Polymer(Korea) Vol. 18, No. 4, pp 481-491 (1994)

천연고무 접착에 대한 용제의 영향

강 신 영† · 서 곤* · 이 상 규
전남대학교 공과대학 정밀화학과, *공업화학과
(1993년 10월 20일 접수)

Effects of Solvents on Adhesion of Natural Rubber

Shinyoung Kaang†, Gon Seo*, and Sanggyu Lee
*Dept. of Fine Chemicals and Process Eng., * Dept. of Chemical Technology*
College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received October 20, 1993)

요 약 : 천연고무에 가교제인 dicumyl peroxide를 혼합하여 가볍게 가교시킨 얇은 rubber sheet 간의 접착강도를 180° peel test를 이용하여 측정하였다. 접착계면에 용제를 적용하여 접착력 향상에 대한 용제의 기여도를 평가하였으며, 본 실험에 적용된 용제는 benzene, toluene, n-decane, n-hexane, acetone, carbon tetrachloride, dichloromethane, cyclohexane, 그리고 공업용제이었다. 가교점간 분자량(M_c)이 5.0×10^3 g/mole보다 작은 경우에는 접착강도(G_a)가 5.0 J/m^2 정도 였으나, M_c 가 1.0×10^4g/mole보다 큰 경우에는 G_a 는 급격하게 상승되었다. 접촉계면에 용제를 적용했을 때, 천연고무-용제간 interaction parameter(χ)가 0.5보다 작은 경우에는 χ값이 낮을수록 접착강도는 향상되었으나 0.5보다 큰 경우에는 접착형성이 오히려 저해되었다. 천연고무 혼합물에 점착부여제인 octyl phenolformaldehyde resin(OPFR)을 첨가한 경우, 가교속도와 가교도는 감소하였으며 접착강도는 OPFR를 함유하지 않은 경우에 비하여 크게 상승되었다. 접착력 형성에 있어서 하중의 영향을 평가하였다. 접착계면에 가한 하중이 증가할수록 접착력이 증가하였으며 접촉계면에 용제를 적용한 경우에는 하중의 영향이 보다 현저하였다. 공업용제를 적용한 경우에도 다른 순수용제와 비교할 때 같은 χ값에서 접착력 향상에 비교적 비슷한 수준의 기여도를 보여주었다.

Abstract : The adhesive strength between thin sheets of natural rubber(NR), lightly crosslinked with dicumyl peroxide, was measured using a 180° peel test. Effects of solvents on adhesion were evaluated by applying the solvents at the interfacial contact. The solvents included: benzene, toluene, n-decane, n-hexane, acetone, carbon tetrachloride, dichloromethane, cyclohexane, and an industrial solvent. When the molecular weight between crosslinks(M_c) was less than 5.0×10^3g/mole, the work of separation(G_a) was approximately 5.0 J/m^2. However, G_a increased rapidly when M_c was above 1.0×10^4 g/mole. Applying the solvent to the contact interface, the adhesive strength was improved when the NR-solvent interaction parameter(χ) was smaller than 0.5. On the other hand, adhesion was inhibited by the solvent when $\chi>0.5$. Mixing NR compounds with octyl phenolformaldehyde resin(OPFR), a tackifier, resulted in the decrease of both the cure rate and the degree of crosslinking. The adhesive strength, as a result, was markedly increased compared with the NR compounds without OPFR. Effects of a compressive stress applied during bonding on the resulting adhesive strength were also evaluated. Adhesive strength increased as stress increased. Furthermore, the effect of pressure was intensified by the application of solvents to the contact interface. The industrial solvent contributed to the improvement of the adhesive strength at a similar level for the same value of χ when compared with the contributions of other pure solvents.

서 론

접착은 두 물질이 서로 들어 붙는 과정을 일컫는다. 동일 고분자간의 접착이나 상이한 고분자재료간의 접착은 지금까지 많은 연구가 진행되어져 왔으며 주요 연구과제는 어떤 재료는 주어진 조건하에서 잘 접착되는데 반하여 어떤 재료는 잘 접착되지 않는가에 대한 규명이었다.[1] 이들 의문에 대한 간단한 대답은 없으나 접착을 위한 중요한 필요조건의 하나는 분자간의 친밀한 접촉(intimate contact)으로[2] 보통 믿어진다. 따라서 고분자재료는 부드럽고 비교적 원하는대로 변형이 가능하여 분자간의 접촉이 용이하기 때문에 접착연구를 하는데 적절한 물질이다.

고분자재료의 접착에 관한 중요한 설명으로는 흡착이론(adsorption theory),[3] 물리적 결합이론(mechanical interlocking theory),[4] 정전기이론(electrostatic theory),[5] 그리고 확산이론(diffusion theory)등이[6,7] 있다. 이들 이론들에 있어서 접착력에 기여되는 각각의 크기는 아직 잘 규명되어 있지 않았으나, 접착계면의 분자접촉을 전제로한 표면력(surface force)에 의해 접착이 이루어진다는 흡착이론이나, 불규칙한 물질표면이 물리적으로 서로 결합되어 접착이 이루어진다는 물리적 결합이론, 또는 접착된 계면사이에 형성된 정전기적인력에 의해 접착이 이루어 진다는 정전기이론 모두가 접착현상을 설명하는데 가능한 이론들이다. 그러나 성형후 가교과정을 거쳐 접착이 이루어지는 고분자재료에서나 고분자재료를 용해 확산시킬 수 있는 용제가 접착계면에 존재하는 접착계에서는, 고분자물질의 상호확산에 의해 접착이 이루어진다는 확산이론이 접착계의 특성을 설명하는데 보다 적절할 수 있다.

