

SBR과 나일론 접착을 위한 RTFL 접착제의 물성

정 경 호
수원대학교 고분자공학과

The Physical Properties of RTFL Adhesive for Bonding SBR to Nylon

Kyung-Ho Chung

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon 445-743, Korea

ABSTRACT

Resorcinol-tannin-formaldehyde-latex(RTFL) adhesive was prepared to bond SBR to nylon in reinforced rubber composites. A key factor of adhesive contributes to the adhesion strength between SBR and nylon was the toughness of adhesive itself. Although the stiffness and strength of adhesive film decreased slightly with increasing level of tannin substitution for resorcinol in a standard RFL adhesive, the maximum toughness of adhesive film, which showed yield behavior and high dissipative capacity, was obtain by 60% tannin substitution. However, a marked softening and reduction in toughness occurred at sufficiently high substitution. Also, the adhesive film, which was heat-treated to simulate cure, showed higher strength than the unheated film. Thus, the properties of tannin containing adhesives could be optimized by using 40/60 weight ratio of the resorcinol/tannin in RTFL adhesive composition as well as heat treatment of adhesive film.

I. 서 론

타이어를 강화하기 위해 사용하는 나일론과 폴리에스테르 코드(cord)는 고무와 코드를 강하게 결합시키기 위해 RFL(Resorcinol-Formaldehyde-Latex)형 접착제로 코팅되어 있다. 일반적으로 나일론과 폴리에스테르 코드는 타이어의 강도와 내구성을 위해 body ply들에 사용되는데 적절한 기능을 갖도록 하기 위해 코드는 주위의 고무에 강하게 결합되어야 한다. 접착제 처리없이 물리적 혹은 단순히 고무가 코드 안으로 침투함에 따른 기계적 결합으로 고무와 코드의 결합을 이룰 수도 있지만, 이러한 종류의 접착은 불

충분하여 접착제 층이 요구된다. 현재 타이어에 사용되고 있는 접착제의 기원은 Charch와 Maney¹⁾에 의해 발표되었던 특허로부터 비롯되었다. 이 종류의 접착제는 레소시놀(resorcinol), 포름알데히드(formaldehyde), 그리고 라텍스(즉, RFL)의 혼합물에 기초를 두고 있다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 레소시놀은 수지상의 물질을 형성하기 위해 알데히드와 축합반응을 하는데 일반적으로 알데히드로써 값싼 포름알데히드가 사용되지만 아세트알데히드(acetaldehyde), 프로피온알데히드(propionaldehyde), 부틸알데히드(butyraldehyde), 그리고 이소부틸알데히드(isobutyraldehyde) 등도 역시 수지를 형성하기

위해 레소시놀과 쉽게 반응한다. 첫번째 반응 부산물만이 Fig. 1에 나타나 있지만 점선 부분은 다른 수지 분자들과 더 긴 사슬을 형성하기 위해, 혹은 가교결합을 위해 추가적인 반응이 발생할 수 있는 반응위치를 나타낸다. RFL형 접착제의 고분자 라텍스는 보통 접착되어질 고무와의 상용성을 고려하여 선택되는데 styrene-butadiene-vinylpyridine 라텍스를 오늘날 타이어용 접착제의 요소로 가장 널리 사용하고 있다. RFL형 접착제의 RF 부분은 3차원적 망상구조를 형성함에 의해 바람직한 열과 피로 저항성을 제공함과 동시에 접착제와 나일론 코드 사이의 강한 화학결합을 가능케 하고, 또한 고무의 가교동안 고무와 접착제의 계면에 공가교(co-curing)가 발생하리라 예상된다.²⁾ Styrene-butadiene-vinylpyridine 라텍스는 접착제의 필요한 유연성과 고무와의 반응성을 제공하며 pyridine 부분의 하나의 기능은 라텍스고무와 RF 사이의 상호작용을 증진시켜 접착제 dip의 응집강도(cohesive strength)를 향상시키는 데 있다.²⁾ 그러나 한정된 석유자원의 공급부족과 가격상승 등으로 인해 석유화학 자원을 이용하여 합성되는 이와같은 접착제를 대체할 새로운 대체물질의 개발이 요구되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서 사용할 컨덴스드타닌(condensed tannin)은 주로 목재의 껍질로부터 추출되는 재생가능한 풍부한 천연자원 중의 하나이고 포름알데히드와 매우 반응성이 높기 때문에

