

## 카본블랙 함유 천연고무 배합물의 반발탄성 복귀시간에 의한 에너지 손실 예측

손봉영<sup>†</sup> · 박찬영<sup>\*</sup>

금호기술연구소

\*전남대학교 공과대학 고분자·정밀화학공학과

(1996년 2월 5일 접수, 1997년 1월 18일 채택)

## Estimation of Loss Energy from the Measurement Returning Time of Rebound for Carbon Black-filled Natural Rubber Compounds

Bongyoung Sohn<sup>†</sup> and Chanyoung Park<sup>\*</sup>

Kumho Technical R&D Center, Kumho & Co. Inc., Kwangju 506-040, Korea

<sup>\*</sup>Department of Polymer and Fine Chemicals Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received 5 February 1996; accepted 18 January 1997)

### 요 약

ASTM D2632에 규정된 반발탄성 측정기의 반발높이를 눈으로 측정함으로써 빚어지는 부정확성을 줄이기 위해, 첫 번째 충돌과 두 번째 충돌에 걸리는 시간을 광센서로 측정하여, 튀어 오른 강철공의 높이로 환산하였다. 이렇게 환산된 높이와 원래 높이와의 차로부터 위치에너지를 계산한 다음, 반발탄성에 의한 에너지 손실을 계산하였다. 천연고무에 카본블랙을 충전할 경우에 대하여 이 방법으로 에너지 손실을 측정하였으며 측정된 에너지 손실의 타당성을 일정하중 하에서 Instron사의 Elastomer system을 사용한 발열시험을 통하여 입증하였다.

**Abstract**—To reduce the inaccuracy for the measurement of rebound height by eyes in ASTM D2632, the rebound height was obtained from the conversion of the time from the first impact of steel ball to the second impact which was measured with a optical sensor. Loss energy from rebound was computed by the potential energy evaluated from the difference of this converted height and initial height. Loss energy of natural rubber compound filled with carbon blacks which was measured by this method was confirmed through the heat build-up test under the constant load using the Elastomer system made by Instron.

**Key words:** Rubber Compounds, Rebound Tester, Loss Energy, Carbon Black, Tire Optimization

### 1. 서 론

자동차의 연료 소비에 밀접한 관계가 있는 타이어는 연료 소비를 최소화하기 위해 최적의 구조와 고무 조성물의 비로 설계되어야 한다. 연료 소비에 관련된 타이어의 구동현상은 회전저항으로 나타나며, 전체 회전저항은 고무배합물의 변형과 응력의 위상 차로 발생하는 에너지 손실과 타이어의 뒤틀림 변형에 의한 에너지 손실, 주위 공기와 노면의 마찰에 의한 에너지 손실의 합으로 표현할 수 있다[1, 2]. 고무배합물의 변형에 의해 나타나는 에너지 손실은 전체 회전저항의 70% 이상이며[3], 이 손실을 대표하는 점탄성 특성은 다음 세 가지 방법으로 표현이 가능하나 서로 장단점이 있기 때문에, 이들 특성값의 상호 상관성을 밝히고자 하는 노력이 계속되어 왔다[4-16]. 이 방법들을 열거하면, 온도를 증가하거나 진동수를 증가하면서 일정변형으로 반복응력을 가해 응력과 변형의 위상 차로 구한  $\tan\delta$  (에너지 손실비),  $G''$  (손실 탄성지수), 또는  $G'$  (복합 탄성지수)를 비교 지수로 하는 방법[4-8], 강철공을 점탄성 시편에 충돌시켜 다시 돌아

오는데 걸리는 시간(복귀시간)을 측정하여 충돌전, 후의 에너지 차로 구한 에너지 손실과 탄성률을 이용하는 방법[9-13], 그리고 일정 변형이나 일정하중에서 일정한 시간 동안 반복응력을 작용시켜 상승한 온도를 에너지 손실로 계산하는 방법 등이 있다[14-17]. 일반적으로 점탄성 특성은 동적 점탄성 계수를 상대 비교하는 것을 일컬으며, 요구되는 온도에서  $\tan\delta$ 나  $G''$ 를 기준 값과 비교하여 상대적으로 점탄성 특성을 결정한다. 그러나 이 방법은 준비가 번거롭고 비용이 많이 든다는 단점이 있으며, 기준 값을 설정하기가 매우 어렵다. 즉, 경험적으로 알고 있는 시편에 대해서는 상대 비를 찾을 수 있으나 새로운 시편에 대해서는 비교 대상이 없어 상대 비의 설정이 어렵다는 것이다. 더불어 높은 온도(60°C 이상)에서는 점탄성 계수 값들의 편차가 커서 정확한 값을 구하기가 어렵다는 단점이 있다. 반면에 복귀시간에 의한 방법은 지금까지 측정자가 육안으로 관측하는 방법을 사용하고 있어 그 정확성이 문제가 되었다.

본 연구에서는 타이어의 회전저항을 대표하는 고무배합물의 에너지 손실을 구하기 위해서, 측정이 편리하고 반복 작업이 쉬운 ASTM

D2632의 반발탄성 측정기 하단에 고정된 시편 위에 강철공을 감지할 수 있는 광센서를 장치하여, 강철공이 시편에 충돌하고 튀어 오른 후, 다시 낙하할 때 걸리는 시간이 자동으로 측정되어 입력되도록 계를 구성함으로써 기존의 육안으로 관측하는 방법에 의한 시험오차를 제거하였다. 또한 점탄성체의 온도 의존성을 고려하여 자동 온도 조절기를 시편 주위에 설치함으로써 온도 변화에 의해 변화되는 점탄성 특성을 얻을 수 있도록 수정된 반발탄성 측정기를 제작하였다.

이 측정기로 얻은 복귀시간 비(반발탄성률)에 의한 에너지 손실이 온도에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었고, 이를 보정하기 위해서 Williams Landel Ferry(WLF) 식(17)을 이용하는 것이 바람직하다는 것을 예상할 수 있었다. 이를 확인하고자, 온도를 보정한 후에 복귀시간 비에 의한 손실 에너지와 온도 상승 시험에서 평형 온도에 이르는 시간까지의 손실 에너지간의 비를 비교한 결과 잘 일치하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 반발탄성률 계산

강철공을 점탄성 시편에 충돌시켜 되돌아 오는 시간인 복귀시간을 이용하여 반발탄성률을 계산하는 식은 강철공과 지지대 사이에 마찰 손실이 존재하지 않는다는 가정을 전제로 다음과 같이 정리된다[10].

$$E_{\text{out}} = m_s \cdot g \cdot h_s \quad (1)$$

$$h = 1/2 \cdot g \cdot t^2 \quad (2)$$

$$R_{1/2} = 1 - (h/h_0) = 1 - (t/t_0)^2 \quad (3)$$

$$E_R = R_{1/2} \cdot E_{\text{out}} \quad (4)$$

식 (1)에서  $E_{\text{out}}$ 은 복귀시간 측정계의 전체 에너지이고,  $m_s$ 와  $h_0$ 은 강철공의 무게와 초기 높이,  $g$ 는 중력 가속도이며, 식 (2)에서  $t$ 는 시편에 충돌한 후에 최고 높이에 이르는 시간이다. 식 (3)에서  $t_0$ 는 초기 낙하시 시편에 도달하는 시간이고,  $R_{1/2}$ 은 손실 반발탄성률이며, 식 (4)에서  $E_R$ 은 반발탄성 계의 손실 에너지이다.

