

Denka Chloroprene A-90 型에 대하여

編輯部

1. 서 론

우리나라는 오는 1976 년을 上位中進國으로 待望의 工業立國을 눈앞에 두고 그 위에 非常事態가 宣言됨에 따라 더욱더 모든 工業은 大工業化되어야하며 各種 工業製品의 量産化를 이룩하려면 同質 或은 異質의 두가지 材料를 接合시키는 方法으로는 다음과 같은 方法을 생각할 수 있을 것이다.

즉 構造材料, 機械 및 機器에서는 Revet 나 나사조임 또는 熔接마위가 利用되거나 그렇지 않으면 布靴 구두 및 被服마위들과 같이 裁縫일 마위를 活用하지 않으면 아니되는 것이다.

過去 이러한 方法은 여러가지 商品의 製造工程을 複雜하게하며 아울러 作業上에서 여러가지 難點을 同伴케 되므로 萬一 所謂 接着劑라는 便利한 藥品이 있으면 以上の 接合法의 目的을 達成하게 되고 工程도 宜當히 簡單化가 이루어져 所望의 大工業化는 勿論 量産體制化가 短時日內에 이루어져 接着劑가 가지는 使命感은 時宜에 適切한 問題라 생각되오며 그의 가지는 意義 또한 크다.

그렇다면 특히 고무工業에 있어서는 고무를 中心으로하여 接着劑에 의한 고무와 고무以外的 폭넓은 材料를 接合시키어 한 製品으로 하는 경우가 許多하다.

이제 그 實例를 들어보면 고무 Tire, 고무 Hose 및 고무 Belt 의 製造, 布靴 및 雨衣製造와 같이 纖維와의 接着, 製紙 Roll 및 搗精 Roll 의 製造마위와 같은 고무와 金屬과의 接着, 橡高우靴類 및 고무板마위와 같은 고무와 고무와의 接着, Vinyl 靴 製造와 같은 고무와 Vinyl 와의 接着 및 구두 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 他工業에서는 찾아 볼 수 없는 點이라 아니할 수 없을 것이다. 그리하여 最近에는 接着劑로서 使用할 수 있는 素材가 꾸리를 묻고 開發되고 接着技術도 接着劑의 品質로 高度의 것이 續續 나타나고 있는 實情이므로 이를 紹介코자 하는 바입니다.

다. 즉 Denka Chloroprene 은 Chloroprene 고무의 一種으로서 이미 Chloroprene 은 신속한 結晶化가 그 代表的인 特性이나 優秀한 老化防止性과 優秀한 性質을 가지고 있으며 특히 接着劑로서는 넓은 用途를 가지고 있다는 것은 널리 알려져 있는 事實이다.

특히 Denka Chloroprene 이 접착제의 원료로 쓰일 때의 特性은 아래와 같다.

1. 原料 polymer 로서 安定한 便이며 저장중에 되폐되지 않는다.
 2. 저림한 용제에도 용해가 되며 또한 그 溶液은 安定하다.
 3. 乾燥된 film 은 安定하며 tackiness 는 溶劑나 熱에 依하여 복구된다.
 4. 표 1 에서 보는 바와 같이 優秀한 結合力과 熱 및 化學的 抵抗性이 크다.
 5. 用途가 넓다. 특히 産業部分에는 매우 有用하다
- 표 2 에는 各種 結合表面에 接着되는 Denka Chloroprene 의 性質과 他 polymer 의 性質과를 比較하여 보았다.

Denka Chloroprene 은 現在 結晶性이 큰 A-90 型 등을 포함하여 4 가지 型이 있다. A-90 型은 他型에 比하여 고무分子가 接着皮膜내의 溶媒가 휘발함과 同時에 結晶으로 變하여 比較的 初期接着이 豊富하고, 接着後의 強度(凝集力)가 크다.

Chloroprene 接着劑는 표 2 에 나타난 바와 같이 多目的의 用 接着劑이며 특히 金屬, 고무, vinyl chloride 등과 接着시킬때에는 더욱 効果的이다. Denka Chloroprene 의 産業的인 應用面中 몇 가지 例를 들면 아래와 같다.

1. 신발공업 : 창(底部)의 일시적 혹은 영구적인 접착 신발의 장식용 부착물의 接着
2. 自動車工業 : 自動車用 창틀마개와 창유리 接合用, Gasket 의 接合用, 下塗用 接着劑
3. 가구공업 : 배니아合板, 책상表面에 附着시킬 박관의 附着 거품모양의 장식부착, 木製 및 鐵製가구의 製造 및 수선
4. 建築工業 : Tile 과 마루附着用 物質의 接着, 防水

표 1. 各種 接着劑의 性能比較

Product	Flexibility	Strength	Plasticity deformation resistance	Resistance to acids	Resistance to heat	Resistance to water	Resistance to solvents
Chloroprene Rubber	○	◎	◎	○	●	○	○
Natural Rubber	◎	○	△	△	△	○	×
Reclaimed Rubber	○	○	△	△	△	○	×
SBR	△	△	△	△	△	◎	×
NBR	△	○	○	○	◎	○	●
Butyl Rubber Polybutene	△	△	×	●	×	○	×
Thiokol	×	×	×	●	×	○	◎

註 ◎ : Excellent ○ : Good ● : Fair △ : Passing × : Poor

표 2. 接着用 Polymer의 接着性質

Adhesive Bonding Surface	고 무			熱 粘 性 樹 脂						熱 可 塑 性 樹 脂			
	NR	CR NBR	Chlorinated rubber	PVC	Vinyl acetate Copolymer	Vinyl acetate Resin	Acrylic Resin	Methyl methacrylate Resin	Nitro Cellulose	Epoxy Resin	Poly urethane	Phenolic Resin	Urea Melamine Resin
Phenolic Resin	1	1-2	1-2	1	1	1-2	1-2	1-2	0-1	3	3	1-2	1-2
Amino Resin	1	1-2	1-2	1	1-2	1-2	1-2	1-2	1	3	3	1-2	1-2
PVC(硬質)	0-1	2-3	2	2-3	2-3	0	1-2	2	0	0-1	2-3	0	0
PVC(軟質)	0	2	1-2	2	2	0	1-2	1-2	0	0	2-3	0	0
Polystyrene Resin	0-1	1	0-1	0	0	0	2-3	2-3	0	0-1	0-1	0-1	0
Methacrylic Resin	0-1	1	2	2-3	2-3	2-3	3	3	2-3	2	2	2	1-2
Cellulose acetate	0	1-2	0	0-1	1-2	2-3	1-2	1-2	0-1	1	1-2	0-1	0-1
Nylon	0	1	0	0	0	0-2	1	0-1	0-1	0-2	1-2	1	1
Cellophane	0	1-2	0	0	0	0-2	1	0-1	0	0-2	2	1-2	1-2
Polyethylene	1	1	0	0	0	0	0-1	1	0	0	0-1	0-1	0
Rubber	2-3	2-3	1	0	0	0	1-2	0-1	0-1	0-1	2-3	0-1	0
Metals	1-2	1-3	1-2	1-2	1-2	1-2	2-3	1-3	1-2	2-3	3	1-3	1-2
Glass Porcelain	0-1	1-2	0-1	0-1	0-1	0-2	1-2	1-2	0-1	3	3	1-2	1-2

接着性質 : 3: Excellent, 2: Good, 1: Fair, 0: Poor (Handbook of Bonding Techniques, p.13)

用 Tile 의 concrete 의 附着력의 木材附着

5. 기타 防水用 Cement 의 附着, 덴트, 우비, 우산 등 各種 附着物의 結合.

