

機関番号：82626

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19688010

研究課題名（和文） 木質材料の高機能化を可能とする超音波振動付加薬剤含浸・圧密技術の開発

研究課題名（英文） Development of impregnation and compressing process using ultrasonic vibration for improved performance of wood-based materials

研究代表者

三木 恒久 (MIKI TSUNEHISA)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：20415748

研究成果の概要（和文）：木材・木質材料の高機能化を可能とする超音波付加含浸・圧密技術の開発を目指し、液体注入に際して超音波振動の効果と熱分析に手法による木材の微細構造変化についての基礎的な検討を行った。その結果、水を注入する場合は、超音波振動の効果がある樹種と悪影響を及ぼす樹種があることがわかった。また、効果がある場合においては、その注入量の増加は最大で10%程度であった。細胞壁内への拡散を判断するためには、液体の凝固点降下が有効な手段の一つである可能性が見出せた。また、微細構造変化を検討するにあたり、温度変調型熱量測定により得られる動的熱容量の温度変化を把握することは、粘弾性挙動などと同様に有効な手段であることがわかった。これらの基礎的検討を踏まえると、良好な製品を創出するための薬液注入や圧密などの処理条件の導出が今後期待される。

研究成果の概要（英文）：To development of impregnation and compressing process using ultrasonic vibration for improved performance of wood-based materials, the effectiveness of the ultrasonic vibration for impregnation of water into five wood species and the fundamental investigation of the change of finestructure of wood by means of the thermal analysis and calorimetry were performed in this study. It was seen that impregnation subject to a ultrasonic vibration condition resulted in the improved impregnating ability for some species at most about 10% in weight gain, but it was not for all five species. To judge the existence of an impregnating agent in the cell wall, the depression of freezing point has a great potential. For evaluation of the finestructure change of wood, the reversing heat capacity, which obtained by a modulated differential scanning calorimetry, can be a useful value as was seen in the visco-elastic properties. Based on the obtained results, it is expected that an optimum process condition of impregnation and compressing of wood materials for improved performance is provided.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,900,000	3,570,000	15,470,000
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：材料加工・処理

科研費の分科・細目：林学・林産科学、木質工学

キーワード：超音波、含浸、圧縮、木材、微細構造、熱分析

## 1. 研究開始当初の背景

木材の高度利用の促進は、二酸化炭素の固定化や石油由来材料の代替など社会的な観点からも非常に意義深く、今後の持続的な社

会の発展には必要不可欠と考えられる。

既存木材加工技術である含浸処理や圧密加工は高機能化技術において基盤となるものであるが、素材自体が有する不均質性のた

めに処理の程度にバラツキが生じる、均一な処理が施せないなどの問題点がある。これらの問題に対して、超音波振動は一つの解決手段を与える可能性を持つ。すなわち、超音波振動が物質中で作用することによって、状態変化のための励起エネルギーを与え、異種物質の分散化などを実現する手段となりうる。これまで、木材加工において超音波を併用した技術開発はほとんどなされていない。特に、超音波振動を利用して材料内部の処理の均一化などを図ろうとする研究は皆無である。このような技術が開発された場合には、金属やプラスチック材料などに押され、用途が狭くなっている木材・木質材料の工業材料として利用方法が拡大されると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、持続的利用が可能であり、大気中の二酸化炭素の固定が可能である木質バイオマスの材料としての利用拡大のために、木材・木質材料の高機能化を可能とする超音波付加含浸・圧密技術の開発を目指す。そして、既存の含浸技術と比較して薬剤含浸量の向上が可能である超音波振動数や振動振幅、雰囲気温度などを変化させた実験的検討を行う。また、木材の乾燥や熱処理によって導入された木材構成分子の不規則な絡み合い（不安定状態）の解消への効果についての基礎的な検討を行う。特に、微細構造を把握・評価する手法を検討する。この技術開発によって、既存技術によって得られる様々な木質材料の高機能と高品質化が実現でき、工業材料としての木材・木質材料の可能性を拡大できると考えられる。

