

고무의 damping 메커니즘과 疲勞特性〔1〕

최 재 운*

1. 緒 言

最近 産業公害는 重大한 社會문제이며 국가적인 과제로 대두되고 있다. 이들중에 소음과 振動 문제는 今後 기술의 진보로 진전할 것임은 틀림없으나 이러한 문제를 해결하기 위해서는 먼저 소음과 振動의 제어 기술에 대한 진보가 요망된다.

특히 高分子 材料의 粘彈性 性質을 利用한 damping 材料의 개발은 미국과 유럽에서는 선박 産業과 自動車 産業의 발전과 더불어 발전되어 왔으며 日本에서는 材料開發이 10年前부터 活發 해지고 있다.

Damping 材料는 振動 감쇄材料 및 제어材라고 부르며 機械的인 振動에 能量을 熱에너지로 變換하여 振動을 감쇄하는 것으로서¹⁾ damping 材料의 技術的 內容은 아직 充分히 確立되어 있지 않다.

Damping의 性能을 나타내는 量에는 여러가지가 있으나 電氣, 機械, 物理等的 專門分野에 依해서 使用되는 경우 各各 다르게 나타나나 各量 사이에는 간단한 관계가 存在한다.

本章에서는 高分子 材料中에서 고무加黃休의 動的인 特性과 damping 特性에 對한 개괄적인 이해 方法을 소개하려 한다.

※ (주) 경도 常務理事, 工學博士

2. Damping의 週期와 溫度依存性

高分子 材料의 動的特性 測定 實驗은 여러가지 實驗形態가 있다. 예를 들면 자유진동 방법, 강제공명진동 방법, 비공명강제진동 방법, 波動 또는 衝擊을 伝波시키는 方法등 여러가지가 있으며 이러한 實驗장비는 進단特性이나 引張特性만을 測定하는 것이 아니라 bulk property를 測定하기 위해 고안되었다.²⁾

Dynamic mechanical test는 sin波나 주기적인 stress로 實驗材料에 變形을 줄 때 材料가 나타내는 特性을 測定하는 것이다.³⁾ 動的 特性 實驗의 結果는 complex modulus나 compliance 項으로 나타나는데 高分子 材料의 stress나 strain은 일반적으로 같은 相에 나타나지 않으므로 modulus와 damping의 두 性分을 測定할 수 있다.

線形 粘彈性 物質이란 stress와 strain의 관계가 time(또는 frequency)과 溫度의 함수이며 stress크기의 함수는 아니다.⁴⁾ 간단한 進단變形 상태하에서 고무는 全變形 범위內에서 線形的인 特性을 나타내지만 compression하였을 때는 shear mode나 buckling mode가 非線形으로 나타난다.

粘彈性 物質의 動的特性에 對한 研究는 spring과 dash pot의 assembly를 利用하여 주입된 變形에 對한 反應을 관찰하는 것으로서 sin波로

전단變形되는 고무는 Hook Spring과 평행해 있는 Newton dash pot를 사용하여 점탄성특성을 나타낼 수 있다.³⁾

Snowdon⁸⁾은 線形 粘彈性 物質의 stress와 strain의 관계를 임의의 次數를 갖는 (1)式과 같은 미분방정식의 形態로 表現하였다.

$$\left[A_0 + A_1 \frac{\partial}{\partial t} + A_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + A_n \frac{\partial^n}{\partial t^n} \right] \tau = \left[B_0 + B_1 \frac{\partial}{\partial t} + B_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + B_n \frac{\partial^n}{\partial t^n} \right] \gamma \dots (1)$$

τ : stress

γ : strain

A, B : 常數

윗式 (1)에서 A_0, B_0, B_1 의 값은 상당히 작은 값이며 다른 A, B값은 0이므로 (1)式은

$$\tau = C_1 \left[K_0 + \eta \frac{\partial}{\partial t} \right] \gamma \dots (2)$$

로 表現할 수 있으며 spring성분에 기인된 stress는 단지 변위의 함수이나 粘性stress는 변위의 함수이다.

變形이 sin波로 變化하는 조건하에서 spring 응답은 變形의 內相에 있으며 粘性응답은 90° 相 밖에 存在한다. 그래서 input한 stress가 變形이 없는 상태에서는 粘性응답이 最大에 달한다. 이러한 위상차는 복소수를 使用함으로써 수학적 表現으로 나타낼 수 있다. 즉 (1)式을 수학적 式으로 表現하면

$$\left[A_0 + (JW)A_1 + (JW)^2A_2 + \dots + (JW)^nA_n \dots \right] \tau = \left[B_0 + (JW)B_1 + (JW)^2B_2 + \dots + (JW)^nB_n \dots \right] \gamma \dots (3)$$

으로 되며 이는 더욱 간단하게

$$\left[a_1(W) + Ja_2(W) \right] \tau = \left[b_1(W) + Jb_2(W) \right] \gamma \dots (4)$$

式으로 表現된다. 여기서 $a_1(W), a_2(W), b_1(W)$ 와 $b_2(W)$ 는 주기함수이며

$J = \sqrt{-1}$ 이다.

복소수의 比도 복소수이므로 式 (4)에서 定義된 strain에 對한 stress의 比도 간단히 복소수로서 表現할 수 있다.

즉 어떤 物質에서 strain에 對한 stress의 比는 複合전단 modulus G^*w 로 表現되며 실수부와 허수부를 갖는다. 여기서 실수부에 해당하는 부분은 彈性性分이고 허수부에 해당하는 부분은 粘性性分이며 $\tan \delta$ 는 complex modulus의 실수부에 對한 허수부의 比이다.

G^*w 를 彈性性分으로 하고 G^*w 를 粘性性分이라 할 때 주어진 溫度에서 strain에 對한 stress의 複素比는 다음式으로 表現된다.

$$G^*w = G^*w + JG^*w = G^*w (1 + J \tan \delta_w) \dots (5)$$

여기서 G^*w 는 복소동력학적 전단應力이며 침가 문자 W 는 주기 의존성을 나타낸다.

粘彈性 Model 1에서 spring과 dash pot 성분은 보통 frequency에 관계가 없다고도 가정되고 線形的인 관계가 있다고도 가정되나 제한된 주기 범위를 제외하고는 이식이 고무상 物質의 特性을 대변한다고는 할 수 없다. 그리고 고무의 stiffness에 依存하는 complex frequency는

$$K^*w = G_w^* = C_1 G^*w (1 + \tan \delta_w) \dots (6)$$

式으로 表現이 가능하다.

여기에서 C_1 : 상수 = $\frac{A}{h}$

(A : 단면적)
(h : 두께)

그러나 線形物質에 對해서는 frequency가 낮고 溫度가 낮은 상태에서 나타나는 實驗結果와 frequency가 높고 溫度가 높은 상태에서 나타난 實驗結果는 유사하다는 결과로부터 週期와 溫度의 super position 원리를 생각해야 한다.

溫度가 낮은 상태에서는 分子의 熱운동은 감소하게 된다. 彈性體의 變形은 이러한 운동에 기인하므로 낮은 온도에서 주어진 stress에 對한 응답은 보다 지연되어 지고 G^*w 는 增加한다. 그리고 충분히 낮은 溫度에서는 본래 分子의 운동은 일어나지 않고 유리와 같은 特性을 나타내며 變形은 내부 원자사슬의 straining에 기인하

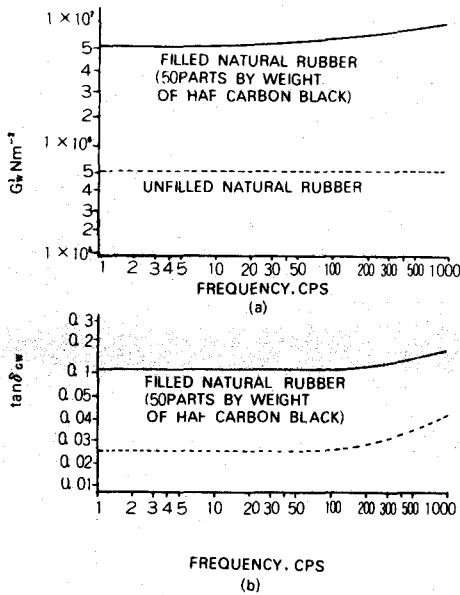


Fig. 1. Frequency dependence of (a) the dynamic shear modulus, and (b) the loss angle tangent possessed by filled and unfilled natural rubber (Snowdon, 1963).

