

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24380094

研究課題名(和文) タンニンと糖を用いた安全・安心な木材接着技術の開発

研究課題名(英文) Development of environmentally friendly wood adhesive using tannin and sucrose

研究代表者

梅村 研二 (Umemura, Kenji)

京都大学・生存圏研究所・准教授

研究者番号：70378909

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,400,000円

研究成果の概要(和文)：脱化石資源を目指した木材用接着剤を開発する目的で、ワットルタンニンとスクロースのみを用いて接着性能を検討した。木粉をエレメントとした木質成形体を条件を変えて作成し、最適条件を見出した。この結果を基にパーティクルボードを作成したところ、最適条件で作成したボードはJIS規格の18タイプに匹敵する性能を持つことが分かった。また、接着剤の硬化特性を検討し、硬化挙動を明らかにするとともに、基本的な硬化反応を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To develop a new natural adhesive without using fossil resources, adhesive consisting of wattle tannin and sucrose was investigated. The wood-based moldings using wood powder, wattle tannin and sucrose were fabricated under various manufacture conditions. Based on the results obtained, manufacture of particleboard was attempted. The mechanical properties of the board with the best manufacture condition were comparable to JIS standard of 18 type. The curing behavior and basic curing mechanism were also clarified.

研究分野：木材接着

キーワード：タンニン スクロース 天然接着剤 木質成形体 パーティクルボード

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の防止や化石資源の消費抑制のために、バイオマス材料が注目されている。その一例として木材を主原料とした木質材料があるが、市販の木質材料はその製造過程において合成樹脂接着剤の使用が必要不可欠となっている。合成樹脂接着剤は化石資源を由来とした化合物から合成されるため、化石資源の動向や将来性に対する懸念が強く、さらには VOC や環境への影響といった様々な問題も指摘されている。これらの解決策として、バイオマス由来の天然物を原料に用いた天然系接着剤に関する研究が積極的に行われている。しかし既存の天然系接着剤は、化石資源由来の化合物や毒物・劇物に相当する化合物などを用い、化学修飾や改質を行うことにより要求性能を満たしてきた。例えば、樹皮などに含まれる縮合型タンニンは、アルデヒド系化合物とのポリマー化によって接着剤として実用化されてきた経緯がある。また最近では、アミン系化合物による硬化方法が提案され、積極的な研究が進められている。しかし、アルデヒド系化合物やアミン系化合物は化石資源を由来とした物質である。また、アルデヒド系化合物は劇物である場合が多く、アミン系化合物も有害物質である場合が多い。このように、既存の開発手法では、脱化石資源化や安全性の高い接着剤の製造には限界があった。

## 2. 研究の目的

本研究では、非化石資源由来の天然物のみから成る接着剤を開発し、それを用いた木質材料の特性を明らかにすることを目的とした。最近、申請者はワットルタンニンなどの縮合型タンニンとスクロースなどの糖類の混合物が木材を接着できることを見出した。タンニンと糖の原料価格は比較的安く、調製方法も極めて容易であるため、新しい木材用天然系接着剤として利用できる可能性がある。しかし、この接着性能や各種木質材料に対する最適製造条件に関する研究は未だ報告されておらず、反応機構に関する知見も報告されていない。そこで、本課題ではワットルタンニンとスクロースによる木材接着技術について、基本的な接着特性を明らかにするとともに、反応機構の解明を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 木質成形体の作成と評価方法

原料としてアカシアマンギウムの木部、ワットルタンニン、スクロースを用いた。これらを 60 メッシュパスに粉末化し、あらかじめ 60°C の真空乾燥器で 15 時間乾燥させた。各粉末を所定の割合でビーカーに投入し、振盪して混合粉末とした。ワットルタンニンとスクロースの重量比率は、100 : 0, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, 0 : 100 の 5 水準とし、木粉に対するこれらの添加率は 0~40.0wt% とした。木質成形体は、あらかじめ熱圧温度に加

