

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：82105

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24780173

研究課題名(和文) 木材由来の相溶化剤による混練型WPCの物性向上に関する研究

研究課題名(英文) Improvement of mechanical and weathering properties of wood-plastic composites (WPCs) by compatibilizers prepared by wood solvolysis

研究代表者

小林 正彦 (Masahiko, KOBAYASHI)

独立行政法人森林総合研究所・木材改質研究領域・主任研究員

研究者番号：00397530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：林地残材等の未利用木質バイオマスの有効利用法の一つに木材-プラスチック複合材料(WPC)がある。WPCの主用途はエクステリア材料であるが、衝撃強度が低いことに加え、長期利用による耐候性の低下等が問題となっている。これらの解決のためには親水性の木粉と疎水性のプラスチックの界面の相溶性を向上させることが有効である。本研究では、木材の加溶媒分解反応により親水鎖または疎水鎖を持つ木材由来の相溶化剤の調製し、これによる耐衝撃性、耐候性の向上を目的として検討を行った。力学物性試験および促進耐候性試験の結果、疎水鎖を持つ加溶媒分解生成物の添加によりWPCの衝撃強度、耐候性が向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Wood-plastic composites (WPCs) are one of the effective uses of unutilized woody biomass such as forest residues. However, characteristics of WPCs such as lower impact strength and lack of weatherability restricts expansion of WPCs for the long term exterior use. To improve these characteristics, it is important to improve the compatibility between hydrophobic plastic and hydrophilic wood flour. In this study, we prepared natural compatibilizers which have hydrophobic chains or hydrophilic chains by solvolysis reaction of wood, and investigated compatibilizers' effects on impact strength and weatherability of WPCs. Results of Charpy impact test and accelerated weathering test revealed that the solvolysis products of wood with hydrophobic chains clearly improve the impact strength and weatherability of WPCs.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学 木質科学

キーワード：木材-プラスチック複合材料(WPC) 加溶媒分解 相溶化剤 衝撃強度 耐候性

1. 研究開始当初の背景

木粉とポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン系熱可塑性プラスチックを加熱下で混練し複合させた「木粉・プラスチック複合材料 (Wood-Plastic Composites: WPC)」は、製造方法が容易であり、廃棄物としての木粉やプラスチックを原料にできることから、石油系プラスチックを代替する環境適合材料として、近年世界中でその生産量が急増している材料である。世界における WPC の 2010 年の年間生産量は、北米 100 万トン、中国 30 万トン、欧州 17 万トンを含め 150 万トンであり、2003 年の生産量 60 万トンと比較して倍増している。我が国でも、バイオマスの有効利用という観点から、近年高い注目を集めている。2010 年の国内生産量は約 4 万トンであり、これから成長が見込まれる産業である。既存の WPC 製品の多くは木材とポリオレフィンを用いて製造されており、80%以上がデッキ用材等の屋外用途である。デッキ材に使われる木粉の配合比率(木粉率)50%程度の WPC ではポリオレフィンと比較し、曲げ強度や引っ張り強度等の性能が高く、木材と比較して耐水性、寸法安定性に優れるため、近年、国内での屋外デッキの半数以上が WPC に置き換わっている。一方で、長期使用例の増加に伴い、様々な問題が顕在化してきた。具体的には、低い衝撃強度や、紫外線劣化によるチョーキング発生等であり、これらを解決するための技術開発が望まれている。また、WPC の耐久性については木粉の木粉率の影響が大きいことが知られている。このため、WPC 中の木粉率を簡便な手法で定量的に分析する技術の開発が必要とされている。

2. 研究の目的

(1) WPC の物性に及ぼす加溶媒分解木材の添加効果

WPC は親水性の木粉と疎水性のプラスチックの混合物であるため、それらの界面の性状が WPC の物性に大きく影響を及ぼす。このため、様々な界面活性剤により界面性状を変化させ WPC の諸物性を向上させるための技術開発が行われている。

界面活性剤は一分子中に親水基と疎水基を併せ持った両親媒性の物質であることから本研究では、WPC 用の新規添加剤として、疎水性のステアリルアルコールを用いて木材を加溶媒分解することにより、木材成分に疎水鎖を付加した加溶媒分解木材を調製

した。また比較対照として、親水性のポリエチレングリコール(PEG)を用いて木材成分に親水鎖を付加した加溶媒分解木材を調製した。スギ木粉とポリプロピレン (PP) を主原料とし、木材由来の添加剤を 5~20% の割合で添加して WPC の製造を行った。促進耐候性試験による評価を行い、加溶媒分解木材の添加が WPC の耐候性に及ぼす影響について検討を行った。

