纖維와 고무의 接着에 對하여

金 駿 洙*

Ⅰ. 序 言

纖維와 고무의 接着에 對하여 타이어코오드를 中心으로 소개하고자 한다.

타이어코오드에 對한 纖維와 고무의 接着工程을 다른 分野의 接着工程과 比較하면 다음과 같을 特徵을 들 수 있다.

첫째. 接着劑處理 및 heat set·baking 工程을 대형장치에서 연속적으로 또 大量으로 處理된다.

둘째. 加黃初期에 한쪽의 被着材인 고무는 流動狀態이다.

세째. 纖維表面에 存在하는 油劑, latex의 乳化劑, 고무中의 加黃劑, 加黃促進劑等의 低分子物質이 接着界面을 通하여 움직이고 接着結合에 複雜한 영향을 받는다.

다음에 纖維와 고무의 複合材의 構造 및 使用目的에서 接着劑에 要求되는 特性을 考察하면 다음과 같다.

1. 纖維와 고무라고 하는 彈性率, 分子極性, 反應性이 현저하게 다른 두가지의 被着材를 結合하는 必要性에서 彈性率은 中間정도이고 分子極性 및 反應性에 있어서는 二面的性質을 갖는 것이 바람직하다.

2. 纖維와 고무의 複合材는 大部分의 경우 可撓性이 要求된다. 그러기 때문에 고무質을 matrix로 하는 可撓性이 있는 接着劑가 바람직하다.

3. 타이어와 같이 반복되는 應力下에서 또 發熱狀態에서 使用될 때에는 接着結合의 耐熱性 및 耐疲勞性이 重要視된다. 그러기 때문에 接着劑層을 三次元網目構造를 취하고 高溫, 應力下에서 非流動的이고 또 充分한 强度를 가질 必要가 있다. 또 接着界面에 있어서도 一次結合 또는 그에 버금가는 强한 結合力을 갖는 것이 要望된다. 그 外에 耐水性이 要求되는 때도 있다.

4. 操業上의 問題에서 大部分의 경우 水性接着劑일 것이 요망된다.

5. 樹脂成分은 처음에는 低分子狀態이고 baking後 高分子狀態가 되는 것이 좋다.

6. 코오드 및 織物을 복잡한 纖維集合體表面을 가지고 있으므로 anchor effect, 부릿치효과등의 기계적 接着效果를 充分히 活用함과 同時에 纖維의 柔軟性을 잃지 않게 하기 위하여 纖維필라멘트 사이에 적당한 浸透性을 주는 것이 요구 된다.

7. 接着力의 baking條件, 加黃條件, 被着고무配合依安性이 적을 것이 좋다.

* 洪陵機械工業會社

Ⅱ. 代表的 타이어 코오드 接着方法

Rayon, nylon, vinylon, polyester, glass, steel등 代表的인 타이머코오드의 接着方法에 對한 實際的 方法들의 자세한 것들은 많을 發表가 있었으므로 여기에서는 代表的인 方法에 對하여 略述하고자 한다.

1. Rayon 및 Nylon用 接着劑

Rayon 및 Nylon用 接着劑로서는 resorcinol-formaldehyde-latex形(RFL), urea-formaldehyde-latex形, ammonia-casein-latex形등이 있었으나 現在는 主로 RFL이 使用되고 있는 實情이다. RFL을 비닐론의 接着에도 使用될뿐 아니라 poly ester 및 glass 纖維의 接着도 根本的으로는 이것의 變形으로서 매우 重要한 것이다.

잘 알려지고 있는 바와 같이 RFL을 고무라텍스와 resorcinol-formaldehyde 初期縮合物水溶液(以下 RF 成分이라 한다)의 混合物이다. RFL을 使用하여 安定된 作業性(例컨대 機械汚染, 液의 粘度安定性, 耐固化安定性, 耐發泡性等)위에 우수한 外觀과 接着性을 갖는 製品을 얻기 위하여는 表 1에서 보는 바와 같은 條件의 最適化가 必要하다.

〈表 1〉 RFL의 調整條件

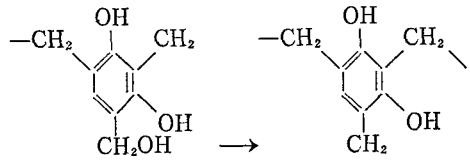
配合組成	RF/L固形比, R/F mol比, Latex混合比(VP/SBR)
配合法	一段熟成法, 二段熟成法, novolak法, 配合順序
熟成條件	RF液의 熟成時間, RFL液의 熟成時間
Cord處理條件	附着量, 附着狀態, 乾燥條件, baking溫度, 時間

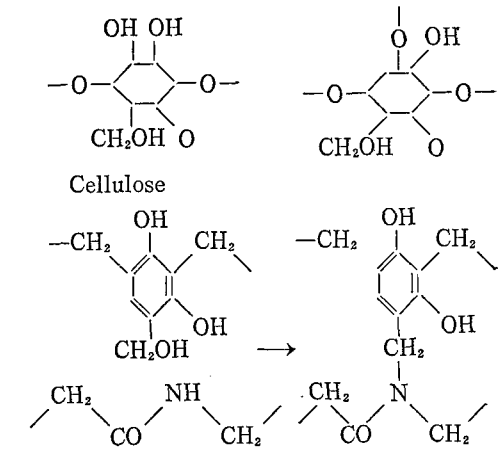
이들 條件의 最適化에 對하여는 많은 報告가 있으나 大部分은 一元配置的實驗이므로 고무配合에서 많이 利用되는 複合實驗計劃法에 기인한 多元配置的 實驗을 더욱 進行시킬 必要가 있다.

다음에는 RFL中의 各成分의 역활에 對하여 考察한다.

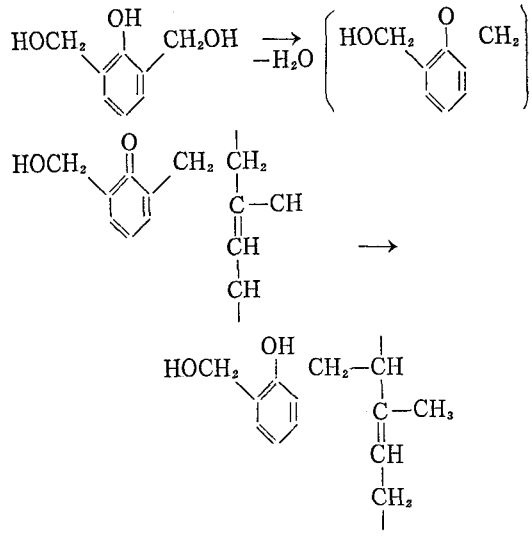
Latex成分은 接着劑層에 可撓性을 갖게 함과 同時에 二次結合力 및 共加黃反應에 依하여 接着材 고무層과 견고하게 結合한다. 被着고무가 NR이나 SBR 일때는 latex成分으로서 SBR 및 styrene-butadiene-vinylpyridine 共重合體(VP)가 많이 利用되는데 SBR/VP의 比率은 被着材고무의 配合如何에 따라 정하지만 SBR/VP의 固形分比는 80/20~70/30程度가 一般的이다.

