

천연가황고무의 변형특성에 있어서 열경화의 영향  
(The Effect of Heat Ageing Natural Vulcanized Rubber)

강희진\*, 김용덕\*, 정현용\*\*, 이태수\*\*

Hee-Jin Kang\*, Yong-Duck Kim\*, Hyun-Yong Jeong\*\*, Tae-Soo Lee\*\*

Key Words : Strain Energy Function(변형에너지함수), Conditioning(기계적조건), Barreling(배부름현상), Heat Aging(열경화), IRHD(고무경도)

ABSTRACT : Rubber is used as a primary suspension component in a vehicle or a mechanical structure. The aim of this study is to establish a procedure for measuring the material properties of rubber and to analyze the differences of material properties of virgin rubber and heat aged rubber. The effect of mechanical conditioning was shown and included in the procedures of tensile, compression, simple shear, and pure shear tests. In addition, using engine oil was recommended for compression test in order not to have barrelling. Moreover, based on the material properties of virgin rubber and heat aged rubber, equations of C10 and IRHD were proposed as a function of heat aging temperature and time.

1. 서론

일반적인 재료와는 달리 고무는 탄성 대변형 성질을 갖고 있으므로 차량이나 기계, 기기 등의 진동, 충격전달방지 또는 완충의 목적으로 사용되고 있다. 진동과 완충의 성능은 차량이나 기기 구조물의 내구성과 신뢰성, 수명과 직접적인 관련이 있기 때문에 그 중요성은 매우 크다.<sup>(1)</sup>

고무는 배합, 가황, curing, 첨가제 등 여러 가지 요인의 영향을 받아 다양한 물성치를 가지게 된다. 또한 동일하게 제조된 고무라고 하더라도 사용시간 및 환경에 따라 다른 물리적 성질을 나타내게 된다. 대표적으로 시효현상(aging)이 있는데 이는 사용시간의 경과에 따른 고무 내부의 화학적, 결합구조 등의 변화에 기인하는 것으로서, 재료 물성치의 변화를 일으킨다.

본 논문은 천연가황고무의 변형특성에 있어서 사용환경(온도)에 따른 물성치의 변화 및 열경화의 영향을 관찰하였다. 또한, 열경화 조건과 변형특성 및 열경화 조건과 고무의 경도변화 사이의 관계를 수식으로 표현하였다. 이로써 고무의 경도 측정만으로 물성치를 개략적이거나 예측할 수 있게 되었으며, 나아가 사용중인 고무부품의 물성치 예측에 사용할 수 있다.

2. 고무의 초탄성 거동

고무의 가장 중요한 물리적 성질은 비교적 적은 응력으로 대변형을 수반하는 것이다. 최대 연신율이 증가함에 따라 비선형성을 보여 후크의 법칙(Hook's law)을 적용할 수 없다. 따라서 재료의 거동은 주로 변형 에너지 함수(W)의 형태로 나타내며, 변형 에너지 함수는 주 불변항 혹은 주 연신율의 함수로 정의된다. 주 불변항과 주 연신율로 표현된 변형 에너지 함수의 모델은 각각 Mooney-Rivlin 모델과 Ogden 모델이 대표적이며 일반적인 모델은 각각 다음과 같다.<sup>(2)</sup>

$$W = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} C_{rs} (I_1 - 3)^r (I_2 - 3)^s \quad (1)$$

$$W = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{\alpha_n} (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3) \quad (2)$$

이때,  $\lambda$ ,  $I$ 는 각각 주불변항과 주연신율이며,  $C_{rs}$ ,  $\mu_n$ ,  $\alpha_n$ 은 재료상수이다.

3. 기초시험

가황고무는 처음 수차례 변형함에 따라 반영구적으로 응력-변형률선도가 변한다. 이것은 초기의 고무의 분자 사슬이 방향성을 갖고 있지 않으나 수차례 변형함에 따라 일정한 방향성을 갖으면서 생기게 되는데, Mullins 효과라고 불린다.<sup>(3)(4)(5)</sup>

\* 서강대 대학원(Graduate School, Sogang Univ.)

