

고무配合과 接着

株式會社 코오롱·타이어·코오드부
技術課長 金鍾泰

1. 序

고무配合은 고무이외에 여러가지의 混合物 즉 充填劑, 加硫劑, 促進劑, Processing油, 老防劑, 嚼解劑 등으로 구성되어 있다.

고무工業에 使用되는 고무配合의 物性은 상기한 여러가지 혼합물의 配合比率 또는 化合에 따라 相異하며 纖維와 고무間의 接着力 역시 配合의 特性에 의해 크게 變化한다.

고무配合의 接着 메카니즘은 그것의 Flow, Polarity, Offinity 또는 接着劑와의 反應, 그리고 가류된 고무의 物理的 性質등을 측정함으로써 알수 있다.

이 報文에서는 RFL처리한 나이롱6 Fabric과 고무配合間의 接着力變化를 試驗結果에 따라 說明하고자 한다.

2. 試驗方法

2.1 Test piece: RFL-處理된 나이롱6 Belt Fabric

2.2 Treatment: (1) Litzler Type Fabric Dip Machine

(2) RFL구성: Standard

(3) 라텍스 Pick-up: 7~10% (웨이트)

(4) 열처리 조건: Standard

2.3 Test: 20°C에서 5cm/min속도로 Peel Test하여 接着력을 조사하였음

3. 試驗結果

3.1 고무종류에 따른 효과

RFL 처리한 나이롱 6 Fabric은 [표 1]에서 보는바와 같이 NR, SBR, IR 그리고 B.R 등에 만족할만한 접착

력을 나타내었다.

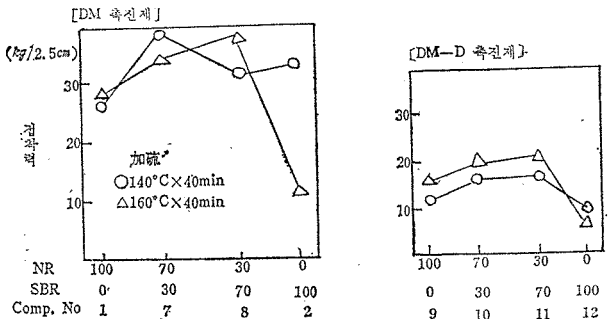
[표 1] 고무종류와 접착력과 관계

配合	고무종류	Peel Adhesion (kg/2.5cm)	
		140°C×40분가류	160°C×40분가류
No 1	NR	27	28
2	SBR	33	13
3	IR	10	20
4	BR(A)-NR	29	30
5	BR(B)-NR	22	31
6	BR(C)-NR	22	33

3.2 NR-SBR의 혼합비에 의한 효과

타이어및 벨트공업에 광범위하게 사용되고 있는 NR과 SBR의 혼합비에 의한 효과를 조사하였다.

[그림 1]은 두종류의 촉진제에 의한 NR-SBR의 혼합비율과 접착력의 관계를 나타낸것인데 접착력은 가류조건은 물론 혼합비율, 사용된 촉진제의 종류에 따라 서 變化함을 알수 있다. 가장 좋은 接着力은 NR-SBR

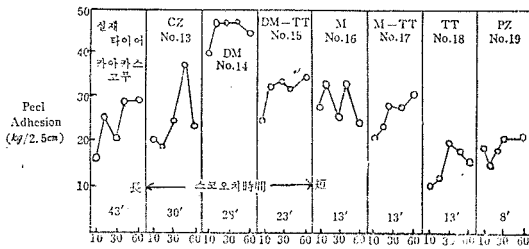


<그림 1> NR-SBR 혼합비

의 혼합비율이 70 : 30에서 30 : 70의 범위로 나타났다

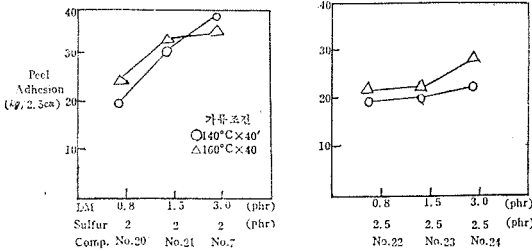
3.3 촉진제(Accelerator)의 효과

NR:SBR의 혼합비 70 : 30에서 촉진제의 효과를 시험하였다. [그림 2]에서 알수 있는 바와같이 촉진제의 Scorch 시간이 길면 길수록 좋은 접착력을 얻을수 있다 이 시험에서 CZ는 스코오치 시간이 길었는데도 불구하고 나쁜 접착력을 보여주었다. 이것은 CZ를 가지는 모든 Sulfenamide가 전혀 만족스럽지 못하다는 것을 반드시 뜻하는 것은 아니다. MAA와 NS는 CZ보다 좋은 결과를 가져다 주었다.



