

ゴムラテックス，およびその変性体における 実践技術の展開 (2)

茅 宏幸・菅井 敬〔^(株)レヂテックス〕

沖倉元治〔ラテックス技術コンサルタント〕

はじめに

首題に関する報告シリーズは，当初の計画ではせいぜい3～4回で取りまとめ，内容はその全体像を記述し，大方のご参考に供するというものであった。

その後，本シリーズの最初の本誌8月号¹⁾に掲載されてから，斯業技術者から数件の質問が寄せられ，その内容が共通して個々のNR変性体について，さらに詳細な内容を記述して欲しいというものであった。

筆者らはこれに対応し，率直にいて苦慮した。それは，かなりノウハウのあるいはそれ以上の技術内容を開示すること，すでに関連の化学者や技術者が発表された報告類にあえて批判的なことも述べなければならぬことに由来している。つまり，そんなことに気配りしながら執筆する仕事はなんと億劫なことだからである。

しかし，前報を読んで下さりご意見を寄せて頂いた方々の熱意を無にすることはできない。したがって本報と次報あたりにかけて，許容できる範囲で記述することにしたが，多少内容の中に“曖昧さ”が見られる点については，あらかじめ御寛容されたい。

さて，本報においては，主としてジェン系ポリマー，とくにNRLtxのグラフト重合体とその応用について解説する。

1. グラフト重合の概念²⁾

一般的に複数の単量体が組み合わさって，一つの重合体を構成する場合の結合様式を大別すると，1) ランダム共重合体：文字どおり複数(多くは2つだが)のモノマーがランダムに化学結合しているもの，2) ブロック重合体：一つのモノマーの構造単位をもつ連鎖長の長い分子に，もう一つの構造単位をもつ連鎖長の長い分子が，化学的に結合した共重合体，3) グラフト重合体：異なった複数のホモポリマーが化学結合し

て，一種の枝分れ構造を有する共重合体，4) ブレンド重合体：グラフト重合体の化学結合をたち切った構造をもつもの，以上4つの様式に区別される。

したがって，グラフト重合体も，ブロック重合体もランダム共重合体の変形であり，ポリマーを構成する構造単位の連鎖長の長さ，結合点の位置にそれぞれ構造の違いがあるといつてよい。

先述したように，グラフト重合体は一種の枝分れ構造を有するが，一般の枝分れポリマーと異なり，構成成分が異種のポリマー成分から成り立つ。

とくに，実用面からすると，両ポリマー成分の物性が大きく異なる組合せを採る場合が多い。例えば，片方のポリマー(幹ポリマー)の T_g の高いいわゆる硬い高分子であれば，もう一つのポリマー(枝ポリマー)は T_g の低い柔らかな高分子を，幹ポリマーが親水性であれば，枝ポリマーは疎水性を示すポリマーであるなど(それらの逆もある)，その組合せは実用上要求される性能および合成する可能性から選択されるので当然多様化する。

2. NRラテックスに対するグラフト重合の技術^{2), 3)}

前報¹⁾で述べたとおり，現在から近未来にかけて，ラテックス(Ltxと略称)の広い応用分野に，きわめて重要な素材，原料として利用されるものの一つにNRLtxの変性体群がある。

NRゴムのグラフト重合の場合には実際には図1のように幹はゴムになるのでこれに広義のビニル化合物，たとえばアクリロニトリル，スチレン，メタクリル酸メチル，塩化ビニリデン，無水マレイン酸，アクリルアミド，ビニルピロリドン，ジメチルアクリルアミドやグリンジルメタクリレートなどを枝接し実用に供するものができる。しかし塩化ビニル，酢酸ビニルを枝接した共重合物は得られていない。

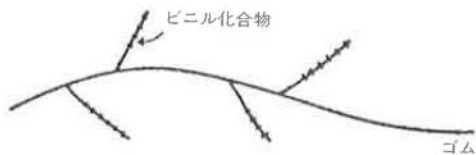


図1 グラフトポリマーの構造(模式図)

グラフト共重合の歴史はNRにはじまったといわれるくらいである。とくにNRはグラフトさせてもなお二重結合などによって一般の架橋(加硫)ができるので、その長を損うことなく、そのうえNRの欠点を補うことができる。

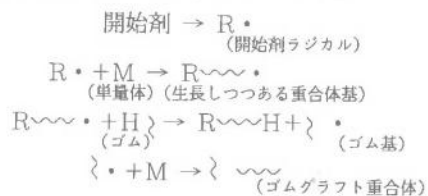
ゴムを幹として、ほかの高分子物を枝接した場合、枝接された側鎖により充填剤としての効果だけでなく、弾性を損なうことなく、耐疲労性を改良し、また極性、可撓性、化学反応性を適当に付与し得るので、最近とくに注目されるようになった。

このゴムを改良するために、ほかの単量体を加えて重合させる試みはBaconらがすでに1938年におこなっている。かれらはゴム溶液またはLtx中に単量体を溶かして重合をおこなわせた。その後CompagnonおよびLe Brassはアンモニアを除いたゴムLtxにアクリロニトリルとほかのビニル系モノマーを混合して共重合させた。この場合、過酸化物を触媒として用いている。その後にもこれに関する特許がでており、Kolhass, van EssenはLtxを用いて、ビニル系モノマーを共重合させたといっているが、この当時はまたグラフト重合という概念は明確でなかった。

一般にグラフト重合反応はラジカルを利用するものであるが、それには2種類の方法がある。

- (1) 幹となる重合体にラジカル分裂し得る基をまずつけておいて、そこから別口のビニルモノマーを生長させる方法(これはNRにはあまり応用されていない)。
- (2) 重合体の存在下でビニルモノマーを重合させる方法。
- (3) この方法はNRを幹とする場合によく使われ、Merrettは過酸化ベンゾイルの発生するラジカルでNRにビニルモノマーを重合させた。

