

카본 함량에 따른 니트릴 부타디엔 고무의 음향 특성

Acoustic Characteristics of Nitrile Butadiene Rubber with Carbon Black Content

정경일*, 윤석왕*, 조국영** 박정기**

(Kyungil Jung, Suk Wang Yoon, Kuk Young Cho, Jung-ki Park,)

* 성균관대학교 물리학과 음향학연구실, BK21 물리연구단

** 한국과학기술원 생명화학공학과

E-mail: swyoon@skku.ac.kr

Abstract

Acoustic and mechanical properties of Nitrile Butadiene Rubbers (NBR) with the variation of the carbon black content were investigated. NBR where the acrylonitrile content is 33 % based on the mole percent has been prepared with fixed sulfur content for vulcanization. Acoustic measurement of the prepared rubbers were performed in the frequency region of 300 ~ 1000 kHz. Their mechanical properties such as density, hardness were also measured. Increase of the carbon black content in the rubber resulted in enhancement of the mechanical property and linear increase of the sound speed as function of the carbon black content. Interestingly, attenuation of the sound speed was only affected by the existence of the carbon black and not by the amount of carbon black in the experiment range of this article. In this study, it was found that the amount of carbon black content in the NBR was correlated with the acoustic properties and can be estimated nondestructively by the measurement of the specific acoustic property.

1. 머리말

고분자 물질에 대한 연구는 구성하는 내용물 사이의 다양한 상호작용으로 인한 풍부한 물성변화로 인하여 음향학적 비파괴 방법에 의한 물성평가라는 새로운 가능성에 큰 관심을 갖게한다. 음향학적 분석은 고무와 같은 복잡한 합성물질의 물성을 평가하는 좋은 도구가

될 수 있으나, 몇몇 소수의 연구만이 진행되어왔을 뿐이며, 그 연구 역시 제품 자체와 음향특성간의 관계에 초점이 맞추어졌다. 그러나 고무의 경우, 고무를 구성하는 원재료인 고무, 충전제 그리고 촉진제등의 종류 및 그 함량에 따라 기계적특성 및 음향특성이 크게 변화하므로, 각각의 성분 및 성분비에 따른 특성을 연구할 필요가 있다.

특히, 음향 특성의 변화는 일반적으로 물질의 밀도와 물질 내 음속의 곱으로 정의되는 음향 임피던스와 음향 감쇠 계수가 큰 변수로 작용되나, 고무 재료에 있어서 같은 밀도에서도 다른 기계적특성으로 인하여 음향특성의 변화가 일어 날 수 있다.

본 연구에서는 수중 음향 재료로서 니트릴 부타디엔 고무 계열의 적용 가능성을 알아보고자 이미 수행된 고무의 충전제 유·무와 황 함량 변화에 따른 물리적 특성의 변화에 이어, 충전제인 카본블랙의 함량비에 따른 음향 특성 변화를 주파수 변화에 따라 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편

Acrylonitrile rubber (Hyundai Petrochem. Co.)에 첨가제로써 stearic acid, ZnO, sulfur(Adrich)와 충전제로는 carbon black (HAF), 가황 촉진제로는 Dibenzothiazoldisulfide(DM), Tetramethylthiuramdisulfide(TT) 그리고 산화 방지제로는 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline(RD)를 사용하여 니트릴 부타디엔 고무 시편을 제작하였다.

실험에 사용된 시편의 크기는 $100 \times 8 \times 19.6 \text{ mm}$ 로 충진제인 카본블랙이 포함되지 않은 기준 시편 한 개와 카본블랙의 함량이 변화된 세 개의 시편을 사용하였다. NBR 제작에 있어서 변수들인 충진제의 유무, 니트릴 함량, 황 함량, 충진제 종류들 중에서 충진제 유·무와 함량만을 변화시켜 시편을 제작하였다. 각 시편의 성분 함량비는 표 1과 같다.

표 1. NBR 고무 재료의 성분 함량비 (Phr^a)

성분 \ 시편	NC-0	NC-1	NC-2	NC-3
NBR	100	100	100	100
Carbon black(HAF) ^b	0.0	10	20	30
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0
Coumarone Inden resin	5.0	5.0	5.0	5.0
Stearic-acid	1.5	1.5	1.5	1.5
RD	1.5	1.5	1.5	1.5
Sulfur	2.0	2.0	2.0	2.0
DM	2.0	2.0	2.0	2.0
TT	1.0	2.0	2.0	2.0

Phr^a: Part per hundreds parts of rubber, HAF^b: high Abrasion Furnace(30~40 μm)

2.2. 기계적 특성 측정

시편의 경도는 경도시험기(ASTM D 2240-68 Shore A Type)를 사용하여 실행하였고, 각 시편에 대해 5회 반복하여 평균값을 구했다. 인장강도(tensile strength)는 시험기(INSTRON model 4204)를 사용하여 인장 속력 500 mm/min에서 ASTM D412에 따라 측정하였다. 또한 각 시편들의 가교 밀도는 무게를 측정 후, 12시간 동안 톨루엔에 담가 놓은 후 그때의 팽창된 무게를 측정하여 그 역수를 취함으로써 계산되었다. 다음은 팽창도를 위한 식이다.

$$Q = 100 \times (W_s - W_u) / W_u \quad (1)$$

W_s , W_u : 팽창 후, 팽창 전 시편의 무게

Q 값의 역수는 각 시편들간의 상대적인 가교 밀도를 나타낸다.

