

폴리노르보넨계 가황분말 함유 고무컴파운드의 기계적 특성

나창운[†] · 조선이 · 이계정 · 전대진 · 조춘택 · 강신영*

금호타이어 연구소, *전남대학교 공과대학 정밀화학과
(1996년 2월 8일 접수)

Mechanical Properties of Rubber Compounds Containing the Polynorbonene-Type-Vulcanizate Powder

Changwoon Nah[†], Seonyi Cho, Kae Jung Lee,
Dae Jin Jeon, Choon Tack Cho, and Shinyoung Kaang*

Kumho Tire R&D Center, Kwangju 506-040, Korea

*Department of Fine Chemicals and Process Engineering, College of Engineering,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received February 8, 1996)

요약: 폴리노르보넨계 가황분말 (PN 분말)을 50~600 μm (평균 : 300 μm) 범위의 크기로 제조하여 천연고무 (NR)와 polybutadiene 고무 (PB) 컴파운드에 약 10 phr 정도 첨가하였고, PN 분말 첨가에 따른 인장강도를 비롯한 여러가지 기계적 특성을 조사하였다. 특히 카본블랙이 보강된 천연고무 (FNR)에 대해서는 PN 분말의 함량을 약 40 phr까지 변량하여 그 영향을 조사하였다. 인장파괴 표면을 전자현미경 (SEM)을 이용하여 관찰하였고 PN 분말 첨가에 따른 인장특성 결과를 해석하였다. PN 분말 첨가에 따라 각 배합고무의 가황속도는 빨라지고, 최대 토오크는 낮아졌다. PN 자체의 인장강도보다 낮은 PB 고무에 PN 분말을 첨가하면 인장강도의 큰 변화가 관찰되지 않은 반면, PN보다 강도가 높은 NR에 첨가할 경우 인장강도는 크게 하락하였다. 이것은 인장파괴단면의 관찰결과 두 배합고무에 있어서 서로 다른 인장파괴 메카니즘의 결과로 해석되었다. 마모표면은 전형적인 'Schallamach pattern'을 나타내었고 PN 분말 첨가에 따라 ridge-ridge간 표면이 더욱 거칠게 변하였다. PN 분말의 함량을 40 phr 까지 증가시킴에 따라 FNR 배합고무의 유리전이온도, T_g 는 거의 영향을 받지 않았으며, 0~70 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서의 $\tan \delta$ 와 발열특성은 증가하였고, 반발탄성은 감소하였다. 젖은 콘크리트 노면에서의 FNR 배합고무의 미끄럼 저항성은 상온에서 크게 증가하지 않았다.

ABSTRACT: Various mechanical properties including tensile strength of natural rubber (NR) and polybutadiene (PB) containing 10 phr of polynorbonene (PN)-vulcanizate-powder with the particle size ranging from 50 to 600 μm (average : 300 μm) were investigated. The amount of PN powder was varied up to 40 phr in order to investigate the effect of PN level on the properties of the carbon black-filled-natural rubber (FNR). Tensile fracture surface was observed using a scanning electron microscopy (SEM) in order to interpret the findings in the tensile test. The rate of cure of the rubber compounds increased but maximum torque decreased with adding PN powder. Addition of PN powder into PB rubber compound having lower tensile strength did not give any big changes in the tensile strength. However, in the case of NR compound which is stronger in tensile strength than the PN powder, the tensile strength decreased significantly with adding PN powder. The observed result was explained by two different fracture mechanisms found through the investigation of fracture surfaces. Typical 'Schallamach pattern' was observed and the surfaces among the ridges were found to

be rougher as the PN powder was added. In the case of FNR compound, glass transition temperature, T_g stayed constant, $\tan \delta$ between 0~70 °C and heat build-up increased and rebound decreased as the PN powder loading was increased. Skid resistance of FNR compound on a wet concrete at room temperature was found to be unaffected by the PN powder level of up to 40 phr.

Keywords: polynorbonene, vulcanizate powder, mechanical property, natural rubber, polybutadiene.

서 론

타이어의 구성요소중에서 노면과 유일하게 접촉하고 있는 트레드 부분은 자동차의 견인력이나 제동력을 노면에 직접 전달하는 기능을 갖고 있다. 이 트레드 부분은 거친 노면위에서 주행하는 동안 동적 변형을 반복하는 가장 가혹한 조건에서 사용되는 중요한 요소중의 하나이다.¹ 이와같은 복합적인 기능이 요구되는 트레드 고무에 있어서 필수적인 기계적 특성은 견인력이나 제동력의 전달을 위한 높은 마찰성능과 이에 복합적으로 수반되는 마모특성의 향상이다.² 특히 겨울철에 타이어의 제동성능은 빙상노면에서의 자동차의 정지능력과 직접적인 관련이 있으므로 미끄러짐을 효과적으로 제동하기 위해 별도의 재료설계가 필요하다.³

겨울철용 특수 타이어를 위한 트레드 배합고무의 개발연구는 최근 타이어 업계를 중심으로 활발하게 진행되고 있다.⁴⁻⁶ 그 중의 하나가 트레드 고무에 미세기포를 발포시켜 적용시킨 '발포고무 타이어'이다. 발포고무는 빙상노면에 형성된 수막을 효과적으로 제거하여 미끄러짐을 방지할 뿐 아니라 발포로 인해 감소된 경도가 실제 접촉면적의 증가로 이어져 거친 접촉표면에서의 마찰계수가 향상되는 결과를 얻게된다.⁷ 반면에 트레드 고무의 발포는 그 강도를 약화시켜 마모성능이 저하되는 단점도 수반하게 된다. 이 밖에 짧은 섬유재료를 배합고무에 혼합하여 그 강도를 향상시킬 뿐 아니라 마찰력을 높여 제동력을 증가시키는 노력도 기울이고 있다.^{8,9} 또한 페타이어로부터 얻은 가황고무 분말을 천연고무계의 배합고무에 섞어 그 물리적 특성과 파괴특성을 조사하고 적용성을 검토한 연구보고도 있다.^{10,11} 최근에는 유리전이온도가 약 15 °C인 폴리노르보넨(PN)계 가황분말을 트레드

