戦略的創造研究推進事業(ALCA)
技術領域「ホワイトバイオテクノロジー」
課題名「セルロースナノファイバーを用いた高機能性プラスチック極限軽量断熱発泡部材の開発」

# 終了報告書

研究開発期間　平成　27年　10月～令和　2年　3月

研究開発代表者:大嶋正裕
(京都大学　工学研究科、教授)

# ○報告書要約（和文）

研究開発代表研究者 :京都大学 教授 大嶋 正裕

研究開発課題名：セルロースナノファイバーを用いた高機能性プラスチック極限軽量断熱発泡部材の開発

## 1.研究開発の目的

セルロースナノファイバー（CNF）を利用して、プラスチックの軽さ・しなやかさを活かしたまま、軽量で高断熱性の機能をもったプラスチック発泡部材を創製する。具体的には、セルロースナノファイバーをプラスチックの中に微細に分散させた材料から、環境負荷の少ない最先端の発泡技術を使って、発泡倍率が 10 倍以上で空隙径が数μmから数十nmの大きさにまで微細化させた高い強度をもった、発泡部材を創製すること、また、そのための成形技術の開発を行う。その CNF 入りのプラスチック部材を、自動車の軽量化や断熱性の向上による燃費（電池の消費）の低減、電化製品の軽量化による可動性の向上、電気消費の低減のために活用することにより、省エネルギー化された低炭素社会の実現に貢献することを目指す。

## 2.研究開発の概要

**(1)内容:**

CNF の表面を化学変性あるいは化学物質でコーティングし、可塑性高分子（加熱して賦形できるプラスチック）との仲の良さ（疎水性）と仲の悪さ（親水性）を最適に制御し、CNF を可塑性高分子の発泡助材（フィラー）として活用し、高発泡倍率（高空隙率）で断熱機能の高いプラスチック発泡部材を作製する。

**(2)成果:**

最適な疎水性の度合いに CNF を化学変性し、可塑性高分子と溶融混錬して、高分子中に分散させることにより、CNF は高分子中でネットワーク構造をとる。CNF を添加した高分子は、CNF が高分子中に形成するネットワーク構造の存在ゆえに、ゆっくりとした変形を高分子に施したときには、粘度が高く抵抗が大きくなり、早い変形のときには、粘度が低く抵抗が小さくなるという性質を示すようになる。このような粘度特性が、微細発泡体を作製するためには効果的に働くことを見出した。

CNF を完全に疎水化すると結晶構造が保持できず機械的強度の補強効果を失う。ここでは、完全疎水化は目指さず、一定の親水性を持たせる。従って、疎水性の強い高分子にとって、CNF は化学変性後も異物であり、この異質性が、結晶性高分子に対しては、結晶核剤（結晶発生を支援するもの）として働き、発泡時には、発泡核剤（気泡の発生を支援するもの）として働くことをも見出した。これらの効果を生かして、表面を化学的に変性（ASA 変性）した CNF をポリプロピレンに添加し、窒素を発泡剤とする発泡射出成形法により、発泡倍率が 21倍という超軽量で、ナノメートル径の繊維状の空隙構造を有する、吸音性や断熱性に優れた発泡射出成形部材を作り出した。また、ポリ乳酸に、表面を化学的に変性（アセチル化変性）した CNF を添加し、同じく窒素を発泡剤とする発泡射出成形法により、発泡倍率が 5 倍（CNF 添加しないと 2 倍が限度）で、空隙径がμmオーダーのセル構造を有する発泡体を作り出した。

CNF を添加し発泡体を作製して得られた知見を活かし、共同研究者である星光 PMC は、運動靴メーカと共同で、ミッドソールに CNF 添加の発泡体を使った運動靴を商品化した。同様に、上記の知見を生かして、環境省の Nano Cellulose Vehicle プロジェクトでは、複数の参画企業が CNF 添加の高分子による自動車部材（発泡品およびメッキ品）を作製した。

