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

ヤマハリビングテック株式会社 伊藤弘和・服部英広
近畿大学農学部 高谷政広・岡本 忠
独立行政法人 産業技術総合研究所 バイオマス研究センター 遠藤貴士・李 承桓
名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター 藤 正督
京都大学大学院農学研究科 寺本好邦
徳島文理大学理工学部 吾郷万里子
岐阜県生活技術研究所 今西祐志

Effect of Fibrillation on the Performance of Wood-Plastic Composites with High Filler Content

*Hirokazu Ito^{*1}, Hidehiro Hattori^{*1}, Tadashi Okamoto^{*2}, Takashi Endo^{*3}, Seung-Hwan Lee^{*3},
Masayoshi Fuji^{*4}, Yoshikuni Teramoto^{*5}, Mariko Ago^{*6}, Yuji Imanishi^{*7}, and Masahiro Takatani^{*2}*

^{*1} Yamaha Livingtec Co., Ltd., 1370, Nishiyama-cho, Nishi-ku, Shizuoka 432-8001, Japan

^{*2} Faculty of Agriculture, Kinki University, 3327-204, Naka-machi, Nara 631-8505, Japan

^{*3} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Biomass Technology Research Center,
3-11-32, Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima 739-0046, Japan

^{*4} Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 3-101-1, Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, Japan

^{*5} Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

^{*6} Faculty of Engineering, Tokushima Bunri University, 1314-1, Shido, Sanuki, Kagawa 769-2193, Japan

^{*7} Gifu Prefectural Research Institute for Human Life Technology, 1554, Yamada-cho, Takayama, Gifu 506-0058, Japan

Abstract: Even though fibrous wood filler is known to be effective for improving mechanical and water-resistant properties of wood plastic composite (WPC), it has not been commercially adopted because of its high cost and less handling ability. In the present study, with an expectation of similar positive effect of fibrous wood filler, we carried out a fibrillation of a surface of practical wood flour in pre-mixed compound, containing wood flour, polypropylene, and compatibilizer, for producing WPC with high filler content by means of wet disk-milling. Scanning electron micrography revealed a micro-fibrillation on the surface of wood flour in the ground pre-mixed compound. The size of the surface micro-fiber could be controlled by disk-milling conditions. The formation of the micro-fibrous structure affected the melt viscosity of the compounds and improved mechanical properties of molded samples. The positive effect of the surface micro-fiber formation can be attributed to an interaction among the micro-fibers such as hydrogen bonding and entanglement. The observed reinforcement effect by the surface fibrillation was essentially identical to that of wood fiber although fibrillation was attained just in the surface of wood flour.

(Received 26 July, 2010 ; Accepted 12 October, 2010)

1. 緒 言

セルロース系素材である木粉とオレフィン系樹脂等の熱可塑性プラスチックを複合したウッドプラスチック(混練型 wood plastic composite(WPC))は、木材とプラスチックの特徴を兼ね備えた素材として、デッキ材等の外装用途を中心に需要が拡大している。元来セルロース系素材は繊維としての特性をもつため、複合材料の充填材として用いると補強効果は高い[1-9]。しかしながら、多くの混練型 WPC において、木粉は増量剤としての充填効果な

らびに木質系意匠の付与を主に期待して添加されており、繊維補強効果に関する研究報告はあるが[10]、実用レベルでは応用されてこなかった。これは、繊維状のセルロース系素材が木粉よりコスト高であることに加え、繊維状素材は嵩高く、押出成形や射出成型等の流動性を必要とする成形手法を適用し難いことも大きな要因である。

一方、混練型 WPC には、タルクや炭酸カルシウム等の無機素材を充填した一般的なフィラー充填プラスチックと比べて、フィラーである木粉の充填率を高くできるという特徴もあり、木粉充填率 80% 以上の実用事例もある。

