

고무용
 纖維

글라스纖維 및 炭素纖維

協會 李 光 宰

1. 글라스纖維

[概要] 글라스 長纖維는 開發當時 『鐵의 누에(蚕)에서 나오는 글라스실크(glass silk)』라고 하여 世界的으로 宣傳되었으며 나일론發明에 못지 않는 선풍을 일으켰다. 開發當時에는 空氣 필터, 斷熱材 및 電氣絶緣用 등으로 많이 사용되었으나, 그 후 防炎用커튼, 플라스틱 補強材 및 타이어, 벨트의 고무補強材 등 그 用途가 많이 開發되었다.

(1) 글라스纖維의 組成, 製造方法 및 性質

表 1에서와 같이 글라스纖維의 組成은 基本的으로 E글라스와 C글라스의 두 가지로 大別할 수 있다. 이것은 둘 다 거의 類似하나, E글라스는 電氣的性質이 뛰어나며, 耐熱성이 좋다. 따라서 E글라스는 電氣絶緣用으로 適合하며,

E 및 C글라스의 主要組成

〈表 1〉

組 成	E글라스 (%)	C글라스 (%)
二酸化硅素	52~56	60~65
酸化칼슘	16~25	-
酸化알루미늄	12~16	2~6
酸化硼素	8~13	2~7
酸化나트륨 및 칼륨	0~1	8~12
酸化마그네슘	0~6	-
酸化마그네슘 및 칼슘	-	15~20

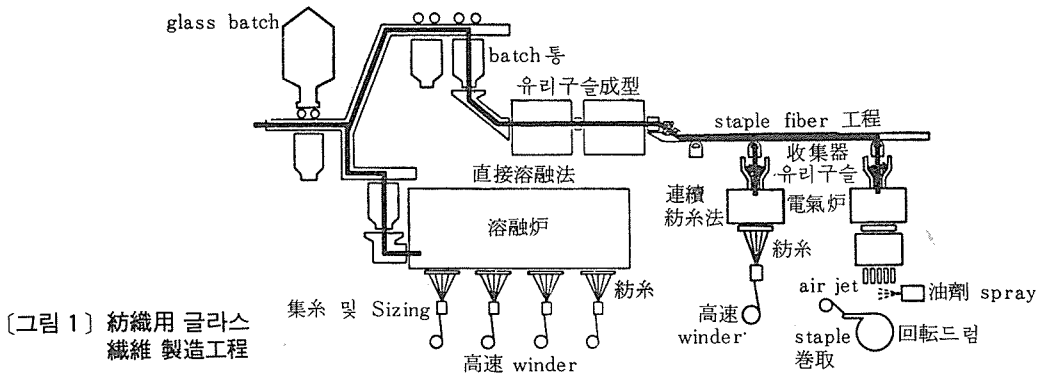
E字도 그래서 붙인 것 같다. 타이어 코드에 쓰이고 있는 글라스는 이 E glass filament를 쓰고 있다.

C글라스는 化學藥品에 대한 耐久性이 있고, 化學用濾布로 広節廻하게 使用되고 있다. 글라스纖維에는 filament系와 staple의 두가지 形態가 있는데, 用途上으로 보면 대부분의 filament는 E글라스이고, staple은 거의 C글라스로 만든다.

製造方法은 溶融炉까지는 두 글라스纖維가 同一하며, 原料를 所定の 成分比로 混合하여 溶融한다. 從來의 方法에서는 이 溶融된 글라스로 지름 2cm정도의 유리구슬을 만들고 또 이것을 電氣炉에서 再溶融하여 紡糸한다. 以前에는 모든 會社들이 이러한 方法을 택했으나, 지금은 대부분 直接 溶融法, 즉 溶融 글라스에서 直接纖維로 뽑아내는 方法을 採用하고 있다(그림 1).

Filament系와 Staple의 差異點은 炉에서 流出되는 글라스를 纖維狀으로 당겨서 늘어나게 하여 감는 部分에 있다. 多數의 單糸로 된 filament系에서는 耐熱合金으로 만들어진 bushing바닥의 細孔으로 溶融된 글라스를 빼내어 가늘게 한다.

