라텍스와 에멀죤을 이용한 接着劑

金 駿 洙*

Ⅰ. 序 言

오래전 부터 粘着과 接着에 사용되어 오던 溶劑溶解型 폴리머는 많은 長點을 가지고 있으면서도 環境保全이나 防災 및 生體危害性등에 미치는 영향때문에 다른 형태로의 轉換이 모색되어 왔었다. 이들 형태의 폴리머는 첫째, 水溶性폴리머(天然系 이외에 PVA와 urethane, epoxy, phenol formaline의 反應物 혹은 EVA系 hot melt 접착제를 水溶性化한 것 등) 둘째, 非水系 dispersion(물 分散媒를 低公害의 脂肪族 炭化水素 溶劑로 바꾼形, 예컨대 Neoprene AH) 세째, 液狀고무(oligomer로서는 C_4, C_5의 원료가 이 용도의 대상이 된다.) 네째, hot melt樹脂와 熱可塑性고무등인데 어느것이나 라텍스, 에멀죤 共히 마찬가지로 實用面에서 一長一短이 있다.

그리하여 고무라텍스나 플라스틱 에멀죤은 다른 脫溶劑型 polymer와 비교하여 가장 오래전 부터 연구되어 실용화되고 있으며 현재는 소위 無公害型의 粘着劑나 接着劑로서 고무, 플라스틱, 종이, 纖維, 木材, 가죽 등을 대상으로 한 폭넓은 實用開發이 이루어지고 있으며 그 경향은 4~5年來에 더욱 현저하다.

이들에 대한 일본의 現狀에 대하며 **表 1** 및 **表 2**에는 latex를 **表3** 및 **그림 1**에는 emulsion을 消費統計面에서 소개한다.

表 1. 1977年度 일본의 合成고무라텍스의 品種別 出荷量

(단위 : dry, ton)

			SBR	CR	NBR	BR	其 他	小計／前年度比	累計／前年度比
日本內出荷	고무工業分野	타이어코오드含浸	5,390					5,390/92	
		工業用品	3,916	71	95			4,082/83	
		其他	15	461	(靴類40)		21	497/92	
		小計	9,321	532	135		21	10,009/89	
	非고무工業分野	紙加工	42,427	214	733		6,625	49,999/103	
		*接着劑	1,735		26	30	55	1,846(+40)/138	
		纖維處理	24,137	18	861		1,106	26,122/116	132,614/110
		建築資材	5,042				50	5,092/117	
		塗料顔料	1,556				164	1,720/157	
		플라스틱용	7,145		225	16,522		23,892/97	
		其他	175	93	164	3,481	8	3,921/966	
		小計	82,217	325	2,009	20,033	8,008	112,592/109	
	合計		91,538	857	2,144	20,033	8,029	122,601/107	
輸出用			5,480	529	14	3,251	739	10,013/160	
合成고무全體에 대한 %			9.8	0.1	0.2	2.3	0.9	13.4	

* 接着劑로서는 이表 이외에 다른 용도 구분에도 포함될것으로 판단됨(예 : 공업용품, 섬유처리, 靴類, 建材)

* 洪陵機械工業會社

表 2. 1977年度 일본의 NR라텍스의 消費推定量

NR라텍스의 총 소비량 : 約 18,980 dry, ton

고무工業分野	타이어·튜브	10%	60%
	靴類	10	
	벨트·호오스	2	
	工業用品	2	
	共他*	76	
非고무工業分野	紙加工	10%	40%
	纖維加工	30	
	建築資材	5	
	接着劑	45	
	其他	10	

* 浸漬, 注型, foam 押出등의 제품을 포함.

이들의 統計로 보면 接着分野에 사용되는 NR latex는 年間 約 3,400 dry ton, 合成고무 latex는 年間 約 1,900dry ton 이상으로 推定된다. 일본의 고무工業에서 latex가 無公害型 接着劑로서 이용되고 있는 順位는 低公害 溶劑의 물을 除外하면 數量的으로 1位를 차지하고 있으며 현재 實用되고 있는 無公害 接着劑 가운데 約 99%를 占有하고 있다고 한다.

Latex接着劑가 고무工業 分野에서 사용되고 있는 對象製品에서 가장 많은 것은 靴類를 들수 있고 그 다음이 工業用品 分野로서 그 양쪽이 latex물 消費의 約 76%를 占하고 있는 것이 현실인바 이 숫자를 포함하여 지금까지 소개한 latex系 接着劑의 消費動態는 고무工業分野만으로서 다른 관련분야, 예컨대 雜貨類, 建材, 化粧品, 事務用品 및 包裝分野등은 포함되어 있지 않다.

表 3. 플라스틱 에멀죤의 品種別 動向

種別 \ 項目	構成比의 推移 1970年	1973年	1976年	主用途	現況, 動向, 推移의 概況
酢酸비닐系 에멀죤	67.5	55.9	54.2	塗料, 接着劑, 建材, 纖維	일반적으로 수요 强, 제조가 쉬우므로 과다경쟁, 低伸張.
아크릴系 에멀죤	25.0	32.4	33.1	纖維, 塗料, 建材, 接着	纖維, 塗料등 不況에 弱, 共重合은 EVA로 취급, share 격감.
EVA系 에멀죤	5.0	8.2	9.0	接着, 塗料, 建材	建材, 接着 관계를 축으로 수요분야 및 量을 확대중.
鹽化비닐리덴系 에멀죤	2.0	2.6	2.6	紙.	防濕, 防油등의 紙類 특수가공으로 신장은 별로 기대되지 않음.
鹽化비닐系 에멀죤	0.5	0.9	1.1	纖維, 紙	難燃加工用으로 서서히 신장세에 있음.

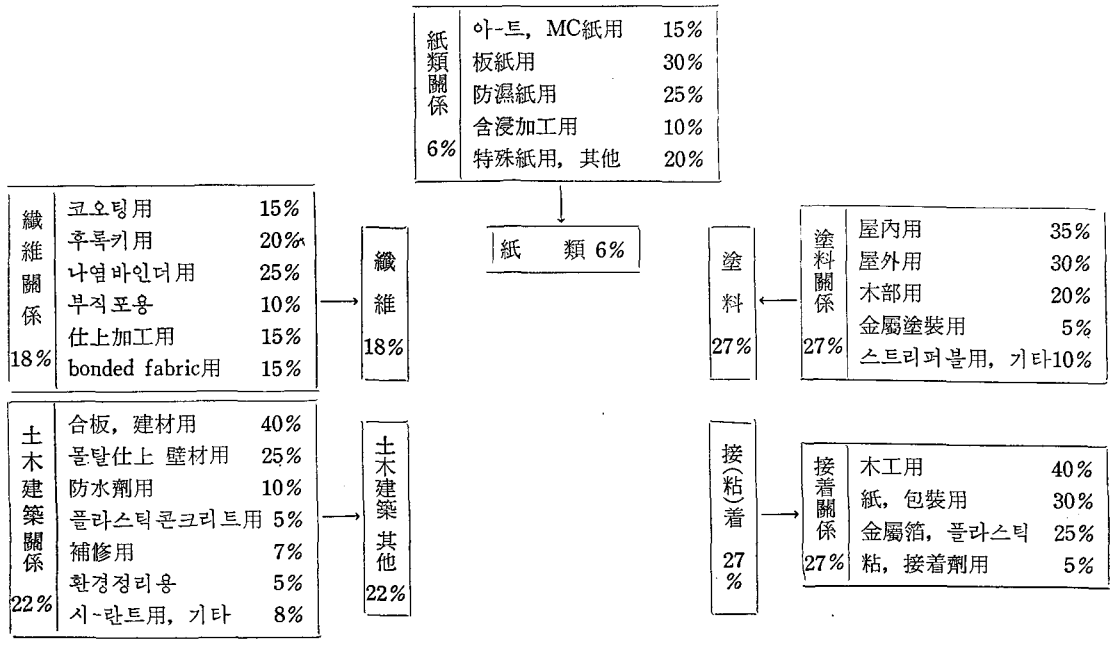

그림 1. 플라스틱 에멀죤의 需要先 構成比

Ⅱ. 접착제를 配合하기 위한 기초기술

1. 原料 Latex·Emulsion의 開發狀況

(1) 天然고무 라텍스

가. 粘着, 接着, 結合에 사용되는 濃縮 천연고무 라텍스.

이들 라텍스는 다음과 같다.

*HA型 : High ammonia latex(HA), 0.7% ammonia

*LA1型 : Low ammonia SPP latex(LA-SPP, santo blight latex) 0.2% ammonia, 0.2%SPP.

*LA2型 : Low ammonia ZDC latex (LA-ZDC) 0.2% ammonia, 0.1%EZ, 0.02% lauric acid.

*LA3型 : Low ammonia boric acid latex (LA-BA), 0.2% ammonia, 0.2% boric acid 0.1% TMTD, 0.1% ZnO(商品名 Dynatex GTZ, Guthrie Corp. Ltd.)

물론 LA型 latex는 암모니어 냄새가 적기 때문에 냄새妨除라는 點에서 生産者와 消費者의 公害를 緩和시킨다. 특히 최근 개발제조되고 있는 TZ型 LA latex는 그 이외에 生體에 대한 危害性이 근소하다는 點에서 앞으로 널리 이용될 것이 틀림없다.

나. NR latex의 低溫特性의 改良

粘着劑나 接着劑의 base latex에 있어서 高溫域 安定性과 共히 低溫貯藏性과 低溫時 特性을 向上시키는 것은 비교적 중요한 配合技術에 속하여 있다. 다음에 NRPRA의 group에 의한 결과를 소개한다. (proceeding of NR Conf., 2, 410(1968), K.L. Malaya) 이들 내용 가운데에는 合成라텍스나 emulsion에 대해서도 약간은 언급되어 있다.

