

# 고무-스틸 코드 접착력과 타이어 내구력에 미치는 노화의 영향

임 원 우<sup>†</sup>

## Effect of Aging on Adhesive Strength of Rubber-steel Cord Composite and Tire-endurance

Won-Woo Lim<sup>†</sup>

### 요 약

본 실험에서는 고무-황동 도금 스틸 코드 복합체의 접착성에 미치는 미가류 복합체의 방치 기간과 가류 복합체의 열노화의 영향을 검토하였다. 또한 이런 방치 조건에 따른 접착력 변화가 타이어 내구력에 어떤 영향을 미치는지를 평가하였다. PAD 접착 시편을 사용하여 박리 접착 강도를 측정하였다. 미가류 복합체의 방치 기간은 공장 조건에서 최대 35일이고 가류 복합체의 열노화는 85℃ 항온조에서 5, 10일간 실시하였다.

박리 접착 강도는 방치일수가 길수록 하락하는 경향을 보였다. 또한 열노화 기간이 길수록 그 값은 낮았다. 박리 접착 강도가 낮을수록 타이어 내구력도 낮았고, 그 주된 원인이 수분과 열에 의한 노화가 고무와 스틸 코드의 접착력을 하락시켜 코드와 고무의 계면에서 파괴가 일어났기 때문이라는 것을 SEM관찰과 내구력 평가로 확인할 수 있었다. 즉, 스틸 코드 표면의 부식이나 접착층의 노화가 접착 강도 하락에 크게 영향을 미치고 그 결과 타이어의 내구력 하락에도 직접적인 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

We investigated effect of the keeping-time of uncured composite and thermal aging of cured composite on adhesive strength for rubber-brass coated steel cord composite in this study. We also evaluated how the adhesive strength affects to tire endurance. Using PAD adhesion specimen, peel adhesive strength was measured. The uncured composite was kept for several days up to 35 days in factory. Cured composite was also kept for 5 and 10 days at 85℃ in dry oven. Peel adhesive strength was decreased with increasing keeping-time and showed lower value with increasing thermal aging time. The lower peel adhesive strength, the lower tire-endurance. This fact was caused by the humidity and thermal aging which affected in the decrease of adhesive strength of the rubber-steel cord composite and resulted in

• 2002년 4월 17일 접수(received), 2002년 5월24일 채택(accepted)  
• 금호산업주식회사 타이어사업부 R & D Center(Kumho Research and Development Center, Kwangju 506-711, S. Korea).

<sup>†</sup>주저자(Corresponding author): e-mail: wwlim@swan.kumho.co.kr

interface fracture between rubber and steel cord. This phenomenon was confirmed from SEM investigation and tire-endurance. It was just known that corrosion of steel cord's surface and aging of adhesive layer strongly affected to decrease of adhesive strength. This resulted in directly decreasing tire-endurance.

**KEYWORDS : THERMAL AGING, RUBBER-BRASS PLATED STEEL CORD, ADEHSIVE STRENGTH, TIRE-ENDURANCE, CORROSION**

## 1. 서 론

타이어는 스틸 및 섬유 코드와 같은 보강 재료와 고무 컴파운드로 이루어진 복합 재료이다. 보강 재료와 고무 컴파운드간의 접착성은 타이어의 내구성에 직접적으로 영향을 미친다. 그 중 스틸 코드와의 접착성은 일반적으로 온도 및 습도에 크게 영향을 받는다.

