

## 고무층간 가교정도가 접착강도 및 파괴형태에 미치는 영향

나 창 운<sup>†</sup> · 김 현 재\* · 강 신 영\*  
전남도립담양대학 화학공업과, \*전남대학교 응용화학부  
(1999년 2월 24일 접수)

### Effect of Degree of Interfacial Interlinking on Adhesive Strength and Fracture Morphology of Rubber Layers

Changwoon Nah<sup>†</sup>, Hyeonjae Kim\* and Shinyoung Kaang\*

Department of Chemical Technology, Provincial College of Damyang, Damyang, Chonnam 517-800, Korea

\*Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received February 24, 1999)

요약 : 4종류의 고무(NR, SBR, EPDM, BIMS)에 대해 완전가교 고무층과 부분가교 고무층간 계면 결합의 변화에 따른 계면 접착강도를 30~120°C 조건에서 조사하였고, 전자현미경을 이용하여 접착 파단면을 조사하였다. 두 개의 완전가교 고무층간 계면에서는 물리적 결합이 계면 접착강도에 주도적인 역할을 하였고, 완전가교 고무층과 부분가교 고무층간 계면에는 물리적 결합과 화학적 결합이 공존하여 계면 접착강도에 영향을 미쳤다. 접착강도가 응집 인열강도와 유사한 수준으로 높을 때 NR은 “계면 노티인열” 형태를, EPDM은 “cross-hatched” 형태를 보였다.

**ABSTRACT :** Interfacial adhesive strength between the fully-crosslinked and partially-crosslinked rubber layers were investigated at the temperature range of 30~120°C for four different rubbers(NR, SBR, EPDM, BIMS). The surfaces of interfacial failure were also investigated using a scanning electron microscopy(SEM). The physical interlinking played a major role in the adhesive strength between the fully-crosslinked rubber layers. When a partially-crosslinked rubber layer was bonded to the fully-crosslinked one, the chemical as well as the physical interlinking affected the adhesive strength. NR showed a “interfacial knotty tearing” pattern, while EPDM showed a typical “cross-hatched” one when the adhesive strength approached to the cohesive tear strength of each material.

*Keywords :* Rubber, Adhesive Strength, Fracture Morphology, Interfacial Interlinking.

<sup>†</sup>대표저자 (e-mail : dyprovin@chollian.net)

## I. 서 론

일반적으로 가교상태의 폐고무 분말을 원고무(virgin rubber)에 첨가할 경우 원고무의 여러 가지 물리적 특성 특히, 기계적 강도는 하락하는 것으로 보고된 바 있다.<sup>1-5</sup> 이러한 기계적 물성의 하락은 전보에서 언급한 바와 같이<sup>6</sup> 폐분말이 제품상태로 사용 중에 여러 가지 노화조건을 거치고 또한 원고무와 혼합되어 가교 과정을 거치는 동안 열 노화에 의한 폐분말 자체의 기계적 강도가 하락하는 원인과 폐분말과 원고무간 계면 접착강도가 낮은 원인으로 설명할 수 있다. 전보에서는 주로 전자의 원인에 대한 기초연구를 다루었고, 본 연구에서는 후자의 원인인 계면 접착강도에 대해 중점적으로 다루었다.

지금까지 계면 접착강도에 대한 연구는 활발히 진행되어왔다. Gent 등은 고체-고무간, 고무-고무간 계면 접착강도에 대한 여러 가지 조사를 통하여 문지방 조건(threshold condition)에서 계면접착 강도는 계면에 형성된 가교정도와 선형적인 비례관계를 하고, 계면의 거칠기(roughness)와 가교 시스템도 계면 접착강도에 큰 영향을 미친다고 보고하였다.<sup>7-13</sup> Thomas는 재료의 인열강도는 균열선단(crack tip) 주위에서 재료의 절대강도(intrinsic strength) 즉, 단위부피의 재료를 파괴시키는데 소요되는 에너지와 균열선단의 무딤성(bluntness) 혹은 균열선단의 직경(tip diameter)에 의해 결정된다고 보고하였다.<sup>14</sup> 따라서 접착강도의 경우도 재료자체의 인열강도는 물론이고 계면균열의 직경도 중요한 인자로 판단된다.

폐분말과 같이 미세한 가교고무를 원고무에 일정량 적용하고 이를 가교 시켰을 때 폐분말과 원고무간 계면에서 형성되는 물리적 혹은 화학적 계면결합의 정도와 파괴경로에 따라 계면 접착강도는 주로 의존할 것으로 예상할 수 있다. 따라서 이러한 경우에 과연 어떠한 계면결합이 형성되는지, 형성된다면 얼마나 많은

결합이 형성되는지, 그리고 이러한 계면결합의 정도가 계면파괴의 형태 및 경로에는 어떻게 영향을 미치는지 등의 많은 의문점이 아직 명확하게 밝혀지지 않고 있는 실정이다. 또한 상기와 같은 경우 계면 접착력을 직접 평가하기란 대단히 어려운 과제이기 때문에 이와 같은 계면 접착강도를 모사할 수 있는 모델 시험법의 개발에 관한 기초연구도 함께 절실히 요청되고 있다.

본 연구에서는 전보에서와<sup>6</sup> 동일한 4종의 고무재료 즉, 천연고무(NR), styrene-butadiene rubber (SBR), ethylene-propylene diene monomer (EPDM), brominated isobutylene-*p*-methylstyrene copolymer(BIMS)를 선택하였고, 동일 고무재료로 이루어진 두 고무층 계면에 형성된 접착강도를 여러 가지 온도조건에서 조사하였고, 이를 각 재료의 인열강도와 비교하였다. 또한 접착 파단면의 형태를 전자현미경으로 조사하였고, 팽윤실험을 통해 각 계면에 형성된 계면가교의 형태를 분석하였다.

## II. 실험

### 1. 재료 및 시편준비

본 연구에서 사용한 고무종류로는 말레이시아산 천연고무(SMR CV60)와 합성고무로서 SBR(SBR-1500, Kumho Petrochemical Co., Ltd., Korea), EPDM(KEP-350, Kumho Polychem Co., Korea), BIMS(Exxon Chemical Co., Ltd., USA) 이었고, 그 주요 특징을 Table 1에 종합하였다. 충전제는 N-330 카본블랙(Lucky Material Co., Ltd., Korea)을 사용하였고, 가교 시스템을 비롯한 기타 컴파운드 첨가제는 고무산업에서 흔히 사용하는 대표적인 등급을 사용하였다. 단, BIMS 컴파운드의 경우 고무특성상 일반 가교 시스템으로는 가교가 불가능하여 알킬페놀레진(alkyl phenol resin)을 이용한 가교 시스템을 적용하였다. 본 연구에서 적용된 컴파운드의 조성비를

Table 1. Basic Characteristics of Rubbers Investigated

Rubber Type	Characteristics
NR	Grade : SMR CV60 Mooney viscosity, $ML_{1+4}@100^{\circ}\text{C}$ : 60 Standard Malaysian Rubber
SBR	Grade : SMR-1500 Styrene content : 23.5wt. % Mooney viscosity, $ML_{1+4}@100^{\circ}\text{C}$ : 52 Kumho Petrochemical Co., Ltd.
EPDM	Grade : KEP-350 Diene type : Ethylidene Norbornene Propylene content : 43wt. % Mooney viscosity, $ML_{1+4}@100^{\circ}\text{C}$ : 83 Kumho Polychem Co., Ltd.
BIMS	Brominated isobutylene- <i>p</i> -methyl styrene copolymer <i>p</i> -Methyl styrene content : 5wt. % Bromine content : 0.8wt. % Mooney viscosity, $ML_{1+8}@125^{\circ}\text{C}$ : 45 Exxon Chemical Co., USA

Table 2에 나타내었다.

