

## 論文

## 絹タンパクを用いた木材用接着剤の開発

瓦田研介\*<sup>1)</sup> 飯田孝彦\*<sup>1)</sup> 近江正陽\*<sup>2)</sup> 富永洋司\*<sup>2)</sup> 福田清春\*<sup>2)</sup>

Development of new natural wood adhesives using silk protein

Kensuke KAWARADA, Takahiko IIDA, Masaharu OHMI, Hiroshi TOMINAGA and Kiyoharu FUKUDA

**Abstract** We carried out compressive shear tests and characterization analysis of the film prepared from EIC and SF to explore the possibility of utilizing silk fibroin (SF) as a wood adhesive and to improve the water durability of the SF by adding an aqueous emulsion-type isocyanate resin (EIC). The bond strength of SF in air dry conditions was 6.1MPa and that of SF in wet conditions (immersion in 30°C water for 3 hours) was 5.7MPa. The bond strength was modified with an increase in the EIC/SF ratios, although wood failure in all specimens were less than 10% with immersion of the specimens in 60°C hot water for 3 hours. The results of tensile test of EIC/SF films suggested that the lower wood failure was caused by a decrease in the cohesion force of the adhesive layer through a sorption of water. The glass transition temperature of EIC/SF films shifted to a lower temperature and the thermal expansion coefficient increased as the EIC/SF ratio increased. Consequently, the crystal formation of silk fibroin including silk II formation serves as the hard segment of the EIC/SF films and EIC that reacted with water or polyols included in denatured EIC serves as the soft segment.

**Keywords** Silk fibroin, Wood adhesive, Isocyanate resin, Bond strength

## 1. はじめに

近年, 木材用接着剤から放散されるホルムアルデヒドは, 人体へ悪影響を及ぼす室内空気汚染物質の一つとして広く認識されるようになった。そのため, 非ホルムアルデヒド系接着剤に注目が集まっている。非ホルムアルデヒド系接着剤としてゼラチンや大豆などのタンパク質を用いた木材用接着剤が古くから使用されている。一般的にタンパク質系接着剤は乾燥時では優れた接着性を有しているが, 合成接着剤に比べて耐水性に劣ることが知られている。たとえば, 蒲生らはポリメリック MDI (4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) を加えることで大豆タンパク接着剤の耐水性が向上することを報告している<sup>1)</sup>。

一方, 絹タンパクは主にセリシンとフィブロインから構成された天然のタンパク質である。高濃度塩化カルシウム溶液と希薄エタノール溶液の混合液に絹フィブロイン (SF) を溶解し, 透析で中性塩とエタノールを取り除くことにより, SF 水溶液を調製することが可能である。SF 水溶液から適切に得られた膜は力学的強度に優れており<sup>2)</sup>, 機能性材料への開

発が進められている。さらに, SF 溶液はくず繭や絹廃棄物から調製することが可能であり, SF の新しい用途開発は, 天然高分子の有効利用に貢献できる。

そこで, 本研究では, 新規の木材用接着剤として, 絹フィブロイン (SF) を用いた木材接着の可能性について探ることを目的とした。さらに, ヘキサメチレンジイソシアネートを主成分とするエマルジョンタイプのイソシアネート (EIC) を添加することによる SF の耐水性の向上について検討した。EIC は水溶性であることから, 通常トルエンやアセトンなどの揮発性有機化合物に溶解するポリメリック MDI に比べて, 環境に及ぼす負荷が少ない。SF 及び EIC/SF 接着剤の接着性は, 圧縮せん断試験によって評価した。接着層の力学的特性を検討するため, SF 及び EIC から調製したフィルムについて, 静的引張り試験, 動的機械分析 (DMA), 及び熱機械分析 (TMA) を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材料

絹フィブロイン (SF) は, 公称分子量 10,000 に調製した粉末 ((株) アイエス興産製) を使用した。接着時には, 20% 水溶液として用いた。EIC は変性ヘキサメチレンジイソシアネ

