

## 接着劑의 構成과 發展

金 駿 洙 ※

### I. 序 言

接着劑는 現代 科學文明의 利器로서 工業分野에 있어서나 日常生活에서 없어서는 안될 重要한 位置를 占하기 되었고 그 歷史를 더듬어 보면 먼 옛날 舊石器時代 부터의 일로서 當時 投槍을 만드는데 瀝靑을 利用하여 接着하였고 古代 Egypt 王國時代에 Egypt 사람들은 牛乳의 凝固物로 紙草製紙나 나무를 接着하는데 使用하여 왔다고 한다.

한편 glue 역시 이 때부터 使用되어 오던 것으로서 나무를 습쳐서 接着하는 技術은 紀元前 1500년에 製造된 彫刻에 確實히 나타나고 있다하며 古代 Egypt 나 Mesopotamia 의 무덤에서 파낸 家具나 裝飾品들에 glue 가 使用되어 있는 것을 볼 수 있다고 한다. 그 외에도 칠(漆)을 利用한 接着劑, 麥粉을 利用한 接着劑, 쌀풀을 利用한 것 등 여러가지를 들 수 있는 것으로서 接着劑를 大別하면 動物性 casein, 植物性 casein, 大豆 glue, 血清 albumine 및 合成樹脂等으로 나눌 수 있으며 이들은 各各 價格, 利用價值, 用途 및 持續性等에 特徵이 있으므로 어느 한 가지가 모든 點에 優秀하다고는 할 수 없다.

그러나 接着劑가 工業的인 生産으로서 利用된 것은 1900年 初期부터의 일로서 合板이 만들어져 나오므로서 急激한 發展을 보게되었고 合成樹脂나 合成고무 系統의 接着劑들이 二次大戰을 계기로해서 急速한 發展을 보게 되었든 것이다.

아무튼 現在는 合板, 木工, 紙加工, 纖維, 고무, plastics, 航空, 建築, 車輛 電氣 機械 船舶 製靴等 거의 모든 工業에 接着劑가 重要한 役割을 하고 있다.

接着劑는 最終 消費材의 商品이 아니므로 그 生産高가 明確하지는 않으나 各國의 主要 接着劑 生産高를 보면 表 1과 같다.

이 表에 依하면 合成接着劑는 美國이 首位, 日本이 2位이고 urea, melamine 系에서는 日本이 오히려 美國보

表 1. 各國에서의 主要接着劑의 生産高(1963~1964年)  
單位 : Ton.

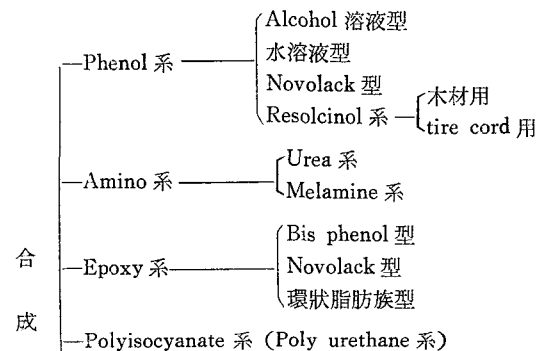
接 着 劑	美 國	英 國	日 本	西 獨
Glue	45,000	27,200	8,477	35,634
Casein	5,000	1,600	533	738
澱 粉 系	261,000	37,900	—	84,124
Urea, Melamine系	110,500	36,800	155,100	63,330
Phenol系	58,900	—	2,925	
Epoxy系	5,750	300	450	
Vinyl acetate系	41,800	—	10,000	

다 많은 生産量을 내고 있다.

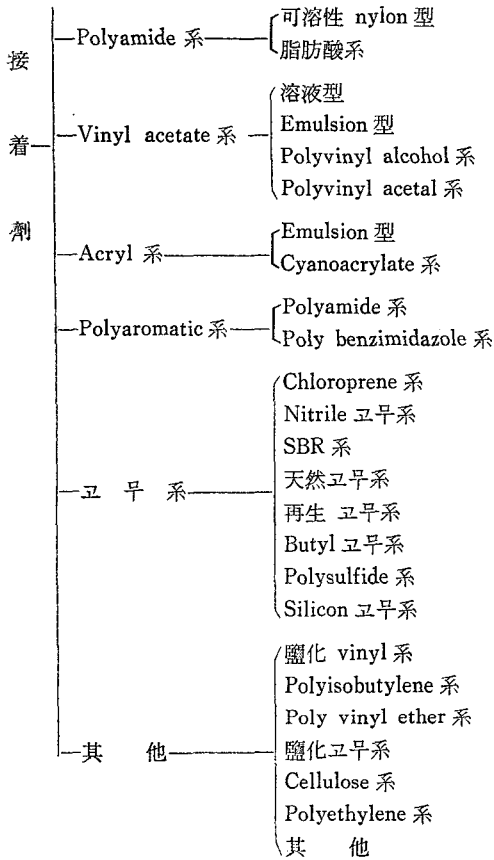
### II. 接着劑의 分類

接着劑는 天然接着劑와 合成接着劑로 大別할 수 있다. 이들 大部分은 有機質의 接着劑이지만 珪酸소다와 같은 無機質 接着劑도 있으며, 合成接着劑는 一般의으로 熱硬化性 接着劑와 熱可塑性 接着劑 및 고무系 接着劑의 三大 分類法이 있었다. 그러나 最近에는 vinyl 이나 acryl 등 熱可塑性도 官能基를 導入하므로서 熱硬化性이 될 수 있고 또 熱可塑性인지 아니면 고무인지 境界가 明確치 않은 것도 많다. 따라서 이들 分類法에 拘礙를 받지않고 合成接着劑를 分類하여 보면 大概 表 2와 같이 나눌 수 있다.

表 2. 合成接着劑의 分類



※ 陸軍技術研究所 고무研究室長



다음에 接着劑의 形狀이나 使用法 面에서 分類하여 보  
면 다음의 여러가지가 있다.

- ① 水溶性接着劑: 小麥, glue, casein, 珪酸소다, urea 系, phenol 系, resorcinol 系等.
- ② 溶劑型接着劑: nitrocellulose 系, asphalt 系, chloroprene 系, nitrile 고무系 等.
- ③ emulsion(latex); 天然고무, SBR, NBR, vinyl acetate, acryl 等.
- ④ 無溶劑型接着劑: epoxy, polyester 等.
- ⑤ hot melt 型接着劑: vinylacetate, polyethylene, butyral, polyamide 等.
- ⑥ film 型接着劑: epoxy, nylon, phenol, nitrile rubber, phenol, butyral, polyamide 等
- ⑦ 感壓性接着劑: 天然고무, polyisobutylene, polyvinylether 等
- ⑧ contact 型 接着劑: chloroprene, phenol 等

다음에 構造用, 非構造用 接着劑라는 呼稱이 있다. 前者는 epoxy 系 接着劑와 같이 航空機等的 骨組等 應力이 長時間 걸리는 部分에 使用되는 것으로서 長時間 荷重에 依해서 거의 creep 하지 않는 것이고 非構造用 이란 이같은 構造에 使用할 수 없는 酢酸 vinyl 等的 接

着劑이다.

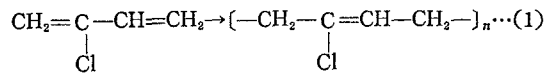
위에서 記述한 合成接着劑 外에 天然系의 glue 나 casein 이나 無機系의 珪酸소다도 無視할 수 없는 工業的인 用途가 있으나 여기에서는 省略하고 表 2에서 보인 여러가지 接着에 對하여 記述하고자 한다.

### III. 各種 接着劑

#### 1. Chloroprene 系 接着劑

##### 1-1. Chloroprene

Chloroprene 을 (1)式과 같이 乳化重合해서 만든 polychloroprene 은 商品名으로 Neoprene(Du Pont)으로 通稱되고 있다.



Neoprene 은 AC(AD) 型과 W(또는 WHV) 型 등이 一般的으로 接着劑로 使用되며 前者는 後者에 比해서 結晶性이 크고 接着後의 強度(凝集力)가 크기 때문에 主로 速硬性 接着劑로 많이 쓰이고 한便 W 型은 比較的 初期粘着이 豊富하고 粘着維持時間이 긴 特徵이 있다. 表 3에서 보는바와 같이 chloroprene 과 acrylonitrile 의 共重合型인 ILA 가 最近 市販되고 있는바 이는 軟質 vinyl 에 잘 接着하고 耐油性이 크며 AF 型은 自己 加黃形의 것으로 耐熱性인 接着劑를 만들 수 있다.

表 3. 接着劑에 使用하는 Neoprene 의 種類

Neoprene	外 觀	結晶性	粘着性	貯藏安定性	主 用 途
AC	琥珀色	大	小	中	速硬化形
AD	銀白色	大	小	中	"
CG	琥珀色	大	小	不良	"
W	乳白色	中	中	良	粘着形
WHV	"	中	中	良	"高粘度形
ILA	淡黃褐色	小	小	良	耐油形
AF	乳白色	中	小	不良	耐熱形

##### 1-2. Chloroprene 溶劑形

Chloroprene 고무를 亞鉛華나 酸化마그네슘等과 같이 고무 roll 에서 混練하여 sheet 狀으로하여 잘게 썰어서 溶解가마속에서 toluene 等으로 溶解하는데 이때 (12) 式에서 나오는 p-alkyl phenol 樹脂를 混合 溶解한다. 溶劑로서는 toluene 外에 methylene chloride, hexane, acetone, ethyl acetate 等的 混液을 使用한다. 一般的인 接着劑와 常溫加黃 接着劑의 配合例를 들어보면 表 4. 와 같다.

常溫加黃 接着劑에서는 litharge 와 促進劑를 少量의

表 4. Chloroprene 接着劑의 配合例

	一般接着劑	常溫接着劑
Neoprene AC	100	100
Zno	5	5
Mgo	4	4
熱反應性 Phenolic Resin	45	—
Neozone D	2	2
Toluene	444	333
Litharge	—	20
Accelerator 808	—	4

toluene 과 이겨서 使用直前に 加하면 이때 接着皮膜은 室溫에서 3~5日에 加黃된다.