고분자재료간의 접착은 고분자재료의 종류나 첨가제의 유무뿐만 아니라, 접착시키고자 하는 고분자재료를 용해시켜 접촉계면사이에 상호확산(inter-diffusion) 되도록 할 수 있는 용제의 유무와 용제의 특성에 따라서도 크게 달라진다. 고분자물질이 서로 확산되어 접착에 필요한 형태를 갖추기 위해서는 접착되는 고분자물질이 접착조건에서 충분한 유동성(mobility)을 가지는 것이 바람직하다.[8] "좋은 용제(good solvent)" 속에서 고분자의 유동성은 크게 증대되므로, 접착시키고자 하는 고분자물질은 접촉계면에 용제를 가해줌으로써 상호확산이 촉진될 수 있고, 이로인해 접착력의 증진도 기대해볼 수 있다.

일반적으로 고무산업현장에서 제품제조공정은 보통 배합(mixing), 압출(extruding), 성형(assembling) 및 가교(curing) 공정을 거쳐 제조된다. 가교공정이전의 성형공정에서 각 성형부분(assembling parts)간의 접착력을 증진시키는 것은 고분자제품의 제조공정을 개선하고 완제품의 품질을 향상시키는데 하나의 중요과제이다. 가교이전의 반제품(uncured products)에 있어서 약한 접착력이나 또는 성형공정 이전의 대기상태에서 화학약품, 열 및 자외선 등에 의해 유발되는 압출물의 접착력 약화가 고분자제품을 규격화하고 공정품질을 유지하는데 어려움이 되며 결국 완제품의 품질이 저하되는 주요 원인이 된다.

본 연구는 고분자제품의 제조공정에서 고분자부품들간의 접착력을 유지 또는 향상시키기 위하여 용제를 가해주는 방법의 가능성을 확인하고, 접촉계면에 적용된 용제가 접착에 미치는 영향을 검토하는데 있다. 이를 위하여 동일한 화학조성을 가지고 있는 고분자재료에 있어서의 접착현상, 즉 자기접착(self-adhesion)은 분자간의 친밀한 접촉을 통한 분자확산의 정도에 따라 크게 영향을 받는다는 연구결과를[9] 배경으로, 고분자-용제간 Flory-Huggins interaction parameter가 상이하게 다른 몇가지 종류의 용제를 선정, 접촉계면에 이들을 적용한 후 접착력을 평가하여 동일고분자재료간의 자기접착력이 용제에 의해서 어느정도 향상되는가를 실험적으로 평가하고자 한다.

실 험

재 료. 본 실험에서 사용되어진 고무재료는 비

교적 순도가 높은 천연고무인 SMR-L(Standard Malaysian Rubber, 불순물 함유율 0.03wt%)를 사용하였으며, 가교제로는 Aldrich Chemical Company, Inc.의 dicumyl peroxide(DP, 98% purity)를 사용하였다. 접착력향상을 위하여 적용되어진 용제로는 toluene(동양화학공업주식회사, extra pure), carbon tetrachloride(덕산제약주시회사, first grade), benzene(덕산제약주식회사, first grade), n-hexane(동양화학공업주식회사, extra pure), n-decane(Fluka AG, practical grade, Switzerland), dichloromethane(동양화학공업주식회사, first grade), acetone(소화에테르주식회사, extra pure, 일본), cyclohexane(순정화학주식회사, extra pure, 일본)이었다. 그리고 고무산업현장에서 접착력의 개선을 위하여 주로 사용하고 있는 공업용제(호성석유 화학주식회사)의 영향도 동시에 평가하였다. 공업용제의 성분은 보통 중량비로 paraffine류(low molecular weight, straight chain alkanes)가 57.3%, naphthene류(low molecular wieght, cycloalkanes)가 39.3%, 그리고 aromatic류가 3.4%이며 $C_3 \sim C_8$ 가 약 90%를 점유하고 있다.[10] 고무혼합물에 점착부여제(tackifier)를 혼합할 경우에는 Schenectady사(미국)의 octyl phenolformaldehyde resin(OPF-R, 상품명: HRJ-2765)을 적용하였다.

시편의 준비. 천연고무 SMR-L를 실험실용 소형 밀링 혼압기(Farrel laboratory mill)를 이용하여 break-down하였고 가교제인 DP를 milling중에 혼합하였다. DP는 최소 0.5phr으로부터 최대 3.0phr까지 변량하였다. 혼합방법은 ASTM D3-182와 D3184에 기술된 순서를 참고하였다.
혼합과정에서 OPFR을 첨가한 경우에는 이를 0.5phr에서 8.0phr까지 변량하면서 DP를 혼합하기전에 첨가하였다. 혼합고무의 종류는 Table 1에 나타내었다.

0.5phr에서 8.0phr까지 변량하면서 DP를 혼합하기전에 첨가하였다. 혼합고무의 종류는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. List of Mixing Compounds

(Unit: phr)

Natural rubber (NR)	100	100	100	100	100	100
Dicumyl Peroxide(DP)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
				0		
				0.5		
Tackifier				1.0		
(OPFR)*				2.0		
				4.0		
				8.0		

* Octyl phenolformaldehyde resin

약 1mm두께의 얇은 rubber sheet를 얻기 위해 140mm×140mm크기의 mold를 이용하여 cure press로 가교시켰다. 가교온도인 160℃에서 oscillating disk type의 rheometer(Monsanto ODR 2000E)로부터 얻은 cure curve로부터 결정된 가교시간은 30분이었다. Rubber compound에 OPFR의 함유여부에 관계없이 이 가교시간은 공히 적용하였으며 후에 이들의 가교도(degree of crosslinking)를 비교 검토하였다.

