

접착과 접착 메커니즘

유 중 선 · 이 승 희

1. 서론

동종 또는 이종의 고체에 어떤 물질을 개입시켜 이것들을 결합하는 현상을 접착이라고 하며 이러한 물질을 접착제라 하고, 접착되어지는 고체를 피착제라 한다.

최근에 연구의 주요한 영역으로 자리잡게 된 접착현상은 다양한 과학적, 기술적 분야에 관련되어 있으며, 과거의 목재공업, 식품 포장용 필름, 신발 제조공정뿐만 아니라, 비행선과 우주산업, 자동차 제조분야, 전자산업과 같은 첨단 기술분야에도 접착제를 이용한 결합이 응용되고 있는 실정이다. 따라서 접착은 단순한 '목재/목재', '플라스틱/플라스틱' 간의 접착뿐만 아니라 '금속/고분자', '고분자/무기재료', '고분자/고분자' 등의 다양한 소재영역까지 응용되게 되었고 최근에는 일차적으로 요구되는 접착강도 외에도 내열성, 절연성, 난연성 및 전도성 등 다양한 기능을 지닌 기능성 접착제도 개발되고 있다.

이와 같이 접착제는 적용분야가 광범위하고, 각 분야마다의 중요 특성이 모두 다르므로 인해 접착제의 선택 및 개발 등이 쉽지만은 않은 것이 사실이다. 또한 접착의 메커니즘에 관계된 학문 연구에 있어서 많은 어려움 중의 하나는 접착 메커니즘이 고분자 과학, 표면 및 계면에 관계된 물리화학, 재료화학, 기계공학 그리고 유변학 등의 여러 학문분야에 걸쳐 있다는 것이다. 따라서 접착에 대한 연구는 한 분야의 전문가적인 식견에 따라 서로 각기 다른 다양한 개념으로 해석될 수 있고 접착현상 또한 매우 다르게 설명될 수 있다. 이러한 접근방식은 그 동안 연구된 많은 이론적 모델로 소개되고 있는데 대표적인 것들이 다음과 같다.

- (1) 기계적 맞물림(Mechanical interlocking) 이론
- (2) 정전기 이론(Electrostatic theory)
- (3) 계면층에 관한 이론(Theory of boundary layers and interphases)
- (4) 흡착(열역학)이론(Adsorption(thermodynamic) theory)
- (5) 확산 이론(Diffusion theory)
- (6) 화학 결합 이론(Chemical bonding theory)

이러한 이론들은 실제로 접합된 물질의 특성과 결합계 내의 조건에 따라 어느 정도는 유효하다고 할 수 있는데 각 이론은 서로 대립적이거나 상호 보완적일 수 있지만 어떠한 계(system)에 적용되는가에 따라 각각의 이론의 중요성이 달라질 수 있다.

이에 지금까지 연구되어 온 접착현상을 설명하는 이론을 정리하여 접착과정시 계면에서 일어나는 미시적 또는 거시적인 현상에 대한 이해를 돕고 접착계(adhesion system)에서 나타나는 접착현상에 대하여 파악을 하고자 하였다.

2. 접착 메커니즘

2.1 기계적 맞물림(Mechanical interlocking)이론

1925년 MacBain과 Hopkins^[1]에 의해 제안된 기계적 맞물림 모델은 피착제의 표면에 있는 공극, 구멍, 요철 등에 접착제가 침투함으로써 접착강도를 발현하게 된다는 이론이다. 고무와 섬유간의 접착에 관해 연구하였던 Borroff와 Wake^[2] 등에 의해 제안된 anchoring 효과가

• 2000년 8월 24일 접수(received)
• 한국신발피혁연구소 신발연구부

가장 대표적인 예이다. 그들은 섬유의 한쪽 끝이 피착재인 고무쪽으로 판통되어 있는 현상을 제시하고 이것이 접착력이 발현되는 주요 factor라고 설명하였다.

그러나 부드러운 표면을 가진 피착재로 우수한 접착력을 낸다는 것은 이 이론(기계적 맞물림)으로 설명이 불가능한 것처럼 보였고 따라서, 이러한 어려움을 보완하기 위해 결합력 G를 측정하기 위해서는 기계적 맞물림뿐 아니라 열역학적 계면의 상호작용의 효과가 고려되어야 한다고 Gent, Schultz^{[3], [4]}와 Wake^[5] 등이 제안했다.

$$G = (\text{상수}) \times (\text{기계적 맞물림 현상에 의한 요소}) \times (\text{계면의 상호작용 요소})$$

이러한 식으로부터 고차원적인 접착의 문제를 해결하기 위해서는 피착재와 접착제에 관한 물리화학적인 표면 특성연구와 표면의 형태학(Morphology)에 관한 연구 및 개선이 병행되어야 한다는 것을 알 수 있다. 하지만 기계적 맞물림(mechanical interlocking)의 효과로 접착력을 향상시키기 위해서는 접착제가 구멍이나 공극 사이로 스며들어갈 수 있는 정도의 젖음성(wetting) 조건을 만족할 때에만 접착력의 상승

효과를 기대할 수 있다.

