

<研究論文(學術)>

“이 논문은 1997년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.”

자외선/산화제 처리에 의한 폴리에스테르의 표면개질 및 접착성

최창남 · 김종배 · 김상률*

전남대학교 섬유공학과 · 신소재연구소, *목포대학교 의류학과
(1999년 7월 19일 접수)

Surface Modification of Polyester by UV-irradiation with Oxidizing Agent, and Its Adhesion Property

Chang Nam Choi, Jong Bae Kim, and Sang Yool Kim*

Dept. of Textile Engineering and Advanced Materials Research Center, Chonnam National University, Kwangju, Korea

**Dept. of Clothing & Textiles, Mokpo National University, Chonnam, Korea*

(Received July 19, 1999)

Abstract—The adhesive properties of polyester cord in rubber matrix were investigated according to the surface modification. The polyester cord was oxidized in sodium hypochlorite solution, and graft-polymerized with acrylic acid under the irradiation with ultraviolet light, and then coated with resorcinol-formaldehyde latex (RFL).

The modified surface was checked with scanning electron microscope. The adhesive properties were measured by the Pull-Out method, and evaluated with regard to the energy of adhesion and the maximum load.

The polyester was not oxidized in sodium hypochlorite solution, so the surface was not able to etch to produce the coarse topology. As the concentration of acrylic acid and the reaction time were increased, the graft yields were also increased. It was considered that the acrylic acid would swell the polyester and diffuse easily to the inner side of substrate. The adhesive properties of polyester to rubber matrix were affected by the surface condition. Namely, the maximum load was almost same, but the energy of adhesion was rather higher in the polyester grafted with acrylic acid than in control one. We concluded that the flexible aliphatic chains of polyacrylic acid situated in the interface of cord and rubber matrix were distributed well the stress and strain all over the fiber resulting the high energy of adhesion.

1. 서 론

폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate : PET)는 섬유뿐만아니라 필름 및

병 등으로 사용되는 폴리에스테르계의 대표적 물질이다. 자동차의 경우에서도 시트, 내장재, 타이 어코드 등에 사용되고 있어 그 수요가 증가하고 있다. PET 섬유는 다른 섬유에 비하여 강도와 탄

성율이 우수하고, 나이론 섬유에 비해서도 초기탄성계수, 형태안정성 등이 우수하므로 자동차 타이어 코드로써의 사용량이 크게 증가하고 있다. 그러나 PET섬유는 결정성이 크고 소수성인 동시에 화학적 반응기를 가지고 있지 않기 때문에 레이온 및 나이론에 비하여 레소시놀-포름알데히드 라텍스(resorcinol-form aldehyde Latex : RFL) 접착제와의 친화성이 저하된다는 단점이 있다.

고무/섬유 계면에서의 접착성이 나쁘면 타이어 코드의 내피로성이 저하하여 타이어의 성능이 저하하는 경향을 가진다. 고무와 섬유와의 접착상태가 좋으면 접착 계면에서 응력이 균일하게 분산되어 내피로성이 우수하게 될 것임을 쉽게 추측할 수 있다. Watanabe¹⁾은 내피로성에 영향을 미치는 섬유 미세구조 및 접착성과의 관계를 검토하고, 섬유의 미세구조는 내피로성에 크게 영향을 미치지 않으며 접착성이 중요한 인자라고 하였다. 따라서 고무/섬유 사이의 접착성을 향상시키고자 하는 노력이 많이 행해져 왔다.