가교된 rubber sheet로부터 razor blade를 이용하여 폭이 15mm인 두개의 동일한 시편을 준비하였다. 한 시편은 순간접착제(Ace301, Japan)를 이용하여 금속판에 고착시켰고, 또 하나의 다른 시편은 서로 겹치게하여 유리판 사이에 두고 7260N/m^2의 일정한 무게를 균일하게 가한 후 24시간동안 암실에 보관하였다. 접촉계면에 용제를 적용한 경우에는 그림붓을 이용하였고 두 시편을 접착시킬 때까지 경과된 시간은 약 5초이었다.

접착강도의 측정. 접착강도를 평가하기 위하여 낮은 힘을 측정하기에 알맞은 실험장치를 별도로 제작하였다. 실험장치의 주요 특징으로는 비교적 낮은 박리속도(peeling rate)가 유지되도록 매우 느린 회전속도인 1/20 rpm의 A. C. motor (Conrac Corporation, Cramer Division, USA)와 낮은 박리강도(peeling strength)의 측정이 가능하도록 100gf의 정격하중을 갖고있는 load cell

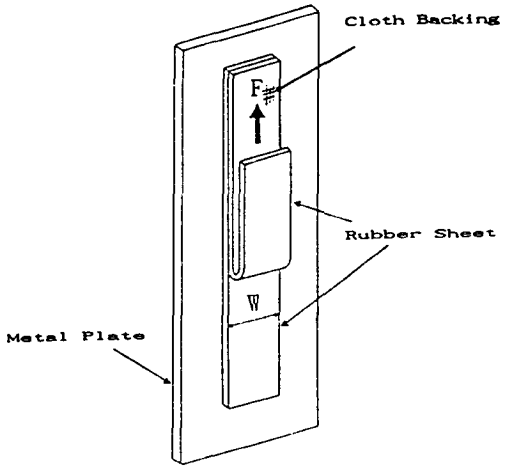

Fig. 1. 180° peel test for adhesion. A bottom rubber sheet is glued onto a metal plate.

(Orientec Coporation, Force Transducer, Model T1, Japan)를 각각 사용하였다. 박리강도는 기록계(TOA Electronic Ltd., Flatbed Recorder, Japan)를 load cell에 연결하여 박리와 동시에 기록되어지도록 하였다.

접착강도는 Fig. 1과 같이 180° peeling test를 이용하여 측정하였다. 시편이 부착되어 있는 금속판의 한쪽 끝을 bottom clamp에 고착시켰고 반대 시편의 아랫쪽 끝을 top clamp에 고착시킨 후 load cell에 연결하여 이를 motor축에 다시 연결, 회전시킴으로써 시편이 박리되도록 하였다. 접착강도(G_a)는 접착시편을 박리시키는데 소요된 힘(F)으로부터 다음식을 이용하여 계산하였다.[11]

$$G_a = \frac{2F}{w} \tag{1}$$

여기서 w는 접착시편의 폭을 나타낸다. 박리실험은 실온에서 실시하였으며, 박리속도는 4.0mm/min을 일정하게 유지하였다.

가교점간 분자량의 결정. 가교점간의 분자량(M_c)은 용제속에서 가교시편의 평형부피팽윤비(Q_*)로부터 계산하였다. 가교된 rubber sheet로부터 15mm×20mm의 크기로 시편을 취한후, 그 무게를 먼저 측정하였고 toluene용제속에서 평형상태에 이를 때까지 팽윤시켰다. 팽윤된 시편의 무게로부터 Q_*는 다음식을 이용하여 계산하였다.

$$Q_* = \frac{W_r/\rho_r W_s/\rho_s}{W_r/\rho_r} \tag{2}$$

여기서 W_r는 팽윤이전의 순수시편의 무게이고, W_s는 팽윤시편속 들어 있는 용제의 무게이다. 그리고 ρ_r은 고무의 밀도이고, ρ_s는 용제의 밀도이다. 이와같이 결정한 Q_*값으로부터 다음식을 이용하여 M_c를 결정하였다.[12]

$$M_c = \frac{-\rho_r V_s (Q_*^{5/3} - Q_*/2)}{Q_*^2 \ln(1-1/Q_*) + Q_* + \chi} \tag{3}$$

여기서 V_s는 팽윤에 사용되어진 용제의 몰 부피(molar volume)이고, χ는 고분자-용제간 interaction parameter이며 natural rubber-toluene계에 대해서 0.393을[13] 적용하였다.

결과 및 고찰

접착강도에 대한 용제의 영향. 동일한 고무재료의 두 시편이 접착하면 고분자의 일부 사슬분절(chain segments)들은 분자접촉이 이루어지는 계면을 지나 어느 정도 서로 확산하게 된다. 이와같이 얻어지는 자기접착(self-adhesion)은 보통 두 단계의 과정을 거치며 그것은 적심(wetting)을 통하여 상호확산(inter-diffusion)이 이루어지는 과정이다. 그 결과 계면에서 얽힘(entanglements)이 형성되면 자기접착은 완성된다.[7] 결국 고분자사슬의 확산은 그 사슬분절의 유동성에 의해서 영향을 받게 되고 접착강도는 계면에서 이루어지는 상호확산의 정도에 따라 크게 영향을 받는다.

