

ポリクロロプレンの分子量，結晶化速度と 接着剤の性質について

迫 村 寿 男
中 沢 秀 昭
玉 野 信 夫
原 田 美 栄 子
中 村 互 志

Effect of Molecular Weight and Crystallization Rate of Polychloroprene on Its Adhesive Properties

Toshio Sakomura
Hideaki Nakazawa
Nobuo Tamano
Mieko Harada
Hiroshi Nakamura

Adhesives were prepared by use of six types of polychloroprene which had different molecular weight and crystallization rate and their physical properties were evaluated in order to clarify the effect of molecular weight and crystallization rate of polymers on adhesive properties.

The results were summarized as follows:

- 1) There exists linear relationship between molecular weight and Mooney viscosity (ML_{1+4} (100)).
- 2) Linear relation is obtained between the logarithm of the viscosity of the toluene solutions against molecular weights, and the slope increases with increasing polymer content in the solution.
- 3) The bond strength, in the amorphous state is dependent on the polymer viscosity, and increases with increasing molecular weight.
- 4) In comparison with crystallization rate of polymers polymerized at the same temperature, low molecular weight polymer crystallizes faster than the higher one.
- 5) The initial bond strength of adhesive increases with increasing crystallization rate.
- 6) Low crystallization rate polymer shows longer tack retention than the higher one.

1. まえがき

ポリクロロブレンは，極性基 Cl をもつ，結晶性¹⁾ のゴム状ポリマーである。一般に，分子中に極性基をもつポリマーは，他の極性物質に対する接着性が優れ²⁾，ポ

リマー中に生成した結晶は，ポリマーの凝集強度を高めることが，知られている³⁾。このような性質をもったポリマーは，接着剤に適しているので，ポリクロロブレンの溶剤溶液は，接着剤として，多量に使用され⁴⁾，その主な特徴は，次の点である。

a) ゴム状弾性を示すので、柔軟性で、はくり強度の大きい接着体を形成する。

b) ポリエチレン等の非極性物質を除いて、ほとんど全ての物質に接着する。

c) 他のゴム系接着剤に比べて、化学的安定性が優れているので、耐久性がよい。

現在、分子量、結晶性の異なる十数種のポリクロロブレンが、市販されており、ゲルを含んでいる押出グレード以外の全てのグレードが、溶剤型接着剤として、使用されているが、ポリクロロブレンの基本的性質と、接着剤の性質の関係についての系統的な研究は、行なわれていない。筆者らは、ポリクロロブレン系接着剤を、合理的に使用するためには、ポリマーの基本的性質と、接着剤の性質の相関関係を、知る必要があると考え、両者の相関関係を、明らかにすることを試みた。本報では、分子量、および結晶化速度が異なる数種のポリクロロブレンから、作製した接着剤の性質を調べて、ポリマーの分

子量、結晶化速度が、接着剤の性質に及ぼす影響について、考察した結果を報告する。

2. 実験方法

〔1〕 試料

実験に使用した試料は、メルカプタンを分子量調節剤として、乳化重合した、ポリクロロブレン6試料で、TET等のイオウ化合物を含まないものである。Table 1に、ムーニー粘度、分子量、結晶化速度を、Fig. 1に、0°Cで測定した体積変化曲線を示す。

Table 1 Samples

No. of samples	1	2	3	4	5	6
ML ₁₊₄ at 100°C	49	35	44	134	83	94
Molecular weight	34 × 10 ⁴	25	36	89	49	57
Crystallization rate at 0°C (min.)	9,000	150	280	1,500	32	47

