<総 説>

(受理:平成24年8月20日)

固体 NMR による木材用接着剤の硬化構造解析 Structural Analysis of Cured Wood Adhesives Using Solid-State NMR

塔 村 真一郎*
Shin-ichiro TOHMURA

1. はじめに

固体 NMR (核磁気共鳴: Nuclear Magnetic Resonance) が実用的な分析ツールとして登場して以来, それまで分析が非常に困難であった不溶性の三次元網目構造を持つネットワークポリマーへの適用が各分野で一斉に進められてきた。熱硬化性樹脂の木材用接着剤もその一つであり, 1980 年代以降現在まで固体 NMR を利用した研究が盛んに行われている。木材接着の分野においては, 木材中への接着剤の浸透状態や木材成分と接着剤との反応など未だに不明なことが多く残されており, 硬化構造の解明が接着機構そのものの解明にもつながることが期待される。また, 硬化構造は木材接着製品の物性や耐久性とも深く関係していると思われるが, 木材中の硬化状態を知ることは非常に難しい。固体 NMR はこれらの諸問題を明らかにする上でも有力な手法の一つであると期待されている。

本稿では固体 NMR の基本的な測定手法と主な木材用接着剤であるフェノール樹脂, アミノ系樹脂, イソシアネート系樹脂の硬化挙動や硬化構造解析への適用例を紹介する。

2. 高分解能固体 CP/MAS NMR 法

NMR 現象や化学シフトなどの NMR の基本的な測定原理に関しては, 成書等¹⁻³⁾を参照されたい。一般に NMR 分析によって得られる情報は原子レベルの化学構造そのものであり, 有機化合物の分子構造を解析する上でこれ以上有用な分析ツールはない。しかし, NMR でも液体を対象とした溶液 NMR と固体を対象とした固体 NMR では,

原理は同じだが事情が大きく異なる。固体 NMR のスペクトルと溶液 NMR のスペクトルとの最も顕著な違いは, スペクトルの分解能である。溶液 NMR のスペクトルが針のようなシャープなピークを示すのに対し固体の NMR スペクトルは裾野の広い山のようなピークを示す。ブロードなピーク幅は分解能を低下させ, 多くの場合化学シフトの近いピークとの識別が困難となる。このピークが幅広になる原因は, 固体の分子間拘束により固体特有の双極子相互作用が働くことや, 磁気ベクトルが多様な方向を向くことによる化学シフトの異方性のためである。より高分解能の固体 NMR スペクトルを得るためには, 分解能向上を阻む双極子相互作用の除去と化学シフト異方性の平均化が必要である。そこで, ピーク幅を狭くするために, 高出力デカップリング, マジック角回転 (MAS: Magic Angle Spinning), そして感度を向上させるための交差分極 (CP: Cross-Polarization) という手法がそれぞれ別々に開発された。高出力デカップリングは異種核間の双極子相互作用の除去を, MAS 法は双極子相互作用の除去と化学シフトの異方性の解消を, そして交差分極は長い緩和時間による測定時間の短縮とスペクトルの S/N 比 (シグナル/ノイ

塔 村 真一郎

略歴: 1992年九州大学大学院農学研究科博士後期課程修了 博士 (農学)。日本学術振興会特別研究員, アメリカ農務省南部林業試験場博士研究員を経て, 1995年森林総合研究所研究員, 1998年より1年半カナダマギル大学客員研究員。2012年より同複合材料研究領域積層接着研究室室長。2010年日本木材学会賞受賞。

趣味: 楽器演奏, 社交ダンス。

* (独) 森林総合研究所

茨城県つくば市松の里 1 〒305-8687

Forestry and Forest Products Research Institute

1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki 305-8687, Japan

図1 フェノール樹脂の ^{13}C NMR スペクトルの比較 (文献⁵⁾より)

比)の向上を実現した^{1~4)}。これら3つの方法を組み合わせた測定方法はCP/MAS法と呼ばれ、今日では多様な分野の高分子材料の固体NMR分析に最も多く使われている標準的な方法となっている。