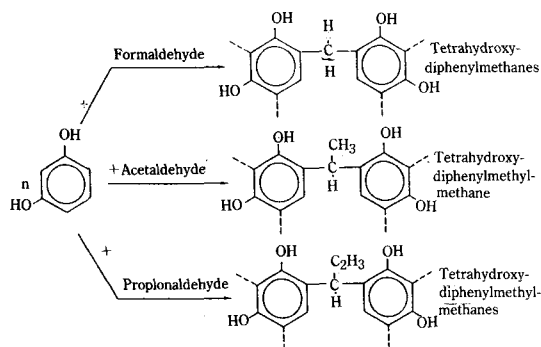


Fig. 1. Resorcinol-aldehyde condensation reactions.

석유계 수지를 대체하기 위한 좋은 후보물질이 되리라 예상된다. 컨덴스드타닌은 polyflavonoid로 구성되어 있고 flavonoid unit의 resorcinol과 phloroglucinol type들이 Fig. 2에 나타나 있다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 이들의 A-ring은 하나의 높은 반응성 친핵 위치(reactive nucleophilic center)를 가지고 있고 나머지 반응위치는 다른 flavonoid 분자와 interflavonoid 결합을 형성한다.⁶⁾ 실제로 wattle 그리고 pine bark으로부터 추출된 컨덴스드타닌은 성공적으로 cold-setting, wood-laminating 접착제 등에 사용되어 왔다.³⁻⁶⁾ 앞서의 연구에서 본 연구자는 나일론과 폴리에스테르 타이어 코드를 styrene butadiene rubber (SBR) vulcanizate와 접착시키기 위한 RFL형 접착제에서 레소시놀의 대체물질로서 peanut skin tannin,

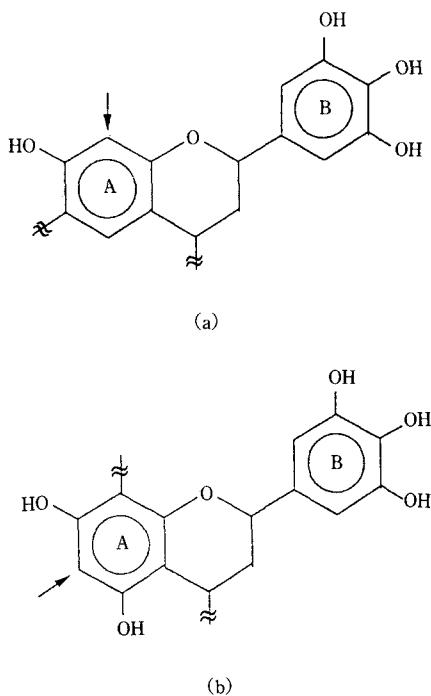


Fig. 2. The A-rings of the (a) resorcinol or (b) phloroglucinol type of the constituent flavonoid units in condensed tannin molecules retain one highly reactive nucleophilic center.

pine bark sulfite extract tannin, purified pine bark tannin, pecan pith sulfite extract tannin 등 4종류 컨텐스트탄닌 사용을 연구하였고, 또한 pecan pith sulfite extract tannin과 formaldehyde와의 반응성 연구로부터 고무와 코드를 접착시키기 위한 RFL형 접착제에서 레소시놀의 대체물질로서 컨텐스트탄닌의 가능성을 연구하였다.⁷⁻⁸⁾ 결과에 따르면 RFL 접착제에서 레소시놀 대신 컨텐스트탄닌만을 사용하기 보다는 컨텐스트탄닌으로 일부 대체하여 접착제를 합성함에 의해 매우 높은 접착력을 얻을 수 있었다. 따라서 본 논문의 목적은 SBR과 나일론의 접착에서 우수한 접착력을 보였던 pine bark tannin을 포함한 RTFL(resorcinol-tannin-formaldehyde-latex)형 접착제를 합성하여 합성된 접착제의 물성을 좀더 깊게 조사해 보고자 함에 있다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 사용한 고무는 23.5% bound styrene을 포함하는 스티렌과 부타디엔의 cold emulsion random copolymer인 SBR 1502(Polysar Co.)이고, 나일론 코드와 접착시킬 배합된 고무의 조성은 Table 1에 나타나 있다.

