

木材・プラスチック複合材の耐凍結融解性評価

大市 貴志, 吉田 憲司, 長谷川 祐*

Durability of Wood Plastic Composites under Accelerated Freeze-thaw Cycling

Takashi OICHI , Kenji YOSHIDA, Yuu HASEGAWA*

抄 録

寒冷地での屋外使用環境下における木材・プラスチック複合材（WPC）の耐久性を評価する目的で、水の存在下で凍結・融解を繰り返す凍結融解試験を1800サイクルまで行い、寸法および機械的特性の経時挙動を測定した。

また、WPCの耐凍結融解性向上に向けた木粉の化学的処理を検討した。その結果、WPCは凍結融解試験により曲げ特性が低下し、低下の度合いはプラスチックの種類および木粉の種類により異なっていた。WPCの耐凍結融解性を高めるには、粒度の小さい木粉を使用する、酸変成樹脂（MAPP）等の相溶化材を適切に添加する、木粉をアセチル化処理することが有効であった。

キーワード：木材・プラスチック複合材，耐久性，凍結融解試験

Abstract

Wood Plastic Composites (WPC) is promoted as a low-maintenance, high-durability product. However long term testing reports are still scarce. The purpose of this study is to evaluate the outdoor durability of Wood Plastic Composites in snowy-cold region. WPC samples were exposed up to 1800 water immersion-freeze-thaw cycles. Thickness swelling and mechanical properties were appropriately examined. In addition, the effects of chemical modification of wood flour on durability of WPC were examined.

Flexural properties of WPC showed a tendency to reduce by water absorption caused by freeze-thaw cycling. The tendency varied according to a kind of plastic and a kind of the wood flour. It was confirmed that the methods used to raise the durability were :1) use the small wood flour of the particle size, 2)use of coupling agent, 3)acetylation of the wood flour.

KEY-WORDS : Wood plastic composites, Durability, Freeze-thaw cycles

1. はじめに

木粉と熱可塑性プラスチックを加熱下で溶融混練し成形した複合材料は、木材・プラスチック複合材（混練型WPC；Wood Plastic Composites）と呼ばれ、木質材料由来の天然の風合いとプラスチック由来の高い成形加工性を併せ持ち、デッキ材などのエクステリア製品を中心に需要が拡大している。この新規なエクステリア材であるWPCは、屋外で長期

間使用する用途が大半を占めていることから、長期耐久性に関する技術蓄積を図ることが求められている¹⁻³⁾。

WPCは木質材料の割合が多くなるほど、木の風合いが高くなる反面、成形加工性や物性に問題が生じ易くなる。現在普及しているデッキ材等のWPCにおける木質材料の割合は50%程度が主流となっている。WPCに用いられるプラスチックの多くは、ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）等のオレフィン系樹脂であり、疎水性の高い材料であ

*（地独）北海道立総合研究機構 林産試験場

* Local Independent Administrative Hokkaido Research Organization Forest Products Research Institute.

事業名：経常研究

課題名：高耐久性木質プラスチック複合材料の開発（H23～24）

る。一方、複合化される木粉は親水性の高い材料である。そのため、両成分間の親和性の低さがWPCの課題ともなっている。この課題に対しては、酸変成樹脂などの相溶化剤を添加することにより改善が図られている。しかし、WPCに含まれる木質材料の吸水を完全に防ぐことは出来ず、吸水によって引き起こされる物性低下や寸法変化の懸念がある。

屋外用途が使用量の大半を占めるWPCにおいて、吸水による性能への悪影響は避けて通れない課題であり、多方面でその耐水性の評価が行われている。一方、北海道のような積雪寒冷地では、WPC中に侵入した水が凍結・融解作用を繰り返して更なる物性劣化を引き起こすことが懸念される。

