

충전제가 EPDM의 피로균열 성장속도에 미치는 영향

홍창국 · 정재연 · 조동련 · 강신영[†]

전남대학교 응용화학공학부

(2008년 1월 29일 접수, 2008년 2월 21일 채택)

Effects of Fillers on Fatigue Crack Growth Rate of Ethylene Propylene Diene Monomer

Chang Kook Hong, Jae Yeon Jung, Dong Lyun Cho, and Shinyoung Kaang[†]

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University,

300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

(Received January 29, 2008; Accepted February 21, 2008)

초록 : 고무재료의 피로균열 성장특성은 고무제품의 강도와 내구성을 평가하는 매우 중요한 요소이다. 본 연구에서는 자체 제작한 피로균열 성장 측정기를 이용하여 충전제 종류에 따른 EPDM의 피로균열 성장특성을 고찰하였다. 피로 균열성장은 진동수와 측정온도에 영향을 받았으며, 진동수가 증가함에 따라 균열성장속도는 감소하였고 온도가 증가함에 따라 균열성장속도는 증가하였다. 충전된 EPDM의 인열에너지와 균열성장속도의 상관관계는 지수법칙을 따랐으며, 충전제의 함량이 증가함에 따라 균열성장속도가 감소하였다. 또한, 실리카로 충전된 EPDM이 카본블랙으로 충전된 EPDM에 비해 더 우수한 피로저항 특성을 보였다. 실리카로 충전된 경우, 균열성장속도는 30 phr까지 감소하다가 그 이후 다시 증가하였다. 미충전 시편의 피로 파괴단면 SEM 사진에서 작고 유연한 파괴자국들이 관찰되었으며, 실리카가 충전된 시편의 단면에서는 보강효과로 인하여 인열 형태가 불규칙적이고 비교적 거친 표면이 관찰되었다.

Abstract : Crack growth characteristics of elastomeric materials are an important factor determining the strength and durability. In this study, the fatigue crack growth characteristic of filled EPDM compounds with different reinforcing fillers, such as silica and carbon black, was investigated using a newly designed tester. Frequency and test temperature had significant effects on the fatigue crack growth. The crack growth rate decreased with increasing frequency and the rate increased with increasing temperature. A power law relationship between the tearing energy and crack growth was observed for filled EPDM compounds. The crack growth rate reduced with increasing filler contents. Silica filled EPDM showed a better fatigue resistance than carbon black filled EPDM. The crack growth rate of silica filled EPDM decreased up to 30 phr and increased again at 50 phr. The formation of microductile type pits was observed on the fatigue-failure surface of unfilled EPDM, and relatively coarse surface with randomly distributed tear lines was observed on the failure surface of silica filled EPDM.

Keywords : crack growth characteristics, EPDM, silica, carbon black, tearing energy.

서 론

동적 조건에서 장시간 사용되는 타이어나 V-벨트 같은 고무 제품들은 반복적인 응력이나 변형에 의해, 제품의 표면으로부터 균열이 시작되거나 내부 결함으로부터 균열이 발생되어 점진적으로 성장하며, 결과적으로 제품의 파괴로 이어진다.¹ 이러한 물성의 악화를 고무재료의 기계적 피로라고 하며, 응력 또는 변형이 제어된 실험에서 시편이 완전히 두 부분으로 나누어 질 때까지 진동 횟수를 피로 수명이라고 한다.² 균열성장에 대한 에너지 기준은 Griffith에 의해 제안되었

고,³ Rivlin과 Thomas에 의해 고무 재료의 인열 거동을 해석하는데 적용되었다.⁴ 균열성장에 필요한 에너지는 변형된 고무재료의 변형에너지나 가해진 힘에 의한 일에 의해 공급된다. 기계적 피로에 의한 고무재료의 피로균열 성장특성은 넓은 범위의 인열에너지와 균열성장속도의 함수로써 나타내며, 이는 제품의 강도와 내구성을 평가할 수 있는 매우 중요한 요소로 작용한다.⁵⁻⁷

고무 제품의 기계적 피로는 작은 결함에 응력이 집중되어 균열이 개시되고, 그 균열이 서서히 성장하여 제품이 파괴된다. 배합 고무에서는 첨가제나 공정에 의한 미세 동공과 같은 작은 결함들이 존재하며⁸ 균열 성장의 핵으로 작용할 수 있다. 또한 오존에 의한 물성의 약화가 기계적 피로 균열 시작의 중요한 원인이 될 수 있다.^{2,9} 피로 균열의 시작은 반복되는 응력이나 하중 하에서 이러한 요소들에 의한 균

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kaang@chonnam.ac.kr

열의 시작을 가지적으로 판단할 수 있을 때까지 많은 시간이 경과하게 되며, 균열의 시작과 성장 사이의 구별이 힘들다. 또한 피로 균열 성장 특성은 균열의 시작이 아닌 특정한 반복 하중이나 응력 하에서 균열이 얼마나 빠르게 성장하는 것이 실질적인 문제이다. 그러므로 시편에 예비 균열이나 절단을 형성해 줌으로써 자연적인 결함으로부터 균열 시작과정에 대한 요소들을 제거하고 재현성을 높일 수 있다.²