溶剤溶液およびLtxの場合におけるグラフト重合のおもな反応はつぎのように書きあらわせる。

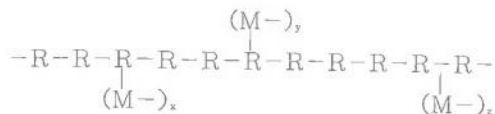


ゴムの溶液またはLtxを用いるグラフト重合体としてはBloomfieldらが大分以前にメチルメタクリレートとのグラフト重合体“ヘビヤプラスMG”を発表(1954)したけれども、その後もこのメチルメタクリレートとのグラフト共重合体の文献は多くでている。Bloomfieldはさらにエステル基を種々にかえたグラフトポリマーもつくり、塩化ビニリデン、酢酸ビニルなども試みた。

ゴムを窒素気流中で冷素練りしたときにラジカルが発生するが、Watsonらはこの方法でゴムにネオプレン、ブタジエン、スチレンゴム、ハイカー、メチルメタクリレートなどをグラフト重合させた。箕浦らもこれを利用してアクリルアミドをグラフトした重合体を得てその長を調べている。

さて、NR LtxのMG化ポリマーの構造は、次のように推定できる。

Isoprene MonomerをR, MMA MonomerをMで表すと、



と略記できる。なおグラフト位置は不規則。

例えば“MG”とはメタクリル酸メチルがNR分子鎖にポリマーの形で枝接したグラフト重合体と、メタクリル酸メチルの単独重合体(ホモポリマー)、および未反応のメタクリル酸メチルとNRとの4つの混合物である。

それらの比率は素材、重合方法により異なるが、効率の良い反応ではグラフトポリマー>98%、ホモポリマー<1.5%、モノマーあるいはNRが<0.5%と測定確認されている。

ただし、論理的には、-AAA-BBB-AAA-BB B-のごとき、ブロック共重合体はできないと推定されるが、筆者らは多くの分析結果から必ずしもそうとは断定できないと考えている。

なお、蛇足になってしまうが、幹ポリマーにIRや純化NRLtx、脱たん白NRLtxに、主としてビニル系単量体のいずれかをグラフト重合することも当然考えられ、特定の長所を引き出せるかも知れない。IRのMMAグラフトLtxの実際応用例については後述する。また解重合し低分子化したNRLtxに対するグラフト重合に関する筆者らの過去事例は、次の機会に紹介したい。

3. NRLtx に対するMMAのグラフト重合^{2), 3)} (MGLtx)

先にも触れたようにNRLtxにグラフト重合する単量体は、主としてビニル系モノマーで、例えばカルボキシル基付加体、アルキル基をもつメタクリル酸のアルキルエステル、ヒドロキシル基付加体、酢ビ、スチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド、グリシジルメタクレートなどが周知である。

さらに、重合に際しモノマーを乳化してLtxは添加する場合に必要な界面活性剤は、同時にグラフト重合時ないし重合後のコロイド安定性を確保するために重要である。この場合の界面活性剤は、グラフト重合Ltxの成形加工性を減殺するものであってはならないし、最終製品の耐水性を低下するケースも忌避される。

もともとNRLtxはかなり高次の“自己乳化力”を有しているから、界面活性剤の使用量は大幅に減少できることに注意したい。そして、現用されている界面活性剤は特定の重合型のものでない限り、程度差はあっても重合反応の遅延、重合Ltxの成形加工性、とくにアノード浸漬法、ケイサム凝固法などで得られるタイトゲルの強度を低下せしめるとともに、製品の耐水性、初期粘着性、経時接着性が低下する点も併せて留意しなければならない。

重合反応時に実用される界面活性剤を例示すると次のとおりである。

その内、アニオン系界面活性剤ではポリカルボン酸塩型活性剤が好ましい。ノニオン系で推薦したいものでは、とくにポリオキシエチレン・アルキルフェニルエーテル型、ポリオキシエチレン・アルキルアミン型活性剤である。

一方、GMAのようにエポキシ基を有するモノマーをグラフトする場合は、事前の開環防止のためLtxをあらかじめ脱アンモニアし、pHを中性域から微酸性域にしなければならない。このために用いる界面活性剤は、第4アンモニウム塩(カチオン型)、アルキルペタイン系(両性型)などのいずれかを選択すればよい。

なお、参考までに反応型活性剤を挙げると、例えばポリオキシアルキレン・メタクリル酸エステル型、ポリオキシアルキレン・プロベニル・フェニルエーテルの硫酸塩型などだが、当該グラフト重合の場合は、最少限量の前記活性剤を使用すれば十分で、反応型活性剤を用いる必要はない。

さて、グラフト重合用の開始剤であるが、結論的というと、沖倉がかなり以前にNRLtxの有機過酸化

物加硫の際に提起し⁴⁾、現在では広く内外で定着している。それは*t*-ブチルヒドロペルオキシド(*t*-BHPO)と、テトラエチレンペンタアミン(TEPA)より成るレドックス系開始剤であって、グラフト重合効率がすぐれている。

ここでは、グラフトモノマーとして古い歴史を持ち、現在なお最も実用化されているMMA(モノメチルメタクリレート)のグラフト重合体(NGLtxと略称)を採りあげて説明する。

3.1 MGLtxの調製法

あらかじめ付記したいことは、モノマー使用量の表示方法についてである。海外とくに英国、東南アジアのゴム生産国ではMMAの全体に対する%の数値で表わす(例、MG-30、ポリマー全量に対して30%がMMA)。一方わが国ではゴム100部に対するMMAの添加量(phr)の数値をつけて表示する(例、MG-30とは海外においてはMG-23に相当)ということである。

