<技術論文>

(受理:平成16年5月8日)

ハイブリッド型生分解性エマルジョン接着剤の開発

池田 和久^{*}・海老原健治^{*}・平林 忠道^{**}・陣内 康次^{**}

要 旨

ジカルボン酸ジオール系脂肪族ポリエステル (APE) 生分解樹脂エマルジョンおよびポリビニルアルコール (PVA) の存在下において酢酸ビニル (VAc) の乳化重合を行なった。複合化されたエマルジョンの最低造膜温度は0℃となった。これはVAcの重合によりAPEとポリ酢酸ビニル樹脂 (PVAc) が相互貫入高分子となり、APEの結晶性が阻害され、低いガラス転移温度の性質が発現し複合エマルジョンの造膜温度を低下させたものと考えられる。JISK6950の方法に従い複合エマルジョンの樹脂乾燥皮膜の生分解性をBOD測定で評価した結果、一般的に易分解性の目安とされる60%を超えるBOD/TOD値となった。生分解過程での生成物の分析からPVAcのPVA化が明確に認められた。この複合エマルジョンで木材を接着したところ接着剤として十分な凝集力を有していた。

1. 緒 言

近年、廃棄物の地球環境に及ぼす影響を考慮して、水中や土中の微生物などにより水と二酸化炭素に分解される生分解性樹脂が注目され、農業資材や土木資材等の製品において実用化がされている。このような中、接着剤の分野でも生分解性材料を使用し接着剤を開発する動きがみられるようになってきた¹⁾。生分解性接着剤をつくるには生分解性樹脂を有機溶剤に溶解すれば溶剤型接着剤となる。また熱をかけると軟化するのでホットメルト的に使用することも可能である。ただし溶剤型の場合には生分解樹脂を溶かす溶剤の種類が少ない上に、かえって揮発性有機化合物 (VOC) の問題が避けられない。また、ホットメルト的に使用するには加水分解しやすい生分解性樹脂は使用中の粘度低下を招くため、アプリケーションの面からも工夫が必要となる。一方、生分解性樹脂を水中に分散させた生分解性エマルジョンが開発されている。これはVOCの問題もなく仮に水中、土中に放出された場合でも自然環境中の微生物に分解され環境面で非常に画期的と言える。しかし、これまでに

提案されている生分解性エマルジョン接着剤は、これら生分解性ベースポリマーの高い結晶性ゆえに、ベースポリマーの融点以上に加熱しないとエマルジョンが造膜しない。造膜温度を低下させるにはエマルジョンに可塑剤を添加する方法があるが添加量にも限度があり、多量の添加は接着力の低下を招く。また、一部の可塑剤では環境ホルモンの疑いが指摘されているものもあり、PRTR法指定の化学物質であったりする。そのため、健康住宅研究会の答申で可塑剤は優先的に削減に取組むべき物質とされている²⁾。このような状況に鑑み報告者らは生分解性樹脂と汎用樹脂の複合化により可塑剤を使用することなく低温造膜性能を付与し接着剤として実用的な性能を有する生分解エマルジョンを目標として開発検討した。

2. 実 験

2.1 エマルジョンの合成

2.1.1 APE, PVAc 複合エマルジョンの合成

攪拌機、温度調節器、還流冷却管、温度計を備えた反応容器に水、保護コロイドとして部分ケン化PVAを加え、80℃まで加熱して溶解させたのち、APE (ジカルボン酸ジオール系脂肪族ポリエステル) エマルジョンとして昭和高分子株式会社製バイオノーレエマルジョン EM-530 (ベースポリマーのガラス転移温度-55℃、融点75℃、エマルジョンの最低造膜温度65℃、不揮発分53%)³⁾を

^{*} アイカ工業株式会社 R&D センター
愛知県海部郡菟町上萱津深見 24 番地 〒490-1112

^{**} 名古屋工業大学大学院工学研究科
名古屋市昭和区御器所町 〒466-8555
(原稿受付日:平成16年3月24日)

系に加えた。系内の温度を 80℃ に保ったままで攪拌しながら、35%過酸化水素水溶液と VAc を 3 時間にわたって滴下して乳化重合を進め APE と PVAc の複合エマルジョンを得た。

2.1.2 PVAc エマルジョンの合成

攪拌機、温度調節器、還流冷却管、温度計を備えた反応容器に水、部分ケン化 PVA を加え、80℃ まで加熱して溶解させたのち、系内の温度を 80℃ に保ったままで攪拌しながら、35%過酸化水素水溶液と VAc を 3 時間にわたって滴下して乳化重合を進め PVAc エマルジョンを得た。

