アセチル化木粉-ポリスチレン複合体の力学特性^{*1}

小幡谷英一^{*2}, 大澤晃司^{*3}, 山内秀文^{*4}

Mechanical Properties of Acetylated Wood Fiber-polystyrene Composites^{*1}

Eiichi OBATAYA^{*2}, Koji OSAWA^{*3} and Hidefumi YAMAUCHI^{*4}

Japanese cedar wood fibers were acetylated and mixed with polystyrene (PS), and the mixtures containing 70-95% wood fibers were pressed at 160-200°C to obtain wood fiber-PS composites (WPSC). The bending Young's modulus and bending strength of the acetylated WPSC were greater than those of unmodified WPSC and PS resin. The unmodified WPSC showed remarkable swelling and some samples were completely broken down in warm water, whereas the thickness swelling of the acetylated WPSC was very small. Although the mechanical performances and dimensional stability of the unmodified WPSC remarkably decreased with increasing the wood content above 80%, those of the acetylated WPSC did not depend on the wood content up to 90%. The improved mechanical performances of the acetylated WPSC were thought to be due to the enhanced affinity of wood with the PS resin. In addition, its excellent dimensional stability was attributed to the hydrophobic nature of acetylated wood fibers. Thus, the acetylation of wood fibers is a promising alternative to achieve high performance WPSC with greater wood content.

Keywords: acetylation, wood fiber, composite, polystyrene.

スギ木粉をアセチル化した上でポリスチレン (PS) 樹脂と混合し、160~200°Cで熱圧することにより、木材充填率70~95%の木粉-PS複合体 (WPSC) を作製した。アセチル化 WPSC のヤング率および強度は、未修飾の WPSC および PS 樹脂のそれらより高かった。未修飾 WPSC は温水中で著しく膨潤し、その一部は完全に分解したが、アセチル化 WPSC の厚さ膨潤はわずかであった。未修飾 WPSC の力学性能や寸法安定性は木材充填率が80%以上で急激に低下したが、アセチル化 WPSC のそれらは木材充填率90%以下で木材充填率に依存しなかった。アセチル化による性能向上は、木材-PS 間の親和性向上によるものと推察された。また、アセチル化 WPSC の高い寸法安定性はアセチル化された木粉の疎水性に由来するものと推察された。アセチル化は、WPSC の性能を維持しながら木材充填率を高めるための有効な手段と考えられる。

1. 緒 言

木質-樹脂複合化は、木材と合成樹脂を組み合わせることに、両者の長所を活かしながら短所を補う方法である。最近では木粉と合成樹脂を混練、成型した木粉-合成樹脂混合体 (以下、WPC と呼ぶ) が住宅内装材やエクステリア等に広く利用されており、木質廃棄物や再生樹脂の有効利用につながる新しい木質材料としてさらなる用途の拡大が期待されている¹⁾。WPC はまた、新しい楽器材料としても注目されている。現在、多くの木管楽器がグラナデ

^{*1} Received January 25, 2010; accepted April 23, 2010.

^{*2} 筑波大学生命環境科学研究科 Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan

^{*3} 筑波大学生物資源学類 College of Agrobiological Resource Sciences, University of Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan

^{*4} 秋田県立大学木材高度加工研究所 Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University, Akita 016-0876, Japan

ィラと呼ばれるアフリカ産の木材で作られているが、良材の確保が困難になりつつあることから、それに近い性質を持った代替材が求められている。プラスチック製の楽器も市販されているが、吹奏感の違いなどから広く普及するには至っていない。一方、プラスチックに比べて剛性が高く、かつプラスチックのように成型可能な WPC は、木材に近い特性を持った管体材料として有望である。最近ではグラナディアラの切削粉を樹脂で固めた WPC が一部の管体に採用されるようになったが、今後は入手が容易で安価な木質原料を用いた管体用 WPC の実現が期待される。

