

고분자 / 금속 계면에서의 접착현상

문 탁 진 · 안 태 완* · 정 종 구** · 강 창 군

고려대 재료공학과 · *서울대공대 공업화학과 · **동양나이론 중앙연구소
(1988년 7월 25일 접수)

Adhesion Phenomena at Polymer/Metal Interfaces

Tak-Jin Moon, Tae-Oan Ahn*, Jongkoo Jeong**, and Chang Gyun Kang

Dept. Materials Sci., Korea Univ. Seoul 136-701, Korea

**Dept. Chemical Technology, Seoul National Univ. Seoul 151-742, Korea*

***Central Research Lab., Tongyang Nylon Co., Anyang 430-080, Korea*

(Received July 25, 1988)

요 약 : 금속판(Ni, Cr, Brass)과 가황된 고무 (polyisobutylene-co-isoprene) 계면에서의 접착현상을 조사하였다. 황의 계면에서의 영향을 접착력을 측정하여 조사하였으며 Ni과 Brass 인 경우 반응성은 다르나 황과의 반응이 있었고 Cr에서는 황과의 반응이 없었다. 접착에너지, G_a , 는 180° peel 시험 결과로부터 계산하였고 황과 금속의 반응성과 고무의 점탄성에 관계됨을 알았다. 계면에 화학결합이 형성될 때 cohesive 파괴가 일어났으며 생성된 부식층의 기계적 성질은 접착에 큰 영향을 미침을 알았다. 금속 / 고무계면의 접착에너지는 순수한 고무의 tear 에너지값보다 약 1/10 낮음을 또한 알았다.

Abstract : The adhesion phenomena of the interfaces between metal plates (Ni, Cr, Brass) and a rubber (polyisobutylene-co-isoprene), containing sulfur as a vulcanizer, was investigated in this work. The effect of sulfur on the interfacial phenomena was examined by measuring the adhesion forces. No effect on Cr-plate was observed. In the case of Ni and Brass plates, there are some differences in reactivity. The adhesive energy, G_a , was calculated from the results of 180° peel test, and the adhesive energy was found to be dependent on the reactivity of sulfur and metals and the viscoelastic property of the rubber. When the chemical bond across the interfaces was established, cohesive failure was observed and the mechanical property of the corroded layer seemed to play an important role in adhesion. It was also found that the adhesive energy of the metal / rubber interfaces showed about one order lower than the tear energy of the pure rubber.

서 론

고분자 / 금속 복합재료는 고분자재료의 전기적

및 기계적 성질을 보완하기 위하여 그 연구가 다양하게 이루어지고 있다.^{1,2}

유기재료와 무기재료를 복합화 할 때, 그 계면

상태가 복합재료의 전기적 및 기계적 성질에 결정적인 영향을 미친다는 사실은 널리 알려진 바다.^{3,4}

고분자재료의 기계적 및 전기적성질을 보완하기 위하여 첨가되는 무기재료들은 대부분 그 입자의 크기가 상당히 크다. 따라서 무기재료의 표면과 주위의 고분자 사이의 계면에서 응력의 전달이 원활하지 못하면 그 입자들은 고분자 모체내에서 입자크기 만큼의 void의 역할을 하게되며, 이로 인하여 고분자 / 무기재료의 복합재는 그 기계적 강도가 급격히 감소하게 된다.

계면에서의 응력전달은 계면사이에 강한 화학결합이 존재할 때 가장 원활하게 이루어지며, 그렇지 않은 경우에는 계면사이의 접착(adhesion)이 좋은 경우 상당한 응력이 계면을 통과할 수 있다는 사실이 발표된 바 있다.⁵ 따라서 대부분의 무기 / 유기재료의 복합재에 대한 연구는 두 재료의 계면에서 화학결합을 형성할 수 있는 결합재(coupling agent)를 이용하는 방법과 접착력을 증가시키는 방법에 대하여 중점적으로 진행되고 있다.

본 연구에서는 결합재를 사용하지 않은 상태에서의 순수한 금속과 고분자 사이의 접착력이 어떤 메카니즘에 의해 이루어지는가를 규명하여 금속 / 고분자 복합재료의 계면에 대한 이해를 올바르게 하여, 이들 복합재료의 제반 성질과의 관련성을 규명하고자 하는 것이다. 고분자재료로서 고무를 사용하여 고무내에 첨가된 황이 금속표면 및 접착력에 어떠한 영향을 미치는가를 규명하여 순수한 금속-고무의 접착메카니즘을 알고자 한다.

