

# RFL 프라이머 처리에 따른 폴리케톤 코드사와 고무 간의 계면접착성 변화에 열노화가 미치는 영향

## Effect of Thermal Aging on the Change of Interfacial Adhesion between Polyketone Cord and Rubber by RFL Primer Treatment

### \*Corresponding author

Seung Goo Lee

(lsgoo@cnu.ac.kr)

조하니, 오우진, 강송희, 이승구\*

충남대학교 유기소재·섬유시스템공학과

Hani Jo, Woo Jin Oh, Song Hee Kang and Seung Goo Lee\*

Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

Received\_March 29, 2018

Revised\_April 17, 2018

Accepted\_May 15, 2018

**Abstract** In the case of fiber/rubber composites for tire applications, the interfacial adhesion between fiber and rubber significantly affects the physical properties of the finished products. Generally, organic synthetic fibers used for tire cords are treated with resorcinol formaldehyde latex(RFL) primer on the surface of the fiber to improve the adhesion to rubber. Changes of adhesion between rubber and tire cords might weaken as temperature rises due to overheating of car engine and friction with road. In this study, the effects of temperature on the primer treated polyketone cord/rubber composites and the changes in interfacial adhesion were investigated. Polyketone cord/rubber composites were prepared after RFL solution treatment on the surface of polyketone fibers. After that, composites was thermally aged at different temperature conditions(60, 80, 100, 120°C) and times(1, 5, 10, 15days). The adhesion strength of polyketone cord/rubber composite treated with RFL primer was higher than untreated composite by more than 3 times. After heat aging, the adhesion strength of untreated polyketone cord/rubber composites increased while the RFL treated polyketone cord/rubber composites decreased somewhat.

**Keywords** polyketone fiber, fiber/rubber composites, resorcinol formaldehyde latex (RFL), thermal aging, interfacial adhesion

### Textile Coloration and Finishing

TCF 30-2/2018-6/77-89

©2018 The Korean Society of Dyers and Finishers

## 1. 서 론

폴리케톤 섬유는 대기오염의 원인이 되는 일산화탄소와 에틸렌의 교대공중합체로 이루어진 친환경 소재이다. 폴리케톤 섬유는 고강도, 고탄성률, 우수한 내충격성, 내화학성의 특징을 가지고 있어 다양한 산업용 제품으로 응용이 가능하다. 특히 폴리케톤섬유강화 복합재료는 MRG(mechanical rubber good)인 타이어 및 고무호스뿐만 아니라 awning용, 산업용 장갑 등의 소재로써 관심이 높아지고 있다<sup>1-3)</sup>.

MRG 타이어코드 용도의 섬유/고무 복합재료의 경

우 섬유와 고무간의 계면접착력이 최종제품의 물성에 많은 영향을 미친다<sup>4)</sup>. 일반적으로 타이어코드에 이용되는 유기합성섬유는 고무와의 접착성을 높이기 위하여 섬유 표면에 RFL(resorcinol formaldehyde latex) primer를 처리한다. Latex의 활성기 및 인장 특성을 증가시키기 위하여 formaldehyde와 resorcinol을 혼합한 수용액을 제조하여 처리한다. RF resin과 고무 latex는 공유결합 및 수소결합을 통하여 거대 가교 상을 형성하고 제조된 RFL 용액에 섬유를 함침 및 건조시켜 폴리케톤 섬유와 물리적으로 연결된다. RFL 처리된 섬유를 열고착시켜 고무와 접착하는

방식으로 진행된다. 또한 RFL층은 합성섬유와 고무 컴파운드 사이의 결합을 유도하는 접착제의 역할을 하며, 고무 매트릭스에서 강화재인 섬유에 하중을 전달하는 기능을 한다<sup>5-7)</sup>. 섬유와 고무 사이의 계면접착력은 온도, 습도 등의 주변 환경에 의해 영향 받을 수 있으며 특히 차 엔진의 과열 및 노면과의 마찰에 의한 온도의 상승은 섬유와 고무 및 처리된 primer에 영향을 미치며 그 결과 섬유와 고무사이의 계면접착력을 약화시킬 수 있다<sup>8,9)</sup>.

따라서 본 연구에서는 RFL primer 처리된 폴리케톤 코드사/고무 복합재료에 온도가 미치는 영향과 그에 따른 계면접착성의 변화를 알아보고자 하였다. 폴리케톤 코드사 표면에 RFL 용액을 처리한 후 폴리케톤 코드사/고무 복합재료를 제조하고 온도와 시간 조건을 다르게 하여 열처리 시켰다. 그 후에 열처리 조건에 따른 복합재료의 섬유와 고무 사이의 접착강도 변화를 측정하였다. 이때, RFL primer 처리로 인한 표면의 화학적 조성 변화 및 접착강도 시험 후의 파단면 관찰을 통해 계면접착성의 변화를 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

#### 2.1.1 폴리케톤 코드사

실험에 사용된 폴리케톤 섬유의 물성을 Table 1에 나타냈으며, 복합재료 제조 시에 사용된 폴리케톤 코드사는 Two-For-One 연사기를 이용하여 550 TPM으로 제조하였다. 유제 및 불순물을 제거하기 위해서 코드사를 아세톤에 침지하여 초음파세척기에서 30℃의 온도로 30분간 수세 후 60℃의 진공오븐에서 완전히 건조시켰다.

#### 2.1.2 고무

복합재료 제조 시에 사용한 천연고무(Natural Rubber, NR)의 배합조성비는 Table 2에 나타냈으며

**Table 1.** Properties of polyketone fiber

Fineness (denier)	Strength (g/d)	Elongation (%)
1032	16.9	6.18

**Table 2.** Composition of natural rubber compound

Component	Weight (g)
SMR CV-60	170
Surfur	49
ZnO	35
Stearic acid	7
CaCO <sub>3</sub>	400
Aromatic oil	56
Antioxidants	7
Rosin	21

천연고무인 SMR CV-60(Standard Malaysian Rubber)에 보강제 및 가교 촉진제 등의 첨가제를 넣어 배합하였다.

#### 2.1.3 Primer

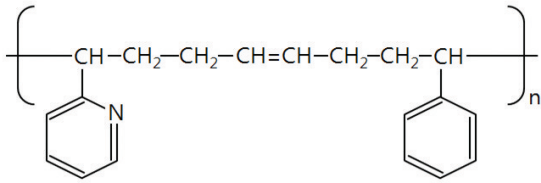
유기합성섬유와 고무의 접착성을 높이기 위해서 타이어코드 제조공정에서 사용되고 있는 vinyl pyridine latex(VP latex)를 첨가하여 RFL 용액을 제조하였으며 그 조성비를 Table 3에 나타내었다. 이 때 사용된 VP latex와 제조된 RFL 용액의 구조를 Scheme 1과 Scheme 2에 나타내었다<sup>10)</sup>.

### 2.2 RFL primer 표면처리

폴리케톤 코드사 표면에 RFL primer 처리는 Table 3에 나타낸 조성의 RFL 용액에 코드사를 3분 침지한 후 230℃로 열처리하여 코팅하였다.

