

가황조건과 피복물질이 배합고무와 강선코드의 접착에 미치는 영향: 3. 시험타이어에서 접착상태 조사

서 곤·정선기·김나현·전경수*·김해진*·오세철*·김천식*

전남대학교 공과대학 공업화학과 · *금호 기술연구소

(1991년 1월 23일 접수)

Effects of Cure Conditions and Coating Materials on Adhesion between Steel Cord and Rubber Compound :

3. Examination of Adhesion in Test Tires

Gon Seo, Sunki Jung, Nahyeon Kim, Gyungsoo Jeon*, Haejin Kim*, Seachul Oh*, and Chunsik Kim*

Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

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

(Received January 23, 1991)

요약 : 황동(Cu/Zn) 또는 삼성분 합금(Cu/Zn/Ni)이 피복된 강선코드와 황과 코발트염 함량이 다른 배합고무로 네 종류의 시험타이어를 제작하여, 강선코드의 피복물질, 배합조성, 주행이력, 노화 처리가 접착에 미치는 영향을 조사하였다. 시험 결과를 분산분석하여 각 인자의 주효과와 교호작용을 검토하였다. 가황조건이 달라도 접착초기에는 의미있는 차이가 없었으나, 노화 후 접착상태는 가황조건에 따라 차이가 있었다. 주행이나 노화 후 접착상태는 삼성분 합금이 피복된 강선코드에서 우수하였고, 코발트 염이 들어있는 배합고무에서 접착 노화가 심하였다. 시험타이어에서 조사된 접착 시험 결과는 TCAT 방법으로 얻어진 시험 결과와 같은 경향을 보여주었다.

Abstract : Effects of coating materials of steel cord, compounding ingredients, service history, and aging methods on the adhesion between steel cord and rubber compound were investigated for four different test tires, which were manufactured using the brass(Cu/Zn) coated steel cords, the ternary alloy(Cu/Zn/Ni) coated steel cords, and the compounding rubbers with different amounts of sulfur and cobalt salt respectively. The main effect and the mutual interaction of each factor were investigated by the analysis of variance for the test results. Initial adhesion was not affected by cure conditions. However, the adhesion after aging was found to be affected clearly. Analysis of adhesion after tire services or aging processes showed that good adhesion was obtained for the ternary alloy coated steel cords, and the degradation rate of adhesion was increased by the compound containing cobalt salt. Experimental data of adhesion for test tires were in accord with the results obtained using TCAT test method.

서 론

강선 표면에 황동을 피복시킨 코드를 고무에 삽입시켜 타이어의 수명과 안정성을 증진시키기 위해서는, 강선코드와 배합고무가 잘 접착되어야 한다.^{1,2} 강선코드와 배합고무가 잘 접착되어 타이어 구조가 유지되면, 트레드고무가 마모된 후에도 트레드고무만을 재생하여 사용할 수 있다. 이러한 반복 사용의 가능성을 나타내는 트레드고무의 재생보장횟수는 트럭/버스용 타이어의 경제성, 수명, 안정성을 결정하는 중요한 척도가 되므로, 강선코드와 배합고무의 접착 기술 향상이 요구된다.

강선코드에 피복된 황동과 배합고무의 황이 반응하여 형성하는 접착층을 통하여 강선코드와 배합고무가 접착된다. 그러나 타이어가 사용중 받게되는 동적응력과 주행중 발생하는 열로 인해, 또 공기중 산소를 비롯한 화학물질과의 반응으로 인해 접착상태가 나빠진다. 트레드고무가 마모되도록 주행한 후에도 재생이 가능하도록 타이어 구조가 유지되느냐 여부는 제작직후의 접착상태에 못지않게 접착이 노화되는 속도에도 의존한다.^{2~5}

제작된 타이어에서 접착상태를 조사할 때는 타이어를 해체하여 조사할 수 밖에 없어, 시험방법의 제한과 부위별 불균일성 등으로 객관적인 결과를 얻기가 매우 어렵다. 대부분의 접착 연구는 시험에 적절한 형태의 배합고무에 코드를 삽입하여 제작한 접착 시편에서 코드를 뽑아내는 방법으로 조사되고 있다.⁶ 접착의 노화 현상은, 열이나 열수로 접착시편을 처리한 후 접착상태를 조사하여 노화정도를 추정하는 방법이 보편적으로 사용되고 있다. 이러한 시험은 간소화된 시편을 이용하여 수행되므로, 이 결과를 복잡한 공정을 거쳐 제작되는 타이어에 적용하기 위해서는 실제 타이어의 접착상태를 조사하여 검증해야 할 필요가 있다.

이 연구는 배합고무와 황동이 피복된 강선코드(B-코드) 및 삼성분 합금이 피복된 강선코드(T-코드)가 이루는 접착에 대한 황과 가황촉진제 함량, 가황온도와 가황시간, 노화처리 등의 영향을 TCAT(Tire

Cord Adhesion Test) 시편을 이용하여 조사한 결과를^{7,8} 타이어 완제품 상태에서 검증하기 위한 것이다. 접착에 관여하는 인자의 영향을 검토할 수 있도록 제작한 시험타이어를 일정기간 주행시킨 후 접착상태를 조사하여, 접착에 미치는 여러 인자의 영향을 고찰한 것이다.

