

Resorcinol-formaldehyde resin와 고무 latex에 의해 표면 개질된 Kevlar 섬유유의 고무 접착 특성

이 수[†] · 고영덕

창원대학교 화공시스템공학과
(2006년 11월 29일 접수 ; 2007년 2월 24일 채택)

Adhesion Properties of Rubber and Kevlar modified with Resorcinol-formaldehyde resin and Rubber Latex

Soo Lee[†], Youngduk Ko

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University
Changwon 641-773, Korea

(Received Nov. 29, 2006 ; Accepted Feb. 24, 2007)

Abstract : Kevlar was chemically surface modified with resorcinol-formaldehyde(RF) prepolymer and VP rubber latex for application to high strength tire cords. RF prepolymer was easily obtained by polymerization at room temperature in the presence of a base catalyst. The mechanical and thermal properties of Kevlar were not significantly changed during surface treated under various conditions. The change of adhesion with rubber were investigated through H-test method. Maximum increase of adhesion force between rubber and Kevlar was obtained up to 40% than that of untreated one when the fiber was soaked in RFL dipping solution and thermally treated at 170°C for 3 - 5min.

Keywords : Kevlar, Aramid, RF resin, Latex, Rubber Adhesion

1. 서론

일반적으로 자동차나 항공기에 사용되는 타이어코드사는 외부로부터 압력과 충격을 완화해주며, 타이어의 수명을 연장시켜 주는 역할을 하는 보강재로 일반 의류용 섬유사에 비해 제조공정은 유사하나 보다 고순도 및 고점도의 속성을 가지고 있어야 하며, 사용 고무와의 접합성도 매우 우수하여야 한다. 이러한 타이어코드사

는 latex에 함침하여 고무와의 열고착을 통해 이용되기 때문에 사용 고무와의 상용성이 타이어의 물성을 좌우하는 매우 중요한 인자가 된다. 일반적 용도로 사용되는 타이어코드용 소재로는 나일론, 폴리에스터 및 스틸 등이 있으며, 이를 이용한 고무와의 접착성 향상에 대한 많은 연구가 수행되어 왔으며[1-5], 최근에는 셀룰로오스사인 Rayon 및 aramid 섬유인 Kevlar나 Nomex의 이용도 검토되고 있다[6].

가장 보편적인 나일론 타이어코드사는 선진국과 중국, 동남아의 후발업체간 치열한 경쟁을 보이고 있어 기술력이 뒤받침 되지 않는 나일론

[†]주저자 (e-mail : slee@changwon.ac.kr)

코드사는 후발 아시아 국가 제품에 가격면에서 경쟁력을 상실한 실정이다. 반면, 기술 장벽이 높은 PET 타이어코드사는 우리 나라를 포함한 선진국이 생산을 독점하고 있다. PET 타이어코드 선발 주자는 미국의 Honeywell, Kosa, 네덜란드의 Acodis 등이 있다[7].

여기에 덧붙여, 최근 자동차산업의 고속 성장과 고급화에 따라 고속 주행에 따른 고기능 타이어코드사 및 항공기 및 자동차 경주용과 같은 특수 용도의 강력 타이어코드사에 대한 수요가 선진국을 중심으로 급증하고 있는 실정으로 대표적인 섬유가 Kevlar이며, 이를 고무의 보강재로 사용되기 위한 전처리 공정으로, polybutadiene 등을 graft시키거나[8-11], 플라즈마 처리 방법[12-13], 아민화합물을 이용한 표면 개질방법[14-15], epoxy와 latex를 이용한 방법[16-18] 등이 알려져 있다.

본 연구에서도 고강력, 고탄성 aramid인 Kevlar 섬유의 화학적 표면 개질을 통한 합성 고무와의 접착력의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에 사용된 Aramid계 tirecord사는 일본 Toray사에서 생산된 Type E956 1000denier 100% Kevlar 섬유를 3합하여 만든 것을 사용하였다. 개질 시약으로 사용된 시약(resorcinol, formaldehyde, NaOH, NH₄OH)은 일제 Junsei 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. 고무 latex는 VP latex로 미성폴리머에서 구매하여 배합하여 사용하였다.

