

마이크로파를 응용한 Rubber Compound의 가황

- (I) 마이크로파에 의한 White Carbon의 가열특성 -

박 찬 영, 김 정 곤, 민 성 기
부경대학교 고분자공학과

Microwave Application to the Vulcanization of Rubber Compound

-(I) The Heating Characteristics of White Carbon by Microwave-

C. Y. Park, J. K. Kim, S. K. Min

Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

ABSTRACT

Since the rigid and continuous networks of high-purity silica(white carbon) were relatively transparent to microwaves, high purity silica coupled with microwaves using a zirconia susceptor at room temperature and it was then heated to its melting temperature. The low-purity silica, contained small amount of impurities, yielded greater microwave absorption owing to easy motion of the interstitial alkali ions and it was then heated to its melting temperature. X-ray diffraction patterns of the low-purity silica were broader than those of the high-purity silica due to higher concentration of non-bridging bond and more deformed random network structure.

In the vulcanization process of whitened or coloured rubber compound which is employing low-purity silica(white carbon) as a reinforcing filler, vulcanizate could be obtained effectively by microwave heating energy.

I. 서 론

내부 발열, 선택 가열 및 급속 가열 등에 의한 에너지를 절약할 수 있는 특성을 지닌 마이크로파 에너지는 오래 전부터 식품품의 제조, 광석 및 펄프의 건조 공정, 고무의 가황 공정 등에 이용되고 있으며¹⁻⁶⁾, 또한 마이크로파 에너지를 이용하여 polymer 및 composite 가공⁷⁻⁹⁾, 중합속도 증가¹⁰⁻¹²⁾, 열경화성 에폭시

수지의 Tg 상승¹⁰⁾, 그래파이트섬유와 matrix간의 계면접착력 향상^{8,13)}, 복합재료의 기계적 성질 증가¹⁴⁾, 석탄의 가공¹⁵⁾, 폐기물처리¹⁶⁾, 압출고무의 가황¹⁷⁾ 등에 응용을 시도한 연구가 보고되어 있다. 한편, 가열 특성 및 마이크로파와 물질간의 상호작용을 규명하기 위하여 많은 연구자들이 에너지 손실 기구로서 전자분극에 의한 손실(electronic polarization loss), 배향분극에 의한 손실(orientation polarization loss), 이

온 변형에 의한 손실(ion deformation loss), 이온 점프 완화에 의한 손실(ion-jump relaxation loss), 전기 전도에 의한 손실(electric conduction loss), 계면 분극에 의한 손실(interfacial polarization loss) 등의 기구를 통하여 마이크로파 에너지가 물질로 전달되어 가열된다고 주장하고 있다¹⁸⁻²¹⁾.

고무산업에 있어서 마이크로파는 고무압출물의 연속가황 뿐만 아니라 압축성형 및 이송성형에 앞서 rubber slug와 preform에 대한 batch 예열에 적용되고 있다. 고무에 대한 마이크로파의 가열효과는 재료의 전체 부피를 통하여 균일하게 일어나는 에너지 분산의 결과이며 일반적으로 고무는 낮은 열전도도를 가지므로 이와 같은 가열특징은 가황공정 동안 신속하고 균일한 온도상승에 효과적이다.

마이크로파 에너지를 백색 또는 착색고무의 가황 공정에 이용하기 위해서는 마이크로파와 재료(고무 및 충전제)간의 상호작용, 마이크로파에 의한 재료(고무 및 충전제)의 가열 특성을 비롯하여 고무 물성에 미치는 이들의 영향에 대한 연구가 요구된다.

본 연구에서는 백색 또는 착색고무 가황 공정에 있어서 충전제로서 실리카(white carbon)를 사용할 때 마이크로파 에너지의 적용 가능성 및 마이크로파가 실리카에 미치는 영향을 검토하기 위하여 가변식 산업용 마이크로파 가열 장치에 의한 실리카의 가열 특성에 대하여 알아보았다.