Fig. 2는 고분자재료의 접착과정을 보여주는 그림이다. 그림(a)는 순수 시편의 접착과정을 나타낸 반면 그림(b)는 접착계면에 용제를 적용시킨 경우이다. 후자의 경우에는 용제의 종류에 따라 접착계면에서의 적심이나 확산이 영향을 받게된다. 즉, 고분자와 섞임성(miscibility)이 좋은 용제를 적용할 때 접착계면에 있는 고분자분절의 움직임이 활발해지고 자기접착과정에서 필수적인 적심이나

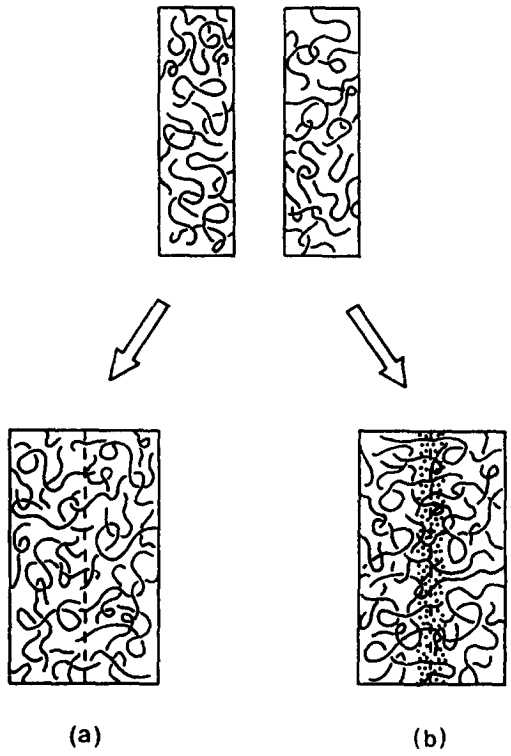

Fig. 2. Schematic diagram of autoadhesion of polymeric material showing the interfacial conditions: (a) pure contact and (b) solvent contact.

확산을 통해서 분절일부의 침투(penetration)가 용이하게 되어 결국 접착력향상에 기여할 것으로 기대된다.

SMR-L에 DP를 변량시킨 시편의 M_c 에 대해서 G_a 의 변화를 측정하였고 그 대표적인 예로 접착계면에 carbon tetrachloride를 적용했을 때의 경우를 Figure 3에 나타내었다. 일반적으로 M_c 가 증가할수록 접착력이 상승되는 현상이 관찰되었다. 특히 M_c 가 5.0×10^3g/mole이하에서는 G_a 가 비교적 일정한 값을 유지하고 있었으며 약 5.0J/m^2 정도의 일을 필요로 하였다. 그러나 M_c 가 polyisoprene의 얽힘이 시작되는 분자량과 비슷한 분자량인 1.0×10^4g/mole이상에서는 G_a 가 급격하게 상승되었다. 높은 가교밀도를 가지고 있는 시편에서 비교적 낮은 접착력을 보이는 것은 고분자

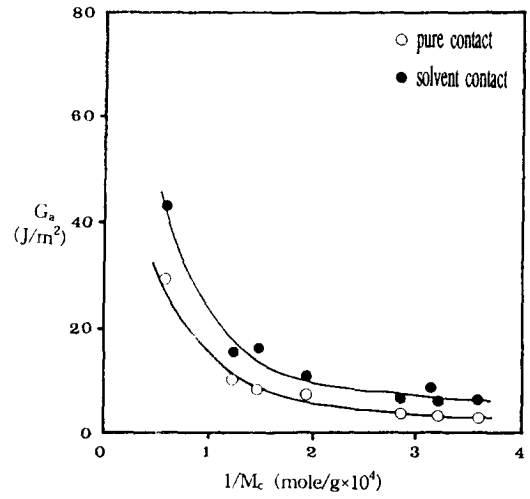

Fig. 3. Experimental relations between work of separation(G_a) and molecular weight of network strands(M_c) for two contact conditions. Here, the solvent-contact experiment employs carbon tetrachloride.

의 분절(segments)운동이 크게 제한 받게 되어 단지 접촉표면에서 형성되는 분자간의 2차결합에 따른 표면력의 결과로 여겨진다. 반면에, 낮은 가교밀도에서 현저하게 높은 접착력이 관찰되어지는 것은 고분자의 활발한 분절운동이 어떤 형태로든 접착력 상승에 기여하고 있는 결과로 보여진다. M_c 가 2.0×10^4g/mole(NR : 100phr, DP : 0.5phr의 compound)에서 G_a 값이 최고 50J/m^2 까지 상승되는 경우도 관찰되었다.

고분자분절은 상용성이 좋은 용제와 접촉하고 있는 동안 그 운동성이 활발해지므로 만일 접촉계면에 좋은 용제를 적용한다면 고분자의 상호확산이 용이해져 결과적으로 접착력이 향상될 것으로 예상된다. 접착계면에 용제의 적용 여부에 따른 접착력을 비교한 결과, 접촉계면에 용제를 적용한 경우에는 그렇지 않은 경우에 비하여 전반적으로 접착강도가 향상되었다. 특히 가교밀도가 낮은 경우에 있어서 접착력 상승에 대한 용제의 영향은 분명하였다.

Table 2. Work of Separation as a Function of the Solvent Present at the Contact Interface

Solvents Present at Contact Interface	Natural Rubber-Solvent Interaction Parameter* χ	Work of Separation** G_a (J/m^2)
Carbon tetrachloride	0.307	23.0
Cyclohexane	0.392	20.8
Toluene	0.393	19.2
Benzene	0.421	15.8
n-Decane	0.444	17.2
n-Hexane	0.483	15.0
Dichloromethane	0.494	19.8
Acetone	1.360	10.0

* References : 13 and 14

** Works of separation(G_a) were determined by interpolating at $M_c = 1.0\times10^4$g/mole from the plots between G_a and M_c.
- Average G_a for the pure contact was 14.2 J/m^2.

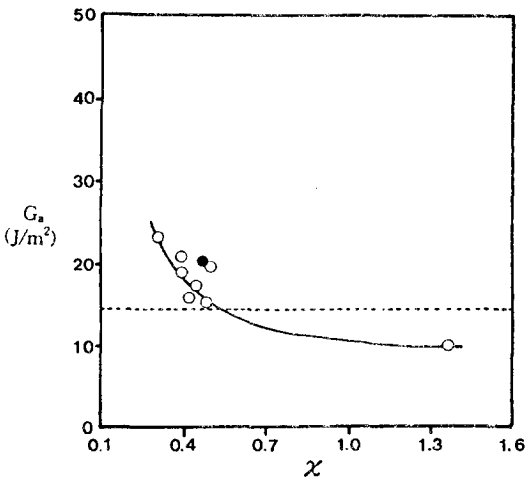

Fig. 4. Plot of work of separation(G_a) vs. NR-solvent interaction parameter (χ) for adhesion of lightly crosslinked NR sheets($M_c = 1.0\times10^4$g/mole) ; (..) : G_a for pure contact, (○) : G_a for pure solvent contact, (●) : G_a for industrial solvent contact.

