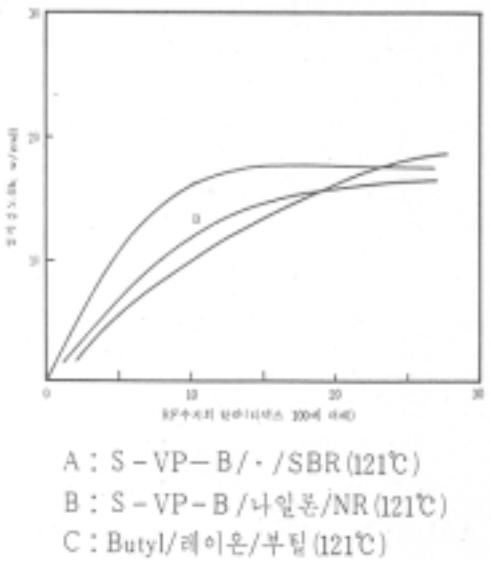
타이어코오드의 접착처리(II)

Ⅳ. 조제방법과 접착력

1. 라텍스-수지의 비율

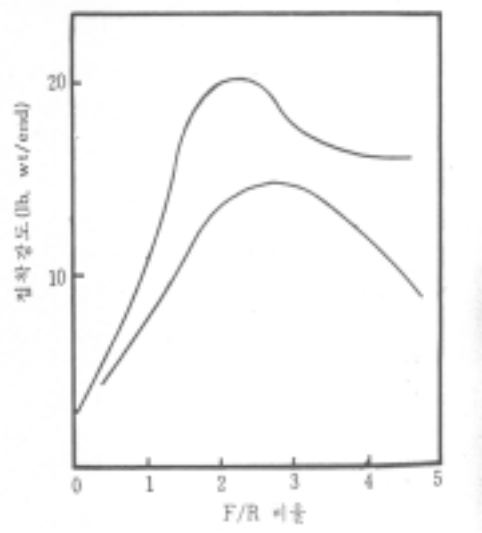
접착제내에 함유된 수지의 비율에 대한 접착강도를 그림2에 나타내었다. 일반적으로 수지함량이 증가할수록 모듈러스가 증가하나 경화되어 오히려 피로강도는 감소된다. 타이어 코오드의 처리제로는 보통 라텍스 100에 대해 수지 15정도로 하지만 제품의 유연성을 증가시킬 경우 수지의 비율을 낮추면 되지만 접착력은 어느 정도 저하하게 된다.



< 그림2 > 라텍스 성분 및 RF수지함량에 대한 접착력

2. 레졸시놀과 포름알데히드의 비율

레졸시놀과 포름알데히드의 비율이 변하면 RF수지의 메틸롤화 속도, 분자량 및 구조가 변하게 되며 생성된 수지의 물성도 변하기 마련이다.

