

적용등을 소개하여 고무의 마모에 대한 이해를 돕고자 한다. 고무제품중 마모가 가장 심각한 문제로 되는 타이어의 마모는 다음 기회에 다루고자 한다.

2. 고무의 마모 특징

일반적으로 금속, 플라스틱과 같은 소재는 마모시 마모방향과 평행한 scratch가 형성되는 반면, 고무와 같은 탄성체의 마모시에는 마모방향과 수직하게 ridge형태가 형성되며 debris라고 불리는 작은 고무입자의 형성을 수반한다²(Fig. 2). Ridge는 비슷한 높이를 가지고 마모표면에 일정한 간격으로 배열되어 있으며 그 높이와 간격은 고무의 종류, 경도 및 마모조건에 따라 다르게 나타난다.

Ridge의 형성과정은 다음과 같이 정리할 수 있다. 마모과정은 기본적으로 고무의 표면에 대한 abrasive의 작용으로 주기적으로 반복되는 tearing에서 시작된다.³

1) Abrasive가 고무의 표면에 수직으로 작용하여 고무를 변형시키고 마찰력의 작용으로 고무는 tearing을 일으키어 crack이 성장하고 고무는 혀모양의 형태를 형성한다.

2) Abrasive가 계속 작용하여 고무의 혀 형태는 뒤로 휘어지게 된다.

3) 인장방향의 힘의 작용으로 고무의 혀 형태의 선단 부분은 파괴되고 남은 부분은 인장방향의 힘이 제거된다.

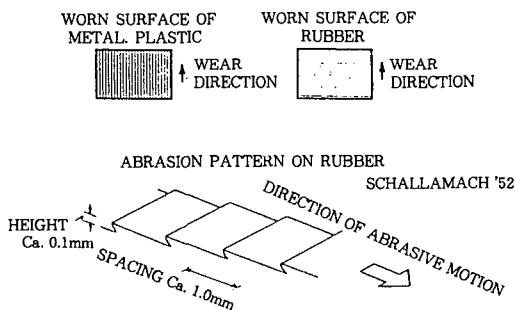


Fig. 2. Feature of rubber abrasion in one direction².

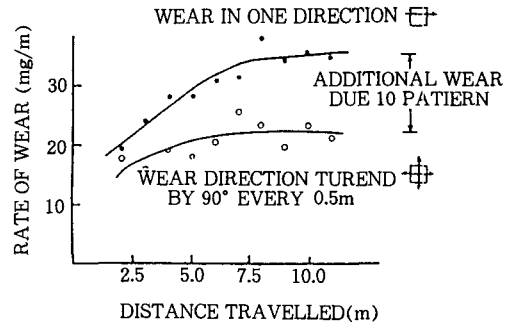


Fig. 3. Comparison of abrasion with and without a fully developed ridge pattern.²

4) 이러한 crack의 성장과 고무의 혀 형태의 선단 부분의 파괴로 마모된 고무의 표면에는 톱니바퀴 모양의 ridge가 형성되고 또한 debris라 불리는 고무입자가 형성된다.

따라서 ridge의 형성은 마모에 의한 고무 손실의 주요한 원인이 되며 이와같이 마모가 한 방향으로 진행되어 마모표면에 ridge가 형성되는 마모를 pattern abrasion이라 한다.

이와는 대조적으로 마모가 한 방향으로 진행되는 것이 아니라 여러방향으로 변화하며 진행되는 경우도 있는데 대표적인 예가 타이어이다.² 이러한 경우에는 다방향의 microcutting이 이루어지고 고무표면에 free radical이 형성되어 고무의 분해를 유발시켜 마모표면에 sticky한 표면층이 형성된다. 이러한 마모는 ridge를 형성하지 않는데 이를 intrinsic abrasion이라 한다. Pattern abrasion과 intrinsic abrasion에 있어서 마모속도를 비교한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 보면 pattern abrasion이 intrinsic abrasion보다 마모속도가 빠름을 나타내고 있는데 이는 ridge의 존재가 debris의 형성으로 부수적인 마모가 수반되어 나타나는 현상이며 이로부터 마모에 의한 고무의 손실의 주요한 원인은 ridge형태의 형성임을 알 수 있다.

