

아연 코팅된 스틸코드와 접착증진제가 적용된 고무 Compound와의 접착특성 연구

고상민 · 최희석 · 손우정 · 강신정[†]

(주)DRB동일 연구소

(2014년 3월 8일 접수, 2014년 4월 24일 수정, 2014년 4월 25일 채택)

Studies on Adhesion Properties between Zinc-Coated Steel Cord and Adhesion Promoter-Containing Rubber Compound

Sang Min Ko, Hee Seok Choi, Woo Jung Son, and Sin Jung Kang[†]

R&D Center, DRB Holding Co., Ltd., 28, Gongdandong-Ro 55 Beon-Gil, Gumjung-Gu, Busan 609-721, Korea

(Received March 8, 2014; Revised April 24, 2014; Accepted April 25, 2014)

요약: 본 연구에서는 아연 코팅 스틸코드와 접착증진제가 적용된 배합고무와의 접착 특성을 연구하였다. 접착증진제로는 cobalt boracylate (코발트 염), resorcinol-formaldehyde resin (RF resin) 그리고 hexamethoxymethylmelamine (HMMM)을 사용하였다. 코발트 염이 첨가된 배합고무에서는 코발트 염이 아연 코팅 스틸코드 표면에서 아연 황화물 성장을 촉진시켜 코발트 염이 포함되지 않은 배합고무에 비하여 pullout force가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 코발트 염, RF resin과 HMMM을 모두 적용한 배합고무의 경우, 코발트 염은 아연 황화물 성장을 촉진시키고, RF resin과 HMMM은 배합고무의 modulus를 높여 고무 matrix로 성장한 아연 황화물을 더 강하게 interlocking하기 때문에 pullout force와 스틸코드의 고무 부착율이 가장 높게 나타난다는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, properties of adhesion between adhesion promoter-containing rubber compound and zinc coated steel cord was investigated. Cobalt salt, resorcinol formaldehyde resin (RF resin) and hexamethoxymethylmelamine (HMMM) were used to adhesion promoter. Since cobalt salts accelerate sulphidation rate of zinc at zinc coated steel cord surface, pullout force of rubber compound applying cobalt salts was increased compared to that of rubber compound without applying cobalt salts. Pullout force and rubber coverage of rubber compounds applying all adhesion promoters were superior because strong interlocking between rubber matrix increased modulus due to applying RF resin and HMMM and grown zinc sulfides at zinc coated steel cord surface.

Keywords: Adhesion, zinc coated steel cord, adhesion promoter

1. 서 론

고무 산업에서는 무거운 하중에도 제품의 형상과 구조를 유지하기 위하여 자동차 타이어나 컨베이어 벨트 등에 다양한 보강재료를 사용하고 있다. 고무복합체의 보강재료는 구조 유지, 형태 복원, 충격 흡수 그리고 내구성 등이 우수하여야 한다. 보강재료 중에서 스틸코드는 파괴강도, 영율, 전단응력, 피로저항 등의 물리적 특성이 우수하여 고무 산업에서 보강재료로 널리 사용되고 있다. 고무복합체에서 스틸코드의 우수

한 특성을 구현하기 위해서는 고무와 스틸코드가 강하게 접착되어야 한다[1].

배합고무와 스틸코드를 접착하기 위해 가장 오래되고 널리 사용되는 방법은 스틸코드 표면을 구리가 약 70%인 황동으로 코팅하여 접착하는 방법이다. 황동이 코팅된 스틸코드는 표면의 구리가 배합고무의 황과 반응하여 구리황화물을 생성하여 배합고무가 가황되는 동안 고무와 강하게 접착된다. 스틸 표면에 황동을 코팅하는 방법은 타이어산업 분야에서 많이 사용되고 있다[2,3].

배합고무와 스틸코드를 접착하기 위한 많은 연구가 수행되었지만 배합고무와 스틸코드 사이의 접착 메커

[†]Corresponding author: Sin Jung Kang (kang.sin.jung@drbworld.com)

Table 1. Experimental Formulation for Rubber Compounds

Ingredient	(phr)												
	A-0	A-1	C-0	C-1	C-2	C-3	R-0	R-1	R-2	H-0	H-1	H-2	
NR (SPR #20)							100						
Carbon Black (N-330)							50						
ZnO							10						
Stearic acid							1.5						
Process Oil							8						
Kuminox-13							1						
Cobalt salt	0	2	0	1	2	3	2	2	2	2	2	2	
RF resin	0	0	2	2	2	2	0	1	3	2	2	2	
HMMM	0	0	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	0	2	5	
SU-135							5.7						
MOR							0.7						

