

論文 (Original article)

海洋環境における木材・プラスチック複合材 (混練型 WPC) の劣化解析

小林正彦^{1)*}、松永正弘¹⁾、神林徹¹⁾、石川敦子¹⁾、山田昌郎²⁾

要旨

木材-プラスチック複合材 (混練型 WPC) (以下、WPC と略す) は、耐水性や耐朽性が比較的高いことから主にデッキ材等のエクステリア材料として利用されているが、国内のエクステリア市場において増加傾向が見られない近年の状況の中、用途拡大が求められている。本研究では WPC がこれまであまり使用されてこなかった海洋環境における WPC の劣化について基礎的な知見を得るために、木材とプラスチックのみを原料とし、木粉率を 60% から 75% まで段階的に高めて製造した WPC を海洋環境に暴露し、木粉率の違いが劣化に伴う変色、質量変化、寸法変化、曲げ弾性率の変化、表面の化学変化などの物性の変化に及ぼす影響について詳細な検討を行った。その結果、海中暴露試験では延べ 21 か月間の試験期間を通し、海虫類の食害はほとんど認められず、質量減少率は数% 程度であった。また、曲げ弾性率については、木粉率が高い WPC ほど大きく低下した。一方、飛沫帯暴露試験では WPC は太陽光による光劣化をうけ、暴露初期に大きく変色することがわかった。また、暴露期間を長くするに従い、木粉率が高い WPC ほど変色した部分の剥落が認められた。また、曲げ弾性率については、飛沫帯では海中より試験片が水に接触している時間が短いにもかかわらず、海中暴露試験と同様の低下傾向を示した。得られた結果を基に、海洋環境における WPC の利用可能性について考察した。

キーワード：木材・プラスチック複合材 (WPC)、海洋環境暴露試験、海洋生物劣化、光劣化

1. 緒言

木粉と熱可塑性のプラスチックを原料として製造される木材・プラスチック複合材 (混練型 WPC) (以下、WPC と略す) は、合板や木質ボードといった他の木質材料とは異なり、プラスチックと同様に加熱による自由な成形加工が可能な材料である。また、木材と比較して高い耐朽性を持つことから (木口ら 2010a)、国内外でデッキやルーバーといったエクステリア材として使用され市場を形成している (Caulfield ら 2003, 岡本 2003, 高谷ら 2008)。しかし、国内のエクステリア市場における直近 9 年間の WPC の生産量は 2~3 万トン を推移しており (日本建材・住宅設備産業協会 2020)、増加傾向が見られない状況の中、用途拡大が求められている。本研究では WPC がこれまであまり使用されてこなかった海洋環境での利用に着目して検討を行った。海洋環境での木材などの生物材料の劣化においては、塩水の影響や海虫類 (貝類のフナクイムシ (*Teredo navaris*) や甲殻類のキクイムシ (*Limnoria lignorum*) が世界的に広く分布) による生物劣化の影響を受けるなど、陸上での劣化とは異なることが知られている (山田 2014)。前述のとおり WPC はエクステリア材として利用されていることから、耐朽性、耐水性、耐候性に関する研究は数多く行われているが (Kiguchi ら 2007, Matuana ら 2011, Ebe ら 2015, Altuntas ら 2017, 小林ら 2017, Fortini ら 2018)、海洋環境における WPC の劣

化についての研究例は非常に少ない。国内では、WPC エクステリア材製品 (木粉の質量割合 (木粉率) 54%、プラスチック率 44%、無機顔料率約 1%、強化材率約 0.5%) を海洋環境 (海中、飛沫帯、干満帯) に暴露した例があり、5 年間の海中暴露試験において木材が海虫類などによる食害を大きく受けるのに対し、WPC は全く食害を受けないことなどが報告されている (山田 2003, 2006)。また海外においても、組成などは明らかにされていないが WPC 製品を 5 年間海中に暴露しても海虫類の食害が認められないなど木材と比較し、高い耐久性を持つことが報告されている (Rhatigan ら 2000)。一方で、木粉率 70% の WPC が 2 年間の海中暴露試験において海虫類の食害を受け破壊したという報告があることから (Seegerholm 2012)、木粉率の違いが海洋環境での耐久性に及ぼす影響に関する詳細な知見を得ることは重要である。そこで本研究では、海洋環境における WPC の劣化について基礎的な知見を得るための第一歩として、相溶化剤や顔料を配合せず、木材とプラスチック (ポリプロピレン) のみを原料とした単純な系において、木粉率を 60% から 75% まで段階的に高めて製造した WPC を海洋環境に暴露し、木粉率の違いが劣化に伴う変色、質量変化、寸法変化、曲げ弾性率の変化、表面の化学変化などの物性の変化に及ぼす影響について詳細な検討を行った。

原稿受付：令和 3 年 9 月 3 日 原稿受理：令和 4 年 3 月 31 日

1) 森林総合研究所 木材改質研究領域

2) 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 沿岸環境研究領域

* 森林総合研究所 木材改質研究領域 〒305-8687 茨城県つくば市松の里 1

2. 実験方法

2.1 WPC の製造

スギ (Japanese cedar: *Cryptomeria japonica* D. Don) 木粉 (粒径 150 μ m 以下) とポリプロピレン (PP: プライムポリプロ E-200GP: (株) プライムポリマー製) を原料とし、ドライブレンドした木粉と PP の粉末を 180°C に加熱したローラミキサ (東洋精機製作所製、R100) に投入し、駆動制御装置であるラボプラストミル (東洋精機製作所製、4C150) により 50rpm で 5 分間混練した。なお、本研究では市販の WPC エクステリア材に使用されている相溶化剤および顔料は用いていない。混練物を 4 メッシュ (目開き 4.75mm) のフィルターを備えた粗粉碎機 (井元製作所製、IMC-1688 型) で粉碎したものをコンパウンドとして用いた。二軸コンカル押出機 (東洋精機製作所製、2D20C) を上記のラボプラストミルに接続し、コンパウンドを押出成形することにより WPC 試験片を製造した。なお、成形温度は 180°C、押出速度は 7rpm とした。木粉の質量割合 (木粉率) が 60%、65%、70%、75% の 4 種類の WPC を製造し、海洋環境暴露試験に供した。な

お、それぞれの密度は 1.13g/cm³ (60%)、1.16 g/cm³ (65%)、1.18g/cm³ (70%)、1.11g/cm³ (75%) であった。試験片の寸法は幅 25mm×長さ 90mm×厚さ 4mm とした。なお、同寸法のスギ心材の柵目材を対照として用いた。また、各試験片の数はそれぞれ 3 体とした。

2.2 海洋環境暴露試験

試験体の設置環境を、海中と飛沫帯の 2 種類とし、(国研) 港湾空港技術研究所 (神奈川県横須賀市) の海水循環水槽内 (海中暴露試験) および海水シャワー場 (飛沫帯暴露試験) にて海洋環境暴露試験 (Photo 1) を実施した。Table 1 に暴露スケジュールを示す。実施期間は 2019 年 2 月 28 日から 2021 年 5 月 18 日までの間の延べ約 21 か月間 (627 日間) とした。ただし、飛沫帯暴露試験については台風の影響による海水シャワー場の破損のため 2019 年 10 月 10 日～2020 年 2 月 7 日の間、試験を休止した。このため、暴露期間を延べ約 18 か月間 (542 日間) とした。なお、Table 1 の延べ暴露期間については、月数を整数一桁で記載していることから、正確な暴露日数につい



1a 海中暴露試験場
1a Testing site of under seawater exposure



1b 海中暴露試験
1b Under seawater exposure tests



1c 飛沫帯暴露試験場
1c Testing site of splash zone exposure



1d 飛沫帯暴露試験
1d Splash zone exposure tests

Photo 1. 海洋環境暴露試験
Marine exposure test

Table 1. 海洋環境暴露試験スケジュール
Marine exposure test schedule

延べ暴露期間 (月) total exposure period (months)	暴露開始年月日 start year, month, and day of exposure	回収年月日 end year, month, and day of exposure	延べ暴露日数 (日) total number of test days (days)
3	2019 02 28	2019 05 31	92
6	2019 06 10	2019 09 03	177
9 (7) *	2019 09 17	2019 12 10 (10 10) *	261 (200) *
12 (9) *	2020 01 14 (02 07) **	2020 04 07	345 (260) *
15 (12) *	2020 06 09	2020 09 10	438 (353) *
18 (15) *	2020 10 07	2021 01 12	535 (450) *
21 (18) *	2021 02 15	2021 05 18	627 (542) *

※ 飛沫帯試験については、台風による海水シャワー場設備の破損のため一定期間試験を中断した。括弧内に飛沫帯試験のスケジュールを示す。

※ The splash zone test was suspended for a certain period due to damage to the seawater shower facility due to the typhoon. In parentheses, the schedule of the splash zone test was shown.

