

Hexamethoxymethylmelamine이 고무-황동피복코드간의 접착에 미치는 영향

김완영 · 김윤섭 · 육경창 · 김형순 · 이정용* · 최상원**

전북대학교 공업화학과
*한국과학기술원 전자재료공학과
**여수수산대학 화학공학과
(1992년 2월 29일 접수, 1992년 7월 4일 채택)

The Effects of Hexamethoxymethylmelamine on the Adhesion of Rubber to Brass-Plated Steel Cord

Wan-Young Kim, Youn-Sop Kim, Gyeong-Chang Yug, Hyung-Soon Kim,
Jeong-Yong Lee*, and Sang-Won Choi**

Department of Chemical Technology, College of Engineering, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

*Department of Electronic Material Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Yosu National Fisheries College, Yosu 550-180, Korea

(Received February 29, 1992, Accepted July 4, 1992)

요 약 : 본 연구는 고무와 황동피복 코드간의 접착력 향상을 위하여 사용되는 resorcinol formaldehyde(RF) resin과 hexamethoxymethylmelamine(HMMM)이 고무 컴파운드내에서 나타내는 morphology와 접착특성에 대하여 고찰하였다. 가황후 resin은 구형의 형태로 시편 전체에 고르게 분포되어 있었고 그의 입경은 약 2000 Å 정도였다. 코드와 함께 가황시킨 시편에서 코드 주위에 존재하는 resin함량이 감소한 것으로 보아 resin이 코드쪽으로 이동이 있었던 것으로 생각된다. 또한 모듈러스는 methylene donor인 HMMM의 양이 많을수록 증가하였으며, 접착층이 더 두껍게 형성되었다. 접착력은 열노화에 의하여 상실되며 이는 대부분 초기에 발생함을 알 수 있었다. 접착컴파운드에서 가장 유리한 RF resin과 HMMM의 비는 물성, 접착층의 안정성, 열노화특성 등을 고려할 때 1 : 0.9이었다.

Abstract: The morphology and adhesion properties of rubber compounds containing resorcinol formaldehyde(RF) resin and hexamethoxymethylmelamine(HMMM) used in adhesion of rubber to brass-plated steel cord was investigated. The resins were spherical particles about 2000 Å diameter and distributed in rubber compounds homogeneously, and the cured compound with steel cord showed migration of resin to steel cord. Also, modulus was increased with increasing HMMM contents. The loss of adhesion between rubber and steel cord was likely to be at initial stages by thermal aging. Considering the physical properties, stability of adhesion layer and thermal aging property, optimum ratio of RF resin and HMMM was 1 : 0.9.

1. 서 론

타이어의 기계적 보강재로 사용되고 있는 강철코드는 고무와의 성질 차이가 분명하여 두 재료의 경계면에서 견뎌내야 하는 stress가 매우 크다. 특히 트레드 부위를 재생하여 사용할 수 있는 트럭/버스용 타이어의 경우 고무-코드간의 접착 및 접착 유지가 타이어의 전체 수명을 좌우한다고 볼 수 있다.

강철코드는 고무와 직접 접착을 이룰 수 없으므로 황동을 피복하여 사용함으로써 타이어의 성능을 크게 향상시켰지만 부식 및 전기화학적 관점에서 볼 때 황동이 이상적인 금속피복은 되지 못한다. Ooih는 경계면에 형성된 접착층의 조성에 관하여 가황반응중 고무와 황동간의 결합으로 생성된 황화구리(Cu_xS)가 접착층을 생성하며 구리와 아연의 산화물 및 수산화물이 함께 존재한다고 생각하였다[1-3].

경계면 접착층의 조성은 피복된 황동층의 구리 함량과 고무 컴파운드의 조성에 의해 변화되는 것으로 생각된다. 최근에는 고무-코드간의 접착향상을 위해 적절한 컴파운드로써 경계면 구조를 변화시키려는 연구가 많이 진행되고 있다[4-7]. 즉 RF resin과 methylene donor인 HMMM을 steel cord에 사용하여 접착력을 향상시키거나 Cobalt salt를 고무 컴파운드에 첨가함으로써 접착열화를 감소시키려는 노력들이 그것이다[8]. 고무-황동간의 접착 형성 및 열화에 미치는 컴파운드의 변수는 많지만 주로 RF resin과 코발트가 접착향상에 크게 기여할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 과량의 RF resin과 HMMM을 사용하여 접착반응에 의한 컴파운드내에 형성되는 RF resin의 거동에 대해서 고찰하고, 적정 사용량으로 판단되는 1 phr부근에서 HMMM의 함량을 달리한 시편을 준비하여 접착력을 측정하였으며, 컴파운드의 물성, 열 노화특성, 전자현미경 관찰, 조성분석을 통해 반응층의 안정성, 코드표면의 상태와 접착력과의 관계를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 고무는 cis-1, 4- polyisoprene 함량이 98% 이상인 말레이시아산 천연고무를 사용했으며, 첨가제로는 Zinc Oxide(한일사)와 Stearic acid(천광유지사), 2-(morpholiniothio)-benzothiazol

