

타이어와 접착

임 원 우[†]

Tire and Adhesion

Won-Woo Lim[†]

1. 서 론

타이어는 고무, 보강재료, 충전제 및 각종 화학 약품으로 이루어진 복합 재료이다. 고무에 충전제와 각종 화학 약품을 배합한 고무 컴파운드(Rubber compound)와 스틸 코드(Steel cord) 및 섬유 코드로 일정한 형상을 성형한 후 고온의 가류 몰드에서 가류하여 타이어를 제조한다. 이런 타이어 제조에 사용되는 대표적인 기술에는 고무와 충전제 및 화학 약품을 균일하게 분산시키는 배합 기술과 이들을 가류하는 가류 기술이 있다. 가류 기술에는 고무와 코드와의 접착 기술과 각종 고무 컴파운드간의 가교 접착 기술이 포함되어 있다. 이렇게 가류가 완료된 타이어에 접착 불량 발생되면 타이어의 안정성에 치명적인 영향을 미친다.

따라서 타이어 산업에서는 접착 기술이 매우 중요하고, 다양한 접착제의 개발과 접착 기술이 발전되어 왔다. 본 원고에서는 타이어에 응용되고 있는 접착 기술과 접착제 및 접착 평가 방법에 대해서 간략히 설명하고자 한다.

2. 타이어의 내부 구조와 접착

타이어는 그 내부 구조로 크게 바이어스(Bias)와 래디알(Radial) 타이어로 구분한다. 바이어스는 타이어의 원주 방향에 대해서 타이어 코드

(Tire Cord)가 30~40도의 각도를 가진 구조로 되어있고, 종래부터 사용되어 왔지만 현재는 그 사용 범위가 급감하여 항공기용 및 트럭용 일부에 국한되어 사용되고 있다. 이에 반해 래디알 타이어는 타이어 원주 방향에 대해서 카카스 코드(Carcass Cord)가 거의 직각에 가깝게 배열되어 있고, 또한 이 위에 스틸 코드로 된 벨트층(Belt layer)이 있는 구조로 되어있다. 현재는 자동차의 성능 향상과 함께 타이어의 성능도 고속 주행에 적합한 래디알 타이어가 승용차 타이어의 대부분을 차지하고 있다. 또한 타이어의 보강 재료도 타이어의 고성능화에 따라 고강성 및 고강도 스틸 코드 및 열안정성과 피로 특성이 우수한 섬유 코드가 개발되어 타이어에 적용되어 왔다. 여기서는 현재 승용차용 타이어의 대부분을 차지하는 래디알 타이어를 중심으로 기술하고자 한다.

Figure 1은 래디알 타이어의 내부 구조를 나타낸다. 타이어를 구성하고 있는 주요한 컴포넌트(Component)는 타이어와 노면 사이에서 구동과 제동 역할을 하는 트레드(Tread), 노면과의 안정한 접지 면적을 확보하기 위한 스틸 벨트층, 타이어 전체의 형상을 유지하고 승차감 및 안정성에 영향을 주는 카카스, 외부로부터의 충격이나 오존 등의 환경 인자의 공격으로부터 타이어를 보호하는 사이드월(Sidewall), 내부 공기압을 유지하기 위한 인너 라이너(inner liner) 및 타이어를 휠에 압착시키는 역할을 하는 비드(Bead) 등이 있다.

• 2001년 9월 5일 접수(received)

• 금호산업주식회사 타이어사업부 R & D center(Kumho Research and Development Center, Kwangju 506-711, S. Korea)

[†] 주저자(Corresponding author): e-mail : wwlim@swan.kumho.co.kr

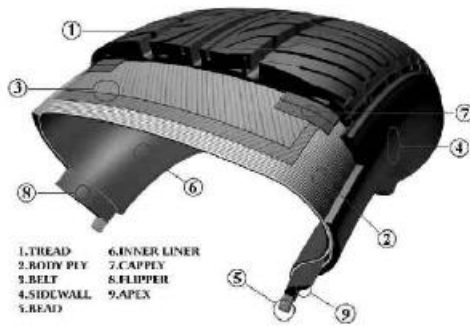


Figure 1. Construction of passenger car tires.