木粉の充填量が高くなることで、質感や加工性等が木材に近くなるメリットがある。

このような背景の中、著者らは、繊維長 100-900 μm 、繊維径 20-35 μm の繊維状木粉を 70wt% 以上の高充填率で含む混練型 WPC について、繊維状木粉の形状が機械的特性に及ぼす影響を評価している[11]。次いで、繊維同士の絡み合いや水素結合等により繊維間相互作用が発現することを明らかにする[12]とともに、この相互作用が熱膨張抑制に効果的であること[13]、さらには繊維状木粉がチキソトロピー性をもたらし成形時の流動性が向上すること[14]を見出している。

近年ではセルロース系素材の繊維特性を複合材料に活用する手法として、セルロースナノファイバーが注目され、機械的特性向上や熱膨張抑制等の効果が報告されている[15-17]。しかしながら実用化に際しては、ナノファイバー化に要するコストに課題がある。そこで本研究では、高充填ウッドプラスチックにおいて、簡便な処理(ディスクミルを用いた湿式粉碎)で木粉表面に微細なフィブリルを形成させ、繊維状木粉あるいはセルロースナノファイバーを用いた場合に準じたフィブリル同士の相互作用による WPC の物性向上効果を得ることを目的に、検討を行った。

2. 実験概要

2.1 試料

木粉は、レッテンマイヤー製リグノセル C100(粒径 $\leq 150\mu\text{m}$)を用い、ベース樹脂としてポリプロピレン(サンアロマー(株)製 PM930V, ランダム系, メルトフローレート(MFR)=30g/min)を使用した。相容化剤として無水マレイン酸変性低分子量ポリプロピレン(三洋化成工業(株)製ユーメックス 1010)を使用した。また、表面処理剤として無水マレイン酸変性低分子量ポリプロピレンエマルジョン(化薬アクゾ(株)製; カヤメック 006P エマルジョン, 固形分 30%)を使用した。

2.2 成形用組成物(コンパウンド)の調製とフィブリル化処理

樹脂、充填剤、および添加剤を所定の配合で熔融混練した成形用組成物をコンパウンドとよぶ。コンパウンドの配合は木粉/ベース樹脂/相容化剤=70/28/2(by weight)とした。コンパウンド化にはヘンシェル型ミキサー(株)カワタ製 30L スーパーミキサー)を用い、2000rpm, 180 $^{\circ}\text{C}$ で熔融混練して 1mm 以下に粉碎したものを一次コンパウンドとした。一次コンパウンドのフィブリル化処理は、Table 1 に示す配合で所定量の水道水を添加して水添加量を調整した後、所定のクリアランスにて増幸産業(株)製マスコロイダー(MKZA10-15J)でせん断粉碎した。せん断粉碎した一次コンパウンドを、(株)東洋精機製作所製ラボプラストミル(30R150)にて再度 195 $^{\circ}\text{C}$ で熔融混練し、冷却後 Weima 社製カッターミル(WL ウッドグラインダー)を

Fig. 1 Compounding and fibrillation processes.

用いて粒径 4mm 以下に粉碎した二次コンパウンドを評価およびプレス成型に使用した(Fig. 1 に工程図を示す)。また、湿式せん断粉碎時間による木粉の再凝集を評価するために、フリッチュ製遊星型ボールミル(AZ17)を使用した。

2.3 せん断粉碎したコンパウンドの粒径測定

せん断粉碎した一次コンパウンドを蒸留水にて 1% 濃度に希釈した分散液を(株)堀場製作所製粒度分布計(LA950)を用い平均粒径を測定した。

2.4 走査型電子顕微鏡観察

せん断粉碎した一次コンパウンドを 60 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、(株)日立製作所製電子顕微鏡(TM1000)にてコンパウンド中の木粉表面を観察した。

