

가황조건과 피복물질이 배합고무와 강선코드의 접착에 미치는 영향 : 1. 황과 가황촉진제의 영향

서 곤 · 강 신 영* · 박 문 우** · 김 재 문** · 김 민 호*** · 문 재 창***
전남대학교 공과대학 공업화학과 · *정밀화학과 · **고분자공학과 · ***금호 기술연구소
(1991년 1월 23일 접수)

Effects of Cure Conditions and Coating Materials on Adhesion between Steel Cord and Rubber Compound : 1. Effects of Sulfur and Accelerator Contents

Gon Seo, Shinyoung Kaang*, Moonwoo Park**, Jaimoon Kim**, Minho Kim***, and Jaechang Moon***

*Dept. of Chemical Technology, *Dept. of Fine Chemical Engineering, **Dept. of Polymer Engineering,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*

****Kumho Technical R & D Center, Kumho & Co., Inc., Kwangju 506-040, Korea*

(Received January 23, 1991)

요 약 : 황과 가황촉진제 함량을 달리하여 배합한 고무와 황동(Cu/Zn) 또는 삼성분 합금(Cu/Zn/Ni)이 피복된 강선코드의 접착을 조사하였다. 황과 가황촉진제 함량, 강선코드의 피복물질, 노화처리가 접착에 미치는 영향을 분산분석법을 적용시켜 고찰하였다. 황과 가황촉진제 함량이 모두 적거나 과다한 배합고무보다는 황과 가황촉진제 함량이 각각 6.0과 0.6 phr인 배합고무에서 접착상태가 우수하였다. 가황촉진제와 노화처리사이에는 상호작용이 존재하며, 가황촉진제 함량이 많은 고무에서 접착 노화 현상이 두드러졌다. 황동이 피복된 강선코드에 비해 삼성분 합금이 피복된 강선코드에서 노화에 대한 안정성이 높았다.

Abstract : Adhesion between compounding rubber and steel cord coated with either Cu/Zn or Cu/Zn/Ni alloy was investigated for varying amounts of sulfur and accelerator in the rubber compounds, by the method of analysis of variance. Good adhesion was obtained for the compound containing 6.0 phr of sulfur and 0.6 phr of accelerator. In addition, aging in adhesion was accelerated with increasing concentration of accelerator in the compound. The ternary alloy (Cu/Zn/Ni)-coated steel cords showed better stability in adhesion during aging than the brass(Cu/Zn)-coated steel cords.

서 론

고무의 기계적 강도를 증진시키기 위하여 강선코드(steel cord)를 고무에 넣어 타이어를 제작하는 방법은 1950년대부터 사용되어 왔다.¹ 철은 고무와 직접 접착되지 않기 때문에 황동을 피복시킨 강선코드를 고무에 삽입하여, 고무의 가황반응중에 배합고무의 황과 피복된 황동층이 반응하여 고무와 강선코드를 접착시킨다.² 고무와 강선이 잘 접착되어야 타이어 형태와 하중의 지지기능이 유지되므로, 큰 하중을 지지해야 하는 트럭-버스 타이어에서는 타이어의 수명과 안정성의 증진을 위해 접착상태의 향상이 요구된다.

황동(Cu/Zn)이 피복된 강선코드(이하 B-코드라고 부름)와 배합고무를 접촉시켜 가황하면, 황동층과 배합고무사이의 반응으로 황화구리(Cu_xS), 구리와 아연의 산화물과 수산화물 등이 생성되면서 접착이 이루어진다.³ 따라서 접착의 세기나 상태는 접착층 형성에 관여하는 배합고무내 황과 가황촉진제의 함량 및 가황온도와 가황시간에 따라 크게 달라진다. 이외에도 고무 첨가제나 피복물질의 구리/아연 조성 및 피복층 두께 등도 접착현상에 영향을 준다.^{3~8}

타이어가 주행중 받게되는 동적응력과 고무재료의 히스테리시스 특성 때문에 발생하는 열로 인해, 또 공기중 산소를 비롯한 화학물질과 반응으로 접착상태가 노화된다. 따라서 제작 당시의 접착상태도 중요하지만, 타이어의 수명이나 안정성 판단에는 접착이 노화되는 속도도 매우 중요하다. 접착의 형성에 참여하는 인자들은 노화에도 관여하기 때문에, 접착 노화에 영향을 주는 인자도 매우 많다.

이와 같이 접착의 형성과 노화에 영향을 주는 인자는 많은 데 비해, 접착층은 배합고무와 강선코드 사이에 아주 얇게 형성되기 때문에 분리하기 어려워서, 접착층 자체를 조사하기는 어렵다. 이보다 접착시킨 후 강선코드를 뽑아내는 힘(pullout force)이나 뽑아낸 강선코드 표면에 고무가 부착된 정도(rubber coverage)를 측정하여 접착에 미치는 여러 인자의 영향을 평가한다.⁴ 접착에 영향을 주는 여러 인자중

한 인자만을 변동시키면서 그 인자의 영향을 검토하면, 각 인자의 영향은 판단할 수 있다. 그러나 가황 반응이나 접착층 형성반응처럼 여러 인자가 복합적으로 관여하는 경우, 각 인자사이의 상호작용(interaction)에 대한 검토는 용이하지 않다. 따라서 접착 형성과 노화에 영향을 주는 개개 인자의 영향 뿐 아니라, 이들 인자사이의 상호작용을 함께 검토할 수 있도록 실험하는 것이 바람직하다.

접착을 향상시키기 위해서는 배합고무와 피복 황동층의 조성을 최적화하고 동시에 이에 적절한 가황 조건을 선택하는 것이 중요하다. 최근 황동 대신 니켈이나 코발트가 첨가된 삼성분 합금(Cu/Zn/Ni 또는 Cu/Zn/Co)으로 피복된 강선코드(T-코드로 약함)에서 접착이 우수하다고 보고되었으나, 접착이 향상되는 이유나 적절한 고무의 배합조성 등에 대한 보고는 많지 않다.^{9,10}

이 연구는 배합고무와 B-코드 또는 T-코드사이에 접착이 형성되고 노화되는 데 대한 연구와,¹¹ 고무에 첨가된 코발트 염이 접착에 미치는 영향을 조사한 연구에¹² 이어, 고무의 가황반응에 영향이 큰 황과 가황촉진제의 함량 및 가황온도와 가황시간이 황동과 삼성분 합금이 피복된 강선코드와 배합고무사이의 접착 형성과 노화에 미치는 복합 상호적인 영향을 검토하고자 하는 것이다. 관련된 인자가 많기 때문에 배합고무의 조성에 관련된 황과 가황촉진제, 그리고 가황조건에 관련된 가황온도와 가황시간의 두 집단으로 나누어 조성을 단순화한 배합고무에서 각각 인자의 영향을 조사하고, 이들의 영향을 종합적으로 검토하기 위하여 시험타이어를 제작하여 실험한 것이다. 이 인자들의 영향이나 타이어를 제작할 때 적절한 범위는 개괄적으로 알려져 있으므로,^{4,5} 넓은 범위에서 각 인자의 효과를 조사하는 대신 시험 범위를 제한하고, 인자간 상호작용을 검토할 수 있도록 분산분석 방법을 적용하여 평가하였다. 접착 초기 뿐 아니라 노화 후 접착상태의 비교와 피복물질이 다른 B-코드와 T-코드의 차이도 함께 고찰하였다. 이 논문은 이 연구의 첫 부분으로 황과 가황촉진제 함량의 영향을 조사한 것이다.

실 험

강선코드

B-코드로는 Trefil Arbed Korea에서 제조한 트럭-버스용 래디얼 타이어에 사용되는 $3 \times (0.2 \text{ mm}) + 6 \times (0.38 \text{ mm})$ 구조의¹³ 황동이 피복된 강선코드를 사용하였다. 피복물질의 조성은 구리 65.3%, 아연 34.7%이며, 피복량은 강선 1 kg당 3.86 g이다. T-코드는 Belgium Bekaert에서 제조한 같은 구조의 강선코드를 사용하였다. 피복물질의 조성은 구리 64.0%, 아연 33.1%, 니켈 2.9%이며, 피복량은 강선 1 kg당 3.71 g이다.