\*<sup>1)</sup> 資源環境科学グループ \*<sup>2)</sup> 東京農工大学農学部

ート(日本ポリウレタン工業株製, NCO 含量 16.4%)を用いた。

2.2 圧縮せん断接着力試験

木材試料は, 2 (放射方向) × 3 (繊維方向) × 1 (接線方向)cm のカバ材 (*Betula Maximowicziana*) の心材を用いた。木材試料の含水率と気乾密度はそれぞれ 7.8%, 0.67g/cm<sup>3</sup> であった。SF に対する EIC の固形分の比 (EIC/SF) として, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 となるように 50%EIC 溶液を SF 溶液に加えた。混合溶液を強くかくはんした後に, 素早くカバ材に塗布した。柁目面に接着面積が 2cm × 2.5cm となるように SF を塗布した。塗布量は約 190g/m<sup>2</sup> とした。SF 及び EIC を塗布した木材試料は, 0.98MPa で圧縮し, 105 で 2 時間加熱した。その後, 室温下で 15 時間圧縮した。圧縮後の試料は 23, 50% RH で養生した。圧縮せん断試験は, JIS K 6852 に準拠して行った。常態接着強さは 23, 50%RH の条件下でそのまま圧縮せん断試験を行った。耐水試験は試料を 30 の水中に 3 時間浸せきさせた後に圧縮せん断試験を行った。耐温水試験は, 60 の温水中に 3 時間浸せきさせた後に圧縮せん断試験を行った。

2.3 EIC/SF フィルムの特性

SF と EIC の混液をシリコンフィルム上にキャストし, 室温下で 5 日間以上かけて硬化させ, EIC/SF フィルムを調製した。厚さ約 0.4mm のフィルム状試料を, 105 で 1 時間加熱処理して内部応力を緩和させた。含水率が EIC/SF フィルムの静的機械的特性に及ぼす影響について検討するために, 試料は 23, 100%RH 及び 50%RH 下で水分調整した。5 × 50 × 0.4 (厚さ) mm に切り出した EIC/SF フィルム試料を万能材料試験機 (Autograph AG-10TD, (株) 島津製作所製) を用いて, クロスヘッドのアップスピード 1mm/min, 試料長さ(つかみ間距離) 20mm として引張り試験を行い, 曲げ強さと曲げ弾性率を算出した。熱機械分析(TMA)は Thermo Plus/TMA (理学電気株製) の引張りモジュールを用いて行った。昇温速度を 5 /min とし, 室温から 130 まで昇温させた。また, 静的張力は 100mN/mm<sup>2</sup> とした。試料の膨張量を測定し, 熱膨張率を下式のように定義した。

$$\epsilon_{50-60} = (L_{60} - L_{50}) / (L_0 \times T) \quad (1)$$

ここで, L<sub>60</sub> と L<sub>50</sub> は, それぞれ 60 と 50 での試料の長さ, L<sub>0</sub> は室温での試料の元の長さ (1.5cm), T は L<sub>60</sub> と L<sub>50</sub> での温度変化を表す。

DMA は動的粘弾性測定装置 (VES-F-III, (株) 岩本製作所製) の引張りモードを用いた。測定には, 周波数 10Hz, 静的張力 6.4N として, 昇温速度 3 /min で - 50 から 270 まで昇温させ, 貯蔵引張り弾性率 (E') 及び tan を算出した。SF のみの場合 (すなわち EIC/SF=0) と EIC/SF=0.1 の場合は, フィルムが硬くて脆いために DMA 測定ができなかった。そこで, 測定試料は以下のようにして作成した。0.5 × 1 × 5cm のガラス繊維シートを SF あるいは EIC/SF 溶液中に浸せき

せ, ガラス繊維シートを室温で 5 日以上かけて硬化させ, 105 で 1 時間加熱して内部応力を除去した。ガラス繊維シート試料の E は相対値 E<sub>t</sub>/E<sub>0</sub> で評価した。ここで, E<sub>t</sub> は温度 t における E 値, E<sub>0</sub> は測定開始温度 (約-50 ) での E 値である。

3. 結果及び考察

3.1 圧縮せん断試験と木部破断率

EIC/SF 比が圧縮せん断接着強さに及ぼす影響を図 1 に示す。EIC/SF=0, すなわち, 絹フィブロインのみを用いた場合では常態接着強さは 6.1MPa, 耐水試験での接着強さは 5.7MPa であった。したがって, 30 の水中に浸せきさせただけでは, SF の接着力はあまり低下しないことがわかった。しかし, 耐温水試験での接着強さは, 常態試験や耐水試験での強さに比べてかなり減少した。一方, EIC/SF 比の増加にともない常態試験では圧縮せん断強さが増加した。また, 耐温水試験においても, EIC/SF 比の増加にともないせん断強さ

