특 집

유기 탄성체의 파괴거동

강 신 영 · 조 춘 택

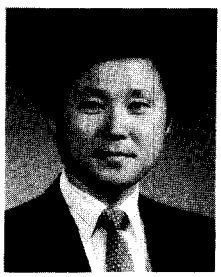
1. 서 론

고무와 같은 유기탄성체는 공학에서 중요한 역할을 한다.[1] 스프링과 자동차 완충장치, 호스와 벨트, 롤 커버와 마찰 드라이브 등 고무 필수부품에 대한 열거는 헤아릴 수 없이 많다. 이와 같은 광범위하고도 필수적인 사용에도 불구하고 아직 고무의 거동지식은 차라리 신비스럽기만 하다. 고무설계의 경험과 정보부족 때문에 고무 기술자들은 고무를 미심스러운 재료로 취급하는 경향이 있다. 그러나 많은 경우에 고무부품의 사용은 주요 공학문제에 대해 간단하고도 멋진 해법을 제공한다. 최근의 한 예로 다리 지지대에 초과하중을 주지 않고 다리갑판의 열팽창을 허용하는 다리교량의 고무 베어링, 동력을 헬리콥터 날개에 전달하고 날개의 기울어짐을 변화시키기 위해 여러 방향으로 다른 강성을 동시에 주는 고무 스프링, 그리고 지진 발생시 지표운동에 대해 건축물을 보호하기 위한 고무 받침대 등이 그것들이다.

고무는 비결정성 고분자로써 여러가지 첨가제를 혼합시켜 배합고무를 만든다. 배합고무는 가열 반응시키면 가교고무가 된다. 이들 가교고무는 탄성적일 뿐 아니라 고무의 점탄성적 특성 때문에 에너지를 소산하는 특성도 갖는다. 고무탄성체의 강도는 특히 압축과 전단의 조건에서 높은 특성이 있다. 기계적 하중을 받는 고무부품은 피로결과 파괴될 수 있기 때문에 고무탄성체의 내구성은 예측되어져야 하고 간단한 설계기준도 마련해야 할 필요가 있다.

고무는 부드럽고 높은 신장율을 갖는다는 측면에서 유일한 소재이다. 고무는 공학소재이기 때문에 적절하게 설계하기 위해서는 기본적인 기계적 성질을 이해하여야 한다. 고무탄성체는 비결정 고체이고 등방성으로 거동한다. 고무의 강도를 평가할 수 있는 가장 보편적인 방법은 인장강도나 인열측정과 같은 표준시험에 의존하는 것이다. 실제적으로 고무제품은 정적하중으로 거의 파괴되지 않고 보통 반복되는 하중으로부터 오는 균열성장에 기인하는 경우가 많다. 그러므로 인장강도나 인열측정 등의 표준시험들은 고무제품의 균열거동을 예측하는데 이용되는 파라미터를 얻는 수단이라기 보다는 품질관리 시험으로 간주되어야 할 것 같다.

다른 대부분의 재료와 마찬가지로 고무의 파괴는 고무 표면이나 내부에 예기치 않게 존재하는 결함으로부터 시



강신영

1976 전남대학교 화학공학과(학사)
1985 University of Akron, Polymer Science(석사)
1988 University of Akron, Polymer Science(Ph. D.)
1993~1994 University of Washington, Visiting Professor
1997 Univ. of Leeds, Visiting Prof.
1989~현재 전남대학교 응용화학공학부 부교수

조춘택

1981 전남대학교 화학공학과(학사)
1987 University of Akron, Polymer Science(석사)
1996~현재 전남대학교 고분자공학과 (박사과정)
1980~현재 금호타이어(주) 연구소 부장 (컴파운드 개발팀장)

Fracture Behavior of Rubbery Elastomers

전남대학교 공과대학 응용화학공학부(Shinyoung Kaang, Faculty of Applied Chemical Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea)
금호타이어 연구소(Choontack Cho, Kumho Tire R & D Center, Kumho Tire Co., Ltd., Kwangju 506-040, Korea)

작된다는 상당한 증거가 있다. 하중이 가해지면 이들 결함으로부터 균열이 처음에는 천천히 진행하다가 나중에는 완전파괴가 일어날 수 있는 충분한 크기로 발전하게 된다. 따라서 고무의 균열성장은 고무의 강도특성을 결정하는데 중요요인이 된다. 고무의 균열성장 특성을 결정하는데 이를 근본적으로 정의할 필요가 있으며 가장 좋은 접근방법은 파괴기구(fracture mechanics)이다.[2]

본 글에서는 고무탄성체의 파괴거동과 관련하여 그 파괴기구를 먼저 살피고 이를 발전시켜 고무의 피로균열과 마모파괴의 특성에 대해 보다 세부적으로 다루고자 한다.

2. 본 론

2.1 유기 탄성체의 파괴기구

파괴기구가 접근하는 물리적 법칙은 파괴를 전진시키는데 필요한 에너지를 고려하는데 기초하고 있다. Griffith는 1920년 처음으로 이 개념을 제안하였는데[3] 그는 파괴성장으로 방출된 탄성에너지가 새로 생성된 표면에서의 표면 자유에너지보다 크면 유리균열이 성장할 것이라고 가정하였다. 그는 이를 실험으로 확인하였고 유리의 강도를 표면에너지로 간단히 나타내었다. 고무재료에 있어서는 이와 같은 설명은 사실과 다를 수 있다. 고무탄성체의 파괴특성에 대한 연구는 50년대 이후 여러 학자들에 의해 수행되어 왔고[4-21] 이를 최근에 Lake와 Thomas가 종합하였다.[22] 고무재료에서 균열이 성장할 때 이동하는 균열 끝 부근에서 비가역적 과정이 일어나고 이것은 유용한 탄성에너지로부터 보충해야 할 에너지 손실로 이어진다. 이와 같은 에너지 손실의 크기는 고무의 성질, 균열 끝 부분의 변형정도, 그리고 균열의 성장속도에 의해 결정된다. 일부 고무탄성체는 에너지 손실이 벌크에서도 발생할 수 있으며 이와 같은 에너지 손실도 또한 고려하여야 한다. 그러나 가장 중요한 것은 균열 끝 부분에서의 에너지 손실이고 이것은 벌크손실이 무시할 정도로 작은 고무재료에 대해서도 대단히 크다. 특정속도에서 균열을 진전시키는데 필요한 에너지가 열역학적 표면 자유에너지를 훨씬 초과한다 할지라도 그 에너지는 고무 자체의 특성이라고 할 수 있고 따라서 균열에너지는 시편의 형태에 전혀 영향을 받지 않는다. 파괴가 진행되기 위한 유용 탄성에너지는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$-(\partial W/\partial A)_l = G \qquad (1)$$

여기서 W는 시편에 저장된 총 탄성에너지이고 A는 파괴에 의해 생성된 새로운 표면적이다. 여기서는 시편이 일정한 길이 l로 고정되고 가해진 힘이 움직이지 않는다는 것, 즉 일을 하지 않는다는 것을 전제한다. G는 "변형에너지 방출속도(strain energy release rate)", "인열에너지(tear energy)", 또는 "파괴에너지(fracture energy)"로 부르고 있다. 특히 "인열에너지"는 고무 탄성체에 대해 주로 사용된다. 변형유도 결정(strain-induced crystallization)이 되지 않은 고무탄성체는 정상적, 그리고 시간의존 방식으로 인열되는 것이 관찰된다. 위에서 요약한 파괴기구 접근은 시편에 가한 힘이 아닌 G의 관점에서 파괴성장 속도는 시편의 형태에 무관하게 정의해야 하고 따라서 고무 그 자체의 특성이 되어야 한다.

