

## 코발트 염이 첨가된 배합고무와 황동이 피복된 스틸코드의 접착성질

전경수 · 김영만\* · 서 곤\*\*†

담양전문대학 화학공업과

\*한국과학기술연구원 특성분석센터

\*\*전남대학교 공업화학과

(1997년 7월 18일 접수, 1997년 12월 23일 채택)

## Adhesion Properties between Cobalt Salt-Containing Rubber Compound and Brass-Plated Steel Cord

Gyung Soo Jeon, Young Man Kim\* and Gon Seo\*\*†

Department of Chemical Technology, Provincial College of Damyang, Chonnam 517-800, Korea

\*Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology(KIST), Seoul 130-650, Korea

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

(Received 18 July 1997; accepted 23 December 1997)

### 요 약

코발트 보로아실레이트, 코발트 나프테네이트 및 코발트 스테아레이트가 첨가된 고무와 황동이 피복된 스틸코드의 접착성질을 조사하여 접착증진제로서 코발트 염의 기능을 고찰하였다. 고무/황동증착막 접착시편에서 접착층의 구조와 상태를 조사하여, 코발트 염의 첨가 효과를 설명하였다. 코발트 염의 첨가로 가황직후 접착성질은 향상되었으나, 금속 기준으로 첨가량이 0.16 phr보다 많아져도 접착성질은 더 이상 향상되지 않았다. 코발트 염 첨가량이 많아지면, 열화처리 후 접착성질은 코발트 염이 첨가되지 않은 고무에 비해 크게 저하되었다. 코발트 염의 음이온에 따라 열화방법에 대한 접착성질 변화 거동이 달랐다. 세 종류의 코발트 염 중에서는 첨가량이 0.16 phr로 많지 않을 때 코발트 보로아실레이트 첨가 고무에서, 가황직후뿐 아니라 열, 습윤, 염수열화 후에도 접착성질이 좋았다. 고무/황동증착막 접착시편의 깊이별 성분분포로부터 코발트 염 첨가로 인한 구리황화물 생성 촉진이나, 과량 첨가로 인한 구리황화물의 과도한 성장을 관찰할 수 있었다. 접착성질과 고무/황동증착막 조사 결과로부터 접착증진제로서 코발트 염 기능을 접착계면에서 구리황화물 생성 촉진과 계면 고무의 가교도 향상에 따른 상승 효과로 설명할 수 있었다.

**Abstract**—The effect of cobalt salt addition on the adhesion between rubber compound and brass-plated steel cord was studied using cobalt boroacrylate, cobalt naphthenate and cobalt stearate to discuss the function of cobalt salt as an adhesion promoter. The composition and state of the adhesion layer at rubber/brass thin-film sample were also investigated. The unaged adhesion properties were improved by addition of cobalt salt, but the further improvement was not observed with increase in the loading of cobalt salt above 0.16 phr as metal. The aged adhesion properties of the rubber compound with high levels of cobalt salt was poor compared with those of cobalt salt-free rubber compound. The decreasing behavior in the adhesion properties with aging treatment varied with the anion species of cobalt salt. The rubber compound with low loading of cobalt boroacrylate as 0.16 phr showed the best adhesion properties at unaged state as well as after thermal, humid, and salt solution aging treatments. The acceleration of copper sulfide formation with the addition of cobalt salt and excessive formation of copper sulfide with high levels of cobalt salt were observed from rubber/brass thin-film samples. The promotion role of cobalt salt in the adhesion might be summarized as the synergy effects due to the acceleration of the formation of copper sulfide at the adhesion interface and the enhancement of the crosslinking density of rubber compound attached to the adhesion layer.

**Key words:** Cobalt Salt, Adhesion Promoter, Rubber Compounds, Steel Cord, Adhesion Interface, Auger Electron Spectroscopy

†E-mail: gseo@orion.chonnam.ac.kr

## 1. 서 론

타이어의 보강재로 사용되는 황동이 피복된 스틸코드(이하 코드로 약함)는 타이어의 가황공정 중 배합고무의 황과 반응하여 접착층을 형성하므로 고무와 접착된다[1-4]. 가교반응으로 물성이 강화된 고무가 접착층을 지지하여 코드와 고무가 접착된다. 코드가 고무와 잘 접착되어야 구조 보강 효과가 나타나기 때문에, 접착기술은 타이어 제조에서 매우 중요하게 다루어진다. 타이어에서 접착상태는 주행 중 발생하는 열에 의해서나 수분과 산소와 반응으로 고무나 접착층이 변형되어 열화된다. 따라서 타이어 제조공정에서는 접착층이 안정하게 형성되고 접착열화는 가급적 억제될 수 있도록, 고무의 배합 조성, 가황조건, 코드에 피복된 황동의 조성 및 피복량 등 여러 인자를 접착성질과 연관지어 설정하여야 한다.

접착성질을 향상시키기 위해서 접착증진제를 고무에 첨가한다. 접착층 형성을 촉진시키는 코발트 염[5-9], 접착층 변형을 억제하는 레진류 첨가제[10-14], 고무의 노화방지를 통해 접착성질 저하를 방지하는 노화방지제[15] 등이 있다. 이 중에서도 초기 접착을 향상시키는 코발트 염은 거의 모든 접착용 고무에 첨가될 정도로 중요하게 사용된다. 코발트 염이 첨가되면 접착성질이 향상되나, 첨가량이 많아지면 열화속도 역시 빨라진다. 이로 인해 접착증진 효과가 크고 첨가량을 적정화하기 위해, 코발트 염의 음이온 종류나 첨가량에 대한 영향 등이 많이 연구되었다[7-9]. 그러나 접착층 형성반응에 관여하는 코발트 염의 상태, 음이온 종류가 접착에 미치는 영향, 첨가량이 많아지면 열화성질이 크게 나빠지는 이유에 대해서는 모르는 점이 많다. 코발트 염이 접착층의 형성에 크게 영향을 미치는 점은 확실하나, 접착을 가능하게 하는 접착층 구조와 관련지어 코발트 염의 접착 증진제로서 기능을 검토한 연구는 별로 많지 않다.

코드와 고무사이에 형성된 접착층은 두께가 1 $\mu$ m 정도로 매우 얇고, 이를 뜯어내기가 어려워 접착층의 구조를 직접 조사하기가 어렵다. 액체질소로 얼린 상태에서 충격을 주어 접착층을 깨뜨려서 광전자분광기 등 표면분석방법[16-20]으로 조사하기도 하나, 시편상태에 대한 재현성이 낮다. 유리판에 황동을 증착시켜 제작한 얇은 황동증착막을 고무와 접착시킨 후 유리를 떼어내면 황동과 고무의 접착시편을 만들 수 있다[21, 22]. 황동 표면에서부터 접착시편을 파들어가면서 표면분석방법으로 조성을 조사하면, 접착층의 구성원소 분포 상태를 알 수 있다. 기계적 충격이나 화학적 처리가 필요없어서, 고무의 배합조성에 따른 접착층 구조의 차이를 조사하는데 유용하다. 접착성질 측정시편과 같은 방법으로 열화처리하므로, 열화처리로 접착층이 변형되는 과정도 조사할 수 있다. 뽑는 힘이나 고무부착정도 등 코드의 접착성질과 직접 연관지을 수는 없다는 단점이 있으나, 고무 첨가제나 가황조건에 영향을 접착층 구조와 상태와 관련지어 고찰하는데는 매우 효과적이다.

