

論文

계면상 조건과 단섬유 함유량이 강화고무의 동적 특성에 미치는 영향

류상렬* · 이동주**

The Influence of Interphase Condition and Fiber Content on the Dynamic Properties of Short-fiber Reinforced Rubber

Sang-Ryeoul Ryu* and Dong-Joo Lee**

ABSTRACT

The dynamic properties of short-fiber reinforced Chloroprene rubber have been studied as functions of interphase conditions and fiber content. The loss factor generally decreased with fiber content and showed different patterns according to interphase conditions. The better interphase condition showed the lower loss modulus, E_2 . Also, the dynamic ratio decreased with fiber content and rapidly decreased in the case of double coatings, i.e., model C. Therefore, the short-fiber reinforced rubber could have the better isolation in frequency ratio($\sqrt{2}$ min.) compared to frequency ratio($\sqrt{2}$ max.). And we have investigate the possibility of applying short-fiber reinforced rubber to automotive engine mount.

초 록

계면상 조건과 단섬유 함유량 증가에 따른 강화고무의 동적 특성에 대해 실험적 고찰을 하였다. 손실계수는 대체적으로 섬유 함유량 증가에 따라 감소하였고 계면상 조건에 따라 다른 경향을 보였다. 계면 조건이 우수할수록 손실탄성을, E_2 는 낮게 나타났다. 또한 동배율은 섬유 함유량 증가에 따라 감소하였고, 계면상 조건이 우수할수록 크게 감소하였다. 따라서 단섬유 강화고무는 진동수비가 $\sqrt{2}$ 이상에서 더 큰 진동절연 효과가 있다고 할 수 있다. 손실계수와 동배율의 관계로부터, 자동차의 엔진과 차체의 진동을 절연하는 부품인 Engine Mount Rubber의 적용 가능성을 검토하였다.

1. 서 론

고무란 물질은 금속과 달리 고무 자체가 내부 마찰에 의한 에너지를 소산시킬 수 있기 때문에 여러 산업 분야에서 충격흡수, 제진, 방진, 내진 그리고 완충 재료로서 널리 사용되고 있다. 이러한 성질을 나타내는 것이 손실계수(loss factor, LF)와 동배율(dynamic

ratio, DR)로 점탄성(viscoelastic) 재료의 동적 특성을 나타내는 중요한자라 할 수 있다. 특히 자동차의 경우 엔진 등의 기계류에 대한 경량화와 비용절감, 소형화, 고출력 등의 요인으로 인한 가혹한 조건에서 손실계수와 동배율을 높이기 위한 노력들이 계속되고 있다. 손실계수를 높이기 위한 방법으로는 충전제나 수지, 금속분말 등의 첨가나 고무 블렌드를 이용한 방법이 사

* 영남대 대학원

** 영남대 기계공학과

용되고 있으며, 동배물의 특성을 개선하기 위해서는 고무분자 말단의 자유쇄 변성, Coupling제 사용, 단섬유 강화 등의 방법이 있다[1].

여러 강화 방법 중 단섬유 강화의 경우는, 다른 섬유 보강 형태에 비해 크기(형상)면에서 일반 배합제와 같이 취급할 수 있으므로 별도의 제조 설비가 필요치 않다는 것이 가장 큰 특징이라 할 수 있다. 단섬유 강화고무의 기계적 특성에 미치는 주요한 변수들은 (a) 섬유의 종횡비(길이/직경), (b) 섬유 함유량, (c) 섬유 배향, (d) 섬유의 기지 내 분산상태, (e) 섬유와 기지의 접착력 등이고, 이들 항목은 섬유 및 고무의 종류, 결합제의 유무, 기타 첨가제 등에 영향을 받는다[2].

지금까지 단섬유 강화고무에 대한 동적 특성 연구는 거의 없는 실정이며, 낮은 탄성률의 기지고무를 강화시키면서, 동적 특성치를 개선할 수 있는 보강방법이라 할 수 있다.

본 연구에서는 기지고무로 CR(Chloroprene Rubber)에 Nylon66 단섬유를 강화한 강화고무를 제작하여, Interphase 모델과 섬유 함유량, 그리고 주파수 및 진폭에 따른 동적 특성에 대해 비교하였다. 그리고 이러한 강화고무가 자동차 엔진에 의해 발생된 진동이 차체로 전달되는 것을 저감시키고 있는 Engine Mount Rubber(이하 EMR)로의 적용이 가능한가를 검토하고자 한다.

