

CNFを活用したPP製3Dプリンターフィラメントの開発

セルロース含有樹脂組成物、3Dプリンタ用フィラメント、
及びセルロース含有樹脂組成物の製造方法

静岡大学 農学部 ふじのくにCNF寄附講座
特任教授 青木憲治

2022年11月24日

本技術に関する知的財産権

発明の名称:「セルロース複合体の製造方法、セルロース複合体／樹脂組成物の製造方法、セルロース複合体、及びセルロース複合体／樹脂組成物」

出願番号:特願2019-190140, PCT/JP2020/036244(移行国:日本、米国、中国、カナダ、イギリス、ドイツ、ノルウェー、フィンランド、スウェーデン)

公開番号:WO2021/107522A1

出願人:国立大学法人 静岡大学

発明者:青木憲治

2019.11.7新技術説明会にて報告

CNFをPP中に均一分散できるマスターバッチ



これを利用した用途

発明の名称:「セルロース含有樹脂組成物、3Dプリンタ用フィラメント、及びセルロース含有樹脂組成物の製造方法」

出願番号:特願2021-129839, PCT/JP2022/029071

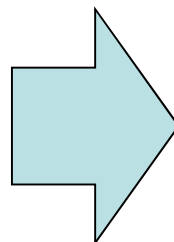
出願人:国立大学法人 静岡大学、東洋レジン株式会社

発明者:青木憲治、井出康太、小倉宏文、渡邊剛英

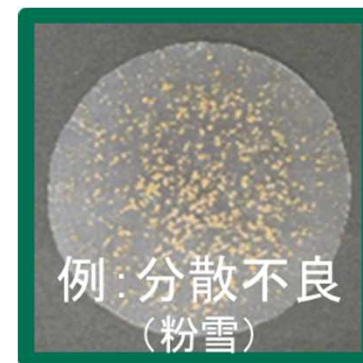
従来技術とその問題点 実用化に向けた課題

◆技術的課題

- “水(セルロース)と油(樹脂)は混ざらない(難しい)”



CNFを樹脂中に
均一分散させる技術が必要



◆ビジネスとしての課題

- 価格が高い。
- 製造プロセス上、CNFは水分散体である。
- CNFの製造コストは下げられても輸送費は下げられない。

例えば、



20万円



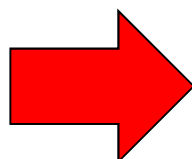
輸送費:

CNF2wt% ⇒ 固形分: 200kg ⇒ 1,000円/kg

CNF10wt% ⇒ 固形分: 1,000kg ⇒ 200円/kg



水分を除去しな
ければならない。



CNFを樹脂に容易に均一分散できるCNFマスターバッチが必要

CNFの特長



原価計算

GFRPPと同様の物性が得られたとして……

◆固形分10wt%品:3,500円/kgの場合

35,000円/kg

CNF

200円/kg

PP

30wt%

70wt%

10,640円/kg
($35,000 \times 0.3 + 200 \times 0.7$)

◆固形分10wt%品:1,000円/kgの場合

10,000円/kg

CNF

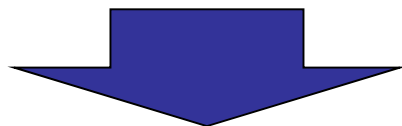
200円/kg

PP

30wt%

70wt%

3,140円/kg
($10,000 \times 0.3 + 200 \times 0.7$)



早期社会実装を目指す)なら、
補強材(軽量、高強度)用途は狙えない。

「樹脂添加剤」としてCNFの機能を利用する

CNF価格10,000円/kg、CNF添加量～2wt% (200円/kgのコストアップ)
の価値が顧客に提供できるか。

そのためには、
CNFを必ず均一分散できるCNFマスターバッチが必要。

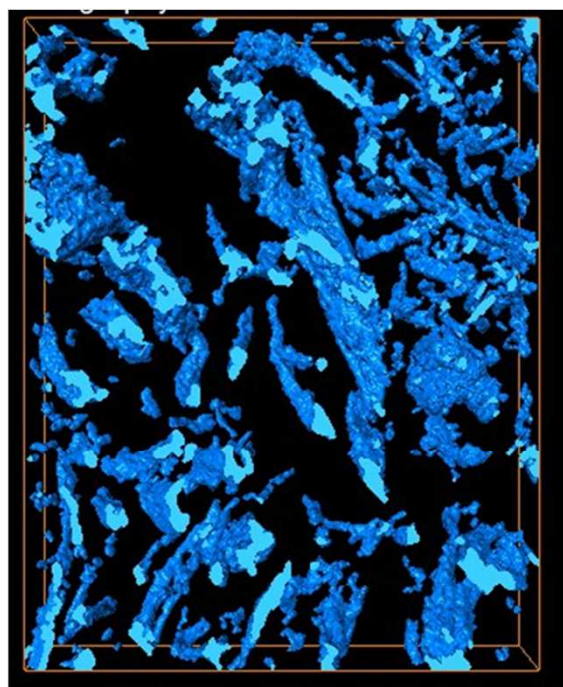


写真 「Cellmapp」を用いて作製した
CNF/PP(=3:97)複合材料のSTEM tomography 画像
(612nm × 696nm × 85nm)
UBE科学分析センター様から御提供

