

論文

단섬유 함유량 증가에 따른 강화 고무의 인장 및 압축 특성 연구

류상렬* · 이동주**

Tensile and Compressive Properties of Reinforced Rubber with Different Short Fiber Content

Sang-Ryeaul Ryu* and Dong-Joo Lee**

ABSTRACT

Both tensile and compressive properties of short-fiber reinforced rubber have been studied as a function of fiber content. The tensile and compressive moduli, hardness, and shrinkage ratio are significantly improved as the fiber content increases. The tensile modulus of the crystalline and reinforced NR and CR shows much higher value than that of non-crystalline and reinforced SBR. Also, the compressive modulus of NR and fiber reinforced NR is somewhat higher than that of SBR and fiber reinforced SBR. The phenomena are due to strain induced crystallization and short-fiber reinforcement. The ultimate tensile strength shows the dilution effect especially at low fiber content. The dilution ratio of the reinforced rubber compared to non-reinforced rubber is somewhat higher in NR than in non-crystallizing rubbers. The rate of stress relaxation is increased with fiber content. The existence of a two-stage relaxation for the rubber and short fiber filled rubber is confirmed.

초 록

단섬유 함유량 증가에 따른 강화고무의 인장 및 압축 특성에 대해 실험적으로 고찰하였다. 인장 및 압축 탄성률, 경도, 수축률 등이 섬유 함유량 증가에 따라 향상되었으며, 인장 탄성률은 결정성이면서 섬유가 강화된 NR(CR)이 비결정성에 섬유가 강화된 SBR에 비해 크게 증가하였다. 또한 압축 탄성률도 NR의 경우가 SBR에 비해 다소 높게 나타났다. 이런 현상은 변형에 의한 고무의 결정화와 단섬유 강화에 기인한다. 극한인장강도가 특히 낮은 섬유 함유량에서 희석효과를 보였으며, 고무대비 강화고무의 희석비는 결정성 NR이 비결정성의 고무에 비해 다소 높았다.

그리고 응력완화 현상이 섬유 함유량 증가에 따라 증가하였고, 고무 및 강화 고무에서 2단계 완화 기울기가 존재함을 확인하였다.

1. 서 론

단섬유 강화 고무에 대한 최초 연구는 NBR에 페놀

수지와 섬유류를 혼합하여 강도, 인성, 내마모성의 향상을 보고한 미국의 특허에서 비롯되었고, 본격적인 연구는 Derringer에 의해 주도되었다고 볼 수 있다[1]. 그

*영남대학교 대학원

**영남대학교 기계공학부

후로 다양한 섬유를 고무에 강화한 재료의 물성에 관한 논문에서 섬유의 배향과 접착, 용제에 대한 팽윤 거동 등에 관한 관계가 검토되었다. 강화하는 섬유의 형태에 따라 제조 공정이나 물성의 차이가 있지만, 단섬유 강화의 경우는 일반 보강제로 취급할 수 있으므로 제조공정이 간단하면서, 우수한 물성을 얻을 수 있는 방법이다. 단섬유 강화 고무의 중요한 변수는 (a) 섬유 중량비(길이/직경), (b) 섬유 함유율, (c) 섬유 배향, (d) 섬유의 지지 내 분산 상태, (e) 섬유와 기지의 계면 접착강도 등이고, 이들 항목은 섬유 및 고무의 종류, 접착제(bonding agent)처리 여부, 기타 첨가제 등에 영향을 받는다. 단섬유 강화 고무의 특징은 (a) 제조공정이 간단하며, (b) 코드 구조에 비해 경제적이며, (c) 강성이 우수하며, (d) 성형품의 치수 안정성, (e) 용제에 대한 팽윤 저항 증가, (f) 경도 증가, (g) 마모 성능 개선, (h) 절단 및 인열 저항 개선, (i) 인성 증가 등의 특성이 있으며, 유연성은 필연적으로 감소된다[1-3]. 앞서 진행된 연구에서는 NBR에 Nylon66 단섬유를 보강해 섬유 중량비 및 함유량, 접착제 처리를 함수로 한 기계적 성질(인장 특성 및 인열, 인성)의 향상[4]을 검토하였으며, 특히 섬유 중량비 140 이상에서 큰 보강 효과가 있음을 확인하였다. 본 연구는 중량비가 190인 Nylon66 단섬유를 함유량 40phr까지 변량 하면서, 기지는 합성 고무(SBR, CR)와 천연고무(NR)를 이용한 강화 재료를 제작하여 섬유 함유량 증가에 따라 강화 재료의 인장 특성 및 압축 특성에 미치는 영향을 검토 하고자 한다.

2. 이론적 모델

탄성 재료의 탄성률을 측정하기 위해서, Gouza[5]에 의해 분류된 경도 시험 중에 압입구(indentor)에 작용하는 하중과 압입된 깊이의 관계에서 재료의 탄성률을 측정할 수 있다. Hertz는 부드러운 탄성 재료에 구(球)형 압입구의 압입 깊이에 대한 이론 식을 산출했고, 그 이론은 Timoshenko와 다른 사람들에 의해 재검토되었다. 평평한 시편에 구형 압입구에 의한 압입 깊이 h 는 다음과 같은 식으로 주어지며, 이때 두 재료는 완전 탄성체라 가정한다.

$$h = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \right]^{2/3} F^{2/3} R^{-1/3} \dots\dots(1)$$

여기서, E_1, E_2 ; 구 및 시편의 Young's modulus
 ν_1, ν_2 ; 구 및 시편의 Poisson's ratio
 R ; 구의 반경
 F ; 작용 하중

만일 구의 탄성률이 시편의 탄성률보다 훨씬 클 경우($E_1 \gg E_2$), 식(1)은 다음과 같은 근사 식으로 나타낼 수 있다.

$$E_2 \approx \frac{3(1-\nu_2^2)F}{4h^{3/2}R^{1/2}} \dots\dots\dots(2)$$

Hertz식은 시편의 두께가 구의 반경보다 훨씬 큰 경우를 가정한 것으로 시편의 두께가 접촉 구 반경의 5배 이상에서 일정하게 된다. 시험편의 두께에 대한 연구는 Chapy, Aklonis, Taylor 그리고 Kragh 등[5]에 의해 이루어졌다.

