

단섬유강화 고무

김병규 · 박찬영* · 신귀숙

1. 서 론

단섬유강화고무에 관한 최초의 연구는 1951년도에, NBR(acrylonitrile butadiene rubber)에 대량의 페놀수지와 나일론 단섬유를 혼입함으로써 강도, 韌性 및 내마모성의 증대를 보고한 미국특허¹⁾에서 비롯되었으나, 본격적인 연구는 이보다 훨씬 뒤인 1971년 Derringer에 의해 주도되었다.²⁾ 그러나 대개의 고무제품은 플라스틱과는 대조적으로 그 자체가 보강제를 포함하는 복합재료이며, 가황공정을 필연적으로 거치는 만큼 가황조제의 종류나 함량은 물론, 가황조건에 따라 물성이 현저히 달라질 뿐만 아니라, 단섬유를 보강하는 경우 섬유의 형상비나 복합화 과정에서의 섬유의 배향도, 파단 및 꼬임, 섬유-고무간의 결합정도 등에 따라 강화효과가 현저히 달라질 수 있으므로 단섬유강화고무에 관한 연구는 아직도 초보적인 단계를 벗어나지 못하고 있다.

고무는 굴곡탄성계수(bending modulus)와 비틀림탄성계수(torsional modulus)가 작고 반발탄성이 양호하여 동적부하(dynamic loading)를 받는 요소에 적절히 이용된다. 이러한 고무에 강도나

탄성계수가 현저히 큰 단섬유를 보강하면 고무의 유연성은 필연적으로 감소하지만 섬유의 분산이 양호하고 형상비와 배향이 적절히 유지되며 물리화학적 결합을 통해 섬유-고무간의 강한 계면인력이 형성되고, 고무 컴파운드 자체의 formulation이 고무의 동적특성을 유지하여 고무의 유연성을 최대한 유지하는 범위에서 가공성이나 응력전달(stress transfer)을 수용할 수 있다면 단섬유강화는 가공과정이나 service조건(고온, 용매접촉 등)에서 치수안정성을 증대시키고 특히 크립(creep)저항을 증대시키며 성장 crack첨단을 무디게 함으로써 인열 및 충격강도를 향상시킬 수 있다.

제조공정에서 볼 때 단섬유 보강은 장섬유 보강에 비해 훨씬 간편하며 섬유가 다른 첨가조제와 함께 기존 고무제조 공정에 직접 투입되므로 별도의 설비는 필요치 않다. 그러나 강도보강 측면에서 볼 때 단섬유보강은 입자충전에 비해서는 훨씬 효과적이나 장섬유에 비해서는 약하다.

본 총설에서는 먼저 단섬유강화고무의 강화제료 사용되는 섬유와 matrix고무의 종류 및 특성에 대해 서술하고 나아가 섬유의 표면처리 compounding 및 가공공정 등 기술적인 측면을 언급하고

부산대학교 고분자공학과

*부산공업대학 고분자공학과

마지막으로 단섬유 강화고무의 물성을 검토하고자 한다.

2. 섬유

강화제로서의 섬유가 갖추어야 할 기본요건³⁾ 으로서는

- a) 형상비(길이/유효직경)가 100~200.
- b) Matrix와 접착력이 좋을 것.
- c) 가공과정에서 지나친 파단이 일어나지 않을 만큼 어느 정도의 유연성이 있을 것 등이다.

고무강화제로 흔히 이용되는 합성섬유로서는 폴리에스테르, 아라미드, 나일론, 레이온 및 아크릴섬유 등이다. 이들 섬유의 물성과 고무강화제로서의 응용에 관해서는 Milewski의 총설⁴⁾에 자세히 언급하고 있다.

2.1 합성섬유

시판 합성섬유는 통상 직경이 20~30 μ m이며, 3~5mm의 chopped 섬유로 형상비는 100~200 정도이다. 이 정도의 길이는 단섬유보강의 관점에서 보면 너무 길어 혼합 과정에서 꼬임(entanglement)을 야기하여 분산 및 배향을 방해하는 요인이 되기도 한다.

2.2 유리섬유

초기 형상비는 크나 취약(brittle)하므로 가공 과정에서 섬유의 절단(breakage)이 심각하여 형상비가 현저히 감소하여 강도 보강효과가 떨어진다. 합성섬유와 마찬가지로 유리섬유의 표면은 반응성이 작으므로 고무와 강한 결합을 형성하지 못한다. 그러나 유리섬유는 탄소섬유와 같이 탄성계수가 크며 탄성계수는 강도에 비하여 bulk성이므로 복합재료의 탄성계수는 증가한다. 그러나 직경이 작은 유리섬유는 보다 유연해지므로 가공과정에서 파단이 억제될 수 있다.