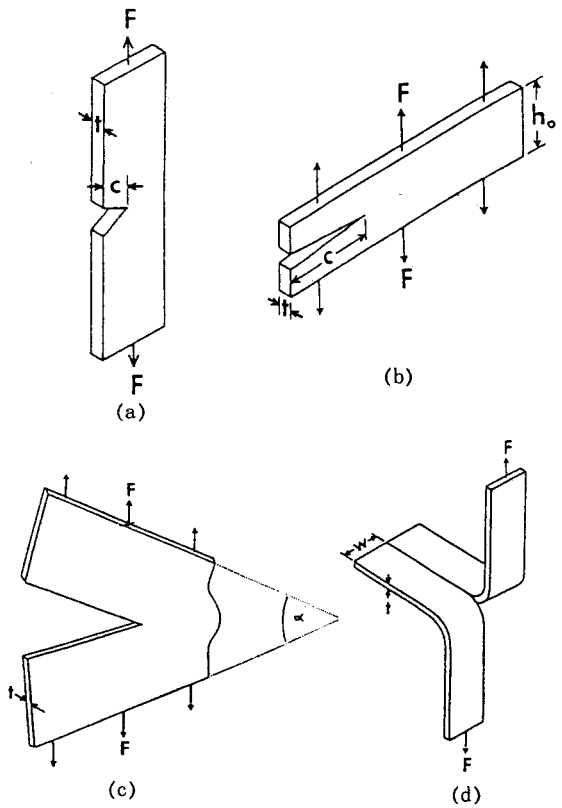


그림 1. 고무재료의 인열에너지를 평가할 수 있는 다양한 실험방법 : (a) 인장형 인열실험, (b) 순수 전단형 인열실험, (c) 각도 α를 유지한 형태의 인열실험, (d) 트라우져형 인열실험.

그림 1은 네가지 다른 형태의 시편을 보여주고 있다. 이들 시편의 공통 특성으로 G는 가해진 힘 또는 변형으로부터 쉽게 계산할 수 있다는 것이다. 인장형태의 시편인 (a)의 경우 다음의 식으로 G를 결정한다.[9,16,23,24]

$$G = 2\kappa UC \qquad (2)$$

여기서 κ는 $\pi/(1+\varepsilon)^{1/2}$로 계산한 값이고 U는 변형에너지 밀도(strain energy density)이다. 순수전단 형태의 시편인 (b)의 경우,[16,23]

$$G = Uh_o \quad (3)$$

여기서 h_o는 시편의 본래의 높이를 나타낸다. 그림 (c)와 같이 시편에 각도를 준 경우는 다음과 같은 식으로 G를 구할 수 있다.[25]

$$G = 2(F/t)\sin \alpha/2 \quad (4)$$

여기서 α는 크램프 각도이며 F는 시편에 가한 힘이다. 그림 (d)와 같은 trouser시편의 경우는 다음과 같이 표현된다.[23,25]

$$G = 2F\lambda/t - wU \quad (5)$$

w는 시편의 폭이며 λ는 신장율이다. 만일 시편의 폭이 그 두께에 비해 충분히 크면 λ는 1에 접근하며 이때 wU는 무시할 수 있다. 이들 관계식은 처음 고무의 급격한 완전 인열에 적용되었었다. 이와 같은 완전 인열강도인 G_c보다 낮은 에너지에서 응력이 반복되면 작은 균열성장이 일어날 수 있다. 비변형 결정고무에 일정응력이 가해지면 느린 균열성장이 발생하고 이 현상은 시간의존 인열로 간주된다. 작은 균열성장은 궁극적으로 피로파괴로 이어지는 느리게 증가하는 인열이 된다. 인열에너지 개념은 기계적 피로균열에도 유효하게 된다.[23] 다양한 형태의 시편을 이용하여 비결정 styrene-butadiene rubber(SBR)에 대한 인열에너지를 측정하였고 그 결과를 G와 파괴성장속도 r의 관계로 표현하여 **그림 2**에 나타내었다. 결과적으로 시편의 형태에 관계없이 일치하는 것을 보여주고 있다.

천연고무(NR)와 같은 변형유도 결정 탄성체의 인열거동은 G의 임계치, 즉 G_c로 표현되고 보통 시간에 의존하지 않은 파괴성장의 임계치보다 낮은 경우에 SBR과 같은 비결정 탄성체와 다른 거동을 보인다. G_c보다 높은 경우에는 인열이 stick-slip 방식으로 일어난다. G_c값은 인열속도에 크게 의존하지 않지만 시편에 하중을 일정하게 유지한다면 비록 성장이 정지한다 할지라도 작은 크기의 균열은 성장한다. 만일 시편이 이완되고 하중을 다시 받을 경우 파괴는 조금씩 성장한다. 이와 같은 파괴 성장과정은 고무 스프링이나 타이어와 같은 반복주기를 경험하는 제품의 경우 대단히 중요한 파괴기구가 된다.

SBR과 같은 비결정재료의 G값은 인열속도에 의존하나 시편의 형태에는 영향을 받지 않는다. 다른 탄성체에 있어서도 인열특성이나 인열강도가 다르다 할지라도 비슷한 경향의 실험결과를 얻는다. 고무탄성체의 인열거동에 대한 연구도 여러 측면에서 접근되었다.[26-32] 에너지 접근방법은 다양한 종류의 탄성체에 대해 인열거동을 평가하고 묘사하는 하나의 수단이 된다. 긴 사슬구조의 영향

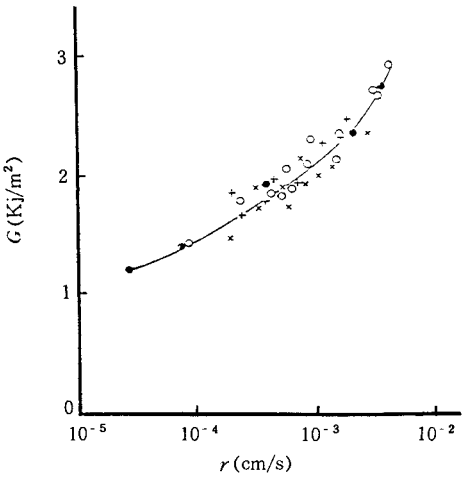


그림 2. 다양한 인열실험 방법을 이용한 순수 SBR가황고무의 인열속도 r에 대한 인열 에너지 G의 변화 : x, 트라우져 인열실험 ; +, 순수전단 인열실험 ; ○, "쪼개짐(split)" 인열실험 ; ●,각도(angled) 인열실험.

