

# 고무와 鍍金金屬의 直接接着

石川 泰弘\*  
李 源 善\*\*

## 1. 序 論

고무製品中에서 補強材로서 스틸코드를 使用하는 타이어, 콘베어벨트, 호스같은 商品에서는 스틸코드와 고무의 接着이 製品의 性能을 左右하는 要素가 되고 있다. 더구나 스틸래디알 타이어가 出現됨에 따라 스틸코드 表面의 黃銅鍍金과 고무의 接着이 타이어의 耐久性을 保證하는 基本技術로서 重要的 研究分野가 되어 많은 研究를 하고 있다. 여기에서는 주로 스틸코드의 黃銅鍍金과 고무의 接着에 대한 研究의 흐름과 그 內容에 대해서 說明을 하고자 한다.

## 2. 研究內容의 概要

이 分野에 대하여는 많은 著書<sup>1)</sup> 및 總說<sup>2~4)</sup>이 있지만 黃銅鍍金과 고무의 接着에 대하여 現在까지 알려져 있는 것은 黃銅鍍金과 고무 사이에 化學反應이 일어나서 接着이 된다는 것이다. 이 경우 黃銅鍍金과 고무間的 反應層의 構成에 影響을 미치는 因子는 아래와 같다고 알려져 있다.

(1) 鍍金쪽의 要因으로서는

- ① 鍍金中の Cu/Zn의 比率
- ② 鍍金の 두께
- ③ 表面의 Zn, ZnO量

(2) 고무쪽의 要因으로서는

- ① 各種 配合劑의 種類(加黃促進劑, 接着促進劑等)
- ② 各種 配合劑의 配合量 및 配合比
- ③ 環境條件의 要因으로서는
  - ① 加黃條件
  - ② 老化條件(熱, 水分 等)이 있다.

이 以外에도 많은 要因들이 單獨 또는 相乘的으로 接着界面層에 影響을 주기 때문에 反應層이 複雜하게 變化한다.

最近에 많은 研究結果가 發表되었지만 이 研究에서 問題가 되는 것은 接着界面에 影響을 주는 要因이 많기 때문에 各 研究者들은 모든 研究內容을 짐작한다는 것이 어려운 일이고 또한 研究結果의 한면만을 보고 이것을 一般的인 原則이라고 생각하기 때문에 諸說間에 理論的으로 반드시 一致하지 않는 경우도

\* 橫鉸고무株式會社, 타이어材料部, 開發그룹리더 (工博)

\*\* 大韓타이어工業協會 技術部長

있다. 따라서 많은 사실이 밝혀지고 있는데, 실제로 製品化 및 製造에 있어서는 經驗的 知識에 依存하는 경우가 많으며, 반드시 理論적으로만 할 必要는 없다고 생각한다. 그러나 最近 20余年間 스틸래디알 타이어의 發達과 더불어 이 스틸래디알 타이어의 耐久性은 많이 向上되었다. 이와같이 耐久性이 向上된 理由는 스틸코드와 고무와의 接着메커니즘 같은 理論은 어떻든지 간에 接着에 대한 經驗上의 노하우를 많이 축적하고 있기 때문이다. 經驗上의 노하우중에는 아래와 같은 것들이 있으며, 고무 側面에서 볼 때는 다음과 같은 것이 있다.

① 黃은 一般的인 고무配合時보다 조금 많이 配合할 必要가 있다.

② 加黃促進劑를 多量 配合한다. 加黃促進劑/黃의 比가 커지면 接着이 不良해진다.

③ 接着促進劑인 有機酸코발트는 接着에 대한 最適量이 있다. 너무 많이 配合하면 오히려 接着力이 低下된다.

④ 스테아린酸도 많이 配合하면 接着力이 低下하지만 酸化亞鉛은 多量 配合하면 接着力이 向上된다.

⑤ TMTD와 같은 超促進劑는 接着力을 많이 低下시킨다.

⑥ RF樹脂(resorcinol-formalin resin) 같은 樹脂는 接着力을 向上시킨다.

또한 鍍金側面에서 볼 때는 다음과 같은 것이 있다.

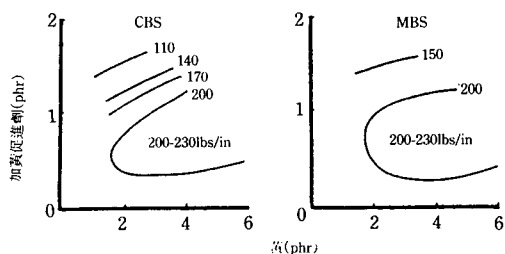
⑦ 鍍金中の Cu%는 接着에 대하여 最適值가 있다.

⑧ 水分에 의한 接着力의 低下를 防止(接着의 安定化)하기 위하여는 Cu%가 낮은 것이 좋다.

위에서 說明한 接着에 대한 經驗的 知識이 어떠한 試驗結果에 의해서 나타나고 있는지를 說明하고자 한다. 위에서 說明한 ①②③의 黃量, 加黃促進劑量, 接着促進劑量의 關係를 나타내는 實驗例는 많다<sup>5-12)</sup>. 그 중에서도 黃量과 加黃促進劑量과의 關係를 調査한 것이 가장 많다<sup>6-11)</sup>.

그림 1에는 Ayrest의 實驗結果를 나타냈다. 이 實驗은 有機酸코발트를 포함하지 않은 配合으로, 黃과 加黃促進劑를 變量시킨 것이며, 黃配合量이 많고, 加黃促進劑 配合量이 적을수록 接着力은 좋다.

