

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25450238

研究課題名(和文) 充填剤との相互作用を利用した内部架橋形高耐熱性・耐水性一液形水系接着剤の開発

研究課題名(英文) Development of heat resistance and water resistance one-component water-based adhesive that utilizes the interaction of the filler

研究代表者

山田 雅章 (YAMADA, MASA AKI)

静岡大学・農学部・教授

研究者番号：20293615

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤の耐熱性、耐水性を向上させるため、アセトアセチル化ポリビニルアルコールを使用し接着剤の海島構造の制御したり、内部架橋性ビニルモノマーを共重合するなどの改良を行なった結果、80℃での耐熱接着強さは市販品の2倍以上に、耐水接着強さは2 MPaを上回り、AA化PVAおよび炭酸カルシウムの使用により高い耐水性をもつEPVAcの開発が期待できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Recently, acetoacetylated PVA (AAPVA) that replaced part of the PVA side-chain with the reactive acetoacetyl group was introduced, and waterproof type polyvinyl acetate emulsion (PVAc) was synthesized by using AAPVA it as the protective colloid of emulsion adhesive on the basis of investigation of the characteristics of PVAc. Its physical properties and wood bonding performance were investigated as summarized following.

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 the moisture absorption and the lowering of the storage modulus by the heating were moderated for EPVAc films with AAPVA used as the protective colloid.

By blending PVA samples with various degrees of saponification and using them as adhesives, the adhesive performances of wood with poor bonding capacity can be greatly improved.

研究分野：木質科学

キーワード：木材接着 酢酸ビニル樹脂エマルジョン ポリビニルアルコール 架橋 耐水性 耐熱性

1. 研究開始当初の背景

酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤は水性で取り扱いが容易、低毒性、安価などのメリットを有し、木材用接着剤としての使用量は常に上位にある。しかし、耐熱性や耐水性が低いことが欠点であり、近年、特に欧州において高耐熱性・耐水性を有した一液形エマルジョン接着剤の需要が高まっている。

酢酸ビニル樹脂エマルジョン (PVAc) の欠点を改善するため、硬化形酢酸ビニル樹脂エマルジョンや水性高分子イソシアネート系接着剤 (API) のような二液形水系エマルジョン接着剤が使用されている。しかし、二液形で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り現場からは敬遠されることが多く、可能な限り一液形のままで耐熱性および耐水性を向上させることが望ましい。

この目標を達成するための前段階の研究として、筆者は反応性保護コロイドを用いた酢酸ビニル樹脂エマルジョンの開発とその反応性の解明 (平成 16~17 年度、基盤研究 (C)) を行い、反応性保護コロイドとしてアセトアセチル (AA) 化 PVA を使用し、エマルジョンの保護コロイドを反応させ接着性能を向上させるという全く新しい方法を試みた。その結果、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は AA 基の自己架橋やイソシアネート化合物との架橋反応が進行し、一般 PVA に比べて架橋密度が高くなり耐水接着強さが良好になることがあきらかとなった。また、高耐熱性を有するナノコンポジット型構造用集材用接着剤の開発 (平成 19~21 年度、基盤研究 (C)) では、PVA に粘土鉱物の一種であるモンモリロナイトを添加し、そのフィルム物性や木材接着性能の評価を行なった。その結果、モンモリロナイトを添加した PVA は Tg 付近での貯蔵弾性率 E' の急激な低下が緩和され高温度域においても高い E' 値を保持した。また、これに伴い耐熱接着性能が向上することが明らかとなった。相分離構造を利用した難接着木材用接着剤の開発とそのメカニズムの解明 (平成 22~24 年度、基盤研究 (C)) では、意図的に相分離させたポリマーブレンドを行い、これを接着剤に用いるにより、海成分 (連続相) になるポリマーの特性を大きく活かしながら、島成分 (分散相) ポリマーが補助的に強度を補うことが証明され、この方法により難接着木材の接着性を向上させることに成功した。

これら過去に得られた成果は、今回の高耐

熱性・耐水性接着剤の開発に直接応用できる内容である。

2. 研究の目的

本研究では、保護コロイドに自己架橋性をもつアセトアセチル化ポリビニルアルコール等を使用し、接着剤の海島構造を制御したり、酢酸ビニルモノマーに内部架橋性ビニルモノマーを共重合するなどの接着剤の分子設計による改良を行なったうえ、上記接着剤にモンモリロナイト等の充填剤を添加し相乗効果による耐水性および耐熱性の向上を図る。また、それらによる性能向上メカニズムの解明を行う。

