



## 木材パルプ／バイオプラスチック積層複合材料の 表面処理による力学特性の改善

樋澤 健太\*

### Improvements in Mechanical Properties of Wood-pulp/Bio-plastic laminated Composites by the Surface Treatment

Toisawa, Kenta\*

In this study, wood-pulp/bio-based poly (butylene succinate) (Bio-PBS) laminated composites were made by using papermaking techniques. Wood-pulp fibers were treated with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) and poly (vinyl alcohol) (PVA) to improve the interfacial adhesion between the wood-pulp fibers and Bio-PBS. Wood-pulp fibers without being processed (PF), wood-pulp fibers treated by APTMS (PF-Si), and wood-pulp fibers treated by both APTMS and PVA (PF-Si/PVA) were converted to sheets by the papermaking technique. Those sheets and Bio-PBS films were used to make wood-pulp/Bio-PBS laminated composites by hot-pressing and cut into test pieces. Tensile testing and the heat distortion temperature measurements were conducted with those samples. As a result, the tensile strength of composites was close in value to that expected by the Reuss model when the volume fraction of wood-pulp was 12% and 24%. Furthermore, the tensile strength of composites containing PF-Si/PVA was higher than that of composites containing PF and PF-Si. The heat distortion temperature of the composites was higher than that of Bio-PBS, although the effects of surface treatment on the heat distortion temperature were not confirmed. Microscopy observations of composite fractures indicated that the surface treatment of wood-pulp fibers enhanced interfacial adhesion between the wood-pulp fibers and Bio-PBS.

**Key words** : Wood-pulp, Bioplastic, Surface treatment, Mechanical properties

#### 1. 緒 言

プラスチックはその軽さや強さ、利便性等から、20世紀以降人類の日常生活に不可欠な素材として、身の周りの幅広い製品に利用されてきた。従来のプラスチック製品の多くは、石油から精製され自然界で分解しないものが多いが、近年、地球温暖化や海洋プラスチック汚染等の環境問題の深刻化を背景に、従来のプラスチックに代わり、バイオプラスチック（バイオマスプラスチックと生分解性プラスチックの総称）を活用する動きが盛んになっている。日本では2050年までに温室効果ガス排出量の実質ゼロを達成する「カーボンニュートラル宣言」が掲げられ、その目標達成のため2019年5月にプラスチック資源循環戦略が

策定された。さらに2022年4月よりプラスチックに係る資源循環の促進等に関する法律<sup>1)</sup>が施行され、従来の3R (Reuse・Reduce・Recycle) に Renewable (木材や紙、バイオマスプラスチック等の再生可能資源の活用) を加えた基本原則が掲げられた。これらを受け、製品の設計から廃棄物の処理に至るまでの各段階においてプラスチックの資源循環促進に向けた取組みがより一層求められるようになった。

プラスチック製品中には、一般的にプラスチックの物性を改善するための様々な添加剤が含まれており、その一つにフィラーと呼ばれる補強材が挙げられる。従来のフィラーとしてはガラス繊維がよく用いられてきたが、ガラス繊維は難リサイクル性であるため、資源循環の観点から、バイオプラスチックの補強材として、再生可能資源である植物由来繊維の活用が期待されている。一方、木材は日本に数多く存在する植物資源であり、木材から作られるパルプは古くから印刷・情報用紙や家庭紙の原料として用いられてきた。しかしながら、近年のデジタル化の加速に伴う紙媒体の需要低減から、製紙関連業界では紙の原料となる木材パルプの新たな活用方法の提案が急務となっている。

\* (地独)岩手県工業技術センター  
Iwate Industrial Research Institute  
盛岡市北飯岡 2-4-25 (〒020-0857)  
2-4-25, Kitaioka, Morioka-shi, Iwate 020-0857, Japan  
k-toisawa@pref.iwate.jp  
2022.9.12 受理  
<https://doi.org/10.4325/seikeikakou.35.000>

