

신발용 接着劑의 高分子 特性

崔 秉 權*

1. 緒 論

신발창을 붙이는 接着劑로 된 接着層에 신발을 신고 다닐때 屈曲이 일어나 신장, 底, 壓縮復元等の 現象이 나타난다. 이것은 彈性體의 特有的 性質이므로, 접착층에는 이같은 현상에 적합한 Elastic 한 성질을 갖추어야 함은 물론 신발을 신고 다닐때 어떤 혹독한 條件 즉 耐寒性, 耐油性, 耐水性 및 耐熱性等を 고려하지 않으면 안되며 더욱 중요한 것은 높은 접착強度로 신발창과 胼皮部分이 붙어있어야 한다. 이러한 性質들을 만족시켜주는 것은 천연고무보다는 합성고무類로써 Chloroprene Rubber, Nitril Rubber, 및 Urethane Rubber 등이 널리 使用되게 되었다.

신발용 접착제로서 이와 같은 Elastomer를 使用할때 이런 고분자들의 물성中에서 우선 結晶性을 들 수 있다.

一般的으로 高分子 物質은 微結晶을 일으키는 것이 많고, 1個의 분자를 더듬어 생각하면 結晶領域(微結晶)을 거쳐 非結晶領域(無定形)을 거쳐 다시 結晶領域으로 들어간다. 結晶領域 어떤 高分子 物質全體에서 占하는 比率(重量%)을 結晶化度 (Degree of Crystallization)라 한다.

polychloroprene, polyurethane 등은 結晶性을 갖는 Elastomer 로써 廣範圍하게 접착제로 利用되고 있다.

結晶化나 融解는 次轉移(First-order Transition)로서 밀도법, 熱測定法, X線回折, 法赤外線法, 核磁氣共鳴吸收法等에 의해 測定할 수 있다.

이 結晶性을 어떤 形態로 利用하고 있는가를 아는 것은 重要的 것이다. 一定 溫度에서의 結晶化 速度는 結晶核의 生成→結晶의 生長→結晶化等の 過程을 거친다. 반대로 結晶化된 접착제의 塗布膜은 溫度를 올림으로써 融解가 일어나는바 접착後의 重要的 特性은 溫度特性 및 加黃特性이다.

2. Chloroprene 系 接착제

現在 신발 접착에 가장 많이 보급되고 있는 접착제는 Chloroprene 系라고 말할 수 있다. polychloroprene 은

天然고무 $(-\text{CH}_2-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$ 의 CH_3 基를 Cl로 치환한 구조로서 纖維周期는 4.8\AA 이고 分子는 非平面形으로 trans 형이라고 생각한다. 참고로 그림 1은 polychloroprene 의 結晶構造이고 그림 2는 天然고무를 伸張 혹은 冷却할 때의 結晶化 model이다.

結晶領域 즉 高分子 物質의 極微結晶은 Micell 이라고 부른다. 1858年 C.V Nägeli 가 植物體의 結晶粒子를 Micell 이라고 이름을 붙인 것이 最初이지만 그 意味는 不明確한 것이었다. 1928年 Meyer Mark 가 X線의 연구에 의해 纖維系 分子가 응결하여 結晶體를 만든다는 것을 發見했다. 이 結晶體가 마치 기와집에서 하나의 기와와 같은 形態로 되어 있다고 해서 Micell 이라 칭했다. 1925年 Katz 에 依하여 天然고무의 伸張方向에 對한 X線 回折研究로 微結晶이 存在하고 더우기 伸張方向으로 配向하고 있다는 것을 알게 되었다. 一般的으로 Chloroprene 의 化學構造는 trans-1,4 라고 말할 수 있지만, 重合方法에 의해 다음과 같은 여러 Type 이 있

* 東成化學工業株式會社

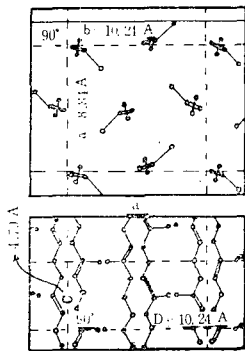
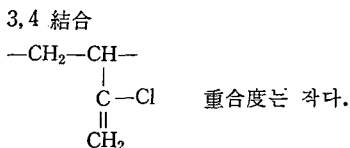
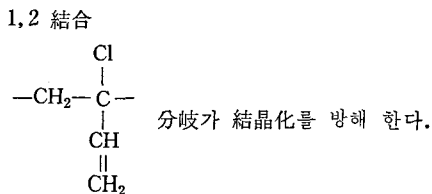
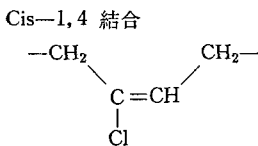
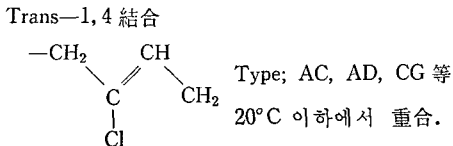


그림 1 Polychloroprene 의 結晶構造

- a) c 軸 方向에서
- b) a 軸 方向에서

다.



