

熱分析による混練型木質複合プラスチック (WPC) の劣化具合の化学的評価

材料技術室 山本 貴之, 篠田 清
食品・化学技術室 海老原 昇

Chemical evaluation of the deterioration condition of quality of Wood Plastic Combination
by Thermal analysis

Takayuki YAMAMOTO, Noboru EBIHARA and Kiyoshi SHINODA

熱分析装置によるスギとポリプロピレン(PP)で作製した混練型木質複合プラスチック(WPC)の樹脂劣化測定法を検討した。その結果、熱重量示差熱分析装置による酸化開始温度(IOT)の測定結果から長期の樹脂劣化の推定が可能であることが分かった。10年以上屋外暴露した WPC 製ウッドデッキ試験片の IOT より、最表面は劣化していたが、表面から深さ 0.7mm 程度で採取したサンプルは屋内保管及び再成形した試験片と同程度の劣化具合であることが推定された。このことより、屋外で使用する WPC の多回リサイクルの可能性を示すことができた。

1. はじめに

千葉県内の特に山武地域では、サンプスギといわれる建材に適したスギを植栽している。しかし、非赤枯性溝腐病というこのスギがかかりやすい病気になると、材木に利用できなくなり、未利用で放置されていた。当所では、このスギを原料とした混練型木質複合プラスチック(WPC)の高機能化に関する研究を実施してきた^{1),2)}。WPCはプラスチック単体と比較して製造時の二酸化炭素排出量が少なく、環境負荷が小さな材料として世界的に生産量が増えている。

利用の拡大が見込まれる用途として、ウッドデッキ等のエクステリア材がある。しかし、長期間屋外で使用した WPC に含まれる樹脂劣化や多回リサイクル性を評価した報告はほとんどされていない。

樹脂の紫外線劣化評価には、従来、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)、化学発光測定及び、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)などが用いられてきた^{3),4),5)}。しかし、GPCでは高温測定が可能な特別な装置が必要である。また、化学発光測定と FT-IR は WPC に混練された木粉が測定を阻害するため、いずれも樹脂単体と比較すると測定を行うことが難しい。

他に、分析装置の示差走査熱量計(DSC)を用いた酸化開始温度(IOT)による評価も行われてきたが⁶⁾、装置本体に与える負荷が大きいという問題があった。しかし、重量示差熱分析装置(TG-DTA)におけ

る示差熱分析装置(DTA)の感度が向上したことにより、DTAによるIOT測定もできるようになった。また、温度変調示差走査熱量計(TMDSC)では、不可逆的な反応である過酸化発熱を測定し、指標とすることができるという報告もされている⁷⁾。

そこで本研究では、先行研究で作製した、スギ材を混練した WPC を試料とし、熱分析装置の TMDSC による過酸化発熱測定及び TG-DTA による IOT が劣化指標として使用できないか検証した。また、屋外暴露による劣化前後において曲げ試験を実施し、曲げ試験による物性値変化を調べた。以上より WPC のウッドデッキ試料の多回リサイクル性について検討した。

2. 実験方法

2.1 測定条件検討用の試料作製について

ポリプロピレン(PP)単体と WPC(スギ粉:PP=51:49)について、JIS K 7139 タイプ A1 試験片(ダンベル試験片)をそれぞれ射出成形機で作製した。このダンベル試験片を当研究所加曽利庁舎(千葉市若葉区)に設置した南向き仰角 45° の暴露台に設置し、2022年1月31日から2023年1月31日まで屋外暴露を行い劣化させ、過酸化発熱測定及び IOT 測定に用いる劣化ダンベル試料とした。最大応力と弾性率変化の調査、及び、表面部分の IOT 変化の調査には、劣化ダンベル試料と未劣化試料(屋内保管していたダンベル試験片)を用いた。

2.2 熱分析装置による劣化指標の検討

劣化させたダンベル試験片の表面部分を削り、TMDSCによる過酸化発熱量、及びTG-DTAによるIOTの測定を行った。

過酸化発熱量は、日立ハイテック社製のDSC7020を用い、昇温速度5℃/min、窒素流量40mL/min、印加周波数0.02、温度振幅0.66、試料量3~5mgで測定した。