이 연구는 배합고무에 음이온이 다른 코발트 염을 첨가하여 접착 증진 효과를 조사한 것이다. 코발트 염 종류와 첨가량이 다른 고무의 가황성질과 물성을 조사하여 이를 열열화, 습윤열화, 염수열화 후 접착성질과 함께 관련지어 고찰하였다. 황동증착막과 고무를 접착시켜 제작한 시편에서 접착층의 구조와 상태를 조사하여, 코발트 염 첨가에 의한 접착성질 차이를 접착층에 근거하여 설명하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 고무 배합

코발트 염의 종류와 첨가량 이외 다른 조성은 모두 같은 12종의 배합고무를 준비하였다. 천연고무(Lee Rubber Co., SMR-CV-60) 100 phr(parts per hundred of rubber)에, 카본블랙(럭키소재, N330) 50

phr, 방향족 공정유(천미광유) 5 phr, 산화아연(고려아연, 특급) 10 phr, 산화방지제(Monsanto Co., 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinone) 4 phr, 코발트 염(종류와 첨가량을 바꿈) 등을 Banbury mixer(Farrel Co., model 82BR)를 사용하여 160 $^{\circ}$ C에서 5분간 1차 배합하였다. 코발트 염으로는 코발트 보로아실레이트(Rhone Poulenc Co., 코발트 함량; 23 wt%, 이후 Co-boro로 부름), 코발트 나프테네이트(Shephard Co., 코발트 함량; 11 wt%, 이후 Co-naph로 부름), 코발트 스테아레이트(태광순약, 코발트 함량; 10 wt%, 이후 Co-stea로 부름)를 사용하였다. 코발트 함량은 코발트 금속 기준으로 표기하였으며, 첨가량은 0-0.64 phr 범위로 조절하였다. 1차 배합고무를 실온으로 냉각시킨 후, 스테아린산(천광유지) 0.5 phr, 황(Stauffer Co., 80% oil-treated insoluble sulfur) 8 phr, 가황촉진제(Monsanto Co., N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide) 0.5 phr, 가황지연제(Monsanto Co., N-cyclohexyl thiophthalimide) 0.2 phr을 가하여 open mill(Farrel Co., MKIII)로 90 $^{\circ}$ C에서 5분간 다시 배합하였다.

### 2-2. 가황 및 물성 측정

가황조건을 결정하기 위하여 ASTM D2084 방법에 따라 160 $^{\circ}$ C에서 1 $^{\circ}$  arc와 1.66 Hz 조건에서 oscillating disc rheometer(Monsanto Co., model 100)를 사용하여 배합고무의 가황정도가 시작되는 T<sub>2</sub> 시간과 가황정도가 90%에 도달하는 T<sub>90</sub> 시간을 측정하였다. 배합고무의 점도와 스코치 시간(scorch time)은 125 $^{\circ}$ C에서 Mooney viscometer(Monsanto Co., model M-1500)를 사용하여 ASTM D1646 방법으로 초기 가황이 시작되는 T<sub>5</sub> 시간(최저토크에서 5 포인트 상승할 때의 시간으로 스코치시간으로 부름)과 T<sub>35</sub> 시간(최저토크에서 35 포인트 상승할 때의 시간)을 측정하였다.

160 $^{\circ}$ C에서 T<sub>90</sub> 시간의 1.1배 동안 가황시켜 2mm 두께의 고무 물성 측정용 dumbbell형 시편을 만들었다. ASTM D412 방법에 따라 인장시험기(Instron, model 6021)로 crosshead speed가 500 mm/min인 조건에서 배합고무의 물성을 측정하였다. 가황된 배합고무가 100, 200 및 300% 인장할 때의 소요되는 힘을 인장전의 시편의 단면적으로 나눈 100, 200 및 300% 모듈러스를 측정하였다. 또한 인장 파열시 인장강도와 연신율도 측정하였다. 배합고무의 경도는 Shore A Durometer로 ASTM D2240 방법으로 측정하였다. 가황된 배합고무의 반발탄성은 steel ball rebound tester(MFG Co., model SR-1)를 이용하여 상온에서 ASTM D2632의 절차에 따라 측정하였다. Compression set은 Goodrich flexometer(B.F. Goodrich Co.)를 이용하여 ASTM D623의 절차에 따라 50 $^{\circ}$ C에서 압축변형에 따른 온도상승이 정상상태에 도달했을 때 두께 변화에서 결정하였다.

가황된 배합고무의 인장시편에 120% 인장비와 91 cycle/min 조건에서 반복적으로 응력을 가하면서 FTF(fatigue to failure) tester(Monsanto Co., model 83062)로 피로특성을 측정하였다. 가황된 배합고무의 균열 성장속도는 Demattia flexing cracking machine(Getty Co.)로 ASTM D813 방법으로 측정하였다. 50 $^{\circ}$ C에서 굴곡속도가 300 cycle/min인 조건에서 21,000회 조작을 반복한 후 찢어진 부분의 가로 부분(latitud.)과 세로 부분(longitud.)의 길이를 측정하였다.

### 2-3. 접착시편의 제조 및 평가

접착시편은 ASTM D2229 방법에 따라 T-test 방법으로 조사하였다. 효성 T&C 주식회사에서 제조한 4 $\times$ 0.28 구조의 코드(황동 피복량; 4.1 g/kg, 구리 함량 63.7%)와 배합고무로 접착시편을 제조하였다. 시편 두께에 따른 열전달을 보강하기 위하여 160 $^{\circ}$ C의 가황온도에서 T<sub>90</sub> 시간에 5분을 더해 가황시켰다. 인장시험기를 사용하여 crosshead speed가 100 mm/min인 조건에서 코드를 뽑으면서 뽑는 힘(pullout force)을 측정하였다. 뽑아낸 코드 표면에 고무가 부착되어

있는 정도를 육안으로 조사하여 고무부착정도(rubber coverage)를 결정하였다. 코드 표면이 고무로 완전히 덮혀 있을 때를 100 %로, 고무가 전혀 부착되어 있지 않을 때를 0 %로 하여 상대적인 부착정도를 나타내었다. 배합고무의 물성 및 접착성질은 가황직후와 95 °C에서 열열화시킨 후, 85 °C와 상대습도 85 %인 조건에서 습윤열화시킨 후에 측정하였다. 배합고무와 코드의 접착 파열면 형태는 주사전자현미경(SEM, JEOL Co., model 840A)으로 조사하였다.

#### 2-4. 황동증착막을 이용한 접착계면 조사

코발트 염의 종류 및 첨가량에 따른 접착층의 구조와 상태 차이를 고무/황동증착막 접착시편을 제작하여 조사하였다[22]. 진공증착장치(RF magnetron sputter)로 유리판에 황동을 증착시켰다. 고무와 접착시킨 후 유리판에서 황동증착막을 쉽게 떼어낼 수 있도록, 유리판(Menzenglasser, 7.6 mm × 26 mm)에는 0.02" 두께의 알루미늄 호일에 0.01" 두께로 테프론 막을 도포한 접착테이프(Norton Co., Bytec AF-21)를 붙였다. RF power는 400 W, 진공도는  $2 \times 10^{-5}$  Torr이었으며, 구리/아연 조성비가 70/30인 황동타겟을 사용하였다. 30초 동안 증착시킨 시편에서 전자현미경으로 조사한 황동증착막 두께는 180 nm이었다.

황동이 증착된 유리판 위 아래에 2 mm 두께로 배합고무를 붙여 예열된 판형 접착가황용 몰드에 넣고, 160 °C에서 T-test 접착시편 가황 때처럼  $T_{90}$  시간에 5분을 더하여 가황시켰다. 열화처리로 인한 접착층 변화를 조사하기 위하여 고무/황동증착막 시편 역시 85 °C와 상대습도 85 % 조건에서 습윤열화시켰다.

유리판에서 뜯어낸 고무-황동증착막이 접착된 시편을 오제전자분광기(AES; Auger electron spectroscopy, Perkin-Elmer Phi 670)로  $E_p$ 는 5.00 kV이고,  $I_p$ 는 0.2  $\mu$ A인 조건에서 조사하였다. 황동 표면에서부터 알콘비임으로  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  영역을 파들어가면서 각 성분의 함량을 조사하여 깊이별 조성분포(depth profile)를 구하였다. 두께를 아는 구리/아연 조성이 70/30인 황동증착막으로 측정한 파들어 가는 속도(sputter rate)는 25 nm/min이었다. 접착층에는 여러 물질이 섞여 있고 상태 역시 균일하지 않기 때문에, 파들어 가는 속도를 결정하기는 쉽지 않다. 따라서 깊이별 조성분포 그림에서는 절대 깊이보다 파들어 간 시간(sputtering time)으로 가로축을 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 배합고무의 가황성질과 점도

코발트 염의 종류 및 첨가량이 다른 배합고무의 가황성질을 oscillating disc rheometer와 Mooney viscometer로 조사하여 Table 1에 정리하였다. Co-boro 첨가 고무에서는 첨가량이 많아지면  $T_{90}$  시간이 짧아져 가황속도가 약간 빨라진다. 그러나 Co-naph나 Co-stea를 첨가한 고무에서는 가황속도가 조금 느려졌다. 최대토크는 코발트 염 종류에 관계없이 첨가량이 많아지면 커졌다. Mooney 점도는 코발트 염 첨가량이 많아지면 낮아졌다. 작업공정성을 나타내는 가황이 시작되는 스코치 시간( $T_s$ )은 Co-boro와 Co-stea가 첨가된 고무에서는 첨가량이 많아지면 짧아지나, Co-naph가 첨가되면 약간 길어졌다.