유리전이온도는 $-150 \text{ }^\circ\text{C} \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 7~9 mg의 시편을 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry)를 사용하여 질소 분위기에서 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 비율로 온도를 증가시켜, 변곡점에서의 온도를 측정하였다.

2.3. 음향 특성 측정

음향특성 측정 장치의 구성은 수중에서 그림 1과 같이 수행되었다. 음향 특성 측정은 중심주파수가 500 kHz와 1000 kHz 인 직경 25.4 mm의 두 개의 음파발생기(Panametrics A301S, A302S)를 사용하였다. 시료에 입사된 신호는 함수발생기(HP3314A)에서 출력증폭기(ENI240L)를 통하여 증폭된 후 수중에서 입사되었다. 측정에 사용된 주파수 영역은 300 kHz에서 1000 kHz로 전체 측정 주파수 영역을 하나의 음파발생기로 구동할 수 없었기 때문에, 300 kHz에서 600 kHz까지는 500 kHz의 중심주파수를 갖는 음파발생기로, 500 kHz에서 1000 kHz까지는 1000 kHz의 중심 주파수를 갖는 음파발생기로 구동시켰다. 두 음파발생기간의 사용주파수 영역을 겹침으로써 음파발생기 교체에 따른 오차를 줄이고자 했다. 구동된 입사 음파는 두 파장의 길이를 갖는 튜버스트 형태의 정현음파를 사용하였다. 수신 신호는 우선 전치증폭기(SRS560)를 사용하여 증폭 후 디지털 오실로스코프(LeCroy LT322)로 저장, 분석되었다.

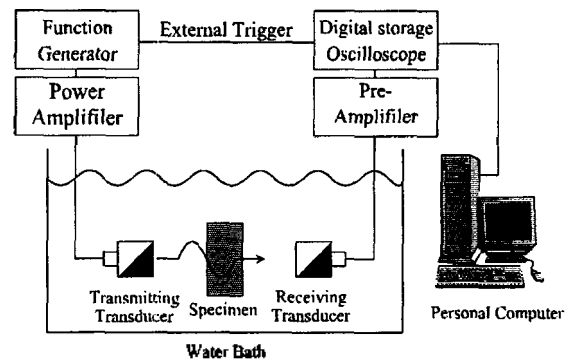


그림 1. 투과법에 의한 음향 특성 측정 장치

음속의 측정은 수중에서 투과법에 의한 측정법을 사용하였다. 함수 발생기와 오실로스코프를 동기화 시켜, 입력 신호와 수신 신호의 시간 간격을 송·수신 음파발생기들 사이에 시편이 존재하지 않을 경우인 물에서의 음속과 시료가 존재할 경우를 비교하여 시편내 음속을 측정하였다. 다음은 시간 지연 측정법에 의한 음속 측정식을 위한 식이다.

$$c = \frac{d}{\frac{d}{c_0} - \Delta t} \quad (2)$$

c : 시편내 음속, d : 시편 두께, c_0 : 물의 음속,

Δt : 시료 존재 유무에 따른 수신 신호 시간차

시편의 음향 감쇠 특성을 측정하기 위하여 투과 계수와 삽입 손실 측정 방법을 사용하였다. 측정 주파수 대역에서 수신 신호를 고속 푸리에 변환하여 각 주파수에서의 입사 및 투과 음압 진폭을 측정하였다.

3. 결과 및 분석

시편들의 기계적 특성은 표 2와 같다. 결과에서 카본블랙 함량 변화에 대한 밀도 변화는 아주 작게 나타났다. 카본블랙 함량의 증가에 따라 가교 밀도는 증가되었고, 가교 밀도의 증가는 시편의 경도 및 인장강도를 증가시켰다. 각 물리량의 변화를 비교해보면, 밀도 변화에 대해 경도와 인장강도의 변화는 선형적으로 변화하고 있음을 보여준다.