접착제를 합성하기 위해 레소시놀(Sigma Chemical Co.), 37% 포르말린 용액(Fisher Scientific Co.), NaOH(Fisher Scientific Co.), Gentac 118 latex(Gencorp Co., styrene : butadiene : vinylpyridine = 15

Table 1. Composition of rubber

Ingredients	phr
SBR 1502	100
N330 Carbon black	50
ZnO	5
Stearic acid	0.5
Sulfur	1.7
2-Morpholinothiobenzothiazole	2.0

: 70 : 15) 등을 사용하였다. 컨텐스트탄닌은 loblolly pine tree로부터 추출하여 얻었다.⁷⁾ 접착력 실험을 위해 사용한 코드는 nylon 610 monofilament였다.

2. RTFL 접착제의 준비

증류수를 교반하는 동안 레소시놀과 컨텐스트탄닌을 첨가하여 완전히 용해시킨 후 포름알데히드와 NaOH를 첨가하여 24°C에서 2시간 동안 반응시켰다. 용해되지 않은 불순물들을 여과한 후 Gentac 118 라텍스를 첨가하여 철저히 교반시키면서 24시간 동안 반응을 시켜 최종 접착제액을 얻었다. 이 연구에서 사용될 표준 RFL 접착제의 조성이 Table 2에 나타나 있다.

Table 2. Standard RFL-type adhesive dip composition

Components	Amounts
Resorcinol	11.0g
Formalin solution(37%)	16.4ml
NaOH solution(10%)	3.0g
Distilled water	236.0g
Gentac 118 latex(41% solids)	244.0g

3. 인장실험

고무와 코드의 중간층인 접착제 자체의 물성을 아는 것은 접착력의 이해를 위해 매우 중요하므로 Instron (ASTM D 412)을 사용하여 접착제 필름의 인장실험을 실시하였다. 필름은 접착제액을 테프론(Teflon)으로 코팅된 판위에 casting함에 의해 얻은 후 열처리 효과를 조사하기 위해 50분동안 155°C에서 molding 하였다.(접착될 SBR 1502 고무의 가교조건과 동일) 열처리한 필름과 하지 않은 필름으로부터 인장시험편을 얻은 후 0.13~33.33min⁻¹의 strain rate와 -20~80°C의 온도범위에서 인장실험을 실시했다.

4. TCAT 시편준비 및 Pull-out 실험

나일론 코드의 접착제 pick-up 양에 따른 접착력에 미치는 영향을 평가하기 위해 사용될 TCAT(Tire Cord Adhesion Test) geometry는 Fig. 3에 나타나 있다. 나일론 코드와 접착될 배합된 고무는 SBR과 carbon black을 350cm³ Brabender Plasticoder에서 7분간 혼합한 후 two-roll mill상에서 curative들을 첨가하여 얻었다. Oscillating disc rheometer(ASTM D2084)를 사용하여 측정된 가교특성이 Fig. 4와 Table 3에 나타나 있다.

TCAT 시험편은 접착제로 코팅된 나일론 코드를 고무블럭 양쪽 내부에 1cm의 깊이로 심어 155°C에서 50분간 가교시켜 얻었다. 가교시간은 고무의 낮은 열전도도로 인하여 초기에는 TCAT block의 내부(코드와 접착되어지는 부분)와 외부의 가교상태(cure state)에 차이가 있으므로 90% 가교시간이 22.5분 대신 50분의 가교시간을 취했다. 가교상태의 차이는

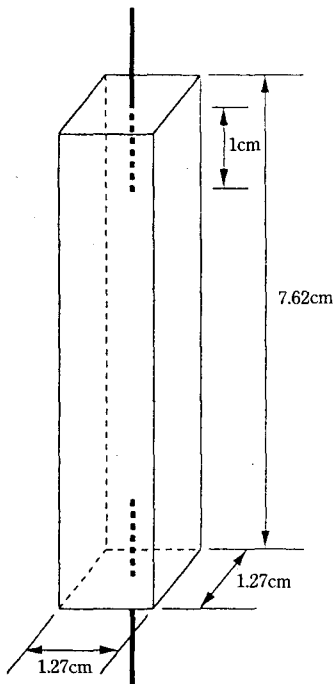


Fig. 3. Tire cord adhesion test geometry.

