

Steel Cord와 고무配合

橫濱고무株式會社 研究所

著 者 福 原 節 雄, 深 水 知 明

韓國타이어製造株式會社

譯 者 開發課長 李 源 善

—註：日本고무協會誌 1972年 11月號에 發表된 것을 번역要約한것임—

I. 緒 論

最近에 steel cord를 사용한 radial tire가 세계적으로 각광을 받고 있으며 앞으로 계속 발전 할 것이다. steel cord는 다른 섬유와 比較하여 高價란 問題點도 있지만 生産 技術의 向上, 大量 生産等으로 cost down이 될것으로 믿고 있다. steel cord를 사용한 tire에 있어서 가장 重要한 特性의 하나가 고무와 steel cord와의 接着性이다. 이 特性은 tire의 壽命, 性能等を 左右하는 重要한 因子가 되고 있으며 steel cord와 고무와의 接着은 黃銅을鍍金한 steel cord가 tire 加硫中에 黃銅과 고무가 接着하는 것이다. 고무와 金屬의 接着 方法은 고무와 金屬을 直接 接着하는 直接法, 고무와 金屬間에 接着劑를 使用하는 間接法이 있지만 一般의으로 steel cord에는 直接法이 使用되고 있으므로 이 直接法에 對하여 說明하고저 한다. 直接 接着法의 代表的인 것은 黃銅 鍍金法이며 이 方法에 對하여는 1861年 英國 特許로서 公表되어 있지만 鍍金 技術, 고무의 選擇性, 保管, 取扱等 問題點도 있어 利用 用途는 적다. 그러나 耐老化性, 耐疲勞性等 고무製品 製造 技術上 優秀한 長點도 있기 때문에 最近에는 金屬과 高무를 接着하는 方法으로 利用되고 있다. 고무와 金屬의 接着을 說明하기 위하여 黃銅 鍍金과 고무와의 接着 mechanism, 接着에 影響을 주는 因子 接着 試驗方法 等에 對하여 考察하고저 한다. 黃銅鍍金과 接着에 關한 綜合的인 研究는 Buchan의 研究가 가장 有名하다. 最近에는 Maesele, Hicks, Ayerst等의 黃銅 鍍金을 한 steel wire, steel cord와 고무와의 接着 研究가 있다. 接着 試驗 方法으로서는 一般的인 것으로 ASTM, (American Society for Testing Method) D-2229 法이 있다.

II. 接着 方法

1. 銅과 亞鉛의 含有率을 變化시킨 黃銅 鍍金steel wire와 配合고무와의 接着力

銅과 亞鉛의 含有率을 變化시킨 黃銅 鍍金 steel wire와 고무 接着試驗 結果를 그림 1에 表示하였다 (配合 고무는 天然고무를 主로 한 標準 配合에 近似한 配合임)

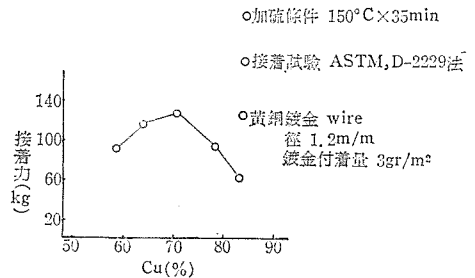


그림 1. 黃銅 鍍金한 銅과 亞鉛의 含有率 變化에 따른 接着力

그림 1에서 알수 있는 것과 같이 銅 70% 附近에서 接着力이 가장 優秀 한것을 알 수 있으며 從來의 文獻 結果와도 一致한다.

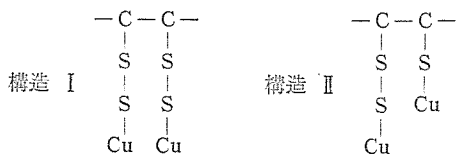
2. 黃銅과 配合고무와의 接着 mechanism

黃銅의 銅은 約 70% 附近에서 接着性이 가장 良好하다는 것은 一般的으로 알고 있는 事實이지만 (配合에 따라 差는 조금 있음)이 接着 mechanism에 關한 從來의 研究의 概略을 順序에 따라서 說明하고저 한다.

고무와 金屬과의 黃銅層에 의한 接着은 고무와 黃銅과의 化學 結合이라는 推論에 대하여 1933年 Ernaux는 고무와 銅과의 接着時에 많은 硫化物이 生成하는 것을 觀察로서 證明할 수 있다고 主張하였다. 이 경우 接着은 黃銅中에 含有되어 있는 銅에 의하여 保持되어 있고 亞鉛은 接着을 妨害하지 않을 程度의 充塡劑 遮蔽物의 役割을 한다고 말하고 있다. 고무와 金屬과의 接着 試驗後 金屬 表面을 觀察하여 보던 金屬 表面이 暗綠色 또는 黑色인 경우에는 良好한 接着性을 表示하지만 褐色 또는 淡黃色인 경우에는 接着性이 不良한것을 알 수 있다. 이것은 고무와 黃銅과의 接着性이 黃銅과 配合고무와의 接着時 接着面에서 發生하는(加硫時) 銅의 硫化物, 硫酸鹽의 性質, 量에 關係가 있다고 말하고 있다. 이와 같은 研究로부터 黃銅 表面의 硫化物 層의 形成이 接着의 必要 條件이며 硫化物이 存在함으로써 고무와 黃銅間에 硫黃 架橋 結合이 될수 있다.

2.1. Buchan의 研究

金屬에 고무를 接着시키기 위하여는 配合 고무에는 반드시 硫黃이 含有되어 있어야 하며 配合를 變更하면서 黃銅中에 含有되어 있는 銅을 여러가지로 變化시키는 경우 銅이 70%, 80%에서 良好한 接着力을 얻을수 있었다. Buchan의 接着 mechanism의 概略을 說明하던 硫黃과 銅의 反應은 最初에 硫化第一銅(Cu₂S)이 生成되며 生成된 硫化 第一銅은 다음과 같이 反應한다. (1) 고무中의 遊離 硫黃 原子와 結合하여 硫化 第二銅(CuS)을 만든다. (2) 고무와 먼저 結合되어 있는 硫黃과 結合한다. (3) 고무의 不飽和 部分에 直接 結合한다. 反應 (1)은 結合하지 않은 過剩의 硫黃이 存在할 경우에 일어나고 反應 (2)는 어떠한 濃度의 硫黃의 경우에도 일어난다. 硫黃이 過剩으로 存在할 경우에는 配合 고무와 銅間에는 다음과 같은 硫黃 chain이 生成하는 傾向이 있다.



