

## 고무와 金屬과의 接着

李 源 善

### 1. 序 論

고무와 金屬을 接着시켜 보려는 試圖는 아주 옛날부터 해왔다. 스틸(steel)에 黃銅을 鍍金하여 고무와 接着시켜 加黃하면 아주 接着이 잘 된다.

黃銅鍍金을 함으로써 고무와의 接着力도 强하게 되고 耐老化性, 耐疲勞性도 優秀하게 된다. 그러나 鍍金技術, 配合고무의 種類에 따라 接着力은 差가 많이 나며 또한 工程管理가 좀 어렵기 때문에 利用範圍는 限定되어 있다. 그러나 最近 10餘年 동안 스틸코드(steel cord)를 사용한 래디알 타이어와 와이어(wire)를 넣은 호스 및 고무製品의 需要增加에 따라 金屬과 고무의 直接接着法이 널리 利用되고 있다. 接着에 대한 Buchan이 저술한 책<sup>1)</sup>과 接着에 대한 文獻<sup>2,3)</sup>이 나와 있으며 또한 最近에는 表面分析器가 進歩됨에 따라 界面構造의 解析도 하고 있어 接着機構에 대한 것이 解明되고 있다<sup>4)</sup>. 고무와 直接接着하는 金屬은 黃銅과 亞鉛이 있지만 一般的으로는 스틸코드에 黃銅鍍金과 亞鉛鍍金을 하여 고무와 接着시킨다. 따라서 여기에서는 黃銅 및 亞鉛과 고무와의 接着메커니즘 및 各種配合劑가 接着에 어떠한 影響을 미치는 가에 대하여 說明하고자 한다.

### 2. 고무와 黃銅과의 接着

#### 2.1 接着 메커니즘

고무와 金屬의 直接接着은 黃銅鍍金을 한 金屬과 配合고무를 프레스로 加壓加黃시켜 고무-黃銅 사이에 結合反應과 고무의 黃加橋反應이 같이 일어나면서 이루어 진다. 그림1과 같이 많은 反應이 같이 進行되는 것을 볼 수가 있다<sup>5)</sup>.

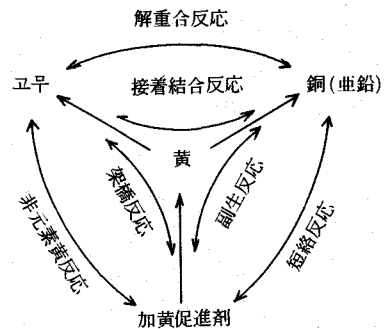


그림 1. 加黃中에 일어나는 反應의 相關圖

또한 補强性 充填劑인 카본블랙의 種類, 加黃助劑인 스테아린酸, 酸化亞鉛, 接着增進劑인 cobalt 鹽 및 HRH 등이 接着에 많은 影響을 미치므로 複雜하다.

한편 金屬表面은 黃銅으로 被覆되어 있어서 고무와 結合하는 데는 이 表面原子層이 있기 때문에 接着時에는 黃銅 表面層의 組

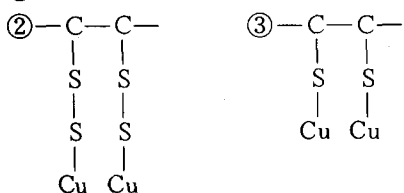
\* 大韓타이어工業協會

成 및 構造가 重要한 役割을 한다. 고무와 黃銅 鍍金한 金屬과 充分히 接着되기 爲해서는 고무 配合物에는 필히 黃이 配合되어 있어야 되며 또 한 黃銅內的 銅成分이 70~80%가 되기 때문에 Buchan<sup>1)</sup>은 接着 메커니즘을 다음과 같이 說明 하였다.

- ① 고무 중의 遊離黃과 反應하여 黃化銅 (II) 을 生成한다.



- ② 既 고무와 結合한 黃과 結合한다.  
③ 고무分子의 二重結合部分과 直接結合한다.



①의 反應에서 黃化銅(II)가 生成되지만 고무와의 結合은 不可能하기 때문에 接着은 좋지 않다. ②③의 反應에서는 고무와 結合하여 接着이 잘 되지만 polysulfide 結合에 比較하여 Monosulfide 結合으로 된 것이 結合力 즉 接着力이 좋기 때문에 ③의 反應에 의한 接着이 가장 優秀하다. 鍍金構造가 不均一한 결함이 있으면 黃化反應이 急速히 일어나서 金屬表面에 黃化銅 (II)이 生成하여 接着力이 떨어진다. 따라서 黃과 고무와의 反應速度와 黃과 黃銅과의 反應速度와는 平衡이 維持될 必要가 있어 黃銅中의 亞鉛은 稀積劑로서 銅의 反應을 遲延시키는 效果가 있는 것으로 생각하고 있다. Maessele<sup>5)</sup>는 銅과 亞鉛의 比率이 다른 것을 鍍金한 黃銅鍍金鋼과 고무를 加黃接着시켜 接着界面을 剝離하여 剝離面上的 銅과 亞鉛의 濃도를 X線으로 測定하여 結果를 아래와 같이 發表하였다. 接着이 가장 좋은 경우는 黃銅의 組成이 57% < Cu < 85% 이었으며 銅含量이 많으면 (Cu < 85%) 고무로 移行하는 銅의 量이 急激히 增加하여 接着力이 떨어진다. 즉, 亞鉛이 증가하면 銅의 反應性이 떨어지며 고무와 銅의 反應이 적은 경우에 가장 接着이 좋다. 또한 黃銅의 組成에 따른 接着力의 變化를 보면 黃을 包含한 各種 溶液中에 浸漬시켜 黃銅鍍金鋼線상의 黃의 量과 鍍金成分

