

페놀 수지를 이용한 NBR/냉연강판 접착계에 미치는 NBR 조성의 효과

이동원 · 박해운 · 유영재 · 강동국 · 서관호[†]

경북대학교 고분자공학과

(2007년 5월 25일 접수, 2007년 11월 22일 채택)

Effect of NBR Component on Adhesion Behaviors between NBR and Metal Joints Using Phenol Adhesive

Dong Won Lee, Hae Youn Park, Young Jae Yu, Dong Gug Kang, and Kwan Ho Seo[†]

Department Polymer Science, Kyungpook National University,

1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received May 25, 2007; Accepted November 22, 2007)

초록 : Acrylonitrile butadiene rubber(NBR)의 접착력 및 가공성을 향상시키기 위한 연구를 하였다. 최상의 조건을 선별하기 위해서 NBR의 acrylonitrile(ACN) 함량에 따른 접착 물성 및 가공성을 관찰하였다. 무니 점도, 충전제, 가소제 및 가교제가 접착력에 미치는 영향도 조사하였다. NBR의 ACN 함량은 NBR sealing에서 접착거동 및 가공성에 큰 영향을 미침을 알 수가 있었다. 최상의 혼합 조건을 알기 위해서 분산도를 조사하였다. 분산도는 혼합순서, 시간 및 온도 등의 많은 인자들에 의해 영향을 받는 것이 확인되었다. 가교시스템은 황 가교시스템, 과산화물 가교시스템, 가교밀도 및 구조 등의 관찰로 연구하였다. 접착제의 변화는 건조 상태와 hexamine 함량 등과 같은 것으로부터 NBR과 접착제 사이의 관계를 연구하였다. 이 결과 접착 물성과 가공성은 ACN 함량 및 가교시스템에 따라 차이를 보였다.

Abstract : The adhesion behaviors and processability of NBR as a sealing material were investigated. In order to find the optimum formulation, the adhesive properties and processability were observed as the change of the contents of acrylonitrile (ACN) in NBR. Effects of Mooney viscosity, filler, plasticizer and crosslinking agent on the adhesion behaviors were also studied. The contents of ACN in NBR have great effects on adhesion behaviors and processability in NBR sealing. To know the optimum condition of roll mixing, degree of dispersion was investigated. It was confirmed that degree of dispersion was influenced by various factors such as mixing order, time, and temperature. The crosslinking system was studied as the observation of sulfur system, peroxide system, crosslinking density, and structure. From the variation of the dry condition and hexamine contents, the relation between adhesive and NBR was studied. These results show the adhesion properties and processability are dependent on the contents of ACN and crosslinking system.

Keywords : acrylonitrile butadiene rubber(NBR), phenol adhesive, metal joints, crosslink system.

서 론

Acrylonitrile butadiene rubber(NBR)는 화학구조를 보면 부타디엔(butadiene)과 아크릴로니트릴(acrylonitrile, ACN)의 공중합체이며 ACN의 함량에 따라 저니트릴(18~20 mol%), 중저니트릴(28~34 mol%), 고니트릴(38~39 mol%), 초고니트릴(45~48 mol%) 등으로 분류할 수 있다.¹ NBR의 물성은 고무 중의 ACN의 함량이 증가하게 되면 탄화수소 연료와 석유계 유체에 대한 저항성, 인장강도, 경도, 밀도, 내열성, 내오존성과 내마모성이 증가하고 반발탄성, 가스투과성, 압축영구줄임률이 감소한다.²⁻⁴

NBR은 방진고무, 면진고무, 고무롤, 내압호스, 오일셀, 고무라이닝, 가스켓 등의 제품에 사용되고 대부분 금속과 고무의 접착에 의해서만 들어진다. 이러한 고무와 금속의 접착 제품을 제조하는 방법에는 가교 접착제를 이용한 직접 접착법과 간접 접착법이 있다. 직접 가교 접착법은 고무와 금속을 접착제 없이 고무와 금속을 금형에 넣고 고무를 가교시켜 고무와 금속을 접착하는 방법이다.⁵ 그러나 금속과 고무의 접착에는 금속에 접착제를 도포한 후에 성형 금형에 금속과 미가교 고무를 넣어 고무의 가교 성형과 동시에 금속과의 접착을 완결시키는 간접 가교 접착법이 많이 사용되어 지고 있다.⁶ 이러한 고무와 금속의 간접 가교 접착은 Figure 1과 같이 일어난다.^{7,8}

