

가황조건과 피복물질이 배합고무와 강선코드의 접착에 미치는 영향 : 2. 가황온도와 가황시간의 영향

서 곤·강신영*·박문우**·전경수***·김해진***·오세철***
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 : 2. Effects of Cure Temperature and Cure Time

Gon Seo, Shinyoung Kaang*, Moonwoo Park**, Gyungsoo Jeon***, Haejin Kim***, and Saechul Oh***

*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 : 황동(Cu/Zn) 또는 삼성분 합금(Cu/Zn/Ni)이 피복된 강선코드와 배합고무를 가황온도와 가황시간을 달리하여 접착가황시켜, 가황온도와 가황시간, 강선코드의 피복물질, 노화처리가 접착에 미치는 영향을 분산분석법을 적용하여 고찰하였다. 가황온도와 가황시간은 복합적으로 가황반응과 접착층 형성반응에 기여하며, 이들 반응이 적정 수준보다 초과하거나 미달되도록 진행된 경우에는 접착상태가 좋지 못했다. 가황온도와 가황시간은 pullout force보다 고무 부착정도에 영향이 컸으며, 노화처리에 대한 안정성은 삼성분 합금이 피복된 강선코드가 황동이 피복된 강선코드에 비해 우수하였다.

Abstract : Effects of cure temperature and cure time were investigated for the adhesion between compounding rubber and brass(Cu/Zn) coated steel cord or ternary alloy(Cu/Zn/Ni) coated steel cord by using the method of analysis of variance. Furthermore, the effect of aging on the adhesion was also undertaken. The cure temperature and cure time contribute to not only forming adhesive layer but also sulfur-crosslinking rubber block. However, it was found that both overcure and undercure states resulted in poor adhesion. Rubber coverage on the surface of the steel cord after failure was strongly affected by the cure temperature and the cure time. However, pullout force was not directly affected by the factors. The ternary alloy coated steel cord showed better stability for aging process than the brass coated steel cord.

서 론

타이어의 기계적 보강을 위해 삽입되는 강선코드는, 가황반응중 배합고무의 황과 반응하여 접착되도록 강선 표면에 황동을 피복시켜 사용한다. 강선코드와 고무의 접착상태는 타이어의 수명과 안정성에 매우 중요하므로 이에 대한 연구는 활발하다.^{1~3} 접착반응은 타이어의 가황공정중에 진행되기 때문에, 접착의 형성과 노화는 가황반응에 관여하는 황과 가황촉진제 등 고무의 배합조성 뿐 아니라 가황온도와 가황시간에 따라 달라진다.

가황반응중 활성화된 황이 고무분자의 이중결합에 부가되어 라디칼화 과정을 거쳐 가교망상을 형성한다. 보편적으로 가황되는 황의 분율은 높지 않으며, 가황온도가 높아지면 가황반응이 촉진되고, 가황시간이 길어지면 가황정도가 높아진다. 그러나 가황온도가 너무 높으면 산소나 오존에 의한 고무분자의 사슬절단(chain scissions)도 같이 촉진되어, 가황온도가 높고 가황시간이 길어지면 고무물성이 도리어 나빠진다. 배합고무와 강선코드의 접착도 가황반응중에 이루어지기 때문에, 가황반응에 관여하는 인자는 접착 형성 뿐 아니라 접착의 노화에도 영향을 미친다. 가황온도가 높고 가황시간이 길어서 접착층이 과도하게 성장되면 접착층이 쉽게 부서질(brittle) 수 있으며, 가황정도가 지나쳐 강선코드에 붙어 있는 배합고무의 경도가 높아지면 고유접착세기는 낮아진다.^{3~5} 따라서 가황온도와 가황시간은 접착 상태 결정에 중요한 인자가 된다.

가황반응중에 형성된 접착층의 상태에 따라 접착의 노화 현상도 달라진다. 보편적으로 사용되고 있는 황동(Cu/Zn)이 피복된 강선코드(B-코드)에 비해 삼성분 합금(Cu/Zn/Ni)이 피복된 강선코드(T-코드)는 접착 노화에 대한 안정성이 우수하다고 알려져 있다.^{6,7} 피복물질이 달라지면 접착층 형성반응의 성격도 달라지므로, 가황온도와 가황시간이 접착에 미치는 영향을 강선코드의 피복물질에 따라 검토해 볼 필요가 있다.

이 연구는 B-코드 및 T-코드와 배합고무의 접착에

대한 황과 가황촉진제 함량의 영향을 다룬 앞의 논문⁸ 이어, 가황온도와 가황시간이 접착에 미치는 영향을 조사한 것이다. 접착 초기와 노화처리 후 접착상태를 조사하여 가황온도와 가황시간이 접착의 형성과 노화에 미치는 영향을 검토하고, 피복물질에 따른 접착 성질의 차이를 고찰하였다. 각 인자에 대한 개괄적인 경향이나 적정 범위 등은 알려져 있기 때문에,³ 각 인자의 영향을 파악하기 위한 실험을 지양하고 분산분석을 통한 인자의 주효과와 인자간 교호작용을 검토할 수 있도록 제한된 범위에서 가황온도와 가황시간의 영향을 조사하였다.

실 험

강선코드

B-코드로는 Trefil Arbed Korea에서 제조한 트럭-버스용 래디얼 타이어에 사용되는 3×(0.2 mm) + 6×(0.38 mm) 구조의⁹ 황동이 피복된 강선코드를 사용하였다. 피복물질의 조성은 구리 65.3%, 아연 34.7%이며, 피복량은 강선 1 kg당 3.86g이다. 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

가황온도와 가황시간의 영향을 조사하기 위하여 성분을 최소화한 배합고무를 준비하였다. 앞의 논문에서⁸ 황과 가황촉진제 함량이 각각 6.0 phr과 0.6 phr인 배합고무에서 접착 초기와 노화 후 접착이 우수하였으므로, 천연고무(100 phr), 황(6.0 phr), 가황촉진제(0.6 phr), 산화아연(6.0 phr), 스테아린산(0.5 phr)을 배합한 시험용 배합고무를 준비하였다.

천연고무는 Lee Rubber Co.의 SMR-GP 등급을 사용하였으며, 황은 불용성 황(Stauffer Co.), 가황촉진제로는 benzothiazole(Monsanto Co.), 산화아연은 한일 주식회사, 그리고 스테아린산은 천광유지 제품을 사용하였다. 고무배합은 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 산화아연, 가황 촉진제 및 황을 넣고 6분간 혼합하였다.

