

Modified Chloroprene Rubber를 이용한 Primer 제조 및 특성평가

임경은 · 정부영 · 천정미 · 최민지 · 천제환[†]

한국신발피혁연구원 고분자표면연구실
(2017년 11월 9일 접수, 2017년 12월 7일 수정, 2017년 12월 13일 채택)

Characterization of Modified Chloroprene Rubber by Nanosilica as a Primer

Gyeong Eun Lim · Boo Young Jeong · Jung Mi Cheon · Min Ji Choi and Jae Hwan Chun[†]

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

(Received November 9, 2017; Revised December 7, 2017; Accepted December 13, 2017)

요약: 본 연구에서는 부착력 향상 및 모바일 기기용 toluene-free 프라이머를 제조하기 위해 클로로프렌 고무 (CR)에 실리카 나노입자를 분산시켜 CR/silica 복합체를 제조하였다. CR/silica 복합체는 FT-IR, SEM, EDS 등을 이용하여 물성을 평가하였다. SEM을 통해 실리카 나노입자의 함량이 4 phr일 때 가장 균일하게 분산되어 있는 것을 확인하였다. 접촉각과 연필경도측정을 통해 실리카 함량이 증가할수록 소수성을 띠는 것과, 연필경도가 증가함을 나타내었다. 부착력 결과 역시 실리카 함량이 4phr일때 가장 높았으며, 실리카가 함유되지 않은 P-0에 비해 50% 증가함을 확인하였다.

Abstract: Water In this study, CR/silica nanocomposites were produced by dispersing nanosilica on chloroprene rubber (CR) to apply toluene-free primers for mobile devices. The properties of the modified chloroprene rubber using nanosilica was evaluated through FT-IR, SEM, EDS, Contact angle. The SEM images indicated that P-4 (4 phr) was the most homogenously dispersed. Pencil hardness measurements and Contact angle indicated that the hardness of the CR/silica nanocomposite and the hydrophobicity increased with increase in the silica content. The peel strength of P-4 (4phr) was the highest and the initial peel strength of P-4 sample (2.9 kg_f/inch) was 50% higher than that of the P-0 sample.

Keywords: water primer, adhesion, peel strength, toluene-free

1. 서론

현 사회가 정보화 시대로 급격하게 발전함에 따라 보다 더 얇고 가벼운 전자 기기, 더 큰 화면, 고성능화 방향으로 디스플레이 패러다임의 변화가 일어나고 있다. 특히 슬림화, 경량화에 대한 요구가 증가하면서 디스플레이 부품 및 모바일 폰 등에 적용되는 박막형 점착테이프의 중요성이 강조되고 있다. 이에 따라 점착제의 두께는 기존보다 더 얇아야 하는데 이는 부착력, 내충격성, 방수성능 등 내구성 저하된다는 문제점이 있다. 이를 보완하기 위한 여러 방법[1-9] 중, 성능이 안정적이고 신뢰성이 우수한 프라이머 코팅 방법이 많이 이용되고 있다. 기존에 사용되는 프라이머는 toluene과 같은 유해 용제를 사용하여 환경 문제를 야기시킨다는 단점이 있다. 그리하여 유해 용제를 사용

하지 않고 부착력, 방수성 등 성능을 향상시킬 수 있는 toluene-free 프라이머의 개발이 필요하다.

클로로프렌 고무 (CR)는 많은 분야에서 점착제로 다양하게 사용된다. 용매에 따라 용액점도, 안정성, 더 나아가 초기점착력과 상용성에도 영향을 미친다. CR은 규칙적인 구조를 가지는 결정성 고분자이기 때문에 [11], 응집력이 크고 높은 부착력을 나타낸다. 그러나 초기점착력은 낮다.

최근 충전제로 무기 나노 물질을 사용하여 고분자의 물성을 향상시키는 다양한 연구가 시행되고 있다. 그 중 실리카는 가장 널리 사용되는 무기 나노 물질이다. 고분자/silica 나노 복합체의 부착력 및 다른 물성은 충전제와 고분자 matrix사이의 계면 상호작용에 의해 결정된다.

본 연구에서는 CR고무에 충전제로 실리카 나노 입

[†] Corresponding author: Jae Hwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

자를 분산시켜 CR/silica 나노 복합체를 만들었다. CR/silica 복합체와 접착 증진제를 혼합하여 toluene-free 프라이머로 적용하였다. 제조한 CR/silica 복합체를 FT-IR, SEM, EDS 등을 이용하여 silica 함량에 따른 물성 변화, 표면 특성 및 부착력 등의 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 toluene-free 프라이머의 제조를 위해 클로로프렌 고무 (DENKA Co. Ltd.)와 Silica Nano-powder (Aerosil 200, Degussa Co. Ltd. (Germany))를 사용하였다. Silica Nano-powder는 정제없이 사용하였으며 응집되기 전의 입자크기는 12nm로 보고되어 있다. 접착 증진제로는 T-201 (Tackirol-201)과 930S가 사용되었다. 용매는 톨루엔, MEK, cyclohexane을 정제 없이 사용하였다.

