

자동차 타이어용 고무 압출물의 점탄성 특성에 따른 압출 다이의 응답성 분석

이 재 우[†] · 정 창 복

전남대학교 공업화학과
(1996년 9월 13일 접수)

Analysis of Extrusion Die Response to the Viscoelastic Characteristics of Rubber Extrudates for Automobile Tires

Jae-Woo Lee[†] and Chang-Bok Chung

Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received September 13, 1996)

요약: 타이어용 미가류 고무의 die swell을 통계적으로 예측하기 위해 본 연구에서는 1993년부터 1995년까지 시험한 Monsanto processability test data를 이용하였다. 이 data는 4개의 구간에 서 각각 다른 shear rate에 대한 die swell 특성을 구하였다. 적절한 변수의 선정과 die swell 특성을 결정하기 위해 처음에는 단변량 분석을 하였으며, 그런 다음 여러가지 응용 통계 기법인 partial correlation analysis, factor analysis 및 regression analysis를 하였다. 71개의 조건 인자 (원재료 및 실험 조건)를 가지고 2개의 반응 변수 (흐름 구금 팽창, 이완 구금 팽창)에 대한 모델 식을 얻기 위해 다공선성을 갖는 변수들을 제거하고 stepwise multi-regression 및 outlier의 제거를 위한 residual analysis를 반복하여 수행하였다. 고무 물성에 적합한 압출 특성을 얻기 위해 실제 시험을 실시하기 전에 재료의 조성비와 공정 인자에 따른 die swell의 예측 모델에 대한 SAS 소프트웨어를 이용한 예측 system을 GUI 방식으로 구축하였다.

ABSTRACT: In order to statistically predict die swell, the study used the Monsanto processability test data which have monitored in 1993 and 1995. Each data was characterized by die swell characteristics obtained at each different shear rate in 4 zones. To select proper variables and to determine die swell univariate statistical analyses were studied in the beginning, and afterwards various applied statistical techniques such as partial correlation, factor analysis and regression analysis have been studied. To obtain model equations of 2 dependent variables (running and relaxed die swell) with 71 independent variables (raw materials and test conditions) independent variables for multicollinearity were simplified and multi-regression and residual analysis were repeatedly applied in this study. Simulation system was built to predict die swell properties of unvulcanized rubber depending on the design of materials' ingredients and process factors by using the statistical methods before actual test. Simulation system was composed of forecasting result, trend analysis and result analysis with graphic user interface (GUI).

Keywords: die swell characteristics, multivariate analysis, simulation system.

서 론

자동차용 타이어를 구성하는 고무층들은 요구 물성에 맞도록 공정 조건을 설계하여 제조하는데, 그 중

에서 고무 배합물을 층형상으로 뽑아내는 단계인 압출 공정에 의해 고무의 물성이 좌우된다. 압출 공정에서의 가장 큰 어려움은 점탄성 고분자 물질인 미가류 고무가 갖는 non-Newtonian 흐름 특성에 따른

이른바 “die swell” 현상으로서 압출 조건과 고무 배합물의 점탄성 특성에 따라 압출물의 형상과 물성이 달라진다. 이로 인해 실제 생산 현장에서 압출물의 요구 재원을 얻기 위해서는 압출 die의 설계·제작으로부터 공정 조건의 설정에 이르기까지의 각 단계별로 수회에 걸친 시행착오의 방법에 의존하고 있는 실정이다. 따라서, 압출 공정에서의 일시 정지로 인한 생산량의 감소를 초래할 뿐만 아니라 고무 압출물의 물성을 안정적으로 유지하기가 어렵게 된다.

실험실적인 방법을 이용한 die에서의 고무 압출물의 swelling과 non-Newtonian 점탄성 유체인 고무의 특성과의 관계를 규명하는 연구가 활발히 수행되었으며, 최근에 들어서는 해석적 방법을 이용한 상업용 소프트웨어의 개발 단계에까지 이르게 되었다. 그러나, 아직도 die와 extruder screw에서 고무 압출물의 흐름 거동에 대한 실험실적 방법이나 해석적 방법을 이용한 모델링의 연구는 압출과 die swell의 복잡한 현상을 규명해야 하는 어려움 때문에 여러 각도로 적용하기가 어려운 수준에 있다. Tokida와¹ Kannabiran의² 이론은 실험실과 plant에서의 고무 압출물 residence time을 동일하게 하는데 필요한 정확한 L/D (die의 두께/hydraulic radius에 의한 계산치)의 산출이 어렵기 때문에 실제로 적용이 어렵다. Kannabiran이² 적용한 Bagley 공식은 그 적용 한계성 때문에 die swelling의 측정치와 이론식에 의한 계산치와의 비교를 위해서 White의³ 이론식을 적용하여 die에 대한 응답성을 수치 해석적 방법을 이용하여 분석하기도 하였다. 이와 같이 해석적인 방법을 이용한 모델링의 경우 아주 단순한 die swell에 대한 모델링 연구가 진행된 상태이기 때문에 압출 공정에서 die swell을 최적화하는데는 어려움이 많고 모델을 적용하는데 있어서 무리가 적지 않다.

본 연구에서는 타이어의 품질 및 생산성에 직접적인 영향을 주는 고무 배합물의 압출 공정에서 고무 배합물의 재료인자(폴리머, 보강제, 공정 조제, 가류제 등)가 갖는 조성비와 공정 조건(barrel pressure, L/D , shear rate 등)에 따른 고무 압출물의 die swell 특성에 대해 실험을 실시하고 그 결과를 이용하여 통계적 모델링을 하므로써 그 상관성을 규명하기 위한 예측 식들을 구하는데 목적을 두고 있다. 이와 같이 모델링을 하기 위해 MPT(Monsanto pro-

cessability tester)를 이용하여 측정된 고무 압출물의 running die swell 및 relaxed die swell의 결과를 이용하여 2차 비선형 다중 회귀 모델링을 하였다. 또한, 시뮬레이션 시스템을 개발하여 조건/결과의 예측, die swell의 트렌드 분석 및 결과의 최적화 분석을 수치 및 그래프로 시각화하므로써 고무재료의 조성비(recipe) 및 공정 조건 변화에 따른 고무 압출물의 die swell 특성을 예측할 수 있는 시스템을 구축하였다.

상용 소프트웨어인 SAS를 이용한 통계적 방법의 적용한 예로는 Evans의⁴ 실리카의 종류 및 첨가량에 따른 물성의 영향에 대한 연구, Okel의⁵ 실리카 및 clay의 첨가량에 대한 물성에 대한 연구, 그리고 Cho의⁶ 고무 재료에 대한 인장 특성의 영향 연구가 있다. 그러나, Evans와 Okel은 몇 가지 원재료에 대해서만 모델식을 세우므로써 다양한 원재료에 대해서 포괄적으로 적용하기 어려운 단점이 있다.

본 연구는 고무 압출물의 die swell 특성을 사전에 예측할 수 있도록 하는 고무 재료 설계 및 공정 설계의 자료로서 활용할 수 있으며, 고무 배합물에 따른 압출 공정의 최적 설계 능력을 높이고 더 나아가 타이어의 품질 및 생산성 향상에 기여할 수 있으리라 기대된다.