Monomer 構造에서 알 수 있는 것과 같이 polymer 中의 monomer unit 構造는 (1) Trans-1,4 (2) cis-1,4 (3) 1,2 (4) 3,4 의 4 種이 可能하다. 結晶性을 생각 하는 경우는 (1) trans 構造가 가장 重要하고 (2)~(4) 는 結晶周期와 立體障害에 依해 負效果를 나타낸다. 그러나 (3) 의 구조는 化學的인 意味에서 중요하다. 鹽素가 二重結合에 對해 Aryl(芳香族 炭化水素에서 水素原子 1 個를 뺀 나머지의 原子團) 位置에 있으므로 反

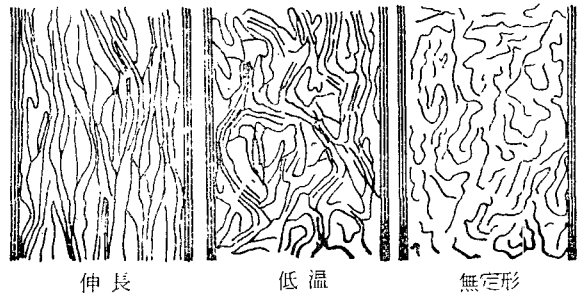


그림 2 天然 고무의 結晶化

應活性이 있어 化學反應이 關與한 物性 즉 加黃速度와 polymer 의 劣化에 影響을 미친다고 말할 수 있다.

Radical 重合으로 만들어지는 polymer 에는 Micro 組成에 큰 影響이 있어, 重合 溫度에 關하여 Mochel 等이 -40~+100°C 에서 重合한 polymer 를 IR 에 의해서 分析한 것을 표 1 에 나타냈다. -40~+100°C 사이에서 重合 溫度를 높여가면 높일수록 Trans-1,4 가 적어지고 Cis-1,4 나 기타의 것이 增加하지만 Cis 구조가 더 많은 polymer 는 얻어지지 않았다. 여기에 對해서 有期 金屬 觸媒에 의해서 立體規則性이 되는 polymer 를 얻도록 시도하였다.

機器分析의 進歩로 Micro 組成을 定量할 수 있게 되었으며, Garrett 와 Aufdermarsh 는 特殊한 方法을 써서 여러가지 立體規則性의 trans-1,4 및 Cis-1,4 polymer 의 合成에 성공했다. 이 polymer 의 성질을 표 2 에 나타냈다.

표 1 重合溫度와 CR 의 化學構造

重合溫度°C	1,4 結合			% 1,2 結合	% 3,4 結合	% 總計
	cis	Trans	計			
-40	5	94	99	0.9	0.3	100
-10	7	—	—	—	—	—
+10	9	84	93	1.1	1.1	95
+40	10	86.81	96.91	1.6	1.0	93.99
+50	11	—	—	—	—	—
+80	—	—	87	2.0	2.1	91
+100	13	71	84	2.4	2.4	89

표 2 規則性 CR 의 構造와 性質

	micro 構造(%)				密度	T _m (°C)	T _g (°C)
	Trans 1,4	cis 1,4	1,2	3,4-			
Trans polymer	97.8	0	0	<0.5	(1.24)	105	-45
cis polymer	0	99	<0.1	1.0	1.283	70	-20

와 같은 성질은 접착제에 있어 重要な Factor 이지만, 접착제에는 고무藥品類, 不定形의 phenol 樹脂類等を配合하여 有機溶劑에 溶解시킨 高分子 溶液으로 되어 있어 상당히 복잡성을 나타내므로 本稿에서는 신발창을 붙이는 접착에 關한 物理的인 面과 關連性이 있는 것만 다루기로 하다.

1) 接着過程

Chemical Shoes 를 제조하는 過程을 살펴 보면, Vinyl leather 를 재단하여 재봉틀로 胛皮를 박아 신발에 세운 다음 안창과 중창을 넣고 골침을 끝내어 틀을 잡고 열처리(Heat set)하는 감피 부분(upper)의 제조 工程과 배합 고무를 加黃 press에서 찍어내어 表面 處理(Buffing)를 하는 창 제조 工程 및 이 두 工程을 거친 胛皮와 창에 접착제를 塗布하여 乾燥機를 通過시킨 後에 壓着시키며 胛皮와 창을 서로 接着시키는 接着 工程이 있다. 신발 모양이나 접착을 잘 시키기 爲해서는 위의 하나하나의 工程을 소홀히 해서는 안되지만, 여기에서는 乾燥機를 통과한 後의 高分子의 狀態만을 考察하기로 한다. 접착제를 塗布後 45~55°C의 熱을 받아 有機溶劑가 揮發된 皮膚의 高分子 舉動은, 融點이 40~43°C에 있는 polychloroprene 은 먼저 結晶이 풀어지지만 實際로는 다른 配合物이 섞여 있으므로 熱運動은 조금 높은 點에서 發生한다. 물론 그 融解는 低分子 물질과는 달라 一定한 溫度에서 시작하지 않고 어떤 溫度範圍에

