

水中カウンターコリジョン法によるセルロース ナノファイバーの作製

近藤 哲男

Preparation of Single Cellulose Nanofibers Dispersed in Water Using Aqueous Counter Collision Method

Tetsuo Kondo (Graduate School of Bioresource and Bioenvironmental Sciences, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan) *tekondo@agr.kyushu-u.ac.jp

Recently, the authors proposed aqueous counter collision (= ACC) method to allow bio-based materials to be downsized into nano-objects only using a pair of high speeded water jets as the medium without chemical modification of molecules including depolymerization. In this ACC system, an aqueous suspension containing micro-seized samples, which are pre-divided into a pair of facing nozzles, are supposed to collide with each other at a high rate, resulting in wet and rapid pulverization of the samples into nano-scaled objects dispersed in water. The obtained materials are more downsized by repeating the collision and increasing in the ejecting pressure. In particular, width of the ACC-treated objects was controlled as desired on the nanoscales, resulting in preferable larger specific surface areas. The fibers thus prepared are expected to exhibit unique morphological properties including change of the crystalline form. In this review, the author will describe a general introduction of ACC method, and then an example of the ACC method for microbial cellulose pellicle produced by *Gluconacetobacter xylinus* to provide the characteristic single cellulose nanofibers having a high adsorptivity including alteration of crystalline phases. The properties can open up further pathways into versatile applications such as unique composite materials and coating agents.

1. はじめに

ナノマテリアルは、基礎から応用に至るまで幅広い分野で広く注目を集めている。特に、その比表面積の大きさに起因する高い吸着力や強い相互作用力の発現が期待されており、この点に着目した材料創製が盛んに試みられている。最近では、ナノマテリアルの応用分野は医療、環境、エレクトロニクスなど多岐にわたっている。

一方、自然界においては、ナノサイズの物質を緻密に組み上げることにより、生物の営みに必要な物性を有する構造体が構築されている。代表的なナノサイズの物質（ビルディングブロック）として、ナノファイバーが挙げられる。例えば、植物細胞壁には、マイクロフィブリルと呼ばれる幅約3 nmのセルロースナノファイバーが集合体となり、配向しながら堆積しており、植物の幹や茎に高い強度を与えている。また、甲殻類の外皮に多く存在するキチンは、カニの外皮の場合、幅約3 nmのキチンナノファイバーが集積し、幅約60 nmのナノファイバーを形成する。さらに、このナノファイバーが集積し、約1 μmのファイバーとなり、このファイバーがさらに堆積することにより、外皮が

構築される。このように自然界では、ナノファイバーをビルディングブロックとして、水素結合やファンデルワールス力による物理化学的な相互作用を介してファイバー同士が集積し、構造構築されている例が多数見られる。

これまでセルロース研究においては、ナノサイズのファイバーとして、微結晶セルロース（最近では“セルロースナノクリスタル”と呼ばれる）がよく用いられてきた。これは、マイクロサイズのセルロース繊維を硫酸で30℃あるいは40℃で24時間処理することにより、非結晶部分を加水分解して除いたものであり¹⁾、重合度はほぼ一定で200-250程度である。最近では、セルロースナノロッドやナノウイスキーと呼ぶこともある。1959年にMarches-



近藤 哲男；九州大学大学院農学研究院（〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1）教授（農博、博士（工））、1983年東京大学農学部卒業、1988年東京大学大学院農学系研究科博士課程修了（農学博士）、2000年博士（工学）京都大学、1988年4月学術振興会特別研究員、同9月McGill大学（カナダ）化学科博士研究員、1992年森林総合研究所研究員、1993年同研究所主任研究員、2003年九州大学大学院農学研究院助教授、2005年九州大学バイオアーキテクチャーセンター教授、2010年より現職、1996年度セルロース学会賞、2005年度繊維学会賞、2010年国際木材科学アカデミーフェロー、生物ナノ材料工学（Bio-Alchemy）、高分子物理化学、多糖化学、ウォーキング、映画・音楽鑑賞、熱狂的長島終身名誉監督ファン