Table 1. Cure characteristics and viscosity of cobalt salt-containing rubber compounds

Co salt	Content(phr)	OD rheometer <sup>1)</sup>				Mooney viscometer <sup>2)</sup>		
		Time(min)		Torque(J)		Time(min)		Viscosity <sup>3)</sup> (J)
		$T_2$	$T_{90}$	min	max	$T_5$	$T_{35}$	
-	-	2.8	5.7	1.30	5.32	23.5	27.1	6.06
Co-boro	0.08	3.0	6.0	1.37	5.34	25.8	29.5	6.19
	0.16	2.8	6.0	1.37	5.62	24.9	29.0	6.18
	0.32	2.7	5.7	1.36	5.81	23.6	28.2	6.07
	0.64	2.7	5.4	1.30	5.81	18.3	25.6	5.82
Co-stea	0.08	2.7	6.1	1.23	5.80	23.5	27.0	5.83
	0.16	2.7	6.1	1.23	5.80	20.2	27.4	5.70
	0.32	2.7	6.2	1.18	5.96	19.5	28.5	5.56
	0.64	2.7	6.0	1.33	5.20	21.9	28.3	6.14
Co-naph	0.08	2.8	6.0	1.31	5.24	22.6	28.0	5.79
	0.16	2.7	6.0	1.23	5.84	24.1	30.0	5.64

<sup>1)</sup>Shear condition; 1° and 1.67 Hz at 160 °C. <sup>2)</sup>Shear condition; 2 rpm at 125 °C. <sup>3)</sup>Shear condition; 2 rpm at 100 °C.

Table 2. Physical properties of unaged vulcanizates of rubber compounds

Co salt	Content(phr)	Hardness(Shore A)	Modulus(MPa)			Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)
			100 %	200 %	300 %		
-	-	62	3.01	7.54	12.9	21.9	461
Co-boro	0.08	61	2.89	7.23	12.5	23.6	500
	0.16	64	3.34	7.89	13.2	23.6	486
	0.32	65	3.47	8.07	13.4	20.5	429
	0.64	66	3.38	7.67	12.7	22.5	479
Co-stea	0.08	63	3.31	7.98	13.5	22.2	451
	0.16	65	3.54	8.42	14.0	22.2	443
	0.32	66	3.62	8.51	14.2	22.6	445
	0.64	66	3.62	8.51	14.2	22.6	445
Co-naph	0.08	61	2.82	7.00	12.1	23.0	489
	0.16	63	3.43	8.13	13.7	22.0	442
	0.32	64	3.52	8.16	13.7	21.7	435

코발트 염의 종류에 따라 가황속도에 미치는 영향이 달라지지만, 음이온 종류에 관계없이 첨가량이 많아지면 최대토크는 커진다. 코발트 염이 고무의 가황반응 속도에 미치는 영향은 크지 않으나, 가황반응의 진행 정도를 높여주는 점은 확실하다. 가황촉진제의 종류와 첨가량에 따라 가황반응 속도가 크게 달라지기 때문에[23], 가황속도에 대한 코발트 염의 효과는 두드러지지 않았다. 그러나 코발트 염 역시 가황반응을 촉진시키기 때문에[7], 코발트 염이 첨가되면 가황반응의 진행 정도를 나타내는 최대토크가 커진다.

코발트 염 첨가량이 많아지면 고무의 점도가 낮아진다. 코발트 염의 음이온 종류에 관계없이 코발트 염이 내부 윤활제로 작용하여 점도를 낮춘다. Co-boro나 Co-stea 첨가 고무에서 스코치 시간이 짧아지는 효과도 같은 맥락으로 설명될 수 있다.

이와 같이 코발트 염이 첨가되면 가황반응이 많이 진행되는 효과는 공통적이지만, Co-boro 첨가 고무에서 가황속도가 약간 빨라지는 현상이나 Co-naph 첨가 고무에서 스코치 시간이 약간 길어지는 현상 등은 쉽게 설명되지 않는다. 코발트 염이 가황과정 중 해리되어 가황반응에 참여한다고 알려져 있으나[8], 음이온에 다른 코발트 염의 성질 차이를 설명하려면 코발트 염이 반응에 참여하는 형태와 이에 관련된 자료가 필요하다고 생각된다.

### 3-2. 고무 물성과 피로 성질

Table 2에 코발트 염의 종류 및 첨가량이 다른 배합고무의 열화처리된 물성을 정리하였다. 경도와 모듈러스는 코발트 염 첨가량이 많

아질수록 높아졌다. 모듈러스는 Co-stea가 첨가된 고무에서 특히 높았다. 인장강도는 코발트 염이 첨가된 고무에서 전반적으로 높았으나, 종류나 첨가량에 따른 일관성있는 경향은 관찰되지 않았다. 연신율은 코발트 염 첨가로 전반적으로 낮아졌으나, 코발트 염이 0.08 phr로 적게 첨가된 고무에서는 약간 높아지기도 한다. 코발트 염 첨가로 고무의 경도와 모듈러스가 높아지는 현상은 가황성질에서 설명한 최대토크가 커지는 현상과 일치되는 결과로, 고무의 가황반응 진행 정도가 높아지는데 기인한다. Co-stea 첨가 고무에서 모듈러스가 특히 높은 점은 스테아린 산이 산화아연과 반응하여 가황반응의 활성화제인 아연 스테아레이트를 만들기 때문으로[24] 설명될 수 있다. 가황반응 진행 정도가 높아지면 탄성이 약해져 연신율과 인장강도가 낮아진다. 코발트 염이 소량 첨가된 고무에서 연신율이 약간 커지는 결과는 코발트 염내의 염에 의한 윤활작용으로 가황반응의 균일성이 향상된 효과로 추정된다.

코발트 염 첨가 고무의 열열화 후 물성을 Table 3에 정리하였다. 열화처리하지 않은 고무에서와 마찬가지로 코발트 염 첨가량이 많아지고 열화기간이 길어질수록 경도가 커진다. Co-naph나 Co-stea 첨가 고무에서 열화처리 후 인장강도가 낮아진다. 열화처리 후 연신율도 코발트 염 첨가 고무에서 낮아지지만, 코발트 염이 0.16 phr보다 많이 첨가된 고무에서 열화초기(5일 후)의 저하 폭이 컸다. 코발트 염이 열열화 처리 중 고무의 가황반응을 촉진시켜 경도가 증가하고 인장강도와 연신율이 저하된다. 그러나 열열화 처리로 인한 물성 저하 폭은 코발트 염이 첨가되지 않은 고무와 비교하여 비슷하므로, 코

Table 3. Physical properties of vulcanizates of rubber compounds after thermal aging at 105 °C

Co salt	Content(phr)	Hardness(Shore A)			T. S. <sup>1)</sup> (MPa)			E. B. <sup>2)</sup> (%)		
		5 <sup>3)</sup>	10	15	5	10	15	5	10	15
-	-	73	78	85	7.36	6.46	6.28	97	56	34
Co-boro	0.08	73	79	85	7.67	6.01	5.94	102	56	33
	0.16	75	81	85	7.23	6.44	7.07	87	52	35
	0.32	78	83	87	8.65	5.83	6.85	89	38	26
	0.64	80	86	90	7.96	7.31	8.89	84	45	27
Co-stea	0.08	75	79	85	6.56	5.03	6.07	81	46	31
	0.16	77	82	85	6.17	6.07	6.72	72	51	34
	0.32	78	83	86	6.21	6.54	6.85	67	52	28
	0.64	78	83	86	6.21	6.54	6.85	67	52	28
Co-naph	0.08	72	78	85	6.89	5.41	7.12	100	58	44
	0.16	76	81	87	5.94	5.52	7.13	67	44	33
	0.32	78	82	87	6.52	6.90	8.56	67	52	34

<sup>1)</sup>Tensile strength. <sup>2)</sup>Elongation at break. <sup>3)</sup>Thermal aging period(days).