니즘에 대해서는 많은 논란이 있다. Haemers 등은 황동 코팅된 스틸코드와 배합고무 사이의 접착은 스틸코드의 황동층 구리(Cu)와 배합고무에 포함된 황(S) 그리고 폴리머 사슬간에 화학적 결합(Cu-Sx-C)에 의해 접착이 이루어진다고 발표하였다[4]. Ooij는 스틸코드에 코팅된 황동층의 구리가 배합고무에 포함된 황과 반응하여 구리황화물이 dendrite 형상으로 성장하여 배합고무의 matrix 사이로 침투하여 물리적으로 접착이 이루어진다고 보고하였다[3,5]. 최근에는 Haemers가 제시한 화학적 결합 이론 보다는 Ooij가 제시한 물리적 접착 이론을 뒷받침하는 연구 결과가 많이 보고되고 있다. 이와 같이 황동 코팅 스틸과 배합고무의 접착에 관한 연구는 많이 보고되어 있지만, 니켈과 아연 등이 코팅된 스틸코드는 표면의 황화속도가 느리기 때문에 배합고무와의 접착에 관한 연구는 미비한 실정이다.

배합고무와 스틸코드의 접착에서 아연 코팅 스틸코드는 황동 코팅 스틸코드에 비하여 가격이 낮으며, 생산효율성이 높다는 장점을 가지고 있다. 또한 황동 코팅 스틸코드는 배합고무와의 접착에서 황동 코팅 스틸코드의 표면에서 구리 황화물층이 50 nm 이상 과대 성장하면 접착력이 급격하게 낮아진다고 알려져 있다 [1,4]. 이에 반해 아연 코팅 스틸코드 표면의 아연 황화속도는 황동 코팅 스틸코드의 구리 황화속도에 비하여 느리기 때문에 황동 코팅 스틸코드가 가지고 있는 황화물 임계두께 문제점이 보완될 수 있다. 본 연구에서는 배합고무에 코발트 염, RF resin 그리고 HMMM을 첨가하여 배합고무와 아연 코팅 스틸코드의 접착 특성 및 배합고무의 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. Materials

배합고무와 아연 코팅 스틸코드의 접착특성 연구를 위해 고무 배합에 사용된 base polymer는 말레이시아산 천연고무(SMR#20)를 사용하였으며, 산화아연(ZnO, PJ Chemtech) 및 스테아린산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, LG화학)을 가황촉진제로 사용하였다. 촉진제 및 보강제로는 입자 크기가 26~30 nm인 HAF 카본블랙(N-330, 오리온 카본블랙)을 사용하였다. 산화방지제로는 N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine(Kuminox-13, Kumho)를 사용하였으며, 프로세스 오일로 aromatic oil (A#2, 미창석유화학)을 사용하였다. 배합고무의 가황을 위해 사용된 가황촉진제는 2-(4-Morpholiniothio)-benzothiazole sulfenamide(MOR, ORICEL)을 사용하였으며, 황은 불용성유황(SU-135, Struktol)을 사용하였다. 접착촉진제는 코발트 염(cobalt borocylate, DIC), resorcinol-formaldehyde resin (RF resin, 코오롱 인더스트리) 그리고 hexamethoxymethylmelamine (HMMM, Wuxi Huaseng)을 사용하였다. 접착 실험에 사용된 아연 코팅 스틸코드(FASTEM)는 $7 \times 7 \times 4.1$ mm 규격을 사용하여 배합고무와의 접착특성을 평가하였다.

2.2. Compound mixing

배합고무와 아연 코팅 스틸코드와의 접착특성을 연구하기 위하여 사용된 배합고무의 조성을 Table 1에 나타내었다. 배합고무 mixing은 2step으로 진행하였다. 1step은 Banbury Mixer(BR-1600, FAREL)을 사용하여 base polymer를 60 s 동안 소련하였으며, 가황촉진조

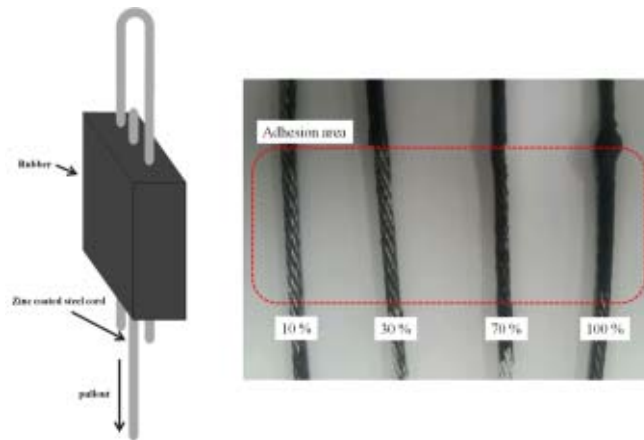


Figure 1. Specimen for pullout test and morphological deformation in specimens for estimating the rubber coverage after pullout test.

