

폴리에스터 코드의 표면개질 조건이 SBR/폴리에스터의 접착에 미치는 영향

박 영 삼 · 정 경 호[†]

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2007년 1월 19일 접수, 2007년 6월 12일 수정 및 채택)

Effect of Surface Modification of Polyester Cord on the Adhesion of SBR/Polyester

Y. S. Park and K. H. Chung[†]

Dept. of Polymer Engineering, The University of Suwon, Korea

(Received January 19, 2007, Revised & Accepted June 12, 2007)

요 약 : 본 연구에서는 폴리에스터 코드와 고무 매트릭스간의 접착을 향상시키기 위한 접착시스템에 관해 조사하였다. 폴리에스터 코드의 표면 활성화를 통해 접착력을 증진시키기 위해 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 및 5 wt.% NaOH 용액으로 폴리에스터 코드를 개질하였다. 개질된 폴리에스터 코드와 결합제가 직접블렌딩된 SBR 고무혼합물과의 접착력을 평가한 결과 0.05 wt.%의 NaOH 농도에서 10분 개질 할 때 최대의 접착강도를 나타내었다. 1 wt.% 이상의 NaOH 농도에서는 과도한 개질로 인한 폴리에스터 코드의 손상으로 인하여 접착력 실험 동안 코드의 파괴가 발생하였다. 또한, 개질한 폴리에스터 코드에 triallylcyanurate(TC) 접착제를 코팅한 후 상온에서 건조하여 접착시키는 경우 보다 220 °C의 고온에서 건조한 후 고무 매트릭스와 접착시킬 경우 가장 우수한 접착력을 나타내었다.

ABSTRACT : In this study, the new adhesion system was studied to improve the adhesion strength between polyester cord and rubber matrix. In order to enhance the adhesion strength through polyester cord's surface treatment, the NaOH solution was used. The NaOH solution concentrations of 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 and 5 wt.% were used in surface modifying the polyester cord. The optimum condition showing the maximum adhesion strength of polyester cord with SBR compound containing bonding agent was at NaOH concentration of 0.05 wt.% with treatment time of 10 minutes. When the NaOH solution concentration was above 1 wt.%, the polyester cord due to the excess surface modification was damaged, and resulted in breakage during the adhesion test. Also, the adhesion strength between polyester and SBR could be improved by coating the polyester cord with triallylcyanurate(TC) adhesive. The drying condition of polyester cord coated with TC attributed to the adhesion strength. The maximum adhesion strength was obtained by using the polyester cord dried at 220 °C rather than dried at room temperature.

Keywords : polyester cord, SBR, surface modification, triallylcyanurate adhesive, adhesion strength

[†] 대표저자(e-mail : khchung@suwon.ac.kr)

I. 서 론

고무 매트릭스와 보강섬유로 이루어진 고무복합체가 바람직한 물성을 나타내기 위해서는 고무와 보강섬유 사이의 접착이 필수적이다. 고무복합체의 기계적 물성에 가장 중요한 영향을 미치는 요소로는 고무 매트릭스와 보강섬유 사이의 접착뿐만 아니라 첨가제의 종류와 함량 및 배합순서, 가황온도와 시간 등에 따른 고무 매트릭스 자체의 기계적 물성과 보강섬유 자체의 물리 화학적 요소들도 있다.^{1,2} 이 중 보강섬유 자체의 물리적 요소란 자체 강도 및 표면 모폴로지의 영향이고, 화학적 요소란 접착제-섬유간 상호관계로 제시되고 있다. 특히, 타이어의 경우는 우수한 내하중성과 동적물성 향상을 위해 일반적으로 강철코드, 나일론 및 폴리에스터와 같은 물질을 보강재로 사용하여 복합체를 구성한다. 강철코드의 경우는 일반적으로 황동으로 피복하여 고무 매트릭스와 접착하고, 나일론과 폴리에스터 코드의 경우는 고무와의 접착을 위해 레소시놀-포름알데히드-라텍스 (resorcinol-formaldehyde-latex; RFL) 접착제를 가장 널리 사용하고 있다. 1938년 DuPont사에서 고무-섬유 접착용 RFL 접착제를 개발하였는데,³ RFL 접착제는 알칼리 조건에서 레소시놀과 포름알데히드를 반응시킨 후 라텍스를 첨가하여 합성된다. RFL 접착제의 RF 수지 부분은 반응에 의해 3차원적 망상구조를 형성하여 접착제 자체에 바람직한 열과 피로 저항성을 제공함과 동시에 접착될 보강섬유와의 강한 화학결합을 이룬다. RFL-섬유간의 접착 메카니즘은 RFL의 수산기와 섬유의 전기적 음성기 사이의 수소결합, RF 수지의 메틸올기와 섬유의 활성 수소간의 축합반응, 쌍극자-쌍극자 작용, 분자간의 얽힘 등으로 제시되고 있다.¹ 또한 매트릭스 고무를 가교하는 동안 고무와 접착제의 계면에 공가교(co-curing)를 유발하여 고무와 보강섬유를 결합시키는 역할을 수행한다고 알려져 있다.^{4,5} RFL 접착제의 라텍스로는 현재 스티렌-부타디엔-비닐피리딘 삼원공중합체를 가장 널리 사용하고 있다. 라텍스는 RFL 접착제의 필요한 유연성과 매트릭스 고무와의 반응성을 제공한다고 알려져 있으며 스티렌-부타디엔-

비닐피리딘 라텍스의 피리딘은 라텍스와 RF 수지 사이의 상호작용을 향상시켜 접착제의 응집강도를 증진시킨다. 이러한 RFL 접착제는 원래 레이온 접착에 최초로 이용되었으며, 그 후 나일론과 유리섬유에도 사용되고 있지만 모든 보강섬유에 만능적으로 RFL 접착제를 적용하기에는 접착 메카니즘 상 어려우므로 보강 섬유의 다양화에 따라 이에 걸맞은 새로운 접착시스템이 개발되어야 할 것이다.

