア性と熱機械特性の向上をはかり、廃棄可能なパッケージングへの応用に興味。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー

- エLEMENTのナノ分散、そのための分散剤、界面活性剤、セルロース非晶領域膨潤剤。セルロースナノファイバーの表面化学修飾

二軸混練機によるBNFとポリ乳酸の複合

J. Applied Polymer Science, 2004.



二軸混練機を用いてBNFとポリ乳酸を直接混合したところ、複合材料の強度は、ポリ乳酸単体の7割にまで低下した。

Composites Science and Technology, 2006

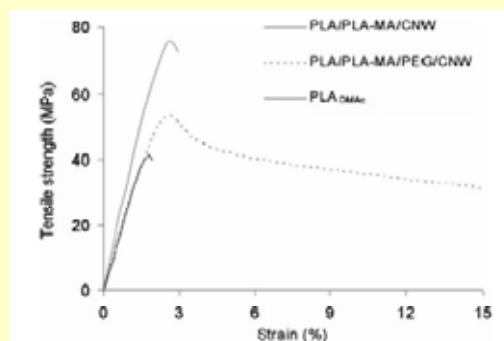
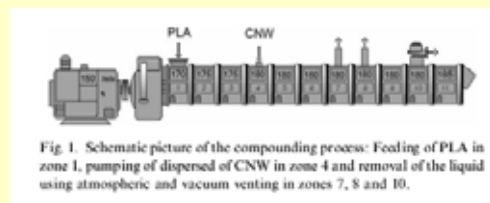


Fig. 9. Typical tensile stress-strain curves of PLA_{DMAC}, PLA/PLA-MA/CNW and PLA/PLA-MA/PEG/CNW.

スウェーデン紙パルプ・パッケージ研究所 STFI-PACKFORST

紙パルプ関係とパッケージ関係の研究所が合併してできた研究所。元々は国の研究機関であったが、法人化した。現在も、研究費の多くは国から来ている。KTHに隣接しており、KTHとの共同研究も盛んである。



最近のトピック

- Microfluidizerを用いたパルプのナノファイバー化技術開発。7%濃度のかなり微細なマイクロフィブリル化セルロースを2分間で1リットル程度製造している。ファイバーの凝集を防ぐための添加剤に工夫。

現在進めているプロジェクト:

- スウェーデン/フィンランド セルロースナノ材料 (Nanostructured cellulose products NanoCell) プロジェクトのリーダー。研究期間は2004年1月～2006年12月まで。予算は184万ユーロ(約2億8千万円)。

スウェーデン／フィンランド共同 「セルロースナノ材料」プロジェクト

Coordinator
Prof. Tom Lindström
STFI-Packforsk

SP1: Nanofacility
Prof. Tom Lindström, STFI-Packforsk

**SP2: Modified Surfaces and Their
Characterisation**
Prof. Janne Laine, HUT

SP3: Functional Fibre Coatings
Prof. Tom Lindström, STFI-Packforsk

SP4: High Performance Nanocomposites
Prof. Lars Berglund, KTH

SP5: Functional Materials
Prof. Olli Ikkala, HUT

SP6: Superhydrophobic Materials
Prof. Lars Wågberg, KTH

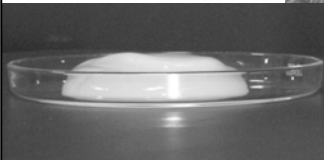
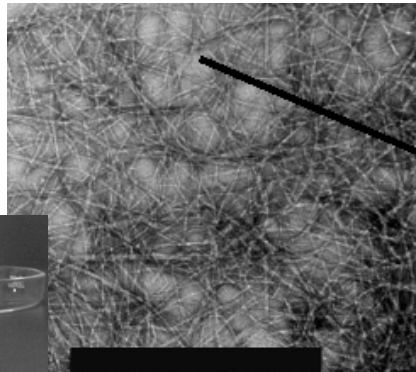
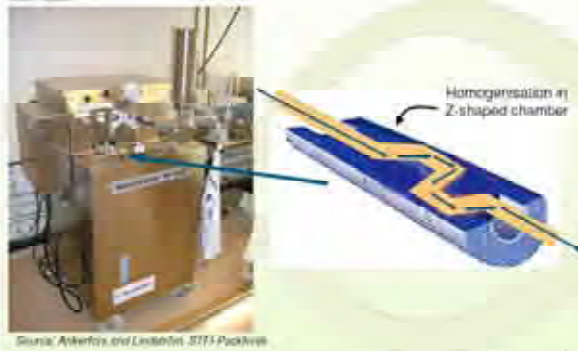
本プロジェクトは、スウェーデンとフィンランドが共同で行っている木質科学研究プログラム(2003年-2006年, 2千万ユーロ: 30億円)の中のプロジェクトである。研究期間は2004年1月～06年12月まで。予算は184万ユーロ(約2億8千万円)。STFI-PackforskのTom Lindstrom教授がプロジェクトリーダーとなり、6つのサブプロジェクトから構成されている。すなわち、1) ナノ化装置、2) 表面修飾と構造評価、3) 機能化繊維コーティング、4) 高性能ナノコンポジット、5) 機能性材料、6) 超撥水性セルロース材料。

スウェーデン／フィンランド共同 「セルロースナノ材料」

主たる目標は、

- 1) 構造(アスペクト比、分子量、形態、表面化学特性)の明らかなミクロフィブリル化セルロース(MFC)を、木材から少ないエネルギー投入で製造する、
- 2) 用途に応じたMFC表面の化学修飾、
- 3) MFCを用いた新素材開発である。

出資者は、スウェーデン、フィンランド、オーストリア、ドイツなどの紙・パルプ会社等、計14社。



バー: $0.5\ \mu\text{m}$ 。繊維が折れ曲がっているように見える。



Microfluidizer、市販品

スウェーデン王立工科大学: KTH

1827年創立のスウェーデンを代表する工科大学。学生数は17,000人、教職員は3,300人である。現在は、特にナノテクノロジー、バイオテクノロジー、ITに力を入れている。



最近のトピック

- STFi, Tom Lindostom教授がMicrofluidizerで作製しているナノファイバーを使用している。ウレタン系ゴム(PUR)や可塑化デンプンをマトリックスに用い、フィルムキャストで複合シートを作製。繊維率の範囲は広く、10-100%の範囲で材料作製と性能評価(強度、動的粘弾性、吸湿性)を行っている。高繊維含有の材料に興味を持っている。

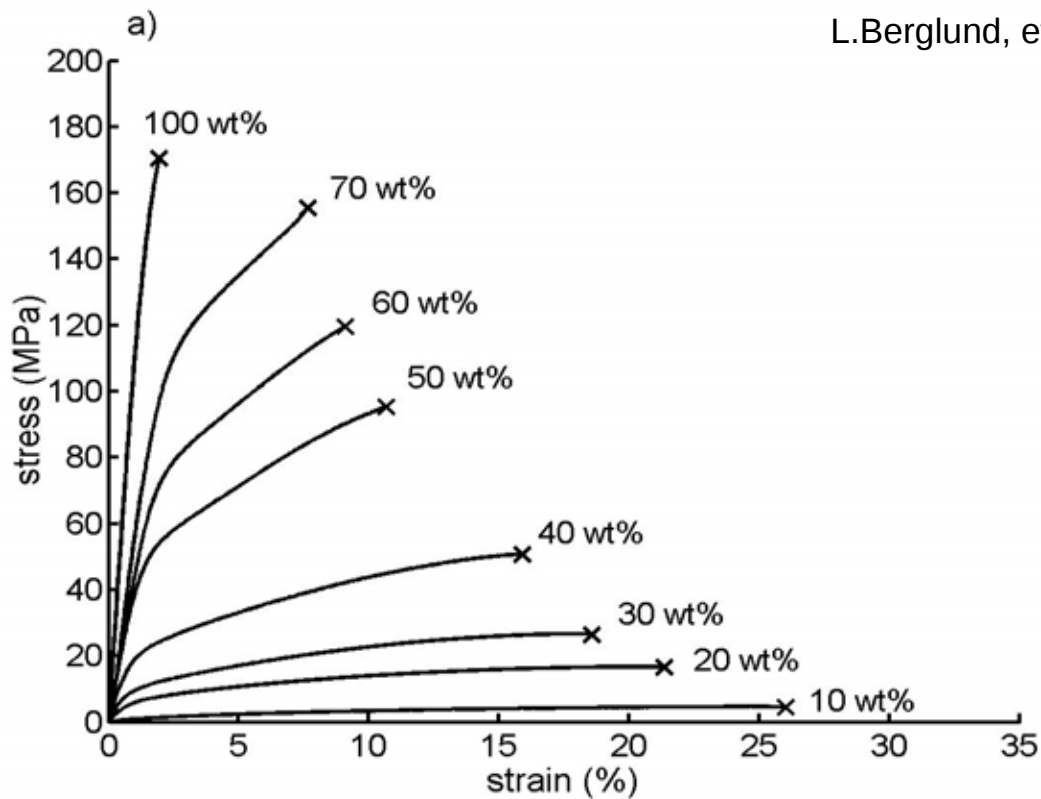
材料開発のポイント、求められるブレイクスルー
均一ナノ分散、ナノエレメント製造

最近のトピック

- セルロースナノファイバーを用いたナノコンポジット開発。
- 化学変成によりセルロースとのなじみをよくしたポリマーとナノファイバーとの複合。
- 生分解性のナノファイバー補強発泡体の開発。

Stress-strain, starch/glycerol/MFC

L. Berglund, et al., 2006



第二次欧州調査：平成 18 年 11 月 1 日～平成 18 年 11 月 12 日

(1) ウィーン農科大学

(University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Austria)

<訪問機関の概要>

科学的な議論に先立って，学科主任の Alfred Teischinger 教授から大学についての概要説明を受けた。

名称にあるように天然資源と応用生命科学に特化した大学であり，学部から博士課程までを備えている。マテリアル科学以外に応用生物学，化学，林産学，土壌学などの学科から構成されており，日本で言うところの農科大学に対応する。工学分野ではウィーン工科大学，有機材料分野ではリンツにあるヨハネス・ケプラー大学と相互連携を深めており，一部装置の共有も行っている。Institute of Wood Science and Technology でスタッフは 35 人，半数は企業からの出向者が占めている。研究費について，人件費を含めて基礎的な研究費はオーストリア政府から，基礎科学分野では政府系の科学基金，応用研究では別途政府系の工業化促進基金から受けている。いずれも競争的な資金であり，後者の申請に当たっては，必ず民間企業との共同研究の形が求められている。

受け入れ研究者の氏名・所属部局：

Wolfgang Gindl (助教授)，Associate Professor，Institute of Wood Science and Technology

同大学卒業のち，スタッフとして残留。元来，木質材料を専門とする。

現在の専門分野：Cellulosic Materials (Regenerated Cellulose, Cellulosic Composite)

最近のトピックス：

1. ナノコンポジットとナノテクノロジー

1-1. ナノインデンテーションによるセルロースウィスカー/ナノファイバーのナノ力学物性評価

- ・セルロースウィスカーの力学的異方性（鎖軸方向と直角方向）の AFM を用いたナノインデンテーションによる直接定量評価
- ・バクテリアセルロースからのナノセルロース繊維のナノ曲げ試験
- ・シンクロトロン放射光の μ ビーム（直径 5 ミクロン）を利用したセルロース繊維の局所配向解析 今後直径 200 nm の放射光を利用したナノ解析に挑戦予定（ビームタイムの確保が肝要）

1-2. 砂糖だいこんからのセルロースナノファイバーの製造



写真 1 BOKU 正門前

- ・ 砂糖を搾取したあとのパルプをホモジナイザーで解繊することで 20-80nm 直径のナノファイバーを容易に得られる。ホモジナイザーについては食品学科の研究室と共同研究により利用。オーストリアには欧州全域に砂糖を出荷している Agrana 社があり，そこの共同研究を進めていた。セルロースナノファイバーは乾燥してシートにするだけで弾性率 10GPa，引張り強度 120 MPa を示す。未だ純度に問題があり，今後改善が必要である。ポリビニルアルコール，フェノール樹脂との複合化により（樹脂分率 10 ～ 20 %）弾性率はそのまま，強度の上昇を図ることができた。



写真 2 Dr. W.Gindl

- ・ EU のプロジェクトとして競争的資金に申請を行ったが，獲得に失敗したため，現在のところこの方面の研究はストップしているが，再チャレンジを行いつつある。

1-3. 全セルロースナノコンポジット

- ・ セルロースウィスカーをセルロースマトリックスと組み合わせた複合材料についての，基礎的な研究を推進中。既に数報の学术论文を発表済
- ・ この材料は特に機械的特性に優れていることから，これに着目できるような応用分野での競争的資金の獲得を目指している。

2 . 再生セルロース繊維，特に NMMO 溶媒から湿式紡糸される Lyocell 繊維はオーストリアに本社のある Lenzing 社の製品であり，高性能再生繊維として日本を含め世界的な展開が図られている。これに関連した Lenzing 社との共同研究が進行中である（第一期として～2008）。その内容は以下の通りである。

2-1. Lyocell 繊維の高性能化：

複合材料化にあたっては弾性率として少なくとも 30 GPa が必要。現在精密な延伸条件の制御により弾性率 30 ～ 35 GPa の再生セルロース繊維を得ている。これによりガラス繊維や他の天然繊維に対する Lyocell 繊維の優位性の確保を目標としている。この際，結晶配向よりも非晶領域の配向制御が重要となることを見出している。

2-2. Lyocell と他の天然セルロース系天然繊維（flax, hemp）とのハイブリッド複合材料マトリックス；PP～価格と押し出し成形性の付与を目的とする

→ 繊維あるいはマトリックスの無水マレイン酸処理による界面の制御→エポキシ樹脂～自動車分野への利用を視野に入れている。



写真 3 スペックルパターン測定装置

3. セルロース複合材料のスペックルパターンを用いた変形解析材料表面に光学的に現れるスペックルパターンの引っ張り変形過程での変化を in situ 測定することで、複合材料の変形挙動を解析している。特に接着層界面での挙動、ラップジョイント部分の局所解析（空間分解能＜数ミクロン）の結果を有限要素解析と比較検討している。木質材料へのこの技術の適用は彼らが初めてである。今後その重要性が増すことと思われる。

セルロースナノ材料に期待する特性

さまざまな特性のうち Renewability、Low Density、High Performance を生かせる分野での研究を推進したいとのことである。

Gindl 博士は新進気鋭の研究者で優れた研究を発表し始めているが、資金獲得については今後の課題と語っていた。セルロースナノファイバも視野に入っているが、目下のところは基礎研究を主眼としている。企業との共同研究の関係で工業的な展開の可能性もあるが、そのためには今しばらくの猶予があると予想できた。

(2) マンチェスター大学(The University of Manchester, United Kingdom)

<訪問機関の概要>

University of Manchester と University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST) は独立の組織であったが、2004年に新たに University of Manchester として統合された。School of Materials は元来 UMIST に属していた。Eichhorn 博士の属する研究室を主宰する Robert Young 教授は現在、この School の Head(学部長)であり、同教授にもお目にかかり、概要説明を受けた。同教授は現在王立工学協会のフェローでもあり、英国を代表する工学研究者である。マンチェスター大学は 1824 年に創設された英国有数の大学のひとつであり、かつてはラザフォード、ジュールなど



写真 1 マンチェスター大学構内

歴史的な科学者を輩出してきた。また、現在もノーベル賞受賞者が 4 名同大教授として属している。産業革命発祥の地であるマンチェスターも長期の重化学工業の不況により停滞してきたが、新たに大学都市としての活性化が図られており、大学として次々と新規研究棟、学生寮などの建築が図られている。

受け入れ研究者の氏名・所属部局：

Stephen J. Eichhorn (講師) 博士, Materials Science Centre

同大学で学位を取得後 1999 年に博士研究員となり、引き続き 2002 年より、スタッフとして残留。元来、紙・パルプを専門とすることからセルロース材料を研究の中心として展開を図ってきた。そこへ研究室を主宰する Young 教授の Raman 散乱のテクニックと組み合わせることで、セルロース材料の分子構造と変形挙動の研究の一環として、セルロースナノ材料に関する研究を継続中である。また、木質を研究の対象として考えた場合、耐湿性、ヘミセルロースの利用についても興味を持っている。

現在の専門分野：Cellulosic Materials (各種 Cellulose 材料(再生繊維，ナノ繊維，植物由来繊維，ホヤ由来材料)，Cellulosic Composite)の構造と物性の相関をラマン散乱と X 線回折により解明
最近のトピックス：

1. ナノコンポジットとナノテクノロジー
ナノコンポジット研究の一端として、
i)セルロースナノファイバー，ii)カーボ

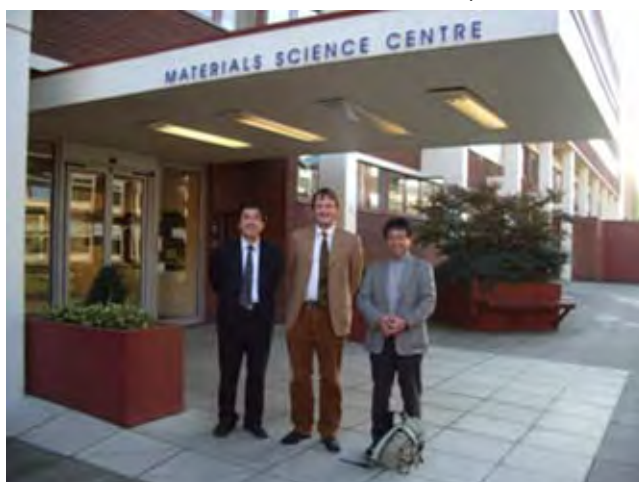


写真 2 Eichhorn 博士と

ンナノチューブ, iii)エレクトロスピニング・ナノファイバーを利用した研究を進めている。

1-1. エレクトロスピニングによる再生セルロースナノファイバーの構造評価に関する研究 —通常の再生セルロース繊維との比較—

一般に,再生セルロース繊維は湿式紡糸の過程でスキン・コア構造を有する。この際,彼らの得意とするラマン散乱と X 線回折を組み合わせることで,引っ張り変形下での挙動を観察すると,ラマン散乱からは分子レベルでの変形に関する情報が得られ,一方,X 線回折からは結晶領域に限定した情報が得られる。したがって,この差異を利用すれば結晶・非晶個々の情報を得ることができる。さらに,ラマン散乱は元来空間分解能に優れ($\sim 2\mu\text{m}$),X 線回折においても放射光を利用することでサブミクロン・オーダーの空間分解能を確保することができるため,上述のスキン・コア構造を分離して議論することができる。また,セルロースナノファイバーとしては,ホヤ由来のナノファイバー,バクテリア由来のナノファイバーを研究の対象としており,力学物性と分子構造,配向の関連性に関して精力的に研究を進めている。さらに研究対象はバクテリアセルロース複合材料におよび,矢野先生提供の複合材料についての遠赤外光を利用したラマン散乱の測定が進められている。これらについては EU,英国の基礎科学基金からの助成を数多く申請中である。



写真 3 引っ張りステージ付属ラマン散乱装置

1-2. ナノコンポジットにおけるセルロース繊維・樹脂界面での応力伝達に関する研究

ラマン散乱において,これまでの研究では空間分解能が $2\mu\text{m}$ 程度であったが,Scanning Near Field 顕微鏡を利用すると 10nm の分解能を確保することが可能となる。さらに X 線回折においても放射光利用により 500nm の分解能が容易となり,最近ではチャンピオンデータとして 20nm も可能となってきた。これらを利用することで,ホヤ由来セルロースナノファイバー充てんナノコンポジットについて英国政府からの Basic Research Fund を得ている。今後これらを利用することで,たとえばセルロースナノファイバーはマトリックス高分子の結晶核となりえるのか,繊維表面から発達したトランスクリスタルは補強性に対して有効となりえるのか,セルロースナノファイバー/樹脂系でナノ界面効果により,樹脂物性(たとえばガラス転移点)は変化するのか等について検討を進める予定とのことである。

2. セルロースナノファイバーを原料とするカーボンナノファイバーの製造と複合材料への展開

カーボンファイバーは現在ポリアクリロニトリルやピッチを原料として製造されているが,その開発初期においては再生セルロースも原料として期待され,さまざまな検討がな

された歴史がある。この歴史を踏まえ、ホヤ由来セルロースナノファイバーを原料としたカーボンナノファイバーの製造を着想した。予備的な結果については既に *J. Mater. Sci.* に本年度発表し、電気伝導性あるいは航空宇宙材料への展開を目的とした材料開発を進めている。これらについては応用方面からの助成を申請中である。ただし、ナノコンポジットについて会社からの援助は容易ではない。なぜならば、現在までのところカーボンナノチューブを充てんした複合材料について画期的な性能の発現が確認されていない点が多い。今後の材料展開が重要となる。

実験設備：

組織として School of Materials になったことで、装置は極めて充実している。電子顕微鏡だけでも、世界最高性能の装置を含め走査型、透過型各 10 台以上を有し、電子顕微鏡関係のテクニシャンだけで 5 名が配置されている。これらは学科共通装置としてスクール全体の共通利用機器として活用されている。また、研究室の得意とするラマン散乱については、4 台を有し、近赤外ラマン、引っ張り試験機に組み込んだラマン装置などを配する。

ナノファイバーの健康上の問題：

私見と断った上での話として、セルロースは基本的に体内に取り込まれず、排除されるためアスベストとは事情が異なるように思われる。自国での毒性に関する研究はまだ始まっていない。

自国におけるセルロースナノコンポジットの関連研究：

Prof. Ton Peijs (Queen Mary College, University of London), Dr. Bismark (Imperial College, University of London) が挙げられる。ただし、基本的に英国に木質資源が限られる問題点を有している。むしろ EU プロジェクトとして環境材料としての切り口での申請を中心に行っている。

セルロースナノ材料に期待する特性：

さまざまな特性のうち、広い表面積を利用した界面の機能化を生かせる分野での研究を推進したい、と語っていた。

森林資源の問題から英国独自でセルロースナノファイバーの開発が進められることには困難が伴うとの発言は説得力を持っている。ただし、かつての大英帝国は旧植民地ともいまだ密接な交流関係にあり、特に東南アジア、バングラディシュなどの森林宝庫との連携を政策として図る可能性が多分にあり安穩としていられる状況にはない。

(3) ロンドン大学(The University of London, United Kingdom)

<訪問機関の概要>

ロンドン大学はさまざまなカレッジから構成されているが，その中の有力なカレッジとして Queen Mary College を位置づけることが出来る。医学部，芸術学部などが著名である。その中で，Department of Materials, Department of Engineering を統合して，School of Engineering and Materials としての組織変更が進行中である。一方，教育・教員組織とは別に，研究については現在，学内で NanoForce という組織が立ち上がり，今年になって組織の建物が完成し，Peijis 教授はそこでの中心的な役割を担っている。



写真 1 Prof Peijis

受け入れ研究者の氏名・所属部局：

Ton Peijis (教授), Professor, Department of Materials

オランダ生まれ。オランダ・アイントホーヘン工科大学で学位を取得後，同スタッフとして勤務ののち，1998年に Queen Mary 大学に Leader として赴任した。その後，Senior Leader を経て，2004 年に同大学の教授に昇進した。元来，機械工学系の複合材料研究者である。その学位論文は高強度ポリエチレン/炭素繊維ハイブリット複合材料であり，高性能複合材料の研究を進めてきた。1993 年にフラックス繊維と合成高分子（ポリプロピレンを中心とする）の複合材料を開始する。この研究に基づいて，同材料が現在メルセデス・ベンツ A クラスのバッテリーボックスが搭載されている。また，Flax とポリ乳酸からなる複合材料に関してロータス社から共同開発により資金援助を受けた。英国に移動ののち，たとえば第 1 回（2001），第 2 回（2003）Eco Composite 複合材料を主催するなど，欧州の環境調和複合材料の研究を推進してきた中心的な役割を担っている。

現在の専門分野：複合材料（ナノコンポジット，環境調和材料）全般について，基礎から応用までの研究を展開している。

最近のトピックス：

1. セルロースナノファイバーを用いたナノコンポジットとナノテクノロジー

ナノコンポジット研究の一端として，
i)セルロースナノファイバー，ii)カーボンナノチューブ，iii)ナノクレイを利用



写真 2 NanoForce 内の成形設備

した研究を進めている。

1-1. バクテリアセルロース・ナノコンポジット

バクテリアセルロースシート自身は自ら合成している。その手法は旧通産省・繊維高分子研究所の井口氏に伝授されたものであり、セルロースナノファイバーの利用もまた井口氏によって刺激を受けて始めた。当初、PCL や熱可塑性でんぷんとの複合化から研究を開始した。これらはセルロースナノファイバーを充てん繊維として利用する複合材料である。一方、現在では数%のポリビニルアルコール存在下でのバクテリアセルロースの生合成、さらに天然繊維からなるメッシュの存在下でのバクテリアセルロースの生合成による複合化を試みている。これらはいずれもバクテリアナノファイバーを複合材料のマトリックスとして利用するための研究であり、他の多くの例とは趣を異にしている。

1-2. 全セルロースナノコンポジット/セルロースナノファイバーコンポジット

充てん繊維、マトリックスが共にセルロースからなる「全セルロースコンポジット」を西野との共同研究により開発してきた。これらは天然のラミー繊維や再生繊維を充てん繊維としてきたが、一方、セルロースナノファイバーを原料とすることで全セルロースナノコンポジットを作製することができる。また、この際、クレイを共存させることにより、耐火性やバリアー性の付与が可能となる。さらに、セルロース、カーボン両ナノチューブを共存させた複合材料の開発を進めている。

この延長線上に、全ポリ乳酸複合材料、全ポリエステル複合材料などの研究も展開されている。それ以外にカーボンナノファイバー充てん複合材料に関する興味深い数々の研究についても話を聞いたが、ここでは割愛することとする。

特筆すべきことは、「interface creates Toughness」という Peijs 教授の発した言葉であり、このことがナノファイバーコンポジットにおいても成立するかどうか、Eichhorn 博士の研究動向と機を一にするとところがある。

実験設備：

組織として nanoforce を組織したことで、組織全体として潤沢な資金を獲得している。装置としては主に成形関係を見学したが、押出、射出、ブロー成形、延伸、ラミネートなど考えられる成形機を一通り揃えている。いずれも小型・ラボスケールでありながら精密な成形条件の制御が可能である。ただし、設備の大半は Peijs 教授のこれまでのマクロ複合材料の研究から得た資金で導入された装置である。たとえば前述のロータス社、メルセデス社だけでなく、同教授の開発した全ポリプロピレン複合材料は PURE(Polymer Ultimate Properties with Recycability, Environmental Safe)プロセスと名づけられ、i)樹脂充てんではなく welding で、ii)高い衝撃強度を有する材料を提供することから、オランダで企業化され、そのロイヤリティーも収入の一部となっている。その他測定機器も極めて充実している。同教授の研究室として15名の博士課程の学生を有しており、多くは英国外、中国、インドネシア、イタリアなどからの博士課程学生を受け入れている。



写真 3 Peijs 研究室の学生達

(4) スウェーデン紙パルプ研究所 (STFI-PACKFORSK, Sweden)

<訪問機関の概要>

KTH に隣接する半官半民の研究施設であり、「Turning Science into Reality」という標語がいたるところに掲げられている。資金は民間から 51%, 政府から 29%, 全体として 291Mkr (32 MEuro) で運用されている。資金提供は数十社に及び、主なものとして BASF, Holmen 社など化学会社, 紙・パルプ会社が挙げられる。活動のうち, 工業向けの研究が 40%, 基礎研究が 35%, コンサルティング業務がその他を占めている。70 名のポスドク, 20 名の博士課程の学生を含め, 全体として 250 名からなる組織である。研究組織の建物にはパイロットプラント規模の EuroFEX という研究設備が備えられており, 2000/m の製紙機械である。25 年前に設計を行い, 現在も機械性能の改良が進められている。水系が閉鎖系となっていることが特徴であり, 既にオーストリア, タイ, アメリカ, ドイツ, スウェーデンで 10 台の販売実績を有している。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Tom Lindstrøm (教授), Professor, Department of Materials

1984 年より紙・パルプの研究を開始し, 民間会社を経て 1996 年に KTH に移動した。その後, KTH と STFI-PACKFORST の 50 : 50 の勤務を続けている。

現在の専門分野：製紙・パルプに関する研究を展開している。ブラジルなどの第三世界の追撃などを意識して, 新素材としてのセルロースナノファイバー (CMF) の研究を開始している。Berglund 教授にも同研究施設で得られたセルロースナノファイバーが提供されている。ただし, CMF に関する研究は, 直近の問題ではなく, 長期の計画の上での研究と位置付けている。

最近のトピックス：

1. セルロースナノファイバーの製造

当初, ジョージア工科大学の方式に則ったホモジナイザー法を採用した。ただし, 製造に当たってはエネルギー消費が多量となる欠点から, ボールミル法に切り替えた。エネルギー消費の問題は改善されたが, 未だ十分な解決は得られず, さらに繊維の着色の問題も生じた。現在はマイクロ流路ホモジナイザーを用いた CMF の製造を進めている。原料としては硫酸化パルプを採用し, ヘミセルロースを一部, 可塑剤・膨潤剤として利用することにより, ナノ繊維化が達成されている。CMF について以下のような利用を視野に入れている。

- ・ 食用：低カロリー・食感
- ・ 化粧品：感触
- ・ 医薬品：生体安全性
- ・ 乳化剤：界面活性能
- ・ 油回収剤：油吸着性
- ・ 材料用途：表面強化剤, ナノコーティングなど

価格については答えを拒否した感があり, 現状ではまだかなり高コストと想像できた。

また, 翌日の Workshop での発表においては, セルロースにクレイを混入したナノコンポジットについて触れられた。セルロース表面に電荷を利用してクレイを沈着・析出させ, さらに製紙の原理で成形することにより, クレイ 10% を含む複合材料が作製可能とのこと

である。

このように高機能化，あるいは単価が高い理由もあるが，食品，医薬などのファインな分野に目が向いており，本当の理由については詳細不明であるが，彼らの中ではバイオナノファイバーの構造材への展開は視野に入っていない，あるいはあまり重要視しているわけではないと感じられた。

(5) スウェーデン王立工科大学(The Royal Institute of Technology, Sweden)

Japan-Sweden workshop on polymer nanocomposites

スウェーデン王立工科大学において、Berglund 教授がホストになって、ポリマーナノコンポジットに関する日本 - スウェーデン共同ワークショップを開催した。大学、公設研究機関、企業から約 50 名の参加者があった。講演者と講演タイトルは以下の通り。

日 時: November 7, 2006, 9:00-16:30

場 所: KTH, hall F3, Lindstedtsvagen 26

講演者および講演タイトル:

A. Usuki, TOYOTA Central R&D Labs, " Polymer clay nanocomposites work at Toyota

U. Gedde, KTH, " Nanocomposites, barriers and fire retardancy "

L. Fogelström, KTH, " Nanocomposite coatings "

R. Olsson, KTH, Nanocomposites based on magnetic particles

T. Iversen, STFI-Packforsk, " Inorganic nanostructure from wood substrates "

T. Lindström, STFI-Packforsk, " Nanoscale microfibril and layered silicate disintegration and exfoliation into stable suspensions "

L. Wågberg, KTH, " Cellulose nanocrystals and model surfaces "

T. Nishino, Kobe, Univ., " All-cellulose composites "

H. Yano, Kyoto Univ., " Cellulose Nanocomposites and their applications "

K. Abe, Kyoto Univ., " Disintegration of cellulose microfibrils "

L. Berglund, KTH, " Cellulose nanocomposites "



写真 1 ワークショップ会場入り口付近にて。左から、Berglund 教授、矢野、臼杵博士、西野教授



写真 2 11月7日には、スウェーデン王立工科大学において、ポリマーナノコンポジットに関する日本・スウェーデン共同ワークショップ「Japan-Sweden workshop on polymer nanocomposites」を開催した。主たる内容は、クレイナノコンポジットおよびセルローズナノコンポジットに関するもので、日本、スウェーデンの双方から計 11 件の講演があった。

以下に、本ワークショップにおける CNF (セルロースナノファイバー) 関連の発表について内容を紹介する。

氏名・所属・発表内容

L. Wagberg (教授), Professor, KTH

セルロースおよびそのモデル表面について、界面科学的な観点からナノ計測を通して研究している。すでに Langmuir, Biomacromolecules に発表された成果をまとめてレビュー紹介があった。いずれも学術的に高く評価される斬新な研究と評価できた。ただし、基礎研究の範疇であり、工業的な展開を意識したものではないようである。

Lars Belglund (教授), Professpr, KTH

バーグランド教授からは現在進行するいくつかのトピックスについての紹介があった。

#1 分子動力学によるセルロースの力学物性

結晶弾性率として 156 GPa を得ている。実測値 138 GPa との一致は良好である。

#2 ミクロ結晶セルロース複合材料

- ・ポリウレタンとの複合化が可能である。ただし、本質的にアスペクト比が小さく、高性能が期待できない。

#3 セルロースナノファイバーとその複合材料

- ・Lindstrom 教授提供のセルロースナノファイバーをそのままシート化することで弾性率 = 16 GPa, 強度 = 240 MPa, 伸び ~ 10% の物性を達成した。

- ・セルロースナノファイバー/スターチ/グリセロール複合材料 (繊維充てん率 70%) では弾性率 = 6.2 GPa, 強度 = 162 MPa, 伸び ~ 8% の物性を達成した。

#4 セルロースナノ発泡体

スターチに対してセルロースナノファイバーを 40% 混入した発泡体を作製している。密度は 100 kg/m³ であり、単なるスターチ発泡体に比較して、ナノファイバーによる力学的な補強を狙いとしている。

#5 セルロースナノファイバーの表面修飾

セルロース繊維表面の水酸基を足掛かりとして、ラクチドやカプロラクトンをグラフトする。これにより、接着強度の上昇を観察した。KTH の Chemical Science and Engineering 学科 Hult 教授との共同研究で進められている。

ナノファイバー利用の利点として、高弾性率でありながら柔軟性に富む点に関して説明があった。一般に曲率半径 = $(2 \times \text{引張り強度}) / (\text{弾性率} \times \text{繊維径})$ で表される。ここで繊維径が小さくなると、高弾性率であっても曲率半径が小さく出来ることになり、この点を発表の最後で強調されていた。バーグランド教授は元来機械工学の出身であり、上の例でもアスペクト比の重要性についての指摘もあり、セルロースナノファイバーの細い繊維径、高アスペクト比、高に表面反応性に着目した材料開発が進められることと期待できた。一方、応用としては北欧ということもあってパッケージ利用、製紙使用をターゲットとしていると感じられた。

(6) グルノーブル地区ポリテクニク紙・パルプ・グラフィックス大学 (Institut National Polytechnique de Grenoble, France)

<訪問機関の概要>

同研究機関は Institut National Polytechnique de Grenoble に属しており，その中で製紙およびグラフィックスを専門とする部門と位置づけることが出来る。訪問にあたりまず Director (学部長相当) の Belgacem 教授の組織説明を受けた。総計 101 名 (内，68 名が専任) のスタッフは 木質・パルプ化学， 製紙工学， 紙物理， 製紙・ボール紙製造， 印刷科学のグループに分かれている。博士課程の学生は年間約 30 名を受け入れており，その 3 割は企業との共同研究に従事している。財政上も私企業，製紙業各社以外にも，たとえば，ロリアル (化粧品)，BP (石油)，Elf Atochem (化学) からの寄付金が活用されている。



受け入れ研究者の氏名、所属部署：

- ・ Alain Dufresne (教授)，Professor，:

Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques

1992 年にリヨン大学を修了後，2003 年より教授として，上記 のグループを主宰している。

写真 1 (左から 2 人目)Dufresne 教授
(同 3 人目)Belgacem 教授

研究内容

セルロースナノ材料については加水分解で得られたセルロースナノ結晶の利用を専らとする。この際，原料 (ホヤ，麦わら，綿，砂糖大根) に依存して，得られるナノクリスタルの大きさ，アスペクト比が異なる。そこで原料依存性について，たとえば複合材料の補強性の相違などについて検討を行い，数多くの学術論文として発表がなされている。また，イカ由来のキチンナノ結晶についても比較を試みている。ナノ結晶による補強は基本的にパーコレーション機構によって生じ，たとえばホヤ由来のセルロースナノ結晶を 1wt% 添加することでゴム状態の弾性率が 10 倍となる補強性を示すことを見出した。応用の具体例としては，イオン伝導性高分子 (ポリエチレンオキサイド系) との複合化によるリチウム電池のセパレータ利用，天然ゴムにスターチ由来ナノ結晶を混入することによる酸素の拡散性の抑制，ひいてはパッケージ利用，ホヤ由来ナノ結晶をスターチに混入することによる吸水性の低下，易加工性 (少量の水の添加)，セキュリティペーパーへの利用などが説明された。注目する物性として，ナノ化に伴う高表面積，結晶のみを取り上げることによる欠陥の少なさ，易表面修飾性 (たとえば，スターチナノ結晶の長鎖アルキル変性) などが挙げられた。

他の研究者の動向を指して，皆が力学物性を中心にしすぎていないか？との発言があった。上の例で挙げたように，セキュリティペーパーでは光学物性，バッテリーセパレーター

では薄膜化と電気物性上の特徴が利用されており，これらのことを指していると思われた。

今後の研究としては，*In situ* 重合，マトリックス 40% 以下の複合材料を射出成形で作製することなどをテーマとして取り上げる予定であると述べられた。

施設としては製紙，グラフィック印刷までの設備が実験室レベルから半工業レベルまで充実していた。また，古い装置であっても丁寧に使われて，現役装置として配備されていることが印象的であった。

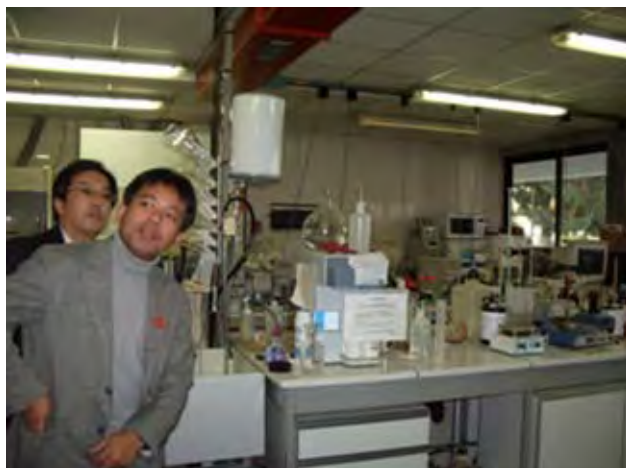


写真 2 化学実験室の様子

(7) フランス科学研究センター植物高分子研究所

(Centre de Recherches sur les Macromolecules Vegetales, France)

<訪問機関の概要>

CERMAV という通称で通用する，植物系高分子研究の世界有数の機関と位置づけられている。セルロースの主に電子顕微鏡を利用した解析に関して，同研究所 Chanzy 教授が挙げてこられた業績は多大なものであり，同行した杉山教授をはじめ日本からもこれまでに多数の留学生が受け入れられてきた。セルロース，ナノ，複合材料という今回の先導調査の三つの Key Words がそろった論文としては Chanzy 教授の論文が嚆矢である。現在も Heux 博士を中心に研究が進められている。



写真 1 CERMAV 外観

受け入れ研究者の氏名：

H. Chanzy (教授)，L. Heux (博士研究員)，所属部局：Centre de Recherches sur les Macromolecules Vegetales

これまでの研究：

砂糖会社，化学会社との共同研究(5-6年)を通して，食物からのセルロースの採取について検討した。ただし，特許取得，ミニプラントまでで実際の工業化には至らなかった。また，Elf Atochem 社との塗料化の研究の中で爪磨きの開発や透明性に関する特許も有しているとのことである。

現在の研究と問題点：

セルロースナノ繊維の複合材料としての展開を図る上での現状の問題点としては，

- ・ 経済性
- ・ 安定供給

を上げることができる。これらについては，製紙業界からの供給が可能かどうか，が焦点になる。ただし，化学分野への展開を図る上では製紙業界と化学業界の文化が大きく異なっている点が問題である。

また，研究・開発遂行上のモチベーションについても示唆を頂戴した。

すなわち，Biomimetic を通して Cell Wall の再構築を図ることが目的なのか，既存材料で十分対応できる分野では何故セルロースナノファイバーへの代替が必要とされるのか(たとえばゴム補強が現状カーボンブラックで価格・性能を満たしているならば，



写真 2 Chanzy 教授，西山博士

他の材料で代替する必要性は), ナノファイバー化すると植物としての個性が消失することを良しとするのか, これらについての検討なくしてはセルロースナノファイバーの利用の発展は困難である。

Researches on cellulose are spreading onto another modern materials.