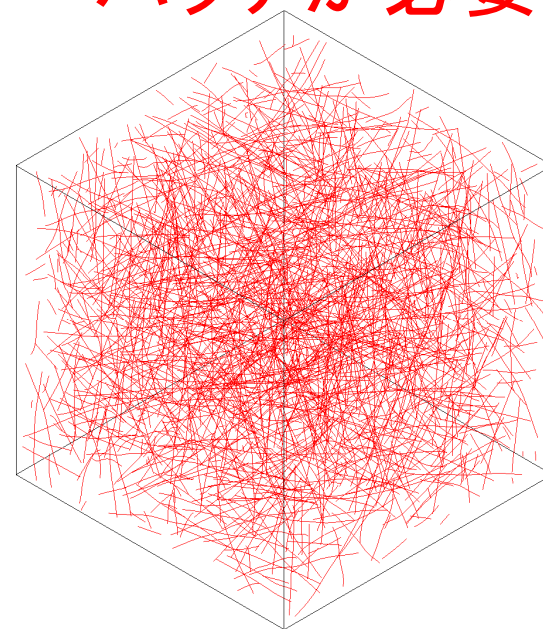


図 CNF充填シミュレーションモデル
アスペクト比：500
(0.4vol%≒0.7wt%)

富山県立大 永田先生より

CNFの均一分散を目指した理由



例: エラストマーへの適用



ゲルカヤノ:(株)アシックス

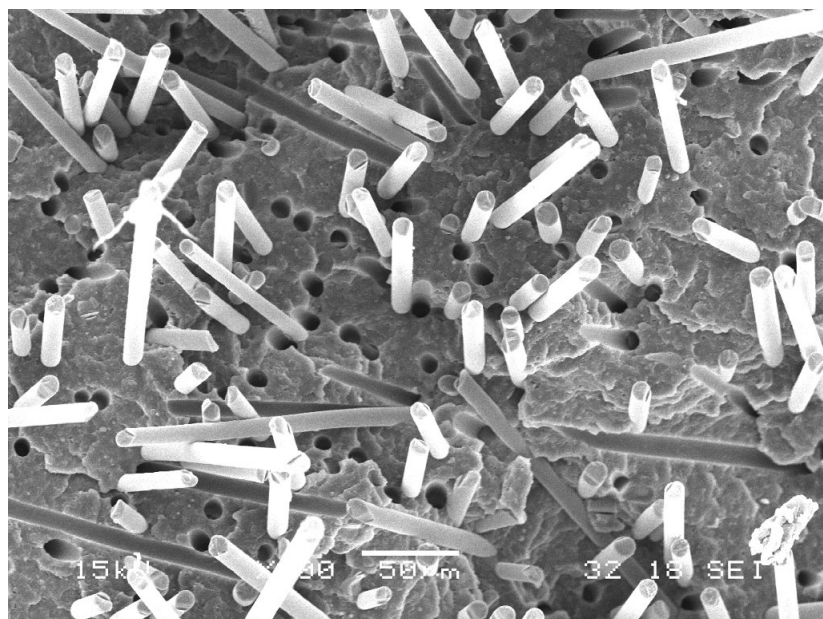
- ・グリップ性向上
- ・耐摩耗性の向上が発現

この特徴を狙う

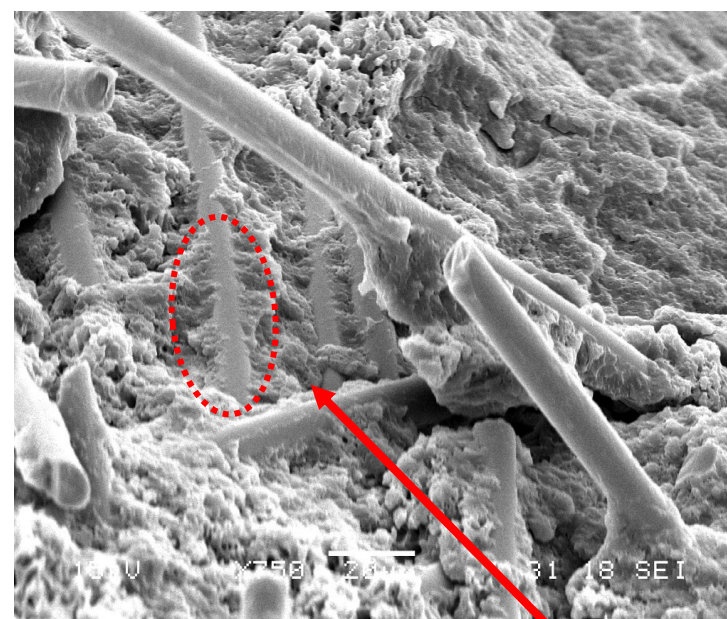
CNFを均一分散できれば、
「網目状構造形成 + α 」の機能が発現する。

保有技術(研究開発の武器)