II. 실험 방법

1. 실험 장치

본 실험에서는 장시간 가동할 수 있고 전압 조절이 가능한 산업용 마이크로파 가열 장치(Cober model S6F, 2.45 GHz, 6kW)를 사용하였다. 이 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. Dummy load와 3port circulator는 발생된 마이크로파가 시편에 흡수되지 않고 반사되어 발생 장치로 되돌아오는 마이크로파를 흡수하여 마이크로파 발생 장치의 훼손을 방지하기 위한 것

이다. 부착된 두 개의 전압계는 각각 공급되는 마이크로파 에너지 양과 시편에 흡수되지 못하고 반사된 마이크로파 에너지 양을 측정하는데 사용된다. 공급되는 마이크로파는 WR-284 waveguide를 따라 반응 용기 내에 있는 시편에 공급되어지고, waveguide에 부착된 tuner의 조절에 의해 반사되는 마이크로파의 양을 최소로 한다. 반응 용기는 스테인레스 스틸재질을 이용하여 상자형으로 만들고, 사용 목적에 따라 쉽게 제거할 수 있는 스테인레스 스틸재질로 된 작은 용기를 제작 부착하였다. 또한 Fig. 2와 같이 작은 용기 내에 저온 단열재(alumina fiber)와 고온 단열재(Babcock-Wilcox 17C)로 보온 단열된 반응실을 만들고 중앙에

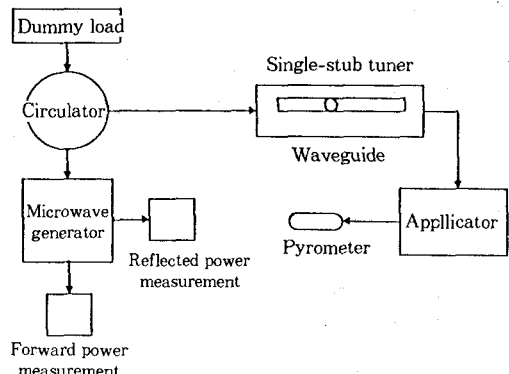


Fig. 1. The schematic representation of microwave heating system.

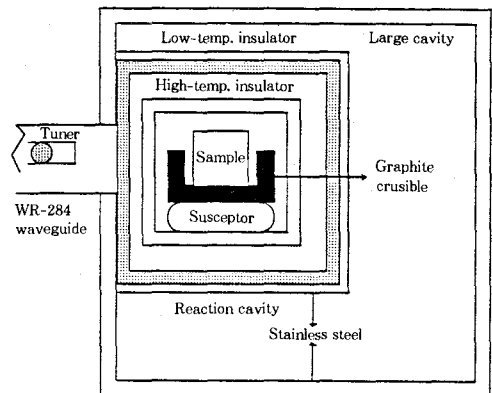


Fig. 2. The schematic diagram of microwave cavity configuration.

흑연 도가니를 놓고 그 안에 시편을 놓고 가열하였다. 시편의 손실 정접($\tan \delta$)이 낮아 시편이 상온에서 마이크로파를 흡수하지 않을 경우, 마이크로파 흡수체를 흑연 도가니 주위에 설치하여 시편을 간접 가열하였다. 가열 중, 시편의 온도 측정은 반응 용기의 정면 중앙에 만든 직경 20mm의 구멍을 통하여 고온용 광학 측정계(Micron model 210S)로 측정하였고, 시편의 가열 온도는 부착된 가변 전압기를 사용하여 조절하였다.