을 감안한다 할지라도 탄성체의 G값은 참 표면 에너지(true surface energy)보다 매우 크다. 고무의 인열력(tearing force)은 G와 탄성률(modulus)의 함수에 의해서 지배를 받는다. 탄성률과 인열에너지는 물질에 따라 다르기 때문에 시편이 다르면 그 등급도 달라진다. 이와 같은 분석은 trouser실험 결과의 변화가 다른 표준 인열실험보다 큰 경향을 보이는 이유를 가리키고 있다. Trouser시편의 인열력은 시편의 인장을 무시한다면 인열에너지에 직접 비례한다. 파괴과정의 고유변화는 탄성특성의 변화보다 일반적으로 매우 크기 때문에 결과의 변화도 보다 커지게 된다. 따라서 다른 인열시험의 보다 좋은 반복성은 측정하고자 하는 특성의 보다 낮은 민감도를 단순하게 반영한다.

비결정 탄성체의 인열강도는 속도뿐 아니라 온도에도 의존한다. 이들 변화는 인열강도가 점탄성적 에너지 소산의 증가와 더불어 증가하는 것처럼 속도 및 온도와 더불어 변하는 점탄성적 성질과 밀접하게 관련이 있다. 점탄성적 거동에 있어 동일한 변화는 속도나 온도의 적절한 변화로 가능할 수 있다. William, Landel, Ferry에 의해 개발된 소위 WLF식은 이들 변화사이의 상호관계를 설명하고 있다.[21] 고무로부터 유리로 변화하는 유리전이온도, 즉 T_g는 이 관계에 있어 중요한 열쇠가 된다. 이 관계식을 이용하여 특정 고무의 점탄성적 거동에 대한 온도와 속도의 영향을 보여주는 마스터 곡선이 그려질 수 있다. 다양한 속도와 온도에서 평가된 비결정 탄성체의 인열거동은 수정된 WLF식이 필요하며 이 수정은 인열조건에 따른 인열 끝 반경의 변화 때문인 것으로 보인다.

기계적 히스테리시스로부터 오는 비가역적 에너지 소산은 인열강도가 이론적 값을 크게 상회하는 하나의 이유

이다. 비결정성 탄성체의 인열은 일정 분리속도에서 수행한 trouser실험의 힘이 비교적 일정하다는 견지에서 정상적 그리고 시간의존 방식으로 진행한다. 결정화 탄성체는 비결정화 탄성체에 비해 시간의존 성장이 거의 나타나지 않고 일반적으로 stick-slip 방식으로 인열이 진행된다. 정지(stick)기간 동안 인열이 진전되는 급격한 파괴점에 도달할 때까지 힘이 상승하다가 힘을 가하는 방식에 따라 시편이 완전히 절단될 수도 있다. 천연고무와 같은 결정화 고무에 있어서 급격한 완전파괴에 따른 인열에너지는 속도와 온도에 둔감하다. 높은 변형에서 실질적으로 히스테리시스를 유발할 수 있는 결정화의 영향은 일반적으로 결정화 재료의 점탄성적 영향을 능가하고 있다. 히스테리시스의 중요성은 히스테리시스 재료로 진행되는 파괴 끝에 집중된 변형이 완전하게 탄성적인 재료인 경우 매우 작게 변한다는 것이다.

인열강도가 크게 증가하는 또 다른 요인은 인열 끝의 무딤(blunting)이다. 점탄성적 거동이 무딤에 영향을 주는 하나의 요인이라 할지라도 이것은 대체로 히스테리시스 영향과는 성질이 다르다. 그 원인이 무엇이든지 간에 매우 날카로운 균열 끝을 나타내는 실험은 인열강도의 증가에 부분적인 무딤이 얼마나 큰 역할을 하는지를 보여준다. 극단적인 경우 최종적으로 새로운 인열이 시작할 때까지 무딤은 힘이 증가함에 따라 인열의 끝이 그 주위로 둘러싸이는, "매듭(knotty)" 인열의 형태를 가질 수 있다. 매듭인열이 충진고무에 독특한 특성이 아니라 할지라도 매듭인열의 발생경향은 미세입자 충진물에 의해 인열강도의 증가와 더불어 크게 증가한다. 만일 옆으로의 인열일탈이 억지로 제한된다면 이와 같은 매듭인열의 증가는 거의 전반적으로 억제될 수 있을 것이다. 배향영향(orientation effect)으로부터 야기되는 강도 비등방성(anisotropy)은 적어도 부분적으로 인열일탈에 책임이 있는 것 같다. 이와 같은 관점을 뒷받침하는 증거는 고무를 인열방향으로 미리 잡아당겨 실험함으로써 확인되며 이 때 강도는 현저하게 감소된다.

충진제의 배합으로 인해 발생한 매듭인열은 비결정 고무에 있어 인열표면의 모양을 크게 바꿀 수 있다. 매듭인열이 발생하는 경향은 충진제의 형태는 물론 점탄성적 영향에 의해서도 좌우되며 그 거동은 비결정 탄성체에 있어 특히 복합적이다. 변형결정 천연고무의 매듭인열은 일정 인열속도하에서 발생하고 또한 첨가한 충진제의 형태에 의존하지만 온도에 의해서는 크게 영향을 받지 않는다. 후자의 경우는 아마도 결정화의 영향을 반영한 것이고 임계속도는 결정화 및 어느 범위의 충진제까지 포함하여 인열 끝에서 일어나는 비등방성 구조형성에 필요한 시간을 반영한 것으로 보인다.

2.2 피로균열 거동

동적하중 또는 변형이 적용되는 동안 서서히 균열이 성장되어 결과적으로 물리적 성질이 점진적으로 약화되는 현상이 기계적 피로이다. 가장 분명한 변화는 강성도의 점진적인 감소다. 시간을 오래 끄는 정적하중은 응력이완을 가져오고 합성하여 얻은 대부분의 비결정 탄성체는 시간의존형의 균열을 보이나 천연고무의 경우는 보통 그렇지 않다. 계속된 하중 하에서 천연고무는 결정화되고 그 결정은 분명히 균열의 추가성장을 막는다.

고무피로와 균열에 대한 Lake 등의 글에는 많은 참고문헌을 포함하고 있다.[23,25] 또한 고무탄성체의 기계적 피로에 대한 연구결과들은 Ellul에 의해 잘 정리되었다.[33] 고무에 있어 피로균열의 주요원인에는 기계적, 열적, 환경적, 그리고 화학적 요인들이 있다. 대표적인 균열에는 타이어 트레드와 플라이의 분리, 그리고 자동차 마운트와 차대받이 부싱의 균열 등이 있다. 환경적 균열은 보통 표면에 작은 파괴로 나타난다. 고무제품에는 보통 산화방지제나 오존방지제와 같은 보호약품을 포함하고 있어 환경적 균열을 지연시킨다. 또한 카본블랙은 자외선 방사에 대한 방지와 기계적 성질을 향상시키는 역할을 수행한다. 무질서하게 발생하는 햇빛 크레이징과는 달리 오존균열은 보통 응력방향에 대해 수직으로 성장한다. 오존균열이 기계적 피로균열로 진전되느냐의 여부는 고무조성, 주행중 하중, 그리고 고무제품의 설계에 달려 있다. 다리 축받이 등의 많은 천연고무 부품들은 표면에 오존균열이 형성되나 제품의 거대한 크기 때문에 50년이상까지도 사용할 수 있다. 이들 제품들은 압축과 전단의 조건하에 사용되기 때문에 오존균열을 일으키는데 필요한 인장응력은 없는 상태이다.

