

고무와 亞鉛의 接着에 있어서 나프텐酸코발트 添加의 效果

神戸大學 工學部 工業化學科

青田道夫 外 2人

▶要旨 金屬鹽을 添加한 高무를 亞鉛板과 接着加黃하여 亞鉛面의 添加金屬과 硫黃의 分布를 XMA에 의해 구했다. 加黃中에 亞鉛面으로 移行하는 것은 Co, Cu, Pb를 포함한 有機金屬鹽만이였다. 高무 속의 遊離硫黃도 이들 金屬鹽과 함께 亞鉛板으로 移行되어 왔다. 나프텐酸코발트 중의 Co는 亞鉛層內에 擴散되어 分布된 데 반하여, S는 亞鉛板表面에만 分布되어 있다. 兩者가 亞鉛板으로 移行되는 量은 添加量에 比例해서 增加하였다. 高무와 亞鉛板의 接着力은 Co量 0.6%까지는 增加하고, 그 以上の 添加에서는 현저하게 低下되었다. 나프텐酸코발트의 添加量을 增加시키면 加黃高무 중의 網目鎖濃도는 변하지 않으나 遊離硫黃은 감소하였다. 加黃高무 중의 殘留나프텐酸코발트는 60°C以上の 熱處理溫度에서 酸化를 촉진하고 接着力도 低下시킨다. 카아본블랙을 配合하지 않은 NR의 誘電舉動보다 添加한 나프텐酸코발트는 加黃 온도에서 高무 分子의 主鎖 Segment의 緩和 mode에 影響을 준다는 것을 알았다.

1. 緒 言

고무와 金屬을 加黃에 의해서 直接接着시키는 方法으로는 黃銅鍍金이 옛날부터 알려져 있으며, 와이어補強의 高무 製品에 사용되고 있다. 그 接着機構에 대해서도 많은 研究를 하여 Buchan說¹⁾, 大和說²⁾, Maesele說³⁾ 등이 提案되어 있으며, 상세한 解說^{4), 5)}도 되어 있다. 이들 學說에 依하면 黃銅鍍金中의 銅과 高무中의 硫黃이 加黃中에 反應되어 界面에 黃化物을 形成하여 接着된다고 생각하고 있다. 亞鉛과 高무의 接着인 경우에는 黃銅의 경우와는 달리 高무에 有機코발트化合物을 添加하면 接着되는 것을 볼 수 있으며⁶⁾, 특히 나프텐酸코발트⁷⁾나 약간 焙燒한 錯酸코발트⁸⁾가 效果가 있다고 報告되어 있다. 따라서 그 接着機構도 黃銅의 경우와는 다르다고 豫想되나 現在까지 거의 明確히 밝혀지지 않고 있다.

本報에서는 亞鉛과 高무의 接着에 있어서의 添加金屬鹽의 作用을 알기 위하여 接着效果가 좋

은 나프텐酸코발트와 다른 코발트鹽이나 有機金屬鹽을 添加한 경우를 比較하여 亞鉛과 高무의 接着界面에 있어서의 이들 添加金屬의 舉動과 接着強度의 關係를 구하고, 다시 나프텐酸코발트를 添加한 加黃高무의 物性值나 誘電舉動으로부터 나프텐酸코발트의 高무中에서의 作用에 關해서 檢討하였다.

2. 實驗方法

2.1 試 料

天然高무(RSS#1) 100部에 硫黃 2.5部, 酸化亞鉛 5部, 加黃促進劑 MBTS 1部, 스테아린酸 1部, 카아본 블랙 HAF 40部를 加하고, 3인치 試驗用 로울을 使用하여 로울 溫度 70°C에서 35分間 混練한 試料를 標準配合高무로 하였다. 이 配合高무에 金屬鹽을 그 含有金屬의 高무에 대한 重量%의 比率로 加하여 다시 15分間 混練한 후 두께 4mm의 Sheet로 成形하였다.

基礎金屬板에는 純度 99.9%, 두께 1mm인 亞鉛板(6cm×2cm)과 亞鉛鍍金 鋼板을 使用하였

다. 後者는 두께 1mm인 鋼板을 알카리脫脂, 酸洗滌 후 表1에 表示된 鍍金浴에서 電流密度 25 mA/cm²으로 15分間 鍍金하고 水洗 후 乾燥시킨 다음 곧 接着試驗에 使用하였다.

<表 1> 亞鉛鍍金條件

鍍金浴組成	黃酸亞鉛	410 g/l
	鹽化알루미늄	20 g/l
	黃酸나트륨	75 g/l
鍍金浴溫度		20~30°C
鍍金浴 pH		4.0~5.0
電流		1.2A
陽極		亞鉛板(99.9%)

2.2 剝離試驗

試料고무 Sheet와 亞鉛板 사이에 1cm角의 구멍을 뚫은 폴리에스틸필름을 끼워 70kg/cm²의 加壓下에서 140°C에서 30分間 加黃하고, 接觸面積 1cm²의 고무와 亞鉛의 接着面을 만들었다. 加黃後 1日間 室溫에 放置한 후 Autograph(島津 IM-100型)를 使用하고, 亞鉛板의 接着面과 垂直方向으로 50mm/min의 速度로 高무를 引張하여 剝離試驗을 하였다. 接着強度는 接着部의 單位길이當 剝離時의 最大強度로 表示하였다.

