

# 고무복합체의 접착 시스템

## -(I) 폴리에스테르와 아라미드의 접착-

정 경 호

### 1. 서 론

항공우주, 자동차, 건설, 신발, 가구, 타이어 및 여러 산업에서 널리 사용되는 고무 복합체의 경우 복합체를 이루는 구성 요소간의 접착은 복합체의 기계적물성 뿐만 아니라 내구성, 형태안정성 등을 제공하기 위한 매우 중요한 요소라고 할 수 있다. 접착력을 증진시키기 위해서는 여러 가지 방법이 있을 수 있으나 이중 고무와 보강섬유로 이루어진 타이어의 경우 고무와 보강섬유 사이에 매우 높은 접착력이 요구되기 때문에 일반적으로 보강섬유를 접착제로 처리하여 복합체를 제조한다. 타이어와 고무산업에서 사용되는 접착제는 일반적으로 3차원 망상고분자(network polymer)의 구조를 갖도록 가교되고, 면, 레이온, 나일론, 폴리에스테르 혹은 아라미드와 같은 보강섬유와 고무를 결합시키기 위해 사용된다.

레소시놀-포름알데히드-라텍스(RFL) 접착 시스템은 1940년대 초에 섬유용 접착제로서 개발된 이래 지금껏 고무 산업에서 널리 이용되고 있다. 아마도 레소시놀-포름알데히드 수지나 스티렌-부타디엔-비닐피리딘(SBV) 라텍스를 대체할 수 있는 수지나 라텍스는

현재로서는 없지 않을까 여겨진다. 그러나 최근 레소시놀-포름알데히드 수지를 대체할 수 있는 탄닌-포름알데히드 혹은 레소시놀-탄닌-포름알데히드 수지에 관한 연구가 진행중에 있고 일부 분야에서는 성공적으로 사용될 수 있음이 보고되고 있다.<sup>1-3)</sup> RFL 접착제는 보통 합성 라텍스와 함께 알칼리 조건에서 레소시놀과 포름알데히드를 축합반응 시킴에 의해 합성된다. 레소시놀과 포름알데히드는 고무의 주요 부분을 보강하는 물질을 형성하기 위해 반응하고 또한 보강코드와 강한 상호작용을 준다고 알려져 있다.<sup>4)</sup> 코드-RFL-고무 복합체의 가교 동안 고무와 접착제 계면에서 공가교가 발생한다고 예상되며, SBV 라텍스 중 피리딘의 기능은 라텍스와 RF 수지의 상호작용을 향상시켜 접착제 자체의 응집강도를 높인다고 알려져 있다.<sup>5)</sup>

RFL 접착제는 고무-섬유 접착을 위해 훌륭히 사용되고 있지만 모든 보강섬유에 만능적으로 RFL 시스템을 적용하기는 접착 메카니즘상 어려움이 따르므로, 고무보강 섬유의 다양화에 따라 이에 걸맞은 새로운 접착 시스템이 개발되어야 할 것이다. 따라서 본 총설에서는 RFL 단독으로는 우수한 접착을 달성하기 어려운 보강섬유를 중심으로 제시된 여러 접착 시스템에 관해 논의하고자 한다.

## 2. 폴리에스테르와 고무 접착

새로운 고무-섬유 접착 방법들이 개발됨에 따라 고무의 보강재로써 폴리에스테르 섬유의 사용이 급속도로 증가했다. RFL 접착 시스템을 폴리에스테르에도 적용할 수 있지만 폴리에스테르 섬유 표면의 소수성과 반응기 부족 때문에 기존 RFL형 접착제만으로는 고무와 효과적인 접착을 달성할 수 없기 때문에 바람직한 성능을 발현하기 위해서는 RFL 시스템의 개질이 필요하다. 현재까지 폴리에스테르의 표면에 접착제를 접착시키기 위해, 즉 폴리에스테르와 고무의 효과적인 접착을 달성하기 위해 제시된 방법들은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) 섬유 표면을 활성화 한 후 RFL 접착제로 재처리하는 공정을 포함하는 2단계 접착 시스템.
- 2) 섬유 표면을 활성화시키는 물질과 더불어 RFL이 포함된 접착제로 접착을 달성하는 1단계 접착 시스템.
- 3) 섬유 방사 과정에서 섬유 표면의 화학적 활성화.
- 4) 그래프트 혹은 플라즈마 처리에 의한 섬유 표면의 개질.