접착가황 및 노화처리

ASTM D2229-73 방법으로 강선코드와 고무를 TCAT(Tire Cord Adhesion Test)¹⁰ 몰드에 삽입한 후 가황 프레스(한일 주식회사)를 이용하여 14 MPa에서 접착가황시켰다. 가황온도는 각각 135, 145, 155 $^\circ\text{C}$ 로, 가황시간은 각각 35, 45, 55분으로 바꾸어 아홉 가지 조건에서 가황시켰다. 가황온도를 인자 D_i 로 정하여, 135 $^\circ\text{C}$ 는 D_1 , 145 $^\circ\text{C}$ 는 D_2 , 155 $^\circ\text{C}$ 는 D_3 로 나타내었으며, 가황시간은 인자 E_j 로 정하여, 35분을 E_1 , 45분을 E_2 , 55분을 E_3 로 나타내었다. 접착

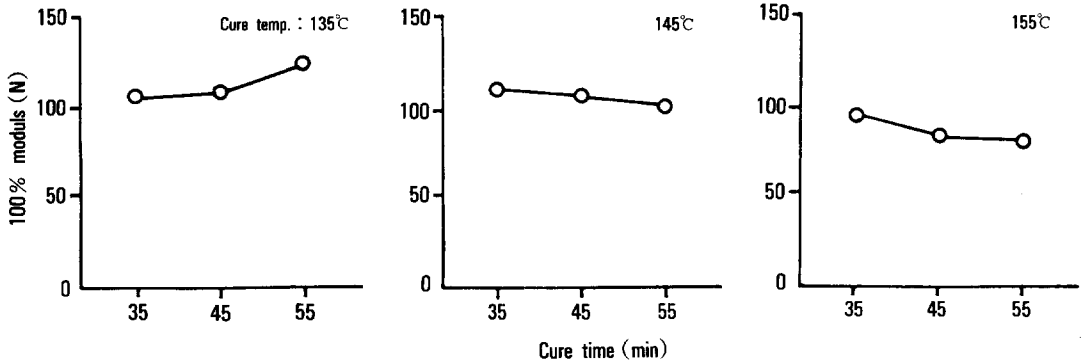
가황시킨 시편은 가황조건에 따라 $NR(D_i, E_j)$ 으로 표기하였다. 예를 들면, $NR(D_2, E_3)$ 시편은 145 $^\circ\text{C}$ 에서 55분 접착가황시켜 제작한 시편을 말한다. 고무물성을 조사하기 위하여 강선코드가 들어있지 않은 시편도 같은 가황조건에서 준비하였다.

접착이 노화되는 정도를 비교하기 위하여 앞 논문과⁸ 같은 방법으로 열(thermal) 및 열수(hot water) 노화시켜 접착상태를 조사하였다. 노화 방법은 인자 C_k 로 정하여, C_1 은 초기 접착, C_2 는 열노화 후, C_3 는 열수노화 후 상태를 나타낸다.

배합고무의 물성 측정과 접착상태 평가

고무물성은 배합고무의 가황곡선(rheocurve)과 인장특성으로부터, 접착상태는 강선코드의 pullout force와 고무 부착정도로부터 평가하였으며, 이들은 앞의 논문⁸ 기술된 방법으로 측정하였다.

(A) 100% Modulus



(B) Tensile strength

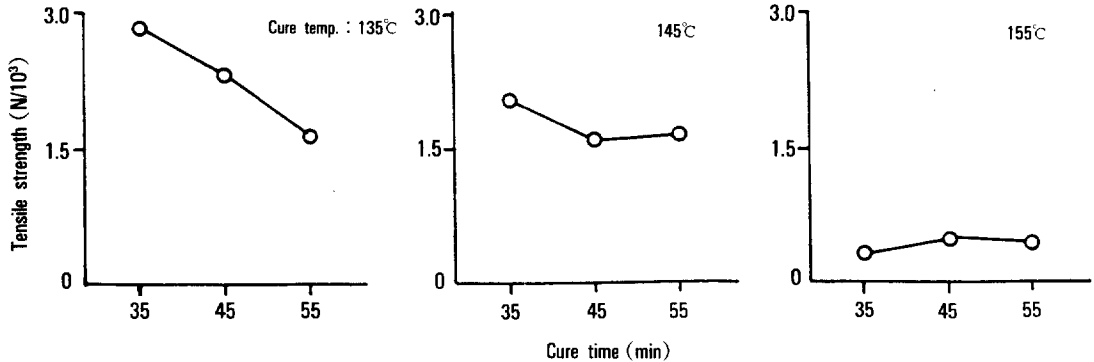


Fig. 1. Variation of (A) 100% modulus and (B) tensile strength for NR rubber compound with various cure times and cure temperatures.

결 과

고무물성에 대한 가황온도와 가황시간의 영향

가황온도와 가황시간에 따라 배합고무의 물성이 달라진다. Fig. 1에 여러 조건에서 가황시킨 배합고무 시편의 100% 모듈러스와 인장강도를 나타내었다. 135°C에서는 가황시간이 길어지면 100% 모듈러스는 커지나, 145°C와 155°C에서는 조금씩 작아지거나 거의 달라지지 않는다. 135°C에서 가황시킨 배합고무의 인장강도는 가황시간이 길어짐에 따라 낮아진다. 가황온도가 높아질수록 배합고무의 인장강도가 낮아지나, 155°C에서 가황시킨 배합고무의 인장강도는 매우 낮아진다. 가황온도가 135°C로 낮으면 가황시간이 길어질수록 가황반응이 많이 진행되어 모듈러스는 커지고 인장강도는 낮아진다. 그러나 가황온도가 높으면 155°C로 가황반응과 함께 해중합반응도 같이 진행되기 때문에,¹¹ 가황시간이 길어져도 모듈러스가 지속적으로 커지거나 인장강도가 심하게 낮아지지 않는다. 145°C에서 얻은 Fig. 2의 가황곡선에서는 20분이 지나면 플래토(plateau)가 나타나며 40분 이후에는 토크가 조금씩 전환(reversion)된다. 따라서 가황온도가 더 높거나 가황시간이 더 길면, 해중합반응 등에 의하여 고무물성이 노화된다고 보아야 한다. 155°C에서 가황시킨 배합고무의 인장강도는 매우 낮아서 접착에 적절하다고 보기 어려웠

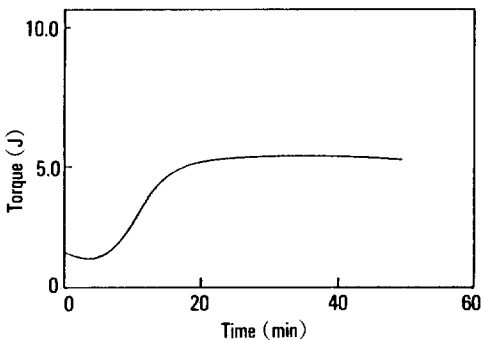


Fig. 2. A typical rheocurve of NR rubber compound obtained using oscillating disc Monsanto Rheometer 100.