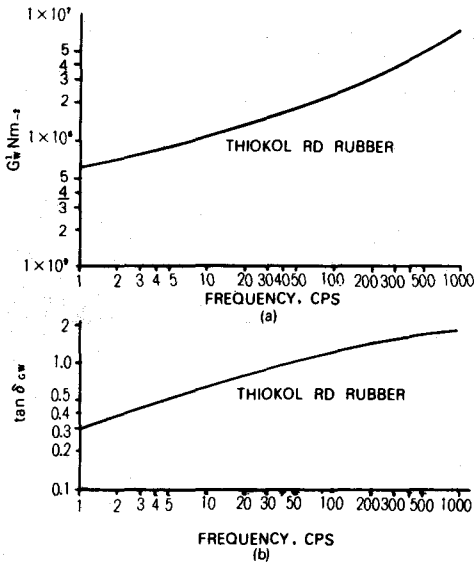


Fig. 2. Frequency dependence of (a) the dynamic shear modulus, and (b) the loss angle tangent possessed by Thiokol RD rubber (Snowdon, 1963).

여 높은 modulus를 지닌다.

그러나 고무와 같은 물질의 온도 및週期依存성을 검토하면 G' 와 $\tan \delta$ 가 매우 느리게變化하는領域을 갖는데 그領域에서는 온도와週期에 의존하는 특성이 나타난다. 그리고 G' 와 $\tan \delta$ 의 값은 유리전이 온도와 유리전이領域에서 점점 빠르게變化하지만 特定한 값은 아니다.

Fig. 1과 Fig. 2는 천연고무의 주기依存성을 나타내었으며 damping이 낮은 고무와 damping이 높은 고무인 Thiokol RD에 관하여 주기의 변화에 따른 동적특성의 변화를 나타내었다.

Fig. 1과 Fig. 2의 frequency범위는 大部分의 實驗機械의 능력을 증가한 것이지만 産業의 여러 경우에 있어서는 더 이상의 frequency를 요구할 때도 있다. 이러한 난점은 Ferry와 Fitzgerald¹⁷⁾의 변수를 감소한 方法에 의해 해결될 수 있으며 이는 時間과 온도의 super position 관계로부터 얻어진다. 즉 여러 온도범위에서와 제한된 frequency 범위에서 얻은 data는 하나의 기준 온도에서 frequency의 범위를 확장한 결과를 얻게 해준다. 그러나 이러한 data를 정리하는데 있어서 두 단계의 전환이 필요하게 된다.

첫째 : 고무의 密度가 온도의 변화에 따라 달라 지는데 이는 실제의 彈性 modulus가 절대 온도에 比例하기 때문이다. 그래서 어떤 實驗 온도 T에서 나타난 값은 기준 온도 T_0 에 해당하는 감소값으로 계산되어야 한다. 이러한 이유에서 動的인 複合 전단 modulus의 內相成分은 기준 온도에서 다음 式으로 表現할 수 있다.

$$J'rw = (J'w - J_{\infty}) (T \rho / T_0 \rho_0) + J_{\infty} \dots \dots (7)$$

여기서 compliance J는 G의 inverse modulus이고 J_{∞} 는 유리영역에서 제한된 變形에 상당하는 매우 작은 compliance값이며 ρ 와 ρ_0 는 T와 T_0 온도에서의 고무의 密度이다. 常溫에서 J_{∞} 와 J'_{∞} 값을 비교할 때 J_{∞} 는 매우 작은 값이므로 무시할 수 있으며 다음과 같은 式으로 表現된다.

$$G'rw = G'w T_0 \rho_0 / T \rho \dots \dots \dots (8)$$

마찬가지로 동력학적인 複合전단 modulus G^*

와 外相成分인 G'' 는

$$G''_{rw} = G''_w T_0 A / T_e \dots (9) \text{와}$$

$$G''_{rw} = G''_w T_0 A / T_e \dots (10) \text{로서 表現이 가능하다.}$$

(여기서 溫度는 °K이다.)

두번째 단계는 frequency축에 따라 여러 溫度 범위에서 얻어진 G''_w, G'_{rw}, G''_{rw} 의 modulus곡선의 전환이다.

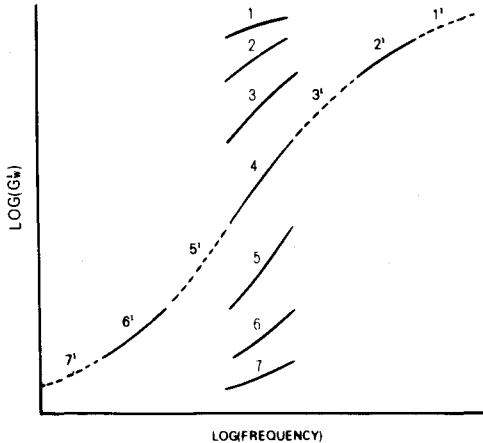


Fig. 3. Construction of composite frequency-dynamic shear modulus curve from data obtained within limited frequency range and at different temperatures. Curves 1-7 relate to increasing temperature, that for curve 4 being the 'reference temperature' T_0 .

Fig. 3에 있어서 (1)-(7)번까지의 곡선 값을 frequency축에 평행으로 이동하면 frequency에 대한 modulus의 단일 곡선을 얻을 수 있다. 그러나 실제에 있어서는 단지 곡선의 일부만이 유용할 경우가 있으며 여러 溫度범위에서 완전한 c-curve를 얻는 단계에서는 곡선의 전부가 필요하지 않다.

Frequency에 대한 modulus의 단일 곡선을 얻기 위해서 Fig. 3을 예들들어 설명하겠다.

Fig. 3의 4번째 곡선을 기준 곡선으로 선택하고 4번째 곡선을 얻은 溫度를 T_0 라 할 때 다른 곡선은 기준으로 선택된 곡선과의 溫度차이가 알려져 있으므로 이 溫度差에 따른 frequency의 變化를 알아야 만이 완전한 곡선을 만들 수 있다.

즉 이와 같은 관계는 다음 式으로 表現할 수 있다.

$$\Delta T = T - T_0 \dots (11)$$

$$\Delta \log w = \log w_0 - \log w \dots (12)$$

여기서 ΔT 는 溫度의 차이이고 $\Delta \log w$ 는 logarithmic scale에서 frequency의 變化를 의미하며 W_0 와 T_0 에서 측정된 값은 W 와 T 에서 측정된 값과 동일하다는 것을 나타낸다.

(11)式과 (12)式에서 T_0 는 -부호이며 W_0 는 +부호이다.)

ΔT 와 $\Delta \log w$ 가 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7로 서로 plot하면 Fig. 4의 1곡선을 形成한다.

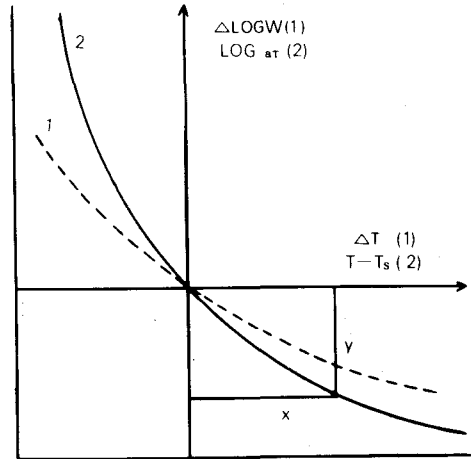


Fig. 4. Relation between temperature difference ΔT or $(T - T_s)$ and corresponding log frequency difference $\Delta \log w$ or $\log a_r$; (1 = experimental curve, 2 = master curve), from eqn (13).

이러한 곡선이 여러 종류의 고무에서 얻어졌을 때 曲線의 形狀은 같은 形態이나 축과 서로 다른 거리로 떨어져 있는 狀態로 되며 축에 따라 이동을 시키면 하나의 master curve를 얻을 수 있다. 이 master curve는 W. L. F (Williams, Landel, Ferry) 式으로 表現되어 진다.

$$\log a_r = \frac{-8.86 (T - T_s)}{(101.6 + T - T_s)} \dots (13)$$

(13)式에서 T_s 는 材料의 特性溫度이고 a_r 는 T_s 와 T 에서 frequency의 비이며 여기서 測定

된 特性은 같은 값을 갖는다.

a_T 는 T 나 T_s 에서 완화시간(relaxatin time)의 比로서 定義되며 frequency가 완화시간의 역이므로 주어진 定義와 同一하다.