Packham^[6-9] 등은 피착재의 표면형태가 접착력의 강도에 중요한 역할을 하고 있다는 것을 발표했는데 특히 금속 성분의 피착재에 대한 polyethylene의 접착강도를 측정할 때 피착재 표면에 섬유형태의 oxide 표면이 거칠게 형성되게 되면 높은 접착력을 얻을 수 있다는 것을 증명한 결과를 발표하기도 하였다. 최근에는 Ward^[10-12] 등에 의해 플라즈마 처리된 polyethylene 섬유와 epoxy와의 접착력을 측정하는 연구가 진행되었는데 장시간 플라즈마를 처리함으로써 표면에 상당한 굴곡과 요철 등이 생긴 polyethylene을 사용할 경우 젖음성(wetting)이 향상되어 접착력의 상승효과를 가져올 수 있음을 입증하였다.

2.2 정전기 이론(Electrical Theory)

정전기 이론은 1948년 Deryaguin^[13-17]에 의해 처음 제안되었는데, 각각 다른 전자띠 구조를 갖는 피착재와 접착제가 존재할 때 이들의 페르미 준위(Fermi level)를 맞추기 위해 전자가 이동하게 되고 이로 인해 계면에서 전기적 이중층

표 1. 피착재의 종류에 따른 다양한 압력에서의 접착력의 비교

Gas pressure (mm Hg)	Measured peel energy (mJ/m ²)	Charge density (electrostatic units/cm ²)	Condenser discharge energy, A _c (cgs units)
<i>Pasticizeg poly(vinyl chloride) / glass in argon</i>			
760	1.8×10 ⁴	2.9×10 ³	1.8×10 ⁴
175	3.2×10 ⁴	3.0×10 ³	3.1×10 ⁴
100	4.0×10 ⁴	2.8×10 ³	4.1×10 ⁴
50	5.0×10 ⁴	2.8×10 ³	5.1×10 ⁴
<i>Natural rubber / glass in air</i>			
760	7.9×10 ⁴	8.5×10 ³	6.1×10 ⁴
100	13.2×10 ⁴	6.3×10 ³	13.6×10 ⁴
10	17.5×10 ⁴	5.6×10 ³	21.0×10 ⁴
<i>Natural rubber / steel in air</i>			
760	10.5×10 ³	2.2×10 ³	9.5×10 ³
200	15.8×10 ³	1.7×10 ³	16.9×10 ³
100	17.7×10 ³	1.8×10 ³	22.2×10 ³

(1 mJ/m² = 1 erg/cm² in cgs units)

(Electrical double layer)이 형성되게 된다는 이론을 말한다.

그는 이러한 계(system)에서의 계면파괴가 일어날 때, capacitor로서 작용하게 되는 두 물질을 분리하게 되면 분리를 위한 에너지가 필요하게 되고 결과적으로 두 물질의 접착력은 전기적 이중층의 사이에서 발생하는 정전기적 인력에 의해 생겨나게 된다고 제안하였다.

즉, 계면에서의 분리에너지 G_e 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G_e = \frac{h\epsilon_d}{8\pi} \left(\frac{\partial V_e}{\partial h} \right)^2 \quad (1)$$

- h : discharge distance
- ϵ_d : dielectric constant
- V_e : discharge potential

이 식에 의하면 접착력은 측정될 때 기체의 압력조건에 따라 변할 수 있다는 결론을 얻게 되는데 Deryaguin 등은 polyvinylchloride/유리, 천연고무/유리, 강철 등의 다양한 피착재를 이용하여 다른 압력의 아르곤 기체 또는 대기상에서의 접착력의 변화(표 1)를 검토하였다.

실제로 접착력은 기체압력에 따라 확연한 차이를 보였고 사용된 기체의 종류에 따라 위 식 (1)에서 계산된 값과 실제의 측정값 G_e 사이의 관련성을 발견하였다.

그러나 다른 학자들은 피착재와 접착제간에 형성된 에너지 장벽이 접착의 중요한 요소가 된다는 Deryaguin의 이론은 일반적인 해석이 될 수 없다고 반박하였다.

실제로 potential barrier가 존재한다고 하더라도^{[18],[19]} 그것이 접착력과 명백한 상호관계가 있는 것은 아니라고 주장하였다.

특히 von Harrach와 Chapman^[20] 등은 금,

은, 구리로 진공 증착 코팅과 유리표면을 이용한 접착실험의 결과로부터 charge 밀도에 의한 정전기적 힘의 접착력은 거의 무시될 만하다는 것을 증명하였다(표 2).

2.3 약한 계면층 이론(Theory of Weak Boundary Layers)

계면에서 접착파괴가 일어날 때 약한 계면층(Weak boundary layers)의 응집력이 어떠한가가 접착력을 결정하는 주요한 요소라고 Bikerman^[21]이 제안한 것이 WBL 이론의 시작이라 할 수 있다.

이 이론은 접착에너지 G 는 접착이 박리될 때 응집파괴가 일어나는 쪽은 피착재쪽이 아니라 약한 계면층이라는 것을 가정으로 하고 있다. Bikerman 등은 이러한 예로 피착재에는 사슬이 짧은 저분자들이나 불순물들이 존재하게 되고 이들이 표면으로 이동하게 되어 있어, 약한 계면층을 형성하게 되고 또한 파괴가 일어날 때 이들이 형성하게 된 약한 계면층이 먼저 파괴될 것이라고 주장하였다.