만약 완전 탄성체에 강철공을 충돌시켜 되돌아오는 최고 높이를 측정한다면, 처음 자유 낙하시킨 높이와 동일할 것이고 이 충돌 운동은 영구적으로 반복할 것이다. 그러나 점탄성체에 강철공을 충돌시키면 처음 높이에 못미치게 되고, 이 손실 높이만큼의 위치에너지가 열로 전환되어 시편의 온도를 상승시키는 데로 쓰이게 된다[9, 10].

### 2-2. 점탄성체의 온도 상승 현상

점탄성체에 강제로 반복 변형을 주면, 가해진 응력과 응답하는 변형간에 위상 차가 생겨서 응력을 가할 때의 응력-변형 곡선과 응력을 제거할 때의 응력-변형 곡선이 달라지게 된다. 이 면적의 차가 손실 에너지에 해당되며, 이 손실에너지의 대부분은 시편의 온도를 상승시키는 열량으로 전환된다[5-8]. 이런 온도 상승에 대한 모드는 세 가지 형태(일정변형, 일정하중, 일정에너지)로 구분하나 일정에너지 모드는 일정하중 모드와 일정변형 모드의 복합된 형태이기 때문에 일정변형 모드와 일정하중 모드 두 가지로 대별할 수 있으며 이에 대한 온도 상승 관계식은 다음과 같이 정리할 수 있다[12].

- 일정변형 모드

$$E_T = \pi \cdot v \cdot \gamma_m^2 \cdot G'' \quad (5)$$

- 일정하중 모드

$$E_T = \pi \cdot v \cdot \sigma_0^2 \cdot G''/(G')^2 \quad (6)$$

이때 에너지 손실을 온도 상승으로 변환하면

$$\Delta T = E_T / C_p \quad (7)$$

이 된다.

식 (5)에서  $E_T$ 는 강제 반복 변형 계의 손실 에너지이고  $v$ 는 진동수,  $\gamma_m$ 는 변형의 크기,  $G''$ 은 손실 탄성지수이고, 식 (6)에서  $\sigma_0$ 은 하중의 크기,  $G'$ 는 복합 탄성지수이며, 식 (7)에서  $\Delta T$ 는 온도 상승 값,  $C_p$ 는 시편의 비열이다.

### 2-3. 복귀시간과 온도 상승의 관계

복귀시간을 측정하는 계는 고정된 온도 조건에서 1회 변형으로만 시험이 이루어진다. 이 계의 손실 에너지는 강철공의 무게에 비례하고 시편에 접촉하는 면적과 온도에 반비례하게 된다. 따라서 이 계에서 발생한 손실 에너지를 온도 상승 값으로 변환하는 식을 정리하면 다음과 같다[12].

#### 2-3-1. 일반적인 에너지 수지식

$$k \cdot \nabla^2 T + Q_i = C_p \cdot \rho \cdot \partial T / \partial t \quad (8)$$

식 (8)에서  $k$ 는 열전도도이고,  $Q_i$ 은 내부 발열 속도,  $C_p$ 와  $\rho$ 는 시편의 비열과 비중을 의미한다. 그러나 온도 상승 시험 계에서는 시편의 윗, 밑면을 단열하고 밑면 중앙부에서 온도를 감지하였기 때문에 열전달 손실은 무시할 수 있어서  $k \cdot \nabla^2 T = 0$ 이라는 가정이 가능하다. 따라서 단위 부피당 단위 반복응력에 따른 온도 상승을 나타내는 에너지 손실은 다음과 같이 계산할 수 있다.

#### 2-3-2. 온도 상승 수지식

식 (7)에서  $E_T = \Delta T \cdot C_p$ 이고 식 (6)에 의하면  $E_T \ll \sigma_0^2$ 이므로 만일  $E_R \propto E_T$ 이라고 가정한다면,  $E_R$ 은 단일 변형에 의한 에너지 손실이기 때문에  $E_T$ 와  $E_R$ 은 각기 식 (9), (10), 그리고 (11)로 정리된다.

$$E_R \propto m_s \cdot C_p \cdot \Delta T / t / v \quad (9)$$

$$(S_R / \sigma_R)^2 \cdot E_R \propto E_T \cdot (S_T / \sigma_T)^2 \cdot m_s / t / v \quad (10)$$

$$E_R = \alpha \cdot E_T \cdot (S_T / \sigma_T)^2 \cdot (\sigma_R / S_R)^2 \cdot m_s / t / v \quad (11)$$

식 (9)에서  $t$ 는 온도 상승 계에서의 시험시간이고, 식 (10)에서  $S_R$ 과  $\sigma_R$ ,  $m_s$ 는 복귀시간 계에서의 강철공이 접촉한 면적과 이때 작용한 힘의 크기, 강철공의 무게를 나타내고,  $S_T$ 와  $\sigma_T$ 는 온도 상승 계에서 접촉한 시편의 면적과 작용한 힘의 크기를 나타낸다. 그리고 식 (11)에서  $\alpha$ 는 온도에 의해 나타나는 에너지 손실 변화를 보정하는 상수이다.

따라서 복귀시간 측정 계에서 환산된 에너지 손실과 온도 상승 계에서 측정된 에너지 손실의 관계는 식 (12)로 나타낼 수 있으며, 시편의 발열에 의해 계산되는 에너지 손실을 복귀시간으로 대신할 만한 관계식이라 할 수 있다.

$$E_R = K_T \cdot E_T \cdot (\sigma_R / S_R)^2 \cdot (S_T / \sigma_T)^2 \quad (12)$$

$$(K_T = \alpha \cdot m_s \cdot C_p \cdot \Delta T / t / v)$$

식 (12)에서  $K_T$ 는 전체 보정상수이다.

## 3. 실험재료 및 측정방법

### 3-1. 고무 배합물의 조성

시료용 고무는 Madec사제 SMRCV로서 비교적 점도가 균일한 천연고무를 택하였다. 공정 보조제나 노화 방지제, 황상제, 가황조제, 가황 촉진제 등은 고무 무게 100에 대해 한일화학의 산화아연 10, 천미광유의 방향유 6, 유니로알 화학사의 수지 4, 몬산토사의 산화방지제(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro quinoline 및 N-(1,3-dimethylbutyl), N'-phenyl-p-phenylenediamine) 3, 미원상사의 유황 4.7 및 몬산토사의 촉진제(benzothiazyl sulfenamide) 0.8을 시료의 조성으로 하였다. 카본블랙은 구조의 지표인 DBP(dibutylphthalate)에 대한 흡수가가

Table 1. The properties of carbon black

Carbon black grade	Iodine No. (mg/g)	DBP <sup>a</sup> Absorption (cc/100 g)	Tint
N220	120.8	113.7	117.2
N330	82.0	102.1	103.0
N326	82.0	71.2	112.1
N660	36.0	91.0	56.0

<sup>a</sup>Dibutylphthalate.

