

MMA グラフテッドクロロプレンゴムの開発

林 正
四 熊 康 則
三 道 克 己

Development of Methyl Methacrylate-Grafted Chloroprene Rubbers

Tadashi HAYASHI
Yasunori SHIKUMA
Katsumi SANDO

Solid type methyl methacrylate-grafted Chloroprene rubbers have been developed and their application as adhesives has been studied. The rubbers were obtained by drying out the graft polymerizate solutions on a drum dryer, which had been prepared by the graft polymerization of methyl methacrylate onto Chloroprene in carbon tetrachloride. The polymers in Solution in organic solvents were found to be effective and useful for the bonding of various adherends, say, synthetic leathers containing plasticizers.

1. はじめに

クロロプレンゴム（以下、CR と略称）は、極性が高く素材適応性に優れ、更に結晶性が高く凝集力が大きいため接着剤原料として良好な性能を有し広く利用されている。しかし、この CR 系接着剤でも軟質ポリ塩化ビニル（以下、PVC と略称）に対しては接着性に乏しい。そこで PVC への接着性を改良したものとして、CR にメタクリル酸メチル（以下、MMA と略称）をグラフト重合したもの¹⁾ が用いられ、PVC 素材が使われるケミカルシューズ用接着剤として欠かせないものとなっている。

現在、市場で用いられている MMA グラフト化 CR 接着剤は、CR をトルエン、メチルエチルケトン（以下、MEK と略称）等の有機溶剤に溶解し、MMA を添加した後ベンゾイルパーオキシド（以下、BPO と略称）等を用いてラジカル重合することにより工業的に製造さ

れている。そして、その重合溶液は溶液状態のまま靴メーカーに送られ使用されている。しかし、グラフト重合は繊細な技術が必要とされる上、可燃性の溶剤を含んでいるため輸送中に火災などの危険性を伴うといった問題があった。また、製造上および経済上の制約から市場に供給されている接着剤の溶剤系は限られていた。これらの問題を解決するため、これまでも MMA をグラフト重合した固形状 CR の製造²⁾³⁾ が試みられてきたが性能面において満足できるものは得られなかった。

我々は、本問題を解決するために塩素系溶剤中で MMA を CR とグラフト重合し、その重合溶液をドラムドライヤーを用いて直接加熱乾燥する方法を試みた。これにより、安全かつ経済的製造方法で優れた接着性能を有する固形状 MMA グラフト化 CR（以下、GrCR と略称）を得ることができた。ここでは、GrCR の接着剤としての基本的特性および応用について検討した。

2. 実 験

(1) クロロプレングム及び試薬

クロロプレングム (CR) はスカイプレン G-40S-1 [東ソー(株)製] を用いた。

MMA は三井東圧(株)製の I 型を、四塩化炭素は信越化学(株)製の工業用をそのまま用いた。ラジカル重合開始剤として用いた BPO は試薬一級をそのまま用いた。

他の溶剤も試薬一級をそのまま用いた。

(2) グラフト重合⁴⁾

20L のオートクレーブ中で、四塩化炭素と MMA に CR を攪拌、溶解し、BPO を添加して、窒素雰囲気下で 90°C、1~6.5 時間グラフト重合を行った。その重合処方 Table 1 に示す。

以下のようにして得られた重合反応溶液を加熱されたドラムドライヤーに注ぎ、四塩化炭素と未反応 MMA を単離して GrCR を作製した。

グラフト化の確認は、GrCR 中の MMA の重合体(以下、PMMA と略称) からホモ PMMA を抽出し、赤外吸収スペクトルを赤外分光光度計 [日本分光工業(株)製 IR-810] で測定することにより行った。なお、GrCR 中のホモ PMMA の抽出は、0.15~0.25 mm のキャストフィルムを作製し、細断したものをアセトンにて室温下72時間抽出することにより分別できることを確認した

Table 1 Recipe of GrCR

| | |
|-----------------------|------|
| CR | 100 |
| MMA | 70 |
| Carbon Tetrachloride | 1000 |
| BPO | 0.4 |
| Stopper ^{a)} | 0.5 |

a) 2, 2'-Tio bis (3-methyl-6-tert.-butyl-phenol)