実際の固体NMRスペクトルは高分解能 ^{13}C CP/MAS NMRといえども例えば図1⁵⁾のように溶液NMRのスペクトルに比べるとブロードであるため溶液NMRのように詳細なピーク解析は難しいが、少なくともCP/MAS法を使えば固体の状態での化学構造について多大な情報を与えてくれる。また、化学シフトの近い構造の同定にはピーク分離による解析が適用できる。NMR装置付属のあるいは市販ソフトウェアによりピーク分離の最適化が簡単にできるので、溶液NMRによって個々の化学構造に対応する化学シフトが明確にわかっている領域のピークについては、例えば図2⁶⁾のように精度の高いピーク分離が可能である。

スペクトル解析で重要になるのがピーク面積の量的関係である。CPは双極子相互作用を利用しているため、例えば ^{13}C - ^1H 間の場合 ^{13}C の分子の ^1H との結合状態によって運動性が異なる。その結果、結晶領域のような分子運動性の低い部分の方が非結晶領域のような運動性の高い部分より強調されるため、スペクトルの定量性は失われる。したがって、通常CP/MAS法によるスペクトル解析では、例えば硬化反応時間や処理方法を変えるなどサンプル側を制御して調製した試料間で特定のピークの強度の相対的な変化を比較することが多い。

CP/MASによる測定で定量的な議論をするためには、CPの重要なパラメータである接触時間(コンタクトタイム)を変化させて T_{CH} (交差緩和時間)と T_{loH} (回転系プロトン緩和時間)を測定し、ピーク強度を補正することが必要である。CP/MAS法で得られたピーク強度と接触時間および緩和時間との関係は次のような式で表わされる。

図2 pH3で合成したユリア樹脂のメチレン炭素付近のピーク分離の例(文献⁶⁾より)

$$I(\tau) = I^* \frac{T_{\text{loH}}}{T_{\text{loH}} - T_{\text{CH}}} (e^{-\tau/T_{\text{loH}}} - e^{-\tau/T_{\text{CH}}})$$

I は接触時間 τ でのピーク強度、 I^* は補正強度。 T_{loH} と T_{CH} は実験的には接触時間に対するシグナル強度の非線形カーブフィッティングによって決められる。

これら接触時間と緩和時間 T_{loH} と T_{CH} との関係情報は、固体高分子内の分子の運動性や相分離構造などの固体ならではの解析を行う目的に利用することができる。

以下に高分解能固体CP/MAS NMRを主な木材用接着剤に適用した例を紹介する。

3. フェノール樹脂系接着剤

木材用接着剤のうち固体 ^{13}C CP/MAS NMR分析が最も早く適用されたのはフェノール樹脂接着剤である。フェノール樹脂には酸性で合成するノボラックとアルカリ性で合成するレゾールの2タイプがあるが、接着剤として用いられるのはレゾールの方である。ノボラックが線状高分子であるのに対しレゾールは架橋すると三次元網目構造を形成して不溶不融となるため、硬化物に対しては分析手段がなく、化学構造に関する知見は単に初期縮合物の延長であると類推するしかなかった。1980年代初めにFyfeら⁷⁾はフェノール樹脂(F/P (Formaldehyde/Phenol) モル比=2.0, NaOH/P=0.01)を110°Cで24時間硬化させた樹脂の構造変化について高分解能固体 ^{13}C CP/MAS NMRを使って調べた。レゾール型のフェノール樹脂では、ヒドロキシメチル基(メチロール基)がメチレン結合やジメチレンエーテル結合に変換することが硬化の主反応であること、フェノール環のC3位とC5位は硬化反応に関与しないことなど、これまで溶液NMRやその他の分析方法で初期の縮合物から推定されてきた反応について硬化が進んだ状態でも起こっていることを証明した。さらにFyfeら⁸⁾はフェノール樹脂の熱分解機構についても固体NMRを適用し、スペクトルの変化から300°Cでの分解はメチロール基の酸化による脱離がメインでありメチレン結合も酸化に

