

## 木質高充填複合プラスチックの製造技術 2 ～木質高充填複合プラスチックの流動性向上～

食品・バイオ応用室 海老原 昇  
材料技術室 篠田 清  
プロジェクト推進室 足達 幹雄  
株式会社佼和テクノス 甲斐 信悟  
(独) 森林総合研究所 木口 実

### Process Technology of Wood Plastic Composites with High Filler Content 2 ～Improvement of Wood Plastic Composites fluidity with High Filler Content～

Noboru EBIHARA, Kiyoshi SHINODA, Mikio ADACHI  
Shingo KAI<sup>1)</sup> and Makoto KIGUCHI<sup>2)</sup>

<sup>1</sup>Kowa-Technos Corp. <sup>2</sup>Forestry and Forest Products Research Institute

我々は千葉県内に存在するスギを中心とした未活用林地残材の有効活用を目的に，射出成形が可能な木質含有量70%以上の木質高充填複合プラスチック（高木質WPC）の製造及び評価技術を確認した<sup>(1)</sup>。本研究では，高木質WPCの熱流動特性の改善を目的に数種類の滑剤を検討した。検討した滑剤の中では，酸変性型の低分子ポリオレフィン及び水酸基付加型の金属石けんを添加したときに流動開始温度がもっとも低下し，射出成形時の流動性向上が確認できた。

#### 1. はじめに

千葉県内の人工林の樹種別構成では，全体の8割以上をスギが占めている(図1)。また，県内東北部の山武地域では“サンプスギ”といわれる挿し木スギの一品種が古くから育てられているが，ここ数年多くのサンプスギに非赤枯性溝腐病の被害が出ており，その潜在量は山武地域だけでも530,000 tと推計されている(図2)。被害材は幹が腐朽し建築用木材としての価値が大きく低下するため，林地に未活用のまま放置される可能性が大きい。

このような被害材の利活用方法のひとつとして，木粉と熱可塑性プラスチックを複合させた WPC があり，特に木質含有量 70%以上の木質高充填複合プラスチック（高木質 WPC）が注目されている<sup>(4)</sup>。木質バイオマスの有効利用の観点から，高木質含有量であることが望ましいが，一般的に木質含有量が多くなるほど熱流動性が低下し成形が困難になるという問題がある。そこで本研究では，

高木質 WPC に各種添加剤を適用し熱流動性の向上を試みた。

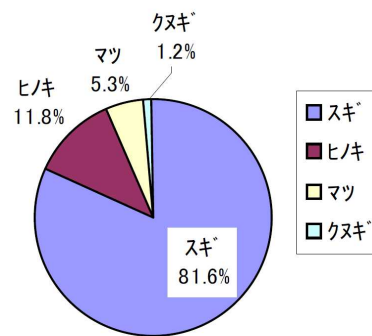


図1 千葉県内人工林樹種別構成<sup>(2)</sup>



図2 千葉県内地域別木質バイオマス資源量<sup>(3)</sup>

## 2. 試料及び装置

高木質 WPC コンパウンドの原料となる木質と樹脂及び相溶化剤は前報<sup>(1)</sup>と同様に、寸法 10-20mm 程度に粉碎したサンプスギを回転式粉碎機のスクリーン孔径 2mm で処理し作製した木粉と射出成形グレードのポリプロピレン (PP) として市販されている PMA20V (サンアロマー, MFR45) 及び酸変性ポリプロピレン (APP) ModicP908 (三菱化学) を使用した。

原料の混練に関しても前報<sup>(1)</sup>と同様に、熔融混合装置 (エムアンドエフ・テクノロジー) を用いて調製した。実験に使用する高木質 WPC ベースコンパウンドは、木粉:76, PP:21 及び APP:3 の比率で混合しホットカット法によりペレット状に加工した (図 3)。