Table 4. Rebound, compression set and fatigue properties of unaged vulcanizates of rubber compounds

Co salt	Content(phr)	Rebound(%)	Compression set(%)	FTF(cycles)	Crack length <sup>1)</sup> (mm)	
					Latitud.	Longitud.
-	-	47.0	98.8	166000	10.7	7.2
Co-boro	0.08	46.2	99.6	203000	1.2	4.3
	0.16	46.1	99.6	179000	17.3	8.3
	0.32	46.2	98.8	143000	2.6	5.4
	0.64	43.5	98.8	128000	3.0	5.1
Co-stea	0.08	46.8	99.6	150000	19.0	8.8
	0.16	46.4	99.6	146000	18.3	8.5
	0.32	44.5	98.8	145000	20.8	8.9
	0.64	44.5	98.8	145000	20.8	8.9
Co-naph	0.08	47.7	98.8	196000	8.9	6.5
	0.16	46.7	99.2	109000	21.3	9.0
	0.32	46.4	98.8	94000	16.8	8.2

<sup>1)</sup>The crack length at 20,000 cycle.

발트 염이 고무 물성의 열화에 미치는 영향은 크지 않았다. 습윤열화 후 물성도 조사하였으나, 열열화에 비해 처리온도가 낮아서 저하 폭도 적고 코발트 염 종류나 첨가량에 따른 차이는 나타나지 않았다.

코발트 염 첨가로 고무의 되튀김이나 피로성질도 달라진다. Table 4에 보인 것처럼 FTF(fatigue to failure) 값은 코발트 염 첨가로 줄어들며, 특히 Co-naph 첨가 고무에서 저하 폭이 크다. 균열 성장도 Co-naph나 Co-stea 첨가 고무에서 심해진다. 고무의 탄성을 측정하는 되튀김 정도(rebound)도 약간 감소되는 반면 고무의 점성을 나타내는 압축 효과(compression set)는 조금 커져서, 코발트 염 첨가로 탄성이 약화되어 고무의 피로에 대한 내구성을 저하시킨다고 생각된다. Co-boro 첨가 고무에서 균열이 상대적으로 적게 성장하는 현상은, 인장강도와 연신율이 다른 코발트 염 첨가 고무에 비해 높았다는 점에서 예상되는 결과이다. 그러나 되튀김이나 피로성질에 대한 코발트 염의 종류별 차이를 설명하기는 어려웠다.

### 3.3. 황동 피복코드와 접착성질

황동이 피복된 코드에 대한 배합고무의 접착성질은 코발트 염 첨가로 크게 달라졌다. 코발트 염 종류와 첨가량에 따라서 접착성질이 달라지고, 열화 처리 방법에 따라서도 다른 경향을 보인다. Table 5에 코발트 염의 종류와 첨가량이 다른 12개 고무의 접착성질을 정리하였다. 열화처리 전, 즉 접착직후 뽑는 힘이나 고무부착도는 코발트 염 첨가로 크게 향상되었다. 코발트 염의 종류에 관계없이 고무부착도는 90%에서 100%로 향상되었고, 뽑는 힘도 535 N에서 최고 641 N까지

20% 이상 커졌다. 코발트 염 첨가량에 따라 선형적으로 커지지 않으며, 첨가량이 0.16 phr보다 많아져도 접착성질은 더 향상되지 않았다.

열열화 처리 후 접착성질도 코발트 염 첨가로 향상되었다. 15일 열열화 처리 후 Co-boro가 0.64 phr 첨가된 고무에서는 고무부착도가 약간 낮아진 점을 제외하고는, 코발트 염 첨가로 열열화 후 접착성질이 향상되었다. 그러나 가황직후 접착성질은 코발트 염 첨가로 20% 정도 향상되었다는 점을 감안하면, 15일 열열화 후에는 코발트 염을 첨가하지 않은 고무와 접착성질이 비슷해졌으므로, 코발트 염 첨가로 열열화로 인한 접착성질 저하는 약간 빨라진 셈이다.

코발트 염 첨가 고무에서 습윤열화 후 접착성질의 저하 폭이 크다. Table 6에 정리된 습윤열화 후 접착성질은 코발트 염 종류와 첨가량에 따라서, 또 열화기간에 따라서 차이가 크다. 코발트 염 첨가량이 0.16 phr보다 작은, 즉 소량 첨가된 고무에서는 습윤열화 후에도 접착성질이 코발트 염이 첨가되지 않은 고무와 비슷하거나 약간 좋다. 반면 Co-boro가 0.64 phr로 많이 첨가된 고무에서는 5일 습윤열화 후 뽑아낸 코드에 고무가 거의 붙어있지 않을 정도로 접착성질이 크게 저하되었다. 코발트 염이 과량 첨가된 고무에서 습윤열화 후 접착성질은 Co-naph나 Co-stea 첨가 고무에서도 크게 저하되며, Co-boro>Co-naph>Co-stea 순으로 저하 폭이 컸다. 습윤열화로 접착성질이 심하게 저하된 Co-boro 첨가 고무의 접착성질 변화 경향을 그림으로 나타내었다(Fig. 1). 습윤열화 전 접착성질은 코발트 염 첨가로 뚜렷이 향상되고, 소량 첨가된 고무에서는 습윤열화 후에도 코발트 염이 첨가되지 않은 고무와 비슷한 접착성질을 보인다. 그러나

Table 5. Unaged and thermal aged<sup>1)</sup> adhesion properties of cobalt salt-containing rubber compounds

Co salt	Content(phr)	Pullout force(N)				Rubber coverage(%)			
		0 <sup>2)</sup>	5	10	15	0	5	10	15
-	-	535	423	406	366	90	80	90	85
Co-boro	0.08	587	497	471	388	100	100	100	100
	0.16	638	464	451	360	95	100	100	100
	0.32	633	463	451	377	100	100	100	95
	0.64	640	410	380	368	100	60	50	70
Co-stea	0.08	641	466	453	363	100	100	100	95
	0.16	638	479	447	363	100	100	100	100
	0.32	644	460	446	406	100	100	100	100
Co-naph	0.08	634	477	449	392	100	100	100	95
	0.16	649	467	416	370	100	100	100	100
	0.32	626	457	431	361	100	100	100	100

<sup>1)</sup>The T-test adhesion samples were thermally aged at 95 °C. <sup>2)</sup>Aging period(days).

Table 6. Humid-aged<sup>1)</sup> adhesion properties of cobalt salt-containing rubber compounds

Co salt	Content(phr)	Pullout force(N)				Rubber coverage(%)			
		0 <sup>2)</sup>	5	10	15	0	5	10	15
-	-	535	540	514	480	90	95	95	90
Co-boro	0.08	587	527	527	496	100	95	95	95
	0.16	638	517	497	508	95	100	95	95
	0.32	633	315	393	329	100	50	30	15
	0.64	640	176	159	173	100	5	5	5
Co-stea	0.08	641	523	501	507	100	90	95	90
	0.16	638	538	499	489	100	90	90	90
	0.32	644	513	474	407	100	90	75	60
Co-naph	0.08	634	546	490	470	100	95	95	95
	0.16	649	521	501	486	100	95	90	95
	0.32	626	261	333	238	100	35	60	20

<sup>1)</sup>Humid-aging at 85 °C and 85 % of relative humidity. <sup>2)</sup>Aging period(days).

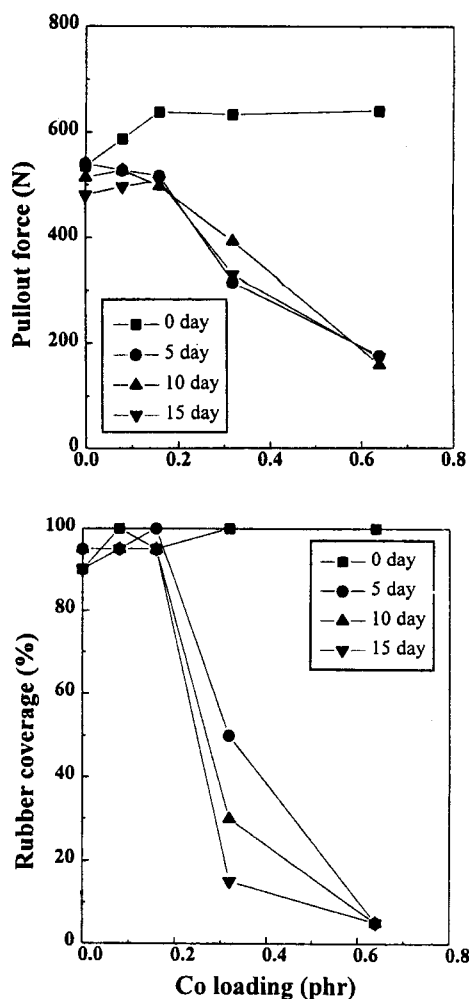


Fig. 1. Humid-aged adhesion properties of Co-boro-containing rubber compounds. Humid-aging condition; 85 °C and 85 % of relative humidity.