## 3. 研究の方法

### (1) 超音波振動付加含浸実験

含浸時の液体温度および雰囲気圧力を変化させた状態においても超音波の影響を検討できるように、図1に示す実験装置を準備した。この装置を用いて、振動子が設置されている系（試料系）と同様スペックで振動子のみが設置されていない参照系（参照試料）との比較（重量変化など）を行った。まず、

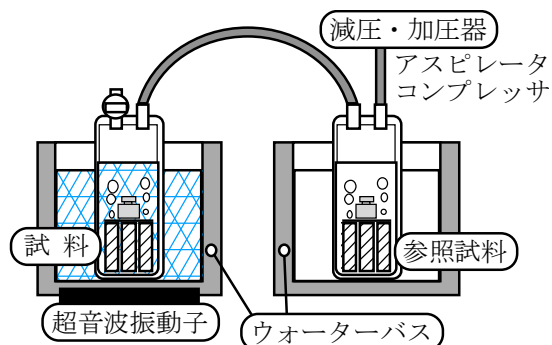


図1 超音波振動付加含浸実験装置の概略

基礎的な検討して、細胞内孔への水を注入する場合を検討し、その際の超音波の有用性を調べた。木材として、スギ、ヒノキ、ブナ、キリ（寸法 15（R：放射方向）×15（T：接線方向）×30（L：繊維方向）mm）を用い、液体温度 40～70℃、減圧～加圧の条件で含浸実験を行った。次に、内孔から細胞壁内への拡散について検討するために、ポリエチレングリコール：PEG（平均分子量 1500）を液体として用いた含浸実験を行った。なお、壁内への拡散割合は、次節で示す熱分析の手段により PEG の凝固点降下とその熱量により検討した。

### (2) 微細構造検討のための熱量測定

本実験では、試料の微細構造変化によって生じる物理的性質の変化を検討・評価するために、示差走査熱量測定（DSC）および粘弾性測定（DMA）を行った。

DSC 測定には、TA instruments 社製 Q200 を用いた。この装置では、慣用の一定昇・降温プログラムから得られる Heat flow に加えて、慣用プログラムに付加した所定周期・振幅の温度変調（Modulated Temperature）成分から、Reversing Cp（以下、動的熱容量 Rev. Cp）を得ることができる。

木材試料（飽水状態および PEG 含浸状態）は DSC 装置内で乾燥を行うために、穴の開いた Al 製サンプルパンで封入した。測定時に試料とサンプルパンとの密着性が維持できるように、木材（木口）試料を封入したサンプルパンをクランプした。なお、リファレンスには空のサンプルパンを用いた。

壁内 PEG の凝固挙動を検討する DSC 温度プログラムは、温度を 105℃まで加熱した後、1℃/min で-50℃までの冷却スケジュールで行った。一方、微細構造変化評価方法の基礎的な検討のうち乾燥温度の影響をみるためのスケジュールとして、以下の繰返し昇・降温サイクルを採用した。すなわち、乾燥温度 105℃で所定時間（15～960 分）行ったあと、一定昇温速度 5℃/min で 180℃まで加熱し、その温度で 5 分間保持した後、一定降温速度 5℃/min で 105℃まで冷却し 5 分間保持した。この昇・降温を 1 サイクルとして 3 サイクル（1st～3rd）まで繰返し、各サイクルの昇温時の DSC 熱流変化を検討した。温度変調条件は、振幅 0.7℃ 周期 60 秒に設定し、乾燥した窒素ガスを 50ml/min でパージしながら測定を行った。

DMA 測定は、セイコーインスツルメント社製 TMA/SS6100 を用いた。飽水状態の木材試料を 30℃の試料設置部にセットし、石英製の圧縮プローブを用いて R 方向に約 250kPa±150 k Pa、0.05Hz の振動圧力を与えた。その際に生じる変位から粘弾性的性質（貯蔵弾性率  $E'$ 、損失弾性率  $E''$  および損失正接  $\tan\delta$ ）を求めた。測定時の温度プログラムは、

