

자동차 타이어용 고무의 마모

고 진 환 · 나 창 운

1. 서 론

타이어에서 요구되는 여러가지 성능들중에 마모특성은 타이어 수명과 직접적으로 연관되어 있기 때문에 타이어 업계는 물론이고 일반 소비자들의 관심이 많은 특성중의 하나이다. 타이어의 마모성능은 노면과 직접 접촉하는 트레드 (Tread) 고무 컴파운드의 물성 뿐만 아니라 타이어의 구조 (Radial/Bias, Aspect Ratio, Tread Pattern 등), 노면의 형태, 운전자의 습관 (Cornering/Braking), 그리고 대기 조건등에 의해서 영향을 받는다.^{1~5} 상기와 같은 여러가지 인자들중 가장 기본적인 인자는 역시 고무 컴파운드와 노면과의 미끄럼 마찰 (Sliding Friction)에서 기인되는 고무 자체의 마모특성이라 할 수 있다. 따라서 본 고찰에서는 고무의 마찰 및 마모특성을 중심으로 살펴보기로 한다.

거시적인 관점에서 고무의 마모를 정의한다면 접촉하고 있는 노면과의 마찰일 (Frictional Work)에 의해 접촉면으로부터 고무입자가 떨어져 나오는 현상이라 할 수 있다. 이렇게 고무 입자가 떨어져 나오기 위해서는 반드시 그 고무 재료의 강도 (Strength) 보다 더 큰 에너지가 가해져야 한다. 그러므로 고무의 마모현상을 이해하기 위해서는 고무 자체의 강도는 물론이고 마모중에 항상 발생하는 마찰 거동에 대해서도 이해되어야 한다.

지금까지 알려진 고무의 마모 메카니즘 (Wear Mechanism)을 대별하면 대략 3가지로 정리할 수 있다. 즉, 단순한 기계적 과정, 열적 산화에 의한 고무 분해과정, 그리고 피로에 의한 마모가 그것이다. 그러나 상기 마모 메카니즘중 어떤 것도 실제 사용조건에서의 고무 수명을 설명하는 데는 그 한계가 있다.

본 고찰에서는 먼저 고무의 마찰에 대해 간략하게 언급한 후, 고무의 마모 메카니즘을 기계적인 측면과 화학적

인 측면으로 구분하여 살펴보고, 마모에 영향을 주는 몇 가지 대표적 인자들 (하중, Abrasive의 Sharpness, 시험온도 및 속도), 마모 표면의 모폴로지 (Morphology), 그리고 실험실적 마모시험기 및 시험법에 관해 기술하고자 한다.

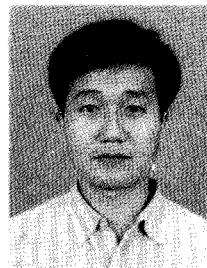
2. 고무의 마찰

일반적으로 고무의 마찰은 주로 두가지의 점탄성적 과정 즉, 점착 메카니즘과 고무의 변형에 의한 히스테리시



고진환

1970~ 인하대학교 고분자공학과
1974 (학사)
1976~ 조선대학교 화학공학과 (석사)
1978
1989~ 인하대학교 고분자공학과
1994 (박사)
1974~ (주)금호 연구소 (전임연구원)
현재



나창운

1980~ 아주대학교 화학공학과 (학사)
1984
1984~ 아주대학교 화학공학과 (석사)
1986
1992~ 미국 University of Akron
1995 Dept. of Polymer Engineering (박사)
1986~ (주)금호 연구소 (전임연구원)
현재

Wear of Rubber for Tire

(주)금호연구소 (Jin Hwan Go and Changwoon Nah, Kumho R & D Center, Kumho & Co. Inc., 555 Sochondong, Kwangsan-gu Kwangju, Korea)

스(Hysteresis) 메카니즘으로 설명될 수 있다.⁶ 또한 마찰힘 (Frictional Force) F 는 수직힘 (Normal Force) N 에 비례하는 것으로 잘 알려져 있다.⁷ 즉,

$$F = \mu N \quad (1)$$

여기서 μ 는 마찰계수를 나타낸다. 마찰계수는 속도가 0이 아닌 조건에서는 접촉면에서의 겉보기 접촉면적과 속도에 관계없이 일정하다. 그러나 일반적으로 고무의 경우는 상기의 식을 따르지 않는다. 즉, 마찰계수가 접촉면적, 수직하중 그리고 미끄럼 속도(Sliding Velocity)에 따라 달라진다. 이것은 거시적으로는 평평하고 매끄러운 면이라도 미시적으로 관찰하면 거칠고 불규칙한 모양을 하고 있기 때문에 고무의 경우 겉보기 접촉면적은 실제 접촉면적보다 더 크다. 따라서 실제 접촉면적에 영향을 주는 인자는 결국 마찰힘에도 영향을 주게 된다. 또한 고무의 미끄럼 마찰은 온도와 속도에 의해서 큰 영향을 받는다.

2.1 마찰에 대한 실험

여러가지 시험 조건에서 탄성체의 미끄럼 마찰에 대한 마찰열 (Frictional Heat)의 영향을 조사 한 결과에 의하면 비교적 낮은 가속도 (낮은 미끄럼 속도 및 낮은 하중)에서는 마찰계수는 가해진 조건에 따라 변하지 않고 일정한 반면, 상대적으로 가속한 조건에서는 마찰계수가 상당히 감소한다.⁸ 이것은 속도가 빨라짐에 따라 고무 내부의 온도 상승에서 기인되는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 마찰중에 얼마만큼의 열이 발생하는지를 아는 것은 매우 중요하다. 온도계를 Slider로 직접 사용하여 일정한 속도로 회전하는 디스크형 고무의 평평한 면위를 눌러서 미끄럼 마찰에 의한 고무의 온도상승을 측정 한 결과에 의하면 미끄럼 마찰에 의한 온도상승은 미끄럼 속도가 약 4m/sec 까지는 대략 미끄럼 속도의 제곱근에 비례한다고 알려졌다.⁹ 따라서 다음장에서 언급할 마모특성의 평가를 할 때 에도 마찰에 의한 발열에 대한 주의가 필요하다.

여러가지 형태의 Track을 사용하여 광범위한 속도 및 온도 조건에 대해 고무의 마찰을 조사하여 얻은 전형적인 Master Curve를 그림 1에 나타내었다.¹⁰ 이러한 결과로 미루어 볼때 고무의 마찰현상도 전형적인 고무 특성중의 하나인 점탄성적 과정으로 이해할 수 있다. 낮은 속도 범위에서의 낮은 마찰계수는 고무의 접촉면에 가해진 변형에 대해 Segmental Adjustment를 할 수 있는 충분한 시간이 있기 때문이고, 속도 증가에 따른 마찰계수의 증가는 고무 분자의 Segmental Motion의 지연으로 Tangential 방향의 Surface Force가 증가되기 때문에 기인되는 결과이다. 그러나 최대점을 지나면 속도증가에 따라 다시 마찰계수가 감소하는데, 이는 높은 속도에서 분자운

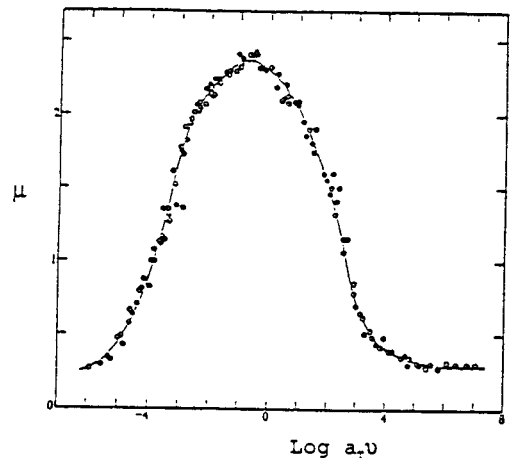


그림 1. 20°C에서 Acrylonitrile-Butadiene 고무의 마찰계수에 대한 Master curve.¹⁰

동의 중지에 의해 기인되는 현상이다.

