

## 열화처리에 따른 고무와 강선코드간 접착계면의 변화

서 곤 · 손 봉 영\*

전남대학교 공과대학 공업화학과

\*금호기술연구소

(1994년 1월 19일 접수, 1994년 6월 9일 채택)

### Changes in Adhesion Interface between Rubber and Steel Cord with Aging Treatment

Gon Seo and Bongyoung Sohn\*

Dept. of Chem. Technology, Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea

\*Kumho Technical R&D Center, Kumho & Co. Inc., Kwangju 506-040, Korea

(Received January 19, 1994, Accepted June 9, 1994)

**요 약:** 열화처리 후 고무와 황동이 피복된 강선코드의 접착계면 변화를 오제 광전자 분광기와 주사 전자현미경으로 조사하였다. 열열화 후에는 접착층의 부분 산화와 추가 성장이, 습윤열화 후에는 접착층과 황동의 부분 소실이, 동적열화 후에는 접착층의 파괴와 철심의 부식이 관찰되었다. 이러한 접착계면의 변화를 인장시험에서 측정된 접착 성질과 관련지어 고찰하였다.

**Abstract:** The changes in adhesion interface between rubber compound and brass plated steel cord after various aging treatments were studied by using an Auger electron spectrometer and a scanning electron microscope. After thermal aging, partial oxidation and additional growth of adhesion layer were observed. The adhesion layer and brass were partially removed after humid aging. With dynamic aging the adhesion layer was destroyed and the corrosion of steel core was proceeded. The changes in adhesion interface were discussed in terms of the adhesion properties determined from the stress-strain experiments.

#### 1. 서 론

타이어의 기계적 구조를 강화시키기 위하여 황동이 피복된 강선코드를 벨트나 카카스 부위에 삽입하지만, 고무와 강선코드가 잘 접착되어 있어야 강선코드의 삽입 효과를 기대할 수 있다. 이와 같이 접착 상태는 타이어의 안정성과 수명을 결정하는 중요한 인자이므로, 안정하고 강한 접착 상태가 얻어지도록 강선코드의 제작 조건뿐 아니라 고무의 조성,

가황조건 등을 최적화하는 연구가 많이 수행되었다 [1-4].

접착 상태는 사용 중 발생하는 열이나 주행 중 가해지는 응력, 수분과 산소와 접촉 등으로 열화된다. 타이어를 장기간 안전하게 사용하기 위해서 또 트레드 고무가 마모된 후 이를 재생하여 사용하기 위해서는, 접착 상태가 양호하게 제작되어야 할뿐 아니라 사용으로 인한 접착 상태의 열화가 가능한 한 억제되어야 한다. 접착 상태는 고무와 강선코드를 접

작시킨 후 강선코드를 뽑아내면서 측정한 뽑는 힘 (pullout force)과 고무부착정도(rubber coverage) 등으로 판단한다. 접착의 열화 정도는 열, 수분, 산소, 응력 등 여러 방법으로 접착시편을 처리한 후 접착 성질을 조사하여 판단한다. 그러나 접착의 열화는 고무와 강선코드간 접착부위의 조성과 상태 변화에 의한 결과이므로, 접착 상태의 열화 정도나 과정의 유추는 접착 성질뿐 아니라 접착부위의 변형에 근거하는 편이 바람직하다.

황동이 피복된 강선코드는 고무내 황과 반응하여 구리 황화물을 주성분으로 하는 접착층을 형성하여 고무와 접착된다. 접착부위의 성분과 상태는 황동판으로 제작한 접착시편의 깊이별 성분 분포를 전자분광기 등으로 조사하여, 구리 황화물로 이루어진 접착층, 아연과 구리의 산화물층, 그리고 반응하지 않고 남아 있는 황동층으로 이루어져 있음이 보고된 바 있다[5-9]. 열열화로 인해 접착층이 추가로 성장하는 현상이나 습윤열화 중 아연이 일부 용해되는 현상도 알려져 있으며, 각 성분의 화학적 상태도 다각적으로 검토되었다[10].

