

MgCl₂에 의한 고무의 접착특성 및 기계적 강도 변화

김성혜 · 전준하 · 엄기용[†]

한국신발피혁연구원 혁신소재연구단 산업재료연구실
(2017년 2월 13일 접수, 2017년 3월 3일 수정, 2017년 3월 10일 채택)

A Study on Adhesion of Mechanical Properties of Rubber by MgCl₂

Seong-Hye Kim · Jun-Ha Jeon, and Gi-Yong Um[†]

Korea Institute of Footwear and Leather Technology
(KIFLT), 152 Danggamse-ro, Busanjin-gu, Busan 47154, Korea

(Received February 13, 2017; Revised March 3, 2017; Accepted March 10, 2017)

요약: 본 연구는 신발의 겔창용 고무 접착공정에서 버핑, 고무 프라이머 처리 등 전처리 공정을 생략하여 공정의 간소화로 생산효율을 높이기 위하여 MgCl₂가 포함된 고무 성형물에 대한 접착특성과 기계적 특성을 고찰하였다. MgCl₂함량 별로 평가한 결과, MgCl₂가 포함된 고무 성형물의 경우 수성 접착제에 대해 우수한 접착효과를 보였다. 이는 MgCl₂가 물에 녹는 염 인 것을 감안했을 때 일어나는 현상이라 판단했고, 접촉각과 표면분석 측정으로 결과를 확인하였다. 또한, MgCl₂가 포함된 고무 성형물의 경우 가교효율이 증가되어 마모 특성이 증가하는 현상을 볼 수 있었다.

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 and mechanical properties with rubber compound added MgCl₂. We determined adhesion properties of MgCl₂ content. Especially, the rubber containing MgCl₂ exhibited good adhesion properties to water-based adhesion. Since MgCl₂ is a water-soluble salt, it was judged that this phenomenon occurred. The results are confirmed by contact angle and surface morphology measurement. In addition, in the case of rubber compound added MgCl₂, the crosslinking efficiency was increased and the NBS resistance was increased.

Keywords: MgCl₂, water-soluble adhesion, rubber composite, out-sole

1. 서 론

신발의 아웃솔에 적용되는 접착제는 적용 분야 및 환경에 따라 고무계 용제형, 폴리우레탄계, 에폭시 수지계, 변성 실리콘계 등과 같은 여러 종류의 접착제가 이용된다. 용제형 접착제의 경우 유기용제에 폴리우레탄 성분을 용해한 것으로 유기용매가 주를 이루고 있는 접착제를 의미한다. 휘발속도에 따른 공정시간을 단축시킬 수 있고, 품질관리의 편리 등 공정의 적용이 용이해 많은 신발업체에서 사용하고 있다. 하지만, 유기용제를 용매로 사용하여 도포 공정에서 작업자들의 인체유해성으로 작업 기피 현상과 도심에서의 환경적 규제로 인해 용제가 함유되지 않은 수성접착제의 사용이 요구되고 있다.[1]

수성접착제 중 폴리우레탄 접착제는 폴리우레탄의

유연성, 경화속도 조절이 쉬운 장점이 있어 시장의 수요가 증가되어 왔다.[2-5] 폴리우레탄은(PU)은 활성수소기(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이트기(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 함유하고, 1000mol/L 이상의 분자가 결합된 고분자 화합물이다.[6-7] 폴리우레탄 접착제는 우레탄결합기(-NH-COO-)를 가지고 있는 고분자로써 -COO-, -OH, -NCO 등의 구조를 지니므로써 반응형 접착제로 넓게 응용되고 있다.

