

令和元年6月21日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K07807

研究課題名(和文) ヒドロキシアパタイトの生成反応を活かした無機質複合木質材料の基礎的研究開発

研究課題名(英文) Basic research on inorganic wood composites utilizing the reaction of hydroxyapatite formation

研究代表者

梅村 研二 (Umemura, Kenji)

京都大学・生存圏研究所・准教授

研究者番号：70378909

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ヒドロキシアパタイトの生成反応を考えると、接着剤を用いずに無機質複合木質成形体を作製できる可能性がある。そこで、本研究ではまず硝酸カルシウムとリン酸水素二ナトリウムの懸濁液に木粉を混合し、乾燥後に熱圧することで無機質複合木質成形体の作成を試みた。混合割合や熱圧条件が成形体の物性に及ぼす影響を調べ、最適製造条件を明らかにした。成形体中の無機物を解析した結果、モネタイトの可能性が高いことを明らかにした。さらに、リン酸塩としてリン酸水素二アンモニウムを用いると、低い熱圧温度で優れた成形体が得られることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、無機質複合木質成形体の作製において、ヒドロキシアパタイトの生成反応を利用することで、接着剤を用いない新たな手法の開発を試みた。検討の結果、高い耐水性を有する成形体を得ることに成功した。また、生成した無機物を分析したところ、当初の予想とは異なるリン酸カルシウムであることが推察されたが、木材と複合化していることを確認した。また、原料のリン酸塩の種類を変えると、さらに物性に優れた成形体得られることを明らかにした。このような知見は、脱化石資源やバイオマスの有効利用を考慮した新たな開発手法として学術的、社会的に大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)：When calcium nitrate and a phosphate are dissolved in water, nitrate and nitric acid are formed as by-product in addition to phosphate compound such as hydroxyapatite. According to previous researches, it is known that the by-products contribute to self-bonding of wood. In this research, manufacture of inorganic-wood composite moldings was attempted using calcium nitrate and a phosphate. Wood powder was added to a suspension of calcium nitrate and phosphate, and the mixture was dried and hot-pressed. The optimum manufacture condition was clarified by investigation of effects of mixture content and press condition on the physical and mechanical properties of the moldings. Based on the result of analyzing the inorganic substance, the existence of monetite in the molding was inferred. Furthermore, when diammonium hydrogenphosphate was used, good molding was obtained under low press temperature.

研究分野：木材接着、木質材料

キーワード：ヒドロキシアパタイト モネタイト 硝酸カルシウム リン酸水素二ナトリウム リン酸水素二アンモニウム 無機質複合木質成形体

【供試材料】(1)と同じ材料に加え、リン酸水素二アンモニウムは60 で15時間減圧乾燥させた。

【無機質複合木質成形体の作製方法】

(1)や(2)と同様に、硝酸カルシウムとリン酸化合物のモル比が約1.6となるように加え、懸濁液を調製した。その後、硝酸カルシウムとリン酸化合物の混合添加率が20wt%となるように木粉を添加し、乾燥、解砕後、熱圧温度120~220、熱圧時間10min、圧縮圧力4MPaでダンベル型成形体を作製した。得られた成形体は20、RH60%の条件で一週間養生した。

【無機物のモデル試料の作製】

蒸留水に硝酸カルシウムとリン酸水素二ナトリウムのモル比が約1.6となるように加え、懸濁液を調製した。その後、90のオープンで19時間乾燥させ、さらに220のオープンで20分間加熱してモデル試料を得た。

【評価方法】

■ マイクロフォーカス X 線 CT 分析

リン酸水素二ナトリウムを用いて作製したダンベル型成形体の端部(20×20×2.8mm)を切り出し、マイクロフォーカス X 線 CT システム(島津製作所製 inspeXio SMX-255CT FPD HR)に供し、管電圧150,155kV、管電流70,80μA、有効視野28.2,7.9mm、ボクセルサイズ0.028,0.008mm/voxelの条件で撮影した。

■ X 線回折分析

無機物のモデル試料をデシケータ内で乾燥後、低露点環境で乳鉢により微粉碎したものを X 線回折装置(島津製作所製 XRD-7000)に供し、管電圧40kV、管電流30mA、走査範囲5~70度、ステップ0.02度の条件で測定した。