ては延べ暴露日数をご照覧いただきたい。海中暴露試験は、試験片をポリエチレン製のメッシュバットに拘束し、Photo 1a に示したような上面が金属製の格子、下面および四方をコンクリートに囲まれた海水循環水槽内に Photo 1b のように立てて設置し、太陽光が試験片に直接あたること無状態常時海水に浸漬させるという条件で行った。なお、この水槽は久里浜湾に面しており、自然海水が 1 日に 2 回給排水される。また、海中暴露試験においては対照の木材試験片の質量減少が大きかったため、3 か月ごとに新しいものと交換を行った。飛沫帯暴露試験は、Photo 1c に示した海水シャワー場において、海中暴露試験と同様に、試験片を拘束したポリエチレン製のメッシュバットを Photo 1d のように暴露架台上に平置きし、1 日に 2 回、各 3 時間 (9 時～12 時と 21 時～24 時) の自然海水の散布を行うという条件で行った。なお、1 回の散布量は約 0.5m³/m² とした。試験片は劣化評価を行った後、速やかに再暴露に供した。

2.3 顕微鏡観察

暴露期間中の WPC の劣化状態を観察するため、デジタルマイクロスコープ (VH-7000C; 株式会社キーエンス) を用い、顕微鏡写真を撮影した。レンズは VH-Z25 ズームレンズを使用し、25 倍および 100 倍の画像を得た。

2.4 変色の評価

暴露期間 3 か月ごとに WPC の表面の測色を行った。測色には色差計 (NF333; 日本電色工業株式会社) を用い、JIS K 5600-4-6¹⁹⁹⁹ に準じて、L*、a*、b* を測定し、各パラメータの変化量 (ΔL*、Δa*、Δb*) から下記の式に従い、色差 (ΔE*ab) を算出した。

$$\Delta E^*ab = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

測色は、各種試験片 3 体のそれぞれ定位 2 か所で行い、その平均値で変色を評価した。

2.5 質量および寸法の測定

暴露試験後の試験片を水洗し、105℃のオーブンで 24 時間乾燥させた後、質量および寸法を測定した。質量の変化は質量減少率により評価した。質量減少率は、暴露前の試験片の質量から暴露後の試験片の質量を差し引いた値の暴露前の試験片の質量に対する百分率で表した。また寸法に関しては、幅、厚さについては定位 3 か所の寸法の平均を求めた。長さについては定位 1 か所の測定により求めた。寸法の変化は寸法変化率により評価した。寸法変化率は、暴露後の試験片の寸法から暴露前の試験片の寸法を差し引いた値の暴露前の試験片の寸法に対する百分率で表した。

2.6 3 点曲げ試験

精密万能試験機 (AUTOGRAPH AG-I 20kN; 榊島津製作所) を用い、JIS K 7171²⁰¹⁶ に準じて、WPC および木材試験片について 3 点曲げ試験を行った。試験片は 105℃のオーブンで 24 時間乾燥させたものを用いた。試験時のクロスヘッド速度を 1mm/min とし、試験片に与えるたわみは試験片の厚さの 10% (0.4mm) とした。曲げ弾性率は、3 点曲げ試験により得られた試験力とたわみから下記の式 (1)、(2) により応力 (σ_f) とひずみ (ε_f) を算出し、応力ひずみ曲線を得た。

$$\sigma_f = 3FL/2bh^2 \dots (1)$$

$$\epsilon_f = 6sh/L^2 \dots (2)$$

ここで、F は試験力 (N)、s はたわみ (mm)、L は支点間距離 (mm)、b は試験体の幅 (mm)、h は試験片の厚さ (mm) を表す。

さらに、得られた応力ひずみ曲線において、曲げひずみ ε_{f1} = 0.0005 および ε_{f2} = 0.0025 に相当する σ_{f1}、σ_{f2} を読み取り、下記の式 (3) により曲げ弾性率 (E_f) を算出した。

$$E_r = (\sigma_{r2} - \sigma_{r1}) / (\epsilon_{r2} - \epsilon_{r1}) \cdot \dots \cdot (3)$$

また、曲げ弾性率の低下率は、暴露前の試験片の曲げ弾性率から暴露後の試験片の曲げ弾性率を差し引いた値の暴露前の試験片の曲げ弾性率に対する百分率で表した。

2.7 WPC 表面の赤外分光分析

暴露期間中の WPC 表面の主要な官能基の変化に関する知見を得るために、赤外分光分析を行った。分析は、フーリエ変換赤外分光分析装置 (FT/IR-4700; 日本分光株式会社) と一回反射 ATR 装置 (ATR-PRO ONE VIEW; 日本分光株式会社) を組み合わせ、波数 4000-550 cm⁻¹ の範囲で行った。試料をダイヤモンド結晶板の上に置き、直径 2mm の金属治具を用いて一定圧力で押し付け、密着した状態で、表面部分の赤外吸収スペクトルを測定した。測定条件は、積算回数 16 回、分解能 4 cm⁻¹ とした。

3. 結果及び考察

3.1 海洋暴露試験による試験片の外観の変化

Fig. 1 に延べ 21 か月間の海中暴露試験における WPC および木材試験片の外観の変化を示す。WPC は暴露期間 3 か月で淡色化する傾向が認められた。また、表面に藻類などの付着が認められた。暴露期間 3 か月以降は木粉率の違いにかかわらず暴露期間により藻類の付着の状態には変化が認められるが、形状の変化はほとんど認められなかった。一方、木材は表面の藻類の付着に加え海虫類による虫害を受け、形状が大きく変化した。このため、木材については 3 か月ごとに試験片を交換したところ、暴露する期間により虫害の程度が異なることが判明した。暴露期間 15 か月の木材試験片は 6 月～9 月の夏季に暴露しており、虫害の影響を強く受け、木材の外観が大きく変化していることが見てとれる。これに対し、暴露期間 21 か月の木材試験片は 2 月から 5 月の冬季～春季に暴露しており、虫害が少なく木材の外観の変化も小さいこと

がわかった。

Fig. 2 に飛沫帯暴露試験における全暴露期間の WPC および木材試験片の外観の変化を示す。飛沫帯において WPC は暴露期間 3 か月で大きく変色することがわかった。飛沫帯では太陽光が直接試験片に当たることから、屋外暴露試験 (小林ら 2017) と同様に太陽光に含まれる紫外線により白色に変色したものと考えられる。暴露期間 3 か月以降、暴露期間が長くなるに従い、白色に変色した部分が剥落し、その後、褐色の未暴露の面が表面に露出する傾向が認められた。また、木粉率が高い WPC ほど早期に表層の剥落が起こり、剥落の程度も大きいことがわかった。これは木粉率が高い WPC ほど PP の質量割合が低いいため、PP 層が連続していない部分が多く劣化により木粉や PP が剥落しやすくなることが原因のひとつであると考えられる。対照の木材については WPC ほど顕著ではないが変色が認められ、さらに結束バンドにより太陽光が妨げられる部分以外の早材部分が大きく侵食することがわかった。

Fig. 3 に海中暴露試験後の WPC および木材の表面 (木材については柾目面) および断面 (木材については木口面) をデジタルマイクロスコープで観察した結果を示す。WPC については木粉率の最も高い 75% の試験片を用いた。暴露期間 3 か月の表面および断面の観察結果より、WPC 表面に藻類の付着が認められた。また、暴露期間 21 か月の観察結果から、海虫類の食痕が数か所認められたが、形状にほとんど変化が無いことがわかった。なお、木粉率が 70% 以下の WPC については海虫類の食痕は認められなかった。一方、対照の木材については試験片全体に海虫類の食害が認められたが、とくに早材部において食害が大きいことが観察された。

Fig. 4 に飛沫帯試験後の WPC および木材の表面および断面をデジタルマイクロスコープで観察した結果を示す。暴露期間 3 か月後の表面観察の結果から、WPC については表層の木粉およびポリプロピレンが共に白色に変色し

	暴露前 before the exposure test	暴露期間3か月 after the 3months exposure test	暴露期間9か月 after the 9months exposure test	暴露期間15か月 after the 15months exposure test	暴露期間21か月 after the 21months exposure test
WPC 木粉率75% 75% wood contents					
WPC 木粉率70% 70% wood contents					
WPC 木粉率65% 65% wood contents					
WPC 木粉率60% 60% wood contents					
木材 wood					

Fig. 1. 延べ 21 か月間の海中暴露試験における WPC および木材試験片の外観の変化
Changes in appearance of WPC and wood test pieces in under seawater exposure tests for a total of 21 months

ていることがわかった。暴露期間 18 か月後の表面の結果から、白色に変色した表層が剥落し未暴露の木粉が表面に露出している様子が観察された。また、断面の観察結果から WPC の角の部分が侵食を受けて角がなくなる様子が観察された。対照の木材については、表面観察の結果、3 か月暴露後に早材部が繊維状に解繊している様子が観察された。断面の観察結果からわずかではあるが早材部が侵食されている様子が観察された。さらに 18 か月暴露後には、早材部が大きく侵食を受けている様子が観察された。

3.2 海洋環境暴露試験による変色

Fig. 1 に示したように、海中では太陽光を直接受けることは無いが変色が認められることから、変色の評価を行った。Fig. 5 に延べ 21 か月間 (627 日間) の海中暴露試験

における WPC および木材試験片の色差の変化を示す。海中では暴露開始後 3 か月間 (92 日間) での変色が大きく色差の値が約 10 ~ 18 まで増加することがわかった。その後、色差は徐々に増加し、18 か月間 (535 日間) では約 24 ~ 30 まで増加した。変色の原因としては、直接太陽光を受けることは無いが暗黒条件ではないことから太陽光の影響が考えられる。それ以外にも藻類や海水中の汚染物質の付着や着色成分である木粉が海虫類の食害以外の何らかの生物劣化を受けた可能性などが考えられるが、この点については今後の検討課題である。また、木粉率と色差の間に相関は認められなかった。一方、対照の木材については、季節によりほとんど差が無かったことから、全暴露期間の試験片を測色した値の平均値を図示している。その結果、色差は 3 か月で約 11 であったことから、海中での変色は WPC と同程度であることがわ

	暴露前 before the exposure test	暴露期間3か月 after the 3months exposure test	暴露期間9か月 after the 9months exposure test	暴露期間15か月 after the 15months exposure test	暴露期間18か月 after the 18months exposure test
WPC 木粉率75% 75% wood contents					
WPC 木粉率70% 70% wood contents					
WPC 木粉率65% 65% wood contents					
WPC 木粉率60% 60% wood contents					
木材 wood					

Fig. 2. 延べ 18 か月間の飛沫帯暴露試験における WPC および木材試験片の外観の変化
Changes in appearance of WPC and wood test pieces in splash zone exposure tests for a total of 18 months

	暴露期間3か月 after the 3months exposure test		暴露期間21か月 after the 21months exposure test	
	表面 surface	断面 cross section	表面 surface	断面 cross section
WPC 木粉率75% 75% wood contents				
木材 wood				

Fig. 3. 海中暴露試験後の WPC および木材試験片の表面および断面の顕微鏡写真
Micrographs of the surface and cross section of WPC and wood test pieces after under seawater exposure test