2.5 粘弾性測定

粘弾性は、Haake 社製コーンレオメータ MARS II を用い、0.7g のラボプラストミルで再熔融混練した二次コンパウンドに 1N の圧縮応力を与え、210 $^{\circ}\text{C}$ の温度でせん断力を徐々に高くした。このときの貯蔵弾性率 G' とスリップしたときのせん断強度(スリップせん断強度)を測定した。

2.6 メルトフロー(MFR)の測定

MFR は、Dynisco Polymer Test 社製メルトインデクサー LMI4000 を用い、220 $^{\circ}\text{C}$ 、荷重 10kg における直径 $\phi 7\text{mm}$ のダイスへの二次コンパウンドの流量(g/10min)として測定した。この際、コンパウンドはメルトインデクサー内にて 5 分間所定温度で予備加温した。

2.7 プレス成型

二次コンパウンド 100g を 45mm $\times$ 150mm の金型に充填し、200 $^{\circ}\text{C}$ で厚さ 10mm で 5 分間プレス成型(株)セイブ製; 油圧式ホットプレス)した。

Table 1 Preparation conditions of compounds and properties of compounds and molded sheets.

entry No.	w/c ^a	Surface modifier content (wt%) ^b	Disk clearance (μm)	Particle size of primary compounds (μm)	Fibrillated (secondary) compounds			Press-molded composites		Injection-molded composites	
					G-change (%)	Torque-decline (%)	MFR (g/10min)	Bending strength (MPa)	Elastic modulus (Gpa)	Bending strength (MPa)	Elastic modulus (Gpa)
1	0	0	-	287	2	1	14.6	28.6	2.5	64.6	4.3
2	1	0	300	254	-7	8	5.12	37.1	3.3	61.9	4.2
3	1.5	0	300	273	-17	44	4.85	40.1	3.6	62.0	4.1
4	1.5	0	200	242	20	18	5.26	38.0	3.3	ND	ND
5	1.5	2	-	ND ^c	ND	ND	ND	40.1	3.4	ND	ND
6	1.5	2	300	ND	ND	ND	ND	33.8	2.9	ND	ND

^a water/primary compound ratio^b Kayamek (KAYAKU AKUZO CO., LTD)^c Not determind

2.8 射出成型

二次コンパウンドをダンベル形状の金型を用い、成形温度 200℃ で射出成型を実施した(ファナック(株)製 ; Fanac alpha 100C).

3. 結果と考察

3.1 ディスクミル粉碎時の含水による影響

3.1.1 ディスクミル粉碎後のコンパウンドの性状

Table 1 の entry 1-3 には、ヘンシェル型ミキサーによる溶融混合で調製した一次コンパウンドを、水/コンパウンド重量比(w/c 比)を変化させてディスクミル(クリアランス 300μm)で湿式粉碎したときの平均粒径を示す。w/c 比に関係なく、平均粒径はほぼ近い値を示した。Fig. 2 には、異なる w/c 比でディスクミル粉碎したコンパウンドの木粉部の表面の SEM 像を示す。w/c 比の増加に伴い、木粉表面に細かい毛羽立ち(=フィブリル)が形成する様子が観られた。この結果は、水で膨潤した木粉にディスクミルによるせん断を与えたことにより、木粉表面の解繊が生じ[18]、w/c 比増加に伴い木粉の膨潤が進み、フィブリルが増加したと推察する。

3.1.2 フィブリル化コンパウンドの貯蔵弾性率

Fig. 3 には、異なる w/c 比でフィブリル化処理したコンパウンドの 210℃ における貯蔵弾性率 G' の評価結果を示す。w/c 比が増加するに従い、 G' は増加した。この評価法では、溶融した樹脂の G' が評価されるため、繊維同士の摩擦や絡み合いなどの相互作用についての情報が得られるものと考えられる。これに関連して、著者らは、セルロース繊維高充填(繊維径 20μm × 繊維長 300μm、繊維含有率 70wt%以上)のフィブリル化処理を施していないコンパウンドにおいて、繊維の相互作用頻度が高くなると G' が増大することを見出している[12]。すなわち、本稿のケースと同じ樹脂含有率 30 wt% のコンパウンドでは、樹脂含有率 20 wt% のものと比較して、 G' が低いことを報告している[12]。これは樹脂が増えると繊維間距離が広

Fig. 2 SEM images of fibrillated compounds, representing the effect of water content for the disc-milling : clearance, 300 μm ; w/c, (a) 0 (entry 1), (b) 1 (entry 2), and (c) 1.5 (entry 3).

