

## 배합고무와 황동피복코드의 접착에 대한 가황속도의 영향

전경수<sup>†</sup> · 손봉영 · 전대진 · 조평래 · 서 곤\*

금호기술연구소

\*전남대학교 공업화학과

(1995년 10월 26일 접수, 1996년 2월 21일 채택)

## Effect of Cure Rate on Adhesion between Rubber Compounds and Brass-plated Steel Cord

Gyung Soo Jeon<sup>†</sup>, Bong Young Sohn, Dae Jin Jeon, Pyung Lae Cho and Gon Seo\*

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

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

(Received 26 October 1995; accepted 21 February 1996)

### 요 약

가황속도가 배합고무와 강선코드의 접착성질에 미치는 영향을 조사하였다. 가황촉진제의 종류와 첨가량 및 지연제의 첨가량을 바꾸어서 가황속도지수가 7 min<sup>-1</sup>에서 17 min<sup>-1</sup> 범위에 있는 16종류의 고무를 준비하였으며, 고무의 가황성질과 물성 및 접착성질을 측정하였다. 가황속도지수에 따라 적정 가황시간을 결정하면 가황속도는 초기나 열화 후 접착성질에 영향이 없었다. 접착층이 고무층에 비해 안정한 접착계에서는, 가황촉진제의 종류와 첨가량 및 지연제 첨가 등 가황속도에 영향을 주는 인자들을 가황속도지수로 종합하여 나타낼 수 있었다.

**Abstract**—The adhesion properties between rubber compounds and steel cord were investigated with respect to the cure rate. Sixteen kinds of rubber compounds whose cure rate indices were ranged from 7 min<sup>-1</sup> to 17 min<sup>-1</sup>, were prepared by changing the type and loading amount of accelerators and prevulcanization inhibitor(PVI). Cure properties of rubber compounds and the physical and adhesion properties of cured samples were examined. The effect of cure rate on the adhesion properties at initial and aged condition was not significant, if the cure time was optimally determined from the cure rate index. The factors on the cure rate such as type and loading of accelerator and loading of PVI, could be represented integratively in terms of cure rate index to obtain the optimum cure time for a stable adhesion system.

**Key words:** Adhesion, Rubber Compounds, Steel Cord, Cure Rate Index, Accelerator, Prevulcanization Inhibitor

### 1. 서 론

타이어의 구조유지 기능을 향상시키기 위해 벨트와 카카스에 강선코드를 삽입한다. 강선코드에 피복된 황동의 구리와 고무의 황이 가황과정 중 반응하여 구리황화물 등을 형성하여 고무와 강선코드가 접착된다[1]. 안정하고 강한 접착이 이루어지기 위해서는 적절한 두께의 접착층이 형성되어야 하고, 동시에 강선코드에 접촉된 고무도 적절한 물성이 얻어지도록 가황되어야 한다[2]. 접착층이 형성되는 반응이나 고무가 가황되는 반응 모두 활성화된 황에 의해 진행되기 때문에, 고무와 황동피복코드의 접착성질은 가황온도나 시간 등 가황조건과 황, 가황촉진제, 황성화제, 접착촉진제, 노화방지제, 지연제 등 황의 황성화에 관여하는 첨가제의 종류와 양에 따라 크게 달라진다[3-6]. 따라서 고무의 가황속도와 접착층의 형성속도가 균형을 이룰 수 있도록 가황조건과 고무의 배합조성을 조절하여야 우수한 접착상태를 얻을 수 있다[7].

가황속도는 타이어의 제조공정에서 생산성 결정에 아주 중요한

변수이며, 가황속도가 빠르면 가황공정에 소요되는 시간이 단축된다. 그러나, 가황속도가 지나치게 빠른 고무의 접착성질은 좋지 않다[8]. 가황속도가 너무 빠르면 고무의 가교도가 빨리 높아지므로 물질이동이 억제되어서, 고무와 황동의 접착계면에 황이 충분히 공급되지 못하므로 접착층이 제대로 생성되지 못한다. 반면 접착층 형성 반응이 아주 빠르거나 오래 진행되면 계면에 형성된 구리 황화물층이 너무 두터워져 쉽게 파열되므로, 접착층은 생성되었으나 접착이 이루어지지 않을 수도 있다[9]. 이와 같이 고무와 황동이 피복된 강선코드의 접착이나 고무의 가황과정에 활성화된 황이 관여하므로 가황속도의 영향은 매우 크다. 그러나 가황속도에 영향을 주는 인자가 매우 많고 또 단순하지 않아서, 우수한 접착상태를 전제로 한 가황속도와 접착성질의 상관성 또는 가황속도와 접착층 형성 속도의 상관성을 일반화하기가 쉽지 않다.