オレフィン等の無極性樹脂とフィラーとの複合化の際に添加され、**フィラー界面と化学結合を形成**し、機械的物性の向上、**分散向上**等に寄与する。



MAPP無添加

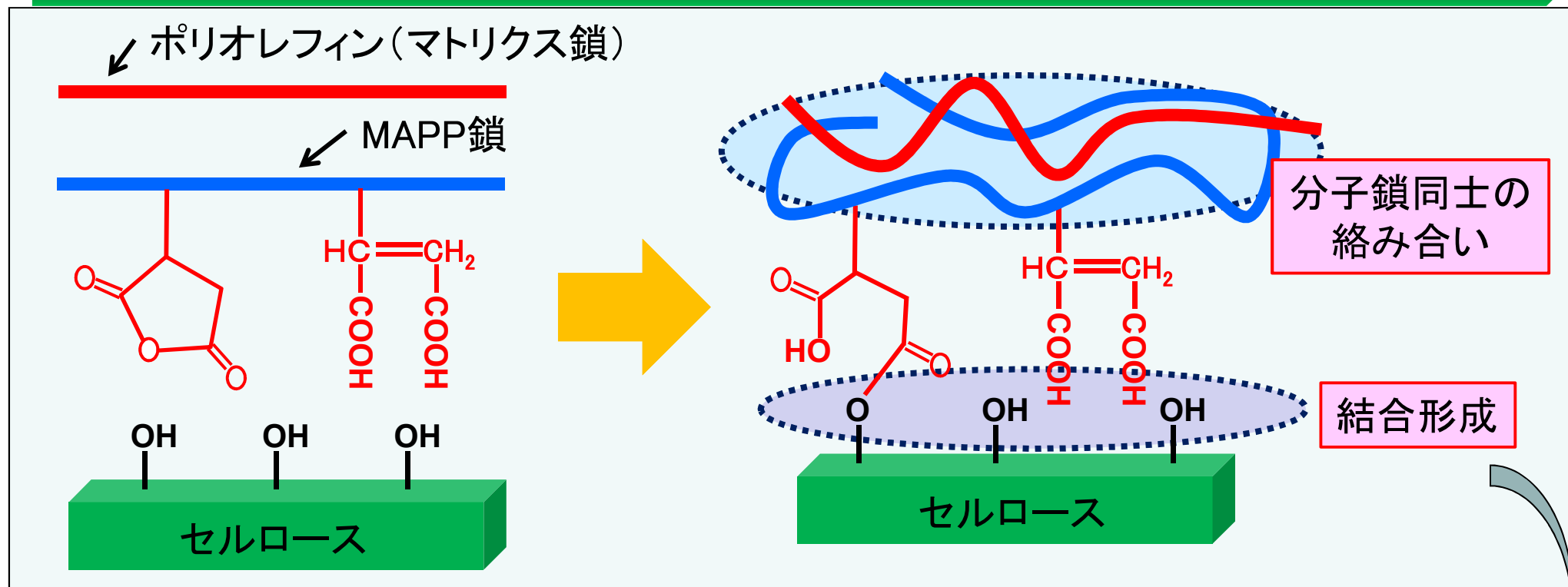


“ぬれ”MAPPの効果

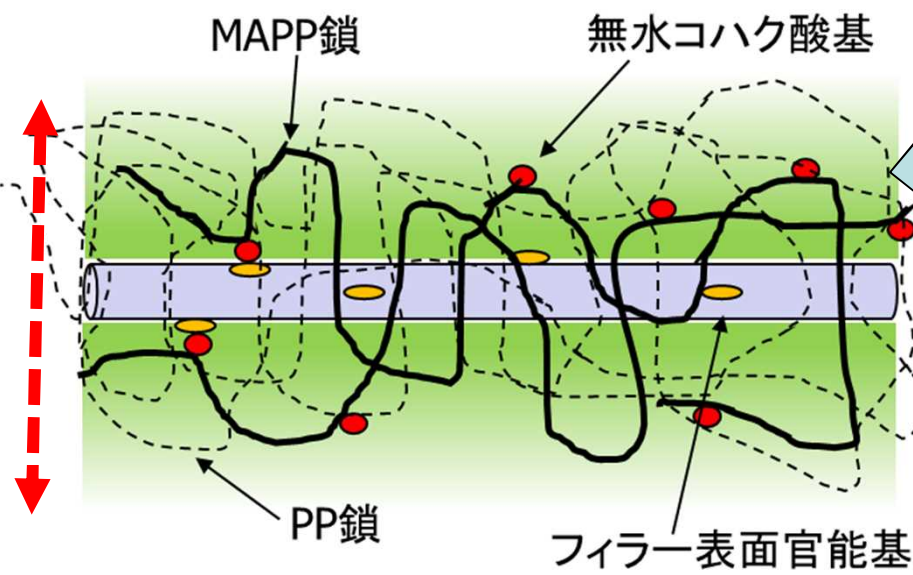
