

고무소재의 열응력

강신영 · 홍창국

초 록

각종 산업제품의 주요 부품으로 사용되고 있는 고무재료는 사용 중 온도변화에 의해 체적 또는 길이 변화를 수반할 수 있어 결과적으로 고무제품의 성능이나 효율이 영향을 받게 된다. 특히 고온에서 고무제품의 치수변화를 제한하거나 일정치수를 강제할 경우 열수축이나 열팽창에 의해 응력이 발생하게 된다. 따라서 온도 변화에 따른 열응력의 측정은 고무제품의 정밀성과 성능을 평가하는 중요한 수단을 제공한다. 본 연구에서는 고무소재의 열응력 측정을 위한 새로운 측정방법을 개발하였고 이와 관련 새로운 시험장치를 설계, 제작하였다. 고무시편에 일정 변형의 인장을 준 상태에서 가열하면 열응력이 발생한다. 이 때의 열응력은 고무분자 사슬들의 운동성에 기인하며 배향된 고무분자 사슬들이 열역학적으로 랜덤 사슬형태로 돌아가려는 엔트로피적 힘이다. 따라서 온도가 높을수록 그 수축력은 증가하게 된다. 또한 고무분자 사슬의 사전 변형이 증가하면 그 열응력은 증가한다. 이때 열응력은 측정시간이 지남에 따라 최대치에 도달한 후 완화되며 그 완화속도는 설정온도에 의해 영향을 받는다. 여기서는 온도변화에 따른 고무시편의 열응력 측정결과를 소개하고, 고무분자 사슬의 엔트로피 변화와 점탄성적 흐름, 그리고 가열에 따른 고무 시편의 팽창 또는 수축이 열응력에 미치는 영향 등을 논의하였다. 특히 천연고무와 SBR 고무시편의 열응력 차이를 분자사슬의 운동과 연관하여 검토하였고, 가교밀도와 가교시스템이 각각 다른 고무시편에 대해 열응력 발생과에 따른 상관관계를 고찰하였다. 또한 시편의 형태와 두께가 열응력 발생에 미치는 영향도 검토하였다. 충전 배합고무의 경우 열응력에 영향을 미치는 인자로 고무분자 사슬의 운동성과 가교밀도 외에 고무재료와 충전제 사이의 물리·화학적 상호작용도 매우 중요한 요소가 된다. 배합고무에서 충전제의 영향을 검토하기 위해 실리카와 카본블랙을 선택하였고 배합고무의 열응력을 각각 측정하여 이들의 보강효과가 열응력에 미치는 영향에 대해 논하였다.

1. 서 론

고무소재는 독특한 특성인 탄성거동으로 인하여 자동차 부품, 우주산업, 의료용품 그리고 전자 부품 등에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 고무제품은 사용 중 온도변화나 화학적, 기계적인 영향에 의해 체적 또는 길이변화가 수반되어 성능이나 효율이 저하될 수 있다.¹ 이러한 성능저하는



강신영

1976 전남대학교, 화학공학, 공학사
 1985 University of Akron, Polymer Science, M.Sc.
 1988 University of Akron, Polymer Science, Ph.D.
 1989~ 전남대학교 공과대학 응용화학공학부 교수
 현재
 1993~ University of Washington(USA)
 1994 Visiting Professor
 1997 University of Leeds(UK)
 1998 Visiting Professor
 2001~ 지식경제부 기술표준원
 현재 산업표준심의회 의위
 2006~ 전남대학교 공과대학 학장 겸
 2008 산업대학원 원장
 2008~ (사)한국고무학회 회장
 2009



홍창국

1987~ BS, 전남대학교 정밀화학전공
 1991 MS, 전남대학교 공업화학과
 1991~ 1993 Ph. D., The University of Akron, Polymer Eng., USA
 2001~ Postdoctoral fellow, University of Delaware, USA
 2003 삼성전자 DM총괄, 책임연구원
 2004~ 2006 전남대학교 BK사업단, 연구교수
 현재

높은 온도에서 가속화될 수 있으며, 이 온도 변화는 반복하중에 의한 내부 소산 또는 외부환경에 의해 초래된다. 만일 온도변화 시 고무 시편의 변형이나 치수변화를 제한할 경우 열수축이나 열팽창으로 인해 내부 압력이 발생하게 된다. 고무제품의 수치안정성과 열응력은 고무재료의 이 같은 열적 거동으로부터 직접적인 영향을 받으며, 이에 대한 연구는 전자부품의 절연고무나 레이저 프린터용 고무롤러, 방진고무, 씰링고무, 자동차용 고무호스 등의 정밀성과 성능 향상 그리고 제품의 최적 디자인을 위해 매우 중요하다.

가교고무는 가역적인 높은 신장률과 비교적 낮은 탄성계수를 보이는데 이는 길고 유연한 고무분자 사슬의 엔트로피적 거동에 기인하며, 우수한 변형에너지 저장능력으로 이어지는 중요한 물성이다.² 고무 탄성체가 외부 힘을 받아 변형한 후 그 힘을 제거하면 신속하게 원상으로 복귀하는 현상은 분자사슬이 랜덤 코일, 즉 낮은 열역학적 에너지 상태로 복귀하려는 엔트로피적 힘에 의한 것이며, 가교공정은 고무사슬의 분자운동을 제한하는 형태적 요소를 도입함으로써 물리적 성질의 결정에 중요한 역할을 한다. 고분자 사슬에 외부응력이 가해지면 망상사슬은 응력방향으로 늘어나면서 배향하게 된다. 그 결과 망상사슬의 엔트로피는 현저하게 감소하게 되고 여기에 열을 가하면 사슬분자의 엔트로피가 증가하는 방향, 즉 무질서한 사슬형태로 다시 복귀하는 경향을 띠게 된다. 이러한 열역학적 엔트로피 변화로 고무시편의 길이는 수축 또는 팽창하게 된다. 연신 시편의 엔트로피적 탄성거동은 온도 상승 시 열수축 현상에 결정적 원인을 제공하고 있으며 변형을 제한할 경우 열응력이 발생하게 된다.^{3,4}

대부분 고무제품은 여러 가지 배합제와 함께 혼합된 배합고무로부터 제조된다. 천연 또는 합성고무를 먼저 혼합하고, 여기에 첨가하는 배합제로 카본블랙 또는 실리카 등의 충전제와 가황 촉진제, 가황 활성화제, 그리고 노화 방지제 등 다양한 화학약품들을 첨가하여 배합한다. 이러한 배합 첨가제들 중, 충전제인 카본블랙과 실리카는 물성

보강효과와 원가절감을 위해 매우 중요하다. 충전제의 보강효과는 주로 배합고무의 인장강도와 내마모성, 경도와 모듈러스를 향상시키는 것으로 알려져 있다.^{5,6} 카본블랙으로 충전된 고무재료의 물성은 카본블랙의 특징이나 함유량에 의존한다. 그리고 카본블랙의 특징은 입자 사이즈, 즉 비표면적이나 입자구조라 불리는 카본블랙 단위의 기하학적 배치에 의해 결정된다.⁷ 실리카의 경우 분산력을 높이기 위하여 실란 커플링제를 사용하기도 하며 이는 고무와 충전제 사이의 상호작용을 향상시키고 고무 가황물의 분자사슬의 운동성에도 영향을 미친다.⁸ 이들 충전제들은 배합과정에서 고무재료 내 공소(cavity or voids)를 생성시킬 수 있으며⁹ 시편이 가열될 경우 열팽창을 초래하여 치수변화 또는 내부응력이 발생할 수 있다.

본 연구에서는 고무소재의 열응력 측정을 위한 새로운 측정방법을 개발하였으며, 이를 측정하기 위한 새로운 시험장치를 설계, 제작하였다. 여기에서는 온도변화에 따른 고무시편의 열응력 측정결과를 소개하고, 고무분자 사슬의 엔트로피 변화와 점탄성적 흐름, 그리고 가열에 따른 시편의 팽창 또는 수축이 열응력에 미치는 영향 등을 논하였다. 천연고무와 SBR 고무에서 나타나는 열응력 차이를 분자사슬의 운동성과 연관하여 검토하였고, 가교밀도와 가교시스템이 다른 고무시편을 이용하여 열응력 발생과의 상관관계에 대해 고찰하였다. 또한 시편의 형태와 두께가 열응력 발생에 미치는 영향도 검토하였다. 충전 배합고무의 경우 고무재료와 충전제 사이의 물리·화학적 상호작용으로 고무분자 사슬의 운동성을 크게 제한하기 때문에 카본블랙과 실리카 충전제의 보강이 고무소재의 열응력 발생에 미치는 영향 또한 분석하였다.