\*\* 서강대 기계공학과(Sogang Univ.)

Mullins효과는 첫 번째와 두 번째에서 가장 두드러지고 변형이력이 생김에 따라 점점 감소한다. 따라서 고무 고유의 성질을 파악하기 위한 mechanical conditioning을 반드시 수행하여야 한다.<sup>(6)</sup>

본 연구에서는 이러한 mechanical conditioning을 위하여 virgin material의 경우에는 동일한 변위(혹은 하중)로 반복 변형을 주는 기존의 방법을 이용하였지만 열경화 시편의 경우, 경화된 시편이 conditioning 도중에 파단되는 경우가 생기기 때문에 변형의 크기를 일정크기로 점차 증가시키는 방법을 택하였다. 이 방법은 기존의 방법과 비교하여 볼 때, virgin material과 열경화 시편 모두에서 거의 일치하는 힘-변형 곡선을 보여준다.(Fig. 2)

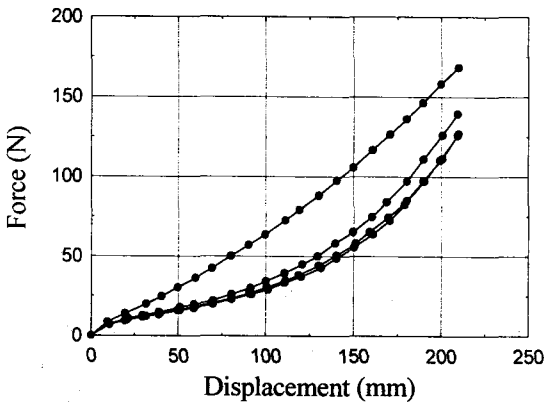


Fig. 1 Conditioning effect

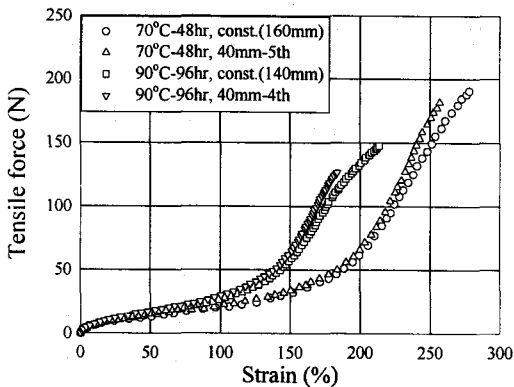


Fig. 2 Conditioning methods for heat-aged materials

### 3-1. 인장시험

단순인장 시편으로는 ASTM D412<sup>(7)</sup>에서 세 가지의 모양과 KS M6518<sup>(8)</sup>에서 두가지 모양을 제시하고 있으나, 본 시험에서 사용한 시편은 KS 3호형이다. 시편의 표점거리는 20 mm이고 변형 속도는 표준속도인 500 mm/min으로 만능시험기로 수행하였다. 시험에 앞서 우선 시편을 비눗물로 세척하여 시편 외부에 묻어있는 이물질 제거한 뒤, 상온 (23°C)에 3시간 이상 방치하였다. Virgin material의 경우 Mullins effect를 고려, 3차례의 conditioning을 거친 후 4번째에서 힘-변형 곡선을 얻었다. 열경화 시편의 경우에는 conditioning의 변위를 일정크기로 점차 증가시키며 수행하다가 시편의 파단 바로 전단계의 힘-변형 곡선을 이용하였다.