よって酸とケトンとなって分解すること、400℃では酸化によって環開裂が起こることなどを明らかにした。

また, Maciel ら⁹⁾ は様々な条件下 ($F/P=1.0-2.5$, $NaOH/P=0.15-0.35$) でフェノール樹脂を合成し, 硬化させた樹脂に固体 NMR を適用した。彼らは 160ppm 付近のフェノールの C1 炭素のピークに顕著なショルダーピークが出現し C-H 間の緩和時間に非常に時間がかかっていることから, フェノール性水酸基の酸素が直接メチレン結合にリンクしているという新たな架橋構造を提案した。さらにスペクトルの変化からはじめにメチロール基が脱離し, 次にメチレン結合が酸化してカルボキシル基になって, 分子間が開裂するという熱分解機構を提案した。Bryson ら¹⁰⁾ は酸性下で合成されるノボラック樹脂を, また Chuang ら¹¹⁾ はアルカリ性下で作られるレゾール樹脂について, 硬化樹脂構造を固体 ^{13}C CP/MAS 法で測定し, ノボラックの硬化機構とレゾールの硬化機構の違いについて明らかにした。

Grenier-Loustalot ら¹²⁾ はレゾールの合成因子 (F/P モル比, pH 等) と硬化物の化学構造の関係を体系的に整理した。その中からレゾール樹脂の硬化物の ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル上のアサインメントの例を図 3 に示す。計算機を用いたピーク分離 (Deconvolution) 解析により, 各構造の相対的な変化の追跡が可能となる。また Kim ら¹³⁾ は F/P モル比が異なるアルカリ性フェノール樹脂の硬化構造を固体 ^{13}C CP/MAS NMR で調べ, フェノール樹脂を完全に硬化させた樹脂では, ホルムアルデヒドの放出はほとんどなく, メチレン結合とフェノールのモル比が 1.35 から 1.46 とほぼ理想的に近いネットワークを形成していることを明らかにした。池田ら¹⁴⁾ はランダムノボラックとレゾール樹脂について ^{13}C CP/MAS 法におけるピーク面積を接触時間との関係から定量性のある面積値を求め, これを基にメチレン基およびフェノール核の量

比を硬化度の指標とした。結果として, レゾールの硬化構造は o-o' メチレン結合のピーク強度がランダムノボラックより強く, o-o' 結合の架橋構造を多く有していることが推測された。またレゾールの硬化温度が高いほど, 硬化度は高くなることを明らかにした。

以上のように固体樹脂の化学構造を直接明らかにできる固体 NMR ならではの分析法によりフェノール樹脂の硬化機構や熱分解機構などの解明にその威力を発揮してきた。

最近では固体 NMR を単に硬化物の構造解析だけではなく, 木材中での硬化反応や硬化状態を観察するため, さらには分子運動性の観点から接着界面近傍の構造形態を明らかにする目的にも適用されている。

Fraier ら¹⁵⁻¹⁷⁾ は木材とフェノール樹脂の境界領域の構造について固体 ^{13}C CP/MAS NMR 法を適用した。Laborie ら^{18,19)} は分子量分布の異なるフェノール樹脂を合成し, それぞれの浸透度や硬化状態を観察した。その結果, 低分子量のフェノール樹脂は木材との複合体において $T_{1\rho H}$ 緩和時間を増大させることから, ナノスケールでの相互作用が働いていることが, 一方高分子量のフェノール樹脂ではそれぞれの相が分離した状態で存在していることがわかった。また, Park ら²⁰⁾ はフェノール樹脂の硬化促進剤が硬化樹脂の化学構造に与える影響について固体の ^{13}C NMR を用いて調べた。フェノール樹脂に炭酸プロピレン, 炭酸ナトリウム, 炭酸カリウムを添加した系において $T_{1\rho H}$ 緩和時間は, フェノール樹脂単独の系のそれより短くなったことから, 無添加系に比べて分子の運動性が大きく, より柔らかい構造になっているとした。

フェノール樹脂以外のフェノール系ではレゾルシノール樹脂への適用^{21,22)} やフェノール・ユリア共縮合樹脂の報告例がある。He ら²³⁾ は, フェノール・ユリア共縮合樹脂 (PUF) について硬化前の構造を液体 ^{13}C -NMR で, 硬化後の構造を固体 NMR で調べており, pH がより高く硬化温度が高いほど速く硬化が進み, 硬い分子構造になっている。PUF の硬化樹脂の固体 NMR スペクトルからは幅広いピークのためフェノールとユリア間のメチレン結合は特定できていない。