대부분의 고무 제품들은 물성의 보강효과와 원가 절감 그리고 공정향상을 위해 충전제와 함께 혼합하여 사용된다. 대표적인 충전제인 실리카와 카본블랙은 다양한 산업 분야에 이용되고 있으며, 인장 강도, 내마모성, 경도 그리고 모듈러스 등을 향상시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.^{10,11} 카본블랙으로 충전된 고무 재료의 물성은 카본블랙의 특징이나 함유량에 의존하며, 카본블랙의 특징은 입자 사이즈 또는 비표면적이나 입자 구조라 불리는 카본블랙 단위의 기하학적 배치에 의해 결정된다.¹² 실리카는 최근 고무산업에서 고무 보강제로서 각광받고 있다. 그 이유는 카본블랙으로 충전된 고무 제품보다 더 낮은 히스테리시스를 가짐으로 인해 인장 성질이 우수하고 발열이 적다고 알려져 있으며, 또한 카본블랙과 비교하여 다양한 색상의 고무 제품을 만들 수 있다는 장점이 있다.¹⁰ 그러나, 실리카의 경우 실라놀기(Si-OH)로 인해 소수성인 고무와 잘 섞이지 않고 수분을 흡수하려는 성질과 실리카 입자끼리 서로 응집하려는 성질 때문에 낮은 분산성을 보이며,^{13,14} 이를 해결하고 보강성을 증가시키기 위하여 실란 커플링제를 사용하기도 한다.

본 연구에서는 실리카와 카본블랙 충전제가 ethylene propylene diene monomer (EPDM)의 피로균열 성장특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 온도와 진동수와 같은 측정조건이 충전된 EPDM의 피로수명에 미치는 영향에 대해 연구하였다. EPDM은 뛰어난 내후성을 가지고 있으며 자동차 타이어의 옆면 재료, 자동차용 고무튜브, 그리고 벨트 재료 등의 다양한 부분에 사용되는 고무 재료이다.¹⁵

실 험

재료. 이 실험의 고무 재료는 EPDM(Kumho polychem, KEP-7141)을 사용했으며, 충전제로는 실리카(Degussa, Utrasill 7000 GR series)와 카본블랙(N330)을 사용하였다. 실리카가 충전된 EPDM의 경우 커플링제인 TESPT(Degussa)를 사용하여 배합하였으며 그 분자식을 Figure 1에 나타내었다. 충전제는 각각 10, 30, 50 phr을 첨가했고, 각 재료의 종류와 사용량은 Table 1에 나타내었다.

시편제작. 시편 제작을 위해 사용된 배합 방법은 ISO 1795를 참조하였다. 배합 장비는 Banbury type의 miniature internal mixer (Namyang Co. Inc., Korea)와 two-roll mill(C. W. Brabender Instruments. Inc., PM-300, Model #138-B)을 이용하였다.

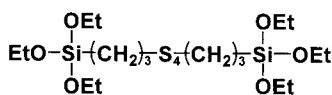


Figure 1. Chemical structure of bis(triethoxy silylpropyl) tetra-sulfide (TESPT).

Table 1. Formulation of Unfilled and Filled EPDM Compounds

Materials	phr ^a		
EPDM ¹	100.00	100.00	100.00
ZnO	5.00	5.00	5.00
S	1.50	1.50	1.50
S/A ²	1.00	1.00	1.00
TMTD ³	1.00	1.00	1.00
MBT ⁴	0.50	0.50	0.50
Silica ⁵	10/30/50		
TESPT(Si-69) ⁶	Silica × 8 wt%		
Carbon black ⁷	10/30/50		

^aPart per hundred parts of rubber. 1. Kumho polychem KEP-7141, ML (1+4) @125 °C : 28.5MU, Ethylene : 52.4 wt%, ENB : 4.6 wt%. 2. Stearic Acid. 3. Tetramethylthiuram disulfide. 4. 2-mercaptobenzothiazole. 5. Degussa ultrasil-7000 GR. 6. Bis(triethoxy silylpropyl) polysulfide. 7. N330.

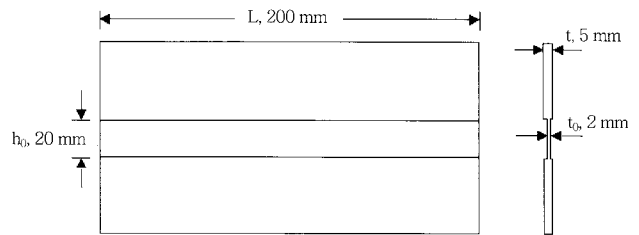


Figure 2. Shape of a pure shear test piece for fatigue crack growth rate measurements.

