

論文

단섬유 종횡비 및 직경비가 강화고무의 인장특성에 미치는 영향

류상렬*, 이동주***

Effects of Short-fiber Aspect Ratio and Diameter Ratio on Tensile Properties of Reinforced Rubber

Sang Ryeoul Ryu*, Dong Joo Lee***

ABSTRACT

The tensile properties of short nylon6 fiber reinforced NR and SBR have been investigated as functions of fiber aspect ratio(AR), diameter ratio(DR), interphase condition, and fiber content. The tensile strength increased with increasing fiber AR(20 min.) and good interphase conditions. The short-fiber(DR=3 and AR=20 min.) reinforced SBR did not show the dilution effect for all interphase conditions. And the short-fiber(DR=3 and AR=20min.) reinforced NR did not show the dilution effect except for the no-coating. The tensile moduli were significantly improved due to fiber AR, fiber content, and good interphase at same DR. The better interphase condition showed the higher pull-out force at same DR. Also, the stress analysis near the fiber end carried out using axisymmetric FEA to be convinced of the reinforcing mechanism. It is found that the fiber AR, interphase and DR have an important effect on tensile properties.

초 록

나일론6 단섬유를 보강한 NR과 SBR의 인장특성에 대해 섬유 종횡비(AR), 직경비(DR), 계면상 조건, 그리고 섬유 함유율을 함수로 연구하였다. 인장강도는 우수한 계면조건에서 AR(20min.)이 증가할수록 증가하였다. 단섬유(DR=3, AR=20min.) 강화 SBR은 모든 계면조건에서 희석효과를 보이지 않았다. 동일한 단섬유를 보강한 NR의 경우도 No Coating을 제외하고는 희석효과를 보이지 않았다. 인장탄성률은 동일한 직경비에서 AR이 증가할수록, 섬유 함유율이 높을수록, 계면조건이 우수할수록 크게 증가하였다. 동일한 직경비에서 계면조건이 우수할수록 이탈 힘은 크게 나타났다. 또한 단섬유 강화 메커니즘을 확인하기 위해 축대칭 모델을 이용 응력해석을 실시하였다. 본 연구를 통해 AR, 계면상 조건, 그리고 DR이 강화고무의 인장특성에 중요한 역할을 함을 확인하였다.

Key Words: 단섬유 형상(fiber shape), 인장물성(tensile properties), 계면(interface), 강화고무(reinforced rubber), 아령모양섬유(dumbbell-type fiber)

1. 서 론

단섬유 강화고무의 가장 큰 특징은 별도의 제조 설비 없이도 우수한 물성을 얻을 수 있고, 압출이나 이송성형

(transfer molding)등을 이용해 복잡한 형태의 제품을 쉽게 제작할 수 있는 것이다[1]. 단섬유 강화고무의 기계적 성질에 영향을 미치는 주요 요인은 섬유 종횡비(AR: 길이/직경), 섬유 함유량, 섬유 분산, 섬유 배향 그리고 섬유와 기

* (주) 폴리텍

*** 영남대학교 기계공학부, 교신저자(E-mail: djlee@yu.ac.kr)

지의 접착 등이다[1,2]. 단섬유 강화고무는 탄성을 향상, 강도 향상, 신장률 감소, 경도 증가, 절단 및 인열 저항 증가, 파괴인성치 증가 등의 특성이 있지만, 파단시의 인장강도가 희석효과(dilution effect)를 보이는 단점이 있다[1-3]. 저자들은 이러한 희석효과를 감소 혹은 제거하기 위하여 여러 변수들에 대해 다양한 연구를 하였다[4-8]. 이전의 연구[9]에서 기존의 계면상(interphase) 관리에 단섬유 끝 형상(fiber end shape) 변경을 통한 강화고무의 희석효과를 제거할 수 있는 가능성을 확인하였다.

본 논문에서는 섬유 중형비를 60까지 증가시켜 섬유 중형비와 직경비(DR, diameter ratio = 球 직경/섬유 직경), 그리고 계면조건이 인장특성, 특히 희석효과에 미치는 영향을 연구하였으며, 또한 이탈 모델에 대한 응력 해석을 통한 섬유 직경비와 계면상 조건의 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 제조

