

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15890

研究課題名（和文）溶媒デザイン技術を用いた化学改質による木材の超塑性的変形挙動の解明

研究課題名（英文）Superplastic deformation behavior of wood by chemical modification using solvent design techniques

研究代表者

阿部 充 (ABE, Mitsuru)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：50734951

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、木材の流動現象のメカニズムの解明と流動プロセスの改善を目的として、化学修飾と脱成分処理を行った。化学処理によって木材の流動性は著しく向上した他、年輪の接線方向への流動と繊維方向への流動にはそれぞれ異なる要素が影響していることを明らかにした。また、得られた化学処理木材を素材として三次元成形体を作製することにも成功しており、成形品が高い疎水性を有し、かつ再成形も可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

塊状態の木材の押し出し成形や射出成形を可能にする“木材の超塑性的変形挙動”（流動現象）には不明な点も多く、コストや成形品物性にも課題が残るため、大規模な社会実装には至っていない。そのため、流動現象のメカニズム解明とそれに基づいた成形プロセスの設計が求められていた。本研究によって、化学処理によって木材の流動性を改善させることに成功した他、流動の異方性に影響する因子が示された。さらに、再成形によるリサイクルプロセスの構築や効果的な疎水性の付与にも一定の成果が得られたことから、再生可能資源である木材のさらなる利活用を促進させることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, chemical modification and delignification treatments were used to elucidate the mechanisms of wood flow phenomena and to improve the flowability. The chemical treatment significantly improved the flowability of the wood, and also revealed that different factors affected the flow in the tangential direction of annual rings and in the longitudinal direction of wood fiber. It was also succeeded in producing three-dimensional moldings from the chemically treated wood, and found that the moldings had high hydrophobicity and could be remolded.

研究分野：木質化学

キーワード：木材 化学処理 エステル化 成形加工 微細構造 疎水性 熱可塑性

## 1. 研究開始当初の背景

再生可能資源である木材のさらなる利活用は、炭素循環型社会の構築に向けた大きな課題の一つである。申請者らの研究グループでは、木材に熱と圧力を加えることで流動性を発現させ、塊状態の木材の押し成形や射出成形を可能にする“木材の超塑性的変形挙動”(流動現象)を見出していた。申請時までには、木材の流動挙動が温度・水分などに大きく影響を受けること、細胞と細胞の界面(細胞間層)で生じるマイクロオーダーのすべりによる細胞相互の位置変化の蓄積として流動が生じていることが分かっていた。しかし、分子レベルや組織間の相互作用レベルでの流動メカニズムについては解明されておらず、不明な点が多く残されていた。また、実用上の課題の一つとして流動成形時の圧力と温度の高さがあった。細胞間層に樹脂を含浸させることで比較的温和な条件下での流動に成功したが、それでも数十 MPa・150 程度の成形圧力・温度を必要としていた。さらに、成形品の強度や耐水性にも課題が残されていた。これら成形時および成形品の課題を解決するためにも、流動メカニズムの解明とそれに基づいた成形プロセスの設計が求められていた。

## 2. 研究の目的

目的は二つあり、一つ目は「化学処理が木材の流動現象に与える影響の評価と、流動メカニズムの解明」、二つ目は「流動成形時にかかる圧力や温度の低減と成形品の高品質化」であった。従来は加熱や乾燥などの物理的処理、押し成形などの塑性加工法の最適化、木材への樹脂含浸など、主に実用化方面の研究が進められてきた。木材成分の除去や添加、誘導体化などの化学的処理を施し、木材の組成や物性、ならびにナノ～マイクロオーダーの微細構造を段階的に変化させることで流動現象の本質の理解に迫るという本研究は従来とは一線を画すものであった。この着想は、木材成分を溶解・抽出する溶媒の開発や抽出された木材成分の精密・高効率な誘導体化反応を構築してきた申請者独自のものである。また、木材成分の誘導体化によって熱可塑性や疎水性などの性質を付与できれば、流動現象とそれを用いた流動成形技術の応用範囲が飛躍的に広がると期待され、学術面のみならず実用面においても意義が大きいと考えられた。