**Table 3.** Composition of RFL

Component	Weight (g)
<b>RF solution</b>	
Resorcinol	16
Formaldehyde	7
Sodium hydroxide	1
Water	200
Total	224
<b>Final dip solution</b>	
RF solution	224
VP latex	160
Ammonium hydroxide	5
Water	120
Total	509



**Scheme 1.** Chemical structure of vinyl pyridine latex.

### 2.3 폴리케톤 코드사/고무 복합재료 제조

접착강도 평가를 위하여 폴리케톤 코드사/고무 복합재료는 ASTM D 4476(H-test) 규격에 따라 제작된 금형에 고무-코드사-고무 순으로 적층하여 프레스로 160℃에서 20분간 48MPa의 압력을 가하여 제조하였다.

Figure 1은 금형에 적층 순서를 나타내는 모식도이다<sup>10</sup>.

### 2.4 폴리케톤 코드사/고무 복합재료의 열처리

제조된 폴리케톤 코드사/고무 복합재료를 진공오븐에서 각각 다른 온도 및 시간 조건에서 열처리를 진행하였으며, Table 4에 열처리 조건을 나타내었다. 열처리하지 않은 기준 시료의 경우 온도와 상대습도를 25℃ 및 55%로 유지된 항온·항습기에서 보관하였다.

**Table 4.** Thermal aging conditions used in this study

Temperature (°C)	60	80	100	120
Time (days)	1	5	10	15

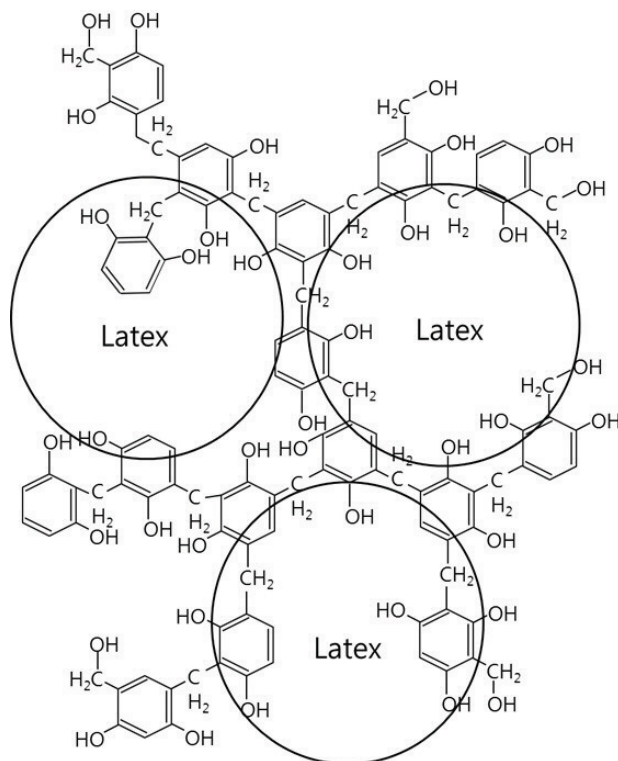
### 2.5 특성 분석

#### 2.5.1 접착 특성

폴리케톤 코드사/고무의 접착특성은 Figure 2에 나타낸 ASTM D4776 규격에 따라 제조된 H-test 시편을 만능재료시험기(Instron 4467)를 사용하여 125 mm/min의 crosshead speed로 측정하였다. 최소 10개 이상의 시편을 측정하여 평균값을 나타내었으며, 접착강도는 섬유와 고무가 분리되면서 나타나는 최대하중(kgf)으로 계산하였다.

#### 2.5.2 표면 화학조성

Primer 처리 후의 폴리케톤 코드사의 표면 화학조성의 변화 및 열처리 후 복합재료의 화학조성을 분석하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광분석법(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)으로 ALPHA



**Scheme 2.** Predicted structure of resorcinol formaldehyde latex solution.

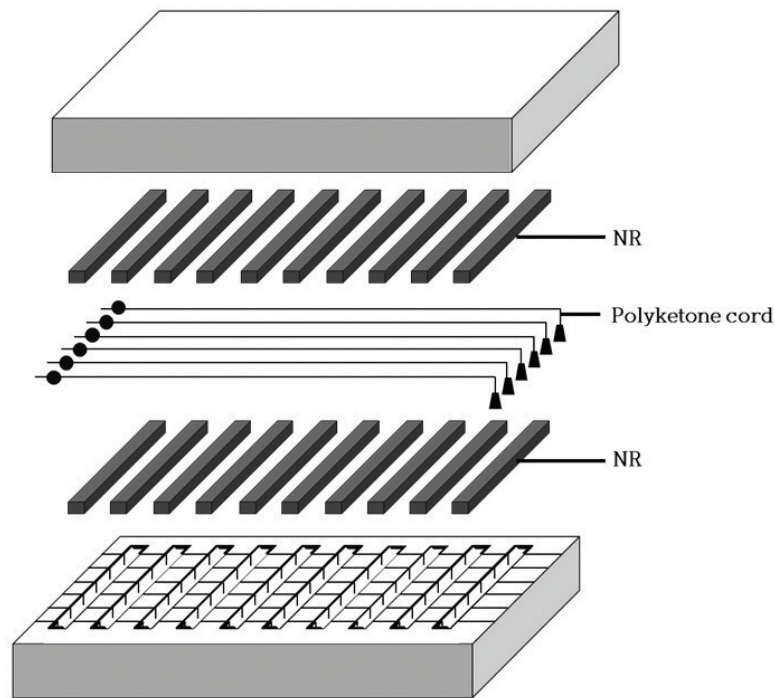


Figure 1. Schematics of the sample manufacturing process.

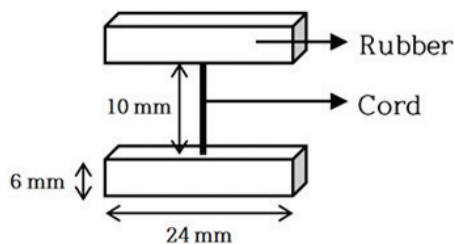


Figure 2. Schematics of the H-test sample.

(Bruker Optics Inc., USA)를 이용하여 Attenuated Total Reflectance(ATR) 방식으로  $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$  범위에서 해상도  $4\text{cm}^{-1}$ 로 측정하였다. 또한 열처리 후 복합재료의 표면 화학 조성의 변화를 추가적으로 확인하기 위하여 X-선 광전자분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy:XPS)으로 Multilab 2000(Thermo Scientific, USA)를 이용하여 분석하였다.

### 2.5.3 표면 구조

폴리케톤 코드사의 RFL primer 처리 전·후의 표면 morphology의 변화와 접착강도 평가 후의 파단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope:SEM)인 S-4800(Hitachi High-Technologies Co., Japan)을 사용하여 가속전압

10kV로 표면 및 단면의 미세구조를 확인하였다.