타이어를 제작하여 접착상태를 조사하여도, 타이어 제작 공정의 영향, 반복시험의 제한, 벨트 부위별 불균일성, 시편 채취의 제한 등으로 주행과정에서 접착이 노화되는 상태를 조사하기는 쉽지 않다. 제작한 시험타이어를 자동차에 취부하여 주행시킨 후 조사한 접착 시험 결과도, 취부 위치와 주행경로 및 운전자의 운전 습관 차이로 편차가 크다. 이와 같이 타이어에서 접착상태를 객관적으로 평가하기 어렵기 때문에, 접착 시험 결과의 해석과 영향 분석이 가능하도록 타이어 제작조건과 노화처리방법을 선정하였다. 피복물질과 배합조성이 다른 네 종류의 시험타이어를 제작하고, 이를 실내 주행 시험장치에서 일정시간 주행시켰다. 신품과 마모 타이어에서 부위별로 시편을 취하여 공기와 질소중에서 노화시킨 후 박리 시험(peel test)하여 접착상태를 비교하였다. 각 인자의 주효과 및 교호작용이 검토될 수 있도록 분산 분석 방법으로 시험 결과를 해석하여, TCAT 시험 방법으로 조사한 각 인자의 영향이 시험타이어에도 반영되는지 여부를 고찰하였다.

시험타이어 제작

재 료

강선코드 : B-코드로는 Trefil Arbed Korea의 래디얼 트럭/버스용 타이어 제작에 사용되는 $3 \times (0.2 \text{ mm}) + 6 \times (0.38 \text{ mm})$ 구조의⁹ 황동이 피복된 강선을 사용하였다. 피복물질의 조성은 구리 65.3%, 아연 34.7%이었으며, 피복량은 강선 1kg당 3.86g이었다. T-코드는 Belgium Bekaert에서 제조한 같은 구조의 코드를 사용하였다. 피복물질의 조성은 구리 64.0%, 아연 33.1%, 니켈 2.9%이며, 피복량은 강선 1kg당 3.71g이었다.

배합고무 : 벨트 이외의 고무는 모두 금호타이어에서 사용되는 고무를 사용하고, 벨트 부위의 고무는 황, 가황촉진제 및 코발트 염의 함량만 바꾸어 사용하였다. 앞 논문에서^{7,8} 도출된 적정 조성과 금호타이어 제조 사양을 고려하여 적정한 벨트 부위 고무의 배합조성을 선정하였으며, 이를 Table 1에 정리하였다. 황 함량이 6.0 phr이고 코발트 염이 첨가되지 않은 고무(NR-I)와, 황 함량을 5.0 phr로 낮추고 초기 접착상태가 비슷해지도록 코발트 염을 0.2 phr 첨가한 고무(NR-II)를 준비하였다.

고무는 금호타이어 작업 사양에 따라 배합하였다. Master batch는 두 단계를 거쳐 제조하였다. 1단계에서는 분쇄(mastication)한 천연고무와 peptizer 전량을 산화아연 60%와 함께 banbury mixer에 넣었다. 이어 카본 블랙, 점착제, 연화제 등을 넣어 잘 분산되도록 배합하였다. 배합된 고무가 충분히 냉각되도록 실온에 방치한 후, 남은 첨가제를 모두 넣어 다시 배합하였다.

제조된 carbon master batch가 충분히 냉각된 후 배합고무의 점도를 낮추기 위하여 2회 remilling을 시행하였다. Banbury mixer에 스테아린산, 유황, 가황촉진제, 점착제 및 지연제 등을 모두 넣어 다시 혼합하였다.

시험타이어 규격과 제작 방법

두 종류의 배합고무(NR-I과 NR-II)와 두 종류의

코드(B-코드와 T-코드)를 사용한 네 종류의 트럭/버스용 시험타이어(B/R-I, B/R-II, T/R-I, T/R-II)를 제작하였다. 예를 들면, T/R-II 시험타이어는 T-코드와 배합고무 NR-II로 제작한 시험타이어를 나타낸다.

벨트 부분은 Steelastic system을 사용하여 제작하였다. 압출기를 이용하여 85~88°C, 1.37×10^7 Pa 조건에서 코드에 고무를 압연시켰다. 압출기의 회전 속도는 8 rpm이고 압출속도는 $4 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 이었다. 제 1벨트는 폭이 164 mm, 제 2벨트는 200 mm, 제 3벨트는 182 mm이며, 각도는 각각 65°, 22°, 22°로 재단하였다. 압연된 벨트 두께는 모두 2.30 mm이며, 벨트 위아래가 6 : 4가 되도록 제조하였다. 재단된 벨트의 양측면에 gum edge 부착장치를 이용하여 0.5 mm 두께로 고무를 입혔다.

금호타이어의 트럭/버스 제작과정에 따라 1차 성형기로 성형 타이어를 제작하였다. 벨트 부위를 제외한 타이어의 다른 부분은 금호타이어의 트럭/버스 타이어 제작에 사용되는 재료를 이용하였다. 압연된 벨트, 벨트 큐슨 및 트레드고무를 부착하여 2차 성형하였다. 성형된 타이어는 139°C에서 55분 가황시켰으며, 가황을 위한 열매체로 2.74×10^6 Pa의 열수를 사용하였다.

시험타이어의 실내 평가

제작전 벨트 부위의 접착평가

시험타이어의 제작을 위해 준비한 벨트 부분을 절단하여, 145°C에서 35분간 가황시킨 후 접착상태를 조사하였다. Table 2에 측정된 박리접착강도(peeling strength)와 고무 부착정도(rubber coverage)를 정리하였다.

T-코드를 사용하여 제작한 T/R-I과 T/R-II 시험타이어용 벨트에서 박리접착강도와 고무 부착정도가 모두 높았다. B-코드를 사용하여 제조한 벨트에서도 배합고무의 조성에 관계없이, 상용 타이어 벨트의 시험 결과와 비슷하므로, 배합고무의 조성 선정은 타이어 제작에 적절하다고 판단되었다.

Table 1. Composition of Skim Compound Prepared for Belt Composite

Component	Content, phr*
Natural Rubber	100
Carbon Black	50
Sulfur	5.0-6.0
Accelerator	0.6
Cobalt Salt(Manobond)	0.0-0.2
Zinc Oxide	5.0
Stearic Acid	1.0
Other Ingredients(antioxidant, softener, antidegradant, resin etc.)	