4. アミノ樹脂系接着剤

ユリア樹脂やメラミン・ユリア樹脂といったアミノ系樹脂にも 1980 年代から固体 NMR が適用されている。特にユリア樹脂では合成時の pH や F/U (Formaldehyde/Urea) モル比, ユリアの二次添加のタイミングなど樹脂の構造や反応性に与える多くのファクターが存在し, それが木質材料の耐久性やホルムアルデヒドの放散性などにも関わってくると考えられることから, 硬化後の化学構造の見解が重要である。

Maciel らの報告²⁴⁾ は固体のユリア樹脂の構造解析に ^{13}C

図3 硬化フェノール樹脂の固体 ^{13}C NMR スペクトル
(a) 実測値 (b) 計算によるピーク分離 (文献¹²⁾より)

CP/MAS 法を適用した最も早い例の一つである。そしてユリア樹脂の合成時の F/U モル比や pH が硬化物の化学構造に与える影響を調べた²⁵⁾。また、モデル化合物として N, N'-ジメチロールユリアを用いてユリア樹脂の硬化挙動の追跡に固体 ^{13}C CP/MAS NMR を適用した²⁶⁾。それまでは液体に溶ける状態でしか観察できなかったため、硬化反応のごく初期の化合物の挙動しか追跡できなかったが、固体 NMR によって硬化の中期から後期の反応の様子が明らかになった。同じく Chuang ら²⁷⁾ は ^{13}C の他にも ^{15}N 核の NMR を用いてユリア樹脂の構造について調べている。アミノ系樹脂では N が存在するので、さらに多くの情報が得られると考えられる。天然の ^{15}N は存在比率が非常に小さいため、そのままでは感度のよいスペクトルを得るのが難しいが、彼らは大容量のロータ (サンプルチューブ) を用いることで固体 ^{15}N NMR の測定に成功した。その結果、 ^{13}C NMR 解析だけでは明確でなかった硬化時のジメチレンエーテル結合の生成について、pH7, 9, 12 の条件のうち pH12 で最も多く次いで pH9 で起こることを明らかにした。

一方、固体 ^{13}C CP/MAS NMR は硬化したユリア樹脂の分解機構の解明にも用いられている²⁸⁾。それらによると pH が低く、温度が高いほど硬化したユリア樹脂は加水分解を受け易く、化学構造的にはジメチレンエーテル結合 ($-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$) が最も分解を受け易く、以下 3 級 N に付いたメチロール基 ($-\text{N}(\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{OH}$)、2 級 N に付いたメチロール基 ($-\text{NHCH}_2\text{OH}$)、架橋型のメチレン結合 ($-\text{NHCH}_2\text{N}(\text{CH}_2-)-$)、直鎖型のメチレン結合 ($-\text{NHCH}_2\text{NH}-$) の順となっている。そして、硬化したユリア樹脂の分解は、ホルムアルデヒドの放散性にも影響すると考えられている²⁹⁾。

著者ら³⁰⁾ はユリア樹脂を用いた木材製品からのホルムアルデヒド放散がなかなか減少しない原因を追求するため、ユリア樹脂の組成や硬化条件と硬化した樹脂の化学構造の関係、さらにその後の加水分解によるホルムアルデヒド放散性との関係を固体 ^{13}C CP/MAS NMR を用いて調べた。その結果、ユリア樹脂は合成時の F/U モル比と硬化条件によって硬化構造が異なることがわかった (図 4)。また一旦硬化したユリア樹脂を室内で放置しておくと、5 ヶ月間たっただけでも樹脂の構造は著しく変化し、その構造変化に対応するホルムアルデヒドが検出された。このことから、ユリア樹脂の場合、室内という比較的穏和な条件であっても樹脂の構造や硬化条件によってはホルムアルデヒドが徐々に脱離していくことがわかった。

さらに異なる合成条件や硬化条件で硬化させたユリア樹脂の熱安定性について、著者ら³¹⁾ は固体 ^{13}C CP/MAS NMR を用いて硬化樹脂の構造変化とホルムアルデヒド放散量との関係を調べた。その結果、同じ F/U モル比であ

図4 ユリア樹脂の ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル：硬化構造に及ぼす F/U モル比と硬化条件の影響 (文献³⁰⁾より)