가교제를 제외한 모든 배합 조성물을 내부 혼합기 (internal mixer, model 82BR, Farrel Co., USA) 를 사용하여 약  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 충분히 배합하여 배합물의 온도가  $150^{\circ}\text{C}$ 가 될 때까지 혼합하였다. 가교제는 이 축밀(two-roll mill, model 8422, Farrel Co., USA)을 이용하여 ASTM D3182과 D3184의 절차를 따라 균일하게 혼합하였다.

각 고무 컴파운드의 시편제조상 필수요건인 가교특성은 진동판 레오미터(moving die rheometer, MDR, Monsanto Instrument, USA)를 이용하여  $150^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하였고, 이 결과로부터 각 시편의 적정 가교시간을 결정하여 시편 가교에 적용하였다. 모든 시편의 가교는  $150^{\circ}\text{C}$ 에서 약 20 ton 압력의 가교 프레스(cure press)를 이용하여 약 1mm 두께의 고무판(rubber sheet) 형태로 제조하였다.

Table 2. Mix Formulations of Rubber Compounds (Unit : phr)

Ingredients	NR	SBR	EPDM	BIMS
SMR CV60	100	-	-	-
SBR-1500	-	100	-	-
KEP-350	-	-	100	-
BIMS <sup>1)</sup>	-	-	-	100
N330	50	50	50	50
ZnO	5	5	5	-
Stearic acid	2	2	1	-
TBBS <sup>2)</sup>	0.7	1.00	-	-
Sulfur	2.25	1.75	1.50	0.75
TMTD <sup>3)</sup>	-	-	1.00	-
MBT <sup>4)</sup>	-	-	0.50	1.4
ZnO	-	-	-	2.00
Stearic acid	-	-	-	0.5
SP-1045 <sup>5)</sup>	-	-	-	5.00
Cure condition <sup>6)</sup> at $150^{\circ}\text{C}$ (min)	18	50	40	24

1. Brominated isobutylene-*p*-methylstyrene copolymer.
2. Cure accelerator : *N*-*t*-butyl-2-benzothiazole sulfenamide.
3. Cure accelerator : Tetramethylthiuram disulfide.
4. Cure accelerator : Mercapto benzothiazole.
5. Alkyl phenol curing resin.
6. Cure condition for fully cured rubber specimens.

## 2. 접착강도 및 인열강도 측정

본 실험에 사용된 4가지 고무 즉, NR, SBR, EPDM, BIMS의 응집 인열강도, cohesive fracture energy( $G_c$ )와 접착강도, adhesive fracture energy( $G_a$ )의 결정에 사용된 각각의 방법인 trouser 시험법과<sup>15,16</sup> 박리(peel) 시험법을<sup>7,8</sup> Fig. 1에 개략적으로 도시하였다. 인열강도 측정을 위한 시험시편은  $150 \times 15 \times 1\text{mm}$ (길이 $\times$ 폭 $\times$ 두께) 크기의 고무 스트립에 시편 중앙선을 따라 약 30mm의 초기균열을 가한 후 인열강도 시험에 사용하였다. 이때 시편다리의 변형을 최대한 억제하기 위해  $150 \times 5 \times 0.045\text{mm}$ (길이 $\times$ 폭 $\times$ 두께) 크기의 매우 얇은 황동판을 시편의 양쪽 면에 약 5mm 간격으로 접착시키는 방법을<sup>17</sup> 사용하였다. 인열속도는 인장시험기(Instron 6021, USA)를

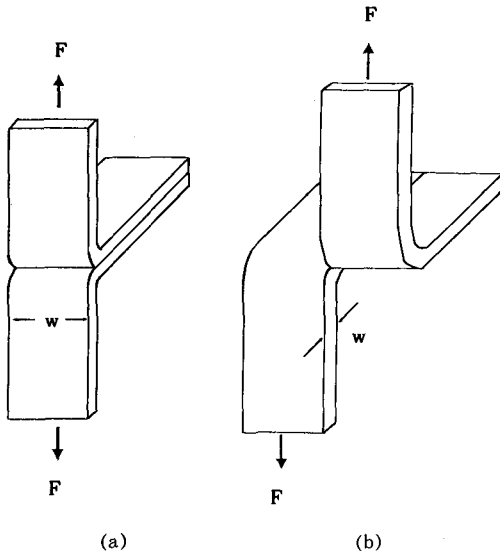


Fig. 1. A schematic diagram of (a) peel test,<sup>7,8</sup> (b) trouser test.<sup>15,16</sup>

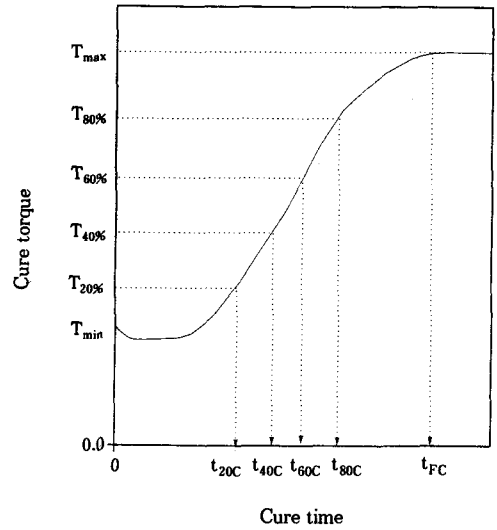


Fig. 2. A sketch of determining the cure time of rubber layers depending on the degree of cure.<sup>6</sup>

이용하여 5mm/min으로 조절하였다.

한편 접착강도 측정을 위한 시험시편은 먼저 Fig. 2에서와 같이 가교곡선의 최대 토오크(maximum torque)와 최소 토오크(minimum torque)를 5등분하여 각 토오크에 해당되는 시간만큼 가교 시킴으로써 가교정도를 조절하여 완전가교 고무층(FC), 80% 가교 고무층(80C), 60% 가교 고무층(60C), 40% 가교 고무층(40C), 20% 가교 고무층(20C), 미가교 고무층(NC)을 준비하였다. 이렇게 준비된 고무층을 FC-FC, FC-80C, FC-60C, FC-40C, FC-20C, FC-NC 쌍으로 부착하고 150°C에서 가교 프레스를 이용하여 부분가교 고무층이 완전 가교 될 수 있도록 가교시켰다. 따라서 부분 가교정도가 높을수록 계면 가교 정도는 낮은 것을 의미한다. 이때 두 고무층의 바깥면에 나일론 섬유지를 부착하여 박리시험 동안 시편 변형에 따른 부가적인 에너지 손실을 최소화하고 시편 절단을 방지하였다. 인열강도,  $G_c$ 와 접착강도,  $G_a$ 의 결정은 각각 다음 식에 의해 결정하였다.<sup>15,16</sup>