バイオプラスチックの中では、生分解性を有するバイオマスプラスチックであるポリ乳酸の物性改善に関する研究開発が古くから行われてきた<sup>2)~4)</sup>。ポリ乳酸は曲げ強さや引張強さといった機械的特性については汎用プラスチックのポリプロピレンと同様の特性を示すが、耐熱性が低い性質が課題となっている。一方、ポリ乳酸と同じく生分解性を有するバイオマスプラスチックであるポリブチレンサクシネート（以下、バイオPBSという）が近年開発され、機械的特性はポリ乳酸に劣るものの、ポリ乳酸と比べ高い耐熱性や生分解性を有することから、今後の利用拡大が期待されている。

植物由来のバイオプラスチック用補強材としては、竹<sup>5)~7)</sup>やケナフ<sup>8),9)</sup>、バガス繊維<sup>10)</sup>等の非木材由来パルプの他、近年ではパルプ繊維をナノレベルまで解したセルロースナノファイバーの利用に関する研究が報告されている<sup>11)~13)</sup>。一方、木材由来のパルプ繊維自体を強化材として利用した報告例は多くない<sup>14)</sup>。そこで著者は、木材パルプとバイオPBSからなる複合材料の開発を行うこととした。複合化手法には、炭素繊維強化プラスチックの成形においてよく行われる繊維シートと樹脂シートの積層による方法を用いた。セルロースを主成分とする植物由来繊維とプラスチックの複合化において、親水性のセルロースと疎水性のプラスチックとは親和性が乏しいため、両者の界面接着性が弱く、十分な補強効果が期待できない。また、木材パルプは繊維表面が毛羽立った形態をしており、複合化工程において溶融状態のプラスチックがパルプ表面まで均一に含浸しにくい。そのため、木材パルプの複合化による補強効果を高めるには木材パルプと樹脂の界面接着性を向上させ、木材パルプ表面への樹脂の含浸を促進させる方策が必要となる。本研究では、界面接着性の向上を目的としたシランカップリング剤による木材パルプの表面改質およびポリビニルアルコール（以下、PVAという）を用いた木材パルプへの樹脂の含浸促進処理を行い、木材パルプの表面処理が複合材料の引張特性や耐熱性に及ぼす影響について調査した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

木材パルプとして岩手県産広葉樹由来の高漂白パルプ（岩手県内製紙メーカー提供品）を用いた。図1に使用した木材パルプの外観および走査型電子顕微鏡（SEM）像を示す。バイオプラスチックとしてバイオPBS（三菱ケミカル製 FORZEAS ZF-7003）を用いた。木材パルプの表面改質剤として、3-アミノプロピルトリメトキシシラ

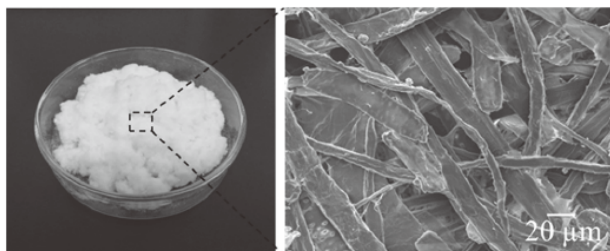


Fig.1 Appearance and SEM image of wood-pulp

ン（信越化学工業製 KBM 903, 以下、APTMS という）を用い、純水を加え 5 mass% 水溶液とした。木材パルプの含浸促進処理用の添加剤として PVA（デンカ製 B-05）を用い、純水を加え 5 mass% 水溶液とした。