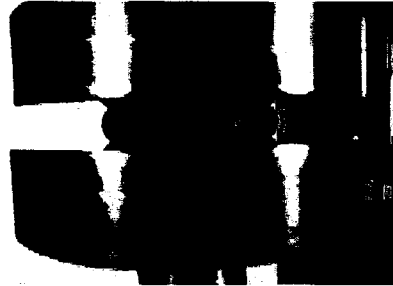


Fig. 3-a Compression test using powder

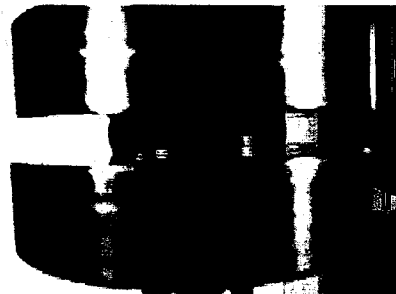


Fig. 3-b Compression test using engine oil

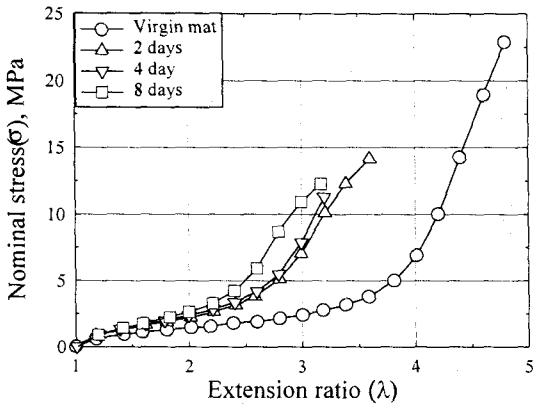


Fig. 4 Tensile tests at  $T=90^{\circ}\text{C}$

### 3-2. 압축시험

ASTM<sup>(9)</sup>에서는 지름 28.8 mm, 높이 12.5 mm의 원통형 시편을 제시하고 있고, 시편제작은 원통형 소다이어 고무판에서 찍어내는 방법을 제시하고 있다. 하지만 이 방법은 고무시편 채취 후 형상이 축대칭은 되지만 윗면과 아랫면이 동일한 면적을 가지는 시편을 채취하기 어려우므로 본 실험에서는 주조 다이틀 이용한 시편을 제작으로 상하축 대칭인 시편을 제작하여 시험하였다. 압축시험은 2 ton 용량의 만능시험기를 이용하여 12.5 와 125 mm/sec의 변형속도로 수행하였다. ASTM에서는 시편과 그림 사이에 사포를 사용하여 no-slip condition을 권장하고 있지만 이는 재질의 상대 비교 목적으로는 이용할 수 있으나, 물성치 측정에는 부적합하므로 마찰을 줄이기 위한 다른 재료의 선정이 중요하다. 마찰이 크게 되면 압축이 진행됨에 따라 배부름 현상 (barreling)이 현저하게 나타나 단순압축의 시험 모드와는 거리가 멀어지기 때문이다. 따라서 마찰을 줄이기 위해 시편과 그림 사이에 엔진오일 (5W30)을 사용하였다.

### 3-3. 단순전단 시험

단순전단 시험에 관해서는 ISO와 ASTM<sup>(10)</sup>에 제시되어 있다. 여기에서는 일정크기를 지닌 4개의 고무 블록을 금속판에 고정시켜서 25 mm/min의 속도로 시험하는 것을 제시하고 있다. 본 시험에서는 전단시험을 위한 시편의 제작 시 피로시험을 겸할 수 있도록 설계하였다. 시편의 규격은 25×12.5×12.5 mm이고, 3 mm의 모서리 라운딩을 가진 고무블록을 50×50×3 mm 크기의 철판에 접착하여 시편을 제작하였다. 고무를 철판에 부착하기 위해 접착제를 사용하면

