



신발 밑창용 고무 블렌드물의 마찰 및 내마모 특성에 대한 연구

표경덕 · 박차철[†]

동서대학교 에너지 생명공학부

접수일(2011년 10월 20일), 수정일(1차: 2011년 10월 31일, 2차: 11월 10일), 게재확정일(2011년 11월 14일)

A Study on the Friction and Anti-abrasion Properties of Rubber Blends for Shoes Outsole

Kyungduk Pyo and Chacheol Park[†]

Division of Energy & Bio Engineering, Dongseo University, Pusan 608-739, Korea

(Received October 20, 2011, Revised October 31, 2011, November 10, Accepted November 14, 2011)

요약 : 신발 밑창용 CIIR에 BR, SBR 및 NBR을 다양한 조성으로 혼합하여 블렌드물의 내마모성과 마찰계수에 미치는 영향을 고찰하였다. CIIR이 BR에 블렌딩됨에 따라 CIIR이 BR의 결정 형성을 방해하며, 이것이 BR/CIIR 블렌드물의 내마모성을 급격히 감소하는 요인 중의 하나로 작용하는 것으로 이해된다. BR/CIIR 블렌드물에서 BR의 함량이 증가함에 따라 $\tan \delta$ 피크 면적이 저하하였으며, 블렌드물의 마찰계수도 유사하게 저하하는 경향을 나타내었다. CIIR에 BR을 첨가함에 따라 블렌드물의 응력완화를 및 반발탄성이 감소하였으며, 블렌드물의 반발탄성에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

ABSTRACT : Blends were prepared by mixing BR, SBR and NBR to CIIR, which is used for outsole, at various mixing ratio, and effect of the mixing ratio on abrasion resistance and coefficient of friction was analyzed. CIIR interferes the crystalline formation of BR in BR/CIIR blends and this could be one of the factors that rapidly decreases abrasion resistance of BR/CIIR blends. $\tan \delta$ peak area of CIIR/BR blends decreased as the amount of BR present in the blends increased, and similarly, the coefficient of friction tended to decrease. Stress relaxation rate and rebound resilience of CIIR/BR blends decreased with increasing BR content, and it was presumed that their rebound resilience was affected by stress relaxation rate.

Keywords : rubber, blending, abrasion, friction, stress relaxation

I. 서 론

일반적으로 사람이 걷거나 달리는 등의 운동을 하는 경우, 먼저 발 뒷부분이 지면에 착지되고 그 다음에 발의 뒷부분이 들려지면서 발의 앞부분으로 지면에 반발력을 부여하여 추진력을 얻게 된다.¹ 발바닥 뒷부분이 지면에 착지하는 과정과 발의 앞부분으로 추진력을 부여하는 과정에서는 신발과 지면과의 마찰력과 신발의 반발특성이 매우 중요한 역할을 하게 된다. 신발의 마찰력이 적은 경우에는 발 뒷부분이 지면에 착지하는 과정에서 운동자세를 제어하기 힘들어 미끄러지기 쉬운 문제점이 야기된다. 또한 발 뒷부분이 들려지면서 추진력을 부여하는 과정에서도 신발과 지면과의 마찰력에 의해 추진력이 발생하며, 마찰력이 적은 경우 추진력이 낮아져 걷거나 달리는 동작이 힘들어지게 된다.^{2,3} 신발에서 지면과 직접 접촉하는 부분은 밑창이며, 밑창은 지면과의 높은 마찰력과 내마

모성이 요구되고 있다.