이상에서 언급한 접착 시스템은 액상 접착제에 기초를 두고 있으며, 우선 보강섬유를 접착제로 코팅한 후 이를 고무와 접착시키는 2단계 공정으로 이루어져 있다. 이는 접착제가 액상이기 때문에 점도가 낮아 섬유상에 젖음 효과가 우수하기 때문일 것이다. 섬유의 접착제 처리공정은 처리시간이 오래 소요되며 많은 양의 접착제가 코팅공정 후 폐기 되는 문제점을 안고 있다. 따라서 본 연구자들은 보강섬유의 코팅공정을 생략한 공정을 개발하기 위해 결합제로서 레소시놀, NaOH 및 포름알데히드 공여체로서 hexamethylenetetramine(HMTA)을 사용하여 나일론 접착을 위한 직접블렌딩 시스템을 구축하였다.⁶

본 연구에서는 직접블렌딩 시스템을 기본으로 하여 폴리에스터 코드의 표면개질을 통한 접착강도 향상에 관하여 연구 하였다. 폴리에스터 코드는 형태안정성이 우수하고 가격이 타소재에 비해 저렴하여 승용차용 래디알 타이어에 주로 사용되지만 코드표면이 소수성이기 때문에 액상 접착제의 젖음이 어렵고 접착에 기여하는 활성화된 관능기가 없기 때문에 RFL 접착제만으로는 고무와의 접착이 어렵다. 현재까지 폴리에스터와 고무의 효과적인 접착을 달성하기 위해 제시된 방법들은 blocked isocyanate와 glycerol에 기초한 polyepoxide로 이루어진 접착제로 코팅한 후 RFL 코팅하는 D-417 시스템⁷과 ICI사에서 개발한 RFL과 방향족 올리고머 첨가제 혼합물로 구성된 Pexul 시스템⁸을 들 수 있다. 또한 폴리에스터 기술에서 가장 중요한 발전의 하나는 섬유의 방사 과정에서 폴리에스터 필라멘트의 표면을 활성화 할 수 있는 기술의 개발이라고 여겨진다. 이와 같이 폴리에스터 표면의 활성화가 가능해지면 고무와 폴리에스터 섬유의 최적 접

착을 위해 오로지 RFL 접착제만이 필요하게 된다. 폴리에스터 표면 활성화를 위한 방법중의 하나인 가용매 분해(solvolysis) 방법에 의하면, 폴리에스터 섬유를 알칼리용액에 침지시키면 가수분해가 일어나 표면에 수산기(-OH)와 카르복실기(-COOH)를 생성한다. 이러한 관능기들은 축합반응할 수 있는 반응 자리를 제공하여 RF수지와 수소결합을 가능하게 한다.⁹ 그러나 과도한 개질은 폴리에스터 자체의 강도 하락을 수반하기 때문에 이에 대한 주의가 요구되어 진다. 또한, 폴리에스터의 표면 활성화 증진을 위해 섬유 표면에 acrylamide 혹은 N-methylol acrylamide를 그래프트 시키는 방법이 제시되었는데, 표면개질 후 RFL 접착제로 처리하면 고무와의 접착이 증진되었다고 보고되었다.¹⁰ 그밖에 폴리에스터 섬유를 감마선에 노출시키고 부타디엔, 이소프렌, 스티렌 혹은 비닐클로라이드와 같은 비닐 단량체를 섬유 표면에 그래프트 시키는 방법, 그리고 폴리에스터를 저온기체 플라즈마(NH₃, He, Ar, O₂) 처리한 후 RFL 처리하여 접착을 증진시키는 방법도 제시되고 있다.¹¹

본 연구에서는 폴리에스터 코드를 위한 접착시스템 연구로서 첫째 폴리에스터 코드용 접착제로 합성된 TC를 직접 고무배합물에 첨가하는 방법이다. 이 경우는 첨가된 TC가 폴리에스터 코드 표면과 반응하고 직접블렌딩 고무 매트릭스에 첨가된 레소시놀/HMTA는 다시 그 표면에 반응하여 고무와의 바람직한 접착을 달성할 것이라 예상하였다. 두 번째 방법은 표면활성이 부족한 폴리에스터 코드를 NaOH 수용액으로 가용매 분해하여 폴리에스터 코드 표면에 활성을 부여하는 방법으로서, 표면개질을 통해 생성된 -OH, -COOH 가 직접블렌딩 고무 매트릭스 내의 레소시놀/HMTA와 반응하여 접착이 달성될 것으로 예상하였다. 또한 표면 처리한 코드표면에 TC 접착제 코팅을 하여 직접블렌딩 고무 매트릭스와 접착을 시키는 방법도 조사하고자 한다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 사용한 매트릭스 고무는 23.5% bound styrene을 포함하는 스티렌과 부타디엔의 cold emulsion 랜덤공중합체인 SBR1502(현대석유화학)이고, 폴리에스터 코드(1000D/3, 코오롱)와 접착될 기본 매트릭스고무의 조성구와 직접블렌딩 고무의 조성을 Table 1에 나타내었다. 직접블렌딩 고무 매트릭스 조성의 경우는 앞서의 연구에서 결정된바와 같이⁶ 레소시놀(삼전순약)과 hexamethylenetetramine (HMTA, Junsei Chemical)의 몰 비를 1.2:1로 고정하고 5 phr을 배합하였다. 결합제로 사용된 레소시놀은 플레이크 상태의 것을 사용하였고, 포름알데히드 공여체인 HMTA는 약 300~900 μm 크기의 것을 사용하였다. 폴리에스터 코드의 표면 개질에는 NaOH 용액을 사용하였다. 고무배합물에 사용된 물질들은 모두 공업용 물질이고 결합제의 경우는 순수 시약용을 그대로 사용하였다. 폴리에스터용 접착제의 합성에는 triallylcyanurate(aldrich), NaOH, 레소시놀, ammonium hydroxide 용액(대정화학)을 사용하였다. Triallylcyanurate(TC)를 매트릭스 고무에 배합할 경우는 폴리에스터 코드 표면에 TC 접착제의 충분한 젖음을 달성시키기 위하여 계면활성제 tetramethyl-5-decyne-4,7-diol(TMDD)를 사용