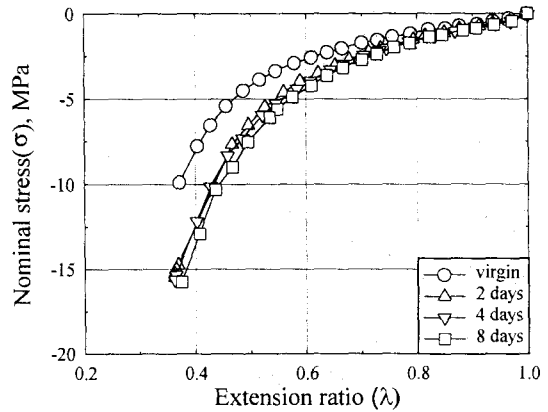


Fig. 5 Compression tests at  $T=90^{\circ}\text{C}$

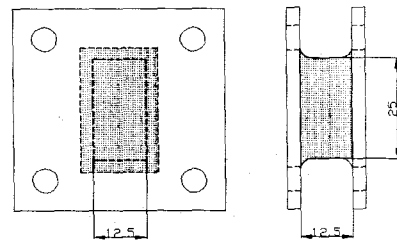


Fig. 6 Simple shear specimen

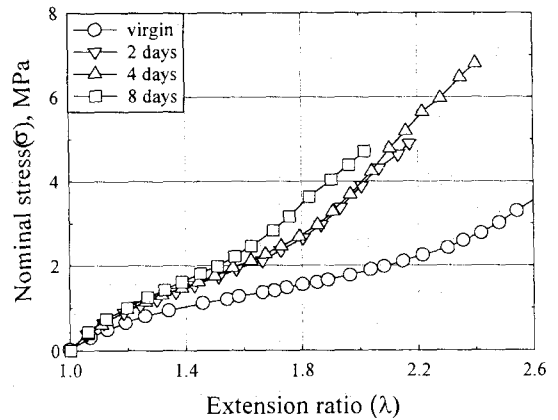


Fig. 7 Simple shear tests at  $T=90^{\circ}\text{C}$

기공에 의한 미세한 틈이 발생하여 그 면이 견고하지 않고 접착제가 묻은 쪽의 면은 상대적으로 그렇지 않은 쪽보다 경화되기 쉬워 그 값을 신뢰할 수 없다. 따라서 본 시험에서는 이중 접착제를 사용하지 않고 용융상태의 고무를 철판에 사출하여 고무가 굳는 동안에 철판에 부착하는 방법을 이용하였다.

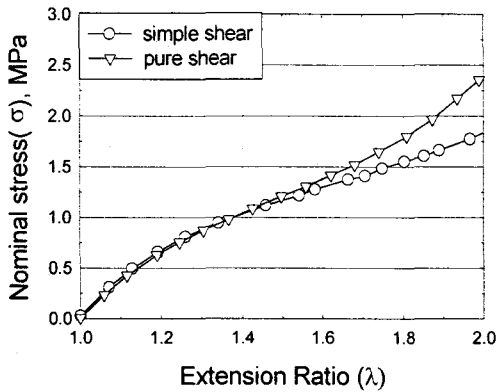


Fig. 8 Comparison of pure shear test result with simple shear test result

### 3-4. 순수전단

단순전단 시험의 결과를 검토하기 위해 순수전단 시험을 수행하였다. 순수전단의 시편은 80×25×5 mm 크기의 투명 아크릴판에 고무판을 80×70×2 mm 크기로 잘라 순간접착제를 이용하여 부착하였다. 접착제의 영향을 줄이기 위해 실제 변형되는 고무의 크기를 충분히 크게 하였다.

Fig.8에서 볼 수 있는 바와 같이 변형이 작은 구간에서 단순전단과 순수전단의 변형양상은 일치하나 변형이 큰 구간에서 변형모드의 변화로 인하여 서로 일치하지 않게 된다.

### 3-5. 경도변화

고무재료는 사용 시간과 환경에 따라 경도 및 탄성계수 등의 기계적 성질이 변한다. 이때, 경도는 탄성계수와 밀접한 관계가 있으며, 둘 사이의 관계를 함수로 정의할 수 있다.<sup>(11)</sup> 이렇게 함으로써 시편을 얻기 힘든 부품 혹은 사용중인 부품의 기계적 성질을 간단한 경도 측정만으로 추측할 수 있다.