例컨대, 10,000ft/min(約 3,000m/分)의 高速으로 回轉하는 卷取機로 炉에서 나오는 것을 filament로 하여 감는다. 일반적으로 纖維의 지름은 글라스 粘度, 口金孔径, 빼내는 速度 등에 따라 決定된다.



[그림 1] 紡織用 글라스纖維 製造工程

글 라 스 纖 維 의 性 質

<表 2>

	글 라 스 種 類			
	E	S	D	C
物 理 的 性 質				
比 重 - 纖 維 [g/cc]	2.54	2.49	2.16	2.49
力 學 的 性 質				
初 期 引 張 強 度 22°C [psi×10 ³]	500	665	350	450
屈 曲 強 度 540°C [psi×10 ³]	120	275	—	—
切 斷 強 度 540°C [psi×10 ³]	250	350	—	—
彈 性 率 22°C [psi×10 ⁶]	10.5	12.4	7.5	10.0
22°C [psi×10 ⁶] (熱 固 定)	12.4	13.5	—	—
540°C [psi×10 ⁶] (熱 固 定)	11.8	12.9	—	—
伸 長 率 22°C [%]	4.8	5.7	4.7	4.5
熱 的 性 質				
膨 張 率 [in/in/°F×10 ⁻⁶]	2.8	1.6	1.7	4.0
24°C 에 서 의 比 熱	0.192	0.176	0.175	0.21
軟 化 溫 度 [°C]	845	970	770	750
變 形 溫 度 [°C]	507	750	477	435
熱 鍛 鍊 溫 度 [°C]	657	810	521	585
電 氣 的 性 質				
誘 電 率 22°C				
1M _c	5.80	4.53	3.56	—
10M _c	6.13	5.21	4.00	6.79
力 率 22°C				
1M _c	0.001	0.002	0.0005	—
10M _c	0.0039	0.0068	0.0026	0.013
音 波 速 度				
理 論 [ft/sec]	17,500	19,200	16,000	—
實 測 [ft/sec]	18,000	—	—	—
光 學 的 性 質				
屈 折 率	1.547	1.523	1.47	1.541

Staple 은 溶融炉에서 나온 글라스를 air-jet 로 8~12inch 길이의 短纖維로 만들어 이것을 回轉하는 眞空드럼위에 감는다. Staple을 紡織 用으로 사용할 경우에는 直接 sliver 모양으로 한 다음 이것을 撚糸하여 紡績糸로 한다.

D, S 글라스 : D 글라스는 특히 電子材料로서 誘電率이 改良된 글라스이며 連續 filament로 生産되고 있다. 또 S 글라스는 補強플라스틱工 業, 특히 宇宙開發用으로 開發된 것으로, S單 纖維의 引張強度는 標準的인 E~C 纖維에 비 해 훨씬 크다.

各種 글라스 纖維의 性質을 比較해 보면 表 2 와 같다.

(2) 글라스 코드의 長點과 問題點

[長點] 글라스 纖維는

① 抗張力이 다른 纖維보다 크다. 各種 타이 어 코드의 物性比較를 보면 表 3 과 같다.

② 彈性率이 크다.

③ 伸縮性이 적다. 즉, 치數安定性이 良好하 다.

④ 耐熱性이 좋다. 또한 熱傳導率이 크므로 成形品 内部의 熱을 잘 放散하여 溫度의 上昇을 막고 熱老化를 방지하게 된다. 各種 고무補強用 코드의 반복되는 荷重-伸長率 曲線을 보면 그림 2 와 같다. 이 그림에서 글라스에는 Hysteresis 가 없음을 알 수 있다.

⑤ 耐藥品性, 耐腐蝕性이 있다.

[問題點] 글라스 纖維는

① 코드로 사용되었을 경우, filament 間의 摩擦로 인한 損傷으로 強力이 低下되기 쉽다.