(13)式과 (14)式에서 보는 바와같이 酸化마그네슘과 反應한 phenol 樹脂의 製法으로서는 p-tertiary butyl phenol 樹脂 45를 toluene 47.5에 溶解하여 MgO 4.5

와 물 2를 加하여 12~16時間 攪拌하여 反應시킨 後 餘分의 沈澱物을 除去하고 고무溶液에 混合한다. 이와같은 MgO 反應樹脂는 未反應樹脂를 含有하는 接着劑에 比해서 耐熱性이 向上한다. 例컨데 普通 接着劑의 軟化溫度는 70°C 였으나 MgO 反應樹脂를 使用한것은 150°C 以上이다.

Chloroprene 溶劑形 接着劑는 兩面에 塗布해서 指觸 乾燥(10~30 min 以上)시켜 붙이면 觸壓(손으로 잘 壓着한다)程度로 바로 接着한다. 所謂 contact adhesive 라 불리워지고 있으며 고무 皮革, 布地, 發泡, plastics, 各種金屬, 木材, cement 製品 많은 plastics(軟質 vinyl 과 polyethylene 除外) 등과 接着이 잘된다.

1-3. Chloroprene latex.

Anion 또는 cation 性的의 乳化劑를 含有하는 低粘度의 latex 가 市販되고 있으며 이를 latex 의 種類과 그 特性은 表 5 와 같다.

表 5. Chloroprene latex 의 種類

Neoprene	固形分 %	pH	粘 度 cps	結晶化速度	加黃速度	引張強度	伸 張 率	備 考
400	50	12	15	빠 른	느 림	大	大	同一物로서 固形分이 다름.
571	50	"	23	中	中	中	中	
750	50	"	13	極히느림	中	大	大	
650	60	"	400	"	中	大	大	
842A	50	"	23	느 림	빠 른	中	中	
601A	59	"	250	"	"	中	中	

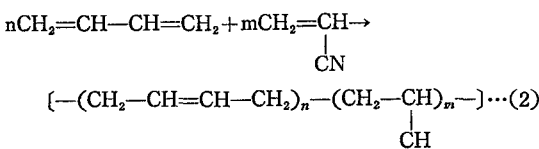
이 latex 에 casein methylcellulose 등의 增粘劑, ZnO, MgO, 老防劑, 充塹劑, 加黃劑, 樹脂溶液 등을 添加하여 着劑를 만드는데 이때 ZnO 등 紛末은 미리 물에 잘 分散시켜서 加하고 樹脂液은 適當한 乳化劑로 乳化시켜서 添加한다(IV. 의 3 과 4 參照).

Chloroprene latex 의 用途는 溶液型 만큼 널리 開發 되어 있지 않으나 毒性이나 引火性의 念慮가 없으므로 將來性이 있다고 여겨지며 現在는 aluminum 箔이나 接 plastic sheet 의 積層用 등에 使用된다.

2. Nitrile 고무系 接着劑

2-1. Nitrile 고무(NBR)

Nitrile 고무는(2)式과 같이 butadiene 과 acrylonitrile 과의 共重合으로 만들어진다.



市販되고 있는 NBR 의 一例를 보면 表 6 과 같으며

1001 과 1042 型이 보다 많이 使用되며 1042型은 小片狀 이므로 mastication 을 하지않고도 溶解할 수 있지만 凝集力이 比較的 弱하고 1072型은 carboxyl radical 을 含有하고 있어 金屬 등에 接着이 잘되고 黃에 依한 加黃 以外에 ZnO 등으로 架橋된다.

表 6. Nitrile 고무의 種類

Hycar	Nitrile量 %	重合方式	形 狀	比重	Mooney值
1001	38~40	Hot	塊	1.0	85~115
1041	"	Cold	"	"	70~95
1042	32~34	"	"	0.98	70~95
1432	"	"	小片	"	70~95
1072	"	"	塊	1.0	42~62
1312	"	Hot	液 狀	0.98	—

NBR 系 接着劑는 phenol 樹脂를 配合한 非構造用 一般接着劑, 構造用接着劑, PVC 등을 配合한 淡色接着劑 및 latex 의 種類가 있다.

2-2 非構造用 一般接着劑.

이型은 Plio Bond(Goodyear)가 代表的인 것으로 NBR

100에 50~100의 phenol樹脂를 함유한다. 固形分은 20~30%, 溶劑로는 methyl ethyl keton(MEK)이 많이 쓰이고 酢酸 ethyl이나 toluene도 稀釋用으로 使用한다. 配合의 一例를 들면 表 7과 같다.

表 7. 非構造用 一般接着劑의 配合例

Hycar 1042	15
Durez 12687	15
Coumarone indene resin(M. P. 5~15°C)	1.5
MEK	68.5

이型的 接着劑는 若干 褐色이고 溶劑의 異臭가 있으면 耐 alkali 性이 좋지않은 등의 缺點이 있으나 많은 材料에 萬能的으로 接着하며 特히 軟質 vinyl celluloid 布地 皮革 木材 金屬 plastics(polyethylene 除外) 고무(充填劑가 적은 天然고무는 잘 붙지않는다)等に 使用된다.

2-3. 淡色型 接着劑

NBR 과 併用되는 phenol樹脂 代身에 PVC나 鹽化고무를 使用한 것으로 乾燥膜이 比較的 淡色이다. PVC는 Vinylite VYHH, VMCH(U. C. C社)나 溶液重合體가 使用되며 淡色型 接着劑는 主로 PVC의 film이나 sheet의 接着劑에 使用된다.

2-4. 構造用 接着劑

NBR에 對하여 phenol樹脂를 적어도 2倍 以上 配合한 接着劑는 金屬接着劑로서 構造用에 適合하다. 이型的 接着劑는 30~40%의 溶液型이거나 film型이 市販되고 있다. 이들 接着劑는 金屬面에 塗布乾燥하거나

film의 경우는 金屬의 사이에 끼워 7~10 kg/cm<sup>2</sup>의 壓搾下에 120~150°C에서 20~30min. curing시킨다. 이와같이하여 航空機等の 金屬接着이나 brake lining에도 使用되며 150~200°C에서 長時間의 連續使用에도 견딜 수 있다.

構造用 接着劑의 接着強度는 各 溫度에서 그림 1과 같이 나타난다.

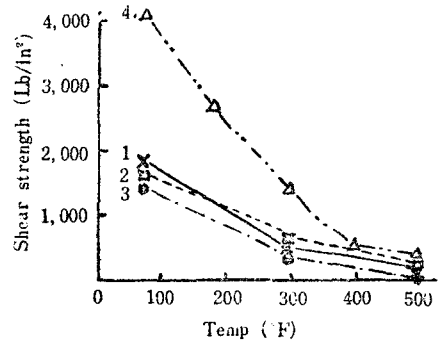


그림 1. Nitrile-phenol系 接着劑의 溫度와 接着力  
註: 1~3 曲線, brake lining 鋼  
4 曲線, aluminum 合金끼리

2-5. NBR Latex

市販 NBR latex는 表 8과 같다 여기서 1551, 1552型은 粗粒子이고 1561, 1562型은 微粒子이며 1571型은 carboxyl radical을 함유하고 있고 1577型은 nitrile分이 많은 型이며 1852型 만은 乳化劑가 非 ion이다.

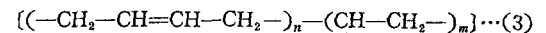
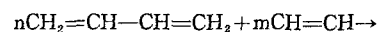
表 8. Nitrile 고무 latex의 種類

Hycar Latex	Nitrile量 %	固形分 %	乳化劑	pH	粘 度 (cps)	粒徑(μ)	備 考
1551	39~42	52	Anion	9.5	33	0.18	caxboxyl 基
1552	32~34	52	"	9.5	42	0.18	
1561	39~42	40	"	9.5	70	0.05	
1562	32~34	40	"	9.5	41	0.05	
1571	39~42	40	"	8.5	12	0.12	
1577	27~29	40	"	9.5	36	0.04	
1852	32~34	40	非 ion	9.0	10	0.15	

NBR을 接着劑로 配合할 때는 一般的으로 casein 등으로 增粘시키고 亞鉛華 黃等은 미리 물에 分散시켜서 加한다(IV의 4 ②參照). NBR latex의 보다 重要한 用途는 不織布의 binder이며 特히 Hycar 1571과 같이 極性基를 가진것은 ZnO 등으로 架橋되고 耐油 耐溶劑性이 커진다.

다만 加黃後에 着色하는 缺點이 있다. 未加黃型的 NBR latex는 vinyl sheet나 film을 증이나 木材에 接着할 때 使用된다.

3. Butadiene Styrene系(SBR) 接着劑



Butadiene 과 styrene 을 (3)式과 같이 共重合한 고무 를 SBR 이라한다.

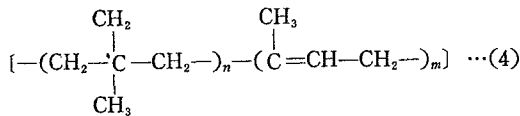
SBR 의 溶液型 接着劑는 SBR 고무製品에 使用되지만 다른 고무에 比하여 粘着性이 떨어지고 接着劑로서는 널리 使用되지 않는다.

SBR latex 는 styrene 분이 15~30%로 hot type 과 cold type 이 있는데 前者는 後者에 比해서 重合時의 溫度가 높으며 後者는 比較的 強度가 높고 低溫特性이 좋다. 또 carboxyl 基를 가진 latex 도 市販되고 있으며 이는 黃과 더불어 亞鉛華等으로 加黃되고 이들 SBR latex 는 不織布, tire cord, carpet sizing 等に 使用된다.

이 系統의 latex 中에서 styrene 이 50~80% 含有된 것도 市販되고 있다. 이와같이 styrene 분이 많은 것은 未加黃狀態로 使用할 수 있는 型으로서 一般的으로 SB latex 로 불리워지고 있으며 SB latex 는 比較的 淡色으로 종이의 塗裝(clay 의 binder)等に 使用된다.

#### 4. Butyl 고무系 接着劑

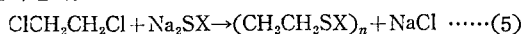
Isobutylene(95~98%)과 isoprene(1.5~5%)을 (4)式과 같이 共重合하여 만들어지는 butyl 고무는 耐熱 耐候性이 크고 耐 ozone 性이 좋으며 耐水性이나 耐藥品性도 良好하다.



