

계면상 조건이 단섬유 강화고무의 기계적 성질에 미치는 영향

류 상 렬* · 이 동 주**
(1999년 2월 12일 접수)

The Influence of Interphase Condition on Mechanical Properties of Short-Fiber Reinforced Rubber

Ryu Sang-Ryeoul and Lee Dong-Joo

Key Words: Reinforced Rubber(강화고무), Interphase(계면상), Fracture Toughness(파괴인성), Dilution Effect(희석효과), Yield Strength(항복강도), Fiber Content(섬유함유량)

Abstract

The mechanical and curing properties of short nylon66 fiber reinforced Chloroprene rubber have been investigated as functions of interphase conditions and fiber content. The tensile strength exhibits a dilution effect at a low fiber content in each interphase. It is found that the interphase conditions have an important affect on the dilution ratio and critical fiber content. Double coatings of bonding agent 402 and rubber solution become the best interphase model in this study. The yield strength, tensile modulus, tear strength and fracture toughness at rupture, Jr are significantly improved due to fiber concentration.

1. 서 론

자동차 및 산업용으로 사용되는 고무 제품 중 에 타이어를 비롯하여 호스류, 벨트류, 에어스프링 그리고 다이아프램 등은 가혹한 조건에서 사용되기 때문에 고무에 대한 섬유의 보강은 필연적이라 할 수 있다. 현재 가장 많이 사용되는 보강방식으로는 직물(fabric) 보강과 연속섬유 보강 등이 있는데, 이들은 기존 제조 설비 외에도 섬유 전처리 장치, 예비성형 장치 등이 필요하다. 그렇지만 단섬유 강화의 경우는 크기(형상)면에서 일반 배합제와 같이 취급할 수 있으므로 별도의 제조 설비가 필요치 않다는 것이 가장 큰 특징이라 할 수 있다. 단섬유 강화 고무의 주요 연구동향은

강도 보강과 마모저항 향상, 노화 (열)특성, 섬유 표면처리의 영향, 경화거동 등에 대해 이루어지고 있으며, 기계적 특성에 미치는 주요한 변수들은 (a) 섬유의 종횡비(길이/직경), (b) 섬유함유량, (c) 섬유배향, (d) 섬유의 기지 내 분산상태, (e) 섬유와 기지의 접착력 등이고, 이들 항목은 섬유 및 고무의 종류, 결합제의 유무, 기타 첨가제 등에 영향을 받는다. 강화섬유로서 갖추어야 할 기본요건은 (a) 응력의 전달을 원활히 할 수 있는 섬유종횡비, (b) 혼합공정에서 고무 혼합물 내부의 전단응력에 쉽게 파손되지 않을 정도의 유연성, (c) 고무와 접착력이 우수 할 것 등이다. 위의 조건에 적합한 섬유로는 Polyamide, Polyester, 식물성 섬유 등이고, 유리나 탄소 섬유는 취성으로 인해 혼합공정 중에 거의 파손되어 보강 효과가 떨어지는 것으로 알려져 있다. 기지고무로서는 모든 종류의 고무에 대해서 적용할 수 있으나, NR과 CR, EPDM, NBR, SBR 등이 많이 이용되고 있다.⁽¹⁾ 현재 강화 고무에 대한 연구는 직물이나 연속섬유, 입자 등의 보강이 대부분이며, 단섬유 보

* 영남대학교 기계공학과 대학원

** 회원, 영남대학교 기계공학부

E-mail : djlee@yucc.yeungnam.ac.kr

TEL : (053)810-2469 FAX : (053)813-3703

강에 관한 연구는 많이 없는 실정이다.

지금까지 단섬유 강화고무에 대한 여러 실험적 연구를 수행하였는데, 항복강도나 탄성률 등의 기계적 성질이 섬유 중량비와 함유량 증가에 따라 크게 향상되었으나, 반면에 낮은 섬유함유량에서 극한인장강도가 기지고무에 비해 감소하는 희석효과에 대해 확인한 바 있다.^(2~4) 본 연구에서는 기지(matrix)로 CR(chloroprene rubber)를, 보강 섬유로는 Polyamide(nylon66)을 사용하여 기지고무와 섬유의 계면 조건에 따른 가류 및 기계적 성질에 대해 검토하고, 특히 희석효과를 최소화하기 위한 계면상 모델을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 제조