### 2.2 木材パルプのシート加工と表面処理

木材パルプ繊維の凝集を解すため、木材パルプを純水中に 1 mass% 添加し、家庭用ミキサー（株式会社テスコム製 TM 845）を用いて 10 min 攪拌した後、手抄きにより乾燥後の厚みが約 100 μm, 200 μm, および 300 μm のシート状に加工した。シート状木材パルプを 5 mass% APTMS 水溶液中に 1, 5, 10, 20, 30 min 浸せし、風乾することで木材パルプの表面改質を行った。APTMS の木材パルプ表面への吸着量の評価として、APTMS の構成元素であるケイ素を指標とし、X 線光電子分光分析装置（株式会社島津製作所製 AXIS-NOVA, 以下、XPS という）によるケイ素の元素組成比を算出した。表面改質を行ったシート状木材パルプを 5 mass% PVA 水溶液中に 1 min 浸せし、風乾することで含浸促進処理を行った。PVA による木材パルプ表面の被覆状態は、フーリエ変換赤外分光分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック製 Nicolet iS 50+ Continuum, 以下、FTIR という）による定性分析および SEM による表面形態観察により評価した。また、表面処理が木材パルプシートの引張特性へ及ぼす影響を確認するため、木材パルプシートをダンベル形状（JIS K 7127 タイプ 5）に打抜き加工した試験片について、万能材料試験機（Instron 社製 5982 型）を用いて試験速度を 10 mm/min, チャック間距離を 80 mm とし、引張試験を行った。なお、応力については試験荷重を試験片の細い平行部の初期断面積で除して算出し、ひずみについてはチャック間距離の増加量を初期のチャック間距離で除した引張呼びひずみを用いた。

### 2.3 バイオPBSのフィルム加工

T ダイ押出成形機（株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル, L/D=25, D はスクリー径, L はスクリー長さ）を用い、T ダイ温度を 170 °C とし、バイオPBS を厚さ約 100 μm のフィルム状に加工した。

### 2.4 積層複合材料の作製

図2に積層複合材料の作製方法の概念を示す。表面改質および含浸促進処理を行ったシート状木材パルプ n 枚とバイオPBSのフィルム (n+1) 枚を交互に積層し、卓上型油圧式ホットプレス機（アズワン製 HC 300）を用いて金型温度を 180 °C とし、0.1 MPa の加圧力で 300 s 保持し、その後冷却水により約 8 °C/min で金型を常温まで冷却し、木材パルプ/バイオPBS積層複合材料（以下、複合材料という）を得た。なお、木材パルプの積層数は引張試

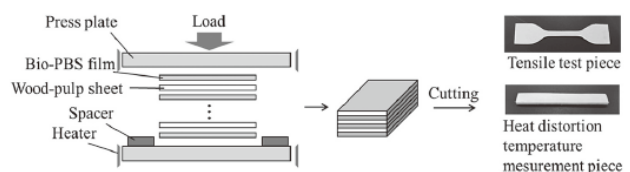


Fig.2 Methods for fabrication of laminated composites and test pieces

験用では  $n=1$ 、荷重たわみ温度測定用では複合材料の厚みが  $4\text{ mm}$  となるよう  $n=28$  とした。その後、打ち抜き加工により作製した試験片について、万能材料試験機を用いて JIS K 7127 を参考に試験速度を  $10\text{ mm/min}$ 、チャック間距離を  $80\text{ mm}$  とし、引張試験を行った。なお、応力については試験荷重を試験片の細い平行部の初期断面積で除して算出し、ひずみについてはチャック間距離の増加量を初期のチャック間距離で除した引張呼びひずみを用いた。引張試験後の試験片について、光学顕微鏡による外観および SEM による破断面の形態観察を行った。また、切削加工により作製した試験片について、ヒートデステーションテスター（榊安田精機製作所製 No.148-HD-PC）を用いて JIS K 7191 を参考に負荷応力を  $0.45\text{ MPa}$ 、規定のたわみ量を  $0.36\text{ mm}$ 、支点間距離を  $64\text{ mm}$  とし、フラットワイズ法による荷重たわみ温度測定を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 木材パルプの表面処理状態の評価

図 3 に APTMS 水溶液への浸せき時間を変化させて表面改質を行った木材パルプの XPS によるケイ素の元素組成比の測定結果を示す。浸せき時間  $1\text{ min}$  以上でケイ素の元素組成比が飽和する傾向が見られたことから、以降の実験では APTMS 水溶液への木材パルプの浸せき時間を

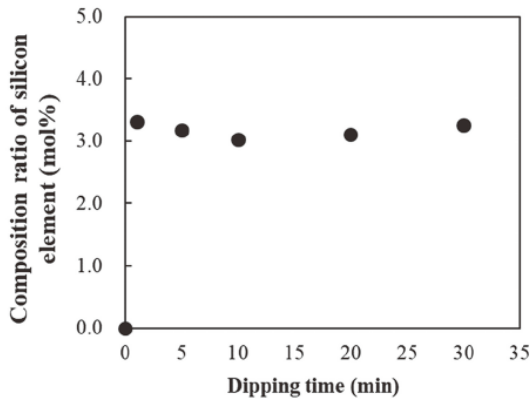


Fig. 3 Composition ratio of silicon element from XPS on the surface of wood-pulp treated by APTMS (PF-Si) dependent on dipping time

