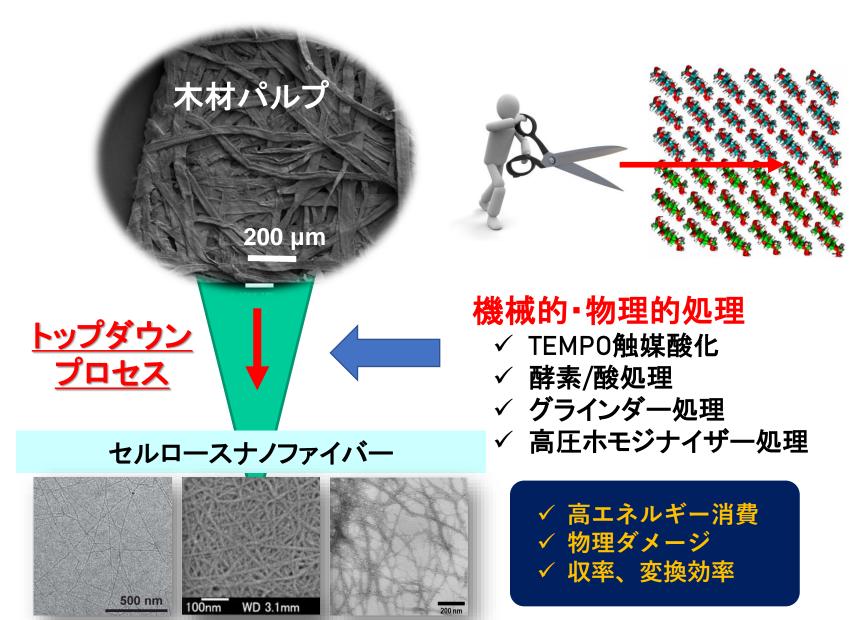


# 表層疎水化微生物セルロース ナノファイバーによる樹脂の高強度化

苫小牧工業高等専門学校創造工学科(応用化学・生物系)教授 甲野 裕之



## 木材からのCNF合成プロセス

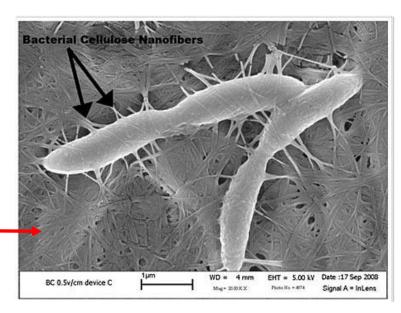




## 微生物ナノセルロース(BNC)

BNC = ナタデココ





**Cellulose-producing bacterium** 

### BNCの特長

- 微細繊維(繊維幅:100 nm、パルプの1/1000)
- 発達した三次元構造体
- 高保水性能
- 生分解性
- ・ 不純物を含まない/生体適合性
- <u>高強度/高ヤング率</u>
- ・ 流動性なし