$$G_c = \frac{2 \lambda_s^2 F}{w} \tag{1}$$

여기서  $w$  = 시편두께,  $\lambda_s$  = 시편의 선형 팽윤비,  
 $F$  = 인장력

$$G_a = \frac{2 \lambda_s^2 F}{w} \tag{2}$$

여기서  $w$  = 시편폭,  $\lambda_s$  = 시편의 선형 팽윤비,  
 $F$  = 인장력

본 실험에서  $w$ 의 결정은 측정현미경을 이용하였고, 팽윤되지 않은 조건이었기 때문에  $\lambda_s$ 는 1을 대입하였다. 또한 인열강도와 접착강도의 온도 의존성을 조사하기 위해 온도를 30°C, 60°C, 90°C, 120°C로 변화시키면서 측정하였다. 또한 고무층 계면에 형성된 결합을 보다 자세히 조사하기 위해 톨루엔(toluene) 용매에 약 1주일 정도 팽윤시키고 층분리 현상을 관찰하였다.

### 3. 접착 파단면의 형태조사

접착강도에 대한 보다 자세한 해석을 위해 본 실험에서 사용된 모든 재료에 대해 박리시험 후 나타난 파단면을 금코팅 처리 후 전자현미경(JXA-840, Jeol, Japan)을 이용하여 조사하였다. 또한 박리방향으로 파단면을 절단시킨 후 측면도 함께 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 접착강도( $G_a$ ) 및 인열강도( $G_c$ )

완전가교 고무층(FC)과 부분가교 고무층간 접착강도를 조사하기 위해 본 연구에서 선택한 4종의 고무에 대해 30~120°C 온도구간에서 박리시험을 실시하였다. Fig. 3에는 완전가교 고무층과 60% 가교 고무층인 FC-60C 고무 쌍에 대해 박리시험에서 얻은 전형적인 박리힘-변위 곡선을 나타내었다. 4가지 고무 모두 가장 낮은 온도인 30°C에서 가장 높은 박리힘을 나타내었으며, 박리면은 대체로 툽날형 곡선모양이었으며, 온도증가에 따라 박리힘은 감소함과 동시에 곡선형태도 더 매끄러워짐을 알 수 있었다.

Fig. 3의 박리힘에 대한 평균값으로부터 접착강도를 식 (2)에 의해 계산하여 표준편차와 함께 Fig. 4~7에 온도의 함수로 도시하였다. 본 실험에서 얻은 접착강도의 세기를 가늠하기 위해 동일재료에 대한 인열강도도 함께 나타내었다. 전체적으로 접착강도는 각 고무층의 부분가교 정도의 증가 즉, 고무층간 계면가교(interfacial interlinking) 정도의 감소에 따라 감소하였고, 두 고무층이 모두 완전 가교된 FC-FC 고무 쌍의 경우 가장 낮은 접착강도를 나타내었고, 온도증가에 따라 접착강도와 인열강도 공히 감소하여 일반적인 고무복합체가 보이는 강도의 경향과 일치하였다.

NR의 경우(Fig. 4) 부분가교 정도에 관계없이 모든 경우에 계면박리가 가능하였다. 접착강도는 FC-FC 고무 쌍의 경우 약 100~500J/m<sup>2</sup> 범위로 NR의  $G_c$ 의 약 1/100 수준으로 가장 낮았고, 계면가교 정도

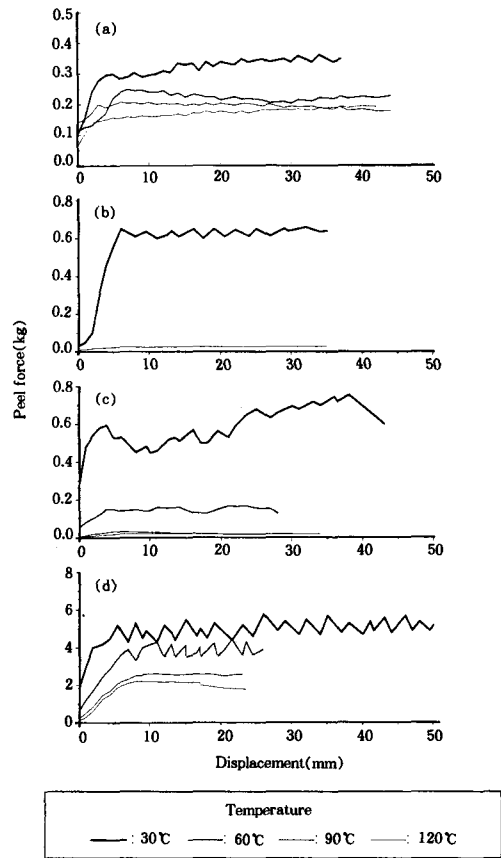


Fig. 3. Peel force-displacement curves of the interfaces between the fully-crosslinked and 60 %-crosslinked rubber layers; (a) NR, (b) SBR, (c) EPDM, and (d) BIMS.

가 가장 큰 FC-NC 고무 쌍의 경우 인열강도의 약 1/10 수준으로 가장 높은 값을 보였다. FC-NC 고무 쌍의 경우 평가된 접착강도 수준은 2~15kJ/m<sup>2</sup> 범위로써 문헌상에 보고된 카본블랙 충전 NR 고무의 인열강도 수준(20~100kJ/m<sup>2</sup>)에<sup>6,13,18,19</sup> 거의 육박하는 것으로 나타났는데, 이는 한 고무층이 완전 가교된 상태라는 점을 감안할 때 흥미로운 결과로 생각된다. 즉, 고무층 사이에 단순히 물리적 상호작용만이 존재한다면 상기와 같은 높은 접착강도를 설명하기가 쉽지 않기 때문에, 한쪽 고무가 이미 완전 가교된 상태라 할지라도 미가교 고무층(혹은 부분가교 고무층)이 압

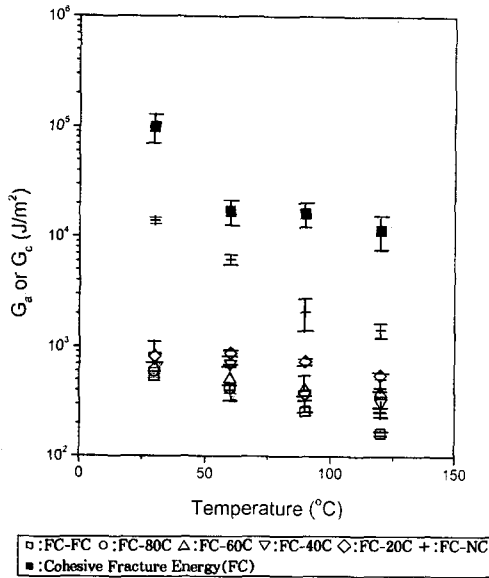


Fig. 4. Adhesive strength,  $G_a$  and cohesive fracture energy,  $G_c$  versus test temperature for NR.

착되어 가교될 경우 계면에서 추가적인 가교결합에 의한 화학적 결합의 가능성을 예상할 수 있다. 이러한 화학적 결합의 가능성은 팽윤법에 의해 간접적으로 확인하였고 다음절에서 자세히 기술하였다.

