

섬유강화 고무복합체에 응용되는 접착 시스템

박영삼·정경호

1. 서론

고무제품의 주 사용처로는 자동차, 트럭, 항공기 및 자전거 등의 타이어와 전동벨트, 호스 및 팩킹 등의 산업제품을 들 수 있다. 이러한 목적에 사용되는 고무는 요구특성에 부합하기 위해 섬유상 물질을 보강물질로 사용하여 복합체를 이루고 있다. 그 이유는 고무 자체가 우수한 물성을 가질지라도 가혹한 조건에서는 추가적인 강도 및 동적특성 등이 요구되기 때문에 보통은 섬유를 사용하여 고무복합체를 구성한다. 그러나 사용되는 보강섬유가 매트릭스 고무와 친밀히 접착되지 않는다면 복합체의 바람직한 물성을 기대하기는 어렵게 된다. 고무와 보강섬유 사이의 접착 문제는 사실상 상당한 도전을 요구하는 과제이다. 섬유의 극성과 높은 모듈러스의 특성은 고무의 비극성 및 탄성 특성과 대조를 이루듯이 두 물질은 화학적으로 또한 기계적으로 매우 상이하기 때문에 접착력을 향상시키기 위해 여러 접착시스템들이 제시되어 왔다. 레소시놀-포름알데히드-라텍스(RFL) 접착제 시스템은 1940년대 초 보강섬유를 고무에 접착시키기 위한 접착제로 개발된 이래 현재까지 고무산업에서 널리 이용되고 있다.¹ 현재까지 RF 수지나 라텍스로 2-비닐피리딘-부타디엔-스티렌을 대체할 물질이 없을 정도로 섬유-고무용 접착제로 확고한 위치를 차지하고 있는 것은 사실이다. RFL 접착제는 레이온과 나일론 섬유를 고무에 접착시키기 위한 접착제로는 거의 완전한 개발이 이루어졌기 때문에

더 이상의 개발이 없는 실정이다.

이러한 RFL 접착시스템은 액상 접착제에 기초를 두고 있으며, 우선 보강섬유를 적절한 접착제로 코팅한 후 이를 고무와 접착시키는 공정으로 이루어져 있다. 이는 접착제가 액상이기 때문에 점도가 낮아 섬유상에 적심 효과가 우수하기 때문일 것이다. 그러나 이러한 접착시스템은 보강섬유를 접착제로 코팅하는 공정과 이를 매트릭스 고무와 접착시키는 2단계 공정으로 고무복합체가 형성되기 때문에 고무복합체 제조공정을 단순화하기 위해 고무-섬유 결합체를 직접 고무혼합물 배합공정에 혼합하여 접착제 처리공정을 생략할 수 있는 공정도 주목할



박영삼

1995~ 수원대학교 고분자공학과
2001
2001~ 수원대학교 고분자공학과
2003 (석사)
2003~ (주)건설화학 제비표페인트
현재 우레본기술팀



정경호

1991 U. of Akron, Dept. of
Polymer Science (박사)
1991~ Clarkson U., Dept. of
1992 Chemistry (연구원)
1992~ 수원대학교 신소재공학과
현재 (교수)

필요가 있을 것으로 생각된다. 이후 “직접블렌딩”으로 명명할 이 공정은 레소시놀이나 혹은 레소시놀 유도체와 가교제를 고무혼합물에 직접 배합하는데 사용될 보강섬유 종류에 따라 첨가될 결합제 요소들은 최적화 되어야 할 것이다. 따라서 이와 같은 직접블렌딩 방식은 매트릭스 고무에 결합제가 첨가될 때 매트릭스 고무의 물성변화, 매트릭스 고무의 가교온도에서 결합제의 효과적인 화학반응, 보강될 섬유 종류에 따른 접착시스템의 최적화 및 최적 접착을 위한 보강섬유 표면특성 확립 등이 고려되어야 할 것이다. 또한, 고무와 섬유를 결합할 접착제의 고무와 섬유에 대한 균형있는 반응성도 고려되어야 할 사항이다.

1970년대의 oil shock 이래 접착제의 원료수지로서 석유자원에 기본을 두지 않는 대체수지의 필요성이 꾸준히 인식되어 왔다. 이러한 대체물질의 근원으로서 자연계에 무한하게 존재하고 있는 식물자원에 많은 관심을 갖게 되었다. 특히, 이중에서도 각종 나무껍질에 대하여 많은 연구개발이 진행되어 왔다. 합성수지의 대체수지로서 나무껍질이 중요한 대상이 된 기본개념으로, 나무는 지구상에서 가장 풍부한 천연 자원 중의 하나이고, 나무껍질을 벗겨내어 대체물질을 얻을지라도 껍질이 다시 생겨 원래의 모습으로 돌아가는 천혜의 재생자원이라는 것이다. 나무껍질로부터 추출되는 여러 요소들 중 탄닌이라는 물질의 구조를 조사하고 또한 알데히드와의 반응연구 결과 이 물질이 기존의 레소시놀 수지와 같이 알데히드와의 축합반응에 의해 수지를 형성할 수 있는 가능성이 충분하기 때문에 레소시놀형 접착제의 대체물질로서 높은 가능성이 있는 소재로 평가받게 되었다.^{2,4} 현재 탄닌에 관한 연구동향은 목재용 접착제 조성에서 페놀을 위한 대체물질로의 가능성이 미국, 남아공 및 유럽 등지에서 활발히 연구되고 있다. 탄닌의 실제 산업분야에서의 응용은 주로 목재용 접착제로의 사용에 국한되어 왔으며, 이 분야에서는 성공적으로 사용되고 있다.

이와 같이 현재까지 탄닌의 화학구조 및 입체화학 또한 다른 화학물과의 반응성 등의 연구 결과로부터 목재용 접착제로의 성공이 이루어졌지만 고무와 섬유의 접착제로의 연구 및 개발은 아직 미미한 실정이다. 그러나 최근에 레소시놀을 대체할 물질로서 소나무 껍질에서 추출한 탄닌을 사용하여 접착제를 합성한 후 나일론과의 접착을 시도한 결과 기존의 RFL 시스템보다 우수한 결과를 나타내어 향후 새로운 고무-섬유용 접착시스템의 하나로 시도될 수 있는 가능성을 열어 놓았다.^{5,6}

본 총설에서는 섬유강화 고무복합체를 위한 접착 시스템들의 비교 검토와 더불어 현재 세계적으로 환경오염 방지 및 자원의 재활용 문제 등이 공통적인 hot issue로 떠오르고 있기 때문에 탄닌의 접착제로의 응용 가능성도 고찰해 보고자 한다. 탄닌을 이용한 접착제의 성공은 일단 석유자원이 없는 국내 실정에 비추어 볼 때 희망적인 방향을 제시해 주고, 석유자원의 불안정과 고갈에 대한 하나의 대비책의 일환으로 신속하게 세계적인 추세에 동참할 수 있는 길을 열어주게 될 것으로 기대된다.

