

## 溶解度 파라미터와 接着劑의 溶媒選定

金光雄 · 朴泰錫 · 李基昌

韓國科學技術院 高分子工程研究室

(1983년 1월 10일 접수, 1983년 2월 22일 심사완료)

**要約:** 接着劑의 製造에 使用되는 여러 有機溶媒의 毒性을 低下시키고 低溫安定性을 向上시키기 爲해 새로운 混合溶媒系를 選定하였다. Neoprene의 溶解度를 利用하여 選定된 混合溶媒系는 acetone/cyclohexane과 acetone/S-100의 溶媒系로 接着力의 低下없이 毒性을 기존제품의 半以下로 줄일 수 있었다. 接着力의 向上을 爲해 添加되는 페놀수지는 Neoprene에 대해 25%가 最適이었다. 小包裝接着劑에서 問題가 되어온 低溫安定性은 acetone이 30~43% 포함된 acetone/cyclohexane系의 混合溶媒가 적당하였다.

### 1. 序 論

高分子物質의 溶解現象은 低分子物質과 달라 매우 複雜하다. 高分子物質의 溶解過程은 두 단계로 區分되는데, 먼저 固體인 高分子物質 內部로 溶媒가 浸透하여 膨潤된 젤을 形成한다. 이 단계에서 高分子物質과 溶媒間의 相互作用이 高分子 自體分子間의 相互作用보다 強하면 점차 高分子物質의 分子間 結合이 깨어져 均一한 溶液을 만드는 단계가 된다.

高分子物質의 溶解는 高分子를 形成하고 있는 化學的 構造에 가장 큰 影響을 받고 있다. 이 관계를 나타내는 것으로 Hildebrand의 溶解度파라미터(solubility parameter)가 있다<sup>1</sup>. 溶解度파라미터  $\delta$ 는 cohesive energy density의 제곱근으로 表示된다.

$$\delta = \left( \frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2} \quad (1)$$

식 (1)에서  $E_{coh}$ 는 cohesive energy이고  $V$ 는 몰부피이다. 低分子量物質은 온도와 증기압관계에서 증발열을 이용하여  $E_{vap}$ 를 구할 수 있다.

$$E_{coh} = \Delta H_{vap} - p\Delta V \approx \Delta H_{vap} - RT \quad (2)$$

식 (2)에서  $\Delta H_{vap}$ 는 몰당 증발엔탈피이고,  $p$

는 압력,  $T$ 는 온도,  $R$ 은 기체상수이다. 그러나 高分子物質은 증발되지 않으므로 식 (2)를 그대로 使用할 수 없으나, Small<sup>2</sup>이 高分子의 反復單位를 利用한 molar attraction constant의 개념을 적용하여 高分子物質에도 應用할 수 있도록 하였다. 이후 Hayes<sup>3</sup>, Hoy<sup>4</sup>, Hoftyzer와 Van Krevelen<sup>5,6</sup>이 제안한 方法에 의해 오차의 범위가 10% 이내가 되는 推定이 可能하게 되었다.

熱力學的으로 溶解가 되려면 free energy of mixing  $\Delta G_M$ 이 음의 값을 가져야 한다.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (3)$$

$\Delta H_M$ 과  $\Delta S_M$ 은 각각 混合 enthalpy와 entropy이다. Hildebrand의 溶解度파라미터를 使用하여 單位부피당 混合 enthalpy  $\Delta h_m$ 을 나타내면 다음과 같다.

$$\Delta h_m = \phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4)$$

식 (4)에서  $\phi_1$ 과  $\phi_2$ 는 物質 1과 2의 부피분율,  $\delta_1$ 과  $\delta_2$ 는 각각의 溶解度파라미터이다. 식 (4)에서 볼 때  $\Delta h_m$ 의 값이 작으려면  $(\delta_1 - \delta_2)^2$ 의 값이 작을수록 좋다. 그러나 高分子의 溶解는 高分子의 다른 性質, 즉 結晶度, 分子量, branching의 程度, 末端基의 種類 等に 의해 影響을 받고 있다. 따라서 溶質이나 溶媒가 強한 極性を 며겨

나 水素結合을 하고 있으면, 溶解度파라미터가 약간 차이가 있어도 쉽게 溶解된다. 溶解度파라미터에 對한 分析은 Burrell<sup>7</sup>과 Crowley等<sup>8,9</sup>의 연구를 토대로 Hansen<sup>10</sup>이 다음과 같은 식을 제안하게 되었다.