배합고무에 섞어 타이어의 빙상 제동력을 향상시킨 고무조성에 관한 특허가 출원된 바 있다.¹² 그러나 이에 대한 기술정보는 해외 연구기관에 의해 대부분 특허로 보호되어 있고 연구결과는 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 PN 가황분말을 첨가한 배합고무의 물리적 특성을 조사하였다. 고무상으로는 트레드 고무에 범용으로 적용되고 있는 천연고무(natural rubber, NR)와 polybutadiene(PB)을 선택하였다. NR은 기계적 강도가 비교적 높은 반면, PB의 경우 그 기계적 강도가 상대적으로 낮은 고무이다.¹³ 이들 배합고무에 PN 가황분말을 섞어 기계적 강도와 마모특성에 대한 영향을 고찰하였다. 특히 인장 파괴시편의 단면과 마모시편의 표면을 scanning electron microscope(SEM)을 통해 관찰하여 파괴특성을 비교조사하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용된 고무재료로는 SMR-CV60(Standard Malaysian Rubber-constant Viscosity 60, Malaysia)과 BR-01(cis-1,4-polybutadiene, cis 함량: 97% 이상, Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd.)이었다. 가황분말에 사용된 재료는 프랑스 CdF Chime사에서 개발된 폴리노르보넨으로써 방향족계 오일을 약 80 phr 유전시킨 grade(Norsorex 8AR)를 Nippon-Zeon사로부터 구입하였다. 이 재료들의 분자량과 유리전이 온도, T_g 를 Table 1에 나타내었다. 보강제로 사용된 카본블랙(Lucky Material Co., Ltd., Korea)은 폴리노르보넨 분말제조에 N-234, 배합고무에 N-330 이었다. 공정제제로는 방향족계 오일(A#2, aromatic

Table 1. Molecular Weight, \bar{M}_w and Glass-Transition Temperature, T_g for Polybutadiene, Natural Rubber, and Polynorbornene

material	\bar{M}_w (g/mole) ^b	T_g (°C) ^c
BR-01 (polybutadiene)	440000	-96
SMR-CV60 (natural rubber)	1100000	-76
Norsorex (polynorbornene) ^a	3000000	35

^aNo-oil-extended polynorbornene, data for molecular weight and glass-transition temperature were obtained from the producer's catalogue.

^bWeight-averaged molecular weight by a gel permeation chromatography (GPC) at 80 °C using ultrastyrigel column (10³~10⁶ angstrom) in toluene.

^cDetermined by a differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 10 °C/min.

40%, paraffinic 27%, naphthalene 33%, Chonkwang Uwha, Korea)을 사용하였다. 또한 가황시스템으로써 ZnO (Sambo Co., Ltd., Korea), stearic acid (Pyonghwa Chemical Co., Ltd., Korea), NS (N-t-butyl-2-benzothiazol sulfenamide, Dongyang Chemical Co., Korea), ground sulfur (Seikwang Chemical Co., Korea)를 각각 사용하였다.

PN 분말의 제조는 Table 2에 나타난 조성비로 internal mixer (Banbury type)를 이용하여 혼합한 후 150 °C에서 약 35분 동안 가황반응시켜 약 20 mm 두께의 쉬이트를 얻었고, dynamic mechanical analysis (Rheovibron, model : DDV-III, Toyo Baldwin, Japan)에 의한 PN 배합고무의 유리전이 온도는 약 15 °C로 나타났다. 이 가황 쉬이트를 two-roll mill (model : M8422AX, Farrel Co., U.S.A.)을 이용 분쇄하여 크기가 약 50~600 μm (평균 : 300 μm) 범위를 가진 분말을 얻었고, 이를 실험에 사용하였다.

고무시편의 준비. 고무 컴파운드의 배합은 1차적으로 가황촉진제와 황을 제외한 모든 배합첨가물을 실험실용 internal mixer (BR mixer, model : 82BR, Farrel Co., U.S.A.)를 이용하여 약 120 °C 조건에서 6분간 혼합하였다. 이 고무혼합물은 two-roll mill (model : M8422AX, Farrel Co., U.S.A.)을 이용하여 약 100 °C에서 3분동안 밀링한 후 실온에서 약 1 시간 방치하였다.

1차 배합된 고무를 다시 약 2분 동안 밀링한 후 가황촉진제와 황을 균일하게 혼합하였다. 2차 배합

Table 2. Composition of Polynorbornene Powder

ingredients	loading level (phr)
Norsorex-8AR ^a	180
N-234	40
Zno	3
Stearic Acid	1
NS ^b	5
S	2

^a80 phr of aromatic oil-extended polynorbornene.

^bN-t-butyl-2-benzothiazole sulfenamide.

Table 3. Rubber Compound Recipes

compound name ^a	(unit : phr)							
	UPB	UPB+ PN10	UNR	UNR+ PN10	FPB	FPB+ PN10	FNR	FNR+ PN10
BR-01	100	100	-	-	100	100	-	-
SMR-CV60	-	-	100	100	-	-	100	100
PN powder	-	10	-	10	-	10	-	10 ^c
N-330	-	-	-	-	50	50	50	50
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3
stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1
aromatic oil	-	-	-	-	5	5	5	5
NS ^b	1	1	1	1	1	1	1	1
S	2	2	2	2	2	2	2	2
cure time at 160°C (min)	60	25	25	15	15	15	15	15

^aUPB : unfilled polybutadiene rubber compound, UNR+PN10 : unfilled polybutadiene rubber containing 10 phr of PN powder, UPB : unfilled natural rubber compound, UNR+PN10 : unfilled natural rubber compound containing 10 phr of PN powder, FPB : carbon black-filled-polybutadiene rubber compound, FPB+PN10 : carbon black-filled-polybutadiene rubber compound containing 10 phr of PN powder, FNR : carbon black-filled-natural rubber compound, FNR+PN10 : carbon black-filled natural rubber compound containing 10 phr of PN powder.

^bN-t-butyl-2-benzothiazole sulfenamide.

^cLoading level was varied up to 40 phr.

에 소요된 총시간은 약 7분이었다. 배합순서는 가능한 ASTM D3182와 D3184를 따랐고, 본 연구에서 사용된 고무 컴파운드의 조성비와 가황조건은 Table 3에 나타내었다.

배합고무의 가황시간은 rheometer (R-100, Monsanto Instrument, U.S.A.)를 이용하여 160 °C에서 얻은 가황곡선으로부터 적정 가황시간을 결정하였고 (Table 3), 가황프레스 (Hanil Co., Korea)를 이용하여 각 고무 컴파운드에 대한 물성시험용 시편을 제조하였다.