本研究では、積雪寒冷地での屋外使用環境下におけるWPCの耐久性を評価する目的で、WPCを水の存在下で凍結・融解を繰り返す凍結融解試験を行い、寸法変化および機械的特性の変化を測定した。また、耐凍結融解性の向上を目的に、改質処理による木質材料の疎水化を検討し、その手段としてアセチル化処理および熱処理を行った木粉を原料としたWPCの耐凍結融解性について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

WPCのプラスチックには、汎用ブロックポリプロピレン樹脂 (PP;サンアロマー(株)製 PM472W) を使用した。相溶化剤には無水マレイン酸変成PP樹脂 (MAPP;三洋化成(株)製 ユーメックス1010) を使用した。木質材料は、原料として数cmの大きさにチップ化したトドマツチップを用い、回転式破砕機および超遠心粉碎機で微粉碎し、ふるい振とう機で250 μ mのふるいを通過した細木粉を使用した。また、木粉粒径の比較として、ふるい網上に残留した粗木粉 (250-500 μ m) を使用した。

2.2 木質材料の改質

木質材料の改質は、トドマツチップを無水酢酸の蒸気で常圧気相処理するアセチル化およびオープン中で加熱する熱処理の二通りの方法を試みた。アセチル化処理条件は、120 $^{\circ}$ Cのオープン中で48時間とした。この時のアセチル化度は約35%であった。熱処理は、トドマツチップを200 $^{\circ}$ Cのオープン中で6時間加熱した。各処理後の木チップは、未処理チップと同様の粉碎・ふるい分けを行い250 μ m以下の細木粉として用いた。

2.3 WPC供試体の作製

使用するプラスチック材料には、PPのみを使用したPP単独系およびPP:MAPP=95:5の比率でMAPPを混合したMAPP添加系の2種類を用い、WPC供試体を作成した。

各木粉は、105 $^{\circ}$ Cで3時間以上乾燥してから使用した。プラ

スチック材料と木粉が重量比で1:1となるように計量した材料をドライブレンドし、同方向回転二軸押出機 (BRABENDER製 D=20, L/D=29) を用いて、180~190 $^{\circ}$ Cで混練してペレット化した。混練ペレットを105 $^{\circ}$ Cで3時間以上乾燥した後、一軸回転押出機 (BRABENDER製 D=19, L/D=25) にて190 $^{\circ}$ Cで熔融混練し、リボンダイを用いて厚さ約7mm、巾約50mmに押出して板状の成形品とした。板状成形品の上下両表面を切削加工により平滑にし、約50cmの長さに切断しWPC供試体とした。

2.4 凍結融解試験方法

凍結融解試験は、気中凍結気中散水融解法とした。WPC供試体は、凍結融解試験に先立ち、24時間水中に浸漬させた。凍結融解試験の1サイクルは、気中凍結2時間、散水融解1時間とした。気中凍結時の槽内温度は-20 $^{\circ}$ C、散水融解は上部からの散水方式でその水温は20 $^{\circ}$ Cとした。図1に融解散水時の状況を示した。散水時は、試験片全体に水が掛かり、水膜で覆われている状況であった。



図1 凍結融解試験機と散水融解時の試験槽内の様子
(田尻機械工業(株)製, TM-622020)

2.5 厚さ変化率の測定

凍結融解試験後のWPC供試体を常温水中に約1時間浸漬して完全に融解させた後、表面の水を拭き取り直ちに湿潤状態の厚さを測定した。その後、WPC供試体を標準雰囲気 (23 $^{\circ}$ C, 50%RH) で2週間以上放置して乾燥させ、乾燥状態の厚さを測定した。厚さ変化率は、凍結融解試験前の厚さを基準として計算した。

2.6 機械的特性の評価

機械的特性の評価として、曲げ試験およびシャルピー衝撃試験を行った。曲げ試験は、JIS K 7171 (試験速度2mm/min) に準拠して、万能材料試験機 (株島津製作所製 オートグラフAG-250kND) を使用して行った。衝撃試験は、JIS K 7110に準拠してシャルピー衝撃試験機 (株安田精機製作所製 万能衝撃試験機No.258) を使用して、フラットワイズ試験片を用いて試験を行った。試験片は、乾燥後のWPC供試体から押出方向が試験片の長さ方向となるように切り出し、切削加工により作製し、標準雰囲気 (23 $^{\circ}$ C, 50%RH) で状態調節を行い、試験に供した。

