

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H06122

研究課題名(和文)種々の改質剤を導入した木質素材への電磁波照射・分子振動励起による変形能向上と応用

研究課題名(英文)Improvement of formability of wood impregnated with various chemicals using electromagnetic waves aiming at activation of molecule mobility

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・材料・化学領域・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) 18,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、木質素材の新規加工技術として流動成形技術に着目しその実用化を図った。特に、樹脂含浸など複合化処理を施された木質素材の品質評価方法と高生産化を狙った誘電加熱の成形工程への導入を検討した。木材の樹脂含浸処理によって誘電損失が増大した結果、誘電加熱特性が向上し既存の金型加熱に対して飛躍的に加熱速度が速くなることを実証した。さらに、誘電加熱の作用により含浸木材の圧縮による変形能が向上することが確認された。この変形能の向上には、細胞壁内・細胞間領域に浸透・吸着した含浸樹脂と若干の水の存在位置が重要であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で着目した木質流動成形技術は、木質系素材の変形能を利用した賦形技術であり、汎用の塑性加工(鍛造)用金型とプレス装置があれば、自由な形状へバルク状木材を比較的短時間で成形加工できる。さらに樹脂含浸を併用すれば、木材の高強度化や寸法安定化などの機能化も同時に達成できる。この技術を実用化すれば、日本国内に賦存する木質資源から効率的に、且つ、高付加価値で炭素固定に寄与する伐採木材製品へと転換することができ、環境・経済面を両立する技術の創出につながる。この成果は、持続的社会的形成という大目標のなかで、地下資源由来技術に取って代わることのできる地上木質資源の工業的利活用の促進に大きく貢献できる。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at developing novel plastic forming of resin-impregnated wood composites using their fluidity by introducing electromagnetic waves. Especially, feasibility of rapid production process of the plastic forming of those wood product have been experimentally explored. Based on the dielectric properties of resin-impregnated wood, impregnated wood with higher dielectric loss showed a rapid dielectric heating from inside of the material, and meantime, the deformability was improved. A scanning probe microscopy showed the existence of the resin among cellulose microfibril aggregates in the wood cell and intercellular region. These resin might contribute the improvement of cell-cell deformation as well as intra-cell deformations of the impregnated wood.

By this fundamental approach for applying a dielectric heating onto the metal mold system, problems associate with isolation structure and motions of the metal mold parts were addressed.

研究分野：材料加工・処理

キーワード：木材 塑性加工 複合材料 組織変化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

産総研では、木材の微細構造と物性との関係を種々のアプローチで検討してきたが、その中で、これまでは着目されてこなかった木材の変形様式に、新規の木材の塑性加工の創出の可能性を見出している。それは、特定の応力状態、溶媒存在下で生じる木質細胞間でのすべり変形である。これまで報告されている木材の塑性に關与する“すべり変形 (stick-slip mechanism)”は、細胞内のセルロース結晶とヘミセルロースなど非結晶成分の界面で生じ、湿潤状態で 20%弱の変形能を示す。我々は、この種のすべり現象が、塊状木質素材の場合では特定の雰囲気条件で非結晶成分の多く含まれる細胞間層でも生じることを見出し (Cell-cell slip mechanism)、見かけの変形が 150%以上に及ぶことを示した。更に、木質細胞内の水酸基に比較的寸法の大きな樹脂と水分子を吸着させることによって、小さな変形抵抗 (10 数 MPa) でより大きな変形 (200%以上) が発現すること、成形中に樹脂の架橋によって強度 150MPa を超える成形体も得られることを確認し、バルク状木質素材の新規塑性加工法として『流動成形』を開発した。この方法では、木質細胞同士の変形・接着が主体となるため、分散性や相溶性の問題を考慮する必要はなく、反応させる樹脂の添加量も低く抑えることができる。汎用の塑性加工 (鍛造) 用金型とプレス装置があれば、自由な形状へバルク状木材を比較的短時間で成形加工できるうえ、素材の組織構造・繊維構造が活かされ、独特の木質感や意匠性を持つことも優位点に挙げられる。

この基礎的な研究を実用化レベルに発展させるためには、少なくとも、木材および樹脂などを含浸させた木材のキャラクタリゼーションによる品質管理と実機による高生産プロセスの開発が必要と考えられていた。