기계적 특성평가. 인장강도를 비롯한 인장물성은 약 2 mm 두께의 아령형 고무시편에 대해 인장시험기 (model : 6021, Instron, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다. 이때의 실험조건으로는 상온 및 500 mm/min의 crosshead 속도를 적용하였으며, 절차는 ASTM D412를 따랐다. 고무 컴파운드의 동적 점탄성 특성은 rheovibron (model : DDV-III, Toyo Baldwin, Japan)을 이용하여 -70 °C ~ 70 °C의 온도 범위에서 주파수를 11 Hz, 동적변형을 0.1% 조건으로 하여 측정하였고, 그 절차는 ASTM D2231을 따랐다. 고무의 반발탄성은 steel ball rebound tester (model : SR-1, MFG Co., U.S.A.)를 이용하여 ASTM D2632 절차를 따라 측정하였다. 발열특성은 Goodrich flexometer (B. F. Goodrich, U.S.A.)를 이용하여 압축변형에 따른 온도상승을 ASTM D623 절차에 따라 측정하였다. 동적 피로특성은 fatigue-to-failure tester (FTF, Monsanto Instrument Co., U.S.A.)를 이용하여 ASTM D430 절차를 따라 측정하였고 균열성장 특성은 DeMattia flex-cracking tester (DMFC, Getty, U.S.A.)를 이용하여 ASTM D430 절차에 따라 측정하였다. 고무의 내마모특성은 두 가지 형태의 시험기를 사용하였는데, 그 하나는 Pico 마모시험기 (Ferry Machine Co., U.S.A.)를 이용하여 ASTM D2228의 절차를 따라 측정하였고, 다른 방법으로는 Akron 마모시험기 (Myungji Industrial Co., Korea)를 이용 ASTM D1630을 따라 측정하였다. 미끄럼저항 특성은 portable pendulum skid tester (W. F. Stanley & Co. Ltd., England)를 이용하여 젖은 콘크리트 노면과 상온조건에서 측정하였다.

Fracture Surface 조사. 고무 컴파운드의 인장 파괴면과 마모표면 (worn surface)을 관찰하기 위해 Fig. 1과 같이 인장에 의해 절단된 시편의 파괴단면과 Akron 마모시험기에 의해 마모된 표면으로부터 시편을 채취하였다. 이들 시편은 coating system (Polaron Division, U.S.A.)을 이용하여 금으로 도금후 전자현미경 (model : JXA-840, Jeol, Japan)을 이용하여 조사하였다. 또한 인장파괴단면과의 비교를 위해 면도칼을 이용하여 인장시편을 상온에서 절단하여 전자현미경으로 관찰하였다.

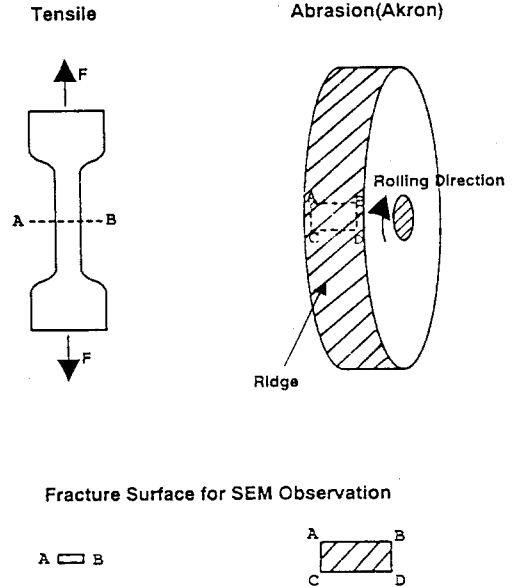


Figure 1. Schematic diagrams of tensile and abrasion specimens for observation of the fracture surfaces through SEM.

결과 및 고찰

가황특성. PN 분말 첨가에 따른 배합고무의 가황 특성을 조사하기 위해 160 °C에서 rheometer를 이용하여 얻은 각 배합고무의 가황곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 10 phr의 PN 분말이 첨가됨에 따라 가황 속도는 빨라지고 최대 토오크는 감소하는 경향을 보였다. 가황속도가 단축되는 정도는 카본블랙이 충전되지 않은 UPB, UNR 배합고무의 경우가 카본블랙이 충전된 배합고무인 FPB, FNR보다 훨씬 높았다. 또한 카본블랙이 충전되지 않은 배합고무에서는 PB가 NR에 비해 크게 영향을 받았다. S. K. De 등은 NR 가황분말 자체와 NR를 혼합한 배합고무에 대한 가황특성을 조사하였는데, 일반적인 가황시스템 (가황촉진제, 황)을 적용하였을 때 NR 가황분말의 경우 NR보다 가황속도가 빠르게 가황반응이 일어나고 가교밀도도 또한 높은 결과를 얻어서 본 실험의 결과와 일치하는 결과를 보고한 바 있다.¹⁰ 이들은 NR 가황분말의 경우 빠른 가황속도를 보이는 원인으로써 추가적인 가황반응이 진행될 때 이미 분말내에 가교점이 존재하는 것에서 기인된다고 설명하였다.

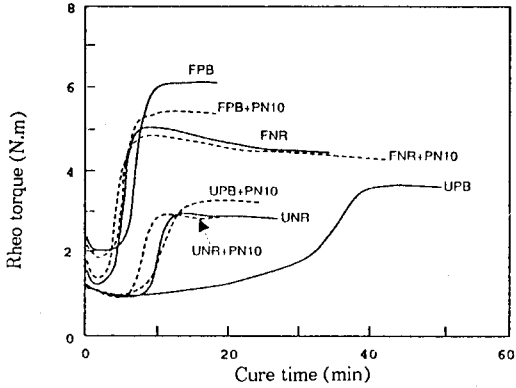


Figure 2. Rheographs of various unfilled and filled rubber compounds cured at 160 °C.

따라서 본 실험에서도 PN 가황분말 첨가에 따른 배합고무의 가황속도 증가는 PN 분말의 빠른 가황속도에 기인되는 것으로 설명될 수 있을 것 같다. UNR에 비해 UPB가 PN 분말 첨가에 따른 가황속도의 영향이 큰 이유는 NR이 분자구조상 PB 고무에 비해 가황속도가 훨씬 빠르기 때문으로 판단된다. PN 분말 첨가의 영향은 카본블랙의 첨가로 가황속도가 빨라질 경우에 감소하고 있음을 알 수 있었다. 한편 FNR 배합고무의 가황속도에 대한 PN 분말의 영향을 조사하기 위해 PN 분말 함량을 40 phr 까지 변량하여 혼합하였다. 160 °C에서 얻은 적정가황시간을 Fig. 3에 도시하였다. PN 함량이 약 20 phr까지는 PN 분말 함량이 증가됨에 따라 적정가황시간은 급격하게 감소하였으나, 그 이후에서는 감소폭이 완만해지는 결과를 보였다.

