

アセトアセチル化PVAを保護コロイドに使用した 酢酸ビニル樹脂エマルジョンの物性と接着性*1

山田雅章*2, 滝 欽二*2, 吉田弥明*3, 江崎竜彦*4

Physical Properties and Wood Bonding Performance of Polyvinyl Acetate Emulsion with Acetoacetylated PVA as Protective Colloid*1

Masaaki YAMADA*2, Kinji TAKI*2,
Hiroaki YOSHIDA*3 and Tatsuhiko EZAKI*4

Recently, acetoacetylated PVA (AAPVA) was introduced where part of the PVA side-chain was replaced with the reactive acetoacetyl group. A waterproof-type polyvinyl acetate emulsion (EPVAc) was synthesized by using AAPVA as the protective colloid of the emulsion adhesive on the basis of investigations of the characteristics of EPVAc. Its physical properties and wood bonding performance were investigated as summarized below.

- 1) After heat treatments of both 20 and 60°C, the physical properties of the adhesive did not show a large change. However, when heated at 120°C for 2 hours, AAPVA self-crosslinked and E'' peak temperature became high, while the reduction of E' value was less at the high temperature region.
- 2) Hygroscopicity and water-solubility of EPVAc films were improved with AAPVA used as a protective colloid. Furthermore, it was proven that the plasticization of films by moisture absorption and the lowering of the storage modulus by heating were moderated for EPVAc films with AAPVA used as the protective colloid.
- 3) The water resistance of EPVAc using AAPVA was higher than EPVAc using normal PVA, and the wood bonding performance was rapidly improved by heating at 120°C.

Keywords : acetoacetylated PVA, PVAc, dynamic viscoelastic property, crosslink, wood bonding strength.

最近開発された反応性の高いアセトアセチル基を側鎖の一部に導入したAA化PVAを保護コロイドに用いた耐水性の酢酸ビニル樹脂エマルジョン (EPVAc) を合成した。そして、接着剤の物性と木材接着性能について一般のEPVAcと比較検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 20°Cおよび60°C処理では接着剤の物性に大きな変化は認められなかったが、120°Cで2時間以上の加温を行った場合は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。
- 2) AA化PVAを保護コロイドに使用すると、酢酸ビニル樹脂エマルジョンフィルムの水への溶解性が低下し、吸湿性が向上することがわかった。また、吸湿フィルムの動的粘弾性により、加温処理を行ったAA化PVAは吸湿による可塑化の程度が低く貯蔵弾性率の低下が抑えられることがわかった。
- 3) AA化PVAを使用した酢酸ビニル樹脂エマルジョンは通常PVAを使用した酢酸ビニル樹脂エマルジョンに比べて耐水接着性能が高く、特に120°Cで加温処理を行った場合に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。

*1 Received January 11, 2006; accepted August 25, 2006.

*2 静岡大学農学部 Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka 422-8529

*3 元静岡大学農学部 Former, Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka 422-8529

*4 東洋プライウッド㈱ Toyo Plywood Co., Ltd., Imari 849-4256

1. 緒 言

水系エマルジョン接着剤は非ホルムアルデヒド系であるだけでなく、取り扱いが容易なことなどの理由から木材用接着剤として様々な分野で使用されてきた。これに加えて近年シックハウス症候群が社会問題となったことから今後ますます需要が伸びるも

のと思われる。その中でも酢酸ビニル樹脂エマルジョン（以下 EPVAc）は主として造作用接着剤として使用され、その使用量はホルムアルデヒド系接着剤と並んで常に上位に位置している¹⁾。

水系エマルジョン接着剤は、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ポリビニルアルコール（PVA）が一般に使用されている²⁾。しかし、PVAは水溶性ポリマーであるため、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。ホルムアルデヒド系樹脂接着剤に代わって水系エマルジョン接着剤が広く使用されるためには、長時間の湿潤状態や熱水中への浸せきなど、過酷な使用条件にも耐えうる性能を付与する必要がある。これについては今までにも様々な試みが行われており、例えば水性高分子-イソシアネート接着剤（API）は、架橋剤としてイソシアネート化合物を添加して接着剤ポリマーを架橋させることで耐水性を向上させている³⁾。市販の耐水性エマルジョン接着剤のほとんどはAPIのように2液型である。しかし、2液型接着剤は、高価な架橋剤を使用することや作業性が低下するなどの問題があるため、逆にユーザーに敬遠されることもある。

最近、反応性の高いアセトアセチル（AA）基をPVA側鎖の一部に導入したAA化PVA⁴⁾（Fig. 1）が登場し、これをエマルジョン接着剤の保護コロイドに用いた耐水性を付与したEPVAcが開発された⁵⁾。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の反応が起こると考えられ、木材接着系などにおいてより高い接着強さが得られる可能性がある⁶⁾。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⁶⁾。水系エマルジョンのように水を媒体として用いる場合にはAA基はケト型として存在しており、活性メチレン部分が架橋反応に寄与すると考えられている。

このAA化PVAを保護コロイドに使用した

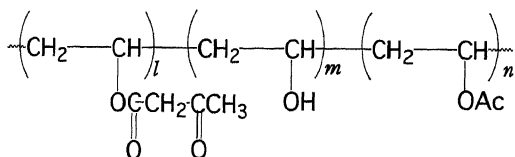


Fig. 1. Acetoacetylated PVA (AAPVA).