Fig. 3 Viscoelasticity of the compounds treated with disc-milling apparatus in the presence of different water contents (w/c). Symbols: ◆, No.1 (w/c = 0); ●, No.2 (w/c = 1); ▲, No.3 (w/c = 1.5).

がり、相互作用頻度が低下するためと考えている[12]。一方、セルロースの繊維長が短い場合も、 G' は低かった[12]。

本研究で調査したフィブリル化コンパウンドは、樹脂量が30wt%で、繊維の形状は顕著でない通常の木粉を使用しているにもかかわらず G' が増加しており、繊維間相互作用の存在を示唆する挙動を示したといえる。この結果には、木粉表面のフィブリル形成が関連していると考えられる。Fig. 4に、木粉表面の微細なフィブリル効果を模式化した。フィブリル化により、比表面積が増加するとともに繊維間距離が小さくなり、フィブリル間の絡み合いや水素結合等に起因する繊維間相互作用が発現(Fig. 4b)する、あるいは、フィブリル同士の直接的な相互作用は少なくとも、樹脂へのアンカー効果が発現(Fig. 4c)することが想定される。いずれの状態とも、 G' の増大に寄与すると推察され、この木粉表面上のフィブリル形成に関

Fig. 4 Model of microfibril compound.

しては、「3.3 フィブリル化効果の検証」で考察した。フィブリル形成の G' への効果を明確化するために、フィブリル化したコンパウンドを0.1Nの硫酸を用いて25℃で1分間処理しフィブリルを除去してから G' 測定を行った。このときの G' の変化率をTable 1に示す(変化率= $(G'a - G'b)/G'b$, $G'a$: 酸処理フィブリル化コンパウンドの測定開始からスリップに至るまでの G' 平均値, $G'b$: フィブリル化コンパウンドの測定開始からスリップに至るまでの G' 平均値)。SEM像でフィブリルの形成が認められないコンパウンド(entry 1)では、酸処理を施しても G' の大きな減少は認められなかった。一方、フィブリル形成が認められたw/c比1(entry 2)および1.5(entry 3)のコンパウンドでは、酸処理により G' が減少し、その度合いはフィブリル形成の顕著なentry 3のコンパウンドにおいて大きかった。この結果は、フィブリル形成により G' が増大することを裏付けている。

3.1.3 フィブリル化コンパウンドの流動特性

Table 1のentry 1-3は、異なるw/c比でフィブリル化処理した一次コンパウンドを引き続きラボプラストミルで溶融混練した時の、初期トルクを基準とした10分後のトルク低下率を示している。フィブリル化処理時のw/c比の増加に従い、トルク低下率が増大した。これは、混練応力を与えることによりコンパウンドの流動性が増大したことを示している。著者らは、セルロース繊維を用いたコンパウンドの溶融状態で応力を加えることにより、繊維が配向し流動性が増大すること(=チキソトロピー性の発現)を報告している[14]。配向による流動性向上が認められた平均繊維サイズは、繊維長300 μ m、繊維径20 μ mであり、アスペクト比が減少する(繊維長120 μ m、繊維径20 μ m)と流動性の変化は認められなかった[14]。本研究では、繊維ではなく木粉を用いているので、配向による流動性向上の効果は少ないと考えるのが一般的ではある。しかしながら、混練応力が小さい状態(ラボプラストミルの初期トルク測定時)では、このフィブリルが流動に対して抵抗となるものの、混練能力の増加に伴いフィブリルが配向することで、流動性が増加してトルクが低下したものと考えられる。