기계적 특성. PN 분말의 첨가에 따른 인장특성을 조사하기 위해 Fig. 4에 각 배합고무에 대한 응력-변형 관계를 도시하였다. PN 분말 제조에 사용되는 배합 PN에 대한 인장특성도 함께 나타내었다. 카본블랙을 함유한 FNR, FPB의 경우에 비교적 높은 탄성률을 나타내었고, 카본블랙이 충전되지 않은 UPB, UNR의 경우는 낮은 탄성률을 보였다. UNR의 경우 약 5 이상의 변형에서는 strain-induced-crystallization 효과에 의해 탄성률이 급격히 증가하였다. PN 분말용 배합고무의 경우는 변형이 약 1까지는 UPB, UNR의 경우와 유사하였으나, 그 이상의 변형 조건에서는 탄성률이 증가하여 FPB, FNR과 UPB, UNR의 중간정도에 위치하고 있는 결과를 보였다.

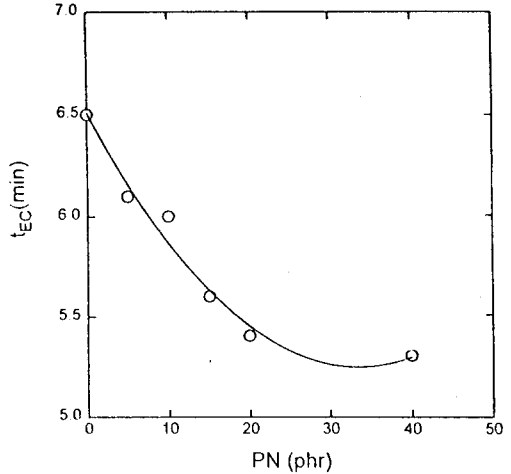


Figure 3. Effective cure time, t_{EC} (min) at 160 °C for carbon black filled-natural rubber compounds as a function of loading level of polynorborene (PN) powder.

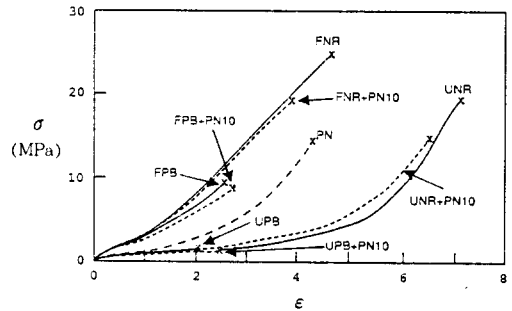


Figure 4. Stress-strain curves for various unfilled and filled rubber compounds.

인장강도는 FNR, UNR의 경우 PN보다 높은 반면 FPB, UPB의 경우는 오히려 PN보다 낮았다. 파괴점에서의 변형도 PN에 비교하여 UPB와 FPB에서는 작은 반면, UNR과 FNR에서는 큰 결과를 보였다. 한편 PN 분말이 첨가된 배합고무의 응력-변형 곡선은 순수 PN의 곡선에 약간씩 접근하고 있는 것을 볼 수 있다. 즉, UNR과 FNR에 PN 분말을 첨가하면 인장강도는 큰 폭으로 감소한 반면, UPB와 FPB의 경우에는 유사하거나 오히려 미세하게 증가하는 경향을 보였다. 그리고 파괴점에서의 변형은 UPB와 FPB의 경우에는 증가하였고, UNR과 FNR의 경우에는 감소하였다. PN 분말의 함량변화에 대

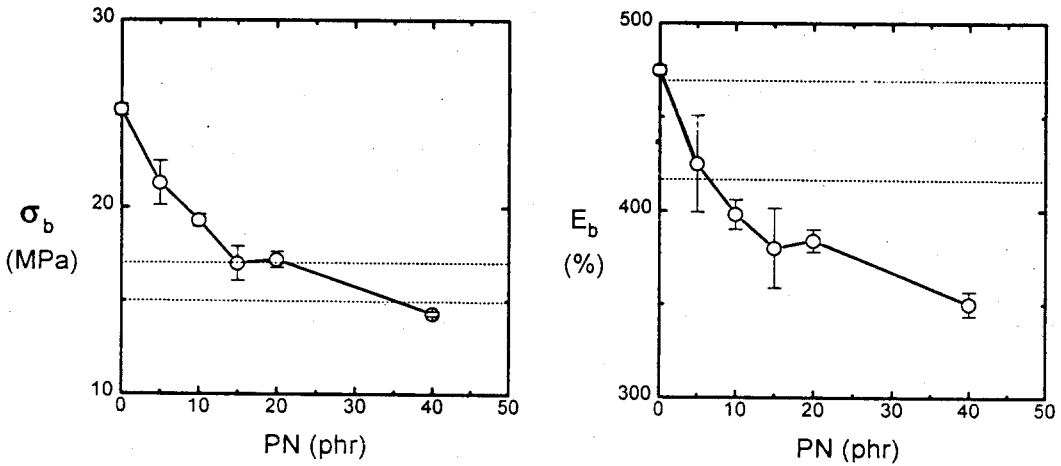


Figure 5. Tensile stress, σ_b and elongation, E_b at break for carbon black filled-natural rubber compounds as a function of loading level of polynorbornene powder. The dotted lines represent the range of the tensile properties for pure polynorbornene powder compound.

한 FNR 배합고무의 파괴점에서의 인장강도와 변형을 Fig. 5에 각각 나타내었다. 인장강도 및 변형은 각각 PN 함량이 약 15 phr 범위 이내에서는 PN 함량의 증가에 따라 급격히 감소한 후 그 이상으로 함량이 증가하면 감소폭이 둔화되는 경향을 보였다. 여기서 특기할만한 사항은 PN 분말 함량의 증가에 따른 인장강도의 감소는 PN 자체의 인장강도 수준에 수렴한 반면, 파괴점에서의 변형의 경우는 PN 자체의 변형보다 더 낮은 변형 수준까지 감소하는 결과를 보인 점이다. 이상에서 관찰된 인장특성은 뒤에서 논의되는 파괴면 관찰현상과 관련지어 더 자세히 언급할 예정이다.