saultらが、13wt%以上の濃度で、酸処理したセルロースおよびキチン微結晶からなるゲル状物質が複屈折を示し、それがネマティックオーダーの配列に由来するものと報告した²⁾。そのうち、Grayらが上記のセルロースナノロッド分散液から、その蒸発過程においてキラルネマティック構造が形成されることを見出した³⁾。これらは、硫酸処理によりわずかに導入された硫酸基同士の静電反発により、安定に分散されているためと考えられている。この研究をもとに、セルロース⁴⁾あるいはグラフト化セルロース⁵⁻⁹⁾ ナノロッド分散液の自己組織化が展開されている。また、最近、注目されている展開は、このセルロースナノロッド、あるいは軸比(アスペクト比)の高いセルロースナノファイバーを用いるコンポジット材料の補強剤としての用途である¹⁰⁾。

ここ数年で、生物素材由来のセルロースナノファイバー(ナノセルロースとも呼ばれる)を単離するための技術開発が達成されつつある。まず、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル)触媒酸化を天然セルロースに適用させると、結晶性セルロースマイクロフィブリル表面のみに高密度でカルボキシル基、アルデヒド基が導入されるという特異的な表面改質を示すことが斉藤と磯貝により示された¹¹⁾。さらに磯貝らは、TEMPO触媒酸化によりカルボキシル基の導入量を増加させた天然セルロースを水中でミキサーなどの簡単な機械処理をしたところ、幅約4 nmのシングルナノファイバーからなる高粘度の透明な分散液が得られることを報告している^{12,13)}。このほか、酵素分解による調製法やメカノケミカル処理などが提案されている^{14,15)}。

しかし、化学的処理を伴う材料変換プロセスが多く、ケミカルフリーのプロセスが望まれている。高圧ホモジナイザーによるマイクロフィブリル化ナノファイバーの調製は、そのひとつの手法として挙げられる^{16,17)}。さらに、著者らにより、相対する高圧水流の衝突を用いた水中カウンターコリジョン法(ACC法)によるセルロース素材のみならず、バイオマスのナノ微細化法が提案されている^{18,19)}。

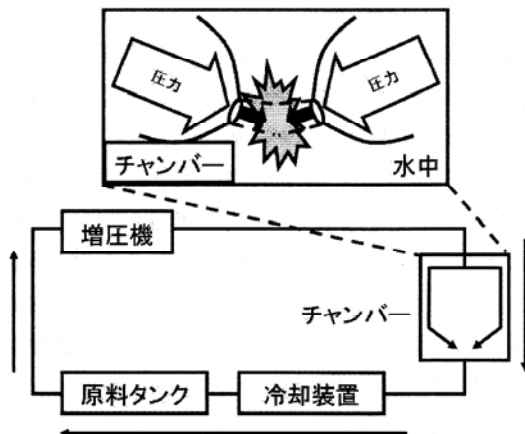


Figure 1 Schematic figure of ACC system

ACC法とは、Figure 1に示すように、水懸濁試料を高速で対向衝突させることにより発生するせん断エネルギーを用いて、化学結合に影響を与えず表面より分子間相互作用を開裂させる手法である。さらに、衝突圧や衝突回数を制御することにより、分子間相互作用の選択的開裂または開裂の程度を制御することが可能となる。この手法を生物素材に適応した場合、生物素材中に存在するナノファイバー間の相互作用が開裂しバイオナノファイバーが水中に高分散するだけでなく、ACC法の処理条件を制御することにより、同じ生物素材から様々な形態のバイオナノファイバーの創製が期待される。

本稿では、まず木質ならびに微生物由来のセルロース素材をACC処理することにより得られるセルロースナノファイバーの形態や化学構造、その分散液の特性について紹介する。さらに、ACC法により得られた微生物由来セルロースナノファイバーの応用展開へむけた研究について言及する。

2. ACC処理による木質由来セルロースナノファイバーの創製

上述のように(Figure 1)著者らは、水に不溶な天然セルロース繊維を、水中で、ナノレベルから分子レベル付近にいたるまで迅速に微細化・ナノ分散させ、見かけ上、透明な水溶液を調製する水中カウンターコリジョン(水中対向衝突: ACC法 Aqueous Counter Collision)法を開発した^{18,19)}。この手法は、水に懸濁した天然セルロース繊維を、相対する二つのチャンパーに同時に分離し、両方から一点に向かって高速でジェット噴射させて衝突させる技術である。

