

자동차 부품용 고무재료와 섬유재료

김 준 수
이 대 규

I. 서 론

자동차 부품용 원료고무로서 천연고무(NR), butadiene-styrene 고무(SBR), butadiene 고무(BR), isoprene 고무(IR), ethylene-propylene 3원공중합체(EPDM), ethylene-propylene 고무(EPM), acrylonitrile-butadiene 고무(NBR), acryl 고무(AR), chlorohydrin 고무(CHR), chlorohydrin 공중합체(CHC), chloroprene 고무(CR), 실리콘고무(QM), 불소고무(FKM), 1, 2-polybutadiene 고무(RB), butyl 고무(IIR), chlorosulfon 化 poly-ethylene(CSM) 등 많은 종류의 고무들이 각기 특징을 살려서 이용되고 있다.

또한 자동차용 고무제품은 타이어를 비롯하여 V-belt나 timing belt 연료, brake oil, radiator 액등의 액체수송용 각종 고무호스류 진동흡수재의 air spring, diaphragm 등 많은 것이 있다.

이들은 거의 모두가 고무배합물과 이를 보강하고 치수를 안정시키기 위한 섬유재료와의 복합체로서 어느 것이나 가혹한 조건 하에서 사용되기 때문에 보강용 섬유에 대하여도 용도에 따라서 엄한 성능 특성이 요구되고 있다.

섬유재료로서는 옛날 목면이나 마와 같은 천연섬유로 시작하여 rayon에서 nylon, PVA, polyester 등의 합성섬유의 전성시대를 거쳐 현재

는 또 steel, glass, aramid까지 동원되어 바로 다양화 시대로 돌입하였다.

자동차의 성에너지화, 안전, 공해, 환경규제의 강화등에 대처하여 자동차 부품용 고무재료로서도 여러가지 개선방안이 계속 연구되고 있으며 한이없는 제품의 성능향상과 cost down의 요구에 응하기 위하여 고무보강 섬유의 재질과 신소재 개발을 위한 노력도 계속되고 있는 실정이다.

이와 같은 자동차 부품용으로 사용되는 고무재료에 대한 특징, 용도, 최근의 동향들에 대하여 소개하고 최근의 고무공업용 섬유나 타이어 코오드에 관하여 용도별로 소재별 수요동향, 소재로 요구되는 특성과 재질의 방향, 문제점, 가공에 의한 특성의 부여 등에 대하여 소개하고자 한다.

II. 각 고무재료별 현황과 문제점

1. SBR, BR, IR

자동차 부품용 고무로서 가장 많이 소비되고 있는것을 들면 SBR, BR 및 IR을 들수 있다. 소위 일반용 합성고무이다. 그 일예로서 1979년도 일본의 자동차 관련제품에 사용된 소비량을 보면 표 1과 같다. 표 1에서 보는 바와 같이 자동차 관련제품 가운데 타이어에 사용된 것이 입도적으로 많으며 타이어 이외의 자동차 관련제

품에 사용된 비율은 불과 수%에 지나지 않는다. 거기에 비하여 EPDM, NBR, CR 등의 특수합성고무는 그 대부분이 타이어 이외의 자동차 관련제품에 사용되고 있다.

표 1. 1979년의 고무소비량

(단위: 톤)

	고무제품 합계	자동차 관련제품 합계	자동차 관련제품 중 타이어 튜브	타이어 튜브 이외 의 자동차 관련제품
천연고무	301,518	259,491	250,006	9,485
SBR	301,579	269,007	251,883	17,124
BR	87,948	82,490	81,020	1,470
IR	51,585	45,456	45,032	424
IIR	42,138	35,397	34,939	458
EPDM	18,604	14,126	3,174	10,952
NBR	12,457	3,923	59	3,864
CR	14,525	5,907	215	5,692

먼저 타이어용으로서의 SBR, BR 및 IR에 대하여 각 폴리머의 일반적인 특성상의 특징을 살펴 보면 SBR은 천연고무나 BR에 비하여 발열이 높고 동적특성이 약간 떨어지지만 내열노화성에 있어서 약간 우수하다.

BR은 내마모성이 뛰어나며 발열성 및 동적특성은 천연고무 보다 약간 우수하지만 내열성이나 내후성은 약간 떨어진다. IR은 천연고무에 비하여 green strength 및 인열강도가 낮은 것 이외에는 거의 천연고무와 맞먹는 특성을 가지고 있으며 또 불순물이 적고 품질이 균일한것등 합성고무이기 때문에의 특징을 가지고 있다. 타이어의 구조는 크게 나누면 crown부(tread부), side부(side wall, cover strip부), carcass 및 breaker부, innerliner부, bead부 등으로 되어 있다. 이들은 각각의 기능이 다르기 때문에 요구되는 특성도 다르며 그렇기 때문에 사용되는 폴리머의 종류나 blend량도 다르다.

Tread부는 노면과 직접 접하기 때문에 두께가 두껍게 되어 있으며 트레드부의 요구특성으로서는 일반적으로 내마모성, 내파괴특성(내chipping, 내 cutting), 내열노화성, 耐 skid 성을

들수 있다. 트럭이나 버스를 제외한 소형 타이어(승용차 타이어)의 경우 SBR이 주체이고 여기에 BR을 blend하여 사용하는 경향이다. 이때 원가를 절감할 목적으로 oil extended SBR이 사용된다. 승용차 타이어의 tread 배합예를 들면 표2와 같다. 또 대형 타이어(트럭, 버스)의 tread에 있어서는 소형 타이어 이상으로 내동적특성 및 내파괴특성이 요구되기 때문에 천연고무는 빼어 놓을수 없으며 현실적으로는 합성고무(SBR, BR)가 blend용으로 사용되고 있다. 또 도로사정이 좋아짐에 따라 高荷重과 고속으로 주행하는 일이 많게 되어 tread부의 발열이

표 2. 승용차타이어의 트레드 배합예

SBR 1712	96.25
BR 01	30
산화아연 #3	3
스테아르산	2
HAF black(N-330)	85
JSR AROMA	20
노화방지제 IPPD*1	1.0
가황촉진제 OBS*2	1.2
황	1.5
계	239.95

*1 : N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylene diamine

*2 : N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfen amide

표 3. 트럭, 버스타이어의 트레드 배합예

BROI	30
천연고무 RSS #3	70
산화아연 #3	3
스테아르산	2.6
HAF black(N-330)	35
ISAF black(N-220)	25
JSR AROMA	20
노화 방지제 HP*1	1.0
노화 방지제 BLE*2	1.0
가황 촉진제 OBS	0.8
황	1.9
계	190.3

*1 : phenyl-β-naphthylamine

*2 : acetone과 diphenylamine의 액상촉합물

큰 문제로 되어 있다. 이러한 때에 발열특성이 좋은 BR의 blend량을 증가시키는 방법이 쓰여지고 있다. 트럭, 버스용 타이어의 tread 부의 배합예를 들면 표3과 같다.

다음에 side부는 압축과 신장의 변형을 반복하여 받는다. 그렇기 때문에 요구성능으로서 내동적피로특성이 요구되고 또 항상 외기에 노출되어 있기 때문에 내오존성과 내후성이 요구된다. 때문에 side wall의 외피에다 cover strip 배합(내후성, 내오존성 배합) 물을 따로 붙이는 경우도 있다. polymer로서는 천연고무와 BR, 천연고무와 SBR, 천연고무와 SBR 및 BR의 blend물을 사용하는 것이 일반적이다. 그외에 내후성과 내오존성이 뛰어난 EPDM을 사용하는 것도 고려할 수 있으나 가격이나 접착력등이 여의치 못하여 보급되지 않고 있다.

Carcass부와 breaker부에 대한 고무 배합물의 역할은 타이어 코오드가 타이어의 강도를 유지하는데 대하여 타이어 코오드의 완충재라 할 수 있다. 요구성능으로서는 저발열성, 동적특성, 저set성, 접착성, 내열노화성 등의 가황물성 이외에 가공성 즉 calendering, greenstrength, tackiness, scorch안정성 등을 들수 있다.

이들 가공성과 가황물성의 요구성능면에서 생각하면 천연고무의 사용은 필수적이나 내열노화성과 원가절감 목적으로 SBR을 blend하는 것이 일반적이다. 또 저발열성인 점에서 천연고무에 BR을 blend하여 사용하는 것도 효과가 있다. 가공성(green strength)을 해치지 않는 범위에서 천연고무의 일부로 IR을 사용하는 것도 무방하다. carcass부와 breaker부는 구조면에서 가황할 때에 열전도가 나쁘기 때문에 tread부나 side부의 배합보다 가황속도를 빠르게 하는 배합설계가 요구된다.

Inner liner부는 tube와 carcass의 중간에 있어 양자의 마찰을 방지하고 기밀성을 유지하는 역할을 한다. 또 tubeless tire일 때에는 그대로 투브의 역할을 한다. 여기에 사용되는 polymer로서는 천연고무에 SBR을 blending 하거나 또는 기체투과성이 뚜렷하게 낮은 butyl 고무를 bl-

ending 한다. IR은 NR에 비하여 불순물이 적으며 IR이 NR 대신에 사용될수 있다.

Bead부에 사용되는 bead고무는 insulation고무라고도 하는데 wire의 고정 및 wire와의 접착성이 point이다. 그러므로 배합은 고경도 배합이 되어 황도 다른 배합의 4~5배(6~8phr)로 많고 에보나이트에 가까운 배합이 된다. 또 bead고무는 다른층 예를들면 carcass 부와의 접착성도 요구된다. 따라서 polymer로서는 천연고무 및 IR은 빼놓을 수 없는 소재이고 또 SBR이나 BR의 blending도 가능하다.

