

황동 코팅된 스틸 코드와 고무혼합물의 접착

정 경 호

1. 서 론

1970년대 초 미국에 스틸 벨트 래디얼 타이어가 소개된 이래 고무와 스틸 코드의 접착은 매우 중요한 이슈로 떠올랐다. 이에 관련된 많은 연구가 수행된 이래 본 연구진은 스틸 코드 접착을 위한 최적의 고무혼합물을 개발하게 되었다.

수년동안 황은 고무의 가교제로 사용될 뿐만 아니라 황동과 천연고무를 접착시키는 효과적인 방법이라고 알려져 왔다. 그러나 이러한 접착은 아직 정확한 메카니즘이 밝혀지진 않았지만 때론 일정 조건에서 접착이 부분적으로 쉽게 분해되는 현상을 나타냈다. 고무 속에 황동으로 코팅된 스틸 코드를 심은 후 이를 뽑아내는 접착실험 결과를 살펴보면 뽑힌 스틸 코드 표면이 황동색을 띠거나 혹은 스틸의 색을 띠고 더구나 코드가 뽑혀진 고무 표면에도 경우에 따라선 광택이 있는 필름층이 형성되어 있는 파괴표면을 나타낸다. 이는 스틸 코드 표면에 다양한 두께의 필름층이 존재한다는 것을 의미하며 이 필름을 분석해 본 결과 접착과정 동안 생성된 황과 구리가 존재함을 알 수 있었다. 그 필름층은 황화구리 층이었다. 따라서, 이러한 황화구리 층은 바로 밀층인 황동 코팅 스틸 코드와 약하고 깨지기 쉬운 결합을 형성하여 결국 접착에 좋지 않은 영향을 끼치게 된다. 우수한 접착을 달성하기 위한 열쇠는 바로 황화구리층이 거의 발생하지 않은 고무, 황, 구리 결합을 달성하는 것이다.

타이어 가교과정 동안 고무와 황동 코팅 스틸 코드 계면에서 발생하는 바람직한 화학반응은 아마도 이온결합과 공유결합이 혼합된 화학반응일 것이다. 즉, 고무의 탄소 원자와 황 사이의 비교적 느린 공유결합과 비교적 빠른 황과 구리 사이의 이온결합이다. 바람직한 탄소-황-구리 결합을 만들기 위해 이러한 두 반응의 속도를 조절하는 것은 만만치 않은 도전일 것이다. 따라서, 고무/황동 계면에 존재할 고무 속에 포함된 배합약품과 촉매의 농도를 조절하는 것이 매우 중요한데 이 중 수분은 황화구리 반응의 촉매 역할을 하기 때문에 수분 농도를 조절하는 것이 주안점이 될 것이다.

2. 수분 농도

스티ล 코드와 접착할 고무혼합물에 사용되는 원재료들은 수분을 포함하고 있다. 타이어를 제조하는 동안 공정온도가 보통 수분의 증발온도 이상이기 때문에 혼합공정 혹은 칼렌더링 공정에서 대부분의 수분은 증발한다. 그러나 칼렌더링 공정 후 칼렌더링 된 스틸 코드는 다습한 조건에 노출되고 수분을 흡착하게 된다. 만일 고무혼합물에 사용된 원재료가 친수성이라면 더욱 쉽게 수분을 흡착할 것이다. 결합제와 접착 증진을 위해 사용하는 실리카가 대표적인 예이다. 칼렌더링 된 스틸을 포함한 슈트를 공기와 수분이 침투할 수 없는 플라스틱 필름으로 감싸서 롤에 보관하면 상당히 수분 흡착을 억제할 수 있다. 고무혼합물에 사용되는

많은 원재료들은 수분을 없애거나 (moisture scavenger; 스캐빈저) 제공하는 물질로 작용할 수 있다. 고무혼합물에 혼합되기 전 이들은 공기중의 수분을 흡착할 수 있지만 고무공정 단계에서 이러한 수분은 대부분 증발한다. 그러나 스틸 코드를 포함한 고무 슈트를 보관하는 동안 수분 스캐빈저가 다시 발생할 수 있으며 고무의 가교온도에서 이들 물질들은 바람직하지 못한 황화구리 형성 반응을 촉진하는 수분을 공급한다. 따라서, 이러한 원리를 이해함으로써 고무/스틸코드 계면에서의 수분 농도를 조절하는 방법을 생각할 수 있게 된다. 수분은 황동 코팅 스틸 코드 표면에서 아연의 손실 (dezincification)을 야기하여 표면에 구리가 매우 높은 농도로 존재하게끔 야기 할 수도 있다. 타이어를 제조한 후 사용도중에도 고무 내부로 수분이 흡착될 수 있으며 만일 흡착이 된다면 dezincification을 초래하여 고무와 스틸 코드의 접착력을 약화시킬 황화구리를 형성할 수도 있다.