간접 가교 접착법에 의한 고무와 금속의 접착 제품은 온도, 물, 기름, 각종 약품 등과 인장, 압축, 전단, 교반시 응력 등의 여러 가지 가

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khseo@knu.ac.kr

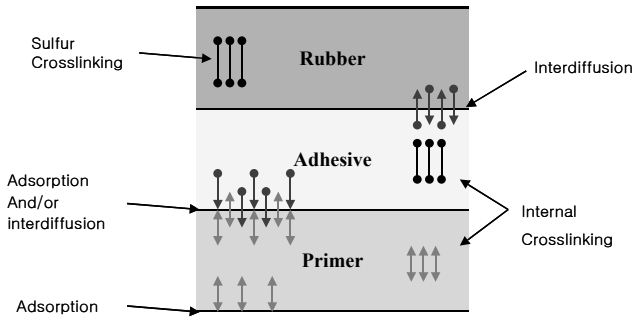


Figure 1. Adhesion of rubber and metal by adhesive.

혹한 환경에서 사용되어지고 있다. 이러한 간접 가교 접착법에 사용되는 가교 접착제로는 범용 가교 접착제와 고가교형 가교 접착제로 대별된다. 모든 고무재료에 적용 가능한 접착제는 없다. 그러나 1회 도포로 공정 설계 또는 1종류의 접착 사양으로 전체의 고무 재료를 만족시키는 접착제의 요구가 증가하는 추세이다. 간접 가교 접착제는 상대 고무와 접착 반응을 일으키는 것을 전제로 하고 상대 고무재료의 사용 환경 조건에 적합할 필요가 있다.

접착의 내구성을 필요로 할 경우 내열성이 있는 열경화성 수지를 사용한 접착제가 사용되고 있다. 열경화성 수지계 접착제는 침적 도포에서도 접착 피막이 균일하게 도포되므로 소형물의 대량처리가 가능하고 도포 작업성이 양호한 편이다. 또한 수지의 종류에 따라 150~200 °C의 온도범위에서 사용이 가능하며 기본적으로 3차원 경화 반응을 하는 type이 사용되고 있어 내구성 또한 양호한 편이다. 그러나 접착 피막이 딱딱하기 때문에 굽힘 가공이 있는 부품에는 사용이 힘들다.^{9,10}

이상을 종합적으로 고려할 때 열경화성 수지계 접착제인 페놀 수지계 접착제의 경우 페놀 수지의 내열성이 높아 금속에 접착제를 도포한 후 고온(180~200 °C)에서 baking할 수 있어 180 °C 정도의 성형금형에 투입 후 고무와의 가교 접착이 일어나기 전에 접착제가 금형에 녹아내리는 현상이 없다.¹¹⁻¹³ 이와 같이 페놀 수지계 접착제는 높은 내열성으로 인하여 금형 오염을 시키지 않으므로 금형 세척 주기를 연장할 수 있으며 제품의 외관을 오염시키지 않으므로 상품가치를 하락시키지 않는다.

본 연구에서는 간접 가교 접착제로 페놀 수지계 접착제를 사용하여 NBR과 냉간 압연 강판인 SPCC와의 접착 특성을 알아보려고 하였다. 본 연구에서 행하여진 실험은 페놀 수지계 접착제를 사용하였을 때 NBR 배합에서 NBR의 ACN 함량, 점도, 충전제와 가스제 종류에 따른 NBR과 SPCC의 접착 특성을 조사하였다. NBR의 가교제인 황 화합물과 과산화물을 사용한 두 가지 가교 시스템에 따른 NBR과 SPCC의 접착력을 비교 분석하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용되어진 NBR은 ACN 함량과 무니 점도에 따라 7가지를 사용하였다. 이 7가지 NBR의 ACN 함량과 무니 점도를 Table 1에 나타내었다.

고무 배합에 들어가는 첨가제는 다음과 같이 사용하였다. 충전제

Table 1. Basic Characteristics of NBR

Grade	Content of acrylonitrile (mol%)	Mooney ML ₁₊₄ (125 °C)	Maker
NT1846	18	46	Bayer
NT2895	28	95	Bayer
B6280	33	80	Hyundai Petrochemical
B6240	34	40	Hyundai Petrochemical
DN302H	28	78	Nippon-Zeon
DN407	23	55	Nippon-Zeon
JSRN215SL	48	45	JSR

