

고무-고무간 점착의 이론과 실제

한 민 현

1. 서 문

가황되지 않은 두 고무의 평탄면을 어느 정도의 힘으로 압착시키면 이 두면은 서로 달라붙게 된다. 이렇게 달라붙은 고무는 압착력을 제거하더라도 계속해서 붙어있을뿐만 아니라, 오히려 두 고무를 떼어 내려는 힘이 작용하면 이에 반하여 저항을 하게 된다. 이러한 현상을 ‘고무의 점착(rubber tack)’이라고 한다.

이러한 점착 특성은 타이어 산업에서 뿐만 아니라 다른 고무 산업에 있어서도 아주 중요하다. 즉, 어느 정도의 점착성을 지나게 함으로써 여러 성분으로 구성되는 고무 제품의 다양한 부품이나 반제품을 보다 쉽게 조립할 수도 있고, 가황 공정에 이르기까지의 공정 중에서 조립된 그대로의 상태를 유지할 수가 있기 때문이다. 예를 들자면 타이어 성형 공정에서 각각의 고무 층을 적층시켜 타이어를 성형하는데 있어서도 고무 층간의 적당한 점착성은 필수적이고, 이때의 점착을 성형 점착(building tack)이라고 한다. 물론 대부분의 고무 공정에서 요구되는 점착 특성은 보다 바람직한 범위 내에서의 값을 갖게 되며, 점착성이 부족할 때 뿐만 아니라 점착력이 너무 큰 경우에도 공정상의문

제를 초래하게 된다.

기존의 방법을 사용하여 여러 가지 배합 약품들과 혼합된 경우, 원래의 베이스 고무가 점착성이 있기 때문에 고무 배합물도 높은 점착성을 유지하게 되며, 고무상 고분자간의 점착 형성에 적용되는 기구를 그들의 배합물간 점착 현상에도 그대로 적용할 수가 있다. 따라서 고무 배합물에 있어서의 점착의 기본 형태도 동일한 고무의 두 미가황 표면간에 일어나는 순간적인 점착인 auto adhesion 또는 autohesion이라고 할 수 있다.¹⁾

본 연구에서는 미가황 고무의 고무-고무간 접촉시에 발생하는 점착현상에 대한 기본적인 이론 및 점착 기구에 대하여 고찰하고, 점착력을 측정하기 위한 측정 방법, 그리고 이러한 점착 현상에서 기인하는 공정상의 실제적인 예를 살펴보기로 한다.

2. 점착의 정의 및 형성기구

2.1 용어의 정의

고무의 점착 현상은 상당히 오래 전부터 관심의 대상이 되어 왔으나 학술적인 연구의 대상이 된 것은 비교적 최근의 일이다. 30년대 중반초에 Zhukov 등이 행한 합성고무의 접착 현상에 관한 연구가 점착에 관

련된 최초의 발표자료임을 Voyutskii등의 논문에서 알수 있으며,²⁾ 미국에서는 이보다 늦게 Josefowitz 등에 의하여 이론적인 연구가 시작됐다.³⁾ 그러나 당시 기본적인 용어의 개념조차 혼동되어 사용되어졌거나 구분이 되지 못하였다.

사실 외국의 문헌이나 학술자료등에 나타난 접착에 관련된 용어는 상당히 다양하지만 우리나라에서는 이러한 외국의 학술용어에 대체할 마땅한 단어나 제정된 학술용어조차 없어 정확한 의미를 전달하는 데 매우 큰 장애가 되고 있다. 같은 용어라도 고무산업 외에 다른 산업에서는 고무산업에서의 의미하는 것과는 또 다른 의미로 사용되고 있는 것도 문제지만, 심지어 고무 산업 내에서도 예를 들면 접착이나 접착의 구분도 잘 되지 않고 있는 실정이다.

접착이나 접착이 모두 어떠한 물건이 달라붙는 현상을 표현하는데 사용되는 말이지만, 접착은 고화 현상이 수반되지 않는 반면 접착은 그렇지 않는 것으로 구분할 수도 있다.⁴⁾ 즉, 고무 공업에 있어서 미가황 고무끼리 붙는 현상은 접착이지만, 이렇게 접착된 고무가 가황과정을 거치면 접착이 된다. 하지만 미가황 고무 사이에서 다른 물질을 발라 서로 붙이는 경우에는 또 접착이라는 말을 대부분 사용하는 것을 보면 명확하게 구분짓기는 어렵다.

외국 문헌이나 학술 자료 등에서도 접착 현상을 표현하는 유사한 용어가 생각외로 많음을 알 수 있다. Tack, tackiness, tacky adhesion, tack strength, building tack, blocking, autoadhesion, self-adhesion, self-sticking, autohesion, cohesion, stickiness 등이 사용되고 있음을 볼 수 있는데,^{2,5-7)} 이들의 뜻도 시간이 흐름에 따라 처음과는 다른 의미로 상당히 변했다. 또한 대부분 유사한 의미를 나타낸다고는 하지만 어려운 산업이나에 따라 많은 다른 뜻도 내포하기도 한다. 미국에서도 tack과 stickiness의 구분이 어느 정도 명확하게 된 것은 합성고무를 사용하면서 접착력의 부족으로 인한 많은 문제를 겪으면서부터였다.

접착에 관한 처음의 공식적인 정의는 Juve에 의한

것인데, 그는 1944년 합성고무의 사용에 관한 ASTM 심포지엄에서 tack과 stickiness를 구분하였단다.⁸⁾ 그에 의하면 접착이 극히 약한 상태에서는 부착된 두 고무 시편을 떼어 낼 때 분리가 온전히 계면에서만 일어나고, 고무 생지의 찢김은 전혀 없는데 이때를 stickiness라고 하였다. 그러나 또 다른 이는 미가황 고무가 고무 아닌 다른 물체 즉, 금속등과 같은 재료와 부착되는 것을 말할 때를 stickiness라는 용어로 써 표현하였다.⁶⁾ 이 의미가 접착과 구분하여, 를 작업 성등을 이야기할 때 고무가 를 표면에 붙는 현상을 표현하기 위하여 보다 널리 사용되고 있다. 즉, 고무의 특성에 따라 그 고무의 stickiness는 좋아도 접착성은 나쁠 수가 있다. Voyutskii등은 stickiness와는 다른 self-sticking이라는 용어로서 고무-고무간 접착을 표현하였는데²⁾ 이 용어는 널리 사용되지는 못하였다.

근자에는 접착의 뜻으로서 autohesion이 많이 사용되고 있다. 이 용어는 Zhukov등이 처음 사용하기 시작했음을 다른 사람의 논문에서 알 수 있다.^{2,6)} 다른 종류의 고무간에 이루어지는 접착 현상을 표현하기 위해 사용되기도 하지만, 보다 엄밀히 정의하면 autohesion은 self-adhesion²⁾과 같이 동일 종류의 순고무 또는 배합 고무간 접착 현상을 말하는 것이다 (다만, self-adhesion은 동일 종류 고무간의 가황 후 접착을 의미하기 위해 사용된 예도 있다).⁹⁾ 따라서 실제 산업 현장에서 많이 쓰는 것처럼 미가황 상태의 고무-고무간 접착은 고무 종류에 무관하게 사용되는 tack이라는 용어를 사용하는 것도 좋겠고, 또 사실상 많은 문헌에서도 사용되고 있다.^{1,6,7,10,11-15)} 혹자는 보다 세밀하게 구분하여 adhesive tack, cohesive tack 또는 sticky tack이라는 말을 사용하기도 한다.

앞의 서문에서도 간단히 언급한 것처럼 어떤 두 종의 미가황 고무를 어느 정도 힘으로 함께 누르면 붙게 된다. 이 고무들은 누르는 힘이 제거된 후에도 계속해서 붙어 있을 뿐 아니라 이후에 고무를 떼어놓기 위하여 힘을 가하면 이에 저항하게 된다. 이 현상을 고무의 접착이라고 한다.

한편 상대접착(relative tack)의 개념도 사용되는데 이것은 동일한 방법으로 측정된 접착과 응집강도(cohesive strength)의 비를 말한다.⁵⁾ 즉, 고무나 고무 배합물의 그린강도(Green strength)에 대한 접착의 비를 의미하는데 Forbes등에 의하여 사용되기 시작하였다.⁶⁾ 접착력이 응집강도보다 높을 수는 없기 때문에 최대 상대 접착은 1이 되며 이 경우에 압착된 두 고무간의 분리는 계면에서가 아닌 고무 내에서의 인열(tear)에 의하여 진행된다.

응집강도 또는 그린강도가 고무 재료를 단순한 접성액체(sticky liquid)와 구분 짓도록 해 주지만 상대접착 개념을 사용함에 따른 실제적인 효과는 그리 크지 않다. 예를 들면 천연고무의 상대접착이 낮더라도 그 절대치는 0.99의 상대접착값을 가진 butyl고무나 EPDM보다 클 수 있기 때문이다.

