

XPS를 이용한 금속판과 배합고무의 접착 및 접착열화 연구

서 곤 · 강상용* · 김민호**

전남대학교 공과대학 공업화학과
*전남대학교 공과대학 고분자공학과
**금호 기술연구소

(1990년 9월 22일 접수, 1990년 12월 12일 채택)

Study on Adhesion and Degradation of Adhesion between Metal Plate and Rubber Compound by Using XPS

Gon Seo, Sang-Yong Kang* and Min-Ho Kim**

Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

**Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*

***Kumho Technical R&D Center, Kumho & Co., Inc.,*

#555 Sochon-dong, Kwangsan-ku, Kwangju 506-040, Korea

(Received 22 September 1990 ; accepted 12 December 1990)

요 약

구리, 아연 및 황동판과 배합고무가 서로 접착되고, 열, 염수 및 열수처리로 접착이 열화되는 과정을 X-선 광전자 분광기로 조사하였다. 구리판과 배합고무의 황은 서로 반응하여 경계면에 구리 황화물을 형성하지만, 이 층이 구리판에서 떨어져 배합고무에 붙어 버리므로 구리판은 배합고무와 접착되지 않았다. 아연판은 아연과 배합고무의 황이 반응하여 접착층을 형성하는 속도가 느려서 배합고무와 잘 접착되지 않았다. 황동판은 배합고무와 잘 접착되었으며, 이는 구리가 배합고무의 황과 반응하여 접착층을 형성하고 아연이 접착층의 과도한 성장을 억제하며 지지해주기 때문으로 설명되었다. 접착은 황동판에서는 열수처리 후, 아연판에서는 염수처리 후 심하게 열화되었다. 접착열화를 접착층의 변형과 관련지어 고찰하였다.

Abstract—The adhesion between metal plate(Cu, Zn, and Cu/Zn) and rubber compound, and the degradation processes were studied by using X-ray photoelectron spectroscopy. Copper sulfide layer was formed at the interface through the reaction of copper plate and sulfur in rubber compound, but copper plate didn't adhere to rubber compound because copper sulfide layer was separated from copper plate. Zinc plate did not show good adhesion to rubber compound, because the formation rate of zinc sulfide layer at the interface was too slow. Brass plate strongly adhered to rubber compound. Excellent adhesion can be interpreted in terms of fast formation of copper sulfide layer at the interface, but excessive growth of the layer is controlled by the presence of metallic zinc. The adhesion between brass plate and rubber compound was severely deteriorated after hot water aging, and similar results were found for the adhesion of zinc plate after salt solution aging. The degradation of adhesion was also discussed in related to chemical composition and phenomenological deformation at the interface.

1. 서 론

강선을 꼬아 만든 코드(steel cord)를 배합고무에 넣어 고무 제품의 기계적 강도를 증진시키는 기술은 타이어나 벨트의 제조에 널리 쓰이고 있다. 큰 하중을 견디어야 하고 트레드 고무가 마모되면 이를 재생하여 사용하는 트럭/버스 타이어에서는, 장기간 코드와 배합고무의 접착이 손상되지 않아 내부 구조를 유지시킬 수 있어야 수명이 길어지고 안정성이 증진된다. 안정성이 높고 장기간 사용할 수 있는 타이어를 제조하기 위해서는, 접착기술의 향상이 요구되고 있다[1-3].

철은 직접 배합고무와 접착되지 않기 때문에, 강선 표면에 황동을 피복시켜 가황반응 중 피복층의 구리와 배합고무의 황이 반응하여 생성되는 접착층을 매개로 배합고무와 코드를 접착시킨다[4]. 따라서 가황반응과 접착반응에 참여하는 황과 가황촉진제의 배합 조성, 강선에 피복된 황동의 조성과 두께, 가황 온도와 시간 등이 접착에 영향을 준다. 접착은 차체에 의한 응력과 주행중 발생하는 열로 인해 열화(degradation)되며, 수분이나 산소로 인해 열화 속도가 빨라진다. 이로 인해 접착을 평가할 때는 가황직후의 접착상태뿐 아니라, 열화 속도도 조사한다[1-8].

코드와 배합고무와의 접착은 오래전부터 연구되어 왔으나, 관련된 인자가 많고 접착층이 대단히 얇으며 강선과 배합고무사이에서 접착이 형성되고 열화되므로 이를 조사하기가 쉽지 않다. 최근 표면 분석기기를 이용하여 배합고무와 코드의 접착 본질과 열화과정이 연구되었으며[9, 10], 접착층 형상과 두께에 대한 측정도 시도되고 있다[11].

구조가 복잡한 코드 대신 표면 분석이 용이한 금속판을 이용하여 접착의 본질을 조사하기도 한다[5]. 구리판은 배합고무와 접착되지 않으나, 두께가 50 nm 이하로 얇게 구리가 도금된 철판은 배합고무와 접착된다. 아연판은 약하게 접착되나, 철판은 접착되지 않는다. 황동판은 대단히 강하게 접착된다. 금속 종류에 따라 접착상태가 달라지나, 그 이유에 대한 설명은 뚜렷하지 않다. 접착이 열화되는 정도는 열이나 열수로 처리한 후 접착현상을 조사하여 비교하나, 열화기구에 대해서도 아직 정확한 설명이 뒷받침되고 있지 않다.

이 연구는 구조가 단순하고 분광학적 조사가 용이한 구리, 아연, 철 및 황동판을 사용하여 금속판과 배합고무의 접착을 조사한 것이다. 금속판을 배합고무와 접착시킨 후, 떨어져 버린 고무와 고무를 용출시킨 금속판을 전자현미경과 X-선 광전자 분광기(X-ray Photo-

electron Spectroscopy, XPS)로 조사하여 접착층의 형성과 열화과정을 검토하여, 금속 종류에 따른 접착현상의 차이를 설명한 것이다.

