Elastomers and Composites
Vol. 53, No. 4, pp. 195~201 (December 2018)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2018.53.4.195

Acoustic Properties of Rubber Compound for Anechoic Coating

Jong Woo Bae*, Won Ho Kim, and Byung Hyun Ahn†**

Department of Material Engineering, Pukyong National University, 45, Yongso-ro, Nam-Gu, Busan 48513, Republic of Korea
**Korea Institute of Footwear and Leather Technology, 52, Danggamseo-ro, Busanjin-gu, Busan 47154, Republic of Korea*
***Department of Material Engineering, Pusan National University, 2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Republic of Korea*

(Received November 9, 2018, Revised November 21, 2018, Accepted November 23, 2018)

Abstract: Three kinds of rubber compounds were prepared, and their underwater acoustical properties were investigated for anechoic coating. Dynamic mechanical properties of the rubber compounds were measured using a dynamic mechanical analyzer and extended to 100 kHz using time–temperature superposition. The sound speed, reflection coefficient, and attenuation constant were calculated. Silicone rubber showed the lowest reflection coefficient, and nitrile rubber showed the highest attenuation constant. The acoustic properties of nitrile rubber compounds with various compositions were investigated. The sound speed, reflection coefficient, and transmission coefficient of the nitrile rubber in the frequency range of 200–1000 kHz were measured in a water-filled tank.

Keywords: silicone rubber, butyl rubber, nitrile rubber, time-temperature superposition, sound speed, reflection coefficient, attenuation constant

Introduction

수중함은 현대의 해양 작전에서 매우 효과적이고 중요한 무기이고, 이러한 수중함에서의 중요한 기술 중의 하나가 스텔스 기술이다. 수중함의 스텔스화는 능동형 소나에 대처하기 위한 무반향 코팅과 수동형 소나에 대한 디커플러 재료가 연구되어 왔다. 그런데 최근 초저소음 수중함의 개발로 인하여 내부 소음을 차단하는 디커플러 재료는 중요도가 감소하고 있다. 반면 수중함의 선체 표면에 장착되어 능동형 소나에서 방출되는 음향 신호를 흡수하고 이를 감쇄하여 표적 강도와 피탐 거리를 감소시키는 무반향 코팅은 수중함의 스텔스화에 있어 중요한 기술로 대두되고 있다. 최근 무반향 코팅의 흡음 성능 향상과 대응 주파수 영역 확대에 대한 연구가 지속되고 있다. 무반향 코팅은 입사 음향 신호의 반사를 최소화하기 위해 음향 임피던스가 매질인 물의 음향 임피던스와 매칭이 되고, 흡수된 음향 신호를 효과적으로 감쇄시키기 위해 손실 계수가 높아야 한다. 그런데 균일한 재료의 경우 이론적으로 손실 계수가 증가하면 반사 계수도 증가한다. 따라서 음향 임피던스를 매칭시키는 동시에 흡음 계수를 증가시키기 위해 복합 구조의 무반향 코팅이 개발되어 왔다.[1-10] 무반향 코팅에는 주로 고무나 폴리우레탄과 같은 고분자 탄성체가 사용되고 여기에 다양한 재료가 첨가되기도 한다. 본 연구에서는 3 종류의 고무 컴파운드를 제조하고 이들의 수중 음향 특성을 평가하여 무반향 코팅으로의 적용 가능성을 연구하였다.

†Corresponding author E-mail: bhahn@pknu.ac.kr

Experimental

1. 재료

실리콘 고무는 Silastic GP-70 (Dow Chem. Co.)을 사용하였고, 부틸 고무는 Exxon 268 (Exxon), 니트릴 고무는 KNB35L (금호석유화학)을 구입하여 사용하였다. 카본 블랙은 N220 등급을, 그리고 윤활제는 N-1 (미창석유)을 구입하여 사용하였다.

2. 시편 제조

50°C의 two-roll mill에서 원료를 혼합한 후 oscillating disk rheometer (Torsion Thrust Vulcameter, Zwick Co.)을 사용하여 측정한 최적의 경화 온도에서 경화 시간 동안 압축 성형하여 시편을 제조하였다.

3. 동적 점탄성 측정

동적 점탄성 특성은 dynamic mechanical analyzer (DMA, DMA2980, TA Ins. Co.)를 사용하여 −30°C, −20°C, −10°C,

0°C, 및 10°C에서 측정하였다. 이때 주파수 범위는 0.1 Hz~100 Hz로 하였다.

