

ポリクロロプレン系接着剤に対するフェノール樹脂の種類およびフェノール樹脂の予備反応の影響

迫 村 寿 男
 中 沢 秀 昭
 岡 本 奏 一
 玉 野 信 夫
 原 田 美 栄 子
 中 村 互 志

Effect of Types of Phenolic Resins and Their Pre-reaction Conditions on Polychloroprene Based Adhesives

Toshio Sakomura
 Hideaki Nakazawa
 Soichi Okamoto
 Nobuo Tamano
 Mieko Harada
 Hiroshi Nakamura

The cohesion of adhesives based on polychloroprene (CR) decreases rapidly, at a temperature above 50°C. In order to compensate for this weakness, heat-reactive phenolic resins are blended to CR.

It is known that the properties of adhesives are affected by the types of phenolic resins and their pre-reaction conditions under which phenolic resin, solvents and MgO are mixed, before they are added to CR. In this work, four types of phenolic resins were blended to CR, and the effect of the types of phenolic resins on the properties of adhesives was studied. In addition, phenolic resin-MgO complexes, which were prepared under several different pre-reaction condition, were mixed with CR so that the effect of pre-reaction conditions on the characteristics of adhesives could be clarified.

The results are summarized as follows ;

- (1) Methanol tolerance, one of the characteristics of the phenolic resins, is related to the reactivity with MgO.
- (2) The amount of MgO reacted with phenolic resin, increases with pre-reaction time and shows maximum value at 30°C.
- (3) The adhesives containing phenolic resins which have high reactivity with MgO, show high adhesion and slow crystallization rate.
- (4) Adhesions at high temperature increase with the amount of phenolic resin-MgO complexes in the adhesives.
- (5) Phase separation of adhesives is related to the content of phenolic resin-MgO complexes in the adhesives.

1. ま え が き

前報¹⁾では、クロロプレングム(以下CR)の分子量および結晶化速度が、接着剤の性質におよぼす影響について実験した結果を報告した。その結果、CR単独の自然加硫型接着剤の凝集力はCRの結晶化度に依存するために、除晶状態では分子鎖の流動性に比例して急速に低下することが明らかにされた。CRの融点は分子構造、結晶化温度に依存する^{2),3)}が、50°C付近にあり比較的低い。したがって実用面ではCRの除晶状態での分子鎖の流動性を、どのような方法で低下させるかが重要な問題である。分子鎖の流動性を低下させるには、分子間に化学結合をつくるか、流動性が小さくCRと相互作用の大きい第2の物質、特に溶液型接着剤では沈殿等の問題が生じるので、溶剤可溶の物質が好ましい、をブレンドする方法が考えられる。一般には、次の方法によって除晶状態での接着力を改良している。

- 1) 高温または室温加硫を行う。
- 2) フェノール樹脂をブレンドする。

高温加硫によって、除晶状態での接着力を改良する場合は、接着体を高温で一定時間加熱しなければならず、工程が複雑化し設備費が高くなる。また、耐熱性の小さい被着材を加硫する場合は、加硫温度を下げて長時間加硫を行なう必要がある等の欠点がある。

他方、室温加硫型接着剤では加熱を必要としないが、イリシアネートのような反応性の高い加硫剤を使用するので、加硫剤を混合した接着剤溶液は短時間でゲル化を起し、使用可能な時間が短くなるという欠点がある。

接着剤を使用する面からみれば、接着剤を使用直前に混合したり、接着後加熱する必要がなく、貯蔵安定性のよいものが望ましい。したがって現在、CR系接着剤の除晶時の接着力を改良する方法として、2)の方法が広く行なわれている。

CR系接着剤にブレンドされるフェノール樹脂には、粘着性を増すタイプと、高温での接着力を改良するタイプの2種類⁴⁾がある。粘着性を改良するためにブレンドされるフェノール樹脂は、非反応性で溶剤の脱離速度が遅いフェノール樹脂で、高温での接着力を改良しないといわれている。

高温での接着力の改良に使用されるフェノール樹脂は、熱反応性フェノール樹脂あるいはマグネシア反応性フェノール樹脂といわれ、溶剤中で、マグネシア(以下MgO)とともに攪拌すると、フェノール樹脂中のフェノール性水酸基の酸素およびメチロール基またはメチレンエーテル基の酸素とMgOの間に、キレート化合物を生成すると報告されている^{5),6)}。フェノール樹脂と