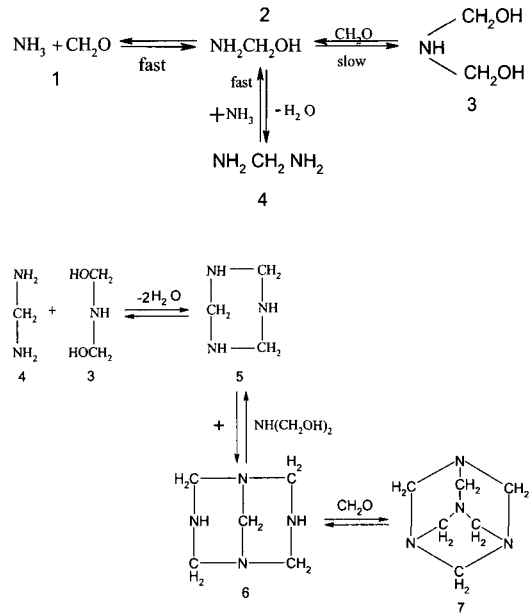
2. 고무-섬유 접착 방법

고무와 섬유간에 접착제를 사용하지 않는 직접적인 접착은 매우 낮은 접착력을 갖는다. 따라서 접착력 향상을 위해서 일반적으로 섬유 표면을 화학적 또는 물리적인 방법으로 처리하는데 대표적으로 사용되는 방법은 접착제를 도입하는 방식과 표면에 활성기를 부여하는 방식이다.

RFL은 타이어 코드의 접착에 쓰이는 대표적인 접착제이다. RFL은 1940년대 Du Pont사에서 개발되어 셀룰로오스, 아라미드 및 나일론 코드 등에 주로 사용되어 왔다. 이 접착제는 상온에서 경화되어 고무와 섬유를 접착시키는 방식으로, 섬유를 RFL로 코팅하고, 이를 건조하여 적정 온도와 시간동안 열처리를 한 후,

고무와 접착하여 복합체를 형성하는 방식이다. RFL 접착제는 알칼리 조건에서 레소시놀과 포름알데히드를 반응시킨 후 라텍스를 첨가하여 합성된다. RFL 접착제의 RF 수지 부분은 반응에 의해 3차원적인 망상구조를 형성하여 접착제 자체의 우수한 열과 피로 저항성을 제공함과 동시에 접착될 보강섬유와 강한 화학 결합을 이룬다. 또한 매트릭스 고무가 가교되는 동안 고무와 접착제의 계면에 공가교를 유발하여 고무와 보강섬유를 결합시키는 역할을 수행한다고 알려져 있다.^{7,8} 레소시놀은 현대의 고무산업에서 보강용 섬유와 고무와의 접착 요소 중 가장 널리 쓰이는 물질이다. 레소시놀은 페놀과 유사한 구조를 가지며 화학적 구조상 2개의 ortho-나 1개의 para-의 위치에 포름알데히드와 반응이 가능한 자리를 갖게 된다. 포름알데히드 공여체인 헥사메틸렌테트라민(HMTA)은 고무산업에서 가황촉진제로 사용되기도 하며 알데히드·암모니아 계의 속하는 물질로서, 열에 의해 6몰의 포름알데히드와 4몰의 암모니아로 분해된다. 헥사메틸렌테트라민의 합성 및 분해는 Ogata와 Kawasaki⁹에 의해 이론적으로 제시되었으며 개략적인 진행형태는 Scheme 1에 나타난 바와 같다. Scheme 1을 보면, 1에서 암모니아와 알데히드가 반응을 일으켜 2가 생성된다. 이때 1과 2의 과정은 매우 빠른 속도로 진행되고, 2에 알데히드가 부가되면 느린 속도로 3이 형성된다. 그리고 2에 암모니아가 첨가되면서 탈수현상이 발생되어 4가 생성된다.

3과 4가 각각 반응을 일으키고 탈수가 진행되면서 5가 형성된다. 단계 5에 3이 첨가되면서 6과 같은 형태로 만들어지고 6에 알데히드가 첨가됨으로서 최종적으로 헥사메틸렌테트라민이 완성된다. 완성된 헥사메틸렌테트라민은 열과 수분에 의해 알데히드와 암모니아로 재분해 될 수 있다. RFL 접착제에서 라텍스는 주로 스티렌-부타디엔 공중합체를 사용하는데 일반적으로 스티렌의 함량이 늘어날수록 접착력이 감소하는 경향을 보인다. 그 이유는 고무



Scheme 1. Synthesis of HMTA by ammonia and formaldehyde.

배합물의 분산성에 변화가 야기되고, 접착 필름의 강인성을 변화시켜 접착에 필요한 공가교 자리를 소모시키는 작용을 하기 때문이다. 그림 1을 보면 스티렌-부타디엔 공중합체에 부타디엔의 함량이 증가할수록 접착력이 향상됨을 알 수 있다.

접착제를 사용하는 경우 외에도 매트릭스 고무의 접착성을 향상시키기 위한 방법으로서 매트릭스 고무의 극성과 배합 과정의 개선이다. Iyenger¹⁰의 연구 결과에 따르면 타이어 코드의 접착에 있어서 매트릭스 고무의 극성도가 접착력에 영향을 미치는데, 극성도는 고무와 충전제의 선정에 의해 선택될 수 있으며, 보다 우수한 물성의 복합체 형성을 위해 furnace black을 사용하여 표면 극성을 높일 수 있다. 고무 배합에 있어서는 적정한 온도가 접착력 향상의 조건이 될 수도 있으나 일정 온도 이상에서는 배합중의 고무가 가교가 초래되어 매트릭스 고무의 물성이 낮아지고, 또한 복합체의 형성 시에는 낮은 접착력을 가지므로 물성 저하의 원인이 될 수 있다.¹¹

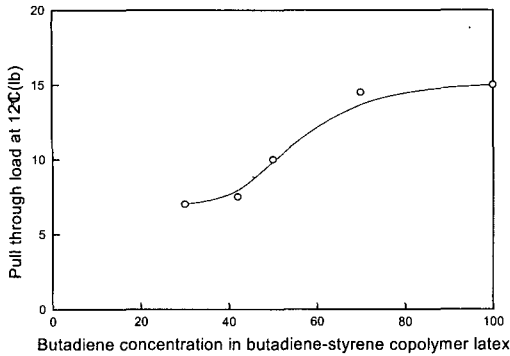
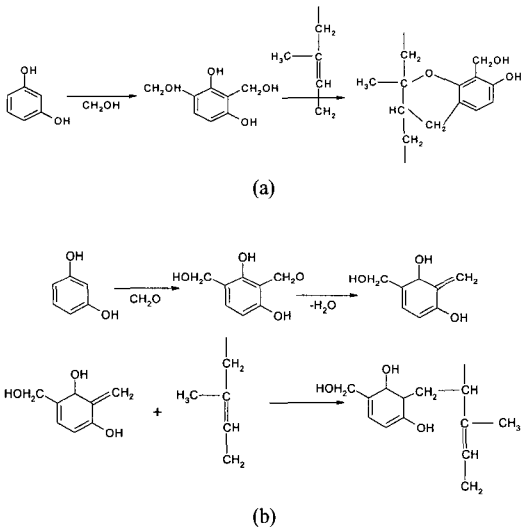


그림 1. Effect of butadiene content in butadiene-styrene latex.