(2) 示差走査熱量法および赤外分光分析法による WPC 中の木材および PP の定量分析

WPC は屋外耐久性が比較的高いことから主にデッキ材等のエクステリア材料として利用されているが、その耐水性や耐朽性については、木粉率の影響が大きいことが知られている。それゆえ WPC 製品中の木粉及びプラスチックの配合比率(木粉率、プラスチック率)を簡便な手法で定量的に分析する技術の開発は、WPC をエクステリア材料として利用するうえで重要な課題である。

そこで本研究では、WPC 中の木材率及びプラスチック率の簡便な定量法の開発を目的として、スギ木粉とポリプロピレン (polypropylene: PP) を混練し製造した WPC を用い、示差走査熱量分析 (DSC) 全反射法によるフーリエ変換赤外分光分析 (FTIR-ATR) により定量分析を行った。

3. 研究の方法

(1) 加溶媒分解木材の調製方法と加溶媒分解木材を添加して製造した WPC の物性評価方法

ステアリルアルコール(1-octadecanol)、ポリエチレングリコール (PEG6000) を溶媒として用い、木材の加溶媒分解を行った。反応はスギ木粉(粒径 150 μm 以下)を用い、木粉と等量の溶媒を攪拌混合し、還流下で、150 のオイルバス中で加熱することにより行った。様々な条件で調製した加溶媒分解生成物をポリプロピレン(PP)、スギ木粉と様々な割合で混合し、二軸混練押出成形機により 180 で混練・成形することにより混練型 WPC 試験片を作成した。試験片の動的粘弾性測定を行い、添加剤の影響を評価した。動的粘弾性試験には、レオメーター (TA サイエントフィック社製、ARES) を用い、昇温速度 5 /min で -80 から 160 の温度範囲の測定を行った。また、万能力学試験機 (島津製作所製、オートグラフ) を用いて曲げ強度試験を行った。更に、

シャルピー衝撃試験機を用いて衝撃性試験を行い、耐衝撃性を評価した。耐候性試験はキセノンアークランプ光源、耐候性試験機（アトラス社製、Ci4000 Xenon Weather-Ometer）を用い、照射 120 分間に 18 分散水、ブラックパネル温度 65 ± 2 、340nm の照射強度が 0.51 W/m^2 の条件で、暴露時間 500 時間までの耐候性を色差、チョーキング色差で評価した。

(2) DSC 法および FTIR-ATR 法による WPC 中の木粉率および PP 率の定量分析に用いた測定試料の調製と分析方法

スギ木粉、ポリプロピレン（E-200GP：プライムポリマー社）を二軸混練機で押し出し、木材含有量の異なる WPC を製造した。押出条件は 180、スクリューの回転速度 10rpm とし、幅 20mm、厚さ 4mm の T-ダイを用いて成形を行った。

DSC 分析：DSC 分析には（DSC-Q100：TA インストルメンツ社）を用いた。比熱容量の校正にはサファイアを用い、温度校正にはインジウム（ $T_m=156.60$ ）を用いた。測定にはアルミ製の密封型パンを用い、窒素雰囲気下（50ml/min）で、昇温速度 10 /min で 25 から 220 まで昇温して分析を行い、2 分保持した後、冷却速度 10 /min で 25 まで冷却下での測定を行った。分析試料には木材率の異なる WPC サンプル断面の薄切片を用いた。

PP の配合比率（PP 率）定量のための検量線の作成にあたっては、ベースラインを 50 から 200 の間に引くことにより WPC 試料の融解に伴う吸熱ピーク面積を求め、PP の融解エンタルピー変化量（ H_m ）を算出した。同様に、再結晶化に伴う発熱ピークの面積から PP の再結晶化エンタルピー変化量（ H_c ）を算出した。3 回の測定により得られた H_m 、 H_c の平均値を PP 率に対してプロットし、最小二乗法により線形近似した。

FTIR-ATR 分析：フーリエ変換赤外分光分析装置（日本分光株式会社 FT/IR-470 plus）と一回反射 ATR 装置（日本分光株式会社 PR0450-S）を組み合わせ、波数 $4000\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の赤外吸収スペクトル分析を行った。試料を ZnSe 結晶板の上に置き、直径 2mm の金属治具を用いて一定圧力で押し付け、密着した状態で、表層部分の赤外吸収スペクトルを分析した。測定条件は、積算回数 16 回、分解能 4 cm^{-1} とした。