MgOのキレート化合物生成反応のことをフェノール樹脂の予備反応といい、キレート化合物の構造についてはKeramejian⁷⁾、Hultzh⁸⁾らが、Fig. 1 (a), (b)のような構造式を提唱している。一般にCRにブレンドされるフェノール樹脂は、通常フェノール樹脂ではゴムとの相溶性が小さいので、*tert*-butyl phenolを縮合したフェノール樹脂や、テルペン変成フェノール樹脂のような油溶性のフェノール樹脂である。予備反応前のフェノール樹脂には、60~80°Cに融解にもとずくと思われる吸熱ピークがみられるが、予備反応によって生成したキレート化合物では180°C付近に吸熱ピークが認められ、200°C以上で分解を起すので、CRの高温接着力の改良に効果があるのはフェノール樹脂とMgOのキレート化合物であると考えられている。

本報では、フェノール樹脂の予備反応条件およびフェノール樹脂の種類を変えた場合、接着剤の性質がどのように変化するかを調べて、フェノール樹脂のCRに対する効果について実験した結果を報告する。

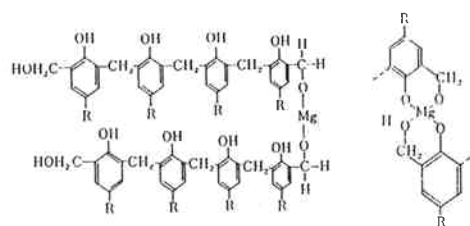
(a) Keramejian⁷⁾(b) Hultzh⁸⁾

Fig. 1 Structure of phenolic resin-MgO complex

2. 実験方法

[1] 試料

(1) C R

実験に使用したCRは、結晶化速度の速い接着剤専用タイプCR-A、CR-Bの2種類で、Table 1にムーニー粘度、分子量、0°Cで測定した結晶化速度を示す。

CR-Bの分子量、結晶化速度は、CR-Aと同じであるが、CR-Bは安定剤としてTETを含んでいる。

Table 1 Characterization of CR

No. of samples	ML ₁₊₄ (100)	Molecular weight	Crystallization rate at 0°C
A	83	50 × 10 ⁴	32 (min.)
B	83	49 × 10 ⁴	30

(2) フェノール樹脂

CRにブレンドしたフェノール樹脂は、市販フェノール樹脂4種類でTable 2に融点、メタノールトラン

ス、24時間予備反応後の MgO 反応率を示す。

融点は DTA により、昇温速度 20°C/min で、吸熱ピークの幅を求めた。

メタノールトレランスは、試料 2 g をベンゼン/n-ヘキサン(1/1) 混合溶液 4ml に溶解し、メタノールを滴下して、白濁が生ずるまでに必要なフェノール樹脂単重量あたりのメタノールの ml 数を計算した。

MgO 反応率は〔2〕の方法にしたがって測定した。

Table 2 Characterization of phenolic resins

No. of samples	melting point (°C)	methanol tolerance (ml/g)	combined MgO (%)
a	74~77	9.13	6.02
b	76~83	9.93	6.28
c	58~70	1.93	4.66
d	72~76	4.33	5.91

〔2〕 MgO 反応率の測定

Table 3 に示す組成を室温で所定の時間攪拌反応させた後、一定量の反応液をとり出し口過して未反応 MgO を除く。口液中の溶剤を N₂ 気流中で揮発させ、さらに減圧乾燥した後、試料 5 g を精秤して 25 ml のベンゼンに溶解する。試料液に 6N-HCl を 50ml 加えて振とうし、キレート化合物中の MgO を抽出する。ベンゼン相を分離して、水相 5ml をとり、1N-KOH を加えて中和する。pH 10 の緩衝液を加えた後 1/100 mole EDTA で滴定して、キレート化合物中の MgO 量(%) を計算した。

Table 3 Composition of pre-reaction mixture

Phenolic resin	100 (phr by weight)
MgO	10
H ₂ O	1
Toluene	210
n-Hexane	90

〔3〕 接着剤の作製

CR, MgO, 老化防止剤, ZnO を 8 インチロールで混練して薄いシートにした後細断した。フェノール樹脂, MgO, H₂O, 溶剤を所定の時間攪拌して予備反応を行なった後、細断した混練ゴムを加え均一な溶液になるまで攪拌した。