1930년대 초까지는 피로내구설계에 대한 공학표준은 재료의 탄성한계를 초과하지 않은 응력조건을 보증해야 했다. 그러나 재료의 항복응력보다 상당히 낮은 응력을 받는 여러 교량 등의 파괴에서 증명된 것처럼 이같은 접근은 적절하지 않은 것으로 판명되었다. 구조적 결함주위에 집중된 응력이 무엇보다도 중요하다는 것을 인식하게 되었다. 이와 같은 관찰이 파괴기구 접근이 새롭게 전개되는 계기가 되었다.

파괴기구의 기본적 전제중 하나는 어떠한 물질에도 자연발생적으로 결점이 존재한다는 것이다. 따라서 고무재료에도 균열의 핵이 존재한다고 가정해야 한다. 고무복합체는 경화제, 가공 보조제, 보강제와 같은 첨가제를 함유하고 있다. 미세하게 관찰하여 보면 첨가제를 포함한 고무복합체는 다양한 크기의 불균일성을 보인다. 첨가제를 함유하지 않은 고무재료는 균열의 개시를 위한 핵으로 작용할 수 있는 겔 입자, 미세 공소, 재료의 성형시 가장자리나 재료를 자르는 과정에서 발생하는 거친 부분을 가지고 있다. 이러한 불균일한 곳에 국부적으로 응력이 집중되어 피로파괴가 시작된다는 한가지 공통점을 가지고 있다. 천연고무의 경우 초기결점의 효과적인 크기는 약 25

μm로 평가되고 있다.[23] 기계적 피로 균열의 또 다른 전제는 응력이 미치는 표면에서 오존에 의해 개시되는 균열이다.

피로수명은 응력조절이나 변형조절 실험에 있어 특정 응력에서 시편이 파괴가 일어날 때까지 가해진 사이클의 수이다. 시편에 존재하는 몇 개의 결점으로부터 균열이 개시되기 때문에 예비균열이 없는 시편의 피로수명에서는 균열이 여러 곳에서 드문드문 발견되어진다. 이러한 실험방법은 많은 시편을 요구할 뿐만 아니라 시간소모성의 지루한 작업이다. 이와 같은 실험에서 얻어진 정보는 특정시편에 한정되어지며 실질적으로 사용되는 전형적 소재를 대표하는 것은 아니다. 통상적인 피로실험 방법은 다음과 같이 분류할 수 있다. 첫째, 인장 또는 압축으로 일정 응력범위를 주기적으로 부하하는 방법; 둘째, 인장 또는 압축으로 일정 변형범위를 주기적으로 부하하는 방법; 셋째, 비틀림 변형으로 얻어지는 역전단 응력; 넷째, 1차원 또는 2차원 하에서 역굽힘응력 등이 있다.

다양한 굴곡균열이나 절단성장 실험은 굽힘에서의 피로수명 테이타를 얻기 위해 사용되며 이들 데이터는 벨트나 신발류와 같은 실제 제품에 대한 사용조건을 시뮬레이션하기 위해 쓰인다. 이에 관한 유용한 총설은 Buist나 Williams에 의해 쓰여졌다.[34] 이러한 실험 방법과 관계되어 몇 가지 단점들이 존재한다. 근본적인 문제는 고무의 탄성률을 다양하게 조절할 수 있는 굽힘변형을 조절하기가 어렵다는 점이다. 고무의 피로수명은 가해진 변형의 형태나 크기에 매우 민감하기 때문에 잘못된 결과를 가져올 수 있다. 이것은 부분적으로 왜 de Mattia 실험기기로부터 얻어진 실험결과가 실제사용과 관계가 거의 없는지를 설명하고 있다.[35] 대부분의 제품은 실험에서보다 더 복잡한 변형패턴에 지배를 받고 있다. 실험실용 굴곡피로시험에서의 또 다른 문제점은 열 형성이다. 시편이 사이클링 과정에서 형성되는 히스테리시스에 의한 열을 충분히 분산시킬 수 있도록 얇지 않으면 피로는 열의 영향과 혼합된다. 피로수명 최적화를 위해 재료선택의 가장 기초적인 방법은 광범위한 범위의 인열에너지에 걸쳐 실험적으로 피로균열 성장속도를 결정하는 것이다. 그러면 균열성장속도와 피로사이의 관계가 정립될 수 있다.

균열성장 속도(dC/dN)와 인열에너지(G) 사이의 관계는 시편형태에 크게 의존하지 않기 때문에 재료의 균열성장 특성으로 알려져 있다. 이완조건하에서 균열성장시킨 NR과 SBR 배합고무의 전형적인 실험결과를 **그림 3**에 보여주고 있다.[23] 그림에서는 네개의 영역으로 구분된다. 영역 I에서 인열에너지는 문지방 인열에너지(G_c)보다 작아서 기계적 균열성장이 발생되지 않는다. G_c는 기계적 피로한계를 나타낸다. G_c이하에서 균열성장은 오로지 오존공격에 의하며[23] 이 경우는 다음의 식을 따른다.

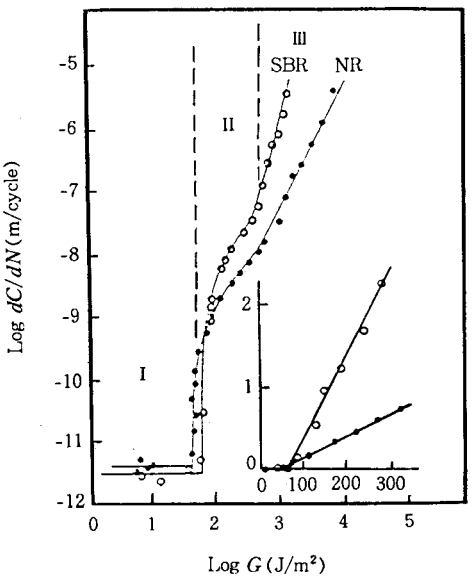


그림 3. 인열에너지(G)의 함수로 나타낸 순수 NR(●)과 SBR(○) 배합고무의 주기적 균열성장 속도(내부에 삽입한 그림은 기계적 피로 G_o에 대한 문지방 인열에너지 영역을 선형척도로 나타낸 것임).

$$\frac{dC}{dN} = K_z[O_3] = R_z,\ G < G_o \tag{6}$$

여기서 K_z는 오존에 의한 속도상수, $[O_3]$는 오존농도, R_z는 균열성장 속도이다. 화학반응은 오존과 다양한 올레핀 고무 및 천연고무의 주쇄에 있는 탄소-탄소의 이중결합 사이에서 일어나며 매우 빠르다는 특징이 있다. 이것은 결국 분자의 절단을 초래하게 된다. 오존은 비보호된 NR과 SBR 배합고무에 대해 약 0.1 J/m^{2}의 에너지를 필요로 하는 임계 인장응력보다 높은 상태에 있는 고무를 공격한다. 이러한 임계에너지 이상에서 균열성장 속도는 오존의 농도에 비례하며 식 (6)에서 나타난 인열에너지와는 무관하다.

영역 II에서 균열성장은 오존과 기계적 요인에 의존하며 부가적이고 선형적인 다음의 관계식을 따른다.

$$\frac{dC}{dN} = R_z + A(G - G_o),\ G_o < G < G_A \tag{7}$$

여기서 A는 영역 II에서 균열성장 상수이다.

