

## 직접블렌딩 기술과 접착제 조성이 고무복합체 물성에 미치는 영향

정 경 호<sup>†</sup> · 이 성 재 · 장 영 옥\*

수원대학교 고분자공학과, \*한양대학교 화학공학과

(1999년 8월 10일 접수)

### Adhesion Properties of Rubber Composite with Direct Blending Technique and Adhesive Composition

Kyung-Ho Chung<sup>†</sup>, Seong Jae Lee and Young-Wook Chang\*

Dept. of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 440-600, Korea

\*Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received August 10, 1999)

**요약 :** 조성이 다른 접착제를 포함한 고무혼합물의 가교특성은 접착제 조성에서 탄닌이 많이 포함될수록 스코치 시간은 증가하였으며 경화속도는 다소 감소하는 것으로 보아 탄닌 분자의 크기와 형태 때문에 초기 가교반응을 지연시키고 동시에 경화속도 역시 다소 지연됨을 알 수 있었다. 이들 고무혼합물의 인장물성 역시 탄닌이 많이 함유된 접착제를 고무에 혼합할수록 고무혼합물의 인장강도는 다소 감소하였다. 이는 탄닌이 많이 함유될수록 가교반응을 지연시켜 전체 고무혼합물의 가교도가 감소하기 때문일 것으로 사료되었다. 또한 접착제의 조성이 고무-섬유 접착에 미치는 영향을 보강코드로서 나일론 610 모노필라멘트를 사용하여 TCAT(Tire Cord Adhesion Test) 방법으로 조사하였다. 레소시놀-탄닌-포름알데히드-라텍스(RTFL) 접착제 조성에서 레소시놀 1 mole당 포름알데히드의 mole 비가 증가할수록 접착력은 증가하였고 대략 포름알데히드 5mole 이상에서 최적의 접착력을 나타냈다. 보강코드상의 접착제 수확량(DPU) 역시 최종 접착력에 영향을 미치지만, 나일론 610 모노필라멘트의 경우는 접착제 조성에 따른 DPU가 거의 일정하여 접착력의 차이는 접착제의 조성 중 탄닌의 거동 때문으로 해석될 수 있었다.

**ABSTRACT :** The cure properties of rubber compounds containing different adhesive compositions were examined. As the amounts of tannin were increased in the adhesive composition, the scorch time was increased and cure rate was decreased due to the size and shape of tannin molecules. Also, the effect of adhesive composition on the adhesion between rubber and fiber was examined by TCAT(Tire Cord Adhesion Test). The reinforcing cords used in this study were monofilaments of nylon 610 and nylon 66. According to the results, the optimum adhesion strength between rubber and fiber could be obtained with adhesives whose molar ratios of formaldehyde/resorcinol were above 5/1 in the recipes. Although the level of dip pick-up(DPU) on the rein-

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : khchung@mail.suwon.ac.kr)

forcing cord affects the adhesion strength, the DPU of nylon 610 monofilament did not affect the adhesion strength because the level of DPU was constant regardless of the adhesive compositions. In this case, the adhesion strength with the adhesive composition could be explained with the behavior of tannin in the adhesive.

*Keywords* : direct blending, cure characteristic, TCAT, dip pick-up, adhesion strength.

## I. 서 론

레소시놀은 고무산업에서 가장 중요한 화학물 중의 하나이다. 오늘날 생산되는 대부분의 타이어에는 보강물질로 사용하는 섬유를 고무에 접착시키기 위한 접착제의 요소로서 레소시놀을 널리 사용하고 있으며, 현재까지 레이온, 나일론, 폴리에스테르 및 아라미드 코드 등은 고무와 친밀히 접착이 달성되어 바람직한 복합체의 물성을 나타내고 있다.<sup>1</sup> 또한 컨베이어벨트, 전동벨트, v-벨트 및 다양한 종류의 고압호스들도 고무와 보강섬유를 접착시키기 위한 접착제로서 레소시놀 혹은 레소시놀 유도체에 의존하고 있다. 페놀이나 여러 다른 방향족 화합물들과 같이 레소시놀은 고리상 수소 위치에서 치환반응을 겪는다. 레소시놀 고리상의 메타상에 위치한 두 개의 수산기는 전자공여체로 작용하며 이들은 오르토나 두 개의 파라 위치에 친전자성 치환반응을 촉진시킨다. 따라서 유사한 반응조건 아래서 레소시놀은 페놀보다 반응속도가 더욱 빠르다. 레소시놀은 알데히드와 축합반응하여 수지상 물질을 형성하는데 일반적으로 포름알데히드가 저가이기 때문에 레소시놀과 반응할 알데히드로 주로 사용되고 있지만 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드 및 이소부틸알데히드 등도 레소시놀과 쉽게 반응하여 수지를 형성한다. 레소시놀-포름알데히드 수지에 라텍스 성분이 혼합되어 최종 고무-섬유용 레소시놀-포름알데히드-라텍스(RFL) 접착제가 합성되는데, 스티렌-부타디엔-비닐피리딘 라텍스를 RFL의 라텍스 성분으로 가장 널리 사용하고 있다. 본 연구에서는 기존 RFL 접착제의 레소시놀 대체물질로서 천연에 풍부하