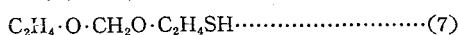
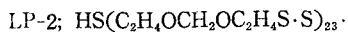
Butyl 고무는 無極性으로서 有極性物質과의 接着에는 別로 좋지 않다. 따라서 butyl 고무製品의 接着 以外에는 用途가 적다. 그러나 butyl 고무로 만든 感壓型 接着劑는 比較的 低溫特性이 좋고 또 polyethylene 이나 Polypropylene film 과 종이의 接着에 使用된다. butyl 고무를 鹽素化 또는 臭素化한 것은 고무와 金屬의 接着 等に 使用된다.

#### 5. Polysulfide 系 接着劑

Polysulfide 는 一般的으로 (5)式과 같은 反應으로 만들어진다.



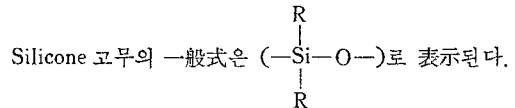
接着劑에 使用되는 polysulfide 에는 (6)式 및 (7)式과 같은 Thiokol LP-2와 LP-3이 있고 양쪽 끝에 SH 基를 가지고 있다.



Thiokol LP-3 은 上記한바와 같이 epoxy 系의 硬化劑에 使用되고(11-2. ④) LP-2는 填隙劑로서 建築車輛 航空機 電氣等に 널리 使用된다. LP-2 100에 對해서 過酸化鉛 5~10을 添加하면 室溫에서 數時間 後에 硬化하여 고무狀 彈性體가 된다. 이의 引張強度는 20~30 kg/cm<sup>2</sup>, 伸張率은 300~500 %로서 耐候性이 優秀하고 gasoline 이나 機械油에 잘 견딘다.

#### 6. Silicon 고무系 接着劑

##### 6-1. Silicone 고무



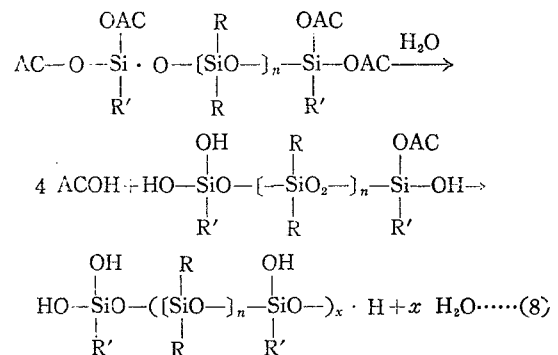
이의 最大 特徵은 耐熱 耐寒性이 優秀한 點이며 이 系統의 接着劑로서는 解媒를 添加하는 二液型, 室溫硬化型(RTV) 및 感壓型의 셋으로 分類된다.

##### 6-2. 二液加黃型

加黃 silicon 고무의 接着劑에 使用하는 것으로서 silicone 生고무의 xylene 溶液과 解媒로 만든다. 例컨대 DC-A-4000 adhesive(Dow Corning)는 Xylene 의 75% 溶液에 觸媒를 添加하여 加熱 curing 한것으로 silicone 고무와 各種 金屬을 接着했을 때의 接着力은 27 kg/cm<sup>2</sup> 이다.

##### 6-3. 室溫硬化型(RTV)

이 接着劑는 (8)式과 같이 末端에 acetyl 基 (AC)를 가진 prepolymer 이다. 塗布後空氣中的 水分을 吸收하여 (8)式과 같이 AC가 遊離함과 同時에 中間體를 거쳐 高分子量의 polymer 가 얻어진다.



Silicon RTV 型은 室溫에서 1~2 hr 에 硬化하기 始作하며 膜이 若干 두터워도 1~2日에 硬化하여 고무狀 彈性體가 된다. 이 系統의 接着劑 卽 Silastic RTV 780 (Dow Corning)의 特性을 보면 引張強度 15 kg/cm<sup>2</sup>, 伸張率 250%, 硬度 25, 剝離度 9.2 kg/in 이다. 使用 가능한 溫度는 -62~+175°C 의 넓은 範圍에 長時間 견디며 glass, 돌, 木材, 皮革, 布地等 各種 材料에 잘 붙고 無

色으로서 材料에 汚染되지 않으며 耐水 耐藥品性 耐候性이 좋다. 그러나 硬化할 때 醋酸이 遊離되어 金屬을 腐蝕시키므로 金屬接着時에는 primer 를 必要로 한다.

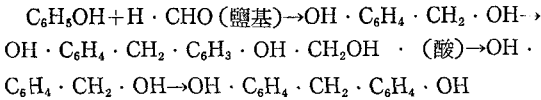
#### 6-4. 感壓型

Silicone 고무에 軟化劑 粘着劑 安定劑 硬化解媒 溶劑等を 配合한 것으로 市販品에는 Silox 1271 adhesive (Dow Corning)가 있다. 이 接着劑를 glass cloth, plastic film 等に 塗布하여 70~100°C에서 數分 乾燥하고 接着할 때는 150°C에서 5分 程度 curing 하는것이 좋다. 이의 接着強度는 室溫에서 237 g/cm, -40°C와 +140°C에서는 各各 室溫의 約 2倍의 強度를 나타내며 또 +260°C에서도 180 g/cm의 強度를 維持한다. 이들 感壓型의 接着劑는 polyethylene, polystyrene, teflon, silicon 고무等に 잘 接着되고 上記한 넓은 溫度範圍에 接着하는 特徵이 있다.

#### 7. Phenol · Formaldehyde 樹脂 接着劑.

Phenol 과 formaldehyde 를 當量으로 縮合시키는 경우 觸媒의 種類에 따라 生成하는 樹脂의 性質이 달라진다. 卽 NaOH 나 ammonia 와 같은 鹽基性觸媒를 使用했을 때는 phenol-alcohol 인 oxybenzyl-alcohol 을 生成하게 되고 鹽酸과 같은 酸性觸媒를 使用했을 때는 dioxydiphenyl methane 을 生成한다.

이때 化學反應式은 다음과 같다.



oxybenzyl-alcohol 은 resol 型 樹脂로서 熱硬化性 樹脂 卽 bakelite A 라 불리우는 初期縮合物이다. bakelite A 는 alcohol, acetone 等の 溶劑에 可溶性이고 熱에 依한 熔融性을 갖는다. resol 을 熱로서 縮合을 더 進行시키면 resitole 型樹脂 卽 bakelite B 를 거쳐 最終縮合物인 resit 型 樹脂 卽 bakelite C 가 된다. bakelite C 는 有機 溶劑에 不溶性이고 熱에도 不熔融性이다.

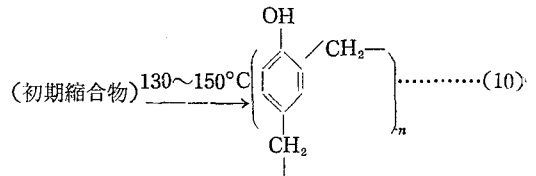
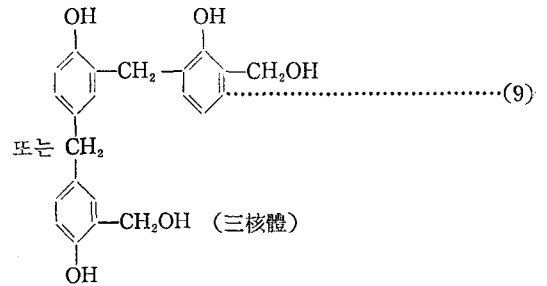
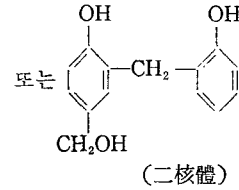
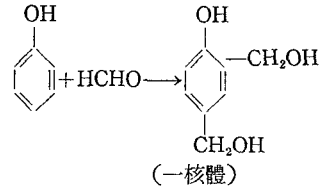
Dioxydiphenyl methane 은 novolack 型 樹脂로서 이는 그 以上 縮合이 進行되지 않고 永久히 可溶性 熔融性을 持續한다. 卽 熱可塑性 樹脂이다.

鹽基나 酸中 어느 觸媒를 使用했을 때나 phenol 의 量이 過剩이면 novolack 型樹脂가 生成되고 formaldehyde 의 量이 過剩이면 resol 型樹脂를 生成한다.

##### 7-1. Alcohol 溶液型

Phenol 1 mol 과 formaldehyde 2 mol 에 少量의 NaOH 를 觸媒로하여 70~80°C에서 加熱하면 水相과 分離된 粘稠한 樹脂가 된다. 上記한바와 같이 이것을 一般적으로 resol 形이라하며 이 resol 은 (9)式에서 보는바와 같이 二·三核體로부터 數核體까지의 初期縮合物이다

이것은 樹脂分 50~60%의 alcohol 溶液으로 市販되고 있으며 이 初期縮合物을 塗布乾燥하고 130~150°C에서 30~60分間 加熱하면 (10)式과 같이 反應이 進行되어 不溶性의 樹脂로 硬化한다.



이 phenol-alcohol 溶液은 다음 여러가지 方法에 의하여 接着劑로 利用된다.

① 溶液加熱硬化型: 被着材의 表面에 塗布하여 溶劑를 乾燥시킨 後 壓着하여 130~150°C에서 30~60分間 加熱하며 金屬接着, 研磨砂 binder, 電球관인等に 利用된다.

② 酸硬化型: 樹脂溶液 100에 p-toluene sulfon 酸을 3~5添加하면 室溫에서도 硬化하며 덧문같은 비바닥에 부딪치는 木工製品에 使用된다.

③ Tego film: 얇은 kraft 紙에 含浸塗布하여 低溫乾燥한 film 型의 接着劑, 居板用 合板等に 使用된다.

④ Epoxy-Phenol: epoxy 와 phenol 의 混合溶液은 金屬接着劑等に 使用되며 얇은 glass cloth 에 含浸시킨 film 型의 것도 있다.

