

交付番号	23-II-04
------	----------

令和 6年 6月 26日

朝日ウッドテック財団研究助成事業
2023年度 研究成果報告書

報告者

所属機関	京都大学大学院 農学研究科
職名	博士後期課程
氏名	酒井俊佑

研究課題

スクロースと p -トルエンスルホン酸のプレポリマーを接着剤に用いた
パーティクルボードの開発

研究期間

2023年4月1日 ~ 2024年3月31
日

[記入上の注意]

- ・この「研究成果報告書」は、当財団でとりまとめ、Webサイトや印刷物等で公表する予定です。
- ・報告書はA4判（横書き）4枚程度にまとめ、必要に応じて図表等を挿入してください。
- ・本助成金による研究の発表論文（発表予定を含む。）の別刷り又は作成した資料がありましたら、添付してください。

1 研究の背景と目的

近年、脱化石資源の観点から、バイオマスを主原料とする天然系接着剤への関心が高まっている。その中で、糖類のスクロースを接着剤として用いる研究が多く行われている。筆者らはこれまでに、スクロースに対してクエン酸 (CA) やリン酸二水素アンモニウム (ADP) を混合すると木材用接着剤として利用できることを報告した。これらは、スクロースの酸分解生成物が加熱により高分子化することを利用したもので、水に溶解して直接接着剤として利用できる。しかし、硬化温度が高いことや酸の添加量が多いこと、さらには接着剤塗布量が多いために接着剤塗布後の乾燥工程が必要であることが課題であった。

そこで筆者らは現在、p-トルエンスルホン酸 (PTSA) をスクロースの添加剤とし、パーティクルボード用の接着剤として利用する研究を進めている。PTSA は酸触媒として工業的に広く用いられており、糖類から樹脂の原料を生成するための触媒として効果的とされている。これまでの研究で、スクロース/PTSA 混合物の熱特性や加熱硬化物の熱水不溶性を測定したところ、スクロースに対する PTSA の添加量は 5wt% が最適であり、120~130℃の加熱で急激に変性・固化する反応が見られた。しかし、接着剤の動的粘弾性など詳細な硬化挙動に関する検討は不十分であった。さらに、パーティクルボードの製造では、チップに接着剤を塗布後、一旦乾燥させる必要があった。一般的なパーティクルボードの製造では、チップに合成系接着剤を塗布後、そのまま熱圧を行っていることから、スクロースを用いた天然系接着剤の利用を考えると、接着剤塗布後の乾燥が不要な製造方法を検討することが望まれる。

そこで本研究では①動的粘弾性測定によるスクロース/PTSA 混合水溶液の詳細な硬化挙動の検討、②スクロース/PTSA のプレポリマーの調製方法およびパーティクルボード用接着剤への適応性の検討、を行うことにより、塗布後のチップの乾燥を省略可能とするパーティクルボード製造のための基礎的な知見を求めることとした。

2 研究方法・研究内容

① 接着剤の動的粘弾性測定

スクロース/PTSA 接着剤の動的粘弾性の比較として、CA および ADP を用いた場合と、フェノール樹脂を用いた。表 1 に示す条件で各種混合水溶液を調製した。フェノール樹脂は(株)オーシカ製ディア

表 1. 各種水溶液の調製条件

混合水溶液	重量混合比	溶液濃度
スクロース/PTSA	100 : 0 - 85 : 15	
スクロース/ADP	90 : 10	50 wt%
スクロース/CA	75 : 25	

ノール B-1370 (固形分：約 50 wt%) を使用した。厚さ 0.8 mm のガラス繊維ろ紙 (ADVANTEC GA-200) を 40 mm × 3 mm (約 0.02 g) の短冊状に裁断し、オーブンで全乾させた。これに水溶液または樹脂を約 0.2 g 含浸させたものを試料とした。装置は IT 計測制御(株)製 DVA-200 を使用し、測定条件は大気雰囲気下、昇温速度 10℃/分で室温から 250℃まで、周波数 10 Hz の引張モードで行った。

