

## 접착 증진제가 첨가된 배합고무와 구리박막코드의 접착성질

조평래\* · 전경수\*\* · 류승균\*\*\* · 서 곤†

전남대학교 공업화학과, \*고분자공학과

\*\*담양대학 화학공업과

\*\*\*마이크로-테크

(1999년 4월 12일 접수, 1999년 6월 10일 채택)

## Adhesion between Copper Film-Plated Steel Cord and Rubber Compound Containing Adhesion Promoter

Pyong Lae Cho\*, Gyung Soo Jeon\*\*, Seung Kyun Ryu\*\*\* and Gon Seo†

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

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

\*\*\*Micro-Tech, 432-8 Nonhyun-Dong, Namdong-Ku, Incheon 405-300, Korea

(Received 12 April 1999; accepted 10 June 1999)

### 요 약

코발트 염과 수지류 접착증진제 첨가량이 다른 배합고무와 구리 도금두께가 다른 세 종류 구리박막코드를 제조하여 이들의 접착성질을 조사하였다. 황동피복코드와 마찬가지로 배합고무에 코발트 염과 수지류 접착증진제를 첨가하면 구리박막코드와 배합고무의 접착성질이 크게 향상되었다. 코발트 염과 접착증진제가 첨가된 배합고무와 구리 도금두께가 32 nm로 얇은 구리박막코드의 접착성질이 초기와 노화 후 모두 황동피복코드와 비슷하거나 더 좋아서, 구리박막은 황동 대신 배합고무와 접착을 위한 스틸코드의 피복물질로 사용될 수 있었다.

**Abstract** – The adhesion properties between three copper film-plated steel cords (abbreviated hereafter as copper-plated cord) with different thicknesses of copper film and the rubber compounds containing different loadings of cobalt salt and resinous bonding promoter were investigated. The adhesion property of the copper-plated cord with rubber compound was considerably improved by addition of cobalt salt and resinous bonding promoter to rubber as well as that of brass-plated cord. The adhesion property between the copper-plated cord with thin copper film of 32 nm and the rubber compound containing cobalt salt and resinous bonding promoter was similar to or higher than that of the brass-plated cord both before and after aging treatments, enabling the replacement of brass with thin copper film as a plating material for steel cord for adhesion with rubber compound.

Key words: Adhesion, Copper-plated Cord, Rubber Compound, Cobalt Salt, Resinous Bonding Promoter

### 1. 서 론

트럭/버스 타이어의 벨트와 카카스에 황동이 피복된 스틸코드를 삽입하여 구조 유지 기능을 향상시킨다. 스틸코드는 고무와 접착되지 않으므로 고무와 접착을 위하여 표면에 황동이 피복되어 있다. 물성이 현저히 다른 코드와 고무가 잘 접착되어서 타이어에 가해진 응력이 적절하게 분산 소진시켜야 타이어를 장기간 안전하게 사용할 수 있기 때문에, 접착상태는 타이어의 안정성과 수명을 결정하는 데 매우 중요하다.

황동의 구리와 고무의 황이 가황반응중 서로 반응하여 계면에 구리

황화물 층이 형성하므로 고무와 코드가 접착된다[1-2]. 구리황화물 외에도 아연 황화물이 계면에 형성되며, 고무에 들어 있는 물과 산소가 황동과 반응하여 산화물과 수산화물이 생성되기도 한다. 접착층의 구성 성분과 형태에 따라 접착성질이 달라지므로 접착층이 적절하게 형성되도록 황동의 조성이나 피복량 등 여러 인자를 조절한다. 황동과 고무사이에 형성된 접착층은 주행과정 중 발생하는 열에 의해서 또 수분이나 공기의 접촉으로 변형되므로 접착이 노화된다. 따라서 접착층이 안정하게 유지되어 보강 재료로서 코드의 기능이 유지되도록 피복물질의 조성이나 피복량 뿐 아니라, 가황조건과 배합고무의 조성을 최적화하여 타이어에서 배합고무와 스틸코드의 접착 안정성 향상을 모색하고 있다[3-5].

