バイオマス／プラスチック複合材料[†] — 研究室関連の一連の取り組み —

吉 岡 まり子^{*}

Biomass/Plastics Composite Materials — A Series of Efforts toward the Development of the Composites in our Laboratory

by

Mariko YOSHIOKA^{*}

Key words : Biomass, Wood, Old rice, Plastics, Composite material, Polypropylene, Compatibilizer, Poly(lactic acid), Nucleating agent, Commercialization

1 緒 言

近年、バイオマス／プラスチック複合材料が数多くの企業で工業的に生産されるようになってきている。木材の化学加工分野では木材単板に不飽和ポリエステルプレポリマーを浸透注入し、合板に接着すると同時にそのプレポリマーを三次元硬化させて製造するいわゆる WPC の工業化（1975 年）以来のものと考えられる。WPC の場合も長年月の基礎研究など関連した数多くの検討を経て工業化が行なわれたが、今回のバイオマス／プラスチック複合材料の場合も同様である。米国では米国農務省の Forest Products Laboratory の所在地であるウィスコンシン州マジソン市で、このバイオマス／プラスチック複合材料に関するシンポジウムが随分前から定期的に開かれてきている。わが国でもいくつかの研究グループが取り組んできたが、対応する研究会、木材／プラスチック複合体研究会ができたのは国内に工業化の取り組みが始まってからであった。その第 7 回¹⁾第 8 回公開講演会が、本年 2 月および 9 月にそれぞれ (社) 日本木材加工技術協会関西支部主催で開かれている。

わが国の工業化は、1993 年、ミサワホーム(株)による木粉／ポリ塩化ビニル複合材料、“M ウッド”の開発が最初の事例とされている。マトリックス樹脂としてポリプロピレンが使われるようになり、同社工場に出る木材端材を微粉化し、酸化チタンをまぶして混練複合化された。1995 年頃より(株)アイネ総合研究所から工業生産を意識した関連の特許が数多く出され注目された。次いでミサワホーム(株)が今度はマトリックス樹脂としてリサイクルものも使い“M ウッド 2”として盛んに新聞広告するようになった。その後、積水樹脂(株)、永大化工(株)、松下電工(株)、エコウッド(株)、エア・ウォーター(株)、太陽合成(株)、大倉工業(株)、積水化学(株)、前田工繊(株)、ナガセ産業(株)、

旭化成(株)、ヤマハリビングテック(株)、YKKAP(株)、アグリフューチャー・じょうえつ(株)等、種々の企業が加わり、現在、工業化が盛んに競われる状況になってきている。浴室壁部材、リフォーム用フロア、窓枠、木製サッシ、洗面部材、ルーバー、天井ルーバー、化粧壁、長押、テラスデッキ、バルコニーデッキ、デッキ、デッキフェンス、デッキ・プランタ、パーゴラ、ベンチ・パーゴラ、ベンチ、ベンチ・テーブル、東屋、公共スペースデッキ、ボードウォーク、屋上緑化デッキ、ゴルフ練習場床、門柱、吊り橋、橋、手すり、防護柵、階段、サインボード、遊具、ごみ集積場、ディスプレイ壁材、照明具部材、漆器母材、トレイ、フィルム、シートなどの用途がある。

筆者は 1980 年代前半に京都大学農学部 of 木材加工材料学研究室（現・複合材料化学研究室）に所属し、課題研究（卒業論文作成のための研究）に取り組んだ。研究課題は「アセチル化等による木材のプラスチック化における特異性に関する研究²⁾」であったが、バイオマス／プラスチック複合材料化についても研究室の人たちと下調べと予備実験を分担した。研究室のテーマ起こしに協力したということで、それらの結果も含めて後に学会誌に論文³⁾が掲載された。1988 年のことであるが、後出の当該箇所に記述されるような内容を含み、わが国でのバイオマス／プラスチック複合材料の論文としてはかなり初期のものといえるのではないと思われる。その後もこの種のテーマは研究室において細く引き継がれ、それなりの成果を出してきた。

この分野で上記のように工業化も行なわれている現状であり、この機会に、まだ学会誌などでの掲載論文となっていないものも含め、研究室における一連の検討内容、および関係者の研究室外での活動、更には最近の成果の概要を以下にまとめることとする。

[†] 原稿受理 平成 17 年 11 月 29 日 Received Nov. 29, 2005

^{*} 正 会 員 京都大学大学院農学研究科森林科学専攻 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町, Div. of Forest & Biomaterials Sci., Graduate School of Agriculture, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8502