### 2.5.4 열적 특성

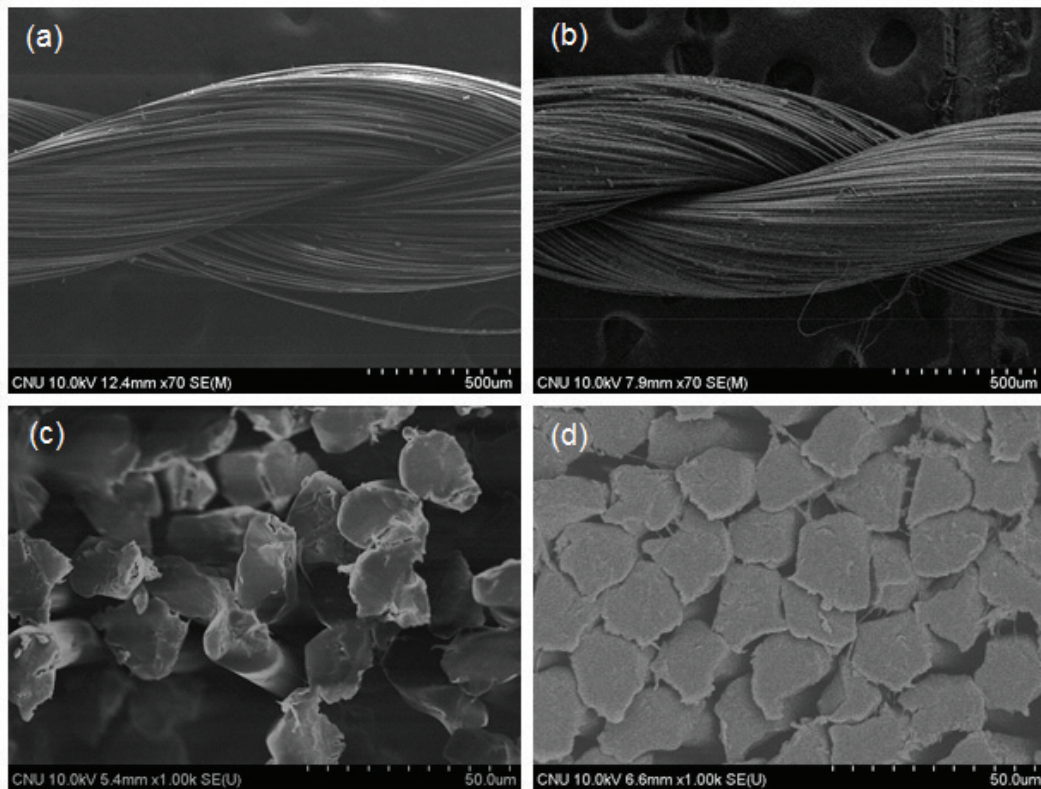
열노화 후의 미처리 폴리케톤 코드사 및 RFL 처리된 폴리케톤 코드사의 열적 특성은 열중량분석(thermal gravimetric analysis:TGA)으로 TGA/DSC 1(Mettler toledo, USA)을 사용하여 질소분위기 하에서 온도범위  $25\sim 800^{\circ}\text{C}$ , 승온속도  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Primer 처리 전·후의 폴리케톤 코드사의 표면 특성 분석

#### 3.1.1 표면 미세구조 변화

RFL primer 처리 전·후의 폴리케톤 코드사의 미세구조를 Figure 3에 각각 표면과 단면을 나타내었다. Figure 3의 (a)와 비교했을 때, primer가 처리된 코드사인 (b) 표면은 RFL 용액이 코팅된 것을 확인할 수 있다. 또한 Figure 3에서 단면을 관찰했을 때, 미처리 코드사인 (a)와 (c)의 경우 코드사의 섬유 다발이 응집되어 있지 않고 사이가 벌어져 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 섬유 사이의 특별한 결합력이 존재하지 않고 있음을 유추할 수 있다. 하지만 RFL primer를 처리한 코드사



**Figure 3.** SEM images of polyketone cord (a) untreated, (b) RFL treated, (c) cross-section of untreated, (d) cross-section of RFL treated.

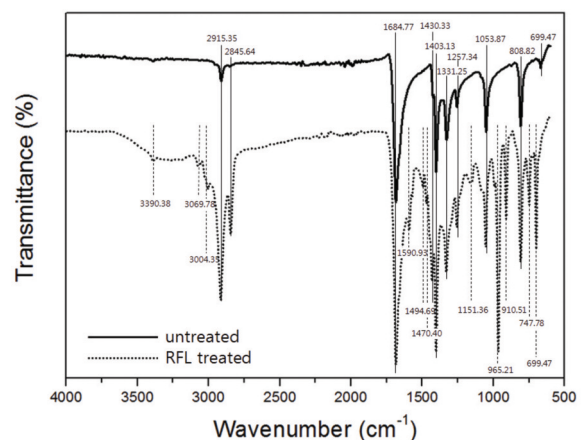
의 단면인 (b)와 (d)에서는 섬유 표면과 RFL 용액의 높은 계면결합력으로 잘 코팅되어 있을 뿐만 아니라 다른 섬유 다발과도 높은 결합력 및 응집성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

### 3.1.2 표면 화학조성 변화 : FT-IR

Primer 처리 전·후의 폴리케톤 코드사의 FT-IR(ATR) spectra를 Figure 4에 나타냈다. RFL primer가 미처리 된 폴리케톤 코드사의 카보닐기(C=O)의 신축진동이  $1684.77\text{cm}^{-1}$ 에서 매우 강하게 나타났다<sup>12,13</sup>. 메틸렌기(-CH<sub>2</sub>-)의 비대칭 및 대칭 신축진동 peak는  $2915.35\text{cm}^{-1}$ 와  $2845.64\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고, 굽힘 띠는  $1430.33\sim 1257.34\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 확인하였다<sup>12-15</sup>.  $1053.87\text{cm}^{-1}$ 에서는 CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>2</sub>의 신축진동 peak,  $808.82\text{cm}^{-1}$ 와  $699.47\text{cm}^{-1}$ 에서 굽힘 진동 peak가 관찰되어 폴리케톤섬유의 구조를 확인하였다<sup>15,16</sup>.

RFL primer가 처리된 폴리케톤 코드사에서 primer에 존재하는 수산기(-OH)는 약  $3600\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 넓은 폭의 띠로 나타난다. 이때, 케톤

(C=O)기의 배진동으로 인한 peak는  $3390.38\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다. Resorcinol formaldehyde resin의 방향족 C=C-H기의 신축진동은  $3069.78\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다<sup>17,18</sup>. Vinyl pyridine latex의 지방족 C=C-H기의 신축진동은  $3004.35\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며, -C=N기의 신축진동은  $1590.93\text{cm}^{-1}$ , -C-N기의 신축진동은



**Figure 4.** FTIR spectra of untreated and RFL treated polyketone cord.

1494.69 $\text{cm}^{-1}$ 와 1470.40 $\text{cm}^{-1}$ 에서 확인할 수 있다<sup>19)</sup>. Resorcinol의 C-O기는 1151.36 $\text{cm}^{-1}$ 에서 RFL primer를 처리한 경우 처음 나타나며, 지방족 C=C-H기의 굽힘진동은 965.21 $\text{cm}^{-1}$  및 910.51 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 방향족 C=C-H기의 굽힘진동은 747.78 $\text{cm}^{-1}$  및 699.47 $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰할 수 있다<sup>17,18,20)</sup>. 이로부터 primer 코팅 후 새로 도출된 peak의 확인으로 폴리케톤 코드사 표면에 RFL primer가 처리된 것을 확인하였다.

### 3.2 열노화 후의 폴리케톤 코드사/고무 복합재료의 특성 분석

#### 3.2.1 접착강도

폴리케톤 코드사/고무 복합재료의 접착강도는 Figure 5에 나타내었다. 먼저 RFL primer 처리된 코드사로 제작된 복합재료의 접착강도는 미처리 시편에 비하여 3배 이상 높은 결과가 나왔다. 이는 RFL primer를 처리할 경우 앞서 서술한 것처럼 RFL층이 폴리케톤 섬유와 고무 컴파운드 사이의 결합을 유도하는 접착제의 역할로써 섬유와 고무 사이의 물리적·화학적 결합을 증가시켜 그에 따라 접착강도가 크게 향상된 것으로 보인다.