高木質 WPC の流動性向上を目的に、滑剤として金属石けん及び低分子ポリオレフィンをそれぞれ数種類ずつ使用し、その効果を検討した。

金属石けんは、樹脂の滑剤として一般的に用いられているステアリン酸金属塩及び 12-ヒドロキシステアリン酸金属塩のカルシウム及び亜鉛 (いずれも日東化成工業) を使用した。

低分子ポリオレフィンは、低密度型ポリオレフィンワックス (ハイワックス 220P, 三井化学), 酸化型ポリオレフィンワックス (ハイワックス 4202E, 三井化学) 及び酸変成型ポリオレフィンワックス (ハイワックス 2203A, 三井化学) を使用した。



図3 高木質 WPC ベースコンパウンド(サンプスギ木部)

高木質 WPC ベースコンパウンドと滑剤の混合は二軸式混練機 (テクノベル) を、また、混合した試料の粉碎は回転式の小型粉碎機 (WB-1, 大阪ケミカル) を使用した。

滑剤を添加した高木質 WPC コンパウンドの軟化温度の評価は熱機械分析装置 (TMA/SS6100, エスアイアイ・ナノテクノロジー) を、また、流

動特性についての評価はキャピラリー式フローテスター (CFT-500D, 島津製作所) を使用した。

## 3. 実験方法

### 3.1 滑剤混練高木質WPCコンパウンドの作製

高木質 WPC ベースコンパウンドと各種滑剤の混練は、二軸式混練機に 1 回あたり計 30g 試料を投入し、160°C, 50rpm の条件で 5 分間行った

(図 4)。混練後、室温まで冷却した試料を粉碎機で直径 1mm 程度の粉末に粉碎し各種熱特性を評価した。滑剤の添加量は低分子ポリオレフィン 1%, 金属石けん 2%とした。特に記載のない限り流動性評価時の木質含有量は 70%とし、滑剤の混合比率に合わせて PP の含有量を調整した。

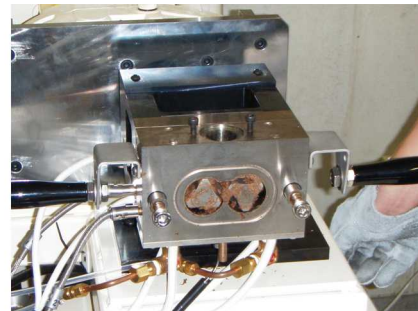


図4 高木質 WPC ベースコンパウンドへの滑剤混練

### 3.2 キャピラリー式フローテスター (CFT) による流動特性評価

#### 3.2.1 流動開始温度測定

滑剤添加高木質 WPC コンパウンドの流動開始温度 (Tfb) を比較するために、試料を昇温させながら押し出す方法により測定した。長さ 3mm, 直径 3mm のキャピラリーダイを使用して試験圧力 9.807MPa に設定し、測定開始温度は 120°C, 昇温速度は 5°C/min とした。

#### 3.2.2 流動性測定

滑剤添加高木質 WPC コンパウンドの流動特性を比較するために一定温度で試験圧力を変えたときの流動曲線を測定した。長さ 2mm, 直径 2mm のダイを使用し、試験温度は 160°C及び 180°Cとした。

### 3.3 熱機械分析装置 (TMA) による軟化温度測定

TMA を使用して滑剤添加前後及びそれぞれの滑剤添加による軟化温度 (Ts) の変化を調べた。測定に用いる試料は、測定前に熱プレス機を使用して高木質 WPC コンパウンドを 180°C, 10MPa

で約 10 分間プレスしシート状に加工した後に室温まで冷却したものを使用した。TMA は先端が直径 1mm の針入プローブを荷重 500mN で使用し、昇温速度 10°C/min で測定した。