즉 一部의 nonion界面活性劑(Lubrol PE 또는 Vulcastab LW)의 첨가는 低溫 gel化 速度를 현저하게 저하시킨다. 예컨대 −26°C에서 이들 活性劑를 latex에 0.4~1.0% 첨가하면 gel化에 미치는 시간을 10~30倍 앞당길 수 있을 것이다. 또 라우릴酸암모늄 0.02~0.1%, 살리실酸나트륨 0.1~0.2%를 첨가하므로 原料 천연고무라텍스의 凍結安定性을 크게 개선한다고 한다.

(2) 合成고무 라텍스와 plastic emulsion의 開發

廣義의 粘着 및 接着分野에 사용하기 때문에 加工性이나 最終製品의 諸性質을 向上시킬 목적으로 合成라텍스나 emulsion 원료의 新規開發이나 改良檢討가 최근 현저하다. 變性을 포함한 CR, NBR, MBR등, 한편 emulsion으로서는 多元共重合형의 酢酸비닐系, acryl ester등을 들수 있다. 그들 가운데 두 세가지에 대하여 소개하고자 한다.

UR latex는 感壓接着劑나 反應型接着劑 및 織布 coating劑의 polymer base로서 특별한 存在이다.

UR latex의 앞으로의 문제점은 특히 green tackiness를 向上시키는 것과 耐水, 耐濕性을 개선하기 위한 原料 polymer 構造와 架橋方法을 발전시키므로서 다른 특수한 接着用途에 實用 가능할 것이다.

CR latex는 최근 接着用途에 적합하도록 하기 위하여 反應基를 導入한 것이 개발되었다. 例를 들면 Neoprene 101, 102들로서 chloroprene과 methacryl酸의 共重合體인 바 分散劑로 PVA를 使用한 點이 關心을 끈다. 따라서 金屬酸化物이나 水溶性 포르말린系 樹脂에 의한 架橋가 一般形의 CR latex보다 容易하리라.

한편 직접 고무工業에서의 接着에는 결부시킬 수 없으나 앞으로 多樣化 되어 갈것으로 여겨지는 構造接着劑의 base polymer로서 plastic emulsion을 인식해 두어야 할 것이다.

PVAc系에서는 setting속도가 빠른 高濃度(50~60%) emulsion이 개발되므로서, 예를 들면 flash構造의 木材 pannel糊劑가 尿素樹脂로 부터 PVAc emulsion으로 바뀌게 되었다. 한편 屋外耐久性을 要하는 木材接着에는 PVAc : phenol formaldehyde 共縮合物이나 AVAc : resorcinol 共縮合物의 emulsion이 사용되고 있다.

Acryl emulsion(ACE)과 phenol樹脂를 併用한 것은 green tackiness가 높고 低加壓에서도 金屬이나 비닐에 잘 接着하는 感壓接着劑의 하나이다. 이러한 때의 ACE의 예를 들면 UCAR-152~154, phenol樹脂의 예를 들면 BKVA—2260이 있다.

(3) 高濃度化 latex·emulsion의 開發

원료를 수송하는데 필요로 하는 費用이나 加工上의 性質의 向上 혹은 건조시간의 단축, 거기에 필요로 하는 光熱費의 輕減등 여러가지 點에서 latex·emulsion의 原料濃度는 될수 있는대로 높은 것이 요망된다.

가. 천연고무 라텍스

문헌에서는 約 97% 濃度의 것을 얻을수 있다고 보고 되어 있다. 그러나 여기에는 多量의 安定化劑를 필요로하고 있기 때문에 實用化되기 까지는 아직 미치지 못하고 있다. 현재 入手가능한 것으로서는 蒸發濃度法 NR을 제외하면 cleaning法의 라텍스로서 HA型 68%,

全固形分의 것이 수입되고 있다(상품명 1135X, UMP)

나. 合成고무 라텍스

천연고무 라텍스와 같이 단순하게 濃縮한다는 것은 어려운 일로서 현재 비교적 高濃度의 것으로서 일본에서 생산되는 것 가운데 다음과 같은 라텍스들이 시판되고 있다.

高니트릴 NBR 라텍스 : Nipol 1551(51%, 日本Geon)

中니트릴 NBR 라텍스 : Nipol LX531B(66%, 日本Geon)

低스티렌 SBR 라텍스 : Nipol 4850(63%) 4850(66%)(日本 Geon) JSR0561(69%, 日本合成고무).

위의 것들 이외에 全固形分 50% 이상의 라텍스 특히 carboxyl化의 것이 가장 많이 나오게 된 것은 接着加工 分野에 있어서는 매우 바람직한 일이다.

예컨대 Nipol LX424, 430, 433 Croslene SA-55, Lacstar 5275B, 5310B, TR-8255, TR-5284A등을 들수 있다.

다. 플라스틱 에멀죤

乾燥粉末의 應用은 비교적 오래전 부터 實用化되고 있다. 즉 blocking 防止나 分散性 向上을 위하여 사용되는 親水性 group의 共重合이나 保護 coloid의 多量添加의 영향에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

(4) 低分子型 라텍스의 開發

말할 필요도 없이 대부분의 라텍스나 emulsion은 高分子量의 것들이다. 이를 低分子型 내지 sol型으로 하면 다음과 같은 開發指向이 고려된다.

가. Wet tackiness를 부여하는 것은 단지 라텍스를 低分子化 하는 것 만으로는 곤란하나 gel tackiness를 改良하고 또 dry tackiness zone에서 비교적 장시간의 사용가능조건을 향상시키는 것은 가능하다.

나. Gel~dry tackiness는 粘着化劑의 사용을 減少하거나 사용하지 않고도 低分子化에 의해서 증가시킬 수 있다.

다. 미리 架橋(加黃)劑를 配合하여 두었다가 接着加工을 하므로서 貼合時의 粘着性을 확보하고 다시 所定의 온도와 時間을 加하면 凝集力이 增加하여 結果的으로 接着力을 향상시킬 수가 있다.

라. 加黃前의 乾燥고무에 「可塑的變形性」을 부여할 수 있기 때문에 라텍스의 注型成形法에 새로운 技術的 着想을 導入할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 접착제로서는 糊劑 polymer에 일정한 可塑性(加壓變形性)을 필요로 하는 加壓接着劑base로서 천연고무를 사용할 수 있으므로 흥미가 있다.

현재는 천연고무에 있어서 라텍스상태에서의 解重合反應法과 解重合後의 自然重合 阻止方法이 沖倉氏등에 의하여 완성 되었다고 한다. 이는 DPL(depolymerised NR latex)이라는 商品名으로 시판되고 있다.

DPL의 grade는 다음과 같으며 어느 것이나 前述한 가.~라.까지의 모든 조건을 가지고 있다.

DPL—SH<0.4 (g/mm^2 M_{25}値)

DPL—H 0.41~0.55

DPL—M 0.56~0.80

DPL—L 0.81~1.00

(參考 : 일반 원료 천연고무 라텍스의 M_{25}는 約 14g/mm^2)

合成고무 라텍스에 있어서는 예컨대 CR (Neoprene 635) SBR(Lacstar 1500B)등이 低分子型에 속하여 있다.

(5) 合成時에 사용되는 界面活性劑의 減少, 無添加 또는 反應性을 부여한 活性劑를 사용한 라텍스 에멀죤의 개발.

이를 개발하는 목적은 主로 접착제의 耐濕性과 耐水性을 향상시키는 일이다. 합성한 원료라텍스의 配合安定性과 blend 安定性을 저하시키는 일 없이 合性할 때에 사용하는 活性劑의 量을 極限까지 減少한 것이 두, 세가지 시판되고는 있으나 安定性이 낮은 것이 缺點이다.

이에 대하여 soap free emulsion은 이미 발표되어 있다. 한편 고무라텍스에 대하여는 低 soap라텍스로서 croslene SA-72(中 styrene), Lacstar 3004B(低 styrene) 3002T(中 styrene), 7310K(中 styrene), 3307B(高 styrene) 및 Vondic 2070, 1070(UR)등이 耐水性이 비교적 양호한 라텍스에 속하여 있다.

(6) Cation 型 라텍스의 개발

被着體의 種類에 따라서는 anion型 base 라텍스 보다 cation쪽이 접착성이 우수하다는 것은 周知하는 일이다.

예를 들면 SBR라텍스에 cation化劑로서 親水性을 가진 allyl amine類를 첨가한 cation性 라텍스, polystyrene型 4級 ammonium halide를 써서 重合하여 만들어진 CR라텍스등을 들수 있다. 後者에 있어서는 一般 anion性 CR라텍스의 경우보다 帆布間에 있어서는 約3倍, 帆布와 鐵板에서 約 3倍, 帆布와 Al板에서 約 98倍의 剝離密着力을 나타내며 耐水性도 크고 改質된다고 한다.

(7) 低臭性 라텍스 에멀죤의 개발

粘着劑나 接着劑의 용도 뿐만 아니라 널리 라텍스나

에멀존의 加工工程에 있어서도 低臭 내지 無臭性의 라텍스나 에멀존이 요구되는 일이 적지 않다. 천연고무의 LA type이 이러한 點에서 普及이 加速化 되었다고 볼수 있다.

보다 原理的으로 보면 合成後의 完全한 stripping이나 臭氣源 物質과의 化學反應등에 의한 無臭化는 不可能하지는 않으나 그것이 原料價格에 미치는 영향이 적지 않으므로 실제적인 施策이 되기 까지는 상당히 어려운 일이다.

현재 低臭性 라텍스로서는 다음과 같은 것이 있다.

① LA型 NR라텍스

② c-SBR(Croslene SA-22D, Lacstar 5213D, Nipol LX424)

또 消臭劑 또는 脫臭劑로서는 cedrene系 化合物 혹은 cedrene系 含有精油와 chlorophyll과의 併用物을 라텍스나 에멀존에 이용하여 masking 내지 中和消臭效果를 얻으려고 하는 것, acryl 殘存 monomer를 반응하여 acryl系 에멀존의 냄새를 減少시키려고 하는것 등이 있으나 대체적으로 masking의 영향을 벗어나지 못하고 있다.

