

수용성염에 의한 고무의 접착특성 및 기계적 강도

김성혜 · 전준하 · 엄기용^{1†}

한국신발피혁연구소

(2018년 01월 11일 접수, 2018년 03월 08일 수정, 2018년 03월 15일 채택)

A Study on Adhesion of Mechanical Properties of Rubber by Water-soluble salt

Seong-hye Kim, Jun-Ha Jeon and Gi-Yong Um^{1†}

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

(Received January 11, 2018; Revised Mar 8, 2018; Accepted Mar 15, 2018)

요약: 본 연구는 신발의 겔창인 고무 접착공정에서 버핑, 산, 알칼리 프라이머 전처리 공정을 생략하여 공정의 간소화로 생산 효율을 높이기 위해 수용성염을 포함하는 고무에 대한 접착특성과 기계적 특성을 고찰하였다. 산성염, 염기성염, 중성염을 평가한 결과, 염기성염을 포함한 고무 성형물의 경우 수성 접착제에 대해 우수한 접착효과를 보였다. 이는 염기성염이 하이드록시염으로 존재함에 따라 고무표면이 친수화 되면서 수성접착제에 우수한 접착효과를 보였다. 이것은 접촉각 및 IR측정으로 확인할 수 있었다. 또한, 염기성염이 포함된 고무 성형물의 경우 가교밀도가 증가되어 마모 특성 및 경도는 증가하지만 가교시간을 지연시키는 요인으로 작용하였다.

Abstract: In this study, to overcome a complicated shoe adhesion process such as buffing, pre-treatment by primer in the rubber component of the shoe, we studied adhesion mechanical properties with rubber compound added water-soluble salt for the purpose of improving the adhesion between midsole and outsole. Acid salts, basic salt and neutral salts were evaluated, rubber containing basic salts showed excellent adhesion to water-based adhesion. Since the basic salt is present as the hydroxy salt, the surface of rubber is hydrophilized. The results are confirmed by contact angle and IR spectroscopy measurement. In addition, in the case of rubber compound added basic salts, NBS abrasion resistance and hardness were increased by increasing crosslink density, but crosslink time was delayed.

Keywords: Water-soluble salt, water-soluble adhesion, rubber composite, out-sole

1.

신발 산업에 적용되는 접착제는 적용 분야 및 환경에 따라 고무계 용제형, 폴리우레탄계, 에폭시 수지계, 변성 실리콘계 등과 같은 여러 종류의 접착제가 적용된다. 용제형 접착제의 경우 유기용매에 폴리우레탄 성분을 용해한 것으로 유기용매가 주를 이루고 있는 접착제로 휘발속도가 빨라 공정시간을 단축시킬 수 있고, 품질관리의 편리 및 작업성이 우수하여 공정의 적용이 용이해 많은 신발업체에서 사용하고 있다. 하지만, 유기용매를 용매로 사용하여 작업자들의 접착제도포공정에서 인체 유해한 용매 휘발로 작업 기피 현상과 환경적 규제로 인해 유기용매가 함유되지 않은 수성접착제의 사용량이 증가하고 있다.[1]

수성접착제 중 폴리우레탄 접착제는 폴리우레탄의 유연성, 경화속도 조절이 쉬운 장점이 있어 시장의 수요가 증가되어 왔다. 폴리우레탄은(PU)은 활성수소기(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이트기(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 함유하고, 1000 mol/L 이상의 분자가 결합된 고분자 화합물이다.[2-5] 폴리우레탄 접착제는 우레탄결합기(-NH-COO-)를 가지고 있는 고분자로서 -COO-, -OH, -NCO 등의 구조를 지니므로 반응형 접착제로 넓게 응용되고 있다. 특히 -NCO 분자 구조는 활성이 크기 때문에 모든 물질에 함유되어 있는 -OH기와 반응하여 우수한 접착력을 발휘한다. 피착제가 활성수소기를 가지면 이소시아네이트기가 반응함으로 화학 결합을 통해 강한 접착이 발휘된다.