각 컴포넌트에 사용되어지는 원재료 및 용도는 Table 1에 간단하게 정리하였다. 이 중에 스틸 코드는 일반적으로 고무와의 접착성을 향상시키기 위해서 황동 도금(Brass Plated) 또는 아연 도금(Zinc Plated)으로 표면 처리되어 있다. 또한 섬유 코드 표면에는 고무와의 양호한 접착을 위하여 RFL(Resorcinol Formaldehyde Latex) 수지가 피복되어 있다. 이들 코드와 인접해 있는 고무 컴파운드는 코드와의 접착을 위하여 특별한 배합 설계가 필요하다.

타이어에 존재하는 접착 계면은 크게 나누어, 스틸 코드와 고무와의 접착 계면, 섬유 코드와 고무와의 접착 계면, 및 고무와 고무간의 접착 계면이 있다. 또한 고무간의 접착 계면에는 유사한 고무 종류끼리의 접착 계면 뿐만 아니라 이종 고무간의 접착 계면도 존재한다. 코드와 고무간에는 화학 반응 뿐만 아니라 물리적인 투묘 효과(Anchor effect)에 의해서 접착되어 있다. 고무와 고무 사이에는 화학 반응만으로 접착되어 있기 때문에, 특히 불포화 고무와 포화 고무간의 가류 접착처럼 가류 접착이 불리한 경우에는 고무 컴파운드의 배합 설계에 세심한 주의가 필요하다.

3. 고무와 코드와의 접착

3.1. 고무와 스틸 코드와의 접착

고무와 스틸 코드와의 접착은 그 계면에서의 화학 반응에 의해서 접착력이 발생된다. 그러나 그 접착 계면에서의 접착 반응층의 조성은 접착

Table 1. 타이어 원재료 및 용도

원 재료	종 류	용 도
고 무	천연고무, 합성 고무(SBR, BR, IIR, EPDM)	트레드, 사이드, 카카스, 벨트, 인너라이너
충 전 제	카본블랙, 실리카, TiO_2 , $CaCO_3$	각종 고무 컴파운드
보강 재료	황동 도금 스틸 코드, 폴리 에스테르, 나일론, 아라미드, PEN	카카스, 벨트, 비드
화학 약품	유황, 가류 촉진제, 접착제, 접착제, 황산제, 노화방지제, 지연제, 오일	각종 고무 컴파운드

파괴의 장소에 대해서는 다양한 설이 있어, 현재로서는 하나의 설로 설명하기 어려운 부분이 있다. 따라서 여기서는 일반적인 설을 중심으로 접착 메커니즘을 설명하고자 한다.

우선 스틸 코드 표면의 황동 도금의 화학 조성은 Figure 2와 같이 깊이 방향으로 Cu와 Zn가 공존하고 표면에는 내부 보다 Zn가 많고 최외각 쪽은 Cu_2O , ZnO와 같은 산화층이 존재한다.

고무와 황동 도금과의 화학 반응이 일어나면 접착 계면에서는 Cu_2S , CuS와 같은 일차 결합이 발생하고, 그중에서 CuS(비결합성)가 존재하면 접착 불량이 되기 쉽다는 Buchan설이 있다.⁽²⁾ 또한 Cu-S-Rubber와 같은 일차 결합이 생긴다는 설도 있지만,⁽³⁾ 이것은 분석적으로 증명되어 있지 않다. 이것에 반해 ESCA 분석 장비를 이용해, 접착 계면의 CuS-S-Rubber와 같은 접착 반응층의 생성이 Ooij에 의해서 분석되어 있다.⁽⁴⁾ 이 분석에 의하면 접착 계면의 유황동(Copper sulfide)의 조성은 단순한 Cu_2S 가 아니고 $Cu_{1.97}S$ 라는 것을 알았다. 그러나 접착력의 발현은 이런 일차 결합력에 의한 것인지, 접착 계면에서의 물리적 결합에 의한 것인지 아직 명확하지 않다.