3. 研究の方法

本研究で行う高耐熱性・耐水性接着剤の開発は、PVAc エマルジョンを以下の三点により改良する。これらの検討はそれぞれ一年ずつ行う。

- (1) PVAc の合成と相構造制御による検討
- (2) 保護コロイドやエマルジョン樹脂の架橋による検討
- (3) ナノクレイ添加による検討

これらはエマルジョン合成、SEM による海島構造の確認、動的粘弾性の測定による物性および架橋密度の測定、エマルジョンフィルムの吸湿および溶出試験、木材の接着性評価等からなる。

4. 研究成果

保護コロイドに自己架橋性をもつアセトアセチル化ポリビニルアルコール (AA 化 PVA) 等を使用し接着剤の海島構造を制御したり、酢酸ビニルモノマーに内部架橋性ビニルモノマーを共重合するなどの接着剤の分子設計による改良を行なった。結果の概要を以下に示す。PVA と酢酸ビニル樹脂の相分離構造を制御し、PVA を連続相とした場合および酢酸ビニル樹脂が連続相に近い形となった場合の 2 タイプのエマルジョンを合成するため、保護コロイドに架橋性をもつアセトアセチル化 PVA や完全ケン化の 1 級水酸基導入 PVA を使用し、エマルジョンの粒子径を制御すると同時にグラフト率を変化させ、保護コロイドとエマルジョン樹脂との海島構造を逆転させた組成の異なる数種類の PVAc を重合し、その耐水性および耐熱性について市販品と比較検討した結果、AA 化 PVA を保護コロイドとして使用し、さらにモノマーにビニルトリエトキシシランを酢酸ビニルモノマー/ビニルトリエトキシシラン = 99/1 (重量比) で追加して重合することで、80 での耐熱接着強さは市販品の 2 倍以上になることが明らかとなっ

た。耐水性に関しては、1級水酸基変性 PVA を使用しエマルジョンの粒子径を大幅に低くした場合、浸せき 1 日間処理後では市販品および AA 化 PVA 品よりも接着強さは大きくなり、小粒子径にすることで耐水性がある程度向上することが考えられる。しかしその効果は AA 化 PVA 品の耐水性と比較すると小さく、また 4 日間の長時間の浸せきでは耐水性が失われることから、粒子径操作による耐水性向上は困難であった。

保護コロイドに自己架橋性をもつ AA 化 PVA を使用し、さらに酢酸ビニル樹脂を架橋させるために無機性官能基を有するビニルモノマー数種類を共重合し、無機性官能基部分で酢酸ビニル樹脂が架橋したエマルジョンを作製した。また、ナノクレイ添加による保護コロイドとの相互作用およびエマルジョン樹脂との結合による性能の向上を試みた結果、耐熱性の向上については、より反応点の多い架橋性モノマーを共重合することで、80°C における弾性率および架橋密度が上昇することが解った。また充填剤については、親水性モンモリロナイトを使用することで PVA との相互作用が生じ、高温域における弾性率や 80°C における耐熱接着強さが上昇する傾向が見られた。耐水性の向上については、AA 化 PVA を保護コロイドとして使用することで接着層の吸水率は抑えられ、また水溶出率も一般 PVA を使用した場合の半分ほどに抑えられることが解った。さらに水に不溶である炭酸カルシウムを充填剤に使用することで、接着層への吸水を抑えられることが示唆され、耐水接着強さは 2 MPa を上回り、目標であった BSEN 204 2003 D3 の規格値をクリアした。実際の製品化には造膜性等に改良が必要ではあるが、AA 化 PVA および炭酸カルシウムの使用により高い耐水性をもつ EPVAc の開発が期待できることがわかった。

保護コロイド量が耐水性にどのように影響を及ぼすのか、また造膜助剤の添加による耐水性の低下を保護コロイド量変化により抑えられるか否かについて検討した結果、造膜助剤の添加により接着剤のガラス転移点 (T_g) は十数 低温側にシフトし、これに伴って接着強さも低下したが、保護コロイド量を減少させることで EPVAc の水溶出率や吸水率は低下し、通常の PVA 量で造膜助剤を添加した EPVAc と比較して 24 時間水浸せき処理後および 96 時間水浸せき処理後における接着強さがより高い値を示すことが解った。また、

