解重合(低分子化)NRラテックスの基礎とその応用

茅　宏幸・菅井　敬〔㈱レヂテックス〕
沖倉元治〔ラテックス技術コンサルタント〕

1．はじめに

NR，および合成ゴム(S. R)の分子特性を表現するものの一つに分子量という言葉が用いられていることは周知である．そこで，まずこれについて一般的な知識を復習しておこう．平均分子量，分子量分布，分岐度などを一般にマクロ構造という．つまり，一本一本のゴム分子鎖の特性を標的としたミクロ構造に対してポリマー鎖全体としての性質をあらわし，とくにゴムの強度や加工性に深く関係する性質である．

ゴムの分子量の値は平均的なものであって，実際にはこの値より大きい分子や小さい分子とがあり，全体としては分子量の異なったポリマーが統計的に分布している．NRの分子量は液状ゴムは1万程度だが，固形ゴムでは約5万から約200万であり非常に幅の広いもので，また測定方法ににによっても多少異なる．合成ゴムもおおよそ以上の範囲でありゴムラテックスは大きい分子量に属している．

最も良く用いられている平均分子量の表示法は，数平均分子量(Mn)，重量平均分子量(Mw)，および粘度平均分子量(Mr)で通常，MwはMrと近似している．分子量分布(MWD)は昔は測定に1週間もかかっていたが，いまではGPC(ゲル・パーミネーション・クロマトグラフィ)の進歩により1時間以内で測定が可能になった．また，MwとMnの比(Mw／Mn)でも分子量分布の見当がつけられる．すべての分子鎖が同一の単分散ポリマーは，Mw／Mnが1となり，MWDが広くなるにつれてこの値は当然大きくなる．

なお，ゴム工業で広く使われているムーニー粘度は，ゴムの固体での回転抵抗を測っているが，マクロ構造に密接に関係しているから極めてすぐれたMWDの検知法といえる．同様な意味で薄いフィルム(乾燥または加硫ゴム)のわずかな伸長裡における〝緩和応力値〟の測定も，MWDを知るうえで簡易かつ適切な方法である．さて，ポリマーの分岐度というものも重要ではあるが，実際的には平均分子量や分子量分布ほどの影響力はない．

一般に言う「高次構造」とは，ゴム分子鎖間の結合状態，ゴムとフィラー間の結合状態，架橋構造などをいう．例えばゲルの種類や網目構造，カーボンゲル，ゴムの表面の性質であり，加硫ゴム製品の性質に大きく影響する．ゴムLtxの場合もLtxの粒径や表面の高次構造が大きく影響する．現在のところゴムの高次構造の分子特性については，ゴム分子構造の複雑さによって十分理解されていない部分を多く残している．しかし，このことは実用上に非常に重要な特性であることから，今後トライボロジー，ナノテクノロジーなどの先端技術の進歩により高次構造が逐次解明され，新しいゴム製品の開発に結びついて行くことが期待される．

Ltx，Emを用いる粘，接着加工は，溶剤溶解型に比較して多くの利点があるので実用開発の成果が著しい．しかし一方においては本質的とも言える欠点があるから，完全な軌道に乗せるには今後多少の時間を必要とするであろう．Ltx系を用いる場合の問題点は2つある．すなわち耐水，耐湿性が低いことと，分子量が高く(NRでは約1×10^6)，ゲル分が多い(NRでは30～50%)ことである．しかし現在ではそれらの欠点を逐次改良するための開発が行われ実用に移されている．

多くのLtx，Emをつうじて NRの際立だった特長は表面粘着性(tack)が低い反面，自着性(autohesion)が高いことである．その理由はNRが容易に界面で互いに拡散し，その結果融合し易いこと，およびNR Ltx中の非ゴム成分が乾燥時にフィルム表面に移行してタックを妨げるが，圧着することによってそれを破壊し排除されるからであろう．NR Ltxをベースにした粘着剤のタックあるいは初期接着性を与えるには，高融点域の粘着性付与樹脂を併用する方法が普通であるが，それらの樹脂に高度の凝集力を持ちあわせているか，

表1　低分子化NR Ltexの性質

低分子化ラテックス ＼ 項目		造膜性	色様	解重合度（DPD）（M_{25}・gf／mm²・15'）	Wallace可塑度（10kgWt，15"）
HRH Ltex*1		良	淡黄色	8*3	50
DPL*2	Type SH	良	濃黄色	0.35	15
	Type H	良	濃黄色	0.45	20
	Type M	良	黄　色	0.78	27
	Type L	良	淡黄色	0.95	35

（注）*1：RRIM Malaya製（1980年入手）
*2：中央ラテックス技研試作（1981年）
*3：原料NRL LtexのDPDは10～14gf／mm²，Wallace可塑度は80～90
ムーニー粘度（Mooney Viscoity）はWallaceの可塑度の1.2～1.3倍