다.

Fig. 3에는 열노화 후 배합고무의 100% 모듈러스와 인장강도를 나타내었다. 가황온도와 가황시간에 관계없이 열노화 후 100% 모듈러스는 비슷하였다. 그러나 인장강도는 열노화 후 전반적으로 낮아졌으며, 가황온도가 낮고 가황시간이 짧은 NR(D₁, E₁) 시편에서 저하정도가 컸다. 열수노화 후 100% 모듈러스와 인장강도를 Fig. 4에 나타내었다. 전체적인 경향은 Fig. 3에 보인 열노화 후 결과와 비슷하나, 155°C에서 가황시킨 배합고무의 인장강도는 매우 낮았다.

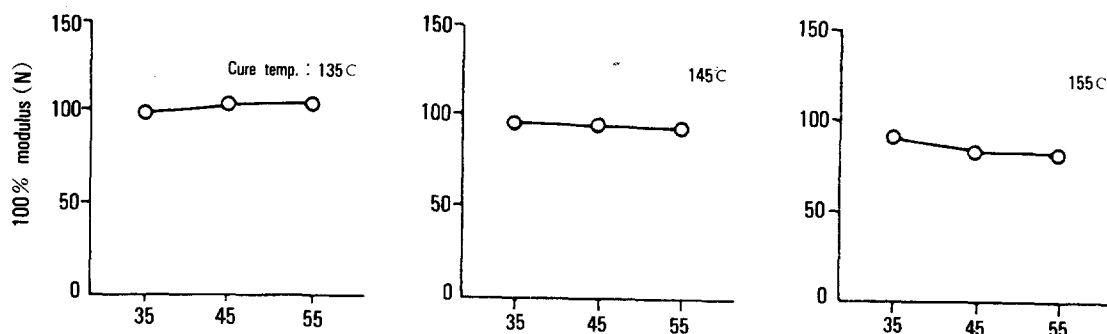
135~155°C와 35~55분 범위에서 가황시킨 배합고무의 모듈러스는 열노화나 열수노화 후에도 초기와 비슷하다. 이에 대해 인장강도는 노화 후 낮아졌으며, 가황온도가 높거나 가황시간이 긴 시편에서 저하정도가 컸다. 가황시간이 길어질수록 인장강도가 낮아지고 가황온도가 높아질수록 저하정도가 심해지는 경향은, 인장강도 결과를 종합한 Fig. 5에서 뚜렷하게 나타난다.

접착에 대한 가황온도와 가황시간의 영향

B-코드와 T-코드를 배합고무에 삽입하여 가황온도와 가황시간을 바꾸어 제작한 접착시편에서 측정된 pullout force를 Table 1에 정리하였다. 135°C에서 접착가황시킨 B-코드나 T-코드 모두 가황시간이 길어짐에 따라 pullout force가 커진다. 145°C와 155°C에서 가황시킨 시편에서는 pullout force와 가황시간 사이에 뚜렷한 상관성이 나타나지 않았다. 155°C에서 접착가황시킨 시편에서는 열노화 후 B-코드나 T-코드 모두 가황시간이 길어질수록 pullout force가 감소되었다. 이에 비해 135°C와 145°C에서 접착시킨 시편에서는 열노화 후 pullout force가 작아지나, 그 외 시편에서는 상관성 추론이 용이하지 않았다. 열노화 후에는 T-코드로 제작한 시편의 pullout force가 B-코드로 제작한 시편에 비해 약간 큰 데 비해, 열수노화 후에는 B-코드로 제작한 시편에서 약간 크다는 경향외에는, 피복물질에 따라 별다른 차이가 없었다.

가황온도와 가황시간을 달리하여 접착가황시킨 시

(A) 100% Modulus



(B) Tensile strength

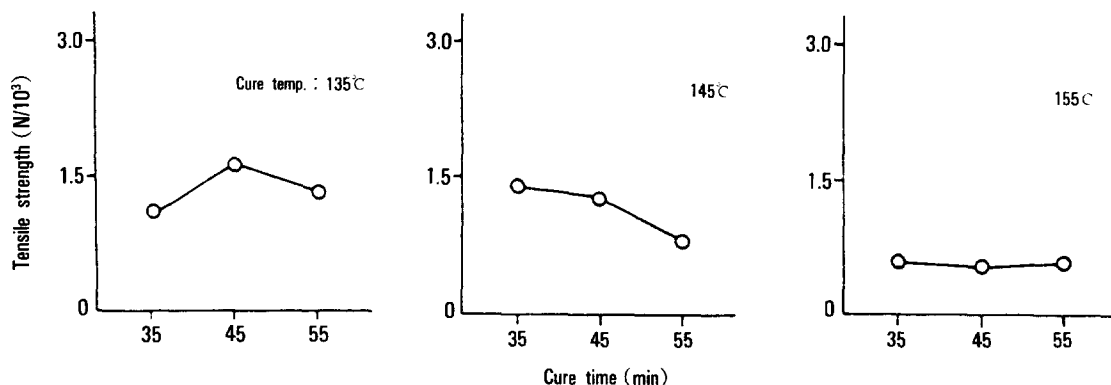


Fig. 3. Variation of (A) 100% modulus and (B) tensile strength after thermal aging for NR rubber compound with various cure times and cure temperatures : Aging condition : 7 days at 90°C.