2.3 Cellulose섬유

미세한 분말상의 목재 cellulose는 일찌기 1950

년대 부터 탄성체 matrix의 보강에 사용되어 왔으나⁵⁾ 초기의 복합재료는 cellulose-고무간의 결합력의 부족으로 고도의 강도보강은 불가능하였다.⁶⁾ 고무보강용으로 가장 적절한 cellulose는 목재 cellulose섬유⁷⁾로서 이들의 Young율은 15~30GPa의 범위로서 고무에 비하여 약 10⁴배 정도 이므로 섬유첨가로 인한 복합재의 견고성(stiffness)은 섬유의 화학적 성질에 무관하게 형상비에 따라 크게 좌우된다. 특히 목재 cellulose 섬유는 ribbon형태를 취하고 있으며 이러한 기하학적 구조가 cellulose의 유연한 성질(수분흡수로 보다 가스화 됨)과 결합하여 가공과정에서 섬유의 절단을 억제하면서 buckling이 일어나게 한다.⁸⁾

Cellulose섬유의 차원은 섬유원에 따라 다르나 활엽수 등 경목(hard wood)섬유의 경우는 평균 길이가 1.5mm, 단면적이 5 \times 15 μ m 정도이나, 단면이 ribbon형이고, 보강효과는 실제 유효 형상비(effective aspect ratio, 길이/최소 dimension)에 관계되므로 보강제로서의 유효성은 원통(round)형 섬유에 비해 보다 크다. 또한 cellulose섬유의 표면은 활성 히드록실(active hydroxyl)기와 fibril을 포함하고 있어 결합장(bonding site)으로 작용하므로 matrix와 강한 계면을 형성할 수 있다.

목재 pulp섬유의 인장강도는 약 500MPa로서 유리섬유의 1/4, 나일론 섬유의 60% 정도에 불과하다.⁹⁾ Cellulose섬유가 단섬유강화고무제조에 여전히 사용되고 있는 이유는 단섬유강화 복합재료에서의 파괴는 외부응력에 대해 일정한 배향각을 갖고 섬유 주변의 matrix에서 일어나는 것이 일반적이며 고강도의 보강제(특히 무기물)는 보다 취약하므로 가공과정에서 파괴가 일어나기 때문이다.

2.4 기타

위에서 언급한 cellulose섬유, 유리섬유, 합성 섬유 등이 고무강화섬유의 주류를 이루고 있으나 석면, 아마(flax) 및 면섬유 등도 흔히 사용되어 왔다.¹⁰⁾ 석면을 고무강화용 충전제로 사용했을

경우 섬유 길이 길수록 가황고무의 인장강도가 감소한다는 것이 보고된 바 있으며, 이러한 결과는 섬유-고무간의 결합의 기여로 석면은 주로 응력집중자(stress concentrator)로 작용한 때문이며 석면은 다만 고무의 열 및 마찰저항을 증대시키는 경우에만 사용된다.¹¹⁾

섬유강화고무의 강화효과를 좌우하는 인자는 섬유의 농도, 배향 및 형상비이다.

3. 고 무

기본적으로 단섬유강화는 모든 종류의 고무 matrix에 대해 공히 적용될 수 있으나 천연고무와 EPDM이 탄성체 matrix로 가장 널리 이용되어 왔으며,¹²⁾ SBR, 네오프렌, 니트릴고무 등에 대해서도 비교적 많은 연구가 진행되어 왔다.¹³⁾

Silicone고무에 대해서는 cellulose, 나일론, 유리섬유 및 폴리에스테르 등의 단섬유를 보강한 연구가 보고되고 있으며, Eccersley¹⁴⁾는 cellulose 및 탄소섬유보강을 강조하고 있다. 그러나 silicone고무의 강도보강은 드물게는 blast-furnace slag섬유로 행해지며,¹⁵⁾ 내열성의 증대를 위해서는 탄소섬유가 보다 효과적이다.¹⁶⁾ 불화고무(fluoroelastomers)의 보강은 주로 나일론섬유로 행하고 있으며, 물리화학적 물성의 개선이 보고되고 있다.¹⁷⁾

폴리에스테르형 열가소성탄성체에 유리섬유를 보강시킴으로써 화학적, 물리-화학적 성질의 개선과 아울러 산화안정성, 난연성, UV안정성 등의 개선이 보고되고 있고,¹⁸⁾ Aoke등은 일반적으로 열가소성탄성체에 대한 유리섬유 및 탄소섬유보강효과에 대해서도 보고하고 있다.¹⁹⁾

우레탄고무에 대한 단섬유강화는 역시 Sheeler,²⁰⁾ Turner²¹⁾ 등에 의해 소개되었으며, Isham²²⁾ 및 Leis²³⁾는 유리섬유강화 우레탄고무에 섬유를 보강함으로써 RIM(reaction injection molding)의 기능범위를 확대시키는 방법은 물론 자동차 부품으로서의 응용범위를 넓히는 방안을 제시하고 있다. 이러한 연구의 일차적인 목표는 paint oven

