

## 고무물성시험기 소개

삼보과학(주) 기술영업부 차장 장은석

### 1. 개요

미국 Alpha Technologies 사는 고무 물성시험기 및 품질관리 자동화 시스템의 설계와 제조 분야에서 50 여 년동안 세계적으로 인정받고 있는 선두업체이다. Alpha technologies 사에서 생산되는 고무 물성시험기의 원리와 활용분야, 최신 제품군인 Premier series의 특징에 대해 살펴보고자 한다.

### 2. 무늬점도계 (Mooney viscometer, Model : Premier MV)

무늬점도(Mooney viscosity)는 1930년대 미국 United States Rubber Company 소속의 물리학 박사 Melvin mooney에 의해 정의되었으며, 미가황된 고무(uncured rubber)의 물성을 평가하는 가장 기본적인 지수로 사용되고 있다.

무늬점도는 고무 원재료(raw polymer) 또는 고무혼합물(rubber compound)에서 사용하는 점도이며, 측정방법은 ASTM D1646, ISO289-1, KS M ISO289-1 등의 시험규격을 따른다.<sup>1-3</sup>

무늬점도계(Mooney viscometer)로 측정 할 수 있는 시험 항목은 총 3 가지로, 무늬점도(Mooney viscosity), 무늬스코치(Mooney scorch), 응력완화시험(Stress relaxation)이다.

무늬점도 측정은 Fig. 1과 같이 시험기 내에 있는 하부 다이(lower die)의 로터(rotor) 위에 시료를 올려놓고 일정한 피스톤 압력(약 70psi)에 의하여 상부 다이(upper die)를 내려오게 한다. 시험기 다이(die) 내부온도 100°C에서 1분간 예열 후 시계방향으로 2 rpm의 속도로 4분간 회전하며 이때 로터에서 걸리는 회전력(torque)을 측정한다. (Fig. 2)

1분간 예열 후 4분 경과한 시점에서 측정된 토크(예열

시간 포함 총 5분)의 값을 무늬점도(Mooney viscosity)라 정의한다. 무늬점도는 별도의 단위(unit)를 표시하지 않는 것이 일반적이나 힘의 단위로 환산하면 1 Mooney Unit(MU)은 0.083Nm 이다.

무늬점도의 측정조건은 ML 1+4, MS 1+8 등으로 표시하는데, M은 Mooney viscosity 의 약자이며, L과 S는 각각 큰 로터(Larger rotor), 작은 로터(Small rotor) 의 약자이다. 숫자 1은 예열시간, +4 와, +8 등은 로터의 회전 시간을 의미한다. 무늬점도는 통상 100°C에서 측정하지만 다른 온도에서 측정하였다면 측정온도를 표시해 주는 것이 좋다. (예 : ML 1+4, 125°C)

무늬스코치(Mooney scorch)의 측정방법은 무늬점도와 유사하며 정해진 온도에서 1분 예열후 로터를 회전시키며 시간에 따른 토크의 상승정도를 측정한다. 다이(die) 내부에서 고무시편이 스코치(scorch) 되기 시작하면 로터의 회전저항(torque)이 커지게 되어 토크가 상승하게 되는데 이는 다이 내부의 시편이 스코치(scorch)되고 있음을 의미한다.

Fig. 3의 t는 시간, t옆에 표시된 숫자는 토크의 최저점으로부터 상승 토크단위(unit)를 나타낸다. t5는 최저점에서 5 unit 상승할 때 까지 걸린 시간을 나타내며, t35는 최저점에서 35 unit 상승할 때 까지 걸린 시간을 나타낸다. 큰 로터(large rotor) 사용시  $\Delta T_L = t35 - t5$  를 작은 로터(small rotor) 사용시  $\Delta T_s = t18 - t3$  을 경화지수(Cure index) 또는 델타무늬(delta mooney)라 한다.

응력완화 시험(stress relaxation)은 무늬점도 측정이



장은석

2001 전주대학교 이공대학 전자물리학과 학사  
2018 전북대학교 생활과학대학 주거환경학과 석사  
2019-현) 전북대학교 생활과학대학 주거환경학과 박사과정  
2010-현) 중소기업연구원 고무성형기술 강사  
2003-현) 삼보과학(주) 기술영업부/차장



Fig. 1. Schematic of Mooney viscometer

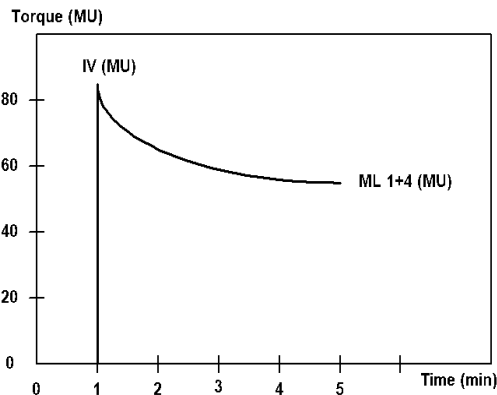
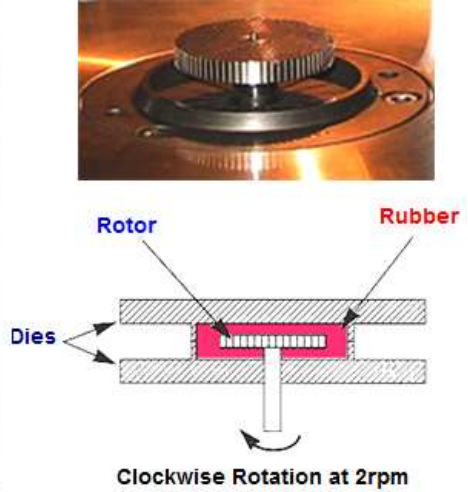


Fig. 2. Mooney viscosity graph

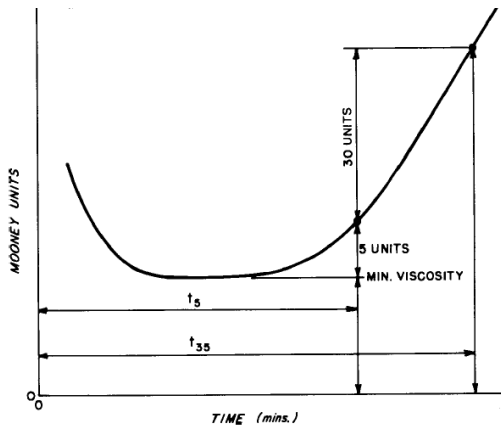


Fig. 3. Mooney scorch graph

끝난 후 로터를 즉시(0.1초 이내) 멈추게 한다. 로터가 멈춘 후 1초 이후부터 시간에 따른 토크의 감소율을 모니터링한다. 토크의 감소를 그래프에서 양변에 로그(log)를 취한후 Power law model 로 해석한다.

응력완화 시험은 무늬점도 측정이 끝난 후 통상 2분간 진행하는데 무늬점도가 80% 감소할 때의 시간인 t80으로 응력완화 정도를 평가한다.

무늬 점도는 고분자의 평균분자량(AMW), 응력완화 시험(stress relaxation)은 고분자의 분자량분포(MWD)와 상관관계가 있다. (Fig. 5) 동일한 무늬점도를 갖는 고무 원재료라 하더라도 stress relaxation이 다를 수 있는데, 이는 평균분자량은 같으나 분자량 분포는 다른 것을 의미하며 이는 고무의 가공성과 최종물성에 영향을 미칠 수 있다.

Alpha Technologies사에서 출시된 최신 무늬점도계인 Premier MV 시리즈는 이전 제품에 비해 다양한 기능과 안정성, 정확도가 향상된 장비로서 그 특징은 다음과 같다.

Smart alignment™라 불리는 새로운 기술이 적용되었다. 이는 지면 혹은 테이블에서 장비의 수평상태가 맞지 않더라도 상부 다이(upper die)와 하부 다이(lower die)의 수평은 이에 영향을 받지 않고 기계 내부에서 자동으로 수평상태가 맞추어지는 기술이다. 다이(die)의 수평상태가 올바르게 유지되면 고무시편에 압력편차가 발생하지 않아 측정결과의 정확도가 향상된다.

온도조건 변경시 다이 내부온도를 신속하게 변환시킬 수 있는 냉각시스템(cooling system)이 장착되었다.

