

고무의 動的性質과 試驗方法

최 재 운

1. 序 言

대부분의 고무제품들은 動的條件下에서 使用되는 品目들이 많다. 그래서 고무가황물의 動的特性을 신중히 생각해야 하는데, 예를들면 自動車部品인 防振고무 및 自動車타이어는 Hysteresis 특성, 피로수명, Vibration Damping 特性을 考慮하여 선택해야 한다. 동적특성을 나타내는 구성성분은 硬度, 引張強度, 伸張率 및 Damping 係數(Hysteresis)의 복합 함수이다.

고무가황물의 動的 特性을 규명하기 위해서는 elastic modulus (E'), Loss or Viscous modulus. (E'') Complex modulus (E*) 및 Loss tangent (tanδ)가 材料特性을 정의하는데 使用되고 있다.

가황물의 材料特性을 측정하는 試驗機로서 Rheovibron, Rheometrics Dynamic Spectrometer, Wallac-payne Hysteresismeter등이 使用되고 있다.

또 Hysteresis의 간접 측정방법으로서 Goodrich의 Flexometer에 의한 Heat Build up과 Rebound에 의한 反撥彈性率인 Damping 係數(Hysteresis)의 大小를 판단하는데 使用되고 있다.

여기서는 Hysteresis의 原理, 試驗方法 및 動的性質 판을 檢討하였다.

2. Hysteresis의 原理

고무와 같은 高分子物質의 彈性狀態는 溫度나 時間에 關係하고 應力이 變形에 比例하지 않는 非線形彈性(non-Linear elasticity)을 나타낸다. 예를들면 力學的 模型考察에서 고무狀物質의 應力(σ)-變形(ε)-時間(τ) 關係의 基礎方程式은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\epsilon(t) = \frac{1}{E} \sigma(t) + \int_0^\infty \phi(\nu) \int_0^t e^{-\nu(t-\tau)} \sigma(\tau) d\tau d\nu + \int_0^{\sigma/2} \varphi(s) \{\sigma(t) - \tau s\} ds + \int_{-\infty}^t \frac{1}{\eta} \sigma(\tau) d\tau$$

여기서 E : 彈性係數, $\nu = E/\eta$, $\phi(\nu)$, $\varphi(s)$: 周波數依存性, 振幅依存性의 特性關數라 부르며 각각 ν , s에 관한 分布關數이다. 위식의 第1項은 純彈性特性, 第2項은 餘効效果特性(周波數依存性), 第3項은 Hysteresis 特性(振幅依存性), 第4項은 純粘性特性을 나타내는 項이다.

外力을 加하면 變形이 일어나고 다시 外力을 반복하여 加하면 원래의 外力變形曲線과 같은 경로를 통하지 않고 별개의 曲線이 된다. 이와같은 現象을 Hysteresis 라 하고 올라가는 통로와 내려오는 통로를 Hysteresis Loop라 한다.

이 Hysteresis의 輸의 범위 面積을 damping Capacity라 한다. 이 Hysteresis 現象은 3가지의 原因이 있다고 생각된다.

1) 力學的的不均衡(Mechanical nonequilibrium)

力學的的不均衡에 의한 Hysteresis가 잘 일어나는 것은 그 物質의 第2次 轉移點 付近이다. 이보다 低溫에서는 凍結狀態로 Microbrown 운동이 정지되므로 Hooke彈性에 가깝고 Hysteresis가 일어나지 않는다. 그러나 온도의 증가에 따라 Microbrown 운동이 왕성해지고 緩和時間이 상당히 단축되어 Stress에 따라 즉시 變形된다. 高溫이 되면 Stress에 의해 즉시 變形되어 그후 Stress를 제거해도 원상태로 돌아오지 않는다. 즉 Hysteresis가 일어나는 경우는 영구변형이 남아 있어도 처음형태의 가까운 형으로 회복되는 조건이 필요하다.

2) 熱的的不均衡(Thermal nonequilibrium)

고무를 인장하면 고무자체의 온도가 증가한다. 이

變形熱(heat of deformation)은 고무자체의 溫度를 상승시키고(斷熱的變化) 고무 주위 환경(공기나 그의 물체)에 열을 가하여 항상 등온상태로 되어 있을 수 있으며 혹은 이 중간상태에 있을 수도 있다. 이 3가지의 변화에 의해서 Stress-Strain 曲線이 아주 다르게 된다. 斷熱的變化에서는 고무자체의 溫度가上昇하여 탄성계수는 절대온도와 같이 상승하게 된다. 力學的不均衡이 아닌것은 Stress를 가할 경우와 제거한 경우가 등온적일 경우 熱的平衡이라 생각되며 Hysteresis는 없다.

단열적으로 變化하고 등온적으로 회복하든지 또 그 역이면 Hysteresis는 일어난다. 이 등온—단열에 의한 Hysteresis는 熱力學에 있어서 Carnot cycle과 같다.

3) 相不均衡(Phase nonequilibrium)

이것은 結晶化에 의한 Hysteresis이다. 線狀高分子로 되어 있는 高分子物質을 잡아 당기면 結晶化한다. 이 結晶化가 일어날때는 우선 변형이 증가하여 Stress 효과를 도우는 결과가 된다. 結晶화된것에 하중을 제거하면 하중곡선을 따라 회복되는 통로가 다르게 된다 어떤 Strain에 따라서 결정영역과 비결정영역이 평형 상태에 있는 것이 아니고 準平衡狀態(quasi equilibrium)로 되어 있다. 일단 결정화가 일어나면 다시 하중을 가할때 결정화가 일어나기 쉽다. 즉 2회 변형이 시작함과 동시에 결정화가 일어난다. 이것은 1회의 결정화—비결정화의 cycle 후에 결정핵이 남아 있기 때문이다. 일반적으로 결정이 생성하는데는 두개의 과정이 있다고 생각된다. 하나는 핵의 생성이고 하나는 결정의 생성이다.

3. 動的粘彈性測定器의 種類 및 原理

세계각국에서 使用되고 있는 試驗機는 Rheometrics dynamic Spectrometer, Rheovibron, Wallace-payne Hysteresismeter 등이 있으며 이들 試驗機의 科學的 應用은 다음과 같다.

- glass 轉移點의 決定.
- 結晶領域, 非常結晶域의 各 活性化에너지 값의 評價
- 周波數의 廣範圍에 있어서 E' , E'' 의 合成曲線 및 換算變數 方法에 의한 緩和 Spectrum.
- 立體規則性, 立體異性 그의 分子構造의 高分子物性에 미치는 영향.
- 分散特性에 의한 結晶化狀態의 特性
- Smectic나 Nematic 구조와 같은 準結晶相의 檢出.
- 結晶化, 再結晶化, 結晶變態, 部分相溶과 같은 昇溫

過程에서 일어나는 現象의 檢出.

- 分散曲線의 解析에 의한 配向, 無配向高分子의 高次構造의 特性記述.

技術的應用으로서는 다음과 같다.

- 高分子材料의 Damping 特性의 評價.
- polymer blend의 混合狀態의 特性.
- 合成纖維와 Film의 微細構造의 特性.
- 吸收溫度를 앞으로서 延伸最適條件의 決定.
- 高에너지 照射에 의한 구조변화의 檢出.
- 染色能力과 吸收

1) Rheovibron의 原理 및 原理圖

試驗片의 1端에 正弦波의 伸縮變形을 주는 경우, 試驗片의 他端에는 正弦波應力이 발생한다. 이때 變形과 應力의 位相角 δ 로부터 $\tan\delta$ 를 또 變形과 應力의 絕對值로부터 複素彈性率을 구하는 것이다.

DDV-III-C의 測定原理는 그림, 1의 原理圖와 같이 DSC로부터 發振된 信號(正弦波交番信號)를 Power 增幅하여 勵振器(Driver)를 驅動시킨다. 이때 0.01~1HZ의 發振에는 別體의 超低周波發振器를 必要로 한다. Driver로부터 試驗片에 주는 正弦波變形은 變形 gauge (Strain)로부터 檢出된다. 또 Strain을 줌으로서 試驗片 他端에서 發生하는 正弦波應力은 Stress gauge로부터 檢出될 수 있다.

이 2種의 檢出信號는 Vector의 으로 表現하면 그림, 2와 같이 Strain의 Vector \vec{a}_2 에 대해서 Stress의 Vector \vec{a}_1 로서 相角 δ 로 表現될 수 있다.

