

安全・安心な木材接着技術*

梅村 研二**

1. はじめに

私達の周りには、テーブル、食器棚、椅子、机、本棚など木材を利用した様々な製品があります。ホームセンターなどでは自分で組み立てる木製品も多く売られ、チャレンジされた方も多いと思います。また、木材は建物の柱や壁などの構造部材、鴨居や手すりなどの造作用部材としても多く使われています。このような身の回りの木材製品をよく見ると、木材をそのまま使っていることは少なく、木材同士を接いでいたり、幾層にも積層されていたり、細かな木片の集まりであったりすることが分かります。例えば、カラーボックスの裏側を見ると、細かな木片から出来ていることが分かると思います。この様な、ある一定寸法の木片を接着剤によって接着成型している材料のことを一般に木質材料と言います。木質材料には様々な種類があり、その用途に合わせて色々な接着剤が使われています。そのため、接着剤は木質材料にとって必要不可欠な役割を果たしていると言えます。ここでは、木材接着の基礎や接着剤の現状について概観するとともに、安全・安心な木材接着技術を目指した最新の研究成果について紹介します。

2. 木材の接着とは？

2.1 木材接着の基礎

日本工業規格 (JIS) によると、接着とは「接着剤を媒体とし、化学的もしくは物理的な力またはその両者によって二つの面が結合した状態」と規定され、接着剤とは「物体の間に介在することによって物体を結合することのできる物質」と定められています¹⁾。一般に、接着する際には接着剤が①液体であること、②被着材表面をよく濡らすこと、③固化することの三要素が必要であると言われています。木材に接着剤

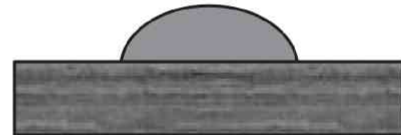


図1. 液滴の形成

を滴下すると、接着剤は図1のような液滴を形成します。この液滴の形状は、木材表面と接着剤の性状によって球状のようになる場合や薄く濡れ広がるようになる場合があります。良好な接着を行う場合には、薄く濡れ広がるような状態となることが良いとされています。

一概に接着剤といっても、金属、プラスチック、木材といった被着材によって使用する種類が異なり、接着機構も異なります。木材接着での接着機構には、比接着説や機械的接着説をはじめとした諸説が提唱されています。比接着説とは、接着剤と被着材とが分子間力や化学結合により接着し、強度が発現するという説です。一方、機械的接着説とは接着剤が被着材表面のマクロまたはミクロな空隙に進入固化し、錨を打ち込んだような構造が形成されて接着強度が発現するという説です。木材や繊維、紙などの多孔質材料の場合、このような現象が少なからず起こります。しかし、実際の接着では一つの説で単純に説明することはできず、諸説が複合的に作用していると考えられています。

木材を接着剤で接着した接着層部分では、模式的に図2のような5つの力が働いているとされています。これはファイブリンク説と言われており、接着剤の凝集力や界面の結合力、木材の凝集力から

* 本稿は第9回生存圏研究所公開講演会(2012年10月21日開催)講演要旨に加筆・修正を行ったものである。

** 〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所循環材料創成分野。

E-mail: umemura@rish.kyoto-u.ac.jp

ます。これはファイブリンク説と言われており、接着剤の凝集力や界面の結合力、木材の凝集力から構成されています。外部から力が加わった場合、これらのうち最も弱い部分で破壊が生じます。もし、接着剤の凝集力や界面の結合力が木材の凝集力よりも強い場合、木材が破壊することになります。このことは良好な接着が形成されていることを意味し、接着剤はその役割を果たしていることとなります。木材を接着する際に影響を及ぼす因子を大別すると、①木材に関する因子、②接着剤に関する因子、③接着工程に関する因子が上げられます。詳細は省略しますが、十分な接着性能を得るためには、被着材となる木材や接着剤の特徴を理解し、最適な組合せを選択した上で、適切な方法で接着する必要があります。