2. 研究の目的

本研究では、木質素材の流動成形技術を高度化する目的で、高周波などの電磁波を成形工程に導入することを提案する。この実証のため、木材および着目する電磁波と相互作用する物質を導入した含浸木材の比誘電率・誘電損失特性を調べるとともに、電磁波照射による誘電加熱挙動を実験的に検討する。一方で、電磁波を利用した曲げ加工や圧縮 (圧密) 加工で既に認められている、誘電加熱による均一 (内部) 加熱や高速昇温条件による加工時間の短縮ならびに成形品の品質改善に対する樹脂含浸木材の調製条件の影響を明らかにする。樹脂などの改質剤を導入した木質素材について電磁波条件を適切に選択することによって、流動成形の高速化だけでなく、変形能を向上できる可能性を見出すことを目的とする。

3. 研究の方法

(1)木材・含浸木材の誘電特性 ヒノキ単板から繊維 (L) 方向に連続した試料 (20 mm × 20 mm × 厚さ 1 mm) を切り出し、熱硬化性樹脂水溶液の固形分濃度を变化させて減圧・加圧注入法により樹脂を含浸した。このようにして得た樹脂含浸木材について、キーサイト社製 E4991B に 16453A Test Fixture を用いた容量法によって誘電特性を評価した。実際に誘電加熱で使用する周波数帯 27MHz を含む最大 500MHz までの範囲において一定の押付け力のもとで測定を行った。

(2)誘電加熱平板プレス試験による変形挙動の検討 汎用利用可能な 27MHz の高周波を印加しながら平板圧縮試験を行うシステムを試作し、木材および樹脂含浸木材の誘電加熱挙動ならびにその際の変形挙動を調べた。

(3)走査プローブ顕微鏡 (SPM) を用いた局所物性測定 木質細胞への樹脂の浸透・吸着状況を把握する目的で SPM を用いた形状測定、位相測定を行った。

(4)金型成形への課題抽出 誘電加熱方式を導入するためには、金型構造への電極の適正導入・設定が必要である。更に、実際の 3 次元形状の木質流動成形においては、(2) で実施した圧縮試験のように単純な形状ではなく、目的の製品形状に合わせた金型キャビティ形状それらを構成するパーツの距離に変化が生じることになる。この点に関して、研究協力者である高周波装置メーカーとの協議において以下の問題点の検証を行った。

【問題 1】金型間のスパークによる加熱不良：パンチ ダイス間距離 (すなわち電極間距離) が小さい部分に電力が集中する特性がある。金型成形で 3 次元曲面を得ようとする場合、成形初期においてパンチ側面-ダイス側間の距離がパンチ底面-ダイス底間の距離よりも小さくなる (材料占有空間 < 金型間距離)。電極の隙間に木材などから発生する水蒸気等の導体が存在するとその部分においてスパークが発生する可能性があり、その場合、木材自体が加熱できないという問題が生じる。

【問題 2】材料内部の加熱温度ムラ：厚さ分布のある製品形状を作製するためには、プレス時に上下の金型間距離に分布がある金型を使用する必要がある。金型間に材料を配置し高周波を印加すると、金型間距離の分布に応じて加熱ムラが生じる可能性が高い。すなわち、電極間距離が小さい部分に存在する材料が局所的に加熱される可能性がある。

4. 研究成果

(1)木材・含浸木材の誘電特性 乾燥状態の未硬化樹脂 (プリプレグ) を含浸された木材の比誘電率、誘電損失の測定結果を図 1 に示す。(a) から、材料の比誘電率は、樹脂の種類によらず含浸による重量増加率 (Weight per Gain: WPG) と比例関係がある一方で、誘電正接は高い WPG の範囲においてフェノール (PF) 樹脂およびメラミン (MF) 樹脂の違いが認められた。未硬化の樹脂量を比誘電率から推測することができる可能性を示している。誘電加熱に直接的に影響を及

