

수지 첨가제가 배합고무의 물성 및 황동 피복 스틸코드와 접착거동에 미치는 영향

전경수[†] · 정승원 · 서 곤*

금호타이어 기술연구소

*전남대학교 공업화학과

(1996년 11월 4일 접수, 1997년 3월 31일 채택)

Effect of Resin Additive in Rubber Compound on the Physical Properties and Adhesion Behavior with Brass-Plated Steel Cord

Gyung Soo Jeon[†], Seung Won Jeong and Gon Seo*

Kumho Tire Technical R&D Center, Kwangju 506-040, Korea

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

(Received 4 November 1996; accepted 31 March 1997)

요 약

수지류 접착증진제 첨가량이 다른 배합고무의 물성과 황동이 피복된 강선코드와 접착성질을 조사하였다. Methylene acceptor인 resorcinol formaldehyde resin(RFR)은 0에서 4 phr, methylene donor인 hexamethoxymethylmelamine(HMMM)는 0에서 5 phr까지 첨가량을 다르게 하여 실험하였다. RFR과 HMMM이 첨가된 고무에서 가황속도는 느려지고 최대토크가 낮아졌다. RFR이 조금 첨가된(2 phr) 배합고무에서 모듈러스는 높아졌으나, 첨가량이 많아지면(3 phr) 모듈러스는 도리어 낮아졌다. 두 첨가제의 함량비에 따라 인장강도와 연신율이 달라졌다. 고무 물성의 변화는 수지류 첨가제에서 생성된 수지층에 의한 점도의 증가 또는 과잉 첨가제의 윤활 및 희석효과로 설명될 수 있었다. 접착가황 직후 황동 피복코드와 접착성질은 RFR과 HMMM이 첨가된 고무에서 낮았으나, 습윤열화 처리 후 접착성질은 향상되었다. 반면 첨가량비가 맞지 않거나 과잉 첨가되면 접착성질은 도리어 저하된다. 수지류 접착증진제가 반응하여 접착계면 주위에 점도가 큰 수지층을 형성하여 계면으로 수분의 이동을 억제하므로 접착열화가 느려지는 것으로 설명될 수 있었다. 가황속도에 대해서는 HMMM의 영향이 크나, 접착성질이나 고무 물성은 분자량과 점도가 큰 RFR의 영향이 상대적으로 컸다.

Abstract—The physical properties of rubber compounds and adhesion characteristics with brass-plated steel cord were investigated with the loadings of resin promoters. Resorcinol formaldehyde resin(RFR) as methylene acceptor was loaded from 0 to 4 phr, and hexamethoxymethylmelamine(HMMM) as methylene donor from 0 to 5 phr. With loading RFR and HMMM on rubber compounds, cure rate and maximum torque were decreased. The modulus of the rubber compound with low loading(2 phr) of RFR was slightly high, but the modulus was low for high loading(3 phr) of RFR additives. Tensile strength and elongation at break were varied with the loading amount and the ratio of resin promoters. The changes in the physical properties with resin additives were responsible for the formation of viscous resin layer at adequate addition, but lubricant and dilution effects at excessive loading. Adhesion properties of unaged adhesion samples containing RFR and HMMM were poor, but those after humidity aging treatment were enhanced. But the adhesion properties were poor at the rubber compound of inappropriate ratio and excessive loading of resin promoters. The high viscous resin layer formed for RFR and HMMM might suppress water diffusion to the adhesion interface during humidity aging, resulting in the slow rate of adhesion degradation of rubber compound containing resin promoters. The change in the cure rate was large with HMMM addition comparing to RFR, whereas the effect of RFR addition on the adhesion properties and the physical properties was relatively large due to its high molecular weight and viscosity.

Key words: Adhesion, Rubber Compounds, Steel Cord, Resorcinol Formaldehyde Resin, Hexamethoxymethylmelamine

1. 서 론

타이어의 보강재로 사용되는 스틸코드는 타이어의 가황과정 중에 배합고무의 황과 코드 표면에 피복된 황동이 반응하여 만든 접착층

에 의해 고무와 접착된다. 타이어의 주행 중 발생하거나 접촉되는 열, 수분, 염 및 동적 피로에 의해 접착 세기가 저하된다. 따라서 타이어를 장기간 안전하게 사용할 수 있도록 접착상태가 우수하고 사용 중 변형되지 않도록 제조되어야 한다. 열화조건에서 접착층의 파

도한 성장이나 변형에 의한 접착층의 파괴와 배합고무의 열화에 의한 고무층의 물성 저하로 접착이 파열된다. 배합고무의 열화속도를 느리게 하기 위하여 열화방지제를 첨가하기도 하고, 접착층의 열화억제를 위하여 접착증진제를 사용한다.

