

	せきぐち ひろつぐ
氏 名	関 口 洋 嗣
本籍（国籍）	埼 玉 県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博 第267号
学位授与年月日	平成28年9月26日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科フロンティア物質機能工学専攻
学位論文 題目	速硬化型水性接着剤を用いる木質構造部材の短時間接着システムの構築と実用化に向けた研究
学位審査委員	主査 教授 大石 好行 副査 教授 平原 英俊 副査 准教授 芝崎 祐二

論 文 内 容 の 要 旨

木質系構造用部材の短時間接着を行うための接着剤として、イミド化オレフィン-マレイン酸樹脂とグリオキザールのゲル化反応を利用したクラタック系ハネムーン接着剤が知られている。この接着剤には、グリオキザールの安全性の問題もあるが、最も大きな課題は、この接着剤を使用する場合に専用の部材製造ラインが必要であるにもかかわらず、特殊な原料を接着剤に多数使用しているために、接着剤の入手が困難となった場合には製造ラインが停止してしまうということである。この問題を解決するために、本研究では、速硬化型水性接着剤を用いる木質構造部材の短時間接着システムを新たに構築し、クラタック系ハネムーン接着剤の代替可能な新規接着システムの開発とその実用化に向けた検討を行った。

第1章では、水性高分子-イソシアネート系接着剤およびクラタック系ハネムーン接着剤の開発に至る経緯を説明し、クラタック系ハネムーン接着剤の問題点を提起した。また、クラタック系ハネムーン接着剤を用いた木質構造部材の短時間接着方法の代替方法として可能性を持っているアセトアセチル化ポリビニルアルコール（PVA）を用いる短時間接着方法を提案した。

第2章では、ハネムーン型水性高分子-イソシアネート系接着剤（H-WPI）に使用するアセトアセチル化PVA、樹脂エマルジョン、充填剤の配合量の検討を行い、優れた初期接着力を発現させるための最適配合量を示した。また、樹脂エマルジョンの種類が、煮沸繰り返し接着力や硬化剤配合後の接着剤の経時粘度に大きく影響することを明らかにし、ノニオン系の樹脂エマルジョンを使用することで経時増粘性と耐煮沸接着性の両立が可能となることを示した。しかし、堆積時間の長い場合や被着材に針葉樹合板を用いた場合の初期接着力には課題が残るもの

の、堆積時間の短い条件下では、接着させる樹種を選択すれば、実用化が可能と考えられる接着剤配合処方をご提案することができた。

第 3 章では、第 2 章の検討結果に基づいて試作した H-WPI を用いて、堆積時間が短い条件下で接着可能であるハネムーン型接着剤専用の構造用集成材製造ラインを用いて集成材を試作し、接着性能を JAS 構造用集成材の剥離試験により評価したが、JAS 剥離試験に不合格となることがわかった。その原因は、針葉樹材への接着性が不足しているためと推測し、針葉樹材への接着性評価は接着剤の評価において欠かすことのできない重要な評価項目であることを示した。

第 4 章では、針葉樹材への接着性に関する再評価を実験室レベルにて行った。その結果、針葉樹材への密着性が低く、JAS 剥離試験に合格できないことを再現できた。そこで、接着剤の改善・改良を目的に、使用する樹脂エマルジョンの検討を行い、SBR（スチレンーブタジエン系ラテックス）の添加が針葉樹への密着性向上に有効であることを示した。SBR を併用した新規試作接着剤を用いて再度集成材の生産ライン試行を実施したところ、JAS 規格に合格できる集成材を作製することができた。接着時間は 3 分と極めて短く、集成材生産における短時間接着方法として十分提案できることが明らかとなった。

第 5 章では、集成材接着用（接着時間 3 分）に開発した試作接着剤を木質接着複合パネルの短時間接着用（接着時間 30 秒）に用途拡大を図るために、接着剤（主剤）の原材料配合割合の変更、pH の変更および硬化促進剤の変更といった改良を試みた。しかし、既運用のクラタック系接着剤に比べ初期接着力が大幅に低く、接着剤（主剤）の樹脂エマルジョンの変更が必要であることを示した。

第 6 章では、初期接着力の改善を目的に、1,2-ジオール結合を有する PVA を保護コロイドとして用いた新規樹脂エマルジョンを用いることによる接着剤の改良を試みた。その結果、この新規樹脂エマルジョンを用いることにより、初期接着力が大幅に改善することが明らかとなった。また、樹脂のガラス転移温度を低くすることにより、針葉樹合板に対する接着性も向上することが明らかとなった。新規樹脂エマルジョンを用いた場合の接着剤の粘度が低くなる場合が多く、接着作業性に問題が発生する可能性が高いことがわかった。この低粘度対策には、アクリル系増粘剤と酢酸ビニル系高粘度樹脂エマルジョンを併用することで接着性を確保でき、また、硬化剤配合後の経時増粘が少ない接着剤とすることができた。既運用品との比較試験では同等の接着性を示し、木質接着複合パネルの生産に使用できる可能性が十分にあることを示した。接着耐久性に関しては、煮沸サイクルと水浸漬サイクル試験を行い、木材の劣化よりも接着力の低下が遅いことを明らかにし、接着耐久性に問題のないことを明らかにした。