熱した金型 (JIS K 7139 多目的試験片) に混合粉末を充填し、ホットプレスで熱圧した。熱圧温度は 140~220°C とし、熱圧時間は 5~15 分で適宜変化させた。圧縮圧力は 4MPa とした。

得られた成形体の物性は、3 点曲げ試験、煮沸繰り返し試験などにより評価した。曲げ試験は室温環境下で万能試験機を用いて 3 点中央集中荷重方式で行った。試験片は多目的試験片より 80×10×3~6mm の寸法で切り出した。支点間距離は厚さの 15 倍、クロスヘッドスピードは 5mm/min とした。1 条件につき 3 本の試験片を供し、曲げ強度 (MOR) と曲げヤング率 (MOE) の各平均値と標準偏差を算出した。

煮沸繰り返し試験は、試験片として多目的試験片の両端部 (約 20mm×20mm×3~6mm) を用いた。試験は試験片を沸騰水中に 4 時間浸漬させ、60°C のオーブンで 20 時間乾燥し、再び沸騰水中 4 時間煮沸を行ったのち、真空乾燥器を用いて 60°C で 15 時間乾燥させた。各処理について重量、厚さを測定し、重量変化率と厚さ変化率を算出した。試験片は 1 条件あたり 6 体供し、結果はそれらの平均値とした。

### (2) パーティクルボードの作成と評価方法

原料として一定サイズの乾燥リサイクルチップ、および予め 60°C で真空乾燥したワットルタンニンとスクロースを用いた。タンニンとスクロースは所定の混合比で蒸留水に溶解させ、40wt% に調製したものを接着剤として用いた。タンニンとスクロースの混合比は 100 : 0, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, 0 : 100 とした。ボードの製造は、チップに接着剤を噴霧塗布後マットを成形し、ホットプレスで熱圧成形した。その際、接着剤塗布量は 10~40wt% の範囲とした。また、接着剤塗布後の予備乾燥の有無を検討した。プレス温度は 160~220°C、プレス時間は 5~15 分とした。ボード寸法は 30×30×0.9cm、目標密度は 0.8g/cm<sup>3</sup> とした。得られたボードは養生後、JIS A 5908 に準じて、曲げ試験、はく離試験、吸水厚さ膨張率試験を行い、さらに促進劣化試験を行った。比較として pMDI によるボードも作成した。

### (3) 接着剤の硬化特性の検討

タンニンとスクロースを所定の割合で蒸留水に溶かし、40wt% 濃度に調製したものを 80°C で 12 時間乾燥させた。乾燥物を 60 メッシュパスに粉砕し、試料とした。この試料について DSC や TGA 測定を行うとともに、更に所定温度で熱処理した硬化物を沸騰水中で 4 時間浸漬処理し、処理前後の重量から不溶化率を算出した。また、熱水不溶物について FT-IR 測定を行い、硬化物の化学構造を検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 木質成形体の作成



写真1. タンニンとスクロースを接着成分とした木質成形体

木粉にタンニン粉末とスクロース粉末を混合し、金型を用いて熱圧縮すると容易に成形物が得られた(写真1)。図1に熱圧温度200℃、熱圧時間10分、圧縮圧力4MPa、タンニンとスクロースの混合比を50:50とした場合の添加率と曲げ性能の関係を示す。タンニン・スクロースの添加率が増加するにつれて、曲げ性能も向上する傾向が認められた。MORは添加率33.3%で最も高い値39MPaを示し、MOEは添加率40.0wt%で7.1GPaを示した。タンニン・スクロースの混合比を100:0, 75:25, 25:75, 0:100とした場合にも同様の試験を行った。その結果、100:0では、全体に低い曲げ性能しか示さなかった。75:25では、添加率33.3wt%で最も高い曲げ性能を示し、MOR35MPa、MOE6.3GPaであった。25:75では、添加率20wt%以上でほぼ同程度の高い曲げ性能を示し、MORは約35MPa、MOEは約7.0GPaであった。0:100の場合、添加率とともに曲げ性能も向上したが、50:50の場合よりも低い値であった。