그리고 材料의 特性溫度 T_s 는 일반적으로 유리전이온도 보다 $46^\circ\text{C} (\pm 5)$ 정도 높은 溫度에서 발견되므로 (13)式은

$$\log a_T = \frac{-16.2(T - T_g)}{55.6 + T - T_g} \dots\dots\dots(14)$$

이 된다.

Fig. 4의 實驗에서 얻어진 곡선 1을 master curve인 곡선 2와 일치시키기 위해서는 곡선 1이 ΔT 축에서 x 만큼 이동하여야 하고 $\Delta \log w$ 에서는 y 만큼 이동하여야 한다.

$$\Delta T = (T - T_s) - x \dots\dots\dots(15)$$

$$\Delta \log w = \log a_T - y \dots\dots\dots(16)$$

로 나타난다. 그리고 x 와 y 는 별다른 중요성이 없으며 단지 기준곡선으로 선택된 Fig. 3의 곡선에 의존한다. 특히 x 와 y 가 zero로 나타나는 경우에는 이 기준곡선이 材料의 特性溫度에서 얻어진 경우이다. 그리고 T 가 ΔT 와 같을 때 ΔT 는 zero이며 따라서 아래와 같은 式을 얻을 수 있다.

$$T_s = T_0 - x \dots\dots\dots(17)$$

윗 式으로 부터 x 는 實驗에서 얻을수 있는 값이고 T_0 는 알려진 값이기 때문에 재료의 特性溫度를 찾는 方法을 알 수 있다. 그리고 Fig. 3에서 설명된 frequency곡선의 super-position理論은 선택된 曲線의 frequency의 200배와 선택된 曲線의 $T_s \pm 50^\circ\text{C}$ 의 溫度범위에서 적용할 수 있다는 것이 증명되었다.

Fig. 3은 reduced variables 方法과 super-position 원리가 未加黃 天然고무와 純고무加黃體와 carbon black이 充填된 天然고무加黃體의 溫度와 週期에 따른 各各의 實驗結果로부터 얻어진 各各의 master curve가 적당한 T_s 값(248°K)을 利用하면 하나의 master curve로 전환될 수 있다는 것을 보여준다.

이 實驗으로 부터 얻은 結果는

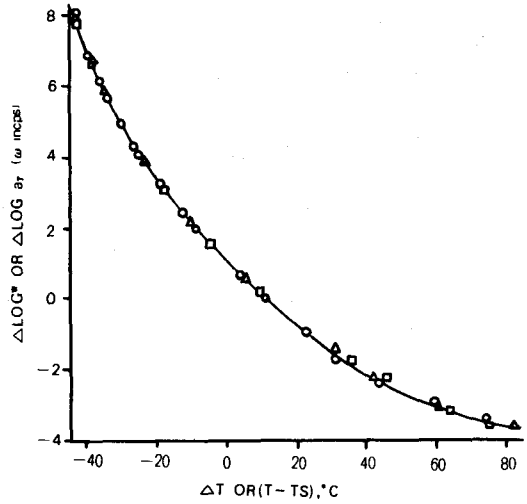


Fig. 5. Experimental values of temperature difference (ΔT) and log frequency shift ($\Delta \log w$) compared with master curve of $\log a_T V. (T - T_s)$, for natural rubber. \square unvulcanised, Δ vulcanised gum, \circ vulcanised containing carbon black.

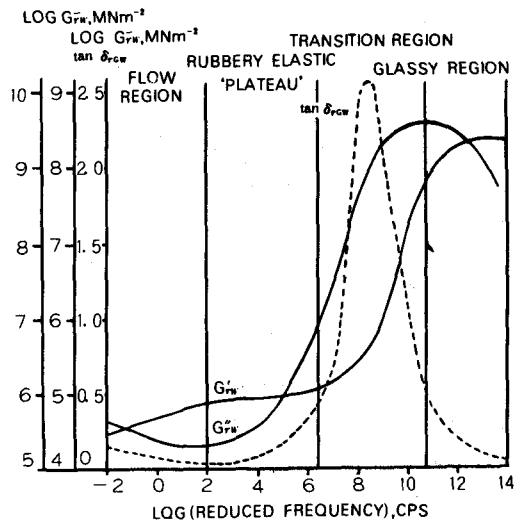


Fig. 6. Composite curves for dependence of reduced moduli (G'_{rw} and G''_{rw}) and $\tan \delta_{rcw}$ for unvulcanised natural rubber on frequency at reference temperature of 25°C . Curves are derived from results taken at temperatures ranging from -73 to $+60^\circ\text{C}$.

分子의 이완時間이 溫度에 依存하기 때문에 예상한 것과 마찬가지로 複合動的 modulus의 內相成分과 外相成分의 frequency變化는 같게 나타났다는 점이다.

Fig. 6의 data는 未加黃 天然고무에 對해 一定한 frequency와 여러溫度 범위에서 얻은 data를 25°C의 기준溫度로 轉換시켜 frequency의 범위를 淸정시켰을 때의 상태를 나타내었다.

G'_{rw} 와 G''_{rw} , $\tan \delta$ 의 複合曲線은 이들 曲線이 주기에 依存함을 보여주며 材料의 物理的인 振動이 週期에 따라 變換하는 것을 보여준다. Fig. 6에서 나타났듯이 $\tan \delta G_w$ 는 고무가 유리狀態와 彈性狀態 사이의 전이지역을 통과할 때 最大로 나타났으며 낮은 frequency에서 유동領域은 未加黃고무材料의 전형으로서 粘性特性은

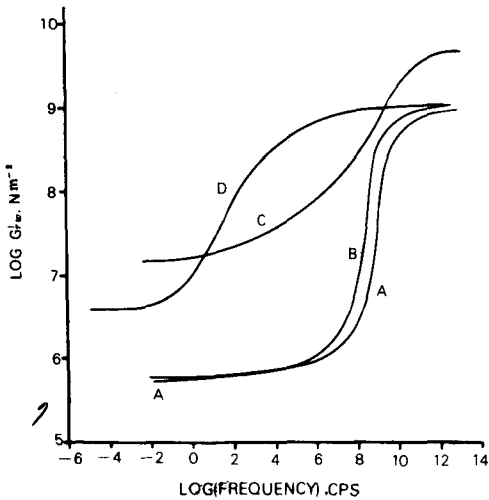


Fig. 7. Composite curves of dependence of dynamic modulus G'_{rw} on frequency for natural rubber; A unvulcanised; B-gum vulcanisate; C-vulcanisate containing carbon black; D-ebonite. Reference temperature; A, B, C-0°C; D-60°C

이 영역에서 가장 우월하게 나타남을 보여준다.

Fig. 7과 Fig. 8은 未加黃 天然고무(A)와 加黃이 조금된 天然고무(B)와 HAF50phr이 充填된 天然고무加黃體(C)와 加黃이 充分히 일어난 ebonite(D)에 對한 G'_{rw} 와 G''_{rw} 의 複合曲線을

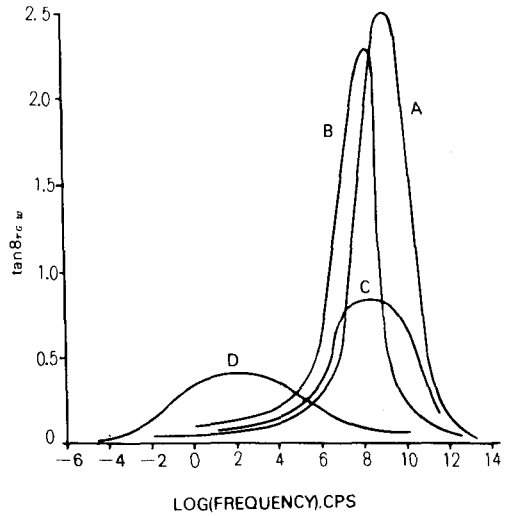


Fig. 8. Composite curves of dependence of loss angle tangent on frequency. Curves A, B, C, D for natural rubber mixes and reference temperatures applicable to Fig. 7.