まず、木質由来のマイクロサイズの微結晶セルロース繊維(フナセル[®])をモデル物質として用いてACC処理の影響について検討した。その結果、出発セルロース原料が、重合度低下や分子構造の破壊もなく湿式微細粉碎され、ナノファイバーとなって水中に分散され、最終的に透明な分散液を得ることに成功した^{18,19)}。フナセル10gを純水800mlに懸濁させた後、衝突回数を変えて、衝突圧200MPa(2000気圧)、衝突速度マッハ2で、それぞれ処理した。処理液は、遠心分離をし、上澄みと沈殿物に分離した。処理前のセルロース/水懸濁液は相分離するが、ACC処理によって、相分離せず、ミセルの状態で安定となった。衝突5回の処理液でも、半年間、室温で静置後、粒子の沈殿はみられなかった。これは粒子表面が衝突の影響を受けることにより、表面付近のセルロース鎖がほぐれ、ナノファイバー化し、水が吸着したミセルの状態では水系内に存在する結果、沈殿が起こらなくなったと推察される。このミセル安定となった処理液をさらに対向衝突させると、半透明な溶液の状態となった。このことは、衝突回数

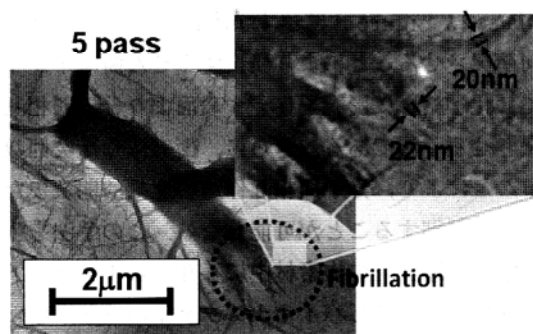


Figure 2 TEM images of samples after treated at 5 Pass by ACC.

の増加に依存して繊維の細分化が進行したことを示す。言い換えると、衝突回数に依存して、得られる繊維幅の調節が可能であることを示唆している。この半透明な処理液を遠心分離すると、透明な上澄み液が得られた。上澄みならびに遠心分離残渣に含まれるセルロース成分の比は重量比で4:6であった。これは、衝突処理により、粒子表面からの分子鎖（あるいはそれに極めて近い分子会合体）の引き剥がしが起こった結果、半分近くのセルロースが上澄みへと移行したと考えられた。

処理試料の重合度および赤外分光スペクトルを測定したところ処理前後で変化が見られず、ACC処理により分子構造が破壊されていないことが示された。さらに、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて処理試料を観察したところ、Figure 2に示すように、微結晶セルロース粒子表面からファイブリル状に微細化された多数のナノファイバーが観察された。以上のことから、ACC処理により、微結晶セルロース粉末中の分子間相互作用のみが開裂され、ナノファイブリル化を経て、ビルディングブロックであるナノファイバーが水中に分散することが判明した。この方法を未利用バイオマスへの前処理として適用させ、成分をナノ分散させることにより、それらの酵素分解あるいは発酵の効率が格段に向上するという結果も同時に得られた²⁰⁾。

3. ACC処理による微生物由来セルロースナノファイバーの創製

次に、一般に食用ゲル状膜「ナタデココ」として知られる、酢酸菌 (*Gluconacetobacter xylinus*, 旧名 *Acetobacter xylinum*) 産生マイクロビアルセルロースペリクル (MCペリクル: = バクテリアセルロースペリクル) に対してACC法を適用した²¹⁾。MCペリクルは、酢酸菌が分泌する幅40–60 nm、厚さ約10 nmのセルロースナノファイバーから成るナノ網目状構造体である。さらに、酢酸菌の分泌するセルロースナノファイバーは、マイクロファイブリルと呼ばれる幅約3–4 nmの更に細いファイバーの束である。現在MCペリクルは、医療、電子機器分野等で利用が期待されているが、要求される物性はペリクル特有のナノサイズの網目構造に起因している。したがって、ACC法