그러나 이러한 WBL 이론에 반박하는 두 가지 의견이 제시되었는데 그 첫 번째는 계면에서의 파괴는 매우 다양한 형태로 일어난다는 것에 대한 실험적 증거가 많이 제시되어 있다는 것과 두 번째는 비록 계면에서 응집의 파괴가 일어난다 하더라도 그것이 WBL의 존재 때문이라고는 보기 어렵다는 것이다. 또, 다른 학자들은 응집파괴가 계면에 매우 근접한 곳에서 진행될 뿐이지 결코 계면 자체에서 진행되는 것은 아니라고 주장했다.

그러나 이러한 계면의 형성에 관한 연구가 최초 접착의 연구에 주목을 끈 것은 사실이고 또한 두꺼운 계면(thick interface) 또는 계상

표 2. 유리표면 위에 진공 증착으로 접착된 금속의 정전기적 효과비교

Metal film	Work of adhesion (mJ/m ²)		Adhesive peel energy (mJ/m ²)
	Electrostatic contribution	Van der Waals contribution	
Gold	5	950	1400±300
Copper	80	400	800±200
Silver	115	800	1000±200

(interphase)이라는 개념으로까지 나타나게 되었다. 이러한 계상(intephase)은 어떠한지 간에 그 두께(수Å의 분자단위~수 μm)가 접착제와 피착제 모두에서 형성되게 된다.

많은 물리적, 물리화학적, 화학적 현상들을 이용하여 그러한 계상(intephase)형성에 대해 설명할 수 있는데 다음과 같이 요약될 수 있다.

- (1) 화학그룹의 배향 등이 계면의 자유에너지를 최소화시킨다.^[22]
- (2) 첨가제나 저분자량체가 계면쪽으로 이동한다.^[23]
- (3) 결정성 영역이 성장하게 된다.^[24]
- (4) 사물의 움직임이 감소하게 되면서 pseudo-glassy 영역이 형성되게 된다.^[25]

다성분계 재료의 경우 이러한 계상(intephase)의 존재로 인해 접착강도가 달라질 수 있다는 것도 증명된 사실이며 접착력을 분석할 때 이러한 계면의 특성을 무시해서는 안 된다. 즉 접착에 대한 완벽한 이해를 위해서는 계면에서의 이러한 boundary와 에너지의 형성을 고려해야만 한다.

2.4 흡착(열역학적) 이론(Adsorption(or Thermodynamic) Theory)

Sharpe와 Schonhorn^[26]에 의해 시작된 접착에서의 열역학적 접근은 최근에 폭 넓게 다루어지고 있는 분야 중에 하나다. 이 이론은 접착제가 피착제와 접하게 되면서 형성되게 되는 계면에서의 원자상호간 또는 분자상호간의 힘에 의해 접착부와 결합이 일어나게 된다는 것이다. 가장 일반적인 예가 van der Waals 힘이나 Lewis 산-염기 상호작용 등을 들 수 있다(표 3). 이러한 상호작용들은 대부분 접착제나 접착부의 표면 자유에너지(surface free energy)와 같은 열역학적 힘과 관계되어 있다. 일반적으로 고체-액체간의 접착에서는 충분조건은 아니지만 젖음성(wetting)이 우수한 접착을 위한 필수조건이라 볼 수 있는 것이다.

고체-액체간의 계에서 젖음성(wetting)에 대한 이론은 다음과 같이 평평한 고체표면에 고정

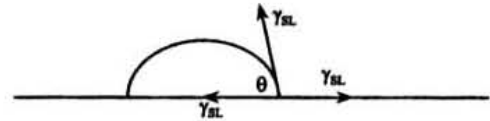


그림 1. 고체표면 위의 정지된 물방울의 접촉각 θ .

표 3. 결합의 형태와 결합 에너지

Type	Bond energy (kJ/mol)
Primary bonds	
Ionic	600-1100
Covalent	60-700
Metallic	110-350
Donor-acceptor bonds	
Bronsted acid-base interaction (i.e. up to a primary ionic bond)	Up to 1000
Lewis acid-base interaction	Up to 80
Secondary bonds	
Hydrogen bonds	
Hydrogen bonds involving fluorine	Up to 40
Hydrogen bonds excluding fluorine	10-25
Van der Waals bonds	
Permanent dipole-dipole interaction	4-20
Dipole-induced dipole interactions	Less than 2
Dispersion(London) force	0.08-40

된 물방울로서 설명될 수 있다(그림 1).