2.2 기본 이론 및 형성기구

경화되지 않는 두 고무층이 접촉된 후에 잘 붙으려면 가장 기본적인 다음 사항이 만족되어야 한다. 즉, 두 표면간에 충분한 문자간 접촉이 되어야 하고 재료 스스로도 흐름이 없이 높은 응력에 저항할 수 있어야 한다.¹⁶⁾ 그린강도 또는 응집강도라고 부르는 후자의 특성은 그 중요성에 비하여 잘 알려지지 않은 고무의 한 특성인데 이것으로써 잘 붙는 고무를 단순한 액체와 구분할 수 있다. 양자는 모두 압착된 후 즉시 문자간 접촉이 이루어지지만 액체는 조그마한 응력에도 쉽게 떼어지는 반면 적당한 조성을 가진 고무 배합물은 분열되기까지 상당히 큰 인장 변형을 견딘다.

무정형 고무들은 문자의 엉킴(entanglement) 정도에 따라 응집이나 그린강도가 변화한다. 이들 고무들의 문자량이 문자 엉킴이 형성되는 특성값 보다 적으면 이들의 그린강도는 낮다. 반면 이들의 문자량이 엉킴 문자량보다 훨씬 크면 그린강도는 커질지 모르지만 흐름 특성이 상실되어 접촉 후에도 적심(wetting)이 되지 않고 문자간 접촉이 거의 없게 되어 접착력은 감소된다.¹⁶⁾

언제든지 접착력을 측정할 때에는 맨 먼저 누르는 힘에 의하여 표면이 변형하고 적심이 된 다음(true contact area의 증가나 확산에 의하여) 마지막으로 고무 표면간의 분리 과정을 거치게 되는데 이때 시편간의 분리는 재료의 접탄성 때문에 시간의존 특성을 갖게 된다. 따라서 주로 고분자 재료의 이러한 접탄성에 기인하여 접착력 측정은 접촉시간, 접촉압력, 그리고 박리속도 등과 같은 시험 조건에 의존하게 된다. 심지어 시편간의 분리가 계면에서만 일어나 고무나 배합재료의 특성과 같은 표면 인자가 지배적인 경우에서도 벌크고무의 접탄성은 접착력의 측정에 매우 중요한 역할을 한다.¹⁷⁾

접착력 측정시의 이러한 과정을 접탄성적인 측면에서 순서대로 다시 고찰해 보면¹⁴⁾

(1) 압력에 의하여 흐르면서 두 접촉면 상의 평탄하지 않은 표면이 없어지고 충분히 넓은 접촉면적이形成된다. 이 과정에서 변형 효과로 생기는 국부적인 응력은 완화에 의하여 풀어진다.

(2) 분자들이 계면을 통하여 상호 확산된다.

(3) 고무를 분리함에 따라 시편이 변형된다. 이때 파열되기 전까지 흡수된 변형 에너지의 크기가 접착력을 상당한 정도는 결정하게 된다.

그러면 접착이 형성되는 메커니즘을 앞에서 잠깐 살펴본 것과 같은 맥락에서 고찰해 보자. 접착에는 여러 가지 기구가 문현상에 제시되고 있는 반면 접착에는 소수의 이론만이 제시되고 있다. 이중 보다 잘 구분되는 세 가지 이론을 간략하게 제시한다.

1) 흡착 이론

흡착 이론은 표면에 있는 문자간의 반 데르 바알스 힘(van der waal's force) 또는 문자간 친화력에 의하여 접착결합이 형성된다고 한다.¹⁸⁾ 즉, 접착은 순수한 표면 현상이기 때문에 접착결합의 형성이나 접착결합력을 이야기하려면 표면력이 포함되어야 한다. 이 이론에 의하면 흡착 에너지와 접착 결합력간에 어떤 상관이 존재하여야 하고, 또한 재료의 극성이 증가하면 접착도 커져야 한다. 그러나 그러한 상관관계는 존

재하지 않으며 매우 극성이 큰 고분자 재료가 작은 점착력을 갖는 경향이 보고되었다.¹⁹⁾

2) 확산 이론

확산 이론은 고무-고무간의 계면을 통하여 고무 분자들이 서로 확산되고 그 결과로 점착 결합이 형성된다는 것이다.^{2,20)} 점착 결합의 크기는 표면에 있는 고분자 재료의 계면을 통한 확산에 의하여 좌우된다. 동일한 고분자간 계면을 통하여 짧은 시간 동안에 실제로 확산이 일어난다는 실험 결과도 있다. 분자량이 큰 고분자 재료를 압착하고 난 후 처음 1초 동안의 평균확산경로가 45 Å 즉, 천연고무로 가정하면 10 반복 단위 정도로 측정되었다.^{1,12)} 물론 분자량이 적으면 확산은 더욱 커지는데 어쨌든 계면 접촉 후 첫 1초 정도면 분자 사슬이 서로 섞이지기에 충분한 정도의 상호 확산이 가능하다. 시간에 따른 점착력의 증가도 이 이론으로써 어느 정도 설명이 가능하다. 그러나 시험 온도를 상온에서 100°C로 증가함에 따른 butyl고무나 천연고무 점착의 감소²¹⁾ 등은 이 이론으로는 설명되지 않는다.

3) 접촉 이론

한편 접촉 이론에 의하면 유사한 두 고분자 재료 표면간의 결합은 일차로 접촉이 형성되고 연후에 그 다음 단계로 결합이 형성된다고 한다.^{16,21)} 즉, 분자간 접촉이 잘되면 충분히 좋은 접착력이 얻어지고 계면을 통한 분자 확산은 실제로 필요하지 않다는 것이다. 사실 많은 가압 접착제(pressure sensitive adhesive)는 분자 확산이 불가능한 유리와 같은 재료에도 강하게 붙는다. 일단 분자 접촉이 이루어진 다음에는 이 이론은 흡착이론과 유사하게 표면에 있는 고분자 재료의 분자간력 즉, 반데르바알스힘과 같은 것에 의하여 점착력이 얻어진다고 한다. 이 이론은 접착이 압력에 의존하는 이유를 잘 설명해 준다. 그러나 순고무나 배합고무가 일단 경화된 후에는 높은 압력하에서 분자 접촉이 되어도 경화되기 전의 접착력을 대부분 소실하는 이유는 말해 줄 수 없다.¹⁷⁾ 또한 앞에서도 언급된 것처럼 비록 짧은 시간이지만 분자 세그먼트가 서로 섞

이도록 분자가 확산되려면 분자 접촉이 된 후에도 일정 시간이 경과되어야 한다. 접촉 이론은 이러한 접착의 시간 의존성을 설명하지 못한다.

이상과 같은 점착형성 이론 중 하나 만으로는 문헌상에 나타난 모든 실험 결과들을 설명할 수 없다. 따라서 점착 현상의 보다 정확한 분석을 위해서는 하나 이상의 이론에 비추어 결과를 고찰할 필요가 있다. 예를 들면 압착시의 온도 증가에 따라 점착력은 증가하는 경우에도 반대로 감소하는 경우도 있다. 이중 점착력이 증가하는 것은 표면 적십(surface wetting)이나 분자 확산이 온도에 따라 증가하는 것으로서, 그리고 오히려 접착이 감소하는 것은 온도가 올라가면 분자간 인력이 줄어드는 것으로서 해석할 수 있다. Rhee등은 분자의 확산이 표면적십 또는 접착결합이 이루어지는 데에 있어서 보다 중요하고 흡착은 접착 결합의 강도를 결정하는데 보다 중요하다고 하여 이들 이론을 결합한 확산-흡착 이론을 제시하기도 하였다.¹⁷⁾

3. 점착력 측정

3.1 개요

고무간의 접착이 과연 어느 정도인가를 평가하는 것은 오래 전부터의 주요한 연구 과제였다. 어떠한 방법으로 어떠한 양을 측정하는 것이 고무간의 접착력을 가장 잘 나타낼 것인가?

오래 전에 선행되어진 연구 결과에서 ‘주어진 재료간의 접촉면을 서로 떼어 내는데 필요한 힘’이 접착강도(동일 재료일 때에는 autohesion 강도)의 척도로서 타당하다고 제시되었고²²⁾ 이러한 개념은 현재까지도 동일하게 적용되고 있다. 그러나 이 때 원래의 접촉면이 아닌 다른 부위에서 파열이 되는 경우에는 접착력이 재료의 응집 강도 즉, 그런 강도와 같아짐을 의미하게 되므로 얻어진 값은 바로 그 재료의 응집 강도가 되게 된다.

접착력을 측정하는데 있어서는 측정 조건이나 시편 조건이 결과에 큰 영향을 미치게 되므로 일반적인 다

른 시험보다는 더욱 엄격하게 시험 조건을 관리하는 것이 필요하다. 측정 조건이나 시험조건 등에 의한 영향은 다음 장에서 다루기로 한다.

Fig. 1에 일반적인 접착력 측정시의 힘의 변화를 개략적으로 나타내었다. 그림에서 빛금쳐진 부분, 즉 시편을 떼어 내는데 필요한 에너지와 그 곡선의 형태는 시료에 따라 그리고 측정 조건에 따라 달라지게 된다. 처음의 negative force는 시편을 압착 시키는 것을 보여주며 압착 후 시편을 떼어낼 때에 따라 필요한 힘이 시간 또는 변위의 함수로 나타난다. 곡선의 최대점에서의 힘이 최대 접착력이 되며 그 면적이 시편을 떼어내는데 필요한 총 에너지가 된다. 최대 접착력을 중요시 해야 하는가 아니면 에너지의 크기를 더 중요시해야 하는가는 공정상의 실제 공정 이력에 따를 문제라고 생각된다. 물론 이에 따라 재료의 접착 특성도 조절되어져야 하는데 재료의 다른 특성과의 균형도 유지되어야 하므로 이를 위해서는 보다 많은 노력이 필요할 것이다.