게 존재하고 있는 나무로부터 추출한 탄닌을 접착제의 요소로서 사용하여 접착제 조성이 최종 고무-섬유 접착에 미치는 영향을 조사하였다. 탄닌의 접착제 요소로서의 가능성은 최근 꾸준히 연구되고 있다.<sup>2-7</sup> 레소시놀 혹은 탄닌과 포름알데히드의 반응은 두 화학물의 몰 비에 의해 합성된 수지의 물리 화학적 특성이 결정된다. 즉, 시럽과 같은 저 점도 액체상으로부터 완전 가교된 열경화성수지에 이르기까지 몰 비를 조절함에 따라 합성될 수 있다. 촉매에 의해서도 반응에 영향을 미치는데 일반적으로 산이나 염기 촉매를 사용하고 있다.

이상에서 언급한 접착시스템은 모두 액상 접착제에 기초를 두고 있으며, 우선 보강섬유를 적절한 접착제로 코팅한 후 이를 고무와 접착시키는 공정이다. 이는 접착제가 액상이기 때문에 점도가 낮아 섬유상에 적실 효과가 우수하기 때문일 것이다. 그러나 이러한 접착시스템은 1단계로 보강섬유를 접착제로 코팅하는 공정과 이를 매트릭스 고무와 접착시키는 2단계 공정으로 고무복합체가 형성되기 때문에 본 연구에서는 복합체 제조공정을 단순화하기 위해 고무-섬유 결합체를 직접 고무혼합물 배합공정에 혼합하여 접착제 처리공정을 생략해 보고자 함에 주안점을 두어 기초연구를 수행하였다. 따라서 이와같은 직접블렌딩 방식은 매트릭스 고무에 결합체가 첨가될 때 매트릭스 고무의 물성변화, 매트릭스 고무의 가교온도에서 결합체의 효과적인 화학반응, 보강될 섬유 종류에 따른 접착시스템의 최적화 및 최적 접착을 위한 보강섬유 표면특성 확립 등이 고려되어야 할 것이다. 또한, 고무와 섬유를 결합할 접착제의 고무와 섬유에 대한 균형있는 반응성

도 고려되어야 할 것이다.

본 연구에서는 레소시놀과 탄닌을 사용하여 접착제를 합성하고 그들의 조성과 직접블렌딩 기술이 고무-섬유 접착에 미치는 영향을 조사하는데 주목적이 있으며, 또한 보강코드 상에 접착제가 코팅된 양이 접착력에 어떠한 영향을 미치는가에 관해서도 연구하였다.

## II. 실험

### 1. 접착제 합성

나일론 보강섬유 접착을 위한 접착제의 구성은 Table 1에 나타나 있다. 증류수를 교반하는 동안 레소시놀을 첨가하여 용해시킨 후 포르말린 용액을 첨가하고 NaOH 용액을 첨가하여 pH를 조절한 후 상온에서 2시간 반응 시켰다. 용해되지 않은 불순물을 여과한 후 라텍스를 첨가하여 철저히 교반시키면서 24시간 동안 반응을 시켜 접착제를 합성하였다. 최종 레소시놀-포르말데히드(RF) 경화반응은 접착제를 보강섬유에 코팅하여 고무 복합체를 구성한 후 매트릭스 고무를 가교 시키는 온도에서 진행되거나, 고무혼합물에 접착제를 직접블렌딩 하여 고무 매트릭스를 가교시킬 때 동시에 일어난다. 탄닌의 접착력에 미치는 영향을 조사하기 위해 Table 1의 조성을 기본으로 하고 레소시놀과 탄닌을 무게비로 100/0, 80/20, 60/40, 20/80, 0/100으로 조정하였으며 이를 R100, R80T20, R40T60, R20T80, 및 T100으로 표기하였다. 또한, Table 1에 나타난 기본 조성에서 포르말데

히드의 양을 다양하게 변화시켜 접착제를 합성한 후 레소시놀-탄닌/포르말데히드의 물비가 접착력에 미치는 영향도 조사하였다.