Scheme 2. Expected reaction mechanism of RF resin-rubber.

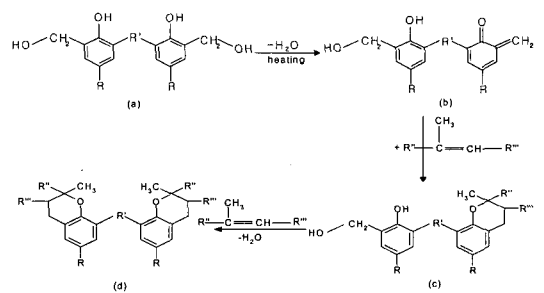
Hultsch¹²와 Greth¹³는 레소시놀과 포름알데히드에 의해 반응된 물질과 고무와의 결합 반응을 예상하였다. Hultsch의 반응 예상 메커니즘을 정리하여 Scheme 2에 나타내었다.

Scheme 2의 (a)는 레소시놀의 ortho- 위치에 메틸올기가 형성되어 고무의 이중결합과 반응을 이루며 (b)는 고무의 이중결합이 반응에 참가하지 않고, 탈수소 반응에 의해 결합이 이루어지는 것을 보이고 있다. 페놀과 포름알데히드에 의해 합성되는 물질에는 노볼락과 레졸이 있다. 노볼락은 반응 조건이 산성이면서 페놀/

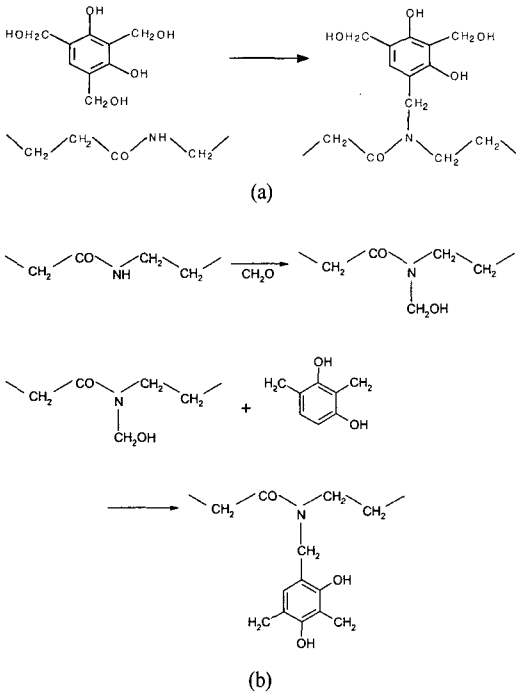
포름알데히드의 몰비가 1보다 클 때 생성되는 물질이고, 레졸은 반응 조건이 염기성이면서 페놀/포름알데히드의 몰비가 1보다 작을 때 생성되는 물질이다.¹⁴ 이러한 물질 중 레졸과 고무의 가교 구조 형성에 대한 메카니즘 연구가 Greth¹⁵에 의해 Chroman 메카니즘으로 알려지게 되었다. 이외에도 다수의 메카니즘 연구가 있으나 현재에 이르러서는 Chroman 메카니즘이 정설로 인식되고 있다. Chroman 메카니즘의 특징은 각 링에 적어도 1개의 bisphenol 기가 존재하는 특징을 가지고 있다. Chroman 메카니즘 중 기초가 되는 부분을 정리하여 Scheme 3에 나타내었다.

Scheme (a)를 보면 각 링에 *o*-hydroxymethyl group이 있다. (b)에서는 *o*-hydroxymethyl group이 dehydration으로 *o*-methylene quinone 중간체가 된다. *o*-methylene quinone 중간체가 고무의 이중결합과 합쳐지는 1,4-cycloaddition(Diels-Alder type) 반응으로 (c)가 만들어진다. 최종적으로 (c)부분이 탈수 되면서 alkene을 추가하면 (d)가 만들어짐으로 반응이 완성된다. Scheme 3에서 R은 알킬 blocking group이고 R'은 보통 -CH₂-나 -CH₂-O-CH₂-, 또는 페놀 반복단위이다.

레소시놀과 보강용 재료인 나일론 코드간의 반응 예상 메카니즘을 Scheme 4에 나타내었다. 나일론 코드와 레소시놀의 반응은 나일론 코드의 니트릴기와 레소시놀-포름알데히드 결합에 의한 메틸올기와 결합이나, (a)와 (b)는 메틸올



Scheme 3. Chroman mechanism of resin reaction.



Scheme 4. Expected reaction mechanism of RF resin-nylon.

기의 형성이 레소시놀-포름알데히드 결합체의 위치에 먼저 생기는지, 니트릴기와 먼저 형성이 되는지에 따라 예상을 구분하여 나타내고 있다. Scheme 4의 (a)를 보면, 먼저 레소시놀에 메틸올기가 형성되고 메틸올기에서 OH기와 나일론의 H와의 탈수 반응에 의해 결합이 이루어지며, (b)에는 나일론의 니트릴기에 메틸올이 결합되고, 레소시놀의 para 위치에 탈수 반응에 의해 결합이 이루어지고 있음을 보여준다.

2.1 기계적 결합에 의한 접착

고무와 보강섬유 간의 기계적 결합에 의한 접착은 고무복합체 제조시 접착제로 처리하지 않은 보강섬유 자체를 사용하여, 매트릭스 고무가 보강섬유 상의 빈 공간에 침투하여 달성된다. 따라서 보강섬유의 빈 공간이 많을수록 더욱 효과적인 고무와 보강섬유 사이의 기계적 결합이 달성 될 수 있다.