표면분석 방법을 이용한 접착계면 연구의 대부분은 황동판이나 황동박막을 이용한 조사로, 타이어에 사용되는 강선코드에서 접착계면을 조사 보고는 거의 없다. 접착 상태의 저하는 접착계면의 변화와 연관지어 검토하는 것이 바람직하지만, 강선코드와 고무 사이에  $0.5\mu\text{m}$  정도로 얇게 끼어 있는 접착부위를 떼어내어 조사하기가 쉽지 않기 때문이다. 혹은 고무에서 뽑아낸 코드의 표면에 묻어 있는 고무를 제거하거나[11], 코드의 철만을 녹여내어 접착부위를 조사하기도 하나 조작성이 용이하지 않다. 액체질소로 냉각하여 뜯어내는 방법도 사용되지만[5], 파열되는 부위가 일정하지 않아 재현성이 낮다. 더욱이 코드 표면에 피복된 황동 두께가 균일하지 않기 때문에[6], 표면분석으로 얻어진 결과가 전체를 대표할 수 있느냐 하는 문제점도 있다.

이 연구는 고무에 강선코드를 접착시킨 접착시편을 열, 수분, 응력으로 열화처리하여, 접착 상태를 측정하고 뽑아낸 강선코드를 가압하에서 용매로 고무를 팽윤시켜 제거한 후 접착계면을 조사한 것이다. 전자현미경과 오제전자 분광기로 열화처리한 시편의 접착계면 변화를 조사하여, 이를 접착 상태의 변화와 연계하여 고찰하므로 열화처리로 인한 접착저하 과정을 고찰하였다.

## 2. 재료 및 실험

### 2.1. 코드와 고무

고려강선주식회사에서 제조한  $3+6\times 0.38$  구조의 황동이 피복된 강선코드를 사용하였다. 황동 피복량은  $3.41\text{ g/kg}$ 이고, 황동의 구리 함량은 63.5%였다. 고무는 천연고무(Lee Rubber Co. SMR 10) 100 phr에, 산화아연(한일) 6.0 phr, 가황촉진제(Monsanto Co. benzothiazole) 0.8 phr, 코발트 염(Manobond) 0.7 phr, 카본블랙(럭키 소재) 50 phr 및 노화방지제와 가공유 등을 첨가한 것으로, ASTM D3184-80에 따라 배합하여 사용하였다.

### 2.2. 접착시편 제조와 열화처리

고무와 코드는 TCAT(Tire Cord Adhesion Test) 주형을 이용하여 가황압축기(Rucker Phi Co.)에서 제조하였다[12]. 미리  $145^\circ\text{C}$ 로 예열된 가황압축기에서 45분 동안 13~14 MPa 압력으로 접착가황시켰다. 열열화는 6일 동안  $80^\circ\text{C}$ 의 건조기에서, 습윤열화는  $80^\circ\text{C}$ , 85%의 항온습습기에서 처리하였다. 동적열화는 인장시험기(Instron Co. 6021)에 TCAT 접착시편을 설치하여 10% pretension 상태에서 진폭 5%, 10Hz 속도로 4시간 동안 처리하였다. 시편의 주위 온도는 실온과  $80^\circ\text{C}$ 로 유지시키며 동적피로를 가하였다.