황의 황성화를 촉진시키는 가황촉진제는 고무의 가황속도에 미치는 영향이 매우 커서[10], 가황촉진제의 종류나 첨가량에 따라 가황속도가 크게 달라진다. 지연제는 가공 공정 중의 가황 진행으로 고

무의 공정성과 균일성 저하를 억제하는 첨가제로서, 가황반응을 지연시킨다[11]. 이 두 첨가제의 기능은 서로 다르나 황의 활성화 과정에 영향을 미친다는 점에서 가황속도로 두 첨가제 효과를 함께 묶어 나타낼 수도 있다. 접착층 형성반응 역시 활성화된 황에 의해 진행되므로 두 첨가제에 의해 달라질 수 있다. 본 연구에서는 가황촉진제의 종류와 첨가량 및 지연제 등을 바꾸어 가황속도가 다른 16종의 배합고무를 준비하였다. 첨가제의 영향이 종합적으로 나타낸 가황속도를 고무 물성 및 접착성질과 관련지어 검토하였다.

## 2. 실험

가황촉진제와 지연제의 다른 조성이 모두 동일한 배합고무를 준비하였다. 천연고무(Lee rubber Co., SMR-CV60) 100 phr에, 카본블랙(럭키소재, N330) 50 phr, 산화아연(고려아연, 특급) 10 phr, 방향족 공정유(천미광유) 8 phr, 코발트 염(Rhone Poulenc Co., Manobond 680C) 0.7 phr, 산화방지제(Monsanto Co., 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline) 4 phr을 Banbury mixer(Farrel Co, model 82BR)를 사용하여 160°C에서 5분간 1차 배합하였다. 1차 배합된 고무를 실온까지 냉각시킨 후 스테아린산(천광유지) 4 phr, 황(Stauffer Co., 80% oil-treated insoluble sulfur) 8 phr, 가황촉진제(종류와 첨가량을 달리함), 지연제(Monsanto Co., 첨가량을 달리함)를 넣어 open mill(Farrel Co., model MKIII)에서 90°C를 유지하면서 5분간 배합하였다. 가황촉진제로는 타이어 제조에 많이 사용되는 MOR(Monsanto Co., N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide), DZ(Bayer Co., N,N'-dicyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide), TBSI(Monsanto Co., N-t-butyl-2-benzothiazole sulfenamide), CZ(Monsanto Co., N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide)를 사용하였다. 배합고무는 가황촉진제의 첨가량은 일정하고 종류만 다른 고무 4종(I군), MOR 가황촉진제의 첨가량이 다른 고무 5종(II군), DZ 가황촉진제의 첨가량이 다른 고무 5종(III군), 지연제의 첨가량이 다른 고무 5종(IV군)으로 편의상 구분하였다. 배합고무의 가황촉진제와 지연제 첨가량을 Table 1에 정리하였다. 모두 19종이나 중복된 고무를 제하면, 실제 준비한 배합고무는 16종이다.

배합고무의 가황성질은 oscillating disc rheometer(Monsanto Co., Model 100)으로 조사하였다. ASTM D2084에 따라 160°C에서 1° arc와 1.66 Hz 조건으로  $T_2$ 와  $T_{90}$ 를 측정하였다. 가황속도지수(cure rate index)는 ASTM D2084에 정의된대로  $100/(T_{90} - T_2)$  식에 의해 계산하였다. 배합고무의 점도와 scorch time은 125°C에서 Mooney viscometer(Monsanto Co., model M-1500)으로 ASTM D1646 방법으로 측정하였다.

고무 물성을 측정하기 위해 2 mm 두께의 dumbbell형 시편을 160°C에서 가황기(한일가황압축기)로 제조하였다. 가황곡선에서 구한  $T_{90}$ 시간의 1.11배에 해당되는 시간 동안 가황하였다. ASTM D412 방법에 따라 인장시험기(Instron model 6021)로 crosshead speed가 500 mm/min인 조건에서 고무의 물성을 측정하였다. 접착성질은 ASTM D2229 방법에 따라 T-test 방법으로 조사하였다. 동양나이론에서 제조한 4×0.28 구조의 강선코드(황동피복량 4.1 g/kg, 구리함량 63.7 wt%)와 고무로 접착시편을 제조하였다. 고무두께에 따른 열전달을 보상하기 위해 가황곡선에서 구한  $T_{90}$  시간에 5분을 더해준 시간만큼 가황시켰다. 인장시험기로 crosshead speed가 100 mm/min인 조건에서 코드를 뽑으면서 뽑는 힘을 측정하고, 뽑아낸 코드 표면을 조사하여 고무의 부착정도를 결정하였다. 습윤열화 후 고무물성이나 접착성질은 85°C, 상대습도 85%로 조절된 항온항습기(Weiss Technik, model 305SB)에서 5, 10, 15일 처리한 후 측정하였다. 95°C에서 5, 10, 15일 동안 접착시편을 열화처리하여 열열화 후