Table 1. PARAMETERS OF GENERALISED MODULUS-FREQUENCY CURVES FOR NATURAL RUBBER

Natural rubber	T_s		J_w $m^2 N^{-1}$	G'_w	
	K	°C		elastic region	glassy region
				MNm^{-2}	
A Unvulcanised	248	-25	8×10^{-12}	0.62	1240
B Gum, lightly vulcanised	251	-22	8×10^{-12}	0.62	1240
C Vulcanised plus 50 parts carbon black	253	-20	2.5×10^{-12}	11.2	4340
D Ebonite	360	+87	8×10^{-12}	3.55	1240

나타내었으며 Fig. 7과 Fig. 8의 曲線을 construction하는데 關係된 자료는 Table. 1에 주어져 있다. 그리고 curve. A, B, C는 273°K에서의 곡선이고 D는 333°K에서의 곡선이다.

材料的 非線形的인 粘彈性 特性은 두가지 理由 때문에 發生된다.

(1). 變形과 geometrics의 양태가 非線形 stress-strain curve를 形成하는 데에 따른 것과

(2). 材料的 特性에 따른 内部的인 非線形性이다.

(1)에 따른 非線形性은 複合動的 modulus가 진동폭과 진동주기와 溫度에 依存할 때 정상상태에서 나타나는 現象으로서 여기서는 superposition의 원리가 더 이상 적용되지 않고 材料的 特性이 一定한 계수를 지닌 편 미분방정식으로 表現되지 않는다.

(2)에 따른 非線形性은 振幅과 더불어 frequency에 依存한다. 고무에서 나타나는 非線形은 모든 고무에서 접할 수 있으며 加黃된 gum의 形態에서의 非線形은 적은 應力集中에 依한 網目鎖의 破裂로 부터 發生하는 것과, 分子 entanglement를 배열하는데 소요되는 에너지와 strain된 고무를 결정화하는데서 나타난다. 그러나 이러한 效果는 部品이 使用되는 낮은 strain領域에서는 뚜렷하지 않으며 가장 重要한 非線形性은 carbon black을 充填劑로 첨가할 때 일어난다.

그리고 아주 낮은 strain하에서 振幅에 依存하는 複合動的 modulus G^*wx 의 內相成分의 最高값은 carbon black aggregate와 structure에 따른다. 이 structure는 振幅에 매우 민감하여 振幅이 增加되어 모든 structure가 破壞되었다고 가정되는 극한치에 도달하였을 때 G^*wx 의 크기가 감소한다. 이러한 극한 振幅에서 G^*wx 의 값이 gum rubber에 비해 조금 높은 理由는 carbon black 粒子和 고무分子사이에 adhesion이 發生한 것과 고무에 침투된 carbon black粒子的 hydrodynamic때문이다.

G'_0 를 낮은 振幅에서 complex dynamic modulus의 內相成分에서 극한 값이라하고 G'_∞ 를 큰 振幅하에서 극한 값이라하면 ($G'_0 - G'_\infty$)는 filler가 充填된 加黃體의 filler structure에 따른 전체에너지 저장능력을 의미하며 ($G^*wx - G_\infty$)는 加黃體가 sin波의 形態로 strain된 후에 남아 있는 에너지 저장 능력의 측정치이다.

3.고무에 있어서 波動的의 效果

完全한 彈性體로 구성되고 작은 단면적을 가진 물체에 波動이 移動할 때 이들의 속도는 Young modulus와 密度的 간단한 함수이다. 그러나 고무는 完全한 彈性體가 아니기 때문에 波動의 속도는 고무를 特性에 따른 damping이나 viscous component에 依存한다.

波動의 속도는 다음 式으로 나타낼 수 있다.

$$V(m/s) = \left(\frac{DEw}{\rho} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (18)$$

Ew : (N/m^2)

ρ : (kg/m^3)

D : $\tan \delta_{EW}$ 의 전형적인 함수

Table 2. $\tan \delta_{EW}$ 와 D의 관계

$\tan \delta_w$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0
D	1.00	1.03	1.12	1.6	1.45	1.65	3.05

波動의 속도는 週期的 增加와 더불어 增加하며 溫度가 낮아짐에 따라 감소한다. (材料的 特性이 線形일 경우에는 super position이 가능하다)

Table 3은 일반적인 고무에 대한 波動의 속도를 나타내었다.

그러나 Table 3에서 나타낸 이상적인 과장이 고무試驗片的 횡측dimension보다 5배 정도 작다고 가정하면 (18)式에서 나타난 속도와 과장은 실제 속도와 실제 과장값을 얻기위하여서는 Table 4에 나타난 적당한 보정계수를 곱해 주어야 한다.

특히 아주 높은 週期에서는 波動이 고무를 통해서 더이상 이동하지 않으므로 문제가 더욱 복잡해지는데 이는 bulk modulus가 속도를 결정하는 인자가 되었기 때문이다. 초음파에 대한 속도는 Table 3의 frequency보다 높게 나타나며 초음파 주파수에 대한 전형적인 속도 값과 과장이 Table 5에 주어졌다.

Fig. 9는 음속과 각각 다른 온도에서 cis-1.4-polybutadiene의 damping factor를 溫度의

Table 3. VELOCITIES AND WAVELENGTHS OF LONGITUDINAL VIBRATIONS IN RUBBER

Rubber	Temperature °C	Velocity (ms ⁻¹) at			Wavelength (cm) at		
		300c/s	1000c/s	3000c/s	300c/s	1000c/s	3000c/s
Natural rubber: 'gum compound'	23	46	51	-	15	5.1	-
+10pt carbon black*	23	75	85	-	25	8.5	-
+20pt carbon black*	23	-	170	-	-	17	-
+30pt carbon black*	23	-	250	-	-	25	-
Butadiene - styrene: SBR gum compound	5.5	-	104	145	-	10.4	4.8
	13.5	-	80	112	-	8	3.7
	25	60-65	70-75	87	20-22	7-7.5	2.9
	50	-	67	70	-	6.7	2.3
Butyl, gum compound	0	-	240	-	-	24	-
	30	-	90	-	-	9	-
Butadiene-acrylonitrile: gum compound [⊕]	23	66	74	-	22	7.4	-
Neoprene GRT: gum compound	23	62	72	-	21	7.2	-
Thiokol ST: gum compound	23	50	55	-	17	5.5	-

Note: These are 'ideal' values for cross-sections that are small compared with the wavelength.

*SAF grade carbon black, giving rubbers of hardness 50°, 56° and 61° BS, respectively.

⊕Hycar 194.

Table 4

Ratio of ideal wavelength to diameter	Factor
5	0.97
3	0.93
2	0.86
1.5	0.77
1.0	0.65
0.75	0.60
0.5	0.56

함수로서 나타낸 것이다. 이러한 測定은 Bacca redde와 Butta^{18,19)}에 依해 frequency가 2~20 kC/s에서 실험되었다.

Fig 9에서 나타난 음속曲線의 形態와 filler를 充塡하지 않은 시험편의 溫度에 對한 damping factor의 形態는 amorphous하고 선형적인 高分子에서 나타나는 特性이다.

filler를 充塡하지 않은 시험편의 음속곡선은 두번의 기울기 變化를 나타내는데 하나는 -96 °C (T_g), 다른 하나는 -65°C (T_s)에서 나타난다. 그러나 T_g값은 보통 측정된 T_g값에 정확

하게 일치하지 않는데 이는 실험週波數에 의존하기 때문이다.

T_g보다 낮은 온도에 있어서 T에 對한 Q⁻¹의 곡선은 온도와 거의 무관한 직선의 형태이며 T_g보다 높은 온도인 -63°C에서는 최대값을 통과하는 溫度의 增加 함수가 된다. 이에 比해 T_g에서 溫度曲線에 對한 속도의 기울기 變化는 유리전이점과 관련이 있고 T_s에서 기울기의 變化는 T_g에서 들뜬分子의 分子운동 完化효과에 기인한다. 이러한 이유 때문에 溫度에 對한 d-amping factor곡선에 T_d의 최대점이 유리전이점 이상의 온도에서 나타난 것이 설명된다.

carbon black이 充塡된 cis-1.4-polybutadine의 시편을 carbon black이 充塡되지 않은 시편과 비교해볼 때 carbon black이 充塡된 시편은 각 온도에서 음속이 보다 높게 나타났으나 T_g, T_s와 T_d가 같은 점에서 발생하였으며 온도에 對한 Q⁻¹의 곡선은 높은 분산지역에서 더욱 더 불균형을 이룬다.