황동이 피복된 코드와 고무의 접착성질은 구리황화물의 추가 성장

†E-mail: gseo@chonnam.chonnam.ac.kr

등으로 필연적으로 노화될 수밖에 없으므로, 접착 안정성의 향상을 위해서는 피복물질의 교체가 검토되고 있다. 조 등[6]은 구리황화물이 빠르게 생성되나 이 층의 과도한 성장이 억제될 수 있도록 구리를 아주 얇게 도금한 구리박막코드를 제조하였다. 철선에 아연을 도금하여 신선하므로 표면의 요철을 최소화한 후, 아연과 구리를 치환하는 방법으로 구리를 30-90 nm 범위로 얇게 도금하였다. 피복물질의 영향이 뚜렷하게 나타나도록 접착증진제를 첨가하지 않은 단순 배합고무로 조사한 구리박막코드의 접착성질은 다음처럼 요약할 수 있다.

(1) 구리의 도금 두께가 32 nm로 얇은 코드에서 접착성질이 좋았고, (2) 초기 접착세기는 황동피복코드보다 못하지만, 습윤노화와 염수노화 후 접착성질은 구리박막코드가 더 우수하였다. 구리박막코드에서는 구리황화물 층의 과도한 성장과 황동층의 탈아연화(dezincification)가 억제되어 접착 안정성이 매우 우수하다고 보고하였다[6].

구리박막코드를 상용화하려면 노화 후 접착성질 뿐 아니라 초기 접착성질도 우수하여야 한다. 초기 접착성질을 향상시키려면 흔히 코발트 염 등 접착증진제를 첨가한다. 구리박막코드에서는 구리황화물이 빠르게 성장하므로, 계면 고무가 상대적으로 충분히 가황되지 못할 수 있으므로, 코발트 염을 첨가하여 계면에 부착된 고무의 가황 정도를 높여주면 초기 접착성질이 좋아질 수 있다. 이와 함께 구리박막코드의 구리 도금량은 황동피복코드에 비해 적어 접착층이 얇을 수밖에 없으므로, 수지류 접착증진제를 첨가하여 계면에 붙어 있는 고무의 모듈러스를 높이고 접착층의 변형을 억제하여 접착성질을 향상시킬 수 있다.

이 연구에서는 코발트 염과 수지류 접착증진제를 첨가하여 배합고무와 구리박막코드의 접착성질을 향상시켰다. 구리의 도금두께가 다른 구리박막코드에서 접착성질의 차이 및 노화과정에서 접착성질 변화를 조사하여 구리박막을 스틸코드의 피복물질로 대체 사용할 수 있는지 여부를 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 구리박막코드의 제조

효성 T&C의 황동피복코드 제조공정을 부분적으로 조정하여 구리박막코드를 제조하였다. 1.0 mm로 신선된 철선(high tensile, C content: 0.82%)에 아연 도금두께가 0.1-0.15  $\mu\text{m}$ 가 되도록, 20 g/L 농도의 황산아연 용액에서 2 V 전압을 가하여 40초간 아연을 전기도금하였다. 이를 0.25 mm가 되도록 신선하고, 5% NaOH 용액으로 탈지한 후 수세하였다. 아연이 도금된 소선을 20 °C에서 17-20 g/L 농도의 황산구리 용액과 접촉시켜 구리를 치환도금하였다[7]. 85 °C에서 수세한 후, 90 °C 열풍으로 건조하고 두 가닥 소선을 두 번 꼬은 후 이를 두 개 모아 다시 꼬아 2+2×0.25 구조의 구리박막코드를 제조하였다. 구리 도금두께는 도금 시간으로 조절하였다. 아연과 구리 도금량은 XRF 분광기(Rigaku 3070)로 측정하였으며[8], 도금층을 용해시켜 제거한 후 질량 감소로부터 도금량 측정 결과를 검증하였다.

구리가 완벽한 도금막을 이루었다고 가정하고 구한 구리의 평균 도금 두께는 32, 45, 90 nm이었으므로, 도금 두께를 팔호 안에 넣어 “Cu (32)코드” 형태로 구리박막코드를 표기하였다. 그러나 구리박막코드의 도금 상태는 도금량에 따라 차이가 컸다[7]. 도금량이 많은 Cu(90) 코드에서는 막 형태의 구리박막이 관찰되었지만, 도금량이 작은 구리박막코드에서는 박막이 균일하지 않았다.

