



Improvement of Abrasion Resistance and Friction of Rubber Blend Composition

Jong-Hwan Lee, Jieun Lee[†], Tak Jin Han^{*}, and Hye Min Jeong^{*}

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, 152, Danggamseo-ro, Busanjin-gu, Busan, Republic of Korea

^{*}A-ro, 363, Sasang-ro, Sasang-gu, Busan, Republic of Korea

(Received May 11, 2020, 1st Revised May 27, 2020, 2nd Revised July 14, 2020, Accepted July 20, 2020)

Abstract: On the basis of the use of shoes, the outsole, which is mainly made of rubber, has various characteristics. The most important of these characteristics is abrasion resistance and friction. Generally, the abrasion resistance can be improved by adding more reinforcing filler such as silica to the rubber; however, the friction force drops. Owing to these problems, rubber having excellent abrasion resistance and rubber having excellent frictional force are blended. In this study, various characteristics, including wear resistance and friction, were evaluated by blending NBR/SBR or NBR/BR mixture with high wear resistance and CIIR with high friction. The CIIR was increased up to 60 phr, whereas the friction wear characteristics were rapidly changed in the NBR/CIIR blend ratio from 75:15 to 60:30.

Keywords: outsole, blend, chloro isobutylene isoprene rubber, abrasion resistance, friction

Introduction

일반적으로 신발에 사용되는 밑창의 경우, 보행이나 주행 중에 미끄러짐을 방지하기 위하여 재료의 접지력이 높아야 한다. 또한 제품의 기대 수명 동안 품질 저하 없이 사용하기 위해서는 밑창을 구성하는 재료의 내마모성이 우수하여야 한다.^{1,2} 신발용 밑창 소재 중 추진력이나 마찰력이 중요한 경우 상대적으로 마찰계수가 높은 CIIR (chloro isobutylene isoprene rubber)이 많이 사용되고 있다. 내마모성이 중요한 경우에는 내마모 특성이 우수한 BR (butadiene rubber)이나 SBR (styrene-butadiene rubber)가 주로 사용되고 있다.³ 하지만 이 두 특성은 반비례 관계를 가지기 때문에 이를 모두 만족시키는 단일 고무는 존재하지 않는다. 이런 문제를 해결하기 위해 산업 현장에서는 각 특성이 우수한 고무 2종 이상을 블렌드하여 제품의 장점은 유지하고 단점은 개선한다. 또한 새로운 고무를 개발하는 비용과 시간 대비 월등한 효율을 가져오기 때문에 널리 사용되고 있는 방법이다.^{4,7}

CIIR은 allylic chloride 성분의 형태로 제한된 수준의 반응성 관능기를 포함하는 포화도가 높은 고분자이다.^{8,9} 낮은 가스투과성, 높은 히스테리시스, 양호한 내오존성, 내후성, 내약품성을 지니고 있다. 이러한 특성 때문에 주로 O-링, 가스켓, 의약품용 마개, 타이어 내부 튜브 등에 사용된다. 특히 신발 밑창 소재로 사용될 만큼 우수한 마찰력을 지니고 있다. 반데

로 이러한 높은 마찰력에 의해 내마모성은 현저히 떨어진다.

BR은 내한성, 내노화성, 내마모성이 뛰어나며 고탄성으로 동적발열이 적고 가공성도 뛰어나다. 이러한 특성 때문에 주로 타이어, 신발 소재, 컨베이어 벨트 등에 사용된다. 하지만 뛰어난 내마모성에 의해 마찰력이 낮아져 미끄러움을 유발할 가능성이 크다. 극성 고분자와는 우수한 상용성을 보이지만 비극성 고분자와는 상용성이 떨어진다.^{10,11}

SBR은 내노화성, 내열성, 내마모성이 뛰어나며, 스코치 안정성이 우수하지만 점착성이 부족하고, 수축성이 크다. BR과 마찬가지로 주로 타이어, 신발 소재, 컨베이어 벨트 등에 사용된다.

NBR은 내유성, 내마모성, 내열성, 내약품성이 우수하여 O-링, 크랭크 샤프트, 밸브 팩킹, 고온 호스, 인쇄 부품용으로 많이 이용된다. NBR의 가장 큰 특징은 AN 함량에 따라 성능에 차이가 있다는 것이다. NBR 내 AN 함량은 15~50%이며, 함량이 증가할수록 전반적인 특성은 향상된다.