Table 4에 PN 분말 첨가에 따른 물리적 특성들을 종합하였다. 여기서는 PN 분말 첨가를 10 phr로 고정하였다. PN 분말의 첨가에 따라 모든 배합고무의 반발탄성은 미세하게 감소한 반면 발열량은 증가하였다. 이것은 PN 분말과 고무상과의 계면에서의 히스테리시스적 에너지 손실의 결과로 사료된다. Pico 마모시험기로부터 얻어지는 마모속도는 UPB를 제외한 UNR, FPB, FNR 배합고무의 경우 PN 분말첨가에 따라 미세한 증가 경향을 보여서 내마모성이 하락하는 결과를 나타냈다. 그러나 UPB의 경우는 PN 분말을 첨가할 경우 우수한 내마모성을 나타냈는데 앞의 인장특성에서도 알 수 있는 바와같이 UPB 자체

Table 4. Physical Properties of Various Rubber Compounds

test items	UPB	UPB+ PN10	UNR	UNR+ PN10	FPB	FPB+ PN10	FNR	FNR+ PN10
rebound (%)	71 ±0.4	67 ±0.5	76 ±0.3	75 ±0.5	52 ±0.04	51 ±0.3	46 ±0.3	43 ±0.2
heat build-up (°C)	13.2 ±0.5	18.9 ±0.3	4.1 ±1.1	5.4 ±0.3	30.7 ±0.1	29.2 ±4.4	19.7 ±5.3	23.3 ±0.1
Pico wear rates (μg/rev)	10,269 ±494	3,081 ±56	1,094 ±31	1,181 ±44	175	188 ±13	425 ±13	469 ±19
average rate of crack growth* (nm/cycle)	960	4,673	65	154	543	1,706	158	379
wet skid resistance	36	35	56	55	44	46	61	62

* Defined as the summation of the propagated length of cracks (vertical crack + horizontal crack) per cycle by DeMatia flexing machine.

의 기계적 강도가 PN에 비해 훨씬 낮기 때문에 첨가된 PN 분말이 보강제 역할을 하는데 그 원인이 있는 것으로 생각된다. 반복적인 인장변형을 가하는 FTF에 의한 피로파괴특성은 PN 분말 첨가에 따라 모든 배합고무에 대해 약 2배 이상 하락하였다. 상온에서 측정된 wet skid 저항특성은 PN 분말 첨가에 따라 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 이것은 PN 분말의 유리전이온도가 15 °C 이어서 실제 측정온도가 고무

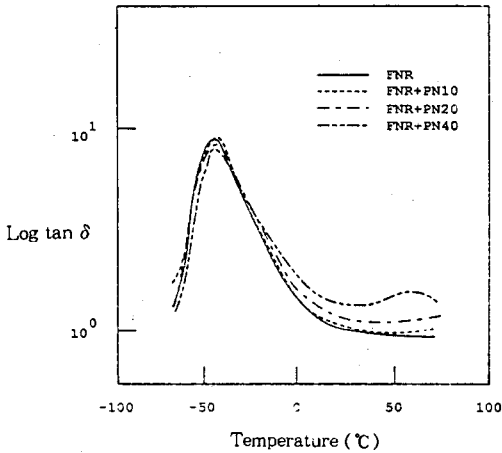


Figure 6. $\tan \delta$ curves for carbon black filled-natural rubber compounds as a function of temperature and loading level of polynorbene powder.

상으로 존재하는 상온 ($\sim 20^\circ\text{C}$) 근처이기 때문에 예상되는 spike 효과가 작용하지 않았기 때문에 판단된다. 따라서 보다 실용적인 연구를 위해서는 빙판의 온도조건에서 PN 분말 함유 배합고무의 마찰특성에 관한 연구가 요구된다.

PN 함량의 변화에 따른 FNR 배합고무의 $\tan \delta$ 값과 온도와의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. PN 분말의 함량이 증가함에 따라 $\tan \delta$ 피이크의 위치는 거의 변하지 않았고 피이크 높이가 다소 낮아지는 경향을 보였다. 따라서 본 실험에서 적용한 PN 분말함량의 범위내에서는 배합고무의 유리전이온도에 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. $0\sim 70^\circ\text{C}$ 에서의 $\tan \delta$ 값은 PN 분말의 함량이 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. Fig. 7에는 FNR 컴파운드의 내마모특성을 PN 분말의 함량에 따라 도시하였다. PN 분말의 함량증가에 따라 Pico 마모시험기에 의한 FNR 컴파운드의 마모속도는 비교적 선형적으로 증가한 반면, Akron 마모시험기에 의한 마모속도는 PN 함량이 약 20 phr 까지는 큰 변화가 없었고 그 이상에서는 증가하는 경향을 나타냈다. PN 분말의 함량이 40 phr 첨가되었을 때 FNR 컴파운드의 마모속도는 PN을 첨가하지 않은 경우보다 약 25~30% 증가하였다. 여기서 Pico 시험기에 의한 마모속도는 Akron 시험기에 의한 마모속도보다 거의 2배정도 높은 결과를 보였다. 이것은 칼날형 마모시험기인

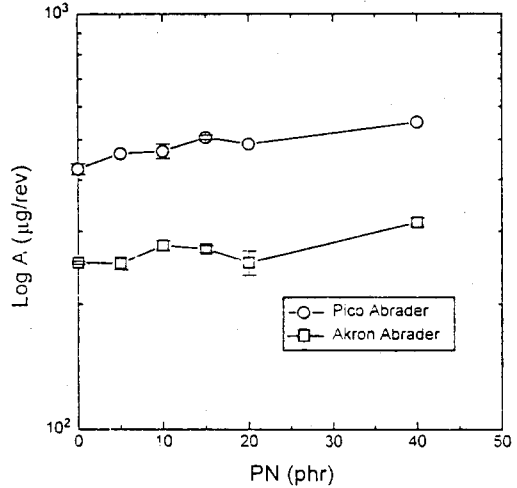


Figure 7. Wear rates, A of carbon black filled-natural rubber compounds as a function of loading level of polynorbene powder.

Pico 형태가 회전휠 (rolling wheel) 형태의 Akron 시험기보다 가해지는 마모가속도가 훨씬 크기 때문인 것으로 사료된다.

