

슈퍼섬유 Chopped fiber와 고무와의 Compound에 따른 기계적 물성연구

Study on the Mechanical Properties of Compounding Chopped Fiber and Rubber

*Corresponding author

Jun Hee Lee

leejh@textile.or.kr

이준희*, 이광우¹, 변영후²한국섬유개발연구원, ¹경북대학교 섬유패션디자인학부, ²(주)대영특수고무Jun Hee Lee*, Kwang-Woo Lee¹ and Young-Hoo Byon²

Korea Textile Development Institute, Daegu, Korea

¹School of Textile and Fashion Design, Kyungpook National University, Sangju, Korea²DAE YOUNG Special Rubber Co.Ltd., Busan, Korea

Received_February 19, 2016

Revised_March 21, 2016

Accepted_July 21, 2016

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-3/2016-9/183-188

©2016 The Korean Society of

Dyers and Finishers

Abstract The uniformly dispersed *p*-Aramid chopped fiber in a variety of rubber was investigated. The cross section and surface properties in a variety of rubber were characterized by scanning electron microscopy(SEM), weight, tensile strength, cold resistance measurements. The 1mm *p*-Aramid chopped fiber better uniformly dispersed than the other *p*-Aramid chopped fiber. The *p*-Aramid of 1mm chopped fiber showed excellent adhesion in rubber composite because of homogeneous dispersion. Consequently, the best 1mm chopped fiber and rubber improved the strength of the composite.

Keywords compounding, chopped fiber, mixing rubber, adhesive, rubber condition

1. 서 론

날이 갈수록 다양해지는 복합재료 중에서 섬유를 보강 재료로 사용하는 고무제품은 건축 및 운송과 수송, 선박 등 다양한 분야에서 시장의 상당부분을 차지하고 있다. 내구성 및 내충격성 등 다양한 보강기능을 위하여 섬유복합체가 사용되고 있으며 고무는 매트릭스로서 보강재의 보호와 함께 외부로부터 가해지는 압력이나 충격 등을 보강재에 전달하는 역할을 하게 된다¹⁻³.

그 중에서도 섬유를 이용한 강화 복합재료는 고성능의 섬유를 보강재로 사용하게 되는데 이 중에서 특히 슈퍼섬유인 파라아라미드의 경우 인장강도 2GPa를 초과하고 비강도가 20g/d강도 이상이며 고강도, 고내열성 섬유로 보강재로서 다양한 용도로 사용되고 있으며, 특히 고무와의 복합화를 통하여 벨트, 자동차용 호스 등 고내충격성 복합재료 등에 응용되고 있다.

그러나 고무가 가지는 특성에 의해 섬유와의 계면 접

착에 있어 요구되는 성능치를 만족하지 못하는 경우가 발생하게 되고 복합화 하는 과정에서 균일한 분포도를 달성하는 것이 매우 까다롭다는 것은 널리 알려져 있다. 선박용 Joint Packing Seal의 경우 대부분 고무 100% 형태의 제품으로 되어 있기 때문에 선박이 운항을 하면서 반복적으로 좌우운동을 진행을 하였을 때 견딜 수 있는 인장강도가 월등히 낮아지며 이로 인한 재료의 피로도가 증가할수록 고무의 인장강도는 점차 낮아지게 된다. 따라서 지지체의 역할을 할 수 있는 섬유와 복합 하여 고무의 내마모성을 높이는 형태의 복합체의 개발 중요성이 날로 증가하고 있다⁴⁻⁶.

고무로 만들어진 부품만으로 요구되는 탄성과 강도를 동시에 만족시키기 어렵기 때문에 파손을 막기 위하여 섬유원단을 보강재로 사용하고 있는 것인데 우수한 인장 강신도를 위해서 아라미드 소재의 원단이 많이 사용되고 있다. 대표적인 것으로는 LNG나 LPG의 가스관의 Seal 부품이나 선박 등에서 사용하는 다양한 실린

더용 Seal 제품을 들 수 있다.