3. 마모의 파괴역학적 모델

실험적으로 고무의 부피마모속도와 고무에 부하되

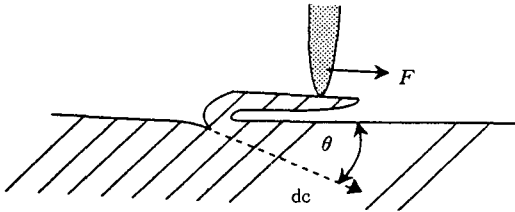


Fig. 4. Fracture mechanics model for pattern abrasion.⁵

는 응력사이에는 지수함수관계가 있는 것으로 보고되고 있다. 이는 crack의 성장속도와 energy release rate와 지수함수 관계가 있는 fatigue에 의해 마모가 진행되었음을 의미한다⁴. Thomas⁵는 이와같은 실험적 사실을 근거로 고무의 마모는 fatigue에 의한 crack의 성장으로 진행된다고 가정하고 고무의 마모에 대한 단순한 모델을 제시하여 razor blade에 의한 고무의 마모속도를 다음과 같이 설명하고 있다(Fig. 4).

마모 pattern의 ridge는 blade가 한번 통과할 때마다 $dc \cos\theta$ 만큼 성장하며 ridge의 높이는 $dc \sin\theta$ 가 된다. 여기서 dc 는 blade가 한 번 통과할 때마다 성장한 crack의 길이이며 고무시편의 폭을 w 라 하면 고무의 부피마모속도, A 는 다음과 같다.

$$A = w \cdot dc \cdot \sin\theta$$

고무의 fatigue실험으로 ridge의 아랫부분에서의 energy release rate, J 를 얻으면 crack의 성장속도 dc 를 구할 수 있게 된다. Fatigue에서 전형적인 crack의 성장속도, dc 와 energy release rate, J 사이의 관계는 다음과 같다.

$$dc = \beta J^a \quad (a, \beta \text{는 상수})$$

따라서 $A = w\beta J^a \sin\theta$ 가 된다.

Thomas는 razor blade가 ridge를 뒤로 젖히며 마찰력이 tear 또는 peel test의 경우처럼 직접 crack tip에 작용한다고 하여 energy release rate, J 를 다음과같이 단순화시켜 마모속도를 계산하였다.

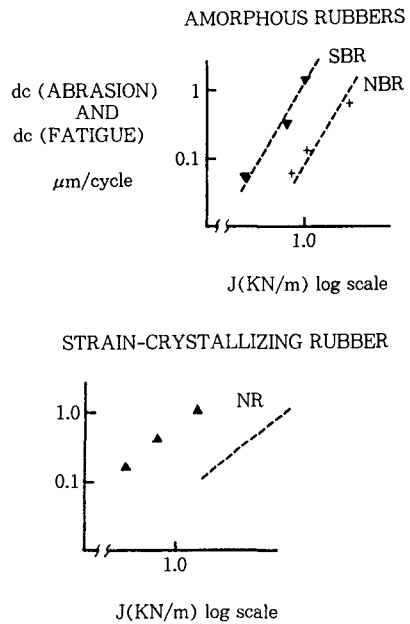


Fig. 5. Comparison of incremental crack growth from abrasion(points) and fatigue(dashed line) for amorphous and crystallizing rubber.⁵

$$J = F(1 + \cos\theta)/w$$

$$A = w \beta \sin\theta [(F/w)(1 + \cos\theta)]^a$$

Thomas⁵는 마모실험과 독립적인 fatigue실험을 통하여 dc 를 측정하고 이를 J 에 대하여 plot한 결과 두 실험에서 얻어진 dc 가 같음을 나타냄으로써(Fig. 5) 모델을 실험적으로 증명하였다.

이와같이 Thomas는 고무가 pattern abrasion의 형태로 마모될 경우 마모과정을 ridge 아랫부분에서 fatigue에 의한 crack의 성장에 기인한다는 간단한 모델을 이용하고 crack의 성장속도와 마찰력을 관련시키는 역학적 관계를 제시하였다. 이 모델에 의하면 마모속도는 fatigue에 의한 crack의 성장과 마모표면의 거칠기를 나타내는 ridge의 각도, θ 에 의해 결정된다. 따라서 고무의 내마모성을 향상시키기 위해서는 고무의 내피로성을 증가시키거나 abrasion pattern의

크기를 줄이는 것이 요구된다.