(8) 感熱凝固性 라텍스와 常溫感壓 gel化型 라텍스

感熱凝固性을 가진 원료라텍스는 경우에 따라서 접착가공이 쉽다. 게이삼劑를 비롯하여 많은 水溶性 高分子型의 感熱凝固劑가 적당히 이용되고 있으며 이들은 어느것이나 40~60°C 범위에서 曇點을 가지고 있으므로 그 溫度에 達하면 라텍스는 流動性을 상실한 gel化에 이르게 되므로 그 擧動을 실제 加工에 응용하는 것이다.

원료라텍스로서 시판되고 있는 것에 Nipol LX511 (c-NBR)이 있으나 여하간 感熱化劑를 첨가하면 그와 같은 성질을 부여하기 쉬워진다.

常溫感壓 gel化性(PSG性)을 부여한 원료라텍스나 에멀존은 앞으로 접착의 가공기술면에서 상당히 주목을 받을 것이 틀림없다. 즉 도포한 라텍스를 상온 영역에서 「加壓」하는 것 만으로 신속하게 gel化하여 그 gel이 강한 tite gel을 形成함과 더불어 높은 gel tackiness를 나타내어 被着體를 必要한 정도까지 接着시켜 安定하게 홀딩할 수 있다. 이는 종래의 溶劑풀이나 라텍스, 에멀존풀이 溶媒나 分散을 揮散시키지 않으면 그와 같은 支持力을 발휘할 수 없었던 것을 생각하면 이러한 PSG性을 갖춘 라텍스, 에멀존이 接着工程에 있어서 merit를 발휘할 수 있고 또 省力化에도 영향을 미칠 것으로 예상된다.

현재 PSG性을 가진 라텍스나 에멀존이 제조되는 대상은 천연고무와 일부의 합성고무 라텍스 뿐이지만 이를 다른 합성라텍스나 에멀존에 적용하여 제조 가공할 수 있게 되면 널리 粘着劑나 接着劑 라텍스, 에멀존의 커다란 改善이 될 것이다.

지금까지 미국 콘포社에서 製靴用 自動吊込機와 더불어 이에 사용되는 PSG性 천연고무 라텍스가 공급되어 실용화 되고 있다. 이는 全固形分이 62~67%의 비교적 高濃度의 것으로 라텍스에 加해지는 壓力에 대한 gel化性의 加速과 고무粒子 서로의 密着性(wet gel strength)을 强化하는데 도움이 되며 酸化亞鉛이 約 0.4phr 첨가되어 있다. 이는 라텍스에 대한 亞鉛錯鹽의 不安定化誘發에 필요한 最少限量에 거의 相當하는 것이다. 한편 gel tackiness를 개선하기 위하여 粘着化劑가 사용된 흔적은 보이지 않으나 粒子保護層에 대한 能力低減對策의 有無에 대하여는 알수 없다.

이와 같은 PSG性을 부여한 천연고무 라텍스는 이미 沖倉氏등도 관심을 가지고 많은 검토를 하여 사용목적을 만족시키는 PSG latex의 개발을 마친바 있다. 요컨대 이와 같은 생각은 천연고무 라텍스의 sol gel轉移의 조건이나 천연고무 라텍스의 gel强度, 接着力등의 colloid 全般物性을 잘 인용하여 라텍스의 變化段階의 하나를 실용에 옮긴 몇가지 예라 할수 있다.

한편 약간 다른 관점에서 CR라텍스에 대하여 PSG性과 gel tackiness를 부여할 목적으로 變性澱粉을 사용하는 방법도 提起되고 있다.

2. 接着에 사용되는 架橋등의 방법

주로 沖倉氏의 경험을 토대로 하여 接着(일부 粘着도 포함)에 적용하고 있는 방법에 대하여 소개한다.

(1) 主로 NR라텍스에 대한 架橋(加黃)

(가). 後加黃法

일반적으로 이루어지고 있는 黃에 의한 後加黃法은 粘着이나 接着 분야에서는 비교적 엄선된 용도에서만 이용되고 있다. 그 이유는 耐老化性이 나쁜것과 金屬被着體에 대한 侵蝕경향이 있는 것, 纖物에 대한 黃變 또는 褪色性이 있는 것등 때문이다.

현재 취해지고 있는 방법으로는 thiuram系에 의한 有効加黃法이나 혹은 일부의 樹脂加黃法이 많다.

(나). 前加黃法

이 방법은 천연고무 뿐만 아니고 IR, BR, SBR, NBR 등에도 前加黃度의 차이는 있으나 적용할 수 있다. 前加黃法에는 그 程度에 따라서 半前加黃(semi precure)

과 完全前加黃(full precure)으로 구분된다. 完全加黃한 라텍스를 건조한 後에 熱處理하면 物性이 向上되는 것을 볼 수 있지만 이는 擴散効果에 의한 것으로서 架橋度의 增加에 의한 결과는 아니다.

일반적으로 感壓接着劑나 反應型接着劑의 base latex에 적용되고 있는 중요한 잠재 기술이라 할 수 있을 것이다.

① 黃系 前加黃法

이 방법에 따라 만들어진 천연고무 前加黃라텍스를 Vultex라 한다. 최근에는 經日安定性과 皮膜透明性을 개선하기 위하여 ZnO 無添加의 前加黃法이 보급되고 있다. 이는 dithiocarbamine酸의 亞鉛鹽系 促進劑로 加速한 것이다. 接着劑用으로서 Aoitex PCL series(葵 Rubber Co.)등이 시판되고 있다.

② Thiuram系 前加黃法

Semi precure에 속한다. 黃加黃고무에 비하여 物理的性質은 거의 비슷하지만 耐熱老化性은 우수하다. 接着用라텍스에 적용되는 加黃法이다. 이때 thiuram을 低溫域(100°C 以下)에서 活性化 시키기 위하여 주로 thiourea가 사용된다.

③ 有機過酸化物系 前加黃法

Full precure에 속한다. 이른바 Redox開始劑에 의한 反應이며 얻어진 라텍스는 높은 安定性과 粘着性이 있으며 乾燥고무皮膜은 黃에 의한 加黃物보다 低modulus, 高伸張性을 가지고 있으며 인장강도는 다소 낮다.

따라서 이 前加黃라텍스(NR)는 粘着劑나 接着劑用 base latex로서 사용되고 있다. 시판품은 Regitex S-55 (南陽化成(株)), Aoitex S-55(葵 Rubber Co.)등이 있다.

한편 이 前加黃系는 多黃化고무系의 後乳化型 라텍스에 적용되어 sealant등에 사용된다고 한다. IR latex (maxprene 900)에 대해서도 有機過酸化物 前加黃法은 적용되며, 얻어진 乾燥고무의 初期接着性은 천연고무때 보다 좋으나 架橋收率과 凝集力이 천연고무때 보다 낮다. 그러므로 粘着劑 base에는 적합하지만 接着劑 base로는 부적합하다.

④ 複合系 前加黃法

예를 들면 thiuram加黃과 有機過酸化物 加黃과를 併行한 加黃法이 그것이며 쌍방의 長點을 살린 형태의 것이다.

(2)) 主로 反應性 合成라텍스·에멀죤에 대한 架橋

(가). 相跨結合에 속하는 것

① methylol化尿素 formalin橋脂(SE-1등)

② methylol化 melamine formalin樹脂(M-3등)

③ phenol formalin樹脂(BKUA-2260등)

④ epoxy樹脂(부렌마 G등)

⑤ glycol類 및 polyol類(ethylene glycol, 오른핀 A등

⑥ diamine類, polyamine類(diethylene triamine, hexamethylene amine·carbamate, TEPA등)

⑦ blocked·diisocyanate(Hylene MP등)

⑧ 水溶性 diisocyanate(Syntharesin 4694등)

⑨ hexamethoxy methyl melamine類(Cyrezseries등)

(나). 이온結合에 속하는 것

① 金屬酸化物(PbO, ZnO, MgO, CaO)

② 多價金屬鹽($CaCl_2$, $ZnCl_2$ 알루민酸나트륨)

③ 金屬水酸化物($Zn(OH)_2$ 등)

④ 金屬錯鹽($Zn(NH_2)_4$ 등)

(3) Graft 重合

이미 시판되고 있는 것으로서는 천연고무 라텍스에 있어서 styrene 또는 methylene methacrylate에 의한 graft 反應物을 들수 있다. 특히 MMA graft NR latex (MG latex)의 용도는 base polymer의 하나로서 prymer 를, 耐熱粘着테프를, 反應型 接着劑(특히 合纖織物, 極性被着體등을 대상으로 하여)에 사용된다. 이들은 約 10~40部의 MMA附加 천연고무 라텍스로서 市販品으로서는 Regitex MG series(南陽化成(株)), Coretex MG series(무사시노케미칼(株)), Aoitex MG series(葵 Rubber Co.) 및 Heveaplus MG Series(말레이지어)등이 있다.

(4) 其他 多元重合 라텍스

예컨대 nylon이나 tetron과 같은 纖維 또는 織物에 대한 接着劑로서 옛날 부터 resolcine formaldehyde樹脂로 보강한 NR, SBR 혹은 VPL이 실용되고 있다.

Ⅲ. 接着劑를 實用配合하기 위한 配合과 加工技術

1. 라텍스·에멀죤系 粘着劑와 接着劑의 分類와 技術的條件

원래 粘着과 接着의 구별을 명확하게 설명한다는 것은 어려운 일이다. 여기에서는 沖倉氏등의 실무적인 경험을 토대로 **表 4**와 같이 분류한 것을 소개한다.