<그림 2> 140°C에서의 加硫時間(分)

또한[그림 3]에서 보는 바와같이 DM을 많이 첨가할수록 접착력도 좋아진다는 사실을 발견할 수 있었다



<그림 3>

3.4 충전제(Fillers)의 효과

일반적으로 고무配合에 Silica와 Silicate가 첨가되면 Polarity가 향상된다. 여기서는 DM 충전에 의해 NR:SBR을 70 : 30%로 혼합시키고 Silica (Himesil A)와 (Silicate Silmos A)를 첨가시켜 시험하였는데 [표 2]에서 보는 바와같이 Silica가 첨가되었을때 접착력하락 현상이 고무부분에서 일어났다.

접착력은 Silica의 함량이 증가하는데 비례하여 감소하였는데 이것은 가류된고무의 tear strength가 감소하는데 기인한것으로 해석할 수 있다.

반면에 Silicate가 첨가되었을 경우에는 접착不良이 고무와 접착제의 경계면에서 일어났다. Silicate 혼합의 Polarity는 높으나 접착력은 그다지 만족스럽지 못하였다.

[표 2] 첨가된 충전제의 효과

配合	Filler			Peel Adhesion	
	Carbon	Himesil A	Silmos A	140°C×160°C×40분가류	140°C×160°C×40분가류
No 7	40	—	—	40	35
25	30	10	—	31	23
26	20	20	—	24	24
27	30	20	—	30	25
28	0	50	—	18	18
29	30	—	10	32	27
30	20	—	20	29	27
31	30	—	20	36	33
32	0	—	50	24	27

4. 結 語

고무配合와 접착력과의 관계는 가류된 Rubber Stock의 물성, 가류조건, 접착제의 열처리조건등에 따라 영향을 받기 때문에 한마디로 매우 복잡하고 어려운 것이라 할 수 있다.

그러나, 제조경비의절감, 작업성, 가류된고무의 물성 등을 잘고려하여 自社에 적합한 고무配合를 선택하는 것은 무엇보다도 중요한 것으로 생각된다.

<부 록> Compound of Rubber Stocks

Compound No.	No. 1	No. 2	No. 3
NR(RSS#1)	100	SBR(Nipol 1502) 100	Cariflex IR#305 100
SRF black	40	SRF black 40	SRF black 40
Stearic acid	2	Stearic acid 2	Stearic acid 3
Zinc oxide	5	Zinc oxide 5	Zinc oxide 5
Tackifier*	8	Tackifier 8	Antioxidant I
AcceleratorDM	2.5	Accelerator DM 2.5	Accelerator CZ 0.6
Sulfur	2.0	Sulfur 2.0	Sulfur 2.75

*National Xylene J30 (Matsushita Elect Work)

Compound No.4	No. 5	No. 6
Ameripol CB 50	Diene Rubber 50	Cis 4 50
NR (RSS#1) 50	NR(RSS#1) 50	NR (RSS#1) 50
SRF black 40	SRF black 40	SRF black 40
Zinc oxide 5	Zinc oxide 5	Zinc oxide 5
Stearic acid 1	Stearic acid 1	Stearic acid 1
Accelerator CZ 1.0	Accelerator CZ 0.5	Accelerator CZ 1
Sulfur 2.5	Sulfur 2.6	Sulfur 2.5

Compound No.	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
NR(RSS#1)	70	30	100	70	30	0
SBR (Nipol 1502)	30	70	0	30	70	100
SRF black	40	40	40	40	40	40
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
Tackifier	8	8	8	8	8	8
Accelerator DM	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0
Accelerator D	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5
Sulfur	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Compound No.	No. 13	No. 14	No. 15	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19
NR(RSS#1)	70	70	70	70	70	70	70
SBR (Nipol. 1502)	30	30	30	30	30	30	30
SRF black	40	40	40	40	40	40	40
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2
Sulfur	2	2	2	2	2	2	2
Accelerator	CZ 0.7	DM 2.5	DM 0.9	M 1.0	M 0.9	TT 0.35	PZ 0.35

Compound No.	No. 20	No. 21	No. 22	No. 23	No. 24
NR (RSS#1)	70	70	70	70	70
SBR (Nipol 1502)	30	30	30	30	30
SRF black	40	40	40	40	40
Zinc oxide	5	5	5	5	5