2. 실험

2.1 시편 준비

본 실험에서는 천연고무(NR, STR-CV60 AJ2)와 합성고무인 SBR(SBR 1500H, LG Co. Ltd.)을 사용하였으며, 충전제로는 카본블랙(N330)과 실리카(Ultrasil 7000GR)를 사용하였다. NR은 ASTM

Table 1. Formulations of NR and SBR Compounds

Materials	Coposition(phr) ^a	
	100(NR ^b)	100(SBR ^c)
Rubber	100(NR ^b)	100(SBR ^c)
Stearic Acid ^d	0.50	1.50
ZnO	6.00	3.00
TBBS ^e	0.70	1.00
Sulfur	3.50	1.50
Carbon Black ^f	0/30/50	0/30/50
Silica ^g	0/30/50	0/30/50
TESPT ^h	0/2.4/4.0	0/2.4/4.0

^a Part per hundred parts of rubber, by weight

^b STR CV60

^c SBR 1500H (LG Co. Ltd.)

^d Stearic acid

^e N-tert-butyl-2-benzothiazolic sulfenamide

^f N330

^g Ultrasil 7000GR (Daegussa)

^h Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulphide

D3184 그리고 SBR은 ASTM D3186에 맞추어 배합하였으며 배합물의 조성을 Table 1에 나타내었다. 가교시간은 Oscillatory Disk Rheometer(Benz, Model #674)를 이용하여 가교온도 160 °C에서 결정하였으며, 프레스(Dake, model #44-251)를 이용하여 가황 하였다. 준비된 시편은 열수축 실험에 사용되는 덤벨 형태와 열 팽창 실험에 사용되는 실린더 형태 시편들이 있으며, 이들 시편의 형태는 Figure 1에 나타내었다. 열수축 실험에 사용된 시편의 측정길이는 100 mm였고, 열팽창 실험에 사용된 길이는 15 mm였다.

2.2 열응력 측정

본 연구에서는 고무재료의 열적 거동을 해석하는데 지금까지 의존해 온 단순 치수변화 측정에

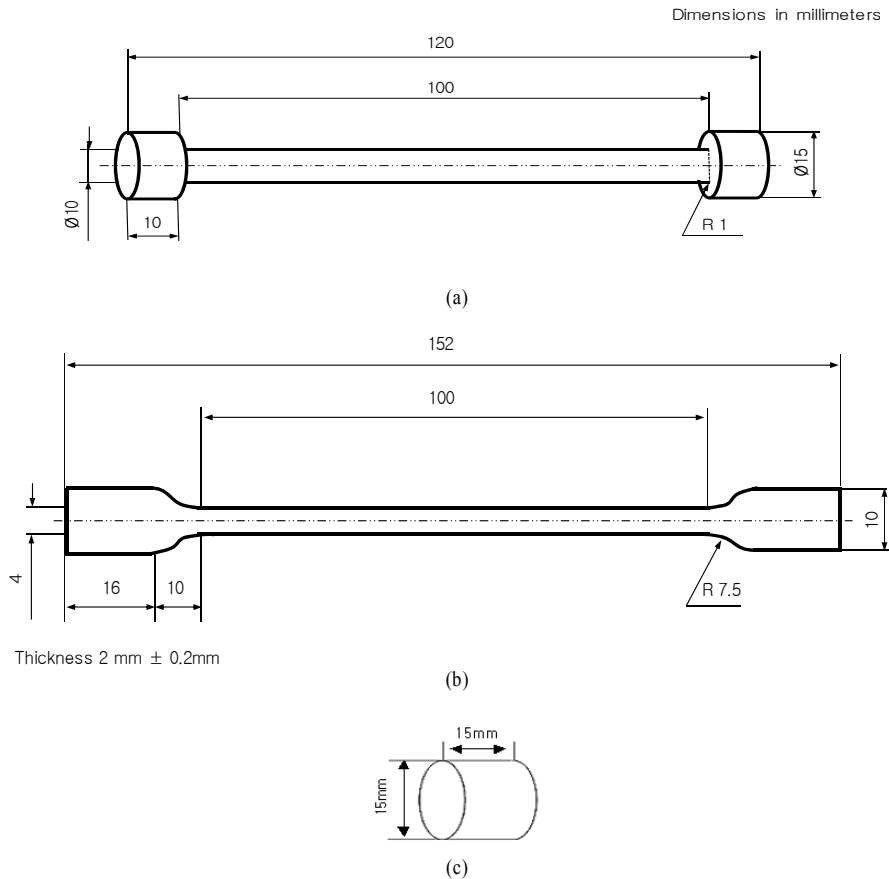


Figure 1. Test specimens for measuring thermal stress upon heating: (a) cylinder and (b) sheet-types for shrinkage measurements, and (c) cylinder-type for expansion measurement.

대한 대안으로 열응력 측정의 새로운 시험방법을 개발하였으며 이 측정을 위해 설계, 제작한 열응력 측정장치를 Figure 2에 나타내었다.^{10,11} 또한 배

합고무의 열응력 측정시험 원리와 그 과정을 Figure 3에 도식하였다. 먼저 상온에서 고무시편을 상하 클램프로 고정시키고 하측 클램프에 연결된

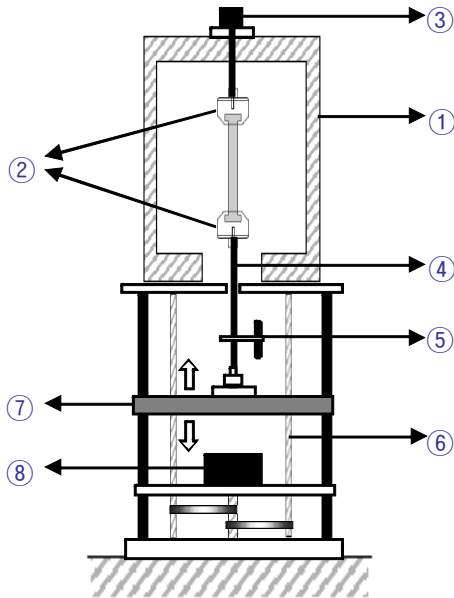


Figure 2. A schematic diagram and the test machine for measuring thermal stress of rubbery materials upon heating: ①chamber, ②clamps, ③load cell, ④rod, ⑤LVDT, ⑥screw, ⑦crosshead and ⑧motor.

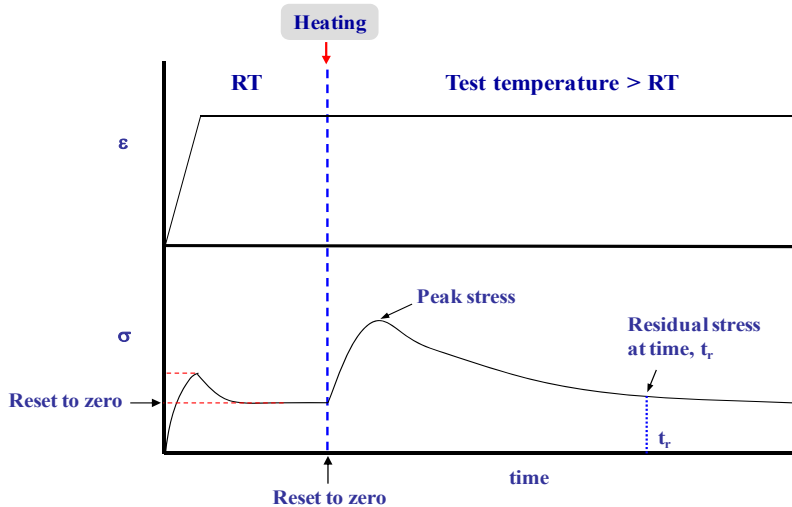


Figure 3. Schematic diagram of thermal stress(σ) measurement at a given strain(ϵ) upon heating.