表 4. Latex Emulsion系 粘着 및 接着劑의 분류와 그 개요

分類 / 項目	一 般 粘 着 劑 (熱硬化性 粘着劑도 포함)	感 壓 接 着 劑 (常溫接着劑)	加 熱 形 接 着 劑 (非反應系) (反應系)
base polymer	고무系 : NR, IR, C-BR, SBR 플라스틱系 : ACE, EVA 特殊고무系 : MG, DPL	고무系 : c-SBR, CR, UR, NR, IR 플라스틱系 : ACE系, PVAc系, EVA, 에폭시系 수지 에멀죤. 特殊고무系 : MG, DPL	고무系 : NR. IR, c-SBR, c-NBR c-MBR MG, c-UR 및 이들 blend latex系 特殊고무系 : DPL
配 合 系	base polymer latex : 粘着化劑 : 副配合劑(例 : 충전제, 착색제, 老防, 연화제, 附着劑, 방매제, 流動性改質劑 및 有效加黃劑)	base polymer latex : 粘着化劑 : filler : 常溫架橋劑 : 副配合劑.	base polymer latex : (特히 blend) : 架橋劑 : (filler) (粘着化劑) (副配合劑)
必要性質 (例示)	· 低凝集性, 高粘着性(一般粘着劑) 中高凝集性, 低粘着性(마스킹用, 再剝離用耐熱性粘着劑) · 耐老化性 · 溫度依存性이 적을 것.	· 加壓에 의한 塑性變形性을 가질 것. 常態粘着性을 가질 것. · 常溫에서 높은 接着力을 가질것. · Setting이 빠를 것.	· 高度의 接着性을 낼것. · 靜的 및 動的 接着性. · 初期接着力(Wet~dry tack) · 耐水, 耐老化, 耐藥品性을 가질 것. · 其他는 感壓接着劑와 同一.
用 途 (例示)	라벨, 스틱카풀, 각종포장용粘着테프(특히 플라스틱 테프), 再剝離形, 保護用테프, 프라이마 코오팅用풀, 製靴用풀, 앨범풀	合板接着, 멜라민化粧板의 접착 glass wool·mat接着, 金屬板의 接着, 타일, 中·硬質 PVC板 皮革의 接着, 시멘트몰탈의 接着	布靴 및 靴類의 테프풀, 甲皮등의 合布풀, 고무塗布物의 기초풀, PVC타일 接着加工, 후로킹용풀, 織布風合加工
問 題 點 (技術上)	(1) 耐濕, 耐水性의 改良 (2) 電氣絕緣性의 改良 (3) coating 加工性의 改良 (4) 塗裝 speed의 改良 (5) 乾燥 speed의 改良 (6) 可使條件(時間)의 改良 (7) 溫度依存性의 改良 (8) 裝置의 轉用문제	(1)~(5)는 左同. (6) 動的接着力의 改良 (7)~(8)은 左同 (9) 被着體에 대하여 選擇性이 적을 것.	(1)~(6), (8)은 左同.
	葵 rubber, 무사시노케미칼, 東化學, 南陽化成 등	住友 3M, 보스틱자팬, 본드, 세메다인, 노오테프, 東化學, 葵라버, 南陽化成, 鶴見化學, 세루티르니 등	葵라버, 무사시노케미칼, 노오테프, 東化學, 中央理化工業, 니치솔, 大鹿振興, 고니시, 坂井化學, 南陽化成 등

第1分類의 일반용 粘着劑란 예컨대 粘着테프의 풀과 같이 커다란 압력을 加하지 않아도 實用上의 粘着力이 있는 것으로서 이 强度는 感壓接着劑와 같이 시일이 경과하므로서 接着力이 증가(養生効果)하는 일이 극히 적은 것.

第2分類의 常溫感壓接着劑란 一般接着劑에 비하여 비교적 큰 壓力과 貼合後의 放置時間(setting time)을 거쳐서 최대의 接着性을 나타낼 수 있는 것으로서 再剝離性은 대부분의 경우 필요 없는 것.

第3分類의 加熱型 接着劑란 常溫感壓 接着劑의 定義에 덧붙여 所定의 加熱條件이라는 操作에 따라 最大의 接着力을 나타내는 것을 말한다. 여기에는 단지 熱處理만의 경우와 架橋등의 反應을 隨伴하는 경우가 포함된다.

이들 라텍스系 粘着劑나 接着劑들이 현재 일본에서 實用되고 있는 것들을 소개하고자 한다.

먼저 一般 粘着劑로서 여기에 사용되고 있는 素材라텍스나 에멀죤은 主로 NR과 ACE를 들수 있다.

즉 일부 포장용 테프풀과 primer coat, 再剝離型 또는 保護用의 테프, 시이트 또 그 塗料등에 NR, MG,

ACE 및 前加黃 천연고무라텍스가 월간 약 50wet ton 이상이 사용되고 있는 것으로 추정되고 있다. 고무工業 분야에서는 특히 製靴組立물로 NR, MG, ACE 및 部分加黃 천연고무등의 라텍스가 사용되며 놀랍게도 年間 약 2,000wet. ton으로서 新고무라텍스 接着分野 소비량의 約 20% 이상을 占하고 있는 것으로 여겨진다. 바꾸어 말하면 製靴組立물의 約 80% 이상이 라텍스나 에멀죤이 占하고 있는 것으로 추정되고 있다.

다음에 常溫感壓接着劑에 대한 分野에 있어서 라텍스나 에멀죤의 現況은 겨우 實用할 단계에 있으므로 시험단계라고 할수 있을 것이다.

특히 CR, SBR, ACE, PVAc系들이 粘接化劑와 共히 사용되고 있으며 內藏用建材, 차량내장접착, 合板類의 접착등에 실용되고 있다.

이 분야의 접착제로서는 라텍스나 에멀죤 이외의 hot melt樹脂나 熱可塑性고무가 앞으로 進出될 것이다.

다음에는 加熱型 接着劑의 消費現況으로서 이 分野에 들어가는 接着用途를 고무工業分野에 대해서만 분류하면 다음 5가지 정도로 나눌 수 있다.

① 甲皮 doubling물.

② 塗布織物의 coating물, 특히 under coating.

③ 타이어, 벨트, 호오스등의 纖維 또는 織物과 고무의 接着 혹은 coating.

④ 製靴用의 組立물과 테프물등.

⑤ 織物의 back sizing加工.

이들 가운데에서 이미 거의 완전하게 實用化되고 있는 것은 ③④ 및 ⑤에 대한 것이고 半實用化 과정에 있는 것이 ①②에 관한 용도이다.

그러나 엄밀하게 볼때 이미 實用化가 이루어 지고 있는 分野라 하더라도 被着體의 종류나 處理加工方法, 接着시키는데 있어서의 附帶條件에 따라서는 만전을 기하기 어려울 때가 많다.

이들 라텍스나 에멀죤系 粘着劑와 接着劑가 필요로 하는 加工上의 조건과 平均的인 性能上의 target zone

表 5. 一般的인 粘着 및 接着 實用試驗條件과 必要特性

分類 / 項目	一般粘着劑	常溫減壓接着劑	加熱形接着劑
被着體의 種類 (adherend)	紙, 織布 plastic film, leather boad 등	木板, plastic板, 金屬板, 유리판, 陶器, 皮革시멘트, 몰탈등	織布, 고무(未加黃~加黃)플라스틱, 고무등.
被着體의 前處理 (pre-treatment)	未加黃고무의 糊出, 加黃고무의 溶劑淸拭 이외에 織布의 湯通, 木板의 乾燥등이 있으나 기타는 단지 表面을 淸拭할 뿐이다. (다만 특정한 때에는 primer coating이나 화학처리를 할때가 있다)		
塗布附着量(dry) (glue spread)	約 50~100g/m²	約 100~300g/m²	約 100~300g/m²
	(浸漬加工에서는 <500cp, 프레스加工에서 500~1,000cp 刷毛加工, rollcoating 加工에서는 10,000~100,000cp)		
接合前의乾燥條件 (open assembly-time)	20~30°C×10~60min 또는 70~80°C×20~30min (非多孔質面에서는 水分乾燥後, 多孔質에서는 gel狀態로 可)		
接合加壓條件 (pressing condition)	1~3kg/cm²×1분간정도,	5~100kg/cm²×1~5분간,	3~5kg/cm²×1~3분간 또는 約 4kg roll에서 加壓.
乾燥條件 (drying, setting, curing condition)	常溫×1~3日間 (물층쪽을 赤外線으로 熱活性化시킬때도 있다)		加熱(또는 架橋) 100~130°C×10~40분간
풀의사용가능시간 (serviceable life)	<3個月間(常溫)	<3個月間 (2液形 풀일때는 混合후 >8時間(常溫))	>3個月間
要求接着性 (neccessary adhesiveness)	球轉 tack値>29~30A, 粘着力 g/25mm>800~1,000, 支持力(40°C, 1kg)<1~2mm	T_A : >20~30kg/cm² T_F : <2~4kg/cm,	T_F : >2~4kg/cm(일반적일때) T_F : >7~10kg/cm 또는 재료파괴(高度의 성능일때)
	(其他 浸水直後, 高溫(70°C) 低溫(5°C), 熱creep, 老化後의 試驗)		

을 보면 다음 **表5**와 같다. 한편 이 **表**에 있어서의 數字設定은 沖倉氏의 실무경험에서 얻은 것이므로 어디까지나 하나의 표준에 지나지 않음을 添言한다.

接着과 破壞의 機構에 대하여는 다른 문헌에 의존키로 하고, 附言하고자 하는 것은 특히 라텍스나 에멀죤系의 경우에는 共有結合, 水素結合 또는 二次結合등의 接着要因 이외에 不均一系 polymer라고 하는것, 粒子의 融合에 따라 形成된 皮膜構造라는 點에서 溶劑溶解型 接着劑와는 전혀 다른 擧動을 나타낸다는 것에 대한 것이다. 이에 대한 하나의 必要事項을 記述하고자 한다.