온도에서 늘어남(sag)과 열팽창계수의 감소를 억제할 수 있도록 견고성을 증대시키는데 있으며, 이러한 목표는 formulation을 적절히 선택함으로써 가능하다.²⁴⁾

4. 섬유표면처리

섬유강화복합재료에서 matrix고분자는 하중전달자(load transfer)로서, 섬유는 하중지지자(load carrier)로서 작용하며, 연속상인 matrix로부터 분산상인 섬유로의 힘의 전달은 전단응력을 통해 이루어지므로 섬유-matrix간의 물리화학적 결합은 보강효과를 좌우하는 중요한 인자의 하나이다.

유리섬유의 표면처리제로서는 기능성 silane이나 titanate계가 널리 이용되고 있으며, 바인더(binder)는 가공온도에서 분산이 쉽고 혼합전에 섬유가 손상되는 일이 없도록 설계되어야 한다. 때에 따라서는 유리섬유나 cellulose섬유를 latex로 처리하는 경우도 있다. 특히, 타이어 코드(tire cord)용 유리섬유에는 가황공정에서 고무와 접착성 결합(adhesive bonding)을 형성하는 resorcinol-formaldehyde-vinyl pyridine계 latex(RFL)가 흔히 사용된다. 한편 cellulose섬유를 단독 혹은 다른 단섬유와의 혼합물 형태로 사용시에는 SBR 및 vinyl pyridine계 latex²⁵⁾에서 응집이 일어나므로 폴리에스테르, 유리 및 레이온 단섬유를 neoprene latex에 먼저 분산시킨후 neoprene 혹은 SBR고무와 섞는 방법²⁶⁾이 제안되고 있다. 또한 cellulose섬유가 충분히 물에 젖어 있어, 섬유-섬유간의 수소결합을 억제할 수 있는 경우에는 cellulose섬유를 직접 농축된 고무 masterbatch나 최종 compound에 분산시킬 수도 있다.²⁷⁾

5. 배 합

고무는 그 자체가 점도가 크므로 단섬유강화고무의 혼합은 고강도 mixer에서 행해지며, 이때 유리섬유나 탄소섬유 등 취약한 섬유는 상당히 많이 부서진다. O'Connor²⁸⁾는 나일론, 유리, 탄소

및 Kevlar섬유를 mill에서 천연고무에 충분히 분산되도록 혼합했을 경우, 배합전후의 섬유길이와 형상비를 비교한 결과 유리섬유나 탄소섬유는 탄성체에 대한 보강효과가 없을 정도로 심하게 부서짐을 보고했다. 또한 Derringer²⁾는 fiber glass를 천연고무에 혼합했을 때 섬유길이가 초기의 25mm에서 100 μ m로 감소했음을 보고하고 있다.

혼합작용은 크게 나누어 분산혼합(dispersive mixing)과 분배혼합(distributive mixing)으로 대별할 수 있다. 전자는 carbon black을 탄성체에 분산시키는 경우와 같이 응집구조(agglomerate size)를 줄이는 작용이며, 후자는 미소성분을 연속상내에 균일(random)하게 분배시키는 작용이다.

단섬유복합재 혼합의 경우에 필요한 혼합의 형태는 섬유특성에 의존한다. 응집력이 적거나 섬유간의 꼬임이 적은 취성 섬유(brittle fiber)의 경우에는 섬유의 파괴를 줄이기 위해서 분산혼합보다는 분배혼합이 보다 중요하다. 이와는 달리, 응집력이 큰 섬유의 경우에는 그 형태의 혼합이 보다 강력하게 행해질 필요가 있다. 흔히 고무 배합에 사용되는 mill과 Banbury mixer는 둘다 강한 분산혼합과 분배혼합 역할을 하지만 mixing의 정도를 조절하는데는 mill이 효과적이다. 그러나 mill은 Banbury mixer에 비해 조작이 느리다.

Cellulose섬유를 탄성체에 배합하는 경우에는 cellulose섬유의 수소결합과 섬유간의 꼬임이 심하므로 분산혼합이 필요하다.²⁹⁾ 섬유의 분산 정도와 복합재의 인장강도 및 탄성율은 선형관계에 있다. 전단속도, ram의 압력, fill factor, 동력입력 및 혼합시간이 섬유분산에 미치는 영향에 관해서도 연구된 바 있다. 동력입력이 일정하게 유지되는 경우 fill factor는 분산에 무관하게 55 ~ 80% 사이에서 변할 수 있다. 최적 fill factor는 컴파운드의 종류에 따라 다르다. 섬유 부하가 심한 경우, EPDM hose 컴파운드의 최적 fill factor는 75% 전후이며, V-belt용 CR컴파운드의 경우엔 65%가 바람직하다. fill factor는 발열(heat buil-

dup)을 좌우하는 중요한 인자이다.