木粉率および PP 率定量のための検量線の作成にあたっては、木粉由来のピークと PP 由来のピークの高さ比（木粉/PP ピーク高さ比）を求め、木粉と PP の質量比（木粉/PP 質量比）に対してプロットし、最小二乗法により線形近似した。なお、木粉由来のピークとして 1033 cm^{-1} の吸収と 1509 cm^{-1} の吸収を選択し、それぞれ、 $1184\text{-}919 \text{ cm}^{-1}$ 間と $1528\text{-}1492 \text{ cm}^{-1}$ 間にベースラインを引くことによりピーク高さを求めた。PP 由来のピークとしては 1374 cm^{-1} の吸収を選択し、 $1400\text{-}1309 \text{ cm}^{-1}$ 間にベースラインを引くことによりピーク高さを求めた。

4. 研究成果

(1) 混練型 WPC の物性に及ぼす加溶媒分解木材の添加効果

耐衝撃性評価

1-octadecanol、あるいは PEG6000 を用いて木材を加溶媒分解した。加溶媒分解生成物（SWC）を粉末にし、表 1 に示した割合で添加し、WPC を製造した。1-octadecanol を用いて調製した加溶媒分解生成物を SWC₀、PEG6000 を用いて調製した加溶媒分解生成物を SWCP とし、添加率を下付き文字で示した。

表 1 SWC₀、SWCP を添加して製造した WPC の配合

試料名	木粉(g)	PP(g)	SWC(g)
SWC ₅ or SWCP ₅	95	95	10
SWC ₁₀ or SWCP ₁₀	90	90	20
SWC ₂₀ or SWCP ₂₀	80	80	40
Control	100	100	0

SWC₀ を用いて製造した WPC の衝撃試験の結果を図 1 に示す。

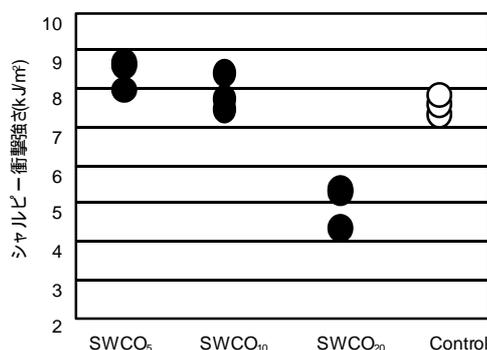


図 1 SWC₀ を添加して製造した WPC のシャルピー衝撃強さ

SWC₅ は、衝撃強さが加溶媒分解木材を添加していないコントロールと比較して約 10% 向上し、SWC₁₀ においてもコントロールと比較して約 5% 向上したが、SWC₂₀ では著しく低下した。

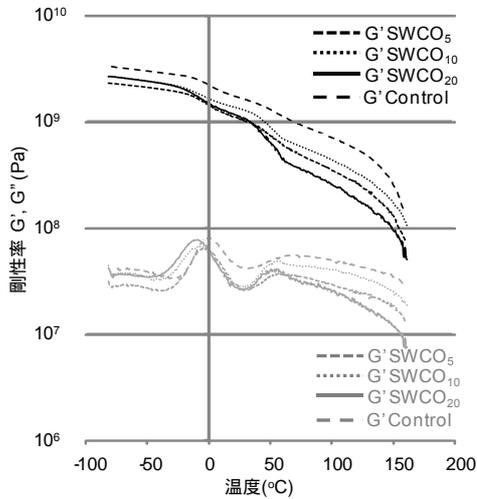


図2 SWCOを添加して製造したWPCの動的粘弾性の温度依存性

動的粘弾性測定の結果を図2に示す。SWCOの添加量の増加に伴い、PPのガラス転移温度が低温領域にシフトすることが示された。この結果は、SWCOの添加により、木材とPPの界面性状が変化したことを示唆しており、これが衝撃強度性能向上の原因となっていると考えられる。一方、SWCPを用いて製造したWPCにおいては衝撃性能の向上は認められなかった。