* parts per 100 parts of rubber

Table 2. Peeling Strengths and Rubber Coverages of Belt Composites*

Cord	Tire Name	Peeling Strength ^a , N	Rubber Coverage, %
B-cord	B/R-I	93	65
	B/R-II	100	65
	Commercial ^b	97	75
T-cord	T/R-I	110	75
	T/R-II	109	75

^a : This value indicates the force needed to peel belts of 25.4 mm width.

^b : commercial truck/bus tire of Kumho.

* : cure condition : 145°C and 35 min.

Table 3. Plunger Test Results of Test Tires

Tire Name	B/R-I	B/R-II	T/R-I	T/R-II
Displacement, mm	187	191	177	191
Load, N	53800	53800	51200	54700
Energy, J	5020	5160	4520	5230

Plunger 시험

제작된 시험타이어의 기계적 지지력을 평가하기 위하여 plunger 시험을 실시하였다. Plunger 시험은 공기압이 적정하게 유지된 타이어를 끝이 둥근 1/4" 원추형 철판으로 타이어에 구멍이 생길 때까지 눌러서 힉과 변형정도를 측정하는 것으로 형태유지 기능을 나타낸다. Table 3에 plunger 시험 결과를 정리하였다. B-코드로 제작한 시험타이어의 plunger 값은 전반적으로 비슷하나, T/R-I 시험타이어에서 약간 낮고 T/R-II 시험타이어에서는 약간 높았다. 측정된 plunger 값 모두가 타이어의 기본 규격을 상회하므로, 지지력면에서 시험타이어는 적절하게 제작되었다고 판단되었다.

내구력 시험

제작된 시험타이어의 내구력을 비교하기 위해, 실내 주행 시험장치에서 DOT(Department of Transportation)-119 방법으로 시험타이어의 주행가능시간을 추정하였다. 사고발생시까지 주행시간과 사고형태를 Table 4에 정리하였다. 주행시간은 전반적으로 비슷하였다. T-코드로 제작한 시험타이어의 내

Table 4. Endurance Test Results of Test Tires

Cord	B-cord		T-cord	
Tire Name	B/R-I	B/R-II	T/R-I	T/R-II
Running Time, hr : min	71 : 56	74 : 20	70 : 23	70 : 49
Failure Feature	2-3 Belt Separation	2-3 Belt Separation	2-3 Belt Separation	Shoulder Burst

구력이 약간 낮으나, 의미있는 차이라고 판단되지 않았다. 같은 방법으로 시험한 우수 외산 타이어의 주행가능시간도 65~75 시간 범위에 있었으므로,¹⁰ 시험타이어의 내구력도 양호하다고 판단되었다. T/R-II 시험타이어에서는 shoulder 부위가 파열되었고, 다른 시험타이어에서는 벨트 부위가 갈라졌다.

시험타이어의 초기 및 노화 후 접착상태 평가

시험 방법과 결과

제작된 시험타이어의 초기 접착상태와 접착 노화 현상을 조사하기 위하여 신품 타이어와 내구력 시험 장치에서 일정기간 주행시킨(endured) 타이어에서 시편을 채취하였다. 신품 타이어는 0% 마모 타이어로, 사고날 때까지 주행할 수 있는 시간의 60%만큼 주행시킨 타이어는 60% 마모 타이어로 표기하였다. 카카스로부터 트레드고무까지 절단한 시편을 공기 분위기와 질소 분위기에서 105°C로 열노화시켰다. 공기중에서는 2, 4, 8일, 질소중에서는 4, 8, 16일 시행하였다. 노화시키지 않은 시편과 일정 기간 동안 노화시킨 시편을 부위별로 박리하여 박리접착강도와 고무 부착정도를 측정하였다. 측정부위는 카카스와 제 1벨트사이("C-1"으로 표기), 제 1벨트와 제 2벨트사이("1-2"로 표기), 제 2벨트와 제 3벨트사이("2-3"으로 표기), 제 3벨트와 트레드고무사이("3-T"로 표기)의 네 부분으로 나누었다. Table 5와 Table 6에 시험타이어의 부위별로 측정된 박리접착강도와 고무 부착정도를 정리하였다. 접착 시험용 시편의 폭은 모두 25.4 mm이며, 박리접착강도는 벨트

Table 5. Peeling Strengths of Belt Composite of Test Tires

Unit : N

Tire Name	Aging Condition	Time, Day	Adhesion Position ^a and Wear State ^b							
			C-1 ^a		1-2 ^a		2-3 ^a		3-T ^a	
			0% ^b	60% ^b	0%	60%	0%	60%	0%	60%
B/R-I	Initial		138	155	115	165	145	121	168	190
	Thermal	2	152	157	110	117	122	138	162	168
	Aging	4	93	104	97	70	128	122	141	119
	(air)	8	86	79	89	70	91	67	99	78
	Thermal	4	148	168	187	182	134	211	162	209
	Aging	8	106	103	133	139	135	144	95	168
B/R-II	(N ₂)	16	111	82	113	133	105	116	90	89
	Initial		154	126	195	103	166	141	279	168
	Thermal	2	165	137	114	120	133	79	200	163
	Aging	4	86	89	119	94	123	128	193	167
	(air)	8	70	89	74	86	92	91	147	99
	Thermal	4	123	93	157	124	181	135	191	249
T/R-I	Aging	8	97	91	120	72	120	138	116	98
	(N ₂)	16	114	91	123	124	113	104	88	100
	Initial		148	127	129	163	150	133	201	206
	Thermal	2	164	145	122	156	109	151	174	178
	Aging	4	115	125	125	140	95	111	139	143
	(air)	8	143	97	94	107	106	92	137	100
T/R-II	Thermal	4	74	108	118	187	136	142	103	201
	Aging	8	101	98	132	166	107	138	94	158
	(N ₂)	16	106	97	88	119	129	130	83	110
	Initial		161	123	135	162	139	137	190	205
	Thermal	2	149	171	170	171	113	113	173	185
	Aging	4	129	106	106	116	100	119	154	182
	(air)	8	88	102	88	119	109	110	123	157
	Thermal	4	85	162	115	199	133	183	165	179
	Aging	8	101	111	106	120	110	98	106	106
	(N ₂)	16	65	62	75	141	82	95	62	97