여기서 D. F. (Dynamic force) A. F. (Amplitude Factor)로 $\langle |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 1 \rangle$ 의 條件을 만족하도록 調整시키므로서

$$\vec{a}_1 - \vec{a}_2 = 2\sin \frac{\delta}{2}$$

가 유도되고 指示 Scale에서는 $2\sin \frac{\delta}{2}$ 을 $\tan\delta$ 의 換算하여 直接表示된다.

또 複素彈性率은 Strain, 應力의 絕對值를 A. F. D. F의 Dial 눈금, 試驗片의 길이, 試驗片의 斷面積에서 算出된다.

複素彈性率의 實數部, 虛數部의 分離는 直讀值 $\tan\delta$ 로부터 간단히 나온다.

또 周波數는 0.01~1HZ, 3.5~110HZ의 2種이 있고 發振驅動系와 指示系가 다르기 때문에 전환 switch L, H는 연속동작하여 0.01~1HZ는 記錄計에, 3.5~110HZ는 指示 meter에 接續되도록 設計되어 있다.

1-1) Rheovibron model DDV-III-C의 規格

(1) 測定範圍: 動彈性率 $10^7 \sim 10^{12}$ dyne/cm² $\tan\delta$

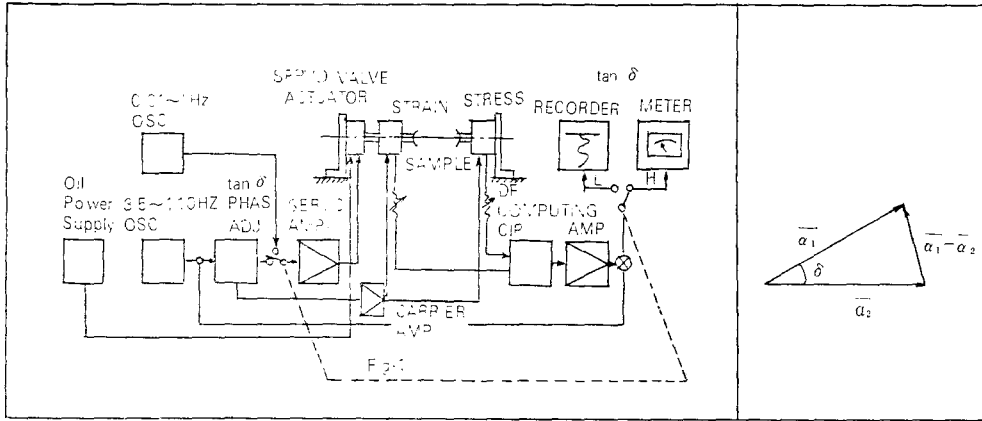


Fig. 1.

- (1) 0.002~1.7 0.005~2.4
- (2) 靜的引張試驗：最大荷重 $5 \times 10^3 \text{gr}$. 最大變位 2cm
- (3) 測定周波數：3.5, 11, 35, 110HZ의 4단
- (4) 最大試驗片寸수：7L×1W×0.5Tcm
- (5) 最大 Full scale 感度：荷重 $3.16 \times 10^4 \text{dyne}$ (約 32gr). 變位 $2.5 \times 10^{-4} \text{cm}$
- (6) 最小分解能：荷重 $6.3 \times 10^3 \text{dyne}$. 變位 $0.05 \times 10^{-4} \text{cm}$
- (7) 校正點：荷重 10^3dyne (約 1,020gr). 變位 $80 \times 10^{-4} \text{cm}$
- (8) 動的 최대荷重： $4.9 \times 10^3 \text{dyne}$ (約 $5 \times 10^3 \text{gr}$)
- (9) 許容最大變位：0.01~1, 3.5, 11, 35HZ의 경우 $\pm 25 \times 10^{-4} \sim \pm 250 \times 10^{-4} \text{cm}$, 110HZ의 경우 $\pm 25 \times 10^{-4} \sim \pm 80 \times 10^{-4} \text{cm}$
- (10) $\tan \delta$ 기록：3.5, 11, 35, 110HZ 時 meter에서 직접 읽음 0.01~1HZ時 $\tan \delta$ scale을 이용하여 기록계의 DATA로서 직접 읽음.
- (11) 測定溫度：室溫~+200°C(model Rheo-430을 이용)~150°C~+250°C(model Rheo-436을 이용)
- (12) 電源：AC 100V 50/60HZ
- (13) 安定性：電源電壓變動 $\pm 10\%$ 에 대해서 $\pm 1\%$ 이내.

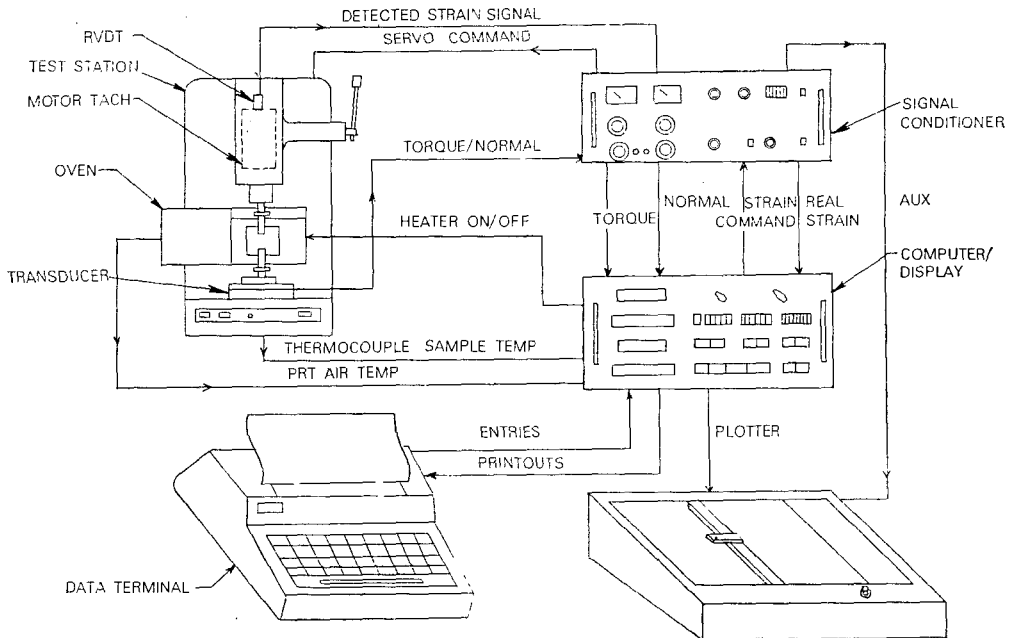


Fig. 2. RDS-7,700 Block Diagram

- (14) 消費電力: Model Rheo 430, 300W
 1-2) Rheovibron DDV-III-EA의 規格
- (1) 測定範圍: 動的彈性率 $10^7 \sim 10^{12}$ dyne/cm². $\tan \delta$ 0.002~9.99
- (2) 測定周波數: 3.5, 11, 35, 110HZ 4단 正弦波
- (3) 測定溫度範圍: $-150^\circ\text{C} \sim +250^\circ\text{C}$
- (4) 最大試驗片尺寸: 길이 7cm × 너비 1cm × 두께 0.5cm
- (5) 動的變位: 35HZ 이하 $\pm 25 \times 10^{-4}$, 80×10^{-4} , 250×10^{-4} cm. 110HZ $\pm 25 \times 10^{-4}$, 80×10^{-4} cm
- (6) 動的荷重測定範圍: 16gf ~ 5,000gf
- (7) 校正點: 荷重 1,020gf
- (8) 等速昇溫: 0.5, 1, 2, 3($^\circ\text{C}/\text{min}$)
- (9) 溫度分布: $\pm 4^\circ\text{C}$ 에서 +250 $^\circ\text{C}$, $\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 -150 $^\circ\text{C}$
- (10) 測定項目: 溫度, $\tan \delta$, $\Delta F/\Delta L$, L_0 , E^* , E' , E''

2) Rheometrics dynamic spectrometer의 原理 및 原理圖

model RDS-7,700의 diagram은 신호의 흐름과 주요성분의 상호관계를 나타냈다. 動的機械의인 試驗에서 試料를 sin 變形을 응용하므로써 진폭과 진동수를 조절할 수 있고 合力 torque나 힘이 측정된다.