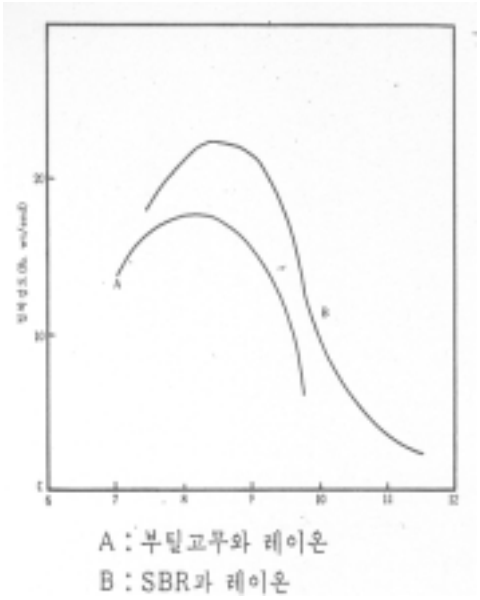


< 그림 3 > Fomaldehyde/ Resorcinol 몰비에 대한 접착력 변화

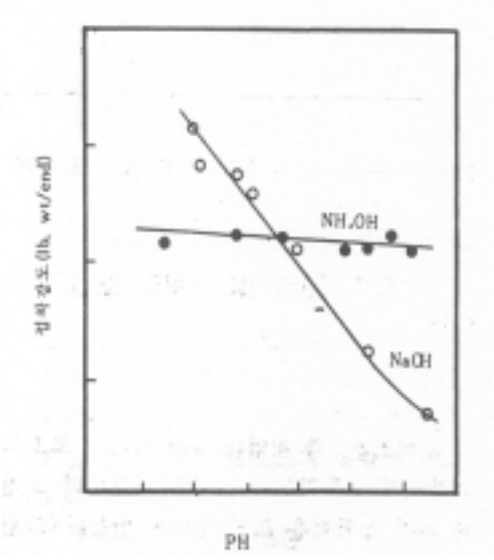
그 효과는 그림 3과 같으며 비율이 2~4에서 접착력이 최대가 되며 나일론의 경우가 레이온보다 큰 비율에서 최대가 된다. 이것은 포름알데히드의 일부가 나일론의 아미드기와 반응하여 소모되며, 생성된 메틸롤기는 수지-섬유간의 반응에는 참여하지 않기 때문으로 생각되며, 또한 나일론이 레졸시놀과 접촉하면 퇴화현상이 나타난다는 사실과도 관련이 있다고 보고 있다. 따라서 나일론의 처리에는 레이온의 경우보다 약간 과량의 포름알데히드를 가하는 것이 좋다.

3. pH와 알칼리의 종류

그림4에는 RFL의 접착력에 미치는 pH의 영향을 나타내 있으며 그림5에는 상이한 알칼리에 의한 영향을 나타내었다.



< 그림 4 > RFL접착액과 PH와 접착력



< 그림 5 > 알칼리 종류에 따르는 PH와 접착력

4. 라텍스 성분

접착처리제의 라텍스 성분은 섬유-고무간의 접착에 절대적인 역할을 하며,

우선 고무와 혼합이 가능하고 가황이 될 수 있는 것이어야 한다. 표1에는 여러가지 고무에 대한 RFL 접착제에 사용될 수 있는 라텍스 종류를 나타냈다.

< 표 1 > 상용성이 좋은 고무와 라텍스의 조합(RFL 접착액)

고 무	라 텍 스
Natural Rubber	SBR/VP Latex
SBR	SBR/VP Latex
Polybutadiene	Natural Rubber Latex/VP Latex
Butyl Rubber	Butyl Latex Halogenated Butyl latex
Nitrile Rubber	Nitrile Latex
Polychloroprene	Polychloroprene Latex/VP Latex
EPR, EPDM, CSPE	Ethylene-Vinylacetate Latex Butadiene-Unsaturated Ketone Latex CSPE Latex Chlorosulphonate EPR Latex Acrylamide Grafted EPDM Latex

타이어의 카아커스에 대한 Reeves의 연구에 의하면, 천연고무 라텍스가 SBR라텍스보다 정접착력은 크기만 동접착력은 오히려 작고, SBR 중에서는 cold type이 hot type보다 더 우수하게 나타나고 있다. 표2에는 레이온과 나일론 코오드에 대한 라텍스 종류에 의한 접착효과를 표시하고 있는데 레졸시놀과 포름알데히드의 비율은 일정하게 유지하였으며 코오드의 인장강도에 대한 접착력의 백분율로 표시한 것이다.

나일론 코오드에는 100%의 비닐피리딘 라텍스가 최대접착력을 나타낸 반면, 레이온은 적당한 비율의 비닐피리딘(vinylpyridine) SBR 라텍스에서 최대가 된다.

< 표 2 > 타이어 카아커스의 접착력에 대한 라텍스의 효과

라 텍 스	레이온(%)	나일론(%)
'Hot' SBR	60	45
천연고무	75	55
'Cold' SBR	85	75
80% 'Hot' SBR+ 20%VP Latex	95	80
Vinylpyridine	100	100

한편 비닐피리딘 터폴리머(vinylpyridine terpolymer)라텍스를 사용할 때 매우 강한 접착력을 얻을 수 있는데, 이에 대한 Hannal의 설명은, 첫째 가황된 터폴리머 자체의 강도가 매우 크며, 둘째, 이 라텍스가 극성이 커서 섬유와의 쌍극자 작용이 직접 일어나고, 셋째 피리딘 핵이 고무성분과 수지간의 반응을 촉진시키기 때문이라고 한다.

또한 디엔(diene)고무 라텍스는 부틸고무나 EPDM과 같은 포화고무의 접착에는 적당치 않은데, 이는 라텍스의 불포화 부분이 포화고무의 가황을 방해하기 때문인 것으로 알려져 있으며 이에 대한 포화고무 라텍스의 개발이 진행되고 있다.

