<総説>

(受理:平成20年2月7日)

アセトアセチル化PVAの木材接着剤への適用 The Application of Acetoacetylated PVA to the Adhesive for Wood

山田 雅章*
Masaaki YAMADA

1. はじめに

シックハウス症候群が社会問題となる中、非ホルムアルデヒド系接着剤として水系エマルジョン接着剤が注目されている。水系エマルジョンは疎水性の合成樹脂が水溶性の保護コロイドや界面活性剤を介して水中に分散しており、溶剤形のものに比べて取り扱い易いことや比較的安価なことが特徴である。水系エマルジョン接着剤の代表的なものとして酢酸ビニル樹脂エマルジョンがある。このエマルジョンの保護コロイドには多くの場合ポリビニルアルコール(PVA)が使用される¹⁾。しかし、PVAは分子中に水酸基を多数保有するため、この水酸基が水の吸着点となり成膜後の耐水性に欠けることが知られている。よってPVAを保護コロイドとしたエマルジョン接着剤は、一液型では耐水性の要求される用途にはほとんど使用されていない。

最近、PVA側鎖の一部にアセトアセチル(AA)基を導入したAA化PVAが登場し、水系エマルジョン接着剤の保護コロイドとして一部検討されている。またこのPVAは最近需要が伸びている²⁾水性高分子-イソシアネート系接着剤(API)の主剤成分としての利用も期待されており、検討例も見られる^{3~5)}。

ここではAA化PVAの特性を解明し木材用接着剤への適用を検討するため、PVAの重合度、疎水基量、疎水基の分布状態を示すブロックキャラクター等の条件を変えた一般PVAおよびAA化PVAを用いて、イソシアネート化合物(pMDI)を添加した際のPVA水溶液やフィルム特性および木材接着性能を評価する^{6~8)}とともに、AA化PVAを保護コロイドに用いた酢酸ビニル樹脂エマルシ

ン(EPVAc)を合成し、その接着剤物性と木材接着性能について従来のEPVAcと比較した結果⁹⁾を紹介する。

2. AA化PVAとは

PVAの側鎖にAA基を導入したものがAA化PVAである¹⁰⁾(図1)。AA基は溶液中ではケト・エノール互変異性体として存在しており、水のような極性溶媒中ではケト型が多く、気相や無極性溶媒中ではエノール型が多くなるといわれている¹¹⁾。本研究では水を溶媒として用いたためAA基はケト型として存在していると思われる、ケト型AA基の活性メチレン部分が架橋反応に寄与すると考えら

図1 アセトアセチル化PVA

山田 雅章

略歴: 1987年3月 静岡大学大学院
農学研究科修士課程修了
静岡県林業試験場、静岡県静岡
岡工業技術センター、林業技
術センターを経て、1997年
静岡大学農学部助手、2007年
4月より同助教

受賞: 日本接着学会第39回年次大会
ベストポスター賞
平成19年度日本接着学会進歩
賞: アセトアセチル化PVA
の木材接着剤への適用に関する
研究

研究概要: 反応性PVAを使用した非
ホルムアルデヒド系新規
木材用接着剤の開発とそ
れらの反応機構の解明な
ど。

趣味: ゴルフ, 魚釣り, ギター

* 静岡大学農学部
静岡市駿河区大谷 836 〒422-8529
Faculty of Agriculture, Shizuoka University
836 Ohya Suruga-ku Shizuoka 422-8529 JAPAN
(平成19年度日本接着学会進歩賞受賞)

れる。AA化PVAは加熱により自己架橋やセルロース中の水酸基と反応すると考えられ、木材接着系においてより高い接着強さが得られる可能性がある¹¹⁾。

3. AA化PVAのpMDIとの反応と木材接着性能

3.1 供試PVA

表1に示すPVAを蒸留水で溶解し、水溶液として使用した。PVAの重合度は1100とし、一般に行われるアルカリケン化により疎水基の分布をブロック状としたPVA(11-B)と、一旦完全ケン化した後、再酢化を行って意図的にブロック性を低下させた(ランダムに近い状態)PVA(11-R)およびAA化PVAを用いた。なお、PVA中の疎水基の分布状態を知る指標として、一般の二元重合体で用いられるブロックキャラクター η を用いた¹²⁾。