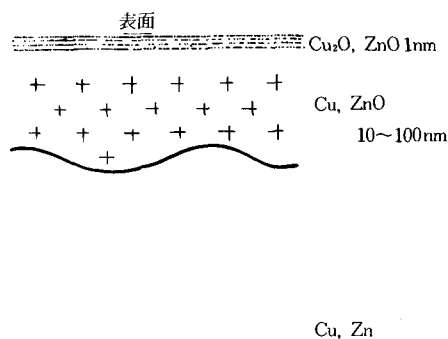


그림 2. 黃銅 (70/30)의 表面層의 構造

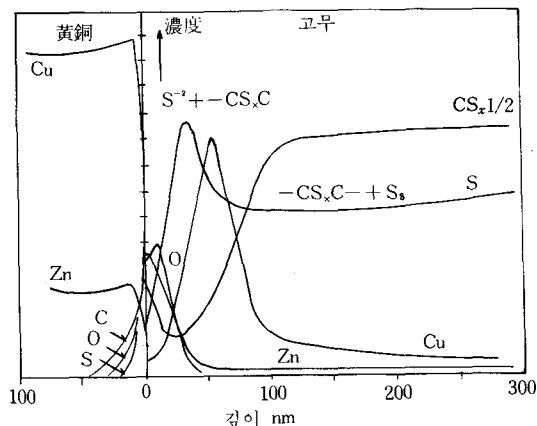
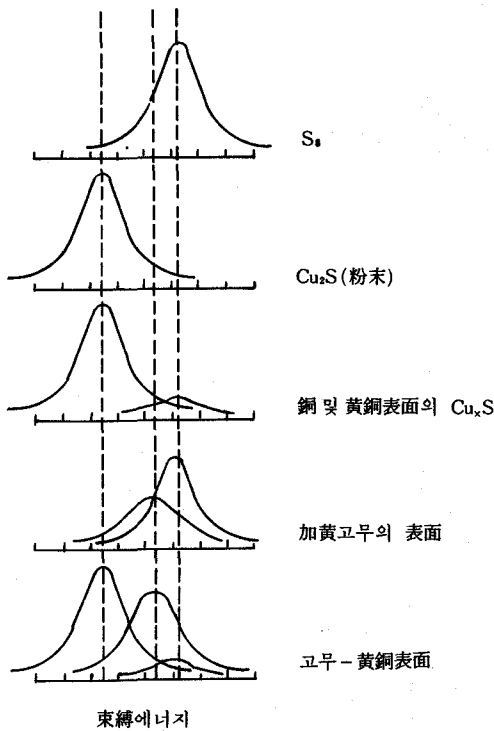


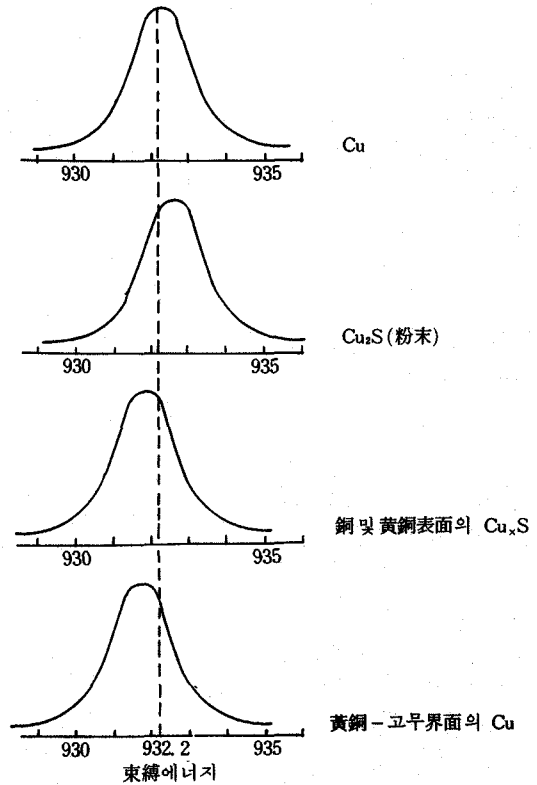
그림 3. 고무-黃銅界面의 깊이方向의 濃度變化

상의 黃의 量은 거의 같기 때문에 接着은 銅과 黃과의 反應에 의한 結合이라고 說明할 수가 있다. Ooij<sup>6)</sup>는 黃銅(Cu : 70%)의 表面層을 ESC A로서 깊이 方向으로 元素分析을 해본 結果 黃銅의 構造는 그림 2와 같이 表面은 아주 얇은 銅과 亞鉛의 酸化層으로 되어 있고 그 밑에는 銅과 酸化亞鉛層으로 되어 있어 空氣中에서 加熱하면 酸化亞鉛의 量은 增加하여 銅의 比率은 많이 減少한다. 또한 고무와 黃銅과의 接着界面은 그림 3과 같이 두께 약 100nm의 界面層이 되어 이 界面層의 金屬쪽에는 少量의 黃化亞鉛을 包含한 酸化亞鉛이 고무쪽에는 黃化銅(I)의 二重層이다. 따라서 接着은 黃化銅(I)에 歸속된