WPC を、木材に近い特性を持った管体材料として利用するには、その剛性を高める必要がある。一般に WPC の剛性は木粉の割合（木材充填率）とともに増大するが、木材充填率を50%以上にまで高めようとする場合には、2つの問題を解決しなければならない。1つは木材-合成樹脂間の親和性の低さであり、もう1つは木材自体の耐水性、寸法安定性の低さである。木材-樹脂間の親和性については界面活性剤や相溶化剤の添加によってかなり改善できるが²⁾、それによって木材自体の耐水性や寸法安定性が著しく向上するわけではないため³⁾、木材充填率の増加とともに WPC の耐水性や寸法安定性は低下する。

耐水性や寸法安定性に優れた WPC を高い木材充填率において実現するためには、木材自体を疎水化するのが最も有効な手段と考えられる。その方法の一つがアセチル化である。アセチル化した原料を用いることにより、木質材料の耐水性や耐久性が著しく向上する⁴⁾。また WPC についても、アセチル化木粉を用いることにより木材充填率の増加に伴う強度の低下が抑制されるとの報告がある⁵⁾。ただ、アセチル化 WPC に関するこれまでの研究は、木材充填率50%以下の WPC を対象としたものがほとんどであり、アセチル化木材の長所である合成樹脂との親和性や高い寸法安定性が十分に活かされているとは言えない。また、樹脂としてはポリプロピレンやポリエチレンが用いられる場合が多く^{6, 7)}、アセチル化木材との親和性が高いポリスチレン (PS) を用いた例は見あたらない。木粉を PS/ポリエチレンブレンドと複合した例⁸⁾ や麻繊維と PS を複合した例⁹⁾ はあるが、いずれも木材充填率が40%以下と低く、アセチル化の効果も不明である。一方、木質原料を修飾するのではなく、エステル化したセルロースを相溶化剤として用いる方法も提案されている。Takatani らによれば、種々のセルロースエステル

を少量添加することにより、木粉-ポリ乳酸混合体の力学性能が著しく向上する¹⁰⁾。ただこの場合も、木粉自体の吸放湿に伴う寸法変化は避けられないため、24時間の常温水中浸せきに伴う厚さ膨潤率は20~30%に達する。

そこで本研究では、高い木材充填率と優れた耐水性を両立させるための一つの試みとして、アセチル化した木粉とポリスチレン (PS) からなる木粉-PS 複合体を作製し、木粉のアセチル化が複合体の力学性能や寸法安定性に与える効果を検討した。

2. 実 験

2.1 試料

スギ材 (*Cryptomeria japonica* D. Don) をワイレームルで粉碎し、3種類のふるい (150~850 μm) を用いて選別した。150 μm のふるいを通じたものを細目 (F) 木粉、150~355 μm のものを中目 (M) 木粉、355~850 μm のものを粗目 (C) 木粉と呼ぶことにする。これらの木粉を、抽出処理等の前処理を行うことなく、以下の実験に供した。

2.2 木材のアセチル化

木粉を10%酢酸カリウム水溶液に1昼夜浸せきした後、風乾し、さらにシリカゲル上で減圧乾燥した。この木粉を、無水酢酸在中のガラス容器に入れて密閉し、ガラス容器ごと40℃のオーブン中で24時間加熱し、気相でアセチル化した。処理後の木粉は、流水中で3日間洗浄した後、風乾し、さらに105℃のオーブン中で24時間乾燥した。アセチル化処理による重量増加率は、木粉の粗さに関わらず23.1~29.2%であった。

2.3 樹脂含浸

ポリスチレン樹脂 (PS) として、和光純薬工業製のスチレンポリマー（重合度約2000）を用いた。3~0.5 g のポリスチレン (PS) を含むトルエン溶液 50 g に、全乾状態の木粉 7~9.5 g を12時間浸せきした後、室温で減圧乾燥し、トルエンを除去した。これにより、木粉を70~95% (w/w) 含む粉末状の木粉-PS 混合物を得た。

2.4 試験片の成型

4 g の木粉-PS 混合物をステンレス製の金型（内寸80×50×10 mm）に入れ、160~200℃に加熱した熱盤間で10分間予熱した後、10 MPa で圧縮した。さらに、圧縮した状態で50℃まで空冷した後、解圧して試料を取り出した。冷却に要した時間は3時間（160℃の場合）~4時間（200℃の場合）であった。これにより、厚さ約1 mm の板状試験片が得られた。その後、試験片を25℃、相対湿度 (RH) 60%の雰

