

Natural Rubber/Acrylonitrile-Butadiene Rubber 블렌드의 기계적 물성과 강선과의 접착거동

나 창 운[†] · 손 봉 영*
전북대학교 신소재공학부, *금호산업연구소
(2001년 5월 10일 접수)

Mechanical Properties of Natural Rubber/Acrylonitrile-Butadiene Rubber Blends and Their Adhesion Behavior with Steel Cords

Changwoon Nah[†], Bong Young Sohn*
*Polymer Science and Technology, School of Advanced Materials Engineering
Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea
*R&D Center of Kumho Industry Co., Kwangju 506-040, Korea
(Received May 10, 2000)*

요약 : NR/NBR 혼합고무 컴파운드의 기계적 물성과 아연 및 황동피복 강선과의 접착특성에 대해 NR/NBR 조성비에 대한 함수로 조사하였다. Mooney 점도와 응력이완시간은 NBR 함량의 증가에 따라 감소하였다. NBR 함량증가에 따라 모듈러스는 전반적으로 증가하였고, 인장강도의 경우 NBR 함량이 40 phr 이하일 경우 유사한 수준을 보이다가 50~60 phr일 때 최소치를 보인 후 다시 증가하는 경향을 보인 반면, 파괴점에서의 변형은 NBR 함량이 50 phr 이하의 범위에서는 선형적인 감소를 보인 후 50 phr 이후에서는 거의 유사한 수준을 보였다. NR/NBR 혼합고무 컴파운드는 NR과 NBR의 유리전이온도인 -10°C와 -55°C에서 탄성모듈러스의 급격한 전이와 $\tan \delta$ 피크를 나타내 비상용성 블렌드의 거동을 나타내었다. 접착력(pullout force)과 rubber coverage 공히 NBR 함량이 증가함에 따라 급격히 감소하여 NR/NBR 혼합비가 50/50인 경우 NR 컴파운드 대비 약 40% 수준을 보였고, 순수한 NBR 컴파운드의 경우 접착력은 다시 증가하여 NR 컴파운드 대비 약 90% 수준의 접착력을 보였다. Auger spectrometer 분석결과 NBR 함량이 증가할수록 황함량이 감소하였고, 이는 강선-고무간 접착계면에서 접착층이 충분히 성장하지 못했다는 것을 의미하고 접착성능 하락의 원인으로 해석하였다.

ABSTRACT : Mechanical properties and their adhesion behavior with zinc- and brass-plated steel cords of natural rubber/acrylonitrile-butadiene blend compounds were investigated as a function of blend ratio. The Mooney viscosity and stress relaxation time were found to be lowered with increasing NBR content. Tensile modulus generally increased with increasing NBR content. Tensile stress at break stayed constant up to about 40 phr and showed minimum at 50~60 phr, and thereafter increased with increasing NBR content. Strain at break decreased linearly below 50 phr, and above the level it showed nearly constant value. Based on the abrupt drops in elastic modulus and $\tan \delta$ peak, the glass transition temperature of NR and NBR were found to be -55 and -10°C, respectively. In the case of NR/NBR blend compounds, two distinct transition points were observed and each transition position was not affected by NBR level

[†]대표저자(e-mail : cnah@moak.chonbuk.ac.kr)

indicating an incompatible nature of NR/NBR blend system. The pullout force and rubber coverage decreased to the level of about 40% to that of pure NR compound, when the 50 phr of NR was replaced by NBR. However, the pure NBR compound showed the comparable adhesion performance with NR (~90%). The sulfur concentration was found to become lower with the increased NBR content at the adhesion interface based on the Auger spectrometer results, representing a lack of adhesion layer formation, and this was explained for a possible cause of low adhesion performance with adding NBR.

Keywords : natural rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, mechanical property, adhesion.

I. 서 론

Acrylonitrile-butadiene rubber(이하 NBR)는 극성이 높은 acrylonitrile(이하 AN)과 비극성 butadiene의 공중합체로써 AN기 때문에 내유성이 우수한 것으로 알려져 있고, 연료용 및 유압용 호스나 여러 가지 seals 재료로 널리 이용되고 있다.¹ 일반적으로 AN 함량이 높을수록 유리전이온도(T_g)가 증가하고 탄성이 감소하여 다이팽윤이 낮기 때문에 공정성이 증진되고, 오일저항성, 내마모성 및 인장강도 등과 함께 극성고분자와의 상용성은 향상되지만,¹ 비극성 고분자와의 상용성은 하락한다.²