Results and Discussion

본 연구에서는 고무 재료로 초음파의 음향 재료로 사용되는 실리콘 고무, 산업용 댐핑 재료로 널리 쓰이는 부틸 고무 및 가공성, 경화 안정성, 댐핑 특성이 우수한 니트릴 고무를 사용하였다. 고무와 첨가제를 two roll mill에서 10분 동안 혼합한 후 압축성형기에서 경화시켰다. 고무 컴파운드의 배합비는 Table 1과 같고 경화 온도와 시간은 Table 2와 같다.

수중에서 고무 재료의 음향 특성은 시편에 음향 신호를 가한 후 시편으로부터 반사된 음압과 시편을 투과한 음압으로부터 측정할 수 있다. 그러나 이를 위해 대형 수조와 대형 시편이 요구된다. 한편 동적 점탄성 분석기는 시편에 주기적인 변형을 가한 후 그 응답을 측정하여 동적 점탄성 특성을 제공한다. 음향 신호도 시편의 주기적인 변형을 야기시키기 때문에 동적 점탄성 특성으로부터 음향 특성을 예측할 수 있다. 다만 동적 점탄성 측정기의 측정 가능 주파수는 200 Hz 정도로 제한되지만 시간-온도 중첩(time-temperature superposition, TTS) 방법을 이용하면 100 KHz까지도 확장 변환이 가능하다.

3 종류의 고무 컴파운드 시편의 storage modulus (E')와 Tanδ를 DMA를 이용하여 −30°C, −20°C, −10°C, 0°C, 및 10°C의 온도에서 측정 하였다. 측정된 0.1~100 Hz의 E'을 TTS를 이용하여 기준 온도 10°C에서 1~100 KHz의 E'으로 변환하였다.[11] Figure 1은 실리콘 고무, 부틸 고무 및 니트릴 고무의 주파수에 따른 E'의 그래프와 TTS 변환에 의해 얻어진 master curve이다.

고무 컴파운드 시편을 통과하는 음의 속도는 다음 식 (1)을 사용하여 계산하였다.[12]

Table 1. The Recipe of Rubber Compounds

	Silicon rubber	Butyl rubber	Nitrile rubber
Base rubber	100.0	100.0	100.0
Carbon black	5.0	5.0	5.0
Stearic acid	1.0	1.0	1.0
ZnO	3.0	3.0	3.0
Process oil	1.0	1.0	1.0
Dicumyl peroxide	1.0	-	-
Sulfur	-	2.0	1.5
Total	110.0	111.0	111.5

Table 2. Curing Condition of Rubber Compounds

Rubber	Curing temperature (°C)	Curing time (min)
Silicon rubber	170	11
Butyl rubber	165	20
Nitrile rubber	165	9