배합고무와 황동 피복 스틸코드의 접착증진제로 코발트 염[7,8]과 수지류 첨가제[9-11]가 사용된다. 코발트 염 첨가로 가황직후 접착성질은 크게 향상되나 첨가량이 많아지면 접착의 열화속도 역시 빨라진다[8]. 접착층의 형성속도를 촉진시키는 코발트 염은 사용 중 접착층의 과도한 성장을 초래하여 접착이 저하된다. 반면 수지류 접착증진제는 접착층 형성 단계보다 접착성질의 열화억제에 효과적인 것으로 알려져 있다. Methylene acceptor라고 부르는 레소시놀 포름알데히드 수지(Resorcinol Formaldehyde Resin; RFR)와 methylene donor라고 부르는 헥사메톡시 메틸멜라민(Hexamethoxymethylmelamine; HMMM)을 같이 첨가해 주면, 가황공정 중에 이들이 접착계면으로 이동하여 점도가 큰 층을 형성하여 접착층을 안정화시킨다. 열화처리 중 습기, 산소, 미반응 황의 계면으로 이동을 억제하므로 접착층의 변형을 억제한다.

수지류 접착증진제는 가황공정 중 반응하여 접착보호막을 형성하기 때문에, RFR과 HMMM의 조성이 중요하다. 나아가 미반응 RFR이나 HMMM은 고무의 물성에 영향을 주며, 고무의 다른 첨가제와도 반응할 수 있으므로, 접착열화의 억제 효과가 최대가 되도록 이들의 첨가량을 결정하여야 한다. 이 연구는 수지 접착증진제의 첨가량을 달리하여 황동이 피복된 스틸코드와 배합고무간 접착성질의 변화를 조사한 것이다. RFR과 HMMM의 과소 또는 과량에 따른 고무 물성 차이와 이들의 반응거동도 함께 검토하였다.

2. 실험

2-1. 고무의 배합

RFR과 HMMM 함량을 변화시키고, 그외 다른 첨가제 조성은 고정시킨 고무를 11종 배합하였다. 배합고무의 조성은 Table 1에 나타내었다. 천연고무, 카본블랙, 방향족 공정유, 산화아연, 산화방지제, 코발트 염과 RFR은 0.4 phr로 다르게 넣어 Banbury mixer(Farrel Co., model 82BR)에서 5분간 160 °C에서 1차 배합하였다. 1차 배합된 고무를 실온으로 냉각시킨 후 스테아린산, 황, 가황촉진제, 가황지연제와 HMMM을 0.5 phr로 변화시켜 open mill(Farrel Co., model MKIII)에 넣어 90 °C에서 5분간 최종 배합하였다.

2-2. 가황성질, 점도 및 물성

160 °C에서 ASTM D2084에 따라 1° arc와 1.66 Hz 조건에서 oscillating disc rheometer(Monsanto Co., Model 100)로 그린 가황곡선에서 가황성질을 측정하였다. 배합고무의 점도와 scorch time은 125 °C에서 Mooney viscometer(Monsanto Co., model M-1500)로 ASTM D-1646 방법에 따라 측정하였다.

160 °C에서 T₉₀시간의 1.11배로 가황시킨 2mm의 두께의 dumbell형 시료로 배합고무의 물성을 조사하였다. ASTM D412 방법에 따라 인장시험기(Instron Model 6021)로 crosshead speed가 500 mm/min인 조건에서 당기면서 모듈러스 등의 물성을 측정하였다. 가황된 배합고무의 경도는 Shore A Durometer를 사용하여 ASTM D2240에 따라 측정하였다.

2-3. 수지류 접착증진제간 반응

RFR과 HMMM간의 반응을 두 가지 접착제의 양을 다르게 섞어 만든 혼합물을 미분주사식 열량계(DSC, Perkin Elmer Co., TA system 7)로 조사하였다. 반응온도는 50 °C에서 승온속도를 20 °C/min

Table 1. Compound formulation and chemical makers

Chemical	Loading(phr)	Maker
Natural rubber(SMR-CV60)	100	Lee Rubber Co.
Carbon black(N330)	50	Lucky Chem. Co.
Aromatic processing oil(A#2)	8	Chummi Petro. Co.
Zinc oxide	10	Korea Zinc Co.
Antioxidant(Kumanox-RD ¹⁾)	4	Monsanto Co.
Co salt(Manobond 680C)	0.7	Rhone Poulenc Co.
RFR ²⁾	variable(0-4)	Indspec Co.
Stearic acid	4	Chunkwang Oil Co.
Sulfur(80 % oil Crystex)	8	Stauffer Co.
Accelerator(MOR ³⁾)	0.8	Monsanto Co.
HMMM ⁴⁾	variable(0-5)	Cytec Co.
Prevulcanization inhibitor ⁵⁾	0.2	Monsanto Co.