■ 三点曲げ試験および煮沸繰り返し試験

リン酸水素二アンモニウムを用いて作製したダンベル型成形体を用い、(1)と同じ試験を行った。

4. 研究成果

(1)硝酸カルシウムとリン酸水素二ナトリウムの木粉への添加率が無機質複合木質成形体の物性に及ぼす影響

まず、基礎的知見を得るために、硝酸カルシウムとリン酸水素二ナトリウムの木粉への添加率が成形体の物性に及ぼす影響について、曲げ性能と耐水性から評価を行った。図1に成形体の曲げ強度に及ぼす硝酸カルシウムとリン酸水素二ナトリウム(無機化合物)の添加率の影響を示す。ここで、E0は添加率0wt%、E10~E60はそれぞれ10~60wt%を表している。無機化合物を10wt%添加すると、添加率0wt%の場合に比べて強度が著しく向上することが認められた。また、添加率が20wt%までは強度の向上が認められたが、40wt%以上では低下する傾向を示した。

図2に煮沸繰り返し試験における成形体の耐水性を示す。木粉のみの成形体(添加率0wt%、E0)と添加率10wt%の成形体(E10)は試験中に崩壊し、耐水性を示さなかった。添加率が20wt%以上の成形体は試験後も形状を維持し、耐水性を有することが分かった。E20では各処理での重量変化が大きいが、E40やE60ではこれらの変化が小さくなった。しかし、試験後の重量低下率は、E20<E40<E60で大きくなり、無機化合物の添加率が多い成形体ほど溶出が著しいことが分かった。

これらの結果、無機化合物を添加して成形体を作製すると、力学性能が向上し耐水性も付与されることが分かった。特に、20や40wt%の添加率で優れた成形体が見出された。また、添加率40wt%の成形体のFT-IRを測定した結果、1384、1128、1064cm⁻¹付近でピークが確認された。このうち、1384cm⁻¹は硝酸イオン、1128、1064cm⁻¹はリン酸イオン由来のピークと考えられた。煮沸繰り返し試験後の測定では、1384cm⁻¹付近のピークは消失し、1128、1064cm⁻¹は認められた。この結果、成形体中には副成物の硝酸イオンが存在するが、沸騰水中では溶出することが推察された。また、リン酸イオンからヒドロキシアパタイトに代表されるリン酸カルシウムの生成が考えられるとともに、沸騰水中でも成形体に残存することが認められた。

以上の結果、ヒドロキシアパタイトの生成反応を利用して無機質複合木質成形体を作製できる

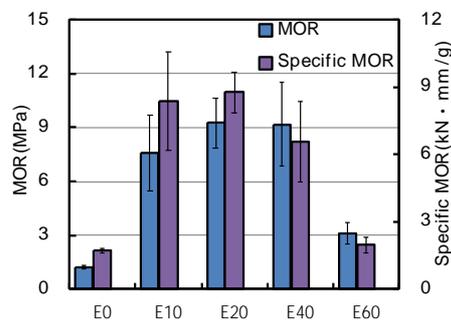


図1. 成形体の曲げ強度に及ぼす無機化合物の添加割合の影響

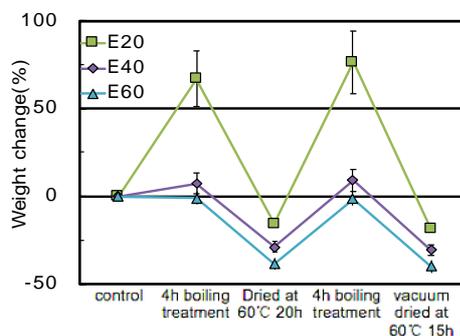


図2. 成形体の耐水性に及ぼす無機化合物の添加割合の影響

ことが分かった。本研究では好ましい化合物添加率は20wt%と40wt%であった。この条件で作製した成形体は優れた耐水性を有することが確認された。

(2) 成形体の曲げ性能および耐水性に及ぼす熱圧条件の影響

(1)では、木粉に対する硝酸カルシウムとリン酸水素二ナトリウムの混合添加率を変えて成形体を作成し、混合添加率が20や40wt%の場合に耐水性に優れた成形体を得られることを明らかにした。そこで次に、無機質複合木質成形体の曲げ性能や耐水性に及ぼす熱圧条件の影響について検討した。図3に混合添加率20wt%における熱圧温度と比曲げ性能との関係を示す。比MORは、160から180にかけて向上することが認められた。しかし、180以上の温度では値の向上は認められなかった。比MOEは熱圧温度の上昇とともに徐々に向上する傾向が認められた。図4に混合添加率20wt%における熱圧温度と耐水性との関係を示す。160で作成した成形体は、処理中に崩壊して耐水性を示さなかった。熱圧温度が高い成形体では、重量変化が小さくなる傾向が認められ、耐水性に優れていることが示唆された。

これらの結果を基に、熱圧温度を220として、熱圧時間を5~20分まで変えて作製した成形体の曲げ性能を調べた結果、熱圧時間5分や7分で若干低く、それ以上の時間ではほぼ同程度の性能を示した。また、耐水性を調べた結果、いずれの成形体も形状を維持したが、熱圧時間5分の成形体では重量変化が大きく、それ以上の時間で作成した成形体はほぼ同じ変化を示した。よって、220の熱圧温度では、10分の熱圧時間で優れた物性を示すことが分かった。