立體 化學의 觀點에서 볼때 構造 I이 II보다도 많이 生成하므로 硫黃-硫黃 結合도 많다. 이 chain의 強度는 化學 結合力의 性質上 크지 않고 chain의 길이가 길수록 弱하게 된다. 이와같이 하여 만약 (2)의 反應이 일어나면 弱한 結合이 된다. 그러나 (3)의 反應이 일어나면은 構造 III, 構造 IV가 될 可能性이 있다. 이 경우에는 어떠한 반응이 일어나도 充分하게 結合할 수 있다. 立體 化學의 構造 III이 構造 IV 보다 生成이 많으므로 結合 可能性이 많다. 따라서 (1) (2)의 反應보

다도 (3)의 反應이 銅과 結合하는 硫黃은 적은것을 알 수 있다. 같은 理由로서 反應性이 있는 고무中의 二重 結合이 硫黃과 빠르게 飽和하므로 加硫가 빠른 硫黃을 配合한 配合고무를 加硫시키는 경우에는 (2)의 反應이 많이 일어난다. Buchan은 上記와 같이 黃銅-配合고무-硫黃(配合 고무中)의 相互作用에 對하여 研究하였다. 다음에는 黃銅 表面의 物理的 檢査를 한 結果 黃銅 鍍金 構造가 不均一 한 것이 大部分 接着性 不良의 根本的인 原因이 되며 이 不均一性은 腐蝕을 일으켜 最初에 生成된 Cu₂S→CuS로 變化시킨다. 또한 接着性이 不良한 고무 配合는 1. 配合 고무의 加硫速度가 빠른 配合 2. 黃銅과 고무와의 界面에 多量의 硫化物이 生成하는 配合이라고 말하고 있다. 이것은 고무와 銅과의 사이에 硫黃原子의 複雜한 chain을 同伴하는 (2)의 反應이 일어나는 것을 意味한다. 다시 말하면 硫黃(配合 고무中)과 配合고무와의 反應速度와 硫黃과 黃銅과의 反應 速度間에 적당한 balance가 維持 되어야 한다는 것이다. balance가 맞지 않는 경우 例를 들면 過量의 活性 促進劑를 配合하는 경우, 또는 黃銅이 대단히 活性으로 되어 있을 경우에는 接着性이 不良해 진다. 則 配合 고무 中의 硫黃과 配合 고무와의 反應이 빠를 수록 配合 고무와 黃銅 間에 接着(結合)이 되기도 전에 配合 고무는 加硫가 되고 만다. 따라서 配合 고무와 黃銅間에 接着性을 良好하게 하기 위하여는 配合 고무의 加硫를 빠르게 하여서는 안된다. 以上을 要約하면 配合 고무와 黃銅과의 接着은 最初에 生成된 硫化第一銅이 고무 分子의 不飽和點에서 結合하는 것이다. 따라서 文獻에 依하던 銅은 고무와 接觸하여 고무를 解重 配合하는 觸媒作用과 硫化 第一銅의 附着 結合 作用을 促進한다고 推定하고 있다.

2.2. Maesele의 研究

以上은 定說화된 主로 Buchan의 接着 mechanism을 概略的으로 說明한 것이지만 最近 Maesele은 黃銅中의 銅의 含有率을 變更시켜 加硫後 고무에 移動한 銅의 量을 定量하였다. 銅의 含有率을 變更하여 黃銅 鍍金한 wire를 硫黃을 含有한 여러 種類의 溶液에 一定時間 浸漬하여 黃銅과 反應한 硫黃量을 定量하여 接着 mechanism을 研究한 것으로서 이를 概略的으로 說明하면 다음과 같다.

1) 黃銅으로부터 고무에 移動한 銅의 量과 接着性과의 關係

먼저 銅과 亞鉛과의 含有率을 變更한 黃銅 鍍金 銅板에 配合 內容을 알고 있는 配合 고무와 接着 試驗을 한 후 黃銅과 고무와의 界面에 對한 反應, 各成分의 移動 程度를 알기 위하여 고무 黃銅 界面의 兩者의 化學 成分(銅 또는 亞鉛)의 濃度를 螢光 X線으로 測

定하였다. 이 결과를 그림 2.에 표시하였다. 그림 2의 곡선 I에서 加硫時 銅이 黃銅 鍍金으로부터 어떻게 감소 하는가를 알수 있다.

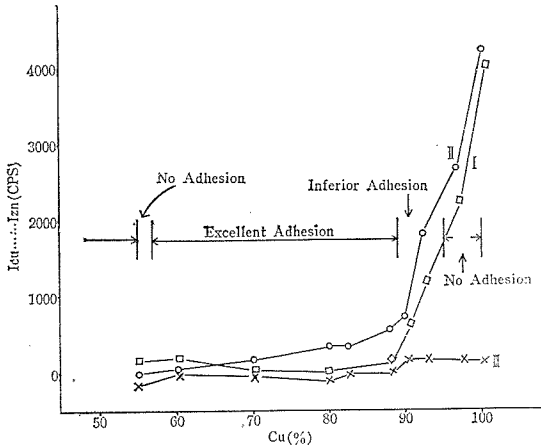


그림 2. 黃銅-硫黃反應에서의 銅 또는 亞鉛의 反應定量
 I : drop of the intensity of copper in brass
 II : rise of the intensity of copper in rubber
 III : ariation of the intensity of zinc during the reaction

銅이 100% 附近에서는 配合 고무가 銅에 對한 親和力이 대단히 높으며 亞鉛을 少量 加하여도 銅의 反應性이 어느程度 低下하는 것을 알수 있다. 黃銅中에 銅이 85% 以下에서는 銅은 조금밖에 反應하지 않는다. 흥미있는 것은 곡선 I이 表示하는 것과 같이 銅과 配合 고무와의 反應이 격렬히 進行하는 部分에서는 銅과 配合 고무와의 反應이 생기지 않아 接着性이 不良하지만 銅과 配合 고무와의 反應이 적은 部分에서는 優秀한 接着性을 나타낸다는 것이다. 다음에 反應中 亞鉛은 實驗 誤差 以上の 變化는 없다는 것을 曲線 III에서 알수 있다. 即 亞鉛을 鍍金하는 것이 配合 고무와의 反應에 關係가 없다고는 말할수 없지만 亞鉛이 銅과 配合 고무와의 反應에 對하여 別 効果가 없다는 것이다. 亞鉛 鍍金은 銅分을 얇게하는 것과 銅과 配合 고무와의 反應 inhibitor로서 重要한 役割을 하는것으로 생각한다. 加硫 고무에 移動한 銅의 量을 定量하여 曲線 II에 表示하였다. 豫想한 것과 같이 配合 고무와 銅이 反應할때 亞鉛의 含有率에 따라 銅의 反應量이 다르게 되는 것을 알수 있다.

2) 銅과 硫黃과의 反應

그림 2로 부터 알수 있는 것과 같이 銅이 80% 以下에서는 黃銅과 配合 고무의 接着은 良好하지만 이경우 量은 적지만 다음에 설명하는 것과 같이 銅과 硫黃이 反應한다는 것을 증명할 수가 있다. Maesele은 配合 고무와 黃銅 과의 反應을 調査하기 위하여 配合 고무

系에서 試驗하지 않은 多種의 銅含有率의 黃銅 鍍金 wire를 硫黃을 含有한 多種의 溶液에 一定時間 接觸시켜서 黃銅에 捕捉된 硫黃을 定量하여 그 결과를 그림 3.에 表示하였다. 그림 3에서 明確히 알수 있는 것과 같이 銅과 硫黃의 反應이 일어나는 것을 알수 있다. 銅含有率이 대단히 많은 黃銅에서는 이 反應은 激烈하게 일어나지만 銅含有率이 減少하면은 反應은 急激히 低

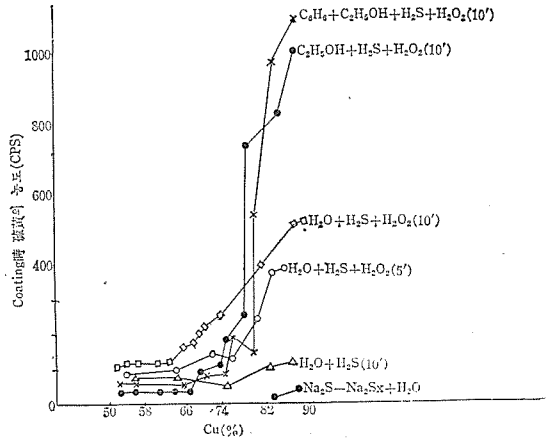


그림 3. 다른 硫黃 溶液中에서의 銅의 含有率에 對한 硫黃-銅의 反應

하한다는 것을 알수 있다. 以上 1) 2)의 결과를 比較하면 알수 있는 것과 같이 配合 고무-黃銅, 硫黃-銅의 反應은 類似性을 表示하며 이 接着 過程은 主로 銅과 硫黃과의 反應이라고 말할수 있다. Maesele은 硫黃과 고무와의 界面에서 硫化 第一銅(Cu₂S)을 電子線 回折로서 檢出하였다. 또 하나의 結論은 위에서도 말한바와 같이 優秀한 接着性을 얻기 위하여는 銅과 配合 고무와의 反應이 적어야 된다는 것이다.

