

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 凌 楠

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。本論文では、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。

第 1 章では、API 接着剤の歴史、その接着の原理、既往の研究、それらの問題点等を示し、熱硬化の機構についての既往の研究を整理し、本論文の目指す成果に関する序論を示した。これにより、本論文のテーマの整理がなされている。

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°C 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。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。FT-IR により 140°C 以上で処理されたサンプルの 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は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。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が、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）検討によって、150°C 以上の温度域における E' 曲線のピークは API 接着剤と同じメカニズムに由来すると分析した。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。従って、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。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 線回折パターンを解析し、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。また API 接着剤の DSC サーマ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すことにより、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。

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、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。 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、熱重量分析測定によって確認された。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。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り、API 接着剤の架橋構造を評価する時に、適切な評価基準が必要であると考えられる。

以上のように本研究の結果は、ホルムアルデヒドフリーである API 接着剤の後硬化を中心とした硬化メカニズムに関して重要な知見を与え、接着性能の耐久性等へ研究に大きく貢献した。また、この接着剤は将来、大断面集成材用の非ホルムアルデヒド接着剤としても利用していく必要があるため、木質材料の材料研究に対して大きく貢献することは明らかである。よって、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。