

sion, Suspension, Gel같은 Structured Fluid의 구조와 Flow Property를 특성화 하기 위한 유용한 방법이다.

왜냐하면 Viscous와 Elastic Property 둘 다를 동시에 측정할 수 있기 때문이다.

Test는 "At Rest" 구조를 측정하기 위해 매우 낮은 변형에서 또는 Simulate Use를 위한 (Ex. Spreading Cream) 높은 변형에서 측정될 수 있다.

이것들 외에도 Rheological Testing은 현재 상태 이상으로 연장될 수 있다.

물질이 오늘 어떻게 변할것인가를 아는 것은 중요하다.

그러나 지금부터 몇주, 몇달, 몇년 또는 몇십년을 어떻게 변화될 것인가를 아는것이 종종 더 중요하게 된다. Rheological Testing은 이러한 능력을 제공한다. Rheometrics Rhecurve와 같은 정교한 Computer Software와 결합하여 Boltzmann's Superposition 법칙과 Time-Temperature Superposition의 현명한 사용으로 몇 분안에 또는 몇 시간안에 발생하는 Rheological Data는 정확한 Material Performance에 사용될 수 있다. 간단히 말해 Rheology는 아마도 Material Testing을 위한 가장 다재다능하고 유용한 연장일 것이다.

2. What Rheology is All About

Rheology: Rheology는 Liquid, Melt 혹은 Solid 형태에서의 물질의 탄성(Elasticity)와 점성(Viscosity)의 견지에서 물질의 변형(Deformation)과 흐름(Flow)를 연구하는 학문이다.

Elasticity: Elasticity는 Deformational Energy를 저장하려는 물질의 능력이고 변형된 후에 그의 Original 형태를 회복하려는 물질의 능력으로써 간단히 설명된다.

Viscosity: Viscosity는 물질의 흐름(Flow)에 대한 저항력의 측정이다. 그리고, Flow를 통해

Deformational Energy의 Dissipation(분산)의 속도를 반영함.

Viscoelasticity: 물질은 Elastic 혹은 Viscous Behavior, 그리고 Viscoelastic Behavior라 불리는 Elastic과 Viscous Behavior의 Combination을 통해 나타나는 Force 혹은 Displacement(변위)에 반응한다.

대부분의 고분자물질은 Viscoelastic이고 그들의 Mechanical Property는 두드러진 Time-Temperature 의존성을 보인다.

Stress & Strain: Stress는 물질의 극소의 영역에 대한 Force의 분배이다.

Strain은 물질의 형태의 변화의 측정이다. 시간과 함께 Strain내에 변화는 Shear Rate이다.

Hooke's Law: Hooke's Law는 Modulus라 불리는 비례인자를 통해 주어진 Strain에 대한 결과를 Stress와 관계되는 Ideal Solid의 Mechanical behavior로 기술한다.

$$\sigma = E\epsilon \text{ (Tension, Bending)}$$

$$\tau = G\gamma \text{ (Shear)}$$

Modulus는 물질의 Stiffness의 측정이다. (즉, 변형에 저항하는 능력) Strain이 변할때 Modulus는 변하지 않는 Linear구간은 물질의 Hookean Region이라 불린다.

Newton's Law: Newton은 Stress 대 Shear Rate와 Linear하게 나타나는 Ideal Viscous

$$\text{따라서 } \tau = \eta \, d\gamma/dt = \eta\dot{\gamma}$$

여기서 비례인자 η 는 Viscosity의 계수이다.

만일 Viscosity가 Shear Rate에 독립적이라면 Fluid는 Newtonian이다. Non-Newtonian Fluid의 Viscosity는 Shear Rate에 따라 변한다. Polymer Solution과 Melt는 보통 Non-Newtonian이다. 그들의 Viscosity는 Shear Rate가 증가할 때 감소한다. 이것을 Shear Rate가 증가하면 Viscosity가 증가하는 Shear Thickening 혹은 Dilatancy가 일어난다.