이상과 같이 Denka Chloroprene 은 접착제로서의 用途는 매우 넓은 것이다. 특히 Denka chloroprene 중의 한 種類인 A-90 型에 對하여 論하여 보자.

2. 溶劑型接着劑로서의 Denka Chloroprene

溶劑型接着劑로 使用되는 Chloroprene 은 4가지의 種類가 있는데 그들 각각은 서로 特有的 性質을 가지고 있어 用途에 만족스러운 原料 polymer 를 선택하는데 필요한 기준이 된다. 結晶化速度, 溶液의 粘度, 粘着性的 持續期間 등 여러가지의 性質은 chloroprene 을

單獨 혹은 blending 하여 使用하느냐에 따라 선택되어
진다.
기본배합표는 아래와 같다.
Denka Chloroprene 100

Antioxidant SP 2
Magnesia 4
Zinc White 5
Solvent(Toluene) 333

표 3. Denka Chloroprene 의 特性

TYPE	Mooney viscosity (ML1±4)	Crystallization rate	Solution Viscosity		Adhesive Strength (kg/cm)	Duration of tack retention (hrs)
			20% raw polymer toluene solution	Basic blend 25% toluene solution		
A-90	48±4 (MS2±2.5)	高	8000~10000	10000~15000	11	1/2—1
M-40	48±5	中	2000~3000	3000~5000	4	10—15
M-120	120±10	中	22000~26000	30000~39000	6	10—15
S-40	48±5	低	2000~3000	3000~5000	4	20—40

표 4. A-90 의 분석표

Rubber	Components	Volatile matter (%)	Ash content (%)	All chlorines (%)	Extracted Substances (%)		
					Methanol	Acetone	ETA*
A-90		0.25	0.19	37.2	5.96	4.66	3.83

*ETA: Ethanol Toluene Azeotropic liquid.

3. Denka Chloroprene A-90 의 一般 性質

3-1. 化學的 性質

Chloroprene 의 重合體로서 比重이 1.23 이며 분석표
는 아래와 같다. (표 4)

3-2. 結晶速度

Chloroprene 은 結晶速度가 매우 큰 고무이며 용제가
증발됨에 따라 生成되는 初期接着力이 큰 것이 특징이
다.

A-90 의 結晶速度를 알기 위하여 다음과 같은 3 가지
의 方法을 택하였다.

- 1) 원료 polymer 의 硬度 변화측정.
- 2) 팽창계를 利用한 부피변화측정.
- 3) 溶解시켜 一定時間 경과후에 發生되는 原料 polymer 의 응집력의 變化測定등이다.

팽창계를 利用한 實驗은 0°C 에서 實驗에 必要한 時間이 30分(혹은 完全 結晶化가 要求될 때에는 90分)
이나 M-40 型은 7.4 시간, S-40 型은 36 時間이 걸린다
그러므로 A-90 型을 實驗하는데 필요한 時間이 極히

짧음으로 測定하기에는 곤란하다.

溫度를 20°C 로 상승시키면 M-40 型和 S-40 型은 結
晶化가 되지 않거나 極히 미세한 흔적만 남기는 반면
A-90 型은 1 時間이 要한다. 이것으로서 A-90 型의 結
晶化경향이 매우 민감하다는 것을 알게 되었다.

참고로 Denka Chloroprene 과 다른 Chloroprene ma-
ker사이의 원료 polymer 의 硬度의 變化和 원료 polymer
溶液(다른 配合藥品의 添加없이 原料 polymer 는 單獨
으로 toluene 에 溶解해시킨다)의 응집력의 變化에 따른
比較를 하였다.

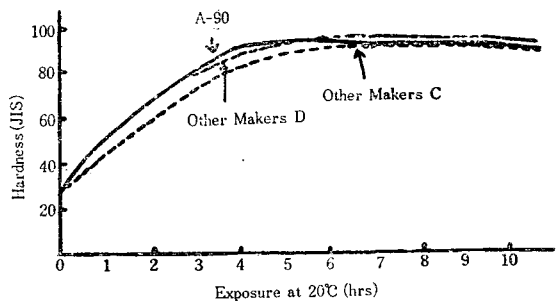


그림 1. 原料 polymer 의 硬度의 變化

i) 원료 polymer의 硬度的 變化

25°C에서 원료 polymer의 硬度的 變化를 測定하였다. 원료 polymer는 表面溫度가 50°C인 roll을 通過시키고 一夜 冷壓시키어 15分 동안 70°C에서 decrystallize시켰다. 그 결과는 그림 1에 나타나 있다.

ii) 20% 原料 polymer 溶液의 接着力

Denka Chloroprene의 높은 結晶性으로 인한 最初의 接着力이 큰 이유, 특히 結晶性이 큰 고무 接着劑인 A-90 型의 最初의 接着力이 큰 이유는 뒤에도 설명하겠지만 凝集力에 큰 영향을 끼친다.

다른 배합약품을 포함하지 않고 제조된 Denka Chloroprene A-90 型의 20% toluene 溶液의 固有凝集力(다른 말로 하면 接着力)을 他 Chloroprene 고무에 比較하여 그림 2에 나타냈다.

試驗條件을 均一化하기 위하여 10個의 canvas에 試驗溶液을 바르고 70°C에서 15分間 decrystallize시킨 試片을 溶液시킨 다음 室溫(23~25°C)에서 接着力을 測定하였다. 이 實驗의 結果로부터 凝集力은 3~5時間 사이에 가장 크며 接着力은 最高值에 가까운게 確實해졌다. 같은 時間에 接合된 canvas를 分離시켰을때, 1~3時間 사이에 고무판들이 갈라지는 境界선이 생겼고(凝

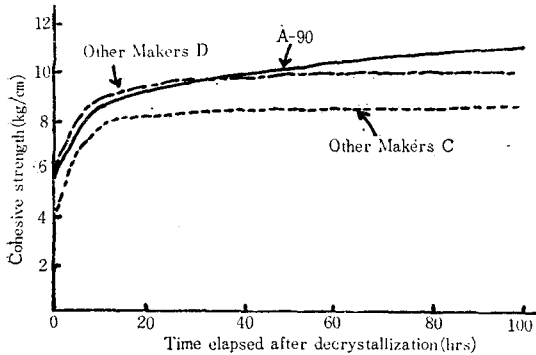


그림 2. 時間-凝集力 curve

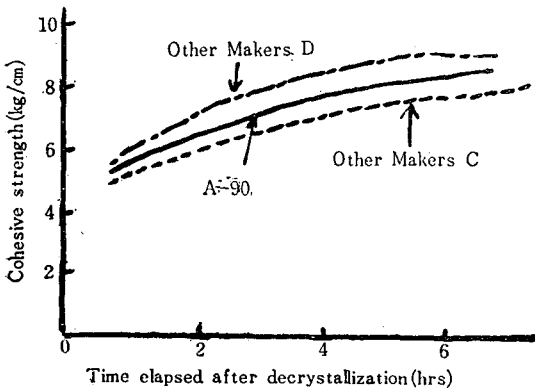


그림 3. 時間-凝集力 curve

集力의 파괴로 인한 것), canvas로 부터 고무판이 떨어지는 것은(接着力의 파괴로 인한 것) 고무의 凝集力이 最高點에 도달하였다는 것을 말한다.

