

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 8日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22580181

研究課題名（和文）相分離構造を利用した難接着木材用接着剤の開発とそのメカニズムの解明

研究課題名（英文）Development and the elucidation of the mechanism of the adhesives for woods with poor bonding capability using phase-separated blends of polyvinyl alcohol.

研究代表者 山田 雅章 (YAMADA MASAOKI)

静岡大学・農学部・准教授

研究者番号：20293615

研究成果の概要（和文）：油状成分を多く含み接着が阻害される木材に適応可能な接着剤を開発するため数種類のPVAをブレンドし、水溶液の貯蔵安定性、油状成分の分散性能、木材接着性能を検討した。その結果、PVAのブレンドにより、水溶液粘度の上昇を抑制できフィルム物性も向上した。ヒノキ精油を塗布した木材試験片による木材接着性能において、架橋剤を添加したブレンド系は単独系よりも接着性能が優れており、油状成分を多く含む難接着木材の接着性が大きく改善できる可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：To develop novel adhesives that can bond wood species with poor bonding capacity to each other, five kinds of polyvinyl alcohol (PVA) samples with different degrees of saponification were prepared. The storage stability of the aqueous solutions, dispersibility of the oily components, and adhesion performance of the wood were examined. The following conclusions were drawn. The adhesion performance of wood specimens coated with essential oils of Chamaecyparis was examined using these adhesives. There was no significant difference between the adhesion performance of the blended system and that of the non-blended system when pMDI was not added to the adhesive. When pMDI was added to the adhesive, the adhesion performance of the blended system was better than that of the non-blended system. By blending PVA samples with various degrees of saponification and using them as adhesives, the adhesive performances of wood with poor bonding capacity can be greatly improved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：木材接着、集成材、ポリマーブレンド、相分離、難接着

1. 研究開始当初の背景

近年、東南アジアではアカシアマンギウムをはじめとした早生樹の造林が盛んに行われており、近い将来木材としての生産が本格化する見込みである。しかしこれらの中には、材中に油状成分を多く含む難接着木材が含まれている。そのため、今後莫大な量の難接着木材が生産される可能性があり、これらを木質材料の原料や建築材料として利用するための対応が迫られている。一例を挙げると、現在アカシアマンギウムの接着が可能な木材用接着剤はレゾルシノール樹脂接着剤（RF）のみであると言われる。しかし、RFは700~2000円/kgと高価であり、これを使用した集成材は高コストのため、特殊な用途を除いて普及しないと考えられる。一方、日本国内においても油状成分を多く含むヒノキの集成材やカラマツの合板における接着不良がしばしば報告され、難接着木材への対応が急務となっている。

一方、ポリビニルアルコール（PVA）は水溶性ポリマーで扱い易いことや、生分解性を有するグリーンポリマーとして知られ、接着剤・塗料などの原料樹脂の他、紙のサイズ剤、インクジェット紙の添加剤等、また液晶パネルの偏光板原料として広く用いられている。このPVAは酢酸基をケン化して水酸基に変えていくが、その水酸基量（ケン化度）の違いにより、ブレンドした際に相溶もすれば相分離（海島構造）もする。この特性を利用し、強度の高い完全ケン化PVAを海、強度は低い油状成分の接着に優れた低ケン化度PVAを島としたマイクロ相分離構造を有するブレンド接着剤を作製し、これらによる難接着木材の接着性を向上させることを目的とする。

2. 研究の目的

東南アジアや日本国内で今後莫大な量が生産される材中に油状成分を多く含む難接着木材用接着剤の開発が急務とされている。ポリビニルアルコール（PVA）は水溶性ポリ

マーで扱い易いことや、生分解性を有するグリーンポリマーとして知られているが、ケン化度（水酸基量）の違いにより、ブレンドした際に意図的に相分離（海島構造）させることができる。この特性を利用し、強度の高い完全ケン化PVAを海、油状成分の接着に優れた低ケン化度PVAを島としたマイクロ相分離構造を有するブレンド接着剤を作製し、これらによる難接着木材の接着性を向上させる安価な接着剤を開発するとともに、そのメカニズムを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