2.3 大和의 mercapto radical 生成說 또는 活性化 energy 說

Buchan의 接着 mechanism에 對하여 大和는 最初에 硫黃과 銅이 反應하는 것이 아니고 配合 고무의 加硫反應에서 mercapto Radical(-SH)이 生成되어 이것이 黃銅中의 銅과 反應하여 고무와 黃銅을 硫黃原子로서 架橋 結合을 시켜 준다고 말하고 있다. 또 大和는 銅의 含有率을 變更하여 黃銅의 活性化 energy를 測定한바 그림 4와 같다. 黃銅의 活性化 energy는 $\alpha + \beta$ 相, β 相에서는 낮고 γ 相에서는 높은 값을 表示하므로 $\alpha + \beta$ 相, β 相에서는 黃銅 表面이 化學 反應性이 豊富한것을 豫想하여 黃銅 鍍金面의 銅, 亞鉛組成과의 關係를 測定한 曲線(그림 5 參照)과 比較하면 類似性을 알수 있다. 이와 같이 接着에 適當한 黃銅의 組成은 銅 65~47% 이지만 銅이 적으면(β 相, $\beta + \gamma$ 相)

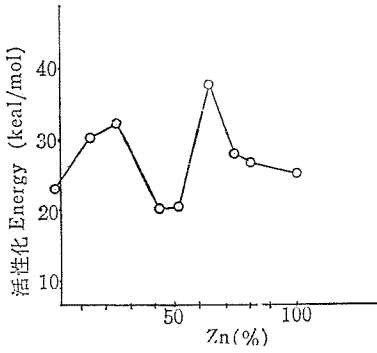


그림 4. 黃銅의 組成과 稀酸分解에 對한 活性化 energy

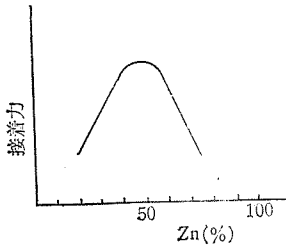


그림 5. 黃銅組成과 接着力

에서는 약해져서 實用上 價値가 적으므로 工業的으로 是 銅 65%~55%($\alpha+\beta$ 相) 程度가 적당하다. 그러나 이 說은 많은 實驗에 依해서도 銅 約 70% 附近에서 接着性이 가장 良好하다는 事實과는 一致하지 않는다 以上과 같이 接着 mechanism에는 많은 說 들이 있다 Buchan 에 依하면 위에서 說明한 것과 같이 硫黃은 黃銅中의 銅과 反應하여 硫化 第一銅이 되어 이것이 고무 分子中의 不飽和 部分과 結合 한다고 說明 하지만 Robins는 最初에 生成되는 것은 硫化 第二銅이라고 말 하고 있다.

2.4 Blow의 銅의 酸化 觸媒說

Blow는 고무와 黃銅과의 接着은 配合 고무中의 고무를 黃銅中의 銅이 觸媒 作用을 하여 고무 酸化 生成物을 生成하여 이것이 金屬과 良好한 接着을시키는 것이라고 말하고 있다. 그러나 neoprene은 銅에 依하여 거의 酸化되지 않기 때문에 酸化 被膜의 生成 確率이 적은데도 不拘하고 硫黃을 配合한 neoprene은 黃銅과 接着이 良好한 點等 酸化 觸媒說로서는 說明할 수 없는 現象이 있다.

3. 黃銅鍍金의 物理的 性質과 接着性과의 關係

3.1 鍍金의 均一性和 接着性

Buchan은 電子 顯微鏡을 使用하여 黃銅 鍍金의 表

面을 觀察하여 본 結果 黃銅 鍍金 表面이 均一한 경우에는 接着性이 良好하고 不均一한 경우에는 接着性이 不良한 것을 알수 있었다. 또 X線 回折 試驗으로서 黃銅의 格子面 間隔이 同一한 경우에는 接着性이 良好 하지만 格子面 間隔의 差가 있는 경우에는 接着性이 不良한 것을 알수 있었고 格子面의 間隔을 X線으로 調查한 結果 黃銅의 組成變化가 많은 경우에는 接着性이 不良하였다. 이 結果로 부터 接着性이 不良한 黃銅의 特徵은 表面의 組成이 極히 不均一하고 黃銅 表面의 組成이 均一한 경우에는 接着性이 良好하다는 것이다. 이것은 위에서 설명한 것과 같이 電子 顯微鏡으로 調查한 結果와도 一致한다. 또 電子線 回折 試驗結果 接着性이 좋은 黃銅은 α -黃銅의 面心 立體 構造가 있고 鍍金을 하는 경우 몇 분 동안은 桃色의 β -黃銅이 析出되어 이 위에 α -黃銅이 鍍金된다. 어떤 경우에는 不純物로서 $[Zn(N-H_3)_6]$ $[Zn_3(Fe(CN)_6)_2]$ 이 黃銅과 같이 鍍金되어 이것이 接着性 不良의 原因이 되어 전자선 回折로서 亞鉛과 銅의 酸化物 等의 不純物을 檢出할 수가 있다. 따라서 黃銅 鍍金의 物理的 性質과 接着에 對하여는 아직 確實한 것을 모르고 있지만 다음 因子가 接着 不良의 原因이라고 말하고 있다.

- 1. 鍍金의 不均一性
- 2. 鍍金時 不純物이 鍍金되는 경우
- 3. 表面의 腐蝕

Maesele는 伸線等의 變形은 銅의 活性을 增加시키고 熱 處理는 活性을 減少시키고 또 β -黃銅(銅 60% 以下)은 α -黃銅(銅 60% 以上)보다 green size가 크고 α -黃銅中에 混存한다고 말하고 있다. 또 Gwathmey는 結晶 構造 特別 orientation이 黃銅의 活性에 영향을 준다고 말하고 있다.

3.2 鍍金 두께와 接着力과의 關係

고무 配合을 一定하게 하고 黃銅 鍍金中의 銅의 含有率, 鍍金의 두께를 變化시켜 黃銅 鍍金 steel cord의 接着力시험 結果를 그림 6에 表示 하였다.

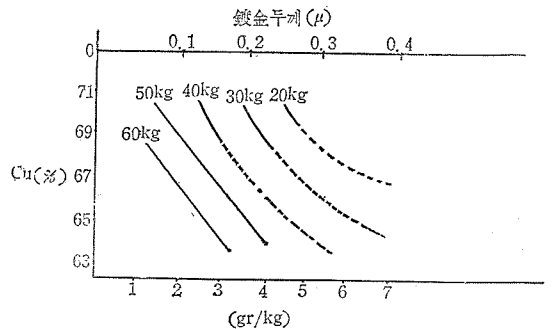


그림 6. 黃銅 鍍金 두께와 銅含有率에 對한 等接着力 曲線

銅의 含有率이 낮을수록 接着性이 不良하고 이 接着性不良은 鍍金의 두께를 調整함으로써 接着性을 向上시킬 수 있다는 一般의인 結論을 얻을 수 있다.