第 7 章では、クラタック系ハネムーン接着剤による木質接着複合パネルの生産を行っている専用ラインを利用して、第 6 章の知見をもとに量産化に成功した H-WPI 接着剤を用いた木質接着複合パネルの短時間接着を試行した。接着剤の性状変化に伴う接着剤塗布量のばらつきにより接着性が低下してしまう現象がみられ

たものの、接着剤塗布機の調整で塗布量のばらつきは解消できることがわかり、生産ラインの設備を大きく変更することなく、木部破断率の高い良好な接着が可能であることを示した。また、実際のパネルから採取した接着接合部の耐久性試験により、十分な接着耐久性を有していることを確認し、本 H-WPI を用いる木質構造部材の短時間接着技術の実用化が可能であることを示した。

第 8 章では本論文の総括を行った。

論文審査結果の要旨

本論文は、水溶性高分子ーイソシアネート系接着剤にアセトアセチル化ポリビニルアルコール (AA-PVA) とジヒドラジド化合物の急速硬化システムを導入する新規なハネムーン型接着剤の開発と構造用集成材および木質接着複合パネルの短時間接着技術の実用化を検討したものである。

近年、集成材や複合パネルなどの代表的な木質構造部材を製造する接着剤は、長時間の圧縮 (プレス) を行う必要があり、短時間接着技術へのニーズが高まっている。短時間接着が可能な技術として、接着剤と硬化促進剤を別々に塗布し、お互いに接触させることで急速硬化させるハネムーン型接着剤を用いる接着システムが知られており、クラック型接着剤として上市されている。しかし、このクラック型接着剤は原料調達や安全性の面で問題を抱えており、新規な接着剤の開発が望まれている状況である。

そこで、本論文では、構造用接着剤として十分な実績を有している水性高分子ーイソシアネート系接着剤に AA-PVA とジヒドラジド化合物の急速硬化システムを導入する新規なハネムーン型水性接着剤を開発し、集成材や複合パネルの短時間接着の実用化に向けた検討を行うことを目的としている。

まず、新規なハネムーン型速硬化水性接着剤の設計として、従来の PVAーイソシアネート系接着剤の PVA を AA-PVA に代替し、硬化促進剤にジヒドラジド化合物を使用するという接着システムを提案している。この接着システムにより、接着層の急速なゲル化が進行し高い接着力が得られるとともに、接着層からの水分の飛散とイソシアネート硬化剤による架橋反応が起こることで、短時間接着が可能でかつ構造用木質接着物に使用可能な接着剤が開発できると設計している。

そこで、接着剤の主剤として AA-PVA と充填剤 (クレー) と樹脂エマルジョン、硬化剤としてジイソシアネート、硬化促進剤としてジヒドラジド水溶液を選択し、接着剤の経時増粘、初期接着力および煮沸繰り返し強度におよぼす配合量の検討を行っている。その結果、最適な配合量は、AA-PVA/充填剤/樹脂エマルジョンがそれぞれ 4.5wt%/25wt%/20wt%であることを見いだしている。また、樹脂エマルジョンの種類の影響についても検討しており、PVA を保護コロイドとする樹脂エマルジョンを使用すると、初期接着力が高くなり接着剤の経時増粘が小さくなるが、煮沸繰り返し強度が低下するという問題が起こる。一方、ノニオン系乳化剤を用

いる樹脂エマルジョンを使用すると、目標の接着性能を達成できることを明らかにしている。

次に、新規な接着剤による集成材の短時間製造への適用を検討している。短い圧縮時間（3分）で試作した集成材の煮沸剥離試験を行ったところ、集成材の合格率は低い値（22%）となり不合格となった。そこで、木材表面との密着性（親和性）を向上させるために、接着剤の樹脂成分の増量と針葉樹製材の接着に実績のあるスチレン-ブタジエンゴム（SBR）系エマルジョンを併用した接着剤を用いて集成材を試作したところ、圧縮3分で剥離試験に合格することを見いだしている。

このSBR系エマルジョンを併用した接着剤を用いて、実際の集成材製造ラインにて、集成材の製造（圧縮3分）を行ったところ、すべての接着試験項目に合格することがわかり、本接着剤による集成材の短時間接着が可能であることを明らかにしている。

さらに、新規接着剤を用いて木質接着複合パネルの短時間製造を検討している。PVA保護コロイド系樹脂エマルジョンは初期接着力が高くなるという知見に基づいて、変成PVAを保護コロイドとするスチレン-アクリル樹脂エマルジョンの使用を検討した結果、接着複合パネルはすべての接着性能で目標値に合格することができる。そこで、本接着剤を用いて実際の製造ラインによる短時間接着を行った結果、30秒という短い堆積時間で生産可能であることを明らかにしている。

以上のように、AA-PVAとジヒドラジド化合物の急速硬化システムを水性高分子-イソシアネート系接着剤に応用することで、新規なハネムーン型水性高分子-イソシアネート系接着剤の開発に成功している。また、この接着剤を用いて集成材や複合パネルの短時間製造ラインの試行により、本接着剤が実用可能であることを明らかにしている。この新規な短時間接着システムが広く普及することが期待される。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

原著論文名（1編）

ハネムーン型水性高分子-イソシアネート系接着剤を用いた集成材の短時間製造，
関口洋嗣，原田彩加，大石好行，木材工業，Vol.71, No.7, pp.270-274 (2016)