DC torque motor는 동작에 의해서 시험시료에 Shear strain을 줌으로써 유사한 자동제어에 의해서 조절되고 중앙 processor로 조절된다.

실지 Strain에 회망하는 신호가 사용된다면 동적제어 장치에 따라 무시할수있는 오차가 모터 샤프트에 직접적으로 전달되어 위치 변환기(RVDT)에 측정된다. 딱딱한 기계적인 뼈대는 아주 낮은 應諾과 같은 정확한 변환기 사용으로 torque와 정상적인 힘을 측정할수 있다. Strain과 변형힘의 신호는 증폭될수 있고 중앙 processor에 대한 입력은 test mode와 시료의 geometrics을 선택하여 program에 적용 사용하므로써 rheological 성질을 평가하는데 사용되었다. Computer는 화음과 소리를 받아드리지 않으므로써 試料의 Sin波의 상호기(Correlator)를 내포하고 있어 dynamic viscosity, dynamic modulus와 Loss angle로 계산되어 변형힘이 Viscous와 elastic 성분으로 분리된다. 선상 data 종말은 출력 data가 특수한 조절 parameter로서 동작의 입력이 사용된다.

사용자는 data와 X-Y plotter상의 그래프 data를 선택한다.

RDS-7,700의 原理圖는 그림 1과 같다.

RDS-7,700에 使用하는 변환기(TRANSDUCER)의 종류는 T-10,000, TC-10,000, T-2,000, TC-2,000,

T-100DS, T-10DS 등이 있으며 여기에 使用되는 試驗片은 길이 63.5mm, 너비 12.7mm, 두께 3.17mm, 1.52mm, 0.762mm 등이 있다.

또 이 試驗器의 試驗式은 다음과 같다.

STEADY SHEAR

$$f = \frac{\Omega}{\beta}$$

$$T_{12} = \frac{3M}{2\pi R^3}$$

$$\eta = \frac{T_{12}}{\dot{\gamma}} = \frac{3M\beta}{2\pi R^3 \Omega} \times 980.7$$

$$T_{11} - T_{12} = \frac{2F_s}{\pi R^2} \times 980.7$$

여기서 Ω = rotational speed, rad/sec

β = cone angle, radian

R = radius of cone, cm

M = torque, gr-cm

T_{12} = shear stress, gr/cm²

η = viscosity, poise

F_s = normal force, gr

$T_{11} - T_{12}$ = normal stress difference, dynes/cm²

DYNAMIC-SINUSOIDAL OSCILLATION

$$\gamma_0 = \frac{\theta_0}{\beta} \times 100$$

$$\beta_0 = V \times 0.14$$

$$G' = \frac{M_0}{\theta_0} \cos \delta \frac{3\beta}{2\pi R^3} \times 980.7$$

$$= a \times 10^{14} \times \frac{3\beta}{2\pi R^3} \times 980.7$$

$$G'' = \frac{M_0}{\theta_0} \sin \delta \times \frac{3\beta}{2\pi R^3} \times 980.7$$

$$= b \times 10^{14} \times \frac{3\beta}{2\pi R^3} \times 980.7$$

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega}$$

$$\eta' = \frac{G'}{\omega}$$

$$\eta'' = \frac{G''}{\omega}$$

여기서 γ_0 = maximum strain amplitude

θ_0 = maximum angular oscillation amplitude, radian

V = volt output from Rheophaser

M_0 = maximum torque amplitude, gr-cm

δ = phase angle (Rheophaser), degree

G' = storage modulus, dynes/cm²

G'' = loss modulus, dynes/cm²

a = "a" value from Rheophaser

b = "b" value from Rheophaser
 ω = frequency, rad/sec
 η^* = dynamic viscosity, poise.

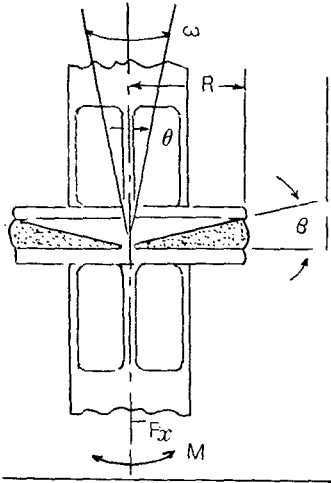


Fig. 3. Dynamic-sinusoidal oscillation
 DYNAMIC-SINUSOIDAL OSCILLATION

$$\gamma_o = \frac{R\theta_o}{h} \times 100$$

$$\theta_o = V \times 0.14$$

$$G' = \frac{M_o}{\theta_o} \cos \delta \times \frac{2h}{\pi R^4} \times 980.7$$

$$= a \times 10^4 \times \frac{2h}{\pi R^4} \times 980.7$$

$$G'' = \frac{M_o}{\theta_o} \sin \delta \times \frac{2h}{\pi R^4} \times 980.7$$

$$= b \times 10^4 \times \frac{2h}{\pi R^4} \times 980.7$$

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega}$$

$$\tan \delta = G''/G'$$

여기서 γ_o = maximum strain amplitude,

θ_o = maximum angular oscillation
 amplitude, radian

R = radius of the cone, cm

h = sample thickness, cm

V = volt output from Rheophaser

M_o = maximum torque amplitude, gr-cm

G' = storage modulus, dynes/cm²

G'' = loss modulus, dynes/cm²

a = "a" value from Rheophaser

b = "b" value from Rheophaser

η^* = dynamic viscosity, poise

ω = frequency, rad/sec

δ = phase angle, degree

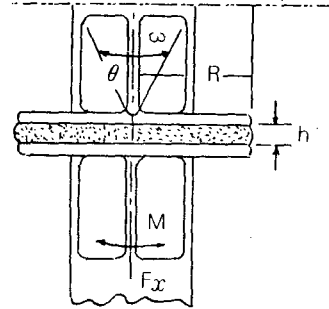


Fig. 4. Dynamic sinusoidal oscillation
 DYNAMIC-FORCED TORSION OSCILLATION

$$\gamma_o = \frac{T\theta_o}{L} \times 100$$

$$\theta_o = V \times 0.14$$

$$G' = \frac{M_o}{\theta_o} \cos \delta \times \frac{16L \times 980.7}{WT^3(16/3 - 3.36T/W)}$$

$$= a \times 10^4 \times \frac{16L \times 980.7}{WT^3(16/3 - 3.36T/W)}$$

$$G'' = \frac{M_o}{\theta_o} \sin \delta \times \frac{16L \times 980.7}{WT^3(16/3 - 3.36T/W)}$$

$$= b \times 10^4 \times \frac{16L \times 980.7}{WT^3(16/3 - 3.36T/W)}$$

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

$$\tan \delta = G''/G'$$

여기서 γ_o = maximum strain amplitude

T = sample thickness, cm

L = sample length, cm

W = sample width, cm

θ_o = maximum angular oscillation

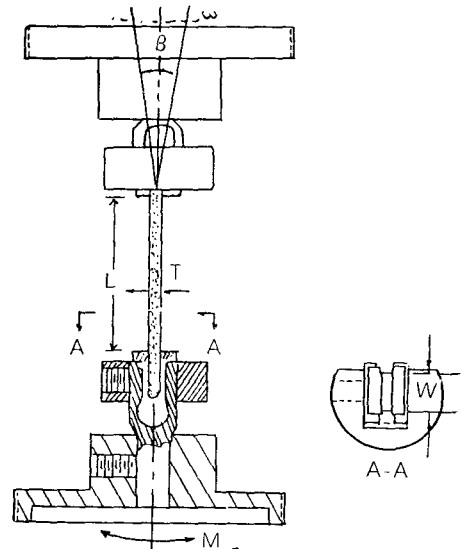


Fig. 5. Dynamic-Forced torsion oscillation

amplitude, radian

V = volt output from Rheophaser

G' = storage modulus, dynes/cm²

G'' = loss modulus, dynes/cm²

G^* = complex modulus, dynes/cm²

a = "a" value from Rheophaser

b = "b" value from Rheophaser

δ = phase angle, degree

DYNAMIC-FORCED TENSILE OSCILLATION

$$\tau_0 = \frac{\Delta L}{L} \times 100$$

$$\Delta L = \frac{0.254}{2\pi} \theta_0$$

$$E' = \frac{Fz}{\theta_0} \cos \delta 49.48 \frac{L}{WT} \times 980.7$$

$$= a \times 10^4 \times 49.48 \times \frac{L}{WT} \times 980.7$$

$$E'' = \frac{Fz}{\theta_0} \sin \delta 49.48 \frac{L}{WT} \times 980.7$$

$$= b \times 10^4 \times 49.48 \times \frac{L}{WT} \times 980.7$$

$$E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2}$$

$$\tan \delta = E''/E'$$

여기서 τ_0 = maximum strain amplitude,

ΔL = maximum tensile oscillation amplitude, cm

L = sample length, cm

θ_0 = maximum motor oscillation amplitude, rad.