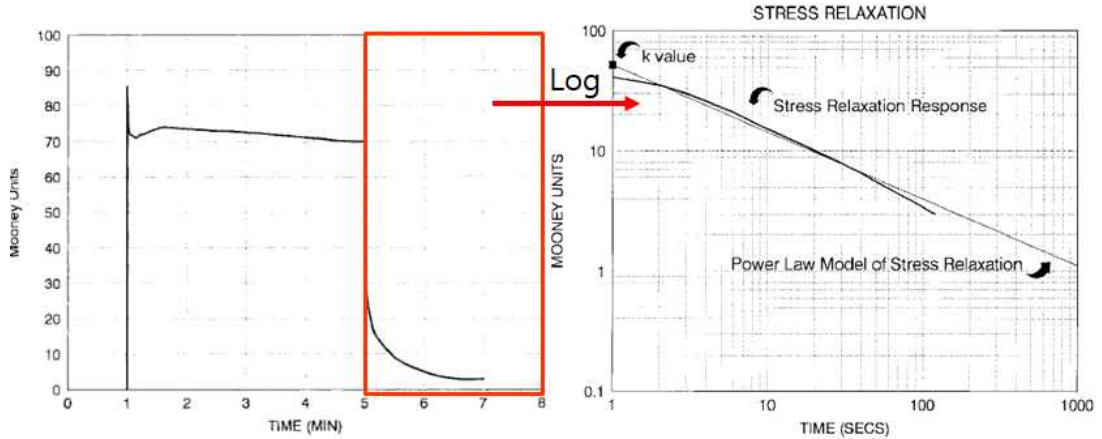


Fig. 4. stress relaxation test

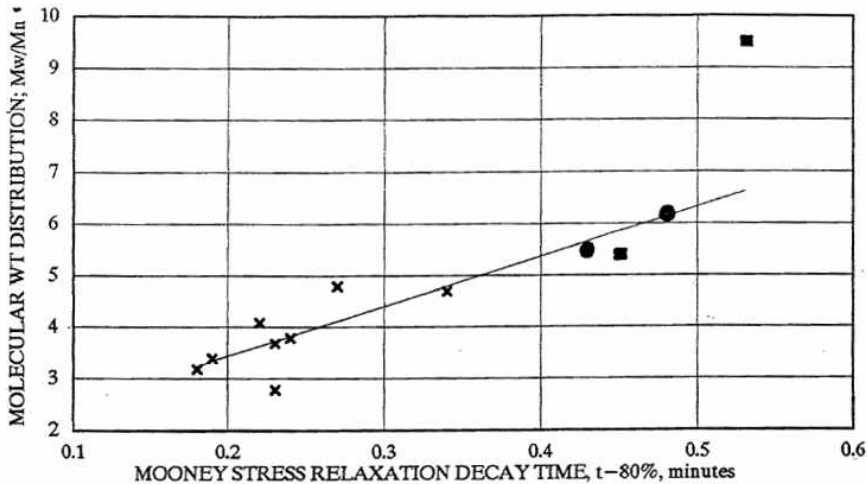


Fig. 5. Correlation between stress relaxation and molecular weight distribution

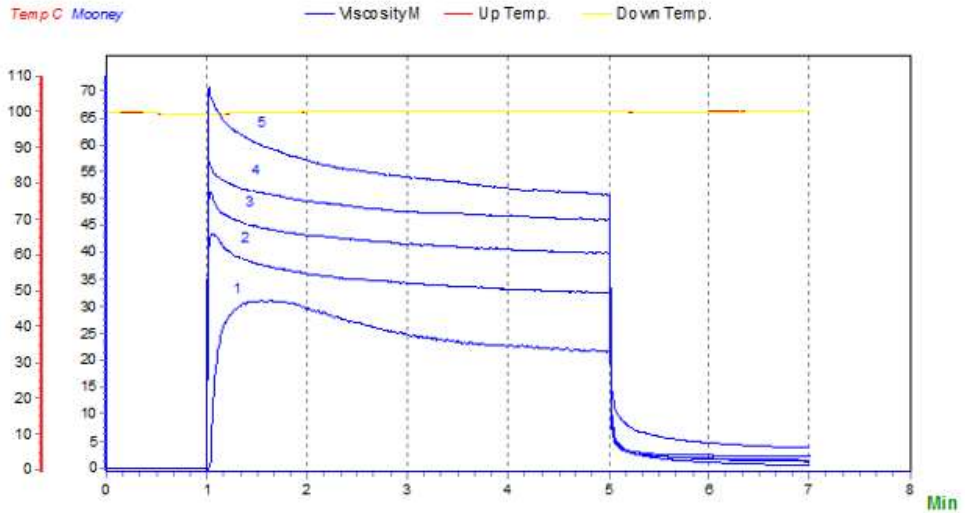
이는 기존 제품 대비 온도하강시간이 약 45% 줄어드는 효과를 보여준다.

로터 하단의 사각기둥이 샤프트(shaft) 내부에 제대로 삽입되어있지 않았을 때, 이를 감지하여 상부다이(upper die)가 내려오는 것을 방지하는 안전센서가 추가되었다. 이는 산업현장에서 사용상의 부주의로 흔히 일어나던 로터(rotor)와 샤프트(shaft) 등의 장비 파손을 방지해준다.

로터 회전속도 변환 옵션(variable speed option)을 기본 사양으로 장착하여 Premier MV에서는 2rpm뿐 아니라 0.001 ~ 20rpm 까지 로터의 회전 속도를 변환시키며 측정할 수 있다. (Fig. 6) 로터의 속도를 빠르게 회전시키면 기존 2rpm에서 시험하는 것 보다 실제 고무 가공공정

에서 걸리는 전단속도와 유사한 조건에서 시험할 수 있으며, 로터 속도에 따른 무늬점도를 측정하여 회전속도에 따른 무늬점도 슬로프(slope)도 그려볼 수 있다. (Fig. 7)

천연고무(NR)의 2 rpm 에서의 무늬점도는 number-average molar mass( $M_n$ )와 상관관계가 있고, 낮은 속도 (0.05 rpm)에서의 무늬점도는 weight-average molar mass ( $M_w$ )와 상관관계가 있다. 회전속도 변환형 무늬점도의 측정으로 고무의 유변학적 거동을 관찰할 수 있으며 거대 분자 구조를 가진 샘플들간의 차이를 구분할 수 있어 고무의 가공성을 예측하는 데 도움을 줄 수 있다.<sup>4</sup>



Date/Time	No.	MI	ML	MF	t 80	X 30	ML1+4	CHK
201606221109	28	30.47	20.70	31.26	1.3 (sec)	26.8 (%)	21.44	O
201606221119	29	43.58	32.42	42.70	0.7 (sec)	5.1 (%)	32.42	O
201606221132	30	51.19	39.86	48.20	0.5 (sec)	5.1 (%)	39.86	O
201606221141	31	56.78	45.92	53.92	0.5 (sec)	4.3 (%)	45.92	O
201606221206	32	70.61	50.55	66.19	0.5 (sec)	5.1 (%)	50.55	O

Fig. 6. Changes in Mooney viscosity depend on rotor speed

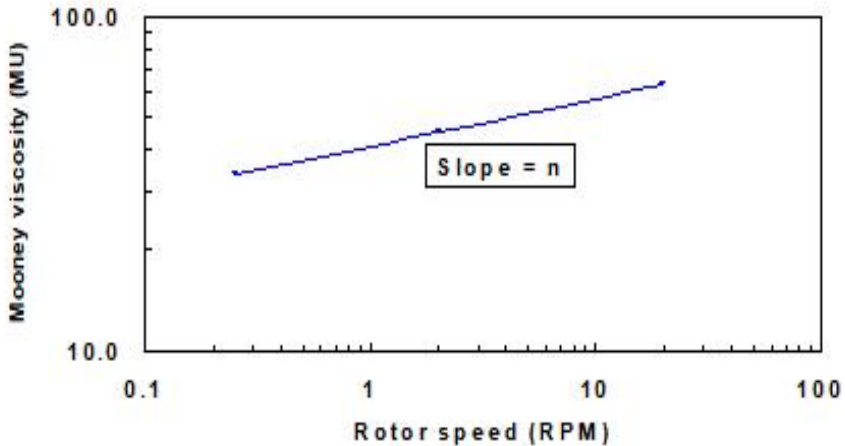


Fig. 7. Mooney viscosity slope depend on rotor speed

### 3. 레오미터(Moving die rheometer, Model : Premier MDR)

레오미터(rheometer)란 폴리머의 유변학적 거동을 분석하는 장비이며 회전형 레오미터, 모세관 레오미터 등이 있으나, 고무 분야에서의 레오미터는 통상적으로 고무의 가황반응을 측정하는 장비를 의미하며 가황시험기

(cure meter)라 불리우기도 한다.