신발용 밑창 소재 중 추진력이나 마찰력이 중요한 경우 상대적으로 마찰계수가 높은 클로로부틸고무(chlorobutyl rubber, CIIR)이 많이 사용되고 있으며, 마찰력보다는 내마모성이 중요한 경우에는 내마모 특성이 우수한 부타디엔고무(butadiene rubber, BR)이 주로 사용되고 있다. 또한 중간 정도의 내마모성과 마찰계수로 충분한 경우에는 스티렌부타디엔고무(styrene-butadiene rubber, SBR) 등이 주로 사용되고 있다. 그러나 우수한 마찰계수와 내마모성을 동시에 요구하는 경우에는 이를 만족하는 소재가 아직까지 개발되어있지 않고 있다. 이와 같이 단일 고무 소재로 요구하는 물성을 만족하지 못하는 경우에는 각각의 장점을 지니는 고무들을 물리적으로 혼합하여 필요로 하는 특성을 만족하는 소재로 제조하는 블렌딩 방법이 많이 연구되고 있으며 실제 제품에 적용되고 있다.^{4~7} 김⁸ 등은 천연고무를 플라즈마 처리한 경우 처리시간에 따라 천연고무의 마찰계수가 현저히 감소함을 보고하였다. 최^{9,10} 등은 SBR의 응력풀림현상 및 회복거동에 대한 연구결과 스티

[†] 대표저자 E-mail: ccpark@dongseo.ac.kr

렌의 함량 및 보강시스템에 영향을 받는 것으로 보고하였다.

선행연구에서 등산화의 밑창 재료로 많이 사용되는 CIIR을 기재로하여 BR, SBR 및 니트릴고무(acrylonitrile-butadiene rubber, NBR)을 부가하여 고무 블렌드물을 제조하고, 각 고무를의 조성이 블렌드물의 기계적 특성 및 점탄성적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.^{11,12} 본 연구에서는 CIIR 기재의 고무 블렌드물에서 BR, SBR 및 NBR의 조성이 블렌드물의 X-ray 회절 패턴, 크리프 특성, 응력완화, $\tan \delta$, 마찰, 내마모 특성 등에 미치는 영향을 고찰하였다.

II. 실험

1. 실험재료

CIIR은 엑손모빌사의 1066을, BR 및 SBR은 금호석유화학(주)의 KOSYN 01(KBR) 및 5270을 사용하였다. NBR은 제온사의 NIPOL N1072을 사용하였다. 가교제 및 가교촉진조제로는 한일화학공업(주)의 공업용 황과 ZnO, dibenzothiazyl disulfide(DM) 등을 사용하였다. 윤활제로는 KPX Chemical의 PEG 4000과 미창석유공업의 W-1500를 사용하였으며, 산화방지제는 Sumitomo Chemical의 BHT를, 충전제로는 Rhodia사의 Zeosil175G를 사용하였다. CIIR/BR 블렌드물 제조를 위한 기본 배합은 Table 1에 나타내었으며, CIIR/SBR 및 CIIR/NBR 블렌드물 제조를 위해서는 BR대신 SBR 및 NBR을 각각 사용하였다.

2. 시편제조

CIIR, BR, SBR, NBR 및 블렌드물은 스코치를 방지하기 위해서 1차 혼련 및 2차 혼련하여 혼련물을 제조하였다. 1차 혼련 공정은 고무를 500 mL 용량의 밀폐형 혼련기에 넣고, 30 rpm의 속도에서 혼련하였으며, 초기온도 및 최종온도는 각각 60 °C 및 80 °C로 유지하였다. 2분간 전단력에 의한 고무 소련을 수행하고, 이어서 충전제 및 표면처리제인 Zeosil 30 phr와 Si69 2 phr을 3분 후에 투입하고, 고무 배합약품인 가공유 10 phr 및 산화방지제인 BHT 1phr을 6분 후에 투입하여 1차 혼련하였다. 1차 혼련물을 40 °C의 15 cm 개방물에서 가교제 및 가교보조제인 황 3 phr, DM 1 phr, TS 1.5 phr 및 ZnO 5 phr을 5분간 균일하게 혼련하여 2차 혼련물을 제조한 후 24시간 방치하여 숙성시켰다. 숙성된 2차 혼련물을 Rheometer (Monsanto ODR 2000)를 이용하여 ASTM D 208416 규격에 준하여 155 °C에서 최적 가황 시간을 측정하였으며, 이를 기준으로 가압 프레스로 155 °C에서 소정시간 압축 성형하여 고무 가황물을 제조하였다. 각 블렌드물의 조성 및 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.^{11,12}

