

Amine계 첨가제에 의한 신발 겔창용 고무부품의 접착특성 연구

전준하 · 엄기용 · 박상민[†]

한국신발피혁연구원

(2016년 2월 10일 접수, 2016년 3월 4일 수정, 2016년 3월 9일 채택)

A Study on Adhesion Properties of Rubber Parts for Shoe Outsole by Amine-based Additive

Jun-Ha Jeon, Gi-Yong Um, and Sang-Min Park[†]

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

(Received February 10, 2016; Revised March 4, 2016; Accepted March 9, 2016)

요약: 본 연구에서는 신발에 사용되는 부품 중 겔창용 고무 접착에 있어서 buffing, 프라이머 처리와 같은 전처리 공정을 생략하기 위하여, propanamine과 1,6-Hexanediamine와 같은 아민류의 첨가제가 적용된 고무 성형물에 대한 접착특성과 기계적 특성을 고찰하였다. Propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가되지 않은 고무 시편과 propanamine이 첨가된 고무 시편은 접착성이 발현되지 않았지만 1,6-Hexanediamine이 첨가된 고무 시편의 경우 접착성 효과가 개선되었다. 또한 propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가된 경우 접촉각이 감소하였으며, 1,6-Hexanediamine이 첨가된 고무 시편이 propanamine이 첨가된 시편에 비해 작은 접촉각을 나타내었다. 고무 표면의 -NH₂에 대한 피크는 1450~1550 cm⁻¹의 그룹에서 FT-IR 분석 결과로 확인하였다. propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가된 경우 기계적 특성 저하와 마모 특성이 감소하였다.

Abstract: In this study, to replace a complicated process such as in the rubber component used in the adhesive of the shoe buffing, pretreatment with primers, we studied mechanical properties and adhesive properties with rubber compound added propanamine and 1,6-Hexanediamine. The adhesive properties rubber specimen added propanamine did not occurrence, but The adhesive properties rubber specimen added 1,6-Hexanediamine was occurrence. Also, the contact angle was decreased compared to not added NBR. And rubber compound added 6-Hexanediamine was smaller than the contact angle was evaluated in comparison to the added propanamine. NH₂ group on the rubber surface were confirmed with a peak at 1450~1550 cm⁻¹ in FT-IR spectrum. Rubber compound added propanamine and 1,6-Hexanediamine was reduced mechanical properties and decreased NBS resistance.

Keywords: adhesion, NH₂, NBR, Urea group

1. 서 론

신발 산업에서의 적용되는 가황 고무의 접착제는 적용 분야에 따라 고무계 용제형, 폴리우레탄계, 에폭시 수지계, 변성 실리콘계 등과 같이 여러 종류의 접착제가 적용되는데 용제형 접착제의 경우 유기용제에 고분자량 말단(-OH) 폴리우레탄 성분을 용해한 상태 즉 용액상의 접착제를 의미하며, 작업성이 우수하고 빠른 휘발속도에 따른 공정 시간 단축, 강한 접착 성능을 나타내는데 반면 그에 따른 환경문제로 인해 유

기 용제가 함유되지 않은 수성 접착제 사용량이 증가하는 추세이다[1].

수성 접착제 중 폴리우레탄 접착제는 폴리우레탄의 접착특성과 유연성, 경화속도 조절에 대한 쉬운 장점으로 시장 수요가 증대되어 왔다[2-5]. 폴리우레탄(PU)은 화학적으로 활성 수소기(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이트기(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 일정량 이상 함유하고, 1000 mol/L 이상의 분자가 결합된 고분자 화합물이다[6,7]. 이러한 폴리우레탄 접착제는 우레탄결합기(-NH-COO-)를 함유한 고분자로서 -COO-, -OH, -NCO 등의 구조를 지님으로써 반응형

[†]Corresponding author: Sang-Min Park (sminpark@kiflt.re.kr)

접착제로서 넓게 적용되고 있다. 특히 -NCO분자 구조는 활성이 크기 때문에 모든 물질에 함유 또는 흡착되어 있는 -OH와 반응하여 우수한 접착력을 발휘한다. PU계 접착제는 폴리우레탄 고분자 뿐만 아니라 이소시아네이트(isocyanate, -NCO) 화합물과 폴리올을 직접 사용이 가능하며 이소시아네이트 반응의 유도 가능한 화합물을 피착제 사이에서 고분자화 할 수 있는 것도 포함한다. 특히 활성수소를 가지고 있는 피착제와 이소시아네이트가 반응함으로써 화학 결합을 통한 강한 접착이 발휘된다.

