



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

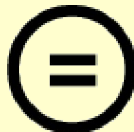
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

마이크로웨이브를 이용한 고무의 가교 특성 연구



부 경 대 학 교 대 학 원

고분자공학과

정 우 선

공 학 석 사 학 위 논 문

마이크로웨이브를 이용한 고무의 가교 특성 연구

지도교수 이 원 기

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2009년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고분자공학과

정 우 선

정우선의 공학석사 학위논문을 인준함.



2009년 2월

주	심	공학박사	박 상 보	인
위	원	공학박사	박 성 수	인
위	원	공학박사	이 원 기	인

Contents

Contents.....	i
List of Table.....	iv
List of Figure.....	v
Abstract.....	vi

제 1 장 서론.....	1
제 2장 이론적 배경.....	3
2-1. 마이크로파의 기본 이론.....	3
2-1-1. 마이크로파.....	3
2-1-2. 마이크로파의 가열 원리.....	6
2-1-3. 마이크로파의 가열 특징.....	9
2-1-4. 마이크로파의 장점.....	10
2-1-5. 마이크로파의 단점.....	10
2-1-6. 마이크로파의 이용 방향.....	11
2-2. 연속 가교.....	12
2-2-1. 열풍가교.....	12
2-2-2. 로타큐어.....	13
2-2-3. 마이크로파 가교.....	13

2-3. 고무.....	14
2-3-1. 에틸렌 프로필렌 고무.....	14
2-3-2. 아크릴로니트릴 부타디엔 고무.....	15
2-4. 보강제.....	16
2-4-1. 카본블랙.....	16
2-4-2. 실리카.....	18

제 3장 실험.....	20
3-1. 실험 재료.....	20
3-1-1. 고무.....	20
3-1-1-1. 에틸렌 프로필렌 고무.....	20
3-1-1-2. 아크릴로니트릴 부타디엔 고무.....	20
3-1-2. 보강제.....	21
3-1-2-1. 카본블랙.....	21
3-1-2-2. 실리카.....	21
3-1-3. 프로세스 오일.....	21
3-1-4. 첨가제.....	21
3-2. 가교시편의 제조.....	22
3-2-1. 혼합 공정.....	22
3-2-2. 가황 공정.....	22
3-3. 시험 방법.....	24
3-3-1. 가교도 측정 방법.....	24
3-3-2. 기계적 강도.....	24

제 4 장 결과 및 고찰	26
4-1. 가교도.....	26
4-1-1. 마이크로웨이브 가교와 열풍가교에서의 가교도 평가.....	29
4-1-2. 마이크로파 노출시간에 따른 가교도 평가.....	34
4-2. 물성 평가.....	36
4-2-1. EPDM vs NBR.....	37
4-2-2. 카본 블랙 vs 실리카.....	41
4-2-3. 마이크로웨이브 출력별.....	45
4-3. 마이크로웨이브 조사에 의한 시편의 표면 온도.....	47
제 5 장	
결론.....	50
Reference.....	51

List of Table

Table 1. 전파의 명칭과 용도.....	5
Table 2. 카본 블랙의 용도.....	17
Table 3. 실리카의 특성이 배합고무에 미치는 영향.....	19
Table 4. 가교도 비교 배합표.....	30
Table 5. 에너지원별 가교 특성 비교.....	33
Table 6. EPDM vs NBR의 물성 평가 배합표.....	38
Table 7. 카본 블랙 vs 실리카 물성 평가 배합표.....	42
Table 8. 온도 비교 배합표.....	48



List of Figure

Figure 1. 마이크로파 전계 하에서의 분자의 움직임.....	7
Figure 2. 마이크로웨이브 가교 장치.....	23
Figure 3. 아령형 시편.....	25
Figure 4. DSC를 이용한 가교도 측정 방법.....	28
Figure 5. EPDM의 카본 블랙 함량별 마이크로웨이브 가교 (가교시간 : 30초).....	31
Figure 6. EPDM의 카본 블랙 함량별 열풍가교(가교시간 : 420초).....	32
Figure 7. EPDM의 카본 블랙 함량별 마이크로웨이브 가교 (가교시간 : 10초).....	35
Figure 8. 마이크로웨이브로 가교한 EPDM 고무의 인장강도 평가.....	39
Figure 9. 마이크로웨이브로 가교한 NBR 고무의 인장강도 평가.....	40
Figure 10. 카본 블랙의 마이크로웨이브 가교 물성.....	43
Figure 11. 실리카의 마이크로웨이브 가교 물성.....	44
Figure 12. 마이크로웨이브 출력별 물성 비교.....	46
Figure 13. 마이크로웨이브 가교 온도 비교.....	49

A study on vulcanization of rubber by microwave

Woo-Sun Jung

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Microwave energy have been used to various fields such as the manufacture of groceries, the process of pulp drying, etc. It is reported that the studies using microwave energy have gradually attempted for practical application to polymer, processing of composite, increase of polymerization speed etc. When it comes to rubber industry, it is practiced in the process of rubber curing, especially in the process of continuance curing, as the related studies are more requested.

The study researches the vulcanization character of polar rubber and non polar rubber under the condition of microwave and the microwave vulcanization characteristics of compound with Silica and Carbon Black, which is used as reinforcement filler. The vulcanization character of rubber by microwave has been analysed by measuring property of degree of curing and a property of cured compound, and have been compared with HAV(hot air vulcanization), typically used in the continuance vulcanization process.

마이크로웨이브를 이용한 고무의 가교 특성 연구

1. 서론

생산성 향상 및 고효율 가공 기술에 대한 산업체의 요구가 증가함에 따라 고무 제품의 생산 방식 역시 기존의 배치(batch)식에서 연속(continuous)식으로 옮겨가는 추세이며, 이러한 연속식 고무 제품 성형을 위한 효율적인 고무 가교 기술의 중요성이 지속적으로 높아지고 있다. 특히 고품질이 요구되는 자동차용 고무 부품을 중심으로 호스(hose), 벨트(belt), 웨더스트립(weather strip) 등의 압출 고무 제품의 성형을 위해 고무와 직접적으로 접촉하지 않으면서 균일하게 가교할 수 있는 연속가교 기술에 대한 수요가 급증하고 있다.

연속가교 공정은 압출기에 단일 혹은 복합 가교 장치를 채용하여 라인을 구성하는데, 열전달 매체 및 가교 방식에 따라 열풍가교(HAV, hot air vulcanization), 고주파가교(UHF, ultra high frequency vulcanization), 마이크로파 가교(microwave vulcanization) 등의 방법이 사용되어 진다¹⁻².

대부분의 연속 가교 공정에서는 열풍가교³ 방식이 사용된다. 그러나 열풍가교 방식은 상대적으로 가교효율이 낮기 때문에 가교 라인의 길이가 50m 정도에 이르고 250°C에서 18m/min 정도의 낮은 생산속도를 가지는 단점을 가지므로, 다양한 고효율의 연속가교 방법을 적용하려는 시도가 진행되고 있다.

고무에 대한 마이크로파의 가열효과는 재료의 전체 부피를 통하여 균일하게 일어나는 에너지 분산의 결과이며 일반적으로 고무는 낮은 열전도도를

가지므로 마이크로파와 같은 가열특징은 가황공정 동안 신속하고 균일한 온도상승에 효과적이다.⁴⁻⁸

본 연구에서는 마이크로파에 의한 극성고무와 비극성고무의 가교 특성을 연구하였으며, 보강성 충전제로 사용되어지고 있는 실리카(Silica)와 카본블랙(Carbon Black)을 첨가한 컴파운드(Compound)의 마이크로파 가교 특성에 관해 연구하였다. 마이크로파에 의한 고무의 가교 특성은 가교도 및 가교 컴파운드의 물성을 측정하여 분석하였으며, 범용 연속가교 공정으로 사용되어지고 있는 열풍가교와 비교하여 그 특성을 연구하였다.



2. 이론적 배경

2-1. 마이크로파의 기본 이론

2-1-1. 마이크로파

전류에는 직류와 교류의 2종류가 있지만 일반적으로 마이크로파라고 칭하는 것은 주파수 300MHz부터 30GHz의 교류의 범위에 붙여진 통칭이다. 따라서 마이크로파에서는 1초간에 3억에서 300억 회나 전류의 방향이 변한다. 이와 같이 교류의 주파수가 높아지면 전류는 도체 중에서는 물론 절연물과 공간에서조차 자유로이 흐르는 성질을 갖는다. 자유공간에 흘러나온 마이크로파는 전파라고 부르며 그 속도는 빛의 속도와 같이 매초 3×10^8 m이므로 주파수 fMHz의 전파의 파장 λ 는 다음 식으로 주어진다.

$$\lambda = \frac{3 \times 10^{10}}{f} \text{ (cm)} \quad (1)$$

Table. 1에 전파의 주파수 혹은 파장에 의한 전파의 명칭과 용도를 나타낸다. 마이크로파는 그 파장이 1cm에서 100cm에 이르고 있기 때문에 센치파라고도 부르는 일도 있으며 우리들이 전파로서 이용하고 있는 파중에서는 파장이 짧은 부류에 속하고 있다. 이 이하의 짧은 파장이 되면 서브밀리파, 원적외선, 적외선을 거쳐 가시광선에 이른다.