保護コロイド中の AA 化 PVA の量が多いほど、架橋密度はより高くなり、水溶出率が抑えられた。また、AA 化 PVA を保護コロイドに使用したエマルジョンがブレンド系 PVA を使用したエマルジョンよりも高い耐水接着性能を示した。すなわち同量の PVA を保護コロイドとした場合、AA 化 PVA の比率が高いほど EPVAc の耐水性が高くなることが解った。しかし、AA 化 PVA 比率を低下させても、保護コロイドである PVA 量を減少させ充填剤を添加すれば耐水性は改善され、より低コストで高い耐水性をもつ EPVAc が開発することが期待できることがわかった。

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 1 件)

山田雅章、水性高分子-イソシアネート系接着剤の基礎と改良、日本接着学会誌、査読有、vol.51、9、416-422 (2015) 10.11618

[学会発表](計 14 件)

村井彩花、田中孝、山田雅章、集成材における水性高分子 - イソシアネート系接着剤の塗布量分布の X 線による測定方法の精度検証、第 66 回日本木材学会大会、2016.3.27、名古屋大学(名古屋)

鈴木皓貴、山下里恵、菊池圭祐、田中 孝、山田雅章、コーヒー抽出残渣を原料とした炭の動的環境下におけるホルムアルデヒド吸着性能、第 14 回産官学接着若手フォーラム講演プログラム、2015.12.18、名古屋工業大学(名古屋)

大石 蒼、田中 孝、山田雅章、市販一液形ポリウレタン接着剤の接着性能、第 14 回産官学接着若手フォーラム講演プログラム、2015.12.18、名古屋工業大学(名古屋)

野村光生、田中 孝、山田雅章、中井雅也、藤田智也、相溶および非相溶系ブレンドを行ったポリビニルアルコールの物性と接着性能、第 14 回産官学接着若手フォーラム講演プログラム、2015.12.18、名古屋工業大学(名古屋)

村井彩花、田中孝、山田雅章：集成材における水性高分子イソシアネート系接着剤の塗布量分布の X 線による計測方法の開発、日本木材加工技術協会第 33 回年次大会、

2015.9.29、北海道大学（札幌）
安田光輝、田中 孝、山田雅章：アセトアセチル化ポリビニルアルコールを用いた相分離系ブレンド接着剤に関する研究、第13 回産官学接着若手フォーラム講演プログラム、37、2014.12.21、愛知工業大学 本山キャンパス（名古屋）

太田慎哉、田中孝、山田雅章：水性高分子イソシアネート系接着剤を使用した集成材の耐久性予測に関する研究、第13 回産官学接着若手フォーラム講演プログラム、24、2014.12.21、愛知工業大学 本山キャンパス（名古屋）

鈴木皓貴、山田雅章、田中孝：動的環境下における粉殻炭ボードの 4VOC 吸着性能、第13 回産官学接着若手フォーラム講演プログラム、15、2014.12.21、愛知工業大学 本山キャンパス（名古屋）

山田雅章：日本接着学会中部支部工場見学会・講演会要旨、1-12、2014.10.15、株式会社松本義肢製作所（小牧）

山田雅章：第35 回木材接着研究会講演要旨集、1-9、2014.9.30、オホーツク木のブラザ（北見）

安田 光輝、山田雅章、田中孝、万代修作：アセトアセチル化ポリビニルアルコールを用いた相分離系ブレンド接着剤の pMDI 分散特性、第64 回 日本木材学会大会、2014.3.14、愛媛大学（松山）

山田雅章、玉越正啓：市販木材用接着剤の調湿粘弾性と接着性能、第64 回 日本木材学会大会、2014.3.14、愛媛大学（松山）

安田 光輝、山田雅章、田中孝：アセトアセチル化ポリビニルアルコールを用いた相分離系ブレンド接着剤の常温木材接着性能、日本接着学会中部支部 第12 回産官学接着若手フォーラム、2013.12.6、愛知工業大学（名古屋）

安田 光輝、山田雅章、田中孝：アセトアセチル化ポリビニルアルコールを用いた相分離系ブレンド接着剤の物性と接着性、第51 回 日本接着学会年次大会、2013.6.20、明治大学（東京）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：

権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 雅章 (YAMADA, Masaaki)
静岡大学・農学部・教授
研究者番号：20293615

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：