본 연구에서는 SBR과 BR이 각각 10 phr씩 첨가된 조성물에 NBR과 CIIR을 다양한 함량으로 첨가하여 3가지 고무가 블렌딩된 조성물을 제조하였다. 이 때 NBR과 CIIR 블렌드 함량비 변화에 따른 기계적 강도, 마찰특성, 내마모 특성, 그리고 점탄성적 특성의 변화 거동을 확인하였다. 또한 마찰력과 내마모성을 동시에 만족시킬 수 있는 최적 블렌드 함량을 도출하였다.

[†]Corresponding author E-mail: jelee@kiflt.re.kr

Experimental

1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 시약은 다음과 같다. NBR은 KNB35L (금호석유화학), CIIR은 1066(엑손모빌), SBR은 1502(금호석유화학), 그리고 BR은 KBR01(금호석유화학)을 사용하였다. 윤활제로는 PEG-4000((주)동남합성)을 사용하였다. 충전제로는 Zeosil-175 (Solvay)를 실란커플링제로는 Si-69 (Evonik)를 사용하였다. 가교제는 황을 이용하였으며 가교촉진제로는 ZnO, M (2-Mercapto-benzothiazole), DM (Dibenzothiazole disulfide), TT (Tetramethyl thiuram disulfide)을 사용하여 Table 1과 같은 배합표를 설계하였다. 블렌드 조성은 크게 NBR/SBR/CIIR과 NBR/BR/CIIR로 나누었다.

2. 실험 준비

마스터 배치 조성물 제작을 위해 80℃로 예열된 500g 용량의 니더를 사용하였다. 먼저 고무를 니더에 투입하여 25 rpm의 속도로 1분간 혼련하였다. 이후 Zeosil-175와 Si-69를 첨가하여 4분간 혼련하였다. 마지막으로 ZnO, Stearic acid, 그리고 PEG-4000을 첨가한 후 5분간 혼련하여 마스터배치 조성물을 제작하였다. 파이널 마스터 배치 조성물 제작에는 10인치 이축 밀을 사용하였다. 이전에 제작된 마스터 배치 조성물에 가교제인 황과 가교촉진제인 M, DM, TT를 첨가하여 혼련한 후 약 5 mm 시트로 내려 24시간 동안 안정화 시간을 주었다. 안정화된 각 조성물은 Rheometer (Curelastometer WR)를 이용하여 155℃에서의 최강 가황 시간을 측정하였다. 가황 시간이 확인된 조성물들은 155℃로 예열된 가압 프레스에서 각 가황 시간을 기준으로 평판 시트로 성형되었다. 이 평판 시트는 각 시험에 맞게 절단하여 이용하였다.

3. 평가 방법

3.1. 기계적 물성 평가

경도는 ASKER Ltd.의 스프링식 경도계(Shore A)를 사용하여 측정하였다. 두께가 약 5~10 mm인 시편을 Asker A type

Table 1. Compound Formulation of NBR/SBR/CIIR Blends

(Unit : phr)

	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
KNB35L	90	85	75	60	45	30
SBR 1502	10	10	10	10	10	10
KBR01	0	0	0	0	0	0
CIIR 1066	0	5	15	30	45	60
ZnO				5		
St/A				1		
PEG-4000				1.5		
Zeosil-175				30		
Si-69				1		
S				2		
M				1		
DM				1.5		
TT				0.3		

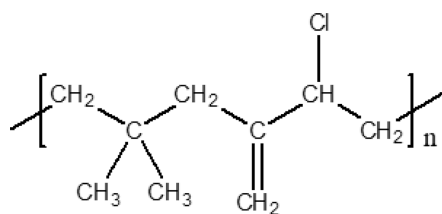
의 경도계로 KS M 6518에 준하여 측정하였다. 이 때 5회 반복 측정한 후 평균값을 경도로 하였다.

인장강도와 연신율을 만능인장시험기(DUT-2TCM)를 사용하여 실험하였다. 시편은 KS M 6518에 따라 아령형 3호로 절단하여 물성 측정용 시료를 제조하였다. 한편 시험조건은 500

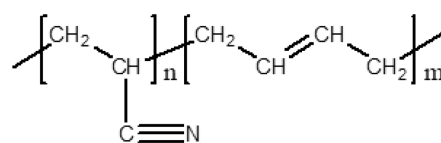
Table 2. Compound Formulation of NBR/BR/CIIR Blends

(Unit : phr)

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
KNB35L	90	85	75	60	45	30
SBR 1502	0	0	0	0	0	0
KBR01	10	10	10	10	10	10
CIIR 1066	0	5	15	30	45	60
ZnO				5		
St/A				1		
PEG-4000				1.5		
Zeosil-175				30		
Si-69				1		
S				2		
M				1		
DM				1.5		
TT				0.3		



Chlorobutyl rubber (CIIR)



Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR)

Figure 1. Chemical structure of CIIR and NBR.

mm/min의 crosshead 속도, 200 kgf의 load cell, 표선 거리는 20 mm로 하였다.