Table 1. The Recipe of Basic Matrix Rubber and Direct Blending Rubber Compound

| Materials | Source | Amounts (phr) |
|-----------------------------|------------------------------|---------------|
| 1) SBR 1502 | Hyundai Petrochemical | 100 |
| 2) Carbon Black N330 | Korea Carbon Black Co. | 50 |
| 3) ZnO | Han-il Chemical | 3 |
| 4) Stearic Acid | Don-san C&G | 2 |
| 5) Resorcinol/HMTA | | 5 |
| 6) Dibenzothiazyl Disulfide | Oriental Chemical Industries | 2 |
| 7) Sulfur | Duksan Pure Chemical | 1.7 |

* For Direct Blending : Resorcinol and HMTA of 1.2:1 mole ratio added prior to 6) step.

하였다.

2. 고무배합 및 경화거동

고무배합은 롤밀 상에서 Table 1에 나타난 조성 순서대로 SBR과 카본블랙을 먼저 배합한 후, ZnO와 stearic acid를 배합하였다. 결합제(레소시놀/HMTA)를 배합하지 않는 경우는 순서에 따라 촉진제와 황을 배합하였고, 결합제를 사용하는 직접블렌딩 시스템의 경우는 촉진제와 황을 배합하기 전 HMTA의 충분한 분산을 위해 레소시놀과 HMTA를 먼저 배합하였다. 배합도중에 열에 의해 스코치가 일어나지 않도록 롤밀의 온도를 60~70 °C로 유지하면서 배합하였다. 로터가 없는 유형의 고무 레오메터(GOTECH, Taiwan)를 이용하여 160 °C에서의 경화거동을 측정하였다. Table 1에 나타난 조성뿐만 아니라 TC가 배합된 경우 모두 전형적인 평탄가황 곡선을 나타냈으며, Table 1 조성의 경우 90% 경화시간(t_{90})이 14.6분 이었고, TC가 배합된 다른 조성의 경우도 크게 차이나지 않았다. 본 연구에서는 TCAT 시편의 경우 시편 두께가 두꺼우므로 모든 시편 제작시는 경화시간을 20분으로 채택하였다.

3. 매트릭스 고무의 기계적 물성 및 접착력

결합제의 배합에 따른 매트릭스 고무의 인장물성은 ASTM-638에 따라 인장시편을 제작한 후 만능시험기(DUT-500CM, 대경엔지니어링)를 이용하여 상온과 strain rate는 10 min^{-1} 조건하에서 측정하였다. 매트릭스 고무와 코드간의 접착력은 Tire Cord Adhesion Test(TCAT)¹² geometry를 이용하여 측정하였으며, 코드는 고무블록에 양쪽으로 1.5 cm 심어졌으며 코드가 매트릭스 고무로부터 빠질 때의 최대의 힘인 pull-out force를 접착강도로 기록하였고, pull-out rate는 6.25 min^{-1} 이었다.

4. Triallylcyanurate(TC)를 기본으로 하는 접착제 합성

폴리에스터 코드용 TC 접착제의 합성은 Figure 1에 나타난 실험장치를 사용하였다. 약 200 °C로 가열된 반응기 안에서 100 g의 레소시놀과 25 g의

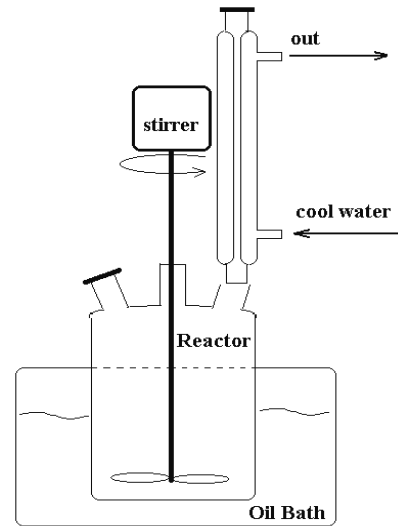


Figure 1. Apparatus for TC polymerization.

triallylcyanurate를 용해시킨다. 완전히 용해가 되면 플라스크를 100 °C 부근으로 서서히 냉각시킨 다음 28 g의 37 wt.% 포르말린 용액을 10분간 서서히 투입한다. 투입이 완료되면 다시 10분간 교반을 해준다. 이 때 교반과 동시에 400 g의 증류수와 28 g의 28 wt.% ammonium hydroxide 용액을 투입시켜주고 상온에서 서서히 냉각시키면서 TC 접착제의 합성을 진행하였다. 폴리에스터 코드를 TC 접착제로 코팅할 경우는 코드를 접착제에 30초간 침지시킨 후 꺼내어 상온에서 건조하였다.

5. 폴리에스터 코드의 표면처리

폴리에스터 코드의 표면 활성화를 부여하기 위해 표면개질을 시도하였다. 표면개질 작업은 먼저 폴리에스터 코드를 표면에 존재하는 윤활제나 정전기방지제와 같은 마감재를 제거하기 위하여 메탄올과 증류수를 사용하여 세척한 다음 NaOH 용액 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 및 5 wt.%의 농도에서 시간에 따라 폴리에스터 코드 표면을 개질하고 에탄올과 증류수로 세척을 한 후 상온에서 건조하였다.

