

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：82105

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K07884

研究課題名(和文) 木材・プラスチック双方から発生するラジカルがWPCの耐候性に及ぼす影響の解明

研究課題名(英文) Clarification of effects of radical generated from each of wood and plastic on photodegradation of Wood/plastic composites (WPCs).

研究代表者

小林 正彦 (Kobayashi, Masahiko)

国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・主任研究員 等

研究者番号：00397530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、木材・プラスチック複合材(WPC)の主原料である木粉およびポリプロピレン(PP)のそれぞれから発生するラジカルがWPCの光劣化に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。電子スピン共鳴(ESR)測定により紫外線照射時にWPCから発生するラジカルの発生挙動を解析した結果、WPCの光劣化は主として木粉中のリグニンから発生するフェノキシラジカルにより進行することが示唆された。また、フェノキシラジカルの発生量はPPから発生する炭素ラジカルの影響を受けて増加することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

木材・プラスチック複合材(WPC)の主用途は、デッキ材等のエクステリア資材である。本研究により得られた成果は、これまでほとんど知見が得られていなかった紫外線照射時にWPCの主原料である木粉およびプラスチック(ポリプロピレン)のそれぞれから発生するラジカルがWPCの光劣化に及ぼす影響を明らかにするとともに、変色や、表層の崩壊などの耐候性に関する問題を解決し、WPCに高い耐候性を付与するための最適な添加剤の設計や、有効な木粉の前処理技術の開発に資する基礎的な知見であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to clarify the effects of radical generation from wood flour and polypropylene (PP) on the photodegradation of wood-plastic composites (WPCs). Electron spin resonance (ESR) measurement was carried out to clarify the behavior of radical generation from WPCs during ultraviolet irradiation. As a result, it was suggested that photodegradation of the WPCs are mainly promoted by phenoxy radicals generated from lignin in wood flour. It was also suggested that the amount of phenoxy radical generation increases under the influence of carbon radicals generated from PP. The results obtained are considered to be basic knowledge that contributes to the design of optimal additives for improving the weather resistance of WPCs.

研究分野：木質材料工学

キーワード：木材・プラスチック複合材(WPC) 耐候性 促進耐候性試験 ラジカル 電子スピン共鳴(ESR)

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。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

木粉と熱可塑性のプラスチックを原料として製造される木材-プラスチック複合材(混練型 WPC) (以下、WPC と略す) は、加熱により自由な成形加工が可能な材料である。また、木質廃棄物や未利用木材、プラスチック廃棄物を原料にできること、使用後には再成形してリサイクルできることから、環境適合材料として位置づけられている。WPC の原料のプラスチックには疎水性の高いオレフィン系プラスチックが用いられている場合が多く、そのため、高い耐水性、耐朽性を持つことが知られており、国内外で屋外デッキ材を中心に急速に使用量が増大している。しかし、耐候性に関しては、変色や、WPC の表層の崩壊により表面に粉がふくチョーキング現象が発生するといった問題がおこりはじめており、これらの問題に対する対策が求められている。

これまで木材、およびプラスチックのそれぞれの光劣化に関しては、多くの研究が行われてきており劣化メカニズムが明らかにされている^{1),2)}。一方で、木材とプラスチックの混合物である WPC においては、それぞれから発生するラジカルが相互に作用し、それぞれ単独の場合とは異なった光劣化挙動を示す可能性が考えられるが、これに関する知見はほとんど得られていない。従って、WPC の耐候性向上技術を開発するためには、木材とプラスチック双方から発生するラジカルが WPC の耐候性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究は、木材・プラスチック複合材(WPC)の原料である木材とプラスチック(ポリプロピレン:PP)の双方から発生するラジカルが WPC の耐候性に及ぼす影響を解明することを目的としている。具体的には、紫外線照射時に WPC の主原料である木粉、およびプラスチックのそれぞれから発生するラジカルの相互作用の影響を明らかにするために、木粉含有率を変えて製造した WPC に紫外線を照射しながら ESR (電子スピン共鳴) 測定を行い、木材、およびプラスチックのそれぞれに紫外線を照射した際に発生するラジカル種と発生量の比較を行う。また、WPC の耐候性試験(屋外暴露試験、促進耐候性試験)を行い、木材、およびプラスチックとこれらを複合化した WPC の変色および表層崩壊の程度を比較することにより、木粉とプラスチックそれぞれから発生するラジカルの相互作用が、WPC の耐候性に及ぼす影響を明らかにする。さらに、木材の主要成分のモデル化合物とプラスチックの複合材に対して、前述の WPC と同様の評価を行うことにより、木材の主要成分のうちどの成分がどの程度、WPC の耐候性に影響するかを明らかにする。