신발의 아웃솔 소재는 고무가 지니는 낮은 표면 에

[†] Corresponding author: Gi-Yong Um (gyun@kiflt.re.kr)

Table 1. Formulation of Rubber Compound

		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1st step	NBR-BR			100		
	ZnO			5		
	St/A			1		
	Silica(Z155)			20		
	Si69			2		
	PEG4000			1		
	염기성염	MgCl ₂	-	3	-	-
		CaCl ₂	-	-	3	-
	중성염	MgSO ₄	-	-	-	3
	산성염	Na ₂ SO ₄	-	-	-	-
2st step	MBT			0.5		
	MBTS			1.5		
	TMTM			0.2		
	Sulfur			1.5		

너지 특성과 가공 공정 중 사용되는 화학약품 및 이형제, 고무에 첨가된 저분자량의 폴리머 및 오일 등의 migration 현상으로 접착력이 매우 떨어지기 때문에 접착력 향상을 위해 고무 표면의 약품이나 이형제를 제거하기 위한 산/알칼리 Cleaning 처리, 고무 표면을 갈아 요철을 주어 접착제와 물리적 결합을 증가시키는 Buffing, 이후 고무 표면의 극성 성질을 부여하기 위한 Primer 전처리를 통해 접착력을 향상 시킨다. 하지만, Buffing 공정의 경우 고무의 표면을 갈면서 생기는 고무 분진으로 인한 작업환경의 오염으로 작업자들의 건강을 위협할 뿐만 아니라 수작업으로 이루어지기 때문에 공정의 복잡화 및 가격 상승의 원인이 된다. 또한, 극성을 부여하기 위해 도입되는 프라이머의 전처리의 경우 도포하고자 하는 재질의 젖음성, 상용성에 따라 각기 다른 특성을 요구하고, 이것이 접착강도에 지대한 영향을 미치게 되어 도포 및 건조에 따른 공정시간 증가 및 수작업으로 인한 생산성 저하로 이어지게 된다.

따라서 본 연구에서는 신발에 사용되는 고무 부품에 산/알칼리 Cleaning 처리, Buffing, Primer 전처리를 생략하여 신발공정의 생산성을 높일 목적으로 고무의 접착성을 개선시키기 위해 수용성염의 pH에 따라 접착특성을 파악하고 염기성염에 의한 고무표면에 활성수소기를 도입하여 화학적, 물리적 결합을 증대시킴으로 아이소시아네이트기를 가지는 수성접착제와 접착력이 우수한 신발용 곁착소재를 개발함으로 신발공정의 복잡한 전처리 공정이 생략될 수 있는 방안을 조사하였다.

2.

2.1.

본 연구에 사용된 NBR은 LG 화학사의 KNB40H 및 금호석유화학사의 BR인 NdBR60을 사용하였고, 첨가제로는 한일화학공업에서 판매되는 산화아연(ZnO) KS-1호, 스테아린산(CH₃(CH₂)₁₆COOH), PEG4000

(polyethyleneglycol Mw:4000)을 사용하였다. 충전제로는 Solvay사에서 판매되는 Zeosil155(비표면적:240~340m²/g)을 실리카를 사용하였고, 실란커플링제로는 Degussa사의 Si69 (Bis[y(trithoxysily)propyl]tetra sulfide)를 사용하였다. 가교제는 고무용 황(S)을 사용하였고, 가황촉진제는 thiazole계인 2-mercap-tobenzthiazole (MBT), 2,2'- dithio-bisbenzothiazole(MBTS)와 thiram 계인 tetramethyl thiuram monosulfide(TMTM)를 사용하였다. 접착개선을 위해 적용된 MgCl₂(Magnesium chloride)는 삼천화학의 무수염화마그네슘을 사용하였다. 시편의 접착력 평가를 위한 피착재는 (주)학산에서 제공한 EVA Foam을 사용하였으며, 접착제로는 (주)동성에서 생산되는 피착재용 UV프라이머(P-7-2)와 HENKEL사에서 생산되는 수성접착제 W50에 수성경화제 ARF40을 5 wt% 첨가하여 사용하였다.

2.2.

NBR40H와 NdBR60, 첨가제, MgCl₂ 등은 밀폐식 혼합기(Moriyama)를 사용하였고, 가교제 및 가교촉진제는 two-roll-mill(주대중정밀)을 사용하였다. 배합물의 가황특성은 ODR(Oscillating Disk Rheometer)을 사용하여 측정하였고, 기계적 특성과 접착특성은 만능시험기(Universal Testing Machine, Instron, UTM3345)를 사용하였다. 접착각 평가는 CONTACT ANGLE(PHEONIX-300,SEO)을 사용하여 산출하였다. 고분자의 구조분석은 FT-IR Spectrophotometer (FT-IR-6200, JASCO)를 사용하였다. 시험조건은 적외선 범위 4000~650 cm⁻¹, ATR 방식을 적용하였다.