고무용 레오미터는 무늬점도계와 유사한 형태의 로터(rotor)가 있는 ODR(Oscillation rheometer) 타입이 미국 Monsanto사(현 Alpha Technologies사)에서 1962년 최초 출시되었고 1987년 MDR(Moving die rheometer)이 출시되었다.

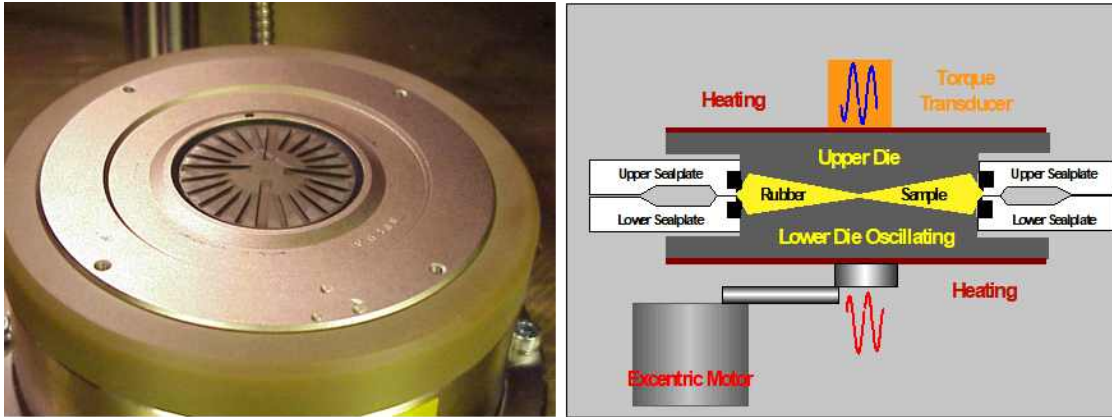


Fig. 8. Die shape and operation principle of MDR

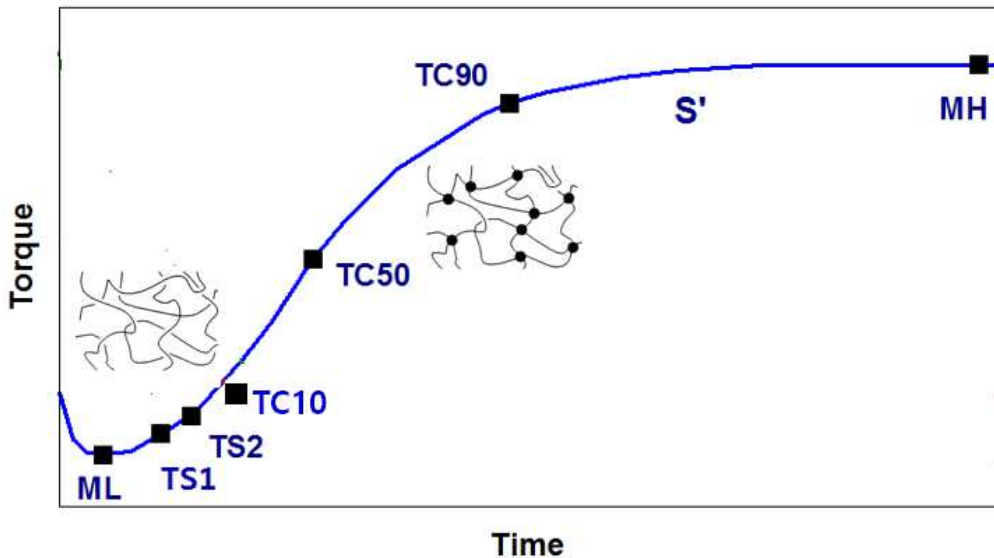


Fig. 9. MDR torque curve

ODR의 단점은 다이 내부의 로터(rotor)가 히트 싱크(heat sink)로 작용하여 긴 온도 복구 시간(장비의 설정 온도가 다이 내부의 샘플까지 도달하는 데 걸리는 시간)을 유발한다는 점이다. 반면 MDR은 로터가 없으며 상하부 다이(die) 사이에 샘플이 얇게(0.5mm) 몰딩(molding)되기 때문에 샘플에 전달되는 온도시간이 짧다. 이러한 이유로 MDR 사용시 ODR보다 측정시간을 현저하게 단축시킬 수 있다. 또한 ODR은 로터의 축 부분에 토크 감지 센서가 위치하는데 MDR의 경우 하부 다이(lower die)에서 모터가 회전하고 토크는 상부다이(upper die)에서 감지하므로 회전체에 의한 노이즈 현상이 방지되어 측정결과의 재연성이 우수하다. 또한 기존

에는 볼 수 없었던 점탄성지수( $\tan\delta$ ) 계산도 가능하다.

이러한 이유로 전 세계 주요 타이어 업체를 비롯한 전반적인 고무 산업계에서 ODR 타입의 레오미터는 사라져 가는 추세이며, 현재는 MDR(Moving die rheometer)타입을 사용하는 것이 일반적이다.

MDR의 측정방법은 ASTM D5289, ISO 6502, KS M 6687 등의 시험 규격을 따른다.<sup>5-7</sup>

다이(die) 형상은 Fig. 8과 같은 부채꼴 형태의 홈(groove)이 파여있는 형태가 일반적이며, 상부 다이(upper die)와 하부 다이(lower die)의 형태는 동일하다.

시료를 넣은 후 다이가 내려오면 일정한 각도와 속도로 진동(oscillation) 하면서 시간에 따른 토크 변화율을



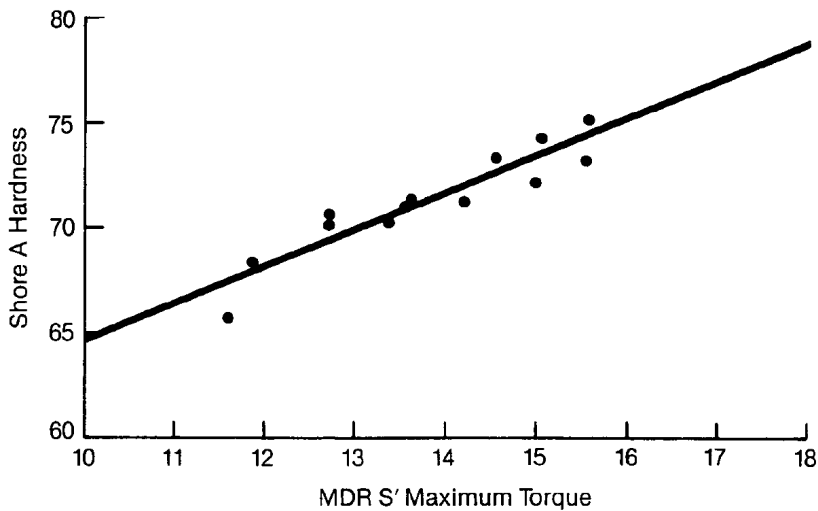


Fig. 10. Correlation of MDR's MH(max torque) and Shore A hardness

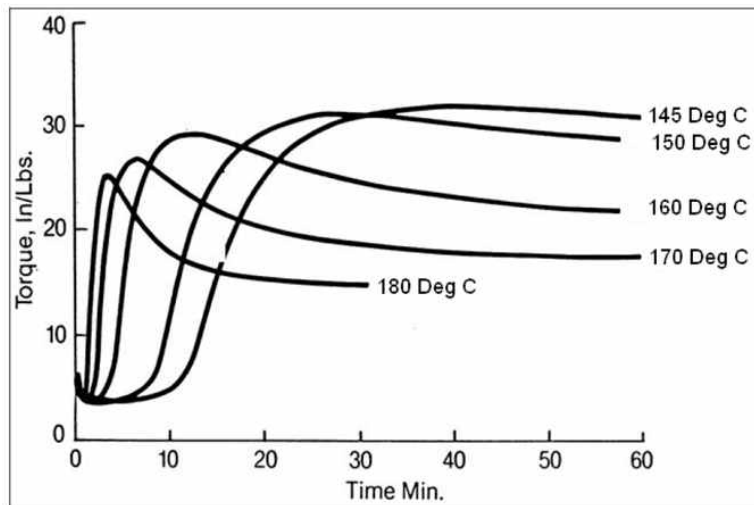


Fig. 11. Change of the rheometer curve with temperature and cure time

측정한다. ASTM D5289에 따르면 1.7Hz 의 속도로 0.5° arc로 좌우로 진동(oscillation) 하도록 하는 것을 권장하고 있으나 국내(Korea) 대부분의 산업 현장에서는 1° arc로 사용되고 있는 것이 현실이다. 진동각도가 다른 토크(torque)에 차이가 있다. 따라서 레오미터의 데이터 표기시 ASTM D5289에서 권장하는 시험법과 차이가 있음을 나타내기 위해 진동각도를 표시해 주는 것이 좋다.