http://audio-heritage.jp/SONY-ESPRIT/speaker/ss-g55.html



https://www.lancome.jp



Czaja et al. 2007 Biomacromolecules, **8**, 1



## ナノフィブリル化BNC(NFBC)

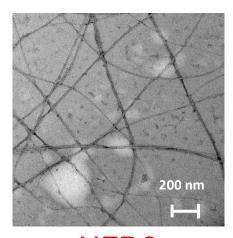
### BNCのナノ繊維化法



通気撹拌培養

**<Medium>** グルコース培地 + 2%(w/v) CMC

Washing with alkaline & water



NFBC 均一水分散したBNC



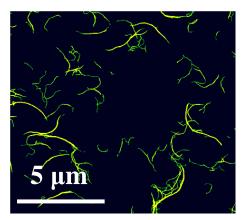


https://www.kusanosk.co.jp



### CNFとNFBCの形態的比較





### CNF (BinFi-s®)

繊維幅: 4~100 nm

繊維長:1~3 μm

アスペクト比:>100-1000

リグニン/ヘミセルロース

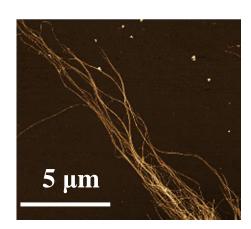
### 微生物合成



ぶどう糖 バイオマス



ボトムアップ プロセス



### NFBC

繊維幅: 20-30 nm

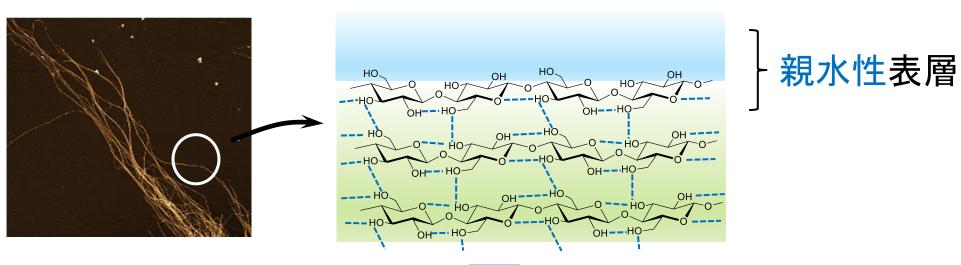
繊維長: > 15 μm

アスペクト比:>750

純粋なセルロース

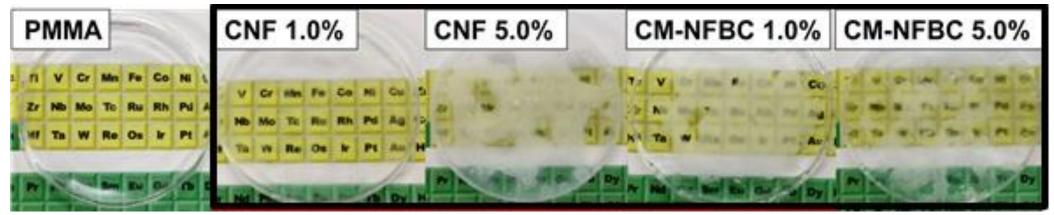


## 樹脂フィラー/有機溶剤への応用





### 溶剤分散/樹脂複合化



繊維凝集

繊維凝集

### 新技術説明会 New Technology Presentation Meetings!

## 表層変性法

● セルロースの誘導体化法

● 疎水性セルロース誘導体化法の限界

- ✓ 乾燥したナノファイバーを使用~水素結合の再形成
- ✓ 水分散状態から溶媒置換~繊維凝集が発生
- ✓ 有機溶媒中で繊維凝集

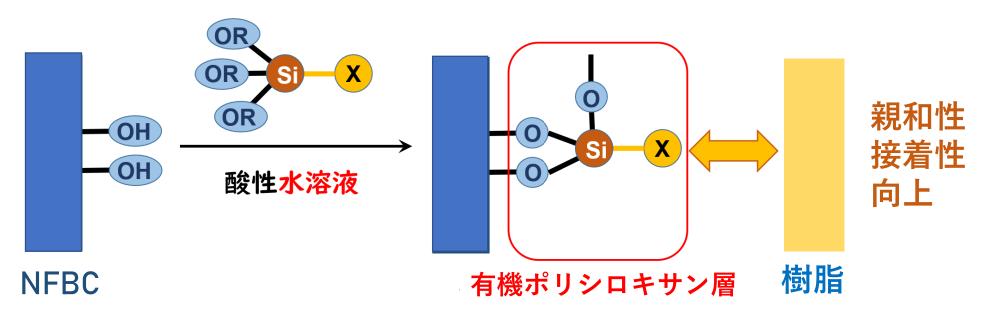


水系での 表層疎水化技術が必要



### 今回ご紹介する新技術





水分散したNFBC(CNF)表面を直接疎水化する技術



## 実施例: PMMAとの複合化



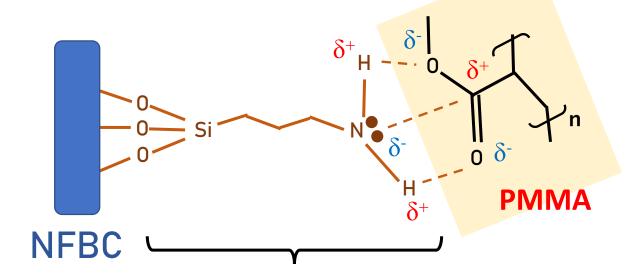
### ポリメタクリル酸メチル (PMMA)