同様に、IOTは、日立ハイテック社製のSTA200を用い、昇温速度は10℃/min、Air流量300mL/min、試料量3~5mgで測定した。

2.3 実物大ウッドデッキのサンプリング

先行研究で作製した実物大ウッドデッキ(スギ粉:PP=51:49)を当研究所天台庁舎(千葉市稲毛区)に設置し、2010年10月1日より屋外暴露を行った。また、屋内暴露の影響を調べる比較品には、光が当たらないよう屋内保管した同一の試験品を用いた。

ウッドデッキ試験片の採取位置と劣化度の相関、及び、試験片表面から内部へ削っていったときの深さ(深度)と劣化度の相関を調査するため、図1のとおりA点、B点、C点の3ヶ所から試料を採取した。深度と劣化度の相関調査においては、採取した試料の表面を紙やすりで削り、表面からの削り深さをマイクロメーターで測った。また、IOT測定には削り粉を使用した。



図1 ウッドデッキ試料のサンプリング位置

サンプリング日

A, B点: 2023年8月15日

C点: 2022年7月11日

2.4 ウッドデッキ試料のIOTと、再成形前後のIOT変化

図2のように、C点より採取したウッドデッキ試

料を表面、柱(リブ)、裏面の3ヶ所に分割し、それぞれについて粉碎を実施、IOT測定を行った。また、粉碎物を再成形することでIOTがどのように変化するか調査した。



図2 ウッドデッキ試料の分割と再成形

3. 結果及び考察

3.1 TMDSCとTG-DTAによる劣化指標の評価

TMDSCによる過酸化発熱量の測定結果を図3に、TG-DTAによるIOTの測定結果を図4に示す。

図3より、過酸化発熱量は劣化初期の推定指標には適しているものの50日以降は変化が見られないことから、長期的な劣化には不適であることが示された。一方、図4よりIOTは初期の変化は見づらいため全体のIOTが低下していることから、長期劣化を推定する指標には適していることが示された。

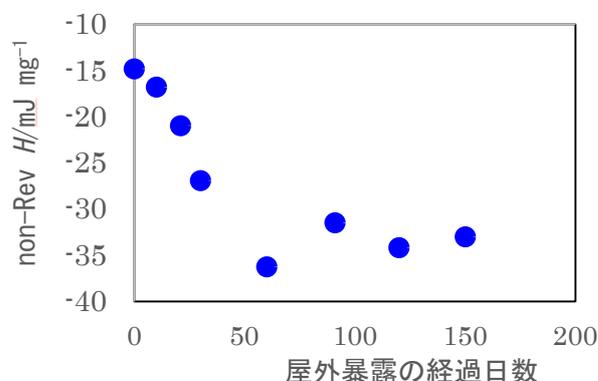


図3 TMDSCによる過酸化発熱量の測定結果

non-Rev H: 過酸化発熱量に対応する不可逆成分のエンタルピー

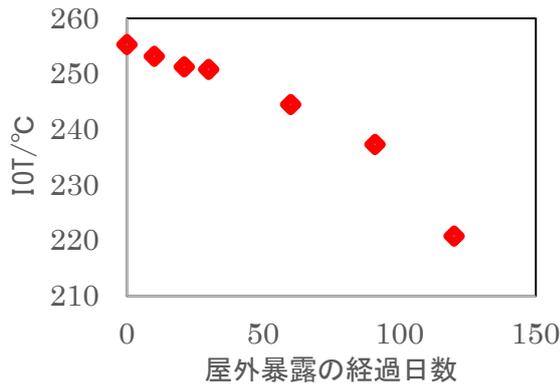


図4 TG-DTAによる IOT の測定結果

3.2 ウッドデッキ試料の再成形前後における IOT 変化

屋外暴露した試料3部位(表面, リブ, 裏面)の再成形前後, 及び劣化がほとんど起きていない屋内保管品について IOT を測定した結果を図5に示す。

屋外暴露した試料では, 表面・リブ・裏面の3部位で違いはあるが, いずれも屋内保管の IOT よりも低くなっており, 劣化していた。一方, 3部位をそれぞれについて粉碎後再成形したものについては, ばらつきが大きくなっているが, 屋内保管試料の IOT とばらつきの範囲内で一致していた。