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2} \quad (5)$$

여기서  $\delta_D$ 는 分散力(dispersion force)에 의한 溶解度파라미터이고,  $\delta_P$ 는 極性(polar force)에 의한  $\delta_H$ 는 水素結合力(hydrogen bonding force)에 의한 것들이다. 식 (5)는 三次元的으로 溶解球를 形成하게 되는데, 高分子의 固有 용해도 파라미터를 中心點으로 하여 溶解球 內部에 위치하는 溶媒는 그 高分子를 溶解할 수 있으나 溶解球 外의 溶媒는 溶解시킬 수 없다. 그러나 Hansen의 方法은 三次元이여서 適用이 不便하다. 그 후 Bagley等<sup>11</sup>은 熱力學的으로  $\delta_D$ 와  $\delta_P$ 는 비슷한 效果를 갖지만  $\delta_H$ 와는 구별된다는 것을 발견하였다. 이로 부터 새로운 파라미터  $\delta_V$ 를 定義하고 ( $\delta_V^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2$ ), 다음 식에 의해 平面座標에서 溶解원을 使用할 수 있게 하였다.

$$\delta = (\delta_V^2 + \delta_H^2)^{1/2} \quad (6)$$

이 외에도 二次元的인 分析方法은 Chen<sup>12</sup>, Henry<sup>13</sup>, Hoernschemeyer<sup>14</sup>가 제안한 것도 있다. 混合溶媒에 對한 용해도파라미터는 溶媒의 非 分率에 比例한다고 가정하여 다음 式으로 求하였다.

$$\delta_{mix} = \sum \delta_i \phi_i \quad (7)$$

接着劑의 大部分은 樹脂를 여러 有機溶媒에 溶解시킨 것인데, 構成成分中 80% 程度까지 포함된 溶媒는 接着劑의 應用後 大氣中으로 휘발 또는 증발하게 된다. 따라서 接着劑의 製造와 應用過程에서 液狀의 溶媒나 휘발된 溶媒증기에 人體가 직접 노출되는 경우가 많아 使用溶媒의 毒性이 問題가 되고 있다. 溶媒의 毒性은 TLV (threshold limit value)값으로 評價하는 경우가 많은데, 空氣中에 含有되어 人體에 害를 주지 않는 最大許容值를 나타내고 있어 TTV값이 높을 수록 安全하다.

接着劑의 基本樹脂를 溶解시키는 데에는 toluene, xylene 等 芳香族 有機溶媒가 강한 溶解力 (溶解度파라미터가 樹脂와 비슷함)때문에 좋지

만 높은 毒性(낮은 TLV값)이 있다. 따라서 本研究은 脂肪族 有機溶媒를 中心으로 TLV값이 비교적 높은 溶媒를 대상으로 하였다. 混合溶媒의 TLV는 毒性이 높은 溶媒의 效果에 比重을 두어 다음 식으로 計算하였다<sup>15</sup>.

$$\frac{1}{(TLV)_{mix}} = \sum \frac{X_i}{(TLV)_i} \quad (8)$$

(TLV)<sub>i</sub>는 溶媒i의 TLV값이고, X<sub>i</sub>는 i의 무게비이다.

## 2. 實 驗

### 2-1. 原 料

接着劑의 基本樹脂는 Chloroprene 고무로서 美國의 Du Pont社 製品인 Neoprene AD-20을 使用하였다. Table 1에 代表的인 物性을 나타냈다. 接着力의 向上과 軟化點의 調節을 위해 添加되는 페놀수지는 t-butylphenolic resin으로 江南化成(株)의 TD-773을 使用하였다. 實驗에 使用된 溶媒는 大部分 試藥級이고 一部 工業用도 使用하였다. Table 2에 主要使用溶媒의 溶解度파라미터, TLV값, Neoprene에 대한 溶解度를 나타냈다.