즉 溫度依存性, 脆性破壞와 塑性破壞의 區別, 物理接着의 정도등의 因子가 영향을 미치므로 간단히 接着强度의 숫치만으로 풀의 適合與否를 판단하지 말고 剝離패턴의 관찰이나 剝離後 被着體 表面에 남은 풀의 面積등을 기록하는 것을 권장하고자 한다.

2. 풀의 配合에 대한 基本的 고찰

기본 처방의 패턴을 소개하면 다음과 같다.

(1) 一般 粘着劑의 경우

(base latex, emulsion group+界面活性劑)+(粘着化劑+軟化劑)+補助藥品.

(2) 感壓接着劑의 경우

(base latex, emulsion group+界面活性劑, 常溫反應型 架橋劑)+(粘着化劑)+(軟化劑, 可塑劑)+補助藥品.

(3) 加熱型 接着劑의 경우

(base latex, emulsion group+界面活性劑+架橋劑)+(粘着性 改質用 物質)+補助藥品

이상의 槪要式에서 보는 바와 같이 配合上의 共通點은 많다. 그러나 밑줄친 부분처럼 配合의 力點이 다른 것을 주목할 필요가 있다.

그러므로 이들에 대하여 약간의 설명을 가하면 다음과 같다.

(가). Base latex, emulsion group

단지 한가지 종류의 라텍스나 에멀죤으로는 부적당할 때에 다른 종류의 라텍스나 에멀죤의 混合集團을 말한다.

특히 被着體 相互의 物理的, 化學的 性質이 다를 때의 라텍스나 에멀죤 base는 blending하지 않을 수 없다. 따라서 base latex나 emulsion group의 設定과 最小必要量의 粘着化劑의 配合調整에 따라서 먼저 基本이 되는 풀의 配合設計가 이루어 진다.

라텍스와 粘着化劑를 blend 하였을 때 粘着力이나 接着力에 미치는 영향을 **그림 2**에서, 그리고 라텍스 相互間의 blend에 의한 효과를 **表 6**에서 보는 바와 같이 blend에 의해서 일어나는 현상과 결과를 경향적으로 나타낸 것이다.

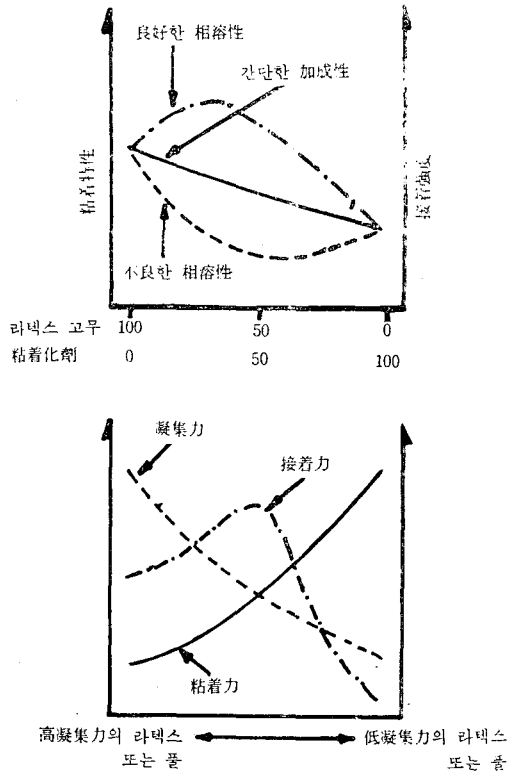

그림 2. Blend와 粘着力, 接着力의 關係

(나). 界面活性劑

被着體 表面에 대한 젖음효과와 投錨効果를 주며 物理的으로 接着性을 向上시키는 이외에 라텍스나 에멀죤풀의 배합을 安定하게 하고 pot life를 좋게 하기 위하여 界面活性劑는 중요하다.

다만 活性劑를 添加하므로서 일으키기 쉬운 接着構成物의 耐濕, 耐水, 耐洗濯性의 低下 및 dry tack의 減少에 대하여는 주의할 필요가 있다.

(다). 架橋劑

풀의 凝集力을 높이고 接着性, 耐水性, 耐老化性 및 耐油, 耐藥品性을 개선하기 위하여 적절한 架橋를 하는 것이 필요하다.

(라). 粘着化劑

軟化劑와 마찬가지로 풀을 구성하는 중요한 재료이다. 특별한 경우를 제외하고는 일반적으로 O/W型 乳化體의 상태로 쓰인다. 粘着化劑의 조건으로서는 라텍

表 6. Latex blend의 효과(특히 粘, 接着分野에서)

副* \ 主	NR	SBR	c-SBR	NBR	c-NBR	SB
NR	—	E,TS,T	NPA,E		E,T	
SBR	L	—	L		L,P	P
c-SBR	NPA,CR	TS,NPA	—	PA		E,TS
NBR				—		
c-NBR	NPA, CR	NAP,CR,TS	PA,CR	E,TS,PA	—	
SB	H	H				—
CR	NRA,CR	NAP,CR			E,TS,CR	
MBR	NPA					
MG[1]	H,CR,NPA	NPA			PA,E,T,NPA	
VPL		PA				
ACE[2]	NPA,P	NPA	T,P	T,P	T,P	
IR	T,P	T,P	T.E.P	T,E,P	T,P	T,EP

副* \ 主	CR	MBR	MG[1]	VPL	ACE[2]	IR
NR	NPA,T	E,TS,T,NPA	E,TS,T,NPA		E,T	E,H,TS
SBR		NPA	NPA	PA,NPA		
c-SBR						TS,PA
NBR						
c-NBR	PA,CR	CR,NPA	PA,NPA			TS,PA,CR
SB						
CR	—			PA,NPA		TS,PA, CR
MBR	PA	—				
MG[1]	PA		—	PA		
VPL	PA			—		
ACE[2]		P	PA,P		—	
IR	T,P	T	T		T	—

* 主라텍스에 副라텍스를 低率로 blending함에 따른 효과(70/30 standard)

1) MG : MMA graft NR

2) ACE : acryl ester emulsion

(註) L : 增量, E : 彈性附與, P : 可塑性附與, H : 硬度附與, TS : film物性의 向上, T : 初期接着性의 附與, CR : 耐油, 耐寒性의 附與, PA : 極性被着體에 대한 接着效果, NPA : 極性이 다른 被着體 상호간의 接着효과, — : ACM(acryl butyl ester emulsion일때)

스나 에멀존과의 相溶性이 좋고 時日이 경과함에 따라 增粘性이 적은 것이 먼저 중요하다. 한편 乾時와 濕時 혹은 實用하는데 있어서 高溫과 低溫에서 본래의 tackiness가 크게 변화하여서는 안된다. 여기에는 水添rosin ester, polyturpentine, turpentine phenol, 合成 phyperylene樹脂, 水添 poly butene등이 실용되고 있다.

앞으로 關心을 끌 粘着化劑는 소위 반응성을 가진 것으로서 앞에서 언급한 DPL 이외에 일부 液狀고무(예컨대 poly-bd의 乳化物, 出光石化)등에 대해서이다.

앞으로의 배합기술의 하나로서 粘着化劑나 軟化劑를 라텍스나 에멀존에 어떻게 효과적으로 첨가하느냐 하는 것을 들 수 있다. 결국 간단한 O/W型 乳化體가 아니고 W/O型 乳化法, 溶融直添法, dry charge法 및 共通溶劑溶解 添加法(예컨대 butylcellosolve에 의한 rosin ester 溶解物을 직접 라텍스에 加하는 방법)등의 實用化에 의해서 효과적으로 풀의 粘着特性을 개선할 수 있다.

(마)充填劑

主로 중질탄산칼슘, 無水珪酸, 탈크, 리도폰등이 사용된다. 그 목적은 풀의 가격을 低下시킬뿐 아니라 接着構成物에 硬度나 賦形性을 부여할 수 있다.

현재는 充填劑를 乾燥粉末로 첨가하는 dry charge法으로 라텍스나 에멀존에 첨가하는 경우가 많아졌다. 그 長點은 풀의 全固形分을 높이는 것으로서 主로 back

sizing풀이나 coating풀 등의 高充填 配合의 경우에 이루어지고 있다.

3. 라텍스·에멀죤의 gel化 現象과 接着의 관계

널리 라텍스나 에멀죤 製品의 加工法에 있어서의 共通現象은 安定한 colloid sol상태에서 gel이라고 하는 變化를 거쳐서 乾燥고무에 이르는 과정을 거치는 것으로서 粘着이나 接着分野에서도 例外는 아니다.

예컨대 塗工時에 thixotropic한 粘性 그리고 被着體 表面에서 化學的, 物理的 조건으로 變化하는 sol~gel 轉移性, 또 sol상태 내지 半 gel상태에서의 加壓, 加熱條件에 수반하는 sol~gel 轉移의 特異性등을 들 수 있다. 그러나 이들 현상이 溶劑풀과는 전혀 다른 것으로서 接着性에 대한 영향은 비교적 큰 것이다.

그리하여 풀의 配合設計 이전의 일로서 라텍스나 에멀죤의 gel化因子, 특히 接着과 관계가 깊은것에 대하여 고찰하여 보기로 한다.

(1) 라텍스·에멀죤의 被液이 分離하여 gel化하는 경우

라텍스나 에멀죤을 석고, 몰타르, 織物, 스폰지등 多孔質의 표면에 接融시키면 대개의 경우 급속히 不安定化 내지 gel化 한다. 接着할때 이 因子의 작용이 너무 强하거나 너무 늦어도 접착효과는 減少한다. 반대로 이를 加速시켜 빨리 gel轉移 시키므로서 初期接着性을 發現하려는 實用着想도 나오고 있다.