실 험

재 료 : 부틸고무(Butyl 301 : polyisobutylene-co-isoprene)를 고분자재료로 사용하였으며 금속 / 고무 계면의 접착 메카니즘을 이해하기 위하여는 가능한 한 계면에 참여하는 성분들을 간단하게 하여야 한다. 이를 위하여 고무는, 그 조성이 간

단하면서도 안정한 상태의 고무를 얻기 위하여, Ellul등의 연구⁶에서 발표된 Table 1과 같은 조성으로 결정하여 사용하였다.

금속재료는 고무의 가교결합을 위하여 고무내에 첨가된 황과의 화학반응을 고려하여, 황과 전혀 화학반응을 일으키지 않는 금속(Cr)과 화학반응이 일어나는 금속(Ni, Cu, Bracs)을 선별하여 사용하였다.

시험제작 : 본 연구에 사용되어진 시험편들은 180° peel test를 통하여 접착력을 구하기 위하여 Fig. 1과 같은 방법으로 제작하였다. Backing cloth는 접착력 시험시에 고무의 변형에 의한 에너지 소모를 방지하기 위하여 사용하였다.

시험의 제작조건을 결정하기 위하여 우선 순수한 고무의 열 경화곡선을 구하였다(Fig 2). Fig. 2에서 알 수 있듯이 고무는 150℃에서 약 20분이 경과하면 torque의 증가가 완만하게 일어나게 된다. 이는 대부분의 가교결합이 5분에서 20분 사

Table 1. 부틸고무의 조성

Butyl 301	100
ZnO	5
Mercaptobenzothiazole	2
Sulfur	2

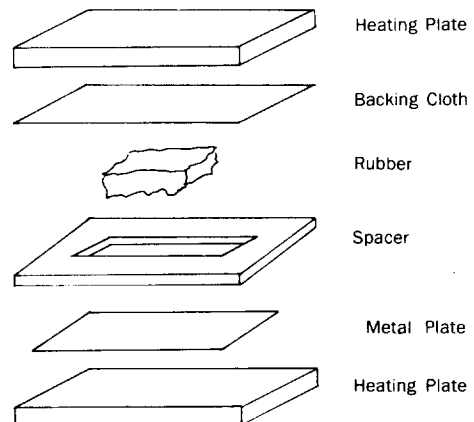


Fig. 1. Molding arrangement for the preparation of samples.

이에 일어남을 의미하는 것이다. Fig. 3은 황과의 화학반응 속도가 가장 느린 황동과 고무의 시편 제작 시간에 따른 접착에너지의 변화를 실험한 결과이다. 접착에너지는 시편 제작 시간이 10분 이상이면 제작시간에 따라서는 거의 차이를 나타내지 않음을 알 수 있었다. 위의 두 실험결과를 기초로 하여 본 연구에서는 150℃, 20분을 시편 제작 조건으로 결정하였다. 이때 프레스의 압력은 5ton으로 하였다.

접착력 시험 : 인장시험기(Instron 6022)를 사용하여 180° peel test를 수행하여 접착력을 구하였다. 접착력은 20mm씩 3회 이상 실험한 값의

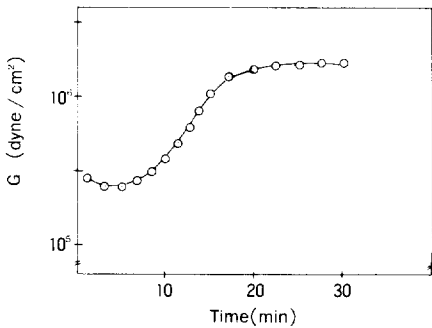


Fig. 2. Cure curve of the pure rubber sample

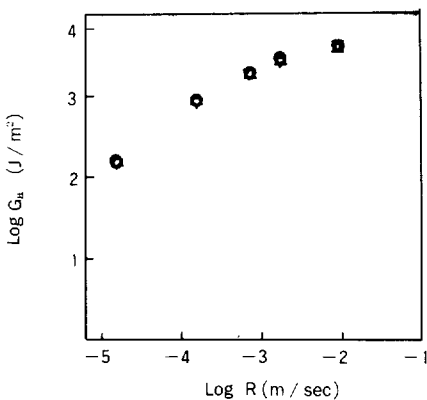


Fig. 3. Effect of peel rate R upon the adhesion to brass of rubber at different sample preparing time(min) : (∇)10, ($\circ$)20, ($\bigcirc$)30, ($\square$)40, ($\triangle$)50.

평균치로 정하였다. 이 값을 Gent의 식⁷(1)에 대입하여 접착에너지를 계산하였다.

$$Ga = 2F/w \quad (1)$$

여기서 F는 접착력, w는 시편의 넓이, Ga는 접착에너지를 각각 나타낸다.