2.3 X線 Micro Analyzer(XMA)에 의한 分析

剝離試驗에 依해 界面剝離한 試料는 그 金屬面을, 또 고무層破壞의 試料는 벤젠 속에 약 40°C에서 1週日間 浸漬시켜 亞鉛板上에 附着되어 있는 高무를 剝離除去한 面을, 각각 XMA(島津 EMXSM)를 使用하여 元素分析하고 接着亞鉛面上的 添加金屬 및 硫黃의 分布를 조사했다. 고무와 金屬의 接着斷面의 觀察은 接着試料를 epoxy 樹脂로 잘 싸서 切斷하고 그 斷面을 羽布로 研磨한 후 카아본을 眞空蒸着하여 導電性을 주고 나서 XMA로 하였다. 二次電子像의 觀察은 加速電壓 25kV, 試料電流 0.1mA, 特性 X線에 의한 分析은 加速電壓 25kV, 試料電流 0.01μA에서 하였다.

2.4 加黃度の 測定

JSR型 큐라스트미터를 使用하여 試料의 두께 2mm에서 時間과 torque의 關係를 구하였다.

2.5 遊離硫黃의 定量

고무 속의 遊離硫黃은 亞黃酸나트륨法⁹⁾을 써서, 다음 式으로 算出하였다.

$$S_F = \frac{[I-B] \times f \times 0.032}{R} \times 100$$

S_F: 遊離硫黃量(%)

I: 0.05N-沃素溶液使用量(ml)

B: Blank에 필요한 沃素溶液使用量(ml)

f: 0.05N-沃素溶液 factor

R: 고무試料重量(g)

2.6 網目鎖濃度

2.6.1 引張應力으로부터 求한 網目鎖數(ν_M)

加黃고무의 100% 引張應力으로부터 Flory의 理論式^{10),11)}에 의해 구하였다.

$$\nu_M = \frac{(f-f_0)g-10^3}{\rho_R \cdot R \cdot T \cdot (\alpha-1/\alpha^2)} + \frac{2}{M}$$

ρ_R: 고무의 밀도(g/cm³), 未加黃純고무와 加黃純고무의 密度의 平均을 取하여 0.96

g: 重力加速度(980cm/sec²)

R: 氣體常數(8.314 JK⁻¹ mol⁻¹)

T: 絕對溫度

M: 加黃前 고무의 分子量(150,000)

α: 伸張比(2)

f₀: 引張應力에 對한 補正(0.8kg/cm²)

f: 100% 引張應力(kg/cm²)

2.6.2 膨潤度로부터 求한 網目鎖數(ν_S)

試料는 約 20×10×2mm³ 정도의 短冊型으로 하고, 溶劑는 벤젠을 使用하며 長期間 試驗中の 老化防止를 爲하여 少量의 老化防止劑 PBN을 添加하였다. 30°C에서 7日間 벤젠에 浸漬하여 膨潤시켰다. 網目鎖數는 다음 式^{10),11)}으로 구하였다.

$$\nu_S = \frac{\ln(1-V_R) + V_R + \mu V_R^2}{-\rho_R V_B (V_R^{1/3} - V_R/2)} + \frac{2}{M}$$

V_B: 벤젠의 分子容(30°C에서 90.1cm³/mol)

ρ_R: 고무의 密度(0.96g/cm³)

M: 고무의 分子量(150,000)

μ: 溶劑-고무相互作用係數(0.44¹¹⁾)

V_R: 膨潤 Gel 층의 고무의 容積分率

充填劑의 容積을 고려하여 다음 式을 使用하였다.

$$V_R = (V_0 - V_F) / (V - V_F)$$

단, V_0 는 原試料, V_F 는 充塡劑, V 는 膨潤 후의 容積이다.

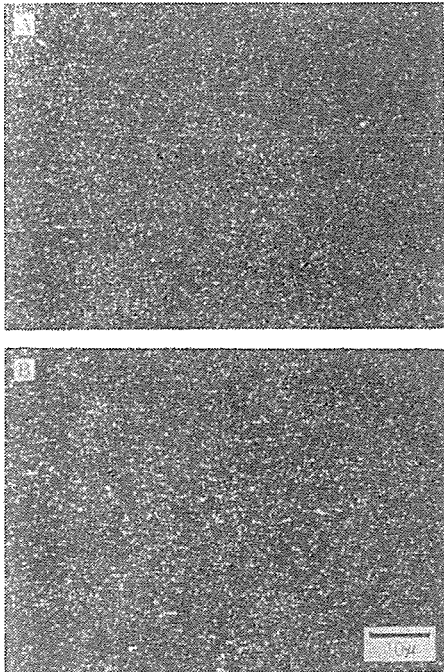
2.7 誘電測定

誘電率 및 誘電損失의 測定은 安藤電氣製의 TR-IBK型 廣帶域誘電體損測定器로 50Hz~200 kHz의 周波數帶에서, $-60^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 의 溫度範圍에서 測定하였다. 試料은 100°C , $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 30分間 加壓하여 약 0.3mm 두께로 成形한 것과, 140°C 에서 60分間 加壓成形한 두 種類를 사용하였다.