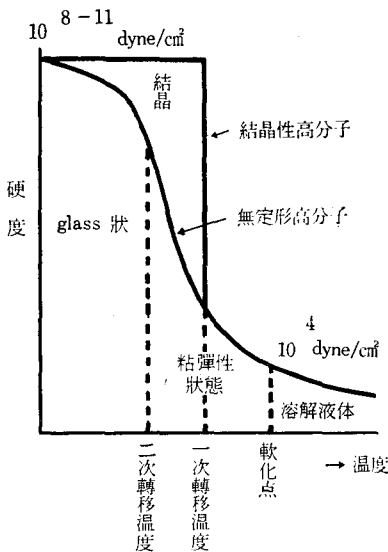


그림 3 高分子의 溫度特性

서 일어난다. 結晶性 Polychloroprene 의 熱에 의한 運動은 Micro-Brown 運動이며, 無定形 高分子에서 Micro-Brown 運動이 일어난다. 접착제로써 各種의 材料가 配合된 것은 完全히 流動이 있는 熱運動에는 도달하지 않는다. 物性的으로 分子間的 상호작용은 고무와 纖維의 중간인 Plastics 에 가까운 舉動이라고 생각된다.

高分子性 可塑劑의 併用에 의해 Micro-Brown 運動을 容易하게 할 수 있지만 접착제 性能上 여러가지 制限을 받는다.

그림 3에 고무자 물질의 溫度 特性을 나타냈다.

溫度 特性에서 보면 結晶性이 높을 수록 溫度 低下에 依하여 高分子 特有的 凝集力을 빨리 받는다. chloroprene 系 접착제는 加熱에 의해 熱運動을 받고 接着時 接着層의 密着을 좋게 하고 加壓으로 充分한 擴散이 이루어진다. 接着後의 初期強度를 높여려면 熱活性으로 加熱된 接着層이 빠른 冷却으로 一次 轉移點以下가 되도록 하는 것이 바람직하다. 접착제로 된 高分子의 轉移點을 測定하는 것은 困難하다. 그것은 다른 配合物때문이지만 結晶化는 기대할 수 있는 것이다. 이러한 이유 때문에 現在 신발 maker 에서는 제조 line 의 最後에 強制 冷却設備을 붙인 곳도 많이 있다.

2) 接着 Mechanism

고무系 接着劑는 別度로 contact 型 接着劑로 분할하고 있지만 그 접착形式은 二次結合에 속하는 것이므로 物理的인 Factor 가 接着力을 左右하게 된다. 따라서 被着材料의 粗面化, 接착제의 滲透, 充分한 乾燥, 均一한 加熱活性, 充分한 塗布量, 加壓, 壓着時間 등이 영향을 미치게 한다. 塗布被膜을 乾燥시키고 熱을 주어 熱分子 運動으로 접착시킨 것을 熱活性(heat reactivation)이라고 부르는데 熱活性은 접착제 相互의 自着現象을 助長하여 고무자層의 흐름을 좋게하고, 接着後의 擴散을 좋게한다. 높은 自着力을 얻기 위해서는 凝集力이 세고, 接觸時 良好한 融着(coalescence)이 필요하다.

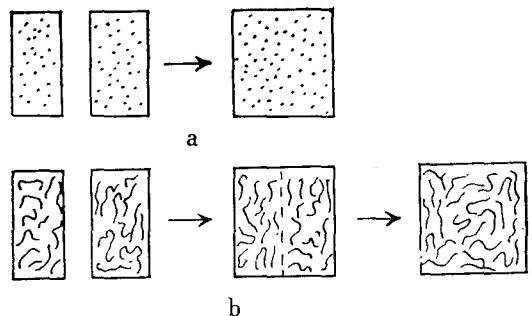


그림 4 低分子液 (a)와 高分子 (b)와의 合着樣式

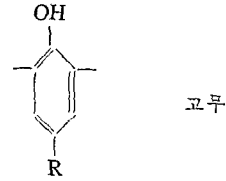
最初의 높은 자着力에 의해 被着體의 兩表面에 塗布되고 다음에는 接착劑 間에 境界層이 消失된다. 그것은 高分子 全體 及 個個의 Segment : 移動(擴散, Diffusion)에 起因하는 것이다. 이때의 剝離強度(신발창 接착 初期強度)는 接着層에서 擴散速度가 增大하여 polymer 밀도가 減少하게 되고 一定의 溫度範圍內에서 指數關係인 依存性을 갖는 것이다.

이것은 신발창을 붙이는 工程에서 상당히 重要한 點이고, 接着層의 溫度, 底材의 硬度, 反撥彈性, 接着時의 加壓, 加壓時間, 塗布두께 등이 最初의 自着에 影響을 미치는 因子로써 연구되지 않으면 안된다. 이것은 S.S. Voyutskii 著「接着과 自着 I」이 參考될 것으로 생각한다.