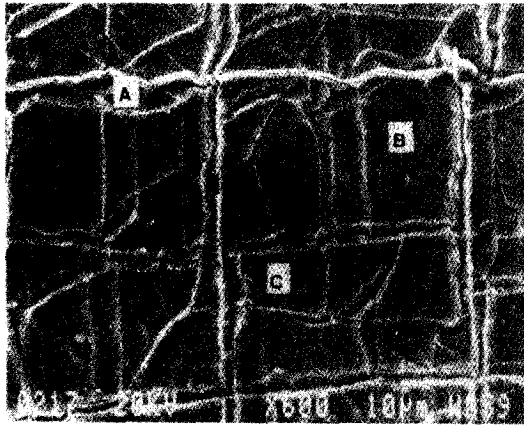
2. 실험

시중에서 구입한 구리, 아연, 철 및 황동판을 다이아몬드 페이스트(Engis, 1 μ)로 연마하고 에탄올로 세척한 후 건조시켜 시편으로 사용하였다. 전자현미경(Jeol-840 A)의 EDX(Energy Dispersive X-ray Analysis) 방법으로 측정된 황동판의 표면 조성은 구리가 70%이고 아연이 30%이었으며, 구리판, 아연판, 철판에서 각 성분의 표면 조성은 모두 99% 이상이었다.

천연고무(Lee Rubber Co. SMR-GP, 100 phr), 스테아린 산(천광유지, 0.7 phr), 황(Stauffer Co., insoluble sulfur, 4.0 phr), 산화아연(한일, 6.0 phr), 가황촉진제(Monsanto Co., benzothiazole, 0.8 phr), 카본블랙(럭키소재, 50 phr)과 노화방지제, 접착촉진제 및 물성증진제를 넣은 배합고무를 ASTM D3184-80 방법에 따라 준비하였다.

배합고무를 두 개의 금속판(75×100 mm) 사이에 넣고 cure press(Rucker Phi Co.)에서 13-14 MPa의 압력으로 145°C로 45분동안 가황시켜 배합고무와 금속판을 접착시켰다. 가황시간은 Monsanto Rheometer로 얻은 가황곡선을 이용하여 결정하였다. 금속판의 윗부분에 종이(10×100 mm)를 넣어 윗 부분은 떨어지도록 접착시켜서 뜯어내기(peeling) 시험이 가능하도록 시편을 제조하였다. 접착가황 후 금속 시편을 네 부분으로 나누어 세 부분은 열화시험에 사용하고 한 부분은 초기 접착상태 조사에 사용하였다. 뜯어내기(peeling force) 힘이나 고무의 부착정도(rubber coverage)는 적어도 세 개 이상의 시편에서 측정하여 평균값을 나타내었다. 접착가황된 시편을 2일간 20°C에서 20% 식염수에 담그어 두는 염수 열화(salt solution aging), 120°C의 건조오븐에 넣어 두는 열 열화(thermal aging), 90°C의 뜨거운 물에 담그어 두는 열수 열화(hot water aging) 방법으로, 열화 후 접착상태를 조사하였다.

배합고무와 접착된 금속 시편을 파괴시험기(Instron Co. 6021)에 걸어 500 mm min⁻¹의 속도로 뽑아내면서 금속판과 배합고무사이의 접착세기를 측정하였다. 뜯어내기 힘은 폭 25.4 mm의 금속판에서 배합고무를 뜯어낼 때 필요한 힘으로 환산하여 나타냈었다. 금속판에 붙어있는 고무 부착정도는 표면 전체에 고무를 붙여있을 때를 100%, 전혀 붙어있지 않을 때를 0%로 하고, 눈으로



Position	Composition(Atomic %)	
	Cu	S
A	73	27
B	60	40
C	59	41

Fig. 1. SEM photo of failure surface of rubber compound contacting with copper plate.

Composition was determined by EDX method.

(주)금호타이어의 평가기준(5% 단위)에 따라 평가하였다. 고무를 뜯어내거나 유기 용매로 용출시킨 후[12] 금속판의 상태를 전자현미경과 X-선 광전자 분광기(XPS, Shimadzu-750, X-ray source Mg, 8.0 kV, 30 mA)로 조사하였다. 깊이에 따른 조성과 산화상태는 아르곤 비임(Ar⁺, 2.0 kV, 20 mA)으로 0.2분씩 표면층을 제거하면서(sputtering) 조사하였다. 금속 종류와 상태에 따라 아르곤 비임으로 제거되는 속도가 다르나, 접착층에 대한 깊이 보정용 표준 시료를 만들기 어려워서, 표면으로부터 깊이 대신 아르곤 비임으로 파낸 시간으로 표면에서 파들어진 정도를 나타내었다. 대부분 시편에서 0.2분씩 4회 표면을 제거하면 일정한 상태가 얻어졌기 때문에 0.8분 파낸 후 얻은 결과까지를 나타내었다.

3. 결 과

철판을 배합고무와 접촉시켜 가황시켜도 철판과 배합고무는 접착되지 않았다. 철판에 접촉되어 가황된 배합고무 표면을 전자현미경으로 조사했을 때 규칙적이거나 특징있는 모양이 관찰되지 않았으며, 고무 표면의 XPS 스펙트럼이나 EDX 신호에서 철이 검출되지 않았다. 구리판을 배합고무와 접촉시켜 가황시켜도 구

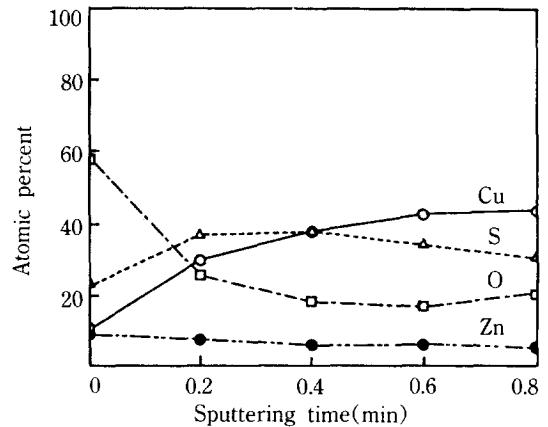


Fig. 2. Depth profile of chemical composition for failure surface of rubber compound contacting with copper plate.

