

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：50102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05175

研究課題名（和文）乳化界面におけるセルロースナノファイバー集積機構の解明とナノバルーン合成への応用

研究課題名（英文）Elucidation of accumulation mechanism of cellulose nanofibers at oil-in-water emulsion interface and its application for the production of a novel hollow nanoparticles

研究代表者

甲野 裕之（Kono, Hiroyuki）

苫小牧工業高等専門学校・創造工学科・教授

研究者番号：70455096

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：固体微粒子が油水界面に吸着し、界面張力の低下により液滴を安定化する“ピッカリングエマルジョン”は界面活性剤フリーの乳化システムとして注目されている。本研究では、微生物が作る高アスペクト比ナノ繊維『ナノフィブリル化バクテリアセルロース（NFBC）』のピッカリング乳化条件の検討と形成ミセル界面での集積状態を実施し、NFBCによる乳化機構の全貌を明らかにすることを目指した。さらに樹脂との複合化を検討し「軽量・断熱・低屈折率ナノフィラー」としてのナノコンポジットの有効性を立証した。本成果は新しいアプローチに基づく多糖ナノ材料合成法を構築し、新規基盤技術としてナノ材料科学の発展に貢献することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマス資源、天然糖質の1種であるセルロースを、その構造的長を活かすことにより乳化剤特性を引き出し、新たな機能性を付与することが可能となった。さらに表層を化学的改質することによって樹脂との複合化を達成し、樹脂の軽量化と高強度化を同時に可能とした。本研究成果は学術的な価値に加え、サステナブルな社会形成に貢献する可能性を含んでいる。

研究成果の概要（英文）：“Pickering emulsions,” in which solid particles adsorb on the oil-water interface and stabilize droplets by lowering the interfacial tension, are attracting attention as a surfactant-free emulsification system. In this study, we investigated the Pickering emulsification conditions of nanofibrillated bacterial cellulose (NFBC), a high-aspect-ratio nanofiber produced by microorganisms, and the state of accumulation at the micelle interface to clarify the emulsification mechanism by NFBC. In addition, we investigated the composite with resin and proved the effectiveness of nanocomposites as “lightweight, heat-insulating, and low-refractive-index nanofiller”. These results established a new approach to synthesize polysaccharide nanomaterials and contributed to the development of nanomaterials science as a new fundamental technology.

研究分野：高分子化学

キーワード：セルロース ナノ繊維材料 高分子化学 構造機能相関

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

セルロースナノファイバー (CNF) は、繊維幅が数百 μm の木質繊維 (パルプ) に機械的処理や化学的処理、もしくは複数のこれら処理を行うことで、繊維幅をナノオーダーまで微細化したナノ繊維である。CNF の繊維幅と繊維長はそれぞれ 100nm 以下、数 μm 程度であり、極めて高いアスペクト比 (繊維長/繊維径) を持つ。また CNF はセルロース分子が分子間・分子内水素結合を介して強固に集合した階層構造を有しており、軽量かつ高強度という特長がある。さらに天然資源としての豊富さ、低コスト、安全かつ再生可能という利点から、カーボンニュートラルな機能性材料として、様々な用途展開への検討が進んでいる。

ナノサイズの微細なセルロース繊維として、ある種の微生物が合成するバクテリアセルロース (BC、図 1) がある。最も代表的な BC 生産菌である酢酸菌 (Glucanoacetobacter) は繊維幅 50 ~ 100nm 程度のナノファイバーを菌体外に分泌する。一般的に酢酸菌が作る BC は静置培養によって生産され、99% 以上が水分からなるゲル状のマトリックス (ペリクル) として存在する (図 1)。このペリクルは、デザートなどに使用されている “ナタデココ” そのものであり、微細なナノファイバーが互いに密接に絡み合った三次元ネットワーク構造を持つ。近年、BC 培養条件の検討を通じて、CNF と同様に、水に均一分散したナノフィブリル化 BC (NFBC) が得られることが報告された。NFBC の優位性として、既存の CNF を凌駕する繊維長があり、繊維強化樹脂のナノフィラーとして極めて魅力がある。また木質由来 CNF と異なり、NFBC は純粋なセルロースそのものであり、可食性のナノ繊維としての特長を有する。そこで本研究では NFBC のピッカリング乳化作用と繊維強化樹脂への応用について検討を行った。

