

セルロースナノファイバーの応用技術の発掘

近藤 哲男 九州大学大学院農学研究院 教授

〒 812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1 Tel/Fax : 092-642-2997

E-mail : tekondo@agr.kyushu-u.ac.jp



《PROFILE》

略歴 :

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)
1988年4月	学術振興会特別研究員
同年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	同研究所主任研究官
2000年	博士(工学)京都大学
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	改組により現職
2012年	九州大学バイオアーキテクチャーセンター長(兼任~2014年まで)
2013年	セルロース学会副会長

受賞 :

1996年	セルロース学会賞
2005年	繊維学会賞
2010年	国際木材科学アカデミーフェロー

専門 : 生物ナノ材料工学 (Bio-Alchemy), 高分子物理化学, 多糖化学
 趣味 : 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

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で、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、植物細胞壁では、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 μ m のマイクロファイバーとなって堆積することにより、外皮が構築されている。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と呼ぶこともある。1959 年に Marchessault 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(マイクロフィブリル)の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⁾。そののち、Gray らが上記のセルロースナノウィスカー分散液から、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、安定に水中に分散されていると考えられている。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⁾ナノウィスカー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⁾。

現在、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。

本稿では、まず著者らの提案してきた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 法により得られる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 セルロースナノファイバーの調製法

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^{11,12)}。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斎藤と磯貝により示された¹³⁾。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^{14,15)}。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^{16,17)}。

しかし、化学的処理を伴う材料変換プロセスが多く、ケミカルフリーでセルロース表面を化学改質させない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^{18,19)}。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、バイオマスナノ微細化法が提案されている^{20,21)}。ACC 法とは、図 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エネルギーを用いて、化学結合に影響を与えず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用した場合、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 法の処理条件を調節することにより、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。

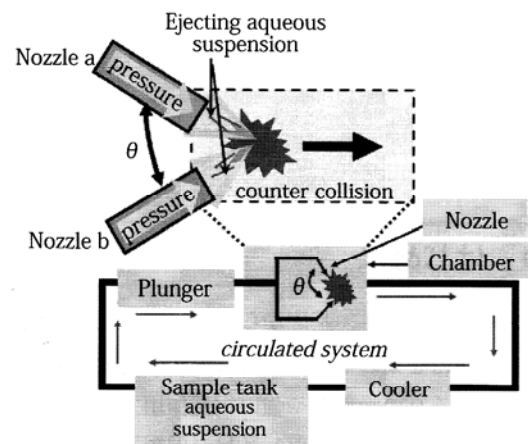


図 1 水中カウンターコリジョン法 (ACC 法) 概略図

2.1 ACC 処理によるセルロースナノファイバーの創製

上述のように著者らは、水に不溶な天然セルロース繊維を、水中で、ナノレベルで段階別に迅速に微細化・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^{20,21)}。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バーに同時に分離し、両方のノズルから一点に向かって高速でジェット噴射させ衝突させる技術である。

ここで、天然セルロースファイバー中の結晶構造について、簡単に知見を述べる。天然セルロースの結晶（セルロース I）は、1 本鎖の三斜晶 I α と 2 本鎖の単斜

晶 I β の複合結晶からなり、酢酸菌由来のセルロースナノファイバー中ではこの比が I α / I β = 65/35 程度である。これらの結晶構造について、繊維表面は I α リッチであり、内部では I β リッチであると考えられている²²⁾。また、このマイクロビアルセルロース (= バクテリアセルロース) は純粋なセルロースで、極めて高い結晶性 (95% 以上) を示す。I α / I β の比や結晶化度は由来によって異なり、コットンなど植物細胞壁由来の天然セルロースでは I α は約 20% かそれ以下であり、結晶化度は約 50 ~ 60% と低く、さらに木材中ではヘミセルロースやリグニンとの複合体として存在している。このように同じ天然セルロースでも I α / I β の比や結晶性、存在状態が全く異なるため、酢酸菌が分泌するマイクロビアルセルロースの特性は植物細胞壁由来セルロースとは別のものであると考える必要がある。また、竹ファイバーは、さらに結晶性が低く、いまだ十分な繊維構造解析がなされていない。このように、天然セルロースファイバーは、生産する生物起源によりファイバー構造は異なり、さらにミクロなレベル、すなわちナノファイバー構造や物性は異なるのではないかと考えられる。ACC 法では、上記のように化学修飾等を伴わず、水だけでセルロース分子間の界面相互作用を開裂させることによりナノ微細化を行うため、得られるナノファイバー (CNF) の原料特性がより反映されるものと考えられる。以下に、実際に得られた CNF の起源による違いについて述べる。