이상 타이어 각 부위의 기능 요구성능 및 사용 폴리머에 대하여 간단히 소개하였으며 타이어용 폴리머로서의 최근의 동향에 대하여 약간 소개하고자 한다. |타이어의 요구성능은 매년 높아지고 있는데 그 가운데 가장 큰 것이省energy 문제이다. 타이어 주행시에 타이어 내에서는驅動energy内の 일부가 발열로서 소비된다. 이 에너지 소비량은 소재의 반발탄성이 큰것일 수록 적은 것으로 알려져 있다. 따라서 발열에 의한 소비에너지를 적게하기 위하여는 반발탄성이 큰 폴리머 소재가 필요하게 된다. 한편 안전상 타이어의 다른 요구성능으로서 wet skid는 빼놓을 수 없다. 그런데 이 wet skid저항을 증가시키므로 반발탄성은 저하하는 것으로 알려져 있다. 즉 이 두가지의 요구성능은 서로 반대되는 특성이며 이 양자를 만족시킬만한 배합설계 및 폴리머의 선택이 요구된다. 물론 이때 다른 특성(예컨대 내파괴특성 등)은 유지되어야 한다는 것은 두말할 나위가 없다.

타이어 이외의 자동차 관련제품 가운데 일반용 합성고무가 사용되는 주요한 고무제품으로서 창틀, 방진고무, 라디에이터 호오스 및 캡류를 들수 있다.

먼저 창틀은 core(心材)와 skin(외피)의 두 종류의 배합물로 된것과 한가지의 배합물로서 단일 구조로된 것이다. 전자는 2중 압출기로 성형되며 core는 SBR을 사용하고 skin은 내후성, 내오존성 및 내열성이 뛰어난 EPDM을 사용하는 것이 일반적이다. 그러나 최근 원가절감이나 연속가황(UHF, HAV, PCM)에 의한

생산성 향상의 요구 때문에 SBR/EPDM blend系를 사용한 一重押出成形이 주목되고 있다. SBR/EPDM blend系의 창틀 배합예를 들면 표 4와 같다.

표 4. 창틀 배합예

SBR 1778 N	70
EP 57 C	30
산화아연 #3	5
스테아르산	1
FEF black (N-550)	45
dixie clay	50
naphthenic oil	20
paraffin wax	2
노화방지제 SP	2
가황 촉진제 CBS	1.6
가황촉진제 DPG	0.8
가황촉진제 TMTD	0.3
황	2.0
가공조제 Aflux 42	8.0
합 계	237.7

방진고무의 주요제품은 mount류 및 bush류인데 mount류의 요구성능으로서는 방진특성이 가장 중요하고 또 내구성이나 내set성도 중요하다. 방진특성으로서는 粘彈性量으로 생각하면 動的彈性率 E' 가 적고 (spring 定數 kd 가 적음) 損失彈性率 E'' 가 큰 (減衰係數 C 가 큼) 즉 $\tan \delta$ 가 크고 $\tan \delta$ 의 温度依存性이 적은 폴리머가 적합하다고 할수 있다. 폴리머로서는 SBR이나 BR의 단독 또는 천연고무와의 blending이 많이 사용된다. 배합설계로서 $\tan \delta$ 를 크게 하는데는 가소제와 충전제를 증가시키면 좋은데 이때 내구성과 내set성이 저하하는 것에 주의하지 않으면 않된다.

Bush류의 요구성능으로서는 mount류에 대한 요구성능외에 내마모성과 금속과의 접착성을 들 수 있다. 일반적으로 제품의 경도는 60~65인데 최근 고경도의 고무 bush가 요구되는 경우도 있다. 폴리머로서는 천연고무와 BR 혹은 SBR과 BR의 blending이 사용되고 있다. 어떻게 해서든지 방진고무에 있어서는 폴리머를 포함한 배

합설계를 방진특성과 내구성(내set성 등)의 balance를 가미하면서 설계할 필요가 있다.

Radiator hose를 포함한 각종 호오스류는 방청액이나 물이 그 속을 통과하기 때문에 내액성이 필요하다. 또 내열성이나 내후성도 빼놓을수 없는 요구특성이다. 폴리머로서는 이제까지 SBR이 주류를 이루었으나 최근 EPDM이 내열성과 내후성 때문에 사용되게 되었다.

캡류는 마스터 및 oil sealing에 조립되어 사용된다. 여기서는 내열성, 내액성, 내마모성, 내set성등이 필요하다. 그러므로 SBR이나 BR이 사용되는데 SBR 가운데에서도 내수성 grade (예 SBR 1503)는 이 용도에 적합하다.

2. EPDM/EPM

EPDM/EPM의 수요는 연차적으로 순조로운 신장을 거듭하였으며 특히 1975년 이후 많은 신장을 하게 되었다.

이는 EPDM/EPM의 약 70%가 차동차 산업에 의존하고 있기 때문이며 특수고무로서의 지위를 확고하게 굳혔다는 의미도 된다. 또 앞으로의 수요 예측에 대하여도 표 5에서 보는 바와 같이 CR이나 NBR등 다른 특수고무에 비하여 높은 신장이 예측되고 있다. 자동차관련으로 사용되는 것을 보면 SBR이나 BR 등의 일반용고무는 대부분이 타이어(튜브) 용인데 비하여 E

표 5. 세계의 합성고무 수요예측 (공산권제외)

(1,000 MT)

종 류 \ 년	1977	1978	1983	1988
SBR (latex 포함)	3,469	3,499	4,229	5,077
BR	869	877	1,069	1,282
IR	220	251	369	458
EPM/EPDM	273	288	391	510
CR	273	278	337	382
IIR	381	390	465	556
NBR	180	184	223	274
기타합성고무	117	119	158	193
계	5,782	5,886	7,241	8,732

PDM/EPM은 타이어·튜브용으로 사용되는 비율은 낮고 다른 자동차 부품에 사용되는 비율이 높다.

EPDM/EPM의 자동차 관련부품의 용도로서 radiator hose, heater hose, door seal sponge 창틀, bumper, tire 및 tube 등을 주요제품으로 들수 있다. 각 용도별로 본 EPDM/EPM의 설계에 대하여 소개한다.

1) Radiator hose, Heater hose

이들 제품은 압출기로 성형되기 때문에 가공면에서는 압출성이 좋아야하며 가황물성면으로는 적합한 강도와 내열성($140\sim 150^{\circ}\text{C}$), 내한성($-30\sim -40^{\circ}\text{C}$)耐不凍液性등이 요구된다.

일반적으로 압출성을 고려한 배합에는 high ethylene type이 많이 쓰인다. 이는 green strength가 세기 때문에 압출성이 좋아짐과 동시에 고온에서 유동성이 좋기 때문이다.

또 강도면에서도 high ethylene type이 좋다는 것은 잘 알려진 사실이다. 그러나 근년 radiator hose의 내한성이 강하게 요구되고 있는 실정이다. 시판 EP공중합체의 Tg는 그림 1에서 보는 바와 같이 가장 낮은 영역이 되도록 설계되고 있다. 압축영구줄음을의 온도의존성을 그림2에서 보는 바와 같이 ethylene/propylene 비가 다름에 따라 저온쪽에 현저하게 차이가 있는 것을 알수 있다. 때문에 최근에는 high propylene type과 적당한 blending으로 내한성을 도모함과 동시에 다른 물성과의 balance를 충분히 가미한 설계가 이루어지고 있다.

2) Door seal sponge, Trunk seal sponge

이 제품도 압출기에서 성형한 다음 UHF(ultra high frequency=고주파CV법=UHF법), HAV(hot air bed=터널식 가열법=가황), PCM(particle curing medium=유동액상가황) 등의 조합가황장치에서 연속적으로 발포가황 시킨다.

가황은 상압에서 노출된 상태로 하기 때문에 압출하여 성형될 때의 표면의 모양이 그대로 제품의 양상을 좌우한다. 목적상으로 seal성(耐吸水性)이 중요시 되며 표면이 깨끗한 것을 내는

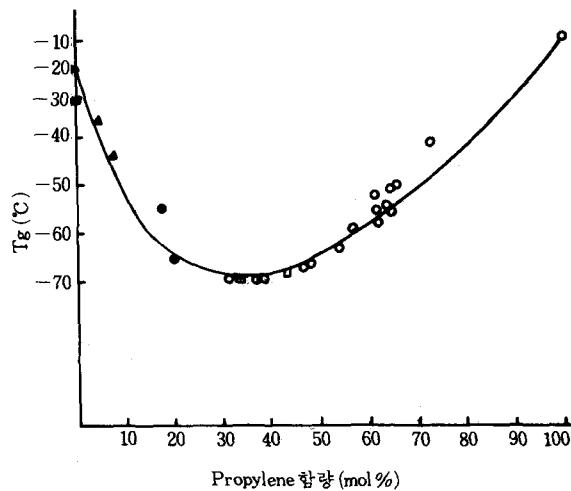


그림 1. EPM의 propylene 함량과 Tg

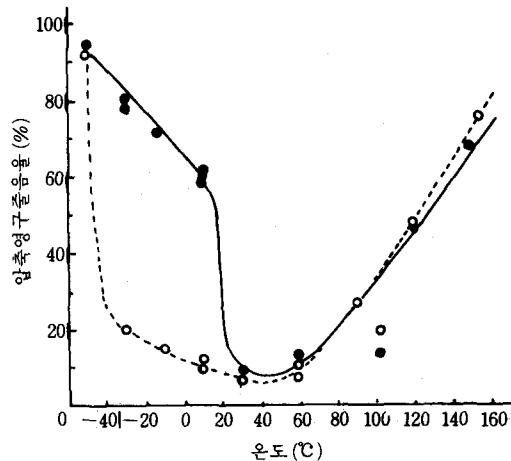


그림 2. propylene 함량을 달리한 EPDM 압축영구줄음을의 온도분산

것이 제품성능을 높이는 것이다. 따라서 압출성이 좋도록 설계되어야 한다. 가황조의 온도는 $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ 가 일반적이다. 소위 고온 고속가황이기 때문에 고불포화 grade가 요구되며 이들이 사용되고 있다.

감촉이 좋은 스폰지를 얻기 위하여는 발포와 가황의 balance를 어떻게 잘 균형이 잡히도록 하느냐에 달려 있는데 고온(가황온도)시의 배합고무粘度도 발포성에 미묘하게 영향을 미친다.

또 가황시의 형상유지성도 고려하면 적합한

점도범위가 요구된다. 배합의 영향도 있으나 高 무우니점도이고 고불포화 grade가 비교적 많이 사용되고 있다.

