

혐기성(嫌氣性) 접착제의 기술현황과 응용성

박 인 환

1. 서 론

대략 1960년부터 산화환원이나 UV선 혹은 양자 모두를 개시제로 이용하는 혐기성 접착제, 마이크로 캡슐형 혐기성 접착제, UV광경화형 혐기성 접착제 등이 차례로 개발되고, 품질의 개선이 괄목할만하게 이루어졌다. 이와 같은 혐기성 접착제들의 '경화기술'은 기본은 같으면서도 그 활용면이 조금씩 다른 면을 보여주는 기능성 접착제들로 볼 수 있다. 이들 접착제 모두는 대부분 용제(溶劑)를 사용하지 않으며, 상온에서 1~30초 이내의 짧은 시간에 고화(固化)접착이 가능하며, 전기·전자부품, 기계부품, 시계, 카메라, 안경조립 및 각종 계기의 조립 등에 유용하게 이용하게 되면, 관련 상품의 조립택시의 발휘, 견뢰도의 증대와 조립의 시간 단축 등에 힘입어, 생산력 증대, 에너지 절약, 환경보호면 등에서 매우 유리하기 때문에, 그 부가가치도 크고, 향후 성장세가 크게 주목되는 품목이다.

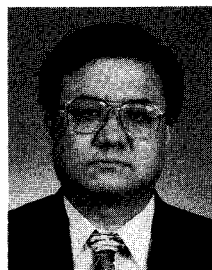
이와 관련하여, 다른 한편으로는, 상기 기술을 기본배경으로 이용하면서도 혐기성을 이용하지 않는 아크릴계 구조용 접착제가 미국의 듀폰사에 의해 1975년경 개발되었다. 이 접착제는 하이파론계 엘라스토머(유연성 기능부여)에 아크릴계 단량체(경도 및 접착성 기능부여)를 그래프트 중합하는 방식이었다. 이 접착제는 하이파론계 엘라스토머와^{1,2-5} 아크릴계 단량체의 혼합물에 퍼옥시드류의 과산화물(산화제)과 2급이상의 아민촉매(환원제)의 조합이^{1,6-8} 서로 혼합되면서 라디칼개시제를 얻도록 해서 그래프트 중합을 유도, 고화(固化)되면서 접착력을 얻는

것으로, 공통적으로는 하이파론계 엘라스토머와 아크릴계 단량체의 혼합물이 다른 용기에 각각 나누어져 포장되며, 그 각 용기에는 산화제와 환원제가 한 쪽 씩 들어있다. 이들 기능성 아크릴 접착제들의 접착에 활용되는 모든 '화학반응'은 근본적으로 유사하다고 볼 수 있다.

필자는 본 지면을 통해, 그 동안 혐기성 접착제의 동일 기술부류로 생각되는 아래 품목들에 대한 연구 개발과정을 거치면서 간과해서는 안될 부분을 중심으로 순차적으로 요약, 서술하고자 한다.

2. 혐기성 접착제(1액형)

오늘날 접착제가 사용되는 분야는 가전제품을 비롯한 생활용품에서부터 자동차, 항공우주에 이르기까지 모든 공업분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 그 중에서 혐기성 접착제는 1940년대 General Electric Corp.(GE)에서 처음으로 상품화하였다.⁹



박인환

1973 충남대학교 화학공학과
1977 공군사관학교 화학교관
1978 한화종합화학(주) 연구원
1981~1984 충남대학원 고분자화학(박사)
1987~ 일본교토대학 합성화학
1988 (초빙학자)
1978~ 한국화학연구소 화학소재연구부
현재 책임연구원

Technological State and Applications of Anaerobic Adhesives

한국화학연구소 화학소재부(In-Hwan Park, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea)

이것은 디에틸렌글리콜 혹은 동일 부류의 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트 단량체들을 공기, 산소 혹은 오존하에서 60~80 °C로 가열할 때 상온에서 접착력을 갖는 형태였다.¹⁰ GE사에 의하여 만들어진 상품인 "Anaerobic Permafilms"는 냉장고에 보관하거나 공기(산소)를 흘려 주어야만 보관안정성이 유지되는 결점이 있었다. 1950년대초 Kriebe는 공기를 흘리는 대신에 쿠멘히드로퍼옥시드(CHP)를 사용, 보관안정성을 높이는 노력을 하였다.¹¹ CHP는 자유라디칼의 형성속도가 매우 느려서 중합반응을 일으키기 위해서 많은 시간이 소요된다는 단점이 있었다. 실제로 히드로퍼옥시드류는 Fe나 Cu와 같은 전이금속이온과 산화환원반응을 일으켜 자유라디칼 반응을 형성한다는 점을 이용, 반응속도 조절에 이용하였다. 이와 같이 Fe나 Cu와 같은 전이금속표면에서 빠르게 중합이 가도록 유도하는 형태의 혐기성 접착제를 '제1세대'라 한다. 단량체-히드로퍼옥시드 시스템을 기본으로 중합반응을 빠르게 유도하기 위하여 트리알킬아민의 개시촉진제를 사용하기 시작하였다.¹² 그러나 이것은 아연판, 카드뮴판, 스텐레스 등과 같은 불활성 금속표면에서는 반응속도가 느려지는 결점이 있었다. 이런 이유로 해서 접착제의 Shelf stability에 영향을 주지 않고 중합속도를 증진시키기 위하여 사카린과 디알릴아민 등과 같은 화합물을 공용하는 중합촉진제가 채용되었다.¹³ 이후, 1960년대 후반부터 1970년 초반 동안에 이루어진 보관안정성에 대한 기초연구들으로써, 보다 빠른 경화능력과 저장안정성을 동시에 만족시키는 생성물들은 해당 접착제에 비약적인 발전에 힘을 더해 주었다. 예를 들면 여러 종류 시약을 첨가하여 혐기성 접착제의 안정성을 떨어뜨린 결과, 이들 시약이 혐기성 접착제의 배합내에서 소량의 전이금속을 생성함을 알게 되었고, 그 결과 소량의 킬레이트제를 첨가하면 이들 전이금속이온과 착화합물을 형성하여 혐기성 접착제의 보관안정성을 개선시킬 수 있었다.^{14,15} 최근에 개발된 '제3세대형' 혐기성 접착제는 보다 빠른 경화속도를 나타내고, 보다 안정된 보관안정성을 나타내는데 이는 새로운 안정제와 개시촉진제를 채용하고 있기 때문이다.