2. 고무의 동적 성질

고무의 동적 성질[3]은 Hysteresis 현상에 대한 값으로부터 계산할 수 있다. 비공진법에서는 다음과 같은 2가지 방법으로 손실계수와 스프링 상수(spring constant)를 구할 수 있다.

먼저 하중-변위 곡선에서 Fig. 1과 같이 하중-변위에

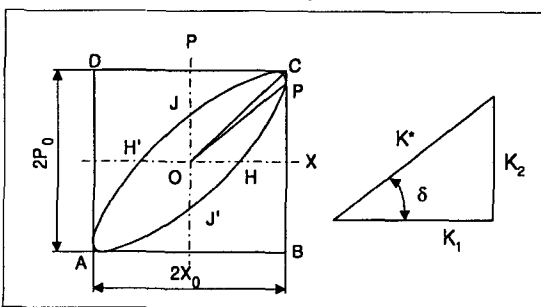


Fig. 1. Schematic diagram of the load-displacement relation

외접하는 장방형을 그린다. 이 장방형의 면적 2W와 하중-변위 곡선에 주위 부분의 면적 ΔW를 측정한다.

여기서 스프링 상수와 손실계수를 산출한다.

$$\text{絕對스프링상수 } |K^*| = \frac{P_0}{X_0} = \frac{BC}{AB} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{損失角 } \sin \delta &= \frac{H'H}{AB} = \frac{J'J}{BC} \\ &= (2/\pi)(\Delta W/W) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{貯藏스프링정수 } K_1 = |K^*| \cos \delta \quad (3)$$

$$\text{損失스프링정수 } K_2 = |K^*| \sin \delta \quad (4)$$

$$\text{損失係數 } \epsilon = K_2 / K_1 = \tan \delta \quad (5)$$

여기서, W : 삼각형 ABC의 면적
ΔW : Loop의 면적

다음은 Fig. 2와 같은 하중-시간, 변위-시간의 그래프에서 위상각 δ를 측정한다. K*, K1, K2의 측정방법은 위와 동일하고, δ값은 다음과 같이 측정한다.

$$\delta = 2 \pi(\Delta t/T) \text{rad} = 360(\Delta t/T)^\circ \quad (6)$$

여기서, Δt : 시간차
T : 주기

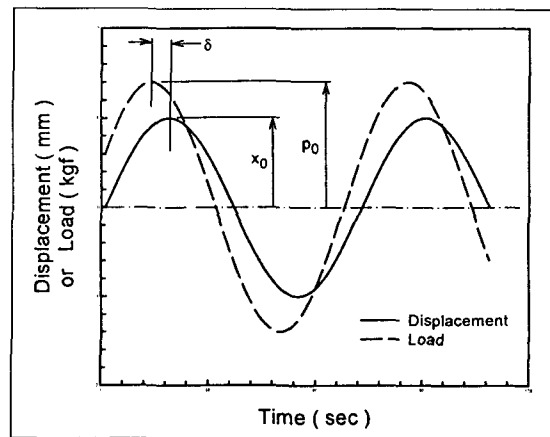


Fig. 2. Schematic diagram of the load-time and displacement-time relation

고무 가류물의 동적 특성을 규명하기 위해서는 Elastic Modulus(E_1), Loss 혹은 Viscous Modulus(E_2), Complex Modulus(E^*), Loss Tangent($\tan \delta$)[4,5]가 사용되고 있다.

Fig. 3은 이들 성질 사이의 관계를 나타낸 것이다.

$$E_1 = \frac{Ea_1}{(1+1.645S^2)} \quad (7)$$

여기서, $Ea_1 = \frac{\text{시편 높이}}{\text{시편 단면적}} K_1$

S : 형상계수(시편직경/(4×시편 높이))

$$E_2 = \frac{Ea_2}{(1+1.645S^2)} \quad (8)$$

여기서, $Ea_2 = \frac{\text{시편 높이}}{\text{시편 단면적}} K_2$

$$E^* = E_1 + iE_2 \quad (9)$$

$$\tan \delta = E_2 / E_1 = \epsilon \quad (10)$$

가류 고무의 동적 특성은 이상과 같이 E_1 와 E_2 그리고 $\tan \delta$ 로 기술할 수 있지만, 이들 값은 사용 온도, 진동수, 변형 진폭에 따라 변화하고, 또한 폴리머의 종류, 가류 조건 등에 따라 상이하다.