### 2. 고무배합

본 연구에 사용된 고무혼합물의 기본조성은 SBR 1502 100 phr, N330 카본블랙 50phr, ZnO 5phr, stearic acid 0.5phr, sulfur 1.7phr 및 dibenzothiazyl disulfide 2phr로 구성되었다. 내부혼합기에서 약 1분간 SBR1502를 내림작업 한 후 약 5분 동안 N330 카본블랙을 배합하였다. 카본블랙을 배합한 후 ZnO와 스테아릭산이 추가 배합되었다. 배합도중 고무혼합물의 스코치를 방지하기 위해 sulfur와 dibenzothiazyl disulfide는 냉각수가 흐르는 실험용 밀 상에서 첨가하였다. 최종 배합된 고무혼합물의 경화특성은 155℃에서 고무레오메터를 이용하여 측정하였고 스코치시간은 7.5분, 90% 경화시간은 22.5분의 결과를 얻었다.<sup>6</sup> 접착제의 직접블렌딩은 위의 조성을 기본으로 하여 탄닌의 무게비에 따라 합성된 접착제를 균일하게 10phr 배합하여 경화특성을 160℃에서 고무레오메터(Model GT-M2000)를 이용하여 조사하였으며, 팽윤법을 이용하여 이들의 가교도를 측정하였다.

### 3. 보강코드상 접착제 수확량 결정

보강코드의 접착제 수확량(dip pick-up ; DPU)은 다음과 같은 방법으로 결정하였다. 보강코드를 접착제 액에 침지시키기 전에 무게를 측정한 후 접착제 액에 코드를 2cm 침지 시켰다. 약 1분 후 코드를 접착제 액으로부터 제거하고 5시간 동안 건조기에서 접착제로 코팅된 코드를 건조하였다. 건조된 코드의 무게를 측정하여 DPU를 결정하였다.

### 4. 접착실험

고무와 보강코드와의 접착력 실험은 타이어코드 접착실험(Tire Cord Adhesion Test ; TCAT) 방법을 이용하였다.<sup>8</sup> 보강코드를 접착제로 코팅시 코드 내부

Table 1. The Basic Composition of Adhesive for Nylon Reinforcing Cord

Components	Amounts	Co.
Resorcinol	11g	Sigma
37% Formalin solution	16.4ml	Fisher scientific
10% NaOh solution	3g	Fisher Scientific
Distilled water	236g	
Styrene-butadiene-vinyl pyridine	244g	Kolon

로 접착제가 침투하기 때문에 최종 접착력에 미치는 순수한 접착제의 영향을 판단하는 것은 다소 복잡하다. 따라서, 이러한 요인을 고려하지 않고 순수한 접착제 조성의 접착력에 미치는 영향을 조사하기 위해 본 연구에서는 나일론 610 모노필라멘트를 보강코드로 사용하였다. 고무블록 양쪽에 심어져 있는(1cm) 코드를 인장시험기에(Lloyd LR50K) 매단 후 인장력을 가하게 되면 두 코드 중 하나의 코드가 고무블록으로부터 빠지게 되는데 그 때 얻어진 최대 힘을 pull-out force로 기록하였다. Pull-out 속도는 5cm/min 이었다. 또한, TCAT 시편의 경우 시편이 다소 두껍기 때문에 시편제조를 위해 매트릭스 고무의 90% 경화시간을 채택한다면 시편 외부와 보강코드가 접하는 내부의 경화상태가 차이가 날 수 있어 정확한 접착력 평가가 어려워 질 수 있다. 따라서 보강코드가 놓여지는 시편 내부에 온도계를 삽입하여 시간에 따른 TCAT 시편 내부의 경화상태를 측정하여 TCAT 시편 제조를 위한 최적 경화시간을 예측하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 직접블렌딩에 따른 고무매트릭스의 물성