열경화 시험시 시간경과에 따른 고무의 경도 변화를 알아보기 위하여 경도를 측정하였다. 고무의 경도측정은 ASTM에 언급되어 있는 A형 Durometer를 이용하여 측정하였다.<sup>(12)</sup> 본 시험에서는 높이가 12.5 mm이고 지름이 29 mm인 표준 압축시편을 이용하여 경도를 측정하였는데, virgin material과 열경화 시편 각각 5개씩의 시편을 이용하여 경도를 측정, 그 평균값을 이용하였다.

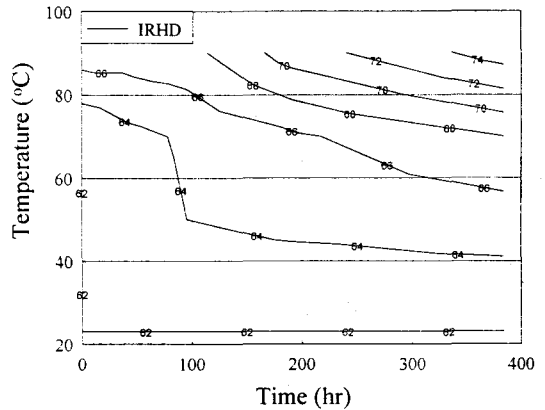


Fig. 9 Contour of IRHD for heat aged rubbers at several temperatures

경도를 측정한 결과 virgin material의 경도는 약 62이었고 열경화 시편의 경우에는 경화시간 보다는 온도에 따라 그 값이 민감하게 변화함을 알 수 있었다.

이러한 경도 측정을 통하여 열경화 초기에는 경화 속도가 빨라지다가 일정시간 동안에는 거의 일정한 후 다시 경화 속도가 빨라지는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 경화된 시편의 여러 변형모드의 결과 그래프에서도 동일하게 관찰할 수 있었다.

### 3-6. 고온경화

고무의 시효에 따른 물성치를 측정하는 것은 많은 시간과 노력을 필요로 한다. 따라서 본 연구에서는 시효에 따른 물성치 측정을 위하여 열경화 시험을 수행하였다.

열경화 시험은 각각 인장과 압축, 단순전단 시편에 대해서 virgin material과 동일한 실험조건으로 수행하였다. 각각의 시편은 50°C와 70°C, 90°C에서 각각 48시간 및 96, 192, 384시간 동안 경화 시켰으며, 국제기공사의 convection oven을 사용하였다.(Fig. 3.4,7)

### 3-7. 저온경화

고온에서 열경화 현상으로 재료의 물성치가 크게 변화하는 것을 알 수 있었다. 따라서 열경화 현상이 저온에서도 나타나는지 관찰하기 위해 저온경화 실험을 하였다. 저온경화 시험의 절차는 온도가 일정한 냉동고에 시편을 -15°C와 -30°C에서 15일과 30일, 45일간 보관한 뒤 꺼내어 상온에 방치한 후 인장시험과 같은 방법으로 시험을 수행하였다.

저온 경화된 인장시편은 변형율이 150%이하의 구간에서는 저온경화의 온도와 시간에 관계없이 virgin material의 상온시험 결과와 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 즉, 고무에 있어서 저온경화 현상은 나타나지 않음을 알 수 있었다.