EPDM의 균일한 혼합과 소련(mastication)을 위해 two-roll mill을 이용하여 50 °C에서 2분간 밀링(milling) 작업을 하였으며 이 때 롤 밀의 간격은 2.5 mm였다. 그 후, internal mixer를 이용하여 60 °C, 20 rpm에서 1차 배합하였다. EPDM을 투입하고 1분 후 ZnO, S, S/A, TMTD, MBT를 넣고 1분간 배합하였다. 마지막으로 실리카와 TESPT 또는 카본블랙을 넣고 5분간 배합하였다. 2차 배합은 two-roll mill을 이용하여 50 °C에서 배합하였다. 먼저 롤밀의 간격을 2.5 mm로 조정 한 다음 3/4 절단을 4회 반복하였다. 그 다음 롤밀의 간격을 1 mm로 조정 한 다음 end-wise를 총 8회 실행하여 배합을 완료하였다. 배합된 EPDM의 가교 특성평가는 oscillatory disk rheometer (Benz, Model #674)를 이용하였으며 가교시간은 160 °C에서 최대 토오크(torque)로부터 결정하였다. 시편은 가교 프레스 (Dake, model #44-251)를 이용하여 압축 성형하였고, 시편의 형태와 크기는 Figure 2에 나타내었다. 시편은 순수 전단 시편 형태로 모서리 영향을 최소화하기 위해 시편의 길이에 대한 두께의 비가 (L/h₀) 10으로 제작되었으며, 히스테리시스적 열 축적을 최소화하기 위하여 가능한 얇게(2 mm) 제작되었다.

측정장치. 본 연구에서 사용한 고무 재료의 피로균열 성장 측정기를¹⁶ Figure 3에 나타내었다. 고무산업 현장에서 주로 사용하고 있는 피로수명 실험은 단지 완전 파괴될 때까지 누적된 변형주기를 제공하는다. 이 방법은 고무의 피로수명이 변형의 크기와 그 유형에 민감하기 때문에 피로저항 특성을 측정하는데 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하고, 고무재료의 피로균열 성장속도를 변형(strain) 크기에 따른 인열에너지의 함수로 해석함으로써 고무 피로균열 거동을 보다 명확하

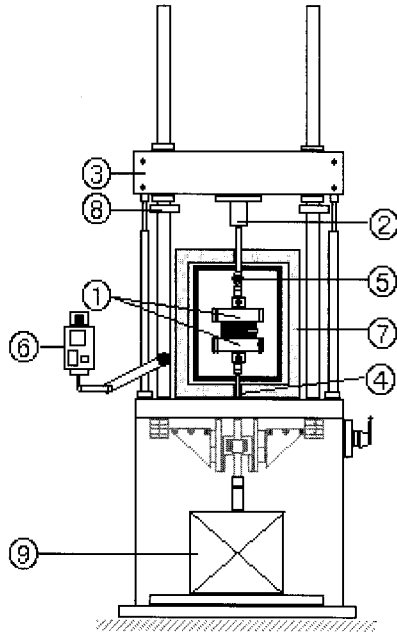


Figure 3. Schematic diagram of a test machine measuring the crack growth characteristics of rubbery materials under repeated load. ① upper and lower clamps, ② load cell, ③ crosshead, ④ cyclic shaft, ⑤ non-relaxing controller, ⑥ high-speed CCD camera, ⑦ temperature-controlled chamber, ⑧ stop ring, and ⑨ servo-controlled drive.

계 규명하기 위하여 자체 개발한 측정기를 사용하였다. 고무시편을 고정하기 위한 클램프는 온도조절 챔버 내부에 위치해 있으며, 상부 클램프는 로드셀(load cell)에 연결되어 있다. 하부 클램프는 전기 모터로 작동되는 디스크 타입의 드럼 캠에 연결되어 있으며, 상하 직선 왕복운동을 통해 시편에 주기적으로 변형을 줄 수 있다. 이 장비는 진동수(1~10 Hz), 온도(상온~200 °C), 변형 범위(최대 200%)의 조절이 가능하며 상단에 부착된 로드셀과 전면 배치된 초고속 CCD 카메라를 이용하여 인열에너지와 균열성장속도를 자동으로 측정할 수 있도록 제작되었다. 측정 데이터는 컴퓨터에 자동 전송되어 데이터 처리 프로그램을 통해 분석하도록 설계되었다.