3. 특성 측정

시편의 반발탄성은 DIN 53512에 준하여 측정하였고 시편의 규격은 지름 29 mm, 두께 12.5 ± 0.5 mm의 실린더 형태로 지침 눈금이 0 위치에서 철펠 지침 100자리 위치 이동 후 4회 낙하하여 5회부터 읽고 3회 측정한 평균치를 나타내었다. 영구압축줄임율은 시편의 두께 12.7 ± 0.13 mm, 지름 29 mm의

Table 1. Rubber Composition of CIIR Blends and Their Properties

Code	Rubber composition				Friction coefficient (μ)	Abrasion resistance (%)	Rebound resilience (%)
	CIIR	BR	SBR	NBR			
CIIR	100	-	-	-	3.73	14.15	14
CIIR/BR(75/25)	75	25	-	-	3.08	29.07	25
CIIR/BR(50/50)	50	50	-	-	2.75	51.22	32
CIIR/BR(25/75)	25	75	-	-	2.36	125.97	44
BR	-	100	-	-	1.35	600.72	51
CIIR/SBR(75/25)	75	-	25	-	3.17	11.18	18
CIIR/SBR(50/50)	50	-	50	-	2.82	30.89	24
CIIR/SBR(25/75)	25	-	75	-	2.61	44.87	28
SBR(100)	-	-	100	-	2.41	331.46	32
CIIR/NBR(75/25)	75	-	-	25	3.17	25.94	16
CIIR/NBR(50/50)	50	-	-	50	3.08	38.90	19
CIIR/NBR(25/75)	25	-	-	75	2.75	37.81	25
NBR	-	-	-	100	2.54	189.42	29

직원주형으로 만들고 압축비율은 25%, 시험조건은 70 °C 에서 22시간 공기순환오븐에 방치한 후 시편을 빨리 압축장치에서 꺼내 실온에서 30분간 방치하여 최종 두께를 측정하여 계산식에 의해 구하였다.

$$C_s = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100$$

C_s : 압축영구줄음률(%)

t_0 : 시험편의 원두께(mm)

t_1 : 압축장치에서 꺼낸 30분 후 시험편의 두께(mm)

t_2 : 스페이서의 두께(mm)

마모 시험은 NBS식에 의하여 두께 6.3 mm, 한 변의 길이가 25.4 mm인 정사각형 시편을 걸개에 걸어 연마지가 부착된 드럼위에 위치시키고 45 ± 5 rpm의 속도로 회전시켜 마모가 2.54 mm될 때의 마모용 기준물 회전수와 시험편의 회전수의 비로 내마모율을 구하였다.

$$\text{내마모율}(\%) = \frac{R_1}{R_2} \times 100$$

R_1 : 시험하고자 하는 시험편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전수

R_2 : 기준물 시험편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 평균 회전수

시료의 마찰계수는 표준상태에서 시편을 55 mm×100 mm 의크기로 절단하여 수평상태의 측정기면에 시편을 올린 다음, 시편이 미끄러지기 직전의 $\tan \theta$ 값을 취하였다. 이 때 5회 측정한 다음, 최대와 최소 값을 뺀 나머지를 평균값을 산출하여 최종 값으로 택하였다.

시료의 $\tan \delta$ 는 두께 1.2 mm, 폭 6.5 mm인 시트상의 시편을 동적점탄성 측정기(DMA, TA Instrument의 2980)을 사용하여 1 Hz에서 측정하였다. 측정온도는 -60 °C ~ 80 °C까지로 하였으며, 승온속도는 5 °C/분으로 하였다. Creep 특성은 25 °C에서 두께 1.2 mm, 폭 6.5 mm인 시트상의 시편을 0.1 N으로 0.05 분 동안 예비 응력을 가한 후 5 분간 회복시키고, 1 분간 1 N의 응력을 부가할 때의 변형을 측정하였다. 응력완화율은 DMA로 상온에서 10분간 7% 압축 한 뒤 10분 동안 회복되는 응력으로부터 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{응력완화율}(\%) = (E_1 - E_2)E_1 \times 100\%$$

E_1 : 최대 탄성율

E_2 : 최저탄성율

한편 결정특성에 관한 자료로서 X-선 회절장치(D/max-III-A type, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 Ni filter로 여과한 CuK α 선을 사용하여 적도선 방향($2\theta = 5 \sim 40^\circ$)으로 회절시켜 X-선 회절강도 분포곡선을 얻었다.