두 재료사이의 접착성이 우수하기 위해서는 먼저 재료의 표면 성질이 비슷해야 한다. 그러나 고무/타이어코드 복합체에 있어서는 고무는 비극성 물질이고, 타이어 코드로 사용되는 섬유는 극성 물질이기 때문에 두 재료 사이의 접착성이 좋지 않다. 이들 사이의 접착성을 향상시키기 위하여 두 재료의 표면을 개질시키기 위한 연구 및 방법이 많이 제시되었다. 지금까지의 주된 연구방향은 비극성인 고무를 극성화시키거나 극성인 코드 표면을 비극성화시켜 양자 사이의 친화성을 크게 해주는 방법이었다. Yang²⁾은 타이어 코드의 표면에 부타디엔을 플라즈마 중합법으로 그래프팅시켜 고무와의 접착성을 검토한 결과 접착력이 크게 향상되었다고 하였다. Egboh³⁾은 비극성인 고무에 glycidyl methacrylate 및 N-vinyl-pyrrolidone같은 극성물질을 cobalt-60 광조사에 의해 그래프팅시켜 고무의 극성을 증가시키고, 이를 타이어 코드와 접착시키면 접착성이 향상된다고 보고하고 있다. 현재 공업적으로 널리 사용되고 있는 방법은 타이어 코드를 접착제 용액에 침지시켜 건조시킨 다음 고무와 접착시키는 방법이 사용되고 있다. 사용되는 접착제는 주로 레소시놀-포름알데히드 라텍스(RFL)이다. 폴리에스테르의 경우에는 나

이론보다 레소시놀-포름알데히드 수지와와의 친화성이 떨어지기 때문에 에폭시 또는 이소시아네이트 접착제에서 1차 처리하고 RFL 용액에서 처리하는 2중 침지법을 사용한다. 이와같은 접착제의 접착성은 대부분 가교반응과 같은 화학반응에 의해 이루어지며 이에 관한 연구는 많이 이루어져 있다. 高柳⁴⁾은 이소시아네이트계 접착제의 합성 및 원료에 관하여 자세히 서술한 문헌을 발표한 바 있다.

본 연구에서는 PET 타이어코드를 적당한 농도의 차아염소산 나트륨 용액에서 침지하고 자외선을 조사하여 표면을 산화처리한 다음에, 아크릴산을 그래프팅시키고, RFL을 코팅시킨 타이어코드를 사용하여, 고무/섬유 복합체를 제조하였다. 그리고 고무와 코드와의 접착성을 검토하여 우수한 성질을 가진 고무/섬유 복합재료를 제조하는데 필요한 기초적인 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료

타이어 코드는 (주) D社 제품인 1000데니어 2플라이 폴리에스테르 코드를 메탄올로 세척한 후에 사용하였다. 아크릴산은 시판특급품을 상법으로 증류하여 정제하여 사용하였고, 벤조페논은 특급시약을 메탄올에서 재결정하여 사용하였다. 차아염소산 나트륨, 포름알데히드, 레소시놀, 가성소다 등의 시약은 시판 특급품을 사용하였고, 라텍스는 공업용인 VP라텍스를 사용하였다. 기타 시약은 시판일급품을 사용하였다.

2.2 PET의 표면처리

타이어코드를 적당한 농도(2~10%)의 차아염소산 나트륨 용액에 침지한 후에 자외선을 조사하여 표면을 산화처리하였다.

2.3 아크릴산의 그래프팅

Pyrex 튜브에 정제한 아크릴산, 메탄올, 광증감제로써 벤조페논을 첨가한 후에, 폴리에스테르 타이어코드를 침지하였다. Pyrex 튜브를 10분간 질소로 치환시킨 후에, 450W medium pressure

mercury-vapor lamp를 사용하여 자외선을 조사 시키면서 50℃에서 그래프팅시켰다. 반응후에 뜨거운 물로 수차례 반복하여 세척하고 메탄올로 soxhlet 추출하여 호모폴리머 및 미반응 단량체를 제거하고 건조시킨 다음에, 무게를 측정하여 그래프트율을 계산하였다.

$$\frac{\text{반응후의 시료무게}-\text{반응 전의 시료무게}}{\text{반응 전의 시료무게}} \times 100 = \text{그래프트율}(\%) \quad \dots(1)$$

2.4 레소시놀-포름알데히드 라텍스(RFL)의 제조

300ml 비이커에 레소시놀 5.5g, 포름알데히드 1.714cc, 가성소다 0.04g, 물 120.9cc를 가입하고 20℃를 유지하면서 3시간동안 교반하여 레소시놀-포름알데히드 수지를 제조한 후에, 레소시놀-포름알데히드 수지와 라텍스의 비가 건조 무게비로 1 : 5.5가 되도록 VP 라텍스 114cc를 첨가하여 20℃를 유지하면서 20시간동안 교반하여 RFL 6% 용액을 제조하였다. 농도 20% RFL 용액은 물의 양을 36.27cc로 하여 같은 방법으로 제조하였다.