(a) 황 함유試料의  $S_{2p}$

그림 4. 황, 銅原자의 電子 Spectrum



(c) 銅試料中の  $Cu_{2p3/2}$  spectrum

黃銅面과 고무와의 結合에 의해서 이루어진다. 황은 100nm 以上の 깊이에서는 고무分子的 黃加橋 —CSxC—와 遊離黃으로서, 100nm 以內的 界面層에서는  $S^{-2}$  이온과 —CSxC—의 形態로서 存在한다. 그림 4 에는 銅과 黃과의 接着 界面에서의 結合狀態를 나타낸 것이다<sup>7)</sup>. 銅原子는 순수한  $Cu_2S$ 에 比較하여 負(-)側에 sheaf 된  $Cu^{1.97}S$ 로 化學量論으로는 잘 맞지 않는 化合物狀態로 되어 있다. 이것은 形成된 黃化銅(I)의 表面에 化學量보다는 黃이 많이 포함되어 있다는 것을 의미한다.  $S_{2p}$ 의 spectrum을 보면 界面層에서  $S_8$ ,  $S^{-2}$  이온, C-S結合의 3成分을 包含하여 C-S/S의 強度의 比는 接着界面쪽이 加黃고무 内部보다도 크다는 것을 알 수 있다. 이것은  $Cu_xS$ 의 觸媒活性作用 때문에 界面에서의 고무 架橋가 進行됨에 따라 網目鎖 濃도가 높아지기 때문이며 接着界面에서의 modulus는 그림 5와 같

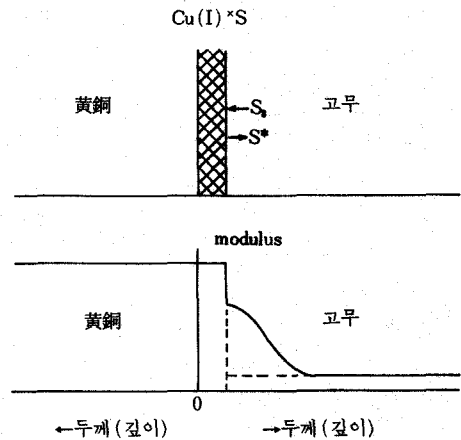


그림 5. 고무와 黃銅界面에서의 modulus

이 金屬表面에 가까우면 가까울수록 應力을 分散시켜 接着力이 높게 된다. 이러한 結果를 基礎로 하여 Ooij는 加黃中에 黃銅과 고무 界面에

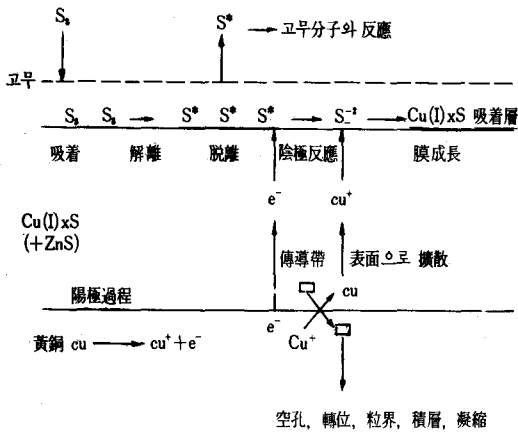
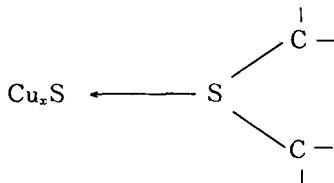


그림 6. 加黃時 고무와 黃銅과의 反應

서의 加黃狀態를 그림 6 과 같이 說明하고 있다. 黃銅中의 銅은 陽極에서  $Cu^+$  이온과 電子로 分離되어 加黃中의 表面에 擴散하여 ZnS를 含有한  $CuxS$ 를 生成한다. 純銅上에서의  $CuxS$ 의 成長速度는 대단히 빠르지만 黃銅上에서는  $Cu^+$  이온의 擴散은 ZnO膜이 이 擴散을 妨害하기 때문에 늦다.  $CuxS$  膜에는 黃分子가 吸着되어 解離( $S^*$ ) 되면서 一部는 脫着하여 고무분자와 反應 架橋된다. 이 脫吸着過程과 똑같이 黃原子는 陰極還元反應에서  $S^{2-}$  이온이 되어  $Cu^{2+}$  이온과 反應하여  $CuxS$ 膜이 生成된다. 接着은 이 生成된  $CuxS$ 表面에서 架橋고무 網目鎖中의 黃의 物理的인 吸着을 말한다.



이와 같은 吸着力은 比較的 약하지만 架橋密度가 增加하면 고무의 引裂強度를 超越하는 結合력이 생긴다. 고무-黃銅接着物의 破壞를 이와 같은 界面層의 構造를 考慮하여 分類해 보면

- (1) 고무의 凝集破壞
- (2) 고무-黃化物間의 剝離
- (3) 黃化物의 凝集破壞

(4) 黃化物-酸化 亞鉛界面間의 破壞

(5) 酸化亞鉛-金屬表面의 局部的 破壞와 같다.\*

이것은 金屬表面 및 고무配合劑가 接着에 어떠한 影響을 미치고 熟成에 의해서 接着력이 얼마나 低下하는가를 檢討할 때 留意할 點이다.

