

고탄성률 및 저수축률을 갖는 타이어코드용 섬유

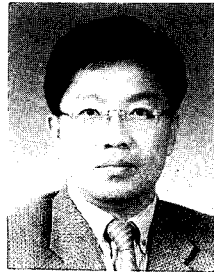
조 현 흑 · 방 윤 혁 · 이 기 환

1. 서 론

자동차 성능의 향상과 도로망의 확충 및 정비에 따른 고속주행시대를 맞아 자동차 타이어에 있어서도 그 동안 많은 변화가 있었다. 자동차용 타이어에 사용되는 고무는 아주 많이 신축하기 때문에, 고무와 접합되어 고무의 보강 및 치수안정성을 향상시키기 위하여 다량의 타이어코드가 사용되고 있으며, 이러한 다량의 타이어코드도 시대에 따라 아주 많은 변화를 하였다. 초기에는 타이어코드용으로 면사, 강력 레이온, 폴리아미드 섬유가 주류를 이루었으나, 고속주행성이 뛰어난 래디얼 타이어의 출현으로 인해 현재 강도가 크고 치수안정성이 뛰어난 폴리에스테르(PET) 및 스틸코드 등이 많이 사용되고 있다.¹

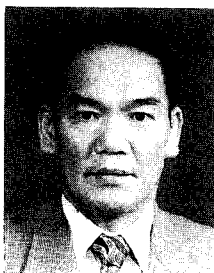
타이어코드는 타이어의 뼈대를 이루는 것으로 타이어의 성능과 수명을 좌우하는 아주 중요한 소재인 것이다. 타이어는 주행 중에 고무나 섬유의 응력 히스테리시스 또는 노면과의 마찰에 의해 생기는 발열

에 의해 타이어의 내부는 120 ℃ 이상, 높게는 150 ℃ 까지 상승하며 고무와의 접착을 위해 사용되는 고무 배합제와 화학반응에 의해 열화된다. 그러므로 타이어코드용 섬유는 고온에서 반복신장, 압축변형과 동시에 화학적 열화를 견디어 낼 수 있는 극한 물성이 요구된다. 즉 타이어코드는 고강도, 고탄성률, 치수안정성, 내열성, 내피로성, 화학안정성, 경제성 등과 같은 여러 가지 뛰어난 성능을 가져야만 한다. 그러나 래디얼 타이어의 출현으로 인해 바이어스 타이



방윤혁

1986 부산대학교 섬유공학과(학사)
1988 부산대학교 섬유공학과(석사)
1988~ (주)한일합섬 기술연구소
1993 연구원
1996 부산대학교 섬유공학과(박사)
1999~ 부산대학교 섬유공학과
현재 (연수연구원)



조현흑

1971 부산대학교 섬유공학과(학사)
1975 부산대학교 섬유공학과(석사)
1984 부산대학교 섬유공학과(박사)
1987~ 동경공업대학 객원연구원
1988
1994~ 동경공업대학 객원연구원
1995
1982~ 부산대학교 섬유공학과 교수
현재



이기환

1992 부산대학교 섬유공학과(학사)
1994 부산대학교 섬유공학과(석사)
1998 부산대학교 섬유공학과(박사)
1999~ (주)효성 섬유연구소 산자연구팀
현재 책임연구원

High Modulus and Low Shrinkage Tire Cords

부산대학교 공과대학 섬유공학과(Hyun Hok Cho and Yun Hyuk Bang, Department of Textile Engineering, College of Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

(주)효성 섬유연구소 산자연구팀(Kee Hwan Lee, Industrial Materials Research Team, R&D Center for Fiber & Textile, Hyosung Corporation, Anyang 431-080, Korea)

어의 경제성 추구의 결과 나일론 타이어코드는 고강력화가 가장 큰 과제이며, 폴리에스테르 코드는 타이어의 조종안정성과 균일성을 향상시키기 위해 저수축률이면서 탄성률을 향상시키는 것이 가장 큰 과제로 되어 있다.

이와 같이 타이어 및 타이어코드는 소비자들의 요구를 충족시키기 위해 연구가 계속되어 왔으며, 이러한 연구들을 중심으로 극한 성질을 갖는 타이어 및 타이어코드에 대해 검토하고자 한다.

2. 타이어코드에 요구되는 성능²⁻⁶

타이어코드는 타이어에 있어서 고무와 접합되어 고무의 신축을 막고 강력을 높이기 위한 수단으로 사용되는 것으로 타이어의 성능을 좌우하는 중요한 인자가 된다. 요즘 도로 사정이 아주 좋아지고 자동차의 성능이 향상되었으나, 고속주행 또는 극한주행 성능을 요구하는 소비자를 만족시키기 위해서는 다음과 같은 성능이 요구된다.

- 1) 강도나 초기탄성률이 우수할 것.
- 2) 타이어의 주행 중에 고무나 섬유의 히스테리시스 또는 노면과의 마찰에 의해 생기는 발열 때문에 내열성이 양호할 것(즉 융점이나 유리전이온도가 높아 온도의 상승에 따른 강도 저하가 작을 것).
- 3) 타이어코드는 주행 중에 고무 안에서 계속적인 신장, 압축, 굴곡 변형 등을 받아 열화하기 때문에 내피로성이 우수할 것.
- 4) 하중 하에서 신축이 적고 가열 시에 열수축이 적어 치수안정성이 우수할 것.
- 5) 타이어코드는 고무와 복합되어 사용되므로 고무와의 접착력이 좋을 것.
- 6) 실제 적용에 있어서 경제성이 있을 것.

이상과 같은 성능을 가진 타이어코드가 이상적이지만 실제로 이러한 성능을 모두 가진 타이어코드용 섬유는 존재하지 않으므로 각 타이어코드용 섬유의 특성을 이용하여 여러 가지 종류의 타이어에 이용되고 있다.

3. 타이어의 구조와 종류⁷⁻¹⁰

시대에 따른 타이어의 변천을 보면 1970년까지는 바이어스 타이어가 주로 생산되었으며, 1970년대

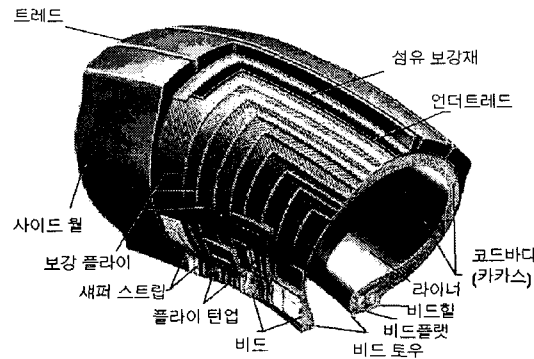


그림 1. 일반적인 타이어의 구조.

들어 승용차용 래디얼 타이어가 보급되었다. 그리고 1980년대에 접어들면서 극한주행성능을 추구하는 고성능 타이어의 개발, 사계절용 타이어, 아라미드나 스틸을 적층 벨트로 사용하여 승차감을 향상시킨 타이어 등이 개발되었으며, 1990년대에는 고속주행성을 향상시킨 타이어, 사이드월 부분의 강도를 높여 공기가 빠져나갔을 때에도 타이어의 골격을 유지시켜 주는 런플랫(run-flat) 타이어 등이 개발되면서 고부가가치화와 차별화 상품을 만들게 되었다. 또한 최근에는 각 타이어 회사마다 현재의 타이어 제조공정과 다른 새로운 타이어 제조공정에 관한 연구가 진행중이다.