신발의 아웃솔 소재는 고무가 지니는 낮은 표면 에너지 특성과 가공 공정 중 사용되는 화학약품 및 이형제, 고무에 첨가된 저분자량의 폴리머 및 오일 등의 migration 현상으로 접착력이 매우 떨어지게 된다. 이에 접착력 향상을 위해 고무 표면의 약품이나 이형제를 제거하기 위한 Cleaning 처리, 고무 표면을 갈아 요철을 주어 접착제와 물리적 결합을 증가시키는 Buffing, 이후 고무 표면의 극성 성질을 부여하기 위한 Primer

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

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 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 Buffing, Primer 전처리를 생략하여 신발공정의 생산성을 높일 목적으로 고무의 접착성을 개선시키기 위해 수성접착제에 염인 $MgCl_2$ 가 녹아서 피착재 표면의 공극을 생성시킴으로 표면적을 넓게 하고 수성접착제가 침투하여 접착력을 향상시킬 수 있는 물리적 접착이론을 적용하여 신발 공정의 복잡한 전처리 공정이 생략된 신발 걸창용 소재로써 활용할 수 있는 방안을 조사하였다.

Table 1. Formulation of Rubber Compound

	A-1	A-2	A-3	A-4
1st step	NBR-BR		100	
	ZnO		5	
	St/A		1	
	Silica(Z155)		20	
	Si69		2	
	PEG4000		1	
	$MgCl_2$	-	1	3
2st step	MBT		0.5	
	MBTS		1.5	
	TMTM		0.2	
	Sulfur		1.5	

Table 2. Adhesion Properties by $MgCl_2$ Content

		A-1	A-2	A-3	A-4	
		REF	1phr	3phr	5phr	
		MgCl ₂				
Adhesion strength (kgf/cm)	Water-based adhesion	30 min	0.1	0.6	0.8	0.8
		24 hr	0.2	1.8	1.9	2.0
	Solvent-based adhesion	30 min	0.5	0.7	0.9	1.0
		24 hr	0.8	1.1	1.2	1.3

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 Main polymer 로 사용된 NBR은 LG화학의 KNB40H 및금호석유화학의 BR인 NdBR60을 사용하였고, 첨가제로는 한일화학공업에서 판매되는 산화아연(ZnO) KS-1호, 스테아린산($CH_3(CH_2)_{16}COOH$), PEG4000(polyethylenegly-col Mw: 4000)을 사용하였다. 충전제로는 Solvay사에서 판매되는 Zeosil155 (비표면적:240~340m²/g)을 실리카를 사용하였고, 실란커플링제로는 Degussa사의 Si69 (Bis [y(trithoxysily)propyl]tetrasulfide)를 사용하였다. 가교제는 고무용 황(S)을 사용하였고, 가황촉진제는 thiazole계인 2-mercap-tobenzothiazole(MBT), 2,2'-dithio-bisbenzothiazole (MBTS)와 thiram 계인 tetramethyl thiuram monosulfide (TMTM)를 사용하였다. 접착개선을 위해 적용된 $MgCl_2$ (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 HENKEL 사에서 생산 되는 수성접착제 W50에 수성경화제 ARF40을 5wt% 첨가하여 사용하였다.

2.2. 기기

NBR40H와 NdBR60, 첨가제, $MgCl_2$ 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 4000~650cm⁻¹, ATR 방식을 적용하였다. 고무시편의 표면 및 성분분석은 Scanning Electron Microscope(VAGA3 LM,

TESCAN) 및 Oxford 사의 EDS(Energy Dispersive Spectrometry)를 사용하여 분석하였다.

2.3. 배합

1차 배합은 Table1. 에 나타난 배합비에 따라 밀폐식 혼합기를 사용하여 제조하였으며, 제조조건으로는 회전속도는 40rpm, 온도는 80°C로 설정 후 고무를 투입하여 전단력에 의해 고무 소련을 한 후 첨가제를 넣고 약 10min 혼련 하였으며, 컴파운드 온도는 120°C 정도로 유지하였다. 2차 배합의 two-roll-mill에서 황과 가교 촉진제를 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. 접착특성