그림 2 에 나타난바와 같이 고무와 보강 섬유의 계면적이 증가함에 따라 접착력이 증가하

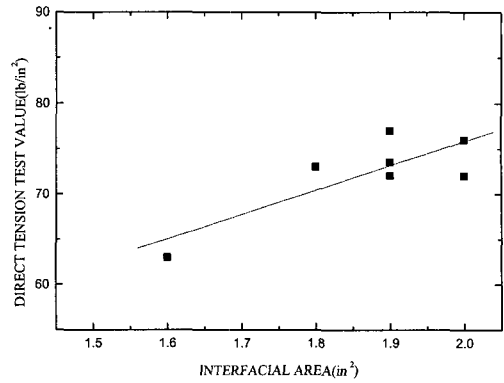


그림 2. Relationship between interfacial surface area and adhesion.

는 것을 볼 수 있다.¹⁶ 또한 접착제 없이도 고분자 계면에서 분자들의 얽힘에 의해서 접착이 증진되었다는 결과도 보고 되었다.¹⁷ 그러나 이러한 기계적 결합에 의한 접착은 접착력에 한계가 있기 때문에 매우 강한 접착력이 필요한 경우 그에 상응하는 접착제의 사용이 요구된다.

2.2 접착제 처리에 의한 접착

고무와 보강섬유를 접착시키기 위해 보강섬유를 접착제로 처리하는 방법으로 RFL 접착제를 주로 사용한다. 접착제가 적절히 보강섬유에 코팅되고 열에 의해 경화되면 여러 종류의 고무 혼합물에 강한 접착력을 발휘한다. 만일 접착제로 고분자 라텍스만을 사용한다면 라텍스 자체의 활성기 부족과 라텍스 필름의 인장물성이 취약하기 때문에 우수한 고무-섬유 접착을 달성하기 어렵다. 따라서 라텍스 필름의 기계적 강도를 향상시켜 훌륭한 접착력을 발휘하기 위해 RF 수지와와의 혼합은 필수적이다. 그림 3 에서 RF 수지를 형성하기 위한 레소시놀과 알데히드의 축합반응 메카니즘을 나타내었다. 보통 포름알데히드가 가격이 저렴하기 때문에 주로 사용된다. 그림 3 에는 최초의 반응물만을 표시하였지만 점선 부분은 더 긴 사슬을 형성하기 위한 추가반응 자리를 나타낸다. 레소시놀과 포름알데히드의 반응속도는 두 물질의 몰비, 용액 농도, 반응온도, pH, 촉매 등에 영향을 받는다.^{18,19}

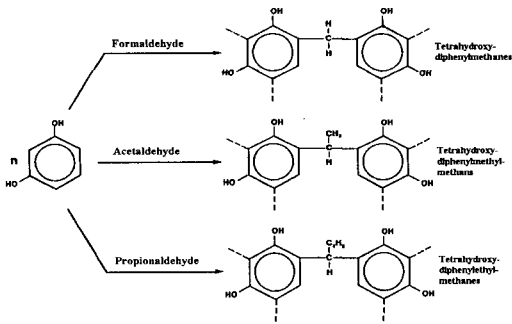


그림 3. Resorcinol-aldehyde condensation reaction(resin formation).

RF수지 반응 후 첨가되는 고분자 라텍스는 일반적으로 결합될 고무와의 상용성을 고려하여 선택한다. 타이어 산업에서는 스티렌-부타디엔-비닐피리딘과 스티렌-부타디엔 라텍스들이 가장 널리 사용된다.²⁰ 네오프렌, 부틸, EPDM, 니트릴, 천연고무 및 다양한 아크릴 라텍스들 역시 고무와 섬유의 접착을 증진시키기 위해 타이어의 다른 고무산업에서 RF수지와 함께 사용된다. Uzina 등은²¹ RFL 접착제의 라텍스로 카르복실화 라텍스를 사용하고 고무매트릭스로서 SBR과 메틸비닐피리딘-부타디엔의 블렌드물을 사용할 경우 접착력은 라텍스의 카르복실 함량에 따라 혹은 고무혼합물에서 메틸비닐피리딘의 함량에 따라 증가한다고 보고하였다. 그들은 카르복실 이온과 pyridinium 양이온 사이에 이온결합이 형성되어 고무와 RFL간의 접착력을 증가시킨다고 제시하였다. RFL 접착제를 사용한 고무와의 보강섬유간의 접착 메카니즘은 RFL과 보강섬유 접착과 RFL과 고무접착으로 나누어 생각할 수 있다. RFL과 레이온이나 나일론간에 제시된 접착 메카니즘들은 RFL의 수산기와 섬유의 전기적 음성기 사이의 수소결합,²² RF 수지의 methylol 기와 섬유의 활성수소간의 축합반응,²³ 쌍극자-쌍극자 작용,²⁴ 분자간의 얽힘²⁵ 등으로 제시되어 있다. 또한, 고무와 RFL 사이의 결합을 위해 제시된 접착 메카니즘들은 RFL과 고무 사이에 상호화산,²⁶ 고무상의 이중결합과의 공가교,²⁷ RF수지와 고무 사

이의 이온결합 등이 있다.

2.3 고무혼합물에 결합제의 직접 첨가에 의한 접착

고무혼합물 배합시 결합제를 직접 고무혼합물 내에 첨가하고 접착제로 처리하지 않은 보강섬유와 함께 고무복합체를 이룬 후, 매트릭스 고무를 가교할 때 고무-섬유접착이 달성되게 하는 방법으로서 보강섬유의 접착제 처리 공정을 피할 수 있는 방법이다. 이러한 목적을 위해 이소시아네이트 유도체가 사용되어 왔지만 현재 가장 널리 사용되는 화학물은 레소시놀과 포름알데히드의 공여체인 헥사메틸렌테트라민이나 파라포름알데히드의 조합이다. 고무혼합물에 섞여있는 HMTA는 고무혼합물을 가교시키기 위해 열을 가해질 때 분해되어 포름알데히드를 방출하고 방출된 포름알데히드는 레소시놀과 화학반응하여 RF 수지를 형성한다. 형성된 RF 수지는 매트릭스 고무와 보강섬유의 결합을 증진시킨다.

현재 이 접착 시스템은 각종 컨베이어 벨트, 호스 및 신발 등의 제조에 사용되고 있다. 고무-섬유간 접착 메카니즘은 아직 정확히 정립되어 있지 않지만 직접블렌딩 기술이라고 명명된 이 시스템을 고무복합체에 적용하여 접착력을 평가한 결과들에 의하면 고무복합체 제조공정 단순화를 위한 접착 시스템으로의 가능성도 크다고 할 수 있다.^{28,29}

3. 레소시놀계 접착제의 고무-섬유 접착에 응용

고무복합체 제조시 보강섬유로 가장 널리 사용되는 나일론과 폴리에스테르 섬유를 중심으로 고무-섬유 접착에 영향을 주는 RFL 접착제의 반응조건 및 특성과 접착력 향상을 위한 섬유의 활성화 등에 관해 기술하고자 한다.