또한 마찰에 대한 Master Curve의 형태는 Track 종류에 따라 달라진다.¹⁰ 즉, Smooth 한 면위에서는 거의 대칭형태의 종모양을 하고, 거친 노면에서는 낮은 속도범위에서 Shoulder를 갖는 비대칭 종모양을 한다. 이 Shoulder는 Dusting Powder를 노면에 처리하면 없어지고 Shoulder가 나타나는 지점은 Smooth Track의 경우 최대점이 나타나는 지점과 대략 유사하다. 낮은 속도 범위에서의 Peak 혹은 Shoulder는 접촉에 의한 마찰 메카니즘에 의한 것이고, 높은 속도에서의 Peak는 고무의 변형에 따른 히스테리시스 에너지 손실에서 기인된 것이다.

한편 고무의 표면이 마찰중에 어떠한 형상을 하고 있는가를 알면 고무 특유의 마모 패턴(Wear Pattern)을 짐작할 수 있다. 즉, Soft Rubber Slider와 Hard Track 간 그리고 Hard Slider와 Soft Rubber Track간의 미끄럼 현상에 대해 투명한 고무와 특수한 조명장치를 사용하여 조사한 결과, 미끄럼 마찰이 일어나는 동안 접촉면에서 고무 접촉면의 형태가 Wrinkle 모양을 하고 있다고 알려졌다.¹⁰ 이러한 Wrinkle 형태는 고무의 마모패턴을 설명할때 유용하게 이용된다.

2.2 마찰에 대한 이론

고무의 마찰에 대한 이론은 몇가지 제시되어 있지만,^{11~13} 여기서는 Schallamach가 제안한 이론을 살펴보기로 한다. Schallamach¹¹는 고무 컴파운드가 Hooke의 법칙에 따른다는 가정하에 마찰에 대한 접촉이론을 수정하여 다음과 같이 제시하였다.

$$F = \frac{N_0 M' v \tau \left(\frac{t}{\tau}\right)^2}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)} \quad (2)$$

여기서 N_0 는 Potential Bonding Site 수, M' 은 고무의 상대적인 선형 모듈러스, v 는 미끌림 속도, t 는 Bonding이 일어나는 평균시간, τ 는 Bond의 평균수명을 나타낸다.

에너지벽 ΔE 을 극복하는데 충분한 Local Energy Fluctuation에 의해 Bonding이 형성된다고 가정하면 τ 는 다음식으로 주어진다.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3)$$

여기서 τ_0 는 상수이다. 또한 모듈러스 M' 은 다음식으로 주어진다.

$$M' = \frac{M_\infty [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})]}{(\frac{t}{\tau})} \quad (4)$$

여기서 M_∞ 는 높은 신장속도에서 극한 모듈러스를 나타낸다.

한편 t 와 τ 의 비율은 다음과 같이 주어진다.

$$u\left(\frac{t}{\tau}\right) = \left[\left(\frac{ukT}{\alpha T}\right) \exp\left(\frac{ukT}{\alpha T}\right)\right] \int \left(\frac{e^{-y}}{y}\right) dy \quad (5)$$

여기서 $u = \exp(-W/kT)$, $\alpha = \lambda M' v$ 이다. 이론적으로 유도된 Curve는 두가지 서로 상충되는 효과 (속도가 증가함에 따라 Bond가 깨지는 지점의 힘의 증가와 Bond 수의 감소)때문에 그림 2에서와 같이 최대치를 보인다.¹¹ 이론적으로 예측된 Curve는 앞에서 실험적으로 구한 Curve에 비해 더 Narrow 한 것을 알 수 있다.

앞에서 살펴본 고무의 마찰은 그림 3과 같이 마모 메카니즘과 밀접하게 관련되어 있다.¹⁴ 그림에서 알 수 있듯이 마찰계수가 대략 1이하인 경우 피로에 의한 마모가 주로 발생하여 상대적으로 낮은 마모 속도를 보인 반면, 마찰계수가 1이상일 경우에는 Abrasive Wear 혹은 Roll Formation에 의한 급속한 마모가 일어난다.

3. 고무의 마모

3.1 기계적 메카니즘(Mechanical Mechanism)

우리가 기계적인 측면에서 마모 메카니즘을 볼때 절대 마모(Intrinsic Wear), 패턴마모 그리고 피로에 의한 마모(Fatigue Wear)로 구분할 수 있다. 여기서 절대마모는 주로 수 μm 크기의 작은 입자가 떨어지는 것과 관련되어 있고, 패턴마모는 Ridge Edges로부터 비교적 큰 입자가 떨어져서 발생하는 마모형태이다.

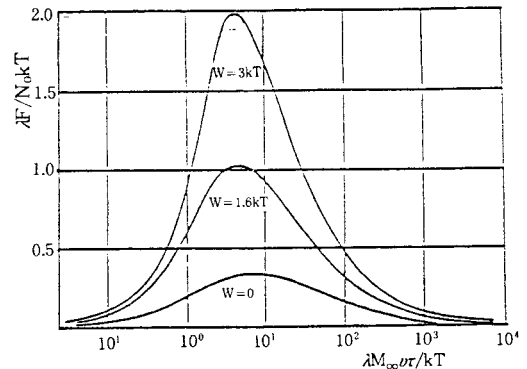


그림 2. 미끌림 속도, v 에 대한 마찰힘의 이론적 의존성.¹¹

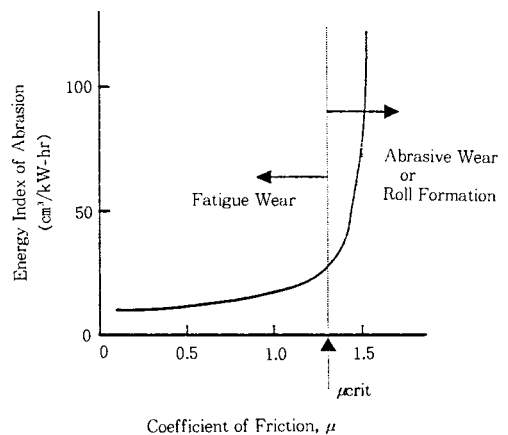


그림 3. 마찰과 마모의 상관관계.¹⁴

3.1.1 절대 마모(Intrinsic Wear)

바늘과 같이 끝이 뾰족한 것으로 고무의 표면을 긁을때 형성되는 표면손상에 대한 형태를 조사한 결과 고무의 마모는 인장파괴(Tensile Failure)에서 기인된다고 알려졌다.¹⁶ 즉, 마모가 인장파괴 혹은 갑작스런 인열(Catastrophic Tearing)에 근거하여 일어난다고 할때, 고무의 마모는 다음식과 같이 마찰 에너지 손실(Frictional Energy Dissipation)과 관련된다.

$$\frac{A}{\mu} = \frac{c}{U_b} \quad (6)$$

여기서 U_b 는 파괴점에서의 에너지 밀도이고, c 는 물질 상수, A 는 마모계수로써 단위 수직힘, 단위 미끌림 거리 당 마모된 부피로 정의되고, μ 는 마찰계수이다. 상기식은 약 10,000%/sec(슬라이딩 속도로는 대략 1cm/sec에 해당)의 연신속도로 U_b 를 측정할때 유효하다. 미충전 및 충전 고무에 대한 상수 c 값은 각각 1×10^{-3} 과 1×10^{-2} 으로 알려졌다. 이와같이 작은 c 값으로 미루어 마모종가

해지는 총 마찰일 중의 일부만이 고무의 Rupture에 사용되는 것으로 보인다.