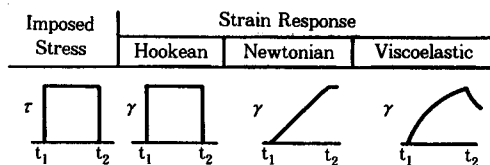


Fig 1. Deformation and recovery behavior of ideal and non-ideal materials subjected to a constant stress

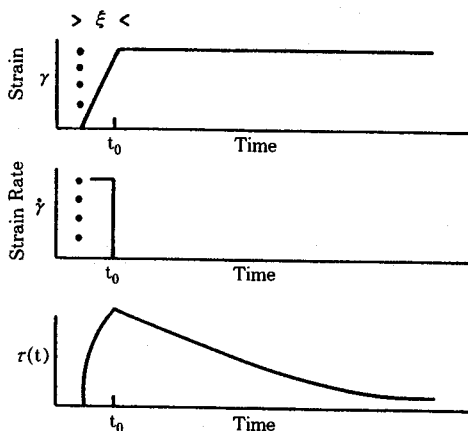


Fig. 2 Stress relaxation after sudden strain

Temperature Effects: Polymer Physical Property는 온도에 따라 규칙적으로 변화한다. 이러한 변화들은 Polymer Melts안에서 Mw, Mwd, Branching 혹은 Solid에서의 Composition, Crystallinity, Morphology와 같은 성질에 관계있다.

Crosslinks를 형성하는 Polymer에 대해 온도변화는 Polymer의 Viscosity와 Reaction Rate를 변화시킨다.

Reaction은 반응하는 동안 Dynamic Viscosity를 측정함으로써 민감하게 따를 수 있다. 온도 영향을 연구함으로써 Damping(Energy Dissipation)에서의 증가를 측정할 수 있고 분자운동의 다른 Type들과 연관시킬 수 있다.

이것은 물질의 고유의 성질에서 합성적인 변동과 분자구조의 영향을 Molecular-Level Understanding을 얻기 위하여 편리하고 민감한 방법을 제공한다

는 물질의 Performance와도 연관된다.

Time Dependency: Strain과 Strain Rate 의존성 둘 다를 보이는 것 외에 많은 물질들은 Time-Dependent Behavior를 나타낸다.

이것은 Hookean과 Newtonian 물질과 비교할 때 Viscoelastic 물질의 Recovery Behavior에서 명백하게 나타난다.

Constant Stress하에서 Hookean Solid는 Constant Strain에 따라 즉시 변형되고 Stress가 제거될 때 즉시 완전히 회복된다.

Newtonian Fluid는 Stress가 주어질 동안 계속적으로 변형되나 Stress가 완화될 때 회복되지 않는다. 물은 Newtonian이다.

Viscoelastic Material은 Time-Dependent이나 불완전한 회복을 보이는 Behavior들을 결합한다. Figure 1은 이를 보여준다.

앞에서 말한 것은 Viscoelastic Material의 중요한 면을 예시해 준다. 다시 말하면 Creep이다. Creep은 시간동안 일정한 Load 또는 Force하에서 물질의 형태에서의 변화이다. 이 특성은 보통 Creep Compliance J(t)로 알려진 Quantity의 견지에서 측정된다.

Linear Viscoelasticity: Small Strain하에서 변형될 때 Stress와 Strain의 비율이 단지 Frequency (Or Time)와 온도의 함수라면 물질은 Linear한 Visco elastic으로 간주된다. Simple Shear에서 그러한 물질의 똑같은 변형에 대해 Two Linear 구조의 Equation이 얻어진다. (구조 Equation은 그것의 Stimulus(자극)에 대한 물질의 Response와 관계된다.)

첫번째 식은 Material에서 Stress의 진전은 Shear Rate와 Relaxation Modulus G(t)라 불리는 용어와 관계된다.