3.2. 내마모성 평가

마모 시험은 NBS 방식으로 진행하였다. 두께는 약 6 mm이고 한 변의 길이를 25.4 mm로 절단하여 각 조성물당 3개의 평가 시편을 준비하였다. 시험기 걸개에 시편을 부착하고 걸개 끝에 추를 달아준다. 연마지가 부착된 드럼은 45 ± 5 rpm으로 회전하며 시편을 마모시키는데 이때 시편이 2.54 mm까지 마모되었을 때 회전수를 기록하여 아래와 같은 식으로 내마모율을 계산하였다.

$$\text{내마모율(\%)} = \frac{R_1}{R_2} \times 100 \quad (1)$$

R_1 : 시험 시편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전수

R_2 : 마모용 기준물 시편이 2.54 mm 마모되는데 필요한 회전수

3.3. 마찰력 평가

미리 준비된 60×60 mm의 시편을 200g 추 밑면에 부착하여 유리판 위에 올린 후 50 mm/min의 속도로 잡아당겼다. 이때, 추가 10초 동안 끌려가는 힘을 기록하고, 이 과정을 세 번 반복하여 측정하였다. 마찰계수는 아래와 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$\mu = \frac{F}{W} \quad (2)$$

μ : 마찰계수

F : 시편의 평균 마찰력

W : 하중 (시편+추)

3.4. 동적 점탄성 특성 평가

각 조성물의 동적 점탄성 특성은 TA Instrument의 DMA Q800을 이용하여 확인하였다. 조건은 온도 범위 $-150 \sim 80^\circ\text{C}$, 승온 속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 주파수 11 Hz에서 측정하였다.

Results and Discussion

1. 기계적 물성 평가

각 블렌드 조성물의 가황 특성과 기계적 강도를 Table 3과 Table 4에 정리하였다. 전반적으로 NBR의 함량이 감소하고 CIIR의 함량이 증가할수록 가교밀도와 비례하는 ΔTorque 가 감소한다. 가교밀도가 높다는 것은 고무 사슬이 서로 물리·화학적 결합으로 연결된 부분이 많다는 것을 의미한다. 두 종의 고무가 블렌드될 경우, 상대적으로 함량이 낮은 고무는 분산

Table 3. Cure/Mechanical Properties of NBR/SBR/CIIR Blends

	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
ML (dNm)	0.329	0.319	0.310	0.334	0.322	0.339
MH (dNm)	2.461	2.362	2.079	1.872	1.551	1.274
ΔTorque (dNm)	2.132	2.043	1.769	1.538	1.229	0.935
T_{10}	1'16"	1'13"	53"	49"	43"	41"
T_{90}	4'25"	4'32"	4'59"	5'24"	6'15"	7'6"
Hardness (Shore A)	69	70	71	70	70	67
Tensile strength (kgf/cm ²)	132.2	159.1	143.0	103.6	102.5	91.8
Elongation (%)	404.8	440.9	363.8	315.3	311.6	359.6
100% Modulus	25.8	26.5	34.7	26.4	29.2	31.8

Table 4. Cure/Mechanical Properties of NBR/BR/CIIR Blends

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
ML (dNm)	0.345	0.339	0.329	0.308	0.298	0.272
MH (dNm)	2.349	2.363	2.205	1.856	1.498	1.214
ΔTorque (dNm)	2.004	2.024	1.876	1.548	1.200	0.942
T_{10}	1'2"	1'2"	52"	47"	51"	37"
T_{90}	3'41"	3'53"	4'26"	4'53"	5'45"	6'25"
Hardness (Shore A)	72	71	71	70	68	68
Tensile strength (kgf/cm ²)	155.9	149.9	140.6	110.6	92.9	87.1
Elongation (%)	405.4	435.5	361.1	328.1	313.1	326.4
100% Modulus	33.6	24.7	32.1	28.0	26.7	29.3

상으로 존재하고, 함량이 높은 고무는 연속상으로 존재한다.¹² 즉, NBR의 함량이 감소하여 분산상으로 존재하고, CIIR의 함량이 증가하여 연속상으로 존재하게 되면 가황 거동의 주체가 CIIR이 된다. CIIR은 상대적으로 소량의 이중결합을 가지기 때문에 가교밀도와 기계적 강도는 낮아지게 되는 것이다.