Blade 형태의 마모 시험기를 이용하여 고무의 마모 특성을 조사한 결과, 마모 부스러기(Wear Debris)의 입자 크기 분포가 Bimodal의 형태를 나타낸다.^{17, 18} 이중 작은 입자들의 크기는 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 이고, 이들 입자의 크기는 여러가지 마모조건 즉, 가해지는 마찰힘, 고무의 고유강도(Intrinsic Strength), 시험 온도, Blade Sharpness 등에 관계없이 일정하다. 이렇게 작은 크기의 입자가 떨어지는 과정은 마모의 메카니즘중에 가장 기본적인 과정으로 생각할 수 있다. 위와 같은 Bimodal 형태의 마모부스러기의 크기분포는 정상적인 타이어 주행시에도 나타난다고 보고 되었다.^{19, 20}

3.1.2 패턴 마모(Pattern Wear)

일정한 방향으로 계속해서 고무를 마모시키면 고무 특유의 마모패턴이 형성되는데, 이 패턴은 미끌림 방향과 대략 직각방향으로 형성된다.¹⁶ 이것은 일반적인 재료(금속, 나무, 플라스틱등)의 경우 보통 마모가 진행되는 방향과 동일한 방향의 Scratch Line이 형성되는 점을 감안한다면 고무 재료만의 고유한 특성이다. 상기 고무의 마모패턴은 Schallamach에 의해서 처음으로 발견되었기 때문에 고무의 마모 패턴을 흔히 "Schallamach Pattern" 이라고도 한다.¹⁶ 일반적으로 이러한 패턴의 거칠기(Coarseness : Ridge 높이 및 Ridge간 간격)는 마모 가속도(마찰힘의 크기, Asperity Sharpness, 고무 모듈러스등)를 증가시킴에 따라 커진다.

Blade 형태의 마모시험기와 Wheel형태의 고무 시편에 대해, 마모패턴이 완전히 발달된 후 정상상태에서 그림 4에서와 같은 이상적인 마모패턴을 가정하여 마모 속도와 균열 성장속도를 정량적으로 관련지은 간단한 형태의 이론이 Thomas 등에 의해 제안되었다.^{21, 22} 마모중에 Tongue의 연신이 그다지 크지 않은 조건일때 Tearing 에너지 G_T 는 다음식과 같이 주어진다.

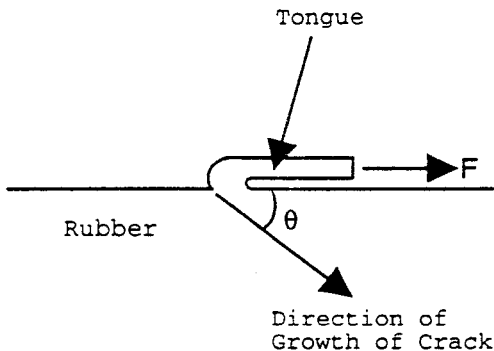


그림 4. 단위 시편폭에 대해 마찰힘 F 가 작용할때 이상적인 마모 패턴.^{21, 22}

$$G_T = \frac{F(1 + \cos\theta)}{H} \quad (7)$$

여기서 H 는 Tongue의 폭, F 는 가해진 마찰힘 그리고 θ 는 균열성장 방향과 고무표면과의 각을 나타낸다. 반복적인 응력-이완 조건에서 사이클당 균열성장 r_c 는 Tearing 에너지 G_T 와 다음과 같이 관련되고, 이식을 만족하는 G_T 의 범위는 대략 $0.1 - 10 \text{ kN/m}$ 이다.²³

$$\gamma_c = BG^\alpha \quad (8)$$

여기서 α 는 재료에 의존하는 지수, B 는 균열성장 상수이다.

그리고 단위 회전당 마모에 의한 고무 Wheel의 부피 손실 A 는 다음과 같이 주어진다.

$$A = \gamma_c s H \sin\theta \quad (9)$$

여기서 s 는 마모 Wheel의 원주이다. 식 (7)와 (8)을 식 (9)에 대입하여 정리하면 최종적으로 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\log \frac{A}{s H \sin\theta} = \alpha \log \frac{F(1 + \cos\theta)}{H} + \log B \quad (10)$$

Thomas 등이 제안한 이론식은 비결정성, 비충전 고무 재료에 대해서는 비교적 잘맞지만 천연고무와 같은 결정성 고무나 카본블랙(Carbon Black)과 같은 충전제가 함유된 고무 컴파운드의 경우에는 실험치와 잘 일치하지 않는 것으로 평가되었다.(그림 5). 천연고무의 경우에 이

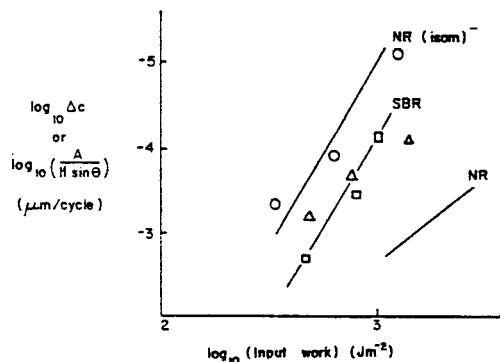


그림 5. 가해진 마찰일(Frictional Work)에 따른 NR(Δ), SBR($\square$), 그리고 Isomerized NR($\circ$)에 대한 마모속도($A/H \sin$). 여기서 실선은 반복적인 응력조건 하에서 얻은 각 재료의 균열성장 특성을 나타낸다.^{21, 22}

론치와 실험치간의 차이는 Strain-induced Crystallization 영향 때문에 기인된다.

마모 패턴의 Ridge 간격은 바로 마모량과 관련되어 있기 때문에 이를 여러가지 마모 조건의 함수로 설명하려는 노력이 있었다.^{24, 25} Ridge 간격이 Tongue의 크기에만 의존한다고 가정하고, Abrasive가 Garnet Paper와 같이 비교적 Sharp한 경우에 Ridge 간격은 다음과 같이 주어진다.

$$R_s = \text{const.} \left(\frac{N r_g d^2}{E} \right)^{1/3} \quad (11)$$

여기서 R_s 는 Ridge 간격, N 은 수직하중, E 는 탄성모듈러스, r_g 는 Abrasive Grain Curvature의 반경, d 는 Grain의 크기를 나타낸다. 일반 타이어 주행 노면 혹은 Curvature의 반경이 큰 Grain으로된 Abrasive의 경우에는 또다른 관계식이 마찰힘과 탄성저장힘 (Elastic Restoring Force) 사이의 평형에 근거하여 다음과 같이 주어진다.²⁴

$$R_s = \text{const.} \left(\frac{\psi}{E} \right) d \left(\frac{N}{E} \right)^{5/9} \quad (12)$$

여기서 d 는 밀집형태 (Close Packed)의 구형 Abrasive Grain의 직경, ψ 는 힘에 대한 인자로서 실제 접촉 면적에 대한 마찰힘 F 의 비로써 정의된다. 식 (12)에서는 식 (11)에서 보다 모듈러스 및 압력에 대한 의존성이 더 큰 것을 알 수 있다.