실험에 사용된 기지고무는 Table 1과 같이 카본블랙과 가공조제, 노방제, 가류제, 가류 촉진제 등이 포함된 합성고무의 일종인 CR(분자구조에 염소기(Cl)가 있으므로 극성이며, 1종류의 Chloroprene Monomer가 규칙적으로 중합된 결정성고무)이고 인장강도와 인장탄성률, 신장률, 그리고 경도는 19.65MPa, 3.66MPa, 450%, 55Hs 였다. 강화섬유는 롱프라스의 Nylon66을 사용하였으며 인장강도, 탄성률, 연신율 그리고 지름은 600MPa, 2.0GPa, 30%, 15 μ m 이었다. 섬유의 중량비는 265(= 4.0mm)이며, 섬유함유량은 3가지(10, 20, 30phr)이다.

강화섬유의 표면처리를 위해 한국LORD사의 접착제인 Chemlok402(이하 402)를 사용하였다. 처리방법은 접착제 1에 톨루엔 1의 비율로 희석하여 섬유를 3분간 침적하였으며, 실온에서 건조 후 150 $^{\circ}$ C Chamber에서 5분간 유지하였다. 또한 기지고무 2에 톨루엔 3의 비율로 교반한 고무 용액을 제조하여 402와 동일하게 침적식으로 표면을 도포(coating)하였으며, Fig. 1과 같이 각각의 경우에 대해 A, B, C, 그리고 D로 구분하였다. Fig. 1의 402와 고무 용액의 도포 상태는 이상적이라 할 수 있으며, 각각의 도포 전후의 무게를 측정하여 도포 두께를 환산한 결과, 402는 약 150nm 고무 용액은 약 540nm였다.

배합고무의 제조는 ASTM D3182와 D3190을 따랐으며, 원료고무(S-40V)와 카본블랙(N550, FEF)의 중량 편차는 $\pm 1g$ 이며, 기타 다른 원료들

은 $\pm 0.1g$ 이내로 하였다. 혼합용 Roll은 지름이 203.2mm(8") 길이가 406.4mm(16")의 개방형을 사용하였고, 혼합 후 시험편 제작을 위해 압축성형기(80Tons)를 사용하였으며 성형중의 압력은 14MPa, 열판 및 금형의 온도는 170 $^{\circ}$ C, 시간은 가류(加硫) 특성 시험으로부터 얻은 가류시간(t_{c90})의 2.0배를 하였다.

Table 1 Formulation of rubber matrix

	CR	
	Ingredients	phr*
Polymer	S-40V _(a)	100.0
Zinc oxide	←	5.0
Stearic acid	←	1.0
Carbon black	N550 _(b)	24.0
Filler	MgO	4.0
Process oil	Diocetyl Phthalate	10.0
Antioxidants	3P _(c)	1.5
	MB _(d)	1.0
	Sunnoc	2.0
Accelerators	TS _(e)	1.0
	NA22 _(f)	1.0
Curing agent	Sulfur	0.3
Reinforcing Fiber	Nylon66	+ α
	Sum.	150.8 + α