리판은 배합고무에 접착되지 않았다. 그러나 구리판에 접착되어 가황된 배합고무의 표면 모양은 가황 후 달라졌다. Fig. 1에 보인 바와 같이 표면에 판상 무늬가 관찰되었으며, EDX 방법으로 배합고무 위에 구리 황화물이 석출되어 있음을 확인할 수 있었다. 배합고무의 표면을 아르곤 비임으로 파내려가면서 얻은 XPS 스펙트럼에서 결정된 표면 조성을 Fig. 2에 보였다. 0.2분 단위로 네 번 파낸 후에도 황과 함께 구리가 검출될 정도로 구리 황화물층이 상당히 두터웠다. 구리의 2p_{3/2} 피크는 931.4 eV에서 관찰되었다. 이 결합에너지는 황동과 배합고무사이에 생성되는 것으로 알려진 Cu₂S에서 관찰되는 구리의 결합에너지 931.8 eV와 비슷하다[5].

구리는 배합고무의 황과 반응하여 구리 황화물이 생성되지만 접착은 이루어지지 않는다. 이것은 구리 황화물층이 과도하게 성장되어 구리판에서 떨어져 배합고무에 붙어 버린 것으로 설명할 수 있다. 구리판은 배합고무와 접착되지 않으나 구리를 50 nm 이하로 아주 얇게 도금한 철판은 배합고무와 강하게 접착된다[15]. 구리 도금층이 아주 얇아 구리 황화물이 과도하게 성장하지 못하면 구리판에서 떨어지지 않으므로, 구리 황화물도 접착층으로 작용할 수 있음을 보인다고 생각된다.

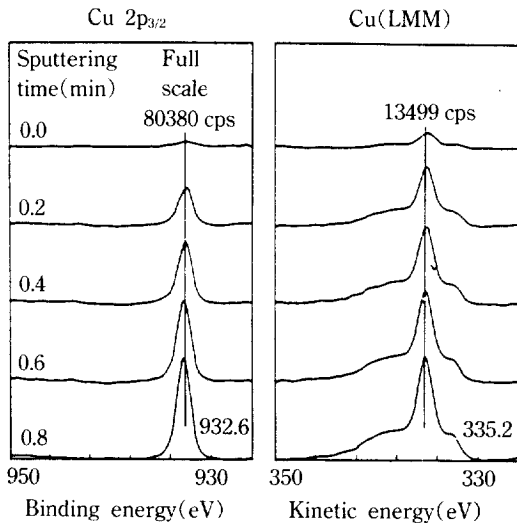
아연판과 배합고무를 접촉시켜 가황시키면 아연판과 배합고무는 서로 접착된다. 접착 직후와 열화 후 뜯어내기 힘과 고무 부착정도를 Table 1에 정리하였다. 아연판은 배합고무와 잘 접착되나, 염수로 열화하면 떨어져 버린다. 열로 열화시키면 배합고무의 물성이 저하되어 뜯어내기 힘을 측정할 수 없었으나, 고무 부착

Table 1. Peeling forces of rubber compound adhered on zinc plate after aging treatments

Aging treatment	Peeling force, N ^a	Rubber coverage, %
unaged	140	100
salt solution	0	0
thermal	— ^b	100
hot water aging	280	100

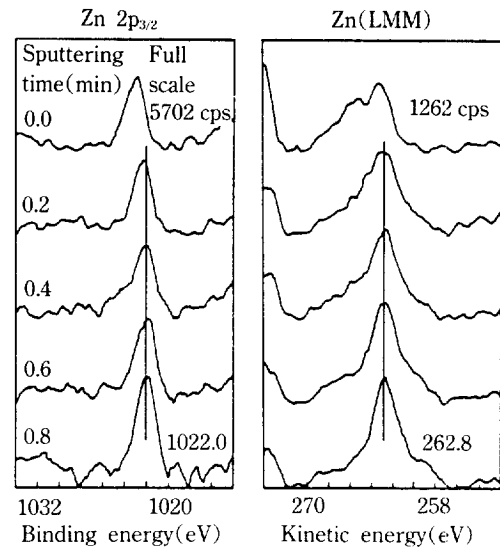
^a Force required to peel rubber compound from zinc plate of 25.4 mm width.

^b Force could not be measured due to brittle rubber.

**Fig. 3. Cu 2p_{3/2} and Cu(LMM) spectra for failure surface of brass plate adhering to rubber compound.**

정도는 100%로서 접착은 유지되고 있었다. 고무 부착 정도가 100%인 경우, 뜯어내기 힘은 배합고무와 아연 판사이의 접착세기(adhesive force)가 아니라 배합고무가 찢어지는(tearing) 데 소요되는 힘(cohesive force)이므로 접착세기는 이와 같거나 더 크다고 볼 수 있다. 열수 열화 후 뜯어내기 힘은 더 커졌다. 열 열화 후에는 뜯어내기 시험이 불가능할 정도로 배합고무의 물성이 저하되었다.