- ✓ 有機ガラス
- ✓ 透明性
- ✓ 繊維分散状態を確認しやすい

### ● PMMAに適したシランカップリング剤

$$OCH_3$$
 $H_3CO-Si$ 
 $OCH_3$ 
 $OCH_3$ 

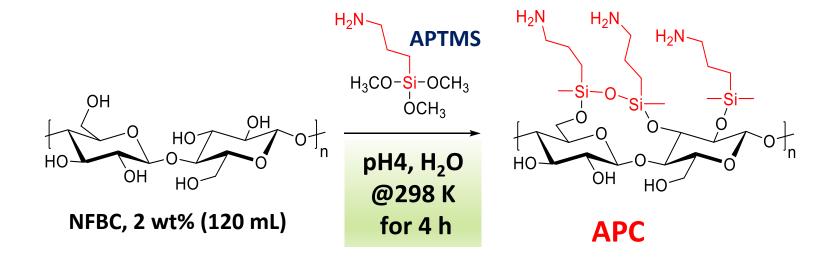
### APTMS (3-アミノプロピル)トリメトキシシラン



APTMS: 接着促進剤



# APTMS-NFBC(APC)合成



APC #	NFBC (Glc unit /mmol)	APTMS / mmol	
1	37	14	
2	37	28	
3	37	42	
4	37	75	



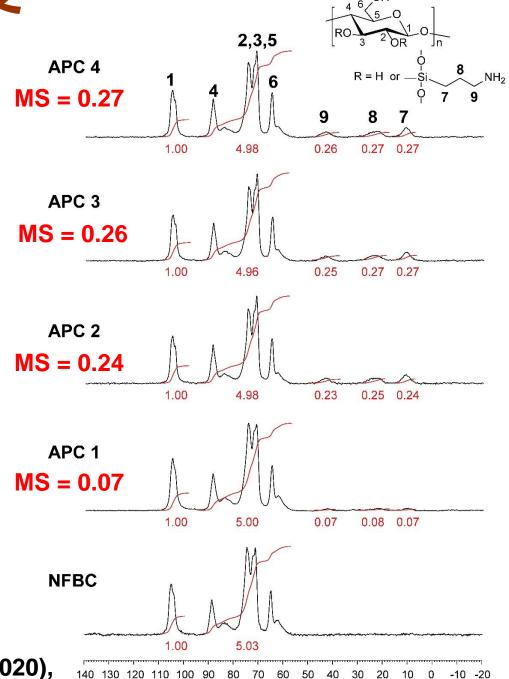
### APCの化学修飾度

### ● 固体<sup>13</sup>C NMR

✓ <u>モル置換度 (MS)</u>
グルコース1残基あたりに
置換したAPTMS分子数



APC2合成条件のAPTMS量で 以上でMSが飽和

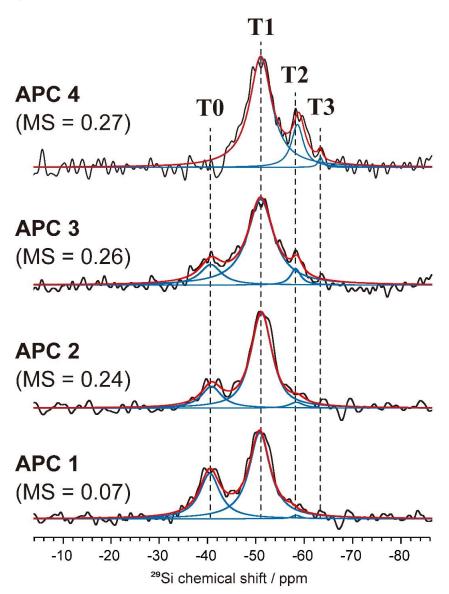


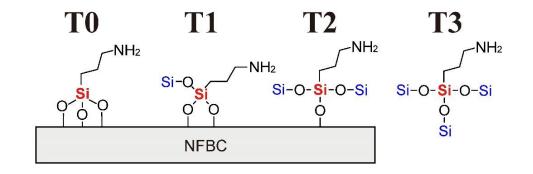