**(3)今後の展開：**

CNF 入りのプラスチック発泡部材を、自動車の軽量化、車体の断熱性の向上による燃費（電池の消費）の低減、電化製品の軽量化による可動性の向上、電気量消費の低減のために活用することにより、省エネルギー炭素社会の実現に貢献することを目指すことに変わりはないが、昨今の海洋プラスチックなどのプラスチック問題への貢献を加えるべく、対象とする高分子を生分解性プラスチックや海洋分解性プラスチックに広げて研究を進める。

# ○Report summary (English)

Principal investigator: Kyoto University, Professor Masahiro Ohshima
R & D title: Preparation of Cellulose Nanofiber Composite Plastic Foam with Ultralight and High Insulation performances

## 1. Purpose of R & D

Cellulose nanofibers (CNF) were used for creating the lightweight and highly heat-insulating plastic materials by taking advantage of the lightness and flexibility of both plastics and CNF themselves. Specifically, from a plastic material in which CNFs were finely dispersed, the micro/nano-cellular foams, whose expansion ratio was 10 times higher or more and the cell diameter was in the range from several μm to several tens of nm, were prepared by employing an environmental benign physical foam injection molding technique with usage of nitrogen ($N_2$) as a blowing agent. By utilizing the plastic material for the automobile or electrical appliance parts, the heat insulation ability of the parts could be improved and the fuel consumption (battery consumption) could be reduced as well. For electrical appliances, such as vacuum cleaners, ease of handling could be improved and the consumption of electricity could be further reduced. With these achievements, this technology and materials investigated here would contribute to the realization of the low carbon society by energy-saving.

## 2. Outline of R & D

(1) Contents:

CNF is blended to the plastics and used as a multifunctional additive. The CNF/polymer composites are then foamed in a way that hundreds of billions of pores with nanometer in size are formed in the composite material and the weight per unit volume of the material is reduced to a tenth or less of its original weight, thereby foams having high thermal resistant property are created.

(2) Achievements:

CNF forms a network structure in the polymer matrix when CNF is compounded with thermoplastics after chemically modification of the CNF. Because of the presence of the network structure, the plastics have such properties that when they are slowly deformed, their viscosity becomes high and the resistance to deformation is high, but when they are quickly deformed, the viscosity becomes low and the resistance is low. It has been found that this rheological property serves as an advantage for producing fine cellular foams. Even if chemically modified, CNF is still a foreign substance to the hydrophobic plastics, and thus it plays a role of a crystal nucleating agent for crystalline polymers and a role of a bubble nucleating agent when foaming the plastics. Taking advantage of these features of CNF, the following high-expansion microcellular foams were produced in this study. 1) CNF was alkenyl succinic anhydride (ASA) modified and added to polypropylene. The PP/CNF composites were then foamed at high expansion ratio higher than 21 times. A fibrous void structure was created in higher expansion foams. The resulting foams showed excellent heat resistance and heat insulation abilities. 2) CNF's surface was acetylated-modified and added to polylactic acid (PLA). Using the same foaming injection molding method with $N_2$, the microcellular foams with 5 times expansion ratios were produced. 3) Utilizing the knowledge obtained in this study, co- researcher's company, Seiko PMC, has developed and commercialized a midsole of an athletic shoe from the CNF/polyolefin composite.

(3) Future developments:

The aim of the research will not be changed: nanocomposites are prepared by compounding the Cellulose nanofibers (CNF) with the plastics. From the composites, the lightweight and highly heat-insulating plastic foams are created for contributing to the realization of the low carbon society. Furthermore, to solve the current environmental problems of marine plastics and industrial wastes, the plastics we focus on will be directed to biodegradable polymers, such as PBS and PHBH, where CNF will provide the same benefits for foamability and reinforcement ability of mechanical strength and the foam structure will contribute to enhancement of degradability of the used plastics.