지금까지 NBR 고무재료 자체의 내열성, 내산화성, 내오존성, 내마모성 그리고 분자구조와 물성과의 관계에 관한 연구는 활발히 진행되어 NBR이 여러 가지 용도로 사용되고 있다.³⁻⁷ 그러나 최근 고무재료에 대한 기능의 다양화와 고성능화에 따라 NBR 고무 단독으로 이용하기보다는 기계적 물성과 탄성이 우수한 천연고무(NR)와 같은 비극성 범용고무에 내유성이 뛰어난 극성 NBR 고무재료를 혼합하여 사용하는 등의 보다 다양한 고무복합재료가 요청되고 있다. 또한 타이어, 구동벨트(belt), 고압호스, wire saw 등의 제품인 경우 나일론이나 폴리에스테르 등의 fabric cord나 steel cord가 보강되어 이루어진 대표적인 복합재료이고, 이들 제품의 수명은 각 재료간 계면접착 특성에 크게 영향을 받을 수 있다.⁸⁻¹¹ 따라서 NBR을 함유한 고무블렌드를 steel cord가 보강된 제품 등에 사용하여 우수한 제품성을 얻기 위해서는 적용 컴파운드내 고무간 상용성과 기계적 물성은 물론이고 강선과의 접착거동에 대한 이해가 선행되어야 한다. 그

러나 아직까지 이러한 관점에서의 연구결과는 많지 않은 실정이다.

본 연구에서는 카본블랙과 실리카가 충전된 NR/NBR 블렌드 컴파운드에 대한 여러 가지 기계적 물성과 강선과의 접착거동에 대해 조사하였다. 미가교 물성으로는 점도와 응력이완거동을 살펴보고, 가교물성으로는 인장특성과 동적 점탄성을 조사하였다. 아연과 황동이 피복된 강선을 이용하여 접착특성을 조사하였고, 접착계면의 정밀원소 분석을 통하여 NR/NBR 블렌드비에 따른 접착거동을 설명하였다.

II. 실험

1. 고무컴파운드의 준비

본 연구에서 사용된 고무재료로는 천연고무(SMR-CV60, Standard Malaysian Rubber-Constant Viscosity 60)와 acrylonitrile-butadiene rubber(KNB35L, acrylonitrile content: 34%, Mooney viscosity ML_{1+4} at $100^\circ\text{C} = 41$, Kumho Petroleum Chemical Co., Korea)를 선택하였다. 보강제로는 N326 카본블랙(Lucky Co., Korea)과 Nipsil-VN3(KoFran Co., Korea) 실리카를 사용하였고, 공정조제로는 방향족계 오일(A#2, aromatic 40%, paraffinic 27%, naphthalene 33%, Chonkwang Uwha, Korea)을 사용하였다. 또한 가황 활성제로는 ZnO(Hanil Co., Korea), 스테아린산(Pyungwha Co., Korea)를 사용하였고, 가황 촉진제로는 *N*-dicyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide(Bayer Co., Belgium)를 가황제로는 황(Seikwang Co., Korea)을 사용하였다. 강선과의 접착특성을 증진시키기 위해 접착증진제로써 코발트 함량이 23%인 코발트염

Table 1. Compound Recipes

Ingredient	Loading (phr)
Rubber (NR and NBR) ¹⁾	100
Carbon Black (N326)	50
Silica (VN3)	15
ZnO	5.0
Stearic Acid	1.0
Antioxidant (RD)	2.0
Aromatic Oil	5.0
Manobond ²⁾	0.8
B18S ³⁾	1.5
Cyrez964 ⁴⁾	3.0
Sulfur	4.0
DCBS ⁵⁾	0.9

¹⁾The blend ratio of NR to NBR was varied.

²⁾Cobalt boroacrylate as a bonding promoter.

³⁾Resorcinol resin as a methylene acceptor.

⁴⁾65%-hexamethoxy methylmelamine as a methylene donor.

⁵⁾N-dicyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide as a cure accelerator.

(Manobond, Rhone Poulenc Co., France)과 접착제로는 레소시놀 수지 형태인 B18S(Indspec Co., USA)와 65%의 hexamethoxy methylmelamine(HM-MM)의 함량을 지닌 Cyrez-964(Cytec Co., USA)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 고무컴파운드의 조성비를 Table 1에 정리하였다.

고무 컴파운드의 배합은 1차적으로 가황 촉진제, 황, 스테아린산, Cyrez-964를 제외한 모든 배합첨가물을 실험실용 뱀버리 혼합기 (82BR, Farrel Co., USA)를 이용하여 약 120°C 조건에서 6분간 혼합한 후, two-roll mill (M8422AX, Farrel Co., USA)을 이용하여 약 100°C 에서 3분 동안 밀링(milling)한 후 실온에서 약 1시간 방치하였다. 1차 배합된 고무를 다시 약 2분 동안 밀링한 후 가황 촉진제와 황을 비롯한 나머지 첨가제를 균일하게 혼합하였다. 2차 배합에 소요된 총시간은 약 7분이었다. 배합순서는 ASTM D3182와 D3184를 따랐다. 고무 컴파운드의 미가교 특성은 배합된 상태로 이용하였고, 가교상태의 물성 측정을 위하여 가황프레스(Hanil Co., Korea)를 이용하여 압축성형으로 각 고무 컴파운드의 시편을 제조하였다.

