

타이어에서 스틸코드와 배합고무의 접착(1)

서 곤*

[차 례]

- 제1장 머리말
- 제2장 접착층의 형성
- 제3장 접착에 영향을 주는 인자들
 - 3.1 코드
 - 3.2 고무
 - 3.3 가황조건
- 제4장 맺음말

제1장 머리말

타이어는 무거운 하중이 걸린 동적 상태에서 자동차를 지지하고 주행할 수 있어야 하므로 외부 응력에 대해서도 최소한 변형으로 구조를 유지할 수 있어야 한다. 동시에 타이어는 현가장치와 함께 주행중 발생하는 충격도 흡수할 수 있어야 한다. 즉 타이어는 구조를 유지하면서도 외부 충격을 흡수할 수 있기 위해서, 외부에서 가해지는 힘에 대해 일정 범위 이상 변형되지 않으면서도 고무의 에너지 흡수 기능이 최대가 되도록 설계된다. 구조 유지 기능의 극대화를 위해서 스틸코드를 고무에 삽입시켜 타이어의 구조를 보강한다. 삽입된 스틸코드는 고무와 접착되어 전달되는 외부 충격을 버티어주므로 타이어 구조가 강화된다. 따라서

고무와 스틸코드의 접착은 타이어의 안정성 제고에 대단히 중요하며, 사용가능 기간을 결정하는 1차 인자가 된다.

타이어에 스틸코드를 보강재로 사용하는 기술은 오래 전부터 알려졌었지만, 타이어의 안정성 기준이 엄격해지고, 트레드 고무가 마모된 트럭/버스용 타이어의 재생 사용이 일반화되면서 스틸코드와 고무의 접착에 대한 관심이 높아졌다. 1970~1980년대 표면분석 기술을 이용한 접착계면의 구조나 변형 연구가 활발해지면서, 스틸코드의 제조, 배합고무의 설계, 가황조건 설정 분야의 이해 수준이 높아지고 최적화가 이루어져 접착기술이 크게 발전되었다. 고무와 스틸코드를 접착시켜 만든 시편에서 코드를 뽑아내거나 금속판과 고무의 접착시편을 뜯어내어 얻은 시험 결과를 근거로 고무의 배합 조성이나 가황조건을 최적화하던 수준에서, 접착층의 구조를 이해하여 접착상태를 향상시키는 단계로 발전되었다. 이러한 접착기술의 발전은 트럭/버스 타이어의 트레드 고무를 최대 5회까지 재생할 수 있다고 보장할 만큼, 타이어의 구조 안정성이 향상되었다. 이와 함께 페타이어를 자원으로 재활용하는 경제성있는 방안이 개발되지 못하여, 타이어를 장기간 사용할 수 있어 페타이어 발생량을 감소시키려는 노력 역시 자원 절약이나 환경보호 측면에서 매우 효과적인

* 전남대학교 공과대학 공업화학과 교수

방안으로 검토되고 있다. 90년대에 스틸코드와 고무의 접착기술은 상당한 수준에 이르러 접착에 대한 연구 발표는 80년대에 비해 줄었지만, 접착세기의 증진과 안정성 향상을 위한 접착증진제 개발이나 접착에 관련된 인자의 최적화에 대한 관심은 아직도 높다.

사고 타이어에서 파열 부위가 주로 스틸코드와 고무의 계면 부분이라는 점에서 접착불량이 사고 원인으로 오해받기도 하나, 접착계면의 파열 원인은 그리 단순하지 않다. 타이어는 물성이 크게 다른 고무와 철의 접착 복합체여서, 타이어에 가해지는 응력이 이 계면에 집중될 가능성이 높기 때문이다. 구조가 부적절하거나 재료의 물성이 좋지 않아도 스틸코드와 고무의 접착계면에서 파열되기도 한다. 과도한 응력의 집중이나 열의 발생이 접착 열화를 가속시켰을 가능성도 있어 접착계면만을 조사하여서는, 접착계면의 파열 원인을 알아내기 어려운 경우가 많다. 접착계면 역시 $\sim 1\mu$ 정도로 매우 얇고, 고무와 스틸코드에 붙어있어서 뜯어내어 조사하기도 쉽지 않아 원인 규명이 어렵다. 더욱이 물이나 산소의 침투가 용이한 고무를 사용하였거나 고무나 구조적 문제로 주행중 과도한 열이 발생되어도 접착상태가 빠르게 열화되어 접착계면이 파열될 수도 있어, 파열을 초래한 원인은 타이어의 종합적인 평가에 근거한 매우 광범위한 조사를 통해 찾아져야 하기 때문이다.