70-125 cc/100 g 범위이고 비표면적의 지표인 요오드가 35-120 mg/g인 범위의 것들로서 비표면적과 응집성이 큰 것과 중간 것, 작은 것 3가지를 택하였고, 구조의 영향을 알아보기 위해 비표면적과 응집성이 중간인 것 중에서 비표면적은 동일하나 응집성이 적은 카본블랙 한 가지를 추가로 선정하여 모두 4종의 카본블랙(커크카본 사, Table 1 참조)을 고무 무게 100에 대해 15부터 105까지 15씩 증량해서 조성비를 정하였다.

### 3-2. 배합물 각 성분의 혼련 및 시편제조

40 rpm으로 회전하는 내용적 1.5 l인 내부혼합기(Farrel BR Banbury mixer)에 천연고무를 일시에 투입하여 20초간 혼련시킨 후에 카본블랙과 방향유를 투입하고, 혼련 개시 1분이 경과한 후 유황과 촉진제를 제외한 다른 첨가제들을 일시에 넣어 1단계 혼련시간을 4분으로 마감하였으며, 혼련 중의 온도가 160 °C를 넘지 않도록 조절하였다. 카본블랙의 함량이 75 phr(parts per hundred rubber)이 넘는 시료의 경우에는 카본블랙의 고른 혼합을 위해 두 차례로 나누어 투입하되 그 시차가 15-20초 이내에 이루어지도록 하였고, 이 지연 시간에 해당하는 만큼의 혼련시간을 4분에서 추가로 연장하였다. 2단계 혼합을 위해 이 1단계 배합물을 상온에서 6시간 정도 방치하였으며, 2단계 과정은 실내에 노출되어 100 °C로 표면이 유지되면서 맞물려 도는 twin mill로 옮겨 넣어 나오는 배합물을 집어서 냉기를 5분간 계속 가공하였다. 마지막 단계는 98 °C로 설정된 1단계 혼합시 사용하였던 내부혼합기로 2단계 혼합물을 옮겨서 40 rpm으로 회전시키면서 유황, 촉진제와 동시에 투입한 후 3분간 혼합하여 마무리하였다. 복귀시간과 온도 상승을 측정하기 위해 사용된 시편은 ASTM D2632와 D623에서 사용한 시편과 동일한 것으로 145 °C로 조절된 압력 프레스에서 14 Kg/cm<sup>2</sup>로 압착하여 45분간 가교하여 만들어진 것이다. 이렇게 제조된 시편의 무게는 Table 2에 나타났다.

### 3-3. 측정장치 및 방법

#### 3-3-1. 복귀시간 측정

ASTM D2632에 소개된 기존의 반발탄성 측정기를 개조하여, Fig. 1에 보인 측정기와 같이 시편이 놓인 0.23 cm 위에 감지센서를 부착하여 강철공의 낙하를 감지하도록 하고, 시험온도를 임의로 조절할 수 있도록 하였으며, 자유낙하하는 강철공이 시편에 충돌 후 복귀하는 시간이 자동으로 컴퓨터에 입력되도록 프로그램화하였다. 온도의 영향을 조사하고자 25와 50, 70±1 °C에서 복귀시간과 탄성률을 측정하였으며, 이때 강철공이 중앙 지지대와 마찰하여 발생하는 마찰손실 에너지를 최소화하고자 실리콘액(35% 실리콘 함유)을 중앙 지지대에 얹게 발랐다. 이때 사용된 강철공의 무게  $m_b$ 는 28.316 g이었고 초기 높이  $h_0$ 는 40.8 cm이고, 시편에 강철공이 작용한 접촉 단면적  $S_k$ 은 0.08415 cm<sup>2</sup>이다. 이 측정기로 측정된 탄성률로 계산된 손실 탄성률은 다음 식으로 정리하였다.

$$R_f = 1 - (1/2 \cdot g \cdot t^2 + 0.23) / 40.8 \quad (13)$$

#### 3-3-2. 온도 상승 측정

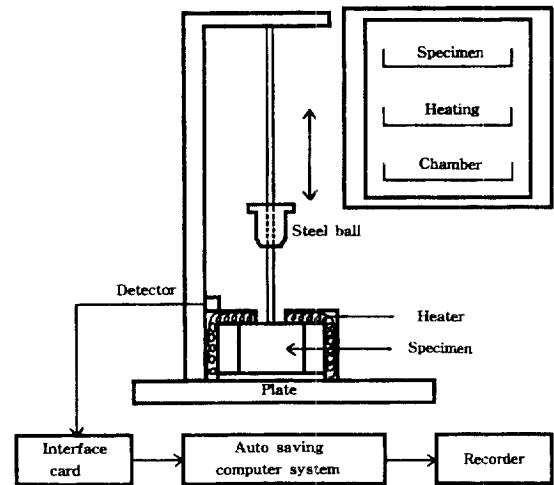


Fig. 1. Schematic diagram of a new reciliometer.

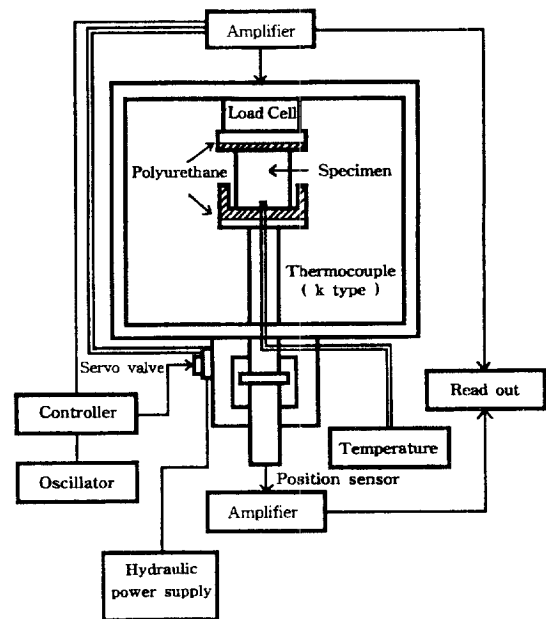


Fig. 2. Schematic diagram of elastomer system.

온도 상승 측정에 사용한 시편은 ASTM D623에서 제시한 것과 동일한 것이며, 이론에서 설명한 두 가지의 온도 상승 모드 중에서 일정하중에 의한 온도 상승 모드가 복귀시간에 의한 에너지 손실 모드와 일치하므로 일정하중 모드를 선택하였으며, Instron사의 Servohydraulic test system(Elastomer system, 모델 1332)을 사용하여 하중의 크기는 20 Kg, 온도는 50±1 °C로 설정한 후에 시험하였다. 이때 시편의 온도를 측정하기 위해서 직경이 0.18 mm인 K type의 열전대를 Fig. 2에 나타난 것처럼, 시편의 하단과 단열 폴리우레탄 사이 중앙에 설치하여 시편 하단부가 외부와 비교적 단열이 잘 되도록 함으로써 열손실을 최소화하였다. 이와 같은 조건으로 25분 동안 반복하중을 주면 시편의 온도는 상승하게 되는데, 이 온도는 일정시간이 지나면서 평형 상태에 도달하게 된다. 이때 최종온도에 대해 일차 시정수(1-e<sup>-1</sup>)로 평형 온도가 되는 시간을 계산하여 그 값들을 Table 2에 정리하였다.