가황 특성을 통해 예측했듯이 경도는 CIIR 함량이 증가할수록 감소하였다. Figure 2에 도시한 인장강도 역시 경도와 마찬가지로 CIIR 함량이 증가할수록 그 값이 감소하는 것을 확인하였다. 하지만 S-1 (NBR/SBR/CIIR = 90/10/0)에서 S-2 (NBR/SBR/CIIR = 85/10/5)로 넘어가는 구간에서는 경도와 인장강도가 감소하지 않고 증가하였다. 그 이유는 투입된 가황제의 상대적인 함량이 S-1보다 S-2에서 더 높아지면서 가교 결합량이 증가한 것으로 보인다.¹² 또한 이와 같은 이유로 B-1 (NBR/BR/CIIR = 90/10/0)의 인장강도가 S-1보다 높아질 수 있다. 연신율의 경우, S와 B 조성물 모두 CIIR 함량이 증가할수록 감소하다가 60 phr에서 다소 상승하는 경향을 보였다. 이는 상용성이 좋지 못한 NBR과 CIIR의 블렌드 비가 비슷해 질수록 연속상과 분산상 구분이 흐려져 연신율을 점점 감소시켰으나 CIIR의 함량이 60 phr일 때는 연속상이 CIIR로 확실히 구분되면서 조성물의 연신율이 증가한 것으로 판단된다.

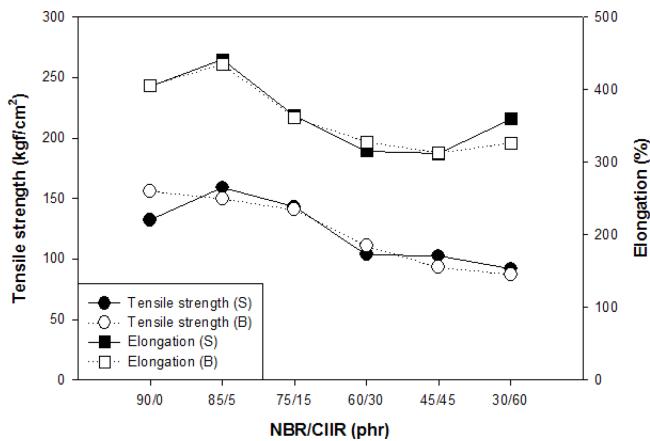


Figure 2. Mechanical properties of specimens.

2. 내마모성 & 마찰력 평가

NBR과 CIIR의 블렌드 함량에 따른 내마모성과 마찰력 변화 거동은 Figure 3에서 확인할 수 있듯이 확실한 반비례 경향을 보인다. S 조성물의 경우, NBR과 CIIR의 함량비가 85:5 부터 60:30까지 내마모성이 급격히 하락하는 것을 확인하였다. 마찰력은 60:30부터 급격히 상승하는 것을 확인하였으며, 이 두 결과를 취합하면 S 조성물은 85:5~75:15 범위 안에서 가장 효과적인 마찰력(마찰계수 : 1~2)과 내마모성(NBS : 250~310%)을 발휘할 수 있다. B 조성물의 경우, NBR과 CIIR의 함량비 75:15~60:30 범위에서 내마모성이 급격히 하락하는 것을 확인하였다. 마찰력은 75:15부터 급격히 상승하는 것을 확인하였으며, 이 두 결과를 취합하면 B 조성물은 75:15에서 가장 효과적인 마찰력(마찰계수 : 2 이상)과 내마모성(NBS : 350% 이상)을 발휘할 수 있다. CIIR의 함량이 5 phr 이하일 경우, 내마모성은 매우 우수하나 상대적으로 마찰력이 낮기 때문에 신발 밑창에 적용될 경우 미끄러움을 유발할