또한 접촉각에 관계된 3-상 접촉점에서의 물질에 대한 표면장력 γ 는 다음과 같이 Young의 식으로 설명될 수 있다.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \quad (2)$$

S : 고체상
L : 액체상
V : 기체상

여기서 γ_{SL} 는 피착재의 표면 자유에너지를 의미하게 되고 이 값은 진공상태에서의 고체의 표면 자유에너지 γ_S 보다도 더 작을 수 있다. 이러한 값의 차이는 고체표면으로 증기가 퍼져 나가는 압력 $\pi(\pi = \gamma_S - \gamma_{SV})$ 으로 정의될 수 있는데, 대부분의 경우에서 특히 고분자재료의 경우, π 는 무시할 수 있을 만큼 작아서 젖음성(wetting)을 분석할 때 γ_{SL} 는 γ_S 로 대신할 수 있게 된다. 접촉각이 일정값을 가질 때($\theta > 0$), 더 이상 액체가 고체표면으로 퍼져 나가지 않게 되고 반대로 $\theta = 0$ 가 되면, 액체는 완전히 고체표면을 적시게 되면서 고체표면 위를 자연스럽게 퍼져 나가게 된다. 따라서 자발적인 젖음성의 조건은 다음과 같이 된다.

$$\gamma_S \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (3)$$

또는

$$S = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \geq 0 \quad (4)$$

여기서, S는 spreading coefficient를 의미한다. 즉, 식 (4)가 젖음성의 기준이 되는 것이다.

또한 고체-액체간의 계에서 Dupre^[27]의 연구에 의하면 접촉에너지 W_{SL} 도

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}(1+\cos\theta) \quad (5)$$

로 정의되는데, 이 식은 spreading pressure를 고려하지 않은 식이다. Fowkes^[28]는 실제적인 계에서의 표면 자유에너지는 각기 다른 상호작용들의 역할의 합으로 볼 수 있다고 제안하였고, 또한 Schultz^[29] 등도 γ 는 두 가지 요소로 분류해서 보았을 때 분산력(dispersive component)과 극력(polar component)으로

나타낼 수 있다고 하였다.

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad (6)$$

이 식에서 두 번째 항의 극력 부분은 수소결합 뿐만 아니라 상호작용력 등과 같이 모든 비분산력에 상응하는 값을 나타낸다.

Fowkes^[30]는 또한 두 가지 고체에 대한 상호작용 중 분산력 부분을 계산할 때 양쪽의 표면 에너지의 분산력의 기하평균을 두 배한 값과 동일하다고 제시하였다. 따라서 분산력만을 포함하는 상호작용의 경우에 있어서 접촉에너지 W_{12} 는

$$W_{12} = 2(\gamma_1^D \gamma_2^D)^{1/2} \quad (7)$$

로 설명될 수 있다.

또한 Owens과 Wendt^[31] 그리고 그 후에 Kaelble과 Uy^[32] 등은 물질 사이의 상호작용 중에 분산력 부분도 그것들의 표면 에너지의 비분산력의 기하평균으로 나타낼 수 있음을 주장했다.

$$W_{12} = 2(\gamma_1^D \gamma_2^D)^{1/2} + 2(\gamma_1^P \gamma_2^P)^{1/2} \quad (8)$$

로 표현했다.

고체-액체계에서, 고체표면 위의 액체방울의 접촉각 θ 와 각 물질들의 표면특성과의 직접적인 관계가 식 (5)와 (8)을 통해 얻어질 수 있는데 이를 통해 미리 고체표면 위에 각기 다른 액체방울의 접촉각을 측정함으로써 접합부의 표면 에너지 γ_S^D 와 γ_S^P 를 얻을 수 있게 되는 것이다.

최근에는 Lewis 산-염기 개념과 비슷한 전자주개(electron donor)와 받게(electron acceptor)의 상호작용이 접착제와 피착재의 계면력의 주요한 원인이 된다는 연구가 나오기도 했다.

게다가 접착에 관한 열역학적 연구에서 Fowkes와 Mostafa^[33] 등은 극성 상호작용(dipole-dipole)에 의한 효과는 분산력과 산-염기 작용에 의한 효과에 비해 아주 미비하다는 것을 알아냈고, 그들은 또한 접촉에너지의 산-염기 상호작용력 W^{ab} 가 계면에서 산-염기 상호작용 형성에 관련된 엔탈피($-\Delta H^{ab}$)와 관계가 있다고 주장하였다.

$$W^{ab} = f(-\Delta H^{ab})n^{ab} \quad (9)$$

f : 엔탈피를 자유에너지로 변화시키는 factor
 n^{ab} : 단위 계면 면적당 산-염기 결합의 수,
 약 $6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$

(7)과 (9) 식으로부터 전체적인 접착일(W_{12})은

$$W_{12} = 2(\gamma_1^D \gamma_2^D)^{1/2} + f(-\Delta H^{ab})n^{ab} \quad (10)$$

로 표현될 수 있다.

이러한 흡착 이론은 고분자/유리 또는 금속과 같은 상호 확산이 고려되지 않은 계에서 잘 적용되는데 에폭시와 금속의 접착 등에서 그 예를 찾을 수 있다(그림 2).