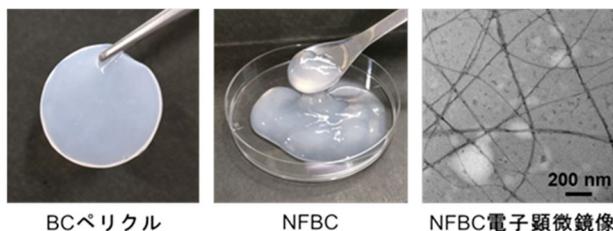


図 1 通常の BC ペリクルとナノフィブリル化 BC (NFBC) の違い

2. 研究の目的

NFBC や CNF 表面は膨大な数の水酸基に覆われており、通常は水に均一分散した状態にある。よって汎用樹脂や有機溶媒などに分散するためには、その表面を分散させる物質に合わせて化学改質する必要がある。現在までに CNF の表面水酸基を疎水性改質し、樹脂などに適合させるアプローチは報告されているが、その多くは水酸基のエステル化、もしくはエーテル化である。これらセルロース誘導体化反応は、一般にトルエンやベンゼンなど有機溶媒中で行うものが多く、反応溶媒中で繊維凝集が生じ、ナノファイバーの特長が消失する問題がある。よって水分散状態の CNF に溶媒置換を何度も繰返し、反応溶媒に置換する必要がある、極めて煩雑な操作となる。また溶媒置換でも完全に繊維凝集を回避することは困難である。さらに誘導体化反応はナノファイバー表層から徐々に進行することになるため、表面水酸基に限定して誘導体化することは反応制御の観点から非常に難しい。

水系での誘導体化方法としてはシランカップリング剤を用いたシラノール縮合反応がある (図 2)。シランカップリング剤は、その構造中心にケイ素原子が存在し、アルコキシ基などの加水分解性官能基と表面改質したい構造を持つ有機官能基がシリコン原子に直接結合した構造を持つ。酸性水溶液中で加水分解性官能基が分解し、シラノールとアルコールが生じる。生じたシラノールはセルロース水酸基と縮合し、セルロース表面はケイ素原子を介して有機官能基へ置換することができる。シランカップリング剤は無機フィラー表面の表層改質や接着性の向上、さらに被膜形成などに広く使用され、用途に合わせて様々な有機官能基を持つシランカップリング剤が市販されている。よってシランカップリング剤を用いることにより、CNF や NFBC 表面を溶媒置換することなく、特定の有機官能基に置換することができる。本研究ははじめに油との親和性を高めるための方策としてシランカップリング剤による表層改質を実施し、樹脂ナノフィラーへの展開を目指した。そのノウハウを用いてエマルション形成への応用を検討した。

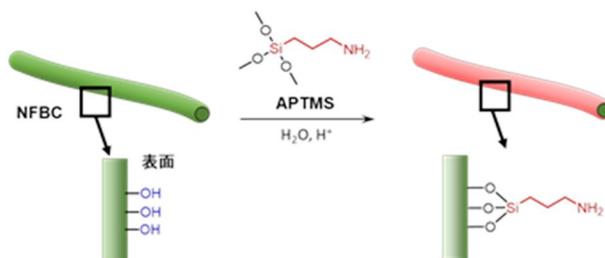


図 2 シランカップリング剤を用いた NFBC 表面の改質

3. 研究の方法

はじめに 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) を用いた NFBC の表面改質を行った。シランカップリング剤の加水分解からセルロース水酸基との縮合反応の反応速度は溶媒の

pH と加水分解性官能基の種類に依存ため、本系では、NFBC 分散液を酸で pH4 に調製した後、攪拌状態で APTMS を滴下、室温で 4 時間反応させた。反応後、遠心分離やろ過により NFBC を回収し、水洗することで表面改質は完了した。凍結乾燥により固体として回収した。NFBC 表面の置換状態については、FTIR や固体高分解能 NMR によって確認した。

表面変性 NFBC と樹脂の複合化は、溶媒キャスト法で行った。樹脂として透明性樹脂である PMMA を使用し、PMMA と NFBC を THF に溶解/分散させた後、溶媒揮発および熱プレス機で THF を完全除去することで NFBC/PMMA ナノコンポジットを得た。NFBC 量を 0.5、1.0、2.0 wt% に配合し、その機械的強度、透過度等の諸物性を評価した。

ピッカリングエマルジョンへの応用は、NFBC を水中に均一分散させ、一定量の油を混和した後、回転型ホモジナイザー (20000rpm) で室温にて 5 分間処理する事で乳化させた。経時変化に伴う乳化安定性について評価した。

4. 研究成果

4.1. NFBC 表面の改質

NFBC 表面の置換状態については、FTIR や固体高分解能 NMR によって確認した。APTMS 改質した NFBC の固体 ^{13}C NMR スペクトル上には、セルロースの共鳴線に加え、アミノプロピル基の共鳴線が検出できた (図 3)。置換度 (セルロースのモノマーであるグルコース残基あたりに置換したアミノプロピル基の数) は、セルロース 1 位炭素の面積強度を 1 とした場合の各共鳴線の積分値より直接決定した。NFBC 表面水酸基が完全置換した時の置換度は約 0.15 であり、それ以上では APTMS が互いに縮合し、NFBC 表面にポリシロキサン相が形成されることが明らかになった。また ^{29}Si 固体 NMR スペクトルを測定することにより、ケイ素原子の結合状態を明らかにすることが可能であった。