2.1.3 APE エマルジョンと PVAc エマルジョンのブレンド調整

APE エマルジョン (EM-530) と 2.1.2 で得た PVAc エマルジョンとを、攪拌機付きフラスコ内で室温にて 30 分間攪拌して、APE と PVAc のブレンドエマルジョンを得た。

2.2 測定

2.2.1 エマルジョン性状の測定

最低造膜温度はテスター産業 (株) 製 MFT テスターを使用し JISK6804 の温度勾配熱板形方法に従い測定した。エマルジョンの不揮発分は JISK6833 に準拠して行った。エマルジョン粘度の測定には JISK6833 に準拠し (株) 東京計器製 BM 型粘度計を使用し 12rpm の粘度をエマルジョン粘度とした。

2.2.2 エマルジョン写真

走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真は日本電子 (株) 製 JSM-6360VL を使用した。

2.2.3 熱的性質の測定

示差走査熱量分析 (DSC) 測定には (株) リガク製 DSC8230 を使用した。サンプルはテフロン板上でアプリケーションにてエマルジョンを塗布し乾燥した後、テフロン板から乾燥皮膜をはがし、所定の重量に切り出して測定に用いた。昇温速度は 10℃/min. で行なった。

2.2.4 生分解試験

テフロン板上でアプリケーションにてエマルジョンを塗布し乾燥した後、テフロン板から乾燥皮膜をはがし、所定の重量になるよう切り出して室温で 6 時間真空乾燥し生分解度測定用試料とした。生分解度の測定はタイテック (株) 製 BOD テスター 200F を使用し JISK6950 の方法に準拠して行った。培養液は標準試験培養液を定法により作成した。サンプル濃度 100mg/l、植種源には名古屋市下水処理場の返送汚泥を使用し懸濁固形物濃度として 90mg/l となるように標準試験培養液に添加した。生分解度は 45 日間測定し消費された酸素量から求めた。

2.2.5 分解生成物の確認

分解後の試験サンプルを遠心分離して、固形物を回収し乾燥した。固形物から DMSO で抽出を行った。構造確認は溶媒に DMSO-d₆ を使用してプロトン NMR 測定 (Bruker 製 DPX-200 200MHz) を行なった。分子量の測定は東ソー (株) 製 HLC-8220GPC を使用し、溶離液として DMSO を用いて測定した。分子量校正は標準 PEO 試料によった。

2.2.6 接着強さ試験の試験片作成と測定方法

(株) 東京試験機製作所製引張り強さ試験機を使用し JISK6804 に従い、かば材に約 200g/m² の割合で接着剤を塗布し 1MPa の荷重で圧縮し、そのまま 23℃ で 24 時間圧縮保持後、解圧し 48 時間養生後に試験片を作成し、圧縮せん断接着強さ試験により常態、耐水接着強さを測定した。耐湿強度は試験片を養生後、50℃、湿度 95% 環境中に 30 日間放置後、取り出して 23℃ で 24 時間養生後、圧縮せん断接着強さ試験にて接着強度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 樹脂性状

Table 1 にエマルジョンの性状を示す。サンプル No. 1 は APE エマルジョン、No. 2 は PVAc エマルジョン、No. 3 は APE エマルジョン (No. 1) と PVAc エマルジョン (No. 2) を室温でブレンドしたもので、APE エマルジョンに由来する不揮発分が、混合されたエマルジョン全体の不揮発分に対し 19% となるよう調整されたものである。No. 4 は APE エマルジョン (No. 1) の存在下で VAc の乳化重合を行ったもので、APE エマルジョン (No. 1) に由来する不揮発分が、複合化されたエマルジョン全体の不揮発分に対してやはり 19% となるよう調整されたものである (Photo 1)。この写真からこのエマ

Table 1 Properties of emulsions No. 1~4

Sample No.	1	2	3	4
APE content ^{a)} (wt%)	100 APE Em only	0 PVAc Em only	19 Hybrid Em	19 Hybrid Em
Hybrid method	—	—	Blending	Polymerization
MFT (°C)	65	15	15	0
NV ^{b)} (%)	53	42	43.7	42
Viscosity (Pa·s/23°C)	5	20	18	20

a) (NV of APE Em)/(NV of hybrid Em)×100.

b) Non-volatile content.

Photo 1 SEM photograph of sample No. 4.

Fig. 1 DSC curves of emulsion films.