비교를 위해 효성 T&C에서 제조한 황동 피복된 2+2×0.25 구조의 황동피복코드(Brass 코드로 표기)도 사용하였다. 황동 피복량은 4.2 g/kg이고, Cu/Zn 조성비는 64/36이다.

### 2-2. 고무 배합

Table 1. Compositions of rubber compounds prepared

Ingredient	Loading (phr)	Manufacturer
<i>Masterbatch</i>		
Natural rubber(SMR-CV60)	100	Lee Rubber Co., Malaysia
Carbon black(N351)	30	Lucky Co., Korea
Aromatic processing oil(A#2)	5	Michang Co., Korea
Zinc oxide	10	Hanil Co., Korea
Antiozidant(Kuma-13)	1	Monsanto Co., U.S.A.
Cobalt salt(Manobond 680C)	variable	Rhone Poulenc Co., France
RF resin(B18S) <sup>1)</sup>	variable	Indspec Co., U.S.A.
<i>Secondary addition</i>		
Stearic acid	1.5	Pyungwha Co., Korea
Sulfur(80% oil Crystex)	5	Akzo Co., The Netherlands
Accelerator(MOR) <sup>2)</sup>	0.7	Monsanto Co., U.S.A.
Cyrez-964 <sup>3)</sup>	variable	Cytec Co., U.S.A.

<sup>1)</sup> Resorcinol formaldehyde resin.

<sup>2)</sup> N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide.

<sup>3)</sup> Hexamethoxymethylmelamine(HMMM) 65%+ SiO<sub>2</sub> 35%.

Table 1에 정리되어 있는 대로 코발트 염과 수지류 접착증진제 함량이 다른 배합고무를 준비하였다. 기본 배합에 코발트 염 첨가량만 조절한 배합고무 네 종류와 코발트 염 2.0 phr과 수지류 접착증진제가 3.7 phr 같이 첨가된 배합고무 등 모두 다섯 종류를 배합하였다. 코발트 염만 첨가한 고무는 팔호 안에 코발트 염 첨가량을 적어 Co (0.0), Co(0.5), Co(2.0), Co(4.0) 고무로 표기하였다. 코발트 염과 수지류 접착증진제가 같이 첨가된 배합고무는 접착증진제(bonding promoter)의 약자 BP를 붙여 Co(2.0)-BP 고무로 표기하였다.

배합고무는 ASTM D-3184-91 방법으로 배합하였다. 천연고무, 카본블랙, 공정유, 산화아연, 산화방지제, 코발트 염, 접착증진제인 RF(resorcinol formaldehyde) resin을 internal mixer(Banbury mixer model 82, Farrel Co., U.S.A.)로 1차 배합하였다. 150 °C에서 로타를 40 rpm으로 회전시키며 5분 동안 섞었다. 1차 배합한 고무를 실온으로 냉각시켜 스테아린산, 황, 가황촉진제, 접착증진제인 Cyrez 964[hexamethoxymethylmelamine(HMMM) 65%+SiO<sub>2</sub> 35%]를 첨가하여 internal mixer에서 90 °C를 유지하며 30 rpm 속도로 5분간 2차 배합하였다. 배합 후 two-roll mill(Farrel Co., model MKIII, U.S.A.)로 배합고무를 판형으로 가공하였다.

### 2-3. 배합고무의 가황성질 및 물성조사

160 °C에서 Monsanto Rheometer 100으로 가황곡선을 그려  $t_{90}$  시간과 최대 토크를 측정하였다. Mooney 점도는 Monsanto MV-2000 점도계로 ASTM D-1646-91 방법으로 측정하였다.

고무시편의 두께를 고려하여  $t_{90}$  시간에 1.1을 곱한 시간 동안 판형 배합고무를 가황기에 넣어 160 °C와 13 MPa에서 가황시켰다. Shore A Durometer로 ASTM D-2240-91 방법으로 가황된 고무의 경도를 측정하였다. 모듈러스(modulus), 인장강도(tensile strength; T.S.로 약함) 및 연신율(elongation at break; E.B.로 약함)은 ASTM D-412-91 방법에 따라 tensile tester(Instron model 6021, U.S.A.)로 crosshead speed가 500 mm/min인 조건에서 측정하였다.