제, 충전제, 프로세스 오일, 산화방지제, 접착증진제를 투입하여 120 s 동안 혼련하였다. 2step에서는 혼련된 고무를 open mill에서 가황촉진제와 황을 투입하여 5 min 분산시킨 후 mixing을 완료하였다.

2.3. 가황특성 평가 방법

Open mill에서 sheet 형상으로 성형된 배합고무는 Rheometer(MDR-2000, Monsanto)를 사용하여 가황특성을 조사하였다. 배합고무는 155°C의 온도에서 가황시간에 따른 토크값의 증가를 16 min 측정하여 배합고무의 scorch 시간(t_{10})과 적정가황시간(t_{90})을 결정하였다. 그리고 무우니 점도계(MV-2000, Monsanto)를 사용하여 ASTM D-1646-91 방법에 따라 100°C에서 측정하였다.

2.4. 시편 제작 및 test 방법

배합고무의 기계적 특성 및 접착특성 평가를 위하여 hot press를 이용하여 배합고무를 가황하였다. 기계적 특성 평가를 위하여 2 mm 두께의 sheet 형상 금형을 사용하여 155°C의 온도에서 100 kgf/cm²의 압력으로 적정 가황시간(t_{90}) 동안 가황하였다. 가황된 배합고무는 Shore A durometer를 사용하여 ASTM D-2240-91 방법에 따라 경도를 측정하였으며, 인장강도, 최대 신장율 그리고 modulus는 ASTM D-412-91 방법에 따라 만능시험기(crosshead speed; 500 mm/min)를 사용하여 측정하였다.

배합고무와 아연 코팅 스틸코드의 접착특성 평가를 위하여 제작된 시편의 모식도와 pullout test 후에 스틸코드 표면에 고무 부착율(coverage)의 예시를 Figure 1에 나타내었다. 접착특성 평가를 위한 시편의 크기는 ASTM D2229-91 방법과 동일하게 하였으며 접착 시편은 고무 두께에 따른 열 전달 지연이 보상되도록 t_{90}

시간에 10 min을 더해준 시간 동안 155°C의 온도에서 100 kgf/cm²의 압력으로 가황하여 제작하였다. 제작된 접착 시편은 만능시험기를 이용하여 50 mm/min의 crosshead speed로 코드가 pullout되는 최대의 힘을 접착력(pullout force)으로 측정하였다. Pullout된 코드 표면에 묻어있는 고무의 양을 육안으로 관찰하여 Figure 1에 나타난 고무 부착율(coverage) 예시를 기준으로 고무 부착율을 결정하였다. 접착력과 고무 부착율은 시편 6개의 값을 평균하여 결정하였다.