耐候性評価

図3に促進耐候性試験500時間までの試験片の変色を色差で評価した結果を示す。

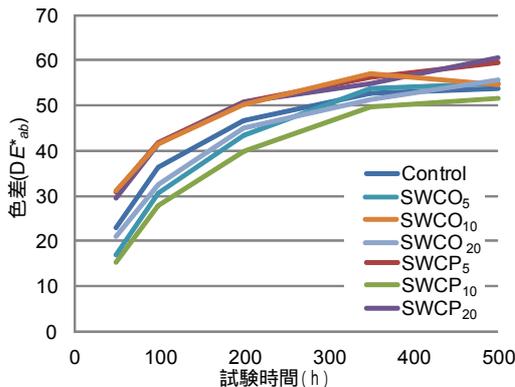


図3 促進耐候性試験によるSWCを添加して製造したWPCの変色

SWCPを添加して製造したWPCおよび、SWCOを添加して製造したWPC共に、コントロールと同様、試験初期から急速に変色を生じ、試験300時間までにいずれも表面が白色化した。また、SWCP、SWCO共に添加量を増加しても変色傾向に大きな違いは認められず、これらの添加は変色抑制には効果がないことが判明した。

図4に促進耐候性試験500時間までのチョーキング発生をチョーキング色差で評価した結果を示す。SWCPを添加したWPCにおいては、コントロール以上のチョーキング発生が認められた。特にSWCPを20%添加し

た場合には試験初期に著しいチョーキング発生が認められた。一方、SWCOを添加したWPCにおいては、試験200時間後までほとんどチョーキング発生が認められず、試験500時間を経ても、コントロールと比較して明らかにチョーキング発生が抑制された。さらに、SWCO添加量を増加させるに従い、チョーキング抑制効果が高まることも明らかとなった。

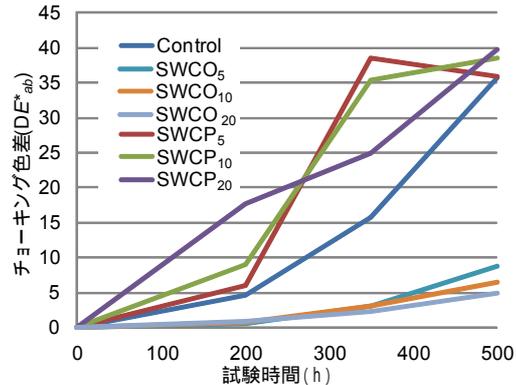


図4 促進耐候性試験によるSWCを添加して製造したWPCのチョーキング発生挙動

表面粗さ試験、顕微鏡観察、FTIR分析により促進耐候性試験前後の表面性状を評価した結果、SWCOを添加したWPCにおいては比較的均一なPPの連続相が表層に形成されることにより、気象劣化によるチョーキング発生が抑制できることが示唆された。一方、チョーキングの発生が抑制できたWPCであっても、紫外線照射の影響による木粉の白色化を抑えることは困難であり、図3に示すように他WPCと同様に白色化が進行することが示された。

以上のように、1-octadecanolを用いて疎水鎖を付加した加溶媒分解木材を添加することにより、木材とPPとの界面の性状が改善され、WPCの衝撃性能の向上が認められた。また、同時に流動性、分散性が向上したため、WPCの表面性状が向上し、チョーキング発生が抑制できることが示された。

(2) 示差走査熱量法および赤外分光分析法によるWPC中の木粉率の定量分析

DSCによるWPC中の木粉率およびPP率の定量分析

PP率を40、45、50、60、70、80%として製造したWPCのDSC分析を行った。PP率の増加に伴い、融解に伴う吸熱ピーク及び再結晶化に伴う発熱ピークの増大が認められた。再結晶化に伴うエンタルピー変化量 (H_c)、融解に伴うエンタルピー変化量 (H_m)を求め、図5に示したように検量

線を作成し、下記の回帰式を得た。

$$H_c : y = 1.2065x - 7.7262$$

$$H_m : y = 1.1185x - 1.5719$$

PP 含有率と H_c 、 H_m の間の決定係数 (R^2) はどちらも 0.99 であった。

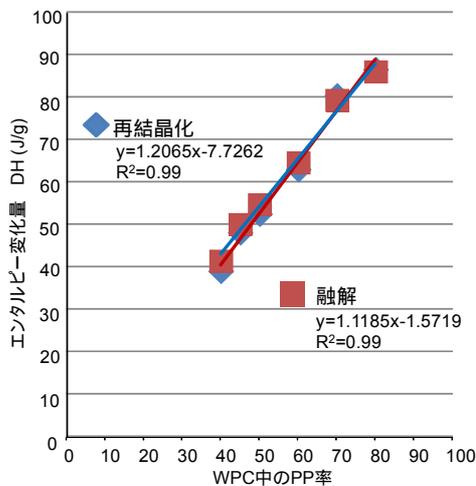


図5 WPC中のPP率とPPの再結晶化、融解に伴うエンタルピー変化との関係

記号 : 結晶化、融解

従って得られた回帰式により、DSC 測定で得られたエンタルピー変化量から PP 率を算出できることが明らかとなった。これにより、木粉と PP のみを原料に用いた WPC を用いた単純な系においては、PP 率と木粉率の和が 100% であることから、PP 率から木粉率の算出が可能である。