III. 결과 및 고찰

운동화 걸창으로서 요구되는 기본적인 특성 중 중요한 두가지 항목으로 운동 시 자세제어나 우수한 추진력을 위한 높은 마찰계수와 내구성 측면에서 높은 내마모성을 들 수 있다. Table 1 및 Figure 1에 나타난 바와 같이 CIIR은 마찰계수는 높지만 내마모성이 매우 낮은 단점을, BR은 내마모성은 우수하지만 마찰계수가 낮은 단점을 지니고 있다. CIIR에 BR이 블렌딩됨에 따라 블렌드물의 마찰계수는 대체로 산술평균에 해당하는 정도로 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 CIIR에 BR 등의 고무들이 블렌딩됨에 따라 마찰계수는 산술평균적으로 변화하지만 내마모성은 마이너스 편차로 감소하는 경향을 나타내었다. BR에 CIIR이 블렌딩됨에 따라 블렌드물의 내마모성이 마이너스 편차로 감소하는 현상은 블렌드물에서 CIIR이 BR의 결정 형성을 방해할 것으로 예상할 수 있다. 일반적으로 결정 영역에서는 분자간 결합력이 크게 작용하는 반면, 비결정 영역에서는 결정성 영역에서보다 적게 작용하기 때문에 결정성이 높을수록 내마모성이 우수할 것으로 예상할 수 있다.

CIIR/BR 블렌드물에서 BR의 결정 특성을 파악하기 위하여 X-선 회절기로 측정한 X-선 회절패턴을 Figure 2에 나타내었다. BR의 경우 2θ 20° 부근에서 뚜렷한 결정 피크를 나타내었다. BR에 CIIR이 25% 부가된 경우에는 2θ 20° 부근에서의 BR의 결정 피크가 50% 이하로 현저히 감소하였으며, CIIR이 50% 부가된 경우에는 BR의 결정피크가 거의 없어진 것으로

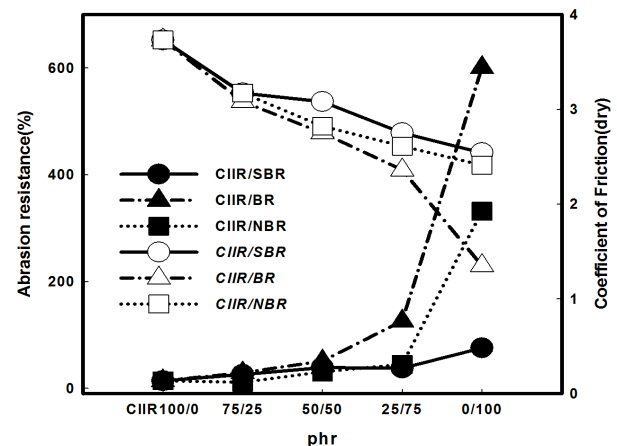


Figure 1. The effect of CIIR content on abrasion resistance(closed symbol) and friction coefficient(open symbol) of CIIR blends.

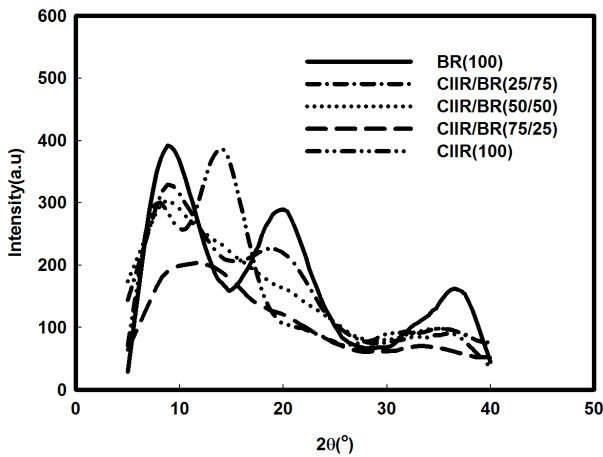


Figure 2. X-Ray spectra of CIIR, BR and their blends.