② 耐屈曲性이 다른 纖維보다 못하다. 이것은

〈表 3〉 타 이 어 코 드 의 物 理 的 性 質

	glass ECG-150 10/0	glass ECG-150 10/3	rayon T-130 1650/2	nylon T-A05 840/2	polyester T-52 1100/2
引張強度 [psi]					
切斷時	407,000	365,000	94,000	122,000	104,000
1%伸長	82,000	52,000	17,000	7,000	11,000
3%伸長	251,000	214,000	45,000	13,000	23,000
強度 [g/d]					
切斷	12.47	11.17	4.79	8.37	5.86
1%伸長	2.50	1.60	0.87	0.47	0.60
3%伸長	7.70	6.55	2.30	0.92	1.30
切斷伸長率 [%]	4.83	4.84	9.8	19.3	18.5
20%荷重伸長率 [%]	1.00	1.34	1.05	6.4	2.6
Toughness [g/d]	0.302	0.254	0.296	0.696	0.560
[psi]	9,900	8,300	5,800	10,200	9,900
彈性率 [g/d]	259	231	49	43	32
[1,000psi]	8,450	7,540	960	630	570
切斷強度 [lb]	79	219	39.1	33.2	32.1
衝擊強度 [ft-lb×10 ⁻⁴ /d]	3.95	2.75	1.87	4.08	3.41
直徑 [mils]	17	35	26	21	24
糸足(處理前) [yd/lb]	1,553	503	1,205	2,480	1,796
denier [處理前] [d]	2,874	8,881	3,704	1,800	2,486
filament 數	2,040	6,120	8,000	280	500
撚糸 [tpi]	—	3.0×1.5	11.5×10	11.7×11.7	13.01×12.29
pickup [%]	12.60	14.20	3.5	2.75	3.95

filament徑을 아주 가늘게(例: 3 μ) 함으로써 좋게 할 수 있으나, 값이 비싸게 된다. 現在는 보통 9 μ 徑이 사용되고 있다.(參考 참조).

- ③ 水分이 含有되면 強度가 低下된다.
- ④ 고무와의 接着에는 問題가 있다.

[改善策] 따라서 위에서와 같이 코드로 사용할 경우에는 纖維(아무것도 입히지 않은상태)끼리 닿아서 傷處가 나든가 또는 水分을 吸收하여 強度가 弱해지는 것을 막기 위하여 紡糸 직후 集束劑處理(sizing)를 한 다음, strand(글라스長纖維의 製造時, 最初의 纖維化工程에서 얻은 單纖維의 束)로 모아 적당히 꼬아서 코드를 만든다.

다음에는 고무와의 接着性を 좋게 하기 위하여 RFL處理를 하나, 다른 有機 코드에 比하여 處理液의 附着量이 많아서 耐屈曲性이 많이 增加한다.

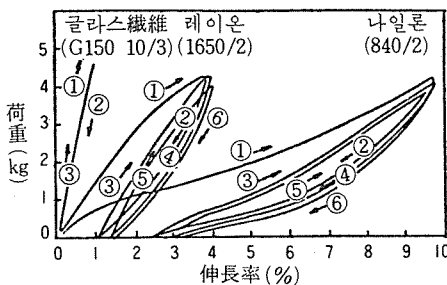
[參考] ① glass filament(單纖維)의 直径과 破壞時의 曲率半徑: 直径은 5 μ (D), 7 μ (E), 9 μ (G), 13 μ (K) 등이 있으나, 3 μ (Beta)인 것도 商品化되고 있다. 또 直径은 [in]로도 表示한다.

글라스纖維는 가늘수록 缺損部가 相對的으로 적어지고 強度가 增加된다고 한다. 앞에서 說明한 바와 같이 纖維直径이 작을수록, 屈折強度는 向上된다. 이것은 다음과 같은 式으로 表示된다.

$$\gamma = Ed/2T$$

단, γ 는 屈折破壞時의 曲率半徑[in], E 는 彈性率[psi], d 는 纖維直径[in], T 는 引張強度[psi]이다.