### 2-2. 實驗方法

Neoprene의 용해여부는 먼저 Neoprene AD-20을 5mm 이내의 작은 크기로 절단한 후 불휘발분 기준으로 무게로 20%가 되게 각 용매를 加해 48시간 동안 상온에서 교반시킨 다음 관찰하였다. Neoprene수지에 대한 溶解度의 測定은 單

Table 1. Typical Properties of Neoprene<sup>(a)</sup>

Appearance	Silver gray sticks
Specific gravity	1.23
Rate of crystallization <sup>(b)</sup>	2.5hr
Viscosity <sup>(c)</sup>	81-95
Tg	-45°C
Tm	43°C
Solubility parameter	16.8-19.0 J <sup>0.5</sup> /cm <sup>3</sup> . <sup>5</sup>

(a) Du Pont AD-20

(b) Time to reach room temp. Shore A hardness of 60 after being heated 30 min. at 70°C

(c) Mooney viscosity M.L 100°C(1±2.5 min. reading)

溶解度 파라미터와 接着劑의 溶媒選定

Table 2. Solubility Parameters, TLV Values and Solubility to Neoprene for Various Solvents

Solvent	$\delta_v^{(a)}$	$\delta_H^{(a)}$	TLV <sup>(b)</sup>	Solubility to Neoprene <sup>(c)</sup>
Acetone	18.7	7.0	2,400	×
Aniline	20.2	10.2	19	△
Benzene	18.0	2.0	30	○
n-Butyl acetate	16.1	3.7	710	△
Carbon tetrachloride	16.9	0.0	65	○
Chlorobenzene	19.4	2.1	350	○
Cyclohexane	16.7	0.0	1,050	△
Cyclohexanone	19.6	5.1	200	△
Dichloromethane	19.6	5.1	720	△
1,4-Dioxane	18.3	3.7	180	○
Ethyl acetate	16.1	9.2	1,400	△
Ethyl alcohol	18.1	19.5	1,900	×
Ethyl benzene	17.3	1.4	435	○
n-Heptane	15.2	0.0	1,600	×
n-Hexane	14.8	0.0	360	×
Isopropyl alcohol	16.9	16.4	980	×
Methyl ethyl ketone	18.3	5.1	590	△
Methyl isobutyl ketone	16.5	4.1	410	△
Nitrobenzene	22.4	4.1	5	○
Perchloroethylene	19.6	4.2	670	○
Pyridine	21.4	5.9		△
S-100 <sup>(d)</sup>	15.0	0.0	1,350	×
Tetrahydrofuran	18.8	8.0	590	○
Toluene	17.8	2.0	375	○
1,1,1-Trichloroethane	17.3	2.0	1,900	○
Xylene	17.2	1.0	435	○

(a) Solubility parameters have unit of  $[J^{0.5}/cm^{1.5}]$

(b) Time-weighted average concentration for a normal 8-hour workday or 40-hour workweek with no adverse effect on the repeated exposure.  $[mg/m^3]$

(c) Solubility to Neoprene AD-20: X-insoluble, △-swelling, ○-soluble

(d) Estimated values for light naphtha. From Yoogong Ltd.

獨溶媒인 경우는 報告된 文獻值를 使用하였고, 混合溶媒의 경우는 式 (7)에 依해 計算하였다. Bagley의 方法<sup>11</sup>을 使用하여 試驗한 여러 溶媒에 대한 溶解點을 最大限 많이 포함할 수 있도록 원을 그리고, 그 中心點을 그 高分子 物質의 溶解度로 하였다.

接着制는 適正量의 溶媒를 수지와 混合하여 製造하였다. Milling을 하지 않은 것과 添加劑를 넣어 milling을 한 두가지 接着劑를 製造하여 比較하였다.