同様に、混合添加率40wt%における熱圧温度と熱圧時間の影響を調べた。その結果、180、10分で作製した成形体が良好な性能を示すことが分かった。しかし、混合添加率20wt%の成形体と比較すると、曲げ性能が低く、煮沸繰り返し試験の乾燥時の重量減少率が大きいことが認められた。

混合添加率を20wt%とし、プレス条件を220 10分とした成形体、および混合添加率を40wt%とし、プレス条件を180 10分とした成形体のFT-IRをそれぞれ測定した結果、硝酸イオン由来のピーク(1384 cm^{-1})やリン酸イオン由来のピーク(563 cm^{-1})が強く現れ、特に硝酸イオン由来のピークは、40wt%の成形体で大きく、より多くの副成物が含まれていることが示唆された。また、煮沸繰り返し試験後でも硝酸イオンのピーク(1384 cm^{-1})やリン酸イオン由来のピーク(563 cm^{-1})が強く現れた。また、カルボニルのピーク(1640~1722 cm^{-1})の変化も確認された。成形体の高い耐水性を考えると、副成物による木材の酸化やそれに伴う自己接着が起こったと考えられる。また、成形体中にはリン酸化合物や副成物が溶出されずに残存していることが示唆された。

以上の結果、混合添加率が20wt%の場合、熱圧温度220、熱圧時間10分で作製した成形体が良い物性を示した。一方、混合添加率が40wt%の場合は、熱圧温度180、熱圧時間10分で作製した成形体が良い物性を示した。両者を比較すると、混合添加率が20wt%の成形体の方が優れた物性を示した。この理由として、高い混合添加率では副成物による木材の劣化が著しくなるためと考えられる。

(3) 成形体中の無機物分析およびリン酸水素二アンモニウムを用いた成形体の作製

硝酸カルシウムとリン酸水素二ナトリウムを用いて作製した成形体中の無機物の分布状態をマイクロフォーカスX線CTで観察するとともに、その成分についてモデル実験による同定を試みた。さらに、リン酸塩として新たにリン酸水素二アンモニウムを用いた場合の成形体を作製し、熱圧温度が曲げ性能や耐水性に及ぼす影響について検討した。

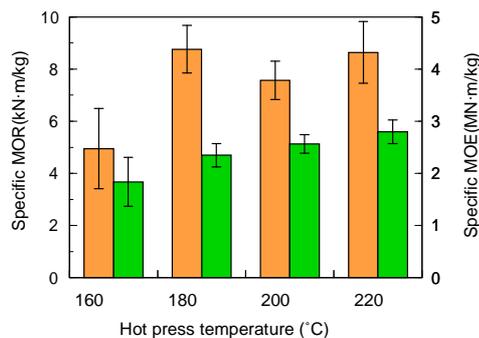


図3. 成形体の曲げ性能に及ぼす熱圧温度の影響

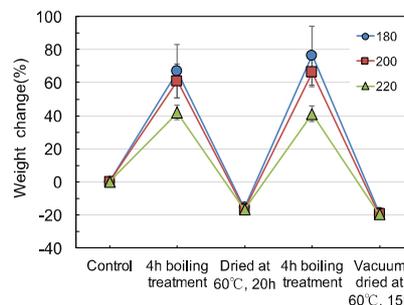


図4. 成形体の耐水性に及ぼす熱圧温度の影響

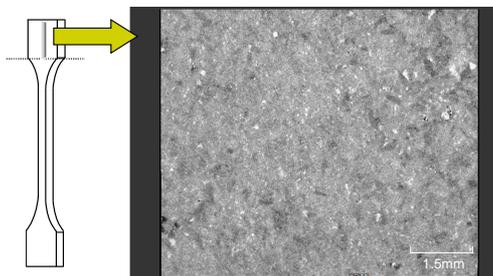


図5. マイクロフォーカスX線CTによる成形体の断面画像

図5にダンベル型試験片端部のマイクロフォーカスX線CT画像を示す。成形体中に白色の無機物がランダムに存在していることが確認され、そのサイズは約0.2mm以下であった。この無機物の同定については、成形体中に占める無機物の割合が低いために、直接分析することが困難であった。そこで、モデル試料を用いてX線回折分析を行った。その結果を図6に示す。得られたピークを解析したところ、モネタイト(CaHPO₄)および硝酸ナトリウムが検出された。モネタイトはヒドロキシアパタイトと同じくリン酸カルシウム的一种として知られており、酸性水溶液下ではヒドロキシアパタイトよりも生成しやすいことが知られている。本研究での硝酸カルシウムとリン酸水素二ナトリウムの懸濁液のpHは約4であったことから、以下のような反応が起こったと考えられる。