^a : C-1 ; from carcass to 1 belt, 1-2 ; from 1 belt to 2 belt,

2-3 ; from 2 belt to 3 belt, 3-T ; from 3 belt to thread rubber

^b : 0% ; new tire, 60% ; 60% worn tire

를 뜯어내는 데 소요되는 힘(N)으로 나타내었다.

분산분석을 위한 인자 선정

피복물질의 종류, 배합고무의 조성, 노화 분위기, 타이어의 마모정도, 타이어 부위별의 차이가 비교될 수 있도록 평가하였다. Table 7에 선정된 인자와 수준을 정리하였다. 2수준인 인자 다섯 개의 모든 교호작용이 검토될 수 있도록 L₃₂ 직교배열표에 인자를 배치하여 실험하였으나,¹¹ 3인자사이의 교호작용은 일반적으로 크지 않고 결과 해석도 용이하지 않아 ANOVA(Analysis of Variance) 프로그램을 이용하

여 2인자 교호작용까지만 분석하였다. 접착 초기와 노화 후 측정된 박리접착강도와 이 자료에서 계산된 접착 노화속도를 각 인자와 수준에 따라 정리하여 분석하였다.

초기 접착상태에 대한 분석

Fig. 1은 신품과 마모 타이어에서 측정된 박리접착강도를 분석한 것이다. Z₁에서는 C-1 부위의 측정값을 넣고, 노화처리 전이므로 X₁과 X₂에는 초기값을 같게 넣어주었다. 코드의 피복물질(V), 황과 코발트 염 함량(W), 벨트 부위(Z)의 영향은 매우 작아

Table 6. Rubber Coverages of Steel Cords After Peeling from Belt Composite of Test Tires

Unit : %

Tire Name	Aging Condition	Time, Day	Position ^a and State ^b of Tire							
			C-1 ^a		1-2 ^a		2-3 ^a		3-T ^a	
			0% ^b	60% ^b	0%	60%	0%	60%	0%	60%
B/R-I	Initial		90	85	100	85	60	70	60	60
	Thermal	2	95	100	70	70	60	85	80	95
	Aging	4	100	100	60	60	75	75	80	80
	(air)	8	100	100	60	65	60	85	100	95
	Thermal	4	100	100	65	80	80	50	90	90
	Aging	8	100	100	75	80	90	90	95	85
B/R-II	(N ₂)	16	95	100	80	70	65	90	100	100
	Initial		90	95	70	100	70	85	70	75
	Thermal	2	100	100	85	75	75	80	70	85
	Aging	4	100	100	60	70	60	80	100	70
	(air)	8	100	100	85	85	60	75	100	100
	Thermal	4	100	100	85	100	90	85	70	95
T/R-I	Aging	8	100	100	80	100	70	90	100	100
	(N ₂)	16	100	100	80	75	80	85	100	100
	Initial		100	100	100	85	80	85	95	100
	Thermal	2	100	95	100	95	100	90	100	95
	Aging	4	100	100	90	80	90	80	100	90
	(air)	8	100	100	85	90	85	95	100	95
T/R-II	Thermal	4	100	100	100	85	95	95	100	95
	Aging	8	100	100	95	85	100	90	100	100
	(N ₂)	16	100	100	100	100	95	95	100	100
	Initial		100	100	90	95	90	90	100	90
	Thermal	2	100	100	90	85	100	100	100	100
	Aging	4	100	100	85	65	85	90	100	95
	(air)	8	100	100	100	75	75	85	100	80
	Thermal	4	100	100	100	85	95	90	100	100
	Aging	8	100	100	100	100	95	100	100	100
	(N ₂)	16	100	100	100	85	100	90	100	100

^a : C-1 : from carcass to 1 belt, 1-2 : from 1 belt to 2 belt,

2-3 : from 2 belt to 3 belt, 3-T : from 3 belt to thread rubber

^b : 0% : new tire, 60% : 60% worn tire

Table 7. Selected Factors for Variance Analysis of the Adhesion Properties of Test Tires

Factor	Level	
	1	2
V : Coating Material	B-cord	T-cord
W : Rubber Compound (S/Co salt)	6.0/0.0*	5.0/0.2*
X : Aging Atmosphere	air	nitrogen
Y : Tire State	new	60% worn
Z : Position	C-1, 1-2, or 3-T	2-3

* : phr

유의하다고 보기 어려웠다. 마모정도(Y)의 유의정도를 나타내는 F₀ 값은 25.0으로 F(1, 16 ; 0.01)의 값인 8.53보다 커서, α는 1% 이내에서 유의하다. 이는 주행으로 인하여 접착상태가 저하됨을 보여주는 것이다. 유의할만한 교호작용은 없었다.