3.1 고무와 나일론의 접착

나일론은 RFL 접착제를 이용하여 고무에 잘 접착이 될 수 있다. 접착강도에 영향을 줄 수

있는 요인들은 RFL의 조성 및 분산도, 접착제 코팅 후의 열처리 조건, 접착제로 코팅된 보강 섬유에 보관방법, 매트릭스 고무의 조성 및 가공 조건 등으로 요약 될 수 있다.

3.1.1 레소시놀과 포름알데히드 몰비의 영향

레소시놀과 포름알데히드 몰비에 따른 RF 축합반응 정도가 그림 4 에 나타나 있다. 그림 4에 의하면 미반응 포름알데히드는 반응시간에 따라 감소하며 레소시놀 1몰당 약 2.2몰의 포름알데히드의 비에서 methylol 반응은 완결된다. 레소시놀 1몰당 약 2몰 이상의 포름알데히드가 반응물에 첨가되었을 때 일정시간 반응 후 점도의 급격한 증가가 발생하여 겔이 되었

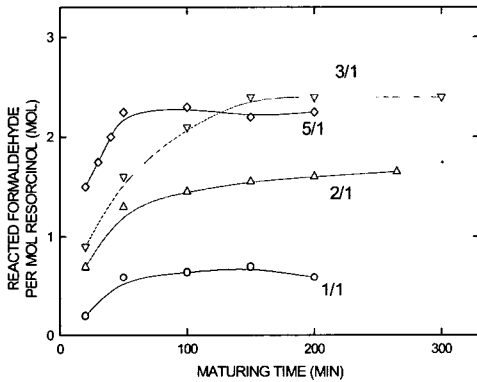


그림 4. Effect of formaldehyde to resorcinol ratio on methylol reaction.

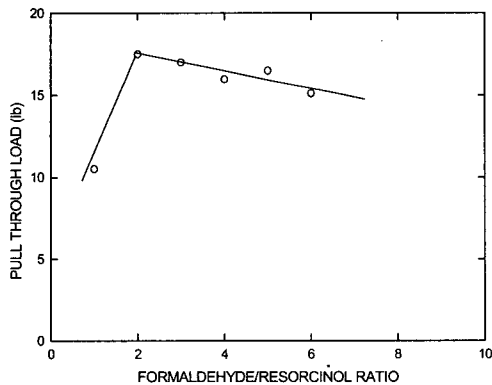


그림 5. Effect of formaldehyde to resorcinol ratio on adhesion.

다. 포름알데히드의 양이 감소하면 점도 상승 역시 억제 되었다.³⁰ Miller와 Robison에 따르면 그림 5에 나타난 바와 같이 나일론과 레이온의 경우 레소시놀 1몰당 대략 2~5몰의 포름알데히드의 비로 합성된 접착제가 최적의 접착력을 나타냄을 알 수 있었다.²³ 또한 접착은 섬유의 관능기와 RFL의 methylol 기 사이의 반응에 의해 달성되기 때문에 methylol 농도가 접착력에 영향을 미친다고 제시하였다.

3.1.2 접착제 수용액 pH의 영향

고무-섬유 접착은 RFL 접착제의 pH에 영향을 받는다. 너무 높거나 낮은 pH는 부적절하다. 접착력은 RF 수지의 축합정도에 의해 영향 받고 축합반응은 알칼리 농도에 의해 영향을 받기 때문에 접착력은 접착제 수용액의 pH에 영향을 받는다. 또한 RFL 접착제에 사용한 알칼리 종류도 접착력에 주요 영향을 끼친다. Dietrick는 촉매로 NaOH를 사용할 경우 접착제 수용액의 pH가 8~9 정도일 때 최적의 접착력을 나타내고, NH₄OH를 사용할 경우 pH의 면화에 따른 접착력의 차이는 거의 없다고 제시하였다.²⁷ 그림 6에 결과가 나타나 있다. 또한 NaOH와 NH₄OH를 동시에 사용하는 이중 촉매 시스템이 RFL 접착제의 안정성을 증진시키기 위해 사용되고 있는데, 이러한 경우 NH₄OH는 레소시놀과 포름알데히드가 충분히 반응한 후

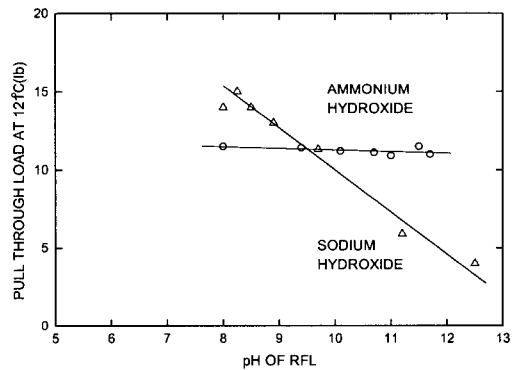


그림 6. Effect of adhesive solution's pH on adhesion.

첨가되어야 한다. 그 이유는 미리 첨가할 경우 헥사메틸렌테트라민의 형성을 야기하여 축합 반응도를 제한하기 때문이다.

3.1.3 RF수지와 라텍스 비의 영향

접착력은 접착제 상에 수지와 라텍스 비에도 영향을 받는다. 만일 라텍스만을 접착제로 사용한다면 라텍스 필름자체 강도가 약하고 접착될 섬유와의 반응성이 부족하기 때문에 접착력은 매우 낮다. 그림 7에 나타난 바와 같이 일반적으로 접착력은 RFL접착제 성분 중 RF 수지량이 증가함에 따라 증가하지만 수지량이 너무 많을 경우 접착제 상에 라텍스 성분이 감소하기 때문에 접착될 매트릭스 고무와의 접착력을 감소시키고, 접착제로 코팅된 보강섬유의 딱딱함을 초래하여 전반적인 접착력에는 나쁜 결과를 초래한다. 따라서 접착제 자체의 물성과 더불어 접착될 매트릭스 고무와의 상용성을 고려하여 전체 RFL 접착제 중 RF 수지와 라텍스의 함량 비율은 조절되어야 한다.

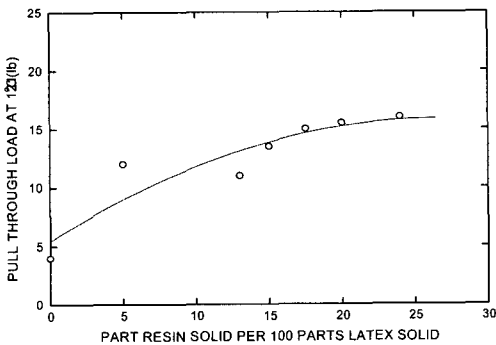


그림 7. Effect of RF resin to latex ratio on adhesion.