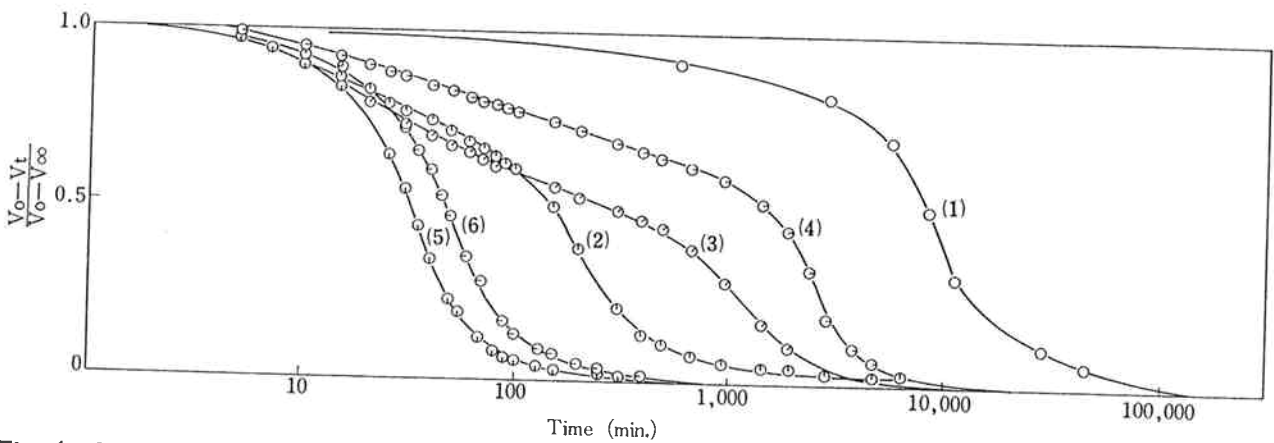


Fig. 1 Crystallization curves for polychloroprene at 0°C
The numbers of samples are noted in bracket

〔2〕 ムーニー粘度の測定⁵⁾

試料を200g, ロール間隙: 1.4mm, ロール温度: 50 ± 5°Cで、10回通した後、ムーニー粘度計により、ML₁₊₄ (100)を測定した。

〔3〕 分子量の測定

ベンゼンを溶媒として、25°Cで、常法により $[\eta]$ を求め、次式にしたがって、粘度平均分子量を計算した⁶⁾。

$$[\eta] = (1.55 \times 10^{-4}) M^{0.71} \quad (1)$$

〔4〕 結晶化速度の測定

ディラトメーターを用いて、0°Cで体積変化を測定し、体積-時間曲線から V_0, V_t, V_∞ を求めて、 $(V_0 - V_t) / (V_0 - V_\infty)$ を計算する。 $(V_0 - V_t) / (V_0 - V_\infty) = 0.5$

に達するまでの時間 ($t_{1/2}$) を結晶化速度とした。ここで、 V_0, V_t, V_∞ は、それぞれ、結晶化開始前、時間 t 、平衡結晶化度に達した後の体積を表わす。

〔5〕 接着剤の作製

Table 2 に示す配合にしたがって、トルエンを除く配合剤を、ロールで混練した後、トルエンに溶解した。

Table 2 Recipe

Polychloroprene	100 phr by weight
Magnesium oxide	4
2, 6-di-tert-butyl-p-cresol	2
Zinc oxide	5
Toluene	389

〔6〕 溶液粘度の測定

試料溶液を150ccとり、25°Cで、B型粘度計を用いて測定した。

〔7〕 接着力の測定

接着剤溶液を、2号帆布(6×12in.)の両面に、3回ハケで塗布し、適当な開放時間の後、圧着して、室温で溶剤を完全に揮発させる。接着体を、幅1in.に切断して、100°Cで15分間加熱、除晶後、23°Cの恒温室に放置し、一定時間毎に200mm/min.のはくり速度でTはくりを行い、1in.あたりのはくり強度を求めた。

〔8〕 高温接着力の測定

接着力を測定する場合と同様の方法で、作製した接着試料を測定温度で30分以上状態調節して、200mm/min.ではくりした。

〔9〕 粘着保持時間⁷⁾の測定

2号帆布の両面に、接着剤溶液を3回ハケで塗布して、溶剤を完全に揮発させる。100°Cで15分間加熱、除晶後、23°Cの恒温室に放置し、一定時間毎に10kg/cm²の圧力で圧着後、200mm/min.のはくり速度ではくり強度を測定して、はくり強度が、0になる時間を求めた。