그러나 위와 같은 제품의 경우 사출공정 시에 고무소재 사이에 입체적 형태로 원단을 삽입하여야 하기 때문에 원단이 한쪽으로 밀리는 사행도 현상이나 접힘 현상 등이 빈번히 발생하여 부품의 내구성 하락 및 불량품 발생율을 높이게 된다. 또한 부품의 제작과정 중 가장 중요한 단계인 원단과 고무와의 접착이 대부분 수작업으로 이루어지고 있기 때문에 이는 곧 제품의 신뢰성에 영향을 미치고 있다. 2D의 원단을 적용하여 3D 구조의 부품을 제작하기 때문에 모든 부분에서 균일한 분포를 달성할 수 없어 구조적 안전성 및 기계적 성질이 매우 낮다^{10,11)}. 이와같은 문제를 해결하기 위하여 섬유원단 삽입의 형태가 아닌 단섬유(Chopped fiber)를 고무내부에 고르게 분산시키는 제품을 개발하는 것이 공정 비용의 절감, 고품질의 제품 생산 뿐만 아니라 내마모성 등 제품의 요구성능을 한층 향상시킬 수 있는 대안으로 제시될 수 있다⁷⁻⁹⁾. 따라서 Chopped fiber를 보강재로 사용하는 고무재료에 대하여 재료내의 균일한 분산과 계면처리, 섬유장의 선택 등 섬유 복합체에 관한 다양한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 아라미드 섬유의 Chopped fiber 형태를 고무와 고른 분산을 통해 접착성과 균일성이 높아지는 부분에 대해서 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

본 연구에 사용된 시료는 NBR(Nitrile Butadiene Rubber), FKM(Fluorinated Rubber), EPDM(EthylenePropylene Rubber)은 금호(Korea), CR(Chloroprene Rubber)은 SHOWA DENKO(Japan), Q(SILICONE Rubber)은 DOW Corning(Japan)에서 생산하는 5종의 고무와 Chopped fiber(1mm), Chopped fiber(3mm), Chopped fiber(6mm) 3종의 코오롱에서 생산되는 Chopped fiber를 사용하였다.

2.1.2 시약

시약은 가황제(삼원캠, Korea), 가황촉진제(Kyowa Chemical, Korea), 가황지연제(유진산업, Korea)로서 정제하지 않고 공업용 시판품을 그대로 이용하였다.

2.1.3 실험장치

혼련설비 실험장치로는 Infrared Ray Machine(광양기계, Korea)을 사용하였다(Figure 1).

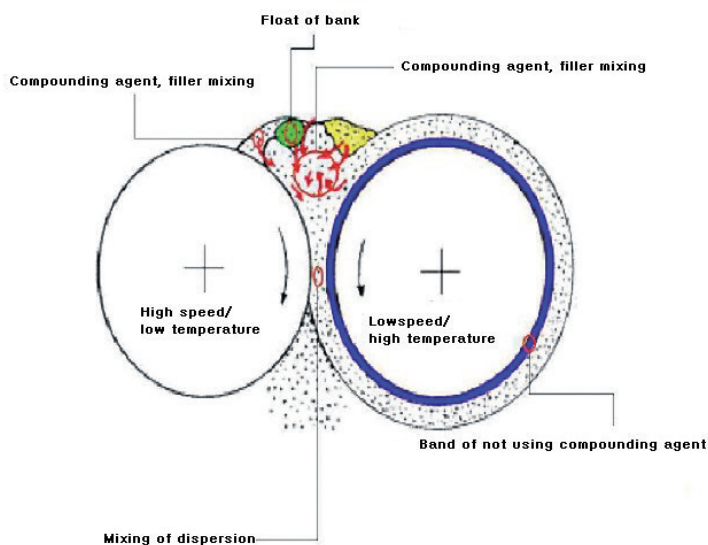


Figure 1. Compounding machine.