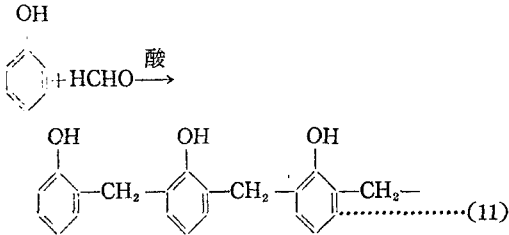
##### 7-2. 水溶液型

phenol 과 formaline 의 縮合時 NaOH 를 若干 量에 加하면 水溶性의 것이 된다. 一般적으로 樹脂分이 40~50%

로 pH 12~13의 것이 市販되고 있으며 이들은 주로 屋外用의 合板(1級)에 使用되고 있다. 加熱硬化 條件으로서는 130~140°C 이나 resorcinol 을 10% 前後 添加하면 105~115°C 에서 硬化하게 된다.

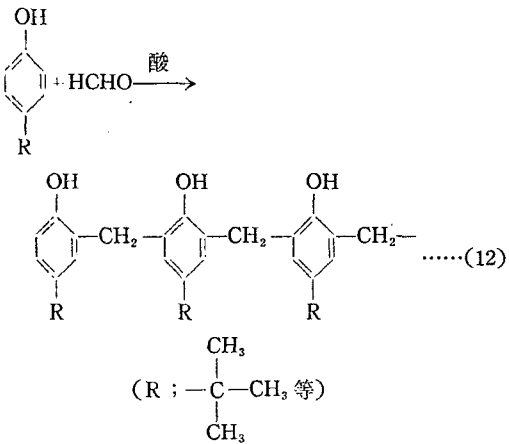
7--2. Novolack 型

Phenol 1 mol 에 對해서 formaldehyde 0.6~1 mol 에 觸媒로서 強酸을 使用, 加熱하면 (11)式과 같이 直鎖狀의 高分子가 된다.

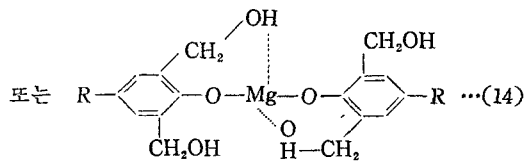
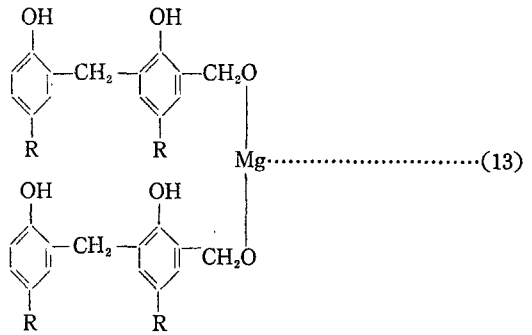
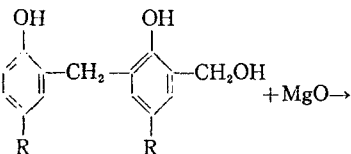


이 樹脂는 그대로 加熱해도 硬化하지 않고 p-formaldehyde 나 hexamethylenetetramine 등을 混合해서 粉末로 하던 三次元構造로 硬化한다. 이런것은 成型, 積層, 研磨材料等에 使用된다.

Phenol 代身에 p-alkyl-phenol 을 使用하면 (12)式과 같이 直鎖狀의 高分子가 된다.



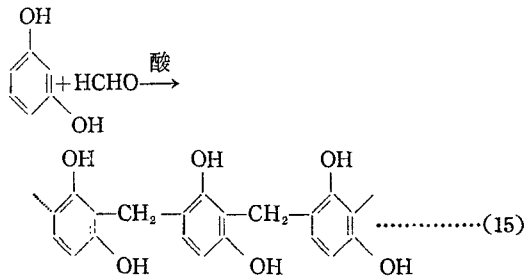
이 p-alkyl phenol 樹脂는 所謂 油溶性으로서 super varnish 에 利用되며 또 chloroprene 系 接着劑도 利用된다. 이 後의 樹脂溶液 中에 magnesia 를 添加해서 加熱시키면 (13)式 및 (14)式과 같이 樹脂와 magnesia 가 反應하며 이같은 反應樹脂는 다른것 보다 耐熱성이 좋은 接着劑를 만든다.



8. Resorcinol 系 接着劑

8-1. 木材用 接着劑

Resorcinol 1 mol 과 formaldehyde 0.5~0.75 mol 에 酸觸媒로서 加熱 攪拌하여 (15)式과 같은 novolack 型의 樹脂溶液을 만든다.



이 樹脂溶液에 p-formaldehyde 를 加하면 室溫에서 硬化하여 耐水, 耐熱성이 樹脂가 된다. 現在의 木材接着劑로서는 보다 耐久性이 優秀하고 集成材나 木造船等에 使用된다.

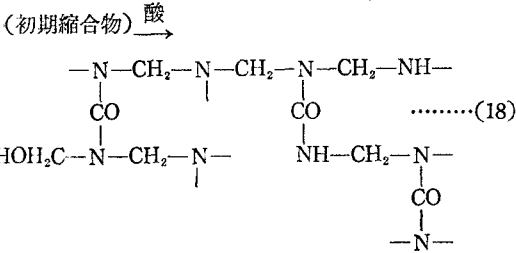
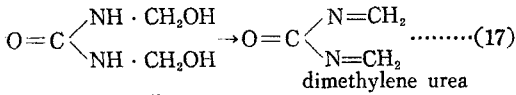
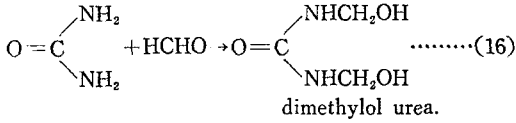
8-2. Tire cord 用 接着劑

Rayon 이나 nylon cord 의 接着에는 고무 latex 와 併用해서 resorcinol 初期縮合物을 使用한다. 一例를 들면 resorcinol 初期縮合物 (75%) 26.7, formaline (37%) 20.3, NaOH 8, latex (40%) 250, 물 適當量의 混合液을 18~20 hrs 熟成後 cord 를 浸漬하였다가 120~140°C 에서 乾燥한다. 여기에 carcass 고무를 topping 하여 加黃한다.

9. Urea 系 接着劑

Urea 1 mol 에 對해서 formaldehyde 1.75~2 mol 과 少量의 ammonia 를 加하여 70~80°C 에서 加熱攪拌하면 粘稠한 syrup 이 되고 이를 眞空濃縮하여 65~70% 의 樹脂分을 가진 製品을 만든다. 이 初期縮合物은 (16)式

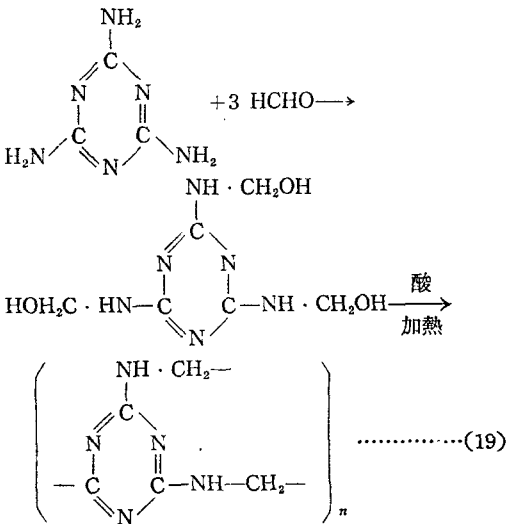
과 같은 methylol 尿素와 (17)式的 methylene 尿素의 혼합體라고 생覺된다. 이들은 NH<sub>4</sub>Cl 의 15~20% 水溶液을 1割 加하므로써 室溫에서 硬化하여 (18)式과 같이 不溶性樹脂가 된다. 이때 NH<sub>4</sub>Cl은 遊離 formaldehyde와 反應하여 HCl을 遊離한다.



이 urea系 接着劑는 木材用으로서 接着力이 強하고 耐水性이 좋으며 比較的 安價이다. 따라서 合板用(二級, 三級) 各種 木工用等 넓은 用途가 있다.

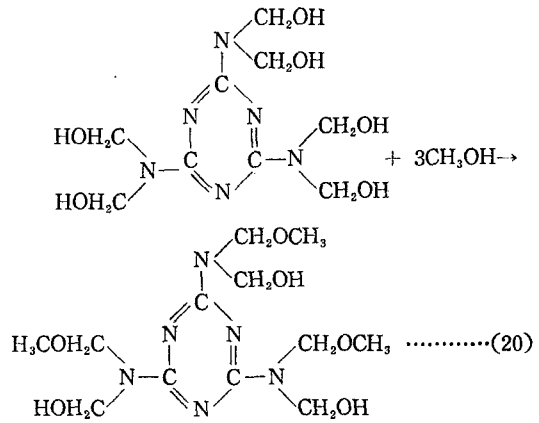
### 10. Melamine系 接着劑

Melamine 1 mol에 對하여 formaldehyde 2.5~3.5mol을 混合하여 pH를 8~9로하여 加熱하면 syrup 狀의 水溶液이 얻어진다. 이는 長時間 貯藏이 困難하므로 噴霧乾燥하여 製品으로한다. 이 初期反應物은 (19)式과 같은 trimethylol melamine을 主成分으로하는 低分子物의 混合으로 酸觸媒下에서 加熱하면 不溶性인 樹脂가 된다.



Melamine 單獨의 初期縮合物은 貯藏性에 問題가 있어 價格이 비싸므로 一般的으로 尿素와 共縮合의 것이 使用되고 있다. urea系와 比較해서 共縮合型인것은 屋外 用途에 견디므로 一級合板에 使用되며 urea系와 같은 室溫硬化性이 없으므로 적어도 50~60°C에서 加熱 硬化할 必要가 있다.

(20)式과 같이 hexamethylol melamine의 一部를 methanol로 反應, ether化한 것은 水溶液의 貯藏性이 좋고 纖維나 종이의 樹脂加工에 利用된다. 또 硬化性의 acryl emulsion이나 고무 latex에 少量 添加해서 架橋劑로 한다.