한편 RF成分은 Rayon中의 OH基, nylon中의 —NHCO—結合과 反應하여 一次結合을 形成하거나 또는 水素結合에 依하여 纖維와 强하게 結合함과 同時에 三次元網目構造를 形成하여 接着劑層의 補强을 돕는다고 생각된다. patterson은 dipping後 간단히 乾燥하는 정도면 水素結合에 依한 接着結合만이 일어나고 이 結合은 물分子의 介在로 簡單히 끊겨 耐水性이 없어 이 變化는 water reversible이라고 한다. 한便 高溫에서 baking하였을 때에는 다음과 같은 一次反應을 形成하여 耐水性인 接着結合이 일어난다고 한다.





Hultzsch, Greth의 反應機構



Vander Meer의 反應機構

또 RF 成分은 위式과 같이 고무分子 自體와도 反應한다는 機構가 提案되고 있으나 接着結合에 對해서 어느程度 重要한 역활을 하고 있는가는 明確하지 않다.

以上 RFL을 使用하였을 때의 고무—接着劑—纖維의 相互作用을 종합하면 다음 그림 1과 같다.

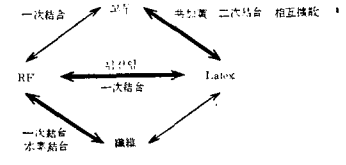


그림 1. 고무—RFL—纖維의 相互作用

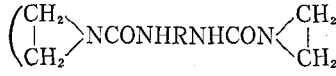
2. Polyester用 接着劑

polyester 纖維일 때에는 일반 RFL로는 充分한 接着力을 얻을 수가 없다. 이의 큰 理由는 polyester表面에는 末端OH基 및 COOH基 以外의 反應活性點이 存在하지 않기 때문이라고 생각한다. 한편 patterson은 nylon 表面에서는 RFL이 concentrate 되지만 polyester 表面에서는 되지 않기 때문에 接着되지 않는다고 한다. 또 最近 문제시 되고 있는 全芳香族 polyamide "Nomex" 및 "Fiber B"는 反應性의 amide 結合을 가지고 있음에도 不拘하고 一般的, RFL로는 充分한 接着力을 얻을 수 없으나 이들 종류의 纖維에 對한 接着硏究를 進行하면 polyester의 接着機構를 解明하는데 큰 도움이 될 것으로 믿는다.

polyester는 上述한 特殊性 때문에 많은 硏究者에 依해서 새로운 接着劑의 探索이 있었다. 이들을 大別하면 다음과 같다.

1) isocyanate 고무물에 依한 1浴法

2) phenol block isocyanate, isocyanate dimer, micro capsule isocyanate, ethylene 尿素



等의 反應活性이强한 低分子化合物 固體分散液과 고무 latex의 混合系, 그리고 RF를 共存한 混合系에 依한 1浴法(反應形 1浴法)

3) 미리 纖維表面을 epoxy, isocyanate, polyethyleneimine, 變性 PVC등으로 改質시킨 다음 RFL로 處理하는 2浴法 또는 原系處理形

4) RFL의 樹脂成分을 polyester에 보다 親和性이 强한 phenol類와 formaldehyde의 縮合系로 바꾼 1浴法, 即 東 Ray "I"法 I.C.I. "pexul"法, N-3法(收着形 1浴法). 이때 樹脂成分은 極性度의 測度로서의 溶解度 parameter와 纖維分子組織內部에의 樹脂成分의 擴散에 關係한 分子量 및 分子量分布의 2點으로 부터 選擇된다.

以上의 接着劑 가운데 1)은 非水溶媒系이기 때문에 2)는 高溫加黃時의 接着不足, 液의 安定性등의 理由 때문에 별로 사용되지 않고 現在는 3) 및 4)가 主로 實用化 되고 있다. 3)가운데에서도 epoxy 및 그 變形의 2浴法 및 原糸處理형이 많이 使用되고 있다.

3. 被着材고무配合物中에의 接着劑의 混入

最近 새로히 硏究되고 있는 方法으로서 纖維를 接着劑處理하는 대신에 被着材고무中에 少量의 bonding agent를 混入하여 직접 纖維—고무의 接着結合을 얻으려는 方法이 진행되고 있다. bonding agent의 代表的인 것으로서 resorcine과 같은 methylene acceptor와 hexamethylenetetramine과 같은 methylene doughnut을 들수 있다. 이 方法에서는 表 2에서 보는 바와 같이 실리카系 充填劑의 併用이 接着力을 增大시키는데 중대한 영향을 가지고 있다. 이 方法에 따르면 rayon이나 nylon일 때에는 完全히 接着工程이 생략되고 polyester일 때에도 epoxy 前處理 만으로 充分한 接着이 可能하여 진다.

〈表 2〉 **Resorcine-Hexamethylene tetramine의 効果와 실리카 充填의 効果**

配合	A	B	C	D
天然고무	70	70	70	70
SBR	30	30	30	30
SRF carbon	45	30	45	30
Hi-Sil 233	0	15	0	15
亞鉛華	5	5	5	5
스테아르산	2	2	2	2
Process oil	4	4	4	4
Resorcine	0	0	2.5	2.5
MBTS	0.85	0.85	0.85	0.85
DPG	0.35	0.35	0.35	0.35
黃	2.4	2.4	2.4	2.4
Hexamethylene tetramine	0	0	1.6	1.6
박리접착력 (kg/cm^2)				
나일론	1.5	2	29	90
레이온	3	3	24	55

Ⅲ. 接着機構面에서의 考察

타이어코오드 接着의 作用機構에 對하여는 많은 報告가 있으나 어느 것이나 不完全하고 實際問題를 생각할때에는 speculation의 영역을 벗어나지 못하고 있는 느낌이다. 이 分野도 아직 技術先行形의 發展을 取하고 있으며 새로운 技術은 많은 檢討를 거쳐 이루어진 것들이다.

1. 機械的 接着

纖維와 고무의 接着에 있어서 纖維表面의 털이 効力을 발생하는 것은 옛날부터 알려진 事實이다.

또 織物의 경우에는 織物 사이 사이를 통한 고무의 bridge 形成이 接着에 영향을 미친다. 纖維와 고무와의 界面의 接着力이 낮을 때에는 bridge 効果가 主支配因子가 되어 密度가 작은 것일수록 有利하게 된다. 한편 纖維와 고무와의 界面의 固有接着力이 높을 때에는 bridge 効果의 寄與度가 낮게되어 表面積이 많고 密度가 큰 織物이 有利하게 된다.