결과 및 토론

인열에너지 측정. 인열에너지는 균열성장 표면의 단위면적당 방출되는 에너지로 정의되며,⁴ 균열성장을 위한 추진력으로 작용한다. 균열이 시작되는 인열에너지 값은 물질의 고유의 특성을 나타내며 인열에너지가 임계값에 도달하면 균열성장이 일어난다.¹⁷ 또한, 비정상적 균열성장은 내부에너지 방출속도가 균열성장에 필요한 에너지를 초과했을 때 발생한다. 본 실험에서 사용된 순수전단 시편은 인열에너지가 균열길이와 무관하기 때문에 피로균열을 평가하는데 선호된다. 따라서, 균열성장속도는 외부에너지의 공급만으로 결정될 수 있다.⁶ 순수 전단 시편의 경우 인열에너지(G)는 식 (1)에 의해 결정된다.⁷

$$G = U h_0 \quad (1)$$

Table 2. Tearing Energy of the Unfilled and Filled EPDM Compounds at a Strain of 20% and Temperature of 60 °C

Type	Tearing Energy (J/m ²)			
	0 phr	10 phr	30 phr	50 phr
Silica	472.4	630.0	1194.0	2675.2
C/B		592.3	1105.9	2018.0

여기서 U 는 순수전단 영역의 변형 에너지밀도를 의미하며 h_0 는 시편의 초기 높이이다. 본 연구에서 변형 에너지밀도(U)는 예비절단을 한 시편과 동일한 변형조건에서 예비절단하지 않은 순수전단 시편을 사용하여, 응력(σ)-변형(ϵ) 곡선의 하부 면적으로부터 측정하였다. 시편의 변형률이 증가할수록 변형 에너지밀도는 증가한다.¹⁶ 충전고무에 있어서는 히스테리시스적 영향을 최소화하기 위해 변형 에너지밀도를 보통 복원력-변형 곡선의 면적으로부터 얻는다. 실리카와 카본블랙으로 충전된 EPDM 시편의 인열에너지 값들을 Table 2에 나타내었다. 측정조건은 변형 20% 그리고 온도는 60 °C이었다. 본 실험에서 사용된 10에서 50 phr까지의 충전제 함량범위 내에서 충전제의 함량이 증가할수록 측정된 인열에너지는 증가하였다. 이러한 증가는 실리카와 카본블랙의 보강효과에 의한 것으로 해석된다. 충전제의 보강효과는 충전제의 형태, 기하학적 구조, 충전제-충전제 또는 고무와 충전제 사이의 상호작용 등으로 인하여 고무 재료의 인장강도 증가와 기계적 물성에 영향을 미친다.¹⁸ 또한, 실리카가 충전된 EPDM의 인열에너지 증가가 카본블랙이 충전된 EPDM에 비해 컸으며, 이는 실란 커플링제로 사용된 TESPT가 실리카 표면의 실라놀기와 반응하여 고무사슬과 실리카 사이의 화학적 물리적 상호작용을 증가시켰기 때문으로 해석된다.¹⁹

실험 조건이 피로균열 성장속도에 미치는 영향. 자체 개발된 균열성장 측정기를 이용하여 진동수(frequency)와 온도 등과 같은 실험조건이 균열성장특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 실리카가 30 phr 충전된 EPDM 시편을 이용하여 20% 변형에서 균열성장속도를 측정하였다. 피로균열성장은 고무의 재료뿐만 아니라 온도나 진동수 등 실험인자에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다. 단위 진동수당 성장하는 균열길이의 비로 나타내어지는 균열성장속도(dc/dn)를 구하는 한 예를 Figure 4에 나타내었다. 나타난 그래프는 20% 변형, 온도 60 °C, 그리고 진동수 5 Hz에서 진행되었으며, 이러한 면도값을 이용하여 시편의 한쪽 측면 중심에 약 30 mm의 예비균열을 미리 형성하여 실험하였다. 모든 실험조건에서 진동수(n)와 균열 길이(c)가 선형적인 관계를 나타내었으며, 직선의 기울기로부터 균열성장속도(dc/dn)를 구하였다.

실리카가 30 phr 충전된 EPDM 시편의 균열성장속도에 미치는 진동수와 온도의 영향을 Figure 5에 나타내었다. 진동수는 1 Hz에서 10 Hz까지 변화를 주었고, 온도는 40 °C에서 120 °C까지 변화를 주어 실험을 진행하였다. 실험에서 진동수의 변화는 단위시간당 싸이클 수 또는 변형의 각 싸이클에 대한 시간의 변화를 의미한다. 80 °C와 120 °C에서 진동수가 1 Hz에서 10 Hz로 증가함에 따라 균열성장속도는 약 3~5배 정도 감소하는 경향을 보였으며 이는 변형 싸이클 시간이 감소함에 따라 피로 저항이 증가함을 나타낸다. 그리고 40 °C에서 1 Hz에서 5 Hz까지는 감소하였으나 5 Hz 이상에서는 진동수가 균열성장속도에 미치는 영향이 거의 없었다. 진동수

