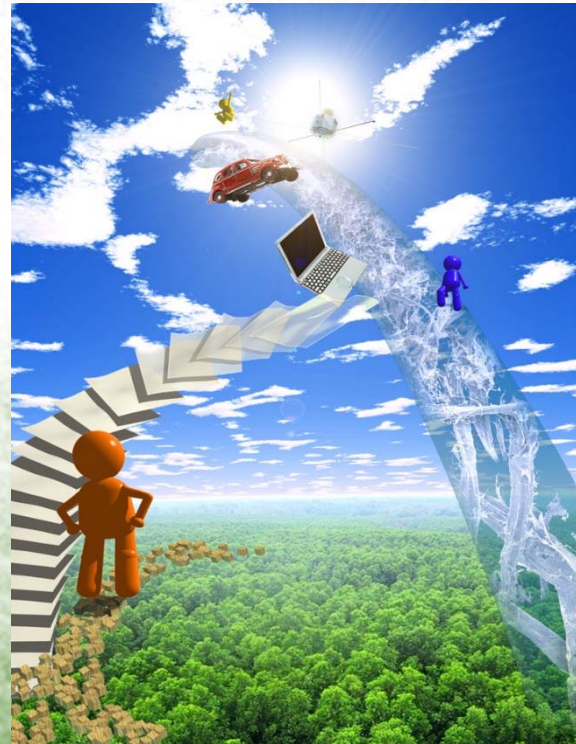


# 京都プロセスの紹介

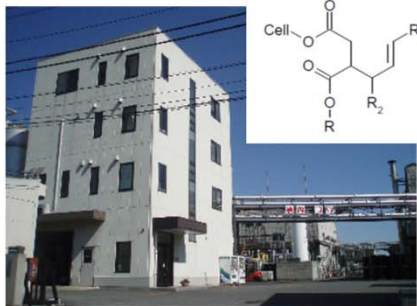


京都大学生存圏研究所 矢野浩之

# 疎水化CNF

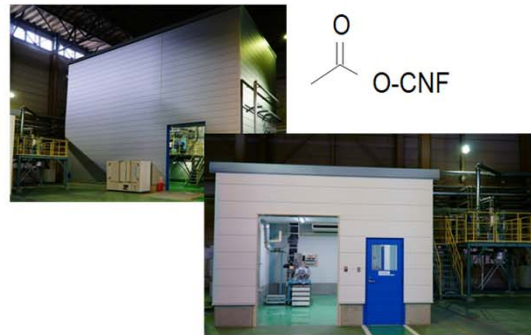
京都プロセス®による商用プラントおよびテストプラント

CNF/PP  
200t/年 (30%CNF/樹脂ベース)



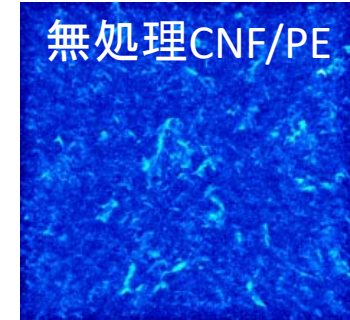
竜ヶ崎工場、星光PMC  
2014→2017(拡張)

CNF/PA6, etc.  
10t/年 (10%CNF/樹脂ベース)