混練応力が低い状態でフィブリルがもたらす抵抗の存在は、Table 1に示すMFR測定の結果からも支持される。entry 1から3を比較すると、樹脂量、コンパウンド調製手法、あるいは木粉サイズが同等であっても、フィブリル化処理により流動性が低下している。これは前述したラボプラストミルの混練初期時と同様に、微細なフィブリルが流動に対する阻害因子になったと推察される。

3.1.4 プレス成型体の機械的特性

異なるw/c比で処理しフィブリル化したコンパウンドのプレス成型体の曲げ強度および曲げ弾性率をTable 1に示す(entry 1-3)。曲げ強度、曲げ弾性率はともにw/c比の増加に伴い(微細なフィブリルがより多く形成されるほど)増加した。全ての試料において、配合した樹脂含有率

は等しいので、この強度の違いは木粉の性状に起因する。一方、セルロース繊維(繊維長 300 μm , v 繊維径 20 μm)を用いた複合体においては、樹脂量が 30 wt%以上になると、機械強度に対する影響は繊維の相互作用よりむしろ樹脂の特性が優先することが分かっている[11]。これに対して、本研究での結果は、形成した微細なフィブリルによる木粉の相互作用の寄与が大きいことを示唆している。プレス成型では、著しい流動を伴わずコンパウンドの状態がそのまま維持されるので、粘弾特性を基に議論した通り(Fig. 4に模式図)、形成した微細なフィブリルの相互作用あるいはフィブリルの多分岐化による補強効果が発現し、曲げ強度、弾性率が向上したと推察される。

Table 1 (entry 1-3)には、射出成型体の曲げ強度と曲げ弾性率を示す。プレス成型体と異なり、フィブリル形成に関係なくほぼ同一の結果が得られた。ラボプラストミルでの熔融混練時のトルク変化で認められたように、射出成型時の高い応力による流動で微細なフィブリルが配向し、プレス成型で認められた微細なフィブリル効果が消失していることが示唆される。微細なフィブリルはFig. 2からも明かなようにベース木粉より小さいため、配向による木粉形状変化は小さいと予想され、強度にはこの配向の影響は発現していない。

3.2 ディスクミル粉碎(フィブリル化処理)時のクリアランスの影響

3.2.1 フィブリル化処理後のコンパウンドの性状

Table 1 の entry 3 と 4 に、w/c 比 1.5 でコンパウンドをフィブリル化した際の、ディスクミル装置のクリアランスが平均粒径に及ぼす影響を示す。クリアランスの違いは粒径に大きく影響しなかった。Fig. 5 には、クリアランス 200 μm でフィブリル化処理した木粉表面の SEM 像を示す。クリアランス 300 μm (Fig. 2c)の場合と比べ、木粉表面上に微細なフィブリルは観られるものの、その数は少なかった。これらの結果は、クリアランス 200 μm で行ったコンパウンドの粉碎では木粉の繊維方向に微粉化されるものの、形成した微細なフィブリルが再凝集し、平均粒径が小さくならなかったものとして解釈できる。一般

Fig. 5 SEM image of fibrillated compound ((d) clearance of disk-mill, 200 μm (entry 4)).

Fig. 6 Correlation between filler size and pulverization time in planet ball-mill. (w/c = 1.5 ; 300 rpm).