인장 및 마모 파괴단면. 앞의 인장특성 결과에서도 관찰된 바와 같이 PN 분말 첨가에 따른 인장강도는 고무종류에 따라 그 경향이 달라졌다. 이러한 현상을 더 자세히 조사하기 위해 인장시편의 파괴단면을 SEM으로 관찰하였고 그 결과를 Fig. 8과 9에 나타내었다. PN 분말이 첨가되지 않은 배합고무의 파괴면은 UPB가 비교적 거친 파괴단면과 많은 파괴곡선들을 보여주고 있다(Fig. 8, upper). 여기에 10 phr의 PN 분말을 첨가하면 (Fig. 8, lower) 전체적으로 파괴면은 더 거칠게 변화하였다. NR의 경우 (Fig. 8, lower; A, B) $\sim 100\ \mu\text{m}$ 크기의 PN 입자들이 분포되어 있고 PN 분말 자체의 절단면을 관찰할 수 있다. PB의 경우 (Fig. 8, lower; C, D)는 NR에서와 유사한 크기의 블록면이 나타나고 있지만 이것이 PN 분말이 절단된 것인지 아직 확실치 않다. 이러한 결과는 좀더 높은 배율($\times 200$) (Fig. 9, upper)에서 확실하게 관찰할 수 있었다. 즉, NR의 경우는 PN 분말 자체의 파괴면이 나타난 반면, PB의 경우 블록면이 파괴면이라고 판단되지 않는다. 이러한 판단을 뒷받침하기 위해 동일 배합고무에 대해 예리한 면도칼로 절단한 단면을 Fig. 9 (lower)에 나타내

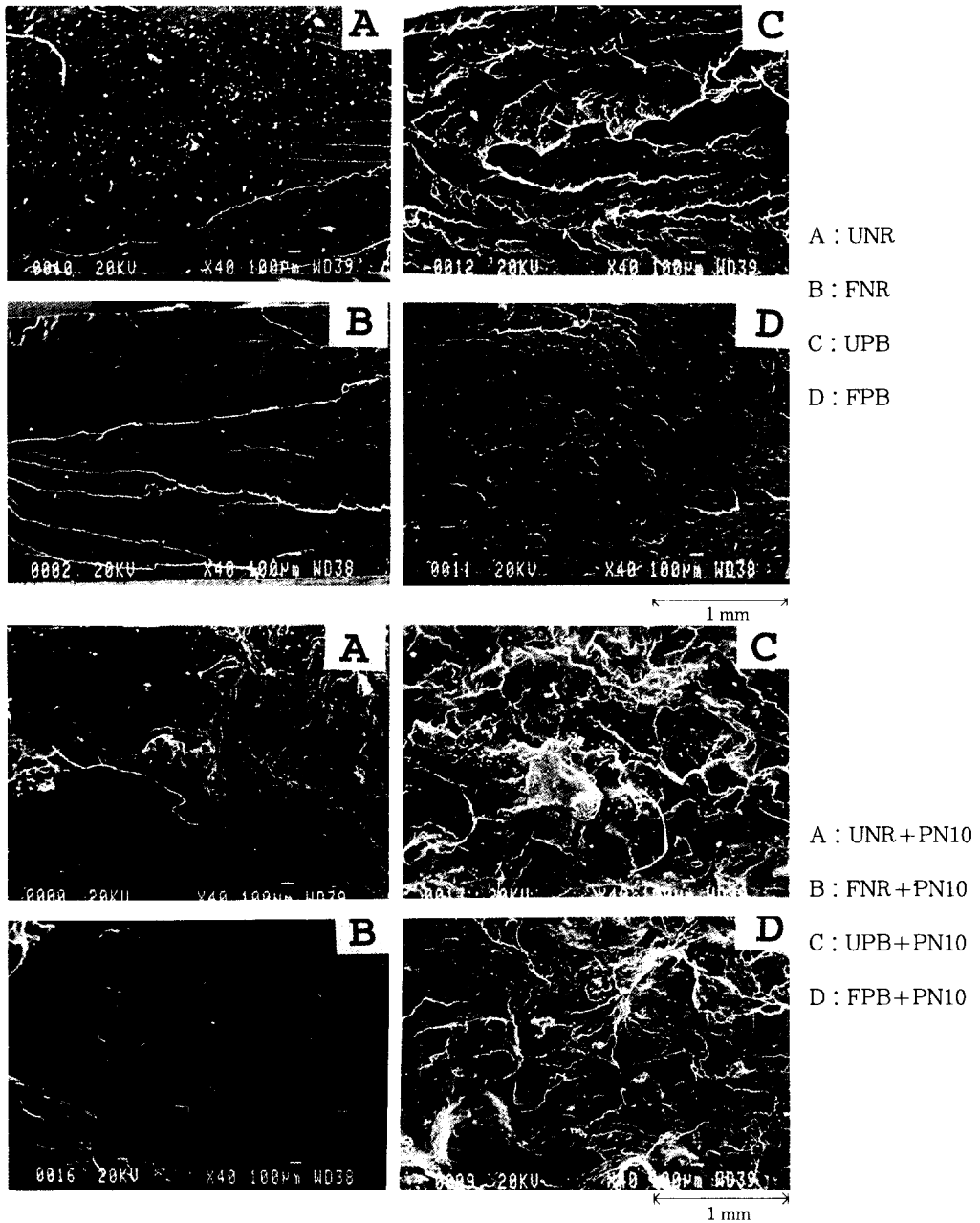


Figure 8. SEM photographs of tensile-fractured surfaces of four different rubber compounds; upper: without polynorbonene powder; lower: with polynorbonene powder.

었다. 모든 배합고무의 PN 입자의 절단면을 관찰할 수 있었으며 PB의 인장파괴에서는 PN 분말이 절단되지 않았다는 사실을 알 수 있었다.

한편 인장파괴에 영향을 미칠 수 있는 또다른 가능

성은 PN 분말과 배합고무간의 계면에서의 파괴이다. 그러나 본 연구의 인장파괴면 관찰결과에서는 계면파괴를 확인할 수 있는 뚜렷한 증거를 찾을 수 없었다. S. K. De 등은¹⁰ NR 가황분말에 다시 가황 촉진제