고무는 화학적 가교결합을 통하여 신발 걸창용 소재로 적용되고 있지만 고무가 지니는 낮은 표면 에너지 특성과 가공 공정 중 사용되는 화학약품과 이형제, 저분자량 폴리머 등으로 인한 migration 현상으로 낮은 접착력과 많은 전처리 공정을 거치게 된다[8]. 접착력 향상을 위하여 약품이나 이형제를 제거하기 위해 cleaning 처리와 buffing과 같은 고무 표면의 물리적 전처리, 극성 성질을 부여하기 위한 프라이머 처리를 통한 접착력을 향상 시킨다. 하지만 buffing 공정의 경우 고무 분진가루가 생성됨에 따라 환경오염과 더불어 작업환경의 오염과 더불어 수작업을 통한 가격 상승의 원인이 된다.

또한 극성을 부여하기 위해 도입되는 프라이머 전처리의 경우 도포하고자 하는 재질에 따른 젖음성, 상용성 등의 중요한 특성을 요구하는데, 요구되는 정도에 따라 접착강도에 지대한 영향을 미치게 되며 도포 및 건조에 따른 시간 증가 및 수작업으로 인한 생산성 저하에 영향을 미치게 된다.

따라서 본 연구에서는 신발에 사용되는 고무 제품에 cleaning 및 buffing, 프라이머 전처리를 생략하며 난접착 소재로써 고무 표면에 극성기 도입을 통한 물리적, 화학적 결합을 증대시킴으로써 접착 성능 향상을 위한 방법으로써 PU계 접착제의 isocyanate와 반응성이 우수한 amine을 도입하여 전처리가 생략된 신발 걸창용 소재로써 활용할 수 있는 방안을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 Main polymer로 사용된 NBR은 LG화학사의 Acrylonitrile 함량이 41%인 상 KNB 40H를 사용하였고 첨가제로는 산화아연(ZnO), 스테아린산($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH})$)을 사용하였다. 가교제는 고무용 황(S)을 사용하였고, 가황촉진제는 thiazole계인 2-mercapto benzothiazole (MBT), 2,2'-dithio-bisbenzothiazole (MBTS)와 thiuram계인 tetramethyl thiuram monosulfide (TMTM)를 사용하였다. 접착개선을 위해 적용된 Amine계 첨

가제는 propanamine ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$)과 6-Hexanediamine ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$)를 사용하였다. 시편의 접착력을 평가를 위한 피착제는 (주)학산에서 제공되어진 EVA foam을 사용하였으며, 접착제로는 (주)동성에서 생산되는 피착제용 프라이머(P-5-2)와 HENKEL사에서 생산되는 수성 접착제 W-01에 수성 경화제 ARF-40을 5 wt% 첨가하여 사용하였다.

2.2. 기기

NBR 40H와 첨가제 배합은 밀폐식 혼합기(Moriyama)를 사용하였고, 가교촉진제와 접착개선을 위한 amine계 첨가제는 two-roll mill ((주)대중정밀)을 사용하였다. 배합물의 가황 특성은 oscillating disk rheometer (ODR)를 사용하여 측정하였고, 기계적 특성과 접착특성은 만능시험기(universal testing machine, Instron, UTM 3345)를 사용하였다. 마모특성은 NBS 마모시험기(Daesung Tester, NBS abrasion)를 사용하였으며, 고분자의 구조 분석은 FT-IR Spectrophotometer (FT-IR-6200, JASCO)를 사용하였다. 시험 조건은 적외선 범위 $4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$, ATR 방식을 적용하였다. 접촉각 평가는 CONTACT ANGLE (PHOENIX-300, SEO)을 사용하여 20~30회 반복 평가하여 산출하였다.