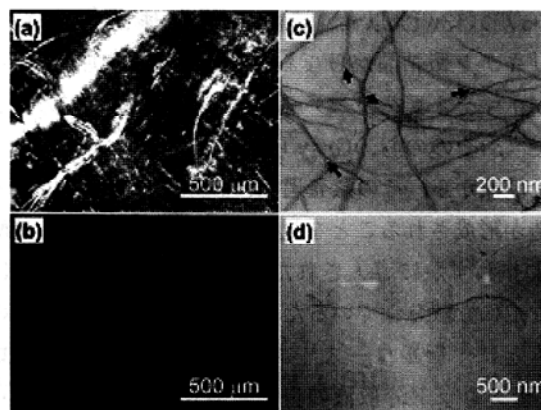


Figure 3 Optical microscopic images of cellulose pellicle before (a) and after (b) ACC treatment. Image (c) is a transmission electron microscopic image of nanocellulose provided by ACC treatment with 30 Pass. An arrow indicates a knot of fibrillation in nanocellulose. Image (d) is a transmission electron microscopic image of entire shape of a single nanocellulose provided by ACC treatment with 40 Pass for measurement of width and length.

により、この網目構造を構成するセルロースナノファイバーをシングルナノファイバーとして水中に分散させることができれば、これまでになかったコーティング剤やフィラー等のような応用展開が期待される。

Figure 3は、ペリクルのACC処理前後（衝突圧200 MPa）の偏光顕微鏡像およびTEM像である。Fig.3aに示されるように、ACC処理前のペリクルは光学顕微鏡で観察可能であったが、ACC処理後では網目構造が開裂しシングルナノファイバー化したため、光学顕微鏡の分解能以下のサイズになり像はもはや観察されなくなった (Fig.3b)。TEM像において、ACC処理後の水中に分散したセルロースシングルナノファイバー (Fig.3d) に加え、ファイブリル化している箇所も多数観察された (Fig.3c)。このセルロースシングルナノファイバーは、衝突回数に依存して繊維幅が30–70 nmの範囲で変化した。

酢酸菌の分泌するセルロースナノファイバーは高結晶性を示し、その結晶は I_{α} 結晶形と I_{β} 結晶形の複合結晶相からなることが知られている。また、熱力学的に比較的安定な単斜晶の I_{β} 結晶形に比べ、三斜晶の I_{α} 結晶形は準安定であり、熱水や熱気体処理で I_{α} から I_{β} への構造変態が報告されている²²⁻²⁴⁾。そこで、ACC処理において試料に負荷される衝突エネルギーの結晶変態への影響を検討した²¹⁾。Figure 4は、ACC処理の衝突回数に依存したセルロースナノファイバーの結晶化度および結晶形組成 (I_{α} および I_{β} 結晶相の存在比)の変化を示している。ACC処理を行っても結晶化度の低下はほとんど認められず、70%以上を維持していた。また、結晶形組成については、衝突回数の増加に伴い I_{α} 結晶相の存在比は低下した。一方、 I_{β} 結晶相の割合は、 I_{α} 結晶相の減少に呼応するように増加した。結晶化度の変化が伴わないこのような I

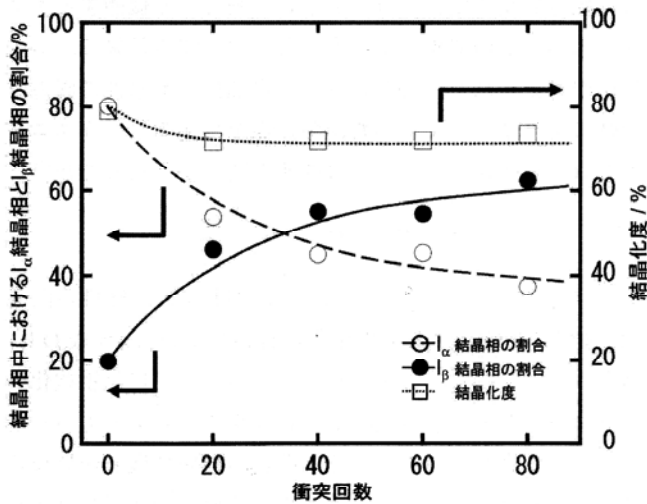


Figure 4 Dependence of Pass number on change of the ratio of cellulose I_{α} and I_{β} phase in nanocellulose measured by CP/MAS ^{13}C -NMR together with the crystallinity measured by WAXD.