4. 고무 配合劑(主로 硫黃, 加硫促進劑, carbon black, 老化防止劑)의 接着性에 대한 영향

配合 고무中의 硫黃이 黃銅 과의 接着에 중요한 役割을 하는 것은 이미 說明하였고 其他 配合劑中에는 促進劑, Carbon black, 老防劑, 亞鉛華, stearic acid' 油劑等を 말할 수 있지만 其中에서도 主로 硫黃, 促進劑, carbon black, 老防劑等에 對하여 說明하고자 한다.

4.1 Maesele의 加硫 促進劑에 關한 研究

Maesele은 基本 配合를 下記와 같이 하여 促進劑에 對한 影響을 研究하였다 天然고무(smoke sheet) : 100phr carbon black (HAF) ; 50phr stearic acid ; 1phr cumaron resin : 4phr 硫黃 ; 2.5phr 亞鉛華 : 5phr의 基本 配合에 一般의으로 使用하는 DPG(그림 7) CBS(그림 8) NOBS(그림 9), MBT(그림 10)를 各各 0.1~2.0 phr 配合하여 銅의 含有率을 變更하여 黃銅과 加硫 接着 試驗을 하였다. 이때 加硫 條件은 加硫

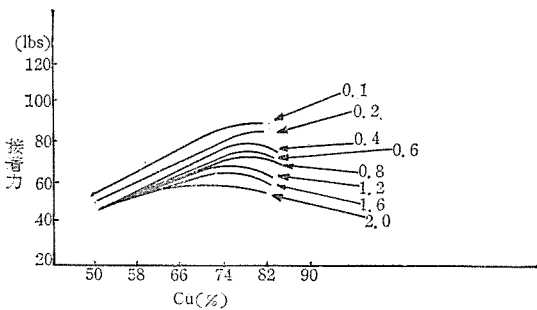


그림 7. 接着에 對한 黃銅成分과 DPG 濃度の 영향

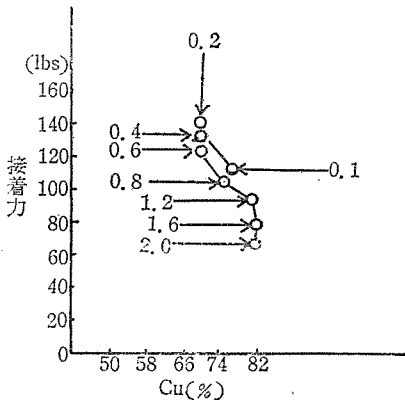


그림 8. 接着에 對한 黃銅成分과 CBS 濃度の 影響

고무의 引張 強度와 硬度가 最適이 되는 것으로 決定하였다. 接着力 試驗은 ASTM, D-2229方法으로 하였으며 結果를 그림 7, 8, 9, 10, 에 表示하였다.

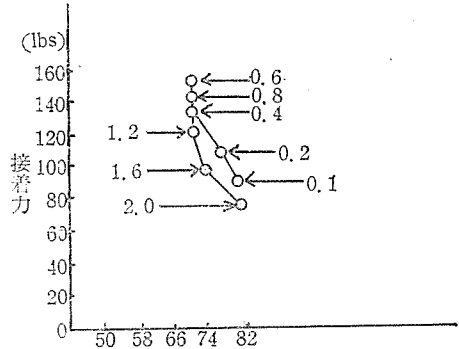


그림 9. 接着에 對한 黃銅成分과 NOBS 濃度の 영향

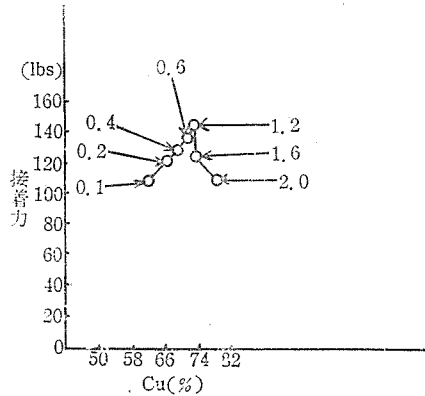


그림 10. 接着에 對한 黃銅成分과 MBT 濃度の 影響

위의 그림으로 부터 加硫 促進劑의 種類, 含有量, 黃銅中의 銅의 含有率에 따라서 接着力의 差가 많음을 알 수 있다. Maesele은 이와 같은 結果로 부터 加硫 促進劑의 舉動에 對하여 完全한 說明을 할 수 없지만 加硫 促進劑의 作用은 銅과 硫黃과의 反應 平衡을 變化시키는 外에도 어떤 경우에는 黃銅 鍍金中의 銅과 直接反應한다고 말하고 있다. 또 Maesele은 그림 11에 表示한 것과 같이 配合이 다른 三種類의 配合고무 A, B, C에서 黃銅中의 銅의 含有率이 60%, 67~70%, 5%에서 가장 良好한 接着力을 表示하였다고 한다.

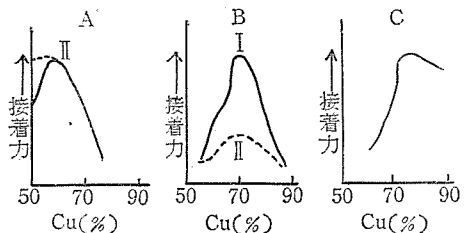


그림 11. 黃銅成分과 配合고무와의 接着性

黃銅 成分이 一定한 경우에는 配合 고무 自體의 性質이 接着性에 重要한 影響을 준다는 것을 알수있다. 黃銅이 直接 配合 고무에 接着하는 反應은 複雜하다. 接着 現象의 研究를 完全히 한다는 것은 대단히 어려운 것임을 알 수 있다.

4.2 Ayerst의 各種配合劑에 對한 研究

Ayerst는 黃銅 鍍金과 配合 고무와의 接着에 關하여 加硫系의 影響을 中心으로 加硫後의 初期 接着에 對하여는 研究하지 않고 加熱 aging後의 接着에 對하여 研究하였다. 接着 試驗方法은 ASTM, D-2229 方法을 改良한 接着 試驗法(data의 再現性이 있고 配合 고무의 modulus에 對한 影響이 없고 操作이 容易한 方法)을 使用하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) 加硫系 配合劑에 對하여

接着에 影響을 주는 硫黃의量, 加硫 促進劑의 種類量等의 影響을 調查한 結果 下記 標準 配合에서는 最適의 硫黃量및 加硫 促進劑는 다음과 같다. 加硫 促進劑의 種類로서는 dithiocarbamate, thiuram系가 接着이 不良하다는 것을 알수 있다. thiazol, sulfenamide系의 DBM, NOBS, CZ, NS, MBT, MBTS, DCBS에 對하여 檢討하였다. 天然 고무(RSS#1); 100phr carbon black (HAF) : 50phr 亞鉛華 : 1phr stearic acid : 3phr oil : 5phr

(最適의 硫黃, 加硫 促進劑의 量, 種類)

- 1. 硫黃 4.0phr DBM 1.0phr
- 2. 硫黃 3.0phr NOBS 0.7Phr

위의 配合에서는 過 加硫에서도 接着力 低下가 가장 적다고 할. 以上의 研究를 근거로 하여 基礎 data로

表 1. 加硫 促進劑와 硫黃의 最適 配合量 및 接着力

配合 No	加硫 促進劑		硫 黃 (phr)	接着力 (kg/cm)
	種 類	量(phr)		
1	DBM	0.75~1.25	3.0~5.0	34~37
2	CZ	0.50~0.80	2.5~4.0	36~41
3	NOBS	0.50~1.00	2.5~4.0	36~41
4	DCBS	0.50~1.50	2.0~6.0	34~37

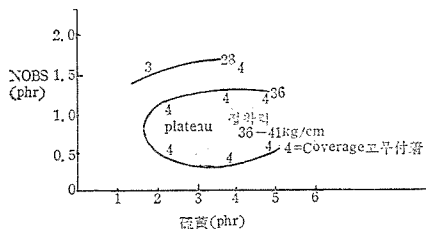


그림 12. 硫黃 NOBS의 配合量과 等接着力曲線

서 最大 接着力을 얻기 위하여 硫黃과 加硫 促進劑의 配合量을 表 1에 表示하였고 그림 12에는 硫黃의 量과 加硫促進劑 NOBS에 對한 接着力 曲線을 表示했다.

