

論文

계면상 조건과 단섬유 함유량이 강화고무의 피로특성에 미치는 영향

류상렬* · 이동주**

Effects of Interphase Condition and Short-fiber Content on the Fatigue Properties of Reinforced Rubber

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

ABSTRACT

The fatigue properties of short nylon66 fiber reinforced Chloroprene rubber have been investigated as functions of interphase conditions and fiber content. The spring constant of rubber decreased about 21% after the fatigue test. On the contrary, that of reinforced rubber increased in all cases. The changing rate of spring constant for reinforced rubber decreased with increasing fiber content. This means that the better interphase condition, the smaller changing rate of spring constant. Temperature of matrix increased about 2.5 times and one of reinforced rubber showed 1.7~2 times up after the test. The changing rate of temperature for reinforced rubber during fatigue test decreased with increasing fiber content. It is found that the better interphase condition, the smaller changing rate of specimen temperature at the same fiber content. Double coatings of bonding agent 402 and rubber solution became the best interphase model in this study. And, we have investigated the possibility of applying short-fiber reinforced rubber to automotive engine mount rubber, bush and stopper.

초 록

계면상 조건과 단섬유 함유량 증가에 따른 강화고무의 피로특성에 대해 실험적 고찰을 하였다. 피로시험 후 기지고무의 스프링 상수는 약 21% 감소하였고, 강화고무는 반대로 증가하였다. 강화고무의 스프링 상수 변화율은 섬유 함유량 증가에 따라 감소하였고, 계면상 조건이 우수할수록 변화율이 적었다. 피로시험 후 기지고무의 온도는 2.5 배, 강화고무는 1.7~2.0배 증가하였다. 강화고무의 온도 변화율은 섬유 함유량 증가에 따라 감소하였고, 동일한 섬유 함유량에서 계면상 조건이 우수할수록 변화율이 적었다. 이번 연구에서 접착제 402와 고무용액을 2번씩 도포한 경우가 가장 우수한 계면상 모델(C)이 되었다. 그리고 이러한 강화고무를 자동차의 Engine Mount Rubber, Bush 그리고 Stopper등의 적용을 검토하였다.

* 영남대 대학원

** 영남대 기계공학과

1. 서 론

최근에 제작 공정상의 이점과 기계적 성질의 향상으로 단섬유 강화고무가 지대한 관심의 대상이 되고 있다. 단섬유 강화고무의 기계적 성질에 영향을 미치는 주요한 Parameter는 섬유 중횡비(AR : 길이/직경), 섬유 함유량, 섬유 분산, 섬유 배향 그리고 섬유와 기지의 접착 등이다[1-3]. 이러한 강화고무는 호스나 벨트, 다이아프램, 타이어 그리고 가스켓 등의 일부 상업용 제품에 사용되고 있거나 기존의 보강방식과 혼용되고 있다. 현재 강화 고무에 대한 연구는 직물이나 연속섬유, 입자 등의 보강이 대부분이며, 단섬유 보강에 관한 연구는 많이 없는 실정이다.

저자는 지금까지 단섬유 강화고무에 대한 여러 실험적 연구를 수행하였는데 항복강도나 탄성률, 파괴인성치 등의 기계적 성질이 섬유 중횡비와 함유량 증가에 따라 크게 향상됨을 확인하였고[2-3], 동일한 섬유 중횡비에서도 섬유 표면의 계면상 조건에 따라 기계적 성질이 다르게 나타남을 확인한 바 있다[4].

여러 고무 제품 중에 Engine Mount Rubber, Bush, Stopper 등은 고무의 내부마찰에 의한 감쇠특성과 내구성이 동시에 요구된다. 단섬유 강화고무의 감쇠특성에 대한 연구[5]에서 섬유 함유량이 증가할수록 계면상 조건이 우수할수록 동배율이 감소하여 특히 고주파 영역에서 방진 특성이 우수함을 확인하였고, 본 연구에서 내구성을 평가하기 위하여 기지(matrix)로 CR(chloroprene rubber)를, 보강 섬유로는 Polyamide(nylon66)를 사용하여 섬유함유량 증가와 계면상 조건에 따른 피로특성에 대한 실험적 연구를 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 제조

실험에 사용된 기지고무는 카본블랙과 가공조제, 노방제, 가류제, 가류 촉진제 등이 포함된 Chloroprene Rubber이고 인장강도와 인장탄성률, 신장율, 그리고 경도는 19.6MPa, 3.66MPa, 450%, 55Hs 였다. 강화 섬유는 롱프랑사의 Nylon66을 사용하였으며 인장강도, 탄성률, 연신율 그리고 직경은 600MPa, 2.0GPa, 30%, 15 μ m이었다. 섬유의 중횡비는 265(\approx 4.0mm)이며, 섬유함유량은 3가지(10, 20, 30phr)이다.