phr* : Parts per hundred grams of Rubber

(a) S-40V ; Denka chloroprene company

(b) N550 ; Fast extruding furnace

(c) 3P ; N-isopropyl-p-phenylenediamine

(d) MB ; 2-mercaptobenzimidazole

(e) TS ; Tetramethylthiurammonosulfide

(f) NA22 ; Ethylene thiourea

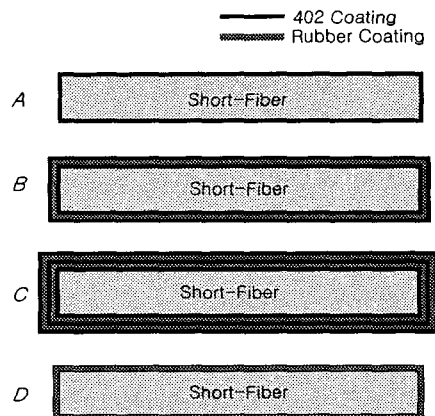


Fig. 1 Schematics of coated short-fiber surface

2.2 실험방법

미가류(未加硫) 고무의 가류도 판정을 위해 Oscillating Disc Rheometer(Monsanto사, D-100) 시험기(ASTM D2704, D2084, KS M 6687)를 사용하였다. 가류 고무의 경도시험(KS M 6784)은 스프링식 경도시험기(A形)를 사용하였으며, 시편 두께는 12mm로 하였다. 인장시험에 사용된 시험기는 Shimadzu사의 Autograph(Model AG-5000E)이며, 시편 형상은 KS M 6782의 아령형 3호를 사용하였다. 실온(22± 2℃)에서 시험속도는 50mm/min로, 시험기로부터 매 0.66mm 변위 당 하중 값을 얻는다. 파괴인성시험에 사용한 시험기는 인장시험기와 동일하며, 편측 중앙부에 크랙이 있는 시편 [120(L)× 20(W)× 2(t)]을 사용하였다. 크랙 길이는 3가지(4, 7, 10mm)였고, 시험편의 한쪽면 중앙에 크기별로 표시하고, 보조 치구를 이용 절단하였으며, 절단 후 치수를 측정하여 각 크랙 크기의 ± 0.1 범위 이내 것만 사용하였다. 실온에서 시험속도는 10mm/min로 하였고, 매 변위 0.06mm당 하중값을 얻는다. 크랙 개시 점은 크랙 선단 지역을 30배 확대경을 사용 쉽게 확인할 수 있었으며, 그 위치는 하중-변위 곡선 상에서 구분이 안되기 때문에 크랙이 개시될 때의 하중값을 기록하였다. 또한 시편은 완전히 파단 될 때까지 신장시켰다. 모든 실험의 시료는 시험편 4개 이상을 사용하였으며, 얻어진 결과는 이들을 산술평균 하였다.

2.3 실험 데이터 해석

단섬유 강화 고분자 복합재료의 인장탄성률(E_C)을 예측하는 모델 중에, 섬유의 종횡비와 함유율을 고려한 Halpin-Tsai식⁽⁵⁾으로 종방향(L)의 탄성률(식 (1))과 횡방향(T)의 탄성률(식 (2))을 계산할 수 있다. 또한 Tsai와 Pagano에 의해 식 (1)과 (2)에서 얻은 E_L , E_T 값을 이용, 강화재가 불규칙 배향된 고분자 복합재료의 탄성률(식 (3)⁽⁶⁾)을 근사적으로 예측할 수 있다.

$$\frac{E_L}{E_m} = \frac{1+2(L/d)\eta_L V_f}{1-\eta_L V_f} \quad (1)$$

$$\frac{E_T}{E_m} = \frac{1+2\eta_T V_f}{1-\eta_T V_f} \quad (2)$$

여기서,

E_L, E_T : 강화재의 종방향, 횡방향 탄성률

V_f : 섬유 함유율(%)

L/d : 섬유종횡비(길이/직경)

$$\eta_L = \frac{(E_f/E_m)-1}{(E_f/E_m)+2(L/d)}$$

$$\eta_T = \frac{(E_f/E_m)-1}{(E_f/E_m)+2}$$

E_f, E_m : 섬유, 기지고무의 탄성률

$$E_C = \frac{3}{8} E_L + \frac{5}{8} E_T \quad (3)$$

또한 J-적분은 비선형 탄성체 및 전변형 소성체에 대해서 크랙 성장에 따른 Potential 에너지의 방출률로 식 (4)와 같이 정의가 가능하며 Landes와 Begley⁽⁶⁾는 실험적으로 J-값을 구하였다.

$$J = -(\partial U / \partial a) \quad (4)$$

여기서, U : Potential 에너지

a : Crack 길이

위 정의를 이용하여 Joe⁽⁷⁾와 Lee⁽⁸⁾는 Elastomer의 고유한 J-값을 구하는 방법을 제안하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 가류특성 및 경도

Rheometer 시험의 여러 데이터 중, 고무 혼합물의 화학적 물리적 반응에 의한 내부 전단응력의 척도가 되는 최대점도(M_{Ht})의 증가는 보강효과를 나타내며, 가류 상태의 강성이나 경도의 향상을 의미한다. 최대점도와 경도는 Fig. 2와 3같이 섬유함유량의 증가에 따라 향상되었으며, 동일한 함유량에서는 접착제만 도포한 A의 경우가 최대치를 보였다. 이는 Fig. 1에서 섬유 표면에 도포된 두께가 가장 얇은 A의 경우가 동일한 중량을 혼합하였을 때, 가장 많은 함유율(volume fraction)의 섬유가 혼합되므로 최대점도와 경도가 높게