EPVAcは、一液型でも比較的高い耐水接着性能を示し、架橋剤を少量添加するとさらに高い耐水性を発揮することが期待される。しかし実際にこの接着剤に関するデータ⁷⁾はほとんどなく、AA化PVAの反応機構について解明されていないばかりか、木材接着等の実用データについてもほとんど明らかになっていない。

そこで本研究では、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と比較し、検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 供試接着剤

本研究では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。エマルジョンの合成は3段階で行ったが、PVA種によってその方法が若干異なっている。AA化PVAを用いた場合（A10, A20）、第1段階では酢酸ビニルモノマーの1/10量を一括投入し開始剤には過硫酸アンモニウム（APS）を用いた。反応温度および時間は60℃で1時間とした。第2段階では酢酸ビニルモノマーの残りの9/10量を連続投入し、開始剤にはAPSを用い80℃で3時間30分反応させた。第3段階ではAPSのみを投入し85℃で1時間反応させてエマルジョンを作製した。一般PVAを使用した場合（N10）は、第1段階での酢酸ビニルモノマー量が1/20、第2段階での同量が19/20で反応時間が3時間40分であることを除いてAA化PVAの場合と同様である。作製した接着剤の詳細をTable 1に示した。通常、保護コロイドとして使用する場合の接着剤中のPVA量は接着剤乾燥重量ベースで10%程度であるが、ここではAA化PVAを反応性樹脂としても捕まえ、敢えて含量の多いA20も作製した。なお、エマルジョンは合成時または配合時に可塑剤等の添加剤を極力使用しないことにした。AA化PVAは市販のZ-210（日本合成化学工業㈱）を、また一般PVAにはGM-14L（同上）を使用した。

2.2 接着剤フィルムの各種試験

2.2.1 配合とフィルム作製条件

EPVAcを深さ1mmのテフロン製の型に流し込み、20℃・65%RHで1日放置して厚さが約0.3mmのフィルムを作製した。その後、60℃で3日間、120℃で2～24時間、140℃で2時間で加温処理を行った。また、20℃で放置したフィルムも作製した。

Table 1. Properties of PVA and synthesized condition.

Emulsion No.	Stabilizer	Stabilizer/VAc/water	Solid content	pH	PVA content
A10	Z-210 ^{a)}	5/41/54	45.3%	3.6~3.8	11.0%
A20	Z-210	8/32/60	38.4%	3.6~3.8	20.8%
N10	GM-14L ^{b)}	5/41/54	45.2%	4.0	11.0%

a) : AAPVA, Value of saponification : 96.1%mol, Degree of polymerization : 1200 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)

b) : OrdinaryPVA, Value of saponification : 87.7%mol, Degree of polymerization : 1570 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)

2.2.2 動的粘弾性の測定

各フィルムを約8×20mmにカットし、1mmHg以下の減圧下で約3日間乾燥し、水分を除去した。動的粘弾性はレオログラフソリッド（株東洋精機製作所）を用いて測定した。測定は周波数10Hz、昇温速度3℃/分で温度範囲-50℃~200℃または測定不能となるまで行った。測定中炉内の結露を防ぐために窒素ガスを流入した。なお、下記3.2.2の調湿フィルムについては、調湿したフィルムをそのままクランプし、窒素ガスは流入せず、同様に測定を行った。

2.2.3 溶出率の測定

厚さ約0.3mmのA10, N10フィルムを約20mm×20mmにカットし、20℃で7日間、60℃で3日間、100℃で2時間、120℃で2時間および24時間、140℃で2時間硬化させた。常温で24時間以上減圧乾燥し絶乾重量を測定後、フィルム中のPVAを溶出させるため、80℃の温浴中で120往復/分で8時間振とうした。溶出後、再度絶乾重量を測定した。抽出前後の重量差から以下の式を用いて溶出率を算出した。なお、供試フィルムは各3枚とした。

$$\text{溶出率 (\%)} = \frac{(W_b - W_a)}{W_b} \times 100$$

W_b : 溶出前の絶乾重量

W_a : 溶出後の絶乾重量

2.2.4 吸湿率の測定

接着剤フィルムを約20×20mmに切断し、20℃で7日間および120℃で24時間硬化させた。絶乾重量を測定後、Table 2 (R.H. 値は実測値) に示した各種

Table 2. Salt and Relative humidity for moisture absorption tests.