배합고무와 접착가황된 아연판에서 고무를 용출시켜 제거한 후, EDX 방법으로 측정된 표면의 황 함량은 0.50-0.95 wt%로 아연 황화물의 생성량이 많지 않았다. 아연판 표면에서 측정된 황의 함량은 구리판에 비하면 (Fig. 1) 매우 낮다. 열수 열화 후 뜯어내기 힘이 커진 것은 열수 열화 중에 가황반응과 함께 접착반응이 추

**Fig. 4. Zn 2p_{3/2} and Zn(LMM) spectra for failure surface of brass plate adhering to rubber compound.**

가로 진행된 데 기인하며, 초기에는 아연 황화물 생성량이 적어서 아연과 황의 반응성이 낮아 아연판과 배합고무의 접착이 약하다고 볼 수 있다. 염수 열화 후 접착이 심하게 열화되는 현상은 아연이 염수에 잘 용해되어 탈아연화(dezincification) 반응이 빠르게 진행되기 때문으로 생각된다.

배합고무와 황동판을 접촉시켜 가황시키면 강하게 접착된다. 접착 직후나 열이나 염수로 열화 후 고무쪽에서 파열(cohesive failure)이 일어나 뜯어내기 힘으로 접착세기를 비교할 수 없었다. 고무 부착정도는 100%이고 고무가 두텁게 붙어있는 점으로 미루어 강하게 접착되어 있는 것으로 판단되었다. 그러나 염수로 열화하면 고무 부착정도는 10%로 크게 낮아져 황동판과 배합고무의 접착이 염수 열화에 약함을 보여 주었다.

뜯어내기 시험 후 부착되어 있는 고무를 제거한 황동판을 0.2분씩 아르곤 비임으로 파내려가면서 표면을 조사하여 얻은 구리, 아연, 황, 산소의 XPS 및 AES의 스펙트라를 Fig. 3, 4, 5에 보였다.

구리의 2p_{3/2} 피크는 932.6 eV에서, Cu(LMM) 피크는 335.2 eV에서 나타났다(Fig. 3). 구리의 2p_{3/2} 피크는 금속 구리에서는 932.2 eV에서, Cu₂S에서는 932.3 eV에서 [13], CuO에서 933.7 eV에서 [10], 구리나 황동이 배합고무의 황과 반응하여 생성하는 것으로 알려진 Cu₂S에서는 931.8 eV에서 나타난다 [5]. 황동판에서 관찰된 구

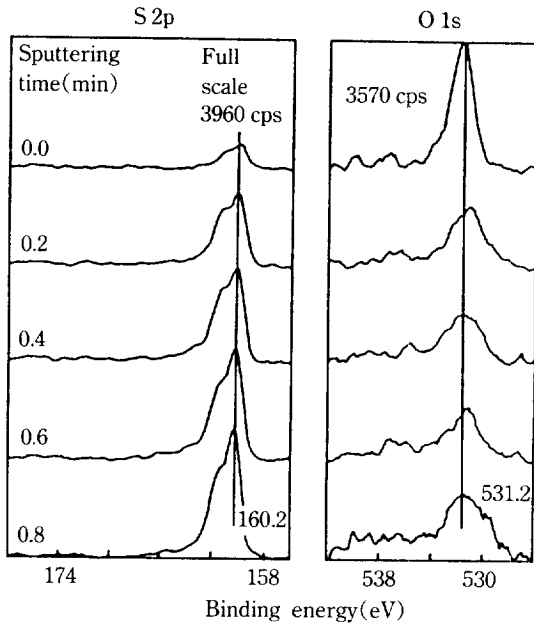


Fig. 5. S 2p and O 1s spectra for failure surface of brass plate adhering to rubber compound.

리 $2p_{3/2}$ 피크의 결합 에너지는 금속이나 황화물 상태의 값에 가까웠다. Cu(LMM) 피크는 금속 구리에서는 334.5 eV에서, Cu_2O 에서는 335.5 eV에서, Cu_2S 에서는 336.3 eV에서, CuO 에서는 336.6 eV에서 나타난다[5]. Cu(LMM) 피크가 335.2 eV에서 나타나므로 $2p_{3/2}$ 피크와 연결지어 생각하면, 황동판의 구리는 산화물이나 황화물 상태에 가깝다고 판단된다.

배합고무와 접착되었던 황동판에서 측정된 아연의 $2p_{3/2}$ 피크는 1022.0 eV에서, Zn(LMM) 피크는 262.8 eV에서 나타났다(Fig. 4). 아연의 $2p_{3/2}$ 피크가 금속에서는 1021.7 eV, ZnO에서는 1021.8 eV, ZnS에서는 1022.5 eV에서 나타나므로[12], 이 피크만으로 상태를 판정하기는 어렵다. α -황동의 가장 겉표면에서는 아연이 산화되어 피크가 1021.9 eV에서 나타나지만, 200 Å 정도 파들어가면 1021.5 eV에서 피크가 관찰된다는 보고[10]가 있다. 따라서 1022.0 eV에서 관찰되는 피크가 금속 아연보다는 산화물이나 황화물에 의한 것으로 판단된다. Zn(LMM) 피크는 금속 아연에서는 261.2 eV, ZnO에서는 264.9 eV, ZnS에서는 264.2 eV에서 나타난다[13]. 그러나 아르곤 비임으로 계속 파내려가면 259 eV 피크가 커지며 이 피크는 금속 아연에 의한 것으로 유추된다. 따라서 문헌값과 정확히 일치되지는 않으나, 262.8 eV의 피크는 금속보다는 산화물이나 황화물 상태의 아연에

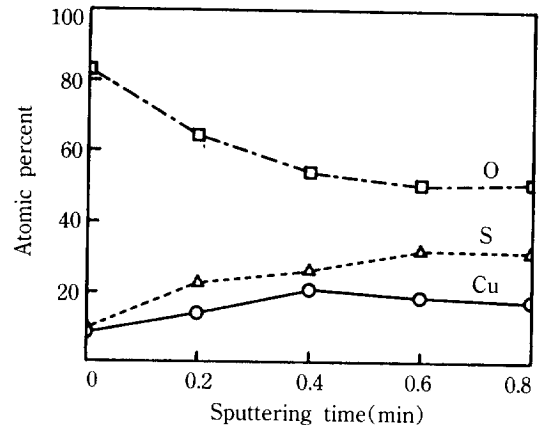


Fig. 6. Depth profile of chemical composition for failure surface of brass plate adhering to rubber compound.