接着劑의 粘度는 Brookfield RVT 粘度計로 測定하였고, 物性은 KSM-3710<sup>16</sup>에 의거하였는데

간단히 說明하면 다음과 같다. 剪斷強度의 測定은 鋼鐵板과 合成皮革으로 만든 片을 接着面積이  $25 \times 25mm^2$ 가 되게 接着한 後 初期剪斷은 30分後에 測定하였고, 剪斷強度는 48시간 後에 測定한 값이다. 박리強度는 canvas과 고무板을  $25 \times 150mm^2$ 의 面積을 接着시켜 7日間 常溫에서 방치한 後 測定하였다. 剪斷과 박리強度의 測定에 Instron을 使用하였다. 軟化點은 初期溫度를  $38^\circ$ 로 하고  $4^\circ C/10$ 分의 速度로 溫度를 높히면서 500g의 추에 의해 接合부가 파괴되어 추가 떨어지는 溫度를 測定하였는데 最高  $200^\circ C$ 까지 測定하였다. 接着劑의 低溫安定性은 냉장고의 냉동실을

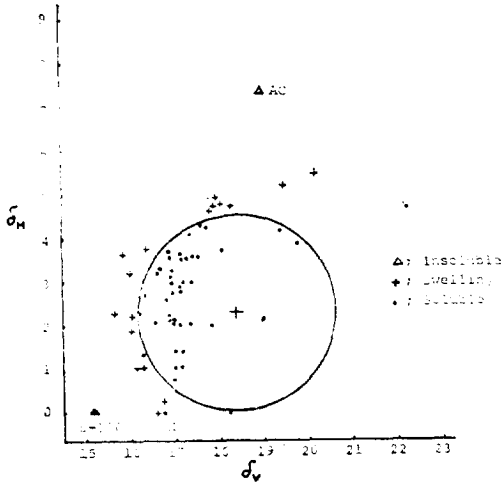


Fig. 1. Solubility of Neoprene AD-20 in various single and mixed solvents.

이용하여  $-14 \sim -21^{\circ}\text{C}$ 에 10日間 방치한 後 겔화 및 相分離를 관찰하였다.

### 3. 結果 및 考察

#### 3-1. Neoprene AD-20의 溶解度

Table 2에 주어진 여러 溶媒와 이 외의 다른 溶媒 및 混合溶媒를 使用하여 Neoprene AD-20 溶解度を 測定한 結果를 Fig. 1에 나타냈다. 溶解度の 作成은 Bagley等<sup>11</sup>이 提案한 方法을 使用하였다. 正確性を 기하기 위해 되도록 많은 單獨 및 混合溶媒를 使用하였는데 Fig. 1은 約 60 點을 포함하고 있으나, 溶解結果 不溶性인 것을 舍하여 100이상의 溶媒系를 試驗하였다.

Fig. 1로부터 Neoprene AD-20의 溶解度は 中心座標가  $\delta_V = 18.5$ ,  $\delta_H = 2.25$ 이고 直徑이 4.5인 원이다. 즉 원 內部에 위치한 溶媒는 Neoprene을 녹일 수 있으나 外部에 위치한 溶媒는 不溶 또는 膨潤만 된다. 그러나 Fig. 1에서도 例外는 있는데, nitrobenzene ( $\delta_V = 22.4$ ,  $\delta_H = 4.1$ ), carbon tetrachloride ( $\delta_V = 16.9$ ,  $\delta_H = 0.0$ ), tetrahydrofuran ( $\delta_V = 18.8$ ,  $\delta_H = 8.0$ )은 비록 원 外部이지만 Neoprene AD-20을 溶解시키고 있다. 원 內部에서도 中心點에 가까울 수록 溶解力이 큰데 chlorobenzene ( $\delta_V = 19.4$ ,  $\delta_H = 2.1$ ), toluene ( $\delta_V = 17.8$ ,  $\delta_H = 2.0$ ), benzene ( $\delta_V = 18.0$ ,

$\delta_H = 2.0$ )이 좋은 例이다.