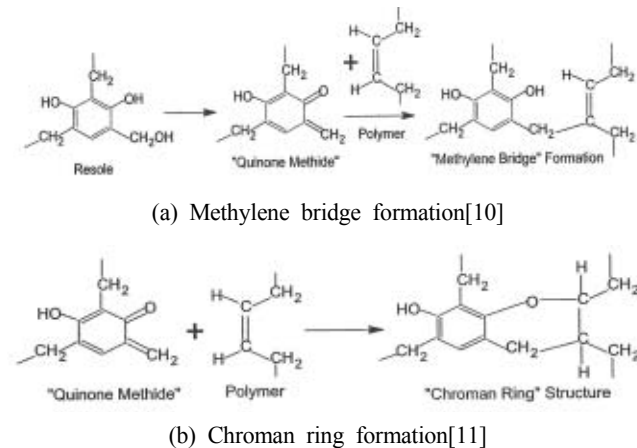
3. 결과 및 고찰

3.1. 배합고무의 가황특성

Rheometer와 Mooney viscosity machine을 사용하여 측정된 배합고무의 무우니점도 및 가황특성을 Table 2에 나타내었다. 코발트 염과, RF resin 그리고 HMMM을 첨가하지 않은 A-0 배합고무의 t_{10} 과 t_{90} 이 각각 1.50, 7.37 min으로 나타났으며, 최대 토크값은 1.65 N·m로 나타났다. 코발트 염을 2 phr 첨가한 A-1 배합 고무의 가황특성 조사결과 t_{10} 및 t_{90} 이 각각 1.92, 4.38 min으로 A-0 배합에 비하여 t_{10} 이 0.42 min 늦어지며, t_{90} 이 2.99 min 빨라진 것을 확인할 수 있다. 최대 토크값도 2.02 N·m로 A-0 배합고무에 비하여 0.37 N·m 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 코발트 염이 배합고무에 첨가될 경우 코발트 염에서 유리된 지방산이 윤활제로 작용하여 유동성이 커지기 때문에 t_{10} 시간이 길어지며, 또한 코발트 염은 배합고무에 포함된 황의 활성화에 기여하기 때문에 t_{90} 이 짧아진 것으로 판단된다[6,7]. RF resin과 HMMM 접착증진제가 첨가된 C-0 배합고무는 t_{90} 이 11.12 min으로 접착증진제가 첨가되지 않은 A-0 배합고무에 비하여 현저히 길어지며, 최대 토크값도 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 t_{10} 시간이 길어지고 무우니점도는 낮아진 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 배합고무에 포함된 RF resin이나 HMMM은 분자량이 낮기 때문에 무우니점도가 낮아진 것으로 판단되며, t_{10} 과 t_{90} 이 길어지는 것은 HMMM의 amine entrapment 효과에 의한 것으로 판단된다. Hotaka의 연구에 의하면 가황 공정 시 접착증진제로 사용된 HMMM이 가교 촉진제로 amine을 entrap 함으로써 가황속도가 감소한다는 연구 결과가 있었다[8]. 또한 고무의 가황 반응 중에 RF resin과 HMMM이 반응하여 접착 공정 시 고무 compound에 배합된 HMMM은 고무 compound를 가교시키기 위해 열이 가해질 때 분해되어 포름알데히드를 방출한다. 방출된 포름알데히드는 RF-resin의 ortho- 위치에 methylol기를 생성하여 RF-condensate를 형성한다[9]. 이 methylol기는 두 가지 방법으로 고무와 반응할 수 있다고 알려져 있다. Scheme 1(a)를 제안한 Van der Meer에 따르면, methylene bridge type 반응은 고무와 phenolic methylol

Table 2. Cure and Viscoelastic Characteristics of the Rubber Compounds

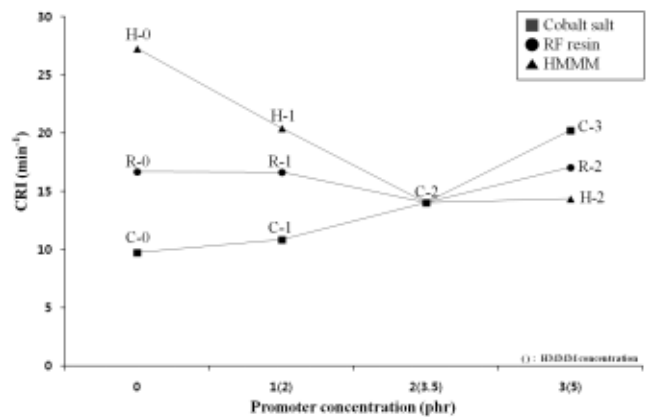
Rubber compounds	Time (min)		Torque (N · m)		Mooney viscosity. (ML ₁₊₄ 100°C)
	t ₁₀	t ₉₀	Min.	Max.	
A-0	1.50	7.37	0.20	1.65	57.9
A-1	1.92	4.38	0.21	2.02	60.0
C-0	1.83	11.12	0.20	1.71	53.5
C-1	2.07	10.27	0.23	2.11	62.5
C-2	2.17	8.48	0.22	2.26	58.9
C-3	2.20	7.22	0.23	2.40	60.8
R-0	2.06	8.05	0.19	2.19	52.8
R-1	2.30	8.31	0.22	2.19	60.0
R-2	2.06	7.92	0.23	2.20	62.5
H-0	1.63	5.30	0.22	1.44	61.0
H-1	1.95	6.85	0.22	1.99	60.5
H-2	2.25	9.22	0.21	2.32	58.3

**Scheme 1.** Reaction mechanisms of methylol group with rubber molecules.

group 사이에서 일어날 수 있다. Resorcinolic resole은 RF resin과 고무 사이의 methylene bridge를 형성할 수 있다[10]. 그리고 Scheme 1(b)에서 Greth는 고무가 phenolic, 즉 resorcinolic, methylol group과 반응할 때 “Chroman” type 구조를 형성한다고 제안하였다[11]. Van der Meer and Greth에 따른 methylolated RF와 rubber matrix 사이의 화학반응은 covalent type bond를 생성할 수 있기 때문에 최대 토크값이 증가한 것으로 판단된다.

가황특성 조사 결과를 통해 cure rate index (CRI) 값을 아래의 식을 통해 계산하였다[6].

$$CRI = 100 / (t_{90} - t_{10}) \quad (1)$$

**Figure 2.** Cure rate index of rubber compounds with concentrations of adhesion promoters.

식 (1)을 사용하여 계산된 접착증진제의 첨가 비율에 따른 CRI 값을 Figure 2에 나타내었다. 코발트 염의 첨가량을 달리한 C-0, C-1, C-2 그리고 C-3 배합고무의 CRI 값 조사결과 코발트 염의 첨가량이 증가할수록 가황속도가 빨라지는 것을 확인할 수 있으며, 이 결과는 앞서 설명한 A-1 배합의 결과와 일치하는 결과이다. RF resin의 첨가량을 달리한 R-0, R-1, R-2 그리고 C-2 배합고무의 CRI 값은 큰 차이를 보이지 않는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 RF resin은 가황특성에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다. HMMM의 첨가량을 달리한 H-0, H-1, H-2 그리고 C-2 배합고무는 HMMM의 첨가량이 증가할수록 CRI 값이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는

