

低硫黃配合과 Steel cord 接着

協會 技術課長 李 源 善

Brass coated steel wire (以下 Steel cord)와 Semi-effective vulcanization(Semi-EV System, 세미 有效加黃方法)으로 加黃된 天然고무 配合과 의 接着力向上을 爲한 研究가 계속되고 있다.

DCBS(N-dicyclohexylbenzothiazole-2- sulphamide) 및 Vulcabond SW는 接着力을 向上시키 는데 우수한 促進劑 및 添加劑이다. 技術的인 面 에서는 Semi-EV system을 採擇하는 것이 有利 한 것으로 알려져 있다.

한편 Sulphenamide 構造와 硫黃量과의 接着力 關係 研究도 繼續하고 있다.

1. 序 論

고무와 Brass 사이의 接着力은 配合고무에 使用한 硫黃 사이의 化學結合에 基因한다(*1. *2). 처음 硫黃과의 反應은 $CuSO_4$ 를 生成하고 나서 고무의 二重結合과 反應이 일어난다고 보고 있다.

처음 研究에서는 硫黃이 Brass와 고무에 同時 에 反應을 일으킨다고 發表하였다(*3). 促進劑 system은 硫黃과 고무의 反應에 適合하게 하여 야 된다. 促進劑를 너무 많이 配合하여서도 안 되며 또 促進劑를 적게 配合하여도 안 된다. 또 다른 著者들은(*3.*4.*5) 硫黃이 接着力과 加黃 에 競爭의으로 作用하는 面에 力點을 두는 경위 도 있다. 硫黃을 적게 配合하면 接着力은 低下 하고 硫黃을 너무 많이 配合하면 硫黃이 $CuSO_4$ 를 生成하는 結果가 된다. 위 두 경우 全部 接着力向上에는 아무런 도움도 주지 못하고 오히

려 나쁜 영향을 주며 또한 두 反應의 動力學은 Brass 表面 (Brass量/두께와 Brass coating의 物理 的 狀態)의 性質과 硫黃의 濃도와 量, 促進劑의 種類와 量에 關係가 된다. 이 중의 어느 한 反應이 支配的으로 作用한다면 接着力은 最高水準 에 到達할 수가 없다. 처음 發表(*1.*2)에서는 加黃速度가 中間程度인 普通 促進劑가 가장 좋 다고 말하고 있다. MBT는 가장 良好한 促進劑 라고 主張하지만 이 경우에는 遲效性促進劑를 使用하여야 한다. 또 이 發表에서는 結合은 加黃 遲延의 程度나 加黃速度에 關係가 있다고 說明 하고 있으며 또 作業工程에서나 加黃初期에는 適當한 遲延劑로서 役割을 하지만 一旦 加黃이 進行되면 빨리 加黃이 進行하도록 作用하여야 된다. 또 다른 著者들은(*6.*7.*8)은 Steel cord 의 接着力은 硫黃量이 2.5~3.0 phr 以下가 되면 低下된다고 說明하고 있다. E.V system은 Steel cord와의 結合을 갖는 데 있어서 實際 應用上 適當치 않다고 생각하고 있다. 一定水準以上으 로만 Brass 接着力이 維持되지만 한다면 確實히 硫黃量을 減少시키는 것이 많은 利點을 갖고 있 다. 天然고무 配合의 경우 一般的으로 타이어의 Steel cord用 고무나 Belt用, Hose用 등은 硫黃量 을 減少시킴으로써 耐老化性, 耐逆加黃性(reversion), scorch의 安全, 粘着에 影響을 주는 blooming 減少 등 有利한 點이 많다. 그러나 硫黃量 이 2 phr 以下가 되면 耐屈曲性이 不良하게 되는 點에 留意하여야 된다. 과연 老化前 耐屈曲性不 良이 타이어의 Belt나 Carcass에 어느 정도 重要 한 要因이 되는 것이냐 하는 것이다.

實際로 이 경우 重要한 要因은 走行中 到達하 는 Strain level 이며 어떤 경우에는 아주 낮게 나

※ () 안에 *표시는 參考文獻의 番號를 表示한 것 임.

타나는 수도 있으나, 벨트 끝부분(belt edge)에 서는 높게 나타난다. 유럽에서는 타이어用 Steel cord配合에 使用되는 主要 Sulphenamide는 DCBS 이다. 이것은 一般的으로 Steel cord와의 接着力도 良好하고 scorch 安全性도 있다. 反面 Sulphenamide인 OBS는 適用範圍가 制限되고 있다.