永年に亘るセルロース研究の第一人者である Chanzy 教授の一連の発言は非常に印象的であった。

(8) ヨーロッパシンクロトロン放射施設

(European Synchrotron Radiation Facility, France)

<訪問機関の概要>

現在世界に3つしか存在しない第三世代の放射光施設の一つである。残り2つは兵庫県・西播磨にある SPring-8(Super Photon ring-8 GeV, 1997 年～)とアメリカ・アルゴンヌにある APS(Advanced Photon Source, 7 GeV, 1996 年～)である。本施設のエネルギーは 6 GeV であり,たとえば SPring-8 (8 GeV) よりも小規模である。ただし,供用開始が 1994 年と早かったため,先駆的な研究がいち早く数多く発表され,分野に依存するが,その advantage が未だに生きている部分がある。セルロース材料を含め高分子関連分野もそのうちに挙げられる。



写真 1 ESRF 外観

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Christian Riekkel (リーダー), Soft Condensed Matter Group

オーストリア出身。ミュンヘン大学で金属関連分野で学位を取得したのち,ハンブルグ大学故 Zachmann 教授のグループで高分子関連分野に研究対象を変更。その後グルノーブルのラウエ・ランジュバン研究所で中性子散乱の研究に従事したのち,現在は ESRF 放射光の研究を進めている。特にマイクロビーム放射光の世界の第一人者であり,Soft Condensed Matter のグループリーダーである。組織としてグループリーダーに大きな権限が委譲されており,ビームタイムの割り当てなどは同氏の判断に基づく。これによりその分野の研究動向を決定付ける役割を担っている。現在の専門分野:X 線マイクロビームのソフトマテリアルへの適用(含:セルロース,高分子材料)



写真 2 Riekkel 博士

最近のトピックス：

1. セルロースの構造解析

これまで主にマイクロビーム直径として 1~5 μm 程度までの X 線ビームを用いることで,セルロース単繊維の局所構造解析,ひずみ分布解析などが進められてきた。これによりたとえば,再生セルロース繊維のスキン-コア構造の解析などの成果が報告されている。また,X 線広角回折/小角散乱/ラマン散乱の同時測定に関する計測にも成功している。また,数

msec での測定が可能となるシステムを構築し、空間マッピングを行うことが出来ている。

本来の装置能力からすれば SPring-8 でも可能な計測であるが、SPring-8 や APS では未だ専用のビームが確保されていないため、これらの計測に関しては ESRF の独壇場である。

2. マイクロビーム解析

ビーム径としてサブミクロンから最近では 50nm へと格段と空間分解能を向上させることに成功している。さらに、計測時間も数 msec である。これにより、たとえば X 線を照査すると 25sec で劣化してしまう“でんぷん粒子”に関する空間マッピングの計測が報告された。また、天然セルロース単繊維の上にアルカリ溶液を滴下し、セルロース→アルカリセルロースへの構造変化の *in situ* 計測にも成功している。

マイクロビームを利用した高空間分解能計測を行いつつも、セルロース材料をはじめとする高分子材料の照射ダメージに関して、研究者の注意が散漫である点について危機意識を語っておられた。この点のデータ解釈を間違えると、経時変化や空間分布を測定しているつもりが、単に放射線劣化を追跡していることになることから極めて重要な指摘である。また、Spring-8 と比較して、ESRF ではより組織的な運営がなされていることを痛感した。日本の個々の研究者は個々に多大な業績を挙げつつあり、研究レベルは質量共に世界最高水準にあると判断できる。しかしながら、たとえば個々の研究者は SPring-8 の限られたビームタイムの中で装置の組み立て、調整に多くの時間を割き、ついには調整した装置をまたばらして、次の研究者の測定時間にボタンタッチしている。そしてまた、次の研究者は自らの装置を組み立てて、・・・の繰り返しであり、貴重なビームタイムの多くが計測に有効利用されていない。この点、ESRF ではビームライン担当者が個々の研究に深く関与し、無駄な時間が削減されている様子を目の当たりにした。

まとめ

今回は、オーストリア（ウィーン天然資源と応用生命科学大学）英国（マンチェスター大学，ロンドン大学），スウェーデン（紙パルプ・パッケージ研究所、スウェーデン王立工科大学），フランス（製紙グラフィックス工科大学，フランス科学研究センター植物高分子研究所，欧州放射光施設）を訪問し，関連研究者と面談することで，欧米のバイオナノファイバーに関する先導調査を行った。その結果，得られた成果を私見でまとめると次のように要約される。

1) 材料開発におけるプロセッシングの重要性

材料開発に当たっては，「材料の特性を引き出すことで，いかに高性能を発現させるかに関する学術的な観点からの方策」，「いかに安価に材料を製造するかに関する経済性の観点からの方策」，「高性能材料をいかに効率よく製造するかに関するプロセッシングの観点からの方策」が重要となる。これらのうち，今回は主に大学などの教育研究機関を訪問したことも原因であるが，特に，セルロースナノ繊維については各国とも興味の対象が集中していた。この重要性，特にプロセッシングに関する研究を明確に意識していたのはロンドン大学 Peijs 教授のみであった。ただ彼とて，ことセルロースナノファイバーに関しては基礎研究に留まっているのが現状であり，他の多くの研究者は出口を意識すらしていない。あるいは出口としてパッケージ，食品添加剤などであり，大きな産業，力学的な強度が要求される構造材料分野での利用に関しての展開は目下のところ皆無である。むしろ，アカデミアとしては現状の方針を貫くことで十分であり，各国の研究者はいずれも一流の研究を繰り広げており，文献上に現れる以外の訪問者のさまざまな質問に対しても率直に答えていただいたと思う。忙しい中を時間を割いていただいた皆様に感謝する。欧州は国を違えても互いの交流は頻繁であり，文化風土からもアカデミア志向が元来強い。この点，コミュニティの形成は米国よりも容易であると感じられた。本邦での研究開発に当たっては，産官学の強力な連携により，特にプロセッシングのブレークスルーにより一気に世界の頂点に躍り出ることが重要であると考えられた。この際，セルロース解繊によるナノファイバー化と，その分散・配向制御と評価が鍵となる。

2) 複合材料における界面の重要性

複合材料にあたって個々の素材の性能が重要であることは言うまでもないが，素材界面が材料物性を規定する場面も多い。

Interface creates Toughness. とは，今回訪問した Peijs 教授の発言であるが，タフネスだけでなく，強度，破断伸びなど複合材料の大変形領域の物性に対して界面の制御が極めて重要になる。この点に関しては各国の研究者の問題意識は高い。現在は上述のように興味の対象がアカデミックに留まっている。しかしながら，その中からブレークスルー技術が発明される可能性は高く，本邦での研究開発は急務であると感じられた。この際，特にセルロース系の材料開発にあたっては，農学，機械工学，応用化学の研究者・技術者の結集・連携が重要である。従って，繊維表面の化学修飾と界面制御が材料開発上で重要な位置づけになると考えられる。

3) 出口の明確化の重要性

バイオナノファイバーの利用にあたって、真の産業としての育成には適用事例と応用分野の適正化が重要となることは言うまでもない。そのためには1)でも述べたことの繰り返しになるが、大学の創出する基礎的な知見と産業としての要求のマッチングの連携が図られる必要がある。

平成18年度NEDO国際共同研究先導調査事業

平成19年2月13日

バイオナノファイバーの製造と利用に関する 欧米の研究動向調査 -欧州2-

オーストリア共和国

□ ウィーン天然資源・応用生命科学大学

連合王国

□ マンチェスター大学

□ ロンドン大学



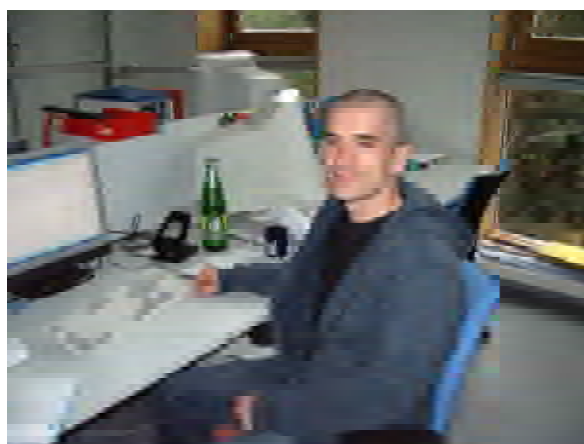
神戸大学工学部
西野 孝

Wien, Austria



機関 BOKU: University of Natural
Resources and Applied Life Sciences,
Vienna
ウィーン農科大学

部局 Department of Materials Sciences and
Process Engineering,



Dr.W.Gindl

セルロースナノファイバーの製造

- 砂糖だいこん由来セルロースナノファイバー(20-80 nm)の製造
ホモジナイザー法
オーストリア製糖会社 Agrana社 との共同研究

セルロースナノファイバーの構造と物性

- セルロースナノファイバーの曲げ試験
- セルロースナノファイバーの局所構造解析 シンクロトロン放射光
- セルロース・ウィスカーのナノインデンテーション AFM

Lyocell繊維の高性能化と複合材料への展開

- Lenzing社との共同研究 弾性率30-35 GPa
- Lyocell / 変性PP / PP 複合材料

全セルロースナノ複合材料

- MCC / セルロース複合材料

All-cellulose nanocomposite

W. Gindl^{a,*}, J. Keckes^b

^aBOKU-Vienna, Department of Material Science and Process Engineering, A-1190 Vienna, Austria
^bErich Schmid Institute for Materials Science, Austrian Academy of Sciences, A-8700 Leoben, Austria

Received 8 August 2005; received in revised form 11 August 2005; accepted 13 August 2005
Available online 26 August 2005

Polymer, 46, 10221 (2005)

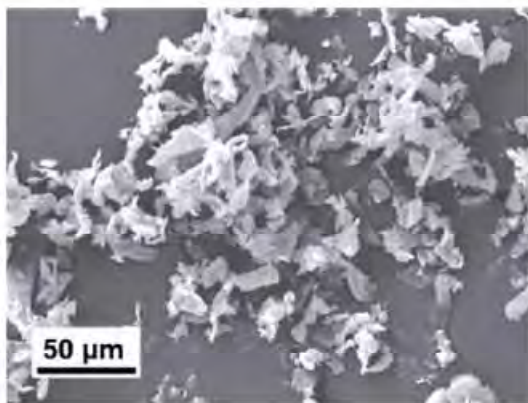


Fig. 1. SEM image of microcrystalline cellulose powder (cotton linters).

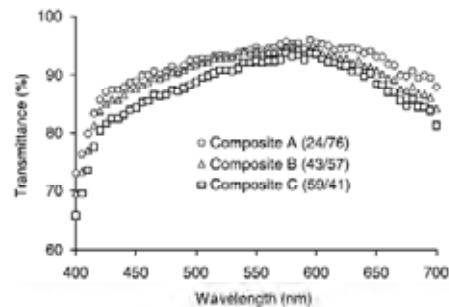


Fig. 4. Transmittance of all-cellulose films to visible light. Numbers in brackets denote the estimated cellulose I/cellulose II ratio.

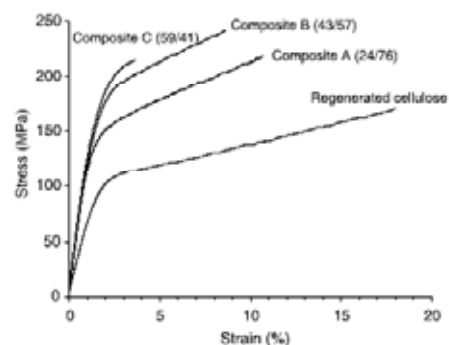
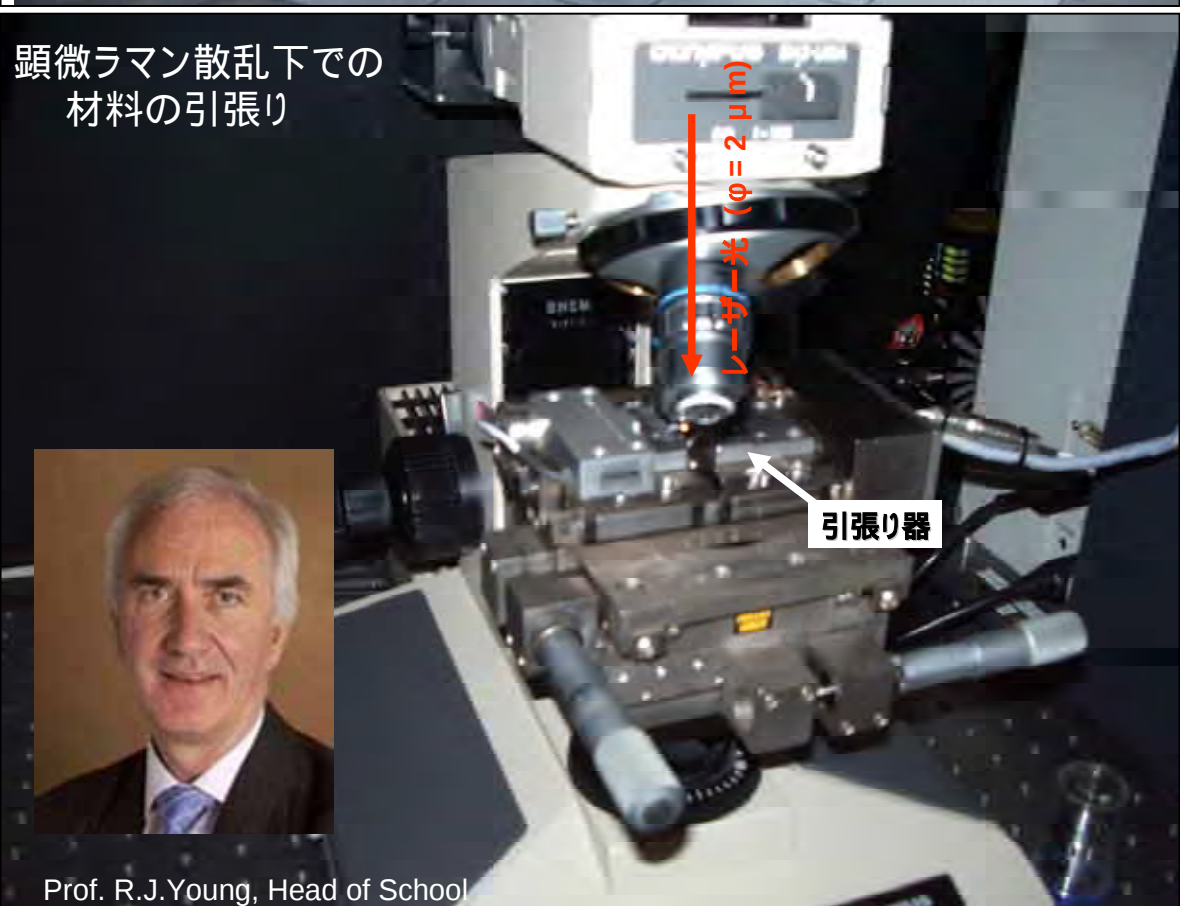


Fig. 5. Stress strain graphs from tensile tests of all-cellulose composites A, B, and C, and regenerated cellulose. Numbers in brackets denote the estimated cellulose I/cellulose II ratio.





Eichhorn, SJ,

Useful insights into cellulose nanocomposites using Raman spectroscopy
ACS SYM SER 938: 63-77 2006

Eichhorn, SJ, Sturcova, A, et al.

Cellulose nanofibres for high performance composites
ABSTR PAP AM CHEM S 231: - 85-CELL MAR 26 2006

Eichhorn, SJ, Sturcova, A

Micromechanics of tunicate and sugarbeet cellulose nanocomposites.
ABSTR PAP AM CHEM S 229: U307-U307 191-CELL Part 1 MAR 13 2005

Eichhorn, SJ, Young, RJ

Deformation micromechanics of natural cellulose composites.
ABSTR PAP AM CHEM S 225: U283-U283 100-CELL Part 1 MAR 2003

J Mater Sci (2006) 41:4993-4995

DOI 10.1007/s10853-006-0138-0

LETTER

Potential stiffness of carbon fibres produced from highly crystalline cellulose

N. Li · S. J. Eichhorn

Biomacromolecules 2005, 6, 1055–1061

1055

Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers

Adriana Šturcová,[†] Geoffrey R. Davies,[‡] and Stephen J. Eichhorn^{*,†}

Materials Science Centre, School of Materials, University of Manchester, Manchester, M1 7HS United Kingdom, and IRC in Polymer Science and Technology, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT United Kingdom

Received November 8, 2004; Revised Manuscript Received December 1, 2004

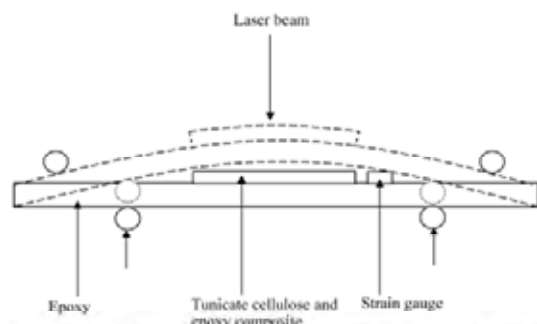


Figure 1. Schematic diagram of the 4-point bending test used to deform the epoxy/tunicate composites.

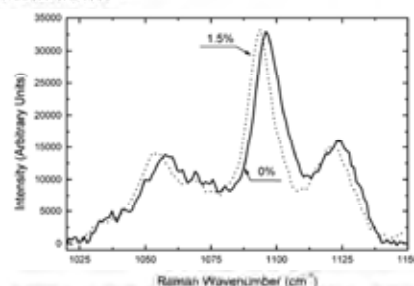


Figure 4. A typical Raman band shift of the 1095-cm⁻¹ peak of tunicate cellulose subjected to tensile strain.

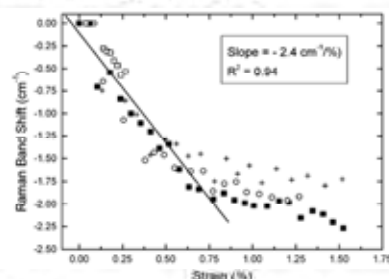


Figure 5. The Raman band shift in the 1095-cm⁻¹ as a function of strain for four independent experiments on tunicate cellulose.

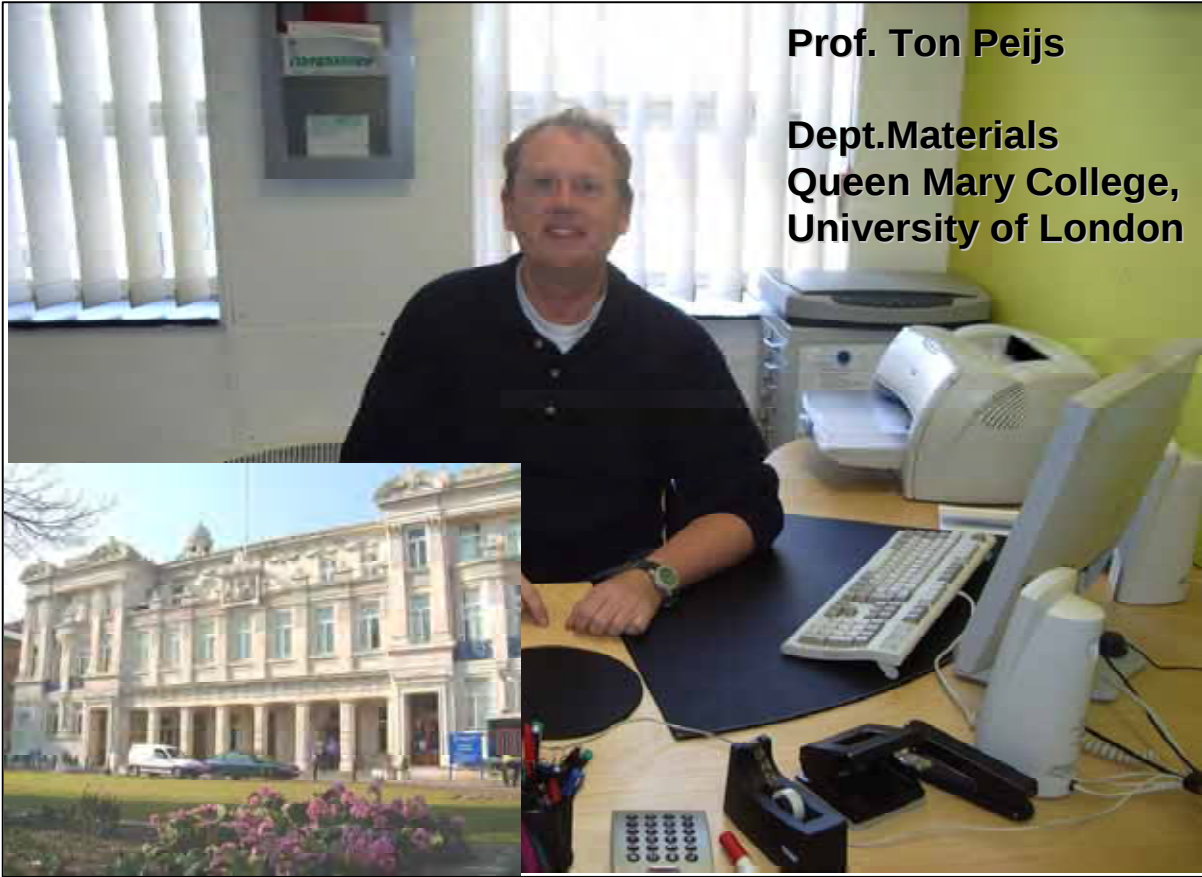
ESRF (欧州放射光施設) ; グルノーブル



X線マイクロビーム
(直径 $1\mu\text{m}$ のX線)

Dr. C. Riekel





The Department
of
Materials



EcoComp 2001

An International Conference on Eco-Composites
3-4 September 2001, Queen Mary, University of
London,
London, UK

EcoComp 2003

**2nd International Conference on Eco-
Composites
1-2 September 2003**

Mechanical properties of natural-fibre-mat-reinforced thermoplastics based on flax fibres and polypropylene

Garkhail SK, Heijenrath RWH, Peijs T

APPLIED COMPOSITE MATERIALS 7 (5-6): 351-372 NOV 2000

Times Cited: 30

The mechanical properties of unidirectional all-polypropylene composites

B. Alcock^{a,*}, N.O. Cabrera^{a,†}, N.-M. Barkoula^a, J. Loos^b, T. Peijs^{a,b}

^aDepartment of Materials, Queen Mary University of London, Mile End Road, London E1 4NS, UK

^bEindhoven Polymer Laboratories, Eindhoven University of Technology, P.O. BOX 513, 5600MB, Eindhoven, The Netherlands

Composites, A37, 716 (2006)



Purely EcoComposites

Ton PEIJS

Ecological & Economical

メルセデスベンツ

Aクラス

バッテリーボックス



株式会社 (Queen Mary College 内ベンチャー)





Cellulose Nano Fiber

極限弾性率 = 138 GPa
cf. ガラス繊維: 70 GPa

如何に性能を引き出すか Dr.Eichhorn, Dr.Gindl
欧州大学のアカデミア志向
Basic Fund

如何に安価に製造するか
材料開発におけるプロセッシングの重要性
Prof.Peijs

界面制御 Prof.Peijs, Dr.Eichhorn

入口・出口の明確化

英国: 木がない

オランダ: 海面上昇 ← 温暖化



EU Project

欧州 (EU) の動向

自動車

ELV (End of Life Vehicle) (2000/53/EC)

電子機器

WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment)
(2002/96/EC)

RoHS (Restriction Of the use of certain Hazardous
Substances in electrical and electronic equipment)
(2002/95/EC)

環境課題の課題



材料開発の課題 として解決
バイオ資源

“Interface Creates Toughness”

by Prof.Peijs

***“Researches on Cellulose are Spreading
onto Another Modern Materials ”***

by Prof.Chanzy



第三次欧州調査：平成 18 年 11 月 4 日～平成 18 年 11 月 11 日

(1) スウェーデン王立工科大学(The Royal Institute of Technology, Sweden)

<訪問機関の概要>

アルバノバセンター（写真）はキャンパスのやや北部に位置する、新しく建築された近代的な建物で、Teeri 教授の研究室はその 2 階にあり、木材バイオテクノロジー部門のヘッドを務めている。6 つの国際的なスタッフで構成されたチームとともに（総員 25 名）、木材細胞壁の生合成の機構を明らかにして、新しい物づくりに繋がるバイオメディックなアプローチに役立つ仕事を目指している。



写真 1 スウェーデン王立工科大学外観

受け入れ研究者の氏名、所属部署：木材バイオテクノロジー科 Tuula Teeri（教授）

現在の専門分野：植物バイオテクノロジー

セルロースナノ材料に関する活動状況：

材料開発には直接関わっていないが、根本的に新しいセルロース素材利用のために必要な基礎的なデータを提供することになる可能性がある。

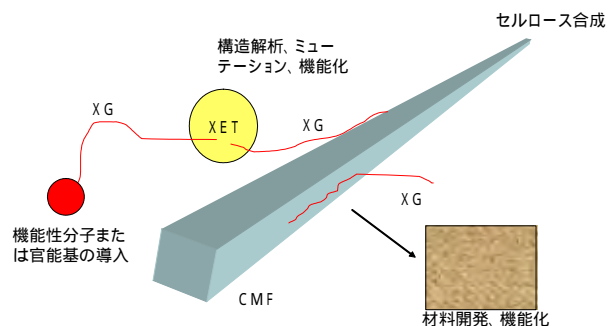
最近のトピック：

KTH 就任以前はフィンランドの VTT バイオテクノロジーにて、セルラーゼの研究に従事していた。現在は KTH のバイテク関連のリサーチ教授。スウェーデン大学間（KTH, SLU at Uppsala, SLU at Umea）のポプラの大型プロジェクトの関連では細胞壁の形成に関わるグルコース転移酵素の網羅的な解析を担当している。成果の一つをあげるとアテ材形成過程の XET（キシログルカンエンドトランスフェラーゼ）の発見、ならびにこの酵素（キシログルカン同士を結合したり、切断したりできる）を用いたセルロースと強い相互作用を持つキシログルカンの還元末端



XETテクノロジー

酵素とヘミセルを使った新しいセルロースの表面修飾
アメリカ化学会系の雑誌に多数投稿あり。本国での新聞、テレビなどにも報道されている。



・KTH スウェーデン王立工科大学 木材バイオテクノロジー科

図 1 XET テクノロジーイメージ図

に機能的な官能基を導入する酵素反応システムの開発があげられる。キシログルカンに疎水性の官能基を導入した後、セルロース表面に吸着させて撥水性の紙を試作するなど、新聞・テレビなどマスコミでも大きく取り上げられている。本年度からは、新しく BIOMIME プロジェクト (Swedish Center for Biomimetic Fiber Engineering) を立ち上げてそのリーダーとして活躍中である。以前には E U の共同プロジェクト EDEN (Enzyme Discovery in hybrid aspen for fibre Engineering) を主催した国際的に活躍する女性研究者の一人である。



図2 BIOMIME プロジェクトのロゴ

関連プロジェクトに関する情報：

BIOMIME では、植物が細胞壁というナノコンポジットを酵素というプロトニックな道具を用いていかに創っているかということ、アラビドプシスなどのデル系を通した実験系から明らかにしてその仕組みをナノオーダーで模倣するタンパク質工学と（高分子）化学を確立させる。これらの基礎グループからマクロな材料を扱うグループへ技術・知識トランスファー（移転）が行われて、植物模倣型複合構造体の設計を目指す（一部の研究として）。研究グループは、木材形成、遺伝子改変樹木の創出、代謝機構、木材物性、酵素、炭水化物の生合成、ナノコンポジット、表面処理、ナノ構造解析、改良ウエブの形成、紙物性の改変、新規エンドユースの開発、といった多くのグループからなり、それぞれ専門の研究者が相互に協力し合いながら、技術と知識トランスファーを行う仕組みを考えている。セルロース系ナノコンポジットの調製には、細胞壁形成のメカニズムに習ったセルロースの表面処理が重要だとの認識を持っている。

研究費取得状況：

先に述べたように、EDEN, BIOMIME という～5年単位の大規模プロジェクトをコーディネートしている。外部資金はVINNOVAなど。

材料開発のポイント、求められるブレイクスルー：

酵素とヘミセルロース、すべて植物起源のツールと素材が、コスト的には大量生産まで移行できるのか、超撥水性の紙を作ったという新聞記事を見せていただいたが、はたして具体的な応用がどの程度展開可能なのかは知ることはできなかった。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

基本的な素材として紙の機能化のようなことを目指しているために、ナノファイバーやナノクリスタルなどは利用しておらず、それゆえに、その健康上の懸念に関することも検討はされていないようであった。

期待される用途・研究テーマ：

薄くて、軽くて、強い、重ね合わしても場所をとらない、セルロースでできた公園用のベンチ。紙でできたレインコート。など

(2) スウェーデン農科大学 (Sveriges Lantbruksuniversitet, Sweden)

<訪問機関の概要>

医科学研究センター (BMC) は、ウプサラ大学が中心となり、これにスウェーデン農業科学大学などが参画している研究機関。セルラーゼ研究は 1960 年頃にはじまり、セルラーゼ研究で有名な Goran Pettersson 教授が率いてきたグループの後継。その後、1990 年代になり、タンパク質構造解析で著名な Alwyn Jones 教授のグループが参画し、糸状菌のセルラーゼ構造ならびに機能に関する構造生物学において世界のトップとなった。今回訪問した Jerry Stahlberg 助教授は、現在、彼らの研究グループの中で中核的な存在としてセルラーゼの構造と機能解析を進めている研究者である。



写真 1 スウェーデン農科大学外観

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Jerry Stahlberg (助教授), BioMedical Center

現在の専門分野：タンパク質結晶構造学、生化学、酵素化学。特にグルコハイドロレースに詳しい。

セルロースナノ材料に関する活動状況：

材料開発には直接関わっていないが、根本的に新しいセルロース素材利用のために必要な基礎的なデータを提供することになる可能性がある。BIOMIME プロジェクトの酵素関連の仕事の一部をサポートしている。

最近のトピック：

杉山が基質の専門家ということで、「木材セルロースの構造とバイオメカニクス」というタイトルで講演した後、セルラーゼの持っている糖質結合モジュール (carbohydrate binding module) や、セルラーゼと β 1,3 グルカナーゼについて議論した。特に CBM については、セルロースを顕微鏡的に可視化するプローブとして利用できるか否かについて意見交換したところ、セルロース分子の疎水面、親水面、還元末端さらには非還元末端を認識する(と思われる) CBM が見つかってきていること、さ



写真 2 Stahlberg 研究室のメンバー

らにはスオレニンなどエキспанシンなどセルロースファイバーに取りついて、フィブリル間距離を膨潤させるような一次壁特有のタンパク質などについては、セルロース表面と実際の結合様式が依然として不明のままであることが分かった。

(3) スウェーデン農科大学

(Sveriges Lantbruksuniversitet, Sweden)

<訪問機関の概要>

WURC に 参 画 す る 大 学 研 究 期 間 は STFI-Packforsk、Royal Institute of Technology (KTH)、Chalmers University of Technology (CTH)、林業関係 9 社、Stora, Enso, SCA, M-real, Kappa, Kraftliner, Korsnas, Homen, Sodra Cell, Sveaskog, EKA chemicals である。予算は、各大学、各企業、VINNOVA がそれぞれが年間 6MSEK 負担し、合計 18MSEK である。

WURC のミッションは、化学、機械、酵素処理により木材やパルプの構造、化学性能や物性がどう影響されるかという基礎的な情報を得ることである。基本的に、長期的な大学と林業関係企業ならびに関連企業の R&D ユニットとの共同研究である。そのためのフレームワークとして WURC が機能しており、日本で言うと COE 拠点のような役割である。詳細は添付資料の 2004 年版自己評価報告書に詳しいので参照されたい。

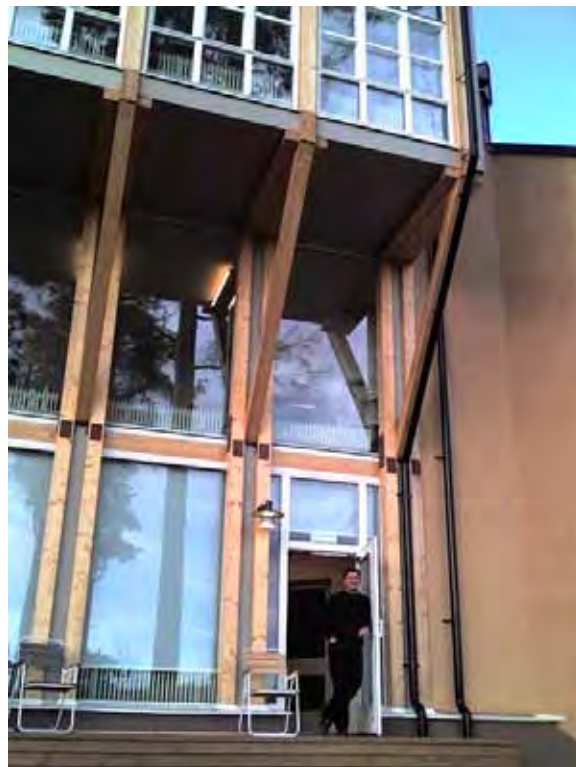


写真 1 木材微細構造研究センター入り口

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Geoffrey Daniel (教授) WURC (Wood Ultrastructure Research Centre) (センター長) VINNOVA (The Swedish Agency for Innovation Systems) の支援で WURC を 1996 年から運用している。

現在の専門分野：木材の微細構造なら
びに生物劣化

セルロースナノ材料に関する活動状況：

材料開発には直接関わっていないが、根本的に新しいセルロース素材利用のために必要な基礎的なデータを提供することになる可能性がある。BIOMIME プロジェクトの形態、微細構造観察関連の仕事をサポートしている。



写真 2 ESEM を操作する Daniel 教授

その他

ナノファイバーについては、現在のところスウェーデンの紙パルプ会社はそのポテンシャルには気がついているが、工業的な利用の出口が見極められていないという立場である。しかしながら、Vinnova-Tekes（ファundingの母体）にCellulose and Cellulose fibersに関連するプロジェクトがあることから、すでにセルロースの新しい利用法の模索は始まっているので、何かをきっかけに大きく変化する可能性がある。一般にフィブリル化は確立されているが、ナノフィブリル化に関わる基礎的な技術要素の開発も重要だろう。また解繊方法やフィブリルサイズについては以下の2点の指摘があった。機械的な技術に話が集中するが、ナノケミストリーや、水素結合の微妙な操作、官能基の導入ならびに酵素やタンパク質による穏やかな反応による新しい方法があるのではないかと。セルロース合成酵素のロゼットの形を変えるのはセルロースの幅を変えることができるかもしれないという期待をもたせる一方、細胞壁のヘミセルロースの種類を変えてみることによって、セルロースミクロフィブリルのアグリゲイトの大きさが大きく変わる可能性がある。



写真 3 WURC の腐朽菌コレクション

(Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, France)

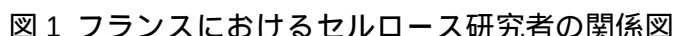
植物高分子研究所 40 年前にパルプ、紙、セルロースの研究拠点としてグルノーブル市の東側に位置するジョゼフフーリエ大学のキャンパス内に設立された。セルロースの化学、構造学では洋の東西を問わず最も傑出した研究所の一つである。

現在の専門分野：グリコマテリアル学、セルロースナノ材料に関する活動状況：

Paul Smith (当時 UCLA サンタバーバラ校教授、現 ZTH 教授) の来室もあり、微結晶をバルクポリマーの補強剤として使ってはどうかとの発案があり、当時バイオマテリアルのグループリーダーであ

った Jean-Eve Cavaille
教授と Chanz y 博士
がラテックスと微結晶の
コンポジットの研究に着
手したというのが、グル
ノーブルのセルロース微結
晶を用いたナノコンポジ
ット研究の始まりである。

その後、Cavaille 教授は Lyon 大学に転出し、そののちはセルロース関連は従事していないとのことである。Cavaille 教授の転出後は、その共同研究者の Alain Dufresne 教授に引き継がれたが、この系列も教授が、INPG-EFPG



グルノーブル地区ポリテクニク 紙・パルプ・グラフィックス大学（後述）教授に転出したことにより他研究所に移動している。

最近のトピック：

ナノコンポジットのグループが移動したのちも、ナノコンポジット化に役立つような基礎的な研究 たとえばセルロースの構造、TEMPO酸化処理による新しいマイクロフィブリル化法の開発、非水系での微結晶県濁液の調製、セルロース微結晶の電場配向などの成果は着実に上がっており、今後も期待される。

関連プロジェクトに関する情報：

イゼール県の科学教育指針には、環境関連の科学の推進がうたわれており、再生可能資源を利用した新しいバイオ材料の開発が項目にはいっている。セルロースナノファイバーに関する研究はまだ着手していない。

(5) グルノーブル地区ポリテクニク紙・パルプ・グラフィックス大学
(Institut National Polytechnique de Grenoble, France)

<訪問機関の概要>

CERMAV の隣にグルノーブルに在る国立ポリテクニクの一つ、紙および印刷工学大学。EFPG ではパルプ、紙工学、板紙、印刷技術など多岐にわたる分野の専門家を育てる教育を行っており、主要な企業との提携して毎年 60 名の学生がフランス国内外で流動的でかつやりがいのある仕事に就けるような体制を取っている。大学内の施設には、紙原料の処理から紙の製造ならびに印刷まで、紙産業に関わる川上から川下まですべての行程をカバーするかなり大型な設備を備えている。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：Alain Dufresne 教授

現在の専門分野：ポリマーレオロジー、ナノコンポジット

セルロースナノ材料に関する活動状況：

Alain Dufresne 教授に引き継がれた、微結晶セルロースをバルクポリマーの補強剤として使ったナノコンポジットの研究が行われている。研究の詳細については、他の報告書に譲る。木材パルプの他。動物性のセルロースや麻を初めとする草本繊維植物の微結晶を調製し、ポリ乳酸、デンプン、ラテックスなどの充填剤高分子との複合化を試みており、多くの論文がすでに発表されている。

最近のトピック：

微結晶の大きさや長さ(セルロース種による違い)、充填剤となるバルクポリマーの種類、とナノコンポジット化の際のパーコレーション効果、コンポジットの熱特性、物性などに関して多くのデータが集積されつつある。

関連プロジェクトに関する情報：

EFPG においてナノファイバーに関するプロジェクト垂まだ立ち上がっていない。

その他：

本調査終了とほぼ同時に COST アクション(EU の内部で研究者間の交流を深め共同研究を促す基金、旅費と会議の開催費が支給される) の一つ、木材グループで、「植物を模倣したナノコンポジットに関するブレインストーム」と題する会議(ブリュッセルで開催予定)の案内をいただいた。前回 COST の会合で講演した際にメールリストに名前が紛れたものでたまたま送られたと思われるが、日本の動きにすばやく反応していることがうかがえた。

平成18年度NEDO国際共同研究先導調査事業

第2回 「バイナノファイバーの製造と利用に関する欧米の研究動向調査」報告会資料

- KTH スウェーデン王立工科大学 森林バイオテクノロジー学科
- BMC/SLU ウプサラ大学 医科学研究センター
- WURC スウェーデン農科大学 木材微細構造研究センター

- CERMAV-CNRS フランス科学研究所 植物高分子研究センター
- INPG-EFPG グルノーブル地区ポリテクニク 紙・パルプ・グラフィックス大学

京都大学 生存圏研究所
杉山 淳司



XETテクノロジー

酵素とヘミセルを使った新しいセルロースの表面修飾
アメリカ化学会系の雑誌に多数投稿あり。本国での新聞、テレビなどにも報道されている。

セルロース合成

研究総括

Teeri Tuula Professor



Divne Christina Associate Professor

構造解析、ミューテーション、
機能化

Bulone Vincent Professor

XG

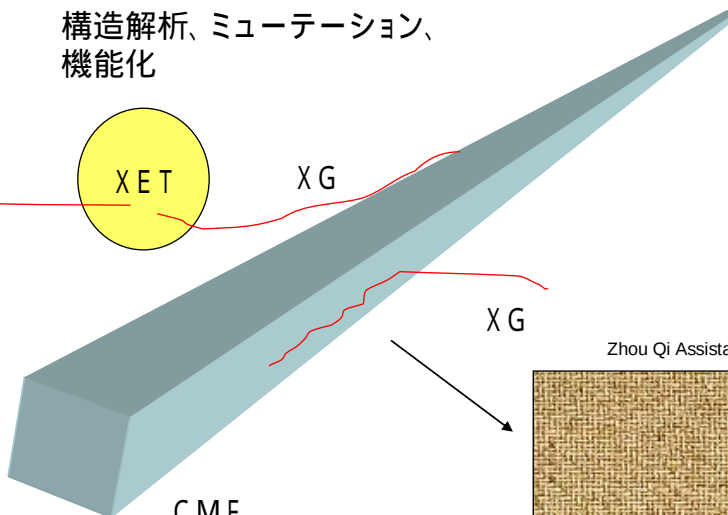
XET

XG

XG

機能性分子または
官能基の導入

Brumer Harry Associate Professor



CMF

Zhou Qi Assistant Professor



材料開発、機能化

•KTH スウェーデン王立工科大学 木材バイオテクノロジー科

WURC スウェーデン農科大学 木材微細構造研究センター



http://www-wurc.slu.se/wurc/wurc_major.htm

木材の微細構造の可視化や解析に特化した、スウェーデンで唯一のセンター。
多くの外部のプロジェクトにも参加し、広いネットワーク。

WURC is a centre of excellence in the field of Wood Ultrastructure initiated 1996 by NUTEK (Swedish National Board for Industrial and Technical Development), which has been replaced by [VINNOVA](#) (The Swedish Agency for Innovation Systems) since January 2001. The centre was established in co-operation with NUTEK, [SLU](#) (Swedish University of Agricultural Sciences), [CTH](#) (Chalmers University of Technology), [KTH](#) (Royal Institute of Technology), [STFI](#) (Swedish Pulp and Paper Research Institute) six companies from the Swedish pulp and paper industry ([AssiDomän AB](#), [Korsnäs AB](#), [Mo och Domsjö AB](#), [SCA AB](#), [StoraEnso AB](#) and [Södra Cell AB](#)) and one Swedish company from the chemical industry ([Eka Chemicals AB](#)). The centre's main task is to carry out basic research of industrial relevance.