한편 상기 Ridge 간격은 마모 속도와 다음과 같은 관계를 한다.²⁵

$$A = a R_s^{\alpha/\beta} \quad (13)$$

여기서 a 는 고무와 Abrasive 형태에 따른 상수, α 는 재료 및 마모기구와 관련된 상수 그리고 β 는 물질상수를 나타낸다. 일반적인 α 및 β 에 대한 값은 각각 1과 1/3이다.

3.1.3 피로 마모(Fatigue Wear)

고무와 같은 폴리머 재료에 반복적인 응력-이완 변형을 가하면 피로에 의한 파괴가 일어난다. 이러한 피로현상은 고무의 마모 과정에서 적용되고, 특히 마모의 조건이 가혹하지 않을때 현저하다. 끝이 무딘 Asperity에 대해 피로 또는 균열성장 메카니즘을 기본으로한 이론이 제안되었는데,²⁶ 여기서는 주기적인 변형을 가함으로써 파괴가 일어날때까지의 사이클수, n_c 를 이론에 도입하였다.

$$n_c = \left(\frac{\sigma_0}{\sigma} \right)^\delta \quad (14)$$

여기서 σ_0 는 단일 하중조건 하에서 강도를 나타내는 상수, σ 는 가해지는 응력의 크기, δ 는 폴리머 종류에 의존하는 지수를 나타낸다. Kragelskii등은 상기 이론이 마모에 적용될 수 있는지를 확인하기 위해 단단한 구형 Indenter를 Strip 형태의 탄성체 위를 수평이동 함으로써, Indenter의 앞부분은 압축작용이 뒷부분은 이완 작용이 일어나도록 하는 실험을 하였다. 그결과 그들은 마찰힘과 인장응력 (Tensile Stress)이 Failure가 일어날때까지의 가해진 사이클과의 관계에 있어서 유사한 경향임을 발견 하였고, 이러한 결과를 토대로 n_a 개의 Asperity에 의해서 마모되는 부피를 다음과 같이 계산할 수 있었다.

$$A = \text{const.} \left(\frac{\mu E}{\sigma_0} \right)^\delta \left(\frac{P}{E} \right)^{1+\beta\delta} \quad (15)$$

여기서 P 는 수직압력, E 는 Young's 모듈러스, β 는 Track의 거칠기를 나타내는 인자이다. 식 (15)에서 볼 수 있는 바와 같이 마모율은 가해진 수직하중에 대해 1차 이상으로 비례하는 관계를 나타내고 있다.

지금까지는 고무 마모의 기계적 측면을 살펴 보았다. 앞에서 언급한 바와 같이 고무의 마모는 기계적 측면과 함께 이제부터 고찰할 화학적인 측면도 대단히 중요하다.

3.2 화학적 메카니즘 (Chemical Mechanism)

고무가 마모되는 동안 또다른 중요한 영향은 열이나 산화에 의한 고무 분자의 화학적 노화라고 할 수 있는데, 이러한 마모 메카니즘은 특히 비교적 매끄러운 노면에서 잘 일어난다.

3.2.1 고무 분자의 화학적 변화

SBR이나 NR 같은 고무는 마모시험중에 흔히 마모표면이 Sticky해지는 Smearing 현상을 보여서 정확한 마모율을 얻기가 매우 힘들다. 이러한 Smearing 현상의 원인은 고무 컴파운드내에 이미 존재하고 있는 저분자량의 물질이 마모 표면으로 이동하거나,²⁸ 마모중에 고무 분자의 연속적인 절단^{17, 29, 30} 등에 기인된다고 볼 수 있다. 후자의 경우 산소 존재하에서 그리고 마모 가속도가 낮은 조건에서 더 중요한 현상이다. Smearing 현상은 이렇게 가속하지 않은 일반 노면에서 타이어 주행시에서도 고무분자의 저분자량화에 의해서 타이어 표면이 Sticky해진다고 보고되고 있다.^{31, 32}

시험 주위의 대기 분위기를 조절할 수 있는 Chamber를 부착한 Akron 형태의 마모시험기를 이용하여 NR과 SBR 고무에 대해 Smearing과 피로에 의한 마모 현상을 연구한 결과에 의하면, 산소 분위기(대기조건)에서 낮은 마모속도를 보이는 고무가 질소 분위기에서는 더 높은데, 이것은 산소 존재 유무가 Smearing 발생에 중요한 인자라는 사실을 입증하고 있다.³³ 또한 NR 컴파운드의 경우 산소 분위기에서는 산화방지제의 존재 유무에 따른 영향이 크지만, 질소 분위기에서는 이러한 영향이 크

게 감소한다. 이러한 결과로 미루어 마모가 진행되는 동안 산화에 의해 고무 분자가 절단된다는 것을 알 수 있다. 한편 산소 및 질소 분위기에서 NR 컴파운드의 내마모성에 대한 산화방지제 및 노화방지제의 영향은 공히 중요한 역할을 하는 경우도 알려졌다.³⁴ 그리고 질소 분위기에서의 마모속도가 산소 분위기에서 보다 낮은 이유는, 산화방지제가 마모과정에서 형성된 자유 라디칼의 Acceptor로 작용하기 때문이다. NR 및 SBR 컴파운드에 있어서 마모에 대한 습도의 영향 역시 매우 큰 것으로 알려졌다.³³

단순한 칼날형 마모시험기를 이용한 실험 결과를 근간으로 한 기계적-화학적 메카니즘(Mechanochemical Mechanism)에 의한 마모의 해석도 있다.^{17, 18} 즉, 고무의 마모는 Local Mechanical Rupture와 분자 망상 구조의 분해가 경쟁적으로 일어나는 과정이다. 화학적 노화에 대한 증거로는 SBR, NR 및 EPR에 대한 카본블랙 함유 컴파운드의 경우 산소 분위기에서 Sticky한 마모 부스러기 혹은 오일같은 마모 부스러기가 형성된 반면, 카본블랙이 함유된 PB와 TPR 컴파운드의 경우는 그러한 현상을 보이지 않은 것을 들 수 있다. 그러므로 Smearing의 발생은 각 고무의 구조적인 특성에 의존하는 것처럼 생각된다. 또한 카본블랙 함유 NR 컴파운드의 경우 산소에서 질소 분위기로 바뀔 때 마모 부스러기가 Sticky한 상태에서 Dry한 분말의 형태로 완전히 바뀌고, 자유 라디칼 Trapping 물질인 Thiophenol 존재하에서는 질소 분위기 일지라도 Sticky한 마모 부스러기가 관찰 된다. 그러므로 마모는 기계적 응력에 의해서 개시되고 대기중의 산소에 의해 가속화된다고 볼 수 있다.

