

# 接着理論

과



# 그技術

(I)

<차 례>

- 1. 緒 言
- 2. 接着의 定義
- 3. 接着의 形態
- 4. 接着理論
- 5. 그 技術

李 賢 五

仁 荷 工 科 大 學  
化 工 科 主 任 教 授

## 1. 緒 言

同質 或은 異質의 두가지 材料를 接合시키는 方法으로는 다음과 같은 경우를 생각할 수 있을 것이다.

즉, 構造材料, 機械, 機器에서는 Rivet, 나사조임 또는 熔接 따위를 利用하거나 그렇지 않으면 裁縫일 따위를 活用하지 않으면 안되는 것이다.

이러한 方法은 여러가지 商品의 製造工程을 複雜하게 하며 아울러 作業上에 여러가지 難點을 同伴케 됨으로 萬若에 所謂 接着劑라는 便利한 藥品을 使用하여 以上の 接合法의 目的을 達成하게 된다면 製造工程을 相當히 簡單化시키는 勿論 驚異의인 作業上의 單純化가 이루어 짐으로 大工業化되어가는 各種 工業製品의 量産을 쉽게하는데 想像조차 할 수 없는 여러가지 事實들이 發見케 되며 이것이야말로 理想的인 接合法으로서 接着이 가지는 意義가 크게되는 것이다.

특히 고무工業에 있어서는 고무를 中心으로하여 接着劑에 의한 고무와 고무 以外の 材料를 接合시키어 하나의 製品으로 하는 경우가 許多한 것이다.

이제 그 實例를 들어보면 Rubber tyre, Belt, Hose 製造, 運動靴, 籠球靴 및 雨衣製造 따위와 같은 고무와 纖維와의 接着, 製紙 Roll, 印刷 Roll, 搗精 Roll 및 Lining 製品(耐酸槽, 化學反應裝置) 製造 따위와 같은 고무와 金屬과의 接着, 總 고무靴, Tube 類 및 Rubber sheet 따위와 같은 고무와 고무와의 接着, Vinyl 靴製造와 같은 고무와 Vinyl의 接着 및 洋靴製造와 같은 고무와 皮革과의 接着의 경우등 모든 고무製品으로서

이 問題에 逢着되지 않는 경우가 없음은 여러분들이 周知하는 바로 그의 重且大한 課題로부터 日常生活 周邊에서 일어나는 封套를 풀로 부친다든지, 郵票를 부치는 일 따위의 아무 苦心도 없이 經驗上으로 接着의 原理를 驅使하고 있는 것과 같이 廣範함을 느끼지 않을 수 없다.

또한 最近 接着劑로서 使用할 수 있는 素材가 繼續하여 開發되고 接着의 技術도, 接着劑의 品質도 高度의 것이 속속 나타나고 있는 實情이므로 이를 究明하여 보고자 하는 바이며 나아가서는 이 小品이 우리 고무工業에 多少라도 이바지가 되어 고무工業의 科學者나 技術者에게 參考가 된다면 筆者로서는 無限의 榮光으로 생각되는 바입니다.

이에 筆者가 이 問題를 採擇하게 된 動機를 말씀드리면 고무工業에 있어서 어느 製品보다도 타이어製品이 最高度의 고무技術을 要함은 勿論 모든 基本的인 고무技術의 綜合體라 아니할 수 없을 것이다.

그리고 그중에서도 여러 가지 材料 즉 고무, 纖維와 金屬間의 接着을 爲主로 하는 技術이 그 製品의 性能은 勿論이러니와 壽命을 左右하기 때문이다. 즉 例를 들면 Tread rubber 와 Braker cord fabric 과의 接着, Case cord fabric 과 Case cord fabric 과의 接着, Bead wire 와 Bead rubber 와의 接着, Chafer canvas fabric 과 Bead部와의 接着 따위로서 이 接着이 不良할 경우에 Tread rubber leaving case, Blown case, Bead wire separation 과 Case separation 의 原因이 되므로 性能은 勿論 壽命을 短縮시키는 最大原因을 誘起시키게 되는 것이다.

이 점에서 이拙筆이 가지는 意義를 더욱 더 有効適切히 活用하여 주신다면 無上의 榮光으로 생각되는 바입니다.

2. 接着의 定義

接着이라는 것은 두가지 物體 사이에 어떤 物質(接着劑)를 中間層으로서 介在시키어 서로 끌어당기는 힘으로부터 두가지 物體를 接合시키는 것이다.

3. 接着의 形態

接着의 形態에 있어서는 (그림 1)과 같은 Model에 대하여 생각해보기로 하면, 즉 物體 B와 C를 接着劑 A를 使用하여 (그림 1)의 (a)와 같이 接着시키었다고 하자. 이곳에서 被着體 B와 被着體 C에 外力을 가해 주어 화살표의 方向으로 서로 끌려고 한다면

- (i) 被着體 B와 接着劑 A와의 界面에 있어서 剝離된다(그림 1(b)).
  - (ii) 被着體 C와 接着劑 A와의 界面에 있어서 剝離된다(그림 1(c)).
  - (iii) 接着劑 A의 層內에서 잘린다(그림 1(d)).
  - (iv) 被着體 B의 內部에서 破壞切斷된다(그림 1(e)).
  - (v) 被着體 C의 內部에서 破壞切斷된다(그림 1(f)).
- 이 경우에 必要한 힘, (i) (ii)는 被着體와 接着劑와의 사이 즉, 異種分子間의 凝集力을 나타내는 것이며 (iii) (iv) (v)는 同種分子間의 凝集力을 나타내고 있다. 一般의으로 凝集力은 B-A, A-A, A-C 間에 作用하는

凝集力의 和에 依하여 表示할 수 있으며 廣義의 接着力이다.

그러나 慣習의으로 B-A, A-C의 사이의 힘을 接着力, A-A 間의 힘을 凝集力이라 칭한다. 그리고 上記의 項目中 즉 i)과 ii)는 切斷이 A-B, A-C의 어느 것의 分子間에서 일어나는 경우는 A와 B 또는 A와 C와의 凝集 Energy가 적기 때문이다. 이 경우 接着劑 A는 B와 C를 接着시키는 데에는 不適當한 것이다. 또한 iii), 즉 切斷이 A의 內部에 있어서 일어나는 경우 A-B 사이, A-C 사이의 凝集 Energy가 A의 凝集 Energy보다 크다는 것이다. 이 경우 A는 B와 C와의 接着劑로서 可能性이 있다는 것이다.