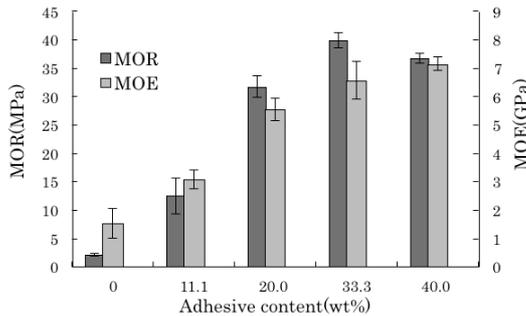


図1. タンニン・スクロースの添加率と曲げ性能の関係

煮沸繰り返し試験における接着剤の混合比と添加率、重量変化の関係調べた結果、作成した成形体21条件のうち4条件が形状を維持し、残りは全て崩壊した。1度目の煮沸における重量変化はタンニンとスクロースの混合比が75:25、添加率33.3wt%で約57%、同じく添加率40.0wt%で約47%、混合比50:50、添加率33.3wt%で約46%、同じく添加率40.0wt%で約27%を示し、混合比50:50、添加率40.0wt%において優れた耐水

性が確認された。試験後の重量減少率もタンニンとスクロースの混合比が50:50、添加率40.0wt%において最も優れた結果を示し、約17%であった。同様に、煮沸繰り返し試験における厚さ変化を調べた結果、重量変化と同様にタンニンとスクロースの混合比が50:50、添加率40.0wt%において最も優れた結果を示し、煮沸に対する抵抗性が確認された。この他、湿潤曲げ試験においてもこの条件で最も高い値を示すことが確認された。以上の結果から、混合比が50:50、添加率40.0wt%の成形体が最も耐水性が高いと考えられた。

次に、物性に及ぼす熱圧温度の影響について検討した。図2に熱圧温度と曲げ性能の関係を示す。ここでは、タンニン・スクロース比50:50、添加率40wt%、熱圧時間10分、圧縮圧力4MPaとした。

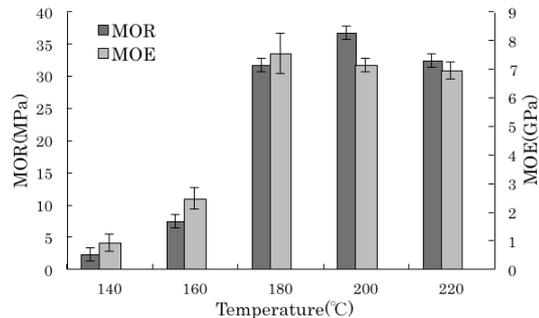


図2. 熱圧温度と曲げ性能の関係

140~200℃までは温度の上昇に伴う曲げ性能の向上が確認され、特に160℃と180℃の間で大きな変化が認められた。また、200℃以上では若干性能が低下する傾向が認められた。この結果から140℃~220℃の熱圧温度の範囲では200℃で最も優れた曲げ性能を示すことが分かった。ここでのMORは36MPa、MOEは7.1GPaを示した。スクロースは約160℃でカラメル化反応を生じ、約186℃で融解することが知られている。このことを考慮すると、180℃ではスクロースの融解により反応性が高くなったと考えられる。つまり、180℃でタンニンとスクロースの反応が進み、結果として曲げ性能が向上したと考えられる。220℃で作成した成形体を観察すると、微細なクラックが確認された。従って、曲げ性能が低下した原因は、接着剤中からの揮発成分によるクラックのためと推察された。また、比強度で比較した場合も常態強度と同様の傾向を示し、200℃での比強度は31MPaであった。

煮沸繰り返し試験での熱圧温度と重量変化を調べた結果、140℃、160℃、180℃の熱圧温度で作成した成形体は沸騰水中で崩壊した。180℃の成形体は高い曲げ性能を示したが、煮沸に対する抵抗性は認められなかった。200℃と220℃の熱圧温度で作成した成形体は沸騰水中で崩壊せず、形状の維持が確認された。試験後の重量減少率は200℃の場合