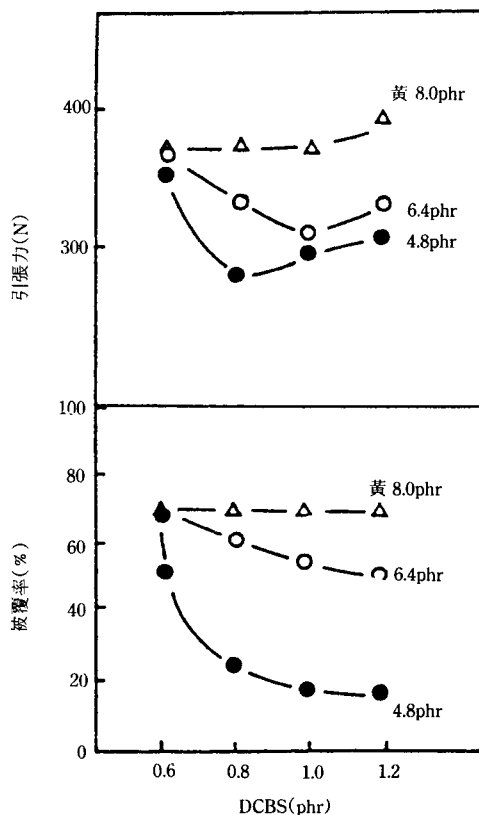
Ishikawa는 有機酸코발트를 配合하는 경우 水分處

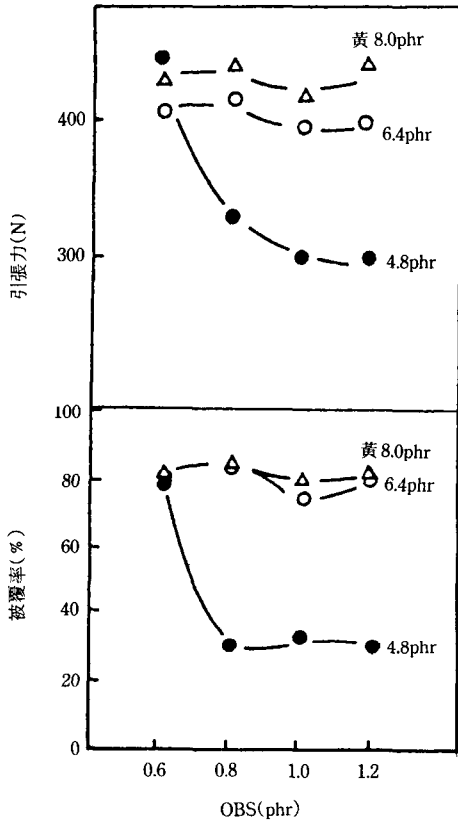


CBS : N, Cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide

MBS : 2-(Morpholiniothio) benzothiazole-sulfenamide(OBS)

그림 1. 黃과 加黃促進劑가 接着에 미치는 影響<sup>9)</sup>





DCBS : N,N-Dicyclohexyl benzothiazole-sulfenamide  
 OBS : N-Oxydiethylene-benzothiazole-sulfenamide

그림 2. 水分處理에 의한 接着에서 DCBS, OBS 및 黃量이 미치는 影響

理에 의한 接着은 黃量이 많고 加黃促進劑 配合量이 적을수록 接着力은 低下한다고 말하고 있다(그림 2 參照).

有機酸코발트에 대하여는 많은 試驗結果가 있지만, 그림 3에는 Baker의 試驗結果를 나타냈다<sup>12)</sup>. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 naphthene酸 코발트는 最適量이 있기 때문에 多量 配合하면 接着力이 低下된다. Ishikawa에 의하면 코발트鹽과 黃에는 配合比率 關係가 있어 黃量에 對하여 過剩의 코발트鹽을 配合하면 오히려 接着力이 低下한다(그림 4 參照)<sup>7)</sup>. Ooij는 接着에 影響을 미치는 5種類의 配合劑에 대

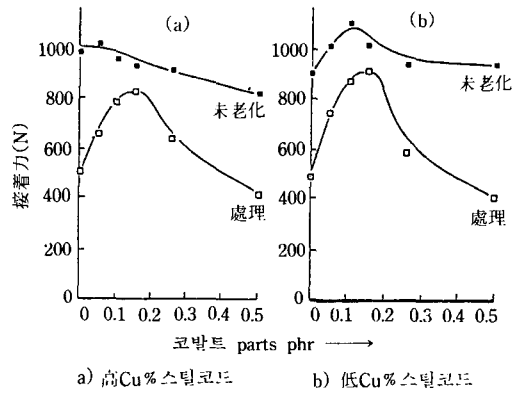


그림 3. Naphthene酸 코발트濃이 未老화 steam處理에 미치는 影響<sup>12)</sup>

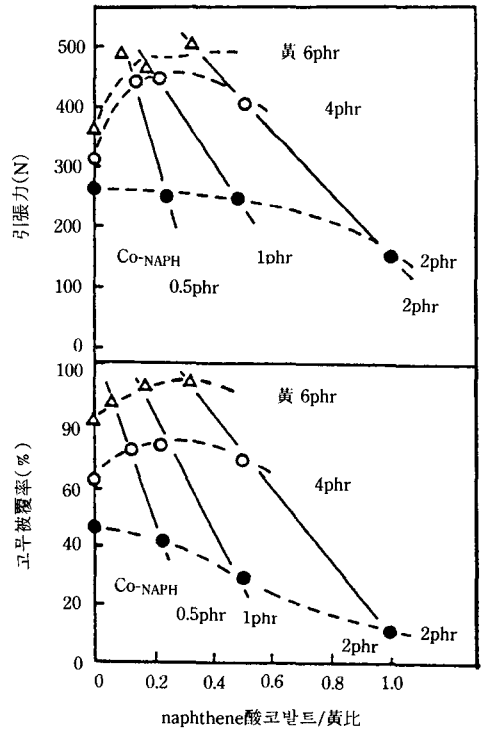


그림 4. Naphthene酸 코발트/黃比와 接着의 關係<sup>7)</sup>

하여 變量試驗을 하여 各 配合劑의 影響을 調査하였다<sup>6)</sup>. 表 1에 이 結果를 나타냈다. 이 중에서도 接着이 좋은 配合은 No. 1,3,6,7,10,12이며, 여기에서 알 수 있는 것은 黃을 많이 配合하고 加黃促進劑, 코발

