

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23246129

研究課題名(和文) ナノ空隙の吸着サイト改質とマイクロ界面すべり制御による木材の超塑性加工法の開発

研究課題名(英文) Development of superplastic forming of wood by cell-cell slipping mechanism derived from adsorption of functional matters in nano-pore

研究代表者

三木 恒久 (Tsunehisa, Miki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・構造材料研究部門・主任研究員

研究者番号：20415748

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 27,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、産総研で見出した“木材の超塑性挙動”に着目し、微細構造変化の観点から変形メカニズムを解明するとともに、木材の超塑性現象を利用した変形加工技術の開発を目指した。超塑性挙動に及ぼす、木材の非結晶領域に存在するナノ空隙と吸着サイト、細胞間および細胞間層などの界面状態の影響を実験的に検討し、木材の超塑性的変形メカニズムの一部を明らかにした。そして、この現象を利用して、大変形と同時に寸法安定性や強度、難燃性能を付与する『木材の流動成形』の実用化研究を実施した。

研究成果の概要(英文)：Our objective is to develop a plastic forming process using superplastic-like behavior of wood which was firstly found by AIST. Meanwhile the mechanism of such large deformability tried to be revealed by various methods. We could partially understand the large deformability leading to superplasticity of solid wood to investigate the effects of changes in nano-scale pores and adsorption sites in amorphous region as well as interfacial properties such as cell-cell interaction and intercellular layer on the deformation behaviors of solid woods impregnated with various resins. Applying to plastic forming technology of metals based on the obtained results related to deformation behaviors of resin-treated solid wood, arbitrary-deformed 3D products with a better size stability, strength and thermal stability could be fabricated using their improved deformability, which have been hardly prepared by conventional shaping techniques of wood.

研究分野：材料加工・処理

キーワード：木材 塑性加工 界面制御 化学修飾 熱分析 微細構造

1. 研究開始当初の背景

木材の高機能化に関する研究は数多く実施されてきたが、建築材料・部材以外の用途に木質材料が適用されている例は少ない。それは、金属やプラスチックなどの工業材料に比べて、木材そのものが不均質・不均一であること、すなわち、樹種だけでなく個体による力学的性質のバラツキが大きいために、得ようとする製品の特性・品質制御が困難であることに要因がある。また、木材を構成する細胞壁は、結晶性セルロースの間に非結晶のヘミセルロース、リグニンが充填した複雑な複合高分子構造を有し、さらにそれが高次構造を成すために、材料科学に基づいた木材物性の発現に関して未だ不明な点が多いことも物性制御を困難にしている。したがって、ナノ～マイクロレベルの木材の微細構造とマクロな物性を関連づける研究が必要であり、このような微細構造の観点から種々の加工・処理条件を最適化する“木質系材料の加工・処理技術”の確立は、今後、工業材料として木材を利活用するためには必須となる。

本研究グループでは、木材の工業材料化を図るべく、微細構造の観点から木材物性を制御しようとする研究開発に取り組んでいる。一連の研究の中で数年前に発見した“木材の超塑性的変形挙動”は学術的にも非常に興味深く、また実用面でも応用開発が期待される。この現象は、加熱下の木材の圧縮状態において発現し、微視的には個々の細胞の変形→細胞間相互のせん断すべりの発現と伝播によって、図1中の光学顕微鏡像(LT面観察)では、塊状の木材が変形・流動しているように形状が変化するものである。これまでに、国内外を問わず研究の前例がなく、更に、その現象について木材の微細構造の観点からメカニズムを解明し、変形加工に応用しようとする取り組みは見当たらない。

本研究では、近年我々が見出した“木材の超塑性挙動”に着目し、ナノ～マイクロレベルでの微細構造変化の観点から変形メカニズムを解明するとともに、木材の超塑性現象を利用した変形加工技術への応用を目指す。