각각의 용제에 대해서 고찰하여보면, carbon tetrachloride, cyclohexane, 그리고 toluene등의 용제는 접착력의 향상에 크게 기여하였으나 acetone을 적용한 경우에는 순수 접착력보다 오히려 낮은 값을 보여주고 있어 접착을 저해하는 요인으로 작용하였다. 접촉계면에 적용한 각각의 용제에 대해 G_a 와 M_c 의 상관관계를 그린 그림에서 M_c 가 1.0×10^4g/mole 인 경우의 G_a 값을 내삽하여 결정하였고 이를 Table 2에 정리하였다. Figure 4에는 이들 값(G_a)을 interaction parameter 즉, χ값[13,14]에 대해서 도해하였다. 접촉계면에 용제를 적용하지 않은 순수 천연고무의 G_a 값(점선)은 평균 14.2J/m^2 인데 반하여 접촉계면에 용제를 적용한 경우에는 G_a 값들이 비교적 향상되었다. 그 중에서도 특히 carbon tetrachloride를 적용한 경우에는 약 62%까지 접착력이 상승되었다. 여기서 얻어지는 하나의 특징으로는 χ값이 θ-condition인 0.5보다 작은 경우에는 χ값이 낮아질수록 접착력은 증가하였으며 용제를 적용하지 않은 순수 접착력보다 향상된 접착력을 보여 주었다. 결국 고분자와 용제분자간의 interaction parameter가 고분자와 용제의 혼합거동을 해석하는 중요한 열역학적 인자라는[15,16] 사실로부터 고분자와 용제의 혼합성 여부가 고분자의 접착력향상의 기여도를 판단하는 데도 중요한 기준임을 알 수 있었다.

접착부여제의 영향.

가교에 대한 영향 : 고무 혼합물의 접착성(tackiness)을 향상시키기 위하여 범용적으로 사용하는 점착부여제는 octyl phenolformaldehyde resin (OPFR)이다. 그러나 본 실험분석결과 OPFR은 접착력을 향상시키는 역할이외에도 radical반응에 의한 가교형성을 저해하는 역할도 동시에 수행하고 있음을 확인하였다.

Fig. 5에는 고무 혼합물에 OPFR을 첨가했을

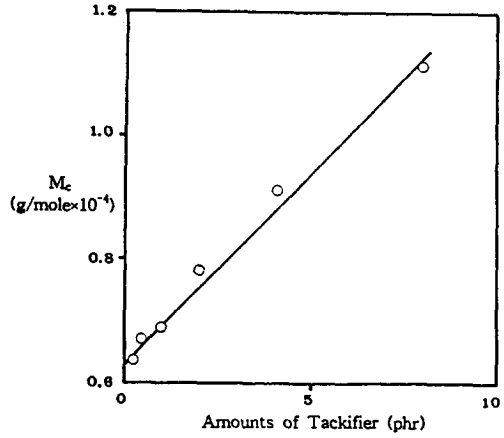

Fig. 5. Experimental relations between molecular weight of network strands(M_c) and the amount of tackifier contained in NR compound (NR :100phr, DP : 2.0phr).

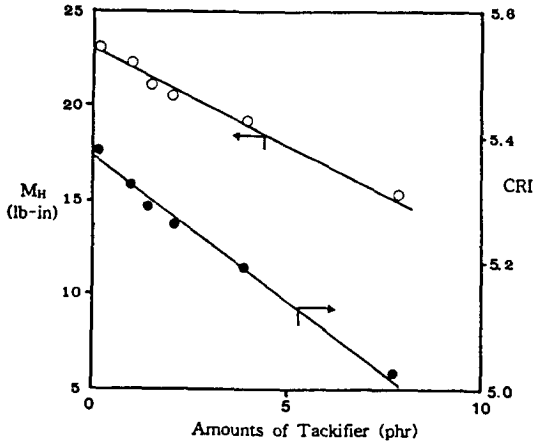

Fig. 6. Plot of maximum torque(M_H) and the cure rate index(CRI) as a function of the amount of tackifier contained in NR compound (NR : 100phr, DP : 2.0phr).

때 M_c 의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 OPFR의 함량을 증가시키면 M_c 가 비례하여 증가하였다. 가교제인 DP를 2.0phr혼합하였을때 가교밀도는 9.27×10^{19}/mole 이었으나 동일 compound에 OPFR을 8phr을 첨가하였을 경우에는 그 가교밀도가 5.31×10^{19}/mole이었다. 8phr의 점착부여제 첨가로 인하여 약 43%의 가교도가 낮아지는 결과를 초래하였다.