(Monsanto사)를 사용했고, 가황제로 Sulfur(미원사), 접착증진제로는 Resorcinol Formaldehyde Resin(Koppers Co.), Hexamethoxymethylmelamine(Cynomid Co.), Cobalt Boroacrylate(Menchem Co.)를 사용했다.

2.2. 배합 및 가황

본 연구의 실험에 사용한 고무 컴파운드의 배합처방은 Table 1과 같으며 RF resin의 거동을 관찰하기 위한 시편은 카본블랙을 사용하지 않았다. 배합된 고무 컴파운드는 토오크 레오미터(Monsanto 100S)를 이용하여 145°C에서 가황특성을 조사하였다. 가황속도(cure rate)는 가황곡선의 시간에 따른 토오크 증가 값으로 부터 다음 (1)식에 의하여 구하였다.

$$* \text{cure rate} = \frac{100}{t_{90}-t_2} \quad (1)$$

(1)식에서 t_{90} 은 가황반응 개시 후 토오크 증가 값의 90%에 도달하는데 소요되는 시간이며 t_2 는 2%에 도달하는데 걸리는 시간이다.

Table 1. Recipe of Adhesion Compounds

Ingredients	A-1	A-2*	B-1	B-2*	C-1	C-2	C-3
NR	100						
Accelerator	0.7						
Carbon black	-	-	-	-	60		
Sulfur	3.75						
ZnO	8						
S/A	1.2						
Oil	6						
Co salt	0.7						
RF resin	5	5	-	-	1	1	1
HMMM	3	3	-	-	0.9	1.1	1.3

a) cured without cord

2.3. 물성 시험

접착력 시험은 접착가황 시킨 TCAT(Tire Cord Adhesion Test)시편을 인장시험기(Instron 6012)를 이용하여 코드가 분리될 때의 토오크를 측정하였다[9]. 또한 고무에서 분리해 낸 코드 표면의 전자현미경 사진은 SEM(Hitachi Model X-650)과 TEM(Zeol 2000 EX)을 이용하였으며, 표면분석은 EDX(AN 1000 X-ray Analyzer)를 이용하였다. 열노화시험은 120°C를 유지하는 진공오븐에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. RF Resin의 거동

RF resin이 가황중 형성하는 접착층의 분석을 위해 resin의 유무와 강철코드의 유무에 따른 시편을 준비하여 각 시편의 중심부로부터 임의의 거리별로 morphology를 관찰하였다. Fig. 1, 2는 RF resin을 포함하는 컴파운드의 코드 유무에 따른 TEM 사진으로

써 그림에 의하면 코드와 각 부위에 관계없이 약 2000Å 정도 크기의 입정을 갖는 구형의 입자들이 고루 분산되어 있음을 볼 수 있다. 이는 가황반응중 생성된 RF resin으로 판단되며 용제에 용해시켜 혼합하였기 때문에 비교적 고르게 분포된 것으로 판단된다. 코드의 유무에 따라 각 부위별 resin 함량은 큰 차이를 보이지 않았지만 코드와 함께 가황시켰을 때 코드주위의 resin 함량이 감소하는 것으로 보아 코드와