그림 3에는 그 결과를 나타내었으며 접착판의 두께는 0.20~0.25mm 사이이다.

3-3. 原料 polymer의 老化로 인한 變化

대체적으로 고무는 長期間 저장후 使用되며 이 기간 동안 品質이 低下되나 Denka Chloroprene은 9個月間 저장하여도 品質에는 별 變化가 없었다. 저장중의 品質低下는 分子 chain間的 파괴와 架橋의 形成으로 인한 것으로 믿고 있다. 일반적으로 저장상태에서의 품질 저하시험은 많은 시간이 필요하며 간편한 方法으로는 공기중에서 강제로 가열하여 단 시간내에 결과를 얻는 方法을 쓴다. 그러나 熱로 인한 열화시험은 溫度가 달라진다면 즉 高溫에서의 열화시험의 결과는 항상 같지가 않다. gear type의 老化試驗器로 70°C에서 老化된 원료 polymer의 mooney viscosity와 5~30°C의 溫度에서 방지시켜 얻은 mooney viscosity의 比較를 얻었다. 또한 原料 polymer의 10% toluene 용액의 viscosity의 變化도 같은 方法으로 얻었다.

그 결과로부터 원료 polymer가 평상기온에 노출되었을 때는 變化가 거의 없으나 혹은 약간의 變化를 일으킨다는 것을 알았다. 그러나 高溫에서의 mooney 值 溶液의 viscosity 色의 變化는 현저하여 어둡고 냉소에 의 보관이 요청되었다. 색의 變化에 관해서는 원료 polymer 자체는 고려해 볼 만큼의 變化를 일으켰으나 색의 變化는 MgO나 ZnO의 첨가에 의해 방지될 수 있다. MgO나 ZnO는 老化工程下에서도 색의 變化를 완전히 防止하는 能力을 가진 試藥이라도 실제로 있어서는 색의 變化는 훨씬 크기 때문이다.

3-4. 溶液의 老化에 따르는 變化

앞에서도 말했듯이 原料 polymer를 평상기온에 노출시켰을때 物性이 그리 變化하지 않는다는 것을 알았다

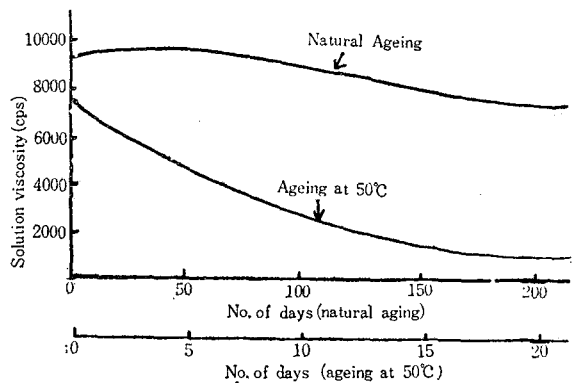


그림 5. 20% 原料 polymer 용액의 안정성

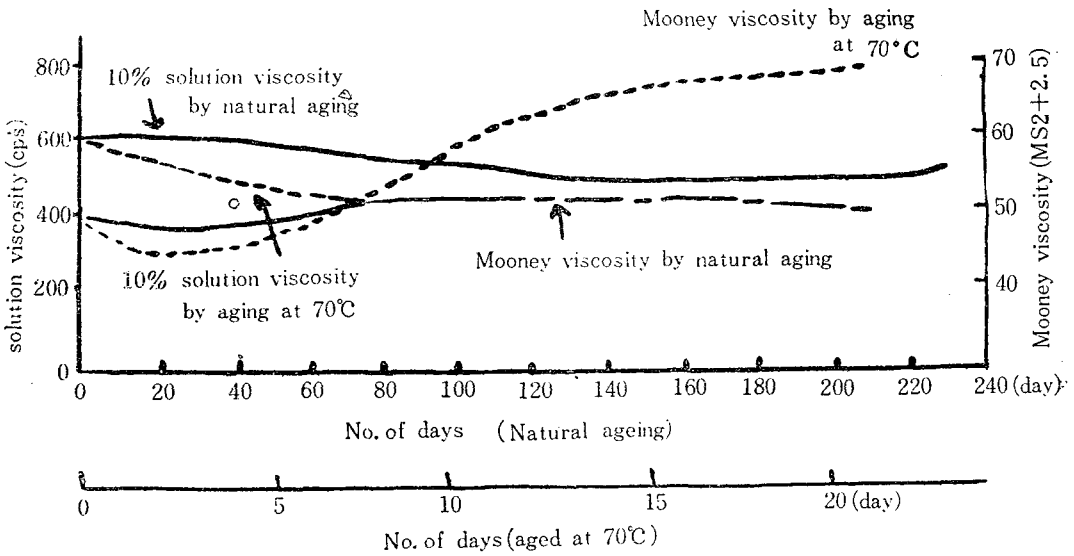


그림 4. 原料 polymer 의 老化로 인한 viscosity 의 變化

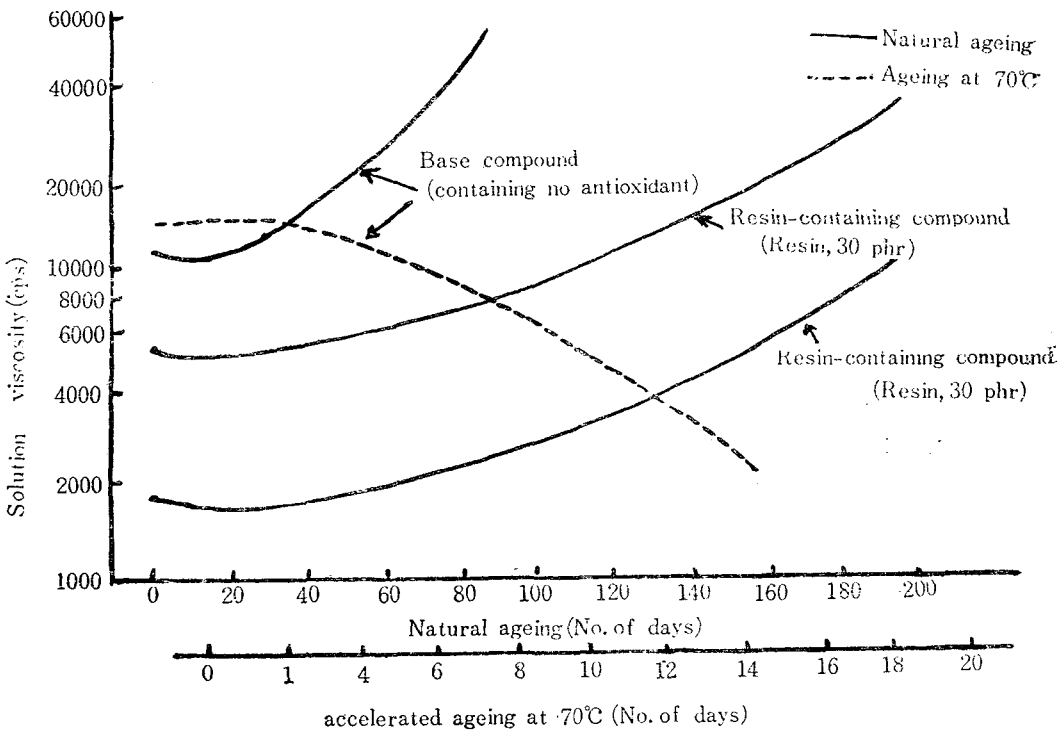


그림 6. 配合된 물의 粘度變化

그러나 溶液으로 만들었을때의 열화작용의 저하가 약간 달라진다. resin 이 포함된 toluene 에 용해시킨 純 고무配合物과 첫 내림한 고무를 室溫에 방치되었을 때와 老化를 促進시킨 것에 의해 얻어진 Data 를 아래에 표시하였다.