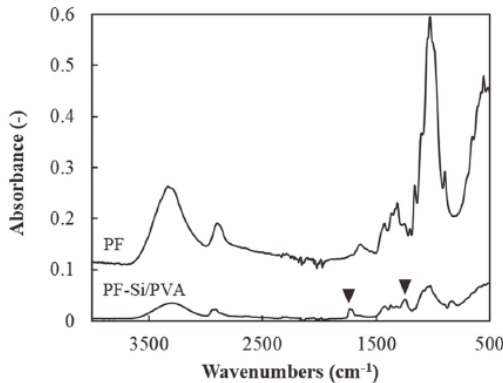


Fig. 4 FTIR spectra of untreated wood-pulp fibers (PF) and wood-pulp fibers treated by both APTMS and PVA (PF-Si/PVA)

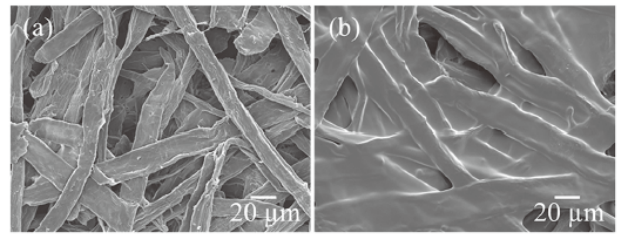


Fig. 5 SEM images of wood-pulp (a) PF-Si (b) PF-Si/PVA

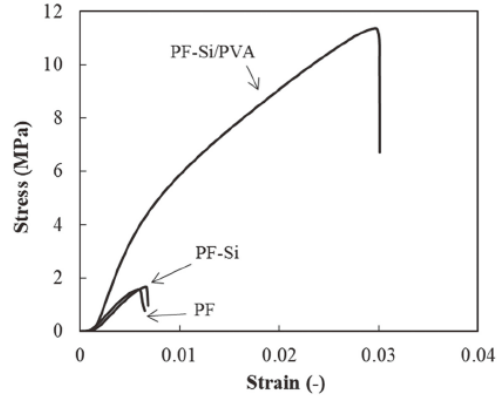


Fig. 6 Tensile stress-strain curves of three kinds of wood-pulp fiber sheets (PF, PF-Si, PF-Si/PVA)

$1\text{ min}$  とした。図 4 に未処理の木材パルプ (PF) と APTMS による表面改質および PVA による含浸促進処を行った木材パルプ (PF-Si/PVA) の FTIR による表面分析結果を示す。含浸促進処理後の木材パルプではセルロース中の各官能基由来のピークに加え、 $1740\text{ cm}^{-1}$  付近の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動に由来するピークおよび  $1245\text{ cm}^{-1}$  付近の  $\text{C}-\text{O}$  伸縮振動に由来するピークが確認され、PVA による被覆が示唆された。

図 5 に APTMS による表面改質を行った木材パルプ (PF-Si) および PF-Si/PVA の SEM 像を示す。図 1 に示した未処理の木材パルプ表面と比較すると、PF-Si では繊維表面の形態に変化は見られないが、PF-Si/PVA では繊維の表面が PVA により被覆されている様子が観察された。図 6 に未処理および各種表面処理を行った木材パルプシートの引張試験における応力-ひずみ曲線を示す。PF-Si は PF と同等の引張強さを示すのに対し、PF-Si/PVA は PF と比べ約 7 倍高い引張強さを示し、PVA による含浸促進処理は木材パルプシート自体の強度を向上させる効果があることが分かった。

