

단섬유 끝 형상이 강화고무의 인장 특성에 미치는 영향

류상렬*, 이동주†

(2000년 12월 22일 접수, 2001년 4월 21일 심사완료)

Effects of Short-fiber End Shape on Tensile Properties of Reinforced Rubber

Ryu Sang-Ryeoul and Lee Dong-Joo

Key Words: Reinforced Rubber(강화고무), Dumbbell Shape Short-Fiber(아령형 단섬유), Dilution Effect(희석효과), Pull-Out(이탈), Interface Shear Strength(계면전단강도)

Abstract

The tensile properties of short nylon6 fiber reinforced NR and SBR have been investigated as functions of diameter ratio(DR), interphase condition, fiber aspect ratio(AR), and fiber content. The short-fiber(DR=3 and AR=2) reinforced SBR did not show the dilution effect for all interphase conditions. And the short-fiber(DR=3 and AR=2) reinforced NR did not show the dilution effect except for the no-coating. The better interphase condition, the lower dilution effect at same DR. The tensile moduli are significantly improved due to fiber content and diameter ratio at same interphase condition. The pull-out force increased with the DR. The better interphase condition, the higher pull-out force at same DR. It is found that the DR and AR have an important effect on tensile properties.

1. 서론

연속섬유 강화고무에 대해서는 잘 알려져 있지만, 이러한 보강 방식은 타이어나 벨트, 호스 등에 국한되어 왔고, 복잡한 형태의 제품 제조에는 많은 문제점을 안고 있다. 그에 비해서 단섬유 강화고무는 압출이나 이송성형(transfer molding)등을 이용해 복잡한 형태의 제품을 쉽게 제작할 수 있는 특징이 있다. 단섬유 강화고무의 기계적 성질에 영향을 미치는 주요한 인자(factor)로는 섬유 종횡비(AR: 길이/직경), 섬유 함유량, 섬유 분산, 섬유 배향 그리고 섬유와 기지의 접착 등이다.⁽¹⁻³⁾ 단섬유 강화고무가 갖는 주요한 특징은 탄성률 향상, 높은 섬유 함유량에서 강도 향상, 파단시 신장률 감소, 경도 증가, 절단 및 인열저항 증가,

파괴인성치 증가 등이다. 이러한 특성들에 비하여 파단시의 인장강도(ultimate tensile strength)가 희석효과(dilution effect)를 보이는 단점이 있다.^(1,3-5) 희석효과란 섬유가 기지고무에 강하게 결합되어 있더라도 섬유 함유량이 낮은 경우에는 기지고무의 인장강도(σ_m)에 비해 강화고무의 인장강도(σ_c)가 낮아지다가 섬유 함유량이 임계값을 지나서 응력집중 현상이 완화되면 신장률이 크게 감소하면서 인장강도가 다시 증가하는 현상을 말한다.^(5,6) 이러한 희석효과는 섬유의 종횡비나 기지고무의 종류, 섬유 표면처리 등의 변수에 따라 다르게 나타난다. 섬유 종횡비의 증가에 따라 희석비(σ_c/σ_m)는 증가하고 임계섬유 함유량은 감소하는 경향⁽³⁾이 있으며, 기지고무의 변형에 의한 결정화 즉, SIC(strain induced crystallization) 거동에도 큰 영향을 받는다.⁽⁴⁾ SIC의 NR(natural rubber)이나 CR(chloroprene rubber) 등이 Non-SIC의 SBR(styrene butadiene rubber)이나 NBR(nitile butadiene rubber) 등에 비해 기지고무의 강성이