실험에 사용된 기지는 Table 1과 같이 카본블랙 등이 포함된 SIC(strain induced crystallization)거동의 NR과 Non-SIC 거동의 SBR을 사용하였다. 두 재료의 SIC 거동 차이가 희석효과에 미치는 영향을 확인하기 위해 Polymer의 종류만 다르고 나머지 배합재료는 같게 하였다. 인장강도와 인장탄성률, 신장률, 그리고 경도는 각각 12.7Mpa, 4.9Mpa, 360%, 56Hs과 7.2Mpa, 5.1Mpa, 240%, 58Hs였다. 강화섬유로 사용하기 위해 아령형 단섬유(DSF, dumbbell shaped fiber)를 LG기계의 사출성형기(IDE 75EN)를 이용하여 제작하였고, 재료는 Rhodia Polyamide Co., Ltd.의 사출용 TECHNYL® C216 V15을 사용하였다. 인장강도와 탄성률, 신장률 그리고 밀도는 120Mpa, 6100Mpa, 4%, 1.122g/cm³이었다. DSF는 Fig. 1에서와 같이 원통부의 직경은 0.7mm, 끝 부분의 크기는 1.05mm(DR=1.5)와 2.1mm(DR=3)로 구분하였다. Table 2는 섬유 직경비와 중형비의 변화에 따른 강화재의 종류를 5가지로 구분하였다. 섬유 함유율은 5%와 10%로 이었고, 표면처리를 위해 한국LORD사의 접착제인 Chemlok402(이하 402)를 사용하였다. 또한 계면상으로 사용될 고무는 기지보다 경도가 높게 한 것으로 Table 1의 배합표에서 카본블랙의 함유량만 다르게 하였다. NR과 SBR의 계면상 경도(Hs)는 각각 85와 87이었다. 이런 고무와 톨루엔을 2:3의 비율로 교반한 고무용액(이하 RS)을 제조하여 침적식으로 표면을 도포 하였다. 따라서 계면 조건은 No-Coating(이하 NC)인 경우와 402 도포, 그리고 RS(402 도포 후 RS 도포) 도포 3가지로 구분하였다. 고무의 제조는 ASTM D3182와 D3190을 따랐으며, 지름이 8"의 개방형 Roll을 사용하여 배합하였다. 시험편 제작을 위해 압축프레

스를 사용하였으며 압력은 14Mpa, 열판 및 금형의 온도는 170℃, 시간은 적정가류시간(tc₉₀)의 1.5배를 하였다.

2.2 실험방법

강화고무의 인장실험에 사용된 시험기는 Shimadzu사의 Autograph(AG-5000E)이며, 시험 형상은 단섬유의 크기가 크기 때문에 Fig. 2와 같이 KS M 6782의 아령형(1호)에서 폭과 두께 치수를 변경하여 제작하였다. 실온에서 시험속도는 50mm/min로, 시험기로부터 매 0.66mm 변위당 하중 값을 얻는다. 단섬유 끝 형상 즉, DR이 강화재의 강도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 이탈시험을 실시하였다. 단섬유의 끝 모양은 Fig. 3과 같이 PA(flat end), PB(DR=1.5), PC(DR=3)로 구분하였다. 시험속도는 1.5mm/min로 하였고, 시험 형상은 Fig. 4에서와 같이 $\phi 10 \times 40l$ 의 고무에 아령형의 단섬유를 넣고 성형하였다. 섬유의 전체길이는 18mm이고, 고무 속에 묻힌 길이는 8mm로 하였다. 모든 실험의 시료는 시험편 4개 이상을 사용하였으며, 얻어진 결과는 산술평균 하였다.

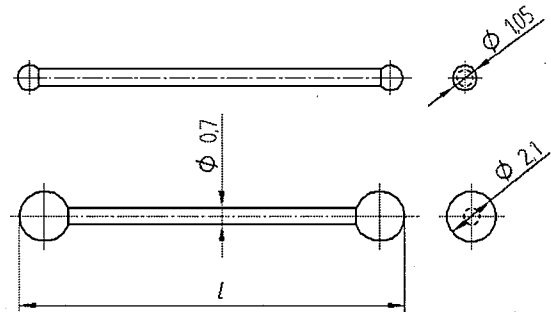


Fig. 1 Schematics of dumbbell short-fiber.

Table 1 Formulation of rubber matrix

	NR		SBR	
	Ingredients	phr	Ingredients	phr
Polymer	SMR CV60	100	SBR1502	100
Zinc Oxide	←	5	←	5
Stearic Acid	←	1	←	1
Carbon Black	N550	28	←	28
Dispersive Agent	WB16	2	←	2
Antioxidants	3P	1	←	1
	BLE	1	←	1
	Sunnoc	1	←	1
Accelerators	TBTD	0.6	←	0.6
	NOBS	1.4	←	1.4
Curing Agent	Sulfur	2.5	←	2.5
Reinforcing Fiber	Nylon6	a	←	a
Sum.	143.5 + a			

Table 2 Composition of reinforcing short-fiber

	Fiber Diameter	Fiber Length, l	Fiber End Sphere
A	$\phi 0.7\text{mm}$	14mm	S 1.05
		(AR=20)	(DR=1.5)
B		7mm	S 2.1
		(AR=10)	(DR=3)
C		14mm	S 2.1
		(AR=20)	(DR=3)
D		28mm	S 2.1
		(AR=40)	(DR=3)
E		42mm	S 2.1
		(AR=60)	(DR=3)

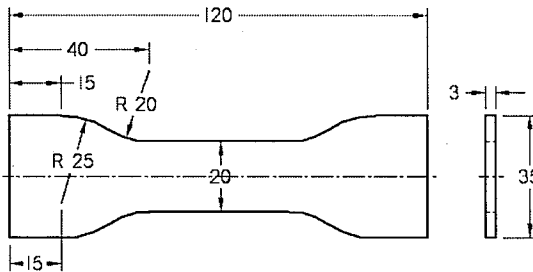


Fig. 2 Specimen geometry for tensile test.