동력 입력을 증가시키고, 혼합 시간을 길게 줄수록 섬유분산은 향상된다. 혼합 초기에는 섬유분산이 빠르나 시간이 경과함에 따라 분산속도가 느리다. 분산과정의 첫 단계는 먼저 섬유다발(fiber bundle)로 부터 개개섬유로 분리되어야 하므로 응집성 꼬임(aggregate entanglement)을 극복하는데 요하는 최소의 힘이 필요하다. 분산은 분산력이 응집력을 초월할 때만 일어나며 분산력의 문턱치(threshold value)가 존재한다. 따라서 matrix의 점도에 따라 다르겠으나 섬유를 분산시키는데는 최소한의 어떤 전단속도가 필요하다. 일정 동력 적용하에서 전단속도가 높을수록 섬유의 분산은 증대된다. 그러나 지나치게 높은 전단속도는 취약한 섬유를 파괴시키는 요인이 된다. 그러나 Banbury mixer의 경우 최소한의 전단속도도 표면처리한 cellulose섬유를 분산시키는 데 충분하다.

6. 가 공

Milling,³⁰⁾ 사출,³¹⁾ 압축,³²⁾ 카렌더링 등 정통적인 고무가공기술은 단섬유복합재료의 제조에 그대로 이용될 수 있다. 다만, 단섬유복합재가 유동상태하에 있는 경우에는 보강제인 섬유의 배향이 동반되고 강화효과는 섬유 배향에 평행한 방향이 최대이므로 가공품의 하중방향을 고려하여 배향의 정도를 조절해야 한다.³³⁾ 또한, 마구잡이 섬유배향이 필요한 경우에는 유동변수를 적절히 조정하므로써 섬유의 배향이 모든 방향에서 균형을 이루도록 해야 한다.

6.1 Milling

섬유의 배향을 조절하는 가장 간편한 방법은 milling작업으로 two-roll mill 사이에 복합체 sheet를 여러차례 반복적으로 감아 통과시킴으로써 섬유의 배향은 증대된다.³⁴⁾ Mill parameter가 섬유의 배향에 미치는 영향에 대해서는 Moghe³⁵⁾의 구체적인 연구결과가 보고되고 있다. 그의 연구

결과에 따르면 섬유의 배향은 일차적으로 mill opening에 의존하며, folding이 규칙적으로 행해지는 경우에도 roll 속도, roll 속도비 혹은 mill 사이로 통과시키는 회수 등에도 좌우되는 것으로 보고되고 있다. Mill작업으로 단섬유강화고무를 제조하는 경우 섬유의 형상비가 180~3100 범위에서는 보다 높은 green강도, 탄성율, 경도 및 열축적이 나타나며, 주어진 형상비 범위에서의 형상비는 상기의 물성에 큰 영향을 미치지 않는다.¹²⁾

6.2 압출(Extrusion)

압출기의 출구에 팽창 mandrel die를 부착하여 섬유의 배향을 조절하는 방법이 Lambright등³⁶⁾의 일련의 연구에서 보고되고 있다. 이들의 연구에 의하면 팽창 die(expanding die)의 면적비가 유선에 수직인 원주방향(circumferential direction)으로의 배향에 영향을 미치는 가장 큰 인자이다.

압축 die의 지형을 변형시킴으로써 다른 배향을 얻을 수 있다. 예로서 protruding dam으로 유로의 일부를 차단하면 섬유의 배향은 radial방향으로 이루어진다.³⁷⁾ 어떠한 경우든 유로의 축소가 있는 뒤에는 유로의 팽창이 뒤따라야 한다. 이는 유로가 축소되면 전단력에 의해 섬유는 축으로 집중되기 때문이다. 압출과정에서 die부의 배향을 움직임으로써 곡선형태의 hose가 얻어지며,³²⁾ 이러한 조작용은 고무에 섬유가 함유되어 있으므로 가능하며, 2차가공(secondary forming)과 covering조작을 불필요하게 한다.