または架橋の可能性がないと強粘着剤（粘接着剤ともいう）とはならない．

その目的に用いられるのが，高分子型粘着化剤であって，一部のオリゴマー型合成Emや，低分子型（低可塑性）合成Ltxがベースに併用される．NR系の高分子粘着性付与剤として代表的なものはHRH Ltxと，DPL（Depolymenised Rubber Latex）である．前者はマレイシア（RRIM）の研究グループにより開発されたLtxで，ヒドロキシルアミン，ヒドラジン，またはパラフェニレンジアミンなどをNR Ltxに添加することにより，可塑度の低下自然増加防止とを図ったものであり，後者のDPLは主として沖倉らによって開発された解重合NR Ltxである（1964）．表1にそれら低分子化型NR Ltxのおおよその性質を示した．

固形ゴムに比較してLtxゴムの長所の一つは初期強度（green strength）が高いということである．それからすると低分子化（低ゲル，低いポリマー粘度）は逆な考えであるが，Ltx，Emのこれからの用途，粘着，接着，結合，注型などの加工分野においては，かえってそれが必要なことになるかもしれない．低分子化によって，Ltxゴムが柔らかく可塑性があり，しかも粘着性を向上することが容易になれば，いわゆる"素練りしたLtx"，"高分子型粘着化剤"として実用と直結する．

このような低分子化Ltxに，加硫復帰性（加硫すると加硫ゴム本来の高い物性を取戻す性質）が付与されれば，さらに利用面は拡大されよう．例えば，接着剤としては初期タックが高く，貼り合わせ後の経日または加熱後は接着性に転移し，残留粘着性は消失するという特長が得られる．また，注型製品加工においては型表面模様の再現性が向上し，収縮性が減少する．

低分子化Ltxの実用化は環境対策（大気環境，屋内環境，安全衛生など）から，VOC（揮発性有機化合物）の低減に向けた脱溶剤化（水性化，ホットメルト，UV硬化技術など）の流れのなかで，従来のソルベントタイプの粘・接着剤の代替として期待されている．次に低分子化NRラテックスの具体的物性や応用例について述べる．

2.1　DPL塗工皮膜の粘着物性

低分子化NR Ltxの乾燥皮膜は素練り固形ゴムに比較してより強い粘着力を発現する．そのため，これまでのNR Ltx，SBRの粘着配合と比較しDPLを配合した粘着剤は耐水性が優れている．粘着付与樹脂（ロジン，テルペン他の樹脂，C_5，C_9石油系樹脂）との配合物は，ソルベントタイプNR粘着剤と同様に良好な相溶性や粘着物性を示す．DPLは一般にゲル分を含

表2　粘着剤用途に変性されたDPL塗工皮膜の物性

DPL		DPL—104	DPL—110
粘度（mPa・s）		50	50
pH		10	10
固形分（%）		54	54
粘着物性	粘着力（g／25mm）	800	1,300
	ボールタックNo.	9	11
	保持力（23℃）	2 hr＜	2 hr＜
	耐水性（hr）	24＜	24＜
DPL　Type		H級	SH級

DPL：㈱レヂテックス社製
試験法：上質紙55g／m²にDRY25μ塗工，JIS Z 0237に準ずる、23℃±2℃
耐水性：約30φのガラスパイプにテープ（25mm幅）を貼り1時間後に20℃の水に24時間浸漬し，剥がれるまでの時間

表3　粘着付与樹脂配合粘着物性

粘着剤組成			DPL−14			溶剤NR		
樹脂の配合部数(対NR100部)			60	80	100	60	80	100
粘着物性	ボールタック		18	8	4	10	5	3＞
	粘着力(g／25mm)		485	760	1165	440	705	1170
	保持力 25×25mm，1kg荷重	40℃ズレ，3hr 80℃落下　hr	0 2.2	0.5 1.2	0.8 0.8	0.5 1.2	1 0.7	2.3 0.4
	SART(落下) 対SUS，40℃，2℃／min		109	95	109	122	108	98

樹脂：ヤスハラケミカル㈱社製YSレジンD130(ジペンテン，SP＝130℃)ベースのエマルジョン
NR：ML＝48.5，トルエン使用15%に調整
試験方法：テープ：PETフィルム，20〜30μm塗布，JIS Z 0237に準ずる，23±2℃

んでいるので皮膜のグリーンが高く出るため，さらに低分子化して使用されることが多く，必要に応じてNR LtxやSBR Ltxあるいばアクリルエマルジョンとブレンドすることにより，必要とする粘着物性の設計を行うことができる(表2参照)．溶剤系NRとDPLの粘着物性について比較した結果が表3で，粘着付与樹脂の単純配合においてほぼ同様な粘着物性を示す．

表4は強粘着配合としてテルペンフェノール樹脂Emとの配合例を示す．

また，より低分子化したDPLは粘着付与剤としてNR Ltx，MG Ltx，SBR，アクリルエマルジョンに添加配合して良好な粘着物性をあたえる．

表5はNR LtxにDPLを10〜30部配合した場合で粘着物性が向上し，またDPLを増量することにより耐水性が向上することがわかる．可剥離性粘着剤，保護粘着シートなど微妙な粘着性のコントロールや結束テープなどの接着力の調整を，配合設計により行うことができる．