이러한 접착현상이 여러 인자가 관여하는 매우 복잡한 사항이고 접착계면 조사도 용이하지 않지만, 타이어 제조업체에서는 접착상태 향상에 관심이 많다. 이는 타이어의 안정성 제고를 위해서는 일단 스틸코드와 고무의 접착이 우수해야 한다는 점, 타이어 제조 원가 부담을 줄이거나 타이어 무게를

줄여 연비를 향상시키기 위해서는 스틸코드를 적게 사용할 수밖에 없다는 점 등 타이어 제조기술과 관련이 크기 때문이다. 스틸코드를 적게 사용하고 접착증진제 등 고가의 첨가제 사용을 줄이면서도, 초기 접착상태가 우수하고 접착열화가 매우 느리도록 스틸코드와 고무를 접착시키는 방안에 대한 매력력이 너무 크기 때문이다.

스티코드와 고무의 접착은 학술적으로도 매우 흥미있다. 스틸코드는 고무와 그대로는 접착되지 않으므로, 벨트나 카카스처럼 중요한 부위에는 황동을 철 표면에 도금시켜 가황과정중에 고무의 황과 반응시켜 고무와 스틸코드를 접착시킨다. 접착제를 사용하지 않으면서도 강한 접착력을 보이는 접착계가 그리 흔하지 않고, 관련되는 인자가 많아 아직도 개선 가능성 여지가 많다는 점도 연구과제로서 의미있다. 타이어에 전해지는 응력, 주행중 발생하는 열, 공기중 산소나 수분과 반응 등에 의해 접착이 열화되는 현상이나 초기 접착과 열화속도의 상관성이 만족스럽게 설명되지 않는다는 점도 흥미를 더해준다. 더욱이 접착현상은 타이어 제조의 핵심 기술로서, 이에 관련된 연구로 산업에 기여할 수 있다는 점에서 의의가 크다.

황동이 피복된 스틸코드와 배합고무의 접착에 대해서는 van Ooij 등이 정리한 훌륭한 총설이 여러 편 있다. 접착이 이루어지는 과정이나 열화에서 진행되는 과정에서 접착층의 변형뿐 아니라, 배합고무의 조성이나 가황조건이 접착에 미치는 영향이 자세하게 설명되어 있다. 표면분석 결과를 근거로 접착층을 해석하여 접착 현상을 체계적으로 이해할 수 있도록 잘 정리되어 있다. 이처럼 접착에 대한 문헌은 대단히 많은 편이나 대부분 내용이 학술적인 추론에

중점을 두고 있어, 이를 통해서 접착현상을 이해하거나 제조기술로 활용하기는 쉽지 않다.