で約 17%、220℃の場合では約 7%を示した。同様に、熱圧温度と厚さ変化を調べた結果、200℃の場合では 1 度目の煮沸後では約 22%、1 度目の乾燥後は約 5%、2 度目の煮沸後は約 21%、2 度目の乾燥後は約 7%であった。一方、220℃の場合では 1 度目の煮沸後では約 4%、1 度目の乾燥後は約 4%、2 度目の煮沸後は約 4%、2 度目の乾燥後は約 4%であった。このことから、重量変化の場合と同様に熱圧温度を高くすると成形体の寸法安定性が向上することが推測された。以上の結果から、熱圧温度を高くすると耐水性の高い成形体が得られることが分かった。

次に、熱圧時間と物性の関係について検討した。木質成形体の作成条件は、タンニンとスクロースの混合比を 50 : 50、添加率を 40.0wt%とし、熱圧時間を 5~15 分の 6 条件で成形体を作成し、熱圧温度は 200℃、圧縮圧力は 4MPa で行った。

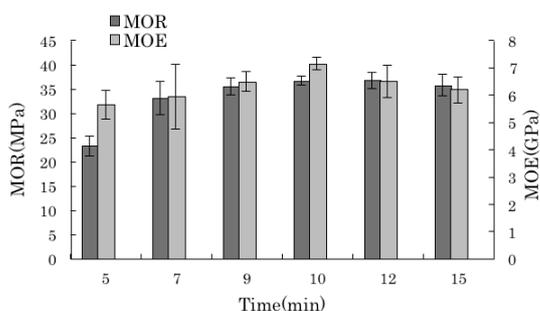


図 3. 圧縮時間と曲げ性能との関係

図 3 に熱圧時間と曲げ性能の関係を示す。10 分までは熱圧時間とともに曲げ性能が幾分向上した。しかし、10 分以上熱圧しても曲げ性能の向上は見られず、わずかに低下する傾向が見られた。この結果から熱圧時間 10 分で最も優れた曲げ性能を示すことが分かった。ここでの MOR は 36.6MPa、MOE は 7.1GPa を示した。比強度で比較した場合も同様の傾向を示し、10 分以上熱圧しても強度の上昇は見られなかった。

煮沸繰り返し試験の結果、5 分や 7 分の熱圧時間で作成した成形体は煮沸によって崩壊し、耐水性が認められなかった。1 度目の煮沸処理後の重量減少は、9 分で約 19%、10 分で約 12%、12 分で約 9%、15 分で約 5%を示した。また試験後の重量減少率では 9 分で約 25%、10 分で約 17%、12 分で約 14%、15 分で約 10%を示し、1 度目の乾燥の時と同様に熱圧時間を長くすることによって重量減少が小さくなる傾向が示された。これは長い熱圧時間が接着剤の硬化を促進したためと考えられる。同様に、熱圧時間と厚さ変化の関係を調べた結果、試験後の厚さ変化率は 9 分で約 26%、10 分で約 7%、12 分で約 -0.8%、15 分で約 -5%であった。このことから、重量変化の場合と同様に熱圧時間を長くすることによって成形体の寸法安定性が向上することが推測された。厚さ変化率がマイナスの値を

示した理由として、未反応物の溶出による試験片の収縮が考えられる。以上の結果、熱圧時間が長くなるにつれて重量変化と厚さ変化が小さくなり、耐水性の高い成形体得られることが分かった。

## (2) パーティクルボードの作成

まず、プレス条件を 200℃・10 分、塗布量を 20wt%として、タンニンとスクロースの混合比や接着剤塗布後の乾燥工程の有無がボード物性に及ぼす影響について検討した。乾燥工程を施さない場合、ボード物性はタンニンとスクロースの混合比に関わらず低い結果となった。例えば、曲げ性能で最も高い値は、タンニンとスクロースの混合比が 25 : 75 で MOR11.9MPa、MOE3.0GPa であった。はく離強度 (IB) は混合比に関わらず 0.3MPa 以下の値を示し、吸水厚さ膨張率 (TS) は 43%以上の値であった。一方、接着剤塗布後、80℃で 12 時間乾燥させた場合、ボード物性は大きく向上した。