3. 実験結果および考察

〔1〕 分子量の影響

一般に、ゴムの分子量は、ムーニー粘度で表示されて

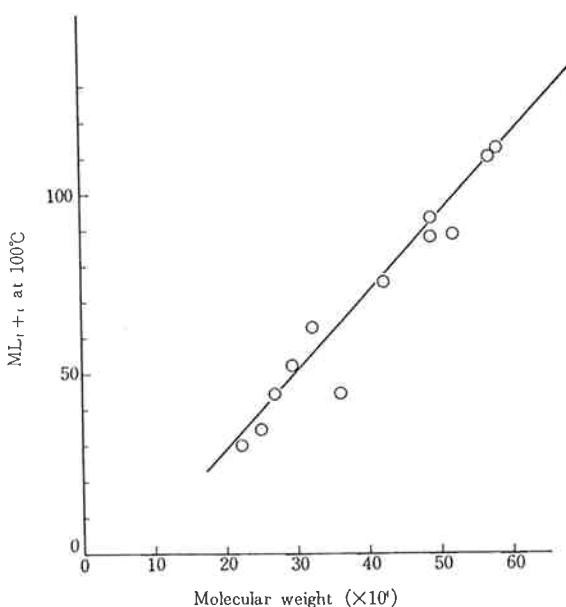


Fig. 2 Mooney viscosity vs. molecular weight for Polychloroprene

いる。ムーニー粘度は、一種の熔融粘度で、分子量と相関があるはずであるが、ムーニー粘度の測定条件が複雑であるために、分子量との関係を理論的にとりあつかうのは困難である⁸⁾。Fig. 2は、ムーニー粘度を、分子量に対して、プロットしたものである。ムーニー粘度と、分子量の間に直線関係が認められる。

(1) 溶液粘度と分子量の関係

接着剤の溶液粘度は、接着剤製造時の溶解性、接着剤を塗布する場合の作業性、濡れ⁹⁾の速度、濡れの状態⁹⁾に影響し、接着剤の性質の中で、重要視される性質である。Fig. 3に、トルエン溶液粘度—ムーニー粘度(分子量)—溶液濃度の関係を示す。ムーニー粘度が、25~85の範囲では、トルエン溶液粘度の対数は、ムーニー粘度に対して、直線的に変化し、次式で近似される。

$$\log \eta = 1.93 \times 10^{-2}(\text{ML}) + 1.69 \quad (15\%) \quad (2)$$

$$\log \eta = 2.18 \times 10^{-2}(\text{ML}) + 2.16 \quad (20\%) \quad (3)$$

$$\log \eta = 2.28 \times 10^{-2}(\text{ML}) + 2.64 \quad (25\%) \quad (4)$$

$$\log \eta = 2.46 \times 10^{-2}(\text{ML}) + 3.04 \quad (30\%) \quad (5)$$

ここで、 η は、トルエン溶液の粘度、MLは、ムーニー粘度($\text{ML}_{1+4}(100)$)を表わす。(2)~(5)式から明らかのように、直線の勾配は、濃度と共に増し、溶液粘度の濃度依存性は、濃度と共に大きくなるのがわかる。低分子量領域では、上式の直線からはずれると考えられる。