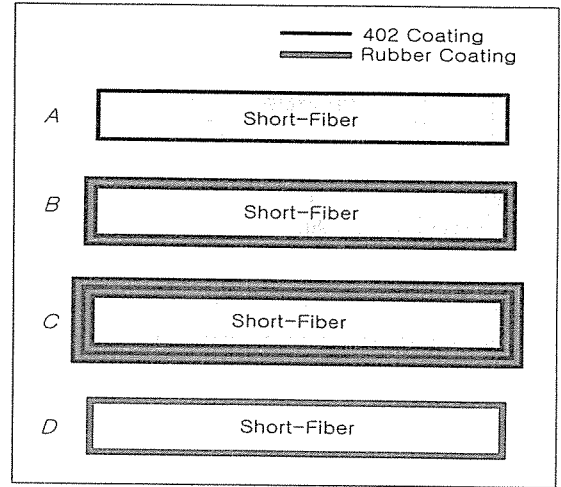


Fig. 1. The schematics of coated short-fiber surface

단섬유의 표면처리를 위해 한국LORD사의 접착제인 Chemlok402(이하 402)를 사용하였다. 처리방법은 접착제 1에 톨루엔 1의 비율로 희석하여 단섬유를 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 하였으며, Fig. 1과 같이 각각의 경우에 대해 A, B, C, 그리고 D로 구분하였다. A는 단섬유 표면에 402만 도포한 경우이고, B는 402를 도포 후 고무용액을 도포 그리고 다시 402를 도한 경우이다. C의 경우는 B에 1번씩 402와 고무용액을 도포한 경우이고, D는 고무용액만을 도포한 경우이다. Fig. 1의 402와 고무용액의 도포 상태는 이상적이라 할 수 있으며, 각각의 도포 전후의 무게를 측정하여 도포 두께를 환산한 결과, 402는 약 150nm 고무용액은 약 540nm 정도였다.

배합고무의 제조는 ASTM D3182와 D3190을 따랐으며, 원료고무(S-40V)와 Carbon Black(N550)의 중량 편차는 ± 1 g이며, 기타 다른 원료들은 ± 0.1 g 이내로 하였다. 혼합용 Roll은 직경이 203.2mm(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 $^{\circ}$ C, 시간은 가류(加硫)특성 시험으로부터 얻은 가류시간(tc90)의 2.0배를 하였다. 또한 시험편의 부피가 크므로 고른 가류를 위하여 150 $^{\circ}$ C Oven에서 2시간

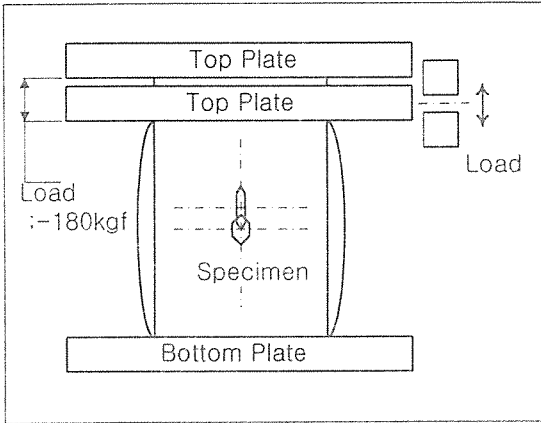


Fig. 2. The schematic of fatigue testing device

유지하였다.