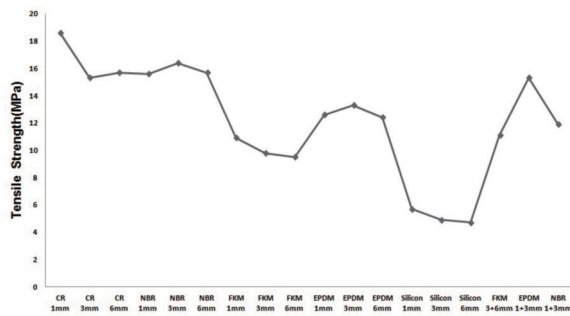


Figure 2. Tensile strength of EXP sample(18EA).

2.2 실험방법

2.2.1 고무와 섬유의 Compound

혼련기를 이용하여 5종의 고무와 *p*-Aramid Chopped fiber의 경우 고무 20kg당 20g의 양으로 첨가되었으며 길이는 1mm, 3mm, 6mm를 각각 시험을 진행하였으며, 균일분산을 위해 모든 방향으로 회전을 진행하였으며 배합당 30분씩 진행을 하였다.

2.2.2 인장강신도 측정

인장강신도 시험은 KS M 6518방법을 통해 시료를 각각 4회 측정 후 평균값을 구하였다.

2.2.3 표면과 단면형상 관찰

실체현미경 Video Microscope System(SV-35, SOMETECH, Korea)을 사용하여 고무와 섬유간의 결합한 시료의 표면형상을 관찰하였으며, 단면형상은 마이크로 톰(HM 330, USA)을 활용한 광학현미경 Polarizing Microscope(JENAPOL-U, CARL WEISS, Germany)으로 분할(용출)현상을 관찰하였다.

2.2.4 내한성 시험

내한성 시험은 ASTM D2137A의 규격에 의해 -45℃에서 3분 동안 급냉하여 시편의 부러짐을 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인장강신도

Figure 2의 경우는 파라아라미드 Chopped fiber의 길이별로 고무와 복합체를 이룬것에 대한 인장강신도를 측정한 것으로 CR 1mm에서 19MPa정도의 강도를 나타냈으며, CR고무와 접합한 3mm, 6mm의 경우에

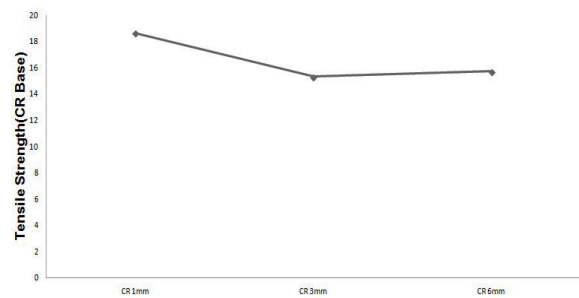


Figure 3. Tensile strength(CR Base).

서도 다른 고무와 복합한 것보다는 높은 수치를 나타내었다. NBR역시 파라아라미드 Chopped fiber와의 결합에서 높은 인장강도를 나타내었으며, CR 1mm보다는 높지 않은 강도이지만 고르게 높은 강도를 나타내었다.

Silicon의 경우는 섬유와의 복합재료 형태일 때 강도에 있어서는 다른 고무와의 섬유 복합체보다 월등히 낮게 나타났으며 특히 silicon고무의 파라아라미드 Chopped fiber 6mm를 분산한 것은 가장 강도가 약하게 나타났다. 강도가 약하게 나타난 것은 고무와 섬유간의 접착력 부분에서 1차적으로 문제가 발생을 하였고, 2차적으로는 섬유의 길이가 6mm로 길기 때문에 고무가 전체적으로 균일하게 분산이 되지 않고 응집 현상이 발생하여 섬유와 고무의 복합체 사이에 weak point가 발생하게 되어서 강도부분이 약하게 나타난 것으로 보인다.