2.3.

인장 1차 배합은 Table 1. 에 나타난 배합비에 따라 밀폐식 혼합기를 사용하여 제조하였으며, 제조조건으로는 회전속도는 40 rpm, 온도는 80 °C로 설정 후 고무를 투입하여 전단력에 의해 고무 소련을 한 후 첨가제를 넣고 약 10 min 혼련 하였으며, 컴파운드 온도는 120 °C 정도로 유지하였다. 2차 배합의 two-roll-mill에

서 황과 가교촉진제를 투입하여 분산시켰다. 2차 배합이 끝난 후 컴파운드는 ODR 측정 후 155 °C에서 T90을 평가 후 같은 온도에서 가압 고온 프레스에서 가교시킨 후 고무시편을 제작하였다.

2.4.

성형된 시편의 접착력을 평가하기 위하여 성형된 고무 시편과 피착재인 EVA Foam을 접착하였다. 고무 시편과 EVA Foam 시편의 규격은 20 mm x 100 mm로 하였으며 고무 접착면은 일반적으로 적용되는 버핑 및 고무 프라이머를 바르는 전처리 없이 MEK (Methyl-Ethyl-Ketone)로 세척만 하여 60 °C에서 5 min 건조하였다. EVA Foam은 MEK(Methyl-Ethyl-Ketone)로 세척 후 60 °C 오븐에서 3 min 건조, 이후 UV프라이머(P-7-2)도포 후 60 °C 오븐에서 3 min 건조 후 UV를 조사하였다. 이 후 고무시편과 EVA Foam에 ARF40이 5 wt% 첨가된 수성접착제 W50을 각각 도포하여 60 °C에서 5 min 건조 후 각각 붙여 Roller를 이용하여 접착시편의 총 두께대비 50%로 압착하여 접착하였다. 접착 후 만능시험기(Universal Testing Machine, Instron, UTM3345)를 사용하여 실온에서 30 min 후 초기 접착 특성을 보았고, 24시간 후 상태 접착 특성을 평가 하였다.

2.5.

가황물의 기계적 특성은 ASTM D412에 따라 5개 시험편에 대하여 500 mm/min 속도로 만능시험기(Universal Testing Machine, Instron, UTM3345)를 사용하여 측정 후 평균값을 취하였다.

2.6.

가황물의 마모 특성은 KSM6625에 따라 NBS 마모 시험기(Deasung Tester, NBS abrasion)로 측정하였다. 시편은 25 mm x 25 mm x 3 mm 으로 절단하여 측정하였으며 식 (1)을 적용하여 계산하였다.

$$\text{NBS abrasion resistance (\%)} = \frac{R_1}{R_2} \times 100 \quad (1)$$

여기서 R1은 시험편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전수이고 R2는 마모용 기준 시험편(RMA)이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전수이다.

3.

3.1.

수용성 염이 미첨가 된 고무 및 수용성염의 pH에 따라 염기성염, 중성염, 산성염이 3 phr 첨가된 고무

Table 2. Adhesion Properties depending on Water-soluble salt.

	Water-base	30 min	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
			REF	염기성염 MgCl ₂	중성염 CaCl ₂	산성염 MgSO ₄	산성염 Na ₂ SO ₄
Adhesion strength (kgf/cm)	d adhesion	24 hr	0.1	0.6	0.8	0.4	0.3
			0.2	2.3	2.2	0.5	0.5

성형물을 UV처리된 중창용 스펀지와 수용성접착제로 30분 접착한 후 평가한 초기 접착특성과 24시간 후 수성접착제의 완전한 경화 후 상태접착 특성을 Table 2. 에 나타내었다. Table 2. 에 나타난 바와 같이 염기성염을 적용한 경우 MgCl₂ 및 CaCl₂가 첨가된 고무 피착제의 경우 24시간 후 접착력이 2.2~2.3 kgf/cm 으로 첨가되지 않은 고무가 0.2 kgf/cm 인 것에 비해 약 10배의 우수한 상태 접착특성을 나타내었다. 반면, 수용염이라도 중성염 및 산성염의 경우 염기성염에 비해 낮은 접착특성을 나타내었다. 이것은 식 (2) 에서 보듯 염기성 염의 경우 수산화기를 가지게 되고 이것이 수성접착제의 이소시아네이트기와 반응하여 접착력을 높이고, 그 외의 중성염의 이온그대로 존재하여 양금을 생성시키고 산성염의 경우 화학적 결합력을 가질 반응성기가 없어 상대적으로 낮은 접착력을 갖는 것으로 판단하였다.

