

博士學位論文

低VOC木材用接着剤の開発に関する研究
アセトアセチル基の導入による常温硬化型木材用
水性接着剤の開発

平成16年 3 月

近畿大学 大学院 農学研究科
応用生命化学専攻（指導：岡本 忠教授）

森 敦

(和文題目)

低VOC木材用接着剤の開発に関する研究
アセトアセチル基の導入による常温硬化型木材用
水性接着剤の開発

近畿大学大学院 農学研究科
応用生命化学専攻
森 敦
(指導: 岡本忠教授)

(英文題目)

Study of low VOC adhesives for wood products:
Development of room-temperature curing aqueous adhesives for
wood using acetoacetyled poly(vinyl alcohol) as a key compound

Atsushi Mori

March , 2004

Graduate School, Kinki University Division of
Agricultural Science Major: Applied Bioscience
(Advisor: Prof. Tadashi Okamoto)

Submitted to the Graduate School, Kinki University, to fulfill the requirement
for the Doctorate Degree.

一章	緒言	4
二章	アセトアセチル化ポリビニルアルコールを基材とする水性ハネムーン型接着剤の 開発に関する研究.....	7
2.1	緒言.....	7
2.2	実験方法	8
2.2.1	実験材料.....	8
2.2.2	分析機器および方法	8
2.2.3	AAPVA の合成.....	8
2.2.4	接着性試験	9
2.2.4.1	接着剤の調製.....	9
2.2.4.2	試験片の寸法.....	9
2.2.4.3	接着方法.....	10
2.3	結果と考察.....	10
2.3.1	アセトアセチル化 PVA の合成と分析	10
2.3.1.1	アセトアセチル化 PVA の合成	10
2.3.1.2	AAPVA の GPC 測定	14
2.3.2	木材に対する接着性	14
2.3.2.1	初期接着性試験	14
2.3.2.2	接着強度の経時変化試験	15
2.3.2.3	各種アミノ化合物の効果	15
2.3.2.4	接着性への架橋剤濃度の影響	17
2.4	結論.....	18
三章	アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとして用いるアクリルエ マルジョンの合成と接着性	19
3.1	緒言.....	19
3.2	実験.....	19
3.2.1	実験材料.....	19
3.2.2	AAPVA の合成.....	19
3.2.3	アクリルエマルジョンの合成法	20
3.2.4	接着試験.....	20
3.3	結果と考察	20
3.3.1	AAPVA を保護コロイドとして用いたアクリルエマルジョンの合成.....	20
3.3.2	初期接着性試験.....	21
3.3.3	常態試験.....	23
3.3.4	耐水性試験	26
3.4	結論.....	28

四章 アセトアセチル化ポリビニルアルコールを用いた常温硬化型水性エマルジョン接着剤の実用化検討	30
4.1 初期接着性へのモノマー組成の影響	30
4.1.1 緒言	30
4.1.2 実験	31
4.1.2.1 実験材料	31
4.1.2.2 接着剤の合成	31
4.1.2.3 初期接着強度の測定	37
4.1.3 結果と考察	37
4.1.3.1 初期接着強度の測定結果	37
4.1.4 結論	41
4.2 最終接着強度へのモノマー組成の影響	43
4.2.1 緒言	43
4.2.2 実験	43
4.2.3 結果と考察	44
4.2.4 結論	48
五章 結言	50
引用文献	52
論文目録	55

一章 緒言

接着剤は有史以前より人類の生活の中で広く用いられてきた。初期の接着剤は食品の副産物として得られるデンプンやニカワ、あるいは松脂や漆のような植物の樹液などの天然物が材料として利用されてきたが、その後前世紀における石油化学工業の急激な発展とともに合成樹脂を用いた接着剤が使用されるようになり、低コストで高品質な製品が大量に生産供給されるようになった。現在では用途に応じて様々な化学物質を用いた接着剤が至るところで用いられており、天然物系接着剤の用途は限られた利用にとどまっている。

一方、化学製品には以前から環境や人体に対する悪影響が懸念されており、多くの環境汚染や健康被害を引き起こす原因となってきた。特に近年、住環境におけるホルムアルデヒドやトルエン、キシレンなどの揮発性有機化合物(VOC)の放散によって人体が悪影響を受けることが明らかになっており、シックハウス症候群や化学物質過敏症として社会問題となっている。この問題を解決するため住宅建材や家具に用いられる塗料、接着剤にたいする規制の検討が進められ、国内では平成14年7月の建築基準法改正によりホルムアルデヒドおよびクロルピリホスについて既に一定の法的規制が始まっている。他の化学物質についても規制に向けて検討が進められており、今後塗料・接着剤分野では低VOC化を意識した製品開発が不可欠である。

しかしながらホルムアルデヒドは住宅建材や家具用途のフェノール-ホルムアルデヒド樹脂やユリア-ホルムアルデヒド樹脂の成分として大量に用いられるほか、各種の接着剤においてその高い反応性を利用して耐水化や強度向上の目的で用いられており、現状の接着剤設計には不可欠な化学物質である。接着剤中に添加されたホルムアルデヒドはその反応性により接着剤分子を架橋し接着初期の接着剤のゲル化と高分子量化を引き起こすことによって機能を発揮するが、すべてのホルムアルデヒドが反応するわけではなく未反応の原料として接着剤中に残留する。これらのホルムアルデヒド使用接着剤のうちフェノール-ホルムアルデヒド樹脂やユリア-ホルムアルデヒド樹脂のような熱硬化性樹脂は製造段階の加熱工程でかなりの残存ホルムアルデヒドを除去できる。一方、常温硬化型の水性接着剤のように加熱を要しない接着剤では、接着後に長期にわたって多量の残存ホルムアルデヒドが放散される。したがってこれらの用途でのホルムアルデヒドの使用は困難となっている。VOCの放散量低減には有機溶媒を用いない水性接着剤の利用が望ましく、ホルムアルデヒドに頼らず耐水性和強度に富む水性接着剤を得るために新たな手段が求められている。一般に有機溶剤系の接着剤に比べ水性接着剤は揮発性の低い水を溶媒とするため乾燥に時間や加熱を要し、作業工程に時間やエネルギーコストがかかる点が大きな弱点である。また親水性材料を用いるために接着後の耐水性が不足するところも溶剤系接着剤に比べて劣る点である。

著者はホルムアルデヒドに代わる架橋反応機構を用いて初期接着性および耐水性に富む水性接着剤の開発を目指し、反応性官能基であるアセトアセチル基の利用に着想した。

アセトアセチル基をもつ水性ポリマーについてはおよそ半世紀前にすでに Staudinger^{2,3)} や Jones⁴⁾らによって合成方法が報告されており、アセトアセチル基が有する求核性、求電子性を用いた種々の反応 (Fig.1) ²⁾についても述べられている。その後塗料・接着剤として広く用いられることはなかったが、近年の低 VOC 化に対する要請に応える一つの手段として再び注目されはじめている ⁵⁻⁹⁾。

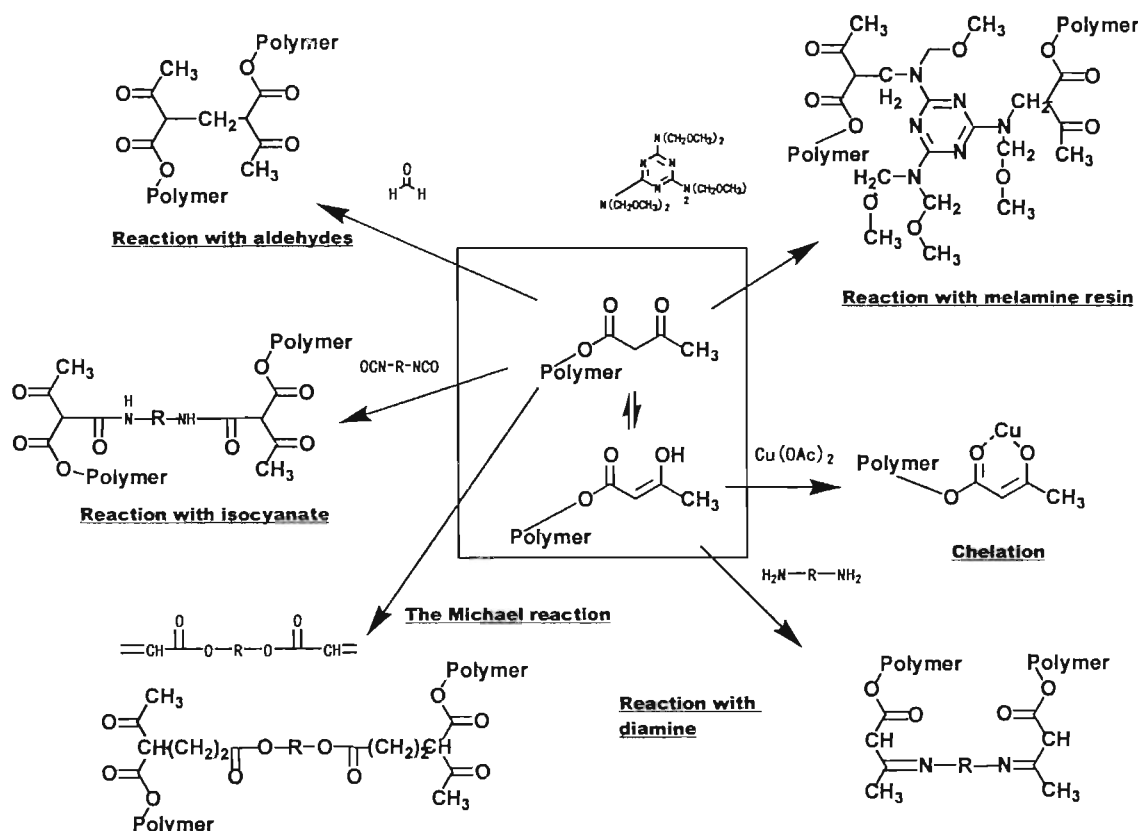


Fig. 1 Various reactions with acetoacetyl group.

本研究ではホルムアルデヒドを用いない常温硬化型木材用水性接着剤の新規開発を目的としてアセトアセチル基を導入した水性接着剤あるいは水性エマルジョン接着剤の開発を検討した。

二章では水性ポリマーであるポリビニルアルコール (PVA) にアセトアセチル基を導入したアセトアセチル化ポリビニルアルコール (AAPVA) の合成を検討し、アミノ系架橋剤と併用した二液別型 (ハネムーン型) 接着剤を調製してアセトアセチル基とアミノ基の反応性を利用した架橋反応型接着剤の性能を調べた。特にポリマー中のアセトアセチル基量や架橋剤の種類および量が接着性に及ぼす影響を明らかにした。

三章では水性エマルジョンの接着速度や耐水性を改善するため、従来の乳化剤に代わり AAPVA を保護コロイドに用いた水性アクリルエマルジョンの製造について検討し、その接着性を調べた。結果として AAPVA の保護コロイドとしてのエマルジョン形成能やエマルジョン中でのアセトアセチル基の架橋反応の有効性と接着性に与える効果を明らかにした。

四章ではエポキシ基や反応性カルボニル基などを含む機能性モノマーとアミン系架橋剤の組み合わせやイソシアネートを利用した架橋性エマルジョンを作成し、アセトアセチル基を含むエマルジョンとの性能の比較を行った。特に初期接着性と最終接着性、耐水性に注目してアセトアセチル基の利用によるエマルジョンの高性能化を検討し、実用性のある速硬化性接着剤が開発された。

第二章 アセトアセチル化ポリビニルアルコールを基材とする水性ハネムーン型接着剤の開発に関する研究

2.1 緒言

室内用木質建築材料の低 VOC 化への要求が高まるにつれ、塗料や接着剤において有機溶剤が不要な水性高分子の使用量が増してきており、代表的な水性高分子の一つである PVA の重要性が高まってきている。PVA は多くの水性接着剤や水性エマルジョン接着剤用の保護コロイドに幅広く用いられている^{10,11)}。しかしながら親水性の大きい PVA を接着剤に用いることは接着後の耐水性の不足を生じる原因になるほか、不揮発性の水を溶媒とするため接着に際して長時間の圧縮を要する。これらの問題に対する解決方法の一つとして、高い反応性をもつアセトアセチル基による PVA の化学修飾が行われている。単に PVA にアセトアセチル基が導入されるだけでも AAPVA によって安定化したエマルジョンの耐水性が改善することが報告されている¹²⁾。またアセトアセチル基は活性メチレン基とカルボニル炭素の二種類の反応サイトを有していることから、アミン^{6,9,13-18)}、メチロール化メラミン^{6,9)}、イソシアネート^{6,9,19,20)}、アルデヒド^{6,9)}、 α, β -不飽和カルボニル化合物^{6,9,21,22)}などと容易に反応し得る。これらの機能を利用し、高分子間に架橋を生じさせることによって初期接着性や耐水性を改善した塗料や接着剤が開発され始めている^{6,22)}。

本研究では架橋剤に用いられるアミンの化学構造や水酸基に対するアセトアセトキシ基の置換度が木材接着に与える影響を明らかにすることを試みた(Fig. 2)。

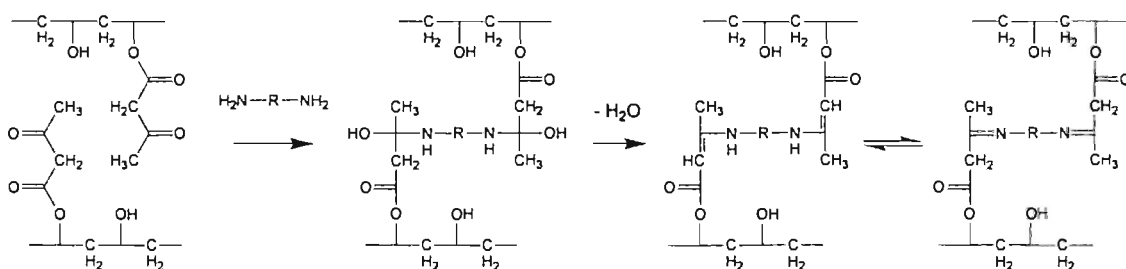


Fig. 2 Crosslinking between acetoacetyl groups by Diamine.

この目的のため、異なる置換度でアセトアセチル化された AAPVA を用いたハネムーン型接着剤を作成し、その接着性を評価した。AAPVA の合成には均一な置換基分布をもつ AAPVA を得るため、完全に溶解した PVA 溶液にジケテンを添加する均一系での反応方法を選んだ。

2.2 実験方法

2.2.1 実験材料

PVA (平均分子量; 400-600, けん化度; 96 mol%以上, 和光純薬一級)、ジケテン(和光純薬一級)、ジメチルスルホキシド (DMSO (和光純薬特級))、透析膜 Size 36 (和光純薬)、エチレンジアミン (キシダ化学特級)、1,6-ヘキサメチレンジアミン (キシダ化学特級)、ジエチレントリアミン (キシダ化学一級)、ピペラジン六水和物 (キシダ化学特級)、エチレンイミン (polymer、30%水溶液、Mw 60000-80000 (ナカライテスク特級))、アジピン酸ジヒドラジド (東京化成特級) をそれぞれ用いた。その他の試薬については市販一級品を用いた。試薬は特に精製することなしにそのまま実験に用いた。

2.2.2 分析機器および方法

¹HNMR 測定は JOEL-EX270 (日本電子株式会社株式会社製) を用い、溶媒には重水素化 DMSO を用いた。

FT-IR 測定は Shimadzu FT-IR 8200D (島津製作所株式会社製) を用い、フィルム法によって行った。

分子量測定は Shodex 80M×2 および Shodex802.5 のカラムを用いた GPC 測定によって行った。溶媒には THF を用い、流速毎分 1ml の条件で測定した。標準物質にはポリスチレンを用いた。

2.2.3 AAPVA の合成

本研究における AAPVA 合成の典型的な例を以下に示す。

攪拌棒、還流冷却管、滴下漏斗および窒素導入管を備えた 11 四つ口フラスコに PVA (分子量 400-600, けん化度 96mol%以上) 52.8g (1.2mol: ビニルアルコールユニット換算)、DMSO 450ml と触媒として酢酸 2.4g を加えた。混合物を攪拌しながら 60℃まで加熱し、窒素雰囲気下で完全に溶解するまで攪拌した。溶液を攪拌しながらジケテン 25.21g (PVA の水酸基に対して 0.25 等量) を滴下し、滴下終了後 1 時間 500rpm で攪拌した。その後溶液にエタノールとヘキサンを加え、生じる不溶の高分子物質を濾別した。濾別した高分子沈殿物を蒸留水に溶かして得られた水溶液を透析膜 (Wako Size36) を用いて透析し、残存する溶媒や低分子量の副生成物などを除去した。その後得られた高分子水溶液を凍結乾燥することによって AAPVA (Fig. 3) を得た。この反応によって得られた AAPVA のアセトアセチル置換度は後述の方法により求めたところ 10.6mol%であった。

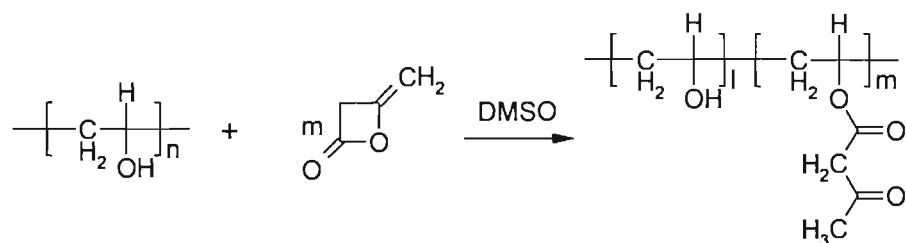


Fig. 3 Acetoacetylation of PVA in DMSO.