2.2 실험방법

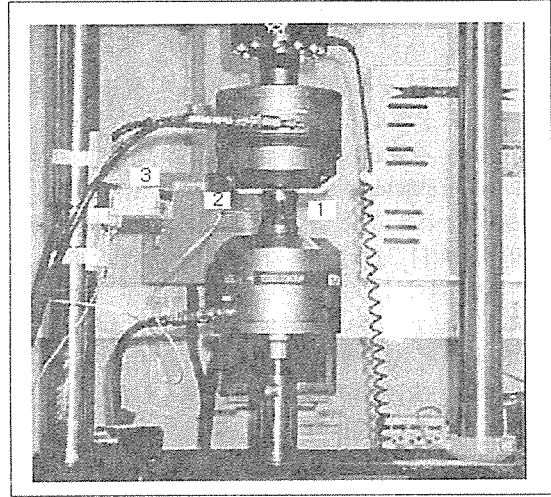
2.2.1 특성변화시험

피로특성 시험을 위하여 Instron사의 8516시험기를 사용하였으며, KS M 6675를 따라 각각의 시험편 종류별로 실온에서 시험을 하였다. Fig. 2는 시험 개요를 보여준다. 시험편을 시험기에 장착하고 평균하중(-180kgf)을 가하고 $\pm 120\text{kgf}$ 의 진폭으로 하중제어를 실시하였다. 시험조건은 ① Sine 파형의 하중 부과, ② 진동수 5Hz, ③ 최대 및 최소하중 -300~60kgf, ④ 반복회수는 100만회이다. 그리고 평가항목은 ① 스프링 상수 변화, ② 시험편 치수 변화, ③ 시험편 표면의 균열 발생 유무 등을 비교한다.

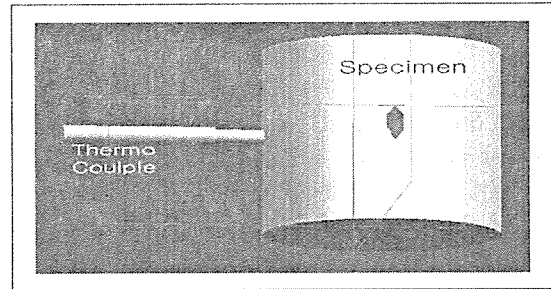
스프링 상수와 시험편의 크기 측정은 시험 30분전, 시험 완료 후 30분 이내(KS M 6675)에 하였다. Fig. 2의 시험편 중앙부 6각형은 금형을 특수하게 제작하여 성형(molding)시 관통되도록 한 것이다. 시험편의 크기는 직경이 50.0mm이고 높이가 60.0mm이다.

2.2.2 온도변화시험

시험편에 가해지는 압축 반복 회수의 증가에 따라 기지 및 강화고무는 내부 마찰에 의해 시험편의 온도가 증가하게 된다. 이번 실험에서 섬유 함유량 증가와 계면상 조건에 따라 시험편 내부의 온도 변화를 측정하였다. Fig. 3의 (a)는 온도 측정 실험 사진을 보여주고 있고, (b)는 시편에 열전대 삽입된 모양을 나타냈다. 시편



(a)



(b)

Fig. 3. The photographs of temperature measuring device

에 열전대(직경5mm)를 삽입시키기 위해 시험편 중앙부의 6각형 관통부와 직각 방향에서 $\phi 4.8\text{mm}$ 의 드릴로 깊이 20mm를 가공하였다. Fig. 3(a)의 "1"이 상하 치구에 의해 압축받는 시험편이고, "2"가 시험편 내부의 온도 측정을 위한 열전대이다. "3"은 시험편 내부의 발열상태를 열전대가 감지하여 온도를 Display하는 장치이다. 이 장치는 Autronics사의 T3SI Model로, 온도 측정 범위는 0.0~99.9℃이다. 온도 측정을 위한 반복회수는 온도의 상승 기울기가 완만한 부근의 반복회수까지 하였다. 모든 실험의 시료는 시험편 4개 이상을 사용하였으며, 얻어진 결과는 이들을 산술평균 하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 가류특성

고무 혼합물의 미가류 특성을 측정하는 여러 방법 중에 Oscillating Disc Rheometer 시험기(ASTM D2704, D2084)를 사용하였다. 고무 혼합물의 화학적 물리적 반응에 의한 내부 전단응력의 척도가 되는 최대점도(M_{IH})의 증가는 보강효과를 나타내며, 가류 상태의 강성이나 경도의 향상을 의미한다. 단섬유가 강화됨에 따라 최대점도와 경도는 향상되었고, 계면상 조건이 우수할수록 동일한 섬유함유량에서 가류 시간이 증가하였다. Chakraborty[6]에 의하면 섬유와 기지의 접촉이 우수한 경우, 계면의 추가적인 반응에 의해 가류 시간(t_{c90})이 길어지는 가류지연효과를 보인다고 하였다. 이번 실험의 경우 동일한 함유량에서도 $D < A < B < C$ 의 순(順)으로 가류지연 효과가 크게 나타났다[4,5]. 고무 용액만 도포한 D의 경우는 접착제만의 A보다 도포 두께는 두껍지만, 보강효과가 다소 떨어진다고 할 수 있다.