2.5 타이어 코드에 접착제의 코팅

타이어 코드를 긴장 상태로 레소시놀-포름알데히드 라텍스 용액에 2분간 침지시켜 부착량을 일정하게 한 다음에, Table 1에 나타난 조건으로 열처리하였다.

Table 1. Conditions of coating treatment

	1st oven	2nd oven
Temperature(℃)	170	240
Treatment time(sec.)	120	60
Dip solution	RFL solution	

2.6 배합 고무의 제조

ASTM D 3184 법에 따라 배합에 사용하는 롤러의 온도를 70℃를 유지하면서 배합하였다.

잘게 자른 천연고무 100phr를 사용하여 배합 롤러의 간격을 0.2mm에서 1.4mm로 조정해 가면서

먼저 5분 정도 밴딩(banding)하였다. 다시 2분 정도 롤링하면서 황(sulfur) 3.5phr를 첨가해주고, 4분 정도 롤링하면서 MBT(mercaptobenzo-thiazole) 0.5phr, 산화아연(zinc oxide) 6phr, 스테아르 산(stearic acid) 0.5phr를 첨가하였다. 첨가된 시약과 천연고무가 보다 더 균일하게 혼합되도록 밴딩된 천연고무를 3/4정도 자른 후 역으로 감아서 롤링해 주었으며, 이와같은 롤링을 3~4분정도 반복하였다. 최종적으로는 밴딩된 고무를 롤러의 간격을 원하는 적정 간격으로 하여 롤링하여 배합 고무를 얻었다. 배합 고무는 냉장고에 보관하면서 사용하였다.

2.7 고무/타이어 코드 복합체의 제조

배합 고무를 적당한 크기로 절단한 다음 주형(molding)판에 배합 고무, 접착제가 코팅된 코드사, 배합 고무의 순서로 적층시키고, 프레스를 사용하여 10kg/cm²의 압력으로 150℃에서 약 25분간 처리하여 고무의 가황 및 접착을 동시에 진행시켰다. 처리 시간은 rheocurve로 부터 최대 torque를 확인하고, 이 torque의 90%에 상당하는 torque를 나타낼 까지의 시간으로 결정하였다. 배합 고무층 사이에 삽입되는 코드사는 두 부분으로 나누어서 고무와 접촉된 길이가 일정하도록 잘 조정하였다.

2.8 측정

2.8.1 접착성

Pull-Out 법^{5, 6)}으로 측정하였다. 즉, 고무/타이어 코드 복합체를 인장시험기에 장치시키고 5mm/min.의 인장 속도로 인장시킬 때 코드가 고무/코드 복합체에서 빠져나오는 최대 하중 및 그 때까지 일한 에너지를 계산하여 접착성을 측정하였고, 10회 실험한 값을 평균으로 하였다. Fig. 1에 실험에 사용한 시편의 모식도를 나타내었다.

2.8.2 전자현미경

폴리에스테르 표면의 에칭 정도를 확인하기 위하여 주사전자현미경(JSM-5400, Japan)을 사용하여 1,000배의 배율로 관찰하였다.

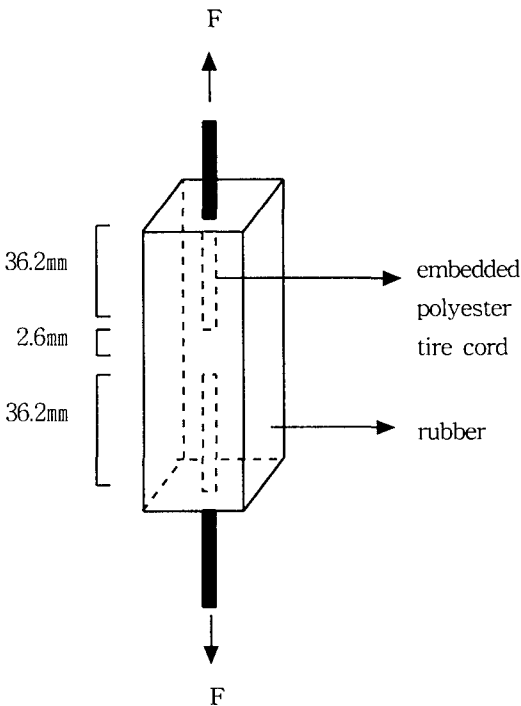
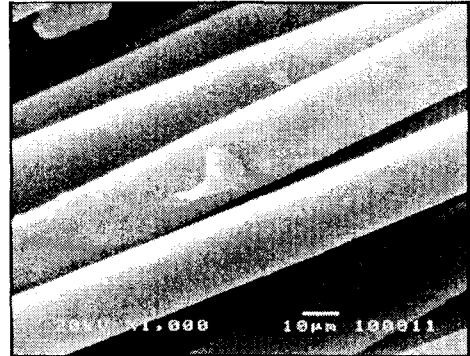