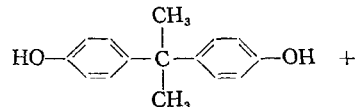
### 11. Epoxy系 接着劑

#### 11-1. Epoxy 樹脂

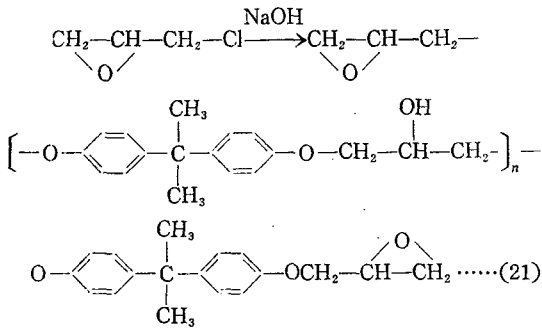
Epoxy radical  $\left( \begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2 \\ | \quad \backslash \\ \quad \quad \text{O} \end{array} \right)$ 을 둘 以上 가진 可溶性 prepolymer를 epoxy 樹脂라고하며 外觀은 淡琥珀色의 粘稠한 液體로부터 固體의 것까지 있고 接着劑에는 主로 液狀의 것을 使用하며 polyamine等 硬化劑를 加하면 室溫 또는 加熱下에서 硬化하여 強韌膜이되어 金屬等에 接着이 極히 잘된다. 또 揮發性인 溶劑를 含有치 않으므로 硬化後 거의 收縮치 않고 接着層이 두꺼워도 龜裂이 생기지 않고 接着力의 低下도 적다. 이 系統은 glass, 金屬, 木材, 堊, 硬質 plastic, 發泡 plastic에 잘 붙는다. 加黃고무도 濃黃酸으로 表面을 處理하면 金屬等에 強하게 接着한다.

#### 11-2. Bis phenol 型

Bisphenol A와 epichlorohydrin을 NaOH의 存在下에서 (21)式과 같이 反應시키면 epoxy 樹脂가 된다.

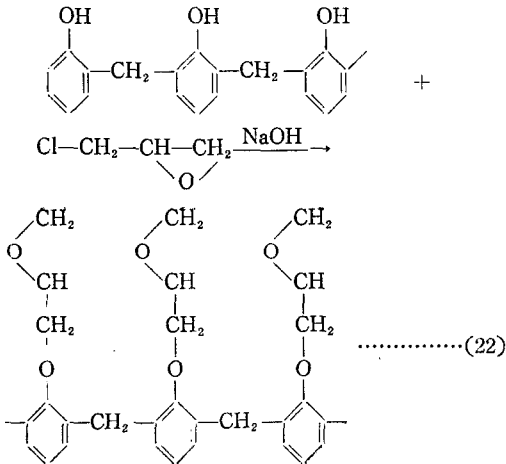






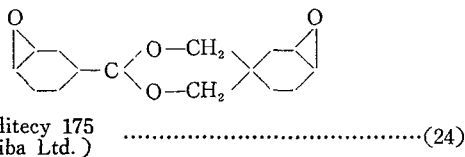
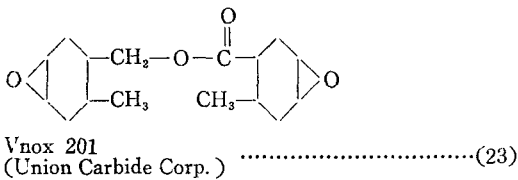
11-3. Novolack 型 epoxy.

Phenol 과 formaline 으로 만든 低分子物의 novolack 에 (22)式과 같이 epichlorohydrin 을 反應시킨 것은 epoxy 基를 많이 가져서 보통 epoxy 보다 耐熱性이 좋은 接着劑를 만들고 市販品으로는 DEN 438(Dow Chemical Co.)이 있다.



11-4. 環狀脂肪族 Epoxy.

兩端에 二重結合을 가진 環狀脂肪族 卽 dicyclopentadiene dioxide 의 二重結合을 過酢酸으로 酸化하면 epoxy 樹脂가 된다. 市販品으로는 (23) 및 (24)式과 같은 것이 있다.



이들 epoxy 는 bisphenol 型 보다 一般的으로 低粘度 이고 polyamine 보다 酸無水物 쪽이 빨리 反應하며 耐

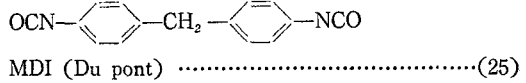
熱性이 良好한 것을 만든다.

12. Polyurethane 系 (polyisocyanate 系)

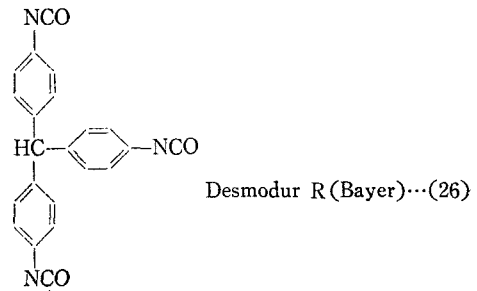
12-1. Polyisocyanate.

Isocyanate 基 (-NCO) 를 2個 以上 가진 polyisocyanate 는 polyester 나 고무系 接着劑와 混合되는 것으로서 一般的으로 使用되는 polyisocyanate 에는 다음과 같은 것들이 있다.

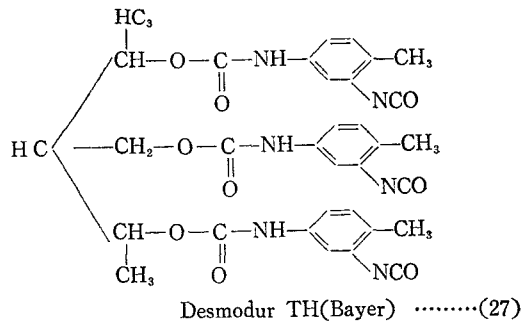
① Diphenyl methane-diisocyanate.



② Triphenyl methane-triisocyanate.

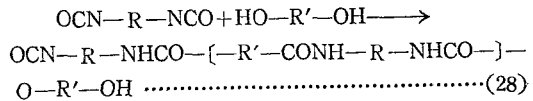


③ Triol 附加物



12-2. Polyester-diisocyanate.

末端에 OH 基를 가진 比較的 低分子量의 polyester 는 (28)式과 같이 diisocyanate 와 混合해서 室溫硬化性 接着劑가 된다.

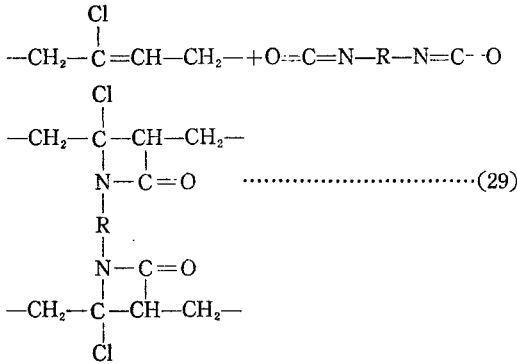


특히 고무와 金屬의 接着에 有用하며 그 外에 發泡 urethane, 布地, 皮革, 木材等에도 使用된다. 이 때 polyester 의 種類를 바꿈에 따라 硬質의 것으로부터 의 것까지 만들 수 있다. 卽 Desmopen 800(Bayer)은 軟質硬質이나 Desmopen 2000은 可撓性이다.

12-3. 고무-polyisocyanate.

天然고무 SBR 또는 chloroprene 의 고무溶液에 2~

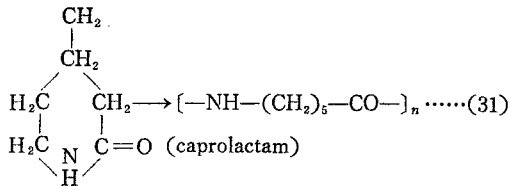
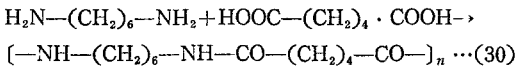
10의 polyisocyanate 를 혼합하면 (29)식과 같이 고무가 架橋되어 凝集力과 耐熱性이 改善된다. 이 反應은 室溫에서 이루어지나 使用可能時間의 制限을 받아 初期 粘着이 低下한다.



13. Polyamide 系 接着劑

13-1. Polyamide.

이 系統에는 所謂 nylon 과 脂肪酸系가 있으며 nylon 에는 (30)식의 nylon 6.6과 (31)식의 nylon 6 등이 있다.



이들 nylon 은 溶劑에 溶解치 않으므로 一般的으로 接着劑에 使用되지 않으나 이 各各의 nylon 을 共縮合한 型은 溶劑에 溶解하기 쉽게된다. 卽 Zytel 61 (Du Pont)이나 CM 4000(Toray)은 methanol 에 녹는다.

13-2. 可溶性 nylon.

Zetyl 61等 可溶性 nylon 의 methanol 溶液은 單獨으로도 接着劑로 使用된다. 그러나 보다 重要한 것은 epoxy 系와 混合한 金屬接着劑이다. 이 epoxy-polyamide 接着劑는 一般的으로 film 狀으로 市販되므로 金屬사이에 끼워 熱壓한다. 卽 FM-1000(Blooming Dale Co.) 은 2 kg/cm<sup>2</sup> 의 壓搾下에 170°C에서 60分間 curing 한다. 航空機等の 金屬의 蜂巢構造를 만들 때 使用된다. aluminum 合金을 接着했을 때의 引張剪斷強度와 剝離強度는 各 試驗溫度에서 그림 2와 같이 된다. 卽 極히 強한 剪斷強度와 剝離強度를 나타내나 高溫에서 接着力이 急激히 低下하는 缺點이 있으므로 一般的으로 -250~82°C의 溫度範圍의 用途에 利用하는 것이 좋다.

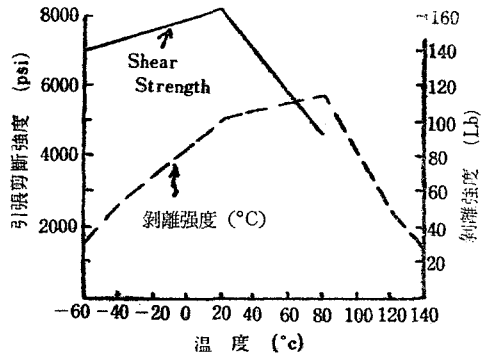
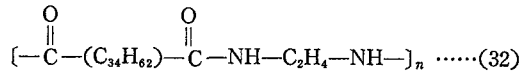


그림 2. Epoxy-nylon 系 接着劑의 接着特性

13-3. 脂肪酸系 Polyamide

大豆油等の 脂肪酸의 二量體와 polyamine 의 反應으로 만들어진 polyamide 는 (32)식과 같은 構造이며 그 分子量에 따라 液狀인것으로 부터 固形인것까지 있다. 卽 Varsamid 125나 115(General mills Co.)와 같이 平均分子量 500~2000程度의 것은 粘液狀인데 分子量이 3,000~9,000인 것은 固形이다.

