

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18580161

研究課題名（和文）石油資源を用いない高性能接着剤の開発

研究課題名（英文）Development of a high performance adhesive without using petroleum resources.

研究代表者

梅村 研二（UMEMURA KENJI）

京都大学・生存圏研究所・助教

研究者番号：70378909

研究成果の概要：石油資源に依存せず天然物を原料とした高性能接着剤の開発を行った。ここでは天然多糖類のキトサンを主原料に用いて検討を進めた。まず、石油資源由来の化学薬品を一切使用せずに還元糖やタンニン酸といった天然物との組み合わせによってキトサンの性能が容易に改善することを見出した。この結果をもとに接着性能を検討したところ、常態接着強度、耐水性、耐希酸性の向上に有効であることを検証し、既存の合成系接着剤と比べても同等の接着性能であることを確認した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：林学・林産科学・木質工学

キーワード：キトサン、還元糖、メイラード反応、タンニン酸、フィルム、接着剤

1. 研究開始当初の背景

今日の木質材料分野では極めて多量の接着剤が使用されており、その量は接着剤総出荷量の約40%にも相当する。この木材用接着剤の大半は合成樹脂接着剤であり、ホルムアルデヒド系接着剤や酢酸ビニル樹脂系接着剤、イソシアネート系樹脂接着剤など様々な接着剤が使用されている。しかし、最近ではこれら接着剤の使用環境における安全性や廃棄段階での環境負荷に対する問題が懸念されている。また、多くの合成樹脂接着剤は石油資源を原料に用いて製造されている。昨今の石油資源に起因した様々な問題や将来

性を考えると、石油資源の使用量は出来る限り抑えることが望ましい。従来、木材接着の分野では石油資源由来の各種樹脂に対する製造方法の検討や硬化機構の解明、接着性能の向上を目指した研究が行われてきた。最近では、地球環境の保全や循環型社会の構築を視野にいたった研究が進みつつある。しかし、これらの研究はあくまで石油資源由来の合成樹脂を基にしているため、使用量の低減には限度がある。

一方、従来の非石油資源を用いた天然系接着剤は、各種タンパク質や多糖類などを原料に用いてきた。しかし、天然物自体の接着性

が極めて低く、膠などの元来接着性を有する天然物でも十分な性能が得られるとは言い難い。そのため、合成樹脂を始めとした各種石油資源由来の化合物を添加し、化学変性することによって性能を向上させる必要があった。したがって、これまでの既存の天然系接着剤は必ずしも完全な天然接着剤とは言い難い。この様な背景から、化石資源に依存しない高性能な天然接着剤の開発が切望されている。

2. 研究の目的

本研究では、非石油資源由来の天然物のみを用いて高性能な天然接着剤を開発し、新たな木質材料を創成することを最終目的とした。ここではカニヤエビの甲羅等に含まれるキチンを脱アセチル化したキトサンを主原料に用いて検討した。キトサンは多糖類の一種であり、希酸に可溶であるが水に不溶の性質を有している。既存の研究において、希酢酸に溶かしたキトサン溶液が木材用の接着剤として利用可能であり、良好な常態強度と耐水性を示すことが明らかとなっている。しかし一方で、希酸に溶ける性質は固化したキトサンの希酸中での再溶解を助長する。実際に、キトサンで接着した試験片を希酸中に浸せきすると時間とともに接着力が失われることが確認されている。したがって、キトサンの接着性の向上には、接着後に耐希酸性を発現するような技術開発が必要である。そこで、本研究では耐希酸性の付与を含めたキトサン接着剤の性能向上に取り組むとともに、それを用いた木質材料の開発を目指した。

3. 研究の方法

以前の予備試験の結果から、加水分解型タンニンのタンニン酸を添加すると耐希酸性が発現することを見出している。しかし、そのメカニズムについては全く分かっておらず、過去にも研究例がない。キトサンの諸々の反応性やタンニン酸の性質等を文献調査したところ、タンニン酸が希酸中で加水分解を起こし、生成したグルコースがキトサンとメイラード反応を起こす可能性が考えられた。