타이어코오드에 있어서도 RFL은 필라멘트 사이에

어느정도 침투되어 있어 破壞에 對하여 anchor effect의 作用을 가지므로 어느 정도는 고려할 필요가 있다. 또 RFL의 부착량이 增加하였을 때에는 紗綾形成效果도 생각할 필요가 있다. 이 效果는 固有接着力이 극히 낮은 폴리프로필렌이나 폴리에스터 일때도 RFL을 너무 많이 쓰게 되면 겉보기의 接着力이 올라가는 現象의 설명이 된다.

2. 接着界面과 繊着破壞位置

일반적으로 接着系의 破壞力을 接着力이라고 하고 있으나 凝集破壞의 경우에는 破壞되는 强度와 界面接着力과는 별로 관계가 없게 된다. 또 引拔試驗, 剝離試驗의 힘은 被着材 고무의 彈性率의 영향을 받게되며 나아가서는 引張速度나 고무의 두께에 따라서 界面破壞에서 凝集破壞로 破壞狀態가 바뀌어 지는 것은 잘 알려져 있는 일이다.

이와 같은 복잡한 現象을 整理하여 생각하기 위하여 먼저 그림 2와 같은 接着界面의 模形을 생각할 必要가 있을 것이다.

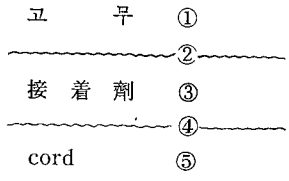


그림 2 接着界面의 斷面圖

接着破壞試驗을 할 때에 어느 층에서 破壞가 일어나느냐를 視察하는 것은 接着硏究의 초보이다. 이와 같은 破壞狀態의 視察은 쉽게 보이지만 實은 상당히 어려운 문제이다. 특히 ③층 破壞와 ④층 破壞의 구분은 곤란하다.

레이온과 나일론의 RFL 處理 경우에는 ①층 및 ②층의 破壞가 많고 다른 破壞는 비교적 적다.

한편 polyester일 때에는 코오드 表面의 接着이 어렵기 때문에 ④ 界面破壞가 또 고무中의 amine系 物質 및 水分의 영향으로 섬유표면이 弱化되어 ⑤층 破壞(코오드의 單系절단으로 관찰된다)를 볼 수 있다. 또 前記한 바와 같이 polyester 表面의 接着力을 증가시키기 위하여 特殊配合의 接着劑를 사용하는 일이 많은데 이 가운데 어떤 것은 接着劑層의 强度가 充分치 못하므로 高溫에서의 接着破壞試驗등에서 ③층 破壞가 일어날 可能性이 있을 것으로 생각된다. 실제로는 다른 形의 破壞가 섞인 case가 많고 그 混合率을 定量的으로 表現할 수 없는 것도 硏究를 하는 장애가 되는 실정이다.

3. 繊維接着劑界面의 結合

繊維와 接着劑 界面의 結合力에 寄與하는 因子로서 다음과 같은 것을 생각할 수 있다.

1) 一次結合의 生成
2) 水素結合의 生成
3) 分散力 效果(溶解度 parameter와 關係)
4) 繊維分子 內部組織에의 接着劑 成分의 擴散
5) 繊維表面에의 接着劑의 流動過程

레이온 및 나일론에 RFL을 처리할 때에는 1)과 2)의 寄與가 크기 때문에 3)~5)의 要素를 별로 고려할 필요는 없다. 이때 一次結合이 必要하냐 水素結合만으로 좋으냐 하는 문제에 대하여는 前記 patterson의 aging resistance에 관한 見解가 있다.

한편 polyester일 때에는 일반적으로 1) 및 2)의 寄與가 적기 때문에 3)~5)의 要素의 고려도 필요하다.

먼저 一次結合形成의 可能性으로서 末端 CH基 및 COOH基 -COO-結合과의 反應을 생각할 수 있다. epoxy系 接着劑에 대하여는 COOH基와의 反應以外는 無視되는 것을 모델실험 결과에서 볼 수 있다. 實際로 COOH基가 많은 실이 일반적인 引拔試驗결과는 좋은 편이다. 다만 動的接着力 및 接着力의 耐熱性은 반대의 경향이라는 意見도 있다(④界面 또는 ⑤層 破壞에 關係). 한편 isocyanate法 및 I法일 때에는 COOH 含有量의 영향은 거의 나타나지 않는다. polyethyleneimine法일 때에는 polyester의 -COO-結合과의 反應을 생각하는 입장과 水素結合力을 생각하는 입장이 있다.

polyester의 "I"法, "pexul"法에 依한 接着일 때에는 3) 및 4)의 因子에 대한 考慮가 나타나 있다.

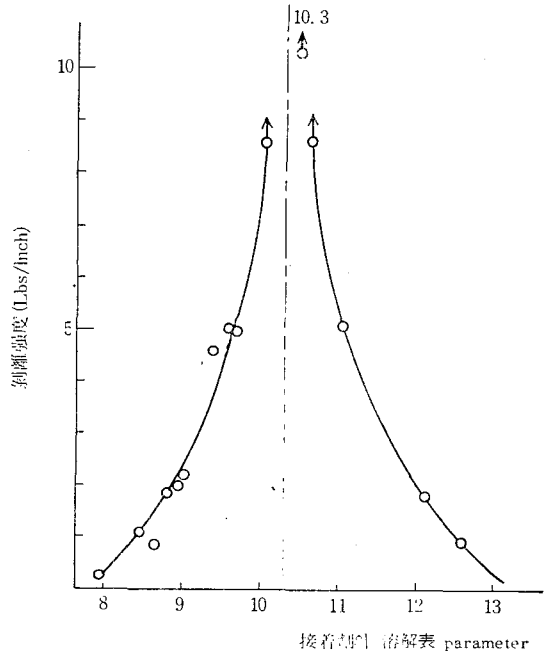
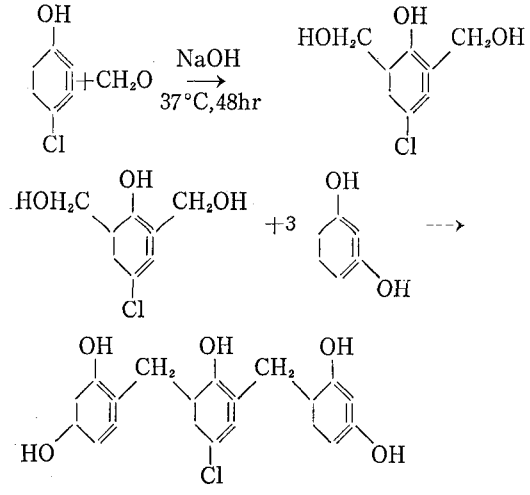


그림 3. polyester film의 剝離接着力과 接着劑의 溶解度 parameter의 關係

Iyengar, Erickson은 polyester의 溶解度 parameter 10.3에 가까운 溶解度 parameter를 가진 接着劑를 使用하면 polyester film의 强力한 接着力을 얻을 수 있다는 것이 實證되고(그림 3) 거기에 따라 RFL中의 resorcinc을 hexylresorcine으로 바꾸므로서 polyester tire cord의 接着이 改良된다고 하였다. 또 du pont社의 epoxy-isocyanate 混合系 接着劑는 여기에도 부합되는 것이라고 說明하고 있다. 그림 3의 關係는 水素結合의 寄與가 큰 나일론일 때에는 成立되지 않는다는 것도 아울러 나타내고 있다.