2. 시료 및 분석

출발 물질로는 고순도 실리카(Aldrich 사제, 광학용 비정질, 순도 99.9%)와 저순도 실리카(순도 97.0%)를 사용하였다. 이들 출발 물질을 알루미늄 막자 사발을 사용하여 $100\mu\text{m}$ 이하로 분쇄하였다. 분쇄된 시료를 원통형의 금형몰드($\phi \approx 1.28\text{mm}$, $h \approx 0.71\text{mm}$)를 사용하여 결합제의 첨가 없이 230MPa의 압력으로 일축 가압 성형하여 시편으로 하였다. 시편 밀도는 Archimedes법으로 측정하였으며, 이때 사용한 매질은 증류수이었다. 시편의 화학 성분 분석은 electron microprobe(Camebax SX-50)를 사용하였다. 또한, 마이크로파에 의해 가열된 후 실온 냉각된 시편의 비 결정성을 조사하기 위하여 XRD(Scintag model PADV)분석을 행하였으며, 이때 측정 조건은 Zr-Y Balance-filtered $\text{MoK}\alpha$, 50kV-40mA, step scanning으로 주사 시간은 40초이었다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2와 같이 반응 용기 내에 실리카 시편을 설치한 후, 마이크로파로 가열한 결과, 저순도 실리카는 마이크로파 흡수체(지르코니아) 없이도 가열되었지만, 고순도 실리카는 출력을 증가시키더라도 마이크로파에 의하여 가열되지 않았다. 따라서, 고순도 실리카는 반응 용기 내에 놓여 있는 흑연 도가니 주위에 마이크로파 흡수체를 설치하여 시편을 가열하는 간접 가

열 방식을 선택하여 가열하였다. 이들 시편들이 가열될 때 시편에 가해진 에너지 양의 변화를 측정하여 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4를 보면 저순도 실리카인 경우 가열에 요구되는 최대 출력은 1.0kW 정도이고, 고순도 실리카인 경우 가열에 요구되는 최대 출력은 약 2.0kW이었다. 이는 낮은

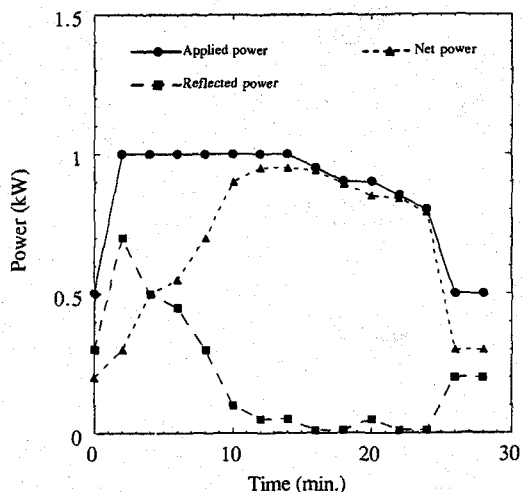


Fig. 3. The microwave power profile of microwave heated low-purity silica without a susceptor.

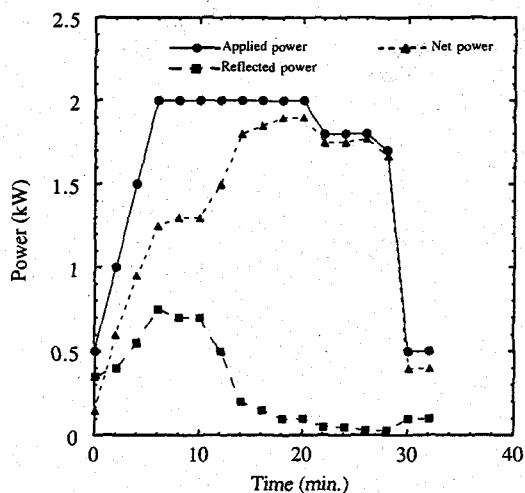


Fig. 4. The microwave power profile of microwave heated high-purity silica without a susceptor.

손실 정접($\tan \delta$)을 가진 물질은 상온에서 마이크로파의 출력이 낮은 경우, 마이크로파를 흡수하지 않지만, 마이크로파의 출력이 크게 증가되면 마이크로파를 흡수한다는 것을 보여준다.

시편에 실제로 흡수되어진 마이크로파 에너지의 양은 공급되는 전력의 세기(forward power)에서 반사되어지는 전력의 세기(reflected power)를 뺀 값(net power)이다. 저순도 실리카의 경우, 시간이 경과함에 따라 reflected power가 최소가 되어 net power가 최대가 된다는 것은 저순도 실리카가 마이크로파 흡수체의 도움 없이 효과적으로 마이크로파를 흡수하여 가열된다는 것을 보여준다. 고순도 실리카의 경우도 비슷한 경향을 보이지만, 고순도 실리카는 마이크로파 흡수체에 비해 매우 낮은 $\tan \delta$ 의 특성을 가지고 있으므로, 공급되는 마이크로파의 일부가 시편을 둘러싸고 있는 보온 단열재(alumina fiber)에 흡수되고, 대부분은 마이크로파 흡수체에 흡수되어 가열된 마이크로파 흡수체의 열전도 효과에 따라 시편의 온도가 특정의 임계 온도에도달하였을 때 시편이 마이크로파를 흡수하여 용융점까지 가열된다고 사료된다.