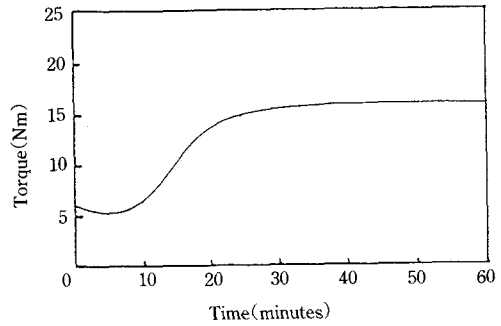


Fig. 4. Cure rheograph of SBR compound at 155°C.

Table 3. Cure characteristic of the rubber at 155°C

Test	Results
Maximum torque(Nm)	15.6
Minimum torque(Nm)	5.0
Scorch time(min.)	7.5
90% Cure time(min.)	22.5

TCAT시편 내부에 thermocouple을 삽입하여 시간에 따른 내부와 외부의 temperature profile을 얻은 후 Arrhenius식을 사용하여 측정할 수 있는데, 50분의 가교시간을 채택함으로써 고무의 degradation이 발생하지 않으면서 TCAT 시험편 내부와 외부의 가교 상태에는 큰 차이가 없는 상태에 도달할 수 있었다. 그리하여 양쪽 코드를 Instron에 매달아 5cm/min의 분리속도로 잡아 뽑음에 의해 pull-out force 값을 결정하였다. 최초로 pull-out 강도는 증가하다가 fracture의 발생 시점에서 최대값을 보인 후 코드가 고무블럭으로 부터 빠짐에 의해 급격히 떨어진다. 이때 얻어진 최대힘을 pull-out force로 결정하였다.

III. 결과 및 고찰

고무와 섬유로 이루어진 복합체에서 섬유-접착제와 접착제-고무 등의 계면에서의 화학결합에 의한 강도도 중요하지만 중간층인 접착제가 기계적 에너지를 열로서 소비할 수 있는 능력도 접착력에 크게 영향을

미친다. 하나의 예로서 polyethylene terephthalate (Mylar) 필름을 styrene-butadiene-styrene(SBS) triblock copolymer로부터 떼어내는데 필요한 에너지가 styrene-butadiene(SBR) copolymer로부터 떼어내는데 필요한 에너지보다 더 많이 요구되어지는 결과가 Hamed의 논문에서 나타나 있다.⁹⁾ 사실상 SBS와 SBR 고무는 동일한 화학조성이기 때문에 Mylar와 각각의 고무 사이의 상호작용은 유사하리라 예상되지만 peel strength(접착력의 지표)에서의 차이는 SBS의 더 큰 에너지 소비 능력과 cohesive tear strength의 결과 때문인 것으로 밝혀졌다. 그리하여 본 연구에서 새롭게 합성된 RTFL 접착제로부터 얻어진 필름의 stress-strain 특성을 조사함에 의해 각각 조성에 따른 접착제의 접착력에 대한 기여도를 예측할 수 있을 것이다. 컨덴스드탄닌을 포함하는 접착제는 Table 2에 나타난 표준 RFL 접착제 조성을 기준으로 하여 레소시놀과 컨덴스드탄닌의 중량비를 제외하고는 모든 요소들의 양은 일정하게 유지된 채 준비하였다. 레소시놀/컨덴스드탄닌의 중량비에 따른 접착제 필름의 stress-strain 특성이 Fig. 5에 나타나 있다. 그림에서 R과 T 뒤의 숫자는 접착제 조성에서 레소시놀과 컨덴스드탄닌의 중량비를 의미한다. 접착제 필름은 컨덴스드탄닌이 약 40중량%(R60T40) 대체될 때까지 딱딱하고 약간씩 모듈러스(modulus)가 감소하였지만, 40중량% 이상 대체됨에 의해 yielding

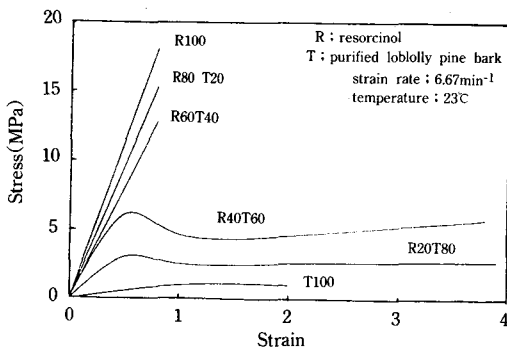


Fig. 5. Stress-strain curves of adhesive films with varying resorcinol/tannin ratios.