* 회원, 영남대학교 기계공학과 대학원

† 책임저자, 회원, 영남대학교 기계공학과

E-mail : djlee@ynucc.yeungnam.ac.kr

TEL : (053)810-2469 FAX : (053) 813-3703

높기 때문에 회석효과가 크게 나타난다. 고무의 보강재로 가장 많이 사용되고 있는 카본블랙이 강화된 경우에 단섬유가 혼합되면, 단섬유가 카본블랙의 보강성을 저해하여 회석효과를 일으키는데, 이 경우에도 기지고무가 SIC인 경우가 Non-SIC에 비해 큰 회석비를 보인다.⁽⁷⁾ 또한 계면의 접촉상태에 따라서도 큰 영향을 받는데, 섬유 표면의 접촉처리가 되지 않은 경우는 회석효과를 보이지 않고 섬유 함유량 증가에 따라 인장강도가 비례적으로 감소한다.⁽³⁾ 접촉 처리를 한 경우는 대략 20phr(patrs per hundred grams of rubber) 부근에서 인장강도가 증가하게 되고, 계면의 조건이 우수할수록 낮은 임계섬유 함유량과 회석비를 보이게 된다. 저자들은 SIC의 CR를 기지고무로 한 연구⁽⁵⁾에서 여러 가지의 계면상(interphase) 모델을 제시하였고, 그 중에서도 고무용액(계면상 경도를 높게한 경우)과 접착제를 2번씩 도포한 경우가 10phr의 임계섬유 함유량과 0.77의 회석비를 보여 가장 우수한 결과를 얻었다.⁽⁸⁾

지금까지의 연구에서 카본블랙이 보강된 기지고무에 단섬유가 복합된 경우 회석효과를 완전히 제거하는 것은 불가능하고, 계면상 정도 관리를 통한 어느 정도의 개선에 만족해야만 하였다. 이번 연구에서는 기존의 계면상 관리에 단섬유의 끝 형상(end shape) 변경을 통한 강화고무의 인장 특성, 특히 회석효과를 제거할 수 있는 방법에 대하여 실험적 연구를 하였다. 그리고 단섬유와 기지의 계면특성 평가를 위해 이탈(pull-out) 시험도 실시하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 제조

실험에 사용된 기지고무는 Table 1과 같이 카본블랙과 가공조제, 노방제, 가류제, 가류 촉진제 등이 포함된 SIC의 NR과 Non-SIC의 SBR을 사용하였고, 인장강도와 인장탄성률, 신장률, 그리고 경도는 각각 12.7MPa, 4.9MPa, 360%, 56Hs과 7.2MPa, 5.1MPa, 240%, 58Hs였다. 강화섬유로 사용하기 위해 아령형 모양의 단섬유를 제작하였다. LG기계의 사출성형기(IDE 75EN)를 이용하였고, 재료는 Rhodia Polyamide Co., Ltd.의 PA6 TECHNYL을 사용하였다. 인장강도와 탄성률, 신장률 그리고

밀도는 74MPa, 105MPa, 135%, 1.13g/cm³였다. 아령형 섬유 모양(dumbbell shape short-fiber)은 Fig. 1에서와 같이 3가지 Type으로 분류를 하였다. A는 직경비(DR, diameter ratio=球 직경/섬유 직경)가 1.5이고 AR=20이다. B는 DR=3, AR=10이고 C는 DR=3, AR=20였다. 섬유 함유율은 5%와 10%였고, 표면처리를 위해 한국LORD사의 접착제인 Chemlok402(이하 402)를 사용하였다. 402의 처리 방법은 접착제 1에 톨루엔 1의 비율로 회석하여 섬유를 3분간 침적하였으며, 실온에서 건조 후 150℃ Chamber에서 5분간 유지하였다. 또한 기지고무 2에 톨루엔 3의 비율로 교반한 고무용액(이하 RS)을 제조하여 402와 동일하게 침적식으로 표면을 도포(coating)하였다. 계면 조건은 No-Coating(이하 NC)인 경우와 402 도포, 그리고 RS(402 도포 후 RS 도포) 도포로 구분하였다. 고무의 제조는 ASTM D3182와 D3190을 따랐으며, Polymer와 카본블랙(N550, FEF)의 중량 편차는 ± 1g이며, 기타 다른 원료들은 ± 0.1g이내로 하였다. 혼합용 Roll은 지름이 203.2mm(8") 길이가 406.4mm(16")의 개방형을 사용하였고, 혼합 후 시험편 제작을 위해 압축성형기(80Tons)를 사용하였으며 성형중의 압력은 14MPa, 열판 및 금형의 온도는 170℃, 시간은 가류(加硫)특성 시험으로부터 얻은 가류시간(tc₉₀)의 1.5배를 하였다.