이와같은 OPFR의 영향은 160℃에서 얻은 rheometer의 가교곡선에서도 확인할 수 있었다. 전반적으로 이들 가교곡선은 가교시간 초기에 최소 torque를 보인후 다시 점진적으로 상승하여 평형상태에 도달한 전형적인 가교진행과정을 보여주었다. 이들 곡선으로부터 가교특성치를 읽어서 그 결과를 Fig. 6에 다시 도해하였다. OPFR의 증가에 따라 maximum torque(M_H)는 비례하여 감소하였다. OPFR을 포함하고 있지 않은 rubber compound에 비하여 8.0phr의 OPFR을 혼합하였을 때 약 34% 정도의 torque가 감소하였고, 이는 가교밀도의 측정으로부터 얻은 실험결과와 거의 일치하였다. 가교속도를 나타내는 CRI(cure rate index)는 다음 식을 이용하여 결정하였다.[17]

$$CRI=\frac{100}{t_{c(90)}-T_{S2}} \quad (4)$$

여기서 $t_{c(90)}$은 maximum torque의 90%(M_{90})에 도달했을 때의 가교시간이고, M_{90} 은 $M_L+0.9(M_H-M_L)$로 계산된다. T_{s2} 는 보통 scorch time으로 불리고 있으며 최소 torque로부터 torque가 2 unit만큼 상승될 때의 가교시간이다. 그림에서 보는 것처럼 OPFR의 첨가량이 증가할수록 CRI 값은 점진적으로 낮아지고 있다. 따라서 이와같은 실험결과는 OPFR의 첨가가 가교도를 낮추는 역할을 할 뿐 아니라, 가교속도도 또한 지연시키고 있음을 알 수 있었다. OPFR은 보통 para위치에서 알킬화되기 때문에 가열에 의해서 gel을 형성하지 않는 비가열반응성(non-heat reactive)물질이다.[18] 가교제인 DP는 가열에 의해서 peroxy free radical이 형성되고 이 radical은 대부분 천연고무분자의 allylic hydrogen과 반응하여 polymeric free radical이 형성되어 C-C가교가 이루어진다.[19] 그러나 DP의 열분해로 형성된 peroxy radical은 OPFR에 의해서 그 일부가 quenching되고 OPFR의 첨가량이 많아질수록 peroxy radical의 수는 감소되어 실제로 형성되는 가교도가 낮아지는 것으로 해석된다.

접착강도에 대한 영향 : OPFR을 혼합한 compound와 혼합하지 않은 compound의 접착강도를 Fig. 7에 비교하여 나타내었다. 여기서 가교도가

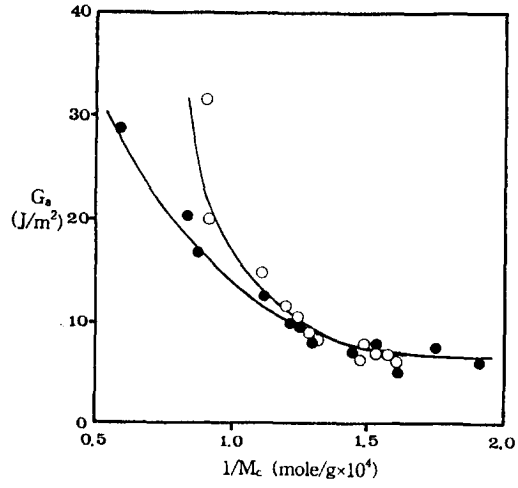

Fig. 7. Experimental relations between work of separation(G_a) and molecular weight of network strands(M_c) for NR compounds mixed with a fixed amount of DP(2.0phr) and various amounts of tackifier(○) and NR compounds mixed with various amounts of DP, however, not including tackifier (●).

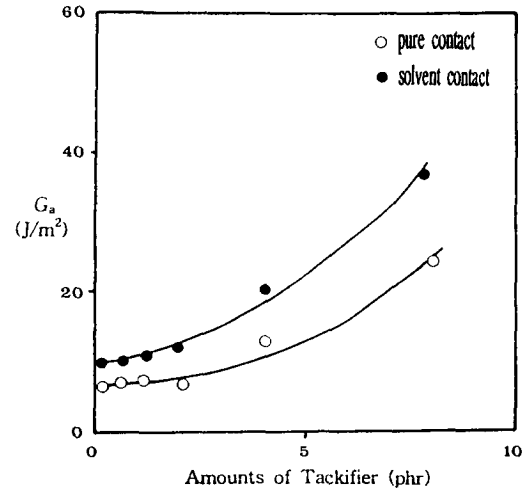

Fig. 8. Experimental relations between work of separation(G_a) and amount of tackifier added to NR compounds for two contact conditions, with and without benzene applied to the contact interface.

높은 천연고무, 즉 적은 량의 OPFR을 첨가한 시편에서는 G_a 값에 있어 큰 차이를 보이고 있지 않았으나 OPFR의 증량으로 가교도가 낮아지면 동일 M_c 에서도 OPFR을 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우보다 높은 G_a 값을 보여 주었다. M_c 가 1.0×10^4 g/mole일 때 약 20%의 상승효과를 가져왔다.

OPFR을 함유하고 있는 시편의 접촉계면에 용제를 다시 적용하여 접착강도를 측정하였다. DP의 함유량을 2.0phr로 고정하고 OPFR을 변량시킨 시편에 benzene을 적용한 대표적인 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 용제를 적용할 때 접착력은 전반적으로 향상되며, 특히 OPFR의 함량이 많아질수록 용제에 의한 접착력의 향상정도가 증가하였다. M_c 가 1.0×10^4g/mole인 시편에서 접촉계면에 용제를 적용했을 때는 접착력이 최고 75%까지 향상되었다. OPFR을 첨가하면 G_a 가 향상되는 이유로써 가교밀도가 감소되어 접촉계면에서 분자상호확산의 가능성이 향상된 것 외에 점착부여제의 유변특성에 대한 영향을[20] 살피는 것도 이와같은 현상에 대한 이해를 돕는데 유익하다. 점착부여제를 첨가하면 고무화합물은 낮은 진동수에서 전단저장률(shear storage modulus)이 감소되어 변형에 대한 저항을 감소시키고 접촉계면에서 결합형성을 용이하게 한다. 반대로, 결합세기를 측정할때 높은 진동수에서 전단저장률을 상승시켜 재료의 접착강도를 보다 높아지게 한다. 따라서 접착강도의 향상에 대한 배경에는 부분적으로 이와같은 점착부여제가 가지고 있는 고유특성에 기인된 것으로도 생각할 수 있다.

