

■報告書■ 2004年度神奈川大学総合理学研究所助成共同研究

メタクリル樹脂用ジクロロメタン代替無害接着剤の探索

大石不二夫^{1,2} 笠井美由紀¹

Searching for harmless substitute solvents for dichloromethane to adhere PMMA solvening

Fujio Ohishi^{1,2} and Miyuki Kasai¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: fujio@chem.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Dichloromethane (CH_2Cl_2) is good solvent to adhere PMMA, so it is used widely in industrial fields. It has a bad effect, however, on organisms and pollutes environment. Its solution and vapor have a toxic effect on blood and nerve centers. It is also said to cause mutation of the gene. When it is burned, dichloromethane generates phosgene (COCl_2) which is known as a poison and air polluting substance. It is a serious problem that dichloromethane is harmful to our health. The purpose of this study is to search for reagents that have as high performance for adhesives as dichloromethane, and that don't have a bad effect on organisms and the environment. The specimens were PMMA plates (1mm×1cm×5cm) made by injection molding, with an average molecular weight between 100,000 and 150,000. First, we selected several solvents were PMMA. Then, solvents were analyzed with FT-IR and TG/DTA for chemical changes, and the peeling test for measuring the adhesion strength, compared with dichloromethane. It was proposed that *Acetone*, *Ethylene glycol monomethyl ether* and *2-Ethoxy ethanol* are possible and the results substitutes dichloromethane for adhering PMMA.

Keywords: PMMA plates, harmless solvent, adhesion effect, adhesion strength, chemical change

序論

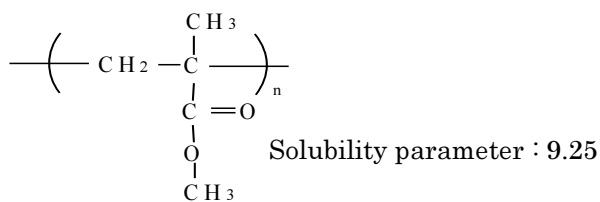
メタクリル樹脂の接着剤として従来使われてきたジクロロメタン(CH_2Cl_2)は経口摂取により血液および中枢神経系に影響を及ぼすほか、突然変異原性がある。また加熱すると分解し、非常に有害な気体ホスゲン(COCl_2) (別名: オキシ塩化炭素) を発生¹⁾させるので、生体や環境に悪影響を及ぼす物質として近年大きな問題として取り上げられてきた。本研究では従来使われてきたジクロロメタンと同じような機能を持ち、かつ生体や環境に悪影響を及ぼすことのない溶剤の探索を行うことを目的とする。本研究ではまず文献調査を行い、溶剤として利用できそうな化合物をピックアップして、実際にメタクリル樹脂への接着効果があるかどうか(メタクリル樹脂が溶けてくっつくか、溶けないか) 予備実験を行う。予備実験の方法はメタクリル樹脂の試験片(縦5cm、

横1cmの長方形)を2枚用意し、一枚に溶剤を付け、溶剤を付けた面ともう1枚の試験片を重ね合わせて行う。この予備実験で効果が見られたものをさらに詳しく研究し、ジクロロメタンを使ったときの結果を比較しながら、メタクリル樹脂の溶剤として適しているのかということ判断する。また本研究ではジクロロメタンを使用した時の力の学的強度だけを比較するのではなく、赤外吸収スペクトルと熱分析を行い、化学的特性の変化の比較も行う。

材料と方法

メタクリル樹脂

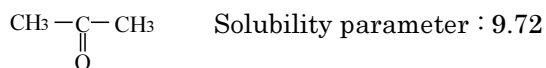
PMMA (メタクリル酸メチル) と少量のアクリル酸の低級エステル類との共重合体であって、分子量5~30万程度のものとされている。²⁾