2.2 RF 수지의 제조 및 고무 latex와의 배합

RF 수지는 220 g의 resorcinol을 350 g의 formaldehyde 수용액(37%)에 녹여 제조된 용액을 480 g의 증류수에 첨가한 후 교반을 하면서 6 g의 10% NaOH 수용액을 첨가한 후 5분간 더 교반한 후 상온에서 6시간 숙성시켜 제조하였다.

또한, 숙성된 RF 수지에 Table 1에 나타낸 바와 같이 RF 수지 자체(dip A), RF 수지와 VP latex를 2:1의 비로 혼합 유화시킨 후 18시간 숙성하여 만든(dip B) 및 VP-latex 자체(dip C)의 Kevlar 처리용 dipping 액을 제조하였다.

Table 1. Formulation of RF resin and rubber latex dipping solution

Dipping solution	Water	RF resin	VP-Late x (40%)	NH ₄ OH (25%)
dip A	450	900	-	40
dip B	450	900	450	40
dip C	450	-	450	40

2.3 섬유의 표면처리

RF 수지 및 고무 latex로 제조된 3 종류의 dipping 액에 1 m 길이의 Kevlar 섬유를 상온에서 각각 1분간 침지시킨다. 침지 후의 섬유표면을 Kimwipe를 이용하여 일정한 압력(1 kg)을 가해 표면의 여분액을 제거하여 함침량(weight gain)이 60% 정도 되게 한 후, 150°C ~ 190°C의 온도에서 1 ~ 10분간 열처리하여 표면개질을 실시했다. 모든 실험은 최소 6번의 실험 평균을 취하였다.

2.4 분석방법

표면 개질후의 Kevlar 섬유 시료의 분석 중 인장강도(kg/mm²)와 elongation(%) 시험은 Hounsfield사의 Tensilon을 사용하였으며, 시료를 길이 50 mm로 절단하여 측정하였고, load cell의 최대하중은 100 kg, crosshead speed는 300mm/min., sampling rate는 2 points/sec이었다.

열안정성은 TGA(DuPont 951) 곡선을 얻어 조사하였으며, air 기류(10 mL/min)하에서 승온 속도는 20°C/min으로 하였다. 최대 열분해 온도는 곡선의 onset로부터 얻어졌으며, 각 온도에서의 분해여부와 잔유물도 계산하였다.

개질 후의 표면은 Leitz Wetelir사의 NETALLUS-2 현미경을 이용하여 확인하였다.

화학적 구조의 변화를 확인하기 위한 ATR spectrum은 일본의 Shimadzu FT-IR 8300 적외선 분광분석기를 사용하였고 분해능은 4 cm⁻¹, 주사회수는 32회로 하였다.

또한, 표면 개질된 Kevlar 섬유와 고무와의 접착력을 측정하기 위해서 Fig. 1에 나타낸 고무용 시험판에 Table 2에 나타낸 tire의 carcass에 사용되는 배합의 고무 sheet 중간에 Aramid 섬유를 놓고 170°C에서 10분간 고온 press에서

가황시켜 측정용 시편을 제조하였다. 시편의 접착력은 섬유 자체의 강신도를 측정하기 위해 사용된 Hounsfield사의 Tensilon을 섬유 측정시와 같은 측정조건에서 사용하였으며, 한 샘플 조건당 적어도 3개 이상의 시편을 만들어 측정하여 평균값을 사용하였다.