2 ポリプロピレンをマトリックス樹脂とする

バイオマス混練複合材料

(無水マレイン酸変性ポリプロピレン系相溶化剤の適用)

1980年代、高分子加工の分野で“リアクティブプロセスング”という分野が注目され始めており、専門外の我々の研究室でも意識されるようになってきていた。関連の情報は、最初、井出氏の著書⁴⁾によりもたらされ、PPとナイロンに無水マレイン酸変性PPを少量加えてエクストルーダーを通して押し出すと、PPとナイロンのグラフトポリマーが得られるという記述が当時の関係者の興味を引いた。その関連で、まず、木粉とPPの混練複合化に際して、PPの代わりに、無水マレイン酸変性、グリシジルメタクリレート変性、更にはヒドロキシエチルメタクリレート変性のPPをそれぞれ用いると、複合材料の物性にどのような影響を与えるかについて実験を行った(図1)。³⁾木粉と各変性PPを(株)東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて混練し、得られた試料を熱圧成形して得たシートの引張強度を測定したところ、木粉とPPのみを混練するコントロール実験の場合には、木粉量を多くするにつれて強度は単純に減少し、複合材料中の木粉量が50%になると引張強度値はPPのみのときの値の約60%減になる。この結果には、親水性の表面を持つ木粉と疎水性高分子との複合系において、両者の界面の親和性、接着性が悪いため、木粉の添加量が増加するにつれて著しい強度低下が起こることが明瞭に現われている。それに対し、無水マレイン酸変性(変性量1.0%)

PPをマトリックス樹脂とする場合には、逆に、木粉添加量と共に複合材料の引張強度が増加し、その50%添加で成形シートの引張強度はPPのみのときの値の80%増になった。グリシジルメタクリレート変性PPを用いる場合にも、木粉添加量と共に複合材料の引張強度が増加するが、50%添加での強度増加は32%に止まった。強度増加の認められた場合については、複合化混練中にPPに付加している無水マレイン酸由来の酸無水物基が木粉表面の水酸基とエステル結合を形成することによりPP鎖が木粉表面から伸び出して、他のマトリックス樹脂層のPP鎖と絡み合い、木粉表面とマトリックス樹脂の接着性を高め、全体としての強度物性を高めるということが、複合材料からのマトリックス樹脂の抽出と関連の重量分析、および複合材料のIR分析から明らかになった。³⁾後出のエネルギー分散型X線マイクロアナライザー分析(TEM-EDAX分析)による検討結果⁸⁾もこのことを傍証するものとなっている。グリシジルメタクリレート変性PPの方が無水マレイン酸変性物よりも効果が低かったのは、酸無水物基およびエポキシ基の、木粉表面の水酸基との反応性の違いによるものとされた。

上記の検討結果は、無水マレイン酸変性PPが反応性相溶化剤として働きうることを示している。そこで木粉/PP混合系の重量比を1:1として、そのPPを変化量の無水マレイン酸変性PPで置き換えて混練し、成形して得たシートの引張強度を測定した(図2)。^{5), 6)}検討の結果、上記PP量の5%、複合材全体に対しては2.5%量の無水マレイン酸変性PPを加えれば、その添加による引張強度の増加がレベルオフすることが知られた。^{5), 6)}この際、変性度が0.5%であることを考慮すると、複合材料中に0.0125重量部しか無水マレイン酸は存在していないにもかかわらず、これほどまでの効果を示すということは驚きであった。

関連の複合材料に対してヒドラジンと四酸化オスミウムを用いる2段階染色を行った⁷⁻⁹⁾上で、それをTEM-EDAX分析(transmission electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray analysis)に供した結果、混練中に、この無水マレイン酸の部分が選択的に充填剤

図1 複合材料の引張強度に及ぼす変性PP種の影響³⁾

MPP: 無水マレイン酸変性PP

GMA-PP: グリシジルメタクリレート変性PP

HEMA-PP: ヒドロキシエチルメタクリレート変性PP

RGP: リファイナードグランドパルプ(ニュージーランド産ラジアータパイン)

図2 複合材料の引張強度に及ぼすMPP含有割合の影響^{5), 6)}

表面に集まっていることが知られ (図3)^{8), 9)} 複合材料強度向上との因果関係が明らかになった。無極性の PP マトリックスの海の中に、極性の表面を持つ充填剤粉末が浮かんでおり、その中で微量存在する PP に付加した無水マレイン酸が極性の酸無水物基を押し立てて極性の充填剤表面に向かって移動し、相互作用するものと理解された。ここで述べたことと対応する事象を Gatenholm らは報告している。すなわち、キシレンを溶媒とする反応系でセルロース表面に無水マレイン酸変性 PP をグラフトさせ、これを充填剤として用いたときの分散性、充填剤繊維の濡れおよび界面接着性を検討し、無処理のセルロースを用いたときに比べ格段に向上したとしている。¹⁰⁾