다시 iv), v) 즉 切斷이 B 또는 C의 內部에서 일어난 경우는 A-B, A-C, A-A 間의 凝集力이 被着體自身의 強度보다 크다는 것이며 이 경우 A는 理想的인 接着劑이다,

a) 研究方針: 接着劑에 대하여 開發研究 또는 接着力을 試驗할 경우 特別히 上記의 破壞處를 詳細히 觀察할 必要가 있다.

A의 內部에 있어서 破壞가 일어났다고 假定할 경우에는 接着劑自身의 凝集力을 增大시킬 必要가 있고 A-B, A-C 間에 있어서 剝離가 되었을 경우에는 接着劑를 A 以外 것을 置換시킬 必要가 있는 것이다.

그러나 여기에서 注意할 것은 實際의 경우 破壞處가 上述한 바와 같이 確實히 區別되지 않고 (b) (c) (d) (e) (f)의 各現象이 複雜해지는 것이다. 이 경우는 오히려 接着操作에 問題가 되고 操作의 精密度가 接着狀態의

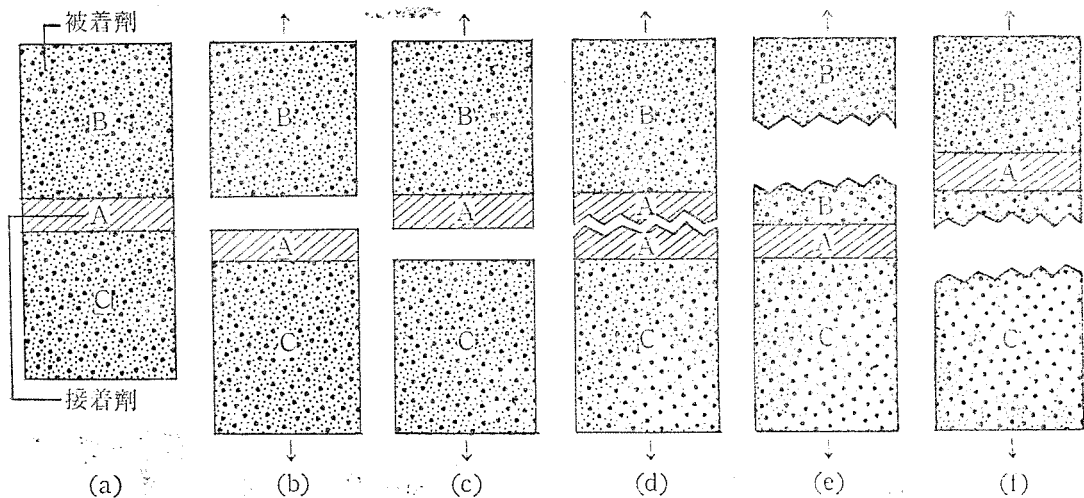


그림 1. 接着의 形態

不均一의 原因이 되는 것으로 생각됨으로 接着時의 여러가지 條件을 可能한 限 規定해 놓고 다시 實驗을 행하여야 한다. 그리고 接着의 形態에서 表示된 바와 같이 그 個個의 凝集力은 勿論 使用된 接着劑와 被着體의 物理的, 化學的 性質에 依하여 크게 左右되나 이 外에도 接着에 미치는 因子로서는 被着體의 表面의 狀態, 接着時의 外的 條件(溫度, 壓力) 따위도 考慮에 넣지 않으면 안된다.

b) 接着에 關與되는 힘: 두 物體가 接着劑에 依하여 接着되기 爲하여는 當然히 被着體와 接着劑와의 사이에 어떠한 結合이 必要하게 되는 것이다.

이 두 物體를 結合시키는 힘을 分類하면 다음과 같이 생각된다.

i) 一次結合(化學結合)

- 等極結合(共有結合)
- 半極性結合(配位結合)
- 異極性結合(이온結合)

ii) 金屬結合

iii) 二次結合(分子間力)

- van der Waals 力 — 配向效果에 의한 힘
- 水素結合 — 誘起效果에 의한 힘
- 電荷移動力 — 分散效果에 의한 힘

b-1) 一次結合에 의한 接着: 一次結合이라는 것은 化學的 反應에 依하여 두 物體가 結合되는 것이며 이 경우에 두 物體는 化學變化로서 結合됨으로서 쉽게 原狀態에 돌아가지 못하는 것이다.

따라서 두 物體인 被着體를 粘着劑로 接着시키는 경우 一次結合에 依하여 結合되는 경우가 第一 強한 것은 勿論이다.

즉 다음 記述하는 二次結合에 比하던 <表 1>과 같이 매우 큰 結合 Energy를 가지고 있는 것이다.

<表 1> 結合의 種類에 의한 距離와 結合力과의 關係

結合次數	結合의 種類	距離(Å)	結合 Energy Kcal/mole
一次結合	共有結合	1~2	50~200
	Ion結合	1~2	50~200
	金屬結合	1~2	50~200
	配位結合	2~3	5~12
二次結合	van der Waals力	3~5	0~2
	水素結合	2~3	2~8
	電荷移動力		10 <sup>2</sup>

그러나 被着에 問題되는 경우는 一次結合보다 오히려 大部分이 二次結合에 依한 경우가 많다.