(1) ACC 処理により得られる木質由来セルロースシングルナノファイバー

木質由来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 処理を施した^{20,21)}。木質由来のセルロースファイバー中の結晶は、I β リッチな

ものとされている。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。処理液を遠心分離し、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、室温で静置後に沈殿はみられなかった。これは、衝突の影響で試料表面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水系内に存在する結果、沈殿が起こらなくなると推察される。このミセル安定となった処理液をさらに 30 回処理すると、半透明な溶液の状態となった。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、ACC 処理により、半分近くのセルロースが CNF となって上澄みへと移行したと考えられた。繊維幅は、15nm 程度になっていた (図 2 真ん中)。

(2) ACC 処理により得られる微生物由来セルロースシングルナノファイバー

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²²⁾。MC ペリクルは、酢酸菌が分泌する幅 40-60 nm、厚さ約 10 nm の CNF から成るナノ網目状構造体である。この酢酸菌の分泌する CNF は、ミクロフィブリルと呼ばれる幅約 3-4 nm のさらに細いファイバーの束である。

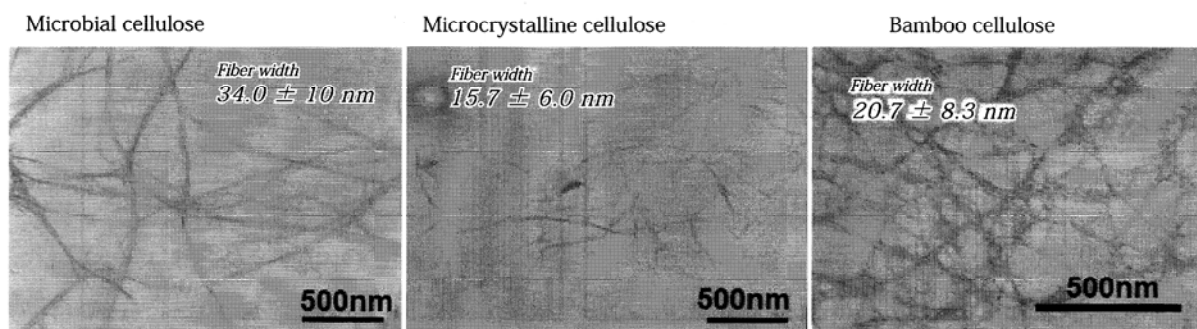


図 2 ACC 法により得られる種々のセルロースナノファイバーの形態 (TEM 像)

図2に、種々の起源のセルロースマイクロファイバーのACC処理により得られるCNFの透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。ペリクルは、ACC処理後では網目構造が開裂してシングルナノファイバー化するが、TEM像において、水中に分散したセルロースシングルナノファイバー(図2左)には、さらにフィブリル化している箇所も多数観察された。このCNF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CNFは、上述のように高結晶性を示し、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²³⁻²⁵⁾。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⁾。図3は、ACC処理の衝突回数に依存したCNF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。結晶化度の変化を伴わず、このようなI α とI β の存在比に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、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法の処理条件を調節することにより、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CNFの創製が可能であることが判明した。

また図4に、上で得られた微生物・酢酸菌由来のCNFと最も安定なI β 結晶相が多いとされるホヤ(動物)の外皮のCNFのACC衝突回数に伴う繊維幅の変化を示す。この図からもわかるように、酢酸菌由来のCNFの場合と異なり、安定なI β 高結晶相からなるホヤのCNFの繊維幅は、ACC処理の衝突回数に依存しないことがわかる。