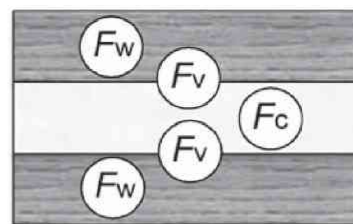


図2. ファイブリンク説
 F_w ・・・木材の凝集力
 F_v ・・・界面の結合力
 F_c ・・・接着剤の凝集力

2.2 接着剤の種類

日本接着剤工業会の統計によると、昨年の日本での接着剤生産量は約84万トンであり、用途別出荷量では木材関連分野が約30%を占め、他の分野に比べて最も多くの接着剤を使用しています²⁾。木材用接着剤には、表1に示すようにホルムアルデヒド系をはじめとした様々な種類があります。ホルムアルデヒド系樹脂は、木材用接着剤のなかで最も多量に使われている接着剤で、ユリア樹脂やメラミン・ユリア樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂などがありますが、いずれの場合も合成する際にホルムアルデヒドという化合物を使用します。一昔前、このホルムアルデヒドはシックハウス症候群の原因物質の一つとして社会問題となりました。建築物や住宅に使われる建材、家具などにはホルムアルデヒド系接着剤を使った木質材料が多く使われ、そこから遊離したホルム

表1. 主な木材用接着剤

合成系接着剤	熱硬化性樹脂	ホルムアルデヒド系樹脂	ユリア樹脂
			メラミン・ユリア樹脂
			フェノール樹脂
			レゾルシノール樹脂
		エポキシ樹脂	
		ウレタン樹脂	
	熱可塑性樹脂	酢酸ビニル樹脂エマルジョン (PVAc)	
		エチレン・酢ビ共重合樹脂 (EVA)	
		アクリル樹脂系	
		シアノアクリレート系	
	複合系樹脂	水性高分子・イソシアネート系 (API)	
		α -オレフィン・無水マレイン酸樹脂	
合成ゴム系	クロロプレン系		

アルデヒドが室内に放散されて、人体に悪影響を及ぼすというものです。しかし、最近では接着剤の改良が進み、木質材料からのホルムアルデヒド放散は非常に低く抑えられています。2003年にはJISやJASの木質材料に対するホルムアルデヒド放散区分の表示が変更されるとともに、それ以前よりも放散量の低い等級 (F☆☆☆☆) が制定されました。最近の木質材料は、このF☆☆☆☆の製品が増える傾向にあり、パーティクルボードでは生産量の80%以上がF☆☆☆☆製品となっています。

一方、木質材料からのホルムアルデヒド放散を無くするため、ホルムアルデヒドを含まない接着剤の利用も進んでいます。例えば、パーティクルボードでは、ポリメリックMDIと呼ばれるイソシアネート化合物を接着剤として使うことがあります。この接着剤の特徴として、(1)ホルムアルデヒドを含まない、(2)基材含水率の許容範囲が広い、(3)使用樹脂量が少ない、(4)優れた物性が得られる、(5)基材適応範囲が広い、(6)ホルムアルデヒド系樹脂の反応促進や改質が可能であるといったことが上げられます。また、ポリメリックMDIは水性高分子-イソシアネート系接着剤の架橋剤にも使われており、集成材用の接着剤としても使われています。

3. 接着剤の原料と脱化石資源化

近年の木材用接着剤には化学工業の進歩に伴って多くの合成樹脂が使われています。合成樹脂は、接着性能はもちろんのこと、作業性や経済性にも非常に優れています。したがって、当面は合成樹脂が接着剤として使われ続けると考えられます。表2は、現在主に使用されている接着剤の原料について示したものです。表から分かるように、接着剤原料の多くは原油（ナフサ）を分解して得られる各種炭化水素を出発原料としています。また、天然ガスからはホルムアルデヒドが合成されています。原油や天然ガスは一般に化石資源と呼ばれ、地質時代にかけて堆積した動植物などの死骸が地中に堆積し、長い年月をかけて変成されて出来たものです。最近の報告によると、石油や天然ガスの可採年数は、それぞれ42年と60年とされています³⁾。この数字の信頼性はともかく、これら化石資源は有限であるため、持続的な社会システムの構築には脱化石資源化が求められ、世界的に重要な課題となっています。