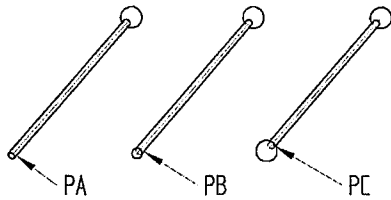


Fig. 3 Schematics of single fiber for pull-out test.

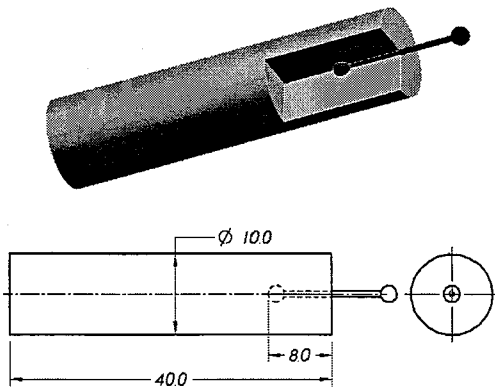


Fig. 4 Schematics of pull-out test.

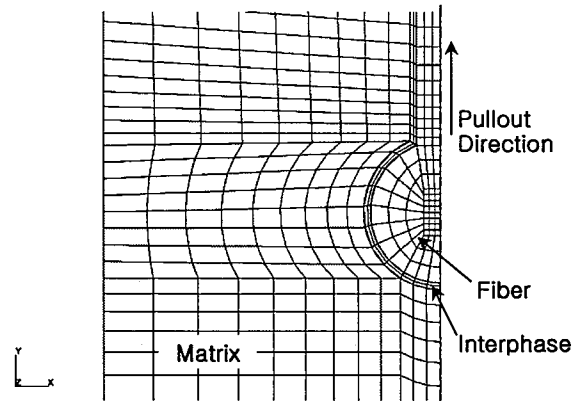


Fig. 5 2-D axisymmetric pull-out model.

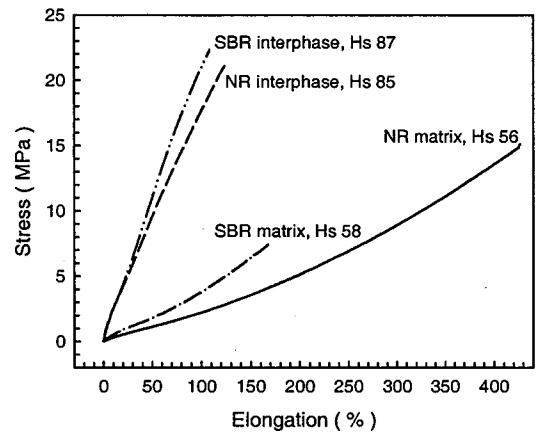


Fig. 6 Stress-elongation curves of matrix rubber and interphase.

3. 응력 해석

단섬유의 DR과 계면상 영향을 검토하기 위하여 응력 해석을 실시하였다. DR은 Fig. 3과 같이 3가지로 구분하였고, 각각의 경우에 대하여 계면상이 있는 경우와 없는 경우에 대해 비교하였다. Fig. 5는 PC의 2D 모델링 그림으로 계면상의 두께는 0.1mm로 가정하였고, 다른 부분은 실제 치수대로 모델링하였다.

기지 고무는 Ogden[10]의 재료 거동을 따르는 비압축성의 초탄성으로 가정하고, 단섬유는 탄성으로 간주한다. 모델의 형상을 만들고 Mesh를 생성하고, ABAQUS® Input file을 만들기 위하여 PATRAN® program을 사용하였다. 모델은 1460개의 Elements와 1540개의 Nodes를 갖는다. 사용한 2D Quadrilateral Element는 기지가 CAX4RH, 섬유는 CAX4였다.

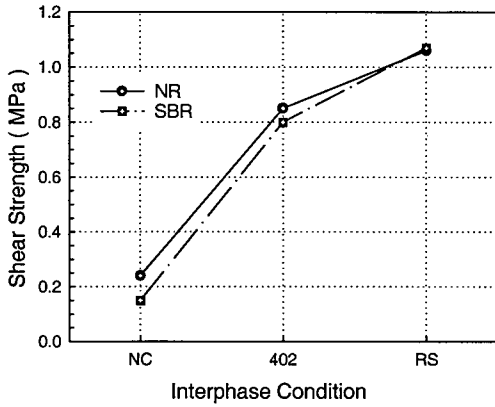


Fig. 7 Effects of interphase on interface shear strength.