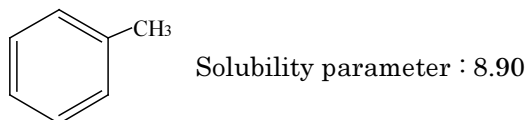
溶剤

本研究では文献調査をもとに、エーテル、ケトン、芳香族炭化水素を中心に行った。その中でも予備実験において効果が確認された溶剤 6 種類と比較実験の為のジクロロメタンの合計 7 種類の溶剤について研究を行った。7 種類の溶剤は以下に示す。

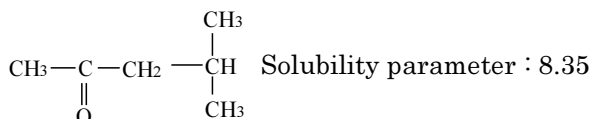
- Acetone



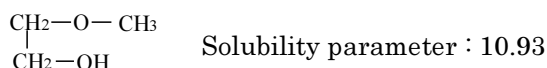
- Toluene



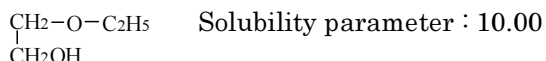
- 4-Methyl-2-pentanone



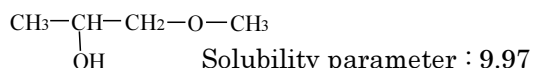
- Ethylene glycol monomethyl ether



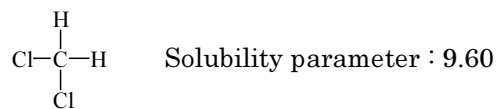
- 2-Ethoxy ethanol



- Propylene glycol monomethyl ether



- Dichloromethane



赤外吸収スペクトル法

メタクリル樹脂に溶剤を塗布することにより、化学構造(官能基)に変化がないかを調べる目的で赤外吸収スペクトル測定を行う。本研究の試料は硬い性質を有すること、試料に溶剤を塗布したときに表面に凹凸が生じる可能性があることなどを考慮し、固体のまま測定できる顕微 FT-IR はレンズを試料に押し付ける際に接触不良を起こす可能性があり、本研究においては不向きであると判断した。このことより溶剤を付着させたアクリル板を測定するのではなく、一度溶剤で溶解したメタクリル樹脂の溶液をシャーレに流し込み、真空乾燥機に入れ、得られたフィルムをさらに細かい粉体にし、基準となるアクリル板自体の測定はメタクリル樹脂を削り、細かく粉砕したものを FT-IR (拡散反射法) により測定した (Table 1)。

Table 1. IR measurement conditions

Apparatus	FT/IR 350 (JASCO)
Scan speed	2mm/sec
Resolution	2/cm

熱分析

メタクリル樹脂に溶剤を塗布することにより、化学的に変化がないかを調べる目的で本実験を行う。熱分析は TG (熱重量測定) と DTA (示差熱分析) について行う。特に TG ではメタクリル樹脂そのものと、溶剤で溶かしてフィルムにしたものの温度と重量の差(減量率)を測定することで熱分解反応の過程を詳しく調べ、比較する目的を持つ。Table 2 は ~

Table 2. TG/DTA measurement conditions

Apparatus	TG8120 (Rigaku)
Reference	Al ₂ O ₃
Sample pan	Al
Atmosphere	Air
Rate	4.0°C/min
Max temperature	500°C

ピーリング試験

従来使用されている CH_2Cl_2 と新溶剤を使用したときの接着強度を比較する目的で行なう。

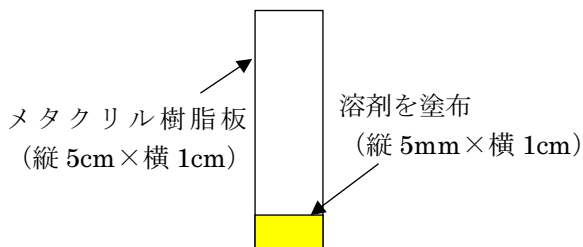


Fig.1. Peeling test sample.

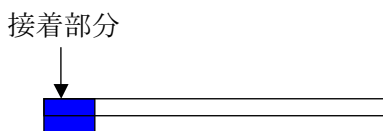


Fig.2. Peeling test sample (side).