이와 같이 마이크로파는 광에 가까운 파자이기 때문에 전자파의 성질 외에 빛에 가까운 성질을 갖고 있기 때문에 다른 전자파와는 다른 이용의 길이 열려 있다.

또, 마이크로파 대역의 파장은 파장이 긴 UHF에서의 텔레비전방송에서 가장 파장이 짧은 영역에서는 인공위성과의 통신, 또 전 영역에 걸친 레이더 등, 아주 넓은 범위에서 이용되어 가장 중요한 전파로 되어 있다.



Table 1. 전파의 명칭과 용도

주파수	파장(m)	명칭		주요일반용 도	공업용도
30~300kHz	$10^4 \sim 10^3$	LF	중파	방송	유도가열
300~3000kHz	$10^3 \sim 10^2$	MF			
3~30MHz	$10^2 \sim 10$	HF	단파	TV방송	유전가열 마이크로파 가열
30~300MHz	$10 \sim 1$	VHF	초단파	UHF, TV 방송, 마이크로파 통신	
300~3000MHz	$1 \sim 0.1$	UHF	극초단파 (마이크로파)		
3~30GHz	$0.1 \sim 0.01$	SHF			
30~300GHz	$0.01 \sim 0.001$	EHF	밀리파	밀리파통신	

2-1-2. 마이크로파의 가열 원리

금속과 반도체와 같이 전계 내에서 자유로이 움직일 수 있는 전자를 갖는 도전체에 대하여 소위 절연체는 전계 내에 놓으면 전자의 움직임(전류)은 생기지 않지만 정 전하와 부전하가 평형위치에서 변위하여 전하가 분리하는 분극현상이 생긴다. 이와 같은 성질을 갖는 물질을 유전체라고 부르고 있다. 이 분극현상이 높은 주파수의 전계에 의해 서로 되풀이 될 때 전계의 에너지를 점차로 잃어버리면서 감소하면서 전반한다. 이 에너지의 감소는 유전체에 의해 흡수되어 유전체가 가열된다. 전계의 주파수가 마이크로파 대역에 있을 때 마이크로파가열이라고 한다.

유전체에 있어서 Fig. 1(a)와 같이 그 내부에 있어서 일반적으로 플러스(+)의 이온과 그 부근에 속박되어 있는 마이너스(-)의 전자가 쌍을 이루고 있어 전체로서는 전계 제로(0)의 상태로 되어 있다. 그러나 유전체를 전계 내에 놓으면 Fig. 1(b)와 같이 유전체의 곳곳에서 전기적 평형 상태로부터의 변위, 즉 분극이 생기어 이온과 전자의 쌍이 전계의 방향으로 정렬한다. 이와 같이 전계를 가함에 따라 쌍극자가 전계의 방향에 정렬하여 생기는 분극을 배향분극 또는 방위분극이라고 한다. 또 이 전계가 Fig. 1(c)와 같이 역으로 되면 이온-전자쌍의 방향도 역의 배열로 변한다. 이와 같이 하여 분극을 발생시키는 전계의 방향이 변하면 쌍극자는 회전하여 반전한다.

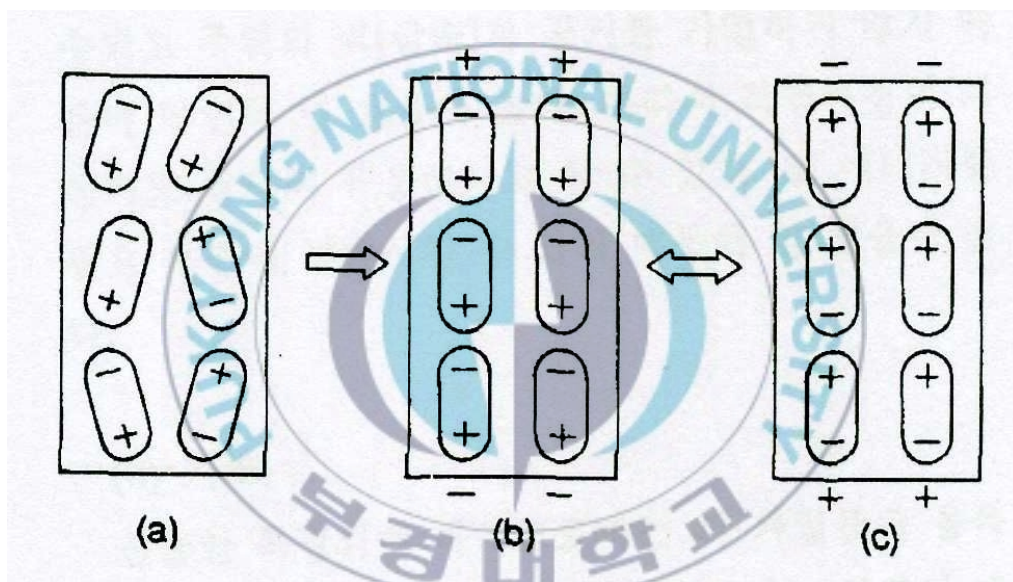


Fig. 1 마이크로파 전기 하에서의 분자의 움직임.

그러나 주파수가 큰 전계를 받으면 쌍극자는 주위의 분자와의 상이에 저항을 받아 전계의 속도에 충분히 추종할 수 없게 된다. 이 저항에 의한 마찰에 의하여 에너지가 소비되고, 소비된 에너지는 유전물질 내에서 열로 변환한다.

쌍극자의 반전의 시간적 지연은 전기적으로는 유전체가 저항성분을 갖는 현상이 된다. 이 때 유전체내에서 열로 변하는 전력손실 P는 다음 식으로 주어진다.

$$P = \frac{1}{1.8} f E^2 \epsilon \tan \delta \times 10^{-10} \text{ (W/m}^3\text{)} \quad (2)$$

여기서 f는 마이크로파의 주파수(Hz), E는 마이크로파 전계의 크기(V/m), ϵ 과 $\tan \delta$ 는 각각 물질의 비유전율과 유전체 손실각(또는 유전역율)을 말한다.

이것을 매 시간당 단위체적에 대하여 발생하는 열량으로 환산하면

$$Q = \frac{1}{2.1} f E^2 \epsilon \tan \delta \times 10^{-8} \text{ (cal)} \quad (3)$$

이 된다. 따라서 발생하는 열량은 주파수에 비례하고, 또 손실계수($\epsilon \times \tan \delta$)에 비례한다.

2-1-3. 마이크로파 가열의 특징

종래에는 신탄, 석유, 전열, 가스, 증기, 적외선 등의 열원을 이용한 외부 가열방식에 의하여 농수산물의 건조, 식품의 조리, 가공이 수행되어 왔다. 즉 이들 외부 열원으로부터 전도, 대류, 복사에 의하여 물체에 열에너지를 주어 가열하는 방식으로 열은 피 가열물체의 표면에서 내부로 전도에 의하여 전해진다. 따라서 피 가열물체의 품질을 변화시키지 않도록 표면온도를 억제하면 열이 식품의 속까지 도달하는 데에 상당한 가열시간을 필요로 한다. 한편 마이크로파 가열에서는 피 가열물체가 외부 열원 없이 발열하는 특색이 있어 큰 물체에서도 표면 및 내부를 거의 동시에 가열할 수가 있기 때문에 식품의 품질을 손상 없이 단시간에 가열·건조처리가 가능하다.

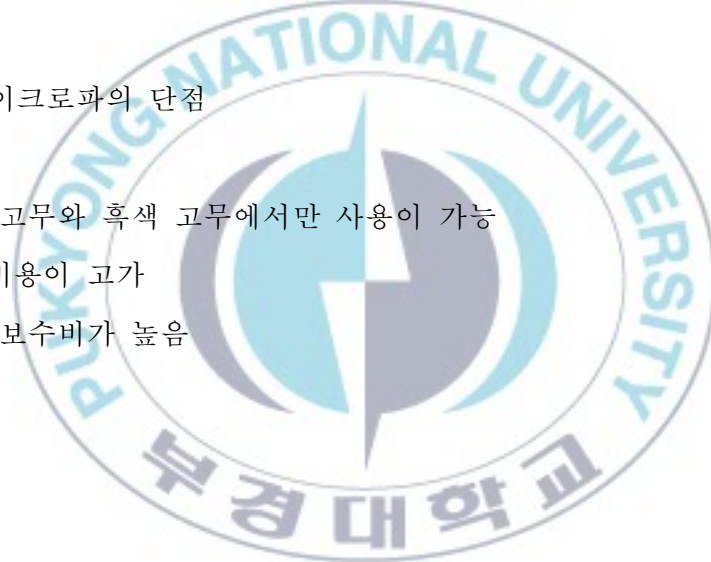


2-1-4. 마이크로파의 장점

- (1) 가열건조공정의 자동화, 성력화가 가능함
- (2) 가열건조장치의 점유면적을 작게 할 수 있음
- (3) 공정시간의 단축으로 설비 및 재고를 최소화 할 수 있음
- (4) 작업환경의 개선과 작업의 안정을 도모할 수 있음
- (5) 대기오염 등의 공해를 일으키지 않음
- (6) 가열상태의 재현성이 좋고 품질의 향상을 기대할 수 있음

2-1-5. 마이크로파의 단점

- (1) 극성 고무와 흑색 고무에서만 사용이 가능
- (2) 설비비용이 고가
- (3) 유지 보수비가 높음



2-1-6. 마이크로파의 이용 방향

마이크로파 가열은 각 방면에 걸쳐 이용되고 있지만 주요한 것을 들면 다음과 같다.