W = sample width, cm

T = sample thickness, cm

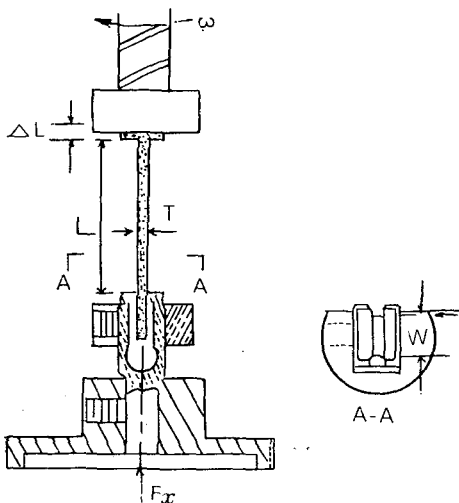


Fig. 6. Dynamic-Forced tensile oscillation

E' = tensile storage modulus, dynes/cm²

δ = phase angle, degree

a = "a" value from Rheophaser

b = "b" value from Rheophaser

Fz = maximum tensile oscillation force amplitude, gr

動的試驗式

(1) 測定

$$G' = K \cdot [\text{Real } M/\theta] = \text{dynes/cm}^2$$

$$G'' = K \cdot [\text{Imag } M/\theta] = \text{dynes/cm}^2$$

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} = \text{dynes/cm}^2$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} = \text{poise}$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} = \text{poise}$$

$$\eta^* = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} = \frac{G^*}{\omega} = \text{poise}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

$$J' = \frac{G'}{(G')^2 + (G'')^2}$$

$$J'' = \frac{G''}{(G')^2 + (G'')^2}$$

(2) Fixture Geometry Constants

A. Cone and plate

$$K = \frac{3\beta \times 980.7}{(R/10)^2 \times 2\pi}$$

$$\gamma = \frac{\theta}{\beta}$$

B. parallel plate

$$K = \frac{2H/10 \times 980.7}{\pi(R/10)^4}$$

$$\gamma = \frac{\theta R}{H}$$

C. Torsion Rectangular (비틀림의 직사각형)

$$K = \frac{L \times 980.7}{(T/10)^2 \omega (1/3 - 0.21T/\omega)}$$

$$\gamma = \frac{\theta T}{L}$$

D. Tension Compression

$$E' = K \cdot [\text{Real } Fz/\theta] = \text{dynes/cm}^2$$

$$E'' = K \cdot [\text{Imag } Fz/\theta] = \text{dynes/cm}^2$$

$$E^* = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} = \text{dynes/cm}^2$$

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{\theta}{2.4737L}$$

$$K = \frac{2.4737 \times L \times 980.7}{(W/10) \times (T/10)}$$

E. Three point Bending

$$\epsilon_{max} = \frac{6T\theta}{2.4737 \times (L)^2}$$

$$K = \frac{(L/10)^3 \times 24,737 \times 980.7}{4(W/10) \times (T/10)^3}$$

F. Couette

$$K = \frac{(R2)^2 - (R1)^2 \times 1,000}{(R1)^2 \times (R2)^2 \times L \times 4\pi}$$

$$\theta = \gamma \times \left[\frac{1 - \left(\frac{R1}{R2}\right)^2}{2} \right]$$

G. Coni-Cylinder

$$G' = \text{Real } M/\theta \times \frac{K1 \times K2}{K1 \times K2}$$

$$K1 = \frac{(R2)^2 - (R1)^2 \times 1,000}{(R1)^2 \times (R2)^2 \times L \times 4\pi}$$

$$K2 = \frac{3\beta \times 1,000}{2\pi \times (R1)^3}$$

$$\theta = \gamma \times \frac{1 - \left(\frac{R1}{R2}\right)^2}{2}$$

기호의 정의

K = Geometric, Scaling and Gravitational constant

θ = Shearing Angle in radians

β = Cone Angle (radians)

$R1$ = Radius of Bob in mm

$R2$ = Radius of Cup in mm

R = Radius of platen (mm)

γ = Strain

H = Height of Sample

ω = Dynamic testing frequency in Rad/sec

L = Length of Sample in mm

W = Width of Sample in mm

T = Thickness of Sample in mm

M = Transducer Torque

ϵ = Tensile strain

F_x = Force in grams

F_y = Force in grams

Real F_z = Strain과 같이 내부상의 정상적인 힘의 성분

Imag F_z = Strain과 같이 90° 외부상의 정상적인 힘의 성분

Real M/θ = Strain과 같이 내부상의 Torque 성분

Imag M/θ = Strain과 같이 90° 외부상의 Torque 성분

4. 加黃 고무의 動的性質

加黃 고무의 動的性質은 Hysteresis 現象에 대한 data 로 부터 산출할 수 있다.

非共振方法(荷重-變形曲線에 의한 경우)으로 荷重-變形曲線을 기록하고 각각 荷重軸 혹은 變形軸와 平行한 變에서 아래 그림과 같이 하중-변형에 外接하는 長方形을 그린다. 이 長方形의 面積 $2W$ 와 하중-변형 곡선에 주위 부분의 면적 ΔW 를 측정한다.

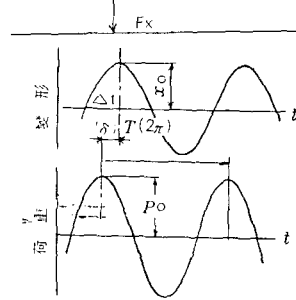


Fig. 7. 荷重-變形曲線

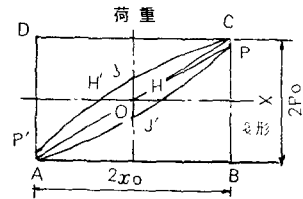


Fig. 8. 荷重波形과 變形波形

위의 그림 7.8에서 $\overline{H'H}$ 또는 $\overline{J'J}$ 의 길이를 측정하고 각각 \overline{AB} 또는 \overline{BC} 와 의 비율 구하는 것이 좋다. 여기서 다음과 같이 스프링정수와 損失係數을 算出한다.

絕對스프링정수

$$|K^*| = P_0/x_0 = \overline{BC}/\overline{AB}$$

$$\text{損失角 } \sin\delta = (2/\pi) (\Delta W/W) = \overline{H'H}/\overline{AB} = \overline{J'J}/\overline{BC}$$

$$\text{貯藏스프링定數 } K' = |K^*| \cos\delta$$

$$\text{損失스프링定數 } K_2 = |K^*| \sin\delta$$

$$\text{損失係數 } l = K_2/K_1 = \tan\delta$$

여기서 $W : \triangle ABC$ 의 面積 = $2x_0 P_0$.

ΔW : 하중-변형곡선에 범위의 면적 (1주기의 發熱量)

위식에서 加黃 고무의 Damping 계수를 아는데 사용되고 있다. 또 가황고무의 재료특성을 규명하는데 동적인 특성 즉 Loss tangent ($\tan\delta$), Elastic modulus (E'), Loss or Viscous modulus (E''), Complex modulus (E^*)을 생각해야한다. $E^* = E' + iE''$

여기서 i 는 90°상방의 성분으로 표시하고 Complex modulus E^* 는 탄성 혹은 내부상의 성분 E' 와 점성 혹은 밖의상 성분 E'' 로 구성된다. 그림 9.10.11은 이들 성질사이에 관계를 Vector Diagram으로 나타낼수

있다. 즉

$$\tan\delta = E''/E' = \frac{G''}{G'} = \beta$$

Stress와 Strain의 Cycle은 단곡 Loop가 타원형이며 에너지손실량은 타원면적 차이로 나타난다.

$$\pi Af Ae \sin\delta$$

여기서 Af=전체 응력 Cycle의 진폭
Ae=변형 Cycle의 진폭

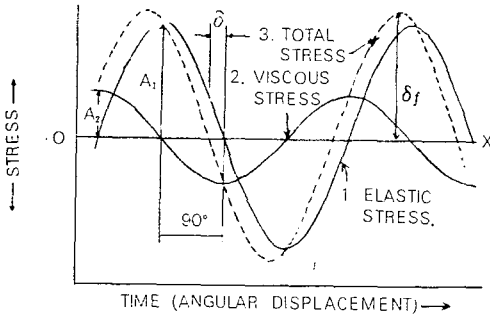


Fig. 9. Sinusoidal stress cycles, elastic (in-phase), viscous (out-of-phase) and the resultant total shifted by the loss angle δ .