配合設計の基準は次のとおりである⁵⁾。

NRLtx(HA型, DRC60%)	100乾燥重量部
MMAモノマー*	10~80phr(用途によって選択)
界面活性剤*(既述したものを単独あるいは併用して使用)	
	1~5 phm(モノマー100重量部に対する添加量、とくに2~3 phm)
<i>t</i> -BHPO	0.3~2.0phr(とくに約0.5phr)
TEPA	0.3~2.0phr(同上)

*ハイドロキノン含有量<0.01%

**添加時に、約20%は希釈して使用

次に中規模以上の反応操作を行ううえで必要な条件を例示する。

1) モノマーの事前添加: Ltx中のゴム粒子に吸着、滲透、拡散させるためにMMA乳化物は重合反応開始前に、少なくとも1H以上常温で放置しておく、この間はゆるやかな攪拌を行う。

2) 開始剤の添加: *t*-BHPOとTEPAとを、MMAが混入したLtx中に、攪拌裡徐々に添加する。この場合、*t*-BHPOを先に添加し、続いてTEPAを加えるという酸化、還元のと両作用に時間差を設けるやり方も合理的であろう。

3) 反応温度の維持: この反応はNRLtxとMMAとがブレンドされたものに、レドックス開始剤を添加したとき迅速に始まり、その際は発熱し、Ltxは昇温する。

この温度の上昇を40℃以下は冷却しなければならない

い。つまり反応は25~30°Cの範囲で行わなければ、重合効率が低下し、PolyMMA(ホモポリマー)の生成も増加してしまう。

そのために反応缶はステンレス製のジャケット付き二重構造であり、缶内部Ltxの温度は±0.5°Cの精度を必要とする。

4) 反応時間の設定: 重合反応自体は、前後のライズも含めて1~3Hで完結する。しかし、経験的にいうと8~12H以上行った方が反応収率が良いし、残留モノマーも少ない。

MGLtx から残留MMAの臭気を消去するためには、約150mg/kg以下の残留モノマーが望ましい。ただし物理的あるいは化学的方法で、臭気を軽減させることは大方周知のとおり可能である。なお、この場合の対応法として他の香料でのマスキングは“異種の匂いの混合は悪臭になる”ことから避けた方がよい⁷⁾。

3.2 MGLtxの性能と実用例

グラフトしたNRの利用は、単にNRの物理的補強性、硬さの向上という当然の効果以外に、無極性のNRの双極子モーメントを増大し、凝集力(分子間力)が大きくなるため必然的に初期粘着力、粘接着力、および接着力を著しく改良する。従来のグラフト単量体の中では、アルキルメタクリレートがそれらの効果が最も大きい。

ここで特筆したいことは、NRLtxから調製されたMGLtxの乾燥皮膜は、粘着化剤の援用なしでも高度の“自着力(outohesion)”を併せ持つことであって、この特異な界面現象はNR以外のポリマーでは見当たらない(図2にモデルを示す)。

すなわち、MGLtxは以上述べたような卓越した総合的な粘着、粘接着、接着ら3つの性質を「バランスよく保有」している。それゆえに皮膜用途、コーティング、結合、含浸、粘・接着の分野に重要な構成材料として使用されているのである。

ここでは、実用例の多いモノアルキルメタクリル酸グラフトについて述べるが、先述したように溶液グラフト反応の場合と比べて、Ltx反応のときは、あらかじめMMAモノマーをLtx中のゴム粒子にできるだけ吸着させ、粒子内部で均一なグラフトをさせることが重要である。

なお、高グラフト率のMGLtxは造膜性が低く、亀裂を生じ易い欠点があるが、アルキル基の大きいブチルメタアクリレートグラフト重合させた場合は、それを改善できるが実用上臭気防除の問題があるかも知れない。これをMBGLtxという^{5,7)}。

話がもとに戻るがMMAグラフトと接着性との関係は、溶液グラフトの場合PolyMMA含有量で約30%、Ltxグラフトの場合は約40%のところに剥離密着力の最大値があり、それ以上では接着性は低下するようである。その違いはグラフト反応の均一性によるものと思う。

なお、他のグラフト重合についてもいえることであるが、Ltx相における反応においてはグラフト重合に参加しないで、ホモポリマー化する可能性が高いということである。したがって造膜性、引張り特性、粘・接着性に“バラツキ”を生じたら、まずグラフト効率を測定し、反応条件を正しく補整しなければならない。

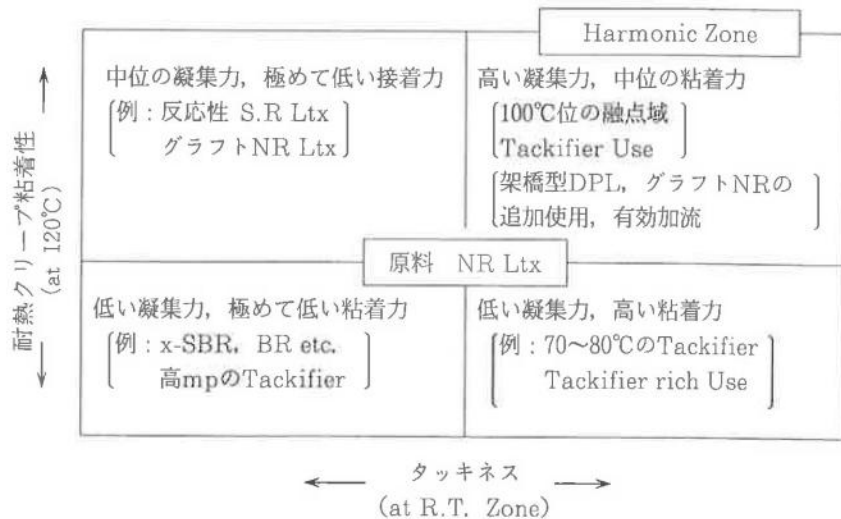


図2 自着力(タッキネス)と耐熱粘着力(耐熱クリープ)とに及ぼすBase Ltx・Em・Tackifierの影響^{3, 7)}

一般にMGLtx は約98%以上のグラフト率がえられ、ホモポリマーが約1.5%以下であり、遊離モノマーはほとんど認められないという分析結果が示されている⁶⁾。

一方、グラフト効率が良くない潜在的要因は、モノマーに添加されている重合停止剤(例えばヒドロキノン)の量が多いか特殊な物質が用いられている場合、ペルオキシドの活性酸素、つまりperoxide assay value が低くなっている場合、原料NRLtx 中に重合阻害物質(例えば、チウラムスルフィド類、ジチオカルバメート類、またはノニオン界面活性剤など)が過剰に存在している場合などが挙げられる。