레오미터 측정시 시간에 따른 토크변화는 Fig. 9의 형태로 나타난다.

이때 최저점에서의 토크(minimum torque)를 ML 이라 하며 최대점에서의 토크(maximum torque) 를 MH라 한다. ML 은 무늬점도와 상관관계가 있으며 이로부터 고무의 흐름성을 예측할 수 있다. ML이 일정수준 이상으로 높아진다면 이는 흐름성이 좋지 않다는 뜻으로 금형에서 재료가 내부 구석구석까지 침투하지 못할 수 있다. MH는 최대 토크로서 고무가 가황(cure) 되었을 때의 기계적 물성(hardness)을 예측할 수 있다.<sup>8</sup>

TS 는 스코치타입(scorch time)을 의미하는 것으로 TS1은 ML로부터 1 UNIT 토크가 상승할때의 시간을,

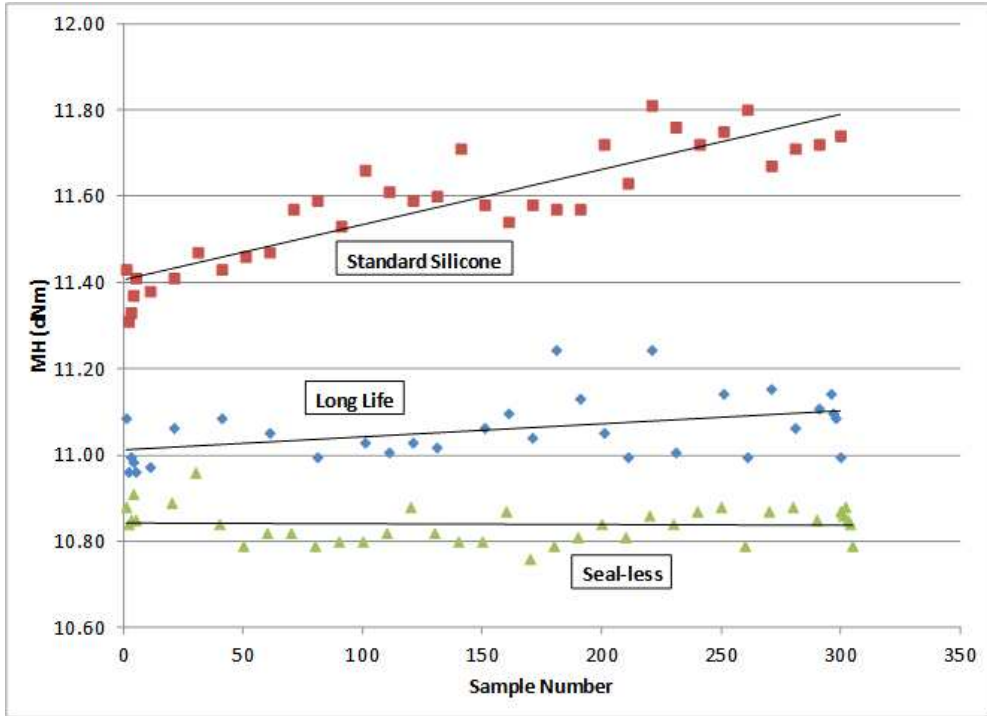


Fig. 12. Data changes on the number of measurements by die seal type (seal-less : Smart Seal™)

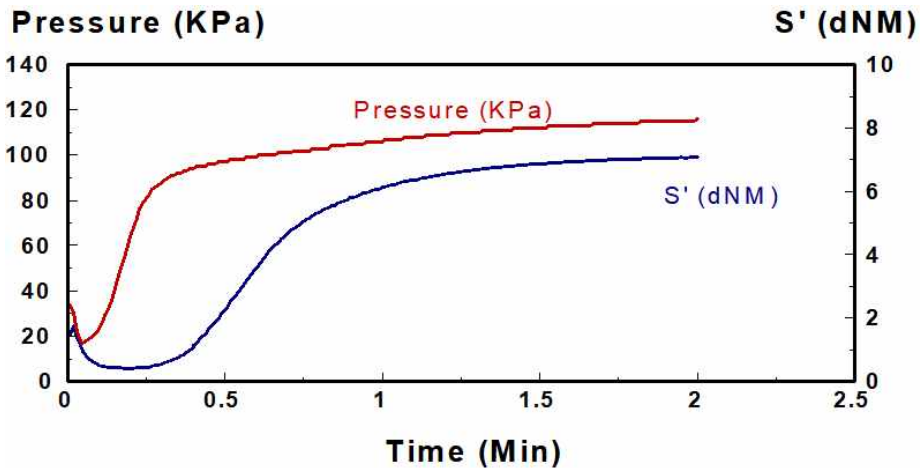


Fig. 13. Measurement of foam pressure and cure torque

TS2는 ML로부터 1 UNIT 토크가 상승할때의 시간을 의미한다. TC는 가황시간(cure time)을 의미하는 것으로 ML에서 MH를 100으로 보았을 때 TC10은 10%, TC50은 50%, TC90은 90% 가황되었을 때의 시간을 의미한다. TC90으로 고무 제품의 가황시간을 예측한다.

온도가 높을수록 가황에 이르는 시간이 짧아지며, 가

황시간이 길어지는 경우 최대점에서 토크가 감소하는 역가황(reversion) 반응이 일어하기도 한다. (Fig. 11)

생산현장에서는 레오미터 사용시 Die 내부의 청소의 용이성 때문에 필름을 사용하는 것이 일반적이는데, Alpha technologies사에서는 PET 필름(Model : F0141), 두께 25 um 것을 사용하는 것을 권고하며, 두께 50 um

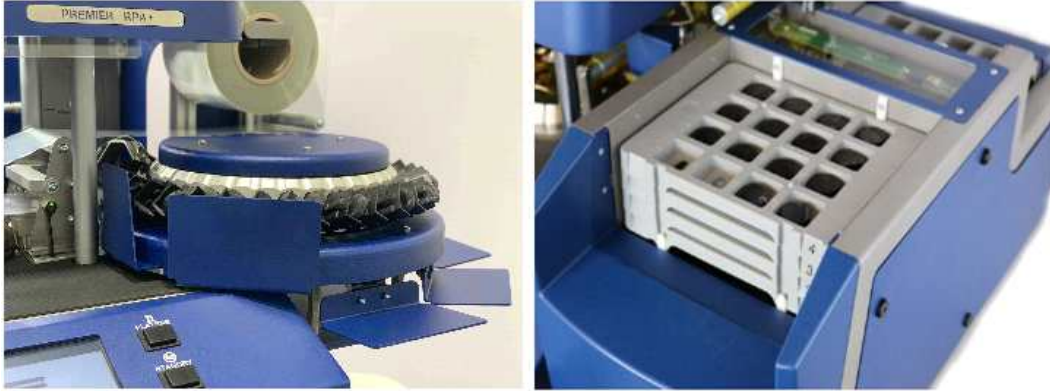


Fig. 14. Various automation options in Premier MDR (30 and 125 samples)



Calibration Cert # 2017.01

Certificate of Calibration

Page 1 of 1

Issued to: HANKOOK TIRE INDONESIA		Certificate No.: 2003R777	
Address:		Cal Date: 30-May-12	
City:		Next Cal Date: 15-Jun-13	
State:		P.O. #: 104272	
Country: INDONESIA		Job No.: 104404	
Calibration performed by: D.Pifer (QA Technician)		Approved by: <i>D. Pifer</i> (QA Manager)	

CALIBRATION ITEM(s)	MODEL TYPE	SERIAL NUMBER
Torque Standard	RPA2000	92AA263SP

Calibration Temperature	Angle of Arc	As Found / As Left Value		
		lb.-in.	dN.m	Kg-cm
177.0 degree C 350.60 degree F	0.2 degree	0.00 lb.-in.	0.00 dN.m	0.00 Kg-cm
	0.5 degree	20.84 lb.-in.	23.55 dN.m	24.01 Kg-cm
	1.0 degree	41.68 lb.-in.	47.09 dN.m	48.02 Kg-cm
degree C degree F	0.2 degree	lb.-in.	dN.m	Kg-cm
	0.5 degree	lb.-in.	dN.m	Kg-cm
	1.0 degree	lb.-in.	dN.m	Kg-cm
degree C degree F	0.2 degree	lb.-in.	dN.m	Kg-cm
	0.5 degree	lb.-in.	dN.m	Kg-cm
	1.0 degree	lb.-in.	dN.m	Kg-cm

Lab Temperature	Lab Humidity	Procedure Used
22.3 degree C / 72.1 degree F	44.6 %	QA0106

Calibration Standard(s)	Master Reference Cal Date	Master Reference Due Date
MASTER 9405	04-Aug-11	04-Aug-12

Fig. 15. Torque calibration certificate and standard samples of Premier MDR

이상의 것을 사용하면 필름의 영향에 의해 데이터 편차가 발생할 수 있다.