이 원고는 이미 알려진 접착에 관한 문헌을 종합하여 요약하는 대신, 간단한 접착기구를 제시하고 이를 근거로 접착현상에 대한 이해를 도모할 목적으로 작성되었다. 그간 과학기술처 특정연구, 금호기술연구소와 전남대학교의 지원으로 수행하였던 연구를 통하여 정리된 접착기구를 바탕으로 접착현상을 설명하고자 한다. 접착기구에 근거하여 접착현상을 이해하여야, 빠르게 변해가는 스틸코드 제조사양이나 배합고무의 첨가제 등 여건에 대응할 수 있다. 접착기구에 근거하여 계획이 수립되어야 접착성질의 확인을 위한 실험규모를 줄일 수 있다는 판단 아래, 현재 알고 있는 지식을 토대로 접착기구를 유추하는 예를 제시하고자 한다. 비록 불완전하지만 실험 결과와 이해가 축적되어 충실하고 유용한 접착기구로 정립되어야, 활용가능한 지식으로 체계화될 수 있고 나아가 독자적인 접착기술 창출도 기대할 수 있기 때문이다. 이 총설은 학술적인 추론에 목적을 두고 있지 않으므로, 참고문헌 등은 저자를 기준으로 일괄적으로 정리하였다. 또 황동피복 스틸코드와 배합고무의 접착만을 다루고 있기 때문에, 황동피복 스틸코드는 코드로, 배합고무는 고무로 줄여 사용하였다. 이와 함께 아직 어색하고 더 다듬을 필요가 있겠지만, 더 좋은 우리말 용어가 만들어지기를 바라는 마음으로, 뽑는 힘(pullout force)이나 고무 부착도(rubber coverage) 등 우리말 용어의 사용도 시도하였다.

제2장 접착층의 형성

철심에 피복된 황동과 고무의 황이 반응

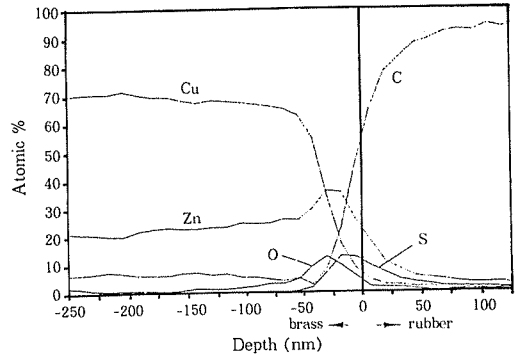
하여 접착되는 현상은 크게 두 가지 방법으로 설명된다. 황동의 구리와 고무 분자가 황을 연결사슬로(-S-Sx-S-) 직접 결합된다는 화학결합에 의한 접착이론과 황동층에 지지된 구리 황화물 등 접착층 구성 성분이 가황된 고무와 서로 밀착되어 나타나는 물리적 인력에 의해 접착된다는 설명이다. 황동과 고무 사이에 화학결합이 생성될 수 있어, 황화물 형태와 접착성질을 연관지으려는 설명도 설득력이 있다. 그러나 접착계면의 표면분석 결과에서 구리 황화물이나 아연 산화물 등이 모여 접착층을 이루고 있으며, 접착층의 구조와 상태가 접착성질에 영향이 크다는 점에서 물리적 인력에 의한 접착이론이 더 적절하다고 생각한다. 용매로 장시간 접착시편을 처리하면 고무와 접착층이 분리된다는 점이나 열화처리 방법에 따른 접착열화 거동을 설명하기도 용이하여, 물리적 인력에 의한 접착이론의 효용성이 높다.

표면분석 방법을 이용한 접착계면의 조성 과 구조에 대한 연구는 van Ooij 등에 의해 세밀하게 조사되었다. 접착시편을 액체 질소로 냉각시켜 부러뜨려서 얻은 접착과열면을 조사하여 고무와 철심 사이에 존재하는 접착층 구조를 유추하였다. 힘을 가하여 파열시킨 시편을 분석한 결과여서 대표성이나 재현성에 한계는 있지만, 접착층을 이룬 화합물의 구조를 유추하는 데는 유용하였다. 고무쪽과 황동쪽을 각각 조사하여 연계지으므로, 접착층의 전체적인 윤곽을 그릴 수 있었고 이로부터 접착현상에 대한 근본적인 설명이 가능하였다.