Geoffery Daniel 教授

各種TEM、SEM (FE, クライオ、フリーズフラクチャー、免疫)。

STFIのNMR研究者との共同研究から、木材ミクロフィブリルは数本が束になっているというフィブリルアグリゲイトの概念を提案。

腐朽木材の微細構造研究で知られる。木材





BMC/SLU ウプサラ大学 医科学研究センター

http://www.bmc.uu.se/index_e.html

医科学研究センター(BMC)は、ウプサラ大学が中心となり、これにスウェーデン農業科学大学などが参画している研究機関。セルラーゼ研究は1960年頃にはじまり、現在は、糸状菌のセルラーゼ構造ならびに機能に関する構造生物学のにおいて世界のトップとなった。**Jerry Stahlberg**助教授は、現在、彼らの研究グループの中で中核的な存在としてセルラーゼの構造と機能解析を進めている研究者である。



CERMAV-CNRS フランス科学研究所 植物高分子研究センター
INPG-EFPG グルノーブル地区ポリテクニク 紙・パルプ・グラフィックス大学

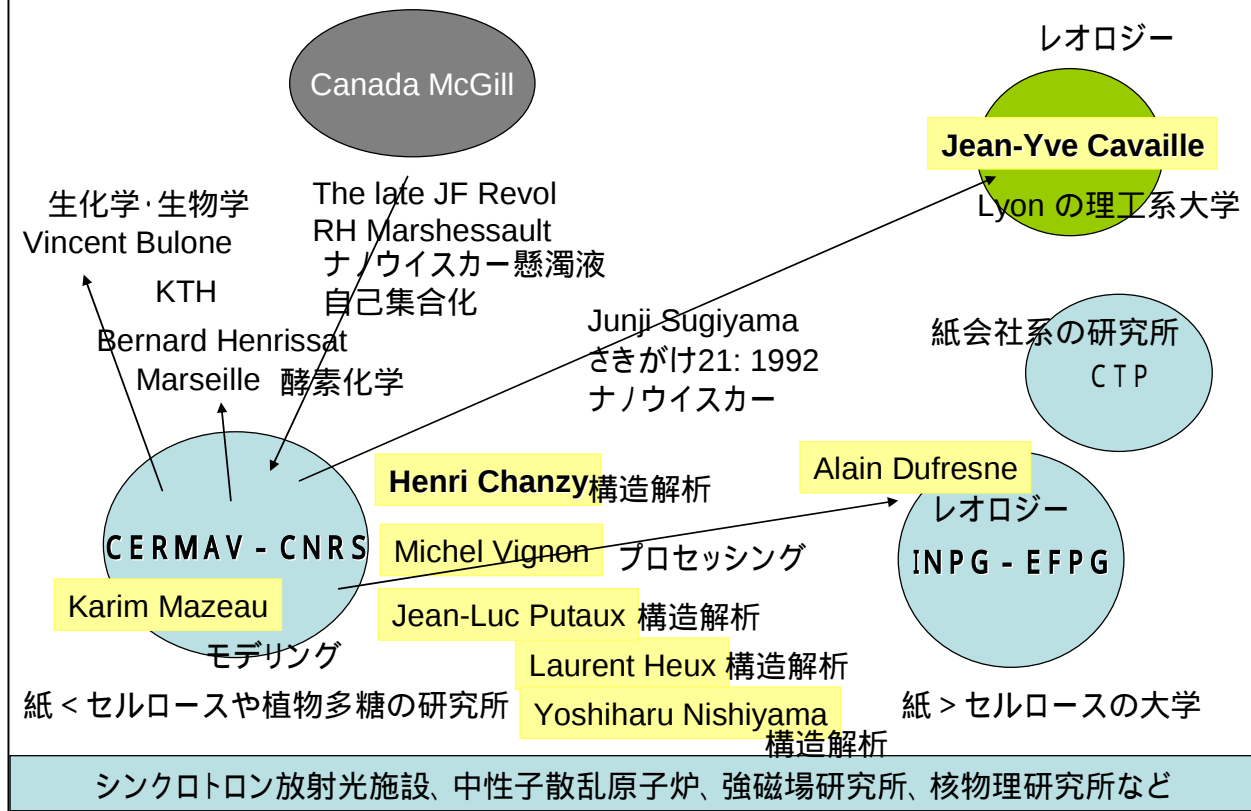


Library at Joseph Fourier University, Grenoble

グルノーブルは大型のEU共同レベルの物理実験施設があり、核物理、構造解析、電気工学、紙・パルプ学などが盛ん。近年は、アメリカ、日本の企業も。

セルロースの基礎科学は、今年40周年を迎えたCERMAV(植物高分子研究センター)で、行われてきた。中でも主幹研究員として構造グループを牽引してきたHenri Chanzy博士の業績が際だっている。ナノコンもそこからスタートした。

グルノーブルのナノウイスキー・材料研究



第一次北米調査：平成 18 年 9 月 9 日～平成 18 年 9 月 18 日

(1) ワシントン州立大学 / 建築材屋外暴露試験研究所

(Washington State University, USA)

< 研究機関の概要 >

ワシントン州立大学は Pullman, Spokane, Tri-Cities, Vancouver, Puyallup にキャンパスがあり、学生総数 23,500 のうち、約 80% が主キャンパスである Pullman に在籍する。創立は 1892 年の農業大学であって 100 年を超える歴史を持つとともに、750 万平方メートルに及ぶ広大なキャンパスを持っている。留学生や州外からの学生も多く、Pullman には現在 81 の国々からの学生を受け入れている。Wood Material and Engineering Laboratory の主要部は Pullman にあり、木質材料、バイオコンポジット、建築等の産業を対象とする研究、教育、および技術移転にかかわる国内および国際的なプログラムを遂行している。エンジニアードウッド全般を対象とする木質系建築材料の製造および性能試験にかかわる研究を過去広く行なってきた。アメリカ工業基準 (ASTM) の木質部門の多くを設定してきた。木質材料とプラスチックとからなる複合材料分野では、ここ 5 年間以上にわたってアメリカ・カナダの指導的立場にあり、世界をリードしてきた。

Puyallup キャンパスは、研究、社会人を対象とする公的資格トレーニング、および学生の演習等を主目的としておりシアトル近郊の広い敷地にゆったりと施設が建てられている。本キャンパス内は人影もまばらである。建築材屋外暴露試験施設は、実大の施設であり建築材料にかかわる各種の環境試験を行うために 2003 年に設立されたものである。条件を変化させつつ日々データを蓄積し、自動的に研究室に集約され解析に供される。一つの材料の試験には最低 1 年、望ましくは 2 年の測定を経て結果を解析し、種々の使用条件に対応する材料を推薦できる体制を作る予定とのことである。



写真 1 Ph.D.Robert J Tichy (左側)

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Robert J Tichy (上級研究員) , Wood Material and Engineering Laboratory

現在の専門分野：木質建材の物性、耐久性

セルロースナノ材料に関する活動状況：

現状では Tichy 博士自身はセルロースナノ複合体についての研究を行っていないが興味は持っている。面白い有用なものができたら評価し、使ってゆきたいと考えている。



写真 2 建築材屋外暴露試験施設



写真 3 試験施設の説明



写真 4 暴露試験中の壁材

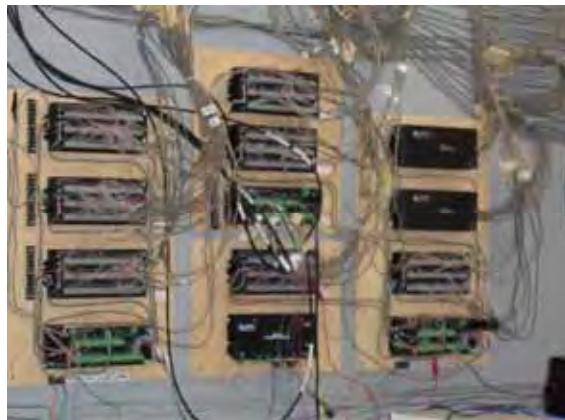


写真 5 内部の温度及び湿度センサー

最近のトピック：

木質プラスチック複合体の ASTM 製品基準設定（ASTM 2005 D7031-04；ASTM 2006 D7032）、同複合体の耐水性に関連してハワイにおける海軍軍港で水中使用についての評価を継続中である。構造用竹材の基準規格についても設定を行った（AC 162）。

関連プロジェクトに関する情報：

北米におけるセルロースコンポジット関連の研究を行っているのは、マテリアルサイエンティスト、複合材料分野の研究者、機械工学分野の研究者等が中心となっている。関係するコミュニティでのセルロースナノファイバー・ウィスカー、植物繊維あるいはそれを用いた複合材料への興味については、面白い結果が出たら使いたいと考えているところが多いと思われる。コミュニティにおけるセルロースナノコンポジットの噂、評判については、グリーン材料への注目は増加中であるが、ナノテクノロジーへの展開は未だ少し先と考えている。少なくとも北米ではバイオナノテクノロジーに関するセンターの存在は知られていない。この分野でこれからでてくるアウトプットが今後の展開の速度を決める重要な要素となるとの予想であった。

同分野で他にどのような研究者を知っているか：

木質系複合体分野でナノファイバー複合体について研究している研究者は、M. Sain 教授（カナダ、Toronto 大学）、M. Wolcott 教授（米国 Pullman、ワシントン州立大学）、J. Zhang 助教授（米国、Pullman、ワシントン州立大学）。

自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ・期待：

木材（またはセルロース）と水とは互いに相性がよくない（吸水性、腐食等）のでバイオポリマー、バイオコンポジットがこの問題にどのようにかわるかが重要な問題とこのことであった。建材用途を考えるなら腐食とカビ、耐火性に注意を要し、表面の耐火性などにどのようにかわるかが問題になる。硬度（Stiffness）向上に効果があると意義深いとのことである。グリーン材料のポテンシャルについては、社会からの期待度は高く、大きなポテンシャルがあると予想される。

材料開発のポイント、求められるブレイクスルー：

社会からの大きな支援を受けるためには、強く印象づけるネーミングが大切である。また素材の特徴を活用できる適切な製品市場開拓（マーケティング）はより重要であると考えている。

期待される用途・研究テーマ：

当面考えられる用途はマクロな製品、建材等

その他：

建材用途では木質細胞の構成に学ぶべき点があるという意見であった。その点に注目すると、どの程度ナノ効果が期待できるかについて理解不十分ではあるが、建築材料用途向け製品についてセルロース系ナノフィラーは正解でないように考えている。小さくして再び大きくするのが役立つであろうかというのが論旨である。そのような処理は、少なくともコストが莫大になり、製品はそのコストに見合う付加価値をもったものである必要がある。なお、耐火性は人口増加に伴い人口密集地が増加するにつれて重要な課題になる。したがって、この分野に寄与できる材料を供給することができれば社会への貢献度・ニーズが増大するとしている。また、これらの目的に対して表面修飾の手法を用いるのは好ましくないとの意見が得られた。表面は磨耗で失われるので、建築材料等の耐久財の特性は、中から与えなくてははいけない。長期荷重試験も大切である。さらに、最近明らかになったこととして、木質プラスチック複合体は、家屋の土台基礎として使用すると、地震災害に対して木質材料より強いことが示された。そのような方面への利用が発展する可能性も考えられ、いずれにせよ今後の展開が期待される材料であるとの意見であった。この訪問において建築材料として展開するにあたっての重要点について意見を集約することができたのは有意義であった。

(2) 米国農務省林産研究所 (US Department of Agriculture, USA)

< 研究機関の概要 >

1910 年創立の北米最大の林産物に関する研究所。ウイスコンシン大学とキャンパスを一部共有する約 9 万平方メートルの広大な土地に 14 の施設が位置する。木質材料全般にわたる研究を通じて木材利用の発展を図り、ひいては森林資源の保存、林業経営等に社会的寄与することを目的としている。対象とする分野は紙から建材、分水界にまで及び木にかかわりのある広範囲の科学・技術をカバーする。研究所職員は現在 289 名であり、そのうち研究者は 61 名。ウイスコンシン大学と共同推進するプロジェクトも多い。Rowell 博士も研究所研究員とウイスコンシン大学教授とを兼務している。



写真 1 Prof. Roger M. Rowell (右側)

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Roger M Rowell (パイオニア科学者・教授) Wisconsin Forest Products Laboratory

現在の専門分野：生物由来物質全般 (Biomaterial)

セルロースナノ材料に関する活動状況：

家畜排泄物の主成分はナノファイバーの可能性がある。家畜排泄物を 40wt%含むプラスチック (ポリエチレン) 射出成形体、樹皮による水の浄化、微結晶セルロース (MCC) フィラーを約 30%含む押し出し成形パイプなどの開発。

関連プロジェクトに関する情報：

上記に関して現在進められているプロジェクトについて尋ねたが組織された大きいプロジェクトはないとのことであった。



写真 2 同研究所におけるナノテクノロジー分野の研究

同分野で他にどのような研究者を知っているか：

Bergland (スウェーデン), Yano (日本), Oxman (スウェーデン)

自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ・期待：

材料の位置づけやコミュニティにおけるセルロースナノコンポジットの噂、評判になることは殆どない。例えば、昨年 1 月の複合材料に関する Gordon 会議でも、話題はすべてナノ材料であるが、バイオ材料に関するものは皆無であった。

研究費取得状況：

National Nano Council がナノ材料を扱っているが、生物由来材料を対象として与えられたファンドはなく、全体の中で生物由来材料が占める割合は微小とのことであった。研究費の取得についても取りにくいとのことであり、バイオナノファイバーに対して米国社会の注目や関心がまだ一般化しておらず、極めて一部の人たちが注目しているに過ぎないことが強調された。

植物繊維材料との違い：

Rowell 氏は、大きな差があると考えているが、未だ一般には周知されず、ほとんど知られていないとのことである。

使用しているエレメント、ナノエレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類等：

実験で使用しているエレメントはファイバーとのことであったが、微結晶セルロースも使用している旨の話があり、また微結晶セルロースはウイスキーとしての作用があるとの意見であった。ナノエレメント製造法は、French Press 法であり、繊維率・マトリックスの種類は 30wt% 程度まで、マトリックス樹脂はポリプロピレン、高密度ポリエチレン、フェノール樹脂、エポキシアクリレート、ポリカーボネート、アクリレートなどを使用している。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

1) コスト、2) マーケット（ただし、見せ掛けや宣伝でなく、本物の（honest）マーケット開発が求められる）。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

のこぎりくず（Saw dust）に発がん性の恐れがあることが分かったが、ナノエレメントは未だ分からない、あるかもしれない。しかし、ナノ材料分野では物質が大切に扱われ、乱暴に扱われることは少ないので、健康上の懸念は小さいのでないか。いずれにせよ、問題が生じるのは製造環境であって、製品化後に懸念があるとの認識は持ち合わせていない。

期待される用途・研究テーマ：

光学材料、高機能性材料、航空・宇宙分野、表面保護・機能化・化粧材、マイクロセンサー、マイクロカプセル等

その他：

異質のものを互いに結合させて強いものから壊れやすいものまで広範囲に作り分ける概念は製造レベルで重要である。セルロースなど生物材料では、細胞膜を再構成するといった視点が重要であろう。なお、次の国際会議などはかかわりがあるのでないか；ICFPAM（International Conference of Frontier Polymer and Advanced Material, 2007年6月、クラコフ、Poland）。なお本調査に関連して、このようなものはこれまでも沢山経験し、立派な報告書が作られている。しかし、報告書を作るのみではその次の段階に進まないのが通常であり、相互の努力が実るといい難いとの意見が示された。Rowell氏は、同じ費用を使うなら、訪問する学者、研究者を招待する International Symposium または Workshop を開催するのがより望ましいという意見を持っている。その理由として、Symposium は一方通行的でなく、参加者相互の情報交換や親睦の目的にも良い結果を与える。Gordon Conference のような目的意識を抑えた会議が増し、全体の意識向上に寄与することができれば、関連分野の発展は著しく促進されるであろうと主張された。セルロースナノファイバー複合材料のように種々の分野が相互に深く関連する分野では特にその必要性・効果が指摘され、学術分野と産業分野との調和が図れるかどうかが発展に重要な点と考えている。同氏は、このような国際的な会議開催を日本に出向いて支援するのはやぶさかでないと述べ、是非そのような努力をしてほしい、楽しみにしていると締めくくられた。なお、来春5月には9th International Conference on Wood & Natural Fiber-Plastic Composite が Madison 市で開催されるが、この会議には是非出席されたいとのコメントが付け加えられた。

(3) トロント大学 (University of Toronto, Canada)

< 研究機関の概要 >

大学創立 1827 年、学生数 7 万人を擁するカナダ最大の大学（世界で 18 位）。17 学部からなる総合大学で教職員数は 11,800 人。キャンパスはトロント市内外に位置し、学生の 70% が所属する主キャンパスである St. George は、市内中心地 Downtown 地域に位置する。他に Scarborough および Mississauga キャンパスがトロント市内および郊外あり、各々 15% 弱の学生が在籍する。留学生数は約 6000 人で総学生数の 10% 弱を占める。現時点での卒業生数は 42.2 万人。ノーベル賞受賞者 6 名(カナダ最多)。過去 20 年間でトロント大学の科学者達はカナダの各賞の 25% を占める(職員数の割合は 7 %) という実績を持つ研究・教育に秀でる大学である。



写真 1 Prof. Sain (右側)

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

M. M. Sain (教授), Center of Biocomposites and Biomaterials Processing (センター長)

現在の専門分野： バイオコンポジット、木質プラスチック複合体

セルロースナノ材料に関する活動状況：

特にナノ複合材料に限らず、コスメテック、建築、および自動車用セルロース複合材料の開発、医学系グループと協力して進行中の医用材料の開発などについての研究を進めている。現在進行中のプロジェクトとしては、企業との共同研究が複数進行している。

Sain 教授の研究室メンバーは 24 名で PhD 保持者はそのうち 10 名。その中の 5 名の PhD 保持者が表面改質の研究にかかわっている。本分野は、多方面の分野にまたがる広い知識が求められ、相互に関連しあっている。発展のためには諸分野の協力が不可欠である。既に Oxsmann 教授(スウェーデン)とは国際的な共同研究を進めつつあるが、多分野にわたる共同研究が不可欠であり、どのような形で共同研究を歓迎するとのことであった。設備・装置では上記ラマン以外に X 線トポグラフィーがあり、比重差がある物質が分散する複合体中の分散状態を 3 次元図で見ることができる。その他に整備されている装置は混連、成形、熱分析、機械強度その他の特性評価用の製造、試験試験装置に加えて、表面分析、酵素分析 (MALDI-TOF)、遺伝子解析、培養等広く充実しており、学部の一つのビルディングの 75% 程度を占有する印象を持つほどであった。さらに、新たにスペースを得て設営中であり、ますます拡大、充実しつつあるとの印象を受けた。



写真 1 大型の熱変形試験装置



写真 2 新規射出成形機導入工事場所
(中で自動車部品の試験が行われていた)

最近のトピック：

セルロースナノファイバー複合材に関わる米国化学会初めてのセッション開催のオーガナイザー、同セッション発表の論文集発行(2006 年 6 月、アメリカ化学会発行、ACS Symposium Series 938)。

関連プロジェクトに関する情報：

カナダの国や州の政府等はこの分野に余りファンドを出していないのが現状である。今回の調査プロジェクトを成功させてぜひカナダ政府に圧力をかけてもらうことを期待している。

同分野で他にどのような研究者を知っているか：

上記アメリカ化学会論文集に掲載されている著者が該当する。Oxsmann (スウェーデン), Eichhorn (イギリス), Zimmermann (スイス), Gray (カナダ), Renekar (US)、Winter (US), Yano (日本), W. Kwan (カナダ)、ルフレ(仏)。

セルロースナノ材料研究を始めた経緯：

従来より木材または木質繊維/プラスチック複合体の開発研究を行ってきた。その経緯の中でナノファイバーの効果に注目してこの分野にも進出したというのが実情である。自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ・期待：生分解性、持続型資源、強度特性、ガスバリア性、その他性能については、現状では必ずしも社会から大きな期待が寄せられ

ているわけではなく、微小というべきである。研究費についても取りやすいとは言えず、特に公的ファンドはとり難いようである。

使用しているエレメント、ナノエレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類等：

ミクロサイズのパルプから、ナノファイバー、ナノウィスカーに及ぶセルロース系材料全体を使い適材適所を考えながら検討を行っている。ナノエレメント製造法については、水を使わない方法または、水の使用を極力抑える方法が重要となると考えている。マトリックスの種類はポリ乳酸、ポリヒドロキシメチルアクリレート、ポリエチレンが中心である。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

ナノ分散、ナノエレメント製造など数多くあるが、経済性のある製造法の開発、即ち低コストのエレメント製造法と表面改質・分散技術、その手段として代謝系の利用、酵素の利用、酵素コストの低減が大切であると考えている。

コンポジットで特性を出すには補強材のアスペクト比が20以上必要である。ファイバーの表面デザインはキーテクノロジーの一つであるが、酵素法、化学的方法が考えられ、水素結合の制御技術が重要である。表面のみにおける水素結合状態の変化を測定するため専用に顕微鏡ラマンスペクトルを導入して検討を開始した。ナノファイバー化の段階では酵素処理を取り入れている。5日間の酵素処理で長さは半分になり、太さは5%程度減少する。酵素処理の利点はコスト低減が達成できることにある。ただし、まだまだ酵素の値段を下げる必要がある。酵素開発は、各自スクリーニングを行うことにより、地域・場所を選ばず独自に行うことが可能であり、潜在的ポテンシャルは大きい。



写真3 中央が酵素処理の専門研究者

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

ISO のワーキンググループでファイバーの安全性についてレポートを作った。[Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) during the 10th plenary meeting of 10 March 2006, The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies]. 委員は英、カナダ、US、スウェーデン等。Nano Tec Comitee Group 7 Working Group 3. Web からアクセスできる(会員になるこ

とが必要かもしれない)。植物ファイバーの安全性は植物によって異なり、Flax(亜麻)はアレルギー性がある。製造工程での Dust(埃、挽き粉等)は減らすべきである。

期待される用途・研究テーマ：

1) バイオメディカル、2) 輸送(航空、自動車産業)、3) エレクトロニクス 4) コスメテック。例えば、血液保存用のポリエチレン袋は1%のナノファイバーの添加で厚みを2分の1にできる。体内に入れる各種の膨張材や義足など、用途は多い現在同用途に使用されているシリコン系の材料には問題が多く代替へのポテンシャルは高い。バイオメディカル分野は、現在カナダで年間6兆円のマーケット規模を持つ。PVA/セルロース複合体などへ大きい期待が寄せられている。

産業界との関係：

メディカル、自動車、コスメテック 他

(4) コンコルディア大学 (Concordia University, Canada)

< 研究機関の概要 >

学生数 4 万人、4 学部からなる公立大学。モントリオール市内中心部に位置し、コンパクトなキャンパスに集中して研究・教育を行っている。複合材料研究センター (Concordia Center of Composites) は 1979 年に設置され、1) 複合材料成形 (フィラメントワインディング、組物及び 3 次元複合材料作製技術等) 2) 構造設計 (有限要素法、CAE 手法等) 3) 構造物評価 (Acoustic Emission 解析、超音波解析等) 4) 特性評価技術開発 (機械的性質、熱的性質等) 5) 新材料及び成形技術開発 (ナノコンポジット、セラミック複合材料等) の 5 分野の研究、教育、産業支援を行っている。地域に航空機産業 (特にヘリコプター最大手メーカー Bell 社がモントリオール郊外に位置している) があり、土木建築を含めて大型構造物に主要対象を置いている。昨年新築されたビルの地下に重量級の各種試験のための装置が、また最上階に屋外排気の都合上複合材料のハンドレイアップ等成形室及び軽量の試験機を完備している (DSC, TGA, DMA 等の熱分析機器、FTIR, DEA, 表面 Profile メーター、二軸テスター、燃焼試験機、組みひも編機、フィラメントワインディング機等)。支援協力企業としては前述 Bell ヘリコプター以外に、Ford、Bombardier、Forintec Canada 等 14 社の名前があった。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

S. V. Hoa (教授), Concordia Center of Composites (センター長、1979 年設立当初から)

現在の専門分野：高分子系複合材料、ナノコンポジット (クレーおよびカーボンナノファイバー充填エポキシおよびウレタン複合体)。Hoa 教授は複合体中へのフィラー分散技術及び分散解析を専門とする。



写真 1 Prof. Suong V. Hoa (中央)

セルロースナノ材料に関する活動状況：

従来より、無機系強化材 (ガラス繊維、炭素繊維、クレー等) を対象とする研究を行っている。植物繊維はほとんど取り扱っていない。植物繊維の分散については共同研究で検討を開始し始めている段階にある (日本大学生産工学部 辻教授等)。

最近のトピック：

エポキシ複合材のナノクレー分散による顕著な吸水性低下および耐熱性向上（エポキシ樹脂にゴムとナノクレーを加えることにより、7.5 倍の強度向上が達成された）。

関連プロジェクトに関する情報：

カナダ政府はグリーンプログラムに関する支援を増加中であるが、コミュニティにおけるセルロースナノコンポジットの噂、評判は耳にすることはなく、低レベルに留まっている。

自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ・期待：

Hoa 教授が研究開発の主要対象としている航空機産業では高強度、高耐熱性への要求が強く、植物繊維への信頼性は高くないとのことであった。航空機産業では炭素繊維を選択する。植物繊維複合材料は、航空機産業と比較して強度がやや低いレベルの自動車産業等への利用が適して良い対象になると考えている。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

クレーは安全であり、炭素繊維は有害であることが既に知られている。セルロースファイバーは現在のところ不明であるが、「たぶん安全である」と考えている。

材料開発のポイント、求められるブレイクスルー：

分散技術の視点に立つと、ナノクレーの分散は容易であるがカーボンナノチューブは凝集しやすく均一な分散が難しい。セルロースナノファイバーは両者の中間に位置すると考えている。優れた複合材を作るためのキーテクノロジーは分散であり、良好な分散が達成できればセルロースナノファイバー複合材は十分な強度が期待できる。Hoa 教授は、従来無機繊維で強化したエポキシ樹脂やフェノール樹脂のような熱硬化性樹脂マトリックスについての豊かな経験を持っているが、一部でエンジニアリングプラスチックに属する高性能、高耐熱性の熱可塑性樹脂についての経験も持ち合わせているように見受けられた（実物あり）。これらの樹脂は一般に粘性が高く、さらに熱硬化性樹脂では硬化の進行につれてより粘性の増加が伴う。このような条件下でのフィラー分散は容易でなく、良好な分散の達成が複合体物性を決めるキーテクノロジーとなることは容易に推察できる。セルロースファイバーを用いる複合体においてもフィラー量の増加に伴いマトリックスの粘性増加が起こることが広く知られているので、分散の専門家である教授の指摘は注目すべきであろう。

その他：

ナノフィラーの特徴は少量の添加で高強度が得られることがひとつであり、その他の機能（カーボンナノチューブ 2 - 3 % 添加で高い導電性が得られる）においても少量の添加で高い効果が得られている。Hoa 教授は混合（Mixing）の専門家と自称し、複合体の製造および物性試験を行う機械装置が充実している（写真参照、他にインパクトテスター、バイアキシャルテスター、組みひも編機（Braiding Machine））。



写真 2 単繊維引張試験機

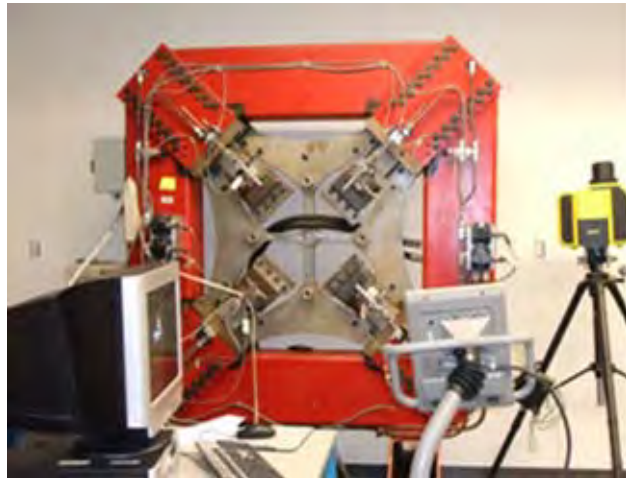


写真 3 2軸引張試験機

(5) マギル大学 (McGill University, Canada)

< 研究機関の概要 >

創立は 1821 年の総合大学で、カナダで入学学生の成績が最も優れる名門校。モントリオール市内中心部に近い場所に位置し 11 学部、4 病院を擁する。在籍学生数約 3.3 万人、教員数 1500 名、卒業生 17.4 万人、ノーベル賞受賞者 4 名、オスカー受賞者 8 名。世界のトップランク大学を示す調査 (Times Higher Education Supplement) ではカナダで唯一 25 位までに入り、研究志向性が強い優れた大学として周知である。



写真 1 Prof. Gray (右側)

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

D. G. Gray (教授) , NSERC/Paprican Chair, Cellulose Properties and Utilization

現在の専門分野：セルロース及びその誘導体の化学

セルロースナノ材料に関する活動状況：現在研究しているが未発表なので公表できない。

最近のトピック：

純セルロースナノクリスタルがキラルネマチック液晶の特徴を示すことの発見、セロリの筋がセルロースから成り、木材パルプと同じ左巻きセルロースヘリックスをとることを見出したこと。何がこのような一部ずれた規則性を与えているのか等に興味の中心があるようである。

関連プロジェクトに関する情報：

大きいネットワークはないと思う。

自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ・期待：

政府 > 企業 > 大学の順に興味低下しているとの印象を持っている。また、コミュニティにおけるセルロースナノコンポジットの噂、評判は高くなく、最も低いレベルに留まっていると感じている。ただし、大学はそのうち強い興味を持つようになるであろうとの予想であった。

同分野で他にどのような研究者を知っているか：

矢野教授 (日本)、Prof. Lindstrom (KTH、オランダ)。セルロース系の日本の研究者としては杉山教授 (京大)、柴田氏 (ダイセル化学工業)。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

各々の専門から見たときのセルロースナノコンポジットのポテンシャルについては、役立つものができてから各方面でポテンシャルが上昇すると考えている。製造コストおよびマトリックス／繊維の界面親和性が重要点になると思う。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

セルロースファイバーについてはFDAが安全といい、本学 Department of Public Health は懸念を示している。自分自身は余り心配していないが、裁断や、凍結乾燥の取り出し操作等は学生にやらせていない。

その他：

矢野教授の業績は授業で紹介しているとのことであった。Gray 教授は静かな学究の印象が強く、自らが面白いと感じる現象について少人数で集中的に研究したいとの意向を強く持つとの印象が強い。今回の調査でこれまでに訪問した研究者がすべて工学系の分野に所属していたのと比較して、Gray 教授は日本では理学部である化学教室に所属するところに違いが感じられる。同教授は産業的な活動の中に組み込まれることを歓迎していないように感じられた。興味の中心はセルロースが配向した集合（液晶）、自己配向性にある。例えば、結晶の周囲にある溶液のイオン強度変化によりセルロースの自己配向が影響を受け、色が変わるなどの現象に強い興味を持っている。これは、現在我々が志向している方向とはやや異なるが、大きく眺めると両者の手法としては共通項が存在し、相互に補完しうる。例を挙げると、自己配向現象や分散性を支配する因子の解明のためにはセルロースファイバーの極めて表面だけの修飾ができれば興味深いという点では意見の一致を見た。そのような検出法として XPS や最近の方法として Single Molecular Spectroscopy などに可能性があることを指摘していただいた。

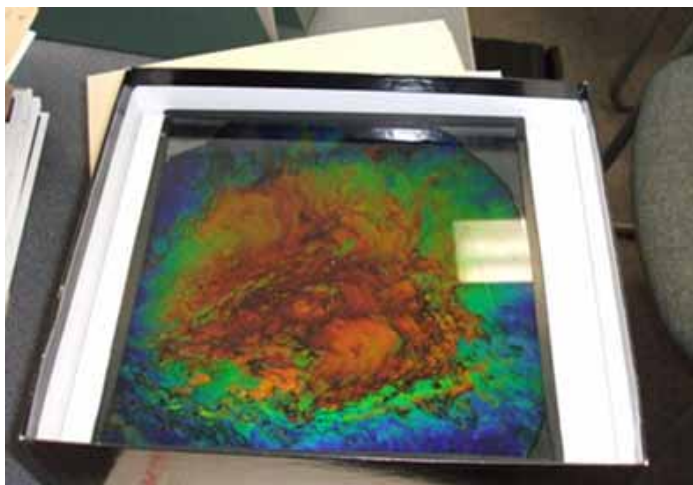


写真 2 液晶性セルロース誘導体

(6) ケベック大学高等工科大学

(Universite du Quebec, Ecole de Technologie Superieure, Canada)