れば硬化によって放散してくるホルムアルデヒドの量は樹脂中のメチロール基の 2 乗に比例すること、一旦硬化した樹脂を加熱すると末端のメチロール基やジメチレンエーテル基などが分解して、相応する量のホルムアルデヒドを放散することを明らかにした。

メラミン樹脂について Ebdon ら³²⁾ は ^{13}C NMR および ^{15}N NMR を用いて硬化樹脂の化学構造を調べた。その結果、メラミン間の直鎖状および分岐状のメチレン結合やジメチレンエーテル結合が観察され、これらの比率は主として F/M (Formaldehyde/Melamine) モル比によることを示した。

メラミン・ユリア樹脂 (MUF) について著者ら³³⁾ は、F/(M+U) モル比、M/U モル比の異なる 6 種類の MUF 樹脂を合成し、その樹脂の化学構造とホルムアルデヒド放散性や合板の接着性能にどのように影響するかを調べ、硬化樹脂構造の比較に固体 ^{13}C CP/MAS NMR を用いた。メラミン・ユリア樹脂接着剤の溶液 NMR のスペクトルでは、150~160ppm 付近にユリアの置換基別の C のピークが 3 種類、メラミンの置換基別の C のピークが 3 種類と計 6 種類の明確なピークとなって現れる。一方、この接着剤を硬化させた樹脂の固体 NMR スペクトルでは、広幅なピークが 2 つ見られるだけで、ユリアとメラミン由来の C の区別は可能だが、それぞれの置換状態の違いまでは分離できなかった (図 5)。ユリアのカルボニル基の C に帰属する 160ppm のピークとメラミンのトリアジン環の C は M/U モル比どおりの比率でピーク面積比が異な

図5 硬化前 MUF の溶液 ^{13}C NMR スペクトルと 110°C , 15分硬化後の CP/MAS NMR スペクトル(文献³³⁾より)

ることがわかった。また、メチレン結合に帰属する $40\sim 55\text{ppm}$ やメチロール基に帰属する 65ppm あたりのピークの差が明確に示され、 $F/(M+U)$ モル比の差は主として分岐型メチレン結合構造の差となって現れることを明らかにした。そして、これらの MUF 樹脂を用いた合板のはく離試験の結果から $F/(M+U)$ と M/U モル比が高い MUF 樹脂の方が接着性能に優れているという関係を明らかにした。

5. イソシアネート系接着剤

イソシアネート基を末端に含むイソシアネート系の接着剤は、少量でも木材接着製品の接着性能や寸法安定性を格段に向上させることが知られている。特に Marcinko ら³⁴⁾ がイソシアネート系接着剤の接着性の良さが木材成分とのウレタン結合にある可能性を指摘して以来、イソシアネート系接着剤は木材中でのどのような結合をしているのか、木材成分中の水酸基との反応によるウレタン共有結合は存在するのかといったことが議論になっている。そして、この答えを出すために固体 ^{15}N CP/MAS NMR の有用性が注目されている。

Wendler ら³⁵⁻³⁷⁾ は天然での存在率が 0.37% と極めて低い ^{15}N を 99% ラベル化した pMDI (Polymeric diphenylmethane diisocyanate) を用いて、セルロースとの反応物について固体 ^{15}N CP/MAS NMR で硬化樹脂の化学構造と接着層の形態を調べた。セルロース中には N がいないため、樹脂の部分だけが浮き彫りにされるというコンセプトである。その結果、イソシアネート残基 (44ppm)、ポリウリア (104ppm)、ビウレット型構造のアミド (111ppm) とイミド (138ppm) の4つのピークが検出された。低含水率条件ではビウレット型の構造が優先的に、高含水率ではポリウリア結合が優先的に反応することが明らかになった(図6)。ウリア結合のシグナルとのオーバーラップのため微妙ではあるが、どの含水率においてもウレタン

図6 pMDI と含水率の異なるセルロースとの反応硬化物の ^{15}N CP/MAS NMR スペクトル(文献³⁵⁾より)

(103ppm) と断定できるピークは確認されなかった。一方、接触時間を変えた測定により得られた T_{NH} と T_{loH} から導出した正確な硬化樹脂の形態は連続的に均一な状態であることが推定された。