2.2. CR/silica 복합체 프라이머 제조과정

CR 고무와 Silica Nano-powder를 90 °C에서 5분간 혼련하였다. 실리카의 함량은 0부터 10phr까지 조절하여 총 8개의 시료를 제조하였다. 혼련 후 만들어진 CR/silica 나노복합체와 접착 증진제들을 상온(25 °C)에서 약 3 h 동안 교반기를 이용하여 혼합, 프라이머를 제조하였다.

부착력을 측정하기 위해 프라이머가 도포된 (1 μ m) PC기재에 아크릴폼 양면테이프를 너비 25mm, 길이 100mm로 붙인 후, 2kg 하중의 압착 롤러를 이용하여 1회 왕복시켜 압착하였다. 접착한지 30분 경과 후, 24 시간 경과 후에 각각 시험편의 접은 부분을 180°뒤집어 300mm/min의 인장속도로 박리 될 때의 하중을 접착 물성 측정기를 사용하여 측정하였다. 측정 방법은 KS-A-1107(한국공업규격)에 따라 시행하였다.

2.3. CR/silica 복합체 프라이머 제조과정

CR/silica 복합체의 구조 분석을 위해 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR series 430, Jasco)를 사용하였다. 파장범위 4000~400 cm⁻¹에서 주사회수 32, 해상도 4 cm⁻¹로 스펙트럼을 분석하였다. CR 내에 분산되어 있는 silica의 분산 상태를 확인하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM JSM-6710F, JEOL LTD)을 통해 알아보았고, EDS를 통해 실제 silica의 함량을 측정하였다. 접촉각과 연필경도측정을 통해 CR/silica 복합체의 소수성 및 필름 물성 또한 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CR/silica 복합체의 용해도

CR/silica 복합체를 toluene-free 프라이머로 만들기 위한 적절할 용제를 찾고자 용해도 파라미터 (dmixed)와 수소결합지수 (gmixed)를 이용하였다. 식은 아래에 나타내었다 [14].

$$dmixed = d1V1 + d2V2 + d3V3 + \dots \quad (1)$$

$$gmixed = g1V1 + g2V2 + g3V3 + \dots \quad (2)$$

이처럼 용해도 평가는 클로로프렌 고무를 용해도 파라미터와 수소결합지수를 바탕으로 실험하였다. Figure 1에 나와 있듯이, CR이 톨루엔에는 투명하게 녹고, 녹지 않는다고 알려진 MEK, cyclohexane에서는 클로로프렌 고무를 팽윤됨을 확인하였다. 그리고 앞서 나타낸 식을 바탕으로 테스트 해본 결과, MEK와 cyclohexane을 섞은 co-solvent에 잘 녹는 것을 확인하였다.

3.2. CR/silica 복합체의 구조분석

CR/silica 복합체의 FT-IR spectra를 Figure 2에 나타내었다. 먼저 Figure 2(a)는 CR의 FT-IR spectrum으로 2927 cm⁻¹, 1454 cm⁻¹에서 alkane의 C-H peak, 1688 cm⁻¹에서는 c=c stretch, 823 cm⁻¹, 666 cm⁻¹에서 C-Cl peak를 확인하였다. Figure 2(b)는 Aerosil 200의 FT-IR spectrum이고 1082 cm⁻¹에서 Si-O symmetric stretch peak가 관찰된다. 또한 asymmetric Si-O stretch peak는 약 803 cm⁻¹에서 관찰된다.

Figure 2(c)는 P-0의 FT-IR spectrum으로 CR고무의 C-H, C-Cl peak, 실리카의 Si-O peak가 모두 관찰되었다. (d), (e) 역시 마찬가지로 특징 peak를 모두 확인하였고 실리카의 함량에 따라 intensity의 변화 역시 확인하였다.