전반적으로 섬유복합체에서 고무의 종류별로 인장강도 부분들은 차이가 있지만 파라아라미드 Chopped fiber의 길이가 3mm이하일 때 강도가 높게 나타나고 6mm일 때는 강도가 약하게 나오는 것으로 보아 길이가 6mm이상 되는 것은 섬유복합체의 강도를 보강하는 것은 어려울 것으로 사료된다.

Figure 3같이 CR를 사용하였을 경우에는 1mm의 파라아라미드 Chopped fiber를 사용한 것이 가장 높은 인장강도를 나타낸 것은 섬유와 고무의 섬유복합체에서 1mm의 파라아라미드 Chopped fiber가 고무에 균일하게 분포하여서 높은 강도를 유지할 수 있던 것으로 보인다. 반면에 3mm와 6mm의 경우는 파라아라미드 Chopped fiber가 1mm보다 긴 섬유장을 가지게 되므로 CR의 base에 고른 분산이 일어나지 않아서 강도가 낮게 나타나는 것으로 판별된다.

파라아라미드 Chopped fiber에서 6mm의 경우는

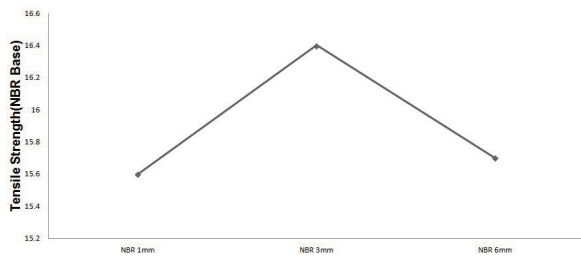


Figure 4. Tensile strength(NBR Base).

섬유장이 길기 때문에 고무 안에서 안정적인 지지체 역할을 해줄 수 있을 거라고 예상하였으나 실질적으로 고무와 섬유 간에 지지체 역할보다는 weak point가 계속적으로 발생하는 결함인 것으로 보인다.

Figure 4의 경우는 CR과는 다르게 NBR에서는 파라아라미드 Chopped fiber 3mm일 때 인장강도가 높게 나타났으며 파라아라미드 Chopped fiber 1mm, 6mm은 3mm보다 낮게 나타난 것은 고무사이에 섬유에 균일분산부분이 부족하였기 때문으로 보이며 섬유의 길이에 따라 현저한 차이는 관찰되지 않았다.

Figure 5 경우 Chopped fiber 1mm일때 11MPa 인장강도가 나타나며 파라아라미드 Chopped fiber 3mm, 6mm보다는 높은 강도를 나타내는 것은 섬유들이 응집하지 않고 고무와 전체적으로 고르게 mixing이 된 것으로 보이며, 섬유가 고무의 지지체 역할을 하여 줌으로써 강도가 높아지는 것으로 보인다.

Figure 6의 EPDM경우는 인장강도가 파라아라미드 Chopped fiber 3mm에서 가장 높게 나타났으며, 그다음으로는 파라아라미드 Chopped fiber 1mm, 6mm순으로 나타났으며, EPDM은 3mm에서 고무와 섬유간의 결합력이 높아서 인장강도 부분에서 높게 나타나는 것으로 보인다.

Figure 7 경우 파라아라미드 Chopped fiber 1mm



Figure 6. Tensile strength(EPDM Base).

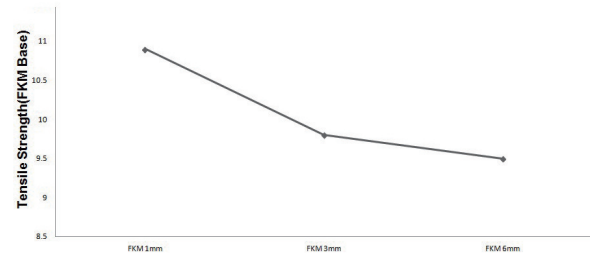


Figure 5. Tensile strength(FKM Base).

의 Chopped fiber가 가장 높은 특성을 나타냈으며 3mm, 6mm순으로 인장강도가 나타났다.