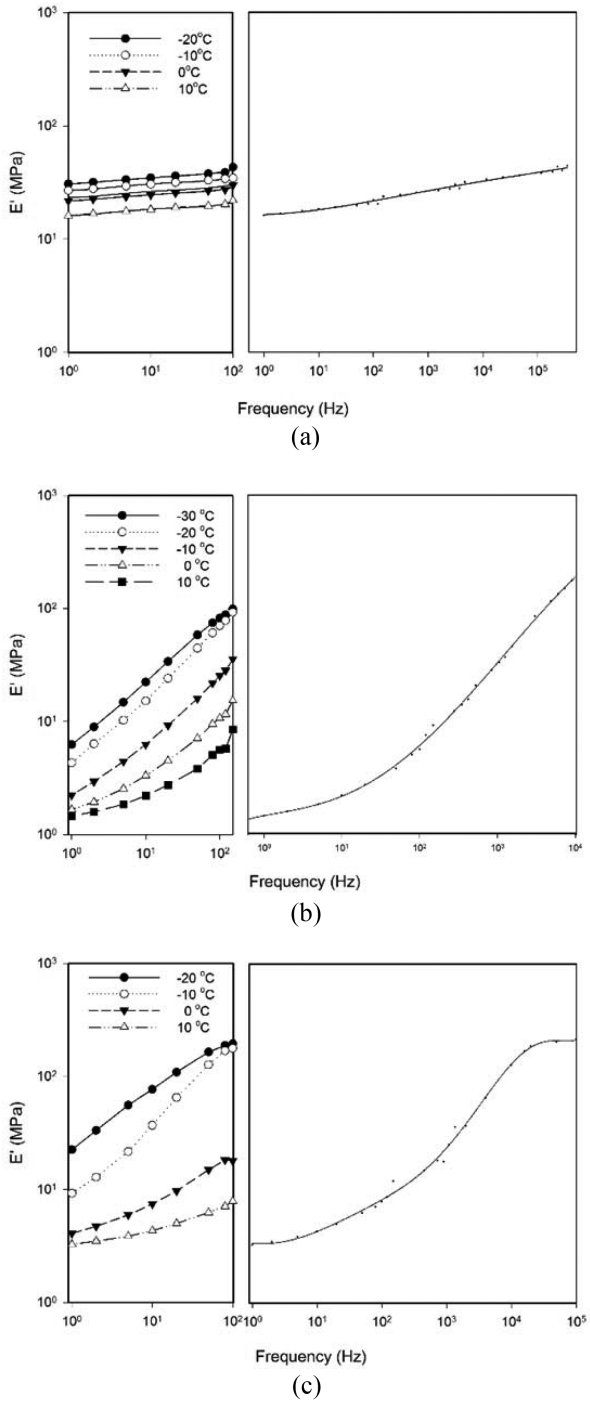

Figure 1. E' and master curves of silicon rubber (a), butyl rubber (b), and nitrile rubber (c).

$$C = \left(\frac{E(1-\upsilon)}{\rho(1+\upsilon)(1-2\upsilon)} \right) \quad (1)$$

여기서 C는 음속, ρ는 밀도, E는 modulus이며 ν는 Poisson's ratio이다. 계산된 고무 컴파운드에서의 음속은 Figure 2와 같다. 10 kHz 이하의 낮은 주파수에서는 각 고무 컴파운드의 음속이 다른 연구 결과와 비슷하였으나 부틸 고무와 니트릴 고

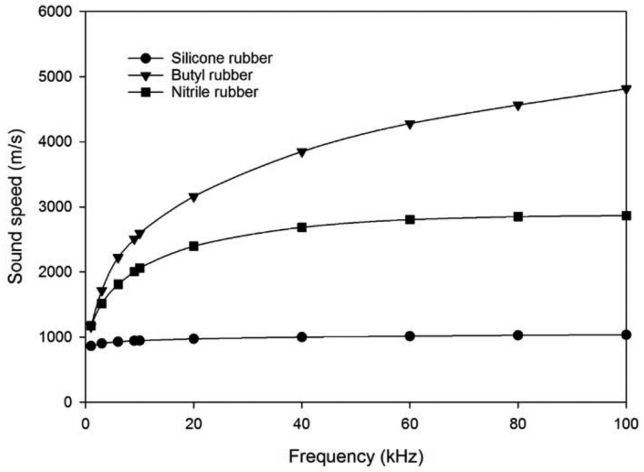

Figure 2. Sound speed of rubber compounds.

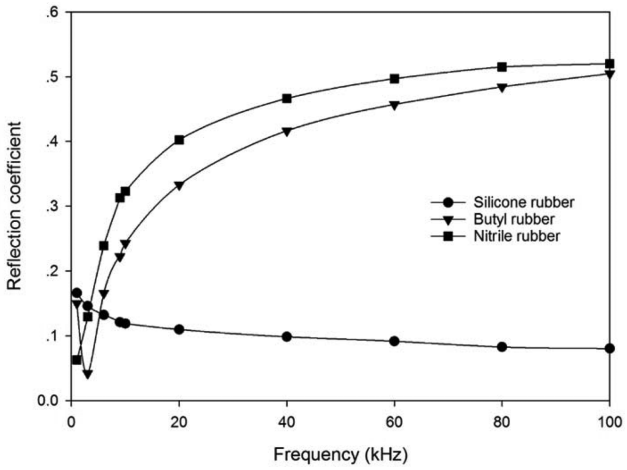

Figure 4. Reflection coefficient of rubber compounds.

무는 주파수에 따라 저장 탄성율이 증가하면서 음속도 상당히 증가하였는데 이는 실제 측정 값과는 어느 정도 차이를 보였다.

고무 컴파운드의 음향 임피던스는 다음 식 (2)와 같이 음속과 밀도의 곱으로 계산된다.

$$Z = C \times \rho \tag{2}$$

Figure 3은 고무 컴파운드의 음향 임피던스를 보여주는데 물의 음향 임피던스인 1.48 Mrayl에 정확히 매칭이 되는 고무 컴파운드는 없었다. 실리콘 고무는 낮은 음속으로 인하여 물보다 다소 낮은 임피던스를 보였으며 주파수에 따른 변화는 거의 없었다. 부틸 고무의 임피던스는 물의 임피던스 보다 상당히 높았고 주파수에 따른 임피던스의 변화가 컸다. 니트릴 고무의 임피던스는 물의 임피던스와의 차이가 크지 않았으며 주파수에 따른 변화도 적었다. 따라서 무반향 코팅의 표면에서의 반사를 최소화하기 위한 물과의 음향 임피던스 매칭에는 니트릴 고무가 유리할 것으로 예상되었다.