저순도 실리카 및 고순도 실리카의 가열 시간에 따른 온도의 변화를 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 저순도 실리카는 마이크로파 흡수체의 도움 없이 효과적으로 마이크로파를 흡수하여 약 15분 만에 시료의 온도가 1,550°C에 도달하였고, 이 온도에서 10분간 유지한 후 상온의 공기 중에서 냉각시켰다. 냉각된 시편을 육안으로 보아서 비정질 글라스이었다. 한편, 고순도 실리카는 마이크로파 흡수체의 도움으로 효과적으로 마이크로파를 흡수하여 약 20분만에 시편의 온도가 1,650°C 도달하였고, 이 온도에서 10분간 유지한 후 상온의 공기 중에서 냉각시켰다. 이 냉각된 시편 역시 육안으로 보아서 비정질 글라스이었다.

Fig. 3과 Fig. 5의 결과로부터 저순도 실리카의 경우, 마이크로파 흡수체의 도움 없이 적은 출력의 조건 하에서 효과적으로 상온에서 마이크로파를 흡수하여 1,550°C까지 쉽게 가열되어 용융 되었다고 결론 지을

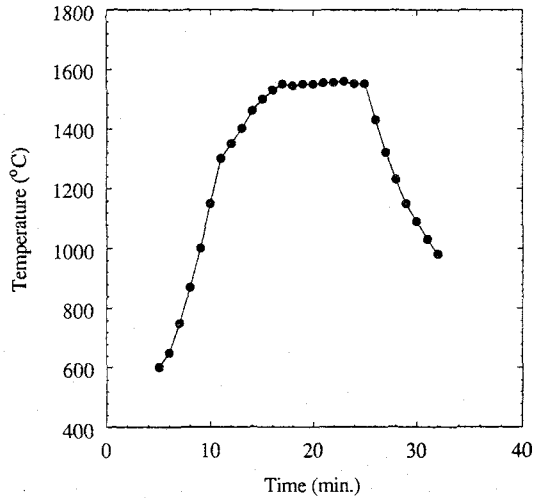


Fig. 5. The temperature profile of microwave heated low-purity silica.

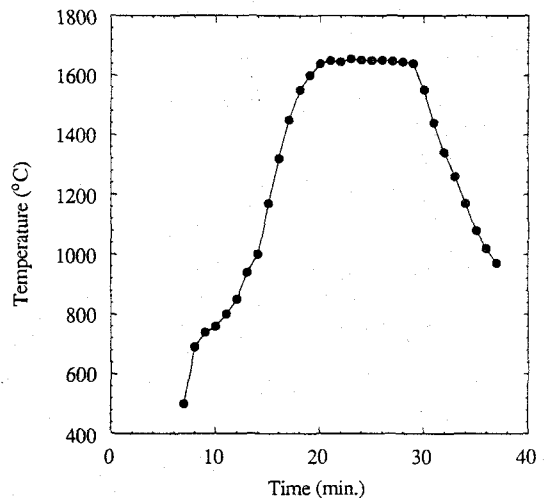


Fig. 6. The temperature profile of microwave heated high-purity silica.

수 있다. 저순도 실리카가 마이크로파 흡수체의 도움 없이 적은 출력의 조건 하에서 마이크로파를 쉽게 흡수하는가를 규명하기 위하여 화학 분석을 한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1을 살펴보면, 불순물로서 Fe^{2+} (1.70wt%), Na^{1+} (0.68wt%), K^{1+} (0.48wt%) 등의 알칼리 이온들을 다량 함유하고 있다.