ジケテン添加量を増やしてアセトアセチル化の置換度が高くなり反応後の生成物が水に不溶である場合は反応溶液に水を加えてポリマーを沈殿させ、沈殿したポリマーをテトラヒドロフラン (THF) に溶かし水で再度沈殿させた。この操作を数回繰り返して、ポリマーの THF 溶液を室温、真空条件下で乾燥させることによって精製された AAPVA を得た。

2.2.4 接着性試験

2.2.4.1 接着剤の調製

異なるアセトアセチル化度をもつ AAPVA の水溶液 5 種類を接着剤とし、6 種類のアミン系化合物の水溶液を架橋剤として調製した。本研究で用いた AAPVA とアミン化合物を Table 1 に示す。

Table 1. AAPVA and crosslinking agents studied

AAPVA D _{AA} ^a (mol%)	Crosslinking agent
3.3	1,2-ethylenediamine
10.3	1,6-hexamethylenediamine
22.6	diethylenetriamine
34.1	Poly ethyleneimine
37.1	piperazine
	adipic acid dihydrazide

D_{AA}^a, Degree of acetoacetylation

2.2.4.2 試験片の寸法

試験用木材には長さ 30mm、幅 25mm、厚さ 10mm のレッドメランチを用い、接着強度の経時変化試験では長さ 30mm、幅 10mm、厚さ 10mm のレッドメランチの木材を用いた。接着面の面積はそれぞれ 25mm×25mm と 10mm×25mm で行った。

2.2.4.3 接着方法

一方の木材の接着面に AAPVA の 30wt%水溶液 100g/m²を塗布し、もう一方の木材に架橋剤 5wt%もしくは 10wt%水溶液 50g/m²を塗布した。二つの木材を直ちに貼り合わせ、圧力 0.49MPa で五分間、室温下で圧縮後、試験片を作成した。

接着試験は JIS6852 に従い各条件に応じて試験片に以下の処理を行った後、圧縮せん断試験を行った。

初期接着性試験

試験片作成後直ちに、圧縮せん断試験を行った。

接着強度の経時変化の測定

試験片をそれぞれ 0.5 時間、1 時間、3 時間、24 時間、48 時間養生した後、圧縮せん断試験を行った。

常態接着強度試験

試験片を 48 時間養生した後、圧縮せん断試験を行った。

耐水性試験

48 時間養生した試験片を 30±1 °C の水中に 3 時間浸漬した後、20±1 °C の水中に 10 分間浸漬し、濡れたままの状態ですべて圧縮せん断試験を行った。

耐温水性試験

48 時間養生した試験片を 60±1 °C の水中に 3 時間浸漬した後、水中に浸漬し室温まで冷やした後、濡れたままの状態ですべて圧縮せん断試験を行った。

煮沸繰り返し試験

48 時間養生した試験片を沸騰水中に 4 時間浸漬した後、空气中 60±3 °C で 20 時間乾燥する。再度水中に沸騰水中に 4 時間浸漬した後、水中に浸漬し室温まで冷やした後、濡れたままの状態ですべて圧縮せん断試験を行った。

2.3 結果と考察

2.3.1 アセトアセチル化 PVA の合成と分析

2.3.1.1 アセトアセチル化 PVA の合成

AAPVA の合成法には溶媒を用いない不均一系¹⁾やジメチルホルムアミドなどの PVA を溶解する均一系⁴⁾があり、ジケテン以外のアセトアセチル化試剤を利用する方法⁶⁾も考えられるが、本研究では PVA 主鎖内のアセトアセチル基の置換基分布に偏りのない AAPVA を合成するためジメチルスルホキシドを溶媒に用いた均一系反応を採用した。

合成した AAPVA のアセトアセチル置換度の決定は ¹HNMR を用いて得られたシグナルの積分比から以下の式によって行った。

$$\text{Degree of acetoacetylation (mol\%)} = \frac{\text{methyl proton of acetoacetyl group at 2.25 ppm}}{1.5 \times \text{methylene proton of PVA at 1.2 - 2.0 ppm}} \times 100$$

加えたジケテン量とアセトアセチル置換度の関係を Fig. 4 に示す。

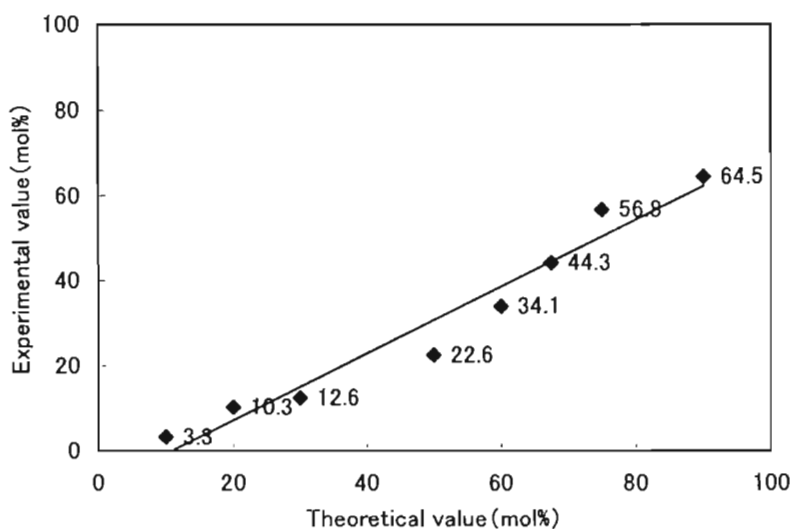


Fig. 4 Relation between amounts of diketene and degree of acetoacetylation.

アセトアセチル化反応に加えるジケテンの量を変えることにより AAPVA 中のアセトアセチル置換度はほぼ比例的に変化しており、ジケテンの使用量を変えることによってアセトアセチル置換度が調節可能であった。置換度が理論量より低下する理由としてはジメチルスルホキシド中の水分の影響や用いたジケテンの純度が影響していると思われる。

Fig. 5 に置換度の異なる AAPVA の ¹HNMR スペクトルを示す。

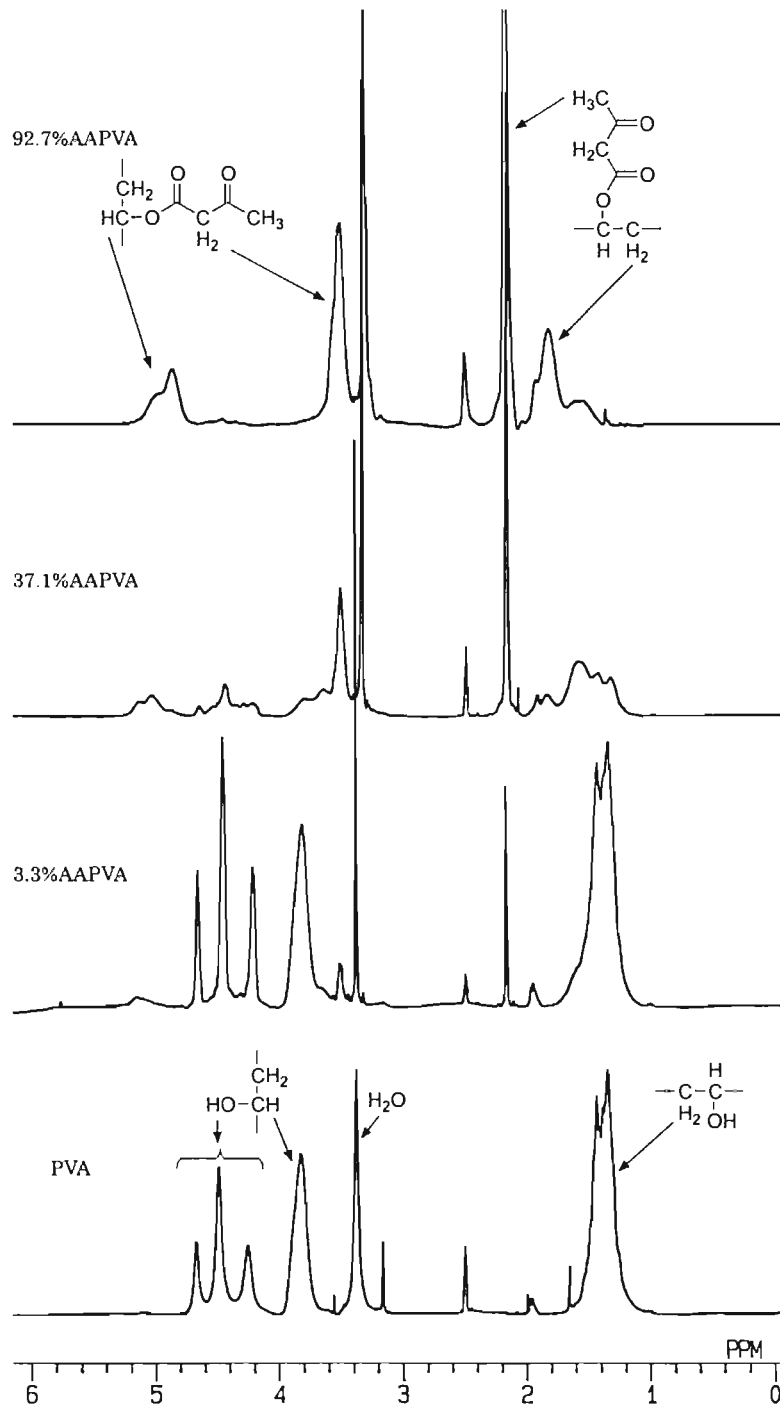


Fig. 5 ^1H NMR spectra of AAPVAs with various degrees of acetoacetylation.

合成時に加えるジケテン量の増加にしたがって ^1H NMRの2.25ppmと3.5ppmのシグナル強度が増大している。これらはそれぞれアセトアセチル基内のメチル基とメチレン基に由来するシグナルである。一方で、PVA主鎖のメチン基に由来する3.8ppmのシグナルと水酸基に由来する4.1-4.7ppmのトリアドはシグナルの強度が減少している。また同時に

PVA 主鎖由来のメチレン基を示す 1.1-1.7ppm のシグナルが部分的に低磁場側へシフトし、ピークが分離してきている。

Fig. 6 に置換度の異なる AAPVA の IR スペクトルを示す。

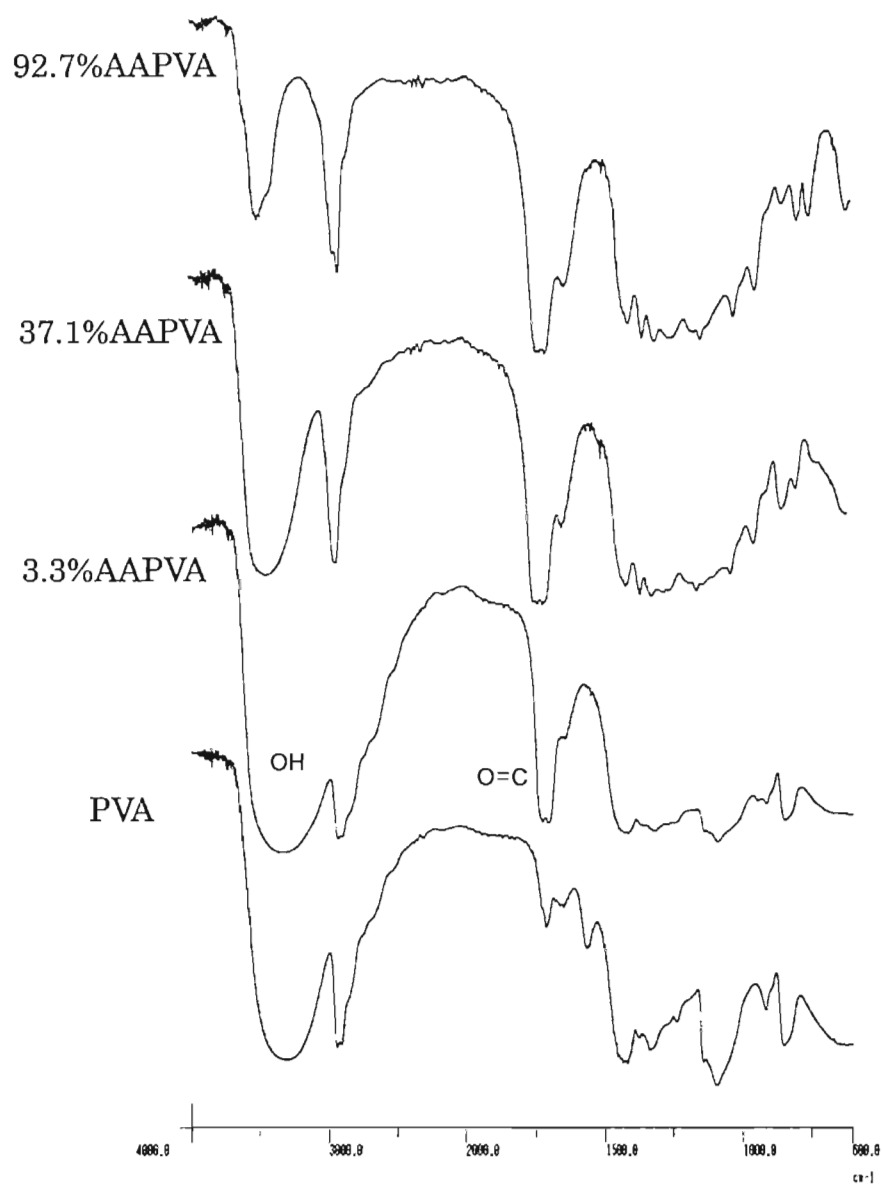


Fig. 6 FT-IR spectra of AAPVAs with various degrees of acetoacetylation.

アセトアセチル基による置換度が増加するにつれて、アセトアセチル基内の二つのカルボニル基に由来する 1710cm^{-1} と 1730cm^{-1} の吸収が増加している。一方で PVA の水酸基を示す 3400cm^{-1} 付近の吸収が次第に減少している。

2.3.1.2 AAPVA の GPC 測定

アセトアセチル基による置換度 $92.7\text{mol}\%$ の AAPVA について GPC 測定を行った結果、分子量 M_n $42,400$ 、 M_w $191,300$ を示した。標準物質がポリスチレンであるため直接の比較はできないが、原料 PVA の重合度と ^1H NMR より求めたアセトアセチル置換度を考慮して算出される分子量約 61000 とほぼ一致しており、この結果、合成、精製、乾燥の操作の間に分子間架橋による分子量の増加は生じていないと推察される。

2.3.2 木材に対する接着性

合成した AAPVA のアセトアセチル化の置換度が $40\text{mol}\%$ を超えた場合、室温でのポリマーの水溶性が失われることが見出された。我々は水性接着剤の作成に適する条件の検討を主目的としているため、アセトアセチル置換度 $37.1\text{mol}\%$ 以下の、水溶性を有する AAPVA を合成し、接着試験に用いた。

2.3.2.1 初期接着性試験

初期接着性試験の結果を Fig. 7 に示す。

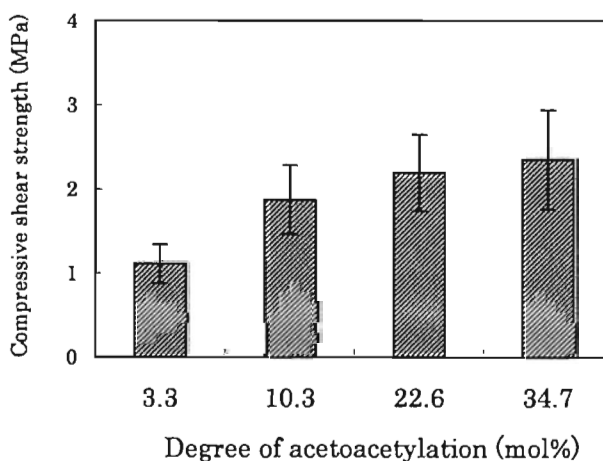


Fig. 7 Initial adhesive strengths of wood by acetoacetylated poly(vinyl alcohol). Error bars show standard deviations.