### 2.1 2단계 접착공정

2단계 접착 시스템은 폴리에스테르와 우수한 반응성을 가지는 접착제로 폴리에스테르를 코팅한 후 기존의 RFL 접착제로 재 코팅하는 2단계 공정을 포함한다. 가장 일반적인 2단계 접착 시스템은 D-417로 알려진 접착제이고 이 접착제는 Table 1에 나타난 바와 같이 blocked isocyanate와 glycerol based polyepoxide로 이루어져 있다.<sup>6)</sup>

### 2.2 1단계 접착공정

폴리에스테르 섬유 표면이 방사과정 동안 접착을 위해 활성화되지 않는다면 이 활성화는 코드를 접착제로 처리하는 과정에서 활성화되어야 한다. ICI사에서 개발한 Pexul(H-7) 시스템은<sup>7)</sup> 폴리에스테르 코드와

Table 1. The composition of D417 system

#### a) First bath

Triton X-100	0.4cc
Phenol blocked diphenyl methane diisocyanate	16.0cc
Water	400.0cc
Diethylaminoethyl methacrylate, 0.5% aqueous solution	25.0cc
Glycidylether of glycerine	4.8cc

#### b) Second bath

Resorcinol	73.7g
Formalin, 37%	40.0cc
Vinyl pyridine latex, 41%	148.0g
Water	480.0cc

고무를 접착시키기 위해 RFL 접착제와 병행하여 사용하는데 1단계 혹은 2단계 접착 공정으로 적용할 수 있지만, 경제적인 측면과 더불어 편리함 때문에 1단계 접착 공정이 선호되고 있다. 이로 인해 타이어 산업에서 보강섬유로 폴리에스테르의 사용을 가능케 하였으며 이와 더불어 V-벨트, 컨베이어 벨트, 호스 등의 제조에도 응용이 가능케 하였다. 이러한 1단계 접착 공정은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 폴리에스테르 코드 접착제로서 RFL과 방향족 올리고머 첨가제의 혼합물을 사용하여 달성된다.

Fig. 1의 반응 혼합물로부터 침전시켜 얻어진 Pexul은 5N aqueous ammonia에 용해시켜 10% 용액(W/V)으로 제조된다. 최종 H-7 1단계 폴리에스테르용 접착제는 Table 2에 나타난 조성에 따라 제조된다.<sup>8)</sup>

H-7 접착제의 폴리에스테르와의 접착 메카니즘은 폴리에스테르 표면으로 치환된 페놀기의 수착(sorption)이나 침투에 의해 접착이 달성되고 고무와의 접착은 접착제에서 고무 라텍스의 포함(inclusion)에 의해 달성된다고 제시되어 있다.

또한 폴리에스테르-고무 접착을 위해 제시된 활성화된 RFL 시스템인 N-3 접착제는 triallylcyanurate와 레소시놀의 반응물을 포름알데히드와 반응시켜 달

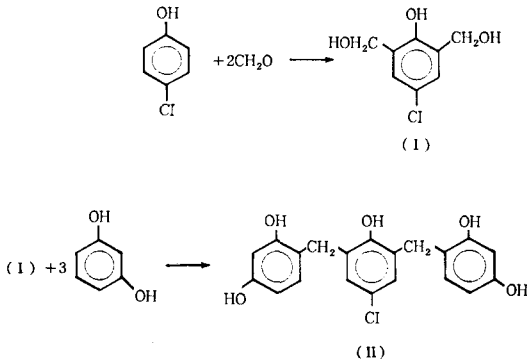


Fig. 1. Basic chemistry of Pexul system

Table 2. H-7 Single-step polyester Dip

Component	Parts by weight
Penacolate 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