< 研究機関の概要 >

ケベック州立大学として州立行政学院、州立科学研究所、テレビ通信大学など 11 の単科大学から構成されている内の一つで、次世代の産業界におけるエンジニアを育てるための教育研究を主眼とした大学である。学生数は 4,500 人で、年間の授業時間のうち最低 30% は、Workterms として 900 社以上の登録企業の中で実践教育を受ける。その間学生は平均 C\$10,000 のサラリーを貰うなどユニークな教育体系を取っている。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Anh Dung Ngo (教授), Conception, Securite du travail et materiaux composites,
Department de genie mecanique

現在の専門分野：Polymer Composites



写真 1 Prof. Anh Dung Ngo

セルロースナノ材料に関する活動状況：

ヘンプ、ココヤシ繊維など植物由来の補強繊維の性質並びにこれらの繊維を用いた高分子系複合材料の成形技術、力学的特性、熱的特性、繊維 / 樹脂界面制御の研究をベースに、今後セルロースナノファイバーの特性、同ナノコンポジットに関する研究に取り組んで行きたい。

最近のトピック：

リサイクル可能な熱可塑性樹脂複合材料の補強繊維として近年、その優れた力学的特性からヘンプ、ココヤシなどの植物繊維がガラス繊維代替として注目されている。しかしながら、これらはセルロース系の繊維であることからその吸湿、吸水特性が複合材料としての特に長時間後の物理的及び力学的特性に影響を及ぼすことが懸念されている。そこで、これら植物繊維における吸湿水分の拡散メカニズムや繊維物性に及ぼす水分の影響などを詳細に調査した。また、これらヘンプ及びココヤシ繊維の引張弾性率、強度、伸びに及ぼす温度、湿度が及ぼす影響について数値解析 (ANN : Artificial Neural Network 法) を行い、実験値とほぼ一致するモデル予測式を見出した。

セルロースナノ材料研究を始めた経緯：

今年度から詳細準備・調査し、出来るだけ早い時期から取り組み始めたい。

関連プロジェクトに関する情報：

2006 年度、本学に政府基金として環境関連の特に製品づくりのための設備予算が付き、今後この中でセルロースナノコンポジットの研究も実施して行きたい。本学は、産業界における将来の職業技術者としての教育にも重点をおいていることから、環境に配慮し、再生可能資源の有効活用をはかる製品づくりのための教育、研究開発を期待されている。

研究費取得状況：

大学全体で、今年度(2006 年度)カナダ政府から下記テーマのもと主に設備費として 700 万 C\$ (約 7 億円) の予算を獲得した。

“Research center for product development respecting the environment (環境に配慮した製品づくりのための研究センター)”

この予算の中で、Prof. Ugo チームは下記を分担し、研究室とは別建物の一角にヘンシェルミキサー、2 軸混練機、射出成形機などの設備がまさに導入されている所であった。

“Manufacturing system for natural fiber reinforced composite laboratory (植物繊維強化複合材料の製造システムの研究部門)”



写真 2 ドイツから到着した今回新設設備の一部

使用しているエレメント、ナノエレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類等：

セルロースナノファイバーはまだ扱ったことがない。ナノファイバーそのものの性質、特性についても興味を持っており研究を進めたい。マトリックス樹脂としては、産業分野において最も使用量の多いポリプロピレンを想定している。その効果としてはまずはガラス繊維の少量での代替、さらにセルロースナノファイバーを使用することによる新たな性能・機能発現に期待し、目を配りたい。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

産業材料としてセルロースナノファイバーの製造手法、疎水性であるポリプロピレンへのナノ分散が重要になるであろう。そのためにはナノファイバーの表面処理法、最適コンパウンド化の研究開発、また実用性能としては長期安定性、耐久性さらにリサイクル性な

どが必要。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

重要な一面であり、今後とも意識している。

期待される用途・研究テーマ：

自動車用材料、建築材料等

産業界との関係：

将来の職業技術者を育成する教育に重点を置いているため、1年間のインターンシップ期間を設け、関連の企業において実地教育を受けるカリキュラムを組んでいることから産業界との結び付きは普段から強い。ただ、有能な人材の送り出し／受け入れでの関係が強く、プライベート企業との共同研究、共同開発自身はそう多くなく、自主研究が多い。

その他：

高分子系複合材料（CFRP、GFRPなど）を使用した学生による具体的な完成品としての製品作りには力を入れており、毎年国内のコンテストで入賞を重ねている。材料の種類とその特徴、加工方法などの基礎から製品設計、製作など実践教育に主眼を置いているのにも関わらず、先進の研究動向にも着目し、研究を進めていることが強く印象に残った。



写真 3 2003 軽量小型模型飛行機



写真 4 Mini Baja ETS in 2005

(7) カナダ国立産業材料研究所

(National Research Council Canada, Industrial Material Institute, Canada)

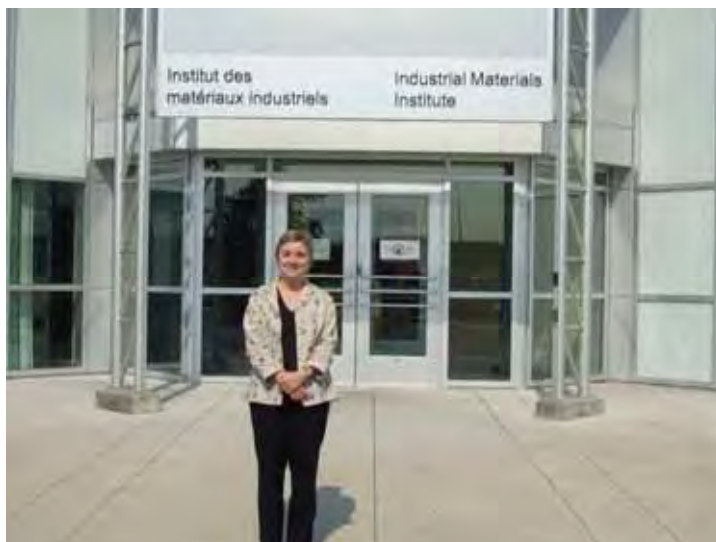


写真 1 Dr. J. Denault 氏とカナダ国立産業材料研究所

< 研究機関の概要 >

カナダ国立の産業技術研究所で、13州ごとに1ヶ所ずつ立地されている。それぞれの研究所の特徴は、地域産業に密接に関連した内容となっている。ケベック州はもともと Bombardier 社、Bell 社など航空機、ヘリコプター産業関連企業が多く、金属、高分子、セラミック及びそれらの複合材料、合金材料など材料関連に特化した内容の研究所である。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Johanne Denault, Group Leader, Advanced Materials Design / Structural Polymer & Composites

現在の専門分野： Polymer/Clay Nano Composites

セルロースナノ材料に関する活動状況：

ポリ乳酸 / 有機クレイ系ナノコンポジットの研究にて得たナノ材料複合化技術を、ベースにセルロース系ナノコンポジットに関する研究開発に出来るだけ早く参入展開して行きたい意向。

最近のトピック：

溶融混練法による有機化ナノクレイ / ポリ乳酸ナノコンポジット作製が可能となった。プロセッシング過程で有機化クレイの化学種を変化させることでナノクレイ / 樹脂間の分子レベルでの強固な界面相互作用が発現できるように最適化を行った。これらは、基材の劣化、酸化を出来るだけ最小限にするような混練条件でもある。ナノ分散性、結晶構造、熱機械特性などは X 線解析、TEM、SEM、DSC、DMTA などにより検討している。

セルロースナノ材料研究を始めた経緯：

研究所全体がカナダの次世代産業の一つとしてライフサイエンス関連生体適用材料の開発に近年勢力を傾注している中で、生体適合性のあるセルロースナノファイバーを用いたナ

ノコンポジットの研究開発に取り組みたい意向が強い。特に、インプラント強化材としての炭素繊維代替をターゲットとしている。



写真 2 生体適合材料試験室

関連プロジェクトに関する情報：

セルロースナノコンポジットの研究者はカナダではまだまだ少ない。Prof. M. Sain(Univ. Tronto)がセルロースナノコンポジットの研究を行っている。多くの関係情報を集めたい。

研究費取得状況：

生体適用材料開発の関係で予算化可能。

使用しているエレメント、ナノエレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類等：

セルロースナノファイバーそのものはまだ扱ったことがない。マトリックス樹脂としては、近年再生可能資源から得られるポリ乳酸に着目し、有機化シリカクレイとのナノコンポジットを研究開発の実績があるため、セルロースナノファイバーのマトリクスとしてもまずはポリ乳酸で試してみたい。繊維率は 10wt%以下。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

セルロースナノファイバー / 樹脂界面相をコントロールした上でのナノ分散が重要になるであろう。加工上はその成形性、また実用性能としては性能の長期安定性、耐久性も必要。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

生体適合性があると考えている。

期待される用途・研究テーマ：

インプラント等の生体適合性材料。

[木粉又はフラックス / ポリ乳酸]複合材料、[クレイ / ポリ乳酸]ナノコンポジットを比較試料として、BNF / ポリ乳酸の 1) 吸水特性、2) 低温耐久性、3) 長期性能安定性試験を実施したいため、日本側から試験片の提供を要望された。

産業界との関係：

カナダの産業振興の一環並びに産業界のニーズを先取りした形での研究開発を実施。基礎研究をもとに企業における実用化、事業化まで支援する体制で、関係企業との共同研究開発も多い。保有設備も高分子、複合材料関係での材料評価機器の他にバッチ式ニーダー、

2 軸混練機、射出成形機、多軸押出機、ブロー成形機、大型オートクレーブなど生産レベルの大型加工機を試作センターに多数設置している。

その他：

技術系職員 1 6 0 名のうち、研究者が 9 0 名、テクニシャンが 7 0 名とのこと。実際の加工機、製造機でのテスト段階までを所内で行うためテクニシャンの人数が多く、さらに所内にパーツ加工センター（ショップ）を持つなど即時的な実加工機並びに研究設備の改良、試作など実際のものづくりを想定した陣容、規模には驚かされた。



写真 3 試作センターの内部



写真 4 軸径 45 の 2 軸混練機



写真 5 直交フィーダー付 2 軸混練機



写真 6 型締圧 120t の射出成形機



写真 7 オートクレーブ



写真 8 パーツ加工センター(ショップ)

平成18年度NEDO国際共同研究先導調査事業
「バイオオマスナノファイバーの製造と利用に関する欧米の研究動向調査」
第2回調査委員会 19/2/13化学会館

欧米調査の報告 北米 1

京都市産業技術研究所
北川 和男

北 米 1

1. 調査期間:平成18年9月9日～平成18年9月18日
2. 調査員:(協力者)近畿大学 教授 岡本 忠
(協力者)京都市産業技術研究所 研究部長 北川和男
3. 調査先:
 - 1)ワシントン州立大学及び同大学建築材屋外暴露試験研究所
Dr. Robert J. Tichy
 - 2)米国農林省林産研究所(Forest Products Laboratory, USDS)
Prof. Roger M. Rowell
 - 3)トロント大学(Center for Biocomposites and Biomaterials Processing)
Prof. Mohini M. Sain
 - 4)コンコルディア大学(Concordia Center for Composites)
Prof. Suong V. Hoa
 - 5)マギル大学(Cellulose Properties and Utilization)
Prof. Derek G. Gray
 - 6)カナダ国立産業材料研究所(Advanced Materials Design/Structural Polymer & composites)
Dr. Johanne Denault
 - 7)ケベック大学高等工科大学
Prof. Anh Dung Ngo



Prof. M. M. Sain

調査先: University of Tronto,
Director, Centre for Biocomposites and
Biomaterials Processing, Faculty of Forestry

研究機関の概要: 大学創立1827年、学生数7万人を擁するカナダ最大の大学(世界で18位)。17学部からなる総合大学で教職員数は11,800人。キャンパスはトロント市内外に位置する。現時点での卒業生数は42.2万人。ノーベル賞受賞者6名(カナダ最多)。過去20年間でトロント大学の科学者達はカナダの各賞の25%を占める(職員数の割合は7%)という実績を持つ研究・教育に秀でる大学である。研究室メンバー: 24名うちPhDは10名、そのうち5名は表面改質研究。

専門分野: バイオコンポジット、木質プラスチック複合体

最近のトピック: BNFに関する米国化学会(ACS)初めてのセッション開催のオーガナイザー、同セッション発表の論文集発行(2006年6月、ACS Symposium Series 938)

プロジェクト: 企業との共同研究複数進行中



アクティビティ:

1) エLEMENTとしてはマイクロサイズのパルプから、ナノファイバー、ナノウイスカーまでを適材適所を考えながら使用。ナノELEMENT製造法については、水を使わない方法または、水の使用を極力抑える方法が重要となると考えている。

2) ナノ複合材料に限らず、コスメテック、建築、および自動車用セルローズ複合材料の開発、医学系グループと協力して医用材料の開発などの開発を進行中。マトリックスは、PLA、PHMA(ポリトリロキシメチルアクリレート)、PEなど

2) Oxsmán教授(スウェーデン)と国際共同研究実施中。

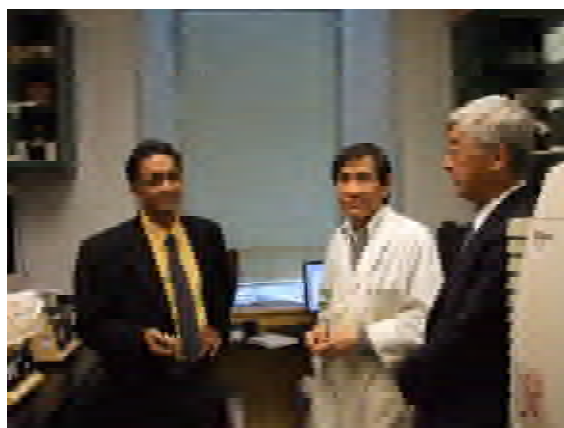
設備・装置: 顕微ラマン、X線トポグラフィー、酵素分析(MALDI-TOF)、遺伝子解析、培養装置など

期待される用途: 1) バイオメディカル(年間6兆円規模)、2) 自動車、3) エレクトロニクス、4) コスメテック

材料開発のポイント:

1) 低コストのナノELEMENT製造法と表面改質・分散技術。その手段として代謝系の利用、酵素の利用を考えている。

2) ファイバーの表面デザインはキーテクノロジーの一つ。酵素法、化学的方法が考えられ、水素結合の制御技術が重要。表面のみにおける水素結合状態の変化を測定するため専用に顕微ラマンスペクトルを導入。ナノファイバー化の段階で酵素処理を取り入れている。5日間の酵素処理で長さは半分になり、太さは5%程度減少する。酵素処理の利点はコスト低減が達成できることにある。



酵素処理の専門研究者

ナノエレメントに関する健康上の懸念:

ISO のワーキンググループでファイバーの安全性についてレポートを作った。委員は英、カナダ、US、スウェーデン等。

[Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) during the 10th plenary meeting of 10 March 2006, The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies]. Nano Tec Comitee Group 7 Working Group 3.

Web からアクセスできる(会員になることが必要かもしれない)



Dr. J. Denault

調査先: カナダ国立産業材料研究所

National Research Council Canada,
Industrial Material Institute, Leader, Group
of Advanced Materials Design / Structural
Polymer & Composites

研究機関の概要: 国立産業技術研究所で、13州ごとに1ヶ所ずつ立地。地域産業に密着。ケベック州はBonbardia 社、Bell社など航空機、ヘリコプター産業関連企業が多く、金属、高分子、セラミック及びそれらの複合材料、合金材料など材料関連に特化した内容の研究所である。研究者90名、テクニシャン70名。



専門分野: *Polymer/Clay Nano Composites*

アクティビティ:

ポリ乳酸／有機クレイ系ナノコンポジットの研究で得たナノ複合化技術をベースにセルロース系ナノコンポジットの研究開発に出来るだけ早く参入展開したい。

セルロースナノ材料研究を始めた経緯:

研究所全体がカナダの次世代産業の一つとしてライフサイエンス関連生体適用材料の開発に近年勢力を傾注している。生体適合性のあるセルロースナノファイバー用いたナノコンポジットの研究開発に取り組みたい。特に、インプラント強化材としての炭素繊維代替をターゲット。



生体適合材料試験室

関連プロジェクトに関する情報:

セルロースナノコンポジットの研究者はカナダではまだまだ少ない。多くの関係情報を集めたい。

生体適用材料開発で予算化可能。

ま と め

1) 今回のセルロース研究者: ナノコンポジット化に直接興味を持っていない。

ウッドプラスチック、クレイ系ナノコンポジットなど複合化、コンポジット研究者:
BNFナノコンポジットに興味を示し、一部で先行研究を始めている。
従って、表立ったコミュニティの形成にまで至っていない。

2) BNF / 樹脂ナノコンポジットの作製: 熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂を問わず
小容量の熱圧縮成形によるフィルム若しくはシート材規模。水系であるBNFと多
くの疎水性である熱可塑性樹脂とのコンパウンド(ペレット)作製、射出成形、押
出成形といった数kg ~ 数十kgレベルの開発にまで至っていない。

3) 目標用途展開は、複数の機関でバイオメディカルが筆頭に挙げられ、我が国
における自動車用外装材、電気・電子部材、精密部材等と比較して際立った違
いを見せた。BNF自身がまだまだ非常に高価な基材として位置づけられている。

第二次北米調査：平成 18 年 9 月 24 日～平成 18 年 10 月 1 日

(1) コーネル大学 (Cornell University, USA)

<研究機関の概要>

米国有数の名門私立大学，アイビーリーグ校である。訪問した Netravali 研究室は College of Human Ecology の Department of Textiles and Apparel に属する。この学科では衣服織物材料の研究が主であったが，現在は繊維材料に関する研究が広く行われ、近々 Department of Fiber Science and Apparel と名称変更予定である。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Anil Netravali (教授)，Department of Textiles and Apparel

現在の専門分野：Green Composites

セルロースナノ材料に関する活動状況：

Netravali 教授は植物繊維にて植物由来の樹脂を強化するバイオマス系複合材料について研究している。近年広く認識されるようになった“Green Composite”という用語を命名したこの分野の第一人者である。

最近のトピック：

直径がマイクロレベルからナノレベルに至る種々の植物繊維を複合材の強化繊維として用いている。最近では強化繊維そのものだけでなく、マトリックス樹脂の物性向上にも力点を置いており、大豆タンパク系樹脂を中心とする植物由来樹脂を対象にクレイ系ナノコンポジット化やセルロースマイクロフィブリル系ナノコンポジット化を行っている。ナノファイバーではないが、植物性繊維として、高分子セルロースをそのままリン酸に溶解し液晶状態で紡糸した一種の再生セルロース（但し、ビスコースレーヨンとは異なる）にも注目している。重合度が 6000 程度ありセルロース分子鎖の結晶化度・配向度が高い。

セルロースナノ材料研究を始めた経緯：

専門は繊維科学。Green Composites 関連研究との位置づけ。パイナップル繊維、ラミー繊維と大豆タンパク樹脂、スターチとの複合材料の研究を経て、2004 年頃からセルロースナノファイバーを用いた複合材研究にも着手。比表面積増加（複合材中の界面の増加）効果に着目。

関連プロジェクトに関する情報：

Green Composites, Cellulose Nanocomposites とともに既存プロジェクトの認識はない。

自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ、期待：

セルロースナノコンポジットは米国ではまだかなり新しい分野である。研究者も現状では数えるほどしかいないが、ポテンシャルは高い。持続可能資源としての植物材料から、生分解性と高性能を兼ね備えた複合材料が得られると期待。

研究費取得状況：

京都議定書の採択すらしていない米国では“Green Composites”が環境に良いというだけでは難しい。とはいえ、インダストリーでは自動車会社（Ford, Toyota, Nissan 等）は Green Composites に興味がある。

植物繊維材料との違い：

比表面積の違い。ナノ分散すればマトリックス樹脂の弾性率のみならず耐熱性の向上も期待できる。

使用しているエレメント、ナノエレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類等：

セルロースナノファイバーとしてはダイセル化学工業のマイクロフィブリル化セルロース（商標セリッシュ）を用いている。一方、ナノクレイ強化も行っており、モンモリロナイト（商標 Cloisite）を用いている。添加による弾性率向上効果は両者ともにあるが、強度・靱性向上効果は破壊伸びを低下させないという意味でセルロースナノファイバーの方が優れている。セルロースナノファイバーの高アスペクト比が効いているのではないかとコメント。以上のようにナノエレメント自体は購入しており、自ら作成してはいない。ナノファイバーを得るには高圧ホモジナイザー法が良いと聞いている。

生分解性をマトリックス種の選択基準として重要視しているが、樹脂そのものが高強度でなければ複合材としてハイパフォーマンスとならないと考えている。現在は大豆タンパク樹脂を用いている。ナノエレメント分散法としては、ナノクレイの場合もセルロースナノファイバーの場合もともにまず水分散液としておき、生分解樹脂の水分散液とのブレンドを行う。現在のところは4%程度の繊維率。あまり入れすぎるとかえって弱くなる。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

セルロースの結晶構造がセルロースのまま残されていることが強化繊維の高強度性を保つために重要。セルロース系廃棄物からファイバーを取り出すことがコスト面から求められる。材料開発の一番のキーはコストパフォーマンス向上にあると考えているが、ナノ分散することがそのまま複合材としての高強度に結びつくかどうかは不明確。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

カーボンナノファイバーは肺等人体に突きささり、またカーボンそのものの性質としても生体にとって安全とはいえない。セルロースは人体からの拒否反応がなく、引っ張り剛性は高いが曲げ剛性としては低い。だからナノファイバーとしてフレキシブルで人体に刺さらず安全性が高いと考えている（但し、自らデータをとっているわけではない）。

期待される用途・研究テーマ：

Green Composites は石油由来の樹脂系複合材に匹敵するパフォーマンスを有するようになれば、パッケージング材、スケートボード、家具等の多くのプラスチック系材料を置き換えるポテンシャルを持つ。生分解性データも重要。セルロース系材料については、生体適合性を活かし医療関係への展開にも期待する。

産業界との関係：

Ford 等の自動車会社へのアプローチを行っている。

その他：

大学内には、ナノバイオテクノロジーセンター（図2）を2003年に設置し、オングストロームオーダーの観察ができる超高分解能電子顕微鏡をはじめとして多くの先進測定・分析機器を備えてこれらを学内のみならず国内の大学・研究機関にも開放してナノテク関連の研究を推進しており、大学が総力を挙げてナノテクに取り組む姿勢がよく分かった。これらの多くは各界で活躍する卒業生の寄付金により賄われており、700万冊に及ぶ図書館の蔵書やキャンパスの自然の美しさと合わせて、アイビーリーグエリート校の全体的な底力を感じた。



写真 1 ドラフト内での大豆タンパク系生分解樹脂の調製



写真 2 インストロン社製力学試験機



写真 3 左が Netravali 教授



写真 4 ナノバイオテクノロジーセンター



写真 5 ナノバイオテクノロジーセンター内の
測定機器

(2) ニューヨーク州立大学シラキース校

(SUNY-ESF(State University of New York Environmental science and Forestry, USA))

<研究機関の概要>

64 カ所にキャンパスを有するニューヨーク州立大学のシラキース校にある。環境科学、森林学に実績がある。教授の研究室は森林資源を中心とする天然物に研究の焦点をあて、主に炭水化物系の新機能材料開発や構造解析を行っている。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

William T. Winter (教授) , Cellulose Research Institute and Department of Chemistry

現在の専門分野：Cellulose Nanofiber, Cellulose Nanocomposites, Carbohydrates



写真 1 右端が Winter 教授

セルロースナノ材料に関する活動状況：

セルロースナノファイバーを酸加水分解法にて自製。生分解性ポリマーマトリックスをナノファイバーにて強化した複合材について研究中。その際、界面制御のためのファイバー表面の化学修飾に力を入れている。

最近のトピック：

ナノ材料の製造設備としては大きい 2 2 L 容の反応容器を設置した。砂糖大根絞りかす、麦わら (Wheat Straw) やりんごやオレンジの皮といったセルロース系廃棄物を原料とし、硫酸による非晶部の加水分解により結晶部のみを残し、原料 4 0 0 g から 2 8 0 g のセルロースナノファイバーを得る。同装置で海老の殻を原料とすればキチンのナノファイバーも得られる。得られたセルロースナノファイバーへの表面修飾 (水酸基を起点とした各種エステル化、特に無水マレイン酸や乳酸のような環状化合物を反応させ、さらにはそこからオリゴマー鎖、ポリマー鎖をグラフトする等) を得意とする。これにより、コンポジット化におけるマトリックスとの界面制御 (相溶化度のコントロール) を行っている。



写真 2 セルロースナノファイバー作製用 22L 容反応装置

セルロースナノ材料研究を始めた経緯：

元々は炭水化物の結晶構造解析が専門。セルロース結晶のナノ材料としてのポテンシャルに着目した。

関連プロジェクトに関する情報：

米国バージニアポリテックの Maren Roman 助教授は、数年前までこの Winter 教授の学生として優れた働きをし、現在も同分野にて活躍中。Dr.Orts (USDA) も同分野で活躍。

自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ、期待：

持続可能資源から得られ、生分解性と高性能を兼ね備えた材料

研究費取得状況：

簡単ではなく、苦労する。こうした応用研究でグラントを得ることで、一方で地道な基礎研究も続けたい。

植物繊維材料との違い：

比表面積の違い。また、Prof.Winter の方法によれば、高結晶化度、高配向性のナノ補強材料となる（植物パルプそのもののセルロース結晶化度が 60 % であっても、非晶部を除いた針状ナノ結晶の結晶化度はほぼ 100 % ）。

使用しているエレメント、ナノエレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類等：

マトリックスは生分解性の観点からポリカプロラクトン、ポリ乳酸、Soybean Oil 系ポリマー（エポキシタイプとアクリルタイプがある。エポキシタイプは熱硬化、アクリルタイプは光硬化）を選択。ポリマー分散においては現在のところは 10% 程度の繊維率。あまり入れすぎるとかえって弱くなる。マトリックスへのナノエレメントの分散には、エクストルーダーを用いている。ナノファイバーの表面化学修飾によるマトリックスとの相性合

わせが分散のキーであり、それ以外の分散剤は現在用いていない。アイデアとしてナノファイバーの表面修飾の際にグラフトポリマー鎖を長くすれば、それがそのままマトリックスにもなり得る。

複合化は通常の押出機によって行われており、複合化技術そのものには特に注目すべき点は無かったが、上述のバイオナノファイバーに対する表面処理技術に加えて、分散効率の高い複合化技術が付与されればさらに優れた特性を有するバイオナノファイバー強化複合材料の開発に繋がると感じた。

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

上記したセルロースナノファイバーの表面化学修飾。その際、セルロースの結晶構造をセルロース型のまま残すことが力学的特性の観点から重要。そのため、C6位の水酸基のみ化学修飾しており、そのことは NMR 他により構造解析済み。今後の研究ポイントはナノコンポジット化プロセス（例えば Reactive Extrusion による低コストプロセス）と考えている。また、上記説明のプロセスとは別に、セルロース系廃棄物利用のトータルコストを考えると、エタノール発酵プロセスとの組み合わせにより、副生成物としてナノ材料を得るという考え方の方が良いかもしれない。この場合、ナノ材料収率は原料比 10% 程度になると予測するが、高付加価値材料としてのセルロースナノ材料が副産物として得られるおかげで、エタノール発酵の高コスト性が相殺されるという考え方。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

セルロースナノ材料についてもその安全性に関してはこれからの研究課題である。米国環境局のサポートを得られているのは、原料の sustainability に着目しているのであって、セルロースナノ材料に人体への害がないと判断しているからではない。100nm 以下の大きさのエレメント（すなわちナノ材料）を入手に渡す際には MSDS にその旨を記載することが半ば義務付けされている。

期待される用途・研究テーマ：

セルロースパーティクルの表面コーティングによる機能化。生体適合性を活かした医療用途への展開。刺激応答材料（エレクトロレオロジー等）を活かした機能材料としての展開。ポリアニリングラフトによる導電性付与→センサー。

産業界との関係：

Eastman Chemical Co., XEROX Foundation, Room & Haas。他に NASA と共同研究。

その他：

300G と 600G の NMR（固体、液体、CP-MG, HRMAS）、X線回折、電子線回折、一連の熱分析装置、溶媒種ごとの GPC、FT-IR 等実験設備は充実している。研究費のサポートを得ているのは、上記の企業よりもむしろ米国環境省（EPA）、USDA、NASA 等の政府系が中心（NASA のサポートは本テーマとは直接関連のない、セルロース材料を用いたカラム分離に関するもの）。今回訪問した4機関の中では、国際共同研究パートナーとして最も適切と考えられる。



写真 3 結晶構造解析用 X 線回折装置



写真 4 分子量分析用ゲルパーミエーション
クロマトグラフィ (GPC)



写真 5 分子構造解析用 600G 型 NMR



写真 6 熱分析装置 (DSC, TMA)



写真 7 ホモジナイザー



写真 8 複合材料成形用の押出機

(3) デラウェア大学 (University of Delaware, USA)

<研究機関の概要>

複合材料全般の研究において米国有数の機関。過去から現在に至るまで日本の複合材料研究者も多く留学している。機械系の研究と化学系の研究が融合している点も強みと言える。中でも Chou 研究室は、従来のガラス繊維強化複合材料 (GFRP)、カーボン繊維強化複合材料 (CFRP) の主として力学特性評価の研究では全米はもとより世界的に有名な研究室であり、また近年ではカーボンナノチューブに代表されるナノスケール・カーボン材料を補強材として用いたカーボンナノ複合材料の開発では多くの優れた研究成果を出しており、この新しい分野でも世界的に著名である。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Tsu-Wei Chou (教授), Erik Thostenson (研究員), Nanomaterials Research Laboratory

現在の専門分野：Nano Composites

セルロースナノ材料に関する活動状況：

カーボンナノファイバー強化複合材の研究にて得たナノ材料複合化技術を、セルロース系ナノコンポジットにも展開し始めた。

最近のトピック：

炭素繊維 (CF) 織物の繊維表面に CVD (化学気相蒸着) 法によりカーボンナノチューブを蒸着させる技術。このナノチューブ蒸着 CF 織物を樹脂マトリックスと複合化することにより、CF 側からマトリックス側へと傾斜的にナノチューブが移動し、マトリックスの靱性向上に寄与する。その他、ナノファイバー複合発泡体の研究等を行っているが、セルロースナノコンポジットについては 2006 年に着手した段階。

セルロースナノ材料研究を始めた経緯：

Nano-Composites 関連研究の 1 つと位置づけ、開始した。

関連プロジェクトに関する情報：

セルロースナノコンポジットの研究者は米国ではそれほど多くない。Prof. Maren Roman, Mr. Seavey (Virginia Tech) がセルロースナノコンポジット研究を行っている。

自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ、期待：

ナノファイバー化による比表面積増加 (複合材中の界面積増加) に着目。ナノファイバーによる複合材料の高性能化 (強靱性) に期待。持続型資源というだけでなく何らかの機能が欲しい。

研究費取得状況：

簡単とは言わないが、CCM (Center for Composite Materials) での複合材研究に助成する企業は 60 社に及ぶ。

植物繊維材料との違い：

比表面積の違い。

使用しているエレメント、ナノエレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類等：

セルロースナノファイバーとしてはダイセル化学工業のセリッシュを用いている。マトリックス樹脂への靱性向上効果を期待。ナノエレメント自体は購入しており、自ら作製してはいない。ナノファイバーとマトリックス樹脂との親和性が重要。界面接着強度を議論

する以前に、親和性が悪ければ複合材中にナノファイバーが分散し難い。M F C と組み合わせる相手としてエポキシ樹脂を用いてきたが、ポリ乳酸を試みたい。エポキシマトリックス相手でのナノエレメント分散には3本ロール（それぞれのロールを順に1：2：4の比で回転する）を用いているのが特徴である（インク顔料の混練の要領）。現在のところは2 wt%程度の繊維含有率。あまり入れすぎると樹脂が高粘度になりすぎ、後工程が困難。一方、P M M A やポリ乳酸といった熱可塑性樹脂相手では小型連続式の2軸押し出し機を用いて分散させ射出成形をしている。



写真 1 液状樹脂へのナノファイバー分散のための3本ロール



写真 2 熱可塑性樹脂へのナノファイバー分散のための循環式2軸押し出し機(DSM 社製)



写真 3 バイオナノファイバー／エポキシ樹脂複合材料の試験片

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

パフォーマンス向上のためのナノ分散性と界面接着性。それにはナノファイバーへの表面修飾が必要になる。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

特に検討していない。

期待される用途・研究テーマ：

車の内装材。携帯電話の筐体。

産業界との関係：

CCMは60社におよぶ企業コンソーシアムの助成によって成り立っている（下図。但し、一般の繊維強化複合材料研究に対する助成であり、セルロース関係ではない）。



写真 5 試験片作成用小型射出成形機（上）とその金型（下）

(4) 米国農務省西部地域研究センター (Western Regional Research Center, USA)

<研究機関の概要>

アメリカ合衆国農務省の4研究機関の1つ(当地カリフォルニア州アルバニー以外に、フィラデルフィア、イリノイ、ニューオーリンズにも研究機関がある。この USDA-WRRC ではアメリカ特産のポテトの有効利用が一つの研究課題であるためか、このポテトから作られるデンプンを用いた材料の開発が盛んに行われていた。たとえば図17に示すような取り皿やパッケージングフォームなどをスターチ樹脂と石灰石繊維(Limestone fiber)あるいはパルプ繊維との複合材料で試作していた。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

William J. Orts (研究員), Gregory Glenn (研究員), Bioproduct Chemistry and Engineering Research Unit

現在の専門分野: Bioproduct, Biomass composites

セルロースナノ材料に関する活動状況：

自作のセルロースナノファイバーにて澱粉等のマトリックスを強化した複合材について研究中。

最近のトピック：

パルプにて可塑化澱粉を強化した複合材料で作成する飲料容器の北京オリンピックでの採用を目指している(Earthshell社共同)。耐水性が課題であるが、生分解性ポリエステル(PBS)フィルムを表面に貼ることによって解決の見通し。容器全成分が生分解性でありコンポスト化できる。その他、複合材ではないがリサイクルペーパーに稲わらを混合したパルプの圧縮成形により飲料用紙コップを開発中。パルプ化工程に爆砕法も検討している。

セルロースナノ材料研究を始めた経緯：

バイオプロダクトの有効利活用研究の1つと位置づけ開始。ナノファイバー化による比表面積増加に着目。



写真 1 澱粉マトリックス生分解性複合材プレート

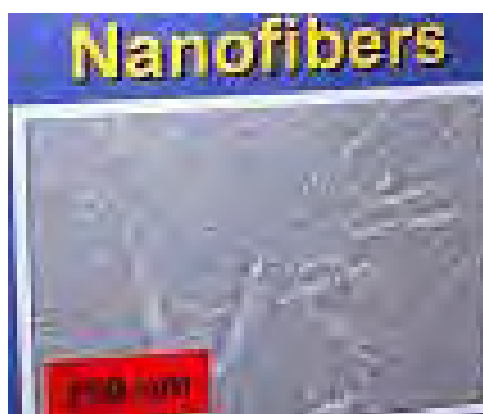


写真 2 セルロースナノファイバー(展示ポスター)

関連プロジェクトに関する情報：

情報なし。セルロースナノコンポジットの研究者は米国では多くない。

自国におけるセルロースナノ材料の位置づけ、期待：

持続型資源であり、生分解性であること。複合材の強化材として利用する場合、剛性向上は期待できるが、強度特性はマトリックス種に依存する（ナノファイバーの分散、界面接着性がキーファクター）。

研究費取得状況：

NSF, NRI 等の政府関係予算の他、Earthshell 社（容器製造）、Clorox 社（練炭製造）他の企業から研究費を得ている。

植物繊維材料との違い：

比表面積の違い。

使用しているエレメント、ナノエレメント製造法、繊維率・マトリックスの種類等：

原料には綿、針葉樹、バクテリアセルロース、稲わら、小麦の穂などを検討。特にセルロース系農産廃棄物を原料とし、硫酸による非晶部の加水分解により結晶部のみを残し、セルロースナノファイバー（直径 5～15nm）を得る。加水分解処理の後、5 倍量の水で薄めて遠心分離と洗浄を繰り返すことにより、pH を中性化している。加水分解時の温度や時間の制御が重要。一例としては 45、75 分。元の原料からの収率は約 50 %。結晶構造としては、もとのセルロース構造を保っていると考えているが、確認はしていない。コストを考えると、種々の植物バイオマス混合廃棄物やバイオエタノール製造時の残渣を原料として用いることが理想的だが、原料組成が不安定で製品が不均質となるだろうから、やはり現実的選択としては単一原料（稲わら、麦わら）から得ることを考えている。マトリックスとしては可塑化澱粉が主だが、グルテン、天然ゴム、ポリ乳酸他の生分解性ポリエステルも検討も行っている。ナノファイバーのマトリックス樹脂への分散性が重要。分散には 2 軸押し出し機を用いている。ラボ用に、小型の押し出し機も有していて非常に便利。その後ペレタイズし、射出成形する。現在のところは 10%程度の繊維含有率にて弾性率が 5 倍に向上。但し、多く混入しても現状では必ずしも強度向上しない。



写真 3 ナノファイバー分散用小型 2 軸押し出し機

材料開発のポイント、求められるブレークスルー：

パフォーマンス向上のためのナノ分散性と界面接着性およびコスト。分散の難易はマトリックス樹脂の種類により異なるが、たとえ疎水性ポリマー相手であっても強いせん断応力を加えた機械的混連によって、良分散を達成できる。しかし、マトリックスとの本質的な界面接着性はそれだけでは達成できず、カップリング剤処理のようなナノファイバーへ

の表面処理が必要と考えている。ポリオレフィンマトリックスの場合は無水マレイン酸変性も考える。しかし、現実的にはコストとの兼ね合いも重要。したがって、利用しやすいナノファイバーをいかに安く製造できるかが開発のキーポイントであろう。

ナノエレメントに関する健康上の懸念：

検討の必要はあるが、現時点ではまだ行っていない。

期待される用途・研究テーマ：

パッケージ。フォーム材。使い捨て容器。コンクリート補強。エレクトロスピニングを用いた機能膜について USDA でポスドクとして研究中の Dr.Mattoso(ブラジル人)が担当。

産業界との関係：

公的機関として特定の企業に偏るわけにはいかないが、比較的小規模の企業との繋がりが多い。セルロースナノコンポジットテーマでの産業界からのアプローチは今のところ少ない。

その他：

混練装置として押し出し機を数多く有し、ストランドだけでなく T 型ダイによりフィルム化も行える。共押し出しによる 2 層フィルム化も可能。成形機として、プレス成形機、射出成形機を有する。また、GPC、FT-IR、マススペクトル等の化学分析関係、動的粘弾性、DSC、TMA、TGA 等の熱・物理特性解析関係の設備も数多く有している。

