

타이어 트레드용 고무배합물의 마이크로파 가황 Microwave Cure of Rubber Compound for Tire Tread

한신*, 강용구**, 손봉영***, 오세철****, 박찬영*****

Shin Han*, Bong-Young Sohn**, Yong-Gu Kang***, Sei-Chul Oh****, Chan-Young Park*****

<Abstract>

Intending to develop a new rubber curing process using only microwave, the both the characteristics of cure and the mechanical properties of rubbers for the tire tread, for which a green styrene-butadiene compounds had been cured with 2.45 GHz microwave, have been compared with those of the custom thermal cured rubber. The unintentional hot spot formation in the compound during the microwave curing has not found where the compound has a microwave absorbing ceramic powders in 4.18 weight percents and the supplying voltage has been adjusted to 90 volts. The new microwave process accomplished preheating to 418K in a quarter of the thermal cure time. The average tensile strength of the microwave-cured rubber indicating 190kg/cm^3 was compatible to that of the thermal cure. In conclusion, the new microwave cure had approved to be applicable in a commercial plant.

Key words : *cure process, microwave vulcanization, ceramic filler, rapid curing rubber*

*전남대학교 고분자공학과, 공학석사
전남대학교 정밀화학과 졸업
shan@chonnam.chonnam.ac.kr
**전남대학교 응용화학공학부 인턴연구원
工博, 전남대학교 공업화학부 졸업
***금호기술연구소, 工博
전남대학교 공업화학부 졸업
****금호산업주식회사, 부사장, 工博
전남대학교 고분자공학과 졸업
*****전남대학교 응용화학공학부 및
촉매연구소, 교수 工博
고려대학교 대학원 화학공학과 졸업

Dept. of Polymer Eng., Chonnam National University, M.S.
Graduate from Dept. of Fine Chem. & Process Eng., Chonnam National University
shan@chonnam.chonnam.ac.kr
Intern researcher, Faculty of Appl. Chem Eng., Chonnam National University, Ph.D.
Graduate from Dept. of Chem. Technol., Chonnam National University
Kumho Technical R&D Center, Ph.D.
Graduate from Dept. of Chem. Technol., Chonnam National University
Vice-president, Kumho Ind. Co. Ltd., Ph.D.
Graduate from Dept. of Polymer Eng., Chonnam National University
Prof., Faculty of Appl. Chem Eng. and The research Institute for Catalysis,
Chonnam National University, Ph.D.
Graduate from Dept. of Chem. Eng., Graduate school, Korea University

1. 서 론

타이어 가황공정은 고무에 압력을 가하고 온도를 높여서 고무 분자사이에 가교구조를 만들어 타이어 형상을 완성하는 공정으로서 고무 온도를 높이는 방식에 따라 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째 방식은 뜨거운 공기 또는 뜨거운 기체와 같은 열원을 고무 표면에 접촉시켜 고무 내부로 열이 전달되게 하여 가황하는 방식으로서 지금까지 타이어 가황공정에 널리 쓰이고 있는 방식이다. 그러나 고무자체의 열전도도가 낮아서 고무 두께가 두꺼워질수록 가황에 걸리는 시간이 길어지게 되고 이 시간을 단축하기 위하여 열원의 온도를 높이면 고무 표면이 손상되는 단점이 있다.

두 번째 방식은 뜨거운 공기와 같은 열원 대신에 마이크로파를 직접 조사하는 방식이다. 이 방식은 마이크로파가 고무 표면과 그 내부 모두를 투과하면서 고무전체를 가열하기 때문에 표면 손상을 막을 수 있을 뿐만 아니라, 단위부피당 발열속도가 빨라서 그 활용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1, 2] 이런 연구들 중에는 타이어 가황공정에서 마이크로파를 사용하여 타이어 트레드부분을 예열하는 Irving J.Chabinsky의 연구[3], 스폰지 고무제품 사출 공정에서 마이크로파와 뜨거운 공기를 혼합하여 사용하는 John E.Earling 등의 연구[4] 그리고 얇은 필름을 가황할 때 마이크로파를 사용했을 때와 일반적인 가황방식을 사용했을 때의 유리전이온도의 차이와 반응속도의 차이에 관한 J.W. Martin 등의 연구[5]등 열원으로서의 마이크로파의 활용과 그 특성에 관한 연구가 계속되고 있다. 그러나 지금까지 연구된 마이크로파 가황공정들은 타이어 전체를 가황하지 못하고, 다른 방식과 조합하여 사용하는 정도에 머물고 있다. 본 연구에서는 마이크로파만을 이용한 타이어 가황공정을 개발하기에 앞서 타이어의 트레드부위에 사용되는 SBR 미가황 배합물을 가황하고자 하였다. 타이어의 트레드부위는 노면과 접촉하는 부분으로서 내마모성과 내절단성이 좋아야 하며, 외부충격에도 충분히 견딜 수 있어야 하기 때문에 고무의 두께가 가장 두꺼운 부위이다. 따라서 기존의 타이어 가황공정을 사용했을 경우는 트레드부위 때문에 타이어 전체의 가황시간이 길어질 수밖에 없었