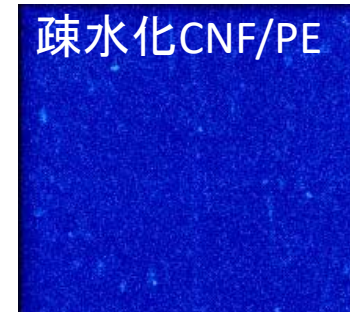


富士工場、日本製紙  
2017

無処理CNF/PE



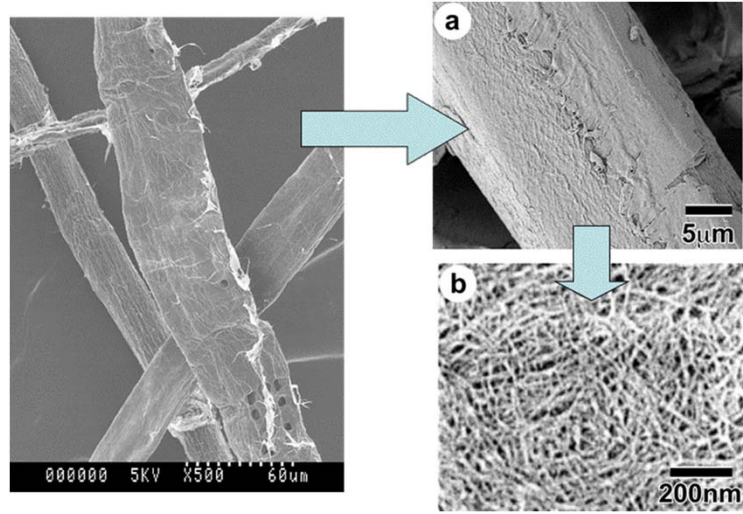
疎水化CNF/PE



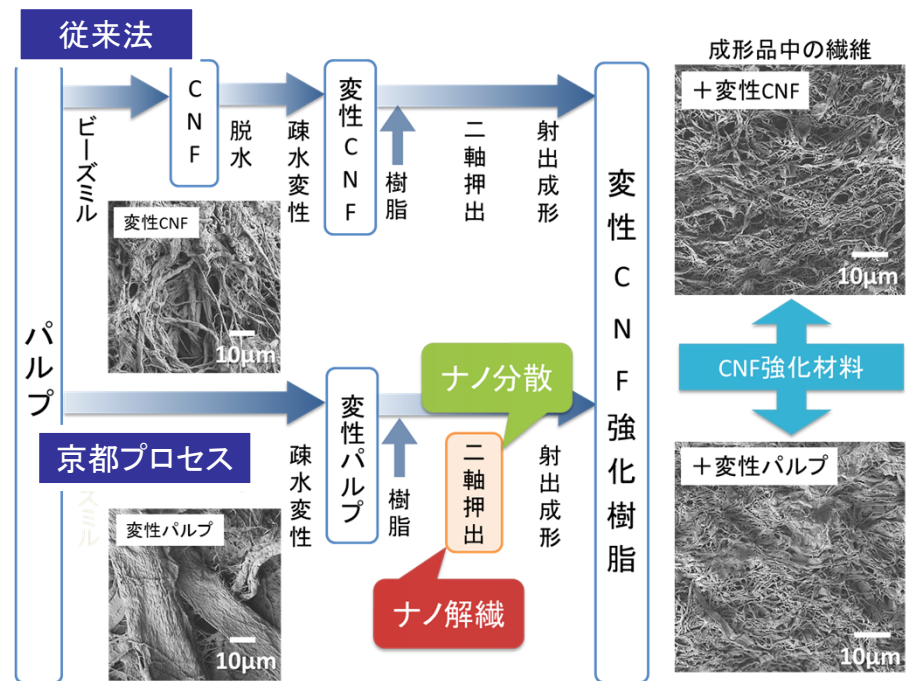
CNFの応用でもっとも期待されているのは、軽量、高強度、低熱膨張という特性を生かした自動車部材などの構造用途です。現在、世界のプラスチック消費量は年間3億トンを超えており、この5%をCNFが占めるとすると、10兆～15兆円の市場になります。

CNFは表面に水酸基が多数存在する極めて吸水性の高い素材です。このため疎水性の石油由来のプラスチックと複合化するためには表面を化学処理などで疎水化する必要があります。それにはCNF製造に匹敵する加工コストが必要となり、商業化に向けてコストダウンにつながる革新的な技術開発が求められています。その様な中、2017年11月に京都プロセスによる疎水化CNF強化樹脂材料製造の世界初の商用プラントが我が国で立ち上がりました。

# パルプ直接混練法: 京都プロセス

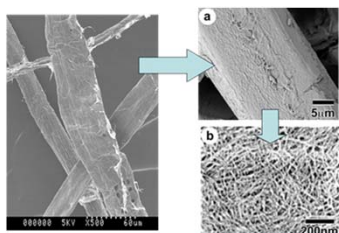


巾15nmの均一ナノファイバー！

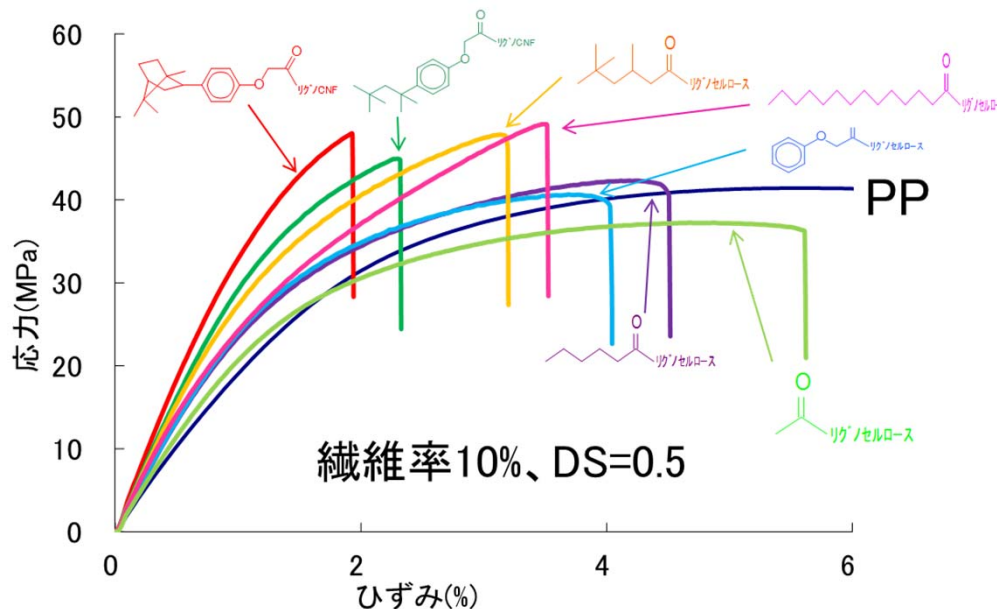
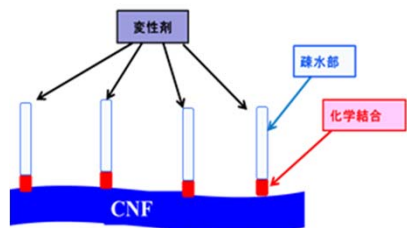