② スクロース/PTSA プレポリマーの調製およびパーティクルボードの製造

沸騰水を用いてスクロースの飽和水溶液を調製し、PTSA を投入した。スクロースと PTSA の重量混合比は 95 : 5 とした。投入後、5~20 分攪拌しながら煮沸処理を行い、プレポリマーを得た (図 1)。プレポリマーの基礎的な性状として、100℃ および 20℃ における濃度、粘度、pH を測定した。PB の製造では、リサイクルチップに固形分重量比で 20 wt% のプレポリマーをスプレー塗布した。塗布の際、スプレーガンのカップを 90℃ で湯せんし、ノズル部分をフレキシブルヒーター

で約 70 °C に加温しながらスプレー塗布した。その後、直ちにマットを成形して 200 °C で 10 分間熱圧し、寸法 300 × 300 × 9 mm、目標密度 0.8 g/cm³ の PB を得た。JISA 5908 に準拠し、曲げ試験、はく離試験、吸水厚さ膨張率試験を行った。比較として、従来の製造方法である、接着剤水溶液を直接塗布後、チップの乾燥を行ったパーティクルボードも製造した。

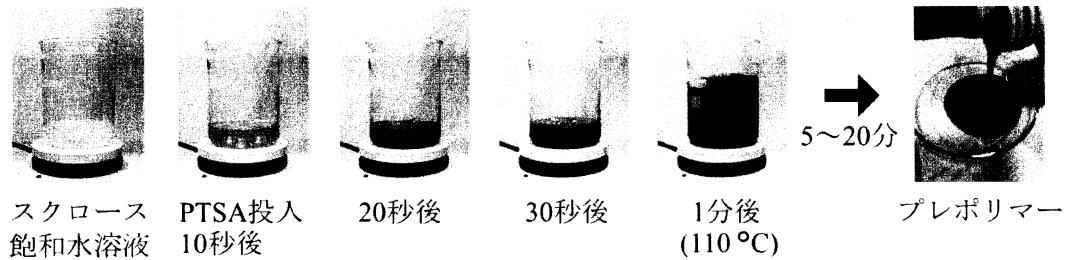


図 1 プレポリマーの調製

3 研究成果

① 動的粘弾性

図 2 に、各種接着剤を含浸した試料の貯蔵弾性率 (E') を示す。スクロース/PTSA の硬化挙動は、混合比に関わらずほぼ同様であった。 E' は、110 °C 付近から上昇し始め、120 °C から 145 °C にかけて急上昇し、その後緩やかに上昇した。損失弾性率 (E'') および損失正接 ($\tan\delta$) は、それぞれ 140 °C および 135 °C にピークが認められた。これらは、スクロースの脱水縮合を伴う硬化反応によるものと考えられた。145 °C 以降も E' は増加し続けることから、十分な硬化に至るにはさらに加熱が必要であることが示唆された。

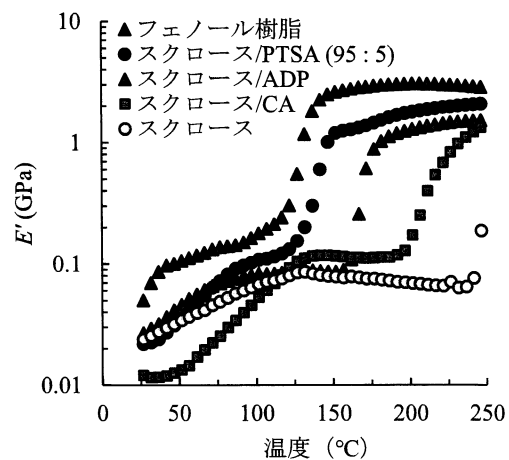


図 2 各種接着剤の貯蔵弾性率 (E')

スクロース/PTSA の硬化挙動は、フェノール樹脂の硬化挙動と類似していることが認められた。また、スクロースに添加した酸の種類によって、 E' が上昇する温度に明確な差が見られた。ADP および CA の場合、 E' は 160 °C および 190 °C から上昇した。すなわち、PTSA を用いた場合、ADP や CA よりも低温からスクロースの硬化が生じることが明らかになった。

② プレポリマーの性状

表 2 に、各プレポリマーの基礎的性状を示す。プレポリマーの濃度は 88 ~ 93 wt% であった。pH は、煮沸時間による顕著な差は見られなかった。粘度は、煮沸時間が長くなるにつれて上昇した。20 °C の場合の粘度は、調製