#### 3-3-3. 비열 측정

가교된 시편의 비열은 시차 주사 열분석기(DSC)를 사용하여, 9±

**Table 2. The weight of specimen and time to equilibrium temperature from heat build-up**

Carbon black loading, phr	N220		N330		N326		N660	
	Weight (g)	Time (sec)	Weight (g)	Time (sec)	Weight (g)	Time (sec)	Weight (g)	Time (sec)
15	6.6134	936	6.4944	942	6.4776	948	6.4580	948
30	6.6989	840	6.5594	852	6.5231	816	6.5042	876
45	6.7658	756	6.6269	762	6.5917	768	6.5547	768
60	6.8133	720	6.6811	732	6.6729	738	6.6426	738
75	6.8493	630	6.7347	636	6.7192	642	6.6932	648
90	6.9011	600	6.7722	606	6.7638	618	6.7289	618
105	6.9263	588	6.8766	594	6.8653	606	6.7787	606

**Table 3. Heat capacity of specimen from 50 °C to 80 °C**

Carbon black loading, phr	N220 (Cp, J/g°C)	N330 (Cp, J/g°C)	N326 (Cp, J/g°C)	N660 (Cp, J/g°C)
15	0.00003T <sup>2</sup>	0.00004T <sup>2</sup>	0.00003T <sup>2</sup>	0.00003T <sup>2</sup>
	0.00281T	0.0033T	0.00283T	0.00265T
	+1.74693	+1.7232	+1.7749	+1.7749
30	0.00003T <sup>2</sup>	0.00004T <sup>2</sup>	0.00003T <sup>2</sup>	0.00003T <sup>2</sup>
	0.00245T	0.00337T	0.00252T	0.00219T
	+1.63536	+1.71447	+1.68706	+1.6868
45	0.00003T <sup>2</sup>	0.00003T <sup>2</sup>	0.00003T <sup>2</sup>	0.00002T <sup>2</sup>
	0.00217T	0.00342T	0.00227T	0.0018T
	+1.54312	+1.66373	+1.58416	+1.61366
60	0.00003T <sup>2</sup>	0.00003T <sup>2</sup>	0.00002T <sup>2</sup>	0.00002T <sup>2</sup>
	0.00193T	0.00346T	0.00206T	0.00147T
	+1.4651	+1.62951	+1.55293	+1.5518
75	0.00003T <sup>2</sup>	0.00003T <sup>2</sup>	0.00002T <sup>2</sup>	0.00002T <sup>2</sup>
	0.00173T	0.0035T	0.00187T	0.00119T
	+1.39866	+1.57023	+1.50008	+1.49899
90	0.00003T <sup>2</sup>	0.00003T <sup>2</sup>	0.00002T <sup>2</sup>	0.00002T <sup>2</sup>
	0.00154T	0.00352T	0.00171T	0.00096T
	+1.34075	+1.50459	+1.45461	+1.45356
105	0.00003T <sup>2</sup>	0.00003T <sup>2</sup>	0.0000T <sup>2</sup>	0.00002T <sup>2</sup>
	0.0014T	0.00355T	0.00157T	0.00075T
	+1.29102	+1.46234	+1.41489	+1.41385

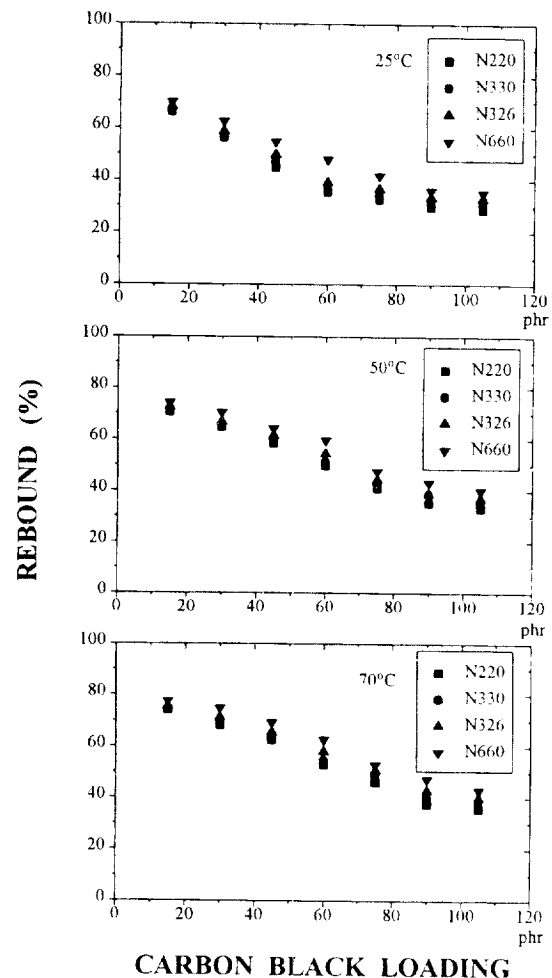
\*T: centigrade.

0.3 g의 시료를 넣고 30 °C에서 시작하여 10 °C/분 속도로 온도를 상승하면서 100 °C로 측정하였다. Table 3은 온도에 비례하는 비열 값을 표시한 것으로 50 °C에서 80 °C 범위에서 온도에 대해 2차식으로 일치하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 복귀시간에 미치는 카본블랙 부하량과 온도의 영향

새로운 반발탄성 측정기로 얻은 복귀시간을 초기 높이에서 자유 낙하하여 시험기 바닥에 고정된 시편에 닿은 순간의 시간으로 나눈 값을 탄성률(또는 복귀시간 비)이라 하고 온도(25, 50, 70 °C)에 따라 Fig. 3에 표시하였다. 카본블랙 부하량이 많아지면 카본블랙 구성체 내에 침투하는 결합고무(bound rubber)량이 증가되어 탄성을 나타낼 수 있는 고무량이 감소하므로 고무 비율이 적어짐에 따라 반발탄성이 감소하여 복귀시간이 짧아짐을 알 수 있다. 즉, N220처럼 입자가 적어 비표면적이 큰 카본블랙을 함유한 고무배합물은 황성화된 고무사슬이 입자 표면에 많이 결합되어 움직임이 억제되기 때문에 탄력을 잃게 되어 반발탄성이 낮고, N660같이 입자가 큰 카본블랙을 함유한 고무배합물은 반발탄성이 높게 된다. 입자 크기는 동일하나

**Fig. 3. Rebound of vulcanizates for carbon-filled compounds measured by the new reciliometer at various temperatures(25, 50, 70 °C).**

응집성이 다른 N330과 N326을 비교할 때, 구성체 형태가 복잡하여 응집성이 큰 N330을 함유한 고무배합물보다 응집성이 적은 N326을 함유한 고무배합물의 반발탄성이 낮은 것은 수백 개의 카본 입자로 구성된 구성체의 공극부피에 고무 사슬이 침투하여 결합고무를 이루기 때문에 공극부피가 큰 카본블랙을 함유한 고무배합물의 반발탄성이 낮게 된다고 할 수 있다. Fig. 4는 탄성률(복귀시간 비)을 에너지 손실 비로 환산하여 나타낸 것이다. 에너지 손실 비는 이론에서 언급한 식 (3)으로 계산하였으며, 앞에서 설명한 이유처럼 비표면적이 크고 응집성이 큰 카본블랙일수록 에너지 손실이 많고, 또한 카본블랙 부하량이 많을수록 에너지 손실이 많아진다. 일정 함량 이상에서는 그 증가 정도가 완만해지는 곡선으로 표현된다. 특히, Fig. 4에 의해 온도에 의한 영향을 예상할 수 있으나 크기 정도에 대해서는 명확하지 않기 때문에 4-3항에서 자세히 설명하고자 한다.