3.3. CR/silica 복합체의 표면 특성

CR에 실리카의 함량을 달리 첨가하여 제조한 CR/silica 복합체의 표면 특성을 알아보기 위한 SEM 이미지를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(b)으로 보아 실리카 나노 입자의 함량이 4phr일 때, 가장 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. 또한 실리카 함량이 일정 수준 이상 증가할수록 실리카가 고르게 분산되어 있지 않고 응집체가 형성된 것을 발견하였다. 또한 EDS를 통해 실제 실리카의 함량을 측정하여 Figure 3에 나타내었다. Silica를 포함하지 않은 P-c의 경우 Si 성분이 거의 검출되지 않았고, 실리카 함량이 높아질수록 구성 질량이 커지는 것을 확인하였다.

Table 1.

Sample code	Composition (%)					Peel strength (kg/inch)		Contact angle (°)	Pencil hardness
	CR/silica nanocomposite (A-90/Aerosil 200)	930s	T-201	cyclohexane	MEK	initial	permanent		
P-0	(100/0)					1.5 (1.40±0.07)	3.2 (3.10±0.06)	75.1	2H
P-0.5	(100/0.5)					2.1 (1.97±0.11)	3.1 (3.03±0.04)	92.4	3H
P-1	(100/1.0)					2.2 (2.03±0.11)	3.1 (3.00±0.07)	98.8	3H
P-2	(100/2.0)					2.6 (2.53±0.04)	3.1 (3.07±0.04)	100.5	4H
P-3	(100/3.0)	5.4		0.3	0.3	75.2	18.8	102.3	5H
P-4	(100/4.0)					2.9 (2.83±0.09)	3.5 (3.43±0.04)	104.1	5H
P-5	(100/5.0)					2.8 (2.70±0.07)	3.3 (3.16±0.09)	105.0	5H
P-10	(100/10.0)					2.7 (2.57±0.09)	3.3 (3.10±0.13)	109.1	5H

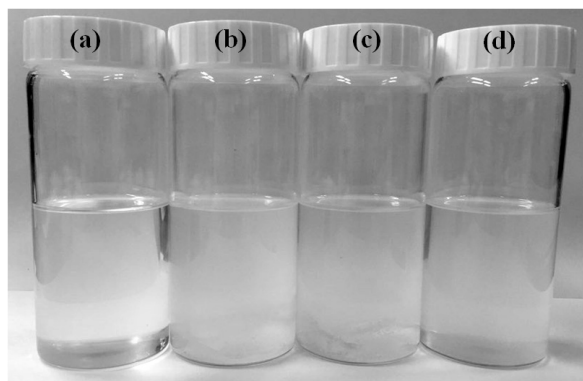


Figure 1. Solubility of CR/silica composite with various Solvents. (a) toluene, (b) cyclohexane, (c) Methyl Ethyl Ketone (MEK), (d) cyclohexane: MEK=8:2.P.

또한 접촉각과 연필경도의 결과는 Table 1에 나타내었다. CR/silica 복합체의 접촉각은 실리카함량이 증가할수록 증가하였다. 실리카가 함유되어 있지 않은 P-0의 접촉각은 75.07°, 10phr인 P-7은 109.08°로 약 31% 증가한 것을 확인하였다. 이를 통해 실리카의 함량이 증가함에 따라 소수성이 증가하고, 그에 따라 방수성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

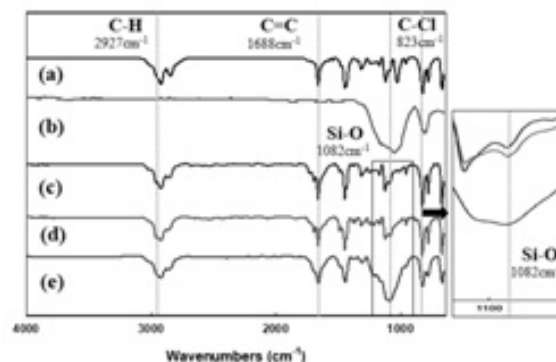


Figure 2. FT-IR spectra of (a) CR, (b) Aerosil 200, (c) P-0, (d) P-4, (e) P-10.

3.4. CR/silica 복합체의 접착평가

Figure 4는 실리카 함량을 달리하여 제조된 CR/silica 복합체를 프라이머로 적용하여 부착력 평가 결과를 나타내었다. Figure 4에서 보는 것과 같이 일정량의 실리카의 함량이 증가할수록 접착력이 증가함을 확인하였다. 특히 P-5의 초기접착력이 P-0보다 50% 증가하여 가장 크게 향상됨을 확인하였다. 이는 silica의 초기응집력을 높이는 성질 때문이라고 판단된다 [14]. 또한 SEM 이미지에서 본 것처럼 P-5의 경우 다른 샘플들과 비교했을 때, 실리카가 고루 분산되어 있어 접착력 향