### 2.2 黃銅의 表面成分이 接着에 미치는 影響

黃銅의 表面은 (Cu/Zn=70%) 酸化亞鉛으로 피복되어 있고 加黃됨에 따라 銅은 酸化亞鉛層을 通하여 黃과 反應  $CuxS$ 를 生成하므로 酸化亞鉛層이 대단히 두껍거나 얇은 경우에 黃의 擴散速度를 適當히 制御하지 못하면 接着력이 弱해진다.<sup>9)</sup> 酸化膜中에 酸化銅(II)을 包含할 경우에는 黃과 急速히 反應하여 黃化銅(II)을 生成한다. 接着이 가장 良好한 黃銅鍍金의 組成은 銅含量이 60~70%인 경우이다<sup>4)</sup>. 또한 鍍金의 두께도 接着力에 큰 影響을 주고 있으며 Weeing<sup>10)</sup>은 銅이 62%인 黃銅에서는 鍍金두께가  $0.45\mu m$ . 銅이 74%인 경우에는  $0.13\mu m$ 일 때 接着力이 가장 良好하다고 說明하고 있으며 Bourgois<sup>11)</sup>은 銅分이 60%일 때는 鍍金두께가  $0.24\mu m$ , 銅分이 70%일 때는  $0.13\mu m$ 라고 主張하고 있다.

### 2.3 加黃促進劑가 接着에 미치는 影響

黃銅鍍金한 steel코드를 加黃하는 경우 接着力이 最大로 되는 경우는 그림 7 과 같이 架橋되기 바로 前이기 때문에<sup>12)</sup> 架橋速度를 늦게 하는 Sulfenamide系의 加黃促進劑가 널리 使用되고 있다. DPG, MBT, MBTS의 Thiazol系의 加黃促進劑도 使用되지만 이 경우에는 黃銅中에는 銅含量이 많아서 反應性이 높을 必要가 있다. ZnMDC, TMTM, TMTD와 같은 超促進劑를 使用하는 경우에는 接着力이 매우 弱해서 Sulfenamide系 促進劑와 併用하거나 黃銅의 銅成分을 增加시켜 보아도 接着力이 좋지 않고 弱하다.

즉 誘導時間이긴 加黃促進劑가 接着力이 良好하며 誘導時間이 짧은 Thiazol系나 Guanidine系 加黃促進劑는 接着力이 좋지 않다<sup>5)</sup>

<sup>12)</sup> Barker<sup>14)</sup>의 說明에 따르면 OBS는 Benzothiazole과 Morpholinyl의 二成分을 組合시킨 것인데 이 중에서 Benzothiazole은 加黃時에 고무 및 黃銅中에 있는 亞鉛(Zn)과 反應하여 Zn-Benzothiazolyl mercaptide 錯化合物의 中間 物質

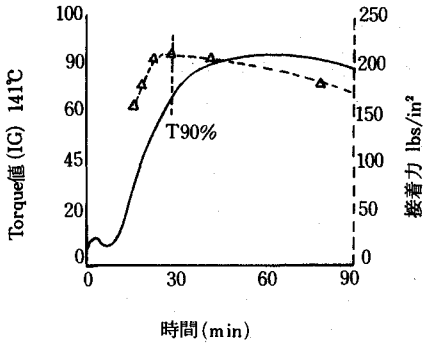


그림 7. 加黃狀態와 接着力과의 關係

을 生成하기 때문에 이 Benzothiazole이 過剩으로 存在하면 黃銅表面에 있는 酸化亞鉛이 많이 消費되어  $Cu_xS$ 膜이 갑자기 커져서 接着力を 低下시키기 때문에 OBS 一部를 MDS로 代置使用하고 또 스테아린酸亞鉛을 加黃助劑로 使用하면 強力한 接着力を 얻을 수 있다고 한다. 良好한 接着力を 얻기 위해서는 MBS와 CBS를 0.5 ~ 1.0部, 黃을 最低 2.0部를 配合하여야 한다. 加黃促進劑가 一定한 경우에는 黃의 配合量을 10部까지 使用할 수는 있지만 黃의 配合를 많이 하면 Blooming問題 및 熟成效果가 있기 때문에 6 ~ 8部가 適當하다. 한편 黃量을 一定하게 하고 加黃促進劑를 增加시키면 接着力이 많이 떨어진다<sup>12)</sup>. Weening<sup>13)</sup>은 加黃網目鎖中의 poly-sulfide架橋가 接着에 있어서는 꼭 있어야 할 必須條件이며 Semi EV, EV加黃方法은 接着力이 떨어진다고 말하고 있다.

2.4 酸化亞鉛 및 기타配合劑가 接着에 미치는 影響

酸化亞鉛은 加黃時에 加黃促進劑 및 스테아린酸과 같이 黃의 架橋를 돕는 作用을 한다. 만약 配合고무 중에 있는 酸化亞鉛이 加黃에 利用되지 않는다면 黃銅表面에 있는 酸化亞鉛이 消費되므로 銅의 黃化가 進行되어 接着力이 떨어진다. 따라서 粒子徑이 적은 酸化亞鉛을 많이 配合할수록 黃銅表面에 있는 酸化亞鉛의 反應을 抑制하기 때문에 接着力이 增加한다<sup>15)</sup>. 酸化亞鉛의 純度, 分散度, 形態 등이 接着에 影響을 미친다<sup>16)</sup>. 스테아린酸은 亞鉛과 反應하여 銅表

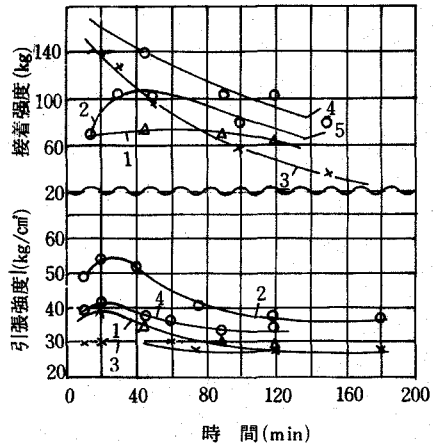


그림 8. 黃配合量과 加黃時間이 接着力 및 引張強度에 미치는 影響

(黃配合量 + Cobalt配合量 = S + Co部)