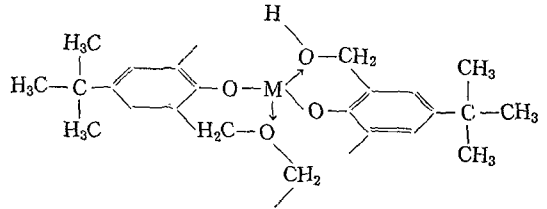
3) Chloroprene系 接着劑의 耐寒性 및 耐熱性

接着에서 耐寒性은 使用된 高分子의 二次轉移特性이 關係된다고 생각한다. 이 耐寒性 試驗은 英國 Lotus社에서 많은 試驗을 行하였는데 그것은 -40°C 에서 測定했으며 그 結果는 만족할 만한 것이었다. polychloroprene의 「比容積—溫度曲線」에 對한 體膨脹計로 測定한 實測值에 의하면 -21°C 에서 屈曲點이 나타나는데 이點을 Glass 轉移點이라 하고있다. Chloroprene은 Type에 따라 다소 다르지만 一般의으로는 -50°C 程度라고 發表되고 있다. 또 proton 核磁氣共鳴吸收에 의한 測定에서 「吸收幅—溫度曲線 I」에 의해서도 $0^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ 에서 급격한 吸收幅의 增大를 나타냈는데 이것은 無定形領域의 高分子鎖에서 micro-brown 運動이 停止되고 있는 것을 意味하며 分子運動의 凍結에 의해 分子間 힘이 強固히 되어 있음을 測定했다.

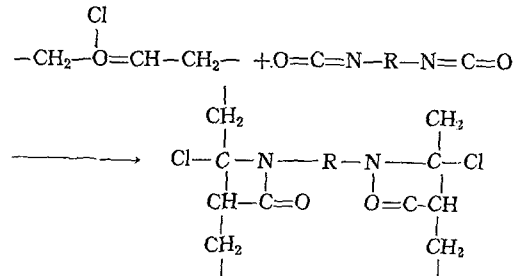
耐熱性과 耐寒性과는 相反되는 問題이고 特히 높은 耐熱性을 Chloroprene系 接착劑에서 얻는다는 것은 상당히 困難하다. 特히 製鐵會社의 용광로·열에서 일하는 作業靴 같은 것은 Chloroprene系 接착劑로서는 困難한 것이다. 그러나 一般 신발이 필요로 하는 耐熱性은 Chloroprene Rubber系 接착劑에 어떤 添加物을 加함으로써 얻어질 수는 있는 것이다. 우선 phenol 樹脂를 넣으므로써 耐熱性 及 接착力을 향상시킬 수 있는데 非熱反應性 phenol 樹脂를 加하는 경우 個個 Benzene核의 兩端에 極성이 강한 水酸基(OH)와 無極性 Alkyl基(R)를 이 樹脂가 갖고 있다. 따라서 無極性의 고무 分子鎖의 集團에 對해서는 phenol 樹脂가 갖고 있는 Alkyl基의 部分이 相溶性이 좋은 것이므로 接착劑層을 微觀的으로 본 경우에 下圖와 같이 Alkyl基 部分을 고무 分子鎖 集團 中으로 끌어들이고 反對로 水酸基의 部分은 反撥하여 그것을 고무계 接着劑層의 表面上으로 押出한다.



結局 接착劑層 표면에 水酸基가 配河하는 結果로서 接着劑의 接着力이 增大한다고 생각되고 熱反應性 phenol 樹脂를 使用할 경우 이 樹脂中 많은 methylol基와 Dimethylene ether 結合을 갖고 있으므로 酸化 Magnesium(MgO), 酸化 Calcium(CaO), 酸化 Barium(BaO), — Cadmium(CdO) 등의 金屬 酸化物과 反應하여 分解點이 260°C 以上の Chelate 化合物을 形成하고 고무 中에서 物理的으로 分散되어, 고무系 接착劑層에서 結晶의 原因으로 凝集力이 低下되는 것을 防止하며 다음에 殘部 末端的 methylol基는 化學的으로 CR과 結合하여 架橋硬化되어 耐熱性을 부여한다고 생각한다.



여기에 해당되는 DS-bond 7000 及 그 유사품을 現在 全國 양화점에서 使用되고 있으나 만족할만한 耐熱性을 얻지 못하여 副作用이 일어나는 수가 있지만 소규모의 영세적인 方法으로 신발을 제조하고 있기 때문에 作業성이 양호한 점등으로 이 接착劑를 쓰고 있다고 생각된다. 그러나 一般 신발로써 충분한 耐熱性을 얻고자 할때는 isocyanates와 잘 結合할 수 있도록 Chloroprene 接착劑에 isocyanates(Desmordur)를 混合하여야만 신발로써 충분한 耐熱性을 얻을 수 있는 것이다.



즉 Chloroprene이 짧은 時間內에 crosslinking을 形成되어야 實用的인 接着力 및 耐熱性을 얻을 수 있는 것이다.