I.C.I社의 "pexul"(resorcine-chlorophenol-formaldehyde 共縮合物)도 이 方法에 따른 것이리라.

resorcine-chlorophenol-formaldehyde 共縮合物의 合成反應의 一例를 들면 다음과 같다.



다음에는 이들 接着劑에 대하여 纖維分子 組織內에의 擴散過程에서 검토하여 보기로 한다.

GPC에 의한 分析에 따르면 "pexul" "Ⅰ"는 接着劑中에 methylol基를 含有치 않은 硬化速度가 느린 低分子量 初期縮合物을 含有하고 있으며 그 가운데 상당한 부분은 baking 後에도 未硬化物로 남는 일도 있다 이들의 初期縮合物은 纖維分子의 組織內에 擴散하여 接着座席을 만드는데 좋은 역할을 한다고 생각된다. 이와 관련하여 樹脂成分을 methylol基를 많이 含有하고 極性이 높고, 硬化速度가 빠른 resol 樹脂로 바꾸거나 分子量을 크게 하면 接着力이 低下하는 일이 많다.

纖維分子의 組織內에의 接着劑의 擴散이 重要하다고 생각되는 또 하나의 例로서 原糸處理형 polyester糸가 있다. 이 方法에서는 纖維組織內에의 接着劑의 擴散이 容易하다고 생각된다. 非晶狀態의 未延伸糸에 接着劑를 附與하는 일이 많이 이루어 지고 있다.

5)의 문제는 纖維表面의 젖음, 均一附着, 粘性流動에 關係되지만 상세하게 硏究된 결과는 없다. 纖維와 接着劑界面의 接着力을 考慮할 때의 注意사항으로서 接着劑가 纖維表面에 均一하게 부착되어 있는가 纖維表面의 油劑, 汚染, oligomer 등의 존재가 어떻게 영향을 미치는가 하는 것을 생각해 둘 필요가 있다.

또 polyester일 때에는 動的接着試驗, 高溫加黃試驗 高溫剝離試驗, 接着의 耐熱劣化 및 耐水試驗등 가혹한 條件下에서의 接着破壞試驗에 있어서 纖維와 接着劑界面破壞가 잘 일어난다는 것을 덧 붙여둔다.

4. 接着劑와 고무界面의 結合

接着劑와 고무界面의 接着에 영향을 미치는 因子로서 다음과 같은 것을 들수 있다.

1) 接着劑中의 latex 成分과 被着材 고무의 共加黃反應

2) latex 成分과 被着材 고무의 分散力効果

3) 界面에 있어서의 latex 成分과 被着材고무의 相互擴散에 依한 blend層의 形成 또는 分子鎖의 휘감김

4) 加黃密着中의 고무層의 流動性

5) 接着劑 樹脂成分과 被着材 고무間의 一次結合의 形成

前記한 바와 같이 RFL中의 RF成分은 고무分子와 一次結合을 形成할 가능성을 가지고 있으나 接着劑와 고무 界面에 대한 支配的인 因子라고 보기는 어렵다. 그 하나의 理由로서 接着劑中의 latex成分과 被着材 고무의 組合이 나쁘면 接着劑와 고무 界面의 接着力이 전혀 얻어질 수 없는 사실이 있다.

이와 같은 일은 이 界面의 結合에 있어서의 RF 成分의 역활 보다도 latex 成分의 역활의 重要性을 나타낸 것이다.

1)~3)의 因子는 어느 것이나 被着材 고무에 대한 latex 成分의 選擇의 문제이다. 共加黃反應은 異種 elastomer의 blend物의 加黃때와 같고 被着材 고무와 latex 成分의 溶解度 parameter 및 加黃速度를 일치시켰을때 가장 좋은 結果를 얻을 수 있다. 分散効果 및 相互擴散効果는 서로 분리하기 어려운 効果이지만 더불어 溶解度 parameter에서 생각하는 것이 타당할 것이다. 後者는 다시 고무 分子鎖의 運動性에 關係되므로 加黃溫度와 고무分子의 架橋度, 表面의 酸化狀態 RF 成分의 三次元構造의 發達狀態에도 영향을 받는다고 생각된다.

Dietrick은 SBR latex中의 butadiene 共重合比를 바꾸어 實驗하고 butadiene量이 많을수록 接着力이 높다는 결과를 얻었으나 1)~3)의 어떠한 因子로도 설명되는 現象이다.

Latex 成分의 선택은 크게 나누어 表 3의 基準에 따르면 좋으나 자세한 點은 아직 잘 알 수 없는 문제가 많다.

예를 들면 前記한 NR 및 SBR 被着고무에 대한

VP/SBR latex의 組合문제, latex 乳化劑, 粒子徑, 重合法의 영향의 문제를 들 수 있다.

〈表 3〉 여러가지 고무에 使用되고 있는 라텍스

被着고무	라텍스
天然고무	Vinylpridine latex, SBR latex, 천연고무 latex
SBR	Methylvinylpiridine-butadiene latex
Polybutadiene	
Butyl고무	Butyl latex, Halogen化 butyl latex
Nitrile고무	Nitrile latex
Polychloroprene	Polychloroprene latex, Vinyl piridine latex
EPR EPDM	Ethylene-Vinylacetate latex, Butadiene-불포화 keton latex, Chlorosulfon化 Polyethylene latex Acrylamide를 Graft한 EPR latex, Epoxy化한 Hexadieneethylenecopolymer latex

일반적으로 말해서 RFL일 때에는 粒子徑이 가느다란 것이 좋으나 phenol block isocyanate, ethylene urea 등 固體分散劑를 쓸 때에는 粒子徑이 큰것이 좋은 편이다.

4)의 문제를 취급한 것으로는 Iyengar의 硏究가 있다. 그는 加黃促進劑를 여러가지 變更한 고무配合에 關해서 實驗하고 그림 4에서 보는 바와 같이 mooney scorch time이 긴 配合일수록 좋은 接着力을 나타낸다고 하였다.