表1 供試PVA

PVA	AA基量 (mol%)	OAc基量 (mol%)	疎水基量 (mol%)	水酸基量 (mol%)	ブロック キャラクター η	重合度
11-R	0	7.1	7.1	92.9	0.79	1100
11-B	0	8.4	8.4	91.6	0.47	1100
A-5	4.9	0.5	5.4	94.6	0.79	1100
A-6	6.1	0.5	6.6	93.4	0.81	1100
A-8	7.9	0.5	8.4	91.6	0.68	1100
A-10	10.2	0.5	10.7	89.3	0.67	1100

3.2 AA化PVA水溶液の表面張力、pMDI分散能
およびイソシアネート基の消費について

PVA水溶液の表面張力は円環法により測定した。円環はメタノール、超純水で十分に洗浄した白金リングを使用した。測定の結果(図2)、A-10と11-Bは水溶液濃度が高くなると表面張力の低下が大きく、11-Rに比べて低い表面張力を示した。一般PVA2種のブロックキャラクターを比較すると11-Bは0.47、11-Rは0.79である。したがって酢酸基がブロック状に存在している11-Bは11-Rと比

図2 各種PVAの水溶液中の濃度と表面張力の関係

べて界面活性能が高いと考えられる。一方、A-10($\eta=0.67$)と11-Bとを比較すると、A-10はブロックキャラクターが大きいのに関わらず、この水溶液の表面張力は大きく低下し11-Bと同程度の値を示した。表面張力を低下させる要因は、重合度が同程度の場合、主にブロックキャラクターと疎水基量である。両PVAにおいて疎水基量はA-10が多い反面、ブロックキャラクターは11-Bが小さい。よって、これらが相殺されてほぼ同程度の界面活性能を示したものと考えられる。

油状成分であるpMDIをPVA水溶液に添加した際の分散性能を検討するために、乳化性評価装置M100(LASENTEC社)を用いてPVA水溶液中に分散したpMDI粒子のコード長(液滴の大きさを示す指標)およびカウント数(液滴の総数)を測定した。本報では主として

コード長によって分散性能の良否を評価した。図3には、各PVAの5%水溶液へpMDIを添加した際の平均コード長の経時変化を示す。pMDIの添加量は、pMDI中のイソシアネート(NCO)基とPVA中のOH基(AA基も含む)との比(pMDI添加比)で0.2とした。11-Bと11-Rとを比較した場合、ブロックキャラクターが小さい11-Bの方が良好な分散性を示した。ブロックキャラクターが小さいPVAほど界面活性能が高く、pMDIの粒子をより微細に崩すことができる¹³⁾ためと考えられる。またブロックキャラクター、粘度ともに近い値を示した11-RとA-6とを比較すると、A-6の方が明らかに良好な分散性を示

図3 各種PVAの5%水溶液におけるpMDIの分散性能

図4 各種PVAの5%水溶液中における
残存イソシアネート基量の経時変化

した。このことから疎水基量、ブロックキャラクターに近い値であっても酢酸基に比べてAA基の方がpMDIの分散性能に優れていることがわかる。

PVA 15%水溶液に添加比0.2となるようにpMDIを加え、残存NCO基の定量をジブチルアミン塩酸法¹⁴⁾を用いて行った。混合直後のNCO基量の値を100%として相対的なNCO基の残存量を算出し、それらを図4に示す。11-Rに比べてブロックキャラクターが小さい11-Bの方がNCO基の消費が速い。A-6は疎水基量およびブロックキャラクターが11-Rとほぼ同じであるが、2時間後には11-Rおよび11-Bに比べてNCO基残存量が大幅に減少した。さらに11-Bと11-Rは24時間でpMDIが完全に消費できなかったのに対して、A-6はNCO基残存量が0%に達した。これは側鎖に存在するAA基の活性メチレンとpMDIとの反応が起こり、その消費が促進されたためと推察される。したがって、11-BとA-6は表面張力を低下させる能力は同程度であるが、11-Bにはない反応性によりA-6は良好なpMDI分散性を有することが考えられる。そのためブロックキャラクターが大きく疎水基のブロック性が低い状態で存在しているにもかかわらず、