고무의 IRHD(international rubber hardness degree) 경도 시험(ASTM 1415, ISO 45, KS M 6784)은 Scott의 경험 식[5]에 기초를 두고 있으며, Scott의 경험 식은 다음과 같다.

$$F = 1.9E_2 R^{0.65} h^{1.35} \dots\dots\dots(3)$$

또한 Landel[5-6]은 truncated cone indentor를 사용하는 Shore 경도 시험(ASTM 2240, ISO45, KS M 6784)값은 shear compliance와 직접적인 관계가 있음을 보였고, 경도와 Young's modulus의 관계는 다음의 식으로 주어진다.

$$E = 2600 \frac{SH}{(100-SH)^{1.5}} \dots\dots\dots(4)$$

여기서, E ; 탄성률(psi)
 SH ; 경도 값(Shore A scale)

Gehman[7]은 시험편의 두께를 고려한 형상 계수를 factor로 한 압입 깊이와 탄성률의 관계를 제안하였다.

$$h = \left[\frac{3}{8ER} \right] F \Phi \dots\dots\dots(5)$$

$$\Phi = \frac{\{(t/R)-0.75\}}{(t/R)}$$

여기서, Φ ; 형상 계수

R ; 구의 반경

t ; 시편 두께(mm)

위 식들은 압입 깊이와 하중, 압입구 크기 그리고 탄성률의 관계를 나타낸 것으로, 압입구의 형상이 구형인 경우(식(2), (3))이고, 식(4), (5)는 압입구의 끝 부분이 원형인 경우이다. 또한 다른 식들에 비해 식(5)는 시편의 두께를 고려한 형상 계수를 적용한 것으로 시편의 두께가 얇을 때도 사용할 수 있으며, 더욱 정확한 값을 얻을 수 있다.

3. 실험

실험에 사용한 고무는 Table 1과 같이 카본블랙과 가공조제(加工助劑), 노화방지제(老化防止劑), 가류제(加硫劑), 가류촉진제(加硫促進劑) 등이 포함된 NR(natural rubber)과 합성 고무인 SBR(styrene butadiene rubber), CR(chloroprene rubber)의 3가지였으며, 각각의 인장강도와 신장률은 12.75MPa, 430%와 23.75MPa, 380% 그리고 21.56MPa, 340%였다. 강화 섬유는 롱프랑사의 Nylon 66[8]을 사용하였으며 인장강도, 탄성률, 변형률, 직경은 690MPa 2.7GPa, 30%, 15 μ m이었다. 섬유의 표면 처리를 위해 LORD사의 접착제로 고무와 섬유의 접착에 광범위하게 사용되고 있는 Chemlok 402를 사용하였다. 처리방법은 접착제 1에 톨루엔 4의 비율로 희석하여 섬유를 3분간

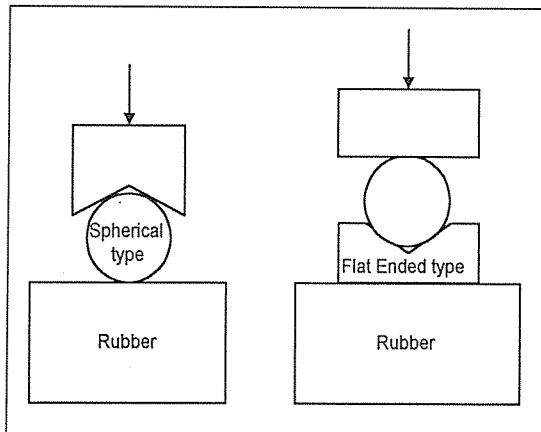


Fig. 1. Schematics of penetrating test

침적하였으며, 실온에서 건조 후 150 $^{\circ}$ C chamber에서 5분간 baking 하였다. 섬유의 중형비는 190으로 일정하며, 함유량은 4가지(3, 8, 20, 40 phr)였다.

배합 고무의 제조는 ASTM D3184-D3190에 따라 먼저 원료들을 계량한다. 원료 고무와 카본블랙의 중량 편차는 ± 1 g이며, 기타 다른 원료들은 ± 0.1 g 이내로 하였다.