첨가량이 많아지면 뽑는 힘이나 고무부착도 모두 많이 낮아졌다. Fig. 2에는 15일 습윤열화 후 뽑아낸 코드의 전자현미경 사진을 보였다. 코발트 염이 첨가되지 않았거나 Co-boro가 소량 첨가된 고무와 접착되었던 코드 표면에는 고무가 붙어있으나, 0.64 phr로 과량 첨가된 고무에 접착되었던 코드 표면에는 고무가 거의 붙어있지 않았다. 코드 표면은 황동 색깔이어서, 접착층이 파열된 것으로 유추된다.

염수열화처리 후 접착성질도 코발트 염 종류와 첨가량에 따라 다르다(Table 7). Co-boro와 Co-naph가 첨가된 고무에서는 첨가량이 많아질수록 염수열화에 대한 내구성이 코발트 염이 첨가되지 않은 고무에 비해 향상되었다. 뽑는 힘과 고무부착도가 함께 향상된다는 점에서, 고무층보다는 주로 접착층이 파열된다고 보여진다. 코발트 염 첨가에 의한 염수열화에 대한 내구성 향상은, 코드에 붙어있는 고무가 치밀하게 가황되어 부식을 초래하는 염수의 침투를 억제하여 접착층이 안정해지는 효과 때문으로 판단된다. Co-stea 첨가 고무에서 염수열화 후 접착성질이 나빠지는데, 스테아린산이 피복된 황동층의 용출을 촉진시키기 때문으로[25] 설명된다.

### 3.4. 고무-황동증착막 접착시편에서 접착층 조사

뽑아내거나 뜯어내기 등 접착력 시험 후 코드 표면이나 타이어에서 채취한 코드에서 접착계면을 조사하여 접착층 구조를 유추할 수 있다[16-20]. 힘을 가하여 코드를 뽑아내므로 접착층이 손상될 수 있어 재현성이 낮을 수밖에 없다. 이에 비해 고무-황동증착막 접착시편을 알곤비임으로 파들어가면서 각 원소의 조성을 조사하면, 접착층을 파손시키지 않고 접착층의 구조와 조성을 조사할 수 있다. 성분별 함량곡선의 형태에서 구리 황화물이나 아연산화물의 생성여부를 판단할 수 있다.

Fig. 3에 코발트 염이 들어있지 않은 고무와 Co-boro 첨가량이 0.16 phr 및 0.64 phr 첨가된 고무의 황동증착막 접착시편에서 깊이별 성분분포를 보였다. 접착층의 주성분인 구리와 황의 함량곡선을 위에, 아연과 산소의 함량곡선을 아래에 그렸다. 코발트 염 첨가량에 따라 각 원소의 함량곡선 모양이 다르다. 코발트 염이 첨가되지 않은 고무에서는 구리와 황 함량곡선이 겹치지 않아서, 계면에 황이 많지만 일부 황은 구리황화물이 아닌 상태로 유추된다. Co-boro가 0.16 phr

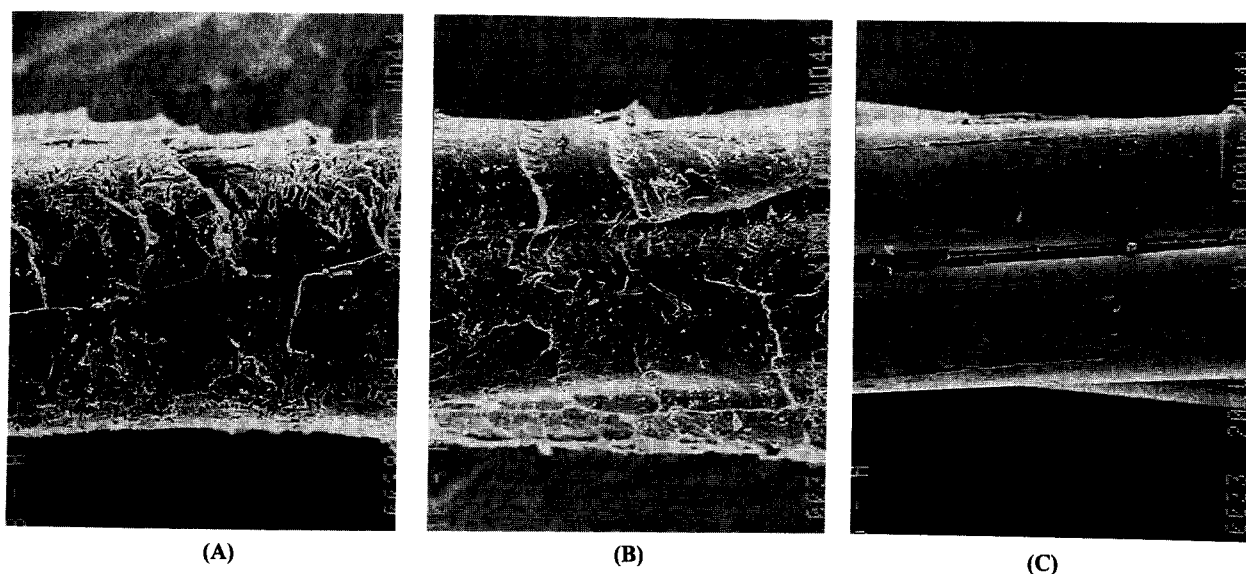


Fig. 2. SEM photos of pulled out steel cords from humid-aged adhesion samples with respect to the loading of Co-boro(as Co metal). (A) 0 phr, (B) 0.16 phr and (C) 0.64 phr.

Table 7. Salt-aged<sup>1)</sup> adhesion properties of cobalt salt-containing rubber compounds

Co salt	Content(phr)	Pullout force(N)				Rubber coverage(%)			
		0 <sup>2)</sup>	5	10	15	0	5	10	15
-	-	535	273	394	270	90	35	65	25
Co-boro	0.08	587	367	288	224	100	60	30	25
	0.16	638	310	294	209	95	35	40	15
	0.32	633	554	226	280	100	80	25	25
	0.64	640	538	369	454	100	80	40	65
Co-stea	0.08	641	412	390	139	100	65	65	25
	0.16	638	193	213	178	100	5	15	25
	0.32	644	330	213	49	100	40	15	0
Co-naph	0.08	634	460	461	382	100	75	70	60
	0.16	649	499	420	370	100	75	65	40
	0.32	626	509	433	391	100	80	65	60

<sup>1)</sup>Salt-aged in 15 % NaCl solution at room temperature. <sup>2)</sup>Aging period(days).