¹⁾2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinone. ²⁾Resorcinol formaldehyde resin. ³⁾N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide. ⁴⁾Hexamethoxymethylmelamine 65 % + SiO₂ 35 %. ⁵⁾N-cyclohexyl thiophthalimide.

하여 300 °C까지 증가하였다.

2-4. 접착시험의 제조와 평가

ASTM D2229 방법에 따라 T-test 접착시험편을 제조하였다. 동양나 이론에서 제조한 4×0.28 구조의 강선 코드(황동 피복량 4.1 g/kg, 구리 함량 63.7 wt%)와 배합고무를 접착시켰다. 고무 두께에 따른 열전달을 보상하기 위하여 T₉₀시간에 5분을 더해 준 시간만큼 가황시켰다. 인장시험기로 crosshead speed가 100 mm/min인 조건에서 코드를 뽑으면서 뽑는 힘을 측정하고, 뽑아낸 코드 표면을 육안으로 조사하여 고무의 부착정도를 결정하였다. 배합고무의 물성 및 접착성질은 가황직후와 85 °C와 상대습도 85 %인 황온황습조(Weiss Technik., model 305SB)에 5, 10, 15일 습윤열화시킨 후 측정하였다.

접착시험에서 뽑아낸 코드 표면을 전자현미경으로(JEOL Co., model 840A) 조사하고, 파열면의 구리, 아연, 황 조성을 EDX(Energy Dispersive X-ray Analysis)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 배합고무의 가황성질

RFR과 HMMM의 첨가량이 다른 배합고무의 가황성질을 Table 2에 정리하였다. RFR과 HMMM이 첨가된 배합고무에서 T₉₀시간은 길어지고, 가황속도지수(Cure rate Index; CRI)는 짧아져 가황속도가 느려졌다. 그러나 HMM 첨가량이 많아질수록 T₉₀시간은 계속 길어지나, RFR 첨가량이 많아져도 T₉₀시간은 더 길어지지 않았다. 최소토크는 RFR이나 HMMM이 첨가된 고무에서 아주 조금 커졌으나, 최대토크는 도리어 10 % 정도 줄어들었다. Scorch 시간은 RFR이나 HMMM이 첨가된 고무에서 짧아졌고, 점도는 높아졌다. 그러나 scorch시간이 RFR 첨가량에 따라 점차 짧아지고 점도는 커지는데 비해, HMMM 첨가 고무에서는 일정한 경향이 보이지 않았다.

RFR과 HMMM이 첨가되면 가황속도는 느려지고 최대토크는 작아지며, scorch 시간은 짧아지고 점도는 높아진다. 이러한 경향은 RFR이나 HMMM 모두 점도가 높은 물질이고 이들이 반응하여 접착성이 높은 물질을 형성하므로, 황의 이동이나 가황반응이 억제된다는 점으로 설명될 수 있는 현상이다. 가황반응이 느리게 진행되므로 CRI나 최대토크가 낮아진다. 반면 RFR과 HMMM의 반응으로 점도가 커지기 때문에 scorch 시간이 짧아진다. 그러나 HMMM의 첨가량이 많아짐에 따라 CRI가 지속적으로 느려지는데 비해 RFR 첨가량에는 무관하였다는 점은 이 설명만으로는 부족하다. RFR 첨가량