나타나고, 상대적으로 C의 경우가 가장 낮은 경향을 보인다고 할 수 있다. 또한 Chakraborty⁽⁹⁾에 의하면 섬유와 기지의 접착이 우수한 경우, 고무 혼합물의 가류반응 이외에도 계면의 반응에 의해 가류시간(t_{c90})이 길어지는 가류지연효과를 보인다고 하였다. 이번 실험의 경우 Fig. 4와 같이 섬유 함유량 증가에 따라 가류시간이 증가하였다. 따라서 단섬유의 보강효과를 예상할 수 있으며, 동일한 함유량에서도 $D < A < B < C$ 의 순(順)으로 가류지연 효과가 크게 나타났다. 고무 용액만 도포한 D의 경우는 접착제만의 A보다 도포 두께는 두껍지만, 보강효과가 떨어진다고 할 수 있다.

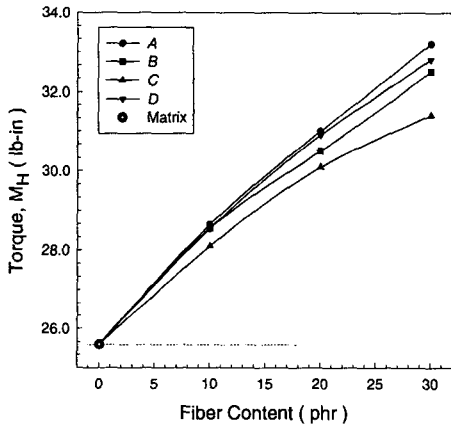


Fig. 2 Effects of interphase and fiber content on the torque

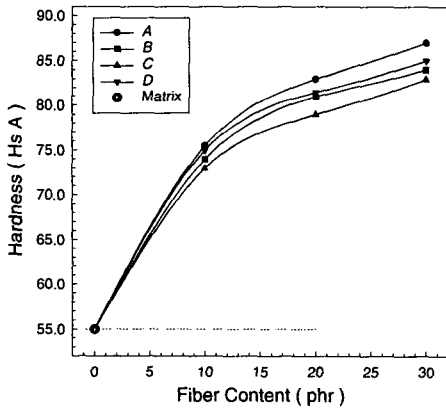


Fig. 3 Effects of interphase and fiber content on the hardness

3.2 인장특성

일반적으로 "S"자 형을 나타내는 고무의 응력-신장을 곡선은 원료고무나 배합제, 가류방식, 시험조건 등에 따라 다른 경향을 보이는데, 단섬유 강화의 경우 함유량이 증가함에 따라 신장율이 감소되고 저신장 영역에서 응력이 크게 증가되며, 결국은 섬유의 거동과 비슷한 직선에 가까운 거동(Fig. 5)을 보였다. 그리고 Fig. 5에서 탄성역이 끝나는 부근 즉, 고무와 섬유가 결합된 상태로 거동을 하다가 분리되거나 파단되는 부분을 강화재료의 항복강도(Fig. 6)로 정하였다. 각각의 계면상에서 섬유함유량이 증가함에 따라 크게 향상되었고, 동일한 함유량에서는 C의 경우가 가장 높은 값을 보였으며, 다음은 $B < A < D$ 의 순으로 값을 나타냈다. Fig. 5는 B의 경우에 대한 응력-신장을 곡선인데, 섬유함유량이 낮은 경우(10phr)는 항복점을 지나서도 고무만에 의해 하중을 계속 지지하게된다. 즉, 강화고무가 고무에 의해 지배되는 경우이고, 높은 섬유함유량(20phr 이상)에서는 항복점을 지나 곧 파손에 이르는 섬유 지배적 거동으로 변화한다. 이러한 거동의 변화는 계면의 조건에 따라 차이를 보였는데, 계면조건이 우수한 C의 경우 10phr부터 섬유 지배적 거동을 보였고, A는 Fig. 5의 B와 유사한 20phr부터 그리고 D의 경우는 30phr부터 섬유 지배적 거동 보였다.