섬유의 배향은 주사전자현미경으로 관찰할 수 있으나³⁸⁾ 흔히 Young율의 이방성(anisotropy)을 이용한다. Modulus의 이방성이 5:1인 복합재는 die팽창이 큰 압출기에서 얻어질 수 있으나 섬유의 길이, 농도 및 matrix의 점도에도 의존한다.³³⁾ Matrix의 점도가 작은 경우에는 die벽의 전단에 의하여 bimodal형태의 섬유배향도 가능하다. 이 경우에 중심부(core)는 T-방향으로의 배향이, 바깥쪽(sheaths)은 축방향으로의 배향이 지배적인 이른바 core-sheaths 구조가 된다. 팽창 die(ex-

pansion die) 압출은 주로 hose제조에 이용되나³⁹⁾ 이러한 원리는 타이어 부품 strip에 이용될 수 있고 profile die에도 적용될 수 있다.⁴⁰⁾

6.3 Calendering 및 RRIM

Calendering 작업에서는 섬유의 배향이 기계방향(machine direction)으로 주로 일어나며, calendring에서 얻어지는 기계방향으로의 배향은 정통적인 압출기에서 얻어지는 정도이다.³³⁾

RRIM(reinforced reaction injection molding) 가공에서는 반응물의 impingement 혼합과 적절한 압력하에서 성형기내로의 사출이 빨리 일어날 수 있도록 섬유분사액(fiber suspension)의 점도가 충분히 낮아야 한다. 만약 섬유의 농도가 크거나 섬유의 형상비가 지나치게 크면 섬유현탁액은 유동성을 잃는다. 유리섬유를 적당량 첨가하면 유동성도 좋고 저온충격성도 나쁘지 않는 RIM PU가 얻어진다.⁴¹⁾

7. 물 성

단섬유 강화 탄성체의 재료역학은 Krock⁴²⁾과 Folkes⁴³⁾등에 의하여 자세히 검토되었다. 단섬유 강화복합재료의 물성은 연속섬유(continuous fiber) 또는 cord로 강화된 것과 입자충전형태의 것 사이에 속하는데, 특히 섬유의 배열이 양호한 경우 배향방향의 물성이 더욱 그러하다.

충전고분자(filled polymer) 즉 입자형 고체로 충전된 강화재료에 관한 이론의 일부는 낮은 형상비를 갖는 섬유강화 복합재료에도 적용할 수 있으며 탄성체를 입자충전재로 강화시키거나 각각 입자와 섬유로써 보강시킨 경우에서의 동적점탄성(dynamic viscoelastic) 거동을 밝힌 연구가 보고되어 있다.⁴⁴⁾

재료의 damping능력 증가와 관련하여 구(sphere)의 영향은 90°방향에서의 섬유의 효과와 유사하지만 0° 방향에서는 보다 더 탄성적이 된다. Matrix와 보강재가 모두 순수한 탄성체라 할지라도 복합체가 주파수 의존거동 즉 점탄성적

(viscoelastic)이라는 사실은 동적 응력-변형장에 기인하기 때문이다.

단섬유강화 재료의 물성은 주로 아래의 다섯 가지 변수에 의해 결정된다. 즉

- a) 섬유길이(또는 형상비)
- b) 섬유농도
- c) 섬유배향
- d) 섬유의 분산상태
- e) Matrix와의 접착정도 등으로서.

이들 항목은 섬유 및 matrix종류의 선택, 결합제의 유무, 기타 첨가제 및 가장 중요한 요소로서 가공조건 등에 의하여 영향을 받는다. 즉 가공조건은 분산상태, 섬유배향의 pattern, 파단에 의한 섬유 형상비의 감소 등에 영향을 미치며 이들 효과에 대하여 광범위하게 검토하여⁴⁵⁾ 변수를 의도적으로 조작하여 물성을 조절할 수 있다. 고무를 matrix로 하여 섬유를 혼입한 경우의 물성은 고무 matrix 자체와 비교하여 인장강도 및 탄성율의 증가, 신율 및 팽윤의 감소를 가져온다.⁴⁶⁾

7.1 점탄성적 성질

단섬유보강 복합재료의 점탄성적 성질⁴⁷⁾과 matrix로서 여러종류의 탄성체에 대한 유변학적 성질 검토⁴⁸⁾ 및 단섬유를 혼입함으로써 고무상 재료의 손실탄성율 및 저장탄성율을 100배 이상 증가시킨 연구가 보고되어 있다.⁴⁹⁾ 또한 섬유의 배향분포 함수로부터 일축 배향 단섬유 복합재료에서의 배향방향의 탄성율을 예측하여⁵⁰⁾ 이것이 실제로 가공품의 물성과 잘 일치하므로 calender 및 압출 제품에 대해서도 특성결정이 가능하게 된다.