50°C에서 10분간 첫내림 roll 작업을 거친 原料 polymer 를 toluene 에 溶解시켜 20%溶液을 만든 것을 室溫과 50°±1°C에서 노출시켜 얻은 결과가 그림 5에 나타나 있다. 평온에서 200 일을 방치한 후 용액 viscosity 는 50°C에 있어서는 10,000 cps에서 8,000 cps로 극소량 감소되며 용액 viscosity 는 시험중 첫단계에서 급격히 저하된다.

그림 6에는 이것을 더욱 더 자세히 나타내었다. 그림 2와 3에 나타낸 바와 같이 原料 polymer 溶液은 상온에서는 接着力을 유지하므로 이러한 條件에 맞게 應用하여 使用할 수 있는 접착제가 된다. 그러나 Chlor-

oprene rubber film 의 우수한 老化性質을 발휘하기 위하여 또한 다양한 용도에 적합한 성능을 발휘하기 위하여는 Chloroprene 을 blending 하여 使用한다. 그림 6에는 blended Chloroprene rubber cement 의 안정도 시험의 결과를 나타내었다. 70°C에서 老化시킬 목적으로 antioxidant 를 함유치 않는 25% toluene 용액의 기본배합을 사용하였을때의 용액 viscosity 를 그림 6에 나타내었다.

바꿔말하면 原料 polymer 용액과는 달리, 용액 viscosity 는 상온노화에서는 점진적으로 증가하며 cross linking 반응이 우세하다는 것을 보여주었다. 그러나 ordinary heat-reactive phenolic resin 을 첨가했을때의 cement 의 viscosity stability 는 매우 우수하다. CKR-1634 resin 을 첨가했을때 compounded cement 의 時間-Solution viscosity 변화를 그림 6에 나타내었다.

위와같은 配合된 풀의 배합은 아래와 같다.

표 5. 各種 配合

Blend	Basic compound (W/O Antioxidant)	Resin compound (Resin 30phr)	Resin compound (Resin 60phr)
Denka Chloroprene A-90	100	100	100
Antioxidant SP	—	2	2
Magnesia	4	8	8
Zinc oxide	5	5	5
CKR-1634	—	30	60
Toluene	327	435	525
Concentration of Solids content	25%	25%	25%

4. 溶劑型 접착제로서의 Denka Chloroprene 고무의 配合

4-1. 표준기본배합

유기용매에 Denka Chloroprene 을 溶解시켜 만든 접착제는 結晶性으로 인한 凝集力으로부터 얻어지는 強力한 接着力을 利用한 것이다. (그림 2와 3을 참고)

그러나 안정된 接着力으로 다양한 용도와 조작方法을 얻기위하여는 여러가지의 배합약품이 필요하다. 즉 resin, 충전제, 연화제, 노방제 그리고 안료 또한 적당한 용제의 선택등을 말한다.

老化和 熱에 강한 接着力을 얻기 위하여 ZnO 나 MgO 등의 부가가 필요하다. ZnO 나 MgO 를 함유하는 接着 film 은실온에서 서서히 黃化시키면 강인한 접착력을 가지게 된다. 간단한 기본배합표는 다음과 같다.

표 6. 기 본 배 합

배 합 약 품	증량에 따른 배합비
Denka Chloroprene	100
Antioxidant	2
Magnesia	4
Zinc Oxide	5
용 제	필요한 대로

큰 접착능력과 속도를 가진 A-90 형은 일반적으로 원료 polymer 로 사용되거나 접착의 응용에 따라 다르기도 하다. 즉 실온에서 tack retention 의 유지나 softness 가 필요할때에는 M-40 형, M-120 형이나, S-40 형등이 단독으로 혹은 A-90 형과 blending 되어 사용된다. 他 物質과의 배합으로 인하여 얻어지는 효과를 알아보기로 하자.

4-2. Resin

Chloroprene 接着劑는 대개 resin 과 배합되어 있으며

resin 을 함유하는 큰 이유는 다음 항목과 같이 접착제로서의 우수한 성능을 발휘하기 때문이다.

- (a) 粘着性的 持續期間의 유지연장
- (b) 特殊表面과의 結合力的 改善
- (c) 接착제의 열에 대한 저항성의 向上등이다.

phenolic resin CKR-1634 를 선택하여 흔히 사용하는 理由는 resin 의 結合이 배합물중에서 얻어지는 접착제의 性질변화를 표 7 에 나타내었다.

표 7. Resin 의 結合으로 이루어지는 물리적 性질 의 변화

		기본혼합	CKR-16 34 30phr	CKR-16 34 60phr
배 합 물	A-90 型	100	100	100
	Antioxidant SP	2	2	2
	MgO	4	8	8
	ZnO	5	5	5
	CKR-1634	0	30	60
	Toluene	333	435	525
용액 Viscosity(cps, 25°C)		12,700	6,200	2,100
結晶生成後 4시간 후의 粘着力(kg/cm)		5.0	9.0	10.3
結晶生成後 24시간 후의 粘着力(kg/cm)		11.6	12.8	13.1
Tack retention (hrs)		1/2—1	2—3	3—4
60°C에서의 粘着力(kg/cm)		2.2	4.5	7.2
유리표면에 대한 粘着力(kg/cm)		1	12	—
Aluminium 표면에 대한 粘着力(kg/cm)		1	9	—

더 나아가서 heat reactive phenolic resin 을 첨가하여 얻어지는 이점을 나열하면 (1) 용액 viscosity 의 안정성증가 (그림 6 참조) (2) 상온老化에서 발생하는 소량의 열화수소개스가 흡수됨 (3) 尾와 尾와의 結合 (4) 접착제의 변색저하 등이다. 그러므로 Chloroprene 을 주 원료로하는 접착제에는 Solvent type 접착제에는 resin 이 가장 중요한 改善劑이다. 가장 적당한 혼합량은 30~60 phr 이다. Denka Chloroprene 과 resin 을 배합하면 더욱 더 우수한 性질이 개발된다. 사용되는 phenolic resin 을 열거하면 아래와 같다.

- CKR-1282, CKR-5360 (Bakelite Corp)
- SP-126, SP-134 (Sokhenectady Varnish Co)
- Hitanol-2180 (Hitachi Kako)
- Super Beckacite 1001 과 1050, Varcum 921 과 OD-F-123(Nippon Reich Hold)

4-3. Fillers

충진제는 접착제의 가격을 인하시키기 위하여 사용되는 extender 이다. 충진제는 고무의 응집력을 저하시키며, 극성은 완화시키며 일반적으로 최초의 접착력과 내부 접착력과 용액의 Viscosity 를 저하시킨다. 다른 의미로는 접착제의 粘着性維持를 방조한다. 일반적으로 사용되는 충진제로는 clay(진흙), CaCO₃, Carbon black, 칠진된 Si, 그리고 CaSiO₂ 등이다.