Table 1 Formulation of rubber matrix

| | NR | | SBR | |
|-------------------|-------------|-----|-------------|-----|
| | Ingredients | phr | Ingredients | phr |
| Polymer | SMR CV60 | 100 | SBR1502 | 100 |
| Zinc Oxide | ← | 5 | ← | 5 |
| Stearic Acid | ← | 1 | ← | 1 |
| Carbon Black | N550 | 28 | ← | 28 |
| Dispersive Agent | WB16 | 2 | ← | 2 |
| Antioxidants | 3P | 1 | ← | 1 |
| | BLE | 1 | ← | 1 |
| | Sunnoc | 1 | ← | 1 |
| Accelerators | TBTD | 0.6 | ← | 0.6 |
| | NOBS | 1.4 | ← | 1.4 |
| Curing Agent | Sulfur | 2.5 | ← | 2.5 |
| Reinforcing Fiber | Nylon66 | α | ← | α |
| Sum. | 143.5 + α | | | |

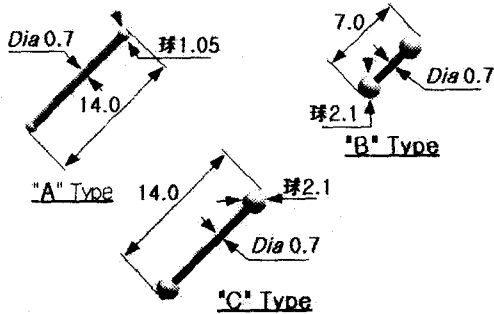


Fig. 1 Schematics of dumbbell short-fiber

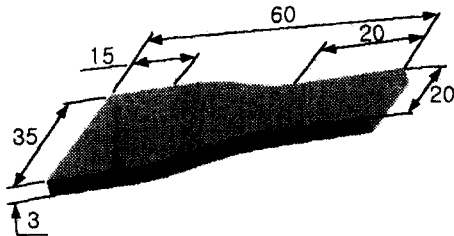


Fig. 2 Specimen geometry for tensile test

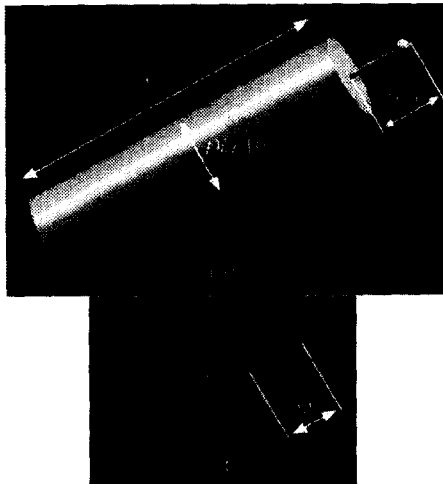


Fig. 3 Schematics of pull-out test

2.2 실험방법

인장실험에 사용된 시험기는 Shimadzu사의 Autograph(AG-5000E)이며, 시편 형상은 단섬유의 크기가 크기 때문에 Fig. 2와 같이 KS M 6782의 아령형 1호에서 폭과 두께 치수를 변경하여 제작

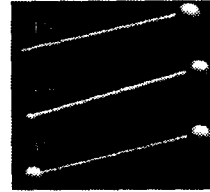


Fig. 4 Schematics of single fiber for pull-out test

하였다. 실온에서 시험속도는 50mm/min로, 시험기로부터 매 0.66mm 변위당 하중 값을 얻는다. 이탈 시험에서 시험속도는 1.5mm/min로 하였고, 사용된 시편은 Fig. 3에서와 같이 $\phi 10 \times 40$ 의 고무에 아령형의 단섬유를 넣고 성형하였다. 단섬유의 길이는 18mm이고 끝 모양은 Fig. 4와 같이 PA(straight end), PB(DR=1.5), PC(DR=3)로 구분하였다. 모든 실험의 시료는 시험편 4개 이상을 사용하였으며, 얻어진 결과는 이들을 산술평균 하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 이탈 특성