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'$$

두번째 식은 Material Strain은 부가된 Stress의

파생물과 Creep Compliance $J(t)$ 와 관련된다.

$$\gamma(t) = \int_0^t J(t-t') \tau(t') dt'$$

그들의 Intimidation 현상에도 불구하고 매우 간결한 표현으로 축소할 수 있기 때문에 이 식들의 Physical 의미는 쉽게 이해될 수 있다. 예를 들어 갑작스런 Small Strain γdl Constant Strain Rate에서 매우 짧은 Interval ξ 동안 부가된 후에 ($\gamma = \gamma/\xi$) Stress Growth와 Relaxation을 보여주는 Fig 2를 보면 이 현상에 기초하여 식은 $\tau(t) = \int_0^t G(t-t') \gamma(t') dt'$

ξ 보다 더 큰 Time Interval에 대해 요약하면 $\tau(t) / \gamma G(t)$

그리고 이를 재정리하면 $G(t) = \tau(t) / \gamma$

이것의 의미는 Hookean Solid에 관해서 Shear Modulus $G = \tau / \gamma$

그리고 Stress Relaxation Modulus $G(t)$ 는 특수한 Time Pattern을 가지는 Test에서 측정된 G 의 Time-Dependent Analog이다.

어느쪽으로부터라도 관계는 다른쪽으로부터 Shear에서 어떤 Viscoelastic Function을 계산하여 얻어지고 Linear Viscoelastic Region에서 Time 또는 Frequency의 충분히 넓은 Range를 통해 알려진 나중의 것을 알 수 있다.

$G(t)$ 와 $J(t)$ 의 Time Dependence, 혹은 Dynamic Moduli와 Compliances의 Frequency Dependence은 동시에 행동하는 Elastic Spring과 Viscous Dashpots와 같은 Model에 의해 정확하게 표현될 수 있다.

Maxwell과 Voigt Model 원리는 Fig. 3에서 보여진다.

Shear Stress Relaxation에서 Maxwell Element-적렬의 Spring과 Dashpot-의 Behavior는 $G(t)$ 를 얻는데 사용된다.

만일 Spring이 Shear Rigidity G 와 Viscosity η 에 대한 Dashpot에 일치된다면 Relaxation Time λ

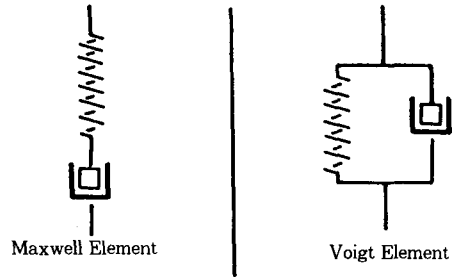


Fig. 3. Models of linear viscoelastic behavior

(Single Maxwell Element의 Stress Relaxation을 위해 필요한 시간)은 $\lambda = \eta / G$ 로써 정의된다.

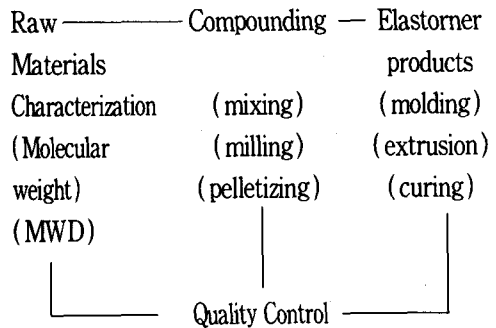
따라서 Time-Dependent Relaxation Modulus는 다음과 같이 정의된다.

$$G(t) = G_{e-t} / \lambda$$

3. Rubber rheology applications

Rubber Rheology

고무 공업에 있어 Rotation식 Rheometer는 매우 유용하게 사용되어진다. Carbon Black 강화재, 경화 Kinetics, 노화특성, 생상성, 최종사양등의 전반적 Mechanism을 이해하는 것과 같은 폭넓은 문제점을 해결하는데 적절하게 사용되고 있다. Rheometer는 고무제품의 생산 Plant에 있어 각 단계의 문제점들의 해결 방향을 제시할 수 있다. 고무 생산 Operation을 간단하게 나타내면 다음과 같다.



다양한 재료의 특성은 Plant Process중의 각 단계에 있어 Rheology를 이용 문제점들을 해결하는데 사용되어 질 수 있다.

Raw Rubber

분자량, 분자량분포, Raw Rubber의 긴 Chain branching 등은 Rheometer를 사용하여 빠르고 정확하게 규명할 수 있다.