대표적인 합성고무의 하나인 SBR은(Fig. 5) FC-NC 고무 쌍의 경우 계면파괴를 유도할 수 없어서 접착강도를 측정할 수 없었다. 이러한 점으로 미루어 동일한 부분가교 조건에서 SBR이 NR보다 계면결합의 가능성이 높은 것으로 생각된다. 또한 FC-FC 고무 쌍의 경우 약  $20 \sim 600 \text{ J/m}^2$  범위의 접착강도를 나타내어 SBR의 인열강도의 약 1/100 수준으로 확인되었고, 이는 NR의 경우와 유사한 수준이다. FC-20C 고무 쌍의 경우  $0.4 \sim 3 \text{ kJ/m}^2$ 로써 인열강도의 약 1/10 수준을 나타냈다.

EPDM의 경우(Fig. 6) 역시 FC-NC 고무 쌍은 전 온도구간에서 계면파괴가 일어나지 않아서 접착강도를 측정할 수 없었고, FC-20C 고무 쌍은 낮은 온도범위( $30 \sim 60^\circ\text{C}$ )에서는 접착강도 측정이 불가능한 반면 비교적 높은 온도범위( $60 \sim 130^\circ\text{C}$ )에서는 계면

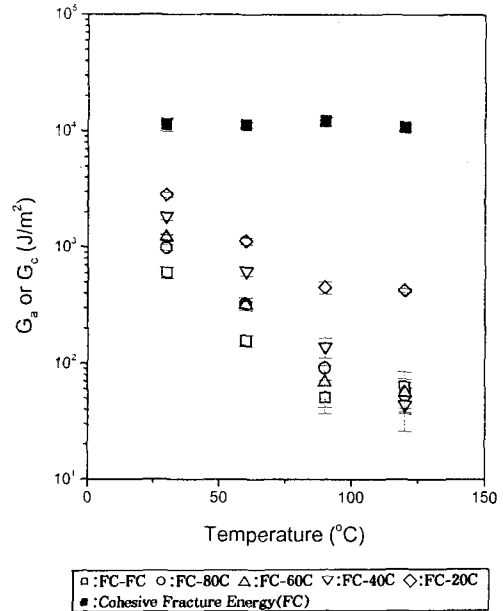


Fig. 5. Adhesive strength,  $G_a$  and cohesive fracture energy,  $G_c$  versus test temperature for SBR.

파괴가 일어나 접착강도의 측정이 가능하였다. 따라서 EPDM 고무는 SBR보다 동일 부분가교 조건에서 계면결합의 가능성이 더 높은 것으로 생각된다. FC-FC 고무 쌍은 실험데이터의 편차는 있지만 대략  $200 \sim 400 \text{ J/m}^2$  범위의 접착강도를 나타내어서 NR이나 SBR의 경우와 유사한 결과를 보였다. 한편 FC-40C 고무 쌍은 인열강도의 약 1/2 수준의 매우 높은 접착강도를 나타내었다.

BIMS의 경우(Fig. 7) FC-NC, FC-20C, FC-40C 고무 쌍들에 대해 계면파괴에 의한 접착강도를 측정할 수 없었다. 따라서 본 연구에서 적용된 4가지 고무 중 계면결합의 가능성이 가장 높은 것으로 판단된다. FC-FC 고무 쌍은  $0.4 \sim 1.5 \text{ kJ/m}^2$  범위의 접착강도(인열강도의 약 1/10)를 보여서 NR, SBR, EPDM의 FC-FC 고무 쌍에 비해 비교적 높게 나타났는데, 이는 BIMS가 다른 범용 고무 재료의 황가교 시스템과는 상이한 수지를 이용한 가교 시스템을 적용한데서 기인된 것으로 판단된다. 한편 FC-60C 고무 쌍은 인

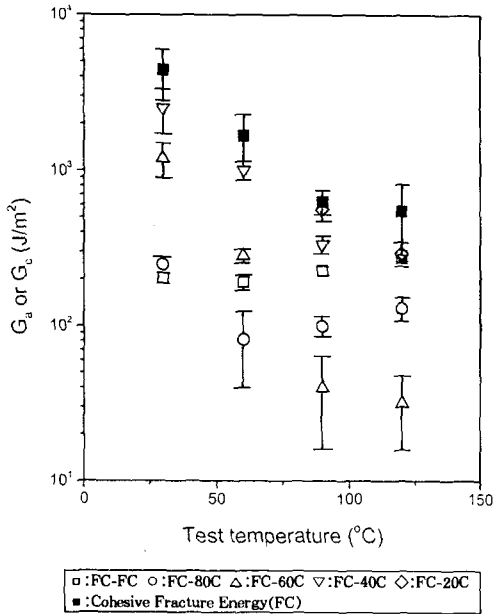


Fig. 6. Adhesive strength,  $G_a$  and cohesive fracture energy,  $G_c$  versus test temperature for EPDM.

열강도의 약 1/5 수준으로 평가되었다. 상기의 결과로부터 유추할 수 있는 사항은 첫째, 비록 한 고무층이 완전 가교된 상태일지라도 여기에 동종의 부분가교 고무층과 압착하여 적정 가교조건에서 부분가교 고무층을 완전히 가교시킬 경우 계면에서 상당한 수준의 접착이 형성되고, 둘째, 동일 고무재료로 이루어진 완전가교 고무 쌍(FC-FC)의 경우에도 무시할 수 없는 정도의 접착(100~1.5kJ/m<sup>2</sup>)이 형성되고, 셋째, 계면 결합의 증가로 접착강도가 인열강도의 약 1/10~1/5 수준 이상에서는 순수하게 계면분리가 어려웠고, BIMS>EPDM≥SBR>NR의 순으로 계면분리가 어려운 것으로 나타났다. 따라서 최근 타이어 및 고무업체의 관심 분야인 재생고무 사용 즉, 가교상태의 폐고무 분말을 원고무(virgin rubber)에 첨가할 때 분말과 원고무 계면에서 형성되는 계면가교 정도는 상당한 수준으로 판단되고, 상기와 같은 접착력 측정법을 활용하면 정량적으로 계면 접착강도를 측정할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 폐분말과 원고무의 종류가

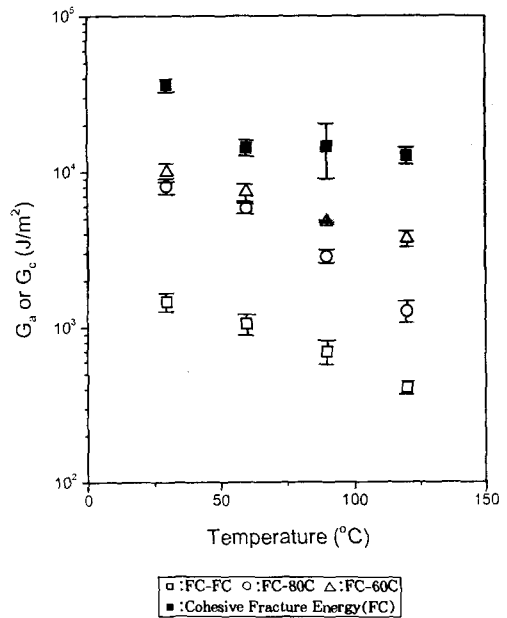


Fig. 7. Adhesive strength,  $G_a$  and cohesive fracture energy,  $G_c$  versus test temperature for BIMS.