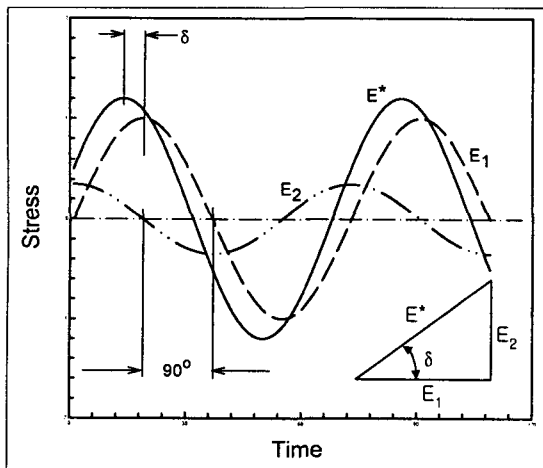


Fig. 3. Sinusoidal stress cycles, elastic modulus (in phase), viscous modulus (out of phase) and the total resultant shifted by the loss angle δ

3. 실험

3.1 실험재료 및 제조

실험에 사용된 기지고무는 Carbon Black과 가공조제, 노방제, 가류제, 가류 촉진제 등이 포함된 합성고무의 일종인 Chloroprene Rubber이고 인장강도와 인장탄성률, 신장률, 그리고 경도는 19.65MPa, 3.66MPa, 450%, 55Hs였다. 강화섬유는 롱프랑사의 Nylon66을 사용하였으며 인장강도, 탄성률, 변형률 그리고 직경은 600MPa, 2.0GPa, 30%, 15 μ m이었다. 섬유의 중형비는 265(=4.0mm)이며, 함유량은 3가지(10, 20, 30phr)였다.

강화섬유의 표면처리를 위해 한국LORD사의 접착제인 Chemlok402(이하 402)를 사용하였다. 처리방법은 접착제 1에 톨루엔 1의 비율로 희석하여 섬유를 3분간 침적하였으며, 실온에서 건조 후 150 $^{\circ}$ C Chamber에서 5분간 Baking 하였다. 또한 기지고무 2에 톨루엔 3의 비율로 교반한 고무 용액을 제조하여 402와 동일하게 침적식으로 표면을 도포(coating)하였으며, Fig. 4와 같이 각각의 경우에 대해 A, B, C, 그리고 D로 구분하였다. Fig. 4의 402와 고무 용액의 도포 상태는 이상적이라 할 수 있으며, 각각의 도포 전후의 무게를 측정하여 도포 두께를 환산한 결과, 402는 약 150nm 고무 용액은 약 540nm였다.

배합고무의 제조는 ASTM D3182와 D3190을 따랐으며, 원료고무(S-40V)와 Carbon Black (N550, FEF)의 중량 편차는 $\pm 1g$ 이며, 기타 다른 원료들은 $\pm 0.1g$ 이내로 하였다. 혼합용 Roll은 직경이 203.2mm