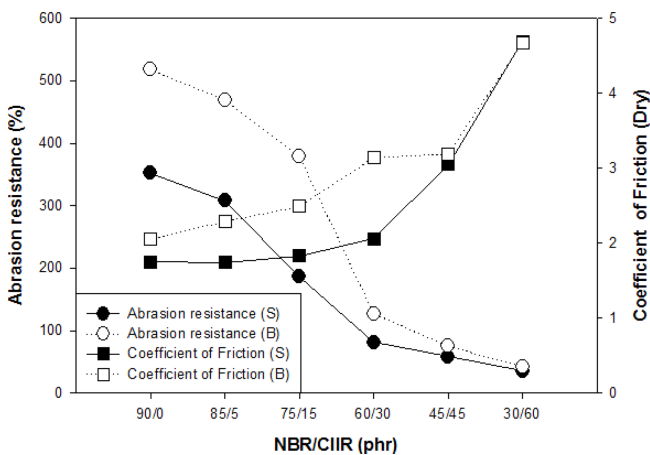


Figure 3. Abrasion resistance and coefficient of friction of specimens.

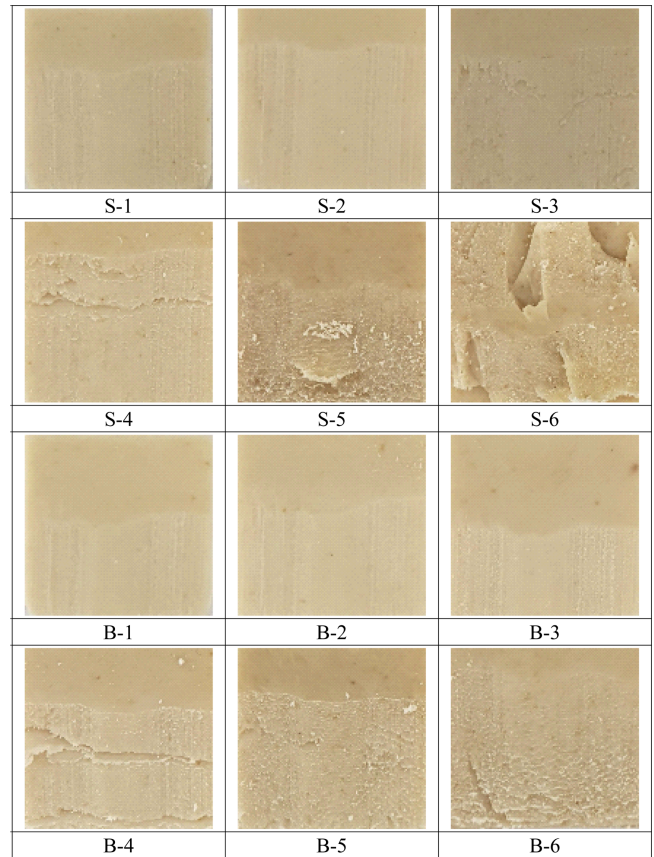


Figure 4. Surface of specimen after NBS test.

수 있다. 반면, CIIR의 함량이 30 phr 이상일 경우, 마찰력을 급격하게 상승하나 내마모성은 급격하게 하락하여 신발의 내구성 악화를 초래하게 된다. 또한, SBR보다는 BR을 첨가할 경우, CIIR의 마찰력 향상 효과를 더욱 효과적으로 얻을 수 있다는 것을 확인하였다. Figure 4는 마모평가 후 마모된 각 시편들의 표면이다. CIIR의 함량이 적을 때는 시편의 표면이 부드럽게 마모된 것을 확인하였다. 하지만 CIIR의 함량이 증가할수록 마모된 표면은 거칠어지며, 60 phr 첨가되면 표면이 뜯길 정도의 열악한 내마모성을 보인다.

3. 동적 점탄성 특성 평가

SBR이 첨가되어 있는 S 조성물은 Figure 5~7, BR이 첨가되어 있는 B 조성물은 Figure 8~10에 동적 점탄성 거동을 도시하였다. 그래프는 각각 저장 탄성률 E' , 손실 탄성률 E'' , 그리고 $\tan \delta (=E''/E')$ 를 나타낸다.