3) 창 틀

창틀은 유리나 판금과의 밀착성을 좋게 하고 빗물 등이 차속에 들어오는 것을 막을 수 있도록 복잡한 모양으로 설계되어 있다. 압출기에서 복잡한 형상으로 성형된 것이 그대로 가황솥에서 가황되거나 UHF, HAV, PCM 등의 조합으로 가황되는 것이 일반적이다. 때문에 복잡한 형상을 만들어 내는데 충분한 압출성을 가지고 가황시의 형상유지성 등이 보증될만한 grade 설계로 되어 있다. 일반적으로는 radiator hose에 사용되는 grade가 사용된다.

4) Tire, Tube

Tire의 side wall의 내후성 향상 때문에 diene 계 고무와의 blending이 사용된다. EPDM과 diene계 고무의 공가황성이 요구되므로 고불포화 grade 설계의 EPDM이 사용된다.

Tube 등의 내열성이나 내오존성의 향상을 목적으로 butyl고무와 EPDM의 blend계가 사용된다. butyl고무는 가황속도가 느리므로 공가황성,

고물성을 얻기 위해서는 EPDM의 저불포화 grade를 사용한다.

Butyl고무의 軟化型劣化와 EPDM의 硬化型劣化의 balance 유지와 tube 성능으로서의 공기 투과성을 유지하기 위하여 blending량은 20~30 %가 일반적이다.

3. NBR

내유, 내열성 특수고무가 자동차 부품용으로 사용되는 량은 일반용 고무에 비하여 적지만 연료관제나 배기관제 등 기능면에서 중요한 부품에 사용되고 있으며 그 역할이 크다. 특히 최근에는 가솔린의 無鉛化에 의한 방향족합량의 증가, 배기가스 대책에 의한 engine room내의 고온화, 전자연료분사장치의 채용과 gasoline recycle에 의한 가솔린속에서의 과산화물의 생성(sour gasoline), 자동차에서 발산하는 total hydrocarbon량의 규제(SHED= Shied housing for evaporative determinations), gaso-hol을 대표로 하는 대체연료의 등장등에 따라서 내유성이나 내열성 특수고무에 대한 요구성능이 고도화 되고 있다. 내구성이나 내열성 특수고무의 종류가 많으므로 각 폴리머의 특징을 충분히 파악한 후에 요구하는 성능에 맞는 적절한 사용방

표 6. 고무재료의 사용량

항 목 재료	사용량(kg) ()은 타이어	사 용 부 품 예
S B R	26.6(24.8)	tire, insulator, mounting, water hose, brake hose
N R	11.2(6.9)	tire, insulator, mounting, bush, control lever boots
I R	3.2(3.1)	tire, bush
I I R	3.1(3.0)	Tire, insulator, tube
C R	2.8	fan belt, fuel hose, high tension cable, dust cover
N B R	1.3	filter hose, fuel hose, emission control hose, oil seal
E P D M	1.3	heater hose, water hose, weather strip, air duct, insulator
C H C	0.5	fuel hose, emission control hose, diaphragm
A C M	0.1	oil seal, emission control hose
F K M	0.1 >	fuel hose, oil seal, o-ring
U	0.1 >	dust cover
기 타*		oil seal, diaphragm

계 : 약50kg (가운데 타이어 약38kg)

* 기타고무 : Q, fluoro silicon, CSM

-hol성 향상에 효과가 있다는 것이 나타났다. N-BR/PVC blend 물도 이들 새로운 요구 성능에 Cost 사상을 수반하지 않고 되므로 실용적 가치가 크다. NBR/EPDM blend 재료의 개발도 이루어지고 있다. 이 때의 문제점은 NBR과 EPDM의 공가교성이 있다. 가황축진제의 개발에 따른 개선 검토가 이루어지고 있는 한편 최근에는 폴리머의 개선에 따라 NBR/EPDM blending 도 그 성능이 높아지고 있다.

4. AR

AR은 alkyl acrylate (ethyl acrylate, butyl acrylate)를 주성분으로하고 여기에 가교점이

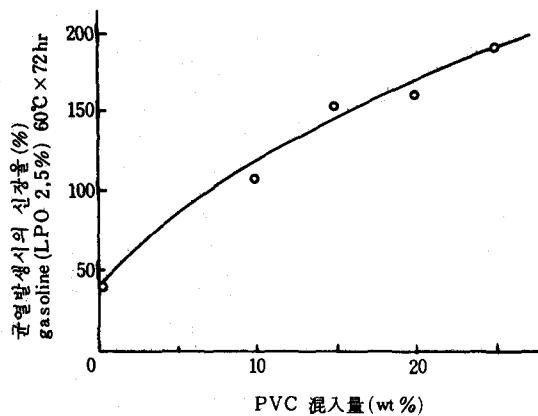


그림 3. 耐 sour gasoline 性에 미치는 NBR/PVC blend의 영향

표 8. 각종 Elastomer의 耐 Sour gasoline性

		CHC-T ^{*2}	NBR ^{*3}	FKM ^{*4}
일반 물성	T _b (MPa)	9.9	20	9.8
	E _b (%)	210	540	300
	H _s	86	66	78
sour gasoline ^{*1} 침지 (40°C × 312 hr)	T _b 변화율 (%)	-90	-64	-18
	E _b 변화율 (%)	-69	-45	+7
sour gasoline 침지 (40°C × 1008 hr)	T _b 변화율 (%)	700시간에	-73	-18
	E _b 변화율 (%)	원형을 유지 못함	-39	+5

*1) indolene HO-III에 t-BuOOH를 peroxide No.로서 50 함유.

*2) epichlorohydrin/ethylene oxide/Allylglycidyl ether 3원 공중합 type.

*3) medium nitrile NBR劣化防止剤 결합 type.

*4) 불화 vinylidene-6불화 propylene 공중합 type.

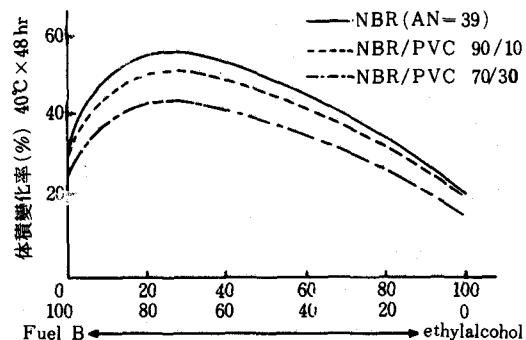


그림 4. 耐 alcohol gasoline 性에 미치는 PVC blend의 영향

되는 CO-monomer를 공중합시킨 것이다. AR의 특징은 뛰어난 내열성, 내오존성, 내후성 등이며 이는 주체에 불포화결합을 갖지 않기 때문이다.

또 윤활유나 작동유에 대한 고온에서의 내유성이 좋고 특히 含黃油에 대하여 뛰어난 耐性을 보인다. 다만 가솔린에는 내성이 없다. 한편 결점으로서는 가공성이 떨어지고 2차 황화가 필요 하며 내한성이나 내수성이 떨어진다. AR도 최근의 자동차용 고무부품에서 요구되는 내열성과 내구성의 고도화에 따라 그 중요성이 증가되고 있다.

AR의 polymer로서의 개선은 다음 두 가지로 대별된다.

- 가교점 Co-monomer 종류의 개선
- polymer 조성의 개선

표 7. 각종 특수고무의 물성 비교

	N B R	A R	C R	F K M	C H R	Q M
경 도	30~100	40~100	20~90	60~90	60~90	20~95
인장강도 (kg/cm ²)	70~230	70~155	70~280	70~170	70~175	35~105
신 장 율 (%)	100~600	100~400	100~700	100~350	100~400	50~800
최고사용 온도 (°C)	121	149	100	232	121	232
최저사용 온도 (°C)	-54	-18	-54	-40	-46	-84
내 유 성	VG	VG	G	E	G	F
내 연 료 유 성	G	F	F	E	G	P
내 수 성	VG	VP	G	E	G	E
내 오 존 성	F	E	G	E	G	E
내 후 성	P	VG	VG	E	G	E
전 기 저 항 성	P	P	G	E	F	E
금 속 부 식 성	F	P	F	F	P	G
주 요 특 성	121°C까지의 내유성	177°C까지의 내유, 내열성	내오존, 내유 성 100°C 까지 의 내열성	최고의 내열, 내유성	공기불투과성 좋은 내후성, 저온성, 내유성	백색배합으로 강도저하없음

기호설명 : E=excellent, VG=very good, G=good, F=fair, P=poor, VP=very poor

법이 중요하다.

고무재료가 자동차용 부품으로 사용되는 량과 사용부품 예를 들면 표6과 같으며 각종 특수고무의 물성을 비교하면 표7과 같다.

NBR은 역사가 가장 오랜 특수고무의 하나인데 오늘날에도 내유성 특수고무의 왕좌를 점하고 있다. NBR의 최대 특징은 그 뛰어난 내유성과 일반고무와 별 차이없는 손쉬운 취급방법 높은 기계적성질등에 있다. NBR은 butadiene (BD)과 acrylonitrile (AN)의 공중합체로서 그 성능의 대부분은 결합 AN량에 따라 결정된다. 최근 고도화하는 요구에 따라 NBR에 새로운 기능을 부여하기 위한 개선도 정력적으로 진행되고 있다. 이들을 방법별로 정리하면 다음과 같다.

- NBR의 분자설계에 의한 개선
- 제3성분의 도입에 따른 개선
- 다른 polymer와 blend에 의한 개선

NBR의 분자설계에 의한 개선으로서는 분자량분포를 두개의 산으로(저분자량측에 제2의 pick를 갖도록) 하므로서 고방향족 가솔린중에서 耐溶劑 亀裂成長을 개선한 예를 들수 있다. 상

호교차 공중합 NBR도 검토되어 기계적성질, 내열성, 내한성등에 특징이 있는 것을 확인하였으며 분석수법의 발전과 더불어 이와같은 분자level에서의 polymer설계까지 미친 성능개선의 성과 앞으로도 기대된다.