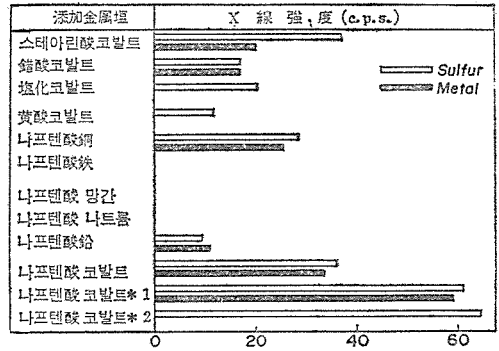
3. 結果의 考察

3.1 金屬鹽添加에 의한 金屬鹽과 硫黃의 移行

標準配合고무에 나프텐酸코발트를 0.4% 添加하여 混練하고, 亞鉛板과 140°C 에서 30分間 壓着加黃한 후 亞鉛板에서 고무를 剝離시키고 XMA에 의해 亞鉛表面의 Co와 S의 面分析을 하였다. 그림 1과 같이 각각 均一하게 分布되어 있으며, 고무 속의 나프텐酸코발트와 S는 加黃 중에 亞鉛



[그림 1] 接着亞鉛面의 硫黃(A)과 코발트(B)의 面分析像



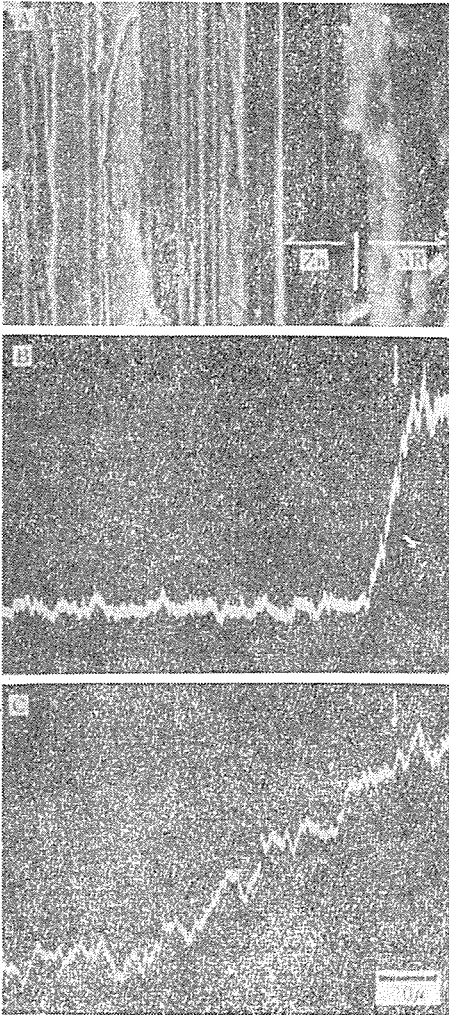
- * 1. MBTS 配合않음
- * 2. 銅板과 接着

[그림 2] 添加金屬鹽의 添加에 의해 亞鉛面으로 移行한 金屬과 硫黃의 濃度

面으로 移行된 것을 알 수 있다. 같은 方法으로 다른 金屬鹽에 대해서도 金屬添加量 0.4%의 比率로 加하여 亞鉛板과 接着加黃하고 S와 金屬鹽이 亞鉛面으로 移行하는 量을 그 金屬의 特性 X線의 強度로써 求하였다. 그림 2에 表示된 바와 같이 有機코발트鹽添加의 경우는 Co와 S는 다같이 亞鉛面에서 檢出되나, 無機코발트鹽添加의 경우는 S만이 移行하고 Co는 檢出되지 않았다. 또 나프텐酸金屬鹽 중 Co, Cu, Pb의 鹽은 S와 함께 移行하고 있으나 Fe, Mn, Na의 鹽에서는 金屬鹽이나 S는 移行하지 않는다. 이 移行이 보이는 鹽은 大部分 Zn보다도 이온化傾向이 작은 金屬의 鹽이다. 比較해보기 위하여 Co보다 이온化傾向이 작은 銅板을 鎊板으로 사용하여, 고무에 나프텐酸코발트를 添加하고 接着加黃하면 Co는 銅板 위에 檢出되지 않고 S만 多量으로 移行하게 된다. 이와 같이 接觸金屬面에는 그 金屬보다 이온化傾向이 작은 金屬鹽만이 移行한다는 것을 알았다. 나프텐酸코발트를 0.4% 加하고, 加黃促進劑를 加하지 않은 試料을 같은 方法으로 140°C 에서 30分間 亞鉛板과 壓着하면 亞鉛板 위의 Co와 S의 檢出量이 增加한다. 이 條件에서는 架橋反應은 일어나지 않고 있으므로 고무 속에 遊離硫黃은 高濃度로 存在하고, 또 나프텐酸코발트의 고무相內의 移動도 容易하여 兩者의 移行量이 增加했을 것이다. 그림 2에서 알 수 있는 바와 같이 有機金屬鹽의 添加에 의해 亞鉛面으로 移動한 金屬鹽과 S의

移行量の増減은 서로 同伴하고 있다.