이상과 같이 타이어의 종류가 시대 상황에 따라 많은 발전을 하였지만 기본적인 구조는 거의 변화하지 않았으며 그림 1은 일반적인 타이어의 구조를 나타내었으며, 표 1은 타이어 각 부위의 역할과 요구되는 물성을 나타낸 것이다.

일반 승용차용 타이어의 종류는 크게 보아 바이어스 타이어와 래디얼 타이어의 두 종류로 나뉜다. 타이어에 사용되는 재료 등에는 큰 차이가 없으나, 보강되어 있는 카카스의 정렬방향에 있어 큰 차이가 있기 때문에 특성의 차이가 나타나게 된다. 그림 2에서 개략적인 구조와 접지면 모양을 나타내었다.

이상과 같이 보강되어 있는 카카스의 배열각도로 인하여 타이어의 특성이 달라지게 된다. 바이어스 타이어는 보강용으로 적층되는 코드가 비드부와 비드부를 연결하고 있으며 타이어의 중심선에서 약 30~40°의 각도를 가진 사선형태를 하고 있다. 반면 래디얼 타이어는 보강용 코드가 타이어의 중심과 80~90°의 각을 이루고 있는 것이 특징이다. 코드의 각이 크면(래디얼 타이어) 타이어가 부드러운 장점이 있으며, 진동이 적고 노면과의 접촉성이 향상되

표 1. 타이어 부위의 역할과 성능

명칭	역할	요구물성
트레드	접지부분. 충격을 1차적으로 견딤	내마모성 저발열
카카스	타이어 내부의 코드 층. 타이어 구조를 유지하며 하중을 견디게 된다. 충격흡수. 카카스의 방향에 따라 바이어스 타이어와 래디얼 타이어로 나뉨	내굴곡성 내피로성 인장강도
벨트 및 브레이커	트레드 밑에 보강되어 있는 벨트 부분을 지칭함. 스틸이나 섬유를 사용. 충격완화와 함께 카카스와 고무부분의 분리 방지, 카카스 보호, 강성보완. 바이어스 타이어에서는 브레이커, 래디얼 타이어에서는 벨트로 불림	
비드	타이어와 림의 접촉부위. 강선(와이어)과 고무로 이루어짐. 공기가 빠져서 헐거워지더라도 림을 조이고 있어야 함	
사이드 월	타이어 측면부. 일반적인 타이어에서는 큰 문제가 없으나 최근 개발된 런플랫 타이어의 경우에는 차량의 무게를 지탱할 수 있을 정도로 강성을 지니고 있어야 함	
쇼울더	타이어의 어깨부분. 트레드와 사이드 월 사이의 부분으로 타이어 구조상 가장 두꺼운 부분이며, 발열량이 가장 많음	발열성

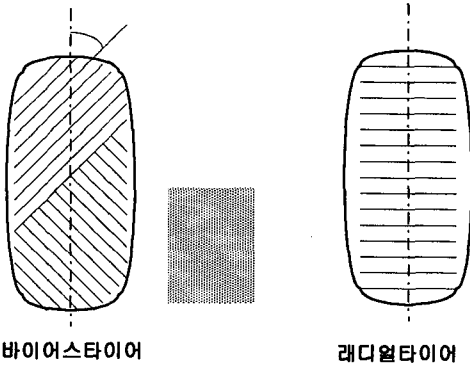


그림 2. 타이어의 구조와 접지면 모양.

기 때문에 승차감이 좋다. 각이 작으면(바이어스 타이어) 딱딱한 느낌이 들지만 측면 안전성은 좋다. 각각의 구조에 따른 특성의 차이를 표 2에 나타내었다.

4. 타이어코드지 및 타이어 제조공정^{11,12}

타이어코드지가 극한 물성을 가지기 위해서는 일반

표 2. 래디얼 타이어와 바이어스 타이어의 구조에 따른 특성

특성	바이어스 타이어	래디얼 타이어	비고
접지면	크다, 사각형에 가까운 모양	비교적 작고 타원형	타이어 자국의 면적차이로 인하여 래디얼 타이어의 경우 더 높은 속도에서 하이드로 플레이닝이 발생하게 됨
회전 관성	크다	작다, 바이어스 타이어의 88%	회전시 에너지 소비가 적게 든다(연비향상). 타이어의 마모 또한 감소
에너지 손실	크다	작다	래디얼 타이어의 발열량이 적다
강성	크다	작다	
승차감	나쁘다, 딱딱한 느낌	좋다	코너링 등 조종안정성은 래디얼타이어가 좋다

적으로 원료 폴리머의 순도가 높고 분자량 분포가 좁아야 하는 것이 필수적이다. 타이어코드지는 폴리머를 방사하여 원사를 얻은 후, 연사, 제직, 열처리(dipping)공정을 거쳐 제조되며, 현재 가장 일반화되어 사용되는 PET 타이어코드 및 타이어의 제조 방법은 다음과 같다.

4.1 방사 공정

일반적으로 산업용섬유 특히 타이어코드용 원사는 고강력과 치수안정성을 필요로 하기 때문에 의류용사와는 달리 고분자량의 폴리머를 이용하여 제조하고 있다. 폴리에스테르의 경우 고분자량을 가지는 폴리머를 제조하기 위해서는 고상중합이라는 공정이 필요하게 된다. 따라서 고분자량을 가지는 폴리머를 방사하기 위해서는 고분자가 일정한 용융점도를 가지고 있어야 하므로 의류용 섬유보다 높은 온도에서 폴리머를 녹여 방사구멍을 통과시키게 되고, 이때 높은 용융온도로 인해 고분자의 열화가 일어나 분자량의 감소를 동반하게 되므로 일반 의류용 원사의 제조공정과 비교하면 극한의 조건하에서 방사가 실시되고 있으며, 그림 3은 방사 공정의 개략도이다.

4.2 연사 및 제직 공정

그림 4는 연사 공정을 나타낸 것으로 먼저 원사에 꼬임을 부여한 후 반대방향의 꼬임으로 합연하여 연사제품을 만든다. 일반적으로 연사 공정에서는 꼬임을 부여하기 위해 장력을 많이 주게 되며 각 원사의 섬도에 따라 꼬임의 양이 다르며, 꼬임수가 많으면 강도가 떨어진다. 그리고 재료와 섬도에 따라 각각

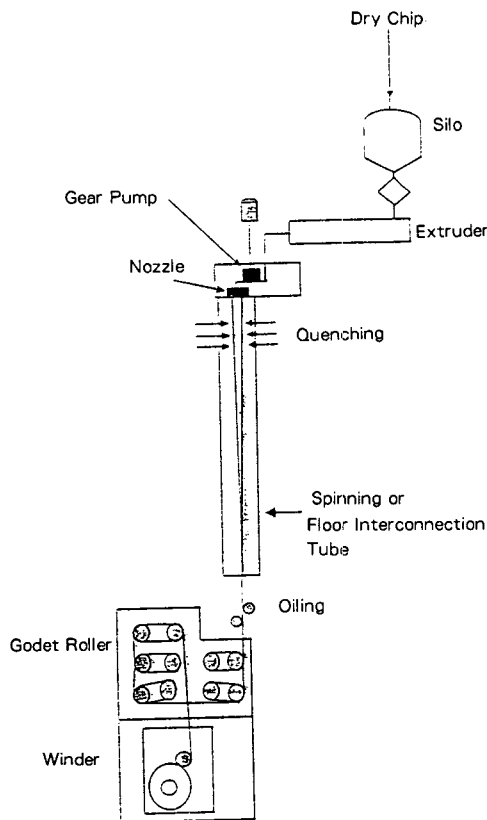


그림 3. 방사공정.