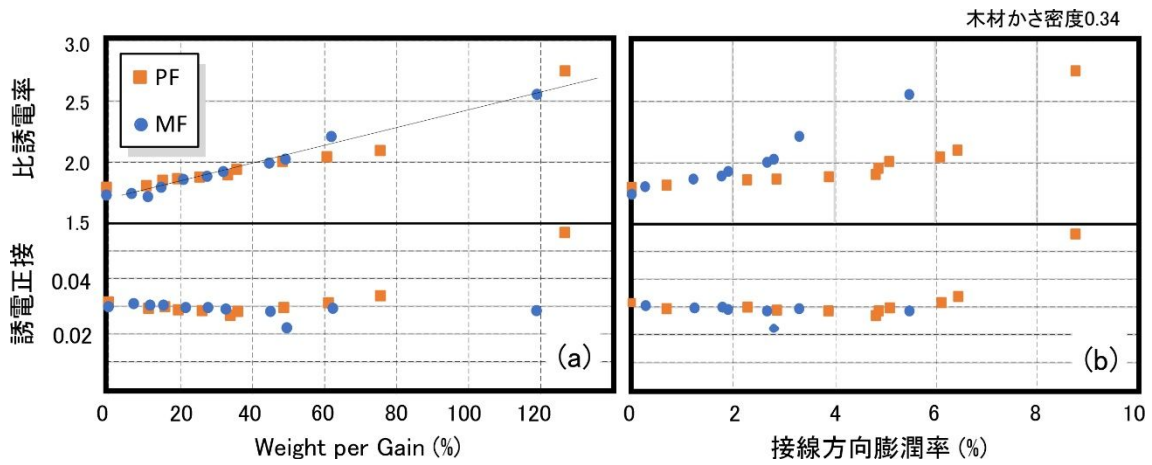


図1 樹脂含浸木材の比誘電特性および誘電正接

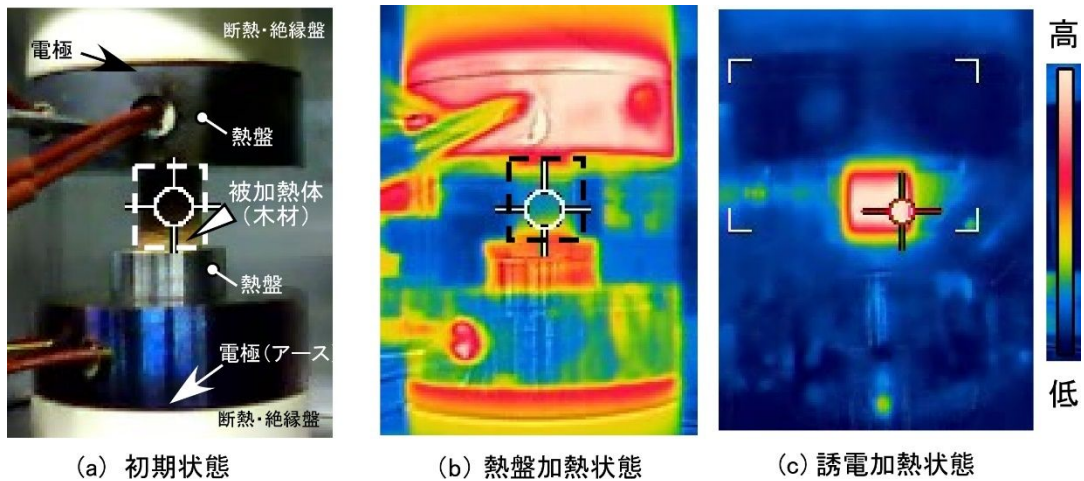


図2 樹脂含浸木材の誘電加熱

ばす誘電正接の増加傾向から判断すると、含浸樹脂が木材内部において熱源として作用するためには、ある濃度以上の樹脂の存在が効果的であると示唆された。(b)に示す樹脂含浸による木材の接線方向膨潤率から結果を見ると、MF樹脂はPF樹脂に比べて少ない膨潤率において比誘電率が増加しはじめている。単位WPGあたりの膨潤率は、PF樹脂のほうがMF樹脂に比べて大きいことを考えると、同じ膨潤率ではあるもののMF樹脂が数多く木材に存在していることが、このような結果となったと考えられる。誘電正接については、膨潤率6%までにおいては、顕著な変化は認められず、それよりも高い領域において増加傾向となった。未硬化状態の含浸樹脂の誘電損失を利用した誘電加熱において、PFを所要濃度以上に木材中へ存在させることが迅速内部加熱につながると予想された。かさ密度0.37程度のヒノキ材でWPG60以上となる場合は、PF樹脂はすでに内腔への沈着が生じていることを考慮すると、誘電加熱には細胞壁内に分散・含浸したPF樹脂よりも、ある程度の塊状に存在するPFの誘電損失が寄与していることが考えられた。