Table 3. Physical Properties of Vulcanized Rubber Compounds

Rubber compounds	Hardness (Shore A)	Tensile strength (MPa)	Elongation (% at break)	Modulus (MPa, at 300%)
A-0	68	26.2	472.5	15.4
A-1	67	22.0	467.2	12.3
C-0	68	21.1	411.1	15.0
C-1	74	20.6	381.1	16.7
C-2	75	20.5	367.3	17.0
C-3	77	20.0	368.2	16.5
R-0	74	23.0	438.0	15.4
R-1	74	20.6	376.9	16.2
R-2	75	19.1	343.6	16.7
H-0	70	16.7	426.2	11.1
H-1	73	20.2	383.9	15.6
H-2	77	20.4	352.0	17.7

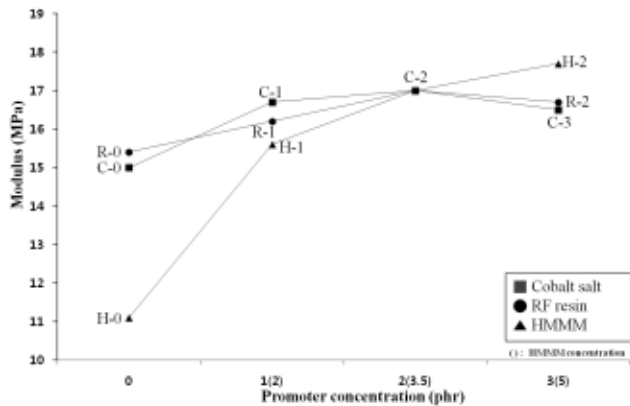


Figure 3. Modulus at 300% of rubber compounds with concentrations of adhesion promoters.

앞서 설명한 HMMM의 amine entrapment 효과에 의한 것으로 판단된다. HMMM이 5 phr 첨가된 H-2 배합고무에서는 HMMM이 3.5 phr 첨가된 C-2 배합고무와 비교하였을 때 CRI 값의 변화가 크지 않는 것을 확인할 수 있다. 이것은 HMMM이 과량으로 첨가되더라도 더 이상의 RF-condensate를 형성할 수 없기 때문으로 판단된다.

3.2. 배합고무의 기계적 특성

배합고무의 기계적 특성은 아래의 식과 같이 배합고무와 스틸코드의 접착력은 배합고무의 modulus의 square root에 비례하기 때문에 아주 중요한 요소이다[12].

$$P = (4 \pi rEA \alpha)^{1/2} = (2pEA \alpha)^{1/2} \quad (2)$$

식 (2)에서 P는 pullout force이며, E는 고무의 Young's modulus, r은 스틸코드의 반경(p는 코드의 둘레), A는 샘플의 단면적 그리고 α 는 고무와 스틸코드 사이의 접착에너지이다. 배합고무의 기계적 물성을 Table 3에 나타내었으며, 접착증진제의 첨가량에 따른 배합고무의 modulus 변화를 Figure 3에 나타내었다. 코발트 염과 RF resin의 첨가량이 2 phr일 때 가장 높은 modulus를 보였으며, 3 phr 첨가되었을 경우 2 phr 첨가된 배합고무에 비하여 modulus가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. HMMM은 첨가량이 많아질수록 modulus가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 반면 코발트 염과 RF resin이 첨가된 배합고무는 첨가량이 많아질수록 인장강도가 낮아지며, 경도는 높아지는 것을 확인할 수 있다. HMMM이 첨가된 배합고무는 첨가량이 많아질수록 인장강도 및 경도가 높아지는 경향을 보였다.

3.3. 배합고무와 아연 코팅 스틸코드의 접착특성

3.3.1. 접착증진제 적용에 따른 접착특성

접착증진제의 영향에 대한 스틸코드와 배합고무의 pullout 시험결과를 Figure 4에 나타내었다. 접착증진제가 포함되지 않은 A-0 배합고무의 pullout force 및 pullout 시험 후 스틸코드에 coverage 되어있는 고무량은 각각 197 N과 10%로 접착이 잘 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있다. 반면 코발트염이 첨가된 배합고무 A-1의 pullout force 및 coverage 되어있는 고무량은 각각 420 N과 30%로 접착증진제가 첨가되지 않은 A-0 배합고무에 비하여 pullout force 및 coverage가 높아진 것을 확인할 수 있다. 반면 RF resin과 HMMM이 첨가된 C-0 배합고무의 pullout force 및 coverage 되어