결과 및 고찰

Cr plate와 고무의 접착에너지를 구한 결과는 Fig. 4와 같다. Cr은 고무에 첨가된 황과 화학반응을 일으키지 않기 때문에 이때의 접착에너지는 순수한 Cr 표면과 고무표면 사이의 접착에 의한 에너지라고 생각할 수 있다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 Cr plate / 고무 계면의 접착에너지는 실험 온도가 낮아짐에 따라, peel rate, R,이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 Anderson 등의 연구⁸에서 발표된 바와 같이 계면에서의 파괴응력이 시편의 탄성율(E_{12})에 비례하기 때문이라고 생각된다.

$$f = (E_{12} Ga / \pi a)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 f는 파괴응력, a는 crack의 반지름, Ga는 파괴에너지, E_{12} 는 1 phase와 2 phase의 평균 탄성률을 각각 나타낸다. 1 phase를 Cr, 2 phase

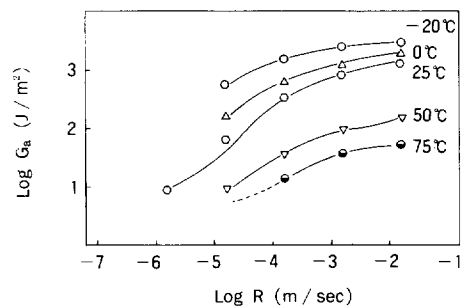


Fig. 4. Effect of peel rate R and test temperature upon the adhesion of rubber to Cr.

를 고무라 하면 Cr의 탄성률은 peel rate의 증가나 온도의 감소에 거의 영향을 받지 않으므로, E_{12} 의 증가는 대부분 고무의 탄성률의 증가에 기인하는 것이라고 설명할 수 있다.

접착에너지의 이러한 온도 및 변형률에 대한 의존성은 점탄성체의 그것과 유사한 경향을 나타내고 있다. Fig. 4의 각 접착에너지 곡선을 25°C 곡선을 중심으로 하여 좌우로 수평이동 시킨 결과 Fig. 5와 같은 곡선을 구할 수 있었다. 이 때의 수평이동 거리, a_T 는 다음 (3)식을 이용하여 구하였다(Fig 6).

$$\log a_T = \log R - \log R_s \quad (3)$$

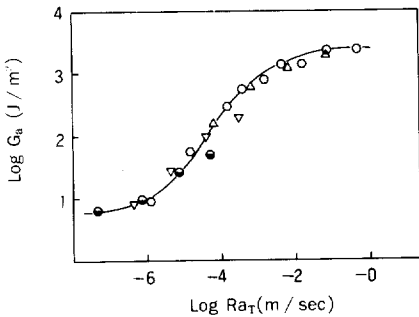


Fig. 5. Data from Fig. 4 plotted against the effective peel rate $R a_T$ at 25°C.

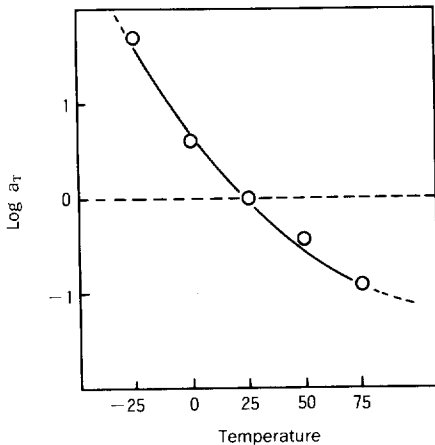


Fig. 6. The shift factors a_T from WLF equation for each test temperature.

여기서 R_s 는 표준상태에서의 peel rate이다. 이 시편의 T_g 는 약 203°K이다. Fig. 5로부터 Cr plate / 고무의 접착에너지는 온도의 감소가 변형률의 증가와 동일한 효과를 나타내고 있음을 확인할 수 있었으며, 이는 이 접착에너지가 시간과 온도의 함수임을 의미하는 것이다. 이러한 현상은 점탄성체에서만 나타나며, Fig. 5와 같은 결과는 이 접착에너지가 주로 고무의 점탄성 성질에 지배받고 있기 때문이라고 설명할 수 있다. 고분자 / 고분자 계면에서의 점탄성 현상에 대하여는 Gent, Smith 등이 연구·발표^{9,10}한 바 있다.