제3성분의 도입에 따른 개선으로서는 내열성의 개선을 목적으로 한것이 많다. NBR의 내열한계는 BD부분의 산화되기 쉬운 정도에 기인한다. 그래서 BD의 일부를 다른 보다 안정한 monomer로 치환하므로서 내열성의 향상을 측정할 수 있다. point는 가공성, 고무탄성, 내유성을 손상하지 않은채 어떻게 내열성을 향상시키느냐에 있다.

위의 과정에서 BD/AN/acrylate 3원공중합체가 개발되었다. 제3성분으로서 劣化방지 기구를 가진 monomer를 공중합한것도 개발되었으며 耐sour gasoline性에도 효과가 있다는 것이 보고되어 있다.

다른 polymer와의 blend에 의한 개선으로서는 옛날부터 알려진 PVC와의 blend에 대하여 상세한 설계를 검토한 결과 내용제 균열성장성, 내가솔린 투과성, 耐Sour gasoline성 및 내 gaso

가교점 Co-monomer로서는 당초부터 사용되었던 염소계 (Chloro methgl vinyl ether등)의 가공안정성, 저장안정성 개선type으로서 활성 염소계 (chloro vinyl acetate등), epoxy계 (allyl glycidyl ether등)가 개발되었으며 후자에서는 금속부식성도 개선되었다. 그 외에 최근 非共役 diene monomer (ethylidene norbornene등)를 사용한 것이 개발되었다. 이는 일반적인 황가황계로 가황되는 것을 비롯하여 많은 이점을 가지고 있으며 AR의 이용범위를 넓힐 수 있을 것으로 기대되고 있다. 각 type의 전형적인 가황곡선을 그려서 가황속도를 비교하면 그림5와 같다.

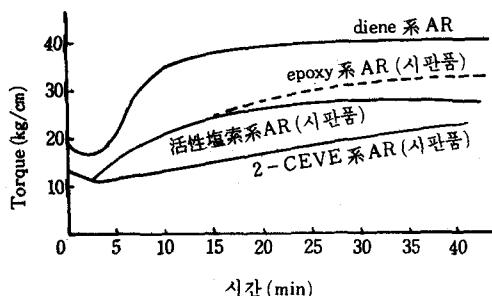


그림 5. 각종 가교 co-monomer type의 배합률의 가황곡선

폴리머 조성에 의한 개선으로서는 내한성의 개선을 들수 있다. AR의 내한성 - 내유성의 balance는 구성하는 alkyl acrylate의 종류에 따라 결정된다.

내유성을 저하시키지 않고 내한성을 개선하는 monomer로서 alkoxy acrylate를 들수 있다. 현재 시판되고 있는 내한성 개선type AR은 alkyl acrylate와 alkoxy acrylate의 다원공중합체이다. 다만 내한성 개선 type AR은 측쇄의 분자량이 커지기 때문에 기계적 강도가 떨어지는 결점이 있다.

5. FKM, CHC, 기타

자동차 산업에 있어서 고무부품의 고도화요구에 따라 종래 자동차용으로는 거의 사용되지 않았던 폴리머나 새롭게 개발된 폴리머가 자동

차용 부품으로 적용되도록 추진되고 있다. 여기에서는 이들 자동차용 고무재료로서는 새로운 부류에 속하는 플리머에 대하여 소개한다.

1) FKM

불소고무가 시판되기 시작한 것은 1975년의 일이며 불화 vinylidene-6 불화 propylene의 공중합체이었다. FKM은 현재도 이 공중합체를 기본형으로 하여 가공성, 가황계, 물성의 개선을 중심으로 한 여러가지 개선type이 개발되었다.

FKM이 자동차 부품용 고무재료로서 각광을 받은 것은 sour gasoline의 문제 이후이며 사실 각종 elastomer 가운데 최고의 내 sour gasoline 성을 가지고 있다(표8). 또 최근에는 gaso-hol 대책재료로서도 주목을 모으고 있는데 methanol 혼합 가솔린에서는 고불소함량의 FKM이 필요하다(불화 vinylidene-6 불화 propylene-4 불화 ethylene 3원공중합type). FKM의 가황은 종래 금속산화물 공존하에서의 polyamine이나 polyol에 의한것이 일반적 이었으나 소량의 가교점 CO-monomer를 도입하므로서 유기과산화물 가황이 실용적이 되고 연속압출가황도 가능하게 되었다.

한편 불화 vinylidene계와는 다른 계열의 것도 개발되었다. 4불화elastomer는 monomer가 상호 교차배열 되어있기 때문에 저불소 함량에서도 내열성이나 내약품성이 뛰어나다. 다만 가솔린등 무극성 용제에 대한 팽윤이 큰 결점으로 되어있다.

그 외에 C-H결합을 전혀 함유하지 않은 완전 불소고무나 無機骨格을 가진 phosphagen계 불소고무등이 개발되었으나 가공성이나 cost등에 문제가 있어 자동차용 부품으로서의 광범한 응용은 되지 못하고 있다. FKM은 고도화하는 자동차산업의 요구에 따라 그 사용량은 증가하고 있으나 앞으로 또 cost와 성능 양면에서 보다 요구에 적합한 grade의 개발이 필요하게 되었다.

2) CHC, CHR

Epichlorohydrin고무가 발표된 것은 1965년이며 비교적 새로운 고무재료에 속한다. epich-

lorohydrin의 homo polymer(CHR)와 epichlorohydrin-ethylene oxide의 1:1 copolymer(CHC)가 기본형이며 이외에 allylglycidyl ether을 공중합하여 측쇄에 불포화기를 도입한것도 시판되고 있다.

Epichlorohydrin고무의 특징은 내후성, 내열성, 내한성 및 내유성이 좋은 balance를 이루고 있다. CHC는 CHR의 내열성과 내유성을 희생시켜 내한성을 개선한 것이다. CHC나 CHR이다른 고무와 가장 다른점은 주쇄가 polyether 결합으로 되어있기 때문에劣化될 때에 주쇄가 절단되어 소위軟化劣化되는 것이다. 특히 sour gasoline에 접했을 때軟化가 심하므로 연료계 부품에 사용할 때에는 주의를 요한다(표 8). 측쇄에 불포화기를 도입한 type은 연화열화의 정도는 억제된다. 내 gaso-hol성은 CHR이 약간 좋은 성능을 나타내며 CHC는 high nitrile NBR보다 많이 팽윤된다.

CHC와 CHR의 큰 결점의 하나인 금속부식성에 관해서는 새로운 가황제의 개발에 의한 개선이 이루어지고 있다.

CHC와 CHR은 본질적으로 연화열화형이라는 점을 충분히 인식하고 사용하면 내열, 내후, 내유성이 balance 잡힌 뛰어난 고무소재이며 복합화하는 자동차 산업의 요구에 따라 그 사용량도 증가하고 있다.

3) 기타

종래의 elastomer에 있어서 내유-내열성 사의의 공백부분을 메꾸는 것으로서 ethylene-acrylate공중합 고무가 개발되었다. 주쇄가 포화기구 이기때문에 내후성도 내오존도성도 좋다. 다만 고방향족계 oil에는耐性이 없다.

현재도 용도를 개발하고 있으나 앞으로 자동차용 부품에의 응용이 기대된다. 신규 polymer로서는耐gaso-hol성을 가진 thio diethanol polymer(T DE)등도 개발되었다. 또 종래의 polymer이기는 하나 silicon고무, fluoro silicon고무도 내열성의 요구의 고도화에 따라 oil seal이나 diaphragm같은 용도로 중요성이 증가되고 있다.

이와같은 자동차용 고무부품에 사용되는 내유 내열성 특수고무의 종류는 점점 많아지고 있다. 각 polymer 모두 그 특징을 늘리고 결점을 개선하기 위한 노력이 결정적으로 이루어지고 있다.

6. RB

새로운 고무소재로서 저결정성 1·2-polybutadiene이 있다. 이 RB는 고무와 플라스틱 그리고 기타 분야에서 널리 사용되는 고분자재료로서 앞으로의 용도개발이 기대된다.

고무용도로서 RB의 역활은 유동성이나 green strength등의 가공성의 개선, 경도, snappy성, resilience등의 물성의 개선과 injection성형, transfer성형, 압출성형의 측진이다. 또 RB는 스폰지 성형이 용이하며 그 스폰지 물성은 가볍고 탄력성이 풍부하며 내굴곡피로성이 우수한 특징이 있다. RB의 고무용도로서 최근 주목할만한 성과는 고경도 고무에 관한 것이다. 일반적으로 탄성율이 10^6 dyne/cm^2 이상이고 경도 80 이상의 고경도 고무조성물은 가공성이 나쁘고 고무로서의 성질이 떨어진다.

그러나 RB/고무 조성물은 가공성이 좋고 고무로서의 성질이 풍부하며 온도의존성이 적다. 고경도, 고 modulus 고무 이므로 tire의 rim cushion고무, bead insulation고무로서 좋다.

RB는 앞으로 고경도 공업용 고무제품의 성형성이나 물성의 개선에 널리 응용될 것이다.

III. 섬유재료의 현황과 문제점

1. 용도별 섬유 수요동향

참고로 일본에서 1977년도와 79년도에 주요 고무공업용 자재로서의 섬유가 소비된량을 보면 표9와 같다. 1979년의 전산업용 섬유의 소비량이 약 80만톤 이므로 고무공업 자재의 용도로는 약 20%에 해당되며 그 가운데 타이어코오드가 약 86%로서 2년전의 약 82%보다 다소 증가되었는바 이는 2~3년 사이에 타이어의 생산이 급증한데에 기인하는 것이다.