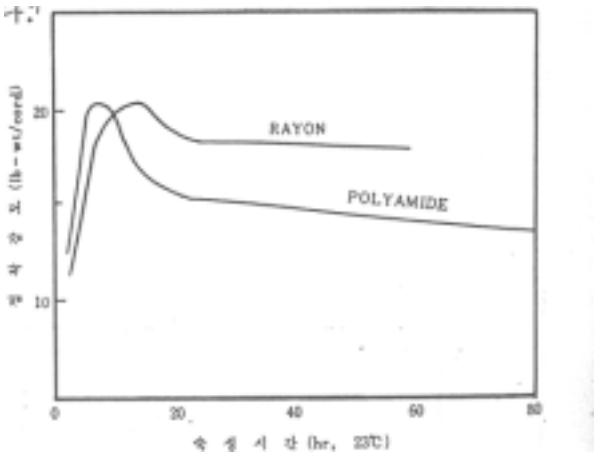
5. 숙성조건

접착액을 조제하는데 있어서 완전숙성 될 때까지 한번 또는 두번의 숙성단계가 있는데, 이때에 일어나는 반응은 수지용액의 농도, pH 및 온도와 라텍스의 온도 및 알칼리 함량에 따라 다르게 나타난다. 실제에 있어서는 모든 조건을 일정하게 하고 수지의 pH를 조절하여 반응속도를 통제한다. 조제하는 방식과 조건에 따라 최대접착력을 낼 수 있는 최적숙성시간이 존재한다. 반응은 발열 반응이므로 온도를 일정하게 유지하는 데에 유의하여야 한다.

A방식으로 조제하는 경우 3~5일 간의 숙성시간이 소요되며 숙성된 접착액은 보존기간(shelf life)이 길다. B방식의 조제에서는 먼저 수지를 비교적 진한 농도에서 부분축합한 후에 라텍스와 혼합하여 묽은 상태에서 2번째 숙성하는데, 첫번의 숙성과정에서 시간, 온도 및 pH를 면밀히 조절하여야 한다. 이 방식에 의하면 매우 짧은 시간(24시간)동안에 조제할 수 있는 반면 보존기간이 비교적 짧은 단점이 있다.

C방식에서는 예비 축합된 수지를 사용하므로 숙성시간이 매우 짧아 12시간 정도이며 보존기간은 비교적 긴 편이다.

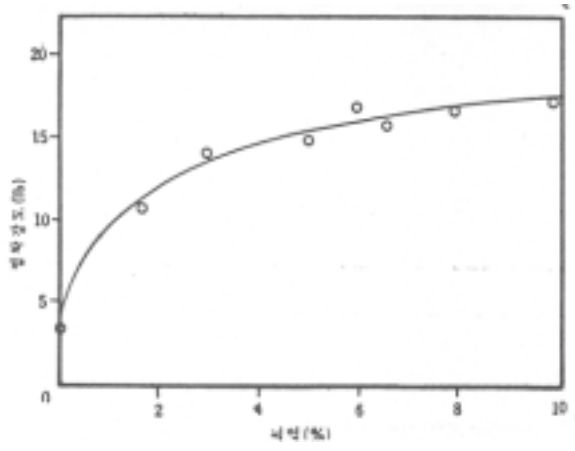
Doyle은 B방식으로 조제할 때에 숙성시간에 따르는 접착력의 변화를 검토하였는데 그 결과는 그림6과 같다. 예비축합된 RF수지를 사용할 때는 수지, 알칼리, 포름알데히드 및 라텍스를 노성시켜서 포름알데히드와 레졸시놀의 반응을 촉진시키고 중합도를 크게 할 필요가 있다. 그러나 숙성시간이 너무 길면 오히려 접착력은 감소한다.