Fig. 1 Diagram of the tire cord adhesion test (TCAT) piece.

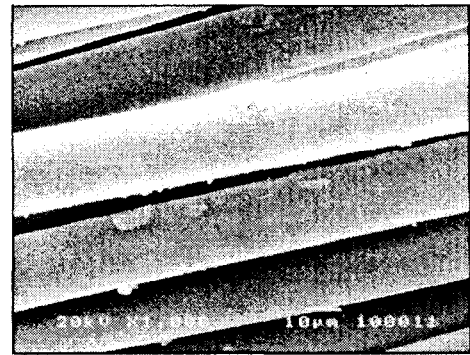
3. 결과 및 고찰

접착메카니즘과 관계된 이론 중에서 기계적 맞물림(mechanical interlocking) 이론에 의하면 피착재 표면에 요철구조가 많을수록 표면적이 넓어지고 접착제와의 접촉기회가 많아지기 때문에 접착성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 섬유강화 복합재료에 보강재로 사용되는 많은 섬유들은 섬유 표면을 산화에칭시켜 매트릭스와의 접착에서 접착강도가 향상되도록 처리하고 있다. 본 연구에서도 산화제인 차아염소산 나트륨을 사용하여 폴리에스테르의 표면을 산화에칭시켜 표면에 많은 요철구조를 형성시키고자 하였다. 폴리에스테르 타이어코드를 고농도인 10% 차아염소산 나트륨 용액에 침지하고 상온에서 300nm의 자외선을 조사시켜 처리하였으며, 이의 표면을 전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 2에 이를 나타내었다. 자외선을 조사시키면서 차아염소산 나트륨으로 처리하여도 폴리에스테르의 표면에는 아무런 변화도 일어

나지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 폴리에스테르 코드의 인장강도를 측정해본 결과, 처리 유무에 관계없이 약 14.5kg의 수준이었다. 이로부터 폴리에스테르는 산화제에 대단히 안정하며, 자외선과 함께 처리하여도 안정하여 표면이 에칭되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.



(A)



(B)

Fig. 2 SEM photograph of polyester tire cords ; (A) control, (B) treated in 10% sodium hypochlorite solution under the irradiation with UV light.

폴리에스테르는 화학적으로 안정하지만 광증감제와 함께 자외선을 조사시키면 줄기 고분자에 라디칼이 발생되어 그라프트 중합이 가능하고, 표면을 개질시킬 수 있다고 알려져 있다. 타이어코드용 섬유재료 표면의 극성이 바뀌면 RFL과의 접착성이 향상되고, 결과적으로 고무와의 접착성이 향상될 것으로 생각되어, 폴리에스테르 타이어코드

의 표면을 아크릴산으로 그래프트 중합시켰다. 중합방법으로 자외선 조사에 의한 광그래프트 중합을 실시하였으며, 먼저 중합조건에 따르는 그래프트율의 변화를 검토하였다. 아크릴산의 농도변화에 따르는 그래프트율을 Fig. 3에 나타내었다.