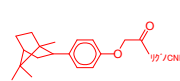
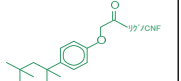
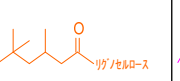
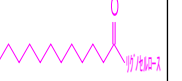
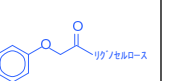
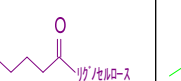
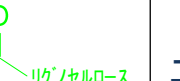
射出成形やブロー成形用のCNF強化樹脂材料では、CNF表面の疎水化変性や相溶化剤の開発とともに、製造プロセスの開発が重要です。CNFを製造し、それを疎水化変性して樹脂と混合する方法が一般的ですが、ナノ解繊のコスト、多量の水を含むCNFの疎水化変性のコスト、樹脂中への均一分散化のコストなどが実用化に向けた課題となっています。これに対し、京都大学と京都市産業技術研究所が世界に先駆け開発したパルプ直接混練法(京都プロセス)はパルプを構成している数百万本のCNFの表面をすべて樹脂と相溶する構造に疎水化変性してから、変性パルプを熱溶融した樹脂中で混練する方法です。混練中にパルプが解れてCNFとなり、樹脂の中に均一に分散します。本方法は、CNFに損傷を与えずにナノ繊維化を達成する点に難しさがあります。また、200°Cを越える温度に長時間曝されると熱による劣化が始まるため加工上の注意が必要です。

# 化学変性パルプとPP補強効果(京都プロセス)



巾15nmの均一ナノファイバー！

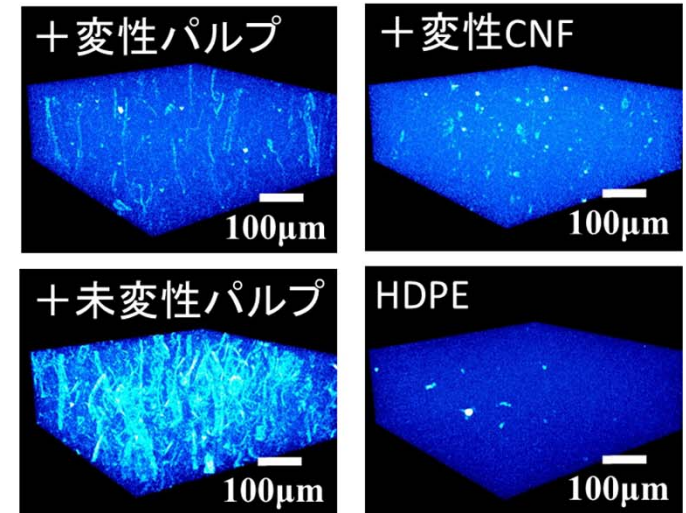
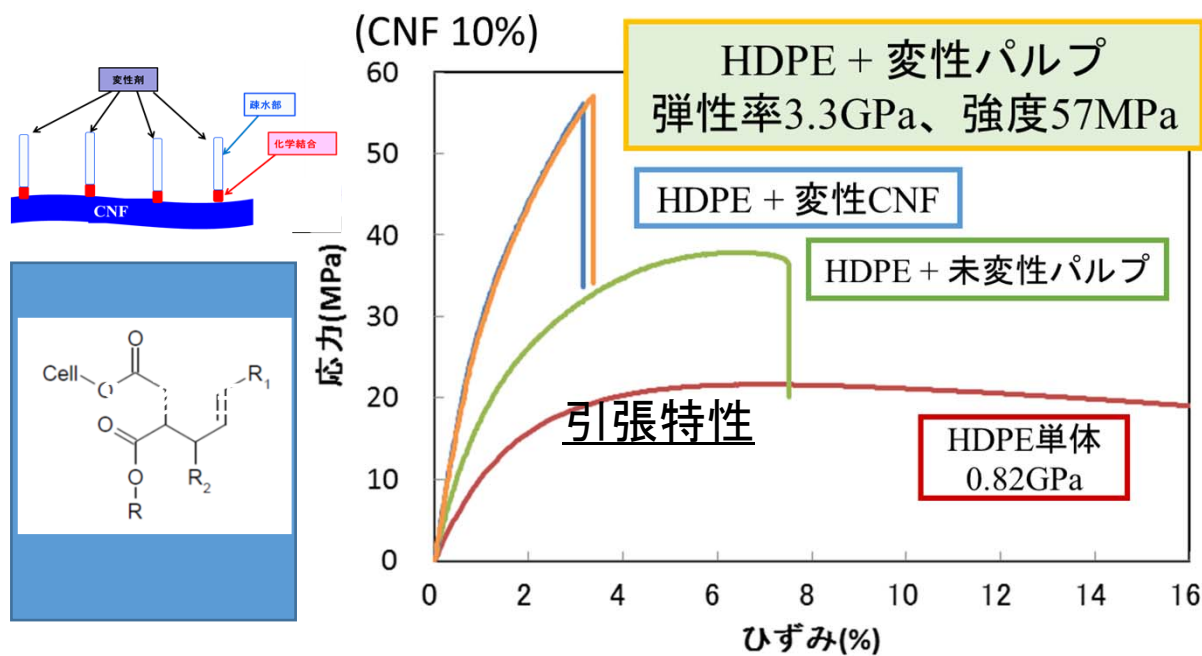