すなわち、先述した公式的な反応操作と、上述した潜在的原因の排除とに十分な配慮をしないと、グラフト重合の万全化は期待できないのである⁶⁾。

現場的に、開始剤を添加し反応を始めても、一向に温度も上らずでき上がったLtx 皮膜の耐溶性も改良しなかったら、もう一度、開始剤を添加して数時間反応してみる(反復重合)を勧めたい。要するに急がず十分に時間をかけて反応することがレドックス開始剤を用いるすべての反応の際に重要だということを、筆者らは多年の経験則から知っている⁶⁾。

さて、NRLtx に対するMMAモノマーのグラフト率により、MG-10、MG-25・MG-40・MG-80などがあり、各種接着剤の原料・Ltx 製品の改質剤としてそれぞれ特徴のある性能を示す⁶⁾。例えば、次のとおりである。

(1) Ltx の性質

	MG-10	MG-25	MG-40	MG-80
粘度(B型・cP)	60	30	40	20
pH	10	10	10	10
全固形分(%)	55	50	53	45

(2) 乾燥皮膜の性質

皮膜作成条件	1) ガラス板上に流延 2) 乾燥 常温×24H
--------	-----------------------------

3) 熱処理90℃×30分

	MG-10	MG-25	MG-40	MG-80
モジュラス100(kg/cm ²)	6	11	18	25
” 300%(”)	7	15	27	33
” 600%(”)	18	57	97	135
引張強さ(”)	162	225	230	245
伸 び(”)	1000	850	720	650

総括的にMGLtx の用途は以下のように例示される^{6,7)}。

- (1) 製靴用接着剤の原料(MG-10, MG-25, MG-40)
耐熱性吊込み用接着剤・未加硫ゴムテープ用接着剤の原料として汎用されている。
- (2) 各種繊維用接着剤の原料(MG-25, MG-40)
特に柔軟性を要求される場合に利用される。
- (3) 塩ビ基材粘着テープ用(MG-40, MG-80)
可塑性の移行を防止するためのプライマ、粘着剤層の構成原料。
- (4) 植毛用接着剤の原料(MG-40, MG-80)
炊事用手袋・加硫ゴム用の植毛のり、各種繊維に対する接着性優秀。
- (5) Ltx 浸漬製品の改質剤(MG-25, MG-40)
硫黄加硫系Ltx に5~10%配合することにより、硬度アップ・白ボケ防止に効果がある。
- (6) Ltx・Em 系接着剤の改質剤(MG-25, MG-40)
- (7) 作業用手袋の滑り止めゴム粉用接着剤の原料(MG-10, MG-25)
再生ゴム粉の配合安定性高く、接着性も優秀。
- (8) レザーボード・パルプボード・ゴムチップのバインダー(MG-25, MG-40)
- (9) 紙加工用粘、接着剤の原料(MG-10, MG-25)
コールドシール剤、リシーラブル接着剤の構成原料として使用。さらに具体的にいえば、

表1 未加硫ゴム/皮および未加硫ゴム/軟質PVCの接着(T_F)

被着体 測定条件 試料	未加硫ゴム/ベロア床皮革				未加硫ゴム/軟質PVCテープ			
	常態25℃		浸水24hr後		常態25℃		浸水24hr後	
	kgf/cm	剥離パターン	kgf/cm	剥離パターン	kgf/cm	剥離パターン	kgf/cm	剥離パターン
MG-25	3.2	皮表面破壊	2.6	ゴム表面破壊	2.4	ゴム表面破壊	1.9	ゴム表面破壊

接着条件：塗布量；Dry200g/M² 手塗り 加圧；ハンドロール5kg往復1回
乾燥；60℃×15分 加硫；125℃×45分
糊出；ゴム揮、MEK(PVC) 測定；180℃剥離 50mm/min

表2 未加硫ゴムシートと織布および軟質PVCシートとの接着における共通のりの例示(dry parts)

ポリマー群	NR(HA型)	20	ゴムに対する接着
	DPL-SH	5	反応性粘着付与
	NG-25(NR系)	30	PVCに対する接着
	x-MBR(Croslene 2 M36)	25	
	x-SBR(JSR 0668)	10	織布に対する接着
	EVA(スミカフレックス#400)	10	
加橋剤	有効加硫剤		
	TT1.8, ZnO1.8	1.8	凝集力の補強
	PX0.6, TU0.6	(TTとして)	
粘着化剤	メラミン加硫剤(M-3/ACX)	8/0.8	
	粘着化剤(Quintone 6503)	20	
T_r (kgf/cm)	未加硫ゴム:織布	>2.7	ゴムの材破
	未加硫ゴム:PVC	>2.5	"

(注1)軟質PVC表面に、特殊な硬化性樹脂などの表面処理が行われている場合は、上記の結果が得られないかもしれない。そのような場合には、MG溶剤のりのプライマリーコートが効果を示す。

(注2)軟質PVCに対する接着強度は、経日すると低下することがある。それはPVCの可塑剤がのりの界面に移行し、のり自体の強さを低下させるからである。耐油性の良いのり剤構成でなければならない。