囲気中で1ヶ月以上調湿し、以下の実験に供した。

2.5 力学測定

板状に成型された木粉-PS混合物成型体を10 mm × 80 mmの短冊状に裁断し、25℃, 60% RHにおける動的曲げヤング率 (E) を両端自由たわみ振動法を用いて測定した。一つの条件につき16試料を用いた。その後、半数の試験片は50℃の温水中に24時間浸せきし、湿潤状態とした。

気乾状態 (25℃, 60% RH) および湿潤状態の試験片の曲げ強度 (σ_b) を、3点曲げ試験によって測定した。荷重速度は2 mm/min, スパンは40 mmであった。また、一条件につき8試料を用いた。なお、未修飾の木粉を用いて作製された試験片の一部は、温水浸せきによってフレーク状に分解したため、試験を行うことができなかった。

2.6 厚さ膨潤試験

10 × 30 mmの板状試料を用いて、温水浸せきによる厚さの変化を測定した。まず、試料を P_2O_5 上、室温において減圧乾燥し、全乾状態における厚さを測定した。次に、試料を50℃の温水中に24時間浸せきした後、常温水中で冷却し、湿潤状態における厚さを測定した。その後、試料を再び P_2O_5 上で減圧乾燥し、全乾状態における厚さを測定した。

3. 結果および考察

3.1 木粉-PS混合物の力学特性

簡便のため、本研究に用いた木粉-PS混合物成型体をWPSCと呼ぶことにする。Fig. 1に、WPSCの E と比重 (γ) の関係を示す。木材充填率や木粉の粗さに関わらず、 E と γ の間には直線関係が認められた。以下、WPSCの弾性率については、 E ではなく、 E を γ で除した比ヤング率 E/γ を用いて議論する。

Fig. 2に、WPSCの E/γ と木材充填率の関係を示す。未修飾の木粉を用いたWPSCの E/γ は木材充填率や木粉の粗さに強く依存した。特に、最も粗いC木粉を用いた場合、木材充填率が80%を超えると E/γ が急激に低下した。アセチル化した木粉を用いた場合にも、木材充填率が90%を超えると E/γ が低下した。また、木材充填率が95%のときの E/γ は木粉が粗いほど低かった。ただ、木材充填率90%以下では、WPSCの E/γ は木材充填率や木粉の粗さに関わらず5 GPa程度であった。木粉をアセチル化することにより、WPSCの弾性率が向上するとともに、木材充填率や木粉の粗さの影響が小さくなると言える。

今回、未修飾の粗い木粉を用いたWPSCの比重

Fig. 1. Relationships between the bending Young's modulus (E) and specific gravity (γ) of wood fiber-polystyrene (PS) composites.

Legend: ○, ●: Coarse fiber (355~850 μ m), △, ▲: medium fiber (150~355 μ m), □, ■: fine fiber (~150 μ m), open symbols: unmodified, closed symbols: acetylated.

Note: Wood content was in the range from 70% to 95%. The mixture of wood fiber and PS was pressed at 160℃ and 10 MPa in a metal mold.

Fig. 2. Specific Young's modulus (E/γ) of wood fiber-PS composites at 25℃ and 60%RH as a function of wood content.

Legend: See Fig. 1.

Note: Arrow indicates the E/γ value of the PS resin tested.

が1を下回った。木材の真比重が約1.4, PSの比重が1.1であることから、比重1以下のWPSCには各所に微細な空隙が生じていたと考えられる。乾燥した木材は熱可塑性を示さないため、木粉が粗い場合、あるいは木材充填率が高い場合には、剛直な木粉が障害となって原料が密に充填されないと推察され

る。一方、木材をアセチル化すると熱軟化温度が低下するため¹¹⁾、木粉が熱圧時により大きく変形すると考えられる。これにより、粗い木粉も細かい木粉と同様に密に充填され、結果的に木材充填率や木粉の粗さの影響が小さくなったと推察される。