研究開発の武器

PP系樹脂複合材料設計の必須添加剤であるMAPPを
CNFに適した設計(グラフト量、分子量、融点)に調製できる。

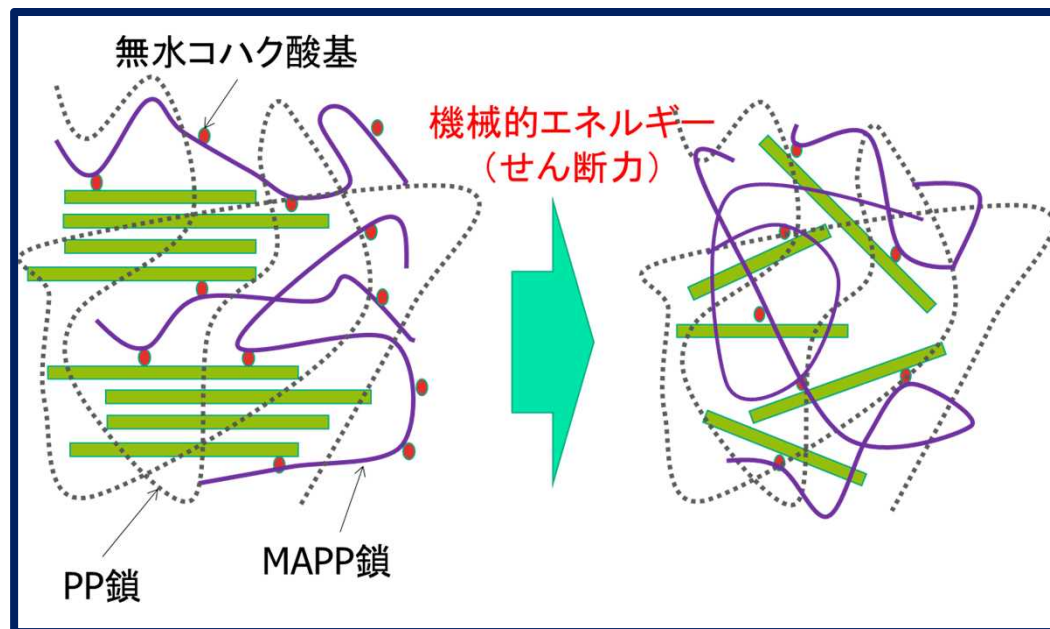
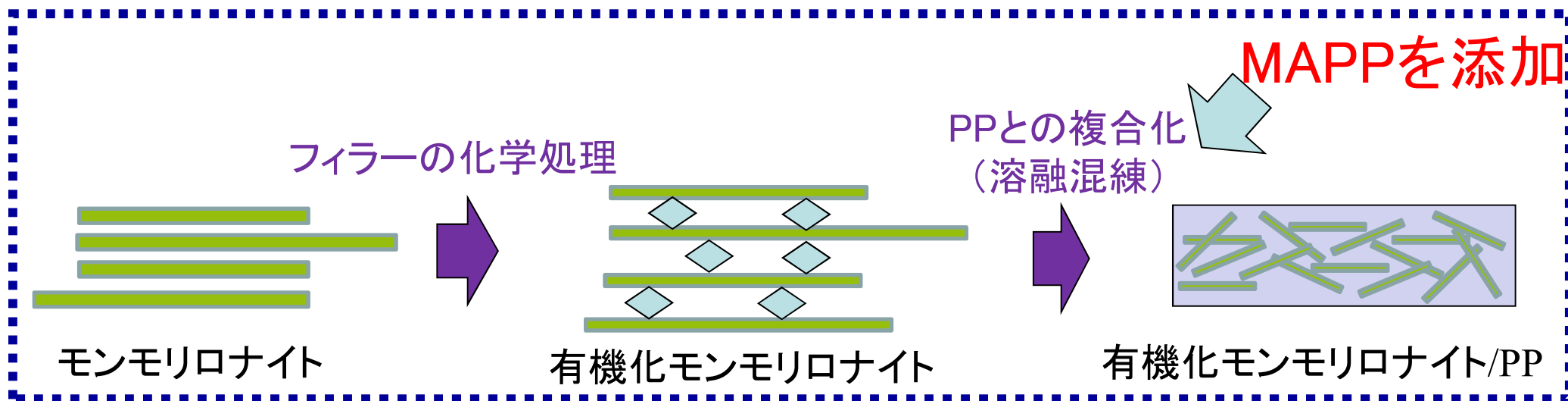
MAPPとセルロース系フィラーとの反応