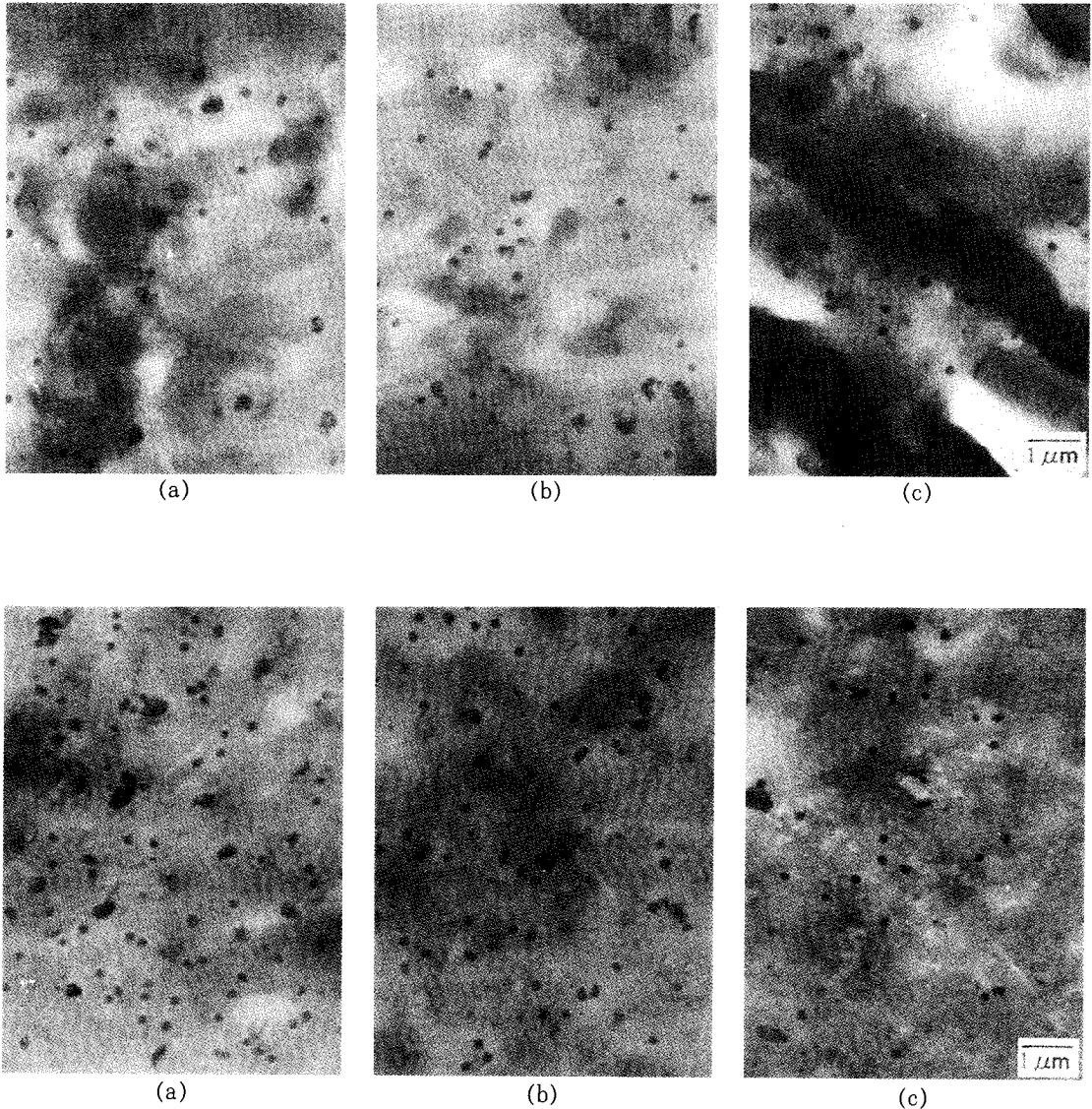


Fig. 2. TEM photos of NR compound containing RF resin after curing without brass cord : (a) position 1, (b) position 2, and (c) position 3.

고무의 인접한 부위에서는 코드쪽으로 resin의 이동이 일어나는 것으로 생각된다. 그러나 코드가 없을 때는 오히려 중심부에 많이 분포하는데 본 실험의 결과만으로는 그 원인을 규명하기 어려웠다. RF resin을 정량하기 위하여 임의의 면적내에 들어 있는 구형 입자의 수로부터 다음과 같이 부피분율을 구하였다.

$$\text{Volume Fraction} = \frac{4/3 \pi r^3 n \sqrt{n}}{a^3} \quad (2)$$

여기서, r 는 구형 입자의 반경, n 는 구형 입자의 수, a 는 임의의 길이이다. 윗 식을 이용하여 계산한 각 부위별 RF resin 함량을 Table 2에 나타내었다.