日本の技術レベルと比較すると USDA-WRRC では高強度複合材料の製造技術では幾分見劣りするものの、スターチを用いた低強度複合材料の製造経験が豊富であるので、将来、バイオナノファイバー複合材料にバイオマス由来のスターチ樹脂をマトリクスに用いる場合、この USDA-WRRC は良いパートナーとなると思われる。



写真 4 フィルム作製用 T 型ダイ付き押し出し機 (左:全体像、右:ダイ部分拡大写真)

まとめ

以上のように各研究機関ともに独自の視点でバイオナノファイバーを用いた複合材料の開発に着手していた。しかし、現在のところ研究機関同士の連携は緊密ではなく、個々に行っていることが分かった。各研究機関の実験設備はとてもレベルが高く、将来これらの研究機関が連携してバイオナノファイバーに関する研究を開始する前に、速やかに日本で本件の研究開発を開始する必要性を強く感じた。



バイオナノファイバーの製造と利用に関する 欧米の研究動向調査 - 北米2 -

兵庫県立大学大学院 工学研究科

岸 肇

E-mail:kishi@eng.u-hyogo.ac.jp

TEL/FAX: 079-267-4843

徳島大学大学院 工学研究科 高木 均先生との共同調査

調査訪問先

1. コーネル大学 Netravali教授研究室
(Department of Textiles and Apparel, Ithaca, NY)
2. ニューヨーク州立大学シラキュース校 Winter教授研究室
(State University of New York
Environmental science and Forestry,
Cellulose Research Institute and Department of Chemistry,
Syracuse, NY)
3. デラウェア大学 Chou教授研究室
(Department of Mechanical Engineering & Center for
Composite Materials, Newark, DE)
4. 米国農務省西部地域研究センター Dr. William Ortsグループ
(Bioproduct Chemistry and Engineering Research Unit,
Albany, CA)

1. コーネル大学 Prof. Anil Netravali 研究室

調査日：平成18年9月25日

機関：Cornell University

部局：Department of Textiles and Apparel

→ Department of Fiber Science and Apparel

所在地：Ithaca, NY, USA



Prof. Netravaliはグリーンコンポジット(植物由来、生分解性)研究の第1人者。約3年前から、セルロース系ナノコンポジット、クレイ系ナノコンポジットも検討開始。



マトリックス樹脂として大豆タンパク系樹脂等の植物由来樹脂を用い、生分解性を重要視している。セルロースナノファイバーは購入(ダイセル化学工業製セリッシュ、高圧ホモジナイザー法)

“セルロース系ナノコンポジットはクレイ系ナノコンポジットに比較し、**樹脂の延性、靱性を損なわずに強度・弾性率を向上させやすい。**”

大学が力を入れるナノバイオテクノロジーセンターには、オンゲストルームオーダーの観察ができる超高分解能顕微鏡をはじめ、電子材料・バイオ等の戦略的成長分野の研究に必要な設備・施設が豊富。

2. ニューヨーク州立大学シラキュース校

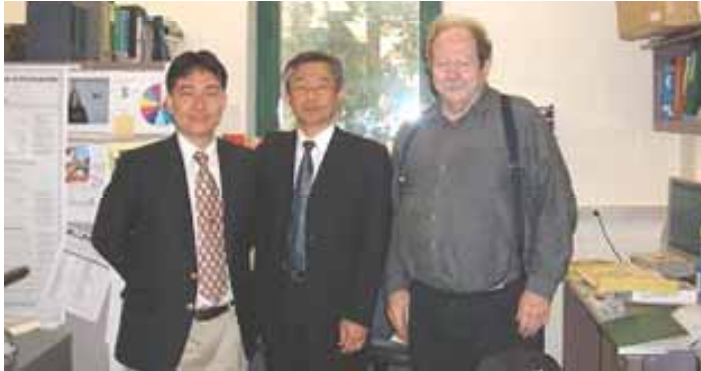
Prof. William Winter 研究室

調査日：平成18年9月25日

機関：SUNY-ESF(State University of New York
– Environmental Science and Forestry)

部局：Cellulose Research Institute and
Department of Chemistry

所在地：Syracuse, NY, USA



果実の絞りかす、カニ・エビ殻等の食品残渣(バイオマス廃棄物)を原料に高強度バイオナノファイバー(ナノクリスタル)の製造法を研究。また、その応用として高強度バイオフィバーナノコンポジットを研究。

1. セルロースナノファイバーの製法

ホモジナイザーによる解繊



酸加水分解により、セルロースナノ結晶を得る。

2. 複合材の強化繊維として用いる際のキーポイント

セルロースナノファイバーとマトリックス樹脂との界面制御が重要

→ セルロース水酸基の化学修飾を検討

但し、化学修飾によりセルロース伸びきり鎖の結晶構造を崩せば、強度・剛性付与には不利

(→ 結晶構造X線解析、固体NMR etc.による解析)。

3. プロジェクト

米国環境保護省ナノテクノロジー関連プログラムによる研究助成を得ている。

(既存のガラス繊維強化複合材を代替できる力学特性を有するバイオベースコンポジットを目指す。)

3 . デラウェア大学 Prof. Tsu-Wei Chou 研究室

調査日：平成18年9月26日

機関：University of Delaware

部局：Department of Mechanical Engineering &
Center for Composite Materials (CCM)

所在地：Newark, DE, USA



複合材研究に関する米国有数のセンター。
研究助成・共同研究企業数は60社に及ぶ。
ナノコンポジット作成・成形法に特徴あり。

液状(熱硬化性)樹脂へのナノファイバー分散とコンポジット化



3本ロールにて液状樹脂
(ex.エポキシ樹脂)に
ナノファイバーを混合

↓
真空脱泡、金型へ注型

↓
加熱硬化



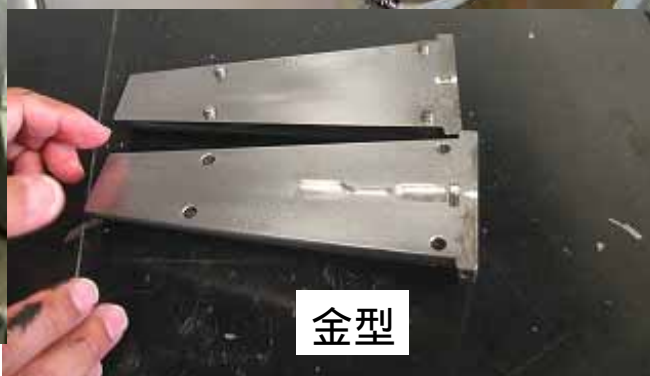
熱可塑性樹脂 (ex.ポリ乳酸) へのナノファイバー分散と射出成形



循環式2軸押し出し機



小型射出成形機



金型

4. 米国農務省西部地域研究センター Dr. William Ortsグループ

調査日：平成18年9月28日

機関：Western Regional Research Center

部局：Bioproduct Chemistry and Engineering Research Unit

所在地：Albany, CA, USA



農産廃棄物の有効利用が動機。
セルロースナノファイバーを、
硫酸加水分解にて調製。
デンプンマトリックス主体の
生分解性繊維強化複合材。



セルロースナノファイバー (ポスター)

ナノファイバー分散・成形機



小型2軸押し出し機(ストランド)



フィルム作製用T型ダイ付き
押し出し機

“せん断応力下でのナノ分散性、
カップリング剤処理等による
ファイバー / マトリックス界面接着、
および低コストが材料開発のポイント”



ダイ部分拡大写真

まとめ

機関ごとにバイオ(セルロース)ナノファイバーを用いた複合材の研究が行われている。

植物由来、循環型資源である点と、セルロースナノファイバーの伸びきり結晶鎖のもつ強度・剛性のポテンシャルとに着目。

[課題に関する共通認識]

1. マトリックスに分散させやすい高品質・低コストファイバー製法
2. セルロースナノファイバー / マトリックス界面制御
(強化材としての結晶構造を維持したまま、表面処理を行う)
3. ファイバーのナノ分散技術および複合材成形技術の向上
4. ナノファイバーの安全性確認

個別に特徴ある研究がなされているが、今回の訪問先どうしの連携は認められない。産業界との連携もこれから発展させる様子。欧州や日本の研究動向を気に掛けている。

第三次北米調査：平成 19 年 1 月 24 日～平成 19 年 2 月 3 日

(1) ミシガン州立大学 (Michigan State University, USA)

< 研究機関の概要 >

CMSC(Chemical Engineering and Materials Science (CEMS) , Composite Materials and Structures Center)は 1986 年に設立され、ポリマーと複合材料の研究センターとして著名である。各分野で計約 40 人の Faculty member が所属している。複合材料における研究テーマは以下である。

- POLYMER and COMPOSITE PROCESSING
 - Microwave Processing
 - Reactive Extrusion Processing
 - Powder Processing of Composite Prepreg
 - Liquid Resin Transfer Molding Processes
 - Ultraviolet Light Processing of Polymers
 - Electron Beam Processing of Polymers
- GREEN Materials
 - Biobased Thermoset, Thermoplastic Polymers
 - BioFiber Selection and Surface Modification
 - Fiber-Matrix Adhesion
 - Powder (Dry) Processing of Composite Prepreg
 - Water-based (Paper) Processing of Composite Prepreg
- Nano Materials and NanoComposites
 - Nanoclay, Nanographite, Nanocellulose Reinforcements
 - Surface Treatment and Adhesion
 - Processing of thermoset and thermoplastic Nanocomposites
- SURFACE and INTERFACIAL Modification
 - UV Surface Treatment of Reinforcements, Polymers and Metals
 - Surface Modification of Plastics and Polymer Composites
 - Adhesion and Adhesive Bonding
 - Carbon, Glass and Aramid Fiber Surface Treatments
- Environmentally Friendly Processing/Manufacturing
 - UV, Microwave and eBeam Processing of Polymers
 - UV Surface Treatment of Reinforcements, Polymers and Metals for Adhesive Bonding and Painting

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Lawrence T. Drzal (教授), Chemical Engineering and Materials Science (CEMS), Composite Materials and Structures Center (CMSC)

Amar K. Mohanty(教授), Chemical Engineering and Materials Science(CEMS), Composite Materials and Structures Center (CMSC)

Drzal教授は本センターのDirectorとして研究活動を統括している。多くのPost Doc.や博士課程の学生とともに、バイオコンポジットの研究を活発に行っている。セルロースナノコンポジットの研究も行っており、バイオ繊維の表面改質の専門家でもある。主な手法はイソシアネートを使った架橋処理や、漂白、プラズマ処理、グラフト重合、アセチル化、アルカリ処理、シラン処理、無水マレイン酸変性、AFEXなどがある。複合化プロセスの手法としては熱硬化性樹脂マトリックスの場合はRTM, VARTM, Spray, Castingなどがあり、熱可塑性樹脂マトリックスの場合はInjection, Compression, Thermoforming, Wet-layなどを用いている。特に、ナノ粒子を使った粉末-繊維複合法でナノグラファイトと高分子の複合材料を調製し、カーボンナノファイバー強化複合材料並みのコンポジットを得ているという。その方法のSchemeを以下に示す。

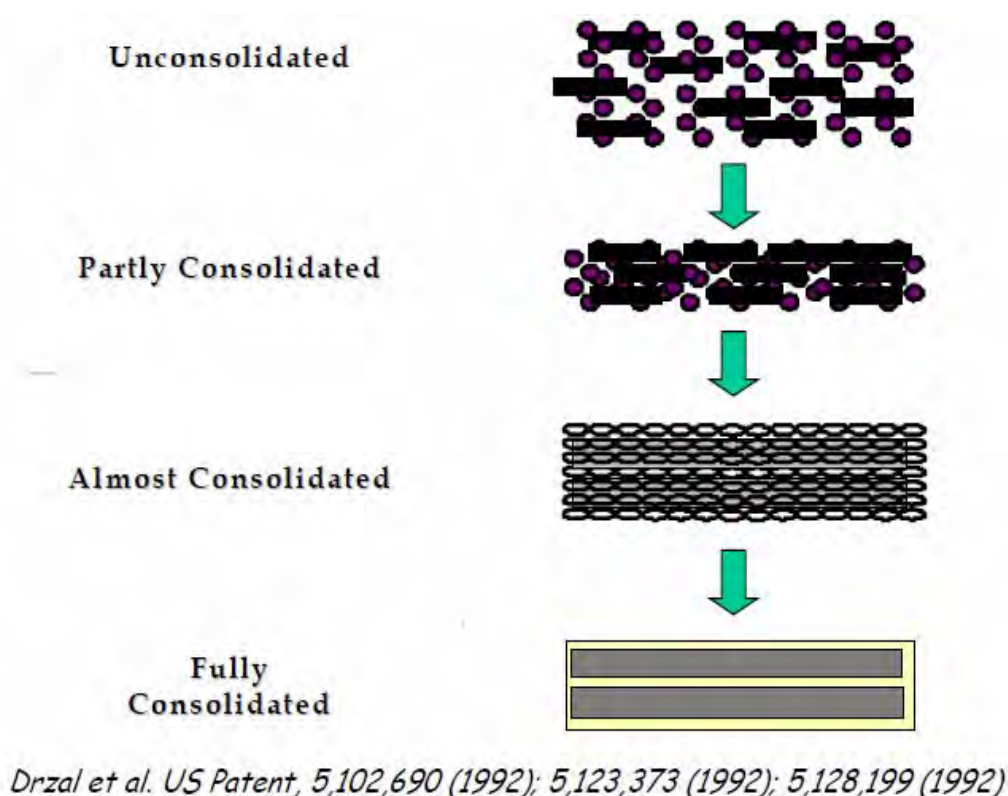


図 1 ナノ粒子を使った粉末-繊維複合法による
ナノグラファイトと高分子の複合材料調製法

また、シート成形プロセスを使った高効率の複合材料の調製方法も研究している。そのプロセスの概要は以下である。

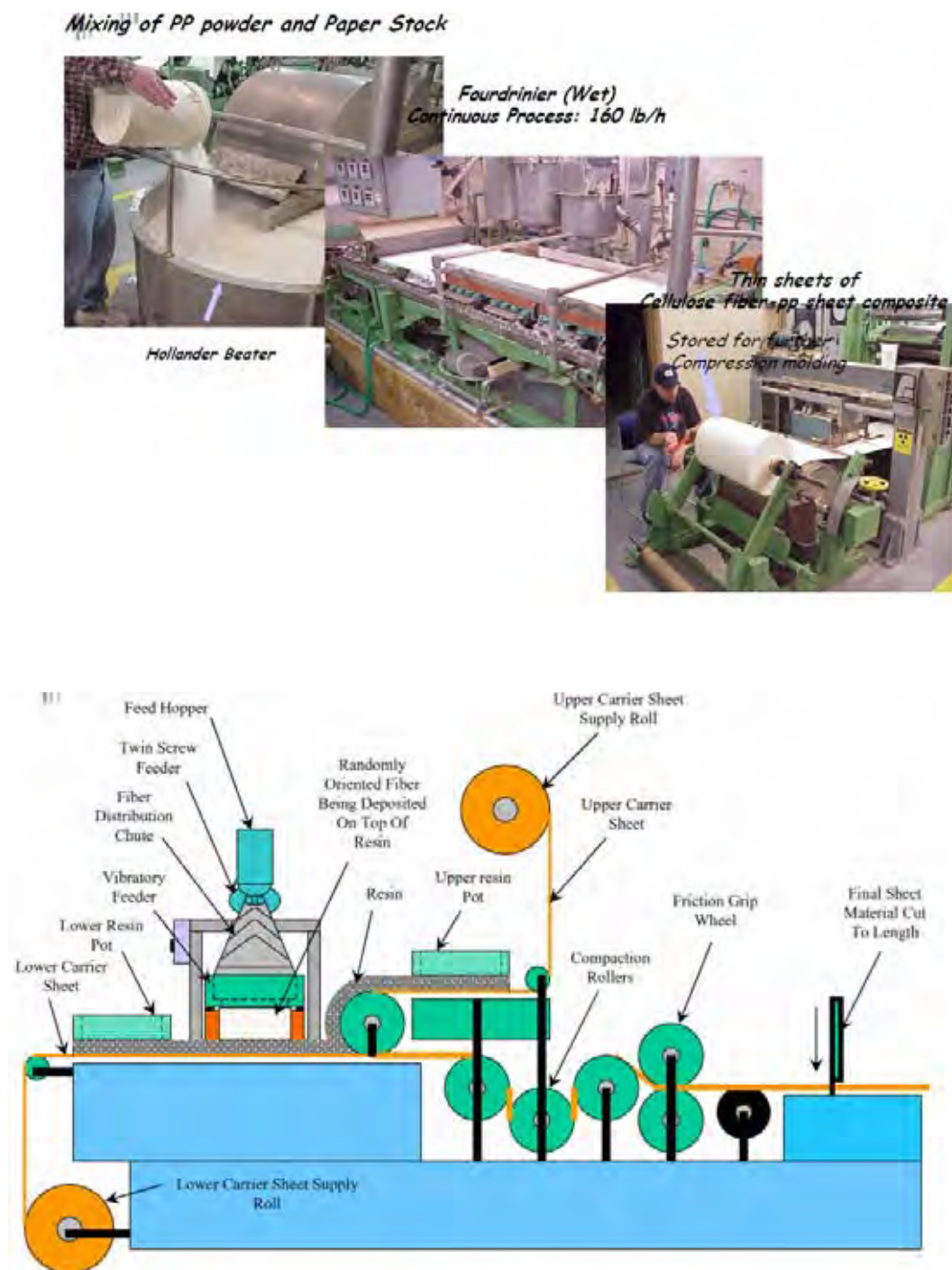


図 2 シート成形プロセスを用いた高効率の複合材料の調製方法

このプロセスは水系でファイバーリッチナノコンポジットを調製する際にも強力な候補のひとつであるという。Virginia Techでも活発に研究が行われている方式である。

また、ファイバーを配向させたシート成形の研究も行っており、セルロースナノファイバーにも応用したいという。そのスキームを下に示す。

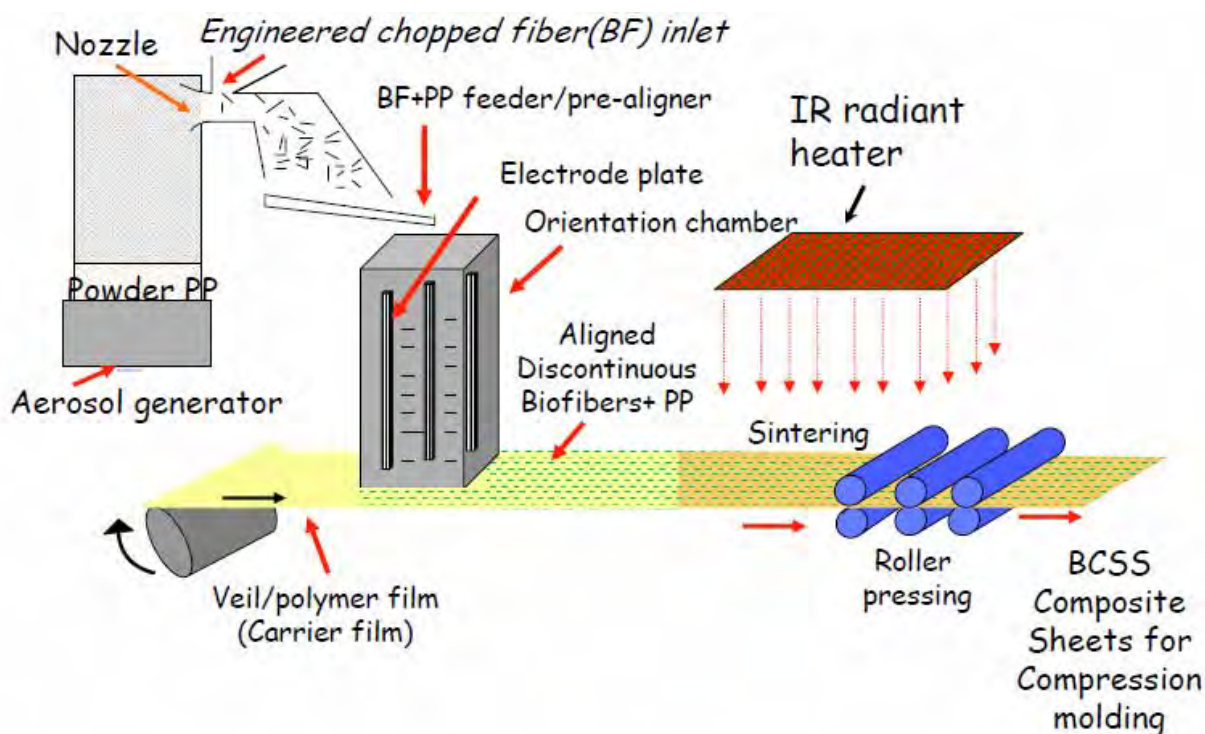


図 3 ファイバーを配向させたシート成形のスキーム

Drzal 教授はコンポジット開発研究では世界な権威であり、特に、天然繊維を用いるバイオコンポジット、表面・界面解析、界面接着，フィラー及び高分子マトリックスの化学修飾分野の研究に強みを持つ。

これらの背景の下、セルロースナノファイバー研究では、アンモニア爆砕、超音波処理を用いてナノファイバーの製造を試みている様子である。製造現場と実験装置は見せてもらわなかったが、それほど進んでいる感じではなかった。一人の留学生が研究を担当していることで、ダイセル化学工業のセリッシュも試しているようである。研究室にはコンポジット関係の設備は殆ど備えているようである。特に、小型コニカル型エクストルーダは連続的に何回も混練できるように設計されており、強いせん断力によるナノコンポジットの調製が可能であるという。大型エクストルーダやコンポジットの物性の測定装置は多く備えていた。

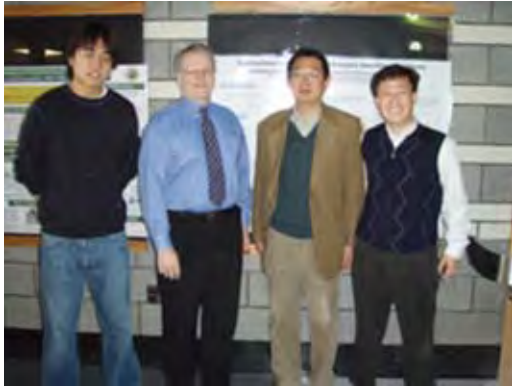


写真 1 Center 事務所前で



写真 2 設備を説明する Drzal 教授



写真 3 射出成型機



写真 4 研究室の様子



写真 5 小型コニカル押出機を紹介する Drzal 教授

また、Mohanty 教授とも話をすることができ、バイオコンポジットと加えてバイオベース材料の開発研究についての意見交換を行った。同教授は、2000 年以降に以下に示す総説を発表している。

- 1) “ A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites. ”
Macromolecular Materials and Engineering, 289, 955-974 (2004).
- 2) Sustainable Bio-Composites From Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World ”, Journal of Polymers and the Environment, 10 (1/2), 19-26 (2002).
- 3) Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An Overview “, Composite Interface, 8(5), 313-343 (2001).
- 4) Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: An Overview ”, Macromolecular Materials and Engineering, 276/277, 1-24 (2000).
- 5) Studies on Jute Composites A Literature Review ”, Polymer Plastics Technology and Engineering, 34(5), 729-792 (1995).
- 6) Graft Copolymerization of Vinyl Monomers onto Jute Fibers ”, Journal of Macromolecular Science Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 27(3&4), 593-639 (1987-88).
- 7) Radiation-Induced and Photo-Induced Grafting onto Cellulose and Cellulosic Materials ”, Polymer Plastics Technology and Engineering, 27(4), 435-466 (1988).

最近 “ Journal of Biobased Materials and Bioenergy ” の Editor-in-Chief としても活躍している。セルロースナノファイバーの研究としては Drzal 教授とともに、アンモニア爆砕によるナノファイバーの製造とバイオベース高分子とのナノコンポジットの開発研究を行っている。特に、セルロースナノファイバーではないが、天然物由来フィラーを使ったポリ乳酸ナノコンポジットは、ポリ乳酸の Stiffness を失わずに、伸びを 200% 近く向上させた研究成果を紹介していた。



写真 6 右が Mohanty 教授



写真 7 右が Mohanty 教授



写真 8 実験室の Extruder

(2) メイン州立大学 (University of Maine, USA)

< 研究機関の概要 >

Maine 州立大学の Advanced Engineered Wood Composites Center は Maine 州の木材産業の活性化を伴う目的で設立された。48,000 ft² の施設で主に木材コンポジットの研究や建築材料の開発・評価研究を行っている。主な研究トピックは以下の通りである。

- 1) Composite materials manufacturing science
- 2) Polymer/interface science
- 3) Environmental-durability testing
- 4) Mechanical testing
- 5) Nondestructive evaluation (NDE)
- 6) Advanced microscopy
- 7) Large-scale multidegree-of-freedom static and dynamic structural testing

また、Wood Plastic Composites (WPC) や OSB/OSL の Pilot Plant を有している。ISO 17025 及び ASTM standard test の機関としても認められている。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Doug Gardner (教授) , Advanced Engineered Wood Composites Center

Gardner 教授は Maine 州立大学の Advanced Engineered Wood Composites Center の教授として活躍している。このセンターでは、低コスト、高性能の構造コンポジット材料の開発研究や Maine 州の産業のコンサルティングや生産物のテストなどをサポートする役割を担っている。最近 ISO17025 を取得しており、また ASTM Test の公的機関として認められている。

バイオコンポジット関係の設備を見学させてもらったが、その規模が非常に大きく、押出機などの生産設備は Pilot Plant 規模であり、テスト機械も実物の材料をテストできる設備が備えていた。バイオコンポジットの製造関係で興味が引かれたのは、ナイロンと木粉のコンポジット材料であった。ナイロンの融点は木粉の熱分解温度に近くメルト混練するのが難しいとされていたが、混練方式を改良し製品化に成功していると言う。

セルロースナノコンポジットの研究については現在実際に行われてないが、ナノファイバーの原料が入手できると今の設備を使って構造材料としてのナノコンポジットの開発研究を行いたいと Gardner 教授は希望を語っていた。

Gardner 教授との面談を終えて、産総研の紹介やナノコンポジットについての Seminar を開いていただき、バイオナノファイバー材料に関する情報交換と今後の可能な共同研究についても話し合った。セミナーに参加していた研究者の中には京都大学の矢野先生と知り合いもおられ、セルロースナノファイバーとそのナノコンポジットに非常に興味を持っていることを実感した。



写真 1 Gardner 教授とセミナー発表の前に

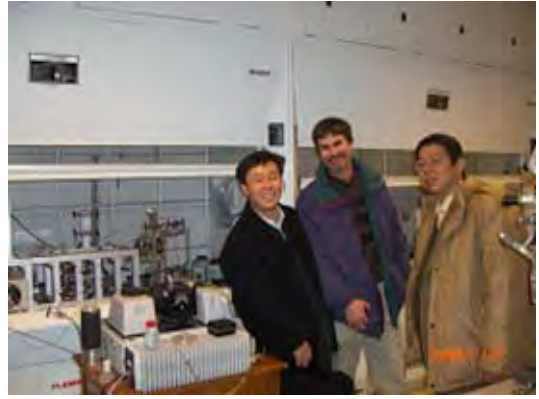


写真 2 Bousfield 教授と研究室



写真 3 紙パルプ実験室の内部

(3) ミネソタ州立大学 (Minnesota State University, USA)

< 研究機関の概要 >

Department of Bioproducts and biosystems Engineering は 2006 年に新しく departments of Biosystems and Agricultural Engineering と Bio-based Products が合併して作られた学科である。最近、バイオリファイナリーとバイオ材料の研究を統合して強いプログラムを作ろうという試みをしている。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

William Tze (教授) , Department of Bioproducts and biosystems Engineering

Tze 教授の専門分野は複合材料(binder-based, polymer matrix, or nanocomposites) 、 Engineered interphase in multi-component systems、Micron- and submicron-scale properties and their contributions to material performance である。講義科目として Wood and Fiber Science 、 Statics, Mechanics and Structural Design、Bio-based Composites Engineering を担当している。最近はセルロースナノクリスタル (CNC) の製造とナノコンポジットへの応用研究をしている。製造方法は一般的な酸加水分解を行っており、コンポジットはまだ作っていない。大学本部にある共同分析設備を見せてもらったものの、撮影は禁止されていた。今後ナノコンポジットを製造し、延伸をする際に CNC の配向を X 線装置が付属している強度試験機を使って行いたいとの研究計画を説明してもらった。また、AFM や Nanoindentaton を使ったコンポジットの分析や界面の Engineering にも興味があるという。



写真 1 左が Tze 教授、右が修士学生 (Mr. Jesse)



写真 2 研究室内部のポスター



写真 3 セルロースナノクリスタルの研究内容で発表したポスター

(4) ノースキャロライナ州立大学 (North Carolina State University, USA)

< 研究機関の概要 >

NC 州立大学の紙パルプ研究プログラムは、全米でも非常にパワフルであること知られている。15 人位の Faculty と研究 Staff を持っており、Wood Products 分野とは分かれている。研究分野を以下に示す。

- decolorization and dechlorination of organics in pulp bleach plant effluent
- quantitative characterization of paper formation deinking
- fiber modifications with enzymatic treatments cleaning systems for recycled fiber
- chlorine-free pulp bleaching systems
- chemical modifications of technical lignins
- optimization of energy intensive kraft pulping processes
- computer simulation and modeling of processes

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Dimitris Argyropoulos (教授) , Paper Science and Engineering

Argyropoulos 教授は数年前に、カナダの McGill 大学からこの大学に移り以下の研究分野で活躍している。

- Reaction Mechanisms
- Oxidation of Phenolic Substrates
- Catalysis and Biomimetic Systems for Oxidations
- Lignin Oxidative Enzymes
- Heteronuclear and multidimensional NMR
- Phosphorus31 and Fluorine 19 NMR
- Yellowing of Paper
- Oxygen delignification
- Lignin analysis and isolation methods

最近の研究プロジェクトは以下の通りである。

- Fundamentals and catalysis of oxidative delignification.
- Lignin degrading enzymes.
- Use of LC/MS in lignin analysis
- Development of novel methods of Lignin isolation
- Development of novel NMR techniques for lignin characterization
- Activation of Oxygen delignification Structural analysis of Oxidized lignins.
- The role of Mediators in Lacasse oxidations

- Reaction mechanisms for the interaction of peroxide with Lignin model compounds in the presence of transition metals and magnesium.
- Pyrolysis-GC/MS in lignin analysis.
- Understanding the chemistry of Dibenzodioxocins
- Applications of supercritical extractions and LC/MS to samples in environmental analyses
- Use of Ionic liquids and supercritical CO₂ in pulping and oxidative catalysis

最近は、特にイオン性液体と超臨界液体を用いた研究を行っている。セルロースナノファイバーの研究にも興味を持っているが、研究成果はまだない。たとえば、セルロースナノクリスタルの薄膜を用いて、高分子または酵素との相互作用についての研究を行いたいという。この研究は高分子ナノコンポジットを調製する際の界面特性を評価する方法として非常に有効である。しかし、ヨーロッパとのつながりが強く、ナノファイバーのポテンシャルに気づけばすぐにでも研究成果をあげる能力が伺えた。日本の研究者との共同研究に非常に強い希望を持っている。また、Rojas 教授を共同研究者としてセルロース及びリグニンと高分子の分子間相互作用についての研究も行っている。セルロースやリグニンの薄膜(ナノスケール)を調製し Quartz Crystal Microbalance や Surface Plasmon Resonance Instrument を用いて高分子または酵素との相互作用について解析した研究は興味深かった。



写真 1 中央が Argyropoulos 教授



写真 2 研究室内部のポスター



写真 3 Argyropoulos 教授の研究室



写真 4 セミナー光景

(5) テネシー州立大学 (University of Tennessee)

< 研究機関の概要 >

テネシー州立大学の Forest Products Center はテネシー州の林業産業の教育や研究をサポートする役割で設立され、伝統的に木材コンポジットの研究が強い。特に、Steam Injection Hot Compression Molding に強く、X 線を使った木質ボードの Density Profile の解析に強い。最近は新しい教授らが加わって、セルロースの自己組織化などの研究も行っている。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

Tim Rials (教授), Forest Products Center

Siqun Wang (教授), Forest Products Center

Rials 教授の研究分野は木材/ポリマー界面特性、分光法を用いた木材原料解析とプロセスモニタリング、熱硬化性樹脂の硬化特性解析である。最近はバイオエネルギー関係の大きなプロジェクトである SunGrant の Director としても活躍し、バイオマスを利用したエネルギー化およびバイオ材料化の研究を強化している。セルロースナノクリスタルの AFM テクニックを使った曲げ試験やナノインデンテーションの研究を行っている。コンポジットはまだ作ってないが、計画はあるという。また、Wang 教授は超音波処理によるセルロースナノファイバーの製造の研究やナノインデンテーション、AFM, ナノスケール引張強度試験機を使ったナノファイバーの物性測定の研究を行っている。特に、USDA から約 4,000 万円の研究費を得て、天然繊維と高分子間の Interphase の性質をミクロンまたはナノスケールで解析している。これらの研究はセルロースナノファイバーからなるナノコンポジットの界面解析に非常に重要なテクニックになるという。



写真 1 セミナーの広告の前で

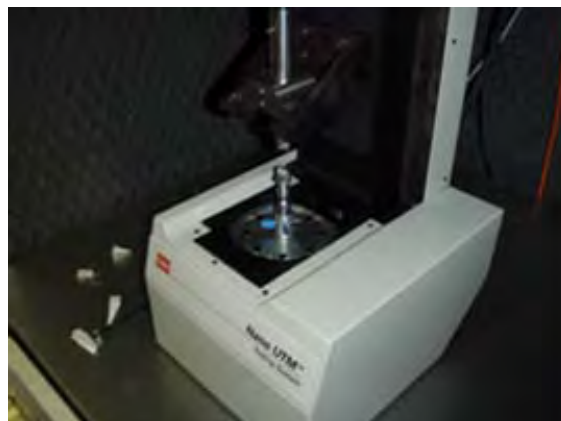


写真 2 ナノファイバーの Nano-mechanical Tester

(6) オレゴン州立大学 (Oregon State University, USA)

< 研究機関の概要 >

Oregon State Universityは木材科学分野のプログラムが非常に強く約18人のFacultyメンバーが所属している。また、12大学が参加しているUSDAの特別プログラムWood utilization Grantにも参加してリーダー的な役割を果たしている。学科内に木材複合材料センターも設置されている。

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

John Simonsen (教授) , Department of Wood Science and Engineering

Simonsen 教授は Wood Composites と Wood Science の授業を担当しており、研究分野はセルロースナノコンポジットや Interphase のデザインである。たとえば、Brush copolymer を相溶化剤として用いたときの木材との Interphase の性質究明研究があげられる。以下の図は Interphase での相溶化剤の分子模式図である。

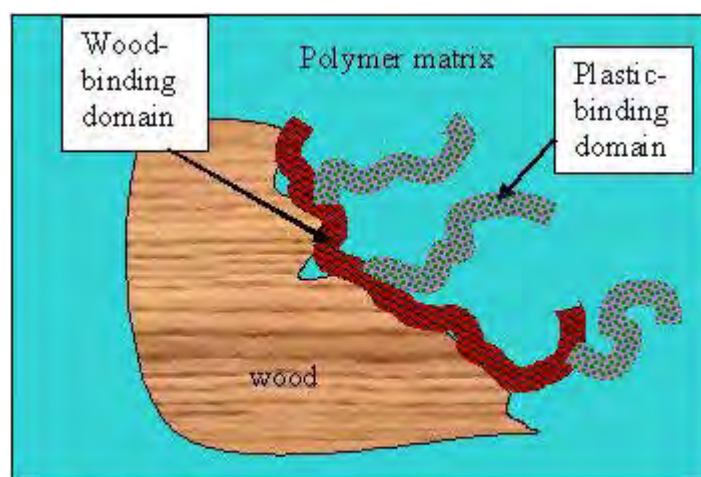


写真1 Brush copolymer compatilizer

また、Simonsen 教授はセルロースナノクリスタルを使って DNA と複合して、その付着性を調べたり、主に膜用途への応用を考えている。他のバイオマス由来のセルロースナノクリスタルより、木材セルロース由来のものに強く興味があるという。



写真2 左が Simosen 教授



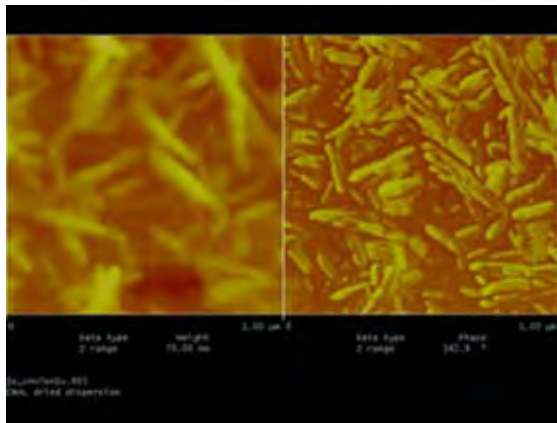


写真 3 木材セルロースからのセルロースナノ
クリスタルの AFM 写真

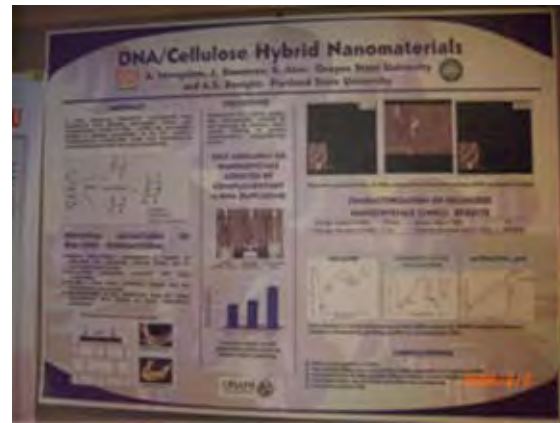


写真 4 DNAとセルロースナノクリスタルから作るコ
ンポジットの発表ポスター



写真 5 Wood Science and Engineering の建物



写真 6 研究室の研究発表ポスター

アメリカでのバイオナノファイバーの製造開発研究と ナノコンポジットの製造開発研究動向調査

期間:1月24日から2月3日

Michigan州立大学

Maine州立大学

Minnesota州立大学

North Carolina州立大学

Tennessee州立大学

Oregon州立大学

遠藤貴士(水熱成分分離チーム長)、李承桓(研究員)

(独)産業技術総合研究所 バイオマス研究センター

Composite Materials and Structures Center (CMSC)

RESEARCH Directions in the CMSC...