혐기성 접착제와 아크릴구조용 접착제는 아크릴계 단량체를 사용하는 매우 근접한 기술을 공유하는 접착제들이다. 이들 양자는 산화-환원으로 개시되는 라디칼 중합이 이루어져 경화되는 반응시스템이다. 이들 2종류의 접착제는 화학기술과 조성들이 중첩되

고 있어 엄밀히 구별하기가 어렵다. 이중 혐기성 접착제는 상기에서 설명한 바와 같이 산소가 없는 환경에서 접착이 이루어지는 독특한 성질을 갖는다. 이러한 혐기성접착제는 여러 관련분야에서 응용되고 있지만 경화기구는 확실히 밝혀져 있지 않다. 이 계열의 촉매시스템은 -20~30 °C범위에서 실생활 온도 범위에서 주로 이용이 되며, 저온에서 착체를 거쳐 라디칼개시제가 생성된다. 산화제/환원제의 비는 반응속도에 크게 영향을 주며, 특히 아민류가 많아질 경우 중합속도가 늦어지고 있다. 일반적으로 접착제를 이용할 때 주변온도가 높으면 경화속도가 빠르고, 그 온도가 낮으면 늦어지는데, 10 °C이하 분위기에서는 매우 늦다. 이때는 프라이머를 병용해야만 한다. 보통, 20~25 °C에서 30분~2시간 경과하면 실용할 수 있는 강도에 도달한다. 경화는 이들 접착제에 공기(산소)의 공급이 중단되면 접착액중의 용존산소가 소비되어 시스템중의 라디칼농도가 증대되어 알콕시라디칼과 단위체의 개시반응이 일어나며, 이때 개시가 이루어질 때 까지의 유도기간은 금속퍼옥시드 분해작용의 강약에 의하여 결정된다. 그러나 생성된 라디칼 개시제는 금속이온들과 산화-환원반응을 일으켜 개시제 기능을 상실하기도 한다. 또 중합개시후는 올리고머의 가교에 따른 겔효과가 생기면서 상온에서 속경화를 가속시키게 된다.

본래 생물학 분야에서 많이 사용되는 혐기성(anaerobic)이라는 의미는 "산소가 없는 상태에서 생활, 번식한다"는 것이며, 접착용어로서의 혐기성 접착제는 장시간 액체상태로 유지하지만 산소가 배제된 상태, 즉 볼트-너트와 같은 결합부 금속간의 미세한 틈 사이에서 산소가 차단되었을 때 급속히 중합하여 단시간 내에 강력한 접착력을 나타내는 물질을 일컫는다. 즉, 혐기성 접착제는 산소가 차단된 상태를 유지시켜야만 중합이 되고, 산업적으로 유용한 접착력을 얻을 수 있다.

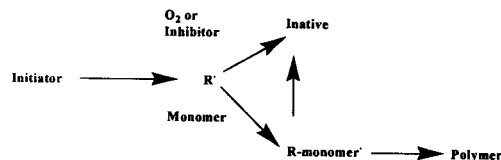
접착제와 용도에 관한 연구가 30년여가 된 이즈음, 수백건의 특허와 논문들이 발표되었다.¹¹⁻¹³ 이 분야에서 얻은 수많은 상품들이 미국 Loctite사에서 만들어졌으며, 처음에는 볼트-너트 고정에만 응용되었지만, 현재는 기술이 발달하면서 봉입물, 가스켓, 보수제 등을 포함하는 다른 용도들이 계속 발견되고 있다.^{10,11-19}

기본적인 배합성분은 점도, 색상, 강도, 접착성 등을 제공한다.

배합성분중의 단량체들은 자유라디칼 중합에 참여

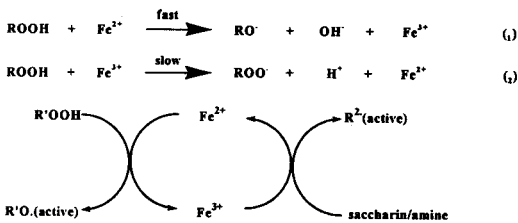
하는 저분자의 화합물이다. 대부분 경화된 혐기접착제의 성능은 적용된 단량체에 의해 좌우되기 때문에 혐기접착제에서 단량체 성분의 연구는 매우 중요한 역할을 한다. 초기 혐기성 접착제의 단량체들은 폴리알콕시 폴리올의 디메타크릴레이트 류였으며,^{11,12} 이후 다양한 성질을 갖는 단량체 들이 연구되었다. 메타크릴레이트는 아크릴레이트에 비해 성능, 경화속도, 낮은 산소감도면에서 우수성을 나타낸다. 메타크릴산 하프 에스테르의 경우, 혐기성을 나타내며, 카르복실산의 기능은 금속에 대한 접합력과 온도저항을 향상시켜 준다. 예를 들어, 2-히드록시 메타크릴레이트와 산무수물은 하프 에스테르를 생성한다.^{20,21} 하프 에스테르는 혐기성 조성물로 직접 사용되며, 그 산 기능은 혐기 성분중에서 수산화금속들 [$Zn(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ 등]에 의해 중화되며, 이러한 배합은 표면에 기름기가 있어도 접착이 이루어지는 유면(油面)접착 특성을 주게 된다. 짧은 분자체인 길이의 디메타크릴레이트 성분을 이용한 혐기성 성분은 취성(脆性)의 경화물을 나타내며, 충격, 균열, 박리력을 요구하는 접착제로서는 적당치 않다. 긴 분자체인 폴리우레탄계 단량체 들은 취성을 감소시키고, 경화된 물질에 탄성(柔軟性)을 줄 수가 있다. 폴리아민 혹은 폴리올과 이소시아네이트 반응물인 폴리우레탄 단량체를 비롯한 고온특성의 특수 우레탄아크릴레이트도 물성향상을 위해 사용된다.²²⁻²⁶ 한편, 디시클로펜텐닐 메타크릴레이트를 사용하면 경화물의 냄새나 수축을 적게 할 수 있고,²⁷ 트리알릴산 놀레이트와 같이 3관능의 단량체를 사용하면, 경화물에 고온특성, 내수성, 내방사성 등을 주며, 저수축성도 주어 치수안정성을 개선할 수 있다.²⁸

자유라디칼 개시제로는 규멘히드로퍼옥시드, *t*-부틸퍼옥시드와 같은 히드로퍼옥시드류가 취급하기 쉽고 안정하여 경화반응의 촉매로 사용되며,²⁹ 사카린/방향족 아민 조합이 개시촉진제로 사용되고 있다.^{16,30} 개시촉진제는 경화할 때, 접착면적대비 강도, 산소에 대한 민감성, 숙경화성 및 경화물의 분자량 크기 등에서 영향을 주게 된다.^{31,32} 이밖에도 시클릭 퍼옥시드,³³ 아민과 아민옥시드의 혼합물,³⁴ 슬폰아미드와 방향족 아민의 혼합물,³⁵ 퍼옥시드 없는 트리아진³⁶ 등을 개시촉진제로 사용하고 있다. Scheme 1에서 보는 바와 같이 자유라디칼은 단량체들에 부가되어 보다 큰 분자중의 라디칼을 형성하며, 중합금지제에 의해 중지되어 버리면 불활성의 종을 형성한다. 전개되는 종에 단량체들이 계속적으로 부가하여 고분



Scheme 1. Radical polymerization of anaerobic monomers.