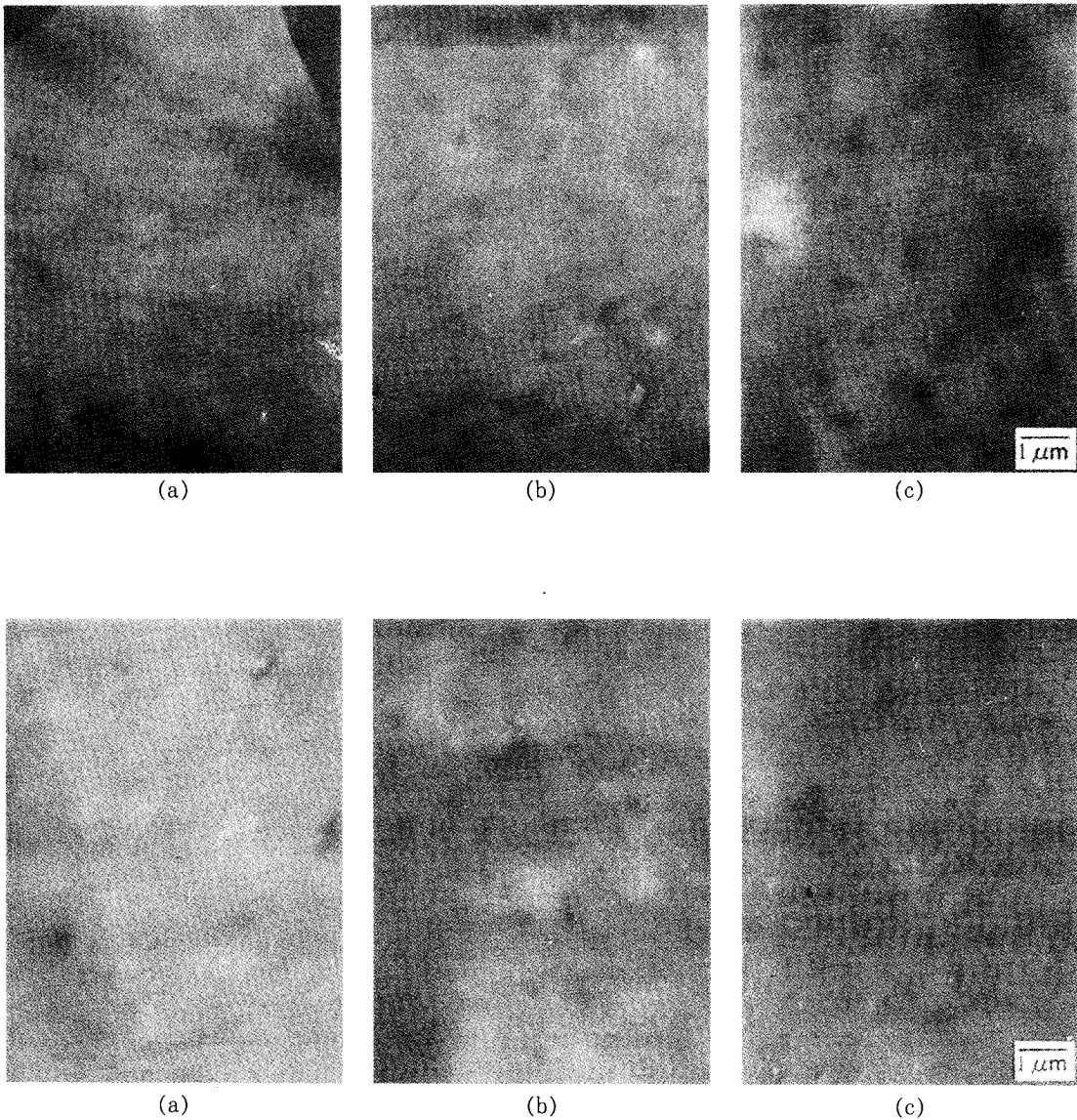


Fig. 4. TEM photos of NR compound after curing without brass cord : (a) position 1, (b) position 2, and (c) position 3.

Table 2로부터 TEM 사진에서 확실하지 않았던 RF resin의 함량 변화를 확인할 수 있었다.

Table 2. Volume Fractions of RF Resin in Each Samples

Sample		Number of particles	Volum fraction
A-1	position 1	10	0.010778
	position 2	12	0.014169
	position 3	14	0.017854
A-2	position 1	22	0.035171
	position 2	15	0.019801
	position 3	10	0.010778

Fig. 3, 4는 RF resin을 포함하지 않는 컴파운드들 코드 유무를 달리하여 가황시킨 후 얻는 TEM 사진이다. 여기에서 불규칙한 모양들은 첨가제로 생각되나 이것이 어떤 종류의 첨가제인지 구별하기는 어려웠다. 그러나 RF resin을 포함하고 있는 시편과 비교할 때 그 크기가 작고 많이 분포되어 있었다. 이로써 가황반응중 RF resin이 다른 첨가제와도 반응할 가능성이 있다는 것을 추측할 수 있었다.