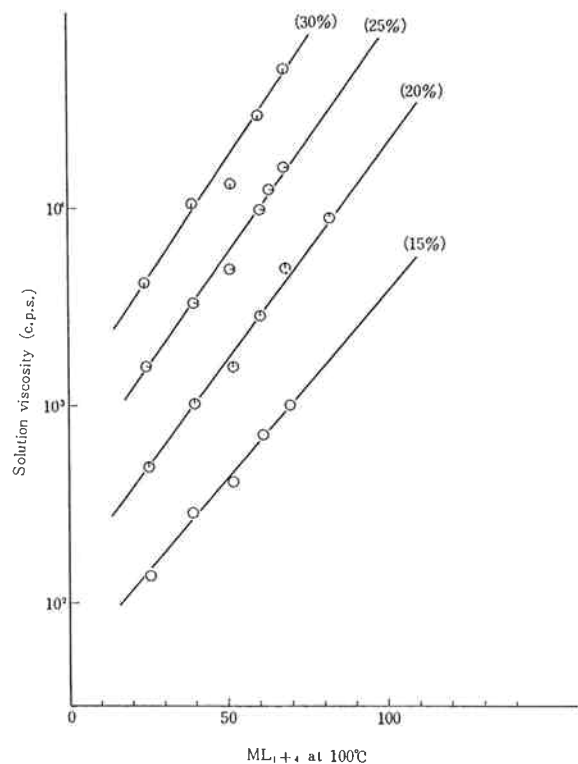


Fig. 3 Solution viscosity vs. Mooney viscosity
Polymer content is noted in bracket

(2) 除晶時の接着力と分子量の関係

接着剤を、塗布、圧着した直後、あるいは、結晶の融点以上の温度¹⁰⁾では、ポリマー中に、結晶が存在しないので、ポリマーの凝集力は低下する。このような状態では、ポリマーの凝集力は、分子間の粘性力によると考えられる。ポリマーの熔融粘度は、分子量の3.5¹¹⁾乗に比例することが報告されているので、上記の仮定が正しいとすれば、除晶時の接着力(但し、ポリマーの凝集破壊が起る場合にかぎられる。)は、分子量と共に大きくなるはずである。Fig. 4 は、試料 2, 3, 4 から作製した接着剤の、除晶時の接着力と、温度の関係を示す。いずれの場合も、ポリマーの凝集破壊が起り、接着力(ポリマーの凝集力)は、分子量と共に大きくなる。ここで、接着力(F)が、ポリマーの粘度(η)のみに依存するとすれば、(6)式が成立し¹²⁾、 $\log(F)$ を $1/T$ に対してプロットすれば、直線関係が成立するはずである。

$$F = K\eta = A \exp(B/RT) \quad (6)$$

K, A, Bは定数

Fig. 5 に $\log F$ と $1/T$ の関係を示す。 $\log F - 1/T$ に直線関係が認められ、除晶時の接着力は、ポリマー粘度(分子量)によることが明らかになった。

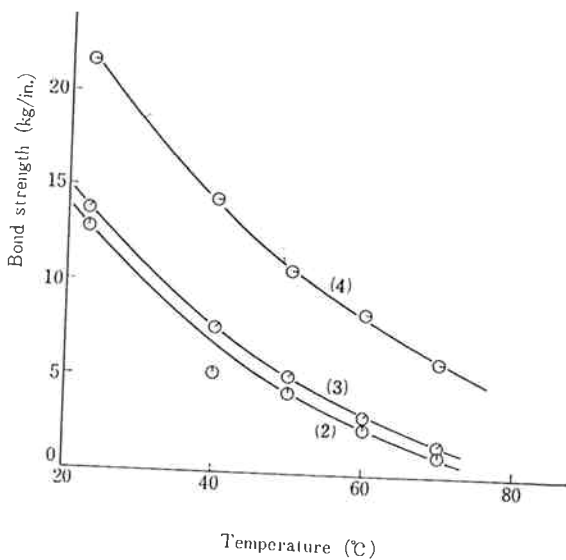


Fig. 4 Temperature dependence of bond strength
The numbers of samples are noted in bracket

(3) 結晶化速度と分子量の関係

ポリクロロプレンの結晶化速度は、重合温度によって異なるが¹³⁾、同一重合温度で重合したポリマー間では、分子量が低いもの程、結晶化速度が速くなる¹⁴⁾。(試料 2, 3, 4 は、同一重合温度で重合された。)ゴムの加工では、素練りを行う場合があるが、素練りを行うと、