- ① 3.5 + 0    ② 6 + 0    ③ 1.5 + 0.5.
- ④ 3.5 + 0.5)

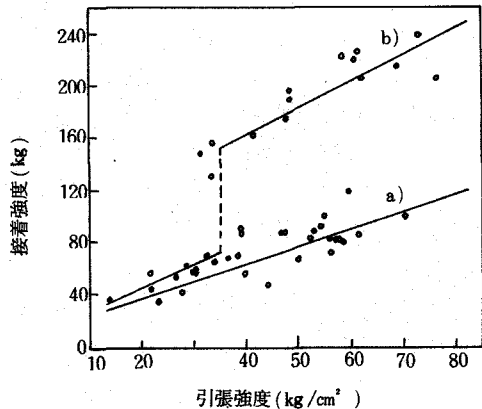


그림 9. 接着力과 引張強度와의 關係

- a: 스테아린酸Cobalt鹽을 配合않한것
- b: 스테아린酸 Cobalt鹽을 配合한것.

面을 脫亞鉛化시키기 때문에 黃化銅의 生成速度를 빠르게 하여 接着力を 低下시킨다<sup>17)</sup>

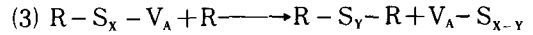
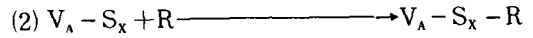
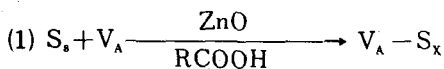
2.5 接着增進劑가 接着에 미치는 影響

앞에서 說明한 바와 같이 고무와 黃銅鍍金한 金屬과를 直接接着하는 方法도 있으며 또 接

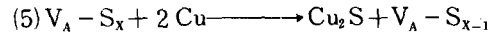
着増進劑를 고무配合時 配合하여 接着力을 높이면서 耐腐蝕性을 改善하는 方法도 있다. 接着増進劑로서는 有機 Cobalt鹽과 HRH(Hisil-Resorcinol-Hexamethylenediamine)가 있다. 有機 cobalt鹽에는 Naphthene酸 cobalt(Cobalt Naphthenate), Octyl酸 cobalt, 스테아린酸 cobalt(cobalt stearate)가 있으며 또 使用되고 있다.

Bertrand는 銅含量이 적은 黃銅鍍金한 (Cu: 60~66%) 스틸코드와 고무를 接着시키는 경우에는 고무配合에 加黃促進劑 CBS와 Naphthene酸 cobalt를 配合하면 接着力이 向上되지만 銅含量이 70~77%와 같이 많은 경우에는 오히려 接着力이 떨어진다고 說明하였다<sup>4)</sup>. 加黃促進劑 CBS를 配合한 天然고무와 黃銅으로 鍍金한 (Cu/Zn: 58/42) 金屬과 接着하는 경우 黃配合量과 加黃時間에 따른 接着力과 引張強度에 대한 影響을 Rutz가 調査하였다<sup>18)</sup> 그림 8에서 알 수 있는 바와 같이 引張強度가 最大로 된 後 接着力이 最大로 되기 때문에 스테아린酸 cobalt를 配合하면 加黃初期에 接着이 最大로 되며 cobalt鹽이 接着의 最大値를 移動시켜 黃銅鍍金한 金屬에서 銅成分의 不足을 補充해 준다. 또한 cobalt鹽이 配合되어 있지 않은 경우에는 黃을 增量 配合하므로써 그림 9와 같이 接着力은 引張強度와 똑같이 直線의 으로 增加하지만 cobalt鹽을 配合하면 黃을 2部 配合한 경우에 接着力이 不連續의 으로 增加한다. 이렇게 接着力이 增加하는 原因은 配合한 cobalt鹽이 黃의 接着力의 作用을 變化시키기 때문이다<sup>19)</sup>

促進劑中 Thiazole 및 Thiuram系의 加黃促進劑는 스테아린酸 cobalt와 反應하여 고무加黃時에 不活性 錯化合物을 生成하기 때문에 金屬과의 接着力을 增進시키지 못하므로 使用하지 않고 있다. Rutz는 cobalt鹽의 作用을 아래와 같이 說明하고 있다<sup>20)</sup> 加黃時 加黃促進劑 (V<sub>A</sub>)와 黃(S<sub>x</sub>)이 酸化亞鉛 및 脂肪酸의 도움을 받아 錯化合物을 生成하고 다음에 고무分子(R)와 反應하여 網目鎖를 形成한다.



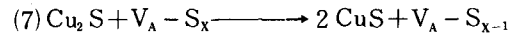
V<sub>A</sub> - S<sub>x</sub> 錯化合物은 Cobalt鹽과 反應할 때 많은 黃이 使用되고 黃銅中の 銅과 反應하여 黃化銅(I)이 生成된다.



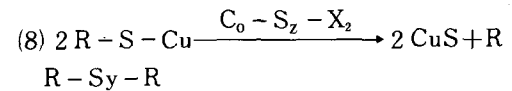
銅含量이 58%의 黃銅인 경우에는 亞鉛 成分의 차단效果가 대단히 크기 때문에 黃化銅(I)이 아주 적게 生成되지만 cobalt鹽을 配合하므로써 反應(4)에 의해서 生成되는 C<sub>0</sub> - S<sub>z</sub> - X<sub>2</sub> 錯化合物이 黃化銅 生成을 促進시킨다. 이 黃化銅(I)이 고무-金屬結合을 이루게 된다.