### 3-8. 고온/저온 환경시험

주위온도에 따른 물성치 변화에 관한 시험절차는 인장시편을 이용, 약 23°C의 상온에서 mechanical conditioning을 거쳐 시편을, 온도를 일정하게 유지할 수 있는 chamber 내에 투입하여 시험하였다. 시편과 chamber내의 온도차와 시편 내부의 온도차를 줄이기 위하여 시험온도에 도달 후 약 10분간 시편을 방치한 후 시험을 수행하였다<sup>(13)</sup>. Fig. 11에서는 50°C와 70°C, 90°C에서 각각 시험한 결과, 변형율이 250% 이상인 구간에서 상온시험 결과와 미소한 차이를 보이지만 100% ( $\lambda \approx 2.5$ )이하의 구간에서는 거의 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 하지만, -15°C와 -30°C에서 시험한 결과 그 차이가 극심함을 알 수 있었다.

### 4. 재료계수 및 경도예측

선행된 실험 결과를 이용하여 다음과 같은 2항 Mooney-Rivlin모델의 계수값을 최소자승법을 이용하여 구하였다. (Table 1)

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) \quad (4)$$

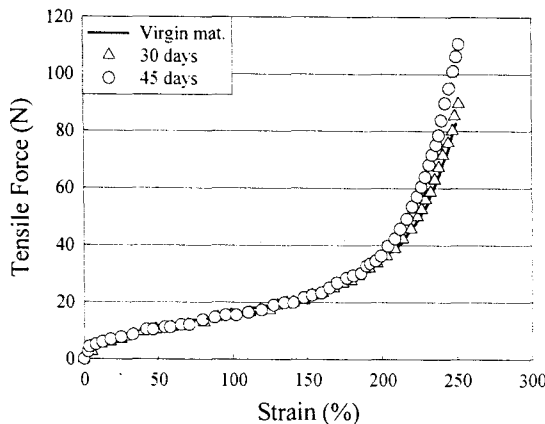


Fig. 10 Heat aged tests at a low temperature.

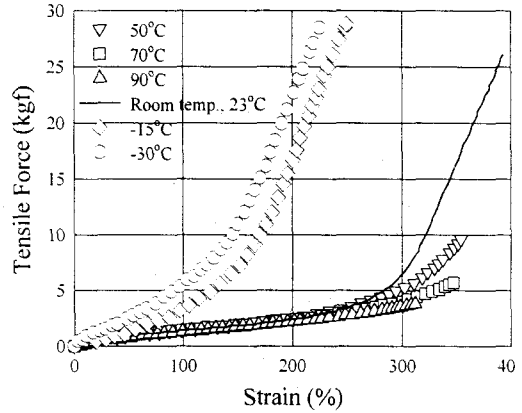


Fig. 11 Tensile tests at several temperatures.

이렇게 구해진 결과를 이용하여  $C_{10}$ 를 열경화 시간 및 온도로 최소자승법을 이용하여 수식화하였다. 하지만,  $C_{01}$ 은 물성치에 큰 영향을 미치지 않기 때문에 무시하였다.

$$C_{10} = 0.294 \text{Exp} \left[ \left( \frac{t}{0.612} \right)^{0.235} \left( \ln \frac{T}{23} \right)^{2.81} \right] \quad (5)$$

이때,  $t$ 는 열경화 시간이고  $T$ 는 열경화 온도이다. 경도 또한  $C_{10}$ 의 경우와 마찬가지로 열경화 시간 및 온도에 대한 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$\text{IRHD} = 62 \text{Exp} \left[ \left( \frac{t}{477} \right)^{0.526} \left( \ln \frac{T}{23} \right)^{2.99} \right] \quad (6)$$

### 5. 결론

본 연구를 통하여 탄성 대변형을 하는 천연가황 고무의 물성치를 측정하고 열(온도)이 물성치에 미치는 영향을 분석하였다. 본 연구에서 수행한 실험은 크게 virgin material과, 열경화(혹은 저온경화), 항온조 내 실험으로 나눌 수 있다. Virgin material의 실험을 통하여 단순전단시편과 순수전단시편의 연신율-응력 선도가 동일함을 확인하였고, 압축시험시 배부름 현상을 줄이기 위하여 엔진오일의 사용을 제시하였다. 열경화 시험에 있어서는 기존의 conditioning 방법 보다 현실적이고 경제적인 새로운 conditioning 기법을 제시하였다. 또한 고온에서는 열경화가 일어났으나, 저온에서 일어나지 않았다. 그렇지만 열경화의 경우와는 달리 환경시험(chamber內 시험)에서 고온에서 실험하였을 경우 virgin material