2. 고무컴파운드의 물리적 특성평가

미가교 고무컴파운드의 점도는 Mooney 점도계 (Monsanto Instrument, USA)를 이용하여 100°C 및 125°C에서 측정하였고, 응력이완 거동은 dynamic stress relaxometer (DSR, B. F. Goodrich, USA)를 이용하여 100°C에서 1분간 예열하고 2°의 변형을 가한 후 토오크 감소를 측정하여 응력이완 시간을 얻었다. 배합고무의 가황특성은 cure rheometer (R-100, Monsanto Instrument, USA)를 이용하여 160°C에서 측정하였고, 얻어진 가황 곡선으로부터 적정 가황시간을 결정하였다.

가교 고무컴파운드의 인장특성은 약 2 mm 두께의 이령형 고무시편에 대해 인장시험기 (Instron 6021, USA)를 이용하여 500 mm/min의 crosshead 속도로 상온에서 실시하였고, 절차는 ASTM D412를 따랐다. 고무 컴파운드의 동적 점탄성 특성은 GABO 동적시험기 (Gabo 150N, Germany)를 이용 -70~70°C 온도범위에서 주파수를 11 Hz, 동적 스트레인 (dynamic strain)을 0.13% 조건으로 측정하였고, 그 절차는 ASTM D2231을 따랐다.

3. 접착시편의 준비 및 접착특성 평가

고무와의 접착실험에는 아연피복 강선 (3×0.3 high tensile, 고려강선)과 황동피복 강선 (2+2×0.25 high tensile, 고려강선)을 사용하였다. 아연피복 강선의 아연피복량은 강선 1 kg에 3.55 g으로 피복두께로는 약 250 nm 이었고, 황동피복 강선의 황동 조성은 Cu/Zn 비가 63/37 이고, 피복 두께는 강선 1 kg에 황동이 4.25 g (피복두께: 약 250 nm)인 제품을 사용하였다. 강선 표면의 산화에 따른 접착특성의 거동을 조사하기 위해 상온에서 공기에 3주 동안 노출시킨 아연피복 강선도 접착실험에 사용하였다.

접착실험용 시편은 ASTM D-2229 절차에 따라 준비된 고무컴파운드를 사용하여 T-test 형태로 160°C에서 가황시켜 제작하였다. 가황시간은 레오메터에서 얻은 최적가황시간보다 5분 더하여 적용하였고, 과가황(over cure)에 따른 영향을 조사하기 위해 160°C에서 120분 동안 가황시킨 경우도 있었다.

접착력은 T-test 접착시험에 대해 인장시험기 (Instron 6021, USA)를 이용하여 100 mm/min의 cross-head 속도로 강선을 뽑을 때 가장 높은 힘으로 결정하였고, rubber coverage는 접착시험 후 강선에 부착된 고무의 상대적인 량을 육안으로 검사하였고, 6개의 시험에 대해 평균값을 얻었다. 따라서 rubber coverage가 0%일 경우는 고무가 전혀 부착되지 않은 강선을 의미하고 100%인 경우는 강선 표면이 고무로 완전히 피복된 상태를 의미한다.

4. 접착표면 분석

접착시험에 사용된 아연피복 강선에 대해 접착 표면의 원소 분석을 위하여 1,3-diisopropylbenzene 용액에 상온에서 24시간 담구어 표면의 고무성분을 제거한 후, 미세한 고무성분을 부드러운 종이수건으로 세밀하게 제거하여 준비된 시험편을 Auger spectrometer(Perkin-Elmer Phi670)를 이용하여 강선 표면부터 파 들어가면서 분석하였다. 분석한 단면적의 크기는 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 이었고, 5.0 keV의 potential 과 0.03 μA 의 전류 그리고 incident angle은 60° 조건으로 하였다. Depth profile 분석을 위해 아르곤 이온빔(ion beam)이 부착된 sputter gun을 이용하여 90 $\text{\AA}/\text{min}$ 의 속도로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 미가교 고무컴파운드의 물리적특성

Table 2에 미가교 고무컴파운드의 물리적 거동을 정리하였다. 고무산업에서 가공성을 판단하기 위해 흔히 이용되는 Mooney 점도는 NBR 함량의 증가에 따라 감소하였고, 측정온도가 높을 때 더 큰 감소폭을 나타내었다. 이는 순수한 NBR 고무의 10 0°C 에서의 Mooney 점도가 41 dN.m로써 천연고무의 점도인 60 dN.m보다 훨씬 낮기 때문에 기인된 것으로 생각된다. Dynamic stress relaxometer (DSR)^{12,13}에 의한 응력이완시간인 t_1 과 t_2 는 NBR 함량이 증가함에 따라 큰 폭으로 감소하였는데, 이는 NBR의 점도가 낮기 때문에 가해지는 변형에 대해 흐름이 용이한 결과로 해석할 수 있다.