소재별로는 polyester의 신장이 현저하며 반면에 rayon이나 천연섬유의 감소가 두드러지고

표 9. 용도별 각 섬유소비량(t/년) 1977년도(괄호안은 1979년도)

	nylon	polyester	P V A	rayon	천연섬유	glass	기 타	계
Tire cord	79,397 (103,330)	8,555 (17,108)	553 (270)	4,430 (2,364)	- -	57 -	58 -	92,992 (123,072)
Conveyer belt	3,165 (4,111)	7 (417)	1,236 (538)	84 -	167 (52)	- -	- -	4,659 (5,118)
V belt	- -	1,286 (1,229)	20 (2)	36 -	2,602 (2,433)	- (71)	- -	3,944 (3,735)
평 belt	4 (152)	- (309)	15 (8)	676 (15)	850 (431)	- -	- -	1,545 (915)
도포직물	2,251 (3,135)	225 (136)	417 (78)	3,877 (1,374)	456 (611)	- -	- -	7,226 (5,334)
고무호오스	119 (22)	192 (674)	1,257 (2,835)	1,124 (678)	536 (213)	- -	- -	3,228 (4,422)
계	84,936 (110,750)	10,265 (19,873)	3,498 (3,731)	10,227 (4,431)	4,611 (3,740)	57 (71)	- -	113,954 (142,596)

주) steel 섬유는 포함치 않음.

나일론이 특히 타이어코오드로 상당히 증가한 것도 특징적이다.

용도별로는 고무호오스에서 rayon이나 천연섬유로 부터 polyester나 PVA로 바뀌고 있는 것이 현저하게 나타나고 있다.

2. 용도별 섬유 요구특성과 적합섬유의 선택.

먼저 고무제품별로 보강용 섬유에 대하여 어떤 성능이 요구되며 어떤 섬유가 적합하게 사용되고 있는가를 소개한다.

1) 타이어

자동차용 고무공업제품의 최대 분야인 타이어의 보강용 타이어코오드에 요구되는 주요 특성은 다음과 같다.

- ① 강도가 높고 탄성율이 클것.
- ② 주행시에 받는 신장이나 압축에 대하여 강력의 저하가 적을것. 즉 내피로성이 클것.
- ③ 타이어의 가횡성형시에 열이나 고무첨가제에 의한 물리적열화나 화학적열화를 잘 받지 않 을것.
- ④ 타이어의 균일성이 유지되게 하기 위하여 성형시 열수축이 적을것.

⑤ 주행중의 hysteresis loss등에 의한 발열이 적고 발열하드라도 열화가 잘 되지 않을것.

⑥ 고무와의 접착이 용이하고 접착력이나 장시간 사용후의 접착력의 유지성이 양호할것.

⑦ 가급적 저염할것.

이들 요구특성은 모두 매우 까다로운 것인지 만 모든 요구를 100% 만족하기는 곤란하며 타이어의 종류, size, 부위에 따라 여러가지 섬유의 특징을 최대한으로 살린 방법을 사용하고 있다.

타이어의 종류에 따라서 특히 요구되는 성질 및 주로 사용되고 있는 소재는 대개 표10과 같다. 소형 타이어에서는 대체로 고탄성율, 저수축이라는 타이어는 조종성능에 관계되는 특성이 요구되고 대형 타이어에서는 고강력, 내피로성, 내열성과 같이 타이어 내구성에 관한 특성이 강하게 요구되는 것을 알수 있다.

각종 타이어코오드용 원사의 감신도 곡선과 처리 코오드의 제 특성을 보면 그림6 및 표11과 같다.

고하중, 고충격에 사용되는 트럭용이나 건설 차량용등의 대형 bias타이어나 항공기 타이어에는 강도와 toughness가 크고 내피로성이 뛰어난

표 10. 각종 타이어에 요구되는 타이어 코오드의 특성

용 도	종류 · 부위	요구되는 특성	적 합 소 재
승 용 차	bias carcass	flat potless (신차용)	polyester, nylon
	radial belt	고탄성을, 저열수축율	steel, rayon, polyester, glass, aramid
	carcass	고탄성을, 저열수축율	polyester, rayon, aramid
경 트 럭	bias carcass	내피로성, 내열성	nylon
	radial belt	고탄성을, 저열수축율	steel
	carcass	내피로성, 내열성	polyester, steel, aramid
트 럭, 버스	bias carcass	고강력, 내피로성, 내열성	nylon
	radial belt	고탄성을, 고강력	steel
	carcass	고강력, 내피로성, 내열성	steel, aramid, polyester
초 대 형 차 (건설용차 등)	bias carcass	고강력, 내피로성, 내열성	nylon
항 공 기	bias carcass	고강력, 내피로성, 내열성	nylon

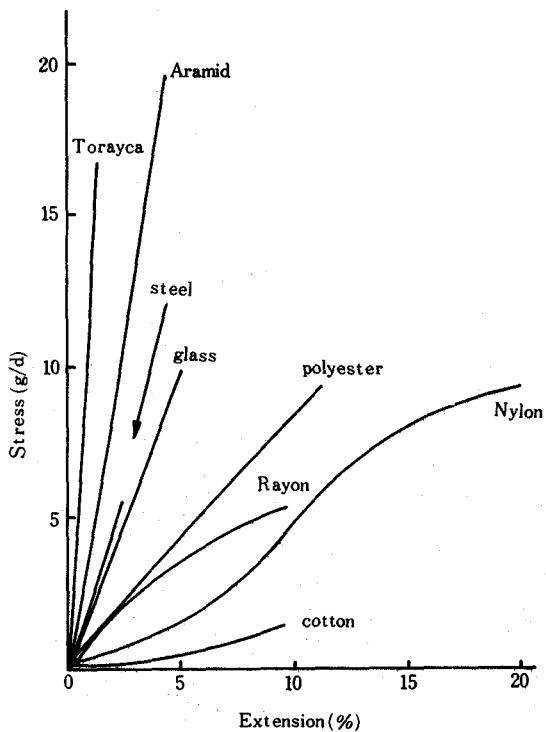


그림 6. 각종섬유의 強伸度곡선

나일론이 거의 유일한 소재로 되어 있다. 또 높은 탄성을이 필요한 radial tire의 belt재료는 그 대부분을 steel이 점하고 있으며 일부 rayon, glass, aramide, polyester등이 사용된다. radial tire

의 belt에는 타이어의 용도나 size에 적합한 여러가지 소재가 잘 나뉘어 사용되고 있는것이 특징적이다.

한편 타이어 수명의 연장과 연료비 절감의 요구가 높아짐에 따라 타이어의 radial화가 확실히 진행되어 1979년에 이미 승용차용으로 생산량의 60%를 넘었고 트럭이나 버스용도 3분의 1에 달하였다(표 12).

이와같은 배경하에서 일본의 각 타이어코오드 소재의 소비동향은 표13에서 보는 바와 같이 steel의 신장이 현저하다. radial화의 전진에 따라 微減 또는 염결음질 처리라고 예측 되었던 나일론은 트럭의 과적규제 강화등에 따른 수요증가와 일본 내수의 활황으로 오히려 증가 되었다.

2) 타이어 이외의 섬유보강 고무부품.

Engine room내는 많은 부품이 집중되어 사용되고 있다. 배기대책이나 연료절감대책 및 자동차의 고성능화의 흐름 가운데에는 부품의 개발과 개선이 진행되고 또 engine room의 compact화와 고온화에 따라 보강용 섬유에도 새로운 요구가 많아졌다. 앞으로도 부품이 다양화되어 섬유제품에 대해서도 소재의 특징과 가공기술을 살려서 광범한 선정이 이루어질 것이다.

표11. 각종 처리 타이어코오드의 비교

	rayon	nylon	polyester	glass	steel	aramid
코 오 드 구 조	1,650/2	1,260/2	1,100/2	75/5/0	2×3×0,0058	1500/3
강 력 (kg)	17.0	22.5	18.4	42.0	31.9	97.2
강 도 (g/d)	3.9	8.0	7.2	9.8	3.4	18
신 도 (%)	15	23	15	4.8	1.7	4
結節強度 (g/d)	1.8	4.5	3.2	3.6	1.6	8.0
탄 성 율 (g/d)	50	32	65	260	200	350
creep (%) *1	4.9	4.8	2.1	054	0.17	0.49
수축율 (160°C) (%)	0	6.8	6.0	0	0	0
비 중	1.52	1.14	1.38	2.52	7.81	1.44
scott 피로 kc	800	2,300 이상	2,300 이상	245	75	2,300 이상
접착력 **	35	-	-	38	35	35

*1 1g/d, 30분, 24°C

** 2.54cm 폭의 박리강도

표12. 타이어의 radial 비율의 추이 (%)

		1975	1976	1977	1978	1979
승용차용	신차용	26.3	37.3	49.5	56.6	-
	보수용	49.4	46.9	46.4	49.4	-
	수출	48.4	62.4	66.7	61.8	-
	전체	38.7	442	50.5	54.9	60.3
트럭, 버스용	신차용	0.9	1.3	1.7	1.3	1.5
	보수용	20.2	21.8	24.9	28.0	31.1
	수출	17.3	24.6	35.4	45.8	47.4
	전체	15.2	21.9	28.2	34.0	38.8

(1) 고무호스류

보강섬유를 사용하고 있는 것에는 radiator hose, brake hose, car cooler hose 등이 대표적이다. 그 작용기능과 설계이념이 용도에 따라 다르며 섬유보강재에 대한 특성요구도 용도에

따라 세밀하게 규정된다.

비교적 겪계수가 적은 코오드를 brade상 혹은 spiral상으로 하여 호오스의 중간층을 형성시키는 것이 일반적이다.

Radiator hose와 같이 내압성을 별로 필요로 하지 않는 분야에서는 편물이나 또는 조밀하지 않은 직물을 사용하는 경우도 많다. 또 hose의 외부에 보호층을 겸해서 감는 경우도 있다.

호오스와 섬유의 기본 요구특성을 비교하면

① 내파열성……고강도

② 내압변형……고young's modulus, 저creep 성.

③ 열화에 대한 내구성……내열성, 약품이나 사용 유체에 대한 화학열화 저항성

④ 반복 가압이나 진동에 대한 내구성……내피로성, 내마모성.

표13. 타이어코오드의 소비량(톤)

	rayon	nylon	P V A	polyester	steel 기타	계
1975	6,004 (6.3)	68,516 (72.1)	813 (0.9)	11,084 (11.6)	8,658 (9.1)	95,095 (100)
1976	6,320 (6.0)	67,985 (65.0)	745 (0.7)	10,470 (10.2)	18,914 (18.1)	104,434 (100)
1977	5,117 (4.6)	69,684 (62.4)	757 (0.7)	11,798 (10.6)	24,200 (21.7)	111,551 (100)
1978	4,823 (3.5)	72,141 (52.3)	-	14,220 (10.3)	46,772 (33.9)	137,956 (100)
1979	3,710 (2.4)	80,274 (52.4)	-	16,402 (10.7)	52,852 (34.5)	158,238 (100)

(주) 괄호안은 비율 (%)

⑤ 제품의 치수, 외관의 균일성……가황시 저 수축

과 같으며 여기에 더해서 고무와의 접착성 부여가 요구되는 일도 있다.