上で行った。グラフトした MMA の量は次式によって算出した。

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{グラフトした MMA の量}}{\text{CR の量}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率(\%)} = \frac{\text{グラフトした MMA の量}}{\text{重合した MMA の量}} \times 100$$

(3) 接着試験

(1) 被着体の調製

軟質 PVC シートはリューロン700E [東ソー(株)製] 100部に対して、可塑剤としてフタル酸ジオクチル(以下、DOP と略称) を60部および80部(以下、60-PVC および 80-PVC と略称) 添加し、安定剤としてカルシウム及び亜鉛のステアリン酸塩をそれぞれ1部加え、ロール練り(練り温度 160°C) 後 180°C でプレス成型して作製した。そして、接着試験1時間前に表面をシクロヘキサンで清浄にして用いた。スチレンブタジエンゴムの加硫シート(以下 SBR と略称) は市販の IC329F [昭和ゴム(株)製] を60メッシュのサンドペーパーでバフ掛した後、接着試験1時間前に表面をシクロヘキサンで清浄にして用いた。いずれの被着体も 150 mm(長さ) × 25 mm(幅) × 2 mm(厚さ) を試験片とした。

(2) 接着方法

有機溶剤に溶解した GrCR をハケで被着体に塗布しオープンタイム10~20分でハンドローラーを用いて加圧接着してハクリ試験用の試験片とした。

(3) ハクリ試験

引っ張り試験機 UTM-4-100 [東洋ボールドウィン(株)製] によりクロスヘッド 50 mm/分 で180度ハクリ接着強度を測定した。

3. 結果および考察

(1) グラフト重合

グラフト重合の結果と、得られた GrCR の粘度、

Table 2 Characterization of GrCR

| No. | Reaction time (min) | Conversion of MMA (%) | Viscosity of solution ^{a)} (mPa.s) | PMMA (wt%) | Degree of grafting (%) | Graft efficiency (%) |
|-----|---------------------|-----------------------|---|------------|------------------------|----------------------|
| 1 | 60 | 7.5 | 1530 | 5.0 | 4.3 | 81.5 |
| 2 | 120 | 14.0 | 1530 | 8.9 | 7.7 | 78.3 |
| 3 | 180 | 22.3 | 1830 | 13.5 | 11.5 | 73.9 |
| 4 | 240 | 33.7 | 2070 | 19.1 | 14.8 | 62.8 |
| 5 | 300 | 41.5 | 2560 | 22.5 | 17.9 | 61.8 |
| 6 | 390 | 43.8 | 2260 | 23.5 | 18.7 | 60.5 |

a) Toluene/MEK=3/1 solution (16.67 wt%)

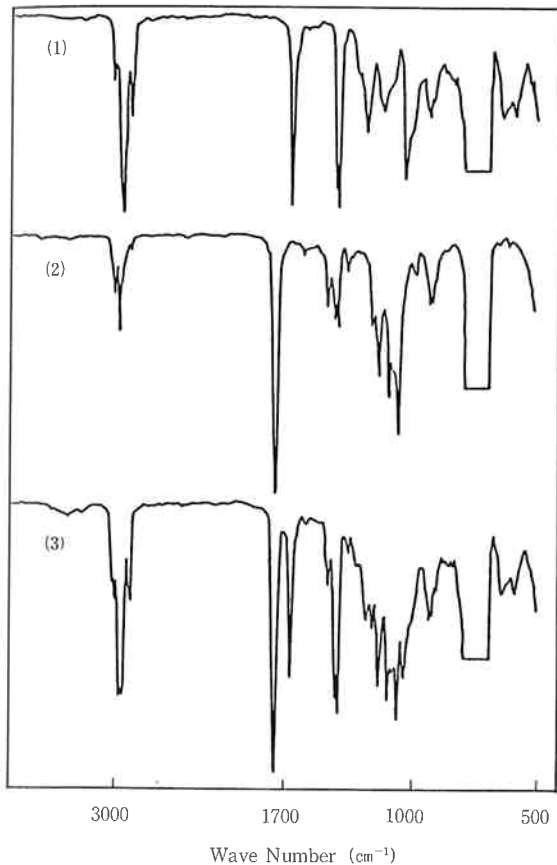


Fig. 1 Infrared Spectra of CR(1), PMMA(2) and GrCR(3)