< 그림 6 > 숙성시간과 접착력 (S-VP-B/RF 접착액)

Ⅴ. 침지 및 열처리 조건과 접착력

침지조건, 즉 픽업(pickup)이나 코오드 내부로의 침투정도와 침지 후의 열처리 조건에 따라 접착력은 크게 영향을 받는다.(그림 7). 일반적으로 픽업이 많을수록 접착력과 강성은 증가하지만, 섬유내부로 침투된 부분은 접착에 관여하지 않으므로 총픽업보다는 유효픽업을 고려하여야 한다. 수지의 침투정도는 접착액의 농도, 점도 및 침지시의 코오드의 장력 조절에 의하여 조정할 수 있으나 침투정도가 최종 접착력에 어느 정도 영향을 미치는가는 아직 확실하지 않다. 적절한 픽업수준은 요구되는 접착력과 경비의 균형을 고려하여 결정하여야 하는데 보통 6~10%인 것으로 알려지고 있다. 또한 이 수준은 섬유나 유제의 종류에 따라 변화된다. 나일론은 레이온보다 소수성이므로 픽업을 증가시키기 힘들며 폴리에스테르인 경우는 나일론보다 더 힘들다. 섬유유제의 영향은 매우 복잡하여 단순히 친수성-소수성으로 설명할 수 없다. 또한 픽업수준은 접착액의 농도와 압착탈수 조건에 따라 변할 수 있으며 이때 농도의 영향이 더 크다. 따라서 섬유의 종류에 따라 픽업수준을 맞추기 위해서는 접착액의 농도를 조절하여야 한다.



< 그림 7 > 픽업에 따르는 접착력 변화

열처리 조건은 섬유의 종류, 접착액의 조성과 RF수지의 축합반응 과정 등

을 참작하여 결정되어야 하며 열처리 시설의 효능에 따라 다르므로 일정한 처리조건을 설정할 수 는 없지만 타이어 코오드의 일반적 조건은 다음과 같다.

레이온 155 ° 165℃ 1 2분

나일론6 195 ° 205℃ 0.5 1분

나일론66 220 ° 230℃ 0.5 1분

열처리 도중에 접착액내에서는 많은 가교반응이 일어나 접착제와 섬유간의 접착이 이루어지나, 열처리가 부족하면 RFL필름은 약하게 되어 접착력이 저하되는 반면 너무 열처리가 심하면 고무와의 접착이 약해진다.

Ⅵ. 폴리에스테르 및 아라미드 코오드의 접착처리

적당한 강도와 모듈러스 등의 역학적 성질을 갖는 폴리에스테르를 타이어 코오드나 벨트코오드 등에 사용할 수 있으리라는 기대에 반하여, 기존의 RFL 접착제로는 적절한 접착력을 얻을 수 없었으므로 RFL 조제방식을 변경하거나 섬유의 표면을 개조하는 두가지 방향의 시도가 행해졌다.

폴리에스테르 섬유의 경우 표준RFL 접착액으로 적당한 접착력을 얻을 수 없는 이유는 수소결합이 형성될 가능성이 적고 섬유가 소수성이며 분자구조내에 반응성이 있는 수소가 없기 때문이며, 또한 방향족의 입체장애도 관여하는 것으로 평가되고 있다. 이 효과는 Kevlar와 같은 방향족 폴리아미드에도 접착하기가 힘들다는 사실로 나타나고 있다.

표3에는 나일론과 폴리에스테르의 표면 특성을 집약하였다. 특히 용해도 파라미터는 나일론과 RF수지가 잘 일치하는 반면 폴리에스테르는 낮다. 따라서 서로의 파라미터가 거의 일치하도록 유도하여야 효과적인 접착력을 얻을 수 있다.

1. RFL 접착방식의 개조

가) 폴리에스테르 코오드

폴리에스테르에 적합한 접착처리 중 최초의 방법은 Canadian Industries Ltd)에서 개발한 2단계 처리방법이다. 첫번의 처리액은 TR5라는 PVC라텍스이고 두번째 처리액은 앞의 B방식과 같은 RFL 접착액이다. 이 처리방법은 보존기간이 제한되어 있어 널리 사용되지 않았다.