2.2　DPLの加硫特性

DPLは加硫配合により良好な物性をしめす(表6)．

3．MMAクラフト共重合DPLの性質

NRから作られたDPL(H級)に対し，MMAモノマーをRedox触媒を用いてグラフト共重合したLtxがある．これを，沖倉らはDPMG，またはMG-DPLといっている．DPLへMMAをグラフト共重合したラテッ

表5

試　料		1	2	3	比較例NR
配合	NR Ltex	90	80	70	100
	DPL−110	10	20	30	−
	ロジンエステル*	80	80	80	80
	老化防止剤	1	1	1	1
	増粘剤	0.1	0.1	0.1	0.1
粘着物性	粘着力(g/25mm)	480	630	780	390
	ボールタックNo.	12	16	21	10
	保持力(ずれ)	0	0.4	1.7	0
	耐水性	5 min	30min	24hr＜	5 min

*荒川化学工業㈱社製スーパーエステルE−720
テープ：上質紙55g／m²，DRY25μm，JIS Z 0237に準ずる

表4

粘着剤試料		1	2	3	4	5	6	比較例
配合	DPL−14	100	100	100	100	100	100	NR100
	樹脂(軟化点130℃)*	0	10	30	50	75	100	30
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
粘着物性	粘着力 ボールタック 保持力	800 8 0.2	1190 10 0	1430 13 0	1690 18 0	2430 14 0.2	2500 4 1.0	1160 8 0

*ヤスハラケミカル㈱社製YSポリスター2130を47%濃度に分散，無溶液タイプ．
糊厚：25μm，JIS Z 0237に準ずる，23±2℃

表6　加硫皮膜の引張特性

	NR Ltex 加硫配合	NR：DPL-14 7：3加硫配合	DPL-14 加硫配合	DPL-14 未加硫
M_{100}(kgf／cm²)	9	6	4	0.8
M_{300}(　〃　)	15	12	10	0.9
M_{500}(　〃　)	50	25	20	1.0
T_B (　〃　)	325	310	245	2.0
E_B (　%　)	1100	1100	1100	1200

加硫配合：S：0.9phr，ZnO：0.9phr，PX：0.6hr，フィルム厚さ0.4～0.5mm，加熱条件90℃，1時間.

表7　DPMGの粘着剤配合物性(1)

ベース樹脂			対　照	樹脂(YSポリスターU-115)		
配合　樹脂／DPMG-40			0／100	60／100	80／100	100／100
相溶性			透明	透明	透明	透明
ボールタックNo.			3以下	3以下	3以下	3以下
粘着力 [g／25mm]	対SUS	0℃	10	1670	1250 S ＊	875 S ＊
		23℃	10	1080	1390	1500 S
		60℃	120	1140	1430	1655
		耐水性	0	960	1170	1000
	対PP	23℃	20	920	1340	240 S
	対PE	23℃	5	450	470	60 S
保持力 [hr]	対SUS	60℃	0 [mm／3 hr]	0 [mm／3 hr]	0 [mm／3 hr]	0.1
	対PE	40℃	0.8	1 [mm／3 hr]	2 [mm／3 hr]	1.4
SAFT [℃] 対SUS			100	111	96 ＊	53 ＊

樹脂：ヤスハラケミカル㈱社製テンペルフェノール，DPMG-40：㈱レヂテックス社製
S：ステックスリップ　＊：凝集破壊
テープ：PETフィルム，糊厚30μm，乾燥105℃×5 min，ボールタック，J. DOW法(23℃)
粘着力180℃剥離度，耐水性：23℃水中に1日浸漬させ，1日乾燥させた後，対SUS180℃剥離強度測定，SAFT：1kg荷重25×25mm(対SUS，40℃から2℃／min昇温の落下温度)

表8　DPMGの粘着剤配合物性(2)

試料		粘着力			ボールタック	保持力
DPMG	樹脂*2	対SUS	対PET	対OPP		
DPMG-25 100部	25	1110	1280	870	8	0
	50	1650	1320	1350	10	0
	75	1530	1510	1510	6	0.2
	100	1970	1900	1640	4＞	1.2
DPMG-40 100部	25	990	1230	1050	9	0
	50	1710	1640	1740	9	0
	75	1790*1	1670*1	1160*1	6	0.2
	100	1770*1	1940*1	1740*1	4＞	1.0

*1は基材の破壊，DPMG-25，DPMG-40：㈱レヂテックス社製
テープ：上質紙55g／m²糊厚25μm，*2荒化学工業社製スーパーエステルE-720
JIS Z 0237に準ずる

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ご提案が可能です。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
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

品質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、愛川倉庫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、洗浄剤の製造、ゴムラテックス加工製品の製造