충진제에 대한 실험의 결과는 표 8 에 나타내었다.

표 8. 各種 Filler 의 효과

배 합 약 품	기 본 혼합	Silene EF10	Silene EF20	Dexi-clay 20	Light Ca-Carbonate 20
A-90 型	100	←	←	←	←
Antioxidant SP	2	←	←	←	←
MgO	4	←	←	←	←
ZnO	5	←	←	←	←
Silene EF	0	10	20	0	0
Dexi-clay	0	←	←	202	0
Light Ca COS SG	0	←	←	←	20
Toluene	333	363	393	←	←
항 목 별 測定					
용액 Viscosity(CPS)	12,500	3,200	4,300	4,400	4,800
結晶生成後 24시간 후의 粘着力(kg/cm)	11.0	8.6	8.5	11.0	10.5
Tack retention(hr)	1/2	11	2	1	1/2

4-4. 黃化劑

이미 기술한 바와 같이 Denka Chloroprene A-90 型의 結晶性的 結果 常溫에서도 粘着力을 나타내며 黃化의 必要性이 없으나 50°C 나 그 以上の 溫度에서는 고무 그 자체의 粘着 film 의 接着力은 decrystallization 으로 인하여 0 에 가깝다. MgO 나 ZnO 와 같은 금속화합물이 첨가되었을때에는 특히 용액형태에서도 viscosity 의 증가로 그림 6 에 나타난 것과 같이 접착적으로 굳어 버린다. film 상태로 변하였을 때에는 상온에서도 점진적으로 굳어 버리며 열저항성이 커진다. (고온에서의 粘着力), 말할 필요도 없이 황화온도를 높이면 황화속도도 그만큼 빨라진다.

i) 熱에 依한 黃化

황화시간의 단축과 좋은 접착력을 얻을 수 있는 촉진제를 사용할때 보다도 상온에서의 접착용액의 viscosity 가 매우 안정하므로 熱에 의한 黃化에서는 Thiocarbanilide(例 Nocceler-C)가 유용한 것이다.

Thiocarbanilide 는 Methyl Ethyl Ketone 에 녹여 용액형태로 사용된다.

사용량은 접착제의 수명과 사용목적에 따라 선택된다.

ii) 상온황화가 요구될때

상온황화에 필요한 황화제로는

a) n-Butyraldehyde와 Aniline(Nocceler-8)과 red lead와 같은 반응성시약

b) Isocyanates

c) Accelerator-22 또는 MgO 나 ZnO를 포함한 促進劑等이다.

促進劑等이다.

그러나 이러한 황화제를 사용함으로써 시간의 단축이 현저하므로 사용하기 적절이나 접착제를 두가지의 용액으로 만들기 적절에 促進劑는 반드시 첨가하여야 한다.

A90에 Accelerator-22을 사용하지 않고 황화시켰을 때를 표 9에 나타낸다.

표 9. A-90은 Accelerator-22로서 黃化된다.

배합		W/O Accelerator-22			Accelerator-22 0.5 phr		
A-90		100			—		
MgO		4			—		
ZnO		5			0.5		
Accelerator-22		0			—		
測定項目							
배합물 Mooney		24			30		
배합물 Scorch(min)		27			9		
黃化時間(153°C×min)		5	10	20	5	10	20
Modulus	300	6	9	11	12	15	17
at(kg/cm ²)	600	20	31	45	53	79	102
扯斷力(kg/cm ²)		153	176	216	299	289	285
伸張率(%)		1260	1130	1090	1070	900	820
硬度(JIS)		54	54	53	46	48	50

4-5 老化防止劑

老防劑는 필요치 않는 경우조차도 사용하는 것이 좋다.

최상의 老防劑는 Anti-age D와 PA 등이다. 그러나 이것들은 오염의 원인이 되어 변색의 근원이 된다.

그러므로 유효한 2246이나 SP 등을 사용하면 이러한 현상이 일어나지 않는다. 그리고 가장 적당한 배합량은 2 phr이다.

4-6 軟化劑

軟化劑는 저온에서도 접착 film이 유연성을 가지게 하기 위하여 주로 사용된다.

연화제를 사용하면 접착제의 凝集力에 역작용을 하기 때문에 용액 viscosity나 최초 혹은 최후의 결합력의 저하는 불가피한 것이다. 그러므로 DBP, TCP나 DOS 등 용액형태의 연화제를 가능한 한 적게 사용하는 동시에 Chloroprene 고무의 배합을 다르게 할 필요가 있다.

4-7 顔料

一般的으로 고무제품에 있어서는 Chloroprene 고무의

착색에 이용되는 안료는 무기물질이나 유기물질등이다 phtyelocyanine blue와 같은 결정성안료의 결정들은 benzol이나 Acetone과 같은 용제에서 성장되어 변색의 원인이되며 혹은 색조의 강도를 열화시키는 원인이 되기 때문에 충분한 주의가 필요하다.

4-8 溶劑

i) 溶劑에 대한 Denka Chloroprene의 용해도 형의 구애없이 Denka Chloroprene은 toluene과 benzene과 같은 방향족용제나 四鹽化炭素와 같은 탄화수소나 methyl ethyl Ketone과 같은 keton型용제에 첫내림공정을 거치지 않아도 용해가 잘된다.

Denka Chloroprene의 용해도는 Hexane과 같은 aliphatic 炭化水素를 적당한 량 혼합하면 더욱 증가된다.

또한 methyl acetate와 ethyl acetate등에는 일부분 용해된다.

더군다나 다른 polymer의 용액을 만들 경우에는 두개 혹은 그 이상의 용제를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 더 큰 성과를 얻을 수 있다.

예를들면 Acetone 과 Hexane 의 경우 단독으로 사용하면 Chloroprene 은 용해되지 않으나 30~60 의 비율로 Hexane 에 Acetone 을 혼합시키면 Chloroprene 은 용해된다.

ii) 溶劑의 選擇

용제의 선택에 대하여는 증발속도, 용액의 Viscosity 저온에서의 빙점과 비록 작은 비율이지만 粘着性的 持續期間과 같은 接着劑의 여러가지 성질에 따라야 된다

a. 증발속도

접착제는 접착될부분이 제빠른결합이 요구될 경우에는 증발이 빨리되는 용제가 필요하나 증발의 속도는 그렇게 빠른 것이 좋은 것은 아니고 Toluene 정도 것이 가장 적합한 것이다.

b. 低溫下에서의 氷點

Aliphatic 溶媒, Ketone, Ester 과 Chlorinated Solvent (방향족 용제를 포함)로 조제된 접착제에서는 방향족 용제로 조제된 접착제보다 빙점이 높다.

그러므로 저온의 기후에서는 특별한 조치가 필요하게 된다.

접착제가 저온으로 인하여 응고나 되었을때에는 실온으로 변화시켜 다시 사용할 수 있다.

iii) 溶劑의 危險度

溶劑型접착제를 사용할경우 용제의 특성과 인화성에 특별한 주의를 기울여야 한다. 참고로 용제의 최대 허용 한계점을 제시하였다. (표 10)

표 10. 溶媒의 最大許容限界點

溶 劑	許容限界 (ppm)	溶 劑	許容限界 (ppm)
Acetone	1000	Methyl chloride	500
Benzene	25	Petroleum naphtha	500
MEK	250	Perchlor ethylene	200
Carbon tetrachloride	25	Toluene	200
Hexane	500	Xylene	200
Methyl acetate	200	Trichloroethylene	200

염소의 함유량이 많은 炭化水素를 除外한 모든 용제는 인화성이 크므로 특히 화재에 조심하여야 한다.