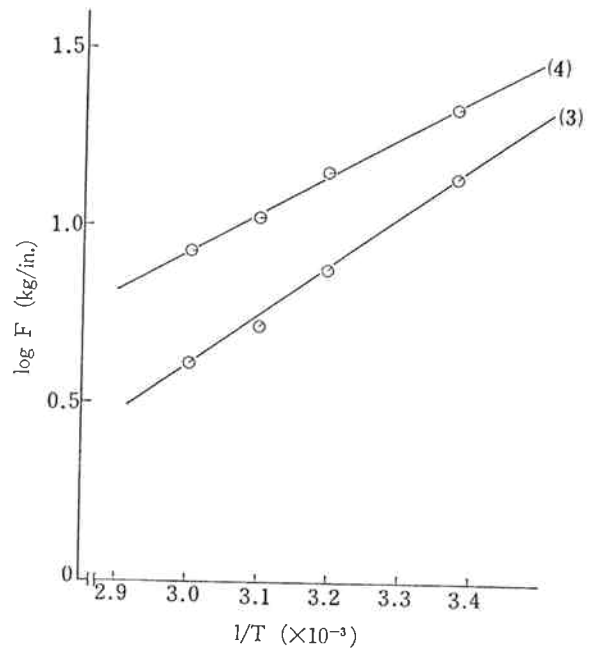


Fig. 5 $\log F$ vs. $1/T$.
The numbers of samples are noted in bracket.

分子が切断され、分子量の低下がみられる¹⁵⁾。(Fig. 6) Fig. 7 に、素練りによって分子量を低下させた試料の、結晶化速度の変化を示す。分子量の低下と共に、結晶化速度が速くなっている。ポリクロロブレン系接着剤を製造する場合、素練りを行うと、初期接着性が改良されると報告されているが¹⁶⁾、これは、前述のように、分子量の低下により、結晶化速度が速くなるためである。

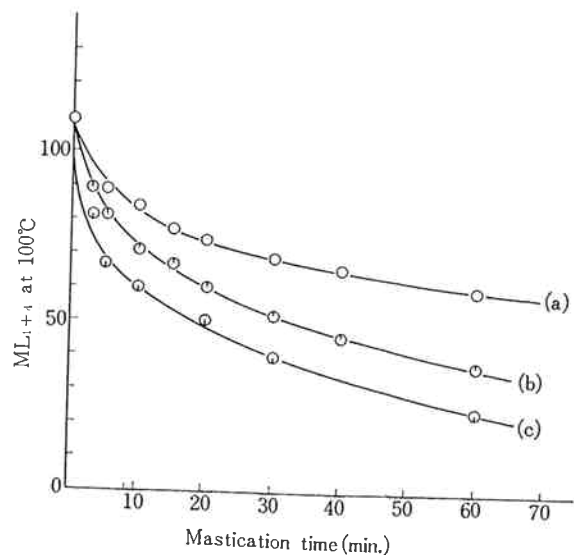


Fig. 6 Effect of mastication on Mooney viscosity for polychloroprene. Masticating conditions:
(a) nip : 2.0 min. temp. : 50°C
(b) nip : 1.4 min. temp. : 30°C
(c) nip : 1.0 min. temp. : 30°C

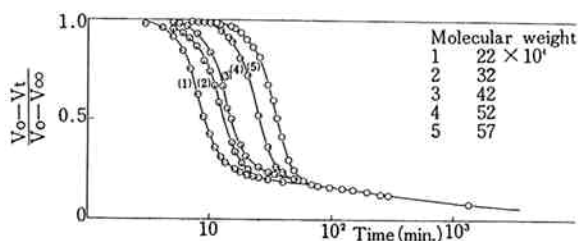


Fig. 7 Molecular weight dependence of the crystallization rate at 0°C for polychloroprene

[2] 結晶化速度の影響

ポリマーの結晶化速度は、核生成の自由エネルギーの温度依存性と、核生長のための分子拡散の活性化エネルギーの温度依存性が、逆であるために²⁾、融点とガラス転移点の間で、極大値を示す。Fig. 8 は $1/t_c$ の逆数を結晶化温度に対してプロットしたものである。ポリクロロプレンは、 -5°C で、結晶化速度が、最も速くなる。

ポリマーが結晶化すると、硬度が増加し、体積が収縮するために、歪を生じ、接着体に悪影響をおよぼすと考えられるが¹⁸⁾ 結晶化によって、ポリマーの凝集力が、大きくなり、接着剤の凝集破壊を防ぐことができる。