(2)誘電加熱平板プレス試験による変形挙動の検討 図2に加熱方式の違いを示す圧縮試験セットアップ状態の外観写真ならびにサーモグラフィ画像を示す。被加熱体となる木材には、フェノール樹脂をWPG60%以上、膨潤率6%以上となるように含浸したうえで、さらに恒温恒湿室で調湿し含水率を2%程度までに増加させた。(a)に示すように、木材の上下に配置された熱盤(棒ヒーターによる加熱)からの熱伝導により被加熱体に熱を与える方式を熱盤加熱とした。一方で、高周波を印加して誘電加熱を行う場合には、この熱盤を電極ならびにアースとして利用することによって、電極間に挟まれた被加熱体に対して内部発熱を生じさせる。(b)(c)に示したサーモグラフィ画像を比較すると、誘電加熱方式により、被加熱体である木材のみが効率的に内部から加熱されているのがわかる。熱盤加熱の場合では、木材と熱盤との接触面とその近傍のみが温度上昇するばかりで、木材中心部にまで目的温度に加熱するには、相当な時間が必要であった。図3に、誘電加熱を行った際のサーモグラフィから得られる木材試料の表面最高温度の時間変化と圧縮挙動に及ぼす外部加熱(熱盤加熱)と内部加熱(誘電加熱)の影響の例を示す。(a)の針葉樹(ヒノキ)では、30W出力の高周波印加により木材の中心部分の温度が30秒以内で軟化温度の約80に到達したあと、150秒にはPF樹脂の硬化温度となる130を超えた。240秒以上では、逆に温度は低下しているが、これは圧縮率が50%以上(木材のかさ密度が上昇して、熱伝導率が増加した)において温度の低い圧縮工具へと熱が流れたためと考えられる。(b)に示した広葉樹(ケヤキ)の場合も、その傾向は同様であった。圧縮挙動について見ると、太線で示