5. 配合하는 方法

앞에서 이야기한 配合劑로 생고무에 섞내림시키고 용제에 녹이는 방법에 대하여 기술하여 보자.

5-1. Roll 作業에 의한 配合

특출한 性能을 가지는 접착제는 일반적으로 고무제품의 생산공정과 같은 방법으로 생산된다.

즉 용제를 제외한 모든 배합제를 Roll 을 거친후에

교반기를 이용하여 혼합한다.

그러나 Resin 이 배합제에 포함될때에는 Roll 작업에 지장을 주며 공정중에 어려움이 야기되므로 위와 같은 방법은 사용되지 않는다.

그러므로 Resin 을 사용할 경우에는 먼저 용제에 Resin 을 용해시킨후 나머지 약품을 그후에 넣어 혼합하게 된다.

Roll 작업이 길게되면 고무의 조각이 점점 더 작아지며 용제에는 더욱더 잘 용해되나 이로 인하여 용액의 viscosity 는 저하된다. 이는 뒤에 설명하기로 한다.

예로서 아래와 같이 배합표를 만들어 보았다.

배 합 표

Denka Chloroprene A-90	100 部
MgO	2 "
ZnO	8 "
CKR-1634	30 "
Toluene	435 "

접착제의 제조

1) 용제를 제외한 약품을 Roll 로 혼합교반하면서 용제에 혼합물을 용해시킨다.

2) Resin 과 용제를 제외한 약품을 Roll 에서 혼합하고 그후에 Resin 용액을 가해준다.

3) Resin 과 4 phr 의 MgO 를 용제에 넣어 반응시키어 나머지 약품을 Roll 로서 혼합한다음 그후 Resin 과 MgO 가 반응하고 있는 용액에 혼합물을 집어넣는다.

5-2 Slurry 配合

Ballmill 을 사용하여 건조된 약품이 용제에 제인먼저 분산되고 그뒤에 Denka Chloroprene 에 이에 결합되거나 용해시키는 방법이 있다.

이 방법은 Roll 을 사용하지 않는 이점이 있으나 약품들의 分散을 이용하는 것이 Roll 을 사용하였을 경우보다 좋다고 말할수는 없다.

약품들은 꼭 건조된것을 사용하여야 하며 分散은 내 부적인 작용이다.

5-3 其他方法

앞에 설명한 方法以外에 접착제의 응용면이나 제조 기구에 따라 5-1 과 5-2 의 방법을 조합시키어 사용하는 방법등이 있으나 그러나 주안점은 용제에 약품의 分散을 이용하는 것이다.

표 11. 풀의 제조법과 접착제의 성질

풀에제조	溶液粘度 (cps)	接着力 (kg/cm)	60°C에 있어서의接着力(kg/cm)	풀중에 층의 형
1	4,200	12.8	4.5	6個月後에도2층이 생기지 않는다
2	4,700	12.2	3.7	"
3	3,800	10.6	3.5	1個月後에 2층이 생긴다.

6. 溶液粘度的調節

폴의 성능을 최대한으로 발휘하기 위하여는 폴의 성질과 그 제조방법이 충분히 일치되어야 한다.

제조방법중에서 가장 중요한 것이 폴의 粘度的調節이다.

이 문제를 檢討하기로 하자

6-1. Roll 사용의 첫내림

원료로서 사용되는 고무가 配合되고 용제에 용해될 때에는 고무분자의 Chain은 Roll 조작에 의하여 절단된다.

그리고 용제중에 저작된 배합제가 용해되어있는 접착제가 항상 저작되지 않고 있는 배합제로서 제조되어있는 접착제보다 낮은 용액점도를 나타내는 것이다.

그리고 용액점도의 저하율은 저작에 소비되는 時間과 Roll 조작 조건에 따라 변화되는 것이다. 換言하면 저작공정에 고무는 Roll의 粉碎作用을 받기 쉬우므로 應力이 가해지는 Roll 작업조건하에서는 Roll의 攪拌強度가 증가 할수록 고무의 粘度는 더욱 더 저하된다.

應力이 더해지는 Roll 작업조건하에서 용액점도와 저작시간과의 관계를 그림 7에 나타냈다. 萬一 圓形分의 含量이(이 경우에는 20%이다) 즉 濃度가 같을 지라도 용액점도는 Roll 조건의 변화에 따라 영향을 받게 되는 것이다.

이 경우에 Roll 조건은 아래와 같다.

- a) Roll 온도 25~35°C
- b) 回轉比 1.15
- c) Roll 간극 0.2mm
- d) 사용 Roll의 型 12in 2 pcs 실험용 Roll

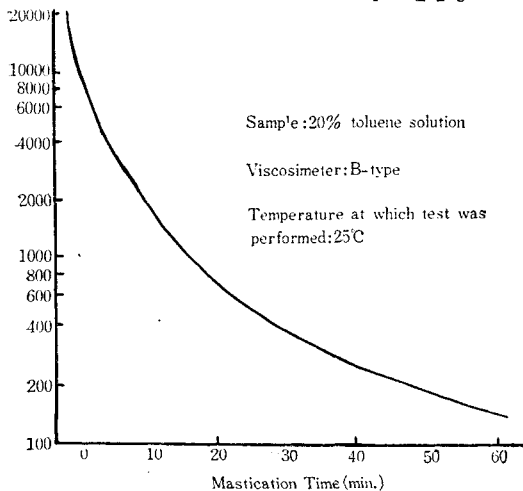


그림 7. 첫내림에 의하여 일어난는 A-90의 溶液粘度的變化

그림 7에 나타난 바와같이 A-90의 溶液粘度는 Roll 첫내림에 따라 조절할 수 있으나 같은 濃度에서 높은 粘度가 필요할 때에는 A-90의 일부분이나 또는 전부를 M-120으로 바꾸면 얻을수가 있다. 표 12에는 M-120을 원료 접착제로 쓴 25%용액(배합표는 표 6을 참조)

표 12 M-120의 基本配合물의 25%溶液粘度

配合고무(部)	Roll로서 첫내림하지 않은 고무(部)	溶液粘度(cps)
100	0	31,400
75	25	57,800
50	50	100,000以上

의 한부분을 Roll 첫 내림작업을 거치지 않고 용액된 M-120으로 바꾸었을때 얻어진 粘度를 나타내었다.

使用者가 M-120을 사용하여 Ultra high 100,000 cps나 약간 그 이하의 점도를 얻어도 좋을 경우에는 Roll 첫내림조건이하에 따라 A-90 대신 M-120형을 사용하여도 低下 Viscosity 접착제는 제조할 수 있는 것이다

그러나 M-120형은 접착력 접착성의 지속시간과 그 이와외의 물리적성질면에서 A-90형과는 차이가 난다.

그러므로 응용면에 따라서는 M-120형을 A-90형과 교체하여야 하나 A-90형 접착제의 용액점도를 증가시키는 단순한 목적으로 M-120을 사용하는 경우에는 혼합비는 위와같은 물리적 성질을 고려한 후 결정하여야 한다.

