

論文要旨

生物材料科学専攻
平成16年度博士課程入学
氏名 凌楠
指導教員名 竹村彰夫

論文題目 水性高分子-イソシアネート系木材接着剤 の硬化メカニズムに関する研究

はじめに

水性高分子-イソシアネート系木材接着剤（API 接着剤）は水性の主剤とイソシアネート化合物からなる架橋剤から構成された二液型接着剤である。一般的に主剤にはポリビニルアルコール（PVOH）水溶液とスチレンラテックスブタジエン共重合体（SBR）ラテックスの混合物、架橋剤はポリメリックメチレンジフェニル-4,4'-ジイソシアネート（pMDI）がよく使用されている。この接着剤は架橋剤のイソシアネート基（NCO）と水分子及び主剤高分子の活性官能基との反応によって硬化する。主剤 PVOH は架橋材料になる一方、油状架橋剤の保護コロイドの役割も果たす。

硬化した API 接着剤中に一部の NCO が未反応のまま残存して、反応が完結しないということが過去の研究で証明された。このため、この接着剤を研究する場合に後硬化処理を施すのが一般的である。しかし、後処理中の反応メカニズムに関しては、殆ど解明されていない。そこで、本研究では、動的粘弾性測定（DMA）を中心に、残存 NCO の温度-時間依存性、主剤との反応性、架橋構造の形成等について検討した。

論文概略

第 2 章では、養生時間及び加熱処理条件がモデル API 接着剤の DMA 挙動及び化学変化への影響を検討した。熱処理を施しても、残存 NCO を完全に反応させるのが難しく、一方で、フィルム試料の性能が後処理条件に左右されていることが明らかとなった。

養生時間を長くするにつれて、貯蔵弾性率（E'）曲線の 170℃付近のピークは不明瞭

になり、25日間養生後には見られなくなった。それに伴い、100~170°C温度域での E'値が増加した。170°Cの E'ピークは DMA 測定中の残存 NCO の反応に帰属できる。したがって、100~170°Cの E'増加は養生中の架橋構造が増加すると考えられる。したがって、25日間の養生によって残存 NCO が反応し、架橋構造が増加する。170°C付近の E'ピークの消滅が養生下に 25日間におよぶことに対し、140°C以上の熱処理によって10分間で達成できる。このことから、170°C付近の E'ピークに関連している NCO 反応が 140°C以上で容易に促進されることが考えられる。

140°C以上で処理されたサンプルの赤外分光分析(FT-IR)スペクトルの C=O 吸収領域において 1710cm⁻¹ ピークの高さは処理温度が上昇するにつれて増加する傾向を示した。ここでは、明確な帰属はできなかったが、イソシアネートの反応誘導体の変化に関連していると考えられる。この化学変化によって 140°C以上で熱処理したサンプルの 100°C以上の E'値が増加すると考えられる。

60日間養生したサンプル中に NCO が残存していることは他の研究者の報告とも一致している。一方、高温熱処理は残存 NCO の反応を促進するには有効であると考えられるものの、180°Cで2時間熱処理したサンプルの IR スペクトルから NCO の反応が完了していないことが示された。このことに関しては、残存 NCO の反応が生成された架橋構造に拘束され、定温で反応する場合に一定の時間を経てそれ以上進まない状態になると考えられる。

第3章では、API 接着剤主剤の1つであるポリビニルアルコール (PVOH) 水溶液と架橋剤 pMDI と混合したフィルム (PVOH+pMDI 系と略する) の DMA 測定結果と前章の結果を比較検討した。

熱処理していない PVOH+pMDI 系サンプルの E'曲線には、150°C以上の温度域においてピークが観測された。このピークは 160°C、10分間の熱処理によって、小さくなった。2時間の熱処理した場合は、加熱処理温度が 140°Cを上まわると、このピークが見られなくなった。この傾向は第2章で検討した API 接着剤での傾向と似ている。したがって、この反応に帰属されたピークは API 接着剤と同じメカニズムに由来すると分析した。この結果によって、API 接着剤の 150°C付近の反応促進は熱可塑性の SBR ラテックスの熱流動に由来することではなく、PVOH+pMDI 系の熱変化に由来することが判明された。

API 接着剤より、PVOH+pMDI 系の 150°C付近での E'変化が激しい。また 140°C以上の温度で処理した場合に、サンプルの E'曲線は大きな変化を示さなかった。これらの差異は架橋剤 pMDI の量と関連している一方、SBR ラテックスを添加するとしなくても関わっていると分析した。熱可塑性の SBR を添加することによって、API 接着剤の弾性率は PVOH+pMDI 系より低い。分子運動性が高いため、API 接着剤フィルム中の残存 NCO はより低温で反応し始める。また、弾性率が相対的に低いので、架橋構造の変化に由来する影響を受けやすいと考えられる。このような考えにしたがい、API 接着剤の E'曲線は PVOH+pMDI 系のそれより低温側の変化が相対的に緩やかである一方、高温側に

おいては容易に安定しないと考えられる。

160°C以上の 10 分間熱処理を受けたサンプルの IR スペクトルには、1710cm⁻¹ ピークの高さは増加する傾向を示した。この傾向は API 接着剤と一致している。PVOH+pMDI 系の化学成分は API 接着剤より相対的に単純であり、1710cm⁻¹ のピークは主にウレタン結合に由来するとする過去の研究によって帰属できる。この結果は 140°C 以上で熱処理すると、フィルム中のウレタン結合が相対的に増加することを示唆している。ウレタン結合の増加は PVOH と pMDI の間により多い架橋構造を形成することを意味している。それで、PVOH+pMDI 系での検討により、140°C 以上で加熱処理した API 接着剤の性能変化はウレタン結合の増加に関連していることが考えられる。