실 험

MPT를 이용한 시험은 타이어를 구성하는 고무 압출물의 die swell 특성을 모사하기 위한 실험실적인 방법이다. 또한, 고무 재료의 유연학적 특성을 측정하는 시험법 중의 하나로서 배럴내에서 고무 배합물이 일정 압력을 받아서 capillary tube를 통과하면서 나타나는 점도와 전단 강도의 영향을 규명하는 시험이다. 고무 압출물의 점도와 전단 강도는 배럴의 압력과 shear rate 등으로 표현한다. 압출 공정은 배합고무를 압출기에 투입하여 일정 온도로 barrel을 통과시키고 preform die와 final die에서 요구 재원에 가까운 압출물로 만든 후, 일정 시간의 냉각 과정을 거치므로써 원하는 압출물을 얻는 과정을 말한다. 압출 공정과 관련된 타이어의 품질은 고무 압출물의 dimension을 적정수준으로 유지하여 원하는 물성을 획득함으로써 얻어진다. 압출 시간의 단축은 압출 공정

의 생산성으로 직결되나 이를 위한 급속한 압출 속도의 증대는 조기 가류와 부적합한 중량편차로 인한 물성하락을 유발함으로써 품질저하의 주요 요인이 된다. 본 연구에서는 고무에 대한 유연학적 거동을 측정할 수 있도록 일정한 속도로 압출되는 capillary rheometer인 Monsanto processability tester (MPT)를 이용하여 실험한 결과를 이용하였다.

Fig. 1의 본 장치는 $0.1 \sim 29 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 의 shear rate의 범위와 현장의 공정 온도에서의 점도를 측정할 뿐만 아니라 물질의 die swelling과 stress relaxation을 측정할 수 있다. Barrel에서 수축된 고무 배합물은 4단계의 각기 다른 일정 전단 속도로 die로부터 압출되는데 그 압출 고무의 직경은 Fig. 1에서와 같이 laser광선으로 아주 정확하게 측정되며 모세관 직경에 대한 백분율로 표시된다. 이러한 압출 중의 die swell, 즉 running die swell은 1) 압출 속도, 2) die의 출구로부터 laser beam에 도달하기까지의 거리 및 3) 고무의 die swell 특성 등에 의하여 좌우되는 값이라 할 수 있다. 이 측정 방법은 Pliskin법에 가깝다. 그러나, MPT의 큰 장점의 하나는 microprocessor에 프로그램을 입력하여 일정 속도의 압출이 종료되면 즉시 피스톤이 1.2mm 후퇴하여 잔류 압출압을 제거한 정지상태에서의 고무의 relaxed die swell을 구할 수 있다. Leblanc에 의하면 압출 chamber내의 온도라면 60-70초 동안 정지하면 평형 값에 도달한다고 한다. 이 값은 Pliskin법에서는 구할 수 없다.

본 연구에서의 MPT capillary tube를 이용한 시험 조건은 ram rate (0.10, 0.20, 0.40, 0.80 in/min)와 test time (5, 9.5, 8.5, 15.5 min)의 4개 구간(zone)이며, running die swell과 relaxed die swell의 측정은 일정 시간 동안 압출을 시작한 후 각 구간(zone)의 압출물의 압출 구간에서 running die swell을 측정하였으며, relaxed die swell은 피스톤을 정지하여 relaxed 구간을 설정하여 이 구간이 끝나는 지점에서의 die swell을 측정하여 취하였으며 아래와 같이 수학적으로 표현할 수 있다. 여기서 E 는 압출물의 직경, O 는 capillary의 직경을 나타낸다.

$$\% \text{ Die swell} = (E - O) / O \times 100$$

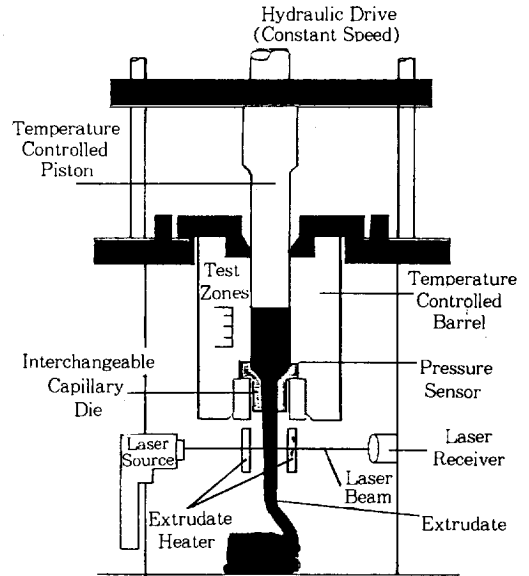


Figure 1. Schematic diagram of Monsanto processability tester (MPT).

Monsanto processability tester (MPT)의 die swell 측정은 laser beam을 이용하여 capillary 아래에서 면적을 조사하여 측정하며, 압출물의 지름과 capillary (혹은 orifice) 지름과의 차로써 capillary 지름에 대한 증가율로 나타낸다. Die swell 측정 실험은 ASTM D 5099의 시험표준에 따라 실험을 하였다.

결과 및 고찰

통계적 모델링. Die swell 물성 예측 모델링에 사용된 소프트웨어는 IBM사의 A/S (application system)와 SAS Institute Inc.의 SAS를 이용하였다. 모델링 과정에서는 host mainframe용 소프트웨어인 application system을 이용하여 고무 압출물의 배합사양과 시험 데이터의 결합 및 1차적으로 이상치의 제거 작업을 수행하였다. 이로써 얻은 데이터를 재료의 투입량, 재료의 특성 및 공정 인자로 분류하여 데이터 셋을 재구성하고 workstation 환경의 unix SAS를 이용하여 통계적 처리 및 모델링을 하였다.

고무 압출물의 대응 특성 (점도, relaxation stress 등)과 공정 조건 (screw speed, barrel temperature

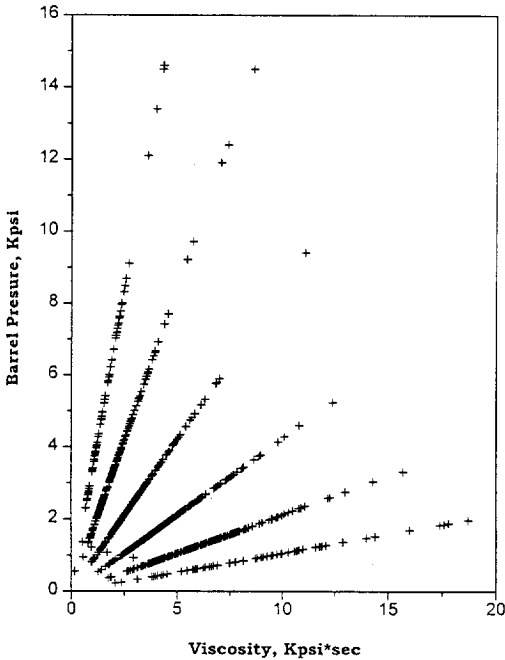


Figure 2. Plot of barrel pressure vs. viscosity.

동)의 인자를 가지고 고무 압출물의 die swell 특성에 미치는 영향에 대해 실험실 평가를 실시하고, 그 결과를 이용하여 die에서의 고무 압출물의 swelling에 대한 아래와 같은 다중 비선형 회귀 모델을 구성하였다.

$$Y = \beta_0 + \sum_{k=1}^n (\beta_k X_k) + \sum_{k=1}^n \sum_{l \geq k} (\beta_{kl} X_k X_l) + \epsilon$$

X_k : 독립 변수

Y : 종속 변수

$\epsilon \sim N(0, \sigma^2)$: Residual value

β_0, β_k : Regression coefficients

상관 분석을 통해 재료 및 공정 인자들 중에 다공 선성을 갖는 변수들을 제거하고, die swelling에 대한 잔차에 대해 정규성, 독립성 및 등분산성을 고려하므로써 회귀 모델의 가설에 대한 잔차검정을 하였다. Die swell 예측을 위한 회귀 모델이 적합치 않을 경우 실험치의 이상치를 제거후 다시 모델링을 수행하였다.