に、木粉はせん断粉碎により微粉化されるが、過剰なせん断粉碎を加えると再凝集する。比較のため、ディスクミルと同様にせん断粉碎法である遊星型ボールミルを用いて、今回試料として用いた木粉を w/c 比 1.5, 300rpm で粉碎した場合の粒径の経時変化を Fig. 6 に示す。粒径は粉碎時間 120min 以降で大きくなり、一旦微粉化した木粉が再凝集することを示している。今回ディスクミル装置のクリアランスを 200 μm とした場合にも過剰なせん断力がかかったことにより、再凝集を生じたと考えるのは妥当であろう。

3.2.2 フィブリル化コンパウンドの貯蔵弾性率

Fig. 7 には、種々のクリアランスでフィブリル化処理したコンパウンドの 210 $^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率のせん断応力依存性を示す。フィブリル化処理を施していない場合と比べるとクリアランス 200 および 300 μm の場合とも G' は上昇し、後者でその度合いが顕著であった。これは、木粉表面上に存在する微細なフィブリル量がクリアランス 300 μm のときに多いことを反映していると考えられる。Table 1 には、クリアランス 200 μm でフィブリル化したコンパウンド(entry 4)を硫酸で処理し、水で十分洗浄した後の G' の変化率を示す。クリアランス 300 μm の場合(entry 3)と異なり、クリアランス 200 μm では酸処理により G' の変化率が増加した。entry 4 の木粉は、前述で示唆したように、木粉の再凝集が生じており、酸処理により凝集が解砕されることで、 G' の増大に寄与する繊維系の

Fig. 7 Viscoelasticity of compound of various clearance of disk-mill. Symbols: $\blacklozenge$, entry 1(without fibrillation); $\blacktriangle$, entry 3 (clearance, 300 μm); $\blacksquare$, entry 4 (clearance, 200 μm).

小さい木粉が増加したためと考えられる。

3.2.3 フィブリル化コンパウンドの流動特性

Table 1 の entry 3 と 4 に、各クリアランスで粉碎したコンパウンドをラボプラストミルで溶融混練した時の初期トルクを基準とした 10 分後のトルクの減少率を示す。いずれのクリアランスでもトルクは低下しているが、減少率はクリアランス 200 μm が小さい結果となった。これは、Fig. 5 の SEM 写真からも明らかのように、クリアランス 200 μm のディスクミル処理では木粉表面に生じる微細なフィブリルが少ないため混練初期の抵抗値が低いことが影響している。フィブリルによる抵抗の差に関しては、後述する MFR の結果からも裏付けられる。また、前項で指摘した再凝集した木粉の微粉化の影響も考えられるが、著者らは強固な凝集物はラボプラストミルでの混練応力では破壊されないことを、繊維状木粉を用いたコンパウンドにおいて確認しており [19]、後述する MFR の結果からも微粉化による影響は否定される。

Table 1 の entry 4 には、クリアランスを変えてフィブリル化したコンパウンドを溶融混練した後の MFR 値を示す。クリアランス 300 μm のコンパウンドに比べ、クリアランス 200 μm は、流動性が高いことから、トルク変化でも考察した通り、抵抗となるフィブリル量が影響している。一方、200 μm において著しい流動性の向上が認められなかった点から、微粉化の影響も認められない。このコンパウンドの流動特性は、フィブリル量の少ないコンパウンド (entry 2) の挙動に類似している。

3.3 フィブリル効果の検証

3.1.2 で得られたフィブリル化の効果として、微細繊維同士の絡み合いや水素結合等の相互作用 (Fig. 4b) あるいはアンカー効果 (Fig. 4c) を想定している。どちらの因子の寄与がより大きいのかを検証するために、フィブリル化処理時に水系エマルジョンの無水マレイン酸変性 PP 樹脂 (化薬アクゾ(株)製; カヤメック 006P) を木粉表面改質剤として添加し、木粉表面 (および微細なフィブリル) と樹脂の相容性を高めたコンパウンドで評価した。木粉表面改質剤は、木粉と樹脂の界面接着性を増加させる [20-25] た

Fig. 8 SEM image of fibrillated compound ((e) w/c=1.5; disk-mill clearance, 300 μm , Kayamek content, 2% (entry 7)).