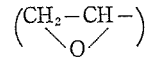
그러던 이제 一次結合에 依하여 接着이 일어나는 경

우의 實例는 아래와 같다.

i) 金屬 고무를 接着시킬 때에 被着體인 金屬의 表面을 黃銅으로 鍍金하여 그위에 고무를 黃化를 행하던 고무와 黃銅은 黃의 原子價를 通하여 一次結合이 되어 堅固한 接着이 일어난다.

ii) 織布와 未黃化고무를 接着시킬 때 普通으로는 고무풀을 使用하여 貼合시키어 黃化시키거나 이 경우 未黃化고무와 고무풀과 黃에 依한 一次結合이 행하여져서 堅固하게 接着된다.

iii) Isocyanate 基(-NCO) 또는 Epoxy 基



를 가지는 接着劑로서 NH<sub>2</sub> 基나 OH 基 따위를 가지는 被着體를 接着시키는 경우 Isocyanate 基 또는 Epoxy 基는 쉽게 反應되어 堅固히 接着되는 것이다.

b-2) 金屬結合: 金屬結合이라는 것은 結晶狀으로 整然히 된 陽核의 周圍를 電子가 自由로이 運動하고 있는 結合이다. 接着의 問題에는 關係가 없다.

b-3) 二次結合에 依한 接着: 二次結合은 一次結合과는 다른 것으로 本質的으로 物質이 가지는 (+)荷電과 (-)荷電이 서로 끌어당기는 힘이다.

接着의 問題를 들어 볼 경우 二次結合이 第一 重要한 要素가 된다. 그 理由는 接着에 있어서 二次結合力이 主役을 하고 있는 경우가 第一 많고 가령 다른 種類의 힘에 依하여 接着되는 경우에서도 반드시 協力하여 주는 것으로 생각되기 때문이다. 이 二次結合力(分子間의 힘)은 接着劑 및 被着體의 分子形態, 分子量의 크기 따위에 依하여 左右되는 것이다.

그러나 二次結合에는 一般的으로 van der Waals force, 水素結合力(Hydrogen bond force), 電荷移動力(Change transfer force)이 있는 것으로 생각되는 것이다.

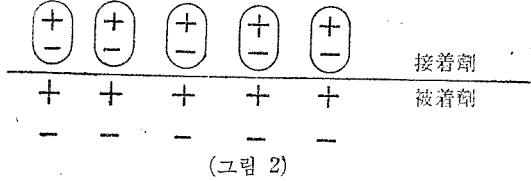
b-3-1) van der Waals force: 두 分子間에 作用하는 힘 중에서 原子 또는 分子의 荷電에 起因되는 引力을 van der Waals force 라고 말하나 van der Waals force U는 配向效果에 依한 힘 Uor, 誘起效果에 依한 힘 Uind, 分散效果에 依한 힘 Udisp의 和로서 생각된다. 즉 U=Uor+Uind+Udisp로서 나타낼 수 있다.

a. 配向效果에 依한 힘(Keesom force)

雙極子能率을 가진 物質 즉 極性物質을 電場에 놓았을 때에는 그의 分子의 雙極子が 電場의 方向으로 配位된다.

接着劑分子와 被着體分子가 各各 極性物質이며 서로

接近될 경우에 각이 가지는 永久雙極자가 서로 끌어 당기어 雙極자가 一定한 方向으로 配向된다. (그림 2) 와 같다.



한편 分子의 熱運動이 그의 配位를 妨害하여 接着劑와 被着體가 平衡位置에서 떨어져 牽引하는 힘이 作用하게 된다.

이러한 效果에 依하여 作用하는 힘을 配向效果에 依한 힘이라고 부르고 있다.

一般的으로 配向效果에 依하여 作用되는 힘의 크기는 다음 式으로 表示된다.

$$U_{or} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{\gamma^3} \cdot F \cdot n$$

(但  $\mu_1\mu_2$ .....接着劑, 被着體의 雙極子能率)

$\gamma$ .....相互中心의 距離

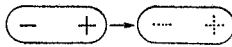
$F$ .....接着面의 크기

$n$ .....單位接着面에 있어서 結合의 數

**b. 誘起效果에 依한 힘 (Debye force)**

雙極子能率을 가지지 않는 物質 즉 無極性物質이 電場에 놓여졌을 때 分子內의 正電荷와 負電荷가 電場의 方向으로 移動되어 分極되어 極性을 가지게 되는 것이다. 이와 같이 接着劑分子와 被着體分子와의 어느 한 쪽이 無極性物質이며 다른 쪽이 極性物質인 경우 兩者가 서로 接近하면 無極性物質은 極性物質에 誘發되어 分極이 되고 그 結果 서로 牽引하게 되는 것이다. 즉 (그림 3)과 같다.

이와 같은 效果를 誘起效果에 의한 힘이라고 부른다. 이 경우 서로 끌어 당기는 힘은 (그림 3)



大端히 弱하므로 接着에 對한 問題를 생각할 때에 無視되는 일이 많다. 一般的으로 誘起效果에 의하여 作用되는 힘의 크기는 다음 式으로 表示된다.

$$U_{ind} = -\frac{2\alpha\mu_1\mu_2}{\gamma^6}$$

(但  $\mu_1\mu_2$ .....接着劑, 被着體의 雙極子能率)

$\gamma$ .....相互中心의 距離

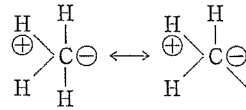
$\alpha$ .....分極率

**c. 分散效果에 依한 힘 (London force)**

無極性 分子同志가 서로 接近할 경우 引張力은 作用치 않을 것이나 兩分子의 構造에 의하여 分子內의 電子配置의 變動에 依하여 瞬間적으로 電子가 한쪽으로

의 몰림이 일어나 電子는 한쪽에만 더 많이 存在한다. 勿論 다음 瞬間에는 電子는 別側에, 다시 그 다음 瞬間에는 다른 쪽에 더 많이 存在하게 되는 것을 생각할 수 있다.

(그림 4)



즉 (그림 4)와 같다.

어떠한 理由이든지 이와 같은 方法으로 存在하는 電荷가 한쪽으로 모이는데에 依하여 雙極

子를 發生시키어 서로 끌어당기게 되는 것이다.

이와 같은 效果에 依하여 作用하는 힘을 分散效果에 依한 힘이라고 부른다.

分散效果는 세가지 效果中에서 第一 一般的이며 第一 重要な 것이며 無極性 分子間만이 아니고 모든 性質의 分子間에서 作用하는 힘이다.

또한 分散效果에 基因되는 分子間의 힘은 分子의 全 凝集力의 80~100%을 차지할 程度로 큰 것이다.

또한 被着體와 接着劑가 모두 無極性 物質인 경우는 接着力은 오직 이 分散效果에 基礎를 둔다.