그래프트율이 그다지 크지는 않지만, 아크릴산의 농도가 증가할수록 그래프트율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 단량체의 농도가 증가함에 따라 기질 내부로 단량체의 확산이 쉽게 일어나고^{7, 8)}, 기질 고분자에 활성점이 생기면 그 활성점에서의 개시반응 및 성장반응이 정지반응보다 우세하게 진행되어 중합도가 증가하므로 그래프트율이 증가하는 것으로 생각되었다. Fig. 4에는 광중감제인 벤조페논의 농도 변화에 따르는 그래프트율의 변화를 나타내었다. 벤조페논의 농도가 증가할수록 그래프트율이 증가하였지만, 증가폭은 단량체 농도의 변화와 비교하여 그다지 크지 않았다. 자외선 광그래프트 반응에서 광중감제의 광중감기구는 다음과 같이 알려져 있다⁹⁾.

즉, 광중감제가 광에너지를 흡수하여 식(2)와 같이 여기상태로 변환 후에, 식(3)과 같은 여기된

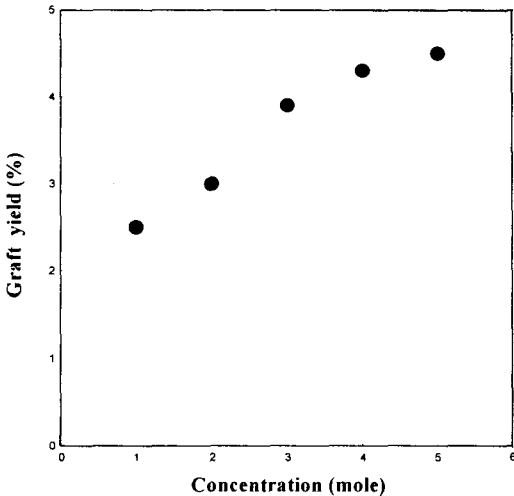


Fig. 3 Change of graft yield according to the concentration of acrylic acid (conc. of benzophenone : 0.01 mole, reaction time : 1 hour).

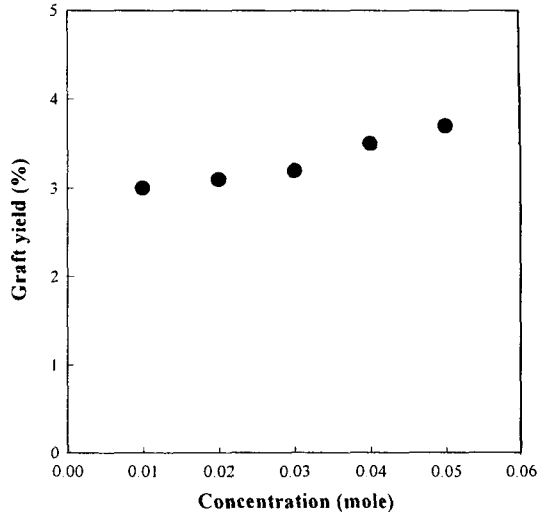
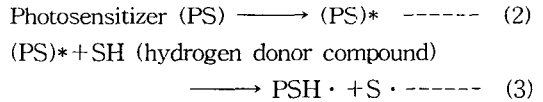


Fig. 4 Change of graft yield according to the concentration of benzophenone (conc. of acrylic acid : 2mole, reaction time : 1hour).

광중감제에 의한 기질에 있는 수소의 분리작용이라고 보고되어 있다.



광중감제로는 일반적으로 카르보닐기를 함유하고 있는 화합물들이 많이 사용되는데, 이는 이들의 $n \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 삼중항 여기상태의 수명이 매우 길어서 다른 원자와 충돌하여 반응할 수 있는 충분한 시간을 갖기 때문이며, 벤조페논이 대표적인 화합물이다. 벤조페논은 340nm에서 우세하게 일중항 상태로 여기하고, intersystem crossing 과정을 통해 삼중항 상태로 전환되는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 따라서 벤조페논의 농도가 증가할수록 활성점이 많이 발생할 것이므로 그래프트율이 증가할 것이지만, 호모폴리머의 형성과 정지반응에 참여하는 활성점의 수도 또한 많아져서 증가폭은 크지 않은 것으로 생각되었다. 또한 Fig. 5에는 시간에 따르는 그래프트율의 변화를 나타내었다. 중합시간이 길어짐에 따라 그래프트율이 증가하였고, 초기에 많이 증가하였으며 시간이 지남에 따라 증가폭은 그다지 크지 않았다. 이는 비닐 단량체의 중합에

서 활성점이 발생하면 성장반응이 신속히 일어나고 시간에 따르는 중합도의 증가는 거의 없는 것과 마찬가지로, 이 경우에서도 단량체의 농도 및 광증감제의 농도를 일정하게 하고 중합시키면 발생된 활성점에서 시간에 따르는 중합도의 증가가 거의 일정하기 때문으로 보인다.