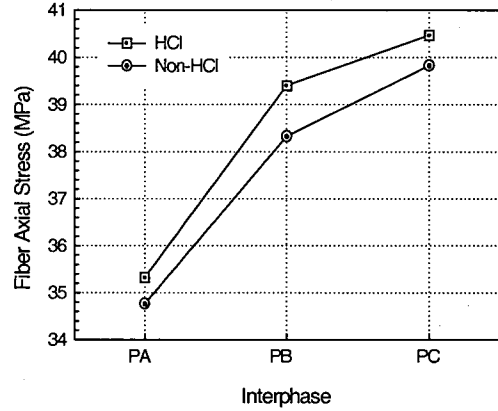


Fig. 9 Effects of DR and interphase on axial stress(σ_f).

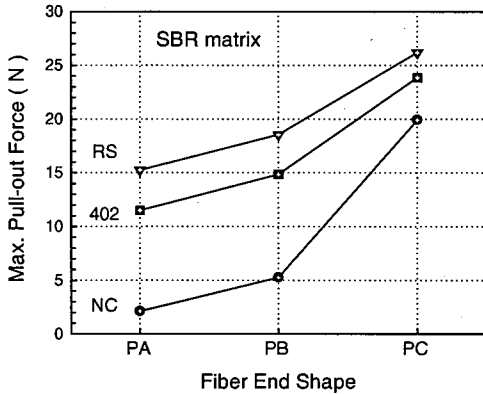


Fig. 8 Effects of interphase and fiber end shape on pull-out force.

해석에 사용할 물성치를 얻기 위해, 단순 인장실험을 하여 식 (1)[10]에서의 계수(α , μ)를 3차항까지 결정하였고, 기지와 계면상의 응력-신장률 곡선은 Fig. 6과 같다.

$$f_1 = \sum_n \mu_n (\lambda_1^{\alpha_n - 1} - \lambda_1^{(-\alpha_n/2) - 1}) \quad (1)$$

4. 실험결과 및 토의

4.1 이탈 특성

복합재료에 있어서 계면강도는 기계적 성질에 지대한 영향을 미치는 민감한 부분으로 복합재료의 특성을 파악하기 위해서는 계면의 결합력에 대한 검토가 필수적이라 할 수 있다.

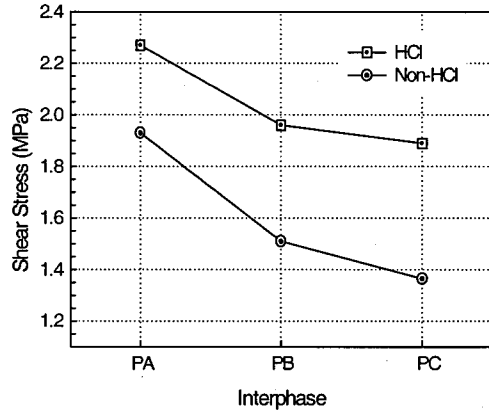
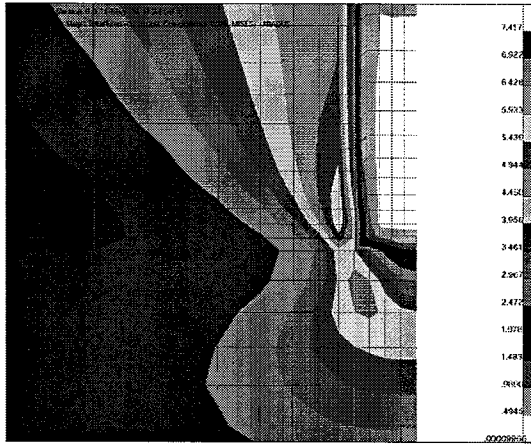
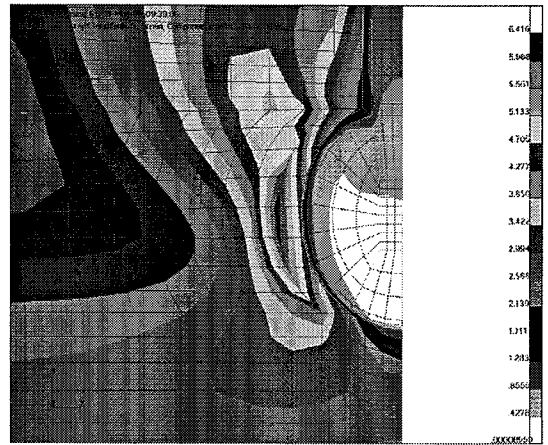


Fig. 10 Effects of DR and interphase on shear stress(τ_f).