그러나 한쪽이 極性 物質이고 다른 한 쪽이 無極性일 때에는 分散效果와 誘起效果에 基礎를 둔 힘이 作用 兩方 모두 有極性 物質이면 分散, 誘起, 配向의 세가지 效果에 基礎를 둔 引力에 依하여 接着이 일어나는 것이다.

이 結果 一般的으로 接着劑와 被着體 兩者가 有極性인 경우 接着力이 最大이며 兩者가 無極性的 경우가 그 다음으로 큰 것이다.

따라서 한쪽이 有極性이며 다른쪽이 無極性인 경우의 接着力이 第一 적은 것이 된다. 이것은 極性圓의 存在에 따라 無極性 分子를 分極시키는 效果가 極性分子의 分極率을 低下시키는 만큼 兩者間의 分散效果가 적어지기 때문이다.

一般的으로 分散效果에 依하여 作用하는 힘의 크기는 다음 式으로 表示된다.

$$U_{disp} = -\frac{3hr_0\alpha^2}{4r^6}$$

(但  $h$ .....Prank의 定數)

$\gamma_0$ .....電荷가 雙極子를 發生할 때의 特性振動數

$\alpha$ .....分極率(平均)

$\gamma$ .....相互의 中心間의 距離

例;配向效果에 의한 接着 즉 接着劑와 被着體 兩者가 極性 物質인 例로서는 木材, 纖維, 종이 따위를 야고, 녹말풀, Polyvinyl alcohol, 尿素樹脂 따위의 경우를 들 수 있으나 이 경우에는 強力한 接着이 얻어진다.

例; 誘起效果에 의한 接着 즉 Polychloroprene 과

Styrene 樹脂와의 接着의 경우이고 天然고무와 Styrene resin 은 너무 強한 接着性을 나타내지 않으나 Polychloroprene 과 Styrene resin 은 比較的 잘 接着이 된다. 이것은 Polychloroprene이 가지는 極性團인 Polystyrene 의 Phenyl 基를 誘發시켜어 分極되고 그의 誘起된 雙極子와 Polychloroprene 의 雙極子와의 사이에 牽引力이 크게 作用하기 때문이다.

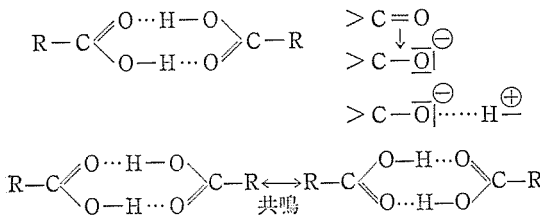
例; 分散效果에 의한 接着 즉 接着力과 被着體 兩者가 無極性物質인 例로서 金屬, 고무 따위를 고무基質 接着劑로서 接着시킬 경우가 그의 例이다.

이 경우도 比較的 強力한 接着이 쉽게 얻어지는 것이다.

**b-3-2) 水素結合力:** <表 1>에 나타나 있는 것같이 水素結合의 Energy 는 一次結合의 Energy 에 비하면 1/20 程度이며 적은 것이나 van der Waals 의 힘의 Energy 에 비하면 몇 倍나 큰 것이다. 따라서 接着의 問題를 생각할 때에는 水素結合을 考慮에 넣지 아니할 수 없는 것이다. 一般的으로 녹말풀, Arabia gum, Casein 따위에 의한 接着은 水素結合力에 의한 것으로 볼 수 있다.

그러나 水素結合이라는 것은 分子內에 水酸基(-OH), Carboxyl 基(-COOH), 酸 Amid 基(-CONH-) 따위를 가지는 分子內 또는 分子間에 一種의 結合이 일어난다.

例로서 이제 二分子의 脂肪酸를 생각할 경우 다음과 같은 結合이 일어난다.

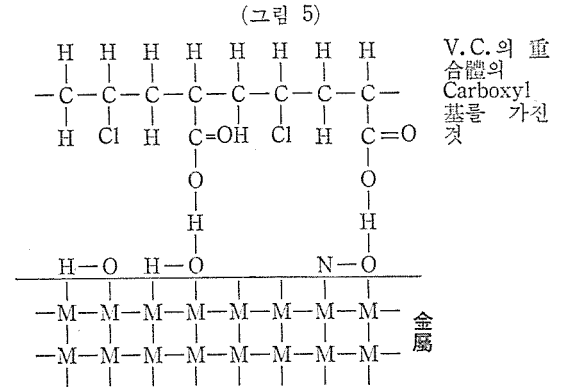


上式에 있어서 O...H-O 結合에 있어서는 酸素原子間的 距離는 2.67 Å 이라고 되어 있으나 普通 C와 C의 接近할 수 있는 距離는 3 Å 以上이다. 이것은 C=O 基가 負로 荷電되어 다른 分子의 水酸基의 H 原子를 당기어 마치 水酸基의 O와 Carboxyl 基의 O가 한 個의 水素를 共有하여 二分子의 O와 O와의 原子間距離를 短縮시키고 있는 構造를 取하고 있는 것이다. 이러한 結合을 水素結合이라 부르고 그 사이에 作用하는 힘을 水素結合力이라 부른다.

接着分子中에 -OH 基, -COOH 基를 導入하여 使

用하고 있는 것은 이 效果에 의하여 接着力의 向上을 圖謀하는 緣由이다.

例; V.C. 의 單獨重合體에서 V.C. Sheet 와 金屬板을 接着시키는 경우 너무 強한 接着力을 얻기 어려우나 V.C. 重合體에 數%의 -COOH 基를 導入된 것을 使用하면 金屬表面에 있는 -OH 基와 接着劑中의 -COOH 基사이에 水素結合이 생기어 強한 接着力을 얻게된다. 이 事實은 (그림 5)와 같다.



**b-3-3) 電荷移動力:** 두 가지 分子 A, B 中 한쪽이 電子供與體이고 다른 쪽이 電子受容體인 경우 兩者가 接近하면 單只 van der Waals force 로서 약하게 結合되는 狀態와 A로부터 B에 電子가 移動되어 A'와 B'가 된 狀態에서는 主로 Coulomb force 로서 強하게 結合되어 있는 狀態와의 사이에 共鳴이 일어나 A-B 이라는 形態로서 Energy 가 低下되어 安定化된다. 이 때의 結合에 關與되는 힘을 電荷移動力이라 稱한다. 즉 接着劑와 被着體가 서로 電荷의 移動이 일어나는 關係가 있을 경우에는 當然히 強力한 接着性을 나타내게 되는 것이다.