잘 배열된 cellulose 복합재료의 탄성계수와 섬유부하정도, 배향각도 등과의 상관관계도 알려져 있으며⁵¹⁾ 섬유와 평행하게 배향시켜 강화된 탄성체로부터 제조된 beam의 굽힘시험에서 독특한 buckling현상이 확인되고 있다.⁵²⁾

Blackley등⁵³⁾은 단섬유보강 탄성체의 점탄성적 성질을 검토하여 유리섬유를 아크릴계 탄성체에 혼입시킨 경우의 응력완화 거동에 영향을 미치는

parameter, 제조 및 평가방법, 복합체와 matrix 등의 효과를 검토하고 있다. 또한 여러 종류의 탄성체(isoprene, nitrile, Neoprene 및 methylstyrene)에 유리 단섬유를 보강한 복합재료의 유변학적 성질에 관한 보고도 있다.⁴⁸⁾

7.2 Swelling

가해진 외력의 방향에 따른 물성의 변화, 즉 이방성을 측정하는 방법으로는

- a) 단일방향의 인장응력에 대한 Young율의 각 의존성
- b) 수직 부하 하에서의 가공품 또는 시험시편의 변형
- c) 가황된 복합재료를 팽윤용매에 담구었을 때의 형태변화 등이다.

이들 가운데 c)의 방법은 matrix로서 EPDM에 잘 배향된 cellulose 섬유를 보강시켜 팽윤변형 (swelling strain)과 Young율 간에 반비례관계 (즉 stiffness parameter)가 성립함을 보여주고 있다.⁵¹⁾

섬유농도가 낮더라도 섬유가 평행한 경우에는 swelling이 크게 감소함이 알려져 있으며, cellulose섬유강화 NR의 경우는 혼련방향이 섬유배향과 평행할 때 팽윤이 크게 감소된다는 예측과 잘 일치하고 있다.⁵⁴⁾ 또한 섬유소 충전제에 의해 야기되는 팽윤의 제한에 관한 이론적인 연구도 행해지고 있다.⁵⁵⁾ 2차원의 마구잡이 배열 복합재료를 실제로 응용하여 비틀리지는 않고 다만 두꺼워져서 팽윤환경에서 완전히 밀폐되는 gasket 재료에 이용되고 있다.

7.3 인장강도

우선 섬유를 다른 고분자의 경우와 마찬가지로 탄성체에 혼입하는 경우에는 matrix에 강하게 결합되어 있더라도 희석효과(dilution effect) 때문에 초기에는 인장강도가 감소하며⁴⁶⁾ 섬유와 탄성체 성질, 섬유의 결합정도 및 분산상태 등에 따라 10~15 vol% 부근에서 matrix 자체의 강도로 회복된다.

Dzyura⁵⁶⁾는 형상비가 약 100 정도의 나일론 6 단섬유를 혼입한 SBR의 경우처럼 strain hardening 하지 않는 soft rubber에서는 강도-섬유함량 곡선에서 감소현상이 발견되지 않는데 주목하여 카렌드링 시트 가공시에 섬유길이가 3mm이상으로 길어지거나 섬유농도가 약 5vol%일 때에도 인장강도가 낮은 이유를 섬유가 덜 배향된 데 기인한 것으로 설명하고 있다. 따라서 단섬유를 사용하는 것이 바람직하지만 파단수준을 극복할 수 있을 정도의 섬유응력을 갖는 계면전단응력 (interfacial shear strength) (τ)이 요구된다.

유연한 고무상 binder에서 복합재료가 고도로 충전되어 hard inclusion 상태인 경우에는 응력분포가 보다 더 균일하게 일어나고 있으며,⁵⁷⁾ 이상과 같은 인장강도에 관한 이론으로는 physico-mechanical model,³⁰⁾ stochastic theory⁵⁸⁾ 등이 있다.

7.4 인열강도

섬유함량 5 vol% 이하의 낮은 농도에서는 일반적으로 비 보강고무 matrix의 인열강도 보다 큰 값을 갖는 복합재료를 얻을 수 있으며,⁵⁹⁾ 높은 섬유농도에서는 matrix내에 있는 촘촘하게 채워진 섬유들 사이의 변형증폭(strain amplification)에 기인하여 섬유배향과 평행한 방향으로 인열을 촉진시켜 인열강도를 감소시킨다. 이때 배열이 불완전하거나 인열방향과 반대인 경우 또는 무질서하게 배열된 때에는 인열 간에 가교역할을 하는 섬유에 의해 강도가 계속 증가할 수 있으며⁴⁶⁾ 그렇지 않은 경우에는 섬유가 강도에 아무런 영향도 미치지 않거나³⁸⁾ 탄성체에 의존하게 된다.²⁰⁾

7.5 피로

플라스틱 복합재료의 경우에 피로는 matrix 내의 crack 생성, polymer-binder 사이의 결합의 파괴 및 탈리 또는 이들 효과의 결합과 관련이 있다.⁶⁰⁾

형상비가 약 200정도 까지는 섬유의 길이가

길어짐에 따라 피로수명이 증가하는 반면에⁶⁰⁾ 섬유계면 부근에서의 기계적 damping에 의한 열 축적으로 높은 주파수에서는 피로수명이 감소하는 경우가 많다.⁶¹⁾