<11p에서>

- 2) 大音學, 藤井義弘, 上田稔, 村上伸茲. 日ゴ早協誌 49, 40 (1976)
- 3) D. Barnard, M.E. Cain J. I. Cunneen, T.H. Houseman: *Rubber Chem, Technol.*, 45, 381 (1972)
- 4) C.L. m. Bell, J.I. Cunneen: *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 2201 (1967)
- 5) B.N. Leyland, T.J. Meyrick: *J. Inst. Rubber Ind.*, 3, 60(1969)
- 6) C.R. Parks, D.K. Parker, D.A. Chapman: *Rubber Chem, Technol.*, 45, 467 (1972)
- 7) p.J. Flory: *J. Chem. Phys.*, 18, 108 (1950)
- 8) 村上伸茲等; 工化誌, 67, 1157 (1964)

Stearic acid	2	2	2	2	2
Tackifier	8	8	8	8	8
Accelerator DM	0.8	1.5	0.8	1.5	3.0
Sulfur	2	2	2.5	2.5	2.5

Compound No.	No. 25	No. 26	No. 27	No. 28	No. 29	No. 30	No. 31	No. 32
NR(RSS#1)	70	70	70	70	70	70	70	70
SBR (Nipol 1502)	30	30	30	30	30	30	30	30
SRF	30	20	30	0	30	20	30	0
Himesil A	10	20	20	50	—	—	—	—
Silmos A	—	—	—	—	10	20	20	50
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2	2
Tackifier	8	8	8	8	8	8	8	8
Accelerator DM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Sulfur	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

- 促進劑의 略語 DM.....Dibenzothiazyl disulfide
D.....Diphenyl guanidine
CZ.....N-Cyclohexyl benzothiazyl-sulfenamide
M.....Mercaptobenzothiazole
TT.....Tetramethyl-thiuram disulfide
PZ.....Zinc dimethyldithiocarbamate
NS,MSA.....N-Oxydiethylene-benzothiazyl sulfenamide

- 9) M.L. Studebaker, L.G. Nabors: *Rubber Chem, Technol.*, 32, 941 (1959)
 - 10) M.L. Studebaker. *Rubber Chem. Technol.*, 43, 624 (1970)
 - 11) 齊藤孝臣; 日ゴ早協誌, 47, 461 (1974)
 - 12) 日本ゴ早協會編; ゴ早製品의 疲勞劣化文献集, 日本ゴ早協誌 p. 190 (1968)
 - 13) J. Reid Shelton: *Rubber Chem. Technol* 45, 359 (1972)
 - 14) C.R. Parks, D.K. Parker, D.A. Chapman, M.L. Cox: *Rubber Chem. Technol.*, 43, 572 (1970)
- (1977.1 日本ゴ早協會誌)

한 것으로 생각된다.

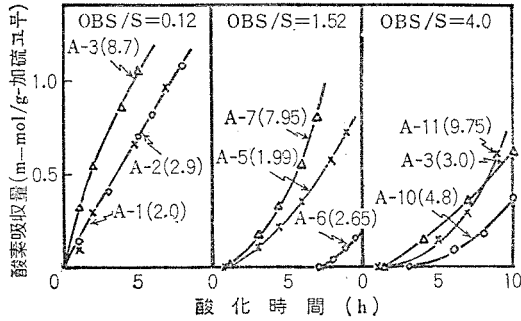


圖 8 架橋劑量を變更한 천연고무加硫물의 酸素吸收曲線(100°C, 760mmHg)