유리 위에 황동을 얇게 증착시켜 이를 고무와 접착가황시킨 후, 유리판을 떼어내면 황동과 고무가 접착된 시편을 만들 수 있다. 황동면에서부터 고무층까지 알곤비임으

로 파 들어가면서 오제전자분광기(Auger Electron Spectroscopy, AES)나 X-선 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 등 표면분석 방법으로 분석하면, 뽑아내거나 부러뜨리는 조작없이 접착층을 총괄적으로 조사할 수 있다. 비용과 시간이 많이 들고 코드의 뽑아내기 시험 등으로 측정된 접착성질과 직접 연관지을 수 없다는 단점이 있으나, 접착층 자체를 조사하는 데는 매우 효과적이다. 첨가제, 가황조건, 황동의 구리 함량과 표면산화 상태 등이 접착층에 영향을 주는 효과를 조사하는 데도 활용될 수 있다. 나아가 가황시간을 달리해서 접착층의 형성속도를 결정하거나, 열화처리 후 접착층의 변형을 조사하여 열화방법의 차이를 파악하는 데도 이용될 수 있다.

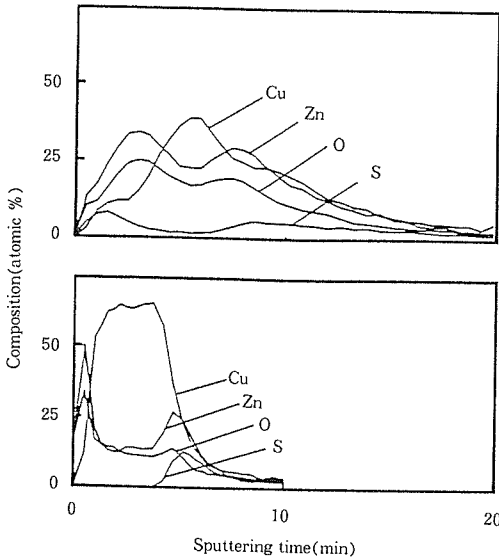
[그림 1]에는 황동 증착막과 고무를 접착시켜 제조한 시편에서 황동면에서부터 파 들어가면서 접착층의 주요 구성원소인 Cu, Zn, S, O, C 등의 함량을 그린 결과이다. 가로축의 "0" 위치는 탄소 분포곡선의 중간점으로서, 고무와 황동의 가상적인 접촉 위치를 나타내며 탄소 함량은 대략 50% 정도이다. 황동쪽에서 보면 반응하지 않은 황동 위에 아연 산화물이 먼저 검출되고 이어 구리 황화물이 나타난다. 아연 산화물과 구리 황화물로 이루어진 부분이 황동과 고무를 접착시키는 접착층이다. 분포 폭은 고무의 배합조성, 가황조건, 황동의 조성에 따라 차이가 있긴 하지만, 초기 접착상태에서는 대략 100nm 정도이다. 원리적으로는 XPS로 접착층의 아연 산화물과 구리 황화물의 화학적 상태를 구별할 수 있다. 그러나 산화아연과 수산화아연에서, 황화구리와 산화구리에서 화학적 상태에 따른 결합에너지의 차이가 적고, 접착층 구성 화합물이 비양론화합물(nonstoichiometric compound)



[그림 1] 황동 증착막-고무 접착계면에서 성분별 분포곡선

상태라는 점에서 명확하게 구별하기는 쉽지 않다. 그렇지만 이 분포곡선은 황동과 고무의 접착층을 그대로 보여주고, 구성원소의 상대적 존재비를 보여준다는 점에서 아주 유용하다. 예를 들어, 이 분포곡선에서 구리 황화물과 아연 산화물은 층으로 존재하기보다는 서로 섞여 있다는 점과, 구리 황화물이 고무층으로 파고들면서 접착이 이루어진다는 점을 확인할 수 있다.