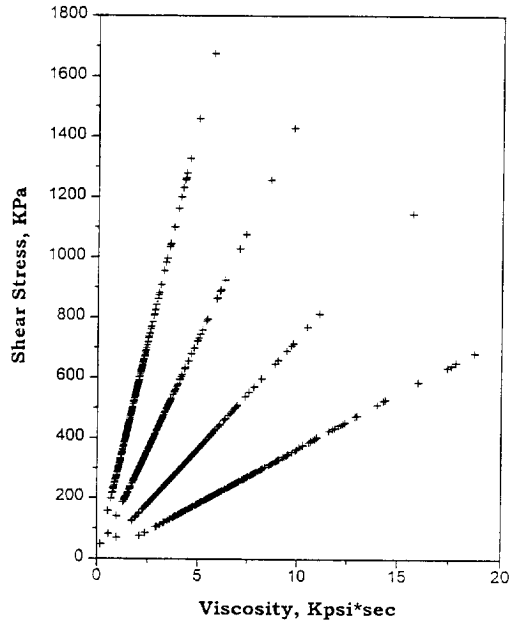


Figure 3. Plot of shear stress vs. viscosity.

샘플링. MPT 실험 결과를 host mainframe의 시험 database에서 download한 후, A/S(application system)를 이용하여 1차로 관측치의 제거 작업을 수행하므로써 최종적으로 292건의 데이터를 얻었다. 시험평가를 위한 시험용 재료와 관측치가 50개 이하인 원재료는 실험결과에 미치는 영향인자로서 고려하기 어려우므로 해당인자와 관측치를 제거하였다. 보강재의 경우 고유명을 변수로 선정하지 않고, 그들을 대표할 수 있는 대응 특성치인 요오드가(I_2)와 DBP 흡수가로 대체하여 변수로 추가하였다. 292건의 데이터에 대해서는 shear rate(혹은 ram rate)를 구분하지 않고 재배열하여 1168건의 데이터로 재가공하였다.

변수 선정. 모델에 대한 변수는 기사용하고 있는 원재료 각각의 첨가량이나 충전제와 같은 일부 원재료의 대응 특성(DBP 흡수가 및 요오드가), MPT 시험 조건인 barrel pressure, 그리고 shear rate를 독립 변수로 이용하였고 고무의 유변학적 거동을 볼 수 있는 running die swell과 relaxed die swell을 종속 변수로 선정하였다.

독립 변수인 압출 공정에 대한 변수로 barrel pressure, shear rate, L/D , shear stress 및 viscosity

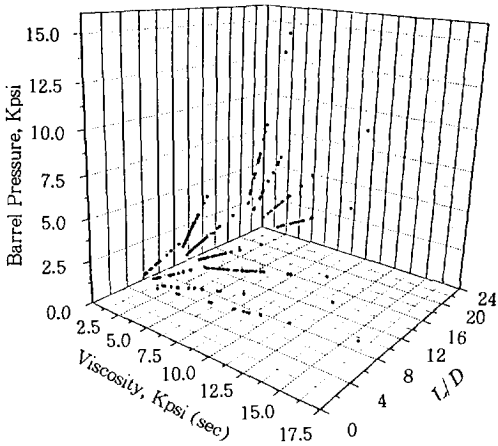


Figure 4. Plot of barrel pressure vs. viscosity and L/D .

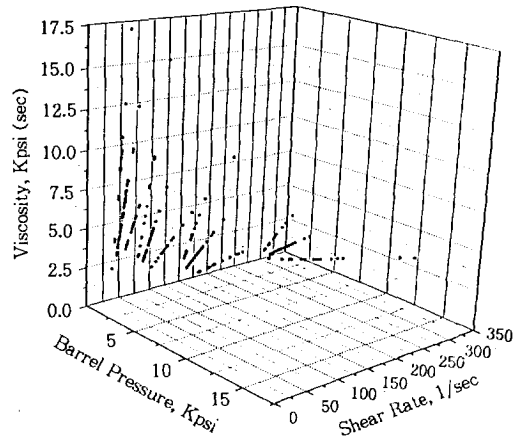


Figure 5. Plot of viscosity vs. barrel pressure and shear rate.

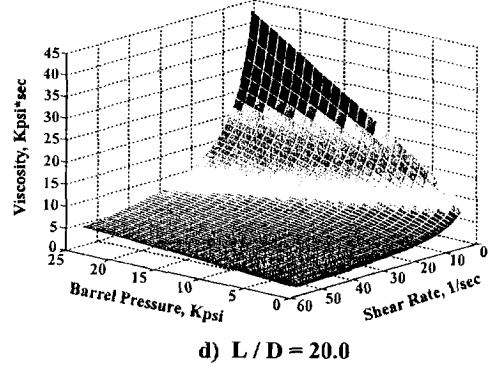
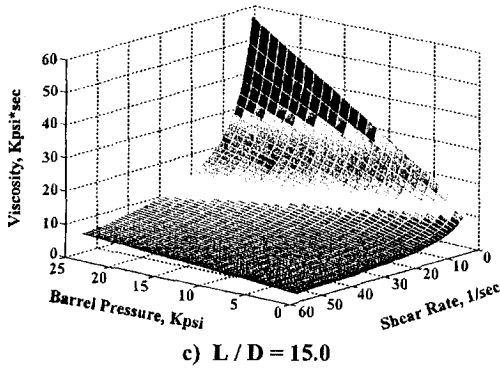
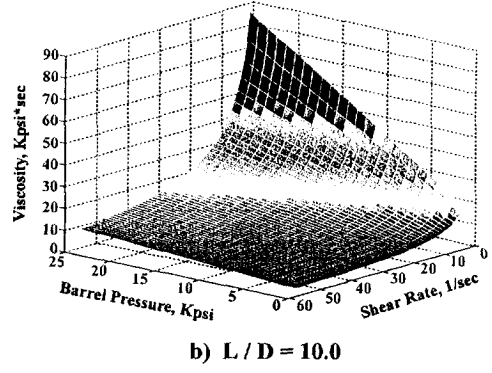
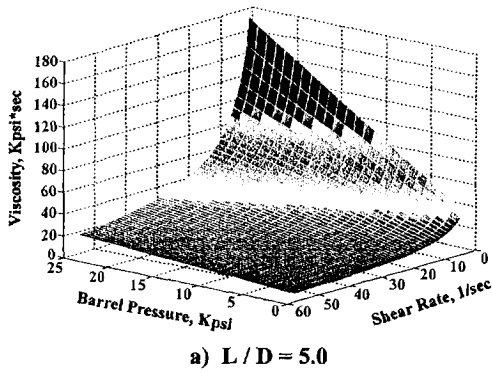


Figure 6. Plot of viscosity vs. shear rate and barrel pressure according to L/D .