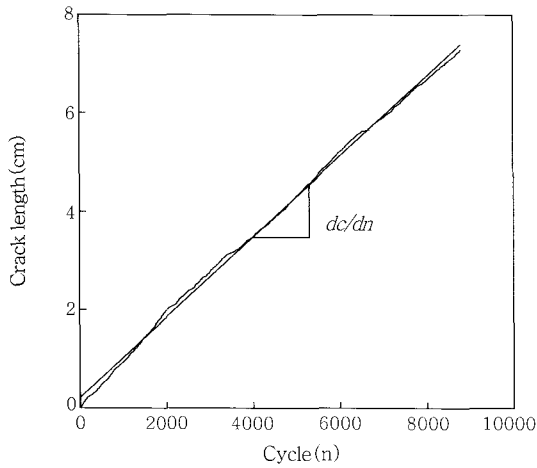
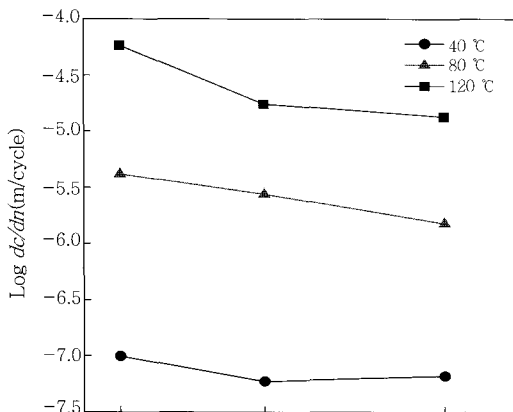
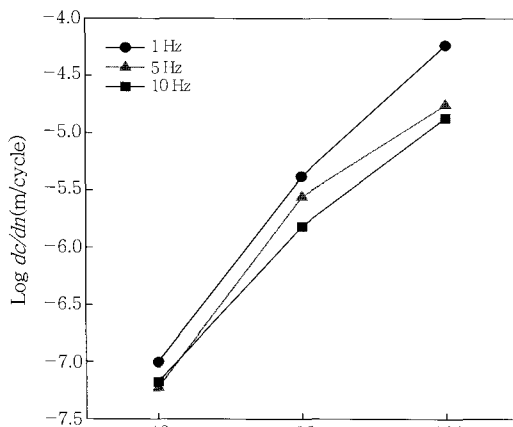


Figure 4. Determination of the crack growth rate (dc/dn) from the plot of crack growth (c) versus loading cycle (n) for 30 phr silica filled EPDM compound at a strain of 20%, frequency of 5 Hz, and temperature of 60 °C.



(a)



(b)

Figure 5. Effects of (a) frequency and (b) temperature on crack growth rates of 30 phr silica filled EPDM at a strain of 20%.

의 효과는 고무 타입에 의존하며, 결정성 고무의 경우 진동수가 피로 수명에 큰 영향이 없으나 비결정성 고무의 경우 진동수에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다.²⁰ 그러한 효과는 점탄성과 관련되며 시간에 의존하는 정상 균열성장의 특성 때문이다.¹ 비결정성 고무의 시간에 의존하는 균열성장률은 진동수 0.2 Hz 이하에서 가장 결정적인 것으로 알려져 있다.² 이에 반해 온도가 40 °C에서 120 °C까지 증가할 때 균열성장속도는 모든 진동수에서 약 10³배 정도의 증가를 나타내었으며, 이는 온도 증가에 따라 피로 저항이 크게 감소한다는 것을 나타낸다. 온도의 효과는 강도가 점탄성에 관련있는 비결정성 고무에 대하여 크게 나타난다.²¹ 그리고 충전제의 첨가는 온도의 영향을 어느 정도 감소시킬 수 있다고 알려져 있다.⁹ 온도 증가에 따른 피로 저항 감소는 온도 변화에 따른 기계적 히스테리시스의 변화에 의한 것이라고 해석된다. 고무에 일정한 변형을 준 후 다시 원래 상태로 회복시키는 과정에서 발생하는 히스테리시스는 고무 재료에서 손실되는 에너지의 형태로 볼 수 있으며, 탄성에 의해 복원되는 과정에서 손실된 에너지는 고무의 균열 성장에 관여하는 것으로 보여진다.

충전제의 종류에 따른 EPDM의 피로균열 성장특성. 충전제의 종류에 따른 피로균열 성장특성 변화를 관찰하기 위해 실리카와 카본블랙으로 각각 충전된 EPDM을 이용하여 인열에너지와 균열성장속도를 측정하였다. 또한 충전제의 함량에 따른 영향을 관찰하기 위해 각 충전제를 0에서 50 phr까지 변화를 주어 실험하였다. 균열성장속도와 인열에너지 사이의 관계는 시편의 모양에 무관하기 때문에 물질의 균열성장 특징으로 알려져 있으며, 기계적 요인에 의한 인열에너지(G)가 시편에 공급될 경우, 균열성장속도(dc/dn)를 인열에너지(G)의 함수로 나타낼 수 있다.^{1,2}