Table 1. Pullout Forces of B- and T-Cords Embedded in NR Rubber Compound, Cured at Various Conditions, and Conditioned at Various Aging Methods (unit : MPa)

Cure Condition		B-Cord			T-Cord		
Temp (°C)	Time (min)	Unaged (C ₁)	Thermal Aged(C ₂)	Hot Water Aged(C ₃)	Unaged (C ₁)	Thermal Aged(C ₂)	Hot Water Aged(C ₃)
135(D ₁)	35(E ₁)	2.39	3.05	3.72	2.23	3.29	3.61
	45(E ₂)	3.76	2.52	3.47	2.66	3.13	3.03
	55(E ₃)	4.28	2.85	3.87	3.77	2.87	3.33
145(D ₂)	35(E ₁)	2.70	2.65	3.92	3.16	3.11	3.46
	45(E ₂)	2.51	2.65	3.92	3.16	3.35	3.37
	55(E ₃)	2.44	2.69	3.80	2.24	3.32	3.52
155(D ₃)	35(E ₁)	3.20	2.86	3.59	2.56	3.79	3.32
	45(E ₂)	3.22	2.31	3.07	3.08	3.14	2.86
	55(E ₃)	3.15	2.29	2.40	2.90	2.96	2.45

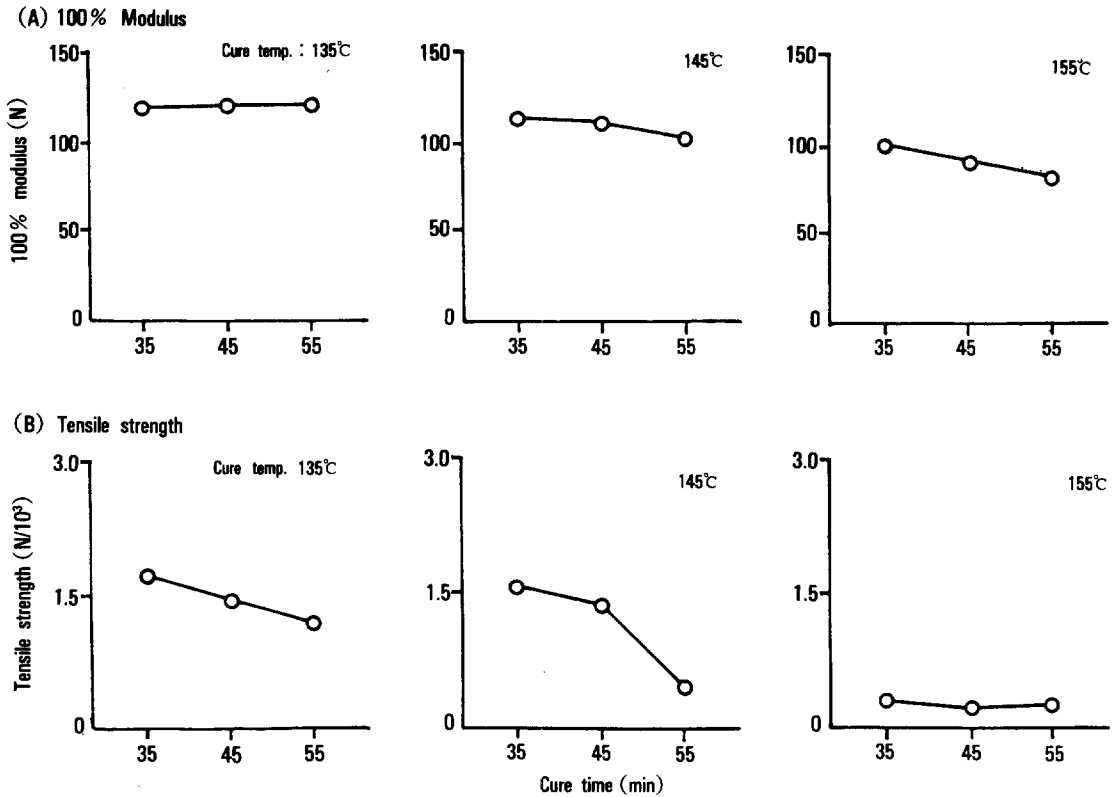


Fig. 4. Variation of (A) 100% modulus and (B) tensile strength after hot water aging for NR rubber compound with various cure times and cure temperatures : Aging condition ; 7 days in hot water of 90°C.

Table 2. Rubber Coverages After Failure on B- and T-Cords Embedded in NR Rubber Compound, Cured at Various Conditions, and Conditioned at Various Aging Methods

unit : %

Cure Condition		B-Cord			T-Cord		
Temp (°C)	Time (min)	Unaged (C ₁)	Thermal Aged (C ₂)	Hot Water Aged (C ₃)	Unaged (C ₁)	Thermal Aged (C ₂)	Hot Water Aged (C ₃)
135(D ₁)	35(E ₁)	20	90	20	20	90	100
	45(E ₂)	90	90	20	80	90	100
	55(E ₃)	100	100	30	90	100	100
145(D ₂)	35(E ₁)	100	100	30	100	100	100
	45(E ₂)	100	90	30	100	100	95
	55(E ₃)	100	100	20	90	100	100
155(D ₃)	35(E ₁)	100	90	20	80	100	100
	45(E ₂)	100	80	30	100	80	60
	55(E ₃)	100	40	20	100	100	30

강선코드와 배합고무의 접착(II)