(2) 加熱에 의한 gel化의 경우

고무分子의 운동에너지의 증가에 의한 粒子相互의 接融과 粒子表面 保護층의 變質에 의한 것이다. 그 정도에 따라서는 接着劑의 夏季貯藏性을 低下시키거나 被着體 自體의 溫度, 塗布後 유지시간과 溫度의 선정을 고려하지 않으면 안된다.

(3) 機械的 應力에 의한 gel化의 경우

일반적으로 교반에 의해서 고무粒子가 反撥하면서 安定을 유지하는 限界를 넘어 粒子 서로가 접촉하여 융합하여 버리는 것으로 설명되고 있다. 이 因子는 接着劑를 調製하는 모든 조작에 대하여 영향을 미친다.

前述한 PSG(常溫加壓 gel化型)接着라텍스는 이 gel化 因子에 대단한 反應動作을 나타내는 특징을 가지고 있다.

(4) 有機溶劑類에 의한 gel化의 경우

용제를 직접 라텍스에 加하면 不安定化 혹은 gel化하는 것이 보통이다. 接着劑 調製時 有機溶劑가 직접 라텍스에 添加되는 例는 前述하였거니와 이와 같은 因子에 抵抗이 적은 NR라텍스등은 쉽게 gel化하여 버린다. 또 被着體 表面에 油狀物이 오염되어 있거나 시간이 경과함에 따라 滲出하는 경우 라텍스系 풀은 자주 初期接着性을 나타내지 못하거나 혹은 接着後 시일이 경과함에 따라 接着性이 低下한다.. 後者인 경우는 풀層의 耐油性이 低下하기 때문이며 前者는 라텍스를 被着體에 塗布한 직후에 gel化하여 버리므로서 粘着力을 消失하여 버리기 때문이다.

(5) 直接 고무粒子의 電荷가 減少하여 不安定化 내지 gel化하는 경우

일반적인 anion型 라텍스나 에멀죤에서는 pH가 低下하면서 電荷가 減少함에 따라 安定性을 잃게 된다. 이와 같은 현상을 일으키는 藥品은 有機·無機酸, 암모니움鹽 또는 多價金屬鹽등이다. 일부 라텍스제품은 거의 이 因子를 應用하여 加工되고 있다. 接着 應用加工에 있어서도 織物滲透防止등에 實用되고 있는 것은 주지하는 바와 같다.

(6) 고무粒子의 表面保護層을 直接 攻擊하여 그 安定化作用을 쇠약하게 하여 gel化하도록 하는 경우

예를 들면 천연고무라텍스에 대한 蛋白分解酵素의 作用을 이용한 感熱性附與, 合成라텍스에 대한 多價金屬鹽의 不溶性등을 들수 있다.

接着分野에 응용하는데 있어서 所定의 溫度域에서 接着劑 라텍스를 gel化하기 위하여 미리 라텍스를 不安定化시켜 놓는 등의 配合方法을 고려할 수 있다.

(7) 其他 不安定化 因子의 경우

희석에 의한 不安定化 혹은 水溶性高分子 가운데 30~60°C 부근에 曇點을 가진 것(PVME, PPG, 시란系高分子등)을 라텍스에 加하여 그 曇點에서 gel化 시키는 일등이 포함된다. 이들 수법이 接着劑의 加工工程에서 應用될 가능성을 갖는 것은 말할 필요도 없다.

한편 라텍스의 配合에서 자주 사용되는 促進劑 MBT thiuram類, 老防 MB 등은 라텍스를 熱的으로 不安定化 하므로 주의를 요한다.

4. 라텍스·에멀죤의 熟成과 接着의 관계

라텍스나 에멀죤을 가공할 때에 일어나는 몇가지의 特異現象 가운데 配合後의 保存日數나 그 溫度에 의하여 라텍스나 에멀죤의 性狀, gel皮膜, 乾燥고무 또는 가황고무의 물리적 또는 화학적 성질이 달라지므로 각각의 配合構成이나 加工 process에 맞추어 最適熟成條件을 잡는 것이 필요하다는 것은 널리 알려진 사실이다.

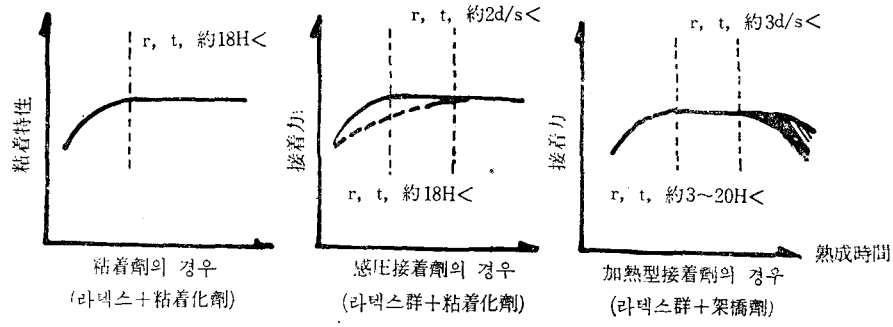

그림 3. 熟成과 粘着力, 接着力의 關係

한편 라텍스 接着劑에서 라텍스를 blend할 때에 最高의 接着効果를 내는데는 blend後 所定의 條件에서 放置熟成하는 것이 필요하다고 하는 것도 경험하는 일들이다.

이 熟成(maturation)에는 어떠한 형태가 있는지 沖倉氏는 다음과 같이 분류하고 있다.

1) 無機充塡劑 配合時의 熟成効果.
2) 油狀物質(粘着化劑, 軟化劑등)配合時의 熟成効果.
3) 配合劑, 分散體 混入時의 라텍스에의 分散効果.
4) 특히 加黃配合劑 配合時의 部分的 前加黃効果.

熟成程度와 粘着力이나 接着力과의 相關性을 보면 **그림 3**과 같다.

5. 實用配合의 예

여기서는 주로 고무工業에 관계를 갖는다고 생각되는 라텍스나 에멀존系 접착제의 몇가지에 대하여 그 配合例를 소개한다. 한편 직접 고무工業에 결부되지 않았으나 技術的으로 유사하다고 여겨지는 것에 대하여도 언급하였다.

그러나 粘着劑나 接着劑의 實用配合이라는 點에서 예를들면 被着體가 동일한 때에도 接着加工條件이 다를 때에는 마땅히 그 配合處方도 달라진다. 따라서 前述한 바와 같이 基本的인 配合構造를 어떻게 하느냐 하는 點에 重要性이 있으며 오히려 個個의 處方問題를 論하는 것은 뒷일로 여겨진다.

(1) 一般用 粘着劑와 醫療用 粘着劑의 예

먼저 base가 되는 素材라텍스의 粘着特性値를 들면 **表 7**과 같다. 單一의 원료라텍스 만으로는 여러가지 特性値를 고루 만족시킬 수 없다는 것을 알 수 있다. 이點은 PVAc系나 ACE系의 에멀존에 있어서도 마찬가지이다.

NR 또는 ACE의 라텍스나 에멀존을 base로 하여 poly butene을 粘着化劑로 併用한 예를 들면 다음 **表 8**과 같다.

表 7. 라텍스의 粘着特性

項目 / 供試라텍스	tackiness (25°C)	粘着力 (25°C, g/25mm)	支持力 (40°C)
NR(HA型)	9A, 6B	12	0
DPL(SH型)	19A, 13B	510	2.5
NR·MG-25	<4A	8	0
NR·MG-15	5A	40	0
Peroxide·前加黃NR	<4A	20	0
CR(Neoprene 572)	12A, 7B	550	2.0
c-SBR(Lac. 1, 500B)*	5A	1300~1400	1.5
c-UR Aizelax S-1020	15A, 8B	2500~2600	0.2

* mm, 1kg×60min.

表 8. 一般 粘着劑 處方(例)

(dry parts)

	1	2	3
NR 라텍스	80		
acryl emulsion(아크로날 81D)		80	
PB-EM(出光 PB, 2000H)	20		
PB-EM(出光 PB, 200H)		20	
溶劑형 시판 세로판테이프			100
tackiness(球轉法)*	10A	25A	20A
粘着力(g/25mm)*	100	500	925
支持力(mm, 1kg×60min)*	0	0.5	0

* at 21°C

沖倉氏등이 醫學界와 共同開發한 피부반응을 僅少하게 하기爲한 라텍스系 반창고劑의 처방과 그 粘着特性

表 9. 의료용 접착제 처방

(dry parts)

	No.1	No.2	No.3
DPL-H(NR)*1	50		
IR(Maxprene-900)	20	70	
NR latex			80
acrylemulsion(아크로날 81D)		5	
rosin (ester-H)emulsion			20
合成turpentine emulsion(Quintone U185)	30	25	
tackiness*2	>31A	28A	28A
粘着力(g/25mm)*2	750	1170	1000
支持力(mm, 1kg·×60min)*2	1~2	2	6

*1. 解重合 NR 라텍스(Aoitex-DPL-H)
*2. at 37°C

表 10. patch test 피부반응 陽性率

No. 1	No. 2	No. 3
7%	18%	26%

表 11. 耐熱 creep性 粘着劑로서의 例(1)

(dry parts)

處 方 과 性 質		對 照 例	
NR(HA type)	20	NR(HA type)	40
MG-25(Aoitex-MG)	10	rosin ester(水添)	60
DPL-SH(Aoitex-DPL)	20		
Quintone5505/6505=7/3	30		
tackiness(球轉)	>31A, 27B		>31A, 16B
粘着力(kg/25mm)	1.2		1.4
支持力(60°C, 1kg, 60分値	5.3mm		8分사이에 落下

値 및 피부반응 결과에 대한 예를 들면 **表 9** 및 **表 10**과 같다. 이들 결과를 보면 包裝用 粘着劑로 부터 醫療用 粘着劑의 領域을 라텍스나 에멀죤系로 바꾸는 것은 적어도 粘着特性의 範圍內에서라면 곤란한 일이 아니라고 여겨진다.