로는 동양제철화학의 카본블랙, 황산화제로는 삼보이언의 zinc oxide (ZnO)를 사용하였다. 가스제로는 아사히전화학공업의 RS-700, 윤활제로는 천광유지의 stearic acid (St/A)를 사용하였고, 가교제로는 황가교의 경우 미원의 MIDAS SP-100, 과산화물 가교의 경우는 일본 유지의 dicumyl peroxide (DCP)를 각각 사용하였다. 산화방지제는 금호-Monsanto의 *n*-phenyl-*n*'-isopropyl-*p*-phenylene diamine (3C)을 사용하였고 가교촉진제는 황가교의 경우 Flexsys의 tetramethylthiuramdisulfide (TMTD)와 *n*-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfun amide (CBS), 과산화물 가교는 Mitsubishi사의 triallyl isocyanurate (TAIC)를 각각 사용하였다. 고무와 금속의 접착제로 사용되어진 페놀수지는 Rohm & Haas사의 페놀 함량이 10%인 접착제 P715를 사용하였고 고무와 접착을 시킨 금속으로는 일본 JIS 규격을 따른 냉간압연강판 (SPCC)을 사용하였다. SPCC는 철이 99.295%, 탄소가 0.12%, 망간이 0.50%, 인이 0.04% 등을 함유하고 있다.

배합. 페놀수지계 접착제를 이용한 NBR과 SPCC의 접착에 있어서 사용되어진 NBR의 배합은 NBR의 ACN 함량과 무니 점도를 고려하여 제조하였다. 기본적인 배합을 살펴보면 NBR 100에 충전제로 카본블랙인 SRF 80 phr, 가스제 RS-700 10 phr, 황산화제 ZnO 5 phr, 가교촉진제로 TMTD와 CBS를 섞어서 5.5 phr, 윤활제 St/A, 산화방지제 3C와 가교제 황을 각각 1 phr 사용하였다. 배합을 위해 3 L kneader (Kansai Roll)에서 1분 동안 NBR을 혼련한 후 3분 동안 가교제와 가교 촉진제를 제외한 다른 첨가제들을 투입하고 혼련하였다. 그 이후에 3분 더 혼련하였다. 이 배합물에 가교제를 넣고 125 °C가 될때까지 혼련한다. 이 때 125 °C까지 온도를 올리는 이유는 황의 용점이 108 °C이므로 황의 분산을 돕기 위해서이다. 이 혼련된 고무의 배합을 꺼내어 8" open roll에서 가교촉진제를 넣고 3분 동안 혼련하여 미가교된 NBR의 배합을 제조하였다.

NBR의 ACN 함량을 조절하기 위하여 ACN 함량이 다른 NBR을 블렌드하여 사용하였다. 그에 따른 NBR의 배합 조건을 Table 2에 나타내었다. 또한 보다 정확한 NBR과 SPCC의 접착 한계점을 알기 위하여 ACN 함량을 미세하게 조절하여 배합을 하였고 그 배합은 Table 3에 나타내었다. 각각의 배합은 무니 점도의 영향을 줄이기 위하여 여러 종류의 NBR 조합을 통하여 ACN 함량을 조절하였다.

NBR의 ACN 함량뿐만 아니라 무니 점도도 NBR과 SPCC의 접착에 영향을 미친다. 이 실험을 위하여 ACN 함량에 따른 NBR 배합과 같이 ACN 함량을 27.5~32.0%까지 0.5%씩 증가시켰고 ACN 함량에 따른 NBR 배합보다 NBR의 무니 점도를 20 정도 낮추어 무

Table 2. Composition of NBR Blends with ACN Contents

	P1-1	P1-2	P1-3	P1-4	P1-5	P1-6
NT1846(wt%)	60		60			
NT2895(wt%)	40			45		50
DN407(wt%)		60				
DN302H(wt%)		40			30	
B6240(wt%)				55		
B6280(wt%)			40			
JSRN215SL(wt%)					70	50
Mooney ML ₁₊₄ (125 °C)	66	64	66	65	68	70
ACN content (%)	22.0	25.0	28.0	31.0	34.0	38.0

Table 3. Composition of NBR Blends with Subdivided ACN Contents

	P2-1	P2-2	P2-3	P2-4	P2-5	P2-6	P2-7	P2-8	P2-9
NT1846 (wt%)	30	27	23	20	17	14	10	7	4
B6280 (wt%)	70	73	77	80	83	86	90	93	96
Mooney ML ₁₊₄ (125 °C)	70	71	72	73	74	75	76	77	78
ACN content (%)	28.5	29.0	29.5	30.0	30.5	31.0	31.5	32.0	32.5

Table 4. Composition of NBR Blends with Mooney Viscosity

	P3-1	P3-2	P3-3	P3-4	P3-5	P3-6	P3-7	P3-8	P3-9	P3-10
NT1846 (wt%)	68	66	65	63	62	60	59	57	56	54
JSR N215SL (wt%)	32	34	35	37	38	40	41	43	44	46
Mooney ML ₁₊₄ (125 °C)	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46
ACN content (%)	27.5	28.0	28.5	29.0	29.5	30.0	30.5	31.0	31.5	32.0

니 점도가 46인 NBR 블렌드를 사용하였다. 그에 따른 NBR의 배합은 Table 4에 나타내었다.