3. 研究の方法

3.1 試料調製

スギ(Japanese cedar: *Cryptomeria japonica* D. Don) 木粉(粒径 150 μ m 以下)とポリプロピレン(PP: プライムポリプロ E-200GP: (株) プライムポリマー製)を 180 $^{\circ}$ C で混練し、二軸パラレル押出成形機を用い、木粉の質量割合(木粉含有率)が 20%、30%、40%、50%、60% の 5 種類の WPC を製造した。また、PP から発生するラジカルの挙動を解析するために、木粉含有率の低い(1%、0.5%、0.1%) WPC を製造した。セルロースのモデル化合物として、セルロースパウダー(KC フロック: 日本製紙株式会社)、リグニンのモデル化合物としてリグノスルホン酸(リグニン(脱アルカリ) L0045: 東京化成)を選択し、それぞれを用いて PP との複合材料を製造した。なお、複合材料中のモデル化合物の質量割合は 60% とした。

3.2 促進耐候性試験

JIS K 7350-2: 2008 に基づき、プラスチック-実験室光源による暴露試験(以後促進耐候性試験と称する)を行った。試験にはキセノンウェザーメーター(Ci4000; Atlas Material Testing Technology LLC)を用いた。試験には縦 70 mm \times 幅 25 mm \times 厚さ 4 mm の WPC およびそれぞれの複合材試験片を用いた。対照として同寸法のスギ木材の柁目材と PP 試験片を用いた。キセノンアークランプ(0.51W/m² at 340nm)の連続照射下で 2 時間毎に 18 分間純水を噴霧し、500 時間試験を行った。チャンバー温度は 40 \pm 2 $^{\circ}$ C、ブラックパネル温度は 65 \pm 2 $^{\circ}$ C とした。試験過程(166、333、500 時間)での変色は色差計(NF333; 日本電色工業株式会社)を用いて測定し、試験開始時の測色結果(0 時間)に対する色差を JIS K 5600-4-6: 1999 に準じて評価した。WPC の表層崩壊に伴うチョーキングの発生度合いについては、試験開始前および試験時間 166、333、500 時間の各試験片表面の摩擦試験を行い、チョーキング物質の付着による綿布の変色を色差計で測定することにより得られた値(チョーキング色差)により評価した。摩擦試験は JIS L 0849: 2013 に準じ、学振型摩擦堅牢度試験機(AB301; テスター産業株式会社)を用いて行った。なお、各試験における色差に関しては、JIS Z 8729: 2004 に準じ、測定により得られた L^* 、 a^* 、 b^* より色差 ΔE^*_{ab} の値を下記の(1)式に従って算出し、試験片 3 片の平均値として評価した。

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \cdots (1)$$

3.2 ESR 測定

ESR 測定には WPC およびそれぞれの複合材を粒径 1 mm \sim 2 mm に粉砕した粉末試料を ESR 測定に用いた。対照としてスギ木材と PP を同様に粒径 1 mm \sim 2 mm に粉砕した粉末試料を用いた。電子スピン共鳴装置(日本電子(株): JES-X320)を使用し、室温で ESR 測定を行った。紫外線照射には超高压水銀ランプを備えた紫外線照射装置(日本電子(株): ES-USH500)を用いた。なお照