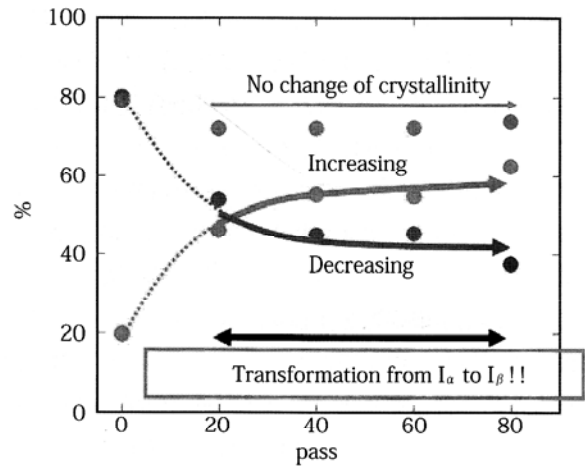


図3 微生物・酢酸菌由来のCNFのACC処理の衝突回数に依存したCNFの結晶化度および結晶形組成の変化

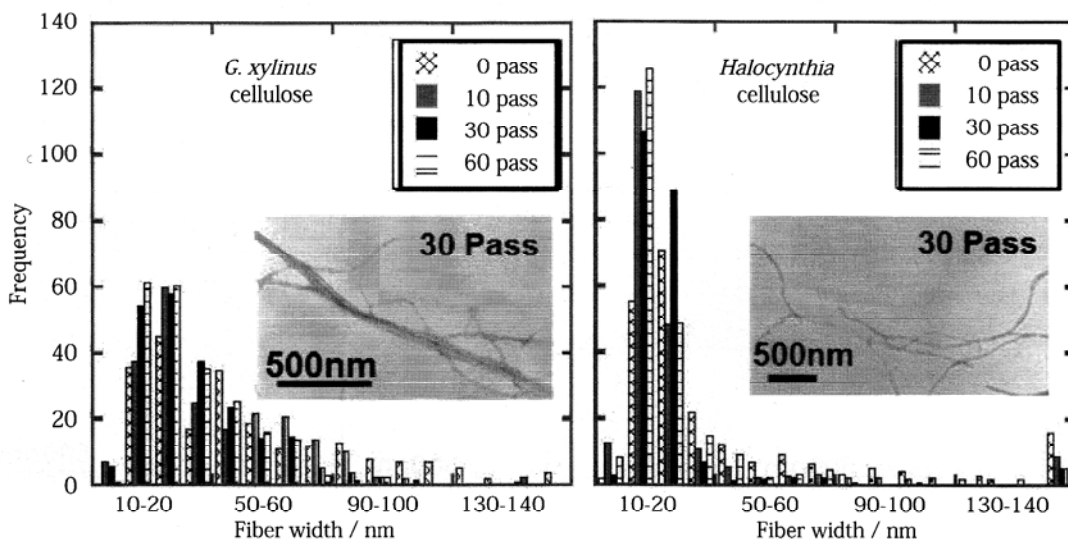


図4 CNFのACC衝突回数に伴う繊維幅の変化と分布(酢酸菌由来・左, ホヤ外皮由来・右)

(3) ACC 処理により得られる竹由来セルロースシングルナノファイバー²⁶⁾

試料濃度 0.05 wt% とし、噴出圧力 180 MPa の下で ACC 法により得られた竹パルプと広葉樹パルプ由来の、それぞれの CNF 懸濁水を図 5 に示す。Pass は ACC 処理の回数を示す。この写真からわかるように、両者において 50 Pass 以降の沈降挙動に違いが現れた。