충전제의 분자 구조와 입자 크기가 페놀 수지계 접착제를 이용한 NBR과 SPCC의 접착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 여러 종류의 충전제를 배합에 사용하였다. 이 때 사용한 NBR은 31.0%의 ACN 함량과 무니 점도를 50으로 고정하였다. 이 실험에 사용되어진 충전제는 분자 구조와 입자 크기에 따라 카본블랙인 N330, N550, N774, N990의 4종류와 silica, coated silica, fumed silica 및 talc 등의 총 8가지를 사용하였으며 충전제 함량은 80 phr이다. 이 8가지 충전제를 순서에 따라 F-1에서 F-8로 표시하였다.

페놀 수지계 접착제를 이용한 NBR과 SPCC의 접착에 있어서 가소제가 접착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 충전제 시험과 동일한 조건에서 배합을 하였다. 이 때, 사용된 가소제는 dioctyl phthalate, dioctyl adipate, process oil#3, aromatic oil#2 등의 총 4가지이다. 배합에 사용되어진 가소제 함량은 10 phr로 하였다. 각각의 가소제는 순서에 따라 C-1에서 C-4로 표시하였다.

고무를 가교시키는 방법에는 여러 가지가 있으나 황을 사용한 가교와 과산화물을 사용하는 가교가 가장 많이 사용되어지고 있다. NBR의 경우 황과 과산화물 두 가지 모두에 의해 가교가 가능하다. 이렇게 다른 종류의 가교제에 의해 가교가 일어나는 NBR의 가교 시스템에 따른 접착 특성을 조사하였다. 앞의 다른 첨가제 실험의 배합과 동일하게 배합을 하였다. 황을 가교제로 사용한 시스템의 경우는 0.4 phr부터 2.0 phr까지 0.4 phr씩 함량을 증가시켜 5가지의 배합을 행하였고 과산화물을 가교제로 사용한 시스템의 경우는 dicumyl peroxide (DCP)를 1 phr에서 5 phr까지 1 phr씩 증가시키면서 5가지의 배합을 하였다.

금속시편의 제조. SPCC 시편(60×25×2mm)은 trichloroethane(TCE)을 사용한 탈지공정으로 SPCC 표면의 유분을 제거하고 인산이연칼슘을 이용하여 SPCC의 표면적을 넓게 한다. 이 때 금속의 표면적을 넓혀주는 이유는 접착제와 금속 간의 접촉 면적을 늘려주어 보다 많은 금속과 접착제간의 결합을 만들기 위해서이다. 이렇게 제조한 시편을 실온에서 1분 동안 접착제에 담근 후 180 °C에서 13분 동안 baking한다. 이때 시편을 180 °C에서 baking하는 이유는 금속과 접착제 사이의 충분한 수소 결합을 형성하기 위해서이고 13분 동안 하는 이유는 접착제를 처리한 금속 시편이 가교 금형에 투입되고 고무를 투입하여 가교가 일어나기 전에 접착제가 금형에 녹아 내리지 않게 하기 위한 조건이다. 다시 이 시편을 실온에서 1분 동안 접착제에 넣고 꺼낸 후 150 °C에서 10분 동안 baking한다. 150 °C에서 시편을 건조하는 이유는 시편을 만든 후 고무와 접착시 고무와 접착제 사이의 양호한 확산층을 형성하기 위해서이다. 이렇게 만들어진 금속 시편과 앞에서 배합한 미가교된 NBR을 같이 금형에 넣고 180 °C에서 8분간 가교하여 페놀 수지계 접착제를 이용한 NBR과 SPCC의 접착 시험용 시편을 제조했다.

시험. 제조된 고무와 금속의 접착 시편의 박리 강도는 Instron사의 만능재료시험기(universal test machine, Model 4465)를 사용하여 KS M 6518에 따라 조사하였다. 이 때 측정 조건은 인장 속도 50 mm/min이고 하중을 걸기 전에 예리한 칼로 고무를 약 15 mm 정도 금속판에서 박리시킨 후 고무 시험편의 다른 끝을 시험기의 아래쪽에 집게에 물리고 자동 기록하도록 하고, 하중을 걸어 박리한다. 박리 강도는 다음 식에 따라 계산한다.

$$T_A = \frac{F}{b}$$

여기서 T_A 는 박리 강도(kgf/cm), F 는 박리 하중(kgf), b 는 접착판의 너비(cm)를 나타낸다.