크로스 헤드를 이동시켜 사전 설정된 지점까지 예비변형을 한다. 이때 예비변형에 의해 발생하는 응력과 응력이완 과정을 로드 셀을 이용하여 측정한다. 응력이 평형에 도달하였을 때의 응력과 시간을 영점으로 재설정한다. 이 때 순간가열을 통해 설정온도까지 실험온도를 상승시키고 고무시편에서 발생하는 응력변화를 시간에 따라 추적한다. 인장 변형된 시편에 온도를 올리면 열수축이 발생하며 이는 고무사슬들의 운동성으로부터 기인한다. 이 열응력은 계속 증가하여 최대치에 도달한 후 시간에 따라 완화되고 그 완화속도는 분위기 온도에 영향을 받는다. 온도 변화에 따라 고무시편에 발생하는 수축력은 로드 셀이 당겨지는 힘으로 양의 값으로 표현되며 시편이 늘어나는 팽창력은 음의 값으로 표현된다. 여기서는 비교를 위해 온도변화에 따른 고무시편의 길이변화도 동시에 측정하였다. 하측 클램프를 가는 막대로 교체한 후 무게 추와 결합하여 막대 중간에 연결된 LVDT(linear variable differential transformer)를 이용하여 시편의 길이 변화를 측정하였다. 온도 변화에 따라 LVDT의 상향이동 거리는 열수축과 비례하고 하향이동은 열팽창과 비례한다. 일정 예비응력에서 온도변화에 따른 시편의 길이변화를 다음 식에 의해 결정하였다.

$$Dimensional \cdot Change(\%) = \frac{(l_f - l_i)}{l_i} \times 100 \quad (1)$$

식 (1)에서 l_i 는 초기 시험편의 길이이며 l_f 는 열 변화에 의해 수축(팽창)된 길이이다.

본 연구에서는 온도변화에 따른 고무분자 사슬의 엔트로피 변화와 점탄성 흐름, 그리고 열팽창 등이 열응력 발생 또는 완화에 미치는 영향을 체계적으로 해석하였다. 그리고 여기서 개발된 새로운 시험방법을 표준화하였다. 표준화된 고무소재의 열응력 측정 흐름도를 Figure 4에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고무시편의 길이변화에 대한 온도의 영향

Figure 5에 충전제를 함유하지 않은 순수 가황 천연고무에 대해 수축변화에 대한 온도의 영향을 시간의 함수로 나타내었다. 본 실험에서 가해진 예비응력은 0.49 MPa이었으며 이는 예비변형 0.4에 해당하는 값이다. 고무사슬에 일정한 예비 인장응력이 가해지면 고무사슬이 늘어나게 된다. 인장된 사슬들은 무질서한 상태로 돌아가려는 엔트로피 힘에 의해 온도가 증가하면 수축하게 된다. 인장방향으로 배열된 고무사슬들은 낮은 엔트로피 상태이며, 열역학적으로 불안정한 상태이다. 여기에 열이 가해지면 분자의 운동성이 증가하게 되고 높은 엔트로피 상태 즉, 열역학적으로 안정한 상태로 복구하고자 하는 특성 때문에 열수축이 일어난다. Figure 5에서 보는 것처럼 고무시편은 높은 온도에서 처음에 엔트로피의 영향으로 수축하나 그 이후에는 사슬의 열팽창과 점탄성적 흐름에

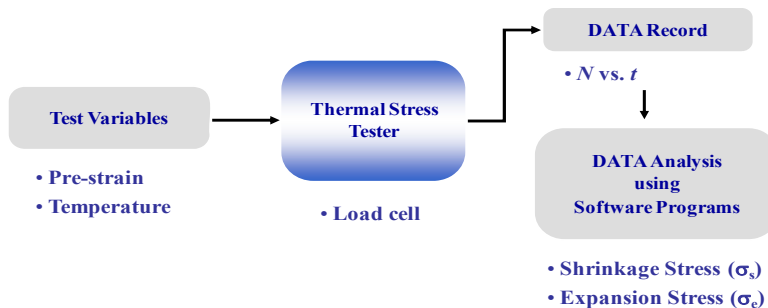


Figure 4. A process of thermal-stress measurement upon heating.

의해 이완하게 된다. 표준화된 시험방법에서 이러한 길이변화는 LVDT에 의해 측정된다. 고무시편의 수축변화 정도는 온도가 증가함에 따라 증가하

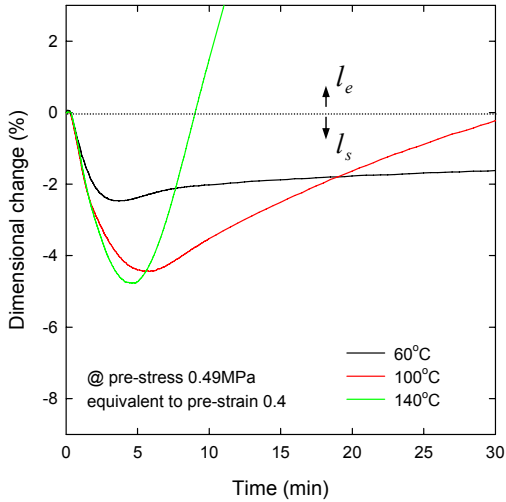


Figure 5. Dimensional changes of unfilled NR specimens with a pre-stress of 0.49 MPa as a function of time at various temperatures (l_e : dimensional change with expansion, l_s : dimensional change with shrinkage).

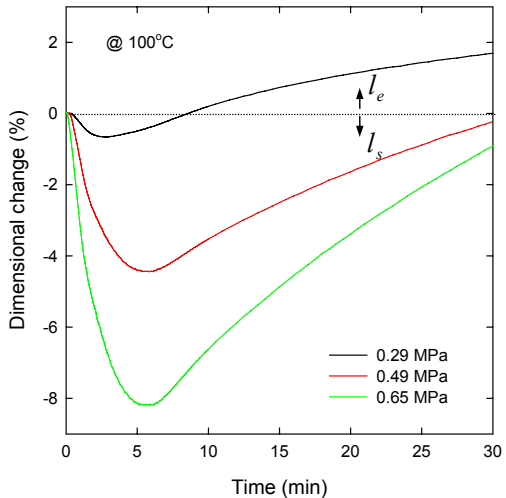


Figure 6. Dimensional changes of unfilled NR specimens as a function of time at 100°C and various pre-stresses (l_e : dimensional change with expansion, l_s : dimensional change with shrinkage).

였으며, 그 변화속도는 온도의 영향을 받았다.

Figure 6에 천연고무 시편의 수축변화에 미치는 예비응력의 영향을 나타내었다. 예비응력이 증가함에 따라 시편의 수축변화 정도는 증가하였다. 열수축 정도는 사슬 배향(orientation)에 영향을 주는 예비응력에 의존한다. 사슬은 높은 예비응력에서 더 많이 늘어나고 배향된다. 배향이 클수록 온도변화에 의한 고무사슬의 수축변화 정도는 커지게 된다.¹²

3.2 미충전고무시편의 열응력

예비 인장된 고무시편을 변형이 일어나지 않도록 일정길이로 제한한 상태에서 온도를 올리면 열수축력이 발생하며, 이 수축력은 열에 의한 고무사슬들의 운동성에 기인한다. 본 실험에서는 열수축력 또는 열팽창력 측정 시, 예비 인장된 시편의 길이를 고정하고 온도를 변화시켜 그때 발생하는 응력을 시간의 함수로 해석하였다. Figure 7에 천연고무의 열수축력과 응력완화에 미치는 온도의 영향을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 보다 짧은 시간 내에 수축력이 발생하였고 계속 증가하여 최대치에 도달하였다. 이 같은 수축력은 예비

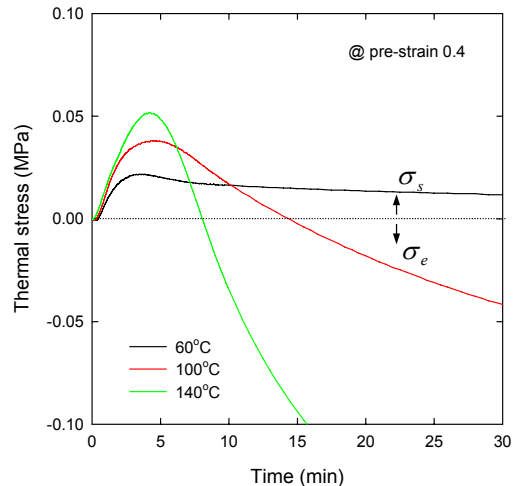


Figure 7. Thermal stress of unfilled NR specimens with pre-strain of 0.4 as a function of time at various temperatures (σ_e : thermal stress with expansion, σ_s : thermal stress with shrinkage).