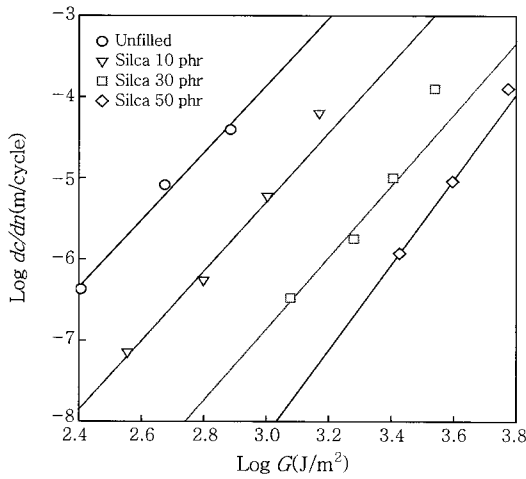
$$\frac{dc}{dn} = aG^\beta \quad (2)$$

여기서 a 과 β 는 제한된 범위의 인열에너지 값 내에서 고무의 피로성장 거동에 있어 고유특성을 나타내는 값들이다. 고무에서의 균열성장은 균열선단 주위의 히스테리시스에 의해 조절되며, 인열에너지는 이 영역에서의 응력분포를 측정하는 것이다.⁷

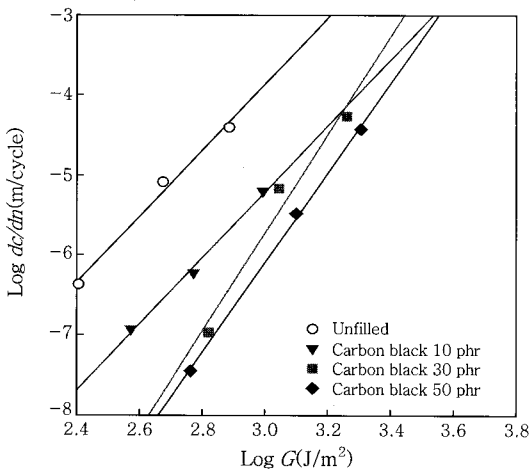
실리카와 카본블랙으로 충전된 EPDM 시편을 이용하여 측정된 인열에너지(G)와 균열성장속도(dc/dn)의 상관관계를 Figure 6에 나타내었다. 실험조건은 변형 20%, 온도 60 °C, 그리고 진동수 5 Hz에서 진행되었다. 충전제의 종류에 상관없이 인열에너지 공급이 증가함에 따라 균열성장속도가 log-log 그래프에서 선형적으로 증가하였으며, 이는 고무 피로균열 성장특성을 나타내는 식 (2)의 지수법칙을 따르고 있는 것을 의미한다. 또한, 충전제의 함량이 증가함에 따라 균열성장속도가 감소하는 경향을 보였다. 10 phr 충전제 함량의 경우 실리카와 카본블랙 충전된 EPDM이 비슷한 균열성장 특성을 보였으나, 30 phr과 50 phr의 경우는 실리카가 충전된 EPDM 시편의 균열성장속도가 카본블랙이 충전된 EPDM에 비해 보다 느리게 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉, 동일한 인열에너지 공급에 대해 실리카로 충전된 EPDM이 카본블랙으로 충전된 EPDM에 비해 더 우수한 피로 저항 특성을 나타냈다. 이러한 이유로는 사용된 EPDM에 실리카가 카본블랙에 비해 더 우수한 보강효과를 나타낸 것으로 해석되며, 실리카 충전고무가 카본블랙 충전고무에 비해 더 낮은 히스테리시스를

가짐으로 인해 인장 성질이 우수하다고 알려져 있다.¹⁰ 이는 실리카의 분산력을 향상시키고 고무사슬과 실리카 사이의 접착과 결합을 증가시키기 위해 사용된 실란 커플링제의 영향으로 보여진다. 실란 커플링제는 실리카의 표면을 개질시키고 실리카와 고무 사이에 접착과 가교결합을 증가시킴으로써 고무재료의 강성도에 영향을 미친다. 본 실험에서 실란 커플링제인 TESPT의 배합량은 실리카의 함량을 기준으로 정했으며, 실리카의 양이 증가함에 따라 TESPT의 양도 증가하였다. 카본블랙으로 충전된 고무의 경우 균열성장속도에 미치는 영향은 입자 크기에 의존한다고 알려져 있다.²² 충전제가 피로균열 특성에 미치는 영향은 여러 가지 메커니즘으로 해석될 수 있다.²⁰ 첫째는 충전제에 의한 강성도와 히스테리시스 특성의 현저한 변화, 둘째는 고무-충전제 복합체의 불균일성에 의한 균열 끝의 무더짐, 굴곡, 갈라짐 등, 그리고 세 번째로 충전제 입자의 응집작용으로 인한 영향 등을 포함한다.

Figure 6에서 기울기는 식 (2)의 지수에 해당하는 값으로 고무재료의 피로균열 특성상수인 β 이다. 실리카와 카본블랙의 함량에



(a)



(b)

Figure 6. Effect of filler contents on crack growth rates of (a) silica filled and (b) carbon black filled EPDM as a function of tearing energy.