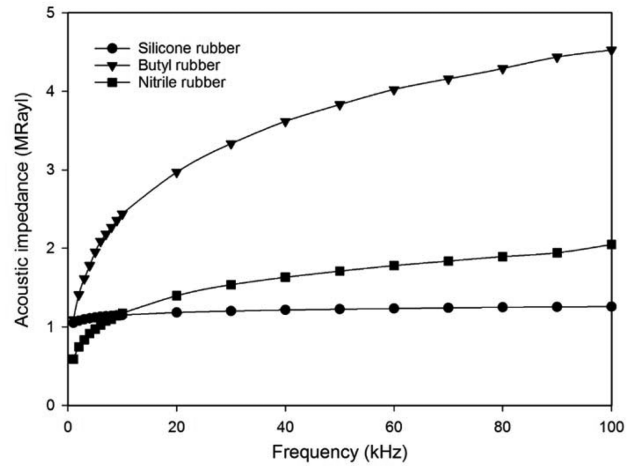

Figure 3. Acoustic impedance of rubber compounds.

고무 컴파운드의 음향 임피던스와 물의 음향 임피던스로 부터 다음 식 (3)에 의해 수중에서의 반사 계수(reflection coefficient, R)를 계산하였다.[13]

$$R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \tag{3}$$

Z_1은 매질인 물의 음향 임피던스이고 Z_2는 시편의 음향 임피던스이다. Figure 4는 고무 컴파운드의 주파수에 따른 반사계수를 나타낸 것이다. 실리콘 고무는 모든 주파수에서 0.1 정도의 낮은 반사 계수를 보인 반면, 니트릴 고무와 부틸 고무는 훨씬 높은 반사도를 보였으며 주파수가 증가함에 따라 0.5까지 증가하였다. 따라서 니트릴 고무와 부틸 고무는 반사도를 낮추기 위해 기공 또는 저밀도 첨가제가 필요할 것으로 예상되었다.

DMA에 의해 측정된 고무 컴파운드의 Tanδ도 TTS에 의해 기준 온도 10°C에서 1~100 KHz의 Tanδ로 변환하였는데 그

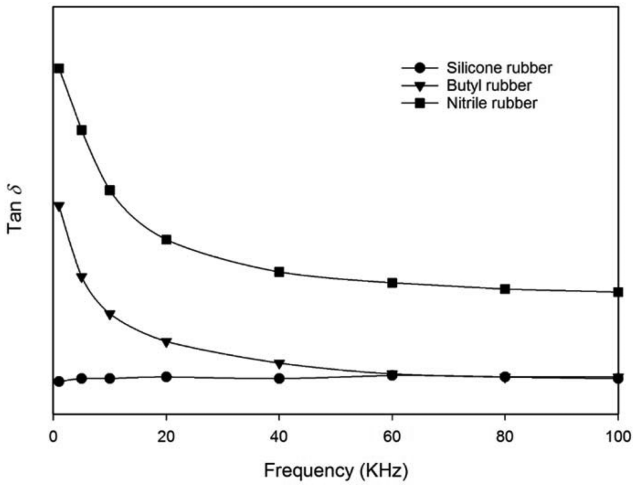

Figure 5. Tanδ of rubber compounds.

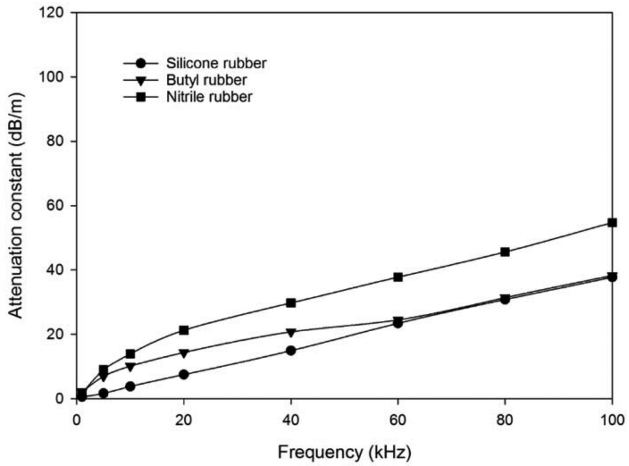

Figure 6. Attenuation constant of rubber compounds.

결과는 Figure 5와 같다. 실리콘 고무의 Tanδ가 가장 작았고 주파수에 대한 변화도 거의 없었다. 니트릴 고무의 Tanδ는 가장 컸고 주파수가 증가함에 따라 감소하였다.

무반향 코팅 내에서 음향 신호의 감쇄 정도를 나타내는 감쇄 계수 (attenuation constant, α)는 다음 식 (4)에 의해 계산될 수 있다.[14]

$$\alpha = \frac{\tan\delta \cdot \pi}{\lambda} \tag{4}$$

주파수에 따른 고무 컴파운드의 감쇄 계수는 Figure 6과 같다. 모든 고무 컴파운드에서 감쇄 계수는 주파수에 따라 증가하였으며, 그 중 니트릴 고무가 가장 높은 감쇄를 보였다.