#### 3.2 複合材料の物性評価

##### 3.2.1 引張試験

木材パルプシートの厚みを  $100\text{ }\mu\text{m}$  とし、PF, PF-Si, PF-Si/PVA を用いてそれぞれ作製した複合材料およびバイオ PBS の引張試験における応力-ひずみ曲線を図 7 に示す。PF-Si/PVA が最も高い引張強さを示し、次いで PF-Si, PF の順に高くなった。図 8 に複合材料の引張試験後の試験片破断面の SEM 像を示す。PF-Si/PVA では PF-Si および PF と比べ、木材パルプの繊維表面がバイオ PBS で覆われている様子が観察された。西野らは、ケナフ織

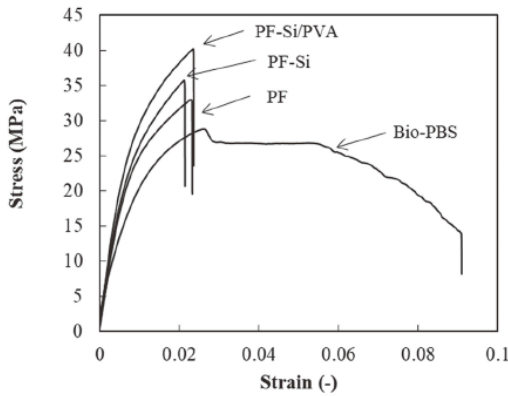


Fig. 7 Tensile stress-strain curves of Bio-PBS and three kinds of composites (PF, PF-Si, PF-Si/PVA)

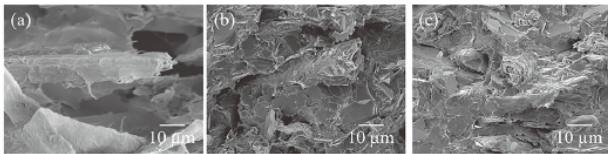


Fig. 8 SEM images of fracture surface of the test pieces after tensile test (a) PF (b) PF-Si (c) PF-Si/PVA

維/ポリ乳酸複合材料について、ケナフ繊維に対しシランカップリング剤で処理することにより、未処理の場合と比べ引張強さが増加したことを報告している<sup>15)</sup>。本研究においては、木材パルプ表面に吸着した APTMS 中のアミノ基と PVA 中の含酸素官能基との相互作用に起因する界面接着性の向上作用に加え、PVA による木材パルプシートの強度向上および樹脂含浸性の向上作用により、PF-Si/PVA の引張強さが最も高くなったと推察される。

複合材料の引張強さのさらなる向上を目指し、厚みを 100 μm から 200 μm および 300 μm に増加させた木材パルプシートを作製し、木材パルプ含有率の増加について検討した。図 9 に PF および PF-Si/PVA を用いて作製した複合材料試験片の引張強さの測定結果を示す。なお、複合材料中における木材パルプの体積含有率 ( $V_f$ ) は、バイオ PBS および木材パルプシートの重量と比重から算出し、シート

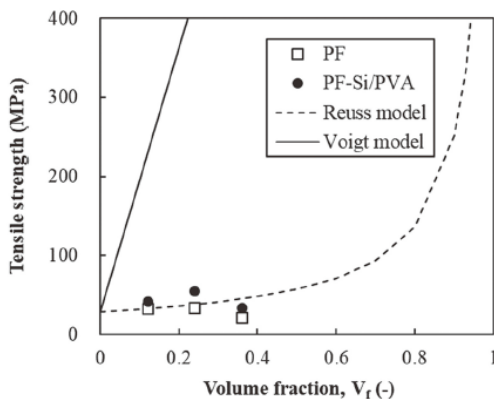


Fig. 9 Tensile strength of composites at different volume fraction

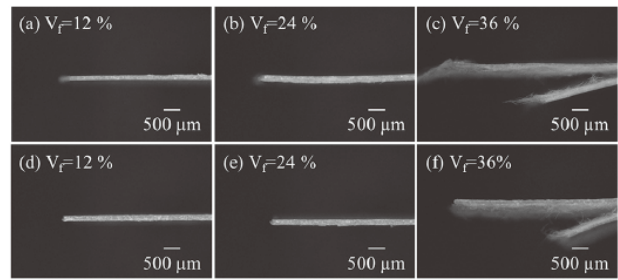


Fig. 10 Optical microscope images of the test pieces after tensile test (a, b, c) with PF (d, e, f) with PF-Si/PVA