그림 3은 多量の 移行이 나타난 나프텐酸코발트를 0.4% 添加한 標準配合고무와 亞鉛板과의 接着斷面層의 二次電子像(A) 및 S(B)와 Co



〔그림 3〕 고무와 亞鉛板의 接着界面의 斷面層의 二次電子像(A)과 硫黃(B) 및 코발트(C)의 線分析像(화살표는 고무와 亞鉛의 界面을 나타냄)

(C)의 線分析像이다. S는 고무層內에 均一한 濃度로 分布되어 接着界面에 뚜렷한 濃度差가 나타나 亞鉛層內에는 存在하지 않는 데 대해서, Co는 亞鉛層內에서 濃度勻配가 나타나 약 30 μ 의 길이까지 亞鉛層內에 擴散되어 있음을 알 수 있다. 그러므로 나프텐酸코발트는 S와 함께 接着界面까지 고무相을 移動하여 와서 S는 亞鉛表面

에 멈추게 되는 데 대해서, 나프텐酸코발트는 亞鉛과 反應하여 Co가 亞鉛相內部로 擴散되어 간다고 생각된다.

나프텐酸코발트를 添加한 고무와 亞鉛板의 接着力은 대단히 强하여 10 kg/cm 以上이며, 剝離試驗에서는 고무層이 破裂되어 亞鉛板 위에 고무層이 두껍게 남아있는 고무層破壞의 破斷面을 볼 수 있었다. 그외의 金屬鹽添加의 경우는 고무가 亞鉛面에 얇게 附着된 界面破壞 또는 고무가 完全히 剝離되는 界面剝離狀態에서 벗겨져 接着力이 2kg/cm 以下였다. 이 나프텐酸코발트의 添加에 依한 接着力의 현저한 增加는 亞鉛鍍金한 鋼線을 뽑아내는 힘으로도 알 수 있으며, 純亞鉛板으로써 얻은 接着力은 고무層破壞에 依한 一定值를 나타내어 比較할 수 없으므로 以後의 接着力測定에는 亞鉛鍍金한 鋼板을 밑板으로 사용한다.

3.2 나프텐酸코발트 添加量과 物性

標準配合고무에 나프텐酸코발트를 1%까지 添加한 경우의 加黃度에 미치는 影響은 表 2와 같다. 添加量 1%以下에서는 加黃曲線이 거의 變化하지 않고 添加에 依한 加黃速度에 미치는 影響은 거의 없다. 또 加黃溫度는 140°C가 適當하다고 본다. 이 條件에서 最大 Torque에 달하는 30分間 加黃한 試料의 引張強度 T_B , 伸張率 E_B , 300% 引張應力 M_{300} 을 그림 4에 表示하였다. 引張強度, 伸張率은 다같이 나프텐酸코발트의 濃度가 增加함에 따라 서서히 減少하고 있으나 引

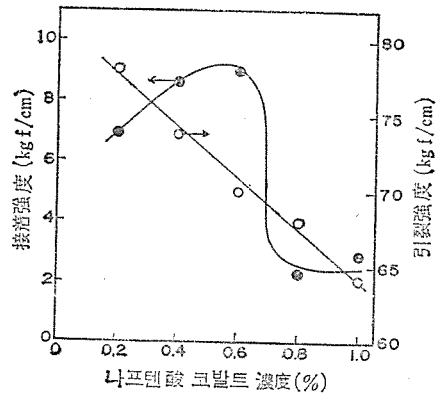
<表 2> 나프텐酸코발트 添加量과 加黃度

添加量의 影響 (加黃濃度 140°C)	나프텐酸코발트(%)					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
T_{10} (Scorch 時間)(min)	5.0	3.4	4.1	4.0	4.8	4.4
T_{90} (最適加黃時間)(min)	18.0	19.0	20.0	20.0	18.6	19.2
最大 Torque (kg cm)	45.9	47.3	44.6	47.3	43.2	44.6

加黃溫度의 影響(나프텐酸코발트 0.4% 配合)

	加 黃 溫 度					
	130	140	150	160	170	180
T_{10} (Scorch 時間)(min)	7.9	4.1	2.0	1.2	0.8	0.5
T_{90} (最適加黃時間)(min)	21.5	20.0	7.8	3.9	2.4	1.3
最大 Torque (kg cm)	35.1	44.6	44.6	40.5	35.1	33.8