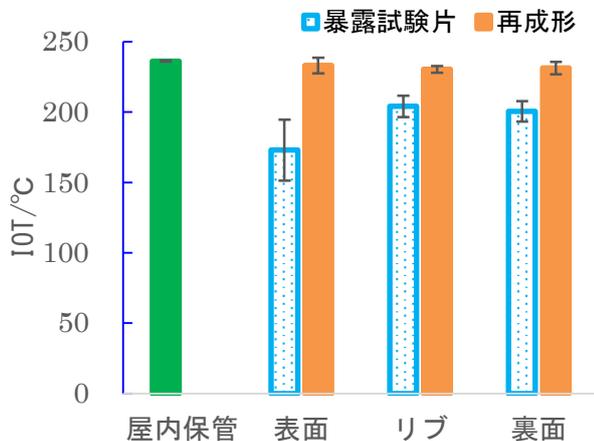


図5 ウッドデッキ試料(再成形前後)と屋内保管試料の IOT の比較

グラフは3回測定の実値, エラーバーは標準偏差の3倍, 屋内保管試料は劣化がほぼ無いと仮定

このことから, 屋外暴露をして劣化した試料も, 再成形をすることで, 屋内保管をしていた試料と同程度の劣化具合となることが確認できた。

3.3 ウッドデッキ試料の深度における IOT 変化

ウッドデッキ試料から3ヶ所(A点, B点, C点)サンプリングした試料について, それぞれの深度と IOT の関係を 図6 に示す。

3ヶ所のサンプリング点全てにおいて, IOT が表面より約 0.7 mm 以上の深度では屋内保管, 再成形と同等の値を示すことが確認された。

このことより, WPC 製のウッドデッキは, 10年以上屋外暴露しても表面の劣化は 0.7 mm ほどで抑えられていると推定される。これは WPC に混練された木粉が光を遮蔽し, 樹脂内部の紫外線劣化を抑えたためと推測される。また, 3点の深度による IOT 変化もおおよそその挙動は一致しており場所による違いがないことが確認できた。一方, C点だけサンプリングが1年間早かったものの本研究ではその影響は確認できなかった。

この結果より, 再成形が困難な大型の WPC 製品も, 表面を 1 mm も削れば屋内保管とほぼ同じ状態になることが予想される。

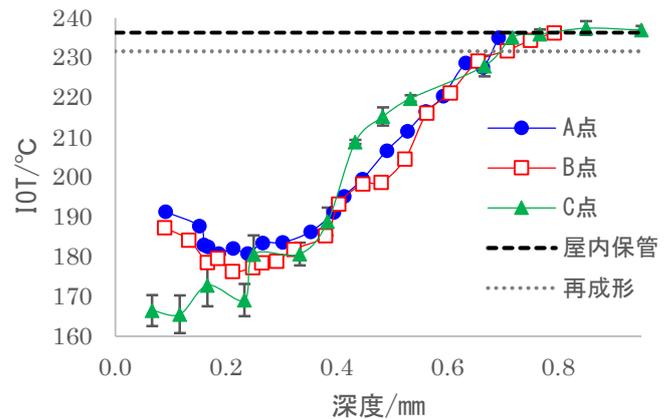


図6 表面からの深度と IOT の変化

A, B 点: 1 回の測定値

C 点: 3 回測定の実値

(エラーバーは標準偏差の3倍)