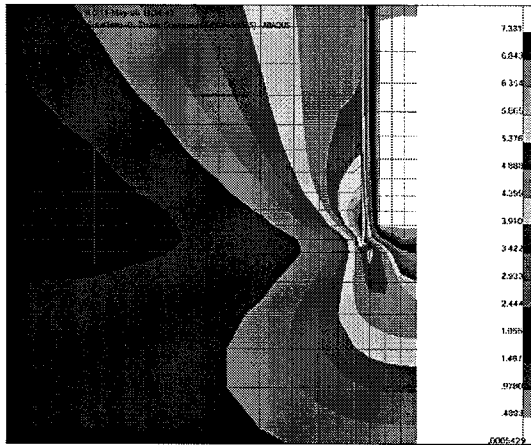
이전의 연구[9]에서 단섬유 이탈법[11]을 이용하여 계면 특성을 평가하였다. 먼저, 섬유 끝 형상이 PA인 경우에 대하여 계면전단강도(τ) 값을 Fig. 7에 나타냈다. NR과 SBR 모두 계면 조건이 NC→402→RS로 변할수록 각각 4.4배, 7.1배정도 τ 값이 증가함을 알 수 있다. 섬유 끝 형상이 PB와 PC인 경우는 계면에 순수 전단응력만 작용하는 것이 아니기 때문에, 최대 이탈 힘(F)을 계면 조건에 따라 비교하였다. NR과 SBR이 유사한 경향을 보였고, Fig. 8은 SBR의 F 값을 계면 조건과 섬유 끝 형상을 함수로 표현하였다. DR의 증가(PA→PB→PC)에 따라 F 값이 크게 증가하였고, 특히 DR=3인 PC에서 크게 증가함을 알 수 있다. 또한 PA와 PB의 경우는 계면 조건에 따라 큰 차이를 보인 반면에 DR이 큰 PC의 경우는 계면 조건에 덜 민감함을 알 수 있다. 따라서 우수한 계면상에 높은 DR의 섬유가



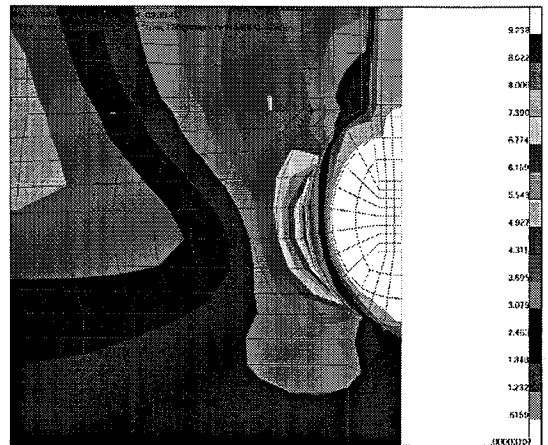
(a) HCl



(a) HCl



(b) Non-HCl



(b) Non-HCl

Fig. 11 Contour plots of strain distribution near the fiber end(PA).

Fig. 12 Contour plots of strain distribution near the fiber end(PC).

보강된다면 단섬유 강화고무의 결점인 회석효과를 제거할 수 있는 가능성이 있다고 본다.

Fig. 9~10은 이탈 모델들의 응력해석 결과로 각각의 모델에 대해 섬유가 받는 축방향 응력(σ_f)과 계면의 전단 응력(τ_i) 값을 나타냈다. 각각의 이탈 모델별로 계면상의 경도를 높게 한 경우를 HCl(hardness controlled interphase)로, 기지와 같은 경우는 Non-HCl로 표기하였다.

먼저 섬유의 축방향 응력(σ_f)을 고찰해 보면, HCl에서 PA(FEF, flat end fiber)의 경우에 비해 DSF인 PB, PC인 경우가 1.11배, 1.15배의 응력이 크게 작용하고 있어서 섬유의 이탈이 그만큼 어렵다는 것을 알 수 있다. 그리고 계면 조건에 관계없이 Non-HCl는 HCl의 98% 정도의 응력 값을 보였다. 계면에서의 전단응력(τ_i)은 Fig. 10에서와 같이 PA에 비해 PB, PC인 경우가 85%, 83%의 응력 값을 보였다.

따라서 DSF의 경우가 계면의 응력 집중에 의한 계면 파괴 방지에 효과적일 수 있으며, Non-HCl는 HCl의 85%~72% 정도의 응력 값을 보였다.

Fig. 11~12는 동일한 변형(15mm)에 대해 HCl 여부에 따라 PA와 PC의 변형률 분포를 나타냈다. 두 경우가 유사한 경향을 보였는데, HCl의 경우가 Non-HCl에 비해 최대 변형률이 계면으로부터 먼 곳에서 일어나고, 변형률 분포도 넓게 나타나고 있어 계면에서의 응력집중 완화에 유리하게 작용함을 알 수 있다.

