

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26292094

研究課題名(和文) 表面にナノスケールフィブリルを有したWPC用木質フィラーの機能開発

研究課題名(英文) Properties of Fibrillated Wood Flour and of Wood-plastic Composites Made with Fibrillated Wood Flour

研究代表者

鈴木 滋彦 (SUZUKI, SHIGEHICO)

静岡大学・農学部・教授

研究者番号：40115449

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,700,000円

研究成果の概要(和文)：木粉をフィラーとした混練型ウッドプラスチックを無機フィラー充填プラスチック等の汎用プラスチック分野に応用するために、新たな木粉製造方法の提案とその木粉を利用した複合材の特性を評価した。新たな木粉粉碎方法として、ディスクミルを用いた段階的な湿式粉碎と乾燥及びこの乾燥した木粉を解繊粉碎する手法を提案した。この結果、粒径が均質化した木粉を簡単に得られるとともに、木粉表面に複合材として補強効果が期待できる毛羽立ち(フィブリル)を形成することが確認された。この木粉を用いて、ポリプロピレンと複合化することで、フィブリルの効果と予想される補強効果が実現した。

研究成果の概要(英文)：A newly developed production method for wood flour was proposed for a wood-plastic composite (WPC) and its mechanical properties were investigated. This production process consists of step-wise wet milling using a disk mill, drying, and dry milling by a disk mill. The developed method makes it possible to easily produce fibrillated and uniformly-sized wood flour. The mechanical properties of polypropylene-based WPC were improved by the addition of the produced wood flour. These results suggest that WPC has the potential to be introduced into the field of automotive plastics.

研究分野：木質科学

キーワード：木質材料 WPC 木粉 湿式粉碎

1. 研究開始当初の背景

木粉をフィラーとし、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂と複合したウッドプラスチックは、性能だけではなく環境的な側面も評価されエクステリア用途を中心に普及している。このような中、近年ウッドプラスチックも含むバイオマス素材とプラスチックの複合材料は、自動車用途や機械部品用途等のフィラー充填プラスチック等の汎用プラスチック分野で高い注目を集めている。ケナフ、麻、大麻等の天然繊維を利用したプラスチックは高い繊維補強効果を有しており[1]、欧州を中心に自動車部材への実用化が進んでいる。さらにバイオマス素材の高い繊維補強効果を活用したセルロースナノファイバーやマイクロフィブリルセルロース等の複合材利用も多く研究されている[2]–[5]。しかしながら、天然繊維やセルロースナノファイバー等はコスト的な課題もあり、国内ではまだ普及していない。一方、ウッドプラスチックは、コスト的にはフィラー充填プラスチック代替として可能性はあるものの、機械的特性において、解決しなければならない点もある。

2. 研究の目的

以上を背景として、このような背景の中、著者らは、木粉表面に微細な毛羽立ち(フィブリル)を形成させ、表面積を高め機械的特性を向上させるフィブリル化木粉利用ウッドプラスチックを提案した[6]。しかしながら、このフィブリル化木粉を産業的に利用する場合、効率的なフィブリルの形成、木粉を微粉化した場合のフィブリル形状の維持、射出成型におけるフィブリルの配向等、実用化に至るまでには多くの課題がある。そこで、本研究では、産業的に簡易な手法でフィブリル形状を有した木粉を粉砕し、得られたフィブリル化木粉を利用したウッドプラスチックの特性を検証することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 実験材料

木粉には 0.5 mm のふるいを通過したスギ (*Cryptomeria japonica*) 間伐材おが粉を使用した。また、プラスチックはランダム系ポリプロピレン樹脂(プライムポリマー社製; PPJ-3021、以下 PP)、木粉と PP の相容性を高めるために、マレイン酸で変性した酸変性樹脂(三洋化成製; ユーメックス 1010、以下 MaPP) を相容化剤として使用した。

(2) 木材の粉砕

おが粉 5 部に対し水を重量比で 100 部添加した木粉スラリーをディスクミル(増幸産業製; マスコロイダー)に投入し、ディスククリアランスを変化させながら段階的に微粉

化した。粉砕条件の詳細を Fig. 1 に示す。本研究ではこの粉砕手法を湿式粉砕、この粉砕で得られた木粉を湿式粉砕木粉と称する。湿式粉砕木粉を 60°C 恒温槽で恒量になるまで乾燥し、再度ディスクミルを用い粉砕した。本研究ではこの処理を解繊処理と呼び、本処理で得られた木粉を解繊処理木粉と称する。