접착제를 사용하여 고무와 보강코드를 접착시킬 때 접착제 층과 고무 층 사이 계면에서는 접착공정 중에 상호확산에 의해 새로운 상(interphase)이 형성될 수 있다. 이를 모사하기 위해 접착제를 직접 고무에 혼합한 후 고무혼합물의 물성을 조사하였다. 여러 조성의 접착제를 포함한 고무혼합물의 가교특성을 Table 2에 요약하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 접착제 조성에서 탄닌이 많이 포함될수록 스코치 시간은 증가하였으며 경화속도는 다소 감소하는 것으로 보아 탄닌 분자의 크기와 형태 때문에 초기 가교반응을 지연시킴과 동시에 경화속도 역시 다소 지연됨을 알 수 있었다. 이들 고무혼합물의 인장물성은 Table 3에 나타나 있다. Table 3에 나타난 바와 같이 탄닌이 많이 함유된 접착제를 고무에 혼합할수록 고무혼합물의 모듈러

Table 2. Cure Characteristics of Rubber Compound Containing Different Adhesive Compositions

Composition (wt.%)	t <sub>s2</sub> (min.) <sup>1)</sup>	t <sub>c(90)</sub> (min.) <sup>2)</sup>	CRI <sup>3)</sup>
R100	2.5	5.5	33.3
R80T20	2.8	5.5	37.0
R60T40	3.0	6.0	33.3
R40T60	3.0	7.0	25.0
R20T80	3.2	7.0	26.3
T100	3.8	8.0	23.8

<sup>1)</sup>t<sub>s2</sub>; scorch time

<sup>2)</sup>t<sub>c(90)</sub>; 90% cure time

$$\text{CRI(cure rate index)} = \frac{100}{t_{c(90)} - t_{s2}}$$

Table 3. Tensile Properties of Rubber Compound Containing Different Adhesive Compositions

Composition	100% Modulus (MPa)	300% Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)
No adhesive	2.95	8.75	24.45
R100	2.29	8.50	24.09
R80T20	1.89	6.02	22.04
R60T40	1.90	6.15	22.06
R40T60	1.88	5.99	21.68
R20T80	1.80	5.79	21.18
T100	1.04	5.79	21.42

스와 인장강도는 다소 감소하였다. 이는 아마도 탄닌이 많이 함유 될 수록 가교반응을 지연시켜 전체 고무혼합물의 가교도가 감소하기 때문일 것으로 사료된다. 이를 확인하기 위해 여러 접착제 조성을 포함한 고무혼합물의 가교도를 팽윤실험을 통해 측정하였고 그 결과는 Fig. 1에 나타나 있다. Fig. 1의 %레소시놀은 고무에 혼합된 접착제 조성에서 탄닌과 레소시놀 중 레소시놀의 wt.%를 표시한 것인데, %레소시놀이 감소할수록 즉, 접착제 조성에서 탄닌의 wt.%가 증가할수록 고무혼합물의 가교도는 감소하였고, 그 결과 고무혼합물의 인장강도가 감소함을 알 수 있었다. 따라서 접착제에서 레소시놀을 탄닌으로 대체할 때 완전

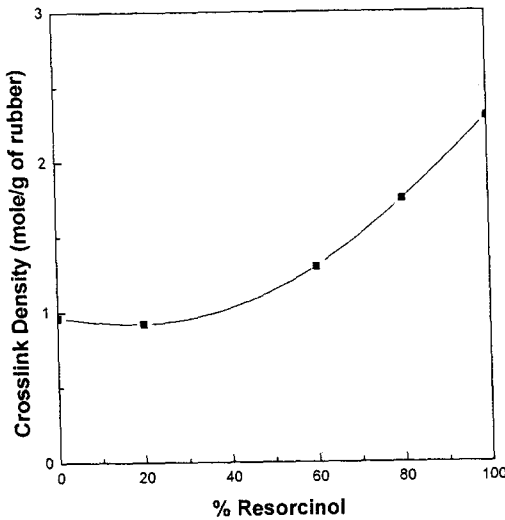


Fig. 1. Crosslink density of rubber compound mixed with different adhesive composition.

한 가교반응이 달성될 수 있도록 공정조건을 확립하지 못한다면 탄닌의 대체 비율이 증가할수록 접착력 역시 감소하리라 사료된다. 또한, 접착제를 고무혼합물에 직접블렌딩하기 전에 미리 반응을 시켜 얻은 겔화된 고체를 분말화하여 블렌딩할 경우 매트릭스 고무와의 계면결합이 불가능하여 고무혼합물의 물성은 크게 감소하리라 예상되기 때문에 앞서의 결과와 비교 분석을 통해 향후 직접블렌딩의 메카니즘이 확립될 것으로 기대된다.