3. 2. HMMM의 변화에 의한 접착특성

RF resin과 HMMM의 비를 1:0.9, 1:1.1, 1:1.3으로 달리 했을 때의 물리적 특성을 조사하였는데 그 결과는 Table 3과 같다. Table 3에 의하면 가황속도는 HMMM의 양이 증가할수록 느린데, 이는 접착층을 형성하는 RF resin과 HMMM이 가황반응을 지연시키기 때문으로 보인다. Fig. 5~6에 각 시료의 모듈러스, 인장강도, 신율을 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 100%, 200%, 300% 모듈러스는 HMMM의 양이 많아 질수록 모두 미세하게 증가하는 경향을 보였으며, 인장강도와 신율은 RF resin과 HMMM의 비가 1:1.1일 때 가장 높게 나타났다. Hassan[10]은 접착 촉진제의 작용에 대해, 황동피복 코드와 고무사이의 큰 모듈러스 차이를 극복하여 경계면의 stress를 감소시킴으로써 접착력을 향상시키는 것으로 생각하였다. 즉 컴파운드내에 형성되는 RF resin이 고무보다 모듈러스가 크기 때문에 컴파운드내에 형성되는 RF resin의 양이 많을수록 접착 컴파운드 전체의 모듈러스는 증가하는 것으로 판단되었다. 또한 인장강도와 신율은 일정한 경향을 보이지는 않았으나 1:1.3의 시편이 낮은 강도를 보이는 것으로 보아 RF resin

과 HMMM의 비가 1:1.1를 넘지 않아야 할 것으로 판단되었다.

Table 3. Physical Properties of Adhesion Compounds

Properties	C-1	C-2	C-3
RF resin:HMMM ratio	1:0.9	1:1.1	1:1.3
Mooney Scorch at 125°C			
Viscosity	59.2	59.6	62.0
Min. Torque(lb·in)	58.8	59.2	61.6
T5 (min)	12.4	12.0	12.4
T35 (min)	16.8	17.0	17.4
ΔT (min)	4.4	4.9	5.0
Rheometer at 145°C			
Init. Torque (lb·in)	14.4	15.2	15.9
Min. Torque (lb·in)	8.9	9.1	9.3
Max. Torque (lb·in)	60.6	60.8	62.1
Min. Time (min)	1:40	1:41	1:37
Max. Time (min)	35:47	50:20	51:53
T _{s2} (min)	3:57	3:58	3:58
T90 (min)	16:04	17:50	18:31
Flexometer			
Init. Temperature (°C)	50.80	50.75	50.45
Final Temperature (°C)	70.35	71.30	71.45
ΔT (°C)	19.55	21.05	21.00
Compression Set (%)	98.4	98.4	98.6

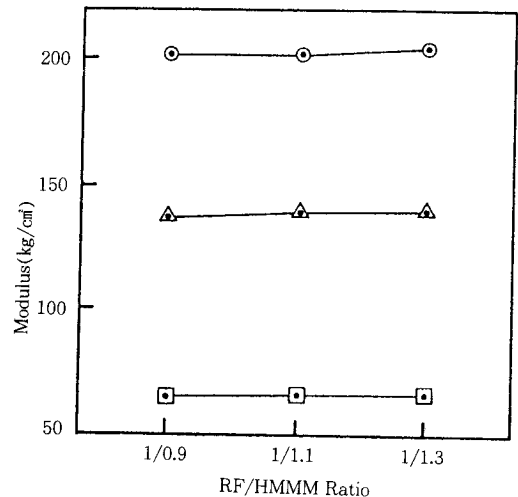


Fig. 5. Modulus versus RF resin/HMMM ratio for adhesion compounds: (□) 100%, (△) 200%, (⊙) 300%.

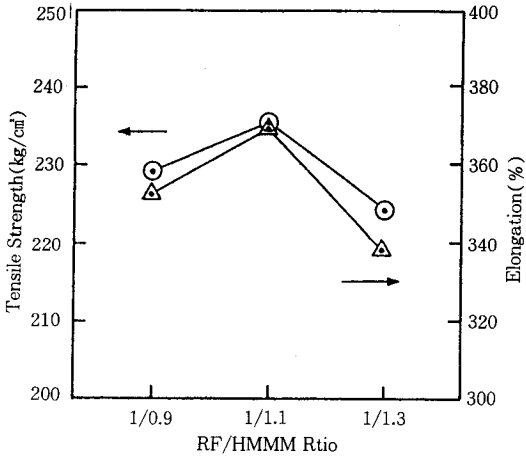


Fig. 6. Tensile strength and elongation versus RF resin/HMMM ratio for adhesion compounds.