또한 실리카의 함량이 다소 높은 컴파운드에서 PET 필름을 사용하게 되면 필름의 표면에서 미끄러짐 현상이 발생하여 MH가 실제보다 낮게 측정되는 경향이 있다. 이러한 경우 Nylon(Model : F0173) 필름의 사용을 권고하고 있으며, 200°C 이상의 고온에서 측정하거나 hardness가 높은 제품을 시험할 때에는 Polyimide (Model : F0242) 필름을 사용할 수 있다.

Alpha Technologies 사에서 생산되고 있는 최신 레오미터인 Premier MDR 시리즈는 이전 제품에 비해 다양

한 기능들이 개선되었고, 측정결과의 안정성과 정확도가 향상되었다.

진동각도(oscillation angle)를 0.2, 0.5, 1, 3도로 사용자가 손쉽게 변형이 가능한 Rapid Change™ 기능이 추가되었다. 이러한 진동각도의 변환으로 RPA의 strain sweep 기능을 일부 구현해볼 수 있게 되었다.

장비의 내구성과 측정결과의 재연성 향상을 위하여 Smart Seal™ 이 적용되었다. 24시간 연속사용 기준으로 월 1회 마다 교체하여야 하는 상 하부 다이의 씰(die seal)을 반영구적으로 사용가능하도록 개선되었다. (그림.13)



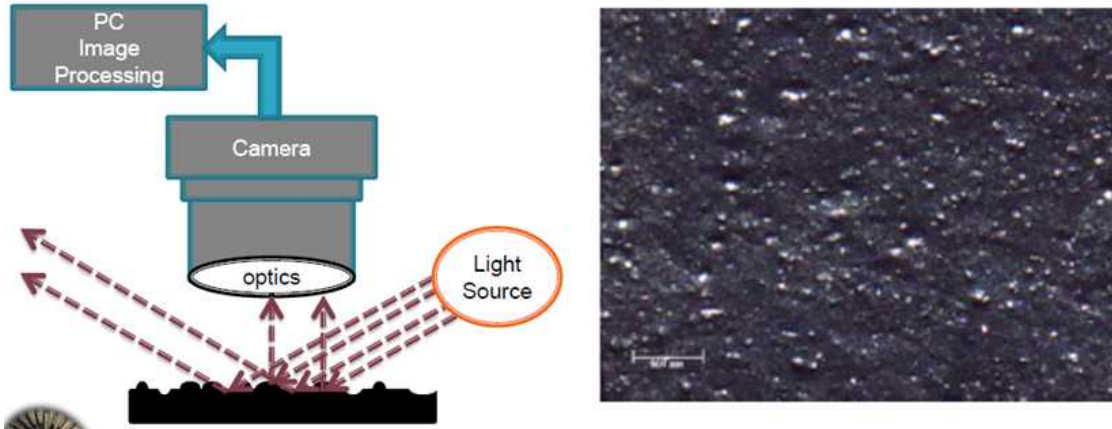


Fig. 16. Principle of dispergrader

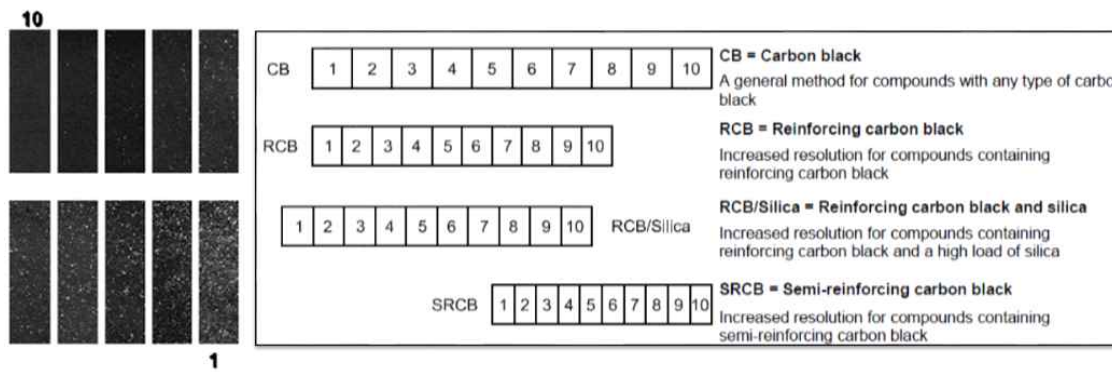


Fig. 17. ISO11345 X value

무늬점도계와 마찬가지로 Smart Alignment™ 적용으로 다이(die)의 수명을 안정적으로 유지시켜 주는 기능, 상부다이(upper die)와 하부다이(lower die)의 온도를 빠르게 낮추어줄 수 있는 냉각시스템(cooling system)이 적용되었다.

또한 Premier MDR은 기존 모델인 MDR2000에 비해 부피와 무게가 각각 25%가량 낮아져 산업 현장에서 실현 공간확보에 용이하도록 하였다.

또한 기존제품에서는 옵션 사양이었던 발포고무의 폼 압력(foam pressure)을 실시간으로 측정하는 기능을 기본 사양에 포함시켰다. (Fig.13)

Alpha Technologies사의 Premier MDR은 5개, 10개, 30개, 125개 샘플을 측정하는 다양한 자동화 샘플링 옵션을 제공한다.(Fig. 14)

Alpha Technologies 사에서는 측정 장비의 편차를 최소화하기 위한 표준관리지침(CPMP : Calibration and

Preventive Maintenance Process) 을 제공하고 있다. 변형각도에 따른 표준 토크(torque standard)를 제공하며 이를 검교정할 수 있는 체계를 갖추고 있다. 자사 개발된 EPDM 표준 컴파운드(reference compound)를 제공하여 측정결과의 신뢰성을 즉시 판단할 수 있다. (Fig. 15)

#### 4. 필러분산도 측정기(Filler dispersion analyzer, Model : Alphaview)

필러(filler)는 고무와 배합시 물리·화학적 분산상태에 따라 고무혼합물의 물성에 중요한 역할을 한다. 고무와 배합된 필러가 고무의 응력과 변형 거동에 미치는 현상을 이용하여 필러분산도를 평가하는 Payne effect test 가 전통적인 방법으로 널리 사용되고 있으나, 고무혼합물 내에서 필러의 물리적 분산상태를 이미지 측정으로 정량화 하는 방법도 타이어 업계를 중심으로 많이 활용

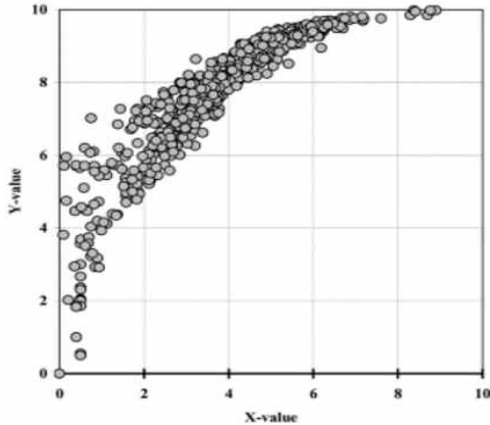


Fig. 18. Correlation between X value and Y value by ISO11345

되고 있다.<sup>9-13</sup>

ISO11345에서는 카메라와 이미징 프로세스를 이용한 측정방법을 제시하고 있다.<sup>14</sup> 가화된 고무혼합물의 시편을 정교한 칼날을 이용하여 수직방향으로 잘라 낸 후 광원을 30도 각도에서 비추면 잘려진 표면의 agglomerates가 카메라 방향으로 난반사되는데 이를 100배율 렌즈를 이용하여 촬영한다. 촬영된 화상을 이미징 처리 프로그램을 이용하여 픽셀을 계산하여 정량화시킨다. (Fig. 16)

분산도를 정량화하는 수치로서 X value가 제시된다. 이는 ISO11345에서 제작된 표준시편과의 유사성을 평가하여 필러분산도를 10개의 등급으로 분류한다.