Table 2. Cure characteristics of the rubber compounds

Rubber compd. RFR/HMMM (phr)	Test apparatus						
	Rheometer ¹⁾					Mooney-viscometer ²⁾	
	Time(min)		CRI ³⁾ (min ⁻¹)	Torque(J)		Scorch ⁴⁾ time(min)	Viscosity ⁵⁾ (J)
	T ₂	T ₉₀		min	max		
0/0	2.9	7.2	23.26	1.23	6.06	26.2	3.59
2/0	2.7	7.7	20.00	1.39	5.47	22.1	5.44
2/1	2.8	8.1	18.87	1.38	5.53	20.4	4.88
2/2	2.8	8.8	16.67	1.34	5.72	19.8	4.71
2/3	2.7	10.6	12.66	1.39	5.58	20.2	4.85
2/4	2.7	13.8	9.01	1.45	5.62	18.4	5.08
2/5	2.8	14.6	8.47	1.48	5.67	22.4	5.28
0/0	2.9	7.2	23.26	1.23	6.06	26.2	3.59
0/3	3.2	11.5	12.05	1.30	5.54	23.2	4.42
1/3	3.0	10.8	12.82	1.36	5.67	21.6	4.71
2/3	2.7	10.6	12.66	1.39	5.58	20.2	4.85
3/3	2.6	10.8	12.20	1.42	5.28	20.0	4.98
4/3	2.5	10.6	12.35	1.45	5.37	19.3	5.05

¹⁾Rubber compounds were sheared to 1° and 1.67 Hz at 160 °C. ²⁾Rubber compounds were sheared to 2 rpm at 125 °C. ³⁾Cure Rate Index=100/(T₉₀ - T₂). ⁴⁾The time at 5 point rise from the minimum torque. ⁵⁾ML_{1+4, 125 °C}.

에 따라 scorch 시간이 지속적으로 짧아지고 점도가 높아졌으나, HMMM 첨가량에는 무관한 점도 특이하다. RFR과 HMMM이 첨가량에 따라 가황성질이 다른 경향을 보이는 현상에 대해서는 고무 물성과 연관지어 뒤에 고찰한다.

3-2. 배합고무의 물성

가황직후 측정된 고무 물성을 Table 3에 정리하였다. 경도는 모든 고무에서 68-70으로 큰 차이는 없었으나, HMMM이 0-1 phr로 적게 들어 있는 R-2/0과 R-2/1고무와 RFR이 3-4 phr로 많이 들어 있는 R-2/3과 R-4/3 고무에서 68로 조금 낮았다. 모듈러스 역시 RFR이나 HMMM이 첨가된 고무에서 100 %, 200 %, 300 % 모두 낮았다. 차이는 크지 않았으나, 모듈러스 역시 경도와 마찬가지로 HMMM이 적게 들어 있거나 RFR이 많이 들어 있는 고무에서 낮았다. 인장강도도 RFR이나 HMMM이 첨가된 고무에서 낮아졌다. 첨가량이 많아질수록 인장강도가 낮아지나, RFR과 HMMM의 첨가량 비에 따른 경향은 나타나지 않았다. 연신율은 RFR/HMMM이 2:1 비율로 첨가된 R-2/1 고무를 제외하고는 같은 경향을 보여주었다.

Table 3. Physical properties of the unaged rubber compounds

Rubber compd RFR/HMMM	Hardness	Modulus(MPa)			Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
		100 %	200 %	300 %		
0/0	69	4.14	9.70	15.9	22.8	415
2/0	68	3.58	8.58	14.5	21.1	415
2/1	68	3.58	8.58	14.3	21.8	432
2/2	69	3.93	9.33	15.3	21.2	401
2/3	69	3.87	9.25	15.3	20.6	392
2/4	70	3.81	9.10	15.1	20.0	383
2/5	70	4.00	9.69	15.9	19.5	363
0/0	69	4.14	9.70	15.9	22.8	415
0/3	69	3.77	9.00	15.0	21.7	415
1/3	69	3.92	9.43	15.5	21.2	399
2/3	69	3.87	9.25	15.3	20.6	392
3/3	68	3.39	8.32	13.9	19.2	396
4/3	68	3.65	8.62	14.0	18.8	395

Table 4. Physical properties of the rubber compounds after humid aging treatment¹⁾

Rubber compd RFR/HMMM	Hardness	100 % modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
0/0	77	7.16	14.8	184
2/0	76	6.97	15.8	202
2/1	76	6.13	14.3	205
2/2	78	6.65	11.7	164
2/3	78	7.05	12.6	169
2/4	78	7.73	11.6	145
2/5	79	7.99	12.3	149
0/0	77	7.16	14.8	184
0/3	77	7.32	12.9	168
1/3	77	7.41	13.3	169
2/3	78	7.05	12.6	169
3/3	77	6.67	13.1	182
4/3	78	7.04	13.0	175

¹⁾Adhesion samples were humidly aged for 5 days at 85 °C and 85 % RH.