복합재료에 있어서 계면은 기계적 성질에 지대한 영향을 미치는 가장 중요한 부분으로 복합재료의 특성을 파악하기 위해서는 계면에 대한 검토가 필수적이라 할 수 있다. 계면강도가 낮은 경우 복합재료의 강도는 낮은 계면강도에 의해 지배되므로 고강도 섬유를 복합하여도 섬유의 특성을 충분히 발휘하는 것이 불가능하고, 반대로 너무 높아도 크랙 전파에 대한 저항력이 낮아지므로 파괴인성이 저하될 가능성도 있다. 이와 같이 복합재료에서 계면강도는 복합재료의 기능에 큰 영향을 미치는 중요한 인자이며 기지와 섬유의 종류, 섬유의 표면처리 상태, 섬유와 기지의 결합조건 등에 의해 영향을 받는다. 따라서 복합재료의 강도를 평가하기 위한 기본 단계로 단섬유 이탈법을 이용하여 섬유와 기지의 계면강도를 평가하였다. 계면강도는 기지와 섬유의 접촉강도를 말하며, 정확히 표현하면 계면전단강도이다. 계면전단강도는 계면에 전단응력을 작용시켜 계면을 파괴시킴으로서 평가할 수 있는데, Fig. 5는 단섬유가 기지에 묻혀있는 단섬유 이탈 모델⁽⁹⁾이다.

$F = \pi d_f \tau x$ 에서,

$$\tau = \frac{F}{\pi d_f x} \tag{1}$$

여기서 d_f 는 섬유 직경을 의미한다. Fig. 6은 이탈 시험에서 볼 수 있는 전형적인 힘-변위 관계로, 기지고무는 NR이고, 섬유 끝 형상은 PA, 그리고 402 접착처리를 한 경우의 그래프다. F_d 점에서 섬유와 기지의 분리(debonding)이 발생하고, F_s 점은 분리 후 섬유와 기지의 순수마찰을 일으키는 구역이다. 따라서 계면전단강도 (τ_d)와 마찰전단강도 (τ_s)는 식 (1)에 의하여 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\tau_d = \frac{F_d}{\pi d_f x} \tag{2}$$

$$\tau_s = \frac{F_s}{\pi d_f x} \tag{3}$$

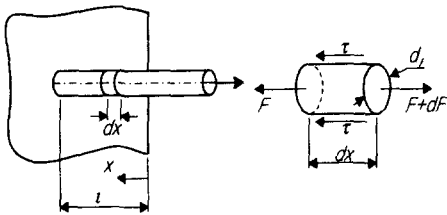


Fig. 5 Schematics of pull-out model

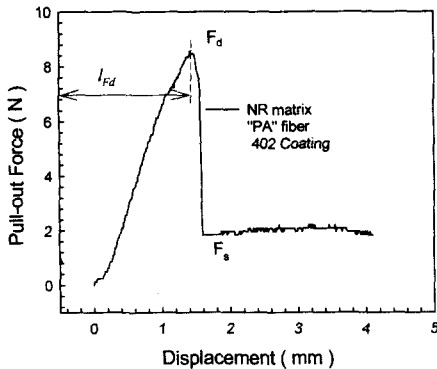


Fig. 6 Force-displacement curve of PA inserted NR

섬유 끝 형상이 PA(일반 단섬유)인 경우에 대하여 τ_d 와 τ_s 의 값을 Figs. 7과 8에 나타냈다. NR 기지고무는 NC(0.24MPa)에 비해 402의 경우는 3.5배, RS의 경우 4.4배정도 τ_d 값이 증가함을 알 수 있고, SBR은 NC(0.15MPa)에 비해 402가 5.3배, RS의 경우 7.1배정도 τ_d 값이 증가하였다. τ_f 값도 계면 조건에 따라 NR이 3.4배, SBR이 2.9배정도 차이를 보였다.

섬유 끝 형상이 PB와 PC인 경우는 계면에 순수 전단응력만 작용하는 것이 아니기 때문에, τ_d 값으로 PA와 비교할 수는 없다. 그래서 섬유 끝 형상의 인자를 검토하기 위해 최대 이탈 힘(F_d)과 변위(l_{Fd})를 계면 조건에 따라 비교하였다. NR과 SBR이 유사한 경향을 보였고, Fig. 9는 NR