射した光の照度は 25.2Lx とした。紫外線の照射を開始した後 10 分間、1 分毎にラジカルの発生量の測定を行った。紫外線照射終了後、10 分間測定を継続した。ラジカル発生量の定量には標準物質である 6,6-Tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPOL) を用いた。発生するラジカル種の同定は Mn²⁺マーカを同時測定し、吸収ピーク位置からラジカルに固有の値である g 値を算出することにより行った。

4. 研究成果

4.1 WPC の光劣化現象の把握

WPC の光劣化現象を把握するために木粉含有率の異なる WPC と木材および PP の促進耐候性試験を行った。その結果、図 1 に示したように WPC の変色の大きさ (色差) は、木粉含有率を増加するに従って大きくなるのが明らかになった。さらに、木粉含有率 30% 以上の WPC に関しては、暴露期間に対する変色の傾向が類似しているのに対し、木粉含有率が 20% の WPC は変色の傾向が異なることが明らかとなった。また、木材の変色は木粉含有率 20% の WPC より小さく、PP の変色はほとんど認められなかった。WPC の表層崩壊挙動に関しては、WPC の表層崩壊に伴うチョーキング物質の発生量の指標であるチョーキング色差により評価を行った。その結果、図 2 に示したように木粉含有率が 60% と 50% の WPC、木粉含有率 40% と 30% の WPC はチョーキング発生の傾向が類似しており、木粉含有率 20% の WPC の傾向と異なることが明らかとなった。また、木材からのチョーキング物質の発生量は木粉含有率 20% の WPC より小さく、PP からはほとんどチョーキングが発生しなかった。

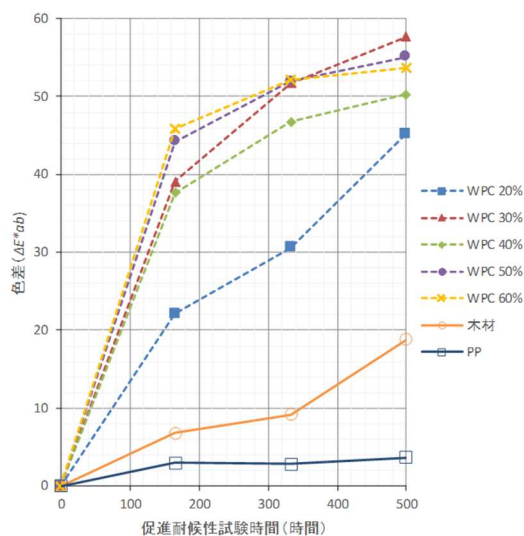


図 1 木材およびPPと木粉の配合割合の異なる WPCの変色の比較

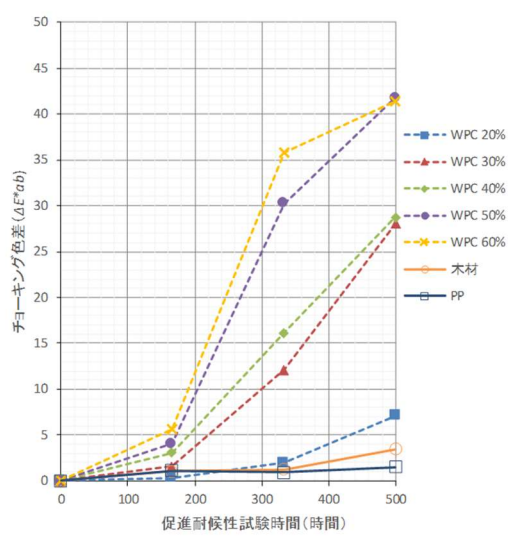


図 2 木材およびPPと木粉の配合割合の異なる WPCの表層崩壊の程度の比較

4.2 木粉が PP から発生するラジカルにより受ける影響

WPC の光劣化過程における木粉、および PP から発生するラジカルの挙動を明らかにするために WPC、木材、PP の ESR 測定を行った。図 3、図 4、図 5 に WPC、木材、PP のそれぞれの ESR スペクトルを示す。図中にそれぞれの吸収ピーク位置から算出した g 値を示す。WPC および木材の g 値は両者とも 2.004 であることから、WPC および木材からは、主としてフェノキシラジカル (Ar-O \cdot) が発生することがわかった。一方、PP の g 値は 2.003 であることから、PP からは主として炭素ラジカル (C \cdot) が発生することがわかった³⁾。