6. 표면분석

표면 개질한 폴리에스터 코드의 표면특성은

SEM(JSM-5600, JEOL Corp., INCA Energy, OXFORD Corp.)과 FTIR(NEXUS, Nicolet Instrument Corp.)을 사용하여 관찰하였다. 합성된 폴리에스터용 TC 접착제의 열처리에 따른 화학적 변화의 여부를 관찰하기 위해 접착제를 상온과 고온에서 각각 건조시켜 분말을 얻은 다음 FTIR 측정을 하였다.

III. 결과 및 고찰

SBR과 폴리에스터 코드 사이의 접착력에 대한 기준은 접착제 처리 뿐만 아니라 어떠한 표면 처리도 하지 않은 순수한 코드들을 SBR과 접착시킴으로써 조사되었다. TCAT 결과에 의하면 SBR-폴리에스터의 경우 약 43N의 접착강도를 나타내었다. 이전 연구에서 SBR-나일론의 경우 52N의 접착강도를 얻었는데⁶ 나일론 코드(1260D/2)와 본 연구에서 사용한 폴리에스터 코드(1000D/3)의 굵기가 서로 다르기 때문에 직접적인 접착강도 비교를 할 수는 없지만, 폴리에스터 코드는 나일론 코드와 달리 코드 표면의 소수성과 더불어 접착에 기여할 수 있는 활성기가 없기 때문에 이러한 특성이 접착력에 영향을 미칠 수도 있을 것으로 사료되었다. 따라서 폴리에스터 코드의 경우 접착력을 향상시키기 위해 코드 표면에 활성을 부여할 수 있는 접착제로 1차 코팅하고, 그 위에 RFL로 2차 코팅하는 double-dip 시스템이 현재 널리 사용되고 있다.¹⁴ 그러나 본 연구에서는 앞서의 나일론 접착연구에서 구축된 직접블렌딩 시스템을²⁶ 도입하여 폴리에스터 코드의 접착력을 향상시키는 연구를 수행하였다.

Table 2에 각 접착시스템에 따른 SBR과 폴리에스터 코드 사이의 접착력을 나타내었는데 조성1의 경우는 Table 1에 나타난 레소시놀/HMTA가 배합되지 않은 기본 매트릭스 고무 혼합물에 표면처리하지 않은 폴리에스터 코드를 접착시킨 경우로써 43.35 N의 접착력을 나타내었다. 조성 2의 경우는 기본 매트릭스 고무 혼합물에 합성한 TC를 1, 3, 5, 10 phr 첨가하고 폴리에스터 코드 표면에 접착제의 충분한 젖음을 달성시키기 위하여 계면활성제 tetramethyl-5-decyne-4,7-diol(TMDD)를 3 phr 첨

Table 2. Adhesion Strength between Rubber and Polyester with Different Composition of Bonding Agents

| | Composition of Rubber Matrix | Pull-out Force(N) | Treatment of Polyester Cord |
|---|------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| 1 | Basic | 43.35(±2.45) | Non-treated |
| 2 | Basic | TC, 1phr | Non-treated |
| | | TC, 3phr | |
| | | TC, 5phr | |
| | | TC, 10phr | |
| 3 | Direct Blending | 77.47(±3.01) | TC coated |

가하여 배합한 고무 매트릭스를 아무런 처리하지 않은 폴리에스터 코드와 접착하였다. 그 결과 Table 2에 나타난 바와 같이 TC의 첨가량이 증가할수록 접착력이 증가하다가 5 phr 이상에서 최대의 접착력을 나타내었다. 조성 1에 비해 약 20N 이상의 접착력 상승 결과는 고무 매트릭스 경화시 배합된 TC가 폴리에스터 코드 표면과 반응하고 직접블렌딩 고무에 첨가된 레소시놀/HMTA는 매트릭스 고무와 코드사이에서 반응하여 접착이 향상될 수 있음을 나타내는 결과라고 사료되었다. 고무와 섬유 사이의 접착강도는 주로 계면에서의 결합력에 의해 결정되겠지만은, 외부에서 응력을 받을 때 매트릭스 고무도 응력을 받기 때문에 매트릭스 고무의 물성도 최종 접착력에 영향을 미칠 수 있다. 이의 영향을 조사하기 위해 TC 첨가에 따른 고무 매트릭스의 인장특성 변화를 측정하였고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 나타난 바와 같이 TC가 5 phr 이상 첨가되었을때 고무 매트릭스의 인장강도 및 신율이 최대를 나타냈으며 Table 2에 나타난바와 같이 이때의 접착강도가 최대인 것으로 보아 매트릭스 고무의 강인성도 최종 접착력에 영향을 미쳤음을 알 수 있었다. 그러나 Table 2의 조성3과 같이 폴리에스터 코드를 TC로 코팅하고 레소시놀/HMTA가 배합된 직접블렌딩 고무 매트릭스에 접착시키면 접착력은 77.47 N으로 증가하였다. 이는 폴리에스터 코드의 접착을 위해서는 폴리에스터용 결합제를 고무혼합물에 직접 첨가하기 보다는 코드자체를 코팅하는 것이 더욱

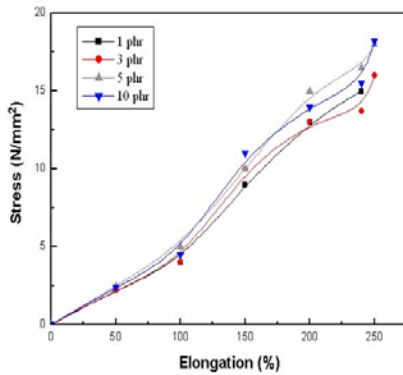
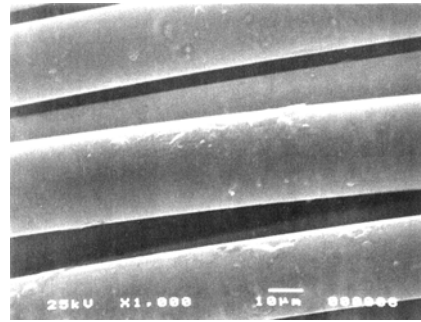


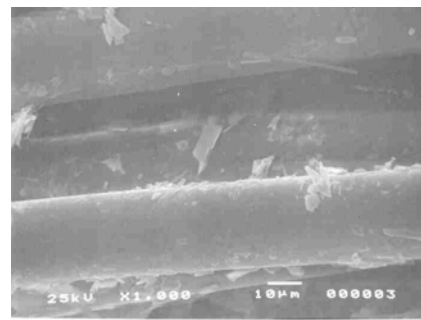
Figure 2. Tensile properties of rubber matrix with the addition of TC.