#### 4. 結果及び考察

##### 4. 1 滑剤添加による流動開始温度の変化

3種類の低分子ポリオレフィンを高木質WPCベースコンパウンドに添加した際の温度-ストロークをプロットした(図5)。滑剤添加前の流動開始温度が165.1°Cであったのに対して、汎用の低密度型ポリオレフィン添加で0.6°C, 酸化型ポリオレフィン添加で1.5°C, さらに酸変性型ポリオレフィンでは3.2°Cそれぞれ低温側にシフトした。低分子ポリオレフィンをPPに添加し流動開始温度を低下させることは一般的に用いられている方法であるが、本研究で用いた高木質WPCコンパウンドのように木質含有量が高い試料の場合には、通常低分子ポリオレフィンよりも、ある程度の極性を持った酸変性型ポリオレフィンの方がTfbの低下に関して効果的であった。

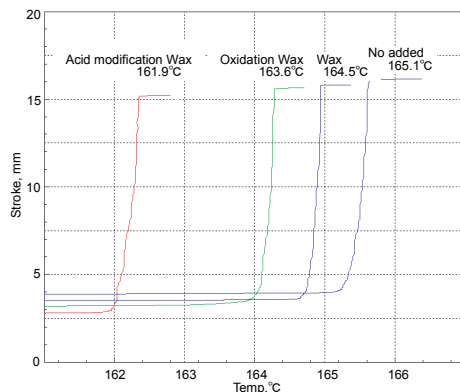


図5 低分子ポリオレフィン添加時の温度-ストローク

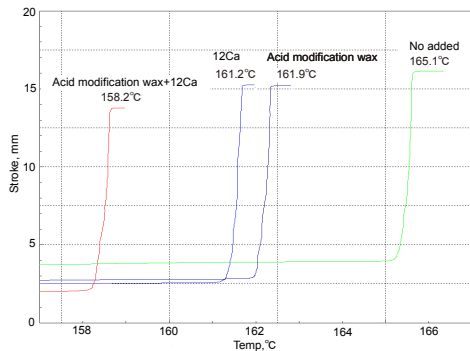


図6 低分子ポリオレフィン, 金属石けん添加併用による流動開始温度の変化

酸変性ポリオレフィン及び金属石けんの一つで

ある12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムをそれぞれ単独及び同時に添加した際のTfbを測定した結果を示す(図6)。酸変性型ポリオレフィン及び12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムの添加でTfbが3.2°C及び3.9°C低温側にシフトしているが、これら2つの滑剤を同時に添加することで6.9°Cとそれぞれの滑剤を単独に添加した場合よりも大きく低温側にシフトした。

表1 滑剤添加時の Tfb 及び Ts の比較

Lubricant (with Acid Modification Wax)	No added	12Ca	12Zn	StCa	StZn
Ts	146.3	143.5	143.6	145.1	144.3
Tfb	165.1	158.2	160.3	159.8	160.3

12Ca: Calcium 12-hydroxystearate, 12Zn: Zinc 12-hydroxystearate, StCa: Calcium stearate. St Zn: Zinc stearate unit:°C

この結果を踏まえて、酸変性型ポリオレフィンと金属石けんを添加したときのTs及びTfbの変化を金属石けんの種類ごとに調べた(表1)。ここに示したすべての金属石けん添加試料で、Ts及びTfbどちらも低温側にシフトした。

Tsは亜鉛石けん及びカルシウム石けんのどちらを添加した試料についても同程度の温度低下が認められた。Tfbはカルシウム石けん及び亜鉛石けん添加試料の比較ではカルシウム石けん添加試料が低い値を示し、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムを添加した試料がもっとも低い値を示した。酸変性ポリオレフィンと金属石けんの併用でカルシウム石けんが亜鉛石けんよりもTfb低下効果が最大となった理由として、それぞれの滑剤の滑性の違いが考えられる。一般的に低分子ポリオレフィンのようないわゆる炭化水素系ワックス及び亜鉛石けんは外部滑性、カルシウム石けんは内部滑性の効果が大きいとされている(4)。

本研究の中で、酸変性ポリオレフィンと12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムの併用が高木質WPCのTfb低下についてもっとも大きな効果が得られた理由として次の2点が考えられる。