Table 2. Compositions of tire rubber for carcass

Component	Weight (g)
NR	60
SBR	40
C/B (GPF)	60
Oil (A#2)	8
Accelerator (CZ + DM)	2.0
sulfur	0.7

3. 결과 및 고찰

3.1 Kevlar 섬유의 화학 구조 변화

Fig. 2에는 RFL에 침지시킨 Kevlar 섬유를 170°C에서 각각 1분, 3분, 5분, 10분간 열처리한 후 Kevlar 섬유 표면의 화학구조의 변화를 관찰하기 위한 FT-IR ATR spectra를 나타내었다. Fig. 2의 (A)에서 보듯이 개질하지 않은 Kevlar 섬유는 3310cm⁻¹에서 amide의 N-H stretching peak가, 3000cm⁻¹에서 aromatic C-H가, 2900cm⁻¹ 부근에서 aliphatic C-H의 peak가 관찰되었다. 또한 1635cm⁻¹에서 amide의 C=O peak가 중간 강도로 나타나고, 1537과 1514cm⁻¹에서 amide의 N-H bending peak가, 1396cm⁻¹에서 C-N stretching vibration peak가 발견되었다. 그러나 표면처리된 섬유도 dipping액 자체의 화학적 functional group이 방향족과 지방족 C-H 및 pyridine 특성 peak만을 가지고 있어 원래의 Kevlar 섬유에서 볼 수 있는 peak와 거의 같으므로 유사한 분광 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 서로 다른 온도에서의 열적 처리로 개질된 Kevlar 섬유의 ATR spectra도 결과는 마찬가지로 크게 변화를 찾기는 힘들었다.

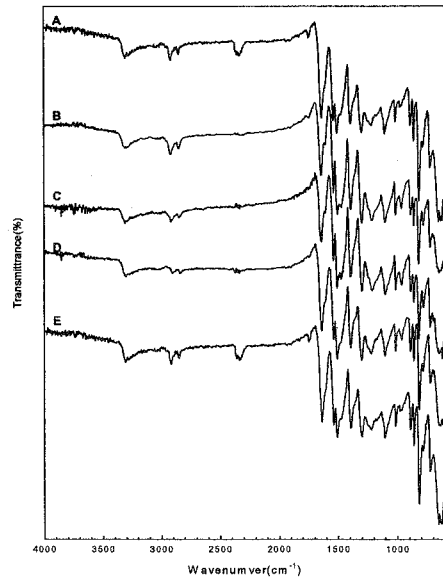


Fig. 2. FT-IR ATR spectra of Kevlar modified with RFL for various thermal treatment times at 170°C; (A) untreated Kevlar, (B) 1min, (C) 3min, (D) 5min, and (E) 10min.

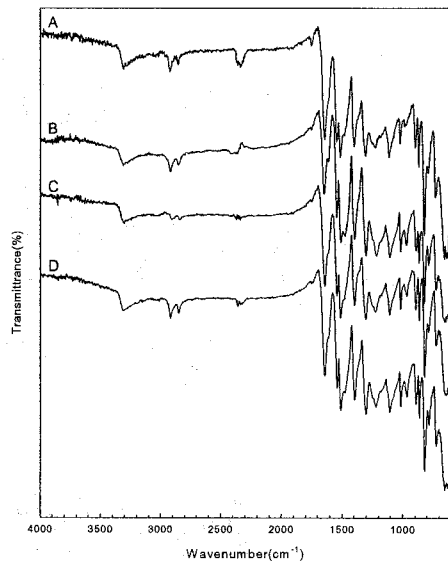


Fig. 3. FT-IR ATR spectra of Kevlar modified with RFL at various thermal treatment temperatures for 5min; (A) untreated Kevlar, (B) 150°C, (C) 170°C, and (D) 190°C.

3.2 Kevlar 섬유 표면 변화

Fig. 4은 Kevlar 섬유를 RFL 용액에 soaking 한 후, 170°C에서 각각 1분, 3분, 5분, 10분간 열처리한 후의 섬유 표면의 형태의 변화를 관찰하기 위한 현미경 사진을 나타낸 것이다. 또한, Fig. 5는 서로 다른 온도에서 5분간 열처리한 Kevlar 섬유의 표면 현미경 사진이다. 여기서 보면 RFL을 이용하여 개질 한 후 섬유는 붉은 색을 띠게 되는데 Fig. 3의 (D)와 Fig. 5의 (C), 즉 170°C에서 5분간 열처리한 경우 가장 진한 색을 나타내고 있음을 알 수 있다. 개질 후 Kevlar 섬유는 외형상 표면에 매우 딱딱한 형태를 가짐을 알 수 있었다.