표 2. NBR 고무 재료의 기계적 특성 및 음향 특성

	water	NC-0	NC-1	NC-2	NC-3
density (g/cm ³)	1.000	1.030	1.080	1.112	1.142
c (m/s)	1490.0	1856.2	1877.9	1911.2	1946.7
hardness (ShoreA)	-	57.7	62.7	68.2	73.4
Ts (kg/cm ²)	-	36.3	60.6	102.7	143.4
Q	-	95.5	84.0	78.7	74.1
T _g (°C)		-13.5	-12.8	-12.9	-12.6

c: speed of sound (at 500 kHz), Ts: tensile strength, Q: swelling ratio, T_g: glass transition temperature,

음속 측정을 위한 시간 지연 측정법을 사용하기 위하여 수중에서의 기준 음속을 측정하였다. 수중에서의 기준 음속은 매번 정확한 기준을 알기 위하여 측정하였다. 본 실험의 측정 수조 내에서 수온 20 °C일 경우의 측정된 기준 음속은 $c_0 = 1490 \text{ m/s}$ 였다.

그림 2는 카본블랙 함량 변화에 따른 시료내 음속의 변화를 보여준다. 가교제인 황이 포함된 경우인 NC-1, NC-2 그리고 NC-3은 카본블랙 함량이 증가할수록 음속이 증가함을 알 수 있다. 즉, 카본블랙 함량 증가에 따라 밀도는 약 3 %에서 5 % 정도의 변화를 보이고, 경도와 음속의 변화폭은 7 %~8 % 와 1 %~2 %로 음속의 변화폭은 밀도의 변화보다 더 작게 나타나고 있다. 그러나, 카본블랙 함량 증가에 따라 전체적인 물성

은 선형적인 증가를 보이고 있다. 즉, 매질의 경도가 증가할수록 매질내 음속은 증가하고 있다. 따라서 비슷한 밀도의 고무 계열 재료에 있어서 경도는 매질 내 음속을 증가시키는 또 하나의 원인이라고 할 수 있다.

카본블랙 함량의 증가에 따라 유리전이온도 역시 증가되고 있다. 그러나 그 변화폭은 작게 나타난다. 이는 생성 고분자들간의 결합이 증가되고 유연성이 감소된 결과이다. 따라서 이 결과는 충전제를 포함한 고분자 물질에 있어서 가교 밀도의 증가는 결합에 의한 생성 고분자의 유연성 감소로 충전제들의 자유이동부피를 감소시키고, 이는 충전제들의 이동에 의한 감쇠를 줄여 음파의 전달을 용이하게 하여 음속을 증가시켰다. 그러나 충전제가 포함되어있지 않은 NC-0의 경우에 물성 변화에 큰 영향을 미치는 황 함량은 동일한 2.0으로, 표 2에서와 같이 가교 밀도와 경도 등 기계적 특성이 크게 차이가 나고 있지 않고 있다. 이는 가교제와는 달리 충전제의 역할이 크지 않음을 나타내며, 동일한 가교제의 함량에 대해 충전제가 유·무에 따라 큰 변화는 없는 것을 알 수 있다.

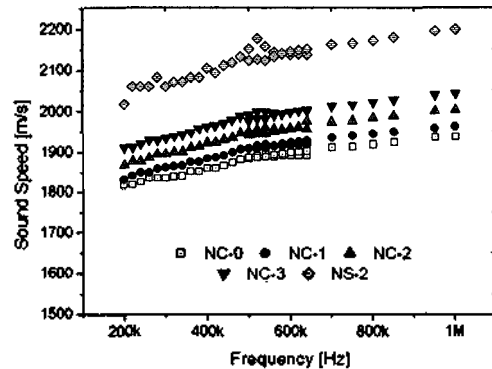


그림 2. 카본블랙 함량 변화와 주파수 변화에 따른 시료내 음속 변화.

그림 3은 카본블랙 함량 변화에 따른 투과 계수의 변화를 나타낸다. 함량이 증가할 수록 전체적인 투과 계수가 증가하였다. 이는 크기를 갖는 입자인 충전제 카본블랙을 고려해 볼 때, 음파 산란에 의하여 투과 계수가 감소할 것으로 예상되나, 카본블랙의 크기는 $30 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 이고, 파장은 $2 \text{ mm} \sim 9 \text{ mm}$ 로 입자크기에 비해 파장의 길이가 100배 이상 길기 때문에 카본블랙의 산란체로서의 역할이 크지 않다. 그러나 충전제가 포함된 경우는 충전제 함량 증가에 따라 밀도 및 경도가 증가하므로, 산란체로서의 투과율 감소 효과보다

물성증가로 인한 투과율 증가 효과가 더 크다고 생각된다.