Ni plate와 고무 사이의 접착에너지를 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Ni plate의 경우, 시편제조과정에서 Ni plate의 표면에 고무내에 첨가된 황과의 화학반응으로 인하여 새로운 층이

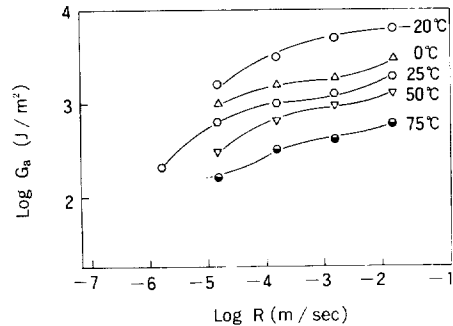


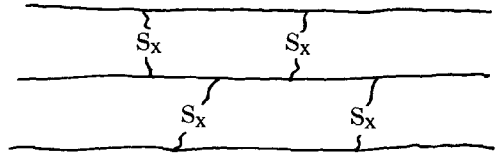
Fig. 7. Effect of peel rate R and test temperature upon the adhesion of rubber to Ni.



Fig. 8. The failure surface micrograph of rubber after the peel test of Ni / rubber interface.

계면에 형성되어 있음을 Fig. 8, 9에 게재한 SEM 사진을 통하여 확인할 수 있었다. Fig. 8은 peel test후의 고무의 표면에 대한 SEM사진이다. 잘게 부서어진 조각들이 고르게 표면을 덮고 있음을 확인할 수 있다. 이는 고무표면에 형성된 새로운 층이 180° peel test중에 깨어지기 때문이라고 생각된다. 이 층을 형성하는 성분들을 EDAX를 이용하여 분석한 결과는 Fig. 10과 같다. Fig. 10을 통하여 새로이 고무에 형성된 층은 황과 니켈로 구성되어있음을 확인할 수 있다. 즉, 이 층은 고무내에 첨가된 황이 시편제조 과정에서 니켈 표면의 니켈입자와 반응하여 생성된 것이다. 이렇게 생성된 층이 peel test후에도 고무의 표면에

서 떨어지지 않는 현상은 고무/금속의 접착 현상을 이해하는데 중요한 의미가 있다. 고무내에 가교결합이 이루어지면 첨가된 황은 고무사슬의 2중 결합과 반응하여 아래 그림과 같은 구조를 갖게 된다.



이때 x 는 1-8정도의 값을 가질때 가장 효과적인 가교결합이 일어나게 된다.¹¹ 따라서 고무표면에 형성된 층이 peel test후에도 계속 남아있을 정도의 강한 접착력을 갖는것은 니켈과 반응한 황의 한끝이 고무내의 2중결합과 반응을 하여 일종의 결합재 역할을 하고 있는 것으로 생각된다. 만일 황의 양끝이 모두 니켈과 반응하게 되면 이 화합물은 고무/Ni plate 계면에 작은 입자로 존재하게 되어 peel test후에 분말 상태로 묻어나올 것이다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 고무표면에 형성된 층은 입자상태가 아니었으며, peel test도중에 갈라지는 현상을 통하여 상당히 brittle한 성질을 갖는 층이라는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 peel test후의 니켈표면에 대한 SEM 사진이다. 사진의 A부분은 순수한 니켈판의 표면이며, B 부분은 고무가 덮여 있었던 부분이다. B부분은 검은색을 띄고있는 나뭇잎 모양의 부분과(B-1), 약간 솟아있는 흰부분(B-2)으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 이 세부분(A, B-1, B-2)을 구성하는 성분들을 각각 EDAX를 이용하여 분석한 결과가 Fig. 11이다. Fig. 11의 (a)는 A부분, (b)는 B-1부분, (c)는 B-2 부분을 각각 분석한 결과이다. (a)는 니켈의 표면이므로 대부분 니켈 원소만 존재하고 있다. (b)는 고무가 덮여 있었던 부분으로 소량의 황이 검출된 반면에 (c)에서는 상대적으로 다량의 황이 검출되었다. Fig. 11의 (c)는 Fig. 10과 아주 유사한 성분비를 나타내고 있다. 이와같이 고무가 덮여 있

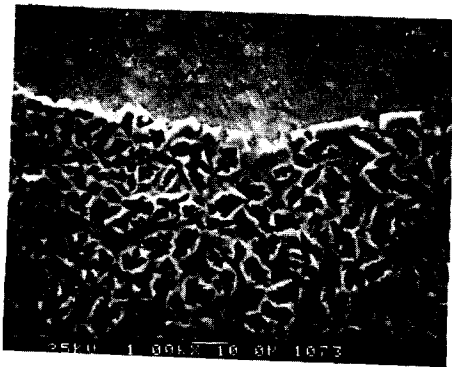


Fig. 9. The failure surface micrograph of Ni plate after the peel test of Ni/rubber interface.