シークレットメール、ダイレクトメール、フリーアルバムなどに用いる原料。

上記用途で類推ができることだが、MGLtxのS_aや硫黄ドナーによる後(あと)加硫も容易で、これによってさらに応用範囲を拡大することができる。

[実用例1]^{3,7)}

NR/SBR系未加硫ゴムシートと、天然皮革または軟質PVCテープとの接着を製靴加工の一環として行ったデータを表1に示す。

[実用例2]^{3,7)}

NR/SBR系未加硫ゴムシートと、綿織布および軟質PVCシートとの接着における共通糊処方と、その結果を表2に示す。このケースは製靴作業などで行われる難しい配合設計に属するもので、ゴムと綿、ゴムとPVCとを1種類の糊剤で処理するわけであるから、粘着性と反応接着性、さらに経時的にPVCから表面移向してくる可塑剤による接着力低下の防御性などを具備しなければならない。

[実用例3]^{3,5,7)}

NR/SBR系未加硫ゴムシートと天然皮革ベロアとの接着というケースをふまえて、“無機充填剤の添加効果”の上限を知るために行った実施例を示す(表3~表4)。

糊剤主剤は過酸化合物加硫NRLtxであり、これに低率グラフトのMGLtx, x-SBR, Raw NRLtx が配

表3 皮ベロアと未加硫ゴムシートとの接着における重質炭カル配合の影響(配合処方など)

糊剤ベースラテックスの選択と加硫系	1) NRのみでも、未加硫ゴム被着体がNR/SBR系なら可 2) 有機過酸化合物前加硫NR(P.O-NR), MMAグラフトNR(MG), NR/MGブレンド系, x-SBR/MGブレンド系, x-MBR/NRブレンド系のいずれでも可 3) 1)~2)を、さらに硫黄, チウラム, メラミン加硫の単独または併用加硫すると、耐水性, 耐老化性を向上し、糊剤塗工皮膜の残留タックを減少する。
充填剤	重質炭カル0, 50, 100, 150phrを80%slurry charge(NS-100, ホワイトンSB)など
キレート安定剤	トリポリりん酸ナトリウム 1 phr(50%分散体)
増粘剤	ポリアクリル酸ナトリウム(アロンA-20Lなど)で、約13,000cP(No. 4 × 6 rpm)に調整
熱成条件	配合後, R.T × 24~48hr
塗工量	約400g/m ² (dry)
乾燥と加硫	Dry60°C × 15分間, Wet 125°C × 45分間

合されている。

さらに、その糊剤は硫黄ドナー加硫系、またはメラミン架橋系を併課すると、耐水性、耐老化性が向上し、

つを図3に示したが、それに見られるように、グラフト重合Ltxに見られる浸漬液の浸透(コード面積の40%)はterpolymerに見られるもの(65%)より遥かに少ない。この結果から浸透の増大による影響は動的性質の低下をきたすと見てよいと思われるので、グラフト重合物による結合の方が動的性質が良好である。

したがって、天然ゴムのグラフト重合Ltxが布のゴ

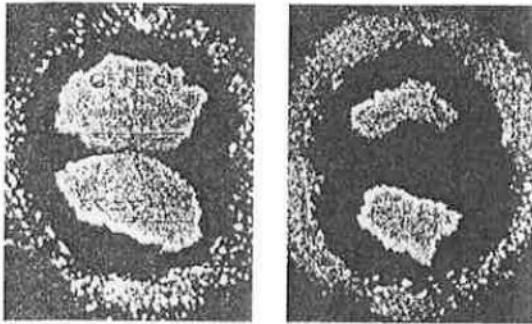


図3 人絹タイヤコードの浸漬液浸透状況。左はグラフト共重合Ltx, 右はビニルピリジンterpolymer, いずれも板状試験片の断面を示したもので、外側の白い部分はしめつけるための繊維, 黒い部分はタイヤコードに浸透した所, 中側の白い所はコードの被覆されていない単繊維群。

ムとの接着剤に興味もあり、また安価な添加物になると思われるので、この工業的用途がさらに研究されることが望ましい。

〔実用例6〕

沖倉らはMGLtxの凝集力と皮膜物性を増幅するために、MGLtxをレドックス開始剤を用いて再架橋する方法、つまりMMAグラフト反応と有機過酸化物による架橋反応を合せ行う技術を開発し、現在、無硫黄加硫皮膜としての利点を生かした用途に実用されている¹⁰⁾。この特殊LtxはSGLtxと命名した(表6参照)。

3.3 STGLtxの性能と実用例

NRLtxにスチレンモノマーをグラフト重合することにより、本来NRの持つすぐれた物理的性質と成形加工性に加え、さらにポリスチレンの示す低伸長時のモジュラスの向上、配合安定性、熱成型性、接着性などを併せもたせたグラフトLtxがえられる。

このグラフトLtxを筆者らはSTG(Ltx)と命名した。次にSTGの基本性質と、その応用例として難接着に属する加硫ゴムシートの相互接着結果を紹介する⁹⁾。

この場合、幹ポリマーにIRLtxや解重合NRLtxを

表6 MG LtxとSG Ltxの比較

		MG-30 ¹⁾	SG-30 ¹⁾
TS(%)		51	49
pH		10.4	10.3
粘度cP(No. 2 ×60rpm)		200	30
M500(kgf/cm ²)		38	49
Ts(″)		138	26.2
Es(%)		800	910
耐老化性 ²⁾ (保持率)	M500(%)	63	100
	Ts(″)	38	90
	Es(″)	85	96
耐溶性 ³⁾	ベンゼン	膨潤	不溶
	キシレン	溶解	膨潤
	トリクレン	不溶	膨潤
	アセトン	溶解	膨潤
二硫化炭素		溶解	膨潤

