

研究種目： 基盤研究(C)

研究期間： 2007～2009

課題番号： 19580184

研究課題名（和文） 高耐熱性を有するナノコンポジット型構造用集成材用接着剤の開発

研究課題名（英文） The development of the nanocomposite type adhesive with the high thermostability for the structural glued laminated timber

研究代表者

山田 雅章 (YAMADA MASAOKI)

静岡大学・農学部・助教

研究者番号： 20293615

研究成果の概要（和文）：

水性高分子—イソシアネート接着剤（以下 API）の耐熱性向上を図るため、粘土鉱物の一種であるモンモリロナイトを API のベースポリマー（PVA、SBR、EVA）に添加し、これに架橋剤としてイソシアネート化合物を添加した系のフィルム物性や木材接着性能の検討を行った。その結果、モンモリロナイトを添加した PVA 水溶液の粘度は、攪拌時間の増加に伴い増加した。また、X 線回折によりモンモリロナイトの層間隔の広がりの確認され、攪拌により PVA との相互作用が増大したことが示唆された。一方、高温度域での弾性率が未添加系に比べ 10 倍程度高い値を示した。木材接着試験においても高温度域での接着性能が大きくなり、耐熱性の向上が明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

To improve the heat resistance of an aqueous vinyl polymer solution–isocyanate adhesive (API), we examined the film properties and the wood bonding performance of polyvinyl alcohol (PVA), which is generally used as a base polymer for API, with addition of montmorillonite, a form of clay. We measured the viscosity of the PVA solution with addition of montmorillonite in terms of the time required for mixing, the dynamic viscoelasticity, and the X-ray diffraction of a film made from the PVA solution with addition of montmorillonite. The viscosity of the PVA/montmorillonite solution increased with increasing mixing time. X-ray diffraction analysis showed that the layer of montmorillonite expanded after mixing with PVA. These properties demonstrated that the interaction between PVA and montmorillonite increased after mixing the two compounds. The storage modulus at high temperatures of the PVA/montmorillonite mixture was ten times that of PVA alone. In wood bonding, the bond strength of the PVA/montmorillonite mixture increased at high temperatures. These results show that adding montmorillonite to PVA increases the heat resistance of the adhesive.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	1,500,000	450,000	1,950,000
20年度	1,000,000	300,000	1,300,000
21年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：接着・木質材料、耐熱性、ナノコンポジット、木材接着、架橋、構造用集成材

1. 研究開始当初の背景

地球環境保全の問題から木材の有する炭素固定機能に注目が集まる中、木材の使用が促進できる構造用集成材に水性高分子-イソシアネート系接着剤（API）の使用を想定した「燃えしろ設計」の導入が検討されている。燃えしろ設計は、火災時に木材が燃焼し、集成材の断面が減少することを想定して、その分だけ予め断面を大きくするものである。ただし、現在この燃えしろ設計が認められている接着剤は、高耐熱性を有するレゾルシノール樹脂系接着剤（RF）のみである。その理由として、燃焼部分近傍の接着層温度が約 150℃になることが知られており、この温度でも安定した接着性能を保持できるのはRFのみと考えられているからである。APIに燃えしろ設計を導入するためには 150℃における十分な接着性能を確保することが必要である。しかし、APIは熱可塑性樹脂をベースにしているため、100℃以上の高温域では弾性率が低下し、これに伴い接着性能も低下することが我々の研究から明らかになっている<sup>1)</sup>。これを克服するために

は、主剤としてガラス転移点（Tg）の高い樹脂を用いることや架橋剤であるポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート（pMDI）を通常の使用量よりも増やすことなどが考えられる。しかしこれらの方法は、コスト高を招く原因になるばかりでなく、却って低温時の接着性能が低下するなどの問題を有している。

最近、粘土の一種であるモンモリロナイトをナノオーダーで樹脂に混練し、樹脂の耐熱化、高耐久化等を図る研究が注目されている。これらの研究は樹脂成形物を中心に行われているが、本研究では粘土として微粒子クレイを使用し、この技術を水系接着剤に適用する。この方法によれば、コスト高を抑えるだけでなく、低温での接着性能を維持することが可能である。成型材料の分野ではモンモリロナイトをナノ分散させる技術に関する研究が盛んであるが、今回の接着剤のようにクレイを水分散させた報告例は見られず、今回の研究によって新しい知見が得られるとともに、新しいナノコンポジットの製造法としても興味深いところである。