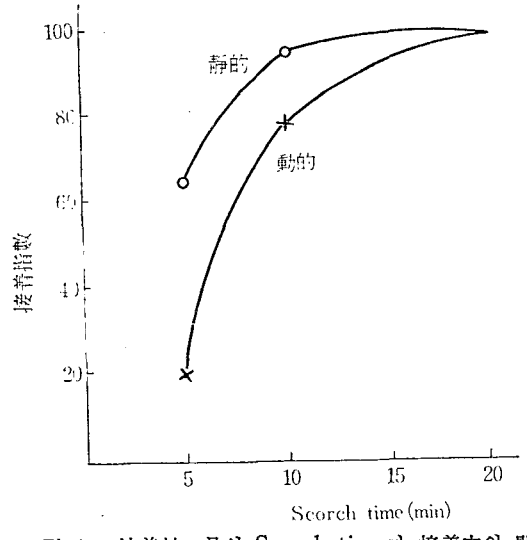


그림 4. 被着材고무의 Scorch time과 接着力의 關係

이 結果에 基因하여 加黃中 長時間 流動狀態를 갖는 것이 接着結合形成의 rheorogy 過程에서 보았을때 有利하다고 보아도 좋다. 그러나 武山高之등의 實驗에서는 加黃促進劑의 영향은 매우 複雜하여 scorch time만으로는 整理되지 않는 것이 있고 Iyengar의 取扱은 너무 단순한 것이 아닌가 생각된다고 한다.

고무配合의 영향에 대하여는 steel cord 일때는 도금된 黃銅과의 Cu—S 結合의 形成. polyester일 때에는 어떤 種類의 促進劑에 依한 polyester의 劣化등, 流動性 以外의 要素도 같이 考慮되어 있으므로 다시 한번 各種 素材에 關해서 比較檢討할 必要가 있을 것이다.

接着劑와 고무界面의 破壞에 關係되는 다른 문제로서 纖維油劑를 들 수 있다. 纖維油劑는 원래 纖維表面에 存在하고 있는 것이지만 자주 接着劑층을 通해서 擴散하고 고무와 接着劑 界面에도 영향을 미치는 일이 있으므로 注意하지 않으면 안된다. 纖維油劑의 選擇基準으로서 ① 고무와 親和性이 큰 非極性 油劑는 界面에 層이 되어 남지 않고 고무中에 擴散하여 버리므로 좋다고 생각하는 방법과 ② dipping 工程에서는 親水性인 것이 RFL의 lift가 좋다고 하는 서로 相反하는 두가지 방법이 있으나 dipping 工程에서의 樹脂附着量이 적을 때는 ②의 方法이 그 반대일때는 ①의 方法이 타당할 것으로 여겨진다.

接着劑로 處理한 타이어코오드의 放置에 依한 接着力의 低下도 接着劑와 고무의 界面에 잘 나타나는 現象이다.

이와 같은 接着力의 經時變化의 原因으로서 紫外線, 熱, 酸素, 오존등의 영향이 거론되고 있으나 外氣에 바래는 조건하에서는 室內에서도 短時間에 많은 接着力 低下를 일으키는 것으로 보아 紫外線 및 오존등 酸化性 物質의 영향이 보다 중대하다고 여겨진다.

5. 纖維層의 破壞

纖維層의 破壞는 매우 분간하기 어려운 현상이다. 接着破壞試驗을 할때에 코오드의 單糸가 끊어지거나 毛羽이 서거나, 코오드强力 및 接着力 低下를 수반하는 것도 이 現象의 하나일 것이다.

이 現象은 polyester에서 자주 觀測된다. 例를 들면 thiuram, dithio carbamate, hexamethylene tetramine, sulfenamide 등의 加黃促進劑를 被着고무中에 配合하면 코오드의 强力低下와 더불어 纖維層 破壞에 依한 接着力 低下가 나타난다.

polyester纖維와 고무複合體를 高溫雰圍氣中에 長時間 방치하면 고무中의 amine 化合物 및 水分의 영향으로 코오드强力 및 接着力이 低下한다. 이런 現象은 타이어 走行中의 接着耐久性과도 관련되며 중요한

문제이다. polyester의 耐熱接着力 向上對策은 polyester 纖維의 耐 amine 分解性 및 耐加水分解性 向上對策 그것이고 纖維의 改良과 고무에 老化防止劑를 添加하는 것이 있다.

6. 고무層破壞

一般的으로 고무層 破壞가 일어나면 接着은 充分하다고 判斷되지만 다음과 같은 點에서 주의가 필요하다

剝離試驗에 있어서는 플라이間의 고무層이 두껍고 引張速度가 느린 경우에는 고무層의 破壞가 일어나기 쉬우나 고무층이 얇으면 차츰 界面破壞가 일어나기 쉽게 된다. 이와 같은 現象은 粘着테이프의 剝離試驗에서 자세하게 硏究되어 있는 現象과 유사하다.

Ⅳ. 最近의 接着改良의 方向

여기서는 最近의 特許와 文獻을 整理하여 接着의 改良硏究의 動向을 알아보기로 한다.

1. 레이온 및 나일론用 接着劑

이 分野의 接着劑의 主體인 RFL은 技術的으로는 거의 完成된 것이지만 推着力에 對한 보다 高度의 要求와 多樣化하는 被着고무에 對應하여 改良硏究가 이루어지고 있다.

(1) 經時變化 防止

RFL 處理 코오드는 放置하여 두면 接着力이 低下한다고 하는 것은 前記한 바와 같으나 그 防止策으로서 어느 特定波長의 光을 吸收하는 顔料를 混合하는 方法이나 RFL로 2回 處理하되 두번째의 RFL의 라텍스 成分을 많이 하는 方法이나 RFL에 어떤 種類의 兩性界面活性劑를 添加하는 方法이 提案되고 있다.

(2) RF 樹脂의 改良

RF前縮合物은 일반적으로 使用者가 매번 만드는 일이 많으나 接着劑메이커에서 미리 縮合시킨 것을 使用者가 溶解하여 使用하는 경우가 있으며 이에 관련한 特許들이 나와 있다. 縮合觸媒에 酢酸亞鉛과 같은 弱酸 2價金屬鹽을 사용하는 方法도 있다. RF의 改質을 위하여 amide 置換 resorcine 共縮合한 例가 있다.

(3) 고무라텍스의 改良

RFL의 라텍스로서 VP라텍스가 널리 사용되고 있으나 VP와 같은 極性基의 導入이 시험되어 acrylonitrile, allyl amine, 不飽和 ketone, metaacryl酸, 마레인酸등의 共重合라텍스가 檢討되고 있다.

(4) 被着材 고무와의 關係

被着고무로서 CR 및 NBR에 대한 配合이 硏究되고 있다. 또 EPDM에 대한 接着의 硏究가 이루어지고 있으며 halogen化 polyethylene emulsion을 使用하는 方法이 提案되고 있다.