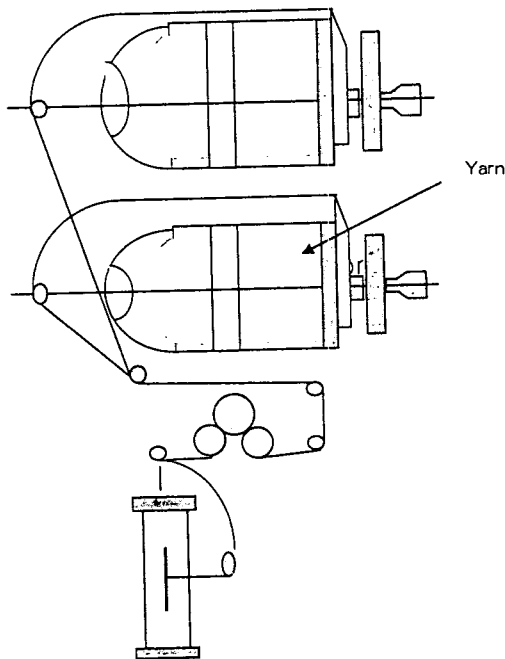


그림 4. 연사공정.

표 3. 일반적인 타이어코드의 꼬임 수준

재 료	섬도(dtex)	꼬임수(turns/m)	합연사
레이온	1840	(Z 472)	×2(S 472)
	2440	(Z 410)	×2(S 410)
나일론 66	940	(Z 472)	×2(S 472)
나일론 6	1400	(Z 393)	×2(S 393)
	1880	(Z 335)	×2(S 335)
PET	1100	(Z 472)	×2(S 472)
	1440	(Z 393)	×2(S 393)
아라미드	1680	(Z 330)	×2(S 330)
	1680	(Z 270)	×3(S 270)
	3360	(Z 190)	×3(S 190)

다른 꼬임을 주며, 일반적으로 많이 사용되고 있는 연사규격을 표 3에 나타내었다. 그림 5는 제직 공정을 나타낸 것으로, 연사제품을 이용하여 제직을 하게 되는데 제직에 사용되는 위사는 직물의 형태를 유지시키기 위한 목적으로 사용되며, 타이어코드로서의 균일성을 향상시키기 위해서 가능한 한 위사의 간격을 넓히는 것이 좋다고 할 수 있다.

4.3 열처리(Dipping) 공정

그림 6은 PET 타이어코드의 열처리 공정을 나타낸 것으로, 열처리 공정은 소재에 따라 많이 다르며 (일반적으로는 1차 dip처리), PET 타이어코드의 경우는 고무와의 접착성이 나쁘기 때문에 그림에 나타낸 것처럼 2차례의 dip처리를 하고 있다. 열처리는 고온(약 240 °C)에서 실시하며 열처리와 동시에 신장과 완화를 롤러 속도로 제어한다. 따라서 생산되는 타이어코드는 원사와는 다소 다른 미세구조를 가지고 있다. 열처리 공정이 끝나게 되면 최종 제품인 타이어코드지가 만들어진다. 이처럼 타이어코드용 원사의 제조공정은 방사 공정에서 뿐만 아니라 열처리 공정에서도 고분자의 용점에 가까운 온도의 열을 받아 아주 극한의 공정에 의해 제조되고 있음을 알 수 있다. 이는 타이어의 사용환경이 높은 하중 하에서의 반복적인 신장, 압축, 굴곡 및 화학적 열화를 받으므로 일반 유기섬유의 용도에 비해 사용환경이 극한의 조건이라는 점과 비교하면 제조공정도 또한 극한의 조건이라는 것이 아주 흥미롭다. 그리고 후술할 타이어의 제조공정도 아주 높은 온도의 열과 변형을 받는 공정이라는 점에서 타이어코드용 섬유는 일반 의류용 섬유와는 그 궤도를 달리할 뿐만 아니라 일반 산업용 섬유보다 더 극한의 제조공정을 거침을 알 수 있다.

4.4 타이어 제조공정

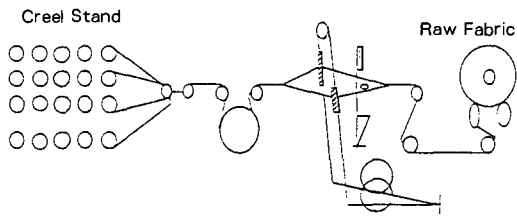


그림 5. 제작과정.

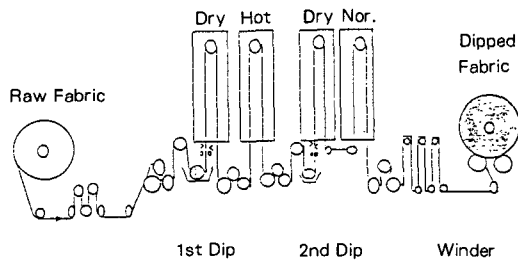


그림 6. 열처리과정.

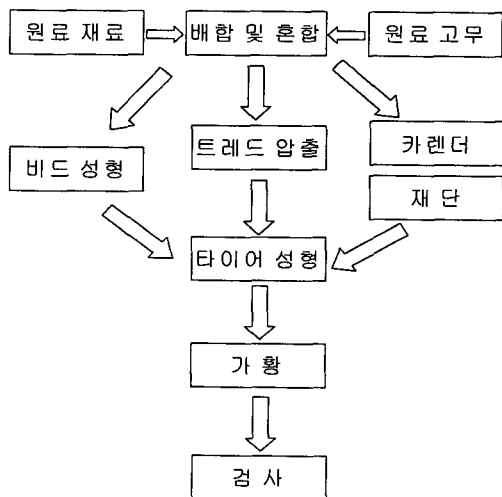


그림 7. 타이어 제조공정의 개략도.

그림 7은 일반적인 타이어의 제조공정을 나타낸 것으로 타이어 성형의 가황시에 높은 온도와 압력을 받으므로 타이어코드가 방사, 열처리 공정에 이어 또 한번의 극한 제조공정에 놓이게 된다.

- 혼련 공정

고무의 용도에 따라 생고무에 여러 가지 화학약품을 첨가하여 혼합하는 작업으로 고무에 가소성을 부여하는 소련공정을 거쳐 고무상 슈이트를 만드는 공정이다.

- 압출 공정

타이어의 각 부위별 특성에 맞는 고무를 일정한 폭과 두께로 압출하는 공정이다(트레드부).