우수한 접착을 달성할 수 있음을 나타낸 결과라고 할 수 있다.

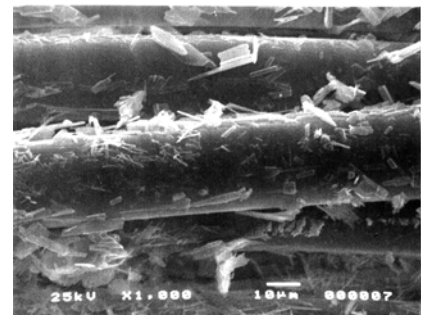
그러나 본 연구에서는 폴리에스터 코드를 TC로 코팅하는 공정을 생략할 경우 접착공정이 간소화되기 때문에 TC로 코팅하지 않고서도 우수한 접착을 달성할 수 있는 시스템을 찾고자 표면활성이 부족한 폴리에스터 코드를 표면 처리하여 반응성을 부여하는 방법의 실험을 진행하였다. 표면에 활성기가 없는 폴리에스터 코드에 활성기를 부여하기 위하여 폴리에스터의 가용매 분해를 시도하였다. 폴리에스터 코드 표면 개질은 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 및 5 wt.%의 NaOH 용액 농도에서 개질을 하였고 개질용액 농도 및 개질시간이 최종 접착력에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 개질한 폴리에스터 섬유를 접착제로 코팅하지 않고 직접블렌딩 배합고무에 접착하여 접착력을 평가한 결과 1 wt.% 이상의 NaOH 용액으로 개질한 코드의 경우는 접착력 실험을 하는 도중에 코드 자체에서 파괴가 발생하는 현상이 나타나서 접착력을 얻을 수 없었다. Figure 3에는 개질하지 않은 코드, 0.05와 1 wt.% NaOH 용액으로 개질한 코드의 표면 모폴로지를 나타냈는데 Figure 3(c)에 나타난바와 같이 1 wt.%의 NaOH 농도에서 개질할 경우 과도한 개질로 인하여 코드 표면이 상당히 손상되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 0.03, 0.05, 0.1, 0.2 그리고 0.5 wt.%의 NaOH 용액 농도에서 개질시간에 따라 표면개질을 한 후



(a)



(b)



(c)

Figure 3. Surface morphology of polyester cord; (a) non-treated, (b) treated by 0.05 wt.% NaOH solution, (c) treated by 1 wt.% NaOH solution.

이에 따른 접착력을 평가하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 0.1 wt.% 이상의 농도에서는 개질시간이 증가함에 따라 접착력이 오히려 감소하였고 상대적 접착력도 낮았다. 이는 아마도 0.1 wt.% 이상에서는 표면개

Table 3. Change of Adhesion Strength with the Condition of Surface Treatment

| Conc. of NaOH Solution (wt.%) | Pull-out Force(N) | | | | | | |
|-------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Treatment Time | | | | | | |
| | 10sec | 30sec | 1min | 3min | 5min | 10min | 20min |
| 0.5 | 64.44 | 62.11 | 58.37 | 58.24 | 58.13 | | |
| 0.2 | 67.50 | 67.33 | 60.33 | 55.73 | 53.29 | | |
| 0.1 | 72.31 | 74.11 | 69.95 | 69.45 | 65.15 | | |
| 0.05 | 75.79 (±2.78) | 71.79 (±2.56) | 71.81 (±3.49) | 74.85 (±2.01) | 75.66 (±1.96) | 78.05 (±1.58) | 72.03 (±2.59) |
| 0.03 | 65.84 | 72.60 | 72.68 | 71.72 | 71.45 | | |
| 0.05 → TC dip | 76.39 | 77.12 | 78.06 | 78.69 | 79.10 | 80.03 | |

질 정도가 심해져 오히려 접착력의 감소를 초래하였다고 여겨진다. 0.03 wt.% 경우는 개질시간에 따라 접착력이 다소 증가하지만 충분한 개질이 이루어지지 않아 접착력상승 효과가 충분치 않은 것으로 판단되었다. 따라서 최대의 접착력은 Table 3에 나타난 바와 같이 0.05 wt.% NaOH 용액에서 10분 개질 할 경우(78.05N) 얻어졌으며, 이 조건에서 개질된 코드 표면은 Figure 3(b)에 나타난바와 같이 코드 표면의 과도한 손상도 발생하지 않은 조건이었다. 따라서 NaOH 용액을 이용한 표면 개질은 가용매 분해에 의해 폴리에스터 코드 표면에 -COOH와 -OH 같은 활성기를 부여하여 접착력을 상승시키지만 과도한 표면 개질은 단위면적당 활성기의 갯수는 증가하지만 코드자체의 물성을 저하시키는 결과도 수반하기 때문에 적절한 개질 농도와 시간의 확립이 반드시 필요함을 알 수 있었다. Figure 4에는 폴리에스터 코드 표면처리 전후의 FTIR 결과를 나타내었는데, Figure 4(c)에 나타난바와 같이 NaOH 개질용액의 농도가 1 wt.%일 경우 폴리에스터 코드표면의 가용매 분해로 인해 알코올기가 증가함으로 1600~1700 cm⁻¹ 주변의 변화가 두드러짐을 알 수 있었다. 따라서 표면 개질 조건이 혹독해 질수록 활성화기는 증가하지만 결과적으로 코드자체의 물성의 저하를 초래하므로 과도한 표면 개질은 오히려 고무 복합체의 물성을 약화시키게 될 것으로 사료된다. 따라서 이상의 결과로부터 폴리에스터 코드의 경우는 0.05 wt.%의