								ニート樹脂
弾性率 (GPa)	<b>3.52</b>	3.16	2.79	2.50	2.37	2.25	<b>1.86</b>	1.83
強度 (MPa)	47.9	44.8	47.9	48.6	40.7	42.3	37.2	41.5

種々の化学構造をパルプの状態ですそれを構成するCNFの表面に導入し(DS=0.5)、京都プロセスで熔融混練により解繊、樹脂複合しました。ホモPPと化学変性パルプ(セルロースベースで10%添加)のみで作製しています。射出成型品に関する結果です。導入した化学構造により補強性が大きく異なることがわかります。最も弾性率の補強効果が高かったのは、リジッドなベンゼン環の先にPPとなじみの良い構造を持つボルナンフェノールでした。

# 京都プロセスによるHDPEの補強

弾性率4倍、強度2.5倍！



成形品のX線CTスキャン  
H22-24 NEDO・GSCPJ成果

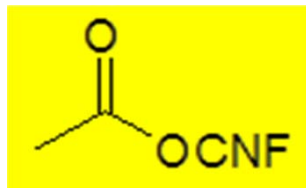
ASA (Alkenyl Succinic Anhydride) 処理を行った変性パルプ (DS:0.4)を二軸押出機でHDPEと溶融混練した結果について示します。比較として、あらかじめビーズミルでナノ解繊し、NMPを用いて凝集を防止水分除去した後にASA変性を行った変性CNFの結果および未変性パルプと溶融混練した結果を示しています。いずれも射出成形品に関する評価です。未変性パルプとの補強性の違いは明確です。一方で、CNFに変性を行った場合と同等の補強性が変性パルプを用いた溶融混練で得られています。X線CTスキャンの結果からも、ASA変性パルプは溶融混練時にそのほとんどがナノレベルの繊維にまで解繊し、凝集することなくPE中に分散していることがわかります。

## 京都プロセスによる様々な樹脂の補強

10wt% CNF

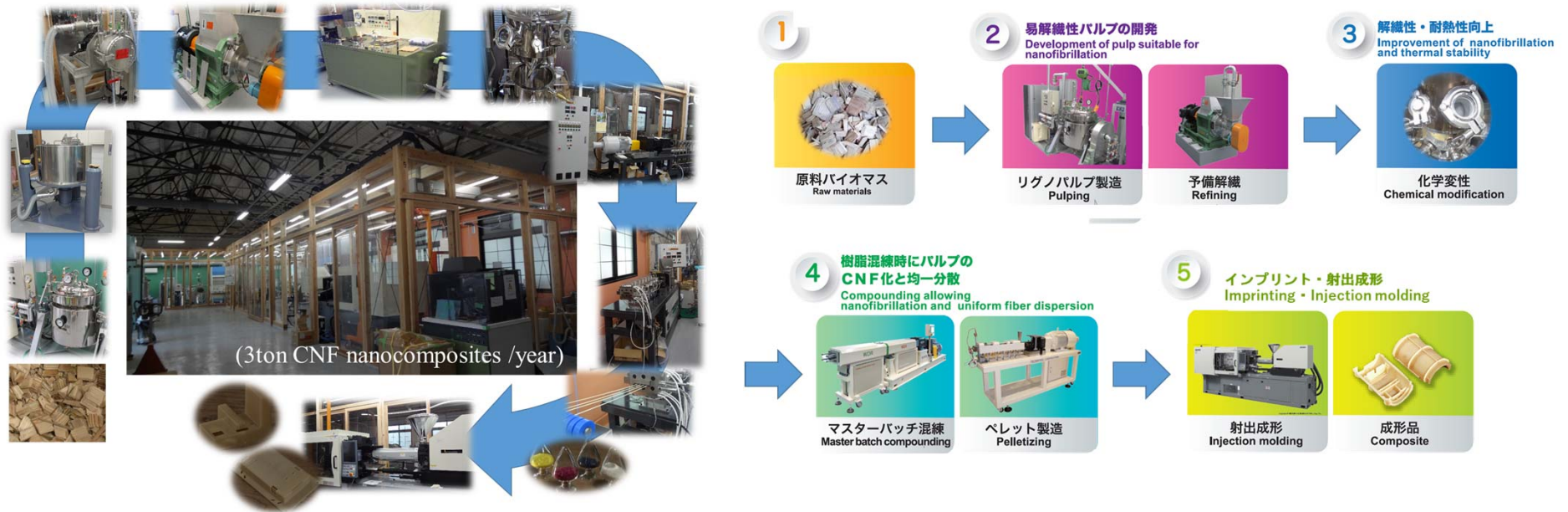
樹脂, 溶融温度	樹脂 E, GPa	CNF/樹脂 E, GPa	樹脂 曲げ強度, MPa	CNF/樹脂 曲げ強度, MPa
PA6, 225°C	2.22	5.34	91	157
POM, 166°C	2.29	5.35	78	131
PLA, 170°C	3.41	6.40	108	119
ABS (200°C)	1.93	3.78	63	88
PA12, 175°C	1.24	3.15	52	89
PBT, 222°C	2.27	4.38	80	113
HDPE, 129°C	1.10	2.39	24	43
PP, 165°C	1.97	2.80	58	67
PP, 組成検討後		4.73		95