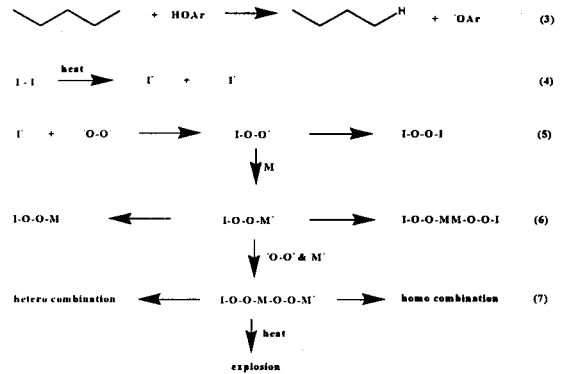
자를 형성한다. 실제적으로, 중합은 연쇄이동과 같은 많은 부반응에 의해 복잡해질 수 있다. 일반적으로 혐기시스템에서는 개시제/촉진제 시스템과 그 중합금지제와의 관계는 금속표면에서의 급작스러운 접착(경화)을 발취해야 하기 때문에 매우 주의깊게 조정되어야 한다. 활성적인 금속표면은 개시제의 산화-환원 분해로 인해서 촉진되며, 곧바로 중합이 유도된다. 용존하는 산소의 양은 개시 혹은 전개반응시 자유라디칼에 의해 쉽게 소모된다. 그러나, 어떤 화학금지제는 쉽게 소모되거나, 중합개시나 전개반응이 방해되리만큼 너무 느리게 작용한다. 한편, 혐기성 접착제의 특성중 중요한 것은 1)표면에서 개시가 이루어지는 것과, 2)비다공성표면사이에서 용존산소를 유용하게 이용함으로써, 완벽한 충전결합을 유도해야 한다는 것이다. 보통 이용되고 있는 개시제 시스템은 히드로퍼옥시드/사카린/방향족 아민 등의 조합으로 아크릴레이트의 라디칼 중합에 매우 효과적이다. 여기서 사카린은 히드로퍼옥시드의 분해를 촉진시키기 위하여 표면에서 금속이온을 용해하는 역할을 한다.³⁷ 이와 관련하여, Lal은³⁸ 히드로퍼옥시드의 촉매효과를, Kriebel은¹³ 다양한 피착재에 대한 경화속도의 향상을 예로 들었다. 이 현상은 히드로퍼옥시드나 사카린/아민 착물에서의 용존하는 금속이온들의 영향으로 설명될 수 있다. 히드로퍼옥시드는 전이금속과 반응하여 중합반응을 개시할 수 있는 활성라디칼을 형성한다. 즉, 방정식(1)에서와 같은 빠른 반응은 중합을 개시할 수 있는 활성라디칼의 형성을 가져오며, 방정식(2)에서와 같은 늦은 반응은 활성라디칼을 제공하지 못한다. 다른 한편으로는, 사카린/아민 착염은 고농도의 용존산소하에서 금속과 급속히 반응하여 활성라디칼을 형성한다. Scheme 2는 사카린/아민과 히드로퍼옥시드가 둘다 존재할 때 라디칼 생성에 대한 전이금속의 촉매적 역할을 설명하고 있다. 혐기성 접착제가 활성표면을 요구하는데 비해, 플라스틱, 카드뮴, 아연판과 같은 피착재에서는 늦은 경화를 가져온다. 즉, 접착기재가 활성재질(철, 알루미늄, 동, 황동 등)인 경우 경화속



Scheme 2. An active radical obtained from oxidation and reduction (Redox) initiators.

도가 빠르며, 불활성재질(아연, 아연/크롬혼합금속, 금, 알루미늄 등)인 경우는 경화속도가 느리며 최종강도가 작아진다. 따라서, 이 경우에 있어서, 촉진제/프라이머 성분이 사용되기도 한다. 이 성분들이 접착되기 전에 피착면 표면은 코팅되거나 브러쉬된다. 나프텐산 금속염과 같이 양용매성의 금속염들이 프라이머로 이용되며, 이 활성성분은 중합을 개시하는 활성표면을 제공한다.³⁹⁻⁴³

협기성 접착제는 저장하는 동안 산소와 늘 접촉하고 있어야 한다. 이런 이유로 해서 접착제는 공기중 산소가 양호하게 통기되는 LDPE용기에 포장된다. 그러나 용존산소만으로 부족하기 때문에 그 용기속에서도 일부 중합이 일어날 수 있고, 추가적으로 중합금지제나 안정제가 요구되고 있다.^{11,44-54} 전자는 아래 Scheme 3의 산소에 의한 중합금지 메커니즘에서 보는 바와 같이 산소와 같은 중합금지제는 중합이 일어나는 것을 중지시켜 주는 또 다른 첨가제로 볼 수 있다. 중합금지제는 방정식 (3)에서 보는 바와 같이 페놀(히드로퀴논) 혹은 퀴논을 사용하는데, 페녹시 라디칼이 여타의 금지제에 비해 효과가 양호하다.^{52,54} 이외에도 중합금지제의 부반응들을 살펴보면 방정식 (4)~(7)을 들 수 있다. 한편, 후자의 안정제는 소량의 금속이온을 제거함으로써, 산화-환원에 의한 개시를 막는 예를 들어 킬레이트제처럼 개시를 유도하는 화학 종들과 반응하여 안정성에 도움을 주는 첨가제이다. 그 밖에 물성에 변화를 줄 수 있는 협기성 접착제의 개질제로는 협기화학 반응을 일으키지 않고, 경화물의 물성을 개선하는데 첨가되는 물질이 사용된다. 그 역할로는 압력민감성,⁵³⁻⁵⁷ 식소트로피,⁶⁰ 터프닝,⁶¹⁻⁶⁵ 내고온,^{66,67} 접착촉진,⁶⁸ 흐름조절,^{69,70} 가소화,⁷¹ 자기유화^{72,73} 등을 들 수 있다. 즉, 반응성이 있는 저분자인 엘라스토머와의 합병은 협기성 접착제의 물성을 극적으로 개선시킬 수 있다.⁶⁶ 예를 들어, 말단에 비닐기가 있는 부타디엔-아크릴로니트릴을 추가하면 전단력이 보다 커지게 된



where I : inhibitor, O-O : oxygen and M : monomer.