등이 있는데 이들 변수들간의 상관성을 graph로 도식하여 비교하였으며 viscosity, barrel pressure,

shear rate 및 L/D 의 변수들간에 서로 설명이 가능하므로 변수들간의 다공선성이 생기지 않도록 서로

Table 1. The Independent Variables of Materials and Process Factors

variable	material name	variable	material name	variable	material name	variable	material name
C1	Accelerator(a)	C19	Natural Rubber(b)	C37	Chloroprene Rubber	C55	Softener(a)
C2	Accelerator(b)	C20	Natural Rubber(c)	C38	Buthyl Rubber	C56	Softener(b)
C3	Accelerator(c)	C21	Natural Rubber(d)	C39	IIR(a)	C57	Vulcanizer(a)
C4	Accelerator(d)	C22	Natural Rubber(e)	C40	IIR(b)	C58	Vulcanizer(b)
C5	Accelerator(e)	C23	SBR(a)	C41	Reclaimed Rubber(b)	C59	Vulcanizer(c)
C6	Accelerator(f)	C24	SBR(b)	C42	Activator(a)	C60	Vulcanizer(d)
C7	Accelerator(g)	C25	SBR(c)	C43	Activator(b)	C61	Vulcanizer(e)
C8	Bonding Agent(a)	C26	SBR(d)	C44	Activator(c)	C62	Vulcanizer(f)
C9	Bonding Agent(b)	C27	SBR(e)	C45	Retarder	C63	Natural Rubber(f)
C10	Bonding Agent(c)	C28	Reclaimed Rubber(a)	C46	Antidegradent(a)	C64	Natural Rubber(g)
C11	Bonding Agent(d)	C29	SBR(f)	C47	Antidegradent(b)	C65	Reinforcing Agent
C12	Bonding Agent(e)	C30	SBR(g)	C48	Antidegradent(c)	C66	DBP Value
C13	Dusting Agent(a)	C31	SBR(h)	C49	Wax	C67	Iodine Value
C14	Dusting Agent(b)	C32	EPDR(a)	C50	Peptizer(a)	C68	Test Temp.
C15	Dusting Agent(c)	C33	EPDR(b)	C51	Peptizer(b)	C69	L/D
C16	Dusting Agent(d)	C34	Polyisoprene Rubber	C52	Tackifier(a)	C70	Barrel Pressure
C17	Dusting Agent(e)	C35	CIIR	C53	Tackifier(b)	C71	Shear Rate
C18	Natural Rubber(a)	C36	BIIR	C54	Tackifier(c)		

설명 가능한 변수들을 제거하였으며 공정 변수들간의 상관 관계는 Fig. 6에 나타내었다.

변수는 원재료 배합과 barrel pressure 및 shear rate의 관계로 die swell의 예측이 가능할 뿐만 아니라, 추후 최적화 과정에서 die swell, barrel pressure와 shear rate로 원재료 배합비도 유추가 가능할 수 있도록 선정하였다. 모델링에 사용된 변수의 종류는 Table 1에 나타내었다.

다중 비선형 회귀 분석(Multi-nonlinear Regression Analysis). 다중 비선형 회귀 분석의 통계 분석 방법은 stepwise 방법을 사용하였고, 통계 모델에 대한 검증은 F test와 다공선성 test 그리고 잔차의 정규성 검정(skewness, kurtosis 및 W_{Normal})을 이용하였다.⁹

Die swell의 모델식의 도출은 unix mainframe용 SAS 소프트웨어를 이용하여 수행하므로써 아래와 같은 다중 비선형 회귀식을 도출하였다.¹⁰

회귀 모델의 검증이 완료될 때까지 unix mainframe용 SAS 소프트웨어를 이용한 반복작업을 수행하므로써 최종적으로 15 스텝에서 그 모델을 구하였다. 두 변수에 대한 R-square는 0.98 이상으로 모델식의 설명력은 양호하였다.

다중 비선형 회귀 모델의 검증. 교호항 및 제곱항

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{71} (\beta_i X_i) + \sum_{j=1}^{71} (\beta_j X_j^2)$$

$$+ \sum_{k=1}^{70} \left(\beta_k X_k \sum_{m=k+1}^{71} X_m \right) + \epsilon$$

Y : 종속 변수

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_k$: Regression coefficients

X_1, X_j, X_k : 독립 변수

ϵ : Error term

의 변수를 확장하므로써 2487개의 독립 변수를 선정하여 회귀 분석을 수행하였다. 회귀 분석은 분석 방식 중 다중결정계수 (R^2)를 증가시킬 수 있는 방법으로 적합한 회귀 모델을 찾는 stepwise 방법을 이용하여 변수를 추가 또는 삭제하므로써 각 종속 변수 (running & relaxed die swell)별 다중 회귀 모델을 구하였다. 회귀 분석에서 얻어진 독립 변수들간의 다공선성 유무를 판별하기 위해 회귀 진단에서 condition index값이 각 조건별로 50을 기준으로 하여 독립 변수를 선정하므로써 회귀 모델의 다공선성을 제거하였다. 또한, 이상치의 제거에 있어서는 표준편

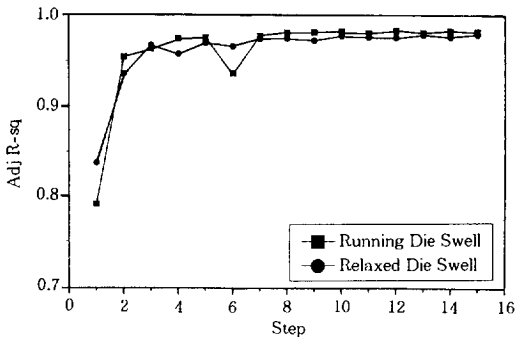


Figure 7. Plot of adjusted R-square according to regression step for running & relaxed die swell.

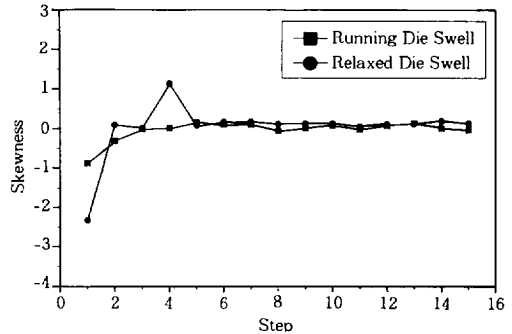


Figure 9. Plot of skewness according to regression step for running & relaxed die swell.

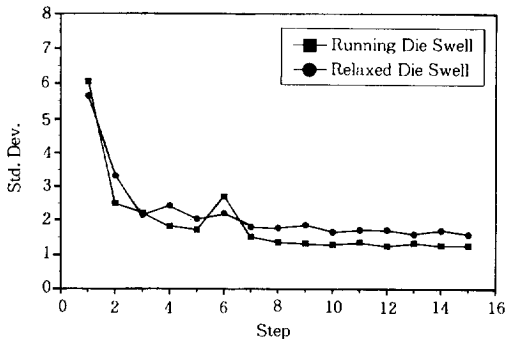


Figure 8. Plot of standard deviation according to regression step for running & relaxed die swell.

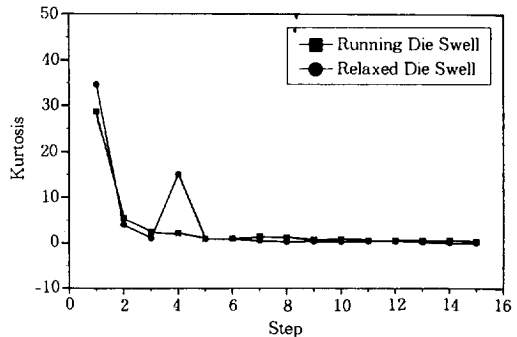


Figure 10. Plot of kurtosis according to regression step for running & relaxed die swell.