I_{α} と I_{β} の存在比の大きな変化が生じたことは、ACC処理による I_{α} から I_{β} への構造変態を示唆するものである。さらに、この I_{β} 結晶相の割合の増加は耐薬品性や酵素による分解性に影響を与えると考えられる。このように、ACC法の処理条件を変えることにより、同一のペリクルから形態や結晶組成の異なる、すなわち性質を異にするセルロースナノファイバーの創製が可能であることが判明した。

4. 酢酸菌ペリクル由来セルロースシングルナノファイバーの応用展開

4.1 ポリ乳酸結晶核剤としてのセルロースナノファイバー²⁵⁾

セルロースナノファイバーの極めて高い比表面積に着目し、ポリ乳酸 (PLA) の結晶化促進効果について調べた²⁵⁾。PLAは優れた力学特性を有する生分解性プラスチックである。しかし、ガラス転移点が低く結晶化速度が遅いため、得られる成形品の耐熱性や耐衝撃性が低い。この問題を解決するための手段の一つとして、PLAに結晶核剤を添加し結晶化速度を向上させる方法がある。最近、セルロースナノクリスタル (「はじめに」参照) を添加することにより、PLAの熱的、ならびに力学的特性が改善されている^{26,28)}。セルロースナノクリスタルは、比表面積が非常に大きいため自己凝集しやすく、PLA中に均一分散させることが困難である。一方、このナノクリスタルがPLAの結晶核剤として機能することも報告されており²⁹⁾、ナノサイズ効果により非常に大きい比表面積をもつナノファイバーとPLAとの接触面積の増大が期待できる。つまり、ナノセルロースをポリ乳酸の結晶核剤として用いる場合、サイズを小さくすることによるポリ乳酸との

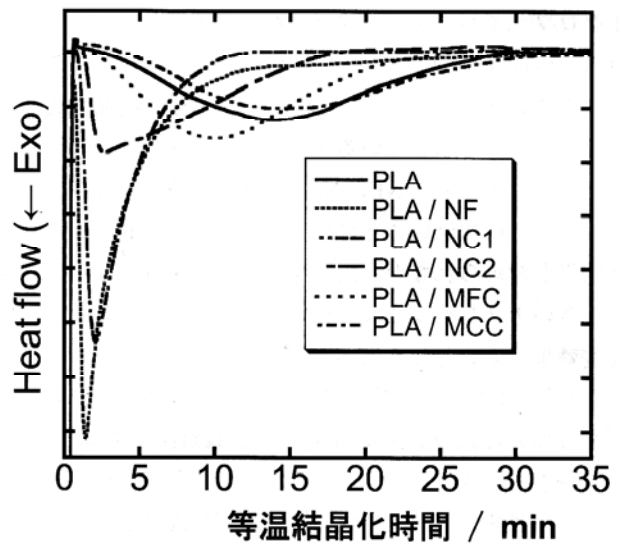


Figure 5 Differential scanning calorimetric thermogram of each sample responsible for the respective isothermal crystallization process at 130°C .

接触面積の増大というプラスの因子と、自己凝集が促進されることによる分散性の低下というマイナスの因子とが同時に存在するようになる。したがって、ナノレベルでのセルロースファイバーのサイズとこれらの因子との相関を明らかにすることにより、高効率なセルロース系PLA結晶核剤の開発が期待される。そこで、PLA結晶核剤としてのセルロースナノファイバーのサイズの影響に関する知見を得るために、サイズの異なるマイクロからナノサイズまでのセルロースファイバーを添加しPLAの結晶化挙動を検討した^{25,30)}。