### 2-4. 접착시편의 제조 및 평가

접착성질은 ASTM D-2229-91의 T-test 방법으로 조사하였다[9]. 2+2×0.25 구조의 구리박막코드와 황동피복코드를 판형 배합고무사이에 넣고, 고무시편의 열 전달 지연이 보상되도록  $t_{90}$  시간에 각각 7분을 더한 시간 동안 160 °C에서 가황하여 접착시편을 제조하였다. 고무물

성 측정시편과 접착시편은 항은 항습기(Weiss Technik, model 305B)에서 85 °C와 85%의 상대습도 조건으로 5, 10, 15일 동안 습윤노화시켰다. 열노화는 95 °C 건조기에서 5, 10, 15일 공기 분위기에서 시편을 처리하였다. 염수노화는 25 °C의 20% NaCl 용액에 접착시편을 담구어 5일 동안 처리하였다. T-test 접착시편의 가황 후와 노화처리 후 접착성질은 인장시험기(Instron model 6021, U.S.A)로 측정하였다. 100 mm/min의 crosshead speed로 코드를 뽑으면서 뽑는 힘(pullout force)을 측정하고, 뽑아낸 코드의 표면을 육안으로 관찰하여 고무 덮힘률(rubber coverage)을 결정하였다[10]. 표면 전체에 고무가 묻어있으면 고무 덮힘률은 100%, 고무가 전혀 묻어있지 않으면 0%로 하여, 5% 단위로 고무 덮힘률을 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 배합고무의 가황 및 물리적 성질

코발트 염과 수지류 접착증진제의 첨가량이 다른 배합고무의 가황성질을 조사하였다. 배합고무의 가황곡선에서 결정된 가황성질과 Mooney viscometer로 측정된 점탄성 성질을 Table 2에 정리하였다. 가황 진행 정도가 2% 및 90%가 되는데 필요한  $t_2$ 와  $t_{90}$  시간은 코발트 염 첨가량에 따라 달라진다.  $t_2$  시간은 약간 길어지나,  $t_{90}$  시간은 상당히 짧아진다. 최저 토크는 거의 그대로이나, 최대 토크는 상당히 낮아졌다. 또 스코치(scorch) 시간을 나타내는  $t_5$  시간은 길어지나 점도는 약간 저하되었다. 코발트 염(Manobond 680C)에서 해리된 지방산이 윤활제로 작용하여 유동성이 커지므로  $t_2$  시간이 약간 길어진다. 반면 코발트 염은 황을 활성화시키므로 가황속도가 빨라져서,  $t_{90}$  시간은 코발트 염 첨가량이 많아지면 상당히 짧아진다. 그러나 코발트 염 첨가량이 많아서 지나치게 가황속도가 빨라지면 고무가 균일하게 가황되지 못하고, 해중합(reversion)이 촉진되어 최대 토크가 작아진다. 이러한 경향은 코발트 염 첨가로  $t_5$  시간이 길어지고 점도가 낮아지는 Mooney viscometer 측정 결과에서도 확인된다.

수지류 접착증진제가 첨가된 Co(2.0)-BP 고무에서는  $t_{90}$  시간이 현저히 길어지며, 최대 토크도 약간 커졌다.  $t_5$  시간이 길어지고, 점도는 낮아졌다. 수지류 접착증진제의 구성물질인 RF resin과 HMMM은 분자량이 작은 물질이어서, 이들이 첨가되면 고무의 점도가 낮아진다. 그러나 이들이 반응하여 분자량이 큰 물질을 만들면 물질이동이 억제되어 가황속도가 느려져서  $t_{90}$  시간이 매우 길어진다. 분자량이 큰 물질이 고무분자와 엉겨 가교구조가 치밀해지므로 최대 토크가 커진다[5].

코발트 염과 수지류 접착증진제가 첨가된 배합고무의 물성은 Table 3에 정리하였다. 코발트 염만 첨가된 고무에서는 첨가량이 많아질수록 인장강도는 조금 낮아지고 연신율은 높아지나 그 차이는 크지 않았다. 코발트 염이 4.0 phr로 아주 많이 첨가된 Co(4.0) 고무와 수지류 접착증진제가 들어있는 Co(2.0)-BP 고무에서는 10일 이상 열노화했을 때, 다른 고무에 비해 경도가 약간 크고 연신율은 약간 낮다.