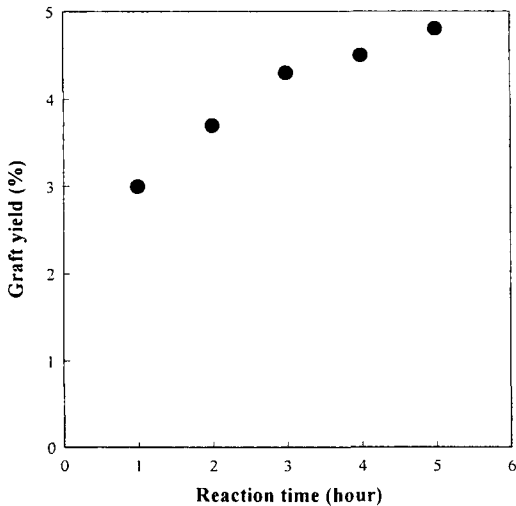


Fig. 5 Change of graft yield according to the reaction time (conc. of benzophenone : 0.01mole, conc. of acrylic acid : 2mole).

표면이 아크릴산으로 그래프트 중합된 폴리에스테르 타이어코드를 RFL로 처리하였다. 이를 배합 고무 속에 삽입하고 처리하여 고무/폴리에스테르 복합재료를 제조하고, 접착성을 측정하였다. 본 연구에서는 코드를 고무에서 Pull-Out시킬 때 최대 하중 및 Pull-Out중에 행한 에너지로써 접착성을 평가하였으며, Table 2에 아크릴산의 그래프트율이 약 3%인 타이어코드를 레소시놀-포름알데히드 라텍스(RFL)의 농도를 다르게 하여 처리한 타이어 코드와 고무 복합체의 접착성을 나타내었다. Table 2를 보면 RFL의 농도를 6%로 하여 처리한 것에 비해 10%로 처리한 경우가, 10%에 비해 20%로 처리한 경우가 최대하중과 접착에너지 모두 더 클 수 있다. 이로부터 RFL의 농도가 진할수록 접착성이 더 우수함을 확인할 수 있었다.

Table 2. Adhesive properties of rubber/tire cord composites prepared at various conditions

Sample	Max. load(kg)	Energy of adhesion (kg · mm)	Remarks
6% RFL treated	3.99	80.36	* Pre-treatment grafted with acrylic acid
10% RFL treated	4.25	88.62	
20% RFL treated	5.27	95.36	

또한 Table 3에는 그래프트율이 다른 폴리에스테르 타이어코드를 농도 6%의 RFL 용액으로 처리하고, 이를 사용하여 제조한 타이어 코드/고무 복합체의 접착성을 나타내었다. RFL 단독으로 처리한 경우에 비하여 아크릴산이 그래프트된 타이어 코드의 접착성은 최대하중은 거의 비슷하였으며 접착에너지는 약간 큰 것을 알 수 있었다. 최대 하중은 타이어 코드가 복합체로 부터 Pull-Out 될 때까지 최대 부하된 힘을 의미하고, 접착 에너지는 그 때까지 소요된 일을 의미한다. 표면이 타이어 코드는 고무/타이어 코드 복합체에서 다음 3가지 단계를 거쳐 이탈된다. 1) 삽입된 코드의 선단에서 고무와의 초기 剝離, 2) 剝離된 영역의 성장, 3) 복합체로부터 코드의 파열 및 이탈. 코드의 선단이 剝離되기 시작하는 것은 Pull-Out법의 최대 하중보다도 매우 낮은 하중에서 부터 시작되어 점차 剝離가 고무와 코드 표면의 계면으로 진행된다고 알려져 있다.