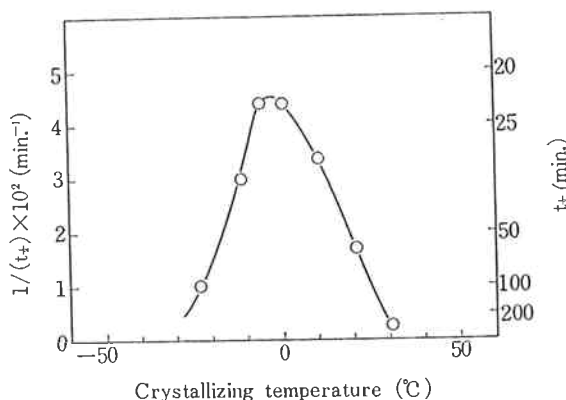


Fig. 8 Relation between crystallization rate and crystallizing temperature for polychloroprene (Data are obtained from Kawasaki)

(1) 初期接着力と結晶化速度の関係

ポリクロロプレンの未加硫タイプの接着剤では、最終接着強度を得るためには、一定の養生時間が、必要である。Fig. 9 に試料 1, 3, 5 の接着力の経時変化を示す。結晶化速度が、速くなるにしたがって、接着力のたち上りが早くなる。結晶化速度を測定した条件と、接着力の経時変化を測定した条件が異なるので、直接比較することはできないが、結晶化曲線は、結晶化温度の変化

に対して、時間軸に平行に移動する¹⁷⁾ ことが知られているので、ポリマー中に生成した結晶によって、接着力(ポリマーの凝集力)が、増加すると考えられる。

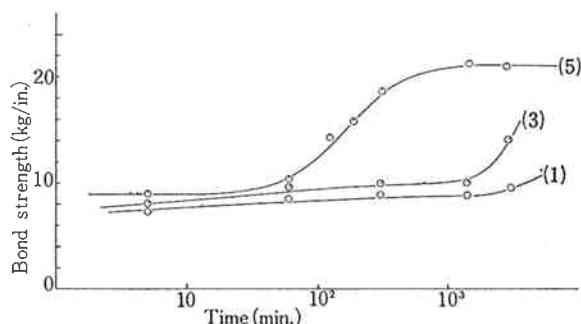


Fig. 9 Effect of aging on bond strength for polychloroprene. Numbers of samples are noted in bracket

(2) 粘着保持時間と結晶化速度の関係

接着剤を塗布して、圧着する場合、接着膜中の残留溶剤は、接着力を低下させるので、できるだけ溶剤を揮発させる必要がある。Table 3 に、接着膜中の残留溶剤の影響を示す。実験 1 の場合は、塗布後完全に溶剤を揮発させて、 100°C で加熱圧着し、1 時間後にはくり強度を測定した。実験 2 では、塗布後、適当な開放時間を取り、 100°C で加熱圧着して、1 日放置した後、はくり強度を測定した。このように、接着膜中に残留する溶剤は、接着力に悪影響をおよぼすが、溶剤を完全に揮発させると、接着剤の粘着性が失われる。Fig. 10 に、試料 1, 3, 5 の粘着力の経時変化を測定した結果を示す。

結晶化速度の速い試料 5 は、短時間で粘着力を失い、結晶化速度の遅い試料 1 が、最も長い粘着保持時間を示すことから、ポリマー中に生成した結晶が、分子運動を防ぎ、分子の相互拡散を抑制¹⁹⁾ し、粘着性を失うと考えられる。

Table 3 Effect of residual solvent in polymer on bond strength

	Run No A ¹⁾	Run No B ²⁾
Sample A	25.0 kg/in	23.2
Sample B	29.6	23.1
Sample C	25.3	21.8
Sample D	26.8	22.4