4.2 인장 특성

회석효과는 약한 기지와 강한 섬유의 물성비 차이에 의한 계면, 특히 섬유 끝단의 응력집중 현상이 주된 원인으로 사료된다. 따라서 회석효과에 영향을 미치는 주요 인자는

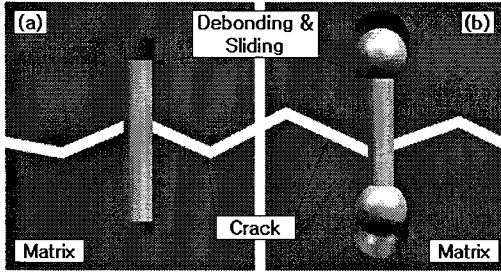


Fig. 13 Comparison between FEF and DSF.

계면조건[6]과 직경비(DR)[9] 그리고 중형비(AR)라 할 수 있다.

Fig. 14는 SBR 기지에 섬유 보강시의 인장강도를 섬유 함유율과 계면조건을 함수로 나타냈다. 5%에서는 Table 2의 A가 B에 비해 약간 희석비가 낮게 나타났고, 10%에서는 오히려 B가 높게 나타나서 AR보다는 DR이 더욱 효과적인 것으로 보인다. 하지만 접착처리를 한 경우는 B가 A보다 높게 나타나 DR보다는 AR이 유리하게 작용함을 알 수 있다. Fig. 15~17은 DR이 3이고 AR이 다른 B~E의 인장강도 값을 섬유 함유율과 계면 조건을 함수로 나타냈다. 먼저 SBR의 경우를 보면, C~E의 경우, 즉 AR이 20이상의 경우는 계면 조건에 관계없이 희석효과를 보이지 않음을 알 수 있고, RS의 경우는 최대 4.2배 인장강도가 증가하였다. NR의 경우는 C의 경우 NC를 제외하고 D와 E는 희석효과를 보이지 않음을 알 수 있고, RS의 경우는 약 2.1배 인장강도가 증가하였다. AR이 20 이상에서 계면 조건이 우수할수록 인장강도 값의 기울기가 높게 나타난 것은 AR과 접착처리의 영향으로 판단된다. 반대로 접착 처리가 되지 않은 경우는 계면 분리 후 아령부의 닳 효과로 AR이 증가함에도 불구하고 인장강도가 크게 증가하지 못하는 것으로 보인다. 전반적으로 NR이 SBR에 비하여 인장강도가 낮은 것은 Non-SIC 고무와 SIC 고무가 다르게 나타나기 때문이다. 약한 상태의 기지인 Non-SIC 고무는 낮은 함유량의 섬유가 포함되어도 인장강도에는 더 이상 불리하게 작용하지 않고, SIC 고무의 경우는 단섬유가 결정성을 방해하기 때문으로 알려져 있다[1].

인장탄성률을 응력-신장률 곡선의 초기(신장률: 5~20%) 구간을 선형화 하여 구하였다. Fig. 18~20은 B~E의 인장탄성률 비를 섬유 함유율과 계면 조건을 함수로 나타냈다. 섬유 함유율이 높을수록, AR이 증가할수록, 계면조건이 우수할수록 인장탄성률이 증가함을 알 수 있다. 동일한 계면 조건에서 NR이 SBR에 비하여 다소 높게 나타나는데, 이는 기지고무의 SIC 거동에 기인한다고 본다[5]. NR의 RS 5%에서 27배, 10%에서 33배정도로 증가하였고, SBR의 RS 5%에서 23배, 10%에서 31배정도로 증가하였다.

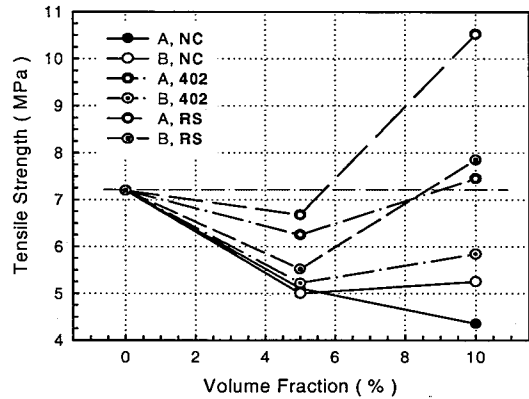


Fig. 14 Effects of fiber shape and V_f on dilution ratio without coating.

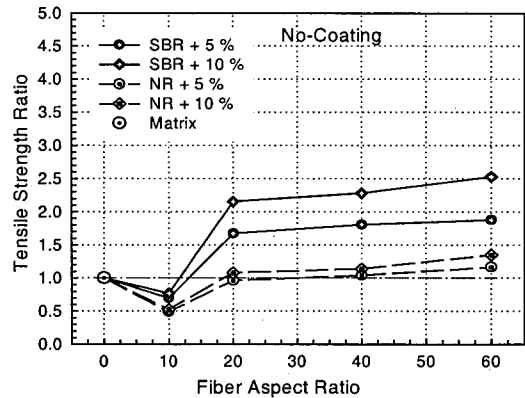


Fig. 15 Effects of fiber AR and content on tensile strength ratio without coating.