성되는 시스템이다. 이를 RFL과 혼합하면 폴리에스테르에 훌륭한 접착을 주는 1단계 접착 시스템이 된다. Fig. 2는 2단계 반응 절차에 의해 제조된 N-3 접착제를 보여준다.<sup>9)</sup>

H-7과 N-3 접착 시스템의 공정상의 비교가 Table 3에 나타나 있다. Table 3에 나타난 바와 같이 N-3 시스템이 접착제 처리 온도 및 시간 등 공정상 다소 유리한 장점을 보여주었다.

또한 최근 논의되고 있는 탄닌계 접착제와 N-3 시스템과의 비교가 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3은 N-3 시스템과 탄닌계 접착제를 이용하여 고무와 폴리에스테르를 접착시킨 후 여러 측정온도와 박리속도에 따라 박리강도를 측정하여 얻어진 각 시스템의 mastercurve이다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 낮은 온도와

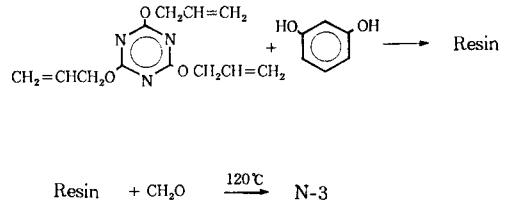


Fig. 2. Basic chemistry of N-3 system

Table 3. Comparison of H-7 and N-3 Dip system

	H-7		N-3	
	A	B		
%solids in dip	predip	5	20	10-25
	topdip	20	-	
%dip pickup range	A	B		
	zone 1	1.5	5.0	1.5-5.0
	zone 2	2.0	-	
Treating temp.(°C)				
	zone 1	232-238	150-175	
	zone 2	232-238	218-246	
Treating time(sec)	A	B		
	zone 1	60	180	45-75
	zone 2	180-300	0-120	45-90

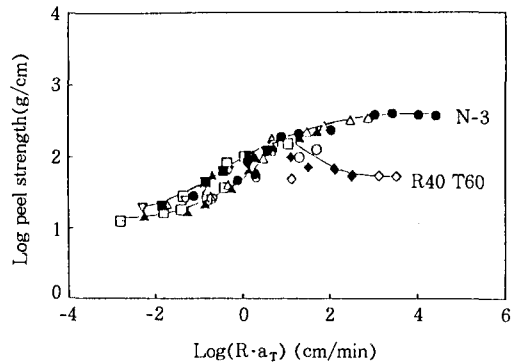


Fig. 3. Comparison of mastercurves of R40T60 and N-3 systems

높은 박리속도의 지역에서는 N-3 시스템이 탄닌계 접착제보다 높은 박리강도를 갖지만, 높은 온도와 낮은 박리속도의 지역에서는 유사한 박리강도를 나타냈다. 탄닌계 접착 시스템의 경우 일정 지역에서 N-3 시스템보다 낮은 박리강도를 보인 이유는 접착제와 폴리에

스테르 계면에서의 분리 때문이었다.<sup>3)</sup> 따라서 탄닌계 접착 시스템을 계면 결합력을 향상시키기 위해 적절히 개질하면 이 시스템 역시 우수한 폴리에스테르용 접착 시스템이 될 수 있으리라 기대된다.

그밖에 isocyanate, cyanurate 및 축합중합체 등을 이용한 폴리에스테르용 1단계 접착 시스템들이 꾸준히 개발되고 있다.

### 2.3 폴리에스테르 섬유 표면의 화학적 활성화

폴리에스테르 기술에서 가장 중요한 발전의 하나는 섬유방사 과정에서 폴리에스테르 필라멘트의 표면을 활성화 할 수 있는 기술의 개발이라고 여겨진다.<sup>9)</sup> 이와같이 폴리에스테르 표면의 활성화가 가능해지면 고무와 폴리에스테르 섬유의 최적 접착을 위해 오로지 RFL 접착제만이 필요하게 된다. 방사 과정에서 형성된 미연신 필라멘트는 Table 4에 나타난 finish solution에 침지 시키고 난 후 코드 안으로 접착제를 열처리시키기 위해 고온에서 연신 된다.