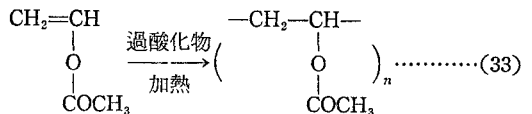


이 液狀의 polyamide 는 epoxy 의 硬化劑로 利用되며 固形인것은 溶劑型의 epoxy 에 利用되는 外에 固形 그대로 hot melt 形 接着劑로서 皮革이나 金屬接着에 利用된다.

14. Vinyl acetate 系 接着劑

14-1. Polyvinyl acetate.

酢酸 vinyl 單量體를 (33)식과 같이 重合하면 無色 透明한 樹脂가 되는데 重合方法으로서는 乳化重合이나 溶液重合이 取해진다.



接着劑는 乳化重合한것 卽 emulsion 이 大部分을 占 有하나 溶液重合品도 一部 利用된다.

14-2. Vinylacetate emulsion.

乳白色의 粘稠한 水性液體로서 固形分 30~60%, 粘度 (30°C) 2,000~100,000 cps 의 것이 市販되고 있으며 이 emulsion 의 造膜溫度(透明한 膜으로 乾燥하는溫度)는 20°C 前後로서 冬節의 이 溫度 以下의 室內에서는 使用할 수 없으므로 이 溫度를 低下하기 위해서는

di-butylphthalate를 5~7% 혼합하여 잘攪拌한다. 이 혼합으로 膜은 可撓성이 되지만 凝集력이 낮게 되고 耐熱性도 떨어진다. DBP가 比較的 적고 固形분이 40% 이상인 것은 木工用으로 널리 使用되고 있다. 紙器, 製袋等에는 30% 程度의 固形분인 것이나 거기에 澱粉糊를 增量하여 使用한다. 高濃度로 可塑劑가 많은 型은 無綜綴製本에 利用된다. 또 이 emulsion의 pH를 7~8 이상으로 中和하여 고무 latex에 混合하면 고무 latex의 價格을 引下하고 老化性을 輕減한다.

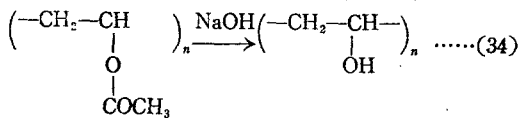
### 14-3. 醋酸 vinyl 溶液型

酢酸 vinyl 單量體를 methanol이나 ethyl acetate와 混合하여 乳化重合한 것을 通稱「酢V. paste」로 市販되고 있다. 이의 樹脂分은 50~75%로서 重合度는 300~2,000이다. 이들은 單獨으로 或은 methanol 등으로 稀釋하여 接着劑로 한다. 종이 木材, cellulose film plastics, 發泡 plastics, 等에 使用하며 경우에 따라서는 石綿粉等 充填劑를 넣어 高粘度의 接着劑를 만드는데 이는 初期粘着이 좋고 岩綿, 石綿, 發泡 plastics 等의 斷熱 board 들 建築이나 車輛, 船舶의 壁體에 接着시킬 때 使用한다.

## 15. Polyvinyl alcohol 및 그 誘導體

### 15-1. Polyvinyl alcohol (PVA)

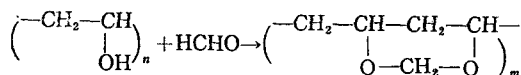
PVA는 polyvinyl acetate의 methanol 溶液을 NaOH로 (34)式과 같이 鹼化하여 만든 粉末製品이다.



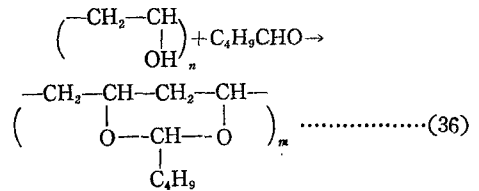
PVA에는 完全鹼化物(鹼化度 98~99%)과 部分鹼化物(鹼化度 88~90%)이 있는데 後者는 冷水에 잘 溶解하나 前者는 加熱하지 않으면 잘 溶解하지 않으나 乾燥後의 耐水性은 後者보다 比較的 良好하다. 水溶液의 粘度는 그 重合度에 따라 다르며 重合度는 500으로부터 2,000까지 各種의 市販品이 있다. PVA의 主用途는 vinylacetate emulsion의 乳化劑나 增量劑로 使用하는 外에 5~20% 水溶液으로 製袋나 紙器에 使用되며 또 再濕券(郵票나 고무테이프)에도 使用된다.

### 15-2. Polyvinyl acetal

Polyvinyl acetate를 酸으로 鹼化하여 PVA를 만들과 同時에 aldehyde를 混合反應시켜서 polyvinyl acetal을 만든다. aldehyde의 種類에 따라서 (35)式과 같은 polyvinyl formal(formal)이나 (36)式과 같은 polyvinyl butyral(butyral)이 된다.



.....(35)



이들 acetal은 一般的으로 methanol과 toluene의 混液에 녹는다. 一般的으로 phenol-resol(7-1)과 混液溶液으로하여 金屬等의 接着劑로 使用하고 또 Redux (Aero Research Ltd)라는 金屬接着劑는 航空機에 使用되고 있으나 이는 phenol-resol 溶液을 塗布한 後 formal 粉末을 散布하여 6 kg/cm<sup>2</sup>의 壓下에 145~170°C에서 30分 curing 한다. 各溫度에서의 引張剪斷強度는 그림 3과 같다. 一般的으로 -217~93°C의 溫度範圍에

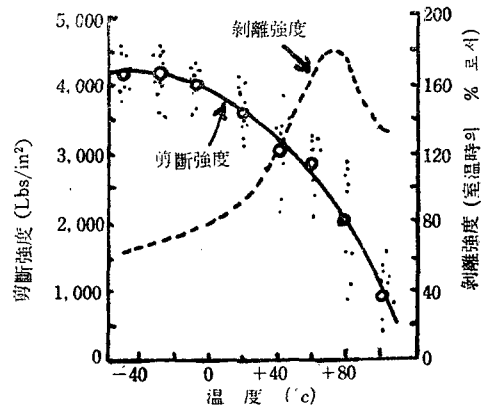
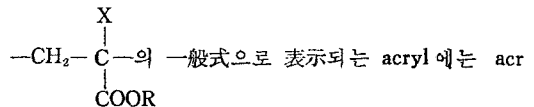


그림 3. Polyvinyl formal系 接着劑(Reduct)의 接着特性

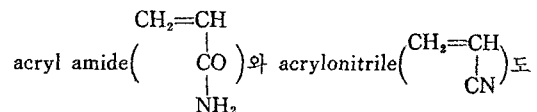
서 金屬끼리, 또는 金屬과 木材等의 接着에 使用된다.

## 16. Acryl系 接着劑

### 16-1. Polyacryl.



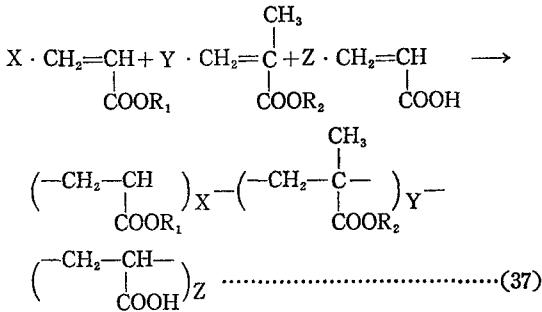
acryl酸과 metacryl酸의 ester는 一般的으로 共重合 emulsion 型으로 接着劑에 使用되고 cyanoacryl酸 ester는 單量體의 型으로서 所謂 瞬間接着劑를 만든다.



acryl系로 分類되지만 單獨이 아니고 다른 monomer와 共重合하여 使用된다.

16-2. Acryl emulsion.

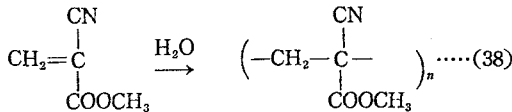
Acryl 酸 ester 와 少量의 acryl 酸, metacryl 酸 ester 또는 醋酸 vinyl 等과 共重合한 emulsion 은 不織布나 植毛의 binder 로서 重要한 役割을 한다. 이때의 代表的인 共重合式은 (37)式과 같다.



(37)式에서 R<sub>1</sub> 은 ethyl 이나 n-butyl 이 많고 R<sub>2</sub> 는 一般의 甲基이 使用된다. X에 比하여 Y와 Z는 少量이 使用되고 Y의 量이 增加함에 따라 硬化後의 膜의 凝集力은 增加하나 딱딱하게 된다. acryl 酸은 emulsion 의 重合 後에 ammonia 를 添加하면 걸보기 粘度가 增大하고 또 -COOH 는 所謂 官能基로 되어있다. melamine 樹脂等을 添加하여 接着한 後 加熱 curing 한다. 所謂 自己架橋型 emulsion 이란것은 -COOH 外에 -CH-CH<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -OH, -NH·CH<sub>2</sub>OH 等 官能基를 가진 monomer 를 少量 共重合한다. 이들 emulsion 은 單獨으로도 自己架橋하여 耐水性이나 耐溶劑性을 向上하나 一般의 少量의 melamine 樹脂等을 併用하고 있다.

16-3. Cyanoacryl 酸 ester

이 系統의 瞬間接着劑에는 Eastman 910(Eastman Chemicals) Cyanobond(住友化學) Aron Alpha(東亞合成)等의 市販品이 있는데 이들은 一般의 甲基 cyanoacryl 酸 ester(主로 methyl)와 少量의 acrylpolymer, 重合防止劑(hydroquinone, SO<sub>2</sub> 等)를 含有한다. 이 接着劑單量體는 被着材에 附着한 少量의 水分이 觸媒가 되어 (38)式과 같이 急速히 重合하여 固化한다.