基本的には、DSC 測定と同様に設定したが、サンプルの温度追従性を考慮して、昇・降温速度は3°C/min に所定温度での保持時間は10分に設定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 含浸実験結果

図2に、超音波振動を付加した含浸実験の重量増加率に及ぼす樹種とウォーターバス温度（液体温度）の影響の一例を示す。この結果は、水を一樹種について5サンプル、減圧条件（0.08MPa、30分）、印加超音波振動数 $80\pm 1\text{kHz}$ （スイープ機能）で含浸したものである。この図からは、樹種によって重量増加に対する超音波の作用と液体温度の依存性が異なることがわかる。超音波の効果のみを判断する重量増加率比（図3）をみると、特に、難注入性樹種といわれるキリにおいては、超音波振動は重量増加率に寄与せず、逆に悪影響を及ぼすことがわかった。その他の樹種（部位）については、超音波振動の付加により、おおよそ10%程度の重量増加率の向上が認められた。スギ辺材は、液体温度上昇につれて注入量は増加する傾向にあるのに対して、ヒノキでは、全く逆の傾向にあることが認められた。含浸量増加に及ぼす超音波振動

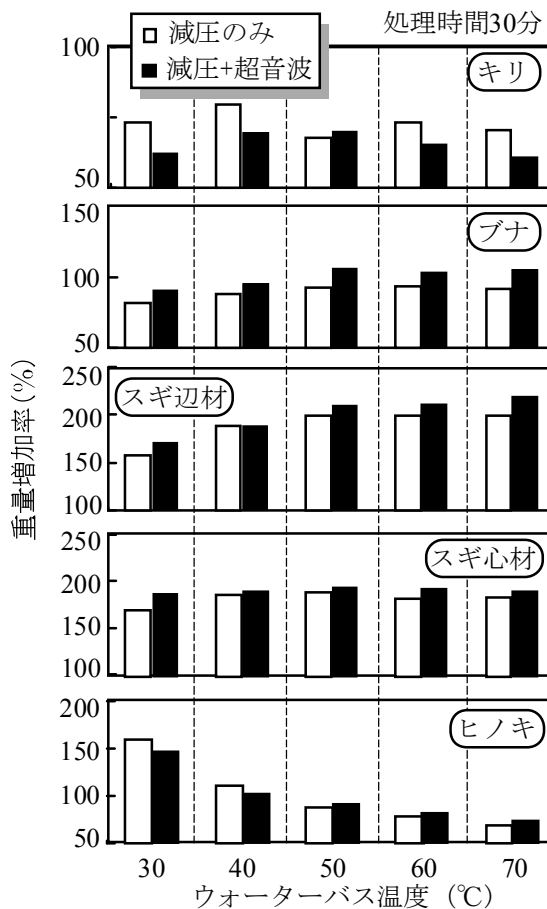


図2 含浸実験結果（重量増加率）

の影響について更なる検討を行うためには、樹種に対して、液体粘度、超音波振動数および強度、加減圧度および処理時間などを総合的に検討・評価する必要がある。

図4に、細胞内孔から細胞壁への拡散によって細胞壁内に浸透した PEG の凝固挙動を示す。PEG 単独で検知される30°C付近の大きな発熱ピーク▽に加えて、-20°C付近に微弱な発熱ピーク▼を検知した。これは、細胞壁内に拘束されているために PEG の凝固点降下によるものと判断される。したがって、この凝固点降下の程度とその熱量を評価することによって、今後、超音波振動の有効性について検討する。