황동피복코드와 고무와의 반응성을 평가하기 위해 동일 온도에서 가황시간을 달리 했을 때의 접착특성을 Fig. 7에 나타내었다. Hamers[11]는 좋은 접착을 위해서는 고무의 가황속도와 황동의 황화속도가 같아야 한다고 보고하였는데 적정 가황시간인 30분 가황 시에는 1:1.1의 시편이 가장 높은 접착력을 보였으며, 적정 가황시간을 넘었을 때에는 1:1.3인 시편의

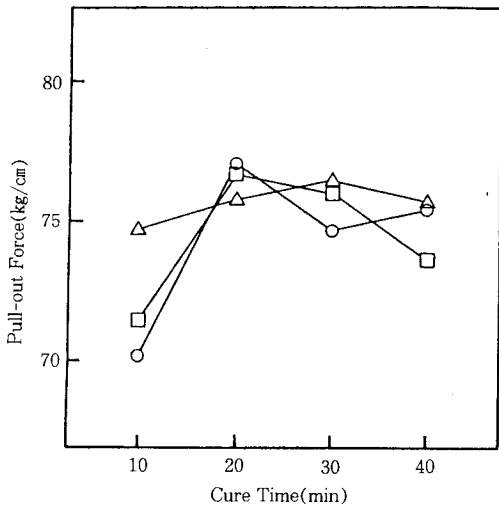


Fig. 7. Pull-out force of adhesion compounds at different cure time : (○) 1/0.9, (△), 1/1.1, (□) 1/1.3.

접착력이 크게 감소했다. 이는 1:1.1 시편이 가장 적절한 황화속도를 가지며, HMMM이 많은 시편의 경우 빠른 황화속도로 인하여 가황반응이 진행됨에 따라 고무와 코드 사이의 접착층이 두껍게 형성되기 때문에 접착력이 쉽게 상실되는 것으로 판단되었다.

Fig. 8에는 120°C를 유지하는 진공오븐에서 열노화

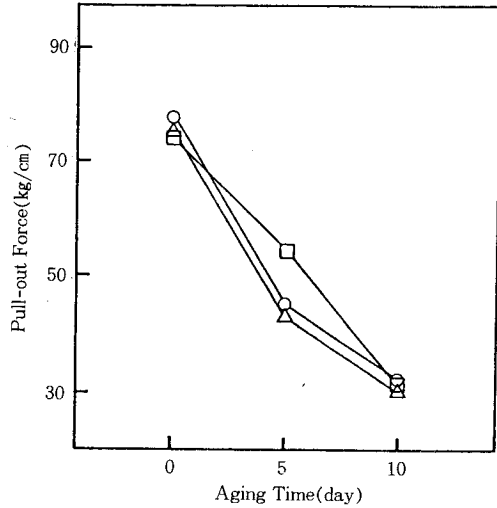


Fig. 8. Pull-out force of adhesion compounds after thermal aging at 120°C in vacuum oven : (○) 1/0.9, (△) 1/1.1, (□) 1/1.3.

시킨 후의 접착력시험 결과를 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 최초 5일간 노화후의 접착력 감소폭이 5~10일 동안 노화후의 감소폭 보다 2.5~3배 정도 크게 나타나서 노화에 의한 접착력의 상실은 대부분 초기에 발생함을 알 수 있었다. 또한 1:1.3인 시편의 경우 최초에는 낮은 접착력을 보이나 접착층이 두껍게 형성되었기 때문에 노화조건에서 접착력이 높게 나타난 것으로 판단되었다.

열 노화를 시킨 후 측정된 접착 컴파운드의 물성은 Fig. 9에 나타내었다. 열노화 후의 접착력에 영향을 미치는 인자로는 고무의 물성과 생성된 접착층의 안정성을 들 수 있는데 Fig. 9에서 보는 바와같이 열노화 후 고무의 물성에 큰 차이가 없는 것으로 보아서 노화후의 접착력 하락은 접착층의 안정성에 기인하는 것으로 생각할 수 있었다.