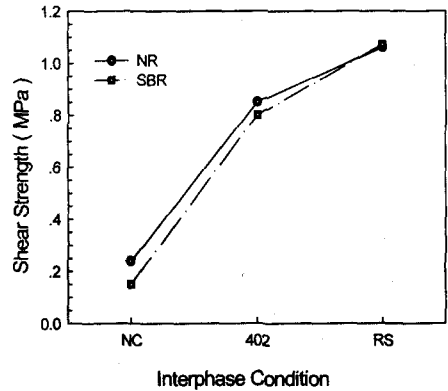


Fig. 7 Effects of interphase on interface shear strength

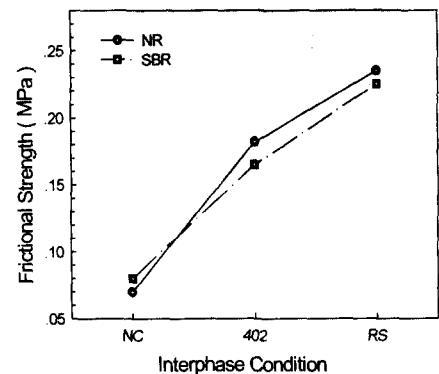


Fig. 8 Effects of interphase on interface frictional strength

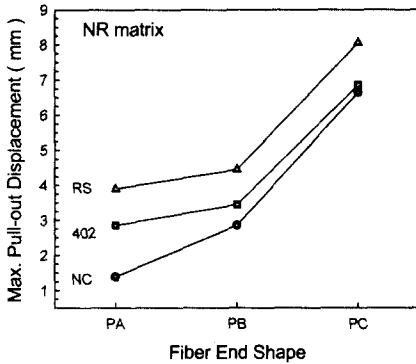


Fig. 9 Effects of interphase and fiber end shape on pull-out force

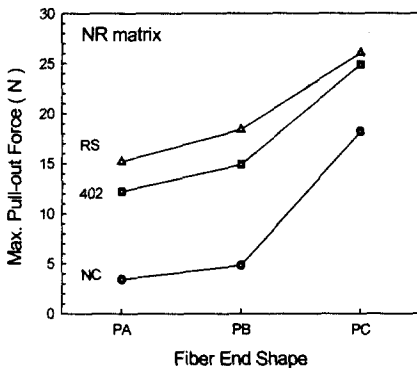


Fig. 10 Effects of interphase and fiber end shape pull-out displacement

의 F_d 값을, Fig. 10은 l_{Fd} 를 계면상과 섬유 끝 형상을 함수로 표현하였다. DR의 증가(PA→PB→PC)에 따라 F_d 와 l_{Fd} 값이 크게 증가하였고, 특히 DR=3인 PC에서 큰 증가세를 보였다. 또한 PA 경우는 계면 조건에 따라 큰 차이를 보인 반면에 DR이 클수록 계면 조건에 덜 민감함을 알 수 있다. 따라서 DR이 증가할수록 계면의 전단강도 보다는 기계적 결합이 효과적임을 예측할 수 있다. 따라서 우수한 계면상에 높은 DR의 섬유가 보강된다면 회석효과를 제거할 수 있는 가능성이 있다고 본다.

3.2 인장 특성

단섬유를 고무에 보강할 때, 강화고무의 극한 인장강도(σ_c)는 회석효과를 보인다. 이는 서론에

서도 고찰하였듯이 기지고무와 강화섬유의 물성비 차이에 의한 계면과 특히 섬유 끝단의 응력집중현상이 주된 원인으로 사료된다. 따라서 회석효과에 미치는 주요 인자 중의 하나는 계면⁽⁵⁾조건이며, 여기에 단섬유 강화고무의 특성에 영향을 미치는 인자로서 섬유 끝 형상, 즉 적경비(DR)를 도입하였다. Figs. 11~13과 Figs. 14~16은 각각 SBR과 NR의 회석비를 계면 조건과 V_f 를 함수로 나타냈다.

먼저 SBR의 경우를 보면, C의 경우 계면 조건에 관계없이 회석효과를 보이지 않음을 알 수 있고, RS의 경우는 약 3배정도 인장강도가 증가하였다. A와 B를 비교해 보면, 접착처리가 된 경우는 A가 B에 비해 낮은 회석비를 보였고, RS인 경우가 회석효과를 줄이는데 효과적임을 알 수 있다. 이는 A가 B에 비하여 DR은 적지만, 섬유 종횡비가 크기 때문인 것으로 보인다. NC의 5%에서는 A와 B의 회석비가 유사하고, 10%에서는 다른 계면 조건에 비해 반대 경향을 보였다. 따라서 접착처리를 하지 않은 경우는 섬유 종횡비보다 DR이 더욱 효과적인 것으로 보인다.

