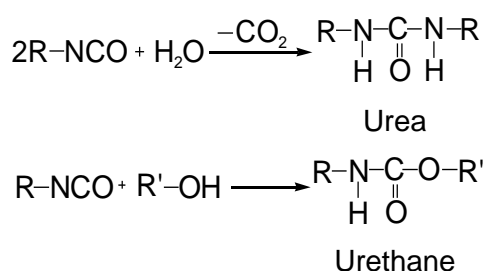


## 審査の結果の要旨

氏名 凌志剛  
(LING Zhigang)

水性高分子-イソシアネート系木材接着剤 (API 接着剤) は「高分子の水溶液、もしくは水性分散体、またはそれらを組み合わせたものを主成分とする主剤と、イソシアネート系化合物を主成分とする架橋剤からなるもの」と定義されている。API 接着剤は環境に優しい接着剤として家具や住宅などに使用されている。API 接着剤を木材に塗布した後、接着剤液の水分が徐々に木材へ浸透し、イソシアネート基の化学反応 (Scheme



Scheme 1. Main reactions of NCO.

1) が同時に起こる。この段階は「硬化」と呼ばれ、通常 24 時間かかる。硬化した後、接着剤が固まり、接着層が形成する。しかしながら、イソシアネート基の化学反応がその後の数十日間も続く。その結果、ウレタンとユリア結合が増加し、接着層の化学構造及び物性が変化する。この段階は「後硬化」と定義される。過去の研究では接着剤フィルムの化学構造の検討が主であったが、水の木材への浸透も起こるため、接着層の接着剤と接着剤のキャストフィルムでは化学構造が異なることが予想される。そこで本研究では In-situ 化学構造分析を近赤外分光法 (FT-NIR) により行った。ここでは化学結合の基準振動の倍音および結合音を測定した。通常の赤外分光法 (FT-IR) と比較し、近赤外分光法は透過能力が高く、サンプルを前処理なしで測定することができるという長所がある。

第 2 章では、FT-IR、TGA、DSC 及び DMA を用い、後硬化した API 接着剤フィルムの化学構造と物性を評価した。その結果、後硬化時間が長くなると、架橋密度が増加したことが分かった。クロスラップ法による接着強度試験により、後硬化段階の接着強度変化を検討し、接着強度が経時的に増加した。この結果は架橋反応が進んでいることと対応した。

第 3 章では FT-NIR による API 接着剤の接着層の In-Situ 化学構造分析を行った。まず、モデル化合物を合成し、ウレタン及びユリアの近赤外領域の吸収を同定した。その後、API 接着剤でろ紙を接着したサンプルを作製した。FT-NIR を使い、二枚のろ紙の間に挟まれた接着層の化学構造分析を行った。モデル化合物により、ウレタン結合の近赤外領域の吸収は 5050cm<sup>-1</sup> (N-H 伸縮/amide II の結合音)、4932cm<sup>-1</sup> (C=O 伸縮の二倍音) 及び 4867cm<sup>-1</sup> (N-H 伸縮/amide I の倍音) に帰属された。ユリア結合の近赤外領域の吸収は 5019cm<sup>-1</sup>、4984cm<sup>-1</sup> (N-H 伸縮/amide II

の結合音), 4935 $\text{cm}^{-1}$  (C=O 伸縮の二倍音)及び 4880 $\text{cm}^{-1}$  (N-H 伸縮/amide I の倍音)に帰属された。

ろ紙を接着したサンプルの近赤外スペクトルを二次微分処理し、接着剤のウレタン及びユリアの近赤外領域の吸収バンドの帰属を行った。5065 $\text{cm}^{-1}$  のバンドをウレタン結合の N-H 伸縮/amide II の結合音に、5005 $\text{cm}^{-1}$  のバンドをユリア結合の N-H 伸縮/amide II の結合音に、4918 $\text{cm}^{-1}$  のバンドを C=O 伸縮の二倍音に帰属した。ろ紙サンプルの接着層の中に生成したウレタン及びユリアは 20 日間保管した経時変化を見るとその生成量が経時的に増加することが分かった (Fig. 1)。

第 4 章では接着剤の組成およびサンプルの保管条件が接着層の化学構造に与える影響を検討した。さらに、DMA と接着強度試験を用い、接着剤の物性変化を検討した。

ケン化度の低い PVA は、架橋剤の pMDI との混合性がよく、化学反応性が高いと考えられたが、PVA のケン化度の違いにより、ウレタン及びユリアの生成量に大きな違いが見られなかった。SBR 添加量の少ない接着層は、より多くの PVA 及び pMDI を含有するため、ウレタンとユリアの生成量が多く、6 日間後硬化した接着強度は高い値を示した。サンプルの保管湿度が接着層の化学構造及び物性に与える影響は顕著であった。乾燥条件で保管された接着層は、ウレタン及びユリアの生成量が少なく (Fig. 2)、接着強度も低かった。

第 5 章ではイソシアネート基の環化反応とウレタンの生成反応について検討した。FT-IR の結果により、薄い API 接着剤フィルムの中に二量体がわずかに生成したことが確認された。pMDI-セルロース粉末の反応物、PVA-pMDI の反応物を分析したが、この二つのウレタン結合は、同じ系内に存在すれば分離ができないことが分かった。従って现阶段では木材と pMDI の反応が起きているかは不明である。

以上のように本研究は API 接着剤で接着した接着層の化学構造分析を行い、その反応機構について新しい知見を数多く得ることができた。学術上応用上寄与するところが少なくないため、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。

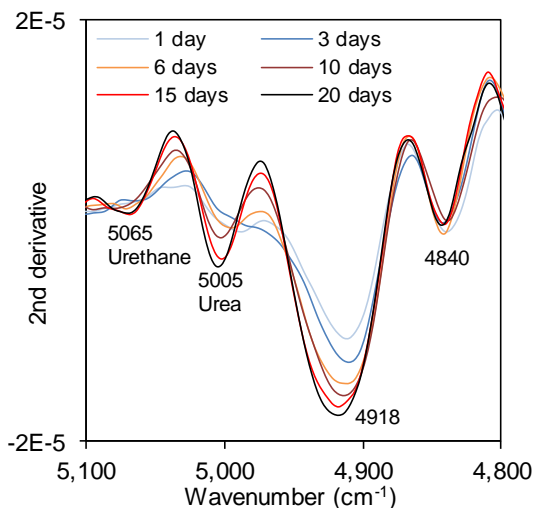


Fig. 1. 2<sup>nd</sup> derivative spectra of glue-line.

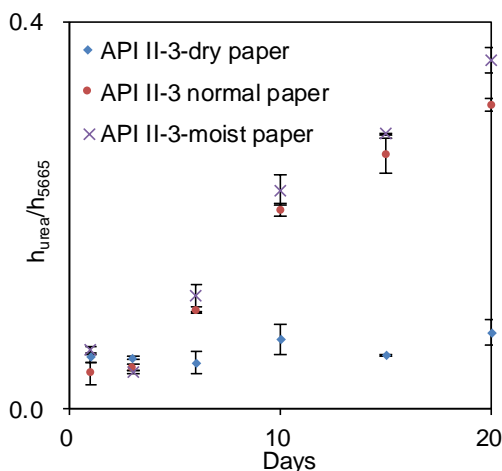


Fig. 2. Urea generations in glue-lines.