혼합용 mill은 직경이 203.2mm(8") 길이가 406.4mm(16")의 개방형을 사용하였으며, 그리고 시험편의 제작을 위해 압축 성형기(80 Tons)를 사용하였다. 성형중의 압력은 14MPa, 열판 및 금형의 온도는 NR이 170 $^{\circ}$ C \times 7분, SBR 180 $^{\circ}$ C \times 8분 그리고 CR이 170 $^{\circ}$ C \times 9분이

Table 1. Recipe of rubber matrix

	NR		CR		SBR	
	Ingredients	phr*	Ingredients	phr	Ingredients	phr
Polymer	SMR5L _(a)	100.0	S-40V _(b)	100.0	SBR1502 _(c)	100.0
Zinc oxid	←	5.0	←	5.0	←	5.0
Stearic acid	←	1.5	←	1.0	←	1.0
Carbon black	N770 _(d)	25.0	N550 _(e) N770	10.0 25.0	N220 _(f)	50.0
Filler	CaCO ₃	10.0	MgO	4.0	—	—
Process oil	N-2 _(g)	1.5	Diocetyl Phthalate	10.0	N-2	10.0
Antioxidants	Paraffin Wax	0.5	3 P _(j)	1.5	C-90 _(h)	2.0
	RD _(i)	2.0	MB _(k)	1.0	BLE _(l)	1.0
	Sunnoc _(i)	0.5	Sunnoc	2.0	3C _(j)	0.5
Accelerators	CZ _(m)	0.7	TS _(n)	1.0	CZ	1.5
			NA22 _(o)	1.0		
Curing agent	Sulfur	2.5	←	0.3	←	1.75
Nylon66 Fiber		+ α		+ α		+ α
	합계	149.2 + α	합계	161.8 + α	합계	172.75 + α

phr * : Parts per hundred grams of rubber.

(a) SMR 5L ; Standard Malaysian rubber, (b) S-40V ; Denka chloroprene company, (c) SBR1502 ; 금호(주), (d) N770 ; Semi-reinforcing furnace, (e) N550 ; Fast extruding furnace, (f) N220 ; Intermediate super-abrasion furnace, (g) N-2 ; Naphtenic process oil, (h) 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline, (i) Sunnoc ; Diphenylamine-acetone reaction products, (j) N-isopropyl-p-phenylenediamine, (k) MB ; 2-mercaptobenzimidazole, (l) BLE ; Diphenylamine-acetone reaction products, (m) CZ ; Cyclohexyl- benzothiazolesulfenamide, (n) TS ; Tetramethylthiurammonosulfide, (o) NA22 ; Ethylene thiourea

었다. 인장 특성을 평가하기 위한 고무판의 크기는 $240\text{mm} \times 160\text{mm} \times 2\text{mm}$ 이며, 압축 시험을 위한 고무 디스크는 $\phi 44.5\text{mm} \times 12.7\text{mm}$ 이었고 모두 수축을 고려한 금형을 사용하였다.

미가류(未加硫) 고무의 가류도 판정을 위해 Oscillating Disc Rheometer (Monsanto사, D-100) 시험기(ASTM D2704, D2084, KS M 6687)를 사용하였다. 시험온도는 170°C 에 시간은 12분 있었고, 실험에서 얻은 그래프에서 적정가류시간(optimum curing time t_{c90}), 최대점도(torque MH), 가류속도(Cv) 등을 알 수 있다. 가류(加硫) 고무의 경도시험(KS M 6784)은 스프링식 경도시험기(A形)를 사용하였으며, 시편 두께는 12mm 이상으로 하였다. 인장 실험에 사용된 시험기는 Shimadzu사의 Autograph(Model AG-5000E)이며, 시편은 KS M 6782의 아령형 3호를 사용하였다. 실온($22 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 시험 속도는 50mm/min 로 인장 시험기로부터 매 0.7mm 당 하중값을 얻는다. 압축 실험에 사용된 시험기는 인장 시험기와 동일하며, Fig. 1과 같이 고무 디스크(높이 50.8mm)에 indenter로는 steel 구($\phi 10.0$, $\phi 15.0$)와 SM45C 원형 봉($\phi 15.0$, 20.0)을 사용하여 압입 깊이에 따른 하중 값의 변화를 측정하며, 압입 속도는 3mm/min 최대 압입깊이는 3.0mm 로 하였다. 또한 치수의 안정성을 검토하기 위하여 고무 디스크를 성형 후 24시간 이상 실온에서 보관 후, 외경을 측정하여 금형의 크기 대비 수축률 변화도 측정하였다.

4. 실험결과 및 토의

4.1 가류 특성 및 경도

Rheograph의 여러 data중, 고무 혼합물의 화학적 물리적 반응에 의한 내부 전단응력의 척도가 되는 최대점도(MH)의 증가는 보강 효과를 나타내며, 가류 상태의 강도나 경도의 향상을 의미하는데[9], 최대 점도는 Fig. 2와 같이 섬유 함유량의 증가에 따라 향상되었으며, 경도(Fig. 3) 또한 증가하는 경향을 보였다. 고무 대비 강화 재료에 대한 경도 비는 결정성이 강한 NR과 CR이 비결정성의 SBR에 비해 섬유 함유량 증가에 따라 크게 나타났다. 두 경우 모두 소량의 섬유 함유량(10phr 미만)에서 크게 증가하였으며, 20phr 이상에서 증가율이 둔화되었다. 한편 고무들의 경도 차이는 배합표상의 차이에 의한 것이며, SBR의 결과는 동

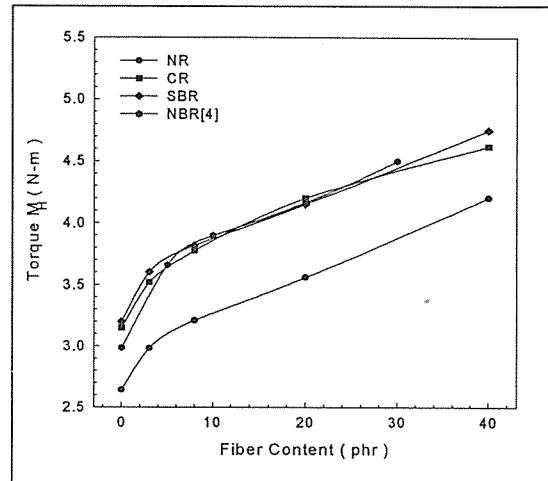


Fig. 2. Effects of fiber content on the torque(MH)