1일에서 15일까지 열노화 후에는 RFL 미처리 시편과 처리 시편간의 차이가 나타나는데, RFL 미처리 시편의 경우에는 대체적으로 노화온도와 시간이 증가하면서 접착강도가 향상되며 반대로, RFL 처리된 복합재료는 열처리가 진행되면서 접착강도가 감소하는 경향이 나타났다.

폴리케톤 섬유의 경우 대체적으로 200 $^{\circ}\text{C}$  이상의 높

은 용점을 가지며 내열성이 우수하지만, 폴리케톤 섬유가 열처리되면서 Paal-Knorr 반응에 의해 퓨란환이 생성되거나 알돌 축합에 의하여 분자 내 및 분자 간 가교 등의 화학반응을 일으키면서 열화가 진행된다<sup>21)</sup>. 이때, 섬유와 고무 사이의 후경화·가교 효과로 인해 복합재료의 접착강도가 향상되는 것으로 보인다.

그러나 RFL primer가 처리된 폴리케톤 코드사/고무 복합재료의 경우 여전히 미처리 경우 보다는 상당히 계면강도가 높지만 감소하는 경향을 보이는 것은 섬유-고무 계면의 후경화 효과보다 RFL의 낮은 열안정성으로 인하여 노화를 1일만 진행해도 접착강도가 약 2~3kgf 정도 하락하는 현상을 보인다. 이는 열화가 진행되면서 낮은 열안정성을 가지는 저분자량의 RFL의 일차결합부터 먼저 분해가 시작되면서 열처리 시간과 온도가 점점 증가하면서 산화되어 노화가 진행되는 것으로 생각되며, 폴리케톤 섬유에 처리된 RFL primer의 경화는 이미 복합재료를 제조하면서 반응이 거의 완료되어 고무와의 후경화·후가교 효과보다는 열에 의한 노화가 진행되면서 복합재료의 접착강도가 하락하는 것으로 보인다.

#### 3.2.2 접착강도 시험 후 파단면 관찰

제조된 폴리케톤 코드사/고무 복합재료를 H-test 시험 후 파단면을 관찰하였다. 표면은 Figure 6-1에, 단면은 Figure 6-2에 나타내었다. 접착시험에서 파괴상태는 피착재의 재료파괴, 피착재와 접착제 계면의 박리에 의한 계면파괴, 접착층 내에서 파괴가 일어나는 응집파괴가 있으며 계면파괴와 응집파괴가 혼합되어

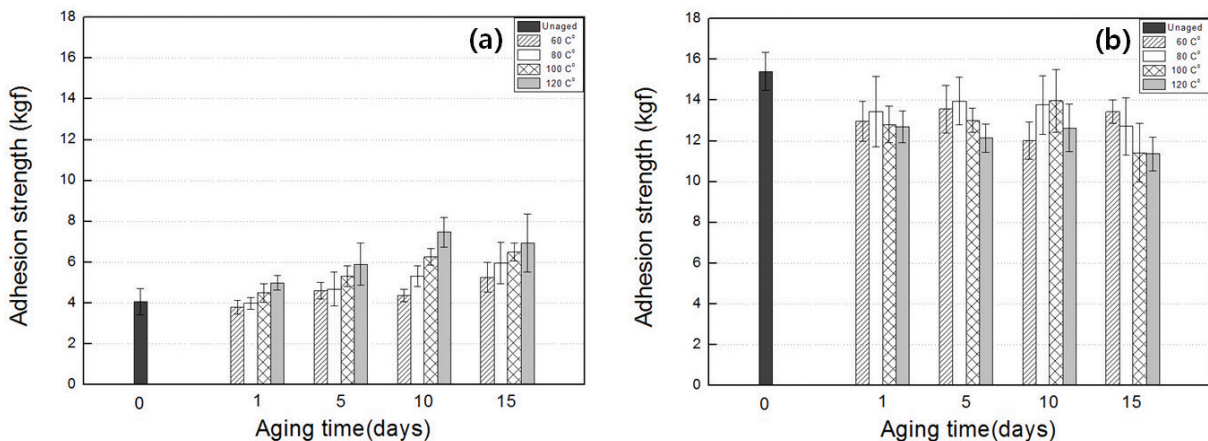


Figure 5. Adhesion strength of polyketone cord/rubber composites (a) untreated, (b) RFL treated.

일어나는 경우를 혼합파괴라고 한다<sup>22)</sup>. 여기서 섬유/고무 복합재료의 접착강도가 높기 위해서는 RFL의 응집력이 높으며 고무와의 접착력이 우수해야 한다.

Figure 6-1은 접착강도 테스트 후의 표면사진으로 (a)는 RFL이 미처리된 폴리케톤 코드사 표면으로 고무가 거의 관찰되지 않는다. 이는 고무와의 접착성이 낮아 폴리케톤 섬유와 고무 계면에서 분리가 일어난 것으로 보인다. (b)는 RFL이 처리된 시편이며 (a)와 대조적으로 표면 부위를 거의 고무가 덮고 있는 것을 관찰할 수 있다. RFL이 섬유 및 고무와 높은 결합력을 보여 고무 재료에서의 파괴가 일어나는 것으로 보인다. 120°C에서 15일간 열노화를 진행한 후에 접착강도를 시험하였을 때, RFL primer 미처리 시편에서 열처리 한 (c)는 열처리 하지 않은 (a)보다 표면에서 관찰되는 고무의 양이 증가한 것을 볼 수 있다. 폴리케톤 코드사의 높은 열안정성으로 표면의 노화효과보다는 섬유와 고무 사이의 추가적인 가교 효과로 계면접착성이 다소 증가했다고 생각된다. RFL primer 처리 시편에서 열처리 한 (d)의 경우 여전히 표면에 많은 고무가 관찰되며

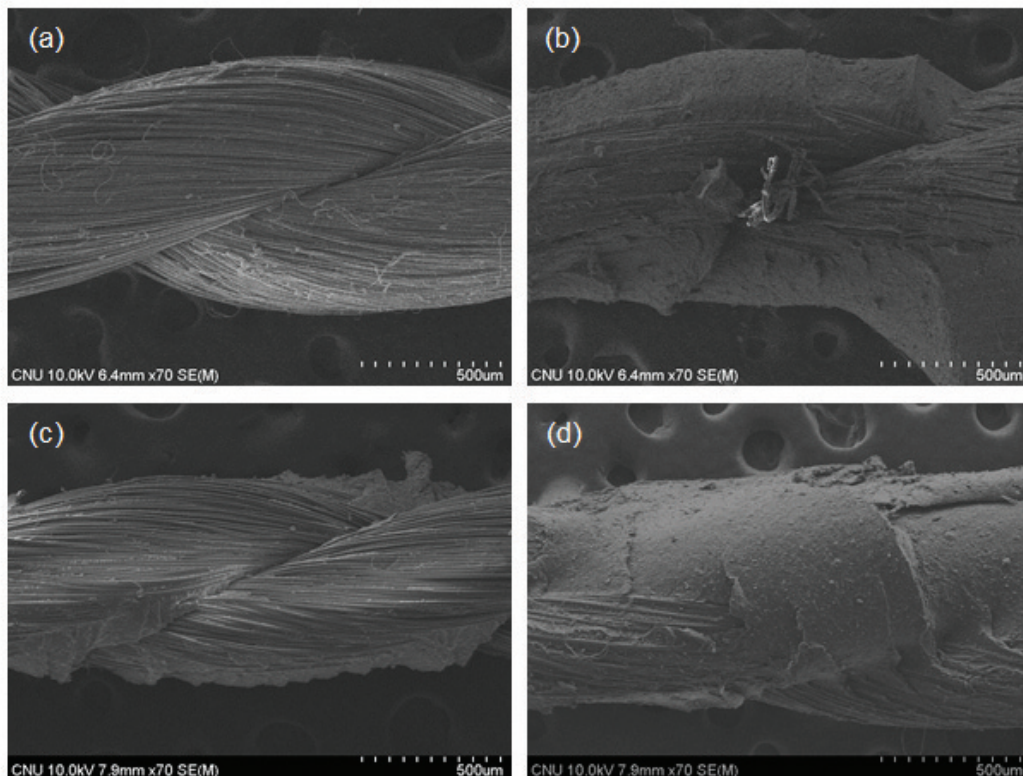
열처리 후에 접착강도가 떨어지지만 RFL 미처리 시편보다는 여전히 높은 접착성을 보인다.