め、木粉による樹脂へのアンカー効果が複合体の物性への主たる影響因子であれば強度が向上するはずである。一方、繊維同士の相互作用が主たる影響因子であれば、木粉-樹脂間よりも微細なフィブリル同士の水素結合等の効果が大きいと予想されることから、木粉表面改質剤の影響は大きくないと考えられる。

木粉表面改質剤を加えたフィブリル化実験は、これまでの結果からフィブリルが最も形成しやすいと考えられる w/c 比 1.5、ディスクミル装置のクリアランス 300 μm の条件で行った。木粉表面改質剤は、一次コンパウンド含水処理の水に添加し、ディスクミルを用いフィブリル化を行い、60 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥したものをフィブリル化コンパウンドとした。また、フィブリル化未処理の場合は、工程のうちフィブリル化処理のみを省略した (木粉表面改質剤無添加, entry 5; 木粉表面改質剤 2% 添加, entry 6)。Fig. 8 には、木粉表面改質剤を 2% 添加してフィブリル化処理したフィブリル化コンパウンドの木粉表面 SEM 像を示す。フィブリルの状態は木粉表面改質剤無添加 (Fig. 2c) に比べ大差はなかった。Fig. 9 には、フィブリル化処理あるいは未処理のコンパウンドにおいて、木粉表面改質剤添加の有無による貯蔵弾性率の違いを示す。フィブリル化処理を施していないコンパウンドにおいては、木粉表面改質剤の添加により G' は増加した。したがって木粉表面改質剤により木粉-樹脂の界面接着性が增大したと解釈できる。一方、フィブリル化処理を施した場合、木粉表面改質剤添加により、 G' は低下した。

このようにフィブリル化処理の有無で木粉表面改質剤の効果が相反する結果となった要因は、以下のように説明しうる。すなわち、 G' を維持している主因子は、微細なフィブリル同士の絡み合いによる相互作用で、木粉表面改質剤により微細なナノフィブリル表面が疎水化 (樹脂と良相容性状態に改質) されることで、フィブリルの絡み合いを支えている水素結合能が低下するものと考えられる。

Fig. 9 Effect of Kayamek on viscoelasticity of compound Symbols : $\blacklozenge$, No.1 (without fibrillation); $\diamond$, No.5 (without fibrillation, Kayamek, 2%); $\blacktriangle$, No.3 (fibrillation); $\triangle$, No.6 (fibrillation, Kayamek, 2%).

Table 1 の entry 6 および 7 には、木粉表面改質剤を添加したコンパウンドを用いたプレス成型体の曲げ強度特性を示す。フィブリル化処理を施していないコンパウンドを成型すると木粉表面改質剤の添加により曲げ強度・弾性率とも増加 (entry 6) しているのに対し、フィブリル化処理したコンパウンド由来の成型体では、曲げ強度・弾性率とも低下した。以上の結果より、フィブリル化コンパウンドからの成型体の強度特性に影響を及ぼす主要因子は、微細なフィブリル間の相互作用であると結論づけられる。

4. 結 論

高充填ウッドプラスチック (木粉 70wt%) を調製するにあたり、木粉と PP 樹脂及び相容化剤を熔融混合したコンパウンドをまず得て、それに水を加えてディスクミルでせん断粉碎 (フィブリル化処理) した試料を用いて各種測定を行い、以下の結果を得た。

- ① フィブリル化処理により、木粉表面に微細なフィブリルが形成した。ディスクミルのクリアランスを 300 μm とし、添加水/コンパウンド重量比 (w/c 比) 1.5 で処理した時に、より微細なフィブリルが生じることが確認された。
- ② 木粉表面がフィブリル化されることにより、熔融状態のコンパウンドの貯蔵弾性率並びにプレス成型体の曲げ強度・弾性率が向上した。
- ③ フィブリルの効果には、微細なフィブリル繊維同士による絡み合いや水素結合等の相互作用の寄与が大きいものと考えられる。
- ④ フィブリル化処理の際のディスクミルのクリアランスを小さくすると、印加されるせん断応力が高くなるために木粉の再凝集が生じやすく、これによりフィブリル化の効果は減退することが示唆された。