수용성염이 포함된 고무 시편의 극성도를 평가하기 위하여 접촉각을 측정하여 Fig 1. 에 나타내었다. Fig 1. (a) 에서 보는 바와 같이 수용성염이 첨가되지 않은 고무 시편은 87°로 높은 접촉각 수치를 보인 반면 염기성 염인 MgCl₂ 및 CaCl₂의 경우 접촉각 수치가 51°, 68°로 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 이외 중성염 MgSO₄와 산성염 Na₂SO₄의 경우 각각 87°, 82°로 수용성염이 포함되지 않은 고무와 비슷하게 나타났다. 이로 염기성 염의 OH기가 고무표면을 친수화 시킴에 따라 수성접착제가 반응 시 고무표면의 Wetting 특성이 증가되어 접착특성도 향상된 것으로 판단하였다. 같은 염기성 염이라도 MgCl₂ 및 CaCl₂의 접촉각 및 접착력이 차이 나는 이유는 Mg의 경우 3주기 금속원소이고 Ca의 경우 4주기 금속원소로 원자핵에 좀 더 가까운 Mg가

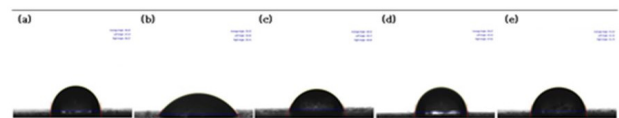


Figure 1. Contact angle of rubber surface depending on the pH of Water-soluble salt.; (a) unfilled NBR-BR;87° (b) NBR-BR with MgCl₂(3phr);51° (c)NBR-BR with CaCl₂(3phr);68° (d)NBR-BR with MgSO₄(3phr); 87° (e)NBR-BR with Na₂SO₄(3phr); 82°.

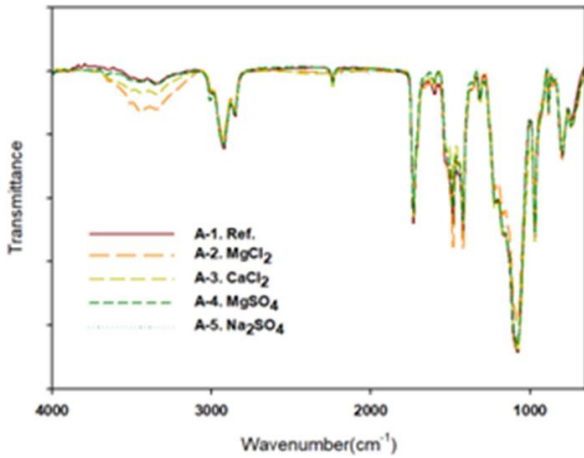


Figure 2. FT-IR spectra of Water-soluble salt(3phr)added rubber vulcanizate by reaction with water.

Table 3. Vulcanization Properties depending on Water-soluble salt.

	REF A-1	염기성염 MgCl₂ A-2	CaCl₂ A-3	중성염 MgSO₄ A-4	산성염 Na₂SO₄ A-5
T ₁₂ /T ₉₀ (min)	1.77/4.27	2.12/10.84	2.34/8.82	1.79/4.19	1.79/4.77
ML/MH	0.207/1,303	0.182/1,702	0.192/1,551	0.209/1,335	0.207/1,337
ΔTorque	1.096	1.52	1.359	1.126	1.13

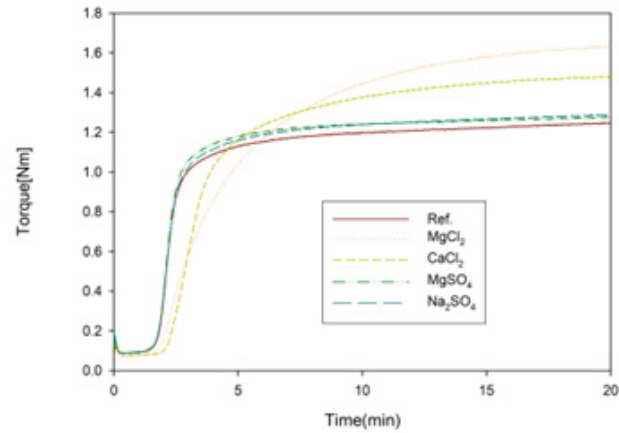


Figure 3. Curing curve depending on Water-soluble salt.