かった。

Fig. 6 に延べ 18 か月間 (542 日間) の飛沫帯暴露試験における WPC および木材試験片の色差の変化を示す。飛沫帯では WPC は太陽光の影響により暴露開始後 3 か月間で大きく変色した。色差の値は木材が約 9 であるのに対し、WPC は 48 ~ 54 であった。WPC の屋外暴露試験において、変色は、光劣化による表面の木材中のリグニンの分解による水溶性化と雨水による溶脱およびリグニンが分解する際に発生するラジカルによる PP の低分子化が原因であることが報告されている (木口 2010b, Morrell

ら 2006) ことから、太陽光を受ける飛沫帯では同様の劣化が起こっているものと考えられる。暴露開始後 3 か月以降の WPC の色差は測定時期により値にばらつきがあるが、徐々に減少する傾向が認められた。これは太陽光と海水により表層が崩壊し、未暴露の部分が表面に露出するためであると考えられる。また、色差の値のばらつきについては、Fig. 2 に示したように劣化による表層の崩壊が一様に起こるわけではなく、白色に変色した成分が剥落した部分と剥落していない部分が混在するためであると考えられる。さらに、木粉率が高い WPC の色差の値が、

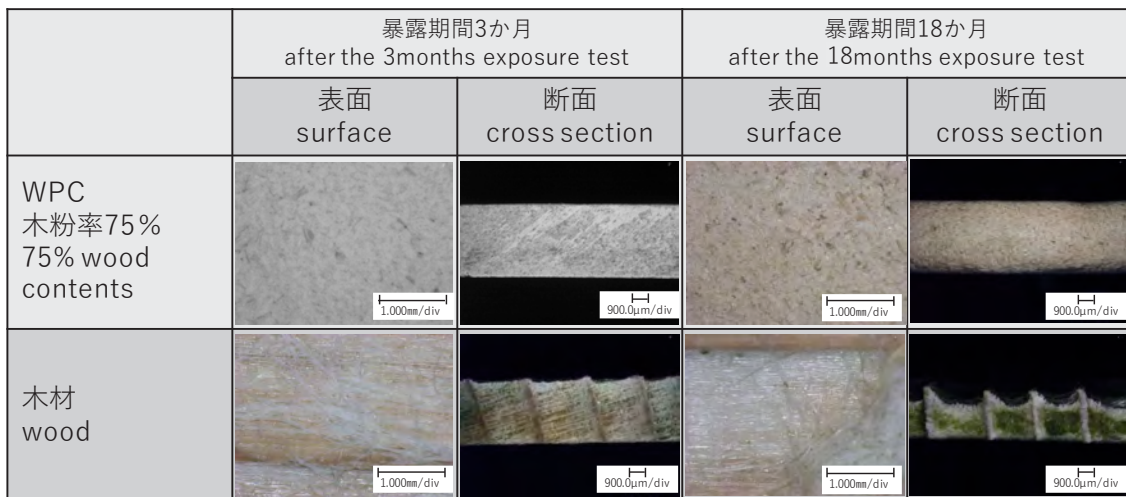


Fig. 4. 飛沫帯暴露試験後の WPC および木材試験片の表面および木口面の顕微鏡写真
Micrographs of the surface and cross section of WPC and wood test pieces after splash zone exposure test

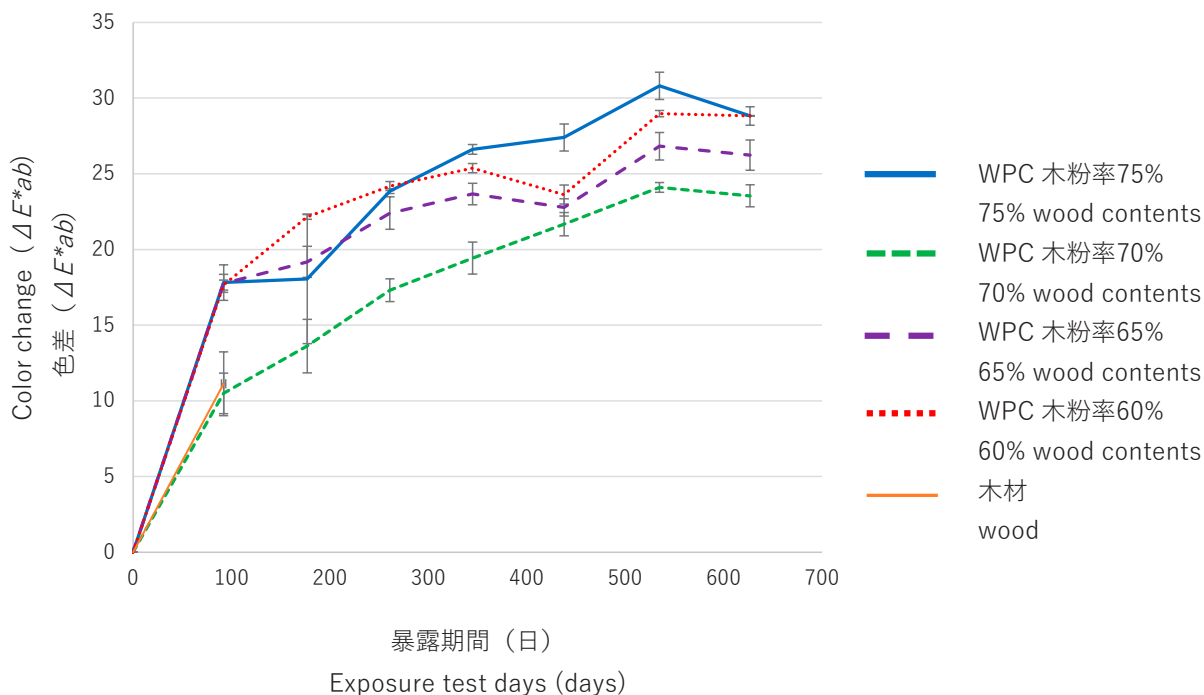


Fig. 5. 延べ 21 か月間 (627 日間) の海中暴露試験における WPC および木材試験片の色差の変化
Color changes of WPC and wood test pieces in under seawater exposure tests for a total of 21 months (627 days).
注：エラーバーは標準偏差を表す。(n=3)
Note: Error bars represent standard deviation. (n=3)

木粉率の低い WPC より小さい傾向が認められるが、この原因としては木粉率が高い WPC は木粉率が低い WPC と比較して表層が崩壊しやすいことが考えられる。なお、市販のエクステリア材として使用されている WPC については顔料が添加されており、太陽光などによる WPC の変色については顔料の影響が大きいことが知られていることから (Kiguchi 2007)、今後は顔料を添加した WPC の試験を行い、変色の比較をしたいと考えている。

3.3 海洋環境暴露試験による質量および寸法の変化

Fig. 7 に海中暴露試験における WPC および木材の延べ 21 か月間の質量減少率の変化を示す。WPC は質量減少率が小さく、延べ 21 か月の暴露期間における木粉率 75%、70%、65%、60% の WPC の質量減少率はそれぞれ 6.48%、5.65%、4.81%、4.77% であり、木粉率が高い WPC ほど質量減少が大きいことが判明した。なお、木材のような季節による質量減少率の変化などは認められなかった。また、WPC の場合、暴露期間 21 か月での評価においても、質量減少率が平衡に達することは無く、質量は減少傾向にあることがわかった。一方、対照の木材は虫害の影響を受け、質量が減少した。質量減少の程度は暴露する季節により大きく異なり、夏季となる 6 月から 9 月に暴露した試験片の質量減少率が 85.4% および 75.6% と高いことがわかった。

Fig. 8 に飛沫帯暴露試験における WPC および木材の延べ 18 か月間の質量減少率の変化を示す。延べ 18 か月の暴露期間における木粉率 75%、70%、65%、60% の WPC

の質量減少率はそれぞれ 16.98%、14.72%、12.27%、11.77% であり、飛沫帯試験においても海中試験と同様に木粉率が高い WPC ほど質量減少が大きいことが判明した。しかし、質量減少率の値は海中試験における質量減少率の値より大きいことがわかった。太陽光を直接受けることが無い海中試験とは異なり、飛沫帯試験では Fig. 2 のように太陽光の影響を受けて表層が劣化し、劣化した成分が剥落したことが、海中試験と比べ質量が大きく減少した原因であると考えられる。木粉については木材成分の一つであるリグニンが特に紫外線の影響を受けやすく、フェノール性水酸基から水素が引き抜かれることで生成するフェノキシラジカルによりリグニン自身やほかの主要成分であるセルロースやヘミセルロースの分解が起こることが知られている (片岡 2008)。一方、PP は紫外線を受けると主鎖に結合している水素が引き抜かれラジカルが発生し、そのラジカルによる自動酸化反応により生成したカルボニル基により主鎖の切断が起こることが知られている (前川 1973)。両者の混合物である WPC においてはこれらの反応が複合的に起こっている可能性が考えられる。対照の木材については延べ 18 か月の暴露期間における質量減少率が 33.79% であり、WPC と比較して大きく質量減少することがわかった。これは、Fig. 2 および Fig. 4 で示したように、木材の早材部の侵食が大きいことが原因であると考えられる。屋外暴露試験では針葉樹材の木材表面の風化速度は 100 年間で 5.0 ~ 7.6mm 程度 (Feist・Mraz 1978) とされているが、様々な樹種の木材を飛沫帯に暴露した先行研究においては木材表面の