3.3 Kevlar 섬유의 기계적 특성

Instron을 이용한 Kevlar 섬유와 각각의 dipping액에 soaking된 후 여러 열처리 온도와 시간 조건에서 처리된 섬유의 강신도를 다음의 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보는 바와 같이 처리하지 않은 Kevlar 섬유의 경우 최대 인장강도는 1.534

kg/denier였으며, elongation은 11.6%였다. 개질 처리된 Kevlar 섬유도 최대 인장강도는 1.2 ~ 1.3 kg/denier, elongation은 7 ~ 11%로 거의 원사와 유사하였다.

3.3 Kevlar 섬유의 열적 성질

Fig. 6에는 Kevlar 섬유를 열처리 온도에 따른 개질 후의 섬유의 열적 성질의 변화를 보여주는 TGA thermogram을 나타내었다. Kevlar 섬유의 경우 결정성이 좋은 구조를 가지고 있으므로 열적으로 매우 안정한 섬유로 약 550°C부터 분해가 일어나기 시작해 급격하게 무게 감량이 생김을 알 수 있다. Kevlar 섬유는 RFL 함침액에 의한 개질 후에는 300°C까지는 개질전과 거의 유사한 열적거동을 보이며, 300에서 600°C 사이에서 약 10% 정도의 무게 감소가 나타나며, 600°C 이상의 온도에서 개질과 마찬가지로 급격한 분해가 일어나고 있으나 Kevlar 자체보다는 분해가 느리게 진행되었다. 이는 개질 후 dipping액 성분이 가교가 일어나면서 열에 안정한 열경화성 수지를 형성했기 때문으로 판단된다.

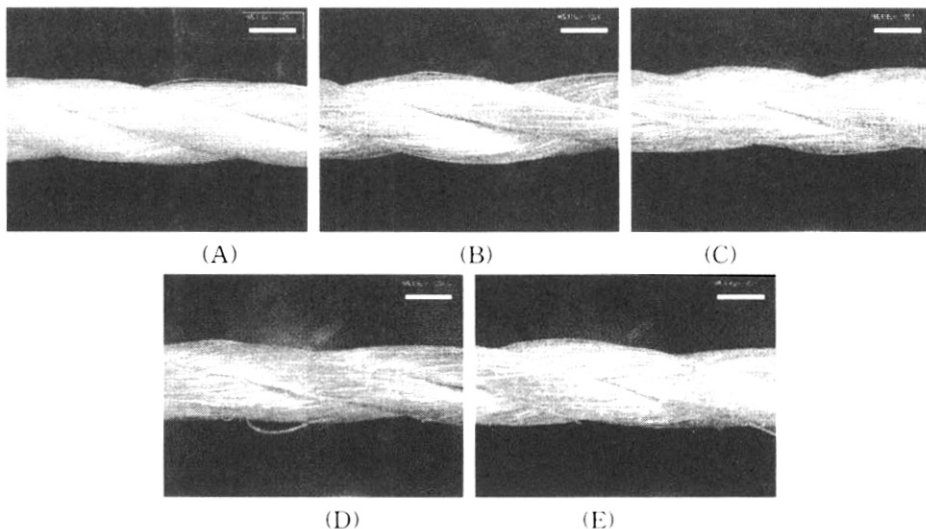


Fig. 4. Microscope images($\times 100$) of Kevlar modified with RFL for various thermal treatment times at 170°C; (A) untreated Kevlar, (B) 1min, (C) 3min, (D) 5min, and (E) 10min.