2.7 微小硬さ計によるWPC供試体内部の劣化状態の評価

WPC供試体内部への凍結融解作用の影響を測定することを目的に微小硬さ計（Fischer Instruments製 Fischerscope H100, 図2）を用いて供試体深さ方向における弾性率分布を測定した。WPC供試体を1cm幅に切断して、切断面を800番および1200番の研磨紙で研磨し、研磨面の垂直方向に最大荷重500mNでダイヤモンド圧子を押し込み、押し込み深さと荷重の関係から押し込み弾性率を求めた。図3に示したようにWPC供試体表面側から深さ方向に一定ピッチで押し込み弾性率を測定することにより、深さ方向の弾性率分布を求めた。図4にWPC断面に残った四角錐状の圧痕を示した。圧痕の面積は約 $30 \times 30 \mu\text{m}$ 、押し込み深さは10から $20 \mu\text{m}$ 程度である。

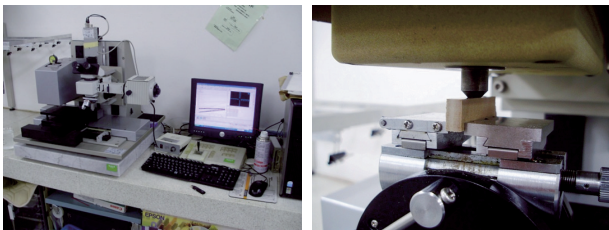


図2 微小硬さ計と測定部の拡大写真

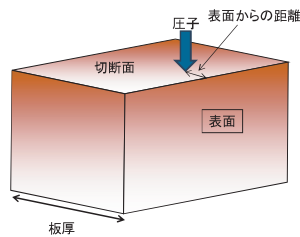


図3 WPC断面の押し込み弾性率測定

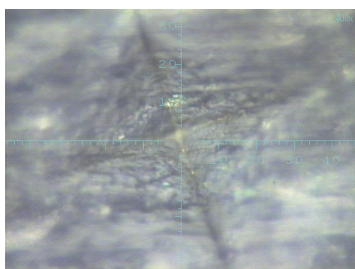


図4 微小硬さ測定後の圧痕

3. 結果および考察

3.1 各種WPCの曲げ特性

図5と図6に凍結融解試験前の各WPCの曲げ強さと曲げ弾性率を示す。WPCの曲げ特性は、プラスチックの種類に大きく依存していた。同種の木粉を使用したWPCを比較すると、全ての木粉でPP単独系WPCに対しMAPP添加系WPC

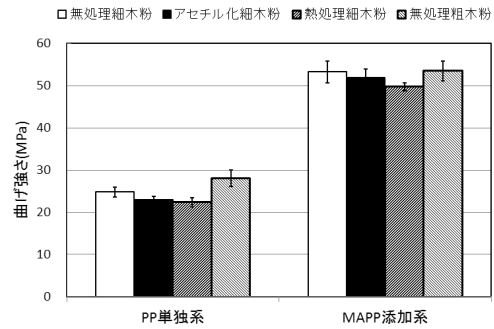


図5 標準状態におけるWPCの曲げ強さ

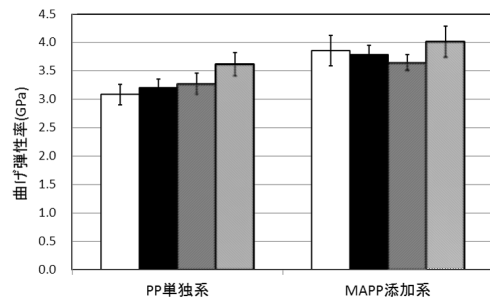


図6 標準状態におけるWPCの曲げ弾性率

は、曲げ強さが約2倍高い値を示した。また、曲げ弾性率も同様に、MAPP添加系WPCは10~25%高い値を示し、MAPP添加によるWPCの曲げ特性向上の効果が顕著に認められた。