表2. 主な接着剤原料

資源	炭化水素	接着剤原料
原油（ナフサ）	エチレン	ポリビニルアルコール 酢酸ビニル スチレン
	プロピレン	フェノール アクリル酸 メタクリル酸メチル ビスフェノールA エピクロロヒドリン
	C ₄ 留分	ブチレン ブタジエン クロロプレン 無水マレイン酸
	芳香族化合物	フェノール レゾルシノール スチレン ジフェニルメタンジイソシアネート 無水マレイン酸
天然ガス	メタン	ホルムアルデヒド
水素+窒素	→アンモニア	尿素 メラミン

木材接着の分野でも脱化石資源化に向けた研究が着実に進んでいます。これまでの研究を大別すると、(1)フェノール系接着剤の原料の一部をタンニンやリグニンに置換するといった、既存合成樹脂接着剤における原料置換に関する研究、(2)タンパク系接着剤やデンプン系接着剤など、動植物由来の天然物質を原料に用いた接着剤に関する研究、(3)被着材に含まれる成分を接着成分として捉え、物理的、化学的処理によって一般的な接着剤を使わずに接着する研究、さらには(1)～(3)を組み合わせた研究などが挙げられます。

4. 既存天然接着剤とその特徴

前述した研究のうち、(1)や(2)は天然系接着剤として研究が進められています。図3に主な天然系接着剤を示します。天然系接着剤は大きく5つに分類することができます。さらに幾つかに分けることができます。このうち、瀝青質系を除いたものが動植物由来のいわゆるバイオマス为原料とした接着剤です。多糖類のなかで代表的なデンプンは、アミロースとアミロペクチンからなる高分子で、水と加熱すると糊化して接着剤となります。しかし木材用としては接着性が低いため、何らかの処理が必要です。これまで、熱的・化学的処理⁴⁾や合成樹脂との併用⁵⁻⁷⁾といった研究が報告されています。タンパク系には膠、大豆、カゼインなどが用いられてきました。タンパク質はアミノ酸がペプチド結合によって組み合わさった構造です。膠は、加熱するとゾルになり冷却するとゲルになる性質を有するため、それ自体を接着剤として使う

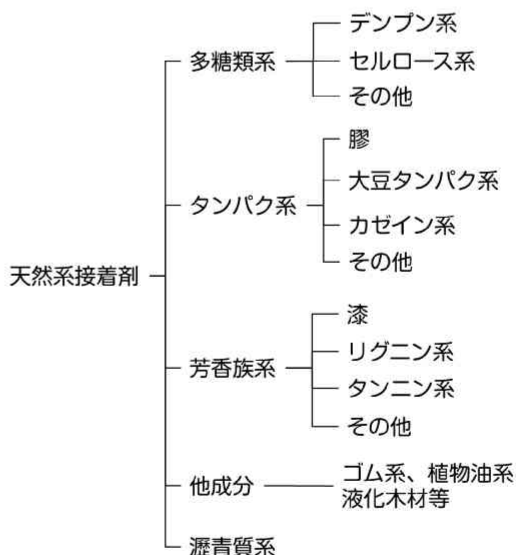


図3. 主な天然系接着剤

ことができます。また、大豆やカゼインはアルカリ塩を添加することによって水溶性を示すようになり、さらにカルシウム塩によって水不溶の硬化物になります。この性質を利用して大豆グルーやカゼイングルーが調製されてきました。既存のタンパク系接着剤は、常態接着性に優れていますが、水分や湿気の多い環境下での接着性はさほど高くなく、現状ではほとんど使われていません。最近では、大豆タンパクを化学変性して接着剤化する研究が多く報告され⁸⁻¹³⁾、アメリカでは実用化されています。芳香族系におけるリグニンは、フェノール性水酸基を有した非常に複雑な構造をもつ物質で、フェノール樹脂に使われているフェノールの代替原料として検討されることが多く、ホルムアルデヒドと反応させて接着剤化を試みる研究が数多く行われてきました^{14,15)}。ただし、良好な接着性能を得るためにはフェノール樹脂との併用といった何らかの方法が必要です。タンニンもリグニンと同様にフェノール性水酸基を有する物質ですが、リグニンに比べて反応性が高く、ホルムアルデヒドやアミン化合物との反応による接着剤化が検討されています¹⁶⁾。