繊維内層のセルロースの構造情報もまた X 線回折や固体 ^{13}C NMR スペクトルから評価した。シランカップリング剤による NFBC 表面修飾の前後で、セルロース領域の X 線回折像や固体 NMR スペクトルは一致したことから、シランカップリング反応によって内部構造や結晶化度 (67~70%) は変化しなかった。よって表面水酸基のみが化学修飾され、NFBC 階層構造に基づく優れた物性は担保されることが明らかになった。

表面改質後の NFBC は改質前と同様にナノ繊維形態を維持しており、改質に伴う繊維凝集も生じないことも確認された (図 4)。しかし、表面改質時に大過剰のシランカップリング剤を用いて反応を行うと、NFBC 表面で非結晶性のポリシロキサン相やオリゴシロキサンなどの重合物が付着し、平均繊維径と繊維径分布が広幅側へシフトした。繊維径の増加は透明性の低下を誘発し、過剰なシロキサン相の形成は NFBC の粘弾性特性を低下させるため、反応時に添加するシランカップリング剤の配合量の最適化が必要とすることも示唆された。

APTMS で表面変性した NFBC は、その表面にアミノプロピル基を持つため、一部の有機溶媒、例えばテトラヒドロフラン (THF) に均一分散することができる。置換度が 0.07~0.27 の APTMS 表面変性 NFBC を THF に分散させると、置換度 0.07 では表面水酸基の一部が置換不十分となり、繊維凝集により白濁した (図 5)。一方、置換度が 0.24 以上では均一分散し、濃度 0.5 w/v% での可視光透過度は 86% 以上と高い透明性を維持していた。

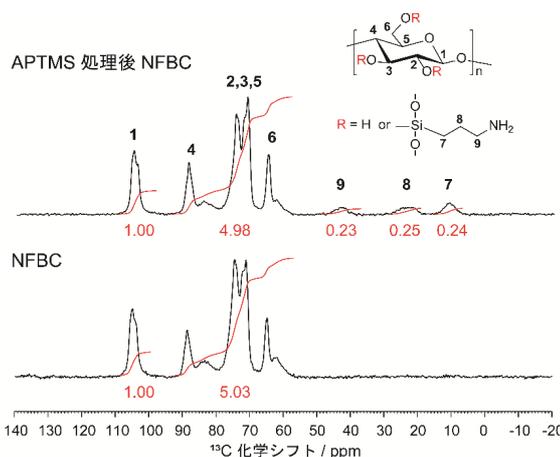


図 3 NFBC と APTMS で表面変性した NFBC (置換度 0.24) の固体 ^{13}C NMR スペクトル

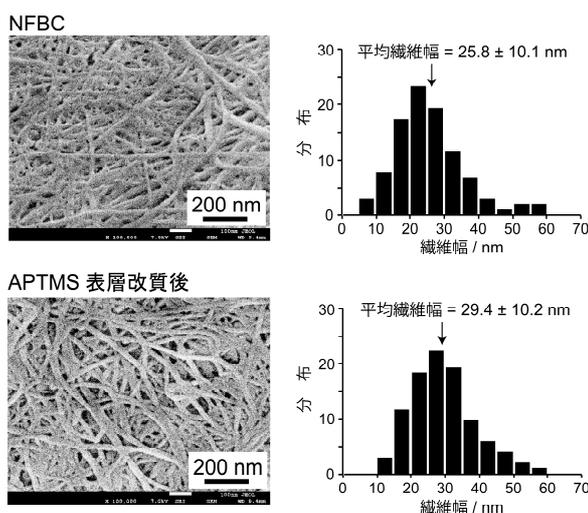


図 4 NFBC と APTMS で表面変性した NFBC (置換度 0.24) の電子顕微鏡像とその繊維幅分布



図 5 APTMS で表面変性した NFBC (数値は置換度) の THF 分散液 (濃度 0.5 w/v%)

4.2. NFBC の樹脂コンポジットへの応用

APTMS は様々な樹脂に対して親和性が高いシランカップリング剤であり、アクリル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等との界面接着性を高めることができる。そこで APTMS で表面改質した NFBC の繊維強化樹脂としての性能評価を行うために、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 樹脂との複合化を検討した。PMMA は極めて透明性の高い樹脂であり、NFBC の分散状態を透明性から評価できる利点がある。また、PMMA は有機ガラスとして、車のウィンドウ、スマートフォンスクリーン等で広く使用されているが、摩耗損傷を受けやすく、耐衝撃性や耐クラック特性の面で強化の必要性が検討されてきた。