縦 5cm×横 1cm のメタクリル樹脂板を 2 枚用意し、一枚に Fig.1.に示した通り溶剤を縦 5mm×横 1cm に塗布し、もう一方を上から接着し、これを試験片とした。溶剤を塗布していない側 (Fig.2 では右側にあたる) の下面の板だけピーリング試験機に固定し、測定器に接続した上面を垂直に引っ張るようにして試験を行った。

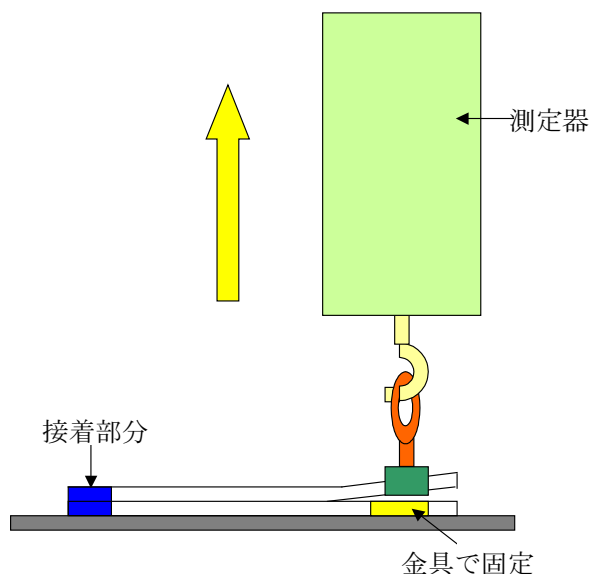


Fig.3. System of the peeling test.

結果と討論

赤外吸収スペクトル法

溶剤をメタクリル樹脂に付着させた時の化学構造の変化がないかを調べる目的で行った。実験結果は Fig. 4 に示す。またその帰属は Table 4 に示す。

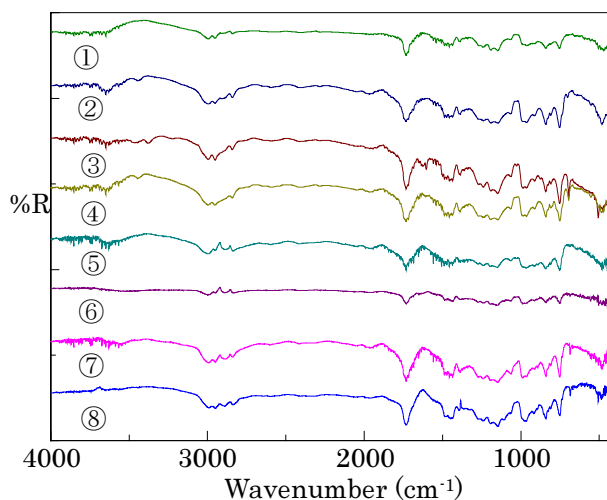


Fig.4. IR spectra of the PMMA and PMMA film.

- ① PMMA, ② PMMAfilm (solvent: Dichloromethane), ③ PMMA film (solvent : Acetone), ④ PMMA film (solvent : Toluene), ⑤ PMMA film (solvent : 4-Methyl-2-pentanone), ⑥ PMMA film (solvent : Ethylene glycol monomethyl ether), ⑦ PMMA film (solvent : 2-Ethoxy ethanol), ⑧ PMMA film (solvent : Propylene glycol monomethyl ether).

Table.4. Spectra assignment⁹⁾

Wavenumber	Assignment
2970 cm^{-1}	C-H stretching vibration of the methyl group
2840 cm^{-1}	C-H stretching vibration of the methylene group
1730 cm^{-1}	C-O-C stretching vibration of the methyl ester
1470 cm^{-1}	C-H deformation vibration of the methyl ester
1450 cm^{-1}	Deformation vibration of the methyl group
1385 cm^{-1}	C-H deformation vibration
1150 cm^{-1}	C-O-C stretching vibration of the methyl ester
960 cm^{-1}	C-H deformation vibration
750 cm^{-1}	C-H deformation vibration of the methyl ester