의한 것으로 보는 것이 합리적이다.

황의 2p 피크는 106.2와 161.4 eV에서 나타났다(Fig. 5). S_8 상태인 황에서는 $2p_{1/2}$ 피크는 165.1 eV에서 $2p_{3/2}$ 피크는 164.1 eV에서 관찰되며, $2p_{3/2}$ 피크가 ZnS에서는 162.1 eV, Ag_2S 에서는 161.5 eV에서 관찰된다[13]. Cu_2S 에서는 161.3 eV, Cu_2O 에서는 161.3과 164.2 eV에서, 가황된 고무에서는 163.2와 164.0 eV에서 관찰된다[5]. 따라서 황동판에서 관찰되는 황 피크는 유황 그대로나 가황된 고무에 들어있는 것이 아니고 금속과 반응하여 생성된 황화물에 의한 것으로 볼 수 있다.

산소의 1s 피크는 표면에서는 531.8 eV에서, 파들어가면 531.2 eV에서 나타났다(Fig. 5). 산소의 1s 피크는 Cu_2O , CuO , ZnO 에서는 모두 530.3 eV에서 나타나며, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 에서는 531.7 eV, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 에서는 531.35 eV에서 나타난다[10]. 따라서 황동판의 표면에서 관찰된 산소는 산화물 상태보다는 수산화물 상태일 가능성이 높으며, 내부로 들어갈수록 피크 크기가 줄어 접착에 직접 관여하는지 여부를 판단하기 어려웠다.

깊이에 따른 조성의 변화를 Fig. 6에 보였다. 표면에서는 산소 함량이 높으나, 내부로 들어가면 감소된다. 아연은 깊이에 관계없이 함량이 일정하며, 구리와 황의 함량은 표면에서보다 내부에서 높다. 그러나 표면에 과잉의 산소가 존재한다고 보고, 산소를 제하고 구한 조성에서는 구리와 황의 함량은 일정한 반면 표면에서 아연 함량이 높다. 이는 황동 중의 구리가 배합고무의 황과 반응하여 접착층을 형성하여 일부 소실되나, 아연은 황동판에 그대로 남아 있기 때문에 설명될 수 있다. 0.4분 파들어난 후에는 각 성분의 조성이 일정해

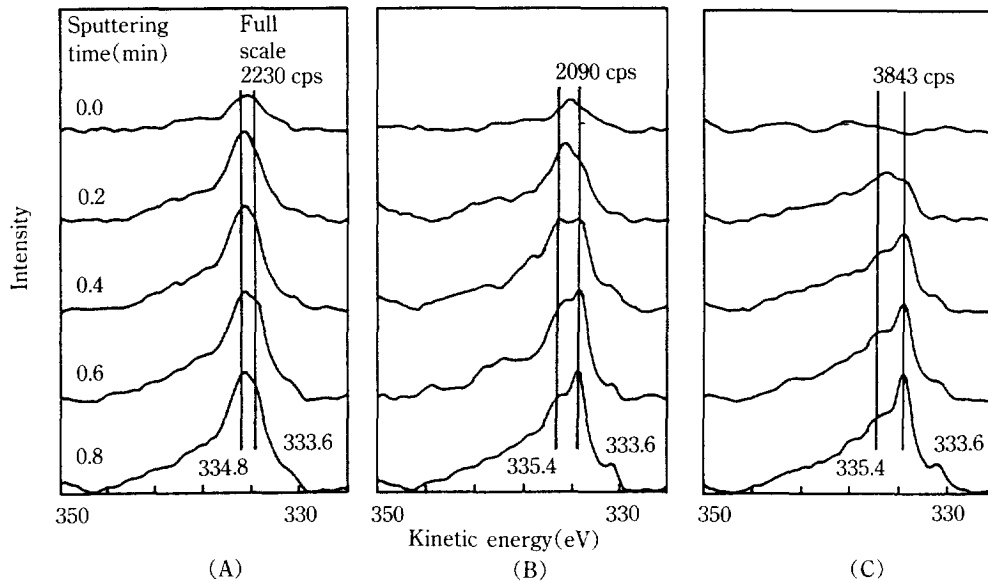


Fig. 7. Cu(LMM) Auger spectra for failure surface of brass plate adhering to rubber compound after (A) salt solution aging, (B) thermal aging, and (C) hot water aging treatments.

저서 아연, 구리, 황으로 이루어진 접착층이 황동판과 배합고무사이에 형성되었다고 볼 수 있다.

황동판은 배합고무와 잘 접착되었으며, 염수나 열 열화 후에도 접착상태가 양호하였다. 그러나 염수 열화 후에는 접착이 부분적으로 파괴되었다. 황동판이 배합고무와 잘 접착되는 것은, 황동의 구리와 배합고무의 황이 반응하여 배합고무와 황동사이에 Cu_2S 화합물이 생성되며 이 층이 아연에 의해 지지되어 접착층의 변형이나 이동을 억제하기 때문으로 생각된다. Fig. 4-6에 보인 XPS와 AES 스펙트라에서 접착층의 구리와 아연은 금속상태라기 보다는 산화 또는 황화된 상태임을 알 수 있었다. 배합고무에는 황이 포함되어 있으므로 가황반응으로 형성된 접착층의 구리와 아연은 대부분 황화물로 존재한다고 생각된다.