### 4-2. 발열에 의한 온도 상승

점탄성체에 반복적으로 응력이 가해지면 에너지 손실이 뒤따르고, 이로 인해 점탄성체의 온도는 상승하게 된다. 점탄성체의 온도 상승은 변형의 크기 또는 응력의 크기나 반복횟수, 시험시간 그리고 탄성계수에 비례하게 된다[8, 12]. Fig. 5는 일정하중을 반복적으로 25분 동안 작용할 때 시편의 온도가 상승하는 값을 카본블랙 부하량에 따라 나타낸 그림이다. 여기에서도 카본블랙 부하량이 증가하면

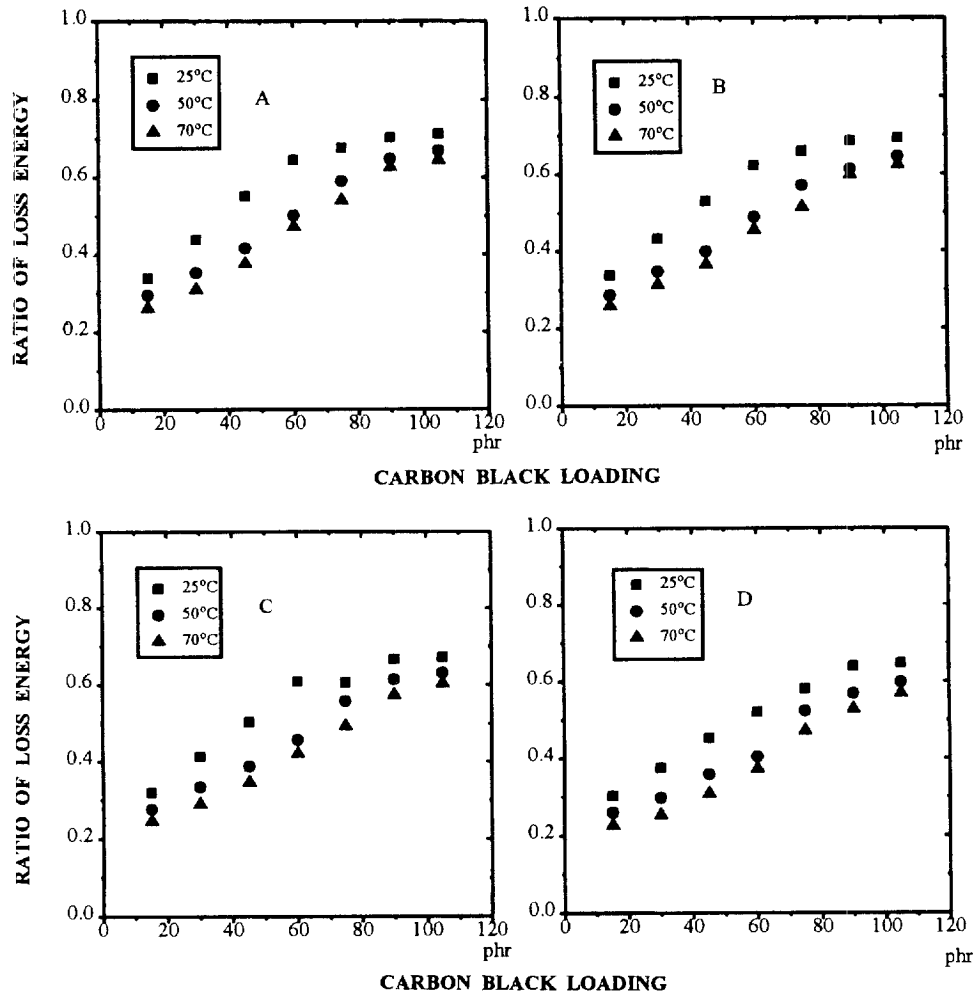


Fig. 4. Ratio of loss energy calculated from returning time of rebound for carbon-filled with respect to carbon black loading for each type of carbon black.

(A: N220, B: N330, C: N326, and D: N660)

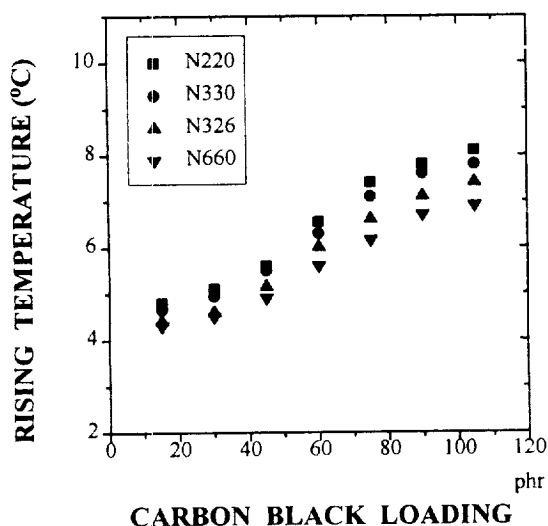


Fig. 5. Rising temperature of vulcanizates for carbon-filled compounds calculated heat build-up (Initial temperature: 50 °C).

온도 상승이 증가하다 일정 부하량 이상에서는 증가 정도가 완만해짐을 알 수 있고, 카본블랙의 비표면적과 응집성간의 차이에 의한 온

도 상승도 유사하게 증가하는 것으로 보아 탄성률 변화와 매우 유사한 경향을 갖고 있음을 확인할 수 있다. 일반적으로 모든 점탄성체는 온도 상승으로 에너지 손실이 이루어진다고 할 수 있기 때문에 복귀 시간 비에 따른 에너지 손실과 상관시킬 수 있으나, 복귀 시간 비가 온도에 의해 영향을 받기 때문에 온도 상승에 따른 복귀 시간 비의 변화를 서론에서 설명한 것처럼 WLF 식으로 보정이 필요하다. 즉,

$$\log a_T = C_1(T - T_0)/(C_2 + T - T_0) \quad (14)$$

식 (14)에서  $T$ 는 측정하고자 하는 온도를 의미하고  $T_0$ 는 기준 온도,  $a_T$ 는 측정하고자 하는 온도에 대한 기준 온도에서의 탄성률 비를 의미한다. 이때 계산된 계수들은 Table 4에 나타났다. Fig. 6과 7은 온도를 보정하기 전(Fig. 6, 50 °C)의 에너지 손실과 온도를 보정한 후(Fig. 7, 상승한 온도)의 에너지 손실을 나타낸 것으로 온도보정 전의 에너지 손실( $E_R$ )이 온도보정 후의 에너지 손실( $E_R/\alpha$ )보다 8배 정도 많다는 것을 알 수 있어 탄성률의 온도 의존도를 실감할 수 있다.