次に、木粉の改質効果を比較すると、アセチル化細木粉のWPCは無処理細木粉のWPCに比較し、曲げ強さがPP単独系で7%、MAPP添加系で2.5%低い値を示した。同じく熱処理細木粉も曲げ強さがPP単独系で10%、MAPP添加系で7%低い値を示した。曲げ弾性率は、アセチル化細木粉および熱処理細木粉ともに、PP単独系で僅かに上昇しているものの、MAPP添加系では減少しており、木質材料の改質効果は、曲げ特性では認められなかった。

無処理木粉における粒径の影響を見ると、粗木粉のWPCは、細木粉のWPCより、曲げ強さ、曲げ弾性率ともに高い値を示し、木粉の粒径が大きいほどWPCの曲げ特性が高くなった。

図7に使用した木粉の写真を示す。本実験では、木チップを改質してから粉砕・ふるい分けを行ったため、同じふるい通過粒径でも木粉の種類により粒径が異なり、無処理細木粉に比較し各改質細木粉は、粒径が小さくなっていった。一般に木粉を疎水化するとプラスチックとの馴染みが良くなり物性が向上すると考えられている⁴⁾。しかしながら、本実験では、木粉の粒径が無処理に比較し小さいため曲げ特性が低くなり、木粉の改質効果が認められなかったと考えられる。

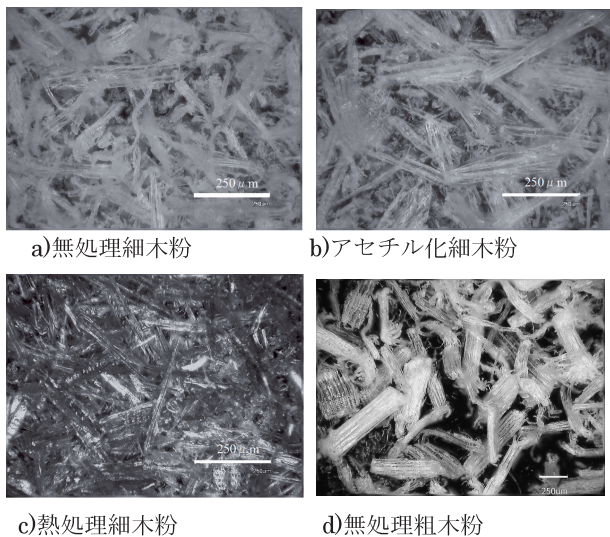


図7 使用した木粉の写真

3.2 凍結融解試験によるWPCの物性変化

図8と図9に100, 300, 900および1800サイクルの凍結融解試験を行った各WPCの曲げ強さと曲げ弾性率を示す。凍結融解試験によりWPCの曲げ特性は低下傾向にあり、その傾向はプラスチックの種類および木粉の種類により異なっていた。

PP単独系WPCを木粉の種類別で見ると、無処理細木粉は、100サイクルからすでに曲げ特性の低下が始まり、300サイクルでは、初期値より曲げ強さが8%、曲げ弾性率が14%低下していた。1800サイクルになると、曲げ強さは25%、曲げ弾性率は60%も低下していた。熱処理細木粉は、100サイクルは初期値を維持していたが、300サイクルから低下し始め、1800サイクル後では、曲げ強さが20%、曲げ弾性率が50%低下していた。一方、アセチル化細木粉の曲げ強度は、1800サイクル後も初期値を維持していた。また、曲げ弾性率も5%の低下に抑えられていた。

MAPP添加系のWPCは、全ての木粉で曲げ特性の低下がPP単独系に比較し抑制されていた。特に、アセチル化細木粉と熱処理細木粉は、1800サイクル後も曲げ強さ、弾性率と