NaOH 용액에 10분간 표면처리 함이 최적의 접착력을 나타내는 조건임을 알 수 있었다. NaOH 용액의 농도가 0.05 wt.%일 때 10분 표면처리 한 폴리에스터 코드를 TC 접착제로 코팅하고 상온에서 건조한 후 직접블렌딩 고무에 접착한 결과 80.03N으로 접착제를 코팅하지 않은 경우의 접착력과 (78.05N) 큰 차이가 없었다. 따라서 폴리에스터 코드의 경우 적절히 표면처리만 해주면 코드의 접착제 처리가 필요 없는 직접블렌딩 시스템으로 우수한 접착을 달성할 수 있음을 알 수 있었다.

그러나 폴리에스터 코드를 TC 접착제로 코팅한 후 건조조건을 달리하여 고온에서 건조시킨 다음 직접블렌딩 고무와 접착시킨 결과 Table 4에 나타난바와 같이 접착력이 상승하는 흥미로운 결과를 얻을 수 있었다. 실험은 NaOH 용액 0.05 wt.%의 농도에서 10분 개질한 폴리에스터 코드를 TC 접착제로 코팅한 후 고온으로 맞춰진 오븐 안에서 건

Table 4. Change of Adhesion Strength with the Drying Condition of TC Coated Polyester

| Drying Temperature (°C) | Pull-out Force(N) | | |
|-------------------------|-------------------|---------------|--------------|
| | Drying Time | | |
| | 30sec. | 1min. | 3min. |
| 180 | 87.92(±2.66) | 91.20(±2.08) | 90.41(±3.46) |
| 200 | 95.01(±1.99) | 97.42(±1.93) | 96.60(±2.79) |
| 220 | 97.33(±2.47) | 100.21(±2.51) | 99.82(±3.11) |
| 240 | 61.54(±1.58) | 60.12(±2.60) | 62.70(±2.46) |

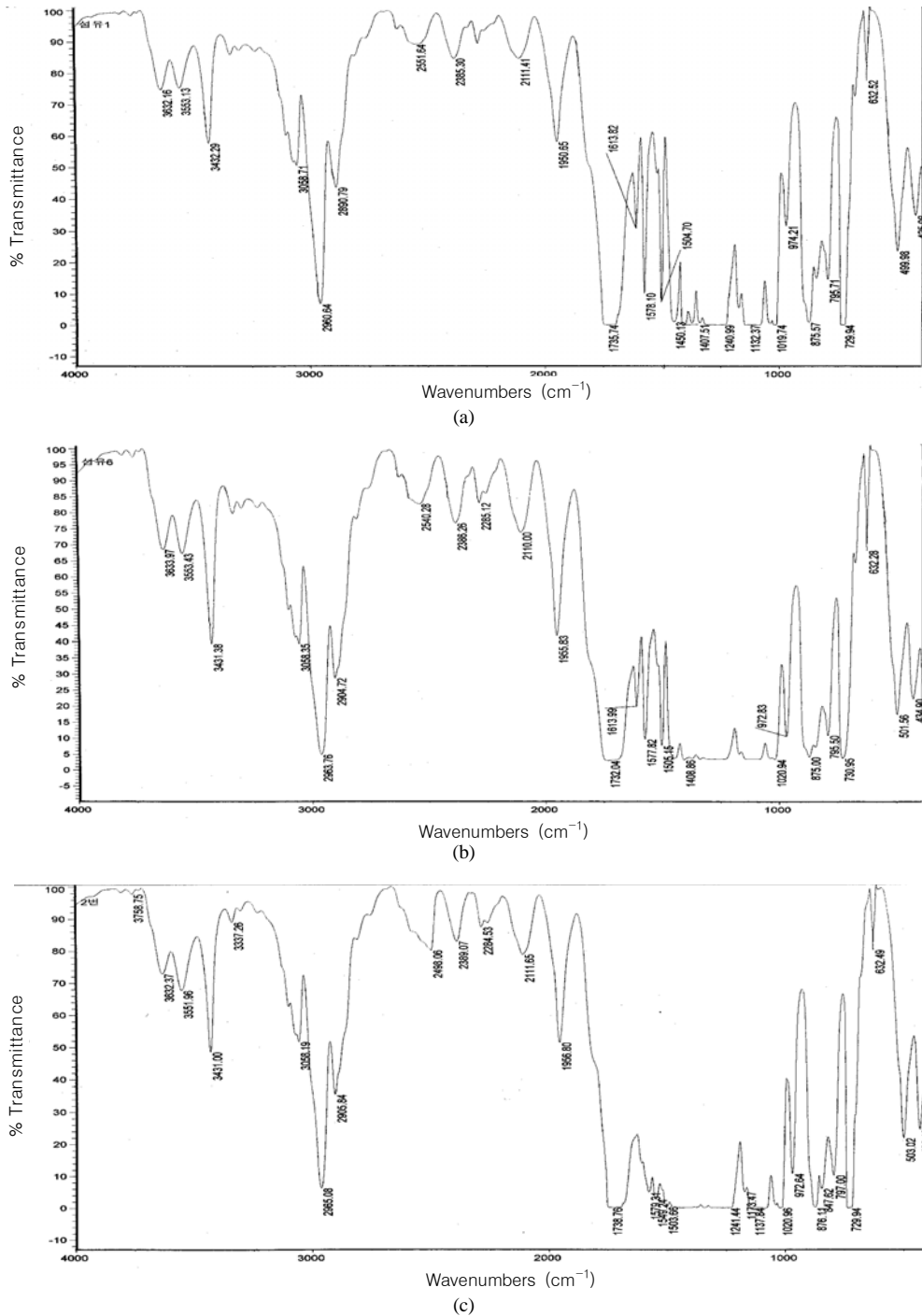


Figure 4. FTIR spectra of surface treated polyester cord; (a) non-treated, (b) treated by 0.05 wt.% NaOH solution, (c) treated by 1 wt.% NaOH solution.