キトサンのメイラード反応に関する研究は食品分野を中心に行われているが、未だ基礎的知見に乏しく、断片的にしか分かっていないのが現状である。また、木材用接着剤を目的とした研究については全く検討されていない。したがって、まずキトサンとグルコースを含めた各種還元糖との反応を詳細に検討し、接着剤として利用する観点からの基礎的知見を明らかにした。次に、タンニン酸の希酸中での加水分解の可能性や、タンニン酸とキトサンとの相互作用について検討した。また、これらの結果をもとに、キトサン

の接着性能の高性能化について合板による評価を行い、木質材料への適応性について検証した。

以上のことから本研究は3つに大別されるので、それぞれの研究方法について以下に記す。

(1) キトサンのメイラード反応に関する研究

＜供試材料＞ キトサンは、脱アセチル化度約 85%、分子量約 35,000 の精製キトサン（(株)キミカ製、Fグレード）を用いた。還元糖として、D-グルコース、セロビオース、キシロース、マンノース、グルクロン酸を用い、また、非還元糖としてスクロース（いずれもシグマアルドリッチ(株)製）を用いた。全ての化合物は、あらかじめ 60°C で 24 時間減圧乾燥させた。＜フィルムの調製＞ キトサン 0.5g を 1% 酢酸水溶液 24g に溶かし、続いて各糖をキトサンの重量に対し 0, 10, 20, 50, 70% 加えて室温で十分かく拌溶解させた。溶液はろ過と脱泡を行った後、プラスチックトレーまたはシャーレに流し込んで 50°C のオーブンで 15~20 時間乾燥させた。得られたフィルムは、エタノール/4wt% NaOH 水溶液（重量比 7/3）に浸せき後、エタノール/蒸留水（重量比 7/3）で洗液が中性になるまで十分洗浄し、さらに 50°C で 15 時間真空乾燥させた。＜フィルムの分析＞ [重量増加率測定] 糖を添加したフィルムの重量増加率を無添加フィルムの重量を基準として算出した。[色変化測定] 得られた各フィルムの色を測色計（ガードナーカラーガイド、東洋精機製作所(株)）を用い、標準光 D65、10° 視野で測定した。[遊離アミノ基の定量] フィルム 0.2g を 5% 酢酸水溶液中で 3 時間かく拌し、溶液を 1/400N ポリビニル硫酸カリウムで 0.1% トルイジンブルーを指示薬としてコロイド滴定した。[不溶化率の測定] 遊離アミノ基の定量において 5% 酢酸水溶液に不溶な部分をガラスフィルターでろ過し、不溶化率を算出した。また、同様に水中で 3 時間かく拌後の不溶化率についても算出した。[FT-IR 測定] 各試料を粉末化し、KBr 錠剤法で測定した。

(2) キトサンとタンニン酸との相互作用に関する研究

キトサンは、(1) と同様のものを用い、タンニン酸は富士化学工業(株)製を用いた。フィルムの調製は、まず 1% 希酢酸にキトサン 0.5g と所定量のタンニン酸を加えて室温でかく拌溶解させた。タンニン酸の添加量は、キトサンに対して 0~70wt% とした。混合溶液はろ過と脱泡を行った後、プラスチックトレーに流し込み、50°C のオーブンで約 20 時間乾燥させた。熱処理を行う場合には、更に 130°C のオーブンで 15 分間静置した。各乾燥フィルムは、エタノールと 4% NaOH 水溶液

の混液に浸せき後、エタノールと蒸留水の混液で十分洗浄し、50℃で真空乾燥を行った。得られたフィルムは、重量増加率やFT-IR測定、遊離アミノ基の定量、希酢酸に対する不溶化率などを測定した。