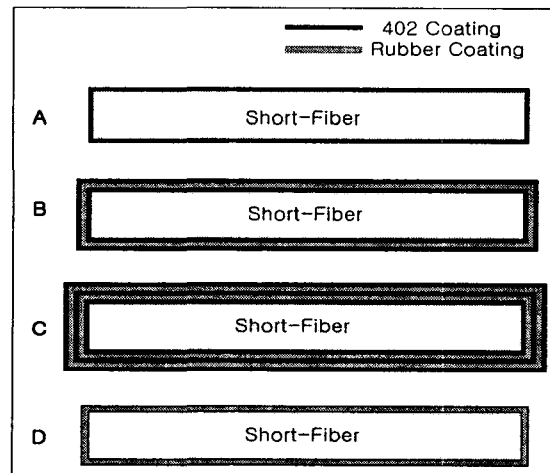


Fig. 4. Schematics of coated short-fiber specimen

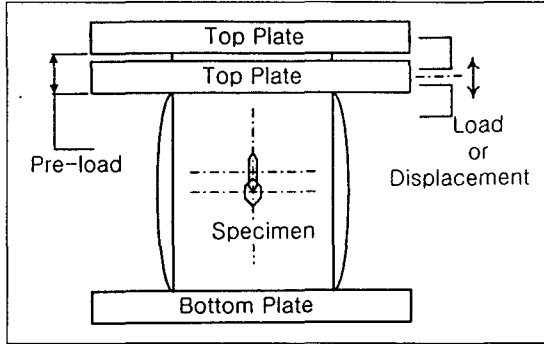


Fig. 5. Schematic of dynamic testing device

(8") 길이가 406.4mm(16")의 개방형을 사용하였고, 혼합 후 시험편 제작을 위해 압축성형기(80Tons)를 사용하였으며 성형중의 압력은 14MPa, 열판 및 금형의 온도는 170℃, 시간은 가류(加硫)특성 시험으로부터 얻은 가류시간(tc₉₀)의 2.0배를 하였다. Fig. 5의 시편(직경 50mm×높이 60mm)은 성형(molding)한 것이고, 중앙의 관통부도 금형을 특수하게 제작하여 성형시 6각형이 생기도록 하였다. 또한 시험편의 부피가 크므로 고른 가류를 위하여 150℃ Oven에서 2시간 유지하였다.

3.2 실험방법

고무의 가류 특성을 측정하기 위해 Oscillating Disc Rheometer(Monsanto사, D-100) 시험기(ASTM D2704, D2084, KS M 6687)를 사용하였다. 동적특성 시험(KS M 6604)은 공진법과 비공진법 시험으로 구분하는데, 여기서는 비공진법을 사용하였다. SAGInoMIYA 시험기를 사용하였으며, Fig. 5는 시험 개요를 보여준다. 시험기에 시편을 장착하고, Pre-load(150kgf)를 가한 후, 진동수(10Hz, 15Hz, 20Hz)와 진폭(0.5mm, 0.75mm, 1.0mm)을 변화시키면서 값을 얻는다. Pre-load 값은 승용차의 EMR 1개가 받는 하중과 유사하게 하였고, 진동수와 진폭은 자동차 회사마다 시험조건이 다르기 때문에 변화를 주면서 시험하였다. 일반적으로 공회전 상태의 진동수는 10Hz 이하이고 주행상태는 20Hz 정도가 된다. 시험편 중앙부의 6각형은 피로 시험을 위해 성형시 관통한 것이다. 모든 실험의 시료는 시험편 4개 이상을 사용하였으며, 뒤에 얻어진 결과는 이들을 산술평균 하였다.

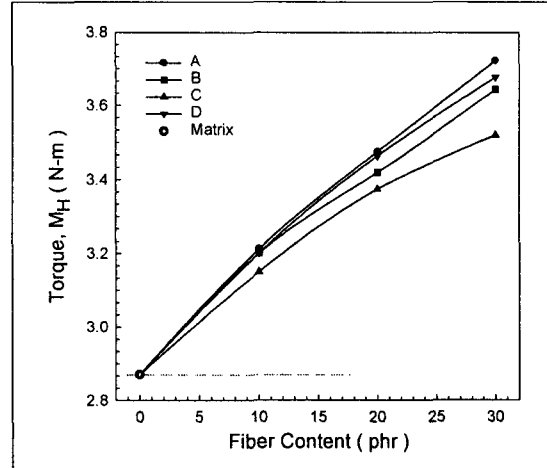


Fig. 6. Effects of interphase & fiber content on the torque

4. 실험결과 및 토의

4.1 가류 특성

Rheometer 시험의 여러 데이터 중, 고무 혼합물의 화학적·물리적 반응에 의한 내부 전단 응력의 척도가 되는 최대점도(M_H)의 증가는 보강효과를 나타내며, 가류 상태의 강성이나 경도의 향상을 의미한다. 최대점도는 Fig. 6과 같이 섬유 함유량의 증가에 따라 향상되었으며, 동일한 함유량에서는 접착제만 도포한 A의 경우가 최대치를 보였다. 이는 Fig. 4에서 섬유 표면에 도포된 두께가 가장 얇은 A의 경우가 동일한 중량을 혼합하였을 때, 가장 많은 함유율(volume fraction)의 섬유가 혼합되므로 최대점도가 높게 나타나고, 상대적으로 C의 경우가 가장 낮은 경향을 보인다고 할 수 있다. 또한 Chakraborty[6]에 의하면 섬유와 기지의 접착이 우수한 경우, 고무 혼합물의 가류반응 이외에도 계면의 반응에 의해 가류시간(tc₉₀)이 길어지는 가류 지연효과를 보인다고 하였다. 이번 실험의 경우 Fig. 7과 같이 섬유 함유량 증가에 따라 가류 시간이 증가하였다. 따라서 단섬유의 보강효과를 예상할 수 있으며, 동일한 함유량에서도 D < A < B < C의 순(順)으로 가류 지연효과가 크게 나타났다. 고무 용액만 도포한 D의 경우는 접착제만의 A보다 도포 두께는 두껍지만, 보강효과가 떨어진다고 할 수 있다. 저자는 이번 실험과 동일한 재료로 인장 및 파괴인성 시험을 하였는데, 계면상 조건이 우수할수록 낮은 희석비(dilution ratio)