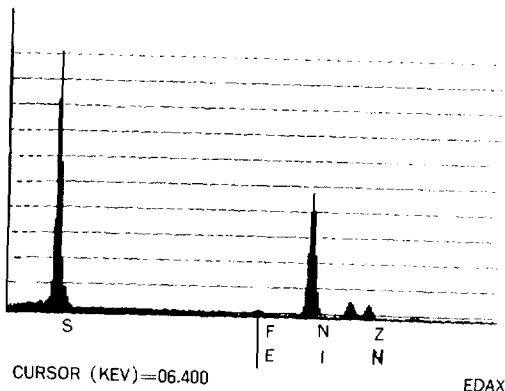


Fig. 10. EDAX analysis of the failure surface of rubber plate after the peel test of Ni/rubber interface.

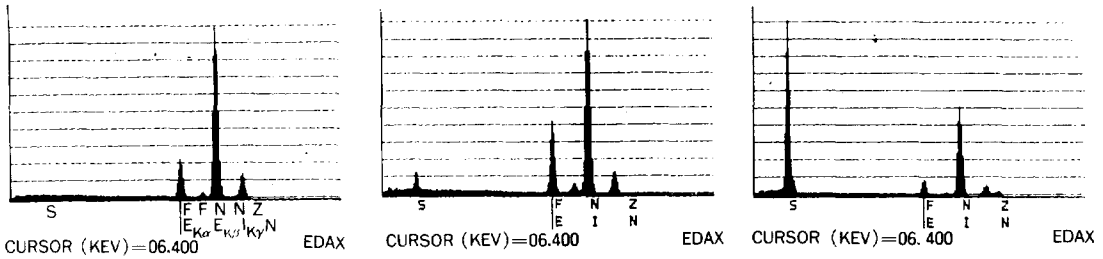


Fig. 11. EDAX analysis of the failure surface of Ni plate after the peel test of Ni / rubber interface.

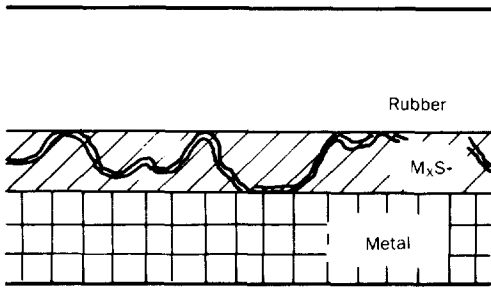


Fig. 12. Schematic failure path in the corrosion layer of metal and rubber interface.

었던 부분에서 위치에 따라 표면의 성분비가 극히 상이하게 나오는 현상은 두 층 사이의 파괴 경로가 일정치 않기 때문인 것으로 생각된다. 즉, Fig. 12에 도시한 바와 같이 금속과 고무의 계면에 형성된 새로운 층을 따라 파괴가 매우 불규칙하게 일어나기 때문이라고 생각된다.

위의 연구를 통하여 고무와 금속 계면에 황과의 반응에 의해 새로운 층이 형성된 경우 그 접착 메카니즘은 순수한 고무와 금속 계면의 접착과는 다른 결과를 나타내는 것을 알 수 있었으며 그 파괴 경로는 새로이 형성된 층을 따라 형성된다고 생각된다. Ni plate / 고무 계면의 접착에너지도 역시 실험온도와 변형률에 영향을 받고 있음을 Fig. 7에서 알 수 있다. Fig. 7의 각 온도곡선을 25°C 곡선을 중심으로 식 (3)을 이용하여 좌우로 이동시켜 구한 결과가 Fig. 13이다. 앞에서 언급한 바와같이, 이렇게 여러개의 온도곡선을 하나의 master curve로 나타낼 수 있다는 것은 이 실험치들이 점탄성의 성질을 띄고 있다는 의

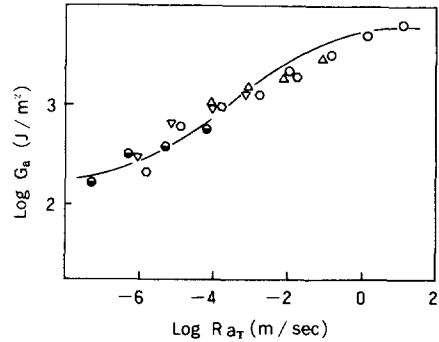


Fig. 13. Data from Fig. 7 plotted against the effective peel rate Ra_T at 25°C.

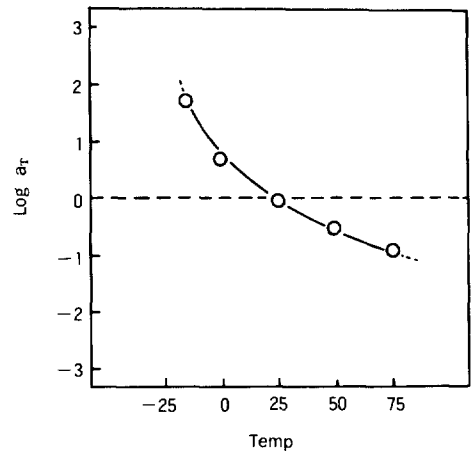


Fig. 14. The shift factors a_T from WLF equation for each test temperature.