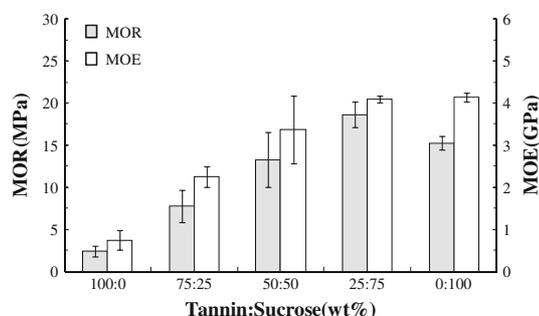


図 4. タンニン・スクロース混合比と曲げ性能との関係

図 4 に曲げ性能の結果を示す。タンニンのみの場合は低い性能を示したが、スクロースの割合が多くなるにつれて性能が向上し、25 : 75 で最も優れた値を示した。ここでの MOR は 18.7MPa、MOE は 4.1GPa であり、IB も 1.0MPa を示し JIS 規格の 18 タイプに匹敵するボードが得られた。しかし、TS は 28%と高く、寸法安定性に問題があることが見出された。促進劣化試験の結果、タンニン・スクロース比が 25 : 75 の場合に厚さ変化が最も小さいことが認められた。これらの結果から、パーティクルボードにおけるタンニン・スクロース比は 25 : 75 が妥当であると判断し、以下の実験ではこの比率を用いた。なお、タンニン・スクロース比が木質成形体の場合と異なる理由の一つとして、エレメントサイズによる接着性の相違が考えられる。

次に、ボード物性に及ぼす接着剤添加量の影響について検討した。曲げ性能は添加量の増加にともなって値が高くなり、40wt%で MOR は 21.2MPa、MOE は 5.0GPa の最も高い値を示した。pMDI で製造したボードの曲げ性能は、MOR25.3MPa、MOE4.0GPa であったことから、MOR は幾分劣るものの、MOE は優れた結果を

示すことが分かった。IB は接着剤添加量に関わらず 1.0~1.2MPa の範囲を示し、添加量 30wt% で 1.2MPa の値を示した。一般に、接着剤添加量が増加すると接着力が増加することが考えられる。しかし、本研究ではボード密度が一定のもとで接着剤添加量を増やしたため、パーティクル量が減少し、ボード内の空隙が増え、その結果強度が向上しなかったものと考えられた。また、pMDI で製造したボードのはく離強度は 2.2MPa を示し、約 2 倍の値を示した。TS は、接着剤添加量の増加に伴って徐々に低くなる傾向が見られ、40wt% で 20%、30wt% で 23% の値であった。pMDI での値は 13% であり、これと比較すると寸法安定性に劣る結果であった。促進劣化試験の結果、添加量 40 や 30wt% のボードの厚さ変化は pMDI のボードと同等の値を示すことが確認された。これらの結果、接着剤添加量は、30 や 40wt% が妥当であると判断し、以下の実験ではこの添加率について検討した。

次に、ボード物性に及ぼすプレス温度の影響について検討した。プレス時間を 10 分とし、160~220℃まで変化させた場合、曲げ性能は 200℃まではプレス温度の上昇とともにほぼ直線的に向上し、220℃では若干向上した。また、接着剤添加量は 40wt% の方が 30wt% に比べて高い値を示した。プレス温度 220℃、接着剤添加量 40wt% での MOR は 21.9MPa、MOE は 5.0GPa であった。なお、プレス温度や接着剤添加量が曲げ性能に及ぼす影響を統計的に調べたところ、200℃で 40wt%、220℃で 30wt%、220℃で 40wt% の各条件での有意差は認められなかった。図 5 に IB の結果を示す。160℃や 180℃では極めて低い値を示し、200℃になると 1.0MPa 以上の高い値を示した。これは、180℃・10 分の熱圧条件では、ボード内部の接着剤が十分硬化していないことを示唆している。したがって、熱圧温度は 200℃以上必要であることが認めら

