

持続可能な循環社会に向けたプラスチック複合材料の開発

～天然素材配合による木質充填複合プラスチックの耐候性向上～

化学環境室 海老原 昇
材料技術室 篠田 清

Development of Plastic Composite Material for Resource-Circulating Society with Sustainability
～Natural Compounding Ingredient for Improving Weatherability of Wood Plastic Composite～

Noboru EBIHARA, Kiyoshi SHINODA

サンブスギ70%, ポリプロピレン (PP) 30%の木質複合プラスチックについて、天然素材の配合率を70%に保持し、サンブスギ木炭、鉍物及び市販の紫外線吸収剤を添加して射出成形により作成した試験片の耐候性をスーパーキセノンウェザーメーターを使用した促進暴露試験と実暴露試験により比較した。180W/m²(300-400nm), 200時間, 降雨有りの試験では、添加無し試料の色差 ΔE^*ab は45.3だったが、木炭3%及び5%の添加で5.7及び2.9に低下した。試験片の曲げ応力は、添加無し, 木炭3%及び5%でそれぞれ, 74.7MPa, 77.7MPa及び79.9MPaであり、全体量の5%までの木炭添加では曲げ強度の低下は認められなかった。また、比較的簡単に測定できる吸水率試験により、木質複合材料の耐候性のスクリーニングが可能であることが示唆された。

1. はじめに

世界で年間 2.45 億トン生産されるプラスチックは我々の生活に必要なものとなっている。しかし、近い将来の石油資源の枯渇問題を考慮すると、バイオマス資源を石油由来のプラスチック代替品として有効利用していくことが必要となる。

木や草として蓄えられている資源の量は、炭素に換算すると地球上で 1.5 兆トンに達する。これは、石油・石炭としての埋蔵量の 1/7 に相当する。

我々は本県に賦存する地域資源である“サンブスギ”をはじめとする未活用バイオマスの有効利用を目的とした「千葉県木質バイオマス新用途開発プロジェクト」(平成 16-22 年度)に参加してきた。同プロジェクトでは、「高機能木炭部会」⁽¹⁾及び「木質プラスチック部会」⁽²⁾の活動をとおして技術の開発及び普及の支援を実施した。

それらの活動等の中で木質充填プラスチック(WPC)の性能向上を検討し、成形性及び強度性能の向上を図ってきた。しかしながらバイオマスの比率を高めると、耐候性及び耐光性が低下してしまう⁽³⁾問題があり、用途が制限される理由の一つとなっている。そこで、先に述べた未活用バイオ

マス由来の木炭を含む天然素材の添加による高木質充填複合材の耐候性及び耐光性の向上を目指した。

2. 実験

2.1 試料

木質は千葉県産サンブスギ木部の木粉をプラスチックはプロピレン・エチレン共重合体(ブロックPP) PMA20V (サンアロマー, MFR45) 及び市販の酸変成PPを使用した。

木炭は千葉県産サンブスギを使用してウッドリサイクル協同組合の炭化炉で作製したものを使用した。天然鉍物の一つで、プラスチックへのフィラーとして使用されている⁽⁴⁾ドロマイト(主成分CaMg(CO₃)₂)は栃木県産のものを使用した。また、PPの光安定剤として一般的に使用されている市販のヒンダードアミン系光安定剤(HALS)及びベンゾトリアゾール系光吸収剤を使用した。

2.2 装置

WPCコンパウンドの作製は熔融混合装置(エムアンドエフ・テクノロジー)⁽⁵⁾, WPCと各種添加

物の混合はペレタイザー付属の二軸式押出混練ZRO15TW-16MG-NH(テクノベル)を使用した。

試験片の色彩測定は色彩計CT-210(コニカミノルタ)、曲げ強さ測定は万能引張圧縮試験機テンシロンRTC-1150A(エーアンドデイ)を使用した。

木炭の粒度分布測定にレーザー回折散乱式粒度分布装置LA-920(堀場製作所)、木炭の添加量測定に示差熱-熱重量TG/DTA6300(エスアイアイナノテクノロジー)を使用した。

耐候性及び耐光性の評価はスーパーキセノンウェザーメーターSX-75(スガ試験機)を使用した。

2. 3 WPCコンパウンドへの添加

耐候性及び耐光性向上を目的としたWPCコンパウンドへの添加は、それぞれ以下に述べる方法で実施した。

ドロマイト含有WPCは木粉とPPを熔融混合する際に、木粉と同量のドロマイト粉末を添加し作製した。

木炭添加WPCは木質76%のWPCコンパウンドに木炭とブロックPPを添加して二軸押出混練機及びペレタイザーで作製した。混練中に木炭が一部飛散して、ペレット作製後の正確な木炭含有量が不明であるため、JISK6226-1の方法でTG/DTAを使用して炭素分を測定し木炭添加量を求めた。