### 2.3. 접착 성질 측정 및 계면 조사

접착시편에서 뽑는 힘은 인장시험기를 이용하여  $10\text{ mm/min}$  속도로 잡아당기며 측정하였다. 고무부착정도는 표면 전체에 고무가 묻어 있는 시편을 100%, 고무가 전혀 묻어 있지 않는 시편을 0%로 정하고, 준비된 기준 시편과 비교하여 5% 단위로 평가하였다. 접착시편에서 뽑아낸 강선코드에 붙어 있는 고무는 용매로 가압하에서 팽윤시켜 제거하였다[11]. 주사형 전자현미경(Jeol JSM 5400)으로 접착계면의 상태를, 오제전자 분광기(Perkin-Elmer Phi 670)로 고무가 묻어 있지 않는 평탄한  $10\times 10\mu\text{m}$  구역을  $E_p$ 는 5.00 mV,  $I_p$ 는  $0.2\ \mu\text{A}$  조건에서 조사하였다. 깊이별 성분 분포(depth profile)는 알곤 빔으로  $2\times 2\text{ mm}$  영역을 대략  $250\ \text{\AA}/\text{min}$  속도로 파가면서 0.5분 단위로 조사하였다. 파내는 속도는 두께를 아는 황동 증착막에서 측정하였다. 표면 분석 결과는 평균하여 처리하기 어려우므로, 여러번의 실험

결과 중 전체를 대표할 수 있는 결과를 제시하였다.

### 3. 결 과

#### 3. 1. 접착상태

Table 1은 열화처리 후 TCAT 접착시편의 뽑는 힘과 고무부착정도 변화를 비교한 것이다.

Table 1. Pullout Force and Rubber Coverage with Aging Treatment

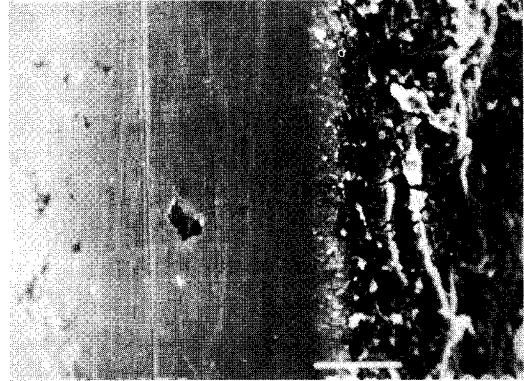
Treatment	Pullout Force(N)*	Rubber Coverage(%)
None	360	95
Thermal Aging	430	20
Humid Aging	190	50
Dynamic Aging	410	25

\*force per a steel cord.

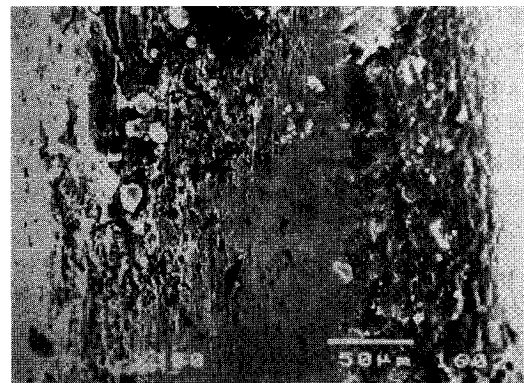
열열화 후에는 뽑는 힘이 약간 커졌으나, 고무 부착정도는 현저히 작아졌다. 습윤열화 후에는 뽑는 힘과 고무 부착정도가 감소한다. 동적열화 후에는 뽑는 힘은 조금 커지나, 고무 부착정도는 크게 작아졌다. 열화처리하지 않은 시편에서는 고무 부착정도가 높으므로 고무층에서 파열이 진행된다고 판단되지만, 열열화 후나 동적피로 후에는 고무 부착정도가 낮아서 접착층에서 파열이 진행된다고 여겨진다. 습윤열화 후에는 뽑는 힘도 줄어들어 고무층과 접착층에서 파열이 함께 진행된다고 볼 수 있다. 인장시험중 TCAT 접착시편이 늘어날 때 강선코드 쪽으로 미는 힘이 작용하기 때문에, 고무 물성에 따라 뽑는 힘도 달라질 수 있다. 짧은 기간의 열열화 후 뽑는 힘이 커진 데에는, 열열화 중 가황반응이 추가로 진행되어 고무의 모듈러스가 커진데 따른 기여도 일부 있을 수 있다[12].