熱分析

溶剤をメタクリル樹脂に付着させた時、接着効果があるものの、物性の変化（例えば化学構造の変化や耐熱に関する変化）が起こってしまうようでは、溶剤としてあまり好ましいものとは言えない。本実験では溶剤がメタクリル樹脂に与える物性の変化（熱反応過程）を調べる目的で行った。メタクリル樹脂を各々の溶剤に溶解させ、真空乾燥機でフィルムにし、さらに細かくしたものを試料とした。Figs.5-11はそれらの結果を示す。

ピーリング試験

本研究では7種類の溶剤に関してFT-IR、熱分析を行ったが、トルエンにおいては毒性が高く、無害溶剤探索という本研究の目的から逸脱するため、ピー

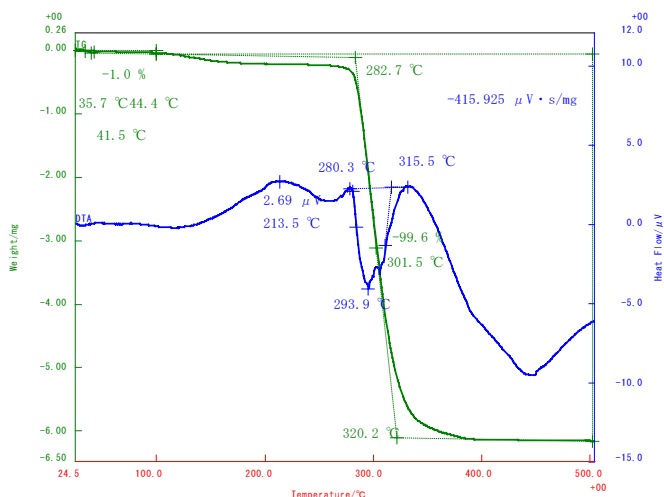


Fig.7. TG/DTA curve of PMMA film (solvent: acetone).

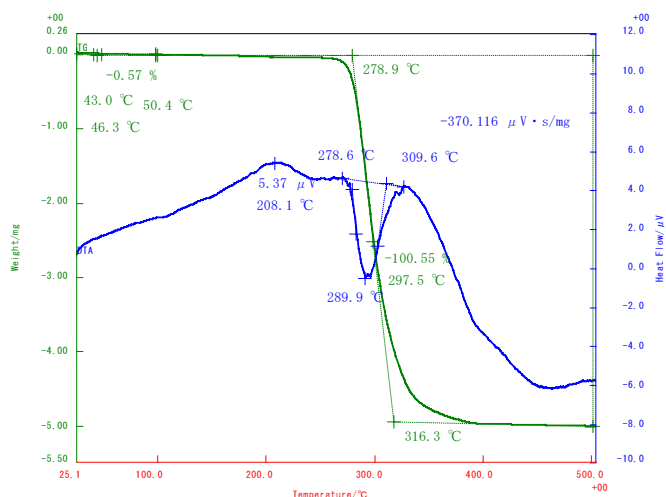


Fig.5. TG/DTA curve of PMMA

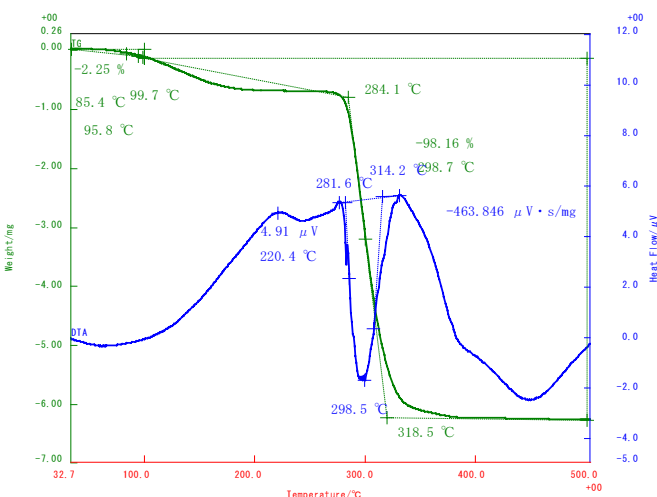


Fig.8. TG/DTA curve of PMMA film (solvent: toluene).