¹⁾ MMA30phr 反応

²⁾ MMA30phr 反応後 peroxide 加硫

³⁾ 100°C×48hr 熱老化

⁴⁾ 25°C24hr 浸漬

用いると、柔軟なSTGがえられるが、後架橋を併課しないと凝集力が不足して接着性は低下する。

(1) Ltxの性質

	* 数字はグラフト率(phr)	
	STG-25*	STG-40*
粘度(cP)	100>	100>
pH	10	10
全固形分(%)	50	50

(2) 乾燥フィルムの性質

- 皮膜作成条件
- 1) ガラス板上に流延
 - 2) 乾燥 常温にて1日静置
 - 3) 熱処理 100°C×50分

	STG-25	STG-40
M ₁₀₀ (kgf/cm ²)	13	25
M ₃₀₀	17	35
M ₅₀₀	42	90
T _s (kgf/cm ²)	152	182
E _s (%)	790	700

(3) STGの「応力-ひずみ曲線」

- 1) 加硫, 加熱条件: 100°C×50分
- 2) 加硫配合: S 1.5phr, ZnO 1.5phr, PX 1.0phr
- 3) 試験結果: 図4に示す。

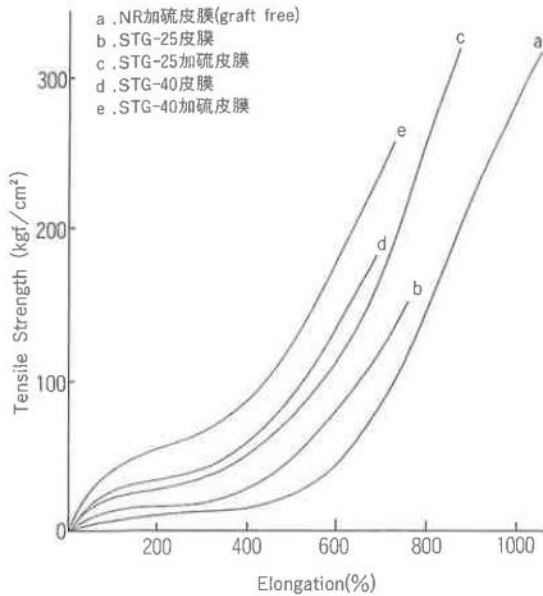


図4 STGの「応力-ひずみ」曲線

〔実用例〕⁶⁾

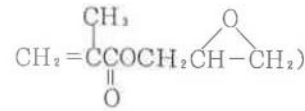
NR/SBR系加硫ゴムシート相互間の接着に、STG-25, 40を用いたデータを表7に示すが、Ltx系ではこれまでに見られないすぐれた性質に注目されたい。

表7 STGによる加硫ゴム/綿布の接着

被着体:	加硫ゴムシート(接着面バフ処理)/綿布				
塗布量:	110~130g/m ²				
乾燥条件:	80°C, 3分				
圧着条件:	5kgロール3回往復				
	接着剤1, 2は接着剤面をトルエンで活性化後貼り合わせ				
加熱条件:	130°C, 60分				
接着試験:	180°C引きはがし密着力×(kgf/cm)				
	dry parts				
接着剤配合	1	2	3	4	5
STG-25	100	—	50	50	—
STG-40	—	100	—	—	—
NR	—	—	50	50	100
チウラム系加硫剤	—	—	—	3	3
50%分散体*1					
*1:	TMTD 3, ZnO 3, ZnEPDC 1, TU 1				
(接着試験結果)	180°剥離 50mm/min 単位 kgf/cm				
接着剤配合	1	2	3	4	5
Min	3.8	6.8	3.2	4.0	0.8
Max	5.0	8.0	4.0	5.2	2.0
\bar{x}	4.4	7.4	3.6	4.6	1.4
接着方法	溶剤活性化	溶剤活性化	加圧	加圧	加圧
剥離パターン	ゴム破	ゴム破	一部ゴム破	ゴム破	ゴム面

3.4 EMGLtxの性能と応用例

NRLtxにグリシジルメタクリレート (GMA:



をグラフト重合することによりNRの改質を行い、伸長時の引張応力、耐油性、耐摩耗性、接着性などを向上し、さらに、これに主として樹脂架橋を行うことで硬度の高い強靱な皮膜物性を得ることができる。

このようなGMAグラフトNRLtxをEMG(Ltx)という^{6), 8)}。EMGの主要用途は各種の粘接着剤、反応型接着剤の構成材料、およびLtx製品一般の改質剤である。

もともと、NRLtxに対するエポキシ化反応²⁾は、過酸例えば過ギ酸や過醋酸を、ペルオキシド触媒を用いて反応するもので、この場合に普通アルカリ性のLtxを、酸性側に転相させるため、結果的に安定で高濃度のエポキシ化Ltx(EPL)は作りにくい。したがって固形ゴムとしての形態の原料(EPR)に利用されている。

GMAのグラフト重合の場合も、NRLtxがアンモニア安定のアニオンサイドでは、構造中のエポキシ基は開環し共重合は行われない。そのためには当然NRLtxを、あらかじめ脱アンモニアし、適切な界面活性剤で中性~微酸性にしておくことが必要である⁸⁾。

そのほかのグラフト反応の方法はMGを調製する場合とはほぼ同様である⁸⁾。

(1) ラテックスの改質^{6), 8)}

EMG-30・EMG-50(数字はグラフト率(phr)を示す)

粘度(cP)	300>
pH	7
固形分	46±2%

(2) 乾燥皮膜の性質^{6), 8)}

- 皮膜作成条件
- 1) ガラス板上に流延
 - 2) 乾燥 常温にて1日静置
 - 3) 熱処理 90°C×40分

	EMG-30	EMC-50	NR
M ₁₀₀ (kgf/cm ²)	40	50	6
M ₃₀₀	72	72	12
M ₅₀₀	160	150	22
T _B (kgf/cm ²)	248	180	310
E _B (%)	700	590	1100