上述の結果を基礎として、高性能複合材料を得る目的で、木質充填剤の種類¹¹⁾ 充填剤サイズ¹¹⁾ 無水マレイン酸変性 PP の変性度^{5), 6), 11)} 混練条件^{5), 6), 11)~13)} などが広範に調べられた。また、PP と木粉の複合材料調製時に酸化マグネシウムをさらに添加すると、マトリックス樹脂相でアイオノマー構造の形成が行なわれ強度物性を高め得ることが知られた。この酸化マグネシウムの添加は、混練物中や生成ペレット中の水と反応してそれを除去するといった役割をも果たす。したがって、成形時、シルバーマーク生成を抑制できることになるが、さらに、水との反応物である水酸化マグネシウムは難燃剤として機能する。ただし、酸化マグネシウムは無水マレイン酸と反応し、その機能を低下させることも知られた。¹¹⁾

また、これら木材/PP 系の複合材料に、スチレンーエチレン/ブチレンスチレントリブロック共重合体、無水マレイン酸変性スチレンーエチレン/ブチレンスチレントリブロック共重合体、エチレンープロピレンゴム、無水マレイン酸変性エチレンープロピレンゴム、或はエチレンープロピレンージエンラバーといった耐衝撃性を改善するためのゴムを添加した複合材料の調製についても検討した。¹⁵⁾ 得られた木粉/PP 複合体の衝撃特性を評価し、その向上が認められた。耐衝撃性をより大きく高めるためには、系中のゴムを架橋させることが効果的である。ジクミルパーオキシドはゴムの架橋剤としても有用であるが、当然マトリックス樹脂 PP の劣化も引き起こした。そこで PP の劣化を抑えながら、ゴムだけの架橋を選択的に進めるための添加剤として、N,N'-1,3-フェニレンジマレイミドと 6-エトキシ-2,2,4-トリメチル

ルー 1,2-ジヒドロキノリンが用いられた。

一方で、予め調製した無水マレイン酸変性 PP を準備することなしに、混練による複合材料の調製の際に、無水マレイン酸とジクミルパーオキシドなど高温開裂型開始剤を適宜に加えて行なうという手法の開発も試みた。^{12)~15)} この方法は、180℃に設定したニーダーに PP を投入し、混練溶融させたところに、無水マレイン酸とジクミルパーオキシドを加え所定時間混練、次いで酸化防止剤と共に木粉など充填剤を加えるという手順で行うもので、よりリアクティブプロセッシング性の高い加工法の適用といえる検討である。結果は良好だった。その後、このリアクティブプロセッシング的手法の研究の面白さに惹かれて、二軸エクストルーダーが研究室に導入されることとなった。

3 木粉/ABS, ポリ塩化ビニルなど PP 以外の汎用樹脂をマトリックスとする複合材料

当然の成り行きとして、PP 以外の合成樹脂をマトリックスとするバイオマスとの複合材料に関心がもたれた。この場合、バイオマスを熱劣化させない温度範囲で加工する必要があることから、マトリックス樹脂の熱流動温度は 200℃以下であるべきという制限があった。それを最も簡単に満たす樹脂として熱硬化性プラスチックのプレポリマーである不飽和ポリエステル樹脂やジアリルフタレート樹脂が選ばれ、それらとバイオマス粉末との複合化が検討された。^{16), 17)} 不飽和ポリエステル樹脂プレポリマーを用いた場合、その化学構造と架橋剤が複合材料の物性に及ぼす影響や、無水マレイン酸で処理された木粉充填剤の補強効果が検討された。ビスフェノール A 型のポリエステルが木粉充填剤と親和性が良く、優れた複合材料を与えること、多官能の架橋剤と組み合わせると物性がより高まること、混練過程で無水マレイン酸と処理することで、マレイン酸エステル化木材が生成し、それにより不飽和基が木粉表面に導入されることになるため、組成物の加工性が高まると共に、複合材料の物性を増強させうること等が知られた。ジアリルフタレート樹脂プレポリマーの場合においても同様に、加工性と物性の優れた複合材料を実現できた。