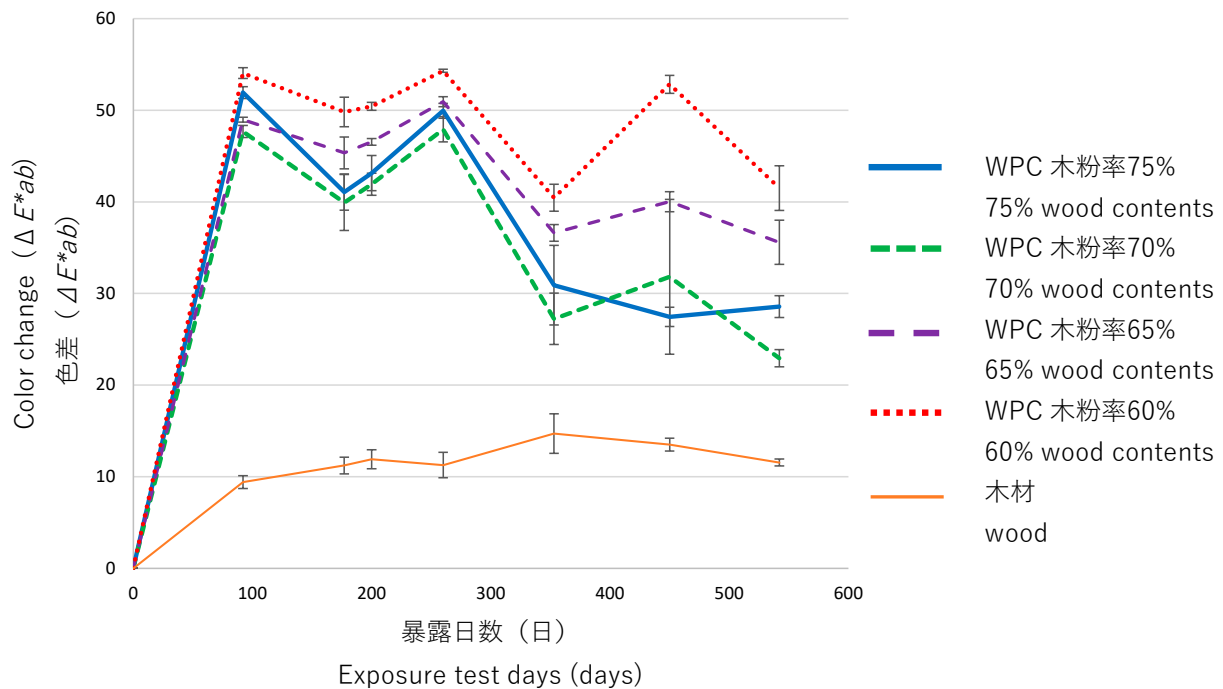


Fig. 6. 延べ 18 か月間 (542 日間) の飛沫帯暴露試験における WPC および木材試験片の色差の変化
Color changes of WPC and wood test pieces in splash zone exposure tests for a total of 18 months (542 days).

注：エラーバーは標準偏差を表す。(n=3)

Note: Error bars represent standard deviation. (n=3)

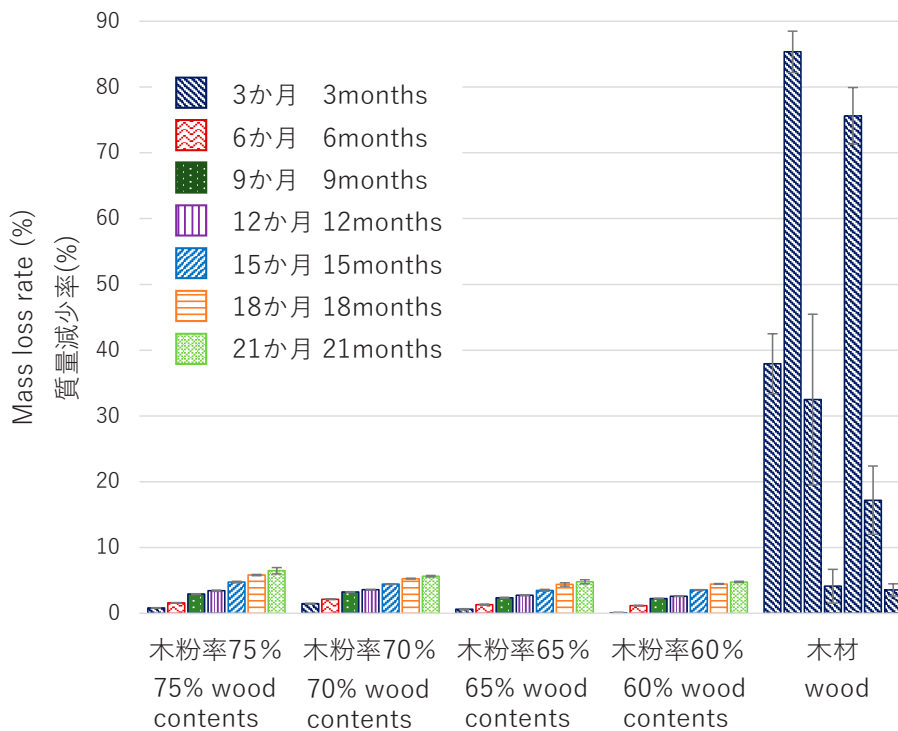


Fig. 7. 延べ 21 か月間の海中暴露試験における WPC および木材試験片の質量減少率の変化
Changes in mass loss rate of WPC and wood test pieces in under seawater exposure tests for a total of 21 months.
 注：エラーバーは標準偏差を表す。(n=3)
 Note: Error bars represent standard deviation. (n=3)

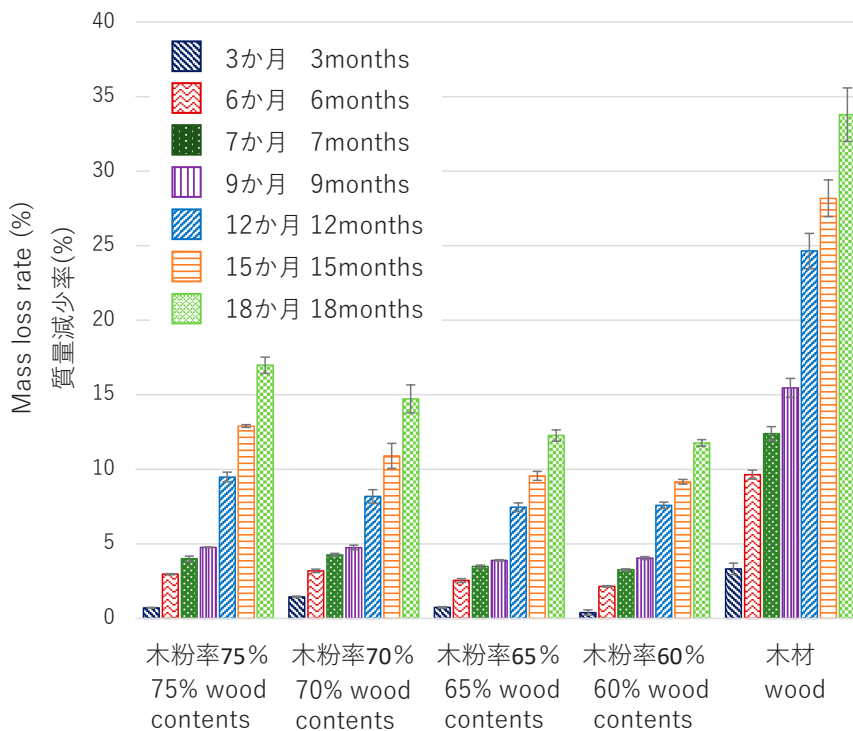


Fig. 8. 延べ 18 か月間の飛沫帯暴露試験における WPC および木材試験片の質量減少率の変化
Changes in mass loss rate of WPC and wood test pieces in splash zone exposure tests for a total of 18 months.
 注：エラーバーは標準偏差を表す。(n=3)
 Note: Error bars represent standard deviation. (n=3)

風化速度が 100 年間でおよそ 20 ~ 80mm となるという結果が得られており (山田 2006)、この風化速度の速さは海水シャワーの散布を行っている飛沫帯暴露に特有の現象であると考えられる。ただし、その詳細なメカニズムなどに関しては明らかにされていないことから、これについては更なる検討が必要である。

寸法変化に関しては、幅方向、長さ方向の寸法変化が小さく、評価が困難であったことから、寸法変化の最も大きかった厚さの変化を評価した。Fig. 9 に海中暴露試験における WPC の厚さの変化率を示す。なお、海中暴露試験のコントロールとして使用した木材試験片については、虫害による明らかな劣化が認められ、暴露時期により劣化の度合いが大きく異なり、測定が困難な場合があったことから、以降の劣化評価は行わなかった。海中暴露試験では WPC の厚さは増加する傾向が認められた。これは、WPC 中の木粉が吸水して膨張した影響によるものであると考えられる (山田 2006)。木粉率が最も高い 75% の WPC は木粉率が最も低い 60% の WPC と比較して厚さの増加率が高かったことから、吸水の影響を強く受けると考えられる。また、全ての WPC において、9 か月以降は厚さの変化はほとんど認められなかった。

Fig. 10 に飛沫帯暴露試験における WPC および木材試験片の厚さの変化率を示す。WPC は暴露開始後 3 か月で厚さが増加し、その後減少する傾向が認められた。これは海中と同様に吸水の影響により厚さが増加した後、太陽光により表面が劣化し、徐々に表層が崩壊するためであると考えられる。一方木材試験片は、太陽光と海水の

影響により表層が侵食を受け厚さが大きく減少することがわかった。

3.4 海洋環境暴露試験による曲げ弾性率の変化

Fig. 11 に海中試験における WPC の曲げ弾性率の変化を示す。WPC の曲げ弾性率は暴露開始後 3 か月で大きく低下することがわかった。これは木粉率 54% の WPC を海中暴露した場合に暴露後 1 年目までに剛性が約 50% 低下したという先行研究の結果と一致する (山田 2006)。WPC の曲げ弾性率は 3 か月以降も徐々に低下し続け、15 か月後にほぼ平衡に達することがわかった。暴露期間 21 か月での木粉率 75%、70%、65%、60% の WPC の曲げ弾性率の低下率はそれぞれ、76.1%、63.5%、61.9%、54.0% であり、木粉率が高いほど大きく低下することがわかった。木粉率 75% の試験片に数か所の食痕が認められた以外には、WPC 試験片に虫害は認められず、一方で Fig. 9 に示したように厚さの増加などが認められたことから、弾性率が低下した原因は、WPC 中の木粉が吸水して膨張し (山田 2006)、木粉とプラスチック (ポリプロピレン) の界面状態が変化したことが主な原因であると考えられる。

Fig. 12 に飛沫帯試験における WPC および木材の曲げ弾性率の変化を示す。飛沫帯試験における WPC の曲げ弾性率は、飛沫帯では海中より水に接触している時間が短いにもかかわらず、海中試験と同様の低下傾向を示した。暴露期間 18 か月での木粉率 75%、70%、65%、60% の WPC の曲げ弾性率の低下率はそれぞれ、76.6%、63.4%、