따른 β 값을 Table 3에 정리하였다. 충전되지 않은 EPDM에 비해 충전된 시편의 β 가 더 큰 값을 보였으며, 실리카로 충전된 EPDM의 경우 β 는 4.16에서 5.24 사이의 값을 보였으며, 카본블랙으로 충전된 EPDM의 경우 4.12에서 5.85 사이의 값을 나타내었다. 특성상수 β 값은 천연고무와 같은 결정성 고무의 경우 2이고 SBR과 같은 비결정성 고무의 경우 약 4를 나타낸다. 보통 가황된 고무의 경우 2-6 사이의 값을 가지며 이 값은 주로 사용된 고무의 종류에 의존하고 그 다음에 사용된 첨가제에 의존하는 것으로 알려져 있다.² β 값이 커지면 고무 재료는 동일한 양의 인열에너지 공급에 대해 보다 빠르게 균열성장속도가 증가한다는 것을 나타낸다.

Figure 7에 실리카 함량에 따른 EPDM의 균열성장속도를 여러 가지 변형률에서 측정하여 나타내었다. 실험조건은 온도 60 °C 그리고 진동수 5 Hz에서 진행되었다. 실리카로 충전된 EPDM의 균열성장속도는 30 phr까지 감소하다가 그 이후 증가하는 모습을 보였다. 30 phr에서 가장 느린 균열성장속도, 즉 가장 좋은 피로저항 특성을 나타내었다. 30 phr까지 균열성장속도가 감소한 것은 실리카와 TESPT에 의해 기계적 물성과 강성도가 증가했기 때문으로 해석되며, 30 phr 이후 균열성장속도가 증가한 것은 다량의 실리카 함유에 따른 실리카 입자의 응집과 분산력 약화 때문이라고 생각된다. 동일한 에너지 방출 속도에서 비교했을 때, 최적화된 충전제의 함량은 균열성장속도가 최소화되었을 때 관찰된다.²³ 최적화된 함량 이하에서는 충전제 함량이 증가함에 따라 향상된 보강효과와 에너지소산(dissipation)에 의해 개선된 피로수명 즉 감소된 균열성장속도를 나타내며, 최적화된 함량 이상에서는 충전제로 인한 결합증가로 인하여 보강효과가 상쇄되며 전체적으로 감소된 피로수명을 나타낸다. 또한, 그래프에서 변형

Table 3. Exponent β Values of Unfilled and Filled EPDM Specimens at Various Filler Contents

Type	Exponent β Values			
	0 phr	10 phr	30 phr	50 phr
Silica	4.13	4.16	4.40	5.24
C/B		4.12	5.85	5.60

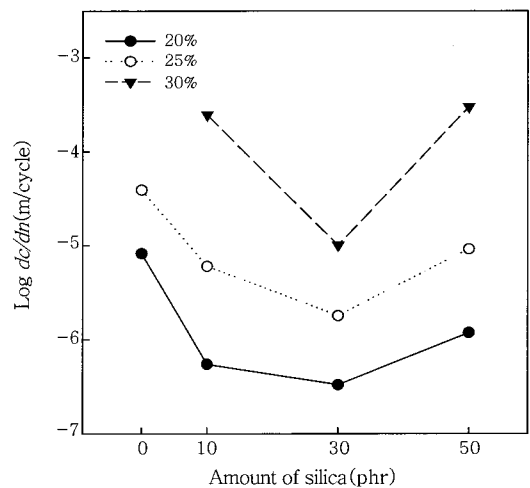


Figure 7. Crack growth rates of silica filled EPDM compounds at various strains as a function of silica contents, tested at a frequency of 5 Hz and temperature of 60 °C.

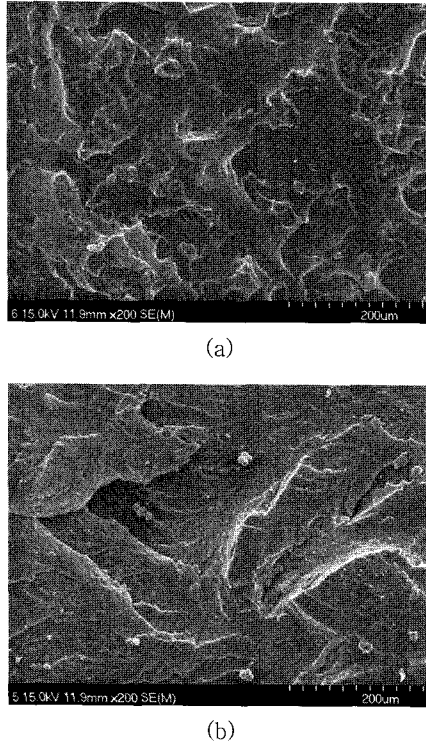


Figure 8. SEM photographs of the fatigue-failure surfaces of (a) unfilled and (b) 30 phr silica filled EPDM at a strain of 20%, frequency of 5 Hz and temperature of 60 °C.

률이 증가함에 따라 균열성장속도가 증가함을 보이고 있으며, 변형률이 증가한다는 것은 공급된 인열에너지가 증가한다는 것을 의미한다.