Salt	Relative Humidity (%)
CaCl ₂	35
NH ₄ NO ₃	68
KCl	86
CaSO ₄	98

塩の飽和水溶液を入れたデシケータ内で恒量に達するまでフィルムの吸湿処理を行い、吸湿前後の重量差から以下の式を用いて吸湿率を算出した。なお、供試フィルムは各3枚とした。

$$\text{吸湿率 (\%)} = \frac{(W_{ab} - W_0)}{W_0} \times 100$$

W_{ab} : 吸湿後の重量

W₀ : 吸湿前の絶乾重量

2.3 木材接着試験

供試材にカバ材 (*Betula Maximowicziana* REGEL, 平均気乾比重0.70, 含水率9%) を用い、A10およびN10を接着剤として木材接着試験を行った。塗布量は約280g/m²、圧縮圧力は約1MPaとし、20℃で1日圧縮後解圧してシングルラップ引張りせん断型試験片 (接着面積2.5×1.5cm²) を作製した。加温処理の効果を検討するため、60℃で3日間、120℃で2~24時間の各条件で加温処理を行い、20℃で7日間養生したものと比較した。接着試験は常態および室温水1日浸せき処理後に荷重速度10mm/minで行い、接着強さと木破率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 EPVAcの動的粘弾性

Fig. 2に20℃・7日硬化後のA10, N10の動的粘弾性を示す。両サンプルとも材料の硬さの程度を示す貯蔵弾性率E'は測定開始温度から50℃付近まで値が高く、この領域ではガラス状態にある。50℃付近になると振動1周期あたりの発熱量 (力学的エネルギーの損失) の程度を表す損失弾性率E''はピーク (Fig. 2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のガラス転移に伴う変化であり、A10, N10ともにほとんど同じ挙動を示した。水町⁹⁾ は、110Hzで測定した酢酸ビニル樹脂バルクのE''ピークは50℃にあることを認めている。またHatano⁹⁾ も110Hzで測定した同ピークが45℃にあることを認めている。酢酸ビニル樹脂の重合方法 (溶液重合と乳化重合) や動的粘弾性

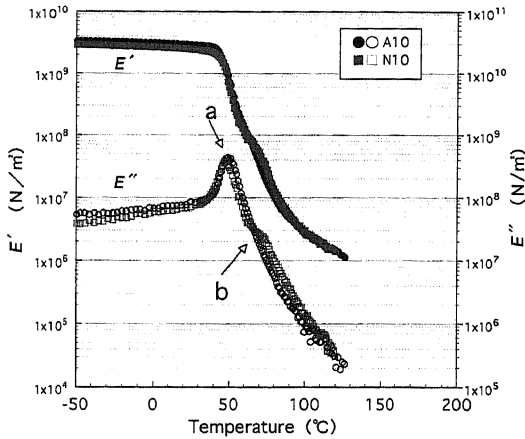


Fig. 2. Dynamic viscoelastic properties of A10 and N10 films cured at 20°C for 7 days.

Note: a : E'' peaks based on T_g of dried PVAc
b : E' shoulders based on T_g of dried PVA

の測定周波数, 昇温速度の違いがあるので, 正確な比較はできないものの, 前述の報告例と比べて本研究の E'' ピーク温度はやや高めに出現している傾向がある。 E'' ピーク温度はポリマーのガラス転移点にはほぼ近い温度を示すと考えられるので, 以後これをガラス転移点 (T_g) とみなすことにする。また, 70°C 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 (Fig. 2 中の b) が見られる。このショルダーは N10 の方が若干大きく, A10 ではほとんど確認できない。PVA ショルダーの大小は, PVA と酢酸ビニル樹脂とのグラフト率の大小を反映していると考えられ, A10 ではグラフト量が多く単独相の PVA が少ないことが考えられる。しかし全体的にみれば 20°C 7 日硬化においては A10, N10 とも粘弾性的にはほぼ同様の挙動を示すことが明らかとなった。

60°C で 3 日間加温処理を行った EPVAc の動的粘弾性も 20°C とほぼ同様の傾向を示し, A10 で 50~80°C あたりで E' の低下が N10 に比べて緩やかになり, また 150°C 付近に架橋ポリマー特有のゴム状平坦部が出現したこと以外に違いは認められなかった。

次に, 20°C 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。Fig. 3 に 20°C 放置した A10 フィルムの動的粘弾性を示す。7 日放置した Fig. 2 の場合では A10, N10 ともに動的粘弾性に差が見られないが, Fig. 3 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 (Fig. 3 中の c) が見られるようになり, 10 ヶ月後になるとこの平坦部の値が高くなった。これは 20°C であっても, 養生

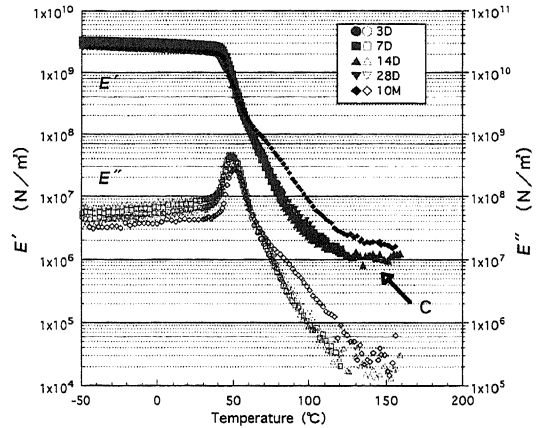


Fig. 3. Dynamic viscoelastic properties of A10 films cured at 20°C for various time.