Table 2. Cure and viscoelastic characteristics of prepared rubber compounds

Rubber compound	Time(min) <sup>1)</sup>		Torque(J) <sup>1)</sup>		Time(min) <sup>2)</sup>	
	$t_2$	$t_{90}$	min	max	$t_5$	$t_{35}$
Co(0.0)	1.9	6.7	1.7	5.2	12.1	15.6
Co(0.5)	1.8	6.4	1.7	5.1	13.3	17.4
Co(2.0)	2.0	4.3	1.7	4.7	14.6	18.0
Co(4.0)	2.1	4.0	1.6	4.4	15.8	18.1
Co(2.0)-BP	2.2	8.0	1.8	5.0	17.3	21.9

<sup>1)</sup> from oscillating disc type rheometer sheared to  $\pm 1^\circ$  and 1.67 Hz at 160 °C.

<sup>2)</sup> from Mooney viscometer sheared to 2 rpm at 125 °C.

Table 3. Physical properties of the unaged and thermally aged<sup>1)</sup> rubber compounds

Rubber compound	Aging period	Hardness	Modulus(MPa)		T.S. <sup>2)</sup> (MPa)	E.B. <sup>3)</sup> (%)
			100%	200%		
Co(0.0)	0	51	1.60	3.82	22.3	541
	5	60	3.09	8.18	11.4	252
	10	61	3.79	-	5.7	135
	15	63	-	-	4.5	99
Co(0.5)	0	49	1.64	3.77	21.9	556
	5	59	3.08	7.63	10.9	259
	10	62	3.82	-	6.1	143
	15	64	-	-	3.9	80
Co(2.0)	0	49	1.48	3.24	20.3	575
	5	59	2.75	6.62	11.2	295
	10	60	3.45	-	3.8	111
	15	64	-	-	2.5	50
Co(4.0)	0	53	1.74	3.92	25.8	602
	5	62	3.38	-	6.6	175
	10	67	-	-	3.9	68
	15	76	-	-	3.3	29
Co(2.0)-BP	0	59	2.35	5.78	26.7	531
	5	65	4.21	-	8.1	173
	10	69	-	-	4.1	72
	15	75	-	-	3.9	35

<sup>1)</sup> at 95 °C for 5, 10 and 15 days.

<sup>2)</sup> Tensile strength.

<sup>3)</sup> Elongation at break.

하지만 전체적으로 보면 코발트 염과 수지류 접착증진제 첨가량이 달라져도 이 범위에서는, 접착성질에 영향을 줄 정도로 고무 물성이 다르지 않았다.

#### 3-2. 구리박막코드의 노화 전 접착성질

코발트 염과 수지류 접착증진제가 첨가된 배합고무와 구리박막코드의 노화 전 접착성질을 Fig. 1에 보였다. 구리 도금두께가 가장 얇은 코드에서 뽑는 힘이 전반적으로 높았다. 코발트 염이 전혀 첨가되지 않은 Co(0.0) 고무나 가장 많이 첨가된 Co(4.0) 고무에서 뽑는 힘이 작았다. 코발트 염과 수지류 접착증진제가 같이 첨가된 Co(2.0)-BP 고무에서 뽑는 힘이 매우 커서, 구리 도금두께가 얇은 Cu(32) 코드에서는 뽑는 힘이 542 N으로 매우 컸다. 고무 덮힘률은 뽑는 힘과 달리 코발트 염 첨가량이 0.5 phr로 작은 Co(0.5) 고무에서, 또 구리 도금두께가 중간인 Cu(45) 코드에서 우수하였다. 수지류 접착증진제가

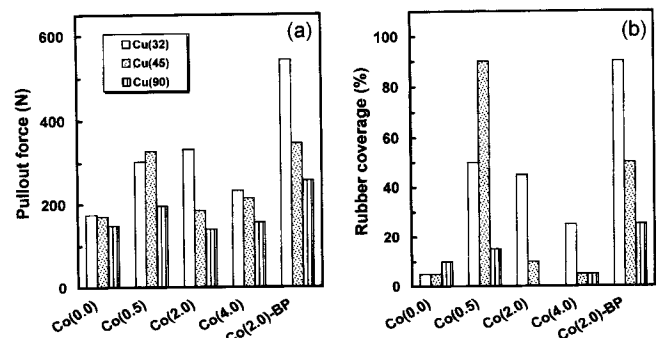


Fig. 1. Unaged pullout force (a) and rubber coverage (b) of copper-plated cords with rubber compounds of different amounts of cobalt salt and resinous bonding promoter.