일한 섬유 중량비를 NBR에 강화 실험[4]한 경우와 유사한 결과를 보였다. 그리고 치수 안정성을 평가하기 위해서 원형 디스크를 성형 후 외경을 측정해 보았는데, Fig. 4에서와 같이 고무의 경우 NR이 2.03%, SBR이 3.43%였고 섬유 함유량이 3phr에서 고무 수축률의 1/2로 감소하였으며, 20phr 이상에서 감소율이 완만해졌다. 이렇게 경도와 수축률이 소량의 섬유 함유량에서 큰 변화를 보이고 20phr 이상에서 변화율이 둔화되는 것은 단섬유가 보강제 역할을 하기 때문이며, 단섬유의 크기가 다른 배합 성분들에 비해 크며 혼합 후에도 원래의 모양을 유지하기 때문에 소량이 혼합되어도 경도나 수축률에 미치는 영향이 큰 것으로 보인다. 고무의 수축현상은 여러 요인이 있지만 성형시의 금형 온도와 실온의 차이에 의한 열수축 현상이 주요 요인이며, 가류제가 다량 함유되어 가교밀도(架橋密度)가 크게되는 경우, 성형시의 유동변형에 의해 발생하는 잔류응력에 의한 수축 그리고 배합성분중의 휘발분이 외부로 비산되어 생기는 경우도 있다. 배합성분에 따라서는 원료고무나 오일류의 함유량이 증가하면 수축률이 증가하고 경도는 감소하며, 보강제나 충전제 등의 함유량이 증가하면 수축률은 감소하고 경도는 증가한다.

4.2 인장특성

고무의 응력-신장률 곡선은 일반적으로 "S"자형으로 나타내며, Fig. 5와 같이 섬유 함유량이 증가함에 따라 신장률이 감소되고, 저 변형 영역에서 응력이 크게 증

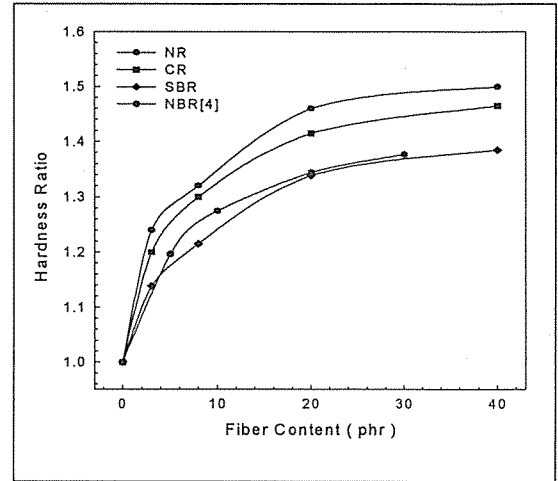
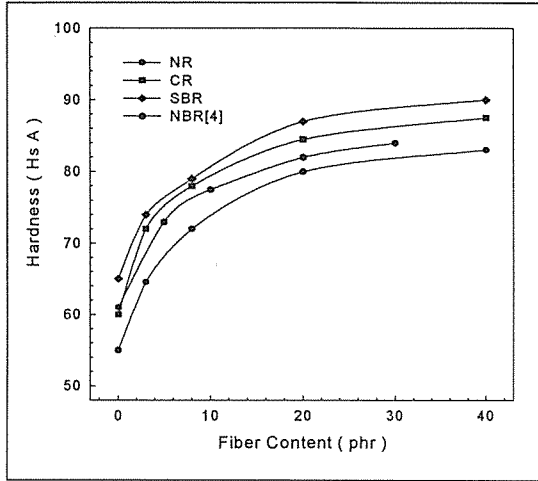


Fig. 3. Effects of fiber content on (a) the hardness and (b) the hardness ratio

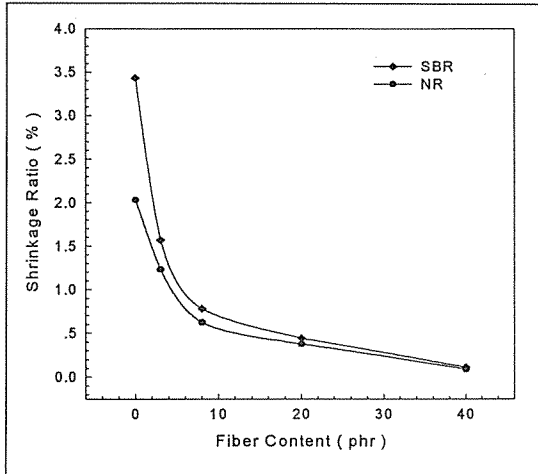
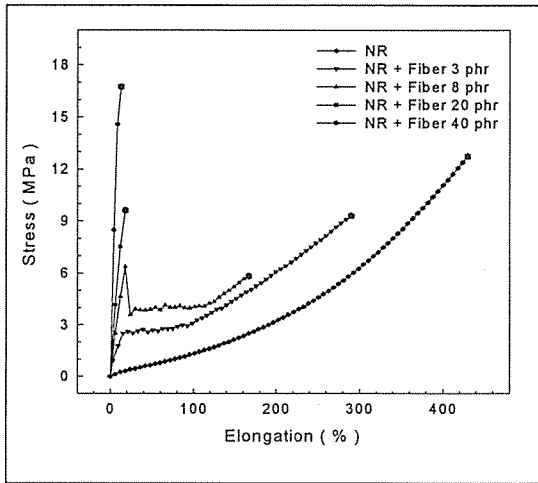