- 비드 공정

고강력 스틸 와이어에 일정한 두께로 고무를 입혀 여러 층으로 감아 만들며 여기에 휠러 고무를 부착하고 후 립퍼를 덮어서 하나의 비드를 만든다.

- 압연 공정

생 코드지의 양면에 일정한 두께의 고무판을 균일하게 입혀 톱핑 코드지를 만든다. 톱핑 코드지는 타이어의 카카스 및 벨트재료로 사용되며 타이어의 치수 유지 및 하중을 지탱하는 역할을 한다.

- 재단 공정

압연 공정에서 톱핑된 톱핑 코드지를 정해진 규격으로 일정한 폭과 각도로 절단하고 절단된 코드지를 접합하여 라이너에 감아주는 작업이다.

- 성형 공정

타이어에 사용되는 모든 구성재료를 성형기에서 순차적으로 붙여 원통형의 그린 타이어를 만드는 공정으로, 타이어의 품질을 결정적으로 좌우하는 공정이다. 승용차에 쓰이는 래디얼 타이어의 경우에는 1차적으로 카카스, 비드, 사이드월을 붙인 다음 2차 성형기로 옮겨 벨트와 트레드를 붙여서 그린 타이어를 완성한다.

- 가황 공정

유연한 고무로 된 그린 타이어를 일정한 몰드(금형)에 넣어 내부와 외부에서 열과 압력을 가해 유향과 다른 화학약품이 고무와 반응을 일으키는 작업으로 트레드의 독특한 디자인과 고무의 탄성을 부여하는 과정이다. 그리고 통상 2본의 타이어를 동시에 가황한다.

- 완제품 검사

최종적으로 완성된 타이어의 품질을 검사하는 단계이다.

5. 타이어코드용 섬유의 기술개발과 현황

5.1 PET 타이어코드

PET 타이어코드는 나일론에 비해 초기탄성률, 치수안정성, 조정안정성이 우수하고 플랫 스팟(flat spot) 현상도 적기 때문에 레이온을 대체하여 승용차용 타이어코드로 많이 쓰이고 있다. 그러나 강도가 나일론보다 작고 가황시 고무 배합체나 수분 등에 의한 아민 분해나 가수 분해가 일어나기 쉬우며,

대형 타이어용으로 사용될 때는 주행 중에 발열이 쉽게 일어나는 문제점을 가지고 있다.^{3,13-15}

한편 래디얼 타이어의 출현으로 인해 PET 타이어코드가 레이온의 대체재로 사용되기 위해서는 레이온의 특성인 치수안정성의 확보 관점에서 강도의 증가보다는 저수축성을 향상시켜 타이어의 균일성 및 안정성의 향상이 가장 큰 과제¹ 대두되고 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위하여 고속방사의 개념을 도입한 이후로 현재 계속적인 연구가¹⁶ 이루어지고 있다.

9 g/d 수준의 고강도를 갖는 섬유를 필요로 하는 타이어 보강재용의 원사로서 초고속방사의 이용은 현재 실현되고 있지 않지만 타이어 원사에도 고속방사의 움직임이 있다. 그 대표적인 예로 H. Celanese사의 특허이다. 이 특허 이전에는 고강도 PET 원사를 얻기 위한 수단으로 Du Pont사의 특허처럼 가능한 한 결정성 및 배향성이 낮은 미연신사를 고배율로 연신시켜 고강력화를 도모하여 왔다. 이 때문에 필연적으로 저속방사가 요구되었다. 이에 비해 H. Celanese사의 특허에서는 고속방사·고장력 하에 방사하여 얻은 배향성이 높은 미연신사, 즉 POY사를 이용하여 고강력이면서 열안정성이 양호하여 내피로성이 개선된 섬유를 제조할 수 있게 되었다. 이러한 대표적인 2가지 방식의 특허 실시 예를¹⁷ 표 4에 나타내었다.

그림 8은 PET 타이어코드용 섬유의 미세구조를 나타낸 것으로 일반(regular PET) 타이어코드는 고강도, 고수축률을 가지며 미세구조적으로는 비결정 분자사슬의 배향도가 높고 배향분포가 아주 작으며, 고탄성·저수축(HMLS) 타이어코드는 배향도가 높고 낮은 두 가지 분자사슬이 다소 넓은 분포를 가지며 비결정 영역에 존재하며, 고탄성·초저수축(HMVLS) 타이어코드의 경우 아주 넓은 비결정 배향 분포를 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서 고강도와 저수축의 두 가지 물성을 가진 타이어코드의 생산이 아주 큰 과제가 되고 있음을 알 수 있다. 현재로서는 강도가 낮으며 저수축을 가진 타이어코드가 생산된다 할 지라도 그 치수안정성이 레이온보다 못하므로 강도는 HMLS 수준을 유지하면서 수축률이 다소 낮은 타이어코드의 생산에 주력하고 있는 실정이다.

PET 타이어코드의 경우 현재 저수축과 고탄성률을 가지는 섬유의 제조에 모든 연구가 집중되고 있으며, 강도와 치수안정성을 향상시키기 위한 연구는

표 4. 타이어코드용 원사의 제조 방법 및 구조와 물성

	항 목	Du Pont	H. Celanese
원사	방사구금 아래 분위기	가열통(375 °C)	고화영역(실온)
	냉각	일반냉각	균일냉각
제조	장력(g/d)	0.0026	0.076
	방사속도(m/min)	228	1300
공정	연신비(배)	6.25	2.52
	미연신사 복굴절률(Δn)	0.0005	0.038
구조 및 물성	강도(g/d)	9.6	8.8
	신도(%)	15.6	6.8
	건열 수축률(%)	(14)	5.0
	4.5 kg하중 시 신도(%)	(6.3)	6.1
물성	일 손실(in-lb)	(0.09)	0.014
	안정성지수	(0.8)	14.1
	인장지수(g/d)	(1250)	1148
	비결정배향도	(0.6 ↑)	0.56
	장주기(Å)	180	140

()내 : 추정치.

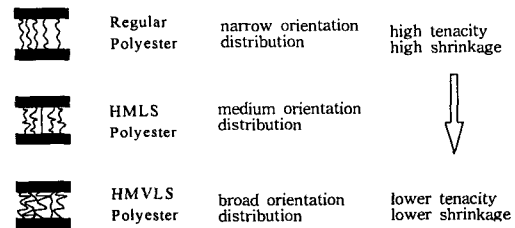


그림 8. Regular-, HMLS-, HMVLS-Polyester의 미세구조.

일반적으로 폴리머의 점도(IV)의 상승을 기본 전제로 하고 있다. 다시 말하면, 폴리에스테르 타이어코드를 제조하기 위한 일반적인 폴리머의 극한 점도(IV)는 의류용보다 높은 1.0 이상을 사용하고 있으며 극한의 경우 IV 3.0 정도의 폴리머를 이용한 연구도 있다. 따라서 폴리머의 점도가 높기 때문에 방사시의 용융온도도 높아져 열분해가 많이 일어나 의류용과는 달리 타이어코드용 섬유는 아주 극한의 조건에서 방사가 이루어지고 있다고 할 수 있다. 따라서 고분자의 점도상승에 따른 용융온도나 열분해를 제어할 수 있는 고분자에 관한 연구도 필요하다고 할 수 있다.