このように、既存の天然系接着剤は様々な天然物を原料として利用していますが、優れた接着性を得るためには化石資源由来の化合物を加えることが多くの場合に必要とされてきました。すなわち、これまでの研究では化石資源に依存した研究手法であったと言えます。しかし将来的な観点からすると、化石資源に依存することをできる限り控え、非化石資源のみで接着剤を構成することが望ましいと考えられます。さらに、非化石資源由来物であっても人体や環境への負荷が大きな化合物は使用を避けるべきでしょう。そこで、これらを前提条件として現在進められている研究開発例を以下に紹介します。

5. クエン酸を利用した新しい接着技術

5.1 クエン酸とは？

クエン酸はレモンなどの柑橘系植物に多く含まれ、図4に示すようなポリカルボン酸です。工業的にはデンプンや糖を微生物で発酵させて生産されています。常温では無色または白色の固体で、水に容易に溶けて水溶液は弱酸性を示します。世界の年間総生産量は推定で140万トンとされ¹⁷⁾、酸味料として食品に多用されるほか、合成樹脂の可塑剤、起泡抑制剤、ビタミンC安定化剤、去痰薬など様々な用途で利用されています¹⁸⁾。クエン酸のカルボキシル基は水酸基と

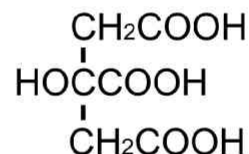


図4. クエン酸の化学構造

容易にエステル結合を形成するため、リグノセルロースに対して利用した研究が既に幾つか報告されています。例えば、ジュート繊維に触媒と共にクエン酸を含浸させて140℃で熱処理すると、エステル結合や架橋の形成によって繊維特性が変化することが報告されています¹⁹⁾。また、木片にクエン酸と触媒を含浸させて140℃で処理すると寸法安定性^{20,21)}や耐朽性²²⁾が向上することも報告されています。近年、我々の研究グループでは、このクエン酸が木材用接着剤として利用できることを新たに見出し²³⁾、研究を進めています²⁴⁻²⁷⁾。

5.2 木質成形体の作成

クエン酸を用いた木質成形体の作成では、リグノセルロース粉末とクエン酸粉末を所定の割合で混合し、その粉末を金型に充填後、ホットプレスで熱圧します(図5)。その際、他の化合物の添加は一切必要としません。スギの木粉や樹皮粉末を用いた実験では、乾燥させたこれら粉末にクエン酸粉末を20wt%混合し、予熱した金型に充填後、180~200℃、4MPaで熱圧縮すると成形体を得られます(写真1)。これら成形体の曲げ強度を測定すると、

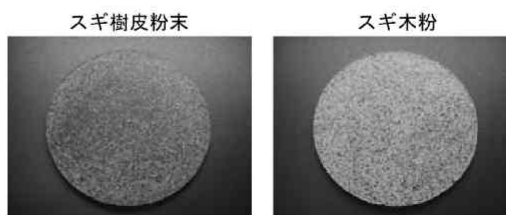


写真1. スギ樹皮およびスギ木粉成形体

樹皮粉末を用いた成形体では24 MPaの値を示し、木粉による成形体では40 MPa近い値が得られました。クエン酸を加えずに樹皮粉末や木粉のみで作成した成形体は非常に脆く、その値は0.7 MPaおよび1.4 MPaでした。したがって、クエン酸を加えることによって30倍前後の高い値を示すことが分かりました。衝撃性能を調べた結果でも、木粉とクエン酸による成形体で1.17 kJ/m²の値を示し、クエン酸を加えない成形体の4倍以上高い値であることが分かりました。さらに、耐水性を検討するために煮沸繰り返し処理（沸騰水4時間浸漬→60°Cで20時間乾燥→沸騰水4時間浸漬）を行ったところ、処理後も成形体の形状が維持され、良好な耐水性を示すことが確認されました。このように、スギの樹皮粉末や木粉にクエン酸を添加して熱圧するだけで強度や耐水性に優れた成形体を得られることが明らかとなりました。