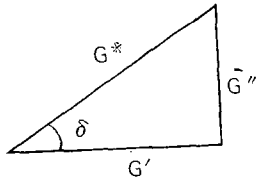


Fig. 10. Vector diagram, relating G^* , G' , G'' , and δ .

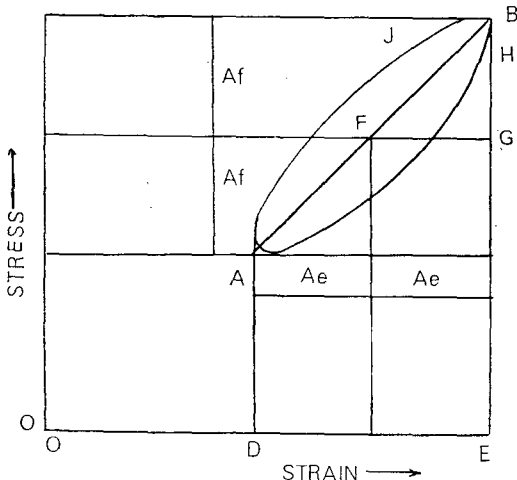


Fig. 11. Hysteresis Loop in dynamic stress-strain cycles.

그래서 Af의 응력과 Ae의 변형의 관계는 고무의 단위 부피당 에너지 손실이다.

1) 고무의 Hysteresis 과정

고무가 진동을 받을때 일어날수 있는 Hysteresis는 두가지 형태가 있다. 첫째는 고무자체의 분자운동의 형태에 관련된것(온도와 주기), 두번째는 가황고무내의 filler나 결정화의 활동에 의한 것이다(분자의 Hysteresis).

高分子의 變形이란 溫度와 Stress, Strain이 가해진 율에 의존한다. 가황물에서 분자의 변화는 절대 순간적으로 일어나지 않고 내부분자들간의 상호작용으로 원자의 진동에너지가 상쇄되기 때문이다.

온도가 낮아지면 원자의 진동에너지가 작아지므로 내부분자들간의 상호작용을 쉽게 파괴할수 없어 변형이 느려진다. 아주 낮은 온도에서 고무가 딱딱해지는 것은 진동에너지가 분자간의 상호작용을 상쇄하기에 아주 작기 때문이다.

고무상의 물질에 있어서 동적인 modulus와 Damping 인자는 그림 12에서와 같이 변화한다는 것이 알려져

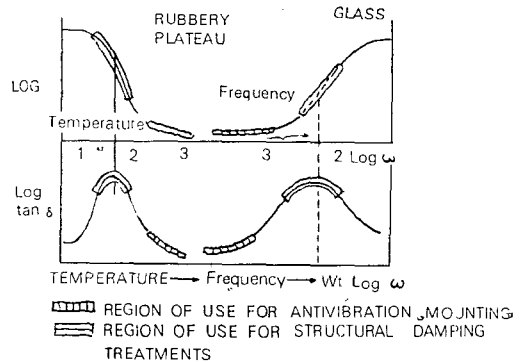


Fig. 12. Illustrating: (a) Effect of increasing temperature on modulus G' and $\tan \delta$. (b) Effect of increasing frequency on modulus G' and $\tan \delta$. Also illustrating regions normally used for antivibration mountings (Region 3): for structural damping treatments (Region 2).

있다. 동적인 modulus는 실온에서 주기회수에 따라 증가하는데 처음에는 서서히 일어나나 점차로 증가한다.

Damping 인자는 고무에서 glass로 전환되는 주파수에 있을때 최대값이 된다.

그림에서 3부분으로 나누어 생각하면 편리하다.

- (1) 고주파지역(glass 지역)의 높은 modulus 영역
- (2) 중앙부의 가파른 상승영역(전이지역)

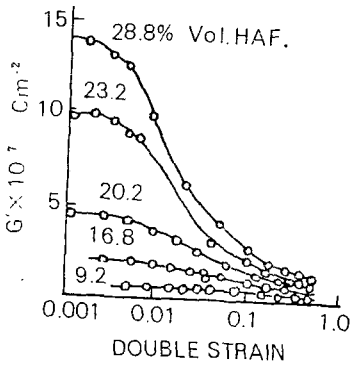


Fig. 13. Variation of shear modulus, G' , with strain amplitude of oscillation. Butyl rubber compound. The figures on the curve refer to the volume concentration of HAF carbon black.

(3) 저주파지역(탄성지역)의 낮은 modulus 영역
여기서 (3)의 영역은 방진고무류의 mounting 종류에 관계되는 재미 있는 지역이다. (2)는 최대 Damping과 $\tan\delta$ 가 일어나는 지역으로 Damping을 연구하는데 흥미 있는 지역이다.

(filler와 결정성 Hysteresis)

Carbon black를 충전한 고무의 Hysteresis는 일부가 탄소분자의 Hysteresis지만 대부분은 Carbon black의 망상구조의 파괴, 재정열 및 자리바꿈에 기인한다.

만곡내상(in phase) 혹은 elastic modulus G' 는 그림 13.14와같이 진동폭에 따라 변화한다. 이는 낮은 진동폭에서 높은 modulus를 나타내고 높은 진동폭에

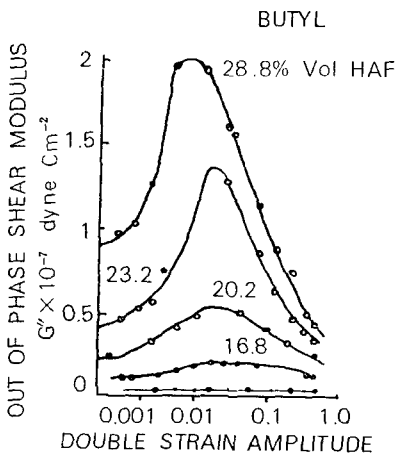


Fig. 14. Variation of G'' , out-of-phase shear modulus with dynamic strain amplitude for some of the same compounds used for Figure 5.

서는 낮은 modulus를 나타내는 물질의 변화이다.

외상(out-phase) 혹은 Viscous modulus G'' 는 구조를 파괴시킬수 있는 최고율, 즉 2% Strain 진폭에서 최대에 도달한다.

일반적으로 구조카본이라 불리는 미세구조의 카본이 최고 높은 값을 나타낸다.

그림 15은 전형적인 G'' 와 G' 의 관계 graph이며 G' 와 G'' 의 값이 서로 연관성을 지니고 있다는 것을 보여준다.

앞의 그림에서 두가지의 결론을 얻을수 있다. 첫째는 충전제가 사용된 고무의 Complex modulus에서 Loss modulus의 영향은 파괴될수 있는 구조의 양에

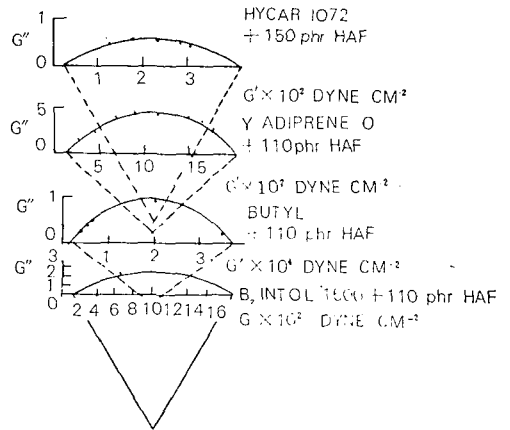


Fig. 15. G'' vs. G' for rubbers containing HAF carbon black. These are typical results for filled rubber. Intol 1500 is a styrene/butadiene rubber.