3.2 접착력 측정 장치

접착력을 측정하기 위한 많은 시험기들이 고안되어 왔고 또한 현재에도 다양한 형태의 시험기들이 사용되어지고 있지만 보다 이상적인 형태의 접착력 측정 시

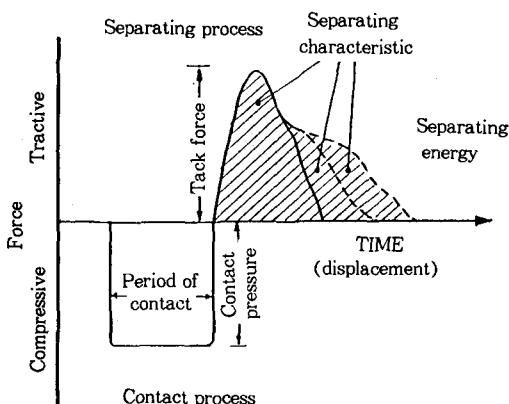


Fig. 1. Schematics showing the force variation during tack measurement.

험기를 만들기 위한 시도는 지금도 계속되어지고 있다. 특히 다음장에서 언급되어지는 것과 같이 접착력에 영향을 미치는 많은 인자들이 있고 이들 인자들의 영향을 보다 정확하게 평가하기 위한 노력이 앞으로도 요구된다. 여기서는 특히 고무-고무간 접착력의 평가를 위하여 현재 사용되고 있는 시험기에 대하여 살펴보고 또한 선행되어진 여러 문헌상에 나타난 시험기도 함께 비교한다.

먼저 Fig. 2에 Beaven 등에 의하여 사용된 장치를 도시하였다.²²⁾ 어느 정도 자동화된 장치로서 고무 시편A가 실린더D상의 편심축C의 움직임 때문에 상하 운동하는 가로대 B에 의하여 압착되고 또 떼어지게 된다. 레버E를 움직여 실린더D를 모터H와 감속기G에 의하여 구동되는 실린더F와 접촉시켜 구동력을 얻게 된다. 시편의 압착 및 박리에 소요된 힘은 계기J상에 나타나게 된다.

조그마한 원통형 고무 시편을 사용한 장치도 고안되었는데 Fig. 3에 나타나 있다.²³⁾ 두개의 원통형 고무 시편A는 일정시간 동안 판B위에 추를 올려 놓음으로써 압착되고 이 후에 밀판C를 내리면 시편이 떨어지는데 이때의 힘은 연결선D를 통하여 Load Cell E에 감지되고 차트F에 기록된다.

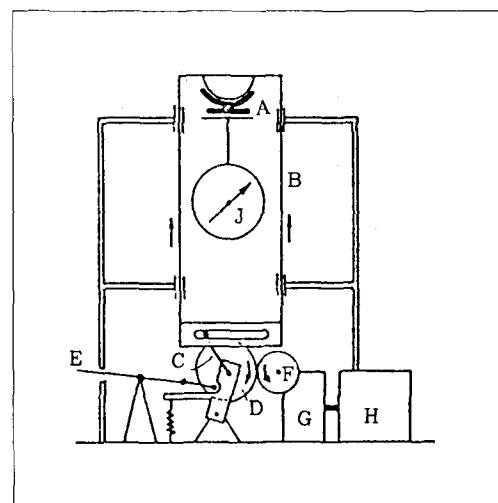
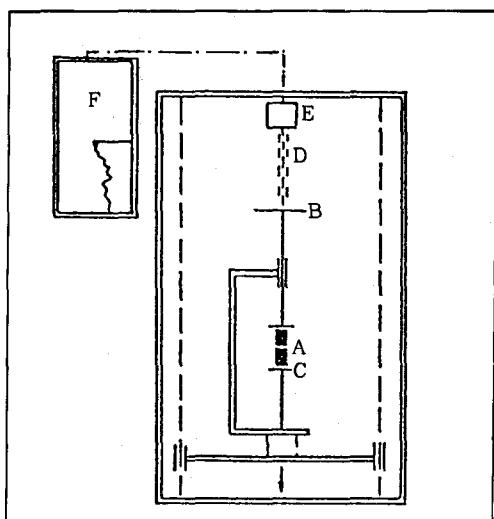
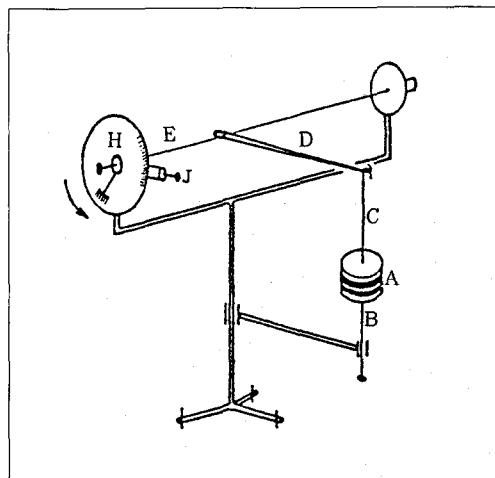
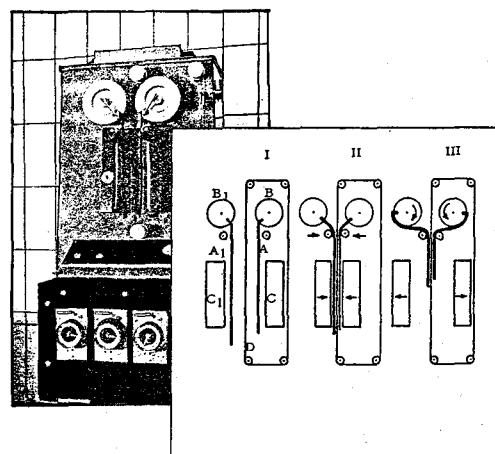


Fig. 2. Tackmeter of Beaven and coworkers.²²⁾

Fig. 3. Tackmeter of Forbes and McLeod.²³⁾Fig. 4. Tack measuring apparatus used by Voyutskii.¹⁹⁾

한편 점착에 관하여 보다 선구자적인 연구를 했던 Voyutskii¹⁹⁾도 고무의 점착 특성을 분석하기 위하여 몇 가지 장치를 사용했는데 그 중 하나가 Fig. 4에 보여진다. 시편A는 판B와 C에 각각 부착된 후 레바D에 의하여 유지된다. 와이어 E는 레바D 및 시편 블럭과의 균형을 이루며 스크류 J를 돌려 시편을 떨어지게 할 때 걸리는 torsion을 계기 H상에 나타낸다. 그러나 이 장치는 시편의 압착 정도를 조절할 수 없으며 시험이 보다 쉽게 되도록 자동화 하기에도 부적당하다.

실험실 뿐만 아니라 실제 공장에서 사용하기 용이하도록 한 장치도 Bussemaker 등에 의하여 고안되었는데,^{6,10)} 박리(peel)시험에 근거한 것이다. Fig. 5에 장치의 전체와 점착력을 측정하는 개요가 나타나 있다. 두 층의 시편A와 A₁을 측정휠 B와 B₁에 고정하고 블럭 C와 C₁을 사용하여 주어진 시간동안 일정 압력으로 압착시킨다. 이 때 시편 사이에 일정 면적으로 사각형 구멍을 뚫은 폴리에스테르 필름을 끼운다. 시편 끼리의 접촉 면적은 바로 이 사각형 면적이 되며 일정 시간의 압착 후 시편을 떼어 내고 그 힘을 차트에 기록한다. 이 장치는 몇 번의 시험을 동일 기록지

Fig. 5. Tack tester developed by Bussemaker and van Beek.^{6,10)}

상에서 행할 수 있도록 되어 있어 평균값도 구할 수 있다.

한편 Skewis는 천연고무와 SBR 고무의 점착 특성을 연구하면서 나름대로의 측정장치를 고안하였는데 이 장치에서는 고무 시편을 분리시키는데 일정한 무게의 추를 사용하였다.⁷⁾ 그러므로 점착력은 사용된 추

의 무게와 분리되는데 필요한 시간과의 곱의 형태로 표시된다. Fig. 6에 사용한 장치의 개요가 나와 있다. 시편을 압착시키거나 떼어 내는데는 줄에 매달린 두 개의 추를 사용하며 시편은 레버암(lever arm)상의 홀더에 고정시킨다. 이 두 개의 레버암은 솔레노이드에 의하여 동작되는 편으로 고정되거나 움직인다. 동작 스위치가 작동되면 그림상의 좌측 레버암을 고정하는 편이 솔레노이드에 의하여 들어가고 따라서 레버암은 추의 무게에 의하여 이동하여 다른 레버암상의 시편과 압착된다. 일정 시간 후 역시 같은 방법으로 우측 레버암이 움직여 시편이 분리되게 되고 시편이 분리되면 이 우측 레버암이 마이크로 스위치를 눌러 시편이 분리되는데 소요된 시간을 표시도록 한다. 이 장치는 시험의 반복시 복잡하지만 두 추의 무게를 간단히 변화시킴으로써 압착력(contact pressure)이나 분리되는 속도를 쉽게 변화시킬 수 있다.