차의 3배수인 3σ 를 기준으로 제거하였으며, 잔차의 통계치인 skewness와 kurtosis가 0에 가깝고 W_{Normal} 이 1에 가까운 정도에 따라서 모델의 정규성을 검증하였다. 이상과 같이 모델링과 모델의 진단을 통해 이상치 및 다공선성을 갖는 변수를 제거한 후 반복하여 모델링을 실시하였다.

모델링 과정에서 스텝이 증가함에 따른 모델의 높은 설명력과 잔차의 정규성을 갖는 회귀 모델을 얻을 수 있었으며, 스텝에 따른 설명력, 잔차의 표준편차, 왜도, 첨도 및 W_{Normal} 은 Fig. 7~Fig. 11에 도시하였다. 회귀 모델의 adj. R-square는 7 step 이후부터 전체적으로 설명력이 있는 것을 알 수 있었으며 잔차의 경우에도 스텝이 증가할수록 표준편차가 감소됨을 볼 수 있었다. 정규성을 갖는 모델을 확인할 수 있는 통계량인 skewness와 kurtosis가 0에 접근하고 W_{Normal} 은 1에 접근함을 볼 수 있었다. 회귀 모델식의 관측치에 대한 적합성을 보기 위해 예측치와

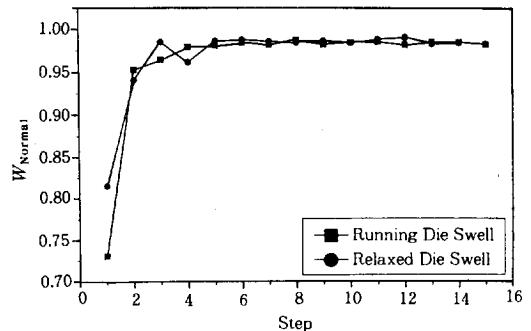


Figure 11. Plot of W_{Normal} according to regression step for running & relaxed die swell.

실험치간의 관계를 Fig. 14에 나타내었으며 예측치와 실험치간의 차이가 작은 것을 볼 수 있었다. Running die swell과 relaxed die swell의 회귀 모델식의 신뢰구간은 95%이고 Table 2와 3에 나타내었으며 최종 모델에 대한 잔차 분석의 통계치는 Table 4

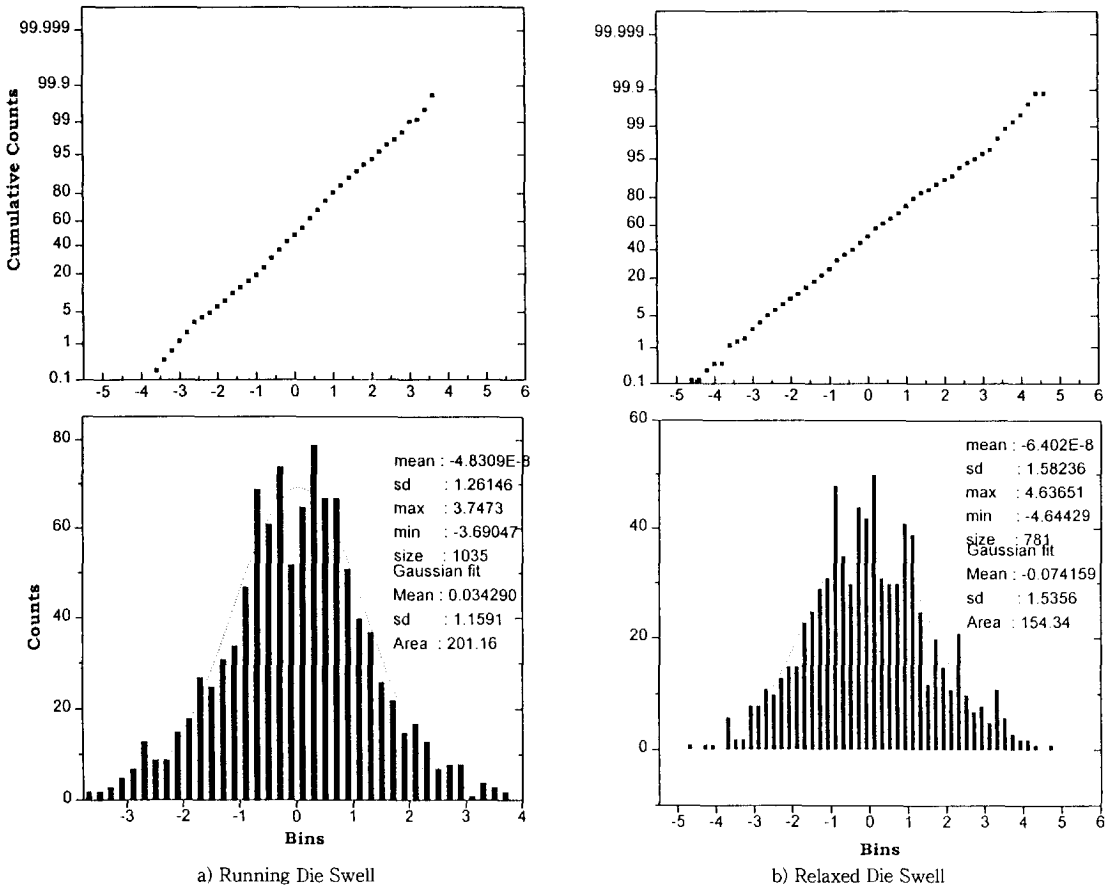


Figure 12. Plot of residual vs. forecast value for running & relaxed die swell.

에 나타내었다 (Fig. 7~14).

모델의 타당성 검증. 임의의 배합 사양과 결과를 이용하여 SAS 소프트웨어로 구축된 모델의 결과를 검증하여 보았다. 이와 같은 실험실 실험을 통한 검증으로 모델의 타당성이 인정되어야 완전한 회귀 모델식이 되며 이런 모델식 검증 절차를 근거로 하여 시뮬레이션 시스템을 구축하여 그 타당성을 갖도록 하였다. 실험실 실험 결과와 회귀 모델식에 의한 예측치를 Table 5에 비교하였다. 표에서 보는 바와 같이 실험치와 예측치의 잔차에 대한 표준 편차는 running die swell이 2.018이고 relaxed die swell은 2.147임을 보이므로써 약 10% 오차 안에서 die swell을 예측할 수 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 분석 결과를 토대로 모델식의 타당성을 볼 수 있었으

며, SAS/AF의 frame과 SCL (screen control language)를 이용하여 회귀 모델식을 이용한 예측 시스템을 구축하였다.