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

2.5. 기계적특성

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

2.6. 마모특성

가황물의 마모 특성은 KSM6625에 따라 NBS 마모 시험기(Deasung Tester, NBS abrasion)로 측정하였다. 시편은 25mm x 25mm x 3mm 으로 절단하여 측정하였으며 식 (1)을 적용하여 계산하였다. 여기서 R1은 시험편이 2.54mm 마모되는데 필요한 회전수이고 R2는 마모용 기준 시험편(RMA)이 2.54mm 마모되는데 필요한 회전수이다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1. MgCl₂가 포함된 고무 배합물의 접착특성

MgCl₂가 미첨가 된 고무 및 첨가된 고무 시편의 접착 후 30분 후에 평가한 초기 접착특성과 24시간 후 수성접착제의 완전한 경화 후 상태접착 특성을 Table2. 에 나타내었다. Table2. 에 나타난 바와 같이 수성접착제를 적용한 경우 MgCl₂가 첨가된 고무 시편은 24시간 후 접착력이 2.0kgf/cm 으로 첨가되지 않은 고무가 0.2kgf/cm 인 것에 비해 약 10배의 우수한 상태 접착특성을 나타내었다.

수성 접착제의 경우 용제형 접착제에 비해 초기 접착력은 저하되지만 상태접착력은 30%이상 상승되는 것을 볼 수 있었다. 이것은 MgCl₂가 물에 녹는 염 이라는 것을 감안했을 때, 유기용매로 이루어진 용제형 접착제 보다 물로 이루어진 수성형 접착제에서 고무에 표면에 포함된 MgCl₂가 수성형 접착제에 포함된 물에 녹으면서 MgCl₂가 녹은 자리의 공간만큼 접착제와 닿는 표면적이 넓어지므로 접착 특성이 발현되는 것으로 판단하였다.[8]

MgCl₂가 포함된 고무 시편의 극성도를 평가하기 위하여 접촉각을 측정하여 Figure1. 에 나타내었다. Figure1(a) 에서 보는 바와 같이 MgCl₂가 첨가되지 않은 고무 시편은 87°로 높은 접촉각 수치를 보인 반면 MgCl₂가 증가할수록 접촉각 수치가 72°(1phr), 65°(3phr),

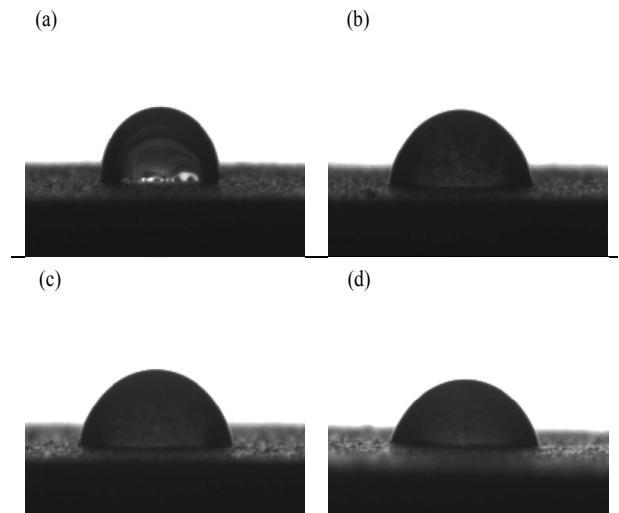


Figure 1. Contact angle of rubber surface by MgCl₂ content; (a) unfilled NBR-BR;87° (b) NBR-BR with MgCl₂(1phr);72° (c) NBR-BR with MgCl₂(3phr);65° (d) NBR-BR with MgCl₂(5phr); 58°

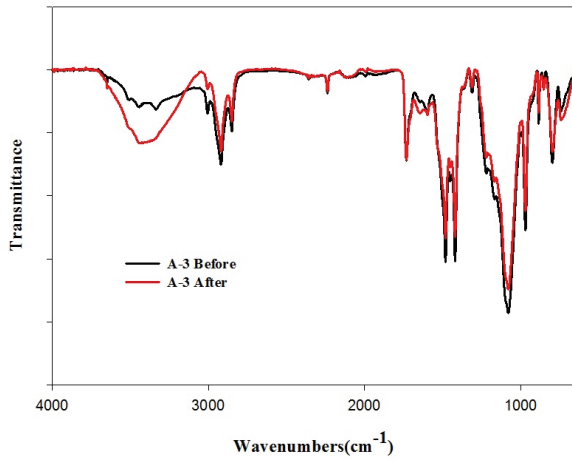


Figure 2. FT-IR spectra of MgCl₂(5phr)added rubber vulcanizate by reaction with water.