#### 3. 2. 강선코드의 열화처리 후 표면상태

Fig. 1은 열화전과 열열화처리한 접착시편에서 뽑아낸 강선코드 표면의 전자현미경 사진이다. 용매로 고무를 제거하여도 고무가 일부 남아 있다. 열화처리하지 않은 시편에서 뽑아낸 강선코드에서, 고무가 제거된 표면은 매끈하였으며 균열이나 상처가 관찰되지 않았다. 열열화처리한 접착시편에서 뽑아낸 강선코드의 일부 표면에서는 뜯겨져 손상된 부분이 관찰된다. 습윤열화처리 후에도 비슷한 모양이 관찰된다. 상온과 80℃로 주위 온도를 제어하면서 4시간 동안 접착



(A)



(B)

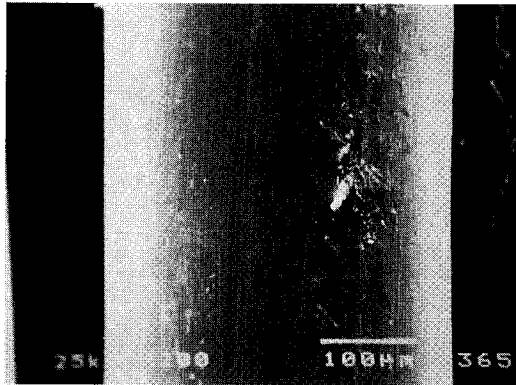
Fig. 1. SEM photos of steel cords.

(A) unaged, (B) after thermal aging.

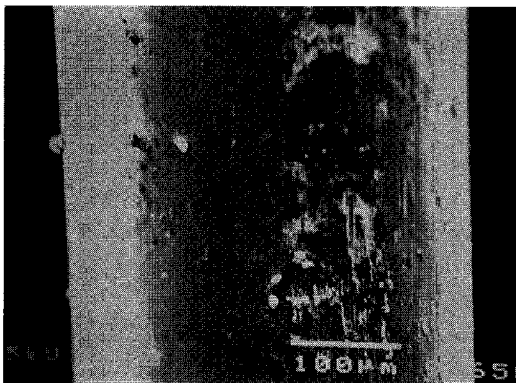
시편에 동적피로를 가한 후 뽑아낸 강선코드의 전자현미경 사진을 Fig. 2에 보였다. 동적피로를 가한 후에는 강선코드 표면에서 상처가 관찰된다. 상온에서 동적피로를 가한 후에도 표면이 부분적으로 손상되었지만, 80℃에서 피로를 가한 후에는 표면 손상이 아주 심해졌다.

#### 3. 3. 접착부위의 깊이별 성분 분포

열화처리하지 않은 시편에서 뽑은 강선코드에서 고무를 제거한 후 얻은 AES 스펙트럼을 Fig. 3에 보였다. 최외표면(as received)에서는 탄소, 산소, 구리, 황, 질소 등이 관찰된다. 0.5분 정도 파낸 후에는 탄소, 산소, 질소 피크가 크게 줄어들고, 구리와 황 피크가 아주 커지며 아연 피크가 나타난다. 분당 파



(A)



(B)

Fig. 2. SEM photos of steel cords after dynamic aging.

(A) at room temperature, (B) at 80°C.

내는 속도로부터 깊이에 따른 각 성분의 함량 변화를 나타낼 수 있으나, 강선코드에 피복된 황동의 두께나 상태가 균일하지 않고 조성도 다르기 때문에 깊이를 파내는 시간으로 나타내었다. 20분 파낸 후에는 구리와 아연 피크는 매우 작아지고 철 피크만 크게 나타난다. 최외표면에서는 남아 있는 고무와 윤활제 등이 검출되어 탄소 피크가 크다. 그러나 0.5분 정도 파내면 이들이 제거되고, 구리와 황으로 이루어진 접착층이 관찰된다. 20분 정도 파내면 접착계면이 모두 없어지고 철심만 남아 있다.