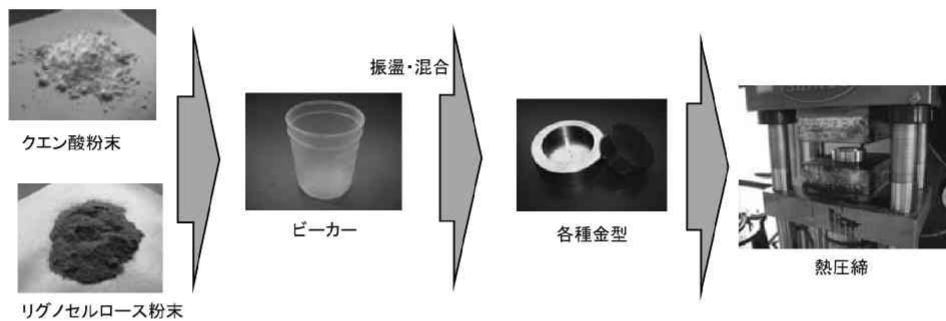


図5. 木質成形体の製造方法

5.3 クエン酸の役割

化学的な知見を得るために、煮沸繰り返し処理後の試験片を用いてFT-IR分析を行いました。その結果、木粉のスペクトルと比較すると、クエン酸による成形体では1732cm⁻¹付近のピークが大きいことが分かりました。このピークはエステル結合由来のカルボニル基と帰属されることから、クエン酸由来のカルボキシル基が木粉中の水酸基と反応してエステル結合を形成していることが推察されました。すなわち、クエン酸と木粉を熱圧成型すると、クエン酸が木材同士を化学的に接着し、その結果、優れた物性が発現したと考えられました。前述したように、クエン酸はこれまでリグノセルロースの物性改善を目的とした架橋剤としての利用が検討されてきましたが、本研究によって接着剤としても利用可能であることが明らかとなりました。

5.4 パーティクルボードの作成

次に、クエン酸の接着技術をパーティクルボードに応用することを考えました。パーティクルは木粉に比べると形状が大きく接着面積が小さくなるので、エステル結合を形成し易い物質としてスクロースの添加を試みました。スクロースはサトウキビなどの植物から得られ、砂糖の主成分としてよ



図6. パーティクルボードの製造方法

く知られており、安全性が高く水に容易に溶けます。一般に、パーティクルボードは液状接着剤を噴霧してパーティクルに塗布し、マットを形成後、熱圧して製造されます。そこで、ここでは所定量のクエン酸とスクロースを水に溶かし、この水溶液を接着剤としました。パーティクルにこの水溶液を噴霧塗布し、マットを形成後、ホットプレスによってボードを作成しました(図6)。得られたボードはクエン酸やスクロースの熱変性により茶褐色を示しました(写真2)。

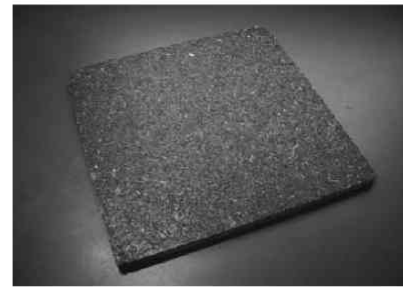


写真2. パーティクルボード

クエン酸とスクロースとの混合比が物性に及ぼす影響を検討したところ、クエン酸だけでもボードを製造することができました。しかし、スクロースを加えると力学的性質や耐水性といったボード物性が向上することが認められ、クエン酸とスクロースとの混合比が25:75で最も優れた物性を示すことが分かりました。スクロースだけでもボードはできますが、耐水性が極めて低い結果となりました。この他、添加量の影響を検討したところ、マット含水率を下げるなど製造条件を変えることで20wt%の添加量でJIS規格とほぼ同等のボードができることが見出されました。クエン酸を主原料とした接着剤はこれまでに例が無く、多くの検討課題があります。しかし、安全性が高く、比較的優れた性能を発現することから、現在、新しい接着剤として開発を進めています。