이것을 高分子學의으로 說明하면 그림에서와 같이 橋掛點의 數가 重量平均 一分子當 一個以上이 되면 gel化가 일어나 高分子은 網目狀으로 되어 溶媒에도 잘 溶解하지 않고 또 溶融도 잘되지 않는다. 이 程度까지 架橋가 進行되면 소위 架橋分子가 되어 強度가 높게 된다. 架橋 高分子의 밀도, 즉 橋掛點間의 分子鎖數 V_e 는 彈性率이나 膨潤度의 測定에서 얻어진다. 이를테면 應力 " τ "와 歪曲 α 와의 關係는 次式에 나타나고 여기에 V_e 가 얻어진다. $\tau = (RTV_e/V)(\alpha - 1/\alpha^2)$

V : 全體의 體積, R : 氣體定數, T : 絕對溫度高.

分子의 橋掛는 경우에 따라 여러가지 명칭이 있지만 이 접착제에서는 "加黃"이라고 말할 수 있다. 여기에 해당되는 정착제는 D-tac 60, 96, 70, 75, 65 등을 들 수 있고 實際의인 作業性及 經濟性을 고려하여 얼마만큼의 isocyanates (Desmodur)를 혼합하는 것이 좋은가를 다음 그림에 나타냈다.

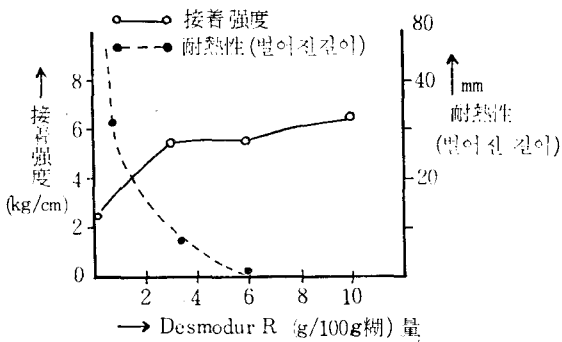


그림 5 Isocyanate의 接着性 (PVC/加黃고무)

本試驗은 接착제에 Isocyanate 量을 점차 늘려가면서 PVC 面과 加黃고무面에 塗布, 乾燥, 壓着시켜 室溫에서 48時間 방치시킨後 接착強度及 耐熱性을 測定한 것이다. 特히 耐熱性 測定方法은 80°C Oven 속에서 接착시킨 물체에 500g 짜리 分銅을 달아 1時間에 剝離되는 mm를 기록한 것으로서 그림 5에서 보는바와 같이 Desmodur R 3 parts 이상에서는 큰 變動이 없으므로 接착제 maker에서는 Desmodur 3 parts를 混合할 것을 권하고 있는 것이다. 그 以上을 混合해도 相關은 없지만 Desmodur 自體가 高價이기 때문이다. 보통 신발 規格으로는 80°C에서 500g의 分銅을 달았을 때 0~6mm가 剝離되면 신발로서는 충분한 耐熱性을 가지고 있다고 보며 6mm 以上 剝離 될때는 耐熱性이 弱하다는 것으로 나타나있다.

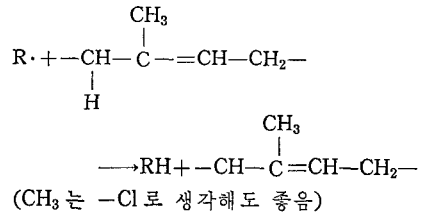
以上에서 Desmodur를 混合하므로써 좋은 物性을 얻

을 수 있으나 問題點은 2液型이므로 作業이 까다로우며 또 일단 Desmodur를 混合한 接착제는 Gelation이 일어나기 때문에 소정 時間內에 使用해야 한다는 點이 있으므로 무엇보다도 作業관리가 重要하다고 하겠다.

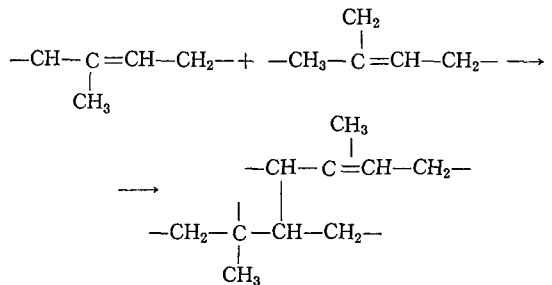
3. Graft polymer 系 接착제

이 Graft 接착제야 말로 chemical shoes를 초창기에서 오늘날까지 모든 사람들에게 각광을 받도록 이끌어온 중추적인 存在가 아닌가 생각된다. 그 이유는 Chloroprene은 rubber이므로 加黃고무面에는 接착이 잘되나 極性이 다른 PVC 或은 다른 樹脂등의 物質에는 接착이 되질 않는 것이다. 그래서 고무에 樹脂性分을 부여하여 고무성질과 樹脂성질을 同時에 갖도록 연구된 것이 Graft系 接착제인 것이다. 그러면 고무에서 Graft反應이 일어날 수 있는가를 조사해 보는 것이 좋을 것 같다.