OH기를 더욱 안정하게 가지고 있어 도출된 결과라 판단하였다.

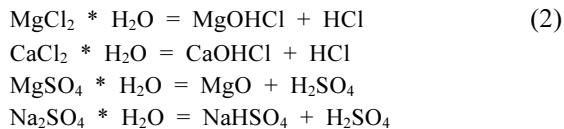


Fig 2. 는 수용성 염이 들어간 고무시편에 대해 물에 24시간 넣은 후 80 °C에서 2시간 건조 후 FT-IR을 사용하여 분석하였다. 분석결과 염기성 염인 MgCl₂와 CaCl₂의 경우 3000~3500 cm⁻¹ 의 broad한 -OH 기 특정 peak가 나타나는데, 이는 식(2)에서 보듯 MgCl₂가 물과 반응 후 Mg 및 Ca에 -OH기와 결합하여 나타난 Peak로 판단하였다. 또한, 앞서 언급한 바와 같이 MgCl₂ 와 CaCl₂ 의 경우 MgCl₂ -OH 영역 Peak 크기가 CaCl₂에 비해 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 Ca, 와 Mg가 다른 주기의 금속으로 원자핵과 조금더 가까운 Mg가 -OH기를 조금 더 많이 보유하고 있다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 가

내마모성 등의 물성 개선을 위한 가장 일반적인 방법으로 실리카 첨가를 통한 물성 개선 연구가 다양하게 이루어져왔다.[7.8] 하지만, 실리카는 표면에 극성기인 silanol group(-OH)에 의한 강력한 filler-filler interaction은 분산성을 저하시켜 물성 보강 특성보다는 불순물로서 작용하여 오히려 물성이 저하되는 특성을 나타낸다. 따라서, 실리카의 분산 특성을 개선하기 위하여 대표적으로 실란커플링제가 사용되고 있다.[9]

수용성염 첨가된 고무 배합물의 가교 특성을 평가하여 Fig 3. 및 Table 3. 에 나타내었다. 수용성염 중 염기성염의 경우 수용성염이 첨가되지 컴파운드에 비해 Δtorque가 30~50% 증가하게 되는데 이것은 가교 고무의 밀도가 증가한 것으로 마모 특성 및 기계적 특성에 많은 영향을 주었다. 이러한 가교 밀도의 증가는 고무의 경도를 높이고 내마모도를 증가시키지만 기계적 물성은 감소하였다. Fig 3.에서 볼 수 있듯 수용성염의 경우 극성기인 -OH에 의한 실리카의 분산성이 저하되어 기계적 물성에 영향을 주는 것으로 판단하였다. 또한, 염기성염이 포함되지 않은 고무 가교물의 경우 T90이 4분에 비해 9~10분으로 지연되는 것을 알 수 있다. 이것은 염기성염의 경우 가교에 방해가 되는 요인으로 작용한다는 것을 알 수 있었다.

수용성염이 포함된 고무 시편의 기계적 특성을 평가

Table 4. Mechanical Properties and NBS Abrasion depending on Water-soluble salt.