- (1) 식품의 발포(센베이, 스낵 등), 방부(식품의 곰팡이 방지), 살균, 건조(야채, 계란, 육류, 기타), 가열 조리(어묵, 베이컨, 식품의 재가열), 해동, 템퍼링 등
- (2) 곡류의 해충구제, 건조 등
- (3) 고무, 합성수지의 가류, 발포성형, 중합고화 등
- (4) 피혁 가공공정에 있어서의 건조
- (5) 종이 및 직물의 염색 장착, 건조
- (6) 목재의 건조, 접착, 휨가공
- (7) 의료분야에 있어서 뇌내효소고정, 실험동물의 탈수, 건조
- (8) 노재의 건조, 주형 건조
- (9) 암반, 해저, 건조물 콘크리트의 파쇄
- (10) 산업용 및 원자력관계 폐기물의 소각재용융, 유리제조 등

2-2. 연속 가교

2-2-1. 열풍가교

열풍가교라고 불리는 방법은 가열관, 또는 고온 가스에 의해 고온으로 유지된 실내(hot chamber)를 통과시키면서 가교하는 방법으로 고무 인포와 같이 장력에 견디는 담체가 있어야 한다. 장력에 의해 폭이 감소하는 것이 있으므로 폭방향을 일정하게 하는 텐터(tenter)를 겸비하는 것이 많다. 가교는 복사열에 의한 것으로 챔버내의 온도 편차가 크게 되기 쉽고 각 부분의 온도를 측정할 수 있도록 하여 둔다. 또한 챔버내에 있는 제품량에 의하여 가교속도가 변한다. 이것은 가교를 위해 필요한 열량의 문제로 실험실의 항온조 중에 소량의 시험편을 넣어 가열 롤 등으로 가온하여 두면 가교가 빠르게 된다. 결점은 고온에서 공기에 접촉하기 때문에 표면이 산화 열화하기 쉽고, 휘발성 물질 예를 들면 프로세스 오일 등으로 내부에 미공(air check)이 생기기 쉬우며, 접착강도가 낮고, 가교에 의해 발생하는 가스 냄새에 의한 공해문제 등이다.

2-2-2. 로타큐어

로타큐어(rotocure)는 가열된 회전 드럼과 가압용 스틸 벨트로 구성되어, 스틸벨트의 장력에 의하여 가압이 조절되고, 고무시트의 연속가교에 적합하다. 또한 조각 모양을 붙이는 것에 의하여 고무 시트면에 무늬를 넣는 것이 가능하다. 그러나 카렌다 가공에 있어서 프로필(profiling)가공 등 요철이 얇은 것에는 적합하지 않다. 역으로 표면이 너무 평활하면 가교후 시트끼리 달라붙는 현상이 일어나기 때문에 주의를 요한다. 로타큐어는 프레스 가교에 비하여 압력이 낮고 벨트 측의 온도가 낮게 되는 경향이 있고 가교속도는 느리다.

2-2-3. 마이크로파 가교

고주파 환경에 고무를 넣어 유전발열(전하의 역전에 의한 분자끼리의 마찰로 발열하는 것으로 주파수가 높은 만큼 발열이 크다)에 의한 고무 자체의 발열을 이용하여 가교한다. 극성을 가진 폴리머에 유효하고 기타 배합내용에 의하여 그 효과는 다를 뿐만 아니라 충전제의 분산도의 차이는 편차의 원인이 된다. 발열하는 온도는 $180^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 라고 하며, 고가의 설비이기 때문에 열공기조와 병용하는 것이 많다. 압력은 걸리지 않으므로 압출기에 의한 제품의 경우에는 vent식 압출기를 이용하고 고온의 공기에 접촉하기 때문에 산화열을 고려할 필요가 있다.

2-3. 고무

2-3-1. 에틸렌 프로필렌 고무

EPM은 ethylene과 propylene의 공중합체이고 EPDM은 ethylene과 propylene 및 약간의 diene 성분의 삼원 공중합체로 이탈리아의 G. Natta를 중심으로 하는 몬테카치니사의 기술진에 의해 1953년에 최초로 합성에 성공한 비교적 새로운 합성고무이다. 최초의 고무는 EPM(ethylene propylene monomer)이었고 EPDM(ethylene propylene diene monomer)은 더 늦어서 4년 후인 1957년에 던롭사에 의해 그 제조 기술이 확립되었다. EPM은 그 구조에서도 명확하게 알 수 있는 것처럼 완전한 비디엔계 고무로 내노화성, 내오존성, 내열성에 우수한 성능을 발휘하지만 주쇄에 이중결합이 전혀 없기 때문에 황가황이 불가능하고 가교는 오로지 과산화물에 의존해야 한다.

한편 EPDM은 디엔 성분(제3성분이라고도 하며, 디사이클로펜타디엔, 에틸리텐노르보넨, 1,4-헥사디엔 등이 사용된다.)이 공중합 되어 있어서 일반적인 황가교가 가능하다. 특히 에틸리텐노르보넨을 제 3성분으로한 고 디엔 타입의 고무는 natural rubber(NR), styrene-butadiene rubber(SBR) 등 디엔계 고무와의 공가교도 가능하다. 물론 디엔성분이 많아짐에 따라 EPDM의 본래의 특성, 즉 내후성, 내오존성이 떨어지는 것은 당연한 결과이다. 중합은 EPM, EPDM 모두 butadiene rubber(BR), isoprene rubber(IR)와 같이 용액 이온 중합 방법에 따르고 있다.

2-3-2. 아크릴로니트릴 부타디엔 고무

NBR은 butadiene과 acrylonitrile(AN)의 랜덤 공중합체로 비결정성 불규칙 고무이고 styrene-butadiene rubber(SBR)와 같은 유화중합법으로 제조된다. 중합속도는 SBR보다 빠르며 여기서 AN의 양이 많아지면 급격하게 그 속도는 증가한다. 중합온도가 25~50℃의 핫 러버(Hot Rubber), 5~10℃의 콜드 러버(Cold Rubber)가 있지만 SBR의 경우와 같이 시판품의 주류는 콜드 러버이다. 그러나 일부 접착제의 용도 등에는 오늘날에도 핫 러버가 애용되고 있다.

NBR은 SBR, chloroprene rubber(CR)처럼 비교적 오래전에 개발된 고무로 그 특성, 특히 내유성과 내열성을 이용하는 용도로 많이 사용되고 있다. NBR을 최초로 개발한 것은 독일이며 Buna N으로 불리는 제품은 AN 함량이 26%정도의 것이 있다. 뒤이어 AN 함량이 36%인 Buna NN이 제조되었으며 그 후 페르부난으로 개칭되어 오늘날에 이르렀다.

2-4. 보강제

2-4-1. 카본 블랙

본 연구에서는 보강제(filler)로 가장 널리 쓰이는 카본 블랙(carbon black)을 사용하였다. 이들 카본 블랙은 천연가스, 석유계 또는 석탄 타르계 중질류 등의 함탄소물질을 불완전 연소 또는 열분해 시켜서 미세한 분말상의 흑색 물질로서 제법에 따라 Channel black, Furnace black, Thermal black으로 나뉜다. 고무용 카본블랙은 둥근 상태의 미세입자이고 그 내부는 이차원상으로 확대된 흑연구조의 층상 결정을 나타내어 이 결정이 배열하지 않고 수천 개가 엉겨 붙은 상태로 되어 있다. 카본 블랙은 그 종류에 따라 입자 지름, 비표면적, 구조, 수소 함유량, 산소 함유량이 다르다.

Table 2. 카본 블랙의 용도

용 도	해 설
고무용 보강제	타이어 및 고무제품의 물성 보강용 첨가제
플라스틱 착색	일반 플라스틱을 포함한 섬유, 필름, 전선 등의 흑색 및 조색용에 사용되는 착색제
잉크 / 페인트 착색	잉크 및 흑색 및 조색용도 등의 착색제
전도성 첨가제	전기 및 열전도용 첨가제
전자파 차폐	정전기 발생 억제용 첨가제
자외선 흡수제	자외선을 흡수하여 성형물의 부식 및 열화를 방지

2-4-2. 실리카

실리카(silica)는 카본 블랙(carbon black)에 버금가는 보강성을 가진 것으로 화이트 카본으로도 불려진다. 실리카는 표면이 친수성이므로 수분을 흡착하며, 흡착된 수분은 공기 중의 습도에 좌우된다. 흡착수분량은 가황 시간에 크게 영향을 미치며 수분이 적을 경우는 가황이 늦어지고, 수분이 많아지면 조기가황(scorch) 시간이 짧아진다. 실리카의 수분과 관련된 여러 시험의 결과로부터 6 ~ 8%의 수분을 함유하고 있는 것이 가황도의 상승이나 물성 향상에 가장 적합한 것으로 알려져 있다.