3.2 피로특성

Fig. 4는 반복 변형을 가하기 전의 스프링 상수값을, Fig. 5에는 100만회 반복 변형을 가한 후의 변화량을 나타냈다. 스프링 상수는 정하중이 150~200kgf 사이의 구간에서 측정한 값이고, 반복 변형 후의 값은 시험

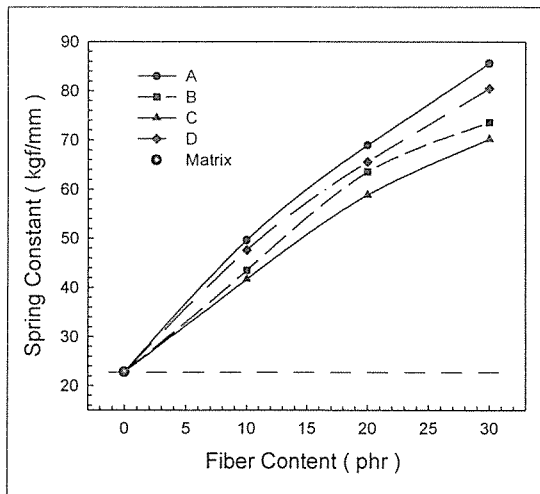


Fig. 4. Effects of interphase and fiber content on the spring constant

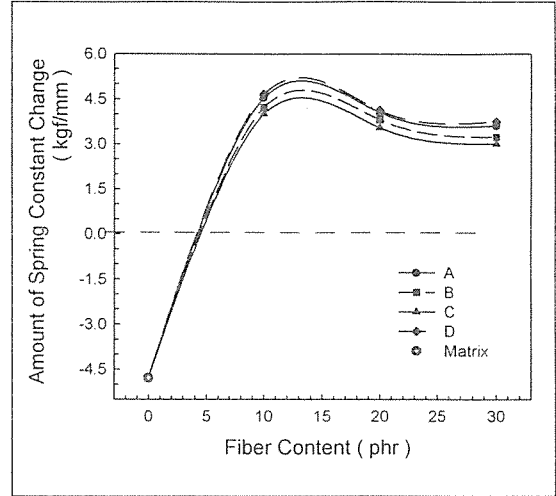


Fig. 5. Effects of interphase and fiber content on the spring constant after fatigue test

완료 후 30분 이내에 측정하여 비교하였다. 반복 변형 전에는 섬유 함유량 증가에 따라 기지고무 대비 스프링 상수가 크게 증가하였으며, 동일한 섬유함유량에서 계면상 조건이 우수할수록 값이 낮게 나타났다. 이는 섬유 표면에 도포된 두께가 가장 얇은 A의 경우가 동일한 중량을 혼합하였을 때, 가장 많은 함유량의 섬유가 혼합되므로 스프링 상수가 높게 나타나고, 상대적으로 C의 경우가 가장 낮은 경향을 보인다고 할 수 있다.

반복 변형 후 기지고무(matrix)는 스프링 상수가 20.9%(4.78kgf/mm) 정도 감소하였고, 강화고무의 경우 대부분 증가하였다. 기지고무의 경우 반복 변형에 의해 연화되어 스프링 상수가 감소되었는데, 일반적으로 압축반복하중을 받는 경우에 나타나는 현상이다. 그에 비해 단섬유 강화의 경우는 고무 혼합물 속에 단섬유 자체가 준매크로 상으로 존재하기 때문에 반복 변형 후에 오히려 스프링 상수가 증가하게 된다. 동일한 섬유 함유량에서 계면상 조건이 우수한 경우가 시험 진폭(Fig. 6)은 크지만 스프링 상수 변화율이 적게 나타났다. 이는 섬유 기지고무의 계면 결합력이 우수하기 때문에 시험중에 변형이 어렵고, 시험 후에도 회복이 빠르게 일어난다고 볼 수 있다. 강화고무의 스프링 상수 변화율은 10phr일 경우 9.2~9.8%, 20phr 일 때 5.9~6.3%, 30phr 일 때 4.2~4.7% 정도였다. Fig. 6에는 시험 하중($180 \pm 120\text{kgf}$)에 대응하는 시험 초기의 진폭 변위를 나타냈다. 기지고무의 경우 $\pm 4.12\text{mm}$ 이고, 섬유 함유량이 증가함에 따라 변위가 크게 감소하였으