(5) 其 他

RFL에 添加劑를 加하는 方法은 예전부터 行해지고 있으나 carboxyl基置換 lignin 添加法도 提案되었다. RF 樹脂의 代用으로 aminoplastoresin이나 epichlorohydrine과 diamine의 酸性反應生成物을 사용하는 방법도 있다.

2. polyester用 接着劑

最近의 polyester用 接着劑의 改良은 ① epoxy系 接着劑의 改良. ② N-3 "pexul"등의 收着形 1浴接着劑의 改良. ③ 原糸處理 type의 實用化의 3點에 치중하고 있다.

(1) 反應形 1浴接着法

epoxy基含有라텍스의 硏究는 比較的 예전부터 2浴法이라고하여 硏究되어 왔으나 最近 1浴法으로서 檢討가 계속되고 있다. epoxy와 RFL의 混合에 의한 1浴化를 行한 例가 있으며 기타 epoxy와 收着形 1浴法과의 混合法도 있다.

blockisocyanate로서 종래부터 잘 使用되고 있는 phenol block 以外에 ε-caprolactam block物의 使用도 檢討되고 있다.

(2) 收着形 1浴接着法

이形의 接着劑는 1965年에 C.I.L社가 發表한 triarylcyanurate, resorcine, formaldehyde의 反應物을 RFL에 添加하는 方法 即 N-3法이 처음이다. 이것이 發展하여 "pexul"에 연결되어 있는 N-3法의 改良形으로서 PVC나 chlor置換 triazin을 다시 添加하는 方法이 있다. 또 triarylcyanurate 대신에 isocyanur酸의 ester를 使用하는 變形法이 있다.

다음에는 resorcine과 formaldehyde의 酸性縮合物(novolak形)을 RFL(resol形)에 添加만으로도 接着力이 얻어지는 것을 알았다.

"pexul"中의 chlorphenol에서 볼수 있는 바와 같이 極性基를 導入한 接着劑의 硏究도 이루어지고 있다. 例컨데 furfural, polysulfide resorcine, halogen化 resorcine, amine(또는 imino)置換 芳香族化合物을 사용한 例가 있다.

(3) 其他 1浴接着法

接着劑 成分이 polyester와 親和性이나 反應性이 있는 部分과 고무와 親和性이나 反應性이 있는 部分의 二面性을 共重合體가 검토되고 있다.

bezoyl oxyalkyl基, phenoxyalkyl基를 含有한 polymer도 polyester의 接着劑가 된다는 報告가 있다

epoxy基 含有 latex를 鹽化水素로 變性한 3-chloro-2-hydroxypropyl ester基를 가진 라텍스를 사용한 RFL 1浴法도 연구되고 있다.

(4) 原糸處理法

2浴法에서 사용되는 1浴번 接着劑를 原糸製造工程에서 附着하는 方法으로 코오드에서는 나일론과 마찬가지로 RFL 處理만으로 充分한 接着力이 얻어진다. 原糸處理 type으로 未延伸糸에 epoxy를 附與한 後 延伸하는 方法은 Glanzstoff社가 처음으로 提案하였다. 그後 epoxy 處理가 原糸處理 type의 主流를 占하고 있으며 epoxy의 種類, 硬化劑의 種類, 附與方法에 대하여 많은 特許가 나와 있다. 使用되는 epoxy化合物은 glycerin diglycidyl ether로 대표되는 水溶性의 脂肪族 glycidylether 이 많으나 N-glycidyl 化合物, epoxy를 鹽酸으로 變性한 2-hydroxy, 3-halopropyl 置換 amine을 사용한 例도 있다. 硬化劑는 반드시 必要하지는 않으나 아민系硬化劑, 非아민系硬化劑를 사용한 例가 있다. epoxy處理劑의 pH를 緩衝劑로 制御하는데 따른 改良法도 나와 있다. 接着劑附與의 時期에 관해서는 epoxy를 延伸後에 附與하는 方法, 硬化劑를 延伸前에 epoxy를 延伸後에 分割 附與하는 方法 또 반대로 epoxy를 延伸前에 硬化劑를 延伸後에 分割 附與하는 方法이 있다.

以上은 어느 것이나 接着性, 處理後의 安定性, 製絲作業性의 向上을 目的으로 한 것이다.

Epoxy 以外의 處理劑로서 isocyanate를 사용하고 水蒸氣加熱延伸하는 方法도 있다.

polyester polymer를 改良하는 方法으로서 黃이나 polyviny pyridine의 blend法이 있다.

(5) 2浴接着法

2浴接着法은 polyester 接着法의 原形을 나타낸 것이며 原糸處理法도 이 範圍에 들어가는 것도 물론이다 1浴用 接着劑를 分割하여 2浴法으로 하는 일도 可能하며 이와 같은 方法을 쓴 特許도 있다.

Epoxy로 1浴에서 處理하고 RFL로 2浴에서 處理하는 方法이 최근 보다 널리 사용되고 있으며 그 改良法이 여러가지 提案되고 있다.

Epoxy의 種類로서는 從來부터 사용되고 있는 水溶性脂肪族 polyglycidyl ether 이외에 triglycidylisocyanurate, epoxy基含有 vinyl化合物—divinyl化合物一重合觸媒系의 混合附與, epoxy化 polybutadiene, epoxy化 polyester를 附與하는 方法이 있다.

1浴에서의 接着劑로서 epoxy와 다른 接着劑의 混合系로서 phenol block isocyanate와의 예전부터 알려져 있으나 그 外에 block isocyanate와 PVC와 같은 halogen含有 polymer의 三者混合, polyethylene imine과의 混合이 檢討되고 있다. 1浴의 epoxy에는 硬化劑로 併用하는 方法과 併用하지 않는 方法이 종래부터 알려져 있으나 最近 硼弗化亞鉛과 같은 潛在硬化劑의 使用, 2浴의 RFL에 polyamine과 같은 速效性 硬化劑를 사용하는 방법, 2-pyrrolidone을 添加하는 方法등이 검토되고 있다.

1浴의 epoxy 대신에 다른 接着劑를 사용하는 새로운 방법으로서는 1浴에서 amine 處理後 2浴에서 epoxy와 RFL의 混合系를 處理하는 方法. 1浴에서 polyethylene imine 處理後 不活性 gas中 酸素存在下에서 condensioning하고 RFL을 處理하는 方法, polyethylene imine, polycarbonate halide, RFL의 3浴處理등의 amine 處理가 있다.

其他 1浴에서의 處理로서 polyurethane, 第3級 alcohol block isocyanate, Halo芳香族酸 alkyl ester, polyhalogen化芳香族炭化水素, polysulfonyl azide $R(SO_2N_2)_x$, sulfonazidoisocyanate$(N_3O_2S)_xR(NCO)_y$, silan을 사용하는 방법도 있다.