黃濃도가 높거나 또는 加黃促進劑 및 cobalt鹽의 配合量이 많으면 接着力이 떨어지게 되는데 이렇게 떨어지는 原因은 黃化銅(I)에서 黃化銅(II)으로 反應이 계속 進行되기 때문이다.



黃化銅(II)은 고무 分子와는 反應하지 않기 때문에 反應이 黃化銅(I)에서 끝이 나고 黃化銅(II)의 生成을 가능한 한 적게 하므로써 接着力을 增進시킬 수 있다. 長時間의 加黃에 의해서 고무와 黃銅과의 結合이 破壞되는 것은 cobalt鹽이 黃銅中の 銅의 黃化反應을 促進시키는 것이 아니고 고무와 結合되어 있는 銅을 黃化物과 反應시켜 結合이 破壞되기 때문이다.



接着増進劑로서 HRH를 配合하는 경우에는 種類에 關係없이 接着力을 增加시킨다, 그러나 HRH 配合 고무는 Scorch Time이 짧은 缺點이 있다<sup>21)</sup>

HRH 配合 天然고무 配合고무와 黃銅鍍金한 金屬과의 接着物은 cobalt鹽을 配合한 고무와 黃銅鍍金한 金屬과의 接着力과 거의 비슷하다. 接着界面에 生成하는 ZnO, ZnS, Cu<sub>x</sub>S量도 거의 cobalt鹽의 경우와 동일하기 때문에 結合에

커니즘도 거의 같다<sup>4)</sup>. 그러나 HRH配合고무는 熱을發生하여 溫度가 上昇하는 問題點이 있어 타이어 性能에 惡影響을 미친다. HRH 配合고무에 다시 cobalt鹽을 配合하여 接着을 改善하는 試圖를 하고 있다<sup>21)</sup>

### 2.6 熟成의 接着에 미치는 影響

고무와 黃銅과의 接着力은 熟成함에 따라 接着力이 떨어지는 것으로 알려져 있다. Ayrest<sup>19)</sup>는 空氣中에서 加熱(90°C) 熟成함에 따라 接着力이 떨어지며 또 HRH 配合의 경우가 cobalt鹽 配合보다도 加熱熟成에 의한 接着力低下가 적다고 說明하고 있다. 加熱熟成中에는 고무 老化和 界面膜의 老化가 일어나며 接着力이 떨어지는 主原因은 고무 老化라고 생각하고 있다. Naphthene酸 cobalt를 配合함으로써 스티프 熟成後에도 接着力을 維持할 수가 있으며 또 腐蝕環境 같은 나쁜 條件에서도 接着力이 떨어지지 않는 配合고무를 만들 수 있어서 이 Naphthene酸 cobalt는 接着力低下 防止劑로서의 役割도 하는 것이다. 溫度가 높은 경우에는 亞鉛이 물에 浸漬되어 黃銅表面으로부터 酸化亞鉛 및 水酸化亞鉛 形態로서 離脫된다. 따라서 銅分만 많이 남게 하며 이 銅分은 黃과 黃을 含有한 고무와 反應하여 黃化銅(II)을 많이 生成한다. 이 黃化銅(II)의 格子面間隔은 본래의 黃銅面間隔보다 크며 또 面間隔이 一定하지 않기 때문에 變形이 커지면서 結合力이 없어져서 黃化銅(II)과 黃銅과의 界面에서 破壞가 일어난다. cobalt鹽은 黃銅의 脫亞鉛化를 防止하는 作用도 하지만 한편으로는 酸化觸媒로서 熱 및 酸素 熟成에 따른 黃化를 促進시켜 고무가 老化됨에 따라 接着力을 低下시킨다.

### 3. 고무와 亞鉛과의 接着

고무와 黃銅鍍金한 金屬과의 接着에서 說明한 바와 같이 亞鉛은 銅과 黃의 빠른 反應速度를 늦게 하는 역할을 한다고 생각하고 있다. 亞鉛의 黃化速度가 銅보다 아주 늦기 때문에 亞鉛을 鍍金한 스티코드의 接着力은 黃銅鍍金 스티코드 接着力의 30% 밖에 안되며 HRH配合 또는

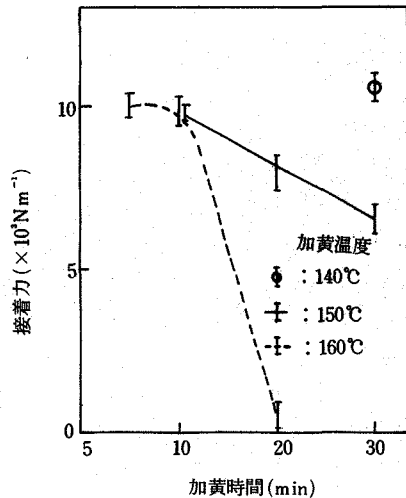
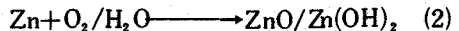
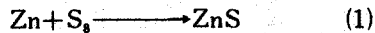


그림 10. 天然고무에 Naphthene酸 cobalt와 促進劑CBS를 配合한 고무의 亞鉛과의 接着에서 加黃時間의 影響

cobalt鹽을 配合하여도 黃銅을 鍍金한 스티코드의 接着力의 70% 밖에 되지 못한다<sup>10)</sup>. 加黃中에 亞鉛面上에서는 黃과 酸素 또는 물과 競爭의 反應이 일어난다.