코드의 2단계 접착 과정을 제거하기 위해 많은 시도들이 섬유 방사 과정에서 폴리에스테르의 표면을 활성화시키기 위해 행해졌다. 대부분의 공정들은 활성화시키기 위한 다른 요소들과 더불어 epoxide를 사용했다.<sup>11-13)</sup>

Table 4. Composition of finish solution used to activate polyester fiber surface during spinning

0.1% sodium carbonate
5.0% glycidyl ether made from epichlorohydrin and glycerine(epoxide equivalent 140-160)
5.0% spin finish containing approximately 60% dimethylsiloxane
5.0% spin finish containing 75% ethoxylated sorbitan monooleate(20 moles polyoxyethylene) and 25% ethoxylated octylphenol(12 moles polyoxyethylene)
84.9% water

### 2.4 폴리에스테르 섬유 표면 개질

폴리에스테르의 표면 활성화 증진을 위해 섬유 표면에 acrylamide 혹은 N-methylol acrylamide를 그래프트시키는 방법이 제시되었는데, 표면 개질 후 RFL 접착제로 처리하면 고무와의 접착이 증진되었다고 보고되었다.<sup>14)</sup> Nishida<sup>15)</sup>는 gamma-radiation으로 폴리에스테르 표면에 butadiene을 그래프트시켰고, Peyrot<sup>16)</sup>는 역시 접착 증진을 위해 폴리에스테르 코드를 gamma-irradiation에 노출시키고 butadiene, isoprene, styrene, 혹은 vinyl chloride와 같은 비닐 단량체를 섬유 표면에 그래프트시켰다. 또한 폴리에스테르를 저온 gas plasma(NH<sub>3</sub>, He, Ar, O<sub>2</sub>) 처리한 후 RFL 처리하여 접착을 증진시키는 방법도 제시되고 있다.<sup>17)</sup>

### 3. 아라미드 섬유와 고무 접착

과거 약 30년 동안 섬유 산업에서 가장 중요한 개발 중의 하나는 아마도 고무보강 물질로서 아라미드 섬유의 소개일 것이다. Fig. 4에 나타난바와 같이 아

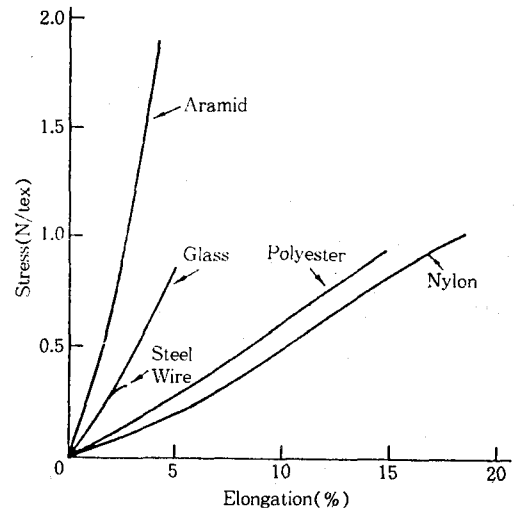


Fig. 4. The stress-strain relation for industrial yarns

라미드 섬유는 다른 섬유들과 비교시 매우 우수한 물성을 나타낸다.