현상과 높은 신장율을 보였다. 그러나 80중량% 이상 대체되면 모듈러스는 더욱 감소하고 신장율 역시 감소하여 전체적인 접착제의 toughness는 감소했다. 컨덴스드탄닌만 사용한 경우(즉, T100)는 모듈러스와 신장율이 상당히 감소하였다. 초기 측정단계에서 탄닌 분자들 사이에 methylene 다리결합이 형성되면 이들이 다소 큰 탄닌분자를 움직이지 못하게 하여 추가적인 methylene 다리 형성을 어렵게 한다.⁶⁾ 따라서 접착제 조성에서 컨덴스드탄닌의 대체 양이 많을 경우 컨덴스드탄닌 분자들 사이의 추가적인 methylene 결합의 형성이 어렵게 되어 접착제 필름의 불완전한 가교와 toughness의 상당한 감소를 초래함을 알 수 있다. 접착제 필름의 가교도를 측정하기 위한 swelling 실험 결과로서 Table 4에 나타난 바와 같이 T100의 경우 접착제 필름의 가교도는 크게 감소하였다.

그리하여 Fig. 5에 나타난 접착제 필름의 stress-strain 특성으로부터 알 수 있는 바와 같이 R40T60의 조성에서 접착제 필름의 최대 toughness가 달성되어 SBR과 나일론 사이의 접착력에 크게 기여하리라 예상된다. 이 결과로부터 R40T60의 조성을 선택한 후 경화특성과, strain rate와 온도에 의존하는 점탄성 특성을 조사하였다. 열처리되지 않은 필름을 가지고 0.13~33.33min⁻¹의 strain rate와 -20~80°C의 실험온도 범위에서 인장실험을 행하였다. 매우 낮은 신장율과 강도를 보였던 80°C에서 측정된 것을 제외하고 모든 실험온도에서 접착제 필름은 yielding현상을 보였고 yield stress(σ_y)와 breaking stress(σ_b)는 strain rate가 증가함에 따라, 실험온도가 감소함에

Table 4. The results of swelling test

	Degree of swelling	Crosslink density (mole/g rubber, 10 ⁴)
1) R100	1.87	2.77
2) R40T60(heated)	1.99	1.63
3) R40T60(unheated)	2.11	1.39
4) T100	7.09	0.08

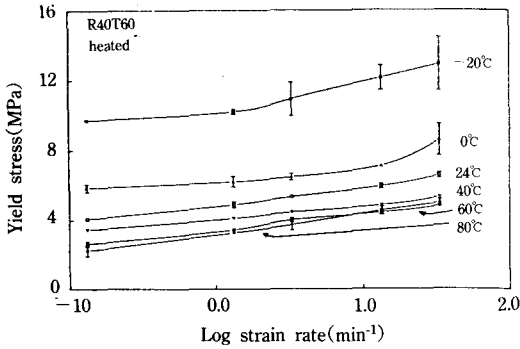


Fig. 6. Comparison of yield stress of unheated sample with strain rate and test temperature.

따라 증가하는 전형적인 점탄성의 성질을 보였다. 또한 ultimate elongation은 실험온도가 감소함에 따라 증가했다가, 실험온도가 접착제 필름의 유리전이온도 (T_g)에 접근함에 따라 감소했다. Fig. 6은 여러 실험온도에서 strain rate에 따른 yield stress를 나타내는데 80°C에서 측정된 경우는 yielding 현상을 보이지 않았기에 breaking stress를 비교하였다. 여러 strain rate와 실험온도에서의 yield stress는 master-curve를 얻기 위해 log strain rate 축을 따라 이동함에 의해 superimpose되어질 수 있다. 식 (1)에서

$$\begin{aligned} \text{Log } a_T &= C_1(T - T_s) / (C_2 + T - T_s) \\ (T - T_s) / \text{Log } a_T &= C_2 / C_1 + (T - T_s) / C_1 \end{aligned} \quad (1)$$

a_T : shift factor

T_s : reference temperature

C_1, C_2 : constants

상수 C_1, C_2 는 $(T - T_s) / \text{Log } a_T$ 대 $(T - T_s)$ 의 plot에서 기울기와 절편으로 부터 계산되어 각각 -5.26과 99.47의 값을 얻었다. Fig. 7은 $T - T_s$ 의 함수로서 shift factor의 plot과 결과 mastercurve를 나타낸다. 점선 부분은 식 (2)에 의해 계산되어진 WLF shift factor를 나타낸다.