アセトアセチル化の置換度が増すとともに初期接着強度が増加しており、置換度 $34.7\text{mol}\%$ の AAPVA では $3.3\text{mol}\%$ の AAPVA に対して約二倍の強度を示している。この結果は接着剤中のアセトアセチル基の増加が初期接着性の改善に効果があることを示してい

る。しかしながらアセトアセチル化の接着強度への効果は比例的ではなく、置換度が高くなるにつれて飽和し、一定の強度以上には効果を示しにくくなった。

また AAPVA に対する対照実験として通常の不完全けん化型 PVA(Wako、平均重合度 400-600、けん化度 88mol%)についても同様の試験を行ったが、加圧 5 分間の条件ではほとんど接着強度を示さず試験片が容易に剥離したため強度試験は測定不可能であった。

2.3.2.2 接着強度の経時変化試験

接着強度の経時変化試験の結果を Fig. 7 に示す。

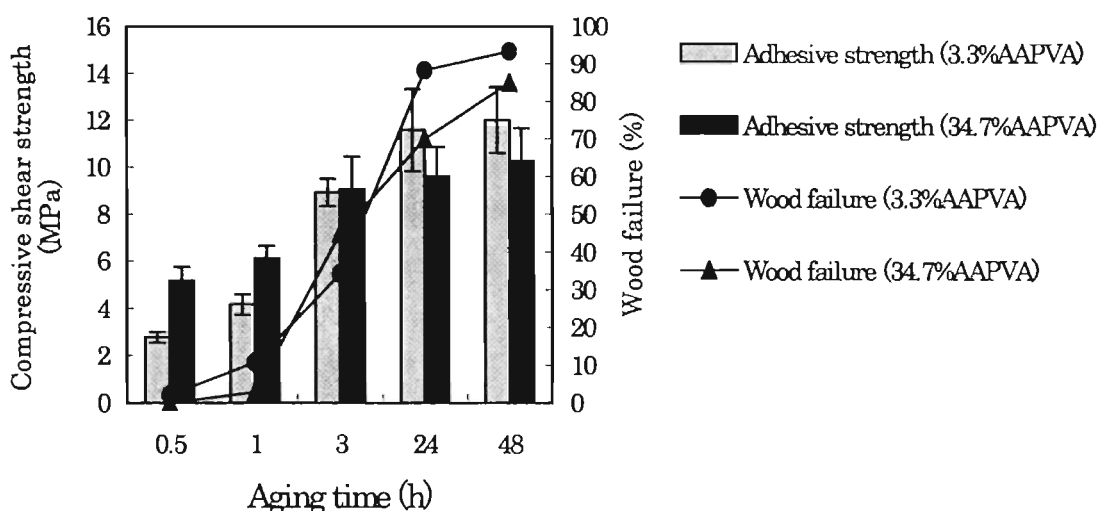


Fig. 8 Time-dependence of adhesive strength (AAPVA/1,6-hexamethylenediamine) after attachment. Error bars show standard deviations. AAPVA, acetoacetylated poly(vinyl alcohol)

接合から 1 時間後までは置換度 3.3mol% の AAPVA に比べ置換度 34.7mol% の AAPVA がより大きな接着強度を示している。しかしながら、置換度 3.3mol% の AAPVA は 1 時間から 3 時間の養生時間間に急激に接着強度を増しており、置換度 34.7mol% の AAPVA とほぼ同程度の接着強度を示すに至っている。この結果から養生時間 3 時間間に接着層中の水分がほぼ消失することによって被着材 - 接着剤分子および接着剤分子間の相互作用が増加し、接着強度が増すと考えられる。3 時間以降は置換度 3.3mol% の AAPVA が 34.7mol% の AAPVA より高い接着強度を示していることから、アセトアセチル基の増加による共有結合の増加はビニルアルコール構造の水素結合が接着に及ぼす効果と比較して最終接着強度への関与が小さいと考えられる。

2.3.2.3 各種アミノ化合物の効果

架橋剤の種類がハネムーン型接着剤の接着強度に与える影響を調べるため、いくつかの異なる架橋剤を用いて圧縮せん断試験を行った。接着剤の主剤として置換度 37.1mol% の

AAPVA の 30wt%水溶液を用い、架橋剤として数種類のアミノ化合物の 10wt%水溶液を用いた。接着試験として常態試験、耐水試験、耐温水試験、煮沸繰り返し試験の各試験を行った。各試験結果を、Fig. 9 に示す。

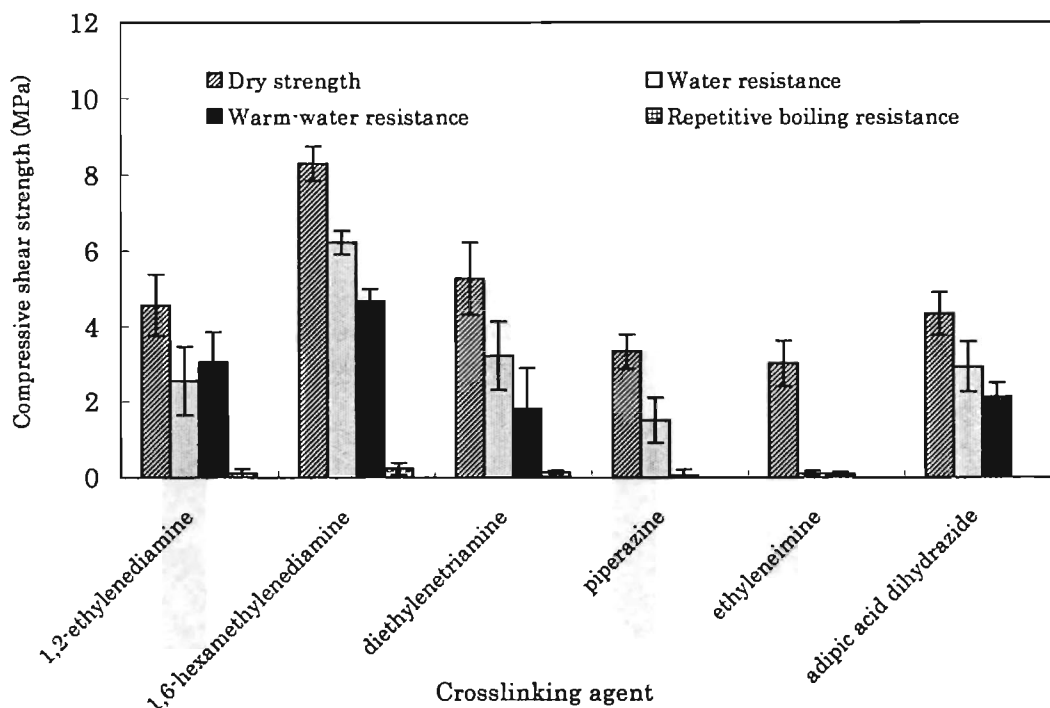


Fig. 9 Effect of various Diamines on adhesive strength. Error bars show standard deviations.

ピペラジンとポリエチレンイミンを架橋剤として用いた場合すべての試験において低い強度の値を示しており、これら二種類のアミンでは架橋による接着性向上は認められなかった。ピペラジンは AAPVA 水溶液と混合してもゲル化を生じないため、環状二級アミンはアセトアセチル基に対して架橋反応性を有していないと判断される。しかしながらポリエチレンイミンは AAPVA 水溶液と混合した場合ゲル化を生じることが観察されたにもかかわらず、ハネムーン型接着において架橋剤として効果を示さなかった。これは高分子であるポリエチレンイミンが接着界面で分散、混合に非常に時間を要し、接着に必要な配座をとれないことが原因と思われる。他のアミン化合物は全ての試験で架橋効果を示した。これらの結果から構造中に二つ以上の一級アミノ基を含む低分子の化合物が架橋剤として好ましいと考えられる。期待通り 1,6-ヘキサメチレンジアミンを用いた場合は、全ての試験で他の化合物より特によい接着強度を示した。1,6-ヘキサメチレンジアミンは化学構造上二つのアミノ基とその間に炭素六個からなる比較的長い非極性の脂肪族鎖で構成されている。この構造では、ポリマー上のアセトアセチル基と一個のアミノ基がすでに反応した 1,6-ヘキサメチレンジアミンにおいても六個のメチレン基に由来する柔軟性によって残る遊離のアミノ基が距離の離れたアセトアセチル基と反応することが可能であり、接着に効果的な架

橋を生じている可能性が高い。

2.3.2.4 接着性への架橋剤濃度の影響

架橋剤濃度の接着性への影響を調べるため、異なる濃度の架橋剤を用いた接着試験を行った。置換度 3.3mol%と 37.1mol%の AAPVA を主剤のポリマーとして用い、架橋剤として 5wt%と 10wt%の 1,6-ヘキサメチレンジアミンを用いた。接着試験には常態試験、耐水試験、耐温水試験および煮沸繰り返し試験の内容で行った。各試験の結果を Fig. 10 に示す。

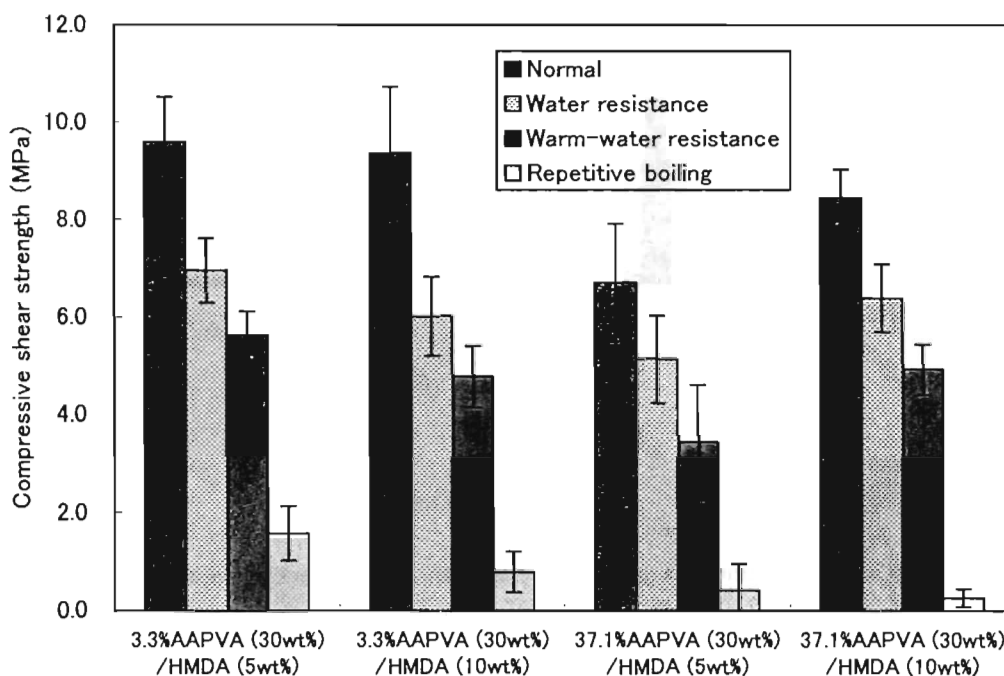


Fig. 10 Effect of amine concentration and degree of acetoacetylation on bonding strength. Error bars show standard deviations. AAPVA, acetoacetylated poly(vinyl alcohol); HMDA, 1,6-hexamethylenediamine. Test conditions were indicated in the square.

架橋剤濃度の影響は、置換度 3.3mol%の AAPVA を用いた場合、ほとんど現れていない。一方で 37.1mol%の AAPVA を用いた場合、架橋剤濃度が 5wt%から 10wt%へ増加すると全ての試験結果が向上している。これらの結果からアセトアセチル基と架橋剤としてのアミン化合物との架橋反応が増加することは接着強度や耐水性の改善に効果があると考えられる。しかし、これらの効果は AAPVA の置換度が十分に高い場合に限られている。また 37.1mol%の AAPVA を用いた試験の結果は 3.3mol%の AAPVA を用いた場合とほぼ同様の強度を示しており、架橋剤とアセトアセチル基を増やすことによる耐水性の改善効果は、高いけん化度をもつ PVA に固有の良好な耐水性を超えないと予想される。これは架橋した AAPVA が親水性の高い遊離の水酸基を内部に含む三次元網目構造をとるのに対し、高けん

化型 PVA が水酸基同士の強い水素結合を繰り返し配列した結晶構造をとり水分の浸入を防いでいることによると思われる。結果に示されるように、煮沸繰り返し処理のような高温の沸騰水中では両者ともに接着力を維持できなかった。

2.4 結論

アセトアセチル化 PVA を合成し、アセトアセチル基の置換度とアミン系架橋剤が木材用ハネムーン型接着剤に与える影響を検討した。初期接着時における圧縮せん断強度は AAPVA 中のアセトアセチル基が増加するにしたがって改善された。またアセトアセチル基導入による耐水性改善の効果は、高いけん化度をもつ PVA が本来もつ耐水性を超えるほどではないこと、および AAPVA を用いたハネムーン型接着剤の接着強度が架橋剤の化学構造に強く依存することが明らかになった。

第三章 アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとして用いる アクリルエマルジョンの合成と接着性

3.1 緒言

水性エマルジョン接着剤は溶剤系接着剤に比べ VOC の放散が少なく、環境や人体に対する安全性の高い接着剤である¹⁾。また高固形分の接着剤を作成しやすく、使用するポリマーによってさまざまな機能性を付与できるなど、今後より一層重要な接着剤になっていくと思われる。しかしながらほとんどの水性エマルジョンで使用される乳化剤は、通常エマルジョンの乾燥後も残留しエマルジョンの耐水性を損なう原因となっている。また水性エマルジョンは、溶剤系に比べて溶媒である水の揮発に時間を要するために接着剤としては硬化が遅くなり、作業性を損なう原因になる。

保護コロイドとして PVA を用いたエマルジョンも作られているが^{10,11)}、接着に時間を要したり、PVA の水溶性によって硬化後の接着剤の耐水性が損なわれるために、なんらかの工夫が必要になる。

著者は PVA を用いたエマルジョンの欠点を改善し、アクリル系エマルジョンの高性能化を行うため、架橋反応性をもつ保護コロイドとしてアセトアセチル化ポリビニルアルコール (AAPVA) を利用したアクリルエマルジョン接着剤の合成を試み、その性能を評価した。架橋反応に用いる架橋剤としては、アセトアセチル基と水中、室温下で容易に反応する反応性からジアミンを選び、接着界面で速やかに架橋反応するハネムーン型接着剤として利用を検討した。

3.2 実験

3.2.1 実験材料

PVA (平均分子量; 400-600, けん化度; 96 mol%以上, 和光純薬一級)、PVA (平均分子量; 400-600, けん化度; 88mol%以上, 和光純薬一級)、PVA (平均分子量; 900-1100, けん化度; 96 mol%以上, 和光純薬一級)、PVA (平均分子量; 900-1100, けん化度; 88 mol%以上, 和光純薬一級)、ジケテン(和光純薬一級)、ジメチルスルホキシド (和光純薬特級)、透析膜 Size 36 (和光純薬製)、メタクリル酸メチル (和光純薬特級)、アクリル酸 *n*-ブチル (関東化学鹿特級) 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル (和光純薬一級)、アジピン酸ジヒドラジド (東京化成特級) をそれぞれ用いた。その他の試薬については市販一級品を用いた。試薬は特に精製することなしにそのまま実験に用いた。

3.2.2 AAPVA の合成

AAPVA の合成方法は二章 2.2 に記載の方法で行った。

3.2.3 アクリルエマルジョンの合成法

本研究におけるアクリルエマルジョン合成方法の代表例を示す。

1000ml 4つ口セパラブルフラスコに H₂O 85g と AAPVA (アセトアセチル化度 3.2%, 平均重合度 400-600) 15g とを入れ、70℃でメカニカルスターラーにより攪拌した。AAPVA が完全に溶解した後、メタクリル酸メチル(MMA) 22.5g (0.22mol) とアクリル酸ブチル(BA) 30.5g (0.23mol) との混合物を滴下しながら 600rpm で 45 分間攪拌した。滴下終了後、窒素雰囲気下で 15 分間攪拌し、2,2'-アゾビス (4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) の粉末を 0.15g 加えてさらに 3 時間重合させた後、攪拌を停止して反応を終了した。