2 時間熱処理した場合に、PVOH+pMDI 系のカルボニル吸収域は、API 接着剤のそれと異なった傾向を示した。具体的な反応経路はまた不明であるが、この差異はフィルムの組成に関連していることが考えられる。

以上の結果によって、PVOH+pMDI モデル系を用いて API 接着剤の性能変化を検討する場合に、反応メカニズムの差異を十分に考慮する必要があることがこれらの結果から明らかになった。この点について従来の API 接着剤の研究では考慮されなかった。

第 4 章では、API 接着剤フィルム中の PVOH の結晶化と残存 NCO 反応の関係について検討した。

PVOH フィルムと API 接着剤フィルムの X 線回折パターンは両方とも回折角 $2\theta = 18.4^\circ$ にピークが現れた。API 接着剤中の PVOH は部分的に結晶化していることが分かった。熱処理温度及び熱処理時間が API 接着剤中の PVOH 結晶に及ぼす影響について DSC 測定を行い検討した。

API 接着剤の DSC サーモグラムでは二つの吸熱ピークが観測された。その中、220°C 付近の吸熱ピークは PVOH の結晶融解に帰属できる。もう一つの吸熱ピークは 140°C 以上の熱処理によって高温側へシフトし、高い温度依存性を示した。このピークは PVOH の不完全結晶部の融解に帰属した。熱処理によって不完全結晶部の分子の秩序性が高くなって、高温側へシフトすると考えられる。

PVOH 結晶状態の変化によって、熱処理した API 接着剤フィルムの性能に影響を与えることが考えられる。DMA 測定中、PVOH の不完全結晶部の融解によって弾性率が下がり、それゆえ残存 NCO の反応が促進されると考えられる。これは PVOH+pMDI 系の E' が 140°C 付近で急激に減少し、その後に増加する現象の原因であろうと考えられる。第 3 章の結果と合わせて、API 接着剤中の残存 NCO の反応は主剤の相変化に影響されていることが明らかとなった。

第 5 章では、低ケン化度 PVOH を用いたモデル API 接着剤（低ケン化 API 接着剤と略称）及び市販 API 接着剤を熱処理し、それらの性能変化を検討した。

熱処理によって、低ケン化 API 接着剤の結晶化現象が DSC 測定によって観測された。また結晶状態は熱処理温度及び熱処理時間に強く依存していることも分かった。一方、市

販 API 接着剤には結晶性物質が含まれていることが X 線回折分析によって確認した。これは炭酸カルシウムなどの添加に由来すると考える。

低ケン化 API 接着剤及び市販 API 接着剤の DMA 測定結果には両方とも 170°C 付近に E'ピーク（あるいは平坦域）が観測された。この残存 NCO の反応に帰属されたピークは 140°C の 2 時間熱処理によって見られなくなった。これらの傾向は第 2 章で検討した高ケン化度 PVOH を使用したモデル API 接着剤のそれらと一致している。

DMA 測定結果に対応して、低ケン化 API 接着剤は 140°C 以上で処理後、IR スペクトルの 1710cm⁻¹ ピークの高さは増加する傾向を示した。これに対し、市販 API 接着剤の C=O 吸収域には明確な変化を示さなかった。市販 API 接着剤の化学組成は不明のため、詳しい解析は不能である。一方、2 時間 180°C の熱処理を受けたさえ、低ケン化 API 接着剤と市販 API 接着剤は両方ともイソシアネート吸収ピークが存在するので、残存 NCO の反応が容易に完了しないことが示唆された。

以上の結果より熱処理が低ケン化 API 接着剤及び市販 API 接着剤の DMA、IR 及び結晶状態に影響を与えることが確認された。従って、それらの性能を分析するときにも、残存 NCO 反応の度合いおよび熱処理に由来する影響を十分に考慮する必要があることが明らかである。この結論は今後の API 接着剤の研究にとって重要であると考えられる。

第 6 章では、熱処理によってモデル API 接着剤の架橋構造の変化に関して、膨潤率変化及び熱重量分析から検討した。

熱処理温度の上昇によって、API 接着剤フィルムの膨潤率が低下する。この傾向は 140°C 以上の熱処理を受けたサンプルにはより顕著である。したがって、140°C 以上の熱処理が架橋構造を形成するには有効であることが示唆された。しかし、200°C で 2 時間熱処理した場合に、膨潤率が 180°C で処理したサンプルのそれより増加した。これは熱劣化に由来すると考えられる。熱重量分析測定によって、API は 230°C 付近において PVOH の熱劣化に関連する重量減少が観測された。

従来、API 接着剤の架橋構造を評価するには、ゴム状平坦域の E'値が使用されてきた。本研究の DMA 測定結果によって、高温で処理されたサンプルは高い E'値を示した。架橋構造がより多く形成されたことを支持している。一方、膨潤率測定及び熱重量分析の結果より、200°C を超える温度域に熱劣化が起こることが分かった。さらに、DMA 測定温度の上昇に伴って、残存 NCO の反応、また結晶状態の変化など現象も観測された。これらの現象は E'曲線に影響を与えるので、高温域の E'変化が複雑であることが明らかとなった。したがって、単に E'曲線のゴム状平坦域だけで、API 接着剤の架橋密度を判断するのは危険である。API 接着剤の架橋構造を評価する時に、適当な評価基準が必要であると考えられる。