市販の光安定剤を添加したWPCも二軸押出混練機及びペレタイザーを使用して作製した。

2. 4 WPCダンベル試験片の作製

試験片は射出成形により木質含有量70%になるように作製した。試験片の形状はJISK7162(ISO527-2)で規定される1A形試験片(厚さ4mm)とした。

成形条件は金型温度60℃、樹脂温度180℃、回転速度100rpm、射出圧力100MPa及び保持圧力35MPaに設定した。射出成形した試料の配合比率は以下のとおり。

T1:スギ木部:70, PP:30

T2:スギ木部:67, 木炭:3, PP:30

T3:スギ木部:65, 木炭:5, PP:30

T4:スギ木部:70, 光安定剤*:4, PP:26

T5:スギ木部:35, ドロマイト:35, PP:30

※HALS:2, ベンゾトリアゾール系光安定剤:2

なおすべての試料で全体の3%相当の酸変成PPを添加してあり、同量のPPを減らしてある。

耐候性、耐光性、曲げ強さ及び吸水率試験はこれらの試料を使用した。

2. 5 物性測定

曲げ特性はJISK7171(ISO178)の方法により測定した。試験片は温度 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、RH $50\pm 5\%$ で48時間以上状態調節し、同じ温湿度の条件で測定した。試験速度は5mm/minに設定した。

吸水率はJISA5905の方法を適用し、試料は強度試験と同様のダンベル試験片を用いて、温度 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、RH $65\pm 5\%$ で恒量にした後に、 $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ の水中に24時間浸漬した際の重量変化から吸水率を求めた。

また、木炭の射出成形前後の粒度変化を比較するため、射出成形した試験片を窒素雰囲気中で 550°C 、15分加熱分解し残った炭素分の粒度分布を測定した。

2. 6 促進及び屋外暴露試験

促進暴露試験はJISB7754規定のスーパーキセノンウェザーメーターを使用して、屋外を想定した降雨有りの耐候性試験と屋内を想定した降雨無しの耐光性試験をそれぞれ200時間実施した。

耐候性試験の試験条件は以下のとおり

・降雨有り

照射強度:180W/m²(300-400nm)

ブラックパネル温度:83±3℃

相対湿度:50±5%(照射のみ時)

インナーフィルター:石英

アウターフィルター:275nm

降雨サイクル:48分間照射, 12分間照射+噴霧

・降雨無し

照射強度:180W/m²(300-400nm)

ブラックパネル温度:83±3℃

相対湿度:50±5%

インナーフィルター:石英

アウターフィルター:320nm

屋外暴露試験はJISK7219(ISO877)規定の直接暴露試験法(A法)及びアンダーグラス屋外暴露試験法(B法)で、千葉市内の庁舎屋上に仰角

45° に設置した暴露台 (図 1) を使用して、2010 年 12 月より 1 年間の予定で実施している。

それぞれの暴露試験中に一定時間毎に試料を取り出し色彩を測定した。色彩は D65 光源を使用し L*a*b*表色系で測定し、色差を求めた。また、促進暴露試験終了後に曲げ特性を測定し、試験前後で比較した。