化学変性:  
アセチル化処理



様々な樹脂を京都プロセスにより補強した結果を示しています。疎水化変性にはアセチル化を用いています。アセチル化はPA6やPOM、PLAなど多少の極性がある樹脂の補強には有用です。しかし、PPやPEにはアセチル化処理だけでは十分な補強性は得られず、解繊を促進するための膨潤剤や相溶化剤に関する工夫が重要です(PP、組成検討後)。アセチル化以外の変性を用いることも考えられますが、アセチル化処理は、1. 低コスト(市場のアセテートは330円/kg、財務省統計2017)、2. 耐熱性向上:20-30°C、3. 水素結合形成阻害(解繊性向上)、4. 生分解性(土壌中・海洋中)、5. 低環境負荷変性プロセスの点で優れています。

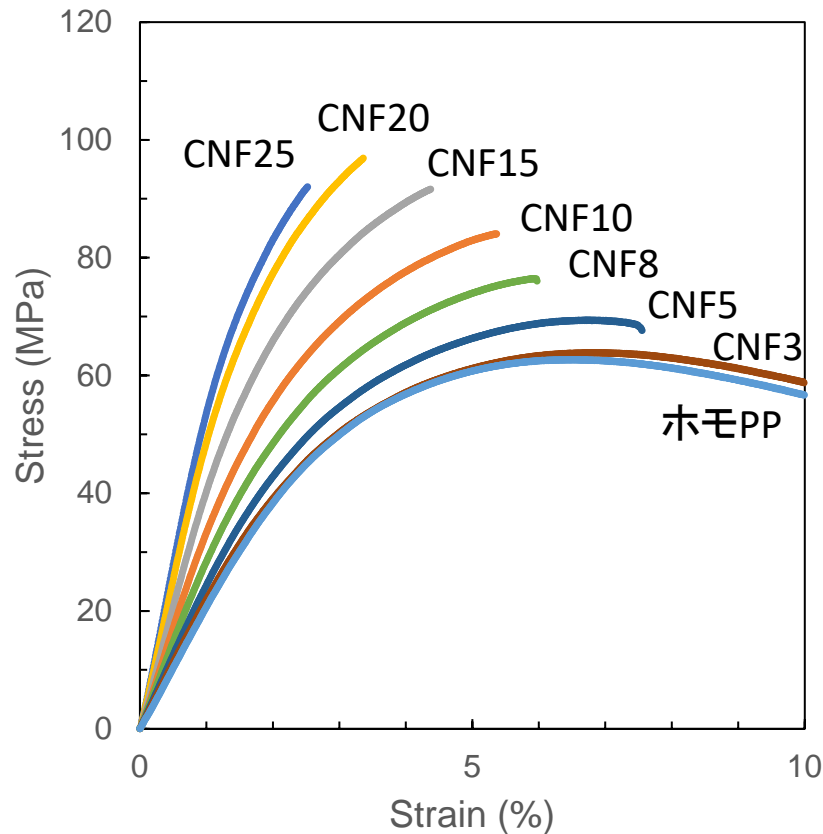
## 京都プロセスの改良



京都プロセスについては植物が進化の過程で獲得してきた強固で精緻な細胞壁をポリプロピレンやポリエチレンなど極性のない樹脂中での混練により解すことが求められており、CNFに損傷を与えずにナノ繊維を達成する点に難しさがあります。2016年に京都大学生存圏研究所内に1)木材のパルプ化、2)パルプの予備解繊、3)パルプの化学変性、4)樹脂混練・ペレット製造、5)射出成形より構築されるテストプラントを建設し、プロセス全体を俯瞰しながら、スケールアップ・社会実装化技術の開発を進めています。