<sup>13</sup>C chemical shift / ppm

Kono, H. et al., ACS Omega 5, 29561-29569 (2020), ACS Appl. Nano Mater. 3, 8231-8241 (2020),

### APCの化学修飾度

### ● 固体<sup>29</sup>Si NMR



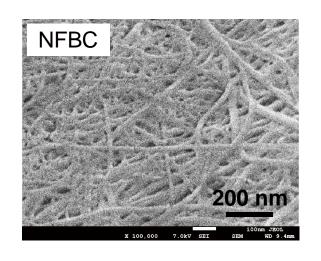


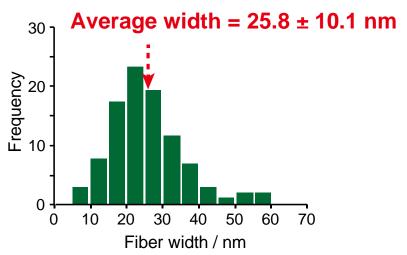
	T0	T1	<b>T2</b>	Т3
APC 1	34%	65%	1%	0
APC 2	18%	77%	4%	0
APC 3	15%	79%	6%	0
APC 4	0	81%	17%	2%

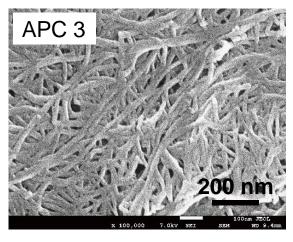
高濃度条件下では、APTMSで構成され たポリシロキサン相がNFBC表面で形成

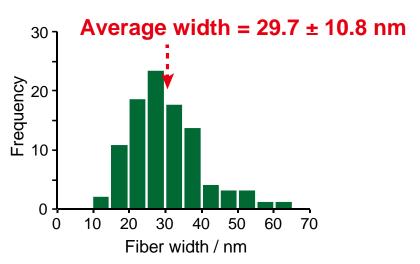
### 新技術説明会 New Technology Presentation Meetings