(3) EMG皮膜の「応力-ひずみ曲線^{6,8)}」

EMGにイソシアネート架橋、メチロール化メラミン架橋、酸化亜鉛架橋、ポリアミン架橋(TEPA使用)、S₈加硫した場合の「応力-ひずみ曲線」を、対照として標準的なNRLtxのS₈加硫皮膜のデータを挿入し対比する(図5、図6参照)。

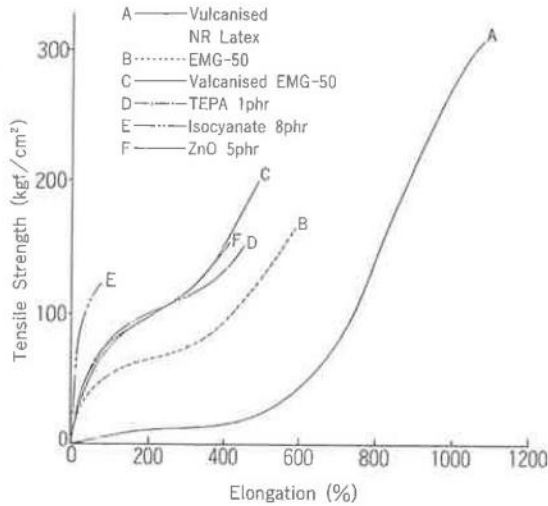


図5 各種の架橋EMG-50フィルムの応力-ひずみ曲線

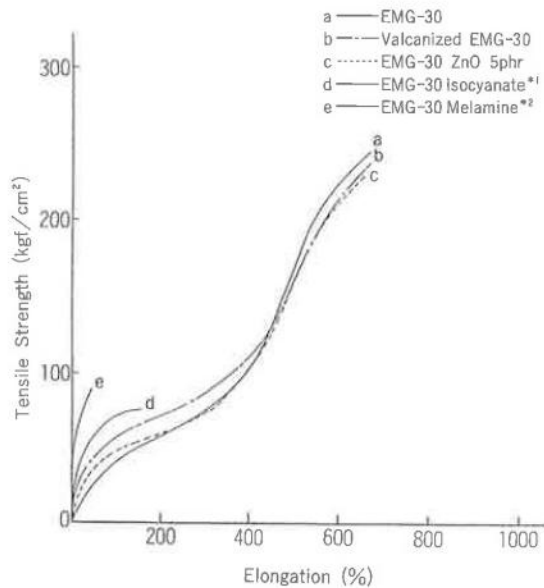


図6 各種の架橋EMG-30フィルムの応力-ひずみ曲線

- 1) 加硫条件: 90°C×40分(イソシアネートの場合は130°C×40分)
- 2) 加硫配合: S 1.5phr, ZnO 1.5phr, PX 1.0phr
*¹ 1.8phr, **² 5phr

(4) EMG皮膜の耐油、耐溶剤性^{6,8)}

1) 各試料を常温で48時間トルエン、白灯油に浸漬し、おのおのの線膨潤率を測定した。

2) 試料

- A: 天然ゴムLtx硫黄加硫系皮膜
- B: EMG-50皮膜
- C: EMG-50の硫黄加硫系皮膜
- D: EMG-50のTEPA架橋皮膜
- E: EMG-50のイソシアネート架橋皮膜
- F: EMG-50のZnO架橋皮膜
- G: EMG-50のメラミン架橋皮膜

- a: EMG-30皮膜
- b: EMG-30の硫黄加硫系皮膜
- c: EMG-30のTEPA架橋皮膜
- d: EMG-30のイソシアネート架橋皮膜
- e: EMG-30のZnO架橋皮膜
- f: EMG-30のメラミン架橋皮膜

*加硫配合(S: 1.5phr ZnO: 1.5phr PX: 1.0phr), TEPA: 1 phr, イソシアネート: 8 phr, ZnO: 5 phr, メラミン: 5 phr

*温度条件 90°C×40分(イソシアネート架橋は130°C 40分)

試験の結果は下記付表のとおりであって、GMAのグラフト重合による効果、および各種各様ではあるが、EMGに対する架橋効果が表現されている。

(付表) EMGフィルムの耐溶剤、耐油性

試料	トルエン	白灯油
A(対照)	1.83	1.67
a	1.58	1.32
b	1.40	1.27
c	1.45	1.30
d	1.30	1.13
e	1.53	1.32
f	1.30	1.13
B	1.50	1.25
C	1.43	1.22
D	1.37	1.25
E	1.33	1.17
F	1.41	1.17
G	1.27	1.10

(5) EMGの接着性^{6,8)}

EMG-50を使用して各種被着体について剥離密着力を調べた結果を表8に示す。いずれも高水準の接着

表8 EMGの接着実施例

接着剤	EMG-50	
被着体	各種	
塗布量	110~130g/m ²	
乾燥条件	100°C, 30分	
被着体	引きはがし	密着力(180°)
ナイロン/ナイロン(布)	2.0~2.5	(kgf/cm)
ポリエステル/ポリエステル(布)	1.5~2.0	(kgf/cm)
皮革(床面)/ナイロン(布)	3.0~3.3	(kgf/cm)
キャンバス/キャンバス	4.0~4.7	(kgf/cm)
ナイロン/未加硫ゴム ^{*)}	2.0~2.5	(kgf/cm)