Figure 4와 7의 저장 탄성률 곡선을 보면 CIIR의 함량이 증가할수록 $-60 \sim -20^\circ\text{C}$ 구간에서 급격한 전이를 보인다. 또한 S와 B 조성물 모두 뚜렷한 두 개의 전이를 보이는데 이는 극성인 NBR과 비극성인 CIIR이 비상용성이라는 것을 분명히 보여주는 결과이다. 소량 첨가된 SBR과 BR의 경우, CIIR과

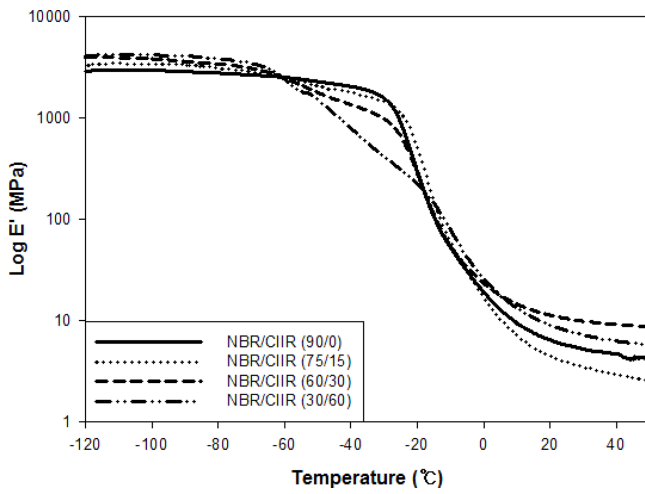


Figure 5. Storage modulus of S specimens.

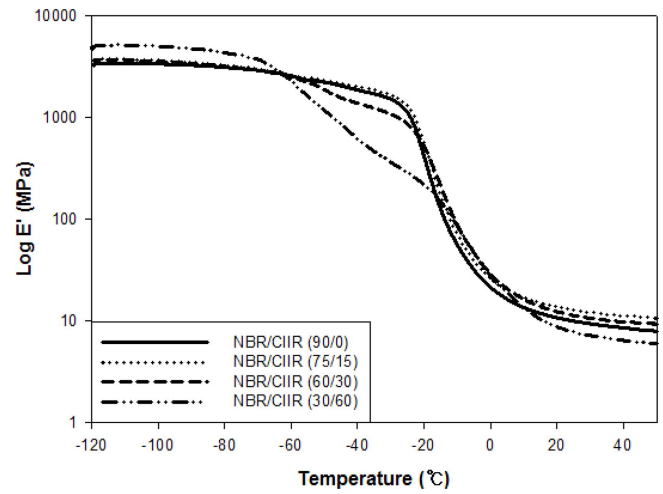


Figure 8. Storage modulus of B specimens.

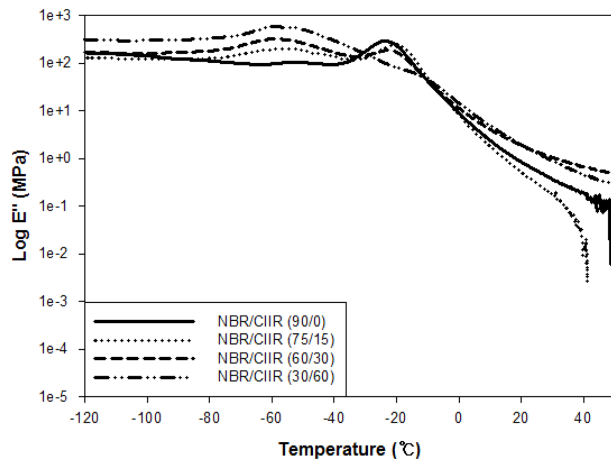


Figure 6. Loss modulus of S specimens.