11-B以上のpMDIとの反応性を有するものと思われる。

3.3 接着剤フィルムの動的粘弾性と架橋密度

pMDI添加比を変化させて作製した11-Rの貯蔵弾性率 E' は、高温域における低下が比較的大きく、またゴム状平坦部の値も低かった(図5)。一方、11-Bは高温域での E' の低下が小さく、ゴム状平坦部の値も比較的高かった。A-6では更にこれが顕著で、ゴム状平坦部の E' が高い値を示した。ゴム状平坦部の E' 値は架橋密度を反映しているため、11-BやA-6では架橋密度が11-Rと比べて高くなっていることが推察される。

次に、3種類のPVAの損失弾性率 E'' を図6に示す。11-RではどのpMDI添加比においてもピークの形状はなによりシャープで、また添加比が増加してもピークの高温側へのシフトはそれほど大きくなかった。一方、分散性が良好であったA-6ではpMDI添加比が増加するほどピークの形状がブロードとなった。A-6はpMDI添加比が1になると未添加と比較して E'' ピークシフト量が全サンプル中で最も大きい27°Cとなった。なお11-Bは E' 挙動と同様に11-RとA-6の中間的挙動を示した。

架橋によるガラス転移温度のずれから、およその架橋密度を算出することが可能であるといわれ、以下に示すNielsenの経験式がある¹⁵⁾。

$$T_g - T_{g_0} \approx 3.9 \times 10^4 \times \nu \quad \dots \textcircled{1}$$

T_g : 架橋した重合体の E'' ピーク温度

T_{g_0} : 架橋を持たない重合体の E'' ピーク温度

ν : 架橋密度 (mol/cm³)

また、ゴム弾性理論により弾性率(E')と架橋密度の関係が近似的に以下のように導かれる¹⁶⁾。

$$E' \approx \frac{3dRT}{Mc} \approx 3\nu RT \quad \dots \textcircled{2}$$

E' : ゴム状平坦部における貯蔵弾性率

図5 pMDIを添加して120°Cで2時間加熱した各種PVAフィルムの貯蔵弾性率
(a) 11-R, (b) 11-B, (c) A-6
NCO/OH = ○ 0, ● 0.2, ■ 0.5, ◆ 1.0

図6 pMDI を添加して 120℃ で 2 時間加熱した各種 PVA フィルムの損失弾性率
(a) 11-R, (b) 11-B, (c) A-6
NCO/OH = ○ 0, ● 0.2, ● 0.5, ● 1.0

d: 密度

R: 気体定数

T: 絶対温度

Mc: 架橋点間分子量

ν : 架橋密度 (mol/cm³)

① 式から算出した架橋密度はポリマーの架橋によるものと考えられているのに対して、② 式からの架橋密度は、ポリマーの架橋や絡み合いと pMDI と水の反応によってできる NCO 誘導体の効果が重なって算出される¹⁷⁾ 値と考えられる。NCO 誘導体の効果によりゴム状平坦部における E' 値が上昇する¹⁸⁾ ため、② 式を用いて架橋密度を算出すると、実際のポリマーの架橋密度よりも高い値が算出される。A-6 は② 式で計算した架橋密度の値が大きく、pMDI 添加比が 1 のとき 11-R と比べて 3 倍以上の架橋密度が得られた。分散性試験により A-6 が良好な結果を示したことから、A-6 水溶液中では AA 基の存在によって pMDI の粒子が細かく分散し液滴の総表面積が増大することによって PVA ポリマーと pMDI との反応、および水と pMDI との反応が促進され、そのほとんどが有効に反応したことが考えられる。また、分散性がほぼ同程度であっ