3.2 표면과 단면현상

Figures 8-10에서는 고무의 종류에 따라 인장강도가 가장 강하게 나타나는 섬유의 단면을 FE-SEM을 50배율을 통해 촬영한 것으로 대체적으로 섬유가 고무에 균일하게 분산되어 있는 것으로 관찰되어 강도적인 부분에 있어서도 좋은 결과를 보인 것으로 생각된다. 반면에 silicon의 경우는 부분적으로 응집현상이 관찰되었으며, 이런 부분이 인장강도를 저해하는 요소로 작용하면서 전체 고무 중에서는 인장강도가 가장 약하게 나타난 것으로 보인다.

고무의 성분배합과 섬유와의 mixing은 기본적으로 동일한 조건 하에 시험이 진행되었으나 섬유 길이별 인장강도의 결과는 다양하게 관찰되었다. 이는 섬유의 길이가 고무와 결합 시에 중요한 요인으로 작용할 수 있다는 것을 나타내며 silicon의 경우에는 응집현상으로 인한 인장강도 저하가 확인되어 고무의 성분 또한 섬유와의 결합에 큰 영향을 미치는 요인이라 생각된다.

높은 인장강도를 얻기 위해서는 고무 내부에 파라아라미드 Chopped fiber가 뭉치지 않고 균일하게 분산되는 것이 가장 중요한 요소라고 할 수 있으며, 고무와

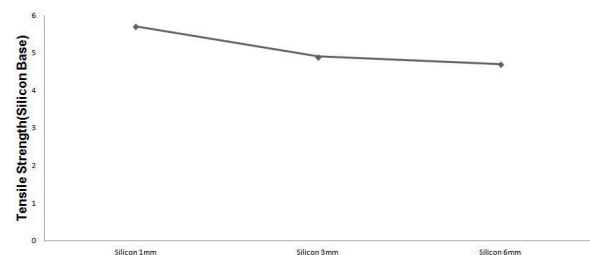


Figure 7. Tensile strength(Silicon Base).

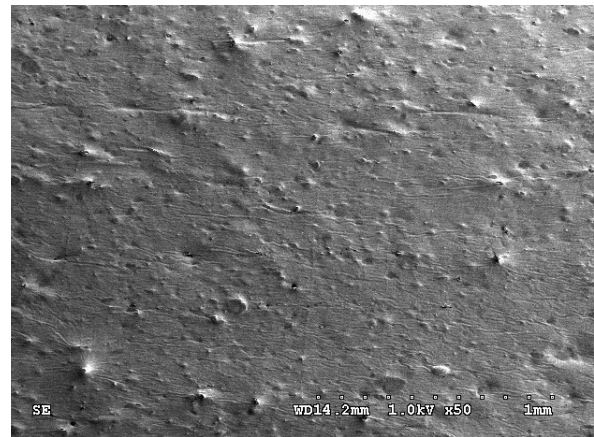
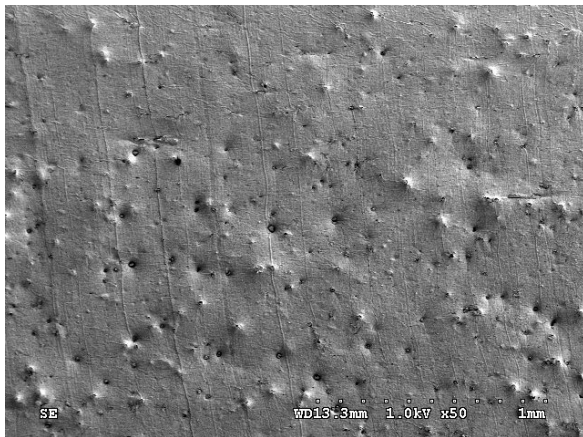


Figure 8. Image of cross section CR(1mm, left), NBR(3mm, right).