변형된 고무사슬의 엔트로피적 변화에 의해 발생하는 힘으로 온도가 높을수록 발생하는 수축력도 증가하게 된다.¹³ 열수축력이 최대치에 도달한 후 수축력은 시간에 따라 완화되며 그 완화 속도는 설정온도에 영향을 받는다. 즉, 높은 온도에서 더 빠른 응력완화 속도를 관찰할 수 있었다. 이 같은 응력 감소는 보통 점탄성적 응력완화와 열팽창에 기인한다. 점탄성적 응력완화는 가교 또는 사슬절단보다는 얽혀있는 사슬들의 풀림이나 미끄러짐에 의해 발생한다. 즉, 고무시편에 가해진 외부 힘이 제거되면 충분한 시간이 지난 뒤 원상으로 복구될 수 있다는 것을 의미한다. 그러나 높은 온도에서 응력 감소는 사슬 절단에 의해 일어날 수 있다고 보고된 바 있다.¹⁴ 그리고 고무재료의 열팽창은 주로 배합과정에서 생성된 공소들의 팽창에 의해 발생된다. Figure 8에 천연고무의 열수축력 발생에 미치는 예비변형의 영향을 나타내었다. 이때 발생하는 열응력은 그 온도에서 고무사슬 분절들의 운동성을 반영하며, 열응력의 주요인자는 열수축이다. 사슬배향과 엔트로피 영향 때문에 예비변형이 증가함에 따라 시편에 발생하는 수축력이 증가함을 보이고 있다.

미 충전된 NR에 대해 다양한 온도에서 발생하는 열팽창력 결과를 시간의 함수로 Figure 9에 나타내었다. 이 실험은 예비 압축변형 -0.13에서 측정되었다. 본 실험에서 예비변형이 양의 값인 경우는 인장변형을 의미하고 음의 값을 갖는 경우는 압축변형을 의미한다. 그리고 로드 셀이 작용하는 힘의 방향이 수축의 경우와는 반대이기 때문에 열팽창력이 클수록 로드 셀이 음의 값을 갖게 되며, 절대값이 클수록 열팽창력이 커짐을 의미한다. Figure 9에서 보여진 바와 같이 온도가 증가할수록 고무시편에 발생하는 열 팽창력과 팽창속도가 증가한다. 고무시편이 가열되었을 때 곧바로 열팽창력이 발생하고, 높은 온도에서는 일정시간 이후에 응력이 감소하는 경향을 보이게 된다. 이는 온도가 증가함에 따라 엔트로피적 거동과 열팽창에 의해 팽창력이 증가하며, 일정시간 이후에는 사슬의 점탄성적 흐름에 의한 응력완화에 의해 감소함

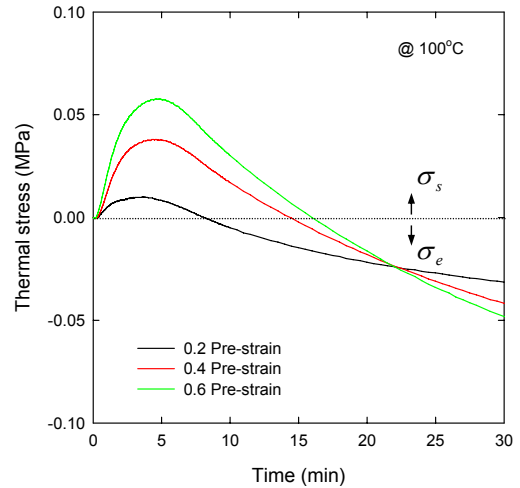


Figure 8. Thermal stress of unfilled NR specimens as a function of time at 100 °C and various pre-strains (σ_e : thermal stress with expansion, σ_s : thermal stress with shrinkage).

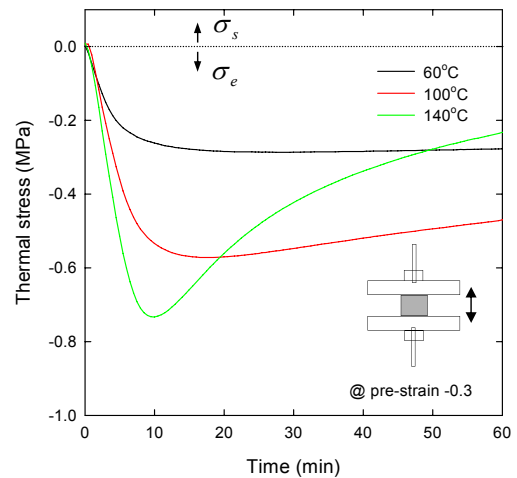


Figure 9. Thermal stress of unfilled NR specimens with pre-strain of -0.3 as a function of time at various temperatures (σ_e : thermal stress with expansion, σ_s : thermal stress with shrinkage).

을 의미한다. 낮은 온도에서는 열 팽창력이 느리게 발생하고 측정시간 범위 내에서 응력완화 현상이 관찰되지 않았다.

3.3 고무시편의 길이변화와 열응력과의 상관관계¹⁰

충전제를 포함하지 않은 NR 시편에 대해 열응력과 수치변화를 시간의 함수로 비교하여 Figure 10에 나타내었다. 고무시편의 수치변화는 열응력에 반비례하였다. 예비응력(pre-stress)은 그 예비응력에 의해 변화된 시편 길이를 측정하여 예비변형

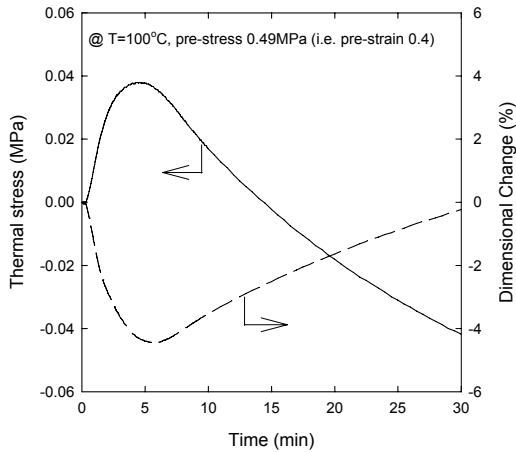


Figure 10. Comparison of thermal stress with dimensional change plotted against time for an unfilled NR specimen with a pre-strain of 0.4 at 100 °C.

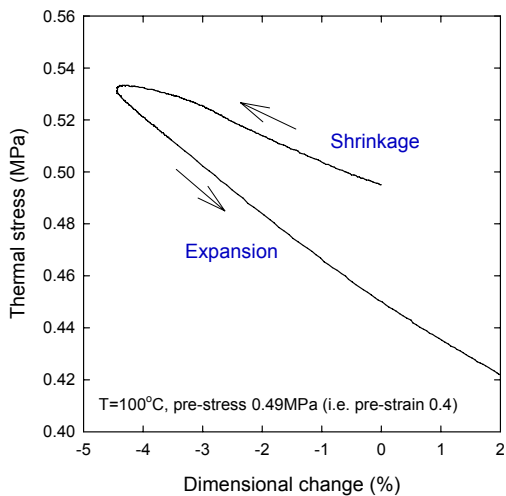


Figure 11. Relationship between dimensional change and thermal stress for an unfilled NR specimen with a pre-strain of 0.4 at 100 °C.

(pre-strain)으로 변환될 수 있으며, 반대로 예비변형 또한 예비응력으로 변환될 수 있다. 예를 들어, 2.0 phr의 황을 함유한 NR 시편의 경우 예비변형 0.4는 예비응력 0.49 MPa로 변환될 수 있다. 미 충전 NR시편에 대한 응력변화와 길이변화의 상관관계를 Figure 11에 나타내었다. 열수축과 열팽창의 경우 히스테리시스 (hysteresis)현상을 보였으며 이는 점탄성적 흐름이나 사슬의 creep 현상 등에 기인한 것으로 해석된다. 고무제품의 열 변화에 의한 수치변화 또는 수치안정성은 엔트로피적 열수축과 시편의 열 팽창에 의해 결정된다. 또한 낮은 온도에서는 고무사슬의 낮은 운동성으로 인해 수축력이 감소하며, 수치변화는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다.