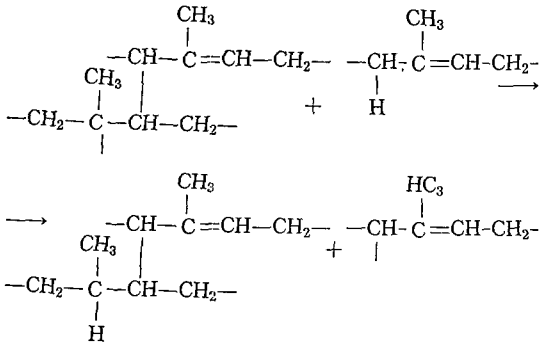
고무를 有機溶劑에 용해하여 peroxide를 加하고 교반하면서 溫度를 올리면 peroxide는 分解하여 Free Radical을 形成하는데 이 Free Radical이 고무분자에 蔓枝음 공격을 하는 곳은 二重結合 自體에 對해서 α -位에 있는 methylene基의 水素 原子이다.



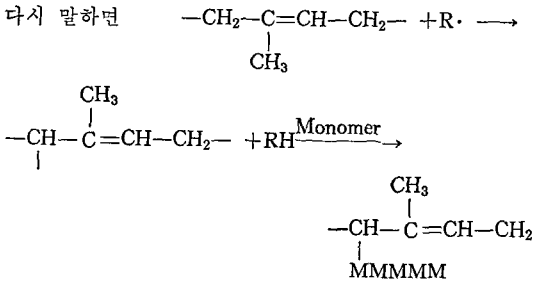
다음 이 고무의 Free Radical은 인접한 중합의 連鎖속에서 二重結合을 공격하게 된다. 이것으로 附加중합에서의 成長단계와 비슷한 反應으로 架橋가 形成되면서 한箇의 Free Radical이 再生된다.



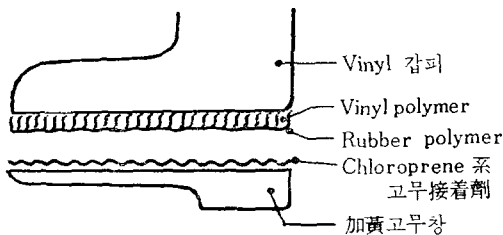
Free Radical은 이와 같이 여러成長 단계에 의해 계속된다고 볼 수 있으며 또 連鎖移動으로 일어날 수도 있다고 볼 수도 있다.



이 以外에는 여러가지 Free Radical 이 일어날 수 있다고 볼 수 있으나 생략하고, 이와 같이 peroxide 가 分解하여 Free Radical 이 形成되면 이것이 고무를 공격하여 고무에 Free Radical 을 形成시켜주므로 이 Free Radical 에 monomer 를 넣어 주었을 때 monomer 와 反應하여 용이하게 Graft 성질을 얻을 수 있는 것이다. 다시 말하면



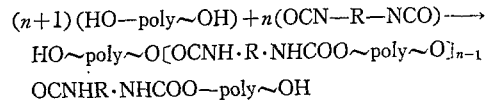
Graft 중합에 있어서 Graft 가지의 길이는 고무의 濃도의 促進농도를 크게 하면 짧게 되고 monomer 농도를 크게 하면 길어지며, 또한 Graft 의 가지數는 促進농도를 크게 하면 크게 할수록 많아지고 monomer 농도를 크게 하면 적어진다. 이러한 理論으로 用途에 맞도록 反應을 시키면 된다. 이 Graft 성질이 Vinyl 감피와 加黃 고무창과 붙는 것을 쉽게 나타내면 즉 Graft polymer 가 Vinyl 감피쪽에 配向하고, chloroprene 系 고무접착제가 고무창 쪽에 配向하여 乾燥後 접착제끼리 붙으므로 완전히 붙게 되는 것이다.



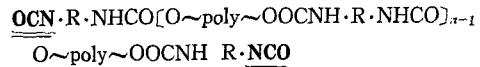
이에 해당하는 접착제는 Cply 7, 10S, 10M, 40M, 120, 126, 130, 150, 160S, 196M, 6000 80, 192M, 6000H, 30H..... 등이 여기에 속하는 것이다.

4. poly Urethane 系 접착제

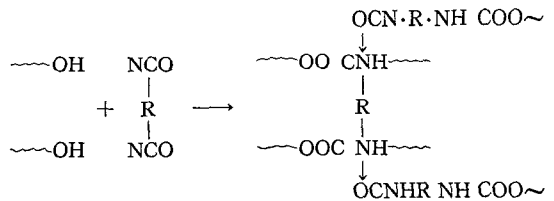
軟質 PVC 와 軟質 PVC 창의 접착에 많이 쓰이는 것으로서 이것은 兩面에서 可塑劑가 移行하기 때문에 Chloroprene 系 접착제로는 접착강도가 떨어지므로 주로 poly urethane 을 Base 로한 접착제가 利用되고 있다. poly urethane 은 Diisocyanates 와 活性水素를 2個 갖는 長鎖 glycol 이 反應한 것이다. 長鎖 glycol 로서는 polyester glycol, poly alky lene ether glycol 등이 있다. 예를 들면 glycol 을 과잉으로 반응 시킨 것은