이상에서와 같이 여러 형태의 측정기가 고안되었지만 그 어느것도 널리 사용되어지지는 못하였고 실제적으로 보다 광범위하게 사용되어진 것은 Tel-Tak 시험기라고 할 수 있겠다.²⁴⁾ 이 시험기는 Fig. 7에 보이는 것처럼 스프링 게이지를 사용하여 접착력을 측정한다. 일정 크기의 띠 모양으로 된 시편을 위와 아래의 그립에 물리고 아래 그립을 구동시켜 올리면 일정 무게를 가진 추에 의하여 시편끼리 압착된다. 타이머

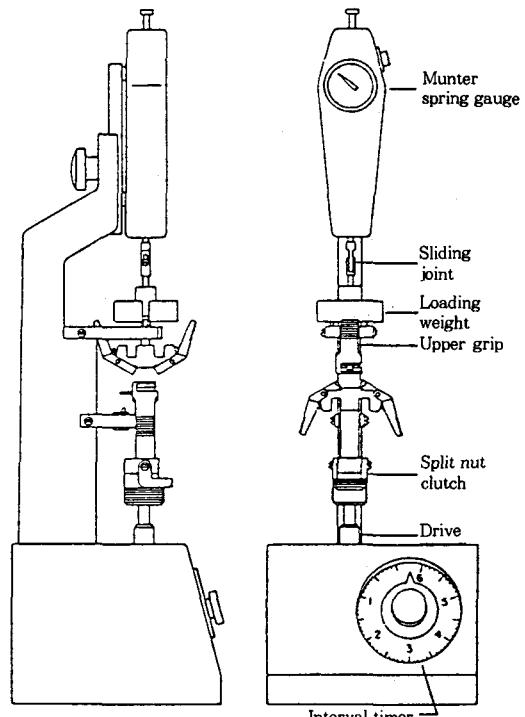


Fig. 7. Diagram showing the details of Tel-Tak tester.²⁴⁾

에 미리 지정한 만큼의 시간이 흐른 후 다시 아래 그립축이 내려가면서 시편이 떼어지게 되고 최대 접착력이 스프링 게이지상에 표시된다. Tel-Tak 시험기는 실험실 뿐만 아니라 실제 공정상의 용도로서도 최근까지 많이 사용되었는데 근래에 들어서는 보다 다양한 기능을 가진 시험기에 의해 대체가 되고 있는 실정이다.

Fig. 8은 보다 개량된 기능을 가진 BFG tack tester를 보여 준다. 시험이 되어지는 원리는 지금까지의 시험기에서와 거의 유사하지만 시편의 형태에 따라 다양한 그립을 사용하여 시험을 할 수 있다. 그림에서는 고무로 코팅된 띠형태의 코드지를 사용하는 것과 일반적인 고무시편을 사용하는 두 가지 경우에 있어서의 그립을 보여준다. 접착력은 load cell에서 감지된다. 역시 시험 조건을 다양하게 조절할 수 있으며, 시험 결과는 인쇄되어 출력된다. 현재 Tel-Tak 시험기는

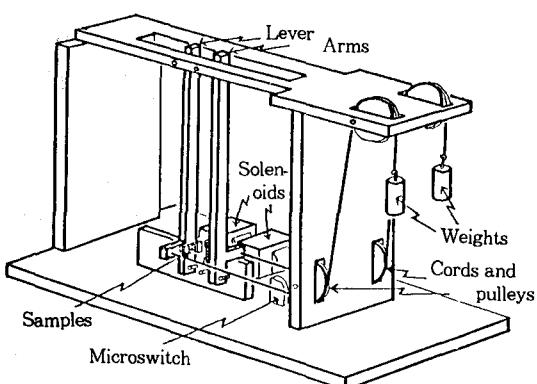


Fig. 6. Tack measuring device used by Skweis.⁷⁾

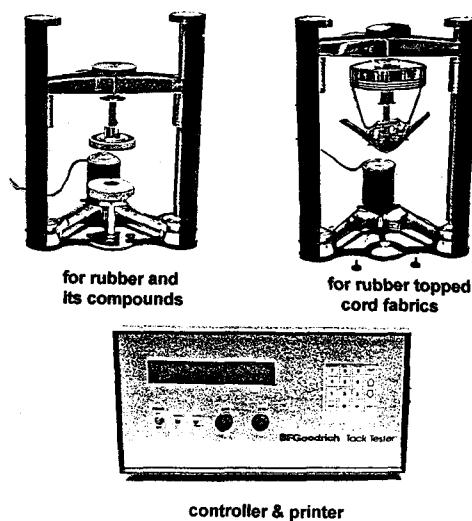


Fig. 8. BFG tack tester with different specimen grips.

제조되지 않고 있어, 고무의 접착 특성을 평가하는 것으로는 BFG tack tester가 상업적으로 시판되는 유일한 것으로 보인다.

이 외에도 많은 측정장치가 제안되었고 시험하고자 하는 용도에 따라 보다 적합한 형태를 가진 장치가 고안되었다. 예를 들면 고무의 반발 탄성을 이용한 Rebound-Pendulum 형태의 시험기는 시험하고자 하는 고무의 접착 정도에 따른 반발 탄성의 감소를 측정하거나 정지할 때까지 전자 운동의 횟수를 측정함으로써 접착력을 평가한다. 매우 빠른 접촉시간에서의 시험이 가능하지만 이 장치는 접착뿐 아니라 미가황 시험 시편의 감쇠(damping) 특성에도 매우 큰 영향을 받는다. 또한 실제 공정 중에서 직접 사용할 수 있도록 휴대가 가능한 작지만 보다 편리한 형태의 시험기도 나와 있다.

현재 고무 산업에서의 비중이 상대적으로 큰 타이어 회사 뿐 아니라 다른 고무관련 회사에서도 많은 회사가 그 나름의 목적에 맞도록 접착시험기를 적절히 수정, 고안하여 사용하고 있는 것으로 보인다. 앞으로도

시험결과의 재현성이 보다 향상되고 시험 시편의 장착이 자동화되어 단시간에 대량 측정이 가능한 시험기 그리고 시험 조건의 조절이 보다 다양하면서도 용이한 시험기가 개발되어야 할 것으로 생각된다.

4. 고무-고무간 접착에 미치는 제 인자들의 영향

접착은 대표적인 표면 현상이다. 따라서 그 값은 재료의 벌크특성뿐 아니라 표면 형상이나 표면에서 노화가 진행되는 정도등에 크게 의존한다. 접착이 형성되는 접촉의 정도와 효율은 두 시편의 표면을 어떻게 압착하느냐에 따라 결정되며 이러한 측면에서 재료의 벌크특성이나 압축 모듈러스가 중요하게 된다. 물론 시편을 잡아떼는 방법 즉, 시편이 박리되는 동안의 응력분포나 응력의 시간에 따른 변화에 의해서도 측정된 접착력은 달라지게 된다.

이러한 인자들을 요약하면;

- (1) 재료 자체의 특성(분자구조 및 분자량 등의 특성, bulk 특성)
- (2) 표면특성(형상 및 노화, 내부 재료의 표면에로의 이행 정도)
- (3) 시편의 압착형태(압착력, 시간, 온도, 힘의 방향등)
- (4) 박리형태(속도, 온도, 힘의 방향)
- (5) 배합재료(접착부여제, 연화제, 충전제)

등이 되는데 이 외에도 여러 가지 영향을 미치는 인자들이 있을 수 있다. 이러한 인자들에 대한 영향은 많은 문헌들에서 찾아볼 수 있는데 측정된 절대값이 다를 수 있으나 동일한 조건하에서 측정된 한 인자에 의한 영향은 대부분 동일한 경향을 갖는다. 따라서 본 절에서는 이중 상대적으로 중요한 몇 가지 인자들에 관하여 이들 인자가 접착 특성에 미치는 영향을 절대 접착력의 측면보다는 종합적인 경향을 중심으로 고찰한다.

4.1 접촉시간

접촉시간이 접착특성에 미치는 영향에 관하여는 상당히 많은 사람들의 실험 결과에서 볼 수 있다.^{2,7,12,13,16,25,26)} 일반적으로 접착력은 접촉시간이 증가함에 따라 커지는데 접촉시간이 충분히 길면 더 이상은 커지지 않고 거의 일정한 값을 유지한다. 접착시간이 길어지면 표면 적심이나 분자간 접촉이 증가하지만 더 이상의 접촉 시간에서는 완전한 접촉 상태에서 분자 확산이 이루어져 접착이 그린강도 또는 응집강도와 유사하게 되므로 접착력은 일정하게 되는 것이다. 접착력이 일정하게 되는 접촉시간은 시험 조건이나 재료의 특성 등에 의하여 다양하게 달라진다.