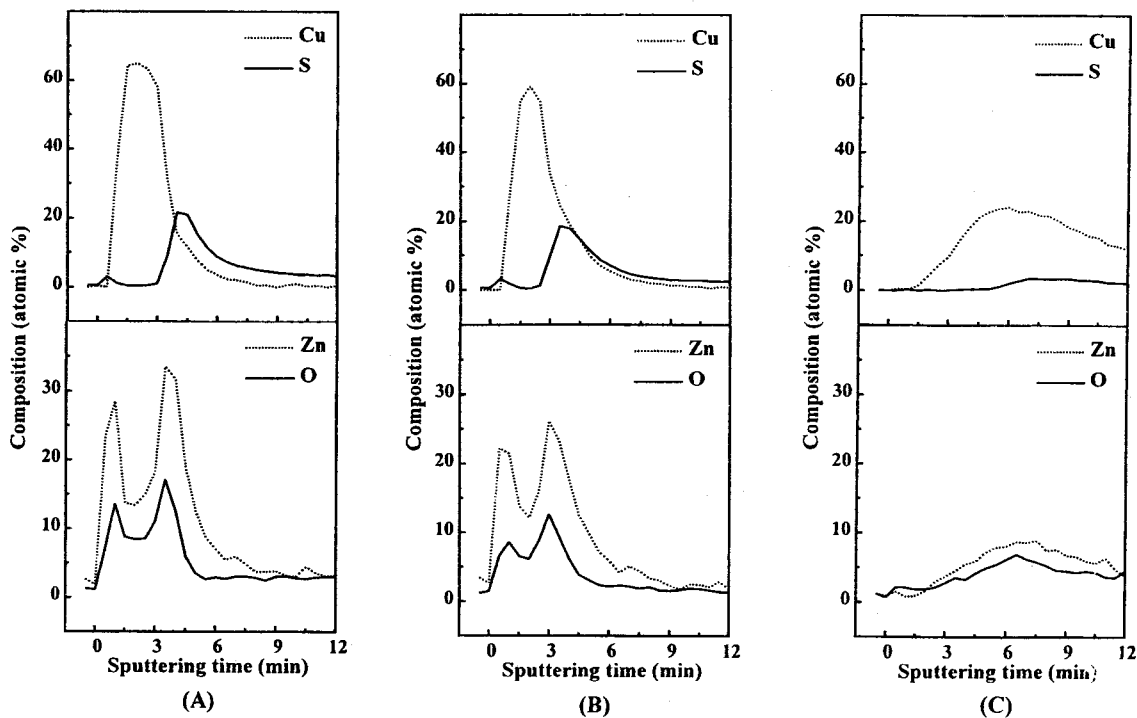


Fig. 3. Depth profiles of Cu, S, Zn and O from unaged rubber/brass-film adhesion samples varied with loading of Co-boro(as Co metal). (A) 0 phr, (B) 0.16 phr and (C) 0.64 phr.

로 소량 첨가된 고무에서는 구리 함량곡선의 안쪽에 황 함량곡선이 완전히 포함되어 있어, 황 대부분이 구리황화물 상태로 존재한다고 보여진다. Co-boro가 0.64 phr로 아주 많이 첨가된 고무에서는 구리와 황 함량곡선이 매우 넓게 퍼져 있다. 세로축을 같게 맞추기 위하여 가로축을 12분까지만 그렸으나, 24분까지 파들어가도 구리가 검출될 정도로, 코발트 염이 많이 첨가된 고무에서는 접착층이 고무 깊숙히까지 퍼져 있다.

아연과 산소의 함량곡선도 코발트 염 첨가량에 따라 다르다. 아연과 산소의 함량곡선의 형태는 서로 비슷하나 아연 함량이 높은 점으로 미루어, 아연과 아연산화물이 섞여있다고 볼 수 있다. 표면 근처의 아연과 산소는 표면산화에 의한 아연산화물을 나타내며, 내부에서는 접착가황반응 중 생성된 아연산화물과 미반응 아연을 나타낸다. 코발트 염이 0.16 phr로 소량 첨가된 고무에서 아연과 산소 함량곡선은 형태는 코발트 염이 첨가되지 않은 고무와 비슷하다. 그러나

코발트 염이 0.64 phr로 많이 첨가된 고무에서는 구리와 황의 함량곡선과 마찬가지로 아연과 산소 함량곡선도 넓게 퍼져 있다.

코발트 염이 첨가된 고무에서는 황의 함량곡선이 구리의 함량곡선 안에 있어, 코발트 염에 의해 구리황화물 생성이 촉진된다는 보고[26]를 확인해준다. 반면 첨가량이 많아지면 구리황화물이 과도하게 생성되어 접착계면에 층으로 존재하기보다 고무층에 넓게 퍼져 있다. 코발트 염이 많이 첨가된 고무에서는 아연산화물 역시 접착층을 이루기보다 고무층에 넓게 퍼져 있었고, 함량비가 1:1이어서 금속상태 아연의 존재 가능성은 낮았다.

습윤열화 후 코발트 염 첨가량이 다른 고무의 황동증착막과 접착계면에서 각 원소의 성분 분포를 Fig. 4에 보였다. 코발트 염이 첨가되지 않은 고무에서는 표면에도 구리황화물이 생성되었고, 24분 파들어가도 구리와 황이 검출될 정도로 고무층에 구리황화물이 넓게 퍼져 있다. 아연 산화물도 Fig. 3의 열화전 성분 분포와는 달리 상당

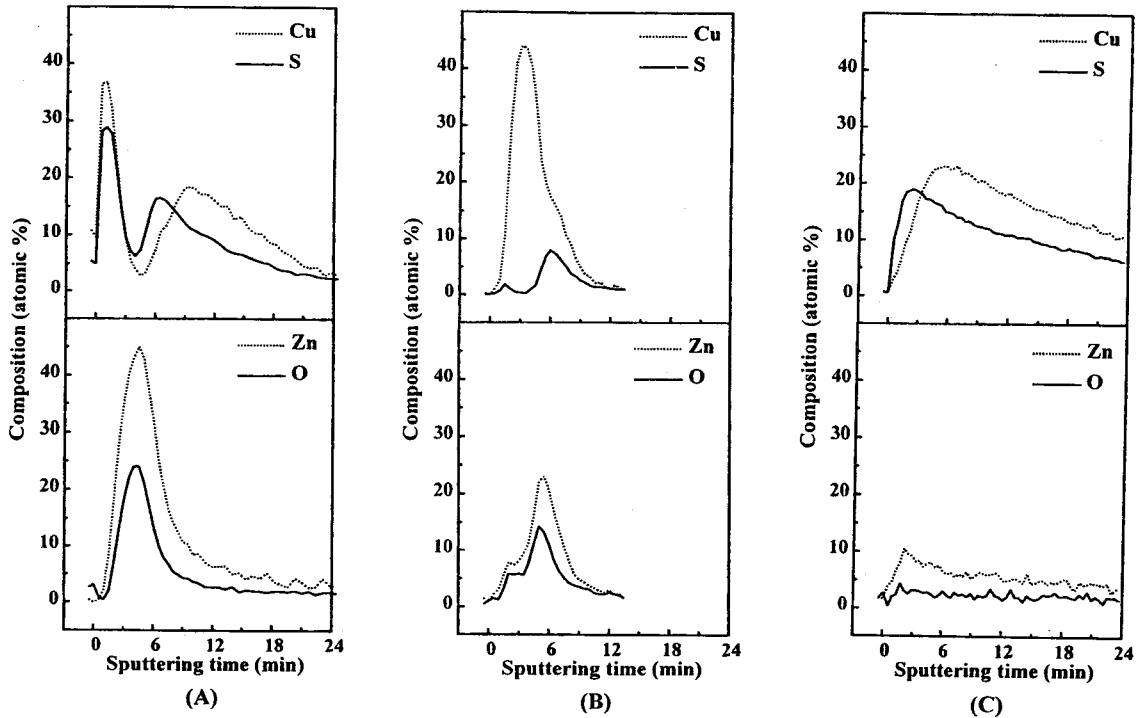


Fig. 4. Depth profiles of Cu, S, Zn and O from humid-aged rubber/brass-film adhesion sample varied with Co-boro loading(as Co metal). (A) 0 phr, (B) 0.16 phr, and (C) 0.64 phr. Aging at 85 °C and 85 % of relative humidity for 15 days.