Figure 6-2의 단면이미지에서 (a)는 섬유사이의 응집성과 부착력이 낮은 것을 관찰할 수 있으며 RFL primer를 처리한 (b)의 경우 섬유사이의 응집성이 향상되며 섬유사이에서 고무가 관찰된다. 120°C에서 15일간 열노화 후의 RFL 미처리 시편인 (c)의 경우 (a)보다 섬유 사이의 응집성이 향상된 것을 확인할 수 있으며, 반대로 RFL 처리된 시편인 (d)의 경우는 (b)와 비교했을 때 다소 응집성이 떨어지며 고무도 적게 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

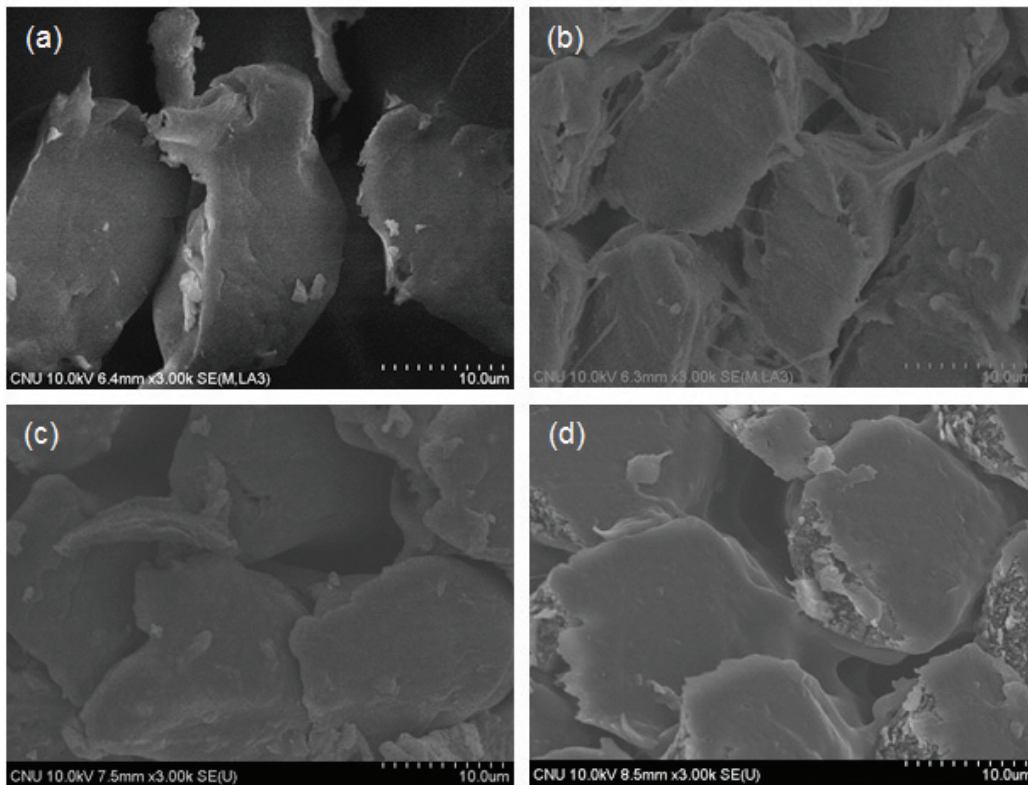
### 3.2.3 표면 화학조성 변화 : XPS

Figure 7-1은 RFL 미처리 시편, Figure 7-2는 RFL 처리 시편의 XPS 분석결과를 나타낸 그래프이며 화학조성에 따른 함량 비를 Table 5에 나타내었다.

Figure 7-1에서 열처리 전의 RFL 미처리 시편의 경우 C=C(283.1 eV), C-C(284.3 eV), C-O(285.1 eV), C=O(287 eV)와 같은 결합이 각각 나타났다. 그



**Figure 6-1.** SEM images of fracture surface of polyketone cord/rubber composite after H-test (a) untreated, (b) RFL treated, (c) untreated after thermal aging(120°C, 15days), (d) RFL treated after thermal aging(120°C, 15days).



**Figure 6-2.** SEM images of fracture cross-section of polyketone cord/rubber composite after H-test (a) untreated, (b) RFL treated, (c) untreated after thermal aging(120°C, 15days), (d) RFL treated after thermal aging (120°C, 15days).

래프에서 열처리를 1일 진행한 경우에는 폴리케톤 섬유 표면에서 산화가 진행되어 열처리 전보다 산소의 비율이 증가한다.