한편 마모 메카니즘중 기계적 및 화학적 인자의 상대적인 비중을 설명하기 위해 Abrasive 표면의 형상 및 Abrasive 재질을 달리하여, 각 Abrasive 표면에 대한 고무의 마모속도를 (단위 시간당 부피손실) 측정 한 결과에 따르면, 매끄러운 고무 표면에서의 고무 마모속도는 매끄러운 주석판에서보다 약 15~100배 높다.³⁴ 주석판의 모듈러스가 고무판보다 월등히 높음에도 불구하고 고무판에서의 마모가 높은 것으로 미루어 매끄러운 면에서는 (혹은 낮은 마모 가속도) 마모 메카니즘중 기계적 측면은 그다지 중요하지 않다고 생각할 수 있다. 반면 단단하고 거친 금속판에서의 고무 마모는 매끄러운 주석판에서보다 약 20~200배 큰 결과를 보인 것으로 미루어 거친면에서의 고무 마모는 주로 기계적인 파괴에 의해 진행된다고 할 수 있다.

상기의 Smearing에 의한 영향을 최소화하기 위해서 마모가 진행되는 동안 Dust Powder를 도입할 수 있다.^{33, 35} 그러나 Dust Powder는 고무의 마모 속도와 Abrader와 고무 사이의 마찰계수에 영향을 미친다.³⁵ 예를들면, 3종류의 Powder(Magnesium Oxide, Fuller's

Earth, French Chalk) 에 대해 Powder 함량이 마모속도와 마찰계수에 미치는 영향을 조사한 결과에 의하면, Magnesium Oxide와 Fuller's Earth인 경우 Powder 함량 증가에 따라 마모속도는 최대치를 나타내는 Curve를 보인다. 이러한 마모속도의 최대치는 두가지 경쟁적인 Process에서 기인된다. 즉, 처음 부분의 마모속도의 증가는 Powder 함량 증가에 따라 고무 표면으로부터 마모 부스러기를 흡수하는 작용이 많기 때문이고, 최대점을 지나 마모속도가 다시 하락하는 이유는 Powder 함량증가에 따라 고무와 Abrasive 사이에 Powder의 간섭이 많아지기 때문이다.

3.2.2 고무에 의한 금속의 마모

금속 Scraper를 고무와 계속 마찰시키면 Scraper 자체가 마모된다는 사실은 대단히 흥미로운 일이다.^{36~38} 고분자 재료에 가혹한 기계적 전단응력을 가하면 분자가 끊어지면서 거대분자 형태의 자유 라디칼이 형성된다고 알려졌다. 이렇게 생성된 라디칼의 반응은 라디칼 자체의 반응성과 주위의 매질에 의존한다.³⁹ 마모 과정에서 폴리머의 표면 활성(Surface Activity)은 금속과 같은 상대물질의 마모 속도에 큰 영향을 준다.³⁶ 즉, 양전하를 띤 플라스틱은 금속 표면을 폴리머의 노화부스러기로 포화 시킴으로써 결국 금속의 마모속도를 감소시키는 반면, 음전하를 띤 플라스틱은 금속 표면을 탈탄소화(Decarbonation) 시켜서 오히려 금속의 마모속도를 증가시킨다.

한편 금속의 마모속도는 산소 분위기에서보다 질소 분위기에서 훨씬 높고, 고무로부터 발생된 자유라디칼의 안정성에 따라 금속 칼날의 마모 속도는 달라진다.^{37, 38, 40, 41} 즉, SBR 이나 NR 로부터 생성된 자유라디칼은 공명에 의해 비교적 수명이 길고 칼날의 마모도 높은 반면, PB, TPR 및 EPR 로부터 생성된 활성이 매우 높은 라디칼의 경우는 낮은 칼날 마모속도를 보인다. 또한 칼날의 경도와 재질에 따라서도 칼날의 내마모성은 크게 영향을 받기 때문에 실험실적으로 어떤 고무의 마모특성을 평가하는데는 칼날 자체의 마모특성에 대한 이해가 선행되어야 한다.⁴¹ 이러한 관찰 결과를 근거로 Gent등은 폴리머가 기계적으로 절단될 때 생성되는 자유라디칼이 금속과 마찰할 때 금속과 직접적으로 반응한다는 가설을 제안한바 있다.^{37, 38, 40, 41}

3.3 마모 표면의 모폴로지

마모 표면과 마모 부스러기는 작용한 마모 메카니즘에 따라 달라진다.⁴² 예를들면 단단하고 거친 Abrasive, 날카로운 Cutting Edge, 그리고 접촉면에서의 마찰계수가 높은 경우에는, Scratch와 같은 고유한 선이 마모면에 나타나고, Scratch의 방향은 Abrader의 진행방향과 같다. 반면 매끄러운 Abrasive와 비교적 낮은 마찰계수에서 주로 일어나는 피로마모의 경우에는 비교적 마모패턴이 작고 고운 형태를 취하고, Scratch등은 관찰되지 않

는다. 한편 비교적 높은 마찰계수의 경우에 롤(Roll)과 같은 형태의 마모 부스러기도 나타난다.⁴³

Blade 형태의 마모시험기를 이용하여 여러가지 대표적인 고무 컴파운드의 마모표면에 대한 전자현미경 관찰 결과, 마모표면은 사용한 고무의 종류에 관계없이 2가지 크기의 거칠기로 이루어져 있다.¹⁸ 1~6 μ m 정도의 Erosion은 마모면 전체에 걸쳐 관찰되었고 약 100 μ m 정도의 큰 마모 부스러기의 표면에서도 관찰된다. 그러므로 이러한 작은 크기의 Erosion은 Ridge가 형성되기 이전의 초기단계 즉, 마모 개시단계로 생각할 수 있다. 이러한 작은 크기의 Erosion의 발생 원인에 대해서는 고무내부에 존재하는 자연적인 Flaw(Dirt 혹은 Void)가 일정 이상의 용력을 받아 Cavitation을 통한 고무의 파괴 때문에 발생한다는 가설이 제안된 바 있다.⁴⁴

한편 Ridge의 형성과정은 1단계로 Microtearing에 의한 작은 입자(Ring 혹은 Ball)들이 형성되고, 이 작은 입자들이 점점 커지면서 인접한 입자끼리 서로 합병되어 결국 비교적 고운형태의 Ridge가 된다. 생성된 작은 Ridge는 계속해서 굵고 깊게되어 최종적으로 정상상태에 이른다.⁴⁵

3.4 마모에 대한 하중의 영향

상온에서 마모에 미치는 하중의 영향은 다음과 같이 Power Law의 형태로 나타낼 수 있다.¹⁸

$$A = cN^n \quad (16)$$

여기서 A는 단위 미킬럼 거리당 마모된 부피, N은 수직하중, c와 n은 상수로써 특정한 고무 종류와 마모 Track의 형상에 의존한다. 일반적으로 충전 및 비충전 고무 컴파운드의 n값은 대략 1.5—4.0 정도의 범위를 나타낸다.¹⁸ 대표적인 몇몇 고무에 대한 c와 n값을 표 7에 나타내었다.⁴¹ 여기서 알 수 있는 바와 같이 PB 고무는 다른 일반적인 고무들과 비교하여 n값이 크기때문에 하중에 의한 의존도가 크다. 따라서 높은 하중에서와 같이

표 1. 상온에서 마모속도와 마찰일(Frictional Work) 간의 실험적 관계로부터 얻어진 비충전 고무에 대한 상수 c 및 Power Index n

Materials	c	n
UNR	5.0×10^{-15}	2.60
USBR	9.3×10^{-15}	2.45
USBR1	2.2×10^{-16}	2.53
UPB	9.1×10^{-18}	3.38
UNBR	6.8×10^{-16}	2.53
UHNBR*	1.5×10^{-15}	2.55

* peroxide cured.