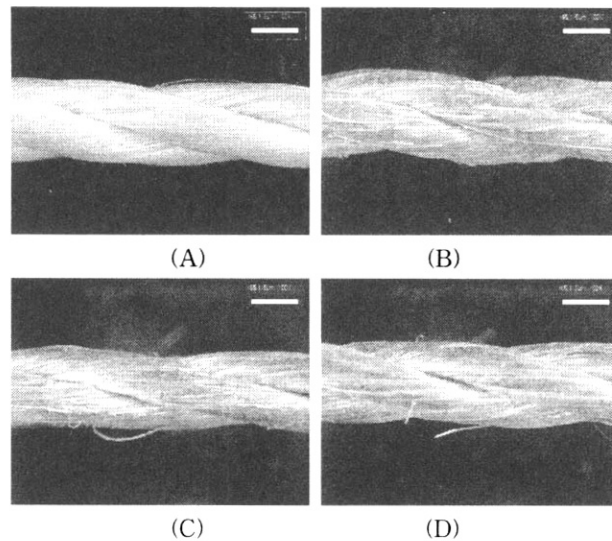


Fig. 5. Microscope images($\times 100$) of Kevlar modified with RFL at various thermal treatment temperatures for 5min; (A) untreated Kevlar, (B) 150°C, (C) 170°C, and (D) 190°C.

Table 3 Mechanical properties of Kevlar modified at various conditions

Sample	Treatment Condition			UTS (kgf/de.)	Elongation (%)
	Dip	Temp. (°C)	Time (min)		
untreated Kevlar	-	-	-	1.534	11.6
K1A	dip A	170	1	1.525	8.7
K2A	"	170	3	1.504	7.7
K3A	"	170	5	1.519	10.5
K4A	"	170	10	1.569	7.7
K1B	dip B	170	1	1.550	7.9
K2B	"	170	3	1.518	6.7
K3B	"	170	5	1.537	8.7
K4B	"	170	10	1.544	9.1
K1C	dip C	170	1	1.512	7.6
K2C	"	170	3	1.518	7.2
K3C	"	170	5	1.571	10.2
K4C	"	170	10	1.554	7.9

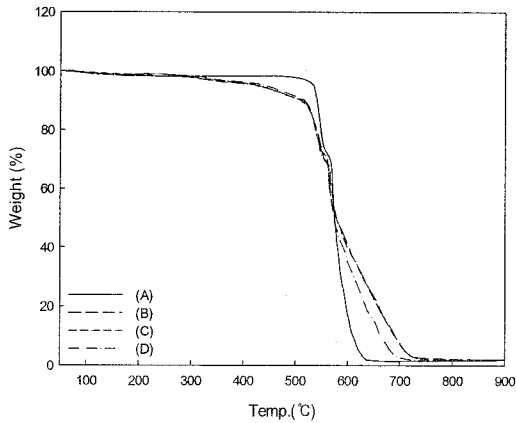


Fig. 6. TGA thermograms of Kevlar modified with RFL at various thermal treatment temperatures for 5min; (A) untreated Kevlar, (B) 150°C, (C) 170°C, and (D) 190°C.

3.4 표면 개질된 Kevlar 섬유와 고무와의 접착 특성

각종 조건에서 함침 및 열처리를 한 Kevlar 섬유를 앞의 Table 2에 나타낸 바와 같은 조성으로 제조된 carcass용 고무와 가류한 후 H-test 방법으로 섬유와 고무의 접착력을 비교하였다. Table 3에 나타낸 바와 같이 세가지 dipping액의 경우 모두 접착력 향상에 도움이 되었으며 RF 수지액과 latex 액을 혼합한 경우에 사용했을 때 30 - 40%의 접착력 향상을 나타내었다. 그러나, VP latex 만의 경우는 170°C에서 5분이상 열처리 했을 때에는 오히려 접착력 향상이 감소하는 경향을 보였다.