## 2. 研究の目的

水性高分子-イソシアネート系接着剤 (API) は熱可塑性樹脂をブレンドしベースポリマーに用いているため、連続相ポリマーのガラス転移点以上の高温域で弾性率が低下し、それに伴い接着性能が低下することが明らかになっている。一方、粘土鉱物の一種であるモンモリロナイトをナノオーダーで樹脂に分散させ、樹脂の耐熱化を図った研究が数多く報告されている。そこで、本研究では API の耐熱性の向上を目的とし、2 種類のモンモリロナイト (親水性、疎水性) を主剤成分に混合し、これに架橋剤としてイソシアネート化合物を添加したモデル API を作製し、そのフィルム物性や木材接着性能の検討を行った。

## 3. 研究の方法

API の主剤ベースレジンとして、ポリビニルアルコール (以下 PVA) 10%水溶液、エチレン酢酸ビニル共重合体エマルジョン (乳化剤: PVA、MFT=0°C、 $T_g=0^\circ\text{C}$ 、以下 EVA)、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン (乳化剤: 界面活性剤、MFT=5°C、 $T_g=-4^\circ\text{C}$ 、以下 SBR) を使用した。充填剤として、親水性モンモリロナイト (以下 MA)、疎水性モンモリロナイト (以下 MB) および炭酸カルシウム (以下  $\text{CaCO}_3$ ) を用いた。また、架橋剤にはポリメリック MDI (イソシアネート基量  $6.99 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 、以下 pMDI) を使用した。3 種類のベースレジンおよびそれらを配合して、作製したモデル API (PE: PVA+EVA、PS: PVA+SBR) に各種充填剤を添加・攪拌した際の粘度の経時変化を測定するとともに、そのフィルムを作製し、水および有機溶剤による溶出試験、動的粘弾性 (測定周波数 10Hz) および X 線回折測定を行なった。また、マカンバ (*Betula Maximowicziana* REGEL、平均比重  $0.70 \text{g/cm}^3$ 、

含水率 9%) を使用し、塗布量  $300 \text{g/m}^2$ 、1MPa で圧縮して引張りせん断型シングルラップ試験片を作製し木材接着試験を行った。試験は、常態、 $100^\circ\text{C}$ 、室温水 24 時間浸せき処理、煮沸繰り返し処理の 4 条件とし、クロスヘッドスピードは  $10 \text{mm/min}$  で行った。

## 4. 研究成果

1) 各ベースレジン水溶液およびエマルジョンと MA、MB、 $\text{CaCO}_3$  をそれぞれ攪拌混合すると、MA 添加系では、はく離・分散やポリマー鎖のインターカレートが進行し、ポリマー鎖と絡み合うことで水溶液およびエマルジョンの粘度が上昇した。一方 MB や  $\text{CaCO}_3$  ではほとんど粘度上昇が確認されなかった。X 線回折においても MA の層間隔の広がり確認されたが、MB の層構造には変化はほとんど確認されなかった。MA 添加 PVA の動的粘弾性は、 $E''$  ピーク付近での  $E'$  の急激な低下が緩和され高温度域においても高い値を保持し、 $200^\circ\text{C}$  以上の温度域には MA とポリマーの絡み合いにより平坦部が観測された。 $200^\circ\text{C}$  における  $E'$  は未添加系の約 43 倍  $\text{CaCO}_3$  添加系の約 5.2 倍高い値を示し、耐熱性の向上が確認されたが、pMDI 添加系ではその差は小さくなった。また、MA 添加量を増やすと高温度域でさらに高い  $E'$  を保持したが、フィルムは硬く脆くなった。EVA、SBR においても MA 添加による高温度域の  $E'$  の上昇が確認されたが、PVA ほどの効果が見られなかったことから、MA は親水基を多く有する PVA に効果的に作用していることが示唆された。PVA の常態接着性能は、MA 添加により低下したが、 $100^\circ\text{C}$  における接着性能は、MA 添加系で高い値を示し、耐熱接着性能の向上が確認された。

2) モデル API の動的粘弾性は、MA 添加系では  $\text{CaCO}_3$  の 25 分の 1 の添加量にも関わらず、その超微細分散能と絡み合い効果により高温度域で  $\text{CaCO}_3$  添加系よりも高い弾性率を保

持し、架橋密度も高い値を示した。架橋密度は粘度の高いものや、PVA 導入量が多いもので高い値を示した。また、MA 添加系では、MA が作用をおよぼす PVA 量の影響を強く受けた。フィルムの溶出率は、水、アセトン溶出率の低い SBR の導入量が多い系や、架橋密度の高いもので低い値となった。MA 添加フィルムは、MA 自身が高い吸湿能を有するため吸湿率は高い値となったが、pMDI を添加し架橋構造を形成することで、充填剤未添加系と同程度まで低下した。木材接着試験では、MA、CaCO<sub>3</sub> 添加系で耐熱、耐水、耐煮沸接着性能の向上が見られた。MA 添加 PVA では常温接着性能の低下が問題となったが、常温で軟らかい EVA や SBR と混合することで MA 添加系の常温接着性能は改善された。MA 添加系と CaCO<sub>3</sub> 添加系の接着性能の差はわずかなものであったが、MA の添加量が CaCO<sub>3</sub> の 25 分の 1 であったことを考慮すると大きな効果が得られたと言える。