張應力은 濃度에 關係없이 거의 一定值였다. 接着加黃에 의해 亞鉛板으로 移動한 Co와 S의 量은 그림 5에 表示된 바와 같이 添加量이 增加하면 直線的으로 增加하여 兩者의 移行量이 比例하고 있는 것은 나프텐酸코발트와 S와의 사이에 相關關係가 있다는 것을 나타내고 있다. 引裂強度는 標準配合고무의 96.0kg/cm에서 나프텐酸코발트添加에 의해, 그림 6에 表示된 바와 같이 低下되어 添加量이 倍加함에 따라 거의 直線的으로 減少하였다. 한편 未添加고무에서는 全然 接着하지 않던 것이 Co 濃度 0.6%까지는 添加濃度增加와 함께 接着力은 增加하며, 그 破斷面은 고무層破壞를 나타내었다. 그러나 濃도가 0.8%以上이 되면 接着力은 현저히 低下되며, 剝離面은

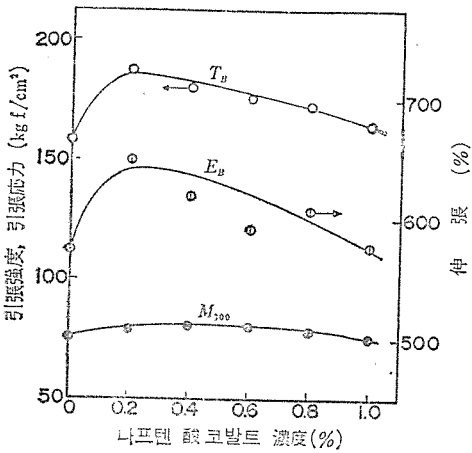


[그림 6] 나프텐酸코발트 濃度和 引裂強度, 接着強度와의 關係

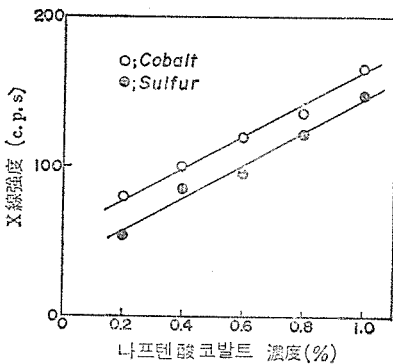
얇고 고무層이 附着된 界面破壞의 狀態로 變하였다.

3.3 網目鎖濃度와 遊離硫黃

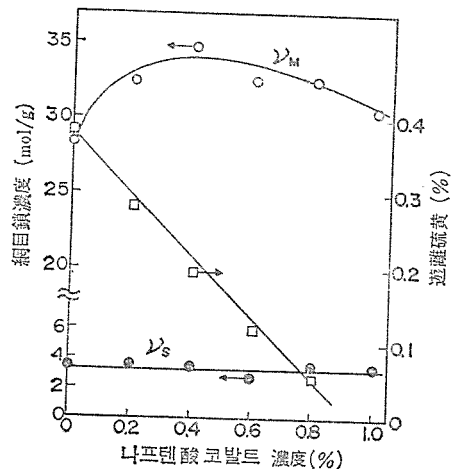
添加한 나프텐酸코발트의 濃度에 依한 網目鎖濃度와 遊離硫黃의 變化는 그림 7과 같다. 加黃고무의 100% 引張應力으로부터 求한 網目鎖濃度 ν_M 과 벤젠 증의 膨潤度로부터 求한 網目鎖濃度 ν_S 는 나프텐酸코발트의 濃度에 依存하지 않고 거의 一定值를 取하고 있다. 이 ν_M 과 ν_S 의 差는 100%引張應力에서는 맞지 않으나 膨潤 상태에서는 맞는 充填劑와 고무의 弱한 結合力에 따른다고 하며¹²⁾, 이들 값이 나프텐酸코발트의 濃