또한, Kevlar 섬유를 dipping액에 침지 후 열처리 온도를 150°C에서 190°C로 변화하여 열처리를 하였을 때의 접착력 변화를 보면, RF 수지 자체로 처리한 경우 190°C에서 5분간 처리가, VP latex로 처리한 경우는 150°C에서 5분간

Table 3. Adhesion force of rubber and Kevlar tirecords modified with RF and/or Latex at various conditions

Sample	Treatment Condition			Adhesion Force (kg)	Δ (%)
	Dip	Temp. (°C)	Time (min)		
untreated Kevlar				456.3±18.7	-
K00	-	170	5	423.2±16.9	-7.3
K1A	dip A	170	1	546.1±47.0	19.7
K2A		170	3	537.1±28.2	17.7
K3A		170	5	561.2±23.3	23.0
K4A		170	10	585.9±59.0	28.4
K5A		150	5	557.2±13.5	22.1
K6A		190	5	607.6±61.2	33.2
K1B	dip B	170	1	620.9±21.6	36.1
K2B		170	3	620.0±14.2	35.9
K3B		170	5	632.6±17.9	38.6
K4B		170	10	630.5±43.4	38.2
K5B		150	5	553.9±15.4	21.4
K6B		190	5	620.2±42.4	35.9
K1C	dip C	170	1	604.3±35.7	32.4
K2C		170	3	626.7±43.7	37.3
K3C		170	5	586.5±25.4	28.5
K4C		170	10	523.3±6.1	14.7
K5C		150	5	596.4±25.1	30.7
K5C		190	5	559.7±13.6	22.7

처리가 가장 우수하였으며, 들을 섞은 RFL의 경우는 170°C에서 5분간 처리가 최대 40% 정도의 접착력증가를 나타내었다.

Fig. 7과 Fig 8은 H-test를 하고 난 다음의

Kevlar 섬유 표면으로 육안으로 고무와의 접착성을 판단할 수 있는 현미경 사진으로, 170°C에서 3-5분 정도 열처리를 했을 때가 가장 우수한 접착력 향상을 나타내었다.

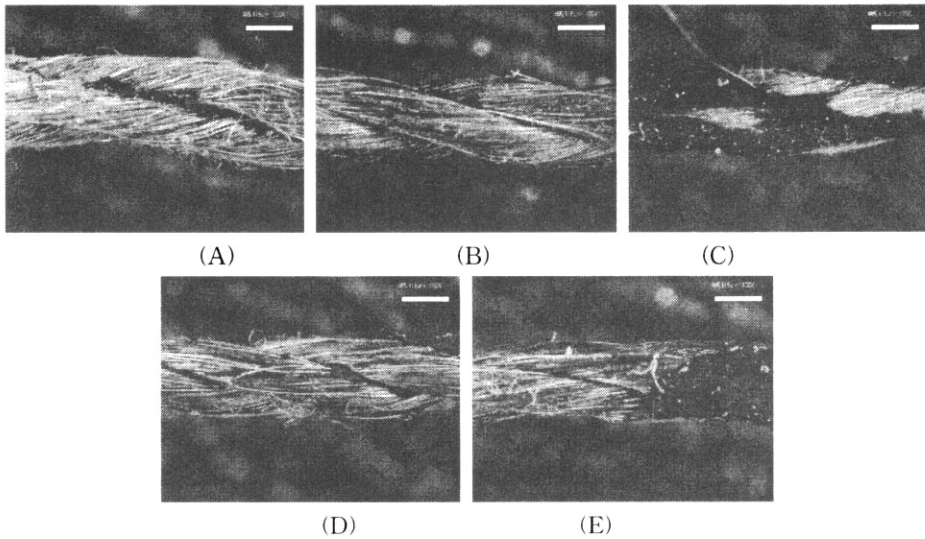


Fig. 7. Microscope images($\times 100$) of Kevlar, modified with RFL for various thermal treatment times at 170°C, after rubber adhesion test; (A) untreated Kevlar, (B) 1min, (C) 3min, (D) 5min, and (E) 10min.