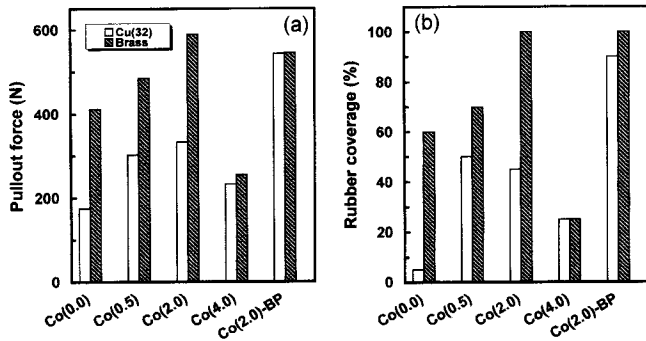


Fig. 2. Comparison of pullout force (a) and rubber coverage (b) of the Cu(32) cord with brass-plated cord.

첨가된 고무와 접착된 Cu(32) 코드의 고무 덮힘률은 90%로 매우 높았다.

구리박막코드중 접착성질이 전반적으로 우수한 Cu(32) 코드와 황동피복코드의 접착성질을 Fig. 2에 비교하였다. 코발트 염만 첨가된 고무와 접착된 구리박막코드의 뽑는 힘이나 고무 덮힘률은 황동피복코드에 비해 상당히 낮다. 이에 비해서 코발트 염이 2.0 phr 첨가되고 수지류 접착증진제가 3.7 phr 첨가된 Co(2.0)-BP 고무에 대해서는 Cu(32) 코드와 황동피복코드의 접착성질이 거의 비슷하다. 배합고무에 접착증진제를 첨가하여 접착층의 안정성과 고무물성을 증진시키면, 구리박막코드의 초기, 즉 노화 전 접착성질이 매우 좋아졌다. 접착증진제가 첨가되지 않는 배합고무에 대해서는 구리박막코드의 노화 전 접착성질이 황동피복코드에 비해 낮았지만, 코발트 염과 수지류 접착증진제의 첨가로 구리박막코드의 초기접착성질이 황동피복코드와 비슷해졌다.

### 3.3. 구리박막코드의 접착 안정성

초기 접착성질이 가장 좋았던 Co(2.0)-BP 고무와 구리박막코드로 접착시편을 제조하여, 구리의 도금두께와 노화방법에 따른 구리박막코드의 접착 안정성을 조사하였다. 열노화 후 접착성질을 Fig. 3에 나타내었다. 구리의 도금두께가 얇을수록 열노화에 대한 접착 안정성이 우수하였다. 구리의 도금두께가 가장 얇은 Cu(32) 코드는 접착 초기나 열노화 후나 황동피복코드와 접착성질이 거의 비슷하다. 도금두께가 두터운 Cu(45) 코드나 Cu(90) 코드의 뽑는 힘이나 고무 덮힘률은 황동피복코드에 비해 낮았으나, 노화처리로 인한 접착성질 저하 폭은 황동피복코드에 비해 적었다.

구리박막코드와 배합고무의 접착은 습윤노화에 대해 매우 안정하다. Fig. 4에 Co(2.0)-BP 고무와 구리박막코드의 습윤노화 후 접착성질을 보였다. 습윤노화 후 뽑는 힘이나 고무 덮힘률은 구리의 도금두께가 얇을수록 높았다. Cu(32) 코드의 초기 뽑는 힘은 542 N으로 상용 황

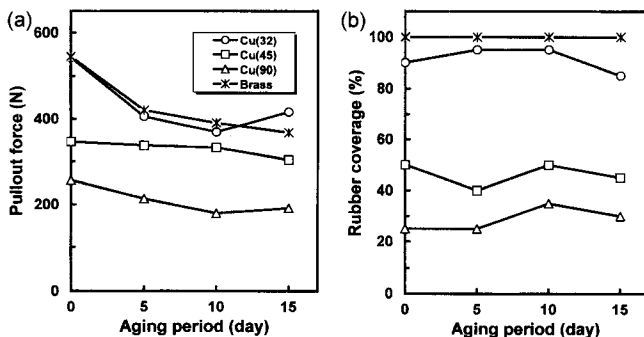


Fig. 3. Thermal-aged pullout force (a) and rubber coverage (b) of copper-plated cord with the Co(2.0)-BP rubber compound.