PET 타이어코드의 강도와 탄성률, 그리고 치수안정성을 위한 연구를 보면, 방사속도를 3,500 m/min 이상으로 하여 고배향·미연신 섬유를 제조한 후 저

배율로 연신을 하여 저수축과 초기탄성률을 증가시키는 연구가 대부분을 차지하고 있으며, 이러한 경우 PET 섬유는 강도가 8 g/d 이하로 저하하는 문제점이 있어 강도와 저수축이라는 두 가지 물성 중에 어느 하나를 선택하여야 할 것이다. 그러나 현재 두 마리의 토끼를 잡는 방법도 시도중이다.

Cuculo 등은¹⁸ 초기 미연신사의 배향을 증가시키기 위한 목적으로 액체항온조(liquid isothermal bath)를 사용하여 방사선상에서 용력을 증가시켜 배향도를 증가시킨 후 열처리를 하여 PET 섬유의 강도를 증가시키고, 수축률을 감소시킨 연구를 하였으며, 액체항온조의 온도를 조절하여 10 g/d 이상의 강도와 3.8%의 원사 수축률을 가지는 타이어코드용 PET 섬유를 얻었다.

강도와 탄성률의 증가에 관한 연구로¹⁹ IV 1.2이상의 고분자를 이용하여 미연신사를 제조한 후 미연신사를 아세톤/물의 용액에 침지하여 팽윤시킨 후 연신을 하여 12 g/d 이상의 강도와 200 g/d이상의 초기탄성률을 가지는 섬유가 개발되었다.

또한 고강도와 고탄성률을 갖는 PET 섬유를 제조하기 위하여 IV 2.0이상의 고분자량 폴리머가 이용되고 있으나 IV가 높은 폴리머는 용융이 아주 어려워 종래의 방사장치나 방법으로는 방사가 곤란하다. 따라서 고온·고압 하에서의 방사가 연구되었으나²⁰ 방사장치를 다시 설치해야되는 문제점으로 인해 생산성의 저하를 가져와 종래의 방사장치로도 방사가 가능하도록 210 °C 이상에서 PET와 상용성을 갖는 첨가제를 5~50 wt% 첨가하여 용융방사 후 용액에 침지하여 연신을 하여 17 g/d의 강도와 240 g/d의 초기탄성률을 갖는 PET 섬유가 개발되었으나²¹ 생산성의 측면에서 아주 불리하므로 현재 생산은 되지 않고 있다.

또한 내피로성은 타이어코드가 타이어 내부에서 계속적인 신장과 굽힘 및 압축 변형 등을 받고 있기 때문에 아주 중요한 인자가 되므로 내피로성에 관한 연구가²²⁻²⁹ 많이 이루어지고 있으며, 내부 구조적으로 미결정의 크기나 장주기가 적고 결정과 결정을 연결하는 tie-chain이 많은 미세구조가 물리적인 내피로성이 우수하다고 알려져 있다.^{22,26}

그리고 PET 타이어코드는 고무와의 접착성이 나빠기 때문에 고무와의 접착성을 개선하기 위한 연구와³⁰ 주행 중에 고온에서의 가수분해와 아민 분해로 인해 발생하는 화학적 열화는 타이어코드의 수명을 단축시키므로^{31,32} 가수분해와 아민 분해를 적게 하기

위해 말단 카르복시기를 감소시키기 위한 연구도³³ 있다.

한편 최근에 레이온의 대체재로서 주목을 받고 있는 PEN은 PET에 비해 T_g 가 높아 고속주행 시에 코드의 열 발생이 적어 타이어의 수명이 길고 내열 강도가 우수한 것으로 알려져 있다.³⁴ PEN은 PET보다 탄성률과 수축률이 적을 뿐만 아니라 치수안정성도 레이온에 필적할 만큼 우수하기 때문에 래디얼 타이어의 카카스 소재로 적용되어 시판되고 있으나 가격 면에서 다른 유기 타이어코드에 비하여 비싼 단점을 가지고 있다. 그러나 PEN을 사용할 경우 치수안정성 뿐만 아니라 주행 중에 타이어의 소음을 줄여주는 특징을 가지고 있어 고성능 타이어에 많이 사용되는 레이온을 대체할 것으로 생각된다. 또한 PET나 PEN과 나일론과의 sheath-core구조를 갖는 섬유의 타이어코드화도 제안되고 있다.³⁵

5.2 나일론 타이어코드

나일론 타이어코드로 사용되고 있는 것은 나일론 6과 나일론 66이다. 나일론 타이어코드는 레이온과 더불어 오랫동안 타이어코드로 사용되어 왔다. 나일론 타이어코드는 강도가 크고 내피로성이 우수하며 강도에 비해 가격이 비교적 낮고 타이어 주행 중에 발열이 적기 때문에 향후 계속적으로 트럭이나 버스 등의 대형타이어에 많이 사용될 것이다. 그러나 나일론 타이어코드는 치수안정성이 아주 좋지 않으며, 플랫 스폿 현상을 일으키기 쉽고, 조종안정성이 다른 재료에 비해 떨어지며 열화되기 쉽고, 승차감이 좋지 않은 단점을 가지고 있다.³

나일론 타이어코드는 경제성이 좋으나, 래디얼 타이어의 등장으로 래디얼 타이어용 코드로서의 성능의 척도인 치수안정성이 아주 좋지 않기 때문에 일반 승용차용 타이어로서는 사용되지 않고 있으며 바이어스 타이어의 경제성의 추구로 인해 강도의 향상을 가장 큰 과제로 삼고 있다.^{1,15}

나일론 타이어코드는 주로 바이어스 타이어의 카카스 재료로 많이 사용되며, 래디얼 타이어의 벨트 재료로도 사용되고 있다. 나일론 66은 나일론 6에 비해 용점이 높아 내열성이 우수하고 치수안정성이 좋으나 가격이 다소 비싸다는 단점을 가지고 있어 현재 나일론 6이 나일론 66에 비해 타이어코드로 많이 이용되고 있는 실정이다. 나일론 타이어코드는 바이어스 타이어의 경제성의 측면에서 고강도화가 가장 큰 과제이며, 1990년대 초에 13~14 g/d에 이르는 것도 개발되었으나³⁶ 고강력화로 갈 경우 시설

의 교체로 인한 생산원가의 상승으로 인해 10.5 g/d의 강도를 가진 재료가 현재 실용화되고 있으나,³⁷ 현재 바이어스 타이어의 생산 감소로 인하여 나일론 6 섬유에 고강력화에 관한 연구는 그다지 진행되지 않고 있다.

그리고 나일론 타이어코드도 PET 타이어코드와 같이 내피로성이 주요한 인자가 되기 때문에 이에 관한 많은 연구가³⁸⁻⁴⁰ 되었으며, 미세구조와 내피로성의 관계에서(OO2) 결정면의 간격과 비결정부 핵자기공명 2차 모멘트가 작은 것, 역학적 동적 손실이 낮고 결정의 완전도가 높을수록 내피로성이 우수하다고 알려져 있다.⁴¹

또한 고속방사기술을 나일론 6과 66에 도입하여 PET에 필적하는 고탄성률과 저수축 특성을 가진 섬유의 개발이 시도되었으며,⁴² Du Pont사에서는 편평 단면을 가진 나일론 모노필라멘트를 타이어에 적용하였는데,⁴³ 이 경우 래디얼 타이어의 카카스 재료로도 사용될 수 있을 만큼 우수한 내구성과 저발열성, 경량화에 좋다고 보고하고 있다.