A 法: 直接暴露台 B 法: アンダーグラス暴露台

図 1 屋外暴露台

3. 結果と考察

3. 1 促進暴露試験結果

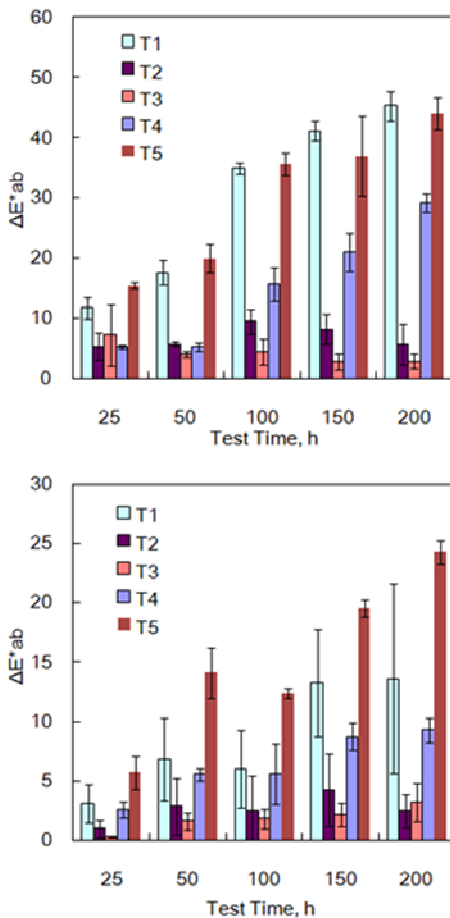


図 2 促進暴露試験時の色差

(上)耐候性, (下)耐光性試験

耐候性試験 (降雨有) 及び耐光性(降雨無)を实

施した際の 25,50,100,150,200 時間経過後のそれぞれの試料の色差 ΔE^*ab を図 2, 試験前後の試験

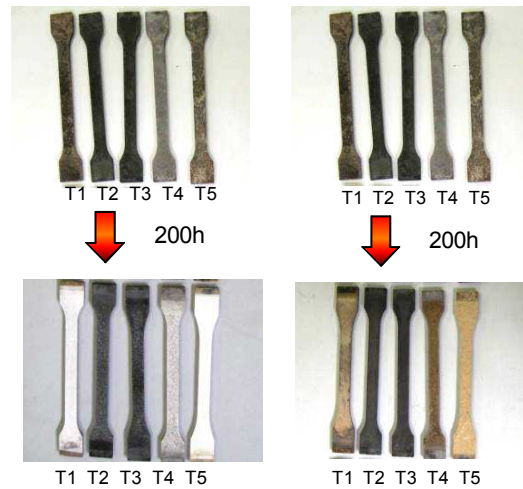


図 3 促進耐候性(左)及び耐光性試験時の試験片

片写真を図 3 にそれぞれ示す。

降雨の有無にかかわらず木炭を添加した試料の色差が比較的小さな値を示した。また、木炭添加量の多い試料がより小さな色差を示した。市販の光安定剤についても添加無しを試料と比較すると色差が小さくなっていることが認められるが、木炭を添加した試料ほどの効果は見られなかった。また、ドロマイト添加試料は降雨の有無にかかわらず色差が増加した。

ドロマイトなどの鉱物は光に対して安定していると考えて添加試料に選択したが、WPC との混合物では光による影響が大きくなってしまった。また、市販の光安定剤は塩基性のため添加している酸変成 PP や木質に含まれる酸性物質によって一部が壊れてしまい効果が小さくなっていると考

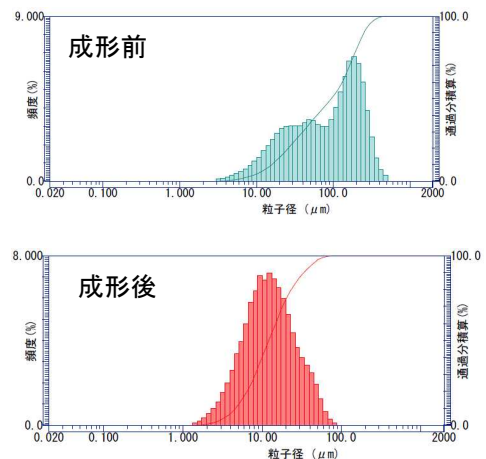


図 4 木炭の粒度分布

えられる。木炭添加試料で色差が小さくなった理由として木炭に含まれるカーボンが紫外線を吸収しているためと考えられる。

図4は処理していない木炭と射出成形した試験片を窒素雰囲気中で熱分解後に残った炭素分の粒度分布を比較したものである。粒度分布の測定結果の比較より、凝集していた木炭がコンパウンド化の際に解砕され、メジアン径：12.2 μm の粒度分布に変化していることがわかる。木炭が添加されたWPC内で比較的均一に分布して、紫外線を吸収したと推察される。