RFL을 2번 처리하고 1浴을 高溫 baking, 2浴을 低溫 baking하여 接着力을 얻으려는 方法도 검토되고 있다.

polyester에 dienemonomer, acrylamide를 graft 한 다음에 RFL을 처리하는 方法도 있다.

polyester 表面을 ion化 gas나 紫外線으로 처리한 다음 RFL을 처리하는 方法도 있다.

1浴에서는 epoxy를 사용하고 2浴에서의 RFL의 RF 대신에 methylol melamine이나 methylolurea를 사용하는 方法도 있다.

(6) 被着材고무와의 關係

特殊고무와의 接着에 있어서 페이온 및 나일론의 경우와 마찬가지 방법이 취하여지고 있으며 CR, NBR, EPDM의 例가 나타내고 있다.

(7) 耐熱接着力의 改良

改良方法에 대하여는 前記한 바와 같으나 그 例로서 epoxy/RFL 2浴法의 어느 接着劑中에 Tris[Substituted aziridin-Iyl] phosphene oxide와 같은 燐化合物을 添加하는 方法, 고무에 amine과 反應하는 物質을 混入하는 方法, 4,6-diamino-2-chloro-S-triazine 등을 고무에 添加하는 方法등이 나오고 있다. 其他 接着劑에 butylbenzoate를 添加하면 효과가 있다고 여긴다.

3. 被着材고무에 接着劑를 配合하는 方法

이 方法의 原形은 고무에 resolcine-hexamethylene-tetramine-silica의 添加이다. 이 계통에 대한 최근의 改良研究는 methylene doughnut, 接着向上劑, 配合의 最適化, polyester의 耐熱性 向上對策을 組合한 것 종래의 dipping法과의 組合方法등으로 이루어지고 있다. methylene doughnut으로서는 hexamethylene-tetramine, paraformaldehyde 外에 trimethylolnitromethane, trimethylol acetaldehyde, hexamet-

hylolmelamine, α-hydroxymethyl置換 aldehyde, tetramethylolhydrazo carbon酸 amide, acetone formaldehyde縮合物, tetramethylolacetylene diurea, N-置換 1,3,5 dioxazine, 등이 있다.

接着性 向上劑로서는 실리카外에 litharge를 사용한 예도 있다.

Hexamethylene tetramine을 polyester에 사용하였을 때 polyester의 劣化가 나타나지만 hexamethylene tetramine과 酸의 反應生成物을 사용하므로서 劣化를 防止할 수 있다는 報告도 있다.

V. 接着劑 配合과 處理條件의 選擇方法

1. 接着劑 配合方法

接着劑의 配合方法에 對한 實例는 생략하고 여기에서는 그 方法의 개요만을 記述코자 한다.

(1) RFL

RFL의 제조방법은 ① RF 初期縮合物 水溶液을 미리 熟成시킨後 latex와 混合하는 2段 熟成法, ② 처음부터 resolcine과 formaldehyde를 混合하고 한꺼번에 熟成하는 1段法, ③ Resolcine-formaldehyde의 novolack形 縮合物(보통 市販되고 있음)을 물에 溶解시키고 formaline과 latex를 混合 使用하는 方法이 있으나 여기에서는 ①을 中心으로 說明한다.

2段熟成法의 代表的인 例를 들면 다음과 같다. 먼저 다음 配合에

물	238.4g
Resolcine	11.0g
37% formaline	16.0g
가성소오다	0.3g

따라서 가성소오다와 resolcine을 물에 溶解시킨 다음 formaline을 加하고 25°C에서 6時間 熟成한다. 여기서 얻어진 RF液을 latex와 물을 混合하고 다시 25°C에서 6時間 熟成하고 RFL로서 사용한다.

	레이온用	나일론用
RF液	284.0	465.0
41% VP latex	52.2	428.0
40% SBR latex	215.0	0
물	467.8	107.0

Rayon과 nylon用일 때에는 보통 R/F mol比는 1/2 前後, RF/latex 固形分 重量比는 1/6~1/10 정도가 많이 사용된다. 이 比率은 接着力, RFL 皮膜의 物性, 液의 安定性, 處理 cord의 경도등의 要因을 고려하여 決定하지 않으면 안된다. 使用하는 latex 成分은 前記한 바와 같이 被着고무와 密接한 關係를 가지고 있으며 고무와의 關係에 있어서 신중하게 선택하지 않으면 안된다.

RFL의 pH는 液의 安定性의 點에서 alkali性을 띠고 있으나 너무 높아지면 接着에 惡影響을 미치는 일이 있다. pH 調節劑로서 암모니아水를 사용하는 것이 가성소오다 보다 安定된 接着을 얻는다는 報告도 있다 또 RFL의 pH는 液의 發泡性에도 영향을 미치는 일이 많다.

RFL液의 濃度는 纖維에의 附着量에 영향을 미치고 親水性 纖維일 때에는 낮게, 疎水性 纖維일 때에는 높게 할 必要가 있다. nylon用 RFL은 보통 20% 前後이고 rayon用은 이보다 약간 묽은 것이 사용되는 일이 있다.

RF 및 RFL의 熟成反應은 R/F比, pH, 溫度, 濃度 등의 영향을 받는다는 것은 말할 것도 없다. 接着力의 面으로 보아 熟成時間에는 最適範圍가 있어서 熟成不足이나 過度의 熟成 모두 接着力의 低下를 나타낸다. 最適熟成時間은 上記 反應條件에 따라서 약간 달라지므로 個個의 경우에 대하여 검토할 必要가 있다. 熟成條件은 接着劑 및 處理 cord의 다른 特性에도 영향을 미친다. 예를 들면 熟成不足일 때에는 處理 cord가 粘着性을 띠게 된다. RF液의 熟成을 過度하게 하면 RFL液의 粘度安定性이 나쁘게 되어 短時間에 粘度가 上昇하여 gel化 되어버리는 일을 자주 경험하게 된다. 또 암모니아保存 天然고무 라텍스를 사용할 때에는 RF液의 熟成이 不足하면 라텍스가 凝固되는 것을 볼 수 있다.

(2) Polyester用 接着劑

(가) phenolblockisocyanate와 RFL의 混合系에 依한 1浴法

芳香族 blockisocyanate와 芳香族 ethylene urea는 室溫에서 물에 不溶性의 粉末이므로 固體分散系로서 使用할 必要가 있으며 보통 濕潤劑와 分散劑를 混合하여 ball mill에서 水中에 分散시키는 方法이 取해지고 있다. 또 分散體의 沈降을 防止하는 意味로 增粘劑는 水溶性高分子로 電解質인 경우가 많고 RFL과 混合했을 때 凝固하거나 時日이 경과하므로서 粘度가 增加하거나 하는 일이 일어나기 쉽다. 增粘劑로 사용될 때에는 RF液의 熟成을 눌러두는 것이 接着劑混合液의 粘度安定化가 좋다. 이 系에서는 粒子徑이 큰 latex를 使用하는 것이 結果가 좋은 편이다.