고무 컴파운드의 가황특성 중 최대토크, M_H 와 최대 토크와 최소토크의 차이인, ΔM 그리고 적정가황 시간인 t_{ec} 는 NBR 함량 증가에 따라 증가한 반면, 최소토크, M_L 은 감소하였다. 최소토크의 감소는 NBR의 낮은 점도로 설명할 수 있다. 일반적으로 ΔM 은 컴파운드의 가교도와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다.^{14,15} 따라서 M_H 와 ΔM 의 증가는 두 가지 요인으로 설명할 수

Table 2. Mooney Viscosity, Stress Relaxation Time and Cure Characteristics of Various NR/NBR Blend Compounds

Properties	NR/NBR Blend Ratio (phr)						
	100/0	80/20	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100
Mooney viscosity							
$M_{L_{1+4}}$ at 100°C	78	75	74	71	72	69	72
$M_{L_{1+4}}$ at 125°C	65	61	58	54	50	47	38
Stress Relaxation Time ¹⁾							
t_1 (msec)	115	72	53	65	67	43	40
t_2 (msec)	3385	2133	1614	1573	1370	645	443
Cure Rheometer at 160°C							
Max. Torque, M_H (dN.m)	44	49	52	52	55	59	54
Min. Torque, M_L (dN.m)	17	16	16	15	15	14	11
ΔM ($M_H - M_L$) (dN.m)	27	33	36	37	40	45	43
t_{ec} (min)	7	6	7	8	10	14	17

¹⁾ t_1 is time for the maximum applied torque to be reduced to a level of 36.5%, and t_2 to be reduced to a level of 13.5%, which can be obtained from DSR that is a torsional cone-cone type relaxometer, widely accepted in rubber industry.

있다. 첫째, NBR의 butadiene이나 천연고무의 isoprene unit에 비해 보다 rigid한 구조의 NBR내 acrylonitrile(AN) unit의 함량이 증가하기 때문이고 둘째, AN unit는 가황반응에 참여하여 가교구조를 가질 수 없기 때문에 상대적으로 가황반응에 참여하는 isoprene과 butadiene unit에 대한 가황제의 농도가 높아져서 전체적인 가교도를 높여주기 때문으로 생각된다. 한편, 가황속도는 allyl 위치의 수소의 수에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.^{16,17} 따라서 분자 구조적으로 NBR이 NR에 비해 allyl 수소가 상대적으로 작기 때문에 적정가황 시간은 NBR의 함량 증가에 따라서 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

2. 가교고무의 기계적 물성

Figure 1에는 가교 고무컴파운드의 응력-변형 곡선을 나타내었다. NBR 함량증가에 따라 전반적인 모듈러스의 증가가 관찰되었는데, 이는 전술한 가황특성에서와 같이 전체적인 가교도의 증가로 설명할 수 있다. 그러나 Figure 2에 나타낸 바와 같이 극한 인장물성인 인장강도는 NBR 함량이 40 phr 이하일 경우 유사한 수준을 보이다가 50~60 phr일 때 최소치를 보인 후 다시 증가하는 경향을 보인 반면, 파괴점에서의 변형은 NBR 함량이 50 phr이하의 범위에서는 NBR 함량 증가에 따라 선형적인 감소를 보인 후 50 phr 이후에서는 거의

유사한 수준을 보였다. NR/NBR은 대표적인 비상용성 고무 블렌드를 형성하는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁻²⁰ 따라서 NR과 NBR이 동량 섞여있는 조건에서 비상용성의 극대화로 인하여 인장강도는 최소 값을 나타내는 것으로 판단된다. 그러나 파괴신율의 경우는 최소 값의 경향을 보이지 않았다.

Figure 3에는 고무컴파운드의 탄성모듈러스, E'을 온도에 대해 도시하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 순수한 NR과 NBR 컴파운드는 각각 약 -10°C와 -55°C 온도에서 탄성모듈러스의 급격한 전이를 나타내었고, NR/NBR 블렌드 컴파운드는 상기 두 온도에서 각각 두 개의 분명한 전이를 나타내는 것으로 미루어 NR/NBR 블렌드의 비상용성을 다시 한번 확인할 수 있었다. 본 실험에서 조사된

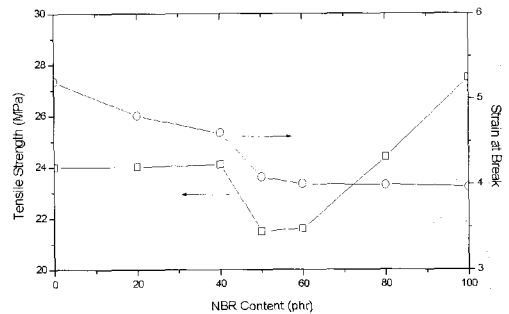


Figure 2. Tensile strength and strain at break as a function of NBR content.

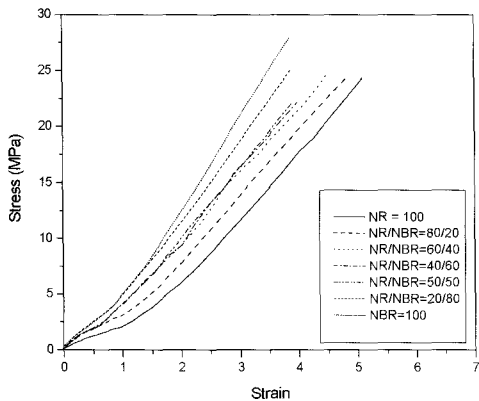


Figure 1. Stress-strain curves for various NR/NBR blend compounds.