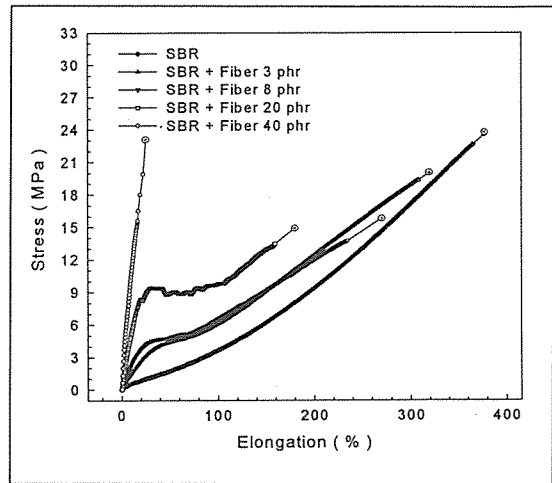
Fig. 4. Effects of fiber content on the shrinkage ratio

가되며, 강화 재료의 강도범위에서는 섬유의 거동과 비슷한 직선에 가까운 거동을 보인다. NR과 SBR의 경우를 비교해보면, 결정성의 NR이 섬유 함유량 증가에 따라 SBR에 비해 먼저 결정화를 일으켜 파단시 신장률이 급격히 감소하며 탄성률이 커짐을 알 수 있다. 또한 극한인장강도(ultimate tensile strength)의 경우, 섬유와 고무의 물성비 차이에 의해 섬유 함유량이 임계값이 되기 전에는 고무가 섬유에 의해 충분히 지지되지 않고, 낮은 응력에서 고무 내부에 높은 변형이 일어나기 때문에 섬유와 고무의 접착이 떨어지게 되어

결과적으로 인장강도가 떨어지게 된다. 그러나 섬유 함유량이 증가함에 따라 섬유와 고무 계면의 응력 집중 현상이 분산되어 인장 강도가 회복되는데, 이를 희석효과(dilution effect)라 부른다[1, 2, 4, 11]. 이번 연구의 경우도 모두 희석 효과를 보였으며, 희석 효과를 보인 것은 완벽한 접착은 안되었지만 접착 효과는 있다고 볼 수 있다[4]. Goettler[2]에 의하면 극한인장강도는 비결정성 고무와 결정성 고무가 다르게 나타나는데, SBR과 NBR 등의 비결정성 고무는 섬유 함유량 증가에 따라 증가하는 관계를 나타내고, NR이나 CR의 결정성 고무는 임계 섬유 함유량이 될 때까지 낮아진다고 하였다. 이는 이미 약한 상태의 비결정성 고무는 적은 함유량의 섬유가 포함되어도 인장 강도에는 더 이상 불리하게 작용하지 않기 때문이다. 또한 단섬유가 카본블랙이 강화된 고무에 혼합될 경우 이미 카본블랙에 의해 강화된 고무의 응력 분산의 증가를 도와 인장 강도가 낮아진다고 하였다. 이번 실험의 경우 Table 1과 같이 카본블랙 및 단섬유가 동시에 보강된 경우에 해당되므로 Fig. 6과 같이 비결정성인 SBR과 NBR[4]도 희석 효과를 보였다. 비보강 고무 대비 희석비(dilution ratio)는 결정성의 NR(0.46)과 CR(0.54)의 경우가 SBR(0.62)과 NBR(0.81)에 비해 크게 나타나 위의 내용과 일치함을 보였다. 이러한 같은 결정성 혹은 비결정성이면서도 희석비가 상이한 것은 Table 1에서의 카본블랙 및 기타 성분의 종류 그리고 함유량이 다른 것과 섬유와 고무 계면의 접착력



(a)



(b)

Fig. 5. Stress-strain curves of reinforced rubbers((a) NR and (b) SBR) as a function of fiber content

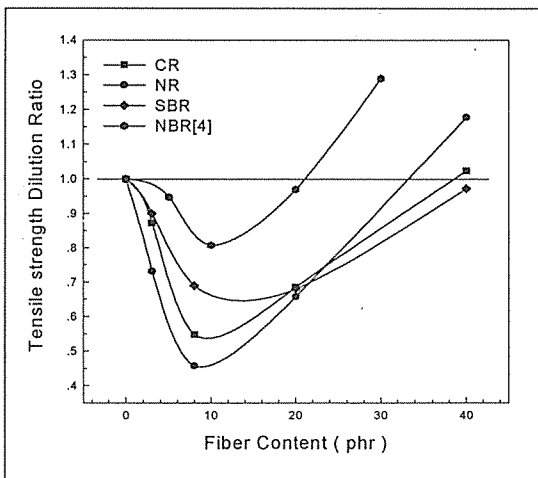


Fig. 6. Effects of fiber content on the dilution effect for ultimate tensile strength

의 차이가 주요변수라 할 수 있다. 이번 실험에서 섬유
의 표면처리는 여러 고무에 대해 공통된 방법으로 처
리하였는데, 각 고무별 섬유와의 최적 접착 조건을 찾
는 것이 중요하며, 배합시의 혼련 정도와 성형조건의
최적화도 필요하다.