이 接着劑의 接着速度는 材料의 種類에 따라 다르고 대개 表 9 와 같다. 卽 glass 나 aluminum 等 鹽基性인 것일수록 빠르고, 木材나 bakelite 等 酸性일수록 느리다.

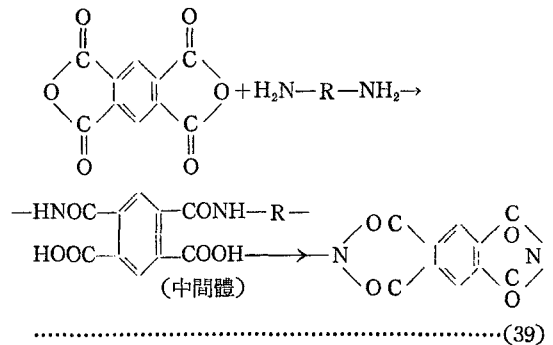
17. Polyaromatic 系 接着劑

17-1. Polyimide

表 9. Cyanoacryl 系 接着劑의 接着速度 (溫度 20°C, 55~70 R·H)

接 着 劑	接着速度(sec)
硬質 vinyl	10~20
Stainless steel	30~45
鋼 鐵	60~120
Aluminum	30~50
黃 銅	20~40
銅	10~15
Melamine 樹脂	90~120
Metacryl	5~10
Bakelite	60~90
醋酸 cellulose	20~50
Celluloid	10~15
고 무	5~10
Glass	20~30
木 材	120~180

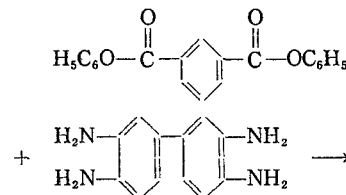
無水 piromellite 酸과 aromatic-diamine 의 反應으로 (39)式과 같이 만들어진 中間體를 溶解하여 接着劑로 하고 加熱 curing 에 依하여 極히 耐熱性이 좋은 것이 된다.



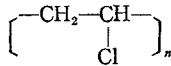
市販 接着劑는 一般의 甲基 glass cloth 에 含浸한 film 形의 것인데 curing 條件은 50psi(35.7 kg/cm<sup>2</sup>)의 壓搾 下에 170°C 에서 1~1.5 hr 加熱하고 다시 10 psi (7.5 kg/cm<sup>2</sup>)에서 316°C 로 1時間 加熱한다.

17-2. Polybenzimidazole.

Diphenyl-isophthalate 와 diamino benzidine 의 反應에 依해서 (40)式과 같이 可溶性의 中間體를 거쳐 다시 加熱하므로써 高融點의 樹脂가 된다.





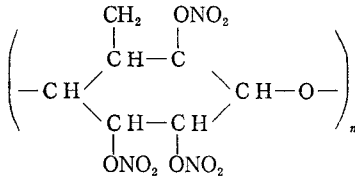


PVC의 單獨重合물은 tetrahydrofran, cyclohexanone, dimethyl foramide 等 少數의 溶劑에만 溶解한다 그러나 一般的으로 값이 비싸게 먹히므로 共重合型의 用途가 높다. 卽 Vinylite VYHH(UCC社, Bakelite Corp)는 12~15%의 醋酸 vinyl 을 含有하고 平均分子량은 10,000으로서, MEK 나 酢酸 ethyl 에 잘 녹는다. VMCH型은 醋酸 vinyl 12% 와 少量의 無水 maleine 酸의 共重合體로서 金屬等에 잘 붙는다. VACH型은 OH 基를 2~3% 含有하며 alkid, phenolic, melamine 樹脂와 相溶性이 좋고 또 polyisocyanate 와 併用하는 일 이 있다.

또 溶液重合물은 toluene 이나 醋酸 ethyl 40% 溶液으로 市販되고 있다.

以上과 같은 PVC 또는 그 共重合型의 接着劑는 主로 硬質 또는 軟質 vinyl 製品의 接着에 使用된다.

#### 18-7. Cellulose 系 接着劑

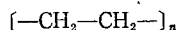


Nitrocellulose 를 醋酸 ethyl, acetone 等에 溶解시킨 接着劑는 工作用 接着劑 外에 皮革, 紙, 木材, 石材等의 接着에 利用되며 乾燥가 極히 빠르므로 적은 物件에 適合하다. nitrocellulose 에 併用하는 樹脂로서는 醋酸 vinyl, phenol 樹脂, ester gum 等이다.

Acetyl cellulose 는 寫眞의 film 에 利用되고 있으며 이 film 屑物을 acetone 等에 溶解하여 그 film 의 接着劑를 만든다. ethyl cellulose 는 以前는 hot melt 의 base 로서 有用되었으나 後述하는 Elvax 의 出現으로 그 重要性이 減退하였다.

Methyl cellulose, carboxyl methyl cellulose (CMC) hydroxy methyl cellulose 等은 水脂性으로서 高粘度의 水溶液을 만들 수 있으므로 latex 나 emulsion 의 增粘劑로 많이 利用되고 있다.

#### 18-8. Polyethylen 系 接着劑



Polyethylene 은 無極性이고 結晶性이며 接着性이 아주 나쁘지만 加熱熔融하여 hot melt 型으로 使用하던 接着性이 아주 좋아지기 때문에 hot melt 型 接着劑의 base 로 使用된다. 特히 醋酸 vinyl 을 20~40% 含有한 Elvax(Du pont)는 hot melt 의 原料로서 重要한 役割을 하고있다. hot melt 의 基本的인 配合例는 Elvax 30,

rosin 30, paraffin 30, 耐酸化劑(p-octylphenol 等), 充填劑(calcium carbonate 等)이다. 이들 hot melt 接着劑는 各種 包裝, 木工, 製本, 製靴, 製袋等에 利用된다.

### IV. 接着劑의 構成

#### 1. 接着劑의 成分

接着劑는 大體로 液狀이며 間或 固形인 것도 있으나 熱로 녹여서 使用하게 되며 接着後의 狀態는 固體로 되지만 塗布하기 위해서는 液狀이 아니면 안된다. 一般的으로 液狀의 接着劑는 다음 各 成分의 全部 또는 一部를 混合한 것이다.

主 結合劑: ~고무, 合成樹脂, 瀝青, 澱粉(可溶性), casein, glue 等

溶劑: ~물, 有機溶劑(alcohol, toluene 等)

可塑劑: ~主 結合劑에 可撓性을 附與한다 (dibutyl phthalate 等)

樹脂: ~初期 粘着과 接着力을 改善하는것(rosin, phenol, 樹脂等)

充填劑: ~接着劑의 粘度를 높이고 初期粘着을 增加하며 多孔質에의 浸透를 적게하고 乾燥膜의 blocking 을 減少하며 價格을 引下하기 위하여 加한다. 경우에 따라서는 膜의 凝集力을 增加시켜 接着力을 높인다 (colloid silica, calcium carbonate, 水粉等)

硬化劑(觸媒): ~初期縮合物, prepolymer, 單量體等을 縮合 또는 重合시키기 위해서 加하는 觸媒(鎳酸, paratoluene sulfon 酸, benzoic peroxide 等)

老化防止劑(安定劑): ~고무의 老化를 豫防하고 樹脂의 耐候性이나 耐熱性을 向上하기 위하여 加한다 (phenyl- $\alpha$ -naphthyl amine, p-octyl phenol 等)

防腐劑: ~主로 天然系의 接着劑가 腐敗하거나 곰팡이 피는것을 豫防한다(penta-chlorophenol 等)

粘着附與劑(增粘劑): ~latex 나 emulsion 의 粘度를 올리는 것(methyl cellulose 等)

消泡劑: ~latex 나 水性接着劑의 氣泡를 없애는 것(silicon 消泡劑等)

顏料: ~接着劑를 各 色으로 着色할 必要가 있다. (titan white, carbon black 等)

以上과 같은 接着劑의 構成에서 主結合劑의 重要한 것은 모두 記述하였으므로 以下의 溶劑 補助材料에 對해서 重要한 것을 들어보기로 한다.

#### 2. 溶劑와 加塑劑

接着劑에 使用되는 溶劑와 可塑劑의 主要한 種類를 들면 各各 表 11 및 表 12와 같다.

表 11. 各種 溶劑의 性能

分 類	品 名	比 重	沸 點	蒸發速度①	毒性許容值②	引火點	SP
Ether	Ethyl ether	0.715	34.5	1	400	-40	7.4
	Tetrahydrofran	0.888	66.0	2	—	-22	9.9
Keton	Aceton	0.791	56.1	1.9	1,000	-9	9.8
	Methyl ethyl keton	0.806	79.6	2.7	250	2	9.3
	Cyclohexanone	0.945	155.7	22.2	100	54	9.9
Alcohol	Methanol	0.792	64.6	5.2	200	18	14.8
	Ethanol	0.791	78.2	7.0	—	21	12.7
	Isopropanol	0.786	82.3	7.7	400	21	11.5
	n-propanol	0.804	97.2	7.8	—	22	11.9
	Isobutanol	0.806	107.7	16.3	—	35	107
	n-butanol	0.811	117.7	19.6	100	46	11.4
	Cellosolve	0.931	135.1	28.1	—	54	9.9
Ester	Methyl acetate	0.935	57.2	1.4	200	-10	9.6
	Ethyl acetate	0.902	77.0	2.7	400	-4	9.1
	Butyl acetate	0.876	126.3	7.8	200	3.8	8.5
	Amylacetate	0.879	147.6	11.6	—	26	8.5
	Cellosolve acetate	0.975	156.4	32.4	—	65	8.7
芳香族	Benzene	0.879	80.1	2.8	25	-8	9.2
	Toluene	0.866	110.6	7.0	200	4	8.9
	Xylene	0.865	138~144	9.9	200	—	8.8
脂肪族	Hexane	0.678	65~69	1.9	500	<-25	7.3
	Cyclohexane	0.779	80.8	2.6	400	4	8.2
鹽素化物	Methylene Chloride	1.327	40.0	—	400	662	9.7
	Ethylene dichloride	1.225	83.5	3.3	50	17~21	9.8
	Ethylene trichloride	1.465	86.7	3.1	200	—	9.3
	Propylene dichloride	1.158	96.3	3.7	—	17~21	—
	Monochloro benzene	1.105	131.5	8.2	—	27	9.5

註: ① Ethyl ether 을 1로 한다(23°C)

② 100萬部當 部.