서로 다를 경우에 대한 연구는 아직 미미한 상태이기 때문에 별도의 연구가 필요할 것으로 판단된다.

한편 접착강도에 대한 결과를 계면 가교정도의 함수로 해석하기 위해 계면가교의 척도로서 각 고무 쌍들의 영탄성률의 차이인  $\Delta E$ 를 전보에서<sup>6</sup> 얻었고, Fig. 4~7의 접착강도 및 인열강도를  $\Delta E$ 의 함수로 Fig. 8~11에 재도시 하였다.

NR의 경우(Fig. 8) 부분 가교정도의 변화에 따른 영탄성률 차이,  $\Delta E$ 는 약 4.5MPa 이었고,  $\Delta E$ 가 4.5MPa 미만의 영역에서는 대체로  $\Delta E$  증가에 따라 접착강도는 선형적인 증가를 보인 반면, 그 이상에서는 접착강도의 급격한 증가를 나타내어 NR 고무의 인열강도의 범위에 육박하는  $G_a$ 를 보였다.  $G_a$ 의 급격한 증가에 대한 설명은 다음장의 접착 과단면의 형태(morphology)에서 자세히 언급하도록 하겠다. 한편 고무층간 가교정도,  $\Delta E$ 와 접착강도와와의 관계는 문지방 조건(threshold condition)에서 선형적인 관계를 보이는 것으로 보고된 바 있다.<sup>7,8</sup> 즉, 계면간 가교사를

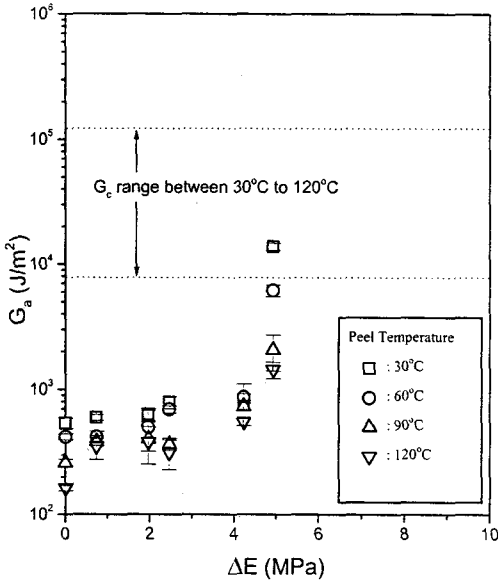


Fig. 8. Adhesive strength,  $G_a$  versus increment  $\Delta E$  in Young's modulus during interlinking for NR.

(chain network) 수에 비례하여 접착강도가 증가한다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 문지방 실험조건이 아닌데도 불구하고 4.5MPa 미만의  $\Delta E$  조건에서 선형적인 비례관계를 보인 것으로 나타났다. 또한 계면가교 정도가 비교적 높은  $\Delta E=4.5\text{MPa}$  조건에서 나타난 접착강도의 급격한 증가는 이 조건에서 계면박리의 균열선단(tear tip)이 무뎠지기(blunting) 때문에 기인된 현상으로 추측된다.

SBR의 경우(Fig. 9) 부분 가교도 변화에 따른  $\Delta E$ 는 약 3MPa로 NR 보다 다소 낮았는데, 전보에서<sup>6</sup> 지적한 바와 같이 각 고무재료마다 적용한 가교 시스템이 다르고 가교저동도 판이하게 다르기 때문에 판단된다. SBR의 경우도  $\Delta E$  증가에 따라 대체로 선형적인 접착강도의 증가 경향을 보여서 종래의 연구결과와 일치하고있다.<sup>7,8</sup> 그러나 고온조건(90~120°C)에서는 선형관계로부터 다소 벗어나는 결과를 보였는데, 이는 이 조건에서 측정된 접착강도가 약  $100\text{J/m}^2$  이하로 비교적 낮아서 접착강도의 측정오차에서 기인된 것으로 판단된다.

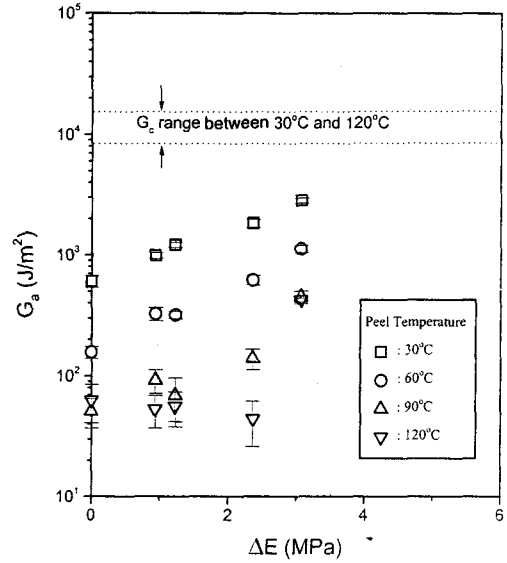


Fig. 9. Adhesive strength,  $G_a$  versus increment  $\Delta E$  in Young's modulus during interlinking for SBR.

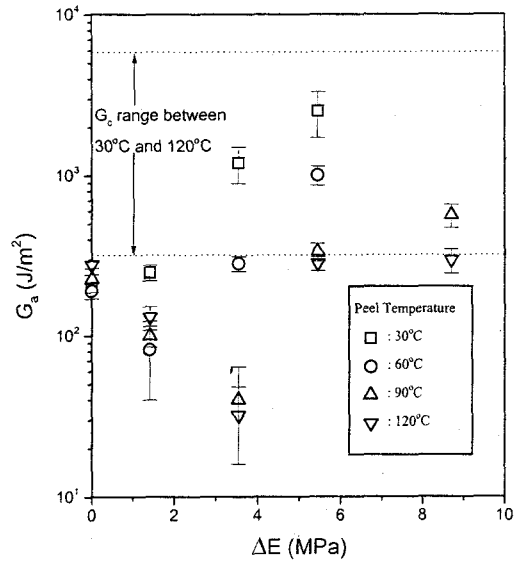


Fig. 10. Adhesive strength,  $G_a$  versus increment  $\Delta E$  in Young's modulus during interlinking for EPDM.

EPDM의 경우(Fig. 10) 부분 가교도 변화에 따른  $\Delta E$  변화가 약 9MPa로 가장 높았으며, 비교적 낮은



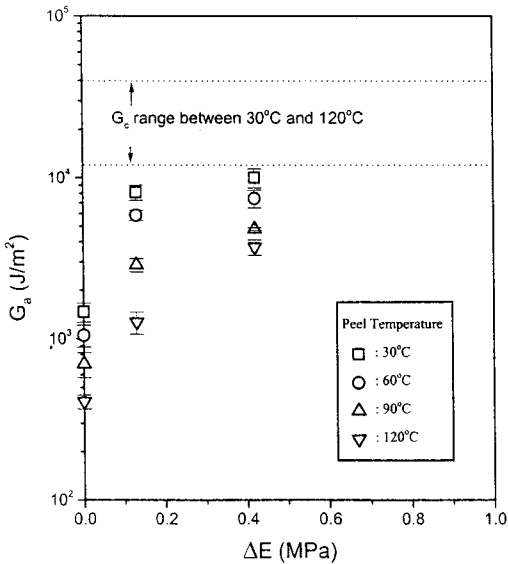


Fig. 11. Adhesive strength,  $G_a$  versus increment  $\Delta E$  in Young's modulus during interlinking for BIMS.