위의 ③은 호오스 분야에서 자주 논의되는 항목으로서 가황시에 수증기나 고무약품에 의한 열화도 문제가 된다. 용도에 따라서는 ④도 중요시 된다. rayon은 저수축율등 매력있는 특성을 가지고 있으면서도 일반적인 내구성과 강도 면에서 심한 조건으로 장기간 사용되는 용도에서는 다른 소재에게 밀려난다. 사용유체가 노출되어 섬유에 직접 작용하는 경우 polyester는 고온의 brake액에 의해서 열화를 받는다.

그러나 호오스의 설계 개발에 따라 사용유체가 섬유에 작용하는 것을 단절하거나 억제시킬 경우에는 소재선정의 자유도가 증가하게 된다. 수증기 가황이나 열수에 의한 PVA의 融解, 劣化, 나일론의 過大収縮도 마찬가지 문제이다.

옛날부터 사용되어 온 rayon대신에 그 利點에 있어서 유사한 PVA가 호오스 분야에서는 주류를 이루었으나 새로운 호오스의 성능요구를 충족시키기 위하여 성능 balance가 뛰어난 polyester의 사용량이 증가되고 있다. 종래 사용량이 적었던 나일론도 새로운 분야가 열리려 하고 있으며 aramide는 주요성능으로 보면 호오스용 소재로서는 하나의 이상모델이라고 할 수 있다. 미국에서는 적극적인 사용을 위한 검토가 이루어지고 있으나 성능, 가격균형 및 가공성능의 문제 때문에 신중한 검토가 가해지고 있는 실정이다.

(2) 벨트류

V-벨트에는 抗張體로서 總纖度 10^4 denier 전후의 cable cord가 한층 배열되어 있다. 장기간 안정하게 pulley사이의 동력전달 기능을 받기 때문에 抗張體에는 다음과 같은 성능이 요구된다.

① 고강도, 고 modulus

② 사용중의 creep이 적을 것.

③ 고장력화의 반복 하중변화와 반복 굴곡에 의한 피로에 견딜 것.

④ 내충격성

⑤ 고무와 고도의 접착 및 그 내구성

⑥ 제조공정에서의 수축이 적을 것(끝 손질 치수의 균일성 중시)

위 요구의 balance상 polyester가 가장 많이 사용되고 있다.

자동차 부품의 수명을 늘리기 위한 노력 가운데 위의 요구는 한층 고도화 되었다. Goodyear 사에서 개발된 poly-V-belt, 多軸驅動用의 poly-V-belt(Serpentine belt) 등 종래의 V-belt와는 다른 설계가 등장되어 이들에 적합한 보강체를 찾고 있으며 현재 aramide의 사용이 시작되었고 앞으로 이 분야에 대한 최적 소재의 선정이 이루어질 것이다.

OHC 駆動用 timing belt의 채용이 서서히 진행 중이다. 抗張體로서는 오로지 glass fiber가 사용되고 있다. 제품의 수명관계로 cover cloth에 고내마모성을 요구한다.

V-belt용 부자재로서 背面補強材用 범포지와 底고무에 剛性異方性을 부여하기 위한 cut fiber가 쓰이고 있다.

(3) Air spring

철도차량을 위시하여 버스등 대형자동차에 사용되고 있다. 부품의 치수나 형상은 여러가지가 있으나 구조상으로는 bellows형과 diaphragm형으로 대별된다. 보강섬유는 組織으로 제작된 발 모양의 원단(bamboo blind)을 bias 구조로 재단하여 2겹으로 적층하여 사용되며 内外층의 고무와 견고하게 결합되어 있다.

가입된 袋狀物이 반복하여 굴곡 反転하는 것이 이 제품의 특징이며 보강섬유의 특성으로서는 耐疲勞性과 고무와의 접착성이 가장 중요시 되고 있으며 소재로는 오르지 나일론이 사용되고 있다. 발 모양으로 제작한 보강원단의 구조와 특성은 타이어용 소재와 거의 비슷하다. creep 변형에 대한 제한 등으로 사용조건에 따라 코오드의 굽기나 밀도가 다르게 설계된다.

승용차에 대한 air spring의 사용은 일부 고급승용차에서 실현되고 있으나 보통차에 까지 확대시키는 것은 아직 어렵다고 생각된다. 이때 부품의 소형화가 필수이고 섬유에 대한 요구도 보다 고도화 될 것으로 보인다.

(4) Diaphragm류

섬유기포를 사용한 diaphragm은 연료펌프, 브레이크계 vacuum booster, air brake chamber 외에 배기ガス 정화장치나 캐브레이터 등의 부품으로서 流體輸送, 유체제어, 倍力등의 기능을 한다.

基布는 平織物이 보통이며 가끔 編物이 사용되는 때도 있다. 負荷壓에 견디며 작동저항이 적고 반복굴곡하에서 장기간 사용해야 되므로 기포는 강력과 내피로성이 높고 또 될수 있는대로 얇고 부드러운것이 요구된다. 이외에 고무와 적당한 접착성과 사용환경에 따라서는 내열성이나 내열화성이 문제된다.

소재로는 nylon 6의 filament직물이 가장 많이 사용되며 polyester, nylon 66, aramide등도 쓰이고 있고 PVA, 면, polyester의 방직사로된 직물도 가끔 사용된다.

3. 섬유별 성능비교와 개선방향

1) 나일론

나일론은 1962~1963년경 부터 rayon 대신에 급속도로 사용하게 되어 약 10년 사이에 타이어 코오드 소재의 대부분을 점하게 되었으나 polyester의 출현과 radial화의 진전에 따라 점차 그 비율이 저하되었다고는 해도 그 뛰어난 강도나 내피로성 및 가격면에서 유리할 뿐 아니라 이외에도 대형 bias tire에 없어서는 않될 최대의 소재에는 변함이 없다.

개발초기에는 열수축이 커서 타이어 가황시의 가열과 수축에 의한 강력저하의 문제도 생겼으나 원사에 내열제(노방제)의 첨가와 나일론에 적합한 dipping 기술 및 타이어를 성형할 때 post cure infiltration 방법을 채택하면서 해결되었고, 현재는 가장 안정하고 사용하기 쉬운 소재로서 아무런 문제점 없이 사용되고 있다.

1965~1970년에는 승용차 타이어에서 매우 싫어하는 소위 flat spotting의 결점을 줄이기 위하여 많은 연구가 이루어졌다. 개선품으로서 du pont에서는 N-44(nylon 66에 방향족 polyamine을 blend하여 방사)가 또 Allied chemical에서는 EF-121(nylon 6에 polyester를 blend하여 방사) 등이 나왔으나 어느 것이나 실용에는 이르지 못

하고 끝나 버렸다. 그후 polyester tire cord가 공업화 되므로서 flat spot가 문제되는 용도에는 polyester를 사용하게 되어 위와 같은 개선 노력을 하지않게 되었다.

나일론의 장점가운데 제1은 강도와 toughness이며 이를 더 늘리는 것은 타이어 경량화의 요구가 강한 오늘날 중요한 문제이고 관계기술자들의 하나의 꿈이다. 예를들면 과거 20년 간의 nylon 6타이어코오드 원사의 강도는 표 14에서 보는 바와 같이 초기에는 비교적 빨리 상승시켰으나 1965년 이후에는 거의 9g/d에서 머무르고 있다.

표 14. Nylon 6 원사의 강도 변화

년 대	1960~63	1963~65	1965~70	1970~80
강도 (g/d)	8.2~8.4	8.5~8.7	8.9~9.1	9.1~9.3

Nylon 66에 대하여도 거의 마찬가지 수준으로 뮤어 있으며 하나의 한계에 달했다고도 볼수 있으나 이론적으로는 아직 얼마든지 향상시킬 여지가 있다고하며 또 노력해야 할 문제라고한다. 예를들면 실험실적으로는 고밀도 polyethylene의 超延伸이나 nylon polyester 등의 zone heat treatment에 따라 매우 고강도이고 고탄성율의 섬유를 얻을 수 있다고 보고되어 있으며 앞으로 이런 방법에 대하여 공업적인 응용의 가능성을 검토하는 것이 과제이다.

나일론의 주용도인 대형 bias tire에는 고무를 도포한 코오드원단을 여러겹 적층하여 성형하는데 될수 있는대로 적층매수를 줄여서 타이어의 생산능율을 올리기 위하여 최근에는 종래보다 굵은 타이어코오드를 사용하는 것을 시도하게 되었다. 즉 종래의 1260 d/2본의 코오드 원단을 1890 d/2본으로 하여 ply수를 감소시키는 것으로서 대형 타이어용으로는 1890 denier가 nylon tire cord용 yarn의 중심이 될 가능성성이 있다.

타이어 제조상의 문제는 cord용 yarn의 denier 상승에 의한 내피로성 저하의 염려(그림 7)가 있는데 이 대책으로 carcass의 가장 바깥쪽cord의 燃數를 안쪽 carcass의 연수보다 많게 하는

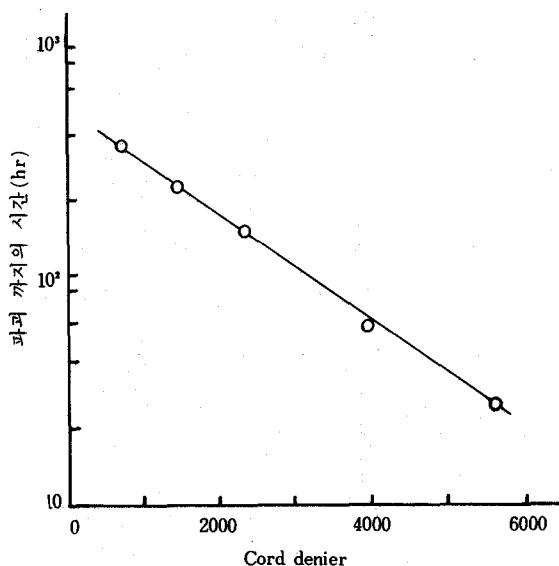


그림 7. Nylon tire cord의 굵기와 회전반복 피로에 의한 파괴수명의 관계

방법이 제안되었다.