예측 시스템 (Simulation System)의 구축. Die swell 모델식을 이용한 예측 시스템의 개발은 SAS 소프트웨어의 BASE SAS, SAS/STAT, SAS/GRAPH 및 SAS/AF를 이용하여 구축하였다. 예측 시스템의 구성은 3가지 형태로 구성되어 있으며, 그 첫째는 원하는 고무 배합물에 대한 원재료 투입량, 보강제의 특성 인자 및 실험 조건을 선정하여 그 조건값을 입력하면 고무 배합물이 갖는 running & relaxed die swell의 예측 결과를 화면에 나타내게 하는 '조건 결과 예측'이 있으며 두 번째로 기준 고무 배합물에서 변량하고자 하는 2가지 재료에 대한

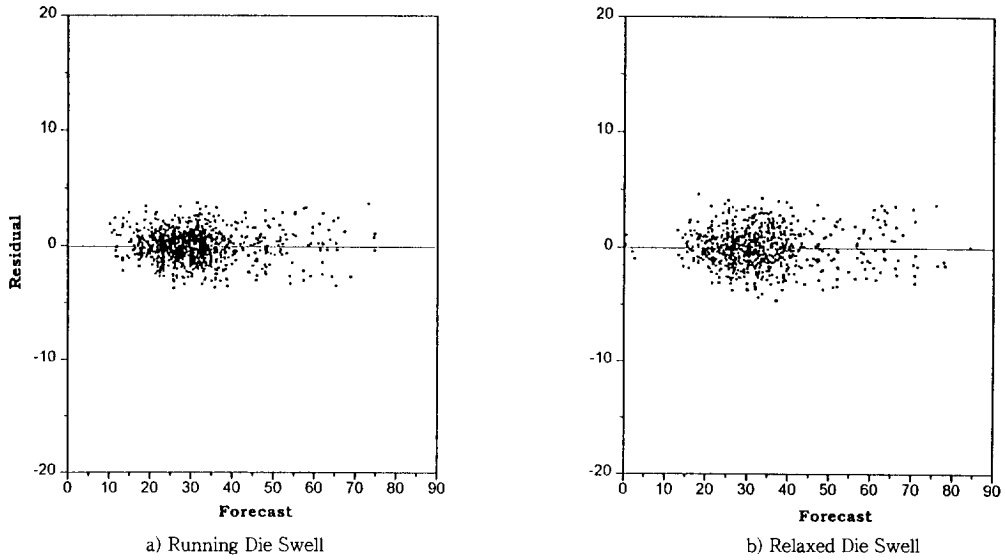


Figure 13. Plot of histograms and probabilities for running & relaxed die swell.

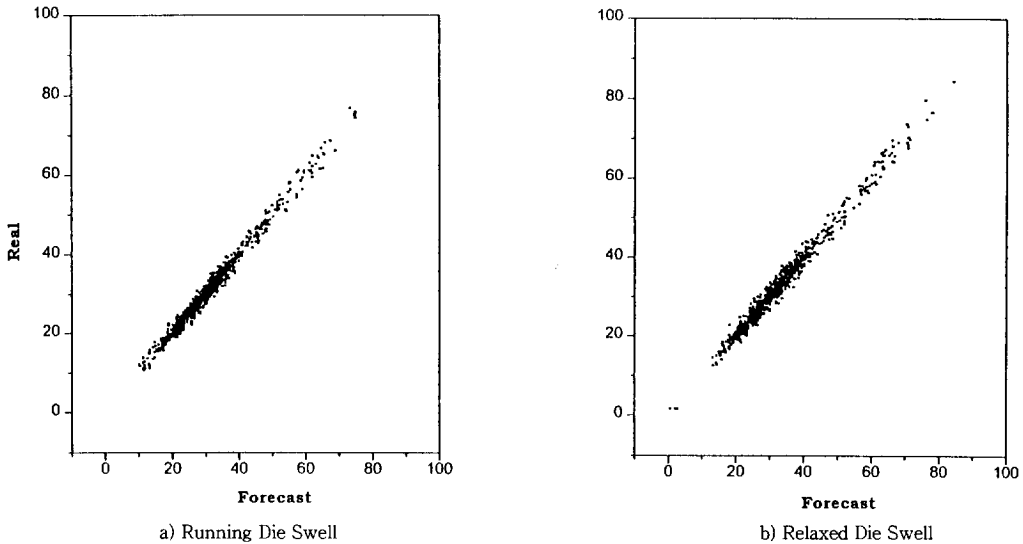


Figure 14. Plot of real vs. forecast value for running & relaxed die swell.

조건 변화를 3차원 그래프와 반응 표면 분석의 결과를 통해 화면에 나타내주는 '트렌드 분석'이 있다. 그리고, 마지막으로 기준 고무 배합물에서 변량하고자 하는 3가지 원재료에 대한 변량 범위에서 갖는 최대, 최소의 die swell 특성을 화면에 수치화하여 나타내주는 '결과 분석' 화면이 있다. 각 화면 운영의 운영

체계도를 Fig. 15에 나타내었다. 구축된 시스템은 사용자의 효율성을 극대화하기 위해 GUI (graphic user interface) 방식을 갖추므로써 예측 시스템의 운용을 극대화하였다.

예측 모델을 이용한 Die Swell 분석. Die swell 모델을 이용한 carbon의 DBP 흡수거나 요오드가(I_2)

Table 2. Parameters and Coefficients of Regression Model Equation (Running Die Swell)

parameter	parameter coeff.	parameter	parameter coeff.	parameter	parameter coeff.
INTERCEP	53.189924	C3C55	0.179453	C57C68	-0.059157
C19C71	0.000172	C3C53	-0.796030	C57C62	-2.815605
C19C70	0.007115	C3C46	-4.928289	C57	3.895413
C19C68	0.001746	C3C17	-0.137436	C56C71	-0.001863
C19C67	0.001551	C39C71	-0.000081174	C56C67	-0.014468
C19C66	0.002638	C39C70	0.029159	C56C66	-0.003408
C19	-0.662732	C39C67	0.000919	C56C63	-0.009701
C18C71	0.000149	C39C55	-0.047325	C55C64	-0.012719
C18C70	-0.001858	C39C43	-0.023869	C54C56	-0.047061
C18C65	-0.000229	C38C71	-0.000249	C53C70	0.408949
C17C71	-0.000711	C38C68	-0.000369	C53C63	-0.028862
C17C68	0.009720	C37C70	-2.319995	C53C57	-0.431251
C17C66	-0.006162	C37C69	0.351353	C52C71	-0.011262
C17C56	0.140321	C37C42	0.555031	C52C68	-0.038501
C17C49	0.196603	C36C65	-0.001659	C51C70	-0.124872
C17C17	-0.021178	C35C71	-0.000214	C51C55	0.092153
C15C71	0.000876	C35C69	-0.009615	C51C53	0.080373
C15C69	-0.025942	C35C63	-0.001545	C7C27	0.060875
C11C70	1.542756	C34C71	0.000271	C71C71	0.000066012
C11C53	-6.942164	C50C64	-0.161203	C70C71	-0.003679
C10C65	0.245621	C4C71	-0.009030	C6C67	0.110678
C34C50	1.936876	C4C56	0.731139	C6C6	-1.867117
C32C70	-0.032502	C4C17	-0.830606	C69C70	-0.046734
C29C71	0.000474	C49C71	-0.006975	C69	-0.639409
C29C70	0.063027	C49C53	0.426821	C68C71	0.000408
C27C63	0.001708	C48C71	-0.024524	C68C70	0.022929
C24C69	0.001725	C48C70	1.137176	C67C71	0.000144
C24C52	0.030774	C47C71	-0.003856	C66C71	-0.000310
C23C71	-0.000307	C46C71	0.003689	C66	-0.040780
C23C70	-0.017388	C45C70	1.240343	C64C67	-0.000987
C23C69	0.004988	C45C57	-8.703758	C64C65	0.001610
C23C67	-0.000637	C44C68	-0.007468	C63C71	0.000059832
C23C43	0.008532	C43C71	-0.004149	C63C69	-0.003166
C23C42	0.050128	C42C71	-0.005222	C63C66	0.001122
C23C23	0.000517	C42C65	-0.049938	C62C70	2.286552
C22C65	-0.003012	C42C56	0.236458	C62C65	-0.052954
C20C71	0.000116	C42C46	1.598783	C60C71	0.009873
C20C68	0.000965	C41C71	0.001280	C8C65	-0.103010
C20C43	-0.018821	C3C64	0.141873	C8C53	1.911004
C1C71	-0.008548	C58C68	0.018863	C8C48	-1.136746
C1C63	0.236486	C58C67	0.018730	C7C42	1.228382
C3C56	1.538997	C58C65	-0.094280		

를 기준으로 die swell의 변화를 비교한 Fig. 16과 Fig. 17에 나타난 바와 같이 relaxed die swell의 경우 DBP 흡수가가 증가하고 요오드가(I_2)가 감소하

면 증가함을 보이며, running die swell의 경우 그 반대의 경향을 보인다.