表面変性 NFBC と PMMA はともに THF に分散、溶解できるため、その複合化は溶媒キャスト法で行った。THF に完全溶解させた PMMA に変性 NFBC を分散させ、溶媒揮発および熱プレス機で THF を完全除去することで、厚さ 0.5 mm の NFBC/PMMA ナノ複合フィルムを得た (図 6)。変性 NFBC を 0.5、1.0、2.0 wt% 濃度で配合したナノ複合フィルムを比較すると、濃度の増加に伴い、その透過度は徐々に低下することを確認した。PMMA 樹脂中で変性 NFBC が局所的に凝集しているのであれば、NFBC 濃度の増加に伴って、その透過度は急激に低下するはずである。しかし、NFBC 濃度に対する各フィルムの可視光 (600nm) 透過度をプロットした結果、直線関係が得られた。このことは、透過度の低下は光路上に重なりあった NFBC 繊維による光散乱であり、繊維凝集は生じていないことを示していた。1.0 wt% 濃度で複合したフィルムの透過度低下は PMMA に対して僅か 8% であり、微量添加であれば透明性を確保できることが明らかになった。

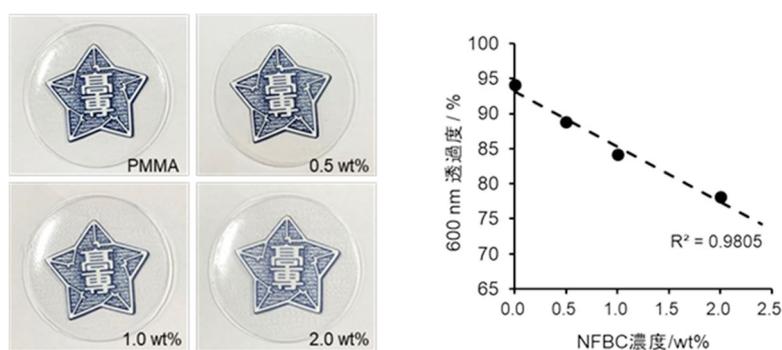


図 6 PMMA 樹脂と APTMS で表面変性した NFBC を 0.5, 1.0, 2.0 wt% で複合化した繊維強化 PMMA の写真 (左) とその可視光透過度 (600nm、右)

次に各 NFBC/PMMA 複合化フィルムと対照の PMMA の引張試験を行った結果 (図 7)、全ての引張物性 (ヤング率、引張強度、破断伸び) はその NFBC 濃度に依存した。変性 NFBC 濃度を増加させると、ヤング率と引張強度は上昇し、1.0 wt% 時に PMMA のそれぞれ 2.1 倍、2.5 倍まで増加した (表 1)。一方、それ以上の濃度ではともに低下し、2.0 wt% 時に PMMA と同等の値となった。よって 1.0 wt% 以下の微量添加の場合、NFBC が樹脂中に均一分散することで、高強度化に寄与したが、それ以上の NFBC 濃度では材料全体の構造不均一性が顕著となり、クラック発生が生じやすくなったと考えられる。このことは複合化フィルムの破断伸びが NFBC 濃度の増加に伴って低下したことから予想できた。

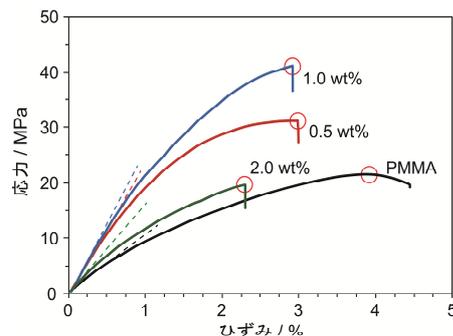


図 7 APTMS で表面変性した NFBC を 0.5, 1.0, 2.0 wt% で複合化した繊維強化 PMMA の応力-ひずみ曲線

表 1 PMMA 樹脂と APTMS で表面変性した NFBC を 0.5, 1.0, 2.0 wt% で複合化した繊維強化 PMMA の引張試験結果 (n=5)

試料	ヤング率 / GPa	引張強さ / MPa	破断伸び / %
PMMA	1.1 ± 0.1	20 ± 2	4.4 ± 0.4
0.5 wt% 表面変性 NFBC/PMMA	2.0 ± 0.2	31 ± 2	3.0 ± 0.2
1.0 wt% 表面変性 NFBC/PMMA	2.8 ± 0.3	41 ± 3	2.9 ± 0.1
2.0 wt% 表面変性 NFBC/PMMA	1.2 ± 0.2	19 ± 2	2.2 ± 0.2