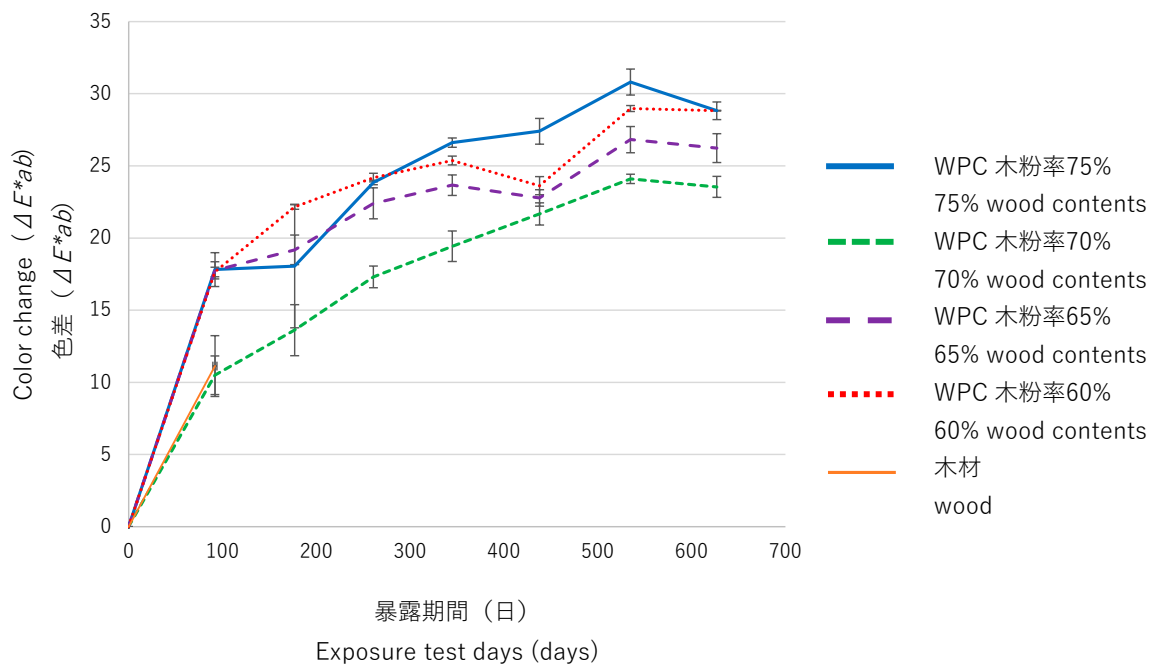


Fig. 9. 延べ 21 か月間 (627 日間) の海中暴露試験における WPC 試験片の厚さの変化

Changes in thickness of WPC test pieces in under seawater exposure tests for a total of 21 months (627 days).

注: エラーバーは標準偏差を表す。(n=3)

Note: Error bars represent standard deviation. (n=3)

57.0%、46.1%であった。一方、木材の弾性率の低下は WPC と比較して小さく、暴露期間 18 か月での曲げ弾性率の低下率は 39.0%であった。この原因としては、木材試験片として柵目材を使用していることから、侵食を受けにくい晩材部が残存しているため、弾性率低下が抑制

されたことなどが考えられる。

3.5 海洋環境暴露試験による WPC 表面の主要官能基の変化

Fig. 13 に海中暴露試験 21 か月間の木粉率 75% の WPC

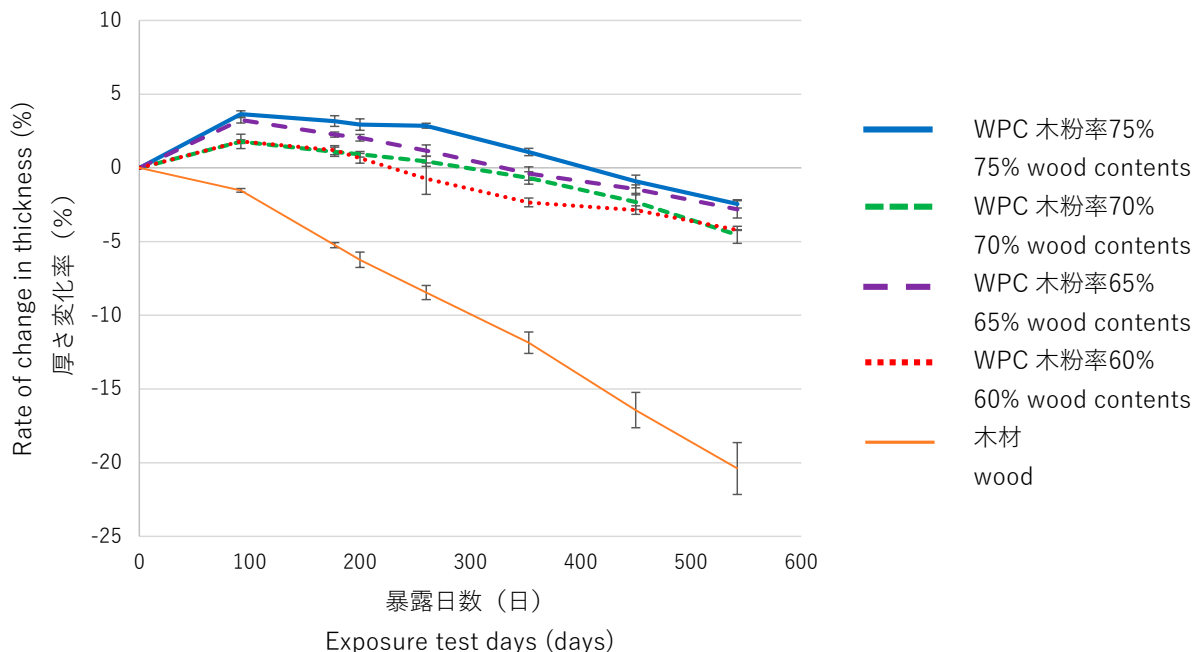


Fig. 10. 延べ 18 か月間 (542 日間) の飛沫帯暴露試験における WPC および木材試験片の厚さの変化

Changes in thickness of WPC and wood test pieces in splash zone exposure tests for a total of 18 months (542 days).

注：エラーバーは標準偏差を表す。(n=3)

Note: Error bars represent standard deviation. (n=3)

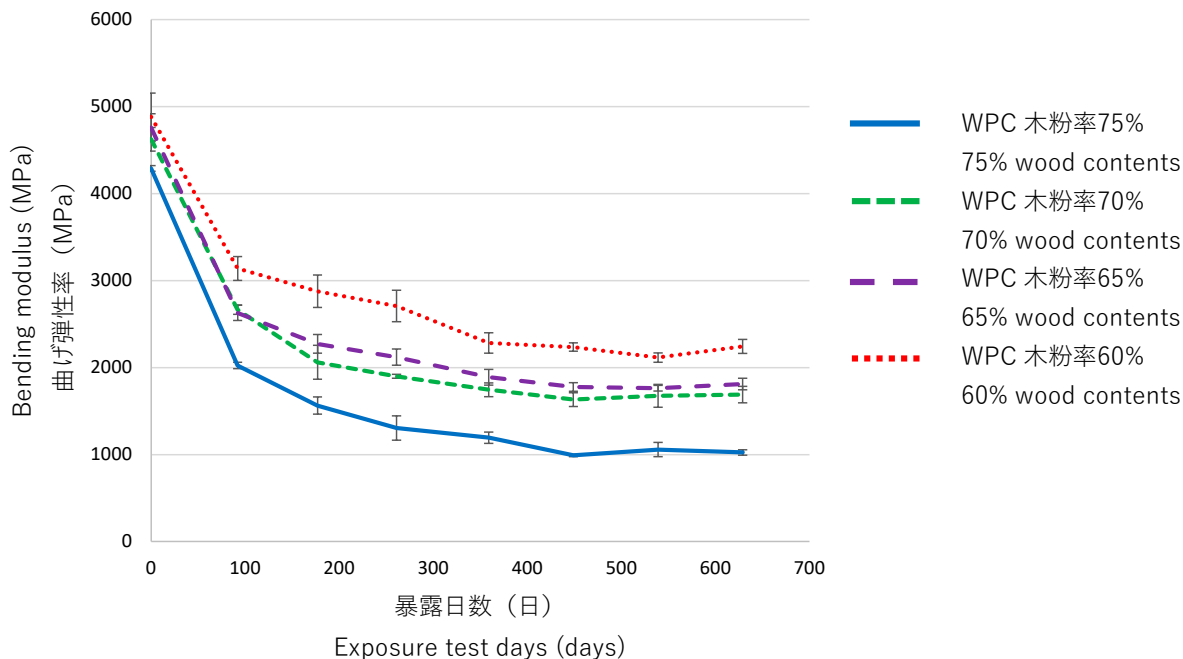


Fig. 11. 延べ 21 か月間 (627 日間) の海中暴露試験における WPC 試験片の曲げ弾性率の変化

Changes in bending modulus of WPC test pieces in under seawater exposure tests for a total of 21 months (627 days).