(나) "Pexul"-RFL 1浴法

Resorcine-chlorophenol-formaldehyde 共縮合體인 "pexul"은 RFL과 混合하여 使用할다. "pexul"/RFL 固形分 重量比가 1/1.5, R/F mol比가 1/0.7~1/1.2, RF/latex 重量比가 1/4~1/4.5 부근의 가장 우수한 接着力을 나타내지만 이 配合에 있어서는 全樹脂分/latex의 固形分比가 1/1에 가깝고 全 phenol核/F mol

比가 1/1로 되어 있으며 나일론用에 比해서 樹脂分이 현저하게 많으며 formaldehyde가 적은 配合이다. 이는 polyester의 表面이 不活性이기 때문에 樹脂分을 많게하고 纖維와 接着劑間의 結合을 높이고 또 樹脂分이 극히 많기 때문에 接着劑層이 딱딱해지는 것을 防止하기 위해서와 樹脂成分의 纖維에의 收着을 진행시키기 위해서 網目構造가 發達하기 힘든 formaldehyde가 적은 組成이 適當할 것이다. 이 方法은 N-3 "I" 法등에도 適用되는 것이다.

㈐ Epoxy/RFL 2浴法

Epoxy는 水溶性脂肪族 polyexpoxide를 사용하는 일이 많으나 溶解度가 充分하지 않을 때에는 乳化劑를 使用하여 乳化 또는 可溶化 시킬 必要가 있다. 2浴의 RFL은 일반적으로 纖維에 잘 附着되지 않기 때문에 濃度가 짙은 것을 사용하는 것이 有利하다. 2浴法의 특징은 纖維와 接着劑, 接着劑와 고무의 각각의 界面에 대한 對策이 分離하여 取扱할 수 있기 때문에 配合의 自由度가 增加하는 點이다.

2. 加工處理 條件의 選擇方法

Tire cord의 處理工程 條件의 設定에 대하여 흐름에 따라 說明코자 한다. dipping bath의 條件으로서는 dip 張力과 附着量의 調整을 들 수 있다. 前者는 接着劑의 cord 內部에의 浸透에 關係된다. 接着劑의 附着量이 증가하면 接着力이 증가하지만 너무 많은 附着은 cord의 粘着性을 증가시키거나 外觀을 손상시키는 일이 있으므로 피할 필요가 있다. dip 조임장치의 機構는 사용하는 織物의 두께나 張力에 따라 決定되지만 그 選擇에 있어서는 Litzler의 方法이 參考가 된다

Dryer의 條件은 處理原綴의 外觀이나 機械汚染에 關係된다. 乾燥가 너무 빠르면 處理原綴上에 RFL의 가스가 發生하여 外觀을 손상시킨다. 한편 乾燥가 너무 느리게 되면 處理機의 로울을 오염시킬 뿐만 아니라 處理原綴의 外觀을 손상시킨다.

나일론일 때에는 dip 張力이 낮고 乾燥가 不充分한 條件은 處理할 때 cord의 强力을 低下시킬 염려가 있으므로 注意를 要한다.

Heat set zone의 溫度는 cord의 熱固定 및 接着劑의 baking에 중요한 영향을 미친다.

Heat set zone의 最適溫度는 사용하는 纖維 및 接着劑에 따라서 다르다. Rayon과 RFL 處理 150°C, nylon 6와 RFL 處理 200°C, nylon 66와 RFL 處理 220°C, polyester에서는 isocyanate와 고무를 150°C, phenol block isocyanate와 RFL 180°C, epoxy系原糸處理 type, 芳香族 ethylene urea와 RFL 220°C, PVC/RFL, epoxy/RFL의 1浴法, "pexul"과 RFL 230°C, N-3, "I"가 240°C가 적합하다. 處理時間은 30秒에서 2分이 一般的이다.

一般的으로 baking이 不足할 때에는 纖維와 接着劑間 및 接着劑層의 破壞가 많으며 過剩일 때에는 接着劑와 고무間의 破壞가 많고 어떠한 경우에도 結合力의 低下가 나타난다. 後者의 傾向은 RF 樹脂를 含有하지 않은 系에서 특히 현저하다. 以上의 결과에서 高溫處理를 할수록 纖維와 接着劑間의 結合力은 增加하지만 接着劑와 고무間의 結合은 減少한다고 생각되는 경우가 많은 것 같다. 2浴處理의 경우 1浴處理를 高溫에서 2浴處理를 약간 低溫에서 處理하는 일이 많다.

끝으로 處理原綴의 卷取나 保管時에는 光 및 外氣의 영향에 따른 接着力 低下를 피할 수 있도록 충분한 配慮를 할 필요가 있다.

6. 結 言

타이어 코오드의 接着試驗은 타이어의 走行試驗과 實驗室的 試驗으로 大別할 수 있다.

走行中의 타이어의 破壞는 코오드의 破壞에 의한 것과 바깥층 고무와 carcass ply 혹은 carcass ply 相互間의 separation과 接着破壞가 있는데 실지로는 兩者가 복잡하게 관련되어 있다. 타이어의 接着破壞는 숄더에서 사이드월에 걸쳐 일어날 때가 많으며 高速道路 走行에서 100°C 以上에 達하면 소위 發熱狀態下에서의 屈曲疲勞破壞라고 여겨진다. 타이어의 走行試驗에 따른 各種 纖維素材間의 比較를 한 보고로서 옛날에는 Kenyon의 보고가 알려져 있었으나 Dobbins가 최근에 내놓은 보고는 polyester, nylon, rayon의 비교가 되어 있어 흥미가 있다.

實驗室的 方法은 靜的試驗과 動的試驗으로 大別할 수 있으며 또 試驗時에 작용하는 應力으로 보면 剪斷試驗과 引張剝離試驗으로 나누어 진다.

새로운 接着方法을 개발하여 그 實用性을 評價하려고 한 때에 最終的으로는 타이어試驗을 必要로 하지만 實驗室的으로는 다음과 같은 項目에 對하여 評價해 볼 필요가 있을 것이다.

1) 被着材 고무配合 依存性
2) 加黃溫度, 加黃時間 依存性
3) 高溫에 와어서의 接着結合力
4) 接着結合의 耐熱, 耐蒸熱老化試驗
5) 耐水試驗
6) 處理코오드의 放置에 따른 接着力의 經時變化
7) 季節變動에 대한 安定性

이상에서 纖維와 고무의 接着에 대하여 간단히 記述하였으나 接着이라는 문제는 高分子科學과 그리고 매우 廣範圍한 技術分野가 관련되어 있기 때문에 간단하게 생각하는 것은 퍽 위험한 일이다. 그러므로 纖維와 고무의 接着에 임할 때에는 세심한 計劃과 實驗을 통하여 作業에 臨하여야 할것이다.