ノボラック樹脂もプレポリマー状で木粉と複合化されて、漆器、開閉器など電気部品等に広く使われてきている。本研究室においては、充填剤としてバイオマスを利用するだけでなく、バイオマスをその 1.5~3 倍重量のフェノール存在下で処理した液化物をノボラック樹脂の代わりに用いて複合材料を調製し、従来品に劣らない物性のものを得ている。^{18), 19)} 他にバイオマスをレゾルシノールおよび多価アルコール存在下で液化したものから、それぞれ、エポキシ樹脂およびウレタン樹脂を創製し、成形物、接着剤などとして従来品と同等、あるいはそれを越える材料への変換にも成功してきている。ただし、これらの場合、バイオマスと複合化するのは熱硬化性樹脂の部類であり、本総説が熱可塑性樹脂の複合材料を中心とするものであるとすると、ここで取り上げたのはあるいは行き過ぎといえるかもしれない。

そこで、本題に戻り、検討された PP 以外の汎用熱可

図3 無水マレイン酸変性ポリプロピレンを2.5%添加した溶解パルプ (DP)/PP 複合体の (a) 透過型電子顕微鏡写真、(b) Os-Mα線像、および (c) DP, PP およびそれらの境界領域からのX線スペクトル^{8), 9)}

塑性合成プラスチックをマトリックス樹脂とする複合材料について研究室で検討された内容を以下にまとめる。

まず、ABS樹脂とラジアータパインのサーモメカニカルパルプ (TMP) (20 メッシュ・パス) との複合材料に関して述べる。²⁰⁾複合材料の調製には、内容積 30ml のバッチ式ニーダー (東洋精機(株)製ラボプラストミル LPM 18-125) が使用された。200℃に予熱されたニーダーの混合槽に、最初の 1 分間で ABS マトリックス部を、続く 4 分間で TMP を投入し、その後、引き続いて 10 分間混練を続け、合計 15 分間の混練が行われた。ローター (混合ブレード) の回転数は 50rpm、投入された試料の全量はいずれの場合も 24g である。

ABS樹脂は、ポリスチレンの耐衝撃性、機械的強度特性を改善した樹脂であり、アクリロニトリル (A)、ブタジエン (B)、スチレン (S) を共重合させて作られており、それら 3 成分の組成比によって物性が大きく変化する (図 4)。その製造方法は多数あるが、一例を挙げると、ポリブタジエンのラテックスにアクリロニトリル、スチレンを共重合させるといった方法である。

一般的な ABS樹脂の熱流動温度は PP の場合よりも高く、複合材料調製時の混練温度は 200℃といった高めの温度にする必要があった。この場合、木質充填剤と ABS樹脂、特にブタジエン成分の熱劣化に対する留意が必要とされた。また、ABS樹脂は三成分共重合体であるので、充填剤を加え、その量を変化させると、複合材料中で ABS樹脂構成成分の存在割合も変化する、得られる物性の解釈が困難になる。特にブタジエン量の変化が、得られる複合材料の物性に大きな変化をもたらすことから、別に AS樹脂を添加することにより、その値を一定にしての検討も行なう必要があった。ブタジエン含量が変化することを無視して、ABS樹脂に対し、TMP 量を 10～40% の範囲で機械的に多くすると混練複合材料の引張強度とヤング率は増大し、破壊伸張率は減少した。硬くて脆い材料の方向への変化であるが、その主原因がポリブ

図4 ABS樹脂の微細構造模式図

タジエン量の減少に基づくものである可能性があり、次にポリブタジエン量を 15% と一定にした条件下で TMP 量を同様に増加させてデータを取った。その際、ブタジエン含量を一定にしたことで、残りの二成分の含量は変化することになる。そこで、TMP 含量を変化させた一連の試料と共に、それぞれに対応するマトリックス樹脂のみの試料も作製し、両者の力学特性を比較した結果、TMP の添加により引張強度と破壊伸びは減少し、ヤング率は増大するという結果が得られた。前者は、ABS樹脂をマトリックスとする木質充填複合材料においても、両者の界面の親和性が十分でないため、単純に混練するだけでは物性は低下する、ということを示している。ただし、その低下の度合いは、ABS樹脂中に極性基をもつアクリロニトリル成分が存在するため、PP との場合よりは小さかった。後者のヤング率が増大するという現象は、顔料効果により説明される。つまり、ヤング率の値は材