た 11-B と比較しても A-6 が良好な結果を示したのは、前述したように AA 基の有する反応性の高さが影響していると思われる。

各 PVA について、側鎖に存在する官能基 (OH 基, AA 基) の中で架橋反応に関与した官能基の割合 (表 2 の架橋率) を PVA の架橋点間分子量 (Mc) とモノマー分子量の関係から算出し、これらを① 式および② 式から算出した架橋密度の値とともに表 2 に示す。pMDI 添加比 0.2 ではどの PVA においても① 式から算出された架橋率はそれほど変わらなかった。しかし、添加比が高くなると 11-B, A-6 のように分散性の良い PVA ほど架橋率は高くなった。重合度、ブロックキャラクターが同程度である 11-R と A-6 を比較すると、A-6 は 11-R と比べて 2~4 倍の架橋率を示した。油状成分分散性の低い PVA を用いると、その水溶液中では pMDI は大きな液滴となり、水や PVA と十分な反応が起こらないため、そのままの状態で接着剤皮膜中に残存すると考えられ、架橋剤としての役割を効果的に果たしていると言え難い。言い換えれば、pMDI 分散性の良好な PVA を主剤成分として使用すれば、高価な pMDI の添加量を減少させることが可能であると思われる。

表 2 式①および式②から算出した架橋密度と架橋率

PVA	NCO/OH	モノマー 分子量	E' ピーク 温度 (°C)	E' ピーク差 (T _g -T _{go})	架橋密度① ($\times 10^{-4}$ mol/cm ³)	Mc	架橋率① (%)	ゴム状平坦部の E' (dyne/cm ²)	架橋密度② ($\times 10^{-4}$ mol/cm ³)	Mc	架橋率② (%)
11-R	0	47.0	77.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.2	47.0	79.2	2.2	0.55	18140	0.3	6.11E+06	0.50	20200	0.2
	0.5	47.0	82.1	5.1	1.31	7647	0.6	4.20E+07	3.57	2798	1.7
	1.0	47.0	86.1	9.1	2.33	4286	1.1	2.30E+08	19.58	511	9.2
11-B	0	47.5	77.1	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.2	47.5	82.1	5.0	1.28	7800	0.6	1.70E+07	1.37	7311	0.6
	0.5	47.5	83.1	6.0	1.54	6500	0.7	9.88E+07	8.05	1243	3.8
	1.0	47.5	93.1	16.0	4.10	2438	1.9	3.21E+08	26.74	374	12.7
A-6	0	51.9	68.1	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.2	51.9	72.1	4.0	1.03	9750	0.5	6.16E+07	5.19	1928	2.7
	0.5	51.9	81.1	13.0	3.33	3000	1.7	3.51E+08	31.33	319	16.3
	1.0	51.9	95.1	27.0	6.92	1444	3.6	6.95E+08	61.89	162	32.1

3.4 木材接着性能

pMDI 添加比の違いによる接着強さおよび木破率を図 7 に示す。どの PVA についても常態における接着強さは、pMDI 添加比が 0.2 以上ではほぼ横ばいとなった。また PVA の違いによる接着強さの差はあまりみられなかった。木破率は pMDI 添加比の増加に伴い上昇し、さらに分散性試験において良好な結果を得た PVA ほど高い値を示した。室温水浸せき処理後の接着強さは全体的に低下したものの、pMDI 添加比の増加に伴い上昇した。また、分散性が良好であった A-6 は湿潤時においても高い接着強さを示した。木破率はほとんどの試験片で 0% に近い値であったが、A-6 の pMDI 添加比 1 においては 60% まで上昇し、このことから AA 基が効果的に pMDI と反応したことが推察される。これらの試験結果は分散性、および接着剤フィルムの架橋密度の結果とよく一致した傾向を示している。pMDI 分散性の良好な PVA を接着剤として使用すれば、高い架橋密度が得られるため、湿潤状態でも PVA が可塑化されにくい。よって接着試験時の温度における弾性率を比較的高く保持でき、結果として pMDI の添加量を少なくしても良好な耐水接着性能が得られるものと思われる。

4. AA 化 PVA を保護コロイドに使用した酢酸ビニル樹脂エマルションについて

水系エマルション接着剤は、保護コロイド中に疎水性の合成樹脂が包まれて、これが水中に分散するという構造をしている。EPVAc の場合、その保護コロイドには PVA

が一般に使用されている¹⁾。しかし、PVA は水溶性ポリマーであり、接着層が水に触れると PVA 成分が溶解したり接着層が容易に可塑化されるため、これを保護コロイドに用いた EPVAc は耐水性が極めて低い。ここでは、AA 化 PVA を保護コロイドに使用した EPVAc を合成し、加熱処理による接着剤物性の変化やそれによる木材接着性能の改善効果等を従来の EPVAc と比較検討した⁹⁾。