マイクロサイズのファイバー試料として、マイクロフィブリル化セルロース (MFC) および微結晶セルロース (MCC) を用いた。また、ナノセルロース試料として、高速ホモジナイザー処理後のセルロースナノファイバー (NF)、ACC処理 (100 MPa, 5回) で得られたセルロースナノファイバー (NC1)、ACC処理 (200 MPa, 60回) で得られたセルロースナノファイバー (NC2) を用いた。これらの繊維幅の測定値は、それぞれMFC: $100\text{ nm} - 3\ \mu\text{m}$, MCC: $11 \pm 10\ \mu\text{m}$, NF: $57 \pm 22\ \text{nm}$, NC1: $35 \pm 19\ \text{nm}$, およびNC2: $18 \pm 9\ \text{nm}$ であった。そこで、これらのセルロース分散水をポリ乳酸 (PLA) と混合させ、凍結乾燥後のPLA / セルロースナノファイバー複合物を試料とし、 130°C で等温結晶化させた。Figure 5は、DSCによって測定された等温結晶化処理時の各サンプルの発熱挙動である。この発熱ピークは、試料中に存在するPLAの結晶化により生じる。そのためPLAの結晶化速度が速いほど、発熱ピークが早く現れることになる。各発熱ピークの頂点の時間を測定したところ、PLA: $13.4 \pm 0.8\ \text{min}$, PLA / NF: $1.2 \pm 0.0\ \text{min}$, PLA / NC1: $2.1 \pm 0.1\ \text{min}$, PLA / NC2: $3.4 \pm 1.2\ \text{min}$, PLA / MFC: $9.9 \pm 0.3\ \text{min}$, PLA / MCC: $12.7 \pm 1.8\ \text{min}$ であった。この結果は、マ

マイクロファイバーとナノファイバーの混合サンプルであるMFCならびにマイクロファイバーのMCCよりも、酢酸菌ベリクル由来のナノファイバーの方がPLA結晶化促進効果は高いことを示している。さらに、ナノファイバー同士で比較したところ、NF, NC1, NC2の順で結晶化促進効果が高く、興味深いことにナノレベルでは、正のナノサイズ効果が認められなかった。すなわち、60 nmより繊維幅が小さいナノレベルでは、細いナノファイバーほど結晶化促進効果は低いという傾向を示した²⁵⁾。

3分間の130℃での等温結晶化処理前後のナノセルロースを添加したPLA試料の偏光顕微鏡観察像によると、NF, NC1を含む試料においてPLAの結晶が全体に広がっていたが、一番細いNC2を含む試料ではPLA結晶が局所的に生じていた。また、時間経過に伴うPLAの等温結晶化挙動をモニターしたところ、NC2の存在している部分からPLAの結晶が速く生じていた。この一番微小なNC2（繊維幅約18 nmのセルロースナノファイバー）は、他の2つのナノファイバーに比べて、凝集によりPLA中での分散性が低下したため全体に効果が現れず、相対的にPLAの結晶化速度も低下したものとみなされた。すなわち、セルロースナノファイバーの効果には、分散状態を考えなければならず、必ずしもサイズが小さいことが結晶核剤としての最適条件ではないことを示唆している。

4.2 表面コーティング剤としてのセルロースナノファイバー

酢酸菌が分泌したベリクルのファイバー網目構造がACC処理により開裂され、水中に分散したセルロースナノファイバーは、種々の基板表面をコーティングすることが可能となる^{31,32)}。ACC処理によりベリクルから得られたセルロースナノファイバー分散水のろ紙への塗布前後における耐水性の変化をFigure 6に示す。通常のろ紙では、水滴を滴下すると水が瞬時にろ紙に吸収される (Fig.6a)のに対し、セルロースナノファイバーが塗布されたろ紙は、水が浸透しにくくなり耐水性を示した (Fig.6b)。さらに、同様に油に対してもセルロースナノファイバーをコーティングすることにより、ろ紙への油の浸透性が低下し耐油性も示した。これは、ナノファイバーがろ紙を形成するセルロースマイクロファイバー間の空隙を物理的に覆うことに

よる媒体の浸透阻害とコーティング剤として機能するナノファイバーが両親媒性を示すことに由来する効果の二つの理由が考えられた。このように、耐油性、耐水性の両方を同時に付与する、すなわち両親媒性を与えるというユニークなコーティング剤としての機能が明らかとなった^{31,32)}。