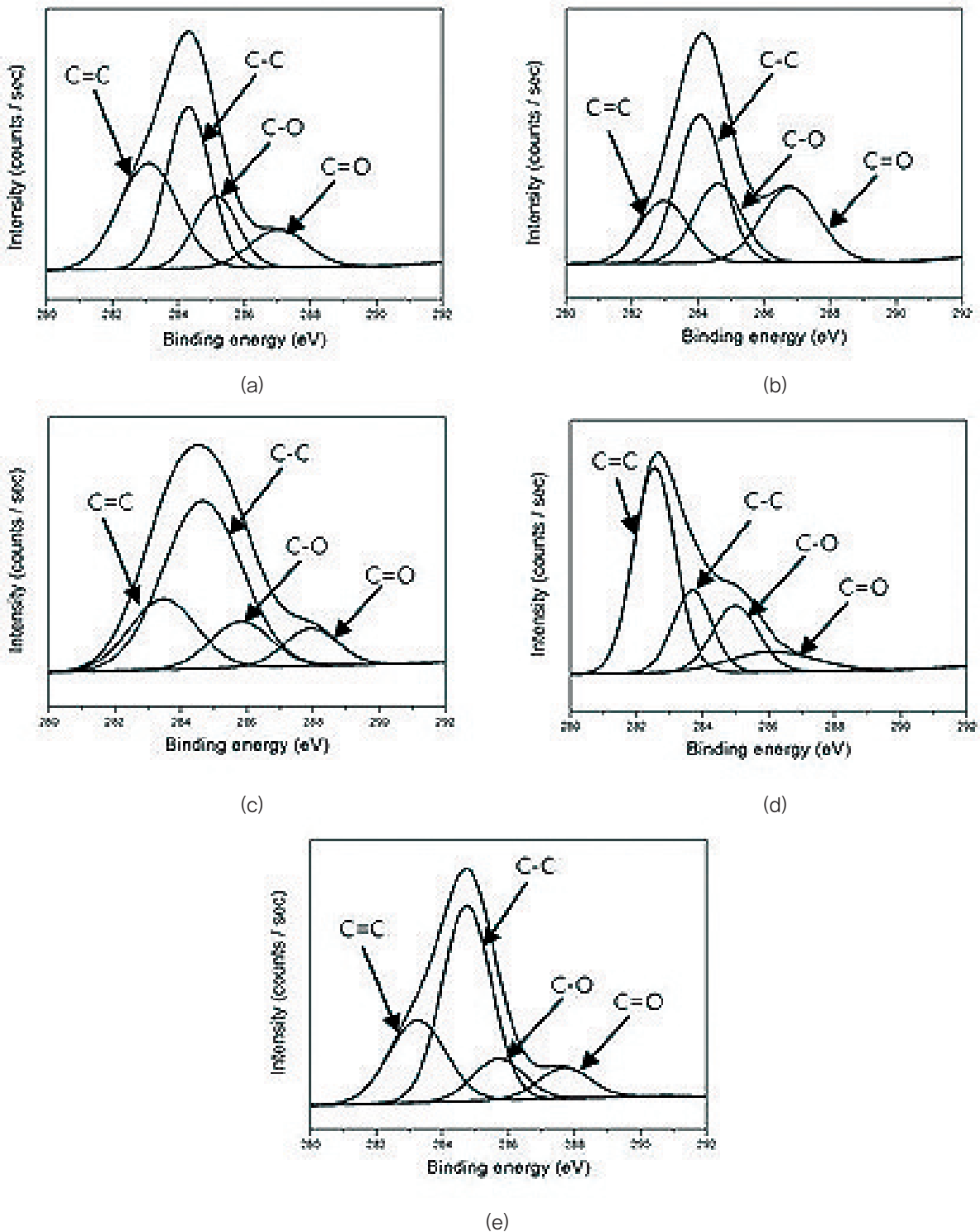
하지만 노화를 15일 진행한 후에는 다시 1일차보다 산소의 비율이 감소하는 경향을 보인다. 이는 열처리를 시작할 때, 폴리케톤 표면에서 약간의 산화가 일어나지만 표면에서 내부로 산화가 진행되지 못하고 오히려 산소가 탈락하며 분자 간 결합 및 가교에 의하여 탄소 주쇄가 증가하는 것으로 보인다. 특히 120°C에서 1일 열처리한 (d)의 경우 불포화 C=C 결합이 크게 증가하는데 이는 고온에서의 불안정한 극성기가 탈락하면서 불포화 이중결합을 형성하며, 120°C에서 15일로 장시간 노화시킨 (e)의 경우에는 고온 및 장시간의 열화로 인해 다시 C=C 결합이 깨지고 산소가 탈락되면서 분자 내 및 분자 간 결합 및 가교로 인해 C-C 결합이 증가되는 것으로 생각된다. 또한 이러한 추가적인 반응으로 인해 고무와의 추가적인 가교 효과가 나타나 열처리 시간 및 온도가 증가할수록 접착강도가 대체적으로 증가하는 경향을 나타낸다고 사료된다.

Figure 7-2는 RFL primer가 처리된 시편이며, 추가적으로 vinyl pyridine latex로 인한 C-N 및 C=N 결합이 285.8 eV에서 나타났다. RFL 미처리 시편인 Figure 7-1의 거동과는 반대로 RFL이 처리된 시편은 열처리를 1일 진행한 경우에는 산소의 비율이 비슷하거나 감소하고 15일차 진행한 경우에는 반대로 다시 산소의 비율이 1일차보다 증가하는 경향이 나타났다.

이는 RFL 처리 후 복합재료 제조 시에 이미 RFL과 고무와의 반응이 완료되며 열처리 초기에는 표면의 불안정한 극성기가 탈락되면서 산소 비율이 다소 감소하고, 산화가 진행되면서 노화 15일차에는 1일차보다 산소의 비율이 증가하는 것으로 보인다. 때문에 열에 의한 산화에 의하여 접착강도도 함께 감소하는 경향을 나타내는 것으로 생각된다.

### 3.2.4 열적 특성

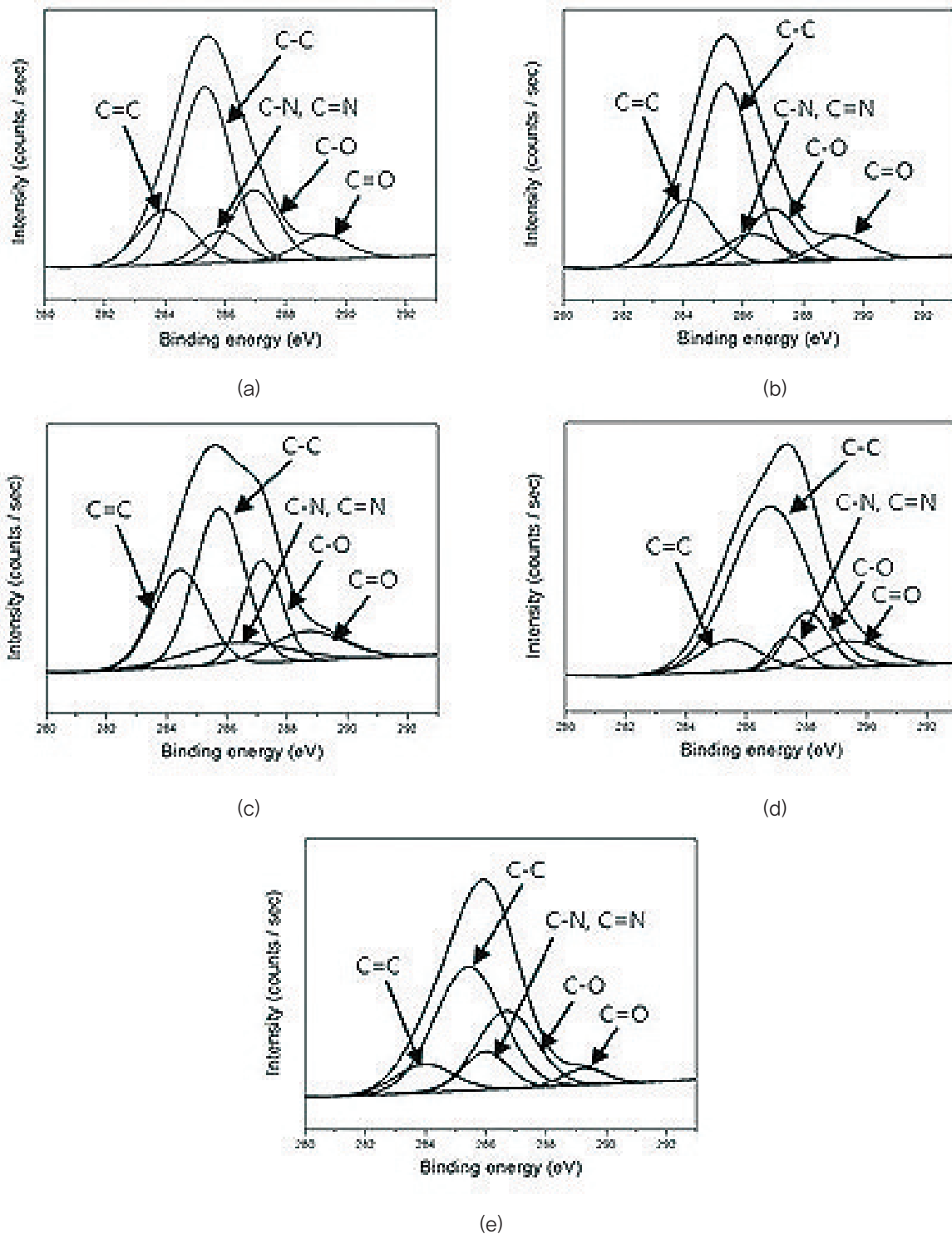
Figure 8-1과 Figure 8-2는 시편의 TG와 DTG 그래프를 나타내었으며, Table 6에 TGA 데이터를 표로 정리하였다.