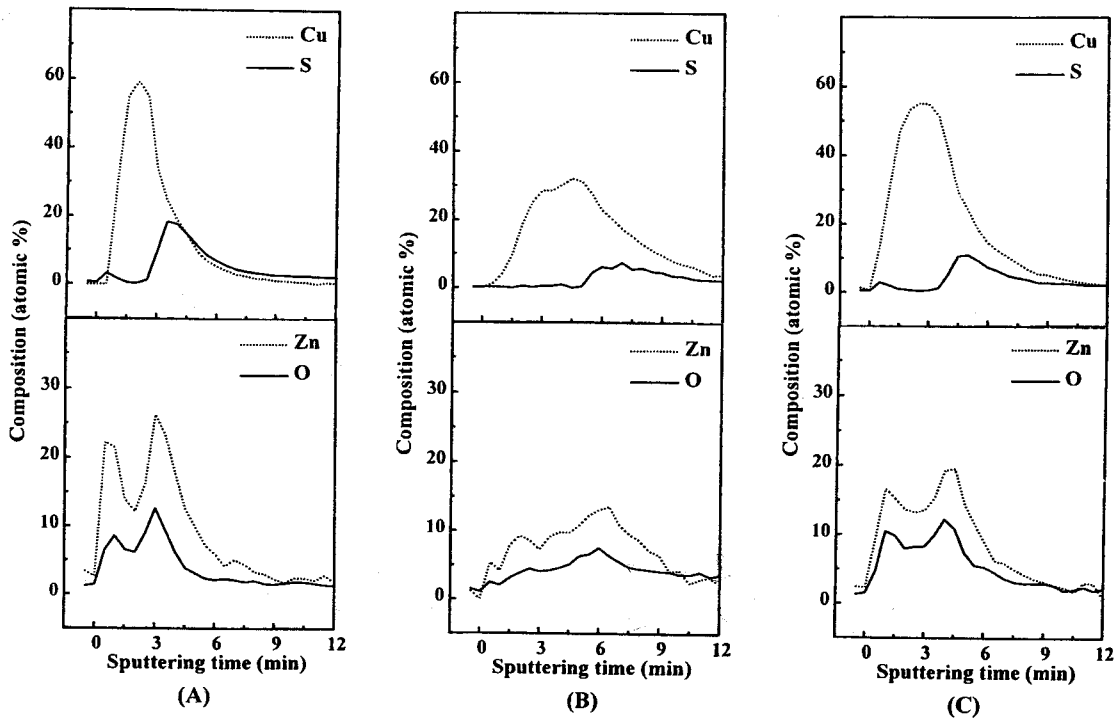


Fig. 5. Depth profiles of Cu, S, Zn, and O from unaged rubber/brass-film adhesion samples varied with anion species of Co salt. Loading amount of cobalt salt is fixed 0.16 phr as Co metal.

(A) Co-boro, (B) Co-stea, and (C) Co-naph.

히 넓게 퍼져 있다. 구리와 황의 함량곡선에서 중간 부분이 서로 일치되지 않는 점으로 미루어 약간의 황화아연 생성도 가능하다고 보여진다. 이에 비해 코발트 염이 0.16 phr 첨가된 고무에서는 구리와 황의 함량곡선이 열화전 상태와 비슷하다. 아연과 산소의 조성비가

비슷해진 점을 제외하면, 아연과 산소의 함량곡선 모양도 열화전과 거의 비슷하다. 코발트 염이 0.64 phr로 많이 첨가된 고무의 접착면에서는 열화전과 마찬가지로 구리, 황, 아연의 함량곡선이 넓게 퍼져 있으며, 상대적으로 산소 함량은 작게 검출된다.



코발트 염이 첨가되지 않은 고무에서는 습윤열화로 접착계면에서 황의 함량이 크게 많아지고 접착층 모양이 흐트러졌다. 반면 코발트 염이 0.16 phr로 소량 첨가된 고무에서는 습윤열화 후에도 접착층의 구조가 그대로 유지되고 있었다. 코발트 염이 많이 첨가된 고무에서는 습윤열화 전과 마찬가지로 구리황화물이나 아연산화물이 고무층에 넓게 퍼져 있었다. 코발트 염이 황을 활성화시켜 접착층의 주요 성분인 구리황화물 생성을 촉진한다고 알려져 있으나[26], 소량 첨가된 고무에서는 접착층의 구조가 습윤열화 후에도 유지되고 있었다. 습윤열화 중 수분에 의해 탈아연화가 촉진되어 구리황화물 생성 역시 촉진되므로, 코발트 염이 첨가되지 않은 고무에서는 접착시편 표면에도 구리황화물이 생성되었다. 그러나 코발트 염이 소량 첨가된 고무에서 습윤열화 후에도 접착층이 유지되는데, 이는 접착계면에 수분 침투가 억제될 정도로 코발트 염 첨가로 고무가 치밀하게 가황된 효과로 생각된다. 수분 침투가 억제되므로 탈아연화에 의한 구리 활성화가 지연되어 접착층이 유지되었다고 유추된다.

Fig. 5에는 보로아실레이트, 스테아레이트 및 나프테네이트로 음이온이 다른 코발트 염이 0.16 phr로 소량 첨가된 고무의 열화전 접착계면에서 구리, 황, 아연, 산소의 함량곡선을 보였다. Co-boro나 Co-naph가 첨가된 고무에서는 안정한 접착계면에서 관찰되는 전형적인 함량곡선이 얻어져, 접착층이 안정하게 형성되었음을 보여준다. 반면 Co-stea가 첨가된 고무에서는 접착층이 제대로 형성되지 않았으며, 아연과 산소 함량곡선이 상당히 넓게 퍼져 있다. 첨가된 Co-stea에서 해리된 스테아린산이 아연과 반응하여 스테아린산 아연을 만들어서[24] 아연의 산화를 촉진시킨 결과로 보여진다.

### 3-5. 코발트 염의 접착증진 효과

코발트 염 첨가로 인한 접착성질의 변화를 코발트 염 종류와 첨가량 및 열화방법에 따라 아래와 같이 정리할 수 있다.

(1) 코발트 염 종류에 관계없이 코발트 염이 첨가되면 열화전 접착성질은 향상된다. 그러나 코발트 염 첨가량이 0.16 phr보다 많아져도 접착성질은 더 향상되지 않는다.

(2) 15일 열화 후 코발트 염이 첨가된 고무의 접착성질은 코발트 염이 첨가되지 않은 고무와 비슷하여, 코발트 염 첨가가 접착성질의 열화를 크게 촉진시키지는 않는다.

(3) 코발트 염이 0.16 phr보다 적게 첨가된 고무의 접착성질은 15일 습윤열화 후에도 코발트 염이 첨가되지 않은 고무에 비해 우수하다. 그러나 코발트 염 첨가량이 많아지면 습윤열화 후 접착성질은 크게 저하되었다. 첨가량이 많은 고무에서는 Co-naph나 Co-stea 첨가 고무가 Co-boro 첨가 고무에 비해 습윤열화에 대한 내구성이 높았다.

(4) Co-stea 첨가 고무의 접착성질은 염수열화로 크게 저하되나, Co-boro나 Co-naph이 첨가된 고무에서는 염수열화에 대한 내구성이 향상되었다.

고무-황동증착막에서 조사한 코발트 염 첨가에 따른 접착층 변화는 아래처럼 정리할 수 있다.

(1) 코발트 염이 첨가되면 접착계면에서 구리황화물 생성이 촉진된다. 코발트 염(Co-boro)이 0.16 phr보다 적게 첨가되면 구리황화물은 접착계면에 층 형태로 존재한다. 그러나 코발트 염이 많이 첨가되면 구리황화물이 과도하게 성장하여, 구리황화물이나 아연산화물 등이 고무층내로 퍼지게 되어 접착층이 약화된다.

(2) 코발트 염(Co-boro)이 소량 첨가되면 습윤열화로 인한 구리황화물의 과도한 성장이 도리어 억제된다.

(3) 코발트 염의 첨가 효과는 음이온에 따라서 다르다. Co-boro나

Co-naph가 소량 첨가된 고무의 접착계면은 비슷하지만, Co-stea 첨가 고무에서는 구리황화물은 적게 생성된 반면, 아연산화물은 고무층내로 넓게 퍼져 있었다.

뽑는 힘이나 고무부착정도처럼 뽑아내기 시험에서 측정된 접착성질과 고무-황동증착막에서 조사된 접착층 구조를 정량적으로 상관지을 수는 없으나, 접착성질을 설명하는 근거로서는 유용하다. 코발트 염의 첨가로 구리황화물 생성이 촉진된다는 점이나, 코발트 염 첨가량이 많으면 구리황화물이 과도하게 성장한다는 점 등은 접착성질과 잘 연관지을 수 있는 결과이다. 접착성질에는 접착층의 구조와 상태 및 고무 물성이 복합적으로 기여하므로, 구리황화물이 많이 생성되었다고 반드시 접착성질이 나쁘다고 이야기할 수는 없다. 그러나 열화전에도 이미 접착층이 고무층에 퍼져 뚜렷하게 관찰되지 않는다면, 습윤열화 후 뽑는 힘이나 고무부착도가 크게 저하될 가능성은 높다. Co-stea가 첨가된 고무에서 구리황화물에 비해 아연산화물 생성이 계면에 많이 생성되는 결과도, 음이온에 따라 접착성질이 다르게 나타나는 점을 설명하는데 유용하다. 스테아린산 아연이 생성되어 가황반응이 많이 진행되므로 습윤열화에 대한 내구성은 좋아지지만 탈아연화로 인해 염수열화에 대한 내구성은 나쁘다는 점 등 접착성질 결과를 잘 설명할 수 있다.