#### 4.3. 복귀시간과 온도 상승의 관계

복귀 시간 비로 계산된 에너지 손실은 거의 모두가 점탄성체의 온도를 올리는 데 사용되므로 발열시험으로 얻은 온도 상승과 일치해야 한다. 그러나 발열시험의 경우에 외부로 손실되는 에너지가 발생하기 때문에 이에 대한 보정이 필요하다. 즉, 발열시험은 반복응력

Table 4. Coefficient  $C_1$  and  $C_2$  in WLF equation with respect to the carbon black loading

Carbon black loading, phr	N220		N330		N326		N660	
	$C_1$	$C_2$	$C_1$	$C_2$	$C_1$	$C_2$	$C_1$	$C_2$
15	1.5911	672.75	0.5599	169.82	-7.9769	2845.6	-1.0968	424.61
30	0.3335	64.21	0.3642	69.99	1.0757	255.55	1.4473	332.27
45	0.3038	37.31	0.2694	29.96	0.3752	51.55	0.8145	173.64
60	0.1940	19.21	0.2174	26.73	0.2107	25.02	0.2400	29.75
75	0.4966	183.83	1.5251	583.65	-0.7180	311.30	0.324	204.80
90	0.1116	53.43	0.0826	16.97	-0.9100	487.60	0.4390	191.35
105	0.1753	130.44	0.1162	67.37	0.8351	639.62	0.2806	180.16

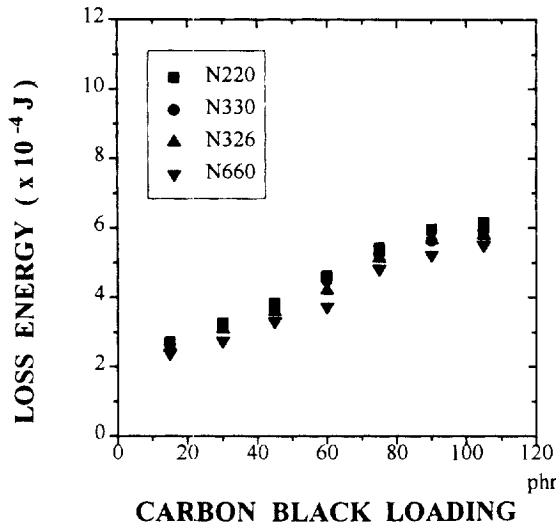


Fig. 6. Loss energy calculated from returning time of rebound at 50 °C.

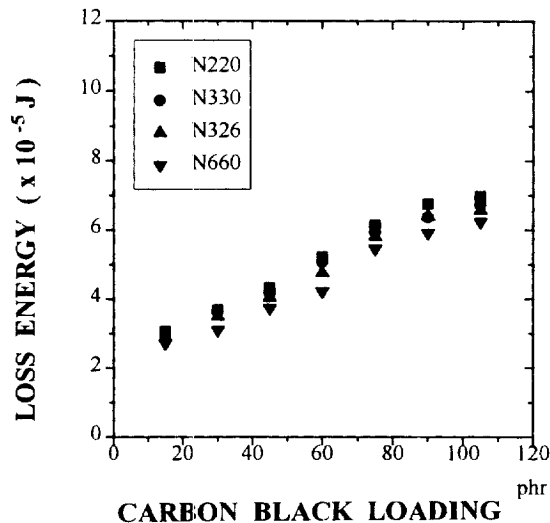


Fig. 7. Loss energy calculated from returning time of rebound corrected by WLF equation.

이 25분 동안 작용한 후에 상승된 온도를 측정하기 때문에, 최종시간(25분) 이전에 상승온도가 평형에 도달하게 되어 평형온도 이후의 시간 동안은 외부로 에너지가 손실되고 있다고 할 수 있다. 더불어 복귀시간 측정계의 온도와 발열시험 계의 온도가 달라서 에너지 손실도 차이가 생기므로 온도보정이 필요하다.

이런 관계를 수식으로 표현하면 식 (12)에 해당하고, 이 식에서 전

체 보정상수  $K_T$ 는 평형온도에 이른 이후에 발생하는 에너지 손실과 온도변화에 의해 나타나는 에너지 손실을 보정하는 계수의 의미를 갖는다. 따라서 그 상관성과 일치성 관계를 좀더 상세히 세분화한다면 다음과 같은 설명이 가능하다. 즉, 식 (12)의  $K_T$ 가 포함하는 의미를 상수로 각기 분리하여 식으로 정리하였을 때,  $K_T$ 가 갖는 모든 의미를 고려하여 수정한 최종 수식의 보정상수가 1에 일치한다면, 이 조건에서 복귀시간 계의 에너지 손실과 온도 상승 계의 에너지 손실이 잘 일치한다고 설명할 수 있고,  $K_T$ 가 올바르게 정의되었음을 알 수 있다.

따라서  $K_T$ 가 갖는 의미를 분리하여 수식으로 정리하면, 복귀시간 계에서 온도의 영향을 고려하여 에너지 손실을 계산하는 상관식

$$E_R/\alpha = K_w \cdot E_T \cdot (\sigma_R/S_R)^2 \cdot (S_T/\sigma_T)^2 \quad (15)$$

$$(K_w = m_w/t_w/v)$$

과 온도의 영향을 고려하지 않고 온도 상승 계에서 평형온도에 도달한 시간까지만 반복하중이 작용한 것으로 계산한 상관식

$$E_R = K_{wT} \cdot E_T \cdot (\sigma_R/S_R)^2 \cdot (S_T/\sigma_T)^2 \quad (16)$$

$$(K_{wT} = \alpha \cdot m_w/t_w/v)$$

그리고 복귀시간 계에서 온도의 영향을 고려하고 온도 상승 계에서 평형온도에 도달한 시간까지만 반복하중이 작용한 것으로 계산한 상관식

$$E_R/\alpha = K_{wv} \cdot E_T \cdot (\sigma_R/S_R)^2 \cdot (S_T/\sigma_T)^2 \quad (17)$$

$$(K_{wv} = m_w/t_w/v)$$

로 분리하여 정리할 수 있다.

식 (15)에서  $K_w$ 는 복귀시간 계에서 이미 온도를 보정한 이후에 온도 상승 계와의 관계를 나타내는 비례상수이고, 식 (16)에서  $t_w$ 은 온도 상승 계에서 평형온도에 도달할 때의 시간을,  $K_{wT}$ 는 온도변화는 보정하지 않고 온도 상승 계에서 평형온도에 도달한 때까지의 에너지 손실만을 계산한 양 계의 비례상수이다. 또한 식 (17)에서  $K_{wv}$ 는 온도를 보정하고 온도 상승 계에서 평형온도에 이른 때까지의 에너지 손실을 계산한 양 계의 비례상수이다. 에너지 손실에 대한 온도의 영향은 앞장에서 알아보았기 때문에, 여기서는 온도 상승 계에서 반복하중이 평형온도에 도달한 때까지만 작용한 경우의 에너지 손실과 최종시험 완료시간(25분)까지 작용한 경우의 에너지 손실을 비교하고자 각 에너지 손실을 카본블랙 부하량에 따라 Fig. 8과 9에 표현하였다. Fig. 8은 25분 동안 반복응력이 작용되어 감지된 온도 상승에 대한 에너지 손실로 환산한 값을 단일응력 조건으로 계산한 값,  $E_T \cdot m_w/t_w \cdot (\sigma_R/S_R)^2 \cdot (S_T/\sigma_T)^2$ 으로 나타내고 있고, Fig. 9는 온도 상승 계에서 평형온도에 도달한 시간까지만 반복응력이 작용한 것으로 계산한 에너지 손실을 단일응력 조건으로 환산한 값,  $E_T \cdot m_w/t_w \cdot (\sigma_R/S_R)^2 \cdot (S_T/\sigma_T)^2$ 으로 나타내고 있다. 온도 상승 계에서 최종 시간까지 측정된 에너지 손실량은 평형온도에 도달한 이후의 에너지 손실량이 일정하기 때문에 단일응력 조건에서의 에너지 손실은