타이어에 사용하는 스틸 코드는 고무와의 접착성을 높이기 위해서 일반적으로 황동(Brass)으로 도금되어 있다. 고무와의 접착성에 영향을 미치는 황동 도금층의 인자는 황동층을 구성하는 Cu, Zn의 성분비, 도금층 두께, 공정 오일의 양, 표면의 산화 상태, 표면의 균일성 등이 있다. 그리고 고무쪽의 인자로는 유황, 가류 촉진제, 기타 활성제의 함량과 이들의 성분비 등이 있다.<sup>[1]</sup> 그리고 표면 분석 연구를 통하여 이들 인자들이 어떻게 접착층 형성에 관여하는지에 대한 메카니즘 연구 결과가 많이 보고되어 있다.<sup>[2,3]</sup> 이렇게 접착력에 관여하는 인자 중 재료 자체가 가지고 있는 물리, 화학적 인자 이외에 환경 인자가 있다. 이 환경 인자 중 고무와 스틸 코드와의 접착력에 가장 영향을 많이 미치는 것은 수분과 열이다. 타이어의 사고는 주로 스틸 코드 부근에서 발생되기 때문에 타이어 제조 과정 중 이들 수분과 열을 일정 조건 이하로 관리하는 것은 타이어 사고를 줄이는 데 있어서 중요한 일이다.

본 실험에서는 고무 컴파운드(고무, 충전제, 각종 약품으로 구성된 고무 배합물을 지칭함)로 피복된 스틸 코드간의 접착성에 미치는 열노화 조건과 방치 시간의 영향을 검토하였다. 또한 이런 방치 조건에 따른 접착력 변화가 타이어 내구력에 어떤 영향을 미치는지를 평가하였다. 그리고 접착력 평가 전후의 스틸 코드 표면을 SEM으로 관찰하여 접착층의 변화와 내구력 간의 연관성에 대해서 알아 보았다.

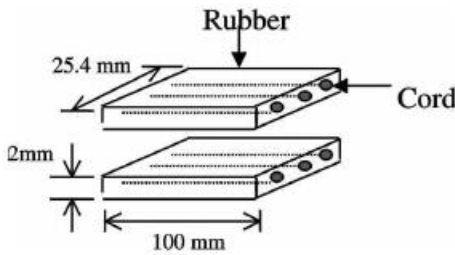
## 2. 실험

### 2.1. 재 료

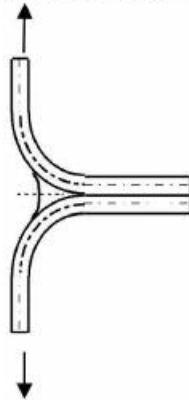
본 실험에 사용한 고무 컴파운드는 천연 고무를 베이스로 하고 그 외에 카본 블랙과 각종 약품을 첨가하여 배합한 것을 사용하였다. 또한 보강재로서의 스틸 코드는 황동(Brass)이 도금된 코드(2×0.25, Hong-duk Co., Korea)를 사용하였다. 이들 재료를 사용하여 PAD 박리 시편을 제작하였다. 여기서 고무 컴파운드는 스틸 코드와 최적의 접착 특성이 발휘되도록 설계된 것을 사용하였다.

### 2.2. 접착 시편 제조 및 PAD 접착력 평가

고무는 Banbury Mixer(Farrel Co., USA)로 배합한 후 압연 공정(Calendering Process)을 거치면서 고무를 스틸 코드에 피복시켜 고무-스틸 코드 복합체를 제조하였다. 고무-스틸 코드 복합체의 미가류 시편을 실온 및 실습도 조건에서 5일, 15일, 35일 방치한 후, 각각의 미가류 시편을 상하로 부착시켜 온도 160℃, 25분간 가류시켜 PAD 박리 시편을 제작하였다. 박리 시편의 형상과 시험 방법은 Figure 1에 나타내었다.<sup>[4]</sup> 이렇게 제조된 PAD 박리 시편을 85℃ 항온조에서 5일, 10일 동안 열노화 시켰다. 상기 시편의 가류 조건은 Rheometer(Monsanto, USA)를 이용하여 ASTM D-2084 방법으로 결정하였다. 박리 접착 강도는 Figure 1과 같이 Instron을 이용하여 온도 20℃, 상대습도 60%에서 인장 속도 300 mm/min로 측정하였다. 접착 시험 전후의 코드 표면 상태 변화를 SEM으로 관찰하였다.