배합된 고무를 무니 점도를 측정하기 위해서 Toyoseki사의 무니 점도계(Mooney viscometer)를 사용하여 ASTM D 1646에 따라 측정하였다. 측정된 무니 점도는 125 °C에서 1분 동안 고무를 예열한 후 4분 후의 점도 값이다.

박리 강도를 측정할 후 금속에 고무가 어느 정도 잔유하는지 알아보기 위하여 고무 잔유율을 측정하였다.

결과 및 토론

ACN 함량 변화에 따른 접착 특성. NBR의 ACN 함량에 따른 박

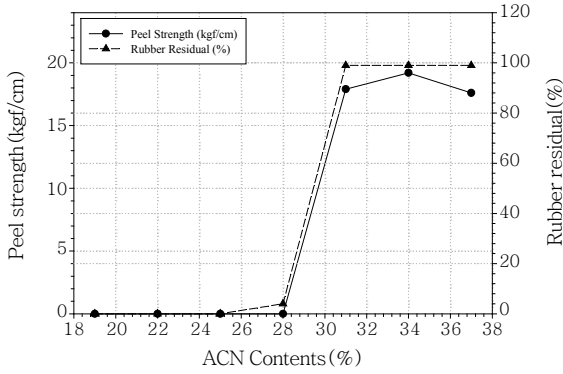


Figure 2. Peel strength and rubber residual of NBR/metal with respect to ACN contents (18~38%).

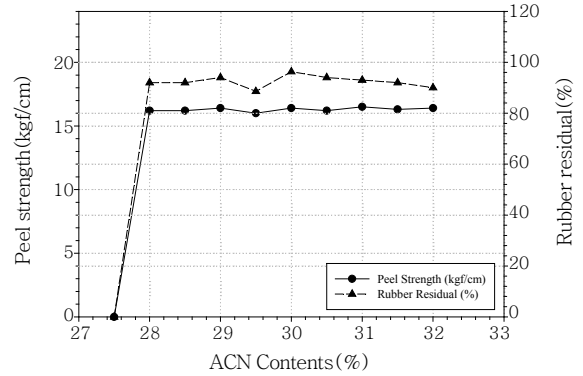


Figure 4. Peel strength and rubber residual of NBR/metal with respect to ACN contents (ML₁₊₄(125 °C) : 46).

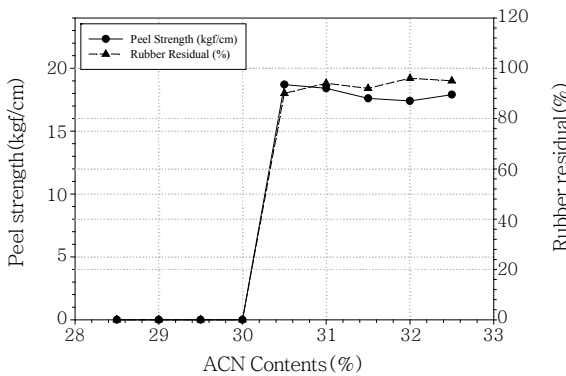


Figure 3. Peel strength and rubber residual of NBR/metal with respect to subdivided ACN contents (28~33%).

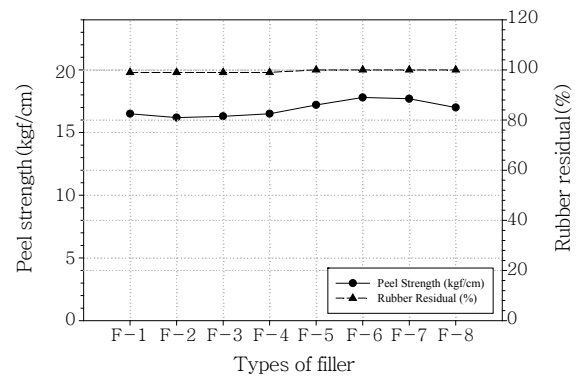


Figure 5. Peel strength and rate of rubber residual of NBR/metal with respect to fillers.