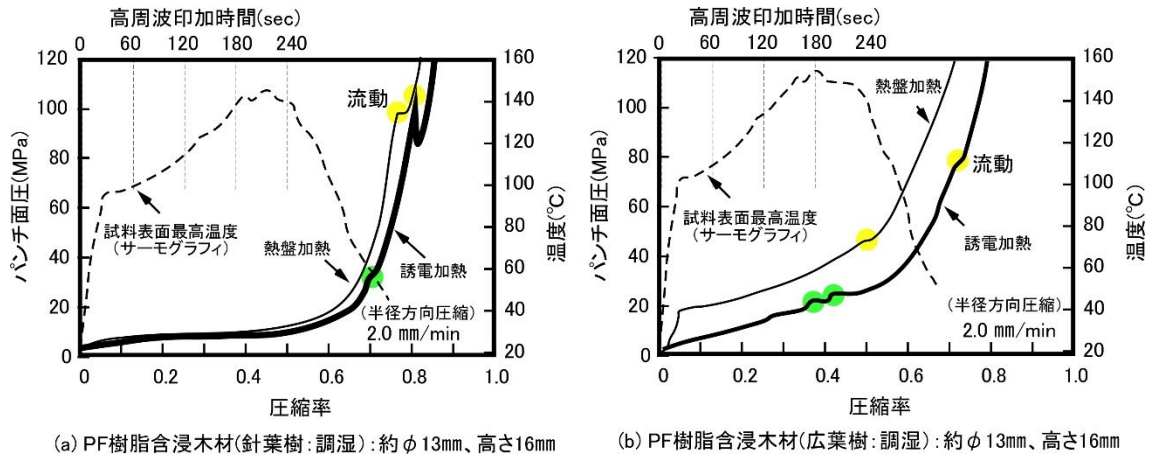


図3 樹脂含浸木材の誘電加熱による温度変化と圧縮変形挙動に及ぼす影響

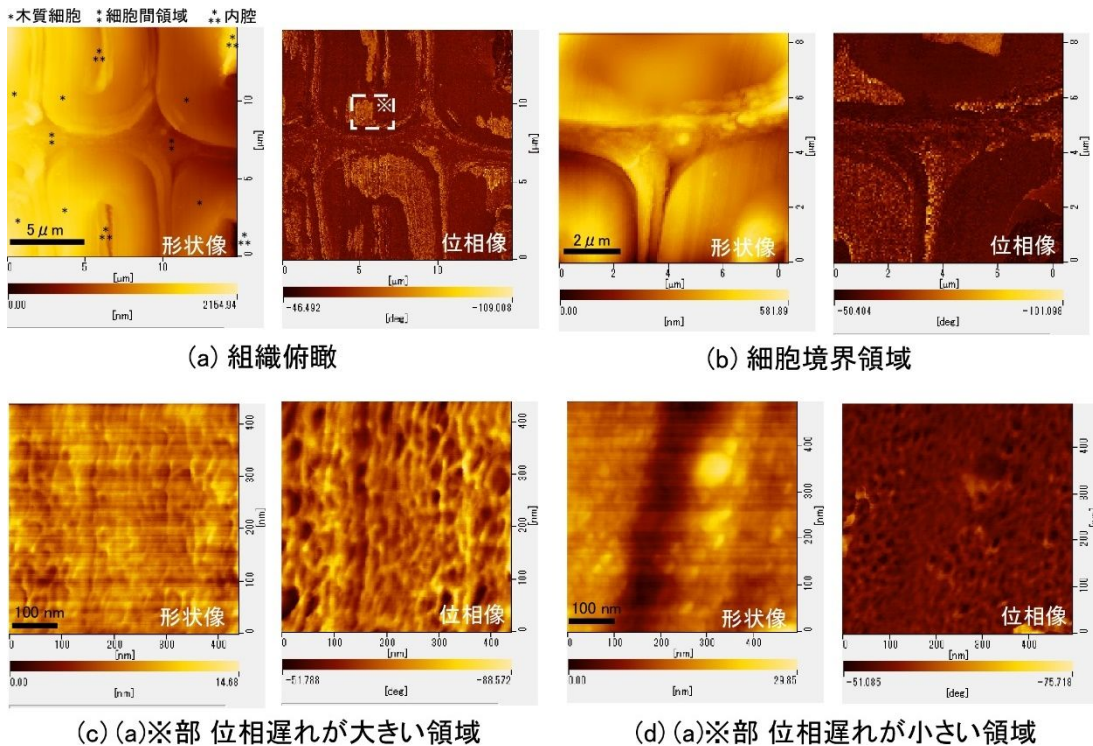


図4 木材のSPM形状像および位相像に及ぼすPF樹脂含浸の影響

した誘電加熱を作用させた場合のほうが、(a)(b)のいずれも場合も最終到達圧縮率が大きくなった。このことは、誘電加熱によって変形能が向上したことを示唆している。更に詳しくみると、かさ密度の低い針葉樹に比べてかさ密度の高い広葉樹は、内部加熱による変形抵抗の低減効果が高いことがわかる。接線方向への変形として見られる流動について、(a)針葉樹の熱盤加熱では、黄色ハイライト部分の約100MPaにおいて面圧曲線に変曲点が認められ、この面圧で流動が生じた。誘電加熱の場合では、緑色ハイライトの40MPa付近で小さな変曲点が生じた後に100MPa付近でローカルピークを示した。緑色ハイライトの変曲点については、内部加熱に起因して木材中央付近が先行して軟化することによる流動変形の開始が生じたか否かの見極めを実施中である。(b)広葉樹の場合、誘電加熱によって木材は内部(中央部)が先行して軟化することによって、熱盤(外部)加熱でみられている明確な降伏点消失し、広い圧縮率の範囲で一様の変形挙動を示した。その間、20MPa付近に複数箇所の変曲点が認められ、これについても変形過程ならびに変形した木材の観察を行うなどして、原因を調べている。

本実験に使用した複数種類の針葉樹、広葉樹のPF含浸材(7種類)すべてについて、高周波印加による誘電加熱によって変形能の向上が認められた。木質流動成形において、これまで金型加熱方式による実用化を進めてきたが、内部加熱方式を導入することによって、金型加熱が必須でなくなり、プレスと同時に成形された木材の冷却できることを考慮すると、高生産化につながる可能性を確認できた。