厚み 100, 200, 300 μm の場合にそれぞれ  $V_f = 12, 24, 36\%$  である。PF-Si/PVA を用いた場合に、 $V_f = 24\%$  において 55 MPa の引張強さを示し、 $V_f = 12\%$  のときの約 1.4 倍に向上した。

得られた結果を検討するために、複合則から予測した計算値との比較を行った。最も単純な複合則理論として Voigt 則<sup>16)</sup>および Reuss 則<sup>17)</sup>が知られており、これらに基づく複合材料の強度はそれぞれ式(1)および式(2)で表される。

$$\sigma_c = V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_m \quad (1)$$

$$\frac{1}{\sigma_c} = \frac{V_f}{\sigma_f} + \frac{1 - V_f}{\sigma_m} \quad (2)$$

ここで  $\sigma_c$  は複合材料の強度、 $\sigma_f$  は強化繊維の強度、 $\sigma_m$  はマトリックス樹脂の強度を指す。本研究では、Page らの研究により報告されているパルプ単繊維の引張強さ<sup>18)</sup>を参考に  $\sigma_f = 1700$  MPa とし、図 7 に示したバイオ PBS の引張試験結果から  $\sigma_m = 29$  MPa とした。図中の実線および破線はそれぞれ Voigt 則および Reuss 則による引張強さの計算値を示している。Voigt 則は繊維軸方向、Reuss 則は繊維垂直方向の力学特性を示し、これらは複合材料の機械的特性の上限および下限を示すことが知られている。 $V_f = 12, 24\%$  の場合に、PF では Reuss 則による計算値に近い値を示した。また、PF-Si/PVA では Reuss 則による計算値と比べ  $V_f = 12\%$  のときに約 1.3 倍、 $V_f = 24\%$  のときに約 1.4 倍高い値を示したことから、前述のように表面改質による樹脂と繊維の界面接着性の向上や PVA による木材パルプシートの強度向上の効果が発現したものと思われる。一方、 $V_f = 36\%$  では PF および PF-Si/PVA のいずれも Reuss 則から予測される計算値よりも低い値を示した。図 10 に引張試験後の試験片側面からの破断箇所付近の光学顕微鏡写真を示す。PF および PF-Si/PVA のいずれも  $V_f = 12, 24\%$  の場合は試験片の破壊形式が凝集破壊であったのに対し、 $V_f = 36\%$  では木材パルプシートの層内剥離が生じていたことから、木材パルプシートの厚みの増加に伴い樹脂含浸性が不十分となり、十分な補強効果が得られなかったと考えられる。破壊形式の改善のため、含浸促進処理条件およびホットプレス条件の詳細な検討が今後の課題である。

### 3.2.2 荷重たわみ温度測定

図 11 に木材パルプシートの厚みを 100 μm とし、PF および PF-Si/PVA を用いて作製した複合材料の負荷応力

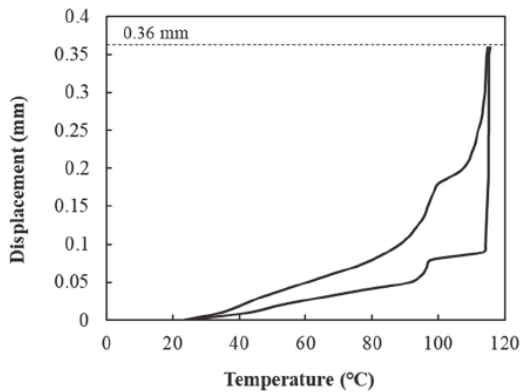


Fig. 11 Displacement-temperature curves of two kinds of composites (PF, PF-Si/PVA)