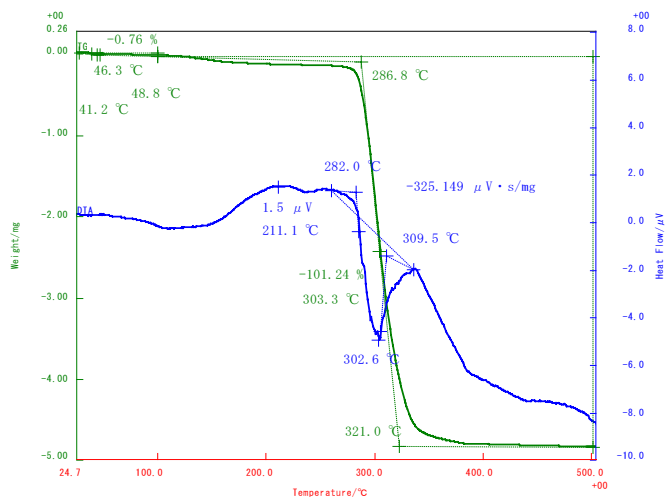


Fig.6. TG/DTA curve of PMMA film (solvent: dichloromethane).

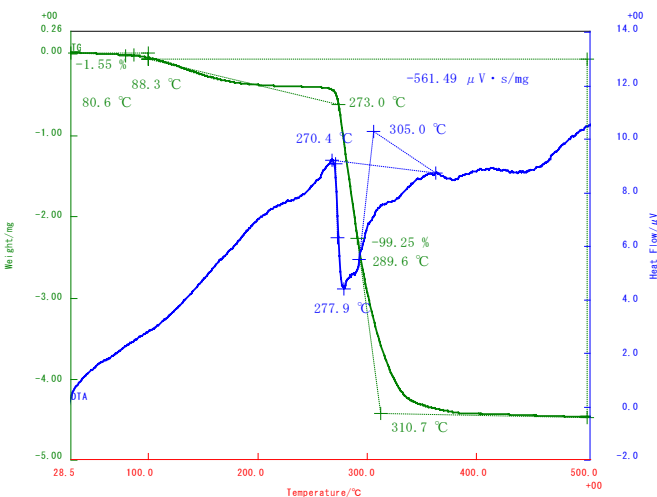


Fig.9. TG/DTA curve of PMMA film (solvent: 4-methyl-2-pentanone).

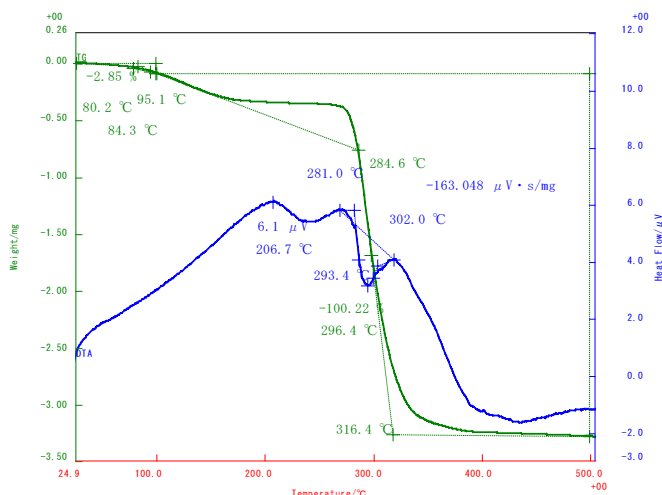


Fig.10. TG/DTA curve of PMMA film (solvent: ethylene glycol monomethyl ether).