Table 1. Rubber compounds prepared

Rubber group	name	Accelerator		PVI
		Species	Loading amount (phr)	Loading amount (phr)
I	MOR-0.8	MOR <sup>a</sup>	0.8	-
	DZ-0.8	DZ <sup>b</sup>	0.8	-
	TBSI-0.8	TBSI <sup>c</sup>	0.8	-
	CZ-0.8	CZ <sup>d</sup>	0.8	-
II	MOR-0.2	MOR	0.2	-
	MOR-0.4	MOR	0.4	-
	MOR-0.8	MOR	0.8	-
	MOR-1.2	MOR	1.2	-
	MOR-1.6	MOR	1.6	-
III	DZ-0.2	DZ	0.2	-
	DZ-0.4	DZ	0.4	-
	DZ-0.8	DZ	0.8	-
	DZ-1.2	DZ	1.2	-
	DZ-1.6	DZ	1.6	-
IV	MOR-1.2	MOR	1.2	-
	MOR-PVI-0.1	MOR	1.2	0.1
	MOR-PVI-0.2	MOR	1.2	0.2
	MOR-PVI-0.3	MOR	1.2	0.3
	MOR-PVI-0.4	MOR	1.2	0.4

<sup>a</sup>N-oxydiethylene-2-benzothiazolesulfenamide, <sup>b</sup>N,N'-dicyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide, <sup>c</sup>N-t-butyl-2-benzothiazolesulfenamide, <sup>d</sup>N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide, <sup>e</sup>Prevulcanization inhibitor.

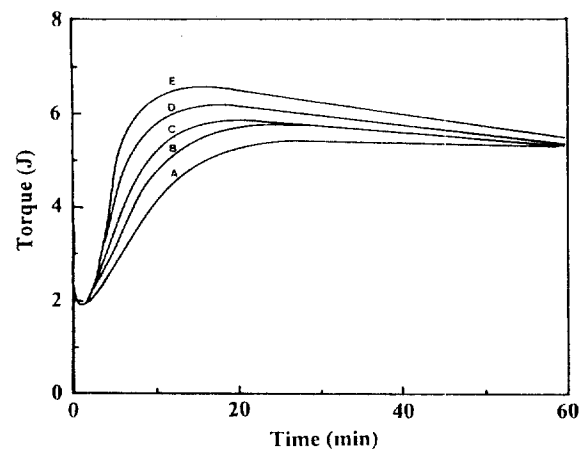


Fig. 1. Rheocurves of group II rubber compounds at 160°C.

(a) MOR-0.2, (b) MOR-0.4, (c) MOR-0.8, (d) MOR-1.2 and (e) MOR-1.6.

의 접착특성도 조사하였다. 뽑아낸 스틸코드에 묻어 있는 고무의 파열형태를 주사형 전자현미경(JEOL Co., model 840A)으로 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 가황속도

MOR 가황촉진제의 첨가량이 다른 배합고무의 160°C 가황곡선을 Fig. 1에 보였다. MOR 첨가량이 많아질수록 가황속도가 빨라지고 최대 토크도 커진다. 반면 가황속도가 빠른 고무에서는 최대 토크에 도달한 후 토크가 감소하는 reversion도 빠르게 진행되었다. 이 결과는 가황촉진제 첨가량이 많아지면, 가황속도가 빨라지지만 reversion도 빨라진다는 보고와 잘 일치된다[12]. 가황곡선에서 측정된  $T_2$

Table 2. Cure properties and viscosities of rubber compounds

Rubber group name	Curing properties			Maximum torque (J)	Viscosity (J)	Scorch time (min)
	T <sub>2</sub> (min)	T <sub>90</sub> (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )			
I	MOR-0.8	1.9	11.5	10.4	5.91	6.77
	DZ-0.8	2.2	9.8	13.2	6.29	7.01
	TBSI-0.8	1.9	9.0	13.5	6.31	6.94
	CZ-0.8	1.8	8.5	14.9	6.15	7.10
II	MOR-0.2	2.3	16.3	7.1	5.44	7.07
	MOR-0.4	1.9	13.5	8.6	5.76	6.94
	MOR-0.8	1.9	11.5	10.4	5.91	6.77
	MOR-1.2	1.9	9.1	13.9	6.18	6.87
III	MOR-1.6	1.9	7.8	17.0	6.55	6.87
	DZ-0.2	2.3	12.0	10.3	5.77	6.97
	DZ-0.4	2.1	10.5	11.9	6.15	6.94
	DZ-0.8	2.2	9.8	13.2	6.29	7.01
IV	DZ-1.2	1.9	8.3	15.6	6.67	7.04
	DZ-1.6	1.9	7.8	17.0	6.87	6.74
	MOR-1.2	1.9	9.1	13.9	6.18	6.87
	MOR-PVI-0.1	2.0	9.4	13.5	6.00	6.77
	MOR-PVI-0.2	2.0	9.9	12.7	6.32	6.61
	MOR-PVI-0.3	2.2	10.5	12.1	6.34	6.74
	MOR-PVI-0.4	2.2	10.9	11.5	6.36	6.77

와 T<sub>90</sub> 값에서 가황속도지수를 계산하였다.