이것은 0.1~100rad/s range의 Frequency와 같은 Function에 대한 Melt Rheology를 측정하는데 이용되어진다.

그림 1에서 보는 것과 같이 1mm 두께, 25mm 구경의 Sample을 두개의 Plate 사이에 Setting시켰다.

이 Sample은 Frequency 조정하에 Sinusoidal Strain을 받는다. Torque Transducer는 Sample에 가해진 Sinusoidal force를 측정하게 된다. 이들 Oscillation은 전자장에 의해 분석되어진다. 두개의 파형이 겹쳐진다면 이것은 완벽한 탄성체이며 변위각이 90°에 위치하면 완벽한 Viscous Material이다. 거의 모든 Polymer 재료들은 Viscoelastic하여 0-90°의 Phase angle 값을 갖는다. 일반적인 Rheological Property는 증폭, 속도, 온도등에 의존한다. Complex Viscosity η^* , Storage Modulus G' , loss modulus G'' 와 같은 Rheological Parameter들을 RDS-II에 이해 바로 측정할 수 있다.

이들 Parameter들은 재료의 Viscosity, Elasticity, Damping 등의 정도를 나타낸다. Fig. 4에 Raw Rubber의 η^* , G' , G'' 의 Frequency ω 에 대한 의존성을 나타내었다.

Frequency에 대한 Viscosity의 의존성은 분자량과 분자량 분포에 의해 특성지어진다. 다시말해 Frequency에 대한 Viscosity 변화의 증감폭은 고무의 분자량 분포에 연관되며, Frequency 증가와 넓은 분자량 분포는 Viscosity의 변화를 더 크게 만든다.

Storage modulus G' E' 은 바로 상대적인 Bran-

Diagram 1.

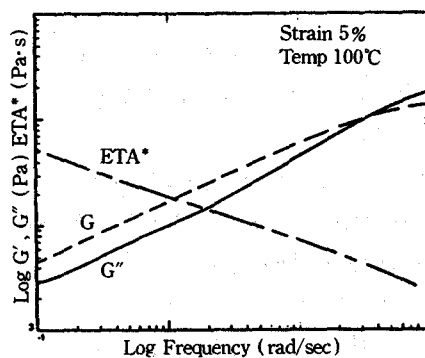
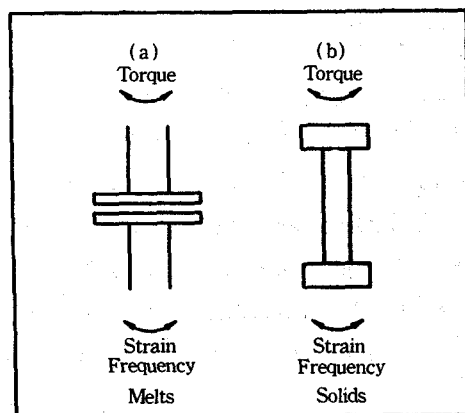


Fig 4. Raw Rubber Frequency sweep

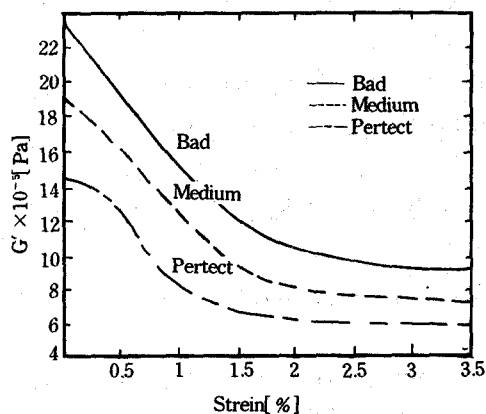


Fig 5. Carbon Black Dispersion In Rubber

ching정도에 기인하며 역으로 Branching 정도를 규명할 수도 있다.