1) dried perfectly

2) dried imperfectly

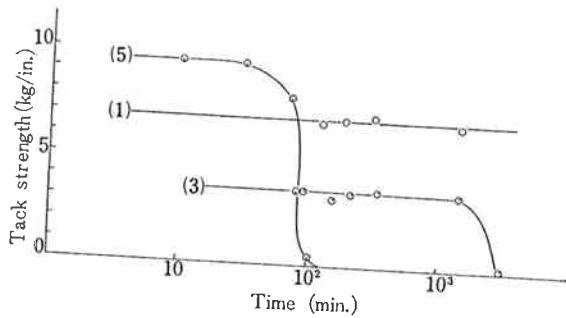


Fig. 10 Effect of aging on tack strength
Number of samples are noted in bracket

3. まとめ

ポリクロロブレンの分子量, 結晶化速度が, 接着剤の性質におよぼす影響について実験した結果,

1) ムーニー粘度と分子量の間には, 直線関係が成立する。

2) トルエン溶液粘度の対数は, 分子量に対して, 直線的に変化し, その勾配は, 濃度と共に大きくなる。

3) 除晶時の接着力は, 分子量と共に大きくなり, ポリマーの粘性力に依存する。

4) 素練りによって, 分子量を低下させると, 結晶化速度が速くなる。

5) 接着膜の強度は, ポリマー中の結晶によって, 補強され, 結晶化速度の速いポリマーは, 初期接着力の大きい接着剤になる。

6) 接着剤の粘着保持性は, 分子の相互拡散に関係し, ポリマー中の結晶は, 分子の拡散を防げるため, 粘着保持性を低下させる。

ことがわかった。

Table 4 は, 試料 1~6 から作製した接着剤の性質をまとめたものである。これらの性質は, 上記の関係によって説明され, ポリマーの分子量, 結晶化速度が, 接着剤の性質にあたえる影響が大きいことがわかる。

Table 4 Properties of adhesives

No. of Samples	1	2	3	4	5	6
Solution viscosity	2,000cps	1,200	1,700	6,000	4,400	5,400
Bond strength after aged at 23°C for 1hr.	10.5kg/in	—	7.1	15.8	7.7	9.2
1day	10.2	6.1	7.9	16.8	29.8	29.1
3days	12.2	11.6	12.8	18.2	31.7	31.8
7days	12.7	15.4	20.2	18.2	32.7	30.6
Bond strength at 60°C	1.7	1.0	1.5	6.8	2.2	3.1
80°C	0.6	—	0.5	1.8	1.9	1.1

本来, 接着力は, ポリマーの結晶化度に依存するはずであるが, 本報では, 結晶化速度と結晶化度に比例関係があるものとして議論した。結晶化度については, 別報で考察する予定である。

文 献

1) N.M. Kocharyan et al.; *J. Polymer Sci. VSSR*, **9**, 611 (1967).
 2) 井上幸彦; “接着と積層” (地人書館), (1965).
 3) G.R. Taylor and S.R. Drain; *J. Polymer Sci.*, **17**, 511 (1955).
 4) Irving Keist; “Handbook of Adhesives”, (Reinhold) New York, (1960).
 5) JIS K 6300, JIS K 6388.
 6) W.E. Mochel; *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 154 (1951).
 7) 中島常雄; “石油と石油化学”, **10**, (9), 51 (1966).

8) 安田絃一; “ゴム協” **39**, 525 (1966)
 9) 金丸鏡; “高分子物性工学”, (地人書館), (1968).
 10) B. YA. Teitel' Baum and N. P. Anoshina; *Vysokomol.*, **7**, 978 (1965).
 11) F. Buche; *J. Chem. Phys.*, **24**, 559 (1956).
 12) M. Mckelvey; “Polymer Proassing”, (John Wiley) New York, (1962).
 13) J.T. Maynard; *J. Polymer Sci.*, **13**, 235 (1954)
 14) Motwo Takayanagi; *Memories of the Faculty of Engineering Kyushu University*, **16**, 112(1957)
 15) 山下晋三; “ゴム協”, **41**, 380, (1968).
 16) 山本賢一; “接着”, **11**, 116, (1967).
 17) Mandlkern; “Crystallization of Polymers”, (Mcgraw), New York, (1964).
 18) 荒井溪吉; “接着”, (高分子学会), (1959).
 19) S.S. Voyutskii; “Autohesion and Adhesion of High Polymers”, Interscience, New York, (1963).