배합고무

배합조성과 가황조건에의 영향이 뚜렷히 나타나도록 배합성분을 최소화하였다. 천연고무(100 phr)와 산화아연(6.0 phr) 및 스테아린산(0.5 phr)의 함량은 일정하게 하고, 황 함량은 4.0, 6.0, 8.0 phr로, 가황촉진제 함량은 0.4, 0.6, 0.8 phr로 달리하여 9 종류를 준비하였다. 타이어 업계에서 적용하는 함량을 근거로 범위를 설정하고,^{4,5} 예비실험에서 변동폭을 고려하여 함량 수준을 결정하였다. 실험결과와의 분산분석이 가능하도록 L_{27} 직교배열표를 이용하여 인자를 배치하였다.¹⁴ 황 함량을 인자 A_1 로 정하여, 황 함량이 4.0 phr이면 A_1 으로, 6.0 phr이면 A_2 로, 8.0 phr이면 A_3 로 표기하였다. 가황촉진제 함량은 인자 B_1 로 정하여, 함량이 0.4 phr이면 B_1 으로, 0.6 phr이면 B_2 로, 0.8 phr이면 B_3 로 표기하였다. 이 실험에 사용된 배합고무는 NR(A_i, B_j)으로 나타내었다. 예를 들면, NR(A_2, B_1)는 황은 6.0 phr, 가황촉진제는 0.4 phr 들어있는 배합고무이다.

천연고무는 Lee Rubber Co.의 SMR-GP 등급을 사용하였으며, 황은 불용성 황(Stauffer Co.), 가황촉진제로는 benzothiazole(Monsanto Co.), 산화아연은 한일 주식회사, 스테아린산은 천광유지 제품을 사용하였다. 고무 배합은 ASTM(American Society for Testing and Materials) D3184-80 방법에 준하여 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 예열된 open mill에서 천연고무를 2분간 분쇄(mastication)한 후, 스테아린산을 넣고 다시

1분간 배합하였다. 그후 산화아연과 가황촉진제, 황을 넣고 6분간 혼합하였다.

접착가황 및 노화처리

ASTM D2229-73 방법으로 강선코드와 배합고무를 TCAT(Tire Cord Adhesion Test)¹⁵ 몰드에 삽입한 후 가황 프레스(한일 주식회사)를 이용하여 14 MPa, 145°C 에서 35분간 접착가황시켰다. 고무 물성을 조사하기 위하여 강선코드가 들어있지 않은 시편도 동일한 가황조건에서 준비하였다. 접착 노화정도를 비교하기 위하여, 노화후 접착상태도 조사하였다. 열노화는 공기 접촉을 막기 위해 90°C 의 Wood's metal chamber에, 그리고 열수노화는 90°C 의 수조(Brinkmann Co.)에 7일간 넣어 실시하였다. 노화 방법은 인자 C_k 로 나타내어, C_1 은 노화 전 즉, 초기 접착, C_2 는 열노화 후, C_3 는 열수노화 후 상태로 정하였다.

고무의 물성 측정

가황곡선(rheocurve)은 145°C 로 고정된 Oscillating Disk Rheometer (Monsanto Co., Model Rheo 100)을 사용하여 조사하였다. 고무의 인장특성은 인장시험기(Instron Co., Model 6021)를 이용하여 500 mm/min의 인장속도로 실온에서 조사하였다.

접착상태 평가

접착 초기 및 노화 후, 시편의 pullout force는 인장시험기를 사용하여 실온에서 100 mm/min의 속도로 강선코드를 뽑으면서 측정하였다. 뽑아낸 강선코드의 표면에 고무가 부착되어 있는 정도를 평가하여 고무 부착정도를 결정하였다. 고무 부착정도는 강선코드의 표면이 고무로 완전히 덮혀있을 때를 100%로, 고무가 전혀 부착되어 있지 않을 때를 0%로 정하여 상대적인 고무 부착정도를 평가한 것이다. 뽑아낸 코드 6개의 상대적인 고무 부착정도를 5% 단위로 평가하여, 평균값으로 나타내었다.

결 과

배합조성에 따른 배합고무의 물성 : Fig. 1에는 황과 가황촉진제의 함량을 달리하여 제조한 배합고무

중 NR(A_1 , B_1), NR(A_2 , B_1), NR(A_2 , B_2), 및 NR(A_3 , B_3)를 145°C에서 가황시키면서 얻은 가황곡선을 보였다. 고무재료의 일반적인 가황곡선에서처럼 토크 값은 최소 토크를 나타낸 후 점점 증가하여 최대 토크에 도달한 후 일정해지는 경향을 보였다. 황 함량이 많아짐에 따라 최대 토크 값이 커지며, 황 함량이 동일한 배합고무에서는 가황촉진제 함량이 많아질수록 최대 토크 값이 커졌다. Fig. 2에는 가황곡선에서 측정된 최대 토크 값과 가황반응이 90% 정도 진행된다고 추정되는 시간(T_{90})을¹⁶ 황과 가황촉진제 함량에 따라 나타내었다. 황과 가황촉진제 함량이 많아질수록 최대 토크 값은 커지고 T_{90} 시간은 줄어들었다. 이는 황과 가황촉진제 함량이 많아질수록 가황반응이 빠르게 진행됨을 의미하고 있다. T_{90} 시간은 황과 가황촉진제 함량에 따라 약간 다르나, 이 시간이 가장 긴 NR(A_1 , B_1)과 가장 짧은 NR(A_3 , B_3) 배합고무에서 차이가 4분 정도로 작으므로, 시편 모두를 145°C에서 35분동안 가황시켰다.

145°C에서 35분간 가황시킨 NR 배합고무의 물성 중 황과 가황촉진제 함량에 따른 100% 모듈러스와 인장강도를 Fig. 3에 나타내었다. 응력-변형곡선에서 시편이 100% 신장되었을 때의 모듈러스(100% 모듈러스)는 황과 가황촉진제 함량이 많아짐에 따라 조금씩 커진다. 이와 반대로 인장강도는 가황촉진제 함량이 많아지면 약간 낮아지나, 황 함량에 따른 차이는 거의 없었다.

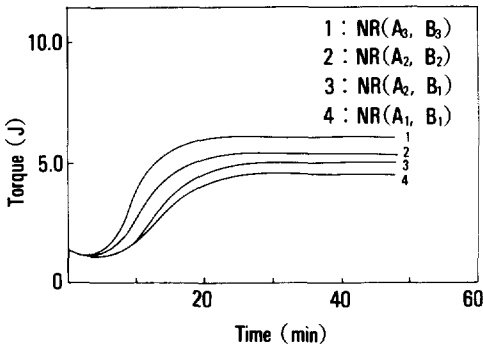


Fig. 1. Typical rheocurves of NR rubber compounds obtained using oscillating disc Monsanto rheometer 100 at 145°C.