PMMA の量、グラフト率およびグラフト効率を Table 2 に示す。

重合に使用した CR と GrCR から抽出したホモ PMMA およびその抽出残渣の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。これより、得られた GrCR はグラフト重合体を含むことがわかる。そのグラフト率は4.3~18.7%であった。

GrCR は乳白色で、トルエンに溶解すると透明でトルエン不溶部はなかった。また、16.67%トルエン溶液として 500 ml のブリキ缶に入れ 50°C で保存してその溶液粘度安定性を試験したところ、Fig. 2 に示すように溶液粘度の変化率は20%以下で安定性が良いことがわかった。

さらに、GrCR を固形物のまま 50°C でエアークローム中に貯蔵しても溶液粘度の変化率は Fig. 3 に示すように20%以下で、トルエン不溶部も検出されず、貯蔵変化の少ないことがわかった。

(2) GrCR の機械的性質

19.1 wt% の PMMA を含む GrCR (Table 2 の No. 4) を用いて、CR を比較に経時の接着強度の発現過程と、接着力の温度依存性を調べた。ポリマーの違いによ

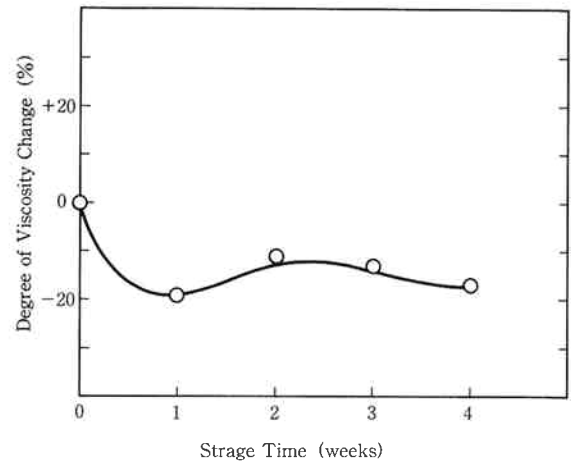


Fig. 2 Change of Viscosity of GrCR Toluene Solution during Storage at 50°C.

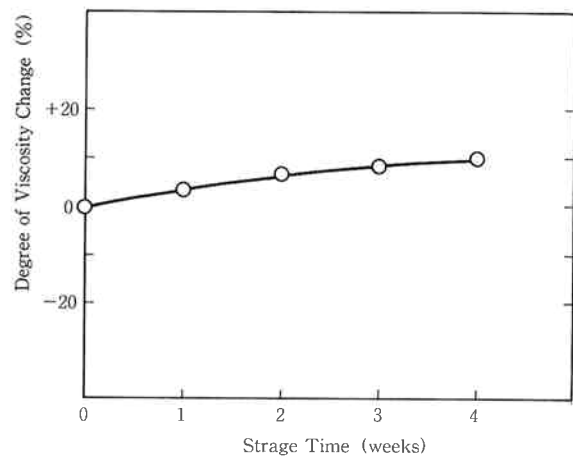


Fig. 3 Change of Viscosity of GrCR during Storage at 50°C.