Frazier ら^{38,39)} はイエローポプラを使って液体状態の pMDI との初期反応物の固体 ^{13}C CP/MAS NMR で T_{loH} を測定し、木材中の pMDI がどのようなふるまいをするのか、マトリックス中にネットワークを張り巡らせるいわゆる IPN (Interpenetrating Polymer Network: 相互侵入高分子網目) 構造を取っているのかどうかを確かめた。その結果、木材中への液体 pMDI の増大による T_{loH} の変化はセルロースやリグニンのケミカルシフトにはほとんど影響がなく、ヘミセルロースにのみ若干認められた。したがって、pMDI は木材を膨潤させたり可塑化させたりする効果はほとんどないと結論付けられるが、樹種依存性や処理時間の依存性などもあり、またほんの少しの可塑化効果が接着に寄与するかもしれないため、さらなる研究が必要としている。

Bao ら⁴⁰⁾ は ^{15}N でエンリッチした pMDI とアスペンとサザンパインを用いて、含水率や温度の影響について固体 NMR で調べた。一般に、分子運動が増大すると T_{lo} 値が短くなる。また T_{CH} 緩和は近隣の静的な低い振動性に対して敏感である。したがって不均一で硬い構成をしているものは T_{CH} 時間が短くなる。ビウレットの T_{CH} は温度の上昇により急激に減少するが、ウリアの T_{CH} は安定であったことから、ウリアの N は直接 H に結合しているため、 $\text{H}-\text{N}$ 間の効果的な交差分極を可能にしているが、ビウレットの場合は高温で無数の架橋が起こっているため、分子運動性が低くなり、 N の水素化を妨げていると考えられた。

図7 起こりうる木材中のMDIの反応 (文献⁴²⁾より)

T_g もユリアでは温度依存性がなく、ビウレットでは温度の上昇とともに急激に低下する。これは pMDI が高温で反応すると高度な架橋構造となることを示唆する。

Zhou ら⁴¹⁾ は ^{15}N と ^{13}C の両方の同位体でラベル化した pMDI を用いて ^{13}C と ^{15}N CP/MAS NMR で測定し、木材と pMDI 間でのウレタン結合の存在を明らかにした。これは ^{15}N のラベル化で ^{13}C カルボニル基のシグナルが先鋭化する効果により、ユリアとウレタンのピーク分解能が向上したためとしている。

さらに Bao ら⁴²⁾ は ^{15}N - ^1H 二次元異核種相関 NMR (2 Dimensional Hetero Nuclear Correlation: 2D-HETCOR) という手法を用いて、 ^{15}N でエンリッチした pMDI をセルロース、リグニン、水、アスペン材、サザンイエローパイン材にそれぞれ反応させたものを調べた。

木材中での pMDI の反応は、イソシアネート基が様々な反応物と反応することにより、図7に示すような7つのタイプの結合を生じると考えられている。

まず ^{15}N だけの NMR スペクトルを図8に示す。pMDI と水の反応では、ユリア構造とビウレット構造が大半を占めた。リグニンとの反応では、水の場合と同様ほぼユリア結合のみが見られた。また、セルロースの場合、結晶部とは反応できないことから未反応のイソシアネート基が残留し、ビウレット構造がより顕著に見られた。

図8 pMDI と (a) 水 110°C, (b) セルロース 220°C, (c) リグニン 220°C, (d) アスペン 220°C との反応生成物の ^{15}N CP/MAS NMR スペクトル (文献⁴²⁾より)

次に ^{15}N - ^1H 2D-HETCOR スペクトルの一例を図9に示す。一般に交差分極は2つの原子間が仮に結合していなくてもより近い空間にあれば起こる。2次元異核種相関 NMR スペクトルの交差ピークは、まず ^{15}N とそれに直接結合している ^1H の間に現れる。次に ^{15}N と同じ分子内の

図9 pMDIの $^{15}\text{N}(\text{F2})$ - $^1\text{H}(\text{F1})$ 2D-HETCOR NMR スペクトル: (a) 含水率14%のアスペン材と160°Cで1分間硬化, (b) 含水率7%のサザンパインと220°Cで1分間硬化 (文献⁴²⁾より)