普通의 條件에서는 反應(2)가 反應(1)보다 먼저 일어나서 亞鉛層中の ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>가 境界層을 弱하게 해서 接着不良의 原因이 되므로 良好한 接着力을 얻기 위해서는 反應(2)가 일어나지 않도록 할 必要가 있다. 亞鉛과 接着하는 配合고무에는 反應(1)은 일어나도록 하면서 反應(2)는 일어나지 않도록 하는 配合劑를 配合하지 않으면 안된다. cobalt鹽과 HRH 配合이 接着力을 改善하는데 重要한 役割을 하며 특히 Naphthene酸 cobalt가 優秀하다<sup>22,23)</sup>. Naphthene酸 cobalt를 配合하는 경우에는 Sulfenamide系의 促進劑를 使用하는 것이 가장 效果的이며 다음에는 Thiazol系 促進劑이다. Thiuram系 促進劑는 cobalt와 錯化合物을 生成하여 促進作用을 하지 못하므로 使用하지 않는 것이 좋다<sup>24)</sup>. 天然고무에 Naphthene酸 cobalt와 促進劑 CBS를 配合한 고무와 亞鉛板을 接着시키는 경우 加黃中에

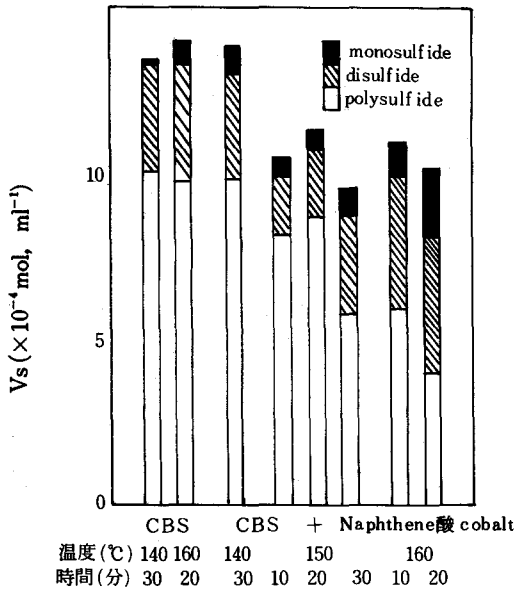


그림 11. 天然고무에 促進劑CBS와Naphthene酸 cobalt를 配合한 加黃고무의 架橋狀態

接着力이 어떻게 變化하는가를 그림10에 나타냈으며 이 그림을 보면 150°C에서 短時間에 最大接着力을 나타내고 加黃時間이 지나면서接着力이 서서히 低下되는 것을 알 수 있으며 또 加黃曲線에서 過加黃 狀態가 되면 破斷面에는 고무 破壞가 일어나기 때문에 外觀上 보기에는 接着強度 低下는 주로 고무 老化 때문이라고 생각하고 있다. 한편 160°C의 加黃에서는 加黃時間 10분까지는 接着力이 最大로 되어 接着된 部分을 剝離할 때는 떨어지지 않고 고무가 찢어지지만 20分間 加黃하면 接着力이 떨어져서 고무가 쉽게 떨어진다. 天然고무에 促進劑 MBT를 配合한 경우에도 140°C~150°C에서는 時間에 따른接着力의 變化가 同一한 傾向을 나타내지만 160°C에서 10分間 加黃을 하는 경우 接着力이 最大로 되는 時間이 促進劑 CBS보다 늦으며 또한 接着力 低下도 완만하다. 고무-亞鉛接着物의 熟成에서도 同一하게 高溫에서는 接着界面이 떨어져서 完全히 接着力을 잃게 된다. 이와 같이 接着力의 크기가 다른 天然고무에 促進劑 CBS를 配合한 加黃고무의 架橋狀態를 그림 11에 나

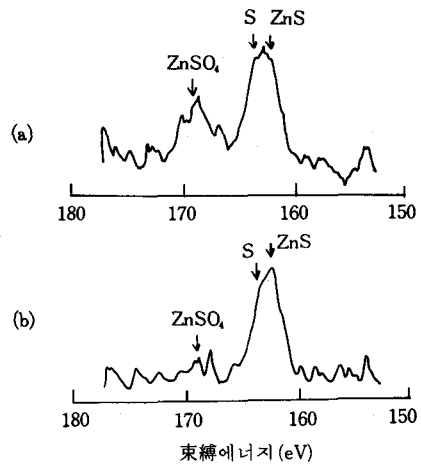


그림 12. 亜鉛面上的 S<sub>2p</sub> Spectrum  
(a) 150°C 30分 加黃後  
(b) 160°C 30分 加黃後

타냈다. Naphthene酸 cobalt를 配合하지 않은 경우에는 140°C에서 30분과 160°C에서 20分 加黃고무는 주로 Polysulfide 架橋가 生成되어 架橋數가 거의 同一하다. Naphthene酸 cobalt를 配合하면 140°에서 30分 加黃하여도 Naphthene酸 cobalt를 配合하지 않은 경우와 거의 같으며 高溫에서 加黃한 고무는 polysulfide架橋가 加黃時間이 길어짐에 따라 減少되며 특히 160°C에서는 polysulfide가 減少됨과 동시에 Monosulfide架橋는 增加한다.

加黃中에 cobalt와 黃은 配合한 Naphthene酸 cobalt量에 比例하여 亞鉛板上에 析出한다. 그러나 高溫加黃에 依한 接着不良이 된 亞鉛面에서는 cobalt는 檢出되지 않고 黃量도 減少되었다. 또한 天然고무 配合에 促進劑 Naphthene酸 cobalt를 配合한 고무를 加黃하는 경우의 接着不良인 경우에도 亞鉛面에서는 cobalt는 檢出되지 않았다. 따라서 接着은 cobalt와 黃이 亞鉛面に 移行되어 생기는 것이라고 생각한다. 그림 12에서는 150°C에서 30分間 加黃한 接着力이 큰 亞鉛面과 160°C에서 30分間 加黃한 接着이 좋지 않은 接着不良面의 S<sub>2p</sub>의 spectrum이다.