3.1.4 접착제 pick-up의 영향

보강섬유에 접착제 pick-up과 보강섬유 내부로의 접착제 침투 정도 역시 접착력에 영향을 미친다. 일반적으로 접착제의 pick-up량이 증가함에 따라 접착력은 증가한다. 그러나 보강섬유 내부로 침투된 접착제는 접착력에 기여하지 못하기 때문에 효과적인 pick-up량을 고려하여야

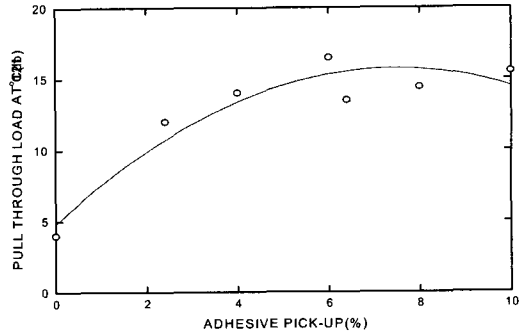


그림 8. Effect of adhesive pick-up on adhesion.

한다. 그림 8은 접착제 pick-up량이 접착력에 미치는 영향을 나타내고 있다. 접착력은 보강섬유에 접착제가 pick-up되는 양이 증가함에 따라 증가하다가 어느 일정량 이상이 되면 거의 일정해진다. 너무 많은 양의 접착제가 pick-up될 경우 보강섬유의 딱딱함을 초래하여 접착력의 감소를 야기하기 때문에 피해야 한다.

3.1.5 열처리의 영향

보강섬유를 접착제로 코팅하여 고무복합체를 형성시킨 후, 고무복합체를 열처리하는 동안 매트릭스 고무뿐만 아니라 동시에 접착제는 가교되고, 접착제와 보강섬유 사이의 강한 결합이 달성된다. 불충분한 열처리는 충분한 접착제 강도를 얻지 못할 뿐만 아니라 충분한 보강섬유와의 반응도 달성할 수 없고, 접착될 매트릭스 고무와의 상용성에도 나쁜 영향을 미친다.

3.2 고무와 폴리에스테르 접착

새로운 고무-섬유 접착방법들이 개발됨에 따라 고무의 보강섬유로서 폴리에스테르의 사용이 급속도로 증가했다. RFL 접착 시스템을 폴리에스테르에도 적용할 수 있지만 폴리에스테르는 소수성이고 표면에 활성수소가 부족하여 수소결합을 할 수 없기 때문에 RFL 접착제로 고무와 폴리에스테르를 접착시키기 어렵다. 따라서 고무 보강제로 폴리에스테르 섬유를 사용하기 위해 새로운 접착제 및 표면 활성화 방법들이 제시되었다.

표 1. The Composition of D417 System

a) First bath	
Components	Amounts
Triton X-100	0.4cc
Phenol blocked diphenyl methane diisocyanate	1.6cc
Diethylaminoethyl methacrylate(0.5% solution)	25cc
Epoxide(glycidyl ether of glycerine)	4.8cc
Water	400cc

b) Second bath	
Components	Amounts
Resorcinol	73.7g
Formaldehyde	40cc
Vinyl pyridine latex, 41%	148g
Water	480cc

3.2.1 2단계 접착공정

2단계 접착 시스템은 첫째 폴리에스테르 섬유와 반응성이 우수한 접착제로 처리한 후 RFL로 재처리하는 2단계 공정이다. 가장 널리 사용되는 시스템은 D-417접착제로 알려져 있으며 표 1에 나타난 바와 같이 block isocyanate와 glycerol based polyepoxide로 이루어져있다.³¹

3.2.2 활성화된 RFL 시스템

폴리에스테르 섬유 표면이 방사과정 동안 접착을 위해 활성화 되지 않는다면 이 활성화는 보강섬유를 접착제로 처리하는 과정에서 활성화되어야 한다. ICI사에서 개발한 Pexul(H-7) 시스템은³² 폴리에스테르와 고무를 접착시키기 위해 RFL 접착제와 병행하여 사용하였는데 1단계 혹은 2단계 접착 공정으로 적용할 수 있지만, 경제적인 측면과 더불어 편리함 때문에 1단계 접착 공정이 선호되고 있다. 이로 인해 타이어 산업에서 보강섬유로 폴리에스테르의 사용이 가능하게 되었으며 이와 더불어 V-벨트, 컨베이어 벨트, 호스 등의 제조에도 응용이 가능케 되었다. H-7 접착제의 폴리에스테르와의 접착 메카니즘은 폴리에스테르 표면으로 치환된 페놀기의 수착(sorption)이나 침투에 의해 접착이 달성되고, 고무와의 접착은 접착제 성분

표 2. H-7 Single-Step Polyester Dip

Component	Part by weight
Penacolite R-2200 RF(70%)	3.4
NaOH	0.2
Water	8.8
H-7 (20%)	30.0
Vinyl pyridine latex (38%)	31.8
Water	12.6
Formaldehyde (37%)	1.0
Water	1.0

중 고무라텍스의 포함(inclusion)에 의해 달성된다고 제시되어 있다. 최종 H-7 접착제 조성을 표 2에 나타내었다.

또한, 활성화된 RFL 시스템으로 알려진 N-3 시스템은³⁸ triallylcyanurate와 레소시놀을 반응시키고, 계속하여 포름알데히드와 반응으로 얻어진 반응물을 RFL과 혼합하면 폴리에스테르에 훌륭한 접착을 주는 1단계 접착 시스템이 된다.

3.2.3 섬유 표면의 활성화

폴리에스테르 기술에서 가장 중요한 발전의 하나는 섬유의 방사 과정에서 폴리에스테르 필라멘트의 표면을 활성화 할 수 있는 기술의 개발이고 여겨진다. 이와 같이 폴리에스테르 표면의 활성기가 가능해지면 고무와 폴리에스테르 섬유의 최적 접착을 위해 오로지 RFL 접착제만이 필요하게 된다. 가용매분해(solvolysis)에 의해 폴리에스테르 섬유 표면을 활성화시키는 방법에 의하면, 폴리에스테르 섬유를 알칼리용액에 침지시키면 가수분해가 일어나 표면에 수산기와 카르복실기를 생성한다. 이러한 관능기들은 축합반응할 수 있는 반응자리를 제공하여 RF 수지와와의 수소결합을 가능하게 한다.

폴리에스테르를 NaOH 용액으로 처리한 시간에 따른 접착력의 변화가 그림 9에 나타나 있다. 그러나 이러한 NaOH 용액을 이용한 표면 처리 방법은 RFL로 처리하면 접착력은 증가되지만 접착력이 충분하지 않고 섬유 자체의 강

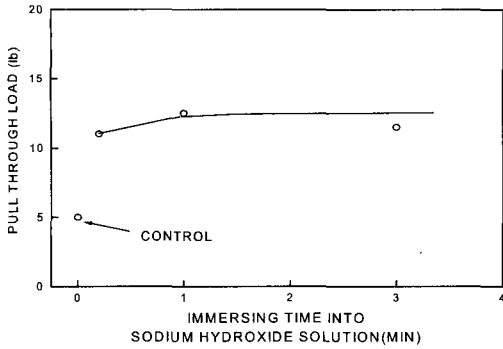


그림 9. Effect of fiber immersion in sodium hydroxide solution on rubber to polyester adhesion after RFL treatment.