る接着性の差をできるだけ無くするため被着体に SBR/SBR を用い、16.67%のトルエン溶液を接着剤として、硬化剤は使用せずに行った。接着力の温度依存性については、接着7日後の試験片を用いて 23°C~150°C までの温度範囲についてその接着強度を調べた。結果を Fig. 4, Fig. 5 に示す。

GrCR の初期接着力は CR のそれより強かった。しかし、溶剤が完全に無くなり CR も結晶化する3日後には同等の接着力となった。

また、接着力の温度依存性については、CR は約 40°C で除晶するためか、それ以上の温度では急激な凝集力低下が起こり低い強度を示した。しかし、GrCR は CR より高温下で高い接着力の保持率を示した。

以上の現象は SBS および SIS のような熱可塑性ゴムの機構と同様に、GrCR 中の PMMA をハードセグメント、CR をソフトセグメントとし、マイクロ相分離し

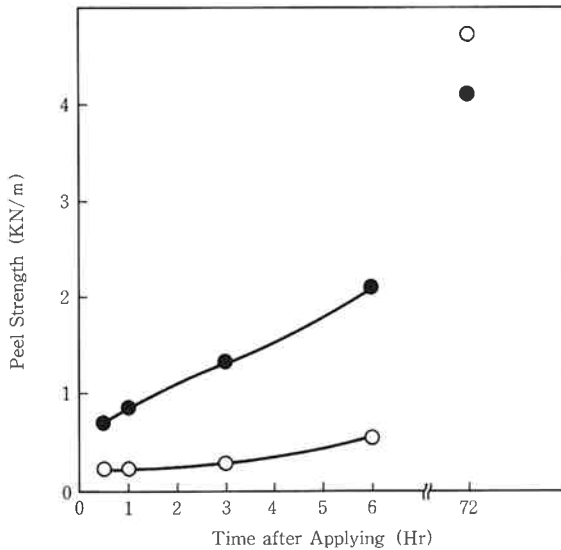


Fig. 4 Change of Peel Strength with Time for GrCR and CR. (●) GrCR containing 19.1% PMMA by Weight. (○) CR.

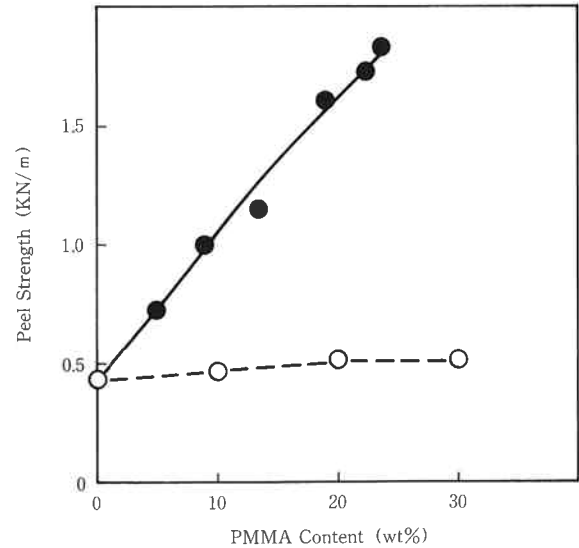


Fig. 6 Effect of PMMA Content in Rubber on Peel Strength. (●) GrCR (○) CR/PMMA Blend.

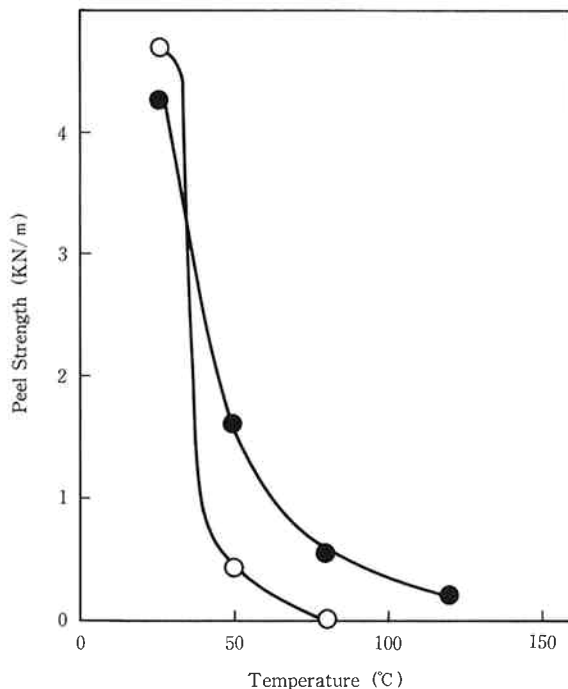


Fig. 5 Temperature Dependence of Peel Strength for GrCR and CR. (●) GrCR containing 19.1% PMMA by Weight. (○) CR.