더군다나 A-90형에 대하여는 Mooney 粘度(MS2+2.5) 또한 원료 Polymer의 첫 내림의 持續期間에 따라 저하되며 그림 8에 나타낸 바 있는 관계는 같은 원료 Polymer의 20% Toluene 용액의 粘度와 Mooney 粘

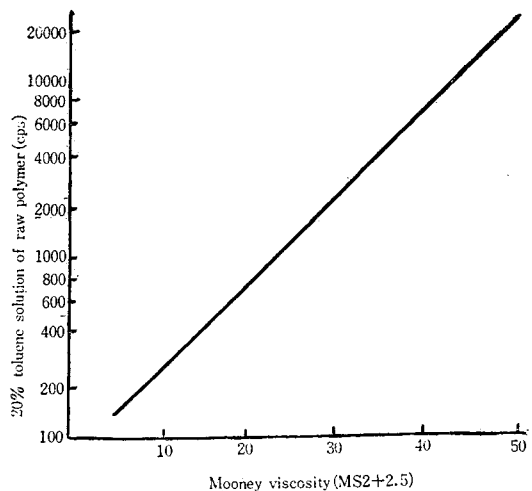


그림 8. 첫 내림뒤에 A-90 원료 Polymer의 Mooney 粘度와 20% Toluene 溶液의 溶液粘度

도의 관계에 대해서도 말한 것이다. 혼합시간과 Mooney 粘度는 동일한 경향이 있다는 것을 발견하였다.

그러므로 Mooney 粘度를 측정하므로써 혼합물이 용제에 용해될때 溶液粘度가 어느 정도에 달할 것이라고도 추측할 수 있다.

표 13. 各種溶劑에 대한 A-90 基本配合物의 20g/100cc 溶液粘度

용제 A	용 제 비			基本配合物 (표 참조) 20g/100cc 溶液粘度
	部	용 제 B	部	
Toluene	100			3,000
"	40	Cyclohexene	60	3,700
"	40	Ethyl acetate	60	2,200
"	40	Methyl acetate	60	1,100
"	40	MEK	60	2,400
"	60	Hexane	40	2,100
"	80	"	20	2,300
MEK	40	"	60	1,000
"	60	"	40	1,400
"	80	"	20	2,000
Acetone	40	"	60	1,800
"	60	"	40	1,200
MEX	100			1,400

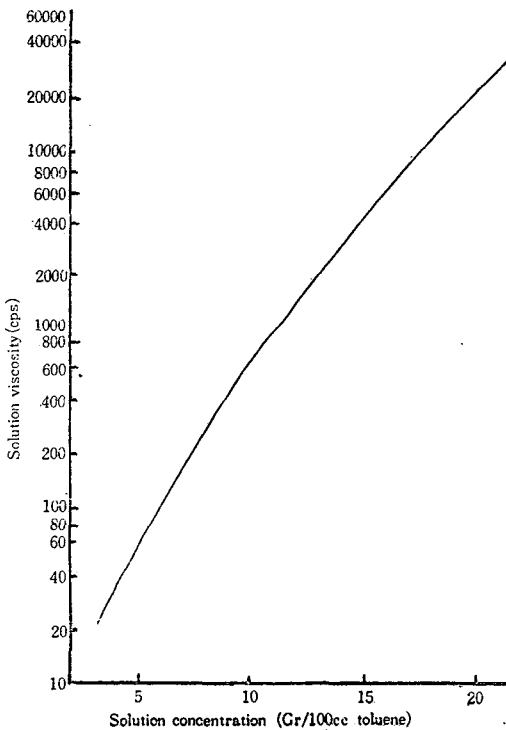


그림 9. A-90 의 溶液濃度와 溶液粘度와의 關係

6-2 용제의 선택

동일한 고무일지라도 사용되는 용제의 종류에 따라 다른 粘度가 나타난다. 전체적으로 표 13에 나타낸 바와 같이 동일한 원료를 사용할지라도 혼합용제를 사용할때보다 방향족용제를 사용하는 편이 粘度가 더욱 크다는 것을 말수있다.

(표 13은 基本配合藥品의 data를 나타내는 것이고 원료 Polymer의 동일한 적용은 아니다.)

6-3 溶液의 濃度

만약 고무용액의 농도를 변화시키면 溶液粘度도 勿論 변화된다.

이러한 변화의 크기를 알기위한 예를 나타내면 첫내림하지 않은 A-90을 Toluene에 용해시킨후의 濃度와 粘度와의 관계를 그림 9에 나타냈다.

농도가 20%에 접근하면 농도의 2%차가 溶液粘度의 10,000centipoise에 해당된다는 것을 알게 된다.

7. 粘着性的 持續期間

접착제의 용도에 따라 粘着性的 持續期間의 長短이 필요하게 된다.

配合藥品 특히 Resin의 配合에 따라 粘着性的 持續期間이 결정된다는 것이 표 7에 나타나있다.

또한 용제의 선택에 따라 粘着性持續期間을 調整할 수도 있다.

예를들면 粘着性持續期間은 Xylene을 사용하였을 경우에는 길고 Toluene을 사용하였을 때에는 그 反對이다.

그러나 표 3에서 확실했듯이 [Denka Chloroprene의 종류에 따라 粘着性持續期間이 크게 영향을받음은 확실하다.

예로서 A-90型은 粘着性的 持續期間이 $\frac{1}{2}$ ~1시간으로 짧은데 반하여 M-40이나 M-120은 10~15시간이며 S-40은 더욱 더 길다.

그러므로 적당한 고무의 종류를 선택하므로써 粘着性持續期間을 조절함이 더욱 현명하다.

보기로서 溶液粘度의 變化나 접착력 粘着性持續期間의 變化등은 Denka Chloroprene을 원료로 한 25% toluene 溶液을 예를 들면 (표 5 참조) A-90, M-40, S-40 등을 표 14와 그림 10과 같이 Blend하면 좋다.

표 14. A-90 에 M-40 或은 S-40 을 Blend 시킬적에 일어나는 物理的變化

配 合	M-40 과 Blend					S-40 과 Blend				
	100	75	50	25	0	75	50	25	0	
Denka Chloroprene A-90	100	75	50	25	0	75	50	25	0	
" M-40	0	25	50	75	100	0	0	0	0	
" S-40	0	0	0	0	0	25	50	75	100	
Magnesia	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
Zinc white	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
Toluene	327	327	327	327	327	327	327	327	327	

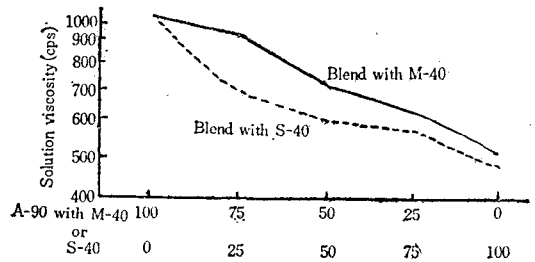
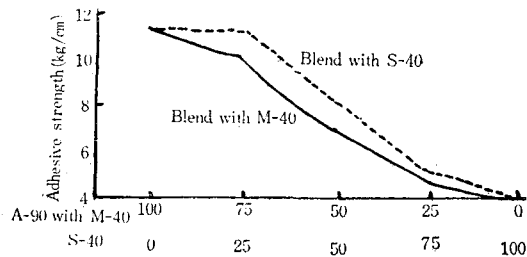
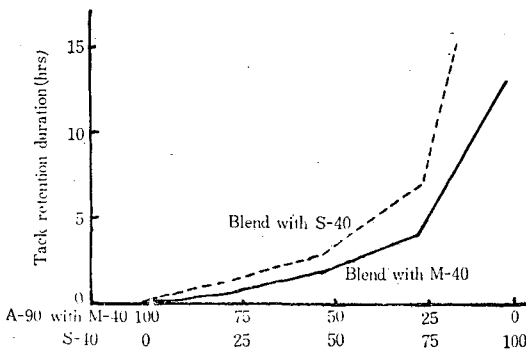
測定項目

溶 液 粘 度 (cps)	10,410	9,550	7,280	4,770	4,770	7,130	6,020	5,860	4,720
接 着 方 (kg/cm)	11.1	9.9	6.8	4.0	4.0	11.0	8.4	5.2	4.0
粘着性持續期間 (時)	0.5	1	2	13.5	13.5	1.5	3	6	30

8. 層의 形成

접착제에 평준화된 성능을 부여하기 위하여는 Chloroprene 고무는 대부분 Phenolic resin 과 혼합하여 많이 쓰인다. 그의 과정이 명백하지는 않지만 금속산화물의 침전이 생기는 원인이 되며 또한 맑은 상층의 形成이 원인이 된다.