Table 5 VELOCITIES AND WAVELENGTHS OF ULTRASONIC VIBRATIONS IN RUBBER

Rubber	Temperature °C	Velocity (m/s) at		Wavelength (cm) at	
		100kc/s	10Mc/s	100kc/s	10Mc/s
Natural rubber:					
gum compound	-20	1750	2200	1.75	0.022
gum compound	+30	1450	1500	1.45	0.015
+47pt carbon black	+17	c. 1600	-	1.6	-
+140pt carbon black	+17	c. 1700	-	1.7	-
Buatadiene-styrene: SBR gum compound	-20	1850	1550	1.85	0.021
Butyl: gum compound	-20	3300	3000	2.3	0.030
	+30	1600	2000	1.6	0.020
Butadiene-acrylonitrile: NBR	+20-25	1700-2000 at 1-10Mc/s	-	-	0.017-0.020
Neoprene	+30	1500 at 1Mc/s	-	-	-

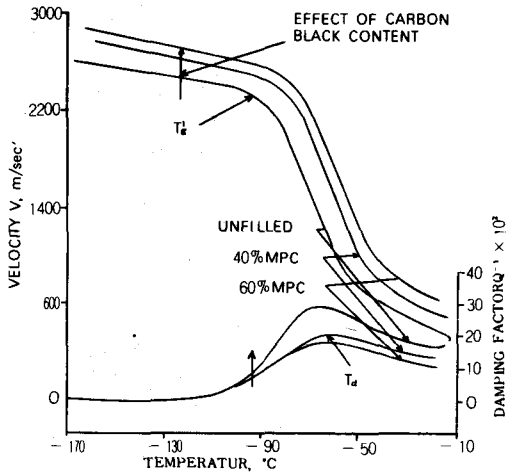


Fig. 9. Sound velocity and damping factor in cis-polybutadiene (Baccaredda and Butta, 1960a, b).

4) 고무의 動的波勞現象

고무加黃體에 週期的인 stress를 加했을 때 加黃體의 점진적인 變化를 疲勞라 한다.

變化에 있어서 가장 두더러진 점은 modulus의 점진적인 變化이며 이는 creep性和 같이 一定한 stress에 의해 점차적으로 strain이 增加하는 relaxation形態와 유사하다고 할 수 있다.

Sawaragi, Fukada, Machida¹⁵⁾等은 정적變形이 加해진 시험편에 一定한 振幅을 가진 週期的인 變形 힘을 加했을 때 고무 시험편의 torsional

oscillation로 부터 logarithmic cycle횟수에 對한 modulus의 관계가 creep性和 유사한 직선 관계가 성립되는 것을 발견하였다.

고무加黃體의 疲勞에 依한 modulus의 감소는

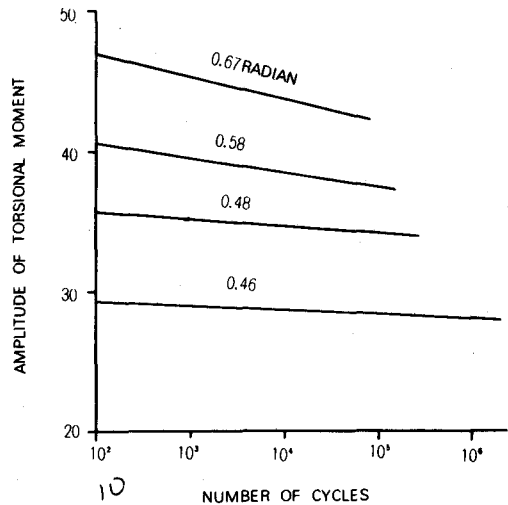


Fig. 10. Changes in modulus (measured by 'amplitude of torsional moment') due to fatigue cycles imposed on static deformations ranging from 0.46 to 0.67 rad; end of line represents failure of specimen. Mix used contained 38phr calcium carbonate and 30phr acetylene black. test frequency 11c/s (Sawaragi, Fukada and Machida, 1955).

정적인 變形보다 빠르고 크며 정상적인 變形을 2.2%에서 6%로 增加시킴에 따라 疲勞cycle의 횟수는 10배 정도 감소한다.

다른 研究에 依하면 고무加黃體 內에 carbon black의 비율이 크면 클수록 modulus의 감소가 심하여 진다는 것인데 이는 carbon black의 structure의 破壞가 천천히 일어나는 현상으로 본다. 破壞에 이르는 疲勞壽命은 정적인 變形을 增加할 수록 40 : 1 정도의 비로서 급속히 피로수명이 감소하는 것으로 나타났다.

이와 같은 현상은 Roelig와 Fromandi¹⁴⁾가 원기둥形 고무를 전단變形시켰을 때 나타난 結果와 같았다. Fig.11에서 나타난 stress에 따른 피로수명의 변화는 Roelig實驗장비를 사용하여 반복되는 전단력을 원기둥형 시험편의 한 끝에 一定한 tangential force를 加하고 난뒤 원기둥의 축에 따라 650rev/min로 회전시킴으로 얻어졌다.

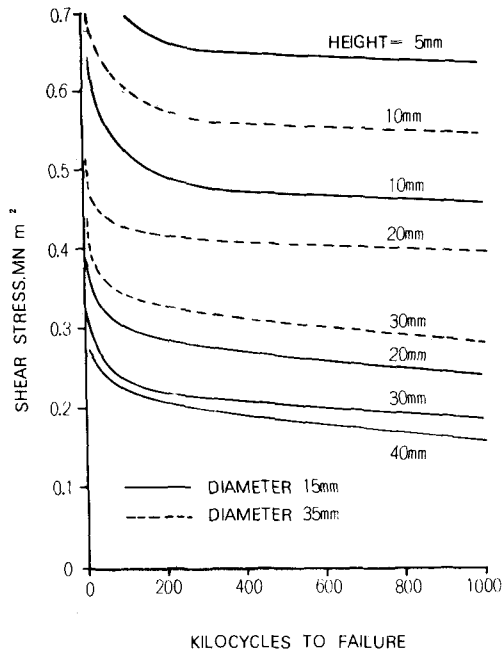


Fig. 11. Variation of fatigue life (kilocycles to failure) with applied stress for rubber cylinders (Roelig and Fromandi, 1952).

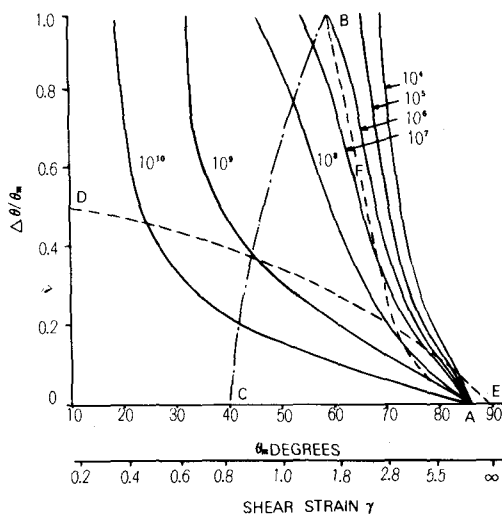


Fig. 12. Influence of maximum angular strain (θ_m) and extent of strain cycle ($\Delta\theta$) on fatigue life of mountings stressed in torsion; fatigue life is expressed as cycles to failure ranging from 10^4 to 10^{10} (Turner, 1957).

사용된 시험편은 정적전단 modulus가 0.9MN m^{-2} 을 지닌 고무加黃體로서 여러가지로 dimension이 다른 cylinder形態의 시험편으로서 전단 stress와 疲勞壽命에 이르는 cycle이 점철된 전형적인 曲線이다. 그리고 이 곡선에서 나타난 바는 형태에 따라 stress가 감소하더라도 疲勞壽命이 增加하는 것도 있다는 것이다.