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
NBS Abrasion (%)	210	390	320	200	220
Hardness(Shore A)	68	77	77	68	68
Tensile(kgf/cm ²)	160	133	120	165	160
Elongation(%)	520	220	270	460	540
Tear(kg/cm)	55	62	60	53	52

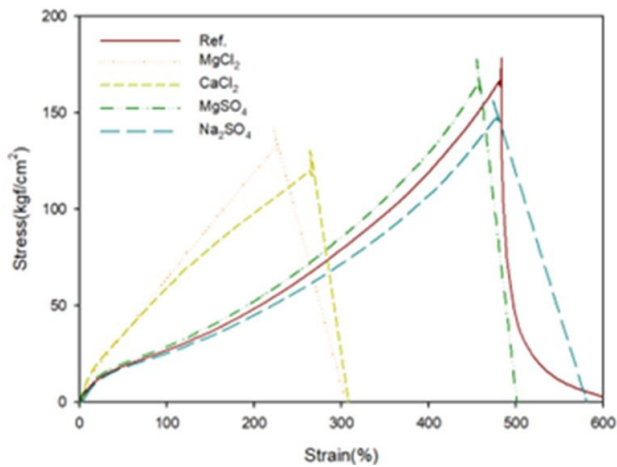


Figure 4. Stress-strain curve depending on Water-soluble salt.

하기 위하여 경도와 인장강도, 인열강도 및 신장률을 평가하여 Table 4. 에 나타내었다. 염기성염을 3 phr 첨가함에 따라 첨가하지 않은 고무성형물에 비해 68A에서 77A로 경도가 증가하였다. 중성염 및 산성염의 경우 경도의 변화는 없었다. 염기성염의 이와 같은 경도 증가 이유 또한 고무의 가교밀도 증가에 의한 현상으로 판단하였다.

인장강도는 염기성염을 첨가함에 따라 160 kgf/cm^2 에서 $120 \sim 130 \text{ kgf/cm}^2$ 으로 감소하였다. 중성염 및 산성염은 인장강도에 많은 변화는 나타나지 않았다. 이것은 Fig 4. 에서 볼 수 있듯 가교밀도가 증가함에 따라 초기 modulus 값은 증가하지만 신장률이 염기성염이 들어가지 않은 고무시편에 비해 약 50%정도 떨어지면서 나타난 현상이라 볼 수 있다.

신장률은 염기성염을 첨가함에 따라 520%에서 220~270%로 약 40%이상 감소하였고, 중성염 및 산성염에서는 많은 차이를 보이지 않았다. 염기성 염에서 인열강도가 증가하는 이유 또한 가교밀도 증가에 의해 초기 modulus 값의 증가가 요인으로 파악된다.

4.

본 연구는 수용성염을 아웃솔에 적용하여 수용성 염의 종류에 따라 고무와의 접착특성, 마모특성, 기계적 특성을 고찰하였으며 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 수용성 염 중 염기성염을 적용 시 수성 접착 제에 상태 접착특성이 더욱 우수하게 발현되는 결과를 알 수 있었다. 이것은 염기성염의 하이드록 시기가 수성 접착제의 이소시아네이트기와 반응하 면서 고무피착재의 화학적, 물리적 접착특성이 향상 된 것으로 판단 된다.

2. 또한, 접착각 평가 결과 염기성염이 적용된 고무시편의 경우 그렇지 않은 것에 비해 낮은 접착각을 보였으며, 이는 고무표면이 친수화되어 물과의 wetting 성이 증가하여 수성접착제의 접착성을 향상시킨 것을 알 수 있었다.

3. 염기성염을 첨가 시 고무의 가교밀도가 증가하여 경도는 증가하고 및 마모 특성이 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 초기 modulus값의 증가로 인열강도도 증가하였지만 하이드록시기의 증가로 인한 실리카의 분산성 저하로 기계적 강도는 오히려 감소되는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 산업핵심기반기술구축사업 지원으로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

References

1. B. K. Kim, D. S. Lee, C. H. Do, and H. M. Jeong, *Polyurethanes*, **1**, 329, (2006).
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", *Elsevier, London*, (1991).
3. Y. K. Yang, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **1**, 81, (2005).
4. G. Vertel "Polyurethane", 2, Hanser Pub, New York, (1994).
5. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Haser, Cincinnati, (1994).
6. G. J. Kipouros, D. R. Sadoway, *Journal of Light Materials*, **1**, 111, (2001).
7. Y. S. Choi, J. H. Lee, J. S. Kim, G. J. Kim, J. W. Bae, C. Y. Park, *Autumn Academic Symposium of Rubber Society of Korea*, A-8, (2012).
8. P. Sae-oui, C.Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hattapanit, *Eur. Polym. J.*, **42**, 479, (2006).
9. J. H. Lee, J. W. Bae, J. S. Kim, Y. M. Yoon, N. J. Jo, *Elast. Compos.*, **48**, 225, (2013).