4.3 압축특성

Fig. 7은 섬유 함유량 증가에 따른 압축 탄성을 비
를 나타낸 것으로 탄성률은 경도가 높은 SBR이 높지

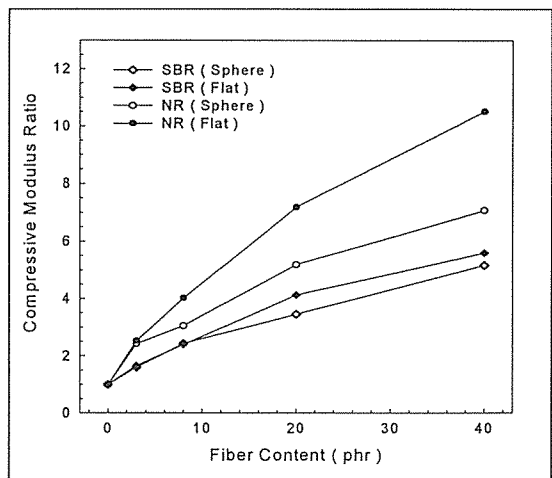


Fig. 7. Effects of fiber content on the compressive modulus ratio

만, 비보강 고무 대비 강화 고무의 탄성을 비는 결정성
의 NR이 높게 나타났다. 또한 압입구의 형상에 따라
서는 구형의 경우가 낮게 나타났으며, NR의 경우 압
입구 형상에 따라 차이가 크게 나타났다. 이는 SBR에
비해 보강효과가 큰 것을 비보강 고무에 대한 비율로
나타낸 결과이다. Fig. 7에서 구형은 Hertz의 식(2)을,
원형은 Gehman의 식(5)을 이용하였으며, 압입구의
크기별 값을 평균하였다.

4.4 인장 및 압축 탄성을 비교

섬유 함유량 증가에 따른 비보강 고무 대비 인장 탄성을 비는 Fig.8과 같이 결정성의 NR과 CR이 SBR에 비해 높은 값을 나타냈으며, SBR의 경우는 NBR[4]과 유사한 결과를 보였다. 이는 결정성과 비결정성의 차이로 보인다. 결정도(crystallinity)는 결합된 많은 분자가 규칙적으로 배열되고, 큰 분자와 블록이 정연(整然)된 상태로 되어 있음을 말한다. 따라서 이런 경우는 분자끼리 접근되어 있어 열 운동의 여지가 적으며, 치밀하게 결합되기 때문에 밀도가 높고 단단하다. 고무의 경우 결정성[10]이라 하면 완전한 결정 상태가 아닌 비결정 영역이 어느 정도 포함된 것을 말하며, 인장 변형에 의해 고무 내부에 결정이 생기면 인장강도, 탄성률, 경도 그리고 내유성이 향상되고 신장률, 탄성 등은 저하한다. 여러 고무 중에 결정성이 강한 것은 CR과 NR이고 다음은 U고무이며, SBR, NBR 등의 중합체는 비결정성이 강하다. 이번 실험에 사용한 NR은 Isoprene monomer가 high cis의 입체 구조를 이루고 있으며, CR은 1종의 Chloroprene monomer가 규칙적으로 중합한 결정성이 강한 고무이다. 반면에 SBR은 Styrene과 Butadiene의 2종의 monomer가 random 공중합한 비결정성이기 때문에 대조를 이룬다.

Fig. 8에서 NR(최대 82배)과 CR(최대 58배)은 동종의 결정성이면서 큰 차이를 보였다.

섬유 함유량 증가에 따라 그 차이가 증가하는 것으로 보아 계면 강도(interfacial strength) 차이가 변수로 작용하고 있으며, NR과 단섬유의 계면강도가 우수

하다고 본다.

한편 비결정성의 NBR의 경우도 SBR(최대16배)의 경우에 비해 계면강도가 우수하다고 할 수 있다.

또한 단섬유 보강은 변형시의 결정화 거동을 촉진하여 결정성을 높일 수 있는데, Fig. 9는 가교(架橋)된 분자 구조와 결정성 분자 구조를 나타냈다[12,13]. Fig. 9(a)는 비결정성의 무정형 상태가 가류체에 의해 가교된 분자 구조를 나타내며, Fig. 9(b)는 무정형 속의 결정성을 나타냈다. Fig. 9(b)와 같이 결정성 고무가 외부 하중을 받게되면 무정형 속에 존재하는 결정 부분이 하중의 작용에 저항하기 때문에 탄성률이 Fig.9(a)의 경우에 비해 크게 증가하며, 단섬유가 강화됨에 따라 기지 속에 분포하는 섬유와 섬유 사이의 길이가 감소되고 상대적으로 고무 분자의 길이가 짧아지게 되어 신장률은 떨어지는 반면에 단섬유의 규칙배열의 정도가 증가하여 그에 따른 저항으로 탄성률은 증

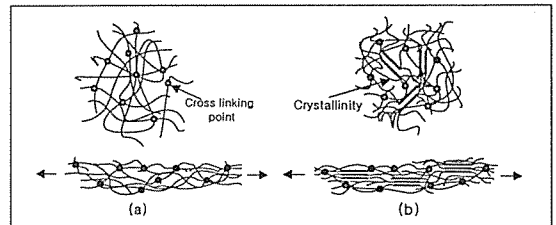


Fig. 9. Schematic representation of the net work for cross linked molecular, (a) non crystallizing one (b) crystallizing one[12,13]