Fig. 3に、気乾状態におけるWPSCの曲げ強度 σ_b と木材充填率の関係を示す。未修飾の木粉を用いたWPSCの σ_b はPS樹脂のそれより常に低く、補強効果は認められなかった。また、木材充填率が高いほど、木粉が粗いほど σ_b が低かった。一方、アセチル化木粉を用いたWPSCの σ_b は、未修飾木粉を用いたWPSCのそれに比べて明らかに高かった。特にM木粉およびF木粉を70~90%充填した場合、木材充填率に関わらずPS樹脂よりも高い σ_b を示した。アセチル化木粉を用いることにより、PS樹脂との親和性が向上し、弾性率だけでなく強度も改善されると言える。

3.2 木粉-PS混合物の寸法安定性

温水浸せきによりWPSCは膨張するが、そこには木粉の吸湿・膨潤に伴う可逆的な膨潤と、木繊維の圧縮変形の回復や木粉-PS樹脂間の剥離によると思われる不可逆的な膨張が含まれている。本実験で用いたWPSCについては、それらが同様の傾向を示したことから、ここでは前者を用いて寸法安定性を評価する。可逆的厚さ膨潤率は以下の式で表される。

$$\text{可逆的厚さ膨潤率}(\%) = 100 \times (t_1 - t_2) / t_2 \quad (1)$$

ここで t_1 はWPSCを温水中に浸せきしたときの厚

Fig. 3. Bending strength (σ_b) of wood fiber-PS composites at 25°C and 60%RH plotted against wood content.

Legend: See Fig. 1.

Note: Arrow indicates the σ_b value of the PS resin tested.

さ、 t_2 はそれを再び全乾状態にしたときの厚さである。Fig. 4に可逆的厚さ膨潤率と木材充填率の関係を示す。未修飾木粉を用いたWPSCの膨潤率は木材充填率の増加に伴って急激に増加した。特に木材充填率が90%以上の試料は水中でフレーク状に分解した。一方、アセチル化木粉を用いたWPSCは、木粉の粗さや木材充填率に関わらず膨潤率が小さく、温水浸せきに伴う分解も認められなかった。このような高い寸法安定性には、アセチル化木粉の疎水性に加えPSとの高い親和性も関与していると推察される。

3.3 熱圧温度がWPCの性能に与える影響

前述したように、アセチル化によってWPSCの力学性能や耐水性が向上する。その理由として、木粉自体の寸法安定化や、木材-PS樹脂間の親和性の改善が考えられる。一方、アセチル化によって木材の熱軟化温度が低下することが知られており¹¹⁾、木粉の熱可塑性もまたWPSCの性能向上に関与していると考えられる。そこで、木材充填率80%のM木粉について、熱成型温度がWPSCの力学特性および寸法安定性に与える影響を検討した。 E/γ 、 σ_b および吸水厚さ膨潤率と成型温度の関係をFigs. 5, 6, 7にそれぞれ示す。未修飾木粉を用いたWPSCの場合、160~200°Cの範囲で成型温度を変えても E/γ や σ_b はほとんど変化せず、測定値のばらつきにも変化が認められなかった。一方、アセチル化木粉を用いたWPSCの場合、成型温度を160°Cから180°Cに上げることで E/γ や σ_b がそれぞれ12%および28%増加するとともに測定値のばらつきが縮小した。これはアセチル化によって可塑性化された木粉

Fig. 4. Effect of wood content on the thickness swelling of wood fiber-PS composites due to wetting in warm water.

Legend: See Fig. 1.

Fig. 5. Effects of press temperature on the specific Young's modulus (E/γ) of wood fiber-PS composites at 25°C and 60%RH.

Legend: ○: Unmodified fiber, ●: acetylated fiber.
Note: The composite contained 80% medium fiber. Bars indicate standard deviations.

Fig. 6. Bending strength (σ_b) of wood fiber-PS composites plotted against the press temperature.

Legend: ○, □: Unmodified fiber, ●, ■: acetylated fiber, circles: conditioned at 25°C and 60%RH, squares: wetted in water at 50°C for 24 h.