상기와 같은 서로 다른 접착 반응 메커니즘에 따라서 접착 파괴 메커니즘도 서로 다른 다양한 설이 있다. Haemers는 $Cu_{2-x}S$ 층에서 접착 파괴가 발생된다고 생각했다.⁽⁵⁾ 이것에 대한 근거는 $Cu_{2-x}S$ 층은 ZnO, ZnS에 비해서 이온화 되기 쉽기 때문이라고 주장하고 있다. 또한 양호한 접착을 보이는 67~72% Cu에서는 $Cu_{2-x}S$ 와 ZnS가 공존한다. Ooij는 반응층중에서 비결합

성인 ZnS와 ZnO층에서 파괴가 발생한다고 생각하고 있다.⁽⁴⁾ 이런 생각에 의하면 접착성을 향상시키기 위해서는 반응층 중에서 ZnS가 가능하면 적게 형성되도록 고무 컴파운드를 배합할 필요가 있다. 또한 부식에 의한 접착층의 노화설도 있다. 어쨌든 이들 설들이 제각기 흥미를 가지는 만큼, 고무와 황동 도금과의 접착 메커니즘은 매우 복잡하다. 일반적인 접착 계면에서의 반응물의 조성은 Figure 3에 나타나 있다.

상기에서와 같은 모델 실험에서 뿐만 아니라 실제 타이어에서의 고무와 스틸 코드의 접착에 있어서도 접착성을 향상시키기 위해서 아래와 같은 경험적인 지식이 있다. 1) 유황량을 통상적인 고무보다 많이 배합한다. 2) 가류 촉진제(Accelerator)를 소량 사용한다. 3) 유기산 코발트(코발트 염)를 최적량 배합한다. 4) 스테아린산(Stearic acid)은 적게, ZnO는 다량으로 배합한다. 5) 수지류(Resin)를 첨가한다. 6) 황동 도금층의 Cu량을 최적화한다. 7) 황동 도금층의

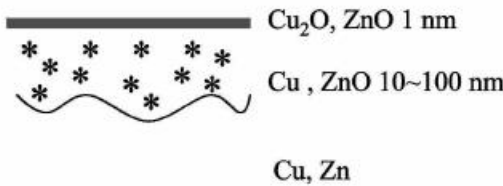


Figure 2. Chemical composition of brass-plated steel cords.

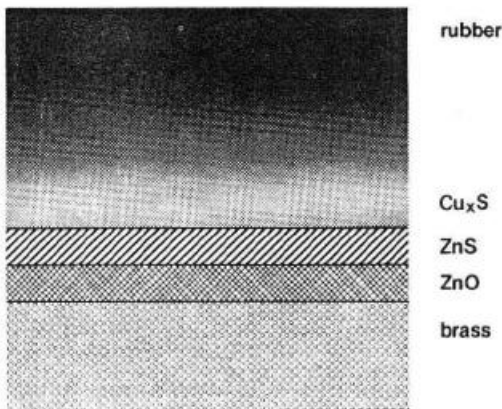


Figure 3. Adhesion interface between rubber and brass-plated steel cord.

두께를 얇게한다. 8) 수분 노화에 대한 저항성을 향상시키기 위해서 황동 도금층의 Cu량을 저감시킨다.