隣接する ^1H との間、さらに隣接する分子の ^1H との間に交差ピークが現れる。

含水率14%のアスペン材とpMDIを160°Cで1分間硬化させた(高含水率、低温硬化)場合(図9a)と含水率7%のサザンパイン材を220°Cで硬化させた(低含水率、高温硬化)場合(図9b)を比較した。その結果、高含水率、低温硬化の場合、pMDIは木材細胞壁内に浸透する前に水と速やかに反応してほとんどユリア構造しか生成していないことがわかった(a)。一方、低含水率、高温硬化の場合は、同じくユリア構造の他にビウレット構造が多く存在し、しかも ^1H のピークがカルボニル炭素に隣接する ^1H (10ppm付近C, D)と芳香環炭素に隣接する ^1H (7.5ppm付近A, C', D')の二つの交差ピークが現れた。これは、一部のpMDIは速やかに水と反応してユリア構造となるが、他は木材内部に浸透して水分との反応でユリア構造、さらにはビウレット構造を生成するといった二つの異なる環境下での硬化状態を表していると考えられた。

これらの結果を基にBaoらは図10のようなpMDIの木材中での硬化形態を提案した。すなわちpMDIは木材細胞中および木材細胞間層に浸透し、木材中の水分と反応して線状のポリユリア構造を作る(図中の棒線で示す)。また、架橋したものはビウレット、イソシアネート二量体構造あるいはMDIを架橋点とするユリア構造など(図中

図10 pMDIの木材中の推定硬化構造 (文献⁴²⁾より)

の■で示す)をとり、各線状pMDIセグメントの鎖長はおそらく木材細胞のサイズに比べると短く、架橋構造は鎖状セグメントに加わり、ネットワークを作る。このMCの単一ネットワークのうちいくつかは、木材細胞内にありいくつかは細胞間層にある。これによりpMDIネットワークは機械的に物理的に木材成分を分子レベルで拘束する。さらに、このpMDIは、木材の化学成分と水素結合し、さらに接着に寄与するのかもしれない。結局、木材中のpMDIの硬化から形成される主たる成分はユリア構造であり、より高温で低含水率の場合はpMDIは、ユリアの NH_2 と反応してビウレットを生成したり、イソシアネートの二量体・三量体構造を生成する。そしてpMDIの優れた接着性能を発揮させるには、木材マトリックス中の水分との反応の前にpMDIがよく浸透することが大事であり、最終製品の架橋構造や成分をコントロールしているのはイソシアネート基と当量の水分や硬化温度などであることが、固体NMR解析の結果から明らかとなった。最近ではやはりFrazierら⁴³⁾のグループが木材をpMDIで接着したときの樹種による接着強さの差を固体 ^{15}N NMRによる硬化構造との関係から追求しようとした。そして樹種による固体 ^{15}N NMRスペクトルの差は低温で硬化した場合にのみ見られたことから、パネルなどの内部における硬化状態を表しており、これが接着性能の差につながる

のではないかと結論付けた。

6. おわりに

近年の固体 NMR 測定技術の進歩により以前は解析が非常に難しく、わからないことの多かった木材用接着剤の硬化後の構造が次々と解明されてきた。溶液 NMR の世界では当たり前になっている二次元や三次元 NMR への展開なども試みられている。また固体特有の分子運動に関する情報を取得するために様々なパルス法を活用していくことも有益であると考えられる。これら固体 NMR の活用により、木材の接着機構といった根源的な問題から接着剤の硬化構造と材料の接着強さや接着耐久性能との関係など木材接着に関わる様々な現象や問題の解明につながることが期待される。