미이다. Ni plate / 고무의 경우, 실제 파괴가 일어나는 부분은 계면에 형성된 새로운 층이지만 이 층의 파괴에너지도 역시 점탄성을 나타내고

있음을 Fig. 13에서 확인할 수 있다. 이 층이 점탄성을 나타내는 이유에 대하여는 앞으로 이 층 자체에 대한 좀 더 정밀한 연구가 요구되어진다. Fig. 13의 shift factor, a_T 를 Fig. 14에 실었다.

Brass plate와 고무 사이의 접착에너지를 측정 한 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 앞의 Ni, Cr의 두 경우와 같이 brass plate / 고무 계면의 접착에너지도 실험 온도와 peel rate, R 의 변화에 영향을 받고 있음을 알 수 있다. Fig. 16은 이 접착에너지의 master curve를 나타내고 있다. 이때의 수평 이동거리, a_T 를 Fig. 17에 도시하였다. 앞의 경우들에서 언급한 바와 같이 이렇게 하나의 곡선으로 나타낼 수 있음은 brass plate / 고무의 접착에너지 역시 점탄성 성질에 지배받고 있음을 나타내는 것이다. 실제 파괴가 일어나는 부분을 관찰하기 위하여 peel test후의 brass plate와 고무의 표면에 대한 SEM 사진을 Fig. 18, 19에 각

각 실었다. Fig. 18은 brass plate의 표면으로, 검은 색으로 그 표면이 부식되어 있음을 확인할 수 있으며 표면 상태는 Ni plate에 비하여는 매우 깨끗하였다. 이는 파괴가 부식층의 일정 부위에서 균일하게 일어났음을 의미하는 것이다. Fig. 19는 고무의 표면 사진으로 고무의 표면에도 새로운 층이 형성되어 있음을 알 수 있다. 고무의 표면에 생성된 층은 EDAX를 이용하여 그 성분을 분석한 결과(Fig. 20), 주로 Cu와 황으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. brass는 Cu와 Zn의 화합물이다. 이중 Cu만 고무의 표면에 반응을 하는 이유에 대하여는 이미 Van Ooij 등이

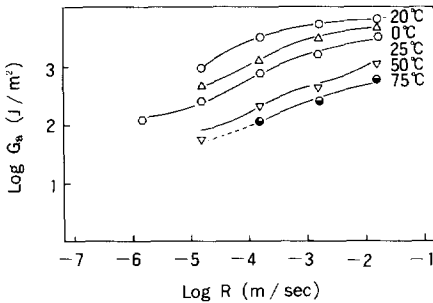


Fig. 15. The Effect of peel rate R and test temperature upon the adhesion of rubber to brass.

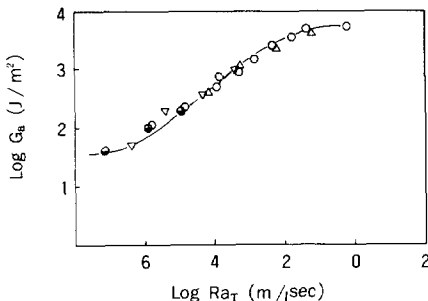


Fig. 16. Data from Fig. 15 plotted against the effective peel rate Ra_T at 25°C of 25°C.

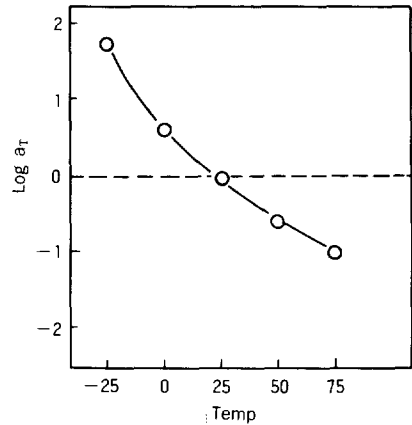


Fig. 17. The shift factors a_T from WLF equation for each test temperature.

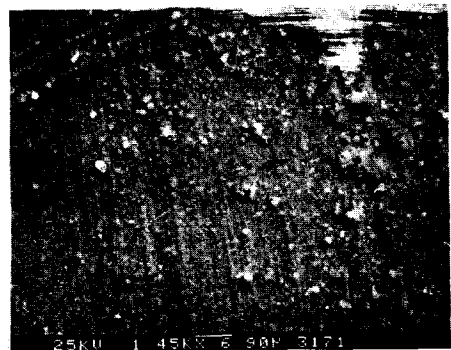


Fig. 18. The failure surface micrograph of brass plate after the peel test of brass/rubber interface.