加熱 aging 後의 接着力 保持率은 表2에 表示 하였던.

表 2. 加熱 aging(90°c)에 依한 接着力 保持率

加硫促進劑種類	DBM	CZ	NOBS	DCBS
初期接着力(kg/cm)	34~37	36~41	36~41	34~37
加熱aging後接着力保持率(%) 5日	75~85	70~80	70~80	65~75
加熱aging後接着力保持率(%) 10日	70~80	60~70	65~75	60~70

2) 加硫 速度에 對하여

黃銅 鍍金과 配合 고무 接着은 黃銅中의 銅과 硫黃과의 反應에 依한 것인데 이 경우 反應 速度는 接着에 影響을 주는 것으로 생각한다. 加硫 速度가 빠를 수록 接着力이 不良해 진다고 알고 있지만 Ayerst는 반드시 그렇지도 않다고 말하고 있다(그림 13, 14 참조)

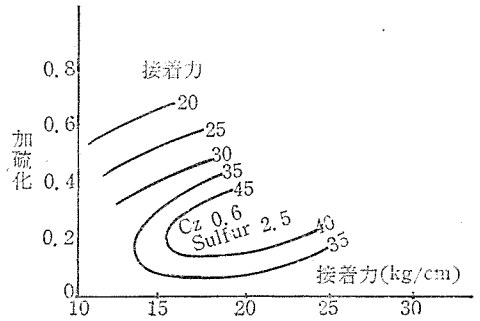


그림 13. 加硫 Parameter와 等接着力曲線 (硫黃과 加硫 促進劑 Cz 配合)

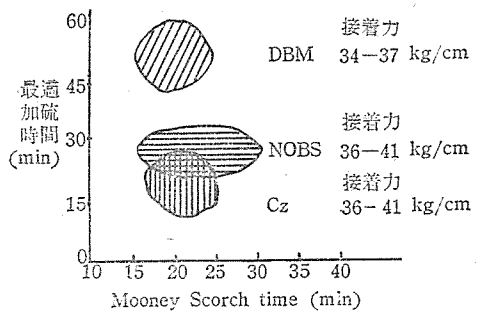


그림 14. 最適接着時의 加硫特性

3) 老化 防止劑에 對하여

tire는 使用中에도 接着力을 保持할 必要가 있으므로 初期 接着力보다도 加熱 aging後의 接着力이 重要하다. 이에 關해서 Ayerst는 窒素 gas 中과 空氣中에서 加熱 老化(90°c) 試驗을 하였다. 이 結果를 그림 15에 表示하였다.

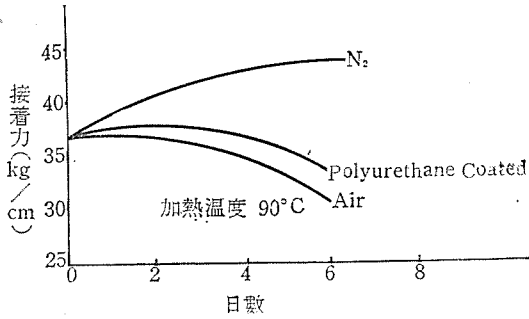


그림 15. 加熱 Aging 方法과 接着力

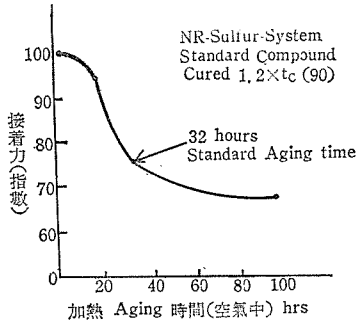


그림 16. 加熱 Aging(空氣中)에 의한 接着의 영향

接着力은 窒素 gas中에는 低下하지 않지만 空氣中에서는 低下한다. Hicks의 同一한 研究 結果를 그림 16에 表示하였다.

(1) 硫黃과 加硫 促進劑가 加熱 aging後 接着力에 어떠한 영향을 주는가를 검토한 結果 表2에서 알수 있는 것과 같이 加硫 促進劑 CZ, DCBS, 보다 NOBS, DMB가 加熱 aging에 의한 接着力 低下가 적은 것을 알수 있다. ③ 그림 17 下側에 表示한 것과 같이 硫黃

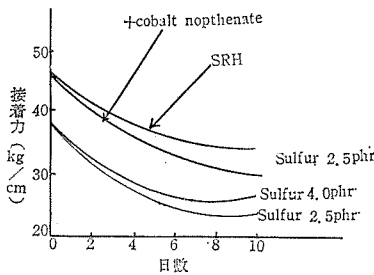


그림 17. 硫黃 配合量과 加熱 Aging(空氣中)에 의한 接着力 變化(NOBS 0.6phr PBN 1.0phr

表 4 接着性 配合 고무의 疲勞 特性

strain energy(指數)	配合	標準	標準	標準	標準	SRH 配合	cobalt鹽 配合
	—	—	DBM	加硫劑 R NOBS	NOBS	—	
初期 (aging前)	老防 PBN	老防B+老防RD	老防B+老防RD	老防B+老防RD	老防B+老防RD	老防B+老防RD	老防B+老防RD
aging後 (90°C×4日)	100	122	106	116	110	116	
	18	63	44	80	44	29	

Unit : 指數

2.5phr 보다 4.0phr 경우가 加熱 aging에 의한 接着力 低下가 적은 것을 알수 있다. 一般 配合 고무의 加熱 aging 結果와는 反對이다.

(2) 加熱 aging에 의한 接着力 低下를 防止 하기 위하여 硫黃 donor와 老化 防止劑에 對하여 檢討한 結果 ④ sulfur donor로서 加硫劑 R을 使用하면 表 3과 그림 18에 表示한 것과 같이 初期 接着力을 低下 시키지 않으면서 加熱 aging後의 接着力을 良好하게 할수 있다.