② 強度의 換算: 表 2, 3의 強度[psi](pound square inch, lb/in²)를 常用單位인 g/d로 換算하자면, $\text{psi} \times 7.813 \times 10^{-5}$ / 比重 = g/d(式)을 利用하면



[그림 2] 고무補強코드의 반복되는 荷重·伸長率 曲線

된다. 例컨대, 表 3의 407,000[psi]를 g/d로 換算하면 다음과 같다.

$$\frac{407,000 \times 7.813}{100,000 \times 2.55(\text{글라스의 比重})} = 12.47\text{g/d}$$

③ 글라스纖維의 表示法(ECG 150 2/2의 경우): 이런 경우의 E는 앞에서 說明한 바와 같이 電氣글라스를 表示하고 C는 連續 filament이며, G는 單糸直径이 平均 0.00036in(約 9 μ)임을 表示한다. 150은 原糸(strand)가 15,000yd/1b(150 \times 100)임을 말하고, 2本の 原糸를 끈 다음 그것을 다시 2本씩 끈 纖維, 즉 原糸 4本으로 構成되어 있음을 表示한다. (G 150은 約 9 μ 의 글라스 單纖維가 204本 集束된 strand이다).

④ 其他: L.Skolnik, Encyclopedia of Chemical Technology, 23, Third Edition, p.78(1983)에 의하면 타이어用으로는 G 150 以外에 G 75, G 15가 使用되며, 또 H 15도 使用되었다(H는 10.12 μ 徑). 또 日本ゴム協會誌 44, p.238(1971)(佐久間勝)에 의하면 G 15는 타이어코드 原糸 G 150의 10倍되는 集束本數를 가진 것으로서, 이 코드는 從前보다도 여러 가지 條件이 고르게 갖추어져 있고, 處理劑의 浸透도 더욱 均一하여 耐久性이 많이 改善되었다고 한다. 最近에는 Radial 타이어의 글라스纖維 코드의 動的作用에 關해 X線을 利用한 研究(D.I. Blake, Rubber world 184, 27(1981)가 있다.

(3) 글라스 코드를 使用한 타이어의 開發狀況

글라스 코드의 큰 缺點은 앞에서도 說明한 바와 같이 耐屈曲性이 좋지 않으므로 Goodyear社에서는 Radial 타이어나 Belted bias 타이어에서 比較的 屈曲作用이 적은 belt 部에 使用하여 Glass-belted bias 타이어(商品名: poly glass)를 만들어 市販하였다. 다음에는 글라스코드를 使用한 타이어 開發에 關한 從來의 文獻要旨를 參考的으로 살펴보기로 한다.

R.F. Wolf에 의하면 glass는 steel보다 強하고(重量當) glass 타이어는 steel 타이어보다도 가볍다. Glass-belted radial 타이어는 牽引力이 增加하고 磨耗 및 發熱이 적으며 또 glass는 kevlar나 steel보다도 값이 싸다고 한다.

PPG社에 의하면 벨트材에는 글라스를, 그리고 카카스에는 폴리에스테르를 使用한 Radial 타이어가 좋은 結果를 나타내고 있다고 하였다.

이와같이 벨트材로는 글라스가 스틸보다도 가볍고 또 價格도 廉價이므로 크게 注目되고 있다.

또한 Gooch 에 의하면, 글라스 纖維는 벨트材로서 新車用 및 交換用타이어 製造 메이커에 의해서 採用되었다고 한다. 그리고 앞으로는 타이어 메이커들의 Radial 카카스의 研究에 의해 글라스 纖維 카카스 Radial 타이어가 生産될 것이라고 하며 또 이 타이어의 設計는 性能이나 經濟性에 있어서 有利할 것이라고 하였다.

Kuebler 는 글라스 纖維를 사용한 타이어는 가볍고, 經濟的일 뿐만 아니라, 過去 3年동안 乘用車에서 좋은 結果를 記錄하였기 때문에 新車用타이어로 特徵지워졌다고 하며 또 글라스 纖維 1lb當 製造 에너지 消費量은 폴리에스테르의 半以下(글라스 30,500BTUs, 폴리에스테르 74,000BTUs)로서 經濟面으로도 매우 有利하다고 했다. 그리고 글라스는 폴리에스테르와 같이 原料에 石油를 사용하지 않으므로 에너지 問題나 資源保護面에서 글라스 纖維 카카스는 타이어 設計者들이 魅力的으로 試驗하고 있다고 하였다. 以上과 같은 이유로 글라스에 대한 關心이 높아졌고 글라스코드를 使用한 타이어가 상당히 많이 만들어졌다.