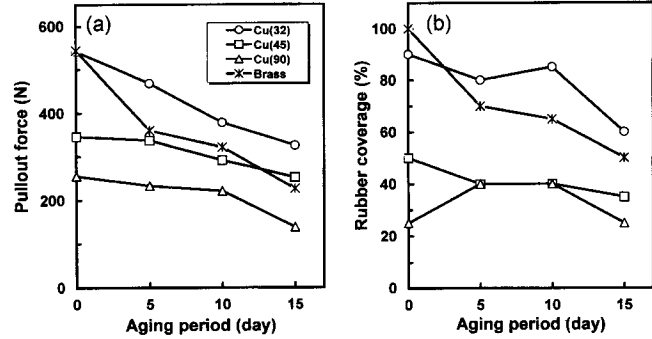


Fig. 4. Humidity-aged pullout force (a) and rubber coverage (b) of copper-plated cord with the Co(2.0)-BP rubber compound.

동피복코드의 544 N과 같았다. 15일 습윤노화 후 구리박막코드의 뽑는 힘은 325 N으로, 황동피복코드의 뽑는 힘 226 N보다 더 높았다. 습윤노화 후 고무 덮힘률도 도금두께가 얇은 구리박막코드에서 더 높았다. Cu(32) 코드의 노화전 고무 덮힘률은 90%로 황동피복코드의 100%에 비해 낮지만, 15일 습윤노화 후에는 60%로 황동피복코드의 50%보다 더 높았다. 습윤노화 처리로 어느 코드에서나 뽑는 힘과 고무 덮힘률은 낮아지지만, 구리박막코드에서 습윤노화로 인한 저하 폭이 적다. 즉, 습윤노화에 대한 접착 안정성은 구리박막코드가 황동피복코드에 비해 더 우수하다.

염수처리로 인한 구리박막코드의 접착성질 저하를 Fig. 5에 나타내었다. 초기 접착성질과 마찬가지로 도금두께가 얇아질수록 염수노화 후 접착성질이 좋았다. 5일간 염수노화 후 Cu(32) 코드의 뽑는 힘은 황동피복코드와 비슷하였고, 고무 덮힘률만 조금 낮았다. 염수노화에 대한 구리박막코드의 접착 안정성은 황동피복코드와 비슷하다.

제조한 구리박막코드 중에서 접착성질이 가장 좋은 Cu(32) 코드와

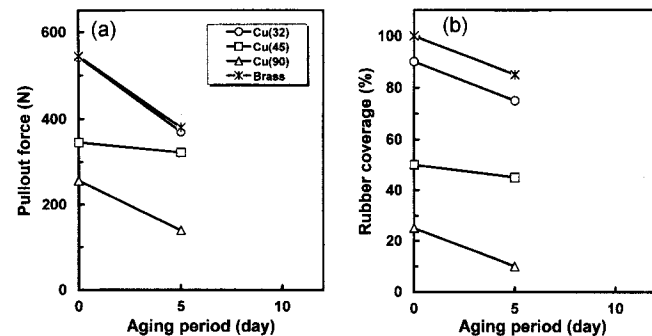


Fig. 5. Salt solution-aged pullout force (a) and rubber coverage (b) of copper-plated cord with the Co(2.0)-BP rubber compound.