Fig. 7에는 열화 후 배합고무를 제거한 황동판에서 측정된 Cu(LMM) 피크를 보였다. 염수처리 후에는 334.8 eV에서 피크가 나타나며 333.6 eV에서도 아주 약한 피크가 보인다. 열이나 염수로 열화시킨 후 표면에서는 335.4 eV 피크가 보이거나 내부로 들어갈수록 333.6 eV의 피크가 커졌다. 운동에너지 차가 적고 문헌[5,13]의 결과와도 일치하지 않아 운동에너지의 값으로 구리의 상태를 판단하기는 곤란하다. 그러나 새 황동판을 아르곤 비임으로 파들어가면 Fig. 7B나 7C 형태의 스펙트럼이 얻어지며 문헌[5,13]에서 운동에너지가 큰 피크가 황

화된 상태였으므로, 운동에너지가 작은 상태가 금속, 큰 상태가 황화된 상태라고 볼 수 있다. 따라서 염수 열화 후 표면에는 황화물 상태의 구리가 많으나, 내부에는 금속 구리가 조금 있다고 생각된다. 그러나 열이나 염수 열화 후에는 표면에 황화물 상태 구리가 매우 적으며 내부에서는 대부분이 금속상태로 존재한다. 구리의 $2p_{3/2}$ 피크는 열화 방법에 관계없이 932.4 eV에서 피크가 나타나서 비교하지 않았다.

Fig. 8에 열화 후 배합고무를 제거한 황동판에서 측정된 Zn(LMM)의 AES스펙트라를 보였다. 염수와 염로 열화한 후 황동판 표면에서는 260.0과 262.8 eV에서 Zn(LMM) 피크가 관찰된다. 이에 비해 염수 열화 후에는 262.8 eV에서만 피크가 나타난다. 앞에서 언급한 바와 같이 262.8 eV 피크는 산화물이나 황화물 상태의 아연에 의한 것이며, 260.0 eV 피크는 금속 아연에 의한 것이다. 염수와 염로 열화 후에는 내부로 들어갈수록 금속 아연이 많아지나, 염수로 열화 후에는 흔적 정도 밖에 관찰되지 않았다. 염수나 염로 열화 후 표면 근처에서 금속상태가 관찰되나, 염수 열화 후에는 금속 아연이 관찰되지 않았다. 염수 열화 후 황동판과 배합고무의 접착은 심하게 열화된다. 따라서, 접착이 유지되는데 금속 아연의 존재가 중요하다고 볼 수 있다. Fig. 9에 보인 황의 XPS 스펙트라에서도 염수나 염로 열화 후에는 모양은 비슷하고 염로 열화시킨 후 황 피크의 크

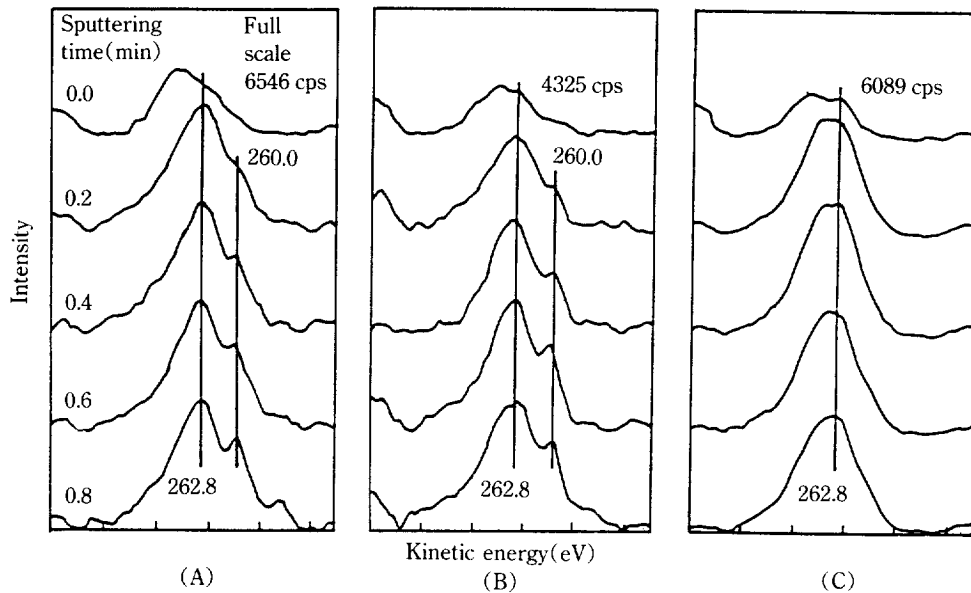


Fig. 8. Zn(LMM) Auger spectra for failure surface of brass plate adhering to rubber compound after (A) salt solution aging, (B) thermal aging, and (C) hot water aging treatments.