## 京都プロセスによるPP補強

CNFに対し半分の重量のtalcを添加。  
相溶加剤としてMAPPを使用。

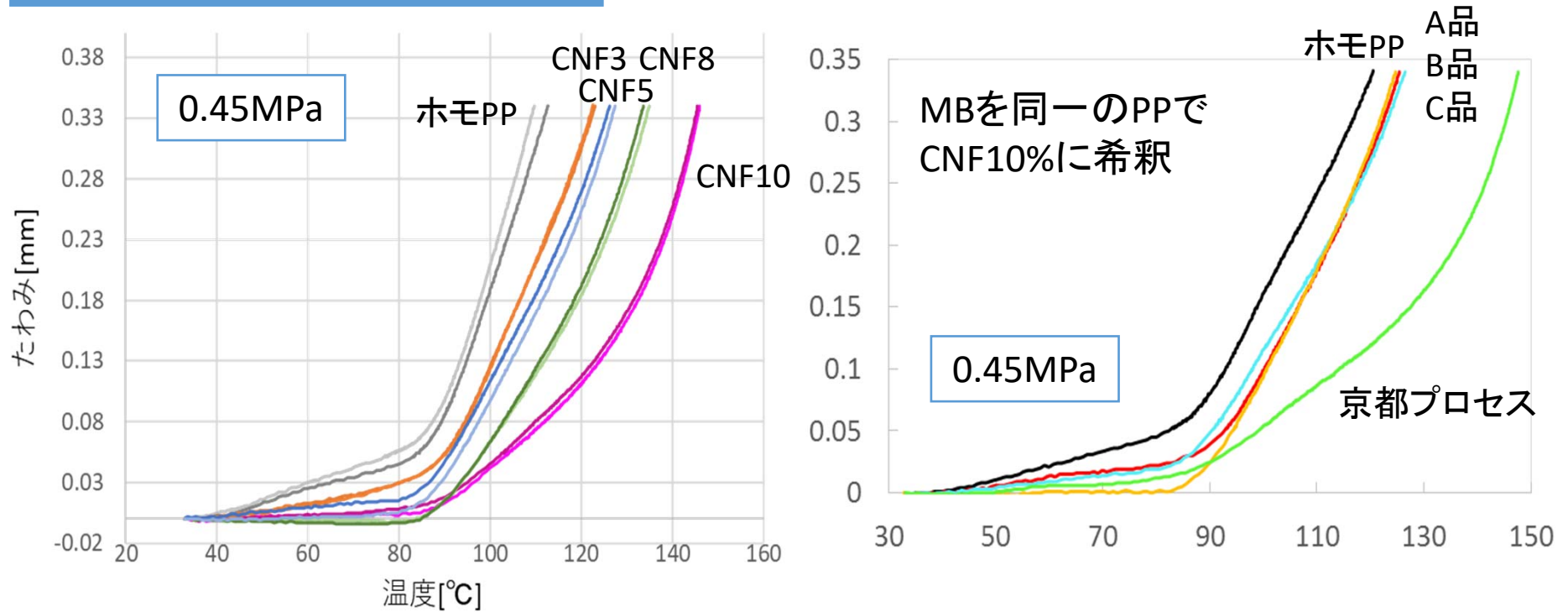


	曲げ試験			シャルピー衝撃試験 (4J)	
	弾性率 (GPa)	強度 (MPa)	破断ひずみ (%)	シャルピー衝撃値 (kJ/m <sup>2</sup> )	
Neat ホモPP	2.14 (0.01)	2.02 (0.03)	62.6 (0.1)	-	2.20 (0.04)
CNF3%	2.27 (0.02)	2.23 (0.03)	63.8 (0.2)	11.31 (0.7)	2.58 (0.30)
CNF5%	2.56 (0.02)	2.46 (0.04)	69.3 (0.1)	7.65 (0.6)	2.70 (0.07)
CNF8%	3.00 (0.01)	2.89 (0.05)	76.4 (0.2)	6.10 (0.2)	2.88 (0.13)
CNF10%	3.57 (0.03)	3.29 (0.02)	83.8 (0.4)	5.4 (0.1)	2.68 (0.21)
CNF15%	4.40 (0.06)	4.12 (0.04)	92.2 (1.0)	4.4 (0.2)	2.79 (0.08)
CNF20%	5.35 (0.05)	5.02 (0.04)	96.5 (2.3)	3.3 (0.2)	2.79 (0.11)
CNF25%	5.88 (0.05)	5.56 (0.07)	91.0 (1.2)	2.5 (0.1)	2.04 (0.17)

アセチル化変性パルプを用いた京都プロセスによりホモPPを補強した結果を示しています (曲げ試験)。CNFに対し半分の重量のtalcを添加し(解繊促進効果があります)、相溶化剤としてMAPPを使用しています。10%のCNF添加(数ミクロン幅のCNF束が残存しています)で弾性率は約2倍、強度は1.5倍になります。シャルピー衝撃値は20%CNFまでは多少向上しますが、最大で3kJ/m<sup>2</sup>程度です。25%のCNFを添加すると弾性率は6GPa近くまで増大しますが、破断ひずみは大きく低下します。