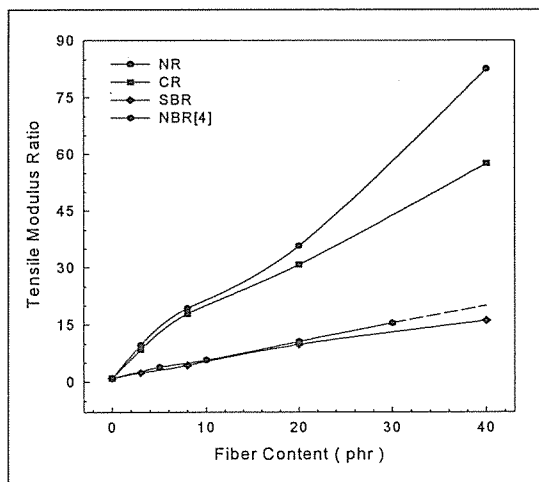


Fig. 8. Effects of fiber content on the tensile modulus ratio

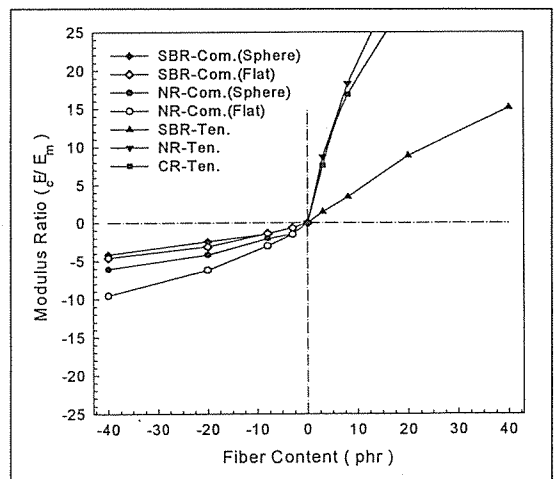


Fig. 10. The comparison between tensile modulus ratio and compressive modulus ratio in reinforced rubbers

가하게된다. 이러한 단섬유의 작용은 결정성 고무에서 비결정성 고무에 비해 큰 영향을 미치며, 압축시는 인장시 만큼은 증가되지 않지만, 고무 자체의 결정성인 NR의 경우가 압축 하중에 따른 저항으로 SBR에 비해 높음을 알 수 있다. 이상과 같은 관계를 Fig. 10에 나타냈다. Fig. 10에서 음의 부호는 압축을 나타낸 것이고, 결정성 고무를 결정화 거동 및 단섬유 보강이 탄성률에 미치는 영향은 지대하다고 할 수 있다.

4.5 응력완화특성

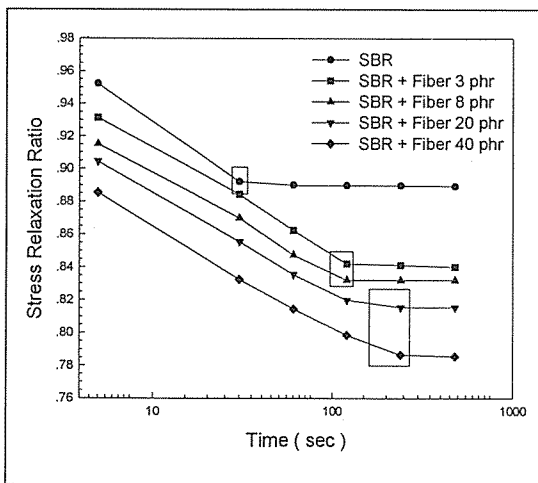
점탄성체의 압축시험에 있어서 압입구가 임의의 깊이를 유지할 때 시간에 따라 하중 값이 변하게 되므로 이를 고려해야 한다. Fig. 11은 NR과 SBR에 대해 섬유 함유량 증가에 따른 응력완화 비를 나타냈다. 일반적으로 비보강 고무의 응력완화 현상은 시간의 경과에 따라 선형적인 감소를 나타내고 단섬유가 강화됨에 따라 2단계의 기울기를 나타낸다[14,15]. 그러나 이번 실험의 경우 비보강 고무의 경우에서도 2단계 기울기를 나타냈는데, 이는 배합 약품 중에 카본블랙이 포함되어 있기 때문이다. 응력완화 비는 SBR의 경우가 NR에 비해 높았으며, 섬유 함유량 증가에 따라서도 증가했다. 또한 기울기가 바뀌는 시간도 섬유 함유량 증가에 따라 증가했다. 응력완화의 원인은 크게 두 가지로 구분하는데, 결정 부분의 분자 완곡(緩曲)이나 재배열 그리고 비결정 부분의 결정화에 의한 물리적 레올로지와 보강제 강화에 따른 가교 고분자의 일차결합

의 절단반응 즉 주쇄 절단, 가교 분자 절단 그리고 가교 근방 절단 등에 의해 생성되는 화학적 레올로지이다[14,16,17]. 이번 실험은 전자의 영향도 있었으나, 단섬유 강화에 따른 후자의 원인이 크다고 할 수 있다. 최근에 단섬유 강화고무가 정적 혹은 동적 응용분야(호스, 벨트, 전선 등)에서 그 수요가 증가함에 따라 응력완화 현상은 중요한 물성의 하나로 주목받고 있다.