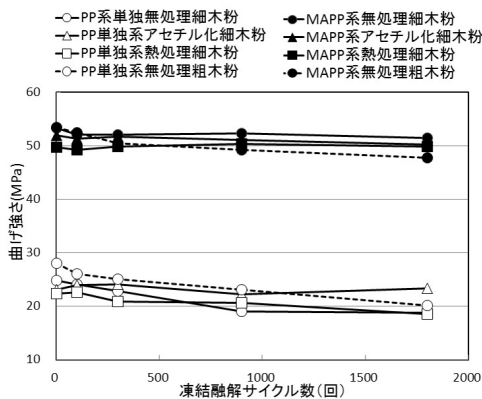


図8 凍結融解試験後のWPCの曲げ強さ

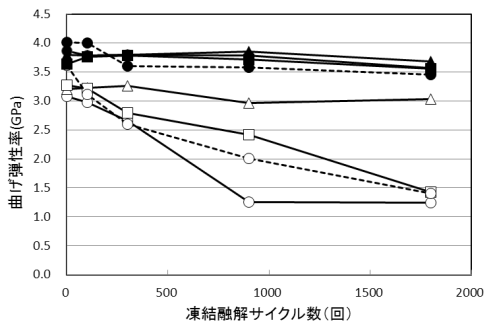


図9 凍結融解試験後のWPCの曲げ弾性率

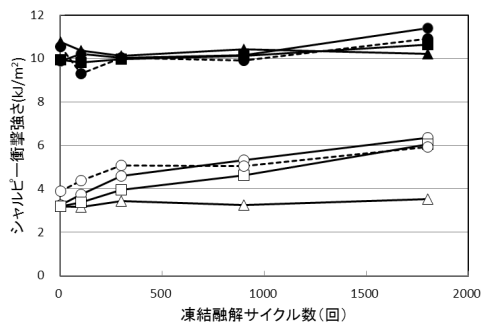


図10 凍結融解試験後のWPCの衝撃強さ

もに初期値をほぼ維持していた。一方、無処理細木粉は、300サイクルで曲げ強さと弾性率が2%の低下とほぼ初期値を維持していたが、1800サイクル後では、曲げ強さが3%、曲げ弾性率が8%低下していた。

また、粗木粉は細木粉に比較し、曲げ強度および弾性率とも低下傾向が大きく、木粉粒度による耐久性の差が認められた。

図10に凍結融解試験後のWPCの衝撃強さを示す。凍結融解試験によりWPCの衝撃強さは増加傾向にあった。

一般に、フィラー分散型プラスチック複合材料において、マトリクス/フィラー界面が強固に一体化していないと衝撃試験時にフィラー/マトリクス界面に空隙が形成され易く、それにより衝撃のエネルギーが吸収され、衝撃強度が増加することが知られている。今回、凍結融解試験により衝撃強さが増加したのは、木粉の吸水凍結膨張でマトリクス樹脂と木粉界面がはく離し、微細な空隙が形成され、衝撃エネルギーが吸収されたためと考えられる。

凍結融解試験による衝撃強さの変化は、曲げ特性の変化の傾向と反対であり、MAPP添加系およびアセチル化細木粉は、衝撃強さの変化が少なく、プラスチックと木粉の界面はく離が少ないと推測される。

図11と図12に凍結融解試験後における湿潤状態および乾燥状態のWPCの厚さ変化率を示す。WPCは、凍結融解試験により膨潤し、乾燥後も元の厚さに戻らない変形が生じていた。WPC内部へ水が侵入すると木粉が吸水して膨潤する。さらに、凍結により体積が膨張してWPCが変形する。この時、