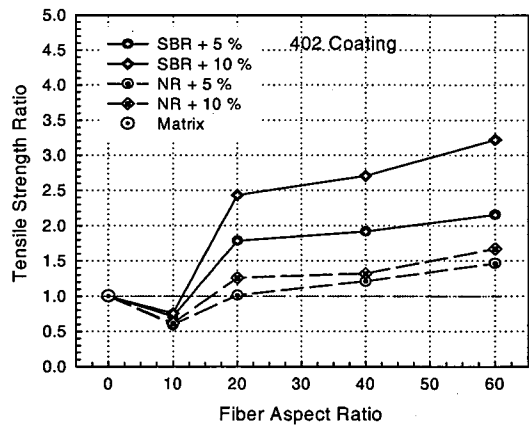


Fig. 16 Effects of fiber AR and content on tensile strength ratio with 402 coating.

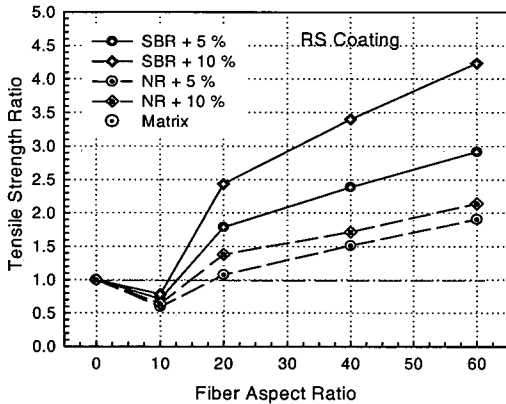


Fig. 17 Effects of fiber AR and content on tensile strength ratio with RS coating.

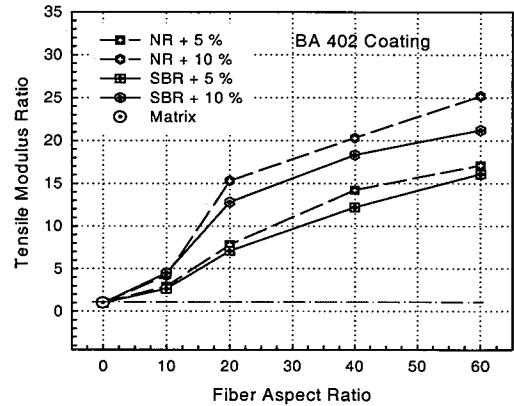


Fig. 19 Effects of fiber AR and content on tensile modulus ratio with 402 coating.

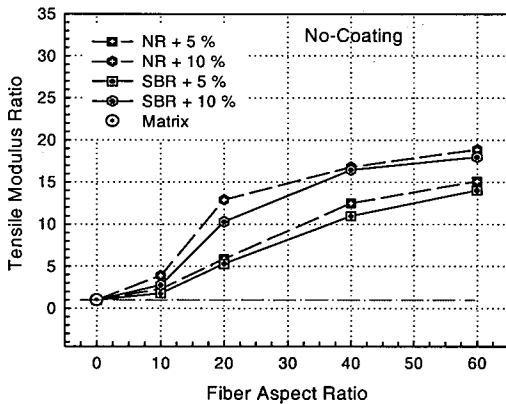


Fig. 18 Effects of fiber AR and content on tensile modulus ratio without coating.

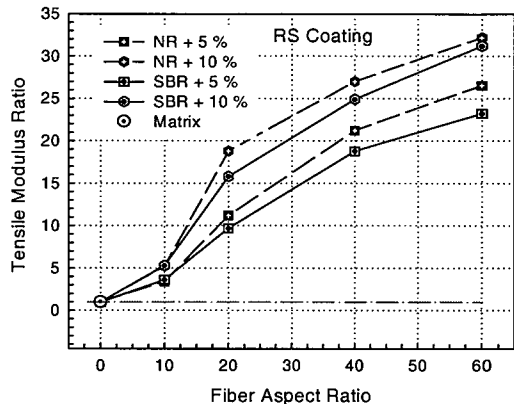


Fig. 20 Effects of fiber AR and content on tensile modulus ratio with RS coating.

Fig. 13은 FEF와 DSF의 차이점을 보여준다. FEF는 기지와 접착이 약할 경우 하중의 전달이 거의 없이 미끄러지게 된다. 그와 반대로 기지와 접착이 강한 경우, 외부 하중에 의한 크랙 발생으로 그 부근이 큰 응력 하에서 급작스런 파괴를 일으킨다. 그에 비해 DSF는 섬유 끝 부근에서 기지와 주로 기계적인 결합을 한다. 약한 계면일지라도 큰 응력이 발생되지 않고, 크랙이 발생되어도 끝 부근에서 닻 효과(anchor effect)를 나타내어 복합재료의 하중을 전달한다. 따라서 접착효과에 덜 민감하게 된다.