Note: c : rubber plateau region based on crosslinked AAPVA

が長期間になれば AA 化 PVA の架橋が徐々に進行したためと考えられる。

Fig. 4 に 120°C で 2 時間加温処理したフィルムの動的粘弾性を示す。ここではフィルム中の PVA 含量が多い A20 の動的粘弾性も併記した。

50°C 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 20°C, 60°C 加温と同様に変化は認められなかった。これらのことから, A10, A20 では加温処理によって保護コロイ

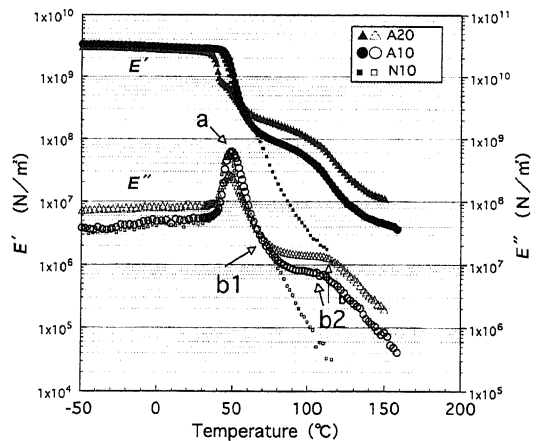


Fig. 4 Dynamic viscoelastic properties of A10, N10 and A20 films cured at 120°C for 2 hrs.

Note: a : Refer to Fig. 2
b1 : E'' shoulder based on T_g of non-crosslinked PVA
b2 : E'' shoulder based on T_g of crosslinked AAPVA

ドとして含有されているPVAは架橋を形成するものと考えられるが、酢酸ビニル樹脂は加温の有無やAA化PVAの使用に関係なく、架橋の形成には関与しないことが示された。

A20については、PVA量が他2種のEPVAcの約2倍であり、逆に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。すなわち、PVAのガラス転移に基づく110~120°C付近に存在する E'' ショルダーは、出現温度はA10とほぼ同じであるが、A10、N10に比べて大きい値を示し、その温度域での E' の値も高くなった。一方、A20のPVAcのガラス転移に基づく50°C付近の E'' ピーク（Fig. 4中のa）は他のEPVAcのそれらに比べて小さくなった。

PVAのガラス転移に基づく E'' 挙動に注目すると、N10では20°Cおよび60°C加温処理のフィルムとほとんど同様に70°C付近に僅かなショルダー（Fig. 4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°C以上高温側にシフト（Fig. 4中のb2）し、これに伴い70°C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°C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。

続いてFig. 5には120°Cでの加温時間を変えたフ

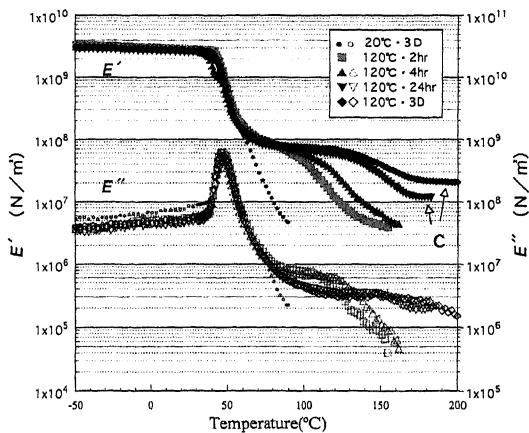


Fig. 5. Dynamic viscoelastic properties of A10 films cured at 120°C for various time.

Note: c: Refer to Fig. 3

イルムの動的粘弾性を示す。Fig. 4でも説明したとおりA10は70°C以上の高温域において E' が高い値を示し、PVAのガラス転移に基づく E'' ショルダーが高温側にシフトした。120°Cの加温処理によりAA基が反応し架橋を形成したものと考えられる。そして加温時間が長くなると架橋は更に進行し、ゴム状平坦部（Fig. 5中のc）における E' 値が上昇し、PVAのガラス転移に基づく E'' ピークも高温側にシフトしブロードになった。

3.2 酢酸ビニル樹脂エマルジョンフィルムの吸水および吸湿特性

3.2.1 吸水率および吸湿度

加温条件を変えて作製したA10、N10フィルムの溶出率をTable 3に示す。Table 1のPVA contentに示したとおり元々両フィルム中には11%のPVAが含まれているが、Table 3の結果をみると、N10では11%に近い溶出率を示したサンプルがあることから、溶出処理によりA10、N10ともに未架橋PVAのほとんどが溶出されたものと思われる。処理温度によって溶出率の値は若干上下するが、A10の溶出率は5.47%~6.80%であり、N10の7.57%~10.81%よりも全ての条件において低い値を示した。これは酢酸ビニルエマルジョンの乳化重合時にA10に含有されているAA化PVAが酢酸ビニルモノマー間に結合し、いわゆるグラフト重合したことやフィルム中で自己架橋を形成し、80°C水によって溶出されなかったためと考えられる。本項の結果は、前述の動的粘弾性の項において、A10のPVA単独相の E'' ショルダーが小さいことを裏付けるものとなった。