接着이 良好한 接着面에는 黃과 黃化亞鉛, 遊離黃으로서 存在하며 亞鉛面은 ZnO : ZnS : ZnSO<sub>4</sub>



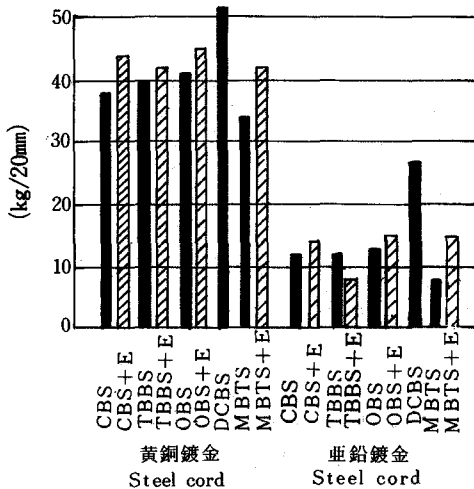


그림 13. RFS法에 의한 steel cord 접착에 있어서 촉진제 및 지연제(E)가 접着力에 미치는影響

= 62 : 23 : 15 비율이지만 접착불량한 面에는 ZnO : ZnS = 55 : 45가 되어 黃化亞鉛이 增加하여 黃酸亞鉛은 없애지고 만다. Naphthene acid cobalt는 酸化 촉매로서 作用하기 때문에 加黃中에는 亞鉛面上에 移行되어 酸化 cobalt가 되는 동시에 黃酸이온이 生成하며 고무는 亞鉛板과 接着한다. 高溫加黃에서 生成된 黃酸이온은 分解되어 接着面을 떨어지게 한다. Rutz<sup>29)</sup>는 天然고무에 스테아린酸 cobalt를 配合한 고무와 亞鉛과의 接着力은 熟成溫度가 올라가면 黃銅과의 接着力과 比較하여 급격히 떨어지기 때문에 接着力은 주로 加黃網目的 極性에 의한 物理的 吸着에 依해서 생긴다고 알고 있다. Ooij<sup>30)</sup>는 cobalt가 고무와 直接接着할 수 있는 銅以外的 유일한 金屬이기 때문에 cobalt鹽을 配合하므로써 cobalt가 亞鉛表面에 析出되어 즉시 黃化物이 되면서 고무와 結合하여 黃化亞鉛層이 된다. 黃化亞鉛은 亞鉛과 強力하게 結合되어 있다고 說明하고 있다. Alberecht<sup>31)</sup>은 RFS(Resorcinol-Formaldehyde-Silica)系 接着劑에 의한 黃銅鍍金과 亞鉛鍍金 接着에 대한 Sulfenamide系 促進劑의 效果를 調査했다. Scorch Time이 긴 促進劑일수록 接着力이 좋아서 引

拔力이 强하였으며 促進劑 DCBS는 黃銅과 亞鉛과의 接着力이 良好하며 引拔力이 컸다. 遲延劑를 配合하면 그림13과 같이 어떤 促進劑도 DCBS와 똑같은 程度로 接着力이 좋아져서 引拔力이 컸다. 또한 黃銅 및 亞鉛에서도 같은 傾向을 나타냈다. Amine系 老化防止劑는 亞鉛의 錯化合物을 生成하여 金屬과 黃과의 接着을 防害하여 接着力을 低下시킨다.

#### 4. 結 論

黃銅鍍金の 接着은 黃化銅(I)과 고무와의 物理的인 結合이며 配合劑가 接着에 어떠한 影響을 미치는 가에 대하여는 銅의 黃化速度로서 充分히 說明하였다. 이 接着理論에서는 亞鉛은 黃化銅 生成速度를 느리게 하는 作用을 하며 接着 增進劑인 cobalt鹽은 이 亞鉛의 黃化銅 生成速度를 늦게 하는 特性에 대하여 빠르게 하는 目的에만 使用되고 있다. 그러나 고무에 cobalt鹽을 配合함으로써 최초로 이 cobalt鹽을 配合한 고무와 亞鉛을 直接 接着시킬 수 있어서 cobalt鹽 配合고무와 黃銅과의 接着特性이 亞鉛과의 接着特性과 같지만 亞鉛의 경우에는 變化가 많기 때문에 cobalt鹽이 黃銅 中の 亞鉛과 같이 接着이 直接 關與하는 것으로 생각하고 있다. 따라서 cobalt鹽을 配合한 고무와 亞鉛과의 接着機構를 알기 위해서는 cobalt鹽을 配合한 고무와 黃銅과의 接着에서 cobalt鹽의 作用을 규명함으로써 알 수 있다.

#### 參 考 文 獻

- 1) Buchan, S. : "Rubber to Metal Bonding" Crosby Lockwood & Son, London, 1959
- 2) 平川 弘, 石川泰弘 : 日ゴム協誌, **45**, 920 (1972)
- 3) 福原節雄, 深見智明 : 日ゴム協誌, **45**, 979 (1972); 工化誌 **73**, 54 (1970)
- 4) van Ooij, W. J. : *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605 (1979)
- 5) Maesele, A., Debruyne, E. : *Rubber Chem Technol.*, **42**, 613 (1969)