이상의 결과에서 DR이 3이상이고, AR이 20이상, 그리고 적절한 접착처리를 한다면 인장특성을 높일 수 있고, 특히 단섬유 강화고무의 단점인 회석효과를 방지할 수 있을 것으로 사료된다.

5. 결 론

NR 및 SBR에 단섬유를 강화한 재료의 인장특성에 관한 연구 결과 섬유 중량비(AR), 직경비(DR), 그리고 계면상(HCI)이 중요한 인자임을 확인하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 인장강도

SBR(Non-SIC)의 경우 DR이 3, AR이 20이상에서 계면 조건에 관계없이 회석효과를 보이지 않았고, NR의 경우도 C의 NC를 제외하고 DR이 3, AR이 20이상에서 계면 조건에 관계없이 회석효과를 보이지 않았다. SIC의 NR이 SBR에 비해 결정성의 저해로 큰 회석효과를 나타냈고, NC→402→RS의 순으로 회석비가 적었다. A와 B에서 접착처리(402나 RS)가 된 경우는 AR의 영향으로 A가 낮은 회석비를 보였고, NC의 경우는 DR의 영향으로 B의 경우가 유리하였다.

(2) 인장탄성률

동일한 DR에서 AR이 증가할수록, 계면 조건이 우수할

수록, 높은 섬유 함유량에서 인장탄성률비가 크게 증가하였다. 동일한 계면 조건에서 NR이 SIC의 영향으로 SBR에 비하여 다소 높게 나타났다. NR의 RS 10%에서 최대 33배 정도로 증가하였고, SBR의 RS 10%에서 최대 31배정도로 증가하였다.

(3) 단섬유 이탈시험

일반 단섬유(FEF)의 계면전단강도를 측정하였고, 계면전단강도는 NC에 비해 RS 계면상일 때, NR은 4.4배, SBR은 7.1배 증가하였다. 이탈 힘(F)은 DR의 증가에 따라 크게 증가하였고, 동일한 DR에서도 NC→402→RS의 순으로 높게 나타났으며, DR이 작은 경우가 큰 경우에 비해 계면 조건에 민감함을 알 수 있었다. 또한 응력해석을 통해 DR과 계면상이 인장특성에 미치는 영향을 분석하였다.

(4) 이상에서 DR이 3이상이고, AR이 20이상, 그리고 적절한 접착처리를 한다면 회석효과를 방지할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 확대된 섬유 끝의 형상과 크기를 최적화하는 연구가 계속되어야 한다고 본다.

후 기

본 연구는 2000년도 한국과학재단 목적기초연구(2000-1-30400-005-2)의 지원 및 BK21 사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- 1) Goettler, L. A., *Hand Book of Elastomers*, Marcel Dekker, Inc., 1988, pp. 216-229.
- 2) Coran, A. Y., Boustany, K., and Hamed, P., "Short-Fiber Rubber Composites," *Rubber Chem. Technol.*, Vol. 47, 1974, p. 396.
- 3) Termonia, Y., "Structure-Property Relationships in Short-fiber Reinforced Composites," *J. of Polymer Science; Part B*, Vol. 32, 1994, p. 975.
- 4) Lee, D. J., and Ryu, S. R., "The Influence of Fiber Aspect Ratio on the Tensile and Tear Properties of Short-Fiber Reinforced Rubber," *Proc. of ICCM12*, Paris, 1999, Paper No. 226.
- 5) 류상렬, 이동주, "단섬유 함유량 증가에 따른 강화고무의 인장 및 압축특성 연구," *한국복합재료학회지*, Vol. 11, No. 3, 1998, pp. 239-244.
- 6) 류상렬, 이동주, "계면상 조건이 단섬유 강화고무의 기계적 성질에 미치는 영향," *대한기계학회논문집A권*, Vol. 24, No. 3, 2000, pp. 625-633.

- 7) 류상렬, 이동주, "단섬유 및 카본블랙 강화고무의 인장 및 파괴특성," *대한기계학회 추계학술대회논문집(A)*, 1998, p. 116.
- 8) Ryu, S. R., and Lee, D. J., "The Influence of Interphase Condition and Fiber Shape on the Tensile Properties of Short-Fiber Reinforced Rubber," *Proc. of ACCM-2000*, 2000, p. 422.
- 9) 류상렬, 이동주, "단섬유 끝 형상이 강화고무의 인장특성에 미치는 영향," *대한기계학회논문집A권*, Vol. 25, No. 6, 2001, pp. 1023-1030.
- 10) L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, 1975, p. 323.
- 11) Bhagwan, D. Agarwal, and Lawrence, J. Broutman, *Analysis and Performance of Fiber Composites*, 2nded, John Wiley & Sons, Inc., 1990, p. 123.