た PMMA がドメインを形成し凝集することによって、グラフト PMMA が CR の架橋点と同様の働きをし、あたかも架橋ゴムのような性質を示すため、接着強度の発現が早かったものと考えられる。

また、GrCR の耐熱接着性の良さは、PMMA の軟化温度が CR より高く、CR が除晶しても PMMA ドメ

インが凝集力を失わず架橋点の役割をするためと思われる。

次に、被着体に 60-PVC/60-PVC を使用し、Table 2 に示す PMMA 含有量の異なる GrCR と CR をトルエン/MEK=3/1 の混合溶剤を用いて16.67%の接着溶液に調製し、それに硬化剤としてデスモジュール RF (西独バイエル社製) を 3 wt% 添加しての接着試験を行った。接着後7日のハクリ強度を Fig. 6 に示す。

被着体に PVC/PVC を使用すると、CR のハクリ強度は SBR/SBR に比べて大きく低下した。それに対し、GrCR のハクリ強度は CR より高く、含有する PMMA が多いほど高い値を示し、SBR/SBR を被着体を使用した場合と異なった結果となった。また、単に CR に PMMA をブレンドしても、GrCR のような強度発現はみられなかった。

これは PMMA が PVC に対して親和性が高くかつ PVC 中の DOP に可塑化され難いため、前述のごとく GrCR 中の PMMA が CR の架橋点としての機能を果たしていると考えられる。また、グラフト率が同程度でも、PMMA の含有率が多いほど強度が高い理由として、GrCR 中のホモ PMMA はグラフト PMMA の存在により相溶化し凝集すると考えられており⁵⁾、ホモ PMMA がグラフト PMMA のドメインを補強したため PVC に対する接着性において有利に働いたものと思われる。

さらに、被着体に PVC/PVC を使用した場合の CR/GrCR ブレンド効果について、GrCR (Table 2 の

No. 4) を用いて調べた。Fig. 7 に示すように、GrCR を CR に対して1/4以上ブレンドすることにより、CR の接着性能を顕著に改良できることがわかった。なお、PMMA と CR を単にブレンドした接着剤は層分離を発生するが、GrCR と CR をブレンドしても層分離の発生は観察されなかった。これは前述したグラフトポリマーの存在による相溶化⁵⁾ 効果と考えられる。

靴用には PVC や SBR の他に多くの素材が用いられるので各種素材との接着性能について試験した。Table 3 に示すように、GrCR は優れた接着性を示し、種々の素材に対して幅広く応用できることがわかる。なお、軟

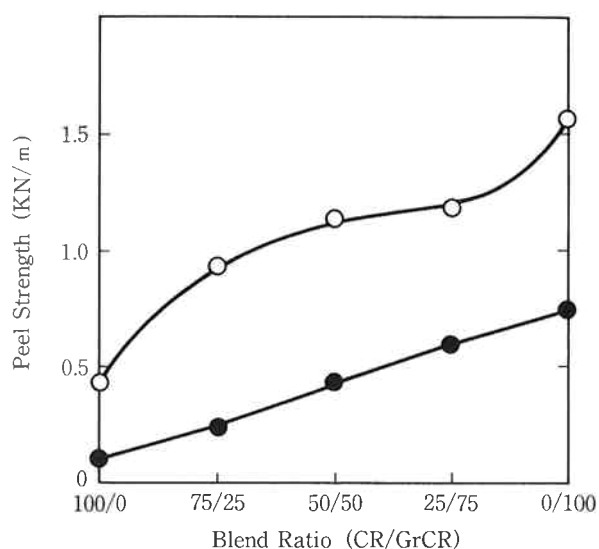


Fig. 7 Effect of Blend Ratio of CR/GrCR on Peel Strength. (●) Peel Strength after 1 hr. (○) Peel Strength after 7 days.

