

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：平成 19 年度～平成 20 年度
 課題番号：19780132
 研究課題名（和文） エマルジョン系接着剤の粘弾性的な流動特性と木材組織への浸透
 研究課題名（英文） Emulsion adhesives flowing with viscoelasticity and penetrating into woods
 研究代表者
 氏名（アルファベット）堀 成人（Naruhito HORI）
 所属機関・所属部局名・職名 東京大学・大学院農学生命科学研究科・助教
 研究者番号 80313071

研究成果の概要：木材の接着を説明する重要な考えの 1 つに、木材組織への接着剤の浸透と硬化によって発現する機械的接着がある。これについて、レオロジカルな流動特性を示すエマルジョン系接着剤を対象として浸透挙動の理論式を打ち立て、これを実験結果によって検証した。一方で、解剖学的に見て木材は、複雑かつ不均一である。エマルジョン系木材接着剤がどのように、またはどの程度に浸透して機械的接着を発現しているかを、木材の組織構造に注視した微視観察を行った。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	1,400,000	0	1,400,000
平成 20 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	540,000	3,740,000

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：エマルジョン、接着剤、木材、粘弾性、浸透挙動、レオロジー、走査型プローブ顕微鏡、共焦点走査型レーザー顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

木材では、接着剤が表面の微細な細孔へ浸透して固化し、あたかも錨またはくさびのような働きをすることで、接着強さが高められると考えられている。これは、機械的接着、または投錨効果と呼ばれている。これを裏付けるのに、佐伯らが示した右の SEM 写真が有名である。これは、フェノール樹脂で接着した接着体を木部だけ溶解除去した写真で、接着剤が組織内腔へ浸透している様子がよく分かる。この投錨効果は広く一般的に信じられているが、申請者はエマルジョン系木材接着

剤でも同様な状況が当てはめられるか疑問に思う。硬化前のフェノール樹脂は水溶性のオリゴマーだが、一方のエマルジョン系接着剤は μm オーダーの有極性粒子が水に分散したものである。それらは粘度が二桁以上違い、またぬれ特性も異なる。さらに前者は非ニュートン粘性を示すが、後者は粘性と弾性を合わせもつレオロジカルな流動特性を持つ。木部細孔への浸透のような微細な状況で、その流動特性に応じて両者は異なる浸透挙動を示すに違いないと考え、本研究課題の着想へ至った。

2. 研究の目的

木材の接着を説明する重要な考えの1つに、接着剤が木材組織へ浸透し、そこで固化することによって発現する機械的接着がある。この考えについて、レオロジー流動をしめすエマルジョン系接着剤が、どのように木材の組織へ浸透していくかを解析する。

木材を微視的に見れば見るほど、複雑かつ不均一である。解剖学的に分けた木部組織ごとの接着界面を、微視観察する。このことから、エマルジョン系木材接着剤がどのように、またはどの程度に固化して機械的接着を発現しているか明らかにする。

以上の知見をまとめ、木材の樹種や個体差などをできるだけ排除した、木と接着剤と間の普遍的な機械的な界面科学を構築する。これを基に、より合理的に接着性能を発現できる、エマルジョン系木材接着剤の開発へとつながるキーコンセプトを提供する。

3. 研究の方法

1.) 木材接着過程でのエマルジョン系接着剤のレオロジカル挙動

エマルジョン系木材接着剤のレオロジカル挙動を、糊液が固化に至るまで観察する。レオメーターを用いて、動的粘弾性測定(レオロジー応答に関する情報)、熱硬化測定(固化プロセスの観察)、そして応力緩和測定(高分子特有の残留応力緩和)を行う。

木材を接着する過程でエマルジョンでは、水分の木部への浸透によって粒子濃度が変化し、また環境温度によって粒子同士の溶解や凝集も起こる。さらに、そのレオロジー挙動は、ずり周波数および振幅、ずり応力、そして経過時間に対して一定ではない。これら因子の影響を検討するために、以下のように工夫した測定を行う: 1. 基材に木材を使用する、2. 使い捨て可能なシアプレートを用いる、3. レオロジー変化を無視できる形状に加工した木材をシアプレートに用いる、4. 温度可変基材プレートと測定室内温度調節装置および保護カバーをもちいて測定温度を一定に保つまたは昇温/降温する、5. ずり周波数および振幅またはずり応力を幅ひろく変える。これらを工夫と測定操作から、木材接着過程での、エマルジョン系接着剤のレオロジカル挙動に関する、多角的な情報を得る。

2.) エマルジョン系木材接着剤皮膜状試料の微視観察

皮膜状に成形したエマルジョン系木材接着剤の、表面および断面を微視観察する。基材上に塗布したエマルジョンの固化は、次の段階を経る; 水分の分散、粒子の接触、融着、ポリマー鎖の拡散による均一化。木材を基材とした場合、これら段階の進み具合は、基材の木材組織、環境温度と湿度、そして経