RFR이나 HMMM이 첨가된 고무에서 가황반응이 느려지고 최대토크가 작아지기 때문에 이들이 첨가된 고무에서 가교정도가 낮아 경도와 모듈러스가 낮다고 설명된다. 가교정도는 낮으나, 점착성이 큰 수지류가 첨가되어 탄성이 약해지기 때문에 인장강도와 연신율 역시 저하된다. HMMM 첨가량이 적은 고무(R-2/0과 R-2/1 고무), RFR이 많이 첨가된 고무(R-3/3과 R-4/3 고무)에서 특히 모듈러스가 낮은 점은 RFR이 고무의 물성을 크게 저하시키기 때문으로 설명된다.

습윤열화 후 고무 물성을 Table 4에 정리하였다. HMMM이 적게 첨가된 R-2/0과 R-2/1 고무에서는 경도가 조금 낮고, 열화 후 100 % 모듈러스도 낮다. 또 이들 고무에서 인장강도와 연신율이 다른 고무에 비해 높다. 크기에는 약간 차이가 있지만, RFR이 과도하게 첨가된 R-3/3과 R-4/3 고무에서는 모듈러스는 낮고 연신율이 다른 첨가고무에 비해 높았다. 즉 RFR이나 HMMM의 첨가량에 균형이 맞지 않은 고무에서 모듈러스가 낮고 연신율이 크다는 점에서, 과잉성분이 가황반응을 억제하거나 윤활 역할을 보이기 때문으로 생각된다. 인장강도는 R-2/0과 R-2/1 고무에서 상대적으로 높다는 점은, HMMM에 의한 가황반응의 억제효과가 적기 때문으로 설명된다.

열화전에 비해 HMMM과 RFR이 모두 많이 첨가된 R-2/4와 R-2/5 고무의 모듈러스와 연신율은 R-0/0 고무와 차이가 컸다. RFR과 HMMM이 반응으로 생성된 점도가 큰 고분자 물질이 열화처리 중 딱딱해지기 때문으로 생각된다. RFR과 HMMM 첨가량이 많은 R-2/4와 R-2/5 고무에서 열화 후 모듈러스가 커서, RFR/HMMM의 적정당량비는 HMMM이 RFR의 두 배 정도 많다고 보여진다.

3-3. 수지 접착증진제간 반응

열경화성 수지의 반응성을 측정하는 방법으로 DSC를 이용하여 연구해 오고 있다[12]. Fig. 1에 보인 바와 같이 RFR과 HMMM은 반응이 매우 서서히 진행되는 것으로 나타난다. RFR과 HMMM의 비가 2:1인 혼합물[Fig. 1(c)]에서는 150 °C 부근에서 최대 반응열을 나타내나, HMMM이 이 이상 증가함에 따라 반응이 매우 서서히 진행됨을 볼 수 있다. 즉 가황조건에서 이들간에 매우 서서히 가교반응을 일으켜, 상호 침투 망상구조(interpenetrating network structure)를 이루어 열경화성 수지를 생성시키는 것으로 여겨진다.

3-4. 점착성질

Table 5에 열열화기간에 따른 RFR과 HMMM 첨가량이 다른 고무의 점착성질을 정리하였다. 뽀은 힘은 배합고무 종류나 열화기간

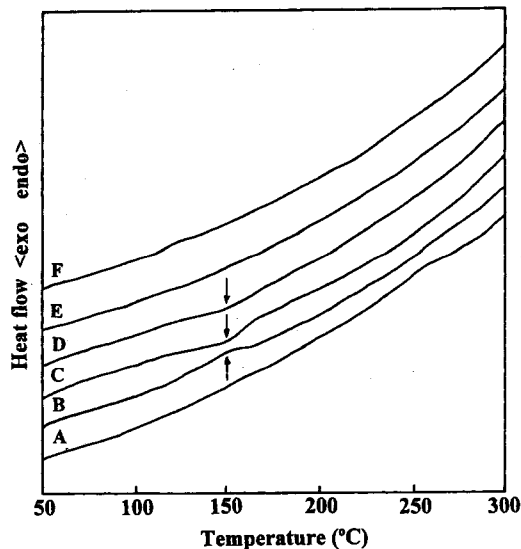


Fig. 1. DSC curves of the physical mixtures of RFR and HMMM.
(a) 1/0, (b) 0/1, (c) 2/1, (d) 1/1, (e) 1/2 and (f) 1/3.