A ; アクリロニトリル

B ; ブタジエン

S ; スチレン

MA ; メタクリル酸

HEMA ; ヒドロキシエチルメタクリレート

GMA ; グリシジルメタクリレート

MS ; αメチルスチレン

IAH ; 無水イタコン酸

MAH ; 無水マレイン酸

図5 ABS樹脂用相溶剤を構成する各種モノマーの化学構造²⁰⁾

料の微小な変形時に得られるものであることから、マトリックスポリマーと充填剤の界面の接着性が不良であっても、複合材料のヤング率の値は充填剤のそれに依存するため大きくなる。

この複合材料の物性を改善させるため、相溶化剤について検討し、スチレンー無水マレイン酸共重合体 (SMA; 市販 Dylark 332), およびアクリロニトリル／スチレン樹脂にメタクリル酸, メタクリル酸グリシジル, 無水マレイン酸, 無水イタコン酸を少量共重合によって導入したものがそれぞれ良好な相溶化効果を示すことを明らかにした。図 6 は得られた結果の一部である。²⁰⁾ それらの相溶化剤をマトリックス樹脂に加えて木質充填剤と混練すると、相溶化剤中に存在する酸無水物基やエポキシ基が木材表面の水酸基と反応してグラフト鎖が導入されることとなり、それと ABS 樹脂との絡み合いも寄与して界面の接着性を高めると同時に強度が向上するとされた。また、この複合材料は単なる木材繊維／ABS 樹脂組成物に比べ、熱流動性が明確に高まったものとなった。

ポリ塩化ビニル (PVC) をマトリックス樹脂とするバイオマス繊維との複合化についてもその基本的物性を明らかにし、適切な材料設計によって優れた材料を得ることを目的として検討が行なわれた。²¹⁾ PVC は燃焼時に有害な

塩化水素やダイオキシンを発生し問題視されているが、焼却時に発生する塩化水素ガスの酸性雨に対する寄与率は大変小さく、²²⁾ ダイオキシンについても対応する焼却炉を選べば全く問題ないとされている。^{22), 23)} 樹脂そのものは機械的特性や耐候性に優れており、また材料としての応用性に富んでいることから、わが国ではポリエチレンには及ばないものの多量に生産されている。ハウジング材料としても広く用いられているということもあり、バイオマス繊維との複合材料化による新たな物性付与、用途展開が期待された。

バイオマス繊維としては、ラジアータパインから乾式離解により調製したサーモメカニカルパルプ (TMP), α -セルロース含量 96% のセルロース長繊維、一般故紙の乾式離解物、および粉末状セルロース短繊維 CF-11 の 4 種が用いられた。複合材料の調製には、ABS 樹脂の場合と同じくラボプラストミルが使用され、所定の温度 (主として 180℃) に予熱されたニーダーの混合槽に、最初の 1 分間で PVC マトリックス部 (PVC, 変性 PVC, 滑剤, 安定剤) を、続く 4 分間でバイオマス繊維を投入し、その後、引き続いて 10 分間混練を続け、合計 15 分間の混練が行われた。ローター回転数、試料投入量は前述の通りである。得られた結果を以下に短くまとめる。

(1) 複合材料の引張特性は混練温度 180℃までは、温度の上昇に伴って、強度および伸張率が高くなり、それ以上になると、バイオマス繊維および PVC の熱分解が起こる。(2) バイオマス繊維の添加割合が 40phr 程度までは、繊維の添加に伴って複合材料の強度は上昇し、そこで極大を示す。PVC は電気陰性度の高い塩素原子を側鎖にもつため、無極性の PP に比べバイオマス表面との接着性は良好である。(3) この系での相溶化剤として、3 種の変性 PVC 共重合体を検討した結果、それぞれ効果を示した (表 1, 図 7)。

それらの中で、特に反応性官能基としてエポキシ基を有する S-3 が優れていた (図 7)。既述の PP をマトリックス樹脂とした場合^{3), 5), 6)} には、エポキシ基よりは酸無水物基を付加させた場合の方がより効果的であったという知見と PVC の場合とは逆になっているが、次の事実から説明される。すなわち、PVC は熱的にやや安定性を欠き、複合化のための 180℃での混練の際に微量の塩酸ガスを生成する。それに対しエポキシ化合物はそれと反応

図 6 各種相溶化剤 (S-1 ~ S-4)* 中に含まれる官能基量**と複合材料の引張強度との関係²⁰⁾

TMP/ABS 樹脂 (相溶化剤を含む) = 50/50 (w/w)

* [S1] A: 13, B: 41, S: 40, MA: 6/wt%

[S2] A: 18, S: 47, MS: 25, MA: 10/wt%

[S3] A: 21, S: 67, MA: 2, HEMA: 10/wt%

[S4] A: 29, S: 68, GMA: 3/wt%

** 官能基量は、S-1 と S-2 では MA, S-3 では HEMA, S-4 では GMA の量に対応している。

(各種相溶化剤構成モノマーの略号は図 5 を参照。)