나타났다. 이러한 현상으로부터 CIIR이 BR에 블렌딩됨에 따라 CIIR이 BR의 결정 형성에 방해하는 것을 확인할 수 있었다. CIIR/BR 블렌드물에서 CIIR이 BR의 결정 형성을 방해하여 블렌드물에서 BR의 결정이 적어지거나 불완전해지면 BR의 특성인 내마모성이 저하되고, 따라서 블렌드물의 내마모성이 현저히 감소할 것으로 예상할 수 있다. Figure 1의 CIIR/BR 블렌드물의 내마모성이 마이너스 편차로 감소하는 현상도 CIIR/BR 블렌드물에서 CIIR이 BR의 결정 형성을 방해한 것에 기인하는 것으로 이해할 수 있을 것이다.

두 물질 간의 마찰력은 물리적 및 화학적 상태에 좌우하게 되며, 접촉면에서 피착물간의 마이크로 브라운 운동에도 크게 좌우된다. 마이크로 브라운 운동이 활발하게 되면, 피착물 접촉면에서의 접촉이 용이하고 마찰력이 증가하게 된다. 고분자 물질의 $\tan \delta$ 피크의 면적은 마이크로 브라운 운동의 용이성을 나타내는 척도로 활용되고 있다. 선행연구에서 CIIR의 경우 -30°C 부근, SBR의 경우 0°C , NBR의 경우 5°C 부근에서 각각 뚜렷한 피크를 나타내었으나, BR의 경우 -40°C 부근에서 미약한 피크를 나타내었다.¹³ CIIR, BR, SBR, NBR 및 블렌드물의 $\tan \delta$ 피크의 상대 면적과 마찰계수를 Figure 3에 나타내었다. CIIR의 경우 $\tan \delta$ 피크 면적이 가장 넓은 것으로 나타났으며, BR의 경우 가장 낮은 값을 나타내었고, NBR과 SBR은 중간 값을 나타내었다. 각 블렌드물의 $\tan \delta$ 피크 면적은 CIIR에 BR, SBR 및 NBR이 블렌딩됨에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 마찰계수가 감소하는 경향과 유사한 것으로 나타났다. 즉 CIIR에 BR, SBR 및 NBR이 첨가됨에 따라 블렌드물의 마이크로 브라운 운동이 감소하는 것을 알 수 있으며, 블렌드물의 마이크로 브라운 운동 저하가 블렌드물의 마찰계수 감소에 영향을 미치는 한 요인으로 이해할 수 있다.

고분자 물질의 마이크로 브라운 운동의 용이성을 나타내는 또 다른 척도로서 일정 응력을 시편에 가할 때 발생하는 변형을 나타내는 크립 특성 중의 하나인 치수변화로 나타낼 수

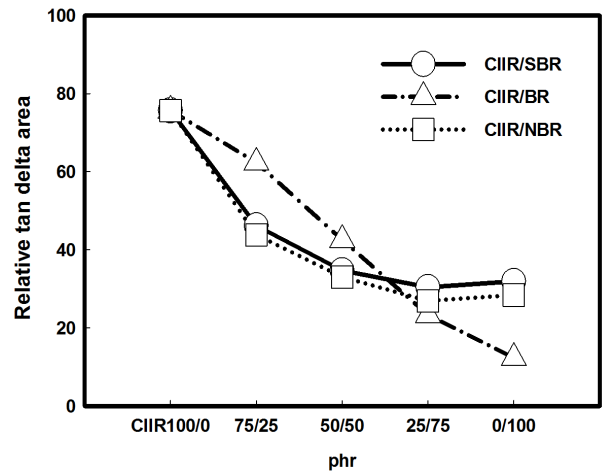


Figure 3. The effect of CIIR content on relative $\tan \delta$ area of CIIR blends.

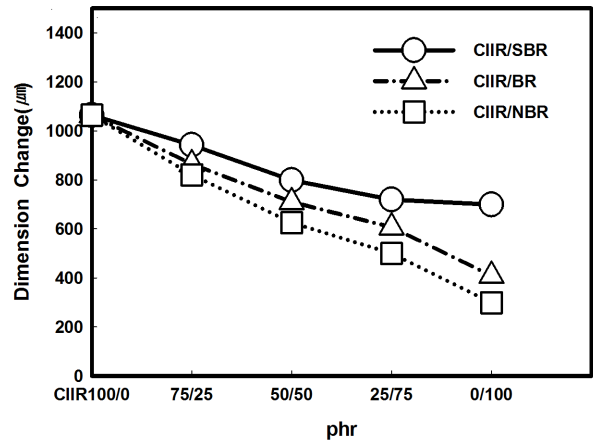


Figure 4. The effect of CIIR content on dimension change of CIIR blends.