Table 5. Adhesion properties of the rubber compounds after thermal aging treatment¹⁾

Rubber compd. RFR/HMMM	Pullout force(N)				Rubber coverage(%)			
	0 ²⁾	5	10	15	0	5	10	15
0/0	568	460	401	371	100	100	100	95
2/0	597	493	418	393	95	100	95	95
2/1	573	474	404	368	95	95	95	95
2/2	487	434	395	368	95	95	90	95
2/3	518	448	399	380	95	95	90	95
2/4	498	461	405	363	95	95	95	95
2/5	513	451	389	370	95	95	95	95
0/0	568	460	401	371	100	100	100	95
0/3	591	484	406	394	95	95	100	100
1/3	555	459	403	375	100	95	95	85
2/3	518	448	399	380	95	95	90	95
3/3	501	450	375	330	90	95	95	95
4/3	473	419	346	319	90	100	95	95

¹⁾The adhesion samples were thermally aged at 95 °C. ²⁾Aging time(days).

에 따라 다르지만, 고무부착정도는 대부분 고무에서 95-100%로 매우 높다. 접착층보다는 고무층에서 접착이 파열되므로 고무 부착정도가 높다는 점에서, 접착층은 상대적으로 안정하다고 보여진다.

초기 접착 상태와 열화 후 뽑는 힘은 R-2/0, R-2/1, R-0/3 고무에서 높았다. RFR이나 HMMM이 소량 첨가된 고무에서 상대적으로 접착상태가 좋다. RFR과 HMMM이 접착계면 근처로 이동 및 반응하여 접착층에 인접한 고무에서 상호침투성(interpenetrating network) 고분자를 형성하여 접착층에 인접한 배합고무의 물성, 특히 파괴특성을 향상시켜 접착력을 증가시킨다. 이들 고무는 RFR과 HMMM이 당량비로 첨가되지 않아 두 첨가제간 반응이 제대로 진행되지 않아, 점도가 큰 고분자 층을 형성하지 못하므로 모듈러스가 낮았다. 그러나 고무층에서 접착이 파열되는 조건에서 뽑는 힘이 큰 것은 접착가항반응중 계면에 수지 첨가제간 반응 생성물인 접착성이 큰 층이 형성되지 않아 물질이동이 상대적으로 용이하여 계면에 부착된 고무에서 가항반응이 많이 진행되는데 기인된다고 본다. 접착계면에서 생성되는 구리황화물은 매우 빠르게 생성되는데 비해[2], 황이 계면으로 공급되는 속도가 느리다면 접착계면에 부착된 고무의 가항

Table 6. Adhesion properties of the rubber compounds after humid aging treatment¹⁾

Rubber compd. RFR/HMMM	Pullout force(N)				Rubber coverage(%)			
	0 ²⁾	5	10	15	0	5	10	15
0/0	568	461	473	439	100	95	95	95
2/0	597	506	447	448	95	100	95	95
2/1	573	502	466	460	95	95	95	95
2/2	487	469	460	446	95	95	95	95
2/3	518	444	466	447	95	100	95	95
2/4	498	464	472	460	95	95	95	90
2/5	513	455	445	427	95	100	100	90
0/0	568	461	473	439	100	95	95	95
0/3	591	488	489	452	95	95	95	100
1/3	555	485	477	451	100	95	95	95
2/3	518	444	466	447	95	100	95	95
3/3	501	440	451	426	90	95	95	95
4/3	473	474	432	395	90	95	100	95

¹⁾The adhesion samples were humidly aged at 85 °C and 85 % R.H. ²⁾Aging time(days).

정도는 상대적으로 낮아 쉽게 파열될 수밖에 없다. 즉 수지류 첨가제가 적게 첨가된 고무에서는 접착계면에 수지층이 두텁게 생성되지 않아 물질이동을 억제하지 않기 때문에 계면에 부착된 고무의 가항정도가 높아져 뽑는 힘이 크게 얻어질 수 있다.

접착가항 직후 뽑는 힘이 높았던 배합고무에서 열열화후 뽑는 힘도 높다. 15일 열열화시킨 후에도 R-1/3와 R-2/3 고무에서 뽑는 힘이 컸다. 열열화 중에는 고무의 가항반응과 해고반응이 같이 진행된다. RFR과 HMMM이 적정비로 첨가된 고무에서는 열화처리 중 수지간 결합반응이 진행되어, 고무의 물성이 적게 열화되어 뽑는 힘이 크다고 설명된다.