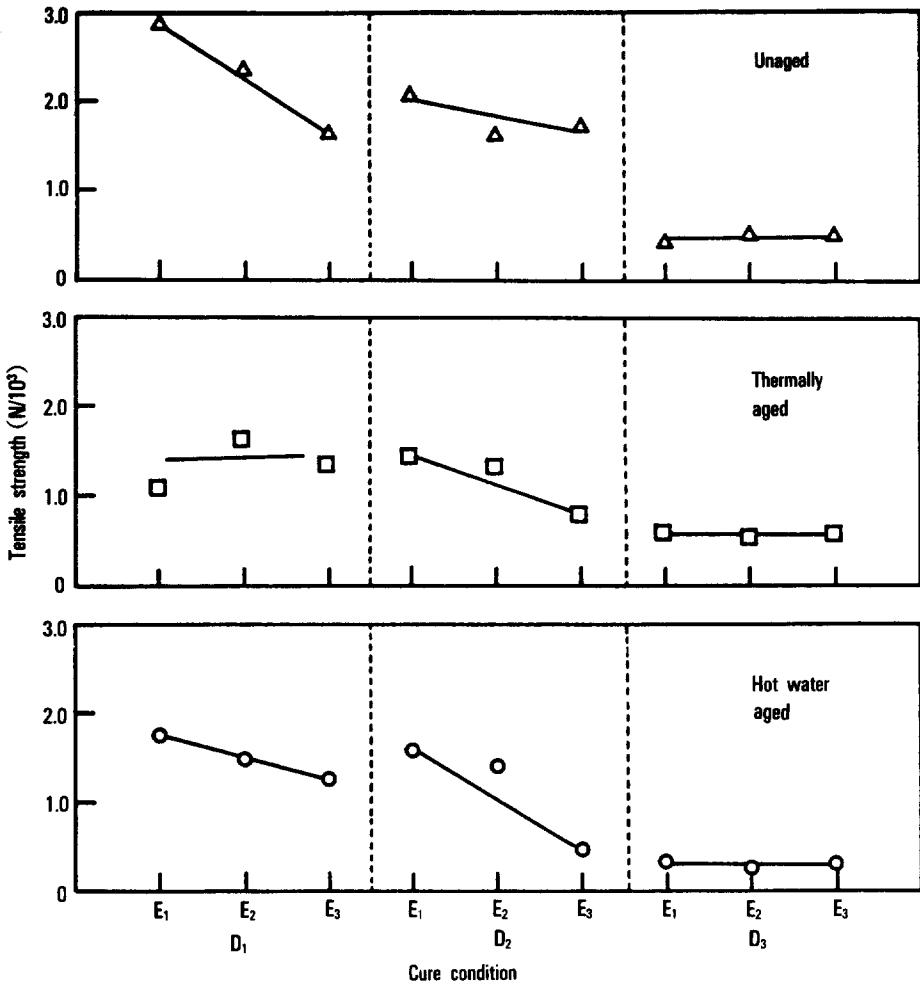


Fig. 5. Effects of cure conditions and aging methods on tensile strength of NR rubber compound : (D) Cure temperature ; (D₁) 135°C, (D₂) 145°C, (D₃) 155°C, (E) Cure time ; (E₁) 35 min, (E₂) 45 min, (E₃) 55 min.

편에서 측정된 강선코드의 고무 부착정도를 Table 2에 정리하였다. 135°C에서 접착가황시킨 시편에서는 피복물질에 관계없이 접착 초기나 노화처리 후 가황시간이 길어질수록 고무 부착정도가 같거나 커졌다. 155°C에서 접착가황시켜 노화처리한 시편에서는 가황시간이 길어지면, 고무 부착정도가 감소된다. 접착 초기에는 가황온도가 낮고 가황시간이 짧은 NR(D₁, E₁) 시편에서만 B-코드의 고무 부착정도가 낮았고, 그의 시편에서는 90% 이상으로 매우 높았다. 열노화 후에는 가황온도가 높고 가황시간이 긴 NR(D₃, E₃) 시편에서 40%였으나 그의 시편에서는 모

두 높았다. 열수노화 후 B-코드에서는 고무 부착정도가 20~30%로 매우 낮았다. 접착 초기나 열노화 후에는 B-코드의 고무 부착정도가 높으나, 열수노화 후에는 현저히 저하되었다. 그러나 T-코드로 제작한 시편에서는 접착 초기의 NR(D₁, E₁) 시편과 열수노화 후 NR(D₃, E₃) 시편에서만 고무 부착정도가 낮았고, 그의 시편에서는 모두 높았다. B-코드에서는 열수노화로 고무 부착정도가 크게 낮아지나 T-코드에서는 NR(D₃, E₃) 시편을 제외하고는 모두 높아서, T-코드의 접착충이 B-코드에 비해 열수노화에 대해 안정하였다.

인자별 기여효과 분석

접착에 영향을 주는 인자중 가황온도, 가황시간, 노화처리의 영향을 분석하였다. 3수준의 3인자사이의 모든 교호작용을 검토할 수 있도록 L_{27} 직교배열 표에 배치하여 수행하였으나,¹² 3인자 이상의 교호작용은 그다지 크지 않다고 판단되어 고찰에서 제외하였다. 주효과와 2인자사이의 교호작용만을 대상으로 하여 실험 결과(Table 1과 Table 2)를 ANOVA (Analysis of Variance) 프로그램으로 분석하였으며, 이를 Fig. 6부터 Fig. 9에 보였다.

Fig. 6에 보인 B-코드의 pullout force에 대한 분석에서 가황온도와 가황시간의 효과는 이 실험 범위에서 크지 않았다. 노화처리의 영향은 뚜렷하여, Table 1에서 열노화 후 pullout force가 낮아지고 열수노화 후에는 도리어 높아졌던 결과를 반영하고 있다. 가황온도와 가황시간의 교호작용은 크지는 않다. 그러나 가황온도가 낮으면(D_1) 가황시간이 긴 시편(E_3)에서 pullout force가 높고, 가황온도가 높

으면(D_3) 가황시간이 짧은 시편(E_1)에서 높아서, 가황정도가 부족하거나 지나치면 모두 접착에 적절하지 않음을 보여준다. 가황온도와 노화처리간이나 가황시간과 노화처리간 교호작용은 뚜렷하지 않다.

T-코드의 pullout force에 대한 분석 결과를 Fig. 7에 보였다. Fig. 6에 보인 B-코드의 결과와 비슷하다. 그러나 T-코드에서 노화처리에 대한 영향이 B-코드보다 작으며, 노화처리 후 pulout force가 낮아지지 않았다. 가황시간과 가황온도의 교호작용이 매우 약하며, B-코드에서처럼 가황온도와 가황시간이 중간 수준일 때 pullout force가 높다. 가황시간이 짧은 시편에서 노화 후 pullout force가 높았으나, 가황시간이 긴 시편에서는 노화 후 낮았다.

B-코드의 고무 부착정도에 대한 인자별 분석 결과를 Fig. 8에 보였다. 가황온도와 가황시간의 주효과는 그다지 크지 않으나, D_2 와 E_2 에서 높게 나타나 가황온도와 가황시간의 범위는 적절하게 선정되었다고 생각된다. 열수노화 후에는 고무 부착정도가 매우