表 1 相溶化剤として用いた変性 PVC 共重合体の化学組成²¹⁾

相溶化剤	構成モノマーの割合(wt%)		
	VCl*	VAc**	変性剤
S-1	88.6	8.5	2.9 (無水マレイン酸)
S-2	91.1	8.0	0.9 (マレイン酸モノメチル)
S-3	88.8	8.0	3.2 (アリルグリシジルエーテル)

*VCl: 塩化ビニル, **VAc: 酢酸ビニル

し捕捉することが知られている。つまり、PVCの溶融加工時における安定剤としての働きも有しているという事実からである。ポリメチルメタクリレート系の類似の共重合物も同様の相溶化剤特性を示した。(4) PVCとポリメチルメタクリレート (PMMA) のブレンドの相溶性は、組成に依存するものの、かなりの範囲において良好であることが知られている。²⁴⁾そこで、PMMAを溶液反応や混練装置を用いるリアクティブプロセッシングによりバイオマス繊維表面にグラフト重合させたものをPVCマトリックスへの充填剤として用いることも試み、この場合も強度物性に優れた複合材料を調製できた。混練装置による複合化においては、加工時にビニルモノマー、ラジカル開始剤の他に少量の無水マレイン酸、又はアリルグリシジルエーテルを添加して重合、複合化した。(5) これらの物性増強が充填剤とマトリックス樹脂界面の接着性の向上に基づくものであることを、得られた複合材料の引張破断面の走査型電子顕微鏡観察により確認した(図8)。すなわち、写真の左側には、途中で切断されている繊維が認められる。引張破断が起こるとき、繊維とマトリックスとの接着力が不十分な場合には、繊維はマトリックスから引き抜かれてしまうことになるが、この写真に示されているように、繊維部分で破断が起きているということは、繊維とマトリックスとの間に十分な界面接着力が得られているということを明示するものといえる。

図7 PVC中に含まれる相溶化剤量と引張強度との関係²¹⁾

PVC : TMP : 安定剤* : 滑剤** = 66 : 30 : 1 : 3 (w/w)

* 安定剤 : ジブチルスズマレート

** 滑剤 : C16, 18 混合アルコール (花王(株)製カルコール 86)

図8 相溶化剤としてS-3*を含むPVC/TMP系複合材料から調製した熱圧成形シート破断面のSEM写真¹⁹⁾

PVC : S-3 : TMP : 安定剤 : 滑剤 = 53 : 13 : 30 : 1 : 3 (w/w)

* S-3 : 表1参照

4 木粉/ポリ乳酸系複合材料

木粉/ポリ乳酸系複合材料が上記の多くのものと異なる特徴は、マトリックス樹脂も充填剤も生分解性であり、かつ植物由来の複合材料であるという点である。ポリ乳酸 (PLA) の結晶融点は180℃で、木粉を熱劣化させることなく複合化できるが、問題はそのガラス転移温度が60℃で、軟化しやすく耐熱性に欠けるところである。この点は、PLAを用いようとする多くの分野で、主としてその結晶化速度を速くして、成形完了時における結晶化度を高めることで解決が図られている。我々も、同じ目的の検討を行っている。

まず第一段階としては、高強度の複合材料を調製することを目標とした。そのためには、これまでの例と同じように、PLAを無水マレイン酸 (MAH) で変性したものを反応性相溶化剤として使えばそれをクリアすることが期待できるが、その変性は問題とされた。というのは、MAHでの変性に適した樹脂は反応性の官能基を持たないポリオレフィンのみである、と当初は一般に考えられており、PLAの場合、末端ではあるもののMAHの酸無水物基と容易に反応できる水酸基やカルボキシル基が存在するからである。また、繰り返し単位間の結合基が必ずしも高温での混練で安定といえないエステル結合であることからPLAはこの種の変性に適していないのではないかと危惧された。後者は、MAHという酸性度の比較的高い有機酸の存在下で160～180℃といった高温での混練下における主鎖の開裂が問題視されたということである。しかし、実験の結果、それらについて心配するに当たらないことが知られ、MAH変性PLAの合成、続いてそれを相溶化剤とするバイオマスとの複合材料化が一気に進んだ。これまでの結果と同様に、優れた物性の材料が得られている。²⁵⁾