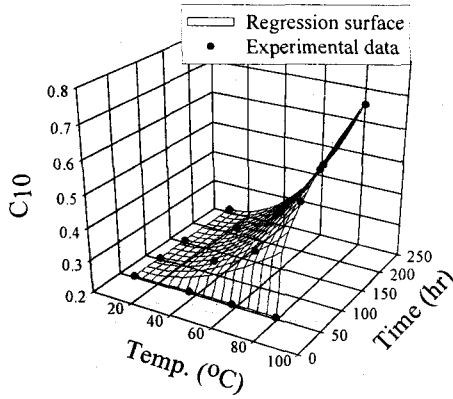


Fig. 12 Regression surface of  $C_{10}$  at various heat aging temperatures and times

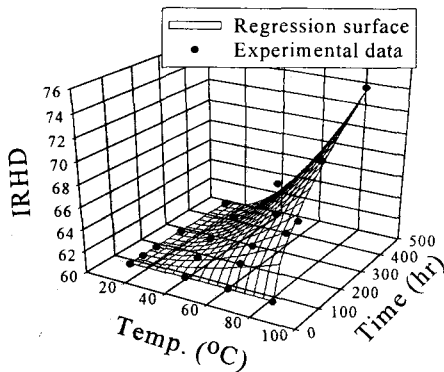


Fig. 13 Regression surface of IRHD at various heat aging temperatures and times

과 큰 물성차이를 보이지 않았으나, 저온에서 실험하였을 경우 큰 차이를 보였다는 것은 주목할 만하다.

끝으로 본 논문에서는 실험의 결과를 이용하여 변형에너지 함수의 계수 및 경도를 열경화 온도 및 시간의 함수로 표현함으로써 동일 재질 고무의 경도와 변형에너지 함수의 관계를 얻을 수 있었다. 이것은 간단한 경도 측정만으로 사용 중인 부품의 시효 정도를 추측할 수 있다는 것과 그 변형에너지 함수를 추측할 수 있다는 점에서 매우 큰 의의를 가진다. 하지만, 향후에 경도 측정을 통

한 실제 고무부품의 시효 정도를 측정하고 변형에너지 함수를 이용한 유한요소해석과 실제 부품의 변형 양상을 비교하여 본 연구에서 제시한 식의 신뢰성을 검토하여야 할 것이다.

## 6. 참고문헌

- (1) 김민배, "산업용 방진고무의 기술 현황 및 응용", 기계저널, 제38권, 제2호, pp.26-34, 1998
- (2) Treloar, L. R. G. "The Physics of Rubber Elasticity", 3rd ed, 1975
- (3) Mullins, L. (1948), Trans. IRI, 23, 280.
- (4) Mullins, L., RABRAM Research Memo R. 342, 1948
- (5) Mullins, L., "Softening of rubber by Deformation" Rubber Chemistry and Technology, Vol. 42, pp.339-362
- (6) 신수정, "3차원 유한요소 기법을 이용한 고무-금속 복합문제의 해석", 박사학위논문, 서강대, 1998
- (7) ASTM, D412-92, Tension
- (8) KS, 가황 고무 물리 시험 방법, M6518, 1996
- (9) ASTM, 575-91, Compression
- (10) ASTM, D945-92, Compression and shear
- (11) ASTM, D1415-88, Rubber-International Hardness
- (12) ASTM, D2240-95, Durometer Hardness
- (13) ASTM, D832, Rubber Conditioning for low-temperature testing