접착 초기의 접착계면 형태는 접착관련 인자가 달라져도 형태도 비슷하고 폭에도 큰 차이는 없다. 그러나 열이나 수증기로 열화처리하면 접착층의 형태는 크게 달라진다. [그림 2]는 습윤처리 후 접착층의 분석 결과로, 접착 초기에 비해 접착층의 폭이 훨씬 넓어져 접착층과 고무가 상당히 넓은 범위에서 섞여있음을 보여준다. 액체 접착제를 이용하여 접착시킨 경우, 접착제가 대상물질에 잘 밀착되면서도 고체화된 접착제층은 가급적 얇은 편이 좋다. 접착제층이 두터우면 접착제층에서 접착이 파열될 수 있어, 접착제는 물리적 인력이 최대화되도록 매개하는 편이 이상적이다. 따라서 열화처리로 접착층이 고무층으로 넓게 분산되고 금속상태의 황동은 소실되고 기계적 강도가 약한 황화물이나 산화물이 많아지는 결과는

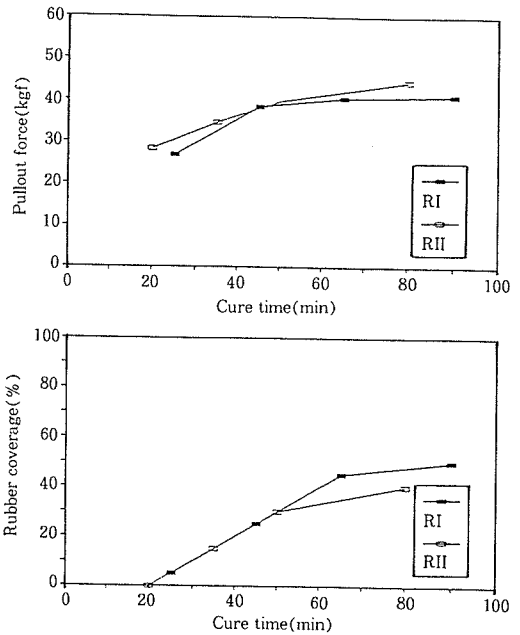


[그림 2] 황동 증착막-고무 접착계면에서 성분별 분포곡선 (아래) 초기상태, (위) 열화 후

접착성질의 약화를 초래할 수 있다는 점을 보여준다.

황동 증착막을 이용하면 접착층 형성속도도 조사할 수 있다. 이상적인 접착상태가 얻어지려면 설정된 가황시간내에 고무의 가황반응과 접착층 형성이 같이 종료되어야 하므로, 두 반응의 속도는 접착을 최적화하는데 매우 중요하다. 접착성질로부터 접착층 형성속도를 유추해왔으나, 접착성질은 접착층 이외에도 고무의 가황정도 등을 반영하고 있어 적절한 근거가 되지 못한다. 가황시간을 달리하면서 제조한 황동 증착막과 고무의 접착시편에서 접착층의 형성 정도를 조사해보면, 가황시간이 짧아 접착성질이 매우 낮은 조건에서도 접착층은 상당히 형성되었음을 볼 수 있다. [그림 3]은 두 종류 고무로 제조한 TCAT(Tire Cord Adhesion Test) 접착시편에서 가황시간에 따른 접착성질 변화를 보이고 있다. 20분 가황시킨 시편에서도 뽑는힘은 상당히 높으

나, 고무부착도는 거의 0으로 매우 낮다. 가황시간이 길어져도 뽑는힘은 별로 커지지 않으나, 고무부착도는 거의 선형적으로 높아져서 고무의 적정 가황시간인 45분을 지나 약 60분대에서 최대값에 가까워진다. 접착성질이 낮은 가황시간대에서도 구리 황화물이나 아연 산화물이 충분히 생성되어, 접착층 형성속도가 고무의 가황반응에 비해 상대적으로 빠르다는 점을 보여준다.



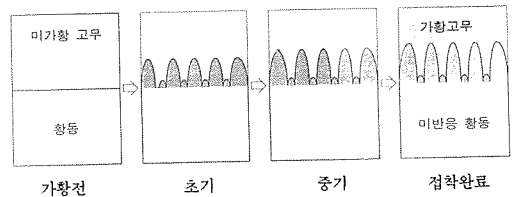
[그림 3] 가황시간에 따른 뽑는힘(위)과 고무 부착도(아래)