관계가 있다. 둘째는 Loss modulus의 최고지역은 타이어나 방진고무류의 예상 Strain과 일치하며 G''/G' 는 고무의 Damping 값에 비례한다. Viscous modulus G'' 는 elastic modulus G' 가 급격히 변하는 Strain의 중앙부분에서 급격히 변하고 있다. 그래서 Viscous modulus G'' 의 변화는 같은 진폭으로 반복되는 Strain 속에 항상 일정하게 남아 있는 구조 때문이라 할수 있다.

2) Hysteresis에 대한 카아본 브랙의 효과

Ulmen과 Chiroco의 많은 연구자들은 가형된 고무가 카아본 브랙의 행태와 부하량에 영향을 미친다고 하였다. 일정한 주기와 일정한 변형진폭에서 변형하는 동안 고무는 동적인 특성으로 규명될 수 있다. 이러한 특성이 직접적으로 고무의 Hysteresis와 관계가 있다. 즉 고무가황체를 동적인 상태에서 Strain을 주기적으

로 변화시키므로서 Hysteresis를 측정하는데 이용하였다. 고무의 Hysteresis에 대한 카아본블랙 효과를 유체역학 또는 기하학적인 효과, 점탄성 효과, 망상구조의 효과등으로 다종의 카아본블랙을 충전한 SBR 가황체

의 동적인 특성과 카아본블랙의 효과를 평가하는 것이다.

이 혼합물의 기본배합과 성질은 표 1.2와 같다.

Table 1. Carbon Black Properties

Carbon type ASTM number	Thermal black N-900	SRF-HS N-765	FF N-440	FF-H N-351	ISAF	
					Conven- tional N-220	Im-proved EX-2
EM surface area, m ² /g	11	34.4	72	71	117	119
N ₂ surface area, m ² /g	11	30	63	71	122	124
Tinting strength	23	56	104	107	122	125
DBP, cc/100g	36	112	70	118	110	113
I ₂ , Number, mg/g	8	34	58	67	121	118
Shape factor						
f ₀	1.3	3.9	2.9	4.0	3.6	3.5
f _r -(60. phr)	1.3	3.8	2.8	3.5	3.1	3.2

Table 2. Absolute Contributions of Carbon Black Effects to Hysteresis^a

Gum stock	Volume fraction ^b φ	Geometrical effect ^a f _g E _G ''	Viscoelastic effect ^a f _v	Network effect ^a f _n	Measured E'' at 10% ^a
N-990	0	—	—	—	1.57
	0.0693	1.94	0.48	0	2.42
	0.1122	2.17	0.78	0	2.95
	0.1528	2.37	1.09	0	3.46
	0.2348	2.97	1.67	0.80	5.44
	0.3186	3.88	2.80	2.76	9.44
N-440	0.0179	1.73	0.21	0	1.94
	0.0353	1.87	0.44	0	2.31
	0.0519	2.01	0.65	0	2.66
	0.0990	2.43	1.26	0.20	3.89
	0.1799	3.61	2.92	3.32	9.85
N-351	0.0179	1.76	0.37	0	2.13
	0.0353	1.93	0.74	0	2.67
	0.0519	2.10	1.10	0	3.20
	0.0990	2.67	1.91	0.27	4.85
	0.1799	4.29	4.63	5.38	14.30
N-765	0.0177	1.77	0.27	0	2.04
	0.0348	1.96	0.55	0	2.51
	0.0511	2.15	0.80	0	2.95
	0.0975	2.57	1.46	0.27	4.30
	0.1770	4.10	3.02	2.66	9.78
N-220	0.0179	1.77	0.33	0	2.10
	0.0353	1.96	0.69	0	2.65
	0.0519	2.15	1.01	0	3.16
	0.0990	2.92	1.76	0.47	5.15
	0.1799	4.57	5.18	8.04	17.79
EX-2	0.0179	1.79	0.33	0	2.12
	0.0353	1.99	0.68	0	2.67
	0.0519	2.18	1.02	0	3.20
	0.0990	2.75	1.88	0.26	4.89
	0.1799	4.90	5.53	7.17	17.60

a: In megadynes/cm²

b: Black loadings of N-990 are 20, 35, 50, 85, 130; others 5, 10, 15, 30, 60 phr.

SBR 1712 137.5
ZnO 4.0
Stearic acid 2.0
Antioxidant (Thermoflex A) 1.5
sulfur 1.75

N-t-butyl-benzothiazole Sulfenamide 1.0

이 혼합물의 동적인 특성은 Strain이 0.145와 압축변형이 1.0HZ인 비공명동적시험기에서 측정되었다. X-Y plotter 상의 변위에 대한 함수로서 힘을 Hysteresis Loop로 산출하였으며 여기서 E'와 E''가 계산되었다. 시험편은 Cylinder 형이고 직경 0.7inch, 높이 1inch이다.

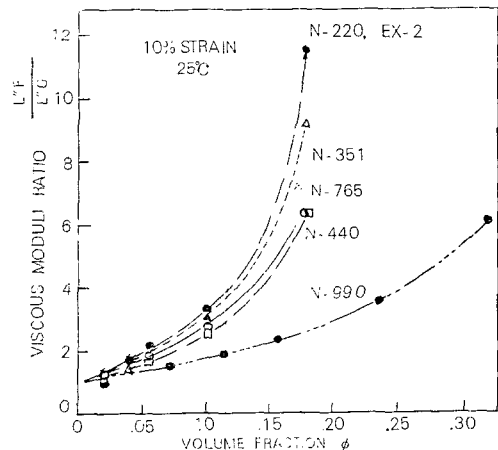


Fig. 16. Viscous moduli ratio as a function of volume fraction of various blacks.

카아본브랙을 충전한 가황물은 순고무 가황물보다 더높은 modulus을 나타낸다. 이것은 카아본브랙이 고무보다 더 딱딱하고 고무상의 변형이 부피변형보다 더 크다. 이 효과를 유체역학 혹은 Strain 증폭효과라 부른다. 기하학적효과는 고무의 물리적성질이 변화하는 것이 아니고 카아본브랙의 Hysteresis이다. 이것은 카아본브랙이 둘러싸여 있는 고무의 고정된층, 카아본과 고무사이에 강한 결합, 가교형태와 가교정도가 가황공

정에서 카아본브랙의 영향이 원인이 된다.

그림 16,17,18,19,20와 21은 이들의 관계를 보여 주고 있다.

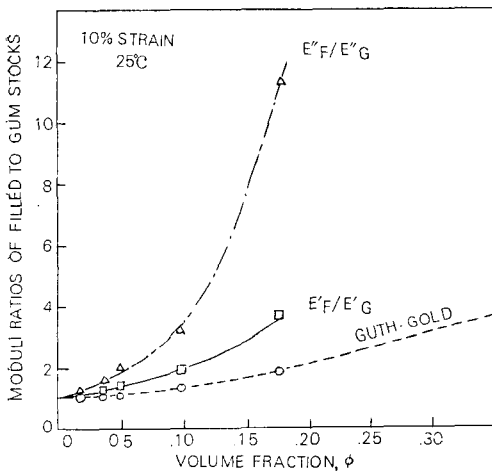


Fig. 17. Effect of volume fraction of N-220 on E_F''/E_G'' and E_F'/E_G' ratios.

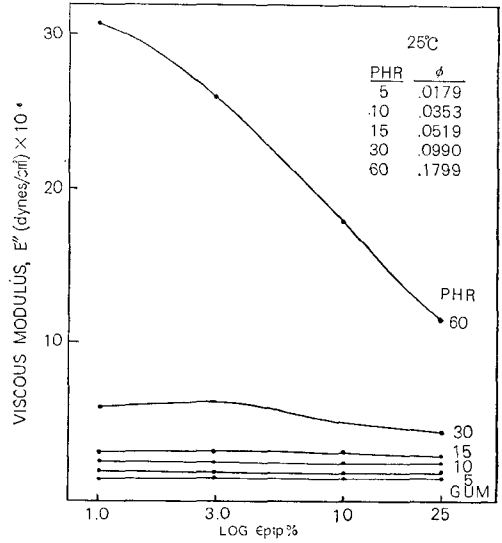


Fig. 19. Viscous modulus as a function of strain amplitude and volume fraction of N-220.