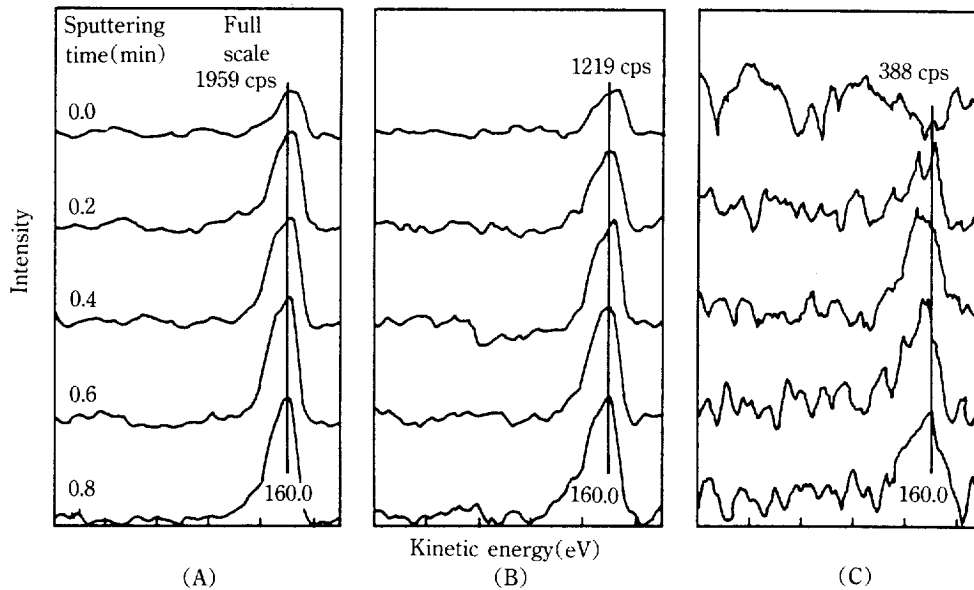


Fig. 9. S_{2p} XPS spectra for failure surface of brass plate adhering to rubber compound after (A) salt solution aging, (B) thermal aging, and (C) hot water aging treatments.

기만 작았다. 그러나 열수 열화 후에는 황 피크가 아주 작아서 표면에서는 거의 검출되지 않았다.

철판에 구리를 도금한 후 아연의 도금량을 달리하여 도금하고 400°C에서 확산시켜, 조성이 다른 황동이 피복된 철판을 제조하였다. 이 도금판과 배합고무를 접

착시켜, 접착 직후와 열화 후 측정된 뜯어내기 힘을 Table 2에 정리하였다. 아연 함량이 가장 작은 Cu(1)Zn(0.1) 판에서는 접착 직후의 뜯어내기 힘이 크지만, 열 열화 후에는 70% 수준으로 낮아지고, 열수 열화 후에는 접착이 파괴되었다. 아연 함량이 보다 많은 Cu(1)Zn(0.2)

Table 2. Peeling forces of rubber compound adhered on brass-coated plate

Aging treatment	Peeling force, N ^a		
	Cu(1 ^b)Zn(0.1)	Cu(1)Zn(0.2)	Cu(1)Zn(0.3)
unaged	370	355	?
thermal	260	270	280
hot water	0	145	250

^a Force required to peel rubber compound from zinc plate of 25.4 mm width.

^b The number denotes the thickness(μ) of metal electroplated layer.

판에서는 열화 후에도 접착이 유지되고 있었으며, 아연 함량이 더 많은 Cu(1)Zn(0.3)판에서는 열화 후에도 접착상태가 우수하였다. 이에 비해 Cu(1)Zn(0.3)판에서는 접착 직후의 뜯어내기 힘은 매우 낮았다. 접착이 이루어진 시편에서는 고무 부착정도가 100%에 가까웠으므로 뜯어내기 힘이 접착세기를 그대로 나타내는 것은 아니나, 경향은 의미있다고 생각된다. 초기 접착은 아연 함량이 적은 도금판에서, 열수 열화 후 접착은 아연 함량이 많은 도금판에서 우수하였다.

4. 고 찰

금속판과 배합고무의 접착은 가황반응중 경계면에 접착층이 형성되고 이 접착층이 얼마나 안정한가에 따라 달라진다. 철은 가황반응 조건에서 황과 반응이 일어나지 않으며 따라서 철판과 배합고무사이에 접착이 일어나지 않는다. 같은 조건에서 구리와 황은 반응하여 구리 황화물층이 생성되지만 이 층이 구리판에서 떨어져 배합고무 표면에 붙어 버리기 때문에, 구리판과 배합고무가 서로 접착되지 않는다. 아연판은 배합고무와 접착된다. 그러나 아연판 표면에서 검출된 아연 황화물 생성량은 매우 적었고, 열화 후 접착세기가 커지는 결과가 얻어졌다. 이러한 결과는 아연과 황이 반응하여 아연 황화물이 생성되고 이 층을 매개로 하여 접착이 이루어지나, 아연의 황화물 생성반응이 느리기 때문에 초기 접착이 약하다고 생각된다. 아연 함량이 다른 도금판에서 아연 함량이 커질수록 초기 접착이 약했던 점도 이를 뒷받침한다.

황동판은 배합고무와 강하게 접착되었다. 접착 후 배합고무를 제거한 황동판 표면에서 구리와 아연은 산화물이나 황화물 상태였으나, 내부에는 금속상태 아연이 존재하였다. 가장 겉표면에서는 산소가 많았으나, 아르곤 비임으로 파들어가면 일정한 조성의 구리, 아연, 황의

접착층이 생성되었음을 확인할 수 있었다.

구리는 황과 반응하여 구리 황화물을 생성하나 이 층이 성장하면 상분리가 일어날 수 있다. 아연은 황과 반응이 느려서 접착이 잘 이루어지지 않는다. 이에 대해 구리와 아연이 섞여있는 황동판에서는, 구리와 황이 반응하여 구리의 황화물이 빠르게 형성되나, 금속 아연의 존재로 황화물층의 성장이 조절되고 또 이 층이 아연에 의해 지지되고 있으므로 강하고 안정성있는 접착을 보인다고 생각된다. 황동판의 조성을 바꾸어 가며 접착을 조사했을 때, 구리와 아연의 함량이 많아져도 접착세기가 저하되고, 구리의 함량이 60-70% 범위에서만 잘 접착되었다[4]. 아연 함량이 너무 많아지면 구리의 반응성이 저하되고 구리의 함량이 많아지면 상대적으로 아연의 황화물 성장역제나 황화물층의 지지 능력이 약해져 접착이 약하다고 볼 수 있다.