單獨溶媒를 고려할 때 Neoprene을 溶解시킬 수 있는 좋은 溶媒가 있으나 Table 2에서 보는 바와 같이 毒性이 높다(낮은 TLV값). 그러나 單獨으로는 溶解力이 없으나 他溶媒와 混合했을 때式 (7)에 의해 計算된 溶解도가 Fig. 1의 원 內部에 있는 경우가 많았다. 2元, 3元, 혹은 4元 混合溶媒系를 使用하여 測定된 結果도 Fig. 1에 포함되어 있다.

#### 3-2. 混合溶媒系의 選定

이미 言及한 바와같이 BTX系의 溶媒는 비록 Neoprene에 對한 溶解力은 매우 우수하지만 毒性이 높아 接着劑의 溶媒選定에서 除外되었다. 毒性和 經濟性을 감안할 때 Table 2로부터 acetone, cyclohexane, ethyl acetate, ethyl alcohol, *n*-heptane, S-100, 1, 1, 1-trichloroethane 등이 選定되었다. *n*-hexane의 TLV는  $1,800\text{mg}/\text{m}^3$ 로 알려져 왔으나 最近에  $360\text{mg}/\text{m}^3$ 로 修正되어<sup>15</sup> 除外되었다.

選定된 溶媒中에 ethyl acetate는 毒性은 비교적 낮지만 냄새에 의한 幻覺性이 있다고 判斷되어 除外되었다. Ethyl alcohol은 毒性이 매우 낮지만 溶解度파라미터가 Neoprene의 溶解원에서 너무 떨어져 있어 選定되지 않았다. *n*-heptane과  $C_4 \sim C_6$ 의 混合物로 추측되는 S-100과 比較해 볼 때 비록 毒性에서는 *n*-heptane이 좋으나 沸點에서 S-100 ( $46 \sim 90^{\circ}\text{C}$ )이 *n*-heptane ( $97 \sim 99^{\circ}\text{C}$ )보다 接着劑溶媒로 適當하여 S-100을 擇하였다. 따라서 本 研究에서는 acetone, cyclohexane, S-100을 接着劑의 主溶媒로 選定하였고, 1, 1, 1-trichloroethane(비중 1.325)과 perchloroethylene(비중 1.625)은 補助溶媒로 選擇하였다. 두 補助溶媒의 選擇은 염소를 포함하고 있어 接着劑의 難燃效果를 기대하고 있지만 比重이 매우 높아 多量으로 含有할 경우 經濟性이 나빠지므로 되도록 적은 量을 使用하였다.

Neoprene AD-20와 選定된 溶媒의 溶解度파라미터를 고려할 때 acetone/cyclohexane과 acetone/S-100의 混合溶媒系를 생각할 수 있다.

#### 3-3. 接着劑의 低溫安定性

一般的으로 接着工程은 室溫에서 이루어 지므

**Table 3.** Low Temperature Stability of Adhesives<sup>(a)</sup> Formulated with Mixed Solvents

No.	Solvent Compositions <sup>(c)</sup> (wt. ratio)	$\delta_V$	$\delta_H$	Low Temp. Stability <sup>(c)</sup>
1	AC/CX=60/40	17.9	4.2	VP
2	AC/CX=50/50	17.7	3.5	P
3	AC/CX=40/60	17.5	2.8	G
4	AC/CX=30/70	17.3	2.1	G
5	AC/CX=20/80	17.1	1.4	P
6	AC/CX=15/85	17.0	1.0	VP
7	AC/CX=10/90	16.9	0.7	VP
8	AC/CX/S/TE=40/40/10/10	17.4	3.0	G
9	AC/CX/S=40/40/20	17.1	2.7	P
10	AC/S/PE=50/40/10	17.0	3.2	VP
11	AC/S=50/50	16.7	3.2	VP
12	T=100	17.8	2.0	VG

(a) All adhesives contain 20% Neoprene AD-20/10% phenolic resin.

