

未来社会創造事業（探索加速型）
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域
終了報告書（探索研究）

令和 3 年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名:田島 健次]

[所属:北海道大学 大学院工学研究院・准教授]

[研究開発課題名:微生物ナノセルロースを用いた高強度環境循環型高分子材料の
開発]

実施期間:令和 3 年 10 月 1 日～令和 6 年 3 月 31 日

§1. 研究実施体制

(1)「折原」グループ(北海道大学)

① 研究開発代表者: 折原 宏 (北海道大学大学院工学研究院、教授)

② 研究項目

- ・回転測定による粘度の剪断速度依存性の解析
- ・振動測定による粘弾性特性の解析
- ・光散乱(小角 X 線散乱、Rheo-SALS(レオメーター＋光散乱))による微細構造解析
- ・各種顕微鏡による繊維構造の解析

(2)「小瀬」グループ(東京農工大学)

① 主たる共同研究者: 小瀬 亮太 (東京農工大学大学院農学研究院、准教授)

② 研究項目

- ・乾燥温度の違いによるシート構造と物性変化の検討
- ・水懸濁液中の NFBC 凝集状態の違いによるシート構造と物性変化
- ・シートの含水率と物性の関係の検討
- ・繊維状 NFBC の調製法の開発
- ・多層シート形成と物性評価

(3)「甲野」グループ(苫小牧工業高等専門学校)

① 主たる共同研究者: 甲野 裕之 (苫小牧工業高等専門学校創造工学科、教授)

② 研究項目

- ・様々な有機官能基を持つ表面修飾 NFBC ライブラリーの構築
- ・面修飾 NFBC による繊維強化グリーンプラの合成と各種物性評価
- ・繊維強化グリーンプラの精密構造解析

(4)「田島」グループ(北海道大学)

① 主たる共同研究者: 田島 健次 (北海道大学大学院工学研究院、准教授)

② 研究項目

- ・Grafting from 法によるグラフト化 NFBC の調製
- ・Grafting to 法によるグラフト化 NFBC の調製
- ・表面修飾 NFBC とグリーンプラの複合体の調製と物性測定

(5)「瀬野」グループ(北海道立総合研究機構 工業試験場)

① 主たる共同研究者: 瀬野 修一郎 (北海道立総合研究機構 工業試験場、研究主任)

② 研究項目

- ・バッチ式混練機を用いた表面修飾 NFBC と樹脂の熔融混練方法の探索
- ・混練条件(バッチ式混練機)の最適化および物性に影響を及ぼす因子の解明
- ・二軸混練機によるスケールアップ

§2. 研究開発成果の概要

材料開発の基礎データを取得することを目的として、NFBC の詳細構造・物性解析を行った。NFBC の断面は扁平な楕円形で、CM-NFBC および HP-NFBC それぞれにおける繊維長・アスペクト比は、 $16.3\mu\text{m}\cdot 1680$ 、 $17.3\mu\text{m}\cdot 1250$ であった。また、回転粘度測定、Rheo-SALS、粘弾性測定の結果から、繊維長が長い NFBC は低濃度(0.01wt%)においても比較的安定なネットワーク構造を形成していることが示唆された。

NFBC 単体成形体の調製と構造・物性の確認を行った。様々な成型法によって単独シートを成形し、引張強度 265MPa 、引張弾性率 24GPa を示すシートの作製に成功した。また繊維長が異なる 2 種類の NFC を混合することにより、劇的に強度が増強することを見出し、引張強度 360MPa 、引張弾性率 29GPa のシートの作製に成功した。さらに、この混合試料を湿式紡糸することにより、高配向性の繊維材料の作製に成功した。引張強度・引張弾性率は、単独試料の場合の約 6 倍・4 倍となった。

複数のシランカップリングによる NFBC の表面修飾を行った。アミノプロピル基を導入した NFBC を用い、ポリカプロラクトン(PCL) と熔融混練することで、2wt%以下の添加において 1.2～1.5 倍の強度の増強を達成した。また、ポリブチレンサクシネートと溶媒混合することで、0.25wt%の添加において 1.2 倍の強度の増強を達成した。

Grafting from 法を用いてポリカプロラクトン(PCL)をグラフト化した NFBC を調製し、PCL と熔融混練することで、2wt%の添加において 1.4～1.6 倍の強度の増強を達成した。Grafting onto 法による PCL グラフト化 NFBC の調製に成功した。無水コハク酸(SA)と 1, 2-ブチレンオキシド(BO)の表面開始開環共重合により HP-NFBC にコハク酸とブチレンオキシドの交互共重合体(P(SA-alt-BO))をグラフトした(HPNFBC-g-P(SA-alt-BO))。次いで、HPNFBC-g-P(SA-alt-BO)をポリブチレンサクシネート(PBS)と溶媒混合することで、ナノコンポジットを作製した。引張試験の結果から、Neat PBS に比べてより高い靱性を持つことが明らかになった(neat PBS の約 200%)。

バッチ式混練機を用いた最適な熔融混練条件を見出し、PCL グラフト化やシランカップリング剤による表面修飾を行った NFBC の複合化によりグリーンブラの高強度化を達成した。さらに NFBC 添加量と機械的特性の関係や NFBC 複合材料のリサイクル性について明らかとした。

【代表的な原著論文情報】

- [1] Improving the mechanical properties of polycaprolactone using functionalized nanofibrillated bacterial cellulose with high dispersibility and long fiber length as a reinforcement material. Hamidah binti Hashim, Nur Aisyah Adlin binti Emran, Takuya Isono, Satoshi Katsuhara, Hiroko Ninoyu, Tokuo Matsushima, Takuya Yamamoto, Redouane Borsali, Toshifumi Satoh, Kenji Tajima, *Composites Part A* **158** 106978–106978 (2022)
- [2] Reinforcing poly(methyl methacrylate) with bacterial cellulose nanofibers chemically modified with methacryloyl groups. Hiroyuki Kono, Haruto Tsujisaki, Kenji Tajima, *Nanomaterials* **12**(3) 537–537 (2022).
- [3] Facile post-carboxymethylation of cellulose nanofiber surfaces for enhanced water dispersibility. Hiroyuki Kono, Eiki Tsukamoto, Kenji Tajima, *ACS Omega* **6**(49) 34107–34114 (2021).