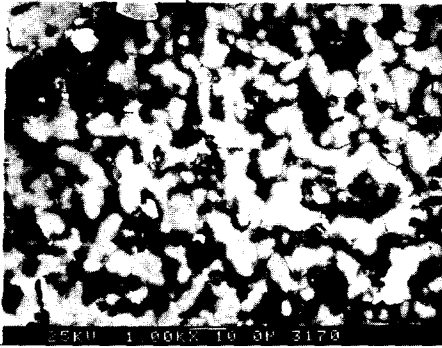


Fig. 19. The failure surface micrograph of rubber after the peel test of brass / rubber interface.

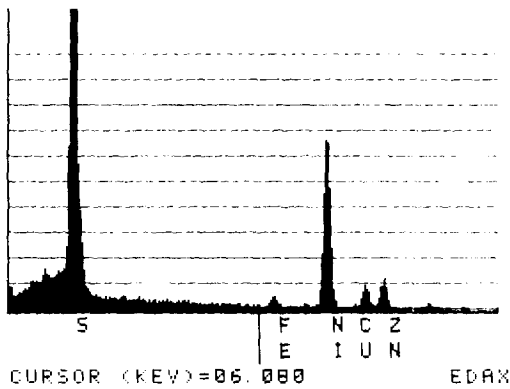


Fig. 20. EDAX analysis of the failure surface of rubber plate after the peel test of brass / rubber interface.

연구·발표한 바 있다.¹² Fig. 21은 brass plate 표면에 대한 원소를 분석한 결과이다. Fig. 21에 나타난 Zn 원소는 황과 반응을 일으킨 것이 아니라 brass의 표면을 덮고 있는 Zn가 분석된 결과이며, 실제로는 Cu와 황이 반응하여 생성된 층이 brass의 표면을 덮고 있다는 것이 brass / 고무의 계면에 대한 여러문헌들에 나타나 있다.¹³⁻¹⁵

Fig. 22는 순수한 고무의 파괴에너지를 온도와 파괴속도를 변화시키며 측정한 결과이다. 고무는 대표적인 점탄성체로써 그 파괴에너지 역시 reduced rate of peel, Ra_T ,에 대하여 다시 그리면 Fig. 23과 같이 하나의 곡선으로 나타난다. 고무의 파괴

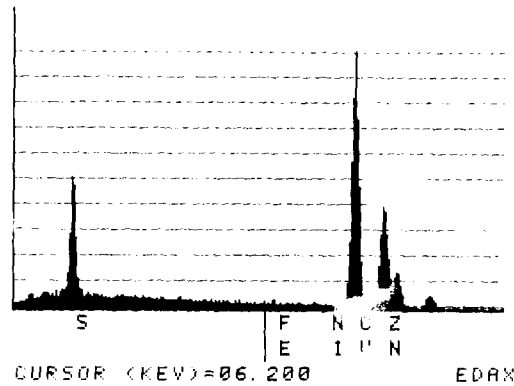


Fig. 21. EDAX analysis of the failure surface of brass plate after the peel test of brass / rubber interface.

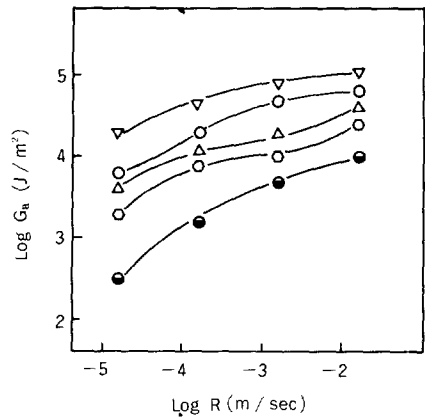


Fig. 22. Effect of peel rate R and test temperature upon the tear energy of pure rubber.

에너지를 측정하는 것은 이 값과 금속/고무 계면의 접착에너지 값을 비교해 봄으로써, 실제로 파괴가 일어나는 부분이 계면인지 아니면 고무의 내부에서 인지를 판단할 수 있기 때문이다. 고무의 파괴에너지와 고무/금속(Cr, Ni, Brass)의 접착에너지를 Fig. 24에 함께 도시하였다. 고무/금속의 접착에너지는 고무의 파괴 에너지의 약 1/10 정도임을 알 수 있다. 이는 고무/금속의 파괴는 대부분 두 상사이의 계면에서 일어나고 있음을 의미하는 것이다. 또한 금속표면에 부식 층이 형성되어 있는 경우(Ni/고무, brass/고무)

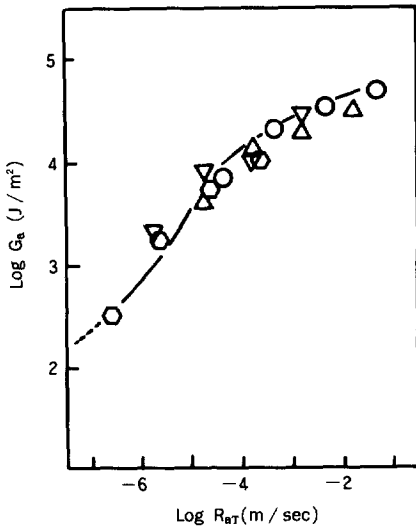


Fig. 23. Data from Fig. 22 plotted against the effective peel rate R_{aT} at 25°C.