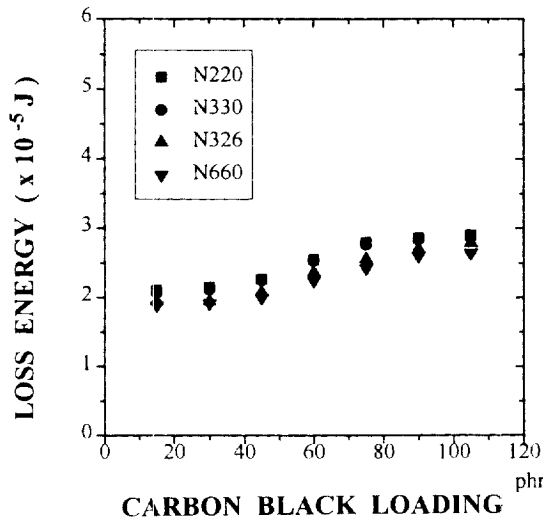


Fig. 8. Loss energy calculated from heat build-up testing for 25 min.

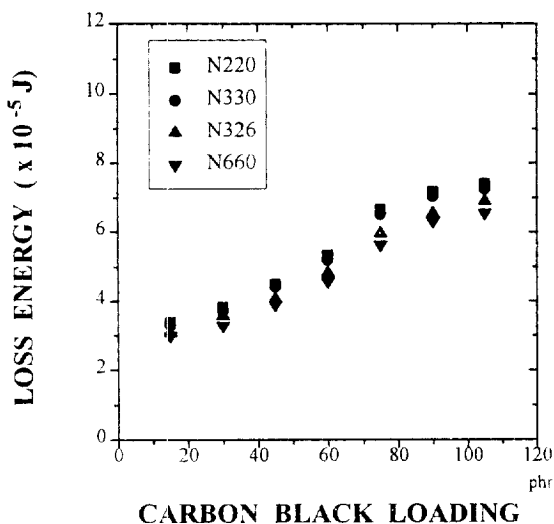
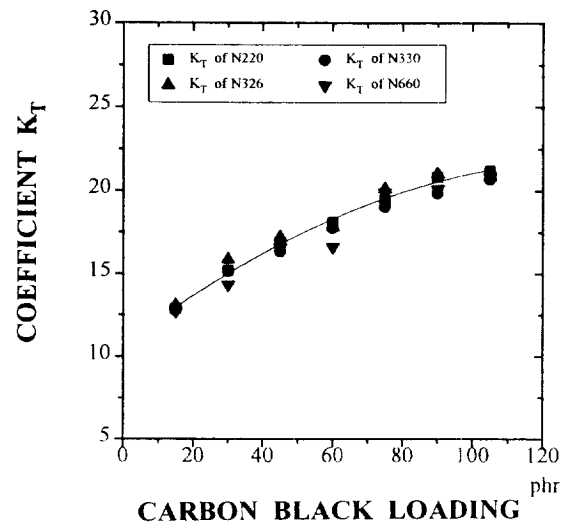
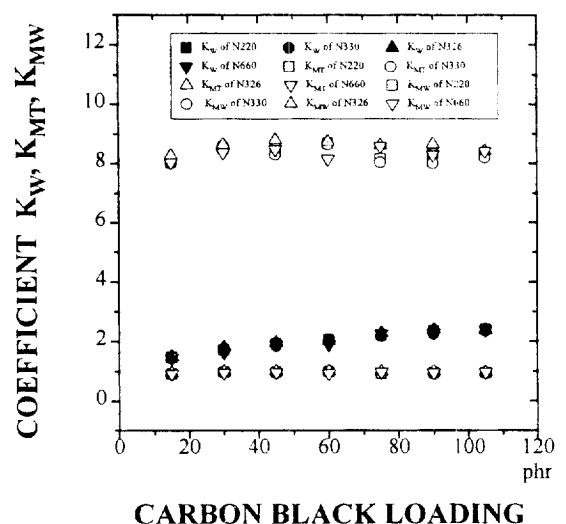


Fig. 9. Loss energy calculated from heat build-up testing for time to equilibrium temperature.

전자가 매우 작은 값을 나타냄을 명확히 알 수 있고, 전자의 경우는 카본블랙 부하량에 의해서도 큰 차이를 나타내지 않으나 후자의 경우는 큰 차이를 나타내고 있어 카본블랙이 많이 부하되면 에너지 손실이 많아 궁극적으로 타이어의 연료소비에 나쁜 영향을 준다는 이론에 잘 부합함을 확인할 수 있었다. Fig. 10은 식 (12)의 상수  $K_T$ 를, Fig. 11은 식 (15), (16), 그리고 (17)의 상수 값을 한 그림에 비교하여 상세하게 나타내고 있다. Fig. 10은 복귀시간 계와 온도 상승 계의 에너지 손실 상관식인 식 (12)의 상수  $K_T$ 를 기준온도 50°C에서 카본블랙 부하량에 따라 나타낸 것이며, 이 값은 카본블랙 부하량이 증가하면 점차 상승하다 일정해지는 곡선을 나타낸다. 이 전체 보정 상수  $K_T$ 는 온도보정 상수와, 평형온도 이후에 손실되는 에너지 손실 보정상수의 의미를 내포한다고 할 수 있다. 이를 확인하고자 식 (15), (16), 그리고 (17)의 상수들을 이용하여 설명하였다. Fig. 11에서 식 (15)의 상수  $K_w$ 는 약 8의 값을 가지며 카본블랙의 부하량에 무관하게 일정한 값을 나타낸다.  $K_w$ 와 비교하여 설명하면, 온도의 영향은 카본블랙 부하량이 많으면 크게 작용하고, 평형온도 이후에 나타나는 에너지 손실은 카본블랙 부하량에 무관하게 일정한 값을 갖는다고 할 수 있다. 그 이유는 카본블랙 부하량이 많으면 반복용

Fig. 10. Coefficient  $K_T$  with respect to carbon black loading.Fig. 11. Coefficient  $K_w$ ,  $K_M$  and  $K_{MW}$  with respect to carbon black loading.

력에 의해 상승하는 온도가 높아지기 때문에 온도의 영향이 큰 반면에, 평형온도에 도달하는 시간은 길어지기 때문으로 설명이 가능하다. 또 식 (16)의 상수  $K_{MT}$ 는 온도의 영향만을 나타낸 것으로 카본블랙 부하량이 증가하면  $K_{MT}$ 는 점차 증가하면서 속도가 완만해지는 포물선을 나타내고 있어,  $K_w$ 와는 비례하는 곡선을 보인다. 그리고 식 (17)의 상수  $K_{MW}$ 는 카본블랙 부하량에 무관하게 1에 수렴하여 양계의 에너지 손실이 잘 일치함을 보여준다. 결론적으로 전체 보정상수  $K_T$ 가 내포하는 의미는 온도보정과 온도 상승 계에서의 평형온도 이후 에너지 손실을 보정하는 것임을 확인이 가능하였다. 그리고 이 상수는 카본블랙 부하량에 대해 2차식으로 잘 일치하여 식으로 정리할 수 있었으며, 이를 이용해서 복귀시간에 의해 측정된 에너지 손실로 온도 상승을 예측하는데 손쉽게 활용하였다.

$$K_T = aX^2 + bX + c \quad (18)$$

$$(a = -0.576E-3, b = 0.1613, c = 10.1847)$$

식 (18)에서 X는 고무무게 100에 대한 카본블랙 부하량 비율의 미한다.