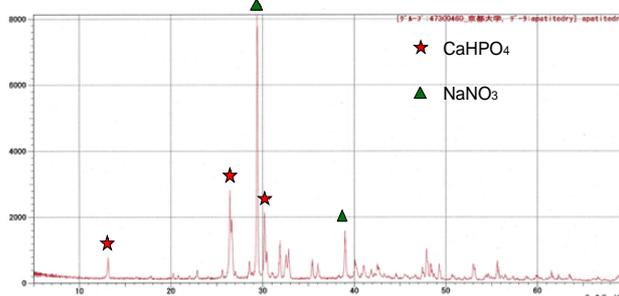


図6．無機モデル試料のX線回折分析



また、成形体作成時の木粉混合物のpHは約5であった。したがって、成形体中の無機物は当初の予想と異なり、モネタイトや硝酸ナトリウムの可能性が高いことが示唆された。

次に、リン酸水素二アンモニウムを用いた成形体の曲げ性能と耐水性について検討した。結果を図7、8にそれぞれ示す。120～160℃で作製した成形体の曲げ性能は、温度が高くなるに連れて徐々に向上したが全体に低い性能を示した。しかし、180℃で作製すると著しく性能が向上した。(2)までの結果と比較すると、低い熱圧温度で高い曲げ性能が得られることが分かった。これは、副成物の硝酸アンモニウムが木材の自己接着に有効に作用したためと考えられる。耐水性について見ると、120℃や140℃で作製した成形体は試験中に崩壊して耐水性を示さなかった。160℃や180℃で作製した成形体は、試験中に崩壊せずに形状の維持が認められた。180℃での成形体は160℃のものに比べて重量変化が小さく、より耐水性に優れていることが認められた。

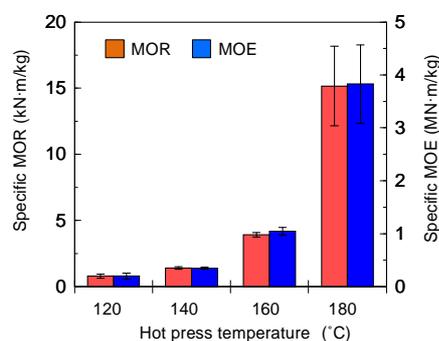


図7．リン酸水素二アンモニウムを用いた成形体の熱圧温度と曲げ性能の関係

以上、硝酸カルシウムとリン酸水素二ナトリウムを用いた成形体の無機物分析の結果、成形体中には0.2mm以下の粒状の無機物が分散していることが確認され、無機物はモネタイトと硝酸ナトリウムの可能性が高いことが示唆された。また、リン酸水素二アンモニウムを用いた成形体では、熱圧温度が180℃の場合に高い曲げ性能を示すとともに、耐水性も優れていることが見出された。(1)や(2)の結果と合わせて考えると、リン酸塩の種類によって副成する硝酸塩が異なり、これが熱圧条件や成形体の物性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

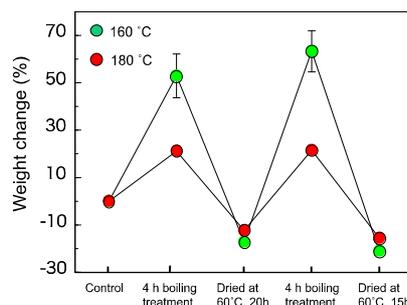


図8．リン酸水素二アンモニウムを用いた成形体の熱圧温度と耐水性の関係

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件) 今後、執筆予定

〔学会発表〕(計3件)

梅村研二、野村光生、田中聡一、金山公三：ヒドロキシアパタイトの生成反応を利用した無機質複合木質成形体の無機物分析と物性評価、第69回日本木材学会大会、(2019)

梅村研二、Yunqi Zhu、田中聡一、金山公三：ヒドロキシアパタイト複合木質成形体の曲げ性能および耐水性に及ぼす熱圧条件の影響、第68回日本木材学会大会(2018)

Zhu Yunqi、梅村研二、金山公三：アパタイトの生成反応を利用した無機・木質成形体の開発、第34回日本木材加工技術協会年次大会（2016）

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：金山 公三

ローマ字氏名：Kanayama Kozo

所属研究機関名：京都大学

部局名：生存圏研究所

職名：教授

研究者番号(8桁)：60356798

(2)研究協力者

研究協力者氏名：田中 聡一

ローマ字氏名：Tanaka Soichi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。