$$\text{Log } a_T = C_1(T - T_s) / C_2 + (T - T_s) \quad (2)$$

C_1 : 900/ C_2

C_2 : 51.6 + $(T_s - T_g)$

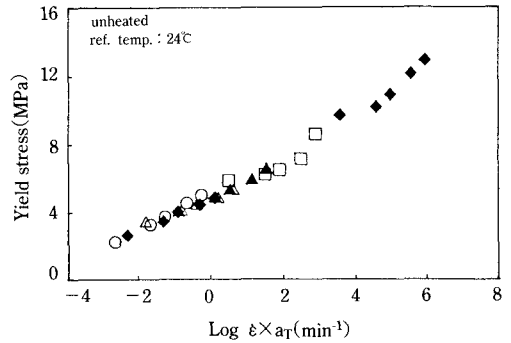
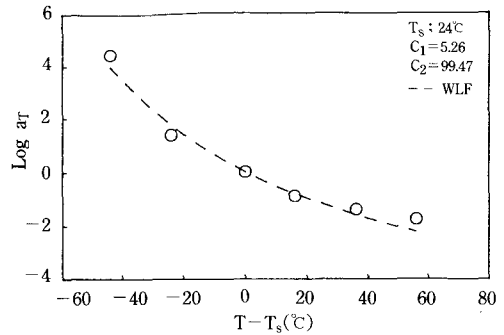


Fig. 7. Shift factor and master relationship for unheated sample.

동일한 실험이 접착제로 코팅된 나일론 코드가 SBR과 접착된 후 겪을 cure를 simulate하기 위해 접착제 필름을 155°C에서 50분간 molding한 후 행해졌다. 열처리 된 필름은 모든 strain rate와 실험온도에서 yielding현상과 strain hardening현상을 보였고, 열처리에 의해 더욱 완전한 망상구조를 가지는 것이 밝혀졌다. 열처리된 필름의 yield stress, shift factor, mastercurve들이 Fig. 8과 9에 나타나 있다. Fig. 10에 열처리된 필름과 되지 않은 필름의 mastercurve를 비교하였다. 전 영역에서 열처리된 필름이 열처리되지 않은 필름보다 강도가 높은 이유는 Table 4에 나타난 바와 같이 두 필름의 가교도 차이 때문이었다. Fig. 11은 두 필름의 failure envelope을 나타낸다. 열처리되지 않은 필름은 열처리된 필름보다 더 높은 elongation at break(ϵ_b)를 보여준 반면 강도는 전체적으로 낮았다. Rupture point의 장소는 strain rate가 증가하고 실험온도가 감소함에 따라 반

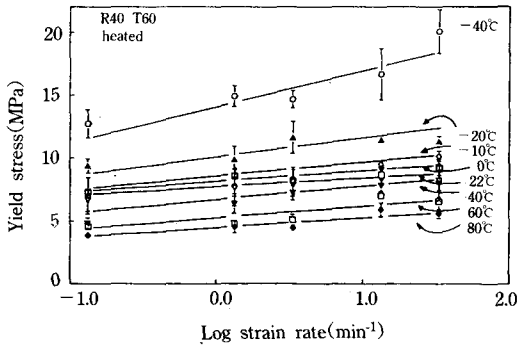


Fig. 8. Comparison of yield stress of heated sample with strain rate and test temperature.

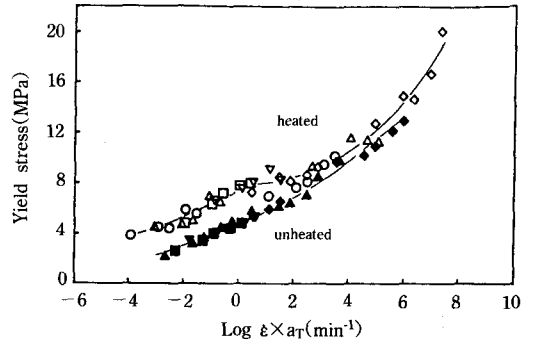


Fig. 10. Comparison of mastercurves of heated and unheated sample.