3.4 천연고무와 SBR 고무의 열응력 비교¹¹

일정 예비변형에서 SBR 시편에 대해 다양한 온도에서의 열응력 변화를 Figure 12에 나타내었다. 또한 NR과 SBR 시편의 최대 열응력 값에 미치는 온도의 영향을 Figure 13에 나타내었다. 최대 열응력이란 온도변화에 의한 고무시편의 수축이 가장 높았을 때 발생하는 응력을 의미하며, 열응력 그림의 최대값으로부터 구하였다. NR 시편의 최대

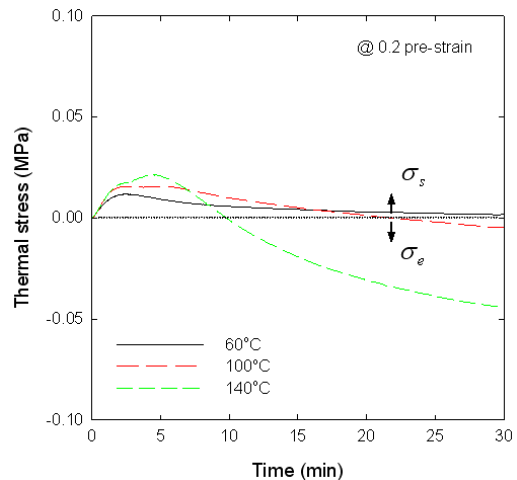


Figure 12. Thermal stress of SBR specimens with a pre-strain of 0.2 as a function of time at various temperatures (σ_e : thermal stress with expansion, σ_s : thermal stress with shrinkage).

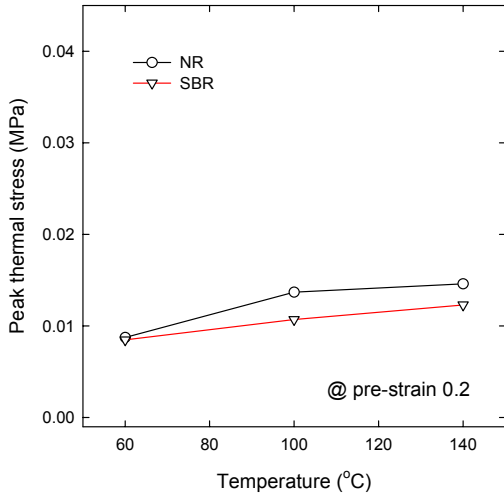


Figure 13. Peak thermal stresses of NR and SBR specimens as a function of temperature at a pre-strain of 0.2.

열응력 값이 SBR 시편보다 높았다. 또한 온도가 상승함에 따라 고무사슬의 운동성이 증가하여 최대 열응력 값이 증가하였다. 엔트로피적 거동에 의해 최대 수축력은 온도가 상승함에 따라 증가하지만, 상대적으로 낮은 온도에서는 고무 사슬의 약한 운동성으로 인하여 낮은 수축력을 나타낸다. NR 시편이 SBR 시편보다 높은 최대 열응력을 보이는 이유는 온도 상승에 따라 NR 분자사슬들의 복원력 또는 탄성력이 SBR 분자사슬보다 크기 때문으로 해석된다. NR은 cis-1,4-polyisoprene 구조의 긴 사슬로 구성되어 있다. 높은 입체 규칙성으로 인해 인장변형 시 결정화 될 수 있으며, 결과적으로 높은 인장강도를 지니게 된다. 그러나 styrene 과 butadiene으로 구성된 SBR은 불규칙적인 미세 구조와 사슬에 phenyl이나 vinyl그룹이 존재하여 결정화가 불가능하고 충전되지 않은 경우 낮은 인장강도를 나타내며,¹⁵ 온도증가에 의한 분자사슬의 운동성이 상대적으로 낮다. 또한 SBR 경우 styrene의 영향으로 styrene 유리전이온도 ($T_g = 100^\circ\text{C}$) 근처에서 비선형적 수축거동이 발생할 수 있다. Figure 12에서 보이는 100°C 와 140°C 의 초기 열응력에서 약간의 비 이상거동은 styrene 분자사슬의 유리전이온도 영향으로 해석될 수 있다.

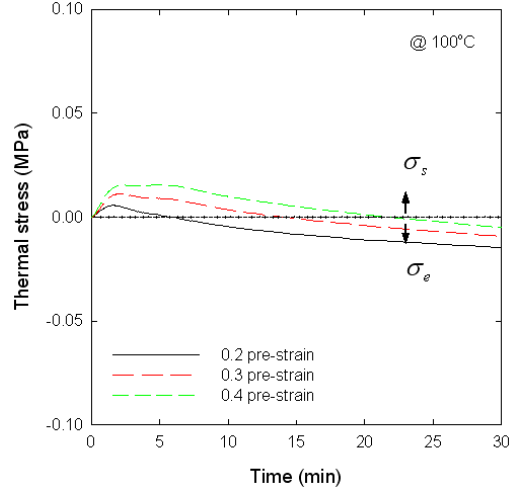


Figure 14. Thermal stress of SBR specimens as a function of time at 100°C and various pre-strains (σ_e : thermal stress with expansion, σ_s : thermal stress with shrinkage).

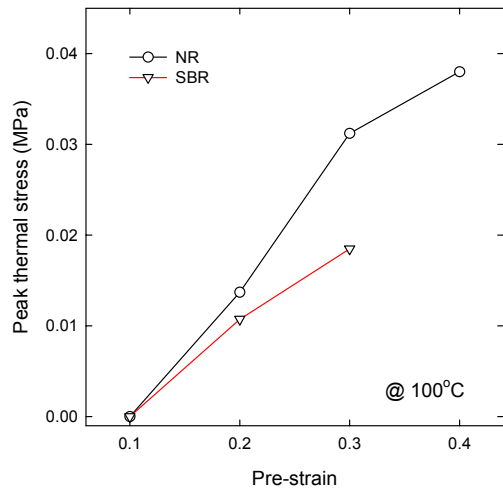


Figure 15. Peak thermal stresses for NR and SBR specimens as a function of pre-strains at 100°C .

일정온도에서 SBR 시편의 열응력 발생에 미치는 예비변형의 영향을 Figure 14에 나타내었으며, NR과 SBR 시편에 발생된 최대 열응력 값에 미치는 예비변형의 영향을 Figure 15에 나타내었다. 최대 열응력은 엔트로피적 특성으로 인해 예비변형이 증가함에 따라 증가하였다. 예비변형이 가해지

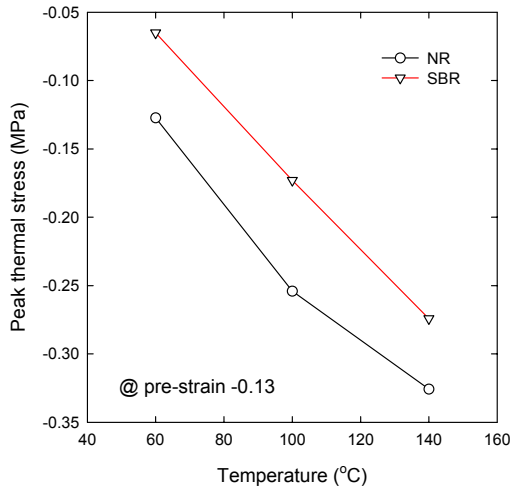


Figure 16. Peak thermal stresses for NR and SBR specimens as a function of temperatures at a pre-strain of -0.13.

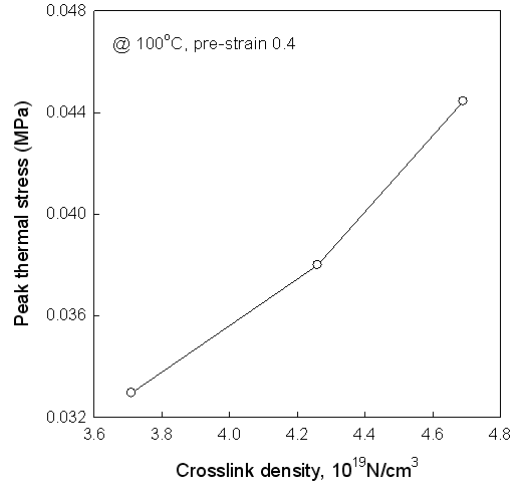


Figure 17. Peak thermal stresses of NR specimens as a function of crosslink density at 100 °C and a pre-strain of 0.4.