[그림 4] 나프텐酸코발트 濃度和 加黃고무의 物性과의 關係



[그림 5] 나프텐酸코발트 添加量과 코발트와 硫黃이 亞鉛面으로 移動한 移行量과의 關係

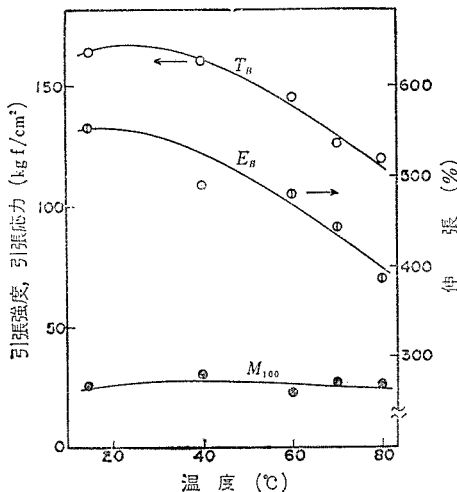


[그림 7] 나프텐酸코발트 添加量과 網目鎖濃度, 遊離硫黃과의 關係

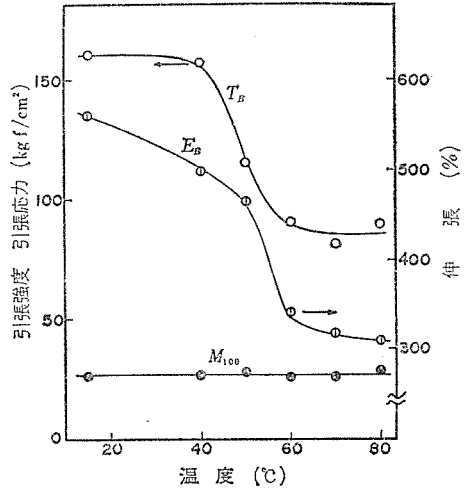
도에 의해 변하지 않는다는 것은, 나프텐산코발트가 S의 架橋反應에는 影響을 주지 않는다는 것이며, 前述한 加黃度の 結果와 一致하고 있다. 그러나 나프텐산코발트 添加量이 1몰 增加함에 따라 遊離硫黃은 1g-atom만큼 減少하며, Co 添加量 0.8%에서는 遊離硫黃이 0에 가깝게 된다. 그러므로 遊離硫黃의 減少는 架橋反應 때문이 아니라 나프텐산코발트와 遊離硫黃과의 相互作用에 의한 것이라고 생각된다.

3.4 熱處理에 의한 加黃고무의 物性變化

標準配合의 加黃고무 및 나프텐산코발트를 0.4% 添加한 加黃고무의 一定溫度에서 48時間 熱處理한 후의 物性値는 그림 8, 9와 같다. 標準配合고무(그림 8)에서는 熱處理溫度가 높아짐에 따라 引張强度와 伸張率이 다함께 서서히 低下되어 熱酸化에 의해 劣化되어 가고 있다. 한편 나프텐산코발트를 添加한 경우에는 熱處理溫度 60°C에서 引張强度 및 伸張率이 다같이 急激히 低下하였다. May 등¹³⁾은 加壓酸素中에서의 SBR의 酸化反應을 示差熱分析으로 調査하여, 酸化하기 시작하는 140°C의 Peak가 나프텐산코발트를 添加하면 강한 觸媒作用에 의해 85°C까지 低下되는 것을 發見하여 나프텐산코발트는 酸化開始劑의 作用을 한다고 하였다. 따라서 加熱處理溫度 60°C에 의한 劣化도 나프텐산코발트의 觸

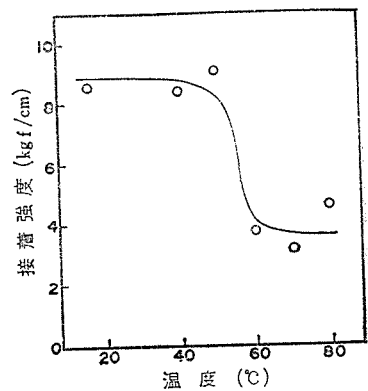


[그림 8] 標準配合고무의 熱處理溫度에 의한 物性的 變化



[그림 9] 나프텐산코발트를 0.4% 添加한 加黃고무의 熱處理溫度에 의한 物性的 變化

媒作用에 의해 고무의 酸化가 促進되었기 때문이라고 생각된다. 이 溫度差는 熱處理條件이 서로 다르다는 데에 基因한 것이다. 그러나 引張應力은 熱處理에 依해서도 變하지 않고 網目鎖濃度는 一定하다고 하였다. 그림 10은 熱處理後의 고무와 亞鉛板의 接着力을 나타낸 것이다. 接着力도 60°C 以上에서는 현저히 低下되고, 破斷面은 고무層破壞에서 얇은 고무가 附着된 界面剝離로 變했다.



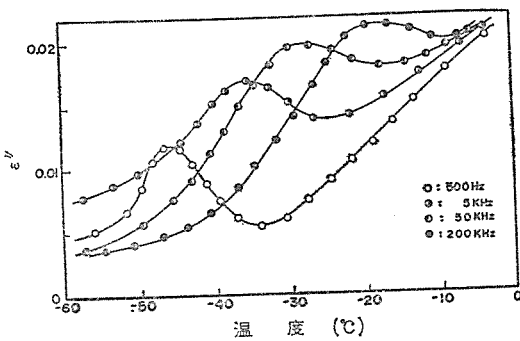
[그림 10] 熱處理溫度에 의한 接着力의 變化

3.5 誘電特性

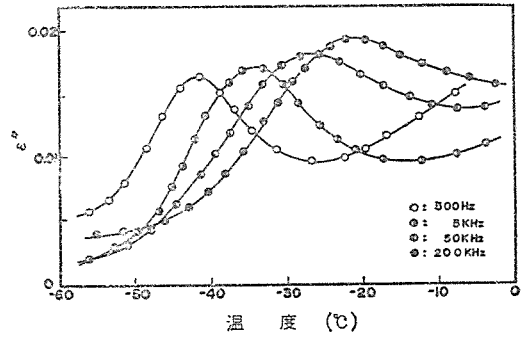
一般的으로 加黃고무의 誘電舉動은 配合劑의 影響을 받아서 복잡하다. 특히 카아본 블랙은 고무와의 相互作用이 強하며, 다른 配合劑의 效果

는 숨어버리게 된다. 이 影響을 避해서 나프텐 酸코발트의 고무 중에서의 作用을 조사하기 爲하여 카아본 블랙을 配合하지 않고 標準配合고무의 경우와 같은 比率로 NR와 S와 MBTS만 配合한 試料(A)와, 이 試料에 나프텐 酸코발트를 0.4% 加한 試料(B)를 사용하였다. 誘電測定에는 얇게 成形한 試料를 사용해야 되므로 먼저 成形에 필요한 溫度 100°C와 加黃溫度 140°C에 있어서의 加黃度를 큐라스트미터로 求하였다. 熱處理溫度 100°C에서는 試料 A, B는 다같이 時間에 의한 torque의 上昇은 되지 않고 架橋는 全然 생기지 않는다고 한다.