表 2 各プレポリマーの基礎的性状

煮沸時間 (分)	5	10	15	20	
濃度 (wt%)	88	90	92	93	
pH	0.42	0.44	0.45	0.47	
粘度 (mPa·s)	100 °C	81	133	344	507
	20 °C	7619	23727	65215	86187

直後である 100 °C の場合の約 100~160 倍の値を示した。このため、プレポリマーを調製後、塗布装置を加温しながら塗布する必要があることが分かった。

そこで、リボンヒーターやカップの湯せんを併用し塗布方法の改善を行い、パーティクルボードを製造したところ、いずれのプレポリマーを用いても熱圧時のパンクは確認されなかった。物性試験結果の一例として、図3に、各プレポリマーを用いたパーティクルボードの曲げ強さ（MOR）、曲げヤング係数（MOE）を示す。MORは16～18 MPaとなり、煮沸時間による顕著な差は見られなかった。従来の製造方法である、水溶液を塗布しチップの乾燥を行った場合の曲げ性能と比較すると、MORは同程度であり、MOEはやや低い結果となった。はく離強さは1.1～1.4 MPa、吸水厚さ膨張率は21～27 %の値を示した。

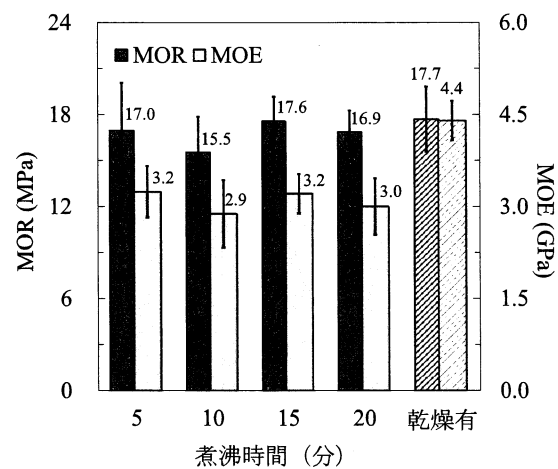


図3 各プレポリマーを用いたパーティクルボードのMOR、MOE

4 研究成果の活用と今後の見通し

本研究では、スクロースとPTSAからなる天然系接着剤の詳細な硬化挙動を明らかにするとともに、この接着剤を用いたパーティクルボードの実用化に向けた製造方法を検討した。得られた結果は以下のとおりである。

- スクロース/PTSA接着剤の粘弾性挙動は、フェノール樹脂の粘弾性挙動と類似していた。
- スクロース/PTSA接着剤は、クエン酸やリン酸二水素アンモニウムを用いた場合よりも少ない添加量かつ低い温度でスクロースの硬化が生じた。
- スクロース/PTSA混合水溶液をプレポリマー化することにより、塗布後の乾燥工程なしでPBを製造できることができた。

以上の結果から、スクロース/PTSA接着剤の詳細な硬化挙動やプレポリマー化方法に関する基礎的な知見を得ることが出来た。今後は、プレポリマーの化学構造解析や分子量測定など、反応機構に関する幅広い分析を行うことによって、更なる高性能化・省エネルギー化を目指した研究を進める予定である。

主な発表論文等

投稿論文

1. Shunsuke Sakai, Shuoye Chen, Miyuki Matsuo-Ueda, Kenji Umemura, "Curing Behavior of Sucrose with *p*-Toluenesulfonic Acid", *Polymers*, 15, 23,4592, 2023 <https://doi.org/10.3390/polym15234592>

学会発表

1. Shunsuke Sakai, Shuoye Chen, Miyuki Matsuo-Ueda, Kenji Umemura, "Development of a Sucrose-based Adhesive for Wood-based Materials: Curing Behavior of Sucrose with *p*-toluenesulfonic Acid", Workshop on Biodiversity: Genetic Resources and Innovative Bioresources Technology for Future Sustainable Use of Biodiversity, インドネシア ボゴール, 2023年11月 (ポスター発表)
2. 酒井俊佑、陳碩也、松尾美幸、梅村研二、「動的粘弾性測定によるスクロース/*p*-トルエンスルホン酸接着剤の硬化挙動の検討」、第74回日本木材学会大会、I13-06-1630、京都、2024年3月 (口頭発表)