있다. Figure 4에 1N의 응력으로 1분간 압축한 경우 발생하는 블렌드물의 치수변화에 미치는 영향을 나타내었다. 치수변화는 CIIR이 $1100 \mu\text{m}$ 정도로 가장 큰 값을 나타내었으며, SBR이 중간 값을 그리고 BR과 NBR이 낮은 값을 나타내었다. CIIR에 각 고무가 블렌딩 됨에 따라 블렌드물의 치수 변화가 감소하는 경향은 Figure 1의 마찰계수 감소 경향과 유사한 패턴으로 나타났다.

신발 밑창의 경우 외부 응력을 제거하였을 때, 변형에 대한 탄성회복 성능을 나타내는 반발탄성 값이 클수록 운동역학적 측면에서 좋은 재료라고 할 수 있다.¹¹ Table 1에 나타난 바와 같이 CIIR의 경우 가장 낮은 14% 정도의 반발탄성률을 나타내었다. NBR과 SBR은 29 및 32%의 반발탄성률을 나타내었으며, BR은 가장 높은 반발탄성률인 51%로 나타났다. BR은 가해진 응력의 절반 이상을 탄성으로 회복되지만, CIIR의 경우 외부에서 가해지는 응력의 대부분을 소성변형으로 소실하

는 것으로 이해할 수 있다. CIIR에 NBR, SBR 및 BR이 첨가됨에 따라 블렌드물의 반발탄성은 증가하는 경향을 나타내었다.

고분자 물질에 응력을 가하면 변형이 발생하게 되며, 이때 발생하는 변형은 탄성변형과 소성변형으로 구분되며, 소성변형은 응력을 제거하더라도 영구변형으로 남게되며, 탄성변형 부분은 원래 상태로 회복하게 된다. 소성변형은 일정한 변형을 유지하기 위한 응력 감소로 나타나게 되며, 고분자물질에서 발생하는 소성변형에 의한 에너지 소실의 정도는 응력완화 특성으로 측정가능하다. 따라서 두가지 물체에 동일한 응력이 외력으로 가해진 경우 응력완화가 적을수록 탄성회복율이 높은 것을 의미하게 된다.

고분자 재료에 외부에서 가해진 응력에 의해 발생한 변형을 일정하게 유지하는데 필요한 응력은 시간에 따라 감소하는 응력완화 현상을 나타낸다. 응력완화는 고분자 재료내에서 저장에너지의 소실을 의미하기 때문에 응력완화율이 높을수록 재료의 반발탄성효율이 낮아질 것으로 예상할 수 있다. 따라서 응력완화 특성을 반발탄성의 척도로 활용할 수 있을 것으로 예측할 수 있다. Figure 5에 CIIR 함량이 블렌드물의 응력완화율에 미치는 영향을 나타내었다. CIIR이 SBR, BR 및 NBR에 비하여 응력완화율이 가장 큰 것으로 나타났으며, CIIR에 각 고무가 블렌딩 됨에 따라 응력완화율은 점차 감소하는 경향을 나타내었다. CIIR 블렌드물에서 CIIR의 함량이 감소할수록 고무재료의 반발탄성율이 높은 것으로 나타났다.¹¹ 따라서 응력완화 값이 적을수록 고무재료의 반발탄성율이 높게 나타나며, 응력완화가 고무재료의 반발탄성의 척도의 한 방법으로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