以上 接着에 關與되는 힘으로서 여러 가지의 끌어들이는 힘에 대하여 說明하였으나 勿論 이러한 생각만으로 接着에 對한 모든 現象이 解明되는 것은 아니라 하겠다. 例로서 最近 接着劑와 被着體의 分極의 程度가 大端히 近似할 경우 兩者의 凝集力이나 相溶性도 近似하고 드디어 兩者의 接着界面에 있어서 서로 섞이는데 關係가 깊은 것으로 생각되며 이 事實은 즉 接着現象이라는 說도 있다(擴散說).

其他 接着의 動力學이나 界面化學 따위의 많은 見地로부터 解明하지 않으면 說明이 되지 않는 경우가 많다. 그러나 接着力의 要因의 一部가 前述한 分子間的 結合에 依하여 일어나는 事實을 알고 接着의 應用에 利用한다는 일은 大端히 重要한 것이다.

#### 4. 接着理論

接着劑가 다른 材料의 表面에 附着되어 堅固한 面을 만드는 要因에는 여러 가지의 物理的 因子와 化學的 因子가 있고 많은 경우에는 이 兩者가 同時에 作用하여 實用的 效果를 갖게되는 것으로 생각되는 것이다.

따라서 接着劑의 接着機構를 單純히 物理的으로 생각한다면 化學的으로만 생각한다면 어느 것이든지 잘못된 생각이라 하지 않을 수가 없는 것이다. 故로 이곳에서는 物理的 面과 化學的 面의 兩方面을 모두 論議함으로써 接着理論의 理解를 促進시키며 實際技術의 基礎와 習得에 資코자 하는 바이다.

##### a) 物理說

安定, 堅固할 뿐만 아니라 信賴性이 높은 接着을 얻고자 하면 接着劑의 種類選擇, 被着體의 表面處理 및 接着操作 따위에 細心한 注意가 必要한 것이다.

本是 흔하고 低質의 材料를 어떻게 해서라도 接着시켜야 할 경우가 적지 않으며 接着에 있어서는 界面에 있어 異種材料의 親和性이 必要하며 接着劑는 雙方面에 因緣이 있는 化學基를 가지고 있으며 仲介의 役割을 해주어야 되며 그것으로서 不充分할 때에는 被着體를 處理하여 그의 表面의 性質을 變化시키지 않으면 안된다.

接着劑가 되는 Polymer 는 溶劑에 溶解시키거나 加熱熔融시키거나 또는 液狀의 反應 Polymer 는 그대로의 狀態로서 使用되어 塗布하여 粘着性이 있는 사이에 材料를 集成시키어 固化定着시키는 것이다.

이 接着過程을 생각하여 보면 먼저 必要한 것은 被着面이 잘 濕潤되어 接着劑分子가 固體表面의 原子 또는 分子의 引力圈內에 들어가 相互의 靜電氣의 인 힘이 作用하여 Energy 的으로 安定한 結合을 일으키는 것이다.

이것은 吸着現象이며 接着劑의 分子는 相對方의 面의 極성에 應하는 適當한 極성을 가지고 또한 分子鎖의 屈曲性이 適當하여 固體面上의 活性點에 가까워지기 쉬운 것이 希望되는 것이다.

다음으로 溶液에서는 溶劑의 揮發, 熔融物에서는 冷却, 反應性 Polymer 에서는 重合, 縮合의 進行에 依하여 固化된다.

이곳에서는 接着에 特有한 問題가 일어난다. 이것은 內部歪의 發生이며 液體가 固體가 되면 容積이 縮소되거나 流動性を 잃어 Gel 이 됨으로 完全固化가 되기까지의 收縮은 界面에서 接着되었기 때문에 自由롭지 못하므로 接着層은 引張된 狀態로서 固化되는 것이다.

따라서 硬質接着劑에서 이 種類의 殘留應力에 의한 接着結合의 不安定화가 큰 問題가 되는 것이다.

Elastomer 의 接着에서는 Young 率이 적기 때문에 殘留應力은 그리 問題가 되지 않는다.

纖維가 되는 結晶性 Polymer 는 接着되기 어려운 것이다. 結晶部分에 있어서는 規則的으로 配列된 分子間에서 安定한 結合을 일으키고 있으므로 固體表面으로부터 外方으로 放出되어 있는 힘은 主로 無定形部分에 依한 것으로 생각된다.

또한 이러한 것들을 고무와 接着시키는 경우에는 極性과도 멀어지어 接着되기 쉽게 하기 위하여 表面處理를 必要로 하는 경우도 많다.

그리고 여러가지 어려운 要求를 滿足시키는 接着劑에 이르던 그 때문에 發達된 特殊한 樹脂도 있으나 單獨으로서는 多少의 缺點을 면치 못하므로 서로 長點, 短點을 補充하는 Polymer 混合系가 有用하게 된다. 이에 注意하지 않으면 안되는 點은 異種 Polymer 가 가령 共通溶劑에 溶解되어도 均一히 混合되지 않는 境遇가 많고 經驗的으로 2種의 接着劑를 섞어서 좋은 結果를 얻었다고 하여도 分離되는 傾向이 있으면 接着效果의 再現性이 薄弱해지는 것이다.

고무와 고무의 接着에서는 界面에 있어서 接着劑分子와 서로 서로 位置를 交換하여 分子鎖同志가 結合할 程度로 相溶性이 좋으면 最高의 接着이 얻어진다.

고무와 P.V.C.의 接着에 高무를 바탕으로 한 Craft polymer가 좋다.

結局 接着의 原理는 알고 있어도 實際的 面은 相當히 複雜하며 面의 極성의 不適合, 被着體同志 또는 被着體와 接着劑의 膨脹係數나 彈性率의 相違의 不自然性으로부터 오는 障害를 어떻게 克服하는가가 接着技術에 있어서 主要課題일 것이다.