그리하여 최근에는 粘着劑에 耐熱 creep性이 要求되는 일이 많아졌다. 예를들면 製靴用풀은 工程의 省力化 때문에 常溫 以上의 영역에서 粘着支持性이 요구된다. 그러기 위하여는 풀은 粘着性을 유지하면서 凝集力을 높이지 않으면 안 된다. 이 풀의 處方例를 들면 **表 11** 및 **表 12**와 같다.

새로운 천연고무系 base라텍스로서 이 分野에 DPL(解重合 라텍스)이 자주 나오는데 이의 長點의 하나인 加黃性에 대하여 **그림 4**를 참고하기 바란다.

또 常態에 있어서의 tackiness와 高溫域에서의 creep에 있어서 라텍스풀이 필요로 하는 성질을 보면 **그림 5**와 같다.

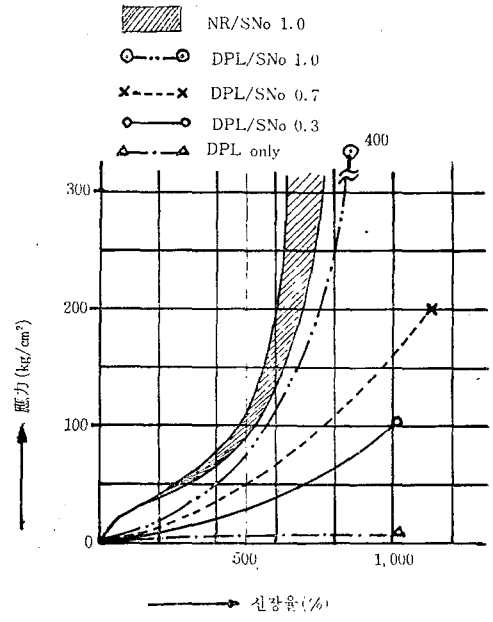

그림 4. 解重合 천연고무 라텍스(DPL-H)의 加黃復歸性.

表 12. 耐熱 creep性 粘着劑로서의 例(2)

(dry parts)

DPL-H(Aoitex DPL)				50	50
NR(Guthrie HA)		100	80		
有効加黃劑(TT group)					1.2
rosin ester-H(Emulsion 狀)			20	50	50
tackiness(球轉)		9A, 6B	28A, 16B	>31A, 24B	28A, 18B
粘着力(kg/25mm)		0.01	1.0	0.9	1.0
支持力(mm, 1kg, 60)	25°C일때	0	6	0	0
	60°C일때	0	8分에서 落下	2分에서 落下	0.5

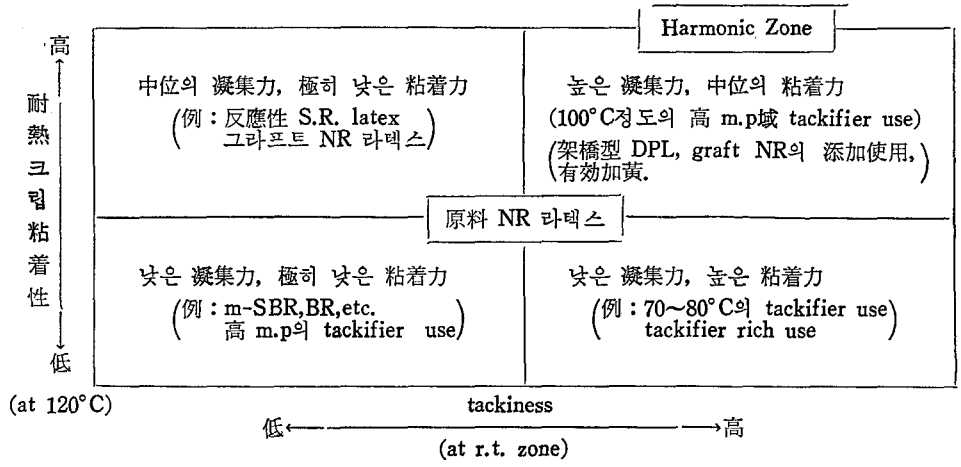

그림 5. 自着力(tackiness)과 耐熱粘着力(耐熱 creep)에 미치는 base latex·emulsion·tackifier의 영향

表 13. 木材 相互間의 常溫減壓 接着劑의 例

(dry parts)

c-SBR	80 (LX430)	40 (LX430)	40 (JSR0668)	60 (JSR0668)	16 (JSR0668)			↑
UR						100 (Aizelax S -1070)	100 (Aizelax S -1060)	酢酸비닐系
IRMG-15*					24			
粘着劑 (Quintone)	20 (EM5503)	60 (EM5503)	60 (5503, 70 / 6503, 30)	40 (EM5503) 水溶性에 폭시 3	60 (5503, 70 / 6503, 30)			↓
剪斷接着力 T_A(kg/cm²)	18.7	25.0	18.0 (性 creep性 良好)	20.5 (耐水性良好)	23.5 (dry tack 良好)	24.0 (耐水性에 문제있음)	27.0 (耐水性에 문제있음)	30.0

* 葵rubber(株) (Aoitex MG series)

(2) 感壓接着劑의 예

여러가지 풀을 사용하는 두 세가지 被着體에 대하여 常溫感壓 接着劑로서의 檢討를 한 결과는 다음과 같다.

한편 試驗條件은 다음과 같다.

(가). 塗工量 : 兩面 dry 200g/m²

(나). 貼合後의 乾燥 : 25°C. 60分間

(다). 加壓條件 : 5kg/cm², 5分間

(라). setting : 常溫 2日間

木板끼리의 接着을 SBR 또는 UR라텍스로 했을 때의 결과를 보면 **表 13**과 같다.

알루미늄과 木板을 CR/MG系 라텍스로 接着시킨 결과를 들면 **表 14**와 같다.

軟質 PVC시이트와 木板을 UR/MG系 라텍스로 接着

表 14. 알루미늄板과 木材板의 常溫感壓 接着劑의 例

(dry parts)

CR(Neoprene 650)	40	16	16
NRMG-25*		24	
IRMG-25			24
粘着化劑(Quintone)	60 (EM6503)	60 (EM5503)	60 (6503, 70 / 5503, 30)
剝離密着力(T_F)(kg/cm)	3~4	4~5	4~5
	←(알루미늄材 파괴)→		

* 葵 Rubber Co.(Aoitex MG series)

시킨 결과를 들면 다음 **表 15**와 같다.

附言하면 melamin樹脂와 木板을 UR라텍스(Aizelax S1060)로 접착시켰을 때의 剪斷接着力은 27.8kg/cm이었다고 한다.

表 15. 軟質 PVC와 木板의 常溫感壓 接着劑의 例

(dry parts)

UR(Aizelax S-3040) Quintone(5503/6503=7/3)	60 40	T_F(kg/cm) 0.5
UR(Aizelax S-3040)	100	2~3(drytack와 耐水性難點)
UR(Aizelax 3040) NR-MG-25 Quintone(7/3)	16 24 60	2.4~3.5
UR(Aizelax 3040) IR MG-25 Quintone(7/3)	24 36 40	2.4~3.4
UR(Aizelax 3040) IR·MG-25 Quintone(7/3)	16 24 60	2.8~3.5

주 (1) : 이때 재료가 라왕이면 재료가 파괴됨.
(2) : c-NBR 80phr과 novolack형 페놀수지 20phr 조성으로 된 풀도 良好, 다만 풀의 pot life가 짧다.
(3) : 中硬質 PVC타일用라텍스(c-NBR系)는 이미 DIK (Lacstar계)로 시판되고 있음.

(3) 加熱型 接着劑의 예

여기에서는 主로 靴類, 雜貨品등에 實用되고 있는 라텍스系 풀 가운데 反應型에 속하는 것을 예시하고자 한다.

시험조건은 다음과 같다.

(가). 풀 調整時의 熟成 : 20~25°C, 2日間

(나). 塗工量 : 織物/고무 일때는 織物面에만 150g/m², 고무끼리 일때는 兩面에 200g/m².

(다). 貼合前의 乾燥 : 70~80°C, 30~40分間.

(라). 加壓條件 : 5kg roll로 加壓.

(마). 加黃 : 25°C, 45分間(常壓)

(바). setting : 常溫, 3時間.

未加黃고무 시이트와 綿織物을 접착시킨 결과를 들면 **表 16**과 같다.

表 16. 未加黃고무시이트와 綿織布의 加熱接着 例

(dry parts)

NR·MG-25	70	
IR·MG-5		70
c-SBR(JSR0668)	30	30
UR(Vondic1010C)	5	5
Quintone#5503/#6503=60/40	10	10
methylol化 melamine sumitex M-3/ACX	7/0.7phr	7/0.7phr
T_F(kg/cm)	>3.0 (고무재료 파괴)	2.7 (고무표면 파괴)

未加黃고무 시이트와 綿織物의 접착에 있어서 塗工時 삐져나온 풀의 殘留 tackiness를 防止하도록 配合한 풀에 의한 接着의 결과를 들면 **表 17**과 같다.

表 17. 未加黃고무 시이트와 綿織布의 接着劑의 改質 例

(dry parts)

DPL-H 또 S-55*1	100
黃加黃配合系 또는 thiuram加黃配合劑*2	0.3phr
anion 界面活性劑*3	3.0phr
T_F(kg/cm)	>3.5 (고무재료파괴)

*1. 裵 Rubber Co. Aoitex 제. DPL-H 解重合 NR라텍스.
*2. 投錨効果加速劑로 사용됨(로트油, 라비솔 B-80등)
*3. colloid黃 0.3 : 活性아연화 0.3 : 촉진제 PX 0.15 : Vulcastab LLW 0.005로 된 分散體(45% disp.)