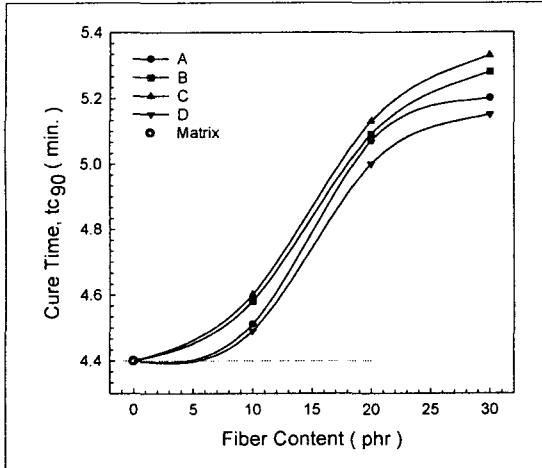


Fig. 7. Effects of interphase & fiber content on the optimum cure time

와 임계 섬유 함유량을 보였고, 파단시의 J값 및 인열 에너지, 인열강도 등이 크게 향상됨을 확인한 바 있다 [7].

4.2 감쇠특성

감쇠계수(damping coefficient)는 다음 식과 같이 손실 스프링상수(K_2)를 이용하여 구한다.

$$\text{감쇠계수} = [K_2] \times \frac{1}{2\pi} \times \frac{1}{Hz} \quad (11)$$

Fig. 8은 보강효과가 다소 떨어지는 A에 대한 값을, Fig. 9는 C에 대한 값을 나타냈다. A와 C 모두 섬유 함유량 증가에 따라 감쇠계수가 증가하였으며, 동일한 섬유 함유량에서 진동수가 낮을수록, 진폭이 적을수록 감쇠계수 값은 증가함을 알 수 있다. 두 경우 모두 섬유 함유량 증가에 따라 유사한 경향을 보였지만, 진동수 및 변형 진폭에 따라 차이를 보였다. A 경우가 C에 비해 높은 값을 나타낸 것은, 계면상 조건이 좋지 않기 때문에 외력에 의한 내부 마찰의 증가 때문인 것으로 보이며, C의 경우는 계면상 조건이 우수하여 섬유 함유량 증가에 덜 민감한 것으로 판단된다. Fig. 10은 15Hz-0.75mm일 때, 계면상 조건에 따른 값을 나타냈다. 섬유 함유량에 따라 증가하였고, 동일한 함유량에서는 A의 값이 가장 높은 값을, C는 가장 낮은 값을 보였다.

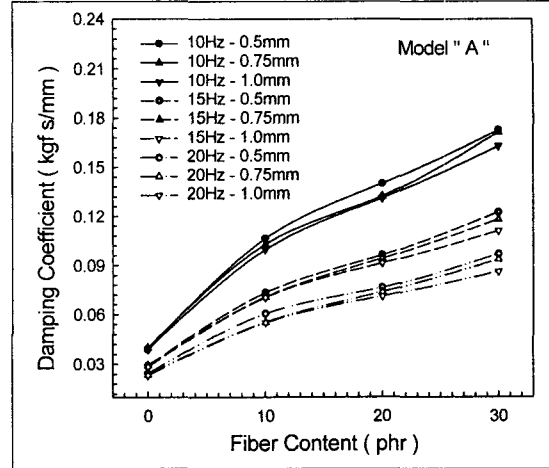


Fig. 8. Effects of fiber content on the damping coefficient(model "A")