Fig. 9에 접촉시간에 따른 접착강도의 값이 나와 있다.²⁵⁾ 접촉 후 매우 빠른 시간 안에 접착력이 급격히 증가한 다음 접착 시간이 흐름에 따라서 접착력의 형성이 늦어지고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 고무의 종류에 관계없이 동일하다. 따라서 이 그림으로부터 접촉이론에 따라 접착이 주로 충분한 분자 접촉의 양 및 세기에 의하여 좌우되는 것을 알 수 있으며 분자의 상호 확산에 의한 효과는 있더라도 접촉이 된 후의 보다 늦은 단계에서 더 현저하다. 그림에서 고무 종류에 따른 접착의 차이는 다음에서 논의한다.

4.2 접촉압력

접촉압력에 관한 시험결과들은 여러 문헌에서 볼 수 있지만^{2,6,7,13,27)} 특히 이것의 영향은 재료의 접탄성적 특성과 연관하여 평가하는 것이 바람직하다. 일반적으로 접촉압력이 증가하면 예상과 같이 접착력은 일정한 값에 도달할 때까지 올라간다. 충분히 높은 압력하에서 고무 시편을 접촉시킨 후 접착력을 측정하면 시편 간의 분리가 접촉면이 아니고 고무나 고무 배합물상에서 일어나는데 이것은 완전한 분자접촉이 이루어지기 때문이다.²⁾ 동일한 접촉 시간에서는 부드러운 배합물이 단단한 것 보다 접촉압력에서 더욱 접착력이 크다. 이것은 부드러운 배합물의 강성도(stiffness)가 낮기

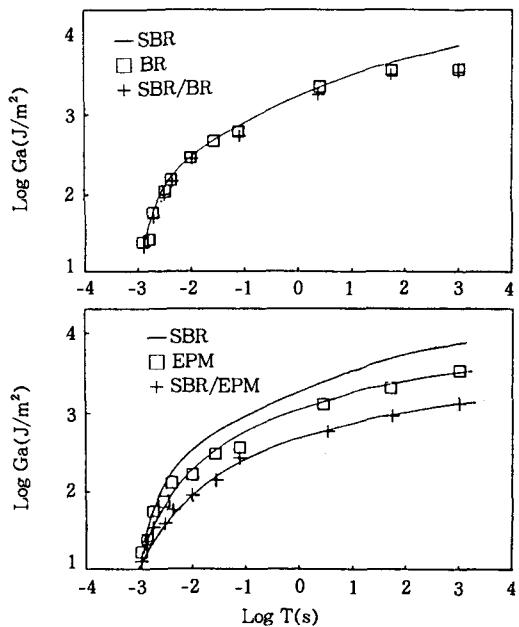


Fig. 9. Tack strength as a function of contact time.²⁵⁾

때문에 분자 사슬의 흐름성이 더 커서 접촉면적이 더 육 증가하고 따라서 완전한 분자접촉이 주어진 접촉시간 내에서 보다 빨리 형성되기 때문이다. 그러나 충분히 긴 접촉 시간하에서는 단단한 배합물도 분자접촉이 잘 되어, 접착력은 응집강도(cohesion strength)에 의존하게 된다. 같은 조건이라면 당연히 보다 평활한 표면을 가진 것이 그렇지 못한 것보다 동일 수준의 분자간 접촉을 형성하는데 요구되는 접촉압력이 작게 된다.

접촉이론에 의하면 대부분의 일반적인 고무에 있어서 높은 접착력을 얻는 것은 얼마나 분자 접촉을 좋게 해줄 수 있느냐의 문제이다. 이것은 최근의 한 연구 결과에서 잘 나타나 있다.^{16,28)} 이 실험에서 두 시편을 압착하기 위하여 $t=0$ 에서 압력을 기하고 $t=t_1$ 에서 압력을 제거한 결과 $0 < t < t_1$ 의 시간에서는 접착이 증가하였으나 $t > t_1$ 에서는 접착력이 일정하였다. 분자의 상호 확산은 압력의 함수가 아니기 때문에 이 결과는 접착력이 형성되는데 분자접촉이 바로 지배적 요

인이 된다는 사실을 의미한다. 그럼에도 불구하고 분명히 점착력이 분자량에 의하여 지배되는 경우 혹은 최소한 분자접촉과 동일한 정도의 영향을 미치는 경우가 있다는 것도 알아야 한다.

이상과 같이 시편 압착시의 높은 압력은 분자간 접촉을 형성하기 위해 필요한 접성호흡을 용이하게 해주지만 분자의 상호 확산에는 영향을 미치지 않는다.

4.3 고무의 분자량

Fig. 10에 고무의 분자량에 따른 확산 계수를 도시하였다.¹²⁾ 이 그림에서의 확산계수는 자기확산에 대한 것으로 실온에서 측정된 것이다. 데이터의 수가 한정되기는 하지만 각각의 점들이 어느 정도 하나의 직선상에 위치한다. 즉, 주어진 한 분자량에서 천연고무와 SBR 고무의 자기 확산속도는 유사하다. 그러나 실제적으로는 같은 분자량을 가졌다 하더라도 이 둘간의 점착력은 상당한 차이를 보인다. 이는 앞서의 이론에서도 살펴본 것처럼 점착이 분자의 확산에만 의존하는 것이 아니고 보다 많은 요인들의 영향을 받기 때문이다. 분자량에 의한 영향을 정확히 살펴보기 위해서는 다른 조건을 동일하게 유지하고 동일한 재료를 사용하는 것이 필요하다.

Fig. 11은 여러 가지 분자량을 가진 천연고무의 점착력과 응집강도를 나타낸 것이다.²⁶⁾ 분자량이 보다 낮은 고무는 적당한 시간 동안 밀작업을 한 후 침강분리로서 원하는 분자량을 얻었다. 분자량이 증가할수록 응집강도는 증가하였는데 이는 비유동성의 분자얽힘이 많아지기 때문이다. 한편 일정한 접촉시간 후에 형성된 점착력은 분자량이 증가함에 따라 넓은 영역에서 표시되는 최대값을 갖는다. 이러한 점착의 최대값이 존재한다는 것은 두 가지 상반되는 영향이 존재함을 알려 준다. 즉, 분자량이 충분히 낮으면 접촉과 확산이 모두 비교적 빠르고 상태점착이 1이 되지만 응집에너지가 낮아 점착력은 작다-(그린강도 제한). 분자량이 크면 그린강도는 실제로 증가하지만 분자 유동이 제한되어 접촉과 확산은 모두 느리다. 따라서 상대점

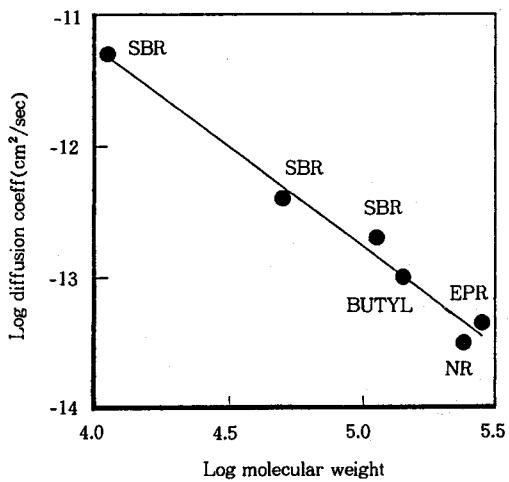


Fig. 10. Self-diffusion coefficient of various elastomers.¹²⁾

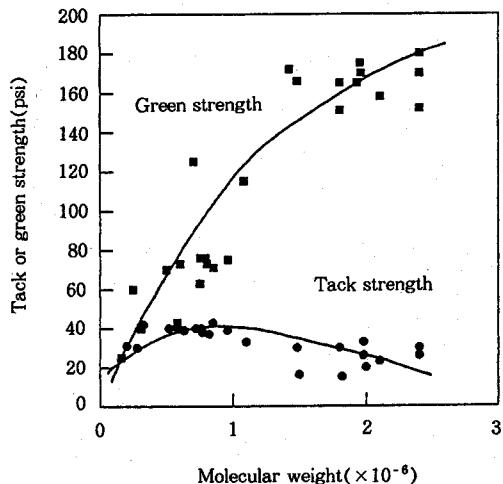


Fig. 11. Effect of molecular weight on tack and Green strength.²⁶⁾

착은 1보다 훨씬 적고 점착의 절대치도 작게 된다-(결합형성 제한). Rhee 등¹⁷⁾의 결과에서도 분자량이 증가함에 따라 점착이 증가하여 최대치를 보인 다음 감소하는 것을 알 수 있다.

4.4 고무의 종류에 따른 영향

고무의 종류에 따른 분자량 차이에서 기인하는 영향

은 배제하고 주로 고무 구조나 분자 특성이 어떻게 접착력에 영향을 미치는가 살펴보자.

접착의 최대값이 그 재료의 그린강도라는 사실은 접착에 있어서 고무의 종류가 큰 영향을 미치고 있음을 말해 준다. 앞에서도 이야기한 바 있지만 접착이 확산에 우선적으로 의존하지 않는다고 하여도 확산은 두 말할 나위없이 중요하다. 이것은 두 종의 비상용성 고무간에 형성되는 접착이 각 고무의 자기접착(self-tack 또는 autohesion)보다 낮다는 사실로서도 잘 설명된다.¹⁶⁾ 이 경우 확산이 되는 정도는 열역학적으로 제한된다. 앞의 Fig. 9에서 SBR-EPM간의 접착력이 SBR-SBR 또는 EPM-EPM보다 낮은 것도 바로 SBR과 EPM간의 비상용성 때문으로 설명할 수 있다.