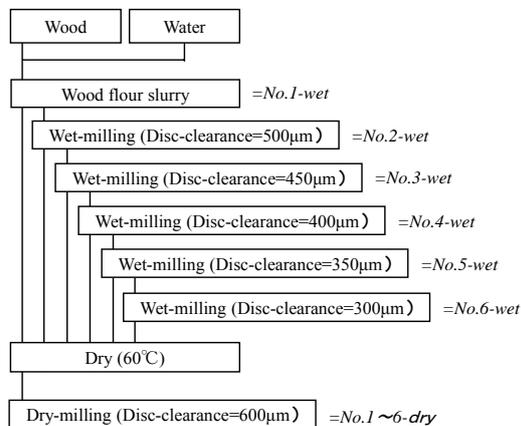


Fig.1 粉砕条件の詳細

(3) 平均粒径の測定

各湿式粉砕及び解繊処理木粉を 0.1 % 以下の水懸濁液に調製し、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置((株)堀場製作所製; LA950)を用いて平均粒子径を測定した。

(4) 電界放射型走査型電子顕微鏡観察

電界放射型走査電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジーズ製; S-4800)を用いて、60°C 乾燥した各湿式粉砕木粉及び各解繊処理木粉の表面を観察した。加速電圧は 1.5 kV とした。

(5) 沈降試験

各湿式粉砕及び解繊処理木粉を固形分濃度 0.025% となるように水で希釈し、カルボキシルメチルセルロース(CMC)を 0.01% 添加、十分に攪拌した。攪拌後の時間に対するスラリーの波長 660nm における透過率を、紫外-可視-近赤外分光光度計(日本分光製; V-670)によって測定した。

(6) ウッドプラスチックの作製

各解繊処理木粉と PP 及び酸変性樹脂を重量比 70 : 28 : 2 の配合でヘンシェル型ミキサ(カワタ製; SMV20)を用い 175°C でマスターバッチ化した。このマスターバッチを木粉充填率が 30% 及び 50% となるように PP と混合し、射出成型(日精樹脂工業製; PS-60E9)にてダンベル形状に成形した。

(7) ウッドプラスチックの評価

ウッドプラスチック射出成型体の強度はテ

ンシロン万能試験機 (A&D 社製 ; RTG-1250) にて JIS A5741 [7] に準拠して測定した。また、成型体を 1 mm 程度に粉碎し、メルトインデクサー (日本ダイニスコ製 ; D4003) にて MFR を測定した。ウッドプラスチック射出成型体を 60°C の温水に 28 日間浸漬した時の重量変化から吸水率を測定した。

4. 研究成果

(1) 各粉碎による木粉の粒度

Table 1 には、含水した状態で段階的にディスクミルにて湿式粉碎した各木粉の平均粒子径 (wet) と、各湿式粉碎木粉を 60°C で乾燥し、再度ディスクミルにてクリアランス 600 μm で解繊処理した木粉の平均粒子径 (dry) を示す。ディスクミルのクリアランスが小さくなるほど平均粒子径は小さくなり、解繊処理木粉の平均粒子径は、湿式粉碎木粉に比べると、若干大きくなった。これは、乾燥により微粒分が凝集したためと考えられる。Fig. 2 には、微粒分が最も多いと考えられるディスクミル処理回数 6 回における湿式粉碎木粉 (No. 6-wet) および解繊処理木粉 (No. 6-dry) の粒度分布を示す。湿式粉碎木粉 (No. 6-wet) で発現した 10 μm のピークが解繊処理木粉 (No. 6-dry) ではほとんどなくなっている。このことから、10 μm 程度の微細な木粉が、乾燥により凝集したと推察される。

一方、Fig. 3 には、各解繊処理木粉の 660nm における透過率の時間変化を示す。ディスクミル処理回数が増えるほど透過率変化は直線に近づいている。ストークスの式 [8] から、粒子サイズが均一であれば、変化は直線的になることから、ディスクミル処理回数が増えることで発生した微細な木粉が乾燥処理により消失し、見かけの粒度が均一に近づいた可能性が示唆された。これらの結果から、木粉粒径が細かくなると (本評価では 10 μm 程度)、60°C 乾燥によって凝集が生じ、その粒径が維持できないことが明らかとなった。