## 3. 研究の方法

木材の流動は細胞間層において細胞同士がすべることによって起因するため、細胞間層の成分の状態や成分量等を制御することが重要となる。細胞間層の主成分はリグニンであり、加えてヘミセルロースや非晶性セルロースなどの多糖類も存在しており、これらはいずれも構造中に多量の水酸基を有する。そこで、細胞間層成分や細胞壁表面に含まれる水酸基をエステル基やエーテル基に置換し、細胞間層中の空隙の状態や成分の化学的性質を変化させた。また、脱リグニンを行うことで細胞間層成分の量や組成、空隙を変化させた。これらの処理を複数の樹種に対して行った。得られた種々の化学処理木材に対して、細胞の構造やナノ空隙構造、化学構造等を把握するためのマルチスケール評価(微細構造観察、熱分析、各種分光測定による化学構造解析)を行った。その後、自由圧縮試験による流動荷重評価から木材の流動性を評価した。また、耐水性などの物性評価も併せて行った。

## 4. 研究成果

まず、木材の誘導体化、特にエステル化の効果について検討した。具体的には、針葉樹であるヒノキと広葉樹であるブナのプロック状試験片について、水酸基をエステル基に置換することで熱可塑性を付与し、流動成形へと展開した。エステル化試薬として、優れたエステル化能を有していることが知られる、トリフルオロ酢酸と種々のカルボン酸の混合液を使用した。60 で1時間または4時間反応させ、置換度の程度が異なる種々のアセチル化またはプロピオニル化木材を作製した。木材中には様々な成分が混在しており、置換度をそのまま算出することはできないため、反応の進行具合を重量増加率で評価した。その結果、反応条件によって23-55%の重量増加率が認められた。FT-IR 測定の結果、4時間のエステル化処理を施すことで、ヒノキとブナのいずれの場合においても観測可能な水酸基のほぼ全てがエステル基に置換されていることが分かった。得られたエステル化木材の木口断面を、SEM を用いて観察したところ、細胞壁が著しく膨潤している様子が確認された。また、粘弾性試験を行ない、プロピオニル化木材が特に顕著な熱可塑性を有することを明らかにした。そこで、エステル化木材を流動成形用素材として用いたところ、カップ状の三次元成形体が作製できた。得られた成形体は高い疎水性を有していた他、複数回の再成形も可能であった。流動したプロピオニル化木材の木口断面について SEM 観察を行ったところ、主に細胞間層で滑りが生じていることが認められた。一方で、一部では細胞壁の破断も生じていたことから、細胞間層における滑りだけが木質流動の原因ではない可能性も示唆された。そこで、流動のメカニズムをさらに解明するため、トリフルオロ酢酸無水物を使った手法に加えて、3種類の異なるプロピオニル化手法を用いてサンプルを作製した。得られたプロピオニル化木材について、加熱プレス時の流動開始応力、プレス後試験片の伸び率、試験片の顕微鏡観察を行うことで、化学処理の手法とプロピオニル化度の値が木材の流動性に及ぼす影響

を精査した。その結果、手法に依らず、全てのプロピオニル化ヒノキは年輪の接線方向(T方向)に流動し、プロピオニル化度の増大に伴って流動開始応力が一様に低下した。一方、繊維方向(L方向)への流動については、プロピオニル化の手法に大きく影響されることが分かった。また、2方向への流動が生じたサンプルについてはいずれも、比較的小さな応力下でT方向への流動が生じ、それより大きな圧力が加わった際にL方向へ流動した。そこで、T方向にのみ、もしくはTとLの両方向へ流動するようにプレス圧力を変化させて、2種類のプレス木片を得た。光学顕微鏡を用いて微細構造を観察したところ、L方向へ流動した場合は木材の細胞がところどころで破断している様子が確認された。以上から、エステル化による水素結合ネットワークの緩和によって年輪の接線方向(T方向)への流動が促進され、さらに一部のエステル化反応中に生じるセルロース繊維の破断によって繊維方向(L方向)への流動が促進されることが明らかになった。