Fig. 2는 타이어 부위별 접착상태를 비교하기 위한 것으로, (A)는 Z₁에 1-2 부위, Z₂에 2-3 부위의 결과를 넣어 분석한 것이고, (B)는 Z₁에 3-T 부위, Z₂에 2-3 부위의 결과를 넣어 분석한 것이다. 전반적인 경향은 부위와 관계없이 같았으나, 3-T 부위와 2-3

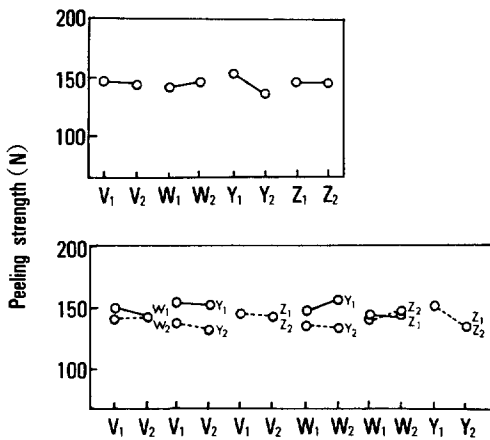


Fig. 1. Response graphs of factors affecting the initial peeling strength of belt composites of test tires : (V) Coating material ; (V₁) B-cord, (V₂) T-cord, (W) Rubber compound ; (W₁) NR-I rubber, (W₂) NR-II rubber, (Y) Tire wear ; (Y₁) new, (Y₂) 60% worn, (Z) Peeling part ; (Z₁) C-1 part, (Z₂) 1-2 part.

부위를 비교한 (B)에서 수준에 따른 차이가 컸다. Z₁이 Z₂에 비해 커서 3-T 부위의 접착세기가 강하다는 것을 보여준다. 트레드고무에는 코드가 들어있지 않고 지표와 접촉되기 때문에, 고무의 인장특성이 향상되도록 배합조성을 선정하기 때문으로 생각된다.

주행에 의한 마모정도를 제외하면 초기 접착상태에 대한 피복물질이나 고무의 배합조성, 벨트 부위의 영향은 뚜렷하지 않았다. 접착 초기의 박리접착강도는 전반적으로 높다. 주행중 응력이 가장 많이 집중되는 2-3 부위에서도 실험 타이어에서는 제작조건에 관계없이 140-165 N 범위에 있었다. 고무부착정도 역시 모든 타이어에서 어느 부위나 60~100% 범위에 있다. 제작된 모든 시험타이어의 초기 접착은 양호하며, 인자의 영향은 매우 적다. Fig. 1과 Fig. 2에 보인 주효과와 분석 결과에서도 각 인자의 수준에 따른 변동이 매우 적다는 점에서, 초기 접착만을 기준으로 보면, 시험타이어 제작 조건은 비교적 안정된 범위에 있다고 판단된다. 따라서 제작한 시험타이어에서 접착상태의 우열은 접착 초기보다는 접착의 노

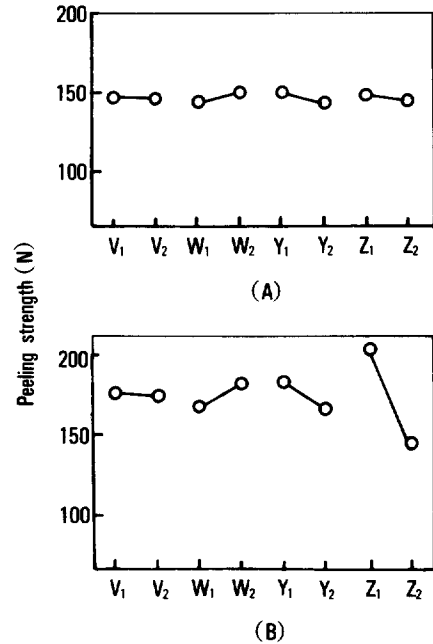


Fig. 2. Response graphs of factors affecting the initial peeling strength of belt composites of test tires : (V) Coating material ; (V₁) B-cord, (V₂) T-cord, (W) Rubber compound ; (W₁) NR-I rubber, (W₂) NR-II rubber, (Y) Tire wear ; (Y₁) new, (Y₂) 60% worn, (Z) Peeling part ; (A) (Z₁) 1-2 part, (Z₂) 2-3 part, (B) (Z₁) 3-T part, (Z₂) 2-3 part.

화속도에 따라 결정된다고 볼 수 있다.

노화 후 접착상태 분석

실험 및 마모 타이어에서 채취한 시편을 공기 분위기에서 8일, 질소 분위기에서 16일간 노화시킨 후, 박리접착강도의 결과를 분석하여 Fig. 3에 보였다. 전체적으로 Fig. 1의 초기 접착 결과에 비해 접착강도가 낮아졌으며, 각 인자의 영향도 뚜렷하다. 피복물질의 종류에 대한 효과는 V₁ < V₂이다. 삼성분 합금이 피복된 T-코드(V₂)에서 노화 후 접착상태가 황동이 피복된 B-코드(V₁)에 비해 우수하였다. 배합고무 조성에 대해서는 W₁ > W₂이어서, 코발트 염이 첨가된 배합고무(W₂)에서 노화처리로 접착상태가 심하게 저하되었다. 노화 분위기 효과는 X₁ < X₂로서, 질소 분위기(X₂)에 비해 공기 분위기(X₁)

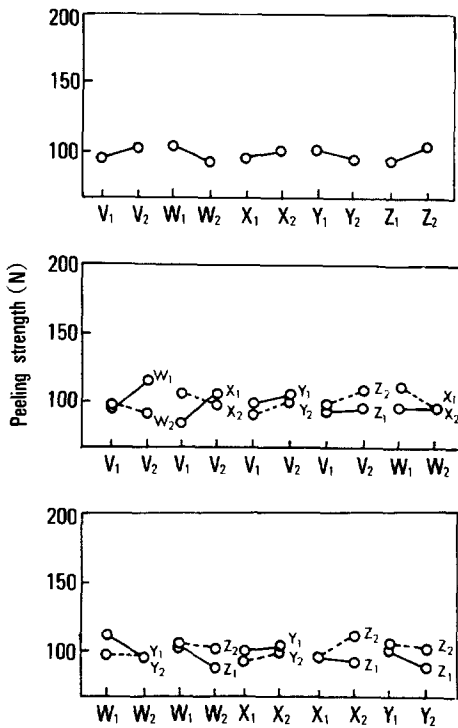


Fig. 3. Response graphs of factors affecting the peeling strength of thermally aged belt composites of test tires : (V) Coating material ; (V₁) B-cord, (V₂) T-cord, (W) Rubber compound : (W₁) NR-I rubber, (W₂) NR-II rubber, (X) Aging condition : (X₁) in air, (X₂) in nitrogen, (Y) Tire wear : (Y₁) new, (Y₂) 60% worn, (Z) Peeling part : (Z₁) C-1 part, (Z₂) 1-2 part.