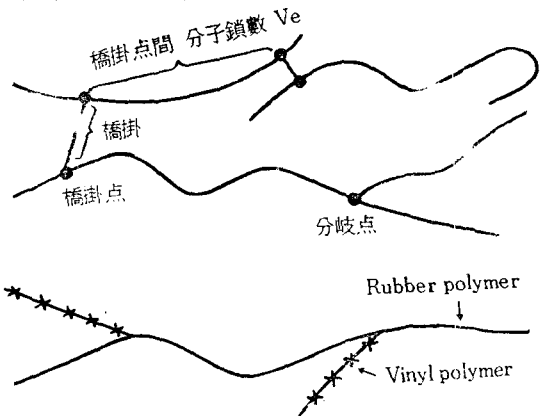
와 같이 末端에 水酸基를 남기는 長鎖 glycol 로 되고 과잉의 Diisocyanate 로 反應시킨 것은 末端基가 NCO 의 長鎖 Diisocyanates 로 된다.



접착제로서는 末端에 -OH 基를 갖는 Hydroxy prepolymer 가 使用되고 架橋劑로서는 Isocyanates (Desmodur) 가 使用된다.



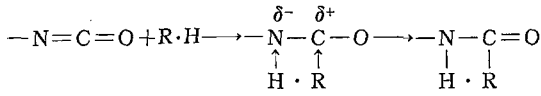
즉 다시 식으로 나타내면



와 같 1.

접착제로 쓰는 poly urethane 은 一般的으로 熱可塑性樹脂이므로 熱에 弱한 흡이 있는데 여기에 Isocyanate 溶液을 混合하여 使用하므로써 上記와 같이 架橋되어 접착物의 耐熱性を 改善할 수 있다.

Isocyanates 基(R-N=C=O)는 酸素原子 附近에 電子密度가 가장 높고 炭素原子 附近은 가장 낮다. 素素原子 附近은 適當한 程度로 陰性으로 되어 있기 때문에 窒素와 Ketone 과의 사이에 二重結合이 열려 窒素가 相對의 活性水素를 取해 附加하여진다. (求核附加反應)



H를 取한 나머지 炭素原子에 붙는다. 接着劑로서 Isocyanate 를 使用하는 경우는 Hydroxy prepolymer 와의 反應外에 理論으로는 官能基를 갖는 被着體 材料와의 反應性도 생각할 수 있다. 表3 參照

表 3 Isocyanates 와 反應하는 官能基

官能基	材料 Group
-OH	phenol, melamine Reson, 木材의 Cellulose, 金屬表面의 水酸化膜等
-SH	고무에 生成한 Mercaptone.
-NH ₂	皮革, poly peptise 結合.
-COOH	皮革, 木材. Carbon 酸은 反應이 낮다.
-CONH ₂ -CONHR	Nylon 纖維, Amide 樹脂, 動物섬유
기 타	고무類 全般, Epoxy 樹脂等

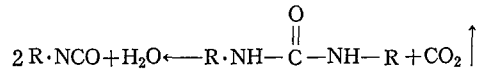
硬化劑로 使用되는 Isocyanate 類는 空氣中의 水分과 反應하여 炭酸 gas를 發生시키고 變質될 우려가 있으므로 使用후 마개를 잘 닫지 않으면 안된다.

表 4 고무 및 樹脂의 極性

고무의 種類	SP	樹脂의 種類	SP	極性
Nitril 고무	9.4~9.5	纖維素 ester	10~11	強極性 ↓ 弱極性
Neoprene	9.2	poly Amide	9.6~10.1	
poly sulfide	9.0~9.4	phenol Resin	11.5	
poly isobuthylene	8.0	Acryl Resin	9.0~9.5	
SBR	8.1~8.5	poly vinyl ester	9.4~9.7	
天然 고무	7.9~8.3	鹽化 고무	9.4	
Buthyl 고무	7.3	鹽酸 고무		
		polystyrene	8.6~9.7	
		polyethylene	7.9	

접착은 接着하는 물질과 分子間力에 의해 서로 끌어 당김에 의해 생기고 있지만 이 分子間 힘은 極性分子끼리의 경우에 크고 無極性的 分子끼리의 경우에는 적다 poly ethylene 과 데드론은 極성이 낮아 접착성이 나쁘지만 極성을 주는 처리를 행하므로써 接着性은 增加하게 된다.

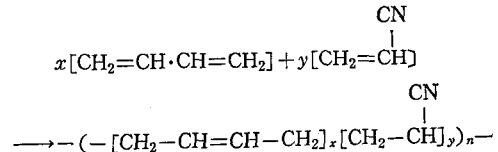
Nitril 고무系 接착劑는 다음과 같은 點에서 接着性이



poly urethane 은 皮革, PVC, 帆布等 各種의 素材를 強力히 接착시키기 때문에 製靴用 接착제로 널리 普及되고 있으며, 또한 極성이 높은 NBR 랑 같은 것은 接착이 어려운데 이것도 Urethane 接착제를 使用하면 가능하며 PVC Injection 用으로도 쓰이고 있다. 여기에 해당하는 接착劑는 Bond Ace 1116 이다.