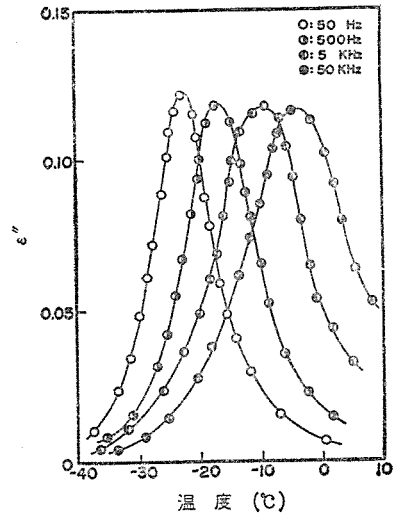
한편 熱處理溫度 140°C에서는 試料 A는 加黃速度가 늦어 適性加黃時間이 60分을 要하는 데 對해서, 試料 B는 30分間에 過加黃狀態로 되었다. 그림 11, 12는, 100°C에서 30分間 熱處理 成形한 試料 A, B의 誘電損失 ϵ'' 의 溫度分散을 나타낸 것이다. 測定溫度內에서는 하나의 작은 誘電吸收가 觀測되며, 그 peak 位置는 周波數와 함께 高溫側으로 移動하고 있다. 試料 B에서도 同一 周波數에서는 같은 溫度에서 誘電吸收가 觀測되며, 吸收의 크기도 差가 보이지 않는다. 이것은, 添加한 나프텐 酸코발트는 溫度 100°C의 熱處理에서는 고무分子의 誘電舉動에 影響을 주지 않고, 고무分子와의 相互作用이 없다는 것을 말한다. 또 誘電率 ϵ' 는 너무 작아서 測定되지 않았다. 그림 13~16은 140°C에서 加黃한 試料 A, B의 誘電率 ϵ' 와 誘電損失 ϵ'' 의 溫度分散을 나타낸 것이다. NR을 加黃한 試料 A에서는 誘電吸收의 peak 位置가 未加黃物에 比하여 高溫側으로 移動하며, ϵ'' 의 값도 상당히