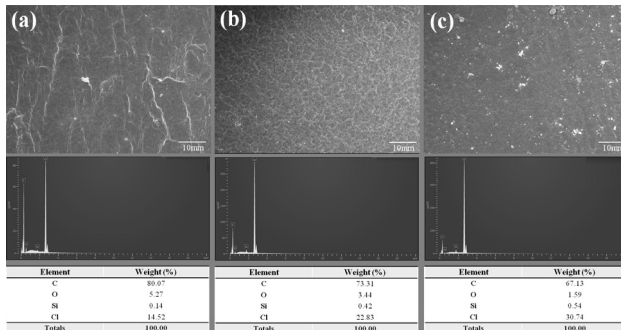


Figure 3. SEM and EDS of CR/silica composites with different silica contents (a) P-0, (b) P-4, (c) P-10.

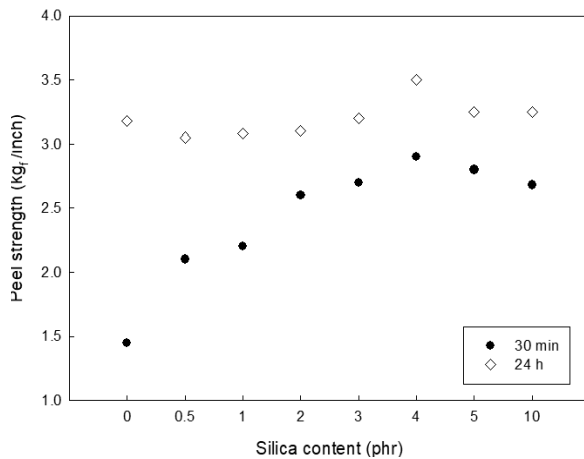


Figure 4. Peel strength of primer with different silica contents.

상에 도움이 된 것으로 사료된다. 실리카 함량이 4phr 이하일 경우 점착력을 향상시키기에 silica의 함량이 부족하였고, 5phr, 10phr의 경우 과량의 silica로 인해 응집체가 형성되어 표면이 고르지 않아 점착력에 영향을 준 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 초기 점착력이 좋지 않은 클로로프렌 고무의 물성을 향상시키기 위해 소수성을 띠는 silica를 충전제로 사용하여 CR/silica 복합체를 만들었다. 그것을 상용성 테스트를 통해 적절한 co-solvent를 찾아

toluene-free primer로 적용하였다. FT-IR을 통해 프라이머의 구조를 확인하였고, contact angle을 통해 실리카 함량이 증가함에 따라 소수성을 띠는 것을 확인하였다. 또한 SEM과 EDS를 통해 silica의 분산 상태, 실제 함량을 확인하였다. P-4의 경우 가장 균일한 분산상태를 보였고 그에 따라 peel strength 역시 P-4, 즉 4phr의 silica를 혼합하였을 때 초기 점착력이 가장 높은 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2017년 산업통상자원부의(code : 10067433) 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. B.Y. Jeong, J.M. Cheon, S.J. Lee, J.B. Moon, J.H. Chun, *Journal of Peel strength and Interface*, **14**, 3, (2013).
2. L. M. Siperko, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 226, (1989).
3. J. Brass, D. M. Brewis, I. Sutherland, and R. Wiktorowicz, *Int. J. Adhes.*, **11**, 150, (1990).
4. R. A. Bragole, *Adhes. Age.*, **17**, 24, (1978).
5. S. J. Park, K. S. Cho, and S. H. Kim, *Korean Chem. Eng. Res. (Hwahak Konghak)*, **40**, 613, (2002).
6. R. Kruger and H. Potente, *J. Adhes.*, **11**, 113, (1980).
7. V. L. Vakula and L. M. Pritykin, *Ellis Horwood Ltd.*, New York, (1991).
8. D. L. Cho, *Polym. Sci. Technol.*, **6**, 499, (1995).
9. M. Tatoulian, F. A.-Khonsari, N. S. Z. Ahmadi, and J. Amouroux, *Int. J. Adhes.*, **15**, 177, (1995).
10. J.Y.Kim, S.J.Kim and J.S.Na, *Appl. Chem. Eng.*, **Vol. 21**, No.5, 514, (2010).
11. I.K.Sung and C.Y.Park, *Elastomers and Composites*, **Vol. 50**, No. 4, 279, (2015).
12. M. Alexandre and P. Dubois, *Materials Science and Engineering*, **28**, 1, (2000).
13. V. Castelvetro and C. D. Vita, *Advances in Colloid and Interface Science*, **108**, 167, (2004).
14. 日本 電氣化學工業 株式會社, *Denka Chloroprene Handbook*, ed., **133**, (1990).