ルシヨンの一次粒子径は数百 nm であることがわかる。No. 1 はベース APE の結晶性のため、その融点付近まで最低造膜温度は高くなる。また、単に室温で APE エマルシヨンと PVAc エマルシヨンをブレンドしただけの No. 3 の最低造膜温度は No. 2 と同じく 15°C であった。しかし APE エマルシヨンの存在下で VAc の乳化重合を行った No. 4 での最低造膜温度は 0°C まで低下している。その原因を探るべく各エマルシヨン乾燥皮膜の DSC 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。No. 1 では -48°C に APE のガラス転移点、80°C に APE の融点が観察され

る。No. 2 では 43°C に非結晶性の PVAc の軟化に基づく吸収が観察される。No. 3 では -48°C に APE のガラス転移、44°C に PVAc に基づく吸収、80°C に APE の融点に基づく吸収が観察される。これに対して No. 4 では複合化されたエマルシヨン固形分の中に APE を No. 3 と同量含有しているにもかかわらず、-48°C 付近の APE のガラス転移点、80°C 付近の APE の融点に基づく吸収が全く観察されなかった。これは APE エマルシヨンの存在下で VAc の重合を行なうことによって、同一粒子内で APE と PVAc が複合化、両樹脂が相互貫入することにより APE の結晶性が阻害され、APE 由来の低いガラス転移温度の性質が発現し、複合化されたエマルシヨンの最低造膜温度を低下させる結果となったものと考えられる。

3.2 生分解試験

実際の樹脂エマルシヨン使用後の状況に近くなるように、エマルシヨンを乾燥フィルム化した試料を生分解性試験に使用した。結果を Fig. 2 に示す。基準物質のセルロースろ紙は 45 日後に約 70% の分解度を示し、用いた植種源が生分解試験を行なうために十分な活性を有していることがわかる。サンプル No. 4 の酸素消費量から算出した生分解度は 45 日で一般的に易分解性の目安となる 60% を上回る結果となっており、良好な生分解性といえる。一方 No. 2 の PVAc エマルシヨンは分解傾向を示さなかった。No. 4 で生分解性ポリエステル樹脂を複合化したことによって微生物が分泌する酵素が作用しやすくなったことが、生分解が進行した原因ではないかと考えている。

Fig. 2 Biochemical oxygen demand (BOD) test for samples, No. 2 and 4.

3.3 分解生成物の確認

生分解試験後の生成物の構造確認を試みた。分解生成物が試験水溶液中にあると考えて、生分解試験後の溶液を遠心分離し、上澄み液を濃縮、GPC で残留物の分子

Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of sample No. 4 in DMSO.

量測定を試みたが、何も検出されなかった。そこで、活性汚泥なども含まれる固形物層から DMSO で抽出作業を行い、DMSO 可溶部についてプロトン NMR 測定を行なった。Fig. 3 は生分解試験前のサンプル No. 4 のプロトン NMR スペクトルと、それぞれのピークの帰属を示す。Fig. 4 はサンプル No. 4 の生分解試験の途中で生分解度が 10%, 30%, 50%, 60% に到達した時点で生分解試験を中止し、上述した処理における DMSO 可溶部のプロトン NMR スペクトルの 3.5-5.5ppm 部分の拡大図である。Fig. 3 に示した通り 4.77ppm のシグナルは PVAc の主鎖のメチンプロトン、4.02ppm のシグナルは APE のジオール単位部分の酸素に結合したメチレンプロトンに基づくものである。60% の分解度でも 4.02ppm のシグナルは DMSO 可溶部として検出されており、APE 樹脂単位が単量化せずに残留していることがわかった。ただし Table 2 の結果が示すように分解度 60% における DMSO 可溶部の重量平均分子量は 1.7 万であり、APE は分解前に比べて大幅に低分子化し

Table 2 Molecular weight determination ^{a)}

	Original sample No. 4	As an extract <i>after</i> biodegradation
Mw	8.4×10^4	1.7×10^4
Mw/Mn	3.3	1.6

a) Determined by GPC method in DMSO, calibrated by polyethyleneoxide standards.

ていることは明白である。それゆえに 4.02ppm のシグナルは絶対強度としては漸減しているが、あえてこのシグナルを比較対照とすると、PVAc のメチンプロトン 4.77ppm のシグナルは分解度の上昇とともに弱くなり、60%の分解度ではほとんど消失していることが分かる。このように PVAc が側鎖エステル の微生物分解によって PVA に変化していることはほぼ間違いない。しかし DMSO 可溶部には PVA の存在を示すシグナルがなく、恐らく PVA は活性汚泥と強固に吸着して DMSO で抽出できなかったものと考えられる。また、活性汚泥を添加しないこと以外は全く同条件で比較試験を行なった場合には、45 日経過後においても DMSO 可溶部のプロトン NMR スペクトルは試験前のスペクトルと比較して全く同じであり、微生物の存在無しでは上記変化が起こらないこと、すなわち上記変化は生分解であって化学的加水分解ではないことを示している。