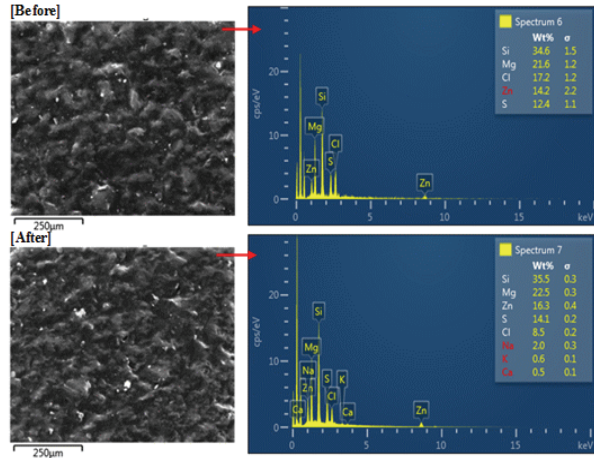


Figure 3. FE-SEM image and EDS spectra of MgCl₂(5phr) added rubber vulcanizate by reaction with water.

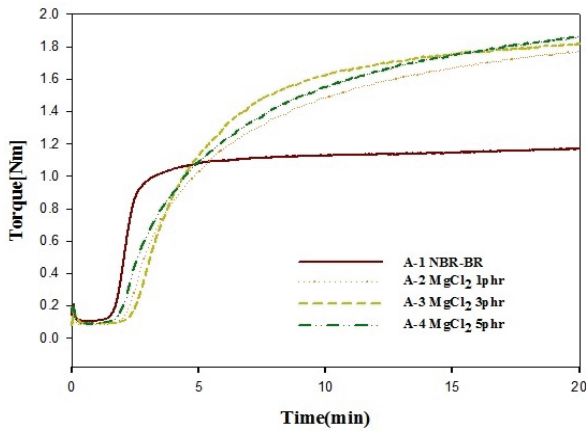


Figure 4. Curing curve by MgCl₂ content.

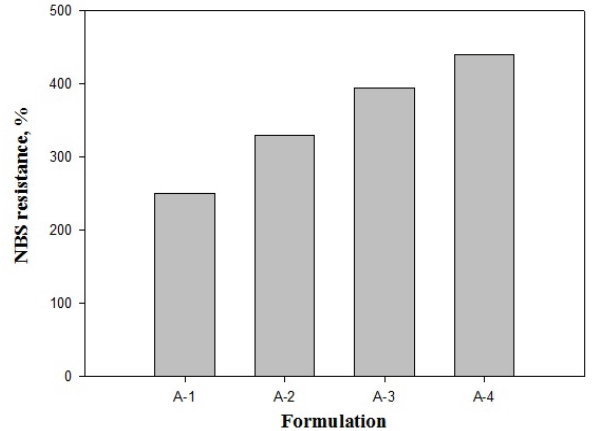


Figure 5. NBS resistance by MgCl₂ content.

58°(5phr)로 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 고무 표면의 MgCl₂가 물로 이루어진 수성접착제가 반응 시 고무표면의 Wetting 특성이 증가되어 접착특성도 향상된 것으로 판단하였다.

무수 염화물의 물에 대한 반응을 식(2)에 나타내었다. 염의 반응물로 염산이 생성되게 되는데, 또한, 발생되는 염산이 고무표면에 요철을 주어 접착특성이 더욱 발현된 것으로 판단하였다.