3.2.4 接着試験

合成したアクリルエマルジョンと架橋剤としてアジピン酸ジヒドラジド 10wt%水溶液を、二液別型接着剤の各成分とした。これらの接着剤を、被着材として用いる木材(レッドメランチ) (30mm×25mm×10mm) の二つの被着材の一方 (25mm×25mm) に接着剤 100g/m² を、もう一方に架橋剤 40g/m² をそれぞれ塗布した。塗布後、4 分 30 秒開放放置して貼り合わせ、閉鎖放置時間として 30 秒置いた後、圧力 0.7 MPa、圧縮時間を常態、耐水試験に対しては 1 日間、初期接着試験は 5 分間とり、室温下で圧縮し、試験片を作成した。また架橋剤を用いない比較条件の試験片については接着剤のみを塗布する点を除いて同様に作成した。作成した試験片について常態、耐水の各処理 (二章 2.2 参照) を行った後、JIS6852 に準じて圧縮せん断試験を行った。接着強度は各条件 12~18 個の試験片についての平均値で示した。

3.3 結果と考察

3.3.1 AAPVA を保護コロイドとして用いたアクリルエマルジョンの合成

保護コロイドとして AAPVA を用い、アクリル酸-*n*-ブチルとメタクリル酸メチルとをモノマーとして用いたアクリルエマルジョンの合成を行った。重合度やけん化度の異なる四種類の PVA を原料としてアセトアセチル化を行い、AA 化度の異なる AAPVA を得た。この AAPVA を用い、一般的な乳化重合法によりエマルジョンを作成した。結果として AA 化度 2.1mol% から 28.0mol% までの AAPVA を保護コロイドとしたエマルジョンが得られた。AAPVA のけん化度が 70mol% 以下になると乳化重合中にモノマーと溶媒の相分離が起りエマルジョン化しなかった。またエマルジョンの貯蔵安定性は、保護コロイドとして使用する AAPVA のけん化度が 80mol% 以上が好ましい結果を得られることが明らかとなった。

本研究に用いた PVA と合成した AAPVA を Table 2 に示す。

Table 2. Acetoacetylated poly(vinyl alcohol) used in this study

Symbols	PVA as raw material		D _{AA} ^a (mol%)
	Degree of polymerization	Degree of saponification (%)	
AAPVA1	500	96+	2.1, 4.4, 6.7, 10.6, 13.2, 17.5, 28.0
AAPVA2	1000	96+	4.6, 7.7, 20.7
AAPVA3	500	86.5-89	3.2, 9.7, 13.3, 21.1
AAPVA4	1000	86-90	7.5, 12.0, 10.8, 17.1

^a D_{AA}, Degree of acetoacetylation

3.3.2 初期接着性試験

初期接着性試験についての結果を Fig. 11-14 に示す。

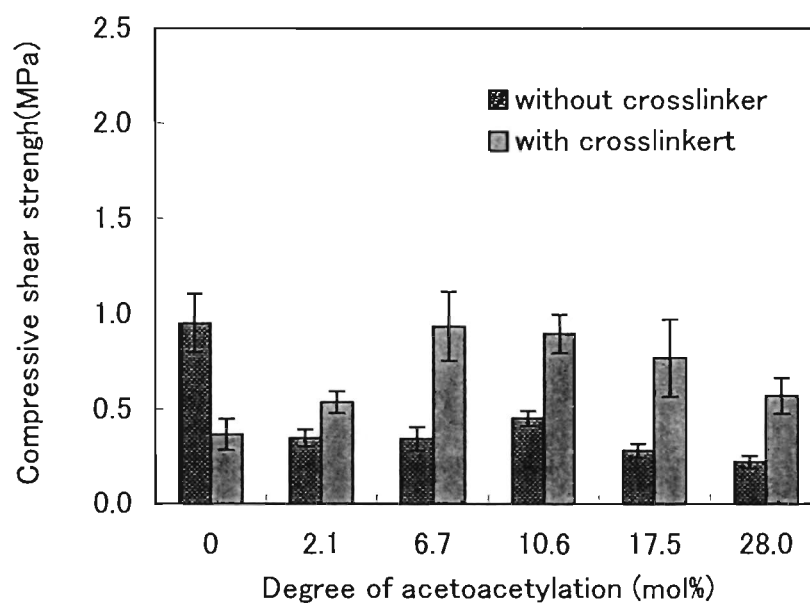


Fig. 11 Initial adhesive strengths of adhesives using AAPVA1. Error bars show standard deviations.

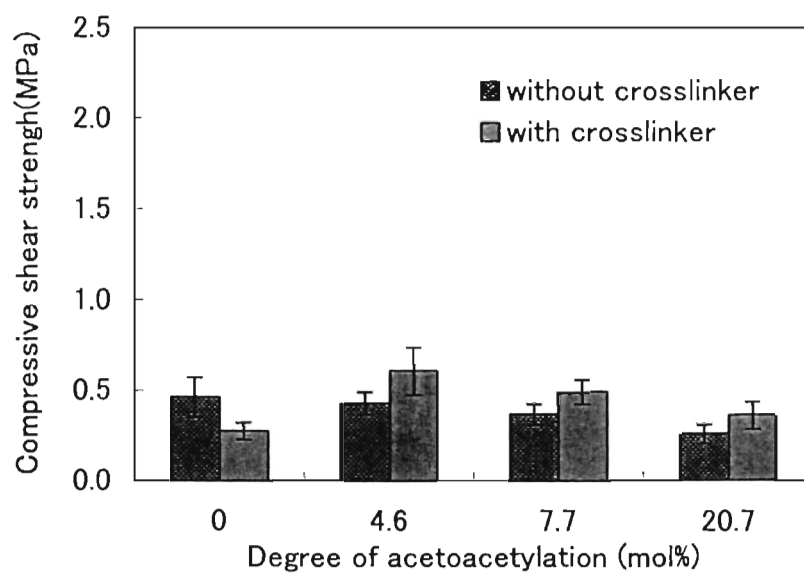


Fig. 12 Initial adhesive strengths of adhesives using AAPVA2. Error bars show standard deviations.

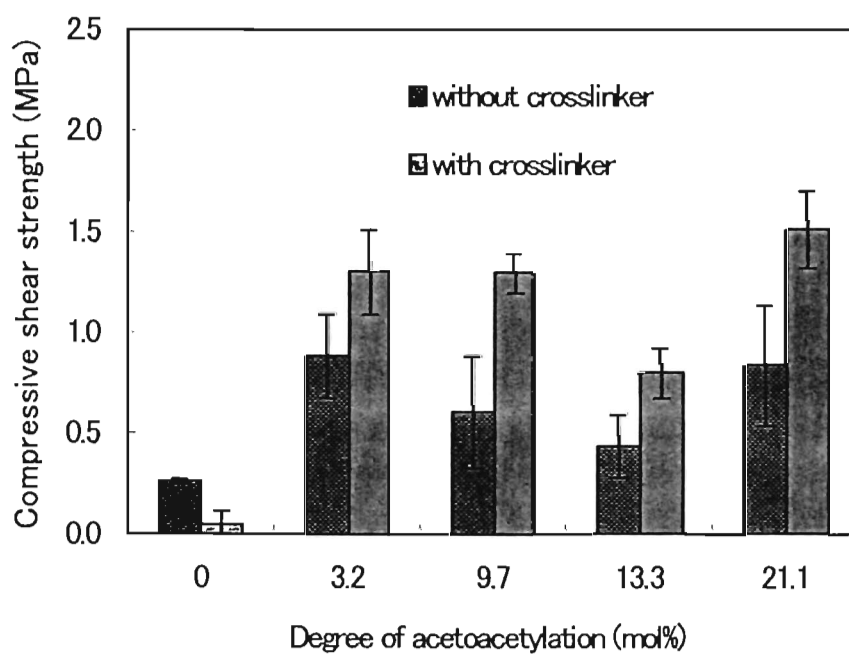


Fig. 13 Initial adhesive strengths of adhesives using AAPVA3. Error bars show standard deviations.

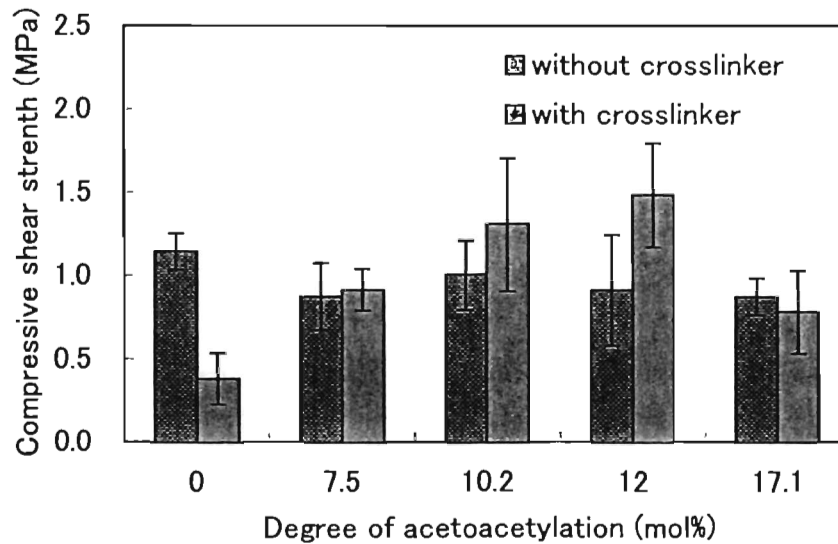


Fig. 14 Initial adhesive strengths of adhesives using AAPVA4. Error bars show standard deviations.

AAPVA を用いたエマルジョンのほとんどは架橋剤の使用によって接着強度が増加した。一方通常の PVA を保護コロイドに用いたエマルジョンでは、架橋剤を使用した場合接着強度が低下した。この結果は架橋剤の水分が初期接着の妨げになっていることを示しているが、AAPVA を用いた場合は架橋剤の水分による接着阻害効果以上に大きく接着強度が改善された。

PVA の重合度、けん化度の違いでは部分けん化型の重合度約 1000 の AAPVA を用いた場合にもっともよい結果を示したが、分子量やけん化度の差による傾向は特に見られなかった。

アセトアセチル置換度の違いによる影響についても特に見られず、ほとんどの AAPVA で架橋による接着性の改善が見られるにもかかわらず置換度の大小には影響を受けていない。これはエマルジョン中ではミセル表面のごく一部のアセトアセチル基が架橋するだけで複数のミセル同士が結合されエマルジョン全体を一体化できるため、アセトアセチル基の量的影響が現れにくいためと思われる。エマルジョン全体でのアセトアセチル基の存在量が AAPVA のみの水溶液と比べて非常に少量であるにもかかわらず架橋剤の効果がはっきりと確認できることも同様の理由と考えられる。

3.3.3 常態試験

常態試験の結果を Fig. 15-18 に示す。

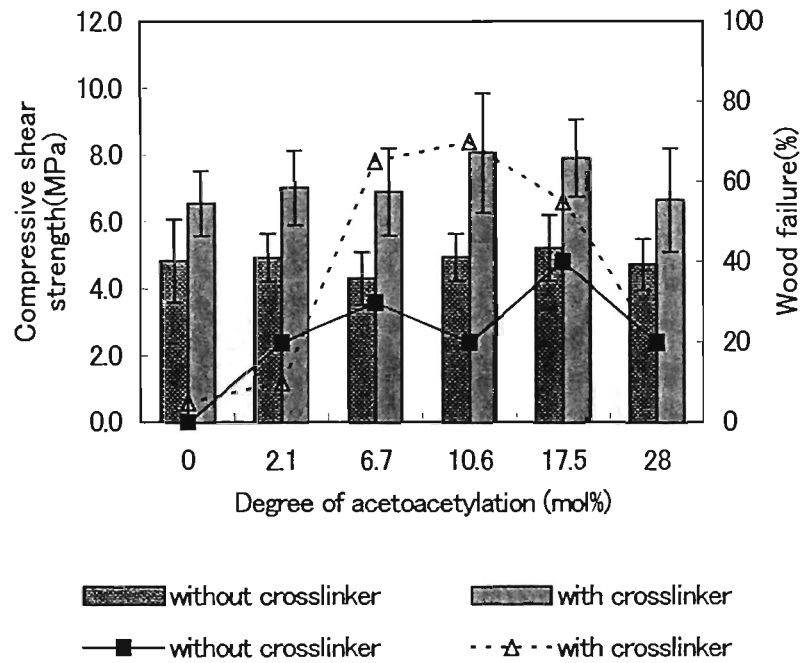


Fig. 15 Final adhesive strengths of adhesives using AAPVA1. Error bars show standard deviations. Columns show compressive shear strengths. Lines show wood failures.

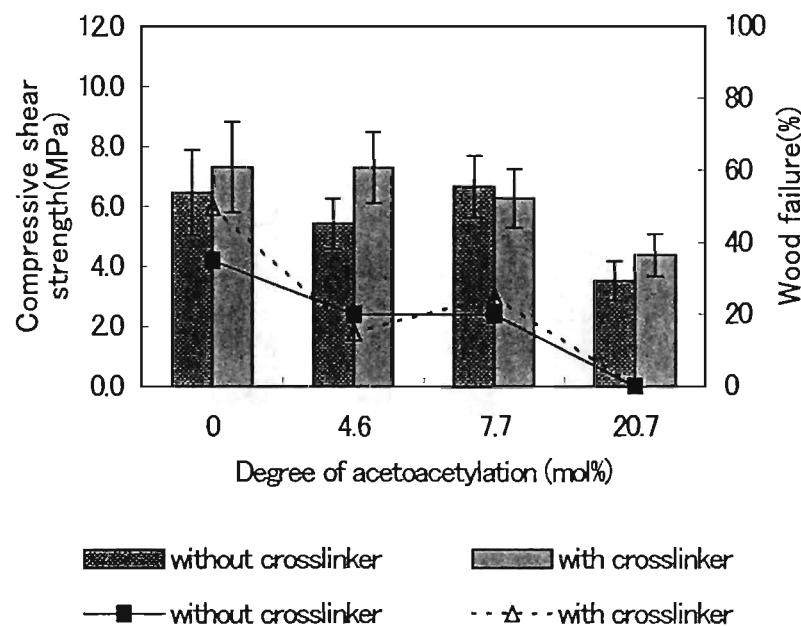


Fig. 16 Final adhesive strengths of adhesives using AAPVA2. Error bars show standard deviations. Columns show compressive shear strengths. Lines show wood failures.

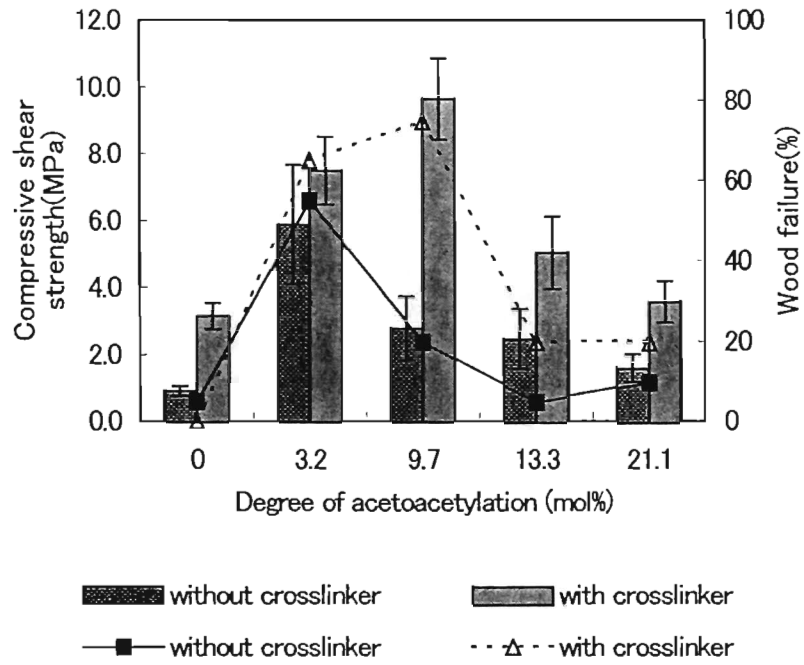


Fig. 17 Final adhesive strengths of adhesives using AAPVA3. Error bars show standard deviations. Columns show compressive shear strengths. Lines show wood failures.