3) 水系エマルジョンタイプのアクリル粘着剤 (以下 AE) に MA を添加することで、高温でもゴム状態の E' を比較的高く保持し、高温粘着性、クリープ性の向上が示唆された。粘着力の温度依存性は、MA 添加により低温粘着強さの低下がみられたが、40℃から 80℃の温度域では粘着性の向上が確認された。各種 AE の動的粘弾性の温度依存性は、測定温度範囲が T<sub>g</sub> 以上であったため温度上昇とともに G' は低下したが、MA 添加により 20℃以上の温度範囲で G' の低下が緩和され、未添加系より高い G' を保持した。動的粘弾性において「時間 (速度) - 温度重ね合わせの原理」に基づきマスターカーブを作製し、実測不可能な広い周波数域での各 AE の粘弾性特性を予想した。分子量の大きな AE では、分子鎖の絡み合いにより低周波数域で比較的高い G' を保持した。また、T<sub>g</sub> の高い AE

は、同一周波数における G' が他の AE に比べて高い値となった。また、MA 添加により全周波数域における G' が上昇した。特に分子量の大きな AE では、10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup>Hz に見られる平坦部の G' が高くなり、クリープ性の向上が示唆された。マスターカーブを作製した際のシフトファクター a<sub>T</sub> の Arrhenius プロットは単一の直線となり、AE の変化は単一の機構からなることが推定された。Arrhenius の式を用いて算出した活性化エネルギーは、AE 種間で違いはみられたものの、MA 添加系、未添加系ではほとんど違いがみられなかった。木材粘着性能は、粘弾性の傾向と同様に高 T<sub>g</sub> の AE や分子量の大きな AE は、一般の AE に比べて高温においても高い粘着強さを保持した。また、全ての AE は MA 添加により -20℃~20℃では粘着性能は低下したが、分子運動の活発となる 20℃~80℃では未添加系に比べて高い粘着強さを示した。このことから、分子運動が活発でない低温では MA の効果は小さいが、分子運動が活発となる温度域では MA は粘着剤ポリマーの物性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

以上のことより、MA 添加量を増やし、MA と効果的に作用をおよぼし合う PVA の導入量を増やすなどベースレジン配合比をより検討していくことで、さらに高い耐熱接着性能を発現する可能性があると思われる。

実用化を考える際に、コスト面が重要な課題である。CaCO<sub>3</sub> は 20 円/kg であるのに対して、MA は 2500 円/kg であり、これらを仮に 1kg の主剤に対して、CaCO<sub>3</sub> は 25 部、MA は 1 部添加したとすると、CaCO<sub>3</sub> は 5 円、MA は 25 円とかなりコストが高い計算になる。しかし、MA は Ca に比べて輸送コスト、保管コストを削減できる可能性がある。また、MA 添加系は CaCO<sub>3</sub> 添加系に比べて架橋密度が高い値となるため、架橋剤の添加量を削減できる可能性

もある。これらのことを考慮すると、十分実用化も可能であると思われる。

粘着剤に関しても、架橋することなく硬さをコントロールし、高温粘着性を向上することができる MA は魅力的な材料と言える。

#### 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 1 件)

1 吉澤央隆、山田雅章、滝 欽二：モンモリロナイトを添加したポリビニルアルコールの物性と木材接着性能、日本木材学会誌、55、85-91、2009、査読(有)

[学会発表] (計 4 件)

1 H. Yoshizawa, M. Yamada, K. Taki : Physical properties and wood bonding performance of model API with addition of montmorillonite 、 The third asian conference on adhesion(ACA2009) 、 Hamamatsu Japan、2009.6.7

2 吉澤央隆、山田雅章、滝 欽二：モンモリロナイトを添加した PVA-pMDI 接着剤の物性と木材接着性能、日本接着学会大会、大阪、2008 年 6 月 26 日

3 吉澤央隆、山田雅章、滝 欽二：モンモリロナイトを添加した PVA-pMDI 系接着剤の物性と木材接着性能、第 58 回日本木材学会大会、つくば、2008 年 3 月 18 日

4 吉澤央隆、山田雅章、滝 欽二：モンモリロナイト-PVA 接着剤の物性、日本接着学会中部支部第六回産官学若手フォーラム、岐阜市、2007 年 12 月 7 日

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

山田 雅章 (YAMADA MASAAKI)

静岡大学・農学部・助教

研究者番号：20293615

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

滝 欽二 (TAKI KINJI)

静岡大学・農学部・教授

研究者番号：00022252