(a) Assembly of the peel test specimen



(b) Scheme of peeling test

Figure 1. Test specimen and scheme of adhesion testing.

### 2.3. 타이어 내구력 평가 및 타이어내 벨트층간 접착력 평가

상기 조건으로 방치된 고무-스틸 코드 복합체를 Figure 2와 같이 타이어내에 벨트층에 적용하여 타이어를 제조하였다. 이렇게 제조된 타이어의 내구력은 부하내구력 시험인 ECE-R30으로 평가하였다. 또한 타이어내의 고무-스틸 복합체의 접착력을 평가하기 위하여 타이어에서 벨트층을 채취하여 박리 접착 강도를 측정하였다.

## 3. 결 과

### 3.1. 고무-스틸 코드 접착력에 미치는 노화의 영향

고무-스틸 코드 미가류 복합체를 실온 습도 조건에서 방치한 후, 각각 PAD 접착 시편을 제조하여 박리 접착 강도를 측정된 결과를 Figure

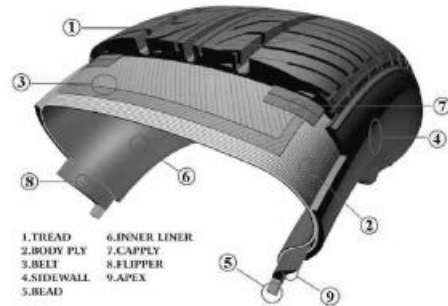
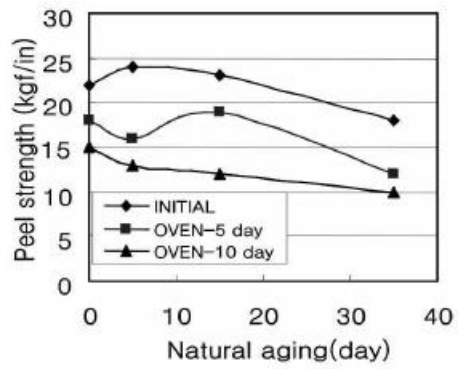
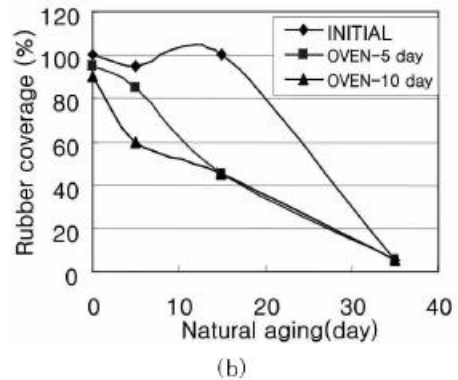


Figure 2. Construction of passenger car tire.



(a)



(b)

Figure 3. Effect of natural aging on peel strength.

3(a)에 나타내었다. 박리 접착 강도는 방치 일수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 가류된 접착 시편을 85°C 항온조에서 열노화를 장기간 실시할수록 박리 접착 강도는 낮았다. 이렇게 방치일수가 길수록 접착 강도가 하락하는 것은 장기간 방치할수록 공기 중의 수분이 스틸 코드에 부착되어 코드 표면을 부식시켜 코드와 고무의 계면간의 화학적 결합력을 약화시키기 때문이다. 이런 결과를 반영하듯이 Figure 3(b)와

같이 방치일수가 길수록 그리고 열노화 기간이 길수록 코드와 고무간의 고무 부착율이 하락되는 것을 확인할 수 있었다.