FT-IR による WPC 中の木粉率および PP 率の定量分析

木材/PP 比の異なる WPC の FTIR 分析の結果、PP 由来のピークに関しては、最も強い吸収としてメチル基の C-H 結合の対称変角振動が、 1374cm^{-1} 付近に認められた。一方、木材由来のピークに関しては、最も強い吸

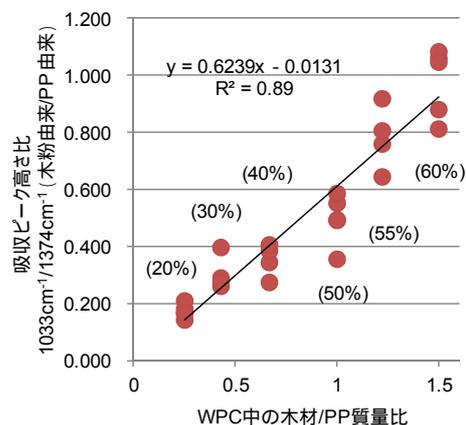


図6 木材/PP質量比とIRスペクトルにおける吸収ピーク高さ比($1033\text{cm}^{-1}/1374\text{cm}^{-1}$)との関係

注 括弧の中の数字は木粉率を示す。

収としてセルロース・ヘミセルロース及びリグニン由来の C-O-C 結合の対称伸縮振動

が 1033cm^{-1} に認められた。また、ピーク強度は低いですが、木材成分の一つであるリグニンの芳香核の骨格振動が 1509cm^{-1} に認められた。図 6 は、木材由来の 1033cm^{-1} と PP 由来の 1374cm^{-1} のピーク高さの比と木材と PP の質量比 (木材/PP 比) の関係を示している。最小二乗法により線形近似を行った結果下記の回帰式を得た。

$1033\text{cm}^{-1}/1374\text{cm}^{-1} : y = -0.6239x - 0.0131$
決定係数 (R^2) は 0.89 であり、木材由来のピークと PP 由来のピーク高さの比と木材/PP 比との間には高い相関があることが明らかとなった。すなわち、上の式を用いることにより、木粉と PP を任意の配合で混練し製造した WPC の 1033cm^{-1} と 1374cm^{-1} のピーク高さの分析結果から、木材率を導くことが可能であることを明らかにした。次に、 1509cm^{-1} は木粉中の多糖類や PP のアルキル鎖の影響を受けにくく、単独で出現することが知られていることから、木材由来のピークとして選択し、同様の検討を行った。

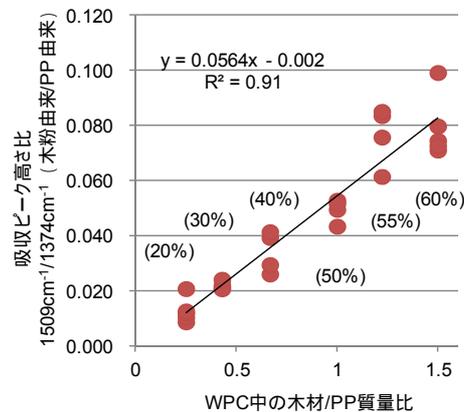


図7 木材/PP質量比とIRスペクトルにおける吸収ピーク高さ比($1509\text{cm}^{-1}/1374\text{cm}^{-1}$)との関係
注 括弧の中の数字は木粉率を示す。

図 7 は、 1509cm^{-1} と 1374cm^{-1} のピーク高さの比と木材/PP 比の関係を示している。ピーク高さは、 $1528-1492\text{cm}^{-1}$ 間にベースラインを引くことにより求めた。同様に最小二乗法により線形近似を行った結果下記の回帰式を得た。

$1509\text{cm}^{-1}/1374\text{cm}^{-1} : y = 0.0564x - 0.002$
決定係数 (R^2) は 0.91 であり、 $1509\text{cm}^{-1}/1374\text{cm}^{-1}$ 比と木材/PP 比の間の相関は $1033\text{cm}^{-1}/1374\text{cm}^{-1}$ 比との相関よりやや高いことが示された。C-O-C 結合由来のピークは木材の主要 3 成分の吸収が重なっているため、ヘミセルロース等の熱に弱い成分が、混練成型時の加熱 (180°C) により変性する可能性がある。それに比べ、リグニン