에서 노화가 심하였다. 마모정도의 영향은 $Y_1 > Y_2$ 로 나타나 60% 마모된 타이어(Y_2)의 접착상태가 신품 타이어(Y_1)에 비해 낮았다. 타이어 부위에 따른 비교는 $Z_1 < Z_2$ 로 2-3 부위(Z_2)가 C-1 부위(Z_1)에 비해 접착상태가 좋았다.

인자간 교호작용도 크게 나타났다. 피복물질 종류와 배합조성사이($V \times W$)의 분석으로부터 B-코드에서는 배합고무의 조성에 따른 차이가 적으나, T-코드에서는 코발트 염이 들어 있지 않은 배합고무에서 노화 후 접착상태가 우수하였다. 피복물질의 종류와 노화 분위기($V \times X$)의 교호작용도 뚜렷하다. B-코드의 접착상태는 공기 분위기에서 노화 후 매우 낮

아진 데 비해, T-코드의 접착상태에는 별 영향이 없었다. 피복물질 종류와 마모정도사이($V \times Y$) 또는 벨트부위사이($V \times Z$)에는 교호작용이 없었다. 배합조성과 노화 분위기사이($W \times X$)의 교호작용에 대한 분석결과에서, 코발트 염이 들어있는 배합고무(W_2)의 접착상태는 공기 분위기(X_1)에서 심하게 노화됨을 알 수 있다. 배합조성과 마모정도사이($W \times Y$)에도 교호작용이 있으나, 마모 후에는 배합조성에 따른 영향이 매우 적었다. 노화 분위기와 벨트부위사이($X \times Z$)의 교호작용에 대한 분석에서 부위에 따른 노화 거동이 다르게 나타난다. 배합조성과 벨트부위사이($W \times Z$), 노화 분위기와 마모정도사이($X \times Y$), 마모정도와 벨트부위사이($Y \times Z$)의 교호작용은 유의하지 않았다.

분산분석에서 계산된 F_0 값은 V인자에서 2.31, W인자에서 4.75, X인자에서 1.33, Y인자에서 1.84, Z인자에서 4.08이었다. $F(1, 16; 0.05)$ 가 4.49이므로 α 가 5% 이내에서 유의한 인자는 W와 Z였다. 즉 배합조성과 접착 부위의 영향이 크게 나타났다. 교호작용에서는 $V \times W$ 의 F_0 값이 8.36, $V \times X$ 의 F_0 값이 11.3으로 대단히 커서, 피복물질의 종류와 배합조성, 또는 피복물질의 종류와 노화 분위기사이 교호작용이 크다는 것을 뜻한다. α 가 10%내로 유의한 $F(1, 16; 0.10)$ 의 값은 3.05인데, $W \times X$ 에서 F_0 값이 3.57, $X \times Z$ 에서 3.77로 배합조성 역시 노화 분위기와 교호작용이 있다고 볼 수 있다.

이러한 결과를 종합하면 노화 후 접착상태는 삼성분 함금이 피복된 T-코드에서 우수하고, 코발트 염이 들어 있지 않은 배합고무에서 접착 노화가 느리다. 또 접착은 공기중에서 질소 분위기에 비해 심하게 노화되었으며, 신품보다는 마모된 타이어에서 접착상태가 나빴다. 삼성분 함금이 피복된 T-코드가 노화에 대한 안정하며 특히 공기분위기의 노화처리에 대해 안정하다는 것은 앞의 논문에서^{7,8} 고찰한 바와 같이 접착층의 추가 성장이 빠르지 않기 때문으로 설명할 수 있다. 코발트 염이 들어있는 배합고무에서 노화가 심한 것은, 코발트 염이 접착층 형성을 촉진하여 과도한 성장을 유발하기 때문으로¹² 생

각된다. 노화 후에는 C-1 부위 접착이 2-3 부위보다 나쁘게 나타났으나, 이는 카카스와 벨트 부위 고무의 배합조성이 다른 데 기인한다고 본다.

공기 분위기에서 8일 노화 후나 질소 분위기에서 16일 노화 후 고무 부착정도는 접착 초기에 비해 저하되지 않았다. B/R-I이나 B/R-II 시험타이어에서는 접착 초기와 비슷한 반면, T/R-I이나 T/R-II 시험타이어에서는 도리어 높아져 대부분이 85~100% 내였다. 고무 부착정도는 5% 단위로 측정되었고 측정치가 전반적으로 높고 차이가 크지 않기 때문에, 분산분석을 시도하지 않았다. 그러나 노화 후 T-코드로 제작한 시험타이어에서 고무 부착정도가 도리어 높아졌다는 점에서, 접착과열이 접착층(adhesive failure)보다는 고무층(cohesive failure)내에서 일어날 정도로 접착층이 안정하였다.

접착 노화속도

접착 초기와 노화 후 상태로부터 접착 현상을 검토하는 대신 접착 초기와 접착 노화속도로 검토하면, 접착 노화에 대한 각 인자의 영향을 보다 뚜렷하게 고찰할 수 있다. Table 5의 박리접착강도의 측정 결과로부터 노화기간에 대한 박리접착강도의 저하정도를 최소사승방법으로 계산하였다. 질소 분위기에서는 공기 분위기에서 노화시킬 때에 비해 노화가 느리기 때문에, 질소 분위기에서 4일의 노화처리를 공기 분위기에서 2일의 노화처리와 같게 취급하였다. 노화기간을 분위기에 따라 다르게 계산하였으며, 이 차이를 고려하여 결과를 고찰하였다.