反応性および疎・親水基量の異なるPVAに構造の異なるイソシアネート化合物（pMDI）を架橋剤として使用し、これらを配合した際の各種PVAのブレンドとSEMによる海島構造の確認、ブレンドによる表面張力やpMDI分散性の変化と木材への接触角の測定、動的粘弾性の測定による相構造の解明とpMDI添加系の架橋密度の測定、IRスペクトルによるフィルム中のイソシアネート基反応性の追跡、PVAフィルムの吸湿および溶出試験を行い、フィルムの物性について実験を行うとともに、PVAブレンドの最適化と木材抽出成分の分散性評価や難接着木材の接着性評価を行った。

(1) ブレンドによるpMDI分散性の測定

各種PVA水溶液の単体および混合液へ各種pMDIを混合し、マグネチックスターラーで溶液を攪拌しながらpMDI粒子の大きさを測定し、pMDIの分散性を測定した。

(2) 各種PVAのブレンドとSEMによる海島構造の確認

PVAとして疎水基量を変化させた（ケン化度40%~100%）一般PVAを用い、一部の検討ではアセトアセチル化PVAを用いる。架橋剤としてイソシアネート化合物として核体数およびNCO基の付加位置の異なるpMDIを用いる。攪拌器を用いてガラス器具中で各種PVAの約15%水溶液を作製する。これらを任意の比率で攪拌し、これにpMDIを添加する。テフロン板上で一旦フィルム状に成形し、以下の試験に供するため乾燥フィルムとする。SEMを用いて海島構造の確認を行う。必要に応じて島部分のPVAを溶出してから観察を行

った。

(3) PVA フィルムの吸湿試験

上記と同様にフィルムを作製する。定温乾燥機を用いて 60、100、120、140℃で所定時間硬化させた後、恒温恒湿槽を用いて各種湿度下で吸湿させ、吸湿時の重量増加率を算出した。

(4) ブレンド PVA の動的粘弾性測定

疎水基量を変化させた一般 PVA を主として用いる。架橋剤であるイソシアネート化合物として核体数および NCO 基の付加位置の異なる pMDI を用いる。攪拌器を用いてガラス器具中で各種 PVA の約 15%水溶液を作製する。これらを任意の比率で攪拌し、これに pMDI を添加する。テフロン板上で一旦フィルム状に成形し、以下の試験に供するため乾燥フィルムとする。フィルムの動的粘弾性を測定し、フィルムの弾性率、ガラス転移点、架橋密度の算出を行った。

(5) 難接着木材の接着性評価

様々な条件でブレンドした PVA 水溶液-pMDI 試作接着剤を作製した。試験片にはマカンバ材を用いた。マカンバ自身とマカンバにヒノキ抽出成分を含浸した擬似ヒノキを作製した。試作接着剤を使用して引張りせん断接着試験片を作製し、常態、耐水、耐煮沸の各処理を行い、接着性能を評価した。

4. 研究成果

東南アジア産早生樹や国産ヒノキは、油状成分を多く含んでおり接着が阻害されるため、難接着木材と呼ばれている。ポリビニルアルコール(PVA)は、水性高分子-イソシアネート系接着剤などの接着剤のベースポリマーや保護コロイドに使用される側鎖に親水性の水酸基と疎水性のアセチル基を有するポリマーである。本研究では強度の高い完全ケン化 PVA を海、油状成分の接着性に優れた低ケン化 PVA を島とした相分離構造を有するブレンド接着剤を作製してフィルム物性や木材接着試験などを行い、難接着木材用接着剤開発のための基礎データを収集することを目的とした。本研究により以下の知見が得られた。

(1) PVA 中の疎水基が多いほどイソシアネート化合物 (pMDI) の粒子径は小さくなり分散性が良好となった。また、疎水基量が同等の単独系とケン化度 78mol%/99mol%の

様々なブレンド系を比較すると、ブレンド比が 60/40 と 40/60 の場合は単独系よりも pMDI の分散性が良好であった。この結果より、疎水基量が同等でもブレンド系の方が pMDI 分散性に優れ反応性が良好となることが予想された。