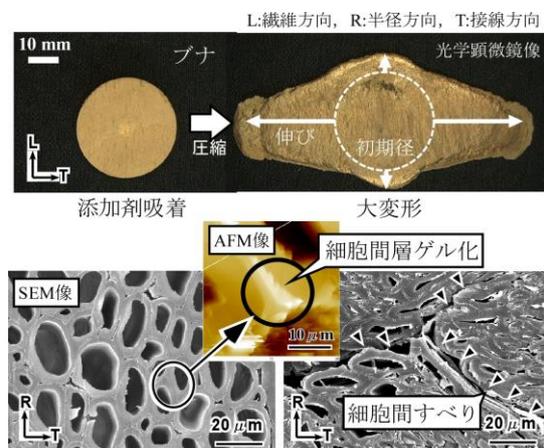


図1 流動変形の概要

これまでの各種の検討により、木材の超塑性挙動は、温度・水分などの環境が大きく変化する過程(非平衡状態)において顕著に生じること、変形が非結晶成分を多く含む細胞と細胞の界面で生じるマイクロレベルのすべりによる細胞相互の位置変化の蓄積であることを見出している。一方で、サブナノ～ナノレベルの空隙が木材の非結晶領域に存在し、その空隙サイズが環境変化により変化すること、この空隙サイズの変化には、水酸基を始めとする吸着サイトが関係することも確認している。また、温度や水分変化に対する非結晶成分と結晶成分の応答に時間的な差が存在することなども見出している。

したがって、温度・湿度などの環境変化によって、すべりの起点となる吸着サイトの状態・空隙サイズが変化し、結晶・非結晶の界面に環境変化率に対応する応力が生じる。この状態下において外力が作用することによって、非結晶成分を多く含む細胞間で顕著な、すべり変形が生じ、木材の超塑性的変形挙動が発現すると推察している。しかしながら、以上の解釈は、それぞれ断片的な研究結果からの推察に過ぎず、この超塑性変形に着目した微細構造変化に関する研究成果の蓄積が必要である。さらに、積極的にこの現象を利用して変形を制御するためには、超塑性変形挙動のメカニズムを解明したうえで、“ナノ空隙および吸着サイトの制御技術”や“吸着物質の検討”などの応用面からの基礎的研究も重要と考えられる。

2. 研究の目的

木材の超塑性現象のメカニズムに関して進めてきた基礎的検討を踏まえ、工業的に活用するためには、以下の4ステップが必要かつ最適と考えた。本研究では、以下の(1)~(4)について明らかにすることが目的である。

(1) ナノ空隙の把握と制御：超塑性現象発現に必要な材料内部における「すべり面」生成の起点となるナノ空隙の量や大きさが、主に温度や含有水分等の「履歴」によって変化することを見出したので、詳細かつ定量的に把握する。

(2) 吸着サイトの把握と制御：材料内部には各種物質が吸・脱着するが、これには上記(1)のナノ空隙の影響が大きいことを見出したので、この空隙に存在する吸着サイトを化学修飾し、良好な変形(流動)特性を有するすべり面を実現する。

(3) 界面すべりの制御：空隙が多く分布する細胞間層がすべり面となるが、細胞形状に由来する顕著な異方性を考慮した試験装置を試作し変形特性を定量化する。

(4) 高機能化条件の最適化：成成品の高機能化として、寸法安定性、強度、難燃性等も要求されるので、超塑性発現に加えてこれらの性能を付与するナノ空隙、吸着サイト、吸着物質の最適化を行う。

3. 研究の方法

(1) ナノ空隙の把握と制御：水銀圧入法やガス吸着測定を用いて、木材の各種履歴ならびに処理による空隙量とその分布の変化を定性・定量的に検討する。

(2) 吸着サイトの把握と制御：木材中の水酸基に吸着する機能化物質として、低分子フェノール樹脂 (PFR)、低分子メラミン樹脂 (MFR)、ポリエチレングリコール (PEG) を用いて、(1)の検討と吸着により生じる外部寸法ならびに質量変化 (膨潤) についてのデータを蓄積する。一方で、木材中の水酸基を疎水性に化学修飾し、ポリメタクリ酸メチル (PMMA) などの疎水性樹脂の吸着サイト・空隙への導入も行う。PFR、MFR で処理された木材は熱硬化性を、PEG、PMMA で処理された木材は熱可塑性を示すことになる。