Fig. 4는 열화처리하지 않은 접착시편에서 뽑아낸 강선코드에서 측정된 깊이별 성분 분포이다. 최외 표면 근처에서 구리와 황으로 이루어진 접착층이 관찰

되고, 이어 아연 산화물층과 반응하지 않고 남아 있는 황동층이 관찰된다. 이러한 깊이별 성분 분포 경향은 van Ooij가 보고[1]한 황동과 고무간 접착부위의 조사 결과와 잘 일치된다. 철이 최외표면 근처부터 관찰되는 현상은 연신과정에서 생성된 철심 표면의 요철 부분과 강선코드 제작 중 철과 황동의 상호 확산이 진행된 데 기인한다고 생각한다.

접착시편을 열열화한 후 뽑아낸 강선코드의 깊이별 성분 분포를 Fig. 5에 보였다. 전반적인 경향은 Fig. 4에 보인 열화처리하지 않은 시편에서 얻어진 결과와 비슷하나, 구리와 황으로 이루어진 접착층이 상대적으로 두터워지고 남아 있는 황동층이 상대적으로 줄어들었다. 열열화 중 접착층 형성반응이 추가로 진행되어 반응하지 않고 남아 있는 황동은 줄어들고 접착층은 조금 두터워졌다.

80°C, 85% 습윤 상태에서 열화시킨 후 뽑아낸 강선코드의 깊이별 성분 분포를 Fig. 6에 보였다. 구리와 황으로 이루어진 접착층이 줄어들고 산소 검출 폭이 넓어졌다. 반응하지 않고 남아 있는 황동이 상대적으로 줄어들고, 철이 최외표면 근처부터 관찰된다. 수분 존재하에서 가열처리하였으므로, 산화물층은 두터워지나 아연 등은 용해나 국부전류에 의한 부식 등으로 소실되었다고 생각된다. 철이 최외표면 근처에서부터 관찰되는 점으로 미루어, 철이 표면으로 확산하여 이동하였거나 아니면 부서지기 쉬운 산화물층이 두터워져서 뽑아내는 시험중에 산화물층에서 파열이 진행된 것으로 생각된다.

80°C에서 동적피로를 가한 후 뽑아낸 강선코드의 깊이별 성분 분포는 열이나 습윤 상태에서 열화처리한 후 얻은 결과와 크게 다르다. Fig. 7에 보인 깊이별 성분 분포에서 황 검출량이 매우 낮아 접착층은 거의 남아 있지 않았으며, 철 산화물층이 매우 두텁게 관찰된다. 탄소 피크가 내부에서도 관찰되나 탄소가 강선코드 속으로 확산되어 들어갔다고 보기 어려우므로, 강선코드 표면의 요철 부분에 고무가 끼어있는 것으로 보여진다. Fig. 8에 보인 AES 스펙트럼에서는 철과 산소의 피크만 주로 관찰되어, 철은 산화된 상태라고 판단된다.

#### 4. 고 찰

황동이 피복된 강선코드와 고무의 접착 상태는 열화처리 방법에 따라 크게 다르다. 열열화 후에는 뽑

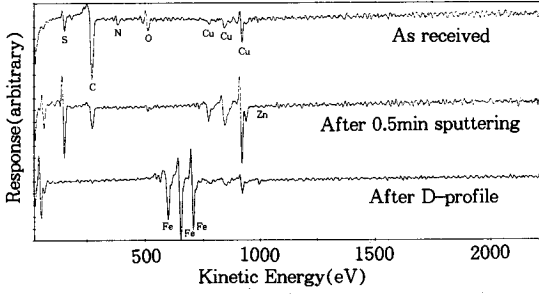


Fig. 3. Auger electron spectra of the steel cord pulled out from unaged TCAT sample.