NR의 경우는 C의 경우 NC를 제외하고는 회석효과를 보이지 않음을 알 수 있고, RS의 경우는 약 1.4배정도 인장강도가 증가하였다. A와 B는 SBR과 같이 섬유 종횡비의 영향이 큰 것으로 보이며, NC에서 A와 B의 5%, 10%에서 다른 계면 조건에 비해 반대 경향을 보인 것 역시 섬유 종횡비보다 DR이 효과적인 것으로 보인다.

전반적으로 NR이 SBR에 비하여 큰 회석비를 보였다. 이는 Non-SIC 고무와 SIC 고무가 다르게 나타나기 때문이다. 카본블랙이 강화되어 있지 않은 경우, SBR이나 NBR 등의 Non-SIC 고무는 섬유 함유량 증가에 따라 인장강도가 증가하는 관계를 나타내고, NR이나 CR 등의 SIC 고무는 임계섬유 함유량이 될 때까지 낮아진다. 이는 이미 약한 상태의 기지인 Non-SIC 고무는 낮은 함유량의 섬유가 포함되어도 인장강도에는 더 이상 불리하게 작용하지 않고, SIC 고무의 경우는 단 섬유가 결정성을 방해하기 때문으로 알려져 있다.⁽¹⁾

DR=3인 경우는 앞 절의 이탈 힘에서도 검토하였듯이, DR=1.5에 비해 큰 이탈 힘이 작용하고 거기에 우수한 계면 조건과 섬유 종횡비의 영향으로 회석효과가 나타나지 않는 것으로 보인다.