(3) 界面すべりの制御：加熱下での自由圧縮試験によって、界面すべりによって生じる流動変形挙動を比較的良好に検出できることを見出したので、この試験方法によって(2)で処理された樹脂含浸木材の変形特性の評価を行う。すべり変形メカニズムについては、局所物性変化 (走査プローブ顕微鏡)、分子構造変化 (X線回折測定、顕微赤外線分光法、核磁気共鳴分光法など) の観点から考察する。

(4) 高機能化条件の最適化：いずれの樹脂も、含浸処理により木材中へ導入するが、その際の含浸条件や養生条件の適正化も、得られる樹脂含浸木材の各種特性に影響を与えるため、用いる樹脂のキャラクタリゼーションと含浸プロセスの最適化についても実用上重要なため検討する。木材中での樹脂の良好な重合・硬化を施すための温度条件についても熱分析などの手法を用いて検討する。樹脂含浸木材の成形によって得られるサンプルの各種物性を評価し、実用化のための課題の抽出を行う。

4. 研究成果

(1) ナノ空隙の把握と制御：PFR の含浸処理に伴う木質細胞組織 (ヒノキ) 変化の一例を図2に示す。無処理材 (WPG0) と重量増加率 47% (WPG47) の含浸処理材の木口面 SEM 写真を比較すると、樹脂含浸によって

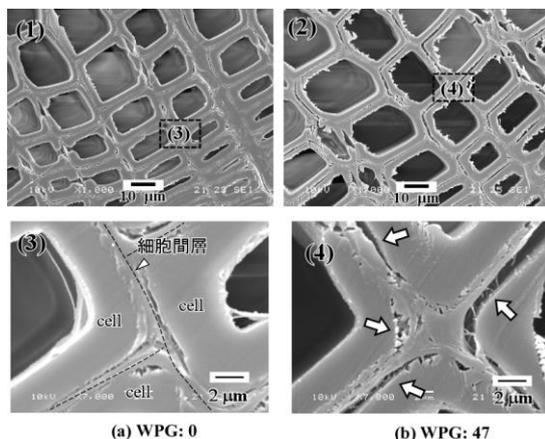


図2 含浸前後の木質細胞・組織変化

細胞間層に隙間が生じていることがわかる。乾燥処理のみを受けた無処理材については、細胞壁 (cell) 同士は細胞間層で強固に接着されているために細胞間に隙間を生じることはないが、分子量 350~400 程度の PFR を含浸した木材では、細胞間層での接着力が弱まり、乾燥時に剥離したものと考えられる。

図3に、水銀圧入法から得られた無処理および PFR 含浸木材の空隙 (細孔径) 分布を示す。上述の SEM 写真では確認することの難しい 100nm 以下の細孔径の分布において、無処理材では、約 24nm のピークと測定限界の 5nm 以下にナノ細孔の存在が確認された。前者は、主に、細胞間の通導組織である有縁壁孔に由来し、後者は細胞壁や細胞間に存在する細孔と考えられる。含浸処理によって、有縁壁孔は閉塞されるなどの理由で消失もしくは、半閉塞状態でより小さな細孔径へと変化したと思われる。一方、細胞壁内や細胞間に存在する 10nm 以下の細孔は、含浸処理により確実に増加した。さらに、ガス吸着測定の結果からは、サブナノオーダーの空隙量が熱履歴によって変化することを見出し、この変化が及ぼす熱特性へ影響について検討している。ナノおよびサブナノオーダーの空隙は、含浸処理や各種履歴によって刻々と変化していくことを見出し、またそれらが積算されて生じる細胞間隙の増加によって、(2)(3)で示す変形能は大きく変化することを見出した。

(2) 吸着サイトの把握と制御：自らの分子構造に水酸基を持つ PFR、MFR および PEG は、水を溶媒として木材中へ導入され、細胞壁への浸入によって顕著な膨潤が生じた。一方で、水酸基を持たないメタクリル酸メチル (MMA) などは、予め木材にアセチル化などの疎水化を施しておくことで細胞壁への浸透が良好になり細胞壁内で重合し PMMA になって膨潤した。これら樹脂によって処理された含浸材 (ヒノキ) の昇温時の粘弾性挙動を図4に示す。図中には、含浸処理後一回目 (1st) と二回目 (2nd) の結果を示しており、一回目では樹脂の重合ならびに硬化に伴う貯蔵弾性率の変化が見られる。無処理材 (Unt) では、1st 昇温で測定温度域におけ