注：エラーバーは標準偏差を表す。(n=3)

Note: Error bars represent standard deviation. (n=3)

試験片表面の赤外吸収スペクトルを示す。なお、以下の赤外吸収スペクトルは全てポリプロピレンの CH₃ 結合に起因する 1374cm⁻¹ の吸収ピーク (McDonald ら 1961) の高さをそろえて標準化した。本研究で用いている WPC のうち最も木粉率の高い木粉率 75% の WPC においては、暴露期間が長くなるに従い、木材の C-O 結合に起因する

1060cm⁻¹ ~ 1030cm⁻¹ の吸収ピーク (片岡ら 2000、近藤ら 2019) がポリプロピレンに起因する 1374cm⁻¹ の吸収ピークと比較して減少する傾向が認められた。これは、WPC 表面に存在する木粉の割合が低くなり、ポリプロピレンの割合が高くなったことを意味している。このことから暴露前に WPC の表面に露出していた木粉が吸水などの

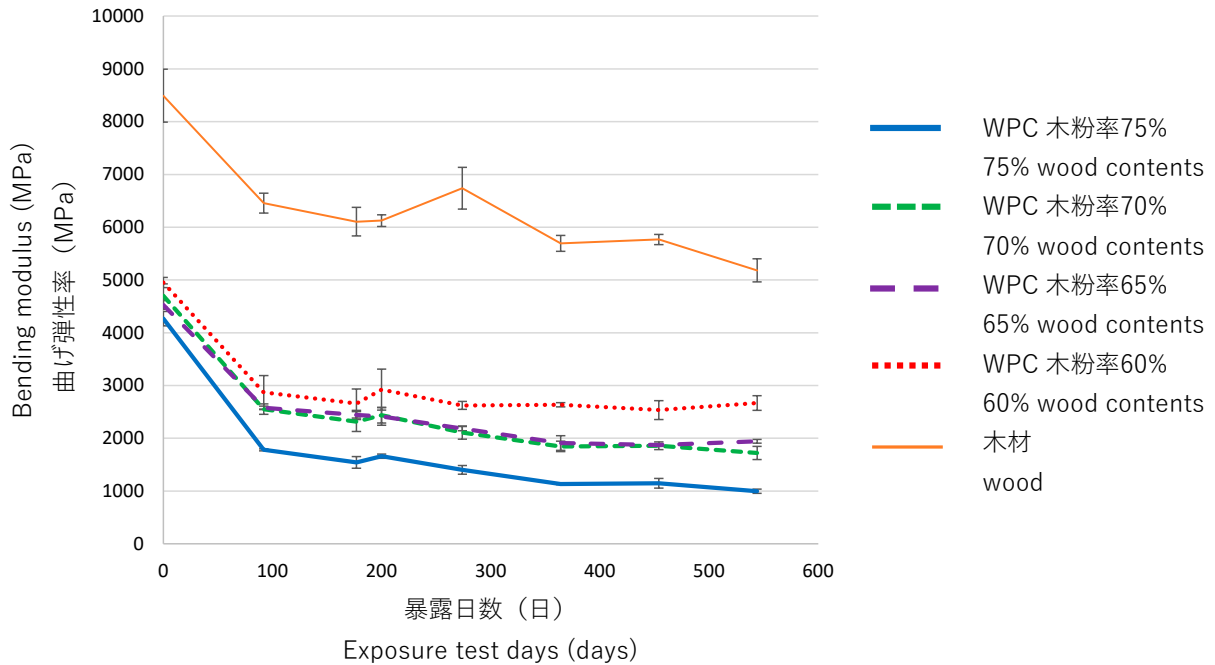


Fig. 12. 延べ 18 か月間 (542 日間) の飛沫帯暴露試験における WPC および木材試験片の曲げ弾性率の変化
Changes in bending modulus of WPC and wood test pieces in splash zone exposure tests for a total of 18 months (542 days).

注：エラーバーは標準偏差を表す。(n=3)

Note: Error bars represent standard deviation. (n=3)

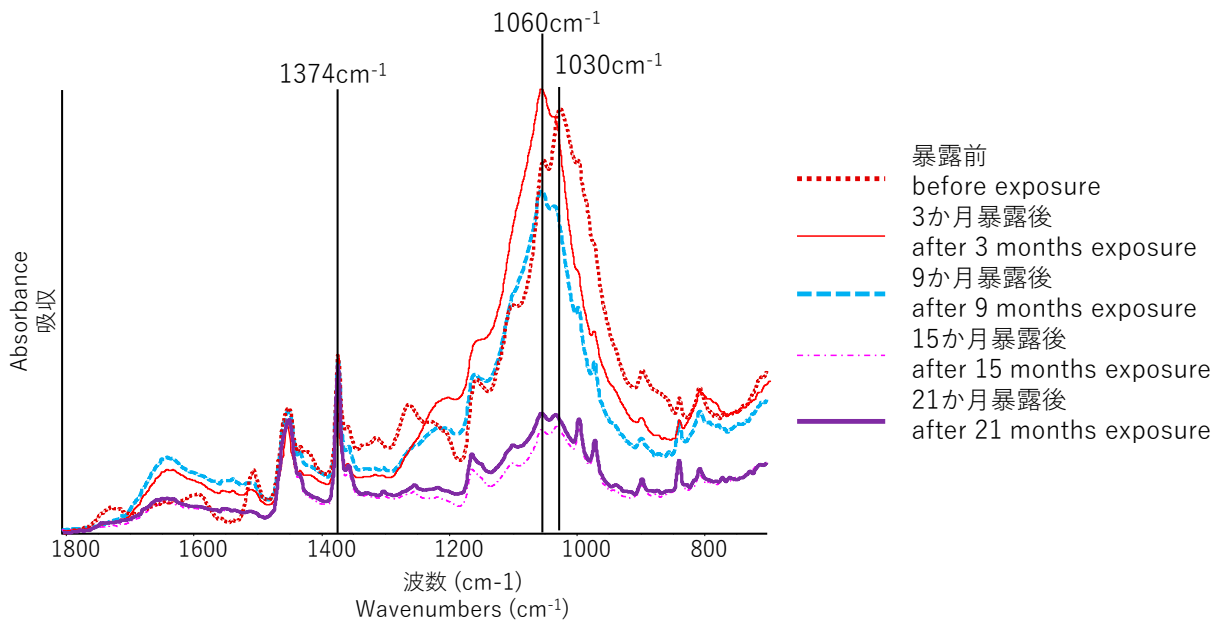


Fig. 13. 延べ 21 か月間の海中暴露試験における木粉率 75% の WPC 試験片の FTIR-ATR スペクトルの変化
Changes in FTIR-ATR spectra of WPC test pieces with 75% wood contents in under seawater exposure tests for a total of 21 months.

影響により剥落した、もしくは生物劣化等を受けて分解された可能性が考えられる。また、暴露開始後3か月で、木材に起因する $1060\text{cm}^{-1} \sim 1030\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークのうち、木材の主成分であるセルロース、ヘミセルロースの C-O 結合の伸縮振動およびリグニンのベンゼン核の C-H 変角振動に起因する 1030cm^{-1} の吸収ピーク (片岡ら 2000) の減少と、同様に C-O 結合の伸縮振動に帰属されている 1060cm^{-1} の吸収ピークの増加が認められた。 1030cm^{-1} の吸収ピークはセルロースの 6 位の炭素と一級水酸基の間の C-O 結合に起因し、 1060cm^{-1} の吸収ピークはセルロースの 3 位の炭素と二級水酸基の間の C-O 結合に起因するという報告があることから (近藤ら 2019)、この原因としては、表層のセルロースの分解などによる構造変化の影響などが考えられる。また、藻類の付着の影響なども原因の一つであると考えられるが、これらについては今後の検討課題である。

Fig. 14 に海中暴露試験 21 か月間の木粉率 60% の WPC 試験片表面の赤外吸収スペクトルを示す。本研究で用いている WPC のうち最も木粉率の低い木粉率 60% の WPC においても木粉率 75% の WPC ほど顕著ではないが、暴露期間の経過に伴って木材の成分に起因する $1060\text{cm}^{-1} \sim 1030\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークが減少する傾向が認められた。

Fig. 15 に飛沫帯暴露試験 18 か月間の木粉率 75% の WPC 試験片表面の赤外吸収スペクトルを示す。暴露開始後 3 か月でリグニンの芳香核の骨格振動に起因する 1500cm^{-1} の吸収ピークや同様にリグニンのグアイアシル核の振動に起因する 1270cm^{-1} の吸収ピーク (Faix 1991) が消失するなど、太陽光によるリグニンの分解の影響と考

えられる変化が認められた。しかし、Fig. 10 に示したように暴露期間が長くなるにつれて厚さが減少し、侵食を受けているにもかかわらず、木材の成分に起因する $1060\text{cm}^{-1} \sim 1030\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークとポリプロピレンに起因する 1374cm^{-1} の吸収ピークの高さ比については大きな変化は認められなかった。これは、劣化した木粉とポリプロピレンが同時に剥落したことを示唆している。暴露開始後 15 か月および 18 か月でのスペクトルには一度消失した 1500cm^{-1} および 1270cm^{-1} の吸収ピークが認められたが、これは、劣化した木粉とポリプロピレンが剥落した後に未暴露の木粉が表面に露出したためと考えられる。

Fig. 16 に飛沫帯暴露試験 18 か月間の木粉率 60% の WPC 試験片表面の赤外吸収スペクトルを示す。木粉率 75% の WPC と同様に暴露開始後 3 か月で 1500cm^{-1} の吸収ピークや 1270cm^{-1} の吸収ピークの消失といった太陽光の影響と考えられる変化が認められた。木粉率 75% の WPC の測定で見られた一度消失した 1500cm^{-1} および 1270cm^{-1} の吸収ピークの再出現が認められなかった。Fig. 8 に示したように、暴露期間 18 か月の結果において木粉率 60% の WPC は 75% の WPC と比較して、質量減少率の値が約 5% 小さかったことから、木粉率 60% の WPC の表層には光劣化の影響は受けるが剥落には至らない木粉が比較的多く残っていると考えられる。また、木材の成分に起因する $1060\text{cm}^{-1} \sim 1030\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークとポリプロピレンに起因する 1374cm^{-1} の吸収ピークの高さ比については、木粉率 75% の WPC と比較して測定した時期により多少の差が認められるが、暴露期間との相関は認められなかった。