図 6 に紫外線照射中および照射後の ESR スペクトルの吸収ピーク強度 (ラジカル発生量と相関がある) の変化を示す。測定時間を通して PP からのラジカル発生量は WPC や木材からの発生量の 1/10 以下であることが明らかとなった。また、WPC と木材についてはほぼ同様の結果であったが、WPC からのラジカルの発生および消失の速度が木材と比較してやや速い傾向が認められた。

次に、様々な木粉含有率の WPC の ESR 測定を行い、得られたスペクトルを木材のスペクトルと比較した。表 1 に紫外線照射 10 分後の木粉含有率 20%、40%、60% の WPC からのラジカル発生量 (標準物質 (TEMPOL) の ESR スペクトルから得られた検量線と吸収ピーク面積から算出) を示す。WPC からのフェノキシラジカル (Ar-O \cdot) の発生量はいずれも、木材からの Ar-O \cdot 発生量より多いことがわかった。この原因としては、PP から発生する炭素ラジカル (C \cdot) が木粉に影響を及ぼし、Ar-O \cdot の発生を促進した可能性が考えられる。また、木材含有率が 40% と 60% の場合にはそれぞれの Ar-O \cdot 発生量に顕著な差が認められなかったのに対し、木粉含有率が 20% の場合には Ar-O \cdot 発生量が少ない傾向が認められた。この結果は、促進耐候性試験により得られた、木粉含有率を 20% 以下にすることで WPC の変色が抑制できるという結果と矛盾しない。以上の結果から、紫

表 1 WPC および木材からのフェノキシラジカル (Ar-O \cdot) 発生量

サンプル	Ar-O \cdot 発生量
WPC 木粉含有率20%	2.43E+15 Spins
WPC 木粉含有率40%	3.60E+15 Spins
WPC 木粉含有率60%	3.36E+15 Spins
木材	2.22E+15 Spins

外線照射時の WPC 表層の光劣化は主として木粉から発生する Ar-0・により進行するが、PP から発生する C・が木粉に作用し木粉からの Ar-0・発生量が増加することで、促進される可能性が考えられる。