그림 10. A-90 과 M-40 或은 S-40 을 Blend 시키어 일어나는 特殊性質의 變化



層의 원인은 (a) 접착제의 제조방법 (b) 용제를 포함한 배합약품에 기인된다.

(a) 항목은 Resin으로서 CKR-1634를 선택하여 시험하여 얻은 표 11에 결과가 나타나 있다.

그것을 설명하면 아래와 같다.

고무로서 A-90 용제로서 Toluene을 사용하고 CKR-1634 30 phr을 사용하여 만든 접착제의 경우

먼저 Resin을 용제내에서 MgO와 반응시키고 그 다음 A-90과 그 밖의 배합약품을 가하면(3의 방법) 접착제는 1개월후에 2층이 된다.

그러나 용제를 제외한 모든 配合物을 Roll로서 혼합한 다음 용제에 녹(1의 방법)이거나 或은 Resin을 먼저 용제에 용해시키고 Roll로서 석내립한 다른 배합약품을 첨가시키면(2의 방법) 층의 형성은 생기지 않는다.

더군다나 A-90형의 경우 Resin을 바꾸어서 접착제의 층의 형성을 시험하면 동일한 방법으로 접착제를 제조하여도 사용된 Resin이 다름때에는 층의 형성이 현저한 차이를 나타낸다. 이것으로 미루어 보아 층의 형성에는 정확한 Resin의 선택이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

그러므로 층의 형성을 제거하는데에는 여러가지의

方法이 있으나 MgO의 함량을 증가시키는 [것이 최상의 방법이다.

9. 試驗方法

1) 원료 Polymer의 20% toluene 용액의 溶液粘度시험.

고무: 100 gr

8 in 실험용 Roll: Roll 溫度 50±5°C

Roll 간극 1.4mm

고무를 10분간 첫내림한 후 Toluene에 용해시키어 20%용액을 제조하며 고무가 완전히 용해될 때까지 24시간 방치한 뒤 25°C에서 B-type Viscosimeter로서 측정한다.

2) Chloroprene 고무를 원료로한 25% toluene 용액의 溶液粘度시험.

8 in 실험용 Roll: Roll 溫度 50±5°C

Roll 간극 1.4mm

고무 100 g

老防劑 2

MgO 4

ZnO 5

Polychloroprene을 석내림하는 방법으로 ASTM D-15-58T와 같이 配合藥品을 석내림한다. 석내림은 15분간에 완수하여야하며 석내림이 끝난후 즉시 toluene에 용해시키어 25%wt 용액을 조제한다.

粘度는 B-type Viscosimeter로 25°C에서 측정한다.

3) 접착력시험

25×240mm의 크기의 Canvas 10개에 붓으로 시험코저하는 접착제를 칠한다. 그리고 용제가 거의 완전히 분산된 후 film 표면은 粘着性を 나타내게 된다.

이 試驗片 두장을 서로 겹치고 Hand Roll로서 加壓시킨다.

이 試料는 室溫에서 48~96시간 건조시키고 건조된 다음 70°C에서 15分間 decrystallize시킨다. 그뒤 一定期間(普通 24시간)을 室溫에서 방치하고 室溫 23~25°C에 牽引速度 200mm/min의 50 kg Shopper Tensile tester로서 剝離시키는데 필요한 최대의強力을 測定한다.

그리고 그 結果는 kg/cm로 표시한다.

4) 凝集力시험

10개의 Canvas 위의 접착력은 (3)에서 이용한方法과 똑같은 方法으로서 測定된다. 이 경우의 접착력시험은 25×70mm의 表面위에 칠하는 것이다. 一般의으로 decrystallization 뒤에 經過된 時間은 0.5시간으로부터

최후의 접착력에 도달될 때까지이다.

5) 粘着性的 持續期間시험

10개의 Canvas를 240×900mm-size로 裁斷한 다음 試驗코저하는 풀의 20% toluene 溶液을 室溫에서 5일간 건조시킨 Canvas에 붓으로 3회 칠한다.

試驗코저하는 습식상태의 풀을 1mm 두께로 같은 Canvas에 칠하고 一定한 시간 經過시킨 다음 25×240mm의 試片을 그 Canvas에서 잘라낸다.

풀을 칠한 表面끼리 붙이고 約 10 kg 程度의 重量의 것으로 冷壓시키고 그뒤 4일간을 그대로 방치한다.

그뒤 試料는 牽引速度 200mm/min인 50kg의 Shopper 시험기로서 測定한다.

粘着性的의 持續期間은 갑자기 下降될 때까지의 經過時間으로서 나타낸다.

6) 60°C에 있어서의 粘着力시험

(3)에서 利用한方法으로 만들어진 Canvas의 試片은 室溫에서 96시간 건조시킨다. 그리고 그것을 剝離시키는데 필요한 힘은 60°C에서(豫熱 10분후) 牽引速度 200mm/min의 Shopper 시험기로서 측정한다.

7) Glass 또는 Aluminium 板上에 接着力시험

試驗코저 하는 接着劑를 3회 Canvas에 붓으로 칠하여 使用한다.

Aluminium 또는 유리板의 表面을 全部 잘 닦고 풀로서 1회 처리한다. 잠시후 兩表面을 건조시키고 粘着性이 있는 사이에 서로 붙이고 Hand Roll로서 加壓시킨다.

接着力은 最大值가 일어질때까지 Cementing 한뒤 2일 걸러 23~25°C에서 張力시험기로서 측정한다.

8) 풀의 층形成시험

층의 形成은 試驗管에 시험코저하는 풀을 취하고 20~25°C의 온실에 방치하여 둠으로 관측할 수 있다.

10. 結 論

本稿는 于先 使用者를 돕기위하여 溶劑型접착제로서 의 Denka Chloroprene 고무의 여러종류 특히 A-90에 대하여 그의 성질을 설명하였고 또한 기본배합의 윤곽과 접착제의 제조방법에 대하여도 설명하였다.

한걸음 더 나아가 여기에 기재된 大部分은 研究에서 얻어진 data를 근거로하고 있으며 實用的인 目的에서 우리들이 설명하여야 할 여러가지 點이 있음을 믿으며 특히 接着劑의 영향을 미치는 인자에 대하여 充分히 開發되지 못하였음을 自認하면서 이를 打開키 위하여 試驗方法을 附記하였다.