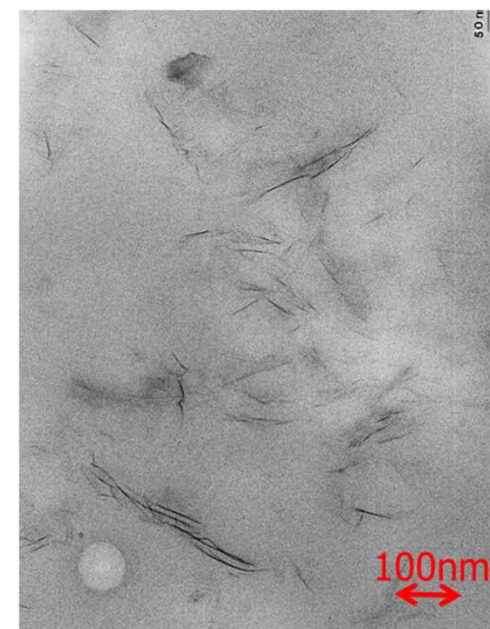
☆ 結合形成: グラフト率
☆ 分子鎖同士の絡み合い: MAPP分子量
が
複合材料の機械的物性に影響を与える



“過去に学ぶ” ナノコンポジットの事例(モンモリロナイト)



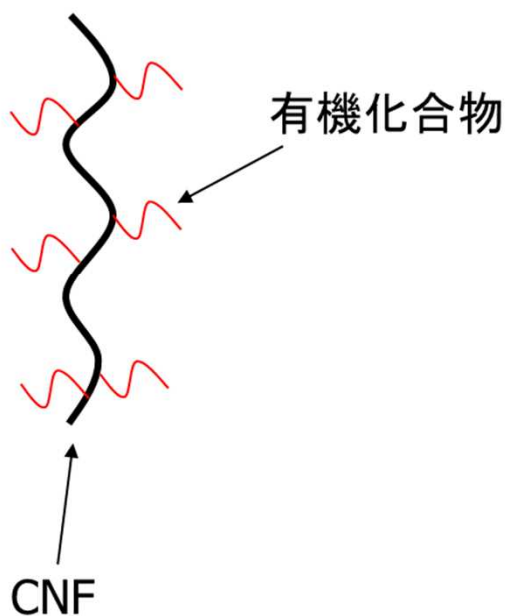
フィラー分散のイメージ



有機化モンモリロナイト/PP

新技術の特徴、従来技術との比較(CNF処理法)

一般的な疎水処理CNF



・精製が必要

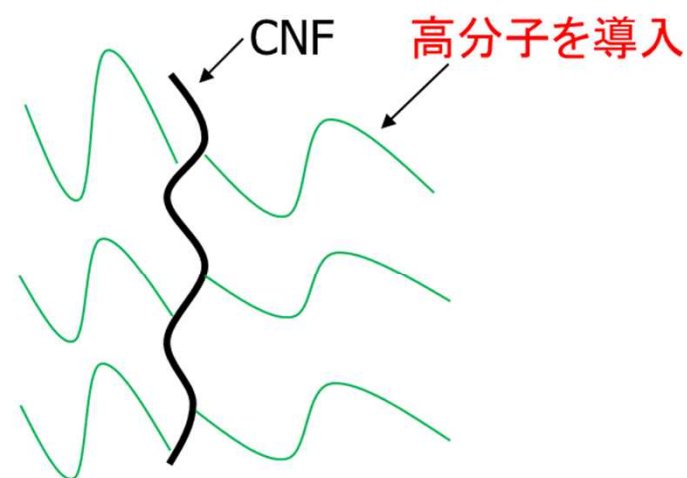
工程数: 増

廃水量: 増

価格: 高

・混練り時に**MAPP**添加が必要

静岡レシピ



MAPPでコーティングされた構造になっている。
⇒混練り時に**MAPP**添加が**不必要**

新技術の特徴、従来技術との比較(利用)