Table 3. 실리카의 특성이 배합고무 물성에 미치는 영향

Mooney Viscosity	↕
Cure speed	↕
Tensile strength	↗
Modulus	○
Hardness	↑
Abrasion resistance	↗
Compression set	↑
Transparency	↗

3. 실험

3-1. 실험 재료

3-1-1. 고무

3-1-1-1. 에틸렌 프로필렌 고무

본 실험에 사용되어진 EPDM은 금호 폴리켐의 KEP 510으로 ENB 함량은 5.7wt% 이며 ethylene의 함량은 71wt%이다.

3-1-1-2. 아크릴로니트릴 부타디엔 고무

본 실험에 사용되어진 NBR은 금호석유 화학의 KNB 35L이며, NBR의 주된 용도는 팩킹, 개스킷, 신발창, 가전제품 등에 사용되어 진다.

3-1-2. 보강제

3-1-2-1. 카본 블랙

본 실험에 사용되어진 카본 블랙은 에보닉 카본블랙 코리아의 FEF(N550)이다. FEF의 특성은 압출시 수척변형이 작고 평활한 표면을 얻을 수 있으며 발열이 낮고 열전도가 양호하다. 주로 자동차 부품이나 공업용품으로 사용되어진다. 비중은 1.8, 평균 입자경은 17 ~ 70nm, pH는 3.5 ~ 12이다.

3-1-2-2. 실리카

본 실험에 사용되어진 실리카는 로디아 실리카 코리아의 Z-155이다. 주성분은 SiO_2 이며 비중은 2.2, 평균입자경은 20 ~ 40 nm, pH는 5 ~ 9이다.

3-1-3. 프로세스 오일

재료에 적절한 가공성과 흐름성을 부여하고 내구성에 영향을 미치지 않는 적합한 프로세스 오일을 사용하였다. EPDM 배합에는 P-3 오일을 NBR 배합에는 DOP를 사용하였다.

3-1-4. 첨가제

산화아연(ZnO), 스테아린 산(Steraric acid)을 1차 배합 첨가제로 사용 하였으며 2차 배합 첨가제인 황(S) 및 가황촉진제(TT, M, DM, TS)를 사용하였다.

3-2. 가교 시편의 제조

3-2-1. 혼합 공정

보강제의 분산성을 높이기 위해 니더(Kneader, 일본 Moriyama사의 model D3-10 dispersion mixer)에 고무, 보강제 및 1차 배합 첨가제를 넣고 챔버(chamber)의 온도가 115℃될 때까지 고무와 보강제 및 1차 배합첨가제들을 혼합한 후 오픈 밀(Open mill, 일본 Yasuda Seiki사의 model 191-TM)에서 2차 배합 첨가제를 넣고 5분간 혼련을 실시하였다.

3-2-2. 가황 공정

혼합 공정을 통해 제조된 시편을 실험에 필요한 크기로 채취 하여 마이크로웨이브 기기에 넣고 마이크로웨이브파를 조사하여 시편을 가교시켰으며 마이크로웨이브 조사 시간에 따른 가교도 차이와 마이크로웨이브의 출력 차이에 의한 가교도 차이를 알아보기 위하여 각기 다른 시간과 출력이 다른 마이크로웨이브 기기를 사용하였다.

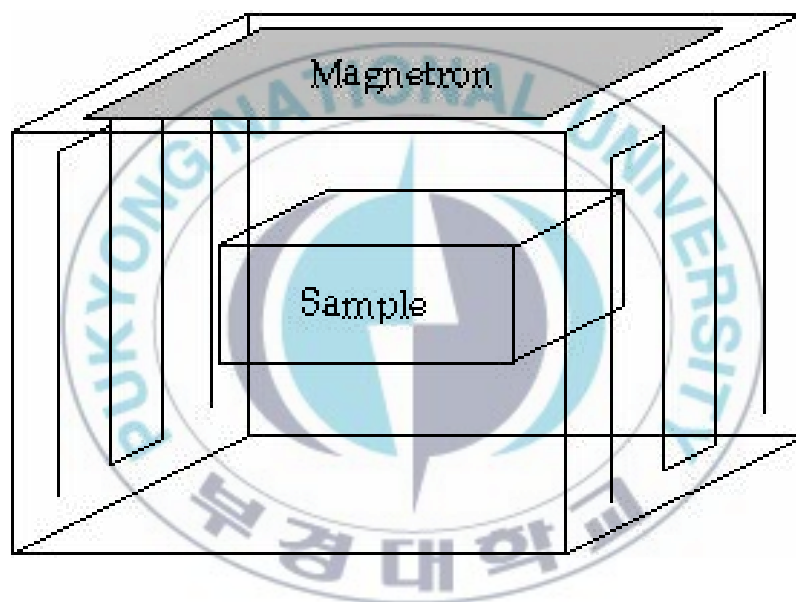


Fig. 2 마이크로웨이브 가교 장치.

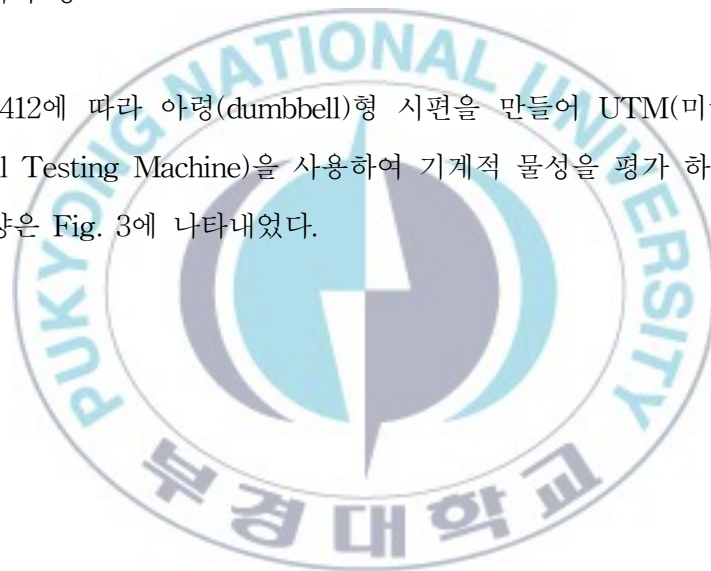
3-3. 시험 방법

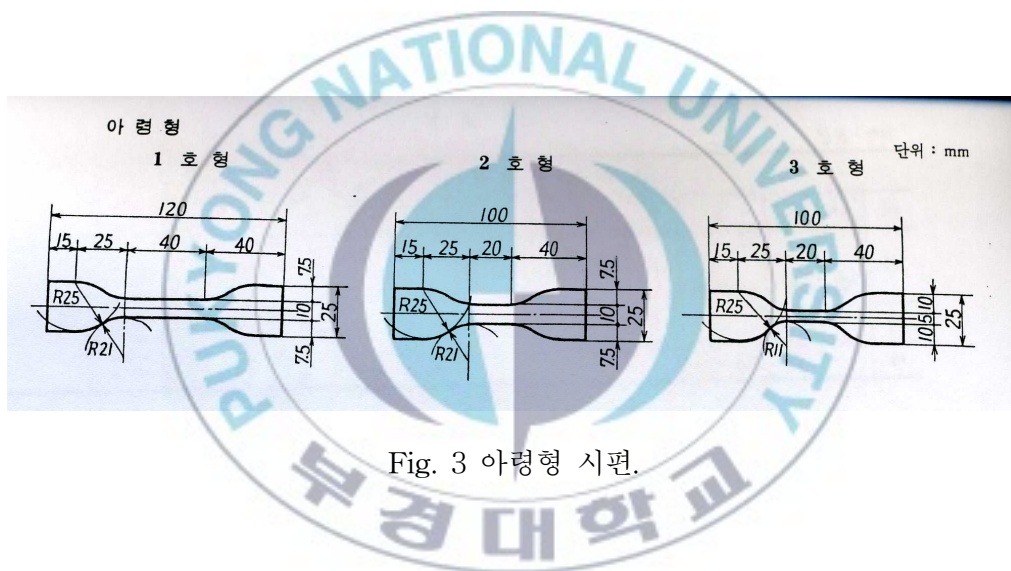
3-3-1. 가교도 측정 방법

가교도 측정 방법 중 하나인 Differential Scanning Calorimeter(DSC) 법을 사용하여 질소 분위기 하에서 10℃/min으로 가교도를 측정 하였다.

3-3-2. 기계적 강도

ASTM D412에 따라 아령(dumbbell)형 시편을 만들어 UTM(미국 Instron사의 Universal Testing Machine)을 사용하여 기계적 물성을 평가 하였다. 아령형 시편의 모양은 Fig. 3에 나타내었다.