접착증진제로서 코발트 염의 기능은 첨가량에 따라 다르게 나타난다. 코발트 염을 소량 첨가하였을 때 고무와 황동피복코드의 접착성질이 향상되는 결과는, 코발트 염이 구리황화물의 생성을 촉진하면서 동시에 계면에 붙어있는 고무의 가교도를 높여 고무 물성을 강화시키는 상승적인 효과에 기인한다. 따라서 코발트 염 첨가로 가황 직후 접착성질이 향상되는 현상은 안정한 접착층을 이룰만큼 구리황화물이 생성되고 동시에 계면 고무의 가교도도 높아져 모듈러스가 향상되는 효과에 기인한다. 코발트 염이 첨가된 고무에서 염수열화에 대한 안정성이 크게 향상되는 효과도, 코발트 염이 계면 고무의 가황도를 높여 염수의 침투를 억제하기 때문으로 설명될 수 있다. 그러나 Co-stea는 산성이 강하여 아연 용출을 촉진시키므로 염수열화에 대한 내구성이 약하다.

코발트 염 첨가량이 지나치게 많아지면 구리황화물이 과도하게 생성되고 고무의 파괴 특성이 크게 나빠져서 열화처리 후 접착성질이 크게 낮아진다. 열화 영향은 접착계면보다 고무층에 커서, 코발트 염의 첨가가 열화 속도에 미치는 영향은 상대적으로 작다. 반면 코발트 염이 많이 첨가된 고무에서는 과도하게 성장한 구리황화물 등이 습윤열화로 심하게 변형되므로, 코발트 염이 많이 첨가된 고무에서 접착성질이 크게 낮아진다.

코발트 염의 음이온이 달라지면 접착증진 효과가 달라지기도 한다. 소량 첨가하였을 때는 음이온의 차이보다는 코발트 염에 의한 증진 효과가 두드러지지만, 첨가량이 많아지면 음이온의 차이가 나타난다. Co-stea는 스테아린산아연을 형성하여 가황반응을 촉진시키므로 고무의 가황정도가 높아진다. 이로 인해 수분의 침투가 억제되어 습윤열화에 의한 내구성이 높다. 반면 음이온인 스테아린산이 황동의 탈아연화를 촉진시켜서 접착층 파손이 심하므로, Co-stea가 과량 첨가되면 염수열화에 대한 내구성이 아주 나쁘다. 보로아실레이트(Co-boro)나 나프테네이트(Co-naph)의 접착증진 효과는 전체적으로 비슷하다. 첨가량이 0.16 phr로 많지 않은 고무에서는 고무의 파괴 특성이 상대적으로 좋은 보로아실레이트 첨가 고무에서 가황 직후뿐 아니라 열, 습윤, 염수열화 후에도 접착성질이 좋았다.

## 4. 결 론

고무에 코발트 염을 첨가하면 고무와 황동피복코드의 접착성질이

달라진다. 코발트 금속 기준으로 0.16 phr 첨가된 고무에서는 코발트 염의 종류에 관계없이 가황직후 접착성질이 향상되었다. 반면 첨가량이 많아지면 열화처리로 인한 접착성질 저하 역시 빨라진다. 열화처리 후 접착성질은 음이온에 따라 열화방법에 따라 다르게 나타났다. 코발트 스테아레이트 첨가 고무에서는 습윤열화에 대한 접착 내구성이 높았으나, 염수열화에 대해서는 매우 취약하였다. 반면 고무의 파괴성질이 상대적으로 좋은 코발트 보로아실레이트 첨가 고무에서는 첨가량이 0.16 phr로 많지 않으면, 가황직후뿐 아니라 열, 습윤, 염수열화 후에도 접착성질이 좋았다. 고무/황동증착막 접착시편을 이용한 접착층의 구조와 상태 조사 결과는, 코발트 염의 첨가로 인한 접착성질 차이를 설명하는데 유용하였다. 코발트 염 첨가로 인한 구리황화물 생성 촉진이나, 과량 첨가로 인한 구리황화물의 과도한 성장도 직접 관찰할 수 있었다. 코발트 스테아레이트가 첨가된 고무에서 아연산화물 생성이 촉진되는 현상도, 열화방법에 따른 코발트 염 첨가 효과의 차이를 설명하는데 활용할 수 있었다. 이러한 결과로부터 코발트 염이 첨가되면, 접착계면에서 구리황화물 생성이 촉진되고 동시에 계면 고무의 가교도가 높아지는 상승적 효과에 의해 고무와 황동피복코드의 접착성질이 증진된다고 정리할 수 있었다.

## 참 사

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

## 참고문헌

1. van Ooij, W. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605(1979).
2. van Ooij, W. J., Weening, W. E. and Murray P. F.: *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 227(1981).
3. van Ooij, W. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 52(1978).
4. Haemer, G. and Mollet, J.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 371(1978).
5. van Ooij, W. J. and Biemond, M. E. F.: *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 686(1984).
6. Barker, L. R.: *NR Technol.*, **12**, 77(1981).
7. Seo, G., Kim, M. H., Jeon, G. S., Oh, S. C. and Noh, I. K.: *HWA-HAK KONGHAK*, **28**, 77(1989).
8. Chandra, A. K., Biswas, A., Mukhopadhyay, R., Gupta, B. R. and Bhowmick, A. K.: *Plast. Rubb. Comp. Process. Appln.*, **22**, 249(1994).
9. Chandra, A. K., Biswas, A., Mukhopadhyay, R. and Bhowmick, A. K.: *J. Adhesion*, **44**, 177(1994).
10. Dietrick, M. I., Emmert, D. E. and Lederer, D. A.: *Adhesive Age*, Sep., 27(1977).
11. Hamed, G. R. and Huang, J.: *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 285(1991).
12. Tate, P. E. R.: *Rubber World*, April, 37(1985).
13. Peterson, A. and Dietrick, M. I.: *Rubber World*, August, 24(1984).
14. Dietrick, M. I., Emmert, D. E. and Lederer, D. A.: *J. Elast. Plast.*, **9**, 77(1977).
15. Barnhart, R. R. and McKinsty, P. H.: *J. Elastomers Plast.*, **10**, 216(1978).
16. van Ooij, W. J.: *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **30**, 739(1977) and **30**, 833(1977).
17. van Ooij, W. J. and Kleinhesselink, A.: *Appl. Surf. Sci.*, **4**, 324(1980).
18. Kurbatov, G. G., Beshenkov, V. G. and Zaporozhenko, V. I.: *Surf. Interface Anal.*, **17**, 779(1991).
19. Kurbatov, G. G., Zaporozhenko, V. I., Gorayev, V. M., Beshenkov, V. G., Gofman, A. M., Kukharensko, Y. A. and Goryaev, V. M.: *Mittwoch Sektion B, Summaries of International Rubber Conference '91, Essen*, 24-27 June, p.161(1990).
20. Hammer, G. E., Shemanski, R. M. and Hunt, J. D.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 2388(1994).
21. Coppens, W., Chambaere, Lievens, H., presented at the Rubber-con'87 Meeting of the Plastics and Rubber Institute, 45A, Harrogate, UK(June 1987).
22. Seo, G.: *J. Adhesion Sci. Technol.*, **11**, 1433(1997).
23. Jeon, G. S., Sohn, B. Y., Jeon, D. J., Cho, P. L. and Seo, G.: *HWA-HAK KONGHAK*, **34**, 519(1996).
24. Mark, J. E., Erman, B. and Eirich, F. R.: "Science and Technology of Rubber", Academic Press, New York, 1994.
25. Cochet, Ph., Butcher, D. and Bomal, Y.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **48**, 353(1995).
26. van Ooij, W. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 421(1984).