면 고무분자 사슬이 배향되며 예비변형이 높은 고무시편에서 더 높은 열응력이 발생하였다. 예비변형이 0.1일 때 천연고무와 SBR에 발생된 열응력은 비슷하였으나 높은 예비변형에서는 천연고무 시편이 SBR 시편보다 더 높은 열응력을 나타내었다.

Figure 16은 예비 압축변형이 가해진 천연고무와 SBR 시편의 최대 열팽창력을 보여주고 있다. 음의 값을 갖는 예비변형은 압축변형을 의미하며 이 때의 열응력은 열 팽창력을 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 열팽창력이 증가하였다. 열에 의해 발생하는 응력이 온도에 따라 증가하는 이유 역시 엔트로피에 의한 것으로 해석되며 고온에서는 사슬의 높은 운동성으로 인해 비교적 큰 열팽창력을 발생하게 된다. 또한 NR의 최대 열 팽창력 값은 SBR의 최대 열팽창력 값보다 큰 값을 보였다.

3.5 열응력에 미치는 가교밀도의 영향¹¹

Figure 17에 천연고무 시편의 열응력에 미치는 가교밀도의 영향을 나타내었다. 가교밀도가 다른 천연고무 시편은 1.5, 2.0, 3.0으로 황 함량을 달리 하여 준비하였으며, 시편의 가교밀도는 팽윤실험을 통한 Flory-Rehner¹⁶ 식을 이용하여 결정하였다. 최대 열응력은 가교밀도가 증가함에 따라 증가하

였다. 가교는 고무사슬을 서로 고정해주는 역할을 하며 탄성률(elastic modulus)을 증가시킨다. 미 가교된 시편의 경우 시편이 쉽게 변형되고 고분자 사슬들이 쉽게 미끄러질 수 있다. 그러나 가교된 고무 시편의 경우 외부 힘에 의해 변형되면 입력된 에너지는 고무사슬에 탄성적으로 저장되고 가열 시 열응력의 주 원인이 된다. 고무시편의 가교 밀도가 증가함에 따라 예비변형 시 점성 흐름은 감소하고 엔트로피적 에너지를 저장할 수 있는 탄성률은 증가하게 되며, 온도변화에 따라 발생하는 열응력은 증가하게 된다. 고무시편의 기계적 성질 또한 가교밀도의 영향을 크게 받는다.¹⁷

3.6 열응력 측정에 미치는 시편형태의 영향

시편 형태가 열응력 발생에 미치는 영향을 검토하기 위해 시트형 시편을 사용하여 열응력을 측정하였고 실린더형 시편의 실험결과와 비교하였다. Figure 1에 나타낸 것처럼, 실린더형 시편은 측정 부위의 지름이 10 mm인 원통형이고, 시트형 시편은 두께가 2 mm 그리고 너비가 4 mm인 직사각형 모양이다. 이들 두 형태의 시편을 사용하여 NR 시편에 대해 측정된 열응력 실험결과를 Figure 18에 나타내었다. 두 시편 모두 비슷한 열 거동을 나타

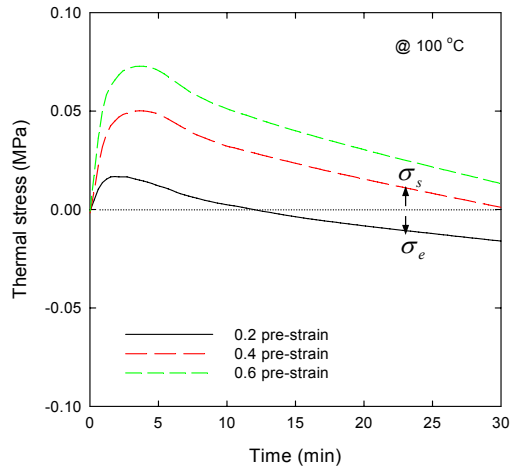
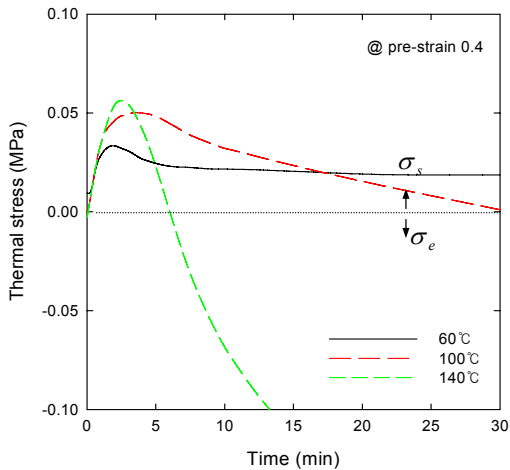
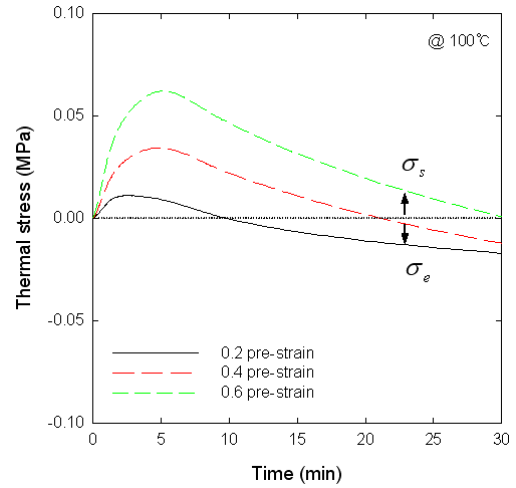
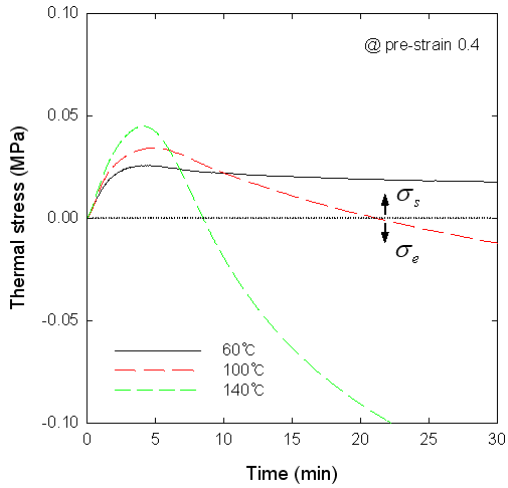


Figure 18. Thermal stress of NR specimens with a pre-strain of 0.4 at various temperatures for different types of specimen: (left) cylinder-type and (right) sheet-type.

Figure 19. Thermal stress of NR specimens at 100 °C with various pre-strains for different types of specimen: (left) cylinder-type and (right) sheet-type.

내었다. 그러나 시트형태의 시편에서 더 높은 최대 열응력이 관찰되었으며, 최대 열응력에 도달하는 시간이 더 빨랐다. 이는 시편 두께에 따른 열 전달 속도에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 시트형 시편의 경우 실린더형 시편에 비해 두께가 얇아 열 전달 시간이 훨씬 짧을 수 있다. 열응력 측정 시, 상온에서 고무시편에 예비 인장변형을 주고, 인장력이 평형에 도달하였을 때 응력과 시간을 영점으로 설정한다. 그 후 온도를 신속하게 상

승시켜 시편에서 발생하는 열응력을 시간의 함수로 측정한다. 따라서 시편의 두께가 얇으면 온도 전달이 빠르고 고무분자의 운동성이 급격히 증가하여 더 높은 수축력이 발생될 수 있다. Figure 19에는 두 형태의 시편에 대해 동일 온도에서 예비 변형을 다르게 하여 NR 시편에 발생하는 열응력을 측정한 결과를 나타내었다. 앞의 시험결과와 마찬가지로 시트형 시편에서 더 높은 열응력을 관찰할 수 있었으며, 더 빠른 시간에 최대 열응력이

나타났다. 그러나 응력완화 속도는 실린더 형태의 시편이 더 빨랐으며 높은 팽창력을 나타내었다. 이는 시편두께의 영향으로 해석되며, 두꺼운 시편의 경우 열팽창 정도가 더 크다고 할 수 있다.