그러므로 여러가지의 利害가 相反되는 因果關係를 어떻게 調和시키느냐가 重大한 問題가 되는 것이라고 생각된다.

##### i) 固體表面의 性質

黃化고무에서 機械的 練磨를 充分히 行하지 않으면 좋은 接着을 얻을 수가 없다. 이것은 面의 淸淨化와 表面積增大의 效果만이 아니고 新鮮한 面이 露出되므로 效果가 커지는 것으로 생각된다.

모든 固體表面에 있어서 表面自由 Energy 를 減少시켜 安定화시키는 方向으로 分子의 再配列이 行하여지는 傾向이 있다.

이에는 分子間力을 內部로 向하여 飽和시키기 위하여 우구러진 配置를 取하지 않으면 안되는 것이므로

安定한 配列의 內部와의 사이에 順次로 變하여 가는 두개의 轉移域이 必要한 것이다. 그리하여 表面이 活性을 잃을 때까지는 어느 程度 時間이 必要하며 練磨를 하면 곧 빨리 接着시키는 便이 좋은 結果를 가져오는 것이다.

Rubber sheet가 經時的으로 接着되기 어려운 때에는 여러가지 論議가 있으나 Sheeting 中에 發生된 Radical에 依하여 架橋, Stearic acid 등의 滲出, 再結晶化 따위의 影響이 생각된다.

Sheet의 Doubling은 粘着速度의 問題이며 粘性에 支配된다. 따라서 表面의 粘性을 增大시키는 因子는 短時間接着의 障害가 된다. 粘着 Tape 따위에서는 粘着劑로서 配合된 樹脂의 分離傾向이 強하므로 그의 表面濃度가 增大되어 Glass 轉位點이 上昇되고 粘着性을 잃게 되는 일이 있게 되는 것이다.

그리고 接着効果는 一次結合에 依한 경우가 第一이며 다음으로 二次結合에 의한 경우에도 水素結合力, 電荷移動力의 의한 경우가 큰 것이다. 例로서 van der Waals force 만에 依한 경우에도 極性 物質同志의 被着體를 極성이 큰 接着劑로서 接着시키는 경우가 많을 것이다.

따라서 被着體의 表面의 性質이 처음부터 이러한 接着에 適當할 경우에는 問題가 없으나 그렇지 않을 경우에는 被着體의 表面을 事전에 處理하여 接着에 適當하도록 한다는 것도 強力한 接着力을 얻는 한 手段으로서 當然히 생각할 수 있는 것이다. 特히 結晶性이 높은 Polymer로서 無極性에 가까운 物性的 被着體에 대하여 쉽게 接着시키기가 어려운 것은 미리 豫備處理를 하여 接着시키고 있는 例를 많이 볼 수가 있다.

- a) 金屬과 고무를 接着시키는 경우, 黃銅鍍金을 시키는 경우.
- b) 金屬表面을 酸處理하여 表面에 酸化膜을 形成시켜 極性화시켜 接着效果를 向上시킨다.
- c) 黃化고무의 表面을 濃黃酸으로 處理하면 表面만이 環化되어 接着이 쉽게 된다.
- d) 黃化고무의 表面을 濃鹽酸으로 處理하면 表面에 HCl이 附加되어 接着되게 된다.
- e) Polyethylene의 表面을 Gas의 불꽃으로 약간 卍슬리어 表面만이 酸化되어 接着이 쉽게 된다.
- f) Polyethylene의 表面에 高電壓에 의하여 放電시키어 脫水素하여 二重結合을 生成시키고 계속하여 Ozone 으로서 酸化시켜 接着面에 極性を 附與하는 것이다.
- g) Polyethylene의 表面을 酸處理하여 表面만을 酸化

시키어 接着을 쉽게 한다.

### i) 被着體表面의 形狀

被着面이 平滑한 쪽이 良好하나 粗雜한 面이 良好하냐하는 問題가 論議의 對象이 되는 것이다. 實際로 接着을 시킨 뒤에 剝離시키고 그의 切斷面을 接着層內에서 일어나는 경우는 接着面은 平滑한 쪽이 良好하다고 한다. 즉 平滑面으로 함으로써 接着層을 얇게하고 內部歪나 缺陷部의 發生을 防止할 수 있기 때문이라 한다. 反對로 切斷面이 接着面에서 일어나는 경우는 接着面은 粗雜한 것이 良好하다고 한다. 즉 粗雜面으로 함으로써 接着面積이 增加되고 接着效果가 向上되기 때문이라 한다. 그러나 이 경우 接着劑를 塗布할 때에 缺陷部가 發生하기 쉬우므로 特히 塗布作業을 注意할 必要가 있다.

또한 接着面에 氣孔이 있는 것은(例로서 木材, 종이, 皮革, Sponge rubber 따위) 一般的으로 堅固한 接着을 얻기 쉬운 것이다.

이것은 被着體組織의 氣孔中에 接着劑가 들어가 接着面積이 增加되는 同時에 接着劑中에 含有되는 溶劑가 氣孔을 通하여 逃散되기 쉽기 때문이라 한다.

### ii) 被着面의 濕潤

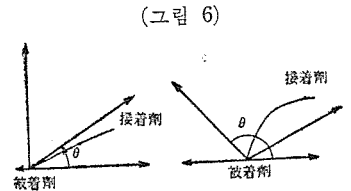
被着體가 接着劑에 依하여 接着될 경우 必要한 第一條件으로서 被着體의 表面이 接着劑에 依하여 完全히 濕潤되지 않으면 안된다는 것이다. 濕潤에 依하여 接着組成物의 分子가 被着體의 分子에 接近되어 서로 끌어당기는 狀態가 되기 때문이다. 液體接着劑이면 被着體表面에 塗布하여 보아 쉽게 濕潤이 되는가를 試驗해 볼 必要가 있다. 또한 固體接着劑이면 溶融에 의하여 液化시켜 被着體表面에 잘 附着되어 濕潤이 일어나는 가를 試驗해야 된다.

實際로는 固體와 液體가 서로 接觸할 경우의 接觸角  $\theta$ 의 크기에 의하여 兩者의 濕潤性의 與否를 알 수 있게 된다.