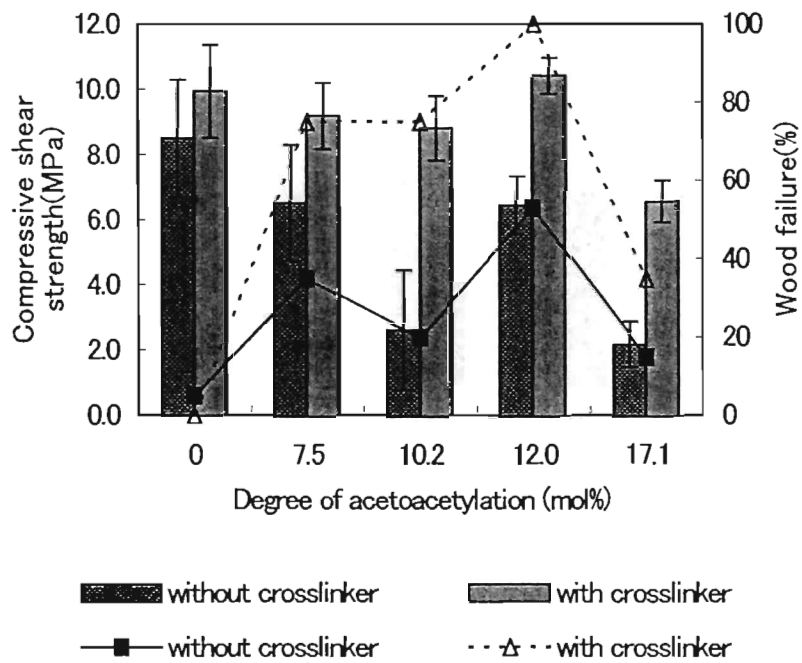


Fig. 18 Final adhesive strengths of adhesives using AAPVA4. Error bars show standard deviations. Columns show compressive shear strengths. Lines show wood failures.

最終接着強度を示す常態試験においてもほとんどのエマルジョンについて架橋剤を用いた場合に用いない場合より強度の増加がみられる。架橋構造が接着性の改善に寄与することを示している。ミセル同士が架橋によって連結し、エマルジョンが一体化することによって接着層の樹脂の強度が向上していると考えられる。

アセトアセチル基を含まない系についても架橋剤の使用によって強度が増加しているため、養生時間中アセトアセチル基以外のカルボニル基においても架橋反応を生じている可能性が指摘される。

重合度の違いの影響をみると、重合度 500 の PVA では架橋剤による強度向上の効果が顕著であるが、重合度 1000 の PVA は架橋剤の存在の有無にかかわらず接着強度の数値が高く、優れた樹脂強度を保有していることが確認された。

3.3.4 耐水性試験

耐水性試験の結果を Fig. 19-22 に示す。

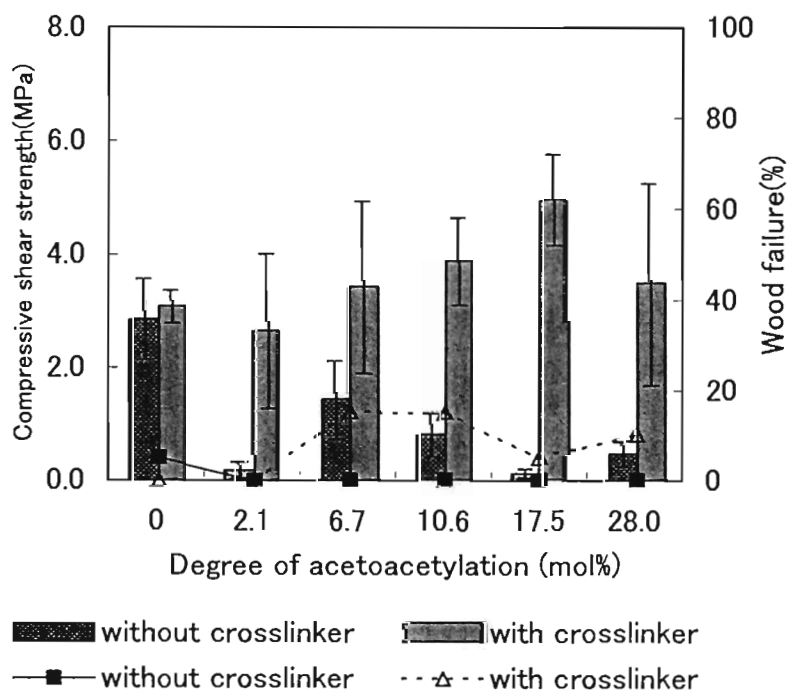


Fig. 19 Water resistance of adhesives using AAPVA1. Error bars show standard deviations. Columns show compressive shear strengths. Lines show wood failures.

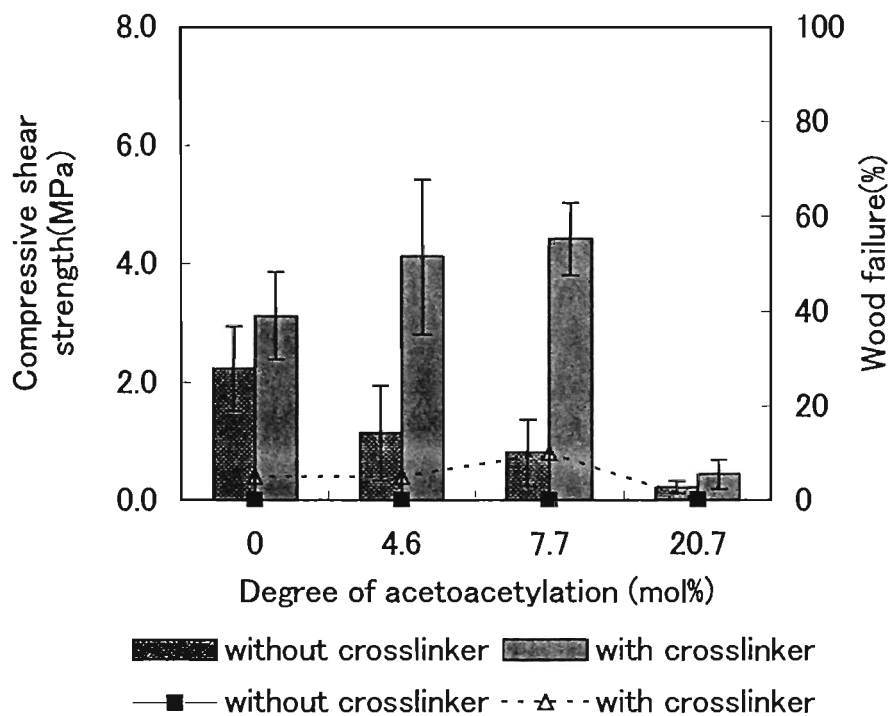


Fig. 20 Water resistance of adhesives using AAPVA2. Error bars show standard deviations. Columns show compressive shear strengths. Lines show wood failures.

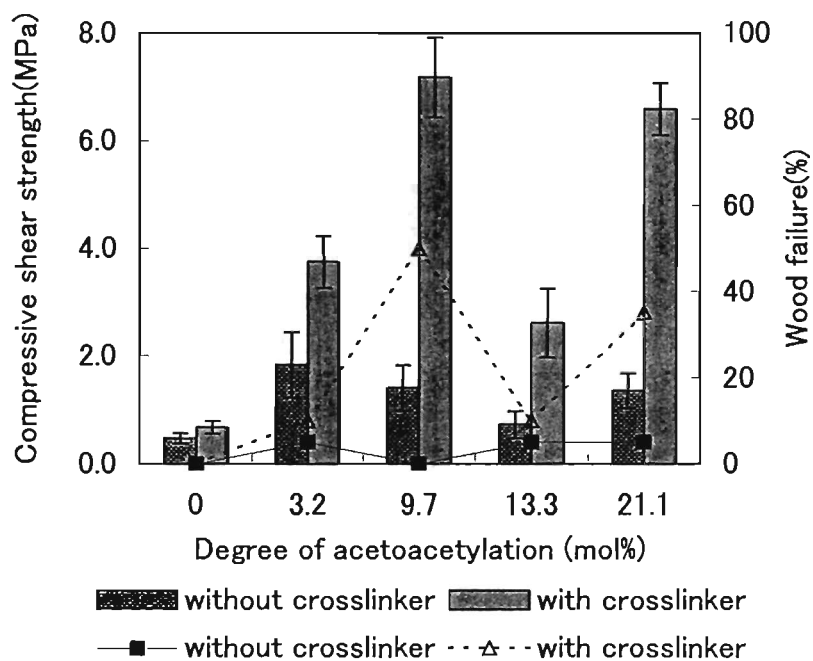


Fig. 21 Water resistance of adhesives using AAPVA3. Error bars show standard deviations. Columns show compressive shear strengths. Lines show wood failures.

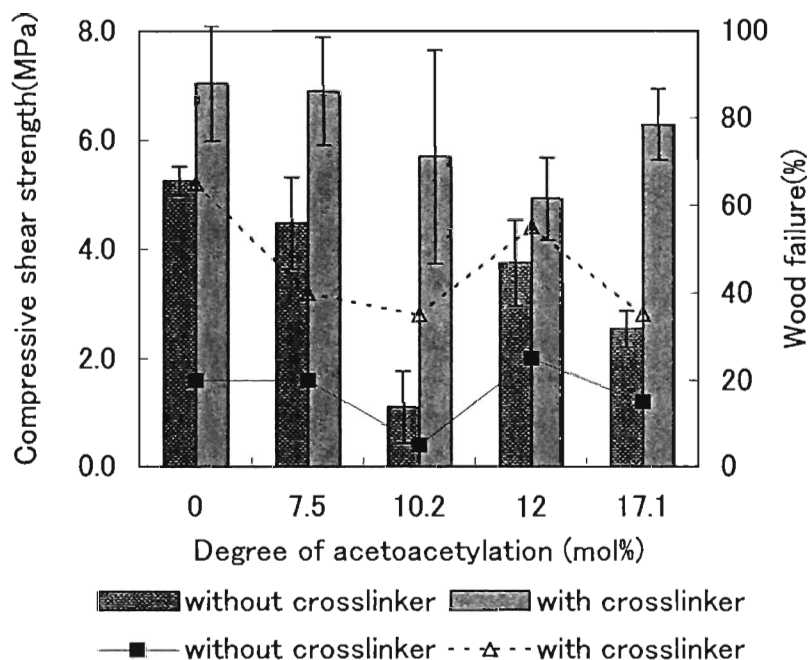


Fig. 22 Water resistance of adhesives using AAPVA4. Error bars show standard deviations. Columns show compressive shear strengths. Lines show wood failures.

耐水試験では、常態試験以上にアセトアセチル化 PVA と架橋剤とによる架橋効果が顕著に現れた。架橋でミセルが連結することによって水分によるエマルジョンの再分散が防がれたと思われる。また耐水試験においても常態試験と同様に通常の PVA を用いたエマルジョンにおいて架橋剤による接着性の向上が見られることから試験片の貼りあわせ後、乾燥中に PVA のアセチル基やアクリルポリマーのカルボニル基とアジピン酸ジヒドライドがゆっくりと反応し、架橋を生じていると思われる。

アセトアセチル化度の違いによる影響はほとんど見られなかったが、AAPVA4 を用いたエマルジョンは比較的よい耐水性を示しており、PVA の重合度やけん化度がエマルジョン全体の性能に影響を与えていると思われる。

3.4 結論

アセトアセチル基と架橋剤を用いる架橋反応は、初期接着性、最終接着強度、耐水性の全てにたいして効果があった。試験したほとんどすべての条件下で架橋剤を使用することにより接着性が向上しており、架橋の効果は明らかであったが、アセトアセチル基の置換度の変化と接着性の間には相関性が見られなかった。エマルジョン中の固形分の総量に対するアセトアセチル基の含量が少量であっても、接着性に改善傾向が見られる反面、アセトアセチル基が増加し架橋密度が向上しても接着性にあまり影響しないことを示した。こ

のことからエマルジョンのミセル上での架橋反応はごく少量でもミセル同士が繋がることによって効果を示す反面、架橋密度が向上してもそれ以上の接着性改善の効果は期待できないものと考えられる。

また今回の結果からは明らかな傾向は見られなかったが、PVA の重合度やけん化度も接着性に影響を与えていると思われる。接着剤の流動性や安定性など接着強度以外の接着剤の性能を調整するにはこれら重合度やけん化度を調節する必要があるが、重合度やけん化度の変化に伴う接着性の低下をアセトアセチル基の利用によって相殺できる可能性が指摘できる。

四章 アセトアセチル化ポリビニルアルコールを用いた常温硬化型水性エマルジョン接着剤の実用化検討

4.1 初期接着性へのモノマー組成の影響

4.1.1 緒言

今日、環境負荷の小さい安全な建材への要求は日々増大している。特にユリア樹脂やフェノール樹脂のような一般的な木材用接着剤からのホルムアルデヒド放散や、キシレンやトルエンのような揮発性有機化合物の放散を減少させることは社会的要請である。これらの問題の解決策としてホルムアルデヒドキャッチャーの使用や非ホルムアルデヒド接着剤や水性エマルジョン型接着剤の開発があげられる。

著者は木材あるいは紙用途の水性エマルジョン接着剤の開発に関する研究²³⁻²⁵⁾の過程で、常温速硬化性と強い最終接着強度を兼ね備えたアクリル共重合体の水性エマルジョンについて検討した。三章で記したように貼り合わせ直後の初期接着強度は、いくつかのアクリルモノマーの粘着性²⁶⁾に加えてアクリル共重合体中やコロイド安定剤中に存在するケト基と架橋剤のアミノ基の相互作用によって向上する。最終接着強度はケト基とアミンが完全に縮合することによって生じると考えられる。反応性のあるケト基を有するアクリルモノマーとしてジアセトンアクリルアミド (DAAM)²⁷⁾を選び、同様の理由からケト基を有するアセトアセチル化ポリビニルアルコール (AAPVA) を保護コロイドとして用いた (Fig. 23)。本項においてモノマー組成と架橋剤の初期接着性における効果を報告する。

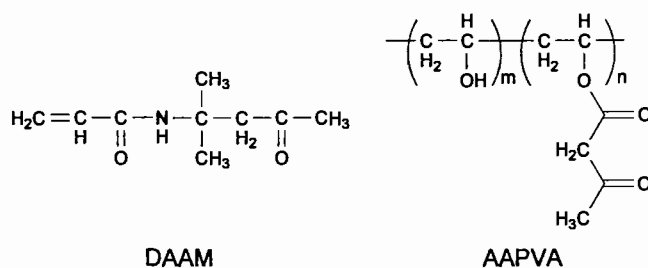


Fig. 23 Carbonyl substrate. DAAM, diacetone acrylamide; AAPVA, acetoacetylated poly(vinyl alcohol).

4.1.2 実験

4.1.2.1 実験材料

PVA (平均分子量; 400-600, けん化度; 96 mol%以上, 和光純薬一級)、ジケテン(和光純薬一級)、ジメチルスルホキシド (和光純薬特級)、透析膜 Size 36 (和光純薬製)、メタクリル酸メチル (和光純薬特級)、25%アンモニア水溶液 (和光純薬一級)、メタクリル酸 (和光純薬特級)、アクリルアミド(関東化学特級)、アクリル酸 *n*-ブチル (関東化学特級) 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル (和光純薬一級)、アジピン酸ジヒドラジド (東京化成特級)、モルホリン(東京化成特級)、エチレングリコールジメタクリレート(東京化成一級)、アクリル酸エチル(東京化成一級)、トリエチルアミン(ナカライテスク特級)、ヒドラジノー水和物(ナカライテスク特級)、過硫酸アンモニウム(キシダ化学一級)、スチレン(キシダ化学特級)、メタクリル酸グリシジル(キシダ化学一級)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(アルドリッチ純度 99%以上)、ジアセトンアクリルアミド(アルドリッチ純度 99%以上)、カルボジヒドラジド(アルドリッチ純度 98%以上)、ジ-*t*-ブチルパーオキシド(メルクジャパン純度 98%以上)、ポリメリックメチレンジフェニルジイソシアネート (三井化学) をそれぞれ用いた。その他の試薬については市販一級品を用いた。試薬は特に精製することなしにそのまま実験に用いた。

4.1.2.2 接着剤の合成

接着剤は二段階の合成法を用いて作成した。まずベース樹脂ワニス を調製し、その後ベース樹脂ワニスの存在下で接着剤を合成した。以下に接着剤Aの合成方法を例として示す。

(a) ベース樹脂ワニス A の調製

攪拌棒、還流冷却管、滴下漏斗、窒素導入管を備えた 500ml の四つ口フラスコに溶媒として 1,2-プロパンジオールメチルエーテルアセテート (PMA) 60g を加え、窒素雰囲気下で 140℃に加熱した。少量の PMA にジ-*t*-ブチルパーオキシド (DTBP) 0.3g を溶かした溶液をフラスコ内へ滴下し、窒素の導入を止めた。DTBP 0.5g、メタクリル酸 (MAA) 20g、メタクリル酸メチル (MMA) 5g、アクリル酸エチル (EA) 10g、アクリル酸ブチル (BA) 61g、及び DAAM 20g の混合物を 3 時間かけてフラスコに加え、その後さらに 3 時間攪拌を続けた。減圧下で PMA を留去して残渣を水酸化アンモニウム水溶液に溶かしベース樹脂ワニス A (BRV-A) とした。

(b) 接着剤 A の調製

攪拌棒、還流冷却管、滴下漏斗、窒素導入管を備えた 500ml の四つ口フラスコに BRV-A 25g、蒸留水 6g、トリエチルアミン 1g、少量の 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,2'-ジメチルバレロニトリル) (AMVN) と過硫酸アンモニウム (APS) を窒素雰囲気下 55℃で加えた。

その後 BA 62.5g、スチレン 10g、DAAM 10g、エチレングリコールジメタクリレート (EDMA) 0.5g、メタクリル酸グリシジル (GMA) 0.25g の混合モノマーをフラスコ内へ滴下し、時折 AMVN と APS を加えながら 5 時間攪拌を続け、接着剤 A を得た。

他のベース樹脂ワニスと接着剤は Table3-7 のモノマー比にしたがって同様に調製した。ただし接着剤 C と D の系においては DAAM の代わりにそれぞれアクリルアミド (AM) または AAPVA を用いた。

Table 3. Monomer Composition of Base-resin Varnish ^a (g)

Symbol	Initiator	Monomers mixture							Additives after Solvent Removal		Additive after Dissolution
	DTBP	DTBP	MMA	MAA	EA	BA	DAAM	AM/H ₂ O	Water	25% aq NH ₄ OH	Water
A, D	0.32	0.5	5	20	10	61	20	-	100	16	250
B	0.35	0.5	-	20	-	60	20	-	100	15	250
C	0.35	0.5	-	20	-	60	-	20/20	100	15	450
E	0.35	0.5	-	10	-	60	30	-	100	6	250

DTBP, di-*t*-butyl peroxide; MMA, methyl methacrylate; MAA, methacrylic acid; EA, ethyl acrylate; BA, *n*-butyl acrylate; DAAM, diacetone acrylamide; AM, acrylamide; aq, aqueous

^a 1, 2-propanediol methyl ether acetate (60g) was used for a solvent during polymerization and removed afterwards.