Figure 2. 는 MgCl₂가 5phr 들어간 고무시편에 대해 물에 24시간 넣은 후 이 후 80°C에서 2시간 건조 후 FT-IR을 사용하여 분석하였다. 분석결과 3000~3500cm⁻¹의 broad한 -OH 기 특정 peak가 나타나는데, 이는 식(2)에서 보듯 MgCl₂가 물과 반응 후 Mg에 -OH 기와 결합하여 나타난 Peak로 판단하였다. Figure 3. 은 같은 고무 시편으로 MgCl₂가 물과의 반응에 따른 변화

를 확인하기 위해 SEM 및 EDS를 사용하여 고무 시편의 표면 및 성분을 분석하였다. SEM에서 볼 수 있듯 물과의 반응 후 고무표면의 요철이 더욱 많아진 것을 확인할 수 있었으며 EDS 분석을 통해 Mg의 양은 거의 변화가 없지만 Cl 이 17wt%에서 8.5wt%로 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 이것의 위의 (2) 반응식에서 MgCl₂가 물과 반응하여 물에 용해되어 제거됨에 따라 전체적인 염소기의 양이 줄어든 것으로 판단하였다.

Table 3. Vulcanization Properties by MgCl₂ content.

	A-1	A-2	A-3	A-4
T ₁₀ /T ₉₀ (min)	1.72/4.28	2.63/11.15	2.33/12.75	2.12/12.92
ML/MH	0.236/1.239	0.187/1.776	0.200/1.831	0.201/1.896
ΔTorque	1.003	1.589	1.631	1.695

Table 4. Mechanical Properties and NBS Abrasion by MgCl₂ content.

	A-1	A-2	A-3	A-4
NBS Abrasion (%)	240	330	390	440
Hardness(Shore A)	67	75	77	79
Tensile(kgf/cm ²)	160	200	161	145
Elongation(%)	520	370	290	280
Tear(kg/cm)	55	62	63	64



3.3. MgCl₂ 가 포함된 고무배합물의 가교 및 기계적 마모 특성

내마모성 등의 물성 개선을 위한 가장 일반적인 방법으로 실리카 첨가를 통한 물성 개선 연구가 다양하게 이루어져왔다. 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.[10]

MgCl₂가 첨가된 고무 배합물의 가교 특성을 평가하여 Figure 4. 및 Table 3.에 나타내었다. MgCl₂가 첨가되지 컴파운드에 비해 가교 효율(Δ torque)이 50% 증가하게 되는데 이것은 가교 고무의 밀도가 증가한 것으로 마모 특성 및 기계적 특성에 많은 영향을 주었다. 이러한 가교 효율(Δ torque)의 증가는 MgCl₂의 분해 과정에서 magnesium ion으로 존재하여 실리카의 커플링제 역할을 하여 황 가교시에 고무와 결합형 filler-matrix interaction을 형성시켜 실리카의 분산성을 높이고 고무와의 결합력을 강화시켜 실리카의 보강성을 효율적으로 증대된 것으로 판단된다.[11-15]

Figure 5. 는 마모 특성에 대한 결과를 나타내었다. MgCl₂가 첨가되지 않은 고무의 경우 약 240%의 마모 특성을 보인 반면 MgCl₂가 포함된 경우 마모 특성이 포함되지 않은 것에 비해 330%~440%까지 향상되는 경향을 볼 수 있었다. 이것은 MgCl₂가 포함된 고무시편의 경우 Figure 4. 에서 볼 수 있듯 가교 효율(Δ torque) 증가에 의한 가교밀도가 증가되어 마모 특성이 향상되는 것으로 판단하였다.