表 1. 各種配合과 接着<sup>6)</sup>

| 配<br>No. | 合    |       |     |       |      | 未老化接着: 引拔力(被覆率)<br>(N) (%) |         |         |
|----------|------|-------|-----|-------|------|----------------------------|---------|---------|
|          | 黃    | PCBS  | ZnO | 스테아린酸 | 코발트塩 | 35分                        | 70分     | 105分    |
| 1        | 6.0  | 1.0   | 8.0 | 0.5   | 0    | 365(70)                    | 400(90) | 390(70) |
| 2        | 8.9  | 1.8   | 9.0 | 4.3   | 3.4  | 330(70)                    | 310(70) | 290(60) |
| 3        | 10.0 | 1.4   | 7.2 | 3.0   | 2.4  | 340(90)                    | 350(90) | 350(90) |
| 4        | 3.4  | 0.75  | 4.2 | 0.9   | 3.3  | 365(90)                    | 245(60) | 140(0)  |
| 5        | 3.4  | 0.75  | 4.2 | 4.1   | 0.7  | 325(90)                    | 315(90) | 140(0)  |
| 6        | 8.6  | 0.75  | 4.2 | 0.9   | 0.7  | 365(90)                    | 390(90) | 440(90) |
| 7        | 8.6  | 0.75  | 4.2 | 4.1   | 3.3  | 405(90)                    | 410(90) | 405(90) |
| 8        | 3.4  | 1.75  | 4.2 | 4.1   | 3.3  | 265(20)                    | 70(0)   | 50(0)   |
| 9        | 3.4  | 1.75  | 8.8 | 4.1   | 0.7  | 320(70)                    | 209(60) | 315(70) |
| 10       | 8.6  | 1.75  | 8.8 | 0.9   | 0.7  | 330(90)                    | 325(90) | 335(90) |
| 11       | 2.0  | 1.25  | 6.5 | 2.5   | 2.0  | 185(20)                    | 95(0)   | 60(0)   |
| 12       | 6.0  | 1.25  | 6.5 | 2.5   | 0    | 325(80)                    | 330(80) | 325(80) |
| 13       | 1.7  | 0.375 | 2.1 | 2.05  | 0.35 | 292(10)                    | 293(25) | 198(15) |
| 14       | 3.4  | 0.75  | 4.2 | 4.1   | 0.7  | 305(50)                    | 325(60) | 280(15) |
| 15       | 5.1  | 1.125 | 6.3 | 6.15  | 1.05 | 313(60)                    | 323(60) | 284(15) |
| 16       | 6.8  | 1.5   | 8.4 | 8.2   | 1.4  | 313(70)                    | 347(75) | 279(25) |

基本配合: 天然고무 100, HAF 60, oil. 5, 老化防止劑 1.5, PVI 0.2

스틸코드: 4×0.25

트塩, 스테아르酸을 많이 配合하지 않는 것이 接着力이 良好하다는 것이다. 이와같이 各 配合劑의 配合量의 量的關係가 대단히 重要하다. 黃을 적게 配合하는 配合에서 加黃促進劑 및 코발트塩을 많이 配合하면 接着力이 많이 低下된다. 逆으로 말하면 加黃促進劑 및 코발트塩을 많이 配合하는 경우에는 黃도 많이 配合하여야 된다는 것이다.

다음으로 ④의 스테아르酸을 많이 配合하면 接着力이 低下되고 酸化亞鉛을 많이 配合하면 接着力이 向上된다는 것을 앞에서의 Ooij의 文獻<sup>6)</sup>에서도 나타냈을 뿐만 아니라 Rutz도 스테아르酸 및 配合量이 接着力을 低下시킨다고 말하고 있다<sup>13)</sup>. 또한 Carpenter는 酸化亞鉛을 많이 配合하고 粒子徑이 작은 酸化亞鉛일수록 接着力을 向上시킨다고 主張하고 있다<sup>14)</sup>. ⑤의 TMTD와 같은 超促進劑도 接着力을 크게 低下시킨다고 報告되어 있다<sup>15,16)</sup>. 表 2에는 Hamed의

實驗結果를 나타냈는데 여기에서 알 수 있는 것은 TMTD와 같은 thiuram系는 接着力을 많이 低下시킨다는 것이다.

Maesele는 OBS系에 TMTD를 添加하여도 接着力이 많이 低下한다고 말하고 있다<sup>15)</sup>. ⑥의 RF樹脂에 대해서는 Dietrick이 調査研究를 많이 하였으며, resorcinol과 formalin doner를 添加함으로써 接着力을 向上시킬 수 있다고 報告하고 있다<sup>17,18)</sup>.

Albrecht 및 Tate도 위와 같은 主張을 하고 있다<sup>11,19)</sup>.

한편 스틸코드 側面에서 보면 ⑦의 鍍金中인 Cu %의 最適量에 대하여 Maesele<sup>15)</sup> 및 Ooij<sup>14)</sup>는 60~70%라고 말하고 있다. Maesele는 黃銅鍍金の 黃의 反應量이 過剩이 되지 않는 範圍를 알아냈다<sup>15)</sup>.

Weening<sup>20)</sup> 및 Bourgois<sup>21)</sup>는 鍍金두께에 따라 Cu %의 最適量을 變化시켜 實驗한 結果 鍍金두께가 두

表 2. 配合劑가 接着에 미치는 影響<sup>16)</sup>

| 組成 | 配 合 |      |      | 加黃과라미터와 引拔值              |  |            |              |              |
|----|-----|------|------|--------------------------|--|------------|--------------|--------------|
|    | 黃   | MBS  | TMTD | 加黃時間(分)<br>×<br>加黃溫度(°C) | 스코치타임 <sub>t<sub>S2</sub></sub><br>(分) | 引拔力<br>(N) | 고무被覆率<br>(%) | 引拔에너지<br>(J) |
| A  | 2   | 0.75 | -    | 12×150                   | 4                                      | 227        | 50           | 618          |
|    |     |      |      | 23×140                   | 10                                     | 231        | 50           | 628          |
|    |     |      |      | 36×130                   | 18                                     | 204        | 50           | 504          |
|    |     |      |      | 74×120                   | 43                                     | 236        | 50           | 634          |
| C  | 2   | -    | 0.5  | 4×150                    | 2                                      | 93         | 0            | 62           |
|    |     |      |      | 6×140                    | 3                                      | 95         | 0            | 70           |
|    |     |      |      | 12×130                   | 5                                      | 95         | 0            | 65           |
|    |     |      |      | 24×120                   | 10                                     | 82         | 0            | 45           |
|    |     |      |      | 44×110                   | 22                                     | 90         | 0            | 59           |
| D  | 6   | -    | -    | 83×150                   | 7                                      | 245        | 75           | 733          |

基本配合 : 天然고무 100, HAF 50, 酸化亞鉛 5, 스테아린酸 1

꺼울수록 Cu%가 적은 것이 最適量이라고 말하고 있다. ⑧의 水分에 대한 接着安定성에 대해서는 Bourgois<sup>21)</sup>, Coppens<sup>22)</sup>, Bourrain<sup>23)</sup>은 Cu%가 60%~70% 範圍内에서는 Cu%가 낮은 것이 接着安定성이 좋다고 主張하고 있다.

### 3. 各種要因에 대한 考察

#### 3.1 接着과 加黃의 양쪽에 影響을 주는 配合劑에 대한 考察(加黃促進劑, 스테아르酸, 酸化亞鉛)

接着데이터에 의하면 確實한 것은 加黃促進劑를 增加시키면 接着力이 低下한다는 것이다. 加黃促進劑에 대한 위와 같은 結果를 解析하기 위해 많은 研究를 하는 사람들은 한가지 方法으로만 생각을 하는 것 같다. 고무중에 配合되어 있는 黃은 接着에도 使用되고 加黃에도 使用되기 때문에 어느 한쪽에만 使用하는 條件, 即 接着에만 使用하든가 또는 加黃에만 使用하든가 하는 條件下에서는 良好한 接着을 얻을 수 없으며 이와 같은 것을 接着/加黃同期說이라고 한다.