〔4〕 溶液粘度の測定

接着剤 1 l をサンプルビンにとり、23°C で 4 時間放置した後、B 型粘度計を用いて溶液粘度を測定した。

〔5〕 接着力の測定

大きさ 6×12 in. の 2 号帆布(綿布)の両面に、ハケ

で接着剤を 3 回塗布した。1 回塗布する毎に溶剤を完全に揮発させて次の塗布を行ない、3 回目の塗布後、所定の開放時間を取り、ローラーで圧着した。接着試片中の溶剤を揮発させた後、幅 1 in. に切断して 23°C の恒温室に放置した後、50mm/min の速度で T はくりして、1 in. あたりのはくり強度を計算した。

〔6〕 高温接着力の測定

〔5〕 で作製した接着試片を、恒温槽付引張試験機を用いて測定温度で 20 分状態調節した後、50mm/min の速度で T はくりした。

〔7〕 熱老化試験

〔5〕 で作製した接着試片を、100°C のキャーオープン中で 72 時間加熱老化させた後、23°C の恒温室に 7 日間放置し、50mm/min で T はくりして、はくり強度およびはくり強度の変化率を計算した。

〔8〕 相分離状態の観察

接着剤を 100 ml のサンプルビンにとり、23°C の恒温室に放置して相分離の状態を観察した。

A : 相分離しない。

B : 全体がしま模様になるが、2 層に分離しない。

C : 2 相に分離し、上層に透明な部分ができる。

3. 実験結果

〔1〕 フェノール樹脂の予備反応の影響

(1) 予備反応時間と MgO 反応率

フェノール樹脂の予備反応時間を適当に定めるために、フェノール樹脂-MgO キレート化合物の生成速度を、Table 3 に示した組成について室温で測定した。

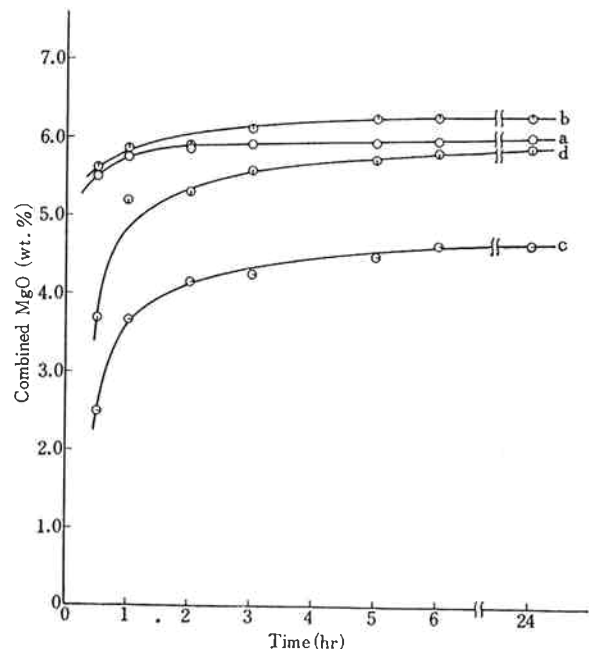


Fig. 2 Reaction rate of phenolic resin and MgO

Fig 2 にフェノール樹脂 a, b, c, d の MgO 反応率と予備反応時間の関係を示す。フェノール樹脂の種類によって初期の反応速度, 平衡反応率が異なる。フェノール樹脂 a, b は c, d に比べて, 初期の反応速度, 平衡反応率が大きい。Table 2 に示した各フェノール樹脂のメタノールトレランスの値と比較すると, メタノールトレランスの大きいフェノール樹脂は, 初期反応速度, 平衡反応率が大きいことがわかる。

(2) 予備反応時間の影響

初期反応速度, 平衡反応率が比較的大きいフェノール樹脂 a と, 比較的小さいフェノール樹脂 c について, 予備反応時間を 0 から 24 時間変化させ, 予備反応時間が接着剤の性質におよぼす影響を調べた。Table 4 に配合および予備反応時間を示す。Table 4 に示した配合剤の (ii) の組成を所定の時間攪拌した後, (i), (iii) を加えて接着剤を作製し, 溶液粘度, 接着力の経時変化, 高温接着力, 熱老化, 相分離状態を測定した。測定結果を Table 5 に示す。