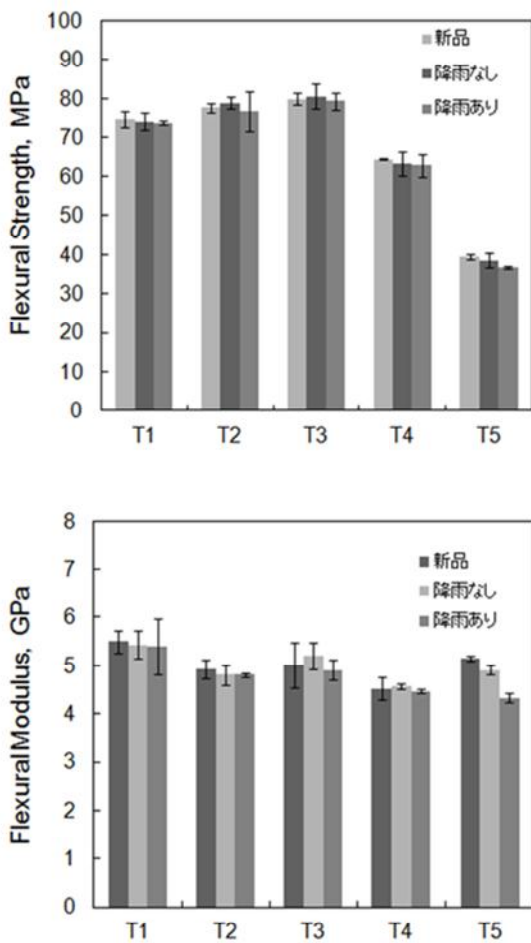


図5 促進暴露試験 200 時間後の曲げ特性

図5上は200時間の促進暴露試験前後の曲げ強さを比較したものである。暴露試験後に強度が若干低下する傾向を示したが、試験片の厚さが4mmのため降雨有りの場合においても明確な変化は認められなかった。試験片自体の比較では、光安定剤及びドロマイト添加で初期強度の低下が見られたが、木炭添加による強度の低下は認められな

った。ドロマイトを添加した試料は、ドロマイト成形品自体の強度が低いことと、ドロマイトと他の成分の相溶性が低いことが強度低下の原因と考えられる。また、天然物の含有量を70%に固定しているため、市販の光安定剤を添加した試験片ではPP含有量が減少したことが強度低下の原因と考えられる。

図5下は200時間の促進暴露試験前後の曲げ弾性率を比較したものである。曲げ強さ同様に暴露試験後、弾性率が若干低下する傾向を示したが、明確な変化は認められなかった。添加無しの試料と比較して、添加物を入れた試料の曲げ弾性率がわずかに低下する傾向が見られたが、いずれも曲げ強さと比較すると大きな差は見られなかった。

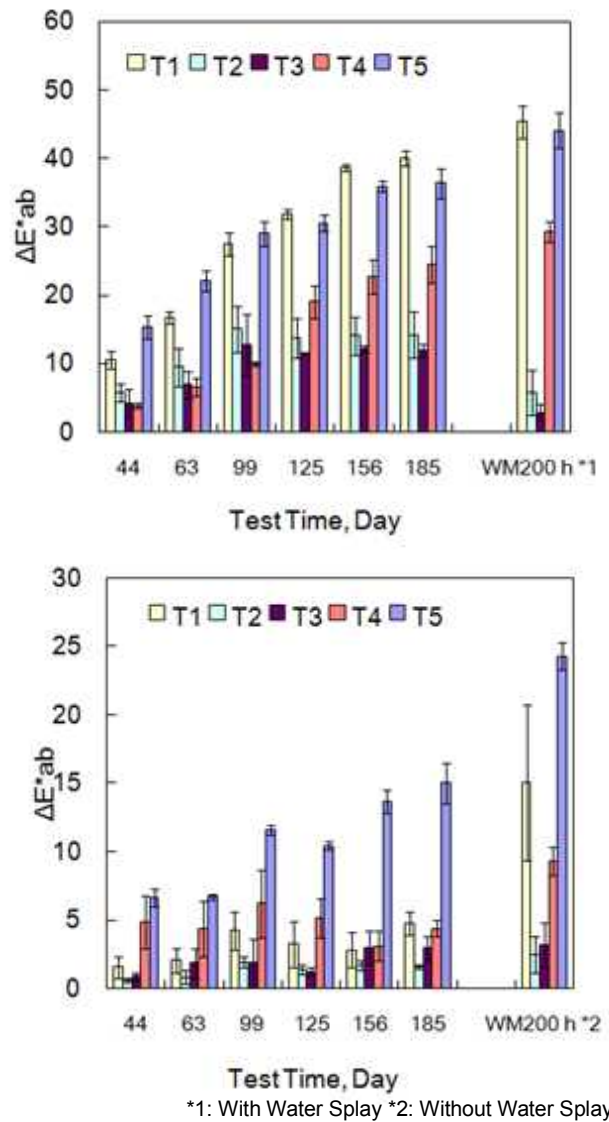


図6 屋外暴露試験時の色差
(上)直接暴露, (下)アンダーガラス暴露

3. 2 屋外暴露試験（途中経過）

図6上は185日間の直接暴露試験結果と200時間の降雨有促進暴露試験(WM200h*1)を実施した際の色差を比較したものである。促進暴露試験結果と比較して、試料毎の値の大きさの順序は同じであるが、添加無試料の値が比較的小さく相対的に添加剤による効果が小さくなっている。特に市販の光安定剤を添加したときの差が小さくなった。