이와같은 說에 의하면 加黃促進劑를 增量하면 加黃反應이 加速되기 때문에 接着이 不良하게 된다. 이와같은 思考方法은 接着메커니즘을 쉽게 說明할 수가 있기 때문에 Maeceele, Ayrest, Albrecht, Haemers 등은<sup>24)</sup> 위와같은 說로서 接着메커니즘을 說明하고 있다(Synchronized theory). 위의 研究者들이 Synchronized theory를 主張하는 根據로 삼고 있는 例로서 Ayrest 및 Albrecht는 스킨타임과 接着과의 關係, 또는 스킨타임과 加黃速度와 接着關係에서 加黃促進劑를 增量하면 스킨타임이 짧아져서 接着力도 低下한다고 主張하고 있다.

스킨타임이 짧아진다는 것은 고무중에 있는 黃이 加黃에 의해서 빨리 消費가 된다는 것이다. 즉, 加黃에 의해서 黃이 빨리 消費되어 接着에 使用할 黃이 減少하기 때문에 接着力이 低下된다고 說明하고 있어 아주 쉽게 그 메커니즘을 理解할 수가 있다. 그리고 이와같은 說에 의하면 TMTD와 같은 超促進劑는 加黃에 의해서 超速度로 黃을 消費하기 때문에 接着力이 많이 低下한다고 說明하고 있다. 또한 Haemers는 S-Rb(Rubber) 라디칼이  $Cu_{2-x}S$ 를 끌어당겨 接着하기 때문에 黃化( $Cu_{2-x}S$ 生成)와 加黃(Sy-Rb라디칼生成)

은 同期比로 할 必要가 있다<sup>24)</sup>. 이와같은 說에 대해서 Hamed는 아주 흥미있는 研究結果를 報告하고 있다<sup>16)</sup>. Hamed는 TMTD와 같은 超促進劑가 接着을 低下시키는 理由는 TMTD가 同期說의 벨런스를 맞추었기 때문이 아니고 促進劑의 腐蝕 때문이라는 것을 詳細한 實驗으로서 證明하였다. 結果는 아래와 같다.

① TMTD는 加黃을 빠르게 하여 接着力을 低下시키는 原因이 되기 때문에 反應성이 큰 스틸코드를 使用하면 接着力이 向上될 것 같지만 向上되지 않는다.

② 加黃促進劑 sulfenamide를 配合한 콤파운드와 架橋密度가 같으면서 加黃時間이 짧은 경우에도 sulfenamide를 配合한 콤파운드보다 接着力이 좋지 않다 (表 3 參照).

③ squalene中에서의 反應에서 TMTD를 含有한 系는 스틸코드에 대하여 어느 程度의 黃化를 일으켜 sulfenamide系보다도 많다.

④ TMTD는 TMTD의 squalene溶液中에서 스틸코드를 浸漬시켰을 경우 squalene中에서 sulfenamide系보다도 多量의 銅이 檢出되었다(表 3 參照). 이것은

表 3. 加黃과 接着 데이터<sup>16)</sup>

|       | 加黃時   | 레오미   | 引拔力 | 고무  | 引拔  |
|-------|-------|-------|-----|-----|-----|
|       | 間(分)  | 터토크   |     |     |     |
|       | 120°C | (N·m) | (N) | (%) | (J) |
| A(促進劑 | 46    | 2.15  | 196 | -   | 970 |
| MBS를  | 54    | 3.05  | 160 | 0   | 443 |
| 包含)   | 72    | 3.50  | 185 | 50  | 483 |
|       | 80    | 3.84  | 218 | 50  | 567 |
|       | 89    | 4.07  | 225 | 50  | 565 |
| C(促進劑 | 13    | 2.15  | 82  | 0   | 67  |
| TMTD  | 15    | 3.05  | 95  | 0   | 89  |
| 를 包   | 17    | 3.50  | 102 | 0   | 92  |
| 含)    | 19    | 3.84  | 98  | 0   | 62  |
|       | 21    | 4.07  | 107 | 0   | 69  |

a : block의 擬集破壞

註) A의 72分, 80分, 89分 加黃과 C의 17分, 19分, 21分 加黃이 加黃度가 同一

表 4. 스틸코드를 浸漬시킨 후 squalene溶液의 原子吸光分析<sup>16)</sup>

| squalene溶液           | 銅   | 亞鉛  | 除去된   |
|----------------------|-----|-----|-------|
|                      | ppm | ppm | 黃銅(%) |
| squalene             | 0.3 | 1.0 | 4.9   |
| 0.47% MBS            | 0.8 | 0.8 | 6.0   |
| 0.47% MBS + 1.25% 黃  | 0.4 | 0.4 | 3.0   |
| 0.31% TMTD           | 7.8 | 6.0 | 51.8  |
| 0.31% TMTD + 1.25% 黃 | 2.8 | 2.2 | 18.8  |

a : 15分間 浸漬

TMTD가 黃銅을 腐蝕시키는 것을 알 수 있으며, 이 結果 黃化銅의 層을 구멍이 많이 생기게 하여(porous) 機械적으로 弱하게 만들기 때문이다. 이와같이 TMTD의 接着不良의 原因은 TMTD가 黃銅과 直接 反應하여 鍍金이 變質하기 때문이라고 알려져 있다. Ooij도 配合變量實驗에서 架橋密度와 接着은 반드시 同期가 되지 않았다고 說明하고 있다<sup>6)</sup>.

TMTD의 이와같은 現象을 他加黃促進劑에도 同一하게 適用하여 多量配合하면 鍍金이 變質되어 接着力이 低下된다고 說明할 수가 있다. Carpenter는 加黃促進劑 및 스테아린酸은 加黃中 酸化亞鉛과 함께 黃의 架橋를 進行시키지만 콤파운드中인 酸化亞鉛을 充分히 使用하지 않으면 黃銅表面의 酸化亞鉛과 反應하여 消失되기 때문에 銅의 黃化가 過剩으로 되어 接着力이 低下된다고 하였다. 때문에 酸化亞鉛의 配合量이 많을수록 또한 粒子徑이 작을수록(表面積이 클수록) 黃銅表面의 反應을 抑制하여 接着力이 좋아진다<sup>14)</sup>. 스테아린酸도 加黃促進效果를 갖고 있기(助劑) 때문에 多量配合에 의하여 接着力이 低下하는 것은 同期說에 의한 것이라고 생각할 수 있지만, Carpenter와 같이 黃銅表面의 酸化亞鉛과 反應하여 銅의 黃化가 進行한다고 생각할 수 있다.