3.4 暴露前後における最大応力と弾性率, 及び IOT の変化

1年間屋外暴露した PP と WPC のダンベル試験片の最大応力と IOT の変化を図7に, 弾性率と IOT の変化を図8に示す。

両図に示された IOT(線グラフ)の値は, PP に比べ WPC の変化量が大きかった。

一方, 最大応力については, 暴露前は PP と WPC

でほぼ同じであるが、暴露後はPPで値の低下が大きく、WPCではその変化が小さかった(図7棒グラフ)。

また、弾性率については、暴露前後いずれにおいてもWPCがPPよりも高い値を示し、暴露前のPPよりも暴露後のWPCの方が高い値を示した(図8棒グラフ)。

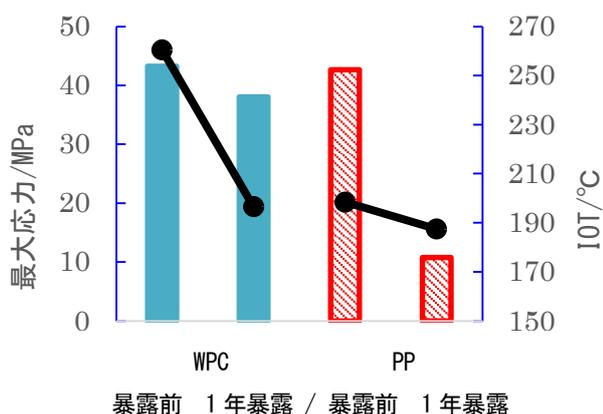


図7 屋外暴露前後の最大応力と IOT の変化

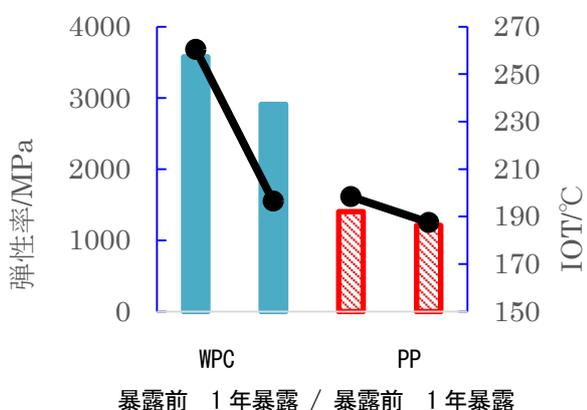


図8 屋外暴露前後の弾性率と IOT の変化

以上のことから、PPに比べWPCでは劣化指標であるIOTの変化は大きい一方、物性値の変化が小さかった。このことから、表面部分だけ劣化が進み、内部の劣化が抑えられていたと推察される。

4. まとめ

TMDSCによる過酸化発熱量は劣化初期を推定する指標に向いており、TG-DTAによるIOTは長期劣化を推定する指標に適していた。

IOTにより劣化を推定した結果、屋外暴露をしたウッドデッキ試験片も再成形をすることで屋内保管していた試料のIOTとほぼ同じ値であることが確認できた。ウッドデッキ試料の表層からの深度におけるIOT変化を調べたところ、位置による違いはほぼなく、どの位置においても表層から0.7 mm程度で屋内保管と同等のIOTであった。

最大応力については、1年暴露したWPCとPPでは、WPCのほうが高い値であり、弾性率では1年暴露後のWPCのほうがPPの初期値よりも高い値であった。

以上より、今回使用したWPCでは、劣化が表面にとどまり、製品を再成形する、あるいは表面を削ることで、屋内保管していた試料と同程度になることが分かった。このことより、屋外で使用するWPCの多回リサイクルの可能性が示された。

参考文献

- 1) 海老原昇, 龍頭克典, 篠田清, 足達幹雄, 甲斐信悟, 木口実: “木質高充填複合プラスチックの製造技術1 ~木質高充填複合プラスチックの強度向上~”, <<https://www.pref.chiba.lg.jp/sanken/kenkyuu/library/h23/documents/citri09-p03-7pp.pdf>> (2024年10月1日)
- 2) 海老原昇, 篠田清, 足達幹雄, 甲斐信悟, 木口実: “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強度向上~”, <<https://www.pref.chiba.lg.jp/sanken/kenkyuu/library/h24/documents/citri10-p10-4pp.pdf>> (2024年10月1日)
- 3) 仲山和海: “ゴム・プラスチック材料の劣化解析法”, 日本画像学会誌, 第56巻, 第1号, pp. 42 - 55, (2017)
- 4) 加藤治彦: “熱分析装置を用いた紫外線劣化高分子材料の測定”, <https://www.an.shimadzu.co.jp/sites/an.shimadzu.co.jp/files/pim/pim_document_file/an_jp/applications/application_note/18884/an_01-00264-jp.pdf> (2024年10月1日)
- 5) 清水芳忠, 内田剛史, 新井充: “化学発光測定を利用した廃棄物の発熱・発火危険性評価”, マテリアルライフ学会誌, 23巻, 1号, pp. 16 - 20, (2011)
- 6) 仲山和海, 内田剛史, 新井充: “酸化開始温度による加硫ゴム, プラスチックの劣化評価”, 日本ゴム協会誌, 81巻, 11号, pp. 467 - 472,

(2008)

- 7) E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu: "Hydroperoxide titration by DSC in thermally oxidized polypropylene", *Polymer Testing*, Vol. 25, Issue 6, pp.829-838, (2006)