습윤열화 후 접착성질은 열열화 후와는 약간 다르다. Table 6에 보면 바와 같이 고무 부착정도는 95-100%로 상당히 높으나, 열열화 후와는 달리 RFR과 HMMM이 같이 첨가된 배합고무에서 뽑는 힘이 크다. R-2/4, R-1/3, R-2/3 고무의 뽑는 힘의 접착가항 직후에는 R-0/0 고무에 비해 적었으나, 15일 습윤열화 후에는 더 컸다. 습윤열화 중 형성된 치밀한 수지층이 계면으로 수분의 인입을 저해하므로, 수지층을 형성할 수 있는 RFR과 HMMM이 같이 첨가된 배합고무에서 접착층 변형이 억제되므로 뽑는 힘이 크다. 그러나 R-2/5와 R-4/3 고무처럼 수지 첨가제가 과다하게 첨가된 고무에서는 수지가 열화기간 중 결합하여 고무가 너무 딱딱해지므로 뽑는 힘이 작다고 생각된다.

뽑아진 코드의 계면 고무를 용제로 팽윤시켜 제거한 후 EDX로 조사한 접착계면의 조성을 Table 7에 정리하였다. 계면의 황함량은 접착층의 형성정도를 반영한다. RFR이나 HMMM이 첨가된 배합고무에 접착된 코드 표면에서 황함량이 낮다. 첨가량이 많아질수록 황 검출량이 작아진다는 점에서 수지층 생성으로 황의 이동이 억제되어 접착층이 얇게 생성되었다고 유추된다. RFR이 많이 첨가된 R-3/3와 R-4/3 고무에서 황 검출량이 매우 낮아, RFR이 HMMM에 비해 접착층 생성을 크게 저해된다고 생각된다.

습윤열화 중 접착층 형성반응이 추가로 진행되어 접착가항 직후에 비해 습윤열화 후 황 검출량이 많다. 접착가항 직후처럼 수지 첨가 배합고무에서 황 검출량이 작으나, RFR과 HMMM 첨가량에 따른 경향은 차이가 있다. RFR이 2.0phr 첨가된 R-2/0-R-2/3 고무에서 황 검출량이 낮다. 황 검출량이 HMMM 첨가량과는 관련성이 약하나, RFR 첨가량이 많아질수록 낮아지는 현상은 뚜렷하다. 이러한 현상은 methylene donor와 methylene acceptor로 RFR과 HMMM이

Table 7. The relative surface composition of steel cord pulled out from the adhesion samples

Rubber compd RFR/HMMM	Relative composition(wt%)					
	After curing			After humid aging ¹⁾		
	S	Cu	Zn	S	Cu	Zn
0/0	3.0	63.6	33.4	4.7	69.7	25.6
2/0	2.7	63.2	34.1	2.1	63.8	34.1
2/1	2.4	63.8	33.8	2.4	65.0	32.6
2/2	2.1	62.7	35.2	2.4	64.0	33.6
2/3	2.0	64.8	33.2	2.4	65.3	32.3
2/4	2.0	63.3	34.8	2.6	65.8	31.6
2/5	2.0	65.1	32.9	2.9	65.7	31.4
0/0	3.0	63.6	33.4	4.7	69.7	25.6
0/3	1.8	64.4	33.8	3.5	67.3	29.2
1/3	1.9	65.2	32.9	2.8	66.5	30.7
2/3	2.0	64.8	33.2	2.4	65.3	32.3
3/3	1.8	64.0	34.2	2.0	63.6	34.4
4/3	1.5	63.7	34.8	2.1	60.4	37.5

¹⁾The adhesion samples were humidly aged for 15 days at 85 °C and 85 % RH.

수지층 형성에 필요하지만, RFR은 이미 분자량도 크고 단독으로도 수지층으로 작용할 수 있는 반면 HMMM은 단독으로는 수지층을 형성하지 못하기 때문에 생각된다.

3-5. RFR과 HMMM의 반응과 기능

RFR과 HMMM은 methylene donor와 methylene acceptor로서 반응하여 수지층을 형성한다. 특히 압축된 가황상태에서 진행되는 가황과정 중 이들이 계면으로 이동하여, 접착계면 근처에 수지층을 형성하므로 접착계면의 안정성을 증진시킨다[11]. 그러나 수지류 접착증진제의 첨가로 가황속도가 느려지고 모둘러스 등 고무 물성이 저하된다. RFR이나 HMMM 두 성분이 과도하게 첨가되면 이 물질이 윤활제나 회석제로서 작용하여 고무 물성이 크게 저하된다. HMMM 첨가량이 RFR에 비해 상대적으로 작은 고무에서 고무 물성이 특히 낮아, RFR의 첨가 효과가 상대적으로 컸다.