Scheme 3. Function of oxygen as an inhibitor.

다. 충격강도도 엘라스토머의 첨가로 대부분 개선된다. 말단 기능기는 카르복실, 치올, 술폰닐클로라이드, 아미노기 등이 포함된다. 또, 열가소성 수지는 고강도 접착제를 제조하기 위해 사용된다.⁷⁵⁻⁷⁹ 예를 들어, 다이소시안네이트와 히드록시 함유 아크릴레이트와의 반응에서 유도된 아크릴계 단량체들은 용매를 사용해서 열가소성 염화비닐 공중합체와 혼합시킬 수 있다. 한편, 말레이미드와 비스말레이미드는 고온에서 견디는 협기성분을 주며, 대략 30% 정도 배합되면 특성이 발휘되고 205 °C에서 24시간이 지나면 10% 정도 성능이 저하한다.^{80,81}

협기성 접착제의 일반적인 용도는 나사고정, 충전, 베어링과 샤프트의 결합 등이고 이외의 용도는 광화이버와의 결합, 플라스틱 패널을 단단하게 하기, 구김있는 전선 연결, 성형된 유리섬유의 기포줄임, 진공성형, 모터스타터 조립, 모터패킹파우더 배합, 협기쉬트 와셔 등을 들 수 있다.^{12,13,82,83} 표 1은 나사고정 협기성 접착제의 목록이며, 응용성이 큰 등급의 일반적인 설명이다. 한번 볼트-너트나 나사가 경화되면 진동이나 충격에 의해 풀리는 것을 방지해야 한다. 나사고정 제품은 볼트-너트 크기의 다양성 때문에 각기 다른 강도와 점도가 요구된다. 예를 들어 작은 나사들의 경우 낮은 강도가 요구된다. 점도는 나사의 밀도를 조정하게끔 변화된다. 나사고정 성능은 경화시킨 후 푸는데 요하는 토크나 너트나 나사를 돌리는데 요구되는 토크를 측정하게 된다. 표 2는 나사고정 이외에서 사용되는 협기성 접착제를 나타낸다. 협기기술에 유용한 다양한 응용분야의 서로 다른 성질들을 보여준다.

표 1. Typical Data for the Major Classification of Anaerobic Threadlocking Products

Description	Viscosity (cp)	Torque breakway/prevailing (in-lb)	Cure time (fixture) with primer/without primer (min)
General purpose(nuts and screws) Wicking type (preassembled fastners)	500-1000	75/100	10/30
High strength(stud locking)	10-20	75/200	10/30
	Various viscosities	175/200	10/30
Low strength (small nuts & screws)	1000	40/40	-/10

표 2. Summary of Non-Threadlocking Anaerobic Adhesives

Type of anaerobic	Uses	Viscosity	Strength
Retaining	Bearings, bushings, rotors	Varies	High
Sealing	Pipe sealant, Hydraulic sealant	Paste	Low
Gasketing	Motors, pipes, pumps, etc	500체 Paste	Low
			Varies

3. 마이크로캡슐형 혐기성 접착제

혐기성 접착제를 이용할 때 액체상태로 활용되기 때문에 바닥에 떨어져 손실이 생기거나 냄새가 나는 등의 결점이 있기 때문에 마이크로 캡슐화하여 사용함으로써, 편리성을 더해 주고 있다. 즉, 혐기성접착제를 마이크로캡슐에 넣은 상태로 바인더와 함께 나사에 코팅, 건조하여 사용하는 것으로, 미리 나사에 코팅된 상태에서 너트를 조이면 마이크로캡슐이 파괴되면서 산화-환원 개시제에 의한 접착제 성분의 경화반응이 속히 일어나게 되며, 양호한 저장안정성을 갖고 있다.

마이크로캡슐 접착제를 제조하는 방법으로는 complex coacervation을 이용하는 방법,⁸⁴ 계면중합과 in situ 중합을 이용한 방법,⁸⁵ spray drying을 이용한 방법,^{86,87} 유동화 베드 피복방법⁸⁸ 등이 있으나, 대부분은 취급이 용이하고, 캡슐벽의 밀도와 두께를 용이하게 변화시킬 수 있는 계면중합이나 in situ 중합방법이 사용되고 있다.⁸⁹⁻⁹¹ 혐기성 접착제 성분처럼 주위환경의 변화에 민감하여 변화가 용이한 물질이나 용액상태로 다루기가 힘든 물질 혹은

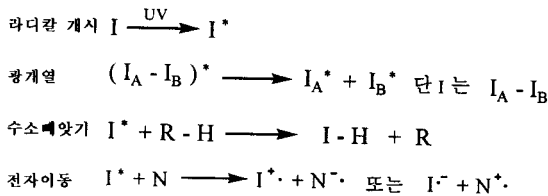
불쾌한 냄새가 나는 물질 등을 마이크로캡슐화하면 캡슐벽이 보호막 구실을 하며, 분말상태가 되기 때문에 취급이 용이하게 된다. 마이크로캡슐의 캡슐벽 재료, 막두께 및 캡슐의 크기를 조절하면 사용범위에 알맞게 이용할 수 있다. 이런 류의 접착제는 마이크로캡슐이외에 바인더 수지, 코팅촉진제, 커플링제 등이 요구된다.⁹² 바인더 수지는 볼트-너트나 나사에 도포한후 건조하는 동안에 사용이나 저장시 안정성에 문제가 되기 때문에, 코팅과 건조시에 편리하고, 그 과정에서 사용부위에서 바닥으로 떨어지는 접착제의 손실을 최대한 줄이기 위하여 좀더 분자량이 크고 점도가 큰 물질을 필요로 한다. 코팅촉진제는 코팅할 때 금속과 바인더 수지간에 결합력을 증대시켜 주며, 코팅이 좀더 잘 되게 하는데 도움을 준다. 한편 커플링제는 실란제, 티탄제, 지르콘니움제 등이 사용되며, 이는 유기 고분자와 첨가제, 금속간의 결합력을 증대시켜 준다.