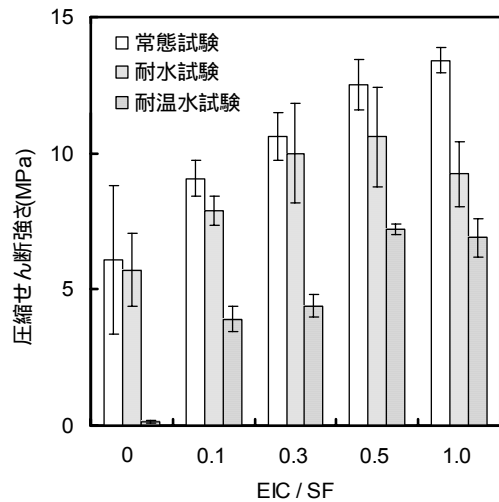


図1 絹フィブロイン(SF)及びエマルジョン型イソシアネート (EIC) の接着性

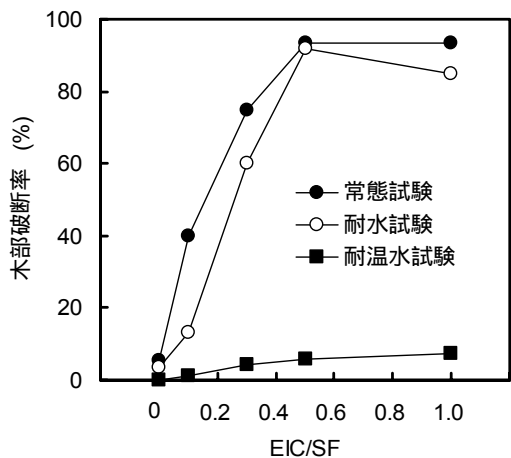


図2 圧縮せん断試験における木部破断率

が増加した。従って、EIC/SF=0.5 までは、EIC/SF 比の増加に伴い圧縮せん断接着強さは向上し、それ以上になると一定となることが考えられた。

EIC/SF比が木部破断率に及ぼす影響を図2に示す。木部破断率とは、圧縮せん断試験後の試験片の破断面を観察し、木部破壊の生じた面積を目視で求めて百分率で示したものである。EIC/SF=0の場合、すべての条件下で木部破断率は6%以下であった。常態試験及び耐水試験では、EIC/SF比が増加すると、木部破断率も増加した。特にEIC/SF = 0.5及び1.0では、木部破断率が85%を越えており、良好な接着性を示した。ところが、耐温水試験では、すべての試料において木部破断率は10%以下であった。したがって、耐温水試験では接着層の凝集破壊あるいは木材と接着層との界面での界面破壊が主な破壊形態であると推測された。

3.2 EIC/SF フィルムの引張り特性

SF と EIC で構成された接着層の特性を調べるために、気乾状態 (23 50%RH) 及び湿潤状態(23 100%RH)に調整した EIC/SF フィルムの引張り試験を行った。EIC/SF フィルムの引張り強さ試験の結果を図3に示す。気乾試料の含水率は4.5%であった。気乾での引張り強さは、EIC/SF = 0.1 にくらべて、EIC/SF=0.3 で引張り強さが増加し、その後は EIC/SF 比が増加しても引張り強さは一定となる傾向を示した。一方、湿潤状態でのすべての試料の引張り強さは、気乾状態での引張り強さよりも低下した。湿潤状態の EIC/SF フィルムの引張り強さは EIC/SF 比に関係なくほぼ同じ値であったため、EIC/SF 比は引張り強さには影響を及ぼさないことが考えられた。EIC/SF 比と引張り弾性率( $E_t$ )の関係を図4に示す。EIC/SF 比が大きくなると、 $E_t$ の値は小さくなった。また、湿潤状態での  $E_t$ は気乾状態に比べて大幅に低下した。水分がフィブリン分子間の結合を緩和するために SF 膜の静的力学

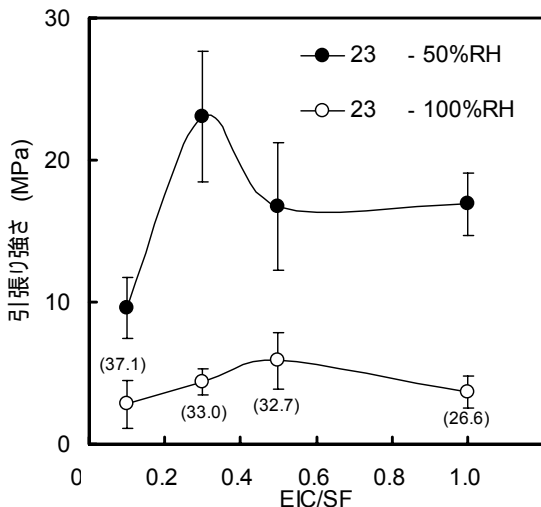


図3 EIC/SF フィルムの引張り強さ  
注：カッコ内は、23 -100%RH で養生したフィルムの含水率(%)を示す

的強度は低下し、さらに伸びが増加することが報告されている<sup>2)</sup>。従って、含水率の増加によって EIC/SF フィルムに含まれる絹フィブリン分子の凝集力が低下することが考えられた。これらの結果から、耐水試験にくらべて、より過酷な促進劣化試験である耐温水試験 (図2 参照) で試料の木部破断率が減少したのは、水の収着による接着層の凝集力低下が主な原因の一つであると推察された。ただし、接着メカニズムは複雑であり、接着層と木材界面での相互作用についても考慮する必要がある。