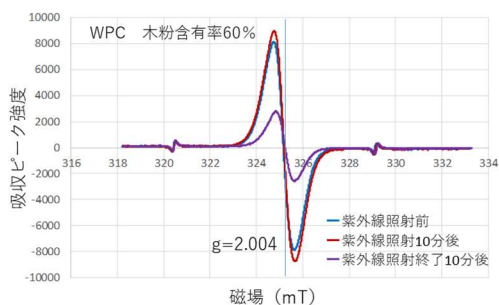


図3 木粉含有率60%のWPCのESRスペクトル

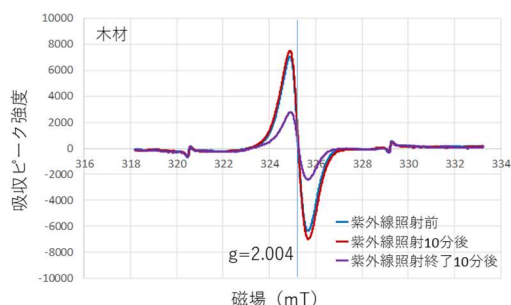


図4 木材のWPCのESRスペクトル

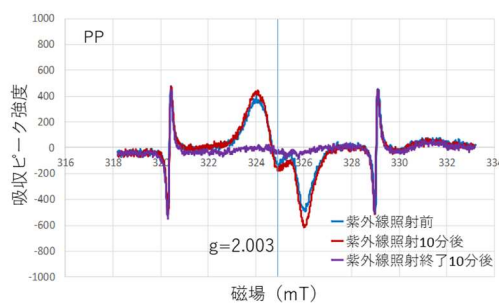


図5 ポリプロピレン(PP)のESRスペクトル

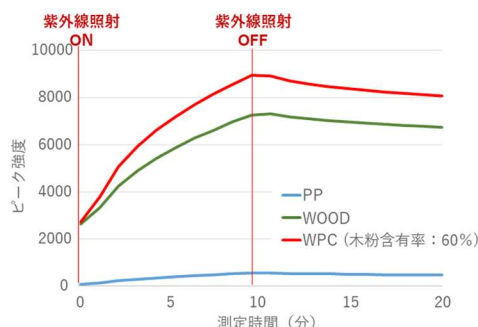


図6 紫外線照射中および照射後のESRスペクトルの吸収ピーク強度の変化

4.3 PPが木粉から発生するラジカルにより受ける影響

WPC中のPPが木粉から発生するラジカルにより受ける影響を明らかにするために、紫外線照射を行いながら木粉含有率の低いWPCのESR測定を行い、得られた吸収スペクトルをPPの吸収スペクトルと比較した。木粉含有率20%以上とするとWPC中のPPからのラジカル発生量が少ないため木粉から発生するラジカルの吸収ピークに隠れてしまい、検出することができなかったが、木粉含有率を0.1%、0.5%とすることで紫外線の照射強度を高めることなく、PPからのラジカルを検出することができることがわかった。また、木材から発生するフェノキシラジカル(Ar-0・)とPPからの炭素ラジカル(C・)の吸収スペクトルを分離できることがわかった。分離したそれぞれのスペクトルを解析した結果を図7に示す。木粉率が高いほどAr-0・の吸収ピークは増大したが、PPからのC・の吸収ピークには変化がなかったことから、木粉率を高めAr-0・が増加してもC・の発生量の増減が無いことがわかった。これは、短時間の紫外線照射においてはWPC中のPPは木粉から発生するラジカルの影響をほとんど受けないことを示している。

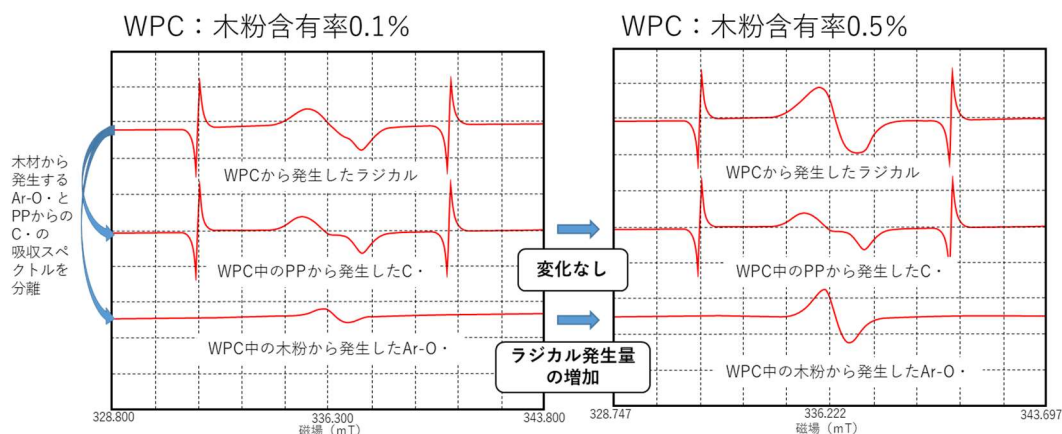


図7 紫外線照射10分後の木粉含有率0.1%および0.5%のWPCのESRスペクトル

4.4 木材の主要成分がWPCの光劣化に及ぼす影響

紫外線を10分間照射した後のセルロースモデル複合材、リグニンモデル複合材のESRスペクトルをそれぞれ図8、図9に示す。セルロースモデル複合材、リグニンモデル複合材のg値は同程度であった。アルコキシラジカル(RO・)とフェノキシラジカル(Ar-0・)のg値がともに2.004であるため、g値からラジカル種を判別することは困難であったが、スペクトルの波形および構造式から、セルロースモデル複合材から発生するラジカルは主にアルコキシラジカル、リグニンモデル複合材から発生するラジカルは主にフェノキシラジカルであると推定した。