이 모델은 pattern abrasion을 나타내는 비정형 고무의 마모에는 비교적 잘 적용되는 것으로 알려져 있는 반면에 강인화된 고무의 경우에는 실제 마모속도보다 느리게 예측되며 또한 천연고무의 경우에는 마모속도가 빠르게 예측되는 단점도 지니고 있다. 이에 Gent와 Pulford⁶는 고무의 마모는 단순히 crack의 성장만으로는 설명할 수 없고 다른 파괴메카니즘을 포함하고 있다고 주장하고 있다. 또한 초기 crack이 형성되기 어려운 고무혼합물에 대해서는 전체마모속도가 crack형성속도에 영향을 받는 반면, 초기 crack이 쉽게 형성되는 고무혼합물에서만 전체마모속도가 crack성장속도에 영향을 받는 주장도 있다.⁷

이처럼 Thomas의 모델은 여러 단점을 내포하고 있지만 현재까지 고무의 마모속도에 대한 역학적 모델로서 널리 유용되고 있으며 또한 이 모델의 단점을 해결하기 위한 대한 많은 연구도 필요하다.

타이어와 같이 마모방향이 변화하는 고무의 마모의 경우에는 마모속도는 가해지는 응력과 지수함수 관계를 나타내는 것이 아니라 선형적 관계를 나타내고 있다⁸(Fig. 6). 이는 타이어의 마모시 마모가 다방향으로 이루어지기에 나타나는 결과이다.

Grosch와 Schallamach⁸는 silicon carbide와 같은 날카로운 abrasive에 의한 고무의 마모에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

$$\delta = K_1 \mu P/U$$

여기서 δ 는 마모속도, μ 는 마찰계수, P는 응력, U는 파괴시 에너지 밀도를 나타내며 K_1 은 상수이다. 이들은 마모속도는 파괴시 에너지밀도와 반비례하는 결과를 보여주었고 위의 식은 타이어의 마모처럼 ridge pattern이 형성되지 않는 intrinsic abrasion에만 적용된다고 알려져 왔다.⁹ 그러나 Thavamani와 Bhowmick¹⁰는 이러한 Grosch의 이론을 ridge형태가 형성되는 pattern abrasion의 마모에 적용하여 diene

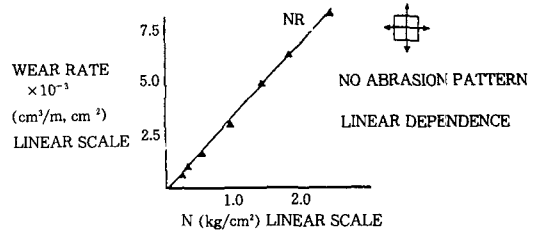


Fig. 6. Abrasion rate for multidirectional abrasion versus normal load.⁸

고무의 경우 고무의 마모속도를 파괴시 에너지 밀도, shear loss modulus, G' 및 ridge간격과의 일반적인 관련식을 유도해 내었다. 이들의 결과에 따르면 silicon carbide에 의한 고무의 마모의 경우, 고무의 마모속도는 파괴시 에너지 밀도와 G'에 반비례하고 ridge간격과는 직선적 비례관계가 있음을 밝혀내었다. 이러한 결과들은 pattern abrasion과 intrinsic abrasion이 서로 다른 형태의 마모임에도 불구하고 ridge형태에 따른 변수를 제외하면 같은 관련성을 보여주고 있다는 점에서 매우 흥미롭다고 할수 있으며 pattern abrasion시 마모속도에 대한 응력의 영향이 Thomas의 결과처럼 지수함수 관계가 아닌 다른 결과를 보이고 있음을 나타내고 있다.

이상의 결과를 정리하면 고무의 마모속도는 단순히 crack의 성장만으로 설명하는 Thomas⁵의 이론이 있으며 또한 이에 반하는 Gent와 Pulford⁶의 주장이 혼재하고 있다. 또한 이들의 이론을 뒷받침 할 수 있는 실험적 증명^{5-9,10}도 두 경우 모두 있는 상태로 아직도 고무의 파괴메카니즘에 대한 정연한 이론은 밝혀지지 않은 상태이고 고무의 종류나 마모조건에 따라 서로 다르게 나타나고 있어 이에 대한 많은 연구가 필요한 상태이다.