次いで、PLAの結晶化速度を高めて、成形時にできるだけ高度な結晶化を達成すること、その結果として耐熱性の高い木粉/PLA複合材料を実現することへの挑戦を始

めている。その第一歩はユニチカ(株)製の有機変性クレーをナノ分散したPLA, アドバンスド・テラマックをマトリックス樹脂として利用することであった。次いで、コスト低減も意図して、より適切なバイオマス充填剤の種類の模索や、予め MAH 変性して得た相溶化剤を PLA の結晶核剤として利用して問題の解決を図る方向での取り組み²⁶⁾を進めており、これは現在も継続している。すなわち、混練により調製して得た試料の成形加工条件とそれに応じて進む PLA の結晶化の度合いとの関係を、PLA に加えるセルロース粉末、木粉、相溶化剤等をパラメーターとして検証している。その結果、それらを混練下で添加、複合化することが PLA の結晶化速度を大きく高めること、特にセルロース粉末あるいは木粉を、数%以下の MAH とラジカル開始剤、あるいは MAH 変性 PLA と共に混練することによって結晶化速度がより高まることが知られた(図9)。その際セルロースより木粉の方が結晶化速度をより大きく増進させるという効果も認められている。

5 大学で行われた研究の延長線上での

学外における検討

上述のように、バイオマス/プラスチック複合材料分野において、当時としては先駆的な研究を行ってこられた白石信夫名誉教授は、停年退官後も木材の化学加工分野の研究活動をアグリフューチャー・じょうえつ(株)で続けている。その意味では、当研究室の研究活動は同社での開発研究活動へと一部移行してきているといえる。同社では、最近、古米(非食用)、さらにはそれを木粉と併用してプラスチックと複合化させる検討を行い、関連製品を工業化させているという。²⁷⁾当初、古米をプラスチックと混練複合化する際に、粉碎するなどその形状を物理的に変えての検討が行われたが、視点を変えて、米を粒状のままで α 化することによりプラスチックと共に二軸エクストルーダーで混練して均一な分散が実現できている。さらには、 α 化によってプラスチックに高濃度に古米を混合複合化させたり、木粉と併用してプラスチックとの複合化を行なうことも可能になった。

まず、古米含有率 20% のものを中心に、インフレーション成形によるフィルム製造を開始し、自治体指定ゴミ収集袋、業務用ゴミ収集袋、レジ袋として使われ始め、さらに古米の含有率を 51% に高めて T ダイ押出成形により低発泡シートが製造されたという。また PP/米(49/51)のコンパウンドおよび PP/米/木粉(45/25/30)のコンパウンドより MuCell(微細発泡成形)射出成形機を用いて食器およびトレイなどの成形を種々検討し、上市している。米をこのようにフィラーとして用いることによって複合材料の熱流動性とフィラーの分散性が高められ、米の持つ造膜作用が発泡成形を容易にし、製品の生分解が促進されるといった利点を明らかにしている。この種の検討は、このところ問題になっている莫大な量の備蓄古米を活用するための新しい技術開発として意義深いものと考えられる。

さらに、木粉をオリゴエステル化することによっても複合材料の熱流動性を高める効果が得られることから、

図9 110°C、3分間熱処理を行った PLA, PLA/セルロース粉末、および PLA/セルロース粉末/MAH/DCP^{*}系複合材料の動的貯蔵弾性率 E' の温度依存性²⁶⁾

試料; ○: PLA (熱処理なし)
 ■: PLA (熱処理: 110°C, 3min)
 △: PLA/C-mp^{**} (110°C, 3min)
 ×: PLA/C-mp^{**}/MAH/DCP^{*} (110°C, 3min)

測定装置; セイコーインスツルメンツ(株)製
 DMS6100/EXSTAR600, 周波数:
 10Hz, 昇温速度: 3°C/min

* DCP: ジクミルパーオキシド

** C-mp: セルロース粉末

二軸エクストルーダーを用いた木粉/プラスチック複合材料の製造において、木粉のオリゴエステル化処理を混練ラインの最初に組み込むことが試みられた。オリゴエステル化前処理された木粉は、続いて添加されるプラスチックと均一良好に複合化するため、反りのない射出成形物が得られ実用化している。この場合、複合化するバイオマスとしてはオリゴエステル化木粉と共に、それと古米の混合系も用いられている(図10)。