##### (2) 微細構造変化評価のための熱容量と粘弾性変化の検討

図5に、温度変調 DSC 測定によって得られる動的熱容量 Rev. Cp に及ぼす乾燥時間の影響を示す。乾燥時間15分の場合、サイクル1stのみ動的熱容量が測定温度範囲内で大きい状態にあることがわかる。すなわち、動的熱容量は、一度の昇・降温を経る2nd以降では小さくなり、同じ温度ではほぼ収束している。この動的熱容量の1stと2ndの差 $\Delta C_p$ に着目して、乾燥時間240および960分の結果を見ると、240分の場合では140°Cの温度

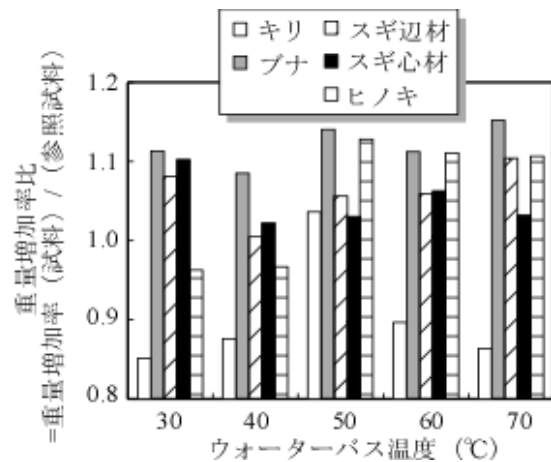


図3 含浸実験結果（超音波振動の効果）

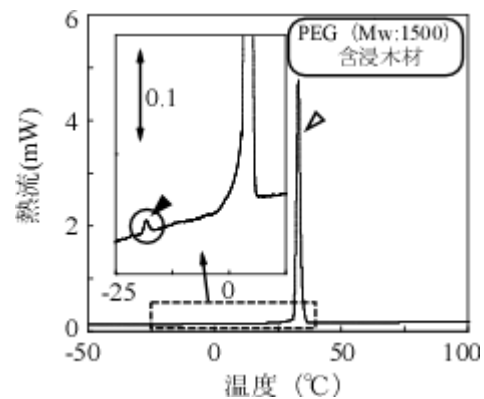


図4 凝固挙動の検討（凝固点降下）

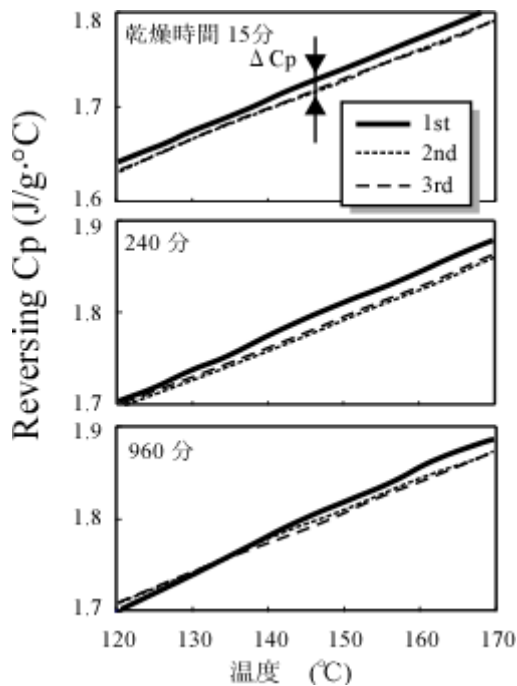


図5 動的熱容量に及ぼす乾燥時間の影響

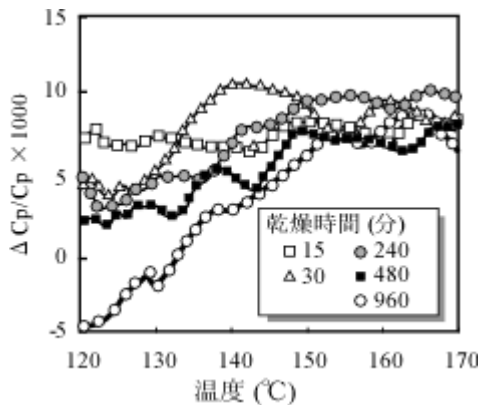


図6 動的熱容量変化比に及ぼす乾燥時間の影響

までの  $\Delta C_p$  は若干小さい傾向にある。そして、その傾向は、乾燥時間 960 分になると 160°C にまで及んでいる。

この傾向を考察するために、所定温度における  $\Delta C_p$  を、その温度における 2nd での Rev.  $C_p$  で標準化した値を各乾燥時間で整理した結果を図 6 に示す。