2.5 확산 이론(Diffusion Theory)

접착에 있어서의 확산 이론은 고분자 또는 상호접합부끼리의 계면에서 거대분자들간의 상호침투에 의해 접착력이 발현되고 이렇게 되어 계면이 사라지거나 균일한 상을 형성한다는 가정에 토대를 둔다. 이러한 메커니즘은 주로

voyutskii^[34]가 제안한 이론에 기초하는데 거대 분자 사슬이나 사슬 segment가 충분히 유동성을 지니거나 서로 상용성이 좋은 경우를 의미하는데, 이것은 접합이나 용접 등과 같은 공정에서 대단히 중요하다. 따라서 만약 상호 확산현상이 일어난다고 가정하게 되면, 접착력의 세기는 접촉시간, 온도, 특성, 고분자의 분자량 등에 따라 달라지게 된다는 것을 의미한다. 실제로 이러한 요소들의 영향이 고분자-고분자 접합에서 나타나고 있다. Vasenin^[35]은 Fick의 제1법칙으로부터 확산 이론에 대한 정량적인 모델을 만들어 내었는데 단위면적당 x방향으로 확산되는 물질 w의 양을 농도구배 $\partial c/\partial x$ 와 시간 t로 다음과 같이 나타내었다.

$$\partial w = -D_f \partial_t \frac{\partial c}{\partial x} \quad (11)$$

D_f : 확산 상수

접촉시간 t_c 동안 접합부로 상호 침투되는 분자의 투과깊이를 측정하기 위해서, Vasenin은 시간에 따른 확산 상수의 변화를 $D_f t_c^\beta$ 로 나타내었고(D_f 는 고분자 사슬의 유동성을 나타내는 상수, β 는 0.5차를 의미), 따라서 투과깊이 l_p 와 계면

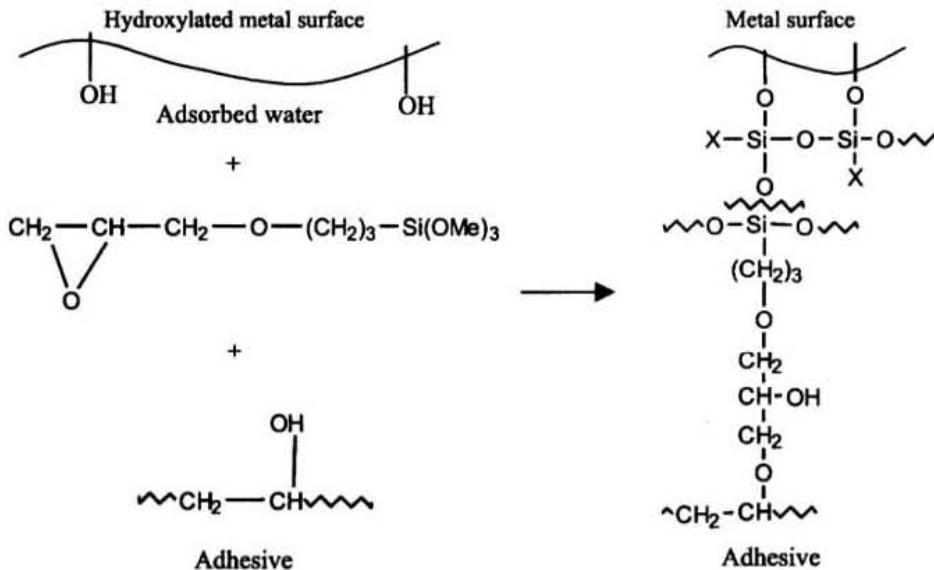


그림 2. 에폭시 접착제와 금속과의 접착시 형성되는 계면에 관한 scheme.

을 통해 움직이는 분자의 수 N_c 를 유도해 내게 되었다.

$$l_p \sim k(\pi D_d t_c^{1/2})^{1/2} \quad (12)$$

$$N_c = \left(\frac{2N_p}{M}\right) \quad (13)$$

- k : 상수
- N : 아보가드로의 수
- ρ : 고분자의 밀도
- M : 고분자의 분자량

또한 Vasenin은 접착력의 세기 G 는 접착제와 피착제 사이의 계면을 통과하는 사슬의 수와 투과깊이에 비례한다고 가정하고 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$G \sim K \left(\frac{2N_p}{M}\right)^{2/3} D_d^{1/2} t_c^{1/4} \quad (14)$$

K 는 접촉되어 있는 고분자의 분자특성에 따라 달라지는 상수

분자량이 다양한 polyisobutylene을 이용한 접착실험에서 실험적인 결과와 유도된 식이 유사하게 일치됨을 알게 되었고 특히 G 가 $t_c^{1/4}$ 와 $M^{-2/3}$ 에 거의 비례한다는 것을 밝혀 냈다(그림 3, 그림 4).

그러나 이러한 Vasenin의 이론은 접착력 테스트 동안 상쇄되어 버리는 점탄성적인 요소는 식(14)에 고려되어 있지 않다는 비평을 받기도

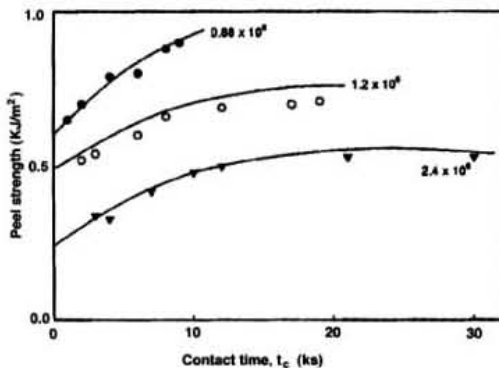


그림 3. 다양한 분자량을 갖는 Polyisobutylene을 이용한 접착력과 접촉시간과의 관계.