(3) キトサンの接着性能向上に及ぼす単糖の添加効果

キトサンは脱アセチル化度 70~80%、分子量約 35,000~350,000 の 4 種類の精製キトサン ((株)キミカ製)を用いた。また、還元糖としてグルコース (ナカライテスク製、試薬特級)を用い、それぞれ 60℃、24 時間減圧乾燥したものを試験に供した。フィルムの調製は、キトサン 0.5 g を 1%酢酸水溶液に溶かし、続いて所定量のグルコースを加えて溶解させた。ここでのグルコース添加量は、キトサン/グルコース重量比が 10/0、9/1、8/2、5/5、3/7 となるように加えた。溶液はろ過と脱泡後、プラスチックトレーまたはシャーレに流し込んで 50℃のオーブンで約 20 時間乾燥させた。十分洗浄後、さらに 50℃で真空乾燥してフィルムを得た。[フィルムの特性評価] 得られたフィルムは、①キトサンのみのフィルムを基準とした重量変化測定、②コロイド滴定法による遊離アミノ基の定量、③ 5%酢酸水溶液中での不溶化率、④耐水試験などを行った。[合板作成条件] 1%酢酸溶液に所定量のキトサンとグルコースを加えて接着剤を調製し、厚さ 1.6 ミリの南洋材 (*Shorea* spp.) 単板を用いてホットプレスにより 3 プライ合板を作成した。圧縮条件は熱板温度 130℃、熱圧時間 15 分、圧縮圧力 1 MPa とした。[接着性能試験] 接着試験は JIS K 6851 に準拠し、常態試験、耐温水試験を行うと共に、1%酢酸水溶液中に 24 時間浸漬後の引張試験から耐酸性を評価した。引張速度は 2mm/min とし、一条件あたり 14 または 16 個の試験片を用いた。

4. 研究成果

(1) キトサンのメイラード反応に関する研究

① キトサンのグルコースおよびセロビオースとの反応性

Fig.1 にグルコースおよびセロビオースを添加したキトサンフィルムの写真を示す。キトサンのみ (0%) の場合、得られたフィルムはほぼ透明を示した。グルコースやセロビオースを加えるとフィルムは茶色を呈し、添加量の増加とともに焦げ茶色を示した。グルコースとセロビオースを比べると、グルコースを加えた方が全体的に濃い色を示す傾向が見られた。また、これら化合物を加えたフィルムは添加量とともに香気が認められた。このフィルムの呈色と香気の発現はメイラード反応に起因することが考えられた。一方、スクロースを添加した場合は添加量に関わ

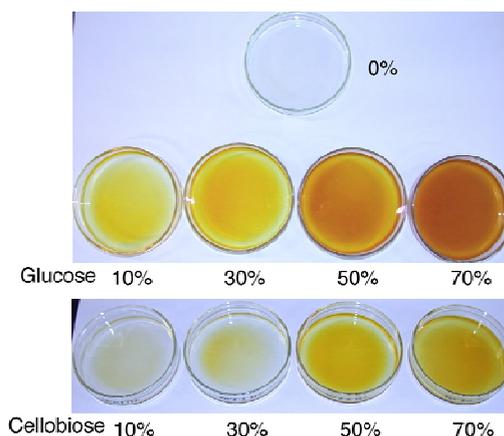


Fig.1 Changes in color of the compound added chitosan films.

らず着色は認められず、無臭であった。

Fig.2 にグルコースおよびセロビオースに対する重量増加率を示す。両者とも添加量が増加するにつれてフィルム重量も増加し、添加量が 50%まではほぼ同様な増加傾向を示した。添加量が 70%になるとグルコースでは 100%、セロビオースでは 145%の重量増加率を示した。したがって、グルコースやセロビオースはキトサンと容易にメイラード反応を起こし、これら糖の添加量にともなって反応が著しく進行することが見出された。

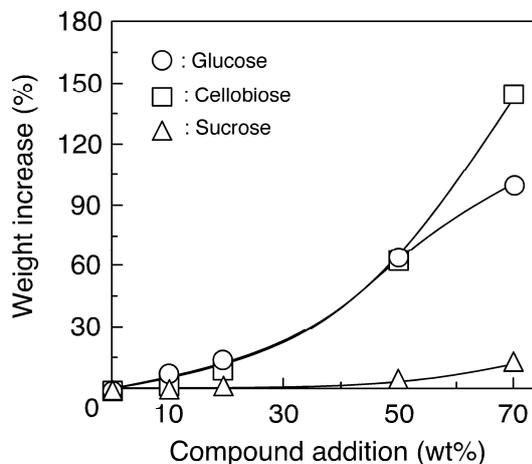


Fig.2. Weight increases of the compound-added chitosan films.