즉 (그림 6)에 나타난 接觸角  $\theta$ 가 적을 수록 面을 濕潤시키는 性質은 強해지는 것이다.

一般的으로 溶劑 Type의 接着劑의 被着體를 濕潤시키는 能力은 主로 接着劑에 使用되고 있는 溶劑의 性質

에 따라 左右되는 것이다. 즉 被着體가 決定되어 있는 경우에는 被着體의 表面을 잘 濕潤시킬 수 있는 溶劑를 使用한 接着劑를 選擇할 必要가 있다.



例로서 被着體가 木材인 경우 물이 木材를 잘 濕潤시킬 수 있으므로 水溶液 Type나 Emulsion type의 接着劑를 使用하는 것이 普通이다. 또한 被着體가 고무인 경우에는 Tar 系溶劑(例로서 Toluene benzol 따위) 또는 石油系溶劑(例로서 Gasoline, Hexane)이 그의 表面을 잘 濕潤시키게 됨으로 一般的으로 接着組成物을 그것들의 溶劑에 溶解시킨 것을 使用한다.

普通 被着體와 接着劑의 極性이 近似한 것은 濕潤에 대하여 效果가 良好함은 勿論이나 이것은 S.P. 값으로 求하여 判定하기 쉬운 것이다. 또한 溶劑의 選擇만으로서 濕潤을 良好케 하기 위하여 被着體의 表面을 前處理함으로써 그의 極性を 變化시키는 것도 效果의이다.

또한 被着體의 表面을 單只 洗淨 따위로서 淸淨시키는 것도 濕潤되기 쉽게 하는 생각으로 重要한 操作이다.

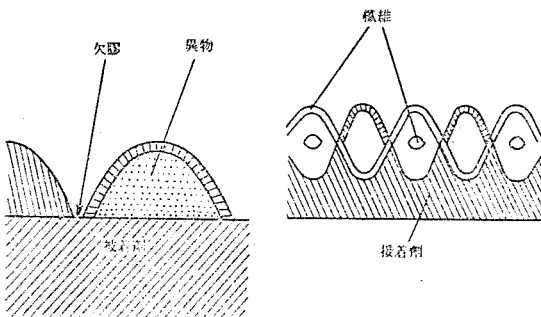
### iii) 接着層의 두께

接着層의 두께는 被着體의 材質에 의하여 第一 適當한 두께가 存在한다. 一般的으로 接着層이 얇을수록 良好하다고 말하고 있으며 理想的으로는 接着處에서 切目이 없는 分子膜을 形成할 경우가 第一 좋다는 說이 있다(單分子膜說).

그러나 얇을수록 良好하다고 하여도 極도로 얇을 경우는 當然接着層의 膜에 切目이 생기게 된다. 이것을 缺膠이라 한다.

接着劑에 附着되어 있지 않은 部分이 있다면 그만큼 接着力이 低下되므로 좋은 現象이 아니다.

그러나 反對로 接着層이 두꺼우면 特히 溶劑를 가지는 接着劑 따위에는 溶劑의 殘存하는 確率이 높을뿐만 아니라 層內에 空間을 생성하기 쉽다(이것을 缺陷이라 한다).



(그림 7)

例로서 缺陷部가 發生되지 않아도 層內의 偏差的 體積變化를 同伴하여 內部歪, 熱膨脹差에 의한 Stress 따위가 發生되기 쉬우므로 두껍게 塗布시키는 것은 될 수 있는 대로 피하는 것이 良好한 것이다.

그러나 被着體가 織布와 같이 纖維가 結合되어 있는 것이며 이것을 고무풀과 같은 Past 狀의 接着劑로서 接着시킬 때에는 機械的接着이 되므로 接着層이 두꺼운 便이 纖維間에 들어가기 쉽고 接着劑가 硬化될 경우에 投錨效果가 많이 얻어지므로 接着力은 向上되는 것이 된다.

### iv) 接着劑의 粘度和 濃度

接着組成物이 溶劑에 溶解 또는 分散되어 만들어진 接着劑에 있어서 接着劑의 粘度는 그의 濃度和 關係가 깊은 것이다.

一般的으로 濃도가 높을수록 粘度가 높아지는 것은 勿論이다. 그러나 接着組成物이 물 따위에 分散되어 Emulsion 이나 Suspension 이 될 경우는 溶液形의 것과 比較하여 攄 粘度가 낮은 特性을 가진다.

그러므로 粘度의 높은 接着劑를 被着體에 塗布할 때에 操作이 困難할 뿐만 아니라 前述한 바와 같이 缺陷部가 發生되기 쉬우므로 좋지 못한 것이다. 그러나 被着體가 斜面 또는 垂直面인 때에는 接着劑가 流下되기 어려우므로 高粘度 또는 搖變性的의 것이 便利한 것이다.

또한 織物과 같이 機械的인 接着이 必要할 경우에는 高濃度低粘度의 接着劑가 投錨效果가 많이 얻어지는 것이다.

그러나 高濃度 低粘度의 接着劑를 얻기 위하여는 普通 Polymer의 重合度(分子量)가 될 수 있는대로 낮은 것을 選擇하거나 Polymer를 용해시킬 경우에 混合溶劑를 使用하여 그의 粘度特性을 檢討한 후에 2種 以上の 溶劑를 使用하는 것이 좋다.

例로서 天然고무系接着劑를 만드는 경우에 高濃度低粘度의 것을 얻고자하면 먼저 Emulsion形으로 하여 天然고무 Latex를 使用하면 簡單한 것이나 溶液 Type에 있어서도 다음과 같이하면 쉽게 얻을 수 있는 것이다.

즉 먼저 原料고무의 첫내림을 充分히 하여 機械的으로 分子量을 低下시킨 뒤 Gasoline 따위의 溶劑에 溶解시킨다. 다음에 이물 중에 3~5%의 Methanol을 添加시켜 잘 混合시키면 된다. 그렇게함으로써 天然고무중에 存在하는  $-COOH$ ,  $-OH$  基 따위에 架橋가 除去되기 때문에 溶液粘度가 攄 低下되기 때문이다.