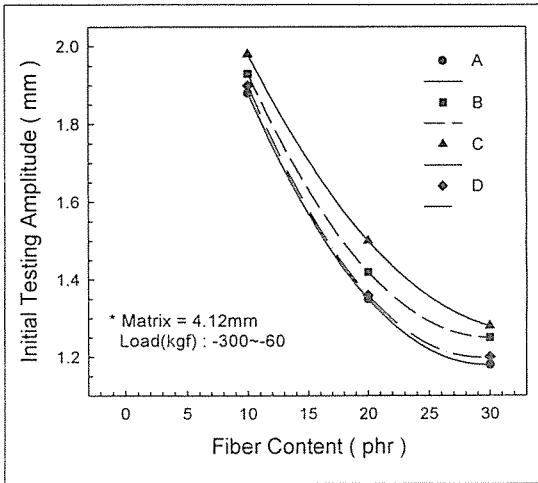


Fig. 6 Effects of interphase and fiber content on the initial testing amplitude

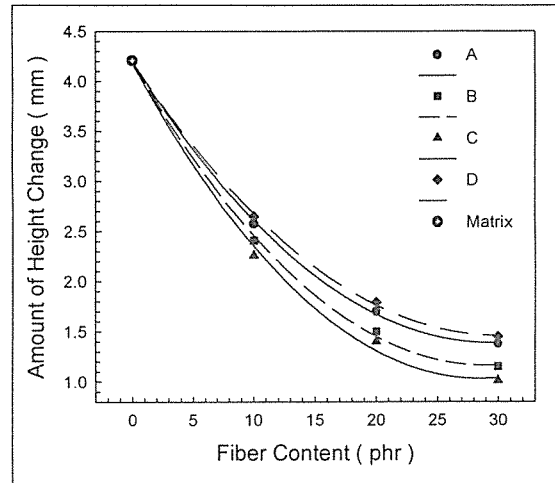


Fig. 8. Effects of interphase and fiber content on the specimen height change

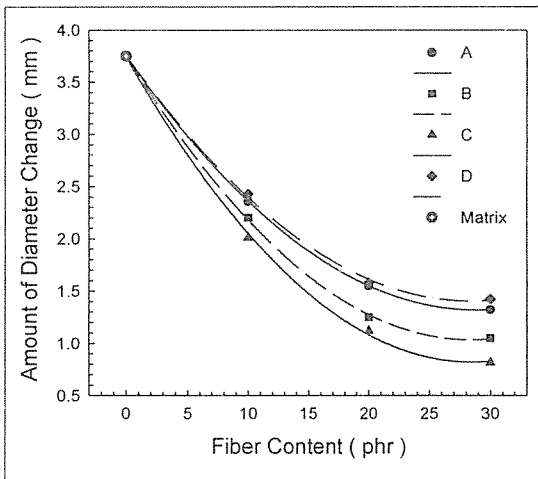


Fig. 7. Effects of interphase and fiber content on the specimen diameter change

며, 계면상 조건이 좋지 않은 경우 즉 섬유 함유율이 큰 경우 변화가 적게 나타났다. Fig. 7과 Fig. 8은 100만회 반복 변형 후 시험편의 직경(50mm)과 길이(60mm) 변화를 나타낸다. 측정은 Dial Caliper를 사용하였고, 직경의 측정은 시험편 중앙부의 6각으로 판통된 곳과 수직인 곳의 치수를 측정하였다. 기지고무의 경우 직경이 7.5%(3.75mm) 증가하였고, 길이가 7%(4.21mm)정도 감소하였다. 강화고무는 기지고무에 비하여 직경 증가율과 길이 감소율이 크지 않았지만 섬유 함유량과 계

면상 조건에 따라 큰 차이를 보였다. 섬유 함유량 증가에 따라 시험편의 직경 및 길이 변화량이 감소하였는데, 이는 스프링 상수 증가에 의한 진폭 변위가 작기 때문으로 보인다. 또한 동일한 섬유 함유량에서 계면상 조건이 우수할수록 직경 및 길이 변화율이 적게 나타났다. 이는 계면상 조건이 우수할수록 계면에서 섬유와 기지의 마찰이 적고 외부 변형에 크게 저항하기 때문으로 사료된다. 강화고무의 직경 증가율과 길이 감소율은 비슷한 결과를 보였는데, 10phr의 경우 3.2~4.0%, 20phr일 때 2.2~3.1%, 30phr일 때 1.7~2.7%정도를 나타냈다.