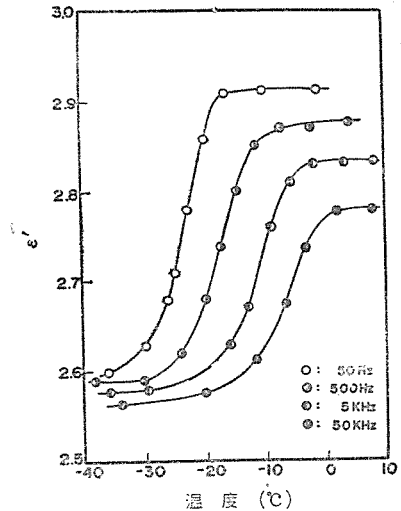
〔그림 11〕 未加黃 NR의 誘電損失의 溫度分散



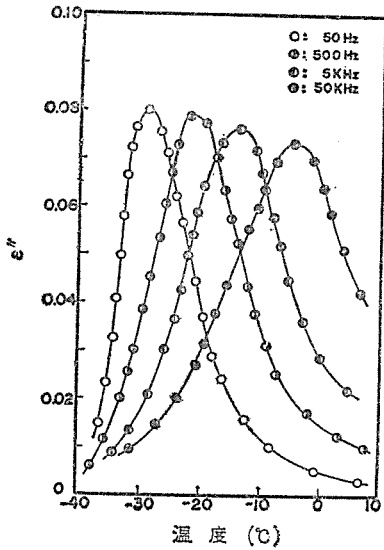
〔그림 12〕 나프텐 酸코발트를 添加한 未加黃고무의 誘電損失의 溫度分散



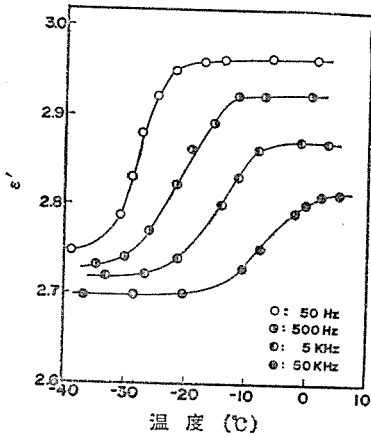
〔그림 13〕 加黃 NR의 誘電損失의 溫度分散



〔그림 14〕 加黃 NR의 誘電率의 溫度分布



[그림 15] 나프텐산코발트를添加한 加黃고무의 誘電損失의 溫度分散



[그림 16] 나프텐산코발트를添加한 加黃고무의 誘電率의 溫度分散

4. 結 言

天然고무에 各種金屬鹽을 添加하여 亞鉛板과 接着加黃하고, 加黃에 依해 亞鉛面上으로 移行하는 金屬과 S를 XMA에 의해 求했다. 加黃에 依해 亞鉛上으로 移行한 것은 Co, Cu, Pb로서 Zn보다 이온化傾向이 작은 金屬이었다. 고무 중의 遊離硫黃도 이들 金屬鹽과 함께 移行한다. 나프텐酸코발트의 添加量의 增加에 比例하여 亞鉛面으로 移行하는 Co와 S의 量은 增加하고 고무 중의 遊離硫黃은 減少하였다. 接着力은 添加한 Co量의 0.6%까지는 增加하여 고무層破壞의 破斷面을 나타내나, 0.8%以上이 되면 接着力이 현저히 低下되어 界面破壞로 變한다. 나프텐酸코발트의 添加量이 增加하면 加黃고무의 T_B , E_B 는 서서히 低下하나 引張應力은 變하지 않으며 網目鎖濃度도 一定하였다. 나프텐酸코발트를 加한 加黃고무에서는 60°C의 熱處理에 依해 劣化가 많이 促進되어 接着力도 이 溫度에서 急速히 低下되었다. 카아본 블랙을 配合하지 않은 고무의 誘電舉動은 添加한 나프텐酸코발트가 140°C의 加黃溫度에서 고무分子의 主鎖 segment의 緩和 mode에 影響을 준다는 것을 나타내고 있다.

本研究는 日本고무協會의 第 42回, 第 43回 定期總會에서 發表되었다.

參 考 文 獻

- 1) S. Buchan: Rubber to Metal Bonding(1959) London.
- 2) 大和達實, 田中幸男, 笹岡照夫: 工化誌, 61, 252(1958); 61, 255(1958); 大和達實, 田中幸男: 日ゴム協誌, 32, 675(1959)
- 3) A. Maesele, E. Debruyne: Rubber Chem. Technol., 42, 613(1969).
- 4) 平川 弘, 石川泰弘: 日ゴム協誌, 45, 920 (1972).
- 5) 吉永秀太郎: 라버다이제스트, 22, 2 (1970).
- 6) H. Fredenhagen: Kautschuk Gummi, Kunststoffstoffe, 21, 437 (1968).

켰었다. 이에 反해서 나프텐酸코발트를 加한 試料에서는 peak의 位置가 試料 A에 비해 조금 低溫側으로 移動하며 誘電損失이 작으며, 誘電率도 減少된다. 또 誘電損失의 溫度分散의 各周波數에서 半値幅은 試料 A에서는 peak의 高溫·低溫側에서 거의 對稱形인데 대해서, 試料 B에서는 高溫側으로 넓게 퍼져 非對稱으로 되어, 고무分子의 主鎖 segment의 緩和 mode에 變化가 일어났다는 것을 나타내고 있다. 그러므로 添加한 나프텐酸코발트는 加黃에 의해 고무分子와의 相互作用이 있다고 생각된다.

- 7) B.P. 321, 492. (1957).
 8) U.S.P. 2, 912, 355. 12) 山下晋三：日ゴム協誌, 45, 157(1972).
 9) JIS-K 6350. 13) W.R. May, L. Bsharah: *Ind. End. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9, 73(1970).
 10) P.J. Flory: *J. Chem. Phys.*, 18, 108(1950).
 11) 古川淳二, 山下晋三：日ゴム協誌, 30, 955

**STUDIES ON BONDING RUBBER TO METALLIC ZINC(1)
 THE EFFECT OF ADDING COBALT NAPHTHENATE TO RUBBER**

Michio ASHIDA, Takahiro FUKUMOTO and Teizo WATANABE(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kobe University; Rokkodai, Nada-ku, Kobe 657, Japan)

A small amount of organometallic compounds was added to an unvulcanized rubber sheet and the sheet was vulcanized in contact with a zinc plate. The organometallic compounds which included metals such as Co, Cu, and Pb, were found to transfer to the zinc plate during vulcanization. A certain amount of Co in Co-naphthenate diffused into the zinc plate. The free sulfur in rubber transferred to the surface of the zinc plate. The amounts of Co and S which transferred onto the surface increased proportionally to the concentration of Co-naphthenate. The adhesive force between rubber and the zinc plate increased with quantity of Co-naphthenate as far as 0.6% of Co content and it dropped remarkably at 0.8% of Co content. The free sulfur in the vulcanized rubber decreased with an increasing amount of Co-naphthenate, but the crosslink was kept at a constant density. The tensile strength and the elongation of vulcanized rubber were little affected by the addition of Co-naphthenate. The residual Co-naphthenate in the vulcanized rubber accelerated the thermal degradation of rubber at temperatures above 60°C. The dielectric behavior of rubber which did not include carbon black showed that Co-naphthenate affected the relaxation mode of chain segments in rubber molecule.

(1977. 12. 日本 고무協會誌)



※※※ 살피보자 浪費없나,

다시보자 로스없나 ※※※