メイラード反応はアミノ基とカルボニル基との反応であることから、キトサンの遊離アミノ基量の変化を調べた。Fig.3 に結果を示す。グルコースを添加した場合、10%の添加で無添加の約 30%までアミノ基が減少し、著しい低下を示した。20%添加すると 10%以下の値を示し、その後も数%の値を示した。これは、少量のグルコースの添加でキトサンのアミノ基が顕著に消費されることを示している。セロビオースの場合、添加量の増加

とともにアミノ基も減少する傾向を示したが、20%の添加で約50%の低下であり、グルコースに比べると幾分緩やかな減少であった。この相違は、グルコースに比べ分子量が大きく、反応性に劣るためと考えられる。添加量が50%以上になるとグルコースと同様に遊離アミノ基はほとんど消費された。

Fig.4 に5%酢酸水溶液中での不溶化率の測定結果を示す。グルコースの場合、20wt%の添加量で最も高い値を示し、その後添加量が増加するにつれて幾分低下する傾向が認められた。セロビオースでは、添加量とともに

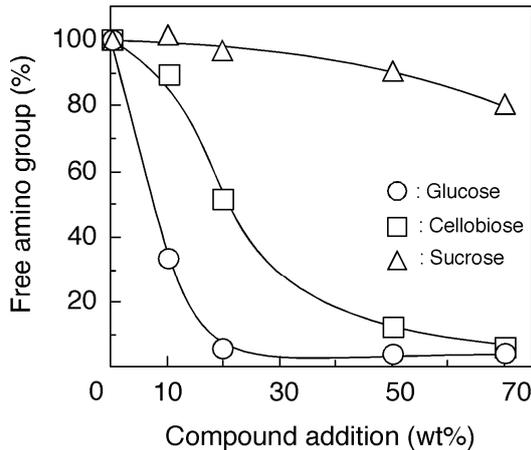


Fig.3. Free amino group of the compound-added chitosan films.

に不溶化率は増加し、50wt%の添加で最大値を示した。一般に、キトサンは希酢酸中では塩を形成して溶解することが知られているが、グルコースやセロビオースを加えると容易に不溶化することが認められた。一方、スクロースの場合は添加量にかかわらず全て酢酸に溶ける結果となり、ここでもスクロースがキトサンと未反応であることが確認された。これらの結果から、キトサンの希酸可溶性を不溶性に変えるためにはグルコースを20wt%ほど添加することが有効であると結論できる。この他、FT-IRの測定では、グルコースやセロビオースの添加によってキトサンの糖構造の開裂が観察されるなど、特徴的なピークの変化が確認された。

② キトサンとマンノース、キシロース、グルクロン酸との反応性

Fig.5 に各単糖を加えたキトサンフィルムの重量増加率を示す。各フィルムとも単糖の添加量が増加するにつれて重量も増加し、70wt%の添加で約100%の値を示した。これは、単糖がキトサンと反応したことを示唆している。また、Fig.6 に5%酢酸水溶液に対する不溶化率を示す。各単糖を10~20wt%添

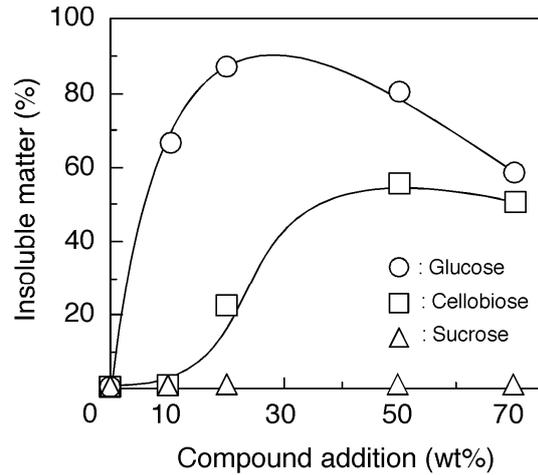


Fig.4. Insoluble matter of the compound-added chitosan films in 5% acetic acid solution.