반응층의 안정성을 평가하기 위해 열노화를 시킨 후 반응층을 EDX를 이용하여 분석하였는데, 그 결과는 Fig. 10과 같다. Fig. 10에서 RF resin과 HMMM

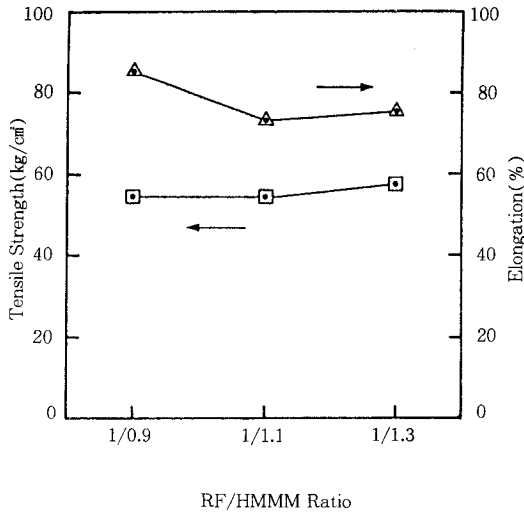


Fig. 9. Tensile strength and elongation retention of adhesion compounds after thermal aging for 5 days at 120°C in vacuum oven.

의 비가 1:1.3일 때 노화시간이 길어질수록 반응층에서 황의 양이 증가하는 것은 열노화 후 높은 접착력을 보인 사실을 뒷받침하고 있다. 가장 이상적인 접착 컴파운드는 노화조건에서도 반응층의 형상에 변화가 없어야 한다. 이러한 점을 감안할 때 노화시간에

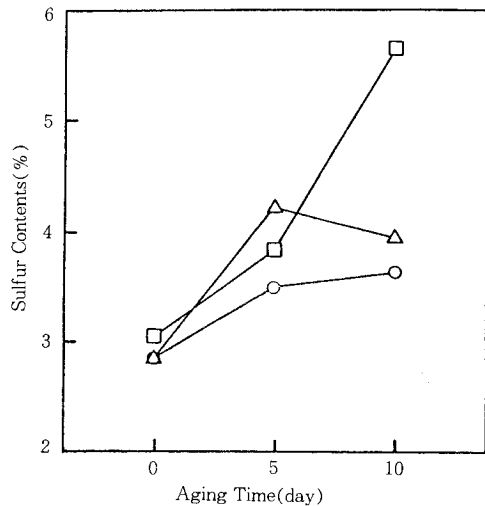
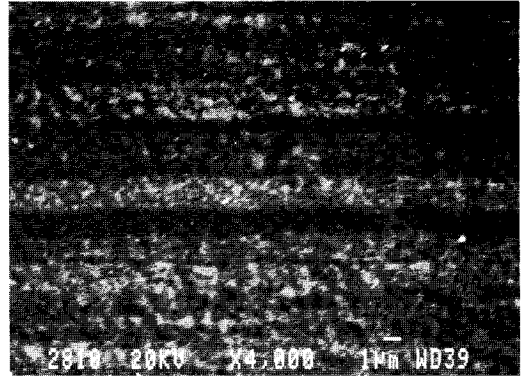
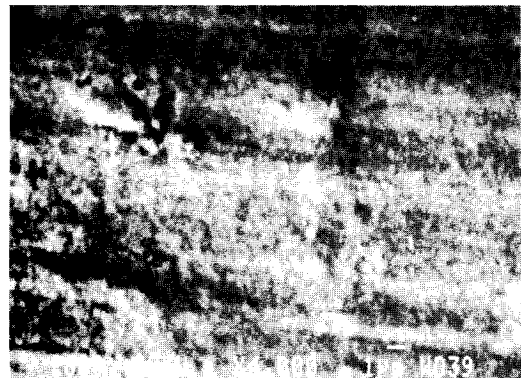


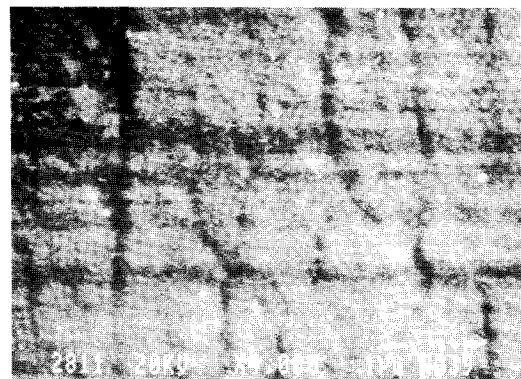
Fig. 10. Sulfur contents in adhesion layer after thermal aging at 120°C in vacuum oven : (○) 1/0.9, (△) 1/1.1, (□) 1/1.3.