プラスチックと木粉の界面がはく離し空隙が出来るとさらに水を含みやすくなり凍結でより膨張する。この作用を繰り返す、不可逆的な変形が起ると考えられる。

厚さ変化率は、曲げ特性と同様にプラスチックの種類および木粉の種類により異なっていた。同種の木粉を使用したWPCを比較すると、全ての木粉でPP単独系がMAPP添加系より大きい厚さ変化率を示した。

PP単独系WPCでは、無処理木粉の厚さ変化が大きく、細木粉および粗木粉ともに300サイクル後の湿潤状態で3%を越え、乾燥状態でも2%を越えた。その後は粗木粉が高く推移し、1800サイクル後には11%膨潤した。また、改質木粉は、厚さ変化率が無処理に比較し低く推移し、アセチル化細木粉は、1800サイクル後でも湿潤状態1.2%、乾燥状態0.8%と低い値であった。

MAPP添加系のWPCでは、無処理細木粉は、300サイクルで湿潤状態1.2%、乾燥状態0.6%となり、PP単独系の1/3程度まで厚さ変化が抑制された。また、無処理粗木粉は、細木粉より高い値を示し、木粉粒径による差がみられた。熱処理木粉は、湿潤状態の300サイクル後で0.5%、1800サイクルで0.8%と無処理細木粉の半分以下の値となった。さらに、アセチル化細木粉の1800サイクルの湿潤状態の厚さ変化率は、0.4%と凍結融解試験による寸法変化がほとんど生じなかった。

以上のことから、WPCの耐凍結融解性を高めるための方法として、粒径の小さい木粉を使用する。MAPP等の相溶化剤を適切に添加する。さらに、木粉をアセチル化処理することが有効であることが言える。

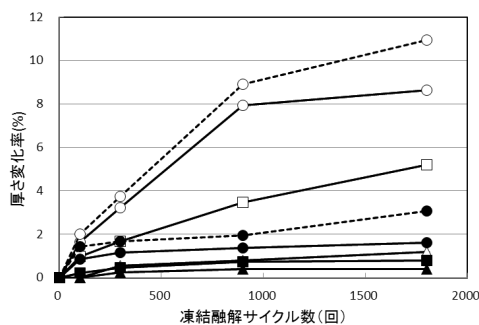


図11 凍結融解試験後の湿潤状態におけるWPCの厚さ変化率

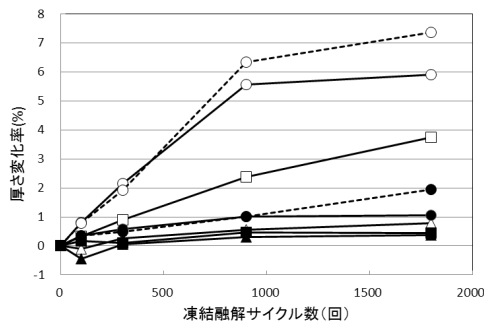


図12 凍結融解試験後の乾燥状態におけるWPCの厚さ変化率

3.3 WPC断面深さ方向の押込み弾性率分布

WPCは、表面から水が内部に浸透し、凍結融解作用を受けて曲げ弾性率が低下した。凍結融解作用を受けた範囲は弾性率が低下していると考えられる。そこで、微小硬さ計を用いて供試体断面の押込み弾性率分布を測定し、供試体表面から深さ方向への凍結融解作用の影響範囲の把握を試みた。

図13に各凍結融解サイクル後の各WPC断面における押込み弾性率の深さ方向の分布曲線を示す。WPCは、木粉との複合材であるため微小領域の弾性率にはばらつきがある。そのため、図中は3回測定した平均値をプロットしている。

凍結融解試験前のWPCは、全ての供試体で表面近傍の押込み弾性率が低く、深さ500μm位まで徐々に上昇し、それより深くは比較的一定の値を示した。表面近傍が低いのは、供試体作成時に表面を切削加工したことによる影響とも考えられるが、この理由は明らかとなっていない。ただし、凍結融解サイクル数が増えると押込み弾性率は低下する傾向を示していることから、本報告では凍結融解試験前の押込み弾性率分布を基準として各データの相対比較を行い、WPC試料内部の劣化状況を評価した。