加すると、キトサンは著しい不溶化を示し、マンノースでは約80%、キシロースでは約90%不溶化することが認められた。しかし、更に添加量を増やすと、逆に不溶化率が低下する傾向が見られた。従って、キトサンの希酸不溶化にはキシロースを10wt%添加するのが効果的である。各フィルムの色を測定したところ、単糖の添加量ともなって濃褐色を呈し、顕著な色変化が観察された。また、コロイド滴定の結果、キトサン中のアミノ基は単糖の添加により急激に減少し、50wt%の添加では無添加の10%以下にまで減少することが明らかとなった。この他、FT-IR測定からキトサンの糖構造の開裂やカルボニル基の生成が確認された。

以上のように、キトサンのメイラード反応によるフィルム特性変化を各種糖の添加量の関係から検討した例はほとんど見られず、材料開発を行う上で重要な知見が得られたものとする。

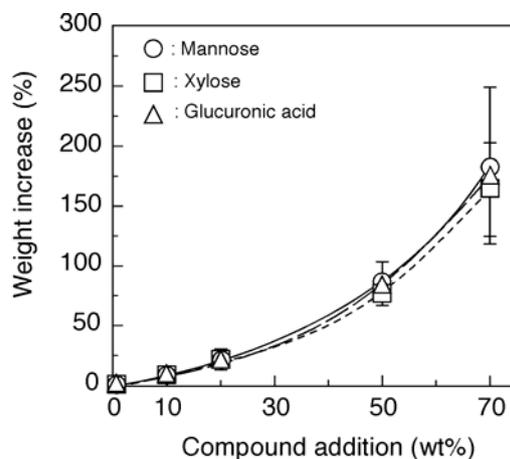


Fig.5. Weight increase of the compound-added chitosan films.

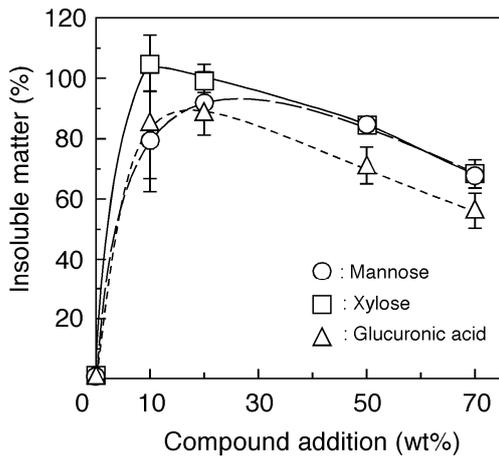


Fig. 6. Insoluble matter of the compound-added chitosan films in 5wt% acetic acid solution.

(2) キトサンとタンニン酸との相互作用に関する研究

Fig. 7 にタンニン酸添加によるキトサンフィルムの重量増加率を示す。フィルム重量はタンニン酸の添加量が増すにつれて増加し、70wt%の添加で約 250%の値を示した。これは、タンニン酸がキトサンフィルム中に取り込まれたことを示唆している。また、重量増加に対する熱処理の効果はほとんど認められなかった。Fig. 8 に 5%酢酸水溶液に対する不溶化率を示す。熱処理を施さないフィルムでは、タンニン酸の添加量に関わらず、ほぼ溶解する結果となった。したがって、非加熱処理におけるキトサンとタンニン酸との相互作用は非常に弱いことが認められた。一方、熱処理を施したフィルムは、キトサンのみの

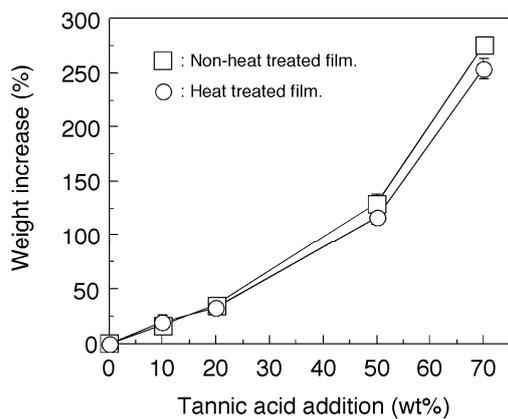


Fig. 7. Weight increase of tannic acid-added chitosan film.