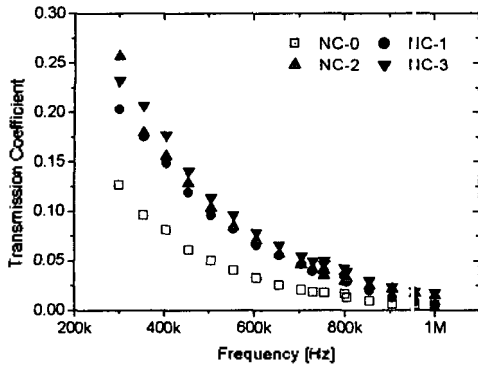


그림 3. 카본블랙 함량 변화와 주파수 변화에 따른 투과 계수 변화.

그림 4는 카본블랙 함량 변화에 따른 삽입 손실의 변화를 보여준다. 그림 3에서와 같이 카본블랙의 함량이 변화하는 경우 물리적 경도의 증가는 각 시편에서 투과 계수의 증가를 나타내며, 이는 시편내 감쇠의 감소로 나타나게 된다.

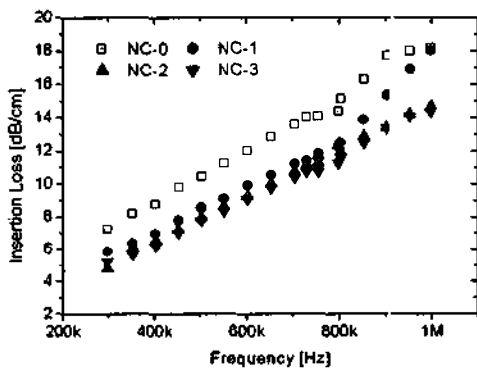


그림 4. 카본블랙 함량 및 주파수에 따른 삽입 손실 변화.

감쇠를 고려하지 않은 3-매질 음파 전달의 경우, 매질들 사이의 음향임피던스의 차가 커질수록, 반사율이 커짐으로 투과 계수는 감소하게 된다. 카본블랙 함량 증가는 시편의 밀도를 증가시키고 따라서 몰과의 음향 임피던스의 차이는 증가함으로 시편내 감쇠를 고려하지 않은 상태에서의 투과 계수는 감소하게 될 것이다. 그러나 이와는 반대로 카본블랙 함량의 증가는 투과 계수를 증가시켰고 따라서 감쇠는 감소되었다. 그러나, 함량 증가에 따른 투과율은 큰 변화가 없으며, 존재 유·무에만 의존하고 있음을 알 수 있다.

그림 5는 카본블랙 함량 변화에 따른 경도 및 음속 변화를 나타내고 있다. 이때, 음속은 500 kHz에서의 측정된 값을 나타낸다. 경도 및 음속이 카본블랙 함량 변화에 따라 선형적인 증가를 보여주고 있다. 즉, 함량이 50인 경우의 음속을 유추할 수 있고, 측정된 음속으로부터 함량을 유추할 수 있을 것이다.

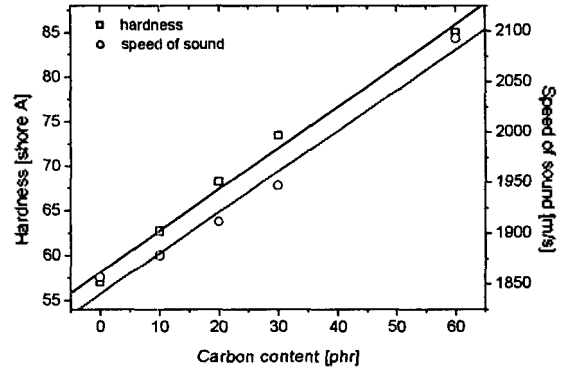


그림 5. 카본함량 변화에 따른 경도 및 음속변화(at 500kHz).

4. 결론

니트릴 부타디엔 고무 재료에 있어서 카본블랙 함량 변화에 따른 물리적 특성 변화는 음속의 경우, 존재 여부 및 함량 증가에 따라 작은 차이를 나타내었다. 투과의 경우, 충전제가 존재 유·무에 크게 의존할 뿐, 함량 변화에는 거의 변화가 없음을 알았다. 시료의 음향 특성을 결정짓는 가장 큰 요인중의 하나인 음향 임피던스를 구성하는 밀도의 변화에 있어 그 차이는 작았으나, 또 다른 물리적 특성인 시료의 경도 변화가 음향 특성을 변화시키는 요인으로 나타났으며, 함량 변화에 선형적인 변화를 나타냈다. 이로부터 특정 음향 특성에 의하여 NBR의 특정 성분의 함량에 대한 비파괴적 유추가 가능함을 보였다.

감사의 글

이 논문은 수중음향특화연구센터(UA-33) 연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- Desai J. A., Parsania P. H., *J. Polym. Mater.*, **13**, 79, (1996).
- K.I.Jung, S.W.Yoon, K.Y.Cho, J.K.Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press (2002).