### v) 接着組成物(接着劑成分)의 分子의 크기

接着組成物의 分子量의 大小는 接着力에 相當한 영향을 주는 것이다. 즉 어느 適當한 範圍에 있는 分子量의 Polymer 를 使用하는 쪽이 좋기 때문이다.

分子量이 너무 크면 接着層內部的 凝集力이 커지고 被着體와의 凝集力이 적어지는 것이다. 反對로 너무 작으면 接着層內部的 凝集力이 적어져 接着劑로서의



強度가 나오지 못하게 된다. 最適分子량의 標準을 <표 2>에 나타낸다.

樹脂의 種類	最適重合度範圍
Polyvinyl acetate	60~200
Polyvinyl chloride와 vinyl acetate 共重合體	100~150
Polyethyl acrylate	80~150
Polyisobutylene	50~150
Polyamide	50~150
Chlorinated rubber	125 (G. P. S.)
Nitrocellulose	150~300
Polyvinylbutylate	800 前後

熱可塑性樹脂에 있어서는 最適重合度的 것을 使用하는 方法以外에 低重合度の Polymer 와 高重合度の Polymer 를 適量混合하고 그의 重合度の 算出平均이 最適重合도가 되도록 함으로서 單獨重合度の 것만을 使用하는 것보다 좋은 結果를 가져오는 경우가 있다.

接着組成物中에 充填劑 또는 可塑劑를 使用하는 경우에는 接着力の 向上을 圖謀할 수 있는 것이다.

#### a) 充填劑를 配合하는 경우

接着層內에 充填劑를 均一히 分散시키는 경우는 組織內部的 分子의 疎密을 均質化하여 發生되는 內部歪의 集中을 防止할 수 있는 것이다.

또한 充填劑를 配合시킴으로서 熱膨脹係數가 低下됨으로 熱時的 歪의 發生을 防止시킬 수 있다. 特히 接着組成物의 重合도가 높고 極성이 높은 臍弱한 分子物인 경우는 局部的으로 分子가 集中되어 內部歪가 發生되기 쉬우므로 充填劑를 混合使用하면 効果의이다.

그러나 分子運動이 比較的 自由로운 彈性體가 되는 고무系의 接着劑의 경우는 外部로부터 오는 歪의 힘을 均一히 分散시킴과 同時에 內部歪의 힘의 集中도 緩和될 수 있는 것이므로 比較的 安定한 接着層을 形成하는 것이다. 따라서 充填劑는 必要性을 잃게되고 오히려 이 경우 充填劑는 Polymer 의 凝集力을 妨害하게되므로 使用치 않는 것이 좋다.

充填劑를 配合하여 接着力을 向上시키는 例로서는 木材를 아교로서 接着시키는 경우가 좋은 例일 것이다.

이때 아교에 대하여 約等量의 充填劑를 添加하면 大端히 接着力이 向上되는 것이다.

그러나 이제 充填劑의 하나의 作用으로서 溶劑 Type 接着劑에 있어서 塗布乾燥時에 溶劑의 逃散되는 速度를 빠르게 하고 內部에 缺陷部가 發生되는 것을 防止

하는 作用이 있다. 이 경우 充填劑는 粒子의 어느 程度 粗大한 것을 使用하면 效果가 있는 것이다.

#### b) 可塑劑를 配合하는 경우

接着劑內에 內部歪의 發生이 쉬운 경우 또는 接着劑 分子의 運動이 어려운 경우에 可塑劑를 混合使用하여도 歪의 集中이 緩和되는 效果나 缺陷部, 缺陷部를 제거하는 效果가 된다. 또한 接着組成에 粘着性을 주는 效果도 있다. 그리고 粘着劑에는 配合하는 것이 常道로 되어 있는 것이다.

그러나 反對로 接着層의 內部凝集力을 低下시킴으로 그의 使用量에는 制限이 있다. 例로서 軟質 vinylchloride resin 同志를 P. V. C. 를 主成分으로 하는 接着劑로서 接着시키는 경우 P. V. C. 에 대하여 5~10%의 可塑劑를 添加하면 接着力을 增大시킬 수 있는 것이다.

#### vii) 接着劑의 乾燥性

溶劑를 가지는 接着劑로서 接着後 接着層內에 溶劑가 殘存되어 있는 경우에는 當然히 接着力을 低下시킴으로 氣孔이 없는 被着體를 接着시킬 때에는 될 수 있는 대로 溶劑를 逃散시킨 뒤 兩者를 配皮할 必要가 있는 것이다.

그러나 接着劑로부터 溶劑가 逃散된 뒤에는 接着組成物의 粘着性이 없어지는 경우가 있으므로 配皮시킬 때의 Timing 이 大端히 重要な 일이 된다.

또한 溶劑로서 너무 揮發이 빠른 것을 使用하면 接着劑 塗布後 表層만이 빨리 乾燥되어 表皮를 形成하는 結果 內部로부터의 溶劑의 逸散을 妨害하여 좋지 않은 것이다. 反對로 揮發성이 너무 늦은 溶劑를 使用하면 乾燥時間이 길게 될 뿐 아니라 接着層內에 溶劑가 남는 確率도 커지기 때문에 좋지 못한 것이다.

乾燥速度의 適正을 얻기 위하여는 一般的으로는 揮發이 빠른 溶劑와 늦은 溶劑를 適當히 組合시켜 2種以上의 混合溶劑를 使用하는 것이 第一 좋다.

또한 濃도가 낮은 接着劑를 2回乃至 3回 被着體 表面에 塗布시키는 것도 溶劑를 殘留시키지 않기 위한 手段이다.

接着劑의 乾燥를 빨리하기 위하여 普通 強制乾燥를 行한다. 즉 熱風을 불어주는 方法이나 赤外 Lamp 를 쏘이거나 하는 方法 따위는 흐름作用工程中에 잘 採用되는 手段이다. 그렇게 함으로써 乾燥時間을 短縮시키는 同時에 接着效果를 上昇시키는 것이다.

또한 溶劑 그것이 接着後 接着層內에서 反應하여 接着組成物과 結合되어 接着을 補助케 하는 作用을 하는 것이 理想的이다. 그러나 이와 같은 例는 그리 많이 보이지 않으며 Vinyl系 化學物 單量體, Allyl alcohol 따위가 있다.