RFR과 HMMM 첨가로 고무 물성이 저하되기 때문에, 고무 부착 정도가 높아 고무층에서 파열이 일어나는 접착시편에서는 뽑는 힘이 작아질 수밖에 없다. 따라서 접착가황 직후나 고무 물성이 주로 저하되는 열열화 후 접착성질은 수지류 접착증진제의 첨가로 그다지 나이지 않았다. 그러나 수분에 의해 접착층의 열화[13-15]가 빨라지는 습윤열화 후에는 수지류 접착증진제의 첨가로 접착성질이 향상되었다. RFR과 HMMM이 같이 첨가된 배합고무에서 접착성질 향상이 두드러졌으나, 두 성분이 모두 과량으로 첨가되면, 도리어 뽑는 힘과 고무 부착정도가 저하되었다. 접착계면으로 황이나 수분이 이동되는 현상을 억제하는 효과에 의해 접착성질이 향상되지만, 과도하게 첨가되면 고무가 딱딱해져서 고무 물성이 너무 심하게 저하되므로 접착성질도 낮아진다.

수지류 접착증진제 첨가로 접착계면 근처에 황의 이동을 저해하는 수지층이 생성되는 효과는 접착계면의 황 함량 분석 결과에서도 확인할 수 있었다. RFR이나 HMMM이 첨가되면 코드 표면의 황 함량이 작아졌으며, RFR의 첨가량에 따라 더 예민하게 달라졌다. 습

윤열화 처리후 황 검출량이 많아지는 정도도 수지류 접착증진제를 첨가하면 크게 억제된다는 점도, 수지류 접착증진제가 접착계면 근처에 수지층을 형성하여 접착층의 안정성을 증진시키는 기능을 보여주는 결과이다.

4. 결 론

(1) 수지류 접착증진제인 RFR과 HMMM이 첨가된 고무에서 코드와 접착계면 근처에 물질의 이동을 저해하는 수지층이 형성되므로, 가황속도가 느려지고 가교정도를 낮아지므로 고무 물성이 저하된다. 두 첨가제가 과다 또는 과소 첨가된 고무에서는 윤활 및 회석 효과로 고무 물성이 더 크게 낮아진다.

(2) 고무 부착정도가 높아져 접착층이 고무층에 비해 상대적으로 안정한 접착계에서는 수지류 접착증진제 첨가로 고무 물성이 저하되어 뽑는 힘이 낮아진다. 그러나 습윤열화 후 수지층이 수분침투를 억제하여 수지류 접착증진제가 첨가된 고무에서 접착성질이 향상된다.

(3) RFR과 HMMM으로 구성된 수지류 접착증진제는 접착계면에서 수지층을 형성하므로, 열열화나 습윤열화 중 접착층의 과도 성장을 억제하여 접착성질이 향상되었다.

감 사

이 연구의 일부는 전남대학교 '95년 연구년 지원에 의해 수행된 것으로 사의를 표합니다.

참고문헌

- Haemer, G. and Mollet, J.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 371(1978).
- van Ooij, W. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605(1979).
- van Ooij, W. J., Weening, W. E. and Murray, P. F.: *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 227(1981).
- van Ooij, W. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 52(1978).
- Ishikawa, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 855(1984).
- Haemer, G. and Mollet, J.: *J. Elast. Plast.*, **10**, 241(1978).
- Baker, L. R.: *NR Technology*, **12**, 77(1981).
- Seo, G., Kim, M. H., Jeon, G. S., Oh, S. C. and Noh, I. K.: *HWA-HAK KONGHAK*, **28**, 77(1990).
- Dietrick, M. I., Emmert, D. E. and Lederer, D. A.: *Adhesive Age*, 27(Jan, 1977).
- Brutto, P. E., Wong, W. K., Mou, Y. H. and Zhang, J. Y.: *RPN: 1994 Technical Year Book*, 51(1994).
- Hamed, G. R. and Huang, J.: *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 285(1991).
- Barton, J. M., in Dickin, P. (Ed.), "Flow and Cure of Polymers-Measurement and Control", *RAPRA Technology Limited*, 1990.
- Coppens, W.: *Plastics and Rubber Processing and Applications*, **2**, 331(1982).
- Coppens, W.: *Rubbercon'81*, E3-1(1981).
- Bjork, F. and Stenberg, B.: *Polymer Testing*, **6**, 369(1986).