0.45 MPa におけるたわみ-温度曲線を示す。使用したバイオ PBS の荷重たわみ温度（公称値）が 102 °C であるのに対し、複合材料の荷重たわみ温度は PF, PF-Si/PVA を用いた場合にそれぞれ 115 °C, 116 °C となり、木材パルプの複合化により荷重たわみ温度が上昇した。多くのプラスチックにおいて高温では常温時と比べ結晶弾性率が低下するのに対し、木材パルプの主成分であるセルロースの結晶弾性率は 200 °C までほぼ一定であることから、木材パルプの複合化により高温での剛性が向上したためと考えられる。また、PF に比べ、PF-Si/PVA の方が温度上昇に対するたわみ量の増加が鈍化する傾向が見られ、表面処理により高温での剛性が向上することが分かった。PF と PF-Si/PVA の荷重たわみ温度に差異が見られなかったのは、使用したバイオ PBS の融点が約 120 °C であることから、樹脂自体の融解反応の影響と考えられる。

#### 4. 結 言

本研究では、表面処理を行った木材パルプとバイオ PBS からなる積層複合材料を作製し、引張特性および耐熱性の評価を行い、以下の知見が得られた。

- (1) 木材パルプに対し 3-アミノプロピルトリメトキシシランによる表面改質およびポリビニルアルコールによる含浸促進処理を行うことで、未処理の場合と比べ引張強さが高くなった。
- (2) 木材パルプの体積含有率 ( $V_f$ ) を変化させた複合材料の引張強さの測定値は、 $V_f=12, 24\%$  では複合則理論における Reuss 則による計算値に近い値となった。一方、 $V_f=36\%$  では計算値と比べ低い値を示し、破壊形式がパルプの層内剥離となった。

- (3) 複合材料の荷重たわみ温度はバイオ PBS 単体と比べ高くなった。また、木材パルプの表面処理により高温での剛性が向上することが分かった。

今後は、開発した材料の実用化を目指し、引張強さのさらなる向上に向けた木材パルプの表面処理条件やホットプレス条件等の検討を行う予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) プラスチックに係る資源循環の促進等に関する法律（令和三年法律第六十号）
- 2) 満田諒, 井上遼平, 原良輔, 佐藤貞雄：成形加工, 19 (11), 730(2007)
- 3) 伊藤公一, 阿部聡美, 石川優：成形加工, 22 (8), 445 (2010)
- 4) 曾山誠, 木内幸浩, 位地正年：高分子論文集, 69 (4), 179(2012)
- 5) Tanaka, C., Okubo, K. and Fujii, T. : *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 58 (5), 368 (2009)
- 6) Tokoro, R., Vu, D. M., Okubo, K., Tanaka, T., Fujii, T. and Fujiura, T. : *J. Mater. Sci.*, 43 (2), 775 (2008)
- 7) Young, W. B. and Tsao, Y. C. : *J. Compos. Mater.*, 49 (22), 2803 (2015)
- 8) 芹澤慎, 井上和彦, 位地正年：高分子論文集, 62 (4), 177 (2005)
- 9) Ochi, S. : *Mech. Mater.*, 40 (4-5), 446 (2008)
- 10) 阪本浩規, 今村信幸, 西野雄大, 川崎真一, 山田和志, 西村寛之：成形加工, 28 (3), 119 (2016)
- 11) 仙波健, 伊藤彰浩, 上坂貴宏, 北川和男, 佐藤明弘, 田熊邦郎, 俵正崇, 矢野浩之：京都市産業技術研究所研究報告, (4), (2014)
- 12) 川野優希, 水野渡, 高松周一, 岡野優, 藤牧寛城, 永田健二, 坪井国雄, 橋場洋美, 明野美也子：富山県産業技術研究開発センター研究報告, (34), 49 (2020)
- 13) Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A. P. and Oksman, K. : *Compos. Sci. Technol.*, 70 (12), 1742 (2010)
- 14) Peltola, H., Lmmonen, K., Johansson, L., Virkajarvi, J. and Sandquist, D. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 136 (37), 47955 (2019)
- 15) Nishino, T., Hirao, K. and Kotera, M. : *Composites A*, 37, 2269 (2006)
- 16) Voigt, W. : *Wied. Ann.*, 38, 573 (1889)
- 17) Reuss, A. : *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, 55 (1929)
- 18) Page, D. H. and EL-Hosseiny, F. : *J. Pulp Paper. Sci., Trans Techn. Sect.* 9 (4), TR 99 (1983)