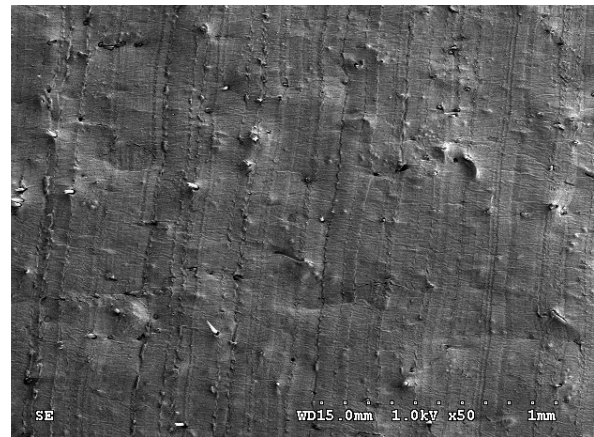
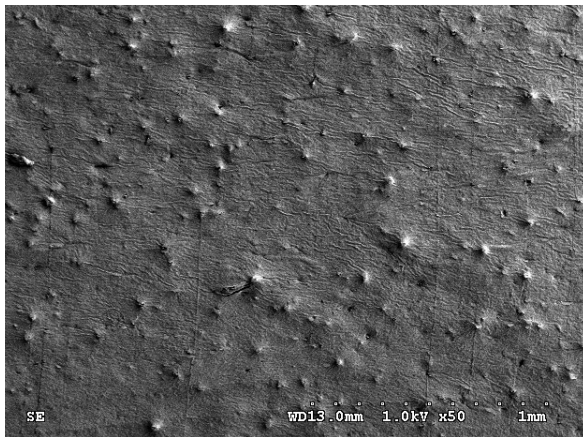


Figure 9. Image of cross section FKM(1mm, left), EPDM(3mm, right).

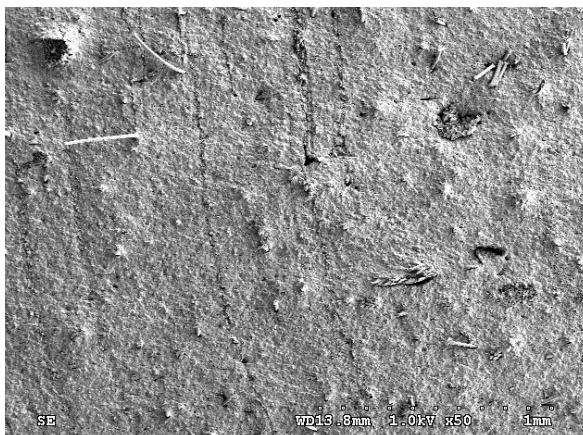


Figure 10. Image of cross section silicon(1mm).

섬유간의 결합 또한 강도를 결정짓는 중요한 부분이라 할 수 있다. 고무의 종류에 따라 섬유와 결합력이 다르게 나타나기 때문에 고무에 섬유지지체 설계를 하기 위해서는 고무와의 적합성을 다양한 측면에서 시험하여

Table 1. Cold resistance test

Temperature	Regular	CR Rubber
-20℃ × 3min	No fracture	No fracture
-35℃ × 3min	fracture	No fracture
-40℃ × 3min	fracture	No fracture

선택하는 것이 필요하다고 보인다.

3.3 내한성

내한성은 CR고무로 시험을 하였으며, 섬유가 포함되어 있는 것과 섬유가 포함되지 않는 것을 비교하여 진행하였다. 섬유가 포함되지 않은 경우 -35℃이하에서 파열되는 현상이 발생하였지만 파라아라미드 Chopped fiber를 포함한 CR고무의 경우 파열이 없었다. 파열이 발생하지 않은 것은 섬유 강화제가 뼈대 역할을 하여 고

무의 파열손실을 줄여준 것으로 보인다(Table 1).

4. 결 론

Chopped fiber의 길이가 짧을수록 1mm>3mm>6mm형태일수록 인장강도가 높게 나타나는 것으로 보이며 인장강도가 높은 CR의 경우에 대하여 추가적으로 시험을 진행한 내열성과 내유성에 대해서는 섬유와 고무를 복합체로 사용하는 부품에 대해서 적용이 가능할 것으로 보인다.