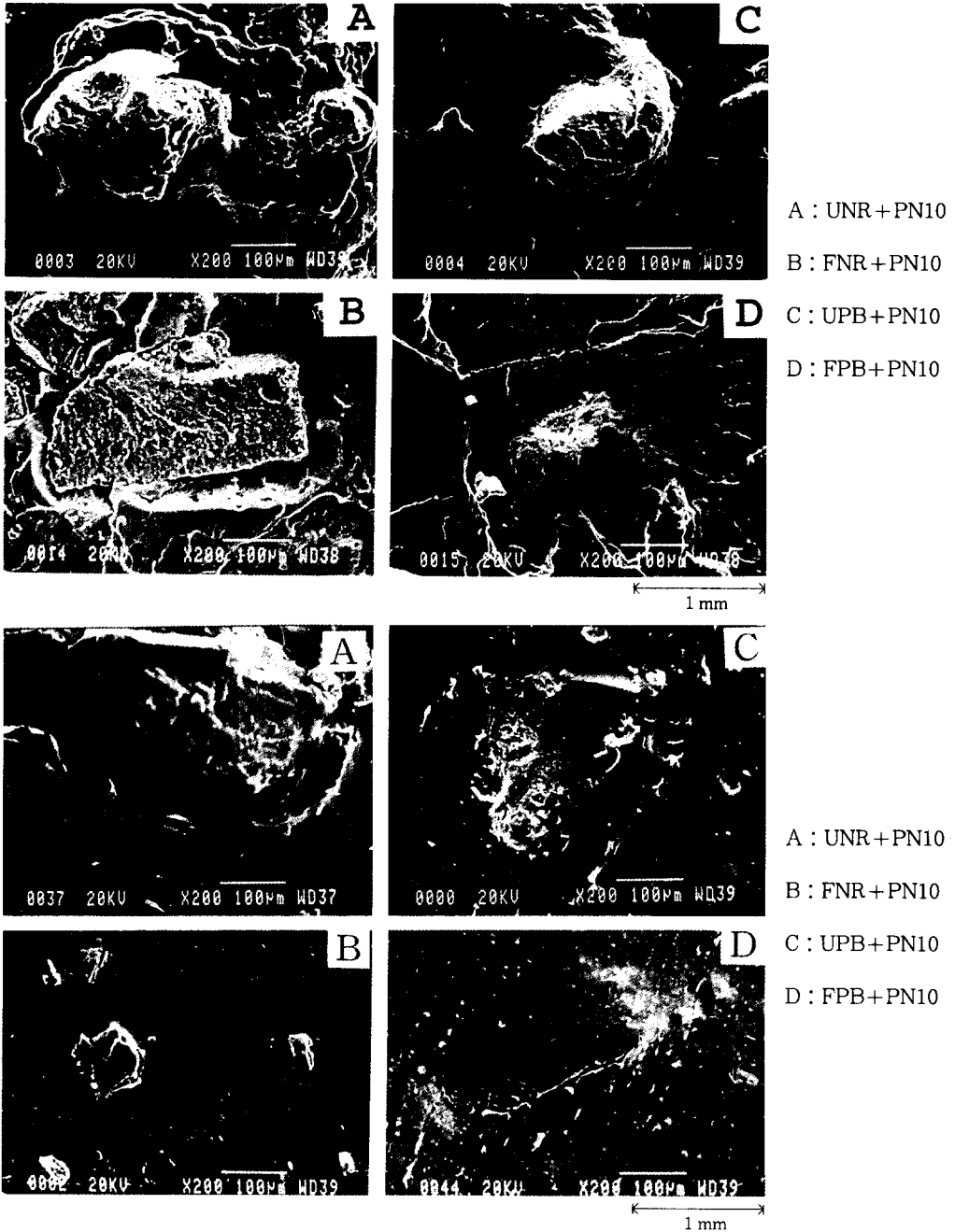


Figure 9. SEM photographs of tensile-fractured surfaces (upper) and cut surfaces (lower) using a sharp razor blade for four different rubber compounds.

와 황을 첨가하고 가황특성을 조사하여 분말사이의 가교결합을 확인한 바 있다. 따라서 본 연구의 PN

분말-배합고무간의 계면에서도 화학적 결합(가교결합)이 어느정도 일어날 수 있을 것으로 추측된다. 이

에 대한 더 자세한 연구가 요구된다.

이와같은 결과를 토대로 고무 가황분말을 함유한 일반 배합고무가 인장파괴될 때 추측되는 메카니즘을 Fig. 10에서와 같이 두가지로 생각해볼 수 있다. 인장파괴모드 I은 본 실험의 NR 컴파운드에서와 같이 고무 매트릭스의 인장강도가 첨가된 가황분말의 인장강도보다 큰 경우이다. 이때는 가황분말에서부터 인장파괴가 개시되어 주위의 고무 매트릭스로 전파되는 메카니즘이다. 인장파괴모드 II는 반대로 고무 매트릭스의 강도가 가황분말보다 낮아서 고무 매트릭스에서 파괴가 시작되고 고무 매트릭스로 전파되는 메카니즘이다. 따라서 앞의 인장특성 결과에서 NR의 인

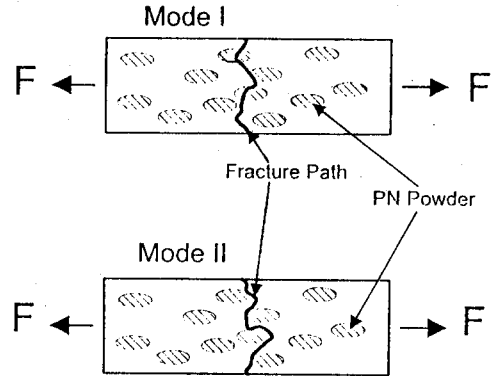
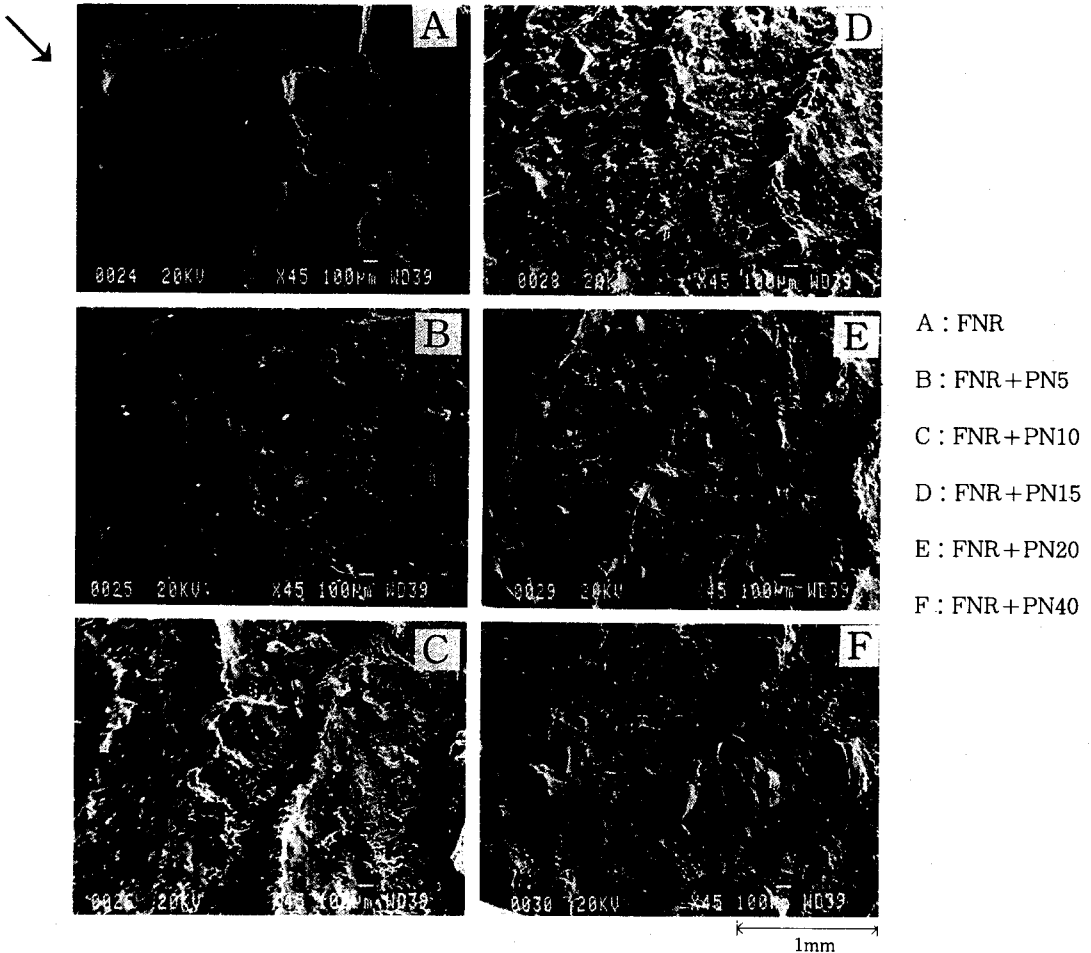