Semi-E. V system에서 Steel cord와 고무接着力에 依한 Sulphenamide의 效果가 檢討되고 있으며 Steel cord에 良好한 接着力과 物性を 갖는

配合에 對하여 研究檢討되었다.

2. 促進劑種類와 硫黃量에 따른 Steel cord 의 接着力

表 1 은 天然고무 配合에서 反應添加劑를 配合하지 않고 硫黃量을 4 phr~1.5 phr 까지 減少시켰을 때의 效果를 나타낸 것이다.

<表 1> 促進劑의 種類(Sulphenamide의 比較)

促進劑의 種類	CBS		TBBS		OBS		DCBS	
硫黃量(phr)	4.0	1.5	4.0	1.5	4.0	1.5	4.0	1.5
促進劑量(phr)	0.5	2.5	0.5	2.5	0.5	2.5	0.5	2.5
Mooney scorch at 120°C (minutes to min+10)	25	27	26	28	26	49	36	40
Rheometer at 150°C { peak torque	78	69	78	77	72	76	77	60
{ minutes to 90% cross-linking	20	11	21	16	24	16	30	19
wire adhesion(kg/12.5min) Cure : 30min/150°C	70	28	33	15	66	33	62	65

- CBS : N-cyclohexyl-2-benzthiazyl sulphenamide
- TBBS : N-tertbutyl-2-benzthiazyl sulphenamide
- OBS : 2-4-morpholinyl mercapto benzthiazol
- DCBS : N-dicyclohexylbenzthiazyl-2-sulphenamide

Steel cord 接着은 89 m/m 의 2個外部 表面에 結合된 金屬板으로서 Block Test Piece(89m/m×6.3m/m×12.5m/m)를 使用하여 測定한다. 고무에 插入된 Steel cord의 길이는 12.5m/m, 引張分離速度 5 cm/min, Slot 넓이 6.3 m/m, 使用된 Steel cord는 3×0.15m/m와 6×0.30 m/m이다. 基準配合(phr)은 SMR 5 100, ZnO 10, Stearic acid 3, HAF 45, High aromatic oil 4, Nonox 1.5 이다.

表 1 에서 보는 바와 같이 硫黃量을 4 phr 에서 1.5 phr 로 하고 促進劑量을 增量한 DCBS 경우를 除外하고는 Steel cord 接着力이 低下되고 있다. DCBS에서는 促進劑나 硫黃變量에 따라 接着力은 別差가 없다.

表 2 는 促進劑 DCBS와 硫黃變量에 對한 結果를 表示한 것이다.

同一한 天然고무 配合時에 硫黃量을 줄이고 DCBS量을 增加하면

(1) 接着力을 向上시킬 수 있으며 硫黃을 0.5

phr 까지 減量할 수 있다.

(2) Scorch에 對한 安全性이 增加한다.

(3) Rheometer Torque는 最高의 水準은 維持하지 않는다.

<表 2> 促進劑 DCBS와 硫黃變量에 따른 Steel cord 의 接着力

促進劑 DCBS量(phr)	0.7	1.2	2.5	3.0
硫黃量(phr)	4.0	2.5	1.5	0.5
mooney scorch at 120°C (minutes to min+10)	26	32	37	>60
Pheometer at 150°C { peak torque	86	75	69	51
{ minutes to 90% cross linking	31	26	22	35
Steel cord Adhesion (kg/12.5 min) { 150°C×15 min	47	58	58	36
{ 150°C×30 min	58	63	65	62
{ 180°C×30 min	44	44	46	39

3. Steel cord 配合에서 硫黃量의 影響

一般的으로 Steel cord 配合에는 接着力을 向上시키기 위하여 添加劑를 配合한다. 大部分의 타이어 製造會社는 添加劑를 使用함으로써 接着力을 향상시킬 수 있으므로 添加劑가 必要하다고 알고 있다. 一般的인 添加劑로서는 resorcinol/hexamethylenetetramine/silica 등으로 이들은 通常 R.F.S/H.R.H/直接接着方法(Direct Bonding System)이라고 부르고 있으며 많은 問題點을 解決하기 爲하여 努力하고 있다. 이들의 問題點은 다음과 같다. (1) Resorcinol은 必要한 高溫의 工程中 發煙(Fumming)이 發生하여 이 問題를 解決하는 것이 重要한 問題이며(*9), (2) blooming이 發生하여 粘着性이 不良하게 되어 타이어 成型時 問題가 되며, (3) 結合效率이 高溫處理 工程中 低下된다.