未加黃고무 시이트와 綿織物 및 PVC시이트를 同一接着劑로 접착시키려고 할 때에 쓰는 latex blend 예를 들면 **表 18**과 같다.

한편 **表 16~表 18**에 있어서 未加黃고무 被着體는 어느 것이나 NR/SBR系이다.

그리고 被着體가 blend系로 된 加黃고무 시이트 끼리의 接着일 때는 물 分散系의 풀과의 親和性을 얻기 어려운 點, 加黃고무 表面에 疎水性 物質이 blooming 되어 있는 일 또는 接着時의 投錨効果가 거의 기대하기 어려운 일 등으로 현재는 라텍스나 에멀존 풀로는 가장 어려운 接着케이스라 할 수 있다.

현재까지 沖倉등의 경험에서 加黃고무 接着에 사용되는 次善의 라텍스풀 組成으로 들수 있는 것은 CR 특히 反應性CR, c-NBR, c-MBR, UR 및 MG등의 라텍스를 粘着化劑와 blend하여 여기에 ion架橋나 樹脂加黃을 한 配合系이다.

이들 풀에 의해서 剝離密着力이 2.0~2.5kg/cm 정도의 것을 얻을 수 있으며 경우에 따라서는 溶劑풀과 동등 내지 우수한 결과가 얻어지고 있다. 그러나 剝離패턴이 被着體의 表面破壞에 머물고 破斷, 다시 말해서 材料가 破壞되는 일은 드물다. 따라서 이 分野에서의 完全한 溶劑풀 代替는 앞으로 많은 技術的 문제를 남기고 있다.

다음에는 織物끼리의 接着케이스를 소개하면 綿, 비닐론, 아세테이트등의 織物을 라텍스풀로 貼合시키는 것으로서 일반적으로 doubling paste라고 하며 形式으로서는 straight doubling과 foam doubling의 두가지가 있다. 이 接着은 지금까지 製靴에 사용되는 胛皮加工

表 18. 未加黃고무시이트와 綿織布 및 軟質 PVC시이트의 接着에 있어서 共通풀의 例

(dry parts)

풀 리 머 群	NR(HA型)	20	고무에 대한 접착
	DPL-SH	5	反應性 粘着부여
	NG-25(NR系)	30	PVC에 대한 접착
	c-MBR(Croslene 2M36)	25	
	c-SBR(JSR 0668)	10	직포에 대한 접착
	EVA(스미가 후렉스 #400)	10	
架 橋 劑	有効加黃劑 TT 1.8, ZnO 1.8 PX 0.6, TU 0.6	1.8 (TT로서)	응집력의 보강
	melamine加黃劑(M-3/ACX)	8/0.8	
粘着化劑(Quintone 6503)		20	
T_F(kg/cm)	未加黃고무 : 織布	>2.7	고무재료 파괴
	未加黃고무 : PVC	>2.5	

주 (1) 軟質 PVC 표면에 특수한 硬化性수지등이 表面에 처리되어 있을 때에는 위와 같은 결과를 얻지 못할 때도 있다. 이때에는 MG溶劑풀의 primer coat가 효과가 있다.

(2) 軟質 PVC에 대한 接着强度는 時日이 경과할수록 低下하는 때가 있다. 이는 PVC의 可塑劑가 界面으로 이동하여 풀 自體의 강도를 低下시키기 때문이다. 耐油性이 좋은 풀이어야 한다.

에서 溶劑풀과 대치하기 위하여 검토되어 왔다. 그 重要點과 개략적인 配合系는 다음과 같다.

① 라텍스

SBR 특히 c-SBR 또는 變性SBR,NR과의 blend系를 들수 있다.

② 架橋

架橋를 하지 않을 때도 있으나 耐老化性이나 耐水性을 確保하기 위하여는 含黃有効加黃法이나 樹脂架橋를 하는 것이 통례이다.

③ 充塡劑

配合價格의 低下와 촉감이 좋도록 하기 위하여 重質탄산칼슘이 50~200phr 사용된다. 그리하여 라텍스에 加할 때는 固形分을 증가시키기 위하여 dry charge 하는 것이 보통이다.

④ 軟化劑, 可塑劑

耐水性을 低下시키지 않도록 하는 乳化添加法을 택하는 것은 말할 필요도 없으나 添加目的은 充塡劑를 많이 배합하므로서 일어나기 쉬운 硬度增加를 완화 시키는데 있다.

이 doubling paste에 대한 현시점에서의 技術的 狀況은 일반 溶劑풀에 비하여 同一 充塡劑 添加率일 때는 촉감이 딱딱해지는 경향이 있으나 耐水, 耐洗濯性에 있어서는 同等 혹은 그 以上의 것을 라텍스풀에서 만들 수 있는 가능성이 있다. 따라서 가까운 장래에 doubling paste는 라텍스系로 바꾸어질 것으로 여겨진다.

Ⅳ. 앞으로의 기술적 문제점

1. 原料 polymer, 配合藥品 및 配合技術에 대하여

앞으로의 기술적 문제점으로서는 다음과 같은 것들을 들수 있다.

(1) 高濃度, 高安定性, 高反應活性을 갖는 원료 라텍스나 에멀죤의 개발.

(2) 粘性 또는 粘度를 넓은 範圍에서 변화시킬 수 있는 配合設計(예를 들면 界面活性劑나 增粘劑의 개발)

(3) wet 혹은 dry tackiness와 常溫感壓 gel化性의 附與方法의 검토.

(4) 塗布後 방치시간의 연장에 따른 粘着性이나 初期接着性의 低下防止에 관한 검토 및 接着力을 발휘할 때까지의 시간(setting time)의 단축방법 검토.

(5) 水分乾燥시간을 단축하기 위한 配合設計와 건조장치의 개선.

(6) 耐水, 耐溫性을 개선하기 위한 원료라텍스나 에멀죤의 개선, 反應性 界面活性劑의 實用化 및 새로운 架橋技術의 검토.

(7) 反應性 粘着化劑의 개발(예를 들면 低分子型 라텍스, 乳化型 液狀고무, 官能基를 가진 粘着化劑)

〈P. 49에 繼續〉

이와같은 混合裝置의 混合週期는 高速溶解裝置보다 相當히 길며, 全混合週期가 1時間이나 그 以上인 것이 普通이다.

비닐樹脂의 分散에는 普通 많은 量의 空氣가 包含되게 되는데 이는 混合操作中에 들어가는 空氣로서 表面이나 乾燥成分의 粒子사이에 存在한다. 이와같은 空氣는 最終製品에 따라 使用時 問題가 될 수도 있고 되지 않을 수도 있으나, 大部分 使用前에 plastisol로 부터 除去하여야 한다. Plastisol의 組成이나 粘度에 따라 다르겠으나 混合하는 동안 大部分의 空氣는 混合 直後나 約 24時間 內에 同時에 除去된다. 그러나 粒子內에 있는 空氣는 이 作業동안 少量 除去되며 使用中에 普通 問題가 되는 수가 있다. 一般的으로 使用되는 空氣除去方法은 眞空法이며, 만일 混合裝置에 脫泡裝置가 붙어 있다면 이 作業은 混合週期가 끝날때 混合機內에서 이루어 질수 있다. 一方, plastisol을 脫氣容器로 부터 꺼내서 除去되는 空氣가 排氣되도록 한다. Plastisol의 脫氣程度는 使用되는 脫氣裝置와 最終製品의 性質에 따라 다르다. 그러나 一般的으로 水銀柱 5~6millimeter의 眞空度에서 最上의 結果를 얻는다. 다음 그림은 plastisol을 만드는 代表的인 順序를 나타 낸다.

第一 重要한 要素는 强力混合機로 이 混合機에 여러가지 成分을 넣은 다음 豫備混合作業을 한다. 몇가지 添加物은 잘 分散되도록 可塑劑內에 미리 溶解시킨다. 混合物內에 있는 空氣는 强力混合機의 한 部分으로 附着되어진 脫氣裝置에서 除去된다.

資料 : Trobleshooting Guide-PVC Dispersion Resin, Diamond Shamrock Corporation.

(다음號에 繼續)

◇

〈P. 43에서 繼續〉

2. 設備관계에 대하여

(1) 라텍스나 에멀죤의 加工에서 중요한 장치의 하나는 乾燥에 관한 것이다. 최근의 省에너지化에 따른 加工速度가 高速化 되어 있으므로 특히 熱源(近 또는 遠赤外線 加熱등), 溫調, 濕調 혹은 熱風순환등을 고려하지 않으면 안된다.

(2) Coater로서는 라텍스이거나 에멀죤이거나 적절한 構造粘度와 安定性을 가지고 있으면 knife, kiss, rod, reverse, roll, gravure, blade, air knife등의 각종 coater를 사용하여 塗工은 가능하나 thixotropic粘性과 被塗工物 表面이 多孔質일 때는 침투등에 트러블이 일어나기 쉽다. 따라서 低粘度일 때는 마땅히 lick roll方式을 쓰는 것이 좋다.

(3) 其他

라텍스나 에멀죤系 풀이라 해도 廢液, 廢水, 냄새除去등의 公害衛生問題에 대한 保全對策을 생각하지 않으면 안될 것이다.

文　　獻

1) 沖倉元治 : 日ゴム協會誌, 52, 143(1979)
2) 鄕田兼成等 : ポリスの友, 15, 252(1978)
3) Carboxylated Neoprene Latices : SD-233, du Pont (1977)
4) R.G. Azrak et al : Adh. Age., 18(7) 27(1975)
5) 沖倉元治等 : 日ゴム協會誌, 47, 87(1974)
6) 沖倉元治 : ポリスの友, 8, 852(1971)
7) 福澤敬司 : 接着, 21, 103(1977)
8) 由良政昭 : 高分子加工, 24, 9(1975)
9) 沖倉元治 : ラテシクス・エマルジヨンハンドブシク, p. 575(1975). 大成社刊.