(4) 最近의 事情과 需要量豫測

글라스타이어코드를 使用한 타이어가 많이 나올 것으로 豫測하였으나, 最近에는 豫想外로 需要量이 늘어나지 않았다. 美國의 글라스 타이어

코드의 需要量豫測은 1984年의 1,600萬lb가 88年에는 1,200萬lb로 줄어들고 있다. 한편 乘用車벨트用의 占有率은 1984年의 14%가 1988年에는 7%로 低下될 것이라고 豫測하고 있다.

GM社는 글라스벨트 Radial 타이어의 採用을 中止하였다고 한다. 글라스코드는 耐疲勞性에 問題가 있으나, 앞에서 說明한 바와 같이 強度當價格이 美國에서는 낮다고 한다.

2. 炭素 纖維

[概要] 炭素纖維는 특히 高強力 高彈性率로서 數安定性, 耐熱性 등이 良好하기 때문에 複合材料로 크게 注目되고 있으며, 이미 많은 報告書나 解説書 등이 刊行되고 있다. 여기서는 고무用 纖維로서 Radial 타이어用 벨트材로 炭素纖維를 應用한 特許 및 고무와 炭素纖維의 接着(주로 epoxy 樹脂, RFL)에 관한 特許 등에 대해서 간단히 紹介하고자 한다.

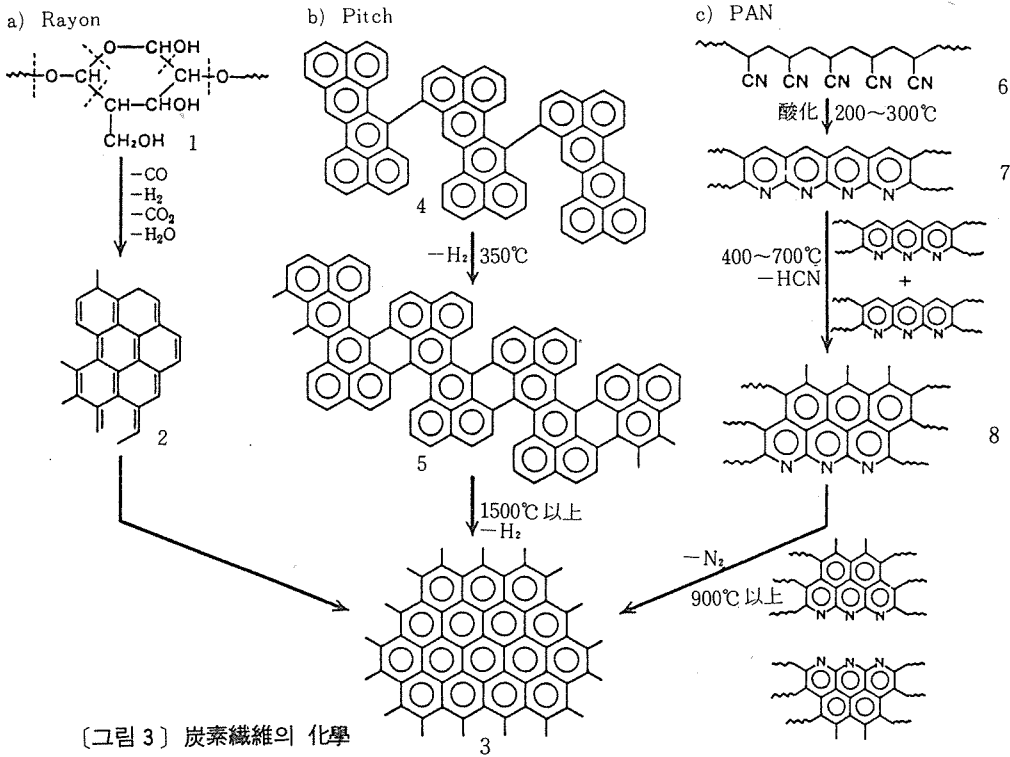
輕量材料로 使用되는 polyacrylonitrile 로 만드는 炭素纖維(以下, PAN系炭素纖維로 略稱)의 製造技術은 日本이 가장 높은 水準에 있어 日本에서 歐美로 技術輸出되고 있다.