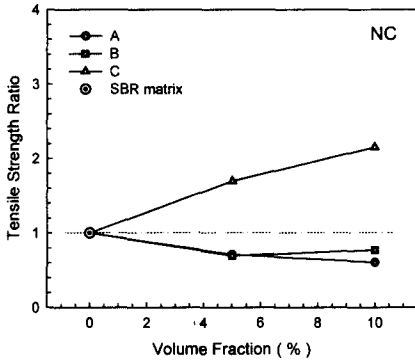


Fig. 11 Effects of fiber shape and V_f on dilution ratio without coating

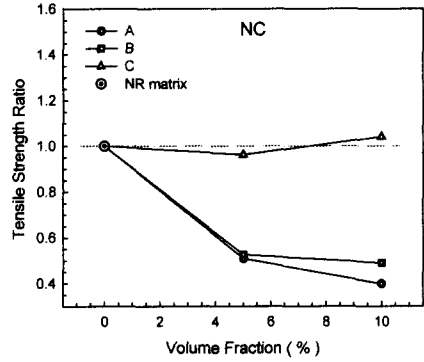


Fig. 14 Effects of fiber shape and V_f on dilution ratio without coating

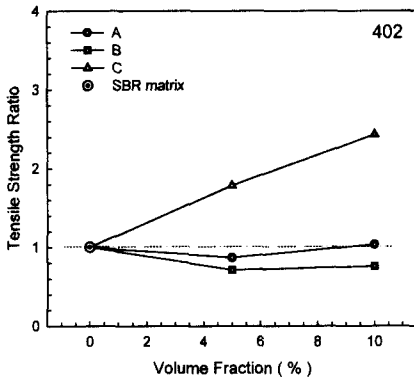


Fig. 12 Effects of fiber shape and V_f on dilution ratio with 402 coating

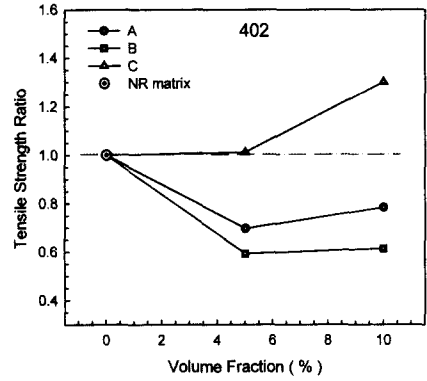


Fig. 15 Effects of fiber shape and V_f on dilution ratio with 402 coating

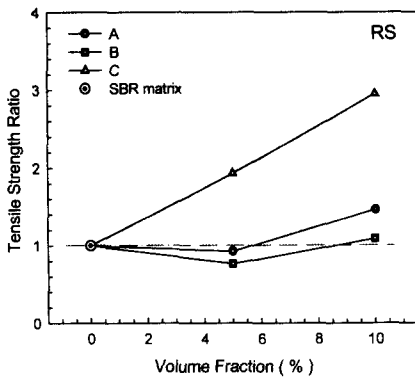


Fig. 13 Effects of fiber shape and V_f on dilution ratio with RS coating

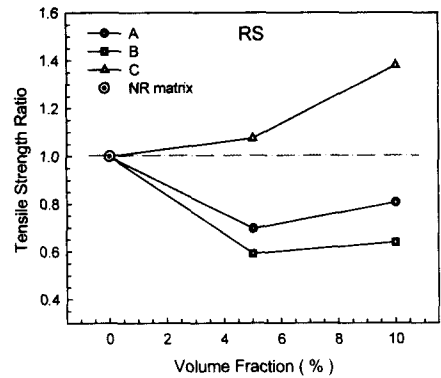


Fig. 16 Effects of fiber shape and V_f on dilution ratio with RS coating

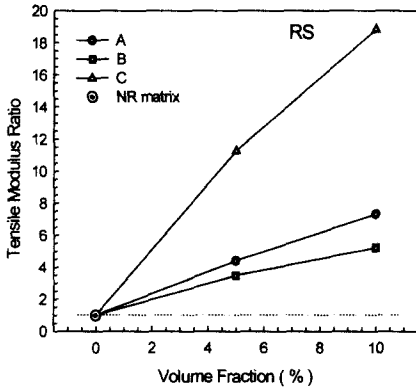


Fig. 17 Effects of fiber shape and V_f on tensile modulus ratio with RS coating

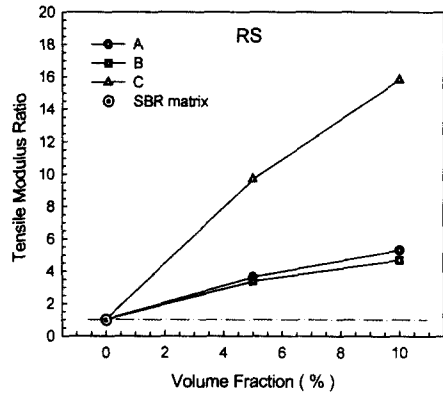


Fig. 19 Effects of fiber shape and V_f on tensile modulus ratio with RS coating

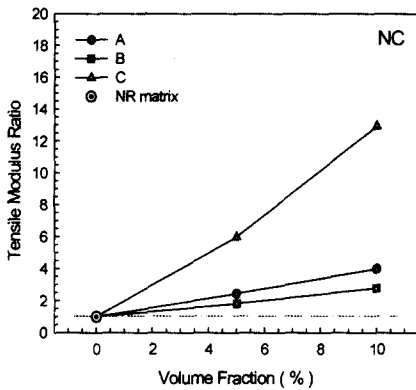


Fig. 18 Effects of fiber shape and V_f on tensile modulus ratio without coating

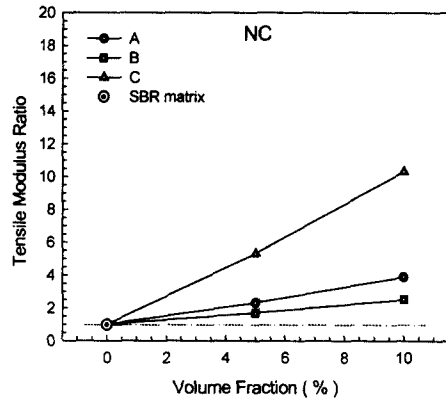


Fig. 20 Effects of fiber shape and V_f on tensile modulus ratio without coating

인장탄성률을 응력-신장률 곡선의 초기(신장률: 5~20%) 구간을 선형화하여 구하였다. Figs. 17~18은 NR의 RS와 NC를, Figs. 19~20은 SBR의 RS와 NC 일 때의 섬유 함유량 증가에 따라 기지고무 대비 인장탄성률 비를 나타냈다. 동일한 계면 조건에서 NR이 SBR에 비하여 다소 높게 나타나는데, 이는 기지고무의 SIC 거동에 기인한다고 본다.⁽⁴⁾ NR의 RS 5%에서 12배, 10%에서 19배정도 증가하였고, SBR의 RS 5%에서 9배, 10%에서 16배정도 증가하였다. 그리고 C의 경우가 A나 B에 비하여 모든 계면조건에서 효과적임을 알 수 있다.