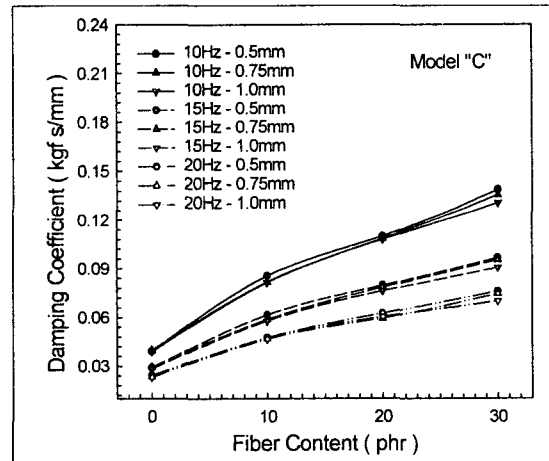


Fig. 9. Effects of fiber content on the damping coefficient (model "C")

4.3 손실계수

Fig. 11은 A의, Fig. 12는 C, 그리고 Fig. 13은 15Hz-0.75mm 일 때의 손실계수 값을 나타냈다. A의 경우 10phr에서 최소 값을 보였고, 섬유 함유량 증가에 따라 증가하였다. 이렇게 10phr 정도의 소량 일 때, 감소한 것은 내부 마찰의 양이 적고 섬유 자체의 탄성에 의한 저장스프링정수의 증가 때문이며, 함유량이 증가함에 따라 내부 마찰의 증가로 손실계수가 증가하는 것으로 보인다. C는 계면상 조건이 우수한 경우이므로 섬유 함유량 증가에 따라 저장스프링정수의 증가로 손

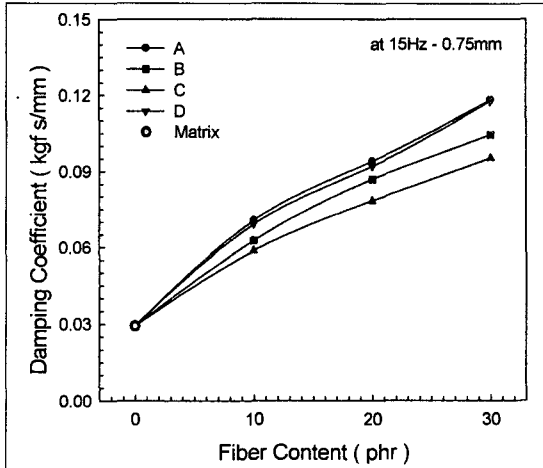


Fig. 10. Effects of interphase & fiber content on the damping coefficient

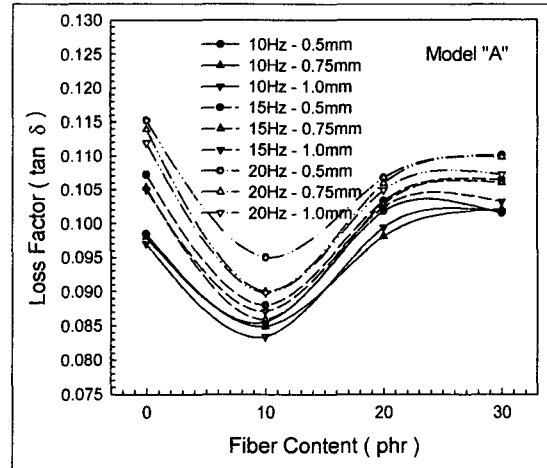


Fig. 11. Effects of fiber content on the loss factor (model "A")

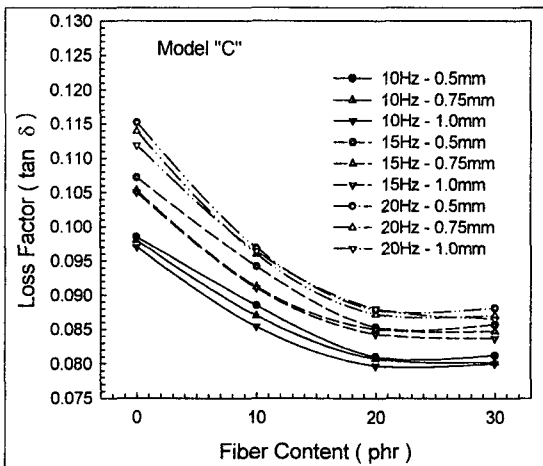


Fig. 12. Effects of fiber content on the loss factor (model "C")