- POLYMER and COMPOSITE PROCESSING
 - Microwave Processing
 - Reactive Extrusion Processing
 - Powder Processing of Composite Prepreg
 - Liquid Resin Transfer Molding Processes
 - Ultraviolet Light Processing of Polymers
 - Electron Beam Processing of Polymers
- GREEN Materials
 - Biobased Thermoset, Thermoplastic Polymers
 - BioFiber Selection and Surface Modification
 - Fiber-Matrix Adhesion
 - Powder (Dry) Processing of Composite Prepreg
 - Water-based (Paper) Processing of Composite Prepreg
- Nano Materials and NanoComposites
 - Nanoclay, Nanographite, Nanocellulose Reinforcements
 - Surface Treatment and Adhesion
 - Processing of thermoset and thermoplastic Nanocomposites
- SURFACE and INTERFACIAL Modification
 - UV Surface Treatment of Reinforcements, Polymers and Metals
 - Surface Modification of Plastics and Polymer Composites
 - Adhesion and Adhesive Bonding
 - Carbon, Glass and Aramid Fiber Surface Treatments

- コンポジット関係の研究は殆どカーバしている。

Lawrence T. Drzal 教授

(Composite Materials and Structures Center)



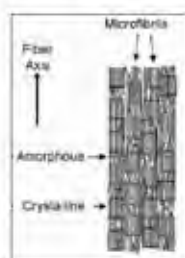
小型コニカル型押し出し機を紹介
するDrzal教授

- Surface and Interfacial Analysis
(XPS, UPS, AES, SPM (AFM, STM) FTIR, ESEM, Contact Angle and Wettability, Single Fiber and Tow)
- Fiber-Matrix Adhesion Testing
(Single Fiber Fragmentation Testing, Microdroplet Debonding, and an Interfacial Testing System)
- Composite Processing
(Extrusion, Injection Molding, Hot-Melt and Solvent Prepregging, Filament Winding, Autoclaving, Compression Molding, Resin Transfer Molding, solution and Powder Processing)
- Matrix Characterization and Analysis
(Thermal Analysis - DTA, DMA, DSC, TMA, DMA and Microdielectrometry)
- Rheological Characterization
(Rheometrics RMS and Brookfield Viscometry)

セルロースナノファイバー研究

- 主にアンモニア爆砕を用いたナノファイバーの製造
- 現在は、主にセルロースWhiskerをナノコンポジットへ

Cellulose Nanowhiskers



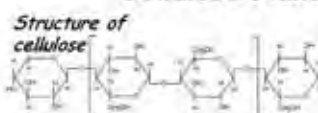
- Cellulose I β
- Highly crystalline-95%
- Highly aligned
- Dimensions
 - 2-5 nm
 - "Several μm " length
 - Aspect ratio: 100+
- Estimated 85-101%

Eichhorn et al. 2001



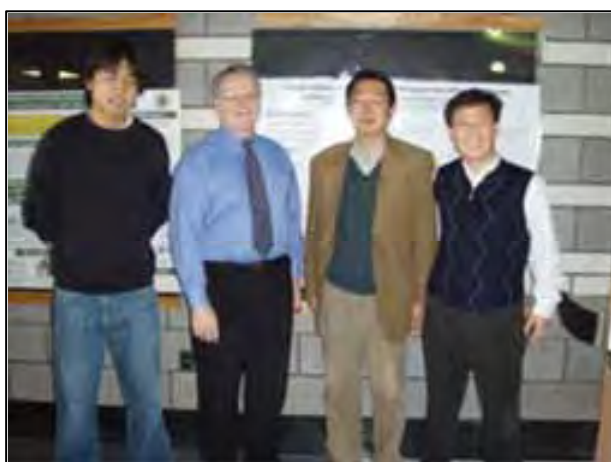
Monocrystalline cellulose whiskers parallel to the microfibril axis, composed of cellulose chains in a cellulose lattice located laterally and surrounded by surface chains forming a semicrystalline envelope.

Cellulose Nanoreinforcements



TEM micrograph of cellulose nanoreinforcements from whiskers of wood, at 100,000 $\times$. The sheet and most visible components of the cell walls of most plants. It is composed of numerous linear chains of D-glucose molecules linked to one another by both (1 $\rightarrow$ 4) glycosidic bonds. Monocrystalline cellulose whiskers are parallel to the microfibril axis, composed of cellulose chains in a cellulose lattice located laterally and surrounded by surface chains forming a semicrystalline envelope.

	Cellulose Nanowhisker
Physical Structure	Needle-Whisker
Chemical Structure	Cellulose
Interactions between Layers	Hydrogen Bond
Tensile Modulus	~ 130 GPa
Tensile Strength	10 GPa
Resistivity	10 ¹⁰ - 10 ¹⁸ Ω cm
Thermal Conductivity	Insulator
Coef. Thermal Exp.	8 - 16 $\times 10^{-6}$
Density	1.2 g/cm ³



Post Doc. 7人 Ph.D. 学生13人

Maine州立大学

Doug Gardner 教授

(Advanced Engineered Wood Composites Center)



センター概要

- 低コスト、高性能の構造コンポジット材料の開発研究
- Maine州の木材産業のコンサルティングや生産物のテストなどをサポートする役割
- ISO17025を取得
- ASTM Testの公的機関として認定



- バイオコンポジット関係の設備
規模は非常に大きい。
- 押出機など生産設備も
Pilot Plant 規模
- 実物テスト設備
- ナイロンと木粉のコンポジット材料

セルロースナノファイバー研究

- 現在実際に行われてないが、ナノファイバーの原料が入手できれば、今のバイオコンポジットの設備や経験を生かして、構造材料としてのナノコンポジットの開発研究を行いたいという
- Seminar: バイオナノファイバー材料に関する情報交換。
セミナーに参加していた研究者の中には京都大学の矢野先生と知り合いもおられ、セルロースナノファイバーとそのナノコンポジットに非常に興味を持っていることを実感した。

Minnesota州立大学

William Tze 教授

(Department of Bioproducts and biosystems Engineering)



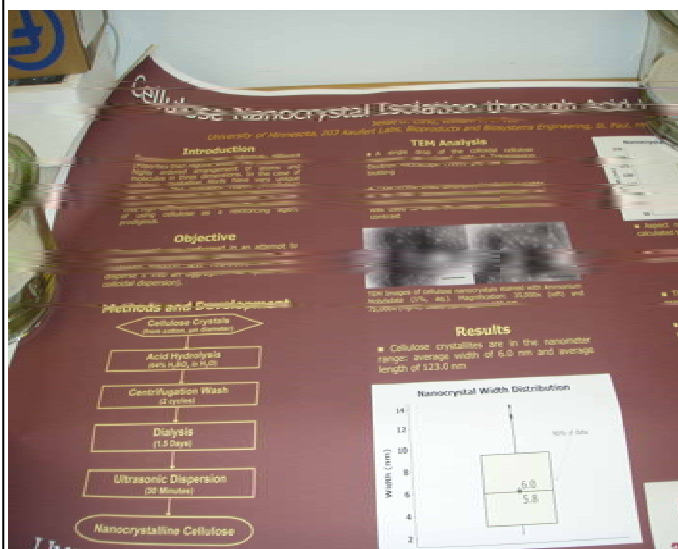
学科概要

- 2006年に新しくDepartments of Biosystems and Agricultural Engineeringと Bio-based Productsが合併して作られた学科
- バイオリファイナリーとバイオ材料の研究を統合して強いプログラムを作ろうという試みをしている。

Tze教授(左)の専門分野

- 界面のdesignとengineering
- 界面の Micron- and submicron-scaleでの性質究明

セルロースナノファイバー研究



- セルロースナノクリスタル(CNC)の製造とナノコンポジットへの応用研究
- 製造方法は一般的な酸加水分解を行っており、コンポジットはまだ作っていない。
- 今後ナノコンポジットを製造し、延伸をする際にCNCの配向をX線装置が附属している強度試験機を使って行いたいとの研究計画
- AFMやNanoindentationを使ったコンポジットの分析や界面のEngineeringに興味

North Carolina州立大学

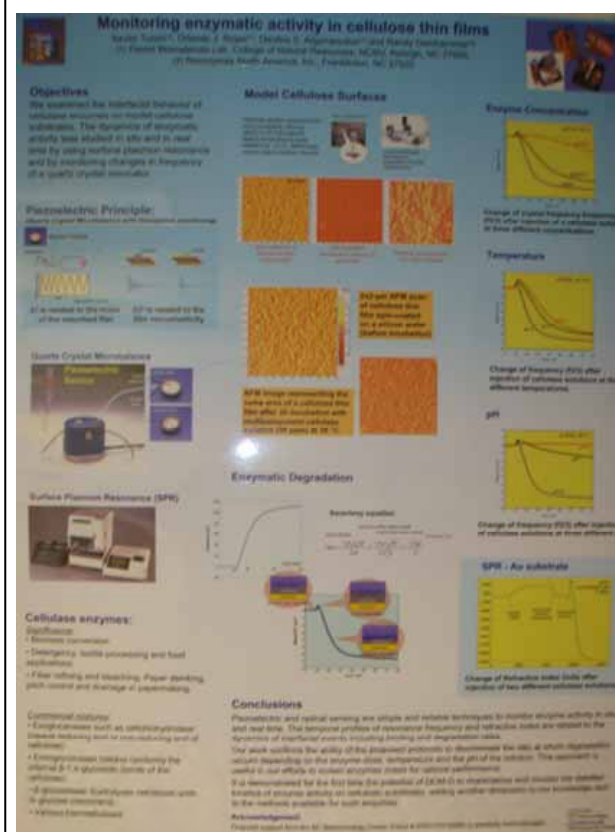
Dimitris Argyropoulos教授, Orlando Rojas教授
(Paper Science and Engineering)



Argyropoulos教授(中)

- North Carolina州立大学のPaper Science and Engineeringはアメリカで最も大きな研究プログラム
- Argyropoulos教授で、カナダのMcGill大学から5年前に移り、研究を続けている。
- 最近ではイオン性液体を用いたセルロースの酸化反応、超臨界液体を用いたヘミセルロースの抽出などの研究

セルロースナノファイバー研究



- セルロースナノファイバーの研究は計画中であるというが、基礎研究としてセルロース及びリグニンと高分子との分子間相互作用についての研究を行っている (Rojas教授を共同研究)
- 例えば、セルロースやリグニンの薄膜(ナノスケール)を調製しQuartz Crystal MicrobalanceやSurface Plasmon Resonance Instrumentを用いて高分子との相互作用を解析する研究
- 今後、セルロースナノクリスタルの薄膜を用いて、高分子との相互作用についての研究を行いたいという。
- これらの研究は、高分子ナノコンポジットを調製する際の界面特性の理解に非常に有効である。

Tennessee州立大学

Tim Rials教授, Siquan Wang教授
(Forest Products Centers)

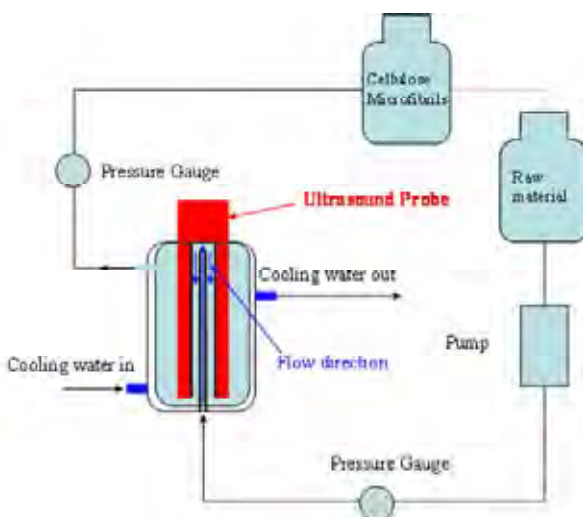


- 伝統的に木材コンポジットの研究が強い。
- Rials教授:

木材/ポリマー間の界面特性、近赤外スペクトル・統計処理による材料やプロセスのモニタリングの研究
最近バイオエネルギー関係の大きなプロジェクトであるSunGrantのDirectorとしても活躍し、バイオマスを利用したエネルギーまたバイオ材料としての研究を強めている。

セルロースナノファイバー研究

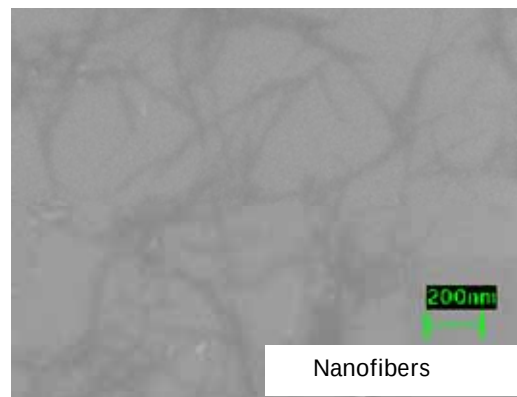
連続超音波処理



連続超音波処理によるセルロースナノファイバーの製造研究

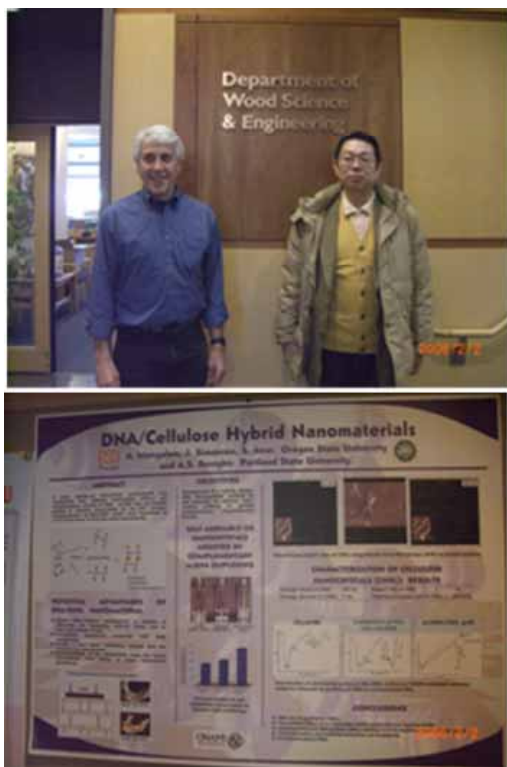
Nanoindentation, AFM, ナノスケール引張強度試験機を使ったナノファイバーの物性評価についての研究

天然繊維と高分子間のInterphaseの性質をミクロンまたはナノスケールで解析



Oregon州立大学

John Simonsen 教授
(Department of Wood Science and Engineering)

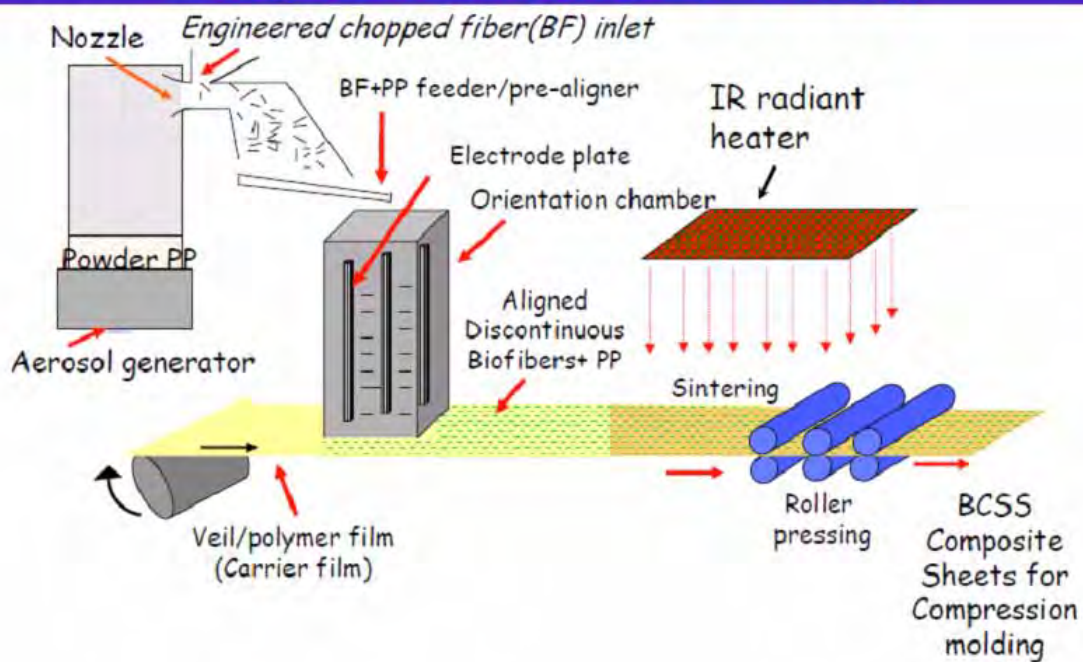


- Simonsen教授の専門はバイオコンポジットの界面特性のデザイン・評価の研究
- 最近ではセルロースナノクリスタルを使ってDNAと複合して、その付着性を調べたり、ナノコンポジットのMembraneへの応用研究を行っている。
- 研究室にはAFMやセルロースナノクリスタルを調製する実験装置が備えており、結晶のサイズが小さい木材セルロースからセルロースナノクリスタルを調製している。
- 透明なナノコンポジットも調製している。
- NorwayとSwedenの研究者らとも共同研究を行っているという。

見学の感想

- コンポジット研究のバックグラウンドは、主に界面解析であり、BNF研究への発展のポテンシャルは非常に高い。
- BNF研究での成果はまだ初歩的であり、BNFのポテンシャルにまだ気がついていない様子である。
- セルロース科学は日本が先端を走っている。

Thermoformable Aligned Biocomposite Sheet Using Powder (DRY) Processing



Wet-lay プロセス

Mixing of PP powder and Paper Stock



Hollander Beater

*Fourdrinier (Wet)
Continuous Process: 160 lb/h*

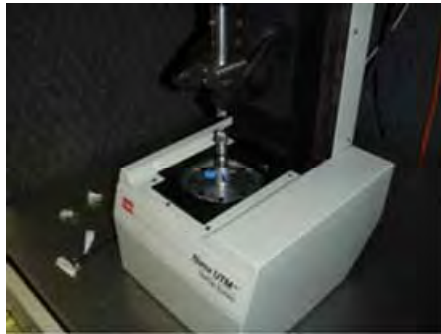


*Thin sheets of
Cellulose fiber-pp sheet composite*

*Stored for further
Compression molding*



セルロースナノファイバー研究



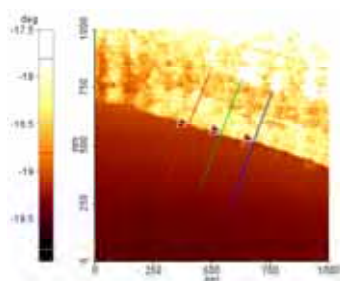
Ultrasonicationによるセルロースナノファイバーの製造研究

Nanoindentation, AFM, ナノスケール引張強度試験機を使ったナノファイバーの物性評価についての研究

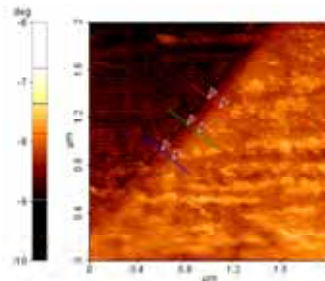
天然繊維と高分子間のInterphaseの性質をミクロンまたはナノスケールで解析

Nano-Tensile Tester

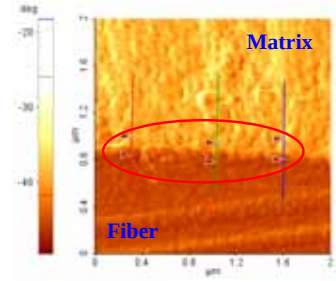
(オングストロム単位のDisplacementが測定可能)



- セルロースファイバーとポリプロピレンの界面



- 無水マレイン酸変性ポリプロピレンを添加した界面



- 無水マレイン酸変性ポリプロピレンとシランカップリング剤を添加した界面

6.3 文献調査

バイオナノファイバーおよびナノウィスカーの製造およびそれを用いた複合材料については、これまでに約 80 の論文が発表されているが、そのうち 6 割弱が 2004 年以降の論文であり、急激に BNF に関する研究が活発になっている（図 1）。それらの論文の内容を精査したところ、以下のことが明らかになった。

欧州ではセルロースナノウィスカー(BNFをさらに切断した針状結晶物質)によるナノコンポジット研究が盛んである。1995 年頃からフランス、CERMAV の研究者グループが、セルロースナノウィスカーとラテックスの複合(ウィスカー量: 3-10wt%)を行い、これまでに 50 近い論文発表がなされている。多くは、柔らかなマトリックスを剛直なナノウィスカーのネットワークで補強するという考えに基づくもので、パーコレーション理論の適用可能な複合材料である。用途としては塗膜や生分解性フィルム、あるいはリチウムバッテリー固体電解質の補強がある。ウィスカー原料として、チュニシン(ホヤの外皮)や麦ワラ、砂糖ダイコンパルプ、ポテトパルプといった農産廃棄物、ウチワサボテン(*Opuntia ficus*)やサイザル麻の繊維などが使われている。

2000 年に入ってから、Oksman 教授(ノルウェーからスウェーデンに移った)が、ガスバリア性に優れた廃棄容易な容器の開発を目指して、ポリ乳酸とナノウィスカーとの複合について開発研究を進めている。それ以外にも、近年、スイス、ポルトガル、オーストリア、ドイツといった国々からも研究発表が相次いでいる。

一方、研究グループの数においては北米の急増が目覚ましく、論文も 2004 年頃から増えている。北米における BNF 研究の多くは、植物繊維や木材粉末をポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂と溶融混練する複合材料研究の発展として行われており、極性材料であるセルロースと非極性の樹脂との界面制御技術には多くの蓄積がある。自動車産業との関係が深いトロント大学の Sain 教授は、植物繊維補強材料の延長としてセルロースナノコンポジットの開発研究を精力的に進めている。また、ニューヨーク・シラキュース大学の Winter 博士は表面を化学修飾したセルロースナノウィスカーを用いたナノコンポジットの開発を進めている。それ以外にも、近年は多くの北米の研究者あるいはアルゼンチンの研究者がセルロースナノウィスカーの研究に関する論文を発表するようになっている。

このような欧米諸国の論文発表状況に対して我が国も負けていない。例えば、調査員の矢野らは、世界に先駆け高強度ナノコンポジットや透明繊維強化材料を開発している。また、斉藤らは TEMPO 酸化により均一ナノファイバーの製造に成功している。

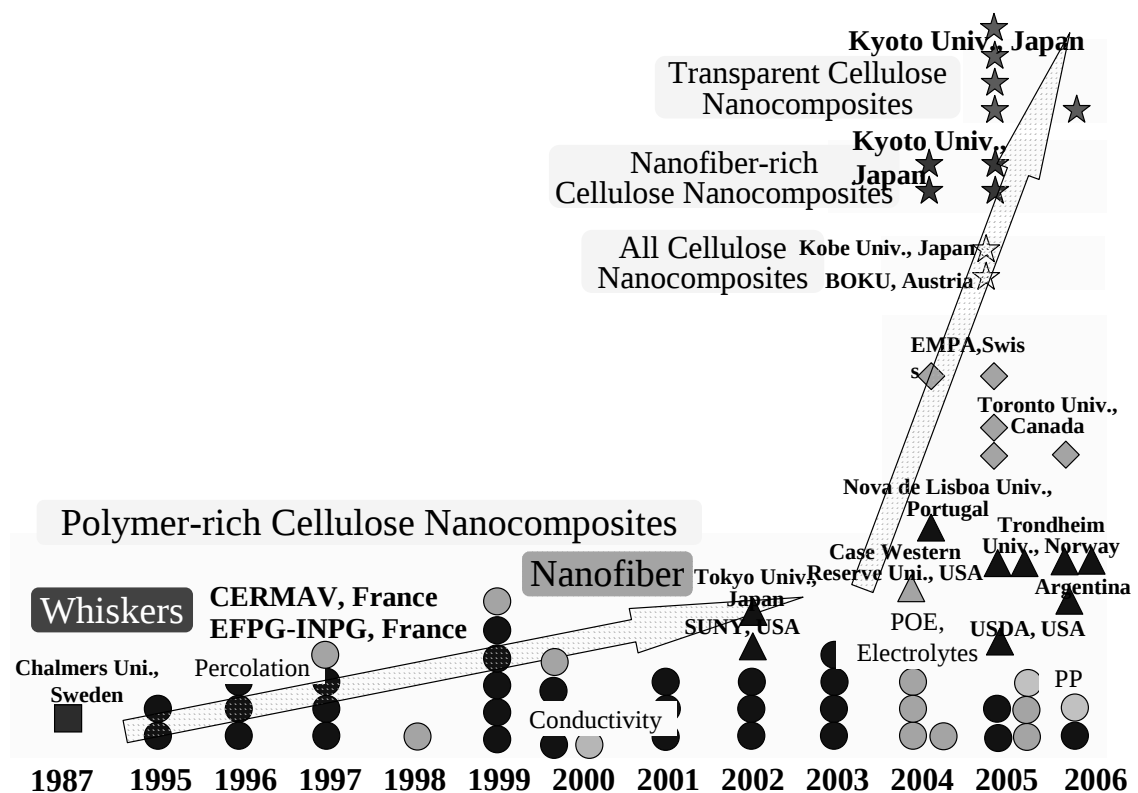


図1 バイオナノファイバーおよびナノウィスカーの製造とその利用に関する論文発表の推移。

●、○などのシンボル1つが論文一報に対応。●：フランス、グルノーブルグループのナノウィスカー関連論文、○：同ナノファイバー関連論文、▲：グルノーブルグループ、日本以外のナノウィスカー関連論文、△：グルノーブルグループ、日本以外のナノファイバー関連論文、●：日本のナノファイバー関連論文

6.3.1 ヨーロッパの研究状況

ヨーロッパではセルロースナノウィスカー(BNFを強酸で切断した針状結晶物質)によるナノコンポジット研究が盛んである¹⁻³⁾。この背景には、豊田中央研究所が世界に先駆けて開発したナノクレコンポジットの影響があるように思われる。すなわち、研究の発想がナノクレコンポジットに近い。

セルロース系ナノコンポジットの基礎研究についてはフランスが世界のトップにある。フランス、グルノーブルにある研究者グループ(CERMAV、他)は、1995年頃に、セルロースナノウィスカーとラテックスの複合(ウィスカー量: 3-10wt%)研究を行い、これまでに50近い論文を発表している⁴⁻⁵²⁾。多くは、柔らかなマトリックスを剛直なナノウィスカーのネットワークで補強するという考えに基づくもので、パーコレーション理論の適用可能な複合材料である(図1)。用途としては塗膜や生分解性フィルム、あるいはリチウムバッテリー固体電解質の補強がある。ウィスカー原料として、チュニシン(ホヤの外皮)や麦ワラ、砂糖ダイコンパルプ、ポテトパルプといった農産廃棄物、ウチワサボテン(*Opuntia ficus*)やサイザル麻の繊維などが検討されている。

最近注目される CERMAV グループの研究成果に、セルロースナノウィスカーによる iPP(アイソタクティックポリプロピレン)の補強がある。ポリプロピレンは多くの自動車部材に用いられている代表的な熱可塑性樹脂であり、ナノコンポジットによるその性能向上は産業界が特に注目しているところである。論文では、界面活性剤(BNA, polyoxyethylene-9-nonylphenyl ether)でコーティングしたウィスカーやマレイン酸変性 PP をグラフトしたウィスカーを用いると、ウィスカーが iPP

中で良分散し、強度が向上することが明らかにされている(図2)。ポリマー中での均一分散を可能にする添加剤やセルロース表面修飾がナノコンポジット開発の鍵であることがわかる。これまで、CERMAV グループの研究者は、ナノウィスカーを分散させやすい水系のポリマーやエマルジョンを用いてきたが、ここに来てより実用的な観点からナノコンポジット研究に着手したことは、知財競争において、世界のセルロースナノコンポジ

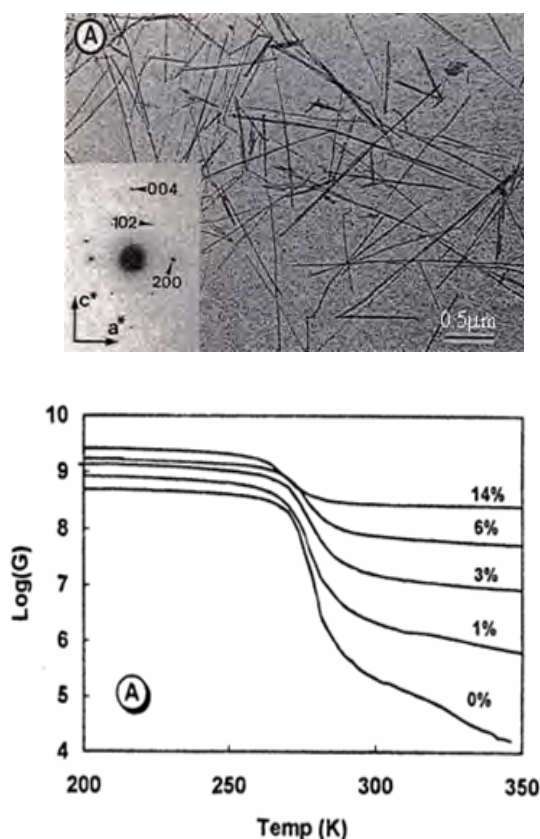


図1 セルロースナノウィスカー(上)で補強したラテックスの粘弾性特性(下)

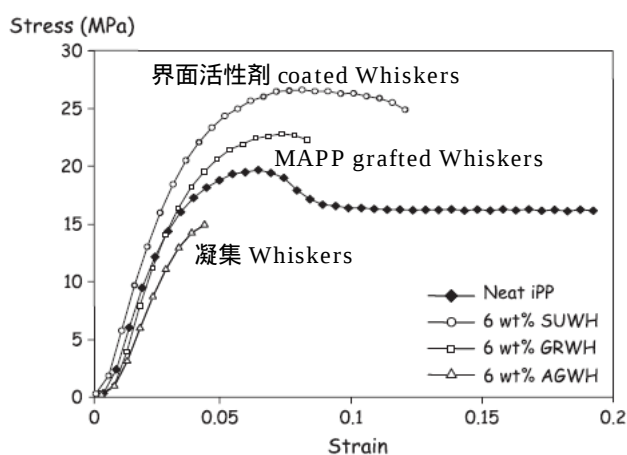


図2 セルロースナノウィスカー補強 iPP の強度特性。

ット研究が、今後激化することを示唆するものである。

一方、研究体制では北欧がリードしている。「森林資源利用でのナノテクノロジー」として製紙産業が主導してすでに複数のプロジェクトが立ち上がっており(スウェーデン)、その代表的なプロジェクトが、スウェーデンとフィンランドが共同で行っているプログラム(Wood Material Science Research Program、5年間、30億円)において、STFI-PACKFORSK(スウェーデン紙パルプ研究所)のLindstrom教授がリーダーとなっている“Nanostructured cellulose products”プロジェクトである⁵³⁾。本プロジェクトは、6つのサブプロジェクト、すなわち、1)ナノ化装置、2)表面修飾と構造評価、3)機能化繊維コーティング、4)高性能ナノコンポジット、5)機能性材料、6)超撥水性セルロース材料から構成され(図3)、2004年に開始している。主たる目標は、1)構造(アスペクト比、分子量、形態、表面化学特性)の明らかなミクロフィブリル化セルロース(MFC)を、木材から少ないエネルギー投入で製造する(図4)、2)用途に応じたMFC表面の化学修飾、3)MFCを用いた新素材開発、である。プログラムのホームページ上で明らかにされている成果からは、フィルム・シート用途が主体であるように思われる。本プロジェクトは2006年に終了するが、得られた成果を発展させるべく、すでに2005年にはより大きなプロジェクトの立ち上げに向けたロードマップがSTFI-PACKFORSKの主導で作成されている。スウェーデンは、製紙産業が国の基幹産業であることから、セルロース科学は我が国と並んで世界のトップを走っており、今後もSTFIならびにKTHの研究者グループの動向からは目を離せられない。

上記のグループとは独立した研究者として、スウェーデン、Lulea工科大学のOksman教授(最近ノルウェーからスウェーデンに移った)がいる。2000年に入ってから、ガスバリア性に優れた廃棄容易な容器の開発を目指して、ポリ乳酸とナノウィスカーとの複合につ

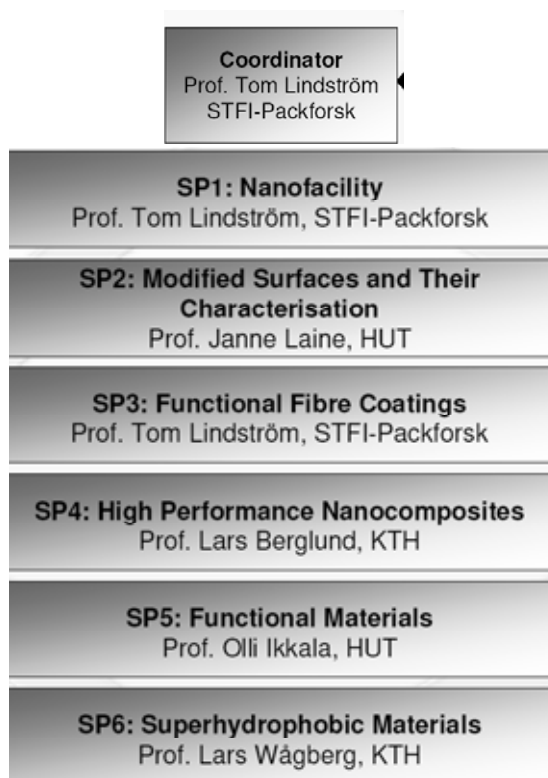


図3 バイオナノファイバーの製造と利用に関するスウェーデン・フィンランド共同研究の体制とサブプロジェクト内容

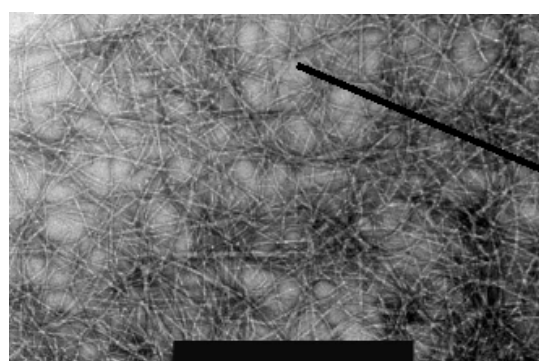


図4 STFIで開発した技術により製造されたセルロースナノファイバー：500nm。

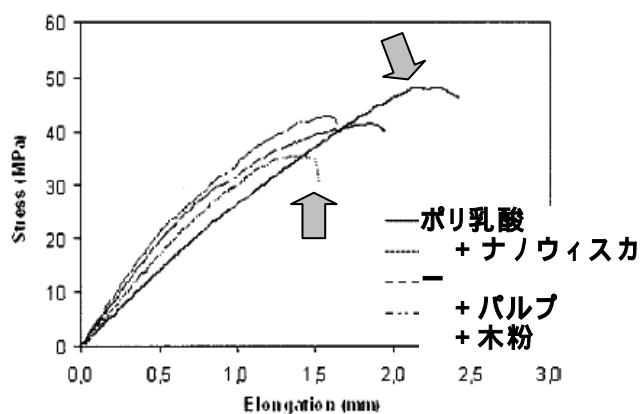


図5 種々の植物系エレメントとポリ乳酸の二軸混練機による複合化

いて研究を進めている⁵⁴⁻⁵⁷⁾。セルロースナノコンポジットの実用化に主眼を置き、二軸混練機を用いた製造技術の研究を精力的に行っている。論文を読む限りにおいては、ナノコンポジットの特性が十分に現れた複合材料は得られていないが(図5)、Oksman 教授はアメリカ化学会の年次大会でセルロースナノコンポジットの特別セッションを、後述するカナダ、トロント大学の Sain 教授とオーガナイズしたり、関連書籍を出版したりと、情熱を持ってセルロースナノコンポジットの研究に取り組んでおり、世界的な研究者ネットワークの中で、多くの研究者との共同研究を通じて、セルロースナノコンポジットの実用化に途を開く二軸混練技術を世界に先駆け開発する可能性がある。

ヨーロッパでは、近年、スイス、ポルトガル、オーストリア、ドイツといった国々からも研究発表が相次いでいる⁵⁸⁻⁶⁴⁾。そのうち、スイス連邦材料試験研究所(EMPA)の Zimmerman 博士らのグループでは、水酸基を有しセルロースとなじみの良いポリビニールアルコール(PVA)とセルロースナノファイバーとの複合化について検討し、10%のナノファイバー添加で、破壊ひずみをあまり低下させることなく、PVA の強度が 40MPa から 60MPa まで増大することを示している(図6)。フィラーであるセルロースとマトリクスとの界面制御が重要なテーマであることを示す報告である。

欧州では植物資源利用に対する自動車産業の意識は高く、現在は、麻・ジュートなど植物繊維とポリマーの複合材料開発が中心であるが、今後は、より高性能のセルロースナノコンポジットに関心が集まることは間違いないであろう。

6.3.2 北米の研究状況

研究グループの数においては北米の急増が目覚ましい。研究者コミュニティ形成に向けた国際シンポジウムが多く開催されるなど、この分野を北米でリードしようとする動きがある(図7)。しかし、個々の研究については、論文や特許が公開されるまでのタイムラグ

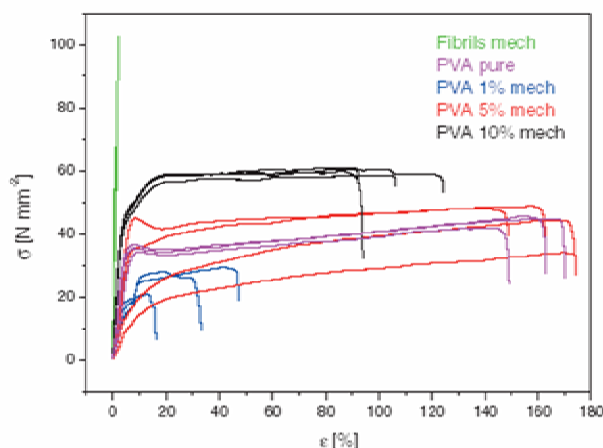


図6 セルロースナノファイバーで補強したPVAの引張変形挙動



図7 TAPPI(北米紙・パルプ技術協会)が2006年4月にアトランタで開催した林産物産業におけるナノテクノロジーに関する国際会議。世界中から研究者が集まった。

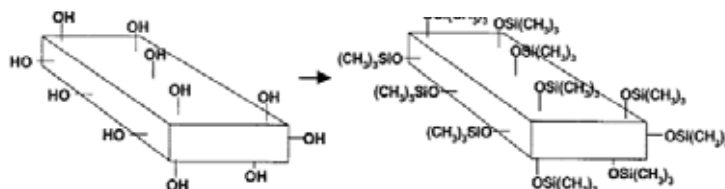


図8 バクテリアセルロース由来のナノウィスカーを trimethylsilylate 処理して、Cellulose acetatebutyrateを補強(0-10 wt%)。マトリクスとの相互作用の増大とともに、シリル化ウィスカーがCABの核剤となっていることを確認。無処理ウィスカーでは核剤の効果は認められず。