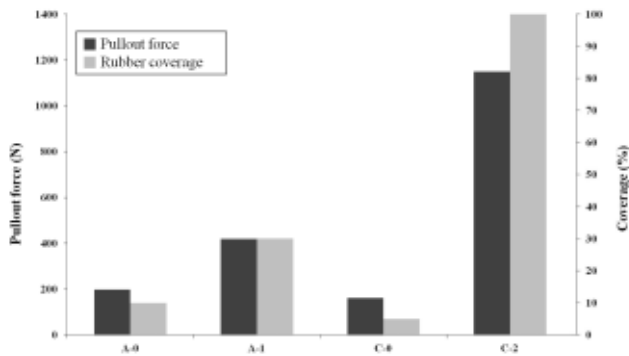


Figure 4. Adhesion properties of rubber compounds with concentrations of adhesion promoters.

있는 고무량은 각각 160 N, 5%로 접착증진제가 포함되지 않은 배합보다 pullout force 및 coverage가 낮게 나타났다. 코발트 염과 RF resin 그리고 HMMM이 첨가된 C-2 배합고무는 pullout force가 1054 N이며, coverage가 100%로 우수한 접착상태를 보였다. 이 결과는 Ooij가 설명한 고무와 황동코팅 스틸코드 접착이론으로 설명될 수 있다. Ooij는 황동코팅 스틸코드 표면의 황동의 구리(Cu)가 배합고무에 포함된 황(S)과 가황반응 동안 반응하여 Cu_xS dendrite가 고무 matrix 사이로 침투하며 성장하여 고무와 Cu_xS dendrite가 물리적으로 interlocking 된다고 설명하였다[13]. 이와 동일하게 아연 코팅 스틸코드와 접착증진제가 첨가되지 않은 배합고무 A-0에서는 아연의 황화속도가 느리기 때문에 가황시간 동안 아연 코팅 스틸코드 표면의 아연과 배합고무의 황이 반응하여 아연 황화물 dendrite가 충분히 성장하지 못하기 때문에 pullout force와 coverage가 낮게 나타난 것으로 판단된다. 그리고 코발트 염이 포함된 배합고무 A-1은 가황시간 동안 아연 코팅 스틸코드 표면의 아연과 배합고무의 황의 반응에서 코발트 염이 촉매로 작용하여 아연 코팅 스틸코드 표면에서 아연 황화물 dendrite 성장속도를 높이기 때문에 코발트 염이 포함되지 않은 배합고무 A-0에 비하여 높은 pullout force와 coverage를 보였다. RF resin과 HMMM이 포함된 C-0 배합고무는 아연 코팅 스틸코드 표면에 아연 황화물의 성장속도를 빠르게 하는 코발트 염이 포함되지 않기 때문에 pullout force와 coverage가 낮게 나타났다. 코발트 염과 RF resin 그리고 HMMM이 모두 첨가된 배합고무 C-2는 코발트 염의 첨가에 의해 아연 코팅 스틸코드 표면의 아연 황화물 성장이 촉진되어 충분한 아연 황화물이 성장되었으며, RF resin과 HMMM의 첨가로 인해 methylolated RF와 rubber matrix 사이의 covalent bond 생성으로 가교밀도 및 modulus를 더 높게 만들어 아연 dendrite와 배합고무에 더 강한 interlocking이 이루어졌기 때문에 pullout

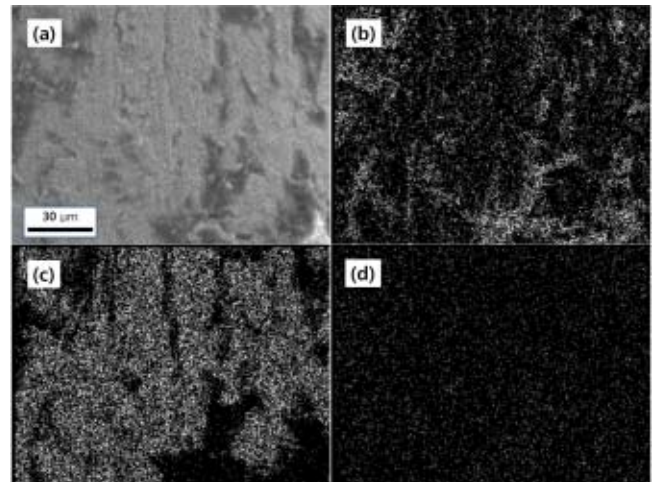


Figure 5. SEM image and EDX mapping images of the failed zinc coated steel cord and C-3 rubber compound surfaces after pullout test; (a) SEM image, elemental mapping image of (b) C (carbon), (c) Zn (zinc), (d) S (sulfur).

force와 coverage가 높아진 것으로 판단된다.