場合でも平均 48%程度の不溶化率が観察され、タンニン酸を添加した場合にはさらに高い不溶化率を示した。すなわち、キトサンとタンニン酸を熱処理すると高い希酸不溶性が発現することが明らかとなった。コロイド滴定の結果、キトサン中の遊離アミノ基はタンニン酸の添加により減少する傾向が見ら

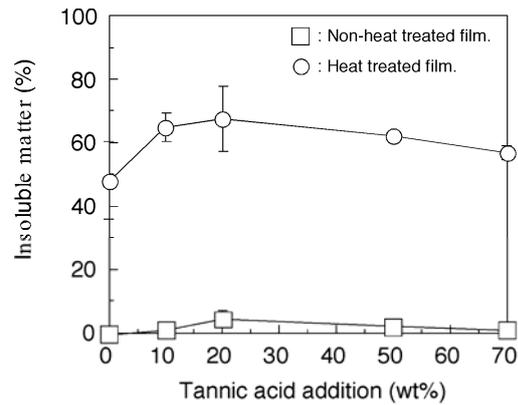


Fig. 8. Insoluble matter of tannic acid-added chitosan film in 5% acetic acid solution.

れたが、熱処理を施したフィルムの方が少量の添加量で低い値を示した。これは、タンニン酸とキトサンとの反応を示唆している。FT-IRの結果、キトサンとタンニン酸の化学的な結合が推察され、グルコースによるメイラード反応を指示する変化は認められなかった。さらに、希酸中でのタンニン酸からのグルコース生成の定量を試みたが、測定限界以下の値を示し、グルコースの著しい生成は認められなかった。以上のことから、本研究ではタンニン酸が熱処理により一部分解し、キトサンと結合するものと推察され、当初の予想とは異なった結果を示した。しかし、ここで得られたキトサンとタンニン酸との反応はこれまで検討されておらず、さらに詳細な研究が望まれる。

(3) キトサンの接着性能向上に及ぼす単糖の添加効果

次に、安全かつ安価な手法によるキトサンの接着性の向上を目指し、グルコース添加の影響について検討した。Fig. 9 に分子量の異なるキトサンのグルコース添加による希酸不溶化率を示す。グルコースを 10%添加した場合、分子量にかかわらず 80%以上の不溶化率を示すことが明らかとなった。グルコースの添加量が多くなると不溶化率は若干低下する傾向が見られた。これは、メイラード反応の進行により水性化合物が生成したた

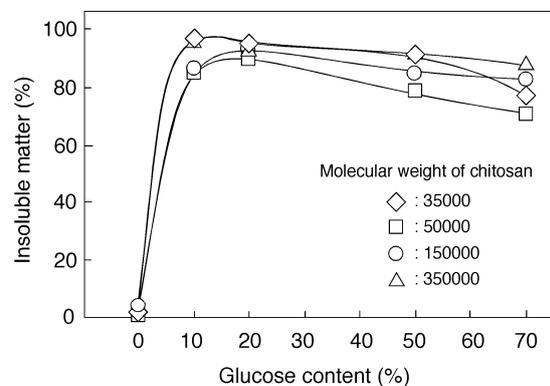


Fig. 9. Insoluble matter of glucose-added chitosan films in 5% acetic acid solution.