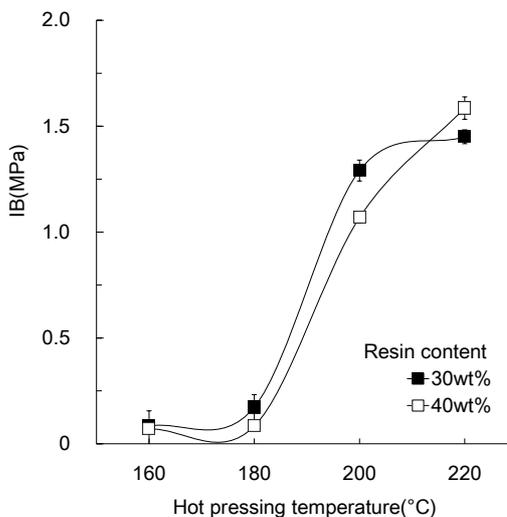


図 5. はく離強度に及ぼす熱圧温度の影響

れた。また、200℃以上での IB と接着剤添加量を見ると、200℃では 30wt% の方がやや高い値を示し、220℃では逆に 40wt% の方が高い値を示した。これは、接着剤添加量に対する木材パーティクル量や接着剤の接着性に起因すると考えられた。TS の結果、160℃や 180℃でのボードは浸漬中に崩壊し、測定できなかった。よって、この条件でのボードは接着剤の硬化が不十分であったことが示唆され、IB の結果と相関した。また、木質成形体での結果とも一致した。200℃と 220℃でのボードでは 220℃の方が低く、30wt% と 40wt% の値はそれぞれ 10% と 7% であった。これは、JIS18 タイプの基準値を満たす値であり、優れた寸法安定性を示すことが分かった。促進劣化試験の結果、220℃で 40wt% の場合に最も厚さ変化が小さいことが認められた。

そこで、プレス温度を 220℃、接着剤添加率 30 および 40wt% としてプレス時間を 5~15 分変化させてボード物性を検討した。曲げ性能は、接着剤添加量に関わらずプレス時間による変化は小さく、MOR の場合、22MPa 前後の値を示し有意差は認められなかった。MOE は 7 分で最も高い値を示した。IB は、プレス時間とともに値が増加し、10 分で 1.5MPa 程度の最も高い値を示した。曲げ性能と異なった挙動が得られた理由として、短時間のプレス温度ではボードの表層のみ接着剤が硬化し、内部まで硬化が進むには 10 分程度の時間が必要であったと考えられる。TS は、熱圧時間が長くなるにつれて小さくなり、接着剤添加量 40wt% で 10 分や 15 分の場合、約 7% の値を示した。また、促進劣化試験の結果でもプレス温度 10 分や 15 分のボードが優れた寸法安定性を示すことが分かった。

以上、タンニン・スクロース接着剤を用いたパーティクルボードの製造条件と物性との関係を調べた結果、タンニンとスクロースの混合比 25 : 75、接着剤添加量 30 または 40wt%、熱圧温度 220℃、熱圧時間 10 分の製造条件で JIS18 タイプの基準値をほぼ満たすボードが得られることを見出した。

### (3) タンニンとスクロースの硬化特性

図 6 にタンニン・スクロース比を 25 : 75 として 220℃で加熱した硬化物の熱水不溶化率を示す。加熱 5 分までは 10% 以下の不溶化率を示したが、7 分ではおよそ 50% に向上し、10 分以上加熱すると 70% 以上を示した。すなわち、220℃の加熱温度の場合、5 分以上の加熱時間で硬化が進行することが分かった。これは、ボードの熱圧時間と物性との結果を支持するものであった。タンニン・スクロース接着剤の硬化物の化学構造を解析するために、各熱水不溶化物の FT-IR を測定した。熱水不溶化物には、1705、1509、1200、780 $\text{cm}^{-1}$  のピークが確認された。1705 $\text{cm}^{-1}$  はカルボニル基のピーク、1509 や 780 $\text{cm}^{-1}$  はフラン環由来のピーク、1200 $\text{cm}^{-1}$  はベンゼン環もしくはジメチレンエーテル結合由来のピークと帰