3.3 발열특성

반복 변형에 의한 시험편의 온도 변화를 측정하였다. 외부 변형에 의해 고무에 열이 발생하는 것은 내부 마찰에 의한 것으로 이것이 수명에 미치는 영향은 지대하다고 할 수 있다. 온도 측정을 위한 반복회수는 온도의 상승 기울기가 완만한 부근의 반복회수까지 하였다. 기지고무는 약 2만회 이후는 온도 증가가 거의 없었으며, 대부분의 강화고무도 1만 2천~2만회 이후에 안정화되었다. 안정화된 이후에는 온도 변화량이 거의 없었기 때문에 각 섬유 함유량별 온도-반복수 관련 그래프(Fig. 10~12)에서 안정화된 이후의 데이터는 생략하였다. Fig. 9는 섬유 함유량과 계면조건에 따라 증가한 온도 값을 나타냈다. 기지고무의 경우 시험전의 실온(19℃) 보다 2.5배 증가하였으며, 섬유 함유량이 증가

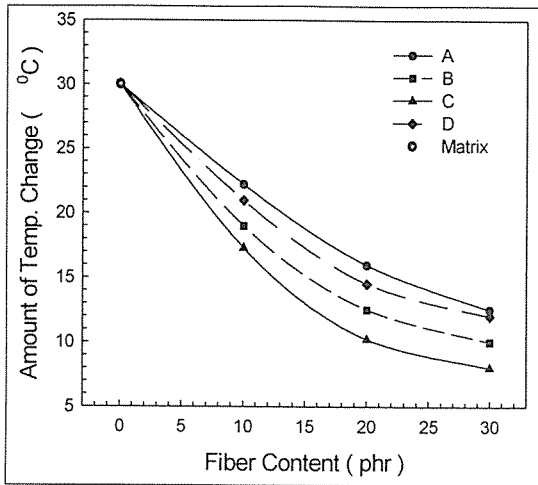


Fig. 9 Effects of interphase and fiber content on the temperature change after fatigue test