IV. 결 론

신발용 밑창 재료로 많이 사용되고 있는 CIIR에 BR, SBR

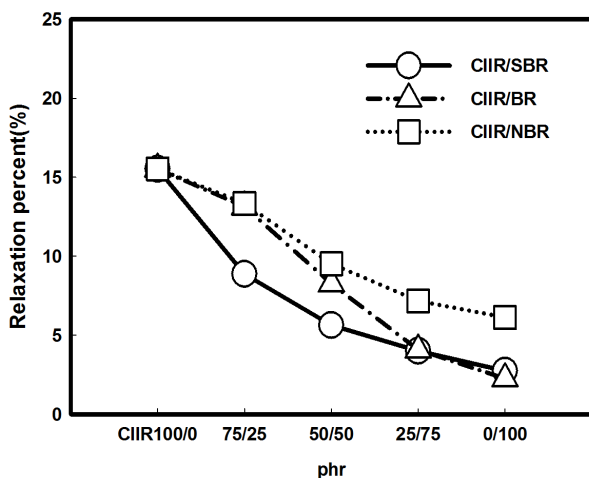


Figure 5. The effect of CIIR content on relaxation percentage of CIIR blends.

및 NBR을 블렌딩하여 블렌드물의 내마모성과 마찰계수에 미치는 영향을 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) CIIR이 BR에 블렌딩됨에 따라 CIIR이 BR의 결정형성을 방해하며, 이것이 BR/CIIR 블렌드물의 내마모성이 급격히 감소하는 요인 중의 하나로 작용하는 것을 확인할 수 있었다.

2) 블렌드물의 $\tan \delta$ 피크 면적 및 크리프실험에서의 치수변화가 블렌드물의 마찰계수 감소에 영향을 미치는 한 요인으로 작용하는 것으로 이해할 수 있었다.

3) CIIR에 SBR, NBR 및 BR을 첨가함에 따라 블렌드물의 반발탄성이 증가하는 하였으며, 이러한 현상은 블렌드물의 응력완화 현상에 일부 기인하는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 “산업원천기술개발사업”의 지원으로 수행된 결과입니다.

참 고 문 헌

1. 광창수, “운동화 중저의 경도가 주행시 발바닥의 압력분포와 충격흡수에 미치는 영향”, 서울대학교대학원 박사학위논문, p. 25-42 (1993).
2. 김태형, “에어로빅스 하이킥시 운동화 중저의 경도에 따른 지면반력의 변화 및 발의 안정성에 관한 연구”, 서울대학교 대학원 석사학위논문, p. 7-17 (1996).
3. 오준석, “운동화의 기능학적 특성에 관한 연구”, 연세대학교대학원 석사학위논문, p. 9-16 (1984).
4. C. Sirisinha, S. Limcharoen, and J. Thunyarittikorn, “il resistance controlled by phase morphology in natural rubber/nitrile rubber blends” *J. Appl. Poly. Sci.*, **87**, 83 (2003).
5. 박찬영, 이원기, 민성기, “BR고무/결정성고무 블렌드의 물성에 미치는 온도 및 오존농도 등의 환경인자의 영향” *Elastomer*, **45**, 44 (2010).
6. 나창운, 손봉영, “NR/NBR 블렌드의 기계적 물성과 강선과의 접착거동”, *Elastomer*, **36**, 111 (2001).
7. 박현호, 이창섭, “재생 FKM rubber/신재 FKM rubber 블렌드물의 특성 및 응용”, *Elastomer*, **40**, 104 (2005).
8. D. H. Kim, G. Mathew, D. J. Jeon, B. Jurkowski, B. Jurkowska, and C. Nah, “The influence of Palsama surface modification on frictional property of natural rubber vulcanization”, *Elastomer*, **39**, 12 (2004).
9. 최성신, 한동수, 우창수, “SBR의 미세구조와 보강시스템이 SBR가황물의 응력풀립 효과에 미치는 영향”, *Elastomer*, **41**, 164 (2006).
10. 최성신, 우창수, 장동호, “SBR 가황물의 회복거동에 미치는 스테렌 함량의 영향”, *Elastomer*, **40**, 273 (2005).
11. C. C. Park and K. D. Pyo, “Effect of chlorobutyl rubber on the mechanical properties of chlorobutyl rubber blends”, *Elast. Compos.*, **45**, 280 (2010).
12. C. C. Park and K. D. Pyo, “A study on the viscoelastic properties of rubber blends for shoes outsole”, *Elast. Compos.*, **45**, 309 (2010).