4. 결과 및 고찰

4-1. 가교도

고무의 가교 특성은 다양한 연구 방법을 통해 이루어지고 있으나 현재까지도 최종 제품의 물성과 배합 및 공정 조건과의 관계를 정량적인 방법으로 예측하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.⁹⁻¹⁰ 가교도 해석 방법에는 용매 팽윤(solvent swelling)방법, Mooney-Riven방법¹¹ 과 물성 비교 방법¹²이 일반적이며 DSC방법¹³⁻¹⁴도 보고되고 있다. DSC는 고분자의 중요한 열적 성질들인 유리전이온도(Tg), 결정화온도(Tc), 용융온도(Tm) 뿐만 아니라 산화 반응이나 가교 반응 및 열화(degradation) 등의 다양한 정보에 대한 기본적인 분석이 가능하며¹⁵, 특히 고무 반응에서와 같은 복잡한 반응 메커니즘에 대해서도 상대적으로 간단한 실험을 통하여 고무의 반응을 정량적으로 해석이 가능하다는 점에서 많은 주목을 받고 있는 연구 방법이다. DSC는 별도로 제어되는 가열시스템에 의해 기준시료와 분석시료가 가열되면서 두 시료의 온도를 같게 하기 위해 필요한 전력이 기록되면서 DSC 열분석도를 얻을 수 있는데, 공급되는 가열기의 승온속도가 대단히 중요한 실험 변수가 된다.

본 연구에서는 DSC방법을 이용하여 가교도를 측정하였는데 DSC는 별도로 제어되는 가열시스템에 의해 기준시료와 분석시료가 가열되면서 두 시료의 온도를 같게 하기 위해 필요한 전력이 기록되면서 DSC 열분석도를 얻을 수 있는데, 공급되는 가열기의 승온속도가 대단히 중요한 실험 변수가 된다.

각 시료의 가교도(degree of curing)는 식(4)로부터 10°C/min 승온속도로 측정된 미가교 고무 배합물 및 가교반응을 거친 고무 배합물의 열분석도를 통해

각각의 피크 면적을 측정하여 계산할 수 있었다. ΔH_0 는 미가교 시료의 피크 면적이고 ΔH 는 가교 공정을 거친 시료의 피크 면적이다.

$$(\text{Degree of curing}) = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \times 100 (\%) \quad (4)$$

DSC를 이용한 가교도 측정 방법은 Fig. 4에 나타내었다.



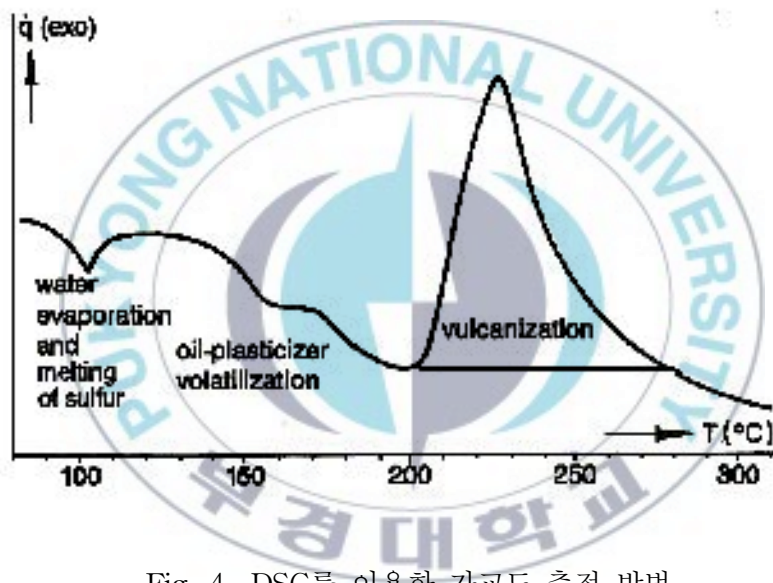


Fig. 4 DSC를 이용한 가교도 측정 방법.

4-1-1. 마이크로웨이브 가교와 열풍가교에서의 가교도 평가

본 연구에서는 현재 가장 널리 쓰이고 있는 연속가교 방식인 열풍가교와 마이크로웨이브 가교시 가교 효율을 알아보고자 Table 3과 같이 동일한 배합으로 두 가지의 서로 다른 가교 방법을 통해 가교도 차이를 알아보았다.

그 결과 Fig. 5와 Fig. 6에서 알 수 있듯이 열풍가교 방식에 비해 마이크로웨이브 가교시 가교가 빨리 진행된다는 것을 알았으며 Fig. 6의 열풍가교에서는 컴파운드의 두께가 가교에 크게 영향을 미치는 반면 Fig. 5의 마이크로웨이브 가교에서는 컴파운드의 두께가 가교에 크게 영향을 미치지 않는다. 이는 열풍가교 방식은 열풍에 의해 표면부터 시편이 가열 되어 점점 시편 중앙으로 가열이 이루어져 가교가 되나 마이크로웨이브 가교는 극성을 가진 물질이 UHF-Field 내에서 분자들이 상하 및 회전 운동에 의해 시편 전체적으로 가열이 이루어져 열풍가교 방식에 비해 가교 시간이 훨씬 짧아지는 것으로 판단된다.

Table 4. 가교도 비교 배합표

Recipe code Material	UHF 4-2	UHF 4-5	UHF 4-6
KEP510	100	100	100
FEF(N550)	20	80	140
P-3	20	50	75
ZnO	5	5	5
St/A	1	1	1
Sulfur	1	1	1
TT	1.5	1.5	1.5
M	1	1	1

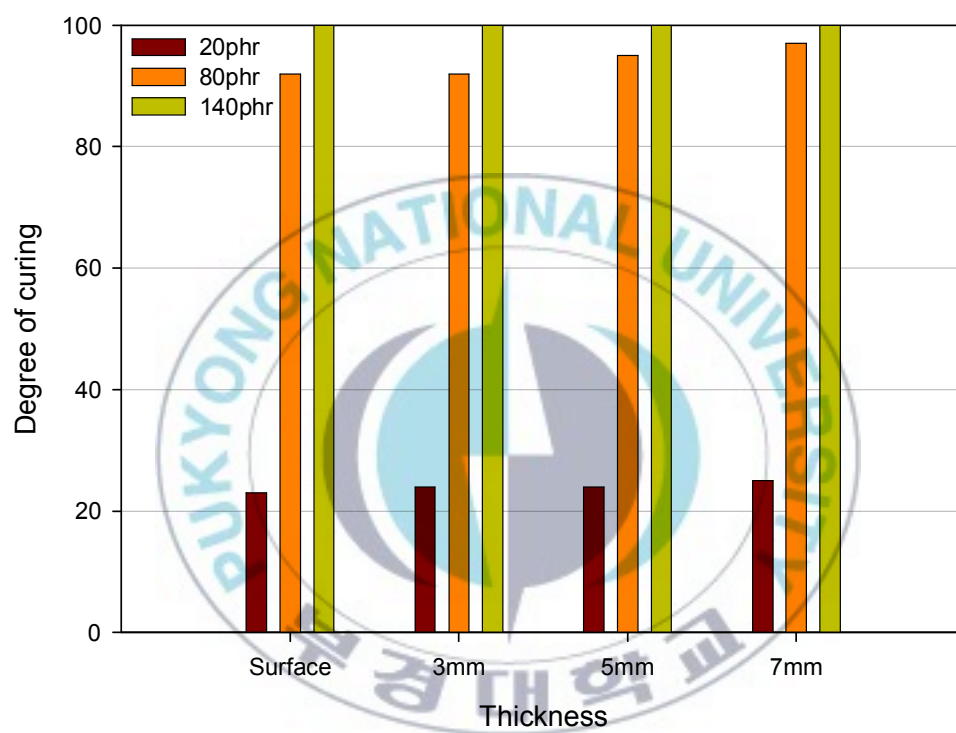


Fig. 5 EPDM의 카본 블랙 함량별 마이크로웨이브 가교(가교시간 : 30초).

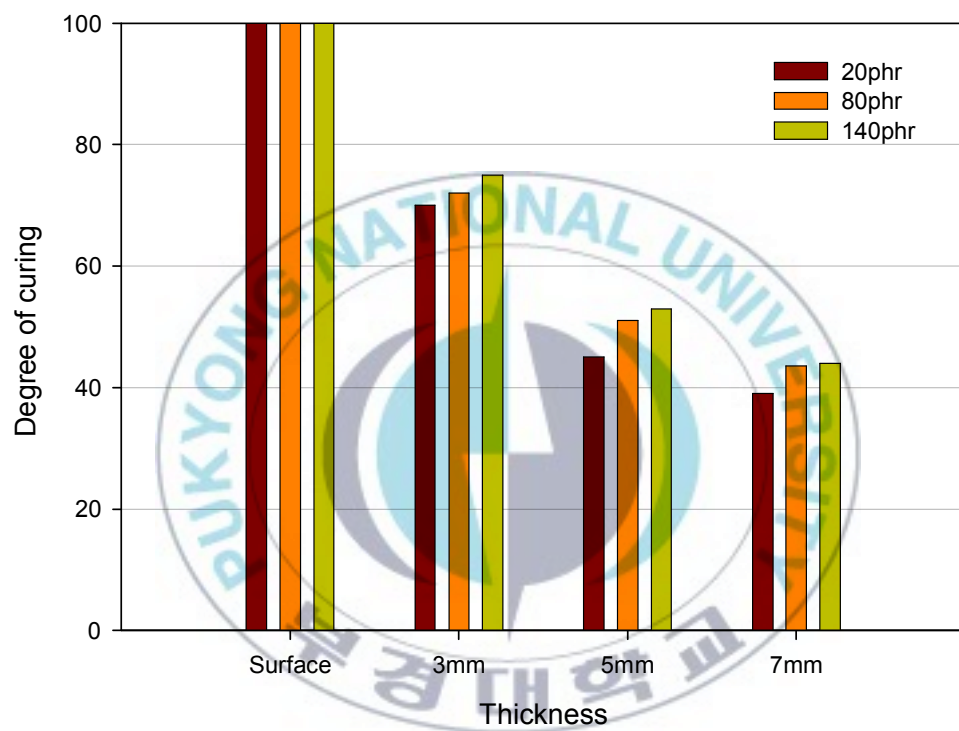


Fig. 6 EPDM의 카본 블랙 함량별 열풍가교(가교시간 : 420초).