4.1 EPVAc の動的粘弾性

AA 化 PVA を使用した EPVAc を 2 種類 (A10, A20) と一般 PVA を使用した EPVAc (N10) 1 種類の合計 3 種類の接着剤を合成して使用した。エマルションの合成は 3 段階で行い、開始剤には過硫酸アンモニウム (APS) を用いた。作製した接着剤の詳細を表 3 に示す。

図 8 に 20℃ 7 日養生後の A10, N10 の動的粘弾性を示す。両サンプルとも 50℃ 付近になると E' はピーク (図 8 中の a) を示し、これに伴って E'' が急激に低下した。これらは酢酸ビニル樹脂 (PVAc) のガラス転移に伴う変化である。また、70℃ 付近には非常に小さいながら PVA のガラス転移に基づく E'' ショルダー (図 8 中の b) がみられる。このショルダーは N10 の方が若干大きいものの 20℃ 7 日養生においては A10, N10 と同様に粘弾性的にはほぼ同様の挙動を示した。なお、20℃ 養生の期間を 10 ヶ月まで延長し、長期放置による架橋反応の検討を行った結果、A10 では 14 日目になるとわずかに E' の高温部にゴム状平坦部が見られるようになり、10 ヶ月後になるとこの平坦部の

図 7 120℃で2時加温した試験片によるイソシアネート添加比と木材接着性能の関係
(a): 常態, (b): 室温水浸せき
● 11-B, ○ 11-R, ▲ A-6

表3 供試酢酸ビニル樹脂エマルジョンの特性

エマルジョン	PVA	PVA/VAc/水	固形分	pH	PVA 含量
A10	Z-210 ^{*1}	5/41/54	45.3%	3.6~3.8	11.0%
A20	Z-210 ^{*1}	8/32/60	38.4%	3.6~3.8	20.8%
N10	GM-14L ^{*2}	5/41/54	45.2%	4.0	11.0%

*1: AA 化 PVA, ケン化度 96.1mol% (株 日本合成化学工業製)

*2: 一般 PVA, ケン化度 87.7mol% (株 日本合成化学工業製)

図8 20℃で7日間養生した A10 および N10 フィルムの動的粘弾性

図9 120℃で2時間加温した A10 および N10 フィルムの動的粘弾性

値が高くなった。これは 20℃であっても、養生が長期間になれば AA 化 PVA の架橋が徐々に進行するためと考えられる。

図9には 120℃で2時間加温処理したフィルムの動的粘弾性を示す。50℃付近に出現する PVAc のガラス転移に基づく E'' ピークは全ての接着剤に共通してほぼ同じ温度に出現したが、A20 は PVA 量が他2種の EPVAc の約2倍である反面、PVAc 量はその分少ないので、それらに対応した E'' ピーク (またはショルダー) の大きさにも変化が認められた。

PVA のガラス転移に基づく E' 挙動に注目すると、N10 では 20℃フィルムとほとんど同様に 70℃付近に僅かなショルダー (図9中の b1) が認められた。しかし A10 ではこの E' ショルダーが 30℃以上高温側にシフト (図9中の b2) し、これに伴い 70℃以上の高温域において E' が高い値を示した。このことから、A10 は 120℃の加温処理により AA 基が反応し接着剤ポリマー間に架橋を形成することが考えられる。

4.2 木材接着性能

図10に試験片作製時の加温条件と接着性能の関係を示す。全ての加温条件において常態の接着強さ、木破率は同等であり、11~12MPa の接着強さと 50~80% の木破率を

示した。しかし、20℃で7日間硬化させた試験片の室温水3時間浸せき処理では、A10 の接着性能が N10 のそれを大きく上回った。加温温度が高くなると耐水接着性能も向上し、120℃で2時間の加温を行うと、耐水接着強さは常態の半分程度にまで向上した。また、同条件では A10 は N10 に比べて約2倍の接着強さを示した。

5. 結 論

アセトアセチル (AA) 化 PVA の優れた木材接着性能を解明するため、PVA の重合度や側鎖に導入した疎水基の量および分布状態を変えた一般 PVA および AA 化 PVA の水溶液を用いて界面活性性能、PVA 水溶液の pMDI 分散性能や木材接着性能を評価した。また、AA 化 PVA を保護コロイドとした酢酸ビニル樹脂エマルジョン (EPVAc) を合成してフィルム物性や木材接着性能を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