表 12. 主要 可塑劑의 種類와 性能

品 名	略 號	比 重	沸 點	引 火 點 (°C)	相 溶 性			
					PVC	PVAc	Nitro-cellulos	Cellulose acetate
Dimethyl phthalate	DMP	1.189	282	282		○	○	
Diethyl phthalate	DEP	1.118	296	296		○		○
Dibutyl phthalate	DBP	1.042	340	170	○	○	○	○
Diocetyl phthalate	DOP	0.982	370	218	○		○	
Dibutyl adipate	DBA	0.961	—	116	○			
Tricresyl phosphate	TCP	1.165	420	230	○	○	○	

이들 溶劑에 있어서는 揮發速度, 引火性, 毒性, 溶解性等이 問題가 되는데 揮發速度에는 沸點과 比重이 關係되고 引火性에는 引火點 外에 揮發速度도 關係된다.

또 鹽素化物로서 trichloro ethylene, perchloro ethylene, methylene chloride 는 不燃性이나 dichloro propylene, monochloro benzene 은 可燃性이다.

溶劑의 毒性에 對해서는 그 最大許容濃度가 (PPM) 問題되는 것으로서 이는 1日 8時間 作業해도 支障없는 最大許容濃度(100萬部の 空氣中の 溶劑量(部))를 말한다. 이때 benzene은 特別히 毒性이 強하므로 使用하지 않아야하며 toluene等 溶劑를 많이 마시는 것은 避해야하고 室內 換氣를 徹底히 해야한다.

溶劑의 溶解性에 對해서는 그 SP(溶解度 parameter)가 polymer의 SP에 近接되는 것이 要望되는 것으로서 溶劑의 두 세가지를 混合하는 것은 그 乾燥度를 調節하는 目的 外에 SP를 될 수 있는대로 polymer의 그것에 加減케 하기위해서 이다. 卽 nitrocellulose (SP. 11)는 ethanol(SP. 12.7)과 ether(SP. 7.4)에 녹지 않으나 兩者를 混合하면 溶解가 잘 된다.

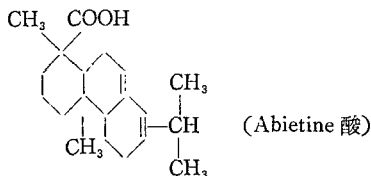
可塑劑에 있어서도 SP 될 polymer와 의 相溶性에 重大한 役割을 하고 있고 또 可塑劑의 揮散이나 移行性은 그 分子量이 적은것 일수록 可能性이 크다. 特別히 感壓性 接着劑에 있어서 所謂 바람을 넣기는 現象은 可塑劑에도 關係가 깊다. 이런 경우는 分子量이 큰 所謂 polymer 可塑劑를 使用하는 때가 있다. 卽 液狀 고무, polyisobutylene 等이다.

### 3. 樹 脂

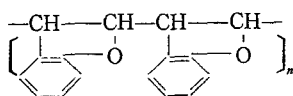
接着劑 中の 主 結合劑의 粘着性이나 金屬等의 接着을 改善하기 위하여 各種 樹脂類를 混合하는데 phenol 樹脂에 對해서는 7-3에서 記述하였으므로 그 外의 樹脂類를 簡單히 記述한다.

#### 3-1. Rosin

Abietine 酸等을 主成分으로 하는것으로 고무풀이나 醋酸 vinyl系의 풀에 混用된다. 比較的 酸價가 높으므로 glycerine 等으로 ester 化한 ester gum은 相溶性이나 耐久性이 改善된다. rosin을 水添한 stebelite(Herculus社)는 酸化에 依한 着色이 적어지고 그 ester는 感壓性 接着劑等に 使用된다.



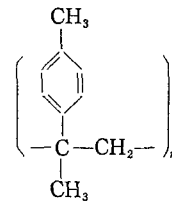
#### 3-2. Coumarone indene resin.



Coal tar naphtha의 150~200°C 溜分에 含有되어있는 coumarone과 indene을 重合한것으로 融點이 70°C에서 150°C까지 넓은 範圍의 것이 있다. 많은 고무나 樹

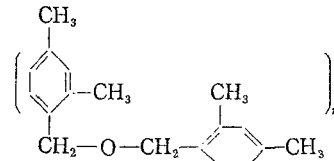
脂와 相溶性이 있고 初期粘着을 좋게한다.

#### 3-3. Terpene resin.



分子量 1,000~1,200, 融點 130°C까지의 各種이 山販되고 있으며 比較的 淡色의 것도 있다.

#### 3-4. Xylene resin



m-xylene과 formaldehyde의 反應으로 만들어지는 것으로서 그 組成이나 分子量에 따라 粘稠한 液體로부터 樹脂狀의 것까지 있다. 醋酸 vinyl, 天然고무等 많은 材料와 相溶性이 좋다.

### 4. 其他 補助材料

Latex나 emulsion의 粘度를 높이기 위한 粘着附與劑(增粘劑)로서 casein, methyl cellulose, CMC, PVA, polyacryl 酸 소다等 各種 水溶性 polymer가 使用되며 充填劑로서는 clay나 炭酸칼슘等은 主로 增粘의 目的으로 使用되고 그外에 colloid silica, 有機 bentonite, carbon black, 木粉, 小麥粉, 亞鉛華 및 酸化마그네슘 등이 使用된다.

한편 老化防止劑로서는 phenyl-β-naphthyl-amine, diphenyl-p-phenylene等 外에도 여러가지 고무製品에 使用되는 老化防止劑가 使用되며 安定劑 역시 여러가지가 있으나 chloroprene이나 PVC에는 脫鹽酸을 防止하기 위하여 酸化마그네슘, 錫安定劑, epoxy 樹脂等이 效果가 있다. hot melt(Elvax等)의 熱分解를 防止하는 데는 p-octyl phenol, 安息香酸소다, dilauryl thiopropynate, ditertiary butyl-4-methyl phenol 등이 있고 epoxy 樹脂 金屬接着劑의 熱老화를 豫防하는데는 n-propyl gallat, catechol 등이 效果가 있으며 五酸化砒素(As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)는 epoxy 等の 官能基(OH, -OCH<sub>3</sub>)와 結合하여 耐熱性을 顯著하게 向上시킨다.

## V. 結 言

以上에서 記述한 바와 같이 接着劑의 分類, 各種 接着劑의 概念 그리고 接着劑의 構成들에 對하여 略述하



였으나 너무 短篇의이고 未備한 點이 많으므로 讀者여 러분의 諒解있기를 바란다.

前述한 바와같이 現代科學 時代에 이르러 航空機나 船艇을 爲始하여 人工衛星에 이르기 까지 接着劑가 要求되지 않는 곳이 없다. 따라서 우리나라의 後進된 工業을 近代化하기 위해서는 多角度로 高性能 또는 特殊 接着劑가 要求되는 實情으로서 各界의 活發한 研究와 生産이 進行되고 있으나 아직 그 初創期로서 開發되어 야할 部門이 한 두가지가 아니다. 이러한 現實 속에서 本稿가 多少라도 여러분의 도움이 될 수 있다면 榮光으로 생각하는 바이며 앞으로 機會있는데로 追稿할 것을 期望하는 바이다.

參 考 文 獻

1) 接着技術便覽 編輯委員會編, 接着技術便覽, p. 57

- 565(1964)
- 2) 高分子學會編, 接着(理論 & 應用) p. 285 (1967)
- 3) R. S. Morrell et al; Synthetic resins and allied plastics, p. 122 (1951)
- 4) Skewis J. D., Rubber Chem. & Tech., 39, 217 (1966)
- 5) Neil L. Catton, Neoprenes, p. 87 (1952)
- 6) 沖津俊直, 日本ゴム協會誌, 39, 806 (1966)
- 7) 田中等, 日本ゴム協會誌, 36, 137 (1963)
- 8) 鳥越等, 日本ゴム協會誌, 36, 257 (1963)
- 9) 原悟等, 日本ゴム協會誌, 37, 409 (1964)
- 10) 日本學術振興會編, 接着劑, p. 292 (1960)
- 11) 布山五雄著, 尿素樹脂工業, p. 41 151 (1951)
- 12) 秋田務著, polyester 工業, p. 185 (1951)

<Topics No. 3>

——天然 고무부우로(日本) 機關誌發行——

지난 1월 1일부터 活動을 開始한 日本의 天然고무부우로(協會誌 3卷 1號 31頁에 詳報)는 지난 4월 20일 字로 機關誌『天然고무』(日本語版) 第1卷 第1號를 發行하였다. 本誌는 希望者에게 無料配付하는 月刊誌로

MRFB 傘下諸機關의 刊行物中에서 取捨選擇하여 日譯 轉載하는 外에 天然고무 關係記事를 主 內容으로 하여 고무工業 關係者에게 서비스할 目的으로 發行한다고 한다.

<Topics No. 4>

——1969年度 世界고무需要 豫想——

國際고무研究會 統計委員會(5月8~9日)는 1969년의 世界고무需給의 豫想的 推定을 하여 發表하였다. 이 에 依하면 消費는 天然고무 2,820,000 L/T, 合成고무

4,265,000 L/T, 供給은 天然고무 2,818,000 L/T, 合成고무 4,430,000 L/T, 이다.

1969年 世界고무 供給豫想量 (1,000 L/T)

국 명	天然고무生産	국 명	合成고무生産
Malaysia	1,218	U. S. A.	2,260
Indonesia	750	Japan	500
Thailand	266	England	270
Ceylon	153	France	263
India	76	(W) Germany	253
Liberia	210	Canada	175
Nigeria	60	Nederland	175
Cambodia	55	Italy	133
Vietnam	25	Brazil	62
Brazil	23	Chetoslovakia	35
Camelun	13	Berzium	35
Ivory Coast	7	Australia	33
Papua New Guinea	6	India	26
Singapore	2	Others	130
Others	62	合計	4,385
合計	32,78	東歐供給	45
備蓄引渡	35	總計	4,430
總計	2,818		