다. 그러나 마이크로파를 이용하여 타이어를 가황할 경우는 마이크로파가 고무의 두께에 크게 영향을 받지 않으므로 트레드부위도 다른 부위와 거의 동일한 시간에 가황이 이루어지게 된다. 본 연구에서는 마이크로파를 통과시키는 결정화유리를 타이어 틀재료로 사용하여 가황장치를 제작하는 한편, 마이크로파 흡수능이 큰 세라믹 분말을 고무에 혼합 첨가시켜 트레드용 고무가 부분적으로 과가열이 일어나는 현상을 방지하였다. 그러나 이렇게 세라믹을 혼합함으로써 가황된 트레드 고무의 기계적 물성이 나빠질 수 있으므로 세라믹 혼합량에 따른 기계적 물성저하 정도를 측정하여 세라믹 혼합량을 결정하였다. 또한 마이크로파 오븐에 공급하는 전압을 조절하면서 배합물의 온도변화를 관찰하였다.

본 연구에서는 이러한 일련의 과정을 통해 마이크로파를 이용하여 타이어를 신속히 가황할 때 해결해야 할 몇 가지 문제점과 그 해결방안을 마련코자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료 및 고무배합물 혼합

시료용 고무소지는 SBR-1500(금호석유화학사)을, 보강재로는 카본블랙 N-234(럭키카본사), 공정유는 Aromatic oil(천미광유사, A#2), 활성제는 산화아연(한일아연사), 가교제는 황(미원상사), 산화방지제는 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro quinoline(금호몬산토사, Kumanox-RD)와 N-1,3-dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine(금호몬산토사, Kumanox-13)을, 그리고 가황활성제는 스테아린산(평화유지사), 그리고 가황촉진제 N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide(몬산토사, CZ)를 Table1에 나타낸 조성으로 혼합하였다. 이 고무에 혼합될 세라믹은 산화제이철(57 wt%), 산화마그네슘(17 wt%), 산화아연(16 wt%) 및 산화망간(10 wt%)을 원료로 하여 김 등[6]이 제조한 전자파 흡수능이 있는 연자성 세라믹으로 그 입경은 최대 45 μ m, 최소 1.38 μ m이나 주로 22 31 μ m인 입자가 대부분인 것을 사용하였다. 위 조성물을 내용적 1.5리터를 가진 내부혼합기(internal mixer, Farrel BR banbury mixer)에서 혼합하였다. 혼합순서는 먼저 SBR고무를 내경 3cm이하이면서 길이가

Table 1. Composition of Rubber compound

Component	Composition[wt %]		
	C0	C1	C2
SBR-1500	43.59	41.77	40.10
C/B(N234)	34.87	33.42	32.08
AROMATIC OIL-2	15.87	15.2	14.60
ZnO-S	1.31	1.25	1.20
SULFUR	0.96	0.92	0.88
KUMANOX-RD	0.87	0.84 </td <td>0.88</td>	0.88
KUMANOX-13	0.87	0.84	0.88
STEARIC ACID	0.87	0.84	0.88
CZ (CM-G, CBS)	0.78	0.75	0.72
CERAMIC	0.00	4.18	8.02

5cm를 넘지 않게 평량하여 Table1에 나타난 비율대로 넣고 여기에 유황과 가황촉진제를 제외한 나머지 모두를 한꺼번에 넣어 혼합기에서 4분간 40rpm으로 혼합한 다음, 혼합기에서 꺼내어 식힌 후에 이 반죽된 고무배합물을 오픈밀(open mill)에서 온도를 373K로 맞추어 일단 열입시켜 납작하게 여러 번 받아내면서 여기에 유황과 촉진제를 뿌리면서 고무 속으로 침투시켰다. 이 작업은 약 6분간 지속되는데 앞물과 뒷물의 회전 속도비가 1대 1.3이 되도록 조절하였고 앞물 속도는 15rpm으로 조절하였다. 이 혼합과정에서 세라믹은 선배합시에 첨가하였다. 마지막으로 이 배합물을 2.5mm두께가 되도록 다시 한번 오픈밀에서 압연하여 가황용 시편제조에 이용하였다.