HMT(Hexamethylenetetramine)에 따른 For-

maldehyde donor가 開發되고 있으며 Pre-condensed resin이 이와 같은 問題點들을 解決하기 위하여 試圖되고 있으나 아직은 部分的인 成果 밖에 얻지 못하고 있다. 最近에 새로운 添加劑인 Vulcabond SW가 開發되어 Steel cord의 接着力을 向上시키고 있다. 이 Vulcabond SW는 完全히 發煙(Fumming) 問題를 解決하였으며, Resorcinol類의 添加劑가 가지고 있는 缺點들을 除去시키고 있다. Vulcabond SW는 直接接着法과는 다르게 加黃에 依하여 硬度를 올릴 수 없으므로 카아본 블랙으로 調整하여 硬度를 맞추어야 된다. Vulcabond SW는 다른 方法으로 얻을 수 있는 같은 程度의 Steel cord의 接着力을 얻을 수 있다.

表 3은 硫黃量에 따른 接着力 및 物性變化比較, R.F.S와 Vulcabond SW system 比較 및 適當한 硬度를 얻기 爲하여 Steel cord 配合에 카아본 블랙과 促進劑 DCBS 配合量을 變更한 結果를 表示한 것이다.

<表 3>

R.F.S와 Vulcabond SW 의 比較, 硫黃量/DCBS 量의 影響

SMR 5	100	100	100	100	100	100
Zinc Oxide	10	10	10	10	10	10
Stearic Acid	3	3	3	3	3	3
HAF N 330	45	57	47	62	47	62
HA Oil	4	4	4	4	4	4
Nonox BL	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Resorcinol	2.5	—	2.5	—	2.5	—
Ultrasil VN3	15	—	15	—	15	—
HMT	1.5	—	1.5	—	1.5	—
DCBS	0.7	0.7	2.5	2.5	3.0	3.0
Sulphur (Insoluble)	4	4	1.5	1.5	1.0	1.0
Vulcabond SW	—	2.0	—	2	—	2
Mooney 120°C						
Viscosity ML 4	66	60	64	61	65	63
Scorch (minutes to min+10)	14	20	14	48	15	56
Rheometer at 150°C						
Peak Torque	96	92	80	86	74	79
Mins. to 90% Crosslink	32	25	17	17	17	19
Rheometer at 180°C						
Peak Torque	93	81	73	75	67	68
Mins. to 90% Crosslink	4.8	4.1	3.6	3.4	3.8	3.6
Torque decrease in 20 mins.	22	20	13	14	9	11
Cured Properties-30'/150°C						
Hardness (IRHD)	73	75	71	78	68	77

Resilience at RT at 50°C	59	53	58	51	56	53
	61	57	61	56	60	57
Compression Set (%) 24 hrs at 100°C 25% compression	76	71	67	59	65	59
DeMattia Flexing						
Kcs to Stage C	38	68	32	41	24	25
Kcs to Stage D	65	131	47	64	33	36
Kcs to Stage E	83	149	56	74	40	50
Kcs to Stage F	115	266	65	101	50	63
Tear Strength (kg/2.5mm)	22.5	20.1	32.8	33.3	27.8	28.6
Tensile Strength (kg/cm ²)						
Unaged	267	225	260	270	252	272
4 days/100°C	69	72	195	182	209	207
% Elongation at break						
Unaged	421	330	451	450	479	473
4 days/100°C	130	100	312	283	357	340
Modulus 200% (kg/cm ²)						
Unaged	101	120	95	109	80	90
4 days/100°C	—	—	105	122	100	116
Steel Cord Adhesion (kg/12.5mm)						
Cured 30'/105°C	76	76	85	84	79	78
Unaged	56	56	66	74	66	70
Aged 8 hrs/70°C O ₂ Bomb	59	58	67	64	64	56
Cured 30'/180°C						

위 實驗結果를 綜合해 보면

(1) 硫黃을 4 phr 에서 1 phr 로 줄이는 것은 初期의 Steel cord 의 接着力이 低下되지 않으며 老化和 過加黃에 對하여도 接着力이 低下되지 않는 長點이 있다.