図6下は185日間のアンダーグラス暴露試験結果と200時間の降雨無促進暴露試験(WM200h*2)を実施した際の試料毎の色差を比較したものである。こちら、直接暴露試験結果(図6上)と同様に木炭添加による減少効果が小さくなっている。

促進暴露試験と屋外暴露試験で添加剤の効果等に異なる傾向を示している理由は現時点で不明であるが、気象データ(積算降雨量, 積算温度, 全天日射量, CI等)との比較や可能であれば分光色差計でのデータ採取を実施したい。

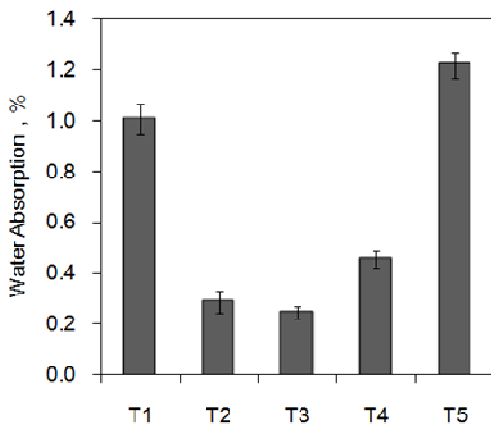


図7 試験片の吸水率

3. 3 吸水率試験

20°C, 24h 浸漬後のそれぞれの試料の重量変化から吸水率を求めた(図7)。添加剤無しの試験片の吸水率1.0%と比較して、木炭3%, 5%及び光安定剤添加試験片の吸水率はそれぞれ0.3%, 0.2%及び0.5%と低下した。これに対して、ドロマイト添加試験片の吸水率は1.2%と増加した。

試料毎の吸水率と促進暴露試験(降雨有, 無)を200時間実施した際の色差に正の相関が認められた(図8)。このことは、吸水率試験が促進暴露試験のスクリーニングとして適用可能なことを示唆している。

4. まとめ

WPCの耐候性向上を目的に天然素材を含む各種添加剤を検討したところ、以下の結果を得た。

- (1) WPCに木炭を添加することで白化防止効果を認めた。
- (2) WPCに木炭を添加した際、バイオマス含有量が同じ場合は強度の低下が認められなかった。
- (3) 鋳物系の物質を木質と同量使用した場合、成型特性の低下は認められなかったが、強度、耐候性ともに低下した。
- (4) 吸水率と促進暴露試験の色差には正の相関があり、吸水率試験が促進暴露試験のスクリーニングとして適用可能なことが示された。

今後の課題として、可能であれば以下の点を検討したい。

- (1) 分光測色計を使用して波長毎の変化を確認し、色差への寄与を調べる。
- (2) 木炭添加量, 添加方法及び二軸押出機での木炭コンパウンド作成条件を最適化する。
- (3) フィルム状の試験片を用いて屋外暴露による強度低下を調べる。
- (4) 1年間の実暴露試験結果から促進暴露試験とで傾向が異なる事象を明らかにし、要因を探る。

WPCの耐候性に関してご指導いただいた(独)森林総合研究所 木口 実 博士に謝意を表します。

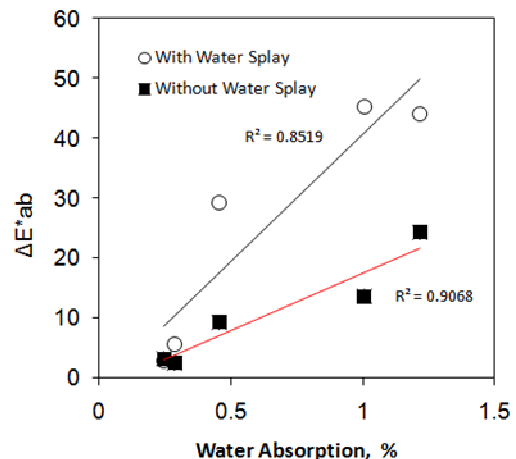


図8 吸水率と促進暴露試験(200h)後の色差

参考文献

- 1) 千葉県木質バイオマス新用途開発プロジェクト 高機能木炭部会 成果報告書 (2009)
- 2) 千葉県木質バイオマス新用途開発プロジェクト

ト 木質プラスチック部会 成果報告書 (2011)

3) 木口実, 片岡厚, 松永浩史, 桃原郁夫, 川元スミレ, 大友 祐晋: 木材保存, **36,52** (2010)

4) 磯文夫, 島田猛, 町長治, 大澤善次郎: 石膏と石灰, **247**, 411 (1993)

5) 特許第 3099064 号: 非熱可塑性セルロース系天然高分子物質からの熱可塑化複合体の製造法, 及びその成形体