4. 결론

NR 및 SBR에 단섬유를 강화한 재료의 기계적 성질에 관한 실험적 연구 결과 섬유 직경비, 계면상, 그리고 섬유 종횡비가 중요한 인자임을 확인하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 인장강도의 경우 Non-SIC인 SBR의 C (DR=3, AR=20)인 경우는 계면 조건에 관계없이 희석효과를 보이지 않았고, NR의 C 경우도 NC를 제외한 계면 조건에서 희석효과를 보이지 않았다. SIC의 NR이 SBR에 비해 큰 희석효과를 나타냈고, NC→402→RS의 순으로 희석비가 적었다. A와 B에서 402나 RS가 처리된 경우는 섬유

종횡비의 영향으로 A가 낮은 회석비를 보였고, NC의 경우는 DR의 영향으로 B의 경우가 유리하였다.

(2) 인장탄성률은 동일한 계면 조건에서 NR이 SIC의 영향으로 SBR에 비하여 다소 높게 나타났다. NR의 RS 10%에서 19배정도 증가하였고, SBR의 RS 10%에서 16배정도 증가하였다. 그리고 C의 경우가 A나 B에 비하여 모든 계면 조건에서 높게 나타났다.

(3) 단섬유 이탈 시험을 통해서 일반 단섬유의 계면전단강도와 마찰강도를 측정하였고, 계면전단강도는 NC에 비해 RS 계면상일 때, NR은 4.4배, SBR은 7.1배 증가하였다. 이탈 힘은 DR의 증가에 따라 크게 증가하였고, 동일한 DR에서도 NC→402→RS의 순으로 높게 나타났으며, DR이 작은 경우가 큰 경우에 비해 계면 조건에 민감함을 알 수 있었다.

(4) 단섬유 강화고무의 기계적 성질에 미치는 주요한 인자로 섬유 직경비를 도입하였고, 이것이 인장특성에 지대한 영향이 미침을 확인하였다.

참고문헌

- (1) Goettler, L. A., 1988, Hand Book of Elastomers, Marcel Dekker, Inc., pp. 216~229.
- (2) Coran, A. Y., Boustany, K. and Hamed, P., 1974, "Short-Fiber Rubber Composites," *Rubber Chem. Technol.*, Vol. 47, p. 396.
- (3) Lee, D. J. and Ryu, S. R., 1999, "The Influence of Fiber Aspect Ratio on the Tensile and Tear Properties of Short-Fiber Reinforced Rubber," *Proc. of ICCM12*, Paris, Paper No. 226.
- (4) 류상렬, 이동주, 1998, "단섬유 함유량 증가에 따른 강화고무의 인장 및 압축특성 연구," 한국 복합재료학회지, Vol. 11, No. 3, pp. 239~244.
- (5) 류상렬, 이동주, 2000, "계면상 조건이 단섬유 강화고무의 기계적 성질에 미치는 영향," 대한기계학회논문집A권, Vol. 24, No. 3, pp. 625~633.
- (6) Termonia, Y., 1994, "Structure-Property Relationships in Short-fiber Reinforced Composites," *J. of Polymer Science ; Part B*, Vol. 32, p. 975.
- (7) 류상렬, 이동주, 1998, "단섬유 및 카본블랙 강화고무의 인장 및 파괴특성," 대한기계학회 추계학술대회는문집(A), p. 116.
- (8) Ryu, S. R. and Lee, D. J., 2000 "The Influence of Interphase Condition and Fiber Shape on the Tensile Properties of Short-Fiber Reinforced Rubber," *Proc. of ACCM-2000*, p. 422.
- (9) Bhagwan, D. Agarwal and Lawrence, J. Broutman, 1990, Analysis and Performance of Fiber Composites, 2nded, John Wiley & Sons, Inc., p. 123.