質塩化ビニルレザー以外は被着体の表面が破壊した為 Table 3 の接着力は被着体の破壊強度を示す。

GrCR は固形であるが故にこれを溶かすことのできる溶剤系であれば、ニーズに応じて例えばトルエン系、非トルエン系溶剤を選択できる。そこで、一般的に使用されている有機溶剤を用いて各種溶剤の組み合わせを作り、GrCR を溶解した後、その溶液に 3 wt% の硬化剤を添加して 60-PVC/SBR の接着試験を行った。結果を Table 4 に示す。

MEK 単独溶剤を用いたものは白濁がみられたが、その他の溶剤系については良好な溶解性を示し、得られた溶液は透明であった。

本実験で用いたいずれの溶剤組成でも接着可能で、GrCR を使用することにより、作業環境問題より要望の高い非トルエン系溶剤でも使用可能であり、用途に応じて適宜溶剤組成を選択できることがわかった。

しかし、ガソリン (ゴム用揮発油)、シクロヘキサノンのような低揮発性溶剤の組成比率が高い溶剤組成では粘着保持時間が長いもの、接着強度の低下がみられた。これは接着剤層の溶剤残留時間が長いことから、残留溶剤による凝集力低下と軟質 PVC 中の DOP の移行による凝集力低下と考えられる。なお、混合溶剤を決定する場合はクロロプレンゴム溶解度図⁶⁾ を参考にして、水素結合指数と溶解度パラメーターを少し大きいほうにシフトするとよい。

靴用接着剤の使用法には上述のような主接着剤として用いる方法の他に、被着体を前処理するプライマーとしての使用方法もある。そこで GrCR のプライマーとして

Table 3 Peel Strength for Various Adherends by GrCR Adhesion^{a)}

| Adherends | Peel ^{b)} strength (KN/m) | Peel fracture phenomena |
|--|------------------------------------|------------------------------|
| SBR/SBR | 5.33 | surface of SBR |
| SBR/Leather | 2.16 | Leather |
| SBR/Synthetic leather (PVC) ^{e)} | 3.14 | surface of Synthetic leather |
| SBR/Artificial leather (KURALEENO) ^{f)} | 2.16 | Artificial leather |
| SBR/Artificial leather (CABRON) ^{g)} | 3.14 | Artificial leather |
| SBR/Artificial leather (CORDRE) ^{h)} | 3.53 | Artificial leather |
| EVA ^{c)} sponge/Synthetic leather (PVC) | 0.9 | EVA sponge |
| SBS ^{d)} /Synthetic leather (PVC) | 4.0 | surface of SBS |

a) Toluene/MEK=3/1 solution (16.67 wt%) with 3 wt% hardner

b) after 7 days

c) Ethylene-vinylacetate copolymer

d) Styrene-butadiene block copolymer

e) KOUBE DAIDOU LEATHER Co.

f) KURALE Co.

g) AKIRESU Co.

h) TEIJIN Co.

Table 4 Solvent Effect of GrCR on Peel Strength with 60-PVC/SBR

| GrCR ^{a)} | Adhesives (wt) | | | | | | | Peel strength (KN/m) ^{b)} | |
|--------------------|----------------|-----|-----------------|------------------|-------------------|----------|---------|------------------------------------|-----------------------|
| | Solvent | | | | | | | Initial after 1 hr | Final after 7 days |
| | Toluene | MEK | Cyclo hexane | Ethyl acetate | Cyclo hexanone | Gasoline | Acetone | | |
| 100 | 500 | | | | | | | 1.72 | 2.67 |
| 100 | 375 | 125 | | | | | | 1.69 | 3.14 |
| 100 | 250 | 250 | | | | | | 1.65 | 2.82 |
| 100 | 125 | 375 | | | | | | 1.37 | 2.74 |
| 100 | | 500 | | | | | | 1.41 | 2.70 |
| 100 | | 250 | 125 | 125 | | | | 1.65 | 2.67 |
| 100 | | 150 | 200 | | | | 150 | 1.53 | 2.51 |
| 100 | | 150 | | 150 | | 200 | | 1.37 | 2.67 |
| 100 | | 150 | 100 | 150 | | 100 | | 1.61 | 2.74 |
| 100 | | 100 | | 100 | 100 | 200 | | 0.82 | 1.80 |
| 100 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | 1.18 | 2.20 |