Table 1 木粉の各種性質

No.	Number of	Clearance of disk (μ)	Particle size (μm)		Transmittance (%)	
			Wet	Dry	Wet	Dry
1	0	-	389	418	81.8	80.7
2	1	500	286	245	79.5	78.1
3	2	450	182	201	78.7	80.6
4	3	400	163	205	68.7	70
5	4	350	148	149	64.8	65.3
6	5	300	110	160	59.4	58.2

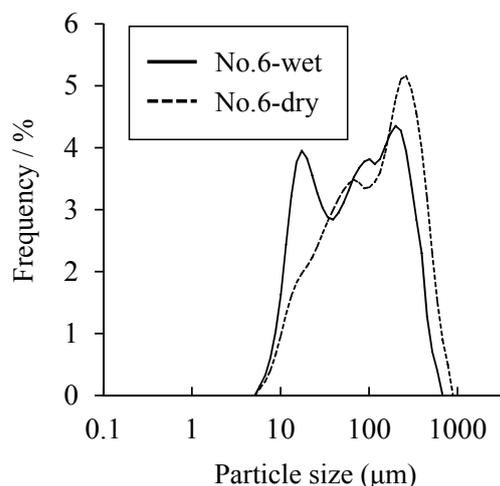


Fig.2 ディスクミル処理 6 回における湿式粉碎木粉および解繊処理木粉の粒度分布

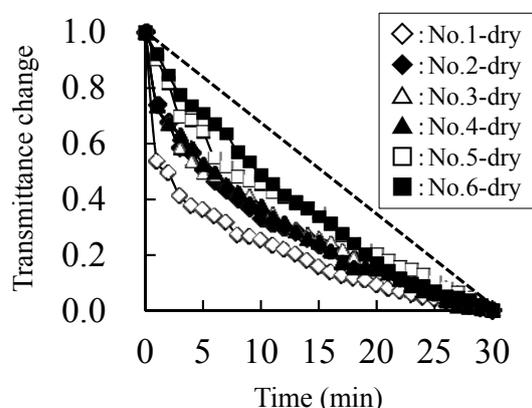


Fig.3 解繊処理木粉の 660nm における透過率

(2) 各粉碎による木粉の表面状態

Table 1 には、CMC 水溶液に湿式粉碎木粉及び解繊処理木粉を攪拌分散し、静止し 30 分経過した時の波長 660nm の可視光透過率を示す。湿式粉碎木粉 (wet) では、平均粒径が小さくなるほど、透過率は低くなっている。これは、攪拌後自重で沈降する木粉の沈降速度が粒径に依存するためであると考えられる。解繊処理木粉 (dry) においても、No. 1 ~ 5 までは、湿式粉碎木粉同様、平均粒子径が小さくなるほど透過率は低くなっている。しかしながら、No. 6-dry は、平均粒径が No. 5 と近似するにも関わらず、透過率が低くなった。これは、木粉の表面形状に起因していると考えられる。

Fig. 4 には、No. 1、3、6 の解繊処理木粉 (dry) の SEM 画像を示す。No. 6 の SEM 画像では、木粉表面に微細な繊維状の筋が見える。これは、同倍率の No. 1、No. 3 には認められない。先の粒度分布の結果から鑑みると、湿式粉碎によって生じた微細な木粉が、60°C 乾燥により木粉表面に付着したと考えられる。また、No. 1 および No. 3 の木粉表面は比較的平滑な

状態であるのに対し、No. 6 の表面には、微細な毛羽立ち (= フィブリル) が認められる。このため、沈降試験においては、このフィブリルが抵抗浮力となって、沈降速度が遅くなり、透過率が低下した要因と考えられる。木粉表面に付着した微細な木粉は、木粉同士の水素結合により形成されたものと考えられる。したがって、水が介在すれば、再度この水素結合が解消し、水の中に再分散することが予想される。しかしながら、SEM 画像からも確認された通り、表面に微細な木粉が付着している解繊処理木粉 (No. 6) は、試験の前処理における水と混合し攪拌した透過試験や粒度分布において、微細な木粉の再分散は認められなかった。これらの結果から、水分子が容易に浸透できない緻密な水素結合状態になっていることが予想される。また、No. 6 で観測されたフィブリルは、木粉表面に付着した微細な木粉がはがれて形成している。これは、木粉表面に付着した微細な木粉が、解繊処理により、部分的に剥離し形成されたと推察される。