고무 컴파운드 중 가장 높은 음향 감쇄를 보이는 니트릴 고무의 조성 변화에 따른 음향 특성을 평가하였다. 먼저 니트릴 고무에 황의 첨가량을 변화시켜 가교 밀도의 영향을 알아보았는데, 황의 첨가량에 따른 반사 계수와 감쇄 계수를 Figure 7에 나타내었다. 황의 첨가량이 변화하여도 반사 계수는 큰 차이를 보이지 않았지만, 황이 2.0 phr 첨가될 때 감쇄 계수는 증가하였다. 이는 황의 첨가량에 따른 가교 밀도의 증가가 탄성율에는 크게 영향을 미치지 않으면서 감쇄 성능을 향상시

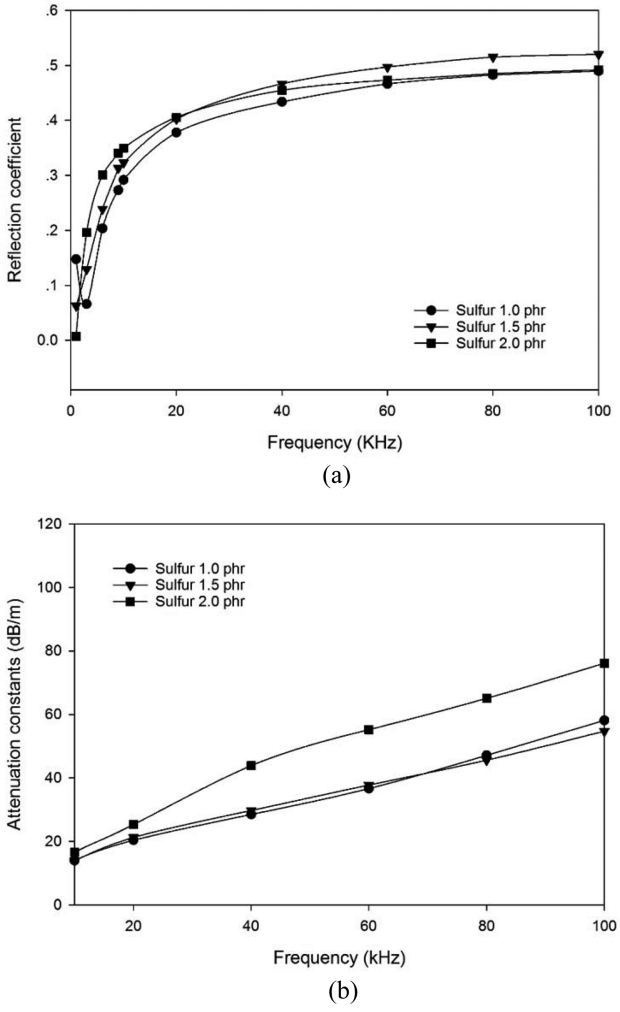

Figure 7. Reflection coefficient (a) and attenuation constant (b) of nitrile rubber with various sulfur content.

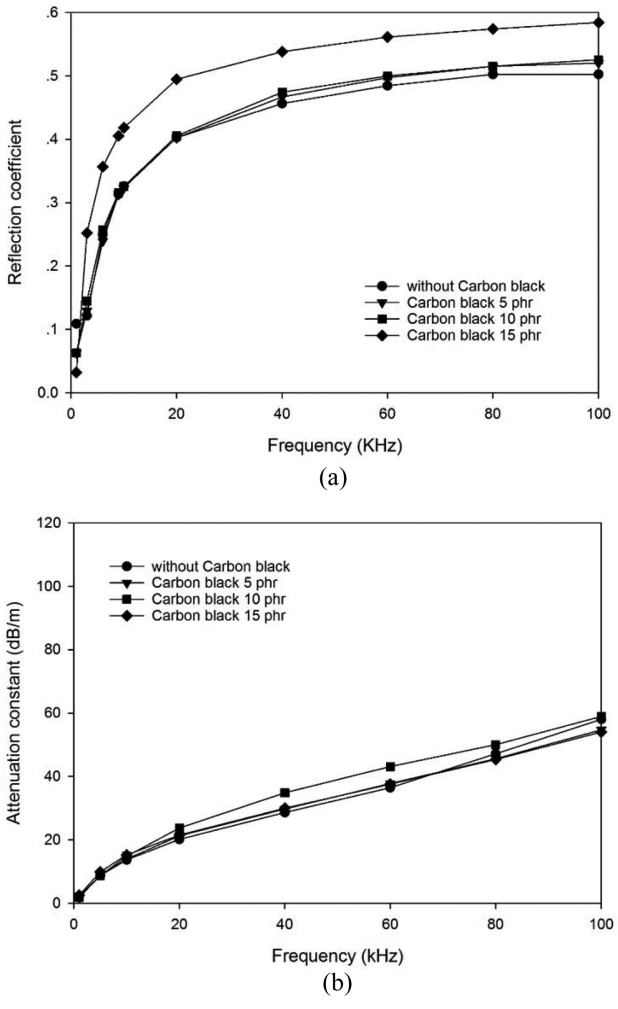

Figure 8. Reflection coefficient (a) and attenuation constant (b) of nitrile rubber with various carbon black content.