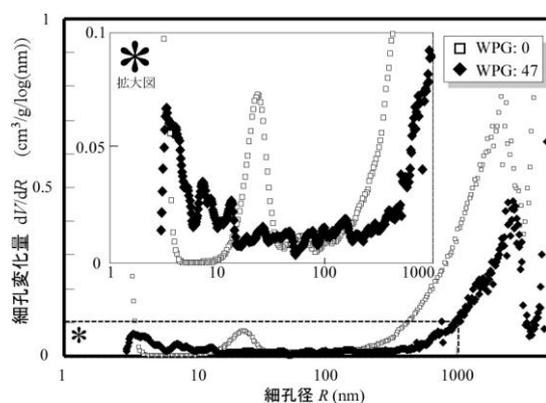


図3 含浸前後の細孔分布

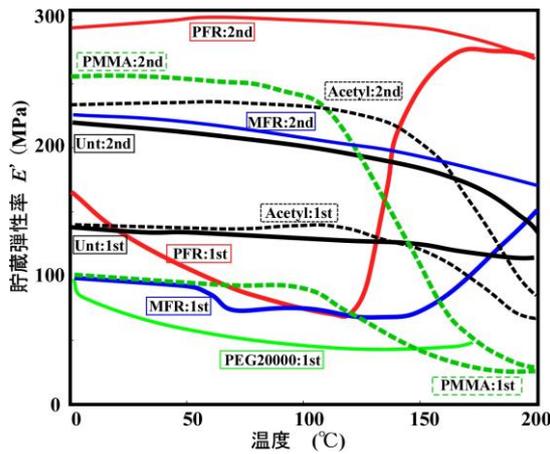


図4 各種含浸材の粘弾性挙動

る貯蔵弾性率の顕著な変化は見られないが、2ndでは、乾燥・加熱による弾性率の向上が見られた。樹脂を含まない場合は、種々の変化が生じた。具体的には、1st 昇温過程においては、PFR および MFR では、100°Cまでの温度域で顕著な軟化を示すとともに、PFR では 130°C以上で、MFR では 150°C以上で顕著な硬化を示した。2nd 昇温過程では、PFR、MFR とともに硬化が完了し顕著な変化は見られない。PEG (分子量 20000) では、昇温につれて、PFR、MFR に比べてより軟化した。アセチル化材は、無処理材と同程度の弾性率を示しながら、高温側で若干の軟化が見られた。アセチル化を施した後に PMMA を導入した材は、100°C以上で軟化を示すとともに、2nd 昇温においては、室温~100°Cまでの領域では大幅に弾性率が向上しているが、それ以上では再び軟化する顕著な熱可塑性の性質を示した。アセチル化処理を施さずに PMMA を導入した場合、細胞壁への浸透が生じずに、粘弾性挙動は無処理と同様の傾向であった。このように、木材の水酸基ならびにその修飾と樹脂との相互作用によって、木材の軟化特性を種々に制御できることがわかった。

(3) 界面すべりの制御：通常、木材の流動現象は、細胞壁が圧縮座屈し、内腔が閉塞したのち生じる。最も簡単な方法として、図5中に示した試験片側面を拘束しない状態での加熱下自由圧縮法が木材の圧縮特性、流動挙動を良好に評価できることを見出した。

図5に、工具温度 150°Cにおける含浸材の自由圧縮試験時の変形挙動の例を示す。参照試料として、飽水状態の木材を示す。木材中の物質の存在箇所および量は、導入しようとする物質の大きさや極性、導入方法によって異なる。分子量が小さく極性の高い水の場合は、液体状態で細胞内腔から細胞壁への拡散が容易であるため、細胞壁内および細胞間層、さらには内腔にも十分存在することができる。飽水状態は、細胞内腔まで水で満たされた状態であり、木材乾燥重量に対する水の重量である含水率は 230%程度になる。一方、