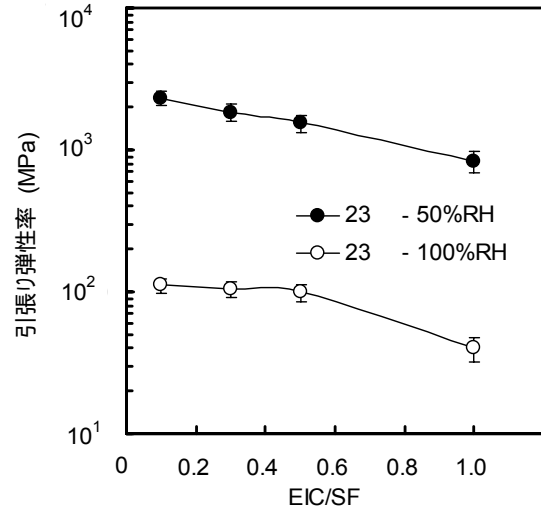


図4 EIC/SF フィルムの引張り弾性率

3.3 EIC/SF フィルムのキャラクターゼーション

EIC/SF フィルムの動的機械分析(DMA)結果を図5, 6に示す。EIC/SF=0, 0.1の  $E_t'/E_0'$  は170 付近から急激に低下し、 $\tan \delta$  は220 付近にピークを示した。馬越は、メタノール-水系で処理した絹フィブリンフィルムの DMA を行い、ランダムコイルで構成された非晶性フィブリン試料は  $\tan \delta$  が185 付近でピークを示し、メタノール-水処理により化した試料は230 付近に  $\tan \delta$  のショルダーを示すことを報告している<sup>3)</sup>。したがって、EIC/SF=0 は試料の調製中にラン

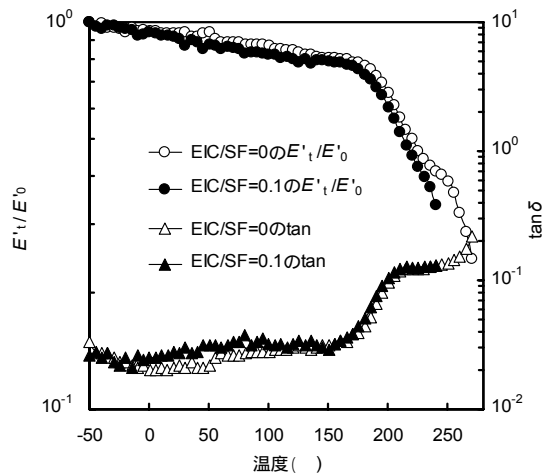


図5 EIC/SF = 0, 0.1 の動的粘弾性の温度依存曲線

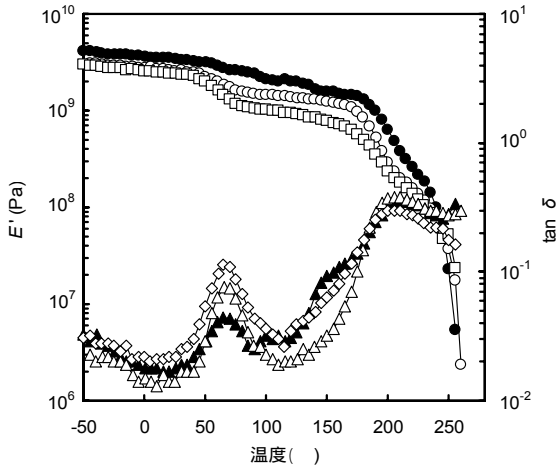


図6 EIC/SF フィルムの動的粘弾性の温度依存曲線  
 - - EIC/SF=0.3 の E', - - EIC/SF=0.5 の E'  
 - - EIC/SF=1.0 の E', - - EIC/SF=0.3 の tan  
 - - EIC/SF=0.5 の tan, - - EIC/SF=1.0 の tan