Turner¹⁵⁾가 지적한 바로는 고무加黃體의 궁극적인 破壞는 고무가 使用되는 동안 극한 인자에 依해 破壞가 일어나는 것이 아니라 破壞가 일어나기 전에 加黃體가 수용할 수 없는 modulus의 큰 變形때문 이라고 하였다.

그리고 실제로 고무를 使用하는데 있어서 파괴라는 것은 彈性率 또는 modulus의 10%감소라 정의 하였다.

Fig. 12는 最大 angular strain을 θ_m 으로 定義하고 最大 angular strain과 最低 angular strain과의 차를 $\Delta\theta$ 라 定義한 變形cycle에 있어서 變形조건 變化에 따른 結果를 설명하고 있다.

그리고 stress는 shear strain에 比例하고 angular deformation θ 에는 무관하므로 Fig. 12에 shear strain r 의 scale을 첨부하였다. 또한 각각의 continuous line이 파괴에 이르는 cycle수로 나타내므로 $\Delta\theta/\theta_m$ 을 0.4, θ_m 을 65° 라 두면 즉 52° 의 평균 strain과 $\pm 13^\circ$ 의 cycle strain振幅은 10^7 cycle의 壽命을 기대할 수 있다.

$\Delta\theta/\Delta m = 0$ 인 horizontal line은 정적인 조건을 나타내며 curve가 수렴하는 점 A는 static breaking strain을 의미하므로 주어진 data에서 $\theta_m = 86^\circ$ 에 해당한다. 그리고 $\Delta\theta/\theta_m = 1$ 일 때 strain cycle의 최소가 0이므로 이 조건은 최소의 壽命이 나타나는 조건으로서 고무 spring이나 mounting이 load가 없는 조건에서는 거의 적용되지 않기 때문에 공학적으로는 거의 응용할 수 없다.

Turner¹³⁾는 Fig. 12에서 설명된 관계가 실제와 조작조건이 여러가지로 변화되는 데 따른 효과를 추정하는데 어떻게 사용하는 가를 3가지 경우로 분류하였다.

첫째 : 시험편에 加해지는 평균하중을 일정하게 하고 動的인 하중振幅을 變化시키는 方法으로서 週期的인 變形이 평균하중의 상부와 하부에서 동일하게 변화한다고 가정하면 壽命은 BC와 같은 線으로 나타낼 수 있다. BC에서 나타난 바와같이 동하중振幅이 "0"인 지점에서 점차로 增加하여 C로 되었을 경우 壽命은 10^6 cycle이 넘는 값에서 10^8 cycle로 떨어진다.

둘째 : 평균 하중에 對한 동적인 비율은 부품의 크기는 다르지만 彈性率이 같은 경우에 부품이 使用되는 조건에서 부품이 허용될 수 있는 최대 stress를 결정하기 위해서 고려되어야 하는데, 평균 stress가 增加함에 따른 壽命의 變化는 DE선으로 나타낼 수 있으며 DE는 평균하중에 對한 동적인 비율이 2/3인(또는 최대하중에 對한 동적인 비율이 1/2일 때) 특수한 경우를 나타내고 있다. 왼쪽 끝에서 stress는 작게 나타나고 壽命이 상대적으로 길게 나타나는데 (10^{10} 을 상회) 비해 E는 $\theta = 90^\circ$ 이고 $\tan \theta$ 가 무한한 즉 stress가 무한히 큰 상태를 나타

내므로 壽命은 "0"로 나타난다. 그리고 특히 주목해야 할 점은 $\Delta\theta/\theta_m$ 이 전체고무의 領域에서 일정한 상태로 분포되어 있다는 가정하에서 DE가 부품의 모든점에서 疲勞조건을 나타내고 있으나 실제의 부품은 균일한 stress 분포를 갖지 않는다는 것에 유의하여야 한다. 같은 고무부품일지라도 각 다른 부위에 stress가 1 : 2 정도의 비율로 각각 다르게 變形을 줄 경우에 壽命은 약 10배 정도로 차이가 나므로 고무부품에서 최대의 壽命을 얻으려면 stress 분포가 일정하게 되어야 한다는 것이 중요하다.

셋째 : 다른 factor를 고정시키고 평균하중을 變化시키는 方法인데 평균하중이 變化하는 것을 BFE곡선으로 나타내었으며 이는 특수한 경우로 $\Delta T = 1.1 \text{ MNm}^{-2}$ 일 경우이다. (고무가 $G = 0.7 \text{ MNm}^{-2}$ 이므로)

이러한 경우는 상당히 흥미있는 현상으로서 spring이 작동되는 범위에서 하중이 증가하면 壽命이 增加하는 것을 보여준다.

Fig. 12에서 나타난 바와같이 최대 deflection이 59° 인 경우 壽命은 10^8 cycle이었으며, 72° 인 경우 壽命은 10^7 cycle이었고, 10° 인 경우 壽命은 10^6 cycle이었다. 그러나 Fig. 12에 plot된 값들은 일반적인 고무에 이 단계가 잘 적용되지 않는다. (SBR은 天然고무에 비해 壽命이 높정도)

Turner가 지적한 바로는 동일한 形狀을 가진 부품이라 하더라도 破壞를 일으키게 하는 cycle 수를 예견하기가 어렵다는 것이다. 그럼에도 불구하고 Fig. 12는 stress를 주는 조건의 變化에 따라 나타날 수 있는 여러 효과를 명확히 제시하여 주고 있다.

壽命을 예측할 수 있는 정확도의 관점에서 주기의 變化에 따른 피로수명은 工學的으로 적용할 수 있는 범주내에서 무시할 수 있으며 특히 Sawaragi, Fukada, Machida¹⁵⁾는 주기가 빨라짐에 따라 modulus의 감소는 증대되기는 하나 완전한 파괴에 이르는 壽命은 주기에 무관하다고 하였다. 이러한 정당성은 공學적으로 적용되는 범주에서 溫度의 變化에 따른 壽命

壽命은 그렇게 다르지 않다는 것과 같은 의미로 해석된다.

疲勞破壞의 일반적인 特性은 crack이 성장하는 동안 파괴된 표면의 상대적인 마찰때문에 발생하는 경우가 많다.

Hirst²⁾가 제시한 疲勞破壞의 形態는 다음과 같다.

- (1) 破壞된 표면의 마찰
- (2) 과열에 의한 점착성
- (3) 균열사이에서 간격의 생성

振動cycle의 횟수가 많아질 수록 均열成長이 커지고 고무는 힘이 없어지며 윤이나고 표면의 거칠음이 줄어든다. 이러한 걸모양은 압축부하와 전단부하가 동시에 나타나는 복합현상에 대해서도 같은 결과를 나타낸다.

Hirst는 보통 공학에 응용되는 0.7MNm^{-2} 의 정적 전단응력을 가진 天然고무 혼합物에 대하여 stress를 줄때 나타나는 경험적인 법칙을 발표하였다.

a) Fig. 13은 荷重이 加해지지 않은 상태에서 안전한 stress 범위와 미리 荷重을 부가하여 전단력을 받은 상태에서 안전한 stress범위를 표현한 것으로서 평면 전단 방진고무나 미리 압력을 받은 상태에서 전단하중이 變化하는 조건하

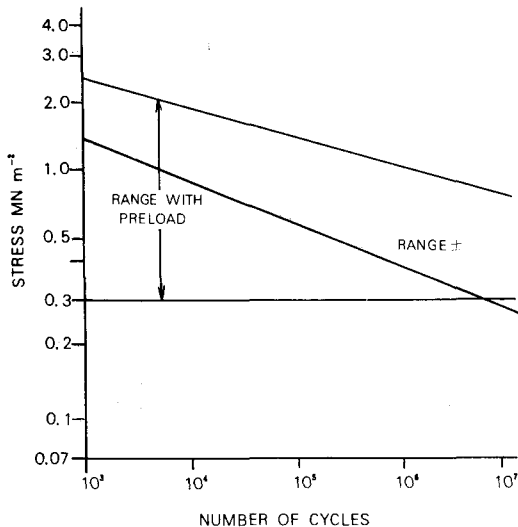


Fig. 13. Stress range in shear (Hirst, 1961)

에 사용되는 부품들에 관한 것이다.

(b) mounting에 접착된 고무에 stress의 분포가 일정하다고 하면 torsional shear stress는 선형 shear stress보다 1.5배가 크다.