3.7 충전제가 고무시편의 열응력에 미치는 영향¹⁸

충전 고무의 엔트로피적 열응력에 영향을 줄 수 있는 인자는 고무사슬과 충전제 사이의 물리적 화학적 상호작용, 고무사슬의 운동성 그리고 가교점

사이의 분자량 등이 있을 수 있다. Figure 20의 왼쪽 그래프는 예비변형 0.2와 100 °C에서 카본블랙이 첨가된 NR과 SBR의 최대 열수축력 값을 나타낸 그래프이다. NR의 경우 카본블랙 함량이 증가함에 따라 최대 열수축력이 감소하였으나, SBR의 경우 30 phr 카본블랙 함량에서 미 충전 고무보다 상대적으로 높은 열수축을 나타내었다. 카본블랙을 고무와 혼합하면 충전제 입자들이 고무사슬 사이에 분산되어 결합되게 된다. 이 같은 고무사슬과 충전제 사이의 상호작용은 약한 van der Waals 힘으로부터 강한 공유결합에 이르기까지 여러 가지 물리적 또는 화학적 결합이 존재한다.¹⁹ 이들 상호작용과 결합들은 정확하게 알려져 있지 않지만, NR의 경우 충전제의 보강효과가 고무사슬의 운동성을 방해함으로써 카본블랙의 함량이 증가할수록 최대 열수축력이 감소한 것으로 보여진다. 그러나 미 충전상태에서 기계적 물성이 낮은 SBR의 경우 충전제의 보강효과에 의해 물성의 향상과 더불어 사슬의 엔트로피적 탄성도 증가되었다고 해석할 수 있다. 또한 충전제 함량이 50 phr 일 경우 최대 열수축력이 거의 보이지 않은 것은 고무사슬의 운동성이 충전제에 의해 크게 제한되거나 충전제의 부피효과(volume effect) 등에 기인한다고 할 수 있다. 미 충전 고무의 경우, NR의 최대 열수축력이 SBR의 최대 열수축력보다 큰 값을 보였으며, 이는 NR과 SBR의 분자구조 차이에 따른 사슬의 운동성 크기 때문으로 보여진다. Figure 20의 오른쪽 그래프는 예비변형 0.2와 100 °C에서 실리카 첨가가 NR과 SBR고무의 최대 열수축력에 미치는 영향을 나타낸다. 카본블랙이 충전되었을 경우와 마찬가지로 NR에서는 실리카의 함량이 증가함에 따라 최대 열수축력이 감소하였으나, SBR 고무에서는 30 phr 실리카 함량에서 미 충전 고무보다 높은 열수축력을 보였다. 시험결과에 대한 정확한 해석을 위해서는 추가 실험이 필요하지만, 충전제를 배합하였을 때 천연고무보다는 합성고무인 SBR 경우에 사슬의 엔트로피적 거동이 증가하는 것으로 판단된다. 특히 30 phr 충전제가 배합된 SBR의 경우 카본블랙 보다 실리카가 배합되었

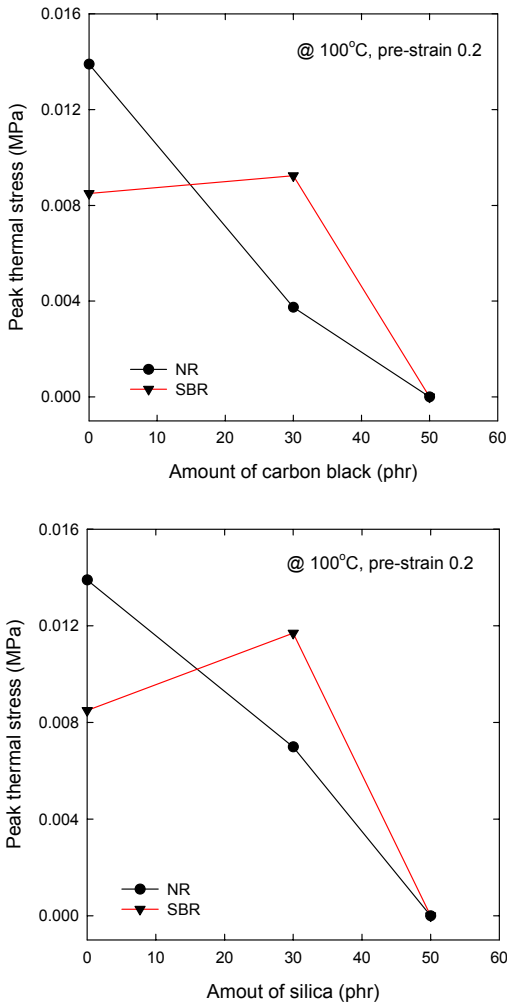


Figure 20. Peak thermal stress of NR and SBR specimens at 100 °C and a pre-strain of 0.2: (left) carbon black-filled and (right) silica-filled specimens.

을 경우 최대 수축력 값이 더 높게 측정되었다. 실리카의 경우 실란 커플링제를 사용하는데 이는 고무 매트릭스에서 실리카의 분산을 돕고 고무와 실리카 입자 사이의 화학적 결합을 증가시키기 위해 사용된다.¹⁵

Figure 21의 왼쪽 그래프는 카본블랙 첨가에 따른 NR과 SBR의 최대 열팽창력을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이들 데이터는 예비 압축변형 -0.13에서 측정된 값이다. 예비변형이 양의 값인

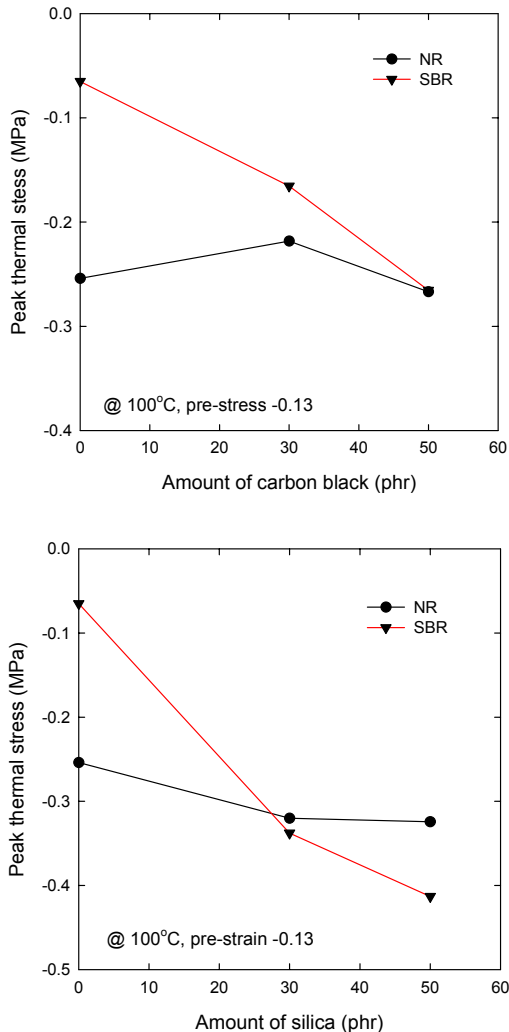


Figure 21. Peak expansion stress of NR and SBR specimens at 100 °C and a pre-strain of -0.13: (left) carbon black-filled and (right) silica-filled specimens.