**Figure 7-1.** The C1s peak in the XPS spectrum of RFL untreated polyketone cord/rubber composite after thermal aging (a) unaged, (b) 60°C, 1day, (c) 60°C, 15days, (d) 120°C, 1day, (e) 120°C, 15days.

먼저 RFL 처리되지 않고 열처리 되지 않은 폴리케톤 코드/고무 복합재료는 5wt%의 중량손실이 일어나는 온도( $T_{d5\%}$ )인 약 307°C에서 열분해가 시작되며 최대중

량손실온도( $T_{max}$ )는 약 388.3°C로 나타난다. 반면에 열처리되지 않은 RFL 처리된 폴리케톤 코드/고무 복합재료의 경우 열분해 시작온도가 274.3°C로 미처리



**Figure 7-2.** The C1s peak in the XPS spectrum of RFL treated polyketone cord/rubber composite after thermal aging (a) unaged, (b) 60°C, 1day, (c) 60°C, 15days, (d) 120°C, 1day, (e) 120°C, 15days.

시편보다 약 32°C 낮은 온도에서 열분해가 시작된다. 이는 폴리케톤 코드사의 C=O기보다 RFL을 처리한 경우 C-OH, C-N과 같은 결합력이 약한 단일결합의 분

해가 먼저 일어나면서 열분해온도가 낮아지는 것으로 보인다. 또한 RFL을 처리한 경우 분해의 2차적인 거동이 나타나는데 먼저 극성기 및 단일결합으로 인한 1차

**Table 5.** Relative contents of functional groups on the polyketone cord surfaces

Samples	Relative content of funtional groups(%)				
	C=C	C-C	C-O	C=O	C-N/C=N
U(unaged)	33.67	37.93	16.94	11.46	-
U(60°C, 1day)	16.94	38.12	21.04	23.9	-
U(60°C, 15days)	20.63	58.25	12.25	8.87	-
U(120°C, 1day)	37.68	30.34	27.9	4.06	-
U(120°C, 15days)	25.97	53.53	11.68	8.82	-
P(unaged)	15.88	51.16	18.6	6.75	7.61
P(60°C, 1day)	19.1	51.13	14.12	6.82	8.83
P(60°C, 15days)	23.63	37.09	18.7	10.2	10.38
P(120°C, 1day)	9.43	64.51	11.92	8.73	5.41
P(120°C, 15days)	9.56	49.11	27.06	4.24	10.03

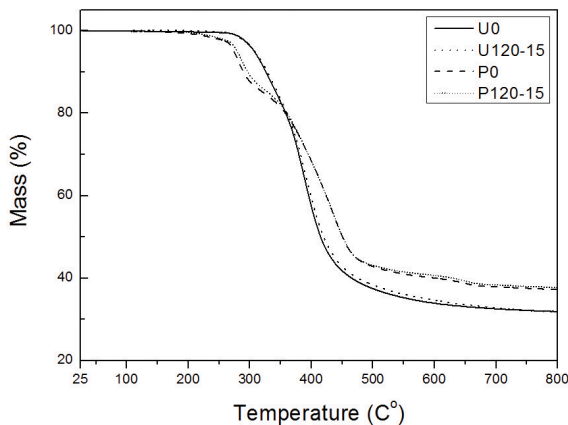
분해가 일어난 후 폴리케톤 코드사의 주쇄의 파괴로 인한 2차 분해를 확인할 수 있다. RFL 미처리 시편의 경우 열분해온도는 노화 전·후는 비슷하지만 최대분해온도는 노화 후에 약 4°C 정도 낮아진다. 이는 XPS 분석 결과와 비슷하게 노화 시에 C=C 결합이 깨지고 산소가 탈락되면서 분자 내, 분자 간 결합 및 가교로 인해 C-C 결합이 증가되기 때문에 주쇄의 열분해가 더 낮은 온도에서 일어나는 것으로 생각된다. 이와 대조적으로 RFL 처리된 시편의 경우 노화 후에 오히려 일차 최대분해온도가 281.3°C에서 287.8°C로 증가하며 이차 최대분해온도도 433.6°C에서 437.8°C로 증가된다. RFL 처리된 시편은 노화 시에 초기보다 산화로 인해 C-OH기의 비율이 크게 증가하는데 수산화기의 축합 반응으로 인해 Char를 생성하여 최대분해온도가 증가

하는 것으로 생각된다. 그와 비슷하게 미처리 시편과 비교하여 RFL 처리된 시편은 700°C에서의 잔류물도 약 5~6wt% 정도 증가하였다.

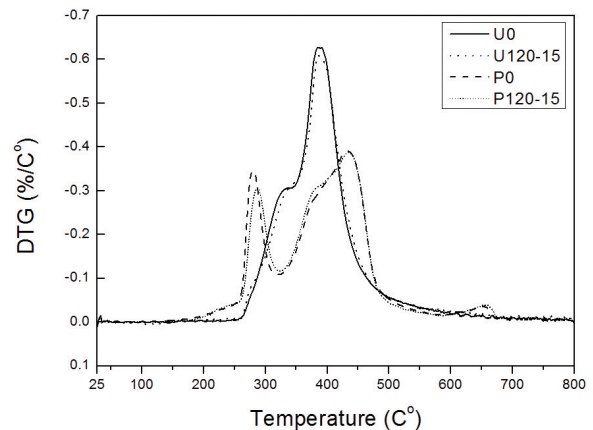
#### 4. 결 론

본 연구에서는 폴리케톤 코드사 표면에 RFL을 처리한 후 섬유 표면의 미세구조 관찰 및 화학조성 변화를 확인하고, 폴리케톤 코드/고무 복합체조를 제조하여 시간 및 조건에 따라 열노화 시킨 후에 복합재료의 계면접착성을 평가하였다. 노화 후의 접착강도 평가, morphology와 화학조성 변화 및 열적특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리케톤 코드사 표면의 모폴로지 관찰을 통하여



**Figure 8-1.** TG curves of polyketone cord/rubber composite after thermal aging.



**Figure 8-2.** DTG curves of polyketone cord/rubber composite after thermal aging.

**Table 6.** TGA data of polyketone cord/rubber composite after thermal aging

Samples	T <sub>d5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)		Residue (700°C, wt%)
		1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	
U0 <sup>a)</sup>	307.1	388.3	–	31.91
U120-15 <sup>b)</sup>	307.7	384.2	–	31.73
P0 <sup>c)</sup>	274.3	281.3	433.6	37.26
P120-15 <sup>d)</sup>	279.4	287.8	437.8	37.72

a) U0 : untreated-unaged, b) U120-15 : untreated-(120°C, 15days) aged, c) P0 : RFL treated-unaged, d) P120-15 : RFL treated-(120°C, 15days) aged

RFL 처리 후의 표면 코팅 상태를 확인할 수 있었으며, FT-IR 분석을 통해 C-OH, C=C-H, C-N, C-O 등의 새로 도출된 peak로 폴리케톤 코드사 표면에 RFL primer 용액으로 인한 표면화학조성의 변화를 확인하였다.