Table 1. The chemical analyses of high-purity and low-purity silica

Sample Composition	unit : wt%	
	High-purity silica	Low-purity silica
SiO ₂	99.99	96.80
Fe	—	1.71
Na	—	0.68
K	—	0.48
Mg	—	0.17
Al	—	0.16

따라서, 저순도 실리카가 마이크로파를 쉽게 흡수하는 이유는 이들 불순물인 알칼리 이온의 존재에 의한 높은 $\tan \delta$ 를 갖기 때문이라고 생각할 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 6의 결과로부터 고순도 실리카의 경우, 시편이 가열되어 온도가 1,000°C 이상이 될 때 마이크로파의 반사량이 급격히 감소함을 확인할 수 있었다. 이 현상은 상온에서 석영 마이크로파를 흡수하지 않지만 1,000°C 이상 온도에서 마이크로파를 흡수한다는 Hassler의 연구 결과²²⁾를 참고하여 추정해 보면, 마이크로파 흡수체가 상온에서 마이크로파를 흡수하여 고온으로 발열된 후, 열전도 효과에 따라 간접 가열된 시편의 온도가 1,000°C 정도가 되면, 시편의 $\tan \delta$ 가 기하급수적으로 증가되어 시편의 마이크로파를 잘 흡수하기 시작하여 1,650°C까지 가열되어 용융되었다고 생각할 수 있다.

가열 냉각된 저순도 및 고순도 실리카의 XRD분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 저순도 실리카, Fig. 7(b)는 고순도 실리카의 X선 패턴으로 모두 비정질상임을 나타내고, 저순도 실리카의 X선 패턴이 고순도 실리카의 X선 패턴보다 퍼져 있음을 보여준다. 이는 고순도 실리카 보다 저순도 실리카가 좀 더 불규칙적인 망목구조를 갖고 있다고 생각할 수 있다. 이들의 비정질상을 확인하기 위하여 증류수를 사용하여 Archimedes의 원리에 따라 각 5회씩 측정하여 평균을 계산하여 구한 고순도 및 저순도 실리카의 평균 밀도는 2.20 및 2.19g/cm³이었다. 이 평균 밀도

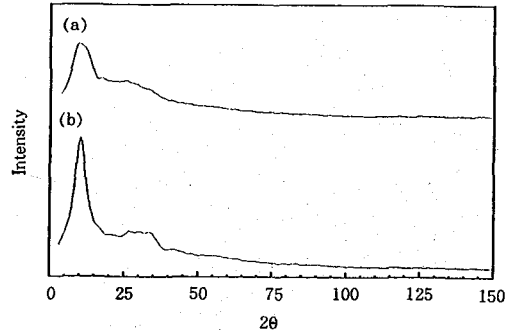


Fig. 7. The X-ray patterns of (a) microwave heated silica sand and (b) microwave heated fused silica.

의 값은 다른 연구자의 밀도 값과 같았다²³⁾. 저순도 실리카가 더 불규칙적인 망목구조를 가지는 까닭은 저순도 실리카에 존재하는 불순물로서 존재하는 알칼리 이온들과 마이크로파와 물질간의 상호작용의 복합적인 영향에 의하여 망목구조 내에 생성된 $-\text{Si}-\text{O}-\dots\text{Na}^+\dots-\text{O}-\text{Si}-$, $-\text{Si}-\text{O}-\dots\text{Fe}^{++}\dots-\text{O}-\text{Si}-$, $\text{Si}-\text{O}-\dots\text{K}^+\dots-\text{O}-\text{Si}-$ 등과 같은 약한 결합 구조 및 비가교 결합의 증가에 따른 망목구조의 변형 또는 뒤틀림에 기인된다고 사료된다.