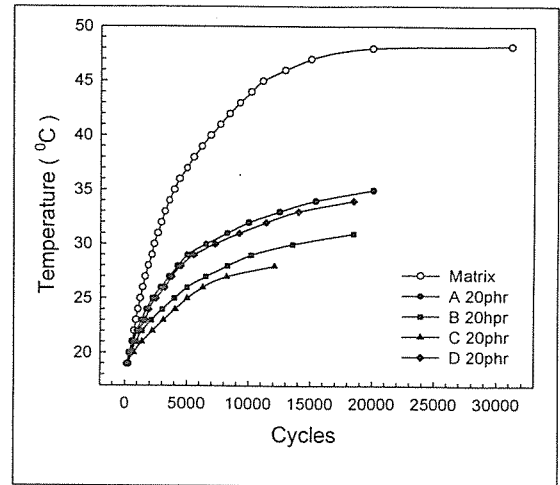


Fig. 11. Effects of interphase on the temperature at with content 20phr

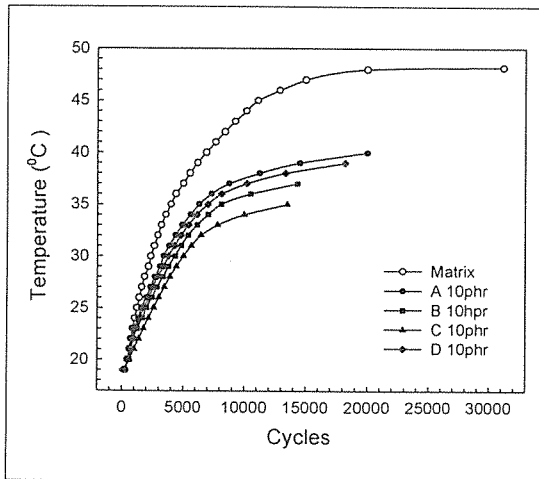


Fig. 10. Effects of interphase on the temperature with fiber content 10phr

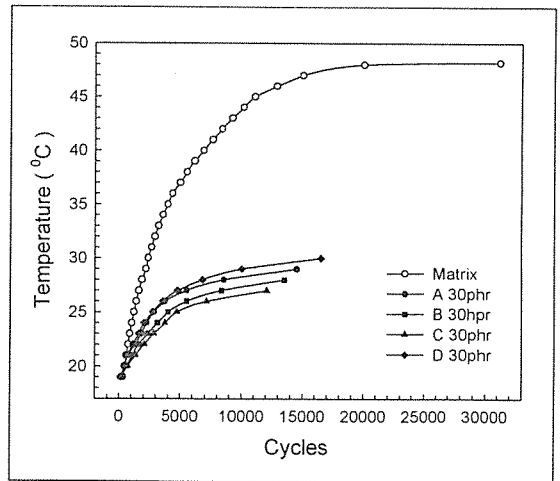


Fig. 12. Effects of interphase on the temperature with fiber content 30phr

함에 따라 온도 증가율이 크게 감소함을 볼 수 있다. 이는 강화고무의 경우 스프링 상수가 크기 때문에 진폭 변위가 작게되어 나타나는 결과라 할 수 있다. 또한 동일한 섬유 함유량일지도 계면상 조건에 따라 큰 차이를 보였는데, 계면상 조건이 우수한 경우가 그렇지 못한 경우에 비해 온도 증가율이 낮음을 알 수 있다. 이는 계면상 조건이 좋지 않은 경우가 스프링 상수는 커서 진폭 변위는 작았지만 섬유와 기지고무의 계면 마찰량이 크기 때문에 온도 증가율이 높게 나타났다고

본다. 이러한 내부 마찰이 증가할수록 방진특성을 나타내는 손실계수는 크게되는데, 동일한 형상의 시험편을 가지고 동적 특성을 측정한 결과 계면상 조건이 좋지 않은 경우가 손실계수가 증가함을 확인하였다[5]. 섬유 함유량에 따라 온도 증가율을 살펴보면 10phr일 때 1.9~2.2배, 20phr일 때 1.5~1.9배, 30phr일 때 1.4~1.6배정도 었다. Fig. 10과 Fig. 11, Fig. 12는 섬유 함유량이 10phr일 때, 20phr일 때, 그리고 30phr일 때의 시험편 온도와 반복회수의 관계를 나타냈다. 섬유

함유량이 큰 경우가 그리고 계면상 조건이 우수한 경우 온도 증가가 적게 나타남을 알 수 있다.

3.4 시험편 사진

Fig. 13은 시험편을 1/2 모델링 한 것이다. 그림에서 (a)와 (b)부분에 가장 큰 응력이 발생하게 된다. Fig. 14는 기지고무의 (a)부분에 대한 사진으로 시험 완료 후 균열이 1.35mm정도 발생하였다. 또한 (b)부분에 대한 기지고무의 경우 Fig. 15와 같이 표면에서 균열이 개시되었음을 알 수 있다. 그에 비해 강화고무의 경우 시험 완료 후에 (a) 및 (b)부분에 균열현상을 볼 수 없었다. Fig. 16은 계면상 조건이 C(10phr)인 강화고무의 100만회 반복 변형 후의 (a)부분을 나타낸 사진인데, 시험편의 중앙부 6각 모양에 균열의 발생 없이 시

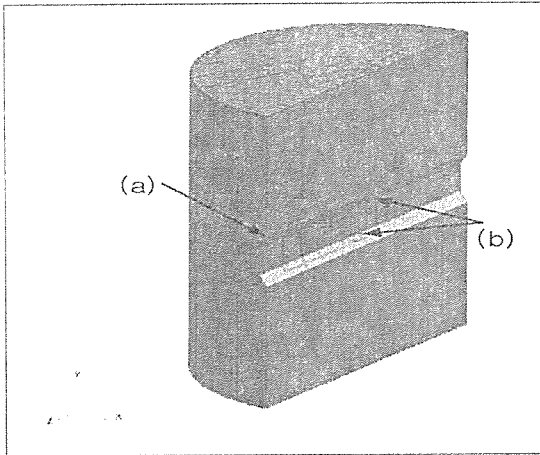


Fig. 13. A half solid model of specimen

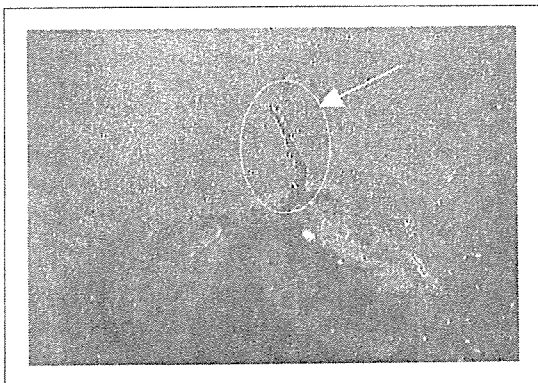


Fig. 14. Photograph of matrix after fatigue test showing the cracked region(a)