한편 형성된 결합이 변형유발 결정화(strain-induced crystallization; SIC) 특성을 가지면 접착력이 매우 높게 된다. SIC는 변형이 큰 경우의 현상인데 매우 높은 접착력이나 그린강도를 갖는 배합물에서 자주 관찰된다.²⁹⁾ Fig. 12는 실온에서 측정된 천연고무와 SBR 고무의 접촉압력에 따른 접착력의 상대크기를 나타낸 것이다.⁷⁾ SBR고무에 비해서 매우 큰 NR의 접착강도를 곡선의 초기 기울기로부터 알 수 있다. NR고무는 SBR고무와 비교할 때 박리시의 변형에 대한 크리프율(creep rate)이 매우 낮다. 즉, 천연고무는 압착력 하에서는 잘 흐르지만 신장변형시에는 변형에 대한 저항이 매우 커서 접착력이 높다. 이것은 천연고무의 신장변형에 의한 결정화 때문이다.

천연고무가 낮은 변형하에서는 흐름이 크나 높은 변형하에서는 결정화에 의한 저항이 큰 특성을 이용하여 접착제로 많이 사용되고 있다. 이 외에도 변형에 의한 결정화 특성을 가지면서 천연고무보다 우수한 접착 및 그린강도를 갖는 고무들이 합성되었다. 보통 신장시의 결정화는 유익한 특성이지만 신장이 되지 않았을 경우에 부분적으로 결정화되는 것은 고무로서 바람직하지 않다. 이것은 표면 적심이나 접촉에 의한 결합의 형성을 치명적으로 방해하기 때문이다. 이런 점에서 부분 결정을 갖는 EPR이나 EPM은 매우 낮은 접착

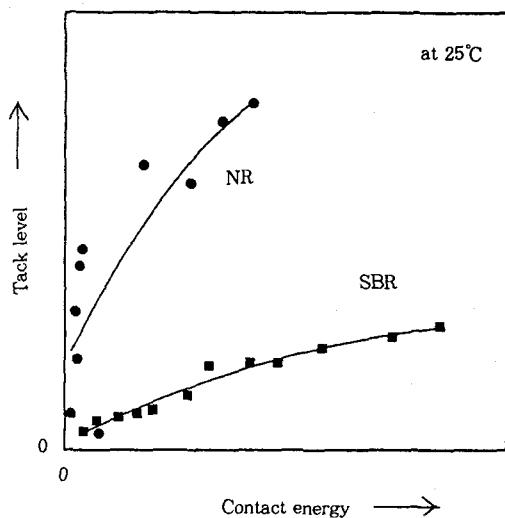


Fig. 12. Tack levels for the comparison of NR with SBR at room temperature(25°C).⁷⁾

특성을 보이는 것으로 보고된다.³⁰⁾

4.5 밀링효과

밀링에 의한 효과는 주로 분자량 저하 때문에 일어나고, 이 분자량 저하는 또한 고무의 기본 특성에 따라 다르게 나타난다. 일반적으로 밀링은 접착을 향상 시키지만 접착력이 너무 저하되면 재료가 아주 쉽게 흐르므로 접착력은 그린강도와 함께 저하된다.⁶⁾

천연고무가 소련에 의하여 분자질단이 일어난다는 것은 잘 알려진 사실이다. 그러므로 적당량의 밀링은 분자량을 떨어뜨려 접착을 향상시킨다. 그러나 더 이상의 밀링은 그린강도 즉, 최대 접착력을 크게 낮춘다. 한편 SBR은 전단(shear)에 의한 분자량 저하가 덜하므로 소련에 의한 접착력 변화가 적다. 따라서 일반적으로 알고 있는 것과 달리, 강력한 밀링작업 후에는 NR이 SBR 보다도 접착이 낮을 수도 있는 것이다.¹⁶⁾ 그러나 보다 일반적인 정도의 밀링하에서는 NR이 SBR고무보다 높은 접착력을 갖는다.

밀링과 같은 공정상의 요인에 의한 접착특성의 변화는 Rhee¹⁷⁾에 의해서도 검토되었는데 Fig. 13에 잘 나타난다. Fig. 13은 밀링된 정도 및 밀링시의 무니

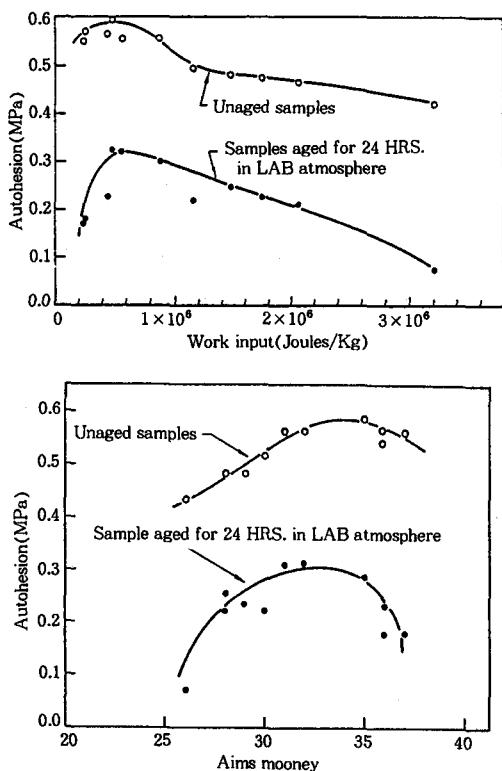


Fig. 13. Effects of milling and Mooney viscosity on tack.¹⁷⁾

점도 변화에 따른 점착력의 변화를 보여 주고 있는데 양자 모두에서 점착의 최대점이 나타나고 있다. 이러한 것은 카본블랙이 함유된 배합물에서도 동일하게 나타나는데 밀링에 의한 카본블랙 분산효과라기 보다는 밀링시의 분자량 저하에 의한 효과라고 할 수 있다.

4.6 온도에 의한 영향

온도에 의한 영향은 두 가지로 검토될 수 있는데 양자에서 그 효과가 상반되게 보여진다.^{2,6,12)} 압착시에 온도를 올리는 것은 분자의 확산을 좋게할 뿐만 아니라 점도를 낮춰 고무가 보다 잘 흐르도록 함으로써 분자접촉을 향상시키고 결과적으로 점착을 증가시킨다.²⁾ 이러한 효과는 55°C 부근까지 크게 나타나지만 100°C 이상에서도 볼 수 있다. 그러나 고무 시편을 잡아 멜 때 온도를 올리는 것은 반대의 효과를 보인

다. 즉, 시편이 박리될 때 온도가 상승하면 미가황고무를 부드럽게 하여 그린강도가 낮아질 뿐 아니라 응력완화 현상이 커져 측정되는 점착력이 저하되게 된다. 이러한 현상은 고무에 따라 다르게 되는데 특히 천연고무는 40°C에서 벌써 이러한 현상이 시작되는 반면 부틸 고무는 70°C에서 시작한다. 100°C와 같은 온도에서는 천연고무의 변형에 의한 결정화가 거의 없어지게 되어 점착력은 아주 낮아진다.⁷⁾

4.7 시편 박리속도 및 고무두께

고무-고무간 점착력 시험을 행할 때 두 시편을 얼마나 빨리 잡아떼는가에 따라서도 측정된 점착강도가 달라진다.^{6,12,13,26)} 지금까지 보고된 모든 실험 결과에서 공통적으로 인장속도를 빨리 할 수록 즉, 시편을 빨리 잡아뗄수록 점착력은 증가하는 것으로 나타났다. 시편을 빨리 잡아당겨 박리 시키면 고무가 흐르기에 충분한 시간을 갖지 못하고 따라서 서로 얹혀 있는 분자 사슬들이 풀릴 시간이 없이 끊어지기 때문이다. 이는 일반적인 고무 인장 시험에서의 cross-head 속도를 변화시킬 때의 효과와 유사하다.

점착 시험을 행할 때 점착 시편의 두께도 측정 결과에 영향을 미친다. 이러한 연구는 점착 시편의 두께가 중요한 영향인자로서 작용하는 peel test에서 행하여졌는데^{13,31)} 최대 점착력을 얻기 위해서는 직조물상에 어느 정도의 두께로 고무가 유지되어야만 한다고 밝혀졌다. 특히 이러한 특성은 고무의 실제 공정상에서 유의하여야 할 특성이 된다.

4.8 배합약품의 효과

고무의 물성을 변화시켜 최종 제품이 원하는 특성을 갖도록 고무에는 각종 배합제가 첨가된다. 이러한 배합제에 의하여도 점착력이 영향을 받는 것으로 보고되었는데 여기에서는 상대적으로 보다 영향이 큰 몇 종류만 살펴보기로 한다.