이를 위하여, 아크릴 단량체, 반응성 올리고머, 개시제 등을 포함하는 마이크로캡슐화 접착제가 출현하였고,⁹³ 이후 비반응성 고분자 용액을 함유하는 마이크로캡슐화도 이루어져 한 단계 앞선 기술적 접근이 되었으나, 마이크로캡슐화 과정에서 만들어진 유기상(有機相)에 의해 형성된 고점도(高粘度)에 기인하여 생성물을 얻기가 어려웠다.⁹⁴ 또, coacervation과 그것의 복합화된 방법에 의한 마이크로캡슐화는 그들의 복잡성 때문에 생성물을 얻는데 오랜시간이 요구되었다.⁹⁵⁻⁹⁶

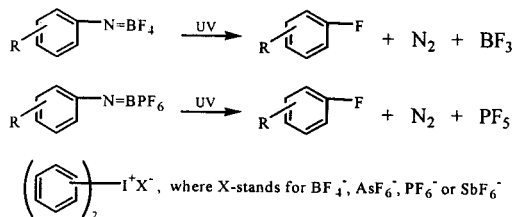
이 밖에도 상기에서 제조된 마이크로캡슐들을 볼트나 나사의 해당 부위에 코팅할 때, 금속과 마이크로캡슐과의 결합력과 충전효과를 동시에 주는 혼합체가 함유된 균일한 바인더수지 용액을 필요로 한다.⁹⁷

4. UV광경화형 혐기성 접착제

액상 혐기성 접착제가 일부 공기에 노출될 때 공기와 표면은 여타 부분에 비해 상대적으로 많이 용존된 산소 때문에 그 부분의 경화반응이 잘 이루어지지 않는다. 특히 전기·전자관련부품의 조립시 미경화된 접착물이 남는 경우 트러블이 발생하게 되며, 이런 혐기성 접착제에 UV광경화기능을 부여하게 되면 공기중에 노출된 접착성분의 표면도 UV광조사에 의해 수초단위로 경화할 수 있게 된다. UV



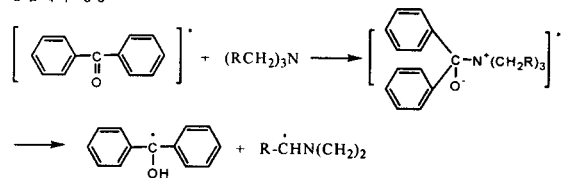
이온 개시



Scheme 4. Activation of UV initiators.

광경화형 혐기성 접착제의 경우, 상기항의 일반 혐기단량체와 개시제 성분 이외에 광경화를 위해 광중합성 프레폴리머, 광중합성 단량체, 광개시제 등의 필수 3성분과 증감제, 충전제, 불활성 유기폴리머, 레벨링제, 식소트로피성 부여제, 열중합금지제, 안료, 용제 등을 고려하고 있다. UV 광경화형 혐기성 접착제는 산화-환원 개시제와 UV 광개시제가 동시에 작용하며, non-tacky한 3차원 망상구조로의 전환이 대략 1~30초 이내에 이루어지게 된다. 이런 UV 광경화형 혐기성 접착제는 유기광화학의 자외선 조사장치의 진보발전에 의해 공해문제를 해결, 에너지 절약(예, 赤外線: 1,600 KJ/m², 電磁線: 330 KJ/m², 紫外線: 64 KJ/m² 등)을 이루는 반면, 결점으로는 원료가격이 비싸고, 투명하지 않는 경우에는 경화속도가 늦으며, 아직도 공기(산소) 존재하에서 표면경화가 완전히 못하거나 경화시에 황변이 일어나는 등의 문제가 제기되고 있다. 광개시제의 사용량은 보통 0.1~5% 범위이며, UV선이 접착제 성분에 조사가 되면 아래에서 보는 바와 같은 Scheme 4와 같은 메카니즘의 UV 광개시제 시스템은 1) 광개열하고, 2개의 라디칼로 나뉘는 경우, 2) 타 분자의 수소를 빼앗아 라디칼이 형성되는 경우, 3) 전자의 이동에 의하여 개시하는 경우 등의 반응이 이루어져, 경제성과 속경화성의 이점을 취하게 되고, 다른 한편의 기존 산화-환원 개시제 시스템은 혐기부분에 대한 경화반응을 완벽히 수행하게 된다. 이때 UV 광경화반응의 효과를 높이려고 Scheme 5에서 보는 바와 같은 증감제를 병용하기도 한다. UV 광경화는

증감제와 병용



Scheme 5. Activation by taking an initiator with a photosensitizer.

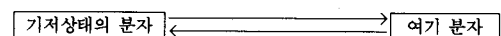
혐기경화를 돕는 것이지 엄밀히 구분짓는다면 혐기성과는 관련이 없다고 볼 수 있다.

여기서 UV 광경화반응에 영향을 주는 주요인자를 살펴보면, 불활성 기체하에서 UV선은 단파장으로 그 경화물은 강도와 실용온도가 높으며, 프레폴리머의 함량은 물론 수평균분자량, 관능기(이중결합) 함량이 많으면, 경화에 요구되는 노광시간이 짧아진다. 반면, 산소기류하에서 UV선이 장파장이면 그 경화물의 강도와 주변온도가 낮으며, 프레폴리머의 함량은 물론 수평균분자량, 관능기(이중결합) 함량이 적으면, 광중합이 되는 시간, 즉, 경화에 요구되는 노광시간도 길어지게 된다.

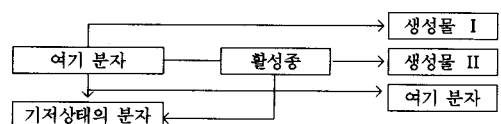
광중합반응에 영향을 주는 일반적인 인자는 표 3에서 보는 바와 같은 광개시제의 종류, 중합조건(단량체, 올리고머, 희석제 및 용매의 종류 및 농도, 주위온도 등) 및 광원의 종류[카본아크 등, 수은 등(254~436 nm), 크세논 램프(近 赤外), 메탈헤라이드 등]에 따른 파장과 강도 등을 들 수 있다.⁹⁸⁻¹⁰⁰

일반적인 광화학공정에서 사용되는 아래의 대표적 광개시제(유기분자)들에 의한 광자의 흡수는¹⁰¹ 기저상태로부터 여기상태까지 에너지 상승을 가져오며, 그 과정을 다음 Scheme 6과 같이 나타낼 수 있다.

1) 광화학 1차 전자전이과정

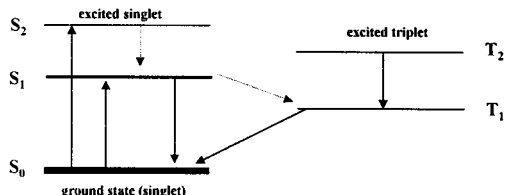


2) 광화학 2차 전자전이과정



3) 전자전이에 의한 에너지 상태의 변화

많이 사용되는 광자 소스는 전자기 복사형의 UV선이나 X선이다. 양자이론에 따르면 광자 E의 에



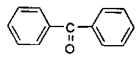
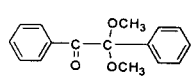
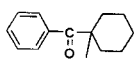
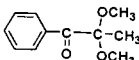
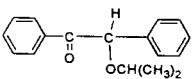
Scheme 6. Excited states of a photoinitiator and its photochemical reaction.