引張試験後の PMMA 破断面は、平坦かつ滑らかであり、微細な無数のクラックが広がっていた。一方、NFBC/PMMA 複合化フィルムの破断面は、複雑かつ大きな波状のクラックが広がり、そのクラックから NFBC 繊維が引きずり出されていることが確認できた。引張破断の起点はクラックであることが多く、NFBC 濃度の増加は PMMA/NFBC 界面を増加させ、引張に対する

PMMA と NFBC の応答差によってクラック発生点を増加させる。よって変性 NFBC は樹脂フィラーとして強度の向上に貢献できるが、微量添加(1.0 wt% 以下)が望ましいことも確認された。

4.3. シランカップリング剤の選択と樹脂との相互作用

繊維強化樹脂ではフィラーと樹脂界面の相互作用が極めて重要な役割を果たす。そこで APTMS の代わりに、PMMA 分子鎖と構造的類似性を持つメタクロイル基を有機官能基に持つ 3-メタアクリロイルキシルトリメトキシシラン (MPTMS) をシランカップリング剤として使用し、同様の検討を行った。MPTMS で表面変性した NFBC はクロロフォルムに均一分散でき、溶媒キャスト法で PMMA 複合化フィルムを調製することができた。

MPTMS により表面変性した NFBC の場合、その複合化 PMMA フィルムのヤング率、引張強度が僅か 0.10wt% の濃度の時に最大となり(図 8) 順に PMMA の 1.6 倍、1.8 倍まで上昇した。それ以上の添加量では、APTMS で変性した NFBC と同様、物性値は減少する傾向を示した。注目すべき点は破断伸びであり、MPTMS 変性 NFBC は引張強度の増加に連動し、破断伸びも最大 1.2 倍まで上昇した。よって、シランカップリング剤を変更することで、粘弾性を維持した状態で強度の改善を図ることが可能であることが明らかになった。

APTMS で表面変性した NFBC の場合、NFBC 表面に広がったアミノプロピル基は、最大 2 つの水素結合と 1 つの双極子相互作用を PMMA 側鎖アクリル基間で形成することができる(図 8)。一方、MPTMS で表面変性した場合、NFBC 表層に置換したメタクリロイル基は、PMMA と水素結合を形成せず、最大 2 つの双極子相互作用のみとなる。水素結合は部分的な共有結合と捉えることができ、双極子相互作用と比較して、その結合力は遥かに高い。よって APTMS で表面変性した NFBC の方が PMMA と強い接着性を示し、その結果、引張強さの向上が図られた。NFBC 中のセルロース鎖は、伸びきり鎖の状態では結晶を形成しており、延伸することなく破断する。APTMS で表面変性した NFBC は PMMA と強い接着性を保ったまま、樹脂中で流動することなく破断するはずである。よって NFBC と PMMA の引張方向に対する応答差が顕著となり、複合材料の破断伸びは低下したと考えることができた。一方、MPTMS で表面改質した場合、メタクリロイル基と PMMA は構造的に極めて類似しており、NFBC と PMMA 界面は接着性が低いものの、高い親和性を保つことができる。よって引張力によってひずみが生じて、MPTMS 改質 NFBC は PMMA 樹脂中で接着することなく流動し、ひずみを緩和させたと予想している。結果として、MPTMS 改質 NFBC は PMMA の粘弾性を阻害せず、逆に引張伸びを増加させたと考えることができる。

4.4. エマルション形成への応用

水分散した NFBC (1.5 wt%) に対して、一定量のヒマワリ油(オレイン酸 86%以上)を添加し、ピッカリングエマルションを形成させた。油水体積比で 1:5 未満の時にエマルション形成し、得られたエマルションは半年以上安定に保持していた。また凍結乾燥後のエマルションシェルを観察すると、その表面は NFBC が階層上に蓄積しており、本ミセルは微粒子乳化によるものと解釈した。各種機器分析手法を用いてその階層構造決定と、調性条件とその階層厚さの関係について、現在検討を実施している。

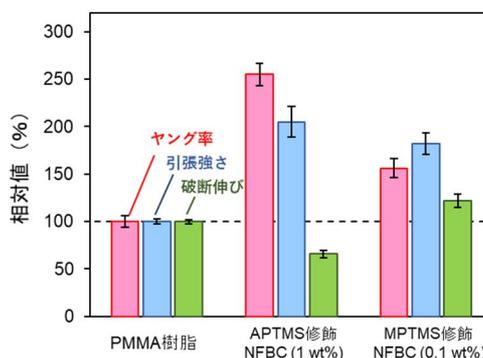


図 7 APTMS と MPTMS で表面変性した NFBC により複合化した繊維強化 PMMA 樹脂の機械的特性(ヤング率、引張強さ、破断伸び)