도를 약화시키기 때문에 가용매 분해 방법은 잘 사용하지 않는다. 폴리에스테르의 표면 활성화 증진을 위해 섬유 표면에 acrylamide 혹은 N-methylol acrylamide를 그래프트 시키는 방법이 제시되었는데,³⁴ 표면개질 후 RFL 접착제로 처리하면 고무와의 접착이 증진되었다고 보고되었다. 이외에 감마선으로 폴리에스테르 표면에 부타디엔을 그래프트 시키는 방법, 접착증진을 위해 폴리에스테르 섬유를 감마선에 노출시키고 부타디엔, 이소프렌, 스티렌 혹은 비닐클로라이드와 같은 비닐 단량체를 섬유 표면에 그래프트 시키는 방법 등도 제시되었다. 또한 폴리에스테르를 저온기체 플라즈마(NH₃, He, Ar, O₂)처리한 후 RFL 처리하여 접착을 증진시키는 방법도 제시되고 있다.

4. 탄닌계 접착제의 고무-섬유 접착에 응용

탄닌(tannin)이란 자연계에 존재하는 페놀화합물을 일컬으며, 일반적으로 가수분해 탄닌(hydrolyzable tannin)과 응축탄닌(condensed tannin)으로 대별된다. 이들은 주로 식물의 생태계로부터 얻어지며, 전자는 밤나무류, 오크나무류 및 슈막(sumack) 등에서, 후자는 아카시아 나무류(wattle, mimosa), 소나무류(pine), 울나무류(quebracho) 및 험락(hemlock)등의 껍질, 줄기, 잎, 열매로부터 여러 화학공정을 거쳐 추출될

수 있다. 예로부터 여러 천연탄닌은 가죽의 껍질 및 피부를 부패하지 않는 가죽으로 전환하는데 수 백년 이상 이용되어 왔다. 이들 물질은 분리 및 분석 방법에 따라, 구조가 분명하게 규명 될 수 있는 단분산성의 화합물로, 또는 분자량이 다른 여러 성분들로 구성되어 있는 다분산성의 화합물로 얻어질 수 있으며, 연구 및 응용 목적에 따라 이용될 수 있다. 가수분해성 탄닌은 응축탄닌과 비교하여 볼 때, 자연상태에서 고분자 구조의 결핍이 있고, 구조상 페놀 치환율이 매우 낮으며, 화학적 수득률 및 제한된 생산성 때문에 사용 및 연구가 제한되어 있는 실정이다. 그러나 응축 탄닌은 자연계에서 훨씬 용이하게 추출될 수 있으며, 상업적으로 생산되는 탄닌의 90% 이상을 차지하고 있고, 화학적으로나 경제적 측면에서도 접착제 및 수지의 원료로서 더 많은 관심을 받아왔다. 그러나 이들이 자연계에 광범위하게 분포되어 있고, 생물학적인 중요성에도 불구하고, 아직 고분자 학문 분야에서는, 여러 다양한 화학구조로 존재하고 있는 응축탄닌에 관한 많은 연구가 행하여지고 있지 않음을 비추어 볼 때, 앞으로의 합성페놀의 대체용 천연재료를 이용한 신소재 개발 차원에서 매우 바람직한 것으로 여겨진다.

5. 고무복합체의 접착력 평가

접착력의 평가를 목적으로 하는 시험 방식에는 그림 10에 나타난 바와 같이 인장시험, pull-out 시험, 전단시험 및 peel 시험이 대표적이다.

인장시험은 butt joint라고도 하며 접착 층을 사이로 두고 양쪽 끝에 피착재를 결합한 형태로 전단시험과 유사한 개념으로 적용된다. Peel 테스트의 경우 피착재가 단단한 경우는 90°, 180° peel을 사용하고 고무와 같은 유연한 피착재의 경우는 T-peel 방식을 사용한다. Pull-through 방식과 pull-out 방식은 고무 블록에 심어진 코드를 당기는 힘에 의해 접착력이 평가되는데, pull-through 방식을 통해 접착력을 테

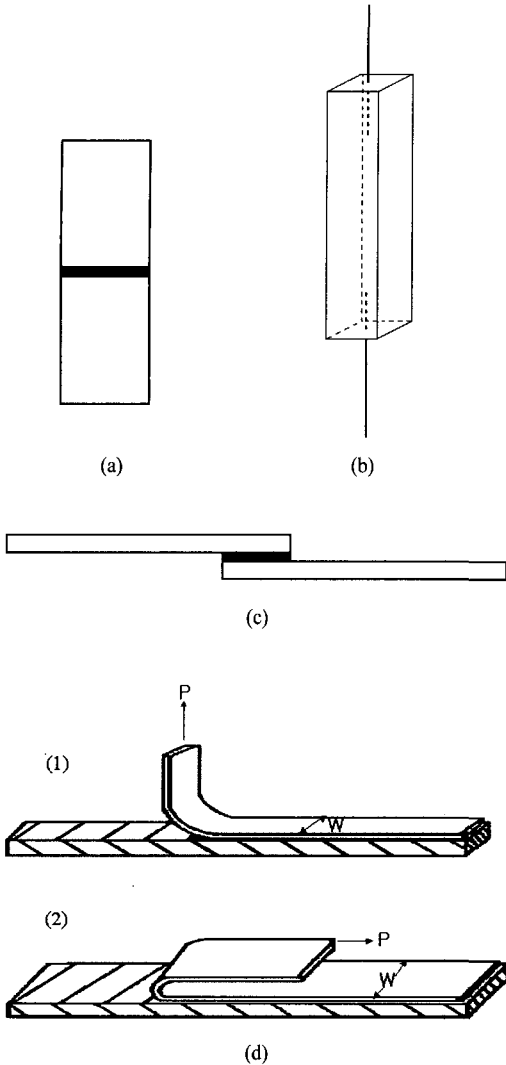


그림 10. Geometry of adhesion test.