Table 5. 에너지원별 가교 특성 비교

에너지원종류		열풍가교		마이크로웨이브가교	
영향인자	컴파운드 두께	매우 높음		낮음	
	가교 시간	높음		낮음	
가교도 100% 조건		두께 1~3mm 이하	250℃, 7분 이상	카본블랙 30wt% 이상	1.7KW급 30초 이상
가교 효율		낮음		높음	

4-1-2. 마이크로파 노출시간에 따른 가교도 평가

카본블랙의 함량과 가교 시간이 마이크로웨이브 가교에 미치는 영향을 알아보고자 Table 3과 같이 동일한 배합에 카본블랙의 함량만 달리 하여 가교도를 측정 하였다. Fig. 5와 Fig. 7에서 알 수 있듯이 카본블랙의 함량이 증가할수록 그리고 가교 시간이 증가할수록 가교도는 증가하였으며 카본블랙의 함량이 80phr이고 마이크로웨이브 가교 시간이 30초 일때 90% 이상 가교가 되었다.



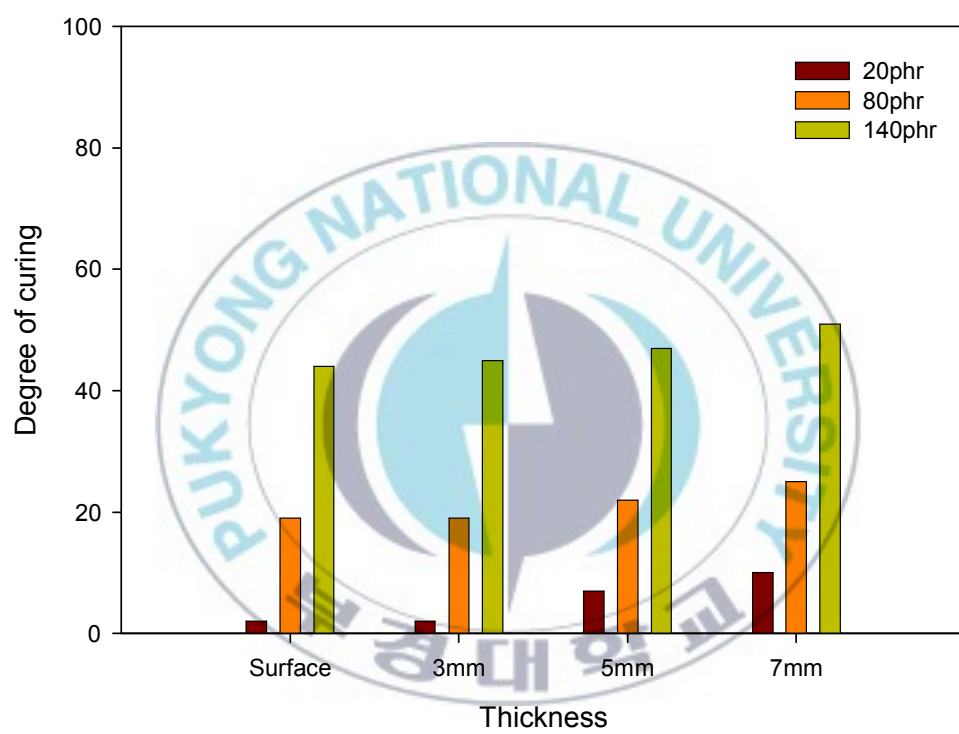


Fig. 7 EPDM의 카본 블랙 함량별 마이크로웨이브 가교(가교시간 : 10초).

4-2. 물성 평가

마이크로웨이브 가교시 물성을 평가하고자 마이크로웨이브로 가교한 시편의 물성을 평가하였다.

본 연구에서는 마이크로웨이브의 가열 특성상 극성인자를 포함했을 경우 발열 반응이 활발히 일어나는 점을 감안하여 비극성 고무인 EPDM과 극성 고무인 NBR 두 종류의 고무를 사용하여 물성을 평가 하였으며 또한 보강제로는 카본블랙(Carbon Black)과 실리카(Silica) 두 종류를 사용하여 물성을 평가 하였으며 마이크로웨이브의 출력이 가교에 미치는 영향을 살펴보았다.

시편의 크기는 150mm X 150mm X 3mm로 시편을 만들어 정해진 시간동안 마이크로웨이브로 가교 하였으며 가교 후 발열반응에 의한 가교가 일어나지 않도록 시편은 냉장 보관 후 ASTM D412에 따라 아령(dumber)형 시편을 만들어 UTM(미국, Instron사의 Universal Testing Machine)을 사용하여 기계적 물성을 평가하였다.

4-2-1. EPDM vs NBR

극성인자가 마이크로웨이브가교에 미치는 영향을 알아보기 위하여 진행된 실험으로서 보강제로는 실리카(Silica)를 사용하여 배합 하였으며 각각의 고무에 맞는 오일(Oil)과 가황 촉진제를 선정하여 배합 하였으며 그 배합 표는 Table 5에 나타내었다.

결과는 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었으며 예상과는 달리 비극성 고무인 EPDM에서 물성이 더 높게 나왔다. 이는 가교 시편을 확인 한 결과 EPDM과는 달리 NBR 고무 시편에서 마이크로웨이브 가교 후 고무내에 기포가 발생하여 인장 테스트 결과가 좋지 않게 나온 것으로 예상된다.¹⁶



Table 6. EPDM vs NBR의 물성 평가 배합표

Recipe code Material	UHF 1-1	UHF 1-2
KEP 510	100	-
KNB 35L	-	100
Z-155	80	80
P-3	50	-
DOP	-	15
ZnO	5	5
St/A	1	1
Sulfur	1	1.5
TT	1.5	-
M	1	-
DM	-	1.5
TS	-	0.5

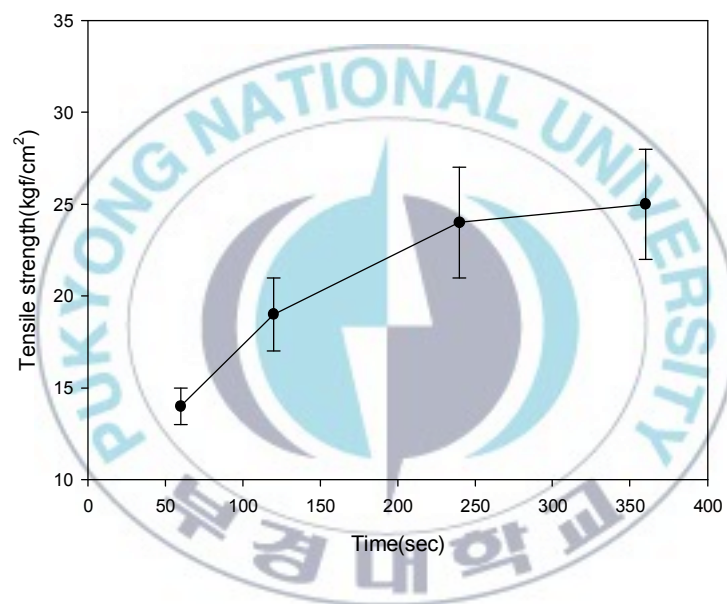


Fig. 8 마이크로웨이브로 가교한 EPDM 고무의 인장강도 평가.

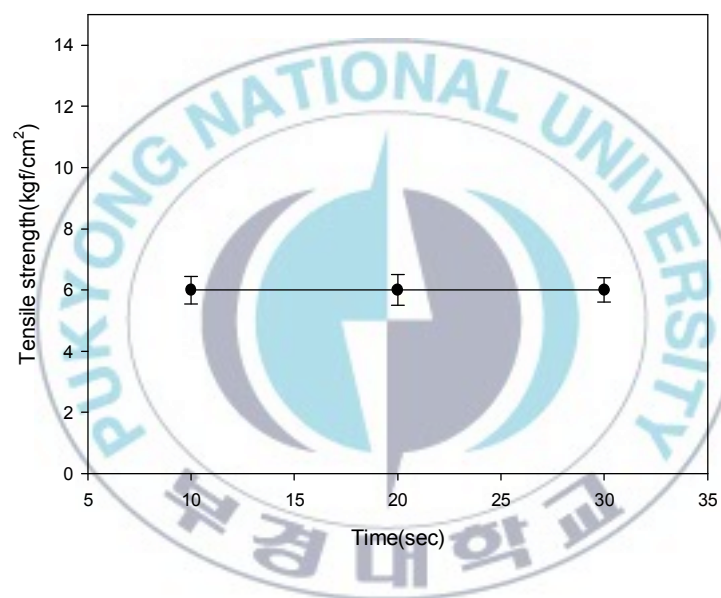


Fig. 9 마이크로웨이브로 가교한 NBR 고무의 인장강도 평가.