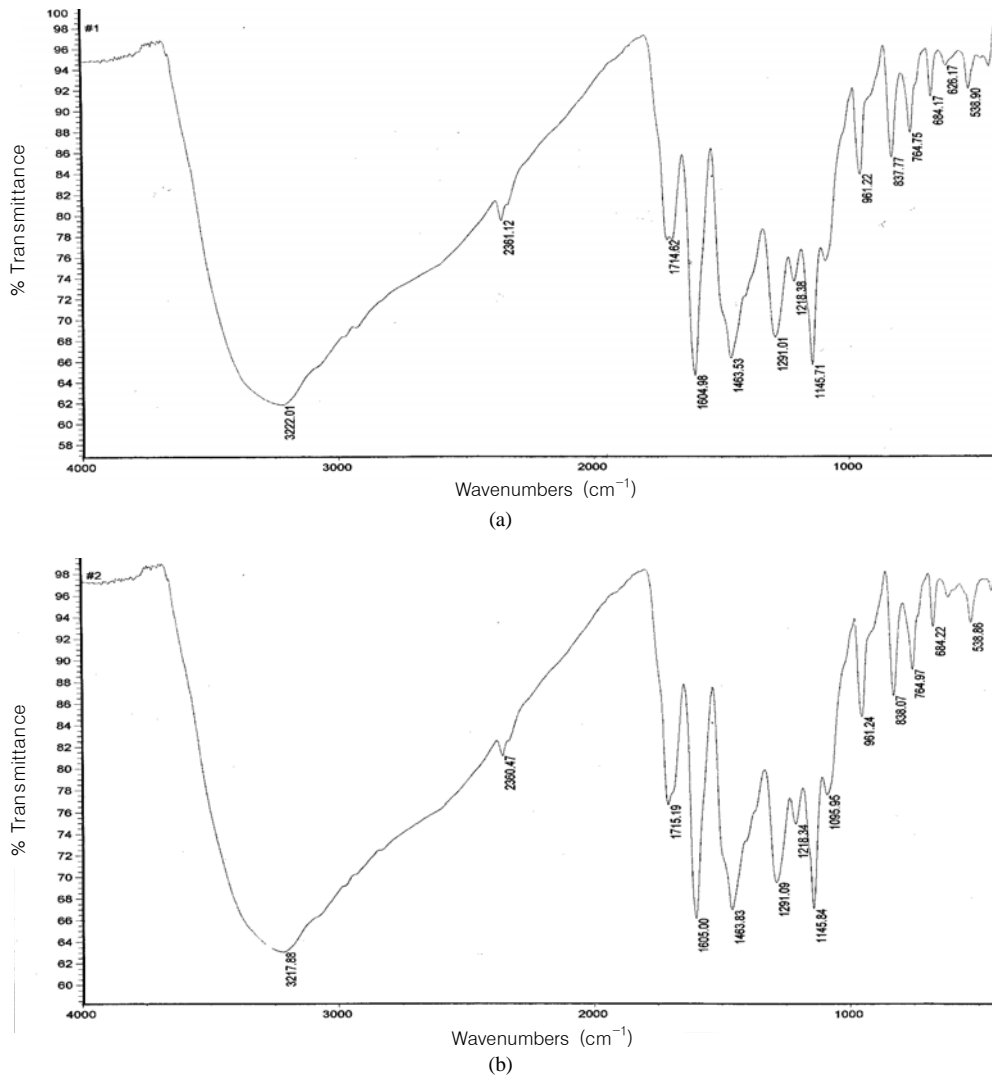


Figure 5. FTIR spectra of TC adhesive,; (a) dried at room temperature, (b) dried at 220 °C.

조하였고 이 때 실험의 재현성을 위해 접혀진 부분이나 오븐 벽면에 닿은 부분은 실험에서 제외하고 오직 아무런 간섭을 받지 않고 건조된 부분만을 실험에 사용하였다. 건조 온도는 각각 180, 200, 220 그리고 240 °C, 건조 시간은 30초, 1분, 3분으로 진행하였다. 이렇게 하여 건조된 코드를 직접블렌딩 고무와 접착시켜 접착강도를 평가하였고 그 결과 Table 4에 나타난 바와 같이 건조시간의 영향은 크게 없었지만 220 °C의 온도에서 1분간 고온

처리 하였을 때 가장 우수한 접착력을 얻을 수 있었다. 이러한 상승효과는 폴리에스터 코드 표면에 적용된 TC 접착제 필름이 열처리로 인하여 상온에서 건조하였을 때 보다 물성이 향상되었기 때문이라 사료되었다. 따라서 이러한 폴리에스터 코드의 고온처리에 의한 접착력 향상의 원인을 규명하기 위하여 TC 접착제를 상온과 고온에서 각각 달리 건조시켜 FTIR로 분석한 결과 Figure 5에 나타난 바와 같이 고온처리로 인한 화학적 구조의 변화는

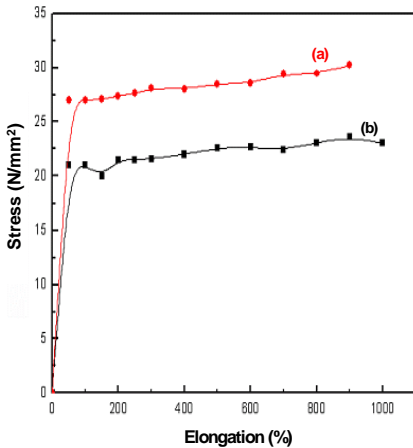


Figure 6. Tensile property of TC adhesive with the drying condition,;

(a) dried at room temperature,

(b) dried at 220 °C.