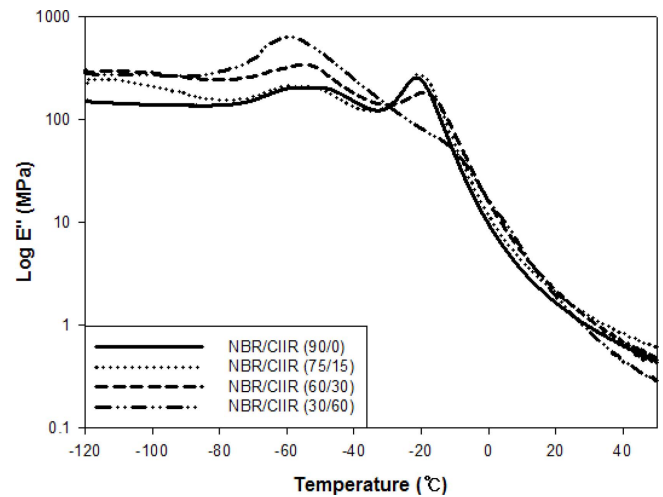
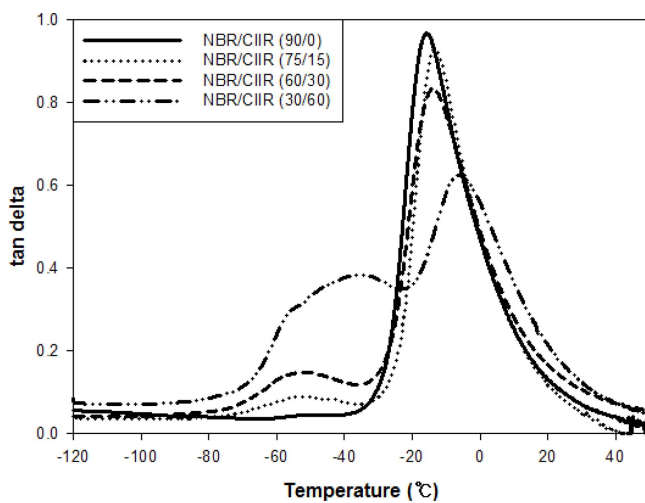
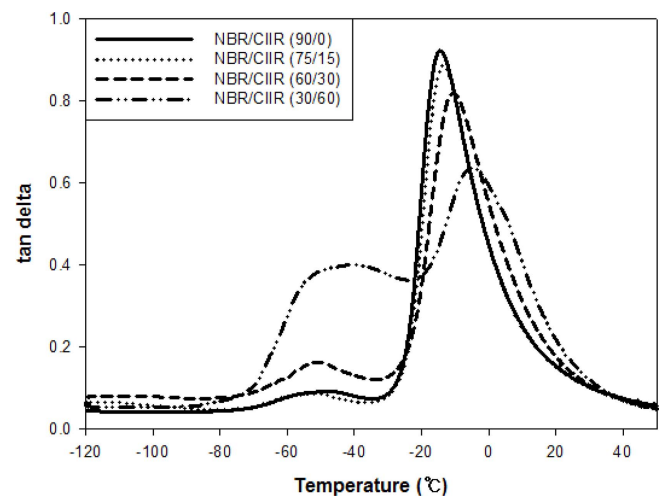


Figure 9. Loss modulus of B specimens.

Figure 7. $\tan \delta$ of S specimens.Figure 10. $\tan \delta$ of B specimens.

완벽히 혼합되어 전이 곡선이 각각 보이지 않고 하나의 곡선으로 보인다.

Figure 6와 9의 손실 탄성률 곡선을 보면 저장 탄성률 곡선에서 전이를 보인 온도 구간에서 두 개의 peak을 보인다. 이

는 비상용성을 지닌 NBR과 CIIR의 peak으로 유추할 수 있다.

마지막으로 Figure 7와 10의 $\tan\delta$ 곡선은 조성물의 T_g 를 유추할 수 있는 지표가 된다. $\tan\delta$ 곡선 역시 두 개의 peak을 확인할 수 있다. 약 -20°C 근처의 peak은 NBR의 T_g 를 나타내고, 약 -50°C 근처의 peak은 SBR/CIIR 혹은 BR/CIIR 혼합물의 T_g 를 나타낸다. 그 증거로 CIIR의 함량이 증가할수록 -50°C 근처의 peak은 상승하며 -20°C 근처의 peak은 감소한다. 또한, 블렌드 비 변화에도 peak의 위치 변화가 없는 것으로 보아 NBR과 CIIR의 상용성이 좋지 않다는 것을 확실히 보여준다.

Conclusions

SBR/NBR/CIIR과 BR/NBR/CIIR 블렌드 조성물을 제작하여 가황 특성, 기계적 강도, 내마모성, 마찰력, 동적 점탄성 특성을 평가해본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. NBR의 함량이 감소하고 CIIR의 함량이 증가할수록 가교밀도는 낮아지며, 이로 인해 경도와 인장강도 모두 감소하는 경향을 보였다. 이는 화학구조상 NBR에 비해 상대적으로 불포화도가 낮은 CIIR에 의해 황과의 반응이 적어졌을 것으로 판단된다. 또한 조성물의 연신율은 NBR과 CIIR의 비율에 큰 영향을 받는다. 특히 연속상과 분산상의 구분이 확실하지 않을 경우에는 가장 낮은 연신율을 보인다는 것을 확인하였다.