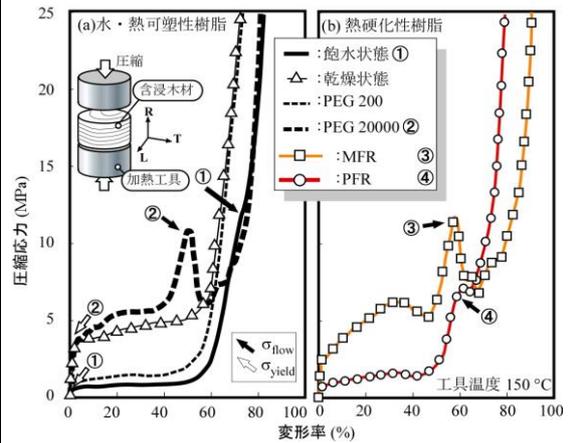


図5 各種含浸材の変形挙動

PEG、MFR および PFR の場合は、水溶液の状態にして木材に含浸し、その後、溶媒である水を乾燥・除去する。このとき最終的に木材中に残存した PEG は分子量に依らず木材乾燥重量に対して 65~78%程度、MFR で 75%程度、PFR で 95%程度であった。ただし、分子量の大きな PEG6000 以上では、細胞壁内だけでなく細胞内腔への充填も確認された。比較的分子量の小さな MFR や PFR については、主に細胞壁に浸透・拡散し、細胞内腔への充填はほとんど見られなかった。飽水木材を加熱圧縮すると、太線のように、ポラス材料で特徴的なプラトー領域が圧縮変形率 約 60%程度まで見られる。その後、細胞内腔が押し潰され、閉塞状態になると、急激に圧縮応力が増加した。この圧縮実験では、木材半径方向に圧縮力を付与し端面（接線および繊維方向）での拘束のないため、側方への変形が自由である。そのため、側方拘束がある場合には見られない接線方向への変形が図中①で見られた。このとき、細胞間すべり（流動）が生じ始めた。細胞壁内に十分浸透可能な PEG200 を含浸した木材（細い点線）の場合では、流動現象は本実験の圧力レベルでは生じなかった。この変形挙動は、全く水を含まない乾燥状態の木材でも同様であった。ただし、プラトー領域に移行する応力 (σ_{yield}) は、乾燥木材では飽水木材の 5 倍程度になった。一方で、細胞壁への浸透・拡散が困難と言われる PEG20000 (太破線) では、乾燥木材と同程度の σ_{yield} を示すが、プラトー領域が終了した後の急激な応力増加の過程において、②のような急激な応力低下が見られた。これらの極大点において、流動が生じ始めた。流動が発現する圧縮応力 σ_{flow} のレベルを見ると、飽水状態①と高分子量 PEG 存在状態②ではほぼ同程度であるため、高分子量 PEG での流動は微量の水の存在が影響しているものと考えられる。さらに、高分子量 PEG は、細胞内腔へも充填が見られたため、流動は低い変形率で発現した。PEG の分子量の違いによって流動現象の発現状況が異なる理由は、未だ明確ではないが、

σ_{yield} が乾燥状態に比べて明確に低下している低分子量 PEG は、細胞壁と細胞間層の双方ともを膨潤・軟化させる効果を持つものに対して、高分子量 PEG は、非結晶成分の多い（自由体積の多い）細胞間層のみを選択的に軟化させている可能性も考えられる。

熱硬化性樹脂 MFR、PFR を含浸した木材においても、同様の接線方向への変形挙動③④が見られることがわかる。熱硬化性樹脂を用いることで、変形後の形状・寸法安定性の付与だけでなく細胞間すべりによって生じた微小クラックを接着し成形体の高強度化を図ることができる。MFR を含浸した木材③については、 σ_{flow} および σ_{yield} は、高分子量 PEG を用いた場合と同程度であるが、PFR を含浸した木材④では、 σ_{flow} および σ_{yield} ともに、大きく低下していることがわかる。これは、PFR の導入によって、細胞壁の膨潤・軟化に加えて、細胞間層と細胞壁が剥離しやすい状態になったためである。MFR と PFR の分子量が双方とも細胞壁に浸透・拡散が可能なサイズであるが、流動挙動に差が見られたのは、PFR と木材構成成分のリグニンの分子構造に類似する部分があるため、親和性が高いことに由来する。