마이크로파가 물질에 어떤 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 X선 회절 기술을 이용하여 실리콘 단 결정에 2.45GHz의 전자기장을 가했을 때 실리콘 원자의 전자 구름의 변형을 관찰하였다는 Lal의 보고²⁴⁾, 마이크로파에 의한 글라스의 가열시 이온 점프 완화 및 망목구조의 변형에 의한 손실 기구에 따라 설명이 가능하다는 Mac Dowell의 보고¹⁸⁾, 마이크로파에 의하여 시편이 고온으로 가열되었을 때 다른 완화 기구에 의한 손실보다도 전도에 의한 손실이 커진다는 Berteaud의 연구결과²⁰⁾로부터 다음과 같이 추론할 수 있다.

고순도 실리카의 경우, 상온에서는 Si⁴⁺와 O²⁻의 양극간의 힘, 공유결합의 대칭적 분포 및 강한 장력에 따른 매우 견고한 원자 구조를 가지므로 마이크로파 전자기장 하에서 분극화가 잘 일어나지 않기 때문에

낮은 유전체 손실 특성을 가진다. 이의 결과로 고순도 실리카는 상온에서 마이크로파를 잘 흡수하지 못한다. 따라서, 유전체 손실 특성이 높은 마이크로파 흡수체를 이용하여 고순도 실리카를 1,000°C 이상으로 가열 시켜 주면, 산소 이온과 규소 이온간의 장력이 약하여져서 마이크로파 전자기장 하에서 이온들의 전자 구름의 중심의 이동이 쉬어져 분극이 일어나므로 고순도 실리카는 마이크로파를 흡수하기 시작한다. 고온으로 가열된 고순도 실리카에서, 망목구조 내의 이온들의 증폭된 진동과 마이크로파 진동에 의해 망목구조의 빈 공간에 가중되어 Si-O 사면체 구조가 변형되고, 또한 이들 변형된 사면체 구조들이 망목구조 내에서 재배치하게 되어 비가교 결합이 생성되므로, 이의 결과로서 고순도 실리카는 마이크로파 전자기장 하에서 분극이 용이하여져 $\tan \delta$ 가 기하급수적으로 증가하여 마이크로파를 쉽게 흡수하여 용융점까지 쉽게 가열되어진다고 사료된다.

저순도 실리카의 경우, 불순물로 존재하는 알칼리 이온들이 망목구조 내에 $-\text{Si}-\text{O}-\dots\text{Na}^+\dots-\text{O}-\text{Si}-$, $-\text{Si}-\text{O}-\dots\text{Fe}^+\dots-\text{O}-\text{Si}-$, $\text{Si}-\text{O}-\dots\text{K}^+\dots-\text{O}-\text{Si}-$ 등과 같은 약한 결합 구조 및 비가교 결합으로 존재하므로, 마이크로파 전자기장 하에서 알칼리 이온들이 망목구조 안에 존재하는 이웃 빈자리로 점프 또는 이동 및 비가교 결합의 존재에 의해 상온에서 분극이 용이하게 발생하여 고순도 실리카에 비하여 높은 유전체 손실 특성을 가진다. 또한, 1,000°C 이상으로 가열된 시편에서 산소 이온과 규소 이온간의 장력이 약하여져서 마이크로파 전자기장 하에서 이온들의 전자 구름의 중심의 이동, 이온들의 자유로운 이동, 이온들의 증폭된 진동 및 마이크로파의 진동에 따른 사면체 구조의 뒤뜰림이 재배치됨에 따라 망목구조의 변형의 결과로서 비가교 결합의 증가에 따른 분극이 더욱 활발하여진다. 따라서, 저순도 실리카의 $\tan \delta$ 가 기하급수적으로 증가하여 적은 출력의 마이크로파 하에서 저순도 실리카는 용융점까지 쉽게 가열되어진다고

사료된다.

이상의 결과를 종합하여 마이크로파의 에너지 손실 기구를 추정해 보면 다음과 같다. 고순도 실리카의 경우, 마이크로파 흡수체의 간접 가열에 의한 시편의 온도 상승에 따른 전기 전도에 의한 손실, 망목구조 내에 존재하는 산소와 규소 이온들의 전자 구름의 이동에 따른 전자 분극에 의한 손실, 비가교 결합의 형성에 의한 망목구조의 변형에 따른 이온 변형에 의한 손실에 기인한다. 저순도 실리카의 경우, 망목구조 내에 존재하는 산소와 규소 이온들의 전자 구름의 이동에 따른 전자 분극에 의한 손실, 존재하는 알칼리 이온들의 자유 이동에 의한 이온 점프 완화에 의한 손실, 비가교 결합의 형성에 의한 망목구조의 변형에 따른 이온의 변형에 의한 손실 및 시편의 온도 상승에 따른 전기 전도에 의한 손실에 기인한다고 추론할 수 있다.