현재 세계적으로 바이어스 타이어의 생산량이 줄어 나일론 타이어코드의 소비도 줄어들고 있으나 동남아시아의 신흥국가에서는 고성능의 타이어보다 가격이 싼 일반 바이어스 타이어를 선호하는 경향이 있으므로 나일론 타이어코드의 생산이 급감하지는 않을 것으로 생각된다. 그러나 버스나 트럭의 경우에도 바이어스 타이어보다 래디얼 타이어로 전환되고 있으므로 나일론 타이어코드는 고강력화에 따른 타이어의 경량화와 생산성에 관한 연구 또는 래디얼 타이어에 적합한 물성을 갖는 개질에 관한 연구가 시급하다 할 것이다.

5.3 셀룰로오스계 타이어코드

타이어코드용으로 가장 많이 사용되는 레이온은 10년간 사용량이 감소되었으나 신도가 적고, 치수안정성, 조정안정성, 내 플랫 스폿 성능이 나일론보다 우수하기 때문에 종래 신차용 승용차 타이어와 래디얼 타이어의 벨트 재료로 이용되고 있다. 그러나 강도 및 내피로성 등은 나일론, PET 등에 비해서 나뉘며, 타이어에 손상이 생길 경우에 다른 합성섬유에 비해서 부식이 쉽고, 강도도 낮으며 가격이 나일론, PET 등에 비해서 고가이다. 이러한 단점으로 인하여 레이온의 사용량이 급속히 감소하였으나 고장이 없고, 주행거리, 승차감, 핸들조작이 우수하고, 동적 파열저항, 치수안정성, 열 저항이 우수하여 구주지역에서는 레이온이 많이 사용되고 있다.

최근에 타이어코드 및 로프 등에 고강력·고탄성 등의 극한 물성과 내피로성을 가진 새로운 재생셀룰로오스 섬유의 제조에 관한 연구가 있다.⁴⁴⁻⁴⁹ 일반적으로 고강도·고탄성률 섬유의 제조에서 셀룰로오스의 중합도와 용액농도를 증가시킬수록 용액의 점도 상승으로 방사가 어려워므로 개발에 한계가 있다. 그러나 액정고분자의 원리를 이용하여 셀룰로오스의 광학적 이방성용액을 만들 경우에는 고중합도 및 고농도 용액의 방사가 가능하며 이를 위해서는 용매의 적절한 선택이 필수적이다. 셀룰로오스 아세테이트의 경우에는 주로 phosphoric acid 등의 유기용제가 사용되며 용해된 원액을 air-gap 및 dry-jet wet방사를 한 후 응고 및 열처리를 하면 강도가 12.4 dN/tex, 탄성률이 220 dN/tex인 섬유를 제조할 수 있으며, 이는 공기주입 타이어의 강화재로 적당한 것으로 보고되고 있다.⁴⁴ 1990년 이후부터 새로운 재생셀룰로오스 섬유로 많은 주목을 받고있는 셀룰로오스/N-methylmorpholine N-oxide/H₂O계에서 만들어진 lyocell 섬유는 기존의 비스코스 및 모달 섬유에 비교하여 건조 및 습윤상태에서 우수한 극한성질을 나타내므로 주행 시에 압축신장에 의한 물리적인 피로와 타이어 내부에서 발생하는 수분과 암모니아에 의한 화학적 피로가 우수할 것으로 생각된다. 또한 무독성 용제인 N-methylmorpholine N-oxide(NMMO)의 사용은 완전히 회수가 가능한 환경친화성 공정이며, 100% 셀룰로오스를 사용하므로 생분해성이 가능한 섬유이다.

6. 타이어코드의 물성⁵⁰

타이어를 강화시키기 위한 섬유의 기본적인 성질은 강도와 치수안정성이다.

6.1 강도

강도는 타이어 디자이너들에 있어 카카스가 일정한 강력을 가지게 하기 위하여 어떤 소재를 얼마만큼 넣어야 하는가를 결정하는 요인이 된다. **그림 9**는 레이온, HMLS-PET, PEN의 강신도 곡선을 나타낸 것이다. 여기에 사용된 시료는 타이어에 일반적으로 사용되는 꼬임 수준을 가진 2-fold dipped 코드인데 PET 및 PEN 코드의 파괴강도는 비슷하며 둘 다 레이온보다 높게 나타남을 볼 수 있다. 레이온은 강도가 낮기 때문에 일반적으로 비슷한 치수와 같은 주행속도의 타이어에서는 PET보다 많이

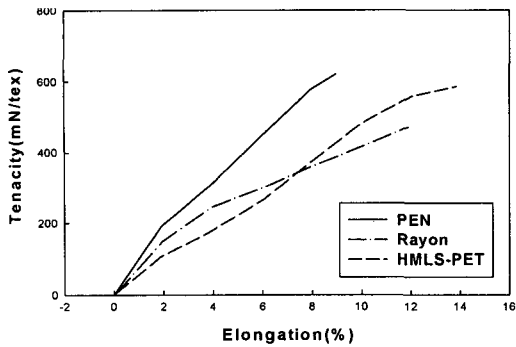


그림 9. Dip코드의 강신도 곡선.

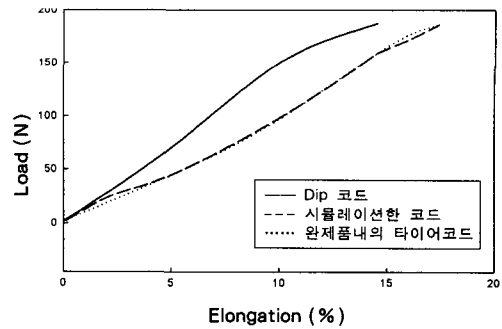


그림 11. PET타이어코드의 제조조건에 따른 하중-신장 곡선.

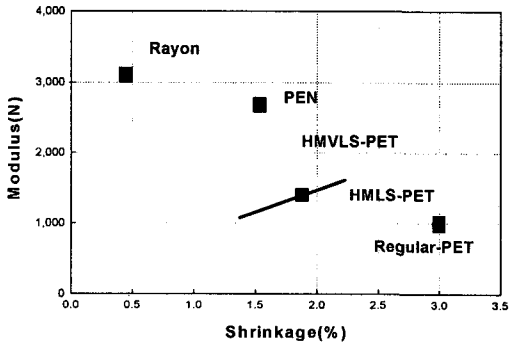


그림 10. Dip 코드의 탄성률-수축률의 관계.

함유되어야 하므로 재료의 가격을 고려하지 않더라도 단점이 틀림없다.

6.2 치수안정성

타이어의 기능에 있어서 강화재의 파괴강도보다 치수안정성이 더욱 중요하며, 타이어코드의 치수안정성은 다음의 항목으로 나타낼 수 있다.