(b) AC-acetone; CX-cyclohexane; S-S-100; TE-1,1,1-Trichloroethane; PE-perchloroethylene; T-Toluene

(c) VP-very poor; P-poor; G-good; VG-very good

**Table 4.** Effect of Phenolic Resin

Neoprene phenolic resin ratio	Softening point (°C)	Peel Strength <sup>(a)</sup> (kg/in)	Shear Strength <sup>(b)</sup> (kg/in <sup>2</sup> )	Viscosity @ 25°C (CPS)	
A <sup>(c)</sup>	1	72	6.5	37	—
	2	90	7.5	39	—
	3	94	10.1	53*	—
	4	100	8.2	52*	—
	5	115	8.1	55*	—
B <sup>(d)</sup>	1	>200	7.4	49*	1,500
	2	"	11.5	51*	7,500
	3	"	15.0	47*	9,100
	4	"	12.2	46*	13,000
	5	"	11.8	50*	19,600

\*Specimen destruction before adhesion failure.

(a) Peel strength; Test between canvas and rubber.

(b) Shear strength; Test between steel plate and synthetic leather cloth.

(c) A-series solvent composition(wt.); Acetone 40  
S-100 10  
Cyclohexane 40  
1,1,1-Trichloroethane 10  
Solids; 30% (wt.)  
Neoprene; Unmilled

(d) B-series solvent composition(wt.); Acetone 40  
S-100 20  
Cyclohexane 40  
Solids;30% (wt.)  
Neoprene; Milled with metallic oxide

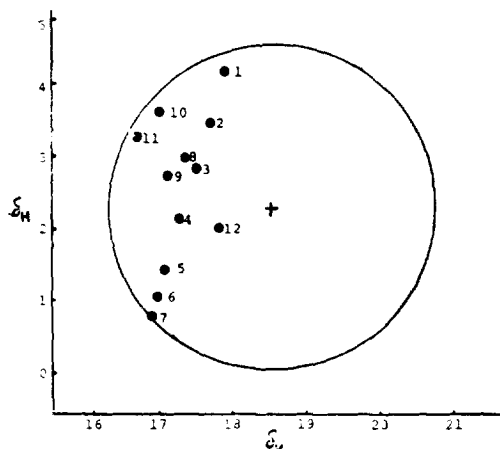


Fig. 2. Solubility of neoprene AD-20 in acetone cyclohexane mixed solvent. (numbers are from Table 3)

로 低溫安定성이 큰 問題가 되지 않으나 製品의 流通過程에서 低溫에 노출되는 경우가 많아 接着劑의 低溫安定성이 要求된다. 高分子物質의 溶解度는 溫度에 큰 영향이 있어 室溫에서 求한 것과는 많이 다르다.

Table 3은 acetone과 cyclohexane과의 混合溶媒系를 中心으로 Neoprene AD-20과 接着劑를 製造했을 때의 低溫安定성을 보여주고 있다. 이들 混合溶媒系의 Neoprene AD-20에 對한 溶解도를 Fig. 2에 주었다. Table 3과 Fig. 2에서 볼때 接着劑의 低溫安定성도 Neoprene AD-20의 溶解度 中心點에 가까울수록 좋음을 알 수 있다. 따라서 acetone/cyclohexane 溶媒系에서는 acetone 함량이 30~40%일 때 低溫安定성이 良好하다.

### 3-4. 페놀樹脂의 適正含量

接着劑의 製造時 接着力을 높이고 軟化點을 낮추기 爲해 페놀系의 樹脂를 添加한다. 一般적으로 Neoprene/phenolic resin의 비가 2일 때 가장 좋은 效果가 있다고 알려져 있으나 Table 4와 Fig. 3에서 보는 바와같이 Neoprene/phenolic resin의 비가 3일 때 박리강도가 최대임을 알 수 있다. 그러나 unmilled series (A)에서 보는 바와같이 페놀수지의 함량이 높을수록 연화점은 상승하고 있어 일반적으로 알려진 경향(軟化點 降

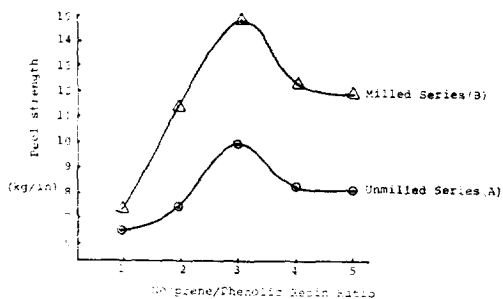


Fig. 3. Effect of phenolic resin on peel strength of adhesive.