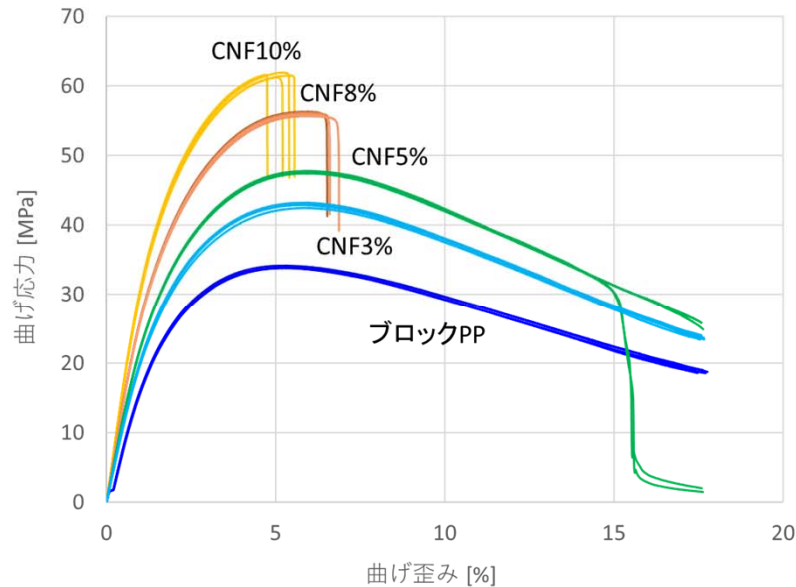


## 耐熱性：HDTの比較（PP）



熱変形温度（HDT）は3点曲げ試験（油槽中、JISに定めた試料形状、応力、支持条件下）において曲げたわみが0.34mmに達する時の温度です。耐熱性の指標となります。ここでは低荷重、0.45MPaの結果を示しています。3%CNF添加でHDTはホモPPの111°Cから127°Cまで増大します。10%CNFではPPの融点に近い146°Cにまで上昇します。このことは高温物性がCNF添加で向上することを示しています。右図は現在入手可能なMBについて希釈PPを揃え京都プロセス製造サンプルと比較したものです。熱変形温度が大きく異なることがわかります。この結果は、京都プロセス以外のサンプルでは樹脂の変形をCNFが拘束出来ていないことを示しています。樹脂中でCNFが凝集してしまっていること、樹脂とCNFの界面が弱いことなどが考えられます。熱変形温度はCNFによる補強性を評価する点でも有効です。

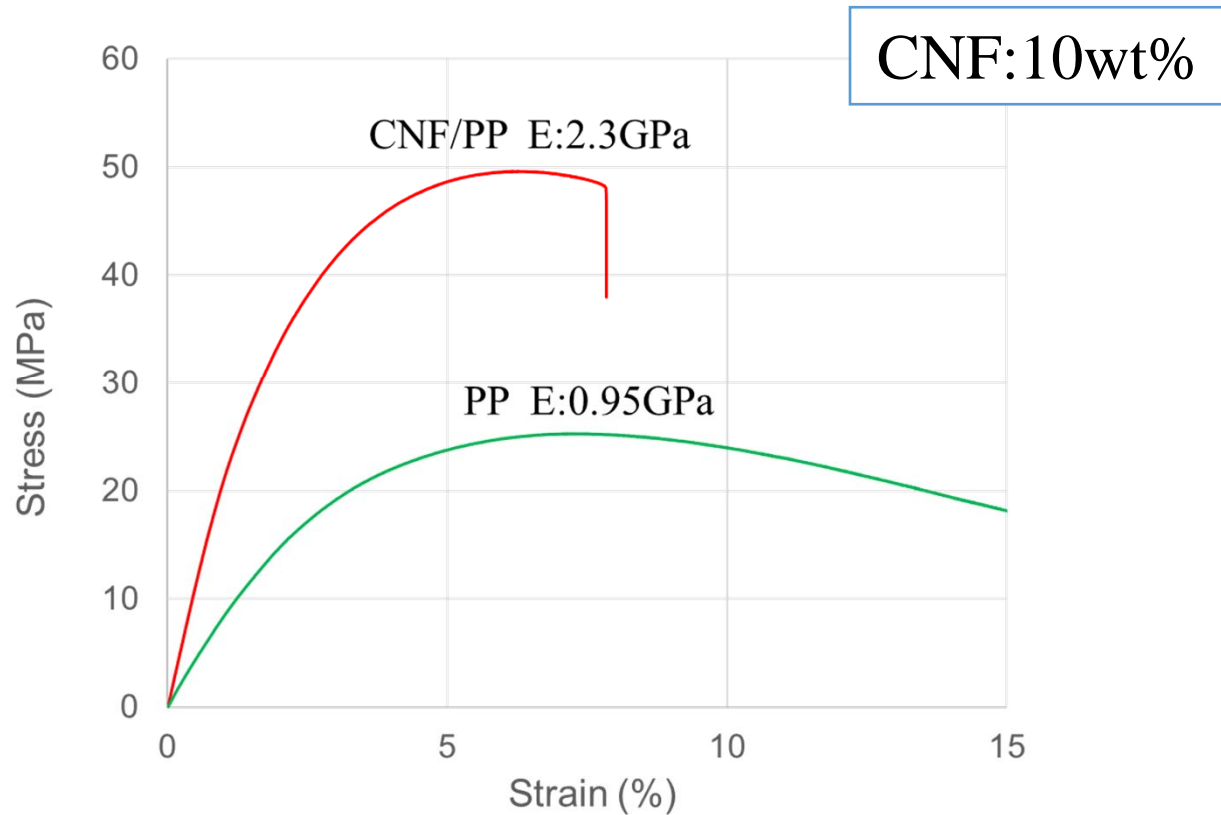
## 高耐衝撃ブロックPPの補強



CNF	弾性率 [GPa]	強度 [MPa]	歪み [%]	シャルピー 4J [kJ/m <sup>2</sup> ]	CTE 40-80°C [ppm/K]
① 10%	3.56	62.1	6.16	2.81	15.0
② 8%	3.00	56.1	6.56	3.06	19.5
③ 5%	2.56	47.7	NB	3.93	31.0
④ 3%	2.30	42.9	NB	5.14	62.5
⑤ PP	2.07	33.9	NB	43.7	81.2