過時間に影響を受ける。また、熱力学的な差異から、製膜時の空気側から基材側にわたる断面方向に固化形態が異なる。経時的に採取した皮膜状試料の表面と断面の両方を観察する。このことから、本接着剤がどのように接着層を形成するかの情報を得る。この微視観察は、原子間力顕微鏡の形状像および位相像で行う。特に、その位相像から、エマルジョン粒子の固化段階を、粘弾性または剛性を指標として観察する。

4. 研究成果

1) API 接着剤の硬化初期の動的粘弾性挙動

API 接着剤の硬化初期における動的粘弾性挙動について検討した。ここで言う硬化初期とは、接着剤の混合直後から、糊液の損失正接が平衡に達するまでと定義する。主剤成分であるエマルジョンを変えたときに、その動的粘弾性挙動がどのような影響を受けるかに注目した。既存の研究成果と一致する結果が、本検討から得られた。EVA は初期接着力を得るのに有意であり、SBR は高い投錨効果を得られる可能性がある。

2) API 接着剤の走査型プローブ顕微鏡観察

API の硬化挙動は、木材への水分の拡散と、熱力学的な構成成分の偏在化により、微視的に見て複雑であると予想される。これまでバルクでの性状でしか検討されてきていなかった API のそれを、微視的に観察することで新たな展開が期待できる。木材を接着する過程での API のモルホロジー的な硬化挙動を解明する基礎的な知見を得るために、テフロンシート上で硬化させた API フィルム状試料の表面と断面を走査型プローブ顕微鏡で観察した。

イソシアネート化合物はフィルム表面で誘導体化するであろうと推定できる。この推定を確認するために、API フィルム試料の断面を位相像で観察した。空気側に近い層では、包埋エポキシ樹脂との境界が明確に観察できず、それらは同等の高い硬度である。イソ

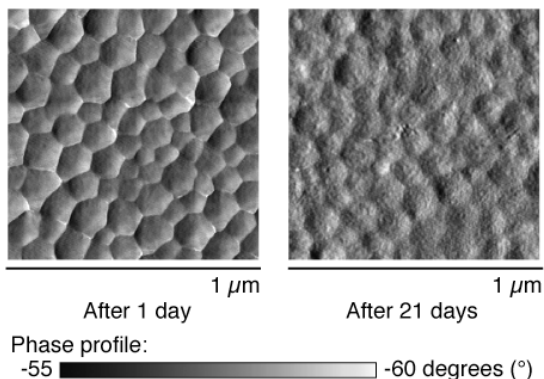


Fig. 1 Surface morphology of SBR film observed by phase profile probe microscopy. Left, after 1 day; right, after 21 days.

シアネート誘導体は他成分と比べて硬く、従ってフィルム表面にユリアなどが偏在化を支持している。一方で、中層はエマルジョンと思われる球状の位相像がみえる。今回採用したフィルム調整法では圧力が掛からないので、このようなエマルジョンが球状を保っていられると思われる。今回の検討から、当初の予想通り、本 API 接着剤では構成成分の偏在化が観察できた。特に、表層へイソシアネート化合物の局在化は、接着強さへの関与が示唆される。

3) API 接着剤の木部浸透の共焦点レーザー顕微鏡観察

木部へ浸透し硬化した接着剤は、あたかも錨のように振る舞い接着力に寄与すると考えられている；投錨効果と呼ばれる。しかし、この考えに関する研究報告は少ない。本発表では、API 接着剤がどの様に、そしてどの程度に被着木材へ浸透しているかを共焦点レーザー顕微鏡で観察した。ここで、おいまさ面（おもて）で接着した試験片の木口面を観察している。針葉樹と広葉樹とを被着試料として、それぞれの組織構造および抽出成分の違いに注目して検討を行った。概して、針葉樹、または抽出成分が多いため接着剤との濡れ性が悪い被着材では、木部への接着剤の浸透量が少なかった。また、接着剤は接着面から数個分の細胞内腔への浸透とともに、接着面から遠い導管・仮導管・放射組織への浸透も観察された。接着剤の浸透が少ない試料群での接着強さは一概に低い傾向を示した。本検討から、API 接着剤での木部浸透と接着強さとの間に関連性があることを再確認した。

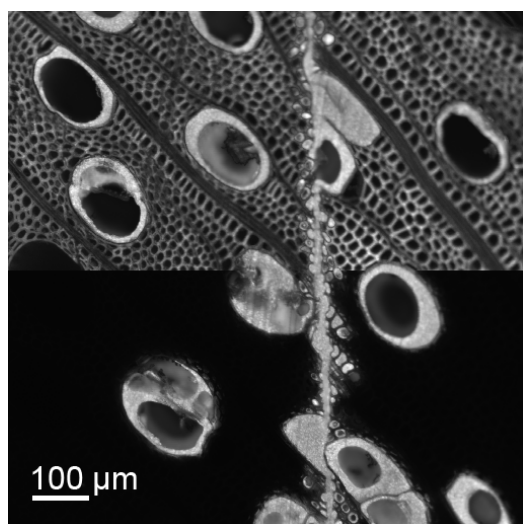


Figure. Fluorescence micrograms of the cross section of birch.