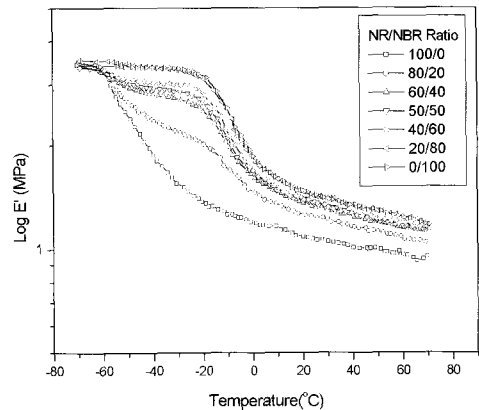


Figure 3. Elastic modulus, E', of various NR/NBR blend compounds as a function of temperature.

전 온도범위에서 NBR이 NR 컴파운드보다 높은탄성모듈러스를 나타내고 있어서 앞에서 관찰된 인장특성 결과에서의 높은 인장모듈러스와 일치하고 있다.

Figure 4에는 온도에 따른 $\tan \delta$ 특성을 도시하였는데, 탄성모듈러스에서와 같이 NR과 NBR 컴파운드의 경우 각각 -55°C 와 -10°C 에서 최대 peak 점을 보이고 있어 이 온도가 해당 컴파운드의 유리전이온도임을 알 수 있었다. NBR 함량이 증가함에 따라 NR의 해당 peak 크기는 작아지고, 상대적으로 NBR의 해당 peak는 커짐을 알 수 있었다. 또한 혼합비에 따라 각 peak의 위치는 변하지 않은 점으로 미루어 NR과 NBR 고무간 상용성은 거의 없는 것으로 판단된다. 상온이상의 온도 범위에서 각 고무 컴파운드에 반복적인 응력 혹은 변형을 가했을 경우 NBR 컴파운드가 NR보다 높은 $\tan \delta$ 값을 보였기 때문에 상대적으로 높은 히스테리시스를 나타낼 것으로 예상된다.

3. 강선과의 접착거동

NR/NBR 고무조성에 따른 강선과의 접착거동을 조사하기 위해 아연으로 피복된 강선을 이용하여 접착특성을 조사하였고, 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 접착특성은 고무조성에 따라 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉, 접착력(pullout force)은 NBR 함량이 증가함에 따라 급격히 감소하여 NR/NBR 혼합비가 50/50인 경우 NR 컴파운드 대비 약 40% 수준을 보였고, 순수한 NBR 컴파운드의 경우 접착력은 다시 증가하여 NR 컴파운드 대비 약 90% 수준의 접착력을 보였다. 접착력 시험 후 강선표면에 부착된 고무정도인 rubber coverage도 NBR 함량이 증가함에 따라 현저히 감소하여 50/50인 경우는 전혀 부착되지 않는 것으로 나타났고, 순수 NBR 컴파운드는 다시 증가하여 순수 NR 컴파운드 대비 90% 이상의 높은 값을 보였다. 한편 적정 가황시간의 8배 동안 과도하게 가황시킨 경우 적정가황의 경우와 거의 유사한 접착거동을 나타내어 본 연구에서 적용한 가황조건에서는 접착거동에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 순수한 NR과 NBR 컴파운드가 유사한 접착거동

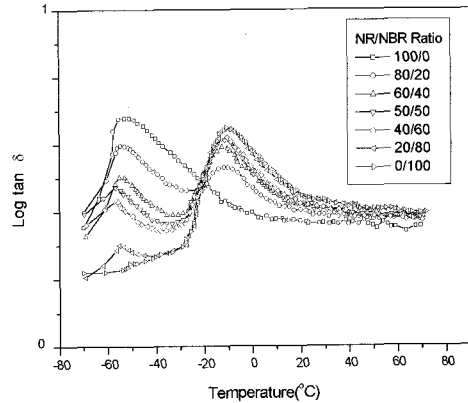


Figure 4. $\tan \delta$ of various NR/NBR blend compounds as a function of temperature.

Table 3. Adhesion Properties of Zinc-plated Steel Cord with Various Rubber Compounds

NR/NBR Ratio	Pullout Force (N)		Rubber Coverage (%)	
	Optimum Cure	Over Cure ¹⁾	Optimum Cure	Over Cure ¹⁾
100/0	390	390	75	80
90/10	354	336	75	75
80/20	252	242	60	65
60/40	177	192	10	10
50/50	157	161	0	0
0/100	355	313	70	70