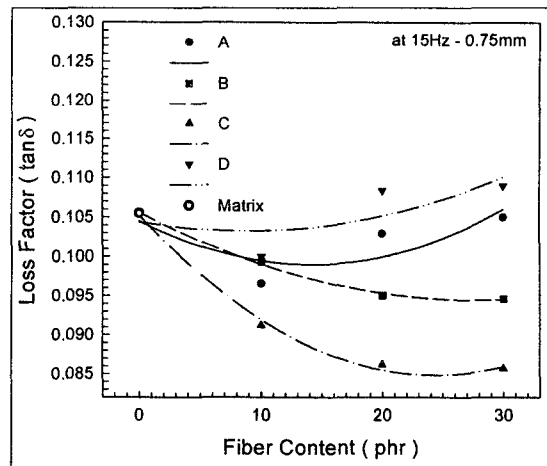


Fig. 13. Effects of interphase & fiber content on the loss factor

실계수 감소함을 알 수 있다. A와 C 모두 진동수가 증가할수록, 진폭이 작을수록 손실계수가 증가함을 알 수 있다. 동일한 주파수와 진폭에서 섬유 함유량 증가에 따라 계면상이 우수할수록 손실계수는 감소하였고, D의 경우는 증가하였다. 따라서 계면상 조건이나 섬유 함유량에 따라 $\tan \delta$ 조정이 가능하다고 본다. 자동차 회사에서 요구하는 $\tan \delta$ 는 0.1정도로 엔진의 특성에 따라 다르다. 또한 손실계수의 증가는 내부마찰의 증가를 의미하므로 제품의 수명에는 좋지 않다고 할 수 있다.

4.3 동배률

Fig. 14와 같은 진동계에서 빗금친 부분이 방진영역에 속하는 부분이며, 진동전달률(Tr)은 하부에 전해지는 힘(F)과 상부로부터의 강제력(F_0)의 비로써 나타낸다.

$$Tr = \frac{F}{F_0} = \sqrt{\frac{1 + \epsilon^2}{[1 - (ff_n)^2]^2 + \epsilon^2}} \quad (12)$$

식 (12)에서 진동 전달률은 진동수비와 손실계수의 함수임을 알 수 있다. 이 관계를 Fig. 14에 나타냈다.

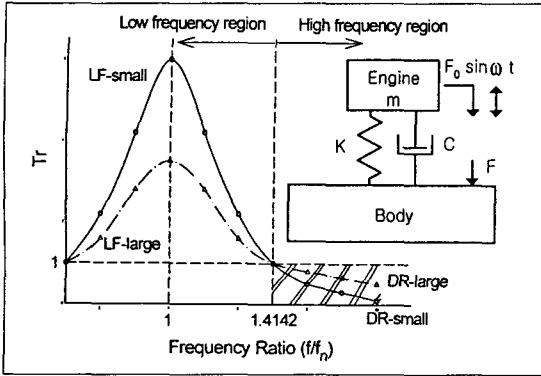


Fig. 14. The relationship between Tr and frequency ratio

외력의 진동수(f)와 계의 진동수(f_n)가 일치하는 경우, Tr 이 무한대가 되어 공진이 일어나게 된다. 그림에서 진동수비가 $\sqrt{2}$ 이상 일 때, 진동절연이 일어난다. 진동절연 측면에서 가류 고무에 의한 진동 전달률은 손실계수와 동배률이 반대의 관계가 있다. 즉, 진동수비가 낮은 영역($\sqrt{2}$ 이하)에서는 손실계수가, 진동수비가 $\sqrt{2}$ 이상인 경우는 동배률(동적 스프링상수/정적 스프링상수)이 유용한 파라메타가 된다[1,8]. Fig. 15는 15Hz-0.75mm 일 때, Fig. 16은 C의 경우의 동배률 값을 나타냈다. 계면상 조건에 따라면상 조건이 우수한 경우(C)가 그렇지 못한 경우(D)에 비해 더 낮게 나타났다. C의 경우에 있어서는 섬유 함유량 증가에 따라 크게 감소하였고, 주파수가 감소할수록 진폭이 증가할수록 동배률은 감소하였다. 진동수비가 $\sqrt{2}$ 이상인 경우는 동배률이 낮을수록 진동절연에 유용하므로, 단섬유 강화고무는 특히 진동수비가 $\sqrt{2}$ 이상인 경우에 효과적이라 할 수 있다.