があり、実際のところなかなか表に見えてこない。潜行して開発研究、特許出願がなされている可能性がある。

北米における BNF 研究の多くは、植物繊維や木材粉末をポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂と熔融混練する複合材料研究の発展として行われており、極性材料であるセルロースとポリプロピレンなど非極性の樹脂との界面制御技術には多くの蓄積がある。自動車産業との関係が深いトロント大学の Sain 教授は、植物繊維補強材料の延長としてセルロースナノコンポジットの開発研究を精力的に進めている⁶⁵⁻⁶⁷⁾。また、ニューヨーク・シラキューズ大学の Winter 博士は表面を化学修飾したセルロースナノウィスカーを用いたナノコンポジットの開発を進めており(図8)⁶⁸⁾、昨年、日本の新聞で、米国の環境保護省のナノテクノロジー関連プログラムとして、「セルロースナノ粒子で補強したエコ複合材料」の開発を行っていることが報じられていた。環境保護省という人の健康にとりわけ敏感な部署が、セルロースのナノ粒子に関する材料開発を認めたということは注目に値する。それ以外にも、近年は多くの北米の研究者あるいはアルゼンチンの研究者がセルロースナノウィスカーの研究に関する論文を発表するようになっており⁶⁹⁻⁷²⁾、学会やシンポジウム等での発表まで含めると、関連する研究者はかなりの数にのぼると思われる。

6.3.3 我が国の研究状況⁷³⁻⁸⁵⁾

このような状況において、バイオナノファイバーに関する我が国の研究レベルは決して負けていない。例えば、矢野らは、世界に先駆け高強度ナノコンポジットや透明繊維強化材料を開発している⁷³⁻⁸⁴⁾。

クラフトパルプをナノファイバーまで解繊したマイクロフィブリル化セルロース(図9 MFC。BNF と同義)をシート化し、そこにフェノール樹脂(PF)を10-20%複合後、積層成型したMFC-PF複合成型物は、400MPa 近くの曲げ強度を示す(曲げヤング率は20GPa)。これは、軟鋼やマグネシウム合金に匹敵する値である。MFC コンポジットの密度は約 1.5g/cm^3 で鋼鉄の $1/5$ なので、植物繊維をナノ化し、セルロースナノファイバーとして利用することで、鋼鉄の $1/5$ の軽さで鋼鉄と同等の曲げ強度を有する材料が得られるといえる。

MFC10%濃度のスラリーに酸化デンプンをバインダーとして2%添加し、脱水後に熱圧すると(MFC-Starch)、曲げヤング率は12.5GPa にまで低下するが、破壊ひずみが大きくなり、曲げ強度は320MPa に到達する。また、MFC とバイオベースの熱可塑性樹脂であるポリ乳酸の繊維(PLA)を水中で混抄し(MFC と PLA の重量比は7:3) 成膜後、積層熱圧すると、成型物(MFC-PLA)の曲げヤング率、曲げ強度が、それぞれ

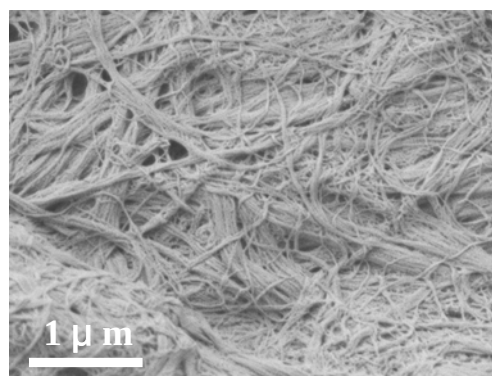


図9 ミクロフィブリル化セルロース(MFC) 高圧ホモジナイザーでパルプをナノファイバー化。

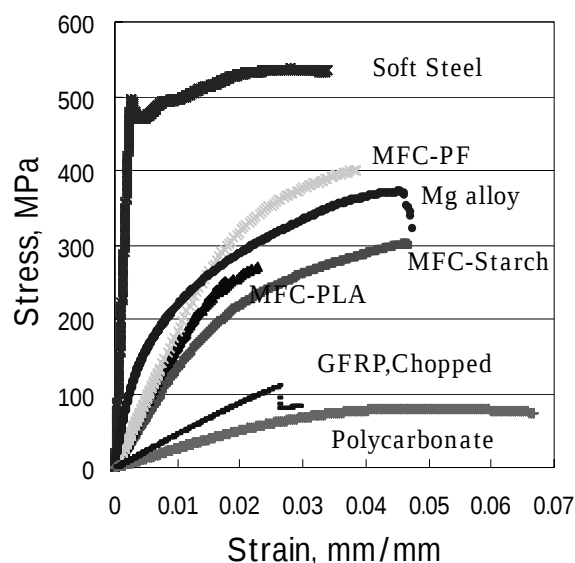


図10 ミクロフィブリル化セルロース成形材料と他材料の強度特性比較

17.5GPa および 270MPa に達する（図 10）。これは、ガラス短繊維で補強した繊維強化材料(GFRP)の倍以上の強度である。加えて本材料はリサイクルも容易である。

ポリ乳酸と MFC との複合化については、混練によるコンパウンド化についても検討を進

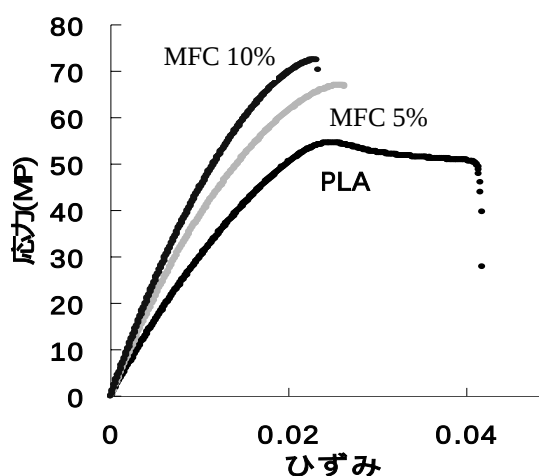


図 11 セルロースナノファイバー(MFC)によるポリ乳酸の補強

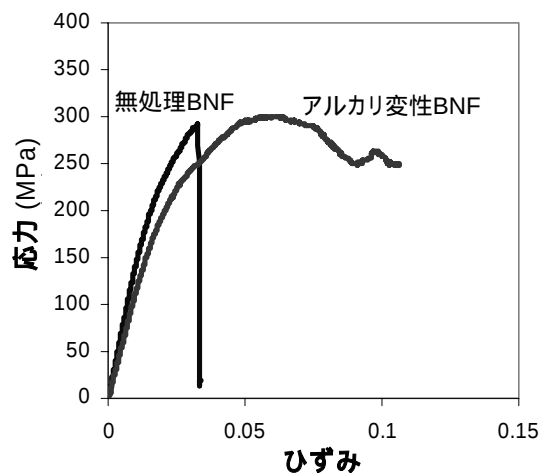


図 12 BNFのアルカリ変性によるPF樹脂複合成型体の強度特性向上

めている。ポリ乳酸を溶媒に溶かし、そこに MFC を添加してポリ乳酸中に均一分散後、混練して得たコンパウンドの熱圧シートでは、少量の MFC 添加で引張強度が約 1.4 倍にまで増大する（図 11、未発表）。また、軟化点以上での弾性率低下が大きく抑制されることも明らかになっている。

また、セルロースナノファイバーを高濃度のアルカリで処理（マーセル化）すると、MFC-PF 複合成型物の破壊ひずみが飛躍的に増大し、破壊までの仕事量が大きくなることを見いだした（図 12、未発表）。これはセルロースナノファイバーの表面修飾だけでなく、結晶および非晶構造を変化させることによってナノコンポジットの強度特性を大きく向上出来ることを世界で始めて示した研究であり、今後、セルロースナノファイバーの化学変成を考える上で重要な知見といえる。

矢野らは安価なバイオナノファイバー製造についても精力的に研究を進めている。現在、高圧ホモジナイザーを用いて解繊したセルロースナノファイバーが、食品添加剤やパルプ添加剤として製造、販売されている。高品質のナノファイバーではあるが、販売量が少ないこともあり、価格は乾燥重量で 5000 円/kg 前後であり、汎用の複合材料用繊維として利用することはできない。矢野は、リファイナーによりパルプの外層を傷つけておくと、吸水後、混練することでナノファイバーレベルまで解繊できることを見いだし（図 13、未発表）、その知見を基に、経済産業省の地域新生コンソーシアム研究開発による企業との共同研究において 2 軸混練機を用いた解繊処理技術について開発研究を行った。現時点で 400 円/kg 程度でパルプをナノファイバー化する技術の目途が立ちつつある。

さらに、セルロースナノコンポジットの実用化においては、製造コストとナノファイバーの品質のバランスを考えた原材料選びが重要である。そこで、木材パルプ以外に、例えば、ジャガイモのデンプン絞りカスや焼酎カスといった農産廃棄物や産業廃棄物からのナ

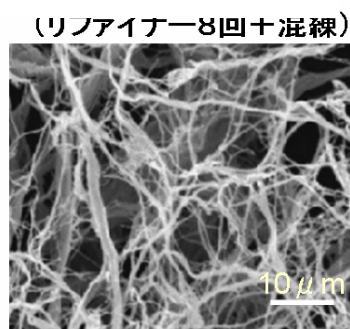


図 13 混練法によるナノファイバーと高圧ホモジナイザーによるナノファイバーの比較

ノファイバー製造について研究を行っている。

我が国の注目すべき研究としては、ナノファイバー製造に関する東京大学、磯貝教授らの研究グループの研究がある。これまでに、斉藤らは TEMPO 酸化により均一ナノファイバーの製造に成功している⁸⁵⁾。TEMPO 酸化処理したパルプは、乾燥後であっても水を加えミキサーで粉碎すると、極めて簡単に均一なナノファイバーが得られる。また、カルボキシル基の導入によりナノファイバー同士が反発し、凝集が防げる点も、ポリマー中での均一分散に関して重要な特性といえる。

文 献

1. Berglund, L. A. : Cellulose Based Nanocomposites (Ed.:M.A.D.Mohanty), CRC Press LLC, 2004.
2. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Dufresne, A.: Review of recent research into cellulosic whiskers: Their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* **6**, 612-626 (2005).
3. Boldizar, A., Klason, C., Kubat, J., Naslund, P., Saha, P.: Prehydrolyzed cellulose as reinforcing filler for thermoplastics. *Intern. J. Polymeric Mater.* **11**, 229-262 (1987).
4. Favier, V., Canova, G. R., Cavaille, J. Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C.: Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies* **6**, 351-355 (1995).
5. Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J. Y.: Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules* **28**, 6365-6367 (1995).
6. Helbert, W., Cavaille, J. Y., Dufresne, A.: Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. part I: Processing and mechanical behavior. *Polymer Composites* **17** (4), 604-611 (1996).
7. Dufresne, A., Cavaille, J. Y., Helbert, W.: New nanocomposite materials: microcrystalline starch reinforced thermoplastic. *Macromolecules* **29** (23), 7624-7626 (1996).
8. Hajji, P., Cavaille, J. Y., Favier, V., Gauthier, C., Vigier, G.: Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers. *Polymer Composites* **17**(4), 612-619 (1996).
9. Dufresne, A., Cavaille, J. Y., Helbert, W.: Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. part II: Effect of processing and modeling. *Polymer Composites* **18** (2), 198-210 (1997).
10. Favier, V., Dendievel, R., Canova, G., Cavaille, J. Y., Gilormini, P.: Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *Acta Materialia* **45** (4), 1557-1565 (1997).
11. Dufresne, A., Cavaille, J. Y., Vignon, M.R.: Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science* **64** (6), 1185-1194 (1997).
12. Favier, V., Canova, G. R., Shrivastava, S.C., Cavaille, J. Y.: Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* **37** (10), 1732-1739 (1997).
13. Dufresne, A., Vignon, M. R.: Improvement of starch film performances using cellulose

- microfibrils. *Macromolecules* **31** (3) 2693-2696 (1998).
14. Dubief, D., Samain, E., Dufresne, A.: Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly(beta-hydroxyoctanoate) nanocomposite materials. *Macromolecules* **32** (18), 5765-5771(1999).
 15. Dufresne, A., Kellerhals, M. B., Witholt, B.: Transcrystallization in Mcl-PHAs/cellulose whiskers composites. *Macromolecules* **32** (22), 7396-7401 (1999).
 16. Chazeau, L., Paillet, M., Cavaille, J. Y.: Plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. I. Linear viscoelastic behavior analyzed through the quasi-point defect theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **37** (16), 2151–2164 (1999).
 17. Chazeau, L., Cavaille, J. Y., Canova, G., Dendievel, R., Bouterin, B. : Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Applied Polymer Science* **71** (11), 1797–1808 (1999).
 18. Chazeau, L., Cavaille, J. Y., Terech, P.: Mechanical behaviour above T_g of a plasticised PVC reinforced with cellulose whiskers; a SANS structural study. *Polymer* **40** (19), 5333–5344 (1999).
 19. Dinand, E., Chanzy, H., Vignon, M. R.: Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. *Food Hydrocolloids* **13** (3), 275–283 (1999).
 20. Angles, M. N., Dufresne, A.: Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules* **33** (22), 8344-8353 (2000).
 21. Dufresne, A., Dupeyre, D., Vignon, M. R.: Cellulose microfibrils from potato tuber cell: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science* **76**, 2080-2092 (2000).
 22. Ruiz, M. M., Cavaille, J. Y., Dufresne, A., Gerard, J. F., Graillat, C.: Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers. *Compos. Int.* **7**(2), 117-131 (2000).
 23. Flandin, L., Bidan, G., Brechet, Y., Cavaille, J. Y.: New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: Processing and properties. *Polymer Composites* **21** (2), 165-174 (2000).
 24. Dufresne, A.: Dynamicmechanical analysis of the interphase in bacterial polyester/cellulose whiskers natural composites. *Composite Interfaces* **7** (1), 53-67 (2000).
 25. Heux, L., Chauve, G., Bonini, C.: Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents. *Langmuir* **16**, 8210-8212 (2000).
 26. Brechet, Y., Cavaille, J. Y., Chabert, E., Chazeau, L., Dendievel, R., Flandin, L., Gauthier, C.: Polymer based nanocomposites: Effect of filler-filler and filler-matrix interactions. *Advanced Engineering Materials* **3** (8), 571-577 (2001).
 27. Angles, M. N., Dufresne, A.: Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules* **34** (9), 2921-2931 (2001).
 28. Paillet, M., Dufresne, A.: Chitin whisker reinforced thermoplastic nanocomposites. *Macromolecules* **34** (19), 6527-6530 (2001).
 29. Ruiz, M.M., Cavaille, J. Y., Dufresne, A., Graillat, C., Gerard, J. F.: New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers. *Macromol. Symp.* **169**, 211-222 (2001).
 30. Eichhorn, S. J., Cavaille, C. A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L. Y., Ansell, M. P., Dufresne, A., Entwistle, K. M., Herrera-Franco, P. J., Escamilla, G. C., Groom, L., Huches, M., Hill, C., Rials, T. G., Wild, P. M.: Current international research into

- cellulosic fibres and composites. *Journal of Materials Science* **36**, 2107-2131 (2001).
31. Mathew, A. P., Dufresne, A.: Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules* **3** (3), 609-617 (2002).
 32. Morin, A., Dufresne, A.: Nanocomposites of chitin whiskers from riftia tubes and poly (caprolactone). *Macromolecules* **35**(6), 2190-2199 (2002).
 33. Dufresne, A.: Interfacial phenomena in nanocomposites based on poly saccharide nanocrystals. *Compos. Int.* **10** (4-5), 369-387 (2003).
 34. Nair, K. G., Dufresne, A.: Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 1. Processing and swelling behavior. *Biomacromolecules* **4** (3), 657-665 (2003).
 35. Nair, K. G., Dufresne, A.: Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 2. Mechanical behavior. *Biomacromolecules* **4** (3), 666-674 (2003).
 36. Nair, K. G., Dufresne, A.: Crab shell chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers. *Biomacromolecules* **4** (6), 1835-1842 (2003).
 37. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Sanchez, J. Y., Dufresne, A.: Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). *Polymer* **45** (12), 4149-4157 (2004).
 38. Samir, M. A. S. A., Mateos, A. M., Alloin, F., Sanchez, J. Y., Dufresne, A.: Plasticized nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose whiskers. *Electrochimica Acta* **49** (26) 4667-4677 (2004).
 39. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Sanchez, J. Y., Dufresne, A.: Cross-linked nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Macromolecules* **37** (13), 4839-4844 (2004).
 40. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Sanchez, J. Y., El Kissi, N., Dufresne, A.: Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension. *Macromolecules* **37** (4), 1386-1393 (2004).
 41. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Gorecki, W., Sanchez, J. Y., Dufresne, A.: Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **108** (30), 10845-10852 (2004).
 42. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Paillet, M., Dufresne, A.: Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. *Macromolecules* **37**, 4313-4316 (2004).
 43. Gousse, C., Chanzy, H., Cerrada, M. L., Fleury, E.: Surface sililation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer* **45**, 1569-1575 (2004).
 44. Samir, M. A. S. A., Chazeau, L., Alloin, F., Cavaille, J. Y., Dufresne, A., Sanchez, J. Y.: POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Electrochimica Acta* **50** (19), 3897-3903 (2005).
 45. Malainine, M. E., Mahrouz, M., Dufresne, A.: Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell. *Composites Science and Technology* **65**, 1520-1526 (2005).
 46. Chauve, G., Heux, L., Arouini, R., Mazeau, K.: Cellulose poly (ethylene-co-vinyl acetate) nanocomposites studied molecular modeling and mechanical spectroscopy. *Biomacromolecules* **6**, 2025-2031 (2005).
 47. Ljungberg, N., Bortolussi, C., Boisson, C., Heux, L., Cavaille, J. Y.: New Nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene:

- Effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules* **6**, 2732-2739 (2005).
48. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Sanchez, J. Y., Dufresne, A.: Nanocomposite polymer electrolytes base on poly (oxyethylene) and cellulose whiskers. *Polimeros: Ciencia e Tecnologia* **15** (2), 109-113 (2005).
 49. Belgacem, M. N., Gandini, A.: Surface modification of cellulose fibers. *Artigo Tecnico Cientifico* **15** (2), 114-121 (2005).
 50. Ljungberg, N., Cavaille, J. Y., Heux, L.: Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. *Polymer* **47**, 6285-6292 (2006).
 51. Bordel, D., Putaux, J. L., Heux, L.: Orientation of native cellulose in an electric field. *Langmuir* **22**, 4899-4901(2006).
 52. de Rodriguez, N. L. G., Thielemants, W., Dufresne, A.: Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose* **13**, 261-270 (2006).
 53. <http://www.woodwisdom.fi/?docId=12331>
 54. Mathew, A. P., Oksman, K., Sain, M.: Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science* **97**, 2014-2025(2005).
 55. Kvien, I., Tanem, B. S., Kristiina Oksman, K.: Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules* **6**, 3160-3165(2005).
 56. Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D., Kvien, I.: Manufacturing process of cellulose whiskers/ polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology* (2006).
 57. Petersson, L., Oksman, K.: Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composites Science and Technology* **66**, 2187-2196 (2006).
 58. Borges, J. P., Godinho, M. H., Martins, A. F., Trindade, A. C., Belgacem, M. N.: Cellulose-based composite films. *Mechanics of Composite Materials* **37** (3), 257-264 (2001).
 59. Borges, J. P., Godinho, M. H., Belgacem, M. N., Martins, A. F.: New bio-composites based on short fibre reinforced hydroxypropylcellulose films. *Composite Interfaces* **3** (4), 233-241 (2001).
 60. Borges, J. P., Godinho, M. H., Martins, A. F.: Tensile properties of cellulose fiber reinforced hydroxypropylcellulose Films. *Polymer Composites* **25** (1), 102-110 (2004).
 61. Zimmermann, T., Pohler, E., Geiger, T.: Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Materials* **6**(9), 754-761 (2004).
 62. Zimmermann, T., Pohler, E., Schwaller, P.: Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites. *Advanced Engineering Materials* **7**(12), 1156-1161 (2005).
 63. Gindl, W., Keckes, J.: All-cellulose nanocomposite. *Polymer* **46**, 10221-10225 (2005).
 64. Klemm, D., Schumann, D., Kramer, F., Hebler, N., Hornung, M., Schmauder, H. P., Marsch, S.: Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. *Adv. Polym. Sci.* **205**, 49-96 (2006).
 65. Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M.: Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforschung* **59**, 102-107

(2005).

66. Bhatnagar, A., Sain, M.: Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **14**(12), 1259-1268 (2005).
67. Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M.: Reinforcing potential of wood pulp-derived microfibrils in a PVA matrix. *Holzforschung* **60**, 53-58 (2006).
68. Grunert, M., Winter, W. T.: Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment* **10** (1/2), 27-30 (2002).
69. Schroers, M., Kokil, A., Weder, C.: Solid polymer electrolytes based on nanocomposites of ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers and cellulose whiskers. *Journal of Applied Polymer Science* **93** (6), 2883-2888 (2004).
70. Pandey, J. K., Kumar, A. P., Misra, M., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Singh, R. P.: Recent advances in biodegradable nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **5**, 497-526 (2005).
71. Orts, W. J., Shey, J., Imam, S. H., Glenn, G. M., Guttman, M. E., Revol, J. F.: Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment* **13** (4), 301-306 (2005).
72. Marcovich, N. E., Auad, M. L., Bellesi, N. E., Nutt, S. R., Arangures, M. I.: Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane. *J. Mater. Res.* **12** (4), 870-881 (2006).
73. Nakagaito, A. N., Yano, H., Kawai, S.: Proc. 6th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium, Nov. 2002, Portland, pp.171-176.
74. Yano, H., Nakahara S., Nakagaito. A. N.: Proc. 6th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium, Nov. 2002, Portland, pp.188-192.
75. Yano, H., Nakahara, S.: Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network. *J. Materials Science* **39**, 1635-1638 (2004).
76. Nakagaito, A. N., Yano, H.: Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics A* **80**, 155-159(2005).
77. Nakagaito, A. N., Yano, H.: The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A*, **78**, 547-552 (2004).
78. Nakagaito, A. N., Iwamoto, S., Yano, H.: Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. *Applied Physics A* **80**, 93-97(2005).
79. Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A. N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita M., Handa, K.: Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. *Advanced Materials* **17**, 153-155(2005).
80. Nogi, M., Handa, K. , Nakagaito, A. N., Yano, H.: Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix. *Applied Physics. Letters* **87**, 1 (2005).
81. Nogi, M., Ifuku, S., Abe, K., Handa, K., Nakagaito, A. N., Yano, H.: Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites. *Applied Physics Letters* **88**, 133124 (2006).
82. Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., Yano, H., Nogi, M.: Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Appl. Phys. A*.**81**, 1109-1112 (2005).

83. Nogi, M. Abe, K., Handa , K. , Nakatsubo , F., Ifuku , S., Yano, H.: Property enhancement of optically transparent bio-nanofiber compositesby acetylation. *Applied Physics Letters*, in press
84. Noishiki, Y., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S., Magoshi, J.: Mechanical properties of silk fibroin-microcrystalline cellulose composite films. *Journal of Applied Polymer Science* **86**, 3425-3429 (2002).
85. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. Y., Vignon, M., Isogai, A.: Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **7** (6) 1687-1691 (2006).

6.3 文献調査

バイオナノファイバーおよびナノウィスカーの製造およびそれを用いた複合材料については、これまでに約 80 の論文が発表されているが、そのうち 6 割弱が 2004 年以降の論文であり、急激に BNF に関する研究が活発になっている（図 1）。それらの論文の内容を精査したところ、以下のことが明らかになった。

欧州ではセルロースナノウィスカー（BNF をさらに切断した針状結晶物質）によるナノコンポジット研究が盛んである。1995 年頃からフランス、CERMAV の研究者グループが、セルロースナノウィスカーとラテックスの複合（ウィスカー量：3-10wt%）を行い、これまでに 50 近い論文発表がなされている。多くは、柔らかなマトリックスを剛直なナノウィスカーのネットワークで補強するという考えに基づくもので、パーコレーション理論の適用可能な複合材料である。用途としては塗膜や生分解性フィルム、あるいはリチウムバッテリー固体電解質の補強がある。ウィスカー原料として、チュニシン（ホヤの外皮）や麦ワラ、砂糖ダイコンパルプ、ポテトパルプといった農産廃棄物、ウチワサボテン（*Opuntia ficus*）やサイザル麻の繊維などが使われている。

2000 年に入ってから、Oksman 教授（ノルウェーからスウェーデンに移った）が、ガスバリア性に優れた廃棄容易な容器の開発を目指して、ポリ乳酸とナノウィスカーとの複合について開発研究を進めている。それ以外にも、近年、スイス、ポルトガル、オーストリア、ドイツといった国々からも研究発表が相次いでいる。

一方、研究グループの数においては北米の急増が目覚ましく、論文も 2004 年頃から増えている。北米における BNF 研究の多くは、植物繊維や木材粉末をポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂と溶融混練する複合材料研究の発展として行われており、極性材料であるセルロースと非極性の樹脂との界面制御技術には多くの蓄積がある。自動車産業との関係が深いトロント大学の Sain 教授は、植物繊維補強材料の延長としてセルロースナノコンポジットの開発研究を精力的に進めている。また、ニューヨーク・シラキュース大学の Winter 博士は表面を化学修飾したセルロースナノウィスカーを用いたナノコンポジットの開発を進めている。それ以外にも、近年は多くの北米の研究者あるいはアルゼンチンの研究者がセルロースナノウィスカーの研究に関する論文を発表するようになっている。

このような欧米諸国の論文発表状況に対して我が国も負けていない。例えば、調査員の矢野らは、世界に先駆け高強度ナノコンポジットや透明繊維強化材料を開発している。また、斉藤らは TEMPO 酸化により均一ナノファイバーの製造に成功している。

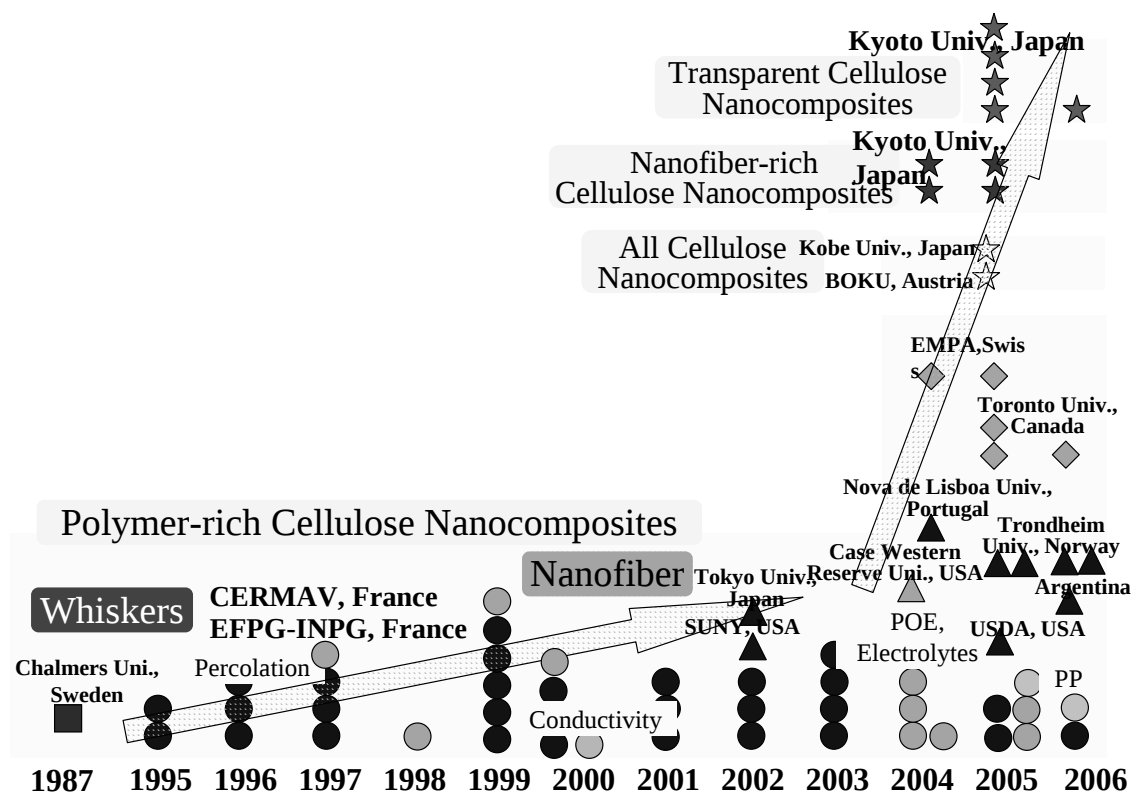


図1 バイオナノファイバーおよびナノウィスカーの製造とその利用に関する論文発表の推移。

●、○などのシンボル1つが論文一報に対応。●：フランス、グルノーブルグループのナノウィスカー関連論文、●：同ナノファイバー関連論文、▲：グルノーブルグループ、日本以外のナノウィスカー関連論文、▲：グルノーブルグループ、日本以外のナノファイバー関連論文、▲：日本のナノファイバー関連論文

6.3.1 ヨーロッパの研究状況

ヨーロッパではセルロースナノウィスカー(BNFを強酸で切断した針状結晶物質)によるナノコンポジット研究が盛んである¹⁻³⁾。この背景には、豊田中央研究所が世界に先駆けて開発したナノクレコンポジットの影響があるように思われる。すなわち、研究の発想がナノクレコンポジットに近い。

セルロース系ナノコンポジットの基礎研究についてはフランスが世界のトップにある。フランス、グルノーブルにある研究者グループ(CERMAV、他)は、1995年頃に、セルロースナノウィスカーとラテックスの複合(ウィスカー量: 3-10wt%)研究を行い、これまでに50近い論文を発表している⁴⁻⁵²⁾。多くは、柔らかなマトリックスを剛直なナノウィスカーのネットワークで補強するという考えに基づくもので、パーコレーション理論の適用可能な複合材料である(図1)。用途としては塗膜や生分解性フィルム、あるいはリチウムバッテリー固体電解質の補強がある。ウィスカー原料として、チュニシン(ホヤの外皮)や麦ワラ、砂糖ダイコンパルプ、ポテトパルプといった農産廃棄物、ウチワサボテン(*Opuntia ficus*)やサイザル麻の繊維などが検討されている。

最近注目される CERMAV グループの研究成果に、セルロースナノウィスカーによる iPP(アイソタクティックポリプロピレン)の補強がある。ポリプロピレンは多くの自動車部材に用いられている代表的な熱可塑性樹脂であり、ナノコンポジットによるその性能向上は産業界が特に注目しているところである。論文では、界面活性剤(BNA, polyoxyethylene-9-nonylphenyl ether)でコーティングしたウィスカーやマレイン酸変性 PP をグラフトしたウィスカーを用いると、ウィスカーが iPP

中で良分散し、強度が向上することが明らかにされている(図2)。ポリマー中での均一分散を可能にする添加剤やセルロース表面修飾がナノコンポジット開発の鍵であることがわかる。これまで、CERMAV グループの研究者は、ナノウィスカーを分散させやすい水系のポリマーやエマルジョンを用いてきたが、ここに来てより実用的な観点からナノコンポジット研究に着手したことは、知財競争において、世界のセルロースナノコンポジ

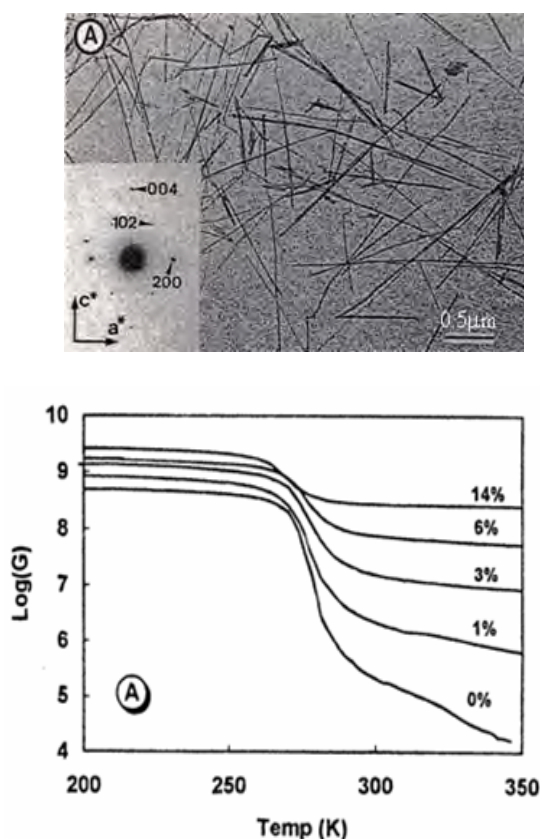


図1 セルロースナノウィスカー(上)で補強したラテックスの粘弾性特性(下)

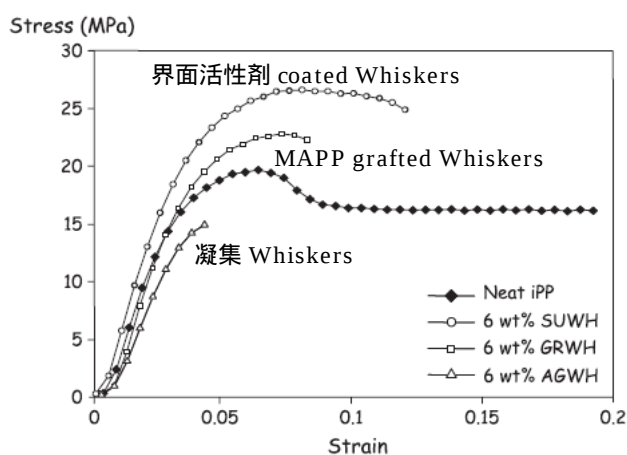


図2 セルロースナノウィスカー補強 iPP の強度特性。

ット研究が、今後激化することを示唆するものである。

一方、研究体制では北欧がリードしている。「森林資源利用でのナノテクノロジー」として製紙産業が主導してすでに複数のプロジェクトが立ち上がっており(スウェーデン)、その代表的なプロジェクトが、スウェーデンとフィンランドが共同で行っているプログラム(Wood Material Science Research Program、5年間、30億円)において、STFI-PACKFORSK(スウェーデン紙パルプ研究所)のLindstrom教授がリーダーとなっている“Nanostructured cellulose products”プロジェクトである⁵³⁾。本プロジェクトは、6つのサブプロジェクト、すなわち、1)ナノ化装置、2)表面修飾と構造評価、3)機能化繊維コーティング、4)高性能ナノコンポジット、5)機能性材料、6)超撥水性セルロース材料から構成され(図3)、2004年に開始している。主たる目標は、1)構造(アスペクト比、分子量、形態、表面化学特性)の明らかなミクロフィブリル化セルロース(MFC)を、木材から少ないエネルギー投入で製造する(図4)、2)用途に応じたMFC表面の化学修飾、3)MFCを用いた新素材開発、である。プログラムのホームページ上で明らかにされている成果からは、フィルム・シート用途が主体であるように思われる。本プロジェクトは2006年に終了するが、得られた成果を発展させるべく、すでに2005年にはより大きなプロジェクトの立ち上げに向けたロードマップがSTFI-PACKFORSKの主導で作成されている。スウェーデンは、製紙産業が国の基幹産業であることから、セルロース科学は我が国と並んで世界のトップを走っており、今後もSTFIならびにKTHの研究者グループの動向からは目を離せられない。

上記のグループとは独立した研究者として、スウェーデン、Lulea工科大学のOksman教授(最近ノルウェーからスウェーデンに移った)がいる。2000年に入ってから、ガスバリア性に優れた廃棄容易な容器の開発を目指して、ポリ乳酸とナノウィスカーとの複合につ

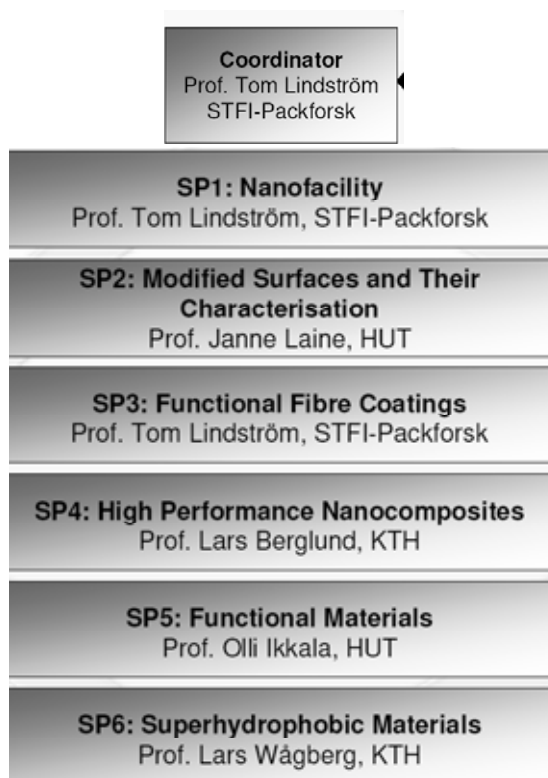


図3 バイオナノファイバーの製造と利用に関するスウェーデン・フィンランド共同研究の体制とサブプロジェクト内容

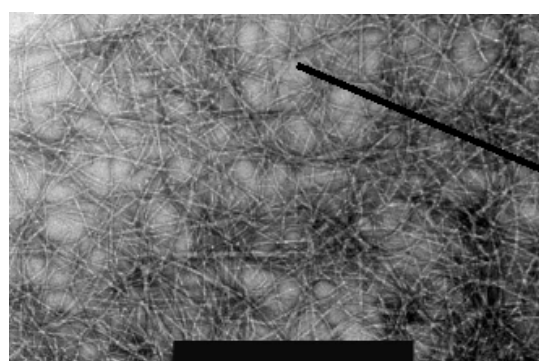


図4 STFIで開発した技術により製造されたセルロースナノファイバー：500nm。

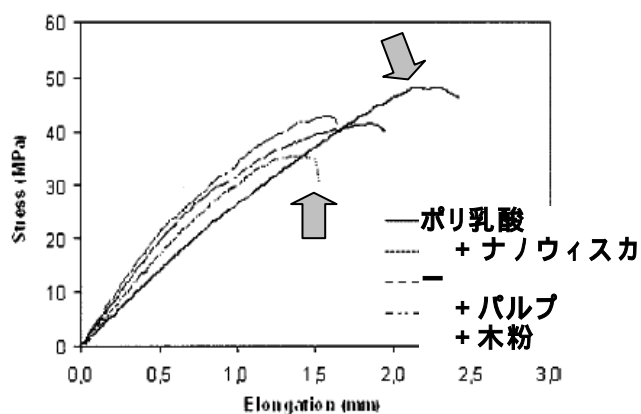


図5 種々の植物系エレメントとポリ乳酸の二軸混練機による複合化

いて研究を進めている⁵⁴⁻⁵⁷⁾。セルロースナノコンポジットの実用化に主眼を置き、二軸混練機を用いた製造技術の研究を精力的に行っている。論文を読む限りにおいては、ナノコンポジットの特性が十分に現れた複合材料は得られていないが(図5) Oksman 教授はアメリカ化学会の年次大会でセルロースナノコンポジットの特別セッションを、後述するカナダ、トロント大学の Sain 教授とオーガナイズしたり、関連書籍を出版したりと、情熱を持ってセルロースナノコンポジットの研究に取り組んでおり、世界的な研究者ネットワークの中で、多くの研究者との共同研究を通じて、セルロースナノコンポジットの実用化に途を開く二軸混練技術を世界に先駆け開発する可能性がある。