Fig. 4에 이 배합고무를 열노화시킨 후 측정된 물성을 나타내었다. 100% 모듈러스는 노화처리 전에 비하여 값이 10% 정도 낮아지나, 전반적인 경향은 비슷하였다. 인장강도는 노화처리 후 크게 낮아졌다. 가황촉진제 함량이 많아지면 인장강도가 낮아지며, 황 함량이 많은 배합고무에서는 저하정도가 컸다. 황 함량이 많은 NR(A_3 , B_2)과 NR(A_3 , B_3) 배

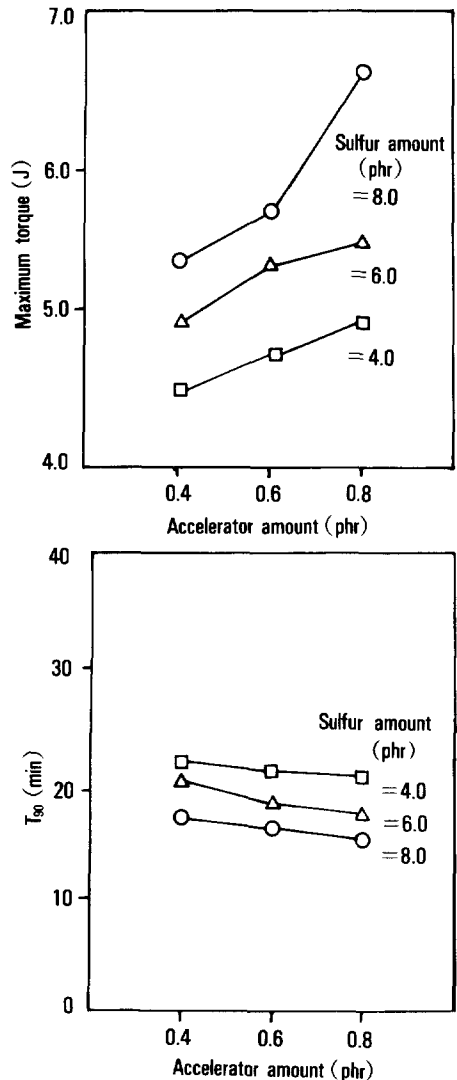


Fig. 2. Maximum torques and times of T_{90} of NR rubber compounds obtained from the rheocurves of Fig. 1.

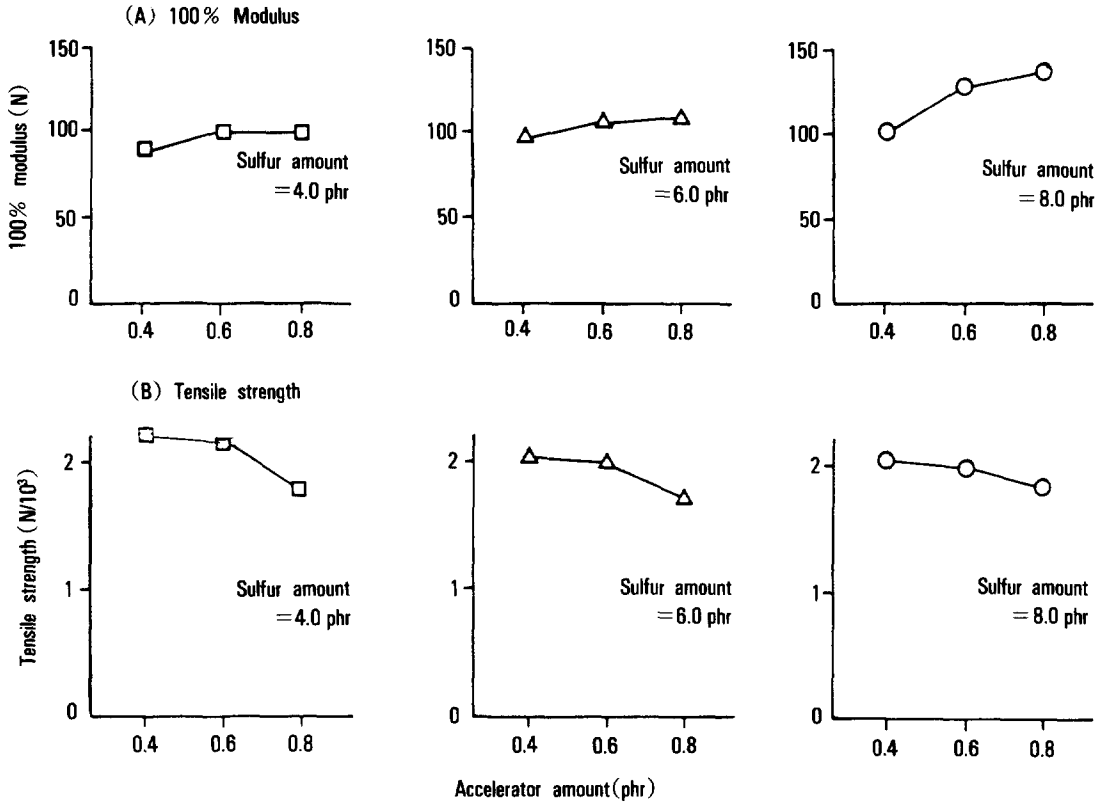


Fig. 3. Variation of (A) 100% modulus and (B) tensile strength for NR rubber compounds with various amounts of sulfur and accelerator.

Table 1. Pullout Forces of B- and T-Cords Embedded in Various NR Rubber Compounds after Conditioning at Various Aging Methods (unit : MPa)

Rubber Compound Content(phr) Sulfur / Acc. ^a	B-Cord			T-Cord		
	Unaged (C ₁)	Thermal Aged(C ₂)	Hot Water Aged(C ₃)	Unaged (C ₁)	Thermal Aged(C ₂)	Hot Water Aged(C ₃)
4.0(A ₁)/0.4(B ₁)	2.77	2.98	2.65	2.67	3.21	3.90
0.6(B ₂)	3.04	2.09	2.46	2.71	1.43	3.35
0.8(B ₃)	2.60	1.99	2.11	3.41	1.78	2.68
6.0(A ₂)/0.4(B ₁)	2.35	3.23	3.13	2.67	3.21	4.45
0.6(B ₂)	4.28	3.16	2.15	3.72	2.75	2.77
0.8(B ₃)	5.22	1.56	1.74	4.82	1.61	1.72
8.0(A ₃)/0.4(B ₁)	1.63	2.53	2.71	2.31	2.28	3.27
0.6(B ₂)	4.18	2.90	2.16	3.26	2.85	2.24
0.8(B ₃)	2.36	1.23	0.98	2.41	1.43	0.99

^a Accelerator

* A_i, B_j, and C_k denote levels of sulfur content, accelerator content, and aging methods respectively.

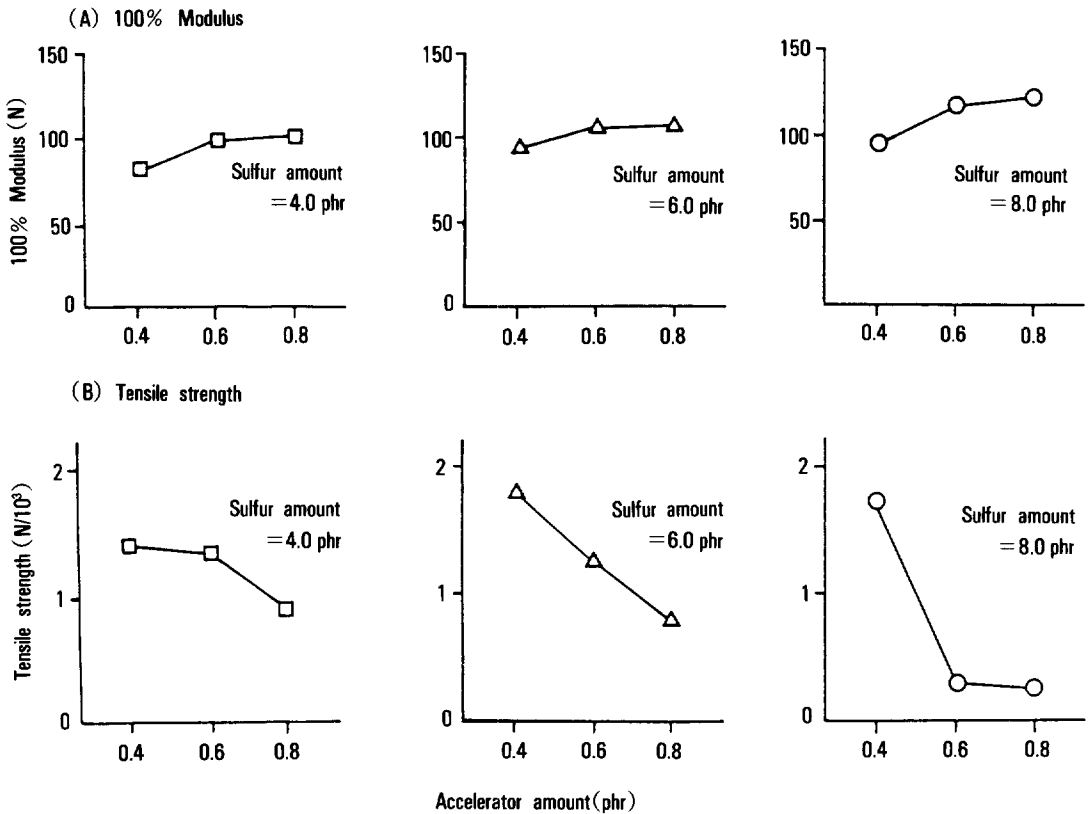


Fig. 4. Variation of (A) 100% modulus and (B) tensile strength for thermally aged NR rubber compounds with various amounts of sulfur and accelerator.