UNR : Natural Rubber, USBR : Styrene-Butadiene Rubber(23.6% Styrene), USBR1 : Styrene-Butadiene Rubber(48% Styrene), UPB : Polybutadiene, UNBR : Acrylonitrile-Butadiene Rubber, UHNBR : Hydrogenated Acrylonitrile-Butadiene Rubber.

마모 가속도가 큰 경우에 PB 고무의 마모성능은 다른 일반 고무에 비해 떨어질 것으로 예상된다. 그러므로 마모특성의 관점에서 타이어 트레드 고무의 설계를 할 경우에는 타이어의 사용 조건이 얼마나 가속하중에 대한 고려가 제일 먼저 있어야 한다.

3.5 마모에 대한 Abrasive의 Sharpness의 영향

날카로운 Abrasive에서의 마모는 가해진 수직하중에 비례하여 증가하고 고무의 모듈러스, 카본블랙 함량³⁵ 및 온도¹⁵ 증가에 따라 증가한다. 반면 매끄러운 면위에서의 마모는 가해진 하중의 Power 함수의 관계로 증가하고 카본블랙 함량과 온도 증가에 따라 마모는 일반적으로 감소한다.¹⁵ 이러한 경향의 차이는 각 조건에서의 마모 메카니즘이 다르기 때문에 기인되는 것이다. 날카로운 Asperity에서는 고무의 인열강도 및 절단저항(Cutting Resistance)이 마모와 밀접하게 연관되어 있고,¹⁶ 반면 매끄러운 면에서의 마모특성은 마치 가해진 하중의 지수에 비례하여 점진적으로 인열이 증가하는 것과같이 고무의 피로특성과 유사한 경향을 보인다.^{33, 44}

날카로운 Asperity 조건에서 Cone 형태의 Asperity를 가정하여 다음과 같은 이론이 제안되었다.⁴⁶

$$A = 6 \left(\frac{N}{E} \right) \left[\frac{\exp(2P_c/3E) \cot \Psi}{1 + \exp(2P_c/3E) \cot \Psi} \right]^2 \quad (17)$$

여기서 P_c 는 절단에 의한 파괴가 일어나는 접촉면에서의 용력, Ψ 는 원추형의 Asperity의 반각, N은 수직하중, 그리고 E는 탄성 모듈러스를 나타낸다.

면도칼로 고무면을 Scraping하여 진행되는 마모는 날카로운 Track에서의 마모보다는 Blunt한 Track에서의 마모형태와 더 유사하다는 사실이 산화방지제와 윤활제의 영향에 대한 실험적인 고찰을 통하여 보고되었다.^{47, 49} 매우 날카로운 칼날을 Abrader로 사용하는 마모에 있어서 마모패턴이 완전히 형성되어 정상상태에 있을 경우 절단에 의한 기여도는 상당히 크지만 절대적인 인자는 아니라는 연구결과가 보고 되었다.⁵⁰ 즉, 마모속도는 칼날의 Sharpness보다는 오히려 마모패턴의 크기와 가해진 마찰힘에 더 의존한다. 그러나 칼날의 Sharpness는 초기의 마모패턴 형성을 가속한다. 한편 마모에 대한 칼날의 Sharpness에 의한 영향은 고무 종류에 따라 다르다.⁴¹ 즉, Sharp한 칼날을 사용할때 매우 Blunt(약 80 μ m)한 칼날을 사용할때보다 마모속도가 천연고무, High Styrene 함유 SBR, PB의 경우 각각 약 4배, 10배, 2배 높다.

3.6 마모에 대한 온도 및 속도의 영향

비결정성 고무에 대해 넓은 범위의 온도 및 속도조건에서 마모속도(마찰계수에 대한 단위 미킬럼 거리 및 단위 수직 하중당 마모로 손실된 부피의 비로 정의됨)는

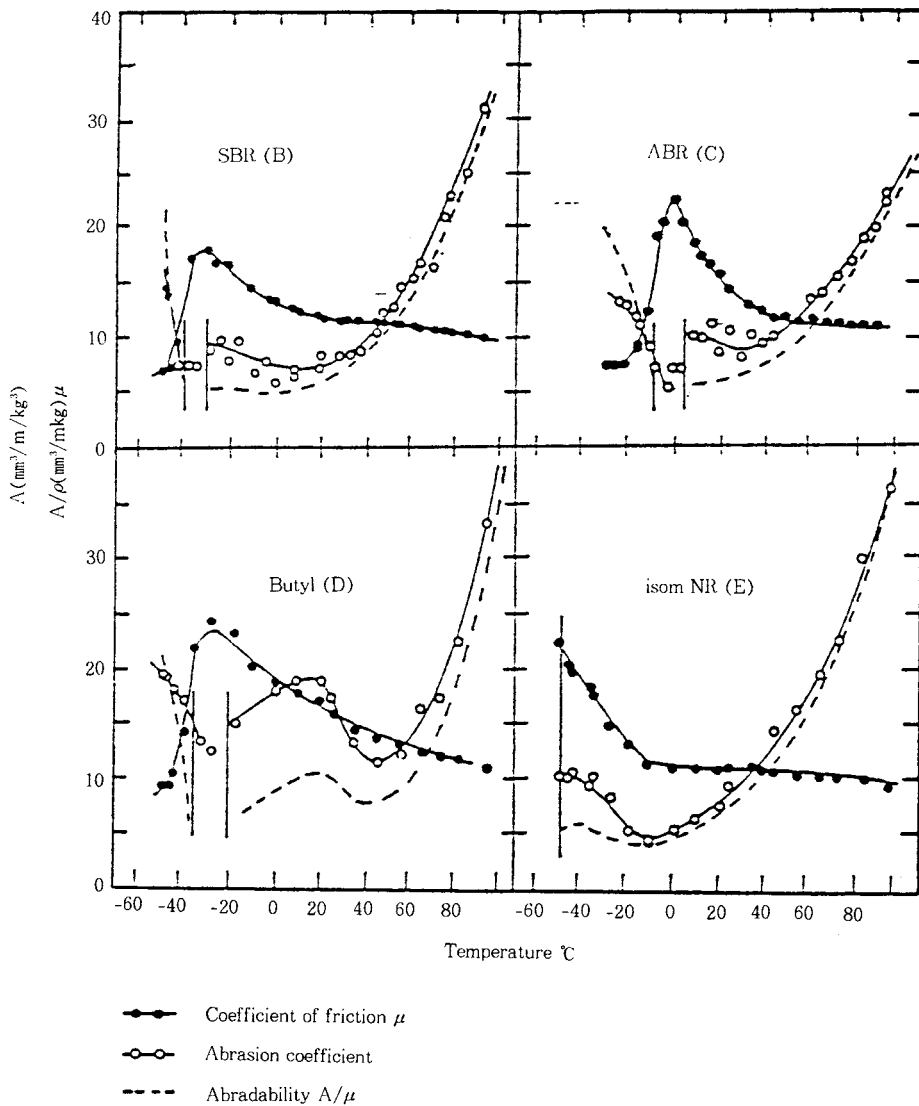


그림. 6. 일정한 속도(1cm/sec)에서 온도에 따른 비충전, 비결정성 고무의 마찰 및 마모.³⁵

WLF Transform에 의해 단일 Master Curve로 접칠 수 있다.³⁵ 그 대표적인 Master Curve를 그림 6에 나타내었다. 따라서 고무의 마모현상은 하나의 점탄성 특성으로 생각될 수 있다. 높은 온도 조건에서 높은 마모속도는 온도 감소에 따라 감소하여 최소값을 보이고 온도가 고무의 유리전이온도에 근접함에 따라 마모율은 다시 상승한다.