4. 마모에 대한 온도 및 화학적 영향

1) 화학적 영향

고무의 마모가 fatigue에 의한 crack 성장 뿐만 아니라 여러 다른 파괴메카니즘에 의해 진행되는것과 마

찬가지로 고무가 마모될 때 마모표면에서는 열, 공기 등에 의한 화학반응이 수반된다. 마모조건이 가혹하지 않을 경우 마모의 정도는 매우 작으나 형성된 고무입자는 끈끈하여 서로 접촉이 일어나 수 mm 크기의 입자를 형성하기도 한다.¹¹ 실제로 cis-polyisoprene 또는 poly(ethylene-co-propylene)의 마모의 경우 molecular rupture가 현저하고 또한 마모표면에 타르상의 표면층을 형성하기도 한다.¹¹ 이와는 대조적으로 cis-polybutadiene은 마모시 형성된 고무입자가 구조적으로 분해가 일어난 현상이 발견되지 않았다. 즉 cis-polybutadiene 고무입자는 화학적으로 변화가 없으며 접촉하는 현상도 없다. 이러한 현상은 고무의 종류에 따라 서로 다른 화학변화가 일어나며 또한 다른 마모메카니즘을 나타내고 있는 것이다.

이러한 고무의 마모시 화학반응은 크게 두가지로 구별할 수 있는데 하나는 접촉면에서 마찰력의 결과로 나타나는 산화분해이며 또 다른 하나는 shear로 유발된 화학결합의 파괴로 시작되는 mechanochemical 분해이다. 예로 산소가 없는 상태에서 cis-polyisoprene의 마모는 cis-polybutadiene의 마모와 비슷하나 poly(ethylene-co-propylene)의 마모는 산소의 존재와 상관없이 마모형태가 변화하지 않는다.

고무의 마모에 의한 화학반응의 연구결과를 살펴보면, Shallamach¹²는 고무의 마모시 산화반응의 영향

을 알아보기 위하여 산화방지제가 첨가된 고무와 첨가하지 않은 고무의 마모시험을 N₂분위기와 O₂분위기에 서 행하여 산화방지제가 첨가되지 않은 고무의 마모가 산화방지제가 첨가된 고무의 마모보다 빠르게 진행되는 결과를 얻었다(Fig. 7). 이는 고무의 마모시 산화반응의 영향을 나타낸 것이다.

또한 William과 Cadle¹³은 고무의 마모시 형성된 고무입자를 benzene으로 추출하여 마모전의 고무는 추출물이 1~3 wt%인 반면, 마모시 형성된 고무입자에서의 추출물은 32~44 wt%인 결과를 얻었다(Table 1). 이러한 결과는 고무가 마모되는 동안 고무 표면의 온도가 국부적으로 높아지고 이에 따라 열산화반응에 의해 고무의 망상구조가 분해되었음을 나타낸다.

최근의 연구에서는 ESCA를 이용하여 고무의 조성특히 O/C의 비를 조사하였는데 마모전의 고무의 O/C비가 0.11에서 마모후 0.5로 증가하는 결과를 얻었고 또한 마모된 고무표면의 가교밀도를 swelling시험을 통하여 측정한 결과 가교밀도가 마모전보다 감소하였음을 나타내고 있다. 이러한 일련의 실험을 통하여 고무의 마모시 진행되는 화학분해는 매우 중요하며 현재는 주로 mechanochemical에 의한 분해반응으로 받아들여지고 있다.

또한 의외의 사실은 고무의 마모에 사용된 blade등 금속이 고무가 마모되는 동안 함께 마모된다는 사실이다.¹⁴ 이런 금속의 마모는 특히 마모중 형성된 고무의

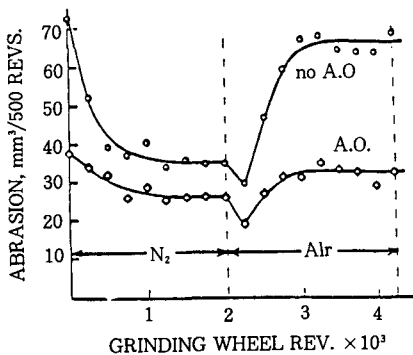


Fig. 7. Reduction of abrasion loss with and without antioxidant.¹²

Table 1. Tire emission-Indor test facility of General Motors.¹³

Wear particles, <30 μm (airborne), %	0.5-9.0
Wear particles, >30 μm (sedimentary), %	80-99
SBR extractables (benzene)	
Original SBR tread, %	1-3
Adhered particles ^a , %	25-32
Sedimented particles ^a , %	32-44
Hydrocarbon emissions ^a , %	1-10
High-speed shoulder temperature ^b , °C	105

^a Evidence of polymer degradation.