온도 조건에서는(30~60°C)  $\Delta E$ 와 선형적인 비례관계를 보였지만, 비교적 높은 온도 조건에서는(90~120°C) SBR의 경우와 마찬가지로 선형적인 관계에서 벗어나는 경향을 보였다. 이는 역시 측정된 접착강도가 100J/m<sup>2</sup>로 비교적 낮기 때문에 본 실험의 측정

오차 범위로 판단된다. 여기서 특기할 사항은  $\Delta E = 3\text{MPa}$  이상의 조건에서 접착강도가 인열강도 수준에 근접한다는 점이다. 따라서 이 영역 이상에서는 계면 파괴와 함께 응집파괴(cohesive fracture)의 가능성이 있을 것으로 예측된다.

BIMS의 경우(Fig. 11) 부분 가교도 변화에 따른  $\Delta E$  변화가 가장 낮은 약 0.4MPa를 나타내었고,  $\Delta E$ 와 접착강도,  $G_a$  간에는 대체로 선형적인 경향을 나타내었다. 이상의 결과로부터 예상할 수 있는 점은 비교적 낮은 온도와 높은 계면 가교도 조건에서 NR과 EPDM은 응집 인열강도 범위의 접착강도를 보였기 때문에 이러한 재료의 경우 계면파괴와 함께 응집파괴의 가능성이 있다는 점이다. 이러한 결과를 좀 더 관찰하기 위해 접착 파단면을 전자현미경으로 조사하였다.

## 2. 접착 파단면의 형태(morphology)

전술한 바와 같이 계면가교의 정도와 온도에 따라 각 고무재료가 나타내는 접착강도의 세기, 응집파괴의 개시에 대한 경향성 등을 보다 자세히 살펴보기 위해 접착파괴 단면을 전자현미경으로 관찰하였다.

Fig. 12~13에는 인열강도에 가장 근접한 접착강도

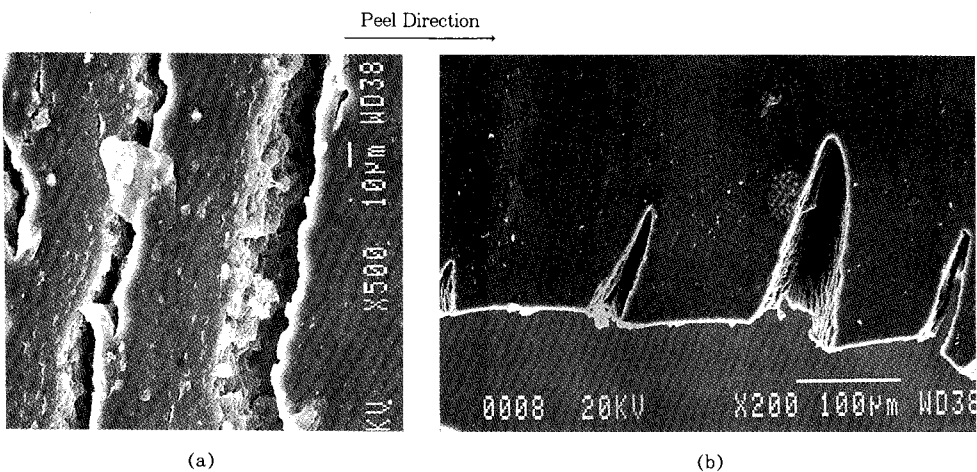


Fig. 12. Morphology of a typical peeled surface at 30°C for the fully-crosslinked(FC) and no-crosslinked(NC) pair of NR; (a) over-view, (b) side-view.

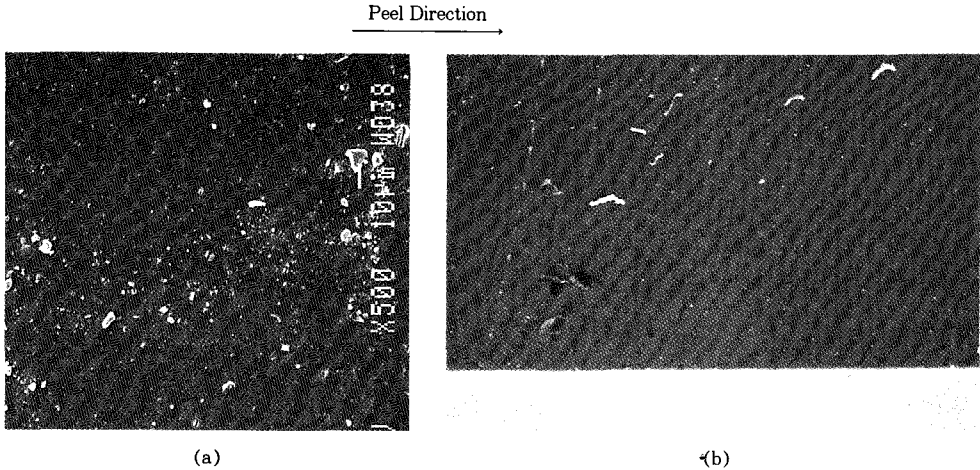


Fig. 13. Morphology of a typical peeled surface at 120°C for the fully-crosslinked(FC) and no-crosslinked (NC) pair of NR; (a) over-view, (b) side-view.

를 보인 NR 고무의 FC-NC 고무 쌍에 대해 극단적인 온도 조건인 30°C와 120°C에서의 접착 파단면과 측면을 나타내었다. 30°C에서는 Fig. 8에서와 같이 접착강도가 응집 인열강도 영역에 육박하였는데, 이 경우 Fig. 12에서 보는 바와 같이 박리방향(peel direction)에 대략 직각 방향으로 일련의 균열들이 일정한 간격으로 나타났다. 반면, 비교적 인열강도에 비해 접착강도가 낮은 120°C에서는 매끄러운 파단면을 나타내었다(Fig. 13). 나머지 계면 가교정도가 상대적으로 낮은 FC-20C, FC-40C, FC-60C, FC-80C의 경우에는 모두 매끄러운 파단면을 나타내어서 계면을 따라 파괴가 연속적으로 진행된 것으로 나타났다. 이러한 결과로 미루어 NR의 경우 계면 가교정도가 높아 접착강도가 인열강도에 가까운 조건에서는 Fig. 14에서 제안된 것과 같은 경로로 접착파괴가 진행된다고 판단된다. 일반적으로 NR과 같이 카본블랙이 보강된 천연고무는 노티인열(knotty tearing)에<sup>17,20</sup> 의해 응집파괴가 일어난다고 알려져 있는데, 본 연구의 경우는 계면을 따라 노티인열 모양으로 접착파괴가 진행되기 때문에 이를 소위 계면 노티인열(interfacial knotty tearing) 현상이라 하였다. Fig. 8에서 관찰된  $\Delta E = 4.5\text{MPa}$  조건에서 접착강도의 급격한