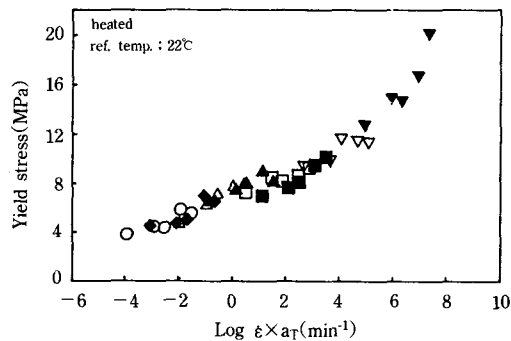
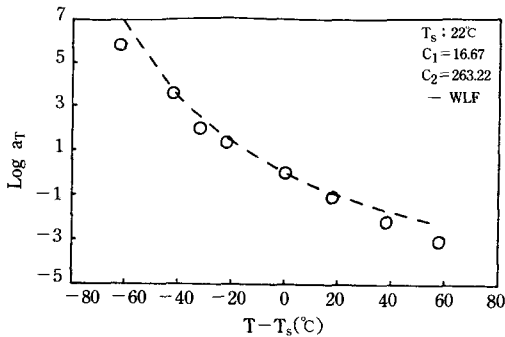


Fig. 9. Shift factor and master relationship for heated sample.

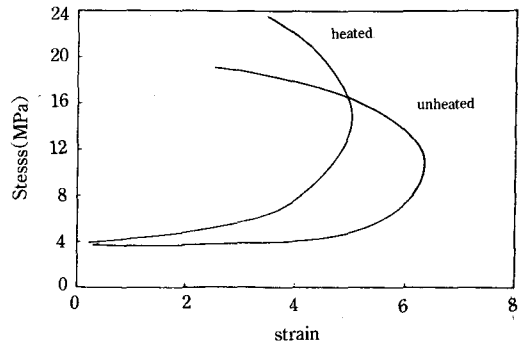


Fig. 11. Failure envelopes of heated and unheated sample.

시계 방향으로 이동하는데 linear 지역은 낮은 strain rate와 높은 실험온도 지역에서 얻어진다. Smith¹⁰⁾의 이론에 의하면 equilibrium modulus(E_e)는 curve의 이 지역으로부터 구하고, 이것은 가교도와 관련이 있는데, 최초의 기울기를 비교함에 의해 열처리된

필름이 열처리되지 않은 필름보다 가교도가 높음이 또한 밝혀졌다. 그리하여 SBR과 RTFL 접착제로 코팅된 나일론 코드를 접합시킨 후 고무의 가교를 위한 compression molding시 접착제 필름의 경화가 일어남과 동시에 고무와 섬유 사이의 완전한 접착이 달성된다. 또한 접착제 필름의 stress-strain 특성은 포름알데히드와 레소시놀의 몰비와 접착제 조성에서 latex/resin의 중량비에 따라서도 변화한다.¹¹⁾ 따라서 컨덴스드타닌을 포함하는 접착제에서 고무-섬유간의 우수한 접착력을 갖기 위해서는 접착제 조성에서 resorcinol/tannin, resorcinol/formaldehyde, latex/resin 등의 비를 적절히 조절함에 의해 달성될 수 있을 것이다.

타이어 코드의 경우 접착제는 yarn strands들 사

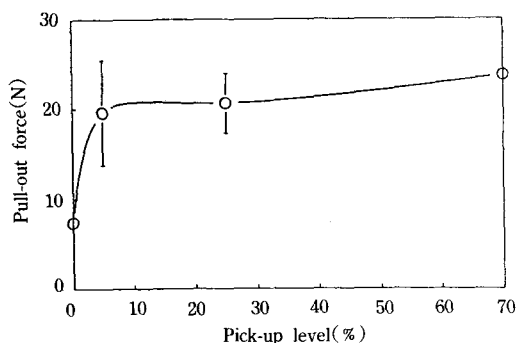


Fig. 12. Effect of adhesive pick-up on pull-out force.