NR 및 SBR로 이루어진 트레드 컴파운드의 마모율을 Pico 마모 시험기를 이용하여 온도에 대한 영향을 조사한 결과에 의하면, 마모-온도 곡선의 형태가 마찰-온도 곡선의 형태와 유사하다.⁴⁶ 이는 마모가 마찰과 밀접하게 관련되어 있다는 사실을 다시한번 보여주는 것이라고 해석할 수 있다.

4. 마모 시험기 및 측정방법

고무의 마모특성을 실험실적으로 정확하게 측정하는 것은 전술한 바와 같이 마모 메커니즘이 복잡하고 마모에 미치는 인자가 너무 많고 실제 타이어 주행시에 어떠한 조건이 작용했는지를 알 수 없기 때문에 매우 어려운 일이다.⁵¹ 지금까지 여러가지 마모시험기와 마모측정 방법들이 개발되어 고무의 내마모성과 복잡한 메커니즘을 설명하는데 사용되고 있지만, 어느 시험기도 실제 사용조건에서의 고무의 마모특성을 정확하게 예측하지는 못하고 있다. 여기서는 지금까지 알려진 마모시험기 및 시험법을 소개하고자 한다.

Bassi⁵²는 비교적 낮은 마모 가혹도 (Wear Severity) 에서 온도조절이 가능하고 Abrader 로써 Sulphite Cellulose Paper Tape를 사용한 시험기를 고안하였다. 시험 시편 (Parallelepiped 형태)을 금속지지대에 붙여 구동 드럼의 원주를 따라 회전하는 Paper Tape에 일정한 압력으로 눌러서 마모시킨다. 이 시험기는 마모의 산화 및 피로의 특성을 관찰 하는데 장점이 있다.

Dunlop Tire & Rubber Company는⁵³ 일정한 하중에서 회전하는 Wheel의 변형을 모사하기 위해 Lambourn 마모시험기를 개발하였다. 이 시험기에서는 비교적 작은 디스크형 고무시편을 큰 마모 Wheel에 대해 일정한 속도로 회전시킨다. Abrasive Wheel에 조절 가능한 자력을 걸어 주어 Abrasive의 표면속도는 고무 디스크 회전 속도보다 작다. 이 속도 차이를 "Slip" 이라 하고, 마모의 가혹도에 대한 척도로 삼는다. 또한 이 마모시험기에서는 주어진 하중에 대한 마찰력을 구할 수 있어서 결국 마찰계수를 얻을 수 있는 장점이 있다. 그리고 내마모성은 단위회전당 무게손실로 나타낸다. Zapp⁵³ 은 상기 마모시험기를 사용하여 Butyl Rubber의 내마모성을 동적 모듈러스(Dynamic Modulus)와 파괴에너지 (Rupture Energy)의 함수로 잘 설명하였다.

Bottasso등은⁵⁴ 피로마모(Fatigue Abrasion)를 모사하기 위해 마모시험기를 고안하고 이 시험기를 이용하여 폴리머 종류 및 시험온도의 마모에 대한 영향을 밝혔다. 고무시편을 표면에 미세한 Tungsten Carbide 가루를 뿌려서 만든 대형 Steel Drum에 압착 회전시킨다. 시편은 금속튜브와 두개의 고무층으로 이루어져 있는데, 내측고무층은 더 두꺼우며 래디얼 (Radial) 방향의 경성 (Stiffness)과 히스테리시스 (Hysteresis)를 제공하여주고, 외측의 얇은층이 시험시편이다. 감자분발을 시험동안 연속적으로 드럼에 뿌려서 마모중에 발생할 수 있는 Sticky한 표면을 방지하도록 설계되어 있다. 또한 고무 Wheel을 접촉하고있는 드럼의 한쪽에서 다른쪽으로 천천히 이동할 수 있도록 설계되어 있다. 내마모성은 무게손실로 나타낸다.

타이어업계에서 가장 흔히 사용하고 있는 마모시험기의 중의 하나는 Pico 마모시험기 이고 ASTM D2228에 시험법이 기술되어있다. 이 시험기에서는 두개의 날카로운 Tungsten Carbide knife를 일정한 속도로 회전하고 있는 원형 고무시편 위로 일정한 하중으로 눌러주어 고무를 마모 시킨다. 마모가 일어나는 동안 시편표면위에 Dust Powder를 뿌려서 Smearing현상을 최소화 할 수 있도록 되어있다. 진공 청소기를 사용하여 마모시험동안 Dust Powder 및 고무 부스러기를 제거한다. 다섯개의 표준 컴파운드를 이용하여 사용하려는 칼날의 날카로운 정도가 규정된 한계이내 인지를 확인하도록 되어있다. 특정한 조건에서 한 재료의 무게손실을 관련 표준고무에 대한 무

계손실의 비로 나타낸다. 그러므로 이 시험기에서는 내마모성이 절대치가 아니다.

고무업계에서 널리 이용되고 있는 또다른 시험장치는 ASTM D1630에 규정되어 있는 NBS 마모시험기이다. Abrader로써 Garnet Paper를 사용하는데 일정한 속도로 회전하고 있는 규정된 크기의 Rubber-Coated Drum위에 고무줄을 이용 고정하였다. 세개의 시편을 작은 Fiber Disk에 접착시키고 이것을 Weighted Arms에 부착시킨다. 시편의 두께감소를 Dial Gauge에 의해 연속적으로 관찰한다. 압축공기를 사용하여 Abrasive의 표면을 세척한다. 내마모성은 시험 시편의 2.5mm 두께를 마모시키는 데 필요한 회전수를 기준 컴파운드의 회전수와와의 비로 나타낸다. 이 방법을 이용하여 Garten등은⁵⁵ 마모 메카니즘의 두가지 명확한 화학적 측면을 제시하였다.

Du Pont (Williams 혹은 Graselli) 마모시험기는 ASTM D394에 기술되어 있고 디스크 형태의 회전하는 Emery Paper Abrasive와 일정한 힘으로 Abrasive를 압착하고 있는 사각형의 고무 Slab으로 이루어져 있다. 마모 부스러기는 압축공기를 사용하여 제거하고 내마모성은 시험 고무의 무게손실에 대한 기준 컴파운드의 무게손실의 비로 나타낸다.