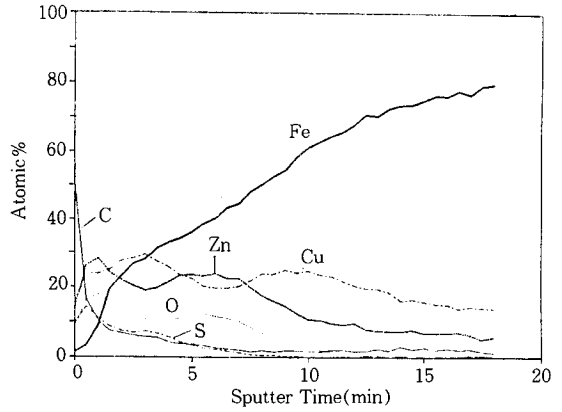


Fig. 6. Depth profile of steel cord pulled out after humid aging.

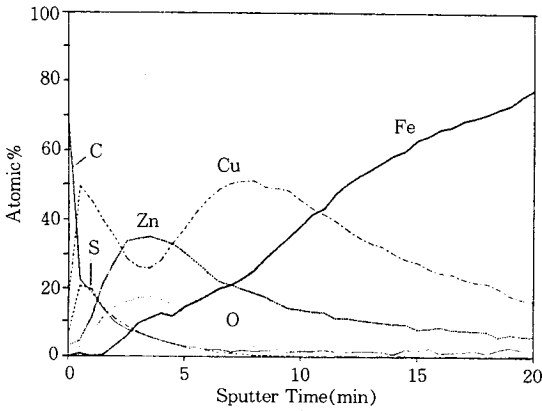


Fig. 4. Depth profile of steel cord pulled out from unaged TCAT sample.

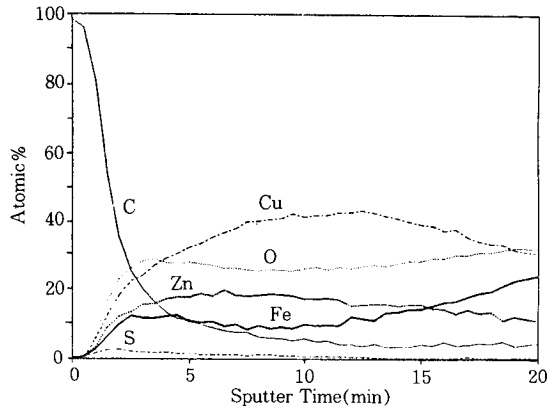


Fig. 7. Depth profile of steel cord pulled out after dynamic aging at 80 °C.

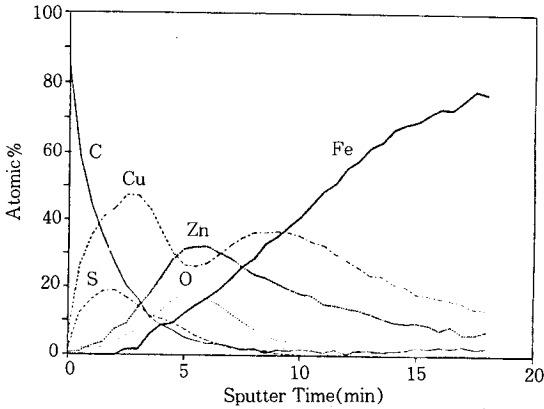


Fig. 5. Depth profile of steel cord pulled out after thermal aging.

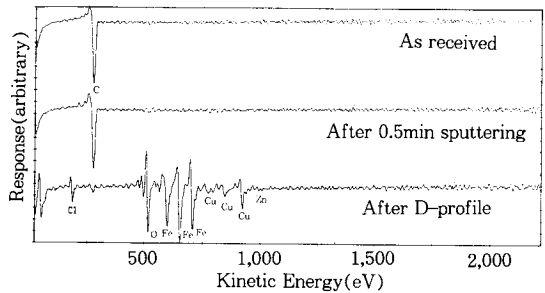


Fig. 8. Auger electron spectra of steel cord pulled out after dynamic aging at 80 °C.

는 힘은 커지나 고무 부착정도가 낮았다. 반면 습윤 열화 후에는 뽑는 힘과 고무 부착정도가 모두 낮아졌다. 그러나 동적열화 후에는 고무 부착정도만 낮아졌

다. 열화처리 방법에 따라 접착층의 상태 변화가 달랐다.