## 2. TCAT 시편의 최적 경화시간 예측

고무는 일반적으로 열전도도가 낮기 때문에 TCAT 시편의 경우 외부와 보강코드가 위치하게 되는 내부의 시간에 따른 경화상태가 다를 수 있다. 따라서, 보강코드가 위치할 내부에 온도계를 삽입하여 시간에 따른 열이력을 조사한 후 최적 경화시간을 예측하였다.

일반적으로 가교속도는 온도에 의존하는데, 기본 Arrhenius 식은 식 (1)과 같다.

$$K = A e^{-\Delta E/RT} \quad (1)$$

$K$ ; reaction rate constant

$A$ ; constant

$\Delta E$ ; activation energy

$R$ ; gas constant

$T$ ; absolute temperature

식 (1)에 나타난 바와 같이 반응속도는 절대온도 뿐만아니라 활성화에너지에도 의존한다. 식 (1)은 식 (2)와 같이 다시 정리될 수 있다.

$$\ln K = \ln A - \Delta E/RT \quad (2)$$

반응속도 상수  $K$ 는 경화시간에 반비례하는데 편의에 의해 50% 경화시간을 채택한다면 식 (3)과 같은 관계가 성립된다.

$$K \propto 1/t_{C(50)} \quad (3)$$

$t_{C(50)}$ ; 50% cure time

식 (2)와 (3)으로부터 식 (4)와 (5)가 유도될 수 있다.

$$\ln (C/t_{C(50)}) = \ln A - \Delta E/RT \quad (4)$$

$$\ln t_{C(50)} = \Delta E/RT + C' \quad (5)$$

$C, C'$ ; constants

식 (5)에 나타난 바와 같이  $\ln t_{C(50)}$ 과 절대온도 역수의 관계에서 기울기를 구하면 활성화에너지를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 145, 155, 165°C의 세가지 온도에서 경화 레오메터를 측정한 후 그로부터 활성화 에너지를 구하기 위한 값을 Table 4에 요약하였다. Table 4에 나타난 data를 기초로 최소자승법을 사용하여 기울기를 계산한 결과 20.5Kcal/mol  $K$ 의 활성화에너지를 얻었다. TCAT 시편 내부의 시간에 따른 온도변화는 Fig. 2에 나타나 있다.

Table 4. Data for Calculating the Activation Energy

Temp.(°C)	t <sub>c(50)</sub> (min.)	Ln t <sub>c(50)</sub> (min.)	1/T(K)
145	36.0	3.58	2.39 E-3
155	20.5	3.02	2.34 E-3
165	11.5	2.44	2.28 E-3

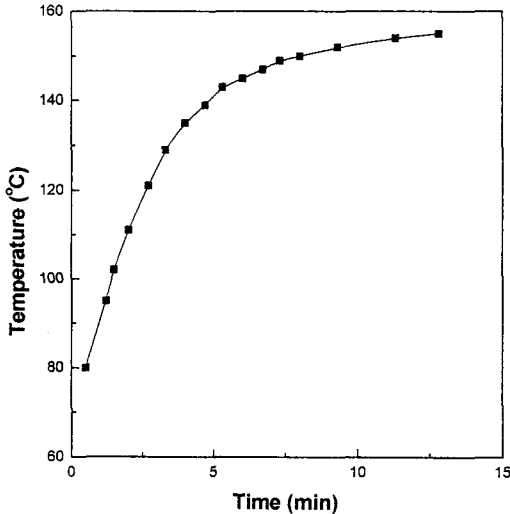


Fig. 2. Temperature profile of the center of TCAT specimen with time.

Fig. 2로 부터 구한 시간에 따른 TCAT 시편 내부와 외부의 경화상태 비교를 위한 data를 Table 5에 요약하였다. Table 5에 나타난 바와 같이 만일 155°C에서 1분 동안 경화시킨 정도를  $h=1$ 이라고 가정한다면 다른 온도에서의  $h$ 값을 식 (6)에 의해 계산할 수 있다.

$$h = \frac{K_T}{K_{T=155^\circ\text{C}}} = \frac{Ae^{-\Delta E/RT}}{Ae^{-\Delta E/RT_{155^\circ\text{C}}}} = \exp\left[-\Delta E/R\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{155^\circ\text{C}}}\right)\right] \quad (6)$$

계산된  $h$ 값은 Table 5에 나타나 있고 Table 5로부터 155°C에서 11.5분 동안 경화가 진행되었을지라도 TCAT 시편 내부의 경우는 6.37분 경화가 진행됨을 알 수 있었다. 따라서 경화가 만일 40분 진행된다면