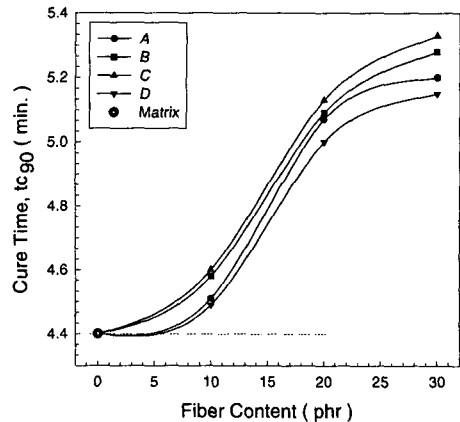


Fig. 4 Effects of interphase and fiber content on the cure time

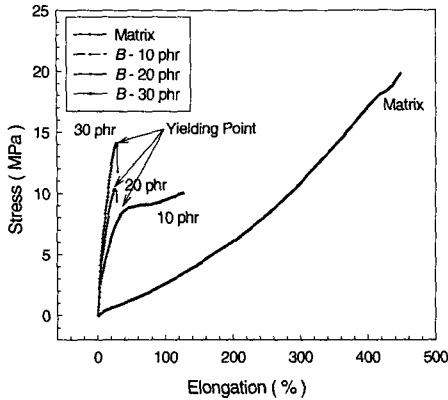


Fig. 5 Stress-elongation curves of reinforced rubber-(B) as a function of fiber content

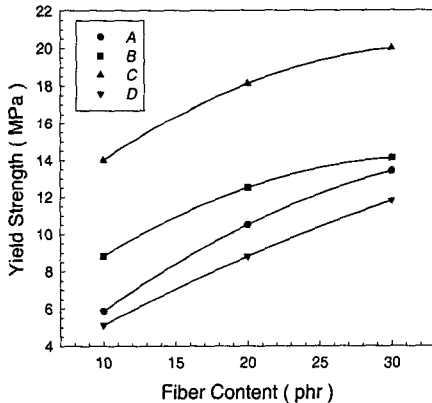


Fig. 6 Effects of interphase and fiber content on the yield strength

단섬유를 고무 혼합물에 혼합할 때 극한인장강도(ultimate tensile strength : σ_c)는 희석효과(dilution effect)^(1,10)를 보인다. 이는 섬유가 기지고무에 강하게 결합되어 있더라도 섬유함유량이 낮은 경우에는 기지고무의 인장강도(σ_m)에 비해 낮아지다가 섬유함유량이 임계값을 지나서 응력집중 현상이 완화되면 인장강도가 다시 회복되는 것을 말한다. 이러한 희석효과는 단섬유 강화고무의 유일한 결점이라 할 수 있으며, 기지고무와 강화 섬유의 물성비 차이에 의한 계면과 특히 섬유 끝단의 응력집중 현상 때문인 것으로 사료된

다.⁽¹¹⁾ 따라서 희석효과에 미치는 주요 인자 중의 하나는 계면조건이며, 계면상에 따른 희석효과를 분석하는 것이 이번 연구의 주요 목적이라 할 수 있다. Goettler⁽¹⁾에 의하면 단섬유 강화고무의 파단시 인장강도는 비결정성 고무와 결정성 고무가 다르게 나타난다. SBR이나 NBR 등의 Non-Strain Induced Crystallizing 고무는 섬유함유량 증가에 따라 증가하는 관계를 나타내고, NR이나 CR 등의 결정성 고무는 임계섬유함유량(critical fiber content)이 될 때까지 낮아진다고 하였다. 이는 이미 약한 상태의 기지인 비결정성 고무는 낮은 함유량의 섬유가 포함되어도 인장강도에는 더 이상 불리하게 작용하지 않는 것으로 보았으며, 또한 카본블랙과 동시에 혼합될 경우 응력 분산을 도와 인장강도가 낮아진다고 하였다.⁽¹²⁾ 본 실험의 경우 Table 1과 같이 카본블랙 및 단섬유가 동시에 보강된 경우에 포함된다. 따라서 Fig. 7과 같이 모든 계면조건에서 희석효과를 보였다. 기지고무 대비 희석비(dilution ratio : $(\sigma_c)_{\min}/\sigma_m$)는 C (0.74)의 경우가 B (0.54)나 A (0.53) 그리고 D (0.51)의 경우에 비해 낮은 희석비를 보였다. 인장강도가 증가하기 시작하는 임계섬유함유량도 C (10phr)의 경우가 B (13 phr) 혹은 A (13phr)나 D (20phr)에 비해 낮게 나타났다. 따라서 C의 경우가 여러 계면상 중 가장 우수한 결과를 보였다. 이는 섬유 표면에 402 3번, 고무 용액 2번을 도포하여 높은 강성의 섬유와 낮은 강성의 기지고무 사이에서 발생하는 응력집중 현상을 경계에서 완화시켜 주는 것으로 판단된다. C를 비롯한 여러 계면 조건들은 배합고무를 혼합(mixing)할 때, 두 Roll의 속도 차이에 의한 높은 전단응력을 받으며 혼합되므로 섬유표면에 도포된 것이 손상을 받을 가능성이 크다고 할 수 있다. 따라서 여러 번 도포한 C의 경우가 유리한 결과를 나타냈고, 단섬유와 기지고무를 혼합하는 제조 공정의 개선 즉, Calendering 방식 등을 통해 희석비를 좀더 낮게 할 수 있다고 본다. 그리고 신장율은 기지고무(450%)에 비해 섬유함유량의 증가에 따라 감소되었고, 특히 섬유 함유량 20phr 이상에서 25~30%정도로 크게 감소되었다.