次に、Fig. 6には20°Cで7日間および120°Cで24時間加温したA10、N10フィルムを恒量に達するまで調湿した際の雰囲気湿度と吸湿率の関係を、Table 4には98% R.H.で調湿した同フィルム類における20°C放置フィルムの吸湿率に対する120°C処理フィルムの吸湿率の比を示す。Fig. 6ではどのサンプルも相対湿度が高くなるにつれ吸湿率が上昇し、特に86% R.H.以上の条件では急激に大きくなった。PVAを主剤成分として用いたAPIにおいても同様の傾向があることが、滝により報告されている¹⁰⁾。AA化PVAを使用したEPVAc 2種はN10と比べて吸湿率が低い、加温温度が高くなるとこれらの差がさ

Table 3. The relationship between treatment condition of A10 and N10 films and weight loss in solubility tests.

Treatment conditions		20°C	60°C	100°C	120°C	140°C	
		7 days	3 days	2 hours	2 hours	24 hours	2 hours
Weight loss in solubility test (%)	A10	5.47	5.94	6.37	6.80	5.48	5.88
	N10	10.69	9.94	8.54	7.57	10.81	8.63

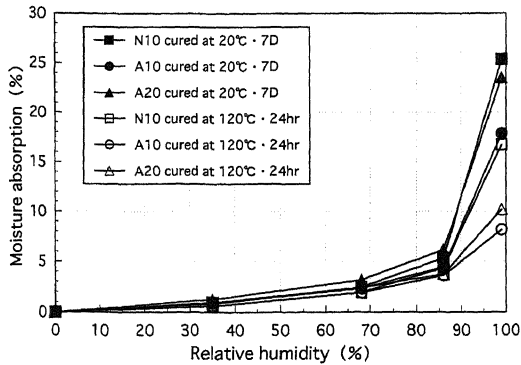


Fig. 6. Moisture absorption of various EPVAc films.

らに大きくなり、120°C・24時間処理ではA10、A20の吸湿率はN10のそれの約1/2となった。Table 4をみると、全てのフィルムにおいて120°C加温処理を行うと20°C硬化と比べて吸湿率は小さくなり、20°Cフィルムの吸湿率を基準としたときの120°C処理フィルムの吸湿率の値は、N10では0.66、A10では0.46、A20で0.43とAA化PVAを使用したEPVAc 2種はN10と比べて値が小さかった。

3.2.2 調湿フィルムの動的粘弾性

予め60°Cで3日間加温したA10の調湿(86% R.H.)フィルムおよび絶乾フィルムの動的粘弾性をFig. 7に示す。絶乾フィルムでは約50°Cに酢酸ビニル樹脂のガラス転移に基づく E' ピーク(Fig. 7中のa)が存在するが、調湿フィルムではこれが約30°Cに現れ(Fig. 7中のd)、約20°C低温側にシフトしていた。本来酢酸ビニル樹脂自体は吸湿により可塑化されない筈であり、吸湿処理を行っても高温側のピークは低温側へシフトしないものと思われる。しかし、本実験で用いた酢酸ビニル樹脂エマルジョンでは、保護コロイドとして用いられているPVAが酢酸ビニル樹脂中にグラフト重合された形態をとっていることが予想され、グラフトしているPVA部が水分を吸着して可塑化されるため、幹ポリマーである酢酸ビニル樹脂が吸湿により可塑化され、 E' ピークも低温側へシフトしたものと考えられる。また調湿フィルムには0°C付近に E'' ショルダー(Fig. 7中のe)

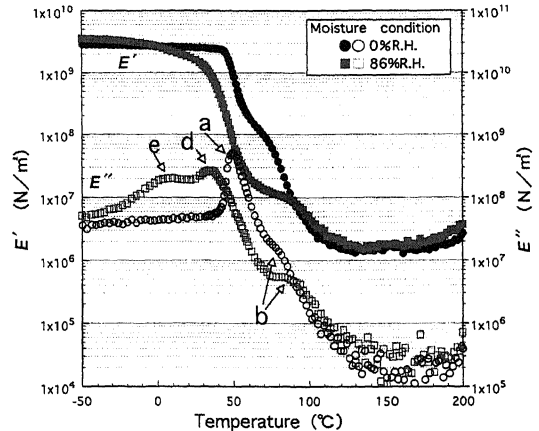


Fig. 7. Dynamic viscoelastic properties of films with absorbed moisture of A10 cured at 60°C for 3 days.