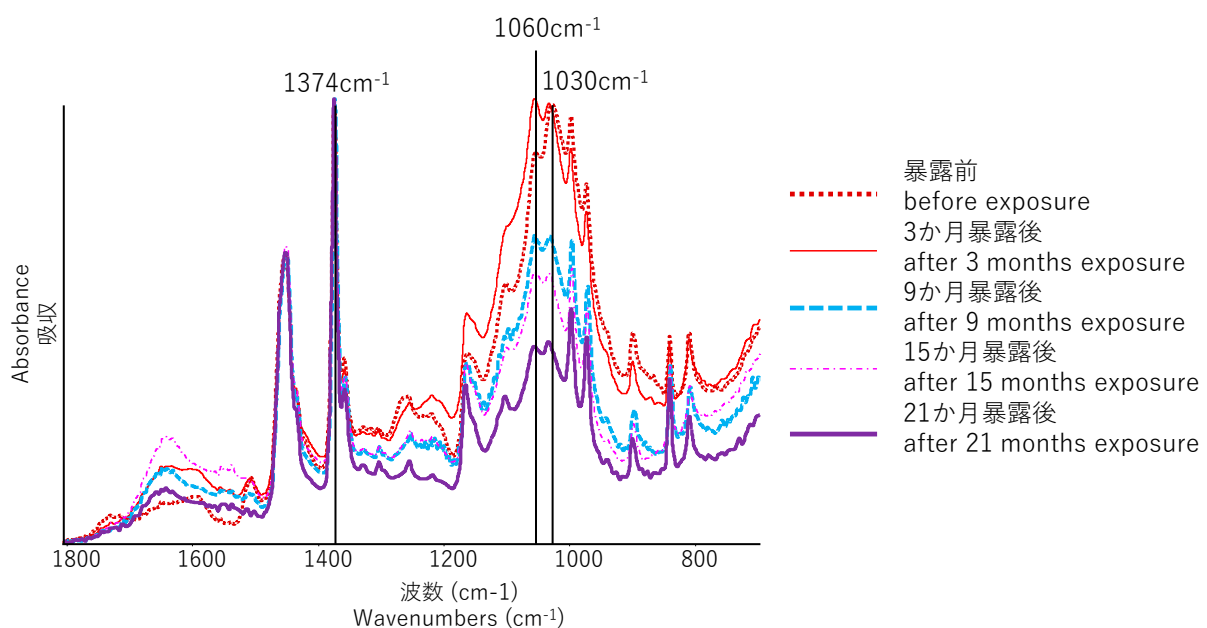


Fig. 14. 延べ 21 か月間の海中暴露試験における木粉率 60% の WPC 試験片の FTIR-ATR スペクトルの変化
Changes in FTIR-ATR spectra of WPC test pieces with 60% wood contents in under seawater exposure tests for a total of 21 months.

4. 結論

WPC の海洋環境での利用を目的とした検討の第一歩として、相溶化剤などの添加剤を配合せず、木粉とプラスチック（ポリプロピレン）のみを原料とし、市販のエクステリア材として使用されている WPC では 50% 前後で

ある木粉率を 60% から 75% まで段階的に高めた 4 種類の WPC を海中と飛沫帯の 2 種類の設置環境において、海中には延べ 21 か月間、飛沫帯には延べ 18 か月間暴露し、海洋環境での WPC の劣化を評価した。

その結果、海中では太陽光を直接受けることが無いが WPC は木粉率の違いによらず暴露期間 3 か月で淡色化する

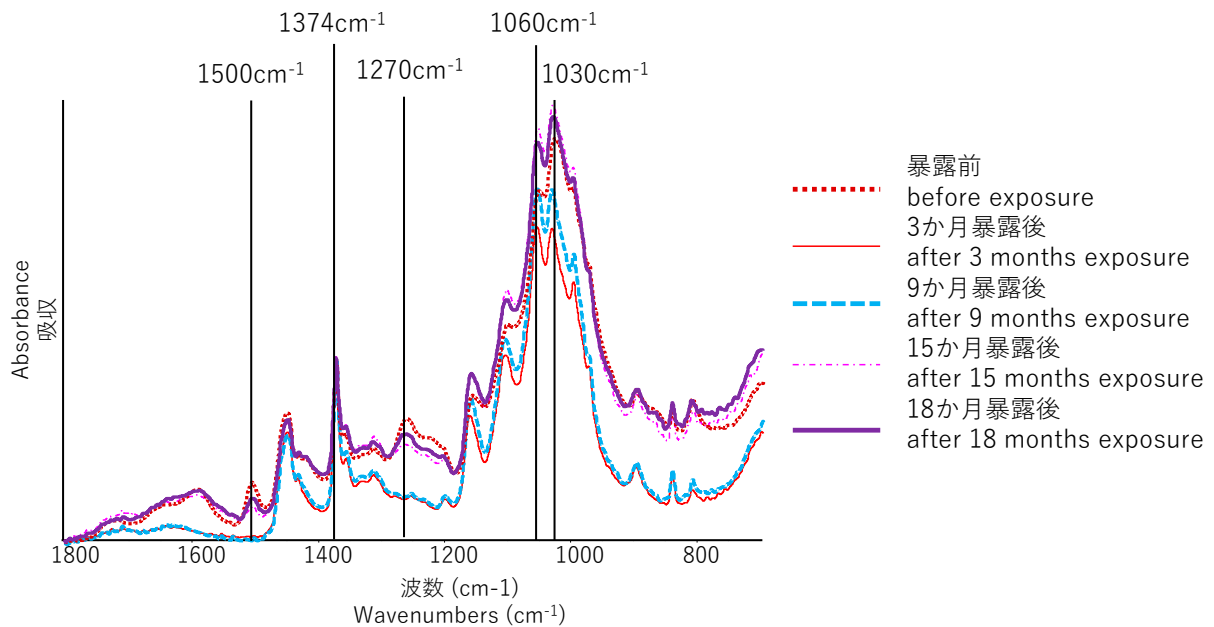


Fig. 15. 延べ 18 か月間の飛沫帯暴露試験における木粉率 75% の WPC 試験片の FTIR-ATR スペクトルの変化
Changes in FTIR-ATR spectra of WPC test pieces with 75% wood contents in splash zone exposure tests for a total of 18 months.

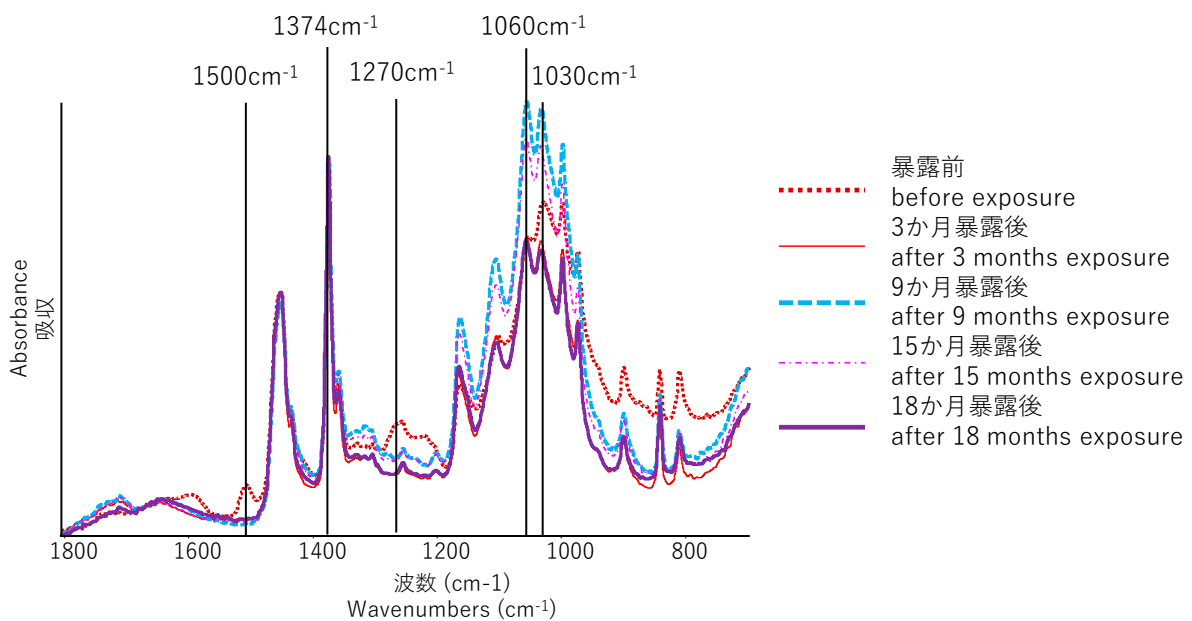


Fig. 16. 延べ 18 か月間の飛沫帯暴露試験における木粉率 60% の WPC 試験片の FTIR-ATR スペクトルの変化
Changes in FTIR-ATR spectra of WPC test pieces with 60% wood contents in splash zone exposure tests for a total of 18 months.

る傾向が認められた。しかし、海虫類の食害はほとんど認められず、質量減少は数%程度であった。強度性能については、曲げ弾性率が暴露初期に木粉率が高い WPC ほど大きく低下することが明らかとなった。この原因として、吸水により木粉とプラスチック（ポリプロピレン）の界面の状態が変化することが考えられた。また、WPC 表面の FTIR-ATR 分析の結果、暴露期間が長くなるに従い、木粉率の違いによらず WPC 表面に存在する木粉の割合が低くなり、ポリプロピレンの割合が高くなる傾向が認められた。このことから、暴露前に WPC の表面に露出していた木粉のみが剥落した、もしくは生物劣化等を受けて分解された可能性が考えられる。

一方、飛沫帯では WPC は太陽光による光劣化を受け、暴露期間 3 か月で海中に比べ大きく変色することがわかった。また、木粉率が高い WPC ほど、暴露期間を長くするに従い、変色した部分が剥落し、未暴露の面が表面に露出する傾向が認められた。光劣化による表層の成分の剥落により、質量減少および厚さ減少は海中試験より大きくなることがわかった。また、強度性能については、飛沫帯では海中より水に接触している時間が短いにもかかわらず、海中試験と同様の低下傾向を示した。さらに、WPC 表面の FTIR-ATR 分析の結果、木粉率の違いによらず、太陽光によるリグニンの分解の影響と考えられる変化が認められた。しかし、暴露期間を長くしても WPC 表面に存在する木粉とポリプロピレンの割合に大きな変化は認められなかった。これは劣化した木粉とポリプロピレンが同時に剥落したことを示唆している。