이러한 결과로부터 접착층이 형성되어야 접착이 이루어지겠지만, 고무의 가황반응이 충분히 진행되어야 우수한 접착이 이루어진다는 사실도 유추할 수 있다. 고무의 가황반응이 진행되어 고무 물성이 강화되면서 생성된 황화물과 산화물을 고정시켜야 접착이 이루어진다는 설명이 가능하다. 뽑는힘에 비해 고무부착도가 가황초기에 낮은 점은 고무 전체의 가황속도에 비해 접착계면에 붙어있는 고무의 가황속도가 상대적으로

느리다는 점을 반영한다. 황화물 생성에 황이 많이 소모되어 계면 고무의 가황반응이 느려지므로 초기에 고무부착도가 낮으나, 고무층에서 황이 확산되어 전달되므로 가황반응이 진행되면서 접착층을 고정할 수 있을 만큼 고무가 강화되어 고무부착도가 향상된다는 설명이다.

이러한 사실들을 종합하여 접착형성 과정을 [그림 4]와 같이 나타낼 수 있다. 고무와 황동이 접촉된 상태에서 가압하며 온도를 높여주면, 계면에 구리 황화물이 생성된다. 동시에 고무에 들어있는 산소와 물이 아연과 반응하여 아연 산화물이 생성된다. 가황조건이나 고무의 첨가제 종류가 달라지면 아연 황화물과 구리 산화물도 생성될 수 있다. 구리와 고무쪽에서 공급되는 황이 반응하여 생성하는 구리 황화물은 황의 지속적인 공급으로 고무층을 파고 들어가며 성장한다. 산소와 물은 지속적으로 공급되지 않으므로, 아연 산화물은 황동쪽에 남아있다. 구리 황화물과 아연 산화물이 생성되면서 황동으로부터 구리의 이동이 느려져서 구리 황화물의 성장은 느려진다. 계면의 고무는 구리 황화물 생성이 빨라 황이 많이 소모되어 초기에는 가황반응이 느리게 진행된다. 따라서 초기 단계에서는 접착층은 충분히 형성되었어도, 계면에 붙어있는 고무가 충분히 가황되지 못하여 고무부착도가 낮다. 그러나 구리 황화물과 아연 산화물 생성이 느려지면 가황반응에 소모되는 황이 적어지고 고무층으로부터 황이 지속적으로 전달되므로, 계면에 붙어있는 고무의 가황반응이 진행된다. 고무의 가황반응으로 고무의 모듈러스가 높아지면서 계면의 구리 황화물이나 아연 산화물은 강화된 고무에

의해 고정되고 이로 인해 고무와 황동은 강하게 접착된다. 이러한 접착기구는 압력을 가하지 않으면 접착이 이루어지지 않는 점이나, T_{90} 으로 설정되는 가황시간보다 길게 가황시켰을 때 접착성질이 우수한 점, 가황 온도보다는 낮은 온도에서 접착층 구성 화합물의 성장을 촉진시키는 수분 존재 하에서 장기간 습윤열화처리하면 접착층이 과도하게 성장하여 열화되는 점 등을 만족스럽게 설명할 수 있다. 코발트 염의 첨가로 초기 접착이 향상되는 효과나, 레진계 접착증진제 첨가로 습윤열화에 대한 안정성이 향상되는 현상도 잘 설명된다. 다음 장에 기술되어 있는 가황온도나 시간이 접착에 미치는 영향이나 가황촉진제의 기능과 첨가량에 따른 접착성질의 차이 설명에도 무리 없이 적용된다.



[그림 4] 고무와 황동의 접착 형성 과정

계면에 붙어있는 고무의 가황정도를 가황시간에 따라 직접 측정하거나, 구리 황화물의 비양론 상태에 대한 규명이 이루어지고, 계면 고무의 황 농도와 확산 현상 등에 대한 모사나 실험적인 측정으로 더욱 보완되고 다듬어져야 되겠지만, 지금 가설로도 접착 현상을 대부분 설명할 수 있어 접착 향상을 위한 출발점으로는 충분히 활용 가치가 있다고 생각한다.

<다음 호에 계속>