また、Klaudiz法を始め、ジオキサンやイオン液体を用いた複数の手法を用いて種々の脱リグニン木材を作製した。その結果、脱リグニン木材は未処理木材よりも低い圧力で、細胞壁が壊れることなく著しく流動した。特にKlaudiz法による脱リグニン木材の流動性が顕著であった。微細構造観察と組成解析の結果から、脱リグニン処理はまず細胞間層で進行して流動開始点の応力を低下させ、その後細胞壁中のリグニンが除去されることで流動性が著しく増大させることが示された。また、流動開始点における応力はリグニンのガラス転移温度と相関がみられた。また、脱リグニン木材の優れた流動性が、脱リグニン処理時の繊維破断の程度に大きな影響を受けることを見出した。

また、熱可塑性が発現することが知られているベンジル化について、溶媒デザイン技術を用いて、より穏和な条件下で効率的に反応を進める手法を開発した。テトラブチルホスホニウム水酸化物の50%水溶液を前処理溶媒として用いることで、非加熱下で薬剤溶液に10分間浸漬させるだけで木材をベンジル化することに成功した。得られたベンジル化木材は熱可塑性を有しており、加熱プレスによって木材成分を流動させて半透明なシート状成形物を得ることに成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5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 Mitsuru Abe, Yukiko Enomoto, Masako Seki, Tsunehisa Miki,	4. 巻 15
2. 論文標題 Esterification of Solid Wood for Plastic Forming	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 BioResources	6. 最初と最後の頁 6282 ~ 6298
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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Abe Mitsuru, Seki Masako, Miki Tsunehisa, Nishida Masakazu	4. 巻 13
2. 論文標題 Rapid Benzylolation of Wood Powder without Heating	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1118 ~ 1118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym13071118	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 Abe Mitsuru, Seki Masako, Miki Tsunehisa, Nishida Masakazu	4. 巻 26
2. 論文標題 Effect of the Propionylation Method on the Deformability under Thermal Pressure of Block-Shaped Wood	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 3539 ~ 3539
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26123539	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 Abe Mitsuru, Seki Masako, Miki Tsunehisa, Nishida Masakazu	4. 巻 12
2. 論文標題 Surface Hydrophobization of Block-Shaped Wood with Rapid Benzylolation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Forests	6. 最初と最後の頁 1028 ~ 1028
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/f12081028	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 Seki Masako, Yashima Yuko, Abe Mitsuru, Miki Tsunehisa, Nishida Masakazu	4. 巻 29
2. 論文標題 Influence of delignification on plastic flow deformation of wood	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 4153 ~ 4165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-022-04555-0	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 三木恒久、阿部充、関雅子	4. 巻 96
2. 論文標題 木質系材料の流動現象を用いた成形加工と応用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 125 ~ 133
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 無
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 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 関雅子、阿部充、三木恒久
2. 発表標題 木材の塑性流動に及ぼす脱リグニン処理の影響
3. 学会等名 2020年度日本木材学会中部支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 関雅子、阿部充
2. 発表標題 木質系材料の化学修飾による3次元成形加工技術
3. 学会等名 新技術説明会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部充
2. 発表標題 木質系バイオマス素材の工業材料化を目指した流動成形技術の開発
3. 学会等名 産総研コンソーシアム「低炭素化材料評価システム技術コンソーシアム」第22回セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部充
2. 発表標題 木材に熱可塑性と耐水性を付与する化学修飾
3. 学会等名 日本材料学会木質材料部門委員会第306回定例研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関雅子、八島ゆうこ、阿部充、三木恒久、五十嵐正安
2. 発表標題 超微小シリカ粒子[Si8O12][OH]8を含浸させた木質・シリカ複合材料の開発
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿部充、関雅子、三木恒久、近藤雅裕、松本純一
2. 発表標題 木質材料の流動成形メカニズムの解明に向けたシミュレーションとその場観察
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 改質木材の製造方法	発明者 阿部充、関雅子、三木恒久	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、2020-217803	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 流動成形用木質系材料及びそれを含む流動成形用材料並びに木質成形体	発明者 関雅子、阿部充、三木恒久	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、2020-113430	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 木質成形体及びその製造方法	発明者 関雅子、阿部充、三木恒久、山田満雄、山田哲也、塚本勝信	権利者 産業技術総合研究所、チヨダ工業株式会社
産業財産権の種類、番号 特許、2021-082499	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 流動成形用木質材料及びそれを含む流動成形用材料並びに木質成形体	発明者 関雅子、阿部充、三木恒久	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/024777	出願年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------