Table 4 Formulation for CR-B adhesives

No. of samples		1	2	3	4	5	6	7	8
(i)	CR-B	100(phr)	100	100	100	100	100	100	100
	MgO	4	4	4	4	4	4	4	4
	BHT	2	2	2	2	2	2	2	2
	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
(ii)	Phenolic resin-a	50	50	50	50				
	Phenolic resin-b					50	50	50	50
	MgO	5	5	5	5	5	5	5	5
	H ₂ O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Toluene	105	105	105	105	105	105	105	105
	n-Hexane	45	45	45	45	45	45	45	45
(iii)	Toluene	167	167	167	167	167	167	167	167
	n-Hexane	72	72	72	72	72	72	72	72
pre-reaction time (hr)		0	3	5	24	0	3	5	24

Table 5 Effect of pre-reaction time of phenolic resin on adhesive properties

No. of samples		1	2	3	4	5	6	7	8
Solution viscosity	(cps)	2,020	1,960	1,740	2,100	1,820	—	2,060	2,140
Adhesion	(kg/in.)								
	after 2days	16.8	17.7	19.4	18.2	19.0	17.7	15.5	19.4
	after 4days	23.8	25.8	24.8	21.4	19.5	20.5	19.7	20.5
	after 7days	27.5	31.5	27.7	24.3	22.1	22.3	23.7	21.4
Adhesion	(kg/in.)								
	at 40°C	17.1	14.7	12.7	17.0	13.6	12.9	12.2	12.8
	at 60°C	5.9	6.6	7.0	9.2	7.1	7.1	8.2	8.4
	at 80°C	1.4	2.1	3.2	6.1	2.2	3.3	3.2	4.3
After aging at 100°C for 72hr									
Adhesion	(kg/in)	21.9	22.5	21.1	22.4	19.2	19.8	16.4	18.5
Variation ratio	(%)	-20.4	-29.6	-23.9	-7.8	-13.1	-11.1	-30.9	-13.7
Phase separation	after 7days	A	A	B	A	A	A	A	A
	14days	A	B	B	B	A	A	A	A
	28days	A	C	C	C	A	A	A	A

Table 6 Effect of pre-reaction temperature of phenolic resin on adhesive properties

No. of samples	9	10	11	12	13	14
Pre-reaction temperature (°C)	20	20	30	30	40	40
Pre-reaction time (hr)	3	16	3	16	3	16
Reacted MgO (%)	7.12	7.70	7.36	7.84	6.75	7.25
Solution viscosity (cps)	2,210	2,220	2,240	2,100	2,140	2,060
Adhesion (kg/in.) after 7days	26.0	22.3	27.4	24.2	29.7	26.9
Adhesion (kg/in.) at 60°C	9.7	10.2	8.2	8.5	8.7	9.0
Adhesion (kg/in.) at 80°C	4.1	4.6	4.1	5.9	4.0	5.3
Phase Separation after 7days	B	B	B	B	A	A
Phase Separation 14days	C	C	C	B	A	A
Phase Separation 21days	C	C	C	C	A	A

1) 溶液粘度

予備反応時間に対して、一定の傾向が認められず、予備反応時間に関係しないと思われる。

2) 接着力

フェノール樹脂による差が認められるが、予備反応時間の影響はあきらかでない。フェノール樹脂 a, c をブレンドした接着剤の初期強度には差がないが、フェノール樹脂 a では接着力の経時変化が大きい。

3) 高温接着力

融点以下では予備反応時間の影響は認められないが、60°C 以上では、予備反応時間と共に接着力が增加する。

4) 熱老化

熱老化後のはくり強度は予備反応時間に関係なく、ほぼ一定の値になる。

5) 相分離状態

フェノール樹脂の種類による影響が大きい。フェノール樹脂 a をブレンドした接着剤では、予備反応時間が長いと相分離を起し易くなる傾向を示す。

(3) 予備反応温度の影響

予備反応温度の影響をみるために、温度 20, 30, 40°C で 3, 16 時間予備反応した接着剤の性質を調べた。

接着剤の組成は、予備反応時間について実験したものと同一で、フェノール樹脂 a を使用した。Table 6 に、MgO 反応率、溶液粘度、接着力、高温接着力、相分離状態の測定結果を示す。