점착시험을 행하기 전에 시편 표면에 적당량의 용제를 도포하는 것은 점착력을 어느 정도 증가시켜 준다.⁶⁾

이것은 용제가 고무 분자 사이로 침투함에 따라 고무 분자 사이의 미끌림이 증가하고 확산이 커지기 때문이다. 또한 어느 정도의 점도 하락에 따른 접촉증가도 한 원인이라 하겠다. 그러나 정도 이상의 용제는 계면에서의 고무 점도를 매우 낮추고 그린강도를 떨어뜨려 끈적거리게는 해주나 점착에는 좋지 못하므로 주의하여야 한다.

카본블랙을 첨가하는데의 영향은 몇몇 문헌에서 찾을 수 있다.^{6,13,17,27)} 고무가 카본블랙과 섞이면 카본블랙의 표면에 결합고무가 형성된다. 형성된 결합고무의 양은 카본블랙의 종류에 따라 다르게 나타나는데 카본블랙의 양, 표면적, 그리고 구조를 증가시킴에 따라 고무와 카본블랙간의 상호반응이 증가하므로 결합고무도 많아진다.

분명 형성된 결합 고무는 그린강도를 증가시키는 반면¹⁹⁾ 점착에 있어서 중요한 역할을 하는 표면적심을 감소시키고 고무 표면적을 줄여 접촉을 줄인다. 따라서 카본블랙의 영향은 이 두 가지 인자를 함께 고려하게 된다. 연구 결과에 의하면 고무에 첨가하는 카본블랙을 점차 증가시켜 감에 따라 처음에는 카본블랙에 의한 그린강도의 증가 효과가 표면젖음성이나 접촉감소를 충분히 보상하므로 결과적으로 점착력은 증가한다. 그러나 어느 이상으로 첨가된 카본블랙이 증가하면 표면젖음성이나 접촉감소의 영향이 커져 점착강도는 다시 감소한다.^{6,13)} 이때 최대 점착력이 얻어지기 위한 카본블랙의 첨가량은 점착력이 고무나 카본블랙의 종류뿐 아니라 앞에서 살펴본 모든 인자들의 영향을 받으므로 시험시마다 다르게 나타날 것이다.

한 연구¹⁷⁾에서는 40PHR 이상의 카본블랙이 함유된 경우에는 첨가량이 더 이상 늘어나면 계속하여 점착력이 감소하는 결과가 얻어졌는데, 보다 적은 첨가량에서의 결과가 없으므로 그린강도에 의한 점착력 증가의 효과는 연구되지 않았던 것 같다. 이 연구에 의하면 55PHR의 첨가량일 때 카본블랙의 입자경이 감소하면 즉, 카본블랙의 표면적이 증가하면 동일 고무에서 점착은 감소하는 것으로 보였다.

프로세스유 또는 연화제는 주로 공정상의 이유로 고무에 첨가되는데 역시 점착에 영향을 미친다. Rhee등의 결과에 의하면 고무 가공에 사용되는 여러 가지 프로세스유는 점착을 저하시킨다.¹⁷⁾ 이 실험에서는 5-25 PHR 범위의 시험 영역 전체에서 파라핀계, 방향족계, 나프텐계유 모두 사용량이 증가할수록 점착력은 반비례하여 감소하였다. 고무가 저분자량의 가소제를 포함하면, 고무의 국부적인 마찰(local friction)이 급격히 감소하고 결과적으로 고무 분자들의 이동성은 가소제의 양에 따라 증가한다. 따라서 고무의 점착이 유사한 두 고무 시편간의 계면을 통한 고무 분자의 확산에 의하여만 이루어진다면 이 실험에서의 결과는 적절히 설명될 수 없다.

한편 고무-고무간 점착력을 향상시키기 위하여 여러 종류의 점착부여제가 사용되고 있다. 점착부여제의 자세한 특성이나 작용기구에 대한 자세한 설명은 여기에서는 다루지 않고 차후의 적당한 기회로 미룬다. 그러나 고무-고무간의 점착력을 증가시키기 위해서는 첨가된 점착부여제가 단지 고무를 보다 끈적거리게만 해서는 안된다. 점착부여라는 효과를 달성하기 위해서는 적절한 분자량을 가져야 하고 표면에 이행되는 속도나 양등이 적당하며 표면에 이행될 때까지의 적당한 시간이 필요하다. 분자 사슬 중에 극성기를 도입하면 점착 부여에 좋은 효과를 가진다고 보고되기도 하였다.¹⁷⁾

4.9 고무의 표면 상태

시편의 표면이 거칠면 동일 조건에서 점착이 떨어지는데 이는 접촉면적의 부족으로 인한 것이다. 이와 같은 표면의 형상학적 인자 외에 외부 환경 조건에 따라서도 점착 특성은 예민하게 변화한다. 일반적으로 어떤 조건하에서 방치된 시료의 점착력은 방치되지 않은 신선한 시료에 비하여 점착력이 떨어진다. 특히 오존에 노출된 고무는 점착이 급격히 저하하는 것으로 나타난다. 이러한 표면 조건에 따른 점착력의 변화는 몇몇 결과에서 찾아볼 수가 있다.^{6,15,17)}

미가황고무가 부분적으로 가황되기 시작하면 점착은 매우 급격히 감소한다. 이것은 고무를 가열하면 점착이 증가하다가 어느 순간 갑자기 감소하는 것으로 알 수 있는데, 이 점이 황 가교의 형성이 매우 활발해지는 전이점이라고 생각된다.³²⁾ 고무 표면의 오존에 의한 침투나 산화등에 의한 노화도 점착을 저하시킨다.⁶⁾ 15) 방치시의 수분이나 습도에 의한 영향도 매우 큰 것으로 밝혀졌다. 수분이 많으면 SBR가 천연고무에 비해 점착력의 하락이 더 커지는데 이는 SBR의 제조 시에 함유된 응고제등과 같은 같은 산성염 때문에 SBR의 흡습성이 보다 증가하는 흡습효과에 기인한다.¹⁷⁾

황이나 악스, 스테아르산 등이 고무의 표면으로 이행하는 블루밍 현상도 점착력을 완전히 상실하게 한다.^{6,17)} 따라서 이러한 재료의 사용량을 적절히 조절하는 것도 점착특성을 유지하는데 좋은 방법이다.

5. 공정상에서의 점착응용 및 한례

고무 공정에서 고무나 고무 배합물의 점착이 너무 좋거나 반대로 너무 낮으면 제품을 만드는데 주로 공정상의 여러 문제를 야기시킨다. 만약 공정중의 고무 반제품이 너무 높은 점착력을 갖게 되면 제품의 성형 시 고무충을 떼어 내거나 위치를 다시 조정하기가 힘이 든다. 더욱이 점착성이 과다하면 고무를 여러 층 포개거나 붙일 때 고무 층 사이에 공기가 빠져 나가지 못하고 떠불게 되어(air entrapment) 가황시의 흡집이나 완제품상의 품질 문제를 일으킨다.

한편으로 점착력이 너무 작으면 고무의 성형이나 적층, 붙임등이 되지 않고 가황공정 이전의 다른 공정 도중이나 혹은 방치되는 동안에 자연적으로나 인위적으로 고무 층간이 떨어지게 되어 품질 문제나 생산성을 저하시키게 된다. 물론 이러한 이유로 사용이 어렵게 된 폐기물이나 스크랩등에 의한 원가 손실도 무시할 수 없다. 특히 이러한 문제는 오래 방치되거나 EPDM등과 같이 점착력이 약한 고무 고무 배합물에

서 현저하다. 따라서 적정한 수준의 점착력을 유지하도록 하는 것은 실제 고무 산업에서 매우 중요한 사항이다.

천연고무의 분자량과 점착력과의 관계에서 분자량의 증가에 따른 점착력이 넓은 영역에 걸친 최대값을 보이는 것도 실제 고무 공정상 NR고무를 사용하는데 있어서 유리한 조건이다. 즉, 그린강도나 점착력을 크게 저하시키지 없이 상당한 정도로 배합 조건이나 가공 조건을 변화시킬 수 있다.¹⁶⁾ 타이어와 같이 직조물이나 스틸코드등으로 보강된 고무 제품에서는 실제 공정상에서 이러한 보강고무층이 어느 정도의 점착력이 있는지를 측정하기 위해서 시편의 압착압력이 너무 높아서는 안된다. 앞에서도 이야기된 것처럼 점착력은 압착압력에 의존하므로 이러한 경우에는 압착압력이 실제로 공정 조건에서 가해지는 압력과 가능한 유사하여야 한다. 예를 들면 타이어의 성형시 적정한 점착성이 요구되는데 이럴 경우에도 타이어의 주어진 성형 조건에서 가해지는 압력과 동일한 시편 압착력으로 시험이 이루어져야 한다.

온도에 따른 점착력의 변화를 실제 공정상에서 응용하는 것도 필요하다. 튜브의 접합시에 사용되는 나이프의 온도를 조절하면 작업 효율을 올릴 수 있는 것이 좋은 예라 하겠다. 즉, 천연고무에서는 보다 뜨거운 나이프가 butyl 고무에서는 차가운 것이 효율을 높여 준다.⁶⁾ 천연고무는 높은 온도에서는 특히 변형에 의한 결정화가 없어 점착력이 매우 낮아진다. 적정한 고무의 두께가 유지될 때 peel형태의 시험에서 좋은 점착력이 얻어지는 것도 실제 공정상 주목해야 할 특성이다. 합성 코드나 스틸코드층으로 보강된 고무층에 있어서는 보강된 코드 가닥의 수(ends)가 적고 코팅된 고무가 두꺼울수록 측정된 점착력이 높게 나왔고 이는 실제 공정상의 경험적 결과와 일치한다.^{13,31)} 따라서 이러한 보강 고무를 사용하여 제품을 제조할 때는 이와 같은 특성을 이용하는 것도 바람직하다.