6.2.1 탄성률과 수축률

그림 10은 여러 종류의 dip처리된 코드의 탄성률-수축률의 관계를 나타낸 것이다. 탄성률/수축률의 비는 PET<HMLS-PET<PEN<레이온 순서로 높게 나타남을 볼 수 있다. PEN은 PET에 비하여 탄성률/수축률의 비가 우수함을 보이고 있다. 레이온이 우수한 것은 PET에 비해 저수축률이면서 고탄성률을 갖기 때문이다. PET와 PEN은 dipping 조건에 따라서 저탄성률의 대가로 저수축률을 갖는 코드, 고수축률의 대가로 고탄성률을 갖는 코드를 만드는 것이 가능하나 일반적으로 타이어 산업에서는 낮은 수축률을 가진 코드를 선호한다.

6.2.2 (시뮬레이션)경화 코드의 탄성률

타이어의 가황 공정에서 강화재는 수축을 할 것이

고, 그 수축은 온도, 코드에 작용하는 장력, 그런 타이어 내에 들어 있는 코드의 잠재수축률에 좌우된다. 수축은 원래 잘 배향된 분자사슬이 온도의 영향으로 코일화되는 것을 의미하며, 그래서 수축은 항상 탄성률의 감소를 동반한다.

여러 종류의 강화재의 치수안정성을 평가함에 있어 가공된 타이어 내에 존재하는 경화된 코드의 탄성률을 비교하는 것이 좋다. 그러나 이렇게 하면 성가시므로 가능한 한 타이어의 경화 공정을 모방한 열처리를 행한 후의 dip 코드의 탄성률을 측정하는 것이 좋다.

시뮬레이션 경화 공정은 180℃에서 10분 동안 무긴장된 상태에서 dip된 코드를 의미하며, 그림 11은 이와 같은 조건에서 HMLS-PET의 3가지 형태의 하중-신장곡선을 나타낸 것이다. 첫 번째는 dip된 코드, 두 번째는 시뮬레이션한 dip 코드, 세 번째는 완제품 타이어로부터 분리된 코드이다. 시뮬레이션한 코드와 완제품 내의 타이어코드의 결과는 거의 일치함을 볼 수 있다.

그림 12는 시뮬레이션 후의 레이온, HMLS-PET, PEN의 dip 코드의 하중-신장곡선을 20, 80℃에서 측정한 결과이다. 타이어 내에서 코드가 갖는 환경은 강화재의 파괴하중의 약 20% 정도의 하중이 가해지므로 하중-신장곡선의 초기영역을 고찰하는 것이 의미가 있다. 20℃에서 측정한 경우에는 HMLS-PET에 비하여 레이온과 PEN이 높은 탄성률을 나타내며 80℃에서는 레이온이 가장 높게 나타났다. 이는 PEN과 PET의 경우 열가소성 물질이기 때문에 온도가 증가할수록 탄성률의 감소가 현저하기 때문이다.

6.2.3 크리프

대부분의 강화재는 점탄성 거동을 가지므로 하중이

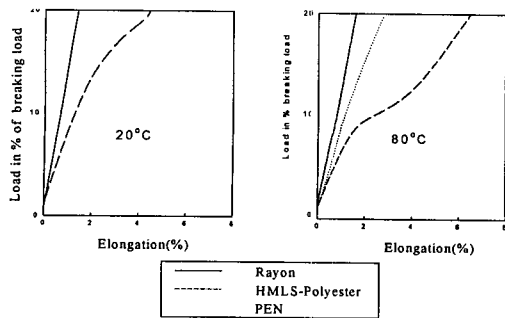


그림 12. Dip코드와 시뮬레이션 코드의 하중-신장곡선.

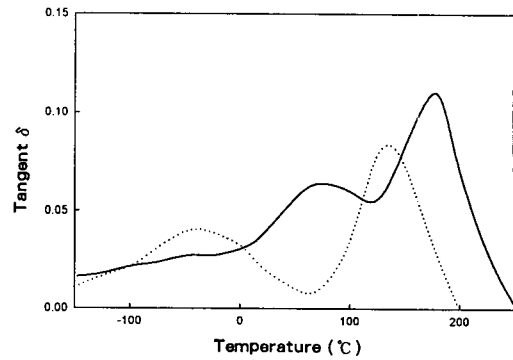


그림 15. PET와 PEN의 역학적 손실 $\tan \delta$.

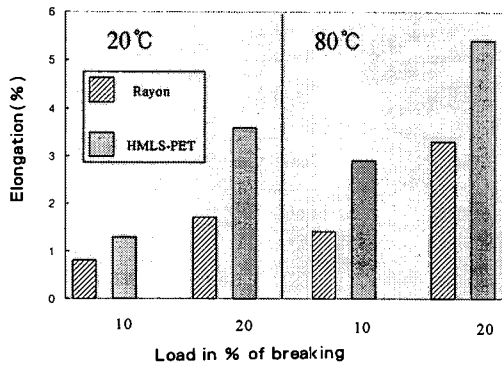


그림 13. 레이온과 HMLS-PET의 크리프.

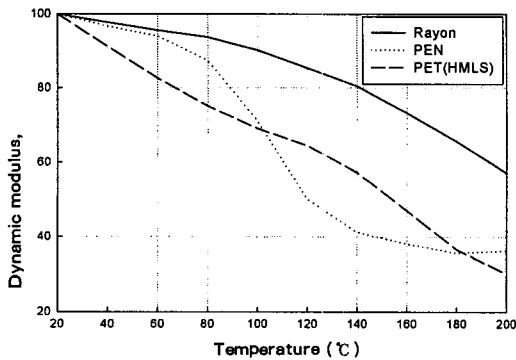


그림 14. 시뮬레이션 강화코드의 온도변화에 따른 동적 탄성률.

가해지면 크리프를 나타낸다. 크리프는 타이어의 치수 안정성과 밀접한 관계가 있으며, 그림 13은 20 °C 및 80 °C에서 파괴하중의 10~20%를 24시간 가한 후, 레이온과 HMLS-PET의 크리프를 비교한 것이다. 레이온이 HMLS-PET보다 우수하며, 특히 온도가 증가할 때 고탄성률과 낮은 크리프를 가진 레이온이 PET에 비하여 치수안정성이 좋은 것으로 평가된다.

6.2.4 동적 탄성률

강화재에서 동적 측정은 정적 시험보다 타이어의 실제적인 상황에 가까운 결과를 얻을 수 있다. 그림 14는 시뮬레이션 강화 코드의 온도함수에 따른 동적 탄성률을 나타낸 것으로, 온도가 증가할수록 HMLS-PET 및 PEN이 레이온에 비해 탄성률의 감소가 크며 특히 T_g 부근에서 탄성률의 감소는 현저하다. 특히 70 °C 부근에서 2차 T_g 를 갖는 PEN은 온도의 증가에 따라 탄성률의 급격한 감소를 보인다. 그림 15는 PET 및 PEN의 역학적 손실 $\tan \delta$ 을 나타낸 것으로 PEN의 2차 T_g 를 확인할 수 있다.