나일론은 탄성율이 낮기 때문에 radial tire의 carcass 재료로서는 고속타이어를 제외하고 별로 사용되지 않는데 최근 Monsanto에서 低燃數(片燃系)의 nylon 66 cord를 사용하므로서 뛰어난 타이어 성능을 얻을 수 있다는 보고가 있었다. 보고에 따르면 tread 마모가 8~10%, 굴림 저항이 1~4%, 연료비가 2~4%씩 polyester cord를 사용한 타이어 보다 감소하고 가공원가의 절감도 가능하다고 한다. 흥미있는 방향이라고 생각되며 앞으로의 전개가 주목된다.

2) polyester

나일론에 비하여 탄성율이 높고 치수안정성이 뛰어나며 또 나일론과 같이 flat spot 현상을 잘 일으키지 않으므로 타이어 분야에서는 새로운 승용차용 bias tire는 거의 나일론에서 polyester로 바뀌어 졌으며 또 소형 radial tire의 carcass 부위의 주요소재가 되었다. 고무호오스 보강재나 V-belt의 심체도 rayon이나 천연섬유에서 polyester로 바뀌어지고 있다.

polyester의 단점은 나일론, rayon, PVA 등에 비하여 접착처리에 손이 많이 가는 것이었으

나 제사공정중에 실질적인 primer 처리를 하게 되므로 일반적인 RFL 처리만으로 실용상 충분한 접착력을 발휘하도록 된 cord가 타이어나 conveyor belt용으로 사용되고 있다. 非接着type에 비하여 강도가 낮고 원가가 상승된다는 문제도 있으나 반면에 一浴式의 dipping 설비가 효과있게 이용되어 접착제 cost도 regular에 비하여 저렴하게 될 가능성이 있어 고무보강용 polyester 섬유의 한 품종으로 상당히 사용되고 있다.

강도나 탄성율등의 기본특성의 balance가 잡혀있고 가격면에서도 유리한 반면에 가열하에서 가수분해나 加amine 분해를 받아서 열화되기 쉬운 결점을 가지고 있다. 그렇기 때문에 발열이 큰 대형타이어에는 거의 사용되지 않고 있으며 각종 액체와 접하는 고무호오스에 있어서는 액에 의한 열화의 유무를 충분히 확인할 필요가 있다.

배합고무중에서의 가열에 의한 polyester 섬유의 열화에 대하여는 상당한 연구가 되어있다. 고무의 가황촉진제가 가황시 또는 주행시 생기는 열에 의하여 분해하며 발생하는 아민류가 polyester를 열화시킨다고 하여 Iyngar 등은 非亞

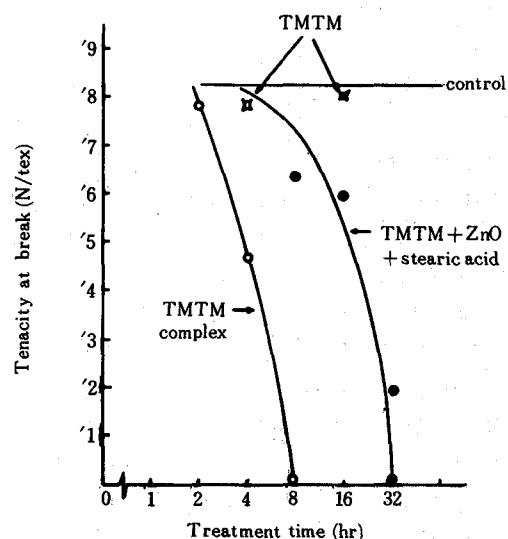


그림 8. TMTM 및 그 錯化合物 存在下의 polyester 섬유의 強力低下
(0.1% morpholine 용액중 150°C 가열)

민系 촉진제 (sulfide 계)를 사용한 적당한 고무 배합과 carboxyl 末端을 감소한 polyester cord 를 조합시켜 가열시의 코오드강력 저하와 접착력의 열화를 경감시킨다고 하였다. 또 Weigmann 등은 가황촉진제 단독일때 보다 실제 배합고무 중에서의 polyester의 열화가 큰것에 착안하여 model 실험에 의하여 가황촉진제, 스테아르산 및 아연화의 세가지의 錯化合物이 촉진제 단독 보다 저온에서 분해하여 polyester를 열화시키는 것을 밝혔다.

예를들면 TMTM (tetramethyl thiuram monosulfide) 단독으로는 150°C 이하에서 polyester 를 거의 열화시키지 않으나 TMTD · ZnO · 스테아르산 錯體 (4 : 4 : 2)는 150°C에서도 현저하게 열화시키며 이 錯體가 TMTM 단독보다 상당히 저온에서 열분해한다는 것과 일치하고 있다 (그림8, 그림9).

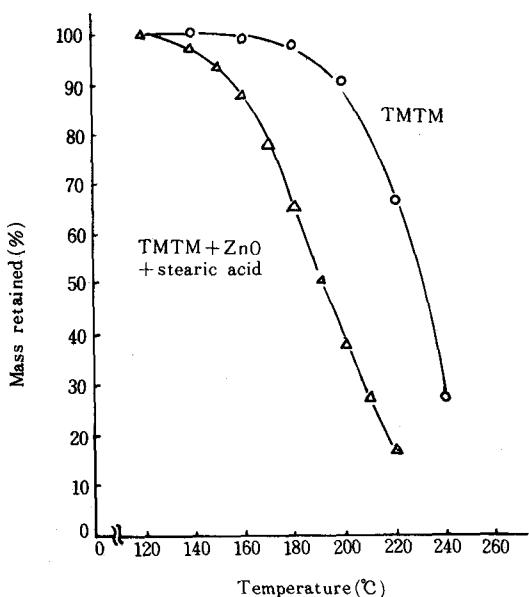


그림 9. TMTM 및 그 錯化合物의 가열감량곡선

이와같은 고무배합의 개선에 따른 polyester의 열화를 줄이는 것도 하나의 방향이며 섬유 그자체의 개선도 여러가지 시험되고 있다. 즉 polyester의 가수분해나 加 amine 분해의 속도가 섬유의 polymer 中의 carboxyl 末端基의 농도에

비례하므로 이 농도를 낮추는 것이 열화를 억제하는 효과가 있다고 하였다.

이때문에 polymer에 glycidyl 화합물, isocyanate, carbodiimide, carbonate 화합물, silan 화합물 등을 첨가하여 carboxyl기와 반응시켜 봉쇄하는 방법이 제안된바 있다.

polyester는 나일론에 비하여 높은 탄성율을 가지고 있으면서도 radial tire의 belt 소재로서는 불충분한 것으로 알려져 왔으나 비교적 저중합도이고 热 set性이 좋은 polyester cord를 사용하여 코오드의 摧數와 열처리조건을 적당한 범위에서 설정하므로서 polyester 섬유를 belt材로하는 좋은 radial tire가 제조되게 되었다고 한다.

Polyester에 남아있는 하나의 문제는 나일론에 비하여 hysteresis loss가 크고 발열이 큰것이다. 이 결점을 개선하는 방법이 Celanese로부터 특허출원 되었다. 이 특허에 따르면 종래의 방법에 비해서 고장력으로 방사하여 비교적 高配向度의 未延伸系로인하여 이를 연신 하므로서 低非晶配向의 섬유가 된다.

이와같이 하여 얻어진 섬유는 종래의 polyester tire cord用 yarn에 비하여 저수축, 고탄성율, 低 hysteresis loss (低발열성)이고 또 내피로성이 크다고 한다. polyester 개선의 주목할 만한 방향이라고 본다.

한편 이 방법에 의한 것으로 추정되는 새로운 type의 실 D-229, D-230이 최근 발표되었다.

3) Aramide 및 유사섬유

꿈의 섬유라고도 하는 du pont의 방향족 polyamide계 섬유인 kevlar는 이미 시험단계에서 10여년 이상을 경과하여 타이어나 벨트의 보강재로서 매우 뛰어난 섬유라는 평가가 정착되었다. 당초 염려했던 피로성등의 문제도 실용상으로는 극복되어 승용차용 radial tire의 belt, 대형 radial tire의 carcass에 사용되어 premium tire로서 각사에서 시판되고 있다. 또 timing belt나 V-belt의 心體로서도 뛰어난 특징을 발휘하고 있다.

Kevlar를 사용하는 최대의 이점은 타이어의

표 15. 타이어별 타이어코오드 소비량(Lb/본)

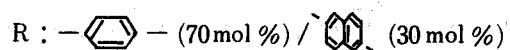
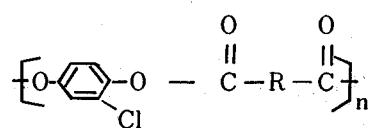
		carcass			belt		
		bias	belted bias	radial	belted	bias	radial
승용차	nylon	1.3	1.1	0.78	-	-	-
	polyester	1.45	1.4	0.86	-	-	-
	aramid	-	-	-	-	-	0.58
	glass	-	-	-	0.5	-	0.85
	steel	-	-	-	1.7	-	1.8
	rayon	-	-	1.3	-	-	1.4
경트럭 (~750/18)	nylon	3-.2	2.8	1.5	-	-	-
	polyester	3.4	3.1	1.8	-	-	-
	glass	-	-	-	1.5	-	2.0
	steel	-	-	-	2.2	-	3.4
트럭, 버스 (~1100)	nylon	10.2	-	4.3	-	-	-
	polyester	-	-	5.6	-	-	-
	aramid	-	-	-	-	-	2.85
	steel	-	-	10.2	-	-	11.4
중트럭 (1200~1400)	nylon	11.0	-	8.0	-	-	-
	aramid	-	-	2.65	-	-	-
	steel	-	-	13.0	-	-	26.0
초대형차 (1600 이상)	nylon	100.0	-	-	-	-	-
	aramid	-	-	21.0	-	-	50.0
	steel	-	-	125.0	-	-	180.0

경량화와 연료비 절감에 있다고 한다. 최근의 성능에 대한 강력한 요구와 여러가지 법규제에 따라 aramide섬유에 대한 기대는 앞으로 점점 높아질 것으로 본다. 참고로 각종 타이어에 사용되는 섬유의 무게를 비교하여 보면 표 15와 같다.