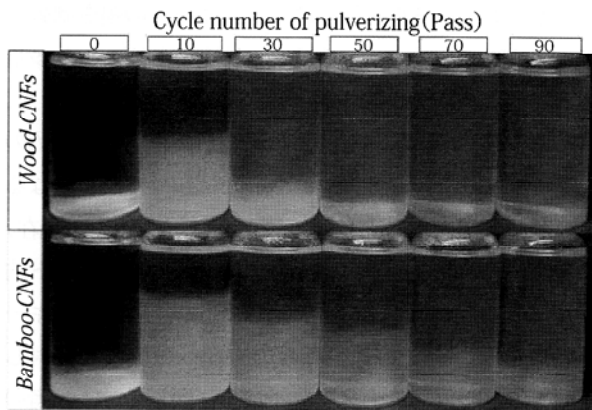


図 5 各パルプを原料にした CNF 懸濁水。ACC 処理後、10 日間静置した状態。上：広葉樹由来、下：竹由来。(a) ~ (f) は ACC 処理回数がそれぞれ、0, 10, 30, 50, 70, 90Pass

図 5 で竹 CNF の沈降部、上澄み部とも TEM 観察像は、いずれも図 2 (右端) のように約 20 nm の繊維幅を示し、大きな違いはみられなかったことから、竹由来の CNF 懸濁水中の沈降は未解繊の太い繊維によるものではないことが示唆された。すなわち、媒体である水と ACC 処理により得られた各 CNF の相互作用が竹由来と広葉樹由来では異なるため、このような違いが生じたと考えられる。

3 セルロースシングルナノファイバーの応用技術の発掘

3.1 ポリ乳酸結晶核剤としてのセルロースナノファイバー²⁷⁾

セルロースナノファイバー (CNF) 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²⁸⁻³⁰⁾。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いる³¹⁾。つまり、CNF 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。実際、CNF の効果には、60nm 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²⁷⁾。すなわち、分散状態を考慮すると、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が示唆された²⁷⁾。

3.2 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³²⁾

酢酸菌が分泌したペ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 (CNF) 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³²⁾。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のに対し、ACC 処理によりペリクルから得られた CNF 分散水をろ紙へ塗布すると、水が浸透しにくくなり耐水性を示した。さらに、同様に油に対しても CNF 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、すなわち両疎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 CNF の機能が明らかとなった³²⁾。

3.3 セルロースナノファイバー懸濁水により形成されるエマルジョン²⁶⁾

竹由来と広葉樹由来のセルロースナノファイバー (CNF) 表面の特性の違いを観るため、それぞれの CNF 懸濁水と n-ヘキサンを 1:1 で混合し、乳化の状態を比較した。疎水性である n-ヘキサンは水には相溶せず、混合してしばらくすると 2 層に分離してしまう。しかし、CNF 懸濁水と混合したところ、図 6 に示すような白濁したエマルジョンを形成し、光学顕微鏡観察によりミセル形成が観察された。SEM 観察により両者を比較したところ、木材由来 CNF 懸濁水ではミセル内部が空洞化しており、竹由来 CNF 懸濁水ではミセル外部が空洞化していた。すなわち、木材由来 CNF 懸濁水により形成されたエマルジョンのミセル内部には n-ヘキサンの存在が、竹由来 CNF 懸濁水の場合には CNF 懸濁水が占めていることが示唆された。エマルジョンの形成は、それぞれの CNF が界面活性剤のような働きをすることにより生じるが、CNF 表面の疎水性-親水性部位の割合が両者で異なったため、形成されたエマルジョンのタイプに違いがみられたと推測される。また、ミセル内部に疎水性溶剤である O/W 型 (oil-in-water type) の乳化がみられた竹由来 CNF は、木材由来 CNF に比べ繊維表面の疎水性部位の割合が高いと考えられた。