図10 射出成形冷却後の発泡トレイ (1.8mm 厚)
 (PP/古米/木粉=45/25/30)²⁷⁾

参 考 文 献

- 1) M. Yoshioka (Reporter), "The 7th disclosed lecture meeting of research group of wood/plastics composite materials", Wood Industry, Vol.60, No.8, pp.382-384 (2005).
- 2) N. Shiraishi and M. Yoshioka, "Plasticization of wood by acetylation with trifluoroacetic acid pretreatment", Sen-i Gakkai-shi, Vol.42, No.6, pp.346-355 (1986).
- 3) H. Kishi, M. Yoshioka, A. Yamanoi and N. Shiraishi, "Composites of wood and polypropylenes I.", Mokuzai Gakkaishi, Vol.34, No.2, pp.133-139 (1988).
- 4) F. Ide, "Graft polymerization and its application", pp.106-107 (1977) Kobunshi Kankokai Inc.
- 5) S. Takase and N. Shiraishi, "Studies on composites from wood and polypropylenes. II.", Journal of Applied Polymer Science, Vol.37, pp.645-659 (1989).
- 6) S. Takase, N. Shiraishi and M. Takahama, "Wood processing and utilization", pp.243-249 (1989) Ellis Horwood Limited.
- 7) T. Hamazaki, Y. Kanchiku, R. Handa and M. Izumi, "Electron-Microscopic Procedure for Acrylic Rubber", Journal of Applied Polymer Science, Vol.21, pp.1569-1577 (1977).
- 8) G.-S. Han, S. Saka and N. Shiraishi, "Composites of wood and polypropylenes V. Morphological study of composite by TEM-EDXA", Mokuzai Gakkaishi, Vol.37, No.3, pp.241-246 (1991).
- 9) G.-S. Han, "Preparation and physical properties of moldable wood-plastic composites", Doctoral dissertation, Graduate School of Agriculture, Kyoto University, pp.15-26 (1990)
- 10) J. M. Felix and P. Gatenholm, "The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene", Journal of Applied Polymer Science, Vol.42, pp.609-620 (1991).
- 11) G.-S. Han, H. Ichinose, S. Takase and N. Shiraishi, "Composites of wood and polypropyrenes III", Mokuzai Gakkaishi, Vol.35, No.12, pp.1100-1104 (1989).
- 12) N. Shiraishi and S. Takase, "Polyolefin-wood composites", JP. S63-230750 (1987).
- 13) N. Shiraishi and S. Takase, "Polyolefin-wood composites", JP. H01-51451 (1989).
- 14) G.-S. Han and N. Shiraishi, "Composites of wood and polypropylenes IV", Mokuzai Gakkaishi, Vol.36, No.11, pp.976-982 (1990).
- 15) S. Beppu, "Study of improvement in physical properties of biomass/polypropylene composites", Master's thesis, Graduate School of Agriculture, Kyoto Univ. (1999).
- 16) G.-S. Han, A. Mori, M. Yoshioka and N. Shiraishi, "Composites of wood and unsaturated Polyesters", Mokuzai Gakkaishi, Vol.37, No.1, pp.44-49 (1991).
- 17) N. Shiraishi, T. Yonehara and S. Takase, "Wood-diallyl phthalate resin composites", JP1973176 (1995).
- 18) N. Shiraishi, "The newest technologies for development of green plastics", pp.96-104 (2002) CMC Publishing Co., Ltd.
- 19) N. Shiraishi, "Progress in practical application of biodegradable plastics", pp.77-185 (2002) Kogyo Chosakai Publishing Inc.
- 20) Y. Aranishi, "Study of wood/ABS resin composites", Graduation thesis, Faculty of Agriculture, Kyoto Univ. (1991).
- 21) Y. Aranishi, "Study of wood/poly (vinyl chloride) composites", Master's thesis, Graduate School of Agriculture, Kyoto Univ. (1993).
- 22) H. Kitamura and T. Amano, "Practical encyclopedia of plastics", pp.54-80 (2003) Industrial Research Center of Japan, Inc.
- 23) T. Makino, "The environment and polymeric materials II : poly (vinyl chloride) and environmental issues", Journal of The Society of Materials Science, Japan, Vol.54, No.2, pp.221-227 (2005).
- 24) F. Ide, "Practical polymer alloy designing", pp.197-218 (1996) Kogyo Chosakai Publishing Inc.
- 25) N. Shiraishi and M. Ajioka, "Biomass/aliphatic polyester composite materials", JP. H11-124485 (1999).
- 26) M. Yoshioka, "Handbook of rheology data", pp.254-257 (2006) Maruzen Co., Ltd.
- 27) N. Shiraishi, "Proceedings of the 35th symposium of research group of chemical processing for wood", pp.19-25 (2005) The Japan Wood Research Society.