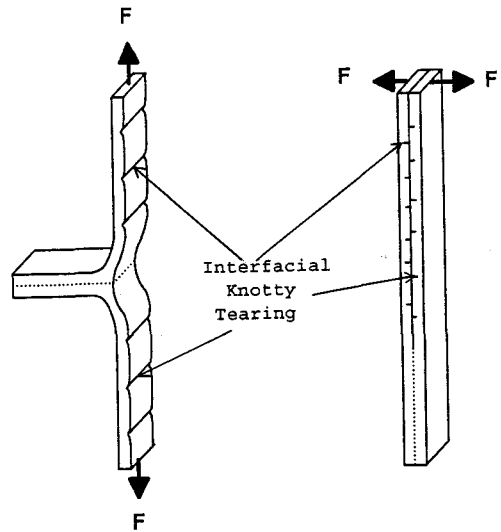


Fig. 14. A sketch of a proposed failure mode, named as “interfacial knotty tearing” for NR.

증가는 이러한 계면 노티인열 현상에서 기인된 것으로 해석된다. 그러나 이러한 계면 노티인열 현상이 발생하는 정확한 이유와 발생조건에 대해서는 추가적인 연구가 필요하리라 생각된다.

EPDM의 경우도 NR에서와 같이  $\Delta E$ 가 증가함에 따라 접착강도가 인열강도에 근접할 때 응집파괴의 양

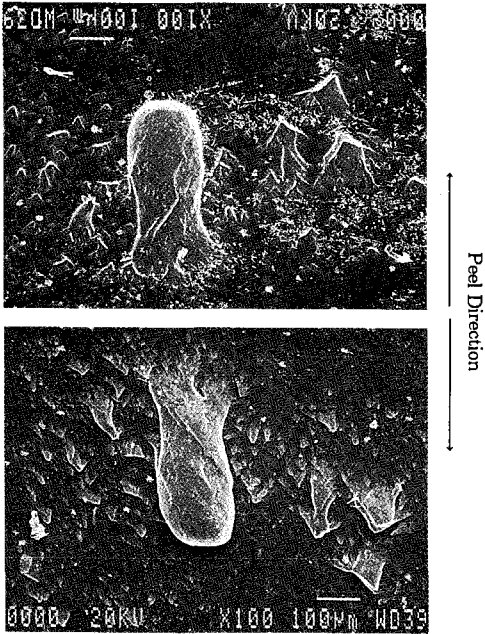


Fig. 15. Morphology of a typical peeled surface at 90°C for the fully-crosslinked (FC) and 20%-crosslinked (20C) pair of EPDM.

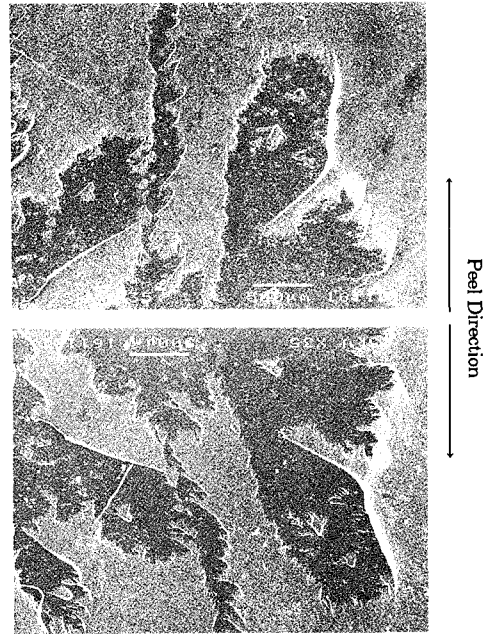


Fig. 16. Morphology of a typical peeled surface after swelling for one week in toluene for the fully-crosslinked (FC) and no-crosslinked (NC) pair of NR.

상을 나타내었다(Fig. 15). 그러나 파괴형태는 NR의 계면 노티인열과는 상당히 다른 결과를 보였다. 즉, 전형적인 응집인열 형태인 “cross-hatched” 구조를<sup>21</sup> 보였다. 그러나 SBR과 BIMS의 경우 본 실험에서 계면파괴가 가능한 모든 시편에 대해 매끄러운 파단면을 보였고, 특별한 응집인열의 형태는 관찰되지 않았다. 이는 두 경우 모두 접착강도가 인열강도보다 낮은 범위를 하였기 때문으로 판단된다(Fig. 9, 11).

### 3. 계면결합의 형태

계면 접착강도는 물리적 결합과 화학적 결합에 의존하고, 그 상대적인 비율에 따라 영향을 받을 것으로 예상할 수 있다. 계면결합의 형태를 간접적으로나마 조사하기 위해 모든 재료에 대해 극단적인 경우인 FC-FC와 FC-NC 고무 쌍에 대해 박리시험 시편을 톨루엔(toluene) 용매에서 상온조건으로 평형팽윤(equilibrium swelling)에 충분히 도달할 수 있도록

일주일 동안 팽윤 시켰다. FC-FC 고무 쌍의 경우 4종류 고무 모두 자연적으로 박리 되었기 때문에 이 경우에는 계면간 화학적 결합이 거의 일어나지 않는 것으로 판단된다. 따라서 완전 가교된 두 고무층을 압착하여 적정 가교조건에서 다시 가교시킬 경우 두 층간에는 추가적인 화학적 가교결합이 형성되지 않고 단순히 물리적인 상호작용만이 존재하는 것으로 판단된다. 반면 FC-NC 고무 쌍의 경우는 실험에 사용된 고무 종류에 관계없이 두 층이 분리되지 않았고 접착된 상태로 남아있어 두 고무층 사이에는 물리적 상호작용과 함께 화학적 가교결합도 형성된 것으로 판단된다. FC-NC 고무 쌍에 대해 팽윤조건에서 접착강도를 측정하고자 시도하였으나 팽윤으로 인한 시편형태 및 두께변형으로 정확한 힘의 측정이 불가능하였기 때문에 시편을 인위적으로 박리한 후 파단면을 전자현미경으로 조사하였다. 팽윤시키지 않은 조건에서는 NR을

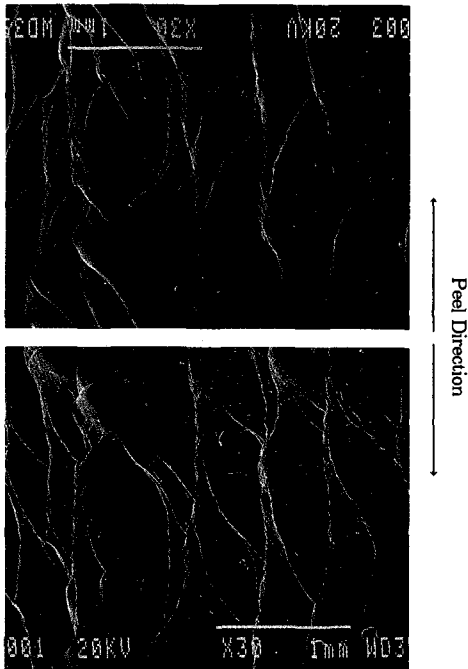


Fig. 17. Morphology of a typical peeled surface after swelling for one week in toluene for the fully-crosslinked(FC) and no-crosslinked(NC) pair of SBR.