5. お わ り に

ナノファイバーテクノロジーにおける次元材料の開発は、すでに生物による繊維生産で行われている。すなわち、ボトムアップ的に、分子からナノレベルの「自己組織化のマイクロフィブリル」を経て、「糸の多層ナノファイバー構造」をとる過程において、それぞれの階層で機能が異なることがキーとなる。一方、著者らの開発したナノファイバー化は、この逆のトップダウン型の作製法である。そのため、この方法で得られるナノファイバーは、ボトムアップ型で調製されるナノファイバーと性質が異なるのは言うまでもない。

著者らの提案した天然セルロース繊維のトップダウンの加工法としての「水中カウンターコリジョン (ACC) 法」は、水だけを用いて試料を対向衝突させることにより、繊維表面からナノレベルでの分子集合体の引き剥がしと同時に微細化が生じ、安定なナノファイバー分散水を与える。しかも、衝突圧に依存して、ナノレベルで得られるファイバーの幅も制御可能となる。しかし、本方法は改良途上にあり、より多量に効率よく、より広範囲で、そして、より環境に優しく、バイオナノファイバーを創製し、さらに利用するための基礎研究は、まだ、その途についたばかりで、更なる検討が必要であることは言うまでもない。加えて現在、ナノ材料作製法のみならず、食品産業廃棄物のカスケード的再利用への展開³³⁾、酵素分解性などの分解エネルギー化の前処理²⁰⁾、その他、種々の方向への展開も検討している。セルロースナノファイバーに関しては、筆者の他の総説³⁴⁾も参考にされると幸いである。

いまだに、天然素材がナノ微細化されただけでマスコミ報道は取り上げている。しかし、すでにナノ化は容易になってきており、研究や開発現場では、そのナノ化された天然素材をいかに社会に生かしていくかを検討している段階にある。複合化などは、その代表的手法であるが、ナノ微細化の利点でもある比表面積の高さが他のマトリクス内での分散の難しさにつながっている。新たな視点からの分散化手法の開発が必要であろう。例えば、セルロース素材では親水や疎水などの性質が局在する。その構造的長をうまく用いたコンポジット法の開発など、今後の課題はまだ多い。

現在社会において最も重要な基幹産業のひとつである食品産業では、生産の際に廃棄物も同時に排出されるため、循環 (エネルギー、物質等) という概念が導入されること

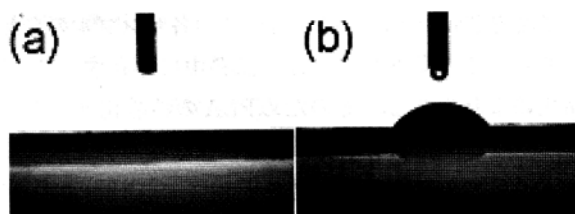


Figure 6 A water drop for contact angle measurements on a filter surface before (a) and after (b) coated with nanocellulose.

も不可欠である。食品廃棄物は、現在、多くの有効性分を含みながらも焼却か、もしくは肥料、飼料の農業用途でしか活用されていない。飲料食品産業廃棄物の再利用については、現状では用途が限定されている。食品産業廃棄物の再利用においても、上記のナノファイバー化が一つの突破口になれば幸甚である。