下)과는 반대 현상을 나타내었다. Milled series (B)에서는 모두 200°C 이상의 軟化點을 나타내어 區分하지 못했다.

### 3-5. 接着強度의 測定

Table 5는 acetone/cyclohexane과 acetone/S-100의 混合溶媒系를 中心으로 製造한 接着劑의 物性を 보여주고 있는데, 使用된 混合溶媒系가 接着力의 低下없이 毒性을 현저하게 低下시킬 수 있다. 式 (8)에 依해 計算된 混合溶媒의 TLV로 測定된 接着劑의 毒性은 現在 使用되고 있는 小包裝接着劑에 比하여 半以下の 毒性을 나타내고 있다. 기존제품의 溶媒構成은 acetone, hexane, toluene으로 되어있어 TLV가 614mg/m³로 상당히 높은 毒性을 갖고 있다. 그러나 acetone/cyclohexane이나 acetone/S-100을 主로한 混合溶媒系는 大部分이 1,200mg/m³ 以上の TLV를 보여주고 있어 毒性이 크게 낮아졌다. 또한 初期剪斷, 後期剪斷, 剝離 等 接着強度에서도 기존제품과 同等하거나 더 좋음을 알 수 있다. 그러나 小包裝接着劑에서 問題가 되어 있는 低溫安定성을 爲해서는 acetone/cyclohexane混合溶媒系가 acetone/S-100보다 더 좋고 acetone의 含量이 30~43%일 때가 좋다.

## 4. 結 論

接着劑의 溶媒選定은 比較的 毒性이 強한 芳香族 有機溶媒를 피하고 TLV값이 대체로 큰(毒性이 낮은) 脂肪族 溶媒를 中心으로 하였다. 溶媒의 選定은 Neoprene의 溶解도를 溶解度파라미

溶解度 파라미터와 接着劑의 溶媒選定

Table 5. Properties of Adhesives<sup>(a)</sup> with Mixed Solvents

Solvent composition (wt. ratio)					Initial shear strength (kg/in <sup>2</sup> )	Shear strength <sup>(b)</sup> (kg/in <sup>2</sup> )	Peel strength (kg/in)	TLV (mg/m <sup>2</sup> )	Viscosity <sup>(c)</sup> @ 25°C (CPS)	Low Temp. Stability
Acetone	S-100	Cyclohexane	Perchloroethylene	1,1,1-Trichloroethane						
40	40	—	—	20	22.5	47	13.4	1760	7,800	P
40	40	—	10	10	26.2	49	12.8	1504	7,000	P
50	50	—	—	—	29.4	50	8.6	1728	4,400	VP
57	43	—	—	—	27.8	46	7.1	1800	4,400	VP
40	20	40	—	—	20.8	50	11.1	1437	6,500	P
40	10	50	—	—	22.5	50	9.5	1395	5,900	P
35	10	55	—	—	23.8	50	9.9	1345	3,500	P
30	10	60	—	—	21.3	47	10.4	1298	9,000	G
40	10	40	—	10	13.7	49	12.3	1482	13,000	P
40	10	40	10	—	16.9	49	10.2	1297	10,600	P
40	—	40	10	10	25.4	47	11.4	1334	15,400	G
50	—	50	—	—	21.0	45	8.4	1460	9,800	P
43	—	57	—	—	19.0	48	12.2	1384	11,600	G
30	—	70	—	—	17.1	48	11.2	1251	13,000	G
14	—	86	—	—	20.1	49	11.3	1142	8,400	VP
existing adhesive <sup>(c)</sup>					20.0	49	9.6	614	—	P

- (a) All adhesives were made in 30% solids (Neoprene/phenolic resin=3) milled with metallic oxide.  
 (b) All specimen destructed before adhesion failure  
 (c) Solvent composition; Acetone/Hexane/Toluene=48.1/40/11.9

터에 依해 作成하고, 形戈된 溶解원의 内部에서 中心點에 가까운 것으로 澤하였다.