5. 결론

Nylon66 단섬유 강화재료의 동적 특성에 대한 실험적 연구에서 계면상 조건과 섬유 함유량이 중요한 인자임을 확인하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 가류 특성 시험에서 계면상에 따른 가류 지연효과와 섬유 함유량 증가에 따른 최대점도의 증가로 가류 상태의 보강효과를 예측할 수 있었다.
- ② 동일한 섬유 함유량에서 계면상에 따른 값의 차이가 크게 나타났으며, 본 연구에서는 중복 도포한 C의 경우가 높은 탄성 특성을 나타냈다.

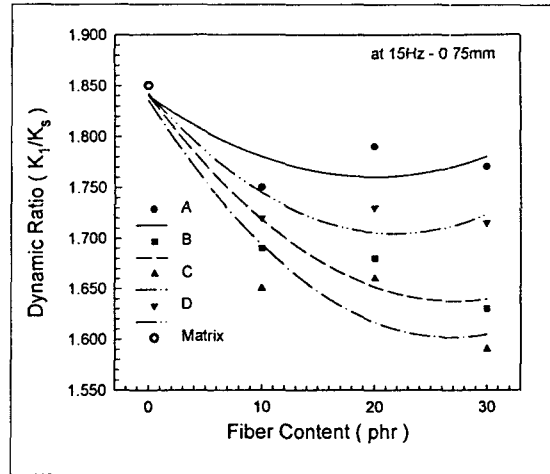


Fig. 15. Effects of interphase & fiber content on the dynamic ratio

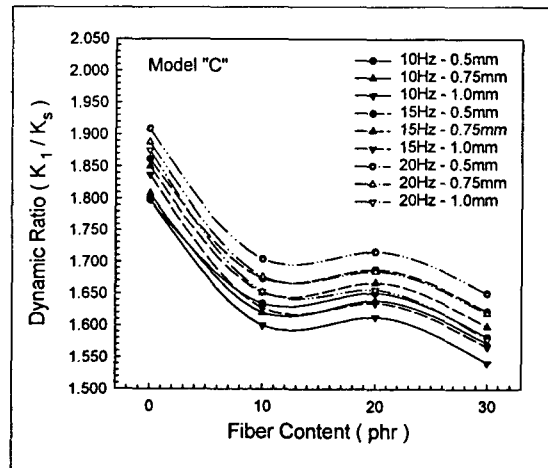


Fig. 16. Effects of fiber content on the dynamic ratio(model "C")

③ 고무의 동적 특성을 결정하는, 첫째 손실계수는 대체적으로 섬유 함유량 증가에 따라 감소하였고, 계면상 조건의 조정으로 향상시키는 것도 가능하다고 본다. 둘째 동배률은 섬유 함유량이나 계면상 조건에 따라 크게 감소하였다. 따라서 단섬유 강화고무는 진동수비가 $\sqrt{2}$ 이상에서 더 큰 진동절연 효과가 있다고 할 수 있다.

④ 손실계수와 동배률의 관계로부터, 자동차의 엔진과 차체의 진동을 절연하는 부품인 EMR을 단섬유 강화고무로 적용한다면 내구적 측면뿐만 아니라 진동절연 측면에서도 효과적이라 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 윤정식, "고무의 방진, 제진 및 완충 특성", 고무학회지, Vol.31, No.4, 1996, pp.281-290.
2. Goettler L. A., Hand Book of Elastomers, Dekker., Inc., 1988, pp.216-229.
3. 최재운, "고무의 동적성질과 시험방법", 고무학회지, Vol.18, No.3, 1983, pp.105-106.
4. Suarez S. A., Gibson R. F., Sun C. T. and Chaturvedi S. K., "The influence of fiber length and fiber orientation on damping and stiffness of polymer composite Materials", Experimental Mechanics, 1986, June, pp.176-177.
5. Sharma M. G., Vibration and Acoustic Measurement Hand Book, Spartan Books, 1972, pp.207-214.
6. Ismail H., Rosnah R. and Rozman H. D., "Curing characteristics and mechanical properties of short oil palm fiber reinforced rubber composites", Polymer, Vol.38, No.16, 1997, p.4062.
7. 류상렬, 이동주, "계면상 조건이 단섬유 강화고무의 기계적 성질에 미치는 영향", 대한기계학회논문집(A), Vol.24, No.3, 2000, pp.625-633.
8. Kim J. H. and Kim K. S., "자동차 진동 소음 저감을 위한 방진고무의 응용(1)", 자동차공학회지, Vol.7, No.4, 1985, pp.41-42.