2.3. 배합

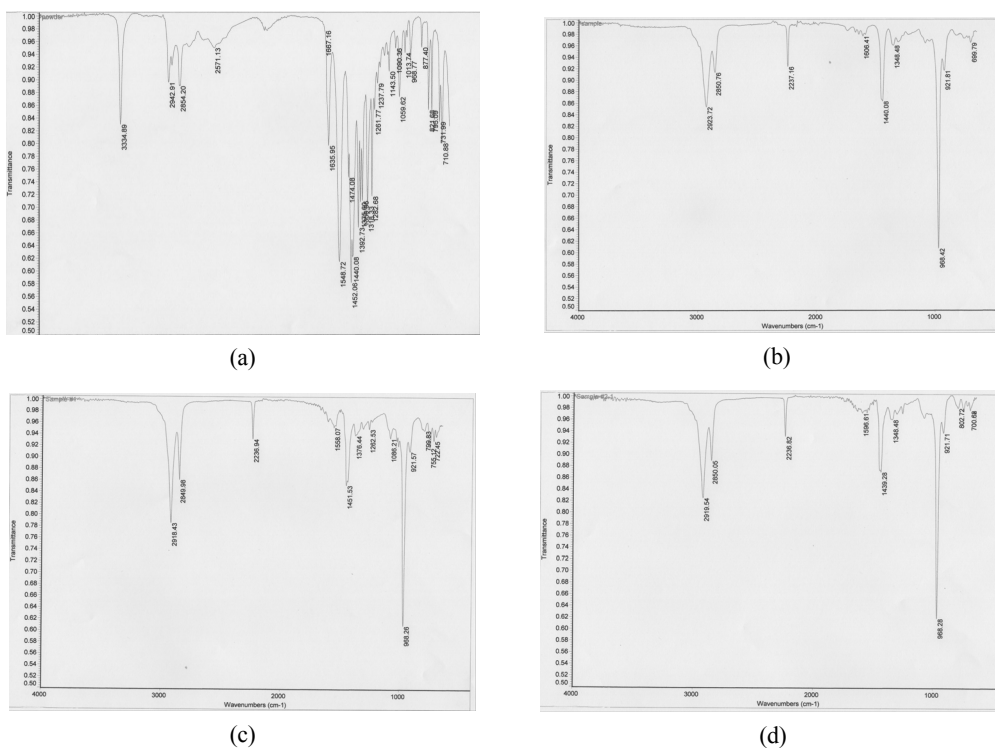
1차 배합은 Table 1에 나타난 배합비에 따라 밀폐식 혼합기를 사용하여 제조하였으며, 제조 조건으로 회전 속도는 40 rpm, 온도는 100°C 로 설정 후 고무를 투입하여 전단력에 의해 고무 소편을 한 후 첨가제를 넣고 약 8 min간 혼련하였으며 컴파운드의 온도는 130°C 정도로 유지하였다. 2차 배합은 two-roll mill에서 황과 가교 촉진제를 투입하여 분산시켰으며 propanamine과 1,6-Hexanediamine를 각각 투입하여 분산시켰다. 2차 배합이 마무리된 컴파운드는 ODR 측정 후 155°C , t_{90} 을 평가 후 가압 고온 프레스에서 가교시켰다.

2.4. 접착 특성

성형된 시편의 접착력을 평가하기 위하여 고무 시편과 피착제인 EVA foam을 접착하였다. 고무 시편과 EVA foam 시편 규격은 $20\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 로 하였으며 고무 접착면은 일반적으로 적용되는 전처리 공정 없이 수 세척만 하여 60°C , 5 min 건조하였다. EVA foam은 수 세척 후 60°C 오븐에서 5 min 건조, 수성 프라이머(P-5-2) 도포 후 60°C 오븐에서 5 min 건조 후 UV를 조사하였다. 건조된 고무 시편과 EVA foam 시편에 ARF 40이 5 wt% 첨가된 수성 접착제 W-01을 도포하여 60°C , 5 min 건조한 후 피착제를 서로 붙이고 roller를 사용하여 약 3~4 kgf의 하중을 가하여 양면을 2

Table 1. Formulation of Rubber Compound

		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
1 st step	NBR 40H				100			
	ZnO				5			
	St/A				1			
2 nd step	propanamine	-	1	3	5	10	-	-
	6-Hexanediamine	-	-	-	-	-	1	3
	MBT				0.5			
	MBTS				1.5			
	TMTM				0.2			
	Sulfur				1.5			

**Figure 1.** FT-IR spectra of NBR; (a) ref; amine peak (1,6-Hexanediamine) (b) unfilled NBR, (c) NBR with 1,6-Hexanediamine, (d) NBR with propanamine.

회 압착하여 접착하였다. 접착 후 실온에서 30 min, 24 h 방치 후 만능시험기(universal testing machine, Instron, UTM 3345)를 사용하여 인장속도 200 mm/min 로 180° 접착 특성을 평가하였다.