고무 표면의 조건에 따른 점착 변화는 실제 가공상에 있어서 더욱 중요한 인자가 된다. 대부분의 경우

고무 반제품은 배합 또는 혼합, 압출, 그리고 조립 또는 성형 등과 같은 공정간에 다소의 차이는 있지만 의도적으로 혹은 피치 못하게 어느 정도는 방치된다. 방치 기간이 길면 공기 중의 먼지나 수분에 의한 표면 오염은 말할 것도 없고 오존이나 산소 등에 의한 표면 노화도 문제시된다. 특히 배합 약품의 표면으로의 이행에 의한 블루밍이나 프로스팅 등은 매우 심각한 접착 문제를 초래한다.

이러한 현상이 발생되면 고무-고무간의 접촉이 이루어지지 않으므로 접착은 거의 형성되지 않는다. 코드보강 고무총 표면을 PE필름으로 싸면 표면 산화나 블루밍현상을 방지할 수 있고,¹³⁾ 적조천 라이너를 사용하여도 접착의 하락을 어느 정도는 막을 수 있다. 그러므로 고무로 코팅된 코드지는 라이너에 단단히 감아 산소등이 침투하지 못하도록 하면 접착력이 최대로 보존된다.

한편 미가황 고무를 적층시키거나 붙일 때 또는 보다 넓은 면적의 고무부품을 조립할 때 공정상의 편의를 위하여 흔히 적당한 용제를 고무 표면에 도포한다. 이는 공정 도중에 상실된 접착력을 회복하기 위한 목적이지만 환경이나 작업자의 건강뿐 아니라 미화발된 용제에 의한 이차적인 문제를 일으킬 수 있다. 특히 미가황고무의 접착 부족은 고무 자체의 접착성이 없어서가 아니고 블루밍등의 현상이 발생하여 고무의 접착력이 상실된 경우가 많다. 블루밍은 아주 적게 발생하여도 접착에 치명적이지만 심한 경우가 아니고는 눈에 잘 띄이지 않는다. 블루밍과 같이 배합 재료가 고무 표면에 이행되는 가장 중요한 원인은 온도 차이에 따른 배합 재료의 용해도변화 때문인데 따라서 이러한 이행 현상이나 용해도차이등을 잘 파악하여 배합량을 조절하거나 혹은 표면으로 석출되지 않도록 하면 접착을 최대한 유지할 수 있어 용제의 도포를 생략할 수도 있다.³³⁻³⁵⁾

압출된 고무를 부착 또는 성형하는 경우 압출 후에 고무를 가능한 신속히 냉각하는 것도 재료의 이행을 막아 좋은 효과를 가져오며, 냉각수 온도를 낮게 유지

하거나 오염이 적게되도록 신선한 냉각수를 많이 사용하는 것도 냉각 효과나 금속염을 최소로 유지할 수 있어 블루밍 방지에 좋은 효과를 기대할 수 있다. 물론 잘 알려진 사실이지만 가황제로서 불용황(insoluble sulfur)을 사용하는 것도 유황의 고무표면 이행을 억제하여 접착을 유지할 수 있다.

6. 마 침 말

고무 제품의 품질을 좋고 균일하게 하기 위해서는 다른 여러 가지 특성을 조절하는 것과 함께, 고무나 고무 배합물이 적정 수준의 접착력을 갖도록 설계하고 공정 동안 이러한 접착력이 유지되도록 하는 것도 절대 필요하다. 접착은 그 상당한 부분이 계면 현상으로 이해되기 때문에 이러한 특성을 고려하면 보다 바람직 한 접착 수준을 얻기가 더욱 용이하다. 물론 여기에는 선행조건으로 접착의 형성기구나 여러 영향인자들에 대한 충분한 이해가 요구됨은 당연하다.

본고에서는 이러한 접착의 기본 이론 및 측정방법 여러 인자들의 영향 등을 살펴보고 간단하게나마 실제 공정상에서의 예도 설명하였다. 짧은 글 안에 모든 것을 전부 다를 수가 없어 이해하기에 부족하거나 빠진 것도 많을 것이다. 그러나 이 글이 접착에 관한 기초적인 개념을 세우고 접착 현상에 대한 이해나 앞으로의 접착관련 문제점들을 해결함에 있어 일조를 하게 된다면 바랄 나위가 없겠다. 보다 재현성이 있는 그러면서도 측정이 간편한 진보된 시험기의 개발과 함께, 고무의 레올로지 특성이나 접탄성과 관련한 접착 현상의 깊은 이해도 더욱 필요할 것으로 생각된다.

참 고 문 현

- R. P. Campion, in *Adhesion(1)*, Ed.; K. W. Allen, Chap. 5, Applied Science Pub., London (1977).
- S. S. Voyutskii and Yu. L. Margolina, *Rubber*

- Chem. & Tech.*, **30**, 531 (1957).
3. D. Josefowitz and H. Mark, *India Rubber World*, **106**, 33 (1942).
 4. 李栢徵, “接着技術と應用,” p.15, 修書院, 서울 (1982).
 5. G. R. Hamed, *Rubber Chem. & Tech.*, **61**, 648 (1988).
 6. O. K. F. Bussemaker, *Rubber Chem. & Tech.*, **37**, 1178 (1964).
 7. J. D. Skewis, *Rubber Chem. & Tech.*, **38**, 689 (1965).
 8. A. E. Jube, *Rubber Chem. & Tech.*, **17**, 932 (1944).
 9. A. K. Bhowmick and A. N. Gent, *Rubber Chem. & Tech.*, **57**, 216 (1984).
 10. O. K. F. Bussemaker, *Rubber Chem. & Tech.*, **37**, 28 (1964).
 11. R. P. Wool, *Rubber Chem. & Tech.*, **57**, 307 (1984).
 12. J. D. Skewis, *Rubber Chem. & Tech.*, **39**, 217 (1966).
 13. O. K. F. Bussemaker and W. V. C. van Beek, *Rubber Chem. & Tech.*, **37**, 28 (1964).
 14. C. A. van Gunst, H. J. G. Paulen, and E. Wolters, in “Adhesion(1),” Ed.; K. W. Allen, Chap. 6, Applied Science Pub., London, 1977.
 15. J. D. Skewis, 124th ACS(rubber division) meeting, Houston, Texas, USA, paper no. 75, Oct. 25-28 (1983).
 16. A. N. Gent and G. R. Hamed, in “Textbook for Intermediate Correspondence Course(II),” p. 24, ACS Rubber Div., USA.
 17. C. K. Rhee and J. C. Andries, *Rubber Chem. & Tech.*, **54**, 101 (1981).
 18. M. D. Bancroft, “Applied Colloid Chemistry,” P. 81, McGraw Hill, New York (1926).
 19. S. S. Voyutskii, “Autohesion and Adhesion of High Polymers,” p. 8, Interscience Pub., New York (1964).
 20. S. S. Voyutskii and V. L. Vokula, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 475 (1963).
 21. J. N. Anand, *J. Adhesion*, **5**, 265 (1973).
 22. E. W. J. Beaven, P. G. Croft-White, P. J. Garner, and G. Rooney, Proc. 2nd Rubber Conf., p. 224, London (1948).
 23. W. G. Forbes and L. A. McLeod, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **34**, 154 (1958).
 24. J. R. Beatty, *Rubber Chem. Tech.*, **42**, 1040 (1969).
 25. A. N. Gent and H. J. Kim, *Rubber Chem. & Tech.*, **63**, 613 (1990).
 26. W. G. Forbes and L. A. McLeod, *Rubber Chem. & Tech.*, **32**, 48 (1959).
 27. G. R. Hamed and P. S. Wu, *Rubber Chem. & Tech.*, **68**, 248 (1995).
 28. G. R. Hamed, *Rubber Chem. & Tech.*, **54**, 403 (1981).
 29. B. J. R. Scholtens, ACS Rubber Div. Meeting, paper No. 77, Houston, Texas, Oct. 25-28 (1983).
 30. B. G. Crowther and R. E. Melley, *J. Inst. Rubber. Ind.*, **8**, 197 (1974).
 31. S. S. Voyutskii and V. M. Zamazii, *Rubber Chem. & Tech.*, **30**, 544 (1957).
 32. S. S. Voyutskii and B. V. Starkh, *Rubber Chem. & Tech.*, **30**, 548 (1957).
 33. J. E. Kearnan, Paper presented to 132nd Rubber Div. Meeting, ACS (1987).
 34. B. G. Corman, *Rubber Chem. Tech.*, **45**, 278 (1972).
 35. Y. B. Aziz and C. Hepburn, *J. Rubb. Res. Inst. Malaysia*, **27**, 57 (1979).