ウッドプラスチックでは繊維状木粉を用いることによる強度向上効果は大きく、高充填組成ではその効果が顕著である [10]。一方で、繊維状木粉にはコスト的な課題がある。本研究で一連の結果から、木粉そのものを繊維化せずとも、その表面のみをフィブリル化するだけで強度向上効果が発現することが見出された。このフィブリル化処理はコスト低減に大きく寄与するものと考えられる。それに加えて、本研究の成果は今後のウッドプラスチック材料設計の際に、表面フィブリル化という新たな性能発現手法を提案するものである。

文 献

1. A. K. Rana, B. C. Mitra, A. N. Banerjee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 531 (1999).
2. G. Kalaprasad, P. Pradeep, G. Mathew, C. Pavithran, *Composites Sci. Technol.*, **60**, 2967 (2000).
3. K. C. M. Nair, R. P. Kumar, S. Thomas, S. C. Schit, K. Ramamurthy, *Appl. Sci. Manufacturing*, **31A**, 1231 (2000).
4. P. V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, *Composites Sci. Technol.*, **59**, 1625 (1999).
5. G. Klapasad, K. Joseph, S. Thomas, *J. Composites Material*, **31**, 509 (1997).
6. J. George, R. Janardhan, J. S. Anand, S. S. Bhagawan, S. Thomas, *Polymer*, **37**, 5421 (1996).
7. J. George, S. S. Bhagawan, N. Prabhakaran, S. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 843 (1995).
8. H. D. Rozman, H. Ismail, R. M. Jaffri, A. Aminullah, *Polym. Plastics Technol. Eng.*, **37**, 495 (1998).
9. H. D. Rozman, G. B. Peng, Z. A. M. Ishak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2647 (1998).
10. W. Qiu, F. Zhang, T. Endo, T. Hirotsu, *Polym. Composites*, **26**, 448 (2005).
11. R. Kumari, H. Ito, M. Takatani, M. Uchiyama, T. Okamoto, *J. Wood Sci.*, **53**, 470 (2007).
12. H. Ito, R. Kumari, M. Takatani, T. Okamoto, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 415 (2008).
13. H. Ito, H. Hattori, T. Okamoto, M. Takatani, *J. Wood Chem. Technol.*, in press.
14. H. Ito, H. Hattori, T. Okamoto, M. Takatani, *J. Soc. Mater. Sci. Japan*, **58**, 292 (2009).
15. A. N. Nakagaito, H. Yano, *Cellulose*, **15**, 555 (2008).
16. S. Iwamoto, K. Abe, H. Yano, *Biomacromolecules*, **9**, 1022 (2008).
17. S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, M. Nogi, *Appl. Phys. A*, **81**, 1109 (2005).
18. K. Abe, F. Nakatsubo, H. Yano, *Composites Sci. Thechnol.*, **69**, 2434 (2009).
19. H. Ito, H. Hattori, T. Okamoto, M. Takatani, *Wood Industry*, **64**, 268 (2009).
20. H. Ito, H. Hattori, I. Fujiyoshi, R. Kumari, M. Uchiyama, T. Okamoto, M. Takatani, *Proc. 2nd International Cellulose Conference*, The Cellulose Society of Japan, P66 (2007).
21. C. Xiaoya, G. Qipeng, M. Yongli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1891 (1998).
22. A. K. Bledzki, O. Faruk, M. Huque, *Polym. Plastics Technol. Eng.*, **41**, 435 (2002).
23. A. K. Rana, B. C. Mitra, A. N. Banerjee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 531 (1999).
24. H. D. Rozman, G. B. Penng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2647 (1998).
25. W. Qiu, T. Endo, T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 3830 (2006).