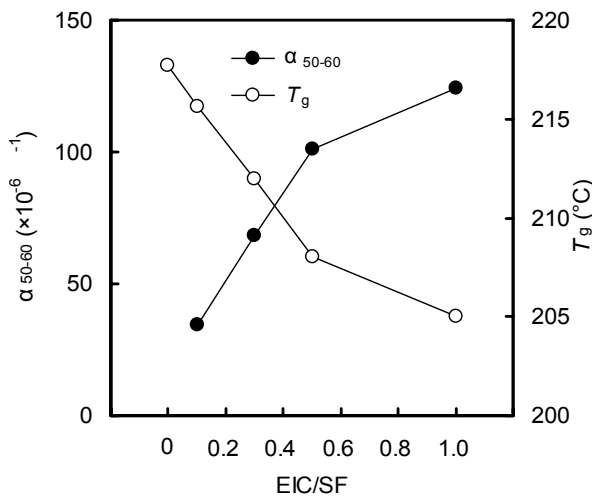


図7 EIC/SF 比がフィルムの熱膨張係数 ( $\alpha_{50-60}$ ) 及びガラス転移点 ( $T_g$ ) に及ぼす影響

ダムコイル構造から、より構造が安定した型への転移が起きた試料であると考えられる。次に、EIC/SF=0.3, 0.5, 1.0 の E は、170 付近から大きく低下する。tan は 65 付近に副分散を、205~215 に主分散があることをそれぞれ示している。EIC/SF=0 には、65 付近で tan のシャープなピークがないことから、65 の副分散は EIC 分子の運動に起因していると思われた。副分散の温度は耐温水試験での圧縮せん断接着強さ試験とほぼ同じ温度である。一般に、接着剤の主分散を示す温度域で接着強度の最大値を示すことが知られている。したがって、本研究では、副分散の温度域で接着層がより柔軟になったために、EIC/SF 比の増加に伴い耐温水試験での接着強度が向上したと思われた。

220 付近の tan のピークはガラス転移点( $T_g$ )に帰属できると思われる。EIC/SF 比が線膨張係数  $\alpha_{50-60}$  と  $T_g$  に及ぼす影響を図7に示す。EIC 量が増加すると、 $T_g$  は低温側へシフトし、 $\alpha_{50-60}$  は大きい値を示した。EIC/SF 比が増加すると主鎖のミクロブラウン運動が起きる温度である  $T_g$  が低温側へシフトしたことから、EIC/SF フィルム中では、絹フィブロインの silk II 型構造などを形成している結晶部分はハードセグメントを、水や変性 EIC に含まれるポリオール類に反応した EIC がソフトセグメントの役割を担っていると推測された。これらハードセグメント及びソフトセグメントの比率を調整することで、接着強度や耐久性などの設計が可能になると思われる。

4. まとめ

室内空気汚染物質の放散を抑制した非ホルムアルデヒド系接着剤として、天然タンパクである絹フィブロインを用いた木材接着の可能性について検討した。さらに、絹フィブロインの接着耐水性を向上させるため、エマルジョン型イソシアネートを添加した。その結果、絹フィブロインの圧縮せん断接着強さは、常態試験で 6.1MPa、耐水試験で 5.7MPa であった。この耐水試験結果は、JIS K 6804<sup>1994</sup>「酢酸ビニル樹脂エマルジョン木材接着剤」で規定された品質基準を満足することがわかった。しかし、試料を 60 の水中に 3 時間浸せさせた場合、接着強さは著しく低下した。したがって、絹フィブロイン単体で接着した木製品は、高度な耐水性を必要とするところでは使用できない。しかし、エマルジョン型イソシアネートの添加で耐水性が著しく向上し、高度な耐水性を必要とするところで使用可能となる。

エマルジョン型イソシアネートと絹フィブロインから調製したフィルムの引張り試験結果から、水の収着による接着層の凝集力の低下が木部破断率の低下の主な原因であると推察された。エマルジョン型イソシアネートと絹フィブロインで調製したフィルムの動的機械分析及び熱機械分析結果から、フィルム中では、絹フィブロインの silk II 型構造などを形成している結晶部分はハードセグメントを、水や変性 EIC に含まれるポリオール類に反応したイソシアネートがソフトセグメントの役割を担っていると推測された。

参考文献

- 1) 蒲生真郷: 接着情報, 7, 2-9 (1980).
- 2) 梁 傳信、平林 潔: 繊維学会誌, 46, 181-185 (1990).
- 3) 馬越 淳: 高分子論文集, 31, 765-770 (1974).

(原稿受付 平成 16 年 8 月 5 日)