Rutz도 스테아린酸은 黃化銅의 生成速度를 빠르게 하여 接着力을 低下시킨다고 하였다<sup>13)</sup>.

Barker에 의하면 OBS를 benzothiazole과 morpholinyl로 나누어 생각할 때 benzothiazole은 고무 및

黃銅內的 亞鉛과 反應하여 亞鉛金屬鹽이 되기 때문에 많이 配合하면 黃銅表面의 酸化亞鉛과 反應하여 亞鉛金屬鹽이 消失되고, 黃化銅膜이 급히 成長하므로 接着力을 低下시킨다고 한다.<sup>11)</sup> 여하튼 鍍金の 變質이 接着力을 低下시킨다고 생각하므로 同期說과는 다르다. 이와같은 說은 接着의 實驗結果로부터 推定할 수 있는 경우가 많이 있으나 理論的으로 立證할 수 있는 實驗은 적다. 이에 대하여 Ooij는 모델實驗으로 黃銅의 黃化를 調査하였다<sup>25)</sup>. 이 調査에 의하면 加黃促進劑 및 스테아르산 配合에 의하여 黃화가 잘된다. 또한 黃銅表面의 酸化亞鉛을 HCl로 除去한 후 黃화시키면 黃화가 아주 빨리 되는 것을 알 수가 있다. 即, 要約하면 加黃促進劑에 의해서 黃銅表面의 酸化亞鉛이 消失되어 反應이 많이 되는 것을 나타내는 것이며, 加黃促進劑는 加黃을 促進하기 위하여 黃이 加黃에 많이 使用되기 때문에 黃銅과 黃의 反應을 低下시켜 接着力을 低下시킨다는 同期說은 타당치 않다. 이와같은 事實에서 위와같은 接着力의 低下는 同期說보다도 鍍金の 變質에 의한 것이라고 생각하는 것이 타당할 것으로 본다.

Ishikawa는 加黃促進劑/黃比가 적은 경우가 加黃直後の 黃銅表面의 酸化亞鉛이 많은 것을 모델實驗으로 觀察하였으며, 그 結果 加黃時의 酸化亞鉛의 形成量과 接着이 對應하는 것을 알 수 있다고 말하고 있다<sup>7)</sup>. 即, 鍍金/고무間에 有效한 酸化亞鉛이 남아 있을 必要가 있다는 것이다.

### 3.2 有機酸코발트에 관한 考察

有機酸코발트의 役割에 대하여는 明確한 說明이 없으며, 統一된 意見도 없다.

Rutz에 의하면 코발트鹽은 黃化銅(I)(Cu<sub>2</sub>S)을 生成시키는 作用을 하지만 多量配合하면 非結晶性的 黃化銅(II)(CuS)이 生成되어 接着力이 低下된다고 主張하고 있다<sup>26)</sup>. 위와같은 Rutz의 說은 다른 說과는 다르지만 코발트鹽이 黃化的 觸媒라는 點에서는 一致하고 있다. Ooij는 코발트鹽의 效果가 脫亞鉛 防

止에 있다고 主張하고 있는데, 電氣化學的 立場에서 볼 때 說得力이 있는 說이라고 생각된다<sup>27)</sup>. 한편 Haemers는 未加黃時에 고무가 흡수하면 鍍金表面에 過剩의 Cu<sub>2-x</sub>S가 生成되지만, 有機酸코발트가 고무中에 添加되어 있으면 加黃이 빨리 되어 過剩의 Cu<sub>2-x</sub>S의 生成을 抑制한다는 同期說을 說明하고 있다<sup>24)</sup>. 그러나 加黃을 促進하기 위해서는 加黃을 빠르게 하는 促進劑를 使用하는 方法도 있지만 이와같은 方法은 接着力을 低下시키기 때문에 위의 說은 疑問이 남아 있다. 위에서와 같이 여러가지 說間에는 統一된 見解를 볼 수 있는 데이터가 不足하기 때문에 앞으로 重要한 研究課題이다. 특히 코발트鹽을 多量配合하는 경우 接着力이 低下된다는 것에 대해서는 研究할 課題이다.

### 3.3 RF 樹脂에 의한 接着向上에 관한 考察

resorcin 또는 resorcin 縮合物과 formalin donor를 組合시킨 것이 接着力을 向上시킨다는 것은 앞에서 說明하였지만 그 理由에 대해서는 說明해 놓은 것이 거의 없다. 最近 Hamed는 resorcin 縮合物과 formaline donor로서 HMMM(hexamethoxymethylmelamine)을 配合한 系가 接着에 어떠한 影響을 미치는지 調査하였다<sup>29)</sup>. 이 調査結果에 의하면 resorcin 縮合物 및 HMMM 모두가 極性物質이기 때문에 고무에 잘 熔解되지 않고 고무밖으로 쉽게 移行(migration)이 되어 스틸코드 表面에 移行된 것이 樹脂化反應하여 接着力을 向上시킨다는 接着 메커니즘을 主張하고 있다. 그러나 接着의 主體는 어디까지나 黃에 의한 것임에는 틀림없다. 위와같은 說은 現在 樹脂化反應에 의한 接着力을 向上시키는 데에 대한 唯一한 것이다. 앞으로는 이와같은 物理的 接着向上對策에 대한 것도 重要한 研究分野이다.