Table 2에는 16종류의 배합고무의 가황곡선에서 도출된 가황성질과 Mooney viscometer로 측정된 점도를 정리하였다. 가황속도가 가장 빠른 고무에서는 가황속도지수는 7 min<sup>-1</sup>이었고, 가장 느린 고무에서는 17 min<sup>-1</sup>이다. 가황속도지수는 T<sub>90</sub>-T<sub>2</sub>값의 역수에 비례하나, T<sub>2</sub> 값은 1.8-2.3 min으로 고무에 따른 차이가 적기 때문에 가황속도지수는 T<sub>90</sub>시간에 의해 주로 결정된다. 따라서 이 실험에서 구해진 가황속도지수는 최대 토크에 도달하는 가황 과정의 속도를 주로 반영한다. 이들 고무의 가황속도지수는 2.5배 다른데 비해 scorch time은 7.4-10.3 min, 점도는 6.61-7.10 J로 차이가 적어서 가황속도의 영향을 조사하기에 적절하게 고무가 선정된 것으로 판단되었다.

가황촉진제 첨가량은 0.8 phr로 같고 종류가 다른 I군 고무에서는 가황속도는 MOR < DZ < TBSI < CZ 순으로 빨라졌다. 반면 최대토크의 차이는 크지 않지만, TBSI가 첨가된 고무에서 가장 컸다. 가황속도가 빠른 순으로 최대토크가 커지나, 가장 빠른 CZ 첨가 고무에서는 도리어 낮았다. MOR과 DZ의 첨가량이 다른 II군과 III군 고무에서는 가황촉진제 첨가량이 많아질수록 가황속도가 빨라지고 최대토크가 커졌다. MOR 첨가량은 1.2 phr로 고정하고 PVI 첨가량이 다른 IV군 고무에서는 지연제 첨가량이 많아질수록 가황속도가 느려졌다. 지연제 첨가량 차이가 0.4 phr로 MOR 첨가량 차이 1.4 phr에 비해 적기 때문에 가황속도지수 변화폭은 작다.

가황촉진제 첨가량이 많아질수록 가황속도가 빨라지고 이로 인해 가황정도도 높아지므로 최대토크가 커진다. 그러나 reversion 현상도 같이 빨라지기 때문에, 가황속도가 가장 빠른 CZ 첨가 고무에서는 최대토크가 상대적으로 낮게 나타날 수 있다. 지연제 첨가량이 많아지면 가황속도는 느려지나 최대토크는 낮아지지 않았다. 지연제는 가황 초기 고무의 공정성 개선을 위해 가황반응을 지연시켜 T<sub>90</sub> 시간이 길어지므로 가황속도는 느려진다. 그러나 가황반응이 지연될 뿐 억제되는 효과는 아니기 때문에 최대토크에 대한 영향은 크지 않다. Fig. 2에 최대토크를 가황속도지수에 대해 그렸다. 고무 종류에 따라 차이는 약간 있으나, 가황속도가 빨라지면 최대토크가 커지는 경향은 뚜렷하다. 다만 지연제는 초기 가황을 지연시키기 때문에 지연제 첨가량 차이로 가황속도지수가 달라진 IV군 고무는 이러한 상

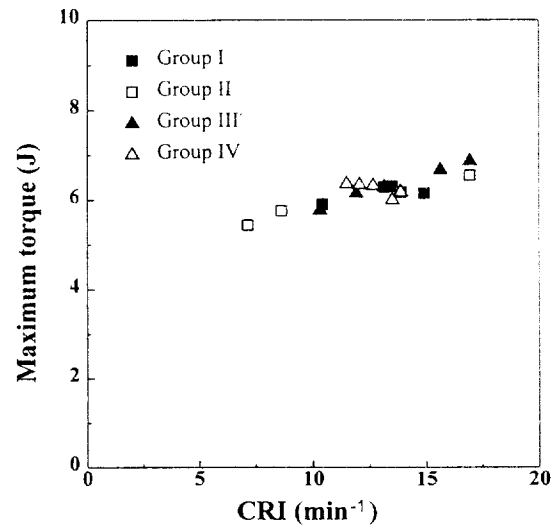


Fig. 2. Variation of maximum torque with cure rate index.

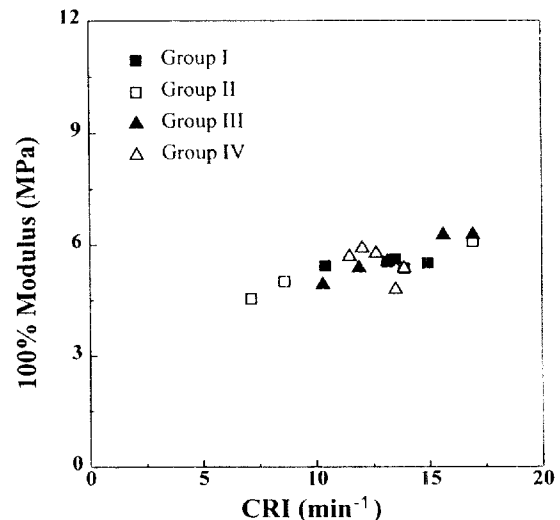


Fig. 3. Variation of 100% modulus with cure rate index.

관성을 보이지 않는다.