합고무의 인장강도는 열노화 후 200~300 N 정도였다. 이는 황 함량이 많은 배합고무에서 가교도가 높아져, 노화과정에서 열수축(thermal shrinkage) 등에 의해 가교망상의 열분해가 촉진되기 때문으로 생각된다.

배합조성에 따른 접착 현상: Table 1에 접착가황된 B-코드와 T-코드를 NR 배합고무와 접착가황시켜, 초기와 노화 후 측정된 pullout force를 정리하였다. 접착 초기의 pullout force는 황 함량이 0.6 phr인 배합고무에서 높았다. 노화 후에는 가황촉진제 함량이 많아질수록 pullout force가 낮아진다. B-코드와 T-코드의 차이는 뚜렷하지 않았다.

가황촉진제 함량의 영향을 검토하기 위하여, pullout force가 높게 얻어진 황 함량이 6.0 phr인 배합고무의 경우를 Fig. 5에 보였다. B-코드와 T-코드

에서 같은 경향을 보여준다. 접착 초기에는 가황촉진제 함량이 많아질수록 pullout force가 커지나, 노화 후에는 낮아진다. 가황촉진제 함량이 적은 고무에서는 접착 초기보다 노화 후 pullout force 값이 커지나, 가황 촉진제 함량이 많은 고무에서는 노화 후 아주 작아진다. 접착상태가 가황촉진제 함량에 크게 의존되므로, 접착층 형성과 접착의 안정성 사이에 상관성이 높다. 황과 가황촉진제 함량이 모두 많은 NR(A₃, B₃) 배합고무에서는 강선코드의 피복물 질에 관계없이 접착 초기나 노화 후 pullout force가 모두 낮았다.

황 또는 가황촉진제 함량이 적은 배합고무[NR(A₁, B₁), NR(A₁, B₂), NR(A₂, B₁), NR(A₃, B₁)]에서 T-코드의 pullout force는 접착 초기에 비해 열수노화 후 현저히 증가된다. B-코드에서는 황이나

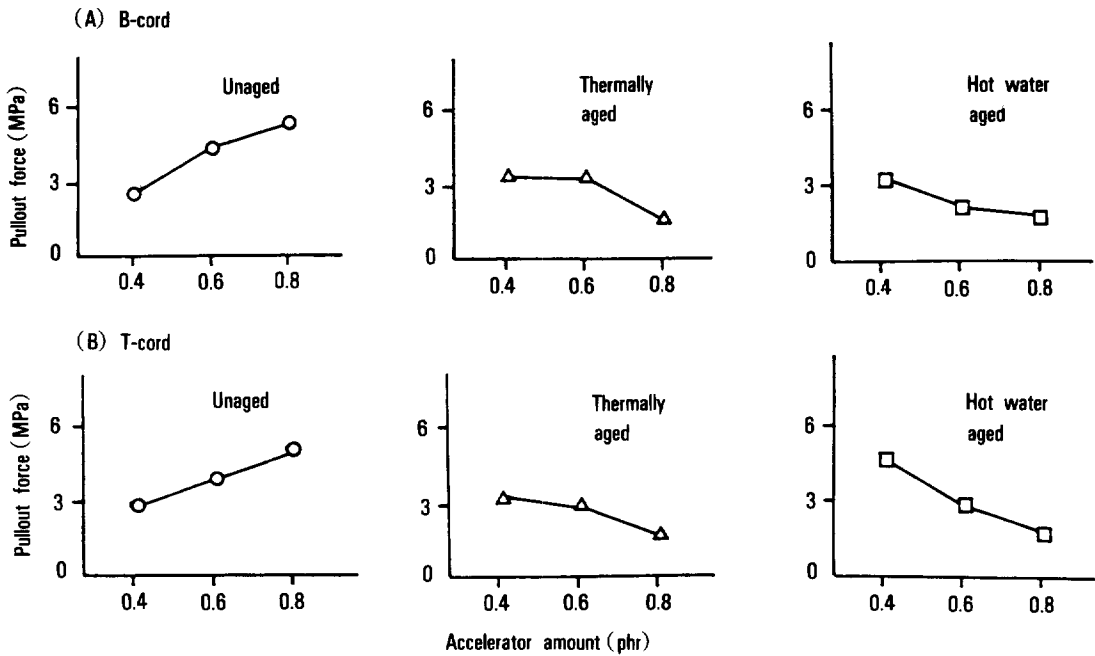


Fig. 5. Variation of pullout force of (A) B-cord and (B) T-cord embedded in NR rubber compounds with various amounts of accelerator and aging conditions. (Sulfur amount fixed : 6.0 phr)

Table 2. Rubber Coverages after Failure on B- and T-Cords Embedded in Various NR Rubber Compounds after Conditioning at Various Aging Methods (unit : %)

Rubber Compound		B-Cord			T-Cord	
Content(phr)	Unaged (C ₁)	Thermal Aged(C ₂)	Hot Water Aged(C ₃)	Unaged (C ₁)	Thermal Aged(C ₂)	Hot Water Aged(C ₃)
Sulfur / Acc. ^a						
4.0(A ₁)/0.4(B ₁)	30	30	30	40	40	20
0.6(B ₂)	50	50	50	60	50	100
0.8(B ₃)	60	60	50	50	70	100
6.0(A ₂)/0.4(B ₁)	20	20	20	20	20	20
0.6(B ₂)	40	100	40	50	100	100
0.8(B ₃)	100	60	60	90	50	70
8.0(A ₃)/0.4(B ₁)	20	20	10	30	40	30
0.6(B ₂)	100	100	30	100	100	70
0.8(B ₃)	90	50	0	90	20	0

^a Accelerator

가황촉진제 함량이 적은 배합고무[NR(A₁, B₁), NR(A₂, B₁), NR(A₃, B₁)]에서 열수노화 후 비슷하거나 약간 커졌다. 그러나 황과 가황촉진제 함량이 많은 배합고무[NR(A₂, B₂), NR(A₂, B₃), NR(A₃,

B₂), NR(A₃, B₃)]에서는 열수노화 후 pullout force가 낮아진다. 황과 가황촉진제 함량이 낮은 고무에서는 열수노화 후 접착상태가 증진되며, 이 현상은 T-코드에서 뚜렷하다. 그러나 황과 가황촉진제 함

량이 많은 고무에서는 열수노화 후 접착상태가 나빠진다.