4-2-2. 카본 블랙 vs 실리카

보강제로 가장 많이 쓰이는 카본 블랙과 실리카에서의 물성 차이를 알아보기 위하여 실험을 진행 하였다. 이 실험 역시 두 보강제 사이에서의 가교 후 물성 차이를 명확히 알아보기 위하여 비극성 고무인 EPDM을 사용하여 시편을 제작 하였으며 보강제의 종류를 제외한 나머지 재료는 동일하게 사용 하였다. 이 실험에 사용된 배합은 Table 6에 나타내었으며 그 결과는 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다.

실험 결과 카본 블랙과 실리카 모두 가교 시간이 증가할수록 물성이 증가하였으며 실리카에 비해 카본블랙이 짧은 시간동안 인장이 빠르게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과가 나타난 이유는 마이크로파 가교 특성인 극성기로 인한 가열 반응이 실리카에 비해 카본 블랙이 월등히 많은 극성기를 포함하고 있어 카본 블랙을 첨가한 배합에서 가열에 의한 가교가 빠른 시간에 이루어져 물성의 증가 역시 빠르게 상승한 것으로 생각된다.¹⁷ 카본 블랙의 경우 30초 이상 가교시 시편이 불에 타는 현상이 관찰 되어 30초 이후의 실험 진행은 불가피 하게 생략하였다.

Table 7. 카본 블랙 vs 실리카 물성 평가 배합표

Recipe code Material	UHF 2-1	UHF 2-2
KEP 510	100	100
FEF(N550)	80	-
Z-155	-	80
P-3	50	50
ZnO	5	5
St/A	1	1
Sulfur	1	1
TT	1.5	1.5
M	1	1

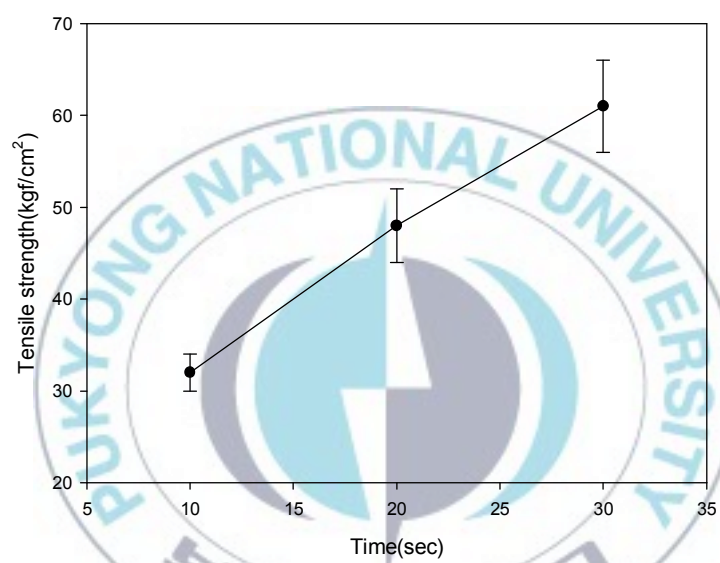


Fig. 10 카본 블랙의 마이크웨이브 가교 물성.

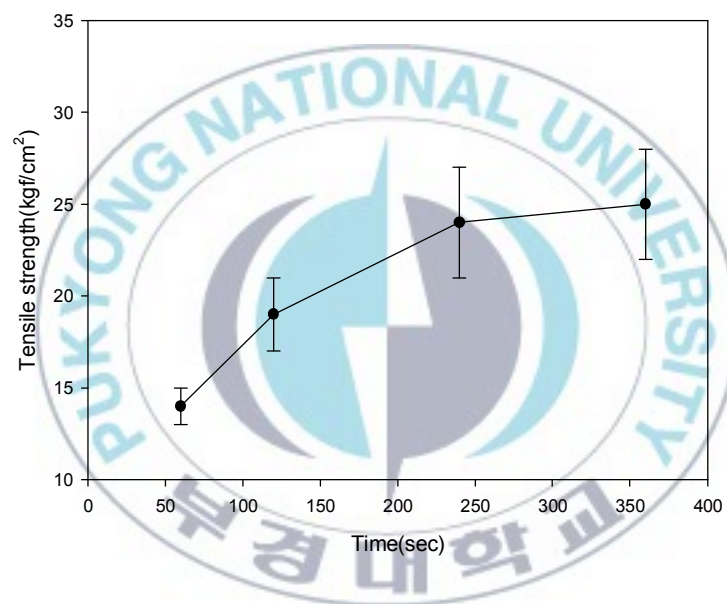


Fig. 11 실리카의 마이크로웨이브 가교 물성.

4-2-3. 마이크로웨이브 출력별

본 연구에서는 마이크로웨이브의 출력이 물성에 미치는 영향을 알아보고자 진행하였으며 마이크로웨이브의 출력은 620w와 1700w 두 종류를 비교하여 진행하였다. 본 연구에 사용되어진 배합표는 Table 6의 실리카 배합이다.

그 결과는 Fig. 12에 나타내었다. 출력의 차이가 약 3배가 남에도 불구하고 물성의 차이는 크게 나타나지 않았으며 오히려 620w에서 물성의 편차가 더 낮게 나왔다 그 이유는 마이크로웨이브 가교 후 시편을 관찰한 결과 1700w에서 가교한 시편의 표면은 기포가 생긴 반면 620w에서 가교한 시편의 표면에서는 그러한 현상이 더 적게 나타났다. 이 실험으로 미루어 마이크로웨이브 가교시 고출력으로 단 시간 시편의 가교 보다 저출력에서 조금 더 많은 시간동안 시편을 가교 하는 것이 물성에 더 낮은 영향을 주는 것으로 생각되어 지며 이와 유사한 연구결과가 보고된바 있다.¹⁸

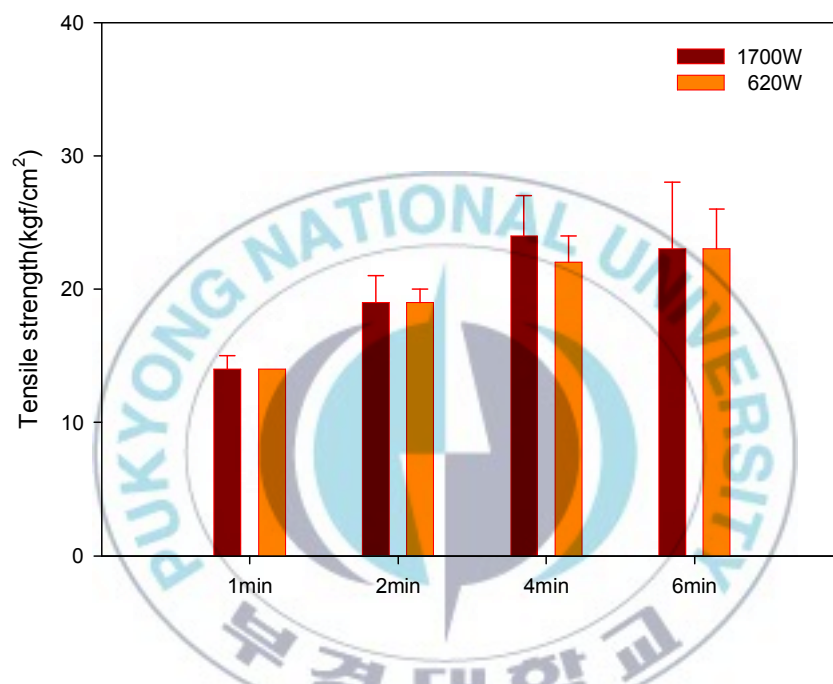


Fig. 12 마이크로웨이브 출력별 물성 비교.

4-3. 마이크로웨이브 조사에 의한 시편의 표면 온도

마이크로웨이브로 고무 시편을 가교시 가교도와 고무 시편의 온도 변화에 관해 알아보고자 실험을 진행 하였다. 이 실험에 사용된 배합표는 Table 7에 나타냈었다. 가교도와 마찬가지로 고무 시편의 온도는 시간이 지날수록 증가 하는 경향을 나타내었으며 이는 비극성 고무인 EPDM 보다 극성 고무인 NBR에서 고무 시편의 온도가 더 높게 나왔으며 이는 보강제의 첨가 유무에 상관없이 없었다. EPDM 고무에 카본 블랙과 실리카를 첨가한 경우에는 실리카에 비해 카본 블랙이 더 높은 온도를 나타내었다. 그 결과는 Table 8에 나타내었다. 카본 블랙을 첨가한 시편에서는 마이크로웨이브로 30초 이상 가교시 시편이 불에 타는 현상이 관찰되어 부득이 20초 까지만 온도를 측정하였다.