리 강도와 박리 시 금속 표면의 고무 잔유율을 Figure 2에 나타내었다. 이 결과를 보면 NBR의 ACN 함량 28.0%와 31.0% 사이에서 박리 강도와 고무 잔유율이 큰 변화를 보임을 알 수 있다. 이러한 차이가 일어나는 이유는 NBR의 CAN 함량이 증가함에 따라 접착제와의 극성 결합이 가능한 NBR이 가지는 극성기의 상대적 양의 증가로 인한 접착력의 증가라 생각된다.¹⁴⁻¹⁸ 이와 같은 급격한 박리 강도와 고무 잔유율의 변화에 영향을 주는 ACN 함량의 범위 측정을 위하여 ACN 함량을 더욱 세분화하여 실험한 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3을 보면 ACN 함량이 30.0% 이하에서는 박리 강도가 약 0.5 kgf/cm, 고무 잔유율이 3% 미만을 나타내었으나 ACN 함량 30.5% 이상의 영역에서는 박리 강도가 약 18 kgf/cm, 고무 잔유율이 90% 이상을 나타내었다. 이 결과를 통하여 일반적인 배합에서 NBR의 ACN 함량 30.0~30.5% 사이가 페놀 수지계 접착제를 사용한 NBR과 SPCC의 접착 한계임을 알 수 있었다.

무니 점도에 따른 접착 특성. 고무의 사용에 있어서 중요한 요소 중 하나인 무니 점도에 따른 NBR과 SPCC의 접착력 변화를 알아보기 위하여 무니 점도를 46으로 고정하고 ACN 함량을 변화시켜서 측정된 박리 강도와 고무 잔유율을 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4를 보면 Figure 3과는 달리 SPCC와 접착이 불가능했던 ACN 함량 28~30%일때도 접착이 가능한 것을 발견할 수 있다. 이 현상은 앞의 실험과는 달리 NBR의 무니 점도가 20정도 낮

아짐에 따른 결과라고 할 수 있다. NBR의 무니 점도가 낮아질 경우 접착제와 NBR 사이의 확산층이 잘 형성되어 접착력이 증가하게 된다.^{19,20} 이는 접착 후 계면층을 절단하여 살펴보면 NBR과 접착제의 성분이 이동함으로 알 수 있다. 그러므로 ACN 함량이 낮아서 접착이 잘 일어나지 않는 ACN 함량 28~30%에서도 ACN에 의한 극성 결합 대신 무니 점도를 낮춤으로 인한 NBR과 접착제 사이의 양호한 확산층 형성이 접착을 일어나게 한다는 것을 알 수 있다.

충전제에 따른 접착 특성. 충전제는 고무 다음으로 고무 배합에 많은 양이 들어가는 첨가제이다. 이러한 충전제의 종류에 따른 NBR과 SPCC 사이의 접착 특성을 알아보기 위하여 8 종류의 충전제를 사용하여 실험을 하였다. Figure 5는 충전제의 종류에 따른 NBR과 SPCC사이의 접착력과 고무 잔유율을 나타낸 것이다. Figure 5의 결과에 따르면 coated silica와 fumed silica가 다른 충전제에 비하여 박리 강도가 약간 높게 나타났지만 큰 차이는 없는 것을 알 수 있다. 이것은 충전제의 종류에 따른 충전제의 입자 크기와 분자 구조가 NBR과 SPCC의 접착에는 큰 관여를 하지 않는다는 것으로 해석된다. 이것은 충전제의 입자 크기와 구조가 접착제와 NBR 사이의 확산층 형성에 기여하지 못하기 때문에 나타나는 것으로 보인다.

가소제에 따른 접착 특성. 가소제는 고무에 가소성을 부여하여 배합제의 혼입이나 분산을 도와서 압연, 압출 등의 가공성을 개선시키기 위하여 사용되어진다.²¹ 또한, 가소제는 미가황 고무의 접착성을 증가시키고 가황제품의 경도를 낮추어주는 역할도 한다.²² 본 실험에

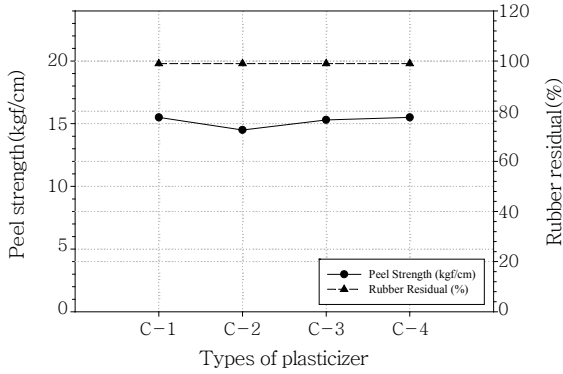


Figure 6. Peel strength and rubber residual of NBR/metal with respect to plasticizers.