### 3.4 黃銅鍍金에 관한 考察

接着을 左右하는 것은 Cu%와 表面의 Zn 또는 ZnO의 量이다. Cu%에 대해서는 Maesele는 Cu%의

變化량과 接着力과의 關係와 黃銅의 反應量을 對應시켜 最適量의 Cu%의 範圍를 나타냈다. Haemers도 Cu%를 變化시키면서  $Cu_{2-x}S$ 와 ZnS가 共存하고 있는 67~72%에서 接着力이 가장 良好하다고 說明하고 있다. 한편 表面의 Zn 또는 ZnO에 대해서는 Weening이 ESCA에 의하여 처음으로 表面의 組成을 分析했다<sup>30)</sup>. 스틸코드 表面은 内部보다는 Zn이 많으며, 直徑이 작은 것일수록 이와같은 傾向이 크다. 이와 같은 結果는 앞에서 說明한 Weening<sup>20)</sup>, Bourgois<sup>21)</sup>의 鍍金두께가 두꺼울수록 Cu%가 낮은 것이 最適量이 된다는 結果를 說明하는 것이다. 즉, 鍍金두께가 두껍다는 것은 表面의 Zn이 많지 않다는 것이기 때문에 組成중에서 Cu%를 減少시키지 않으면 表面의 適量의 Zn을 얻을 수 없게 된다. Ooij도 ESCA에 의하여 黃銅(Cu 70%)의 分析을 하였으며<sup>31)</sup>, 그 結

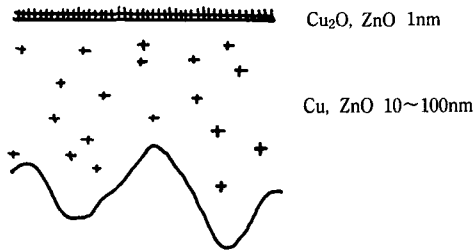


그림 5. 黃銅表面의 酸化物

果를 그림 5에 나타냈는데, 위 그림에서 알 수 있는 바와같이 表面에는 酸化亞鉛과 얇은 銅의 酸化物이 存在하고 있다. Zn이 많은 것은 Haemers도 確認하였다<sup>32)</sup>. 森도 triazine 化合物로서 黃銅表面을 處理하여 接着力을 改善할 수 있다고 말하고 있다<sup>44)</sup>.

#### 4. 接着메커니즘

黃銅鍍金한 스틸코드와 고무와의 接着成立 및 接着의 破壞가 어떻게 해서 일어나고 있는지를 아직까지도 모르고 있는 점이 많다. 接着메커니즘에 대하여 몇가지 考察해 보고자 한다.

(1) 接着을 成立시키는 凝集力의 本體는 化學的 結合(一次結合)이 主要한 要因인지, 反應層을 介시킨 物理的 結合이 主要한 要因인지에 대하여는 아직까지도 明確하지 않다. 一次結合說은 오래전부터 Buchan說<sup>1)</sup>이 있었으며, 接着界面에서 黃化銅(I)이 生成하는 경우에는 고무분자와 一次結合이 可能하지만 黃化銅(II)이 生成되면 非結合성이 되어 接着不良이 된다. Rutz도 앞에서 說明한 바와 같이 위의 說과 같은 說로서 코발트鹽 및 加黃促進劑의 機能을 說明하고 있다<sup>26)</sup>. Haemers도 黃銅表面과의 直接結合(Cu-S-Rubber)을 主張하고 있다<sup>24)</sup>. 그렇지만 위의 研究者들은 어떠한 分析手段으로서 一次結合 그것을 直接檢出하는 것이 아니고 傍證的 實驗에 의하여 推定하는 것이다. Ooij는 接着界面을 ESCA로 分析해 본 結果 CuS-S-Rubber와 같은 一次結合이 檢出되지 않았다고 報告하고 있다<sup>33)</sup>. 또한 ESCA 分析에서 接着界面의 黃化銅은 純粹한  $Cu_2S$ 에 比하여 非化學量論化合物  $Cu_{1.97}S$ 의 狀態가 된다고 보고 있다. Ooij는 黃化銅은 非化學量論化合物結合에 格子欠陥이 발생하여 고무분자와 機械的으로 얽혀서 接着이 잘된다고 생각하였다. 石川은 squalene을 使用한 모델 實驗에서 黃化銅(II)(CuS)은 squalene과 反應하여 CuS와의 사이에 一次結合을 만들고, 自身은 黃化銅(I)( $Cu_2S$ , 實際는  $Cu_{1.8}S$ )으로 變化하는 것을 발견하였다<sup>2)</sup>. 따라서 接着界面에서 一次結合이 생기든지? 생기지 않든지? 또는 이것이 接着의 主要한 要因인지 아닌지도 現在로서는 말하기 어렵다.

(2) 熱 또는 水분에 의해서 接着이 劣化되거나 破壞가 될 때 破壞場所 및 왜 그곳에서 破壞가 일어나 凝集力이 低下하는지에 대한 理由도 明確하지 않다. 接着의 成立과 破壞에 대해서 最近에 가장 자세히 調查研究한 사람은 Ooij와 Haemers이다. 여기에서 이 두 사람의 생각을 比較 考察하고자 한다. 接着의 成立에 대해서 두 사람은 서로 다르게 생각하고 있다는 것에 대해서는 위에서 說明하였지만 Ooij는 接着破壞는 劣化時에 反應層에 생기는 非結合性 物



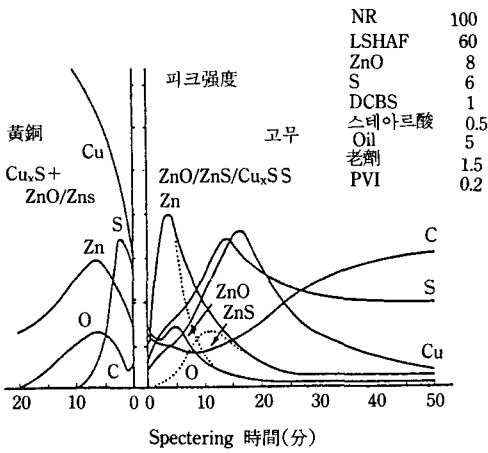


그림 6. ESCA에 의한 接着界面分析

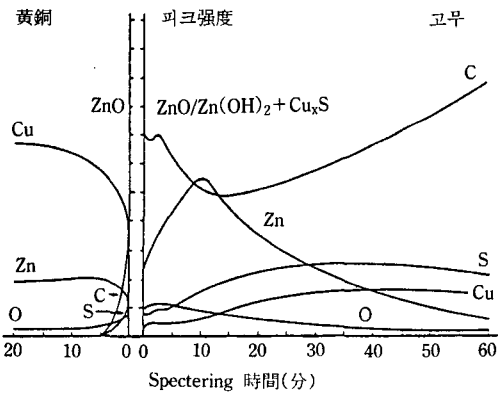


그림 7. ESCA에 의한 steam處理後의 界面分析<sup>34)</sup>

質인 ZnS 및 ZnO層에서 破壞가 일어난다(그림 6 參照)<sup>33)</sup>. 따라서 通常 加黃時에 發生하는  $Cu_xS$ 와 ZnS중에서 ZnS를 적게 發生시키는 것이 바람직하다고 생각되며, 適量의 有機酸코발트를 고무에 配合하면 脫亞鉛을 阻止시켜 ZnS의 生成을 抑制하므로 接着力을 向上시킨다. 단 過剩의 코발트鹽을 配合하면 表面에 코발트金屬量을 形成시켜 이것이 Cathod가 되어  $Zn^{2+}$ 의 分散을 促進시켜서 接着을 不良하게 만든다<sup>27)</sup>. 이것을 그림 8에 나타냈다. Ooij는 實際로 熱 및 steam으로 處理한 接着界面에 ZnO 및  $Zn(OH)_2$ 가 生成되는 것을 ESCA로 觀測하였다(그림 7 參照)