필러의 종류(CB, RCB, Silica, SRCB)에 따라 4종류의 표준시편(reference bank)이 있다. 1등급에서 10등급으로 진행될수록 분산도가 좋은 것이다. ISO 11345의 X value로 평가된 고무혼합물의 분산도가 7등급 이상이 나오도록 권고하고 있다. (Fig.17)

X value 외에 ISO11345에서는 분산도를 정량화하는 지수로서 Y value를 제공한다. 이는 고무혼합물 전체에서 필러가 차지하는 면적을 계산하는 방법이다.

23um 이하의 필러들은 분산도에 영향을 미치지 않는다고 가정하고 23um 이상의 agglomerates만을 고려하는데 agglomerates가 차지하고 있는 면적(white area)이 전체 면적(total area)의 19%이상이면 1등급, 0%이면 10등급이라 정의한다.

다량의 고무혼합물을 ISO11345의 방법으로 분석한 결과 X value와 Y value가 정비례 하지 않고 X value가 낮더라도 Y value는 높을 수 있으며 이는 X value와

Y value 모두를 고려하여 해석하여야 하며, 어느 하나의 조건으로는 고무의 필러 분산 상태를 완벽하게 평가할 수 없음을 나타낸다. (Fig. 18)

ASTM D7723에서는 D %와 Z %로 ISO11345보다 더 명확한 정량화수치를 제시한다.<sup>15</sup>

D%는 ISO11345의 Y value와 같이 23um 이상의 agglomerates만을 평가하게 되는데 고무혼합물 내에 들어간 필러의 부피(volume fraction)를 고려하여 아래와 같이 계산된다.

$$\text{Dispersion D \%} = [100 - 100(U_{RF}\%/L\%)] \quad (1)$$

(Normally Threshold is set to 23 microns in SR model)

Where

$U_{RF}\%$  = % of total scan form of undispersed filler measured in reflection

L = the filler volume fraction in the compound

$L\%$  = (compound density X filler mass)/(filler density x compound mass) = (filler volume)/(compound volume) x 100

ISO 11345에서 제시된 측정방법들은 필러의 함량은 고려되지 않는다. 따라서 필러의 함량이 적게 들어간 고무혼합물에서는 분산도가 더 높게 평가될 수 있다. 그러나 ASTM D7723의 D %는 배합(mixing)시 들어간 필러의 함량(volume fraction)과 최종제품에서 보여지는 필러의 함량(volume fraction)을 상대적으로 평가하므로 배합공정(mixing process)의 적절성을 평가하는데 용이하다.

Z value는 고무컴파운드 제조시 필러의 함량을 최대 35%이상을 넣지 않는다는 가정하에 필러를 넣을 수 있는 최대 값을 넣은 후 평가하는 방법이다. 배합조건마다 필러의 함량을 계산해야 하는 번거로움을 줄여주고 공장에서 품질관리의 척도로 사용하기에 요긴한 방법이다.

$$\text{Dispersion Z \%} = [100 - 100(U_{RF}\%/35\%)] \quad (2)$$

Where

$U_{RF}\%$  = % of total scan form of undispersed filler measured in reflection

Z Value assumes a maximum of 35% white area

Alpha Technologies 사의 최신 필러분산도 측정기(dispergrader)인 Alphaview는 단 한번의 측정으로

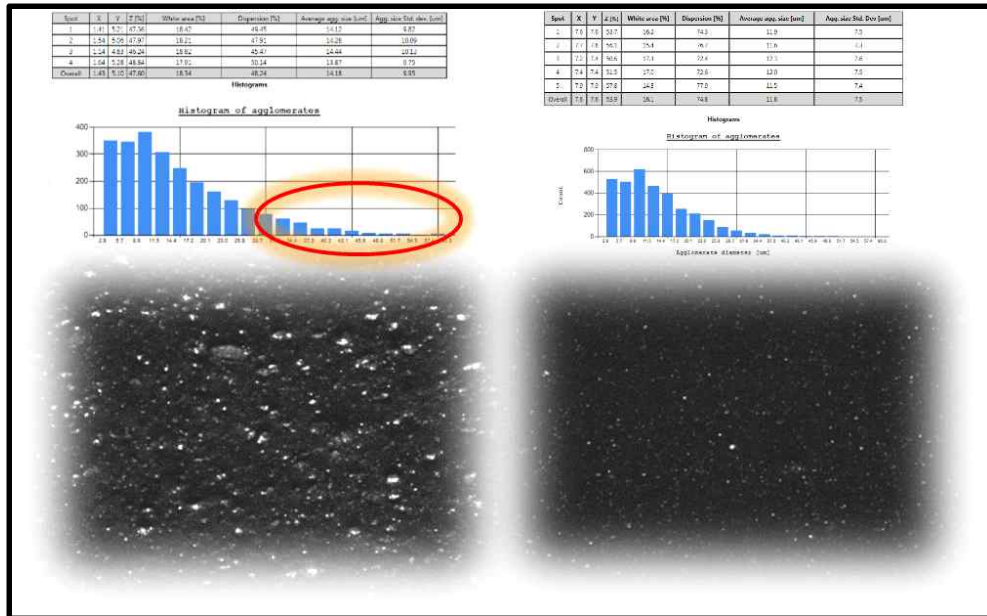


Fig. 19. Results of filler dispersion using a Alphaview(left : bad dispersion, right : good dispersion)

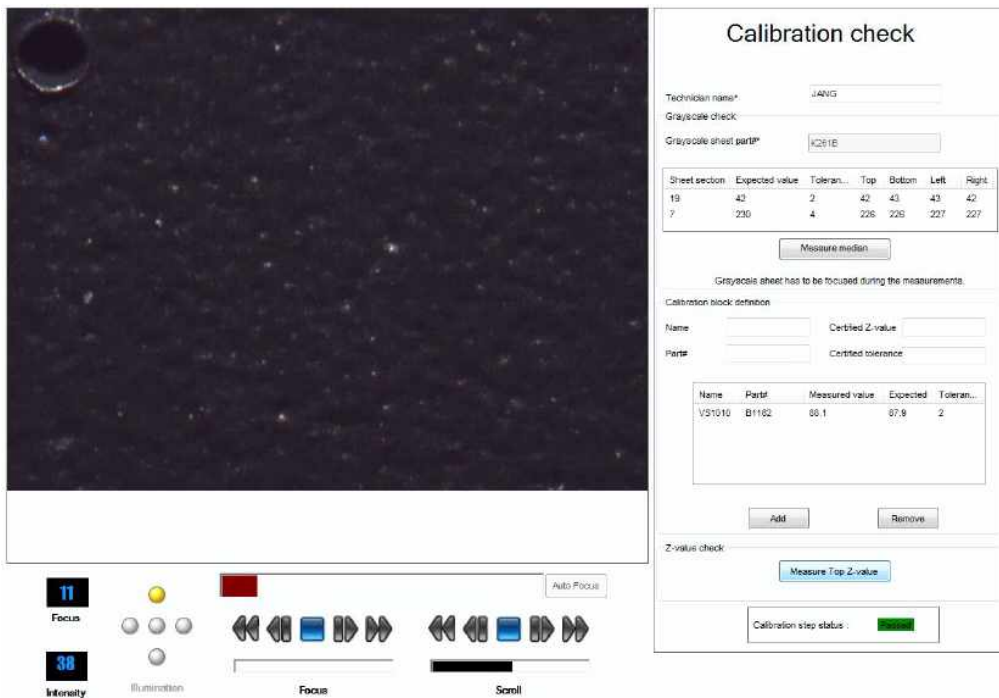


Fig. 20. calibration check for alphaview

ISO11345 와 ASTM D7723의 평가가 동시에 이루어지며 agglomerates의 크기분포 상태를 표시해준다. 측정시 카메라가 자동으로 초점을 잡고 좌우로 이동하며 사용

자가 지정한 반복수만큼 테스트가 가능하다. 또한 ISO11345에서 제시된 표준시편을 사용자가 직접 제작하여 입력 후 평가하는 방법도 가능하다.