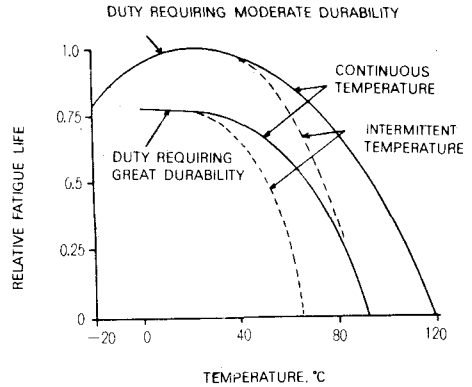


Fig. 14. Effect of temperature on fatigue life of natural rubber (Hirst, 1961).

(c) 신뢰성이 임계인자가 아닐때 stress의 범위는 (a), (b)보다 50% 增大시킬 수 있다.

(d) 溫度를 增加시키면 허용할 수 있는 stress의 범위를 감소시키며 使用期間의 간격을 넓게 한다.

Fig. 14는 天然고무의 疲勞壽命에 영향을 미치는 溫度범위에 대하여 매우 적당한 配合를 하는데 따른 data를 제공하고 있다.

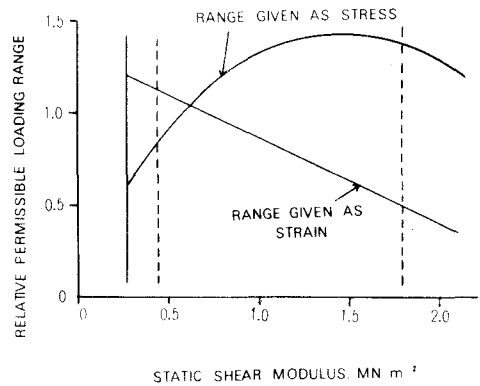


Fig. 15. Effect of rubber stiffness on loading (Hirst, 1961).

Fig. 15는 加黃體에 加해진 하중에 따른 고무강성의 效果를 나타내었다. 만약 고무의 전단 modulus가 0.7MNm^{-2} 이 아닐때 stress 범위는 Fig. 15에서 나타난 바와 같이 變化한다. Fig. 15에서 나타났듯이 전단modulus의 극한은 0.28MNm^{-2} 과 2.1MNm^{-2} 이며 이 극한범위의 밖에 있는 고무는 상당히 物理的 特性이 낮은 고무이다.

5. 振動 防止와 진동의 transmissibility.

振動의 전달성은 보통 dB(decibels)로 表現하며 Fig. 16¹⁰⁾은 임계damping분율(damping 계수/임계damping계수) ζ 에 對한 진동 transmissibility 곡선과의 關係를 나타내었다. 그리고 Fig. 17¹⁰⁾은 임계damping분율과 위상각 δ_{cw} 사이의 關係를 나타내었다.

Snowdon⁹⁾은 carbon black이 50phr 充塡된 天然고무加黃體는 $\tan \delta$ 가 一定하면

$$G'_0 = G'_w \text{가 成立되고}$$

週波數가 10kc/sec을 넘지않은 범위에서는 실험결과와 理論이 잘 맞아진다고 보고하였으며, 실온에서 전이상태에 있는 butadiene acrylonitrile (Hycar 1001)고무는 주기에 따라 modulus 가 주기에 비례할 때 이론과 실재가 같아진다고 하였다. 그리고 Fig. 16은 Hycar 1001을 여러온도에서 실험한 결과로서 고주파지역(Fig. 16의 오른쪽)과 고무의 damping값이 높은 -20°C 에서 최대의 transmissibility값이 나타나는 것을 보여준다.

Fig. 18은 各種고무에 對하여 staticmodulus가 같도록 配合된 加黃體에 對하여 주기와 transmissibility關係를 나타내었으며 peak가 變化하는 양태뿐만 아니라 高반발탄성을 가진 天然고무와 低반발탄성을 가진 NBR의 고주파 전달성을 비교하여 준다.

Fig. 19는 고무에 carbon black을 充塡함으로써 damping값이 높아짐에 따라 transmissibility peak가 감소한다는 것을 나타내며 두번째 나타나는 peak는 고주파에서 파동효과에 의해 생성되는 효과이다.

Snowdon⁷⁾은 고무부품이 낮은 진폭의 공명진동 상태와 高週波數에서 transmissibility를 감

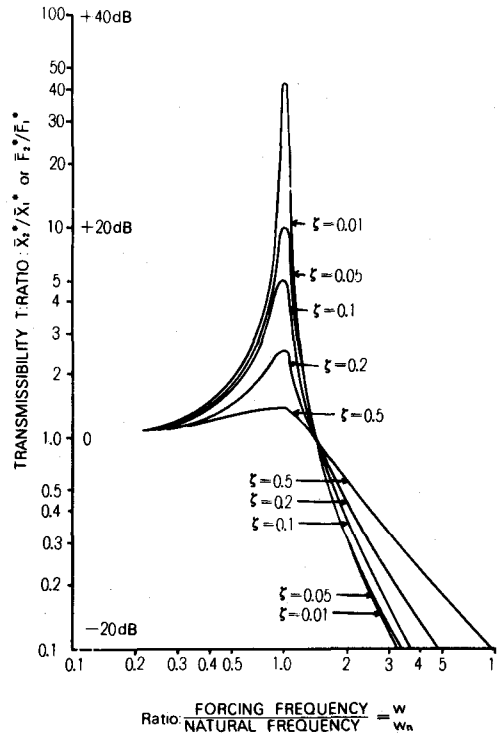


Fig. 16. Dependence of form of transmissibility curve for a simple linear system on friction of critical damping (Harris and Crede 1961).

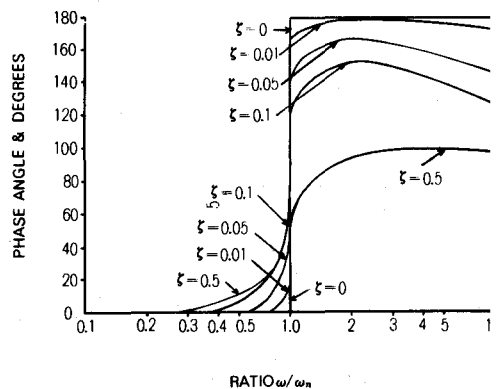


Fig. 17. Phase angle of a simple linear system excited by (a) motion of the foundation, or (b) a force acting on the mounted mass (ref. Fig. 5. 1) (Harris and Crede, 1961).

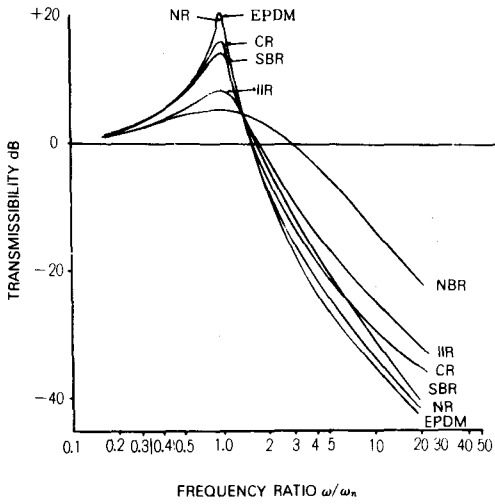


Fig. 18. Dependence of transmissibility of a simple linear system on type of rubber used for mounting.

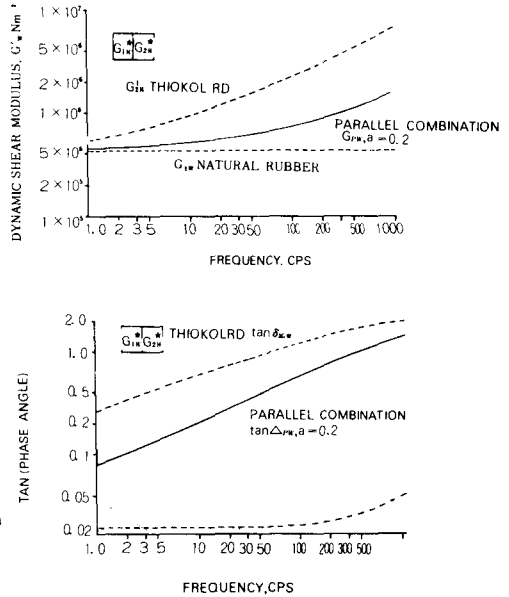


Fig. 20. Frequency dependence of (a) the dynamic shear modulus, and (b) the phase angle possessed by a parallel combination of natural and Thiokol RD rubbers (Snowdon, 1963).