### 3-2. 고무물성

가황곡선에서 얻어진 T<sub>90</sub> 시간의 1.11배만큼 가황시킨 고무의 100% 모듈러스를 Fig. 3에 나타내었다. 점의 약한 상관성을 보여, 가황속도지수가 커지면 모듈러스가 높아진다. 이는 T<sub>90</sub> 시간에서 가황정도가 높기 때문에 가황속도지수가 큰 고무에서 모듈러스가 높은 것으로, 가황촉진제 함량이 증가하면 모듈러스는 증가한다는 일반적인 경향과 일치된다[13]. 가황촉진제의 첨가량이 다른 II과 III군 고무에서는 이 경향이 잘 나타나지만, 가황촉진제의 종류가 다른 I군 고무에서는 이 경향이 매우 약하다. 지연제 첨가량이 다른 IV군 고무에서는 이 경향과 어긋나는 결과도 있었다. 가황촉진제 종류에 따라 가황과정에 차이가 있고 지연제의 첨가효과가 가황과 reversion에 같이 영향을 주기 때문에 가황속도만으로 이들 영향을 모두 나타내지 못한다고 볼 수 있다.

고무의 인장강도나 연신율은 가황속도와 일관성있는 경향을 보이지 않았다. Fig. 4에 보인 가황속도지수에 따른 연신율 결과에서 상관성이 나타나지 않았다. 인장강도나 연신율은 고무의 파괴특성이

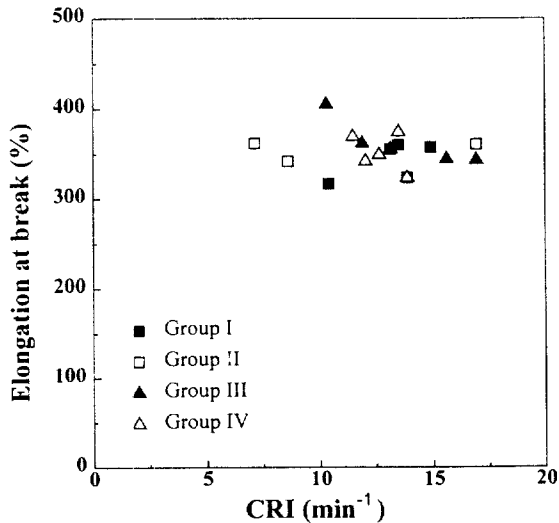


Fig. 4. Variation of elongation at break with cure rate index.

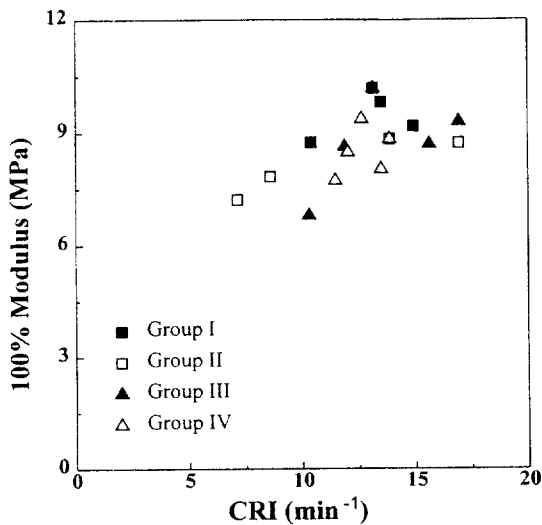


Fig. 5. Variation of 100% modulus after humid aging for 5 days with cure rate index.

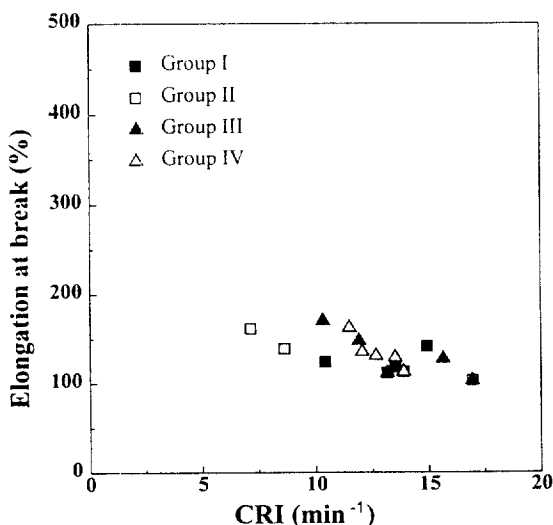


Fig. 6. Variation of elongation at break after humid aging for 5 days with cure rate index.