IV. 결 론

실리카를 가변식 산업용 마이크로파 가열 장치에 의한 마이크로파 가열을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 저순도 실리카의 경우는 불순물로서 알칼리 이온을 다량 함유하고 있기 때문에 마이크로파 흡수체의 도움 없이 적은 출력의 조건 하에서도 효과적으로 마이크로파를 흡수하여 상온에서 1,550°C까지 쉽게 가열되어 용융 되었고, 고순도 실리카의 경우는 마이크로파 흡수체가 상온에서 마이크로파를 흡수하여 공온으로 발열된 후, 마이크로파 흡수체의 열전도 효과에 따라 간접 가열된 시편의 온도가 1,000°C 정도가 되면, 시편의 $\tan \delta$ 가 기하급수적으로 증가되어 시편이 마이크로파를 잘 흡수하기 시작하여 1,650°C까지 가열되어 용융 되었다.

따라서, 백색 또는 착색고무 배합물의 가황 공정에 마이크로파 에너지를 이용할 경우, 고순도의 silica 보다는 저순도의 silica를 백색 보강성 충전체로서 사용하는 것이 더욱 효과적이라 사료된다.

참 고 문 헌

- 1 M. S. Clark, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 378 (1980).
- 2 M. A. Wheelans, *Natural Rubber Technology*, **6** (1), 13 (1975).
- 3 B. Krieger, R. D. Allen, *Rubber Chem. Technol.*, **54** 183 (1981).
- 4 I. J. Chabinsky *Elastomerics*, **115**(1), 17 (1983).
- 5 B. Krieger, *MRS Symp. Proc.*, **347**, 57 (1994).
- 6 H. F. Schwarz, R. G. Bosisio, *J. Microwave Power*, **8**, 303 (1973).
- 7 M. T. DeMeuse, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **66**, 428 (1992).
- 8 R. Agrawal, L. T. Drzal, *J. Adhesion*, **29**, 63 (1989).
- 9 H. Jullien, H. Valot, *Polymer*, **26**, 506 (1985).
- 10 J. Wei et. al., *Polym. Eng. & Sci.*, **33**(17), 1132 (1993).
- 11 D. A. Lewis et. al., *Polymer Preprint*, **28**(2) 330 (1987).
- 12 A. Gourdenne et. al., *Polymer Preprint*, **22**, 125 (1981).
- 13 J. Wei, Y. Chang, *Proceeding of ICCM/VIII*, **1**, 10-L (1991).
- 14 J. Wei, J. Jow. *Sampe Journal*, **27**(1), 33 (1991).
- 15 R. Bruce, *MRS Symp. Proc.*, **124**, 3 (1988).
- 16 J. Suzuki et. al., *J. Microwave Power & Electromagnetic Energy*, **25** (3), 168 (1990).
- 17 B. Krieger, *Proceedings of the American Chemical Society Spring Meeting*, **66**, 339 (1992).
- 18 J. F. MacDowell, *American Ceram. Soc. Bull.*, **29** (10), 267 (1984).
- 19 J. D. Karz and R. D. Blake, *Ceram. Trans.*, **21** 95 (1991).
- 20 A. J. Berteaud and J. C. Badot, *J. Microwave Power*, **11**(4), 315 (1976).
- 21 A. R. Von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, Technology Press of MIT and John Wiley & Sons, Inc., New York (1954).
- 22 Y. Hassler and L. Johansen, *MRS Symp. Proc.*, **124**, 273 (1988).
- 23 N. Tohge, G. S. Moore, and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 95 (1984).
- 24 K. Lal and P. Thoma, *Solid State Commun.*, **53**(2), 107 (1985).