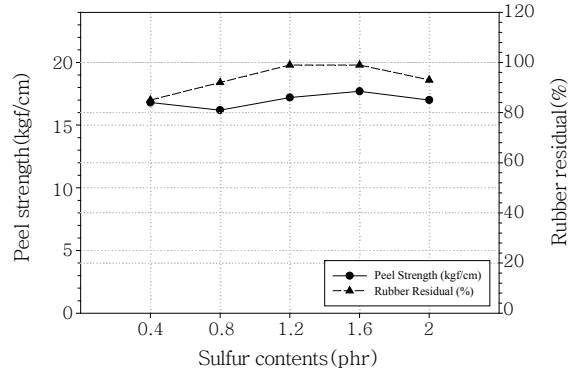


Figure 7. Peel strength and rubber residual of NBR/metal with respect to sulfur contents.

서는 NBR에 사용되는 대표적인 가소제 4가지를 사용하여 NBR과 SPCC 사이의 접착력에 가소제가 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 가소제에 따른 NBR과 SPCC의 접착특성을 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6에서 보듯이 4가지 가소제 모두 NBR과 SPCC 사이의 접착력에 큰 변화를 주지 못하는 것을 볼 수 있다. 이것은 일반적으로 NR과 SBR 등의 비극성 고무에 사용되는 식물유계 가소제는 고무를 연화시키는 반면 이 실험에서 사용한 NBR, CR, BR 등의 극성 고무에 사용되는 광물계 가소제나 합성 가소제의 경우 고무의 연화 효과보다는 접착부여제의 역할을 하기 때문이라고 생각되어진다.

가교 시스템에 따른 접착 특성. 고무를 가교시키는 방법에는 여러 가지가 있으나 NBR을 가교시키는 방법에는 황과 과산화물을 이용하는 두 가지 방법이 대표적이다.²³ 황과 과산화물을 이용한 두 종류의 가교 시스템에 따른 NBR과 SPCC의 접착특성을 Figures 7과 8에 나타내었다.

황을 사용한 가교 시스템의 경우 대체로 높은 17 kgf/cm 정도의 박리 강도와 90% 정도의 고무 잔유율을 보였다. 그러나 황을 0.4 phr 사용한 경우에는 박리 강도의 경우는 다른 것들과 비슷하였으나 상대적으로 낮은 고무 잔유율을 보였는데, 이것은 가교제인 황의 상대적인 함량의 부족으로 인한 NBR 자체의 가교도 부족으로 인한 현상으로 생각되어진다. 과산화물을 사용한 가교 시스템의 경우는 황에 의한 가교에 비하여 상대적으로 낮은 15 kgf/cm 정도의 박리 강도와 70% 중반의 고무 잔유율을 보였다. 이 결과에 따르면 황을 사용한 가교 시스템이 과산화물을 사용한 가교 시스템에 비하여 우수한 접착 특성을 가진다 할 수 있다. 이와 같이 황을 사용한 가교 시스템과 과산화물을 사용한 가교 시스템의 접착 특성이 차이가 나는 이유는 황을 가교제로 사용한 가교 시스템과 과산화물을 사용한 가교 시스템의 가교 속도에 따른 가교 밀도 차이로 보여진다. 황을 가교제로 사용한 경우에는 황의 반응 속도가 빨라 1차 가교로 충분한 가교를 형성하지만 과산화물 가교의 경우 1차 가교에서 충분한 가교가 일어나지 않아 가교 밀도가 낮아진다.²⁴⁻²⁷ 이것이 황을 사용한 가교 시스템이 과산화물을 사용한 가교 시스템에 비해 박리 강도와 고무 잔유율이 높은 수치를 나타내는 이유라고 생각되어진다.

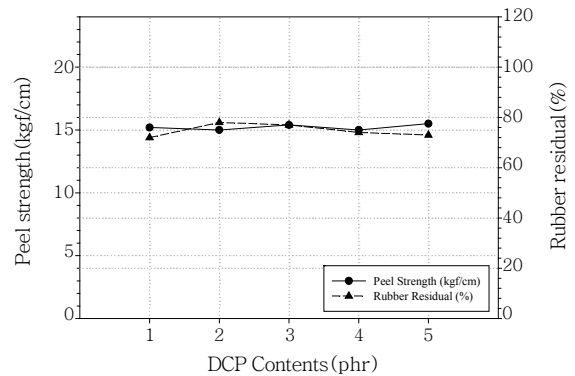


Figure 8. Peel strength and rubber residual of NBR/metal with respect to DCP contents.