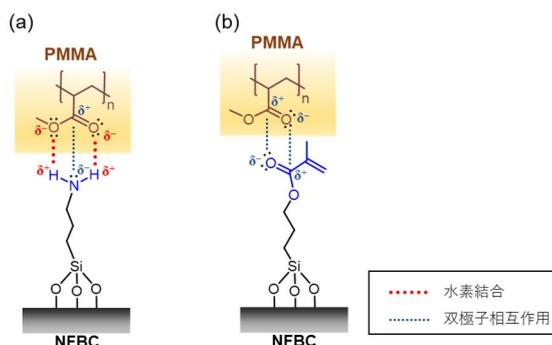


図 8 (a) APTMS と(b) MPTMS で表面化学修飾した NFBC と PMMA 樹脂界面における相互作用の違い

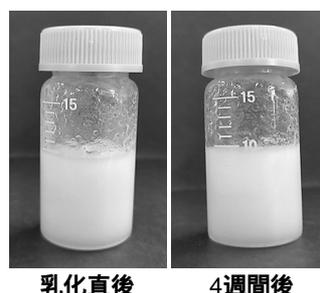


図 9 NFBC によるヒマワリ油の乳化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 9件）

1. 著者名 Numata Yukari, Yamada Chihiro, Kishimoto Ryota, Kono Hiroyuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Fabrication and characterization of bacterial cellulose/ -carrageenan composite sheets	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-024-05868-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kono Hiroyuki, Hara Hideyuki, Iijima Kokoro, Fujita Sayaka, Kondo Nobuhiro, Hirabayashi Katsuki, Isono Takuya, Ogata Makoto	4. 巻 322
2. 論文標題 Preparation and characterization of carboxymethylated Aureobasidium pullulans -(1? ?3, 1? ?6)-glucan and its in vitro antioxidant activity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymers	6. 最初と最後の頁 121357 ~ 121357
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2023.121357	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujita Sayaka, Takeda Hijiri, Noda Junki, Wakamori Haruki, Kono Hiroyuki	4. 巻 9
2. 論文標題 Chitosan Hydrogels Crosslinked with Oxidized Sucrose for Antimicrobial Applications	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 786 ~ 786
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/gels9100786	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hiroyuki Kono	4. 巻 26
2. 論文標題 Hydrogelation of chitosan and its derivatives: Preparation of fully carbohydrate-based hydrogels using oxidized sucrose	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Glycoforum	6. 最初と最後の頁 A2
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.32285/glycoforum.25A16	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 甲野 裕之	4. 巻 26
2. 論文標題 キトサンとその誘導体のヒドロゲル化～酸化スクロースを用いた全糖質からなるヒドロゲルの合成	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Glycoforum	6. 最初と最後の頁 A2J～
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 甲野裕之	4. 巻 39(7)
2. 論文標題 BIO REVIEW : 微生物セルロースナノファイバーの表面改質と繊維強化樹脂への応用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 月間BIOINDUSTRY	6. 最初と最後の頁 18～27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kono Hiroyuki, Sogame Yoichiro, Purevdorj Uugan-Erdene, Ogata Makoto, Tajima Kenji	4. 巻 6
2. 論文標題 Bacterial Cellulose Nanofibers Modified with Quaternary Ammonium Salts for Antimicrobial Applications	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 4854～4863
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c00616	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kakutani Haruka, Okugawa Akari, Miyamoto Hitomi, Kono Hiroyuki, Asami Takashi, Yamane Chihiro	4. 巻 298
2. 論文標題 Cellulose/glucomannan blends prepared from aqueous sodium hydroxide solution and their practical use as food materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymers	6. 最初と最後の頁 120110～120110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2022.120110	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kono Hiroyuki、Noda Junki、Wakamori Haruki	4. 巻 27
2. 論文標題 Detailed Structural Characterization of Oxidized Sucrose and Its Application in the Fully Carbohydrate-Based Preparation of a Hydrogel from Carboxymethyl Chitosan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 6137 ~ 6137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27186137	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ogata Makoto、Sakamoto Mao、Yamauchi Noriko、Nakazawa Masato、Koizumi Ami、Anazawa Remi、Kurumada Kenichi、Hidari Kazuya I.P.J.、Kono Hiroyuki	4. 巻 519
2. 論文標題 Optimization of the conditions for the immobilization of glycopolypeptides on hydrophobic silica particulates and simple purification of lectin using glycopolypeptide-immobilized particulates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbohydrate Research	6. 最初と最後の頁 108624 ~ 108624
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carres.2022.108624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujita Sayaka、Tazawa Toshiaki、Kono Hiroyuki	4. 巻 8
2. 論文標題 Preparation and Enzyme Degradability of Spherical and Water-Absorbent Gels from Sodium Carboxymethyl Cellulose	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 321 ~ 321
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/gels8050321	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 甲野裕之	4. 巻 28
2. 論文標題 核磁気共鳴スペクトルによる多糖類の構造化学的研究	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 キチン・キトサン研究 Chitin and Chitosan Research	6. 最初と最後の頁 22-32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kono Hiroyuki, Tsukamoto Eiki, Tajima Kenji	4. 巻 6
2. 論文標題 Facile Post-Carboxymethylation of Cellulose Nanofiber Surfaces for Enhanced Water Dispersibility	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 34107 ~ 34114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c05603	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kono Hiroyuki, Kato Taisetsu	4. 巻 2
2. 論文標題 Elucidation of substituent distribution states for carboxymethyl chitosan by detailed NMR analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymer Technologies and Applications	6. 最初と最後の頁 100175 ~ 100175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carpta.2021.100175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kono Hiroyuki, Tsujisaki Haruto, Tajima Kenji	4. 巻 12