Table 8. 온도 비교 배합표

Recipe code Material	UHF 5-1	UHF 5-2	UHF 5-3	UHF 5-4	UHF 5-5
KEP 510	100	100	100	-	-
KNB 35L	-	-	-	100	100
FEF(N550)	-	80	-	-	-
Z-155	-	-	80	-	80
P-3	-	50	50	-	50
ZnO	5	5	5	5	5
St/A	1	1	1	1	1
Sulfur	1	1	1	1	1
TT	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
M	1	1	1	1	1

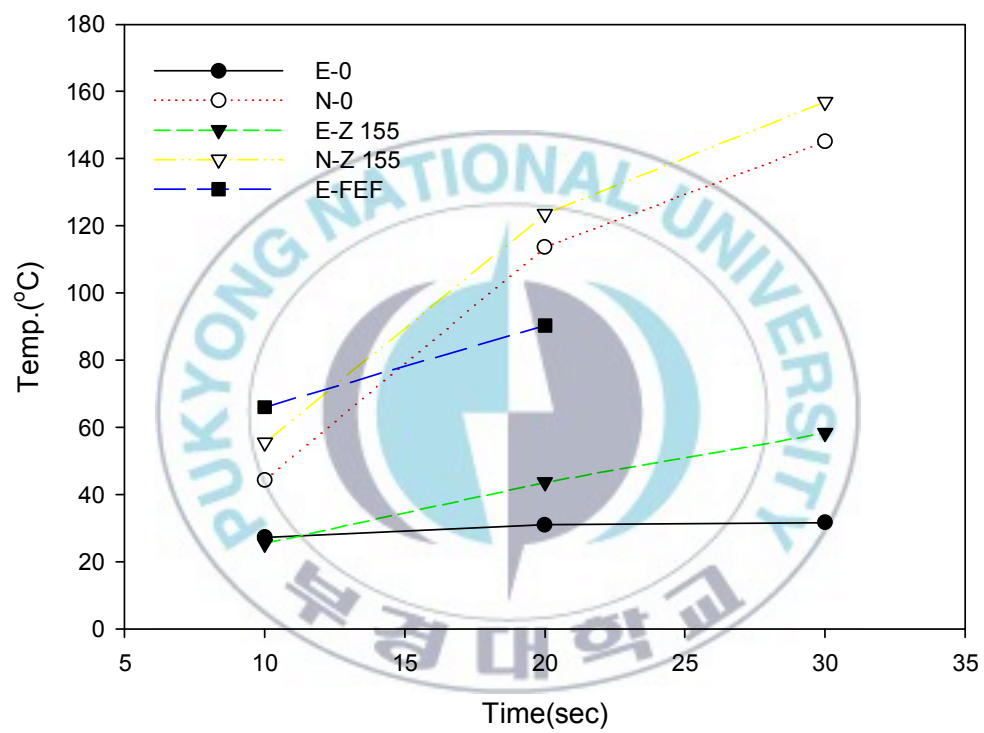


Fig. 13 마이크로웨이브 가교 온도 비교

5. 결론

마이크로웨이브를 이용한 고무의 가교 특성 연구 결과는 다음과 같다.

1. 마이크로웨이브 가교 조건에서는 카본 블랙 함량에 따라 편차가 크게 나타나며 카본 블랙 함량이 20phr인 경우 30초 가교시에도 30% 미만의 가교도를 나타내었으며 80phr 30초 가교 조건에서는 100%의 가교도를 나타내었다.
2. 100%의 가교 조건을 만족시키기 위해서는 열풍가교 타입은 두께가 1~3mm 이하이어야 하고 250°C 7분 이상의 시간이 소요되는 반면 마이크로웨이브 가교 타입에서는 카본 블랙의 함량이 30wt% 이상 30초 이상의 조건에서 100% 가교도를 보였다.
3. 마이크로웨이브 가교시에는 비극성 고무인 EPDM 보다는 극성 고무인 NBR이 그리고 보강제로는 실리카(Silica) 보다는 카본 블랙(Carbon Black)이 효과적이었다.
4. 가교에 영향을 끼치는 인자로는 컴파운드의 두께, 가교 조건 그리고 카본 블랙의 함량이 있었으며 열풍가교 타입에서는 컴파운드의 두께에 가장 큰 영향을 받는 반면 마이크로웨이브 가교 타입에서 가교에 가장 큰 영향을 끼치는 인자로는 카본 블랙의 함량이었다.

Reference

1. W. Hofmann, "Rubber Technology Handbook", ed. by W. Hofmann, p. 399, Oxford University Press, USA, 1989.
2. 조원제, 최세영, 유종선, 하창식, 윤정식 譯, "고무기술의 기초", p. 197, 한국 신발 · 피혁연구소, 2000.
3. Kuan-Tzong Lee & Wei-Mon Yan, "Mixed convection heat transfer in horizontal rectangular ducts with transpiration effects", *Int. J. Heat Mass Transfer*. Vol. 41, No. 2, pp. 411-423, 1998
4. Wojciech Puacz, "Application of microwave heating to the determination of free, combined and total sulphur in rubber", *Talanta* 42 (1995) 1999-2006.
5. Erico M.M. Flores, "Application of microwave induced combustion in closed vessels for carbon black-containing elastomer decomposition", *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 1065- 1071
6. 김은영, 이덕원, "UHF-Field를 이용한 가교 폴리에틸렌 제조에 대하여", *Polymer(Korea)* Vol. 4, NO. 4, July 1980
7. Aaron S. Blicblau, "Effect of microwave curing carbon doped epoxy adhesive-polycarbonate joints", *International Journal of Adhesion & Adhesives* 20 (2000) 489-495
8. Published by the EPRI Center For Materials Fabrication, "Industrial microwave heating application", Vol. 4, No. 3
9. V. J. Duchacek, "Effect of temperature on the course of thiuram-accelerated sulfur vulcanization", *J. Appl. Polm. Sci*, 19, 1617 (1975).

10. D. S. Champbell, "Structural Characterization of Vulcanizates XI. Network-Bound Accelerator Residues", *Rubber Chem. Technol.* 44, 771 (1971).
11. M. Mooney, "A Theory of Large Elastic Deformation", *J. Appl. Phys.* 11, 582 (1940).
12. G. Gee and S. H. Morrel, "Quantitative Characterization of Cure IV. Definition and Measurement of Rate of Cure for Pure-Gum Natural-Rubber Compounds", *Rubber Chem. & Technol. J.* 25, 254, (1952).
13. D. W. Brazier, C. H. Nickel, "Thermoanalytical Methods in Vulcanizate Analysis I. Differential Scanning Calorimetry and the Heat of Vulcanization", *Rubber Chem. Technol.* 48, 26 (1975).
14. M. L. Bhaumik, D. Banerjee, and A. K. Sircar, "Studies in hard rubber reaction. Part II. Effect of organic accelerators", *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 1367 (1965).
15. J. K. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1984.
16. D. Martin, "Vulcanization of rubber mixtures by simultaneous electron beam and microwave irradiation", *Radiation Physics and Chemistry* 65 (2002) 63-65
17. N. Dishovsky, "On the correlation between electromagnetic waves absorption and electrical conductivity of carbon black filled polyethylenes", *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 403-409
18. Sandhya Rao, "Cure studies on bifunctional epoxy matrices using a domestic microwave oven", *Polymer Testing* 27 (2008) 645-652

감사의 글

되돌아 보면 정말 시간이 빠르게 흘러간거 같다는 생각이 듭니다. 살아오면서 2년이 이렇게 빠르게 지나간 적은 없었던거 같은데... 대학원 2년간의 시간은 정말 바쁘게 생활을 하였습니다. 대학원 수업과 연구소 생활을 동시에 해나갔으니 말이죠. 친구들 중 누구도 내가 대학원에 진학할 거라고는 생각도 못 했을것입니다. 물론 저 역시도 그랬으니 말이죠.

대학원 생활 동안 많은 가르침을 주신 이원기 교수님 정말 감사드립니다. 그리고 이 논문을 심사해 주신 박상보 교수님 박성수 교수님께도 감사의 인사를 드리며 대학원 수업에서 많은 가르침을 주신 민성기 교수님 이봉 교수님께도 감사의 인사를 드립니다.

2년간 연구소에서 한참 모자란 저를 이끌어 주신 배종우 박사님 이진혁 선임님 그리고 우리 사수 김정수 선임님께도 감사 드리며 연구소 모든 분들께 감사드립니다.

대학원 생활과 연구소 생활을 함께 했던 진호 종현이 정말 고맙다. 그리고 우리 친구들 내가 힘들 때 마다 위로 해주고 격려 해줘서 정말 고맙다.

무엇보다도 이 자리에 있을 수 있게 해 주신 부모님께 가장 큰 감사의 인사를 드리고 싶습니다. 정말 감사합니다.