Note:

a: Refer to Fig. 2

b: Refer to Fig. 2

d: E' peak based on T_g of plasticized PVAc

e: E'' shoulder based on T_g of plasticized PVA

が認められた。これはグラフトしていない、すなわち接着剤フィルム中に単独で存在するAA化PVAが吸湿により可塑化されたものに基づいていると考えられる。80°C付近にもPVAのガラス転移に基づく E'' ショルダー(Fig. 7中のb)が見られるが、これは粘弾性測定中の昇温過程でフィルムが脱湿し、 E'' ピークが本来出現する温度に戻ったものと考えられる。なお、既報¹¹⁾でもPVAを主剤成分に用いたAPIの調湿フィルムの動的粘弾性で同様の傾向が確認されている。

Fig. 8には各相対湿度で調湿を行ったN10フィルムの損失弾性率を、Fig. 9には同様にA10フィルムの損失弾性率を示す。なお、フィルムの加温条件は全て120°Cで24時間とした。Fig. 8のN10では雰囲気湿度が高くなると吸湿量が急激に増加する(Fig. 6)ため、その分接着剤成分の可塑化度合いも大きくなることが予想される。酢酸ビニル樹脂のガラス転移に基づく E' ピークに着目すると、絶乾状態では50°C付近に存在した E' ピーク(Fig. 8中のa)が68% R.H.では約5°C低温側にシフトし、86% R.H.および98% R.H.では約20°C低下し約30°Cに出現(Fig. 8中のd)した。一方、PVAのガラス転移に基づく E'' ピークは、98% R.H.調湿フィルムでは吸湿により大きく低温側にシフトし、-30°C付近(Fig. 8中のe)に存在した。86% R.H.フィルムでも0°C付近に小さなショルダーとして確認できる。ちなみにこの時のN10フィルムの含水率は約17%であった。水分による可塑化の程度を示した文献によると、重合

Table 4. Percentage of moisture absorption of A10, N10 and A10 treated at 20°C for 7 days and 120°C for 2 hours.

Sample	Curing temperature		120°C/20°C
	20°C	120°C	
N10	25.3	16.7	0.66
A10	17.8	8.2	0.46
A20	23.5	10.2	0.43

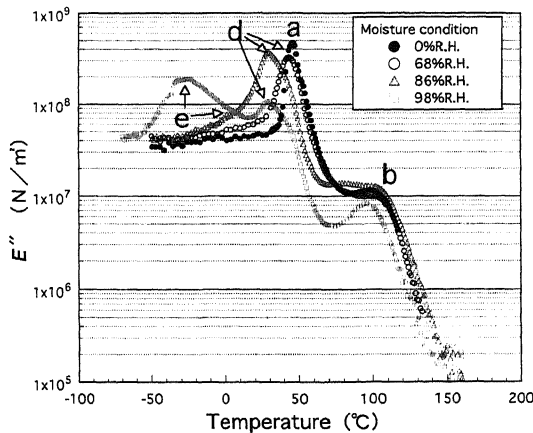


Fig. 8. Loss modulus of films with absorbed moisture at various R.H. of N10 cured at 120°C for 24 hrs.

Note: a: Refer to Fig. 2
b: Refer to Fig. 2
d: Refer to Fig. 7
e: Refer to Fig. 7

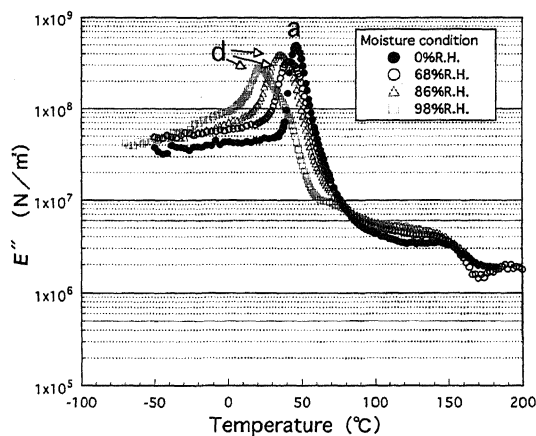


Fig. 9. Loss modulus of films with absorbed moisture at various R.H. of A10 cured at 120°C for 24 hrs.

Note: a: Refer to Fig. 2
d: Refer to Fig. 7

度1750, ケン化度99.9%のPVAを140°Cで10分間熱処理し, 含水率15%とした時に T_g が50°C以上低温側にシフトした例¹²⁾がある。今回の実験では吸湿性の高い部分ケン化PVAを用いていることと, PVAの結晶化に影響を与える熱処理温度も文献値よりも低いことを考慮すると, PVAのガラス転移に基づくピークが-30°C付近に存在したことは妥当であろう。86% R.H.に比べて98% R.H.では調湿時のフィルム吸湿量が大幅に増えるため, この吸湿の主体となっているPVAのガラス転移に基づく E'' ピ