본 연구를 통하여 복귀시간에 의한 에너지 손실과 온도 상승 시험

**Table 5. Total coefficient  $K_T$  calculated by ratio of energy loss from returning time of rebound to that from heat build-up at 50 °C**

Carbon black loading, phr	N220	N330	N326	N660
15	12.8748	12.7677	13.0834	12.6694
30	15.1696	15.1238	15.8328	14.3000
45	16.8870	16.3081	17.1931	16.5441
60	18.0680	17.7383	17.7691	16.5862
75	19.4144	18.9924	20.0876	19.8746
90	20.8042	19.8174	20.9908	20.0904
105	21.1832	20.6676	20.8405	20.8310

에 의한 에너지 손실과의 상관성이 시험조건에 따라 변화하는 것을 알 수 있었으며, 전체 보정상수  $K_T$ 에 비례함이 확인됨에 따라 식 (12)를 도출할 수 있었다.  $K_T$ 값은 Table 5에 카본블랙 종류에 따라 나타났다.

## 5. 결 론

(1) 복귀시간 측정 계로 환산한 에너지 손실은 온도 상승 시험에 의해 증가하는 온도가 평형온도에 이른 때까지의 에너지 손실에 대해 온도를 보정하면 잘 일치하였다. 따라서 평형온도에 이른 이후의 에너지 손실과 온도보정 전의 손실 오차를 모두 포함한 전체 보정상수  $K_T$ 를 적용하여, 실질적인 점탄성 특성과 온도 상승 정도를 알 수 있는 에너지 손실 관계식을 다음과 같이 제안하였다.

$$E_R = K_T \cdot E_f \cdot (\sigma_R/S_R)^2 \cdot (S_f/\sigma_f)^2 \quad (12)$$

$$(K_T = \alpha \cdot m_b \cdot C_p \cdot \Delta T/t/v)$$

(2) 위의 관계식을 도출하기 위한 새로운 반발탄성 측정기를 정확성이 증대되고 반복적 시험이 용이하도록 제조하여 탄성물과 에너지 손실이 자동으로 출력되도록 하였다.

(3) 온도 상승 시험에서 반복응력에 의해 소모되는 전체 에너지가 온도 상승으로만 전환되는 것이 아니라 에너지가 외부로 많이 손실됨을 확인할 수 있었으며, 이 외부 손실 에너지는 평형 온도에 도달한 이후에 주로 발생함을 알 수 있었다. 따라서 온도 상승 시험의 경우에 시험 조건이 시험결과를 좌우한다고 할 수 있으며, 복귀시간 측정 계의 에너지 손실과 온도 상승 계에서 평형온도에 이른 때에 온도를 보정한 에너지 손실 비인  $K_{mv}$ 가 1에 근접하고 있다는 사실로서 복귀시간 시험에서 발생하는 마찰손실은 온도 상승 시험에서 평형온도에 이르기까지 발생한 외부 열손실과 상호 상쇄된 값을 갖는다고 유추할 수 있다.

## 사용기호

$C_p$  : heat capacity [J/g]  
 $E_R$  : loss energy from rebound [J]  
 $E_f$  : loss energy from heat build-up [J]  
 $E_{total}$  : total energy of rebound system [J]  
 $g$  : the acceleration of gravity [9.8 m/sec<sup>2</sup>]  
 $h$  : maximum height being reached steel ball after first rebound [m]  
 $h_0$  : initial height in rebound system [m]  
 $k$  : thermal conductivity [W/mK]  
 $K_{mv}$  : coefficient in the correlative equation of loss energy from rebound corrected by WLF equation and that from heat build-up

testing for 25 min

$K_{mv}$  : coefficient in the correlative equation of loss energy from rebound corrected by WLF equation and that from heat build-up testing for time to equilibrium temperature  
 $K_T$  : coefficient in the correlative equation of loss energy from rebound at 50 °C and that from heat build-up testing for time to equilibrium temperature  
 $K_u$  : coefficient in the correlative equation of loss energy from rebound at 50 °C and that from heat build-up testing for 25 min  
 $m_b$  : weight of steel ball [g]  
 $Q_f$  : heat generation [J]  
 $R_{tr}$  : ratio of loss energy from rebound  
 $S_f$  : cross section area of specimen [cm<sup>2</sup>]  
 $S_R$  : contact area of steel ball on specimen [cm<sup>2</sup>]  
 $t$  : taking time steel ball to reach on specimen when it was dropped from a maximum height after first rebound [sec]  
 $t_0$  : taking time steel ball to reach on specimen when it was dropped from a initial height [sec]

## 그리스 문자

$\alpha$  : coefficient in corrective equation  
 $\gamma_0$  : amplitude of strain [%]  
 $\nu$  : frequency [Hz]  
 $\rho$  : density of specimen [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\sigma_0$  : amplitude of stress [Kg/cm<sup>2</sup>]  
 $\sigma_R$  : amplitude of stress on specimen used for heat build-up [Kg/cm<sup>2</sup>]  
 $\sigma_f$  : amplitude of stress on specimen used for rebound [Kg/cm<sup>2</sup>]

## 참고문헌

- Willet, P. R.: *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 425(1973).
- Levine, D. L.: Aerospace Report No. ATR-83(3869)-2nd, 5-11(1983).
- Storey, E. B.: *Rubber Chem. Technol.*, **23**, 910(1950).
- Ngai, K. L., Roland, C. M. and Yee, A. F.: *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 818(1993).
- Ulmer, J. D., Chirico, V. E. and Scott, C. E.: *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 897(1973).
- Caruthers, J. M., Cohen, R. E. and Medalia, A. I.: *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 897(1976).
- Schaefer, E.: *Rubber World*, **212**(3), 16(1995).
- Payne, A. R. and Whittaker, R. E.: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440(1971).
- Southern, E. and Thomas, A. G.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **16**, 1641(1972).
- Gordon, M. and Grieverson, B. M.: *J. Poly. Sci.*, **29**, 9(1958).
- Futamura, S.: *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 57(1991).
- Reed, T. F.: *Elastomerics*, **121**(11), 22(1989).
- Walker, L. A. and Fath, M. A.: Paper No. 22, presented at 116th Meeting of the Rubber Div. ACS, Cleveland, Ohio(October 1979).
- Curtiss, W. W.: Paper No. 690108 International Automotive Engineering Congress SAE, Detroit, Mich.(January 1969).
- Paulowski, H. and Dick, J.: Paper No. 70, presented at 141th Meeting of the Rubber Div. ACS, Louisville, Kentucky(May 1992).
- Kainradl, P. and Handler, F.: *Rubber Chem. Technol.*, **28**, 153(1955).
- Kramer, O., Hvidt, S. and Ferry, J. D.: "Science and Technology of Rubber", ed. Mark James, E., Erman, B. and Eirich Frederick, R., Academic Press, New York, 222(1994).