영역 III에서 균열성장 속도와 G 사이에 다음과 같은 power law 의존성이 고무재료는 물론 다른 재료에 있어서도 발견되어졌다.[36]

$$\frac{dC}{dN} = BG^{\beta},\ G_A < G < G_c \tag{8}$$

B와 β는 상수 값들이다. 천연고무의 경우 β는 약 2이

며, 반면에 시스-폴리부타디엔과 SBR의 경우 각각 3과 4이다. 일반적으로 β는 대부분의 가황고무에 있어 2와 6 사이에 놓여 있으며, 배합고무의 첨가제와 같은 2차 요인에 대해서는 미소하게 영향을 받고 주로 배합고무에 적용된 탄성체에 의존한다. 피로표면의 형태변화는 영역 I에서 IV로의 전이를 수반한다. 그림에서는 나타나 있지 않지만 영역 IV에서 dC/dN은 고무의 탄성파의 속도인 약 50 m/s에 접근한다. 이 때의 G는 곧 G_c가 된다.

최근에 "균열층" 이론이[37] 균열 끝과 그 주위의 손상영역, 즉 균열층이라고 불리는 모델로 제안되어지고 있다. "구성(constitutive)" 모델이 가황된 천연고무의 피로균열 성장특성을 묘사하기 위해 다음과 같이 제안되었다.

$$\frac{dC}{dN} = \frac{\delta G^2}{\gamma G_c - G} \tag{9}$$

여기서 δ와 γ는 각각 에너지소산 계수와 손상개방(damage evolution) 계수이다. 손상이 고무시편에서 쉽게 발견될 수 없더라도 γ은 정상균열 성장 중에 증가할 것으로 예측된다. γ값은 각각의 배합고무에 대해 다르게 전개되며 급격한 완전파괴에서는 1에 접근한다. 이 모델은 에너지수지와 비가역적 고찰로부터 유도되었다. 균열성장 특성을 결정하는 히스테리시스와 균열 끝 변화와 같은 기본요소들은 아직도 충분히 이해되지 못하고 있는 실정이다.

G_o, 즉 기계적 균열성장의 개시에 필요한 에너지를 일차 화학결합을 파괴시키는데 필요한 에너지와 관련시키는 작업이 진행되어 왔다. G_o보다 높은 값에서 Andrew와 Billington은 이동인자 a_T로 나타내는 온도와 균열성장 속도 V에 의존하는 점탄성적 손실함수인 $\Phi(Va_T)$와 G_o의 적으로 정상인열에 대해 이론적 접근을 시도하였다.[38] 다음의 식은 이에 대한 수학적 표현이다.

$$G = G_o \Phi(Va_T) \tag{10}$$

원칙적으로 앞에서 언급한 이론과 유사한 접근은 피로균열 성장 데이터에 대해서도 가능하였다. 궁극적인 목표는 균열 끝 크기와 탄성 및 점탄성적 물질상수로부터 균열성장 특성을 예측할 수 있는 이론을 개발하는 것이다. Lake와 Thomas는 균열이나 인열 끝의 직경이 중요한 인자라는 것을 증명해 보였다.[38] 더욱이 Lake와 Yeoh는 균열 끝에서 날카로움의 변화가 주기적 균열성장 동안 일어나며, 균열성장 특성에 영향을 미친다는 것을 실증해 보였다.[12]

카본블랙 보강제는 자외선 분해를 막아 준다. 더욱이 그것은 기계적 피로균열에 영향을 미친다. 몇몇 고무의 피로균열 성장에 HAF 카본블랙과 MT 카본블랙의 영향

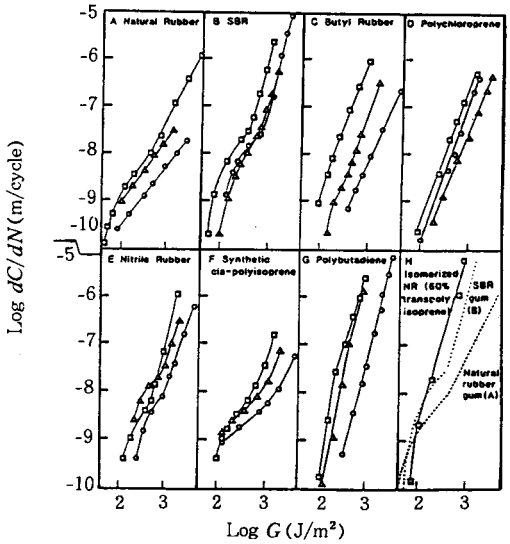


그림 4. 실온에서 측정된 여러가지 고무탄성체의 기계-산화적 균열성장 특성 : □, 순수고무 ; △, MT 카본블랙 50 phr 함유한 고무 ; ○, HAF 카본블랙 50 phr 함유한 고무.

을 **그림 4**에 나타내었고 이들을 카본블랙을 함유하지 않은 순수고무와 비교하였다.[39] HAF는 polychloroprene을 제외한 모든 가황고무의 균열성장 저항성을 현저하게 향상시킨다. MT는 SBR, butyl, polychloroprene에 긍정적인 영향을 미친다. 카본블랙은 히스테리시스 증가의 원인이 되고[23] 균열 끝을 무디게 하며 가지화의 경향을 제공한다.[25] 이런 두 기구가 주로 균열성장에 대한 저항성을 증가시킨다.

피로한계에 가까운 낮은 인열에너지에서 보강제는 G_o 값을 약 50% 증가시킨다.[39] G_o보다 큰 영역에서 히스테리시스는 균열성장에 쓰여질 에너지를 소산시킴으로써 물질의 균열성장 저항을 향상시킨다. 그러나 히스테리시스는 열축적을 야기한다. 만일 이 열이 소산되지 않는다면 피로균열은 추가로 촉진될 것이다.

여러 탄성체들에 대한 균열성장의 저항정도를 역시 **그림 4**에 나타내었다. 식 (8)의 power law 지수 β는 상이한 탄성체들을 구별하는데 사용될 수 있다. **표 1**은 여러가지 고무에 대한 β값들을 종합하였다.[40] 이 값들의 차이는 주로 기계적 히스테리시스의 크기에 기인한다. 에너지를 완전히 소산하는 물질에 있어서 β의 최소값은 약 2이다. 이것은 날카로운 균열에 대한 응력분포가 인열에너지의 제곱에 의존하는 성장단계에 도달하기 때문이다.[41] 기계적 히스테리시스는 변형유도 결정화 때문에 크게 신장된 천연고무의 경우 증가하게 된다. 비교적 탄성물질들에 있어서 β는 2보다 확실히 크며 완전 탄성체에서는 무한대에 접근한다.

그림 5는 여러 탄성체들의 피로균열 성장특성들을 비교하여 보여주고 있다.[42] 어떤 물질도 G_o에서 G_c까지 전

표 1. 다양한 고무의 지수 β값[a]

Rubber[b]	Unfilled	Filled
NR	2.0	2.0
IR	3.8	2.0
SBR	2.3	2.4
BR	3.6	3.0
NBR	2.7	2.8
CR	1.7	3.4
EPDM	3.4	3.2

[a] Reference : 40.

[b] NR : Natural Rubber, IR : Synthetic Polyisoprene, SBR : Styrene-Butadiene Rubbers, BR : Polybutadiene Rubbers, NBR : Nitrile Elastomers, CR : The Neoprenes, EPDM : Ethylene Propylene Rubbers.