또한 고무와 황동 도금과의 접착 반응층의 조성에 영향을 미치는 인자로서 1) 도금층의 Cu/Zn의 비, 2) 코드 표면층의 Zn, ZnO의 량, 3) 도금층의 두께, 4) 도금의 종류, 5) 고무층의 가류 촉진제의 양과 유황과의 비, 6) 스테아린산과 ZnO의 양 등이 알려져 있다. Table 2에는 스틸 코드와 고무와의 접착성을 향상시키기 위해서 고무 컴파운드에 사용되는 접착제 종류의 일례를 나타내었다.

3.2. 고무와 섬유 코드와의 접착

타이어에서 섬유 코드가 사용되는 부위는 카카스와 캡플라이(Cap ply)이다. 카카스에는 폴리에스테르(Polyester), 나일론(Nylon), 아라미드(Aramid), 레이온(Rayon) 등이 사용되고, 캡플라이에는 주로 나일론이 사용된다. 각각의 화학 구조는 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4의 화학 구조로부터 알 수 있듯이 나일론 이외에는 그 접착성이 좋지 않다. 따라서 고무와의 접착성 향상을 위해서 섬유 코드 표면에 RFL(Resorcinol Formaldehyde Latex) 수지를 피복하여 사용한다.

이들의 접착 메커니즘을 Figure 5에 간략히 나타내었다. 섬유층의 아마이드(Amide) 결합 및 에스테르 결합과 RF수지의 수산기 사이에서 수산기 결합이 형성되어 접착성이 향상된다. 또한 RFL 수지층과 고무 사이에는 라텍스(Latex)의 불포화 결합과 고무층의 불포화 결합간의 가교에 의한 공유 결합이 형성되어 접착력을 발휘

Table 2. 타이어용 접착제

상품명	구 조 식
B18-S	Resorcinol-formaldehyde resin
GUDE	Aza, 3,7-dioxa-5-hydroxy Mt-dicyclo(3,3,0) octate
NMP	2-nitro-2-methyl-1-propanol
CYREZ 964	Hexamethoxy Mt-melamine 65% + HISI-233
Cobalt stearate	Co(C ₁₈ H ₃₆ O ₂) ₂
Manobond 680C	Cobalt borocyclate

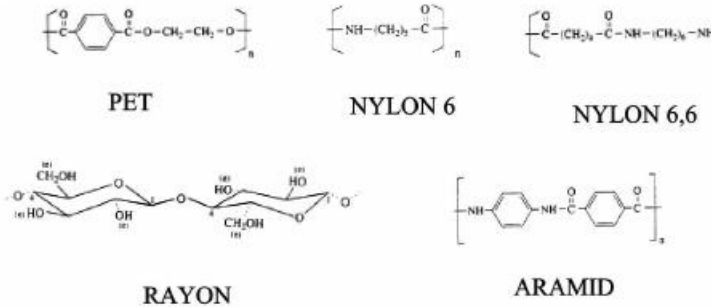


Figure 4. Various fabric cords for tires.

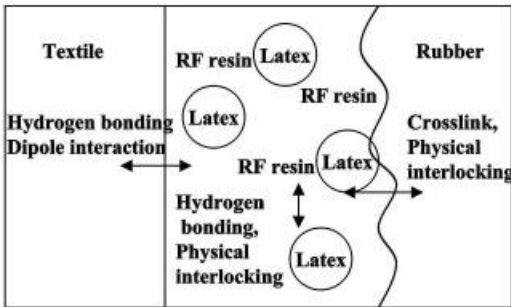


Figure 5. Adhesion mechanism between fabric cords and rubber.

한다. 물론 고무중의 유황(Sulfur), 가류 촉진제, 스테아린산, ZnO 등도 이런 화학 반응에 관여하고 있다.