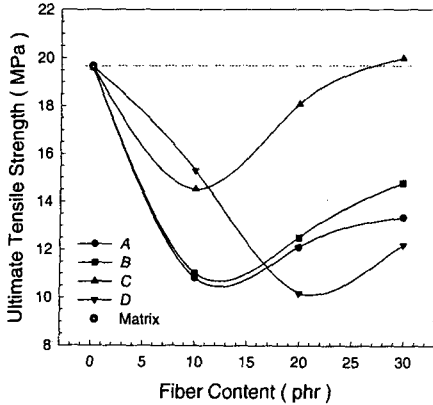


Fig. 7 Effects of interphase and fiber content on the ultimate tensile strength

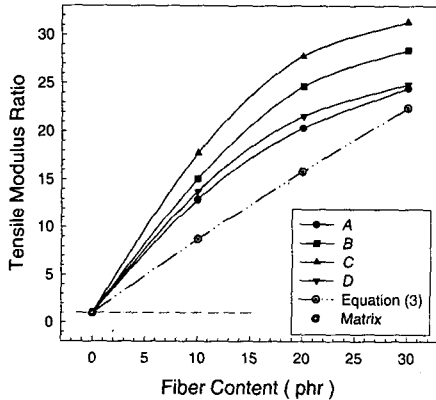


Fig. 8 Effects of interphase and fiber content on the tensile modulus ratio

비선형 탄성체의 인장탄성률(tensile modulus)을 응력-신장률 곡선의 초기(신장율:0~15%) 구간에서 Hook의 법칙을 이용 구하였다. 섬유와 기지고무의 탄성률 비는 546이고, Fig. 8에서 기지고무(3.66MPa)에 비해 섬유함유량이 증가됨에 따라 강화재료의 탄성률(E_c)은 크게 향상되었다. 강화재료의 불규칙 배열에 대한 Tsai-Pagano 경험식(3)과 다소 차이를 보였으나, 유사한 경향을 나타냈다. 일반적으로 Tsai-Pagano 경험식은 단섬유 강화 고분자 재료, 특히 탄성률비가 100이하의 경우에 잘 적용된다. 그러나 강화고무의 경우에는 섬유와 기지고무의 물성비 차가 크고 강화고무의 Hysteresis 증가 등의 영향으로 차이를 보

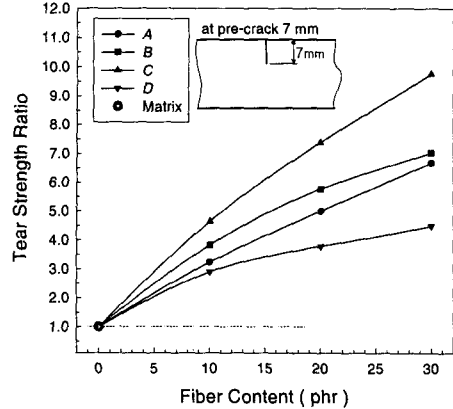


Fig. 9 Effects of interphase and fiber content on the tear strength ratio

인다.^(2,4,12) 또한 단섬유가 강화됨에 따라 기지고무 속에 분포하는 섬유와 섬유 사이의 길이가 감소되어 상대적으로 고무 분자의 길이가 짧아지게 된다. 따라서 신장율은 감소하고 반면에 섬유의 규칙배열의 정도가 증가하여 그에 따른 저항으로 탄성률은 증가하게 된다.^(3,4) Fig. 8에서 쉽게 알 수 있듯이 섬유함유량 증가와 계면상에 따라 탄성률 값이 큰 차이를 보였으며, 동일한 섬유 함유량에서 $A < D < B < C$ 의 순으로 탄성률 값이 높게 나타났다.