使用한 接着劑樹脂 Neoprene AD-20의 溶媒度 파라미터는 18.6이고, 溶媒원의 中心點은  $\delta_V = 18.5$ ,  $\delta_H = 2.25$ 이며 원의 直徑은 4.5이었다. Neoprene을 溶解시킬 수 있는 溶媒는 溶解원 内部에 위치하여야 하는데 比較的 毒性이 낮은(TLV 1,000以上) 單一溶媒는 없었다. 그러나 두가지 以上の 溶媒를 使用하여 溶解度파라미터가 溶解원 內에 위치하는 混合溶媒系로 acetone, cyclohexane, S-100를 選定하였다.

Acetone/cyclohexane系와 acetone/S-100系를 利用한 接着劑의 接着力은 기준제품에 比해 나 빠지지 않았으나 毒性은 卍以下로 줄일 수 있었다. 그러나 Neoprene수지에 對한 靑늘수지의 含量이 終來의 33%보다 낮은 25%가 最適이었다.

새로운 混合溶媒系를 使用한 接着劑의 低溫安定性은 acetone/cyclohexane이 acetone/S-100보다 좋았고, acetone의 含量이 30~43%일 때 安

定한 接着劑를 얻을 수 있었다.

References

1. S. Moskowitz; *Adhesive Age*, 2, No.10, 35 (1959); *ibid.*, No.11, 39(1959).
2. P.A. Small; *J. Appl. Chem.*, 3, 71(1953).
3. P.A. Hayes; *J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 318 (1961).
4. K.L. Hoy; *J. Paint Technol.*, 42, 76(1970).
5. P.J. Hoftzyer and D.W. Van Krevelen; *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 2189(1967).
6. D.W. Van Krevelen; "Properties of Polymer, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure," 2nd Ed., Elsevier Scientific Publ Co., 1976.
7. H. Burrell; in "Polymer Handbook," J. Brandrup and E.H. Immergut, Eds., Interscience, New York, 2nd Ed., 1975, Part IV,

- p.337.
8. J.D. Crowley, G.S. Teague and J.W. Lowe, *J. Paint Technol.*, **38**, 269(1966).
  9. J.D. Crowley, G.S. Teague and J.W. Lowe; *J. Paint Technol.*, **39**, 19(1967).
  10. C.M. Hansen; *J. Paint Technol.*, **39**, 104 (1967); *ibid.*, **39**, 511(1967).
  11. E.B. Bagley, T.P. Nelson and J.M. Scigliion; *J. Paint Technol.* **43**, 35(1971).
  12. S.A. Chen; *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 1247 (1971).
  13. L.F. Henry; *Polymer Eng. Sci.*, **14**, 167 (1974).
  14. D. Hoernschemeyer; *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 61(1974).
  15. "Industrial Ventilation, A Manual of Recommended Practice," 15th Ed., American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Edwards Brothers Inc., Ann Arbor, Michigan 1979.
  16. KSM-3710 自動車用 接着劑의 試驗方法 1976.

### Solubility Parameter and Solvent Selection of Adhesives

K.U. Kim, T.S. Park and K.C. Lee

*Polymer Processing Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul, Korea*

(Received January 10, 1983; Accepted February 22, 1983)

**Abstract:** To reduce toxicity of organic solvents and to improve low temperature stability of adhesives, two new mixed solvent systems were identified. Based on solubility of Neoprene, two solvent systems selected were acetone/cyclohexane and acetone/S-100. New solvent systems reduced toxicity to less than half of the existing adhesive without any sacrifice of adhesion strengths. However, the phenolic resin which was added to improve adhesion was best at 25% level to Neoprene for the maximum adhesion strengths. The low temperature stability which has been a problem of the small-package adhesive was good with the acetone/cyclohexane mixed solvent system containing 30~43% of acetone.