접착 초기와 노화 후 뽑아낸 강선코드의 고무 부착정도를 Table 2에 정리하였다. 황 함량이 4.0과 6.0 phr인 배합고무에서는 가황촉진제 함량이 많아짐에 따라 고무 부착정도가 높아진다. 그러나 황 함량이 8.0 phr인 배합고무에서는 가황촉진제 함량이 많아짐에 따라 높아지다가 가황촉진제 함량이 아주 많아지면 다시 낮아진다. 이러한 경향은 B-코드와 T-코드에서 동일하며, 열노화 후에는 황 함량이 약간 낮은 배합고무(6.0 phr)에서도 관찰된다. 또 접착 초기나 열노화 후 고무 부착정도는 피복물질이 다른 B-코드와 T-코드에서 경향 뿐아니라 크기도 비슷하다. 그러나 열수노화 후에는 피복 물질에 따른 차이가 뚜렷하다. Fig. 6에 황 함량이 4.0 phr로 낮은 배합고무에서 가황촉진제 함량에 따른 고무 부착

정도의 변화를 나타냈다. 접착 초기나 열노화 후에 피복물질에 관계없이 가황촉진제 함량의 증가에 따라 커지는 경향을 보이며 값도 비슷하다. 그러나 황과 가황촉진제 함량이 각각 4.0과 0.6 phr인 NR (A_1 , B_2) 배합고무를 B-코드와 접착시킨 시편에서 열수 노화 후 고무 부착정도가 50% 이나, T-코드에서는 100%로 매우 높다. 열수노화 후 고무 부착정도는 어느 배합고무에서나 B-코드에 비해 T-코드에서 높았다.

인자별 효과 분석: 황과 가황촉진제 함량 및 노화 처리가 접착상태에 미치는 영향을 분산분석방법을 이용하여 분석하였다.¹⁴ 3수준의 3인자사이의 모든 교호작용을 검토할 수 있도록 L_{27} 직교배열표에 인자를 배치하여 실험 결과를 얻었으나, 3인자 이상의 교호작용은 그다지 크지 않다고 판단되고 해석도 용이하지 않아 고찰에서 제외하였다. 실험 결과(Table

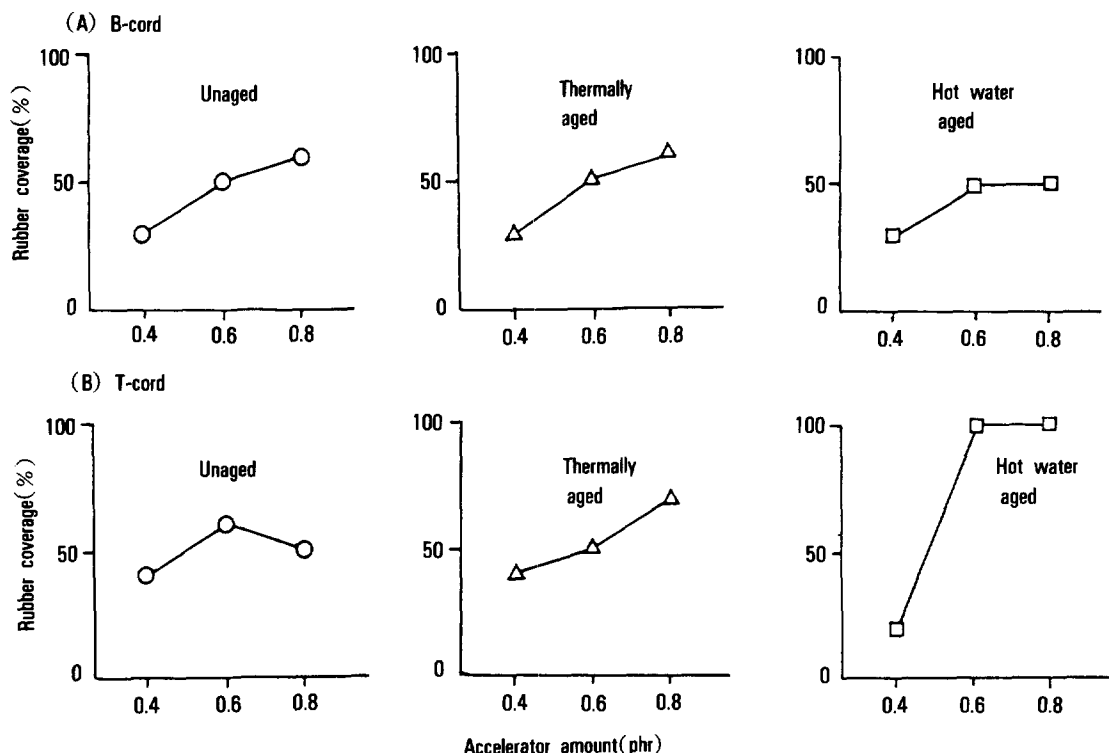


Fig. 6. Variation of rubber coverage of (A) B-cord and (B) T-cord embedded in NR rubber compounds with various amounts of accelerator and aging conditions. (Sulfur amounts fixed : 4.0 phr)

1과 Table 2)를 ANOVA(Analysis of Variance) 프로그램으로 분석하여 인자에 따른 효과를 Fig. 7에서 Fig. 10에 보였다.

Fig. 7은 B-코드의 pullout force에 대한 인자들의 영향을 정리한 것이다. 황과 가황촉진제 함량의 영향은 그다지 크지 않으나, 황 함량이 6.0 phr(A_2), 가황촉진제 함량이 0.6 phr(B_2)일 때 pullout force가 가장 높아서 황과 가황촉진제 함량의 선정은 적절하였다고 생각된다. B-코드의 접착상태는 노화 후 낮아지는 데, 열노화보다 열수노화에서 노화정도가 컸다. 황과 가황촉진제 함량간 교호작용은 나타나지 않으며, 황과 가황촉진제 함량이 각각 6.0 phr과 0.6 phr인 배합고무[NR(A_2 , B_2)]에서 pullout force가 가장 높았다. 이들 함량이 이보다 낮거나 높아도 접착에는 적절하지 않았다.

황 함량과 노화처리사이에는 교호작용이 거의 없

었다. 이에 반해 가황촉진제 함량과 노화처리사이에는 교호작용이 뚜렷하였다. 가황촉진제 함량이 0.4 phr로 낮은 B_1 에서는 노화 후(C_2 , C_3) pullout force가 높으나, 가황촉진제 함량이 0.6 phr과 0.8 phr로 높아지면 노화 후 pullout force가 매우 낮다. 즉, 황보다는 가황촉진제가 pullout force의 저하에 영향이 크다.

B-코드의 고무 부착정도에 대한 인자들의 영향을 Fig. 8에 보였다. 황 함량의 영향은 적으나, 가황촉진제 함량의 영향은 매우 컸다. 고무 부착정도도 황과 가황촉진제 함량이 각각 6.0과 0.6 phr인 배합고무[NR(A_2 , B_2)]에서 가장 높아 함량 선정은 적절하였다. Pullout force와 마찬가지로 열노화 후에 비해 열수노화 후 고무 부착정도가 낮았다.