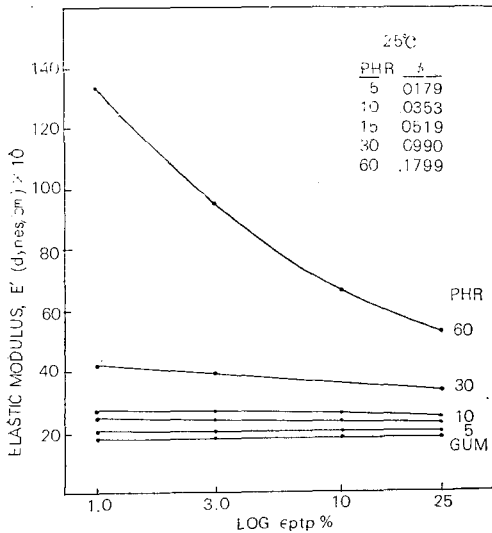


Fig. 18. Elastic modulus as a function of strain amplitude and volume fraction of N-220.

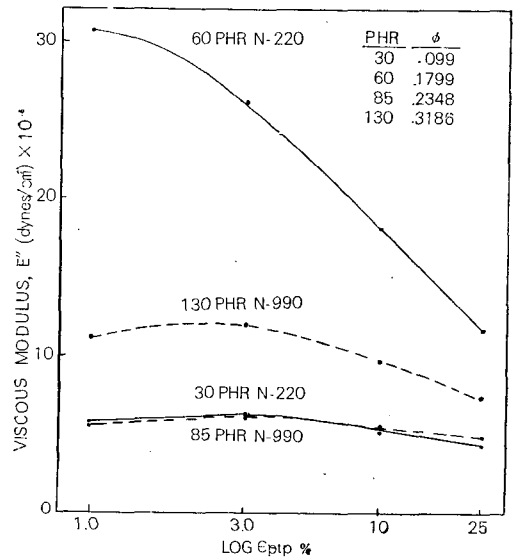


Fig. 20. Viscous modulus as a function of strain amplitude and volume fraction of N-220 and N-990.

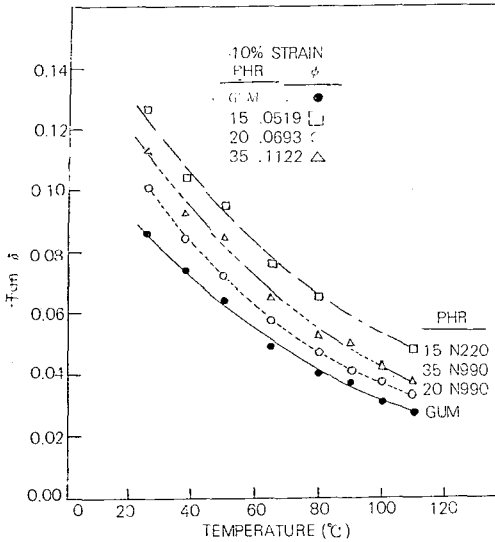


Fig. 21. $\tan \delta$ as a function of temperature and volume fraction of N-220 and N-990.

3) 고무의 Hysteresis에 대한 형태학과 카아론브랙 표면성질의 영향

Medalla와 그의 연구자들은 카아론브랙을 충전한 加黃物에서 Loss tangent는 카아론브랙의 표면적과 부하량에 의존한다는 것을 시험하였다. 이때 $\tan \delta$ 는 부하-계면적 매개변수(Loadng-interfacial-area) $\phi\psi$ 의 함수이다. 여기서 ϕ 는 카아론브랙의 체적분율이며 ψ 는 계면적이다.

$$\psi = \phi \times s \times \rho$$

여기서 s 는 비표면적이며 ρ 는 비중,

$$\phi\psi = \phi^2 \times s \times \rho$$

Loss tangent와 카아론브랙 하중사이에 관계는 Hysteresis에 대한 주요한 실마리이다.

이 실험에 사용한 배합표와 카아론브랙은 표 3, 4, 5와 같다.

여기에 사용한 實驗機器는 Model B의 Banbury mixer, Dynamic tester는 Wallace-payne Hysteresis-meter로서 10% Compression에서 진동수 0.25HZ., 1% 및 10% DSA(Double Strain Amplitude)의 條件

Table 3. Analytical Data for Carbon Blacks

Process Carbon Black Symbol in Figures	New Technology Process			Conventional Process			Treated	
	N351 C	N375 O	X-23 □	N650 Y	N220 +	X-6 ◇	X-6-Ox ▽	X-6-G △
N ₂ SA (BET), m ² /g	72.2	96.0	130.0	35.1	110.7	112.2	122.9	90.2
CTAB Area, m ² /g	74.5	94.5	127.3	37.3	104.6	107.7	120.3	—
N ₂ SA(N ₂ , I-point), m ² /g	68.1	88.7	123.8	33.8	105.0	111.4	126.7	—
"t" Area (N ₂), m ² /g	72.1	96.0	118.9	35.7	107.9	112.1	104.9	—
Iodine number	66.0	91	123.4	37	120.5	124	59	—
Tint (Cabot)	201	245	275	109	233	232	212	—
DBPA, cm ³ /100g	122.0	112	114.4	121	115.8	115	111	101.6
D _{st}	126.6	88.0	71.0	263	90.8	95.2	—	—
Quartile ratio	2.90	2.665	2.98	3.45	2.79	2.87	—	—
D _a	155.2	109.3	82.0	317	97.2	95.4	—	—
D _a /D _{st}	1.226	1.242	1.155	1.21	1.071	1.002	—	—
CSF	1.226	1.242	1.155	1.21	1.071	1.002	—	—
Bound rubber in SBR, % ^a	29.4	34.4	41.7	19.9	35.2	34.7	45.4	12.4
Bound rubber per 100m ²	0.407	0.358	0.321	0.567	0.318	0.309	0.369	0.137
Volatile, %	1.4	2.73	1.2	1.08	0.9	1.1	9.4	—
pH	6.8	6.3	6.7	9.2	6.8	7.5	1.7	—
Ash, %	0.25	0.39	0.45	0.31	0.48	0.43	0.39	—
Toluene discoloration	73	90	95.8	98.2	99	97	99.9	—

^aHeated before measurement

Table 4. Recipes of Stocks

Recipe designation	NR	B-1	B-2
NR (SMR5CV)	100	—	—
IIR (Butyl 268)	—	100	100
Carbon black	Variable	Variable	50
ZnO	5.0	5.0	5.0
Stearic acid	3.0	1.0	1.0
Oil (Sunpar 2280)	—	5.0	5.0
Antioxidant(Wingstay 100)	1.0	—	—
Oil(Circosol 4240)	10.0	—	—
MBTS	0.60	—	1.0
MBT	—	0.5	—
TMTDS	—	1.0	—
TDED(C(Tellurac)	—	—	1.5
Sulfur	2.5	1.5	1.5
Volume fraction of carbon black at indicated loadings ^a :			
35	0.129	0.137	—
50	0.175	0.185	0.185
65	0.216	0.228	—

^a Non-graphitized blacks.

Table 5. Compounding^a and Curing of Stocks

NR	IIR
0'—NR, stearic acid	Regular:
1'— $\frac{1}{2}$ black, ZnO, Wingstay	0'—Butyl
2½'—Oil, ½ black	30''—½ black, ZnO, stearic acid
4'—Clean ram	2'—Oil, ½ black
6' or 149°C—Dump	3'—Clean ram
Add MBTS & sulfur on a warm mill	4' or 177°C—Dump.
	Heat treated: 115rpm
	0'—Butyl, ZnO, stearic acid
	1'—Black
	2'—Go to 155 rpm, bringing to 163°C; hold for 5 min.
	8'—Sunpar, clean ram
	10'—Dump.
	For both regular & heat treated add accelerator & sulfur on a warm mill.
Cure: 145°C, 30' slab, 10' pills.	Cure: Varies with recipe & black.
except 50', 60' for X-6-Ox.	See Table III.

^a1180 cm³ Banbury 155 rpm, cool water.

으로 측정하였다.

NR 加黃物의 $\phi\phi$ 관계는 그림 22에서 graphited carbon black이 높은 $\tan\delta$ 을 나타내며 oxidized carbon black은 낮은 $\tan\delta$ 를 나타낸다.