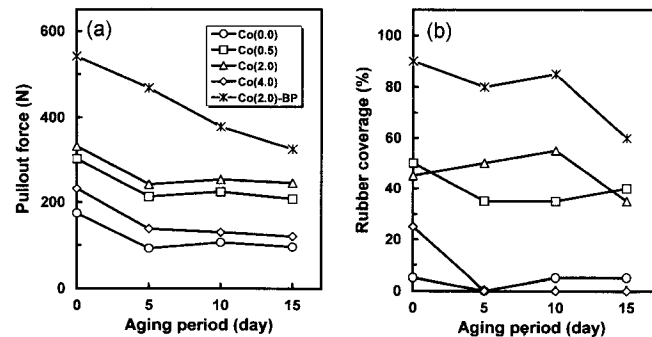


Fig. 6. Humidity-aged pullout force (a) and rubber coverage (b) of the Cu(32) cord with rubber compounds with different loadings of cobalt salt and resinous bonding promoter.

코발트 염과 수지류 접착증진제 함량이 다른 배합고무로 제조한 접착시편을 습윤노화시켜 조사한 접착성질을 Fig. 6에 나타내었다. 초기 접착성질과 마찬가지로 코발트 염 첨가량이 2.0 phr이고, 수지류 접착증진제가 적정량 첨가된 Co(2.0)-BP 고무에서 습윤노화 후 접착성질이 가장 좋았다. 반면 코발트 염이 첨가되지 않았거나 4.0 phr로 많이 첨가된 고무에서는 뽐는 힘이나 고무 뒤틀림이 코발트 염이 0.5 또는 2.0 phr 첨가된 고무에 비해 좋지 못했다. 코발트 염 첨가로 접착성질이 향상되지만, 과량 첨가되면 접착층의 과도한 성장으로 도리어 접착성질이 저하되기 때문이다[11]. 코발트 염만 첨가된 고무에 비해 코발트 염과 함께 수지류 접착증진제가 첨가된 고무에서 습윤노화 후 접착성질이 우수하였다. RF resin과 HMMM이 반응하여 접착계면을 보호하는 층을 형성하기 때문으로[5, 12] 생각한다. 적정량의 코발트 염과 수지류 접착증진제가 첨가된 Co(2.0)-BP 고무의 접착성질은 열노화와 염수노화 후에도 다른 배합고무에 비해 좋았다.

접착증진제를 적정량 첨가한 배합고무와 구리박막코드의 접착성질은 초기나 노화처리 후에도 황동피복코드와 같거나 더 우수하였다. 습윤노화에 대해서는 구리박막코드의 접착성질이 더 안정하여, 배합고무의 조성과 가황조건을 최적화하면 구리박막코드의 접착성질은 더욱 향상될 수 있다고 전망된다. 따라서 구리박막코드는 황동피복코드를 대신하여 오랫동안 사용할 수 있는 타이어의 제조에 활용될 수 있으리라 기대된다.

#### 4. 결 론

코발트 염과 수지류 접착증진제가 첨가된 배합고무와 구리박막코드의 노화 전 접착성질은 상용 황동피복코드와 비슷하였으나, 노화 후 접착성질은 구리박막코드에서 더 좋았다. 구리의 도금두께가 얇은

Cu(32) 구리박막코드의 접착성질이 가장 좋았으며, 습윤노화에 대한 접착 안정성이 특히 우수하였다. 구리박막코드에서도 황동피복코드와 마찬가지로, 코발트 염과 수지류 접착증진제를 첨가하면 구리박막코드와 배합고무의 접착성질이 크게 향상된다.

#### 참고문헌

1. Van Ooij, W. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605(1979).
2. Van Ooij, W. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 421(1984).
3. Jeon, G. S., Han, M. H. and Seo, G.: *J. Adhesion*, **69**, 39(1999).
4. Jeon, G. S., Han, M. H. and Seo, G.: *J. Adhesion Sci. Technol.*, **13**, 153(1999).
5. Seo, G.: *J. Adhesion Sci. Technol.*, **11**, 1433(1997).
6. Cho, P. L., Jeon, G. S., Ryu, S. K. and Seo, G.: *J. Adhesion*, **70**, 241(1999).
7. Durney, L. J.: "Electroplating Engineering Handbook," 4th ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 420(1986).
8. Durney, L. J.: "Electroplating Engineering Handbook," 4th ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 321(1986).
9. Maescele, A. and Debruyne, E.: *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 613(1969).
10. Ayerst, R. C. and Rodger, E. R.: *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1497(1972).
11. Jeon, G. S., Kim, Y. M. and Seo, G.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 179(1998).
12. Hamed, G. R. and Huang, J.: *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 258(1991).