착에 대하여 조사하였다. NBR에서 ACN의 함량과 무니 점도에 따른 NBR과 SPCC의 접착 특성과 충전제, 가소제의 종류와 가교 시스템이 NBR과 SPCC의 접착력에 미치는 영향을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 일반적인 NBR 배합에서 ACN 함량이 30.0~30.5% 사이에서 박리 강도와 고무 잔유율 모두 큰 차이를 보였다. 이를 통하여 페놀계 접착제를 사용한 NBR과 SPCC 접착에서 NBR의 ACN 함량이 30.0~30.5% 사이가 접착의 한계점임을 알 수 있다. 무니 점도가 70 정도인 일반적인 NBR 배합에서 접착이 일어나지 않던 CAN 함량 30% 이하의 영역에서도 NBR 배합을 조정하여 무니 점도를 46으로 낮추면 28%까지는 접착이 가능하였다. 이와 같은 결과는 NBR의 무니 점도가 낮아짐에 따라 접착제와 NBR이 확산층을 잘 형성하기 때문이다. 충전제와 가소제의 종류에 따른 접착력의 변화는 거의 없었다. 이것은 일반적인 NBR 배합에 사용되어지는 각각의 충전제의 구조와 가소제의 특성이 NBR과 SPCC 사이의 접착력에 관여를 하지 않는 것으로 이해되어진다. 가교 시스템에 따른 NBR과 SPCC의 결합력은 과산화물을 사용한 시스템보다는 황을 사용한 시스템이 보다 나은 박리 강도와 고무 잔유율을 나타내었다. 이것은 황을 사용하는 가교 시스템과 과산화물을 사용하는 가교 시스템의 가교 밀도 차이 때문이다.

결 론

참 고 문 헌

본 실험에서는 페놀수지계 접착제를 이용한 NBR과 SPCC의 접

1. Korea Institute of Footwear & Leather Technology, *Intro-*

- duction to Rubber Technology*, Daejoo Advertising, p 71 (2000).
2. D. R. Paul and J. W. Barlow, "Multiphase Polymers", in *Advances in Chemistry Series*, S. L. Cooper and G. M. Estes, Editors, American Chemical Society, Washington, DC, Vol **176**, p 315 (1979).
 3. N. J. DeLollis, *Adhesives, Adherend, Adhesion*, Kienger Publishing Company Inc., New York, p105 (1980).
 4. J. D. Minford, *Handbook of Aluminium Bonding Technology Data*, Marcel Dekker, Inc., New York, p130 (1993).
 5. J. Borowitz and R. Kosfeld, *Angew. Macromol. Chem.*, **100**, 23 (1981).
 6. P. S. Achary and R. Ramaswamy, in *Proceedings of International Conference on Rubber and Rubber-Like Materials*, Rubber Technology Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpur, India, p 182 (1986).
 7. P. S. Achary and R. Ramaswamy, *Proceedings of Seminar on Science and Technology of Composites, Adhesives, Sealants*, Hindustan Aeronautics Ltd., Bangalor, India, p 229 (1989).
 8. P. S. Achary and R. Ramaswamy, *Chemical Weekly*(supplement on speciality chemicals), **78** (1991).
 9. R. Milczarek, *Rubber World*, **3**, 26 (1996).
 10. G. M. Bristow and W. F. Waston, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1731 (1958).
 11. A. Zinke, *J. Appl. Chem.*, **1**, 257 (1951).
 12. H. Tencher, D. Dobrev, and A Badev, *Angew. Macromol. Chem.*, **108**, 61 (1982).
 13. K. H. Daniel, U. S. Pat. 6,843,876 (2005).
 14. K. H. Daniel, U. S. Pat. 6,080,493 (2000).
 15. O. Hiroyoshi and I. Masazumi, U. S. Pat. 5,030,515 (1991).
 16. A. Greeth, *Kunststoffee*, **31**, 345 (1941).
 17. K. Huttzsch, *J. Prakt. Chem.*, **158**, 275 (1941).
 18. S. Van der Meer, *Rubber Chem. Technol.*, **18**, 853 (1945).
 19. R. P. Lattimer, *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 107 (1989).
 20. M. Saleem and W. E. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 655 (1990).
 21. W. J. S. Nauton, *The Applied Science of Rubber*, Edward Arnold Ltd., London, p 137 (1961).
 22. S. Van deer Meer, *Rev. Gen Coutch*, **20**, 230 (1943).
 23. A. Voet, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **15**, 327 (1980).
 24. D. James, U. S. Pat. 4,594,381 (1986).
 25. W. S. Lee, *Komu Hakhoechi*, **20**, 150 (1985).
 26. V. Ooij and W. Johan, *Eur. Pat. Appl.*, p16 (1984).
 27. N. Hofman and R. Riege, *Elastomeric*, **114**, 21 (1982).