(3)走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いた局所物性測定 図4にPF樹脂を含浸した針葉樹(ヒノキ)の木口断面のSPM形状像ならびに位相像を示す。なお、これらの像は、樹脂含浸の影響を検討しやすくするために、ミクロトームで仕上げた木口面内において含浸状態が敢えて不均一になるように含浸条件を設定し、その後、気乾状態にまで調湿した試料から得られたものである。

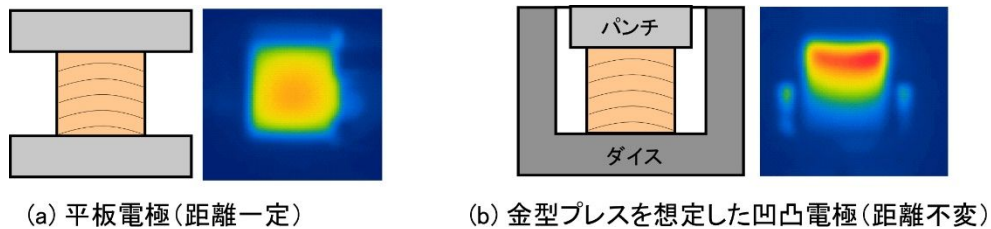


図5 高周波誘電加熱法の木質流動成形用金型への導入検討

(a)形状像に示した木質細胞*とその配列が俯瞰できる領域において、含浸樹脂の存在は主に位相像における位相遅れとして現れる傾向にあった。(a)の位相像についてみると、明度の高い箇所が位相遅れの大きな領域である。位相遅れは、形状の影響も受けるために、明度の高い部分がすべて樹脂の存在を示すものではないが、高低差の小さい細胞壁内においても位相差が大きく生じている箇所が見受けられる。これらの箇所には、ある程度の樹脂が存在していると考えられる。(b)細胞境界に着目すると、形状像ではほぼ同じ明度(高さ)にある細胞壁内ならびに細胞間領域において位相像での位相差が認められる。特に細胞境界中央付近に明度が高いようである。(a)で組織を俯瞰した場合に、細胞壁内で位相差が異なる領域が存在したが、その部分に着目した(c)および(d)についてみると、細胞壁内では直径30nm程度の粒状組織が凝集した構造が双方ともに認められるが、位相遅れの違いは特に粒状組織の界面から発生しているように見受けられた。既報によると、この粒状組織はセルロースマイクロフィブリル断面であることから、樹脂は主にそのセルロースマイクロフィブリルの界面を通じて浸透・含浸されていることが示唆された。この界面状態の変化についての情報を定量化するために、含水率や樹脂率の変化をナノ空隙の観点から評価する手法について熱分析を用いた検討を新たに開始した。

(4) 金型成形への課題抽出 【問題1の検証】 図5に、高周波印加するための電極条件について、成形を想定した代表的な2パターンの工具条件で誘電加熱実験を行った結果を示す。同様の含浸条件で作製された約20mm高さの木材について高周波印可後、180秒後のサーモグラフィ像によると、(a)平板プレスで電極間距離が一定の木材試料は比較的均一に加熱された。これに対して、電極間距離が変化している金型プレス(b)の試料は上半分のみが加熱されるという結果であった。これは、高周波がパンチ底面-ダイス底面よりもパンチからダイス側面に集中したためと推察される。同様に、電極間距離の影響を検討するために、木材試料の高さを変化させて加熱実験を行った。これによると、試料高さが小さくなるほど、試料高さ方向の加熱温度の分布が小さくなった。さらに、試料高さが小さいほど、加熱速度が速いことがわかった。

金型形状の影響【問題2の検証】では、特徴的な3種類の形状をもつ電極パンチを作製し、加熱実験をおこなったが、結局、平型電極が最も加熱速度大きく且つ均一に誘電加熱できることが明らかとなった。