Table 3. Adhesion properties of rubber compounds after thermal aging treatment at 95°C

Rubber group name		Pullout force <sup>b</sup> (N)				Rubber coverage(%)			
		0 <sup>a</sup>	5	10	15	0	5	10	15
I	MOR-0.8	648	520	399	255	100	100	100	95
	DZ-0.8	615	475	370	268	100	95	90	90
	TBSI-0.8	654	474	393	278	100	100	100	100
	CZ-0.8	549	481	402	286	100	95	95	95
II	MOR-0.2	621	451	280	231	95	95	100	100
	MOR-0.4	630	487	313	239	95	100	100	95
	MOR-0.8	648	520	399	255	100	100	100	95
	MOR-1.2	632	475	429	239	95	100	100	95
III	MOR-1.6	599	461	326	253	80	90	85	70
	DZ-0.2	655	471	256	223	95	100	95	95
	DZ-0.4	637	470	281	229	100	100	95	90
	DZ-0.8	615	475	370	268	100	95	90	90
IV	DZ-1.2	641	496	460	244	100	95	90	85
	DZ-1.6	639	483	422	295	95	95	90	85
	MOR-1.2	632	475	429	239	95	100	100	95
	MOR-PVI-0.1	608	533	438	263	95	100	100	95
	MOR-PVI-0.2	620	483	445	258	95	100	100	95
	MOR-PVI-0.3	640	516	445	245	100	100	100	90
	MOR-PVI-0.4	645	531	347	239	100	100	100	90

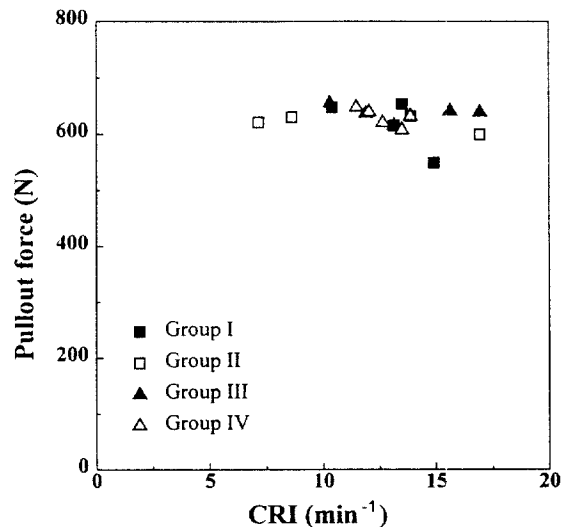
<sup>a</sup>Aging period(day), <sup>b</sup>Force per cord.

Fig. 7. Variation of pullout force with cure rate index.

므로, 모듈러스에 비해 고무의 가황정도에 대한 상관성이 더 낮기 때문으로 생각된다. 가황속도에 따라 가황시간을 적절히 선정하면 고무물성에 대한 가황속도의 영향을 배제할 수 있었다.

습윤열화 후 고무물성도 가황속도와 약하긴 하나 상관성이 있다. 5일간 습윤열화 후 가황속도지수에 따른 100% 모듈러스 결과(Fig. 5)에서는 정의 상관성이, 연신율의 결과(Fig. 6)에서는 부의 상관성이 나타난다. 이는 5일 동안 상대습도가 85%인 85°C 조건에서 열화처리하는 도중, 가황속도지수가 큰 고무에서는 추가가황이 진행된다고 기인한다고 설명할 수 있다. 즉 가황속도지수가 크면 열화처리 기간 중 가황반응이 많이 진행되어, 모듈러스는 높아지고, 따라서 연신율은 낮아진다.

100% 모듈러스 등 고무물성은 가황속도와 상관성이 있다. 그러나 가황속도에 따라 가황시간을 결정하였기 때문에 시험고무의 측정된 물성에 대한 가황속도의 영향이 크지 않은 것으로 설명된다. 특히

과열과정이 포함되는 인장강도나 연신율에 대한 가황속도의 영향은 더욱 적었다. 이를 종합하면 가황속도에 따라 가황시간을 적절하게 선정하면, 고무 물성에 대한 가황속도의 영향은 크지 않았다.

### 3-3. 접착성질

Table 3에는 가황속도지수가 다른 고무들과 강선코드의 접착성질을 정리하였다. 초기와 열열화 후 측정한 뽑는 힘과 고무부착정도를 나타내었다. 접착초기의 뽑는 힘은 CZ-0.8 고무에서 아주 낮은 점만 제외하면, 대체로 600-650 J 범위로 차이가 크지 않았다. 고무부착정

도는 가황속도지수가 아주 빠른 MOR-1.6과 DZ-1.6 고무를 제외하면 대부분 90-100%로 차이가 아주 작았다. 고무부착정도가 높아 접착층이 고무층에 비해 상대적으로 안정한 접착제임을 알 수 있다.

가황속도지수가 두 배만 정도 달라지는데 비하면 뽑는 힘의 차이는 적었으며, 고무부착정도는 더 적어서 가황속도가 접착성질에 미치는 영향은 크지 않았다. Fig. 7에 보인대로 가황속도지수에 관계없이 뽑는 힘은 일정하였다. 가황속도지수에 따라 가황시간을 조절하였으므로, 가황반응이나 접착층 형성반응이 비슷하게 진행되어 접착성질이 비슷하다고 설명할 수 있다. 즉 가황촉진제는 황을 활성화

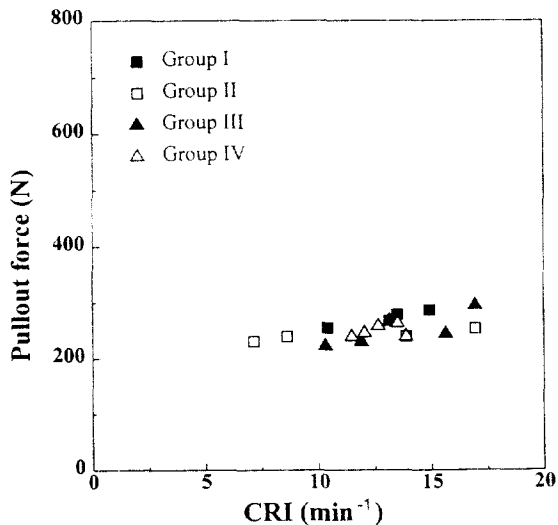


Fig. 8. Variation of pullout force after thermal for 15 days with cure rate index.