- (a) Tensile test (butt joint)
- (b) Pull-out test
(Tire Cord Adhesion Test, TCAT)
- (c) Lap shear test (lap joint)
- (d) Peel test
 - (1) 90° peel
 - (2) 180° peel
 (P: force, W: width of specimen)

스트하는 방식으로 H 시험 방식, T 시험 방식 그리고 U 시험 방식이 있다. 각각의 이름은 그 실험 방식의 모양에 따라서 붙여진 이름이다. 대표적으로 쓰이는 방식은 없으며, 다만 사용자

의 편의에 따라 이용이 된다. Pull-out 방식은 기존의 pull-through test 이후에 개발된 방식으로 코드의 일정 길이를 고무 매트릭스 양끝에 심고, 각 코드를 반대방향으로 인장 시키면서 고무 매트릭스에의 불균일한 응력 집중을 최소화 하고자 개발된 것이다. Fielding-Russel과 Livingstone은 고무 매트릭스의 Young's 모듈러스가 높을수록, 코드의 표면적 및 단면적이 넓을수록 그리고 고무 매트릭스의 형태가 정사각형일 때 가장 높은 접착에너지를 보임을 증명하였다.

복합체는 각종 내·외적 요인에 의해 파괴되며 파괴시의 에너지는 접착력 평가의 척도가 된다. 파괴란 이미 접착된 조인트에 있어서 새로운 자유표면이 형성되는 과정을 말하는 것으로서, 계의 전체 파괴 에너지는 시작점에 주어지는 에너지와 파괴가 진행될 때 나타나는 에너지와 평형을 이룬다. 이를 수식으로 표현하면 다음 식과 같다.

$$\Delta W_s + \Delta W_p = G(\Delta A) + \Delta W_e$$

$$\Delta W_s : U_b (\Delta V_b)$$

$$U_b : \text{energy per unit volume}$$

$$\Delta V_b : \text{unit volume of specimen}$$

$$\Delta W_p : \text{potential energy change from machine}$$

$$\Delta A : \text{cracked area of specimen}$$

$$\Delta W_e : \text{newly strained phase after crack}$$

여기서 G 는 파괴 에너지로서 단위 면적당 소비된 에너지를 말한다. 이는 새로운 표면이 나오게 하는데 필요한 에너지로 실험 방식의 외적 형태와는 상관없고, 측정시의 주변 온도나 시험 속도에 영향을 받게 된다.

코드를 이용한 pull-out 시험의 경우 접착력은 다음과 같은 수식으로 계산된다.

$$\Delta W_s + \Delta W_p = G(\Delta A) + \Delta W_e$$

$$\Delta W_s = U_b(\Delta V_b) = 0$$

$$\Delta W_b = F\epsilon C = \frac{F^2 C}{AE}$$

F : strained force by opposite axial side

A : cross sectional area of matrix rubber

E : Young's modulus of matrix rubber

$\Delta A = 2\pi ac$: cracked area

2a : cord diameter

c : separated length of adhered cord by crack from matrix

$$\Delta W_e = \frac{F^2}{2A^2 E} (A - \pi a^2) c$$

$$\frac{E^2 C}{AE} = G(2\pi ac) + \frac{F^2 c}{2A^2 E} (A - \pi a^2)$$

$$F^2 \approx 4\pi A a E G$$

(Generally $2\pi a^2 \ll A \therefore A - \pi a^2 = A$)

따라서 접착력은 코드가 매트릭스 고무와 접촉한 면적, 매트릭스 고무의 모듈러스 및 시험 속도 등에 영향을 받는다.

참 고 문 헌

1. W. H. Charch and D. B. Maney, U. S. Patent 2,218,229 (1938).
2. R. E. Kreibich and R. W. Hemingway, *Forest Prod. J.*, 37, 43 (1987).
3. A. Pizzi, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, C18(2), 247 (1980).
4. G. R. Hamed, K. H. Chung, and R. W. Hemingway, *ACS Symp. Ser. No. 385*, 242 (1989).
5. K. H. Chung and G. R. Hamed, "Chemistry and Significance of Condensed Tannins", Plenum Press, NY, pp. 479-492, 1989.
6. K. H. Chung, *J. of the Korean Inst. of Rubber Ind.*, 28(4), 274 (1993).
7. Y. Iyenger, *Journal of Applied Polymer Science*, 801, 22(1978).
8. K. Matsushige, S. V. Radcliffe, and E. Baer, *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 1853(1976).
9. Y. Ogata, A. Kawasaki, J. Zabickyed, "Equilibrium Addition to Carbonyl Compounds", *The Chemistry of the Carbonyl Group*, London, Interscience, Vol. 2, 1970.
10. Y. Iyenger, *Rubber World*, 148(6), 39(1963).
11. M. G. Maizels and V. G. Raevskii, *Soviet Rubber Technol.*, 19(6), 16 (1960).
12. K. Hultsch, *Kunststoffe*, 37, 43(1947).
13. A. Greth, *Angew. Chem.* 51, 719(1938).
14. P. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", vol. II, SITA Technology, England, p.29, 1987.
15. A. Greth, *Kunststoffe*, 31, 345(1941).
16. W. C. Wake, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 35, 159(1959).
17. R. S. Raghava and R. W. Smith, *J. Polym. Sci. : Part B, Polym. Physics*, 27, 2525(1989).
18. R. A. V. Raff and B. H. Silverman, *Can. Chem.*, 29, 857(1951).
19. P. H. rhodes, *Modern Plastics*, 24(12), 145(1947).
20. C. L. Zhao, Y. Holl, T. Pith, and M. Lambla, *British Polymer J.*, 21, 155(1989).
21. R. V. Uzina, D. B. Boguslavskii, I. L. Shmurk, Kh. N. Borodushkino, and A. A. Berlin, *Soviet Rubber Tech*, 21(12), 45(1962).
22. H. Patterson, *Adhesive Age*, 6(9), 38(1963).
23. A. L. Miller and S. B. Robinson, *Rubber World*, 137, 397(1957).
24. M. W. Wilson, *Tappi*, 43(2), 129(1960).
25. H. Moul, "handbook of Adhesives", ed. by I. Skeist, p.495, *Reinhold Publishing Corp.*, NY, 1962.
26. R. V. Uzina, B. R. Bsin, and A. A. Rerlin,

- Soviet Rubber Tech.*, 21(9), 12(1962).
27. M. I. Dietrick, *Rubber World*, 136, 847 (1957).
 28. K. H. Chung, S. J. Lee, and Y. W. Chang, *Elastomer*, 34(3), 253(1999).
 29. K. H. Chung, D. Kang, T. H. Yoon, and S. Kaang, *J. of Soc. of Adhesion and Int.*, 1(1), 30(2000).
 30. D. W. Anderson, *Rubber Age*, 52, 719 (1938).
 31. C. J. Shoaf, *U.S. Patent* 3, 307, 966(1967).
 32. J. Mather, *British Ploymer J.*, 3, 58(1971).
 33. L. G. Ingram, *Rubber Plastic News*, 12, 56(1981).
 34. T. Okamuri, JP54/112295, Sep.3(1979).