6. おわりに

木材接着の基礎や現状、さらには最近の研究について紹介しました。木材を材料として使う場合、接着は非常に重要な問題です。なぜなら、使用する接着剤によって材料物性が変わるだけでなく、耐久性にも大きく影響するためです。昨今の世界的な資源問題や環境問題を背景に、木材接着もより安全・安心な技術開発が求められ、様々な研究が行われています。ここで紹介したクエン酸による接着技術もその一つですが、近い将来、これまでとは全く違う接着技術を使った製品が生まれるかもしれません。

参考文献

- 1) 日本工業規格 (JIS) K 6800
- 2) 日本接着剤工業会HP, <http://www.jaia.gr.jp/statistics/>
- 3) 経済産業省資源エネルギー庁編：日本のエネルギー、p.14 (2010)
- 4) Pan Z., Cathcart A., Wang D.: *Ind. Crops Prod.*, 22(3), 233-240 (2005)
- 5) Desai S.D., Patel J.V., Sinha V.K.: *Int. J. Adhes. Adhes.*, 23(5), 393-399 (2003)
- 6) Imam S.H., Mao L., Chen L. et al.: *Starch-Starke*, 51(6), 225-229 (1999)
- 7) Turunen M., Alvilä L., Pakkanen T.T., et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 88(2), 582-588 (2003)
- 8) Huang J., Li K.C.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85(1), 63-70 (2008)
- 9) Zhang Z.H., Hua Y.F.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84(9), 853-857 (2007)
- 10) Leiva P., Ciannone E., Ruseckaite R.A. et al.: *J. Appl. Polym. Sci.* 106(2), 1301-1306 (2007)
- 11) Yang I., Kuo M.L., Myers D.J. et al.: *J. Wood Sci.*, 52(6), 503-508 (2006)
- 12) Liu Y., Li K.C.: *Int. J. Adhes. Adhes.*, 27(1), 59-67 (2007)
- 13) Wescott J.M., Frihart C.R., Traska A.E., *J. Adhes. Sci. Technol.*, 20(8), 859-873 (2006)
- 14) Pizzi A., "Advanced Wood Adhesives Technology", Marcel Dekker Inc. (1994)
- 15) Pizzi A., "Wood Adhesives Chemistry and Technology Vol.1", Marcel Dekker Inc. (1983)
- 16) Pizzi A.: *J. Adhes. Sci. Technol.*, 20(8), 829-846 (2006)

- 17) 宮崎寿子, 奥野美智子, 月刊フードケミカル, 5, 22-24 (2008)
- 18) 日本化学会編, 化学便覧第6版応用化学編II, 丸善, 東京 (2003) p.1612
- 19) P. Ghosh et al., J. Polym. Mater., 12, 297-305 (1995)
- 20) Sandra Bischof Vukusic et al., Holzforschung, 60, 439-444 (2006)
- 21) Bogoslav Šefc et al., Drvna Industrija, 60(1), 23-26 (2009)
- 22) Radovan Despot et al., Drvna Industrija, 59(2), 55-59 (2008)
- 23) 梅村研二 : PCT/JP2009/062182 (2009)
- 24) K. Umemura, T. Ueda, S. Kawai: J Wood Sci. 58(1). 38-45 (2012)
- 25) K. Umemura, T. Ueda, S. S. Munawar, S. Kawai: J. Appl. Polym. Sci., Vol.123 (4), 1991-1996 (2012)
- 26) K. Umemura, T. Ueda, S. Kawai: Forest Prod. J., 62 (1), 63-68 (2012)
- 27) K. Umemura, O. Sugihara, S. Kawai: J. Wood Sci. 59(3), 203-208 (2013)