2.5. 기계적 특성

가황물의 기계적 특성은 ASTM D412 기준에 따라 5개 시험편에 대하여 500 mm/min 속도로 하여 만능 시험기(universal testing machine, Instron, UTM 3345)를

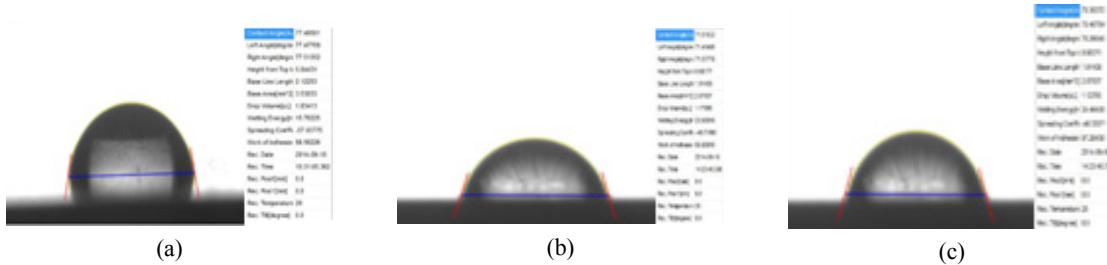
사용하여 측정 후 평균값을 취하였다.

2.6. 마모 특성

가황물의 마모 특성은 KS M 6625 기준에 의해 NBS 마모시험기(Daesung Tester, NBS abrasion)로 측정 하였다. 시편은 가로 25 mm, 세로 25 mm, 두께 3 mm인 정사각형으로 절단하여 측정하였으며 식 (1)을 적용하여 계산하였다.

Table 2. Adhesion Properties of NBR Compound

		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
		ref.	Propanamine			1,6-Hexanediamine		
Adhesion strength (MPa)	30 min	0	0	0	0	0	0.8	0.8
	24 hrs	0	0	0	0	0	1.1	1.1

**Figure 2.** Contact angle of rubber surface with amine; (a) unfilled NBR; 77°, (b) NBR with propanamine (1 phr); 71°, (c) NBR with 1,6-Hexanediamine (1 phr); 70°.

$$NBS \text{ abrasion resistance } (\%) = \frac{R1}{R2} \times 100 \quad (1)$$

R1 : 측정 시험편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전 수

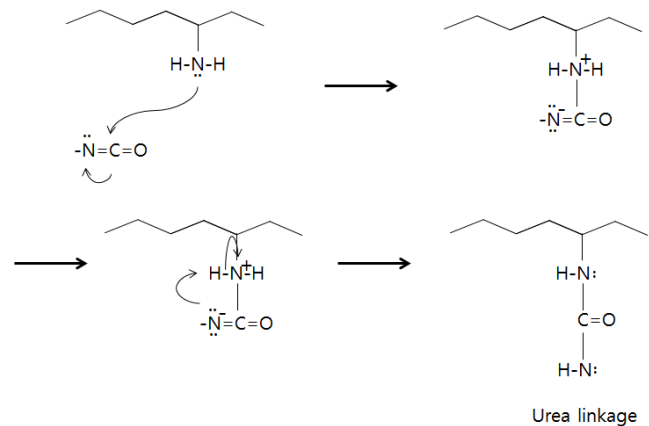
R2 : 기준 시험편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전 수

3. 결과 및 토의

3.1. Amine-NBR 배합물의 접착특성

Propanamine과 1,6-Hexanediamine 첨가제 적용 시의 고무 표면의 아민(-NH₂) 존재 유·무를 확인하기 위하여 FT-IR을 사용하여 분석하였다. Figure 1(c)와 Figure 1(d)는 propanamine과 1,6-Hexanediamine의 피크를 나타낸 것으로, 1550 cm⁻¹에서 -NH₂ 피크를 확인하였다. Figure 1(b)에 나타난 아민계 첨가제가 적용되지 않은 NBR 고무 시편은 아민 피크가 확인되지 않은 반면 Propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가된 Figure 1(c), Figure (d) 고무 시편에서는 1550 cm⁻¹ 피크가 확인됨에 따라 고무와 아민계 첨가제의 결합을 확인할 수 있었다.

Propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가된 고무 시편의 극성도를 평가하기 위하여 접촉각을 평가하여 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가되지 않은 고무 시편은 접촉각이 높은 수치를 보인 반면 propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가된 고무 시편은 낮은 접촉각 수치를 나타내었다. 이는 고무 표면에 amine계 첨가제 존재로 인해 극성도 향상을 의미하며 소량(1 phr)

**Figure 3.** Mechanism of amine attacks isocyanate.

적용에 따라 접촉각은 7~8% 감소한 것으로 나타났으며, 이를 통하여 아민(-NH₂)계 첨가제 도입의 경우 고무 표면에 극성 성질이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 극성의 수성접착제의 고무표면에서의 wetting 특성 증가를 의미한다.

Propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가된 고무 시편의 접착 후 30 min, 24 h 경화 후 평가 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 수성 접착제를 적용한 경우, 아민계 첨가제가 적용되지 않은 고무 시편과 propanamine이 첨가된 고무 시편은 접착특성이 나타나지 않았다. 하지만 1,6-Hexanediamine이 첨가된 고무 시편의 경우 소량 적용(1 phr)에도 접착력이 발생하는 결과를 보였지만 함량 증가에 따른 접착 특성 향상은 나타나지 않았다. 이는 Figure 3에 나타낸 바와 같이 이소시아네이트(-NCO)와 아민(-NH₂)과의 높은 반응성과 1,6-Hexanediamine의 분자 사슬 영향으로 판단

Table 3. Adhesion Properties of -NCO Contents

		A-7					
		5 wt%	6 wt%	7 wt%	8 wt%	9 wt%	10%
Adhesion strength (MPa)	30 min	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9
	24 hrs	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.3

Table 4. Mechanical Properties and NBS Abrasion of NBR Compound

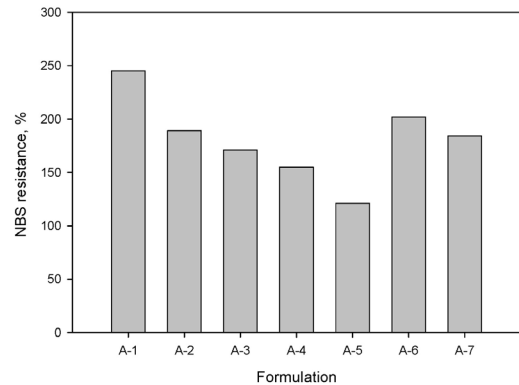
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
Hardness (Shore A)	50	50	50	50	50	52	52
Tensile (MPa)	3.8	3.3	3.0	2.8	2.7	3.4	3.3
Elongation (%)	440	450	470	510	550	480	520
Tear (N/mm)	23.5	20.3	18.1	17.1	16.1	22.9	21.1

된다. Propanamine에 비해 긴 사슬구조를 지니고 있는 6-Hexanediamine이 고무와 entanglement와 같은 물리적 결합을 이루며, 사슬 말단에 존재하는 아민(-NH₂)이 -NCO 구조를 가진 수성 경화제와 반응을 일으킴으로써 부가중합반응(addition polymerization reaction)에 의한 urea 결합을 형성함으로써 접착 특성이 발현된 것으로 생각된다. 하지만 6-Hexanediamine 함량 증가에도 접착 특성 증가를 보이지 않았는데, 이는 -NH₂와 결합할 수 있는 -NCO(수성 경화제) 적용 함량의 제한으로 판단된다. 이와 같은 -NH₂와 -NCO의 접착특성을 확인하기 위하여 -NCO(수성 경화제) 함량 증가에 따른 특성을 Table 3에 나타내었다. -NCO (수성 경화제) 함량 증가(5 wt%-10 wt%)에 따라 접착특성이 소폭 증가하였다. 이러한 결과는 amine (-NH₂)과 -NCO이 반응하여 urea 그룹을 형성하였기 때문이다.

Propanamine이 첨가된 고무 시편은 함량 증가에도 접착 특성이 나타나지 않는 결과를 보였는데, 이는 Propanamine의 짧은 분자 사슬로 인해 1,6-Hexanediamine과 같이 NBR 고무와 물리적 결합을 이루지 못하고 migration 됨으로써 고무와 접착제 간의 접착 특성이 나타나지 않은 것으로 판단되며, 6-Hexanediamine에 비해 친수성을 지니는 -NH₂의 함량의 차이로 인한 피착재와의 wetting성 감소에 따른 결과로 보여진다.