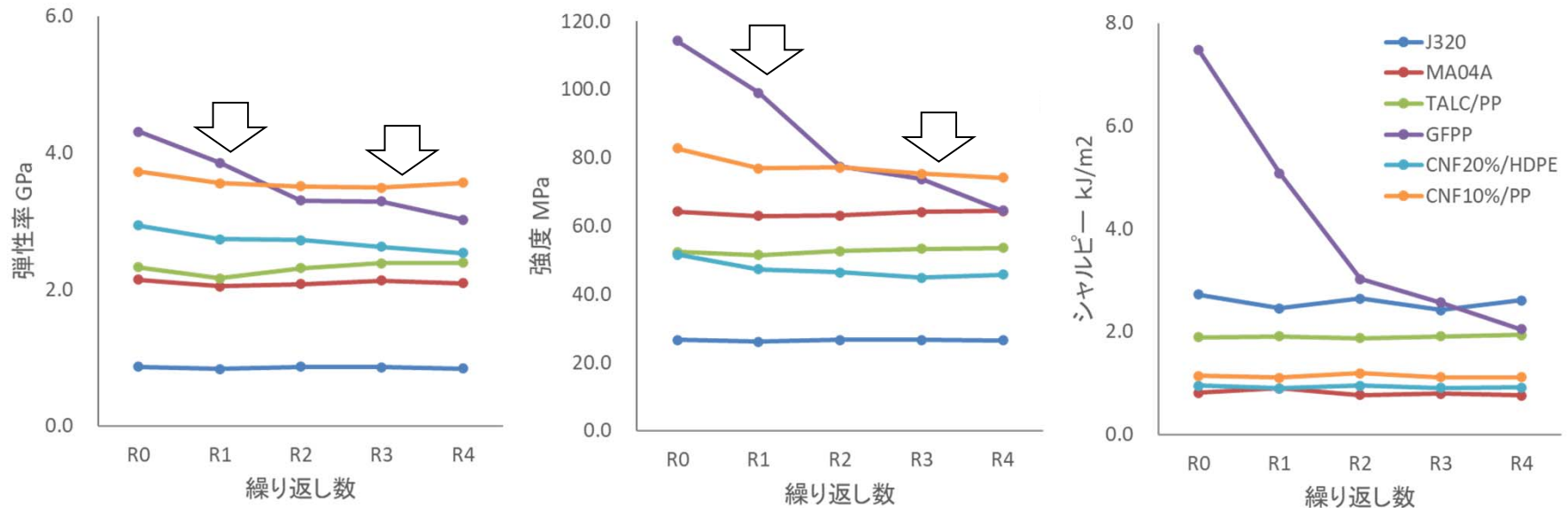
アセチル化変性パルプを用いた京都プロセスによる高弾性・高耐衝撃PPの補強について紹介します。曲げ試験の結果です。CNFに対し半分の重量のtalcを添加し相溶化剤としてMAPPを使用しています。10%CNF添加で弾性率は1.7倍の3.6GPaにまで増大します。曲げ強度は約2倍です。熱膨張係数(CTE)は鋼鉄並みの15ppm/Kにまで低下します。一方で、耐衝撃性はニートPPの43.7kJ/m<sup>2</sup>から2.8kJ/m<sup>2</sup>にまで大きく低下します。実のところ3%のCNF添加で耐衝撃性は5.1kJ/m<sup>2</sup>にまで低下してしまいました。高耐衝撃PPにはエラストマーが添加されていますが、その変形で衝撃を吸収する前に、剛直なCNFネットワークが切断され、材料が破壊に至っていることが推測されます。一方、柔らかなエラストマーが多く含まれることで樹脂部分の熱変形(CTE)はCNFネットワークで抑え込まれ大きく低下します。

## リサイクルPPの補強



アセチル化変性パルプを用いた京都プロセスによるリサイクル品PPの補強について紹介します。曲げ試験の結果です。CNFに対し半分の重量のtalcを添加し、相溶化剤としてMAPPを使用しています。10%CNF添加で弾性率は2.4倍の2.3GPaにまで増大します。曲げ強度は2倍です。PPは焼却すると約3kgの二酸化炭素(温室効果ガス)が大気中に放出されます。温室効果ガスゼロエミッションに向けて出来るだけマテリアルリサイクルをして燃やさない工夫が大切です。CNF補強によりリサイクル品PPをアップグレードして新たな用途に使うことが可能です。

## CNF材料のマテリアルリサイクル性: ガラス繊維強化材料との比較



CNFで補強した樹脂については、マテリアルリサイクルが出来ることが環境性能の一つとして注目されています。図には、成形—粉砕—混練を1サイクルとして、それを4回繰り返した時の弾性率、強度、耐衝撃性について示しています。J320はニートHDPE、MA04はニートPPです。タルク添加品も含め、ガラス繊維強化PP以外はマテリアルリサイクルを繰り返しても機械的性質が全く変化していないことがわかります。粉砕で粉体がサブミクロンの大きさにまで壊れることはなく、粉体中には粉砕されていない、ダメージのないCNFが大量に含まれます。そのため、溶融、混練後に射出成形しても性能の低下は起こりません。これがマテリアルリサイクルできる理由と考えます。