この図から、150°C 以下において動的熱容量の差が大きく生じていることがわかる。温度 130°C 付近で動的熱容量差を比較した場合、短い乾燥時間では比較的大きな差が存在するのに対して、長い乾燥時間になるとその差は小さくなっていき、960 分では零以下になっている。

高分子ガラスが非平衡状態にある時、ガラス転移温度近傍でのアニーリングによってエ

ンタルピー緩和、もしくは体積緩和が生じることが知られている。これらは、ガラス転移温度以下で凍結された分子配置（ガラス状態）が、アニーリングによって時間と共に徐々に解消し、その温度における熱力学的平衡状態の値に近づこうとするために生じる。木材の構成成分であるリグニンは、無秩序な分子配置・配列を持つ一種の高分子ガラスと考えることができる。また、木材から単離され乾燥状態で測定されたリグニンの熱軟化温度が 150°C 付近に存在することを考えれば、軟化現象とガラス転移温度が直接的に結びつくものではないものの、本実験においては飽水木材の乾燥後の保持時間の間にアニーリングの効果が現れたものと推察される。すなわち、飽水状態からの乾燥によって木材内に蓄えられたひずみ・応力が、乾燥後に徐々に解消され、微細構造の緊密化が生じたと考えられる。微細構造が緊密化する、換言すると、分子配列・構造のパッキングにより動的熱容量が低い値を示したといえる。なお、この  $\Delta C_p$  は、高分子の緩和過程の研究で対象となる過剰熱容量に相当するものであり、このような熱力学的量を秩序パラメータとして高分子の非平衡状態についての種々の検討がなされている。木材についても、本研究で得られた結果を踏まえて、ガラス転移と緩和過程の検討をすすめることにより、実際の乾燥や熱処理の条件設定に有効な指針を与えるべく更なる検討をすすめる。特に、温度変調 DSC 測定により得られる動的熱容量や Non-reversing Heat Flow と呼ばれる一種の緩和現象に由来する熱流変化に着目した木材の微細構造変化について、温度、保持時間、昇・降温速度などの影響を考察することが有用であると思われる。

図 7 に、乾燥時間 30 分を経た木材の動的粘弾性挙動を示す。結果には、1st において 105°C に到達した時点での粘弾性的性質 ( $E'$  および  $E''$ ) を 100% として規格化した Relative  $E'$  および Relative  $E''$  ならびに、 $\tan \delta$  を示している。これまで引張力付加での DMA 測定によって報告されている挙動と同様の結果を、圧縮力付加の DMA 測定でも得られることがわかった。すなわち、乾燥後の初めての昇温時 (1st) の  $E'$  は測定温度域にわたり低下傾向を、 $E''$  は増加傾向にあり、その後の昇温サイクル 2nd、3rd と異なる傾向を示した。これは、1st の昇温によって乾燥時に生じた微細構造内のひずみの解消がなされたためと解釈されている。 $\tan \delta$  においても、1st が特異な挙動を示すことが十分に確認できるため、この特異挙動に関して考察するうえで、図 8 に  $\tan \delta$  に及ぼす乾燥時間の影響について示す。いずれの乾燥時間を経た木材についても、1st における特異挙動は認められた。また、乾燥時間が短くなるにつれて、おおよそ 140°C 以