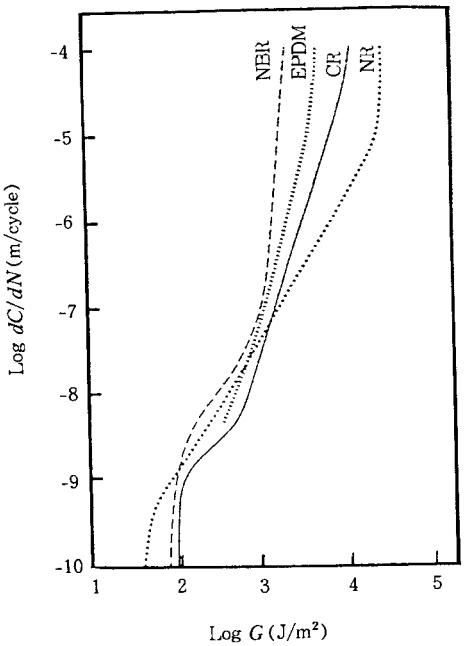


그림 5. 다양한 고무 탄성체에 대해 22 ℃에서의 인열에너지(G) 함수로 표현된 피로균열 성장속도.

체 인열에너지 범위에서 모두 좋은 피로수명은 관찰되지 않는다. **그림 5**에서 고찰되어지는 것은 높은 인열에너지에서는 천연고무가 가장 좋고 NBR이 가장 좋지 않다는 것을 보여주고 있다. 반대로 낮은 인열에너지에서는 CR이 천연고무보다 상당히 좋다. 넓은 인열에너지 범위에서 피로수명을 최적화하기 위해 고무 블렌딩의 가능성에 대한 연구가 꾸준히 추진되고 있다.

2.3 마모파괴 거동

고무를 주로 사용하여 만든 타이어, V-벨트, 신발류, 그리고 자동차 와이퍼 등과 같은 제품들은 비교적 가혹한 동적조건에서 연속적으로 사용되는 특성을 가지고 있다. 이와 같은 사용조건에서 요구되는 성능을 발휘하고 만족스러운 수명을 유지하기 위해서는 이에 맞는 물리적 특성을 가져야 하며 그 중에서도 중요한 특성이 마찰과 마모 특성이다.

고무재료의 마찰력 증가는 필연적으로 내마모성의 저하를 초래한다. 마모현상은 공급된 에너지의 히스테리시스 손실과정이어서 마찰력이 올라가면 마모속도는 급격히 상승한다. 고무재료가 반복변형의 연속으로 피로하게 되고 그 결과 재료일부가 표면으로부터 분리되는 피로마모도 마모현상을 해석하는데 유효한 이론이다.[43,44] 또한 마모 부스러기(debris)는 고무조각이 파괴된 결과라고 보는 관점에서 마모현상을 응집인열의 파괴에너지로 취급하여 설명하는 것도 설득력이 있다.[45]

마모의 여러가지 형태를 분류하는 시도는 마모를 유발하는 주요 원인을 확인하는 과정에 근거를 두고 있다. 고무의 응용분야를 고려하면서 고무의 마모는 물리적 요인과 화학적 요인으로 크게 분류하여 구분한다. 물리적 요인에 의해 마모되는 현상에 대해 다시 세 가지의 형태로 구분한다.[46] 첫째로 표면의 단단한 입자나 거칠음에 의해서 유발되는 마멸마모(abrasive wear), 두번째로 국부적으로 주기적 응력을 받은 결과 재료의 일부가 떨어져 나가는 현상인 피로마모(fatigue wear), 끝으로 두 표면 사이의 접착력의 결과 한 표면에서 다른 표면으로의 재료 이동을 나타내는 접착마모(adhesive wear)가 있다.

마멸마모에 대한 가장 간단한 이론으로는 단단하고도 불규칙한 돌출부가 상대적으로 연한 재료속으로 파고들어 전단이나 절단으로 연한 재료를 떼어 내는 것을 말한다. 이와 같은 마모는 프라우잉 마찰의 결과로 발생하는 경우이며, 마모로 인해 제거된 재료의 부피(V)와 단위 이동거리에 대해 마모된 재료의 부피를 나타내는 마모속도(K_v)는 다음과 같이 나타낸다.[47]

$$V = 2LP\tan\theta/\pi h \tag{11}$$

$$K_v = kP\tan\theta/\pi h \tag{12}$$

여기서 L은 이동된 거리, θ는 돌출부의 경사각, h는 마모재료의 경도, 그리고 k는 상수이다.

고무가 마모될 때 돌출부의 이동방향에 수직으로 융기패턴이 형성되고 이같은 패턴의 형성은 마모와 관련이 있다.[48] 소성변형은 고무에서 발생하지 않기 때문에 고무의 마모 메카니즘은 매우 다르다. 고무로부터 마모 부스러기의 제거는 표면으로부터 조각의 파괴과정이다. 따라서 고무의 마멸마모는 고무의 응집인열에 대한 파괴표면 에너지로 취급하기도 한다. Champ, Southern과 Thomas는 마모패턴의 변형모델을 **그림 6**처럼 제안하였다.[49]

이 경우에 부피마모속도(K_v)는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.[22]

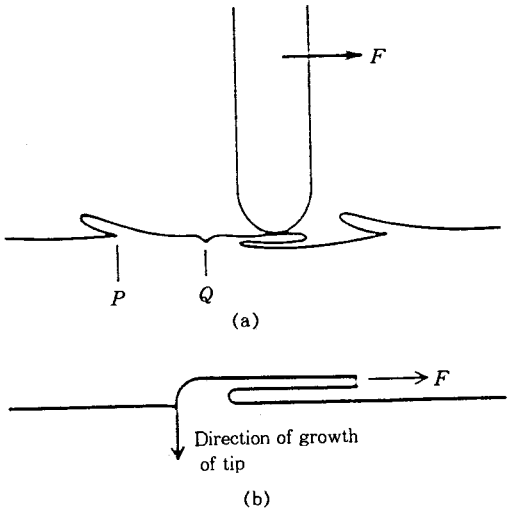


그림 6. 마멸마모의 결과로 생성되는 패턴마모의 도식적 표현 : (a) 마모패턴과 칼날에 의한 패턴변형에 대한 도해, 힘 P가 칼날에 가해지고 있고 점 P와 Q는 균열성장이 일어나는 곳으로 추정됨 ; (b) 마모력(F)하에서 균열성장의 모델.

$$K_v = Bb^{\alpha-1}F^{\alpha} \tag{13}$$

여기서 상수 α와 B는 고무의 절단성장실험으로부터 결정할 수 있고 마찰력 F는 마찰실험으로부터 결정할 수 있다. 상수 α는 천연고무에 있어서 2, SBR과 같은 비결정성 고무의 경우 4 또는 그 이상까지의 범위로 변하기 때문에 부피마모속도는 고무와 거친 상대표면 사이의 마찰력에 크게 의존하는 것을 알 수 있다.

단단하고도 거친 표면이 고무재료의 표면위를 이동할 때 고무표면은 연속적인 변형주기를 겪게 된다. 피로마모는 이와 같은 과정이 반복될 때 피로파괴가 일어나고 그 결과 고무의 일부가 표면으로부터 분리되는 현상을 말한다. 이 피로마모는 마모의 가장 부드러운 한 형태이다. 그러나 두 표면이 접촉한 상태로 상대적인 이동을 계속하는 한 피로마모는 고무표면의 주요 마모가 된다. 고무표면의 피로에 대한 단순한 설명을 위해 **그림 7**처럼 고무블록이 규칙적으로 돌출부가 정렬된 표면위를 이동하고 있다고 가정한다.

