

乾式接着を応用した木質ボードの製造

- FTIRによる芳香族イソシアネートの反応解析 -

齋田吉裕*¹ 廣瀬重雄** 山本誠*¹ 中野欽章*²

Research on Processing Technology of Wooden Board Applied Dry Adhesives

- Analysis of reaction of aromatic isocyanate using FTIR -

SAITA Yoshihiro*¹, HIROSE Shigeo** , YAMAMOTO Makoto*¹, NAKANO Yoshiaki*²

抄録

木質系端材等でボードを作製する際に用いる接着剤について研究を行った。PVAを含むエチレン酢酸ビニル系樹脂にイソシアネート系接着剤と水を添加、反応させ、赤外分光分析装置を用いて生成物を調べたところ、ユリア結合及びウレタン結合の存在を確認した。また同様に作製した樹脂フィルムの断面を顕微赤外により測定したところ 80 μm程度までイソシアネートの浸透が確認された。これより接着強度増加の一因が絡み合い効果にもあることが推測された。

キーワード：フーリエ変換赤外分光分析装置，接着機構

1 はじめに

埼玉県内の木材利用産業界において、平成 14 年 12 月から実施された木材・木質材等の焼却処理の規制により、木材の廃材処理は緊急の課題となってきた。そこで木材のリサイクル問題を取り上げ、「循環利用モデルに関する技術開発」のうち廃材を有効に活用するための製造技術・方法を検討した。

これまで当センターでは、木質系端材等を細片化し、その表面に生分解率の高いPVA（ポリビニルアルコール）を含む接着剤を塗布し、その塗布したエレメントを所定の時間放置後、接着剤が乾燥した小片材を用い、必要時にいつでも常温成形が可能なことを明らかにしてきた^{1) 2) 3)}。また、

埼玉県内の建具産地から排出される合板やMDF（中比重繊維板）等の木質材を細片化して、PVAをコーティングしたエレメントにイソシアネート化合物を加えて常温にてボードを成形し、建具の芯材として利用する可能性についても検討してきた。

このボード成形法においては、イソシアネート化合物の NCO 基が PVA 中の OH 基と反応しウレタン結合を、また水と反応しユリア結合を生成する。しかし、OH 基と水の共存状態においては水との反応が優位であり、ウレタン結合は全く生成しないと報告⁴⁾と、ある程度生成するとの報告⁵⁾⁶⁾があり、意見が分かれている。

そこで本研究においてはイソシアネートの反応生成物について、フーリエ変換赤外分光分析器を用いて調べた。また試料をマイクロームにて切り出し、その切片を顕微赤外で測定することによりイソシアネートの PVA を含む樹脂中への浸透の程度も調べた。

*¹ 材料技術部

*² 生産技術部

** 独立行政法人産業技術総合研究所

2 実験方法

2.1 イソシアネートの反応生成物

ボードの成形プロセスでは、エレメントに PVA 含有エチレン酢酸ビニル系樹脂 ((株)クラレ製: OM-4000 樹脂分 50%) を塗布し、水と水分散型 4,4'-ジイソシアネ酸メチレンジフェニル (日本ポリウレタン工業 (株) 製: ウッドキュア 300 NCO 含有量 28.5 ~ 30.5%) を添加し、常温にて成形する。試料は、以下の方法で作製した。OM-4000 をテフロンシート上にキャストイングして成膜し、それを細かく切ったものにウッドキュア 300 と水を添加し、常温で反応させた。これを 24 時間および 48 時間後に赤外分光分析器 (PerkinElmer 社製) で KBr 法にて測定した。OM-4000、ウッドキュア 300 および水の割合 (重量比) は 3:1:1 である。

なお赤外分光分析を行うにあたり、ウレタン・ユリア化合物それぞれの赤外吸収のピーク位置を決定するためにイソプロピルアルコール (PVA のモデル化合物) と水にそれぞれウッドキュアを加え、疑似標準物質を作製し、測定した。

2.2 イソシアネートの浸透

テフロンシート上にキャストイングして成膜した 2 枚の OM-4000 の間にウッドキュアと水を滴下し、挟み込んだ。室温下で十分に反応させた後にマイクロトームにてその断面を切り出し、顕微赤外分光分析器で透過法により深さ方向の測定を行った。

3 結果と考察

3.1 イソシアネートの反応生成物

図 1 にウッドキュアとイソプロピルアルコールとの反応生成物 (ウレタン化合物)、図 2 に水との反応生成物 (ユリア化合物) の赤外吸収スペクトルを示す。これらのスペクトルをそれぞれ 2 次微分しピーク位置を決定する⁷⁾と表 1 のようになる。