(1) 炭素纖維의 概略

炭素纖維는 레이온, PAN 및 石油 피치 등으로 製造되고 있다. 初期의 炭素纖維는 레이온을 原料로 하여 千數百度의 溫度에서 炭化한 것인

(表 4) 炭素 纖維의 分類

炭素纖維의 分類 (() 內는 其他呼稱)	原 料	機 械 特 性			用 途
		強 度 (GPa)	彈 性 率 (GPa)	伸 長 率 (%)	
低 彈 性 率 炭 素 纖 維 (汎用炭素纖維)	rayon 및 等質 pitch	0.8	40	2.0	주로 耐熱材料나 摺動材料
高 彈 性 率 高 伸 長 率 炭 素 纖 維 (高強度炭素纖維)	polyacrylonitrile (PAN)	2.5~ 5.0	200~ 350	1.0~ 2.0	주로 advanced composite (先進複合材料)
高 彈 性 率 低 伸 長 率 炭 素 纖 維 (高彈性率炭素纖維)	液晶 pitch 및 PAN	2.0~ 3.5	350~ 750	0.4~ 1.0	주로 構造材料의 彈性率補強 및 耐熱材料
活 性 炭 素 纖 維	PAN rayon phenol 樹脂	—	—	—	吸着材 및 電池用電極材料



[그림 3] 炭素纖維의 化學

데, 彈性率이나 強度 등이 낮았다.

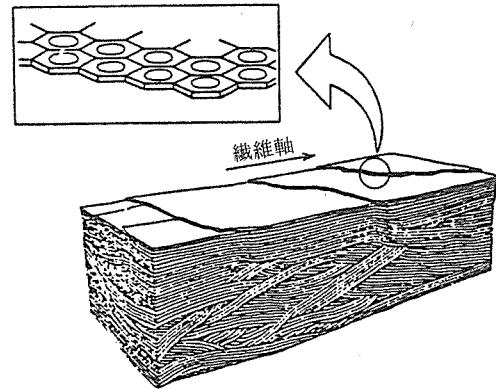
1959年 進藤博士의 發明을 契機로 PAN系纖維에 관한 研究가 進展되어, Rayon系 보다 炭化收率이 좋고 高性能인 것이 나오게 됨으로써 PAN系가 主流를 이루었고, 一部에는 高彈性率型인 pitch系原料가 使用되었다. 이 炭素纖維를 樹脂로 굳게 한 “複合材料”는 單位重量當 強度나 剛性이 金屬材料보다 좋으며, 航空機나 宇宙飛行體 등의 材料로 使用되기 시작했다. 現在 가장 많이 使用되고 있는 것은 炭素纖維를 樹脂로 굳게 한 것이다.

① 炭素纖維의 種類: 炭素纖維는 原料나 또는 製法에 따라, 각각 서로 다른 機械特性을 가진 各種 炭素纖維가 製造되어 제각기 特徵을 살린 分野에 使用되고 있다.

炭素纖維의 分類 및 用途 등은 表 4와 같다. 이 表에서 強度 GPa를 常用되고 있는 g/d單位로 換算하려면,

$$\text{GPa} \times 11.33 / \text{比重} = \text{g/d (式)}$$

를 利用하면 된다. 예컨대 3.5GPa인 炭素纖維



[그림 4] 炭素纖維의 構造 모델

의 比重이 1.77인 경우에는

$$3.5 \times 11.33 / 1.77 = 22.4 \text{ g/d}$$

로 된다. Rayon, Pitch 및 PAN에서 炭素纖維가 生成하는 경우의 構造變化의 概念(그림 3)을 보면, 각기 原料와는 全然 다른 構造變化를 거쳐서 黑鉛構造(그림 3의 3)가 生成한다.

② 微細構造: 炭素纖維는 不完全하기는 하나 그림 4와 같이 黑鉛構造가 纖維의 方向으로 配

列된 것이다. PAN系 炭素纖維는 纖維方向에 따라 黑鉛의 結晶網面이 늘어선, 이른바 年輪構造를 나타내며 表面에 가까울수록 잘 配向되어 있다. 構造材料로 사용되는 경우는 특히 表面에서는 結晶 및 配向의 정도가 높고 活性點이 적으므로 matrix 樹脂와의 接着이 나빠진다.