以上のことから、木質流動成形において、金型を電極ならびに加圧工具として用いる場合には、パンチなどのモーション移動と高周波印加のタイミングを十分考慮した条件設定が重要であり、型構造における絶縁箇所の適切な設定やクリアランスの適正化をさらに検討していく必要が生じた。研究期間内での3次元木質流動成形体の製造を行うには至らなかったが、現在、研究協力者である金型メーカーにて、実際に高周波誘電加熱装置を導入した成形プロセスの検討を行っており、補完研究にて試作品を作製する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 M. Nishida, T. Tanaka, T. Miki, T. Ito, K. Kanayama	4. 巻 114
2. 論文標題 Instrumental analyses of nanostructures and interactions with bound water of superheated steam treated plant materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Industrial Crops and Products	6. 最初と最後の頁 1-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 P. Zheng, D. Aoki, M. Seki, T. Miki, S. Tanaka, K. Kanayama, Y. Matsushita & K. Fukushima	4. 巻 8
2. 論文標題 Visualization of solute diffusion into cell walls in solution-impregnated wood under varying relative humidity using time-of-flight secondary ion mass spectrometry	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 9819
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41598-018-28230-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 三木 恒久	4. 巻 1
2. 論文標題 木質系材料を用いた塑性加工技術	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ぶらすとす	6. 最初と最後の頁 20-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 田中聡一、杉野秀明、関雅子、三木恒久、梅村研二、金山公三	4. 巻 67
2. 論文標題 染料水溶液含浸木材の養生における相対湿度を用いた材色の制御	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 767-772
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2472/jsms.67.767	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nishida Masakazu, Tanaka Tomoko, Miki Tsunehisa, Hayakawa Yoshio, Kanayama Kozo	4. 巻 24
2. 論文標題 Instrumental analyses of nanostructures and interactions with water molecules of biomass constituents of Japanese cypress	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 5295 ~ 5312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1007/s10570-017-1507-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Soichi, Seki Masako, Miki Tsunehisa, Umemura Kenji, Kanayama Kozo	4. 巻 63
2. 論文標題 Solute diffusion into cell walls in solution-impregnated wood under conditioning process IV: effect of temperature on solute diffusivity	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Wood Science	6. 最初と最後の頁 644 ~ 651
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1007/s10086-017-1658-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishida Masakazu, Tanaka Tomoko, Miki Tsunehisa, Hayakawa Yoshio, Kanayama Kozo	4. 巻 7
2. 論文標題 Integrated analysis of solid-state NMR spectra and nuclear magnetic relaxation times for the phenol formaldehyde (PF) resin impregnation process into soft wood	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 54532 ~ 54541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7RA11295E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 M. Seki, Y. Yashima, T. Kiryu, T. Miki, S. Tanaka, K. Kanayama
2. 発表標題 Fluidity of Bulk Bamboo Impregnated with Phenol Formaldehyde (PF) Resin
3. 学会等名 2018 Joint Convention SWST & JWRS (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Enomoto, M. Abe, T. Miki, M. Seki
2. 発表標題 Esterification of Solid Wood for Plastic Forming Process
3. 学会等名 2018 Joint Convention SWST & JWRS (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三木恒久
2. 発表標題 快適なモビリティ空間に資する木質素材の利用を考える
3. 学会等名 日本塑性加工学会関西支部 平成 30 年度 関西支部 若手技術交流会 (兼 関西支部 第 36 回先端塑性加工技術コロキウム) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三木恒久
2. 発表標題 木質系材料の高信頼性・高付加価値化を実現する三次元成形加工技術
3. 学会等名 科学技術振興機構 (J S T) 新技術説明会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三木 恒久
2. 発表標題 木質バイオマス素材の固相流動現象による成形技術 (流動成形の開発)
3. 学会等名 京都大学生存圏研究所 第217回定例オープンセミナー (招待講演)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 改質木材とその製造方法並びにその成形体	発明者 榎本有希子、三木恒久、関雅子	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、W02019/004315	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	関 雅子 (Seki Masako) (70630820)	産業技術総合研究所・マルチマテリアル研究部門・主任研究員	
研究協力者	阿部 充 (Abe Mitsuru) (50734951)	産業技術総合研究所・マルチマテリアル研究部門・研究員	
研究協力者	金山 公三 (Kanayama Kozo) (60356798)	京都大学・生存圏研究所・名誉教授	
研究協力者	田中 聡一 (Tanaka Soichi) (50730321)	京都大学・生存圏研究所・助教	
研究協力者	山田 満雄 (Yamada Mitsuo)	チヨダ工業株式会社	
研究協力者	児玉 順一 (Kodama Jyunichi)	山本ビニター株式会社	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	西田 雅一 (Nishida Masakazu)	産業技術総合研究所・マルチマテリアル研究部門・招聘研究者	