ーク温度にも大きな変化が見られたものと思われる。測定温度が100°C付近になると再度PVAのピークが出現する (Fig. 8中のb)のは前述したとおりであり, 全てのサンプルにおいて100~110に E'' ピークが認められた。また詳細に観察すると, 大きく可塑化された86% R.H., 98% R.H.サンプルでも50°C付近に酢酸ビニル樹脂に基づく E'' ショルダーが認められる。これもPVAの場合と同様に, 測定中の脱湿によりPVAがグラフトした酢酸ビニル樹脂の T_g が本来の温度に戻ったためと思われる。

Fig. 9に示したA10の結果では, 雰囲気湿度の増加と共に E'' ピークが低温側にシフトする (Fig. 9中のd)のはN10と同様であるが, N10よりもシフト量がやや大きく, 98% R.H.では約35°C低温側にシフトした。前述の吸湿率ではA10の方が値が小さいため, これらの結果は一見矛盾するようにも思えるが, この現象は以下の様に考えられる。すなわち, 酢酸ビニル樹脂重合中にPVAがグラフトすることは前述したが, A10では反応性を有するアセトアセチル基を持つAA化PVAを用いているため, 酢酸ビニルポリマー中へのAA化PVAのグラフト量が多く, その分AA化PVAの有する親水基 (OH基)が酢酸ビニルポリマー中にも多く取り込まれて存在する。そのため吸湿時の E'' ピークの低温側へのシフトが大きくなったことが考えられる。PVAのグラフト率が高いことは前述した溶出率においてA10の方がN10よりも値が低いことから示唆される。換言すれば, A10はフィルム全体としての吸湿量は少なく, 水分による可塑化を受けにくい反面, 酢酸ビニル樹脂中にグラフトしたPVA量が多いため, 酢酸ビニル樹脂は可塑化され易くなっている。A10においてグラフトせず単独で存在するPVA量が少ないという仮説は, 高湿度で処理した場合に大きく低温側にシフトし, 相分離して出現する筈であるPVAの E'' ピークが観察されないことから支持される。

Fig. 10に120°Cで24時間加温したA10およびN10フィルムの98%調湿時の動的粘弾性を示す。吸湿した酢酸ビニル樹脂のガラス転移に基づく E'' ピーク (Fig. 8中のb)がより低温側に位置したA10であるが, 接着試験時である20°Cの E' 値はむしろN10よりも高く, 20°Cの E' 値はA10が 1.38×10^9 N/m²であるのに対して, N10は 5.20×10^8 N/m²とA10の40%以下の値であった。これは単独相で存在するPVA量の多少に関係するものと思われるが, 吸湿時の接着強さは E' の高いA10の方が大きいことが予想される。また, Fig. 7の60°C加温フィルムではPVAのガ

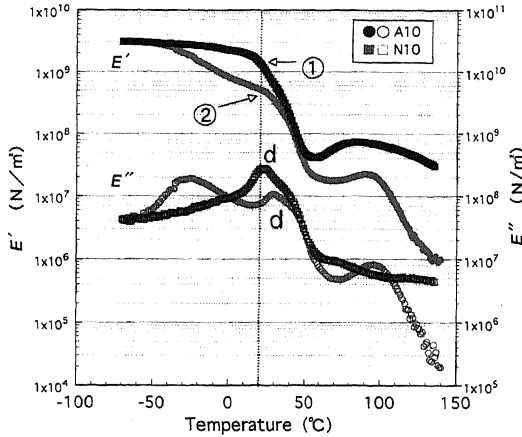


Fig. 10. Dynamic viscoelastic properties of films with absorbed moisture at 98% R.H. of A10 and N10 cured at 120°C for 24 hrs.

Note: d: Refer to Fig. 7

- ①: E' value of A10 at 20°C is $1.38 \times 10^9 \text{ N/m}^2$
 ②: E' value of N10 at 20°C is $5.20 \times 10^8 \text{ N/m}^2$

ラス転移に基づく E'' ピークは低温側に大きくシフトし、約 0°C 付近にショルダーが観察されるが、Fig. 10 の 120°C 加温フィルムではこれが見られない。なお、120°C での 2, 4, 6 時間加温でも同様にこの低温側へのシフト現象は見られなかったので、120°C 程度の加温養生を行えば AA 基が十分に反応することが推察される。

3.3 木材接着性能

Fig. 11 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、11~12 MPa の接着強さと 50~80% の木破率を示した。しかし、20°C 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°C 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。前述した調湿後の動的粘弾性において 120°C 加温を行うと PVA に基づく E'' ピークの低温側への大きなシフトが見られなくなることもこの結果を支持している。

次に 120°C 処理時間と接着性能の関係を Fig. 12 に示す。処理時間が長くなると木材自身が熱劣化を起こすため常態の接着強さが低下し、また木破率は上昇するが、耐水性能をみると時間の経過とともに接着強さ、木破率が上昇した。なお、N10 においてもこの傾向が認められるが、A10 の方が向上の程度が