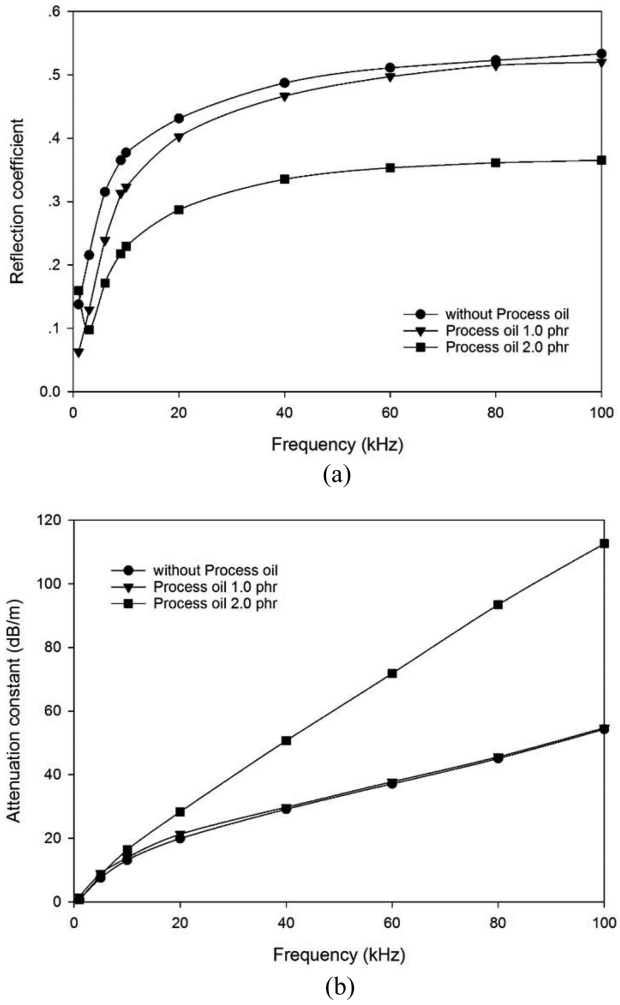

Figure 9. Reflection coefficient (a) and attenuation constant (b) of nitrile rubber with various process oil content.

킨 때문으로 사료된다.

카본 블랙의 첨가량에 따른 반사 계수와 감쇄 계수는 Figure 8과 같이 계산되었다. 카본 블랙이 10 phr 첨가될 때까지 반사 계수는 큰 변화를 보이지 않지만, 그 이상에서는 탄성율이 높아지면서 임피던스의 차이로 인하여 반사 계수도 증가하였다. 감쇄 계수는 카본 블랙이 10 phr 첨가된 니트릴 고무가 가장 높았다.

윤활제는 고무 컴파운드 제조시 첨가제의 분산에 중요한 역할을 하지만 물성에도 중요한 변화를 일으키기 때문에, 니트릴 고무의 음향 특성에 대한 윤활제의 영향을 알아보았다. 윤활제의 첨가량에 따른 반사 계수와 감쇄 계수는 Figure 9와 같다. 윤활제의 첨가량이 증가할수록 탄성율이 낮아져서 음향 임피던스가 변하고 따라서 반사 계수는 감소하였다. 반면 감쇄 계수는 증가하는 것을 볼 수 있었는데 이는 윤활제가 고무 컴파운드의 댐핑 성능을 증가시키기 때문으로 생각된다.

200 kHz 이상의 주파수에서 니트릴 고무의 음향 특성을 수조에서 측정하였는데 측정 장치의 구성은 Figure 10과 같다.

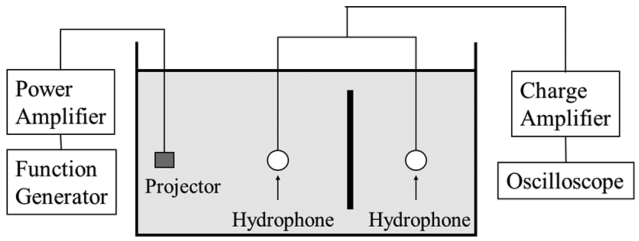

Figure 10. A schematic diagram of water filled tank test apparatus.