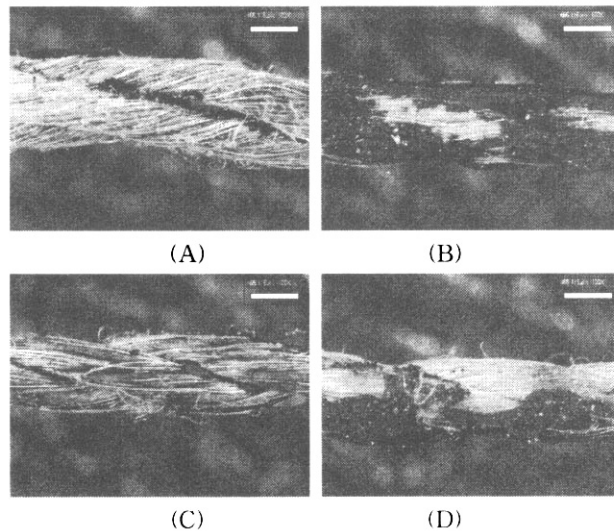


Fig. 8. Microscope images($\times 100$) of Kevlar, modified with RFL at various thermal treatment temperatures for 5min, after rubber adhesion test; (A) untreated Kevlar, (B) 150°C, (C) 170°C, and (D) 190°C.

4. 결 론

이상의 실험 결과를 종합해 보면, Kevlar 섬유
의 고무에 대한 접착력은

- 1) 고무와 Kevlar 섬유의 접착력 향상을 위하여, RF 수지와 고무 latex를 단독으로 처리했을 경우 보다는 둘을 2:1으로 혼합하여 제조하였을 때 최대의 접착력 향상을 나타내었다.
- 2) RFL 처리 Kevlar 섬유의 기계적 물성 변화는 거의 없었으며, 열적 성질은 300°C에서 600°C 정도에서 표면에 부착된 RFL에 의해 10% 정도 분해되는 현상을 보였으며, 600°C 이상에서는 RF 수지에 의한 열경화로 인해 분해속도가 오히려 감소 하고 있음을 알았다.
- 3) RFL dipping액에 1분간 상온에서 침지 후, 170°C에서 5분 정도 열처리를 했을 때가 가장 우수한 38.6%의 접착력 향상을 나타내었다.

참고문헌

1. Y. Iyengar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 801 (1978).
2. Y. Iyengar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 855 (1975).
3. R. E. Hartz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 735 (1975).
4. S. P. Morell, *Adhes. Age*, **24**(3), 31 (1981).
5. J. Job and R. Joseph, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1197 (1999).
6. E. I. duPont de Nemours & Co., "Kevlar Aramid Technical Information Bulletin K-4, 1979.
7. Korea Technology Transfer Center, "Industrial Technology Market Information 2003 Part 2", Industrial Information Center, Wonha Publishing, pp. 325, 2003.
8. D. J. Burrett, European Pat. 044 5484 A1 (1990).
9. S. I. Ogata, *Macromolecules*, **18**, 851-855 (1985).
10. S. I. Ogata, *Polym. J.*, **17**(8), 935-941 (1985).
11. M. Takayanaki and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2057 (1984).
12. M. R. Wertheimer and H.P. Schreiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2087 (1981).
13. R. E. Allred, *Proceedings of the 29th National Sampe Symposium*, Azusa, CA, pp. 947-957, 1984.
14. Y. Wu and G. C. Tesoro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1041 (1986).
15. J. H. Choe, J. Y. Kang, E. Y. Kim, C. C. Park, and H. D. Kim, *J. Kor. Fib. Soc.*, **32**(2), 158 (1995).
16. M. Ikemoto, Japan Pat. 51/23586 (1976).
17. W. E. Weldy, U.S. Pat. 9,0,008 (1976).
18. M. J. Otto and P. J. Langede, WO 03/066943 A1 (2003).