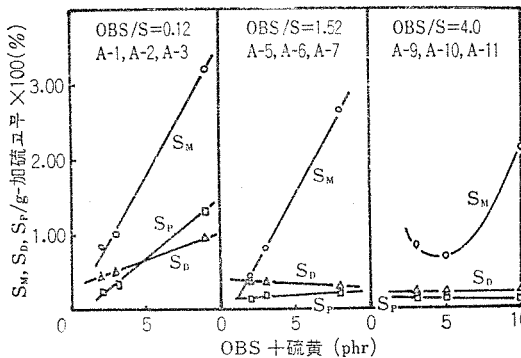


圖 9 天然고무加硫물의 架橋形態에 미치는 架橋劑량의 影響

한편 Acc/S가 1.52 및 4.0로 OBS를 多量으로 使用한 系에선 熱酸化에 對해서 最適架橋劑량이 나타난 點으로부터 判斷하면 熱酸化에 對해서 安定된 架橋形態의 比率이 存在한다고 생각된다. 即 OBS를 많이 使用한 加硫系에선 S_P量만으로 熱酸化의 評價는 안되며 S_M, S_D, S_P 및 結合促進劑등의 架橋形態에 있어서 熱酸化에 對해서 安定된 最適比率이 있다고 생각된다. 다음으로 空氣中 100°C, 100% 伸張下에 있어서의 이들의 加硫物의 應力緩和曲線을 圖 10에 表示했다. Acc/S가 0.12의 境遇, 應力緩和과 速度는 8.7 > 2.0 > 2.9 (phr)의 順으로 작아졌다.

여기서 架橋劑량이 8.7phr의 경우는 伸張이 낮기 때문에 伸張後 곧바로 破斷했다. 故 때문에 50% 伸張下에서 應力緩和試驗을 行해서 보면 應力緩和과 速度는 100% 伸張時와 同順位였다. Acc/S가 比較的 높은系(1.52 및 4.0)에선 架橋劑량이 많은 加硫物의 伸張이 낮기 때문에 곧바로 破斷했다. 또 이系에 있어서 酸素吸收速度에 對해서는 最適架橋劑량이 存在했으나 應力緩和에선 그 最適架橋劑量의 때에 가장 좋은 應力緩和과 速度를 나타내지 않았다. 結局 架橋劑量變化에 依한 加硫物의 耐酸化性에 關해서는 酸素吸收과 應力緩和의 사이에선 相關이 보이지 않았다. 그 理由로서는 3.3에서 既述한

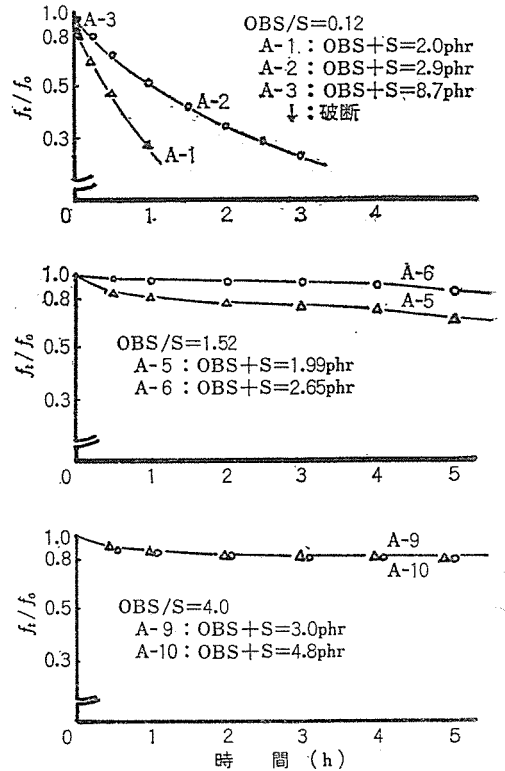


圖 10 架橋劑量を變更한 천연고무加硫물의 應力緩和曲線

것처럼 應力緩和試驗에선 機械的要인이 加味되어 있는 點과 主鎖의 架橋에 關與하고 있지 않는 고무와 結合한 加硫促進劑가 酸素吸收速度에 影響을 미치고 있음이 생각된다.

4. 結 言

加硫促進劑/硫黃系에 있어서 그 比率을 一定으로 해서 加硫促進劑의 種類를 變更하면 加硫物의 耐酸化性은 DPG MBTS < OBS의 順으로 좋아진다. 또 OBS/硫黃系에 있어서 Acc/S 및 架橋劑量(Acc+S)를 變化시키면 酸素吸收速度로부터 본 耐酸化性의 評價에선 Acc/S의 最適比率 및 最適架橋劑量이 存在했다. 이들은 耐酸化性에 影響한다고 일컬어지고 있는 S_M量이나 S_P量으로부터 만으로는 論議가 되지 않고 S_M, S_D 및 S_P를 含有하는 架橋形態가 耐酸化性에 對해서 보다 安定된 比率을 가지며 또 고무에 結合되어 있는 加硫促進劑나 環狀설피드도 影響하고 있는 것으로 생각된다. (本稿는 1974年 5月 23日 日本고무協會 第41回 研究發表 講演會에서 發表한 것임)

參考文獻

1) 大音學, 上田 稔, 村上 伸炫, 日고무協會誌, 48, 775 (1975) <5P로繼續>