参 考 文 献

- 1) 日本化学会編, “実験化学講座 5 NMR” 第 4 版, 丸善 (1991).
- 2) 柘植盛男, 熱硬化性樹脂, 11, 11 (1990).
- 3) 寺尾武彦, 現代化学, 1996 年 4 月号, 16 (1996).
- 4) 三好利一, “樹脂の硬化度・硬化挙動の測定と評価方法”, サイエンス & テクノロジー, 382, (2009).
- 5) T. G. Neiss and E. J. Vanderheiden, *Macromol. Symp.*, 86, 117 (1994).
- 6) S. S. Jada, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A27, 361 (1990).
- 7) C. A. Fyfe, A. Rudin and W. Tchir, *Macromolecules*, 13, 1320 (1980).
- 8) C. A. Fyfe, M. S. McKinnon, A. Rudin and W. Tchir, *Macromolecules*, 16, 1216 (1983).
- 9) G. E. Maciel, I. S. Chuang and L. Gollob L., *Macromolecules*, 17, 1081 (1984).
- 10) R. L. Bryson, G. R. Hatfield, T. A. Early, A. R. Palmer and G. E. Maciel, *Macromolecules*, 16, 1669 (1983).
- 11) I. S. Chuang and G. E. Maciel, *Macromolecules*, 24, 1025 (1991).
- 12) M. Grenier-Loustalot, S. Larroque and P. Grenier, *Polymer*, 37, 639 (1996).
- 13) M. G. Kim, Y. Wu and L. W. Amos, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 3275 (1997).
- 14) 池田延之, 山本隆久, ネットワークポリマー, 30, 78 (2009).
- 15) R. G. Schmidt and C. E. Frazier, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 18, 139 (1998).
- 16) R. G. Schmidt and C. E. Frazier, *Wood and Fiber Science*, 30, 250 (1998).
- 17) R. G. Schmidt and C. E. Frazier, *Wood and Fiber Science*, 32, 419 (2000).
- 18) M. P. G. Laborie, *J. Material Science*, 41, 6001 (2006).
- 19) M. P. G. Laborie, L. Salmen and C. E. Frazier, *J. Adhesion Science and Technology*, 20, 729 (2006).
- 20) B. D. Park and B. Riedl, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 841 (2000).
- 21) H. Lippmaa and A. Samoson, 日本接着協会誌, 24, 300 (1988).
- 22) A. Pizzi and P. Tekely, *Holzforschung*, 50, 277 (1996).
- 23) G. He and N. Yan, *Polymer*, 45, 6813 (2004).
- 24) G. E. Maciel, N. M. Szeverenyi, T. A. Early and G. E. Myers, *Macromolecules*, 16, 598 (1983).
- 25) I. S. Chuang and G. E. Maciel, *Macromolecules*, 25, 3204 (1992).
- 26) I. S. Chuang and G. E. Maciel, *Polymer*, 35, 1602 (1994).
- 27) I. S. Chuang and G. E. Maciel, *Polymer*, 35, 1621 (1994).
- 28) I. S. Chuang and G. E. Maciel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1637 (1994).
- 29) E. E. Ferg, A. Pizzi and D. C. Leventis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 907 (1993).
- 30) 塔村真一郎, 井上明生, 郭莉, 木材学会誌, 44, 433 (1998).
- 31) S. Tohmura, C.-Y. Hse and M. Higuchi, *J. Wood Science*, 46, 303 (2000).
- 32) J. R. Ebdon, B. J. Hunt, W. T. S. O'Rourke and J. Parkin, *British Polym. J.*, 20, 327 (2000).
- 33) S. Tohmura, A. Inoue and S. H. Sahari, *J. Wood Science*, 47, 451 (2001).
- 34) J. J. Marcinko, W. H. Newman and C. Phanopoulos, “Proc. 2nd Bio-Based Composites Symposium”, 286 (1994).
- 35) S. L. Wendler and C. E. Frazier, *J. Adhesion*, 50, 135 (1995).
- 36) S. L. Wendler and C. E. Frazier, *J. Apply. Polym. Sci.*, 61, 775 (1996).
- 37) S. L. Wendler and C. E. Frazier, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 16, 179 (1996).
- 38) C. E. Frazier and J. W. Ni, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 18, 81 (1998).
- 39) R. G. Schmidt and C. E. Frazier, *Composite Interfaces*, 7, 93 (2000).
- 40) S. Bao, W. A. Daunch, Y. Sun, P. L. Rinaldi, J. J. Marcinko and C. Phanopoulos, *J. Adhesion*, 71, 377 (1999).
- 41) X. B. Zhou and C. E. Frazier, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 21, 259 (2001).
- 42) S. C. Bao, W. A. Daunch, Y. H. Sun, P. L. Rinaldi, J. J. Marcinko and C. Phanopoulos, *Forest Products Journal*, 53, 63 (2003).
- 43) S. Das, M. J. Malmberg and C. E. Frazier, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 27, 250 (2007).