이 섬유 코드와 고무와의 접착력에 영향을 미치는 인자는 1) RFL수지의 강도, 2) RFL수지층의 두께, 3) RFL수지층의 피복 상태, 4) 섬유코드와 RFL수지층 간의 화학 결합의 종류, 5) 고무중의 배합 약품의 종류, 6) 피로 노화에 대한 저항성 등이 알려져 있다.^[7]

섬유 코드에 RFL수지를 피복 시키는 기술은 크게 두 가지로 나눌 수 있다.^[8] 첫째는 1단계 딥핑 공정(One-Step-Dipping process)으로 나일론과 같이 비교적 접착성이 양호한 섬유 코드와 RFL 수지간에 수소 결합이 충분한 경우에 사용한다. 둘째로 2단계 딥핑 공정(Two-step-dipping process)으로 폴리에스테르, 아라미드 등과 같이 섬유 코드와 RFL수지간에 수소 결합이 충분하지 않는 경우, 1단계로 이 수소 결합을 높여주기 위해서 반응성이 높은 에폭시 수지(Epoxy resin)나 이소시아네이트계 수지(Isocyanate)를 피복하고, 2단계로 RFL 수지를 피복하는 방법이다.

3.3. 고무와 고무간의 접착

Figure 1처럼 타이어는 다양한 고무 반제품으로 성형되어 가류 공정을 거치면서 완성된다. 이런 가류 공정에서의 미가류 고무(Uncured rubber)와 미가류 고무간의 가교 반응에 의해서 고무 끼리의 접착이 발휘된다. 이것을 가교 접착이라고 부른다. 타이어에 사용되는 고무는 크게 나누어서 포화 고무(Saturated rubber)와 불포화 고무(Unsaturated rubber)가 있다. 타이어에서는 가황에 의한 가교 결합을 위해서 고무의 대부분을 불포화 고무로 사용하고 있지만, 내오존성, 내노화성, 내약품성, 내후성, 내공기투과성 등을 고려해 타이어 일부분에 한해서 포화 고무를 사용하고 있다. 그러나 이런 불포화 고무는 이런 장점을 가지고 있지만, 그 반면 가류 속도가 느리고, 가류제 등의 용해성 문제, 포화 고무와의 가교 불량 등의 문제점을 가지고 있다. 예를 들면, EPDM 및 IIR은 내오존성, 내노화성이 우수하여 타이어의 사이드월에서 사용하고 있지만, Diene계 고무와 블렌드하거나 인접한 고무가 Diene계 고무일 경우 그 경계에서 가교 접착 불량이 발생된다.

미가류 고무간의 가교 접착 베커니즘은 서로 다른 두개의 표면이 접촉하여 하나의 접착 계면을 형성하는 과정이다. 이 접착 계면은 고무의 유동, 미가류 고무 끼리의 젖음성(Wetting), 접착 계면에서의 계면 안정화에 의해서 형성된다. 이들 세가지 과정을 거쳐서 접착이 이루어지고,^[9] 이 중에서 하나라도 최적이지 않을 경우 접착 불량이 발생된다. 이 세가지 과정에 관여하는 인자로서는 미가류 고무의 점도, 표면 장력, 용해도 상수 및 화학 결합력이 있다.

또한 이 세가지 과정에서의 문제점과 그 대책

에 대해서 Table 3에 간략히 정리하였다. 미가류 고무 끼리의 가교 접착에 관여하는 중요한 인자는 1) 고무의 유동성, 2) 계면에서의 젖음성, 3) 계면에서의 화학적 결합력 등이 있고, 각각의 특성을 개선하는 방법은 다음과 같다. 1) 고무의 유동성을 개선하기 위해서는 고무 분자량을 조절하거나 공정 오일이나 점착제를 첨가한다. 2) 젖음성을 개선하기 위해서는 두개의 고무층의 표면에너지를 최소화하고, 상용성 향상을 위해서 용해도 상수를 유사하게 할 필요가 있다. 3) 계면안정화를 위해서는 공유 결합, 이온 결합, 금속 결합 등의 일차 결합력이나 수소 결합 또는 Van der Waals력과 같은 2차 결합력 및 기계적 결합력을 증대시킬 필요가 있다. 따라서 가교 접착을 개선시키기 위해서는 2차 결합이 형성되는 계면층에서 가능한 한 1차 결합을 증대시키는 것이 바람직하다.