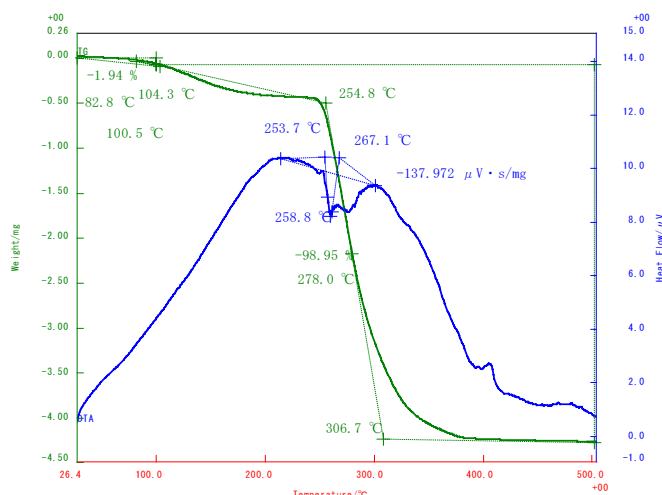


Fig.11. TG/DTA curve of the PMMA film (solvent: 2-ethoxy ethanol).

リング試験はトルエンを除いた 6 種類の溶剤で行うことにした。本実験で溶剤を剥離した際にかかる力学的強度を比較する目的で行った。試験結果は Table.5. に示す。

ピーリング試験でアセトンの平均値は 9.2N であり、ジクロロメタンに近い値が得られた。またジクロロメタンの平均に及ばないものの、エチレングリコールモノメチルエーテルもかなり強度が高いことが確認された。一方で 4-メチル-2-ペンタノンでは平均値 6.2N と低い値が確認された。

結論

FT-IR、熱分析から今回使用した全ての溶剤に関して、メタクリル樹脂に化学的変化を及ぼすものはなかった。しかしピーリング試験結果より、4-メチル-2-ペンタノンとプロピレングリコールモノメチルエーテルは接着強度が弱く、ジクロロメタンの代替

Table 5. Value of the peeling test

	n=1	n=2	n=3	Ave
Dichloromethane	8.5N	9.4N	9.7N	9.2N
Acetone	7.1N	9.2N	11.2N	9.2N
4-Methyl-2-pentanone	5.3N	6.4N	7.0N	6.2N
Ethylene glycol monomethyl ether	7.9N	7.9N	8.5N	8.1N
2-Ethoxy ethanol	6.8N	7.3N	7.3N	7.1N
Propylene glycol monomethyl ether	6.3N	6.4N	6.7N	6.5N

溶剤としては問題が残る。また芳香族化合物も接着に関してはある一定の効果が得られたものの、無害という観点から考えると、その探索はかなり厳しいものと考えられる。現時点ではアセトンが最も有力であり、エチレングリコールモノメチルエーテルと、2-エトキシエタノールも代替溶剤として使用できると判断した。

今後の課題

今年度は 6 種類の新しい溶剤を確認できたが、ケトン、エーテル化合物の中には今回用いた溶剤以外にもジクロロメタンの代替として機能できる可能性があり、さらに新しい溶剤の探索も今後の課題である。今年度代替溶剤として挙げられた溶剤も含め、来年度は接着の作業性という観点からも研究を行う必要がある。作業性を上げるということより、混合溶媒の探索を行うことも今後の課題と言える。また今年度は強度測定についてピーリング試験を用いたが、使用環境に合わせた促進劣化試験とその強度測定も必要なのではないかと考えられる。空気中の湿気の影響や冷熱サイクル、振動付加における耐久性の評価も重要になってくると言える。さらにヒノキやヒバの成分を用いたジクロロメタンの消臭剤も開発されており、その効果に関して今後の研究課題となっている。ヒノキの成分に関しては様々な溶剤に対しての消臭効果（例えばトルエンの場合約 10 分程度）が確認されており、消臭作用に伴う毒性の変化についてさらに研究を進める必要があると考えられる。

文献

- 1) 藤原鎮男監訳 (1990) ザックス有害物質データブック. 丸善株式会社, 東京.
- 2) 瓜生敏之 堀江一之 白井振作共著 (1998) ポリマー材料. 東京大学出版会, 東京.
- 3) 堀口博著 (1993) 赤外吸光図説総覧. 三共出版, 東京