めと思われる。また、希酸不溶性に対するキトサン分子量の依存性はほとんど認められなかった。

Fig.10 にグルコースを添加したキトサンフィルムの引張強度を示す。キトサンのみの場合、分子量が高いと強度も高くなる傾向が見られた。比較的低い分子量の場合、グルコースを少量添加すると強度の向上が認められたが、さらに添加量を増やすと強度の低下が見られた。高分子量キトサンでは、グルコースの添加とともに徐々に強度が低下する

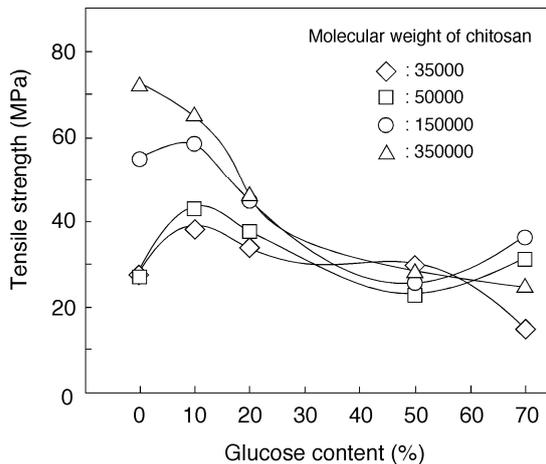


Fig.10. Tensile strength of glucose-added chitosan films. 傾向が見られた。

Fig.11 にグルコースを 50%加えた際の接着強度を示す。キトサンの分子量が 35,000 の場合を見ると、1%酢酸中での接着強度は耐温水試験での値と同等であり、グルコース添加によって耐酸性が付与されたことが分かる。接着性能に及ぼすキトサン分子量の影響を見ると、分子量が高くなるにつれて常態強度、耐水性、耐酸性とも低下する傾向が認められた。この原因の一つとして、分子量の増

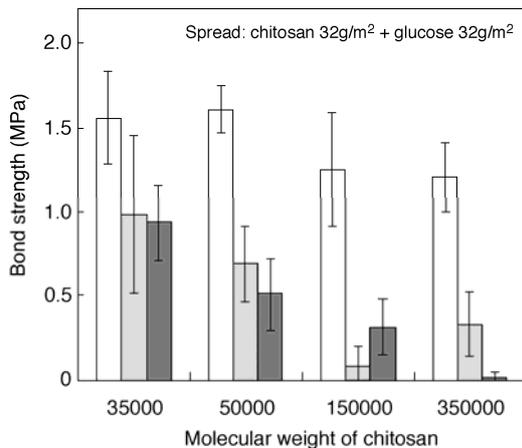


Fig. 11. Bond strength of 3-ply plywood glued with glucose added-chitosan with different molecular weight.

□ : Normal test, ◻ : Warm water immersion test
 ◼ : Acid resistance test

加に伴う単板への濡れの低下が考えられる。以上の結果から、低分子量のキトサンにグルコースを添加すると容易にメイラード反応による希酸不溶性が発現し、安全な手法で接着性能の向上を図ることに成功した。

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 5 件)

(1) Kenji Umemura, Keiji Kaiho, Shuichi Kawai: Characterization of Bagasse-Rind Particleboard Bonded with Chitosan. J. Appl. Polym. Sci. (in press) (査読有り)

(2) Kenji Umemura, Shuichi Kawai: Preparation and characterization of maillard reacted chitosan films with hemicellulose model compounds. J. Appl. Polym. Sci., 2008, 108(4), 2481-2487. (査読有り)

(3) Kenji Umemura, Shuichi Kawai: Modification of Chitosan by the Maillard Reaction using Cellulose Model Compounds. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(2), p.242-248. (査読有り)

他

[学会発表] (計 6 件)

(1) 梅村研二、石川綾子、川井秀一 : キトサンの接着性能に及ぼす単糖の添加効果、日本接着学会第 46 回年次大会、大阪、6/26-27 (2008)

(2) 石川綾子、梅村研二、川井秀一 : グルコースを添加したキトサンのフィルム特性と接着性能、第 57 回日本木材学会大会、広島、8/8-10 (2007)

(3) 梅村研二、川井秀一 : タンニン酸添加によるキトサンフィルムの特性変化、第 57 回日本木材学会大会、広島、8/8-10 (2007)

他

6. 研究組織

(1) 研究代表者

氏名 : 梅村 研二 (UMEMURA KENJI)

所属 : 京都大学・生存圏研究所・助教

研究者番号 : 70378909

(2) 研究分担者

氏名 : 川井 秀一 (KAWAI SHUICHI)

所属 : 京都大学・生存圏研究所・教授

研究者番号 : 00135609