열화처리하지 않은 접착시편에서 뽑아낸 강선코드

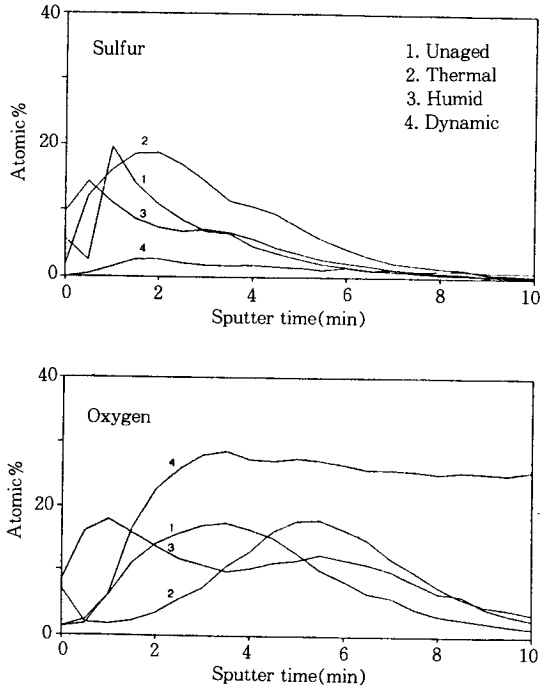


Fig. 9. Depth profiles of sulfur and oxygen with various aging treatments.

의 전자현미경 사진에서는 상처가 관찰되지 않았으나, 열열화나 습윤열화 후에는 고무에 접촉되었던 강선코드의 표면에서 상처가 관찰된다. 80°C에서 동적피로를 가한 후에는 표면이 더 심하게 손상되었다.

고무와 접촉되었던 강선코드의 AES 스펙트럼에서 흔히 "CAP"라고 부르는 산화물과 탄화수소 등 오염물질이 코드 표면에서 관찰된다. 그러나 0.5분 정도 파내면 이들이 모두 없어지고, 구리와 황으로 이루어진 접촉층이 나타난다. 열화처리하지 않은 상태에서 접촉부위는 접촉층, 산화물층, 남아 있는 황동층, 철층 순서로 이루어졌다. 열열화 후에는 접촉층과 산화물층이 두터워진 반면, 남아 있는 황동층은 얇아졌다. 습윤열화 후에는 황동이 거의 소실되었다. 80°C에서 동적열화 후에는 접촉층이나 금속 상태의 황동은 관찰되지 않고 철 산화물이 주로 관찰된다. 접촉층은 반복되는 동적피로중에 모두 파괴되고, 철심도 심하게 부식되었다.

강선코드에 파괴된 황동의 두께가 균일하지 않아, 깊이별 성분 분포 결과로부터 접촉부위를 이룬 각 성분의 두께를 언급하기는 어렵다. 그러나 Fig. 9에서 보듯이 열화처리에 따른 황과 산소의 깊이별 함량 변

화를 비교하면, 열화처리에 따른 이들의 상태 변화를 유추할 수 있다. 열열화 후에는 황의 검출폭이 넓어지고 함량도 많아졌다. 습윤열화 후에는 산소가 최외표면에서부터 많이 검출되어 열화처리중 산화가 진행되었음을 보여준다. 동적피로 후에는 산소 함량이 대단히 많은 반면, 황은 상대적으로 적게 검출되어 접촉층이 파괴되었음을 보여준다.