- (1) 「酸変性」もしくは「水酸基付加」により主成分である木質と滑剤の親和性が向上した。
- (2) 低分子ポリオレフィン及びカルシウム金属石けんによる外部及び内部滑性が複合的に作用した。

#### 4. 2 滑剤添加による流動特性変化

もっとも大きなTfbの低下が認められた酸変性ポリオレフィン及び12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムを添加した試料の流動特性を添加前と比較するため、180℃における添加前の試料と160℃における滑剤添加試料の見かけの剪断速度と剪断応力を調べた(図7)。この図からわかるように、180℃における添加前の試料とほぼ近い流動特性を、160℃の滑剤添加試料で得た。今回の実験に用いたスギ木粉を原料とする高木質WPCは、180℃を超えるとガスの発生量が多くなり成形が困難になる。実際の射出成形での流動性に関しては更なる検討が必要だが、滑剤添加により成形温度を低くできる可能性を見いだせた。

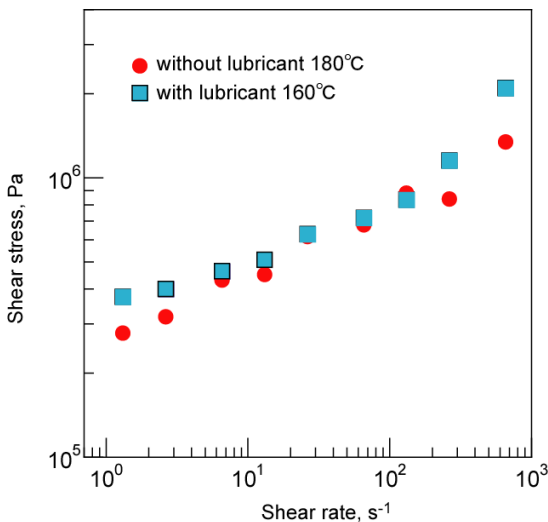


図7 滑剤添加時の流動特性比較

#### 4. 3 射出成形によるダンベル片試作

木質含有量80%の試料について、滑剤の有無による差異について射出成形機を使用して比較した。添加剤は酸変性ポリオレフィン及び12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムを使用した。



図8 滑剤添加による流動性向上効果

樹脂圧 200MPa, 樹脂温度 180℃の条件で、ダンベル片金型を使用して射出成形し流動性を比較した(図8)。

残念ながら添加剤使用時もダンベルを成形することはできなかったが、明確に流動性の向上が認められた。

#### 5. まとめ

高木質WPCの流動性向上を目的に滑剤を添加し、流動特性を調べた結果以下のことがわかった。

- 通常のオレフィン系ワックスの他に酸化型、酸変性型のを高木質WPCに添加し比較したところ、酸変性型ワックス使用時に流動開始温度がもっとも低下した。
- 数種類のステアリン酸系金属石けんを試したところ、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム使用時に流動開始温度がもっとも低下した。
- 木質含有量 70-80%の試料において、酸変性型オレフィン系ワックスと12-ヒドロキシステアリン酸金属石けんの併用で熱流動特性を向上させることができた。

高木質WPCの用途拡大のためには、実際の射出成形において既存のプラスチックに近い成形特性が望まれている。今後は本研究の結果を活かし、実際の射出成形時における流動特性を解明していきたい。

本研究は農林水産省“地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発委託事業”により行いました。

#### 参考文献

- 1)海老原 昇, 篠田 清, 足達 幹雄, 甲斐 信悟, 木口 実:千葉県産業支援技術研究所研究報告 9,3-9(2011)
- 2)千葉県農林水産部森林課:平成23年度千葉県森林・林業統計書(2012)
- 3)千葉県環境生活部資源循環推進課:千葉県モデル・バイオマスタウン設計業務調査報告書(2005)
- 4)皆川 源信:プラスチック添加剤活用ノート, 工業調査会(1996)