表 3. 硫黃 donor(加硫劑 R)의 接着 効果

特性 加硫系 配合量	標準 配合		SRH 配合		cobalt鹽 配合	
	接着力 (kg/ cm)	고무 付 着	接着力 (kg/ cm)	고무 付 着	接着力 (kg/ cm)	고무 付 着
NOBS0.6phr 硫黃 2.5phr	40	4	48	7	47	4
NOBS1.5phr 硫黃 1.5phr	24	2	37	3	18	1
加硫劑 R 0.6 phr NOBS0.6phr 硫黃 1.5phr	42	3	48	4	32	2

※ 고무 附着 評價는 10點法

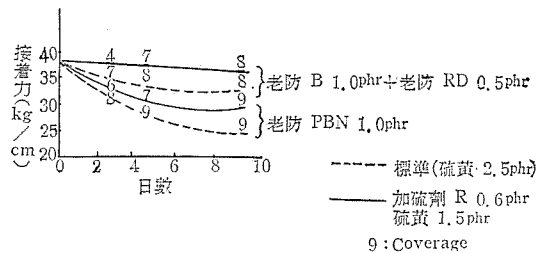


그림 18. 老化防止劑配合과 加熱 Aging(空氣中)에 의한 接着力 變化 (NOBS 0.6phr)

⑤ 老化 防止劑 B, 老化 防止劑 RD는 金屬 inhibitor로서 알려져 있지만 老防 RD가 老防 PBN 보다도 加熱 aging後의 接着力을 保持하는데는 良好한 老防劑 인것을 그림 18에서 알수 있다. 加熱 aging後 고무 接着力이 많이 低下하지 않은 것은 配合 고무—金屬面의 고무 物性을 變化시키는 것이라고 생각 한다. 加熱 aging에 의한 strain energy 등의 物性이 變化하여 動的 接着에 영향을 준다(表 4 그림 19 참조)

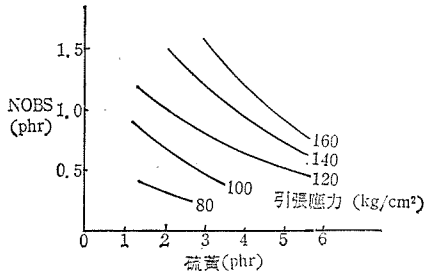


그림 19. 800% modulus 곡선 (NOBS配合)

4) carbon black에 대하여

Ayerst는 carbon black이 接着에 약간 영향을 주지만 큰 영향은 주지 않고 HAF HAF-LS-SC, EPC를 比較하면 HAF가 接着力이 가장 良好하며 고무 混合加工中の 發熱이 接着에 주는 영향을 조사한 結果 混合時間이 길어지면 配合 고무의 接着力이 低下되고 mooney scorch time이 짧아 지기 때문에 이것을 防止하기 위하여는 加工安定劑가 効果 있다고 한다.

4.3 Hicks의 carbon black에 對한 研究

Hicks는 carbon black이 黃銅 鍍金-配合 고무의 接着에 어떠한 영향을 주는가를 ASTM, D-2229 方法으로 接着 試驗을 한 結果 iodine number가 높고 volatile이 많은 Carbon black이 (40~50phr 配合) 가 가장 接着力이 良好한 것을 알았다. 最近에는 Hicks는 ASTM, D-2229 接着試驗 方法과 다른 新接着試驗方法을 使用하여 carbon black이 接着에 미치는 영향을 研究하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

① 天然고무-硫黃 配合의 標準 配合에서는 初期 接着力에 對해서는 carbon black의 volatile 보다도 porosity가 영향이 커서 porosity가 增加하므로 接着力이 良好해진다. (그림 20) ② 上記와 同一한 配合 고무에서 加熱 aging後 高溫時(aging溫度 135°C, 接着試驗 溫度 100°C)의 接着力에서는 porosity의 영향이 크지만 初期 接着에서는 反對로 porosity의 增加에따라 接着力이 低下한다. (그림 21 參照)

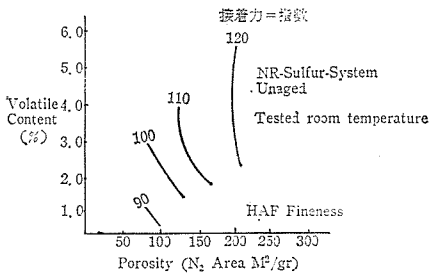


그림 20. Carbon black의 Volatile과 Porosity의 영향((Aging前)

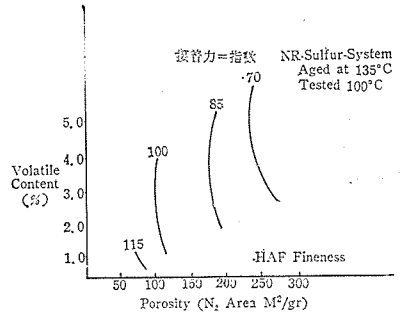


그림 21. Carbon black의 Volatile과 Porosity의 영향(加熱 Aging後 高溫時)

即 初期 接着力은 配合 고무와 steel cord와의 界面의 破壞가 接着의 要因인데 加熱 aging後의 高溫時의 接着力은 고무 物性, 架橋 密度가 接着의 要因이라고 說明한다. ③ SRH(Silica, Resorinol Hexamethylene tetramine)을 配合한 配合고무에서는 上記의 配合 고무와는 다르게 carbon black의 volatile, porosity가 接着에 對하여 그림 22와 같이 영향을 준다.

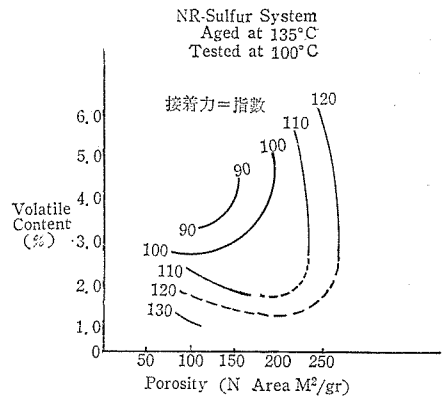


그림 22. Carbon black의 Volatile과 Porosity의 영향(SRH 配合 加熱 Aging後 高溫時)

④ carbon black의 electron microscopical surface area 또는 unit form factor는 初期 接着에 영향을 미친다. (그림 23) 그러나 加熱 aging 後의 高溫時의 接着에서는 carbon black의 unit form factor 보다도 electron microscopical surface area가 더 영향을 준다(그림 24)

以上の 結果로 부터 初期 接着에서는 加硫 條件이 큰 문제가 되지만 加熱 aging法의 高溫下의 接着에서는 加熱aging에 依한 고무 物性 變化가 問題가된다. 따라서aging 後의 高溫時의 接着에서는 補強性이 좋은 carbon black이 接着力 保持에 效果가 있다. 또한 carbon black의 種類, 配合量도 重要 하다.

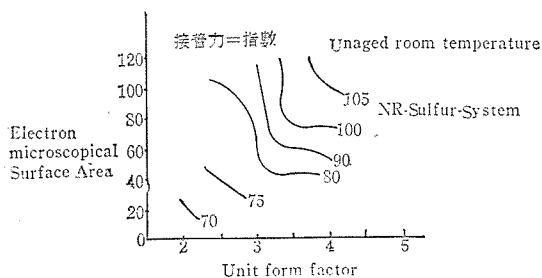


그림 23. Carbon black의 表面積과 (Electron microscopical Surface Area) Unit form factor의 영향(Aging 前)

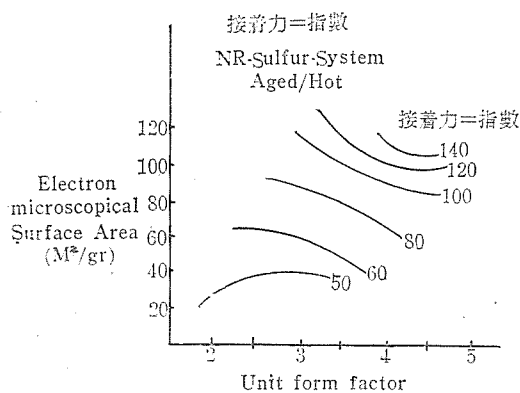


그림 24. Carbon black의 表面積(Electron Microscopical Surface Area)와 Unit form factor의 영향