피로수명이 섬유함량에 따라 증가하지만 carbon black으로 강화한 경우 보다는 여전히 더 적은 값을 가지므로⁶²⁾ 일반적으로 단섬유보강으로는 굴곡 피로에 비효율적이며 특히 높은 섬유농도 및 변형에서 더욱 부정적인 효과를 미친다. 그러나 응력정도가 동일한 경우에는 비강화 matrix 보다는 섬유를 혼입함으로써 피로수명이 개선된다.⁶³⁾

7.6 Creep

Matrix에 단섬유를 혼입함으로써 creep이 크게 감소하는 것이 일반적인 경향이며, NR에 cellulose 섬유를 강화시킨 예가 보고되고 있다.⁶⁴⁾ 대개 비충전 polymer의 creep 값에 비하여 강화된 경우에는 재료 탄성율의 약 2배쯤의 비율로 감소되고 유리섬유를 silane 처리하여 제조된 경우처럼 강한 계면인력이 작용할 때에는 creep 속도가 감소된다.⁶⁵⁾

참 고 문 헌

1. A. M. Yocom. U. S. 2,581,959 (1952).
2. G. C. Deringer, *J. Elastoplast*, 3, 230 (1971).
3. S. R. Moghe, "Short Fiber Reinforcement of Elastomers", Amer. Chem. Soc. Rubber Div., Meeting, Chicago, IL., Oct. 5, 1982, Paper No. 20: Rubber World, 187(5), 16(1963): abstract, Rubber Chem. Technol., 57, 491 (1983).
4. J. V. Milewski, *Plastics Compounding*, 53 (May/June, 1982).
5. P. M. Goodloe, D. H. McMurtrie, and R. J. Van Nostrand, *Rubber Age*, 67, 632 (1950).
6. W. Steyens, *Rubber Plast. Age*, 41, 1182 (1960).
7. P. Hamed and A. Y. Coran, in "Additives for

- Plastics", R. B. Seymour, Ed., Academic Press, NY, 1978, p. 29.
8. L. Cwarnecki and J. L. White, *J. Appl. Poly. Sci.*, **25**, 1217 (1980).
 9. K. W. Britt, "Handbook of Pulp and Paper Technology", Reinhold Publishing Corp., New York, 1964, p. 226.
 10. B. E. Brokenblow, D. Sims, and A. G. Stokoe, *Rubber J.*, **151(10)**, 61 (Oct. 1969).
 11. A. M. Yocom(to Raybestos-Manhattan, Inc.), U. S. 2,584,959 (1952).
 12. A. P. Foldi, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 379 (1976).
 13. K. Boustany and R. L. Arnold, *J. Elastoplast.*, **8**, 160 (1976).
 14. T. Eccersley, "Review of Short-Fiber Reinforced Rubber Composite", Rubbercon 81, Int'l. Rubber Conf. 2, G7 (1981).
 15. J. A. Marinik, Canadian Patent No. 1067237 (Nov. 27, 1979) ; U. S. Application 687733 (May 19, 1976).
 16. J. K. Sieron, *Rubber World*, **148(6)**, 50 (1963).
 17. M. P. Grinblat, A. M. Lundstrom, R. M. Levit, and N. M. Veselinova, *Int. Poly. Sci. and Technol.*, **1(3)** T136 (1974).
 18. R. P. Kane, *J. Elastomers Plast.*, **9(4)**, 416 (1977).
 19. J. Aoki, "Glass and Carbon Fiber-Reinforced Thermoplastic Elastomers", Raba Daijesuto 28(12), 13(1976)(in Japanese).
 20. J. W. Sheeler, *J. Elastomers Plast.*, **9(3)**, 267 (1977).
 21. R. B. Turner, R. E. Morgan, and J. H. Waibel, *J. Elastomers Plast.*, **12**, 155 (1980).
 22. A. B. Isham, "Glass Fiber-Reinforced Elastomers for Automotive Application-A Comparison of RIM Urethanes and Alternate Materials System", Society of Automotive Engineers Meeting, Feb. 1976, preprint no. 760338.
 23. D. G. Leis, "Reinforced RIM Urethane Elastomer-A New Material for the Automotive Industry", 34th/SPI Reinf. Plastics/Composites Conference, 1979, p. 11A.
 24. J. Ferrarini and S. Cohen, *Modern Plastics*, **59(10)**, 66 (1982).
 25. K. Boustany and A. Y. Coran(to Monsanto Co.), U. S. 3,709,845 (Jan. 9, 1975).
 26. T. J. Leo and A. H. Johanson(to Wyrrough and Loser, Inc.), U. S. 4,263,184 (April 21, 1981).
 27. L. A. Goettler(to Monsanto Co.), U. S. 4,248,743 (Feb. 3. 1981).
 28. J. E. O'Connor, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 945 (1977).
 29. K. S. Shen and R. K. Rains, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 764 (1979).
 30. A. Y. Coran, P. Hamed, and L. A. Goettler, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 1167 (1976).
 31. L. A. Goettler, "Effect of Matrix Characteristics in the Processing of Short Fiber Composites", USA-Italy Joint Symposium on Composite Materials, Capri, Italy, June 15~19, 1981, Plenum Press, 1982.
 32. L. A. Goettler, A. J. Lambright, R. I. Leib, and P. J. DiMauro, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 277 (1981).
 33. L. A. Goettler, R. I. Lieb, and A. J. Lambright, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 838 (1979).
 34. K. Boustany and A. Y. Coran(to Monsanto Co.), U. S. 3,697,364 (Oct. 10, 1972).
 35. S. R. Moghe, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 1160 (1976).
 36. L. A. Goettler and A. J. Lambright(to Monsanto Co.), U. S. 4,056,591 (Nov. 1, 1977).
 37. L. A. Goettler and A. J. Lambright(to Monsanto Co.), U. S. 4,057,610 (Nov. 8, 1977).
 38. V. M. Murty, A. K. Bhowmick, and S. K. De, *J. Mat. Sci.*, **17**, 709 (1982).
 39. L. A. Goettler, R. I. Lieb, P. J. Dimauro, and