属された。したがって、タンニンとスクロースを加熱するとスクロースが熱分解によってヒドロキシメチルフルフラールを生成し、タンニンと反応することによって、フラン環を有するポリマーが形成されることが推察された。

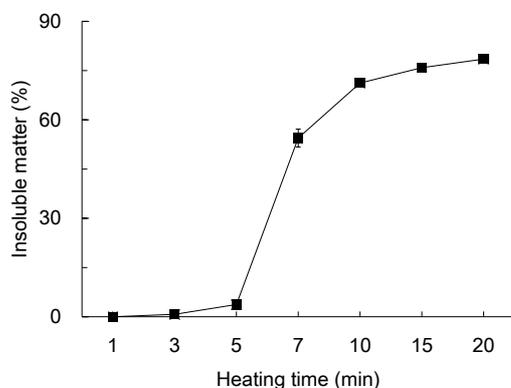


図 6. 220°Cで加熱した硬化物の加熱時間と熱水不溶化率との関係

#### (4) 研究のインパクトと今後の展望

タンニンとスクロースを接着成分として各種木質材料の作成を行った。本研究では、タンニンとスクロースを混合するだけで接着剤として使用できることを示すとともに、各木質材料の特性を明らかにした。その結果、適切な製造条件で作成すれば、JIS18タイプに匹敵するような強度や耐水性に優れた木質材料が得られることを見出した。これは、接着剤原料に化石資源由来の物質を用いなくても優れた木質材料が製造できることを示しており、循環型社会の構築に向けた木質材料開発の礎を築いたと言える。また、木材接着技術についても新たな展開を先導するものであり、学問的インパクトも大きいと言える。今後は、加熱温度の低下や加熱時間の短縮など、実用化を目指した手法の開発に取り組む予定である。

#### 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 2 件)

- (1) Zhao Zhongyuan, Kenji Umemura: Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose.2. Effect of pressing temperature and time on board properties, and characterization of adhesive, *BioResources* 10(2), 2444-2460 (2015) (査読あり)
- (2) Zhao Zhongyuan, Kenji Umemura: Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose, *J. Wood Sci.*, 60(4),

269-277 (2014) (査読あり)

[学会発表] (計 5 件)

- (1) Zhongyaun Zhao, Kenji Umemura, Comparison of adhesiveness of tannin and sucrose adhesive with and without citric acid, *International Symposium on Wood Science and Technology 2015 (IAWPS 2015)*, 2015, 3.15-17 (Tokyo, Japan)
- (2) Zhao Zhongyuan, Kenji Umemura, Effects of pressing temperature and pressing time on mechanical properties of the particleboard bonded with tannin and sucrose, *The 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-V)*, *The 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena 2014.9.7-11* (Nara, Japan)
- (3) 趙中元、梅村研二: Effects of resin content and hot press temperature on the particleboard bonded with tannin and sucrose, 第 64 回日本木材学会大会、愛媛、3/13-15 (2014)
- (4) Zhao Zhongyuan, Kenji Umemura, Effects of the Ratio and Resin Content of a New Natural Adhesive Composed of Tannin and Sucrose, *The 3rd Forest Science Forum and the 12th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium (BIOCOMP 2014)* 2014. 6.4-7 (Beijing, China)
- (5) 趙中元、梅村研二: Investigation of a new natural adhesive composed of tannin and sucrose for particleboard, 第 31 回日本木材加工技術協会年次大会、静岡、10/31~11/01 (2013)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

梅村研二 (UMEMURA, Kenji)

京都大学・生存圏研究所・准教授

研究者番号：7 0 3 7 8 9 0 9

##### (2) 研究分担者

川井秀一 (KAWAI, Shuichi)

京都大学・大学院総合生存学館・教授

研究者番号：0 0 1 3 5 6 0 9

##### (3) 連携研究者

高野俊之 (TAKAN0, Toshiyuki)

京都大学・農学研究科・教授

研究者番号：5 0 3 3 5 3 0 3