Table 5. Data for Comparing the Cure State

Time(min.)	Temp.(°C)	T(K)	h	Sum
0.5	80	353	5.8 E-3	-
1.5	105	378	0.04	0.04
2.5	120	393	0.12	0.16
3.5	131	404	0.24	0.40
4.5	139	412	0.39	0.79
5.5	144	417	0.53	1.32
6.5	147	420	0.63	1.95
7.5	150	423	0.75	2.70
8.5	152	425	0.84	3.54
9.5	153	426	0.89	4.43
10.5	154	427	0.94	5.37
11.5	155	428	1.00	6.37

TCAT 시편 내부는 약 34.87분 경화가 진행됨을 알 수 있고 경화 레오메터로부터 35분과 40분 사이의 경화상태는 거의 차이가 없으며 분해도 일어나지 않음을 알 수 있었다. 따라서 현 시스템의 경화시간은 약 40분 정도로 취하는 것이 최적임을 예측할 수 있었다.

### 3. 포름알데히드 농도가 접착력에 미치는 영향

기본 접착제조성에서 레소시놀과 탄닌의 무게 비를 4:6으로 고정한 후(Table 1) 포름알데히드의 양을 변화시키면 포름알데히드의 농도가 증가함에 따라 pull-out force는 증가하였다. 나일론 모노필라멘트를 사용하여 얻어진 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. RTF 수지에서 methylol 농도가 최종 접착력에 영향을 미치는데 그 이유는 접착력이 접착제의 methylol기와 보강섬유의 관능기 사이의 반응 정도에 의존하기 때문이다. Miller와 Robison의<sup>9</sup> 결과에 의하면 나일론과 레이온을 보강섬유로 사용할 때 최적의 접착을 위해서는 레소시놀 1mole당 2~5mole의 포름알데히드가 최적이었다. 본 연구에서는 레소시놀과 탄닌의 표준양은 11g이고, 레소시놀과 탄닌의 무게 비는 4:6이다. 또한 레소시놀의 분자량은 110g/mole이고 포름알데히드는 30g/mole이다. 탄닌은 수평균분자량이 2000~3500(즉, 7~12 flavanoid unit) 정도로 비교적

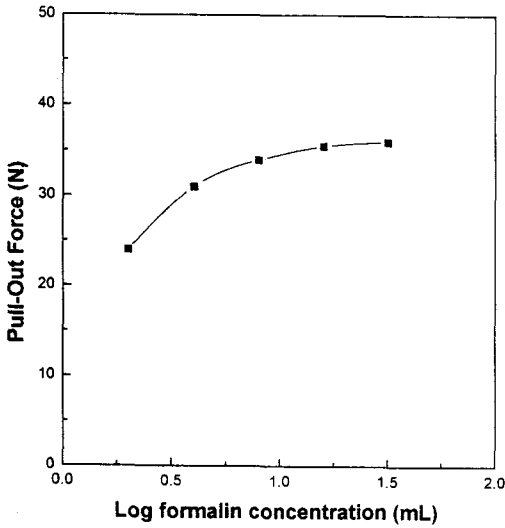


Fig. 3. Change of pull-out force with formalin concentration in the composition of adhesive.

Table 6. Calculated Mole Ratio of Resorcinol to Formaldehyde

Amounts of 37% formalin solution (ml)	Weight of formaldehyde (g)	Mole ratio of formaldehyde/resorcinol
2	0.8	0.67
4	1.6	1.33
8	3.21	2.68
16	6.41	5.34
32	12.82	10.68

넓은 분자량분포도의 procyanidin의 혼합물로서 존재한다.<sup>10</sup> 본 연구에서 합성된 접착제는 레소시놀과 탄닌을 동시에 사용하였지만 이 중 레소시놀을 기준으로 하여 1mole당 포름알데히드의 mole 수는 Table 6과 같이 계산될 수 있다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 레소시놀 1mole당 포름알데히드 mole 수가 증가함에 따라 pull-out force는 증가하다가 대략 5mole 이상에서 최적의 접착력을 나타냈으며, 이는 앞서의 Miller와 Robison의 결과와 유사하였다.