Compounding

Raw Rubber에 대한 Compounding 첨가제들은 Rubber Formulation의 제조공정과 최종사양에 있어 결정적인 Factor이다. 만약 성분들이 제대로 분산되어 있지 않다면 좋은 Formulation이라도 조악한 성질의 Product을 얻을 수 있다. 이것은 오늘날 Rubber Product의 향상을 위한 Quality control에 있어 이 이전보다 더욱 더 중요한 Factor가 되고 있다. 보다 나은 사양을 위해 그 필요성이 꾸준히 증가하고 있다. Industry에 대한 Order에 이러한 필요성이 대두되고 또한 새로운 Formulation은 Compounding이 진행되는 동안 분산정도를 빠르고 정확하게 Monitor하는게 필수가 되고 있다. Rubber의 Storage Modulus에 있어 Carbon Black의 분산에 따른 효과를 Rheometer를 이용 Strain Sweep 으로부터 그 예를 볼 수 있다. Fig 5는 서로 다른 세가지 조건하에서 Rubber에 Carbon Black을 Compound시켜 Strain Sweep을 한 것이다. 가 Compound의 Morphology는 다르게 나타나며 최종생산품의 사양 또한 영향을 받게된다.

Strain증가에 따른 Storage Modulus G' 의 Drop은 고르지 못한 분산에 의해 Carbon Black의 뭉침으로 해서 Rubber의 Crosslinking이 깨어져 일어난 것이다. 이러한 뭉침은 약한 Van der Waals Force에 의해 Carbon 입자의 뭉침에 기인한 것이다. Carbon black이 충전된 Rubber의 매우 낮은 Strain하에서의 Modulus는 충전제의 Loading에 따라 증가하며 뭉침의 부피에 따라 떨어진다. 같은 Viscosity를 갖는 서로 상반된 Polymer가 더 쉽게 분산되어진다.

그러나 불행히도 Banbury 혹은 Rubber Mill과 같은 격렬한 Mixing Operation에 있어 Polymer Blend의 Viscosity를 명세하는것은 불가능한 일이다.

Shear Stress, Shear rate 온도의 변화 또한 쉽게 밝히기 어렵다. 복합적인 상승효과가 많은 Blend에

서 나타나며 몇몇 혼합체의 Blend Viscosity는 개개 Component의 Viscosity이상의 Viscosity를 나타낸다.

EPDM과 Butyl Rubber의 Mixture의 분자량과 분자량 분포의 편차는 높은 Mixing속도에서 한계 Torque에 달하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 거동은 Entanglement Plateau Region에 관련되며 Fig. 6의 Dynamic Frequency 측정에서 볼 수 있다.

Entanglement를 가진 고분자량의 Polymer의 Viscoelastic Property는 Entanglement Network에 의해 지배되며 적절한 Mixing을 위해서는 이러한 Entanglement가 반드시 풀어져야만 한다.

Molding and Curing

Rubber Compound의 Vulcanize 혹은 Crosslink는 Compound의 시간 의존성에 연관된다. Fig 7은 Crosslinking정도를 나타낸 것이다. 가운데 Curve는 특정한 Compound가 320°F에서 반응한 것이다.

Time A가 경과한 후 Vulcanization이 시작되고 B에서 완료되었다. Time C동안 Compound는 아무런 특이한 증가나 감소를 보여주지 않았다. Time C 후에 재료가 Reversion 또는 Degradation 되기 시작한 것을 주목하라.

같은 Compound지만 375°F의 더 높은 온도에서는 매우 다른 반응을 보인다. 이것에서 왼쪽 Curve는 time A의 반이 경과했을때 Vulcanization이 시작되었다. B time이 시작되기 전에 이미 Vulcanization이 거의 완료되고 있다. 이와 같이 Molding에 있어 온도의 Setting이 더 빠른 생산이나 더 나은 Process를 제공할 수 있음을 볼 수 있다. 이들 3가지 경화 공정은 Isothermal Dynamic Time Sweep에서 동시에 모의실험이 가능하다. 이러한 Parallel Plate사이에서의 Rubber의 경화는 Vulcanization에 따른 Storage Modulus G' 의 증가를 Rheometer를 사용하여 바로 알아볼 수 있게 되었다.