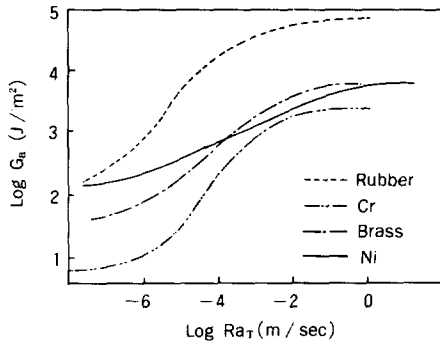


Fig. 24. Tear energy of rubber and adhesive energy of metals/rubber interfaces.

의 파괴에너지가 순수한 금속/고무(Cr/고무)의 파괴에너지 보다 큰 값을 나타내고 있으며, 이는 계면에 생성된 부식층이 파괴에너지를 증가시키는 역할을 한다고 설명할 수 있다. 따라서 이 부식층의 강도를 높이는 연구를 통하여 보다 강력한 결합력을 갖는 금속/고무의 복합재를 만들 수 있으리라 생각된다.

결 론

고분자/금속 계면의 접착력 시험을 통하여 계면에서의 접착에너지를 구하였고, 접착력 시험후의 금속과 고무의 표면을 SEM과 EDAX를 이용하여 분석하여 접착에너지와 비교해 봄으로써 그 접착 메카니즘에 대하여 알아보았다.

금속/고무의 계면이 시편제조 과정에서 아무런 변화가 없는 경우(Cr/고무), 이때의 접착에너지는 순수한 두 상사이의 접착에 의한 것임을 알 수 있었다. 이때의 접착에너지는 고무의 탄성률에 지배당하고 있음을 알았다.

Ni/고무 계면에는 시편제조 과정에서 새로운 부식층이 형성되었으며, 실제 파괴는 이 층에서 아주 불규칙하게 일어나고 있다는 것을 알게 되었으며, 이 층은 Ni와 황의 화합물임을 확인하였다.

Brass/고무 계면에서도 역시 새로운 층이 형성되었으며, 이 층은 Cu와 황으로 구성되어 있다는 것을 알았다. Brass/고무의 파괴는 이 층의 일정한 부위에서 일어나 파괴된 표면이 아주 깨끗하다는 것을 현미경 사진을 통하여 관찰할 수 있었다.

계면에 부식층이 형성된 경우의 파괴에너지는 순수한 금속/고무의 계면에서의 파괴에너지보다 크게 나타났으며, 이는 부식층의 존재가 계면의 파괴에너지를 증가시키는데 기여하기 때문이다. 금속/고무의 접착에너지는 순수한 고무의 파괴에너지의 약 1/10 정도의 값을 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구과제인 “고강도 플라스틱섬유의 합성 및 성질에 관한 연구”의 세부과제로서 수행된 것으로서 이에 그 재정적 지원에 대하여 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 문탁진, 최창현, 김장현, *Polymer*, **7**, 380(1983).
2. 前田正彦, 山本达雄, *工業材料*, **30**, 42(1982).
3. 문탁진, 이미경, 김선호, *대한화학회지*, **29**, 319

- (1985).
4. 문탁진, 강창균, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **6**, 45(1985).
5. P. W. Erickson and E. D. Plueddemann, in *Interface in Polymer Matrix Composites*, Academic Press, N. Y., 1974, pp. 1-31.
6. M. D. Ellul and A. N. Gent, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1953(1984).
7. A. N. Gent, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 202 (1974).
8. G. P. Anderson, S. J. Bennett, and K. L. Devries, *Analysis and Testing of Adhesive Bonds*, Academic Press, N. Y., 1977.
9. T. L. Smith, *J. Polym. Sci.*, **32**, 99(1958).
10. A. N. Gent and R. H. Tobias, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1483(1984).
11. M. Morton, in *Rubber Technology*, Van Nostrand Reinhold Co., N. Y., 1984.
12. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 52(1978).
13. Y. Ishikawa, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 856 (1984).
14. K. D. Albrecht, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 981(1973).
15. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605(1979).