경우는 인장변형을 의미하고 음의 값인 경우는 압축변형을 의미한다. 로드 셀에 작용하는 힘의 방향이 수축의 경우와는 반대이기 때문에 열 팽창력이 클수록 로드 셀이 보다 작은 음의 값을 갖게 되며, 그 절대값이 클수록 열 팽창력이 커짐을 의미한다. 고무시편이 가열되었을 때 즉각 열팽창력이 발생하고, 일정시간 이후 그 응력이 감소하는 경향을 나타낸다. 예비변형 -0.13과 100 °C에서 실험한 결과, NR에서 카본블랙 함량에 따른 팽창력의 변화는 30 phr에서 최대 열 팽창력이 미 충전된 고무의 열팽창력에 비해 약간 감소하였으나 50 phr에서 다시 약간 증가하였다. 30 phr 경우 충전제의 의한 사슬 운동성이 제한되었으나 50 phr 경우 충전제 사이의 공소 생성으로 이들 공소의 팽창이 주요 매커니즘으로 사료된다. 그러나 SBR의 경우 카본블랙 양의 증가와 더불어 열응력, 즉 최대 팽창력의 절대값이 증가하였다. 이는 SBR에 카본블랙을 배합하였을 때 SBR의 탄성적 특성의 향상에 비추어 볼 수 있다. 실리카 함량이 NR과 SBR고무시편의 최대 열팽창력에 미치는 영향을 조사하기 위해 최대 열팽창력을 측정하였고 그 실험 결과를 Figure 21의 오른쪽 그림에 나타내었다. NR과 SBR고무시편 모두 실리카 함량이 증가할수록 열응력 값, 즉 최대 열 팽창력이 증가함을 알 수 있었다. 카본블랙을 첨가했을 때와는 다른 결과를 보였으며 이는 실리카의 분산을 돕고 고무 사슬과 실리카 사이의 화학결합을 증가시키기 위해 사용된 실란 커플링제의 영향으로 판단된다. 실란 커플링제는 실리카 표면을 개질 시키고 실리카와 고무분자 사이에 결합과 가교결합을 증가 시킴으로써 고무사슬의 운동성을 제한시키는 등 큰 영향을 미친다.⁸ 가교결합 또한 고무분자 사슬의 운동성을 크게 제한하고 소성변형을 억제하는 구조적 구성요소를 제공하기 때문에 고무의 탄성력을 높여준다. 따라서 가교된 고무의 높은 탄성은 이들 가교망상의 엔트로피적 변화에 의해 해석된다.²⁰ 본 실험에서 실란 커플링제의 배합량은 실리카 함량을 기준으로 정했으며, 실리카 양이 증가하면 실란 양도 비례하여 증가시켰다. 실리카 충

전 경우에도 NR보다 SBR의 최대 열팽창력이 더 증가하였으며, 이는 합성고무의 보강효과에 기인한 것으로 해석할 수 있다.

3.8 열응력 측정방법의 ISO국제규격 표준화

본 연구를 통해 열역학적 이론에 근거한 고무분자 사슬의 입체 형태와 열적 거동과의 상관관계로부터 배합고무의 열응력 발생과 완화에 미치는 온도의 영향을 체계적으로 평가할 수 있는 열응력 측정 시험방법을 개발하였다. 개발된 열응력 측정 방법은 2007년 ISO/TC45 (Rubber and Rubber Products) 국제표준화 회의에서 "Test method for measuring thermal stress of rubbery materials upon heating" (ISO/TC45/SC2 N1371)의 제목으로 새로운 국제표준안을 제안하였고, 동 회의에서는 NWIP(New Work Item Proposal)를 제출하도록 의결하였다. 그 후, "Rubber, vulcanized - Determination of thermal stress in tension upon heating" (Draft in N1424)의 제목으로 제안된 NW(New Work)는 2008년 ISO/TC45/SC2 N1479(투표결과)를 통해 NWIP 12493으로 최종 승인되었다. 2009년 제출된 Committee Draft(CD)는 회원국의 요청사항 (ISO/TC45/SC2 N1655)을 반영하여 2010년 수정 제출되었으며, DIS 승인을 기다리고 있다. 향후 ISO 국제규격으로 최종 등록 (FDIS)하기 위해 세계 회원국의 요구사항에 대응하고 있으며, 이를 위한 추가 보완실험이 현재 진행되고 있다.

4. 결 론

본 연구에서 개발된 고무소재의 열응력 측정 방법은 다양한 온도범위에서 사용되는 고무제품의 수치안정성 예측과 성능향상을 위해 유용한 판단 도구를 제공할 것이다. 예비 변형된 고무시편에 가열했을 때 고무분자 사슬은 엔트로피적 거동으로 응력이 발생하고, 그 응력은 최대치에 도달한 후 시간이 지남에 따라 완화된다. 이때 열응력과 그 완화속도는 온도의 크기에 따라 큰 영향을 받았으며, 예비변형의 증가로 분자사슬의 배향이 커질수록 열응력은 증가하였다. 천연고무가 SBR고

무보다 높은 열응력을 보였으며, 이는 천연고무 분자사슬의 운동성과 유연성이 SBR고무보다 높기 때문으로 해석된다. 카본블랙과 실리카가 각각 충전된 NR의 경우 충전제 함량이 증가함에 따라 최대 열응력이 감소하였으나, SBR의 경우는 30 phr 함량에서 미 충전 고무보다 높은 열응력을 나타내었다. 개발된 열응력 측정방법은 2007년 ISO/TC45 국제표준화 회의에서 새로운 국제규격안으로 제안되었다. NWIP, CD, 그리고 DIS를 거쳐 ISO 국제규격(FDIS)으로 등록하기 위해 세계 회원국의 요구사항에 대응하고 있으며, 이에 따른 보완실험을 진행하고 있다. 열응력 측정 시험방법이 최종 ISO 국제규격으로 확정 공포될 경우 관련 고무제품의 품질 향상에 긍정적으로 기여하는 계기를 제공하는 것으로 기대하고 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부에서 시행한 기술혁신사업(표준기술력향상사업, 과제번호: B0010752) 지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Shaw, A. S. Jones, and A. S. Wiliam, "Chemorheological Response of Elastomers at Elevated Temperature: Experiment and Simulations", *J. Mech. Phys. Solids*, **53**, 2758 (2005).
2. K. Urayama, "An Experimentalist's View of the Physics of Rubber Elasticity", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, **44**, 3440 (2006).
3. D. J. Hitt and M. Gilbert, "Dimensional Stability of Oriented, Rigid Poly(vinyl chloride)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3859 (2003).
4. S. D. Long and I. M. Ward, "Shrinkage Force Studies of Oriented Polyethylene Terephthalate", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1921 (1991).
5. N. Rattanasom, T. Saowapark, and C. Deeprasertkul, "Reinforcement of Natural Rubber with Silica/Carbon Black Hybrid Filler", *Polymer Testing*, **26**, 369 (2007).
6. S.-S. Choi, C. Nah, S. G. Lee, and C. W. Joo, "Effect of Filler-Filler Interaction on Rheological Behavior of Natural Rubber Compounds Filled

- with Both Carbon Black and Silica", *Polym. Int.*, **52**, 23 (2003).
7. C. K. Hong, H. Kim, C. Ryu, C. Nah, Y. Huh, and S. Kaang, "Effects of Particle Size and Structure of Carbon Black on the Abrasion of Filled Elastomer Compounds", *J. Materials Sci.*, (accepted).
 8. Sung-Seen Choi, "Influence of Polymer-Filler Interactions on Retraction Behaviors of Natural Rubber Vulcanizates Reinforced with Silica and Carbon Black", *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 691 (2006).
 9. A. Kasner and E. Meinecke, "Porosity in Rubber, a Review", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 424 (1996).
 10. C. K. Hong, S. Park, and S. Kaang, "A test method for measuring the dimensional stability of elastomeric materials upon heating", *Polymer Testing*, **27**, 146 (2008).
 11. C. K. Hong, H. Jin, S. Park, and S. Kaang, "Variation of thermal stress and dimension of rubber solids upon heating", *J. Industrial and Engineering Chemistry*, **15**, 483 (2009).
 12. G. Capaccio and I. M. Ward, "Shrinkage, shrinkage force and the structure of ultra high modulus polyethylene", *Colloid Polym. Sci.*, **26**, 46 (1982).
 13. G. A. J. Orchard, G. R. Davies, and I. M. Ward, "The Thermal Expansion Behavior of Highly Oriented Polyethylene", *Polymer*, **25**, 1203 (1984).
 14. A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", Wiley, NY, 1960.
 15. I. Franta, "Elastomers and Rubber Compounding Materials", Elsevier, NY, 1989.
 16. P. J. Flory and J. Rehner, Jr., "Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks II. Swelling", *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
 17. A. N. Gent, *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*, Oxford University Press, London, 1992.
 18. S. M. Park, C. K. Hong, D. L. Cho, and S. Kaang, "Measurement of Thermal Shrinkage/Expansion Force of Filled Rubber", *Elastomer*, **42**, 201 (2007).
 19. G. R. Hamed and S. Hatfield, "On the Role of Bound Rubber in Carbon Black Reinforcement", *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 143 (1989).
 20. H. M. James and E. Guth, "Simple Presentation of Network Theory of Rubber, with a Discussion of Other Theories", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **34**, 7 (1996).