# APCの繊維径









MS = 0.26

- ✓微細なナノ繊維構造を維持
- ✓繊維径が僅かに増大→NFBC表層でポリシロキサン相が形成



## APCの溶媒分散性

### 1.0 wt % 分散液 in H<sub>2</sub>O



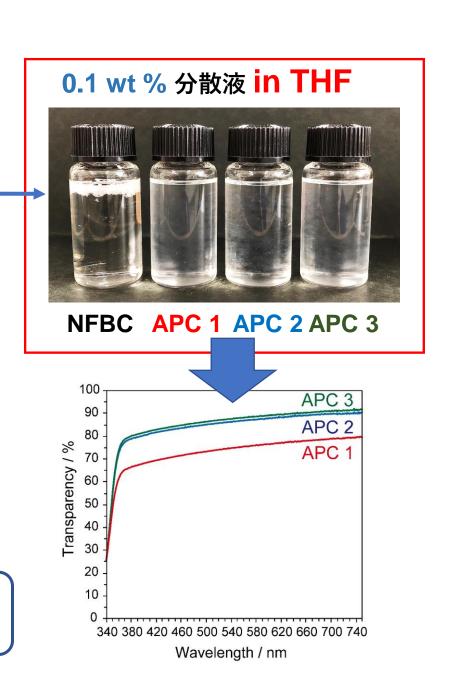
NFBC APC 1 APC 2 APC 3

1.0 wt % 分散液 in THF



NFBC APC 1 APC 2 APC 3

NFBC はTHF中で凝集





### APC/PMMAナノコンポジット









図 APC2を 0.5, 1.0, and 2.0 wt% 含むPMMA ナノコンポジット(厚さ1.0 mm)

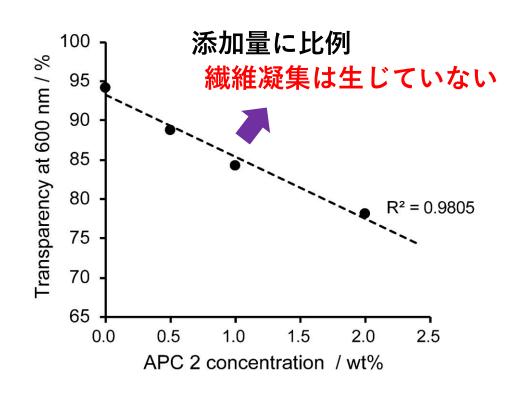
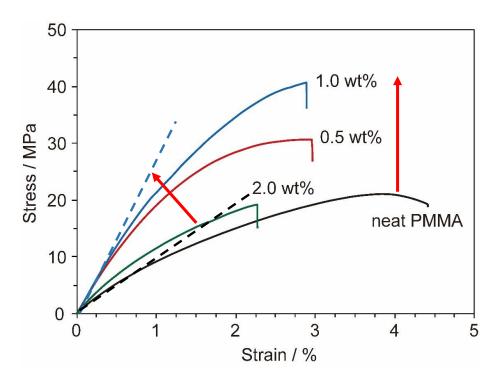


図 PMMAナノコンポジットのAPC2 添加量と透明度の関係



### APC/NFBCの物理特性



Sample	ヤング率/ GPa	引張強度 / MPa	破断伸び / %
Neat PMMA	1.1 ± 0.1	<b>20</b> ± <b>2</b>	$\textbf{4.4}\pm\textbf{0.4}$
1.0 wt % APC/PMMA	2.8 ± 0.3	41 ± 3	2.9 ± 0.1

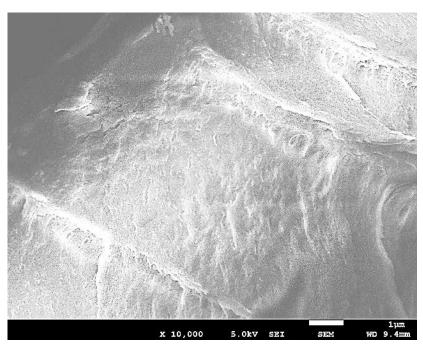
**2.5 times 2.1 times** 

- 図 APC2を 0.5, 1.0, and 2.0 wt% 含む PMMAナノコンポジット(厚さ1.0 mm)の引張試験結果
- ✓ ごく微量添加で飛躍的に強度上昇
- ✓ ヤング率、引張強度ともに2倍以上改善
- ✓ 接着性の向上により、破断伸びは低下