수반되지 않았음을 알 수 있었다. 그러나 TC 접착제를 각각 상온과 220 °C에서 건조시켜 인장시편을 제작한 후 인장물성을 측정된 결과를 Figure 6에 나타내었는데 220 °C에서 건조시킨 경우 상온에서 건조한 경우보다 신율은 다소 감소하였지만 인장강도가 약 28% 정도 증가하였다. 접착 joint가 응력을 받을 때 접착강도는 접착계면에서의 결합력에 영향을 받겠지만 접착제 층 자체도 응력을 받기 때문에 계면에서의 화학적 특성이 동일할 경우는 접착제 자체의 강인성이 최종접착력에 기여하게 된다. 따라서 고온건조로 인해 TC 접착제가 화학적 변화를 수반한 접착강도의 상승이 아닌 코드표면에 코팅된 접착제 층이 고온의 열처리로 인하여 더욱 강인한 필름 층이 형성되어서 접착강도가 상승한 것이라 사료된다. 따라서 폴리에스터 코드의 고무 매트릭스와의 최적 접착은 폴리에스터 코드를 표면처리한 후 TC로 코팅하여 약 200 °C 이상에서 건조시키고 이를 직접블렌딩 고무 매트릭스에 접착 시킬 경우 달성될 수 있음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구를 통해 다음과 같은 결론이 도출되었다.

1. TCAT 결과에 의하면 SBR-폴리에스터의 경우 약 43 N의 접착강도를 나타내었다. 코드의 굵기가 달라 직접 접착강도를 비교하기는 어렵지만 폴리에스터 코드는 나일론 코드와 달리 코드 표면의 소수성과 더불어 접착에 기여할 수 있는 활성화기가 없기 때문에 나일론 코드에 비하여 접착력이 떨어질 것으로 사료되며, 폴리에스터 코드의 접착력 향상을 위해서는 코드 표면활성화가 필요할 것으로 사료된다.

2. 폴리에스터 접착용으로 합성된 TC를 직접 고무배합물에 첨가하는 방법 역시 폴리에스터 코드의 접착력 상승에 기인하였으며 최적의 배합량은 5 phr이었다.

3. 폴리에스터 코드의 접착 성능 향상을 위해 NaOH 용액 0.05 wt.% 농도에서 10분 폴리에스터 코드를 개질할 경우 최대의 접착력을 달성할 수 있었으며, 개질한 코드에 TC 접착제 코팅 후 상온에서 건조한 코드와 직접블렌딩 고무와의 접착력은 개질한 코드에 아무런 처리도 하지 않은 상태에서 직접블렌딩 고무와 접착시킨 결과와 큰 차이를 나타내지 못하였다. 또한 과도한 표면 개질은 오히려 코드 표면 손상을 초래하였다. 개질한 폴리에스터 코드에 TC 접착제 코팅 후 220 °C에서 1분 정도 건조한 코드와 직접블렌딩 고무와의 접착시험에서는 100.2 N 정도의 우수한 접착력을 얻을 수 있었다. 이상의 결과로부터 표면에 활성기가 부족한 폴리에스터 코드를 NaOH 희박용액으로 적절히 표면개질을 하면 SBR/폴리에스터 코드의 접착 공정에 크게 기여하리라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 수원대학교 환경정정기술연구센터(RRC)와 신앙문화재단의 일부 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Takeyama and J. Matsui, "Recent developments with tire cords and cord-to-rubber bonding", *Rubber Chem. Tech.*, **42**, 159 (1969).

2. K. H. Chung, S. J. Lee, and Y. W. Chang, "Adhesion Properties of Rubber composite with Direct Blending Technique and Adhesive Composition", *Elastomer*, **34**(3), 253 (1999).
3. W. H. Charch and D. B. Maney, *U.S. Patent* 2,128,229 (1938).
4. Y. Iyenger, "Adhesion of Kevlar Aramid Cords to Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 801 (1978).
5. K. Matsushige, S. V. Radcliffe and E. Bear, "The Pressure and Temperature Effects on Brittle-to-ductile Transition in PS and PMMA", *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1853 (1976).
6. K. H. Chung, D. K. Kang, T. H. Yoon and S. Y. Kaang, "Adhesion study of SBR-Nylon by Direct Blending Technique", *J. of the Society of Adhesion and Interface*, **1**(1), 1 (2000).
7. C. J. Shoaf, *U.S. Patent* 3,307,966 (1967).
8. J. Mather, *Br. Polym. J.*, **3**, 58 (1971).
9. W. Chen and T. J. McCarthy, "Chemical Surface modification of Poly(ethylene-terephthalate)", *Macromolecules*, **31**, 3648 (1998).
10. J. M. Brynaert, M. Deldime, I. Dupont, J. L. Dewez, and Y. J. Schneider, "Surface Functionalization of poly(ethylene-terephthalate) film and membrane by controlled wet chemistry: Chemical characterization of carboxylated surfaces", *Journal of Colloid Interface Science*, **173**, 233 (1995).
11. F. Manenq, S. Carlotti, and A. Mas, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **271**, 50 (1991).
12. D. W. Nicholson, D. I. Livingston and G. S. Fielding Russell, "A New Tire Cord Adhesion Test" *Tire Science and Technology*, **6**(2), 1978.