3.3 인열특성

고무 혼합물에 있어서 인열특성의 본질은 마모 특성과 더불어 아직 규명돼 있지 않다. 일반적으로 크랙 선단 등의 응력집중 부근에 흠(flaw)이나 약한 곳이 있으면, 그 곳을 향해 찢겨가게 되며, 또한 보강제나 충전제, 결정화 등에 의해 고무분자가 섬유화 되면 그 부근을 피해 진행되고 속도에 따라서도 불규칙 인열(knotty tear)이 된다.⁽¹³⁾ 일반적으로 고무 혼합물의 인열성은 고무 제품의 실용상 인장특성보다 더 중요하다고 할 수 있으며, 최대 하중값을 시편의 두께로 나누어 계산한다. 단섬유가 보강됨에 따라 크랙 선단을 무디게 함으로써 인열강도(tear strength)를 향상시킬 수 있는데, Fig. 9는 크랙의 길이가 7mm인 시편에 대한 인열강도 비를 나타냈다. C의 30phr이 기지고무(0.21kN/cm)에 비해 9.8배, D의 30phr도 4.5배만큼 높게 나타나, $D < A < B < C$ 의 계면상 순으로 큰 값을 나타냈다.

변경, 물성비의 조정 그리고 최적의 접착조건을 찾는 것이 중요하다고 할 수 있다.

참고문헌

- (1) Goettler L. A., 1988, *Hand Book of Elastomers*, Marcel Dekker, Inc., pp. 216~229.
- (2) 류상렬, 이동주, 1997, "단섬유 형상이 고무의 기계적 성질에 미치는 영향," SAE춘계학술대 회 논문집(II), pp. 571~574.
- (3) 류상렬, 이동주, 1997, "단섬유 함유량 증가에 따른 강화고무의 인장 및 압축특성 연구," 대한 기계학회 '97년도 추계학술대회논문집(A), pp. 239~244.
- (4) 류상렬, 이동주, 1998, "섬유 종횡비가 단섬유 강화 Chloroprene 고무의 인장 및 인성특성에 미치는 영향," 대한기계학회 '98년도춘계학술 대회 논문집(A), pp. 90~95.
- (5) Lee D. J., 1996, "On Studies of Tensile Properties in Injection Molded Short Carbon Fiber Reinforced PEEK Composite," *KSME J.*, Vol. 10, No. 3, pp. 364~365.
- (6) Anderson T. L., 1995, *Fracture Mechanics Fundamentals and Applications*, 2nd edition, CRC, p. 126, p. 132.
- (7) Joe C. R. and Kim B. H., 1990, "The Crack Resistance in Polybutylene Terephthalate at Crack Initiation and During Crack Growth," *J. of Material Science*, Vol. 25, pp. 1991~1996.
- (8) Lee D. J. and Donovan J. A., 1985, "Critical J-integral and Tearing Energies for Fracture of Reinforced Natural Rubber," *Theoretical Applied Fracture Mechanics*, Vol. 4, pp. 137~142.
- (9) Ismail H., Rosnah R. and Rozman H. D., 1997, "Curing Characteristics and Mechanical Properties of Short Oil Palm Fibre Reinforced Rubber Composites," *Polymer*, Vol. 38, No. 16, p. 4062.
- (10) Akhtar S., De P. P. and De S. K., 1986, "Short-Fiber Reinforced TPE from Blends of NR and Polyethylene," *J. of Applied Polymer Science*, Vol. 32, pp. 5132~5135.
- (11) Ryu S. R. and Lee D. J., 1998, "Tensile Properties of Short-Fiber Reinforced Chloroprene Rubber," *JSSUME'98*, Yeungnam Univ. Press, pp. 111~114.
- (12) 류상렬, 이동주, 1998, "단섬유 및 Carbon Black 강화고무의 인장 및 파괴 특성," 대한기계 학회 '98년도 추계학술대회논문집(A), pp. 114~119.
- (13) De D. and Gent A. G., 1996, "Tear Strength of Carbon Black Filled Compounds," *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 69, pp. 834~835.