황과 가황촉진제 함량의 교호작용 분석($A \times B$)에서는 가황촉진제 함량이 적거나[NR(A_1 , B_1)] 많은

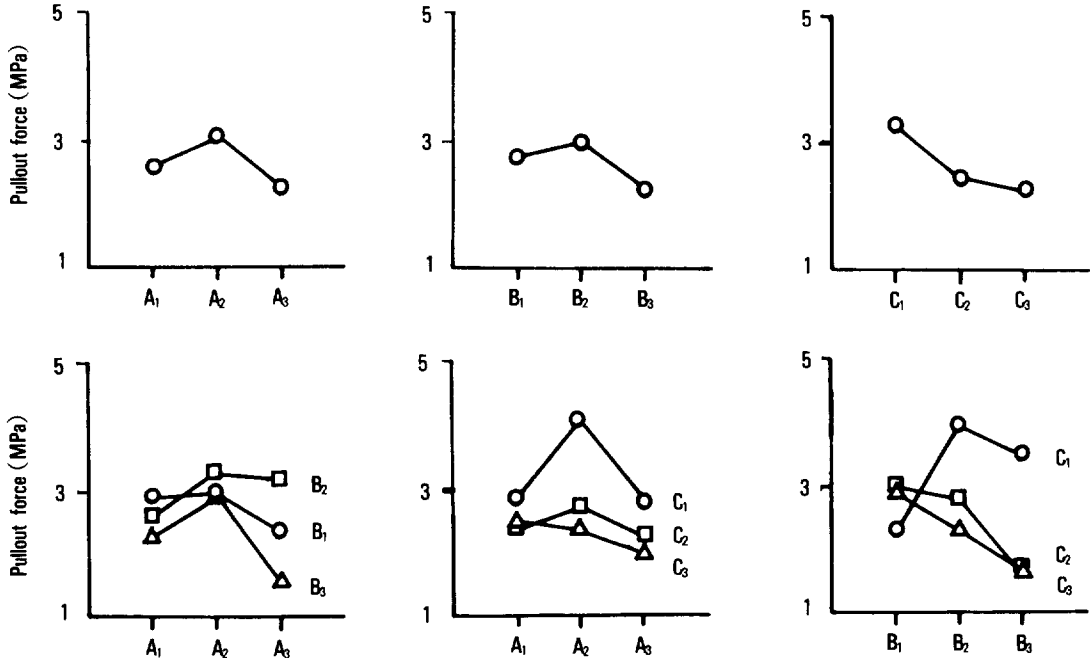


Fig. 7. Response graphs of factors affecting on pullout force of B-cord embedded in NR rubber compounds : (A) sulfur amount(phr) ; (A₁) 4.0, (A₂) 6.0, (A₃) 8.0, (B) accelerator amount(phr) ; (B₁) 0.4, (B₂) 0.6, (B₃) 0.8, (C) aging condition ; (C₁) unaged, (C₂) thermal, (C₃) hot water.

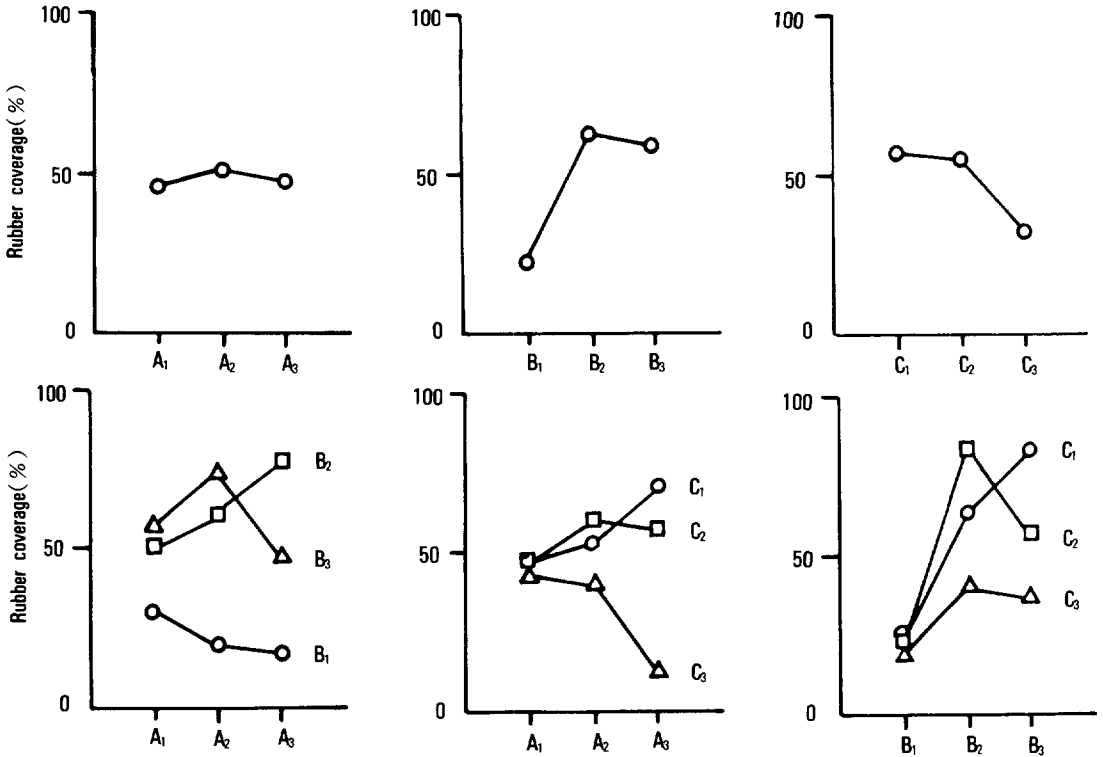


Fig. 8. Response graphs of factors affecting on rubber coverage of B-cord embedded in NR rubber compounds : (A) sulfur amount(phr) ; (A₁) 4.0, (A₂) 6.0, (A₃) 8.0, (B) accelerator amount(phr) ; (B₁) 0.4, (B₂) 0.6, (B₃) 0.8, (C) aging condition ; (C₁) unaged, (C₂) thermal, (C₃) hot water.

배합고무[NR(A₃, B₃)]보다, 중간 정도인 [NR(A₂, B₃)]나 [NR(A₃, B₂)]인 배합고무에서 고무 부착정도가 높았다.

T-코드에서 얻은 pullout force의 분석 결과를 Fig. 9에 보였다. 황과 가황촉진제 함량의 영향이 작은 점이나, 이들 함량이 각각 6.0과 0.6 phr인 배합고무[NR(A₂, B₂)]에서 pullout force가 높은 점은 Fig. 7에 보인 B-코드의 결과와 매우 비슷하다. 그러나 B-코드의 pullout force는 열수노화 후 크게 낮아졌으나, T-코드에서는 열수노화 후에도 그대로 유지되고 있었다.

Fig. 10에 보인 T-코드의 고무 부착정도 분석에서 황 함량의 영향은 거의 없었으나, 가황촉진제 함량의 영향은 매우 컸다. 고무 부착정도에는 노화처리의 영향이 거의 없다는 점이 특이하였다. T-코드에서는

고무 부착정도가 B-코드에 비해 10~20% 정도 높고, 열수노화 후(C₃) 고무 부착정도가 B-코드에 비해 현저히 높은 점이, B-코드의 결과(Fig. 8)와 다르다.

분산분석표에서 계산된 각 인자의 F₀ 값을 Table 3에 정리하였다. F(α)는 유의수준 α에서의 기각치이다.¹⁴ 배합고무 자체가 불균일하고 가황, 노화, 그리고 측정 등 변동이 많아 오차의 기여정도가 크므로 상대적으로 F₀ 값이 적다. B-코드와 T-코드의 pullout force에 대한 황과 가황촉진제 함량 및 노화처리의 영향을 나타내는 F₀ 값은 2.8~5.6 사이에 있어, 10% 범위에서 이들 인자가 유의하다고 볼 수 있었다. 가황촉진제 함량과 노화처리의 교호작용에 대한 F₀ 값도 4.3으로서 5% 범위에서 유의하다. B-코드와 T-코드의 고무 부착정도에 대한 분석에서 어