DBP 흡수가가 클수록 carbon의 구조가 커져

Table 3. Parameters and Coefficients of Regression Model Equation (Relaxed Die Swell)

parameter	parameter coeff.	parameter	parameter coeff.	parameter	parameter coeff.
INTERCEP	53.991565	C20C43	-0.012091	C45C49	33.210376
C1C56	9.958225	C20C20	0.001169	C44C65	0.012701
C1C18	1.524682	C1C65	-0.154818	C43C70	0.110823
C19C70	0.019450	C42C65	-0.013442	C43C50	6.787783
C19C69	-0.002597	C42C62	-0.821913	C43	-1.506412
C19C68	-0.001160	C42C50	-15.765712	C64C71	-0.000363
C19C58	0.069974	C3C69	-0.474486	C64C68	-0.002093
C19C55	0.045942	C3C64	-0.173063	C64C65	0.005756
C18C65	-0.003608	C3C60	-58.063277	C63C70	0.012631
C18C50	0.516865	C3C56	2.113974	C62C71	-0.009698
C18C18	0.001736	C3C52	-7.242966	C62C70	3.081145
C17C69	0.019004	C3C51	-1.427354	C62C69	0.352478
C17C68	0.012426	C3C24	0.390119	C62C67	0.111354
C17C66	-0.014991	C3C19	-0.051674	C62C66	-0.394743
C17C56	0.115065	C3C18	-0.138888	C62C62	3.327341
C17C17	-0.077265	C39C57	0.049657	C61C71	-0.021958
C17	1.236491	C39C43	0.012746	C58C71	-0.020984
C15C69	-0.034955	C38C38	-0.000494	C58C67	0.028777
C14C58	0.402155	C37C71	-0.005820	C58C65	-0.040791
C14C42	-0.106843	C37C70	-2.686266	C57C71	-0.018767
C10C71	0.039087	C37C62	-6.069235	C57C68	0.008974
C36C65	-0.001638	C37C56	0.368486	C56C71	-0.001204
C36C51	0.012748	C37C43	9.399521	C56C66	-0.005751
C35C71	-0.000401	C50C65	-0.865574	C56C58	-1.223654
C35C69	-0.013148	C50C63	-0.662194	C55C69	-0.049309
C35C53	0.008019	C50C51	12.231162	C9C68	0.057051
C34C63	-0.001456	C4C70	-3.510969	C9C65	-0.157832
C2C69	-1.164757	C49C63	-0.097572	C9C50	32.194116
C2C68	-0.396745	C49	-1.722176	C9C27	0.027862
C2C41	1.129268	C47C71	-0.014182	C71C71	-0.000140
C24C63	-0.010760	C47C70	1.261265	C70C71	-0.006809
C24C24	0.000935	C47C69	-0.282751	C6C70	0.683008
C23C70	-0.070802	C47C68	0.033585	C6C57	-4.527110
C23C69	0.013856	C46C71	0.006873	C6C43	2.978981
C23C42	0.042476	C46C67	-0.014178	C6C17	-0.450504
C21C65	-0.005474	C46C63	0.059052	C68C71	0.000980
C21C42	0.087693	C45C64	0.468349	C67C71	0.000291
C20C50	0.515210	C45C57	-41.330864	C66C69	0.001814
				C65C67	-0.001314

void volume이 커지므로 그에 따른 relaxed die swell이 증가함을 알 수 있다. 반면에 running die swell의 경우 DBP 흡수가의 증가에 따라 서서히 감소함을 보이고 있다.

Carbon loading양에 따른 die swell의 변화를 보면 loading 양의 증가에 따라 감소함을 보인다.

Running die swell의 경우 carbon loading 양의 변화에 큰 차이를 보이지 않지만, relaxed die swell의 경우는 고무 압출물이 carbon loading 양에 따라 stiffness가 커지므로 die swell의 하락률이 커짐을 알 수 있다.

Barrel내에서의 shear rate의 변화에 따른 die

Table 4. Statistics of Residual Analysis

rheological properties	standard deviation	skewness	kurtosis	W_{Normal}
running die swell	1.2615	-0.0447	0.17285	0.98243
relaxed die swell	1.58236	0.12411	-0.08798	0.98276

Table 5. Experimental and Forecasting Results of Regression Model Equations

No.	running die swell (experimental)	running die swell (forecasting)	running die swell error	relaxed die swell (experimental)	relaxed die swell (forecasting)	relaxed die swell error
1	47.500	45.462	2.038	52.200	56.082	-3.882
2	45.800	44.969	0.831	49.800	50.887	-1.087
3	43.300	43.070	0.230	47.500	44.468	3.032
4	40.700	42.522	-1.822	44.500	40.558	3.942
5	32.500	34.544	-2.044	38.200	38.378	-0.178
6	38.000	38.269	-0.269	45.900	44.904	0.996
7	35.800	35.283	0.517	40.800	42.578	-1.778
8	35.600	35.191	0.409	41.600	41.112	0.488
9	20.200	21.963	-1.763	19.200	20.652	-1.452
10	22.600	25.706	-3.106	23.100	24.781	-1.681
11	33.100	29.115	3.985	31.200	34.897	-3.697
12	33.900	29.264	4.636	36.100	34.627	1.473
13	37.000	37.927	-0.927	40.400	39.568	0.832
14	25.100	24.316	0.784	25.400	25.448	-0.048
15	24.600	24.235	0.365	27.400	25.432	1.968
16	23.700	24.316	-0.616	26.100	25.448	0.652
17	17.100	15.994	1.106	23.300	21.663	1.637

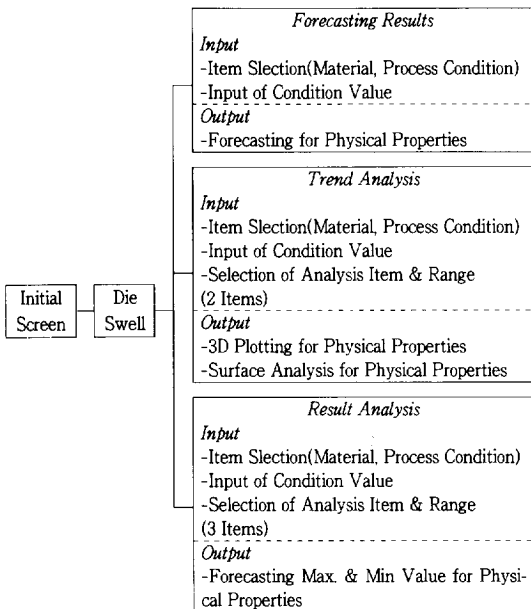


Figure 15. Schematic diagram of simulation system.