접착강도에 대한 하중의 영향. 고분자재료가 자기확산에 의해 접착력을 형성할 때 이에 필요한 최소접촉시간이 40분이라는 연구보고[21]에 따라 본 실험에서는 보다 충분한 24시간동안 일정한 하중을 시편에 가한 후 접착실험을 하였다. 접착세기에 대한 하중의 영향을 평가하기 위하여 동일조건에서 하중을 4.2×10^2 N/m^{2}에서 4.3×10^4 N/m^2 까지 변화시켰다. M_c 가 2.2×10^4 g/mole인 시편(NR:

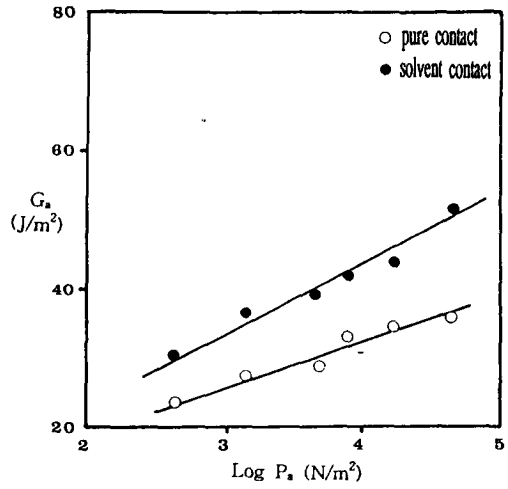

Fig. 9. Experimental relations between work of separation(G_a) and pressure(P_a) applied to the test specimen of lighly crosslinked NR sheet (M_c = 2.2 $\times 10^4$ g/mole) for two contact conditions, with and without toluene applied to the contact interface.

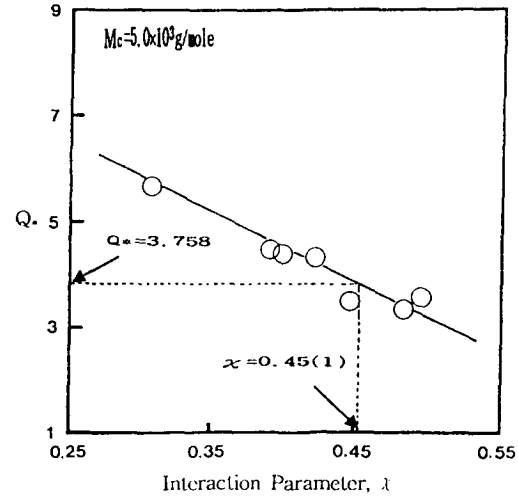

Fig. 10. Plot of equilibrium volume swelling ratio (Q^*) vs. NR-solvent interaction parameter(χ) for the solvents used for swelling NR network(M_c = 5.0×10^3 g/mole). The inferred data(0.45) of χ for the industrial sovent with NR was determined from data(3.758) of Q. by the solvent.

100phr, DP:0.5phr의 compound)에 대한 실험결과를 Fig. 9에 나타내었다. 측정된 접착강도는 하중의 증가에 비례하여 상승하였으며 접촉계면에 toluene을 적용한 경우에는 용제를 적용하지 않았을 때보다 하중변화에 대한 영향이 상대적으로 증가하였다.

제한된 범위의 분자접촉이 접착력성장에 지배인자라는[22~25] 주장과 같이 접촉하고 있는 두 표면에 일정한계내에서 하중을 가하게 되면 고분자재료의 국부적인 변형으로 실제접촉면적(real contact area)이 증가하게 되고, 그 결과 분자접촉으로 인한 흡착이나 분자확산도 보다 용이하게 되어 접착력의 향상을 가져오게 된 결과이다. 특히, 접촉계면에 용제의 존재는 하중의 증가에 따른 부분변형을 보다 용이하게 하여 분자접촉을 촉진시킴으로 하중의 영향을 민감하게 받아들인 결과로 생각된다.

공업용제의 영향. 고무산업현장에서는 extruder나 calender로부터 생산된 각종 assembling part를 접착시켜 제품을 성형한다. 성형과정에서는 이들 part사이의 접착이 대단히 중요한 의미를 갖게 된다. 특히 반제품(uncured products)은 공정중에 표면오염이나, 조기경화(precure) 또는 분해(degradation)되어 part간의 접착성이 저하되고 그 결과 성형작업이 어려워지는 경우가 대단히 많다. 이와같은 경우에는 일반적으로 접촉계면에 공업용제(Hosung Petrochemical Co., Korea)를 적용하여 접착성을 개선하고 접착력을 회복시키고 있으나 지금까지 이에대한 평가는 보고되지 않은 상태이다. 여기서는 접착강도의 영향에 있어서 공업용제를 순수용제와 상호비교함으써 그 효과를 상대적으로 평가하였다.

공업용제와 천연고무간의 Interaction Parameter : M_c 가 5.0×10^3g/mole인 시편에 대해서 공업용제를 이용하여 측정한 평형부피팽윤도(Q_*)는 3.758이었다. Interaction parameter(χ)가 각각 다른 여러종류의 용제에 대한 Q_*를 역시 측정하였으며 그 결과 Fig. 10에서와 같이 Q_*가 χ값의 증가에 대해 반비례하여 감소하였음을 보여준다. 이와같은 관계로부터 공업용제의 Q_* 값을 내삽하여 공업용제의 χ값을 추정하였고, 이와같은 방법으로 얻은 χ값은 약 0.45이었다.