아연 코팅 스틸코드 표면에서 배합고무의 황과 반응하여 아연 황화물을 생성하는 것을 분석하는 것은 쉽지가 않다. 하지만 간접적으로 pullout 시험 후 스틸코드 표면의 EDS 분석을 통하여 아연 코팅 스틸코드에 황 원소가 관찰되는 것을 확인하여 아연 황화물이 생성된 것을 확인하였다. Figure 5에서는 코발트 염, RF resin 그리고 HMMM이 모두 첨가된 C-3 배합고무와 아연 코팅 스틸코드의 pullout 시험 후 스틸코드의 표면 SEM 이미지(Figure 5(a))를 나타내었다. Pullout 시험 후 스틸코드 표면의 SEM 이미지로 Figure 5(b)의 C 원소는 고무가 묻어 있는 부분을 나타내며, Figure 5(c)는 Zn 원소의 아연이 도금된 부분으로 명확하게 구분된다. 하지만 Figure 5(d)는 S 원소의 분포를 나타내는 이미지로 고무 부분과 아연 부분 모두 고르게 분포하고 있는 것으로 보아 스틸코드 표면의 아연과 반응하여 아연 황화물이 형성된 것을 간접적으로 확인할 수 있다.

3.3.2. 접착증진제(코발트 염, RF resin, HMMM)별 함량에 따른 접착특성

코발트 염의 첨가량을 다르게 한 C-0, C-1, C-2 그리고 C-3 배합고무의 pullout 시험결과를 Figure 6에 나타내었다. 코발트 염이 첨가되지 않은 C-0 배합고무는 아연 코팅 스틸코드 표면에 아연 황화물을 생성하지 못하여 접착이 잘 이루어지지 않았으며, 코발트 염이 1 phr 이상 첨가된 배합고무에서는 coverage가 100%로 접착이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있다. 하지만 코발트 염이 3 phr 첨가된 배합고무에서는 pullout force

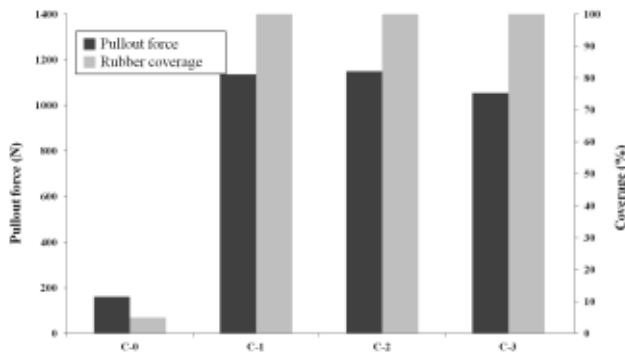


Figure 6. Adhesion properties of rubber compounds with different cobalt salt content; same RF resin (2 phr), HMMM (3.5 phr) content.

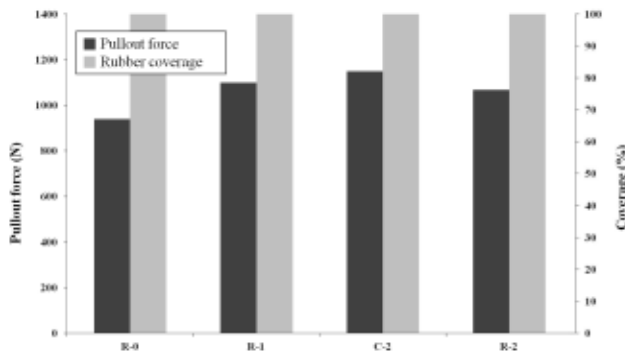


Figure 7. Adhesion properties of rubber compounds with different RF-resin content; same cobalt salt (2 phr), HMMM (3.5 phr) content.

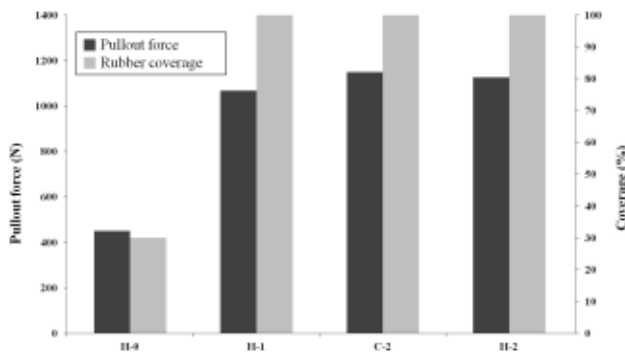


Figure 8. Adhesion properties of rubber compounds with different HMMM content; same cobalt salt (2 phr), RF resin (2 phr) content.

가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 Figure 3에서 설명한 배합고무의 modulus 결과와 일치하는 결과로 C-3 배합고무의 modulus가 낮기 때문에 pullout force가 낮아진 것으로 판단된다.