했지만, 그럼에도 불구하고 그는 상수 K 와 D_d 를 이론적으로 결정한 것이 아니라 실험적인 Fitting 작업으로 결정함으로써 hysteretic적인 면의 손실을 이러한 상수에 어느 정도 포함시킬 수 있었다고 하였다.

실제적으로는 상호확산 현상은 계면에서의 고분자 사슬의 열역학적인 거동으로 설명될 수 있다. 최근 사슬엉킴(entanglement)이 되어 있는 고분자의 분자 열역학적인 해석이 de Gennes에 의해 이론적으로 제안되었고 그 후 Doi와 Edwards^[36] 그리고 Greassley^[37] 등이 좀더 발전시켰다.

de Gennes는 주어진 경로를 따라 1차원적인 형태로 진행되는 확산의 움직임을 분석했으며 그는 이러한 확산의 형태가 벌레가 움직이는 것과 같다고 묘사하고, reptation이란 말로 표현했다. 이러한 reptation의 개념은 특히 healing process에서 상당히 중요하게 응용되고 있는데, Kaush 등은 미시적인 확산움직임의 모양을 거시적인 강도측정과 연관시켜 설명하기도 하였다.^[38]

고분자 자체내부에서와 healing process에서의 확산현상의 차이는 여러 학자들에 의해 연구되었는데, 특히 healing process의 경우 다음과 같은 여러 가지 factor에 의해 설명될 수 있다.

- (1) de Gennes^[39]가 제시한 계면에서 생기게 되는 연결 다리의 수
- (2) Prager와 Tirrell이 제시한 분자간 접촉이나 연결 다리의 교차밀도^[40]
- (3) Jud 등에 의해 제시된 Fick의 법칙에 따른

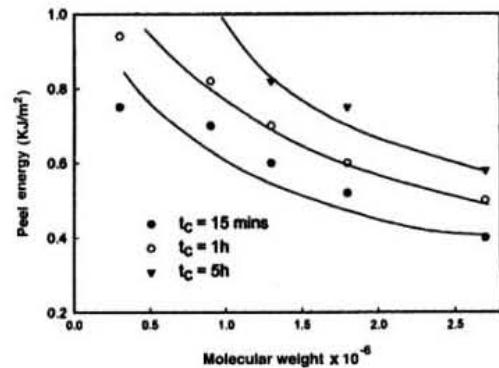


그림 4. Polyisobutylene을 이용한 접촉시간에 따른 분자량과 접착력과의 관계.

는 상호확산의 거리

(4) Kim과 Wool이 제시한 단분자의 상호투과 거리^[41]

이러한 이론들로부터 healing 동안 시간 t 와 파단에너지 G 사이의 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

$$G \sim \begin{cases} t^{1/2} M^{3/2} & \text{for (1) and (2)} \\ t^{1/2} M^1 & \text{for (3)} \\ t^{1/2} M^{1/2} & \text{for (4)} \end{cases} \quad (15)$$

위의 식에서 분자량의 차수에 약간씩 차이가 보이지만 G 는 healing time, $t^{1/2}$ 에 비례한다는 것은 모두 동일하다. 이러한 결과는 Vasenin의 모델과 대립되고 있지만, poly(methyl methacrylate) polymer를 이용한 실험에서 명백히 증명되기도 했다.

끝으로 고분자-고분자접착에서는 확산현상이 상당히 큰 영향을 미친다는 것이 밝혀졌고 이러한 거대분자 사슬의 상호 확산현상이 일어나기 위해서 고분자가 서로 충분한 상용성을 지니거나 사슬이 상당히 유동적인 경우에만 가능하다는 것도 알게 되었다.

그러나 만약 고분자가 상용성이 떨어지거나 가교되어 있거나 결정성이거나 혹은 유리전이온도 이하의 조건이라면 확산이론은 적용되지 않을 것이다

2.6 화학 결합 이론(Chemical Bonding Theory)

이것은 접착제와 피착재 계면간에 형성되는 화학 결합이 두 물질간의 접착력에 영향을 준다는 이론이다. van der Waals force 등과 같은 결합력과 다르게 이 화학 결합력은 1차 결합력으로 간주된다. 1차 또는 2차의 의미는 상호작용의 상대적인 힘이나 결합에너지의 차이로 구분하게 되는데 공유결합력은 100~1000 kJ/mol 정도 되는데 반해 van der Waals 상호작용과 수소결합에 의한 에너지는 50 kJ/mol을 넘지 않는다. 화학 결합이 생기느냐 하는 것은 접착제와 피착재간의 반응성과 깊은 관계가 있다. 1차 결합의 또 다른 형태로 이온결합과 공유결합 등을 들 수 있는데 이러한 것들에 관한 연구도 여러 문헌에

나타나 있다. 또한 계면화학 결합에서 가장 중요하게 다뤄지는 coupling agent라 불리는 접착력 증진제(adhesion promoter molecules)인데 이것은 접착제와 피착재간의 결합력을 향상시켜 주는 역할을 하게 된다. 즉 한쪽에서는 피착재와 다른 한쪽에서는 고분자와 화학적으로 반응하게 되어 계면에서 화학적으로 다리역할을 할 수 있게 된다.