Aramid 섬유에 대하여는 다른 몇군데 회사에서도 연구된 바 있으며 내피로성의 개선에 piperazine이나 p-xylene diamine 등을 공중합시키는 방법, 방사후 무긴장 상태에서 용매의洗淨과 건조를 시킨 다음 긴장열처리하는 방법 등이 제안되어 있다. 또 aramide의 뛰어난 특성을 손상치 않은 채 용매에 용해되기 쉽도록 하기 위하여 hydrazine이나 sulfon基를 가진 방향족 diamine을 공중합시키는 방법 등이 있다.

Aramid 섬유의 제법의 특징은 그光學異方性 용액에서 방사하는 것인데 농황산과 같이 취급이 어려운 용매를 사용하는 난점이 있다. 그리

하여 보다 조각이 용이한 용융방사에 있어서光學異方性을 나타내는 polymer의 탐사가 이루어져 어떤 종류의 전방향족 polyester가異方性溶融物을 형성하여 방사후 열처리를 함에 따라 고탄성율의 섬유가 된다는 것이 발견되었다. 예를 들면 다음 polymer



는 용융상태에서光學異方性을 나타내고 325°C에서 용융방사한 후 290°C에서 6시간 열처리하면 강도 30.4 g/d, 신도 4.7%, 초기탄성을 527 g/d가 되었다고 한다.

이들全芳香族系 polyester 섬유는 아직 공업

적 생산에 들어간 것 같지 않으며 또 고무보강용 섬유로서의 적정여부도 아직 미지수이다. 그러나 용융방사가 가능하므로 aramide 섬유에 비하여 제사원가에서 유리할 것으로 보이며 앞으로의 전개가 기대되고 있다.

4) Rayon

탄성율이 높고 열수축이 적은 특징을 가지고 있으며 dipping이 저온, 저장력에서 되며 접착성도 좋기 때문에 특히 유럽에서는 radial tire의 주소재로서 많이 사용되고 있는데 세계적으로는 접착 감소경향이며 어떤 다른 소재로 전환될 것으로 보인다.

5) PVA

타이어에는 거의 사용되지 않으나 high modulus type 5501이 개발되어 radial tire의 belt에 일부 사용된 바 있다. 탄성율이 높고 열수축이 적으며 접착이 용이하다는 등의 특징으로 고무호오스에 적합하며 상당한 량이 사용되고 있다(표 9). 내습열성의 향상이 기대된다.

6) 무기섬유

steel이나 glass에 대하여는 생략하고 새로운 소재로서 화제의 하나가 된 非晶質全屬리본을 소개하여 둔다.

고무보강용으로 제안되어 있으나 현재로서는 steel cord에 비하여 composite 물성상의 두드러진 특징이 눈에 띠지 않으며 앞으로의 전개에 기대하고 싶다.

4. 高次加工에 의한 특성부여

성형가공 공정에서의 안정성이나 최종제품의 기능상의 요구를 충족시키기 위하여 섬유의 2차 제품에 대한 가공공정에서 몇 가지 처리가 더해지는데 주요항목에 대하여 소개한다.

1) 필라멘트사와 방적사

고무부품에 사용되는 섬유의 형태는 대부분이 filament사이다. 필라멘트사는 單纖維의 역학특성과 그 이용율이 높고 균일성이 뛰어나며 보강

목적으로 가장 적합하다. 이에 비하여 방적사는 역학특성은 필라멘트사에 미치지 못하나 嵌高性이 뛰어나고 직물이 잘 일그려지지 않으며 고무와의 접합력이 좋은 점등을 가지고 있다.

2) 연사구조

연사의 목적은 첫째 강인한 集束性의 부여에 있으며 동시에 내피로성을 향상시키는 효과를 가지므로 타이어와 같은 용도에는 염밀한 설계가 이루어진다. 摊係數를 증가 시킴에 따라 코오드의 강도와 modulus가 쉽게 저하하며 내피로성은 점점 증가하여 peak에 달했다가 그후 저하한다. 특히 내피로성을 중요시하는 분야에서는 강도와의 balance에서 최적 연수가 결정된다.

내피로성의 견지에서는 片撲코오드보다 雙撲코오드 혹은 多重撲코오드가 좋으며 타이어코오드에서는 下撲(Z) 上撲(S)으로 된 구조가 채용되고 있다. 내피로성을 별로 문제시하지 않는 분야에서는 cost 면에서 유리한 편연코오드가 사용되며 실의 취급상 필요 최저한의 연수가 설정되는 것이 보통이다. 직물에 사용될 때에는 제직구조에 따른 실의 굴곡이 내피로성 향상에 크게 기여하므로 연사에 대한 배려는 集束性이나 제직구조와의 관계에서 결정된다.

Covering의 효율이나 제품표면의 平坦性이 중요시되는 분야에서는 아주 낮은 연수가 채용되는 일도 있다.

3) 제직 및 편직

전항에서 소개한 바와 같이 타이어나 air spring 용도로는 경사의 코오드群을 필요 최소한의 적은 밀도가 되도록 가느다란 위사로 얹어서 제직한 소위 cord fabric이 주체이다. 직물로는 평직이 많고 용도에 따라서는 발모양의 직물(呂織)도 쓰인다. 편물의 경우도 단순한 메리야스 편물인 평편물이 사용되는 때가 많다. 적층구성은 고무 제품업체의 가공공정에서 형성된다.

4) 열처리

성형시와 가항시에 섬유의 수축을 극력 억제하는 것이 제품의 균일성면에서 중요시되며 수

축율을 저하시키기 위하여 열처리를 하게된다. 접착제 처리를 할때에는 그 열경화 process에서 열처리를 겸하는 것이 보통이다. 수축율저하 이외의 열처리의 효과는 형태의 set에 의한 안정화, 신장의 조정, 내피로성의 향상이다. 부작용으로서는 과도한 열처리에 의한 강도저하, 불균일수축에 의한 직물의 異方性發現 등이 있다. 열처리시의 온도와 stretch 조건을 적절하게 선정하므로서 이들 요소의 balance를 취하여 개개의 용도에 적합한 광범한 특성을 부여할 수 있다.

5) 접착제 처리

고무와 섬유의 접착은 제품의 성능을 지배하는 중요한 인자이다.

타이어용인 경우 피착고무의 종류가 한정되므로 접착제의 일반용 처방이 성립되는 한편 내열성이나 내피로성의 요구가 엄하다. 타이어 이외의 고무부품에서는 고무의 종류가 많으므로 피착고무와 접착제층의 matching이 point가 된다. 그러므로 개개의 부품에 대하여 가장 적합한 접착제 처방을 개발 선정할 필요가 있다. 타이어 코오드 처리등에 공업적으로 가장 많이 사용되는 것은 RFL(resorcine, formalin 초기 축합물 수용액과 합성고무라텍스의 혼합액)이다. 나일론, rayon, PVA에는 표준적인 RFL이 좋으며 polyester나 aramide에 대하여는 변성 RFL 처리나 primer 처리후의 RFL 처리가 적용된다. 이들은 水系接着剤 처리라고 총칭되며 환경문제가 비교적 적고 대량처리에 적합하다.

이에 대하여 isocyanate의 유기용제 용액에 의하여 primer 처리를 하고 RFL 처리를 한것은 특히 고도의 접착력이 요구되는 특정용도에 적용된다. 또 고무풀이나 고무풀모양의 접착제(특수 polymer와 isocyanate의 용액)는 고무성분이나 접착촉진성분의 선택이 水系 접착제에 비하여 크며 섬유와 피착고무의 여러가지 복잡한 구성에 대하여 대처할 수 있기 때문에 상당한

인기를 끌고 있다.

그러나 환경규제나 노동위생면에서의 제한이 있어서 소규모의 사용에 그치거나 용제회수처리 설비에 대한 투자가 요구된다.

IV. 결 언

자동차 부품용 고무재료와 자동차용 고무제품에 사용되는 보강섬유에 대하여 요구성능과 문제점 그리고 개선방향에 대하여 주로 합성고무와 합성섬유를 중심으로 소개하였거니와 자동차의 경량화, 성에너지, 안전규제의 강화, 환경이나 공해관계 규제의 강화, cost down 등에 따라 앞으로도 고무부품이나 고무보강용 섬유재료의 성능향상에 대한 요구가 한층 더해질 것으로 생각되며 자동차에 대한 사회적, 정치적, 경제적 요구는 점점 증가할 것으로 예상되므로 종래 이상의 속도로 자동차 관련업계 전체에서 대응하여야 할 것이다.

따라서 고무재료 섬유재료 공히 기존소재의 개선은 물론 신소재 개발에도 노력해야 할 것이며 고무부품업체나 섬유업체 자신의 꾸준한 기술개발을 위한 노력과 고무업계와 섬유업계 나아가서는 자동차업계 사이에 밀접한 유대 하에 발전을 시도하여야 할 것으로 기대되는 바이다.

참 고 문 헌

- 1) 近津佳重等：日ゴム協会誌, 54, 109 (1981)
- 2) 高木康夫等：日ゴム協会誌, 54, 118 (1981)
- 3) J. W. Horvath : *Rubber Chem. Tech.*, 52, 883 (1979)
- 4) Y. Iyengar et al : *Rubber Chem. Tech.*, 46, 442 (1973)
- 5) 前田明夫：日ゴム協会誌, 53, 341 (1980)
- 6) 郷田兼成：日ゴム協会誌, 51, 209 (1978)
- 7) 竹内安正：日ゴム協会誌, 52, 481 (1979)
- 8) 神原節雄：日繊維學會誌, 36, 290 (1980)