図 3 に OM-4000、反応生成物それぞれの赤外吸収スペクトルを示す。OM-4000 の主成分はエ

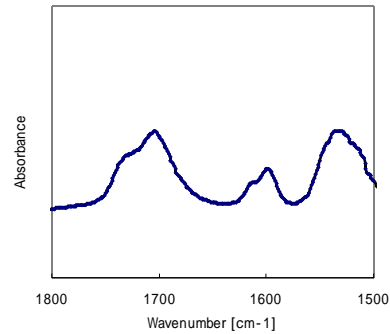


図 1 ウレタン化合物の赤外吸収スペクトル

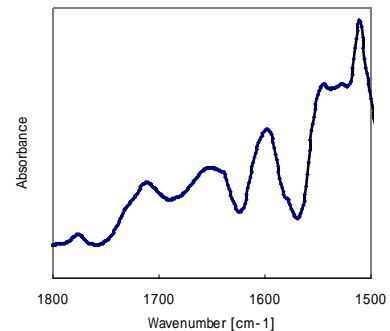
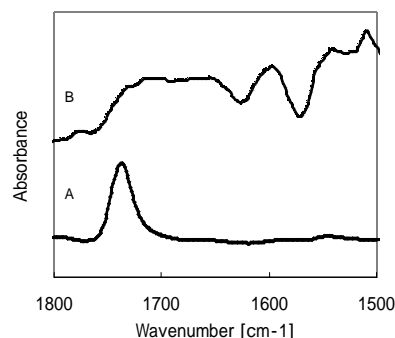


図 2 ユリア化合物の赤外吸収スペクトル

表 1 吸収ピークの波数

非会合型ウレタン結合	1719 cm ⁻¹
会合型ウレタン結合	1701 cm ⁻¹
非会合型ユリア結合	1711 cm ⁻¹
部分会合型ユリア結合	1662 cm ⁻¹
会合型ユリア結合	1637 cm ⁻¹



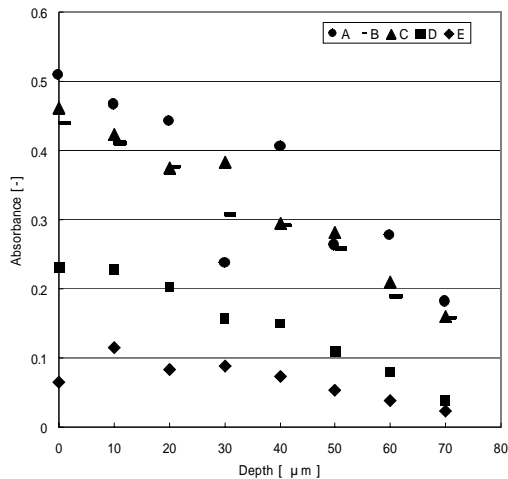
A: OM-4000 B: 試料

図 3 試料の赤外吸収スペクトル
チレン酢酸ビニルであるためアセチル基の C=O 結合の吸収ピークが 1737cm⁻¹ に存在する。試料については 1630 - 1740cm⁻¹ の範囲に幅広く吸収ピークが存在することが確認できる。これはウレタン・ユリア化合物及び OM-4000 を複合させたよ

うな形となっている。このスペクトルに対しても同様に2次微分をし、ピーク位置を探ると表1に示した結合ピークが全て確認された。これより生成量の程度と差異はあるもののウレタンもユリアも生成することが明らかとなった。

3.2 イソシアネートの浸透

深さ方向 10 μmごとに測定を行ったところ、80 μmまでベンゼン環由来の吸収ピークの存在が確認された。実験 2.1 でウレタン及びユリアの各成分の吸収ピーク位置を確認したので、これに基づき、実験 2.2 で得られたスペクトルを波形分離し、各成分の吸光度を深さ方向に対しプロットした(図4)。なお 80 μmにおいては波形分離の誤差が大きいためプロットしていない。



A: 非会合型ウレタン結合 B: 完全会合型ウレタン結合 C: 非会合型ユリア結合 D: 部分会合型ユリア結合 E: 完全会合型ユリア結合

図4 ウレタン・ユリア化合物の深さ方向分布

この結果、各成分の割合はあまり変化がないことが分かり、この範囲ではイソシアネート基と反応するOH基と水が均一に存在していると考えられる。また、その中を反応しながらイソシアネートが浸透していくことにより化学的結合だけでなく、絡み合い効果による物理的結合も発揮されていると考えられる。これはイソシアネート添加によるボードの機械的強度増加の理由付けになると考えられる。

4 まとめ

(1) イソシアネートの反応生成物

赤外分光分析器を用いてウレタン及びユリア結合の生成を確認した。今後、ウレタンおよびユリア結合の各成分のモル吸光度を実験的に求めれば定量化ができ、接着反応機構の解明につながるものと考えられる。

(2) イソシアネートの浸透

イソシアネートの浸透が 80 μm程度まで確認された。またその深さまでウレタン結合の存在も確認できた。これによる化学的結合及び絡み合い効果による物理的結合がボードの機械的強度増加の理由付けになると考えられる。

なお、本研究は平成16年度地域中小企業支援型研究開発制度における研究として、独立行政法人産業技術総合研究所環境化学技術研究部門廣瀬重雄氏の指導を受け、とりまとめたものである。

参考文献

- 1) 埼玉県：成型物及び成型方法、特開 2002-254457
- 2) 埼玉県：成型物及びその製造方法、特開 2004-174957
- 3) 埼玉県：成型物の製造方法、特願 2003-401363
- 4) Hunt R.N ; International Contributions to Wood Adhesion Research, Proceedings 7267, (1985), 65
- 5) Zhou, X. and Fraizier ; International Journal of Adhesion & Adhesives, 21, (2001), 259
- 6) 滝欽二ほか ; 日本木材学会誌 29, (1983), 145
- 7) Michael M. coleman ; Macromolecules, 19, (1986), 2149