4. 고무와 코드간의 접착 특성의 평가 방법

고무와 타이어 코드와의 접착 시험에는 주로 인장 시험(인발 시험, Pull-out test)과 박리 시험(Peel test)이 사용되고 있다. 인발 시험에는 각종 규격에 규정되어 있는 시험 방법을 포함하여, H-Test(H adhesion test), CSTP (Coaxial shear pull-out test), TCAT (Tire cord adhesion test) 등이 사용된다.^[10-13] 이들 시험 방법을 Figure 6에 나타내었다.

또한 이들 시험 방법에 의해서 얻어진 접착력은 시험편의 형상 및 치수에 영향을 받는데, 동일한 고무와 코드로 구성된 접착계에 대해서도

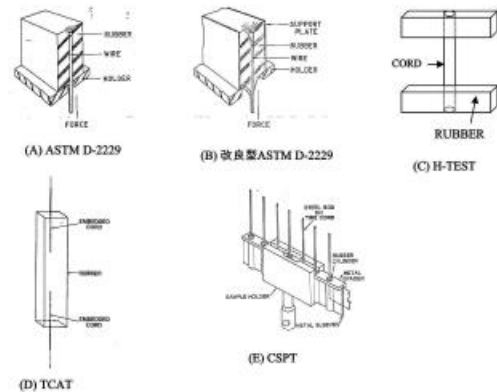


Figure 6. Pull-out testing methods of cord and rubber composites.

서로 다른 접착력이 평가되는 것이 일반적이다. 이런 영향에 대해서 몇 가지 연구 결과가 있는데, 그 중에서 홀더(Holder)의 홀의 직경과 코드 직경과의 비가 접착 강도에 미치는 연구 결과에서 홀의 직경과 코드 직경과의 비가 동일하면, 코드 직경에 관계없이 접착 강도는 일정하다는 보고가 있다(Figure 7).^[14]

박리 시험은 일반적으로 고무로 피복된 코드지 끼리를 가류 접착하여 Figure 8과 같이 박리 시험법에 의해서 평가된다. 박리 시험에 있어서 박리 강도에 미치는 시험편 형상 인자의 영향에 대한 연구도 참조하기 바란다.^[16] 또한 고무 겹과 운드의 점탄성이 코드-고무 겹과운드의 인발 강도 및 박리 강도에 미치는 영향에 대한 연구 결과도 보고되어 있다.^[17] 이들 연구 결과들을 포함한 고무에 관련된 접착 평가법에 대해서는 다음 기회에 상세하게 기술하기로 하겠다. 참고로 Table 4에는 고무와 코드 접착계의 접착 시험에 관한 각종 규격을 정리하였다.

Table 3. 가교 접착의 문제점과 대책

접착 과정	문제점	개선 포인트	대 책
유동 과정	고점도	점도 저하, 점착성 유지	분자량 조절, 오일 및 Tackifier량 조절
젖음 과정	상용성, 표면 장력의 차	표면 장력 감소, 상용성 개선	가소제, 오일의 첨가, SP가 유사한 약품의 선택
계면 안정화	1차 결합력 부족, 가류 속도의 불균형, 약품의 Migration 속도	고유 결합, 이온 결합, 금속 결합 등의 1차 결합력 증대, 가류 속도의 균등화	Polymer halogenation, 공기 가류제, 촉진제, 지연제, 금속 산화염 사용, 레진계 점착제 사용, Peroxide 가교

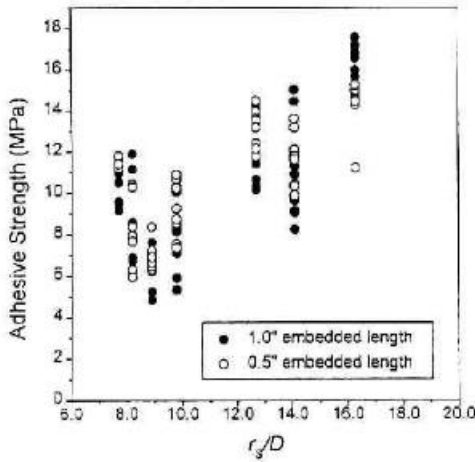


Figure 7. Effect of the hole to cord diameter ratio on adhesive strength.