4) API 接着剤で接着した木材接着界面のレーザー顕微鏡観察

木材接着体の中でのイソシアネート系木材接着剤の分布を、レーザー顕微鏡で観察した。被着材がマカバのような広葉樹の場合、道管を伝って接着層から遠い位置まで接着剤が浸透する。顕微鏡像の画像解析から、接着層中心からの距離と接着剤の存在密度との散布図を作成した。この散布図を正規分布関数の二項和へあてはめたところ、 $r^2 = 0.936$ の良い回帰関数が得られた。二項のうち、一つは接着界面付近の木部へ進入した接着剤または接着層の密度関数、もう一つは木材の道管を伝って進入した接着剤のそれに帰属できる。回帰関数の係数から接着剤分布の分散が算出でき、この値が接着剤の浸透度合いを評価する基準になると考えている。

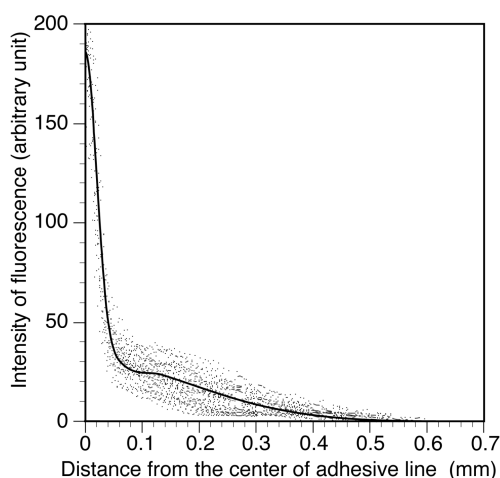


Figure. Scatter plot of the intensity of the reflected fluorescence ranged from 560 to 615 nm with the distance from the center of adhesive line. The solid line is a regression curve represented by the sum of two normal distributions.

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2件)

1. Naruhito Hori, Kentaro Asai and Akio Takemura (2008) Effect of the ethylene/vinyl acetate ratio of ethylene-vinyl acetate emulsion on the curing behavior of an emulsion polymer isocyanate adhesive for wood, *Journal of Wood Science* **54** 294-299
2. Nan Ling, Naruhito Hori and Akio Takemura (2008) Effect of postcure conditions on the dynamic mechanical

behavior of water-based polymer-isocyanate adhesive for wood, *Journal of Wood Science* **54** 377-382

〔学会発表〕(計 6件)

1. 堀成人、吉村慧、竹村彰夫 (2008) API 接着剤の木部浸透の共焦点レーザー顕微鏡観察、第 58 回日本木材学会大会, 2008-03-18, つくば国際会議場(つくば市)
2. 堀成人、吉村慧、竹村彰夫 (2008) イソシアネート系接着剤で接着した木材接着界面のレーザー顕微鏡観察、日本接着学会第 46 回年次大会, 2008-06-26, 関西大学 100 周年記念会館(吹田市)
3. 藤井裕樹、堀成人、竹村彰夫、加茂誠貫、深沢文雅 (2008) スギ合板における接着剤の浸透 -メラミンユリア樹脂の場合-, 第 26 回(社)日本木材加工技術協会年次大会, 2008-10-24, 東京大学弥生講堂(文京区)
4. Naruhito Hori, Satoshi YOSHIMURA and Akio TAKEMURA (2009) AN EMULSION ISOCYANATE ADHESIVE PENETRATING INTO BIRCH WOOD BY OBSERVING WITH CONFOCAL LASER SCANNING MICROSCOPE (CLSM), *32nd Annual Meeting of The Adhesion Society*, 2009-02-16, Savannah GA USA
5. 藤井裕樹、堀成人、竹村彰夫、加茂誠貫、深沢文雅 (2009) スギ合板における接着剤の浸透—フェノール樹脂の場合—, 第 59 回日本木材学会大会, 2009-03-15, 松本大学
6. Naruhito Hori, Yuuki FUJII, Akio TAKEMURA (2009) Observation of Adhesive Penetration into Wood

Using Laser Scanning Microscopy, *the 3rd Asian Conference on Adhesion (ACA2009)*, the Adhesion Society of Japan, 2009-06-08, Hamamatsu Sizuoka Japan

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)
取得状況(計 0件)

〔その他〕
招待講演

1. 堀成人 (2008) "木質接着体に分布する接着剤のレーザー顕微鏡観察" 日本接着学会粘着研究会第 106 回例会, 2008-11-07, 東京大学弥生講堂一条ホール
2. 堀成人 (2009) "水性高分子-イソシアネート系木材接着剤の硬化反応" 日本接着学会関東支部会例会, 2009-03-11, 工学院大学新宿校舎
3. 堀成人 (2009) "木材接着体に分布した接着剤をみる" 日本接着学会構造接着委員会平成 21 年度第 1 回委員会, 2009-05-19, 工学院大学新宿校舎

6. 研究組織

(1)研究代表者
堀成人 (東京大学大学院農学生命科学研究科・助教)

(2)研究分担者
無し

(3)連携研究者
無し