2.2 열가황시편 제조

열가황시편은 그 목적에 따라 두 가지 형태로 제조하였다. 우선 열가황할 때 온도가 상승되는 현상을 관찰하기 위한 온도관찰용 시편은 5장의 얇은 판을 겹쳐서 가로 세로 모두 250mm에 두께 13.5mm가 되도록 만들었으며, 외부의 온도를 418K 등온으로하고 시편의 온도 변화를 측정하기위하여 금형에 5장의 얇은 시편을 채울 때 시편과 시편이 겹쳐지는 부위의 중앙에 열전대(J-type)를 놓아 각 부위의 온도 변화를 측정하였다. 인장강도를 측정하기 위한 시편은 미국 표준시험법 ASTM D412에 맞추어 시험할 수 있도록 시편의 두께를 2mm로하여 418K 등온으로 가황하였다.

2.4 마이크로파를 이용한 가황 시편제조

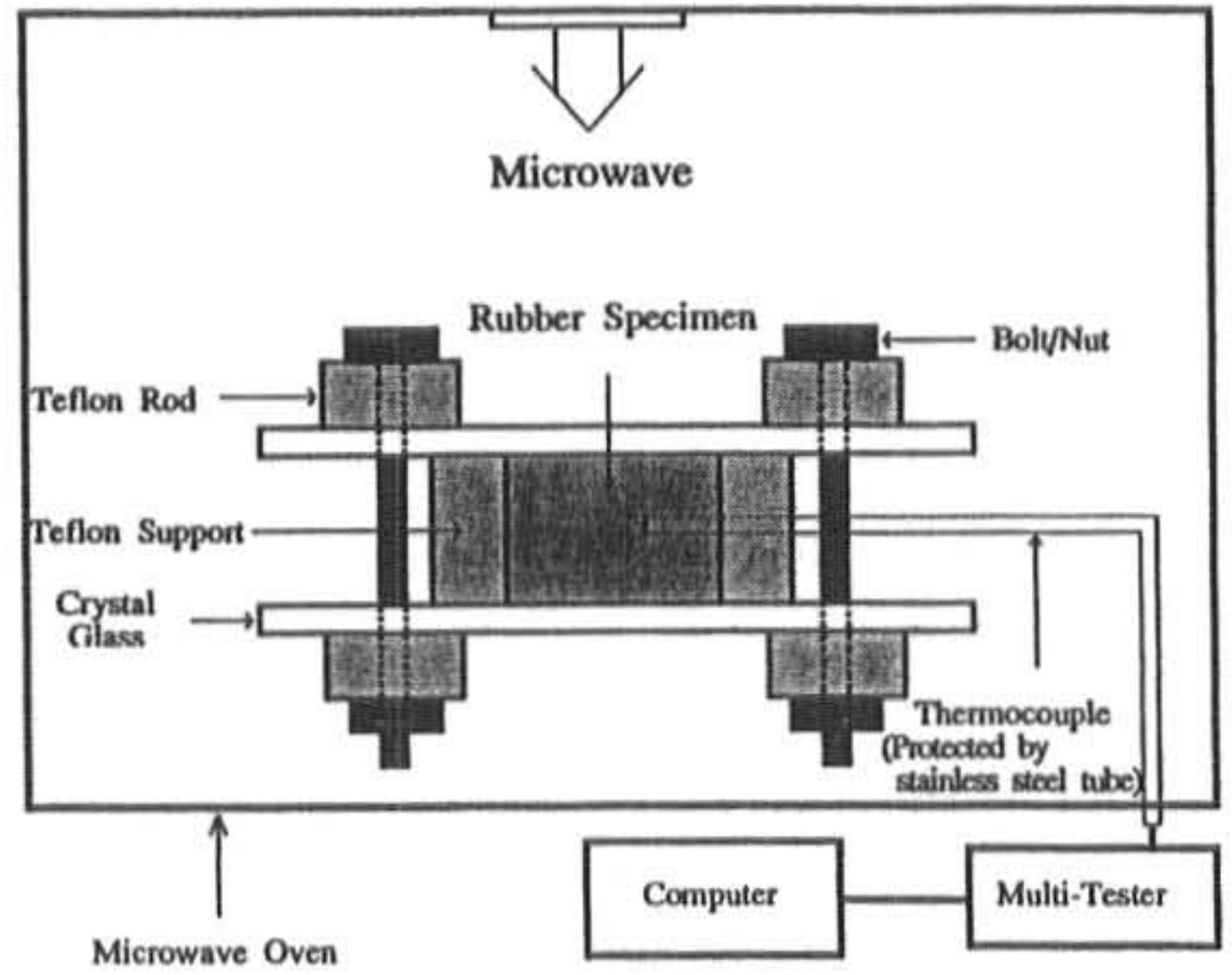


Fig.1 Schematic diagram of microwave cure equipment

마이크로파 가황장치는 Fig.1에 나타낸바와 같이, 마이크로파 오븐과 그 오븐 내부에서 고무 시편에 압력을 주는 가압장치로 구성되어있다. 마이크로파 오븐은 내부크기가 280×290×180mm인 2.45GHz 가정용을 이용하였으며, 가압장치는 크기가 100×100×15mm인 두 장의 결정화 유리(한국유리) 사이에 중심부를 30×60mm 크기로 잘라내어 시편을 놓을 수 있게 만든 100×100×2mm의 테프론 판과 시편을 놓은 다음 4개의 테프론 막대와 보울트/너트를 이용하여 결정화 유리 위·아래에서 압력을 주어 가황시에 시편이 변형되는 것을 막을 수 있도록 제작하였다. 마이크로파를 조사할 때 변하는 시편의 온도는 마이크로파 오븐의 벽에 구멍을 뚫고 스테인레스 관으로 보호된 열전대(J-type)를 넣어 시편에 꽂은 다음 multi-tester와 컴퓨터를 이용하여 연속적으로 측정하였다. 또한 마이크로파 오븐에 공급되는 전압이 고무의 온도상승에 미치는 영향을 알아보기 위하여 공급전압을 각각 85, 90, 그리고 110Volt로 변하며 시편의 온도가 변화는 것을 추적하였다.