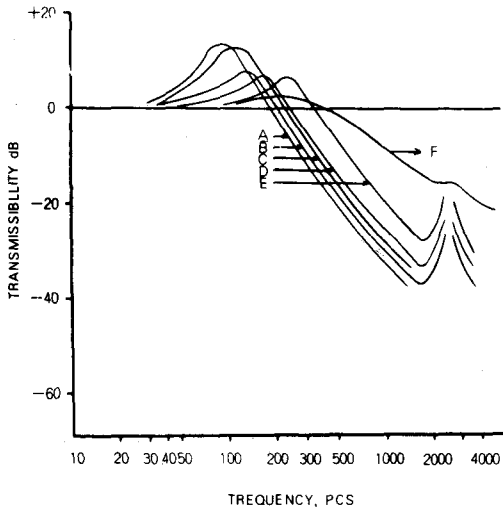


Fig. 19. Dependence of transmissibility-frequency curves on carbon black content of natural rubber; parts per 100 rubber-A, 1; B, 15; C, 35; D, 60; E, 80. F is a nitrile rubber.

소시키는 방법은 damping을 높게하는 것이라고 발표하고 특히 흥미있는 연구로서 낮은 damping 특성을 가지는 재료와 높은 damping 특성을 갖는 재료를 접합시켜 이상적인 damping 재료를 만드는 방법을 제시하였다.

Fig. 20에는 carbon black이 充填된 고무와 Thiokol RD로 구성되어 있는 mounting 과, Fig. 21에는 carbon black이 充填된 NR과 polyvinyl butyl수지로 구성되어 있는 mounting이 간단한 전단변형하에서 동적특성이 주기에 의존함을 나타내었으며

두 재료가 접합된 재료의 動的特性을 다음과 같이 유도하였다.

$$G_{pw}^* = \frac{A_1}{(A_1 + A_2)} G_{1w}^* + \frac{A_2}{(A_1 + A_2)} G_{2w}^*$$

$$= \frac{(G_{1w}^* + a G_{2w}^*)}{1 + a} \dots \dots \dots (19)$$

여기서 G_{pw}^* 는 평행으로된 mounting의 주기에 따르는 동적인 複合 modulus이다. A_1, A_2 는 고무의 단면적이고 $a = A_2/A_1$ 이다.

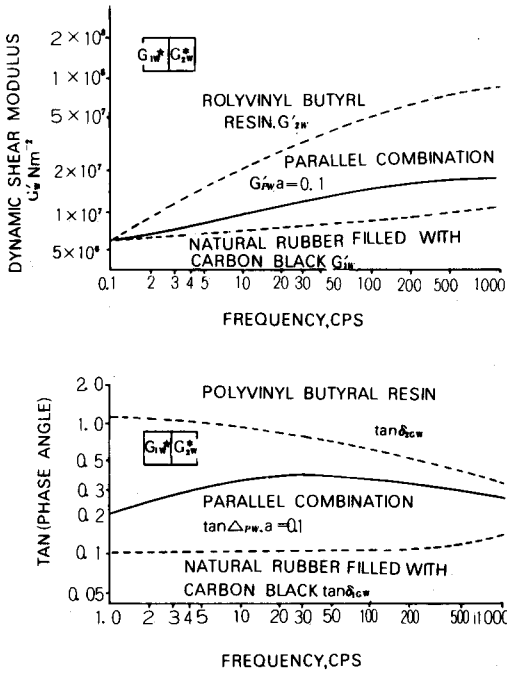


Fig. 21. Frequency dependence of (a) the dynamic shear modulus, and (b) the phase angle of a combination of natural rubber and polyvinyl butyral resin. The natural rubber is filled with 50 parts by weight of HAF carbon black (Snowdon, 1963).

이와 같은 表現은 彈性 modulus와 damping 에 도 적용할 수 있다.

$$G'_{pw} = \frac{(G'_{1w} \times a G'_{2w})}{1 + a} \dots\dots\dots(20)$$

$$\tan \Delta_{pw} = \frac{(G'_{1w} \cdot \tan \delta_{cw} + a G'_{2w} \tan \delta_{cw})}{(G'_{1w} + a G'_{2w})} \dots\dots(21)$$

(20)式과 (21)式을 (19)式에 代入하면 평형방진고무의 transmissibility에 對한 일반식이 유도된다.

$$T^2 = \frac{1 + \tan^2 \Delta_{pw}}{\left\{ 1 - Z^2 \left(\frac{G'_{10} + a G'_{20}}{G'_{1w} + a G'_{2w}} \right) \right\}^2 + \tan^2 \Delta_{pw}} \dots\dots(22)$$

여기서 G'_{10} 과 G'_{20} 은 (23)式으로 주어지는 자연 주기 W_n 에서 G'_{1w} 와 G'_{2w} 에서 얻어진 값이며

$$W_n^2 = \frac{C_1 (G'_{10} + a G'_{20})}{M} \dots\dots\dots(23)$$

C_1 은 damping이 낮은 고무의 길이(또는 두께)에 對한 면적의 비이다.



damping 材料가 産業분야에 使用되는 種類와 高 damping性 高分子 材料의 소개는 다음 호에 계속하기로 한다.

參 考 文 獻

- 1) Kyosaku Sato : Rubber Chem, Technol, 56, 942 (1983)
- 2) D. Hands : Rubber Chem. Technol., 53, 80 (1980)
- 3) Lawrence E. Nielson : Mechanical properties of polymer and compositions, Marcel Dekker, Inc. New York (1974)
- 4) A. R. Payne : Rubber Chem. Technol., 37, 1192 (1964)
- 5) A. I. Medalia : Rubber Chem. Technol., 51, 483 (1978)
- 6) A. R. Payne and R. E. Whittaker : Rubber Chem. Technol., 45, 1043 (1972)
- 7) Snowdon, J. C. : Vibration and shock in Damped Mechanical systems, Wiley, New York. (1968)
- 8) Snowdon, J. C. : J. Appl. polym. Sci., 3, 127 (1963)
- 9) Snowdon, J. C. : J. Acoust. Soc. Am. 37, 1027 (1965)
- 10) Harris, C. M. and Crede, C. E. : shock and vibration hand book, Vol. 1, McGraw - Hill, New York (1961)
- 11) Lindley, P. B. : J. Strain Anal. 1 (3), 190 (1966)
- 12) Hirst, A. J. : The Applied Science of Rubber (Ed. W. J. S. Naunton) Arnold, London ch. 8, P. 587 (1961)
- 13) Turner, P. W. : Proc. Rubber in Engng Conf. P. 117 Natural Rubber Dev. Board, London (1957)

- 14) Roelig, H. & Fromandi, G. : Kaut Gummi. 5, WT 157 (1952)
- 15) Swaragi, Y. M. and Machida, Y. : Proc^t 5th Japan. Nat. cong. Appl. Mech. P. 513 (1955)
- 16) Smith, T. L. : J, Appl. Phys. 35, 27 (1964)
- 17) Ferry, J. D. and Fitzgerald, R. E. : J. Colloid Sci. 8, 224 (1953)
- 18) Baccaredda, M. and Butta, E. J. : Polymer Sci., 44, 144 (1960)
- 19) Baccaredda, M. and Butta, E. J. : Chim. E. Industria. 42, 978 (1960 b)

正 誤 表

揭載號數：第19卷 4 號 (1984年度)

題 目：報文『各種 充填劑』를 配合한 天然고무 加黃體의 特性에 關한 研究(1)

面數	行	項 目	誤	正
231	1	abstract	unigue	unique
			characteristic	characteristics
231	2	abstract	By reason	By the reason
			The	the
231	3	abstract	betts	belts
231	6	abstract	the elastic modulus and damping values	the dynamic properties
231	7	abstract	(RDS)	RDS (Rheometrics Dynamic Spectrometer),
231	9	abstract	showed showed	Showed
231	12	abstract	relations build up	relations with heat buildup