3.4 接着強さの測定

No. 4 を接着剤として使用した場合の実用性を調べるためにカバ材同士を接着し、その圧縮せん断接着強さを測定した。結果を Table 3 に示す。一般的な酢酸ビニル樹脂エマルジョン形接着剤としてアイカ工業株式会社製のポリ酢酸ビニルエマルジョン形接着剤 A-1400（不揮発分 42%）を使用した。No. 4 の常態接着強さは一般的な酢酸ビニル樹脂エマルジョンと比較して遜色なく、耐水試験においても強さは一般タイプに比べ劣るものの、木工用酢酸ビニル樹脂エマルジョンの JISK6804 の要求

Table 3 Results of shear strength of adhesive bonds by compression loading

	Sample No. 4	Ordinary PVAc Em
Normal (N/mm ²)	18.4	19
Water resistance ^{a)} (N/mm ²)	6.8	8.2
Humidity resistance ^{b)} (N/mm ²)	6.7	10.6

a) After cold water immersion.

b) After 50°C, 90%RH for 30 days.

Fig. 4 ^1H -NMR spectra of extracts by DMSO in the course of the biodegradation of sample No. 4.

基準を上回る結果が得られており、木材接着剤としても十分な実用性を有していることがわかった。また、 50°C 、湿度 95% の条件に 30 日間放置した後の接着強度を調べたところ、一般的な酢酸ビニル樹脂エマルジョンに比べると強度は低下していた。これは加水分解しやすい脂肪族ポリエステルを含有することによる樹脂の加水分解の

影響ではないかと考えられる。このように耐水、耐湿条件では一般的な酢酸ビニル樹脂エマルジョンよりもわずかながら劣るものの、常態強さでは十分な凝集力を有しており接着剤として実使用可能である。また、耐水、耐湿性についても今後改良の余地は十分にあると考えている。

4. 結 言

ジカルボン酸ジオール系の生分解性脂肪族ポリエステルが存在下で酢酸ビニルを重合することにより、両樹脂が複合化されたエマルジョンを合成した。生分解性脂肪族ポリエステルエマルジョンはその結晶性のため常温では造膜しないが、酢酸ビニルの重合を通して複合化されたエマルジョンは0℃でも造膜できた。これは酢酸ビニルの重合によって両樹脂が相互貫入高分子となり、ポリエステルの結晶性がいちじるしく阻害され、その低いガラス転移温度の性質が有利に発現し、複合エマルジョンに低温造膜性を与えた結果であると考えられる。その生分解性を調べた結果、分解率は45日後に60%に達した。生分解試験後の残留物はポリビニルアルコールと、低分子化した脂肪族ポリエステルと考えられるが、残留上記

ポリマーは共に長年の研究によりすでに生分解性が認められている樹脂である。

本研究により可塑剤、溶剤などの低分子化合物を含有せず化学組成的にはすべて高分子化合物であるにも関わらず生分解性を有し、良好な低温造膜性と接着剤として実用的な凝集力をもつエマルジョンを開発した。

砂塵飛散防止など土壌に直接エマルジョンを散布する用途、また被着剤も含めた接着体に生分解性付与が望まれてきた分野に本報で示す試料は大きな意味を持つと考えている。

文 献

- 1) 土井幸夫, 日本接着学会誌, 39(6), 208 (2003)
- 2) 今泉勝吉ら, 室内空気汚染の低減のための設計・施工ガイドライン, 健康住宅研究会, p3 (1998)
- 3) 昭和高分子(株), ビオノーレエマルジョン説明書

<Technical Report>

Development of Hybrid Type Biodegradable Emulsion Adhesive

Kazuhisa IKEDA*, Kenji EBIHARA*, Tadamichi HIRABAYASHI** and Koji JINNOUCHI**

* Aica Kogyo Co., Ltd. R&D Center

24, Fkami, Kamikayazu, Jimokuji-cho, Ama-gun, Aichi, 490-1112, Japan

** Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

(Accepted for publication : May 8, 2004)

Abstract

Emulsion polymerization of vinyl acetate in the presence of certain of biodegradable aliphatic polyester (APE) and trace amounts of poly(vinyl alcohol) brought about a novel emulsion system of an interpenetrating type of hybrid polymer. An excellent film could be prepared from this APE-poly(vinyl acetate) (PVAc) hybrid emulsion even at 0℃. According to JIS K6950, biodegradability of the film was evaluated by monitoring of biochemical oxygen demand (BOD) with an activated sludge. In contrast with a film prepared from a conventional PVAc-based emulsion, BOD/TOD value for the hybrid film attained to about 60% after 45 days. By measurement of gel permeation chromatography and NMR for extracts by DMSO after degradation test, it can be found that a pendant ester group of PVAc was completed to cleave bio-chemically and APE was remarkably shorten. In the test as an adhesive, the hybrid emulsion showed a satisfactory performance except for the humidity-resisting property.

(Received : March 24, 2004)