Du Pont의 Shoab는 D417이라는 다른 2단계 방법을 개발하였는데, 첫째는 이소시아네이트(isocyanate) 유도체와 에폭시로 구성되었고 둘째 것은 표준 RFL의 B 또는 C방식으로 되어 있다. 이 방법이 가장 널리 사용되는 방법이다. D417의 주성분의 용해도 파라미터는 폴리에스테르와 유사한 10.5정도이며, 섬유와 처리액은 확산메커니즘에 의해 엔트로피 결합이 이루어진다. Hartz에 의하면 D417의 첫번 처리액은 반응하여 고무와 같은 형태의 폴리우레탄 필름을 형성하는데 이 반응에 필요한 수산기는 에폭시로부터 제공된다고 한다.(표4)

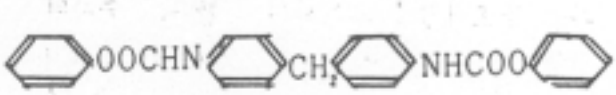
< 표 4 > du Pont의 D417 처리액 조성

	건 식	습 식
Hylene MP*	72.0	180.0
Epon 812*	27.2	27.2
Gum Tragacanth용액	0.8	40.0
물	–	1,752.8
	100.0	2,000.0

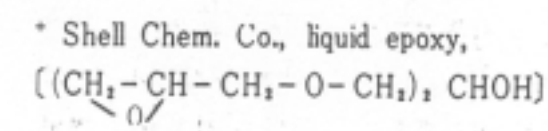
(열처리 : 210–240℃, 1분)

* Du Pont, phenol-blocked methylene bis

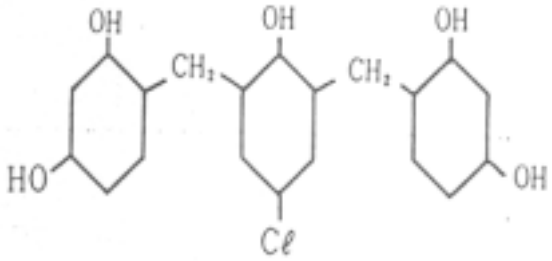
(phenylene diisocyanate)



* Shell Chem. Co., liquid epoxy,



한편 1단계 처리방법으로는 RFL처리액에 이소시아네이트 유도체를 분산시키는 방법과 포름알데히드 대신에 방향족 알데히드를 가하는 방법이 있으나 널리 사용되지 않고 있다. 현재 더 많이 채택되고 있는 1단계 방법은 ICI에서 개발된 Pexul방법으로 파라클로로페놀(p-chlonophenol)과 레졸시놀의 반응으로 생긴 삼량체(trimer)와 RFL을 혼합한 것이다.



< 표 5 > Pexul-RFL 접착액 조성

	건 식	습 식
물	–	168.8
Resorcinol	9.6	9.8
Formaldehyde (37%)	2.2	5.9
VP Latex (41%)	48.	118.5
'Pexul' 수지용액 (20%)	39.4	197.0
합 계	100.0	500.0

이 pexul방법의 배합방식은 표5와 같으며 pexul의 용해도 파라미터는 13.8(cal/cc)^{½}로서 레졸시놀(15.9)에 비해 폴리에스테르에 더 가깝고, Pexul내의 수산기와 폴리에스테르의 에스테르기 사이에 수소결합이 형성되어 접착되는 것으로 생각되고 있다. 열처리 온도를 235℃이상으로 할 때 우수한 접착력을 나타낸다. 이 방법은 원래 1단계 처리방법으로 설계된 것이지만 2단계로 처리하면 접착정도와 균일성이 증대된다.

위의 여러가지 처리방법에서 230℃ 240℃의 높은 온도로 하여야 최적의 접착력이 얻어지며 D417이 가장 일정한 접착효과를 나타낸다.

나) 아라미드 코오드

폴리에스테르의 경우와 마찬가지로 du pont의 Kevlar와 Nomex와 같은 아라미드 섬유도 지방족 폴리아미드에 비해 화학적인 활성이 크게 감소하므로 표준 RFL 보다는 더 복잡한 처리방식이 필요하다. 폴리에스테르의 처리에 사용되는 여러가지 방법들이 적용될 수 있지만 가장 적합한 것은 D417방법과 RFL B 또는 C방식을 조합한 2단계 방법이다. 1단계에서는 240℃에서 60초간 베이킹하고 다음에 RFL 처리를 행하여 180℃ 200℃에서 40 60초간 중합처리 하는 순서로 되어 있다.