一般的プロセス



開発プロセス

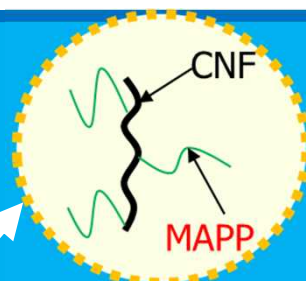
「静岡レシピ」



CNF



CNF/MAPP複合化粉体
“Cellmapp”



MAPPが
コーティングしている

CNFマスターバッチ



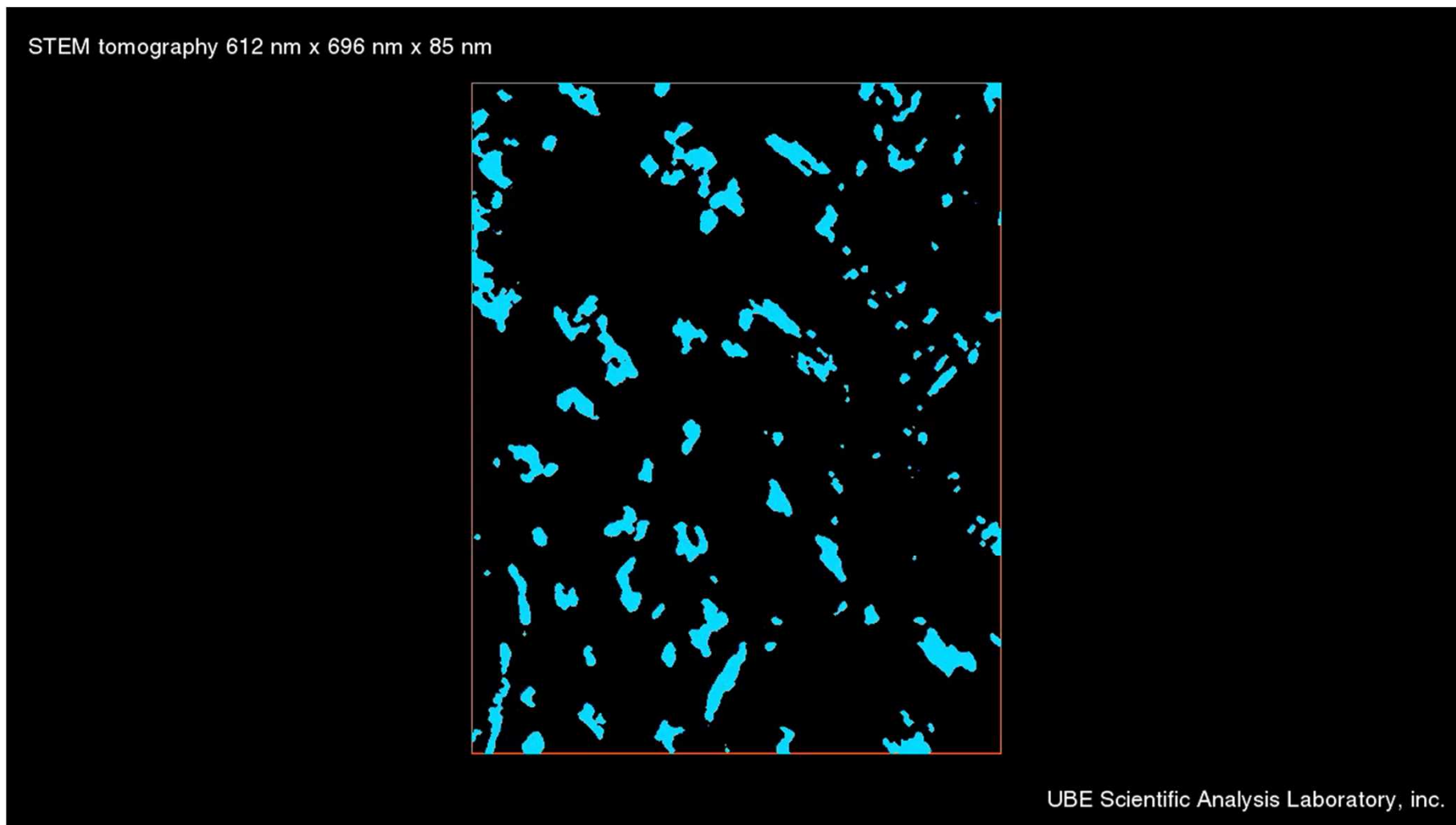
CNFが均一分散

MAPPの添加が必要

成形加工

MAPPの添加が
不必要

CNF分散観察例 「STEMトモグラフィー画像」 CNF:3wt%



612nm × 696nm × 85nm

UBE科学分析センター様御提供

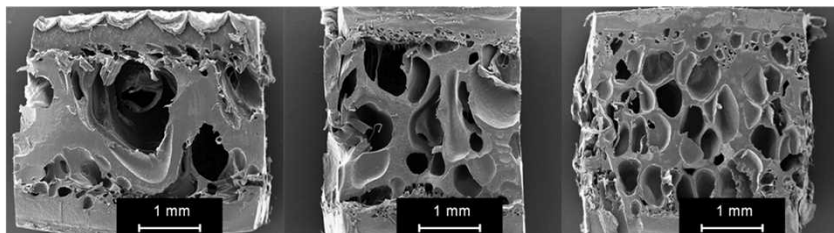
想定される用途

(CNFをPP中に均一分散させることによって発現する効果)

セルサイズの制御

物理発泡PP

射出グレードPP(MFR:30)を用いたMuCell発泡



PP発泡体

CNF3 wt%/PP発泡体

CNF6 wt%/PP発泡体

水系プライマー 塗膜形成



MAPPエマルジョンに
CNFを混合して乾燥