以上の結果から、湿式粉碎⇒乾燥⇒解繊処理においては、Fig. 5 に示すような粉碎のモデルを推定した。湿式粉碎により生じた微細な木粉 (Fig5(a)) が、乾燥により互いに凝集しながら木粉表面に付着する (Fig. 5(b))。この微細な木粉が付着した木粉を解繊処理することで、比較的弱い結合部分が剥離し、木粉表面にフィブリル状の毛羽立ちが形成される。このフィブリルは SEM 写真 (Fig. 4 (No. 6)) より、数 μm オーダーの短い形状であるが、水を添加しても剥離しない強固な結合となっていると考えられる。

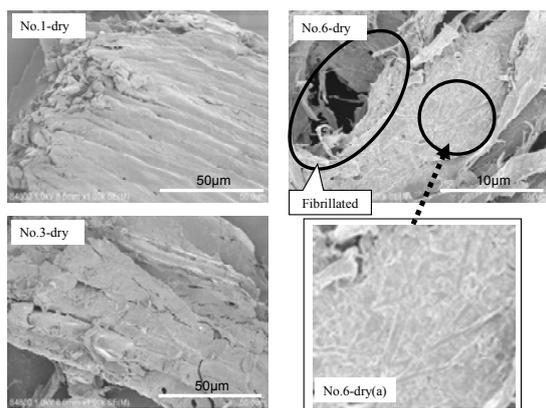


Fig.4 No.1,3,6 の解繊処理木粉の電子顕微鏡画像

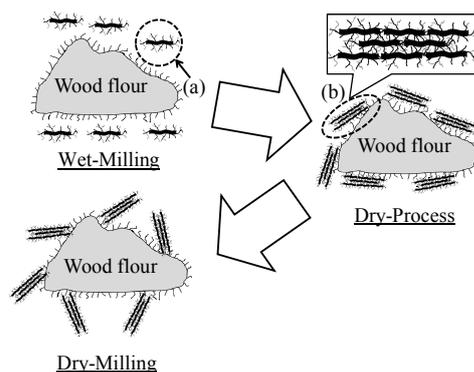


Fig.5 粉碎における木粉のイメージ図

(3) 解繊処理木粉を利用した複合材料の評価
ディスクミル処理回数の異なる湿式木粉を解繊処理した木粉 (No. 2, 4, 6) と PP 樹脂を木粉充填率 30% および 50% で熔融混合した成型体粉碎物の流動性 (MFR) を Fig. 6 に示す。木粉の平均粒子径が小さくなるほど流動性は低い結果となった。木粉充填率が同量の場合、一般的に木粉粒径が小さいほど流動性は高くなる [9] が、本実験では逆に、木粉の平均粒子径が最も小さい No. 6 の流動性が顕著に低下した。これは、前項で確認された木粉表面のフィブリルが、流動時の抵抗となり [6]、流動性が低下したと考えられる。

Table 2 に、前述したコンパウンドを用いた射出成型体の機械的特性を示す。引張強度は、木粉粒径が小さいほど高い結果となった。曲げ強度においても、引張強度と同様の傾向が認められた。ウッドプラスチックにおいては、木粉粒径が小さくなるほど強度特性が低下する傾向が認められる [9]。本研究において、木粉粒径が最も小さい No. 6 が高い引張強度を示した事由としては、前述した木粉表面のフィブリルが関与していると考えられる。一方で、射出成型等流動をさせる成形において、フィブリル自体が配向するため成型体中でフィブリル形状が維持できず、高い強度が得られないという結果もある [6]。本実験にてフィブリルの効果が発現している結果としては、フィブリル自体の太さが μm オーダーの比較的太い形状で、射出成型時の流動による配向が少なかったためと推察される。成型体中におけるフィブリルの効果には、木粉表面に生じたフィブリル同士の絡み合い及び、フィブリルによるベース樹脂へのアンカー効果が考えられる。本結果は、弾性率の向上が認められないことからアンカー効果の影響が強いと予想される。これは、吸水率の向上からも裏付けられる。