の芳香核由来のピークは単独のピークであることに加え、比較的加熱の影響を受けにくい安定したピークであるため、わずかではあるが木材/PP 比との相関が高かったものと考えられる。

以上のように DSC 法による定量分析の結果では、精度が高い検量線を引くことが可能であった。FTIR-ATR 法は、DSC 法と比較するとやや精度が劣っていたが、非破壊でより簡便な定量分析法として、木材由来のリグニンの芳香核由来のピークを基準することで、より精度の高い検量線を引くことができることが明らかとなった。これらの結果から、DSC 法および FTIR-ATR 法により簡便に WPC 中の木粉率、プラスチック率を定量できることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

小林正彦、木口実、片岡厚、石川敦子、川元スミレ、松永正弘、混練型 WPC の耐候性に及ぼす加溶媒分解木材の添加効果、木材保存、査読有、40(1)、2014、8-16

小林正彦、木材の液化と液化木材樹脂の木材接着剤への応用、生物資源利用技術情報誌 グリーンスピリッツ、査読無、8(1)、2013、3-7

小林正彦、久保智史、木口実、片岡厚、松永正弘、川元スミレ、大友祐晋、示差走査熱量法および赤外分光分析法による木材 - プラスチック複合材料 (混練型 WPC) の定量分析、木材保存、査読有、39(1)、2013、7-5

小林正彦、液化木材樹脂の木質パネル用接着剤への応用、日本接着学会誌、査読有、48(11)、2012、24-33

〔学会発表〕(計 8 件)

小林正彦、片岡厚、石川敦子、川元スミレ、松永正弘、木口実、加溶媒分解木粉を原料とした混練型 WPC の物性評価、第 64 回日本木材学会大会、2014 年 3 月 15 日-15 日、愛媛大学、愛媛県、松山市

Masahiko Kobayashi、Makoto Kiguchi、Yutaka Kataoka、Masahiro Matsunaga、Sumire Kawamoto、Yushin Ohtomo、Quantification of polyolefin in wood plastic composites (WPCs) by means of differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy、An International Scientific Congress on Wood-based Chemistry and Its Industrial Applications (WOODCHEM2013)、2013 年 9 月 26 日-27 日、Nancy、

FRANCE

Masahiko Kobayashi、Yutaka Kataoka、Atsuko Ishikawa、Masahiro Matsunaga、Sumire Kawamoto、Makoto Kiguchi、Effects of solvolysis treatment of wood on Physical and Mechanical Properties of Wood-Plastic Composites (WPCs)、6th International Wood fibre Polymer Composites Symposium、2013 年 9 月 23 日-24 日、Biarritz、FRANCE

小林正彦、木口実、片岡厚、松永正弘、川元スミレ、木材由来の添加物を用いて製造した混練型 WPC の耐候性、第 29 回日本木材保存協会年次大会、2013 年 5 月 28 日-29 日、メルパルク東京、東京都、港区

木口実、小林正彦、片岡厚、川元スミレ、松永正弘、松永浩史、大友祐晋、混練型 WPC の屋外暴露試験による耐候性評価、第 63 回日本木材学会大会、2013 年 03 月 27 日-29 日、岩手大学、岩手県、盛岡市

久保智史、橋田光、小林正彦、牧野礼、加藤厚、福田陽子、オノエヤナギ葉/ポリマー混合物の調製と特性、第 63 回日本木材学会大会、2013 年 03 月 27 日-29 日、岩手大学、岩手県、盛岡市

小林正彦、久保智史、木口実、片岡厚、松永正弘、川元スミレ、大友祐晋、示差走査熱量法、赤外分光分析法による混練型 WPC 中の木材及びプラスチック原料の定量分析、第 63 回日本木材学会大会、2013 年 03 月 27 日-29 日、岩手大学、岩手県、盛岡市

Masahiko Kobayashi、Yutaka Kataoka、Masahiro Matsunaga、Sumire Kawamoto、Makoto Kiguchi、Effects of Additives Derived from Lignin on Physical and Mechanical Properties of Wood-plastic Composites (WPCs)、BIOCOMP2012、11th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium、2012 年 11 月 27 日-29 日、Shizuoka、JAPAN

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 正彦 (KOBAYASHI, Masahiko)

独立行政法人森林総合研究所・木材改質研究領域・主任研究員

研究者番号：00397530