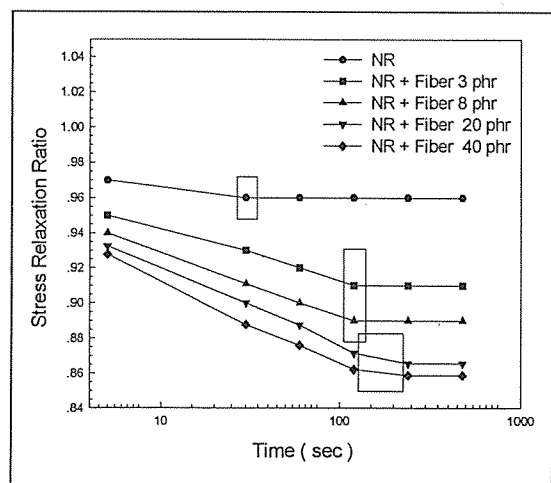
5. 결 론

결정성의 NR과 CR, 비결정성의 SBR 및 NBR에 Nylon66 단섬유를 강화한 재료의 특성에 대한 실험적 연구 결과는 다음과 같다.

가류도 시험을 통해 강화 고무의 최대 점도(MH)가 섬유 함유량 증가에 따라 증가되어 보강 효과를 예측할 수 있었으며, 경도 및 탄성률의 향상을 확인 할 수 있었다. 또한 성형품의 수축률이 감소하여, 보다 정밀한 제품의 성형이 가능하다. 인장 시험에서 극한인장강도가 섬유 함유량 증가에 따른 희석 효과를 보였으며, 비보강 고무에 대한 희석 비는 NR 및 CR 고무가 SBR과 NBR에 비해 크게 나타나, 결정성과 비결정성의 차를 확인할 수 있었다. 압입 깊이에 따른 저항의 관계에서 탄성률을 구할 수 있었으며, 응력완화 현상은 단섬유 함유량 증가에 따라 증가하였고, NR에 비해 SBR이 크게 나타났다. 단섬유의 함유량 증가에 따른 인장



(a)



(b)

Fig. 11. Comparison of the stress relaxation results for rubber and reinforced rubbers((a) SBR and (b) NR)

및 압축 탄성을 비교에 있어서, 인장시는 결정성 고무가 섬유의 보강과 변형시의 결정화 거동에 의해 비결정성 고무의 증가율에 비해 크게 높았으며, 압축의 경우도 결정성의 NR이 SBR에 비해 다소 높게 나타났다. 따라서 고무의 결정성과 단섬유 보강이 탄성률에 미치는 영향은 지대함을 확인할 수 있었다.

또한 여러 물성의 비교에 있어서 단섬유와 고무의 계면 강도가 중요 변수로 작용함을 알 수 있었으며, 최적의 접착 조건에 대한 연구가 필요하다. 현재는 섬유만을 표면 처리하는 방법이 주류를 이루고 있지만, 이는 여러 공정을 거치는 만큼 고무에 접착제를 투입하는 방법이나 두 가지를 동시에 처리하는 방법 등의 연구가 계속되어야 한다.

참 고 문 헌

1. 김병규, 박찬영, 신귀숙, "단섬유 강화고무", 고무학회지, Vol.26, No.3, 1991, pp.246-251.
2. Goettler, L. A., Hand Book of Elastomers, Dekker, Inc., 1988, pp.216-229.
3. 西 敏夫, 複合材料の辭典, 朝倉書店, 1991, pp.360-366.
4. 류상렬, 이동주, "단섬유의 형상이 고무의 기계적 성질에 미치는 영향", SAE 춘계 학술 대회 논문집(II), 1997, pp.571-574.
5. Nielsen, Lawrence E., and Landel, Robert F., Mechanical Properties of Polymer Composites, Dekker, Inc., 1994, pp.363-365.
6. 石澤應彦, 防振 コム , 日本鐵道車輛工業會, 1976, pp.12-14.
7. 김원호, "고무의 Bulging를 이용한 O-링의 접착압력측정", 폴리머, Vol.19, No.5, 1995, pp.551-555.
8. Chawla, S. K., Synthetic Fiber Materials, Longman Scientific & Technical, 1994, pp.231-232.
9. Babbitt, R. O., The Vanderbilt Rubber Handbook, R. T. Vanderbilt Company, Inc., 1978, pp.583-590.
10. Jean Le Bras, Rubber Fundamental of Its Science and Technology, Chemical publishing Co., Inc., 1957, pp.83-90, p.128.
11. Akhtar, S., De, P. P., and De, S. K., "Short Fiber Reinforced TPE from Blends of NR and Polyethylene", J. Appl. Polym. Sci., Vol.32, 1986, p.5132.
12. Gedde, Ulf W., Polymer Physics, Chapman & Hall, 1995, pp.41-45.
13. 木村 都威, 考え方—合成ゴム基礎講座, 大成社, 1989, p.4.
14. Varghese, S., Kuriakose, B., and Thomas, S., "Stress relaxation in short sisal-fiber reinforced NR Composites", J. Appl. Polym. Sci., Vol.53, 1994, p.1054, p.1507.
15. Bhagawan, S. S., Tripathy, D. K., and De, S. K., "Stress Relaxation in Short Fiber Reinforced NBR Composites", J. Appl. Polym. Sci., Vol.33, 1987, p.1625.
16. 이현오, "고무 레올로지", 고무학회지, Vol.13, No.1, 1978, pp.7-9.
17. Kutty, Sunil K. N., Nando, Galok B., "Stress Relaxation Behavior Short Kevlar Fiber Reinforced Thermoplastic Polyurethane", J. Appl. Polym. Sci., Vol.33, 1991, p.1835.