1. 인장강도의 경우 다양한 종류의 고무에 1mm의 파라아라미드 Chopped fiber를 mixing한 것이 강도가 높게 나타난 것은 입자가 작기 때문에 전체적으로 고른 분포형태가 되었으며, 반면에 파라아라미드 Chopped fiber 6mm의 경우는 Chopped fiber의 길이가 길기 때문에 섬유와 고무의 지지체가 될 것으로 보이나 실제적으로 고른 분산이 되지 않고 고무의 표면으로 돌출이 되거나 섬유가 응집되는 현상이 발생하여 여러 군데서 weak point가 발생하여 강도부분에서 매우 약하게 나타났다.
2. 단면관찰에 있어서도 1mm의 Chopped fiber가 6mm의 샘플보다는 균일하게 분포되어 있는 것으로 볼 수 있으며, 6mm의 경우를 관찰하여 보면 고무단면으로 돌출된 부분이 간혹 관찰되므로 이로 인하여 샘플이 전반적으로 균일한 힘을 받지 못하게 하는 원인이 될 수 있는 것으로 보인다.
3. 내열성과 내유성의 경우는 인장강도가 가장 높은 CR을 EXP에 적용하기 위하여 추가적으로 시험을 진행한 부분이며 내열성 및 내유성에 있어서 EXP에 요구하는 조건에 적합한 결과를 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 2015년 중소기업융복합기술개발사업(S2356768)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. B. K. Kwang, "Para-aramid Super Fiber for the High-

tech Industry", KISTI Tech News Brief, Daejeon, pp.1-13, 2003.

2. B. K. Kwang, "Super Fiber Technology Trends for the High-tech Industry", KISTI Tech Trend Report, 도시, pp.1-48, 2003.
3. E. M. Abdel-bary, E. M. El-Nesr, and F. M. Helaly, Effect of Gamma Radiation-grafted Aaramid Chopped Fibers as the Reinforcing Filler in Styrene-butadiene Rubber Mixtures, *Polymers for Advanced Technologies*, **8**, 140(1997).
4. A. M. Salvi, R. Pucciariello, M. R. Guascito, V. Villani, and L. Intermite, Characterization of the Interface in Rubber/silica Composite Materials, *Surface and Interface Analysis*, **33**, 850(2002).
5. J. S. Lee, "Effect of Rubber Compounding Additives on Adhesion of Aramid to Rubber", Master Degree thesis of Department of Advanced Materials Engineering, KAIST(Program in Polymeric), Daejeon, p.66, 1996.
6. T. S. Lee, B. S. Kim, H. N. Choi, K. Y. Lee, and S. G. Lee, Interfacial Adhesion Properties of Plasma Treated Aramid Fiber with Chloroprene Rubber, *Textile Science and Engineering*, **47**(3), 205(2010).
7. K. Y. Choi, J. R. Yoon, and H. J. Kim, Effects of Carbon Black Morphology and Loading Level on the Physical Properties of Natural Rubber Compound, *Elastomer*, **33**(1), 17(1998).
8. P. J. Lange, P. G. Akker, S. Willemsen, and R. N. Datta, The Effect of Oily Finish Components on the Adhesion between Aramid Fibers and Rubber, *J. of Adhesion Science and Technology*, **23**, 139(2009).
9. N. V. David, X. L. Gao, and J. Q. Zheng, Creep of a Twaron/Natural Rubber Composite, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, **20**, 464(2013).
10. Y. S. Park and K. H. Chung, Effect of Surface Modification of Polyester Cord on the Adhesion of SBR/Polyester, *Elastomer*, **42**(2), 75(2007).
11. M. R. Kashani, Aramid-Short-Fiber Reinforced Rubber as a Tire Tread Composite, *J. of Applied Polymer Science*, **133**, 1355(2009).