^b 78 × 15.

free radical이 안정할 경우 더욱 가속적으로 진행된다. 이는 고무의 마모동안 형성된 free radical이 직접 금속을 공격하여 일어나는 현상이다. 이와같이 고무의 마모에서 화학반응이 중요한 역할을 하나 의외로 이에 대한 연구결과는 적어 앞으로 많은 연구가 필요한 분야라 할 수 있다.

2) 온도의 영향

고무는 마모시 고무표면과 abrasive의 마찰로 인하여 고무표면에서 많은 열이 발생하게되며 이는 고무의 마모에 영향을 미치게 된다. 고무의 마모에 대한 온도의 영향은 Grosch와 Schallamach⁸의 실험에서 마모시 주위온도에 대한 하중변화에 따른 마모속도의 의존성을 살펴본바 알아보았으며 이를 Fig. 8에 나타내었다. 이는 cis BR이 저온에서는 NR보다 마모에 대한 저항성이 크며 고온에서는 NR보다 더욱 마모가 잘됨을 나타내고 있다.

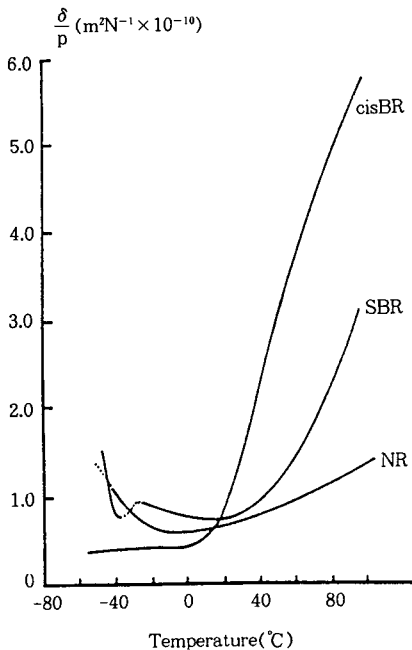


Fig. 8. The effect of temperature on abrasion of rubber on 180 grade SiC paper dusted with MgO. Sliding speed : 10mms^{-1} .

마모속도에 대한 온도의 영향은 Grosch¹⁵에 의해 더욱 연구가 진행되어 Grosch는 고무의 마모에 대한 온도의 영향에서 중요한 것은 주위의 온도가 아니라 고무표면의 온도의 변화라고 주장하였다. 그는 oil extended NR과 oil extended SBR로 주위 온도를 변화시키면서 마모실험을 한 결과 고무에 따른 마모는 주위의 온도와 관계없이 고무표면의 온도에 따라 하나의 곡선으로 나타낼 수 있음을 보여주었고(Fig. 9) 이를 통해 고무의 마모시 중요한 것은 마모시 고무표면의 온도라고 주장하였다. 이같이 고온의 고무표면에서 고무의 화학적 변화가 이루어지며 또한 고무의 성질의 변화로 인한 파괴메카니즘의 변화도 이루어질 것으로 예상된다. Grosch는 이러한 화학적 변화 혹은 파괴메카니즘 변화의 원인이 고무표면의 온도의 상승에서 기인한 것이므로 결국 고무의 마모에서 다른 모든 영향은 온도의 영향이 다른 형태로 나타난 것에 불과하다고 주장하고 있다.

고무의 온도변화에 따른 파괴메카니즘의 변화는 다음의 예로 설명할 수 있다. Gent와 Pulford⁶는 SBR의 마모시험을 25°C와 100°C에서 행하였는데 100°C에서의 마모속도가 25°C에서의 마모속도보다 2배가 빠르게 진행됨을 알아내어 이를 피로시험의 결과와 비교하였다. 피로시험에서 crack의 성장속도는 온도가 25°C에서 100°C로 변해감에 따라 약 10⁴배 정도의 큰 변화를 나타내고 있고 이러한 결과는 마모속도와 crack의 성장속도가 관련이 없음을 나타내고 있다.