Fig. 15. Photograph of matrix after fatigue test showing the cracked region(b)

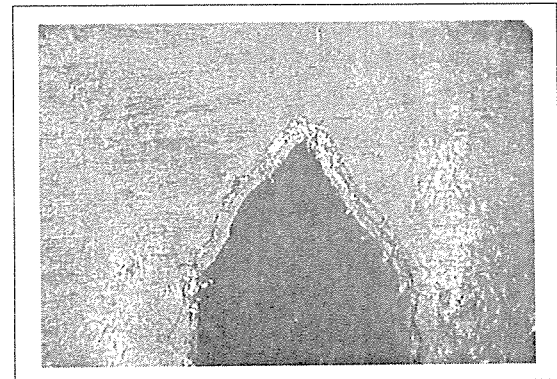


Fig. 16. Region(a) photograph of reinforced rubber(C) after fatigue test without crack.

험전과 동일한 형태를 유지하였다.

4. 결 론

합성 Chloroprene Rubber에 Nylon66 단섬유를 강화한 재료의 피로특성에 관한 실험적 연구 결과, 계면상 및 섬유함유량(phr)이 중요한 인자임을 확인하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 특성변화시험에서 기지고무의 연화로 스프링 상수가 20.9% 감소하였고, 단섬유 강화의 경우는 반대로 증가하였다. 시험편의 치수도 기지고무는 약 7%의 직경과 길이 변화율이 생겼지만, 강화고무의 경우 1.7%~4%정도 발생하였다. 이러한 변화율은 섬유 함유량 증가에 따라 감소하였고, 동일한 섬유 함유량에서는 계

면상 조건이 우수할수록 변화율이 적게 나타났다.

② 반복하중에 의한 시험편 온도측정시험에서 기지고무의 경우 2.5배 증가하였으며, 강화고무의 경우는 기지고무에 비해 진폭 변위 감소로 1.4배~2.2배정도 증가하였다. 이러한 온도 증가율은 섬유 함유량 증가에 따라 감소하였고, 동일한 섬유 함유량에서는 계면상 조건이 우수할수록 진폭 변위는 크지만 온도 증가율이 적게 나타났다.

③ 실험 후의 외관 비교에서 기지고무는 균열이 발생되었고, 강화고무는 전혀 나타나지 않았다.

④ 이상의 결과에서 단섬유 강화고무는 기지고무에 비해 강성의 변화량이 적고, 온도 증가율이 낮기 때문에 피로수명이 크게 향상된다고 할 수 있다. 따라서 감쇠특성과 피로특성이 동시에 요구되고 있는 방진용 제품들(Engine Mount Rubber, Bush, Stopper 등)에 적용이 가능하다고 본다. 모든 실험 값들은 동일한 섬유함유량에서 계면상에 따른 값의 차이가 크게 나타났으며, 본 연구에서는 C의 경우가 가장 우수한 실험결과를 보여 최적의 계면상 모델이 되었다.

참고문헌

1. Goettler L. A., Hand Book of Elastomers, Marcel Dekker, Inc., 1988, pp.216-229.
2. 류상렬, 이동주, "단섬유 함유량 증가에 따른 강화고무의 인장 및 압축특성 연구", 대한기계학회 '97년도 추계학술대회논문집(A), 1997, pp.239-244.
3. 류상렬, 이동주, "섬유 중형비가 단섬유 강화 Chloroprene 고무의 인장 및 인성특성에 미치는 영향", 대한기계학회 '98년도추계학술 대회논문집(A), 1998, pp.90-95.
4. 류상렬, 이동주, "계면상 조건이 단섬유 강화고무의 기계적 성질에 미치는 영향", 대한기계학회논문집A 권, Vol.24, No.3, 2000, pp.625-633.
5. 류상렬, 이동주, "계면상 조건이 단섬유 강화고무의 동적 특성에 미치는 영향", 한국복합재료학회지, Vol.13, No.3, 2000, pp.30-37.
6. Ismail H., Rosnah R. and Rozman H. D., "Curing Characteristics and Mechanical Properties of Short Oil Palm Fibre Reinforced Rubber Composites", Polymer, Vol.38, No.16, 1997, p.4062.