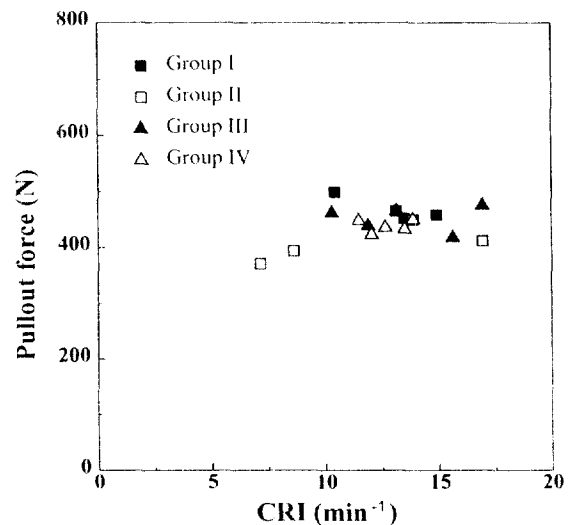
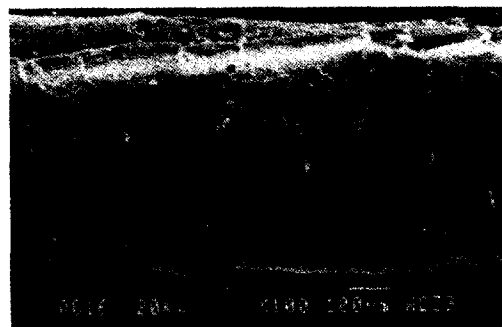


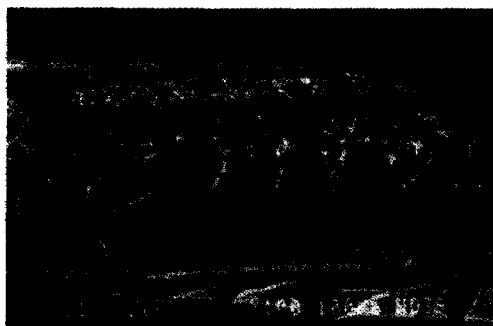
Fig. 9. Variation of pullout force after humid for 15 days with cure rate index.



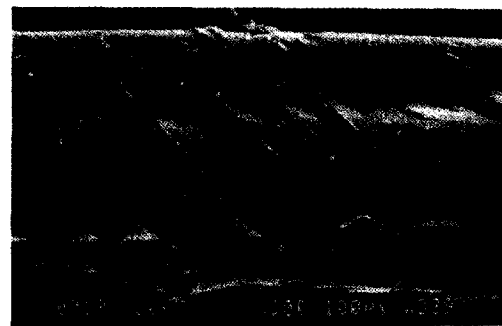
A



B



C



D

Fig. 10. SEM photos of cord surface pullout from the adhesion sample using MOR-1.6 compounds with regard to the thermal aging period. (a) 0 day, (b) 5 days, (c) 10 days and (d) 15 days.

시켜 가황반응이나 접착층 형성반응을 같이 촉진시키기 때문에, 가황시간만 적절하게 조절하면 가황촉진제 종류나 지연제 첨가량에 관계없이 접착성질도 비슷해지는 것이다.

고무의 가황속도지수에 관계없이 뽑는 힘이 비슷한 결과는 열이나 습윤열화 후에도 같았다. 5일, 10일, 15일로 열화기간이 길어지면 뽑는 힘은 줄어들지만, 가황속도지수와는 의미있는 상관성을 보이지 않았다. Fig. 8에는 15일 열열화 후 뽑는 힘을 가황속도지수에 대해 나타내었다. 가황속도지수에 무관하게 일정하여 뽑는 힘에 대한 고무의 가황속도지수의 영향은 관찰되지 않았다. Fig. 9에 보인 15일 습윤열화 후 뽑는 힘 역시 고무의 가황속도지수에 무관하게 뽑는 힘이 거의 일정하였다.

가황속도가 매우 빠른 MOR-1.6과 DZ-1.6 고무와 접착되었던 코드의 고무부착정도는 열이나 습윤열화 기간이 길어지면 70-85%로 낮아진다. Fig. 10에 MOR-1.6 고무와 접착된 강선코드의 접착 파열면을 보였다. 열화기간이 길어질수록 고무의 파열무늬가 약해진다. 이는 접에서, 가황속도가 빠른 고무에서 물성 열화도 빨리 진행되어 고무가 쉽게 뜯어지므로 고무부착정도가 낮아지는 것으로 설명할 수 있다. Fig. 1에서 가황촉진제가 많이 첨가된 고무에서 reversion 속도는 빨라진다는 결과도 이를 뒷받침한다.