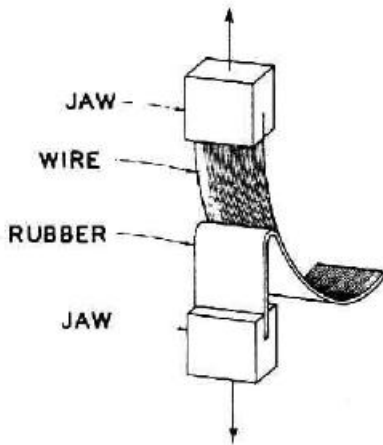


Figure 8. Peeling test of rubber and cord composite.

5. 결 론

타이어용 코드와 고무와의 접착에 대해서 다양한 연구와 접착제 개발이 진행되고 있다. 그러나 아직까지 그 접착 메커니즘의 규명은 명확하지 않고, 시험 대상에 따라 몇가지의 설이 존재한다. 그럼에도 불구하고 타이어 산업에서는 그런 연구를 기반으로 하여 현장의 경험적 지식을 더해서 이종(異種) 재료간의 접착 기술을 타이어에 적용하고 있다. 향후 이들 접착 메커니즘의 해명에 관한 연구가 진전되어 새로운 접착제의 개발과 응용을 기대해 본다. 또한 신소재의 개발에 의해서 타이어용 보강재의 개발이 현재 활발히

Table 4. 접착 규격

	JIS	ASTM	ISO
고무와 섬유	K 6301	D 413	36
	K 6256	D 3167	4647
	K 6854	D 2138	
고무와 금속	K 6301	D 429	813
	K 6256	D 1871	814
	K 6854	D 2229	1747
			5600

진행되고 있고, 이것이 타이어에 적용되는 시점에서 이들 재료에 대응하는 새로운 접착제의 개발도 필요할 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. W. J. Van Ooij, *Surface Technology*, 6, 1 (1977).
2. S. Buchan, *Rubber to metal bonding*, Crosby Lockwood & Son, London (1959).
3. G. Haemer, *Rubber World*, 182, Sep. 26 (1980).
4. W. J. Van Ooij, *Surface Science*, 68, 1 (1977).
5. G. Haemers and M. Dewitte, *A. C. S.*, Cleveland, Ohio, Oct.4-7 (1977).
6. W. J. Van Ooij, *RCT*, 52(3), 605-675 (1979).
7. N. K. Porter: *J. Coated Fabrics*, Vol. 21-April, 230-239 (1992).
8. 鹿沼忠雄, *日ゴム協會*, 65(2), 105-113 (1992).
9. 森邦夫, *日ゴム協會*, 65(2), 61-69 (1992).
10. W. J. Lyons, M. L. Nelson and C. M. Conrad, *RCT*, 20-1, 268-280 (1947).
11. M. D. Ellul and R. J. Emerson, *ibid*, 61, 293-308 (1988).
12. G. S. Fielding-russell, A. I. Livingston and D. W. Nichoson, *ibid*, 53, 950-959 (1980).
13. L. C. Coates and C. Lauer, *ibid*, 45, 16-25 (1972).
14. 林元雨, *日本接着學會紙* 34(7), 251-256 (1998).
15. ASTM D-1871
16. W. W. Lim, *J. The Society of Rubber Industry, Japan*, 71(10), 633-639 (1998).
17. 林元雨, *日ゴム協會*, 73(11), 599-605 (2000).