열열화 후 뽑는 힘이 도리어 커진 것은 접촉층 형성반응이 진행되어 접촉층이 약간 두터워진 효과와 고무의 모듈러스 증가가 기여했을 것으로 추정된다. 반면 고무 부착정도가 낮아진 것은 고무가 딱딱해진 데 비해, 과도하게 성장된 접촉층에서 파열이 진행되었기 때문으로 여겨진다. 습윤열화 후에는 접촉층이 소실되어 접촉계면이 약해지므로 뽑는 힘이나 고무 부착정도가 모두 저하된 것으로 설명된다. 동적열화로 접촉층은 파괴되었지만[13], 철심 표면이 부식되어 생성된 요철에 고무가 끼어 있어 뽑는 힘은 낮아지지 않았다. 그러나 철과 고무가 접촉된 것은 아니어서 고무 부착정도는 낮게 얻어진다.

인장시험으로 측정된 뽑는 힘이 크다고 해서 접촉상태가 좋다고 보기는 어렵다. 동적열화 후 뽑는 힘의 증가는 접촉 상태가 좋아져서 보다 철심 표면이 부식되어 생성된 불규칙한 요철면과 고무가 서로 끼어있는데 기인한다. 이러한 접촉 상태는 충격에 의해 아주 쉽게 파괴되므로, 뽑는 힘과 고무 부착정도에 접촉계면의 조사 결과를 덧붙여 접촉상태를 평가하는 편이 바람직하다.

## 5. 결 론

접착 시편을 열화처리한 후 강선코드를 뽑으면서 측정된 뽑는 힘과 고무 부착정도, 그리고 코드 표면의 상태와 AES 표면분석 결과로부터 열화처리에 따른 접촉부위의 변화를 유추하였다. 열열화나 동적열화 후 뽑는 힘은 커졌으나, 고무 부착정도가 저하되었다. 습윤열화 후에는 뽑는 힘과 고무 부착정도가 모두 저하되었다. 열열화 후에는 접촉층과 산화물층이 추가로 성장되었다. 습윤열화 후에는 접촉층과 황동이 부분적으로 소실되었으며, 동적열화 후에는 접촉층이 파괴되고 철심이 부식되었다. 고무의 배합조성과 강선코드의 제작사양 그리고 접착 및 열화조건에 따라 차이가 있겠지만, 이 실험조건에서 얻어진 열화방법에 따른 접착 성질의 변화를 접촉층의 소실

이나 파괴 또는 철심의 부식 등 접촉부위의 상태 변화와 연계지어 설명할 수 있었다.

### 감 사

이 연구는 전남대학교의 연구비 지원에 의해 수행된 것입니다. 고무는 (주)금호에서, 강선코드는 고려강선에서 제공해 주었습니다. AES 분석에는 한국과학기술연구원 김영만 박사의 도움이 컸습니다. 도와 주신 기관과 여러분들께 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. & Tech.*, **52**, 605 (1979).
2. R. C. Ayerst and E. R. Rodger, *Rubber Chem. & Tech.*, **45**, 1497(1972).
3. 서곤, 강신영, 박문우, 김재문, 김민호, 문재창, *폴리머*, **15**, 297(1991).
4. 서곤, 강신영, 박문우, 전경수, 김해진, 오세철, *폴리머*, **15**, 383(1991).
5. W. J. van Ooij, *KAUTSCHUK+GUMMI, KUNSTSTOFFE*, **30**, 739(1977).
6. W. J. van Ooij, *Wire J.*, **11**, 40(1978).
7. W. J. van Ooij and A. Kleinhesselink, *Appl. Surf. Sci.*, **4**, 324(1980).
8. G. Haemers and J. Mollet, *J. Elast. Plast.*, **3**, 241 (1978).
9. 서곤, 강상용, 김민호, *화학공학*, **29**, 97(1991).
10. W. J. van Ooij, *Surface Tech.*, **6**, 1(1977).
11. L. Bourgoir, ASTM STP 694, R.A.Flening and D. I. Livingston Eds., ASTM, 103(1979).
12. G. S. Fielding-Russel, D. I. Livingston, and D. W. Nicolson, *Rubber Chem. & Tech.*, **53**, 950 (1980).
13. A. C. Lunn, R. E. Evans, and C. J. Ong, *Elastomerics*, 43, Sep. (1982).