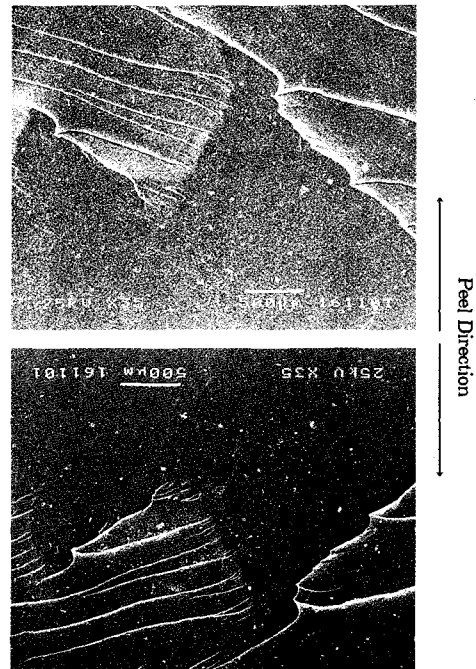


Fig. 18. Morphology of a typical peeled surface after swelling for one week in toluene for the fully-crosslinked(FC) and no-crosslinked(NC) pair of BIMS.

제외한 SBR, EPDM, BIMS의 경우 모두 FC-NC 고무 쌍은 계면분리가 어려웠지만, 팽윤 조건에서는 EPDM를 제외한 NR, SBR, BIMS의 경우에 계면분리가 가능하였다. 이는 고무층간 형성된 물리적 상호작용의 일부분이 팽윤에 의해 풀렸기 때문에 계면분리가 더 용이한 결과로 해석된다.

NR의 경우 계면을 따라 파괴가 일어나고 일부 NC 고무층에서 응집인열 현상을 보였고, 앞 절의 팽윤시키지 않은 조건에서 관찰되었던 계면 노티인열 현상은 관찰되지 않았다(Fig. 16). 한편 SBR과 BIMS의 경우도 응집파괴 현상을 나타내었는데 파괴형태는 대체적으로 "cross-hatched" 구조에서 크게 벗어나지 않은 것으로 관찰되었다(Fig. 17, 18). EPDM의 경우는 팽윤조건에서도 계면분리가 불가능한 것으로 미루어 FC-NC 고무 쌍은 매우 강력한 화학결합이 존재

하는 것으로 생각된다. 이러한 결과로부터 알 수 있는 사실은 완전히 가교된 두 고무층을 다시 가교시켰을 때(FC-FC 고무층) 추가적인 화학결합보다는 물리적 결합이 계면 접착강도에 주도적인 역할을 하고, 완전가교 고무층에 부분가교 고무층을 압착하여 다시 가교시킬 경우 물리적 결합과 화학적 결합이 공존하여 계면 접착강도에 영향을 미치고, 부분가교 정도가 낮을수록 즉, 계면가교 정도가 높을수록 계면 접착강도에 미치는 화학적 결합의 역할이 크다는 것을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

4종의 고무재료에 대해 두 고무층간 계면가교 정도와 온도를 변화시키고 각 재료의 계면 접착강도를 측

정한 주요결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 비록 한 고무층이 완전 가교된 상태일지라도 여기에 동종의 부분가교 고무층과 압착하여 적정 가교조건으로 재가교시킬 경우 계면에서 응집 인열강도에 육박하는 수준의 접착이 형성되었고, 특히 두 개의 완전가교 고무층간에도 무시할 수 없는 정도(100~1.5kJ/m<sup>2</sup>)의 접착강도를 나타내었다. 계면결합의 증가로 접착강도( $G_a$ )가 인열강도( $G_c$ )의 약 1/10~1/5 수준 이상에서는 순수하게 계면분리가 어려웠고, BIMS > EPDM ≥ SBR > NR의 순으로 계면분리가 어려운 것으로 나타났다.

2. 계면 가교정도가 높아서 접착강도( $G_a$ )가 인열강도( $G_c$ )에 가까운 조건에 이르면 NR의 경우 계면을 따라 노티인열 모양으로 접착파괴가 진행되는 소위 계면 노티인열(interfacial knotty tearing) 현상을 보였고, EPDM의 경우 전형적인 응집인열 형태인 "cross-hatched" 구조를 나타내었다.

3. 완전히 가교된 두 고무층을 다시 가교시켰을 때 (FC-FC 고무층) 추가적인 화학결합보다는 물리적 결합이 계면 접착강도에 주도적인 역할을 하고, 완전가교 고무층에 부분가교 고무층을 압착하여 다시 가교시킬 경우 물리적 결합과 화학적 결합이 공존하여 계면 접착강도에 영향을 미치고, 부분가교 정도가 낮을수록 즉, 계면가교 정도가 높을수록 계면 접착강도에 미치는 화학적 결합의 역할은 컸다.

4. 본 연구의 접착강도 측정법은 가교상태의 폐고무분말을 원고무(virgin rubber)에 첨가할 때 분말과 원고무 계면에서 형성되는 계면 가교정도를 정량적으로 측정하는데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호: 98-0502-09-01-3)으로 이루어졌으며 이에 감사합니다.

### 참 고 문 헌

1. Changwoon Nah and Shinyoung Kaang, *J. Polym. Eng.*, **17**(4), 323 (1997).
2. Changwoon Nah and Hyeonjae Kim, *Polymer (Korea)*, **21**(4), 648 (1997).
3. W. E. Nicholas, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1499 (1982).
4. R. A. Swor, L. Jensen, and M. Budzol, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 1215 (1980).
5. A. A. Phadke, S. K. Chakraborty, and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 19 (1984).
6. Changwoon Nah, Hyeonjae Kim, and Shinyoung Kaang, *Elastomer*, **33**(4), 281-289 (1998).
7. R.-J. Chang and A. N. Gent, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1619 (1981).
8. A. N. Gent and S.-M. Lai, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **32**, 1543 (1994).
9. A. N. Gent and R. P. Petrich, *Proc. Roy. Soc.*, **A.310**, 433 (1969).
10. A. N. Gent and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 354 (1978).
11. A. N. Gent, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 525 (1982).
12. R.-J. Chang and A. N. Gent, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1635 (1981).
13. A. N. Gent and S.-M. Lai, *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 13 (1995).
14. A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **18**, 177 (1955).
15. H. W. Greensmith, L. Mullins, and A. G. Thomas, "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", ed. by L. Bateman, Wiley (New York), Chap. 10, 1963.
16. R. S. Rivlin and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **10**, 291 (1953).

17. A. N. Gent and A. W. Henry, *Proc. Internatl. Rubber Confer. 1967*, Maclaren and Sons, London, 193 (1968).
18. A. N. Gent and H. J. Kim, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 35 (1978).
19. A. Ahagon, A. N. Gent, H. J. Kim, and Y. Kumagai, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 896 (1975).
20. A. N. Gent and C. T. R. Pulford, *J. Mater. Sci.*, **19**, 3612 (1984).