

氏名(本国籍)	山田雅章(静岡県)
推薦教員名	静岡大学 教授 滝 欽 二
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	農博乙第131号
学位授与年月日	平成22年3月15日
学位授与の要件	学位規則第3条第2項該当
学位論文題目	アセトアセチル化ポリビニルアルコールの木材用接着剤への利用に関する研究
審査委員会	主査 静岡大学 教授 滝 欽 二 副査 静岡大学 教授 西 田 友 昭 副査 岐阜大学 教授 棚 橋 光 彦 副査 信州大学 教授 武 田 孝 志

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

ホルムアルデヒド系接着剤に代わる環境配慮型の新規水系接着剤の開発を目指して、反応性の高いアセトアセチル(AA)基をポリビニルアルコール(PVA)側鎖の一部に導入したAA化PVAを用いて、接着剤原料や保護コロイドに用いたモデル接着剤を作製し、様々な検討を行った。

はじめに、AA化PVAのイソシアネート化合物(pMDI)や木材との反応について検討を行った。pMDIを添加した際のAA化PVA水溶液中でのpMDIとの反応性や加温処理による架橋の形成を一般PVAと比較した結果、PVA水溶液中のイソシアネート基消費速度は、AA化PVAの方が一般PVAよりも大きかった。硬化フィルムの動的粘弾性では、一般PVAよりもAAPVAの方がゴム状平坦部でE'が高く、架橋密度はAA化度の高いPVAほど高い値を示した。AA化PVA水溶液を使用した木材の接着性能は、pMDIの添加および120℃の加温養生を行うことによって耐水接着性能が向上した。木材接着においてはAA化度の最適値が存在し、AA化度7~9%付近で接着強さは最大になった。次にAA化度を変えたAA化PVAと一般PVAを用いて、ジメチルスルホキシド(DMSO)を溶媒に用いた場合のpMDIとの反応性について水と比較した。DMSOを用いた場合は、ゴム状平坦部のE'値から算出した架橋密度はE''ピーク温度のずれから算出した架橋密度とほぼ同じ値になったが、水を用いた場合では、前者の値は後者の値よりも高くなった。

木材とAA化PVAの相互作用を検討するため、木材-接着剤複合体の動的粘弾性を測定し、木材との相互作用について検討した結果、木材-PVA複合体のE''はPVA単独のE''に比べてpMDI添加系は高温側にシフトした。さらに複合則により検討したところ、木材とAA化PVAとの間に相互作用が存在することが確認された。

次に、AA化PVAの界面活性性能の評価やPVA水溶液のpMDI分散特性とNCO基消費性能、重合度や側鎖に導入した疎水基の量および分布状態を変えた一般PVAを比較に用いて検討

した結果、AA化PVA水溶液は表面張力やn-ヘキサンとの界面張力が低いことが分かった。AA化PVA水溶液の油状成分分散性能は高く、PVA水溶液中でのNCO基消費が速かった。これらのことから、AA基は疎水基としての優れた界面活性性能を有し、反応性を持つ官能基として油状成分を水溶液中に分散させる界面活性剤の役割を合わせ持つことが明らかとなった。

架橋剤のpMDIの分散性能が良好なPVAほど、混合物フィルムの動的粘弾性のE''ピークが高温側にシフトし、ゴム状平坦部におけるE'値が高い値を示した。ガラス転移温度のずれから算出した架橋密度とゴム弾性理論により算出した架橋密度とを比較すると、NCO誘導体の効果が反映される後者による架橋密度が高い値を示した。分散性が良好でフィルムの架橋密度が高いPVAほど木材接着性能が高い傾向を示し、両者には高い相関が認められた。

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(EVAc)であるA10を合成し、物性や木材接着性能を従来のEPVAc(N10)と比較した。一液形EPVAcとしての物性と木材接着性能について検討した結果、120℃で2時間以上の加温を行った場合はAAPVAが自己架橋を起こし、E''ピークの高温側へのシフトや高温域のE'値の低下が抑えられた。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、吸湿性も低下した。AA化PVAを使用したEPVAcは一般のEPVAcに比べて耐水接着性能が高く、120℃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。さらに、A10にpMDIを添加したフィルムの動的粘弾性では180~200℃付近にゴム状平坦部が観察され、E''ショルダーが高温側へ大きくシフトした。この傾向がN10よりも大きく、pMDIの添加量が多くなるほど傾向は顕著になった。120℃の加温を行ったA10の耐水接着性能は20℃のそれらよりも30%~50%良好な値を示した。pMDI添加量の増加にともなってEPVAcの耐水接着性能が向上し、その効果は特にA10において顕著であった。

以上のように、AA化PVAはpMDIの分散性に優れ接着剤の架橋密度を向上させるほか、木材との優れた木材接着性を示すことが明らかであり、今後木材接着剤のベースポリマーとして、また水系エマルジョンの保護コロイドとしての利用が期待される。

## 審 査 結 果 の 要 旨

平成21年11月27日に静岡大学において口頭による公開論文発表の後、本論文を審査した。

本研究はシックハウスの原因物質と言われているホルムアルデヒド系接着剤に代わり、環境配慮型の新規水系接着剤の開発を目指して、反応性の高いアセトアセチル(AA)基をポリビニルアルコール(PVA)側鎖の一部に導入したAA化PVAを用いて、接着剤原料や保護コロイドに用いたモデル接着剤を作製し、様々な検討が行われた。また、AA化PVAのイソシアネート化合物(pMDI)や木材との反応について検討を行った。論文は5章にわたっており、第1章では現在の木材工業におけるエマルジョン接着剤やアセトアセチル化ポリビニルアルコールについて概要をまとめている。