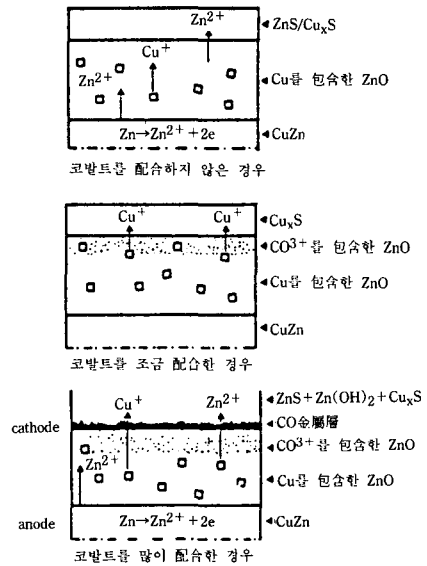
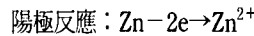
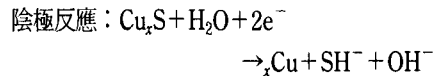


그림 8. 接着界面의 모델 그림<sup>27)</sup>

코발트를 조금 配合한 low 코발트는 ZnS 生成을 阻止  
코발트를 많이 配合한 high 코발트는 腐蝕을 促進하는 것을 나타낸다

34). 이와같은 反應에 대하여 Ooij는 다음과 같이 생각하고 있다<sup>6)</sup>.



$Cu_xS$ 는 導電性이 좋기 때문에  $Zn^{2+}$ 와  $e^-$ 는 즉시 表面으로 擴散되어  $Zn^{2+}$ 는  $SH^-$ 와  $OH^-$ 와 反應하여 ZnS 및 ZnO가 된다<sup>6)</sup>. Ooij는 破壞가 發生하는 또 하나의 場所로서 처음에 黃銅表面에 反應하고 있는 ZnO와 그 위에 生成된  $Cu_xS$ 와의 結合이 強한 것인지? 弱한 것인지에 따라서 決定되지만  $Cu_xS$ 가 非化學量論和化合物이 될수록 ZnO와의 格子定數가 접근하여 結合이 強하게 된다. 그러나 위와같이 생각할 때 黃銅表面에 生成되는 ZnO와 劣化時에 生成한 ZnO가 있을 것인데, 앞의 ZnO는 接着力을 向上시켜주는 役割을 하지만 뒤의 ZnO는 破壞點이 되는

좋지 않은 것이다. Ooij의 說明中에는 이 두가지의 ZnO에 대한 區別을 確實하게 하지 않고 있다. Ishikawa는 이 兩者는 結晶 成長의 方法이 조금 다르지 않은가 생각하고 있다<sup>7)</sup>. 한편 Haemers는 接着破壞는 黃化銅(Cu<sub>2-x</sub>S)層中에서 일어난다고 생각하고 있으며 黃化銅層을 많이 만들지 않도록 하는 것이 重要하다고 하였다<sup>28)</sup>.

反應層中의 物質로서는, Cu<sub>2-x</sub>S는 P型 半導體이고 ZnO, ZnS는 N型 半導體이다. P型 半導體는 이온화가 되기 쉽지만 N型 半導體는 이온화가 되기 어렵다. 때문에 加黃時에 過量의 ZnS가 生成되는 것이 過剩의 Cu<sub>2-x</sub>S 生成을 抑制시키는 것이라고 생각하고 있다. Haemers는 이 結果를 Cu%를 變化시킨 스틸 코드와의 接着과 對應시켜 解析하고 있다. 즉 Cu%가 높을수록 Cu<sub>2-x</sub>S가 多量 發生하고 Cu%가 낮은 경우 ZnS가 生成하여 위 두 경우 모두 接着이 不良하게 된다. 接着이 良好한 Cu가 67~72%에서는 Cu<sub>2-x</sub>S와 ZnS가 共存한다(그림 9 參照)<sup>24)</sup>. Ooij와 Haemers는 接着成立 및 破壞에 대하여 서로 意見이 다르고 또한 많은 연구자들 사이에서도 意見이 一致하지 않는다. 最近에는 Ooij뿐만 아니라 腐蝕에 의한 電氣化學的 接着劣化를 主張하는 研究者가 많다. Bouche는 接着破壞를 電氣化學的 모델로서 說明하고 있다<sup>36)</sup>. Bourgois는 고무가 導電性이 좋을수록 腐蝕이 잘된다고 主張하고 있다<sup>35)</sup>. Ishikawa도 腐蝕과 코발트鹽의 種類와의 關係를 報告하였다<sup>37)</sup>. 위에서 說明한

바와 같이 現在 接着메카니즘을 한가지로 說明할 수 있는 단계는 아니다. 接着메카니즘의 可能性을 多方面에서 찾고 있다. 實際로 公開特許內容에서는 고무 쪽에서의 改良案도, 스틸코드쪽에서의 改良案도 많이 있다. 例로서 1985年 以後의 公開特許中에서도 接着 促進劑에 관한 것<sup>38)</sup>, RF 樹脂에 관한 것<sup>39)</sup>, 鍍金에 관한 것<sup>40)</sup> 등이 많이 있다. 또한 接着메카니즘에 대한 것도 研究할 課題이다.

### 5. 亞鉛鍍金에 대한 接着

Ooij는 亞鉛에 대한 接着에 있어서는 코발트가 重要하다<sup>41)</sup>고 主張하고 있다. 코발트 自體는 非結合性이지만 亞鉛表面에 生成하는 n-型的 半導體인 ZnS 中の 格子欠陷의 濃度를 높이고 이 格子에 NR-Sy 活性種을 넣으면 接着力이 向上된다. 亞鉛鍍金에 대한 接着은 Albrecht<sup>10)</sup> 및 芦田<sup>41~43)</sup>도 研究하고 있다. 芦田은 亞鉛鍍金에 대한 接着을 調査하여 코발트鹽 中에도 naphthene酸이 優秀하고<sup>43)</sup> 또한 亞鉛表面에서 코발트와 黃介在 反應에 의한 接着反應이 나타나 ESCA로 分析해보면 接着이 良好한 경우에는 ZnS뿐만 아니라 ZnSO<sub>4</sub>도 存在하는 것을 발견하였다<sup>42)</sup>.