2. 論文標題 Reinforcing Poly(methyl methacrylate) with Bacterial Cellulose Nanofibers Chemically Modified with Methacryloyl Groups	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 537 ~ 537
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano12030537	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Numata Yukari, Yoshihara Shigeki, Kono Hiroyuki	4. 巻 2
2. 論文標題 In situ formation and post-formation treatment of bacterial cellulose/ -carrageenan composite pellicles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymer Technologies and Applications	6. 最初と最後の頁 100059 ~ 100059
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carpta.2021.100059	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Hibiki Yamashita, Muneaki Tomotake, Baku Onishi, Sayaka Fujita, Makoto Ogata, Hiroyuki Kono
2. 発表標題 Emulsification by carbohydrates and its emulsification mechanism
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々涼水, 木下七海, 岸本亮太, 藤田彩華, 甲野裕之, 田島健次
2. 発表標題 EDTA表層改質セルロースナノファイバーの金属吸着特性
3. 学会等名 2023年度 北海道高分子若手研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山下響生, 朝武宗明, 大西漠, 尾形慎, 甲野裕之
2. 発表標題 水溶性多糖とシクロデキストリンによる乳化作用とその特性解析
3. 学会等名 日本応用糖質科学会2023年度大会 (第72回)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀬野 修一郎, 可児 浩, 細川 真明, binti Hashim Hamida, binti Emran Nur Aisyah Adlin, 勝原 哲, 二之湯 寛子, 辻崎 晴人, 夏 小超, 磯野 拓也, 山本 拓也, 佐藤 敏文, 折原 宏, 田島 健次, 甲野 裕之
2. 発表標題 微生物由来セルロースナノファイバーの表面修飾が樹脂の物性改良効果に与える影響
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yukari Numata, Chihiro Yamada, Hiroyuki Kono
2. 発表標題 Preparation of bacterial cellulose/ -carrageenan composite sheets from two-layer-structured pellicle
3. 学会等名 The 5th International Cellulose Conference (ICC 2022+1) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroyuki Kono, Yoichiro Sogame, Uugan-Erdene Purevdorj, Makoto Ogata, Kenji Tajima
2. 発表標題 Preparation and antimicrobial activity of nanofibrillated bacterial cellulose surface modified with quaternary ammonium salts
3. 学会等名 The 5th International Cellulose Conference (ICC 2022+1) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横川愛莉, 玉川璃桜, 高谷賢乃介, 岸本亮太, 甲野裕之, 瀬野修一郎, 田島健次
2. 発表標題 表面変性NFBCと生分解性樹脂の複合化とその機械的特性評価
3. 学会等名 セルロース学会第30回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 瀬野修一郎, 可児浩, 細川真明, Hamidah binti Hashim, Nur Aisyah Adlin binti E, 二之湯寛子, 辻崎晴人, 夏小超, 磯野拓也, 山本拓矢, 佐藤敏文, 折原宏, 甲野裕之, 田島健次
2. 発表標題 表面修飾した微生物由来セルロースナノファイバーの樹脂に対する物性改良効果
3. 学会等名 産総研北海道センターシンポジウムin札幌
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 横川愛莉, 高谷賢乃介, 瀬野修一郎, 田島健次, 甲野裕之
2. 発表標題 表層変性ナノフィブリル化バクテリアセルロースによる生分解性樹脂の高強度化
3. 学会等名 第58回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Hiroyuki Kono, Yoichiro Sogame, Uugan-Erdene Purevdorj, Makoto Ogata, Kenji Tajima
2. 発表標題 Preparation and antimicrobial activity of nanofibrillated bacterial cellulose surface modified with quaternary ammonium salts
3. 学会等名 The 5th International Cellulose Conference (ICC 2022+1) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hibiki Yamashita, Muneaki Tomotake, Baku Onishi, Sayaka Fujita, Makoto Ogata, Hiroyuki Kono
2. 発表標題 Emulsification by carbohydrates and its emulsification mechanism
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPS2013) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroyuki Kono, Remi Anazawa, Lisa Conolly, Mitsuki Asano, Ryota Kishimoto, Makoto Ogata
2. 発表標題 Preparation of glycan-immobilized nanogel particles and their selective interaction with lectins
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPS2013) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 甲野裕之, 若森春輝, 野田純希
2. 発表標題 酸化シヨ糖の高分子架橋剤への応用
3. 学会等名 令和4年度日本応用糖質科学会北海道支部講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山下響生, 大西漠, 古瀬史玖, 藤田彩華, 尾形慎, 甲野裕之
2. 発表標題 糖質乳化～乳化機構の解明と天然乳化剤の開発～
3. 学会等名 第57回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤田 彩華, 田澤 寿明, 甲野 裕之
2. 発表標題 セルロース誘導体を基材とした球状吸水性ゲルの合成と粒径制御
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々涼水, 木下七海, 岸本亮太, 藤田彩華, 甲野裕之, 田島健次
2. 発表標題 EDTA グラフト化セルロースナノファイバーの金属吸着性評価
3. 学会等名 2022年度 北海道高分子若手研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 甲野裕之, 辻崎晴人, 宇野大輝, 田島健次
2. 発表標題 ナノフィブリル化微生物セルロースの表面化学修飾と樹脂との相互作用に関する研究
3. 学会等名 セルロース学会第29回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 甲野裕之, 塚本英樹, 田島健次
2. 発表標題 ナノフィブリル化微生物セルロース表面の選択的カルボキシメチル化に関する研究
3. 学会等名 セルロース学会第29回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 辻崎晴人, 宇野大輝, 岸本亮太, 甲野裕之, 松島徳雄, 田島健次
2. 発表標題 シランカップリング剤によるナノフィブリル化微生物セルロースの表層疎水処理と樹脂との複合化
3. 学会等名 セルロース学会第28回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroyuki Kono
2. 発表標題 Surface modification of cellulose nanofiber using silane coupling agent for poly(methyl methacrylate) reinforcement
3. 学会等名 The 21st Chitose International Forum of Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 甲野裕之
2. 発表標題 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
3. 学会等名 令和3年度 JST新技術説明会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計9件