황동판과 배합고무의 접착은 염수, 열, 열수에 의해서 열화된다. 염수나 열 열화 후에 비해 열수 열화 후 접착이 심하게 열화되었다. 염수나 열 열화 후 배합고무를 제거한 황동판 표면의 표면분석 결과 황화물 상태의 구리와 아연이 존재하여 표면 가까이에서부터 금속 아연이 검출되었다. 이에 비해 열수 열화 후에는 금속 구리와 황화물 상태의 아연이 주로 검출되었다. 또 열수 열화 후에는 황동판 표면에서 황이 검출되지 않았다. 열화처리로 구리나 아연이 환원될 가능성이 없으나 열화방법에 따라 금속 또는 황화물 상태의 존재비가 달라진다는 점은 열화처리로 접착층이 부분적으로 변형되었음을 뜻한다. 열화 후 접착층의 기본 구성물질인 황 피크가 열화방법에 따라 크게 달라진다는 점도 이를 뒷받침한다. 접착층 밑에 존재하는 금속 구리와 아연이 표면 가까이에서 관찰된다는 점은 열화처리로 접착층이 변형되었음을 뜻하는 것이다. 배합고무를 제거하는 과정에서 접착층의 소실 가능성도 생각할 수 있으나, 열화방법에 따라 제거 형태가 달라지며 낮은 온도에서 고무를 제거하여도 형태가 달라지지 않아, 접착층의 변형은 열화처리 중의 변형이라고 생각된다. 접착이 심하게 파괴된 열수 열화 후, 배합고무가 거의 붙어 있지 않은 황동판 표면에서 황 피크가 검출되지 않은 점은 접착 열화가 접착층의 변형이나 소실과 관련있음을 보여주는 것이다.

접착층의 변형에 의한 접착 열화는 접착층이 과도하게 성장하여 황동층과 분리되므로 일어날 수도 있다. 열 열화 중에 가황반응과 접착반응이 추가로 진행되므로 접착층의 과도한 성장으로 황동판과 분리되어 배합고무에 붙어 버리므로 접착이 열화된다. 열수 열화 후

황동판에서 금속 아연이 검출되지 않았으나, 접착이 유지되고 있는 열 또는 열수 열화 후 금속 아연이 표면 가까이 존재하였다. 아연판과 배합고무의 접착은 염수 열화 후 심하게 열화되었고, 이는 탈아연화에 의한 것으로 설명되었다. 이러한 현상으로부터 접착이 유지되기 위해서는 금속 아연의 존재가 필요하다고 유추할 수 있다. 아연이 금속 상태이면 황동층과 분리되지 않으나, 황화물이나 산화물이 되면 구리 황화물과 마찬가지로 황동층에서 분리되므로, 접착이 유지되기 위해서 금속 아연이 필요한 것으로 설명될 수 있다.

구리판에서와 달리 황동판에서는 접착이 이루어지고 열화 후에도 접착이 유지되는 이유는 접착반응 중 생성된 구리 황화물층이 아연에 의해 지지되고 있기 때문으로 설명될 수 있다. 코드에 피복된 황동의 구리 함량을 가급적 낮추고 피복층의 두께는 얇게 하여 접착상태를 향상시키려는 시도가 보고되었다[4]. 구리 함량을 낮추면 접착층의 형성반응은 느려지겠지만, 아연 함량이 높아 구리 황화물의 성장이 제한되며 동시에 접착층의 지지력도 향상되고 피복층 두께가 얇아 황화물이 과도하게 성장하지 못하므로, 상분리로 인한 접착층 변형을 방지하려는 시도로 이해될 수 있다.

5. 결 론

구리는 배합고무의 황과 반응하여 구리 황화물층을 형성하지만, 이 층이 구리판에서 떨어져 배합고무로 옮겨지기 때문에 접착이 이루어지지 않는다. 이에 비해 아연판은 접착층의 형성이 용이하지 않아 배합고무와 접착이 약하다. 황동판은 구리가 황과 반응하여 구리 황화물층을 형성하며 금속 아연이 이 구리 황화물층의 성장을 억제하고 또 이 층을 지지하기 때문에 접착상태가 우수하다. 아연판과 배합고무간의 접착이 염수 열화 후 쉽게 파괴되는 것은 아연이 용출되어 아연 황화물층이 지지되지 못하기 때문으로 설명된다. 황동판과 배합고무의 접착이 염수처리 후 심하게 열화되는 것도

접착층을 지지하는 금속 아연의 소실에 의한 것으로 설명될 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학기술처와 한국과학재단에서 시행한 88-89년도 특정연구 개발사업의 연구결과입니다. 연구에 참여해 주신 (주)금호와 X-선 광전자 분광기를 사 용하도록 배려해 주신 동양나이론 주식회사에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Heamers, G.: *Rubber World*, 26(Sep. 1990).
2. Van Ooij, W.J.: *Wire J.*, 11, 40(1978).
3. Solomon, T.S.: *Rubber Chem. & Tech.*, 58, 561 (1985).
4. Van Ooij, W.J.: *Rubber Chem. & Tech.*, 52, 605 (1979).
5. Van Ooij, W.J.: *Rubber Chem. & Tech.*, 51, 52 (1978).
6. Russel, G. S. F. and Livingston, D. I.: *Rubber Chem. & Tech.*, 53, 950(1980).
7. Van Ooij, W.J.: *Rubber Chem. & Tech.*, 54, 227 (1981).
8. Baker, L. B. and Bristow, G. M.: *Rubber Chem. & Tech.*, 54, 797(1981).
9. Van Ooij, W.J.: *Surface Technology*, 6, 1(1977).
10. Barr, T. L. and Hackenberg, J. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5390(1982).
11. Giuffria, R. and Marcelli, A.: *Rubber Chem. & Tech.*, 55, 513(1982).
12. Bourgois, L.: ASTM STP 694, Fleming, R. A. and Livingston, D. I. Eds., ASTM, p. 103, 1979.
13. Shimadzu, ESCA-750 Energy Shift Table.
14. Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F. and Muilenberg, G. E.: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmers(1979).