3. 황 농도

타이어의 기계적강도와 고무/스틸코드 간의 접착력을 높이기 위해 보강성 충전제와 더불어 상당히 많은 양의 황이 고무에 배합된다. 가교 공정 동안 황은 고무/스틸코드 계면으로 이동하여 황화구리를 형성하는 반응을 야기할 수 있기 때문에 황과 빠른 속도로 이온결합을 할 수 있는 코발트, 납, 니켈 및 아연과 같은 금속 이온들을 고무/스틸코드 계면에서 황과 선택적으로 반응시키기 위해 첨가할 수도 있다. 황화코발트의 존재는 황을 포함한 백색 sidewall 고무혼합물에 cobaltous stearate를 첨가하여 확인될 수 있다. 가교후 보통 백색 고무혼합물은 검은 반점이 있는 회색빛으로 바뀌는데 이것이 바로 황화코발트가 생성되었다는 증거이다. 뜨거운 공기에 노화를 시킨 후 바깥 표면은 옅은 분홍색으로 바뀌는 반면 내부는 회색빛으로 남아있게 된다. 이는 노화로 인해 표면의 황화코

발트가 코발트 혼합물이나 cobaltic hexahydrate로 전환되는 것을 보여준 결과이다. 이로부터 황화코발트를 형성하기 위한 이온반응은 고무/황동 계면에서의 황의 농도를 효과적으로 감소시킬 수 있음을 의미하며 결과적으로 황화구리 형성의 가능성을 감소시키는 결과를 초래하게 된다. 더불어 이러한 코발트 이온들은 일부 구리 이온들을 대체하여 황화구리 필름 형성을 방해하게 된다.

4. 구리 농도

스틸 코드 제조자들은 스틸코드에 코팅될 황동에서 구리 농도를 조절하는 방법을 알고 있다. 이러한 공정은 상당히 전문성을 요하는 공정이지만 다행히 구리/아연 합금인 황동은 뛰어난 이종 특성을 가지고 있다. 황동은 가는 스틸 막대상에 전기도금으로 입혀지고 수차레의 연신 공정을 통해 필라멘트 크기로 가늘어진다. 전기도금을 하기 위한 욕조에는 적정 농도의 아연과 구리 이온들이 포함되어 있다. 주어진 전압에서 아연에 비해 구리가 선택적으로 먼저 도금될 가능성이 높기 때문에 이들이 동시에 도금될 수 있도록 구리의 활성도를 잠정적으로 낮출 복합 이온들을 사용하지만 균일하게 조절하기가 매우 어렵다. 황동 코팅 두께는 전압, 도금 욕조에서 스틸 막대 침지시간, 이상에서 언급한 이온들의 농도 및 욕조 온도 등에 의해 조절될 수 있다.

황동 코팅된 스틸 막대를 연신할 때 반경도 감소하지만 황동 코팅 두께도 감소한다. 스틸 코드의 단위 표면적 당 적정 양의 구리가 존재할 수 있도록 연신비를 조절하는 것이 매우 중요하다. 코팅 두께는 μm 정도로 매우 얇다. 일반적으로 황동에서 구리/아연의 비는 대략 2/1이지만 황동 내부에 고르게 이 비율이 유지되어 있지는 않다. 황동과 스틸 계면에서는 구리가 중량 측면에서 좀 더 많이 존재하고 황동 코팅된 바깥 부분은 아연이 많이 존재한다. 스틸 코드 표면에서 황동에 존재하는 구리 농도

는 아연에 의해 희석되기 때문에 황동 표면에서 황화구리 형성 가능성이 줄어든다.

여기서 언급한 내용 이외에 우수한 접착을 달성하기 위한 중요한 요소들이 많이 있지만 이러한 요소들 모두 고무와 황동 계면에서 수분, 황 및 구리 농도를 적절히 유지하기 위해 필요한 요소들이라고 생각하면 될 것으로 사료된다.

이상에서 언급한 반응들은 단순한 반응들은 아니지만 고무/스틸코드 접착을 달성하는데 발생하는 많은 현상들을 설명하기 위한 가능성이 있는 가정이라고 생각할 수 있을 것이다.

“This article appeared previously in Rubber Word Magazine(Vol. 225, No. 5, 2002)” Author: John M. Swarts (B. F. Goodrich)