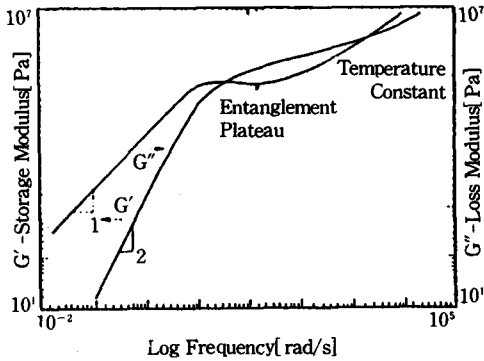


Fig 6. Dynamic Moduli of Raw Rubber vs. Frequency

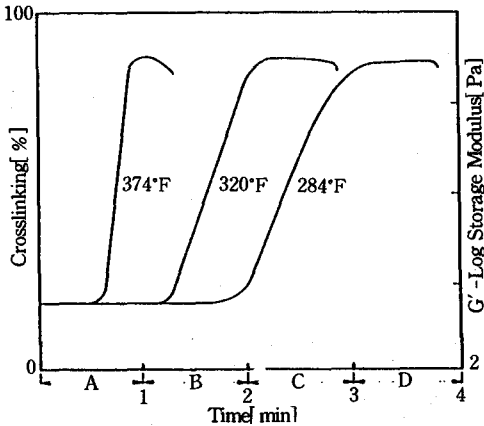


Fig 7. Vulcanization of Rubber in a Mold at Three Different Temperatures

Solid Properties

Resilience, Heat Building, Fatigue Life, Tear and Tensile 강도와 같은 경화된 Rubber의 성질은 그들의 Dynamic Mechanical Property를 측정함으로써 향상시킬 수 있다. Rheometer를 사용한 Temperature-Frequency Sweep으로 첨가제의 분산정도, 비구형 충전제의 Orientation, Primary 혹은 Secondary Transition등을 Monitor 할 수 있다. 또한 낮은 온도에서 Compound의 깨어짐 정도 등은 쉽게 측정할 수 있다. 이러한 측정들은 그림 1b에서와 같이 Sample을 Torsion-Rectangular Rota-

tion식 Fixture를 사용 하여 얻을 수 있다.

Summary and Application

앞에서 언급된 것들과 같이 Rheometer를 이용한 Rubber의 Rheological Property 측정은 Material 자체의 개발뿐 아니라 Process Design에 있어서도 매우 중요하게 작용되고 있다. 그 예를 아래에 들어 보았다.

1. 새로운 Material의 개발에 있어 만들어낸 미지의 Sample이 갖고 있는 각종 Rheological Property, G' , G'' , ETA^* 등을 측정함으로써 해서 사용 용도를 결정하고 특정사양에 맞게 제품을 Control 할 수 있는 직접적인 Data를 제공한다. 즉 Synthetic Rubber의 Blend 또는 Component비에 따른 Property를 측정할 수 있으며 각종 Reinforcement나 Filler의 첨가비에 따른 Property 변화를 측정 가장 적절한 혼합비를 알 수 있어 Material Design에 있어 귀중한 정보를 제공할 수 있다.

2. 선택된 Material의 Rheological Property 즉 Viscosity, Modulus 등을 알고 있으므로 해서 본질적으로 갖고 있는 점탄성적 특성을 Process Design에 직접 이용할 수 있다. Viscosity와 loss Modulus 등의 data를 이용하여 사출기의 Scale을 결정하고 유출량에 따른 가장 이상적인 Screw의 크기, 필요 압력을 계산할 수 있다.

이는 기존에 Pilot개념에서 나온 각종 Simulation Software에 정확한 Data를 입력 Process Design에 손쉬운 방법으로 대두되고 있으며 die design에 있어서도 Storage Modulus, Damping 계수등을 이용 원하는 Product의 모양에 맞는 die를 설계하는데 유용하게 쓰여지고 있다.

3. 그외에도 각종 충격 흡수제로서의 자동차 산업에 연관된 Rubber의 물성을 측정, 적정 사용용도나 사용범위(온도, 압력 etc)를 결정하는데 큰 도움이 되고 있다.