ヨーロッパでは、近年、スイス、ポルトガル、オーストリア、ドイツといった国々からも研究発表が相次いでいる⁵⁸⁻⁶⁴⁾。そのうち、スイス連邦材料試験研究所(EMPA)の Zimmerman 博士らのグループでは、水酸基を有しセルロースとなじみの良いポリビニールアルコール(PVA)とセルロースナノファイバーとの複合化について検討し、10%のナノファイバー添加で、破壊ひずみをあまり低下させることなく、PVA の強度が 40MPa から 60MPa まで増大することを示している(図6)。フィラーであるセルロースとマトリクスとの界面制御が重要なテーマであることを示す報告である。

欧州では植物資源利用に対する自動車産業の意識は高く、現在は、麻・ジュートなど植物繊維とポリマーの複合材料開発が中心であるが、今後は、より高性能のセルロースナノコンポジットに関心が集まることは間違いないであろう。

6.3.2 北米の研究状況

研究グループの数においては北米の急増が目覚ましい。研究者コミュニティ形成に向けた国際シンポジウムが多く開催されるなど、この分野を北米でリードしようとする動きがある(図7)。しかし、個々の研究については、論文や特許が公開されるまでのタイムラグ

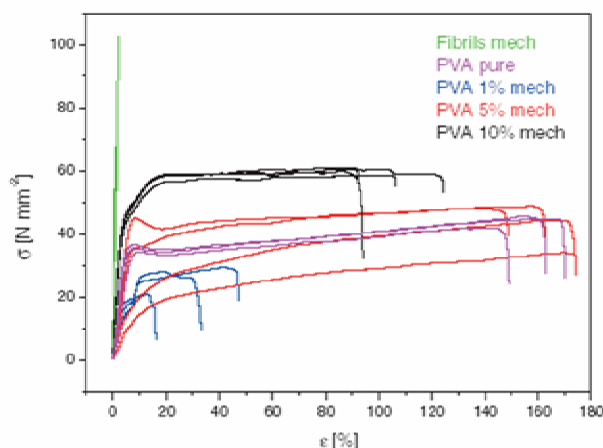


図6 セルロースナノファイバーで補強したPVAの引張変形挙動



図7 TAPPI(北米紙・パルプ技術協会)が2006年4月にアトランタで開催した林産物産業におけるナノテクノロジーに関する国際会議。世界中から研究者が集まった。

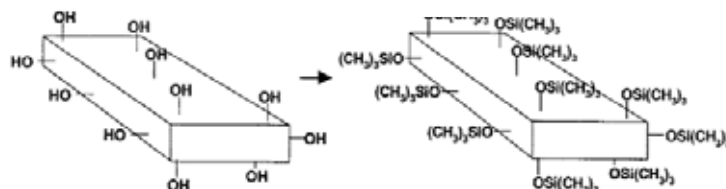


図8 バクテリアセルロース由来のナノウィスカーを trimethylsilylate 処理して、Cellulose acetatebutyrateを補強(0-10 wt%)。マトリクスとの相互作用の増大とともに、シリル化ウィスカーがCABの核剤となっていることを確認。無処理ウィスカーでは核剤の効果は認められず。

があり、実際のところなかなか表に見えてこない。潜行して開発研究、特許出願がなされている可能性がある。

北米における BNF 研究の多くは、植物繊維や木材粉末をポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂と熔融混練する複合材料研究の発展として行われており、極性材料であるセルロースとポリプロピレンなど非極性の樹脂との界面制御技術には多くの蓄積がある。自動車産業との関係が深いトロント大学の Sain 教授は、植物繊維補強材料の延長としてセルロースナノコンポジットの開発研究を精力的に進めている⁶⁵⁻⁶⁷⁾。また、ニューヨーク・シラキューズ大学の Winter 博士は表面を化学修飾したセルロースナノウィスカーを用いたナノコンポジットの開発を進めており(図8)⁶⁸⁾、昨年、日本の新聞で、米国の環境保護省のナノテクノロジー関連プログラムとして、「セルロースナノ粒子で補強したエコ複合材料」の開発を行っていることが報じられていた。環境保護省という人の健康にとりわけ敏感な部署が、セルロースのナノ粒子に関する材料開発を認めたということは注目に値する。それ以外にも、近年は多くの北米の研究者あるいはアルゼンチンの研究者がセルロースナノウィスカーの研究に関する論文を発表するようになっており⁶⁹⁻⁷²⁾、学会やシンポジウム等での発表まで含めると、関連する研究者はかなりの数にのぼると思われる。

6.3.3 我が国の研究状況⁷³⁻⁸⁵⁾

このような状況において、バイオナノファイバーに関する我が国の研究レベルは決して負けていない。例えば、矢野らは、世界に先駆け高強度ナノコンポジットや透明繊維強化材料を開発している⁷³⁻⁸⁴⁾。

クラフトパルプをナノファイバーまで解繊したマイクロフィブリル化セルロース(図9 MFC。BNF と同義)をシート化し、そこにフェノール樹脂(PF)を10-20%複合後、積層成型したMFC-PF複合成型物は、400MPa 近くの曲げ強度を示す(曲げヤング率は20GPa)。これは、軟鋼やマグネシウム合金に匹敵する値である。MFC コンポジットの密度は約 1.5g/cm^3 で鋼鉄の $1/5$ なので、植物繊維をナノ化し、セルロースナノファイバーとして利用することで、鋼鉄の $1/5$ の軽さで鋼鉄と同等の曲げ強度を有する材料が得られるといえる。

MFC10%濃度のスラリーに酸化デンプンをバインダーとして2%添加し、脱水後に熱圧すると(MFC-Starch)、曲げヤング率は12.5GPa にまで低下するが、破壊ひずみが大きくなり、曲げ強度は320MPa に到達する。また、MFC とバイオベースの熱可塑性樹脂であるポリ乳酸の繊維(PLA)を水中で混抄し(MFC と PLA の重量比は7:3) 成膜後、積層熱圧すると、成型物(MFC-PLA)の曲げヤング率、曲げ強度が、それぞれ

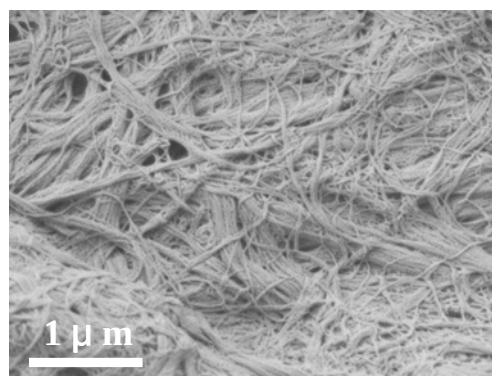


図9 ミクロフィブリル化セルロース(MFC) 高圧ホモジナイザーでパルプをナノファイバー化。

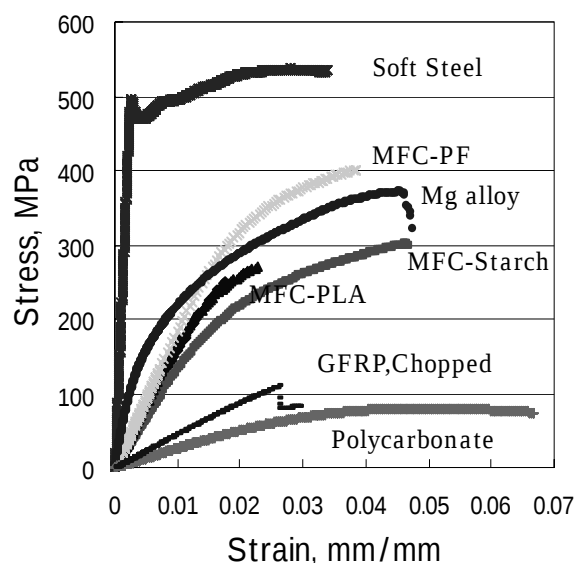


図10 ミクロフィブリル化セルロース成形材料と他材料の強度特性比較

17.5GPa および 270MPa に達する（図 10）。これは、ガラス短繊維で補強した繊維強化材料(GFRP)の倍以上の強度である。加えて本材料はリサイクルも容易である。

ポリ乳酸と MFC との複合化については、混練によるコンパウンド化についても検討を進

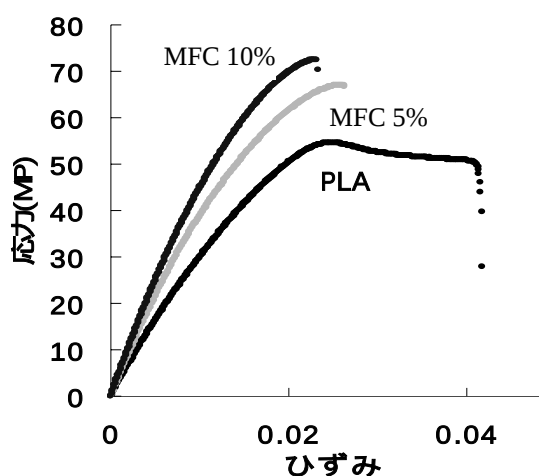


図 11 セルロースナノファイバー(MFC)によるポリ乳酸の補強

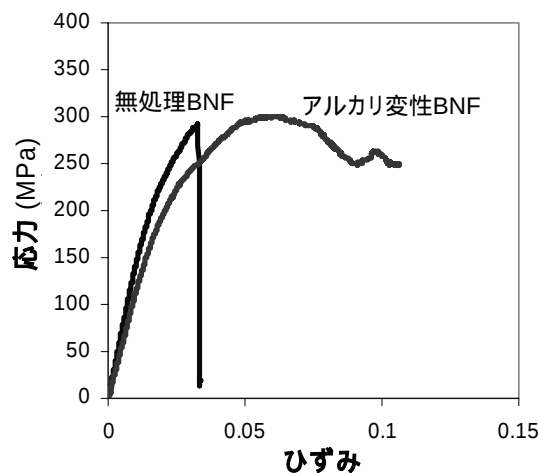


図 12 BNFのアルカリ変性によるPF樹脂複合成型体の強度特性向上

めている。ポリ乳酸を溶媒に溶かし、そこに MFC を添加してポリ乳酸中に均一分散後、混練して得たコンパウンドの熱圧シートでは、少量の MFC 添加で引張強度が約 1.4 倍にまで増大する（図 11、未発表）。また、軟化点以上での弾性率低下が大きく抑制されることも明らかになっている。

また、セルロースナノファイバーを高濃度のアルカリで処理（マーセル化）すると、MFC-PF 複合成型物の破壊ひずみが飛躍的に増大し、破壊までの仕事量が大きくなることを見いだした（図 12、未発表）。これはセルロースナノファイバーの表面修飾だけでなく、結晶および非晶構造を変化させることによってナノコンポジットの強度特性を大きく向上出来ることを世界で始めて示した研究であり、今後、セルロースナノファイバーの化学変成を考える上で重要な知見といえる。

矢野らは安価なバイオナノファイバー製造についても精力的に研究を進めている。現在、高圧ホモジナイザーを用いて解繊したセルロースナノファイバーが、食品添加剤やパルプ添加剤として製造、販売されている。高品質のナノファイバーではあるが、販売量が少ないこともあり、価格は乾燥重量で 5000 円/kg 前後であり、汎用の複合材料用繊維として利用することはできない。矢野は、リファイナーによりパルプの外層を傷つけておくと、吸水後、混練することでナノファイバーレベルまで解繊できることを見いだし（図 13、未発表）、その知見を基に、経済産業省の地域新生コンソーシアム研究開発による企業との共同研究において 2 軸混練機を用いた解繊処理技術について開発研究を行った。現時点で 400 円/kg 程度でパルプをナノファイバー化する技術の目途が立ちつつある。

さらに、セルロースナノコンポジットの実用化においては、製造コストとナノファイバーの品質のバランスを考えた原材料選びが重要である。そこで、木材パルプ以外に、例えば、ジャガイモのデンプン絞りカスや焼酎カスといった農産廃棄物や産業廃棄物からのナ

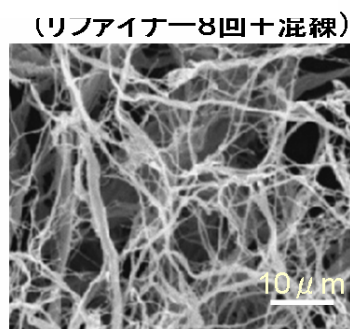


図 13 混練法によるナノファイバーと高圧ホモジナイザーによるナノファイバーの比較

ノファイバー製造について研究を行っている。

我が国の注目すべき研究としては、ナノファイバー製造に関する東京大学、磯貝教授らの研究グループの研究がある。これまでに、斉藤らは TEMPO 酸化により均一ナノファイバーの製造に成功している⁸⁵⁾。TEMPO 酸化処理したパルプは、乾燥後であっても水を加えミキサーで粉碎すると、極めて簡単に均一なナノファイバーが得られる。また、カルボキシル基の導入によりナノファイバー同士が反発し、凝集が防げる点も、ポリマー中での均一分散に関して重要な特性といえる。

文 献

1. Berglund, L. A. : Cellulose Based Nanocomposites (Ed.:M.A.D.Mohanty), CRC Press LLC, 2004.
2. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Dufresne, A.: Review of recent research into cellulosic whiskers: Their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* **6**, 612-626 (2005).
3. Boldizar, A., Klason, C., Kubat, J., Naslund, P., Saha, P.: Prehydrolyzed cellulose as reinforcing filler for thermoplastics. *Intern. J. Polymeric Mater.* **11**, 229-262 (1987).
4. Favier, V., Canova, G. R., Cavaille, J. Y., Chanzy, H., Dufresne, A., Gauthier, C.: Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies* **6**, 351-355 (1995).
5. Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J. Y.: Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules* **28**, 6365-6367 (1995).
6. Helbert, W., Cavaille, J. Y., Dufresne, A.: Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. part I: Processing and mechanical behavior. *Polymer Composites* **17** (4), 604-611 (1996).
7. Dufresne, A., Cavaille, J. Y., Helbert, W.: New nanocomposite materials: microcrystalline starch reinforced thermoplastic. *Macromolecules* **29** (23), 7624-7626 (1996).
8. Hajji, P., Cavaille, J. Y., Favier, V., Gauthier, C., Vigier, G.: Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers. *Polymer Composites* **17**(4), 612-619 (1996).
9. Dufresne, A., Cavaille, J. Y., Helbert, W.: Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. part II: Effect of processing and modeling. *Polymer Composites* **18** (2), 198-210 (1997).
10. Favier, V., Dendievel, R., Canova, G., Cavaille, J. Y., Gilormini, P.: Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *Acta Materialia* **45** (4), 1557-1565 (1997).
11. Dufresne, A., Cavaille, J. Y., Vignon, M.R.: Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science* **64** (6), 1185-1194 (1997).
12. Favier, V., Canova, G. R., Shrivastava, S.C., Cavaille, J. Y.: Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* **37** (10), 1732-1739 (1997).
13. Dufresne, A., Vignon, M. R.: Improvement of starch film performances using cellulose

- microfibrils. *Macromolecules* **31** (3) 2693-2696 (1998).
14. Dubief, D., Samain, E., Dufresne, A.: Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly(beta-hydroxyoctanoate) nanocomposite materials. *Macromolecules* **32** (18), 5765-5771(1999).
 15. Dufresne, A., Kellerhals, M. B., Witholt, B.: Transcrystallization in Mcl-PHAs/cellulose whiskers composites. *Macromolecules* **32** (22), 7396-7401 (1999).
 16. Chazeau, L., Paillet, M., Cavaille, J. Y.: Plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. I. Linear viscoelastic behavior analyzed through the quasi-point defect theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **37** (16), 2151–2164 (1999).
 17. Chazeau, L., Cavaille, J. Y., Canova, G., Dendievel, R., Boutherin, B. : Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Applied Polymer Science* **71** (11), 1797–1808 (1999).
 18. Chazeau, L., Cavaille, J. Y., Terech, P.: Mechanical behaviour above T_g of a plasticised PVC reinforced with cellulose whiskers; a SANS structural study. *Polymer* **40** (19), 5333–5344 (1999).
 19. Dinand, E., Chanzy, H., Vignon, M. R.: Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. *Food Hydrocolloids* **13** (3), 275–283 (1999).
 20. Angles, M. N., Dufresne, A.: Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules* **33** (22), 8344-8353 (2000).
 21. Dufresne, A., Dupeyre, D., Vignon, M. R.: Cellulose microfibrils from potato tuber cell: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science* **76**, 2080-2092 (2000).
 22. Ruiz, M. M., Cavaille, J. Y., Dufresne, A., Gerard, J. F., Graillat, C.: Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers. *Compos. Int.* **7**(2), 117-131 (2000).
 23. Flandin, L., Bidan, G., Brechet, Y., Cavaille, J. Y.: New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: Processing and properties. *Polymer Composites* **21** (2), 165-174 (2000).
 24. Dufresne, A.: Dynamicmechanical analysis of the interphase in bacterial polyester/cellulose whiskers natural composites. *Composite Interfaces* **7** (1), 53-67 (2000).
 25. Heux, L., Chauve, G., Bonini, C.: Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents. *Langmuir* **16**, 8210-8212 (2000).
 26. Brechet, Y., Cavaille, J. Y., Chabert, E., Chazeau, L., Dendievel, R., Flandin, L., Gauthier, C.: Polymer based nanocomposites: Effect of filler-filler and filler-matrix interactions. *Advanced Engineering Materials* **3** (8), 571-577 (2001).
 27. Angles, M. N., Dufresne, A.: Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules* **34** (9), 2921-2931 (2001).
 28. Paillet, M., Dufresne, A.: Chitin whisker reinforced thermoplastic nanocomposites. *Macromolecules* **34** (19), 6527-6530 (2001).
 29. Ruiz, M.M., Cavaille, J. Y., Dufresne, A., Graillat, C., Gerard, J. F.: New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers. *Macromol. Symp.* **169**, 211-222 (2001).
 30. Eichhorn, S. J., Cavaillie, C. A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L. Y., Ansell, M. P., Dufresne, A., Entwistle, K. M., Herrera-Franco, P. J., Escamilla, G. C., Groom, L., Huches, M., Hill, C., Rials, T. G., Wild, P. M.: Current international research into

- cellulosic fibres and composites. *Journal of Materials Science* **36**, 2107-2131 (2001).
31. Mathew, A. P., Dufresne, A.: Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules* **3** (3), 609-617 (2002).
 32. Morin, A., Dufresne, A.: Nanocomposites of chitin whiskers from riftia tubes and poly (caprolactone). *Macromolecules* **35**(6), 2190-2199 (2002).
 33. Dufresne, A.: Interfacial phenomena in nanocomposites based on poly saccharide nanocrystals. *Compos. Int.* **10** (4-5), 369-387 (2003).
 34. Nair, K. G., Dufresne, A.: Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 1. Processing and swelling behavior. *Biomacromolecules* **4** (3), 657-665 (2003).
 35. Nair, K. G., Dufresne, A.: Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 2. Mechanical behavior. *Biomacromolecules* **4** (3), 666-674 (2003).
 36. Nair, K. G., Dufresne, A.: Crab shell chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers. *Biomacromolecules* **4** (6), 1835-1842 (2003).
 37. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Sanchez, J. Y., Dufresne, A.: Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). *Polymer* **45** (12), 4149-4157 (2004).
 38. Samir, M. A. S. A., Mateos, A. M., Alloin, F., Sanchez, J. Y., Dufresne, A.: Plasticized nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose whiskers. *Electrochimica Acta* **49** (26) 4667-4677 (2004).
 39. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Sanchez, J. Y., Dufresne, A.: Cross-linked nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Macromolecules* **37** (13), 4839-4844 (2004).
 40. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Sanchez, J. Y., El Kissi, N., Dufresne, A.: Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension. *Macromolecules* **37** (4), 1386-1393 (2004).
 41. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Gorecki, W., Sanchez, J. Y., Dufresne, A.: Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **108** (30), 10845-10852 (2004).
 42. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Paillet, M., Dufresne, A.: Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. *Macromolecules* **37**, 4313-4316 (2004).
 43. Gousse, C., Chanzy, H., Cerrada, M. L., Fleury, E.: Surface sililation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. *Polymer* **45**, 1569-1575 (2004).
 44. Samir, M. A. S. A., Chazeau, L., Alloin, F., Cavaille, J. Y., Dufresne, A., Sanchez, J. Y.: POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Electrochimica Acta* **50** (19), 3897-3903 (2005).
 45. Malainine, M. E., Mahrouz, M., Dufresne, A.: Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell. *Composites Science and Technology* **65**, 1520-1526 (2005).
 46. Chauve, G., Heux, L., Arouini, R., Mazeau, K.: Cellulose poly (ethylene-co-vinyl acetate) nanocomposites studied molecular modeling and mechanical spectroscopy. *Biomacromolecules* **6**, 2025-2031 (2005).
 47. Ljungberg, N., Bortolussi, C., Boisson, C., Heux, L., Cavaille, J. Y.: New Nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene:

- Effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules* **6**, 2732-2739 (2005).
48. Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Sanchez, J. Y., Dufresne, A.: Nanocomposite polymer electrolytes base on poly (oxyethylene) and cellulose whiskers. *Polimeros: Ciencia e Tecnologia* **15** (2), 109-113 (2005).
 49. Belgacem, M. N., Gandini, A.: Surface modification of cellulose fibers. *Artigo Tecnico Cientifico* **15** (2), 114-121 (2005).
 50. Ljungberg, N., Cavaille, J. Y., Heux, L.: Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. *Polymer* **47**, 6285-6292 (2006).
 51. Bordel, D., Putaux, J. L., Heux, L.: Orientation of native cellulose in an electric field. *Langmuir* **22**, 4899-4901(2006).
 52. de Rodriguez, N. L. G., Thielemants, W., Dufresne, A.: Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose* **13**, 261-270 (2006).
 53. <http://www.woodwisdom.fi/?docId=12331>
 54. Mathew, A. P., Oksman, K., Sain, M.: Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science* **97**, 2014-2025(2005).
 55. Kvien, I., Tanem, B. S., Kristiina Oksman, K.: Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules* **6**, 3160-3165(2005).
 56. Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D., Kvien, I.: Manufacturing process of cellulose whiskers/ polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology* (2006).
 57. Petersson, L., Oksman, K.: Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composites Science and Technology* **66**, 2187-2196 (2006).
 58. Borges, J. P., Godinho, M. H., Martins, A. F., Trindade, A. C., Belgacem, M. N.: Cellulose-based composite films. *Mechanics of Composite Materials* **37** (3), 257-264 (2001).
 59. Borges, J. P., Godinho, M. H., Belgacem, M. N., Martins, A. F.: New bio-composites based on short fibre reinforced hydroxypropylcellulose films. *Composite Interfaces* **3** (4), 233-241 (2001).
 60. Borges, J. P., Godinho, M. H., Martins, A. F.: Tensile properties of cellulose fiber reinforced hydroxypropylcellulose Films. *Polymer Composites* **25** (1), 102-110 (2004).
 61. Zimmermann, T., Pohler, E., Geiger, T.: Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced Engineering Materials* **6**(9), 754-761 (2004).
 62. Zimmermann, T., Pohler, E., Schwaller, P.: Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites. *Advanced Engineering Materials* **7**(12), 1156-1161 (2005).
 63. Gindl, W., Keckes, J.: All-cellulose nanocomposite. *Polymer* **46**, 10221-10225 (2005).
 64. Klemm, D., Schumann, D., Kramer, F., Hebler, N., Hornung, M., Schmauder, H. P., Marsch, S.: Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. *Adv. Polym. Sci.* **205**, 49-96 (2006).
 65. Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M.: Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforschung* **59**, 102-107

(2005).

66. Bhatnagar, A., Sain, M.: Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **14**(12), 1259-1268 (2005).
67. Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M.: Reinforcing potential of wood pulp-derived microfibrils in a PVA matrix. *Holzforschung* **60**, 53-58 (2006).
68. Grunert, M., Winter, W. T.: Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment* **10** (1/2), 27-30 (2002).
69. Schroers, M., Kokil, A., Weder, C.: Solid polymer electrolytes based on nanocomposites of ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers and cellulose whiskers. *Journal of Applied Polymer Science* **93** (6), 2883-2888 (2004).
70. Pandey, J. K., Kumar, A. P., Misra, M., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Singh, R. P.: Recent advances in biodegradable nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **5**, 497-526 (2005).
71. Orts, W. J., Shey, J., Imam, S. H., Glenn, G. M., Guttman, M. E., Revol, J. F.: Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment* **13** (4), 301-306 (2005).
72. Marcovich, N. E., Auad, M. L., Bellesi, N. E., Nutt, S. R., Arangures, M. I.: Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane. *J. Mater. Res.* **12** (4), 870-881 (2006).
73. Nakagaito, A. N., Yano, H., Kawai, S.: Proc. 6th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium, Nov. 2002, Portland, pp.171-176.
74. Yano, H., Nakahara S., Nakagaito. A. N.: Proc. 6th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium, Nov. 2002, Portland, pp.188-192.
75. Yano, H., Nakahara, S.: Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network. *J. Materials Science* **39**, 1635-1638 (2004).
76. Nakagaito, A. N., Yano, H.: Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics A* **80**, 155-159(2005).
77. Nakagaito, A. N., Yano, H.: The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A*, **78**, 547-552 (2004).
78. Nakagaito, A. N., Iwamoto, S., Yano, H.: Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. *Applied Physics A* **80**, 93-97(2005).
79. Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A. N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita M., Handa, K.: Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. *Advanced Materials* **17**, 153-155(2005).
80. Nogi, M., Handa, K. , Nakagaito, A. N., Yano, H.: Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix. *Applied Physics. Letters* **87**, 1 (2005).
81. Nogi, M., Ifuku, S., Abe, K., Handa, K., Nakagaito, A. N., Yano, H.: Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites. *Applied Physics Letters* **88**, 133124 (2006).
82. Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., Yano, H., Nogi, M.: Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Appl. Phys. A*.**81**, 1109-1112 (2005).

83. Nogi, M. Abe, K., Handa , K. , Nakatsubo , F., Ifuku , S., Yano, H.: Property enhancement of optically transparent bio-nanofiber compositesby acetylation. *Applied Physics Letters*, in press
84. Noishiki, Y., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S., Magoshi, J.: Mechanical properties of silk fibroin-microcrystalline cellulose composite films. *Journal of Applied Polymer Science* **86**, 3425-3429 (2002).
85. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. Y., Vignon, M., Isogai, A.: Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **7** (6) 1687-1691 (2006).

7. 成果の活用

国家プロジェクトの提案

植物系ナノ材料開発研究の動向と日本の優位性

ヨーロッパ

現地調査による現状分析

複合材料の基礎研究ではフランスが世界トップ。研究体制は北欧がリード。「森林資源利用でのナノテクノロジー」として製紙産業主導ですでに複数のプロジェクトを立ち上げ(スウェーデン)。フィルム・シート用途が主体。ヨーロッパ全体でロードマップを策定し活発な議論を行うなど、ナノファイバー研究機運の急激な高まり。

北米

研究者数が急増。個別に活発な研究。植物繊維材料、界面制御技術に多くの蓄積。研究者コミュニティ形成に向けた国際シンポジウムが多く開催されるなど、北米でこの分野をリードしようとする動きがある。しかし、訪問調査(面談)では詳細を語らず、潜行して開発研究、特許出願を進めている可能性有り。

欧米での植物系ナノエレメント、材料の認識

紙・パルプ産業や林産物産業におけるナノテクノロジーとして着目。**ナノファイバー、ナノウイスキーは高価。**すぐに安価な他材料に置き換えられる。したがって、セルロースナノエレメントならではの高付加価値化が必須。クレナノコンポジット(600円/kg)と競合。できれば少量添加で優れた効果。**ナノエレメントリッチの構造用途という概念はない。**

日本

新規ナノファイバー製造技術開発と構造用途の基礎研究で世界をリード。世界トップのセルロース科学に強み。化学産業と製紙産業の垂直連携で汎用構造用途バイオナノ繊維、バイオナノ繊維ポリマーコンポジットの安価な供給ならびに関連特許取得を目指す。

日本の優位性

**安価なナノファイバー製造法を発明し、構造用途に特化
関連技術の早急な権利化。今なら世界で勝てる！！**

植物のナノ収束繊維構造を活用した超高性能汎用複合材料 創製の基盤技術開発

【目的】

- 鋼鉄を凌駕する超高性能汎用複合材料(安くて軽くて高強度)を創製する。
- ナノ植物繊維の安定した高生産性の製造方法を開発する。
- ナノ植物繊維の化学修飾技術と分散・配向制御技術を確立し、多様なポリマーとのコンポジット化による超高性能を発現させる基盤技術を開発する。

ポテンシャルを有する企業等

京都大学、東京大学、近畿大学、神戸大学、神戸女子大学
(独)産業技術総合研究所、京都市産業技術研究所
民間企業 26社

プロジェクトの概要

植物のナノ収束繊維構造を効率良く高強度ナノ繊維として取り出し、植物由来の低環境負荷、安心・安全、リニューアブル、サステイナブルなナノ繊維を大量に安価に供給する技術を世界に先駆けて確立し、軽量・高強度の複合材料の実用化・普及を大幅に促進し、わが国の国際競争力強化に貢献する。

研究開発課題(目的達成のための技術課題)

ナノ植物繊維の安定した高生産性製造方法の開発

- ・ナノ繊維化工程における単離エネルギーを大幅に削減する。
- ・繊維の形状因子(径・収束数、長さ)制御及び評価技術を確立する。

ナノ植物繊維の化学修飾による表面性能制御技術の開発

- ・化学変性により繊維化エネルギーを低減する。
 - ・共有結合形成、表面吸着制御による相溶性の制御技術を確立する。
- ナノ植物繊維含有ポリマーコンポジットの超高性能発現の基盤技術確立
- ・ナノおよびネットワーク構造などの分散・配向制御技術を確立する。
 - ・分散性評価技術、界面評価技術を確立し、超高性能機能発現機構を究明する。

研究開発の背景・効果等

○ 将来の化石原料枯渇問題や二酸化炭素削減などから、循環可能な資源への代替が求められている。

○ 最近、京都大学において、効率の良い植物ナノ繊維化技術が開発され、鋼鉄のように強い繊維強化材料や透明ナノ材料等、構造材料としての優れた特徴が見出されている。

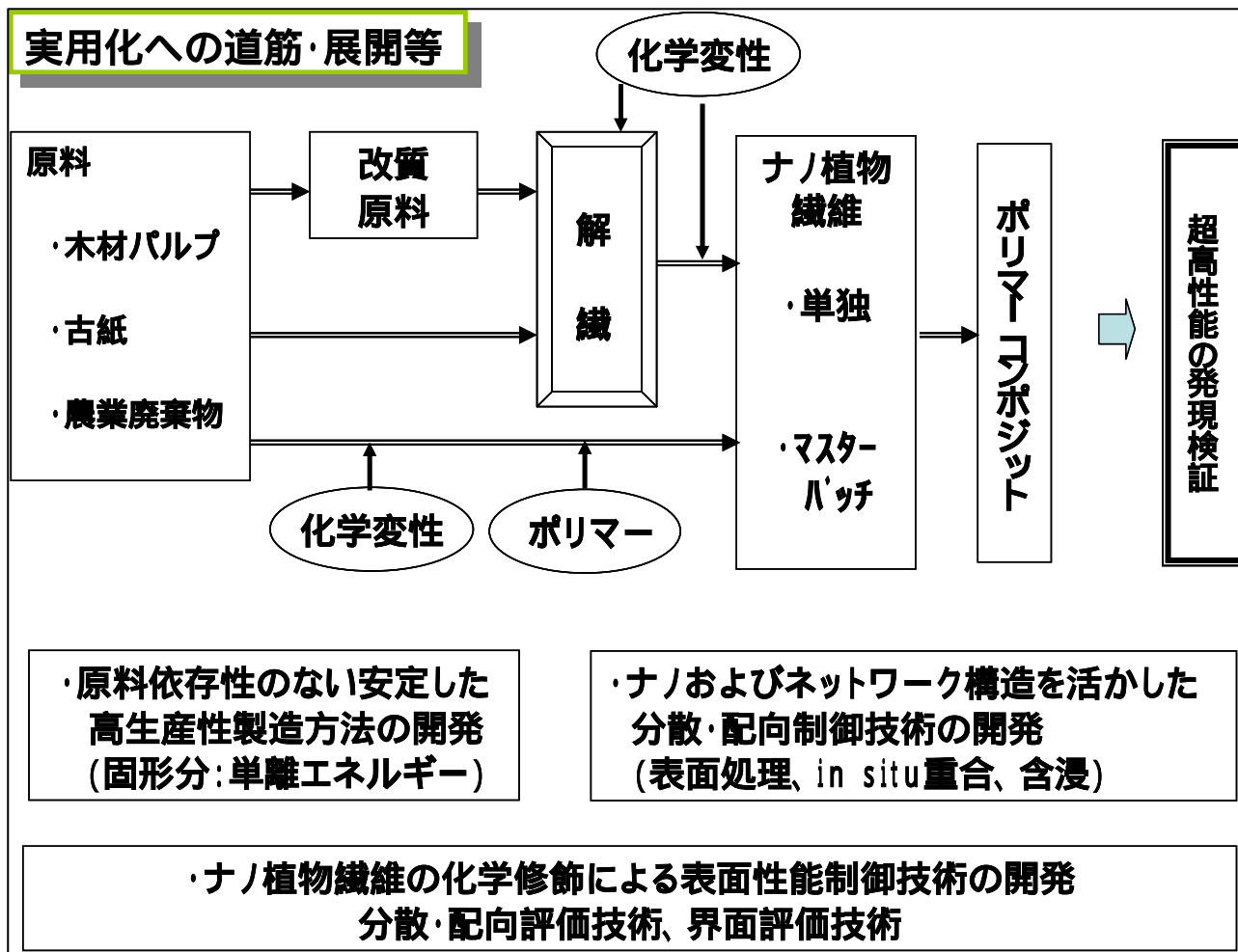
○ 一般的に、ナノ繊維を利用したポリマーコンポジット材料は、軽量、高強度であり、例えば自動車用外板に利用することで軽量化、燃費向上が図れるなど、経済性と地球環境への貢献の両方のメリットがある。

しかしながら、ナノ繊維自身の生産性、供給性、コスト、さらには安全性などの課題がある。

○ 植物繊維は多くの可能性を秘めている材料であるが、未だに、未知の部分が多く、研究開発の対象となっている。北米、欧州において国家的規模での研究開発活動が活発化している。

○ 本プロジェクトでは、ナノ植物繊維の合理的製造方法を確立すると共に、ナノ繊維含有ポリマーコンポジットの基盤技術を確立することによって、軽量、超高強度で、汎用性の有る安全な持続型材料を求める国家のニーズに答える。

実用化への道筋・展開等



適用事例と応用分野

○自動車材料

構造部材(垂直、水平部材)、機構部品、内装部品、伝導ベルトフロッキング、研磨材、ブレーキパッド、窓ガラスなど

航空機、船舶、列車の部材への応用展開が可能

○電気・電子材料

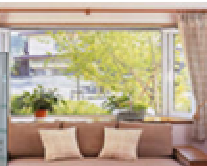
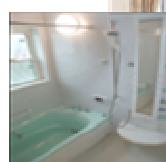
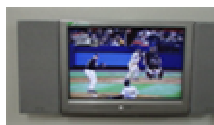
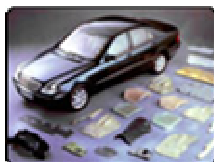
筐体(OA、モバイル、携帯電話)、基板(電子ボード)、精密機構部品(光学ピックアップ)、フィルム(キャパシタ用セパレーター 太陽電池)、ロボット

○ハウジング用構造材料

FRP(浴室・トイレ)、壁材、コンクリート補強材、風力発電(羽根)、海洋構造物

○その他機能材料

HDD基板、インクジェット用塗料、低密度成形体、フィルター、分離膜、人工骨、保湿剤・増粘剤(化粧品)、防弾チョッキなど



技術ロードマップとの関連

ナノ : 革新的機能を発現するナノスケールの構造制御技術・物質、および実用化の開発

3R : 循環資源の用途拡大

部材 : 環境負荷低減部材(構造材)

自動車用部材(軽量車体、リサイクル車体)

建設用部材(建設部材)

ナノ計測

概算予算と研究期間:
70億円/5年間

(見積もり諸元)

	予算(億円)	概要
人件費	23	研究者30名
設備	40	製造28億、変性4億、複合8億
経費	7	

謝 辞

本調査の実施にあたり、現地調査・報告ならびに本報告書のとりまとめにおいて多大なるご協力をいただいた、株式会社豊田中央研究所、臼杵有光氏、京都大学生存圏研究所、杉山淳司氏、神戸大学工学部、西野孝氏、徳島大学大学院ソシオサイエンス研究部、高木均氏、兵庫県立大学大学院工学研究科、岸肇氏、京都市産業技術研究所工業技術センター、北川和男氏、近畿大学農学部、岡本忠氏、産業技術総合研究所バイオマス研究センター、遠藤貴士氏ならびに李承桓氏、委員会において我が国におけるBNF開発研究の今後について有益なご助言を賜った、トヨタ車体株式会社新規事業部、平田慎治氏、松下電工株式会社先行技術開発研究所、奥平有三氏、三菱化学株式会社科学技術戦略室、田中栄司氏に深く御礼申し上げます。また、この様な海外調査の機会を与えていただいた独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）に深く感謝いたします。