4.4 其他의 研究

Poyarka는 黃銅 鍍金과 配合 고무와의 接着에 對하여 H test로서 各種 配合劑의 影響을 調査하였다. 即 標準 配合에 對하여는 ① 接着에 適當한 硫黃의 配合量은 3.0~4.5phr(cis 1.4 polyisoprene 使用時)이다 ② Ayerst와 Hicks의 경우와 同一하게 加硫 促進劑는 MBT系의 thiazol系가 接着에 最適이다. ③ 加熱 aging에 依한 接着力의 低下를 防止하기 爲하여는 N-phenyl-N'-isopropyl-p- phenylene diamine(老防 4010 NA), N-phenyl-β-naphthylamine(老防 PBN)의 老防劑가 效果가 있으며 老防劑 2-mercapto benzimidazol(老防 MB)은 反對로 接着力을 低下시킨다. ④ carbon black은 50~60phr이 接着에 最適이다. 上記 以外의 黃銅 鍍金과 고무 配合과 的 接着에 關하여는 고무 配合劑 中의 亞鉛華, stearic acid 등이 接着에 어떠한 影響을 주는가에 對하여 研究 報告한 것이 있다 福原節雄, 深水知明은 ASTM, D-2229 接着 試驗 方法으로 天然 고무 標準 配合에서 硫黃의 量, 加硫促進

劑 DIBS의 量, 黃銅中의 銅의 含有率이 接着에 미치는 影響을 시험한 結果 適正 加硫의 경우에는 硫黃(1.5~5.5phr), 加硫 促進劑(DIBS 0.2~1.0phr), 黃銅 鍍金 中의 銅의 含有率(50~70%)에서는 硫黃은 約 4phr, 加硫 促進劑는 1.0phr 銅의 含有率은 70% 경우에 接

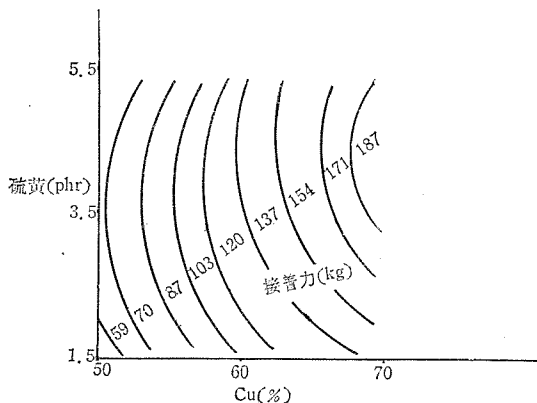


그림 25. 硫黃配合量과 黃銅鍍金中의 銅含有率의 影響 (最適加硫時)

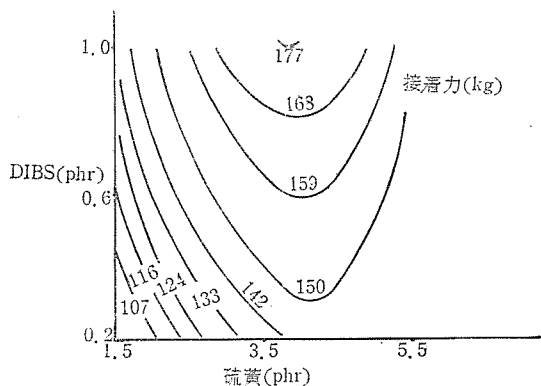


그림 26. 加硫 促進劑 DIBS와 硫黃의 影響 (最適 加熱時)

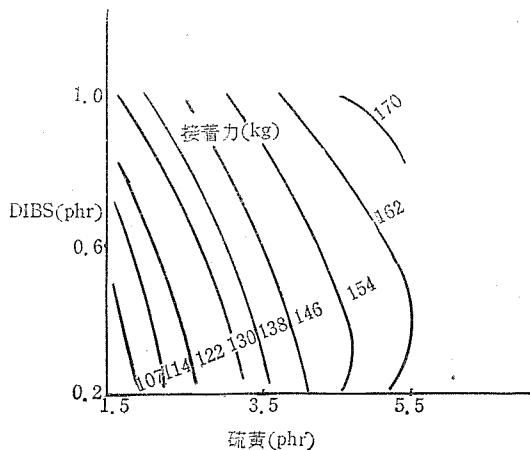


그림 27. 加硫 促進劑 DIBS와 硫黃의 影響(過加硫時)

着力이 가장 良好하다. (그림 25, 26 參照) 이 條件에서 銅의 含有率이 接着力에 미치는 效果가 가장 크다 過 加硫의 경우는 上記 條件에서 接着力을 最大로하는 硫黃의 量은 5.5phr이며, 加硫 促進劑의 量은 約 0.15 phr이다(그림 27 參照) Ayerst의 結果와 大體로 一致한다.

5. 亞鉛 鍍金과 配合 고무와의 接着에 對하여

亞鉛 鍍金에서는 銅-硫黃의 反應은 생각할수가없다 따라서 黃銅 鍍金의 경우와는 다른 反應 mechanism 일 것이라고 생각하지만 現在 이 反應 mechanism에 對하여는 明確하지 않다. 勿論 黃銅 鍍金과 接着하는 配合 고무는 亞鉛 鍍金에는 接着하지 않는다. 亞鉛 鍍金과 配合 고무를 接着하기 위하여는 一般의 配合 고무에 cobalt鹽을 配合한다. 이 接着 mechanism은 明確하지 않지만 cobalt는 硫化物을 生成하는 同時에 亞鉛 鍍金과 配合 고무의 接着에 效果가 있는 金屬이라고 Buchan은 說明하고 있다. 一般cobalt는 加硫中 polysulfide 生成의 觸媒 作用은 없고 配合 고무와 亞鉛 界面의 cobalt 鹽을 金屬 sulfide로 만든다고 생각하고 있지만 詳細한 것은 明確하지 않다.

6. 接着性 고무 配合에 對하여

最近 金屬, 섬유 等과 配合 고무를 接着 시키기위하여 直接 接着法의 開發이 活潑해지고 있다. 이것은 所謂 接着劑 層이 아니고 未加硫 配合 自體에 接着 機能을 갖게하여 加硫를 함으로써 接着性을 나타내게 하는 方法이다. 例를 들어 설명 하면

6.1 接着 增進劑의 接着 效果에 對하여

接着 增進劑로서는 SRH(Silica, Resorcinol, Hexamethylene tetramine : HRH라고도 말함) cobalt 鹽(napthene酸 cobalt 等)을 말할 수 있다. Ayerst 研究에 依하면 SRH 配合의 경우에는 加硫 促進劑 種類에 關係하지 않고 接着力을 向上시키지만 cobalt 鹽의 경우에는 加硫 促進劑의 種類에 따라 選擇性이 있다. 一般의 配合 增進劑를 配合함으로써 接着性이 向上된다고는 말할 수 없다. (表3, 表5 參照)

cobalt鹽 配合에서는 carbon black種類에 따라서 接着力의 差가 있다. Hicks는 SRH의 接着 效果에 對하여 위에서 說明하였고 SRH 配合劑의 하나하나의 接着 效果에 對하여는 그림 28에 表示하였다. SRH 配合 고무는 scorch time이 짧은 缺點이 있다. 接着 增進劑

表 5 接着增進劑와 加硫促進劑와의 關係

特性	標準配合		SRH 配合		cobalt 鹽配合	
	接着力 (kg/cm) 高무付	高무付	接着力 (kg/cm) 高무付	高무付	接着力 (kg/cm) 高무付	高무付
加硫促進劑						
DBM	34	5	42	8	49	7
CZ	40	4	45	7	11	0
NOBS	40	4	48	7	47	4
DCBS	36	4	46	7	48	5

※ 고무 附着 評價는 10點法

를 配合한 配合 고무가 黃銅 鍍金 接着에 좋은것이 아니고 黃銅 鍍金을 하지 않은 steel cord의 切斷 端末

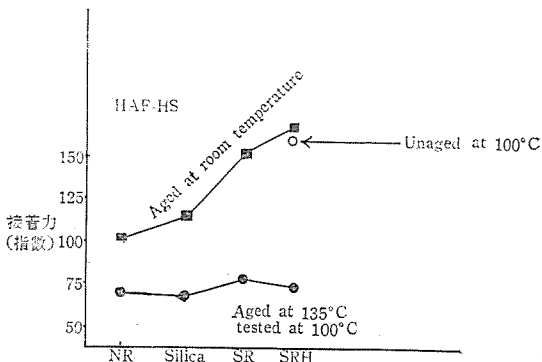


그림 28. SRH配合의 接着에 미치는 영향

의 接着 고무 配合에는 效果가 있다.