5. Nitril 고무系 接着劑

고무系 接착제가 接착에 關與하는 因子로서 poly chloroprene 에서는 結晶性과 加黃性을, poly urethane 에서는 反應性을 中心으로 살펴 보았지만 Nitril系 接착제에서는 그 極性, 耐油性等이 特徵이 아닐까 생각된다. Nitril 고무의 溶解性을 보면 Ketone 類와 같은 極性 용제에 잘 溶解한다. Nitril 고무는 잘 아는 芻와 같이 Butadiene 과 Acrylonitril 과의 共重合體이다.



이 極성은 C≡N에 基因하는 것이므로 Acrylonitril量이 增加함에 따라 極성은 높게 된다. 各種 고무와 樹脂類의 極성을 比較하면 處 4 와 같다.

좋다.

① 極성이 강한 金屬, plastics, 纖維, 木材, 皮革等을 強하게 接착한다.

② 接着劑用 熱可塑性 Resin 이나 熱硬化 Resin 類와 相溶性이 좋고, 接착特性을 廣範圍하게 變化 適用할 수 있다.

③ 黃加黃 以外에 官能基를 갖는 熱硬化 Resin 性이

나 Isocyanate 등에 의해 一種의 架橋反應을 일으킬 수 있고 영구적인 접착이 可能하다.

④ 접착 膜은 耐油性, 耐藥品性, 耐熱性, 耐老化性이 좋다.

現在 國內 一部 신발業界에서 VP System 을 채용하여 安全靴나 장갑화를 만들고 있는데 이때 使用되는 接着劑가 Nitril系 고무접착劑이다. 즉 Upper의 가죽을 Buffing 하고 Nitril系 접착제를 塗布 乾燥시키고, 塗布材로 Nitril고무의 未加黃 compound를 使用하며, 이 방식에 의해 고무창의 加黃과 同時に 接着劑 自體의 加黃을 시켜 Upper와 창을 堅固하게 접착시킨다.

表 5 VP Shoes의 접착력

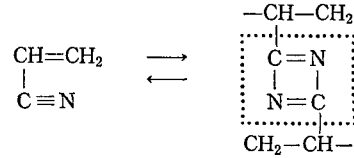
剝離條件	接着力(창全表面의 peeling 剝離)	剝離狀態
常溫에서 測定	60~80kg/2cm	고무 파괴 혹은 피혁의 파괴
100°C 霧圍氣中에서 測定	40~60kg/2cm	

(上記表는 Band Ace 820 A,B 및 Bond Ace 840 A,B)

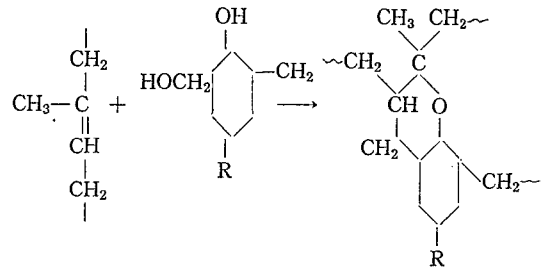
表 5에서 보는 바와 같이 상온 접착력 및 耐熱 接着力이 놀라울 程度 (一般 신발의 常溫 接着力은 20~30 kg/2cm) 임으로 安全靴 特히 耐油를 要求하는 精油工場이나 높은 熱 근처에서 신는 安全靴 즉 높은 耐油, 耐熱을 要求하는 安全靴는 Chloroprene系 접착제를 使用해서는 안되며 반드시 nitril系 접착제를 使用하여 VP System 을 이용하여 만들어져야 한다.

Nitril고무의 加黃은 여러가지 方法으로 行하는데 樹脂, 黃等, Isocyanates 등이 그 主가 된다고 생각한다. 架橋에는 CN기 放擊, 活性水素에의 放擊等 2가지의

方法等이 생각되고 있고 Isocyanate에 의한 方法은 그 液性이지만 特殊한 配合를 必要로 하지않는다. 特히 Acrylonitril 部에의 反應은 그 共鳴狀態에 의해 開環시킬 필요도 있으나 접착제 제조상 상당히 곤란한 것이다.



樹脂에 의해 Butadiene 部에 架橋한 例는 Vander, Meer, Cunnene 에 의해 연구되었다. 이에 樹脂의 末端이 quinone methine으로 되어 고무의 活性 methylene과 反應한다고 생각한다.



또 特殊한 Nitril고무의 경우 Epoxy樹脂에 의한 加黃도 可能하다. 以上에서 신발에 使用하는 Elastomer系 接着劑의 特性을 살펴보았다.

필자는 이러한 各接着劑의 高分子 特性을 살려 各種 신발의 구조적인 特性과 素材에 맞도록 접착제를 선택하여 우리의 제품이 국제무대에 나왔을 때 조급도 손색 없는 製品을 만드는데 조금이라도 도움이 되었으면 무한한 영광이겠다.