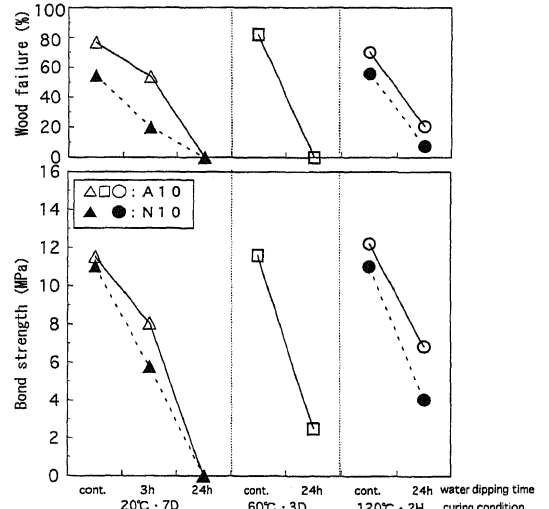


Fig. 11. Wood bonding strength of A10 and N10 cured at various conditions.

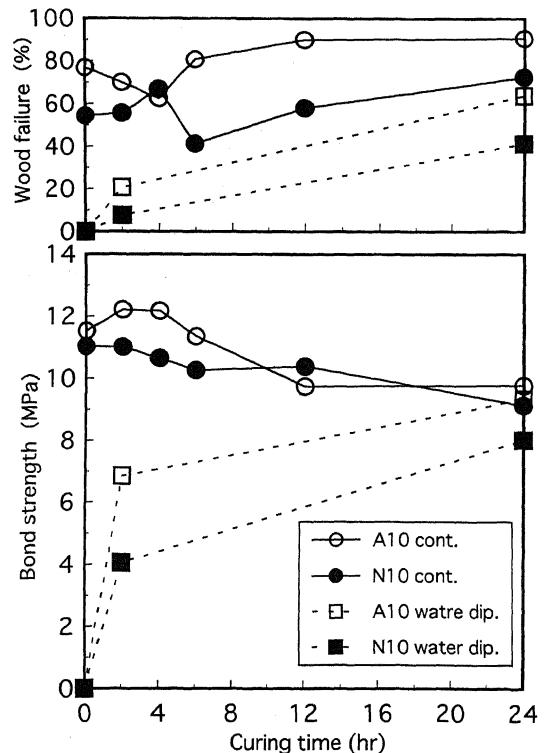


Fig. 12. Wood bonding strength of A10 and N10 cured at 120°C for various times.

大きく、120°C 処理を 24 時間行うと、室温水 1 日浸せき後の接着強さは常態の場合と同等になった。木材の劣化や処理時間の延長によるコストおよび手間

のことを考慮すると、加温時間は2時間程度でも十分な効果があるといえる。

4. 結 論

反応性の高いアセトアセチル基をPVA側鎖の一部に導入したAA化PVAをエマルジョン接着剤の保護コロイドに用いた耐水性のEPVAcを合成し、加温処理による接着剤物性の変化や接着性能の改善効果等を従来のEPVAcと比較検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 20℃および60℃での加温では接着剤の物性に大きな変化は認められないが、120℃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。
- 2) AA化PVAを保護コロイドに使用することで酢酸ビニル樹脂エマルジョンフィルムの水への溶出や吸湿が低くなることがわかった。また、吸湿フィルムの動的粘弾性により、加温処理を行ったAA化PVAは吸湿による可塑化の程度が小さくなり、貯蔵弾性率の低下が抑えられることがわかった。
- 3) AA化PVAを使用した酢酸ビニル樹脂エマルジョンは一般PVAを使用したものに比べて耐水接着性能が高いが、特に120℃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。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、実験の一部を行っていた奥田正男氏および有益なご助言をいただいた日本合成化学工業株式会社の渋谷光夫氏に厚く御礼申し上げます。なお、本研究の一部は平成16、17年度文部科学省科学研究費補助金（基盤研究C）によって行われました。関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 山田雅章：木材工業 60(7), 320-322 (2005).
- 2) 由良政昭著：“入門・エマルジョンの応用”，高分子刊行会，京都，1988，p.18.
- 3) 滝 欽二，水町 浩，山岸祥恭：木材学会誌 24(4), 237-242 (1978).
- 4) 日本合成化学工業コーセファイマーZタイプ資料.
- 5) 岸真奈美：接着の技術 14(1), 60-63 (1994).
- 6) 秋山 護：接着 35(4), 163-167 (1991).
- 7) 例えば 黒柳義康，佐藤公治，阿高利明：日本接着学会誌 35(5), 233-238 (1999).
- 8) 水町 浩：日本接着協会誌 7(2)74-79 (1971).
- 9) Hatano, Y., Tomita, B., Mizumachi, H.: *Holzforchung* 40(4), 255-258 (1986).
- 10) 滝 欽二：木材学会誌 31(7), 573-578 (1985).
- 11) 山田雅章，滝 欽二：日本木材学会レオロジー研究会講演要旨集，1990，p. 5.
- 12) 豊島賢太郎：“ポパール”，長野浩一，山根三郎，豊島賢太郎共著，高分子刊行会，京都，1977，pp. 158-159.