(2) Steel cord 配合에 滿足할만한 硬度는 카아본블랙/DCBS의 配合量을 增加시킴으로써 調整할 수 있다.

(3) 硫黃減量은 逆加黃(reversion)을 防止할 수 있고 最適加黃時間의 短縮 및 耐老化性을 向上시키고 永久壓縮 줄음률(Compression set)을 줄일 수 있다. 또한 老化前의 Flex cracking reversion을 減少시킬 수 있다.

(4) Vulcabond SW/카아본블랙 配合은 R.F.S 方法에 比較하여 다음과 같은 長點이 있다.

(a) 作業安全性은 硫黃量을 줄이고 促進劑量을 增加시킴으로써 良好해진다.

(b) 永久壓縮 줄음률(Compression Set)이 작은 것은 타이어 外의 應用에 重要한 役割을 한다.

(c) Steel cord의 接着이 部分的으로 안 된 경우 屈曲龜裂은 重要한 意味를 갖는데 이 耐屈曲龜裂性이 良好하다. Vulcabond SW/1.5 phr 硫黃의 카아본블랙配合/2.5 DCBS는 위에서 概略的인 長點을 說明한 바와 같이 動的 製品에 應用하면 좋을 것으로 안다.

이것은 老化前 耐屈曲性이 硫黃 4 phr 配合한 從來의 R.F.S 方法에서 얻은 結果와 同一하기 때문이다. 또한 實際 工場에서 큰 問題이었던 Resorcinol의 發煙問題가 除去되었다.

4. 低硫黃接着에 對한 Sulphenamide 構造의 影響

低硫黃配合으로서 適當한 接着力을 維持시키기 위한 促進劑로서는 DCBS를 使用하는 것이 가장 좋다.

이와 같은 性質을 좀더 알아 보기 위하여 DCBS와 構造가 비슷한 Sulphenamide들을 合成하

여 고무에 대한 性質을 DCBS와 比較하여 보았다. 基本配合은 아래와 같다.

SMR 100, ZnO 10, Stearic acid 3, HAF 45, High aromatic oil 4, Nonox BL 1.5, 接着力은 高硫黃(High Sulfur Loading)에서 모든 類似 Sulphenamide 促進劑는 거의 同一한 接着力을 나타내고 있다. 低硫黃配合에서는 Tert-octylamine 誘導體를 除外하고는 모든 Sulphenamide 構造들

은 DCBS와 거의 비슷한 接着力을 나타내고 있다. 이와 같이 構造가 다른 Sulphenamide들이 DCBS와 비슷한 接着力을 나타내고 있기 때문에 이들의 反應機構(mechanism)가 DCBS와 거의 비슷한 것으로 간주한다.

아래의 說明들은 단지 提案일 뿐이며 어떠한 化學的 分析을 한 것이 아니기 때문에 事實을 證明할 수는 없다. 앞으로 이 分野에 集中的

<表 4>

Steel cord 接着에 對한 Amine Fragment 影響

Amine fragment of benzothiazole Sulphenamide								
	Dicyclohexylamine		Tert-octylamine		Di-sec-butylamine		N-phenyl isopropylamine	
Amine from which derived	Dicyclohexylamine		Tert-octylamine		Di-sec-butylamine		N-phenyl isopropylamine	
Melting point (°C)	90		100		Liquid		73	
Accelerator Sulphur	0.7	2.5	0.7	2.5	0.7	2.5	0.7	2.5
	4	1.5	4	1.5	4	1.5	4	1.5
Mooney Scorch at 120°C (mins. to min.+10)	30	38	28	37	25	37	26	43
Rheometer at 150°C								
Peak Torque	85	70	85	74	87	66	71	65
Mins. to 90% crosslinking	26	17	20	16	28	18	35	29
Steel cord Adhesion (kg/12.5mm)	—Samples cured to 90% crosslink value at 150°C							
	59	65	63	36	55	71	61	72

- CBS N-Cyclohexyl-2-benzthiazyl sulphenamide
- TBBS N-tertbutyl-2-benzthiazyl sulphenamide
- OBS 2-*4-morpholinyl mercapto benzthiazole
- DCBS N-dicyclohexyl-benzthiazyl-2-sulphenamide
- HMT Hexamethylene tetramine

인 研究를 하여 發展이 있기를 바란다.