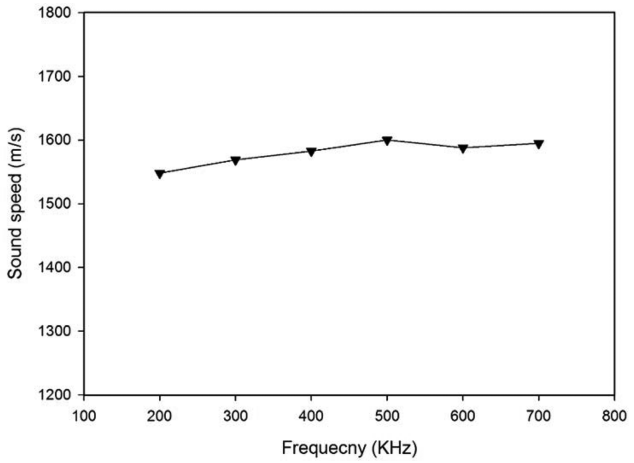

Figure 11. Sound speed of nitrile rubber measured in water filled tank.

음향 프로젝터는 지향성인 AF33을 사용하였고, 수신기로는 omni type의 하이드로폰(Gearing & Watson Electronics)을 사용하였다. 오실로스코프는 LeCroy 9310L, 파워 앰프는 ENI 240, 주파수 발생기는 HP 3314A를 사용하였다. 시편은 1000 × 1000 × 10 mm 크기의 판으로 가공하였다.

수조 시험에서 측정된 니트릴 고무의 주파수에 따른 음향 속도를 Figure 11에 나타내었다. 200~700 kHz 영역에서 니트릴 고무의 음향 속도는 1600 m/s 정도로 측정되었는데, 동적 점탄성 특성에서 계산된 음향 속도를 높은 주파수로 외삽한 값보다 다소 낮았다. 이는 수조 실험을 행한 온도가 TTS 변환의 기준 온도보다 높고, TTS 변환에 의한 오차 때문으로 사료된다.

반사 계수 (R)와 투과 계수 (T)는 다음 식 (5)와 (6)으로 정의된다.

$$R = \frac{p_r}{p_i} \tag{5}$$

$$T = \frac{p_t}{p_i} \tag{6}$$

여기서 p_i는 입사음의 음압이고, p_r은 반사음의 음압 그리고 p_t는 투과음의 음압이다. 수조 시험으로부터 얻어진 니트릴 고무의 음향 반사 계수와 투과 계수는 Figure 12에 나타내었

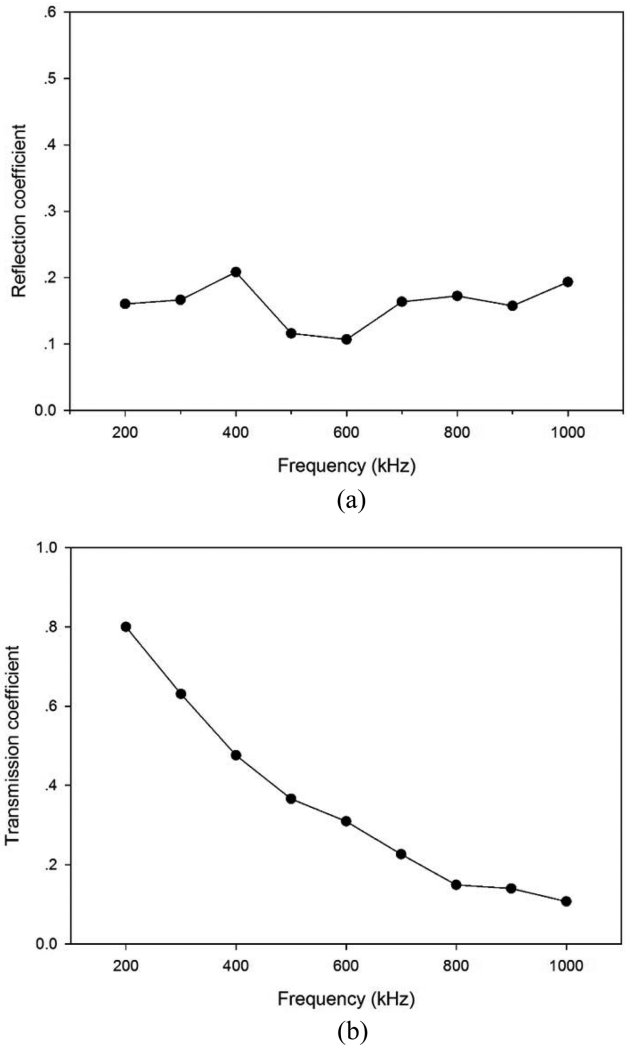

Figure 12. Reflection coefficient (a) and transmission coefficient (b) of nitrile rubber measured in water filled tank.