CNFマスターバッチを
水系エマルジョン化して乾燥

加工性・ひずみ制御

PP系3Dプリンターフィラメント



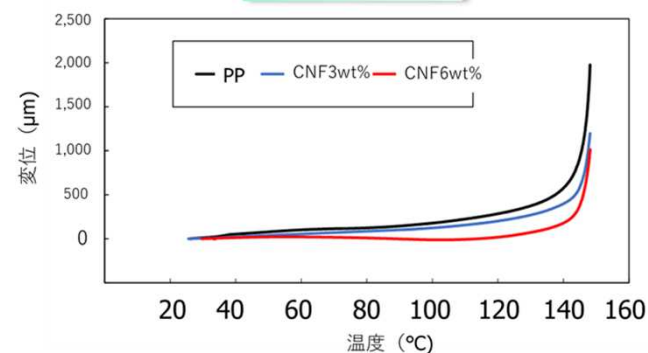
CNF無添加



CNF添加

CNFマスターバッチ
(開発品)

PPシート 熱変形制御



TMA測定結果

3Dプリンター市場

世界市場

2019年には**1兆円**を超え、**年平均20%で成長**している。
そのうち、熱可塑性樹脂フィラメントを用いるFDM*式が
約25%の市場を占める。

* :FDM (Fused Deposition Modeling : 熱溶解積層法)

樹脂

ABS、ポリ乳酸(PLA)が主流

☑問題点:

ABS:紫外線劣化、臭気

PLA:糸引きが発生、耐熱性が悪い、吸湿性、脆い

⇒**2次加工ができない**

市場の特長

- ・成長が見込めるものの、樹脂系材料開発については発展途上
- ・ポリプロピレン(PP)製フィラメントは市場にほぼ無い
- ・国内大手メーカーが未参入
- ・販売価格が高い(PLA製で10,000円/kg)