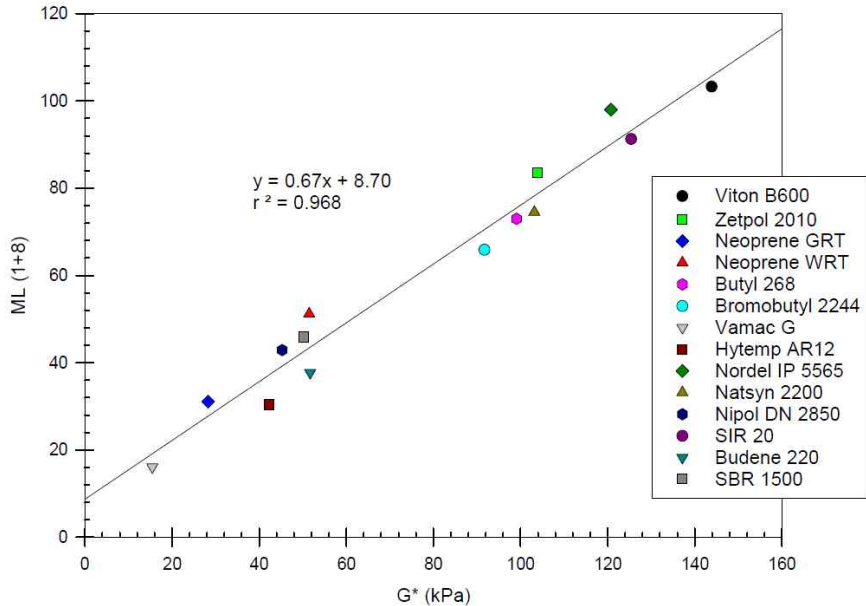


Fig. 21. Correlation of Mooney viscosity and  $G^*$  by RPA

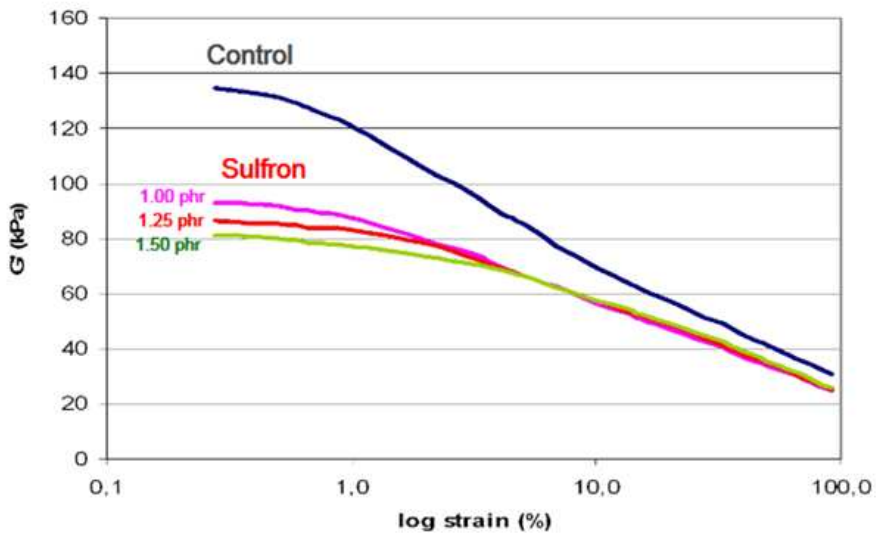


Fig. 22. Paney effect test by RPA (Improved filler dispersion using Sulfron)

ISO11345와 ASTM D7723에서는 광원의 각도(30°)와 카메라 배율(100X)만을 규정해 줄 뿐 광원의 종류와 세기, 카메라의 조리개 수치와 노출시간에 대한 언급은 없다. 따라서 이 측정방법은 어느 제조사의 장비를 사용하느냐에 따라 데이터 편차가 매우 크다는 점을 유의하여야 한다. 또한 동일 장비 내에서도 빛의 세기와 카메라

의 조리개 수치, 셔터스피드 설정값에 따른 데이터 편차가 있음을 인지하고 이에 관련한 표준화 작업이 필요하다.

Alpha Technologies사에서는 광원의 밝기에 따른 보정방법과, dispersion 수치에 관한 정량적 보정방법을 제공하고 있다. (Fig. 20)

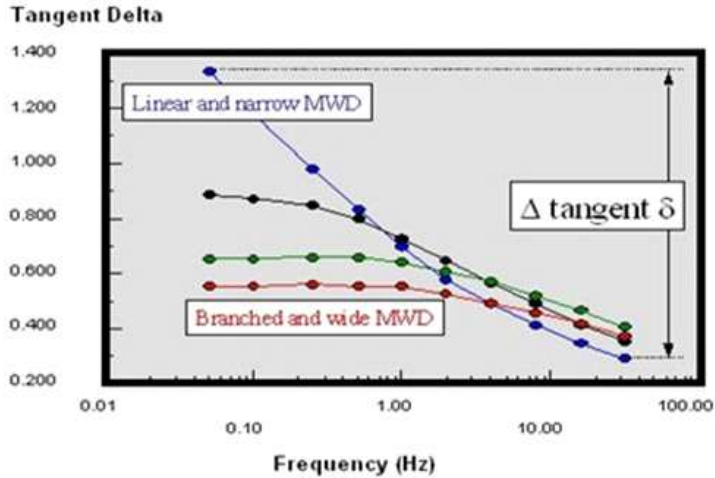


Fig. 23. Evaluation of molecular weight distribution by RPA



Fig. 24. Automatic testing cell

## 5. 고무공정분석기 (Rubber process analyzer, Model : premier RPA)

고무공정분석기(RPA)는 Alpha Technologies 사에서 1992년 처음 출시되었으며, 고무용 레오미터(MDR)와 유사하나 진동속도(frequency), 진동각도(strain), 온도(temperature) 등을 자유롭게 변형(sweep)하여 사용자가

원하는 방법으로 측정할 수 있는 설비이다. 이는 기본적으로 가황시험기(MDR)의 기능을 포함하며, 진동수 변환(frequency sweep)을 통한 고무의 가공성 예측, 회전각도 변환(strain sweep)을 통한 고무혼합물 내의 필러분산도 예측, 온도변환(temperature sweep)을 통한 노화시험, 가황 후의 회전각도 변환(strain sweep)등을 통한 최종물성 평가 등 다양한 방법으로 고무의 물성을 평가할



수 있는 장비이며 측정규격은 ASTM D5289, D6048, D6204, D6601, D7050, D7605, D8059 등을 따른다.<sup>5, 16-21</sup>

Die의 기본 형태는 레오미터(MDR)과 동일하나 진동 속도(frequency)는 0.016 ~ 50 Hz, 진동각도는  $\pm 0.07\%$  to  $\pm 1255\%$  ( $\pm 0.005$  to  $\pm 90^\circ$ ) 변환이 가능하다.

측정결과는  $G'$ ,  $G''$ ,  $G^*$ ,  $J'$ ,  $J''$ ,  $J^*$ ,  $S'$ ,  $S''$ ,  $S^*$ ,  $\tan\delta$ ,  $\eta'$ ,  $\eta''$ , and  $\eta^*$  등으로 나타낼 수 있다.

RPA를 활용한 고무혼합물의 물성에 관한 연구결과와 품질관리 사례들은 학계와 산업계에서 다양하게 보고되고 있으며,<sup>22-27</sup> 일부 활용사례들을 살펴보면 다음과 같다.

RPA로 무늬점도 측정조건과 유사한 전단속도로 샘플을 진동시켜 모듈러스( $G^*$ )을 구한 후 무늬점도와의 상관관계를 찾을 수 있다.<sup>27</sup>

무늬점도가 일정수준 이상 높으면 로터(rotor) 회전시 고무가 로터의 표면에서 미끄러지는 슬립현상이 일어나 노이즈(noise)가 발생할 수 있다. 그러나 RPA는 다이(die)에 놓여지는 샘플의 두께(Die gap : 0.5mm)가 매우 얇고 회전방식이 아닌 진동방식(oscillation)이므로 무늬점도계에 비하여 고무와 다이(die) 표면에서의 슬립현상이 억제되어 고점도의 고무에서도 측정결과의 재연성이 보장된다.

또한 무늬점도계는 측정후 다이(die)내부의 로터(rotor)를 제거후 청소해야 하는 문제가 있어 자동화 시스템으로 발전시키기 난해한 점이 있다. 그러나 RPA는 샘플링 자동화가 가능하므로 무늬점도를 연속적으로 측정할 수 있다는 장점이 있다.