가황조건과 피복물질이 배합고무와 강선코드의 접착에 미치는 영향 : 1

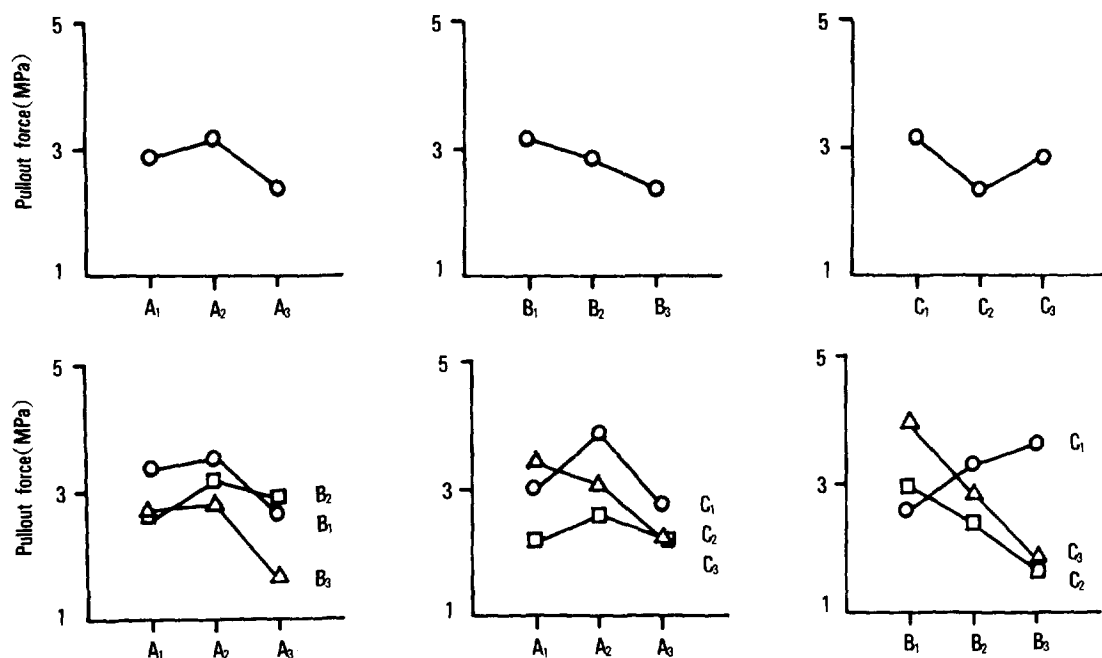


Fig. 9. Response graphs of factors affecting on pullout force of T-cord embedded in NR rubber compounds : (A) sulfur amount(phr) : (A₁) 4.0, (A₂) 6.0, (A₃) 8.0, (B) accelerator amount(phr) : (B₁) 0.4, (B₂) 0.6, (B₃) 0.8, (C) aging condition ; (C₁) unaged, (C₂) thermal, (C₃) hot water.

느 코드에서나 황 함량의 영향은 유의하지 않은 반면, 가황촉진제 함량의 F_0 값은 매우 커서 5% 범위 내에서 유의하였다. B-코드에서는 노화처리의 영향이 크고, 황 함량과 노화처리사이 또 가황촉진제 함량과 노화처리사이의 교호작용이 유의하였다. 이에 비해 T-코드에서는 가황촉진제 함량 이외의 영향이 있는 인자나 상호작용이 없어, T-코드의 고무 부착 정도는 인자의 수준 변화에 덜 민감하였다.

인자별 분석 결과에서 황과 가황촉진제 함량 범위, 각 인자의 주효과, 인자간 교호작용을 다음과 같이 종합할 수 있다. 초기 접착이 우수하게 나타나는 황과 가황촉진제 함량 범위가 있으며, 이들이 과량 첨가되면 도리어 접착 성질을 저하시킨다. 노화 후 pullout force와 고무 부착정도가 저하되었으나, T-코드에서는 열수노화 후 저하정도가 B-코드에 비해 매우 적었다. Pullout force에 대한 가황촉진제 함량과 노화처리사이의 교호작용은 매우 뚜렷하여 가황촉진제 함량이 많은 배합고무에서는 노화 후 접

착이 심하게 손상되었다. 고무 부착정도 역시 황 함량보다는 가황촉진제 함량과 상관성이 높았다. T-코드에서는 전반적으로 고무 부착정도가 높아서, 열수노화에 대한 접착상태의 안정성이 높았다.

이러한 분석 결과는 접착가황반응중 접착층 형성이 적절하여야 접착상태가 우수하므로, 황이나 가황촉진제 함량 결정이 적절해야 한다는 점을 강조하고 있다. 노화 후 상태에는 황보다는 가황촉진제 함량의 영향이 커서, 접착층 형성반응도 가황촉진제 함량에 민감함을 보이고 있다. 삼성분 합금을 피복시킨 T-코드가 열수노화에 보다 안정하다는 점에서, 피복물질의 조성도 접착상태와 관련이 높았다.

고 찰

가황반응중 황동층과 배합고무사이에 접착층이 형성되어 접착이 이루어진다. 황과 가황촉진제는 접착층 형성에 직접 관여하기 때문에, 이들 접착에 미치

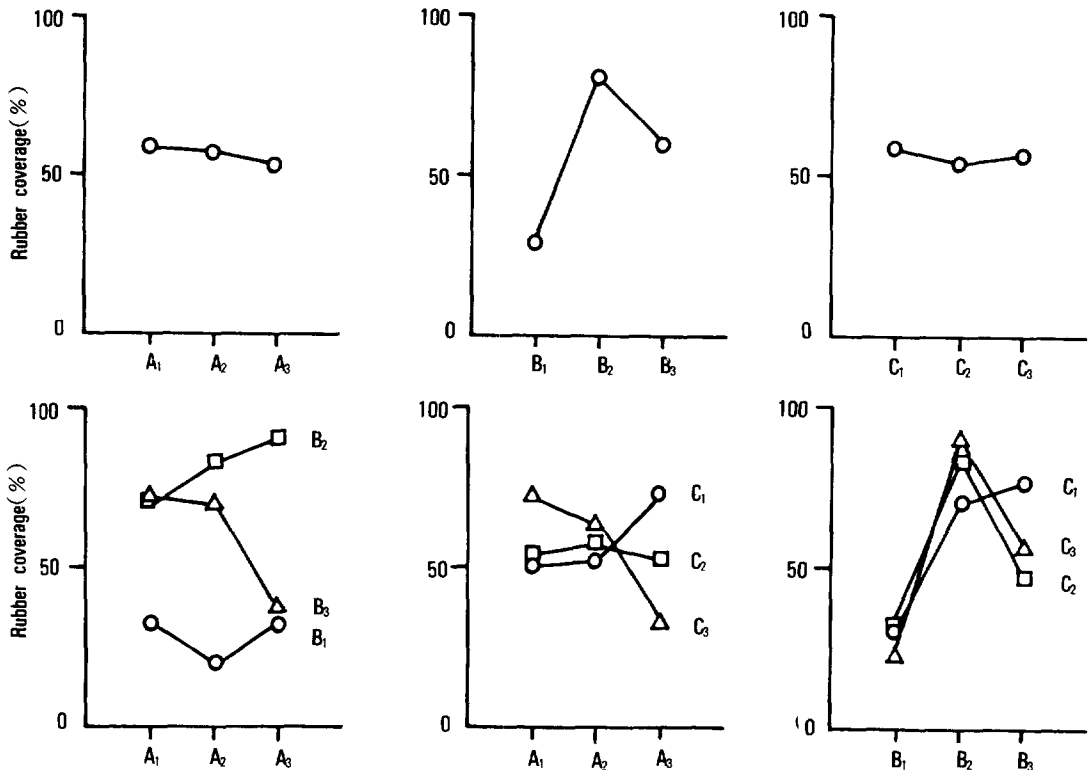


Fig. 10. Response graphs of factors affecting on rubber coverage of T-cord embedded in NR rubber compounds : (A) sulfur amount(phr) : (A₁) 4.0, (A₂) 6.0, (A₃) 8.0, (B) accelerator amount(phr) : (B₁) 0.4, (B₂) 0.6, (B₃) 0.8, (C) aging condition : (C₁) unaged, (C₂) thermal, (C₃) hot water.

는 영향이 크다. 이들이 함량이 필요량보다 적으면 접착층이 충분하게 생성되지 못하여 접착상태가 좋지 못하다. 그러나 이들 함량이 너무 많아서 접착층이 과도하게 성장하면 접착층 형성으로 인한 물질이동으로 격자결합이 많아지거나 접착층을 이루는 물질간의 상분리가 진행되어 파열이 일어날 수 있다.^{11, 12, 17} 또 황동충에 접착되는 고무 물성이 크게 저하되면 고무층내에서 파열이 일어나 접착이 쉽게 파열될 수 있다.¹⁸

접착상태는 황이나 가황촉진제 함량과 관계가 되며, 이들 함량이 각각 6.0 phr, 0.6 phr일 때 접착이 우수하고 함량이 이보다 높거나 낮은 배합고무에서는 접착이 좋지 않았다. 황과 가황촉진제 함량간에는 교호작용도 있어, 두 성분 함량이 적정 수준보다 많거나 적으면 접착성질이 아주 나빠진다. 이 경향은

pullout force와 고무 부착정도에 대한 분산분석 결과에서 확인할 수 있었다. 이는 접착층 형성에 참여하는 황이나 가황촉진제 함량이 적으면 접착층이 충분히 형성되지 못하여 접착이 잘 이루어질 수 없고, 이들 함량이 많으면 접착층이 과도하게 성장하여 쉽게 파열되기 때문으로 설명될 수 있다. 접착층 형성을 촉진하는 코발트 염이 많이 첨가된 고무에서 접착층의 과다한 성장으로 접착층이 약화된다는 보고도¹² 이러한 설명을 뒷받침한다.