(a)



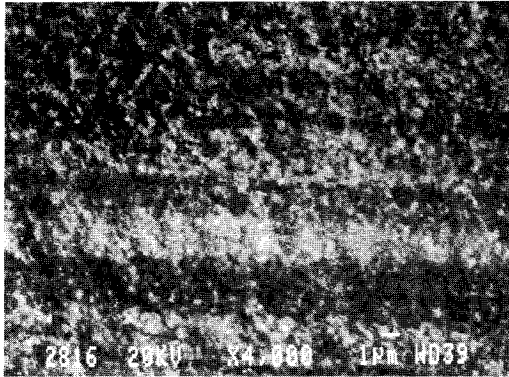
(b)



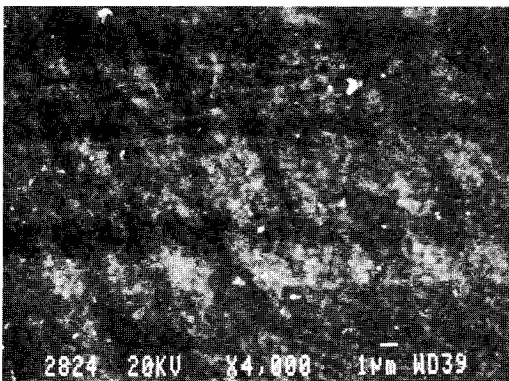
(c)

Fig. 11. SEM photos of adhesion layer after thermal aging for 5 days : (a) RF/HMMM=1/0.9, (b) RF/HMMM=1/1.1, and (c) RF/HMMM=1/1.3.

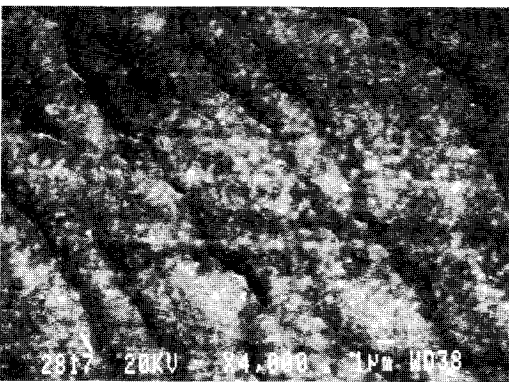
따라 반응면에서 황의 양이 변화가 적은 1:0.9인 시편이 가장 안정한 것으로 판단된다. Fig. 11,12는 열노화 후 반응면의 전자현미경 사진인데 노화가 진행



(a)



(b)



(c)

Fig. 12. SEM photos of adhesion layer after thermal aging for 10 days : (a) RF/HMMM =1/0.9, (b) RF/HMMM=1/1.1, and (c) RF/HMMM=1/1.3.

됨에 따라 반응면에 crack이 생성됨을 볼 수 있으며, 이 crack의 생성은 HMMM의 양이 증가할수록 심해져서 1:0.9인 시편의 반응면이 가장 안정함을 확인할

수 있었다.

4. 결 론

RF resin과 HMMM을 과량 사용한 시편은 가황반응에 의하여 생성된 구형의 RF resin이 고르게 분포된 morphology를 가지고 있었으며, 구형입자의 크기는 약 2000Å 정도이었다. 또한 강철코드와 함께 가황시킨 시편의 경우 코드와 가까운 거리에서 코드쪽으로 RF resin의 이동이 관찰되었다.

HMMM의 양을 증가시켰을 때 모듈러스는 증가하지만 가황속도는 늦어지는 것으로 나타났다. 또한 접착층은 HMMM의 양이 많을수록 두껍게 형성되었고 crack이 심하게 생성되었다. RF resin과 HMMM의 비가 1:0.9인 시편은 초기접착력은 낮으나 노화조건에서 반응층의 변화가 적은 것으로 나타나서 가장 유리한 접착 컴파운드로 판단되었다.

참고문헌

1. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605 (1979).
2. W. J. van Ooij, *Kauchuck+Gummi. Kunststoffe*, **30**, 739(1977).
3. G. Hamers and J. Mollet, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 371(1978).
4. D. Walker, *Rubber & Plastics News*, July 10, 22 (1978).
5. L. R. Barker, *NR Technol.*, **12**, 77(1981).
6. C.R. Parks, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1170 (1982).
7. J. R. Creasey, D. B. Russell, and M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 1300(1968).
8. P. E. R. Tate, *Rubber World*, **192**, 37(1985).
9. D. W. Nicholson, D. I. Livingston and G.S.Fielding-Russell, *Tire Science and Technol.*, **6**, 114 (1978).
10. A. A. Hassan, "Factors Affecting Adhesion of Natural Rubber-to-Brass Plated Steel Wire", Ph. D. Thesis, Loughborough University of Technology(1980).
11. G. Hamers, *Rubber World*, September, 26(1980).