¹⁾Overcured at 160°C for 120 minutes

을 나타내는 반면 NR/NBR 블렌드 컴파운드의 경우 접착거동이 혼합비에 크게 의존하는 것은 매우 흥미로운 결과이다. 이러한 실험적 결과를 해석하기 위해 Auger spectrometer를 이용하여 접착시험 후 강선표면을 파들어가면서 조성분석을 하였고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 여기서 주목할 사항은 NBR 함량이 증가할수록 황성분이 감소하고 있다는 사실이다. 일반적으로 아연이 피복된 강선과 고무간 접착 메카니즘은 아연이 고무 중의 황과 반응하여 ZnS를 형성하고 이것을 매체로 접착이 이루어진다고 알려져 있다.^{8,11} 따라서 접착면에서 황성분이 낮은 것은 접착층이 충분히 성장하지 못했다는 것을 의미하고, NBR 함량이 증가함에 따른 접착특성의 하락의 원인으로 판단된다. 한편, 순수 NBR 컴파운드의 경우 접착특성이 가

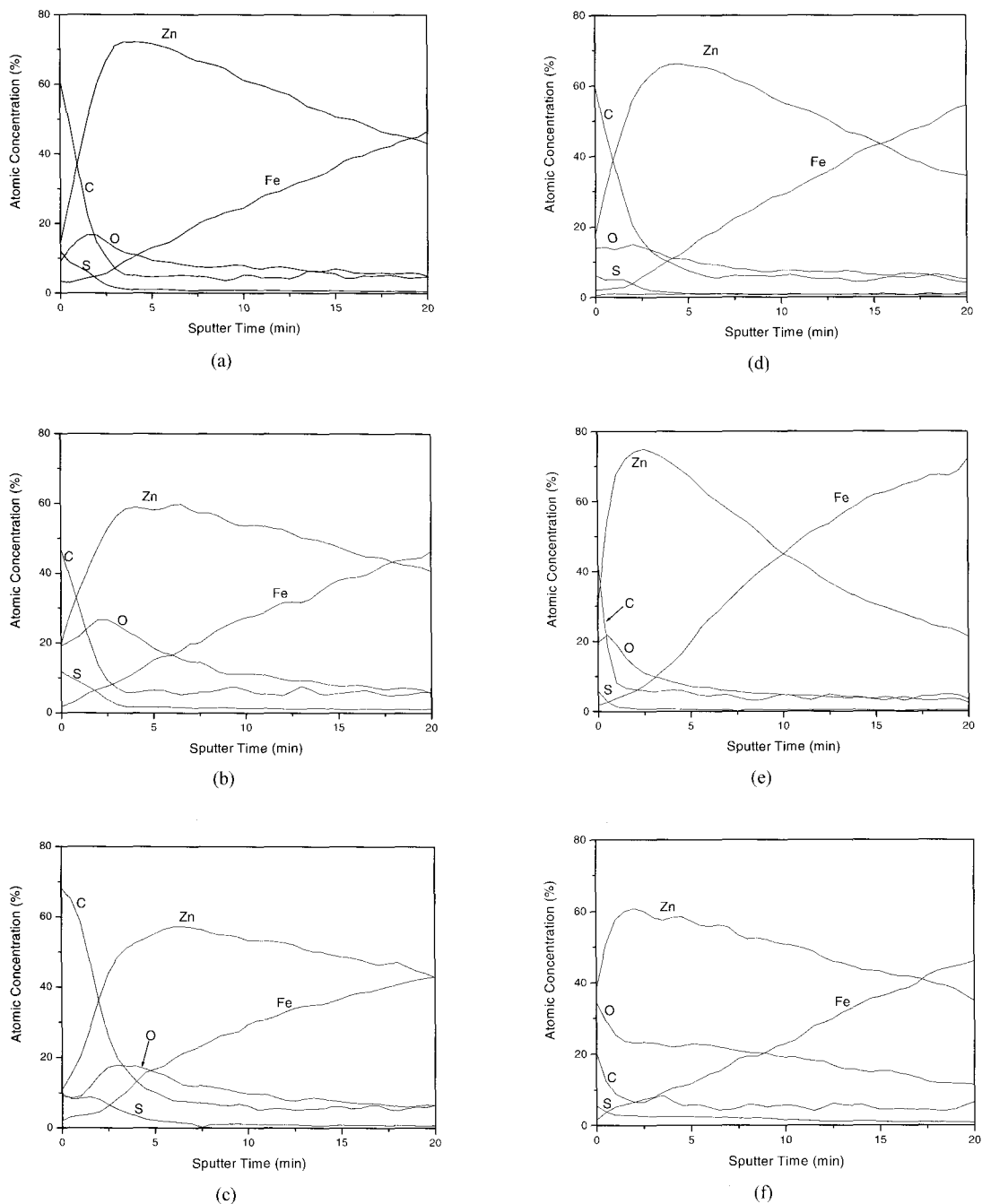


Figure 5. AES depth profiles of zinc-plated steel cords pulled-out from various NR/NBR blend compounds: (A) NR/NBR= 100/0; (B) 90/10; (C) 80/20; (D) 60/40; (E) 50/50; and (F) 0/100. The rate and area of sputtering were 90A/min and $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, respectively.