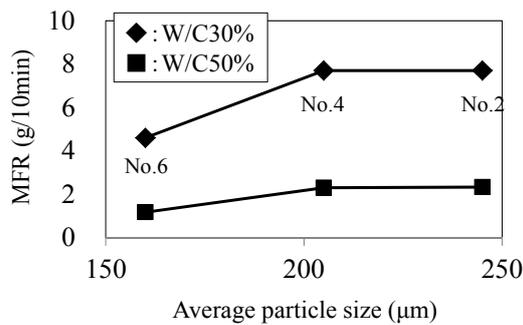


Fig.6 成形体の流動性評価

Table 2 射出成形体の各種物性値

No.	Wood flour content (%)	Tensile strength (MPa)	Bending strength (MPa)	Bending elastic modulus (GPa)	Water absorption (%)
2	30%	35.0	51.9	1.7	0.9
4		35.6	50.9	1.6	0.7
6		37.2	54.7	1.8	0.8
2	50%	42.4	64.5	3.2	10.4
4		43.5	68.9	3.5	9.1
6		48.1	68.4	3.2	8.8

(4)まとめ

本研究では、ウッドプラスチック素材が既存のエクステリア用途以外の自動車用途や機械部品用途等、フィラー充填プラスチック分野への展開を想定し、新たな木粉粉碎技術の検討とその木粉を利用したウッドプラスチックの機械的特性を評価した。

従来の木粉粉碎では、木粉サイズの均質化のために実施する微粒分の除去には手間がかかっていた。本粉碎手法は、逆に、微粒分を利用して木粉表面に付着させることで、均質な木粉を得ることが可能となった。さらに、この表面に付着した木粉は、解繊処理することで、ウッドプラスチックの機械特性向上に寄与するフィブリルに変換することができる。従来、フィブリルは、射出成型等流動を伴う成形において、フィブリル自体が配向し、高い効果が得られなかった。しかしながら、フィブリルサイズを数μmオーダーとしたことで、汎用の射出成型においてもその効果を実現することが可能となった。本研究の成果は、木粉の充填率が低いウッドプラスチックでも応用が可能おり、フィラー充填プラスチック分野で十分実用できる技術成果であると結論付ける。

<引用文献>

[1]合田公一：グリーンコンポジット. 木材工業67(11), 540-544 (2012).
 [2]Abe, K., Iwamoto, S., Yano, H.: Obatinig cellulose nanofibers with a uniform width of 0.15 nm from wood. *Biomacromolecules* 8(10), 3276-3278 (2007).
 [3]Nakagaito, A. N., Yano, H.: Novel high

strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order unit web-like network structure. *Appl. Phys. A* 80(1), 155-159 (2005).

[4]Lee, S.H., Ohkita, T.: Mechanical and thermal flow properties of wood flour biodegradable polymer composites. *J. Appl. Polyme. Sci.* 90(7), 1900-1905 (2003).

[5]Sehaqui, H., Allais, M., Zhou, Q., Berglund, L. A.: Wood cellulose biocomposites with fibrous structure at micro-and nanoscale. *Comp. Sci. Technol.* 71(3), 382-387 (2011).

[6]伊藤弘和, 服部英広, 高谷政広, 岡本 忠, 遠藤貴士, 李承桓, 藤 正督, 寺本好邦, 吾郷万里子, 今西祐志: 高充填ウッドプラスチックにおけるコンパウンドのフィブリル化処理の効果. *繊維学会誌* 67(1), 39-45 (2011).

[7]JIS A 5741: 木材・プラスチック再生複合材. 日本規格協会 (2012).

[8]藤田重文: 粉体粒子の大きさ. ”化学工学入門“, 化学工学編集委員会編, 実教出版, 東京, 1998, pp.74-76.

[9]Isa, A., Minamino, J., Kojima, Y., Suzuki, S., Ito, H., Makise, R., Endo, T.: The influence of dry-milled wood flour on the physical properties of wood flour/polypropylene composites. *J. Wood Chem. technol.* 36(2), 105-113 (2015).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

①伊藤弘和、大峠慎二、岡本真樹、鈴木滋彦、小島陽一、小堀光、伊佐亜希子、遠藤貴士 フィブリル化木粉の性状とフィブリル化木粉を利用したウッドプラスチックの特性, 木材学会誌, **63**(3)、131-136 (2017), 査読有

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 滋彦 (SUZUKI, Shigehiko)
 静岡大学・農学部・教授
 研究者番号: 40115449

(2)研究分担者

小島 陽一 (KOJIMA, Yoichi)
 静岡大学・農学部・准教授
 研究者番号: 80377796

小堀 光 (KOBORI, Hikaru)

静岡大学・農学部・助教
 研究者番号: 20612881