이에 침투하여 실제 결합된 surface area의 결정을 복잡하게 한다. 이러한 multi-strand 코드의 복잡성을 제거하기 위해 nylon 610 monofilament를 사용하여 접착력 상에 접착제 pick-up(dip pick-up, DPU)의 영향을 R40T60의 조성을 갖는 접착제로 조사하였다. 결과는 Fig. 12에 나타나 있다. Pull-out force는 코드 무게당 5% DPU까지 급격히 증가하다 그 이상에서는 거의 일정하였다. 즉, 약 5% 이상의 DPU는 pull-out force에 크게 영향을 미치지 못했다. 또한 pull-out force는 접착제 조성에서 포름알데히드/레소시놀의 몰비가 대략 2/1~3/1 이상에서 거의 일정했고, latex/resin의 비가 약 3일 경우 최대 pull-out force를 얻었다.¹¹⁾ 이와같은 결과는 접착제의 기본 물질이 같기 때문에 섬유-접착제, 접착제-고무 사이의 화학 결합에 의한 접착력의 기여도는 유사하다고 가정한다면 인장실험에 의해서 얻어진 결과와 같이 접착제층 자체의 toughness가 섬유-고무 사이의 접착력에 영향을 미침을 알 수 있었다.

IV. 결 론

나일론 코드는 레소시놀, 컨덴스드탄닌, 포름알데히드 그리고 styrene-butadiene-vinylpyridine terpolymer 라텍스로 이루어진 접착제로 처리한 후 SBR vulcanizate와 잘 접착이 될 수 있음이 밝혀졌다. 이 연구로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. RFL 접착제 조성에서 레소시놀 부분에 대한 컨덴스드탄닌의 대체 비율이 증가함에 따라 접착제 필름의 강도는 다소 감소하지만 컨덴스드탄닌이 대략 60 중량% 대체되어졌을 때 접착제 필름은 yielding 현상과 높은 신장율을 갖는 최대의 toughness를 나타내 접착력에 크게 기여하였다. 그러나 너무 많은 양의 컨덴스드탄닌은 오히려 toughness의 감소를 초래했다.

2. Swelling 실험결과와 failure envelope의 비교로부터 얻어진 가교도 결과와 마찬가지로 열처리된 필름은 대체로 전체 실험영역에서 열처리 되지 않은 필름보다 강도가 높았다. 즉, 열처리에 의해 접착제 필름의 완전한 가교가 형성되었다.

3. 나일론 monofilament를 multi-strand 코드의 복잡성을 없애기 위해 사용하였다. Pull-out force는 DPU에 의존하지만 5% DPU 이상에서는 거의 일정했다.

참 고 문 헌

1. W. H. Charch and D. S. Maney, U. S. Patent 2,128,299 (1938).
2. T. Takeyama and J. Matsui, *Rubber Chem. Tech.*, **42**, 159 (1969).
3. A. Pizzi and F. A. Cameron, *Forest Prod. J.*, **34**, 61 (1984).
4. R. Z. Kreibich and R. W. Hemingway, *Forest Prod. J.*, **35**, 23 (1985).
5. D. G. Roux, D. Ferreira, H. Hundt, and E. Malan, *Appl. Poly. Symp.*, **28**, 335 (1975).
6. A. Pizzi and H. Scharfetter, *J. Appl. Poly. Sci.*, **22**, 1745 (1978).
7. G. R. Hamed, K. H. Chung, and R. W. Hemingway, "Adhesive from Renewable Resources", ed. by R. W. Hemingway, A. H. Conner, & S. J. Branham, ACS Symp. Ser., No. 385, p. 242, ACS,

Washington D. C., 1989.

8. K. H. Chung, *J. of Kor. Soc. of Dyers & Finishers*, **4(3)**, 52 (1992).
9. G. R. Hamed, *J. of Adhesion*, **16**, 31 (1983).
10. T. L. Smith and P. J. Stedry, *J. of Appl. Physics*, **31**, 1892 (1960).
11. K. H. Chung and G. R. Hamed, "Chemistry and Significance of Condensed Tannins", ed. by R. W. Hemingway and J. J. Karchesy, Plenum Press, N. Y., p. 479, 1989.