1. 著者名 甲野裕之ら	4. 発行年 2023年
2. 出版社 AndTech	5. 総ページ数 92
3. 書名 環境配慮型材料技術トレンドレポート vol.7	

1. 著者名 甲野裕之、和田充弘	4. 発行年 2023年
2. 出版社 株式会社AndTech	5. 総ページ数 50
3. 書名 環境配慮を考えた紙おむつ材料の最新開発動向とリサイクルシステムの課題・今後の期待 ~生分解性を持つ高吸水性樹脂・植物由来バイオプラスチック・おむつリサイクルの現状~	

1. 著者名 Sayaka Fujita, Toshiaki Tazawa, Hiroyuki Kono	4. 発行年 2023年
2. 出版社 MDPI Basel	5. 総ページ数 276
3. 書名 Advances in Cellulose-Based Hydrogels	

1. 著者名 Junki Noda, Hiroyuki Kono	4. 発行年 2022年
2. 出版社 PWC Publishing	5. 総ページ数 100
3. 書名 Proceedings of 21st Chitose International Forum on Science and Technology (Pages 4-9, Preparation and characterization of a novel chitosan-based hydrogel using sucrose as a cross-linking agent)	

1. 著者名 Hiroyuki Kono	4. 発行年 2022年
2. 出版社 PWC Publishing	5. 総ページ数 100
3. 書名 Proceedings of 21st Chitose International Forum on Science and Technology (Pages 20-24, Surface modification of cellulose nanofiber using silane coupling agent for poly(methyl methacrylate) reinforcement)	

1. 著者名 Hiroyuki Kono	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Chitose Institute of Science and Technology	5. 総ページ数 8
3. 書名 Proceedings Chitose International forum 21	

1. 著者名 矢野 浩之、磯貝 明、北川 和男	4. 発行年 2021年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 896
3. 書名 セルロースナノファイバー 研究と実用化の最前線	

1. 著者名 執筆者:59名、技術情報協会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 676
3. 書名 NMRによる有機材料分析とその試料前処理、データ解釈	

1. 著者名 執筆者:63名、エヌ・ティー・エス	4. 発行年 2021年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 927
3. 書名 【水】と機能性ポリマーに関する材料設計，最新応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	田島 健次 (Tajima Kenji) (00271643)	北海道大学・工学研究院・准教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------