MgCl₂가 포함된 고무 시편의 기계적 특성을 평가하기 위하여 경도와 인장강도, 인열강도 및 신장률을 평가하여 Table 4. 에 나타내었다. MgCl₂를 함량을 1phr 첨가함에 따라 68A에서 75A로 약 10% 경도가 증가하였다. 함량을 3~5phr 늘림에 따라 경도 증가 폭은 75A에서 약 3%씩 증가하였다. 이와 같은 경도 증가 이유 또한

고무의 가교밀도 증가에 의한 현상으로 판단하였다.

인장강도는 MgCl₂함량을 1phr 첨가함에 따라 180kgf/cm²에서 200kgf/cm²으로 약 10% 증가하였고, MgCl₂를 증량함에 따라(3~5phr) 점차 줄어드는 결과를 보였다. 이것은 가교밀도가 증가함에 따라 초기 modulus 값은 증가하지만 신장률이 MgCl₂가 들어가지 않은 고무시편에 비해 약 50%정도 떨어지면서 나타난 현상이라 볼 수 있다.

신장률은 MgCl₂함량을 1phr 첨가함에 따라 520%에서 370%로 약 30%이상 감소하였고, 이후 함량을 증량함에 따라(3~5phr) 점차 줄어드는 경향을 보였다. 인열강도 또한 MgCl₂ 함량을 증량함에 따라(1~5phr) 59kgf/cm에서 64kgf/cm로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 기계적 강도의 향상 또한 MgCl₂ 첨가에 따른 가교밀도 상승에 의한 현상으로 판단하였다.

4. 결 론

본 연구는 물에 녹는 염인 MgCl₂의 아웃솔에 적용함에 따라 고무와의 접착특성, 마모특성, 기계적특성을 고찰하였으며 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. MgCl₂를 적용 시 수성접착제에 상태 접착특성이 더욱 우수하게 발현되는 결과를 알 수 있었다. 이것은 MgCl₂가 수성접착제의 물과 반응하면서 고무피착재의 표면에 공극을 주어 물리적 접착특성이 향상된 것으로 판단된다.
2. 또한, 접착각 평가 결과 MgCl₂가 적용된 고무 시편의 경우 그렇지 않은 것에 비해 낮은 접착각을 보였으며, 이는 고무표면이 물과의 wetting 성이 증가하여 수성접착제의 접착성을 향상시킨 것을 알 수 있었다.
3. FT-IR 및 FE-SEM, EDS 분석결과 MgCl₂와 물과 반응하여 OH기의 증가와 함께 HCl을 생성시켜 고무표면의 요철을 더욱 증가시킨다는 것을 알 수 있었다.
4. MgCl₂를 첨가 시 고무의 가교밀도가 증가하여 마모 특성이 향상되는 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업핵심기술개발사업 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. Yand, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **1**, 91 (2005)
4. G. Vertel "Polyurethane", **2**, Hanser Pub, New York (1994).
5. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Haser, Cinicinnati (1994).
6. G. Vertel "Polyurethane", **2**, Hanser Pub, New York (1994).
7. G. Oeterl, "Polyurethane Handbook", Haser, Cininnati (1994).
8. J. W. MacBain and D. G. Hokins, *J. Phys. Chem.*, **29**, 88 (1925).
9. G. J. Kipouros, D. R. Sadoway, *Journal of Light Materials* (2001).
10. P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hattapanit, *Eur. Polym. H.*, **42**, 479 (2006).
11. Hyun Deung shin, Dong Ho Kim, and Gu Ni Kim, *Elast Compos*, **49**, 191 (2014).
12. R. A. Weiss, J. A. Fitzgerald, D. Kim, *Macromolecules*, **24**, 1071 (1991).
13. P. Antony, S. K. De, *J. Macromol. Sci. Polim. Rev.*, **C41**, 41 (2001).
14. S. Bagrodia, G. Wilkes and J. P. Kennedy, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 662 (1986).
15. J. W. Base, J. S. Kim, J. H. Lee, G. N. Kim, S. T. Oh, Y. H. Lee, H. D. Kim, *Asian J. Chem.*, **25**, 5272 (2013).