References

- 1) Mukherjee, S. M.; Woods, H. J.: *Biochim. Biophys. Acta*, **10**, 499-501 (1953)
- 2) Marchessault, R. H.; Morehead, F. F.; Walter, N. M.: *Nature*, **184**, 632-633 (1959)
- 3) Revol, J.-F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R. H.; Gray, D. G.: *Int. J. Biol. Macromol.*, **14**, 170-172 (1992)
- 4) Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T.: *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **142**, 75-82 (1998)
- 5) Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.: *Langmuir*, **17**, 21-27 (2001)
- 6) Heux, L.; Chauve, G.; Bonini, C.: *Langmuir*, **16**, 8210-8212 (2000)
- 7) Gousse, C.; Chanzy, H.; Excoffier, G.; Soubeyrand, L.; Fleury, E.: *Polymer*, **43**, 2645-2651 (2002)
- 8) Zhou, Q.; Greffe, L.; Baumann, M. J.; Malmström, E.; Teeri, T.; Brumer, H.: *Macromolecules*, **38**, 3547-3549 (2005)
- 9) Lönnberg, H.; Zhou, Q.; Brumer, H.; Teeri, T.; Malmström, E.; Hult, A.: *Biomacromolecules*, **7**, 2178-2185 (2006)
- 10) For example, Oksman, K.; Sain, M.: In "Cellulose Nanocomposites, Processing, Characterization and Properties?"; *ACS Symposium Series* **938**, and articles therein. (2006)
- 11) Saito, T.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **5**, 1983-1989 (2004)
- 12) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.; Isogai, A.: *Biomacromolecules*, **7**, 1687-1691 (2006)
- 13) Saito, T.; Isogai, A.: *Cellulose Commun.*, **14**, 62-66 (2007)
- 14) Hayashi, N.; Kondo, T.; Ishihara, M.: *Carbohydr. Polym.*, **61**, 191-197 (2005)
- 15) Endo, T.: In "Mechanochemikaru To Suimetsusyori", Sangyo Gijyutsu Sogo Kenkyusyo Ed., Hakujitsusya, Tokyo, p.121 (2009)
- 16) Yano, H.; Nakahara, S.: *J. Mater. Sci.*, **39**, 1635-1638 (2004)
- 17) Nakagaito, A. N.; Yano, H.: *Appl. Phys. A*, **80**, 155-159 (2005)
- 18) Kondo, T.; Morita, M.; Hayakawa, K.; Onda, Y.: US Patent 7357339 (2005)
- 19) Kondo, T.: *Cellulose Commun.*, **12**, 189-192 (2005)
- 20) Kondo, T.; Morita, M.: *Jpn. Tokkyo Koho*, 4296279 (2009)
- 21) Kose, R.; Mitani, I.; Kasai, W.; Kondo, T.: *Biomacromolecules*, **12**, 716-720 (2011)
- 22) Yamamoto, H.; Horii, F.: *Macromolecules*, **26**, 1313-1317 (1993)
- 23) Debzi, E. M.; Chanzy, H.; Sugiyama, J.; Tekely, P.; Excoffier, G.: *Macromolecules*, **24**, 6816-6822 (1991)
- 24) Wada, M.; Kondo, T.; Okano, T.: *Polym. J.*, **35**, 155-159 (2003)
- 25) Kose, R.; Kondo, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/APP.38308 (in press)
- 26) Petersson, L.; Kvien, I.; Oksman, K.: *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2535-2540 (2007)
- 27) Oksman, K.; Mathew, A. P.; Bondeson, D.; Kvien, I.: *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2776-2882 (2006)
- 28) Bondeson, D.; Oksman, K.: *Composites Part A*, **38**, 2486-2492 (2007)
- 29) Pei, A.; Zhou, Q.; Berglund, L. A.: *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 815-820 (2010)
- 30) Kondo, T.: *Kokusai Tokkyo Kokai* WO2007/136086
- 31) Kondo, T.; Kasai, W.: *Kokusai Tokkyo Kokai* WO2007/088974
- 32) Kose, R.; Kasai, W.; Kondo, T.: *Seni Gakkaishi*, **67**, 163-168 (2011)
- 33) Kondo, T.: *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 2009-51797 (2009)
- 34) Kondo, T.: *Mokuzai Gakkaishi*, **54**, 107-115 (2008)

日本語表記参考文献

- 15) 遠藤貴士, メカノケミカルと水熱処理, 産業技術総合研究所編「きちんとわかる木質バイオマス」, 白日社, 東京 p121 (2009)
- 20) 近藤哲男, 森田光博: 日本特許登録第4296279号
- 30) 近藤哲男, 国際公開 WO2007/136086
- 31) 近藤哲男, 笠井稚子; 国際公開 WO2007/088974
- 33) 近藤哲男: 公開特許公報 2009-51797 (2009)
- 34) 近藤哲男: 木材学会誌, **54**, 107-115 (2008)

*

*

*

*

*