너지(ergs) 그것의 진동수(ν)와 관련이 되며, $E = h\nu$ 가 되며, h 는 플랑크 상수(6.6239×10^{-27} ergs)이다.¹⁰² 또한 진동수(ν)는 파장(λ)과 $\lambda = c/\nu$ 의 관계가 있으며, 이때 c 는 빛의 속도로 2.9979×10^{10} cm/sec이다. 100~400 nm 파장을 갖는 UV선의 E 는 상기식에서 쉽게 계산되며, UV선과 관련된 에너지는 화학결합의 에너지들과 비교해볼 때, 일반적인 UV선 복사는 단량체 성질만을 변화시키는 반면에 이온복사는 단량체의 과도한 분지화(分枝化)의 원인이 될 수 있다. 1몰의 광자가 흡수될 때 총에너지는 아보가드로수의 광자(6.02×10^{23} photons : 단위 einstein)에 포함된 에너지와 같다 [$E(\text{kcal/mol}) = 2.86 \times 10^4 / \lambda(\text{nm})$]. 이런 이유로 해서 200-, 300-, 400-nm 선의 단위 einstein은 각기 143, 107, 71.5 kcal이다. 한편, UV선의 파장이 100~400 nm 범위라 할지라도 200 nm이하의 파장은 공기중에서 기체분자에 의해 흡수되는 까닭에, 200 nm 이하의 파장을 사용하려면 진공을 유지해야만 한다. 이런 까닭에 산업적으로는 200~400 nm의 파장이 대부분 이용된다.

여기서, 광중합성 단량체와 올리고머가 주성분인 광경화형 혐기성 접착제 조성이 광개시제에 의해 실은 저장시에 스스로 중합되는 것을 방지하기 위하여, 일반 산화-환원개시제 방식의 일반 액상 혐기성 접착제와 마찬가지로 MEHQ(히드록시퀴논모노에틸에테르)를 100~1000 ppm 정도 배합하고 갈색의 불투명한 용기에 보관한다. 즉, 산화제, 산, 알칼리, 과산화물, 중합개시제, 라디칼개시제, X선, UV선, 광중합제, 아조화합물 등의 작용을 억제시키고 있다.

부분 기술이 많이 보완되었음에도 불구하고, 광경화형 혐기성 접착제에서 광경화 개시반응에 의한 경화반응은 공기와 접촉되는 부분이 완전 경화가 되지 못해 문제가 되고 있고, 이를 해결하기 위하여 공기 존재하에서 개시제의 양을 조절하면 광경화접착제로서의 저장안정성이 낮거나 경화속도가 늦어지며, 자

표 3. Chemical structure of a photoinitiator and its trade name.

Chemical structure	Trade name	Optimum absorption(nm)
 Benzophenone	None	240~350
 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone	Irgacure 651	250~350
 Hydroxycyclohexylphenyl ketone	Irgacure 184	250~319
 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	Darocure 1173	200~300
 Benzo isopropyl ether	Viscure 30	240~260

외선 경화가 일어나도 완전경화를 할 수 없으며, 상기에서 언급한 바와 같이 접착된 표면에 tacky가 약간 남는 등의 결점을 아직 가지고 있다. 현재의 관련 상품들은 대략 동일한 문제점을 다소간에 안고 있으며, 필히 개선해야 할 문제라 사료된다.

한편, UV광경화 혐기성 접착제의 반응에서 오는 경화물내의 미세구조의 내부응력을 완화함으로써, 충격강도, 박리강도 등의 향상을 위한 단량체, 올리고머, 희석제, 용매 등에 대한 검토가 되어야 하며, 폴리머-알로이로 전환에 대한 형태적 이해로부터 개별 목적에 부합되게 배합설계를 이루어야만 한다. 여기서 주요 관찰대상은 (메타)아크릴올리고머와 단량체는 광경화접착제의 중합성, 접착경화물의 강인성 및 내구성을 기본으로 하는 폴리테트라계, 폴리에스테르계, 우레탄계 등으로 구성되는 중합성 물질이다. 이외에도 희석제는 (메타)아크릴올리고머와 단량체 등의 성분이 고형물(高形物)이거나 고점성(高粘性)의 경우, 액상이나 저점도로 만들어 주는 경화성, 접착내구성의 향상을 돕는데 필요한 반응성

분이며, 이는 반드시 고려되어야 한다.

UV광경화 혐기형의 경화방식을 택한 상기 접착제는 1)셋트타임이 10초~수분 내 가능하여 생산공정을 신속히 할 수 있으며, 2)실온경화로 에너지 절약이 가능하고, 3)일액형인 관계로 계량, 혼합이 필요치 않는 등의 장점을 갖고 있다. 예를 들면, 그 동안 전자렌지, 디지털시계, 게임머신의 전자음발음체에 압전부자-발음체의 전극(세라믹)과 금속판(알루미늄판, 황동판, 스텐레스판)과의 접착에 종래에는 일액형 에폭시를 사용해왔지만, 경화속도가 3~24시간으로 너무 느려 양산에 문제가 있었다. 또한 열충격에 의해 세라믹부분이 깨지는 일도 종종 있었다. 그러나 아크릴계 UV광경화 혐기형 접착제를 사용함으로써 상온에서 10~40초 동안에 tacky 없는 접착이 가능해져 생산성과 신뢰성 향상을 가져오게 되었다.