Note: The composite contained 80% medium fiber. Bars indicate standard deviations. Arrow indicates the σ_b value of the PS resin tested.

が成型時の加熱によって軟化し、より緻密に充填されたことによると推察される。

Fig. 6 には、50°C、24時間の温水浸せき後の強度も示してある。未修飾木粉を用いた WPSC の強度 (図中—□—) は温水浸せきによって著しく低下したが、成型温度が高いほど湿潤時の強度は高かった。

Fig. 7. Effects of press temperature on the thickness swelling of fiber-PS composites due to wetting.

Legend: ○: Unmodified fiber, ●: acetylated fiber.
Note: The composite contained 80% medium fiber.

これは、成型時の加熱によるいわゆる熱処理の効果によって木粉が疎水化されたためと考えられる。アセチル化木粉を用いた WPSC は、温水浸せき後もなお高い強度を保持したが (図中—■—), 未修飾木粉を用いた場合とは異なり、湿潤による強度の低下率が成型温度に関わらずほぼ一定 (36~40%) であった。

Fig. 7 に示したように、未修飾木粉を用いた場合、成型温度を180°Cから200°Cに上げるにより膨潤率が大きく減少した。これはいわゆる熱処理の効果によるものと考えられる。アセチル化木粉を用いた場合にも成型温度が高いほど膨潤率が小さかったが、未修飾木粉の場合に比べると成型温度の影響が小さかった。アセチル化木粉を用いた WPSC の場合、成型温度を高めることで常態における力学性能をある程度高めることができるが、耐水性や寸法安定性を高める効果は期待できないと言える。

4. 結 論

木粉をアセチル化した上でポリスチレン (PS) 樹脂と混合、成型することにより、木材充填率70~95%の木粉-PS 混合成型体 (WPSC) を作製し、その力学性能や寸法安定性を測定した。木粉をアセチル化することにより、WPSC のヤング率、強度および寸法安定性が著しく向上した。アセチル化によるヤング率や強度の改善は、木材-PS 間の親和性向上によるものと推察された。また、アセチル化 WPSC の高い寸法安定性は、アセチル化木粉の寸法安定性に由来するものと推察された。アセチル化

は、WPC の優れた耐水性や寸法安定性を損なうことなく木材充填率を高めるための有効な方法であると考えられる。

謝 辞

本研究は財団法人トステム建材産業振興財団の研究助成を受けて行われました。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 高谷政広, 岡本 忠: 材料 **57**(4), 415-420 (2008).
- 2) Rana, A. K., Mandal, A., Mitra, B. C., Jacobson, R., Rowell, R., Benerjee, A. N.: *J. Appl. Polym. Sci.* **69**, 329-338 (1998).
- 3) Marcovich, N. E., Aranguren, M. I., Reboredo, M. M.: *Polymer* **42**, 815-825 (2001).
- 4) Rowell, R. M.: "Wood and Cellulosic Chemistry", Hon, D. N. S., Shiraishi, N. eds., Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1991, pp. 703-756.
- 5) Glasser, W. G., Razaina, T., Jain, R. K., Kander, R.: *J. Appl. Polym. Sci.* **73**, 1329-1340 (1999).
- 6) Gomes-Bueso, J., Westin, M., Torgilsson, R., Olesen, P. O., Simonson, R.: *Holz als Roh- und Werkstoff* **57**, 178-184 (1999).
- 7) Mahlberg, R., Paajanen, L., Nurmi, A., Kivistö, A., Koskela, K., Rowell, R. M.: *Holz als Roh- und Werkstoff* **59**, 319-326 (2001).
- 8) Xu, B., Simonsen, J., Rochefort, W. E.: *J. Appl. Polym. Sci.* **79**, 418-425 (2001).
- 9) Manikandan Nair, K. C., Diwan, S. M., Thomas, S.: *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 1483-1497 (1996).
- 10) Takatani, M., Ikeda, K., Sakamoto, K., Okamoto, T.: *J. Wood Sci.* **54**, 54-61 (2008).
- 11) Obataya, E., Furuta, Y., Gril, J.: *J. Wood Sci.* **49**, 152-157 (2003).