고무-스틸 코드의 접착 전후의 SEM 사진을 각각 Figure 4와 5에 나타내었다. Figure 4에서 알 수 있듯이 방치일수가 길수록 원재료 스틸 코드 표면이 수분에 의해 많이 손상되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그리고 이렇게 방치된 코드를 가류하여 접착 시킨 시편에서 방치일수가 길수록 접착층이 균일하게 형성되어 있지 않고 접착층이 불균일하게 형성되어 있거나 접착층이 파괴되어 있는 것을 Figure 5에서 확인할 수 있다. 이와 유사한 결과가 습윤 환경하에서의 고무-코드 접착물의 노화 거동 연구에서도 보고되어 있다.<sup>[5]</sup> 또한 접착층의 표면 분석을 통해서 수분이 스틸 코드의 황동 도금층과 화학적 반응을 하여 ZnO 나 Zn(OH)<sub>2</sub>와 같은 약한 접착층을 형성하여 접착력이 하락된다고 보고하고 있다.<sup>[2]</sup>

### 3.2. 타이어 벨트층간 접착력과 내구력

상기와 같은 방치와 노화가 타이어 벨트층간의 접착력과 내구력에 어느 정도 영향을 미치는 지를 평가하기 위하여 각 조건에서 방치된 고무-스

틸 코드 복합체를 적용하여 타이어를 제조한 후 부하 내구력 및 벨트층간 접착력을 측정하였다. 그 결과를 각각 Figure 6과 7에 나타내었다.

Figure 6에서 알 수 있듯이 타이어내에서 벨트층간의 박리 접착 강도는 방치일수가 길수록 하락하였고, 열노화 기간이 길수록 그 값이 더욱 낮은 것을 알 수 있다. 고무 부착율도 이와 유사한 경향을 보였다. 열노화 기간이 길수록 박리 접착 강도가 하락하는 것은 미가류 상태에서 코드 표면에 부착된 수분이 열에 의해서 코드 표면 부

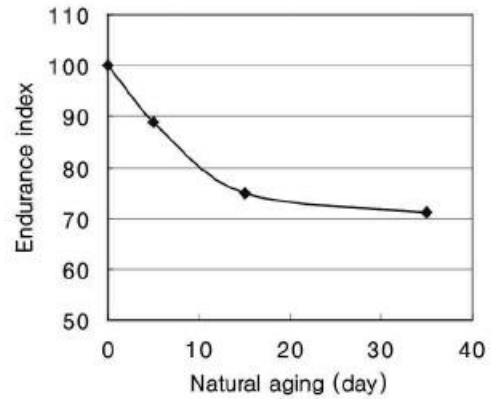


Figure 6. Effect of natural aging on tire endurance.

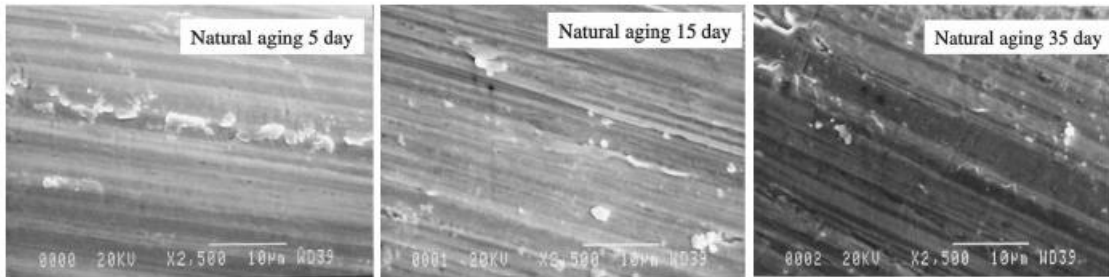


Figure 4. SEM Photos of steel cords before curing.