레소시놀은 3개의 반응자리를 가지고 있다. 따라서 완전한 경화반응을 위해서는 레소시놀 1mole당

3mole의 포름알데히드가 필요하게 된다. 탄닌분자 역시 1mole당 다수의 반응자리를 가지고 있어서 완전한 methylol 반응을 달성하기 위해서는 레소시놀만을 사용할 경우보다 더 많은 양의 포름알데히드가 필요한 것은 당연하다고 하겠다. 본 연구에서 사용된 탄닌의 수평균 분자량은 대략 2000이며, 7개의 flavanoid로 연결되어 있다. 한 개의 flavanoid는 6개의 반응자리를 가지고 있기 때문에 탄닌 1mole은 이론적으로 약 42개의 반응자리를 포함하고 있다. 본 연구에서는 6.6g의 탄닌이 사용되었고 그것은 약 0.0033mole에 해당되며, 레소시놀 1mole당 비율로 전환한다면 0.055mole에 해당한다. 따라서 1mole의 레소시놀은 3개의 반응자리와, 0.055mole의 탄닌은 2.31개의 반응자리를 가지게 되어 이론적인 총 반응자리 수는 5.31개가 된다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 pull-out force는 포르말린 농도가 증가함에 따라 증가하다가 Table 6에 계산된 바와 같이 레소시놀 1mole당 5.34mole의 포름알데히드인 포르말린 용액 16mL 이상에서 pull-out force는 최대값을 나타냈고 이론상의 계산치와도 거의 일치하였다. 포름알데히드 농도가 증가함에 따라 methylol 농도는 증가하고 고무와 반응할 반응자리를 더욱 많이 제공하기 때문에 pull-out force가 증가하는 것은 당연하다고 할 수 있다. 그러나 레소시놀, 탄닌과 포름알데히드 사이에 methylol 반응이 완결된 후에는 pull-out force는 더 이상 증가하지 않을 것으로 예상되며 접착제의 겔화가 초래된다면 이는 최종 접착력에 나쁜 결과를 초래하게 될 것이다.

#### 4. 접착제 pick up(DPU)이 접착력에 미치는 영향

보강코드 표면에 접착제 수확량(DPU)은 최종 고무-섬유 접착력에 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 접착력에 미치는 DPU의 영향을 조사하기 위해 보강섬유로 나일론 66 코드와 나일론 610 모노필라멘트를 사용하였으며, Table 1의 기본조성에서 오직 레

소시늘과 탄닌의 무게비를 변화시킴에 따른 DPU를 측정하였고 그 결과는 Table 7에 나타나 있다. 일반적으로 고무와 보강섬유 사이의 접착력은 DPU가 증가함에 따라 증가하지만 코드 내부로 침투된 접착제는 최종 접착력에 크게 기여하지 못하기 때문에 총 DPU 보다는 효과적인 DPU를 고려하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다.

Table 7에 나타난 바와 같이 나일론 66 코드의 경우 DPU는 탄닌이 접착제 조성에서 약 60% 정도 레소시늘을 대체할 때까지는 거의 변화가 없었다. 그러나, 탄닌이 접착제 조성에서 60% 이상 대체되면 접착제 액의 점도가 급격히 증가하기 때문에 DPU는 크게 증가한다. 이 경우 탄닌 농도가 낮은 경우보다 더 많은 반응자리를 제공할 수 있기 때문에 DPU는 접착력에 주된 영향을 미치게 된다. 그 결과는 앞서의 연구 결과에 나타나 있다.<sup>7</sup> 나일론 모노필라멘트의 경우는 코드 내부로의 접착제 침투 효과는 기대할 수 없기 때문에 각 조성에서의 DPU는 Table 7에 나타난 바와 같이 거의 일정하다. 이 경우 접착력에 DPU는 영향을 미치지 못한다. 따라서 접착력에 영향을 미치는 주된 요인은 DPU가 아니라 탄닌의 역할로서 설명될 수 있다. 보강코드로 나일론 모노필라멘트를 사용하여 접착제 조성에서 레소시늘과 탄닌의 비에 따른 접착력의 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 접착제 조성에서 탄닌의 대체 비율이 증가함에 따라 pull-out force는 점진적으로 감소하였다. 그 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 포름알데히드는 탄닌과 반응하여 탄닌의 플라보노이드 분자상의 반응 위치에 methylene 결합을 통해 중합을 야기 시킨다. 그러나 탄닌 분자의 크기나 형태로 인한 입체장애 때문에 추가적인 methylene 결합을 할 수 있는 반응자리가 너무 멀어 효과적인 알데히드와의 축합반응을 달성하기 어려워진다. 그 결과 불완전한 가교결합을 야기하여 접착제의 물성이 감소하며, 탄닌 대체 비율이 증가함에 따라 pull-out force는 감소하게 된다. 그러나 나일론 66 코드를 사용할 경우는 탄닌이 약 60%