6.2 接着增進劑配合 고무의 加熱 aging 效果에 對하여

Ayerst는 SRH 配合의 경우가 cobalt 鹽 配合 보다 加熱 aging에 依한 接着力의 低下가 적다고 설명하였다. (그림 17의 위쪽) 接着 增進 劑를 配合하는것 보다도 硫黃을 減少시키면서 sulfur donor(加硫劑 R)을 配合하는 것이 接着性을 向上시킬 수 있다.

(表 3 參照) 그러나 cobalt 鹽을 配合함으로써 SRH 配合 程度의 接着力 低下를 防止할 수 있다. 以上과 같이 SRH, 또는 cobalt 鹽을 配合하여 接着性을 考慮하지 않는다면 硫黃, 促進劑, carbon black이 接着性에 주는 영향도 標準 配合과는 다르다.

6.3 SRH 配合고무의 接着 增進 作用에 對하여

SRH 接着 作用을 研究한 Creasy, Hewitt의 研究 結果에 依하면 Silica Resorcinol Hexamethylene tetramine을 配合함으로써 고무 界面 附近에서 resin과 섬유 等의 補強 材料間에 水素 結合의 形成이 促進되는 同時에 고무 表面의 energy가 增加하여 고무와 補強 材料의 濕潤을 增加시킨다고 말하고 있다. SRH 接

着 system 에서는 Zinc-resorcinol-formaldehyde 가 結合 生成되고 silica가 濕潤 作用을 하여 接着性を 增進시킨다.

6.4 其他 接着 增進

其他 配合 고무의 接着性を 增進시키는 例를 特許에서 간단히 설명한다.

1) 樹脂 形成物 添加法

黃銅 鍍金 wire 및 glass fiber에 고무를 接着시키기 위하여 고무 配合에 ethylene donor, methylene acceptor를 配合함으로써 接着性を 向上시킨다는 特許가 있지만 特許에서는 接着 mechanism에 對하여는 明確하게 說明하지 않고 있다. 特히 methylene donor를 配合하던 長時間 高溫 加硫에 對하여도 接着性이 低下하지 않는다고 말하고 있다.

2) 活性 充填劑 添加法

從來의 接着性에서는 壓縮, 剪斷力에는 充分하지만 彈性 回復을 包含한 應力에는 弱한 缺點이 있다. silica 微粒子를 配合함으로써 屈曲 應力에 強한 제품을 제조할 수 있지만 長時間 經過하면 比較的 큰 應力에는 不充分하다. 그러나 silica, 矽酸 alminium, 矽酸calcium 등의 微細한 充填劑와 aldehyde phenol amine等 樹脂 形成物을 配合함으로써 長時間에서도 屈曲 應力이 強한 接着性이 있는 제품을 제조할 수 있다. 또 以外에도 鉛, 鐵 magnesium cobalt 등의 重金屬의 酸化物은 配合함으로써 接着力을 向上시킬 수가 있다. cobalt 鹽을 配合하여 接着力을 向上시키는 方法. 矽酸鹽을 配合 함으로써 硫黃이 必要한 경우, 必要하지 않는 各種 金屬과의 接着 方法等 配合고무와 금속과의 接着을 위하여 여러 종류의 配合劑, 接着 方法이 開發되고 있다.

3) 試驗方法

試驗方法에 對하여는 省略함.

略 語 解 說

1. 加硫 促進劑

- DPG : Diphenyl Guanidine
- CBS : Cyclohexyl Benzothiazyl Sulfenamide
- NOBS : N-Oxidiethylene Benzothiazyl Sulfenamide
- MBT : Mercapto Benzothiazol
- DBM : 2-(2',4-dinitro phenyl thio)Benzothiazol
- CZ : N-cyclohexyl-2-Benzothiazol Sulfenamide
- NS : N-Tert-Butyl-2-Benzothiazol Sulfenamide
- MBTS : Mercapto Benzothiazole disulfide
- DCBS : N,N'-Dicyclo hexyl-2-Benzothiazole Sulfenamide
- DIBS : N-Diisopropyl-2-Benzothiazol Sulfenamide
- 加硫劑 R:4,4' Dithiodimorpholine

2. 老化 防止劑

- 老防 PBN : N-phenyl-β-naphthylamine
- 老防 B : N-(1,3-Dimethyl Butyl)-N'-phenyl-P-phenylene diamine
- 老防 RD : Polymerized 1,-2dihydro-2,2,4-trimethyl quinoline

(1976. 1.30 接受)

◎ 協會 및 會員社消息

▲ 協會에서는 ① 2,24,18,00부터 張善坤理事長의 離任式을, 3,9,11,30부터 金甫炫理事長의 就任式을 任職員 參席裡에 各各 舉行했으며 離 就任辭는 別項(3p)과 같음.

② 서울特別市 民間團體 새마을運動協議會主催 清掃 行事に 4,1,7,50부터 常勤任職員이 參加, 서울市內 乙支 電話局 周邊을 擔當 實施했음.

③ 서울特別市 民間團體새마을運動協議會主催 「새마을運動分會 實務者“安保懇談 및 前方部隊 視察”」 行事に 玄鍾國 事務擔當者가 參加.

▲ 三陽타이어(株)에서는 다음과 같은 人事異動이 3,15에 있었음.

姓 名	現 職	前 職
南 壹	營業擔當常務理事	營業擔當理事
都 相 炫	販賣管理擔當理事	販賣管理室長

金 城 道 販賣第 2部擔當理事 販賣第 2部長

▲ 協會와會員社에서는 ① 第3回商工의 날 記念行事가 國立劇場에서 3,20 開催됨에 多數參席하여 이날의 뜻을 되새기고 決意를 다시하였음.

② 凡國民植樹期間을 맞아 서울特別市民間團體 새마을運動協議會主催植木行사가 서울市 江南區 嶺곡洞 山3番地에서 있었는바 多數職員이 參加했음.

③ 韓國나이롱(株) 스폰서로 타이어協會新舊理事長 送迎 兼 業界間의 親善增大를 爲한 골프大會를 3,27 뉴우코리아칸트리클럽에서 開催하였는바 任員들이 參加和氣裡에 끝맺었으며 三陽타이어(株) 스폰서로 會員親善골프大會를 4,17 漢陽칸트리클럽에서 亦是 開催하였는바 이날 諸氏의 戰績順位는 다음과 같음.

- 1位 金甫炫 2位 沈奇澤
- 3位 李相淳 幸運賞 張善坤