Table 4. Monomer Composition of Adhesive B ^a (g)

	BRV-B	BA	Styrene	DAAM	GMA	EDMA
B-1	25	62.5	10	11	0.25	0.5
B-2 ^b	25	62.5	10	11	0.25	-
B-3	25	62.5	10	11	-	0.5
B-4	25	62.5	10	-	0.25	0.5
B-5	25	62.5	-	11	0.25	0.5
B-6	25	-	10	11	0.25	0.5

BRV-B, base-resin varnish B; BA, *n*-butyl acrylate; DAAM, diacetone acrylamide; GMA, glycidyl methacrylate; EDMA, ethylene dimethacrylate

^a H₂O 6g was added with BRV-B.

^b An extra 50g of water was added.

Table 5. Monomer Composition of Adhesive C ^a (g)

	BRV-C	BA	AM	Styrene	GMA	EDMA
C-1	25	62.5	5	10	0.25	0.5
C-2	25	62.5	10	10	0.25	0.5
C-3	25	52.5	20	10	0.25	0.5
C-4	25	42.5	30	10	0.25	0.5
C-5	25	62.5	5	-	-	-
C-6	25	62.5	10	-	-	-
C-7	25	52.5	20	-	-	-
C-8	25	42.5	30	-	-	-

BRV-C, base-resin varnish C; BA, *n*-butyl acrylate; AM, acrylamide; GMA, glycidyl methacrylate; EDMA, ethylene dimethacrylate

^a H₂O (15g) and ethanol (15g) was added with BRV-C

Table 6. Monomer Composition of Adhesive D ^a (g)

	DAAM	AAPVA	(D _{AA}) ^b
A	10	-	
D-0	-	10	(0%)
D-2	-	10	(2.5%)
D-7	-	10	(7.5%)
D-10	-	10	(10.2%)
D-12	-	10	(12.6%)
D-14	-	10	(14.3%)
D-19	-	10	(19.6%)
D-22	-	10	(22.6%)

DAAM, diacetone acrylamide; AAPVA, acetoacetylated poly(vinyl alcohol)

^a Other ingredients are the same as adhesive A, except for use of base-resin varnish D instead of base-resin varnish A

^b D_{AA}, Degree of acetoacetylation

Table 7. Monomer Composition of Adhesive E ^a (g)

	DAAM	AM	H ₂ O
E-1	10	10	30
E-2	20	20	110
E-3	-	10	30
E-4	-	20	100
E-5	10	-	30

DAAM, diacetone acrylamide; AM, acrylamide

^a Other ingredients are the same as adhesive A, except for use of base-resin varnish E instead of base-resin varnish A

合成した接着剤 1.0g を 105℃で 24 時間乾燥させ、得られた不揮発分の重量を測定した。その他の条件は JIS K 6833 にしたがった。また不揮発分の重量から重合度と固形分を決定した。結果を Table 8 に示す。

Table 8. Solid contents and monomer conversions of adhesives

	Solid content (g)		Conversion (%)
	Dried for 24 h	Theoretical	
A	53.7	55.7	96.5
B-1	58.8	55.0	106.9
B-2	44.4	43.1	103.2
B-3	56.2	55.0	102.2
B-4	52.3	52.1	100.2
B-5	51.5	52.4	98.2
B-6	30.4	31.6	96.5
C-1	39.7	57.4	69.2
C-2	43.2	58.3	74.0
C-3	44.8	58.3	76.9
C-4	52.5	58.3	90.0
C-5	38.3	55.2	69.3
C-6	39.4	56.3	70.0
C-7	37.8	56.3	67.2
C-8	46.1	56.3	81.9
D-0	42.3	55.7	75.9
D-2	48.4	55.7	87.0
D-7	48.1	55.7	86.5
D-10	41.0	55.7	73.7
D-12	41.5	55.7	74.6
D-14	30.6	55.7	55.1
D-19	33.4	55.7	60.0
D-22	38.0	55.7	68.3
E-1	42.7	49.4	86.5
E-2	31.4	40.2	78.0
E-3	39.8	47.0	84.6
E-4	27.1	37.5	72.2
E-5	48.5	47.0	103.2

4.1.2.3 初期接着強度の測定

初期接着強度は割裂試験によって決定した。被着材にはレッドメランチを用いた。試験の標品を Fig. 24 に示す。

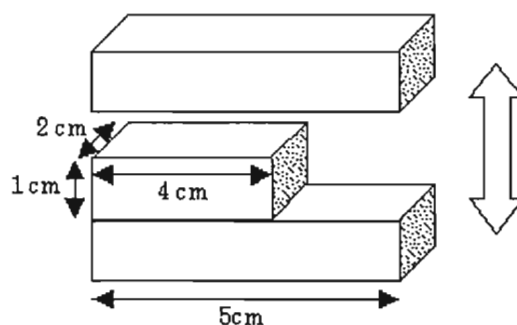


Fig. 24 Test piece of the cleavage test.

上下の材の寸法は幅 20mm 長さ 50mm 厚さ 10mm であり、中央の材の寸法は幅 20mm 長さ 40mm 厚さ 10mm である。下部と中央の材は一般的なエポキシ樹脂によって接着した。各条件につき 15 回試験を行った。架橋剤を用いる場合と用いない場合の 2 種類の接着方法を行い、架橋剤を用いない場合は 100g/m² の接着剤を中央の材に塗布し、1 分間開放放置した後、上部の材と貼り合わせた。貼り合わせた試験片を 2 分放置した後 0.98MPa で 30 秒圧縮した。加圧から開放して 1 分後にクロスヘッドの移動速度 100mm/min で割裂試験を行って初期接着強度を測定した。架橋剤を用いる場合は、上部の材に架橋剤 25g/m² を塗布し、中央の材に 100g/m² の接着剤を塗布した。二つの材を 5 分間放置した後貼りあわせ上記と同様に処理した。

4.1.3 結果と考察

調製した接着剤の固形分量とモノマーの総重合率を Table8 に示す。接着剤 A と B の系については理論量とほぼ同じ重合率を示しており、重合が最後まで順調に進行したと思われる。しかしながら、接着剤 C と D の系では重合率が低く、これらのモノマー系にいくつか重合を阻害する効果があることが示唆される。接着剤 C の系においては AM 含量が増加するとともに重合率が増加し、含まれる AAPVA の量が増えるとともに重合率の低下を生じている。

4.1.3.1 初期接着強度の測定結果

接着剤 A と B の初期接着強度を Fig. 25 に示す。

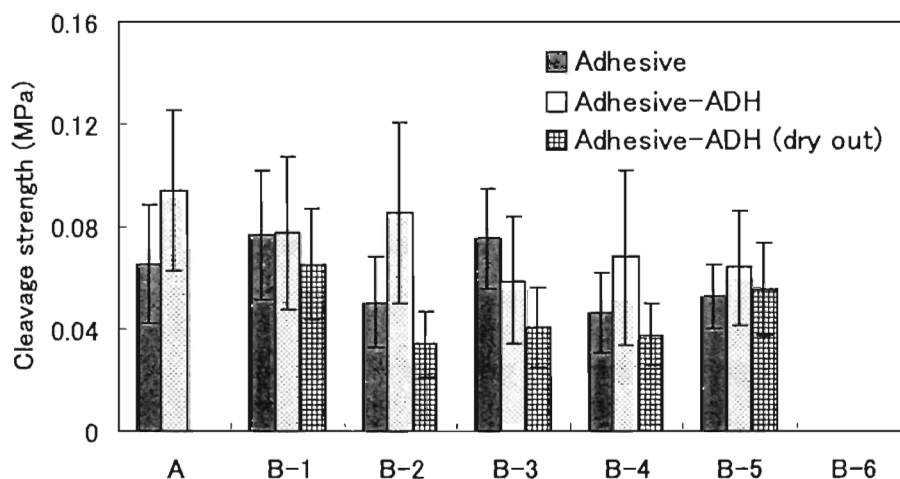


Fig. 25 Initial adhesive strengths of adhesives A and B. Error bars show standard deviations. ADH, adipic acid dihydrazide

結果は貼り合わせ後数分でもヒドラジドの求核性 NH_2 とカルボニル基が反応することによる接着剤と架橋剤の相互作用を通じて初期接着強度が増加することを示しているが完全なヒドラゾン形成によるものかどうかは明らかでない。ヒドラゾンの形成には脱水反応が必要であり、貼り合わせ直後の水分が多い状況では脱水反応までは生じていないと思われる。なお、「dry out」は架橋剤を塗布後室温で一日乾燥させた後、貼り合わせを行ったことを意味する。

概して接着剤 A の接着強度は接着剤 B の系より高い強度を示した。B-1 は B 系列中も最もよい結果を示し、B-6 は初期接着性を示さなかった。これらの結果は混合された各モノマー成分がそれぞれ A あるいは B-1 の接着接着性に寄与していることと、アクリル酸ブチルが初期接着力（粘着）に最も大きく影響することを示唆している。

架橋剤のアジピン酸ジヒドラジドは B-3 を除いて初期接着性を高めるために効果的であったことから、ケト基との反応だけでなくエポキシ基と架橋剤との反応も初期接着性に効果があることを示唆している²⁸⁾。

貼り合わせ前に架橋剤を乾燥させた場合、接着強度は架橋剤を用いない場合と同等か若干弱い強度を示した。Fig. 26 に示すように、水分は架橋剤を反応サイトまでよく分散させることで架橋反応に寄与したり、水分が継続して被着材へ拡散することで接着強度を高める効果があるかもしれない。

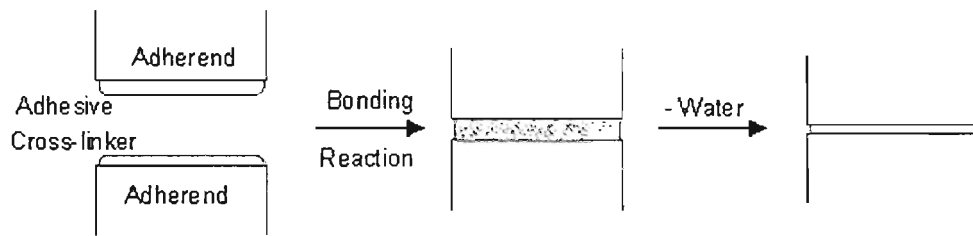


Fig. 26 Bonding mechanism of aqueous honeymoon adhesive.

接着剤 C の初期接着性試験の結果を Fig. 27 に示す。

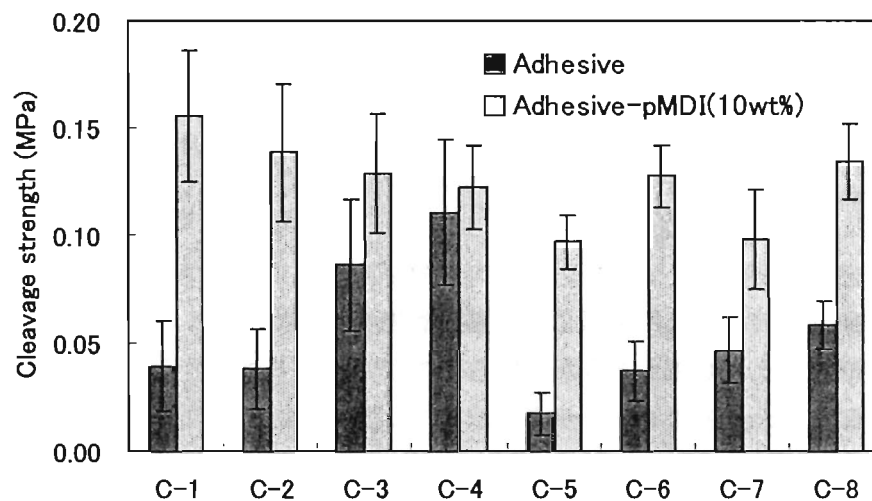


Fig. 27 Initial adhesive strengths of adhesive C. Error bars show standard deviations. *p*MDI, polymeric methylenediphenyldiisocyanate

この実験では架橋剤をポリメリックメチレンジフェニルジイソシアネート (*p*MDI) 10wt%水溶液に替えている。接着剤 C の接着試験結果は初期接着強度が AM の量とともに増加することを示した。

AM は高い極性と共重合体に柔軟性を付与する性質をもつため、接着剤の粘着性に寄与し初期接着性の向上に効果を示していると思われる。また Table 8 に示されるように AM を用いた接着剤の重合率は AM の量とともに増加しており、観察された AM による強度向上の効果は高い重合率によるものかもしれない。

*p*MDI を架橋剤として用いた場合、接着剤 C の初期接着力は C-1 に見られるように大きく向上した。しかし初期接着強度は AM の量とともに低下している。このような結果を示す理由は明らかでないが、イソシアネートの反応から生ずるユリア結合やビウレット結合に含まれるアミド基が、AM 中のアミド基が水素結合などによって初期接着性にもたらす効果を阻害しているのかもしれない。

Fig.28 に接着剤 D の初期接着強度試験の結果を示す。

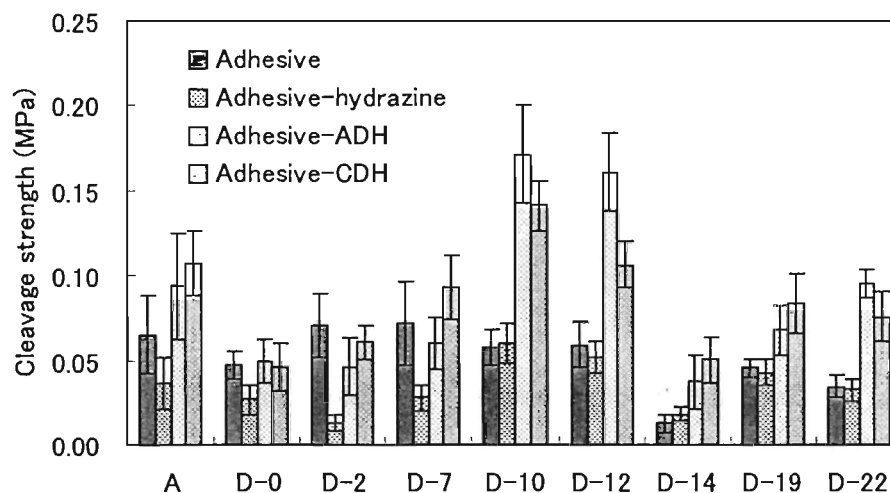


Fig. 28 Initial adhesive strengths of adhesive D. Error bars show standard deviations. ADH, adipic acid dihydrazide; CDH, carbodihydrazide