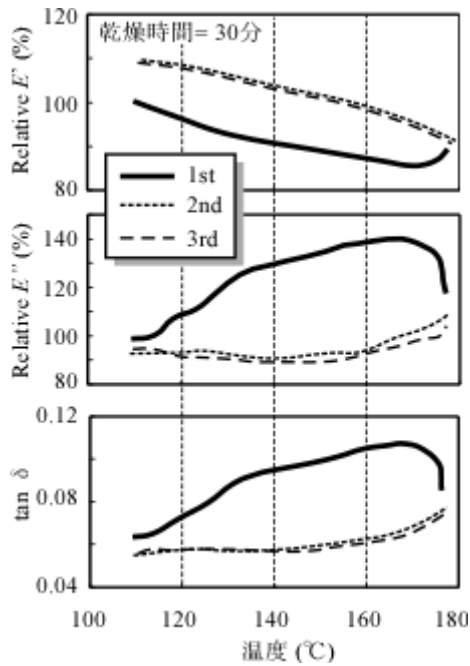


図7 動的粘弾性挙動に及ぼす乾燥時間の影響

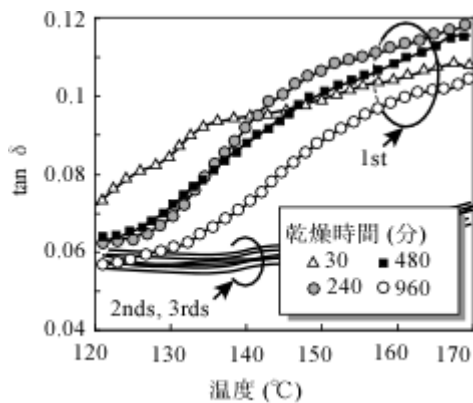


図8 損失正接  $\tan \delta$  に及ぼす乾燥時間の影響

下の温度域で  $\tan \delta$  の高い傾向を示すことがわかった。このことは、乾燥によって木材の微細構造中に蓄えられたひずみ・応力が、その後の乾燥保持の間に徐々に解消していることを示すものと判断される。また、動的熱容量の差として示した図6と図8の  $\tan \delta$  の結果(2nd との差は考慮していない)を比較すると、1st で生じる特異挙動に同様の傾向があることがわかる。このことから、木材の昇温時の吸・発熱挙動ならびに動的熱容量の変化から考察した、熱力学的状態差によって生じる微細構造の変化は、粘弾性挙動の観点からも同様に解釈されると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① 三木恒久、杉元宏行、金山公三、神代圭輔、古田裕三、大越 誠、105~180℃の温度域における木材の吸・発熱および動的粘弾性挙動に及ぼす乾燥保持時間の影響、材料、査読有、60巻4号(2011)、300-305。

〔学会発表〕(計5件)

- ① 三木 恒久、関 雅子、中谷 留美子、杉元 宏行、金山 公三、木材の微細構造変化に関する熱的考察(乾燥木材のエンタルピー緩和)、第61回日本木材学会大会、2011年3月18日、京都市。
- ② 三木 恒久、杉元 宏行、金山 公三、木材の微細構造変化に関する熱的考察(温度変調DSCを用いた温度履歴の検討)、第60回日本木材学会大会、2010年3月18日、宮崎市。
- ③ 三木 恒久、杉元 宏行、金山 公三、木材の微細構造変化に関する熱的考察(温度変調DSCを用いた緩和現象の検討)、日本木材学会中部支部大会、2009年10月29日、金沢市。
- ④ 三木 恒久、杉元 宏行、金山 公三、木材の微細構造変化に関する熱的考察(IV)―熱履歴の影響―、日本木材学会中部支部大会、2008年11月13日、名古屋市。
- ⑤ 三木 恒久、杉元 宏行、金山 公三、木材の微細構造変化に関する熱的考察(III)―成分離脱処理の影響―、日本木材学会中部支部大会、2007年11月15日、富山県射水市。

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

三木 恒久 (Tsunehisa Miki)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：20415748