### 6. 結 論

黃銅鍍金 및 亞鉛鍍金과 고무의 接着은 옛날부터 내려온 오래된 技術이지만 이 接着메카니즘을 詳細하게 說明할 수 있었던 것은 ESCA와 같은 分析機器의 發達이 큰 공헌을 했다. 그러나 現在까지도 이 接着 메카니즘의 全貌가 밝혀졌다고는 말할 수가 없으며, 또한 아직도 많은 說이 있다. 왜냐하면 接着을 支配하는 要因이 많을뿐만 아니라 또한 接着을 理解하기가 어렵기 때문이 아닌가 생각된다. 그러나 앞으로 많은 研究에 의해서 이 接着메카니즘의 全貌가 규명될 것으로 期待된다. 여기에서는 接着의 動的接着을 包含한 物理的 解析에 대해서는 언급하지 않았다.

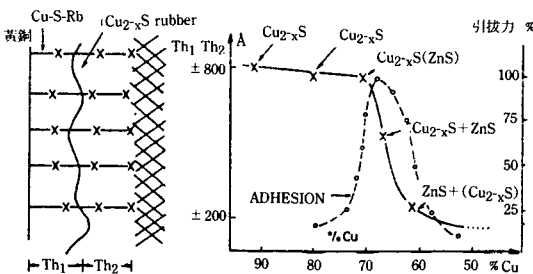


그림 9. ESCA에 의한 全界面分析과 黃銅鍍金과 接着과의 關係

## 참 고 문 헌

1. Buchan, S. : "Rubber to Metal Bonding", Crosby Lockwood & Son, London (1959)
2. 平川 弘, 石川泰弘 : 日ゴム協誌, **45**, 920 (1972)
3. 芦田道夫 : 日ゴム協誌, **57**, 501 (1984)
4. van Ooij, W. J. : *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605 (1979)
5. Hicks, A. E. and Lyon, F. : *Adhesive. Age.*, **12**(5), 21 (1969)
6. van Ooij, W. J., Weening, W. E. and Murray, P. F. : *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 227 (1981)
7. Ishikawa, Y. : *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 855 (1984)
8. Bertrand, G. and Sambuis B. : Int. Rubber Conf. Kiev. USSR (1978)
9. Ayerst, R. G. and Rodger, E. R. : *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1497 (1972)
10. Albrecht, K. D. : *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 981 (1973)
11. Barker, L. R. and Bristow, G. M. : *NR Technol.*, **11**, 21 (1980)
12. Barker, L. R. : *NR Technol.*, **12**, 77 (1981)
13. Rutz, G. : *Plaste u Kautschuk.*, **17**, 909 (1970)
14. Carpenter, G. T. : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 788 (1978)
15. Maesele, A. and Debruyne, E. : *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 613 (1969)
16. Hamed, G. R. and Donatelli, T. : *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 450 (1983)
17. Dietrick, M. I. and Emmert, D. E. : *Adhesive Age.*, **20**, 27 (1977)
18. Dietrick, M. I., Emmert D. E. : *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 217 (1977)
19. Tate, P. E. R. : *Rubber World.*, April, **37**, (1985)
20. Weening, W. E. : *Kautshuk u Gummi Kunststoff.*, **21**, 27 (1978)
21. Bourgois, L. : Inter. Rubber Conf., Kiev. USSR (1978)
22. Coppens, W. : *Plastic and Rubber Processing and Applications.*, **2**, 331 (1982)
23. Bourrain, P. : Inter. Rubber Conf., Moscow (1984)
24. Haemers, G. : *Rubber World.*, **182**, Sep. 26 (1980)
25. van Ooij, W. J. : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 52 (1978)
26. Rutz, G. : *Plaste u Kautschuk.*, **24**, 705 (1977)
27. van Ooij, W. J. : *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 421 (1984)
28. Haemers, G. and Dewitte, M. : Presented at a Meeting of Rubber Division, A. C. S., Cleveland, Ohio, Oct 4-7 (1977)
29. Hamed, G. R. and Huang, J. : Presented at a Meeting of Rubber Division, A. C. S., Washington D. C., Oct 9-12 (1990)
30. Weening, W. E. : I R I European Rubber Conference, April 9-11 (1975)
31. van Ooij, W. J. : *Surface Technology*, **6**, 1 (1977)
32. Haemers, G. and Mollet, J. : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 371 (1978)
33. Van Ooij, W. J. : *Surface Science.*, **68**, 1 (1977)
34. Van Ooij, W. J. : *Surface Science.*, **89**, 165 (1979)
35. Bourgois, L. : Presented at a Meeting of Rubber Division A. C. S., Denver, Colorado, Oct. 23-26 (1984)
36. Bonche, I., V. Ferrari and Giardetti, G. : *Wire Journal International*, 191 (1987)
37. Ishikawa, Y. and Kawakami, S. : *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 1 (1986)

38. 例えば, 特開昭 61-000246, 特開昭 61-116535, 特開昭 181843, 特開昭 61-285234, 特開昭 61-285278, 特開昭 62-146936, 特開昭 63-314287, 特開平 1-118547, 特開平 1-118549, 特開平 1-158058
39. 例えば, 特開昭 62-106973, 特開昭 62-201946, 特開昭 62-201949, 特開昭 63-247102, 特開平 1-152142
40. 例えば, 特開昭 60-248342, 特開昭 61-072545, 特開昭 61-084233, 特開昭 61-222737, 特開昭 62-28227, 特開昭 62-148530, 特開昭 62-148531, 特開昭 62-201936, 特開昭 62-201937, 特開平 1-201454
41. 芦田道夫, 福本隆洋, 渡邊禎三: 日ゴム協誌, **50**, 807 (1977)
42. 芦田道夫, 中谷雅也, 竹本好孝, 後藤万亀雄: 日ゴム協誌, **57**, 544 (1984)
43. 福本隆洋, 武内邦彦, 芦田道夫, 渡邊禎三: 日本ゴム協會通常總會研究發表講演要旨集 (1975)
44. 中村儀郎, 森 邦夫, 齊藤由子, 田村浩作: 日接着協誌, **17**, 224 (1981)  
(日本ゴム協會誌 1992, 2月號)

## 알리는 말씀

會員社 또는 會員 여러분의 職場移動, 住所 및 電話番號變更이 있을 때에는 즉시 本 學會로 알려주시기 바랍니다.