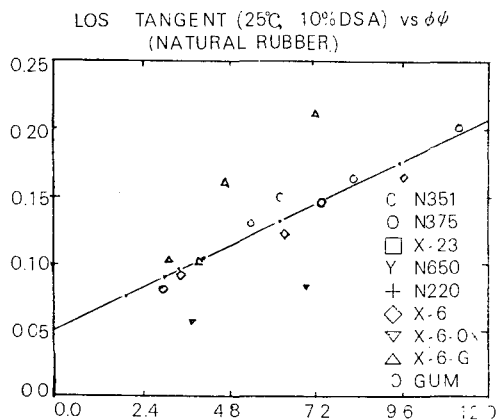


Fig. 22. Loss tangent correlation with loading interfacial-area parameter for NR vulcanizates. Conditions: 25°C. 10% pre-compression. 10% DSA+N220; ◇X-6; □X-23; ○ N375; C N351; Y N650; △ X-6-G; ▽ X-6-Ox; ⊙ Gum. Regression: $\tan\delta = 0.0503 + 0.0129\phi\phi$; $s = 0.0070$.

IIR의 加黃物의 $\phi\phi$ 관계는 그림 23에서 oxidized carbon black이 열처리 효과를 보여주고 있다.

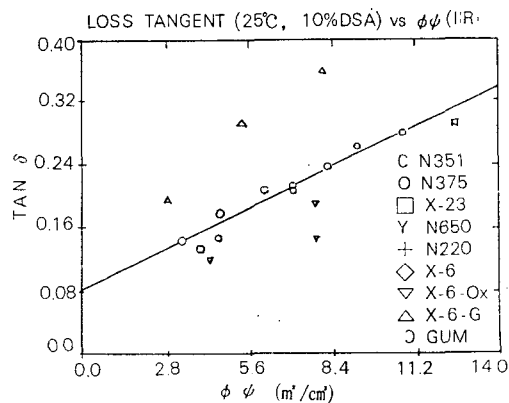


Fig. 23. Loss tangent correlation with loading-interfacial-area parameter for IIR vulcanizates. Conditions: 25°C, 10% pre-compression, 10% DSA. Symbols same as Figure 1. Closed symbols represent heat-treated batches. Regression equation: $\tan\delta = 0.0827 + 0.0181\phi\phi$; $s = 0.0140$.

normal black의 지점은 직선상에 가깝다. graphited black의 지점은 높고 oxidized black의 지점은 낮다.

NR 및 IIR 加黃物의 $\phi^{1.5}$, $\psi^{0.5}$ 의 관계는 그림 24, 25에 나타냈다.

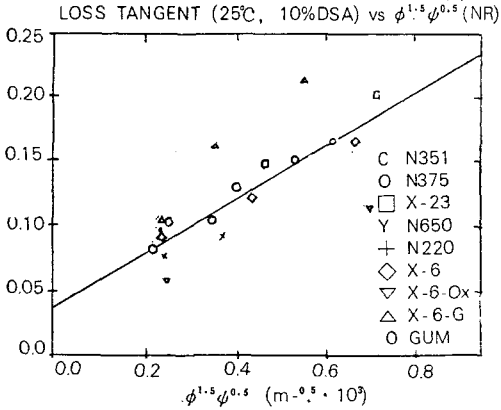


Fig. 24. Loss tangent correlation with modified loading-interfacial-area parameter, for NR vulcanizates. Conditions: 25°C, 10% precompression, 10% DSA. Symbols same as Figure 1. Regression equation: $\tan\delta = 0.00369 + 0.0650\phi\psi$; $s = 0.0098$.

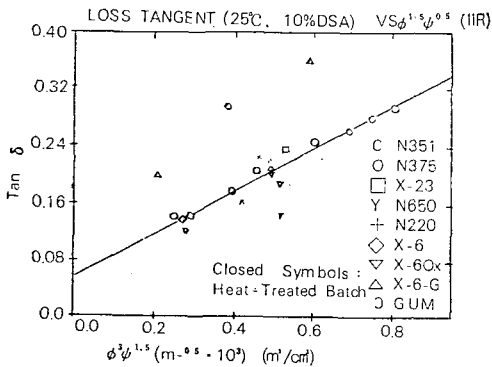


Fig. 25. Loss tangent correlation with modified loading-interfacial area parameter, for IIR vulcanizates. Conditions: 25°C, 10% precompression, 10% DSA. Symbols same as Figure 2. Regression equation: $\tan\delta = 0.0562 + 0.299\phi^{1.5}\psi^{0.5}$; $s = 0.0103$.

또 elastic modulus 값이 두개의 경우 1% DSA와 10% DSA에서 Loss modulus의 관계를 그림 26, 27에 보여주고 있다. 여기서 E'' 에 $\Delta E''$ 의 plot는 normal

black에 대해 직선관계를 보여준다. 대부분의 다른 加黃物에서도 이선에 역시 접근하고 있다. NR 및 IIR 加黃物에서 거의 같은 관계를 나타내고 있다.

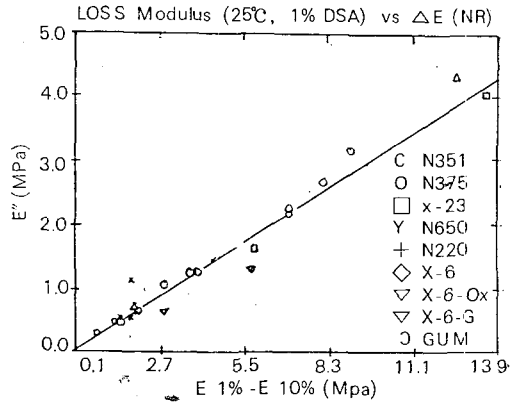


Fig. 26. Loss modulus correlation with $\Delta E'$ for NR vulcanizates. Conditions: 25°C, 10% precompression, 1% DSA. Symbols same as Figure 1. Regression equation: $\tan\delta = 0.0761 + 0.298\Delta E'$; $s = 0.131$ (for 12 points designated +, ◇, □ and ○ only).

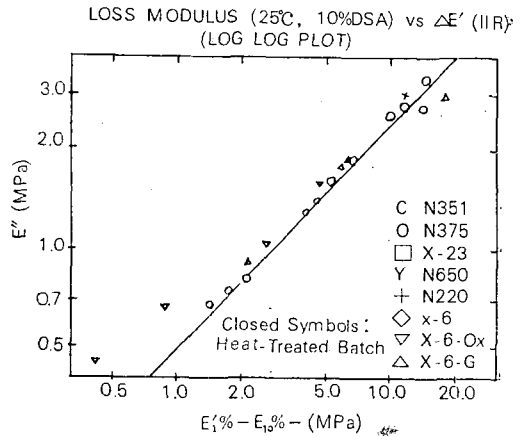


Fig. 27. Loss modulus correlation with $\Delta E'$ for IIR vulcanizates (logarithmic plot). Conditions: 25°C, 10% precompression, 10% DSA. Symbols same as Figure 2. Regression equation: $\log E'' = -0.309 + 0.6961 \log \Delta E'$; $s = 0.0239$.

이 연구는 6종의 Carbon black 부하량을 달리 함으로써 $\tan\delta$ 와 부하-계면적-매개변수 사이를 알수 있었다.

양 高分子에 있어서 graphited black은 높은 $\tan\delta$ 값을 주고 oxidized black은 낮은 $\tan\delta$ 값을 준다. 이 data는 Carbon black의 형태학의 효과를 암시해 주고 있다.

특성의 大小는 polymer, filler, 加黃劑, 연화제, 촉진제 등의 종류와 첨가량에 따라 다르게 나타난다.

参 考 文 献

5. 結 言

自動車타이어나 防振고무류의 Hysteresis 特性을 규명하기 위해서는 Rheovibron, Rheometrics dynamic Spectrometer, wallac-payne-Hysteresismeter. 등의 試驗機를 使用하며 試驗코저 하는 高分子物質에 따라 transducer를 선택해야 한다. 또 transducer에 따라 試驗片의 치수가 다르게 된다.

Hysteresis가 일어나는 原因은 力學的的不均衡, 熱的不均衡, 相不均衡에 의해서 일어난다. 또 Hysteresis

- 1) A. R. Payne; Rubber chem and technology, 37, 1191 (1964).
- 2) A. L. Medalia and S. G. Laube, Rubber chem and techno, 51, 89 (1978).
- 3) J. D. ULmer, W. M. Hess, and V. E. chirico, Rubber Chem and tenchno., 47, 729 (1974).
- 4) 日本고무協會, 5, 300 (1982).
- 5) 井本立也, レオロジー入門, 10, 92 (1963).
- 6) Lawrence, E. Nielsen, Mech prop of poly, 5, 98 (1962).