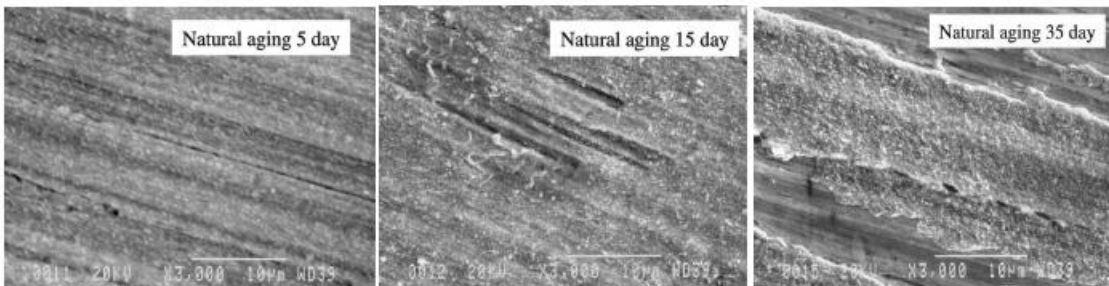


Figure 5. SEM Photos of steel cords after curing.

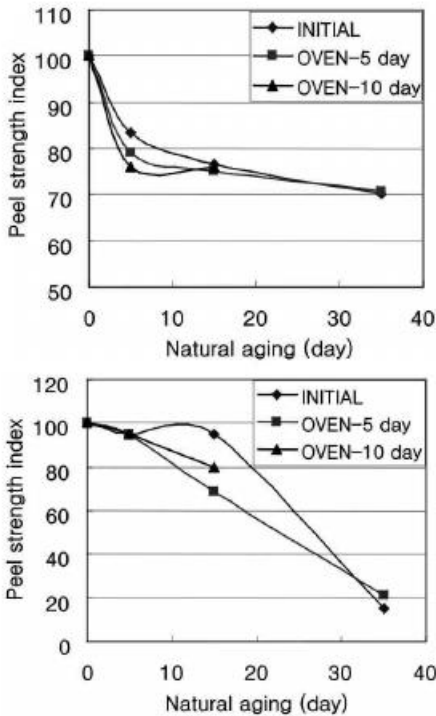


Figure 7. Effect of natural aging on peel strength.

식을 가속화시키고 가류 중의 코드 표면과 고무와의 화학적 결합을 방해시키기 때문이다.

이런 결과를 반영하듯이, Figure 6(a)과 같이 방치일수가 길수록 내구력도 하락하였고, 그 파단면을 관찰하여 보면 Figure 8에서 알 수 있듯이 방치일수가 짧을 수록 고무와 스틸 코드간의 접착층이 유효하게 형성되어 고무층의 응집 파괴가 주로 일어나고, 반대로 방치 일 수가 길수록 고무와 코드간의 접착층 형성이 약화되어 고무

와 코드간의 계면 파괴가 발생되어 내구력을 하락시키게 되었다. 이처럼 고무와 코드간의 접착력이 타이어의 내구력에도 직접적인 영향을 미치게 된다. 따라서 고무와 스틸 코드 복합체를 어떤 조건에서 얼마 동안 방치하느냐와 그런 복합체로 제조된 타이어를 어떤 조건에서 보관하는나가 타이어 내구성과 직접 연관이 있기 때문에 타이어 산업 현장에서는 균일한 공정 관리가 중요하다.

## 4. 결 론

고무와 스틸 코드 복합체의 접착력은 방치일수와 열노화 기간에 크게 영향을 받고 그 주된 원인은 수분에 의한 코드 부식과 약한 접착층의 형성에 있다. 또한 복합체의 접착력은 타이어 내구력에도 직접적인 영향을 미친다. 따라서 타이어 산업 현장에서는 고무와 스틸 코드 복합체의 균일한 공정 관리가 매우 중요하다.

## 참 고 문 헌

1. 林元雨, "先端接着接合技術," NGT, 620 (2000).
2. W. J. Van Ooij, Rubber Chem. Technol., 52(3), 605 (1979).
3. W. J. Van Ooij, Rubber Chem. Technol., 57, 421 (1984).
4. 林元雨, 日ゴム協會紙, 73(11), 599 (2000).
5. 森 邦夫, 金載宗, 安川貴已, 平原英俊, 大石好行, 堀江皓, 中村滿, 平塚真人, 日ゴム協會紙, 67(4), 293 (1994).



Figure 8. Fracture surface of steel belted layer after tire endurance testing.