*加硫接着 加硫条件130°C, 60分

性を有することがわかる。

おわりに

本報は前報¹⁾で述べた項目の内、グラフト重合に関する実践的技術と、それによってえられる特徴について詳述した。

すなわち、グラフト重合NRで最も普及度の高いMGLtx, さらに比較的容易に反応ができるスチレン重合Ltx(STG), 続いてエポキシ基を有するグリシジルメタクリレート重合Ltx(EMG)などについて、その共重合反応の方法、重要なポイントを述べ、それぞれのグラフトNRLtxの長所を抽出し、実用との結びつきを示唆した。

本報を書きながら、今更のように痛感することは、NRと構造だけは相似であるグアユレーゴムや合成シスポリイソプレンに比して特長のあるゴム物性を示す、NR, つまりヘベア樹から採取されたシス-1, 4ポリイソプレンという一見ありふれた構造でありながら、反応活性に富み、未加硫状態でも一角(ひとかど)の物性を示し、しかも加工性が合成ゴムLtxやプラスチックEmより格段すぐれているということである。

この事実は、NRLtxの多種に及ぶ有機無機成分より成る非ゴム成分の存在¹²⁾, ゾルとゲルとの2つの集団から成る特異な分子量分布を持つことなど、やや

こしいものであるだけに、単純に理解することはできない。

それらNRの「神秘性」について、最近の10数年間における田中康之氏(東京農工大・教授)らのNRの構造解明に関する革新的な研究によって、そのペールがとり除かれ、「真実」が明らかにされつつある。今後のさらなる成果を刮目して期待したい¹¹⁾。

最後に本報で述べたグラフト重合を考えるうえで、有益な成書を3冊紹介し擲筆する。

- 1) 井手文雄:「グラフト重合とその応用」, 高分子刊行会(1977, 初版)。
- 2) Voyutsuki S. S. 著, 波木 守, 大浜嘉彦共訳:「接着と自着」, 高分子刊行会(1967)。
- 3) 室井宗一:「高分子ラテックスの化学」, 高分子刊行会(1970)。

引用文献

- 1) 茅宏幸, 菅井敬, 沖倉元治: 接着, 41(8), 16(1997)。
- 2) 例えば, 井手文雄: グラフト重合とその応用, (1984), 高分子刊行会, 山下晋三; NRおよびNR誘導体, ゴム工業便覧(4版), (1994), 日本ゴム協会, A. D. Robberts (Edited): NR Science and Technology, Oxford Univ. Press. U.S. (1988)。
- 3) 沖倉元治: 例えば, 接着便覧(17版), (1991), 高分子刊行会。
- 4) 沖倉元治, 国沢新太郎: ゴム, 10, (7~8), 486(1963), (特公38-25011), (特公44-23616)。
- 5) 沖倉元治: ラテックスの実践加工技術と新しい応用製品の開発, 日本ゴム協会ゴム工業技術員会・報告 No. 8203, p. 127(1982)。
- 6) 例レヂテックス技術資料(1993-Aug)。
- 7) 沖倉元治: 例えば, 日本ゴム協会誌, 52(3), 143(1979)。
- 8) 沖倉元治, 茅宏幸, 菅井敬: 未発表論文。
- 9) N. R. Technology: (1971)No. 6., (1972)No. 2., (1974)No. 5., (NRPRA, UK)。
- 10) 沖倉元治: ポリマーダイジェスト, 33(8), 78(1981)。
- 11) 田中康之: 例えば, 海外高分子研究, Review (85), p. 12~15, (1997)。
- 12) 水島弘之: ラテックス・エマルジョンハンドブック, p. 97, 大成社(1975)。



ラテックス関連のことならお気軽にご相談ください。

お電話でのお問い合わせ 046-246-1311

メールでのお問い合わせ info-home@regitex.co.jp

公式 WEB サイト <https://www.regitex.co.jp/>

公式サイト
2次元バーコード



接着剤の開発・コンサルも承っております。

株式会社レヂテックスは、水性・水溶性接着剤や粘着剤、洗浄剤、成形品の製造販売を行っている液体天然ゴム専門メーカーです。

当社ではこれまでの豊富な経験と実績から、お客様の状況に合わせた最適なお提案が可能です。なかでも、水溶性・水性接着剤に関する知見は深く、有機溶剤系接着剤を使用している工場に、水系接着剤の代替品をご提案してきた実績も多数あります。

強みとして、既製品ではなく、オーダーメイドの接着剤を開発提供できる点があります。お客様のニーズに合わせた提案や開発を迅速に進めてまいりますので、「接着剤の粘着力を変えたい」「溶剤系の接着剤を変えたい」などのお悩みは、お気軽にご相談ください。

会社概要

社名	株式会社レヂテックス		
代表者	代表取締役 菅井 敬		
設立	1992（平成4）年5月		
資本金	3,000万円		
年商	2020（令和2）年4月期 12億円（グループ売上）		
業種	水性接着剤、水性粘着剤の製造販売 ゴムラテックスの加工製品の製造販売（フォームラバー・浸漬製品等） ゴムラテックス・樹脂エマルジョンに関する技術サービス ゴム製品の表面処理加工 洗浄剤・除菌剤の製造販売		
所在地	本社/研究所：	〒243-0801 神奈川県厚木市上依知1411-2 TEL：046-246-1311、FAX：046-204-1112	
	厚木工場：	〒243-0801 神奈川県厚木市上依知1411-3	
	第2工場：	〒243-0303 神奈川県愛甲郡愛川町中津2500-1	
	和泉工場：	〒594-1132 大阪府和泉市父鬼町1020	
	タイ工場：	Thai Regitex Co., Ltd：Rayong, Thailand	



環境マネジメントシステムの国際規格「ISO9001:2015」・「ISO14001:2015」を本社および厚木工場、第二工場にて認証取得しています。

認証範囲

- ・ゴムラテックス・樹脂エマルジョン系接着剤の製造
- ・工業用機械部品・厨房機器用等の水系洗浄剤の製造
- ・ゴムラテックス加工製品の製造販売