Sulphenamide의 促進作用과 關聯된 反應은 複雜하지만 加黃反應은 誘導期, 架橋期(crosslinking)를 區分할 수 있다. 誘導期中에는 不安全한 S-N Bond의 切斷이 支配的인 反應이 되며 硫黃이 부수적으로 作用하지만 硫黃量이 基本的인 것은 아니다.

Scheele(*10)은 적은 量의 硫黃이 고무의 炭化水素(hydrocarbon)와 反應하여 Sulphenamide의 分解에 妨害하는 自動 촉매인 Persulphydriile을 生成한다고 說明하고 있다. 分解反應이 늦어

짐에 따라 架橋反應은 促進되며 硫黃은 架橋反應에 急速히 使用되는 結果를 가져온다.

이와 같은 提案은 구리와 硫黃 사이의 大部分의 結合이 誘導期中 일어나며 여기서 硫黃은 遊離硫黃(free sulfur)으로서나 이미 고무와 結合한 Persulphydriile로서 利用된다. 다른 結合의 進行은 架橋期中 일어난다고 생각되지만 이와 같은 反應이 계속되려면 使用可能한 硫黃量에 依하여 決定되며 硫黃이 過量으로 存在한다면 구리와 反應은 아무런 制限도 받지 않는다.

이와 같은 생각은 硫黃이 過量 存在한 高加黃

(Sulfur high loading)에서 얻은 결과와 一致하고 있다.

低硫黃에서는 架橋反應이 進行함에 따라 구리는 硫黃과의 反應競爭을 할 수 없기 때문에 滿足할 程度의 接着力을 얻기 위하여는 誘導期中에 最大의 結合이 이루어져야 한다.

이 결과는 큰 group을 가진 二次 amine 誘導體의 Sulphenamide는 低硫黃에서 良好한 結合을 나타내며 또 이들 Sulphenamide amine fragment의 反應 저해 性質은 誘導期中 구리가 最少量의 結合 가능한 硫黃과 反應할 수 있다고 생각된다.

Sulphenamide의 Amine部分의 鹽基度(basicity, pKb로 測定)와 低硫黃 Steel cord와의 接着力 사이에는 어떤 直接的인 相關關係가 있는 것 같지는 않다.

參 考 文 獻

- (1) S. Buchan, Trans IRI 1943, 1925—38.
- (2) S. Buchan, Trans IRI 1946, 21, 323.
- (3) W.A. Gurney, Trans IRI 1943, 18 5, 207
- (4) A. Maesele, E. De Bruyne Rubber Chem. Tech. 1969, 42, 613.
- (5) A.E. Hicks, F. Lyan, Adhesives Age 1969 12 21.
- (6) K.D. Albrecht, "Influence of Curing Agents on Rubber to Textile and Rubber to Steel Cord Adhesion", A.C.S. Meeting, Cleveland, Ohio, Oct. 1971.
- (7) M.P. Wagner, G.C. Derringer, "Improved Rubber Steel Cord Adhesion—a Kinetic Study", Acs Meeting, Cleveland, Ohio, Oct. 1971.
- (8) W.E. Weening—"Aspects of Adhesion of Steel Cord to Rubber", A.C.S. Meeting, Denver, Oct. 1973.
- (9) Threshold Limit Values for Chemical Substances in Workroom Air Adopted by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists 1974.
- (10) W. Scheele, Kaut und Gummi, 1962, 15, 482.



◎ 會誌活用 案内

會員社에서는 今月號本誌中 下記事項에 變動部分이 있을 때에는 10月 10日限 알려주시고 其他 PR 事項이나 새消息이 있을 때에는 함께 자료를 보내주시면 掲載해 드리겠습니다. 期限까지 回報가 없을 때에는 該當事項이 없는 것으로 看做處理하겠습니다.

- ① 會員社의 營業所 및 代理店一覽表
- ② 廣 告
- ③ 表紙 4面 記載事項

◎ 廣告를 掲載해 드립니다

本誌는 國內唯一의 타이어 專門誌로서 各界各層의 讀者를 確保하고 있습니다.

더우기 요즈음 타이어에 對한 認識度가 점점 높아짐에 따라 本誌를 읽고자하는 希望者數 또한 漸增趨勢에 있어 그 普及網이 더욱 擴張되었습니다.

그리하여 本誌는 企業發展과 製品宣傳에 寄與할 수 있는 各種有料廣告를 실어 드리고자 하오니 많은 利用있으시기 바랍니다.