- K. E. Kear, "Automotive Hose Reinforced with Short Fibers", Presentation to the Detroit Rubber Group. Oct. 18, 1979.
40. L. A. Goettler, J. A. Sezna, and P. J. Dimauro, *Rubber World*, **187**(1), 33 (1982).
 41. Anon. "Glass Fiber Reinforced Elastomers for Auto Exterior Parts", *Automotive Eng.*, **84**(3), 40 (March 1976).
 42. L. J. Broutman and R. H. Krock, "Modern Composite Materials", Addison-Wesley Publishing Co. Reading, MA. 1967.
 43. M. J. Folkes, "Short-Fiber Reinforced Thermoplastics", Research Studies Press, 1982.
 44. B. B. Boonstra, *Polymer*, **20**, 691 (1979).
 45. L. A. Goettler, "The Processing Property Interaction in Molded Short Fiber Composites", A. I. Ch. E. Annual Meeting. Chicago. Nov. 1976, *Polymer Composites*.
 46. V. M. Murty and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 287(1982).
 47. L. E. Nielson, "Mechanical Properties of Polymers and Composites, Vol. II", Blarcel-Dekker, NY, 1974.
 48. M. S. Lutskii and I. D. Fridman, "Rheological Properties of Elastomers Filled with Glass Fiber", *Kauch. Rezma*. No 1, 10(1978), (in Russian).
 49. D. McLean and B. E. Read, *J. Mater. Sci.*, **10**, 481 (1975).
 50. S. R. Moghe, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 1074 (1974).
 51. P. C. Li, L. A. Goettler, and P. Hamed, *J. Elastomers Plast.*, **10**, 59 (1978).
 52. W. J. Schaffers, *Text. Res. J.*, **47**, 502 (1977).
 53. D. C. Blackely and N. T. Pike, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **29**, 607, 680(1976) ; **30**, 367(1977) ; **31**, 16 (1978).
 54. A. Y. Coran, K. Boustany, and P. Hamed, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2471 (1971).
 55. Z. Rigbi and N. Sabatov, "Solvent-Swelling of Vulcanizates Reinforced by Fibrillar Fillers", International Colloquium on Interaction between Elastomers and Solid Surfaces, Sept. 24~26, 1973, p. 313 ; *Polymer*, **15**(6), 373 (1974).
 56. E. A. Dzyura, *Internal. J. Polymeric Mat'ls*, **8**, 165 (1980).
 57. V. V. Moshev, *Internal. Polymeric Mater.*, **8**, 153 (1980).
 58. H. Fukuda and T. W. Chou, *J. Mat. Sci.*, **17**, 1003 (1982).
 59. J. R. Beatty and P. Hamed, *Elastomerics*, **110**(8), 27 (1978).
 60. R. E. Lavengood and L. B. Gulbransen, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 365 (1969).
 61. L. C. Cessna, J. A. Levens, and J. B. Thorson, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 339 (1969).
 62. G. C. Derringer, *Rubber World*, **165**(2), 45 (Nov. 1971).
 63. K. A. Rahman and C. Hepburn, *European Rubber J.*, **7** (Oct. 1981).
 64. A. Y. Coran, K. Boustany, and P. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 396 (1974).
 65. A. Y. Coran, K. Boustany, and P. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 396 (1974).
 66. F. G. Krantz, *SPE J.*, **27**, 18, 74 (1971).