# APC/NFBC: 破断面

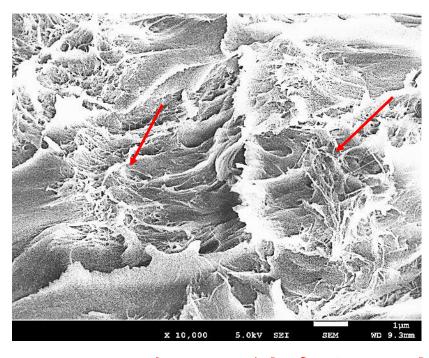


### **Neat PMMA**



円滑な破断面

1 wt % Nanocomposite



NFBCと強固な結合を反映



## シランカップリング剤による物性制御

3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン(MPTMS)を用いたPMMA ナノコンポジット

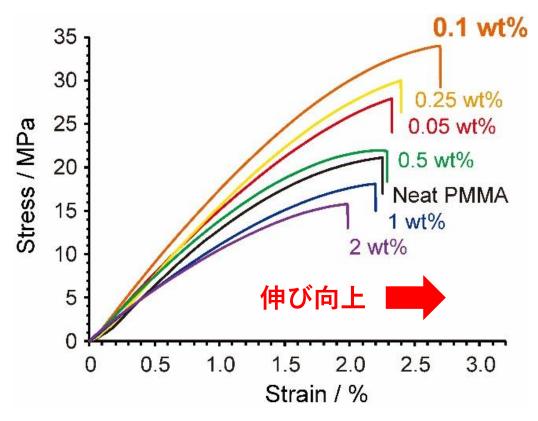
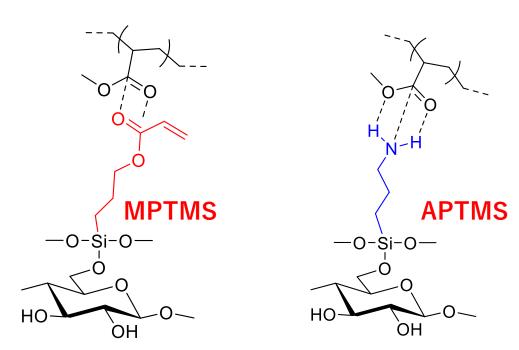


図 MPTMS処理NFBCを使用したPMMA ナノコンポジット(厚さ1.0 mm)の 引張試験結果



### MPTMS処理NFBC

- **✓ APTMSよりも微量で高強度化**
- ✓ 強度上昇はAPTMSよりも低い
- ✓ 伸び率も改善



## まとめ:新技術の特徴

- 従来技術の問題点であった、CNFの表層改質を簡便に 行うことができる。
- ・従来は繊維凝集等の問題があったが、本技術により、 水系溶媒中で凝集することなく改質できる。
- ・ 超繊維長を持つNFBCと組みわせることで、樹脂用高強度化ナノフィラーとして機能できる。
- シランカップリング剤の選択により、樹脂や用途に応じて、 カスタマイズできる。



## 想定される用途

- 疎水性ナノフィルタ―
- 塗料等の分散剤、増粘剤
- 繊維強化樹脂
  - ✓ 既存フィラーの代替
  - ✓ 高強度化による使用樹脂量の低減



## 企業への期待

- スケールアップ合成技術、溶融混錬など高分子加工技術を有する企業とのコラボ。
- CNF複合材料を検討している企業にとって有益な情報となると思われる。



## 本技術に関する知的財産権

• 発明の名称:化学修飾されているナノフィブリル化

バクテリアセルロース、樹脂組成物、

樹脂の強度改善剤

• 出願番号 : 特願2020-143279

• 出願人 : 国立高等専門学校機構

草野作工株式会社

• 発明者 : 甲野裕之、松島徳雄



## 産学連携の経歴

• 2008年-現在まで 18社と共同研究実施

• 2021年- サポイン事業に参画

2021年- JST MIRAI探索加速型参画

• 2021年 JST SCORE大学推進型

(北海道・大学等発スタータップ育成プラットフォーム採択2件)

2021年-2022年 JST A-STEP(トライアウト)参画

その他: A-STEP(探索)、知財活用支援事業 知財活用促進ハイウェイなど JST支援事業10件採択

詳しくは: https://researchmap.jp/read0136748



## お問い合わせ先

苫小牧工業高等専門学校

総務課企画調査係 鈴木

TEL 0144-67-8901

FAX 0144-67-0814

e-mail kikaku@tomakomai-ct.ac.jp