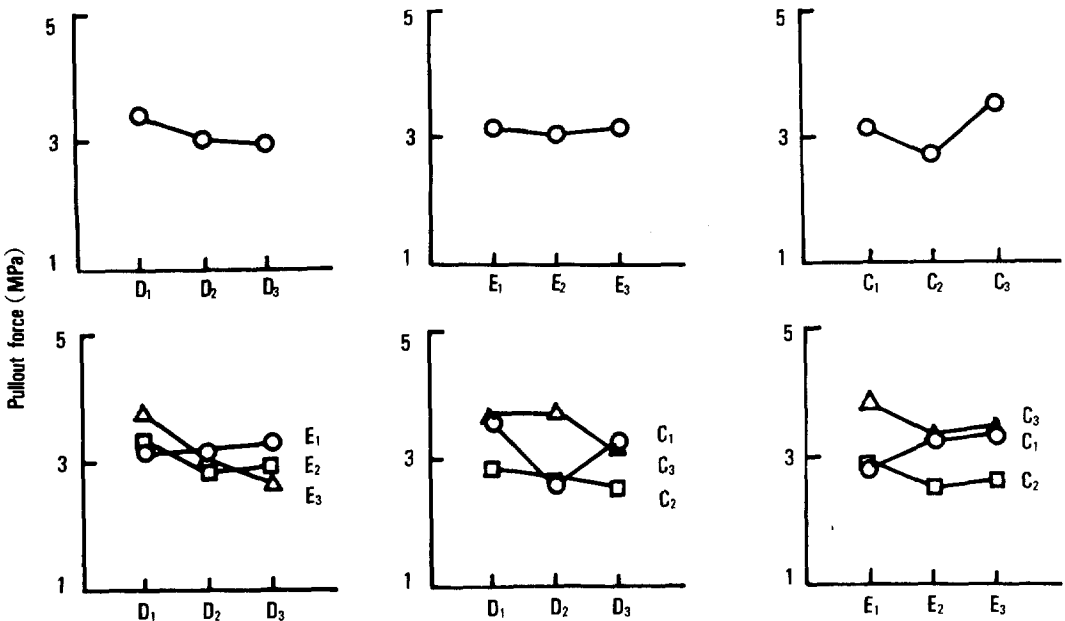


Fig. 6. Response graphs of factors affecting on pullout forces of B-cord embedded in NR rubber compound : (C) Aging condition ; (C_1) initial, (C_2) thermal aged, (C_3) hot water aged, (D) Cure temperature ; (D_1) 135°C, (D_2) 145°C, (D_3) 155°C, (E) Cure time ; (E_1) 35 min, (E_2) 45 min, (E_3) 55 min.

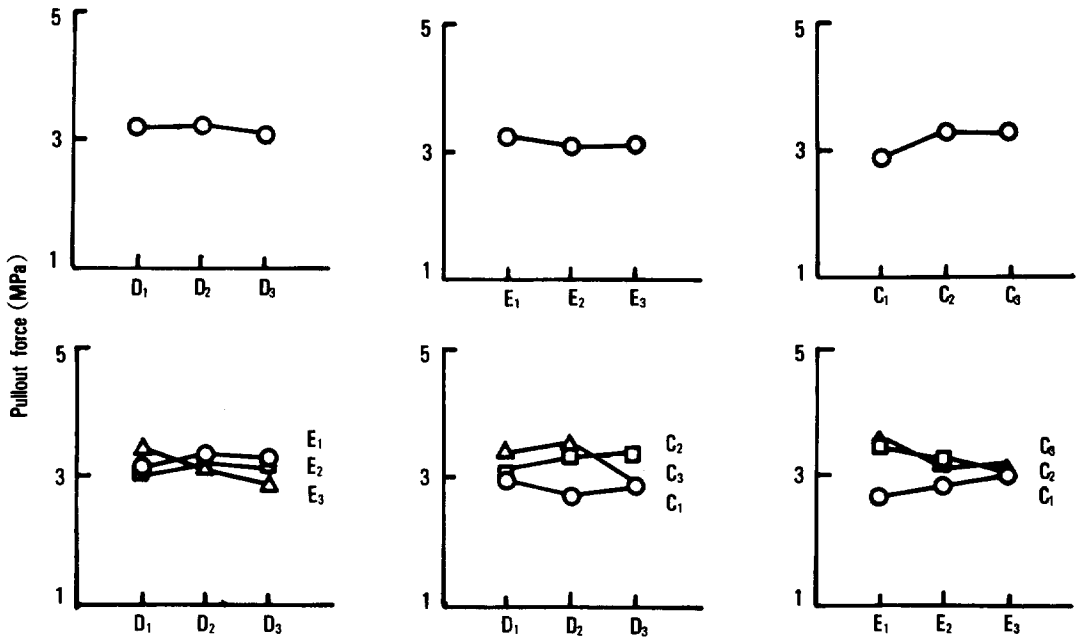


Fig. 7. Response graphs of factors affecting on pullout forces of T-cord embedded in NR rubber compound : (C) Aging condition : (C₁) initial, (C₂) thermal aged, (C₃) hot water aged, (D) Cure temperature : (D₁) 135°C, (D₂) 145°C, (D₃) 155°C, (E) Cure time : (E₁) 35 min, (E₂) 45 min, (E₃) 55 min.

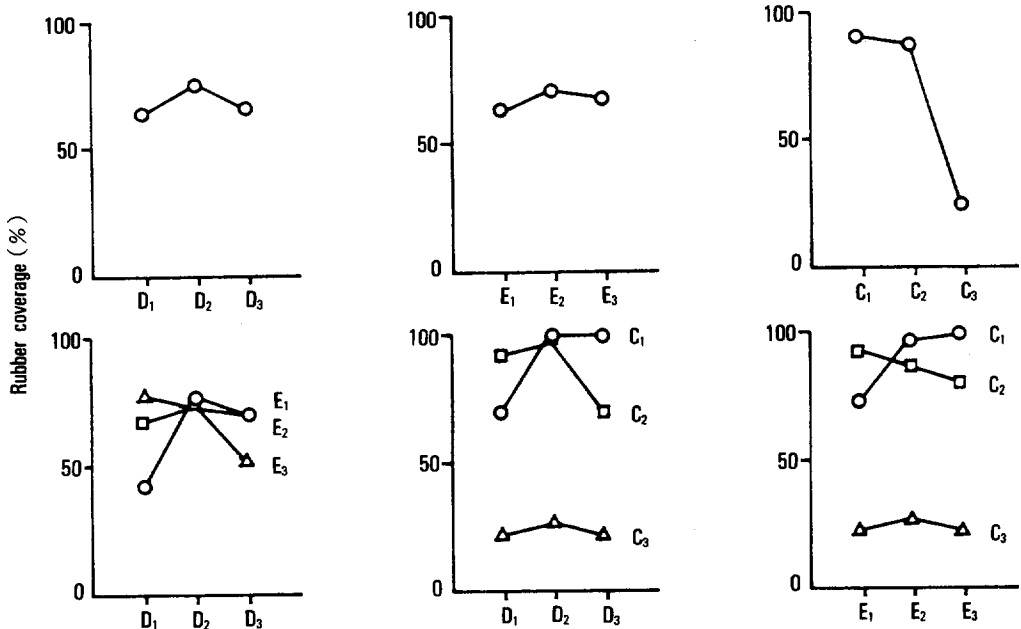


Fig. 8. Response graphs of factors affecting on rubber coverages of B-cord embedded in NR rubber compound : (C) Aging condition : (C₁) initial, (C₂) thermal aged, (C₃) hot water aged, (D) Cure temperature : (D₁) 135°C, (D₂) 145°C, (D₃) 155°C, (E) Cure time : (E₁) 35 min, (E₂) 45 min, (E₃) 55 min.