3.2. Amine-NBR 배합물의 기계적 특성 및 마모 특성

Propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가된 NBR 고무 시편의 기계적 특성을 평가하기 위하여 인장강도와 인열강도, 신장률을 평가하여 Table 4에 나타내었다. Propanamine과 1,6-Hexanediamine 첨가제 함량에 따라 경도 변화는 나타나지 않았지만 Propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가되지 않은 NBR 고무 시편의 인장강도는 3.8 MPa이 측정된 반면 propanamine이 1

**Figure 4.** NBS resistance of NBR-amine type.

phr 적용된 NBR 고무 시편은 3.3 Mpa로 약 20% 감소하였고 함량 증가에 따라 감소 폭 또한 증가하는 경향을 보였다. 인열강도는 propanamine이 1 phr 적용된 경우 약 14% 감소하였다. 1,6-Hexanediamine이 첨가된 NBR 고무 시편 또한 함량 증가에 따라 인장강도가 감소하였으며 1 phr 적용된 경우 첨가되지 않은 NBR에 비해 약 11% 감소하는 결과를 보였다. 인열강도 또한 약 3% 감소하였다. 이에 따라 Propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가된 경우 기계적 특성이 저하된 결과를 보이며 propanamine 보다 1,6-Hexanediamine이 첨가된 경우 물성 저하 폭이 줄어드는 결과를 보였다. 이와 같은 기계적 특성 저하는 저분자량의 -NH₂와 NBR 고무 사이에 화학결합을 이루지 못함으로 기계적 특성이 저하된 것으로 판단되며, 1,6-Hexanediamine이 propanamine에 비해 물성저하가 적은 이유는 propanamine에 비해 6-Hexanediamine이 상대적으로 큰 분자량을 지니며, 긴 고분자 사슬의 의한 영향으로 사슬 얽힘에 의한 물리적 결합에 기인하는 것으로 판단된다[9].

마모 특성에 대한 결과는 Figure 4에 나타내었다.

propanamine과 1,6-Hexanediamine이 첨가되지 않은 NBR의 경우 약 240% 마모 특성을 보인 반면 propanamine이 도입된 NBR의 경우 200 이하의 마모 특성 결과를 얻을 수 있었으며 1,6-Hexanediamine이 도입된 NBR은 propanamine에 비해 높은 마모 특성을 보이지만 첨가되지 않은 NBR에 비해 낮은 마모 특성을 보였다.

4. 결 론

본 연구는 amine 첨가제인 propanamine과 diamine 첨가제인 1,6-Hexanediamine 적용에 따라 고무와의 접착특성과, 기계적 특성, 마모특성을 고찰하였으며 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 수성접착제를 적용한 NBR의 접착강도는 diamine 구조인 1,6-Hexanediamine이 첨가된 경우 접착특성이 발현되지만 propanamine의 경우 주목할 만한 접착특성이 발현되지 않았다.

2. 6-Hexanediamine 함량 증가에도 접착 특성 증가가 보이지 않았으며, 이를 미루어 볼 때 $-NH_2$ 와 결합을 이루는 수성 접착제에 첨가된 $-NCO$ (ARF 40) 함량의 결과, 즉 $-NH_2$ 와 $-NCO$ 간 결합에 의한 urea 그룹 형성에 의한 결과를 알 수 있었다.

3. 6-Hexanediamine FT-IR 측정에 따라 1550 cm^{-1} 에서 $-NH_2$ 피크를 확인할 수 있었으며, 6-Hexanediamine이 첨가된 고무 표면에서의 $-NH_2$ 피크가 발견된 반면 unfilled NBR에서는 발견되지 않음에 따라 $-NH_2$ 가 접착에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4. 접착각 평가 결과 Amine계 첨가제가 적용된 NBR이 미첨가 NBR에 비해 작은 접착각을 보였으며 propanamine에 비해 6-Hexanediamine이 1° 작은 접착각

을 나타내었다.

5. Propanamine과 6-Hexanediamin 첨가에 따라 미첨가 NBR에 비해 낮은 인장강도와 인열강도 특성을 나타내었으며, 함량 증가에 따라 감소폭이 크게 발생하였다. 또한, 마모 특성도 감소하는 결과를 나타내었다.

감 사

본 연구는 2015년 산업핵심기술개발사업 지원으로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

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. Vertel, "Polyurethane", **2**, Hanse Pub., New York (1994).
7. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Haser, Cincinnati (1994).
8. R. J. Clark, *ANTEC*, **95**, 3306 (1995).
9. K. Z. Nedden, K. M. Dierich, and G. Huhn, *ACS Rubber Division*, **35**, 17 (1989).