熱可塑性樹脂である PMMA を含浸させた木材では、多数回の押し出し成形が可能であることを示した。このとき、成形回数を経るにつれて、押し出し荷重が低減し樹脂と木材との馴染みが良くなっていくことが認められた。

以上のように、木材に含浸させる添加剤によって流動挙動ならびに得られる成形体の機械的・物理的性質を変化させることができるため、更なる高機能化を図るために添加剤開発は今後ますます重要となることがわかった。

一方、流動変形において核となる細胞間でのすべりメカニズムにおいて重要な要因となる、細胞と細胞間層の物性値の差を走査プローブ顕微鏡で検出している。図 6 に結果の一例を示す。乾燥→飽水状態の変化で細胞間領域において高さ方向の局所的膨潤 (Height image : 明部) と同時に、位相像 (Phase image : 暗部) においては、乾燥状態に比べて極めて大きな位相遅れが細胞間領域で生じることを示した。さらに、細胞間領域におけるナノインデンテーションによって、定量化できることを見出した。

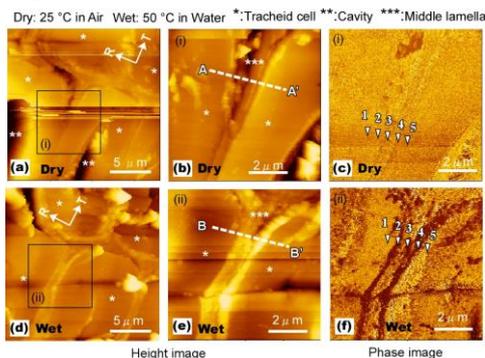


図 6 局所物性評価 (走査プローブ顕微鏡)

(4) 高機能化条件の最適化：この流動現象を用いて、塊状の木材に対して種々の塑性加工の適用を試みてきた例を図 7 に示す。以下の成形においては、木質細胞間のすべり現象を促進させることに加えて、すべり変形後の形状安定性を向上させるために、PFR を 30% 程度含有させた木質系材料を用いた。図 7(a) に示す金型を用いて、側方押し出し加工によって厚さ 2mm の薄板を成形した。写真に示すように、パンチストロークの増加に伴い、木材がキャビティ内に流動し押し出された。この成形において、木材の繊維方向を配向させることによって、曲げ強度 160MPa を超える板材が得られた。図 7(b) には、射出成形の例を示した。適切な添加剤を含浸させることによって、除去加工では作製困難な形状を成形によって比較的短時間で付与することが可能になった。さらに、この技術を用いれば、図 7(c) の後方押し出し加工例のように、成形と同時に接合もなされるため、異種材 (マツ・タケ・ウメ) やエレメントサイズに関係なく成形できることも優れた点である。

現在、関係企業と連携し、種々の用途へと展開可能な流動成形技術の実用化研究を実施している。

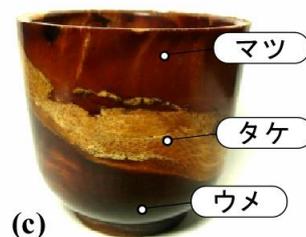
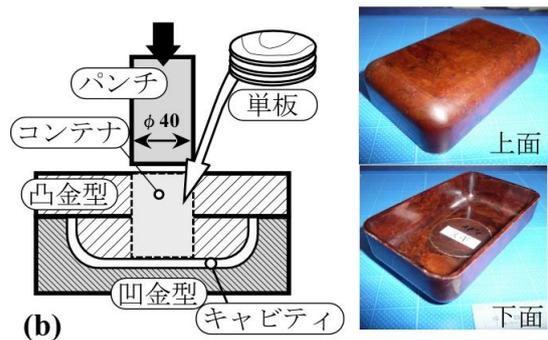
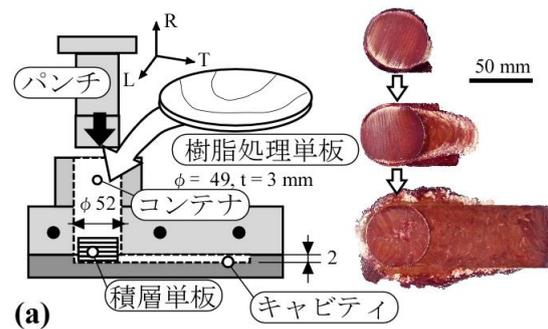


図 7 流動成形の実用化例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 29 件)

① Tsunehis Miki, Rumiko Nakaya, Masako Seki, Soichi Tanaka, Nobuo Sobue, Ichinori Shigematsu, Kozo Kanayama, Large deformability derived from a cell-cell slip mechanism in intercellular regions of solid wood, Acta Mechanica, 査読有 2016, 1-8.