Figure 10. Proposed mechanisms for tensile fracture of the rubber compounds having a rubber vulcanizate powder.



- A : FNR
- B : FNR + PN5
- C : FNR + PN10
- D : FNR + PN15
- E : FNR + PN20
- F : FNR + PN40

Figure 11. SEM photographs of worn surfaces by Akron abrader at room temperature for carbon black filled-natural rubber compounds with varying polynorbonene powder level. The arrow represents the direction of wear.

장 강도가 PN 분말의 증가에 따라 감소하는 것은 I 모드로 설명할 수 있고, PB의 경우 PN 분말의 증가에 따라 인장강도가 유사하거나 미세하게 증가하는 것은 II 모드로써 설명할 수 있다.

Fig. 11에는 PN 함량 증가에 따른 FNR 배합고무의 Akron 마모표면을 나타내었다. 전체적으로 FNR 컴파운드의 마모면은 마모방향에 대략 직각방향의 ridge들이 일정한 간격으로 정렬된 전형적인 'Schallmach pattern'을 나타내고 있다. PN 분말의 함량이 20 phr까지는 ridge 간격이나 높이와 같은 마모패턴은 크게 변하지 않았고 PN 분말을 40 phr 첨가했을 경우 ridge-ridge간 표면이 PN 입자에 의해 거칠게 변하였다. 따라서 이 같은 경우에 마모속도가 증가할 것으로 예상되며 이것은 PN 분말 증가에 따른 FNR 컴파운드의 마모속도의 결과를 뒷받침 하고 있다.

결 론

폴리노르보넨계 (PN) 분말을 PB 및 NR 배합고무에 소량 혼합하고, FNR 배합고무에 대해 PN 함량을 변량하여 기계적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PN 분말의 첨가에 따라 배합고무의 가황속도는 빨라지고, 가황 최대토크는 감소하였다.

2. PN 분말 첨가에 따라 반발탄성은 미세하게 감소하고 발열량은 증가하였다. 내마모특성은 UPB와 같이 PN 분말보다 월등히 기계적 강도가 낮은 경우를 제외하고는 PN 분말 첨가에 따라 대체로 내마모성이 하락하였다. 피로특성은 PN 분말 첨가에 따라 큰폭으로 하락하였다.

3. 일반 배합고무에 PN 가황분말이 첨가될 때 배합고무의 인장강도는 고무 매트릭스의 종류에 따라 달라졌다. PN 분말보다 인장강도가 높은 NR 배합고무에서는 인장강도가 하락한 반면 PN 분말보다 인장강도가 낮은 PB 배합고무에서는 PN 분말 첨가

에 따라 오히려 인장강도가 미세하게 증가하거나 크게 변하지 않았다.

4. PN 분말과 혼합한 배합고무의 인장파괴시 NR 배합고무에서는 PN 분말 자체가 파괴된 반면 PB 배합고무에서는 PN 분말 자체는 파괴되지 않았다. PN의 인장강도가 고무 매트릭스의 강도보다 작을 때는 PN 입자에서 파괴가 개시되어 고무 매트릭스로 전이되었고 PN의 인장강도가 고무 매트릭스보다 클 때는 고무 매트릭스에서 파괴가 시작되고 또한 전이되었다.

참 고 문 헌

1. 酒井秀男, "Tire 工学", chap. 3 & 7, Grand Prix, Japan, 1987.
2. D. F. Moore, "The Friction of Pneumatic Tyres", Chap. 1, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1975.
3. W. Gnörich and K. A. Grosch, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 527 (1975).
4. 藤本幹夫, 曾木敬之, Japanese Patent 2-124301 (1990).
5. 熊坂貞男, Japanese Patent 56-154304 (1981).
6. 岩間敏, 山口祐司, 澤野寛志, Japanese Patent 2-219837 (1990).
7. S. Kaang, S. Bumm, E. S. Sohn, H. C. Park, H. Song, and C. Nah, *The Korean J. of Rheology*, **7**(1), 50 (1995).
8. 岩般盛一郎, 岩田敏朗, Japanese Patent 63-89547 (1988).
9. 石田博一, Japanese Patent 3-152140 (1991).
10. A. A. Phadke, A. K. Bhattacharya, S. K. Chakraborty, and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **56**(4), 726 (1983).
11. A. A. Phadke, S. K. Chakraborty, and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **57**(1), 19 (1984).
12. 山田博, Japanese Patent 2-84459 (1990).
13. C. M. Blow, "Rubber Technology and Manufacture", Chap. 2, Butterworth & Co. Ltd., London, 1971.