2. 섬유표면의 개질

폴리에스테르의 접착성을 개선하기 위한 두번째 방향은 섬유의 방사공정에서 예비처리를 행하여 섬유표면을 변화시키는 방법이다. 처리액은 주로 에폭시 계통이지만 폴리이소시아네이트도 사용되고 있다. 예비처리에 의한 섬유표면의 개질은 전술한 2단계 처리방법 중 1단계를 방사시에 행한 것과 같으므로 제조된 코오드는 RFL B 또는 C방식의 처리만 하면 되고 160℃

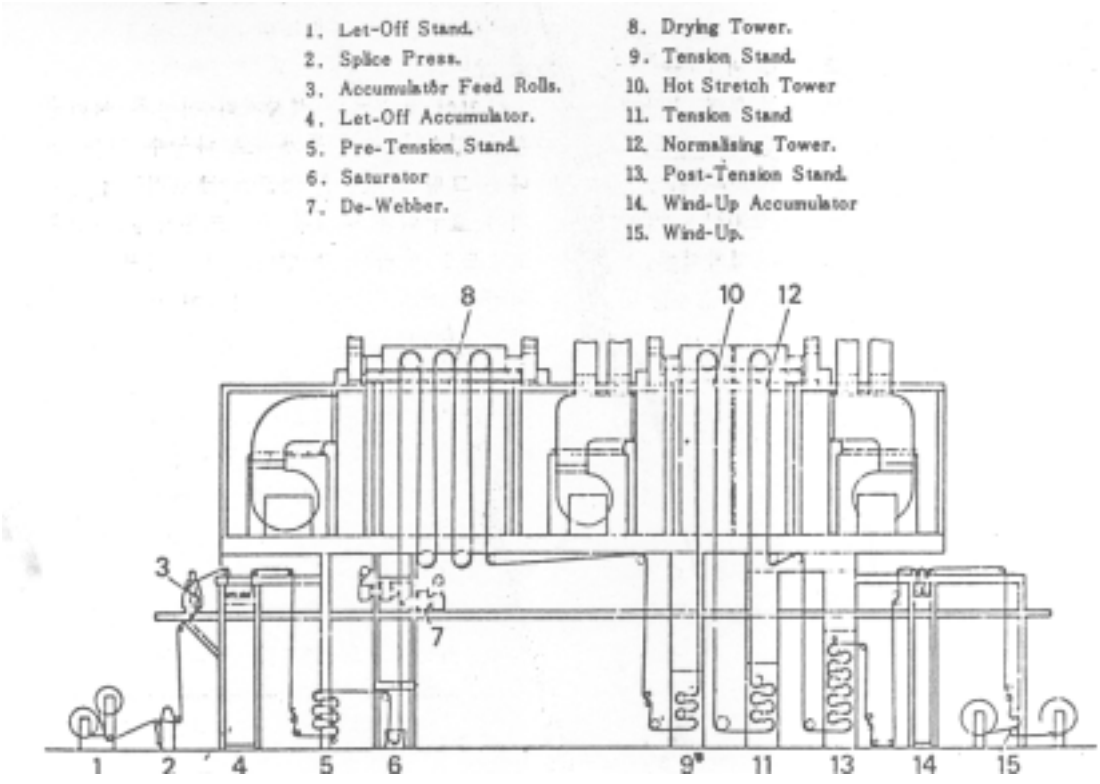
185℃에서 베이킹한다. 이러한 방법은 타이어 코오드에 필요한 강도와 모듈러스를 나타내지 못하고 있어 현재 사용되지 않고 있다.

Ⅶ. 가공처리 시설 및 방법

타이어 코오드의 접착처리 시설은 여러종류가 있으나 크게 두가지로 나눌 수 있다. 하나는 그림8과 같은 것으로 1단계 침지처리가 요구되는 나일론 코오드용이나 레이온 코오드도 처리할 수 있다. 먼저 접착액을 침지한 후 건조시키고 열신장하여 노말라이즈하는 연속장치이다. 또 다른 하나는 폴리에스테르나 아라미드 코오드를 처리할 수 있는 2단계 처리장치로 1단계 침지 후 건조, 열신장하고 2단계 침지한 후 건조, 노말라이즈하는 연속장치이다. 타이어 코오드의 처리조건 중 대표적인 조건을 표6에 나타냈다.

< 표 6 > 타이어 코오드의 접착처리 예

조건 \ 구역	건 조	열신장	노말라이즈
장력(ton)	1～5	2.5～15	2.5～15
신장율(%)	－5～15	0～25	－5～20
온도(℃)	50～180	100～300	100～300
전신장율(%)	－5 ·····25		
속도(m/min)	····· 80 ·····		



< 그림 8 > 타이어 코오트 접착처리 시설