第2章では pMDI を添加した AA 化 PVA 水溶液中の pMDI との反応性や加温処理による架橋の形成について一般 PVA と比較した。PVA 水溶液中のイソシアネート基消費速度は AA 化 PVA が一般 PVA よりも大きく、硬化フィルムの動的粘弾性は一般 PVA よりも AA 化 PVA の方がゴム状平坦部で  $E'$  値が高く、これから算出した架橋密度は AA 化度の高い PVA ほど大きい値を示した。AA 化 PVA 水溶液を使用した木材の接着性能は、pMDI の添加および 120°C の加温養生を行うことによって耐水接着性能が向上した。なお、木材接着においては AA 化度の最適値が存在し、AA 化度 7~9% 付近で接着強さは最大となった。また AA 化度を変えた AA 化 PVA と一般 PVA を用いて、ジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒に用いた場合の pMDI との反応性について水を溶媒に用いた場合と比較すると溶媒に DMSO を用いた場合は、ゴム状平坦部の  $E'$  値から算出した架橋密度は  $E''$  ピーク温度のずれから算出した架橋密度とほぼ同じ値になった一方、溶媒に水を用いた場合では前者の値は後者よりも高くなった。

木材と AA 化 PVA の相互作用を検討するため、PVA の AA 化度や pMDI 添加量の条件を変えて作製したフィルムと木材複合体の動的粘弾性を測定し、 $E''$  ピークのシフト幅から非相溶系高分子において成立する複合則を用いて AA 化 PVA と木材との相互作用について検討し、木材-PVA 複合体の  $E''$  ピーク温度は PVA 単独の  $E''$  のそれに比べて pMDI 添加系、未添加系ともに高温側にシフトしたことにより、木材と AA 化 PVA との間に相互作用が存在することが確認された。

第3章では AA 化 PVA 水溶液の pMDI 分散特性と木材接着性能について検討を行った。まず AA 化 PVA の界面活性性能の評価や PVA 水溶液の pMDI 分散特性と NCO 基消費性能の関係を調べ AA 化 PVA 水溶液は表面張力や n-ヘキサンとの界面張力が低いことが明らかとなった。すなわち AA 基は疎水基としての優れた界面活性性能を有するだけでなく、反応性を持つ官能基として油状成分を水溶液中に分散させる界面活性剤の役割を合わせ持つことを明らかにした。ガラス転移温度のずれから算出した架橋密度とゴム弾性理論により算出した架橋密度を比較すると、NCO 誘導体の効果が反映される後者の架橋密度が高い値を示し、分散性能と木材接着性能には高い相関が認められた。

第4章では 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 (EVAc) である A10 を合成し、従来型 EPVAc (N10) と比較した。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。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かった。この結果 AA 化 PVA を使用した EVAc は一般の EPVAc に比べて耐水接着性能が高く、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を明らかにした。これらに pMDI を添加したフィルム物性や木材接着性能から A10 の動的粘弾性では 180~200°C 付近にゴム状平坦部が観察されて、 $E''$  吸収ショルダーが高温側へ大きくシフトした。120°C の加温を行った A10 の耐水接着性能は 20°C 硬化よりも 30%~50% 良好な値を示し、さらに pMDI 添加量の増加にもなって耐水接着性能が向上し、その効果はとくに A10 において顕著であった。

以上のように、本論文で用いたアセトアセチル化 PVA は架橋剤の pMDI の分散性が良く接着剤の架橋密度を向上させるほかに、優れた木材接着性能を示すことが明らかとなった。これらの結果により、アセトアセチル化ポリビニルアルコールは今後の木質材料工業の木材接着剤用ベースポリマーとして、また非ホルムアルデヒド系接着剤で環境に配慮した水系エマルジョンの保護コロイドとしての利用が大いに期待される。

以上の内容について慎重に審査し、審査委員全員一致で本論文が岐阜大学大学院連合農学研究科の学位論文として十分価値あるものと認めた。

学位論文の基礎となる学術論文（6編）

- 1) 山田雅章、滝欽二、渋谷光夫：アセトアセチル化PVAとイソシアネート化合物との反応、日本接着学会誌 42. 8. 309～316(2006)
- 2) 山田雅章、前田理恵子、滝欽二、渋谷光夫：AA化PVA水溶液のpMDI分散特性と木材接着性能（第1報）PVA水溶液中でのpMDIの分散性と反応、日本接着学会誌 42. 9. 364～371(2006)
- 3) 山田雅章、前田理恵子、滝欽二、渋谷光夫：AA化PVA水溶液のpMDI分散特性と木材接着性能（第2報）架橋したAA化PVAの動的粘弾性と木材接着性能、日本接着学会誌 42. 10. 393～400(2006)
- 4) 山田雅章、滝欽二、吉田弥明、江崎竜彦：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、木材学会誌 53. 1. 25～33(2007)
- 5) 山田雅章、滝欽二、渋谷光夫：水および有機溶媒中でのイソシアネート化合物とアセトアセチル化PVAの架橋反応、木材学会誌、54. 191～198(2008)
- 6) 山田雅章、滝 欽二、吉田弥明、江崎竜彦：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（第2報）pMDIの添加効果 日本接着学会誌、45. 2. 50～57(2009)

上記のほかに本研究に関連する既発表論文が5編ある。