아라미드 섬유는 래디알 타이어, 고압 호스, 컨베이어벨트 등과 같은 고성능이 요구되는 제품의 보강제로 사용할 수 있도록 발전되어 왔으며, 이 섬유의 고무와의 접착 메카니즘이 Iyengar에 의해 논의되어졌다.<sup>4)</sup> 접착은 아라미드 섬유와 접착제간에 수소결합이나 혹은 확산과 같은 1차결합에 의해 달성된다고 제시되어 있다. 수소결합이 어려워 확산(i.e. entropic bonding type)이 주가 되는 경우 피착제와 접착제의 열역학적 상용성이 접착력을 증진시키기 위한 주 요구조건이 된다. 그러한 상용성은 피착제와 접착제의 용해도계수( $\delta$ )가 일치될 때 달성될 수 있을 것이다. 따라서 epoxide, polyethyleneimine, trimethylol phenol, bis( $\beta$ -azido-formyl oxyethyl)isophthalate 등이 아라미드 섬유의 접착증진제로써 제시되어졌다. 이러한 접착증진제들의  $\delta$ 값은 분자구조로부터 계산되는데  $22 \sim 34(\text{J/m}^3)^{1/2}$ 의 값으로 보아 접착력 증진을 위한 주 메카니즘이 수소결합임을 제시해 준다고 볼 수 있다. 분자구조로부터 계산된 Kevlar의  $\delta$ 값은 29인데 epoxide의  $\delta$ 값보다는 다소 크지만 nitrene과 trimethylol phenol의  $\delta$ 값과는 유사하다. 따라서 epoxide, polyethyleneimine(-NH), 및 trimethylol phenol(-OH)과 수소결합이 가능하다고 여겨진다.

Table 5는 Iyengar에 의해 제시된<sup>18)</sup> 아라미드 섬유와 고무와의 2단계 접착 시스템을 보여주는데 subcoat는 243°C에서 1분간 열처리하고, RFL topcoat는 232°C에서 1분간 열처리하여 2단계 코팅이 달성된다.

또한 subcoat로써 glycerol diglycidyl ether의 2% 용액과 topcoat로써 1,3 butadiene-styrene-2-vinyl pyridine과 함께 2,6-bis(2,4-dihydroxy phenyl methyl)-4-chlorophenol을 사용한 2단계 시스템도 제시되고 있다.<sup>19)</sup> 이와 더불어 p-hydroxybenzoic acid를 포름알데히드와 반응시킨 혼합물을 epichlorohydrin과 반응시켜 얻어진 수지도 아라미드와 고무의

Table 5. Composition of two-step adhesive system for aramid fiber adhesion to rubber

a) First bath		
	Parts	
Nagase NER-010A(epoxide)	2.22	
10% NaOH	0.28	
5% "Aerosol OT"(75% solids)	0.56	
Water	96.94	

b) Second bath		
	Parts	
	Wet	Dry
Water	141.0	
I. Ammonium hydroxide(28%)	6.1	
Preformed RF resin(75%)	22.0	16.5
II. Vinyl pyridine latex(41%)	244.0	100.0
Water	58.0	
III. Formaldehyde(37%)	11.0	4.1
Water	58.0	
IV. HAF black dispersion(25%)	60.3	15.1
Total	542.4	135.7

접착 증진을 위해 사용된다.<sup>20)</sup> Toki<sup>21)</sup>는 glycerol diglycidyl ether와 SBV 라텍스를 포함한 접착제로 아라미드를 코팅한 후 RFL로 재 코팅하여 260°C에서 1분간 열처리하여 얻어지는 아라미드용 접착 시스템을 제시했다. Blythe<sup>22)</sup>는 glycerol diglycidyl ether, dioctyl sodium sulfosuccinate, 2-pyrrolidone, NaOH 및 물로 구성된 접착시스템에 아라미드를 코팅한 후 RFL과 carbon black를 포함한 topcoat로 처리하는 시스템을 제시하였다. 그밖에 많은 아라미드용 접착시스템들이 개발되어 특허화되었는데<sup>23-29)</sup> 이들은 대부분 topcoat로서 RFL을 사용한 2단계 접착공정으로 이루어져 있다.