a) GrCR contained 19.1% PMMA by weight

b) with 3 wt% hardner

Table 5 Application of GrCR^{a)} for Primer

| Main ^{b)} adhesive | Primer | Peel strength (KN/m) | | | |
|--------------------------------|-------------------|----------------------|--------------|------------|--------------|
| | | 60-PVC/SBR | | 80-PVC/SBR | |
| | | after 1 hr | after 7 days | after 1 hr | after 7 days |
| CR solution | Without treatment | 0.12 | 0.94 | 0.12 | 0.63 |
| | Treatment | 1.06 | 3.45 | 0.98 | 2.35 |
| GrCR solution | Without treatment | 1.69 | 2.55 | 1.25 | 2.12 |
| | Treatment | 1.72 | 5.57 | 1.29 | 4.98 |

a) Toluene/MEK=1/1 Solution (5 wt%) without hardner

b) Toluene/MEK=3/1 Solution (16.67 wt%) with 3 wt% hardner

の性能を調べた。

GrCR をトルエン/MEK=1/1 の溶剤で溶解し 5% の溶液を作製してプライマーとした。それを 60-PVC, 80-PVC に綿布で薄く一回塗布し乾燥させ、CR および GrCR の 16.67%トルエン溶液に硬化剤を 3%混合したものを主接着剤として用い、SBR との接着試験を行った。Table 5 に示すように GrCR で軟質 PVC の表面処理をすることにより、CR 単独の接着剤でも GrCR を接着剤として用いた場合のような高い接着強度を得ることができ、プライマーとして応用できることがわかった。また、プライマーにより表面処理した軟質 PVC に GrCR を接着剤として用いると、より強力な接着強度が得られることがわかった。これはプライマー溶液の粘度 (約 10 mPa.s) が低いことから薄く塗布されるため溶剤は瞬時に蒸発し、軟質 PVC 中の DOP を抽出するこ

となく軟質 PVC の表面に GrCR の薄い膜を作ることができ、DOP の移行を防ぐ効果が大きいためと考えられる。

4. ま と め

固形状 MMA グラフト化 CR (GrCR) を開発し、その溶液接着剤としての性能について検討した結果、CR に比べ初期強度が強く、耐熱性を有していることがわかった。また、軟質 PVC レザーのみならず各種素材に対しても優れた接着性能を示し、主接着剤の他にプライマーとしても使用可能であることが明らかになった。

さらに、種々の溶剤組成における接着性能を調べることにより、非トルエン系の溶剤でも使用可能であることが判明した。

以上より、本 GrCR は市販グラフト系接着剤に比較

して下記の利点を有していると考えられ、工業的価値が高いと思われる。

- 1) 溶剤に溶解するだけで軟質 PVC への接着剤が製造可能となる。
- 2) 低コストの輸送が可能で、溶剤による危険性が無い。
- 3) 接着剤の配合、特に溶剤種の変更が容易である。
- 4) ロール練りできるため新たな用途展開が可能。

文 献

- 1) 中尾一宗；“日本接着協会誌”，3，(1967)
- 2) 特告 昭49-43277
- 3) 特開 昭61-181880
- 4) 井手文雄；“グラフト重合とその応用”，高分子刊行会 (1977)
- 5) 井上 隆；“MOL”，5，91 (1986)
- 6) 日下義治；“接着”，24，160 (1971)



著 者

氏名 林 正
Tadashi HAYASHI
入社 昭和43年4月3日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室
副主任研究員



著 者

氏名 四熊 康則
Yasunori SHIKUMA
入社 昭和51年4月16日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室



著 者

氏名 三道 克己
Katsumi SANDO
入社 昭和50年4月3日
所属 研究本部
化学研究所
第四研究室
主任研究員