황과 가황촉진제 함량이 많은 고무에서는 노화 후 접착이 크게 저하되었으나, 이들 함량이 낮은 고무에서는 저하정도가 낮고 도리어 약간 증가되기도 한다. 노화 후 B-코드의 고무 부착정도가 10~50%로 낮기 때문에, 고무층보다는 접착층과 고무 또는 접착층 자체가 약화되어 접착이 파열된 것으로 보아야

Table 3. F_0 Values Determined from Analysis of Variance for Data of Pullout Forces and Rubber Coverages

Source	F_0				$F(\alpha)$	
	Pullout Force		Rubber Coverage		F	F
	B-Cord	T-Cord	B-Cord	T-Cord	(0.10)	(0.05)
A(Sulfur)	2.8	3.9	0.3	0.1	3.11	4.46
B(Acc. ^a)	3.2	4.4	19.0	13.7	3.11	4.46
C(Aging)	5.6	4.8	7.0	0.1	3.11	4.46
A×B	1.2	1.1	2.5	1.8	2.81	3.84
A×C	0.8	1.3	2.8	1.9	2.81	3.84
B×C	4.3	6.0	3.0	0.8	2.81	3.84

^a : Accelerator

한다. 노화처리도 역시 90°C에서 진행되므로, 황이나 가황촉진제 함량이 많은 고무에서는 접착층의 성장이 계속되어 접착이 약화된 것으로 설명할 수 있다.

가황촉진제 함량이 많은 고무에서 노화처리로 접착이 노화되는 정도가 컸다. 황은 가황반응 후에도 상당량이 미반응상태로 남아있으나, 황만으로는 가황반응이나 접착층 형성반응이 매우 느려서 노화에 미치는 영향이 적다. 이에 비해 가황촉진제가 첨가되면 반응이 매우 빨라지므로 영향이 크다고 생각된다. 가황촉진제 함량이 적은 고무에서는 노화중 접착층이 추가로 형성되어 접착이 향상되고, 함량이 많은 고무에서는 노화중 접착층이 과도하게 성장하여 접착이 노화된다고 설명할 수 있다.

피복물질에 따라 강선코드와 배합고무의 접착도 달라진다. 피복물질의 영향은 접착 초기보다는 노화 후에, 또 pullout force보다는 고무 부착정도의 비교에서 뚜렷하다. 열수노화 후 B-코드에 비해 T-코드에서 pullout force도 크고 고무 부착정도도 매우 높다. 이는 Table 3의 분산분석 결과에서 고무 부착정도에 대한 노화처리의 영향이 B-코드에서는 유의해야 할 정도였으나, T-코드에서는 유의하지 않았던 점에서도 확인된다. 황과 가황촉진제 함량이 많아 접착이 심하게 노화되는 조건에서도, T-코드의 접착이 우수하다는 점에서, T-코드에서 접착층 형성반응이 느리게 진행되어 과도한 성장이 억제되기 때문이 아닌가 생각된다. B-코드에서도 구리 함량이

적어 구리 활동도가 낮아지면 접착층 형성반응이 느려지고 이로 인해 노화에 대한 안정성이 증진된다는 보고나,¹⁹ 접착층의 과도한 성장을 막기 위해 접착층 두께를 얇게 하거나 황 함량을 줄이려는 시도도^{7,20} 이러한 설명을 뒷받침한다. 황과 가황촉진제 함량이 적은 배합고무에서 열수 노화 후 B-코드에서는 접착이 노화되나 T-코드에서는 도리어 증진된다는 점도 같은 방법으로 설명될 수 있다.

피복층의 두께가 0.2 μm 정도로 매우 얇고 분리하기 어려워 정량적으로 검토할 수는 없으나, 접착층의 과도한 성장이 접착 노화의 중요한 원인이며, T-코드에서 B-코드에 비해 접착성질이 우수한 것은 니켈 첨가로 과도한 접착층 성장이 억제되는 데 기인한다고 생각된다. 이는 니켈 첨가로 구리 함량이 낮아져 접착층 형성에 대한 구리 활성의 저하와¹⁹ 전자적 상태의 변화에 의한 것으로 생각되나, 구체적인 설명은 접착층 형성과 변형에 대한 정량적인 연구 결과가 축적되어야 가능하다고 본다.

결 론

1. 접착층 형성에 직접 참여하는 황과 가황촉진제 함량은 각각 6.0 phr과 0.6 phr일 때 접착상태가 우수하였으며, 이보다 함량이 많으면 노화 후 접착이 크게 저하되었다.

2. 황과 가황촉진제 함량을 각각 2.0 phr과 0.2 phr 정도로 변량시켰을 때, 이 실험 범위에서 pul-

lout force나 고무 부착정도에 미치는 영향이 적었으나, 가황촉진제 함량과 노화처리의 상호작용은 뚜렷하였다. 가황촉진제 함량이 많은 고무에서 노화처리로 인한 접착 저하가 컸다.

3. 황동(Cu/Zu)이 피복된 B-코드에 비해 삼성분 합금(Cu/Zn/Ni)이 피복된 T-코드에서 노화 후 고무 부착정도가 높아서, T-코드에서 접착층의 안정성이 높았다.

감사 : 이 연구는 과학기술처와 (주)금호의 지원으로 이루어진 특정연구개발사업의 결과로서, 지원기관에 감사드립니다. 분산분석법 적용에 도움을 주신 김호성 교수께도 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. S. Buchan, "Rubber to Metal Bonding", Crosby Lockwood & Son, London, 1959.
2. A. E. Hicks and F. Lyon, *Adhesive Age*, 21(May 1969).
3. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. & Tech.*, **52**, 605 (1979).
4. R. C. Ayerst and E. R. Rodger, *ibid.*, **45**, 1497 (1972).
5. K. D. Albrecht, *ibid.*, **46**, 981 (1973).
6. L. R. Barker and G. M. Bristow, *ibid.*, **54**, 797 (1981).
7. A. G. Buswell, D. C. Eaton, and C. R. Tidswell, *Rubber World*, 35 (Nov. 1975).
8. G. Heamers, *ibid.*, 26 (Sep. 1980).
9. L. H. Ramovist, N. O. Grinder, M. Sporrang, and P. Enghag, *Brit. Patent*, 1,444,886 (1975).
10. J. J. Ball, *Elastomer*, 16 (Sep. 1987).
11. 서곤 · 강상용 · 김민호, *화학공학*, **29**, 97 (1991).
12. 서곤 · 김민호 · 전경수 · 오세철 · 노인기, *화학공학*, **28**, 77 (1990).
13. 酒井秀男, "タイヤ工学", P. 62, グランプリ出版, 1987.
14. 박성현, "현대실험계획법", 민영사, 1990.
15. G. S. Fielding-Russel, D. I. Livingston, and D. W. Nicholson, *Rubber Chem. & Tech.*, **53**, 950 (1980).
16. "The Vanderbilt Rubber Handbook", P. 589, R. O. Babbitt Ed., R. T. Vanderbilt Company, Inc., 1978.
17. W. J. van Ooij, *Surface Technology*, **6**, 1 (1977).
18. D. E. Erickson, *Rubber Chem. & Tech.*, **47**, 213 (1974).
19. 平川 弘 · 石川泰弘, *日本ゴム協會誌*, **45**, 920 (1972).
20. 福原節雄 · 探水智明, *工業化學雜誌*, **73**, 54 (1970).