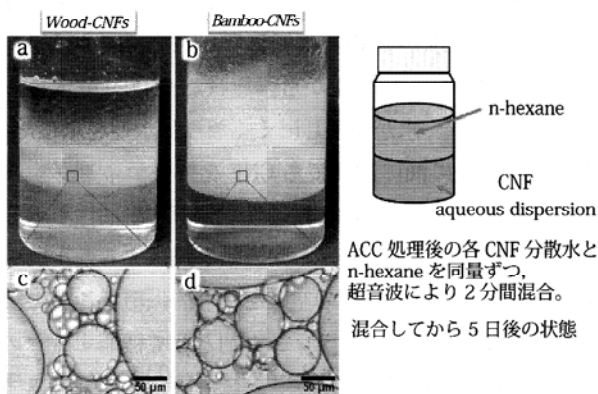


図 6 n-ヘキサンと各 CNF 懸濁水の混合により得られたエマルジョン。下図は光学顕微鏡像。左：広葉樹由来 CNF 懸濁水、右：竹由来 CNF 懸濁水。

4 おわりに

本稿で紹介した著者らの開発した天然セルロース繊維のトップダウン的加工法としての「水中カウンターコリジョン (ACC) 法」は、水だけを用いて、試料懸濁水に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、さら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、材料形成法のみならず、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³⁴⁾、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^{11,12)}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。

さらに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も不可欠である。当該廃棄物は、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。このように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、ACC 法を用いるナノファイバー化が一つの突破口になれば幸甚である。

参考文献

- 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. et al. : *Macromolecules*, **38**, 3547-3549 (2005)
- 9) Lönnberg, H. ; Zhou, Q. ; Brumer, H. ; Teeri, T. 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) 近藤哲男 : *木材学会誌*, **54**, 107-115 (2008)
- 12) 近藤哲男 : *日本ゴム協会誌*, **85**, 400-405 (2012)
- 13) Saito, T. ; Isogai, A. : *Biomacromolecules*, **5**, 1983-1989 (2004)
- 14) Saito, T. ; Nishiyama, Y. ; Putaux, J.-L. ; Vignon, M. ; Isogai, A. : *Biomacromolecules*, **7**, 1687-1691 (2006)
- 15) Saito, T. ; Isogai, A. : *Cellulose Commun.*, **14**, 62-66 (2007)
- 16) Hayashi, N. ; Kondo, T. ; Ishihara, M. : *Carbohydr. Polym.*, **61**, 191-197 (2005)
- 17) 遠藤貴史 : "メカノケミカルと水熱処理", 産業技術総合研究所編, 白日社, p. 121 (2009)
- 18) Yano, H. ; Nakahara, S. : *J. Mater. Sci.*, **39**, 1635-1638 (2004)
- 19) Nakagaito A. N. ; Yano, H. : *Appl. Phys. A*, **80**, 155-159 (2005)
- 20) Kondo, T. ; Morita, M. ; Hayakawa, K. ; Onda, Y. : US Patent **7357339** (2005)
- 21) 近藤哲男 : *Cellulose Commun.*, **12**, 189-192 (2005)
- 22) Kose, R. ; Mitani, I. ; Kasai, W. ; Kondo, T. : *Biomacromolecules*, **12**, 716-720 (2011)
- 23) Yamamoto, H. ; Horii, F. : *Macromolecules*, **26**, 1313-1317 (1993)
- 24) Debzi, E. M. ; Chanzy, H. ; Sugiyama, J. ; Tekely, P. ; Excoffier, G. : *Macromolecules*, **24**, 6816-6822 (1991)
- 25) Wada, M. ; Kondo, T. ; Okano, T. : *Polym. J.*, **35**, 155-159 (2003)
- 26) Tsuboi, K. ; Yokota, S. ; Kondo, T. : *Nord. Pulp Pap. Res. J.* submitted
- 27) Kose, R. ; Kondo, T. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 1200-1205 (2013)
- 28) Petersson, L. ; Kvien, I. ; Oksman, K. : *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2535-2540 (2007)
- 29) Oksman, K. ; Mathew, A. P. ; Bondeson, D. ; Kvien, I. : *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2776-2882 (2006)
- 30) Bondeson, D. ; Oksman, K. : *Composites Part A*, **38**, 2486-2492 (2007)
- 31) Pei A. ; Zhou Q. ; Berglund L. A. : *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 815-820 (2010)
- 32) Kose, R. ; Kasai, W. ; Kondo, T. : *Sen'i Gakkaishi*, **67**, 163-168 (2011)
- 33) Kondo, T. : Tokkyo Kokai 51797 (2009)
- 34) Kondo, T. ; Morita, M. : Tokkyo Koho 4296279 (2009)