Fig. 4는 시험타이어의 C-1과 2-3 부위에서 측정된 박리접착정도가 노화기간에 따라 저하되는 노화속도를 분석한 결과다. 피복물질의 종류에 따른 분석 결과는 $V_1 < V_2$ 로서 삼성분 함유가 피복된 T-코드(V_2)에서 노화속도가 느리고, 배합고무 조성의 영향은 $W_1 > W_2$ 로서 코발트 염이 들어 있지 않은 배합고무(W_1)에서 노화가 느리게 진행되었다. $X_1 < X_2$ 로서 공기 분위기(X_1)에서 질소 분위기(X_2)에 비해 노화가 더 빨랐다. 노화기간의 단위를 공기 분위기에서 질소 분위기의 절반으로 설정하였으므로, 노화속도는 공기 분위기에서 질소 분위기에 비해

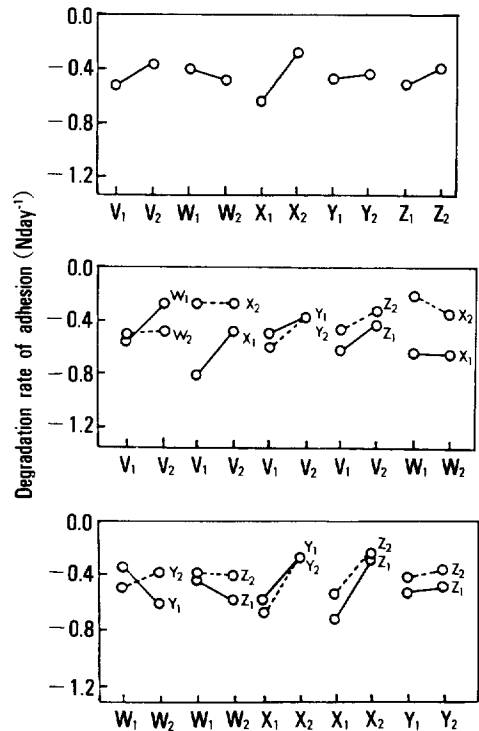


Fig. 4. Response graphs of factors affecting the degradation rate of adhesion evaluated by decrease of peeling strength with aging time : (V) Coating material ; (V₁) B-cord, (V₂) T-cord, (W) Rubber compound ; (W₁) NR-I rubber, (W₂) NR-II rubber, (X) Aging condition ; (X₁) in air, (X₂) in nitrogen, (Y) Tire wear ; (Y₁) new, (Y₂) 60% worn, (Z) Peeling part ; (Z₁) C-1 part, (Z₂) 1-2 part.

현저히 빠른 셈이다.

피복물질 종류와 배합조성사이($V \times X$)의 교호작용 분석에서 접착이 노화되는 속도는 B-코드(V_1)에 비해 T-코드(V_2)에서 전반적으로 느리다. 특히 코발트 염이 들어 있지 않은 배합고무(W_1)에서 T-코드의 안정성이 높았다. 피복물질의 종류와 노화 분위기사이($V \times X$)의 교호작용 분석 결과, 질소 분위기(Y_2)에서는 노화속도가 피복물질의 종류에 무관한 데 비해, 공기 분위기(X_1)에서는 T-코드에서 노화속도가 느려 산소에 의한 노화가 T-코드에서 느리다는 점을 뚜렷하게 보여준다. 배합조성과 마모정도간

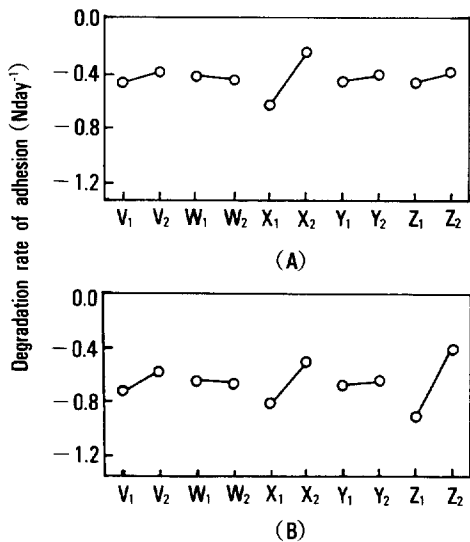


Fig. 5. Response graphs of factors affecting the degradation rate of adhesion evaluated by decrease of peeling strength with aging time : (V) Coating material ; (V₁) B-cord, (V₂) T-cord, (W) Rubber compound ; (W₁) NR-I rubber, (W₂) NR-II rubber, (X) Aging condition ; (X₁) in air, (X₂) in nitrogen, (Y) Tire wear ; (Y₁) new, (Y₂) 60% worn, (Z) Peeling part ; (A) (Z₁) 1-2 part, (Z₂) 2-3 part, (B) (Z₁) 3-T part, (Z₂) 2-3 part.

(W×Y)에도 교호작용이 유의하다. 신폴 타이어에서는 코발트 염이 들어있는 배합고무(W₂)에서 노화가 빨랐으나 마모 타이어에서는 뚜렷한 차이가 없었다.

분산분석에서 계산된 F₀ 값중에 F(1, 16 ; 0.05)의 값 4.49보다 큰 값으로는, V인자에서 6.67, X인자에서 33.5, V×X 교호작용에서 6.77, W×Y 교호작용에서 9.07이 있다. F(1, 16 ; 0.10)의 값 3.05보다 큰 값으로는, 이들외에도 V×W 교호작용에서 3.80, Z인자에서 3.57이 있다. 즉, 노화속도에 대한 주효과와 교호작용이 대부분 α가 5-10% 이내로 유의하므로, 앞서 고찰한 접착 노화에 대한 이 인자들의 영향은 의미있다고 판단된다.