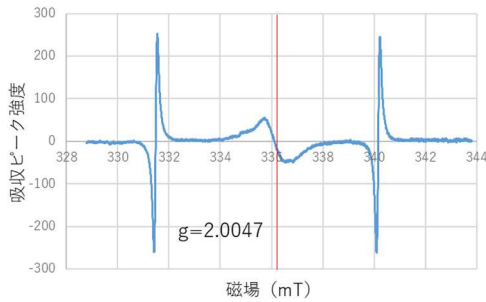


図8 紫外線照射10分後のセルロースモデル複合材のESRスペクトル

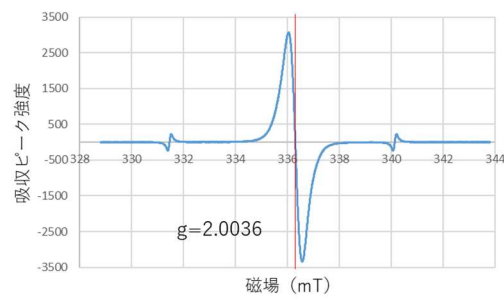


図9 紫外線照射10分後のリグニンモデル複合材のESRスペクトル

図10に紫外線照射時間とセルロースモデル複合材、リグニンモデル複合材、木粉含有率60%のWPCのESRスペクトルの吸収ピーク強度との関係を示す。なお、吸収ピーク強度の値はラジカル発生量と相関のある値である。この結果から、WPCについては紫外線照射直後からラジカルが発生し始め、照射終了後は徐々にラジカルが消失する傾向が認められた。セルロースモデル複合材についても紫外線照射後にラジカルが発生するが、WPCと比較すると発生量が1/10以下であることが分かった。一方、リグニンモデル複合材については、紫外線を照射するとWPCより早くラジカルの発生量が増加し、紫外線照射を停止した直後のラジカルの消失速度も早いことが分かった。さらにリグニンモデル複合材は、紫外線照射前のラジカル量が高いことが分かった。以上の結果から、WPCの光劣化につながる紫外線照射時のラジカルの発生挙動はリグニンの影響を大きく受けていることが示唆された。