장 나쁜 NR/NBR= 50/50 블렌드 컴파운드보다는 계면에서의 황성분이 미세하게 높지만 순수 NR 컴파운드에 비해서는 여전히 낮은 결과를 보였다. 따라서 접착계면의 접착층 분석결과만으로는 순수 NBR 컴파운드가 NR 컴파운드의 약 90% 이상의 높은 접착성능을 나타낸 접착실험 결과를 설명하기 어렵다고 생각된다. 일반적으로 rubber coverage가 높을수록 접착파괴는 접착계면에서의 파괴보다는 고무자체의 cohesive failure의 비중이 커지기 때문에 강선-고무간 접착력은 고무의 파괴강도에 비례하는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰ 본 연구에서도 순수한 NBR 컴파운드의 우수한 접착거동은 rubber coverage가 70%로 비교적 높고, Figure 2에 나타낸 바와 같이 높은 인장강도 때문으로 설명할 수 있다고 생각된다. 그러나 NBR 함량이 증가함에 따라 접착계면에서의 황 함량이 감소하는 원인과 순수한 NBR 컴파운드의 경우 높은 rubber coverage를 나타내는 원인에 대한 체계적인 설명을 위해서는 추가적인 연구가 필요하리라 판단된다.

Table 4에는 강선 피복종류의 영향을 검토하기 위해 Zn 대신 황동(Cu: 63%, Zn: 37%)으로 피복된 강선과의 접착력 실험결과를 정리하였다. 아연피복 강선과 비교하여 접착력은 60% 이상 증가하였고, rubber coverage도 현저히 증가하였다. 황동피복이 아연에 비해 우수한 접착성능을 보이는 결과는 지금까지 잘 알려진 사실이다.⁸⁻¹¹ 그러나 NR/NBR 함량에 따른 접착거동의 경향은 아연피복 강선의 경우와 유사하였다.

Table 4. Adhesion Properties of Brass-plated Steel Cord with Various Rubber Compounds

NR/NBR Ratio	Pullout Force (N)		Rubber Coverage (%)	
	Optimum Cure	Over Cure ¹⁾	Optimum Cure	Over Cure ¹⁾
100/0	603	644	85	100
90/10	608	615	80	75
80/20	342	343	65	60
60/40	307	252	45	30
50/50	321	253	40	30
0/100	587	551	90	85

¹⁾Overcured at 160°C for 120 minutes

Table 5. Adhesion Properties of Zinc-plated Steel Cord(Deliberately Oxidized for Three Weeks) with Various Rubber Compounds

NR/NBR Ratio	Pullout Force (N)	Rubber Coverage (%)
100/0	159	10
90/10	180	20
80/20	154	5
60/40	109	0
50/50	33	0
0/100	168	15

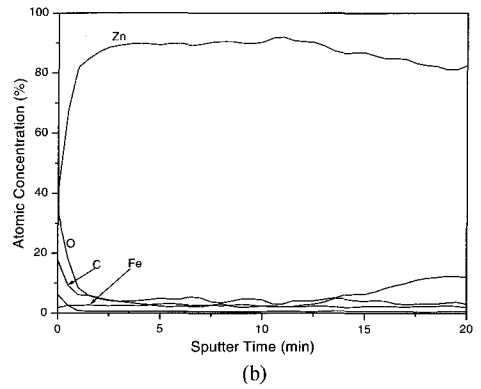
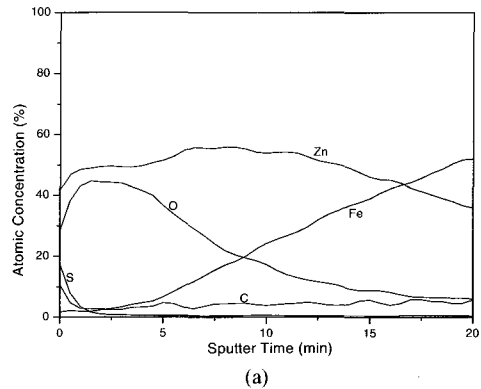


Figure 6. AES depth profiles of zinc-plated steel cords: (A) oxidized cord pulled-out from a natural rubber compound and (B) virgin cord. The rate and area of sputtering were 90 Å/min and 20 × 20 μm², respectively.

아연피복 강선을 공기에 장시간 노출시키면 일부 아연층이 산화되어 ZnO나 Zn(OH)₂ 층으로 변하고, 이러한 강선을 고무와 접착시킬 경우 접착력