접착강도에 대한 영향 : 천연고무의 접착강도에 있어서 공업용제가 미치는 영향을 평가하였다. 순수 천연고무간 접착력과 접촉계면에 공업용제를 적용한 후의 접착력을 비교하였다. 다른 순수용제의 경우와 마찬가지로 M_c 값이 1.0×10^4g/mole(NR: 100phr, DP: 1.0phr의 compound)보다 큰 경우에는 공업용제의 영향은 뚜렷하였으며 M_c 가 2.0×10^4g/mole(NR: 100phr, DP: 0.5phr의 compound)의 시편에서는 공업용제의 적용으로 거의 2배에 가까운 접착강도의 상승을 가져왔다. 또한 OPFR과 섞은 천연고무 혼합물의 접착에 있어서도 마찬가지로 접착력이 크게 향상되었으며 점착부여제의 함량이 증가할수록 공업용제의 영향은 증가하였다.

순수용제들을 적용했을 때와 공업용제를 적용했을 때 측정한 접착력을 상호비교하기 위하여 G_a 를 χ값에 대해서 그린 Fig. 4에 공업용제를 적용했을 때의 접착력을 동시에 나타내었다. G_a 의 크기는 용제를 적용하지 않았을 때의 순수 접착력보다 40%의 향상을 가져왔으며 이와같은 접착력 향상에 대한 공업용제의 기여도는 같은 χ값에서 순수용제의 기여도와 비슷한 결과를 보여주었다.

결 론

본 연구실험을 통해서 얻은 일반적인 결론은 다음과 같다.

1. 가교된 천연고무의 자기접착력을 180° 박리시험을 이용하여 평가하였다. 가교점간 분자량이 5.0×10^3g/mole보다 작은 경우에는 접착력이 5.0 J/m^2 정도 유지하였으나, 그 분자량이 1.0×10^4 g/mole보다 큰 경우에는 급격하게 상승되었다. 접촉계면에 용제를 적용한 경우, 용제와 천연고무간의 interaction parameter(χ)가 0.5보다 작을 때 접착력향상에 기여하였으며 χ값이 작을수록 접착력은 증가하였다.

2. 가교제인 dicumyl peroxide를 첨가하여 천연고무를 가교시킬 때 점착부여제인 octyl phenol-formaldehyde resin을 첨가하면 가교속도가 낮아질 뿐 아니라 가교도도 감소하는 경향을 보여주었다. 점착부여제를 전혀 함유하고 있지 않은 경우에 비하여 8phr의 점착부여제를 첨가할 때 가교도가 34~43%정도 감소하였다.

3. Octyl phenolformaldehyde resin을 함유하고 있는 천연고무의 접착력은 이를 함유하고 있지 않은 경우에 비하여 현저하게 상승되었다. 특히 접촉계면에 용제를 적용할 때 M_c 가 1.0×10^4 g/mole의 시편에서 약 75%의 접착력 향상을 가져왔다.

4. 접착계면에 적용한 하중이 4.3×10^4 N/m^{2}의 범위내에서 그 하중이 증가할수록 접착력은 증가하였으며, 접촉계면에 용제를 적용한 경우에는 그 하중의 영향이 보다 현저하였다.

5. 부피팽윤결과로부터 추정한 공업용제와 천연고무간의 interaction parameter는 약 0.45이었으며 접착강도의 향상에 대한 공업용제의 영향은 다른 순수용제와 비교할 때 같은 χ값에서 거의 비슷한 수준의 기여를 하는 것으로 평가되었다. 공업용제를 적용한 경우 M_c 가 1.0×10^4g/mole인 시편에서 40%의 접착력향상을 가져왔다.

감사의 말 : 본 연구는 한국과학재단 연구비지원(과제번호: 903-1005-007-2)에 의한 결과로 지원기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. S. Voyutskii, "Autohesion and Adhesion of High Polymers," Interscience, New York, 1963.
2. S. Prager and M. Tirrell, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5194 (1981).
3. W. C. Wake, *Polymer*, **19**, 291 (1978).
4. J. R. Evans and D. E. Packham, *J. Adhesion*, **9**, 177 (1979).
5. J. Krupp and W. Schnabel, *J. Adhesion*, **5**, 296 (1973).
6. S. S. Voyutskii and V. L. Vakula, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 475 (1963).
7. M. D. Ellul and A. N. Gent, *J. Polym. Sci. :*

Polym. Phys. Ed., **23**, 1823 (1985).
8. K. Judd, H. H. Kausch, and J. G. Williams, *J. Material Sci.*, **16**, 204 (1981).
9. Y. H. Kim and R. P. Wool, *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).
10. Technical report, Hosung Petrochemical Co., Korea.
11. A. N. Gent, *Rubb. Chem. Tech.*, **56**, 1011 (1983).
12. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
13. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity," 3rd. ed., p. 141, Clarendon, Oxford, 1975.
14. A. F. M. Banton, "CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters", p. 248, CRC Press, Boston, 1990.
15. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
16. M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942).
17. R. W. Wise, in "Rubber Technology", 2nd ed., ed. by M. Morton, Chap. 4, Krieger, Florida, 1981.
18. J. S. Dick, "Compounding Materials for the Polymer Industries," Chap. 2, Noyes, New Jersey, 1987.
19. C. S. L. Baker, in "Natural Rubber Science and Technology", ed. by A. D. Roberts, Chap. 11, Oxford University, New York, 1988.
20. D. W. Aubrey and M. Sherriff, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2597 (1980).
21. L. Bothe and G. Rehage, *Rubb. Chem. Tech.*, **55**, 1308(1982).
22. G. R. Hamed, *Rubb. Chem. Tech.*, **54**, 403 (1981).
23. G. R. Hamed, *Rubb. Chem. Tech.*, **54**, 576 (1981).
24. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Chap. 11, Marcel Dekker, New York, 1982.
25. A. N. Gent and G. R. Hamed, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., ed. by J. I. Kroschwitz, vol. 1, p. 476, John Wiley & Sons, New York, 1985.