(2) 接着剤フィルムの SEM 観察により、完全ケン化 PVA(N99)と低ケン化度 PVA(N77)のブレンド系フィルムで海島構造が確認された。ブレンド比が 80/20 および 60/40 では N99 を海、N77 を島領域とし、20/80 では逆に N77 を海、N99 を島領域とする海島構造が確認された。

(3) 単独系、ブレンド系ともにケン化度が低くなると吸湿率は高くなった。また、pMDI の添加によりほとんどの PVA で吸湿率が低く抑えられたが、ケン化度が同程度の場合は単独系よりもブレンド系の方が吸湿率は低かった。

(4) ブレンド系 PVA の貯蔵弾性率は、Tg 以上の温度域では N99 の割合が多いものほど高かった。また、pMDI を添加した場合、架橋によるゴム状平坦部が現れ、E'値は N77 の比率が高いブレンド系ほど高い傾向が見られた。ブレンド系の E''ピークは pMDI 添加系では N77 の比率が高いブレンド系ほど高温側にシフトし架橋密度も高かった。ケン化度が同程度の単独系とブレンド系とを比較すると、pMDI 未添加の場合ブレンド系の方が単独系よりも高い E'値を示し、pMDI を添加した際のゴム状平坦部の E'値も高かった。また、示差走査熱量測定によりブレンド PVA の Tg を求めた結果、N77 と N99 の二つの Tg が連続して観測され各ブレンドは相分離していることが確認された。N99 の比率が高いほど結晶化度が高く、N99、N77 の比率に応じて変化した。pMDI 添加による PVA 結晶化度の低下はほぼないことが明らかとなった。

(5) 単独系に比べてブレンド系はカバ材、ヒノキ精油塗布カバ材どちらの接着性能も優れていた。これはブレンド系の方がフィルムの強度が優れているだけでなく、木材中の油状成分による接着阻害を緩和できるためと考えられる。また、ケン化度が近い2種類のPVAをブレンドするよりもケン化度が大きく異なるPVAをブレンドした方が、ヒノキ精油塗布カバ材の耐水接着性能が良くなる傾向が確認さ

れた。これらのことから、ケン化度の異なる PVA のブレンドにより、油状成分を多く含む難接着木材の接着性が大きく改善できる可能性が示唆された。

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 3 件)

- ① 山田雅章、加藤隼人、滝欽二、ケン化度の異なるポリビニルアルコールをブレンドした相分離系接着剤による難接着木材の接着 II -難接着木材の接着性改善効果-、日本接着学会誌、査読有、48 巻、2012、222-228
DOI : 10.11618
- ② 山田雅章、加藤隼人、滝欽二、ケン化度の異なるポリビニルアルコールをブレンドした相分離系接着剤による難接着木材の接着 -ブレンド PVA の相構造-、日本接着学会誌、査読有、48 巻、2012、193-203
DOI : 10.11618
- ③ 山田雅章、折山雅至、滝欽二、ケン化度の異なる PVA の pMDI 分散性と難接着木材の接着性、日本接着学会誌、査読有、47 巻、2011、471-477
DOI : 10.11618

[学会発表] (計 4 件)

- ① 安田光輝、山田雅章、アセトアセチル化ポリビニルアルコールを用いた相分離ブレンド接着剤の物性と接着性、第 11 回産官学接着若手フォーラム講演プログラム、2012.12.7、愛知工業大学本山キャンパス(名古屋市)
- ② 古田陽子、滝欽二、山田雅章、川本隆文、田辺新一、4VOC 含有エポキシ樹脂で接着した木質材料からの VOC 放散挙動(2)、日本接着学会第 49 回年次大会、2011.6.17、愛知工業大学(豊田市)
- ③ 吉田知弘、滝欽二、山田雅章、タンニン代替フェノール樹脂の硬化挙動と接着性能、日本接着学会第 49 回年次大会、2011.6.17、愛知工業大学(豊田市)
- ④ 加藤隼人、山田雅章、滝欽二、ケン化度の異なる 2 種類のポリビニルアルコールブレンドによる木材接着性改善に関する研究、日本接着学会第 48 回年次大会、2010.6.24、関西大学(吹田市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 雅章 (YAMADA MASA AKI)
静岡大学・農学部・准教授

研究者番号 : 20293615

(2) 研究分担者
なし。

(3) 連携研究者
なし。