미가황된 고무의 strain sweep을 통하여 저장모듈러스(storage modulus :  $G'$ )을 구하면 고무의 필러 분산정도를 예측할 수 있는 Pancy effect test가 가능하다. strain이 낮은 영역에서의  $G'$ 이 낮을수록 고무에서의 필러 분산도가 좋은 것으로 해석할 수 있다.<sup>28</sup>

무늬 점도의 경우 평균분자량(MW)은 예측 가능하지만 폴리머의 분자량분포(MWD)와 Long chain branching(LCB)와 같은 정보들은 예측이 불가하다. RPA의 경우 frequency sweep을 통해서 폴리머의 MWD, LCB 예측이 가능하다 각각의 frequency sweep을 통해서 최고점과 최저점의 점탄성지수( $\tan\delta$ )와 간격이 큰 것은 linear한 MW, Narrow 한 MW를 가지는 것으로 볼 수 있다. 또한 최고점과 최저점의 점탄성지수( $\tan\delta$ )와 간격이 좁은 것은 Branch 한 MW, 넓은 분포의 MW를 가지는 것으로 볼 수 있다.<sup>29</sup> 이러한 정보들은 컴파운드의 가공

성에 영향을 미칠 수 있다.

Alpha technologies사에서 최근 출시된 Premier RPA는 기존 제품보다 다양한 부분이 개선되었다. Premier MDR에서 적용된 Smart Alignment™, Smart Seal™ 기능이 동일하게 적용되었으며 장착되었으며, Advanced Fourier Transform Rheology test를 적용하여 LCB index도 구할 수 있다.

## 6. 고무물성분석 자동화시스템 (Automatic testing cell, Model : ATC)

4차 산업혁명의 영향으로 로봇기술이 발달하고 공장 자동화에 대한 관심도가 높아지면서 고무생산공정에서의 즉각적인 품질관리에 대한 요구가 증가하고 있다. 이에 따라 최근 세계적인 타이어 생산업체들을 중심으로 제품 생산과 동시에 기본적인 고무 물성시험들을 측정하는 방법들이 시도되고 있으며, 이러한 즉각적인 불량대처는 생산비용 절감으로 이어질 수 있는 장점이 있다.

ATC는 생산 공정라인 바로 옆에 설치되며, 내부에는 MDR-X 와 RPA-X가 삽입되어있다.

MDR-X, RPA-X와 같은 X series는 실험실이 아닌 생산공정의 가혹한 환경조건(진동, 온도, 습도, 분진 등)에서도 사용가능하도록 내구성성이 보장된 설비이다.

생산된 시료를 ATC 내부로 인입시켜주면 MDR-X를 이용한 가황반응 측정(cure test)이 가능하고, RPA-X에서 나오는 모듈러스(modulus)로 무늬점도, 인장강도와 상관관계를 구하여 기존의 시험법들을 대체할 수 있다. ATC 1대에는 총 4대의 MDR-X, RPA-X의 삽입이 가능하다.

## 7. 맺음말

지금까지 고무 제품 생산현장에서 필수적으로 사용되어지는 시험기의 원리와 응용분야, 최신 제품들의 특징에 대해 알아보았다. Alpha Technologies사는 보다 재연성있고 안정적인 고무 물성시험이 가능하도록 기기 개발과 표준화 작업에 적극적인 투자를 하고 있으며, 최근에는 자동화에 대한 요구가 더해지면서 기존과는 전혀 다른 형태의 분석시스템으로 발전해 나가고 있는 추세이다.

고무 물성시험의 원리와 응용을 정확하게 이해하고, 이를 올바른 분야에 적용한다면 불량요소를 사전에 예

방하고 기존보다 더 나은 품질의 제품을 생산되는데 큰 도움이 될 것이다. 또한 최근 개발된 품질관리 자동화 시스템을 활용한다면 막대한 생산비용 절감효과가 있음은 이미 선진 타이어업계에서 증명된 사실이다.

고무 제품개발자들과 생산현장에서의 품질관리원, 고무시험기의 기본원리에 대해 공부하는 학생들에게 본 내용이 조금이나마 도움이 되기를 희망한다.

## 참고문헌

1. ASTM D1646-17, Standard Test Methods for Rubber—Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017
2. ISO 289-1, Rubber, unvulcanized - Determinations using a shearing-disc viscometer - Part 1: Determination of Mooney viscosity, 2015
3. KS M ISO 289-1, Rubber unvulcanized—Determinations using a shearing-disc viscometer—Part 1 : Determination of Mooney viscosity, 2017.
4. Kim, C., Morel, M. H., Beuve, J. S., Guilbert, S., & Bonfils, F. Better characterization of raw natural rubber by decreasing the rotor speed of Mooney viscometer: Role of macromolecular structure. *Polymer Engineering & Science*, 50(2), 240-248, 2010.
5. ASTM D5289-17, Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
6. ISO 6502-1, Rubber - Measurement of vulcanization characteristics using curemeters, Part 1: Introduction, 2018.
7. KS M 6687, Test method for rubber compound- ulcanizing characteristics using oscillating disk cure meter, 2016.
8. Dick, J. S. (Ed.). *Rubber technology: compounding and testing for performance*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2014.
9. ARNOLD, Jesse J. Elastomer compositions with carbon black. U.S. Patent No 7,884,156, 2011.
10. Jang, S. H., Kim, W. S., Kang, Y. G., Han, M. H., & Chang, S. M. Study on Mixing Condition of the Rubber Composite Containing Functionalized S-SBR, Silica and Silane: II. Effect of Mixing Temperature and Time. *Elastomers and Composites*, 48(2), 103-1131 2013.
11. Teku, Z. Z., Ahmad, K. C. A., & Mazlina, M. K. Improving Filler Dispersion And Physical Properties Of Epoxidized Natural Rubber/Silica Compound By Using Dual fillers And Coupling Agent In Mixing Process. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 18(3), 604-611, 2014
12. IZUCHI, Masaaki. Process for producing resin-extended isoprene rubber, rubber composition obtained by the process and pneumatic tire. U.S. Patent No 9,333,803, 2016.
13. INCENT, A. B. A. D., et al. Rubber Composition Comprising An Essentially Spherical, Relatively Unstructured Silica. U.S. Patent Application No 16/070,167, 2019.
14. ISO 11345, Rubber - Assessment of carbon black and carbon black/silica dispersion - Rapid comparative methods, 2006.
15. ASTM D7723-18, Standard Test Method for Rubber Property—Macro-Dispersion of Fillers in Compounds, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
16. ASTM D6048-07(2018), Standard Practice for Stress Relaxation Testing of Raw Rubber, Unvulcanized Rubber Compounds, and Thermoplastic Elastomers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.
17. ASTM D6204-19, Standard Test Method for Rubber—Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
18. ASTM D6601-19, Standard Test Method for Rubber Properties—Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
19. ASTM D7050-04(2014), Standard Practice for Rubber from Natural Sources—Sampling and Sorting Bales Based on Predicted Processing Properties, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
20. ASTM D7605-11(2016), Standard Test Method for Thermoplastic Elastomers—Measurement of Polymer Melt Rheological Properties and Congealed Dynamic Properties Using Rotorless Shear Rheometers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
21. ASTM D8059-16, Standard Test Method for Rubber Compounds—Measurement of Unvulcanized Dynamic Strain Softening (Payne Effect) Using Sealed Cavity Rotorless Shear Rheometers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
22. Burhin, H. G. Quality control of" green tyre" compounds. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 55(4), 175-182, 2002.
23. ZHANG, Ping, et al. Rubber composition containing silica reinforcement and functionalized polybutadiene

- rubber and tires having a component thereof. U.S. Patent No 8,426,512, 2013.
24. Sengloyluan, K., Sahakaro, K., Dierkes, W. K., & Noordermeer, J. W. Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber. *European polymer journal*, 51, 69-79, 2014.
  25. ISITMAN, Nihat Ali; THIELEN, Georges Marcel Victor. Pneumatic tire. U.S. Patent Application No 15/692,326, 2019.
  26. Thepsuwan, U., Sae-oui, P., Sirisinha, C., & Thappong, P. Influence of Halloysite Nanotube on Properties of Tire Tread Compounds Filled with Silica and Carbon Black Hybrid Filler. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(4), 46987, 2019.
  27. Dick, J. S. (2005). Ten ways to improve test productivity, reduce costs. *Rubber world*, 231(4), 27-33.
  28. Datta, R. N., Huntink, N., & van der Made, M. Mixing Aspects of Sulfron 3001 in Carbon Black Compounds. *Kgk Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 62(3), 108, 2009.
  29. Bharat. B. Sharma, Soumitra Chatterjee., & Ghanshyam B Sharma. POLYBUTADIENE RUBBERS - RPA PDI and Linkage with Processing & Performance. Asia rubtech expo, 2018.