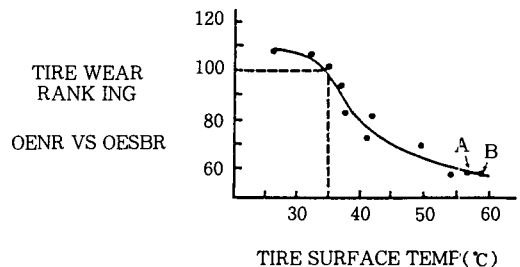


Fig. 9. Tire wear ranking of OENR and OESBR versus tire surface temperature.¹⁵

따라서 온도변화에 따른 마모속도의 변화에서는 앞서 밝힌 Thomas의 crack성장속도에 의한 마모 이론이 맞지 않음을 알아내었다. 이와같이 온도변화에 따른 마모 메카니즘의 변화는 아직 제대로 밝혀지지 않은 상태이며 Grosch의 주장처럼 이러한 변화의 주요인이 단순히 고무표면의 온도의 변화에 의한 것인지도 아직 풀어야 할 과제로 남아있는 상태이다.

5. 맺 음 말

이상에서 고무의 마모특징, 마모모델, 마모시 수반되는 화학반응등을 살펴 보았다. 이를 정리하면 고무 마모의 특징은 ridge의 형성이라 할 수 있고 이러한 ridge의 형성이 마모에 의한 고무의 손실의 주요한 원인이었다. Thomas의 모델에 의하면 고무의 마모는 마찰력과 ridge의 각도와 직접적인 관련이 있으며 고무의 마모시에는 여러화학반응으로 고무의 분해가 일어남을 살펴보았다. 그러나 이상에서 밝힌 것과 같이 고무의 마모는 단순한 과정이 아니라 mechanical, mechanochemical, thermochemical등 여러 과정이 복합적으로 나타나는 복잡한 현상으로 쉽게 설명할 수 없으며 마모메카니즘 및 마모속도에 미치는 영향도 매우 다양하여 실제 고무의 사용예에서 고무의 마모과정 및 이를 향상시키는 것은 매우 어려워 아직도 많은 연구가 필요하다. 특히 타이어, 벨트, 롤등 실제 고무제품은 실제로 먼지, 수분, 기름, 화학약품등 다양한 이물질과 접촉하여 사용되고 있으므로 이러한 이물질에 의한 고무마모의 영향등 아직도 연구되어야 할 많은 숙제를 가지고 있어 이에 대한 연구성과를 기대해 본다.

참 고 문 헌

1. B. J. Brisco in K. L. Mittal, ed., Physicochemi-

cal Aspects of Polymer Surface, Plenum Publishing, NewYork, 1982, p.387.

2. A. Schallamach, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **28**, 256(1952).

3. S. W. Zhang, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 755 (1984).

4. D. Bulgin and M. H. Walters, 5th Proc. Int. Rubber Conf., 445(1967).

5. E. Southern and A. G. Thomas, *Plast. Rubber : Mater. Appl.*, **3**, 133(1978).

6. A. N. Gent and C. T. R. Pulford, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 943(1983).

7. A. N. Gent, *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 750 (1988).

8. K. A. Grosch and A. Schallamach, *Trans. IRI*, **41**, 80(1965).

9. A. H. Muhr and A. D. Roberts in A. D. Roberts, ed., *Natural Rubber Science and Technology*, Oxford University Press, NewYork, 1988, p.799.

10. P. Thavamani and A. K. Bhowmick, *Rubber Chem. Technol*, **67**, 129(1993).

11. G. I. Brodskii, N. L. Sakhnovskii, M. M. Reznikovskii, and V. F. Evstatov, *Sov. Rubber Technol.*, **18**, 22(1968).

12. A. Schallamach, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 281 (1968).

13. R. L. Williams and S.H.Cadle, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 7(1978).

14. A. N. Gent and C. T. R. Pulford, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1301(1970).

15. K. A. Grosch, *J. Int. Rubber Ind.*, **1**, 35(1967).