2. CIIR의 함량에 따라 마찰력과 내마모성은 반비례 경향을 보였다. S 조성물은 85:5~75:15 범위 안에서, 그리고 B 조성물은 75:15에서 가장 효과적인 마찰력과 내마모성을 발휘한다. CIIR의 함량이 증가할수록 마모된 표면은 점점 거칠어지며, 60 phr 첨가되면 표면이 뜯길 정도의 열악한 내마모성을 보인다. 결론적으로 SBR보다는 BR이 CIIR과 혼합될 경우 마찰력 향상 효과에 더욱 효과적이었다.

3. $\tan\delta$ 곡선에서 두 개의 peak을 확인하였다. CIIR의 함량이 증가할수록 -50°C 근처의 peak은 상승하며, -20°C 근처의 peak은 감소한다. 또한, 블렌드 비 변화에도 peak의 위치 변화가 없는 것으로 보아 극성인 NBR과 비극성인 CIIR의 상용성이 좋지 않다는 것을 확실히 보여준다. 이런 문제 때문에 NBR/CIIR 블렌드 조성물은 CIIR 함량에 따라 마찰력과 내마모성이 뚜렷한 반비례 관계를 가지는 것으로 판단된다.

Acknowledgments

이 논문은 2019년도 중소벤처기업부의 재원으로 지역기업 혁신성장지원 R&D 사업의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다(Project No. P0010141).

References

1. C. C. Park and K. D. Pyo, "Effects of Chlorobutyl Rubber Content on the Mechanical Properties of Chlorobutyl Rubber Blends", *Elast. Compos*, **45**, 280 (2010).
2. J. N. Lee, "Study on Correlation of Outsole Pattern of Sports Shoes and Frictional Coefficient", *Korean Journal of Sport Biomechanics*, **18**, 1 (2008).
3. K. D. Pyo and C. C. Park, "A Study on the Friction and Anti-abrasion Properties of Rubber Blends for Shoes Outsole", *Elast. Compos*, **46**, 324 (2011).
4. C. Y. Park, W. K. Lee, and S. K. Min, "Effects of Environmental Factors such as Temperature and Ozone Concentration on the Properties of BR/Crystalline Rubber Blend", *Elast. Compos*, **45**, 44 (2010).
5. S. H. Botros and Abdel-Nour, "Preparation and characterization of butyl/NBR vulcanizates", *Polymer Degradation and Stability*, **62**, 479 (1998).
6. T. Marinovic, M. Sustar, A. Pertot, and Z. Susteric, "Properties and morphology of crosslinked butadiene-acrylonitrile rubber and polysulphide rubber (NBR/TM) blends", *Polymer International*, **45**, 77 (1998).
7. McDonel, E. T., Baranwal, K. C. and Andries, "Elastomer blends in tires", *Polymer Blends*, **2**, 263 (1978).
8. Y. B. Hwang, W. K. Lee, and C. Y. Park, "Mechanical Property, Thermal Conductivity, Rebound Resilience and Thermal Property of Chloro Isobutylene Isoprene Rubber/Ethylene Propylene Diene Monomer Blend", *Elast. Compos*, **53**, 80 (2018).
9. Technical brochure, "Introduction to Chlorobutyl", *Exxon Corporation*, 268 (1987).
10. C. W. Nah and B. Y. Sohn, "Mechanical Properties of Natural Rubber/Acrylonitrile-Butadiene Rubber Blends and Their Adhesion Behavior with Steel Cords", *Elastomer*, **36**, 111 (2001).
11. J. A. Brydson, "Rubber Chemistry", *Applied Science Publishers*, **Chap. 6**, 1978.
12. J. C. Lee, T. G. Kim, K. S. Hwang, and K. R. Ha, "Studies on the Ozone Resistance and Physical Properties of SBR/EPDM Blend Compound due to EPDM Content Variation", *Elastomer*, **43**, 8 (2008).
13. H. J. Kim, S. N. Kim, S. H. Kim, and D. M. Kim, "Characteristics of rubber friction and wear", *Journal of Aerospace System Engineering*, **4**, 1 (2010).
14. C. Sirisinha, S. Limcharoen, and J. Thunyarittikorn, "Oil resistance controlled by phase morphology in natural rubber/nitrile rubber blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 83 (2003).
15. Sidkey, M. A., A. M. Abdel-Fattah, A. A. Yehia, and N. S. Abdel-Aal, "Ultrasonic investigation of some rubber blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1441 (1991).