Fig. 5는 접착 부위에 따른 노화속도의 차이를 비교하고자 한 것이다. 2-3 부위를 기준(Z₂)으로 하여

(A)에는 1-2 부위를 Z₁으로, (B)에서 3-1 부위를 Z₁으로 하여 분석한 것으로, 주효과만을 나타내었다. 주효과의 경향은 Fig. 4에 보인 C-1 부위를 Z₁으로 한 경우의 경향과 거의 일치하여 노화속도에 대한 경향은 벨트의 어느 부위에서나 같았다. C-1 부위와 2-3 부위는 차이가 없었으나, 3-T 부위에서 노화속도가 약간 컸다. 트레드고무에는 코드가 들어있지 않기 때문에, 접착의 노화보다는 트레드고무의 열노화 현상이 반영된 것으로 생각된다.

종합 고찰

시험타이어의 접착상태 조사 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

1) 이 연구에서 선정한 피복물질의 종류와 배합조성의 수준 차이가 초기 접착에 미치는 영향은 적었다.

2) 주행으로 접착이 저하된다.

3) 초기 접착에는 이 연구에서 선정한 인자들의 영향이 적었지만, 노화 후 접착상태에 대해서는 영향이 컸다.

4) 피복물질이 삼성분 합금인 T-코드가 공기 분위기의 노화처리에 대한 안정성이 높았다. 노화로 고무물성이 낮아져 박리접착강도가 낮아져도, 고무 부착정도는 높아서 접착층의 안정성이 우수하였다.

5) 코발트 염이 첨가된 배합고무에서 노화가 심하다.

6) 피복물질의 종류와 배합고무의 조성사이, 피복물질의 종류와 노화 분위기 사이에는 교호작용이 있다.

이 연구에서 선정한 인자들이 초기 접착에 미치는 영향은 적으나, 노화 후 접착에 미치는 영향이 크게 나타난다는 점이나, T-코드의 접착층이 노화에 대해 안정하다는 결과 등은 TCAT 시편을 이용하여 얻은 결과와^{7,8} 잘 일치된다. 시험타이어에서도 T-코드의 고무 부착정도가 B-코드에 비해 높기 때문에, 이 역시 노화처리중에 접착층의 과도한 성장이 억제되는 데 기인한 효과로 설명될 수 있다. 코발트 염이 첨가된 시험타이어에서 접착 노화가 심한 현상도, 코발트 염의 접착층 형성 촉진에 의해 초기 접착은 향

상되나 접착 노화속도가 크다는 보고와¹² 일치되는 결과이다.

이 결과는 시험타이어를 실내시험장치에서 주행시킨 후 채취한 시편을 추가로 열노화시켜 얻은 결과이므로, 주행에 의한 노화 효과만을 다룬 것은 아니지만, TCAT 시편을 이용하여 얻은 인자에 따른 접착 경향을 시험타이어에서도 확인할 수 있었다는 점에서 의의있다고 생각된다. 그러나 TCAT 시험 결과로부터 타이어의 접착 성질을 예측하기 위해서는, 보다 광범위한 자료의 축적이 선행되어야 한다고 생각한다.

결 론

1. 삼성분 합금이 피복된 T-코드는 주행이나 열에 의한 접착 노화에 대해 B-코드보다 안정하였다. 특히 공기 분위기의 노화에 대한 접착 안정성이 우수하였다.

2. 코발트 염이 첨가된 배합고무의 노화 후 접착 상태는 코발트 염을 첨가하지 않고 황 함량을 높인 배합고무에 비해 저하되었다. 주행 후 시험 타이어의 접착상태도 전반적으로 저하되었다. 벨트 부위에 따른 접착상태 차이는 뚜렷하게 관찰되지 않았다.

3. 시험타이어를 제작하여 주행과 노화처리를 거쳐 평가한 접착상태 분석결과는 TCAT 시험을 통하여 얻은 접착 시험 결과와 잘 일치되었다.

감사 : 이 연구는 한국과학재단(KOSEF 8921-03 03-005)과 (주)금호의 지원으로 이루어진 첨단기술

개발연구의 결과로서, 지원기관에 감사드립니다. 분산분석 방법에 대해 도움을 주신 김호성 교수께도 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. S. Buchan, "Rubber to Metal Bonding", Crosby Lockwood & Son, London, 1959.
2. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. & Tech.*, **52**, 605 (1979).
3. J. A. Davis and R. C. Koch, U. S. Patent, 4, 267, 079 (1981).
4. 飛石大二, *Polymer(Japan)*, **32**, 504 (1983).
5. 戸田道夫, *YG協會誌*, **57**, 501 (1984).
6. G. S. Fielding-Russel, D. I. Livingston, and D. W. Nicholson, *Rubber Chem. & Tech.*, **53**, 950 (1980).
7. 서 곤 · 강신영 · 박문우 · 김재문 · 김민호 · 문재창, *폴리머*, **15**, 297 (1991).
8. 서 곤 · 강신영 · 박문우 · 전경수 · 김해진 · 오세철, *폴리머*, **15**, 383 (1991).
9. 酒井秀男, "pbJ工學", P. 62, WMT*N出版, 1987.
10. 연구보고서, "Ternary Alloy Coated Steel Cord의 Radial Tire에의 적용에 관한 연구(1)", 과학기술처(1989).
11. 박성현, "현대실험계획법", 민영사, 1990.
12. 서 곤 · 김민호 · 전경수 · 오세철 · 노인기, *화학공학*, **28**, 77 (1990).