- 폴리케톤 코드/고무 복합재료의 접착강도는 열노화 온도 및 시간이 증가함에 따라 RFL 미처리 시편은 증가하는 경향을 나타냈고, 대조적으로 RFL 처리 시편은 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 RFL primer를 처리하는 경우 폴리케톤 섬유의 C=O 기보다 열안정성이 낮은 단일결합의 분자들이 먼저 열분해되면서 열처리가 진행됨에 따라 대체적으로 접착강도가 감소하는 것으로 사료된다.
- XPS 측정에서 RFL 미처리 시편은 노화 후에 산소의 상대비율이 감소하며, RFL 처리 시편은 증가하였다. 이는 미처리 시편은 실험 조건의 열화로 인해 산화가 많이 되지 않지만, RFL 처리된 후에는 표면의 RFL 코팅 층에서 산화로 인해 노화가 진행되는 것으로 생각된다.
- TGA 분석에서 RFL primer를 처리한 경우에 결합력이 약한 단일결합들의 열분해가 먼저 진행되어 초기 열안정성이 낮아지지만, 수산화기의 축합반응으로 인한 Char의 형성으로 700°C에서의 탄화 잔류물이 미처리 시편보다 5~6wt% 높게 나타났다.
- 미처리 시편의 경우 열노화 시킨 후에 C=C 결합보다 C-C 단일결합의 증가로 인한 최대열분해온도의 감소가 나타난 것으로 보이며, 반대로 RFL 처리 시편의 경우 노화 후에 표면 산화로 인한 C-OH 결합의 증가로 더 많은 char의 형성으로 인해 최대열분해온도가 증가하는 것으로 생각된다.

### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 World Premier Materials(10037905) 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

### References

- E. Drent and P. H. M. Budzelaar, Palladium-Catalyzed Alternating Copolymerization of Alkenes and Carbon Monoxide, *Chemical Reviews*, **96**(2), 663(1996).
- M. M. Brubaker, D. D. Coffman, and H. H. Hoehn, Synthesis and Characterization of Ethylene/Carbon Monoxide Copolymers, A New Class of Polyketones, *American Chemical Society*, **74**(6), 1509(1952).
- C. Varga, N. Miskolczi, L. Bartha, and G. Lipoczi, Improving the Mechanical Properties of Glass-fibre-reinforced Polyester Composites by Modification of Fibre Surface, *Material and Design*, **31**(1), 185(2010).
- T. Takeyama and J. Matsui, Recent Developments with Tire Cords and Cord to Rubber Bonding, *Rubber Chemistry and Technology*, **42**(1), 159(1969).
- W. B. Wennekes, R. N. Datta, and J. W. M. Noordermeer, Fiber Adhesion to Rubber Compounds, *Rubber Chemistry and Technology*, **81**(3), 523(2008).
- T. S. Solomon, Systems for Tire Cord-Rubber Adhesion, *Rubber Chemistry and Technology*, **58**(3), 561(1985).
- N. K. Porter, Latex Properties and Their Effect on RFL Dip Performance, *Coated Fabrics*, **25**(4), 268(1996).
- H. K. Lee, D. S. Kim, J. S. Won, D. Y. Jin, H. J. Lee, and S. G. Lee, Effects of Thermal and Humidity Aging on the Interfacial Adhesion of Polyketone Fiber Rein-

- forced Natural Rubber Composites, *Advances in Materials Science and Engineering*, **2016**, 1(2016).
9. J. M. Baldwin and D. R. Bauer, Rubber Oxidation and Tire Aging -a Review, *Rubber Chemistry and Technology*, **81**(2), 338(2008).
  10. D. Y. Jin and S. G. Lee, Adhesion Properties on Polyketone Fiber Surface Modification with Natural and EPDM Rubber, M.S. Thesis, Chungnam National University, 2016.
  11. ASTM D4776/D4776M-10, "Standard Test Method for Adhesion of Tire Cords and Other Reinforcing Cords to Rubber Compounds by H-Test Procedure", American Society for Testing and Materials(ASTM) International, Pennsylvania, 2018.
  12. O. Ohsawa, K. H. Lee, B. S. Kim, S. Lee, and I. S. Kim, Preparation and Characterization of Polyketone(PK) Fibrous Membrane via Electrospinning, *Polymer*, **51**(9), 2007(2010).
  13. R. Sulcis, F. Vizza, W. Oberhauser, F. Ciardelli, R. Spiniello, and N. T. Dintcheva, Recycling Ground Tire Rubber(GTR) Scraps as High-Impact Filler of In situ Produced Polyketone Matrix, *Polymers for Advanced Technologies*, **25**(9), 1060(2014).
  14. S. D. Vito, F. Ciardelli, E. Benedetti, and E. Bramanti, Thermal Phase-Transitions of Carbon Monoxide-Ethylene Alternating Copolymer- a FTIR Study, *Polymers for Advanced Technologies*, **8**(2), 53(1997).
  15. H. Xia, Y. Hashimoto, T. Morita, and T. Hirai, Formation of Polyketone Particle Structure by Hexafluoroisopropanol Solvent Evaporation and Effects of Plasticizer Addition, *Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **52**(13), 887(2014).
  16. D. L. Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Academic Press, New York, pp.1-14, 1997.
  17. Y. Wang, B. Chang, D. Guan, and X. Dong, Mesoporous Activated Carbon Spheres derived from Resorcinol-Formaldehyde Resin with High Performance for Supercapacitors, *Solid State Electrochemistry*, **19**(6), 1783 (2015).
  18. M. Jamshidi, F. A. Taromi, and N. Mohammadi, The Effect of Temperature on Interfacial Interactions of Cord-RFL-rubber System, *Iranian Polymer J.*, **14**(3), 229 (2005).
  19. N. G. Khalig, Investigation of the Catalytic Activity of Poly(4-vinylpyridine) Supported Iodine as a New, Efficient and Recoverable Catalyst for Regioselective Ring Opening of Epoxides, *RSC Advanced*, **2**(8), 3321(2012).
  20. S. Anandhan and A. K. Bhowmick, Thermoplastic Vulcanizates from Post Consumer Computer Plastics/Nitrile Rubber Blends by Dynamic Vulcanization, *Material Cycle and Waste Management*, **15**(3), 300(2013).
  21. S. D. Whang and D. J. Lee, Korea Pat. 10-1725816 (2017).
  22. I. D. Choi, J. Y. Park, J. W. Kim, M. J. Kang, D. C. Kim, J. K. Kim, and Y. D. Park, A Study on Tensile Shear Characteristics for Weld-Bonded 1.2GPa Grade TRIP Steels with Changes in Nugget Diameter for Automotive Body Application, *Korean Welding and Joining Society*, **33**(2), 69(2015).