この系において、三種類の架橋剤、アジピン酸ジヒドラジド (ADH)、カルボジヒドラジド (CDH)、ヒドラジンのそれぞれ 10wt%水溶液を用いて、それらの効果を比較した。ヒドラジンの形成による架橋が想定される二つのヒドラジドを用いた際に初期接着強度が増加している。接着剤 D-10 と D-12 の結果から、アジピン酸ジヒドラジドがカルボジヒドラジドよりも効果的であることがわかった。しかし、ヒドラジンは架橋剤として効果がなく接着強度が減少した。ヒドラジンはカルボニル基と反応してヒドラゾンを形成するが、求核性が強すぎるためポリマー中のエステルと反応してその結合を開裂させ架橋を切断する。得られた結果は、後者の影響が勝っていることを示している。

接着強度への AAPVA 中のアセトアセチル基の縮合による効果において、AAPVA 中の高いアセトアセチル基濃度は初期接着性を減少させる傾向を示した。アセトアセチル基による PVA 中の水酸基の置換が増えると、接着剤中の遊離水酸基が減少する上、二つの水酸基間での分子間水素結合がかさ高いアセトアセチル基によって阻害されるため初期接着性が減少しているのかもしれない。

接着剤 E の系の初期接着強度試験について結果を Fig. 29 に示す。

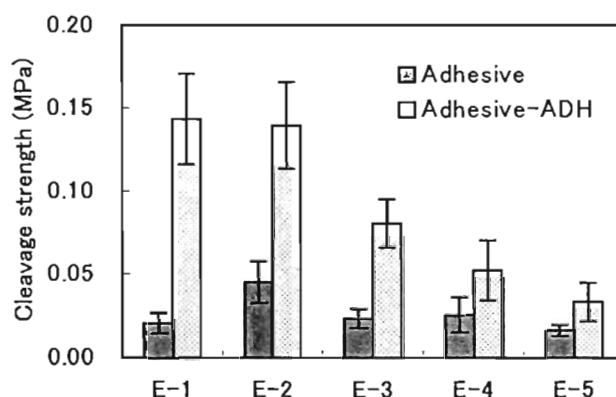


Fig. 29 Initial adhesive strengths of adhesive E. Error bars show standard deviations. ADH, adipic acid dihydrazide

E-1 と E-2 あるいは E-3 と E-4 の間にみられるように、接着剤の希釈によって架橋剤を用いない場合の初期接着強度が増加しているが、ADH を架橋剤として用いた場合はそのような傾向は観察されなかった。架橋剤を用いない場合、接着剤が十分な接着層を形成するには粘度が高すぎたため E-1 や E-3 の接着界面では接着剤と被着材の相互作用が不十分であった。希釈を目的に溶媒である水を増やすことによって、E-2 と E-4 に見られるように接着強度にいくらかの改善がみられた。しかし、架橋剤を用いた場合には非常に大きく接着性が改善され、希釈による効果は確認できなかったことから接着剤 E において接着剤のみの性質より架橋反応が初期接着性へ重要な役割をもつことを示している。

E-5 の不十分な結果から乳化成分としての AM モノマーが重要であることを示している。接着剤 E-5 はエマルジョンを形成せず不均一であったため E-5 は結合箇所が少なく結果として低い接着性能を示した。これらの結果は DAAM が架橋に貢献し、効果的な架橋剤の存在下で有効に働いていることや AM が乳化と粘着に寄与していることを示唆している。E-1 と E-2 のようにこのような成分を兼ね備えている接着剤が優れた初期接着性を示した。

4.1.4 結論

高い初期粘着性と最終接着強度を兼ね備えた常温接着型の接着剤として用いる新しい非ホルムアルデヒド型水性エマルジョンの開発のため、いくつかのアクリルエマルジョンを調製し、それらの接着性を調べた。本報では初期接着性をコントロールしている因子について述べる。研究の結果として初期接着強度がジヒドラジドや *p*MDI のような架橋剤の利用やアクリルアミドの含量の増加によって大きく増大することが明らかになった。*p*MDI は架橋剤として効果的であったが、その効果はアクリルアミドの量とともに減少していった。これらの結果はカルボニル基とヒドラジドとの反応が初期接着性に寄与できるほど十分に早く生じることや、*p*MDI 中のイソシアネート基の反応によるユリアあるいはビウ

レット結合がアクリルアミドのアミド基から生じる粘着性にむしろマイナスの効果をもつことを示唆している。

4.2 最終接着強度へのモノマー組成の影響

4.2.1 緒言

接着力を生じるためのメカニズムは機械的結合、物理的相互作用、化学的相互作用からなると考えられており、それぞれが密接に関連して総合的な接着力を発揮する。機械的結合は投錨効果 (Anchor effect) ともいわれ、木材や紙、皮のような多孔性の被着材の接着にとくに重要である。物理的相互作用はファンデルワールス力のような二次結合を主とする力によるものであり、接着力の基礎を構成している。化学的相互作用は被着材と接着剤との間に働く水素結合や一次結合を指している^{1,29)}。

著者は木材、紙用途の非ホルムアルデヒド型接着剤に関する研究²³⁻²⁵⁾の過程で、常温速硬化性と強い最終接着力を兼ね備えた水性アクリル共重合エマルジョンについて検討した。

研究の手法として、初期接着強度の改善にはいくつかのアクリルモノマーに由来する粘着性に加えて、アクリル共重合体やあるいはエマルジョンの保護コロイド中にあるケト基と架橋剤のアミノ基との架橋反応を利用した。最終的な接着強度にはケト基とアミノ基の完全な縮合反応や、エマルジョン中の水が消失した後生じる水素結合の発達によって改善されると考えた。前述 (4.1 参照) の内容としてジアセトンアクリルアミド (DAAM) をケト基を有するアクリルモノマーとして選び、アセトアセチル化ポリビニルアルコールを同様の目的から保護コロイドとして選んだ。上記の接着メカニズム上でモノマー組成や架橋剤の種類が最終接着性にどのように影響するかを明らかにする。

4.2.2 実験

接着剤の合成については四章 4.2 に示した。最終接着強度の決定に Fig.30 に示す試験片を用いて圧縮せん断試験を行った。

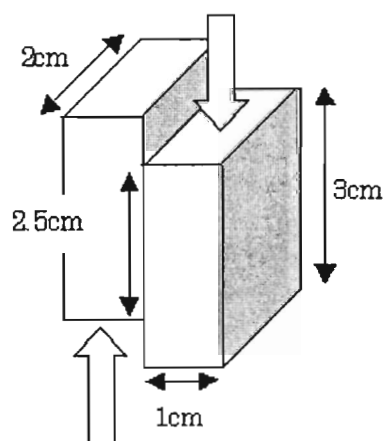


Fig. 30 Test piece of the compression lap shear test.

試験片の寸法は幅 20mm、長さ 30mm、厚さ 10mm で接着面の面積は 20mm×25mm とした。各試験条件につき 15 回試験を行った。耐水試験と煮沸繰り返し試験 (2.2 参照) は JIS6852 にしたがって行った。圧縮せん断試験のクロスヘッド速度は 2mm/min で行った。

試験には架橋剤を用いる場合と用いない場合の 2 種類の試験を行った。架橋剤を用いない場合は 200g/m² の接着剤を一方の材の片面に塗布して別の材と貼り合わせた。Fig.29 に示すように貼り合わせた試験片を圧力 0.69MPa で室温下 24 時間圧縮し、その後 25℃で一週間養生した。架橋剤を用いる場合は一方の材の片面に架橋剤を 80g/m² 塗布し、もう一方の材の片面に接着剤 200g/m² を塗布して二つを貼り合わせ上記と同様に処理した。

4.2.3 結果と考察

接着剤 A と B の最終接着強度と煮沸繰り返し試験の結果を Fig. 31 に示す。

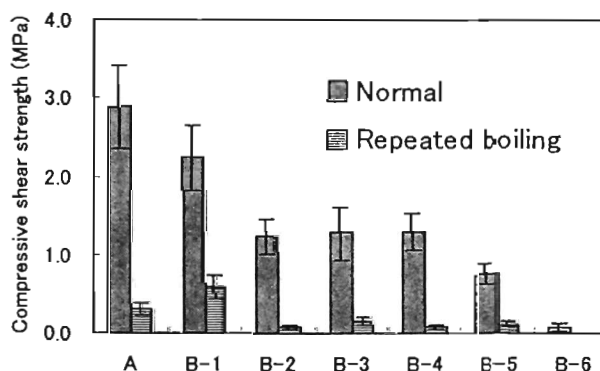


Fig. 31 Final adhesive strengths of adhesives A and B. Error bars show standard deviations

この実験では架橋剤として 10wt% のアジピン酸ジヒドラジド (ADH) を用いた。

架橋剤を用いなければ、測定された接着剤の最終接着強度は主に機械的結合や水素結合、分子間力による物理的相互作用から生じていると考えられる。しかし架橋剤の存在下では求核性のヒドラジドの NH₂ 基が接着剤のカルボニル基と反応してヒドラゾン形成を引き起こす。その化学的相互作用によって接着層が一体化することで接着強度を増加させていると考えられる。

接着剤全体の性能に各モノマーがどのように寄与するかをみるため 4 種類のモノマーから合成した接着剤 B の系の性能を 5 種類のモノマー (EDMA、GMA、DAAM、styrene、BA) から合成した接着剤 A の性能と比較した。概して接着剤 A の強度は B のそれよりも高く、初期接着性 (4.1.3 参照) の場合と同様に B の系では B-1 が最も高い値を示した。これらの結果は混合モノマーの各成分がそれぞれ最終接着力に寄与しており、アクリル酸ブ

チルは初期接着性にと同様に大きな影響をもっていることを示唆している。煮沸繰り返し試験の後では全ての接着剤が接着力を失い、接着強度の測定が不可能であった。

接着剤 C の系の最終接着強度の結果を Fig. 32 に示す。

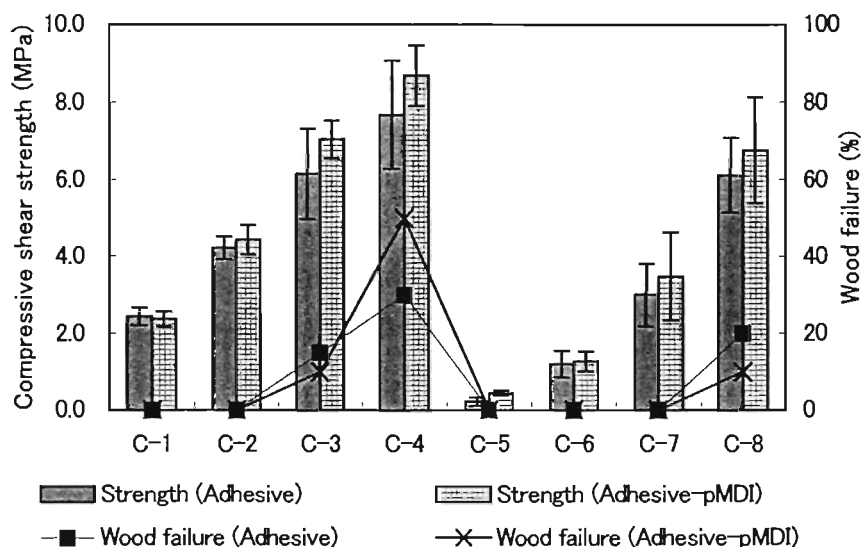


Fig. 32 Final adhesive strengths and wood failures of adhesive C (Normal condition) . Error bars show standard deviations. Columns show compressive shear strengths. Lines show wood failures. *p*MDI, *polymeric methylenediphenyldiisocyanate*

これらの実験では架橋剤として 10wt%*p*MDI を用いた。接着剤 C の最終接着強度はアクリルアミドの量と共に増加した。この結果は最終接着強度へのアミド基に由来する水素結合の増加による効果や、あるいは高濃度のアクリルアミドが接着剤の重合度を増加させる効果によるものかもしれない。架橋剤として用いた *p*MDI は最終接着強度を増加させたが、その効果は特に大きなものではなかった。接着剤 C-3、C-4、C-8 を用いた試験片では木部破断がみられ、十分な接着強度を示している。

また煮沸繰り返し処理についても試験を行ったが全ての接着剤でごくわずかな接着力しかみられなかった。

Fig. 33 に接着剤 D についての最終接着強度の結果を示す。

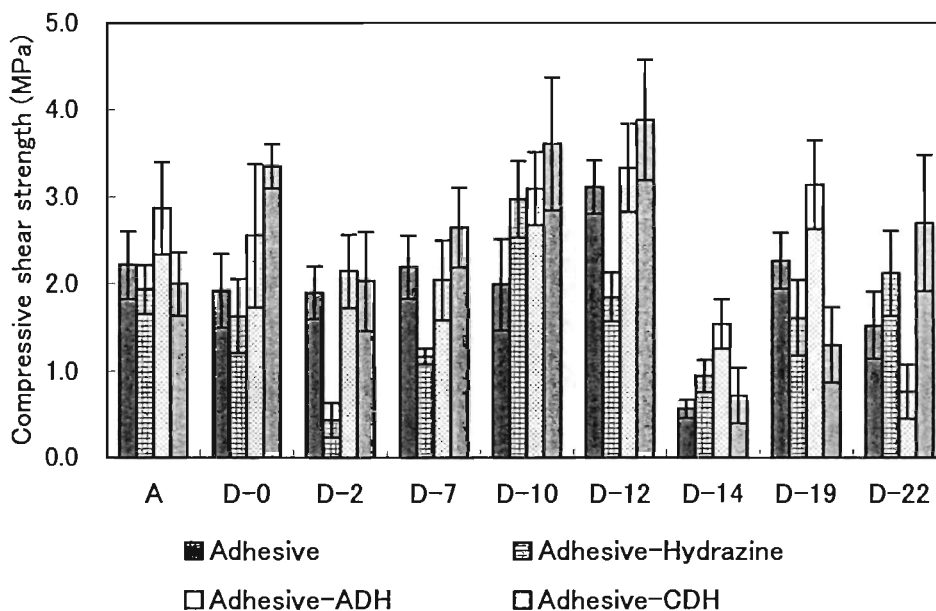


Fig. 33 Final adhesive strengths of adhesive D (Normal condition). Error bars show standard deviations. ADH, adipic acid dihydrazide; CDH, carbodihydrazide

この系では 3 種類の架橋試薬、アジピン酸ジヒドラジド (ADH)、カルボジヒドラジド (CDH)、ヒドラジンのそれぞれ 10wt%水溶液を用いて 効果を比較した。ヒドラジドの架橋剤 2 種類 ADH と CDH は最終接着力を増加させており、ヒドラジンの形成による架橋を生じていると思われる。ADH は初期接着性においては CDH より若干効果が高かったが、最終接着強度では CDH の方が高い強度を示した。またヒドラジンは架橋剤として効果をしめさず多くの条件で最終接着強度を低下させており、おそらく前述 (4.1.3 参照) と同様の理由でハネムーン型接着剤の架橋剤として不適當であった。

接着剤に用いた AAPVA のアセトアセチル基による水酸基の置換が進むと置換度 12.6% までは最終接着強度が増加しているが、それ以上の置換度では接着強度が低下した。最終接着強度に最適な AAPVA のアセトアセチル置換度があると思われる。

接着剤 E の系の最終接着強度の結果を Fig. 34 に示す。

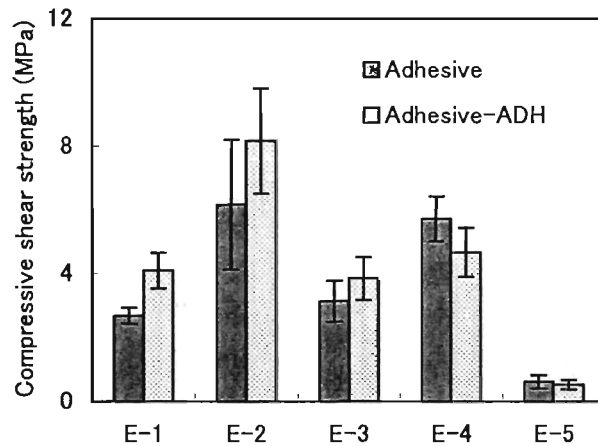


Fig. 34 Final adhesive strengths of adhesive E (Normal condition). Error bars show standard deviations. ADH, adipic acid dihydrazide

架橋剤としての ADH の効果は前述 (4.1.3) のように初期接着では十分な効果が認められるものの、最終接着強度においては全体の強度に占める影響が初期接着強度ほどではなかった。この結果は初期接着時と違い硬化後では接着剤の樹脂強度とともに接着剤と被着材の接着界面での相互作用が重要であり、最終接着強度を左右する因子であると思われる。このことは E-1 と E-2、E-3 と E-4 の間に見られるようにアクリルアミドの量とともに接着強度が向上していることから極性基による分子間力や水素結合のように界面で働く相互作用の寄与が最終接着性に重要であることを示唆している。