아크릴산은 분자 구조중에 카르복실산 기가 많이 함유된 구조의 고분자이다. 따라서 아크릴산이 그래프트된 폴리에스테르 타이어코드의 표면은 RFL의 반응기들과 용이하게 반응하여 가교 결합이 형성될 것이므로 계면에 유연한 지방족쇄로 구성된 고분자층이 형성되어 접착에너지가 보다 증가한 것으로 생각된다. 똑같이 가교결합에 의해 3차원 망상구조를 이루면서 접착되어 있어도 외부에서 하중이 주어졌을 때 지방족쇄는 유연하기 때문에 변형이 쉽게 일어날 수 있어 剝離가 보다 낮

은 하중에서도 일어나 최대 하중은 적지만 Pull-Out될 때까지의 변형이 크므로 접착 에너지는 크며, 지방족쇄 층이 형성되지 못한 경우에는 변형이 어렵고 그 결과로 최대 하중이 크지만 접착에너지는 적다고 생각된다. 최¹¹⁾ 등은 타이어 코드와 고무에 대한 접착성에서 디이소시아네이트의 종류에 따른 접착성을 검토하고 지방족 디이소시아네이트를 사용할 경우에는 지방족쇄는 유연하기 때문에 변형이 쉽게 일어날 수 있어 최대 하중은 적지만 Pull-Out될 때까지의 변형이 크므로 접착에너지는 크며, 방향족 디이소시아네이트를 사용할 경우에는 변형이 어렵고 그 결과 최대 하중이 크지만 접착에너지는 적다고 보고한 바 있다.

Table 3. Adhesive properties of rubber/tire cord composites prepared at various conditions

Sample	Max. load (kg)	Energy of adhesion (kg · mm)	Remarks
only RFL treated	4.02	78.32	*conc. of RFL : 6%
2.5 % grafted and RFL treated	4.05	79.53	
3.5 % grafted and RFL treated	4.03	82.36	
4.5 % grafted and RFL treated	4.02	83.75	

4. 결 론

폴리에스테르 타이어코드 표면의 개질효과가 타이어 코드와 고무와의 접착성에 미치는 영향을 알아보았다. 차아염소산 나트륨 용액으로 표면을 산화시키거나, 아크릴산을 폴리에스테르 표면에 그래프트 중합시킨 폴리에스테르를 RFL로 각종 조건을 변경시키면서 처리하였다. 제조된 타이어 코드의 고무에 대한 접착성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) RFL의 농도가 진할수록 접착성과 내피로성이 우수하였다.

- 2) 아크릴산의 그래프트 중합에서 그래프트 율은 단량체의 농도 및 중합시간에는 영향을 많이 받았으며, 광증감제의 농도에는 큰 영향을 받지 않았다.
- 3) 아크릴산이 그래프트된 타이어코드의 접착성은 최대하중은 거의 비슷하였으며, 접착 에너지는 보다 증가하였다.

참고문헌

1. H. Watanabe and T. Takata, *Sen-I Gakkaishi*, **48**(6), 255(1992).
2. W. Yang and N. Sung, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : *Science and Engineering* Vol.62, Spring Meeting 1990, Boston, Massachusetts, American Chemical Society.
3. S. H. O. Egbob and A. K. Mukherjee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 233(1992).
4. 高柳 弘 外14人, "ポリウレタン應用技術の 新展開", pp3-24, CMC(1993).
5. A. N. Gent and S. Y. Kaang, *Rubber Chemistry and Technology*, **62**(4), 757(1989).
6. D. W. Nicholson, D. I. Livingston, and G. S. Fielding-Russell, *Tire Science & Technology*, **6**(2), 114(1978).
7. E. A. Hegazy et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 535(1982).
8. K. Hayakawa, K. Kawase, and H. Yamakita, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2603 (1974).
9. N. S. Allen, "Developments in Polymer Photochemistry", Vol.3, Applied Science Publishers, London, (1982).
10. C. G. Roffey, "Photopolymerization of Surface Coatings", Chap.3, John Wiley & Sons, New York, (1984).
11. 최창남, 전한용, 박형인, 류희석, 강신영, *한국 섬유공학회지*, **34**(1), 54(1997).