충전된 고무 재료의 균열성장 특성을 이해하기 위해서 피로 파괴단면을 관찰하는 것이 중요하다. 충전되지 않은 시편과 실리카가 30 phr 충전된 EPDM의 피로 파괴단면을 SEM을 이용하여 관찰하고 Figure 8에 나타내었다. 충전되지 않은 시편의 단면에서는 작고 유연성이 있어 보이는 작은 파괴자극들이 관찰되며 이러한 단면은 약한 인장강도와 인열강도를 나타낸다.²⁴ 반면에 30 phr 실리카가 충전된 EPDM의 피로 파괴단면에서는 실리카와 고무 사이의 상호작용으로 인한 결합된 (bound) 고무들이 관찰되며, 이러한 결합고무들은 고무사슬과 실리카 사이의 접착과 결합 등의 상호작용에 기인한다. 또한, 충전제 첨가로 인한 보강효과로 인하여 인열형태가 불규칙적이고 비교적 거친 표면이 관찰된다. 충전제의 첨가는 응력소산(stress dissipation)을 통한 추가적인 메커니즘을 제공한다. 피로 파괴표면 관찰로부터 알 수 있듯이, 실리카가 충전된 EPDM의 경우 보강효과로 인하여 피로파괴에 대한 저항특성이 강해져서 균열성장속도가 감소한 것으로 해석된다.

결 론

본 연구에서는 자체 제작한 피로균열 성장 측정기를 이용하여 충전제 종류에 따른 EPDM의 피로균열 성장특성을 고찰하였다. 실리카와 카본블랙 충전제의 함량이 증가할수록 측정된 인열에너지는 증가하였다. 피로균열성장은 진동수와 온도 같은 측정조건에 영향을 받았으며 진동수가 증가함에 따라 균열성장속도는 감소하였고 온도가 증가함에 따라 균열성장속도는 증가하였다. 충전된 EPDM의 균열성장속

도와 인열에너지의 상관관계는 지수법칙을 따랐으며, 충전제의 함량이 증가함에 따라 균열성장속도가 감소하는 경향을 보였다. 또한, 동일한 인열에너지 공급에 대해 실리카로 충전된 EPDM이 카본블랙으로 충전된 EPDM에 비해 더 우수한 피로저항특성을 보였다. 실리카로 충전된 EPDM의 경우, 균열성장속도는 30 phr까지 감소하다가 그 이후 다시 증가하는 모습을 보였다. 미충전 시편의 피로 파괴단면에서는 작고 유연한 파괴자극들이 관찰되었으며, 30 phr 실리카가 충전된 시편의 단면에서는 결합된(bound) 고무들이 관찰되었으며 보강효과로 인하여 인열 형태가 불규칙적이고 비교적 거친 표면이 관찰되었다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 한국산업기술평가원에서 시행한 표준화기술개발사업(2007) 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. J. Lake, *Prog. Rubber Technol.*, **45**, 89 (1983).
2. M. D. Ellul, "Mechanical Fatigue", in *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*, A. N. Gent, Editor, Hanser Publishers, New York, 1992.
3. A. A. Griffith, *Philos. Trans. R. Soc. Lond., Ser.*, **A221**, 163 (1920).
4. R. S. Rivlin and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **10**, 291 (1953).
5. S. Kaang and C. Nah, *Polymer*, **39**, 2209 (1998).
6. G. J. Lake, *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 435 (1995).
7. A. G. Thomas, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, G50 (1994).
8. A. I. Kasner and E. A. Meinecke, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 92 (1996).
9. G. J. Lake and A. G. Thomas, "Strength", in *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*, A. N. Gent, Editor, Hanser Publishers, New York, 1992.
10. N. Rattanasom, T. Saowapark, and C. Deeprasertkul, *Polymer Testing*, **26**, 369 (2007).
11. S. S. Choi, C. Nah, S. G. Lee, and C. W. Joo, *Polym. Int.*, **52**, 23 (2003).
12. C. K. Hong, H. Kim, C. Ryu, C. Nah, Y. Huh, and S. Kaang, *J. Mater. Sci.*, **42**, 8391 (2007).
13. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1977).
14. P. K. Pal and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1370 (1982).
15. Y. Suzuki, M. Owaki, M. Mouri, N. Sato, H. Honda, and K. Nakashima, *Toyota Tech. Review*, **48**, 53 (1998).
16. S. Kaang, Y. W. Jin, Y. Huh, W. J. Lee, and W. B. Im, *Polymer Testing*, **25**, 347 (2006).
17. P. M. Schubel, E. E. Gdoutos, and I. M. Daniel, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **42**, 149 (2004).
18. A. I. Medalia and G. Kraus, *Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers*, Academic Press, San Diego, 1994.
19. R. Rauline (to Michelin), US Patent 5,227,425 (1993).
20. W. V. Mars and A. Fatemi, *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 391 (2004).
21. G. J. Lake and P. B. Lindley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 455 (1964).
22. E. S. Dizon, A. E. Hicks, and V. E. Chirico, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 231 (1974).
23. E. E. Auer, K. W. Doak, and I. J. Schaffner, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 185 (1958).
24. K. N. Pandey, D. K. Setua, and G. N. Mathur, *Polymer Testing*, **22**, 353 (2003).