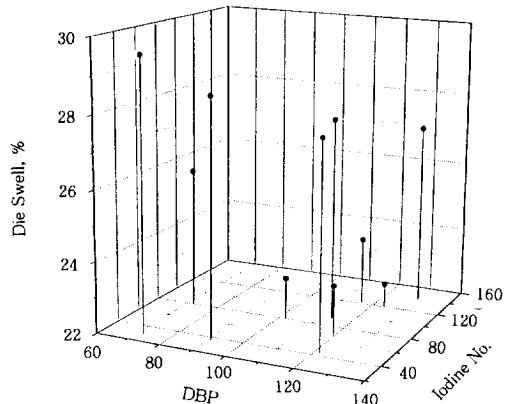


Figure 16. Plot of running die swell vs. DBP and iodine No. (carbon).

swell을 예측 모델식에 적용하여 graph를 그려보면 shear rate의 증가에 따라서 running die swell은 일정하게 감소함을 보이고 있고 relaxed die swell의 경우 더 급격한 감소를 보이고 있다. 실제 die

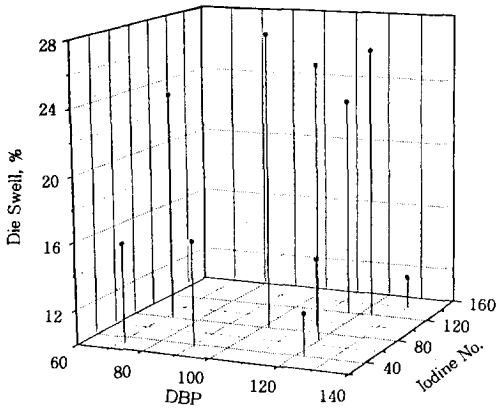


Figure 17. Plot of relaxed die swell vs. DBP and iodine No. (carbon).

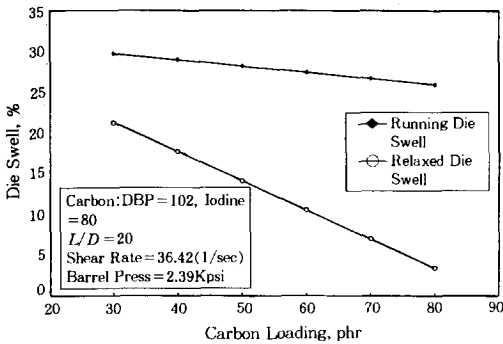


Figure 18. Plot of die swell vs. carbon loading by using model Eq.

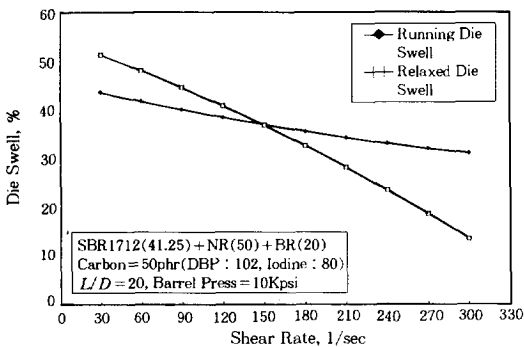


Figure 19. Plot of die swell vs. shear rate by using model Eq.

swell data를 가지고 plot해 본 Fig. 5에서는 shear rate의 증가에 따라 viscosity가 감소함을 보여 주었

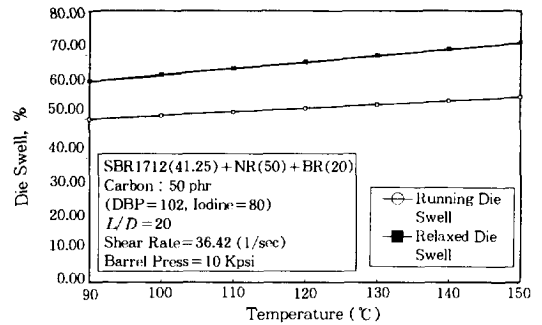


Figure 20. Plot of die swell vs. temperature by using model Eq.

으며 결국 viscosity의 감소에 따라 die swell 또한 감소함을 알 수 있다. Fig. 20에서는 온도의 증가에 따라 die swell의 변화가 크지 않으나, running 및 relaxed die swell 모두 약간 증가하는 경향을 보여 주었다.

결론

압출 공정에서 고무 압출물 die swell 실험 결과에 대해 통계적 방법을 이용하여 회귀 모델식을 도출하였으며, 이 모델식을 이용한 시뮬레이션 시스템을 구축해 봄으로써 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) SAS 소프트웨어를 이용한 다중 비선형 회귀 분석 결과 회귀 모델의 설명력은 running die swell이 0.984이고 relaxed die swell은 0.981을 보였다.

2) 시뮬레이션 후 검증에 위해 임의의 배합사양에 대한 실험결과와 모델식에 의한 결과를 비교한 결과 약 10% 오차 범위 내에서 예측이 가능하였다.

3) SAS 소프트웨어를 이용하여 회귀 모델을 구하고 시뮬레이션 시스템을 개발하였으며 조건/결과의 예측, 특정 범위의 트렌드 분석 및 결과 분석을 수치화와 그래프화로 시각화함으로써 고무재료의 배합사양에 대한 die swell 특성을 예측할 수 있다.

4) Running die swell은 DBP 흡수가의 증가에 따라 감소하고 요오드가(I_2)의 증가에 따라 증가함을 보여주었으며, relaxed die swell의 경우 DBP 흡수가의 증가에 따라 증가함을 보였고 요오드가(I_2)의 증가에 따라 감소함을 보여 주었다.

5) Carbon loading 양이 증가함에 따라 die

swell이 감소함을 보였으며, relaxed die swell의 경우 감소 폭이 크게 나타남을 보였다.

6) Shear rate의 증가에 따른 die swell의 변화에 있어서는 running die swell의 경우 완만한 감소를 나타내고 있으며, relaxed die swell의 경우 2차 함수 형태의 감소를 보여 주었다. 그러나, 온도의 증가에 대해서는 running 및 relaxed die swell 모두 완만한 증가를 보여 주었다.

감사의 글: 이 논문은 전남대학교 자동차 연구소의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. N. Tokida, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 2, 439 (1981).
2. R. Kannabiran, *Meeting of Rubber Division*, American Chemical Society, 1985.
3. J. L. White and D. Huang, *Polymer Engineering and Science*, **21**(16), 1101 (1981).
4. L. R. Evans and W. H. Waddell, *Presented at the 143rd Meeting of the Rubber Division*, American Chemical Society, May, 1993.
5. T. A. Okel and W. H. Waddell, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 217 (1972).
6. A. C. Patel & W. A. Brown, *Rubber World*, **194**, 20 (1986).
7. G. R. Cotten, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 199 (1979).
8. M. Cho, J. W. Lee, C. B. Chung, and J. H. Go, *Polymer (Korea)*, **19**(6), 815 (1995).
9. C. R. Kim, "SAS, the Statistical Box", Data Rersearch, (1994).
10. Y. J. Lee, "Multivariate Analysis by Using SPSS/PC++", Sukjeong, 1993.
11. John A. Sezna & Mark A. Saake, *American Chemical Society Rubber Division*, Oct., 1986.
12. Urabe Nobuaki, *Polymer Digest (Japan)*, 80, Feb., 1992.