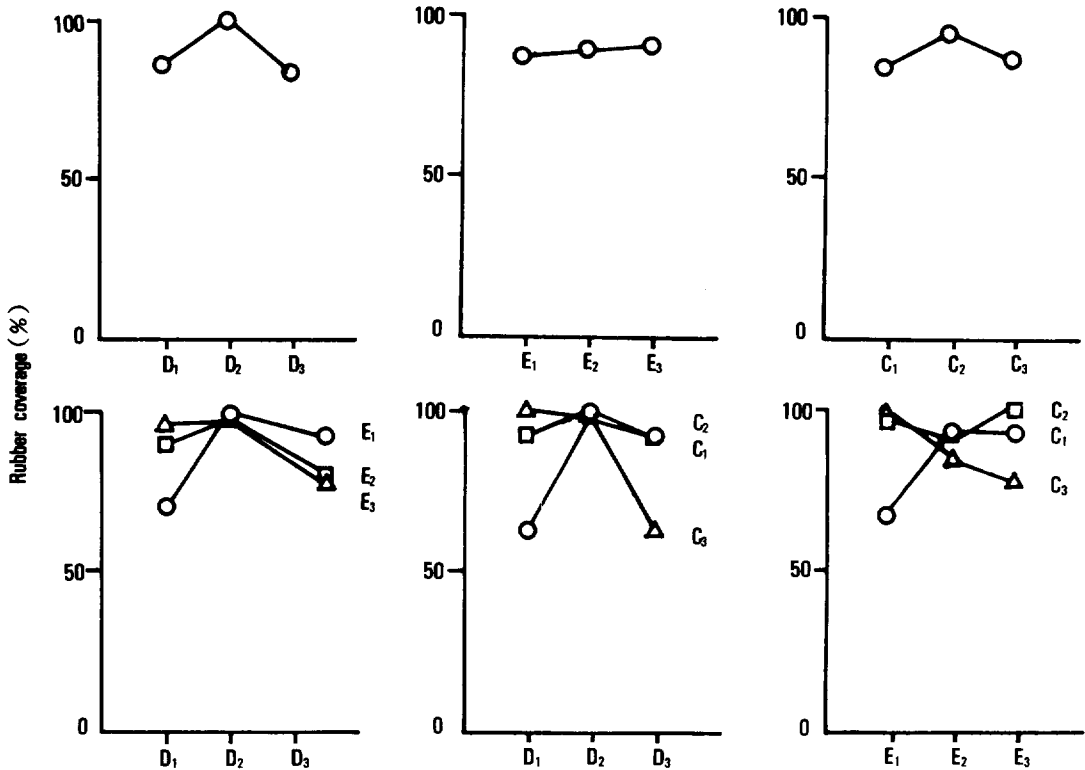


Fig. 9. Response graphs of factors affecting on rubber coverages of T-cord embedded in NR rubber compound : (C) Aging condition : (C₁) initial, (C₂) thermal aged, (C₃) hot water aged, (D) Cure temperature : (D₁) 135°C, (D₂) 145°C, (D₃) 155°C, (E) Cure time : (E₁) 35 min, (E₂) 45 min, (E₃) 55 min.

Table 3. F₀ Values Determined from Analysis of Variance for Experimental Data of Pullout Forces and Rubber Coverages

Factor	F ₀				F(α)	
	Pullout Force		Rubber Coverage		F (0.10)	F (0.05)
	B-Cord	T-Cord	B-Cord	T-Cord		
D(Temperature)	3.8	0.3	1.9	2.9	3.11	4.46
E(Time)	0.5	0.4	0.5	0.1	3.11	4.46
C(Aging)	11.2	3.4	59.6	1.5	3.11	4.46
D×E	2.3	0.9	2.6	2.0	2.81	3.84
D×C	2.7	1.0	2.8	4.4	2.81	3.84
E×C	1.8	0.8	1.6	3.0	2.81	3.84

낮았다. 가황온도와 가황시간사이에 교호작용이 있어, 가황온도가 낮으면 가황시간이 긴 시편에서, 가황온도가 높으면 가황시간이 짧은 시편에서 pullout force와 마찬가지로 고무 부착정도가 높았다. 열노

화와 가황온도, 열노화와 가황시간사이에에도 비슷한 교호작용이 나타난다. 가황온도가 낮거나 가황시간이 짧은 시편에서는 열노화 후 고무 부착정도가 높으나, 가황온도가 높거나 가황시간이 길어지면 열노

화 후 고무 부착정도가 낮아진다. 열수노화 후에는 가황온도와 가황시간이 관계없이 고무 부착정도가 낮아서, B-코드와 배합고무의 접착은 열수노화에 매우 취약하였다.

T-코드의 고무 부착정도에 대한 인자별 분석 결과를 Fig. 9에 보였다. 가황온도, 가황시간, 노화처리의 주효과는 크지 않았으며, 교호작용도 크지 않았다. 가황온도가 낮을 때는 가황시간이 긴 시편에서, 가황온도가 높으면 가황시간이 짧은 시편에서 노화처리 후 고무 부착정도가 높다. 그러나 가황온도가 높고 가황시간도 긴 시편에서는 노화처리 후 고무 부착정도가 낮다. B-코드에서는 열수노화 후 고무 부착정도가 현저히 낮아졌으나, T-코드에서는 열수노화 후 고무 부착정도가 높게 유지되고 있는 점이 뚜렷하게 달랐다.

분산분석표에서 계산된 각 인자의 F_0 값을 Table 3에 정리하였다. $F(\alpha)$ 는 유의수준 α 에서의 기각치이다.¹² B-코드에서는 pullout force에 대한 가황온도의 영향은 10% 범위에서 유의하고, 노화처리의 영향은 5% 범위에서 유의하다. 이에 대해 T-코드에서는 노화처리의 영향만 10% 범위에서 유의하다. 이러한 차이는 고무 부착정도에서 더 두드러져 B-코드에서는 노화처리의 영향이 대단히 유의한 반면, T-코드에서는 노화처리의 영향이 적고 가황온도와 노화처리, 가황시간과 노화처리의 교호작용이 10% 범위에서 유의하였다.

고 찰

접착층 형성반응은 가황반응과 함께 진행되기 때문에, 좋은 접착상태를 얻기 위해서는 가황온도와 가황시간을 적절하게 선택하여야 한다. 접착층이 잘 형성되어도 고무물성이 나빠서 고무층에서 파열이 일어나면 접착은 이루어지지 않는다. 양호한 접착상태를 유지하기 위해서는 적절한 고무물성과 안정한 접착층이 형성되도록 가황조건을 잘 선정해야 한다.