図13 a) に示したPP単独系無処理細木粉WPCは、100サイクルで既に深さ方向全域にわたって押込み弾性率が低下し、サイクル数の増加により押込み弾性率がさらに低下した。WPC内部への水の浸透は100サイクル以前の凍結融解開始から比較的早い段階で内部まで水が浸透していたと推測される。

図13 b) PP単独系アセチル化細木粉WPCは、300サイクル以降で表面近傍また1000μmより内部での押込み弾性率の低下が顕著であった。一般に、凍結融解試験では、表面から先に水の凍結温度以下となるため、表面に近い水が初めに凍結する。この凍結による膨張のため、凍結していない水は内部に押し込まれ、内部に膨張圧が掛かり、この作用を繰り返すことにより内部から崩壊すると言われている。WPCもこの現象により内部の押込み弾性率が低下したと考えられる。

図13 c) MAPP添加系無処理細木粉WPCは、PP単独系無処理木粉WPCより押込み弾性率の低下が抑制され、表面近傍はその傾向が顕著であった。また、300サイクルにおいても内部の押込み弾性率は低下せず、相溶化剤を添加してプラスチックと木粉の接着性を高めることは、耐凍結融解性にも効果的であることが認められた。900サイクル以降は、表面側より内部の押込み弾性率の低下が大きく、曲げ弾性率の低下割合よりも大きかった。このことは、WPCは凍結融解により内部から崩壊する可能性を示唆していると考えられる。

図13 d) MAPP添加系アセチル化細木粉のWPCは1800サイクル後も、内部の押込み弾性率が3.5~4.0GPaとほぼ変わらず、高い耐凍結融解性が示された。このことから、プラスチックの相溶化剤による改質と木粉のアセチル化による疎水化を組み合わせることにより耐凍結融解性が大幅に向上することが確認された。