가장 일반적인 접착력 증진제는 실란계열의 coupling agent^[42]이다. 이러한 것들은 주로 유리 또는 실리카 등으로 이루어진 피착재를 사용하는 경우에 가장 일반적으로 응용된다. 특히 유리 섬유로 강화된 고분자 복합체의 경우에 유용하다. 또한 이러한 실란 coupling agent는 수분 등의 외부환경에도 안정한 것으로 나타났다.

접착력의 세기 G 와 화학 결합력과 관계는 Gent와 Ahagon^[43] 등에 의해 연구되기도 했는데 그들은 유리에 polybutadiene을 결합시키는 실험에서 실란 coupling agent를 사용하여 그 효과를 검증한 바 있다. 이 실험에서는 비닐기와 에틸기로 치환된 실란 혼합물을 이용하여 유리판위를 처리함으로써 유리판 피착재와 가교된 고무 사이에 형성되는 공유결합의 표면밀도를 관찰하였다. 즉 두 물질 모두 유리표면에 실란 결합을 형성하나 더욱이 비닐 실란은 polybutadiene과 화학적으로 반응할 수 있으며 라디칼 반응도 일어나게 되지만 반대로 에틸기로 치환된 실란에서의 화학반응이 일어나지 않는다고 발표되었다. 따라서 Gent와 Ahagon은 고유접착에너지 G 는 비닐 실란의 표면에서의 농도와 선형적으로 비례한다는 것을 보여 줬다. 즉, 접착력의 세기에서 1차 결합의 중요성을 증명한 셈이다.

계면의 강도에 대한 화학 결합 효과에 대한 다른 예로 가교된 polyethylene 사이의 접착을 들 수 있다.^[44] 계면에서의 화학 결합의 수를 조절하기 위해 다음과 같은 실험이 진행되었는데 먼저 DCP(dicumylperoxide)의 분해가 일어나지 못하는 120℃ 이하에서 DCP 2%wt를 첨가한 polyethylene sheet를 만들고, 두 번째로 두 개의 sheet를 140℃에 부분 가교시킨다. 이 온도에서는 DCP가 분해되므로 가교도는 시간의 함수로 변화시킬 수 있게 된다. 끝으로 이것들을 180℃로 가열하여 가압하여 DCP를 완전 분해시켜 가교시킨다. 이렇게 하면 고분자 내부까지 균일한 물성을 갖는 피착재를 제조할 수 있다. 반

면, 계면 결합의 표면밀도도 다양하게 된다. Gent와 Ahagon^[43]의 앞선 결과와 마찬가지로 이것을 이용한 실험으로부터 접착에너지 G와 단위 면적당 결합의 수와의 관계를 도출해 냈었는데 D는 1×10^{13} bonds/cm²를 넘지 않는다는 결과를 얻었다.^[45-47]

최근에는 많은 연구가 진행되어 논문들도 다수 발표되고 있는데 Brown 등은 polystyrene-polymethyl methacrylate(PMMA) diblock 공중합체와 함께 상용성이 없는 두 가지 고분자 PMMA와 Poly(phenylene oxide) 사이의 접착력을 향상시키는 실험을 하여 제시하기도 하였다.

이와 같이 화학 결합을 형성시켜 접착력의 증대효과를 유도해 내는 방법으로 coupling agent에 의한 고분자/금속의 접착 system 또는 관능성 작용기를 도입시킨 고분자/고분자의 접착 system에 널리 이용되고 있다.

3. 결론

접착은 어느 한 가지 모델이나 이론에 의해 완벽히 설명될 수 없는 매우 복잡한 분야이며 모든 실험적 데이터를 설명하기 위해 하나의 통괄적인 이론을 사용한다는 것은 무리이다. 왜냐하면 실제로 접착의 계에서는 동시에 여러 가지 메커니즘이 발생되고 있기 때문이다. 그러나 흡착 이론 또는 열역학적 이론에 관계된 내용은 가장 폭 넓게 적용되는 주요 메커니즘이라 볼 수 있겠는데 이 이론은 기계적 맞물림 (mechanical interlocking), 확산(interdiffusion), 화학 결합(chemical bonding) 등의 메커니즘을 연구하기 위한 필수 단계가 되기 때문이다.

마지막으로 접착의 강도가 측정될 때 다음의 3 가지 factor의 함수로 표현될 수 있는데,

- (1) 계면 분자간의 상호작용
- (2) 피착부 전체의 기계적, 유변학적 성질
- (3) 계상(interphase)의 특성 등이 그것이다.

첫 번째 두 가지 항목은 최근 수년 동안 표면 물리화학 연구분야나 파괴 메커니즘 연구분야에서 대단히 주목받고 있는 것들이고 세 번째 항목은 접착에 대한 완벽한 이해를 위한 접근이라 볼 수 있다.