1) MgO 反応率

予備反応時間の長い方が反応率が大きい、予備反応温度 30°C の場合が最も大きく、20°C, 40°C では減少する。

2) 溶液粘度

予備反応温度、時間の影響は認められない。

3) 接着力

予備反応温度と共に増加する。反応温度が同一であれば、反応時間の短い方が接着力が大きい。

4) 高温接着力

同一温度では、予備反応時間の長いものが大きい。80°C の接着力は予備反応温度 30°C で最大になり、MgO 反応率に比例して大きくなる傾向がある。

5) 相分離状態

反応温度が高くなるにしたがって、相分離が起り難くなる傾向がある。

Table 7 Formulation for CR-A adhesives

No. of samples		15	16	17	18	19
(i)	CR-A	(phr) 10	100	100	100	100
	MgO	4	4	4	4	4
	BHT	2	2	2	2	2
	ZnO	5	5	5	5	5
(ii)	Phenolic resin a		50			
	Phenolic resin b			50		
	Phenolic resin c				50	
	Phenolic resin d					50
	MgO		5	5	5	5
	H ₂ O		0.5	0.5	0.5	0.5
	Toluene	444	195	195	195	195
	n-Hexane Methylene chloride		117	117	117	117
		78	78	78	78	

Table 8 Effect of various types of phenolic resins on adhesive properties

No. of samples	15	16	17	18	19
Solution viscosity (cps)	2,080	2,440	2,120	2,350	2,060
Adhesion (kg/in.)					
after 1day	20.5	23.0	23.6	24.2	20.3
3days	20.7	29.4	26.5	24.9	25.1
7days	21.5	30.1	30.3	25.1	32.2
Adhesion (kg/in.)					
at 60°C	0.6	13.6	12.0	6.1	8.1
at 80°C	0.3	5.2	2.9	1.6	1.3
After aging at 100°C for 72hr					
Adhesion (kg/in.)	15.5	23.8	23.5	19.8	27.9
Variation ratio (%)	-27.9	-21.9	-22.5	-25.6	-13.3
Phase separation					
after 7days	—	A	A	A	A
14days	—	A	A	A	A
28days	—	B	A	A	A

〔2〕フェノール樹脂の種類の影響

フェノール樹脂の種類が、接着剤の性質におよぼす影響をみるために、フェノール樹脂 a, b, c, d を CR-A にブレンドした接着剤およびフェノール樹脂を含まない接着剤の性質を調べた。Table 7 に接着剤の組成を示す。(ii) の部分を室温で 16 時間攪拌した後 (i) を加えて溶解した。Table 8 に溶液粘度、接着力、高温接着力、熱老化、相分離の測定結果を示す。

1) 溶液粘度

フェノール樹脂の種類による影響はあきらかでない。

2) 接着力

フェノール樹脂をブレンドした接着剤の接着力は、フェノール樹脂を含まない接着剤に比較して大きく、フェノール樹脂の補強効果が認められる。フェノール樹脂 c の補強効果は、他のフェノール樹脂に比べてやや小さい。フェノール樹脂をブレンドした接着剤の接着力の経時変化は、c を除いてフェノール樹脂を含まない接着剤に比較して大きい。特にフェノール樹脂 d では、経時変化が著しい。

3) 高温接着力

フェノール樹脂のブレンドによる高温接着力の改良効果が明らかに認められる。Table 2 に示した MgO 反応率の値と比較すれば、MgO 反応率が大きいフェノール樹脂 a, b は、MgO 反応率の小さいフェノール樹脂 c, d に比べて高温接着力が大きいことがわかる。

4) 熱老化

フェノール樹脂 d をブレンドした接着剤の変化率を除

いて、ほぼ一定の値を示す。

5) 相分離状態

フェノール樹脂 a をブレンドした接着剤に、相分離がみられた。

4. 考 察

CR にフェノール樹脂をブレンドすることによって、接着力、高温接着力が改良されるが、ブレンドするフェノール樹脂の種類、フェノール樹脂の予備反応条件により、その挙動が異なることがあきらかになった。このような接着剤の性質の変化は、ブレンドするフェノール樹脂の性質と相関性があるはずである。以下、接着剤の性質とフェノール樹脂の性質との相関性について、考察した結果を述べる。

(1) フェノール樹脂の予備反応

フェノール樹脂と MgO の反応速度、平衡反応率は、フェノール樹脂のメタノールトランスと相関性があり、メタノールトランスの大きいフェノール樹脂は、反応速度、平衡反応率が大きい。メタノールトランスは、フェノール樹脂の分子構造が同一ならば、分子量の小さいもの程、大きくなると考えられる。フェノール樹脂の末端にはメチロール基が存在するので、分子量の低いフェノール樹脂にはメチロール基が多量に存在する。前述のように、フェノール樹脂中のメチロール基は、MgO とのキレート反応に関与するので、MgO 反応性はメタノールトランスに比例すると考えられる。