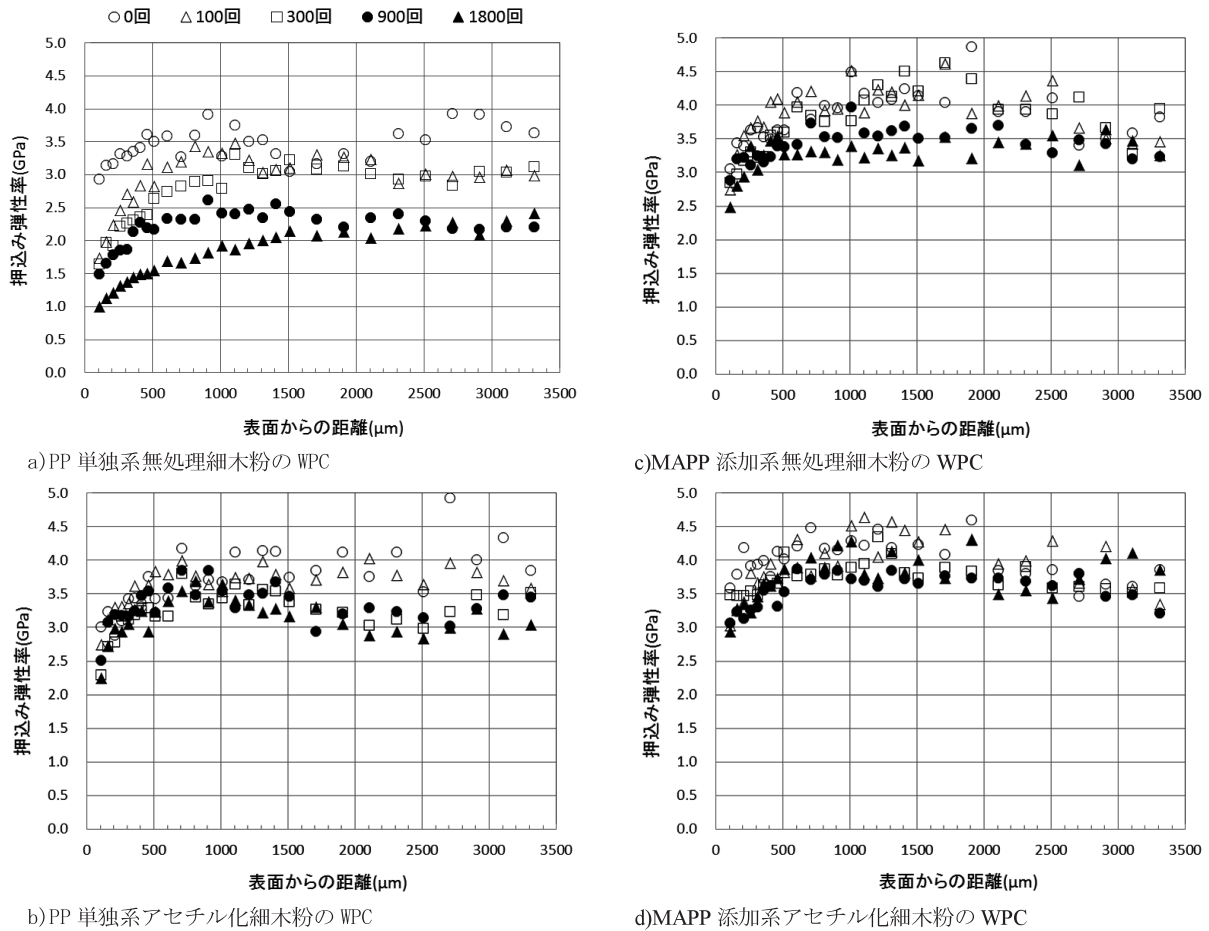


図13 WPC断面の押込み弾性率の深さ方向分布曲線

4. まとめ

積雪寒冷地での屋外使用環境下におけるWPCの耐久性を評価する目的で、水の存在下で凍結・融解を繰り返す凍結融解試験を行い、寸法および機械的特性の経時挙動を測定した。

また、WPCの耐凍結融解性の向上を目的に、木質材料のアセチル化処理および熱処理を行い、そのWPCの耐凍結融解性の評価を行った。得られた結果は以下のように要約される。

- 1) WPCは、凍結融解試験により膨潤した。また、曲げ特性が低下し、衝撃強さが大きくなる傾向を示した。これは、WPC内部まで水が浸透し、凍結融解作用によりプラスチックと木粉の界面がはく離したためと思われる。
- 2) 曲げ特性の低下傾向は、プラスチックの種類および木粉の種類により異なり、相溶化剤を添加してプラスチックと木粉の接着性を高めることは、耐凍結融解性の向上に効果的であることが認められた。また、木粉の粒径は小さいほど耐凍結融解性が高かった。
- 3) 木粉のアセチル化処理は、耐凍結融解性を高めるのに有効であることが確認された。また、相溶化剤と組み合わせることにより耐凍結融解性が大幅に向上した。

- 4) 微小硬さ計によるWPC断面の押込み弾性率を測定することにより、試料内部の凍結融解作用の影響範囲を評価できることが分かった。

引用文献

- 1) 木口実：木材・プラスチック複合材（WPC）の現状，木材保存，vol.31，No.5，pp.192-1198，(2005)
- 2) 木口実，片岡厚，松永浩史，桃原郁夫，川元スマレ，大友祐晋：木粉・プラスチック複合材（混練型WPC）の耐久性(1)，木材保存，vol.36，No.2，pp.52-58，(2010)
- 3) 大島明：木材・プラスチック再生複合材の長期耐久性に関する研究，建材試験センター 建材試験情報，vol.49，pp.8-12，(2012)
- 4) 小幡谷英一，大澤晃司，山内秀文：アセチル化木粉-ポリスチレン複合体の力学特性，木材学会誌，Vol.57，No.2，pp.88-93，(2011)