상품화되어 있는 아크릴계 UV광경화형 혐기성 접착제는 라디칼 중합형이며, 불포화폴리에스테르, 폴리에스테르아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 실리콘아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트 등의 올리고머, 단량체 및 벤조인에테르계, 벤조페논계, 아세토페논계, 치오산톤계 등의 광중합개시제를 주성분으로 몇종의 첨가제를 보완해서, 물성향상을 도모하고 있으며,¹⁰³ 혐기경화이외에 열경화, 습기경화 및 프라이머 병용 등 별도의 경화기능도 부여하고 있다.¹⁰⁴ 다른 한편으로는, 라디칼첨가형의 폴리엔/티올을 배합 주성분으로 사용하기도 하며, 양이온중합형의 에폭시수지/광분해성디아조니움염을 주성분으로 하는 관련 접착제도 개발되고 있다.¹⁰⁵

최근 아크릴계 UV광경화형 혐기성 접착제의 제조기술력은 접착력, 내(耐)약품성, 내(耐)냉열성, 전기특성 등이 에폭시계 접착제와 대등하였지만, 그 이상으로 물성이 향상되면서 전기·전자, 수송기기, 광학기기 등에 광범위하게 이용되고, 가격도 내려가고 있다. 응용범위를 살펴보면 다음과 같다. UV광경화형 혐기성 접착제는 1)무용매로, 2)번짐 없으며, 3)균일한 고광택 표면을 형성하고, 4)다층경화도 가능하며, 5)화학적 부식 없는 등의 특성을 가져, 프리즘, 렌즈의 접착, 주사침의 고정, 광디스크의 붙임, 시계유리의 접착, 액정핀의 고정, 회로기판의 인쇄, 전자부품의 마킹과 접착, 프린트기판에 조각부품의 접착, 코일단말의 고정, 모터하우징과 페라이트의 접착, 모터의 로터고정, 스피커음성코일의 접착, 스테레오판넬과 유리, 플라스틱의 접착 등에 널

리 활용되고 있다.¹⁰⁶⁻¹¹²

5. 결 론

일반 혐기성 접착제, 마이크로 캡슐형 혐기성 접착제, UV광경화형 혐기성 접착제 등 각 종류의 혐기성 접착제 제조기술들에 대한 기술발달의 추이, 그 기술들의 핵심요소 부분, 현재 기술의 수준 및 향후 개선해야할 기술 부분들을 기술하였다.

다른 한편으로는, 혐기성 접착제의 각 종류별, 사안별, 용도별 등에 따른 응용면과 그 특성을 함께 살펴보았으며, 유사기능 접착제인 에폭시계 접착제와 비교, 속경화성, 접착작업의 편리성, 양호한 물성(접착력, 강도, 기능성 등) 등에서 비교우위임을 보였다. 이들 각 종류의 혐기성 접착제들은 각종 생산조립라인에서 부품조립시간을 크게 단축시킴과 동시에 해당 완제품에 대한 견뢰도(耐久性)를 더욱더 향상시키기 때문에, 향후에도, 조립산업분야의 필수품으로써, 지속적인 성장세를 유지할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. P. C. Briggs Jr, L. C. Muschiatti, U. S. Patent 3,890,407 (1975).
2. R. W. Keown, U. S. Patent 3,594,451 (1971).
3. P. C. Briggs Jr, L. C. Muschiatti, U. S. Patent 4,106,971 (1978).
4. P. C. Briggs Jr, U. S. Patent 4,112,013 (1978).
5. P. C. Briggs Jr, L. C. Muschiatti, U. S. Patent 4,182,644 (1980).
6. M. B. Pearce, Jr., *Adhes. Age*, **14**(4), 26 (1971).
7. W. J. Owston, U. S. Patent 3,725,504 (1973).
8. W. J. Owston, U. S. Patent 3,832,274 (1974).
9. R. E. Burnett and B. W. Nordlander, U. S. Patent 2,628,178 (1953).
10. M. Hauser and G. S. Haviland, in "Adhesives in Manufacturing", G. L. Schneberger, ed., Marcel Dekker, New York, 1983.
11. V. K. Kriebel, U. S. Patent 2,895,950 (1959).
12. V. K. Kriebel, U. S. Patent 3,041,322 (1962).
13. V. K. Kriebel, U. S. Patent 3,218,205 (1965).
14. D. Raftery, M. R. Smyth, R. G. Leonard, and D. Heatley, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **17**(2), 151 (1977).
15. S. Moane, D. P. Raftery, M. R. Smyth, and R. G. Leonard, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **19**(1), 49 (1999).
16. B. D. Murray, M. Hauser, and J. R. Elliot, in "Handbook of Adhesives", I. Skeist, ed., 2nd Ed, Reinhold,

New York, 1977.