피로마모로 제거되는 고무층의 평균두께를 h, 표면 위를 미끄러져 이동한 거리를 L, 그리고 면적이 A인 N개 고무층이 제거된다면 손실된 고무의 부피(V)는 다음과 같다.[50,51]

$$V = NAh \tag{14}$$

고무에 가해진 하중이 W일 때 마찰력에 의해 수행한 일은 $L\mu W$로 나타내며 이 때 단위 일에 대한 마모속도(K_e)는 다음 식으로 표현된다.

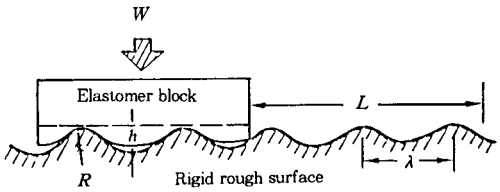


그림 7. 피로마모에 대한 도식적 표현.

$$\mu K_e = K\sigma_o^{-b}(W/A)^{(b-1)/3}(R/\lambda)^{(5-2b)/3}E^{(2b-2)/3} \tag{15}$$

여기서 K는 상수, σ_0는 인장강도이며 λ는 각 돌출부의 파장이다. 고무재료의 마찰은 대부분 (15)식을 따르며 지수 b는 천연고무의 경우 1.75, SBR의 경우 1.9를 갖는다. 이것은 짐을 가득 싣은 화물차 타이어의 빠른 마모 뿐 아니라 높은 온도와 영율이 증가하는 경우에도 이론적으로 정당화된다.

접착마모의 경우 피로마모보다 분류하거나 분리하기가 대단히 어렵다. 고체고분자의 접착으로 인해 한 표면에서 다른 표면으로 이동된다. 접착 상호작용은 금속표면위를 고분자가 미끄러지는 동안에 가장 중요한 역할을 하며 특히 표면이 비교적 매끄럽고 금속표면의 동일한 마모자국을 반복적으로 미끄러졌을 때 접착마모가 중요한 메카니즘이 된다.[46] 금속표면에 미끄러짐이 반복되는 동안에 금속표면 위에 고분자의 이동층이 형성된다. 이와 같은 이동층의 형성은 접촉의 형태가 고분자/금속에서 고분자/고분자로 바뀌면서 표면형태도 달라지게 된다. 이와 같은 요인들이 국부적인 응력의 크기에 영향을 주게 되어 피로의 결과로써 나타나는 마모에 영향을 미친다. 접착요인에 근거한 간단한 마모이론은 마모속도와 하중 사이의 직접적인 비례관계를 예측하고 있다. 물론 이와 같은 비례관계는 하중의 변화가 표면온도나 형성된 이동층의 형태에 변화를 유발하지 않을 때를 가정한다. 이 밖에도 온도와 속도도 마찰특성에서 논의한 것처럼 접착요인에 영향을 미쳐 결국 마모형태에 변화를 초래하게 된다.

고무제품의 사용조건에 있어 분위기의 온도가 높은 경우 산소나 오존 또는 UV에 의해 고무자체가 화학적으로 열화되는 가능성이 높아지게 된다. 열화된 고무는 그 강도가 약화되어 내마모성이 크게 저하된다. 특히 가혹한 마찰이 있는 곳에서는 두 표면의 접촉계면에서 발생하는 열에 의해 국부적으로 열화가 가속화된다. 이러한 화학적 반응은 결국 마모속도나 마모표면의 형태에 영향을 미치게 된다.

천연고무나 SBR과 같은 합성고무의 경우 마모시험과정에서 접촉계면에 끈적거리는 스미어링(smearing, 기름등으로 더럽혀짐) 현상이 관찰된다. 이는 배합고무에 포함되어 있는 가소제나 오일 등 저분자 첨가제의 이동으로 인해 발생하는 현상으로 보는 견해도 있지만[52] 고무표면

의 열화로 분자쇄가 절단되어 저분자로 변하면서 마모과정에서 표면을 오염시킨 결과로 보는 견해도 있다.[53,54]

화학적 요인에 의한 마모를 물리적 요인에 의한 마모로부터 분리하는 것은 쉽지 않다. 그러나 마모시험의 분위기를 조절하여 진공 또는 질소분위기 상태에서 실험한 경우와 공기중의 산소분위기에서 실험한 경우를 비교하여 볼 때 산소분위기에서 마모속도가 더 빠르다는 것이 관찰된다.[55] 또한 고무배합물에 산화방지제를 함유하고 있는 경우에는 비록 산소분위기 조건이라 할지라도 마모속도는 감소되었다. 질소분위기에서는 마모속도에 대해 산화방지제 함유여부에 따른 영향이 거의 없었다.[56] 이와 같은 실험결과는 고무의 산화작용이 마모에 크게 영향을 미치고 있다는 것을 증명하고 있다.

Gent와 Pulford는 칼날형 마모시험기를 이용하여 마모 메카니즘을 해석하였다.[53] 고무마모는 국부적인 기계적 파열과 가교된 고무망상의 분해가 상호 경쟁적으로 일어나는 과정으로 해석하는 기계화학적 메카니즘이라고 결론지었다. 카본블랙과 섞은 천연고무나 SBR, EPR과 같은 합성고무의 경우 산소분위기에서의 마모실험 결과 끈끈한 마모 부스러기가 관찰되었다. 그러나 카본블랙을 함유한 PB나 TPPR 배합고무는 이와 같은 마모현상이 발견되지 않았다. 따라서 스미어링 마모는 화학반응을 유발할 수 있는 고무의 분자 구조적 특성에 기인한다고 할 수 있다. 천연고무나 SBR, EPR 경우에도 질소분위기에서는 스미어링 마모에서 건조한 마모로 그 현상이 바뀌었다. 결과적으로 마모의 기계화학적 메카니즘은 고무의 표면은 기계적 응력으로 마모가 시작되고 대기중의 산소나 오존 등에 의해 열화되면서 마모가 가속화되는 현상을 설명하고 있다.

3. 맺음말

지금까지 고무 탄성체를 대상으로 그 파괴거동을 살펴보았다. 고무 탄성체는 다른 재료와는 달리 질기면서도 잘 늘어나는 것이 특징이다. 잡아당기면 원래길이의 500%이나 1000% 범위 내에서 쉽게 늘어나고 탄성률은 금속의 10만분의 1밖에 되지 않는다. 고무는 점탄성적 거동을 하는 대표적인 소재이다. 힘과 변형관계에서 가역적이면서 이상적 탄성거동을 보이는 반면 액체와 같은 점성적 특성도 현저하게 나타낸다. 고무의 점성은 외부의 충격을 흡수해야 하는 특수 응용분야에서 오히려 바람직한 특성일 수 있다. 이와 같은 고무재료의 독특한 물리적 성질 때문에 그 파괴거동도 금속이나 무기재료 등의 소재와 크게 다르다. 고무재료는 건물 받침대나 다리교량의 베어링과 같이 비교적 정적하중을 지지하는 곳에 응용되기도 하지만 자동차 타이어나 고무 스프링 등 동적조건에서 안전성과 내구성이 요구되는 필수부품으로도 사용된다. 전자의 경우 파괴기구에 바탕을 둔 실패의 원인분석과 이에 따른 재료설계가 중요하고 후자의 경우 피로균열의 성장이 매우 중요한 실패의 메카니즘이 된다.