MgO 反応率は、予備反応温度に対して極大値を示す

傾向が認められたので、予備反応の課程では、副反応もしくは物理的吸着の影響が関与していると考えられる。

(2) 接着力

繊維の接着力は機械的接着力と比接着力に大別されるといわれている⁹⁾。機械的接着力は、繊維束、織物の組成、毛羽の数などに依存する機械的な接着効果で、各織物について定まる。比接着力は、被着材と接着剤のファンデルワールス力に関係するもので、被着材、接着剤の化学組成によって定まる。比接着力は、被着材と接着剤との間に化学結合が起るか、接着面積が変化する場合以外、時間によって変化しないとも考えられるので、接着力の経時変化は、接着剤の強度変化にともなう機械的接着力の経時変化であろう。試料 No.15~19 のキャストフィルム¹⁰⁾の結晶化速度を測定した結果、フェノール樹脂を含まない No.15、フェノール樹脂 c をブレンドした No.18 の結晶化速度は、No.16, 17, 19 に比較して速いことがわかった。Table 8 の結果から、No.15, 18 は、No.16, 17, 19 に比較して接着力の経時変化が小さく、接着力の経時変化は、接着剤の結晶化速度に対応していることがわかる。接着剤の結晶化速度は、CR とフェノール樹脂の相互作用効果に依存し、相互作用の大きいものは結晶化速度を遅延する。したがって、補強効果の大きいフェノール樹脂をブレンドした接着剤では、接着力、接着力の経時的変化が大きくなる。

予備反応温度の影響をみた場合、MgO 反応率と共に接着力が低下する現象がみられた。CR の補強効果は、補強剤の量に対して極大値を示すことから、キレート化合物の量による差と考えられる。

(3) 高温接着力

CR の融点以上の温度での接着力は、フェノール樹脂の MgO 反応性に比例して大きくなる。また、同一フェノール樹脂では MgO 反応率が大きい程、高温接着力が大きくなるので、高温接着力はキレート化合物の量に比例すると考えられる。

(4) 相分離状態

フェノール樹脂を配合した接着剤の相分離は、フェノール樹脂中の低分子量物が原因であるといわれている¹⁰⁾。

フェノール樹脂 a, c を比較した場合、メタノールトランスの小さいフェノール樹脂 c では相分離がみられなかったので、フェノール樹脂中の低分子量が相分離に

関係していると思われる。しかし、同一フェノール樹脂をブレンドした場合、MgO 反応率の大きいもの程、相分離を起し易い傾向があるので、フェノール樹脂-MgO キレート化合物が、相分離の原因になることも考えられる。

5. 結 論

フェノール樹脂の種類、フェノール樹脂の予備反応条件が、CR 系接着剤の性質におよぼす影響を検討した結果、次のことが明らかになった。

(i) フェノール樹脂のメタノールトランスは MgO 反応率と相関性がある。

(ii) MgO 反応性の大きいフェノール樹脂は、CR の補強効果が大きく、CR の結晶化速度を遅延させ、接着力の経時変化が大きくなる。

(iii) 高温接着力は、MgO 反応率に比例する。

(iv) MgO 反応率は、予備反応温度に対して極大値を示す傾向がある。

(v) 接着剤の相分離は、フェノール樹脂-MgO キレート化合物の量に関係すると思われる。

以上の事実は、市販フェノール樹脂 4 種類についての結果で、他のフェノール樹脂に対して成立するかどうかは今後の課題である。

文 献

- 1) 迫村, 中沢, 中村; “東洋曹達研究報告”, **14**, 112 (1970).
- 2) W. R. Krigbaum and O'Mara; *J. Polymer Phys.*, **8**, 1011 (1970).
- 3) Lawrence A. Wood and Norman Bekkedahl; *J. App. Phys.*, **17**, 362 (1946).
- 4) 山本賢一; “ゴム協”, **39**, 114 (1966).
- 5) 丹野毅, 渋谷郁紀; “接着”, **8**, 579 (1963).
- 6) 田中耕; “接着協”, **3**, 381 (1967).
- 7) Jone Keramejian; *Adhesives Age*, No 6, 34 (1962).
- 8) Hultzh, Hesse; *Kunststoffe*, **53**, 166 (1963).
- 9) 高分子学会; “接着”, (丸善) (1968).
- 10) R. R. Garrett and R. D. Lawrence; *Adhesives Age*, No 10, 23 (1966).