RF resin의 첨가량에 따른 pullout 시험결과를 Figure

7에 나타내었다. 코발트 염과 HMMM의 첨가 효과로 인해 coverage는 모든 배합고무에서 100%로 나타났으며, RF resin의 함량이 증가할수록 접착력이 높아지는 것을 확인할 수 있다. 하지만 RF resin이 3 phr 첨가된 R-2 배합고무는 RF resin이 2 phr 첨가된 C-2 배합에 비하여 pullout force가 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 R-2 배합고무의 modulus가 C-2 배합고무 보다 낮기 때문으로 판단된다(Figure 3).

Figure 8에는 HMMM의 첨가량에 따른 pullout 시험 결과를 나타내었다. HMMM을 첨가하지 않은 H-0 배합고무의 pullout force 및 coverage가 각각 541 N, 30%로 낮게 나타났으며, RF resin이 첨가되지 않은 배합고무 R-0에서 pullout force 및 coverage가 각각 939 N, 100%인 것과 비교해볼 때 RF resin 보다 HMMM이 배합고무와 스틸코드 접착에서 더 큰 영향력을 나타낸다는 것을 확인할 수 있다. HMMM이 5 phr 첨가된 H-2 배합고무의 modulus는 HMMM이 3.5 phr 첨가된 C-2 배합고무에 비하여 크지만 pullout force는 오히려 낮아지는 것이 확인된다. 이 결과는 HMMM을 과량으로 첨가하는 경우 RF-condensate의 형성을 극대화 시키면서 고무 matrix의 rigid한 성질을 강하게 만드는 한편 고무 matrix의 인열(Tear)특성을 약화시키기 때문에 pullout force는 오히려 낮아지는 것으로 판단된다[14].

4. 결 론

본 연구에서는 배합고무와 아연 코팅 스틸코드의 접착특성을 평가하기 위해 배합고무에 코발트 염, RF resin, HMMM의 첨가효과를 연구하였다. 접착증진제가 첨가되지 않은 배합고무에서는 아연 코팅 스틸코드 표면에서 아연 황화물을 성장시키지 못하여 197 N의 낮은 pullout force를 보였으며, 코발트 염이 첨가된 배합고무에서는 코발트 염이 아연 코팅 스틸코드 표면에서 아연 황화물 성장을 촉진시켜 pullout force가 419 N으로 증가하는 것을 확인하였다. RF resin의 첨가량에 따른 pullout 시험결과에서는 코발트 염과 HMMM의 첨가 효과로 인해 coverage는 모든 배합고무에서 100%로 나타났으며, RF resin의 함량이 증가할수록 접착력이 높아지는 것을 확인하였다. HMMM의 첨가량에 따른 pullout 시험결과에서는 HMMM의 함량이 증가할수록 접착력이 높아지는 것을 확인하였으며, 3.5 phr 이상 첨가될 경우 pullout force는 오히려 낮아지는 것이 확인되었다.

코발트 염, RF resin 그리고 HMMM이 모두 첨가된 배합고무는 RF resin과 HMMM이 배합고무의 modulus를 증가시켜 스틸코드 표면에서 성장한 아연 황화물이 고무 matrix에 더 강한 interlocking이 이루어지기

때문에 pullout force가 1000 N 이상으로 나타났다.

아연 코팅 스틸코드는 아연의 느린 황화속도 때문에 배합고무와 접착이 어렵다고 알려졌으나, 적절한 접착증진제를 선정하여 배합고무에 적용하면 접착이 향상될 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605 (1979).
2. S. Buchan, *Rubber to Metal bonding*, Crosby Lockwood, London (1948).
3. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 421 (1984).
4. G. Haemers, *Adhesion*, London Barking. 4th ed., 175 (1980).
5. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 52 (1978).
6. N. A. Darwish, A. B. Shehata, Ahmed I. Abou-Kandil, A. A. Abd El-Megeed, S. N. Lawandy, and B. K. Saleh, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **40**, 135 (2013).
7. P. L. Cho, G. S. Jeon, S. K. Ryu, and G. Seo, *Korean Chem. Eng. Res.*, **37**, 834 (1999).
8. T. Hotaka and Y. Ishikawa, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 175 (2005).
9. R. B. Durairaj, *Resorcinol-chemistry, technology and applications: resorcinol formaldehyde latex (RFL) adhesives and applications*, New York (NY), Springer (2005).
10. S. Van der Meer, *Rubber Chem. Technol.*, **18**, 853 (1945).
11. A. Greth, *Angew. Chem.*, **51**, 719 (1938).
12. G. S. Fielding-Russel, D. I. Livingston, and D. W. Nicholson, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 950 (1980).
13. Bryan Crowther, *Handbook of rubber bonding*, Chap. 6, RAPRA Technology LTD (2001).
14. G. S. Jeon, S. W. Jeong, and G. Seo, *Korean chem. Eng. Res.*, **35**, 396 (1997).