고무재료의 파괴실험은 실제 사용상의 동일조건을 설계하기가 대단히 어려워 실험결과가 실제거동을 예측하는데 한계가 있다. 뿐만 아니라 반복실험에 있어서도 그 재현성이 다른 물성실험에 비해 상대적으로 크지 않다. 파괴특성은 또한 분위기의 조건에 민감할 뿐 아니라 실험조건이 일정하게 유지되느냐의 여부에 크게 의존한다. 따라서 배합고무의 파괴거동을 이해하고 평가하는데 한가지 실험결과를 절대적으로 의존한다기 보다는 다양한 실험을 통해 검증이 필요하며 배합고무의 설계에 따른 파괴특성을 결론 내리는데 신중을 기해야 한다고 사료된다. 실제 배합고무는 성질이 다른 고무들을 블렌딩하여 사용하고 여러 첨가제를 혼합하는 등 용도에 따라 다양하게 배합설계하기 때문에 경우에 따라서는 예기치 않은 파괴거동을 할 수 있다. 본 글에서는 모든 경우를 설명할 수 없고 다만 고무의 파괴거동을 기초적으로 이해하는데 참고가 되는 내용만을 소개하였다. 여기에서 충분치 않은 설명은 뒤에 소개한 참고문헌을 통해 보다 깊이 있는 정보를 얻을 수 있을 것으로 본다.

참 고 문 헌

1. A. N. Gent, "Engineering with Rubber : How to Design Rubber Components", Hanser, New York, 1992.
2. A. J. Kinloch and R. J. Young, "Fracture Behavior of Polymers", Applied Science Publ., New York, 1983.
3. A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A.*, **221**, 163 (1920).
4. A. Ahagon and A. N. Gent, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1903 (1975).
5. E. H. Andrews, *J. Mech. Phys. Solids*, **11**, 231 (1963).
6. C. L. M. Bell, D. Stinson, and A. G. Thomas, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 66 (1982).
7. A. K. Bhowmick, A. N. Gent, and C. T. R. Pulford, *Rubber Chem. Thechnol.*, **56**, 206 (1983).
8. A. N. Gent and R. H. Tobias, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2051 (1982).
9. H. W. Greensmith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 993 (1963).
10. H. W. Greensmith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1113 (1964).
11. G. J. Lake and A. G. Thomas, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, **300**, 108 (1967).
12. G. J. Lake and O. H. Yeoh, *J. Polym. Sci.*, **25**, 1157 (1987).
13. G. J. Lake, P. B. Lindley, and A. G. Thomas, "Proceedings of the Second International Conference on Fracture (Brighton)", p. 493, Champman & Hall, London, 1969.
14. P. B. Lindley and A. G. Thomas, "Proceedings of the Fourth Rubber Technology Conference(London)", p.

428, IRI, London, 1962.
15. L. Mullins, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **35**, 213 (1959).
16. R. S. Rivlin and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **10**, 291 (1953).
17. A. G. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 177 (1955).
18. A. G. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 168 (1960).
19. A. G. Thomas, "Conference Proceedings(Oxford)", p. 134, Institute of Physics and Physical Society, London, 1996.
20. A. G. Thomas and J. M. Whittle, *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 222 (1970).
21. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
22. G. J. Lake and A. G. Thomas, "Engineering with Rubber : How to Design Rubber Components, ed. by A. N. Gent, p. 95, Hanser, New York, 1992.
23. G. J. Lake, *Prog. Rubber Technol.*, **45**, 89 (1983).
24. P. B. Lindley, *J. Strain Anal.*, **7**, 132 (1972).
25. G. J. Lake and A. G. Thomas, "Natural Rubber Science and Technology", ed. by A. D. Roberts, p. 731, Oxford University Press, Oxford, 1988.
26. A. N. Gent and A. W. Herry, "Proceedings of the International Rubber Conference(Brighton)", p. 193, Maclaren, London, 1967.
27. A. N. Gent and H. J. Kim, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 35 (1978).
28. H. W. Greensmith, *J. Polym. Sci.*, **21**, 175 (1956).
29. H. W. Greensmith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 183 (1960).
30. H. W. Greensmith and A. G. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 189 (1955).
31. A. Kadir and A. G. Thomas, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 15 (1981).
32. A. Kadir and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1623 (1984).
33. M. D. Ellul, "Engineering with Rubber : How to Design Rubber Components", ed. by A. N. Gent, p. 129, Hanser, New York, 1992.
34. J. M. Buist and G. E. Williams, *India Rubber World (New York)*, **124**, 320, 447, 567 (1951).
35. R. P. Brown, "Physical Testing of Rubber", p. 214, Applied Science Publishers, London, 1979.
36. R. W. Hertsberg and J. A. Manson, "Fatigue of Engineering Plastics", Academic Press, New York, 1979.
37. A. Moet, *Int. J. Fract.*, **40**, 285 (1989).
38. E. H. Andrews and R. A. Billington, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1354 (1976).
39. G. L. Lake and P. B. Lindley, *Rubber J.*, 24, October (1964) ; *ibid.*, p. 30, November (1964).
40. R. Clamroth and V. Eisele, *Kautsch. Gummi Kunst.*, **28**, 433 (1975).
41. E. H. Andrew, *J. Appl. Phys.*, **32**, 542 (1961).
42. A. Stevenson, *Rubber Plast. News*, 42, Feb. 22 (1988).
43. I. V. Kraghelskii and E. F. Nepomyaschchii, *Wear*, **8**, 303 (1965).
44. A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **31**, 467 (1958).
45. D. H. Champ, E. Southern, and A. G. Thomas, *Am. Chem. Soc., Coatings Plast. Div. Prep.*, **34**(1), 237 (1974).
46. J. K. Lancaster, *Plast. Polym.*, **41**, 297 (1973).
47. B. W. Cherry, "Polymer Surfaces", chap. 7, Cambridge University Press, London, 1981.
48. A. Schallamach, *Wear*, **1**, 384 (1958).
49. D. H. Champ, E. Southern, and A. G. Thomas, "Advances in Polymer Friction and Wear", ed. by L. H. Lee, p. 133, Plenum Press, New York, 1974.
50. M. M. Reznikovskii, *Sov. Rubber Technol.*, **19**(9), 32 (1960).
51. D. F. Moore, "The Friction and Lubrication of Elastomers", Pergamon Press, Oxford, 1972.
52. A. Schallamach, *Proc. Phys. Soc.*, **67(Sec.B)**, 883 (1954).
53. A. N. Gent and C. T. R. Pulford, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 943 (1983).
54. V. A. Garten, K. Eppinger, and D. E. Weiss, *Rubber Chem. Technol.*, **29**(4), 1434 (1956).
55. A. Schallamach, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 281 (1968).
56. G. I. Brodskii, N. L. Sakhnovskii, M. M. Reznikovskii, and V. F. Evstratov, *Sov. Rubber Technol.*, **19**(8), 22 (1960).