접착상태를 나타내는 pullout force나 고무 부착정도는 가황온도가 낮고 가황시간이 짧은 조건이나 가

황온도가 높고 가황시간이 긴 조건보다는, 중간 수준의 가황조건에서 좋았다. 이 결과는 황과 가황촉진제 함량이 과량이거나 부족할 때보다 어느 범위에 있을 때 접착상태가 좋았던 결과와도⁸ 연결지어 볼 수 있다. 다시 말하면 접착층 형성반응이 진행될수록 접착상태가 계속 향상되는 것이 아니고, 적정 수준까지만 진행되는 것이 바람직하다는 것을 의미한다. 배합고무의 구성에 따라 다르겠지만, 가황온도가 낮고 가황시간이 짧으면 접착층이 충분히 형성되지 못하고, 가황온도가 높고 가황시간이 길면 접착층이 과도하게 형성되어 접착층이 쉽게 파열되므로,¹³ 좋은 접착상태를 얻을 수 없다. 가황온도가 높고 가황시간이 길어 접착층이 두텁게 형성되었을 것으로 생각되는 시편에서 노화처리로 인한 접착 저하가 심하여, 이러한 추론을 뒷받침한다.

가황시간과 가황온도를 달리하여 제작한 시편의 접착 초기 및 노화 후 pullout force는 2.2~4.3 MPa 범위에 있다. 이는 20~100% 사이에 퍼져 있는 고무 부착정도와 비교하면 차이가 매우 적다. B-코드로 제작한 NR(D₁, E₁) 시편의 고무 부착정도가 접착 초기에 20%, 열노화 후 90%, 열수노화 후 20%로 노화처리로 크게 달라지는 데 비해, pullout force는 2.39 MPa, 3.05 MPa, 그리고 3.72 MPa로 변화폭이 적다. B-코드로 제작한 시편은 열수노화 후 고무 부착정도가 20~30%로서 T-코드로 제작한 시편에 비해 매우 낮으나, pullout force는 도리어 높다. 이러한 결과는 B-코드의 피복물질과 배합고무 사이에 접착층이 매우 두텁게 형성되어, 대부분 접착층에서 접착이 파열되는 반면, T-코드에서는 접착층이 안정하여 파열이 고무층에서 진행되는 데 기인하는 것으로 생각된다. Pullout force에는 이러한 효과 외에도 시편에서 코드를 뽑아낼 때 시편의 변형에 따른 힘도 포함되어 있다.¹⁴ 코드에 붙어 있는 고무의 영율(Young's modulus) 증가는 pullout force의 상승요인이 되기도 한다. 가황시간과 가황온도는 배합고무의 물성에 미치는 영향이 크기 때문에, pullout force의 차이가 적게 나타나는 것으로 추정할 수도 있다.

B-코드에서는 접착 초기나 열노화 후 고무 부착 정도가 높지만, 열수노화 후에는 고무 부착 정도가 현저히 낮다. 이에 비해 T-코드에서는 열수노화 후에도 가황조건이 지나친 경우를 제외하고는 고무 부착 정도가 높다. B-코드나 T-코드에서 모두 같은 조성의 배합고무로 같은 조건에서 접착가황시킨 점을 고려하면, 열수노화 후 고무 부착 정도의 차이는 피복물질에 기인한 것으로 유추될 수 있다. 즉 니켈이 소량 첨가된 삼성분 합금으로 피복된 T-코드와 배합 고무사이에서는 파열이 접착층에서(adhesive failure) 일어나지 않고 고무층에서(cohesive failure) 일어나는 것으로, T-코드의 접착층이 열수노화에 대해 안정하다는 점을 보여준다. T-코드의 접착층이 열노화보다 열수노화에 더 안정하다는 점에서 피복층의 부식이나 반응성 차이와 관련된 가능성은 높으나,¹⁵ 접착층 계면에 대한 정량적인 연구가 이루어져야 결론지을 수 있다고 본다. 다만 접착층의 변형이나 손상에 대한 억제 기능이 황동에 니켈을 첨가하므로 향상되었다고 정리할 수 있다.

결 론

1. 가황온도와 가황시간은 접착 형성과 노화에 영향이 있다. 가황온도가 낮고 가황시간이 짧으면 접착층이 충분히 형성되지 못해서, 그리고 가황온도가 높고 가황시간이 길면 접착층이 과도하게 성장하거나 배합고무의 물성이 저하되므로 접착상태가 좋지 못하였다.

2. 이 실험 범위의 가황온도와 가황시간의 차이는 접착층 형성반응보다는 배합고무의 물성에 끼치는 영향이 커서, pullout force보다 고무 부착 정도가 가황조건과 노화처리조건에 따라 크게 달라졌다.

3. T-코드(Cu/Zn/Ni)로 제작한 시편에서 열수노화 후 고무 부착 정도가 B-코드(Cu/Zn)로 제작한 시편보다 높았다. T-코드와 배합고무사이에 형성된 접착층은 B-코드에서 생성된 접착층보다 열수노화에 대하여 안정하였다.

감사 : 이 연구는 한국과학재단과 (주)금호의 지원으로 이루어진 첨단기술 개발연구(KOSEF 8921-0303-005)의 결과로서, 지원기관에 감사드립니다. 분산분석법의 적용에 도움을 주신 전태준 교수께 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. P. B. Lindley, *J. of IRI*, 243 (Dec. 1971).
5. W. J. van Ooij, *Surface Technology*, **6**, 1 (1977).
6. L. H. Ramovist, N. O. Grinder, M. Sporrang, and P. Enghag, *Brit. Patent*, **1**, 444, 886 (1975).
7. J. J. Ball, *Elastomer*, **16** (Sep. 1987).
8. 서 곤 · 강신영 · 박문우 · 김재문 · 김민호 · 문재창, *폴리머*, **15**, 297 (1991).
9. 酒井秀男, "타이어工学", P. 62, *گرانپري* 出版, 1987.
10. G. S. Fielding-Russel, D. I. Livingston, and D. W. Nicholson, *Rubber Chem. & Tech.*, **53**, 950 (1980).
11. S. H. Morrel and C. M. Blow, "Rubber Technology and Manufacture", Chap. 10, Newnes-Butterworths, London, 1977.
12. 박성현, "현대실험계획법", 민영사, 1990.
13. 서 곤 · 강상용 · 김민호, *화학공학*, **29**, 97 (1991).
14. A. N. Gent and S. Y. Kaang, *Rubber Chem. & Tech.*, **62**, 757 (1989).
15. T. E. Graedel, J. T. Plewes, J. P. Franey, W. G. Kammlott, and R. C. Stoffers, *Metallurgical Transactions*, **16A**, 275 (1985).