이러한 접착과 관련된 여러 가지 메커니즘적

고찰은 우수한 접착을 위한 접착제의 선택과 피착체의 처리 등에 도움을 줄 뿐만 아니라 접착현상에 대한 미시적 또는 거시적인 연구관찰에 도움을 줄 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. J. W. McBain and D. G. Hopkins, *J. Phys. Chem.* 29:88 (1925).
2. E. M. Borroff and W. C. Wake, *Trans. Inst. Rubber Ind.* 25:190, 199, 210 (1949).
3. A. N. Gent and J. Schultz, *Proc. 162nd ACS Meeting* 31(2):113 (1971).
4. A. N. Gent and J. Schultz, *J. Adhesion* 3:281 (1972).
5. W. C. Wake, *Adhesion and the Formulation of Adhesives*, Applied Science Publishers, London, 1982.
6. J. R. Evans and D. E. Packham, in *Adhesion*, Vol. 1 (K. W. Allen, ed.), Applied Science Publishers, London, 1977, p. 297.
7. D. E. Packham, in *Developments in Adhesives*, Vol. 2(A. J. Kinloch, ed.), Applied Science Publishers, London, 1981, p. 315.
8. D. E. Packham, in *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*(K. L. Mittal, ed.), Plenum Press, New York, 1983, p. 19.
9. P. J. Hine, S. El Muddarris, and D. E. Packham, *J. Adhesion* 17: 207 (1984).
10. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, *J. Mater. Sci.* 18:533 (1983).
11. M. Nardin and I. M. Ward, *Mater. Sci. Technol.* 3:814 (1987).
12. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, *J. Mater. Sci.* 24:3763 (1989).
13. B. V. Deryaguin and N. A. Krotova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 61:843 (1948).
14. B. V. Deryaguin, *Research* 8:70 (1955).
15. B. V. Deryaguin, N. A. Krotova, V. V. Karassev, Y. M. Kirillova, and I. N. Aleinikova, *Proc. 2nd Interational Congress on Surface Activity III*, Butterworth, London, 1957, p. 417.
16. B. V. Deryaguin and V. P. Smilga, in

- Adhesion: Fundamentals and Practice*, Maclaren, Ministry of Technology, UK, ed., London, 1969, p. 152.
17. B. V. Deryaguin and N. A. Krotova, and V. P. Smilga, *Adhesion of Solids*, Studies in Soviet Science. Plenum Press, New York, 1978.
 18. J. Krupp and W. Schnable, *J. Adhesion* 5:296 (1973).
 19. L. Lavielle, J. L. Prevot, and J. Schultz, *Angew. Makromol. Chem.* 169:159 (1989).
 20. G. von Harrach and B. N. Chapman, *Thin Solid Films* 13:157 (1972).
 21. J. J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, Academic Press, New York, 1961.
 22. J. Schultz, A. Carre and C. Mazeau, *Intern. J. Adhesion Adhesives* 4:163 (1984).
 23. J. Schultz, L. Lavielle, A. Carre, and P. Comien, *J. Mater. Sci.* 24:4363 (1989).
 24. M. Nardin, E. M. Asloun, F. Muller, and J. Schultz, *Polymer Adv. Technol.* 2:161 (1991).
 25. M. Nardin, A. El Maliki, and J. Schultz, *J. Adhesion* 40:93 (1993).
 26. L. H. Sharpe and H. Schonhorn, *Chem, Eng, News* 15:67 (1963).
 27. A. Dupre, in *Theorie Mecanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars, Paris, 1869, p. 369.
 28. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.* 67:2538 (1963).
 29. J. Schultz, K. Tsutsumi, and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.* 59:277 (1977).
 30. F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* 56:40 (1964).
 31. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polymer Sci.* 13:1740 (1969).
 32. D. H. Kaelble and K. C. Uy, *J. Adhesion* 2:50 (1970).
 33. F. M. Fowkes and M. A. Mostafa, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 17:3 (1978).
 34. S. S. Voyutskii, *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1963.
 35. R. M. Vasenin, in *Adhesion: Fundamentals and Practice*, Maclaren, [idem ref 18] London, 1969, p. 29.
 36. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* 55:572 (1971).
 37. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Phys. Faraday Trans.* 74:1789, 1802, 1818 (1978).
 38. W. W. Graessley, *Adv. Polymer Sci.* 47:76 (1982).
 39. K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams, *J. Mater. Sci.* 16:204 (1981).
 40. S. Prager and M. Tirrell, *J. Chem. Phys.* 75:5194 (1981).
 41. Y. M. Kim and R. P. Wool, *Macromolecules* 16:1115 (1983).
 42. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
 43. A. N. Gent and A. Ahagon, *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 13:1285 (1975).
 44. P. Delescluse, J. Schultz, and M. E. R. Shanahan, in *Adhesion* 8 (K. W. Allen, ed.), Elsevier, London, 1984, p. 79.
 45. H. R. Brown, *Macromolecules* 22:2589 (1989).
 46. H. R. Brown, V. R. Deline and P. F. Green, *Nature* 341:221 (1989).
 47. H. R. Brown, *Macromolecules* 24:2752 (1991).