(2) 700kg/mm²의 超強度 炭素纖維의 開發

日本 Toray社는 超強度 PAN系 炭素纖維의 開發에 成功하였다고 한다. 이것은 現在 生産되고 있는 PAN系의 最高水準級보다도 強度가 200kg나 上廻하며 彈性率도 高水準이라고 한다.

이와같은 高性能이 實現된 것은 ① 不純物이 극히 적은 高純度 polymer의 使用, ② Fiber의 表面精度(平滑性)의 向上, ③ 結晶格子의 高密度化 등에 成功했기 때문이라고 한다.

(3) Radial타이어用 벨트材에 炭素纖維를 應用한 特許

이 特許는 高速走行時에 있어서 操縱安定性이 改善된 타이어에 관한 것이다.

① 타이어 各部의 材料仕様 및 製作

單糸數 3,000本, 1,800denier의 炭素纖維를 5(Z)T/10cm로 끈 다음 2本을 合糸하여 이것을 5(S)T/10cm로 다시 꼬아서 타이어 코드를

炭素纖維 belt Radial타이어와 Steel belt Radial타이어의 性能比較

〈表 5〉

타이어 性 能	炭素纖維 belt Radial타이어	Steel belt Radial타이어
重 量 (kg)	6.5	7.0
耐久性 테스트 U.S.D.O.T. Standard FMVSS No. 109	失敗 없음	失敗 없음
Cornering power (슬립角 3°) kg/deg	72	60
120km/hr 에서의 Standing wave	不發生	發 生
乘 車 感	比較的 良好	
回轉抵抗(高速時)	작 다	

만들고, 다음에 이 코드를 epoxy 化合物水溶液에 浸漬하고, 100℃에서 5分間 乾燥시킨 다음, 다시 이 코드를 接着劑 RFL에 浸漬하고, 250℃에서 30秒間 定長熱處理를 한 후에 25本/in의 簾織을 만든다.

다음에 이것을 天然고무를 주로 한 配合物로 兩面 토핑을 한 후, 그 4 ply를 Radial타이어의 벨트補強材로 사용하고, 또 카카스부의 補強材로는 레이온의 1,650D/2, 47(Z)T/10cm×47(S)T/10cm, 20本/in의 簾織構造로 된 레이온 簾織物 2 ply를 사용하여 타이어 規格 154-13의 Radial타이어를 製作하였다.

比較例로서 벨트部에는 Steel wire 2ply를, 그리고 카카스部에는 레이온 2-ply를 각각 사용한 145-13 Steel Radial타이어와 性能을 比較해보았다.

② 比較實施例

炭素纖維 belt와 Steel belt의 Radial타이어의 性能을 比較해보면 表 5와 같다. 이 表에서 알 수 있는 것과 같이 炭素纖維 belt Radial타이어는 重量이 가볍고, Cornering power, Standing wave, 乘車感, 回轉抵抗 등 諸特性이 Steel belt Radial타이어보다 좋다.

現在, 炭素纖維를 사용한 타이어는 市販되지 않고 있으나, 그것은 現在 炭素纖維가 高價이기 때문이며, 價格은 해마다 내려가고 있다.

炭素纖維는 高強度, 高彈性率, 耐熱性이 良好하고, 치數安定性도 좋은 特性을 가지고 있으나, 耐疲勞性에는 問題가 있는 것으로 보인다.

그러므로 타이어 등 고무製品에 사용되는 경우의 耐久性에 대해서는 많은 實用試驗이 필요할 것 같다. 특히 炭素纖維를 타이어에 使用하는 데 있어서는 美國에서 큰 關心을 가지고 있다.

끝으로 炭素纖維는 高性能이기 때문에 크게 注目을 끌고 있으며, 輕量, 高性能을 指向하는 타이어 등의 고무製品補強材로 使用하려고 하고 있다. 그러나 耐屈曲疲勞性 등은 글라스纖維와 같이 많은 實用試驗이 필요할 것으로 생각되며, 앞으로의 많은 研究開發이 期待된다.