17. W. A. Lees, *Polym. Paint Colour J.*, **163**, 239 (1973).
18. J. L. Clafflin, *Adhes. Age*, **19**(4), 27 (1976).
19. Y. R. Bhatia, *Adhes. Age*, **20**(11), 33 (1977).
20. T. H. Shepard and F. E. Gould, U. S. Patent 3,595,969 (1971).
21. H. Matsuda and T. Okamoto, U. S. Patent 3,899,382 (1975).
22. A. M. Brownstein, U. S. Patent 3,428,614 (1969).
23. L. J. Baccei, U. S. Patent 4,295,909 (1981).
24. D. K. Hoffman, U. S. Patent 4,320,221 (1982).
25. K. C. Frisch, Jr., U. S. Patent 4,374,969 (1983).
26. L. A. Nativi, U. S. Patent 4,380,613 (1983).
27. W. D. Emmons, U. S. Patent 4,234,711 (1980).
28. W. Brenner, U. S. Patent 4,216,134 (1980).
29. W. A. Lees, C. Ford, D. J. Bennett, J. R. Swire, and P. Harding, U. S. Patent 3,795,641 (1974).
30. P. S. Patel and D. J. McDowell, U. S. Patent 4,166,169 (1979).
31. H. Matsuda, Japan Kokai 51-119050 (1975).
32. C. W. Boeder, U. S. Patent 4,373,077 (1983).
33. Y. Okamura, A. Masaoka, and K. Kishita, U. S. Patent 4,417,040 (1983).
34. W. Gruber, U. S. Patent 4,424,331 (1984).
35. D. K. Ray-Chaudhuri and E. A. Meier, U. S. Patent 4,215,209 (1980).
36. S. J. Hudak, F. J. Boerio, P. J. Clark, and Y. Okamoto, *Surface Interface Anal.*, **15**, 167 (1990).
37. J. Lal, U. S. Patent 2,833,753 (1958).
38. A. S. Toback and J. T. O'Connor, U. S. Patent 3,591,438 (1971).
39. L. W. Kalinowski, U. S. Patent 3,332,816 (1967).
40. M. Hauser and B. M. Malofsky, U. S. Patent 3,970,505 (1976).
41. A. S. Toback and J. T. O'Connor, U. S. Patent 3,591,438 (1971).
42. A. S. Toback, U. S. Patent 3,616,040 (1971).
43. R. J. Arhart, U. S. Patent 3,962,372 (1976).
44. D. J. Stamper and D. J. O'Sullivan, Brit. Patent 1,271,613 (1972).
45. D. J. O'Sullivan, Brit. Patent 1,547,481 (1979).
46. D. J. O'Sullivan and D. J. Stamper, U. S. Patent 3,682,875 (1972).
47. S. Repetto, U. S. Patent 4,103,081 (1978).
48. S. Ogden and E. H. Wheldon, Brit. Patent 1,488,354 (1977).
49. E. Frauenglass and G. P. Weber, U. S. Patent 4,038,475 (1977).
50. Sumitomo Chemical, Brit. Patent 1,146,290 (1969).
51. J. M. Watson, U. S. Patent 4,132,602 (1979).
52. E. Frauenglass and J. W. Gorman, U. S. Patent 4,262,106 (1981).
53. C. Walling, "Free Radicals in Solution", John Wiley & Sons, New York, 1957 and references cited therein.
54. M. Douek, G. A. Schmidt, B. M. Malofsky, and M. Hauser, U. S. Patent 3,996,308 (1976).
55. M. Douek, G. A. Schmidt, B. M. Malofsky, and M. Hauser, U. S. Patent 4,092,374 (1978).
56. M. Douek, G. A. Schmidt, B. M. Malofsky, and M. Hauser, U. S. Patent 4,092,376 (1978).
57. M. Douek, G. A. Schmidt, B. M. Malofsky, and M. Hauser, U. S. Patent 4,118,442 (1978).
58. M. Douek, G. A. Schmidt, B. M. Malofsky, and M. Hauser, U. S. Patent 4,039,705 (1977).
59. G. P. Werber, U. S. Patent 3,851,017 (1974).
60. L. J. Baccei, Brit. Patent 1,531,351 (1976).
61. T. R. Baldwin, D. J. Bennet, and W. A. Lees, U. S. Patent 4,138,449 (1979).
62. K. Hargreaves, D. Hartly, and P. Wainwright, Brit. Patent 2,014,173A (1978). [CA92, 77635(1980)].
63. T. R. Baldwin, D. J. Bennet, and W. A. Lees, Brit. Patent 1,550,778 (1978).
64. Avdel Adhesives Ltd., Brit. Patent 1,550,778 (1979).
65. B. M. Malofsky, U. S. Patent 3,988,299 (1976).
66. B. M. Malofsky, Brit. Patent 1,528,626 (1978).
67. B. W. Haan and J. G. Langenfeld, U. S. Patent 4,048,259 (1977).
68. E. Frauenglass, U. S. Patent 3,547,851 (1970).
69. E. Frauenglass and W. E. Cass, U. S. Patent 3,625,875 (1971).
70. A. G. Bachman, U. S. Patent 3,794,610 (1974).
71. J. D. DeMarco, U. S. Patent 4,069,378 (1978).
72. J. D. DeMarco, U. S. Patent 4,165,400 (1979).
73. L. J. Baccei, Brit. Patent 1,531,351 (1976).
74. M. Douek, G. A. Schmidt, B. M. Malofsky, and M. Hauser, U. S. Patent 3,996,308 (1976).
75. M. Douek, G. A. Schmidt, B. M. Malofsky, and M. Hauser, U. S. Patent 4,092,374 (1978).
76. M. Douek, G. A. Schmidt, B. M. Malofsky, and M. Hauser, U. S. Patent 4,092,376 (1978).
77. M. Douek, G. A. Schmidt, B. M. Malofsky, and M. Hauser, U. S. Patent 4,118,442 (1978).
78. M. Douek, G. A. Schmidt, B. M. Malofsky, and M. Hauser, U. S. Patent 4,039,705 (1977).
79. B. M. Malofsky, U. S. Patent 3,988,299 (1976).
80. B. M. Malofsky, Brit. Patent 1,528,626 (1978).
81. M. B. Pearce, Jr., *Adhes. Age*, **14**(4), 26 (1971).
82. Anon, *Adhes. Age*, **16**(6), 29 (1973).
83. U. S. Patent 2,800,457 (1957).
84. E. W. Wittbecker and Pow. Morgan, *J. Polym. Sci.*, **40**, 299 (1959).
85. W. M. Mckerman, *Flavour Ind.*, **596** (1972) & 70 (1973).
86. J. Brenner, *Perfum. Flavor*, **8**, 40 (1983).
87. H. S. Hall and R. E. Pondell, "Controlled Release Technologies: Methods, Theory and Application", vol. II, p. 133, CRC Press, 1980.
88. U. S. S. R. SU Patent 1,399,316 (1988).
89. Japan Kokai 63-109,088 (1988).
90. S. Matsuo, Jpn. Kokai 11050013A2 (1999).
91. M. Ishikuro, S. Mori, and S. Hiraishi, Jpn. Kokai

- 10044615A2 (1998).
92. I. H. Park, K. S. Min, and S. C. Park, PCT Int. Appl. WO 9429503A1 (1994).
93. F. W. Deckert and G. W. Matson, U. S. Patent 3,642,937 (1972).
94. Japan Kokai 60-173 (1985).
95. Japan Kokai 04-290,539 (1992).
96. J. T. Lutz, "Thermoplastic Polymer Additives", Marcel Dekker Inc., 1989.
97. A. J. Kinloch, *Structure Adhesive, EASP* (1986).
98. Y. Matsumoto, Jpn. Kokai 04018406A2 (1992).
99. K. Sharp, J. Mattson, and S. Jonnson, *J. Coat. Technol.*, **69**(865), 77 (1997).
100. R. W. Stowe, *RadTech '90 North Am., Conf. Proc.*, vol. 1, p. 29-37 & vol. 2, p. 173-6 (1990).
101. H. K. Hall and A. B. Padijs, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 3 (1990).
102. D. R. Pemberton and A. F. Johnson, *Polymer*, **25**, 529 (1984).
103. M. A. Lewandowski and M. A. Chasser, U. S. Patent 5747551 (1998).
104. S. Sygita, T. Watanabe, K. Ooga, Y. Kimura, and Y. Watanabe, PCT Int. Appl. WO9935200A1 (1999).
105. K. Tokuda, K. Yoshida, K. Ishii, and M. Yokoshima, PCT Int. Appl. WO9740115A1 (1997).
106. H. Yanaka, Jpn. Kokai 11026327 (1999).
107. J. V. Crivello and J. R. Erickson, PCT Int. Appl. WO 9741170A1 (1997).
108. H. Rudolph, *Leder Haeutemarkt*, **10**, 31 (1998).
109. R. Ichikawa, Jpn. Kokai 09059577 (1977).
110. S. Wellmann, *Adhaes.-Kleben Dichten*, **40**(9), 17-18, 20 (1996).
111. K. Tokuda, K. Yoshida, K. Ishii, and M. Yokoshima, PCT Int. Appl. WO 9740115A1 (1997).
112. M. Yoneno, T. Doba, and T. Sawa, *Nippon Setchaku Gakkaishi*, **33**(4), 158 (1977).