DOI: 10.1007/s00707-015-1523-z

② Masako Seki, Soichi Tanaka, Tsunehis Miki, Ichinori Shigematsu, Kozo Kanayama, Extrudability of solid wood by acetylation and in-situ polymerization of methyl methacrylate, bioresources 査読有, vol. 11(2) 2016, 4025-4036.

DOI: 10.15376/biores.11.2.4025-4036

③ Tsunehis Miki, Hiroyuki Sugimoto, Ichinori Shigematsu, Kozo Kanayama, Superplastic deformation of solid wood by slipping cells at sub-micrometer intercellular layers, Int. J. Nanotechnology 査読有, Vol. 11, 2014, 509-519

<http://dx.doi.org/10.1504/IJNT.2014.060572>

〔学会発表〕(計 48 件)

① T. Miki, R. Nakaya, M. Seki, S. Tanaka, N. Sobue, I. Shigematsu, K. Kanayama, Flow Behavior of Wood Treated with Melamine Formaldehyde Resin under Non-equilibrium Thermal-compression, 2014 International Conference on Mechanical Properties of Materials, Barcelona, 2014/12/18 (Excellent oral presentation award)

② 三木 恒久, 金山 公三, 樹木が構築する天然複合材料である木質素材の階層構造活性化による大変形加工と工業材料への展開, 第3回ネイチャー・インダストリー・アワード, 大阪市, 2014/12/12 (OSTEC 賞受賞)

③ M. Seki, S. Tanaka, T. Miki, I. Shigematsu, K. Kanayama, Repetitive flow forming of wood impregnated with thermoplastic binder, Advances in Materials & Processing Technology Conference, Dubai, 2014/11/18.

④ T. Miki, M. Seki, S. Tanaka, N. Sobue, I. Shigematsu, K. Kanayama, Preparation of wood plastic composite sheets by lateral extrusion of solid woods using their fluidity, 11th International Conference on Technology of Plasticity, 名古屋市, 2014/10/22

⑤ M. Seki, S. Tanaka, T. Miki, I. Shigematsu, K. Kanayama, Effect of thermoplastic binder on flow deformation behavior of wood, 11th International Conference on Technology of Plasticity, 名

古屋市, 2014/10/21

〔図書〕(計 1 件)

① 金山 公三 他共著, シーエムシー出版, 木質バイオマスのマテリアル利用・市場動向, 2015, 第一章.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 8 件)

名称: 植物系材料の成形方法と成形体

発明者: 三木 恒久, 関 雅子

権利者: 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2016-012904

出願年月日: 2016 年 1 月 27 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 2 件)

名称: 植物系材料の成形体製造方法及び植物系材料の成形体

発明者: 三木 恒久, 金山 公三, 杉元 宏行, 関 雅子, 岩田 真治, 宮田 雅彦

権利者: 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特許 第 5550080 号

取得年月日: 2014 年 5 月 30 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ostec-tec.info/01-2/uploads/photos/79.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三木 恒久 (Tsunehis Miki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所

構造材料研究部門・主任研究員

研究者番号: 20415748

(2) 研究分担者

金山 公三 (Kozo Kanayama)

京大大学生存圏研究所・教授

研究者番号: 60356798

重松 一典 (Ichinori Shigematsu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所

構造材料研究部門・研究グループ長

研究者番号: 80357186

関 雅子 (Masako Seki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所

構造材料研究部門・研究員

研究者番号: 70630820

杉元 宏行 (Hiroyuki Sugimoto)

愛媛大学農学部・准教授

研究者番号: 70425742