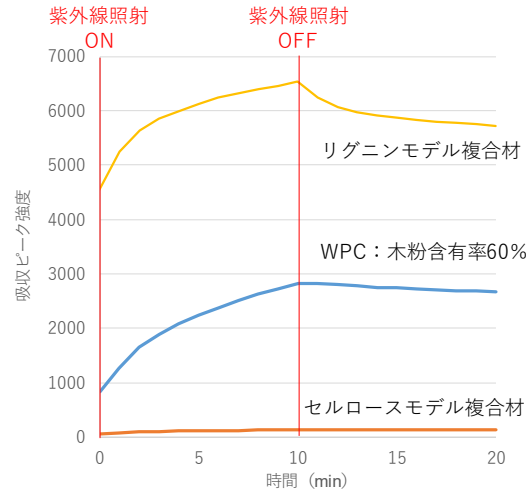


図10 紫外線照射時間と各種複合材のESRスペクトルのピーク強度との関係

4.5 まとめ

WPCの主原料である木材およびPPのそれぞれから発生するラジカルの相互作用がWPCの耐候性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として種々の検討を行った。まず、WPCの光劣化現象を把握するために促進耐候性試験を行い、木材、およびPPとこれらを複合化したWPCの光劣化の程度を比較した。その結果、WPCの光劣化による変色および表層崩壊によるチョーキング物質の発生程度は木材およびPPより大きく、WPCが木材およびPPより光劣化の影響を強く受けることがわかった。次に、紫外線照射時のWPC中の木粉およびPPのそれぞれから発生するラジカルの挙動を明らかにするために、木粉含有率を変えて製造したWPCに紫外線を照射しながら電子スピン共鳴（ESR）測定を行い、木材およびプラスチックのそれぞれに紫外線を照射した際に発生するラジカル種と発生量の比較を行った。その結果、WPCの光劣化は主として木粉から発生するフェノキシラジカルにより進行することが示唆された。また、WPC中の木粉はPPから発生するラジカルの影響を受け、木粉からのラジカル発生量が増加することが示唆された。一方、WPC中のPPは木粉から発生するラジカルの影響をほとんど受けないことが示唆された。次に、木材の主要成分のうちどの成分がWPCの光劣化に影響を及ぼすかを明らかにするために、セルロースモデル複合材およびリグニンモデル複合材に紫外線を照射しながらESR測定を行った。その結果、木材成分のうちリグニンから発生するフェノキシラジカルが主としてWPCの光劣化に参与していることがわかった。本研究により得られた成果はWPCの高耐候化のための最適な添加剤の設計や、有効な木粉の前処理技術の開発に資する基礎的な知見であると考えられる。

<引用文献>

- 1) 木口実、木材・プラスチック複合材(混練型WPC)の耐久性と耐候性、塗装工学、2010、45(6)、223-230
- 2) 江部憲一ら、混練型WPCの表面劣化における屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関、木材保存、2017、43(4)、182-195
- 3) 中井由実、最新機器分析講座(第IX講) ESRの基礎と応用、色材協会誌、78(11)、2005、539-545
- 4) Ranby, B., Rabek, J.F., "ESR Spectroscopy in Polymer Research", Springer-verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y., 1977, pp. 270-273
- 5) 清野晃之ら、木粉中に含まれる常磁性種の電子スピン共鳴法による研究、木材学会誌、2000、46(4)、342-347

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小林正彦、石川敦子、松永正弘、神林徹、片岡厚
2. 発表標題 紫外線照射により木材・プラスチック複合材(混練型WPC)から発生するラジカルの分析 - 木粉含有率がラジカル発生量に及ぼす影響 -
3. 学会等名 日本木材保存協会第35回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林正彦、石川敦子、松永正弘、神林徹、片岡厚
2. 発表標題 紫外線照射により木材・プラスチック複合材(混練型WPC)から発生するラジカルの解析
3. 学会等名 第69回日本木材学会大会(函館)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林正彦、片岡厚、石川敦子、松永正弘、神林徹、木口実
2. 発表標題 木材・プラスチック複合材(混練型WPC)の耐候性に及ぼす木粉含有率の影響 - 屋外暴露試験と促進耐候性試験の比較 -
3. 学会等名 日本木材保存協会第33回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小林正彦、石川敦子、松永正弘、神林徹、片岡厚、木口実
2. 発表標題 木粉含有率の異なる木材・プラスチック複合材(混練型WPC)の土中埋設試験による耐朽性の評価
3. 学会等名 第68回日本木材学会大会(京都)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林正彦
2. 発表標題 混練型WPCの木粉含有率が耐候性に及ぼす影響に関する研究
3. 学会等名 日本木材保存協会第37回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林正彦, 松永正弘, 神林徹, 石川敦子
2. 発表標題 紫外線照射により木材・プラスチック複合材(混練型WPC)から発生するラジカルの分析(第2報) - 木材主要成分が混練型WPCのラジカルは製挙動に及ぼす影響 -
3. 学会等名 日本木材保存協会第37回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 執筆者:88名、創立70周年記念出版等委員会	4. 発行年 2019年
2. 出版社 (公社)日本木材加工技術協会	5. 総ページ数 179
3. 書名 最新木材工業事典 [新版] 第6章 木質材料 42.木材・プラスチック複合材料(WPC)	

1. 著者名 執筆者:71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 547
3. 書名 高分子材料の劣化・変色対策 第1章 第8節 木材・プラスチック複合材(WPC)の気象劣化	

〔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	片岡 厚 (KATAOKA Yutaka) (80353639)	国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・科 長 (82105)	

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