Table 7. Dip Pick-up(DPU) Level for Nylon 66 and Nylon 610 Monofilament

Dip composition (weigh % of R/T)	DPU 1 <sup>1)</sup>	DPU 2 <sup>2)</sup>
R100	0.0011	0.0001
R80T20	0.0014	0.0002
R60T40	0.0013	0.0002
R40T60	0.0021	0.002
R20T80	0.0038	0.0002
T100	0.0042	0.0002

<sup>1)</sup>DPU 1 : dip pick-up of nylon 66 cord

<sup>2)</sup>DPU 2 : dip pick-up of nylon 610 monofilament

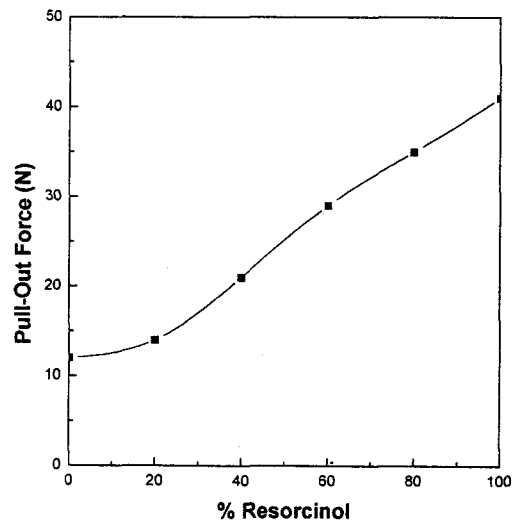


Fig. 4. Change of pull-out force with resorcinol content in the composition of adhesive.

정도 대체되었을 때 매우 높은 접착력을 발휘하였다.<sup>7</sup> 이 경우는 접착제 DPU 결과를 이용하여 설명될 수 있다. 따라서 동일한 조건에서는 접착제 성분 중 탄닌이 증가할수록 접착력이 다소 감소하지만 DPU가 증가한다면 접착력은 크게 상승할 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

본 연구의 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. 접착제 조성에서 탄닌이 많이 포함될수록 고무혼



합물의 경화속도를 지연 시켰으며 불완전한 가교를 초래하였다.

2. TCAT 시편 제조시 고무의 낮은 열전도도로 인해 내부와 외부의 경화시간에 따른 경화상태가 다르므로 최적 경화시간은 고무 매트릭스의 90% 경화시간보다 연장된 약 40분의 경화시간이 최적임을 알 수 있었다.

3. 접착제 조성에서 포름알데히드의 농도는 접착력에 영향을 미쳤으며, 레소시놀 1mole당 대략 5~6mole의 포름알데히드로 접착제가 합성되었을 때 최적의 접착력을 나타내었다. 포름알데히드의 농도가 증가함에 따라 methylol 농도가 증가하고 고무와 반응할 수 있는 더 많은 반응자리를 제공하기 때문에 pull-out force는 증가하였다.

4. 접착제의 DPU는 최종 접착력에 영향을 미치지만 나일론 모노펄라멘트일 경우 DPU는 거의 일정하기 때문에 접착제 조성에 따른 접착력의 차이는 탄닌의 특성으로 해석될 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 '98특정기초연구 과제(과제번호 : 98-0502-09-01-3) 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. R. H. Moul, "Handbook of Adhesive", ed. by I. Skeist, pp. 661-688, Van Nostrand Reinhold, NY, 1977.
2. A. Pizzi and H. O. Scharfetter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1745 (1978).
3. A. Pizzi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2999 (1979).
4. G. R. Hamed, K. H. Chung, and R. W. Hemingway, ACS Symp. Ser., No. 385, 242 (1989).
5. N. E. Beikleham and A. Pizzi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1547 (1994).
6. K. H. Chung, *J. Korean Inst. of Rubber Ind.*, **28** (4), 274 (1993).
7. K. H. Chung, *Polymer(Korea)*, **20**(2), 271 (1996).
8. G. S. Fielding-Russel, D. I. Livingston, and D. W. Nicholson, *Rubber Chem. Tech.*, **53**, 950 (1980).
9. A. L. Miller and S. B. Robison, *Rubber World*, **137**, 397 (1957).
10. R. W. Hemingway and R. E. Kreibich, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym.*, **40**, 79 (1984).