다. 반사 계수는 0.10에서 0.21 정도의 값을 보였고 주파수에 따른 변화는 적었다. 투과 계수는 주파수가 증가함에 따라 0.80로부터 0.10까지 감소하였고 따라서 음향 감쇄는 증가하였다. 수조 시험으로부터 측정된 니트릴 고무의 수중 음향 특성을 동적 점탄성 특성으로부터 계산된 값과 비교해 보면, 주파수 범위가 달라서 정확하게 비교할 수는 없지만 수조 시험으로부터 얻어진 음속과 반사 계수가 동적 점탄성 특성으로부터 계산된 값들과 다소 차이가 있음을 알 수 있었다.

Conclusions

무반향 코팅으로의 적용 가능성을 살펴보기 위해 3종류의 고무 컴파운드를 제조하고 이들의 수중 음향 특성을 연구하였다. 동적 점탄성 특성을 사용하여 고무 컴파운드의 수중에서의 음향 반사와 음향 감쇄를 계산한 결과, 니트릴 고무가 무반향 코팅에 가장 적합할 것으로 판단되었다. 니트릴 고무는 황이 1.5 phr, 카본 블랙이 1.0 phr, 그리고 윤활제가 2.0 phr 첨가 되었을 때 최적의 음향 특성을 보였다. 수조 시험에서 니트릴 고무의 반사 계수는 200~1000 kHz의 주파수에서 0.10에서 0.21 사이로 측정되었고 투과 계수는 주파수가 증가함에 따라 0.80로부터 0.10까지 감소하였다.

Acknowledgements

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2017년)에 의하여 연구되었음.

References

1. W. S. Cramer, “Acoustical Properties of Rubber as a Function of Chemical Composition”, U.S. Nav. Ord. Lab. Rep. NAVORD 1778 (1951).
2. K. Brendel and H. W. Leuschner, “Resonance-Absorbers for Waterborne Sound with Viscous Losses in Fluid Layers”, *Acta Acustica*, **21**, 260 (1969).
3. D. L. Folds and C. D. Loggins, “Transmission and Reflection of Ultrasonic Waves in Layered Media”, *J. Acoust. Soc. Am.*, **62**, 1102 (1977).
4. R. Lane, “Absorption Mechanisms for Waterborne Sound in Alberich Anechoic Layers”, *Ultrasonics*, **19**, 28 (1981).
5. V. K. Varadan, Y. Ma, and V. V. Varadan, “A Multiple Scattering Theory for Elastic Wave Propagation in Discrete Random Media”, *J. Acoust. Soc. Am.*, **77**, 375 (1985).
6. M. K. Hinders, B. A. Rhodes, and T. M. Fang, “Particle-Loaded Composites for Acoustic Anechoic Coatings”, *J. Sound Vib.*, **185**, 219 (1995).
7. A. M. Baird and F. H. Kerr, “Wave Propagation in a Viscoelastic Medium Containing Fluid-filled Microspheres”, *J. Acoust. Soc. Am.*, **105**, 1527 (1999).
8. S. M. Ivansson, “Sound Absorption by Viscoelastic Coatings with Periodically Distributed Cavities”, *J. Acoust. Soc. Am.*, **119**, 3558 (2006).
9. Z. H. Liu and M. P. Sheng, “Study on Characteristics of Sound Absorption of Underwater Visco-Elastic Coated Compound Structures”, *Mod. Appl. Sci.*, **3**, 32 (2009).
10. C. Qian and Y. Li, “Review on Multi-Scale Structural Design of Submarine Stealth Composite”, 2017 2nd International Conference on Architectural Engineering and New Materials (ICAENM 2017), 494 (2017).
11. P. H. Motta, C. M. Roland, and R. D. Corsaro, “Acoustic and Dynamic Mechanical Properties of a Polyurethane Rubber”, *J. Acoust. Soc. Am.*, **111**, 1782 (2002).
12. J. Jarzynski, “Mechanisms of Sound Attenuation in Materials,” in Sound and Vibration Damping with Polymers, ed. by

R. D. Corsaro and L. H. Sperling, ACS Symposium Series 424, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
13. R. J. Bobber, "Underwater Electroacoustic Measurements", pp. 287-313, Peninsula Publishing, Los Altos, CA, 1988.
14. B. Hartmann, "Relation of Polymer Chemical Composition to Acoustic Damping", ed. by R. D. Corsaro and L. H. Sperling, ACS Symposium Series 424, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.