接着剤 E の系について耐水性試験と煮沸繰り返し試験をそれぞれ Fig. 35 と Fig. 36 に示す。

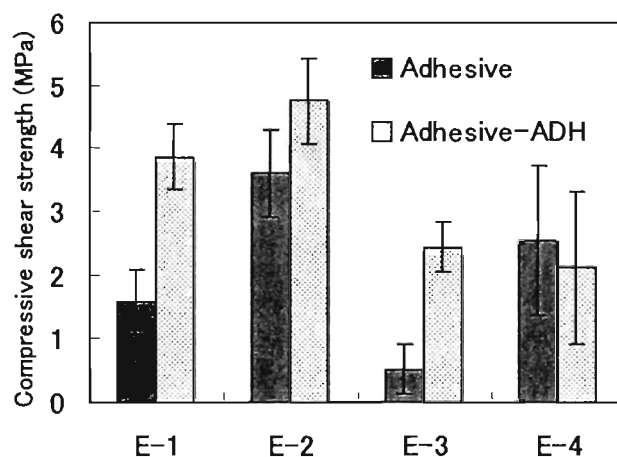


Fig. 35 Final adhesive strengths of adhesive E (Water resistance). Error bars show standard deviations. ADH, adipic acid dihydrazide

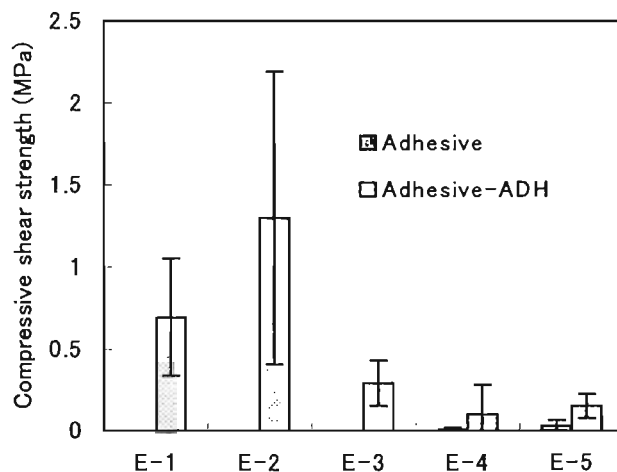


Fig. 36 Final adhesive strengths of adhesive E (Repeated boiling). Error bars show standard deviations. ADH, adipic acid dihydrazide

結果は架橋が耐水試験、煮沸繰り返し試験の両方で ADH と DAAM による効果があることを示した。煮沸繰り返し処理（2章 2.2 参照）を受けた後も架橋した接着剤はある程度の接着強度を維持している。しかしながら架橋剤の ADH を用いていない場合、常態接着強度はかなりの強度を示しているにもかかわらず煮沸繰り返し後はほとんど接着強度を失っており、煮沸繰り返しには耐えられなかった。これらの結果から煮沸繰り返し処理後も ADH とケト基とのヒドラゾン架橋がある程度残存し、接着層を保持することで接着力を維持していると思われる。

我々は耐水性を改善するためワックスエマルジョンやコーティング材料のようないくつかの添加剤についても検討を行ったが、結果は再現性がなく改善の程度もごくわずかであった。

4.2.4 結論

常温硬化性をもち高い初期粘着力と最終接着強度を兼ね備えた新規な非ホルムアルデヒド型水性エマルジョン接着剤を開発するため、いくつかのアクリルエマルジョンを合成し、その接着性能を調べた。ここでは最終接着強度と耐水性に注目して記述する。研究の結果として、接着剤への架橋反応の利用は最終接着性と耐水性の改善に効果を示したが、最終接着強度は初期接着性と厳密な傾向の一致を示さなかった。これは接着剤分子間の架橋反応は初期接着性には有効であるが、最終接着強度は接着剤分子と被着材との間の界面での相互作用に大きく依存することを示唆している。一方でジヒドラジド架橋剤の存在下において最終接着強度は初期接着強度と同様の傾向を示しており、ヒドラゾン結合の形成によ

る寄与を示している。pMDIによる架橋は反応に時間を要するため、初期接着時にはマイナスの影響を示す場合もあるが最終接着においては全ての条件で接着強度を増加させている。

本研究中で開発したいくつかの新規な接着剤は常態接着において十分な強度を示したが、煮沸繰り返し処理の条件のもとでは不十分な強度であった。しかしながらこの特徴は接着剤の主な使用目的が終了した後、温水による処理で容易に剥離させることができることから環境保護、回収再利用の点で有用かもしれない。

五章 結言

低 VOC 木材用接着剤の開発に関する本研究を通じて得られた知見を以下にまとめる。

1) アセトアセチル化ポリビニルアルコール (AAPVA) をベースとした木材用ハネムーン型接着剤についてアセトアセチル化の効果と架橋剤としてのアミン系化合物の効果を検討した。アセトアセチル基による置換度の異なる AAPVA をジメチルスルホキシド中でジケテンの付加反応によって合成した。アセトアセチル基の置換度はジケテンの添加量によって調整が可能であった。接着試験は AAPVA の水溶液と 6 種類のアミン化合物を被着材のレッドメランチに別々に塗った試験片を接合し、接着した試験片の機械的強度を調べた。接着剤の適用後 3 時間、接着強度はアセトアセチル化の置換度が増加するとともに強度が増加したが、最終接着強度では 3.3mol% の AAPVA がより強い接着強度を示した。アセトアセチル化の置換度が 3.3 と 37.1mol% の間では耐水性に与える効果に大きな差がみられなかったことから、部分的な架橋による耐水化は PVA 本来の結晶性による耐水性以上の効果を期待できないと思われる。架橋剤としては一級のアミノ基を二つ以上もつアミン化合物が効果的であり、二級アミンやポリエチレンジアミンは不適當であった。架橋剤の化学構造が接着界面での架橋反応に影響を及ぼしていると考えられる。

2) アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドに用いてエマルジョンを作成し、エマルジョン形成能と安定性へのアセトアセチル基量の影響を調べた。またエマルジョン中でのアセトアセチル基による架橋反応の有効性と接着性に与える効果を評価した。

アセトアセチル基と架橋剤を用いる架橋反応は、初期接着性、最終接着強度、耐水性の全てにたいして効果があった。各条件のほとんどすべての条件下で架橋剤を使用することにより接着性が向上しており、架橋の効果は明らかであったが、アセトアセチル基の置換度の変化と接着性の間にはほとんど相関性が見られなかったが、これはエマルジョンのミセル上での架橋反応はごく少量でもミセル同士が繋がることによって接着層全体に架橋効果が及ぶ反面、架橋密度が向上してもそれ以上の大きな効果が現れなかったと考えられる。また一章における AAPVA 水溶液よりもエマルジョン中の固形分の総量に対するアセトアセチル基量が非常に小さいにも関わらず、接着性に改善の効果が見られることは、同様の理由によりミセル上での架橋が接着に効率よく影響しているためと考えられる。

また重合度やけん化度の変化に伴う接着性の低下を、アセトアセチル基の利用によって補強できる可能性がみられることから、より用途の広いエマルジョン接着剤の設計が可能になったと考えられる。

3) ホルムアルデヒド放散の恐れのない新規木材・紙用水性エマルジョン型接着剤の開発を目的に、ハネムーン型アクリル接着剤について検討した。室温硬化性と粘接着性（初期粘着

性と硬化後の強固な接着性とを共有する性質) とを併せ持たせるため、機能性モノマーと共重合したアクリル系樹脂と架橋剤を用いた。初期接着性はジヒドラジドやあるいは *p*MDI のような架橋剤を用いることによって改善された。初期接着性と室温硬化性を兼ね備えた接着剤が得られたが、*p*MDI の初期接着性への効果は重要性が低く、共重合体中のアクリルアミドの量が増えるとともに効果が減少した。

ジヒドラジド系架橋剤は初期接着性と最終接着強度の両方に効果的であり、接着への架橋反応の寄与が示唆される。*p*MDI による架橋は反応速度が遅く初期接着においては必ずしも重要でなかったが、良好な最終接着強度を示したことから時間をかけて架橋が進展していると思われる。

結論として、アセトアセチル基とアミノ基間で起こる架橋反応を利用する水性接着剤は、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂などの熱硬化性樹脂を用いた構造材用途の接着剤にはコスト、耐水性などの面で及ばないものの、従来型の水性エマルジョン接着剤と比較して十分な性能の向上が認められた。さらに熱硬化性樹脂を用いる場合と比べ、アセトアセチル基による架橋反応は加熱を要しないためエネルギーコストの低減に寄与できると思われる。また今回用いた手法はデンプン・セルロースなどの水酸基を有する天然高分子にも適用可能であり、環境や人体の安全に配慮しつつ循環型社会の構築に貢献する接着剤設計の有効な選択肢の一つである。

引用文献

- 1) 宮入裕夫 et al, 先端接着接合技術, NGT, Tokyo, 16-19, 45-49, 69-72, 102-104, 107-108 (2000)
- 2) Hermann Staudinger and Manfred Häberle , Über Polyvinylacetylacetate, *Makromol. Chem.* 9,52- 75 (1952)
- 3) Hermann Staudinger and Theo Eicher, Über Cellulose-triacetylacetate und Celluloseacetateacetylacetate, *Makromol. Chem.* 10, 261-279 (1953)
- 4) G. D. Jones, Polyvinyl alcohol-butene-1,3-dione reaction product and process for producing the same, U.S. Pat. 2,536,980 (1951)
- 5) Stephen C. DeVito, Present and regulatory trends of the United States environmental protection agency, *Prog. Org. Coating.*, 35, 55-61 (1999)
- 6) F. Del Rector, W. W. Blount and D. R. Leonard, Applications for acetoacetyl chemistry in thermoset coatings, *J. Coating. Technol.* 61, 31-37 (1989)
- 7) J. Stewart Witzeman, W. Dell Nottingham and F. Del Rector, Comparison of methods for the preparation of acetoacetylated coating resins, *J. Coating. Technol.*, 62; 789, 101-112 (1990)
- 8) K. J. Edgar, K. M. Arnold, W. W. Blount, J. E. Lawniczak and D. W. Lowman, Synthesis and properties of cellulose acetoacetates, *Macromolecules*, 28, 4122-4128 (1995)
- 9) B.Vogt-Birnbrich, Novel synthesis of low VOC polymeric dispersions and their application in waterborne coatings, *Prog. Org. Coating.*, 29, 31-38 (1996)
- 10) A. Pizzi, Wood adhesives: Chemistry and Technology Vol.2, Marcel Dekker, New York, 31-73, (1989)
- 11) Masato Nakamae, Ken Yuki, Toshiaki Sato and Hitoshi Maruyama, Preparation of polymer emulsions using a poly(vinyl alcohol) as protective colloid, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineer Aspects*, 153 367-372 (1999)
- 12) Kuroyanagi Y, Sato K and Ataka T, Enhancing the performance of poly(vinyl acetate) emulsion adhesive using acetoacetylated poly(vinyl alcohol), *J. Adhes. Soc. Jpn*, 35(5), 233-238 (1999)
- 13) W. Shimokawa, Y. Itou, K. Kobayashi, K. Fukumori and N. Iwase, 瞬硬化水性接着剤と接着方法, Japan Pat. 57-59971 (1982)
- 14) W. Shimokawa, 木材用接着剤, Japan Pat. 61-78883 (1982)
- 15) Young-Jun Park, Michael J. Monteiro, Steven van Es and Anton L. German, Effect of ambient crosslinking on the mechanical properties and film morphology of PSTY-P(BA-co-AAEMA) reactive composite latexes, *Eur. Polym. J.* 37, 965-973

- (2001)
- 16) K. L. Hoy and C. H. Carder, Polyamine coatings I. Formulation of coatings and determination of film properties, *J. Paint Technol.*, 46; 591, 70-75(1974)
 - 17) Richard J. Esser, James E. Devona, Dave E. Setzke and Loek Wagemans, Waterbased crosslinkable surface coatings, *Prog. Org. Coating.* 36, 45-52 (1999)
 - 18) K.H. Zavel, R.E. Boomgaard, G.E. Thompson, S. Turgoose and H.A. Braun, Properties of ketimine/acetoacetate coated aluminum substrates, *Prog. Org. Coating.* 34, 236-244 (1998)
 - 19) Masaaki Yamada, Keishi Nisimura, Kinji Taki and Hiroaki Yoshida, Physical properties and wood bonding performance of polyvinyl acetate emulsion which used acetoacetylated PVA with various emulsifying performance as protective colloid, *The 39th Symposium on Adhesion; The adhesion society of Japan*, 51-52 (2001)
 - 20) Kinji Taki, Non formaldehyde resin adhesives, *The 39th Symposium on Adhesion; The adhesion society of Japan*, 273-276 (2001)
 - 21) Robert J. Clemens and F. Del Rector, A comparison of catalysts for crosslinking acetoacetylated resins via the Michael reaction, *J. Coating. Technol.*, 61: 770, 83-91(1989)
 - 22) N. Pietschmann, K. Stengel and B. Hoesselbarth, Investigations into vinylogic addition reactions of modified polyester resins, *Prog. Org. Coating.* 36, 64-69 (1996)
 - 23) Kazuhisa Tashiro, Kyoko Makita, Masahiro Mikawa, Atsushi Mori, Takashi Kitayama, Masahiro Takatani, Tadashi Okamoto, Basic study for development of aliphatic condensation type adhesives, *The 39th Symposium on Adhesion; The adhesion society of Japan*, 71-72 (2001)
 - 24) Atsushi Mori, Takashi Kitayama, Masahiro Takatani and Tadashi Okamoto, Development of condensation type aliphatic adhesive: Effect of amino crosslinker and acetoactyl content, *The 41th Symposium on Adhesion; The adhesion society of Japan*, 27-28 (2003)
 - 25) Atsushi Mori, Mayumi Osawa, Koichi Morita, Masaaki Morita, Masahiro Takatani, Takashi Kitayama and Tadashi Okamoto, Development of condensation type aliphatic adhesive: Effect of protein type hardener, *The 41th Symposium on Adhesion; The adhesion society of Japan*, 175-178 (2003)
 - 26) Balwant Singh, Laurence W. Chang, Roland R. DiLeone and David R. Siesel, Novel wet adhesion monomers for use in latex paints, *Prog. Org. Coating.* 34, 214-219 (1998)
 - 27) Yasuharu Nakayama, Curing of paint films with film-penetrative crosslinker at ambient temperature, *Prog Org Coating* 31, 105-112 (1997)

- 28) Sutapa Ghosh and N. Krishnamurti, Use of glycidyl methacrylate monomers for developing crosslinkable pressure sensitive adhesives, *Eur. Polym. J* 36, 2125-2131(2000)
- 29) Pocius AV, Adhesion and adhesive technology. An Introduction. Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, 69-103 (1997)

論文目録

1. Atsushi MORI, Takashi KITAYAMA, Masahiro TAKATANI, Tadashi OKAMOTO
A Honeymoon-Type Adhesive for Wood Products based on Acetoacetylated Poly (vinyl alcohol) and Diamines ; Effect of Diamines and degree of Acetoacetylation
Journal of Applied Polymer Science (In press)
2. Atsushi MORI, Kyoko MAKITA, Kazuhisa TASHIRO, Masahiro TAKATANI and Tadashi OKAMOTO
Development of Room-Temperature curing Aqueous Emulsion-Type Acrylic Adhesive. I: Effect of Monomer Composition on the Initial Adhesive Strength
Journal of Wood Science (accepted at November, 2003)
3. Atsushi MORI, Kyoko MAKITA, Kazuhisa TASHIRO, Masahiro TAKATANI and Tadashi OKAMOTO
Development of Room-Temperature Curing Aqueous Emulsion-Type Acrylic Adhesive. II: Effect of Monomer Composition on Final Adhesive Strength
Journal of Wood Science (accepted at November, 2003)
4. Atsushi Mori, Koichi Morita, Masaaki Morita, Takashi Kitayama, Masahiro Takatani, Tadashi Okamoto
The Wood Adhesion of Acrylic Emulsion Adhesives using Acetoacetylated Poly(vinyl alcohol)s as a Protective Colloid
(In Preparation)

謝辞

本論文の作成にあたり、御指導、御鞭撻を賜りました近畿大学農学部農芸化学科天然高分子化学研究室 岡本忠先生、並びに論文の校閲をいただいた森林資源化学研究室 榎章郎先生、農薬化学研究室 駒井功一郎先生に謹んで御礼申し上げます。GPC 測定にご協力いただいた大阪市立工業研究所の木村博士に謹んで御礼申し上げます。

また本研究に際し、御指導、御助言を賜りました近畿大学農学部農芸化学科天然高分子化学研究室 高谷政広先生、北山隆先生に謹んで御礼申し上げます。

なお、近畿大学農学部農芸化学科天然高分子化学研究室卒業生各位に御礼申し上げます。