#### 4. 결 론

레이온이나 나일론의 고무와의 접착은 RFL 접착제를 이용하여 성공적으로 이루어져 왔기 때문에 더 이상의 발전된 방법들이 많이 제시되고 있지 못하지만,

승용차 타이어에서 폴리에스테르 섬유 사용 확대로 고무와 폴리에스테르 섬유간의 접착제에 대한 발전은 꾸준히 이루어져 왔다. 또한 아라미드 섬유의 개발로 고무보강 섬유로써의 이용이 박차를 가해졌지만 폴리에스테르와 같이 RFL 접착제만으로는 고무와 잘 접착시킬 수 없기에, 이들을 위해 여러 접착 시스템들이 개발되고 있다. 따라서 고성능 섬유들을 고무산업에서 응용하기 위해서는 그에 걸맞은 새로운 접착 시스템들에 대한 연구가 필연적이라 할 수 있다.

본 총설에서는 폴리에스테르, 아라미드 등의 고무와의 접착에 대해 문헌을 중심으로 조사해 보았다. 가혹한 환경에서 사용되는 고무-섬유 복합체의 경우 복합체의 물성을 유지하기 위해서는 여러 접착 메카니즘 중 계면간의 화학적 결합에 의해 접착이 달성되는 방법이 매우 중요하리라 여겨진다. 또한 계면에서의 접착 메카니즘이 동일할 경우 접착제 자체의 강인성도 최종 접착력에 기인하는 중요한 요소가 될 것이다. 따라서 본 총설에서 제시된 여러 접착 시스템과 더불어 최근 논의되고 있는 탄닌계 접착제<sup>2,3)</sup>도 나일론과 폴리에스테르 접착의 경우는 기존 시스템들과 필적한 결과를 나타내었고, 향후 여러 다른 종류의 섬유에 적용 연구가 이루어진다면 새로운 접착 시스템이 되리라 예상된다.

### 참 고 문 헌

1. A. Pizzi, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C18**(2), 247 (1980).
2. G. R. Hamed, K. H. Chung, and R. W. Hemingway, "Adhesive from Renewable Resources", ACS Symposium Ser. No. 385, ACS, pp.242-253 (1989).
3. K. H. Chung, *J. of Korea Inst. of Rubber Ind.*, **29**(5), 419 (1994).
4. Y. Iyengar, *J. Appl. Poly. Sci.*, **22**, 801 (1978).
5. L. N. Reeves, *Rubber World*, **132**, 764 (1955).
6. C. J. Shoaf, U. S. 3,307,966, March 7 (1967).
7. J. Mather, *Br. Polym. J.*, **3**, 58 (1971).
8. T. S. Solomon, *Rubber Chem. Tech.*, **58**(3), 561 (1985).
9. L. G. Ingram, *Rubber Plast. News*, **12**, 56 (1981).
10. British 1,323,804, July 25 (1973).
11. R. Bhakuni, U. S. 3,718,587, February 27 (1973).
12. S. Fujiwara et al., JP 50/3116, January 31 (1975).
13. T. Takada, JP 54/112295, September 3 (1979).
14. T. Okamuri, JP 46/34892, October 13 (1971).
15. S. Nishida et al., JP 46/38328, November 11 (1971).
16. J. Peyrot, FR 2,135,755, Feb. 26 (1973).
17. E. Lawton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**(5), 1557 (1974).
18. Y. Iyengar, *J. Appl. Poly. Sci.*, **11**, 2311 (1967).
19. G. E. Van Gills, U. S. 3,872,939, March 25 (1975).
20. F. Ito et al, JP 50/43296, April 18 (1975).
21. M. Toki et al, JP 50/94289, July 26 (1974).
22. R. J. Blythe et al, Ger. Offen. DE 2,425,221 Dec. 12 (1974).
23. H. Ishida et al, JP 52/68913, June 6 (1975).
24. S. Fukuhara et al, JP 52/81995, July 7 (1977).
25. K. Nagasawa et al, JP 52/12397, January 29 (1977).
26. To Teijin Ltd., JP 56/2156, January 10 (1981).
27. H. M. Wenghoefer, U. S. 0,102,904, April 5 (1984).
28. E. G. Van Gills et al, U. S. 3,888,805, July 19 (1975).
29. O. C. Elmer, U. S. 4,404,055, October 11 (1983).