최근에는 칼날형태의 마모시험기로써 Strain Gauge를 사용하여 마찰력을 연속적으로 제어할 수 있는 시험기가 Gent등에 의해서 기술되었다.^{17, 18, 21, 22} Razor Blade를 일정한 압력으로 회전하는 고무시편 위를 누른다. 이 시험기의 최대 장점중의 하나는 접착테이프를 사용하여 마모 부스러기를 비교적 쉽게 제거할 수 있다는 것이다. 그러나 매우 약한 고무를 사용할때는 접착테이프 자체가 상당한 양의 고무를 제거할 수 있는 가능성이 있다.

5. 맺 음 말

이상과 같이 고무의 마모 메카니즘은 여러가지가 서로 복합적으로 작용하여 나타나기 때문에 고무의 마모현상을 정확하게 이해하는 것은 상당히 어려운 일이라 사료된다. 더구나 타이어와 같이 그 사용조건이 잘 알려져 있지 않은 경우에 그 수명을 예측한다는 것은 더더욱 힘든 일이다. 따라서 고무의 마모현상 더 나아가 타이어의 수명을 보다 명확히 이해하고 예측하기 위해서는, 우선 실험실적으로 마모 가혹도의 조절이 용이한 마모 시험기의 개발을 통한 마모 메카니즘의 규명연구가 필요하다고 생각된다. 이와함께 실제 타이어 주행 조건을 조절할 수 있는 실내 타이어 마모 시험 장치의 개발을 통하여 타이어 수명예측에 대한 보다 높은 정확도를 얻기위한 연구도 필요하다고 판단된다.

끝으로 본고찰이 고무제품과 관련된 분들에게 조그만

한 도움이라도 되었으면 하는 마음 간절하다.

참 고 문 헌

1. L. -H. Lee (Ed.), "Polymer Wear and Its Control", ACS Symposium Series 287, American Chemical Society, Washington D. C. (1985).
2. A. G. Veith, Tire Sci. and Technol. 14(4), 201 (1986).
3. A. G. Veith, Tire Sci. and Technol. 14(4), 219 (1986).
4. A. G. Veith, Tire Sci. and Technol. 14(4), 235 (1986).
5. A. G. Veith, Tire Sci. and Technol. 14(4), 264 (1986).
6. K. A. Grosch, Proc. Royal Soc., A274, 21 (1963).
7. R. P. Brown, "Physical Testing of Rubber", Elsevier Applied Science Publishers, Chap. 10, 192 (1986).
8. C. M. McC. Ettles and J. H. Shen, Rubber Chem. Technol., 61, 119 (1988).
9. A. Schallamach, Trans. Inst. Rubber Ind., 32, 142 (1956).
10. A. Schallamach, Wear, 17, 301 (1971).
11. A. Schallamach, Wear, 6, 375 (1963).
12. D. Bulgin, G. D. Hubbard, and M. H. Walters, Proc. 4th Rubber Tech. Conf., London, 173 (1962).
13. A. R. Savkoor, Wear, 9, 222 (1965).
14. D. F. Moore, Wear, 61, 273 (1980).
15. A. Schallamach, Rubber Chem. Technol., 41, 209 (1968).
16. A. Schallamach, J. Polym. Sci., 9(5), 385 (1952).
17. A. N. Gent and C. T. R. Pulford, J. Appl. Polym. Sci., 28, 943 (1983).
18. C. T. R. Pulford, Ph.D. Dissertation of The University of Akron, May(1979).
19. M. L. Dannis, Rubber Chem. Technol., 47, 1011 (1974).
20. S. H. Cadle and R. L. Williams, Rubber Chem. Technol., 52, 146 (1979).
21. E. Southern and A. G. Thomas, International Rubber Conference Proceedings, May, P.4.1 (1977).
22. D. H. Champ, E. Southern and A. G. Thomas, American Chemical Society, Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry, 34(1), April (1974).
23. A. G. Thomas, J. of Polym. Sci., 31, 467 (1958).
24. A. Schallamach, Wear, 1, 384 (1957/58).
25. S. B. Ratner, V. E. Gul and G. S. Klitenick, Wear, 2, 127 (1958/59).
26. I. V. Kraghelsky and E. F. Nepomnyashchi, Wear, 8, 303 (1965).
27. M. M. Reznikovskii and K. N. Lazareva, Soviet Rubber Technol., 22(3), 16(1963).
28. A. Schallamach, Proc. Phys. Soc., B67, 883 (1954).
29. V. A. Garten, K. Eppinger and D. E. Weiss, Rubber Chem. Technol., 29(4), 1434 (1956).
30. N. L. Sakhmovskii, M. M. Reznikovskii, V. F. Evstratov and G. I. Brodskii, Soviet Rubber Technol., 22(6), 18 (1963).
31. B. B. Boonstra, F. A. Heckman and A. Kabaya, Rubber Age, 104, 33(1972).
32. F. R. Martin and P. H. Biddison, Tire Sci. and Technol., 1(4), 354 (1973).
33. A. Schallamach, J. Appli. Polym. Sci., 12, 281 (1968).
34. G. I. Brodskii, N. L. Sakhnovskii, M. M. Reznikovskii and V. F. Evstratov, Soviet Rubber Technol., 19(8), 22 (1960).
35. K. A. Grosch and A. Schallamach, Rubber Chem. Technol., 39, 287 (1966).
36. Yu. A. Evdokimov, S. S. Sanches and N. A. Sukhorukov, 9, 460 (1973).
37. A. N. Gent and C. T. R. Pulford, J. Materials Sci., 14, 1301 (1979).
38. A. N. Gent and C. T. R. Pulford, Wear, 49, 135 (1978).
39. M. Pike and W. F. Watson, J. Polym. Sci., 9, 229 (1952).
40. A. N. Gent and W. R. Rodgers, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 23, 829 (1985).
41. C. Nah, Ph. D. Dissertation of The University of Akron, May (1995).
42. M. M. Reznikovskii and G. I. Brodskii, Proceedings of the Fourth Rubber Technol. Conference, May, 413 (1962).
43. M. M. Reznikovskii and G. I. Brodskii, Soviet Rubber Technol., 20(7), 13 (1961).
44. K. A. Grosch and A. Schallamach, Rubber Chem. Technol., 43, 701 (1970).
45. A. K. Bhowmick, Rubber Chem. Technol., 55, 1055 (1982).
46. D. Bulgin and M. H. Walters, International Rubber Conference Proceedings, May, 445 (1967).
47. A. H. Muhr and A. D. Roberts, Wear, 158, 213 (1992).
48. C. T. R. Pulford, J. Appl. Polym. Sci., 28, 709 (1983).
49. A. H. Muhr, T. J. Pond and A. G. Thomas, J. Chim. Phys., 84, 331 (1987).
50. A. H. Muhr and S. C. Richards, Kautschuk+Gummi Kunststoffe, 45(5), 376 (1992).
51. A. E. Juve and A. G. Veith, Rubber Chem. Technol., 35 (5), 1276 (1962).
52. A. C. Bassi, Rubber Chem. Technol., 41, 1022 (1968).
53. R. L. Zapp, Rubber World, 133, 59(1955).
54. F. Bottasso, G. P. Giulian and M. Nahmias, Tire Sci. and Technol., 15(2), 159 (1987).
55. V. A. Garten, K. Eppinger and D. E. Weiss, Australian J. of Appl. Sci., 7(2), 148 (1956).