### 3-4. 종합고찰

가황촉진제의 종류 및 첨가량이 달라도, 지연제가 첨가되어도 고무의 가황속도에 근거하여 가황시간을 적절하게 선정하면 비슷한 접착성질이 얻어진다. 이러한 결과는 활성화된 황에 의해 진행되는 접착층 형성반응의 속도가 가황반응과 비슷하거나 더 빨라서 가황속도지수의 영향이 나타나지 않는다고 볼 수 있다. 가황속도지수만으로 적절한 고무물성과 접착성질이 얻어지는 가황시간을 추정할 수 있다는 점도, 가황촉진제의 종류나 첨가량 또는 지연제의 첨가 등의 효과가 모두 가황속도지수에 반영되었다는 뜻이다.

이 접착계에서 접착층은 고무층에 비해 상대적으로 안정하다. 따라서 고무층에서 파열이 진행되므로 고무부착정도가 높고, 뽑는 힘은 고무의 인장강도 등 고무물성과 상관성이 있을 것으로 예상된다. 5일 열화 후 고무의 인장강도나 연신율이 가황속도지수에 대해 약해진 하지만 정 또는 부의 상관성을 보였으나, 열열화나 습윤열화 후 뽑는 힘은 가황속도지수에 무관하게 일정하였다. 이는 고무 물성의 차이가 매우 미소하여, 강선코드와 접착된 고무의 물성이 주로 기여하는 접착성질에는 이러한 차이가 반영되지 않는 것으로 보여진다 [14].

가황속도지수가 매우 빠른 고무에서는 열화기간이 길어지면 고무부착정도가 감소되었다. 열화처리 중 가황반응이나 reversion이 많이 진행되어 고무 물성이 많이 저하되는데 기인된 결과로 설명되었다. 촉진기능이 빠른 가황촉진제가 많이 첨가되면, 접착층이 과도하게 성장되어, 접착층에서 파열이 진행되므로 가황속도지수의 영향이 나타날 수도 있다. 그러나 가황속도지수가  $7 \text{ min}^{-1}$ 에서  $17 \text{ min}^{-1}$

인 이 연구범위에서는 가황시간만 적절하게 선정하면 가황속도가 접착성질에 미치는 영향은 관찰되지 않았다.

## 4. 결 론

Sulfenamide계 가황촉진제의 종류와 첨가량 및 지연제 첨가량 등을 변화시켜 가황속도가 다른 고무를 준비하여 물성과 접착성질을 조사하여 다음 결론을 얻었다. 접착층이 고무층에 비해 안정한 이 실험조건의 고무-코드 접착계에서는, 가황속도지수에 따라 가황시간을 조절하므로 고무물성과 접착성질에 의미있는 차이가 없었다. 가황촉진제의 종류나 지연제의 첨가에 관계없이 가황속도지수로부터 적절한 가황시간을 선정할 수 있다는 점에서, 이들 배합고무에서는 가황촉진제의 종류와 첨가량 및 지연제의 첨가량 등이 고무물성이나 접착성질에 미치는 효과를 가황속도지수로 포괄하여 나타낼 수 있었다.

## 참고문헌

1. Buchan, S.: "Rubber to Metal Bonding", Crosby Lockwood and Sons, London(1959).
2. van Ooij, W. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 52(1978).
3. van Ooij, W. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605(1979).
4. Seo, G., Kaang, S. Y., Park, M. W., Kim, J. M., Kim, M. H. and Moon, J. C.: *Polymer(Korea)*, **15**, 297(1991).
5. Seo, G., Kaang, S. Y., Park, M. W., Jeon, G. S., Kim, H. J. and Oh, S. C.: *Polymer(Korea)*, **15**, 383(1991).
6. Seo, G., Jung, S. K., Kim, N. H., Jeon, G. S., Kim, H. J. and Kim, C. S.: *Polymer(Korea)*, **15**, 503(1991).
7. Dietrick, M. I., Emmert, D. E. and Lederer, D. A.: *Adhesive Age, Jan.*, 27(1977).
8. Weih, M. A., Siverling, C. E. and Sexsmith, F. H.: 128th ACS Meeting Rubber Division, paper no. 97(1985).
9. Hamed, G. R. and Donatelli, T.: *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 450(1983).
10. Krejsa, M. R. and Koenig, J. L.: *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 376(1993).
11. Sullivan, A. B., Davis, L. H. and Maender, O. W.: *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 1061(1983).
12. Chen, C. H., Collins, E. A., Shelton, J. R. and Koenig, J. L.: *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1221(1982).
13. Morita, E. and Young, E. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 844(1963).
14. van Ooij, W. J., Weening, W. E. and Murray, P. F.: *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 227(1981).