海中暴露期間 21 か月、飛沫帯暴露期間 18 か月では、WPC は木材と比べ質量変化、寸法変化が小さく、力学特性の低下に関しても平衡状態に達していると考えられるが、海中では木粉率 75% の WPC において海虫類の食痕が認められつつあり、飛沫帯では表層からの成分の剥落が増加傾向にあることから、今後更なる物性の変化が想定されるため、試験を継続する予定である。

木粉とプラスチックのみを原料として製造した木粉率の高い WPC について得られた本研究の結果から考えられる海洋環境での WPC の用途については、WPC は木材とは異なり寸法変化がほとんど認められないことから、海中において養殖用魚ケージや人工漁礁などの力学性能があまり要求されない用途での利用が可能であると考えられる。また、力学性能を求められる場合は、あらかじめ力学性能の低下を見込んで製品設計をすることなどが必要であると考えられる。海洋環境での利用に関し、本研究で用いた WPC の大きな問題点は、海中、飛沫帯ともに暴露初期に木粉の吸水により力学特性が低下する点と、飛沫帯では海中と比べ、変色や成分の剥落が大きい点であると考えられる。吸水による物性低下については、市販の WPC に添加されている相溶化剤を添加し、木粉とプラスチックの界面性状を向上させることによる抑制効果を検討する必要があることに加え、原料の木粉をアセチ

ル化するなどして疎水化し、木粉の吸水を抑制する方法が有効であると考えられる。また、飛沫帯における変色や成分の剥落については、飛沫帯での劣化が主に太陽光によるものと考えられるため、WPC エクステリア材の高耐候化のために添加されている紫外線吸収剤や光安定化剤の添加 (Kiguchi ら 2007, Stark・Matuana 2010) が有効であると考えられる。これらの方法で WPC の性能を向上させることは WPC の海洋環境における用途拡大につながることから、今後順次検討を行う予定である。

海洋プラスチック排出問題 (高田 2018) が顕在化している現在、海洋環境でプラスチックを使用することが難しくなっている。このような状況の中、海洋環境で現在使用されているプラスチックについては、その代替として WPC を使用し、プラスチックの一部を木粉に置き換えることにより、海洋に排出されるプラスチックの量を減らすことができる可能性が考えられる。しかし、本研究では暴露時間に伴い WPC の質量減少が認められ、プラスチックが木粉と共存している場合にはプラスチック単独の場合より劣化が促進されることなども考えられる。このため、プラスチックの海洋暴露試験を行い WPC との劣化の差異を評価するなど詳細な検証が必要である。また、本研究により飛沫帯では木粉とプラスチックが同時に剥落する傾向が認められたが、海中では表面の木粉が剥落するもしくは分解される一方でプラスチックが WPC 表層に残留する傾向が示された。しかし、これが WPC 中のプラスチックの海洋環境への排出挙動にどのように影響するかについては、実際のプラスチックの排出量について定量的に評価するなど詳細な検証が必要である。今後、海洋環境での WPC の劣化を抑制するための対策として添加剤および木粉の化学処理などの検討を行う際には、これらの対策により海洋環境に排出されるプラスチック量がどのように変化するか、また、排出されるプラスチックに有害な物質が含まれるか否かなどについても検討を行う必要があると考えられる。

謝辞

本研究は (国研) 森林研究・整備機構森林総合研究所交付金プロジェクト (課題番号 201805) の研究成果である。

引用文献

- Altuntas, E., Yilmaz, E., Salan T. and Alma M. H. (2017) Biodegradation Properties of Wood-plastic Composites Containing High Content of Lignocellulosic Filler and Zinc Borate Exposed to Two Different Brown-Rot Fungi. *BioResources*, 12, 7161–7177.
- Caulfield, D. F., Clemons, C., Jacobson, R. E. and Rowell, R. M. (2003) 13 Wood Thermoplastic Composites, "Handbook of Wood Chemistry and Woos Composites", Taylor & Francis, 365–378.

- Ebe, K. and Sekino, N. (2015) Surface deterioration of wood plastic composites under outdoor exposure. *J Wood Sci*, 61, 143–150.
- Faix, O. (1991) Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. *Holzforschung*, 45, 21–27.
- Feist, W. C. and Mraz, E. A. (1978) Comparison of Outdoor and Accelerated Weathering of Unprotected Softwoods. *Forest Prod. J.* 28, 38–43.
- Fortini, A. and Mazzanti, V. (2018) Combined effect of water uptake and temperature on wood polymer composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 135, 46674.
- 片岡 厚 (2000) 木材の組織構造を区別した赤外分光分析—顕微 FT-IR の有用性と応用例—. *木材保存*, 26, 255 – 265.
- 片岡 厚 (2008) 木材の光劣化とその深さ分析. *木材保存*, 54, 165 – 173.
- Kiguchi, M., Kataoka, Y., Matsunaga, H. Yamamoto, K. and Evans, P. D. (2007) Surface deterioration of wood-flour polypropylene composites by weathering trials. *J Wood Sci*, 53, 234–238.
- 木口 実, 片岡 厚, 松永 浩史, 桃原 郁夫, 川元 スミレ, 小林 正彦, 大友 祐晋 (2010a) 木材・プラスチック複合材 (混練型 WPC) の耐久性 (2) 土中埋設試験による耐朽性評価. *木材保存*, 36, 150–157.
- 木口 実 (2010b) 木材・プラスチック複合材 (混練型 WPC) の耐久性と耐候性. *塗装工学*, 45, 223–230.
- 小林 正彦, 片岡 厚, 石川 敦子, 松永 正弘, 神林 徹, 木口 実 (2017) 木材 - プラスチック複合材 (混練型 WPC) の耐候性に及ぼす木粉含有率と表層研削の影響. *森林総合研究所研究報告*, 16, 1 – 12.
- 近藤 里沙子, 堀川 祥生, 半 智史, 安藤 恵介, 吉田 誠 (2019) Polyporales に属する木材腐朽により腐朽された材の X 線回折法およびフーリエ変換赤外分光法による分析. *木材保存*, 45, 268–279.
- 前川 健, 青木 弘行, 鈴木 邁 (1973) ポリプロピレンの紫外線劣化と防止剤の効果. *材料*, 22, 785 – 791.
- Matuana, L. M., Jin S. and Stark N. M. (2011) Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer. *J Polym Degrad Stab*, 96, 97–106.
- McDonald, M. P. and Ward I. M. (1961) The assignment of the infra-red absorption bands and the measurement of tacticity in polypropylene. *Polymer*, 2, 341 – 355.
- Morrell, J. J. (2006) Durability of wood-plastic composites. *Wood Design Focus*, 16, 7–10.
- 日本建材・住宅設備産業協会 (2020) ”木材・プラスチック再生複合材普及部会統計資料”, <https://wprc.info/data/market.html>, (参照 2021-07-06)
- 岡本 忠 (2003) 木材とプラスチックとの複合体開発の現状 - 木質材料の押出成形 -, *木材学会誌*, 49, 401–407.
- Rhatigan, R. G., Morrell, J. J. and Zahora, A. R. (2000) Marine Performance of Preservative Treated Southern Pine Panels-Part 1: Exposure in New-port, Oregon, IRG/WP 00-10368, 1–10.
- Segerholm, K. (2012) Characteristics of wood plastic composites based on modified wood: Moisture properties, biological performance and micromorphology. *KTH Royal Institute of Technology*, 105217, 1–46.
- Stark, N. M. and Matuana L. M. (2010) Ultraviolet weathering of photostabilized wood-flour-filled high-density polyethylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 2609–2617.
- 高谷 政広, 岡本 忠 (2008) セルロース系材料における基礎と応用 4. 木質プラスチック複合体. *材料*, 57, 415–420.
- 高田 秀重 (2018) マイクロプラスチック汚染の現状、国際動向および対策. *廃棄物資源循環学会誌*, 29, 261–269.
- 山田 昌郎 (2003) 無処理木材および木粉プラスチック複合材の海洋環境での耐久性試験, *港湾空港技術研究所資料*, 1045, 1–20.
- 山田 昌郎 (2006) 無処理木材および木粉プラスチック複合材の海洋環境での耐久性試験 (その2), *港湾空港技術研究所資料*, 1117, 1–20.
- 山田 昌郎 (2014) 木材の海虫害とその防除法ならびに臨海部の気中での風化に関する実験, *港湾空港技術研究所資料*, 1281, 1–24.

Deterioration analysis of wood-plastic composites (WPCs) in marine environment

Masahiko KOBAYASHI^{1)*}, Masahiro MATSUNAGA¹⁾, Toru KANBAYASHI¹⁾,
Atsuko ISHIKAWA¹⁾ and Masao YAMADA²⁾

Abstract

Wood plastic composites (WPCs) have been gaining market share in exterior materials, such as decking, owing to their good decay resisting properties. However, recently, as the domestic exterior market of WPCs has not been showing an increasing trend, the expansion of applications is required. In this study, WPCs with wood percentages of 60% to 75% were exposed to the marine environment to obtain basic knowledge about the WPCs deterioration in marine environments where they have not been used much. In particular, the influences of wood percentages in WPCs on its characteristics changes, such as discoloration, mass change, dimensional change, bending elasticity change, and surface chemical change due to deterioration, were examined. As a result, in the underwater exposure test, almost no feeding damage by marine borers was observed throughout the test period of 21 months, with several percentage levels of mass reduction. Furthermore, the flexural modulus decreased greatly at the early exposure stage as the WPC with higher wood percentages. However, in the splash zone exposure test conducted for 18 months, the WPC surfaces photodegraded and discolored greatly in the early exposure stage. Moreover, the flexural modulus showed a decreasing tendency similar to that in the underwater exposure test. However, the water contact time was shorter in the splash zone exposure test than in the undersea exposure test. Based on the results obtained, the availability of WPCs in the marine environment was discussed.

Key words : Wood plastic composites (WPCs), marine exposure test, marine biodegradation, photodegradation

Received 3 September 2021, Accepted 31 March 2022

1) Department of Wood Improvement, Forestry and Forest Products Research Institute (FFPRI)

2) Port and Airport Research Institute Coastal and Estuarine Environment Department

* Department of Wood Improvement, FFPRI, 1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki, 305-8687 JAPAN; E-mail: masa7355@ffpri.affrc.go.jp