AA 化 PVA 水溶液は表面張力が低く、一般 PVA に比べて水溶液中で油状成分である pMDI を小さな粒子に分散させることが明らかとなった。これに伴い PVA 水溶液中でのイソシアネート基消費についても AA 化 PVA は優れた性能を示した。また、pMDI の分散性能が良好な PVA は混合フィルムの動的粘弾性の E'' ピークが高温側にシフトし、同時にゴム状平坦部の E' 値が上昇した。中でも

図10 様々な条件で養生した A10 および N10 の木材接着性能

AA 化 PVA は E'' ピークのシフト量が全サンプル中で最大であった。ガラス転移温度のずれから Nielsen の経験式を用いて算出した架橋密度とゴム弾性理論により導かれた式を用いてゴム平坦部における E' 値から算出した架橋密度とを比較したところ、分散性が良い PVA ほどどちらの式から算出された架橋密度も高い値を示した。架橋反応に関与した PVA 中の官能基の割合 (架橋率) を検討した結果、分散性の良い PVA ほど架橋率が高く、特に AA 化 PVA は架橋率が非常に高かった。また pMDI 添加比が多くなるほどこの傾向は顕著になった。分散性が良好でフィルムの架橋密度が高い PVA ほど高い木材接着性能を示し、分散性能と木材接着性能には高い相関が認められた。

AA 化 PVA を保護コロイドに用いた EPVAc では、120°C で 2 時間以上の加温を行うことにより AA 化 PVA が自己架橋を起こし、PVA のガラス転移に基づく E'' ピークの高温側へのシフトや高温域における E' の低下が抑えられた。AA 化 PVA を使用した EPVAc は耐水接着性能が高いが、特に 120°C で加温処理を行うことにより飛躍的に木材接着性能が向上することが明らかになった。

以上のことから、AA 基は疎水基として優れた界面活性能を有するだけでなく、反応性を持つ官能基として油状成分を水溶液中に分散させ、これが木材接着性能にも大きく関与していることが明らかとなった。また、EPVAc の保護コロイドとしても非常に有用なことが明らかとなり、今後、木材用接着剤原料としての使用が期待される。

参考文献

- 1) 由良政昭著：“入門・エマルションの応用”，高分子刊行会，1988，pp. 18.
- 2) 山田雅章：木材工業，60，320 (2005)
- 3) 黒柳義康，佐藤公治，阿高利明：日本接着学会誌，35，233 (1999)
- 4) A. Mori, K. Tashiro, K. Makita, M. Takatani, T. Okamoto: *J. Wood Sci.*, 51, 33 (2005)
- 5) A. Mori, K. Tashiro, K. Makita, M. Takatani, T. Okamoto: *J. Wood Sci.*, 51, 38 (2005)
- 6) 山田雅章，滝 欽二，渋谷光夫：日本接着学会誌，42，2 (2006).
- 7) 山田雅章，前田理恵子，滝 欽二，渋谷光夫：日本接着学会誌，42，15 (2006).
- 8) 山田雅章，前田理恵子，滝 欽二，渋谷光夫：日本接着学会誌，42，1 (2006)
- 9) 山田雅章，滝 欽二，吉田弥明，江崎竜彦：木材学会誌，53，25 (2007)
- 10) 岸真奈美：接着の技術，14，60 (1994)
- 11) 秋山 護：接着，35，163 (1991)
- 12) Tohei Moritani, Yuzuru Fujiwara: *Macromolecules*, 10, (3), 532-535 (1977)
- 13) 長野浩一：『ポパール』高分子刊行会
- 14) 高分子学会編：“単量体 II”，199，共立出版 (1977)
- 15) L. E. Nielsen: 高分子と複合材料の力学的性質，(株) 化学同人 (1969)
- 16) L. E. Nielsen: 高分子の力学的性質，(株) 化学同人 (1986)
- 17) 滝 欽二，八木繁和，山岸祥恭：木材学会誌，26，81 (1980)
- 18) 滝 欽二，富田文一郎，水町 浩：木材学会誌，29，145 (1983)