7. 결 론

현재 우리 나라에서 생산되고 있는 산업용 섬유 중에서 타이어코드용 유기섬유류로는 PET섬유가 주류를 이루며 이외 나일론 및 PEN섬유가 있다. 앞으로 산업용 섬유는 한층 고도화, 기술집약화되는 하이테크 산업분야의 발전, 사회환경의 변화, 생활의식의 변화 속에서 기존분야의 수요확대와 새로운 수요 창출에 많은 기대가 모아지고 있다. 특히 타이어 코드에 요구되는 중요한 성질은 강도 및 탄성률이 크고, 내열성, 내피로성, 치수안정성, 고무와의 접착성 등과 같은 극한 물성이 양호하며 가격 경쟁력도 갖추어야 한다.

승용차 타이어에 대한 고객의 요구로는 운전 안전성을 유지하면서 진동이 적은 승차감 개선에 대한 내용이 주류를 이루고 있다. 고탄성률, 저수축률을 가진 레이온 섬유가 이 요구를 만족시키는 소재이지만 공해문제와 고가로 인하여 대체 소재에 대한 연구가 꾸준히 지속되고 있다. 이 점에서 PEN섬유는

PET계 섬유로서 열수축률과 탄성률이 가장 레이온 섬유에 가깝고 PET와 유사한 고강도를 지니고 있기 때문에 차세대 타이어코드용 섬유로서 주목을 받을 만 하다. 기존의 나일론 및 PET섬유도 미세구조를 제어하는 연구가 계속되어 새로운 극한 물성을 발현시킬 수 있는 기술이 자리를 잡아 갈 것은 분명하다.

참 고 문 헌

1. S. Takahashi, *Seni-Gakkaishi*, **50**, 399 (1994).
2. S. Fukuhara et al., *J. Soc. Rubber Industry*, **44**, 606 (1971); **49**, 281 (1976).
3. S. Fukuhara et al., *ibid.*, **44**, 611, 616, 758, 764, 1015 (1971).
4. S. Fukuhara, *Seni-Gakkaishi*, **35**, 59 (1979).
5. S. Fukuhara et al., *J. Soc. Rubber Industry*, **45**, 575 (1972).
6. 류동일, 조현욱, 김준호, 김환철, 김학용, 민병길, 박종래, 백두현, 오상균, 박원호, "산업섬유 신소재", p. 120, 전남대학교출판부, 광주, 1999.
7. P. Davis, "NASA Technical Paper", p. 3586, Langley Research Center, VA, 1997.
8. F. J. Kovac and A. L. Promislow, *J. Applied Polymer Sci.*, **17**, 1989 (1973).
9. M. O'Reilly, "The Goodyear Story", The Benjamine Company, Inc. Elmsford, N. Y., 1983.
10. J. J. Callahan, *Automot.*, July, 43 (1986).
11. F. J. Kovac, "Tire Technology", The Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, 1978.
12. C. H. Evans, "Practical Rubber Compound and Processing", Applied Science Publishers, N. Y., 1981.
13. P. V. Papero et al., *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 999 (1965).
14. H. Piotrowski, *Rubber world*, **161**, March 59 (1970).
15. S. Fukuhara, *Seni-Gakkaishi*, **36**, 290 (1980).
16. Toray, JP Patent 282,306 (1989); JP Patent 185,141 (1991); JP Patent 316,943 (1995); JP Patent 241,281 (1999); Teijin, JP Patent 136,614 (1994); Toyobo, JP Patent 227,813 (1988); Unitika, JP Patent 57,914 (1992); Bridgestone, JP Patent 178,204 (1986); JP Patent 125,084 (1988).
17. Hoechst Celanese, JP Patent 528 (1989).
18. Cuculo, U.S. Patent 5,733,653 (1998).
19. Toyobo, JP Patent 196,711 (1988).
20. JP Patent 3,372 (1973); U.S. Patent 3,846,377 (1974).
21. JP Patent 196,712 (1989); Toyobo, JP Patent 17,313 (1994).
22. L. Hui, T. Danno, T. Hashimoto, K. Miyasaka, and Y. Mitsuishi, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, 57 (1984).
23. K. Miyasaka, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 30 (1990).
24. T. Kajiyama and A. Takahara, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 35 (1990).
25. T. Kajiyama, *Sen-i Gakkaishi*, **39**, 445 (1983).
26. H. H. Cho, S. J. Kim, and M. S. Rhim, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 57 (1992).
27. H. H. Cho and K. H. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 780 (1994).
28. Dusan C. Prevorsek and W. J. Lyons, *Text. Res. J.*, **34**, 1040 (1964).
29. S. Kinzou, *J. Soc. Rubber Industry*, **44**, 259 (1971).
30. Toray, JP Patent 221,412 (1990).
31. S. Ishizaki, *Sen-i Gakkaishi*, **25**, 347 (1969).
32. T. Hougen, *J. Soc. Rubber Industry*, **57**, 580 (1984).
33. R. E. Taylor (Du Pont), U.S. Patent 3,446,766 (1970); W. Alexander, A. G. Causa, and J. G. Fraser (Goodyear), U.S. Patent 4,016,142 (1976); G. L. Korver (Goodyear), U.S. Patent 4,071,504 (1977); K. Yabuki, JP Patent 55-116816 (1980).
34. Teijin, JP Patent 42,682 (1981); JP Patent 156,312 (1987); JP Patent 352,811 (1992); Toyobo, JP Patent 119,119 (1992); Shima et al., U.S. Patent 3,616,832 (1972); Kawase et al., U.S. Patent 3,929,180 (1975).
35. Toray, JP Patent 97,211 (1989); JP Patent 97,212 (1989); JP Patent 74,610 (1990).
36. Toyobo, JP Patent 70,008 (1987); Toray, JP Patent 199,422 (1991); Asahi Chem., JP Patent 008,804 (1991).
37. K. Yabuki, *J. Soc. Rubber Industry*, **63**, 685 (1990).
38. I. E. Clark and J. W. S. Hearle, *J. Text. Inst.*, **71**, 87 (1980).
39. I. E. Clark and J. W. S. Hearle, *J. Text. Inst.*, **75**, 168 (1984).
40. S. Miyamoto, Y. Sumi, and F. Fujimoto, *J. Soc. Rubber Industry*, **38**, 48 (1965).
41. R. G. Patlerson and R. K. Anderson, *Rubber Chem. & Technol.*, **38**, 832 (1965).
42. Toyobo, JP Patent 191,337 (1983) Toray, JP Patent 54,018 (1984); Asahi Chem., JP Patent 034,216 (1986).
43. Dupont, JP Patent 148,828 (1989); JP Patent 175,909 (1990).
44. John P. O'Brien, Wilmington and Del, U.S. Patent 4,464,323 (1984).
45. Charles J. Geyer, Jr., Ben E. White, and Wayne, U.S. Patent 4,364,889 (1982).
46. H. Maatman, E. Wilhelmus, C. Broeren, and F. Elkink, U.S. Patent 5,856,004 (1999).
47. J. Gouttebessis and P. Villaine, U.S. Patent 4,926,920 (1990).
48. Bridgestone, JP Patent 6-41,842 (1994).
49. E. J. Villavicencio, U.S. Patent 4,199,399 (1980).
50. Hans-Joachim Hermann, "Paper Presented to the Tyre Tech Conference", June, London, 1998.