에 큰 영향을 미칠 수 있다.^{8,11} 그러나 강선자체의 부식을 억제하는데는 매우 효과적이기 때문에 고무와의 접착을 고려하지 않는 용도로 많이 사용되고 있는 실정이다. Table 5에는 아연피복 강선을 3주 동안 공기에 노출시킨 후 고무와의 접착실험을 한 결과를 나타내었다. 접착력의 경우 공기노출이 없는 경우(Table 3)에 비해 접착력은 약 50% 이하, rubber coverage는 약 30% 이하로 하락하는 결과를 보였다. 또한 NR/NBR 조성에 관계없이 rubber coverage가 20% 이하를 나타냈기 때문에 이 경우는 접착계면에서 주된 파괴가 일어난 것으로 판단된다. 접착계면을 보다 자세히 조사하기 위해 공기노출 강선과 순수 NR 컴파운드와의 접착실험 후 강선 표면을 Auger spectrometer를 이용하여 분석하였고, 비교를 위하여 공기노출 전의 강선에 대한 결과와 함께 Figure 5에 나타내었다. 공기노출 강선의 경우 약 45 nm (sputter time: 5 분) 깊이까지 높은 산소 함량을 보이는 것으로 미루어 ZnO나 Zn(OH)₂와 같은 산화층이 두껍게 형성된 것으로 판단된다. 반면, 공기노출 전의 raw cord의 경우는 산소의 함량이 매우 낮고 상대적으로 아연 함량이 높게 나타난 것으로 미루어 아연층이 전혀 산화되지 않았음을 확인할 수 있다. 따라서 산화층이 너무 두껍게 형성되어 아연과 고무간의 ZnS에 의한 접착층의 형성을 방해하여 낮은 접착성능을 보인 것으로 생각되고, 이러한 접착성능의 하락을 방지하기 위해서는 아연이나 황동피복 강선의 공기와 접촉을 최대한 피해야 할 것으로 생각된다.

IV. 결 론

NR/NBR 블렌드 고무컴파운드의 기계적 물성과 강선과의 접착특성에 대한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Mooney 점도와 응력완시간은 NBR 함량의 증가에 따라 감소하였다. 가황특성 중 최대토오크, M_H 와 최대 토오크와 최소토오크의 차이인, ΔM 그리고 적정가황 시간인 t_{60} 는 NBR 함량 증가에 따라 증가한 반면, 최소토오크, M_L 은 감소하였다.

2. NBR 함량증가에 따라 전반적으로 모듈러스는

증가하였다. 인장강도는 NBR 함량이 40 phr 이하일 경우 유사한 수준을 보이다가 50~60 phr일 때 최소치를 보인 후 다시 증가하는 경향을 보인 반면, 파괴점에서의 변형은 NBR 함량이 50 phr이하의 범위에서는 NBR 함량 증가에 따라 선형적인 감소를 보인 후 50 phr 이후에서는 거의 유사한 수준을 보였다.

3. NR/NBR 블렌드 컴파운드는 NR과 NBR의 유리전이온도인 -10°C와 -55°C에서 저장모듈러스의 급격한 전이와 $\tan \delta$ peak를 나타내어 비상용성 블렌드의 거동을 나타내었다.

4. 접착력(pullout force)과 rubber coverage 공히 NBR 함량이 증가함에 따라 급격히 감소하여 NR/NBR 혼합비가 50/50인 경우 NR 컴파운드 대비 약 40% 수준을 보였고, 순수한 NBR 컴파운드의 경우 접착력은 다시 증가하여 NR 컴파운드 대비 약 90% 수준의 접착력을 보였다. Auger spectrometer 분석결과 NBR 함량이 증가할수록 황성분이 감소하였고, 이는 강선과 고무간 접착계면에서 접착층이 충분히 성장하지 못했다는 것으로 설명할 수 있고, 접착특성의 하락의 원인이라 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2000-003-E00383).

참고 문헌

1. W. Hoffman, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, Part 2 (1964).
2. J. A. Brydson, "Rubber Chemistry", Applied Science Publishers Ltd., Chap. 6, 1978.
3. A. S. Kuzminskii and E. B. Popova, *Rubber Chem. Technol.*, **29**(2), 607 (1956).
4. F. H. Kendall and J. Mann, *Rubber Chem. Technol.*, **29**(4), 1332 (1956).
5. S. Straus and S. L. Madorsky, *Rubber Chem. Technol.*, **32**(3), 748 (1959).
6. E. Ya. Devirts and A. S. Novikov, *Rubber Chem.*

- Technol.*, **35**(3), 700 (1962).
7. D. M. Chang, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 170 (1981).
 8. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 52 (1978).
 9. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605 (1979).
 10. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 421 (1984).
 11. 서곤, "Ternary Alloy Coated Steel Cord의 Radial Tire에의 적용에 관한 연구", 과학기술처 특정연구 개발사업 보고서, 1989.
 12. E. Ray Harrel, J. P. Porter and N. Nakajima, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 254 (1991).
 13. D. F. Hasman, Jr. and D. W. Askea, presented(#65) at the 140th ACS meeting, Detroit, Michigan, Oct. 8-11, 1991.
 14. G. R. Cotton, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 391 (1982).
 15. C. E. Decker, R. W. Wise and D. Guerry, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 451 (1963).
 16. S.-H. Chough and D.-H. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 449 (1996).
 17. C. M. Blow, "Rubber Technology and Manufacture", Newnes-Butterworths, London, Chap. 4, 1971.
 18. R. L. Zapp, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 251 (1973).
 19. M. Gozdoff and J. C. Lanrich, presented(#59) at the 151th ACS meeting, Anaheim, California, May 6-9, 1997.
 20. K. Mori, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 823 (1987).