PP製3Dプリンターフィラメントの開発

東洋レジン(株)との共同開発

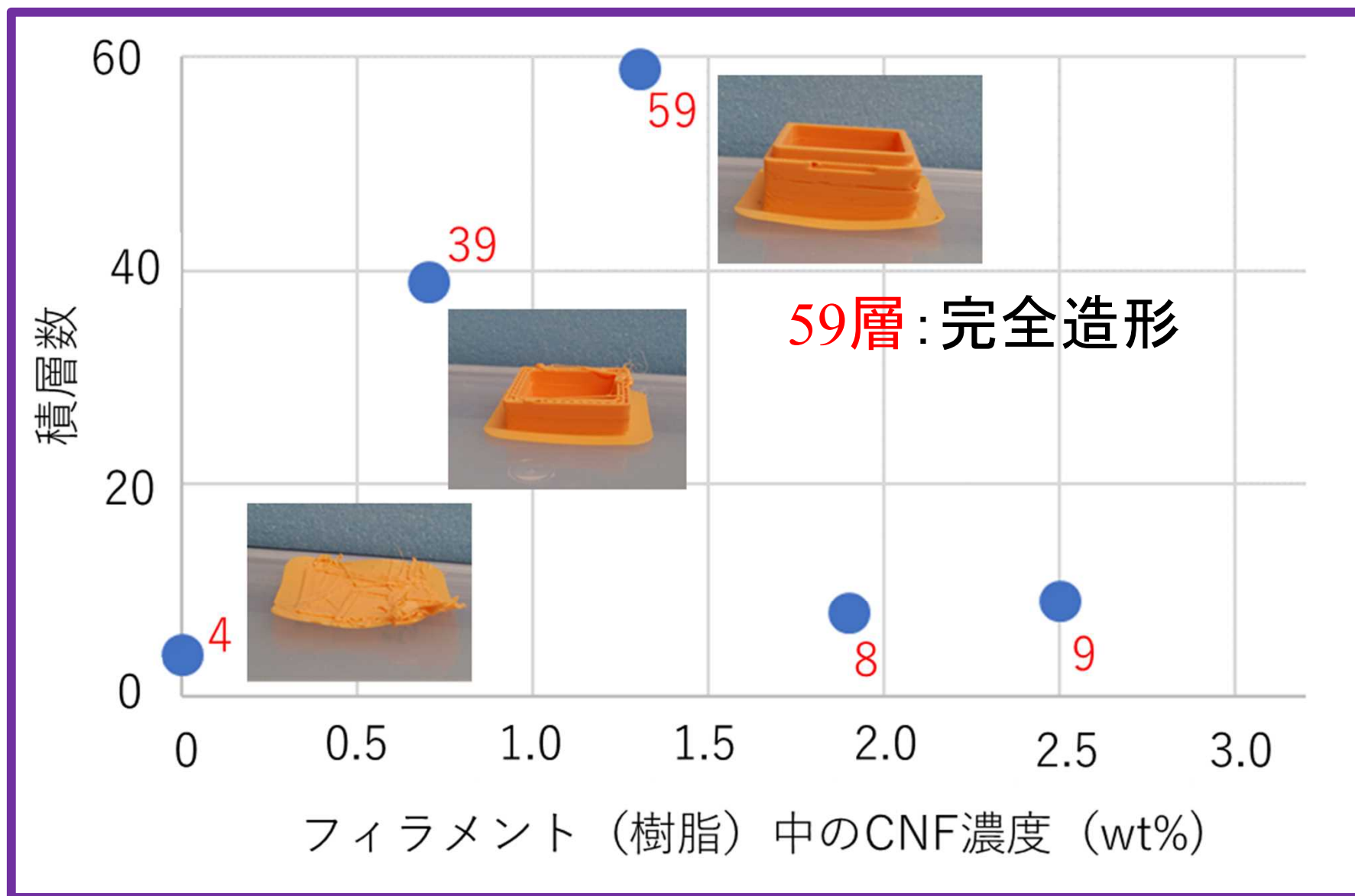


図 3Dプリンターでの造形結果

マイクロフィブリル化セルローズ(MFC)を用いたガラス繊維代替複合材料の開発

◆物性

	引張強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	シャルピー衝撃強度 (ノッチ付き) (kJ/m ²)
短繊維ガラス強化PP K7000 (GF10wt%) プライムポリマーHPより	55	2800	5.0
PP系ウッドプラスチック(木粉51wt%)	44	4400	2.2
CNF10wt%品(市販)	24	1600	6.2
MFC30wt% 高剛性グレード	56	3800	3.2
MFC30wt% 耐衝撃性グレード	49	3300	4.8

◆原料、プロセス

- ・脱水、乾燥工程の省略、簡略化が可能
- ・MFC/PP複合は一般的な二軸押出し機で量産可能

パイロット生産価格
目標1,500円/kg

- ・3回以上のリサイクルで原料コストは相殺。
- ・リサイクル可能であり、LCAは圧倒的に有利。

企業への期待

- ・CNFは新素材ゆえに、未だ知られていない機能発現が期待できます。様々なアイディアを持ち、実際に汗をかいてくださる企業とのコラボを期待します。

CNFマスターバッチを有償
サンプル提供可能

- ・セルロース系材料は脱プラ時代をむかえるにあたり、使わなければならない材料です。早期社会実装をお考えの企業に技術提供できればと思っています。

MFR(30wt%)/PPを有償
サンプル提供可能

産学連携の経歴

助成金事業

- ・2016-2018年度 「環境省 セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業委託業務」
- ・2017-2019年度 「環境省 セルロースナノファイバーリサイクルの性能評価等事業委託業務」
- ・2020-2022年度 「富士市CNFプラットフォーム実用化研究事業」
- ・2020-2021年度 「A-SAP産学官金連携イノベーション推進事業」
- ・2022年度- 「成長型中小企業等研究開発支援事業（Go-Tech事業）」

企業との共同研究

- ・2018-2019年度 A社（製紙）と共同研究
- ・2019年度- B社（輸送機械）と共同研究
- ・2020年度- C社（樹脂）と共同研究
- ・2020-2021年度 D社（繊維）、E社（化学）3者共同研究
- ・2020年度 F社（輸送機械部品）と共同研究
- ・2021年度- G社（化学）と共同研究

お問い合わせ先

静岡大学イノベーション社会連携推進機構

TEL :054-238-4630

FAX :054-238-3018

e-mail :sangakucd@adb.shizuoka.ac.jp



御静聴有難うございました。