마이크로파 가황에는 세라믹을 4.18wt% 혼합한 고무시편을 이용하였으며, 공급전압을 90volt로 하고 마이크로파 오븐을 연속적으로 작동시켜 고무시편의 온도가 145℃에 도달하도록 한 다음 마이크로파 오븐을 켜고 끄면서 고무시편의 온도가 140~150℃ 사이에서 유지되도록 하면서 마이크로파 조사시간을 5~35분까지 각각 5분 간격으로 7개의 고무시편을 가황하여 시간에 따른 가류도 변화를 측정하기 위한 가황시편을 제작하였다.

2.3 가황된 시편의 인장강도와 가류도 측정

열가황한 시편과 마이크로파를 이용하여 가황한 고무시편의 인장강도와 신장률은 인장시험기(Instorn사, Model-6021)를 사용하여 ASTM D412의 방법에 따라 인장속도를 500mm/min로 하여 측정하였다. 열가황한 시편의 가류도는 진동주기가 100 cycle/min이고, 회전각이 ±1.5로 설정된 레오메타(Monsanto, MDR 2000)에서 변하는 torque를 측정하여 계산하였다. 마이크로파를 이용하여 가황한 시편의 가류도는 마이크로파 조사시간을 달리하여 가황한 각 시편의 활성화에너지를 시차주사열량(Differential Scanning Calorimetry, D.S.C., Perkin Elmer7)로 측정하여 계산하였으며, 활성화에너지는 각 시편 5~10mg을 알루미늄 pan에 넣고 질소를 채운 다음 30~360℃ 온도범위에서 20.0℃/min의 속도로 온도를 올리면서 반응 중에 발생하는 열량과 반응 최대점에서의 온도를 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 세라믹 혼합 비율에 따른 온도상승과 기계적 강도

세라믹을 혼합하지 않은 고무시편과 세라믹을 각각 4.18wt%, 8.02wt%씩 혼합한 고무시편이 마이크로파 조사시 가열되는 모습을 Fig.2에

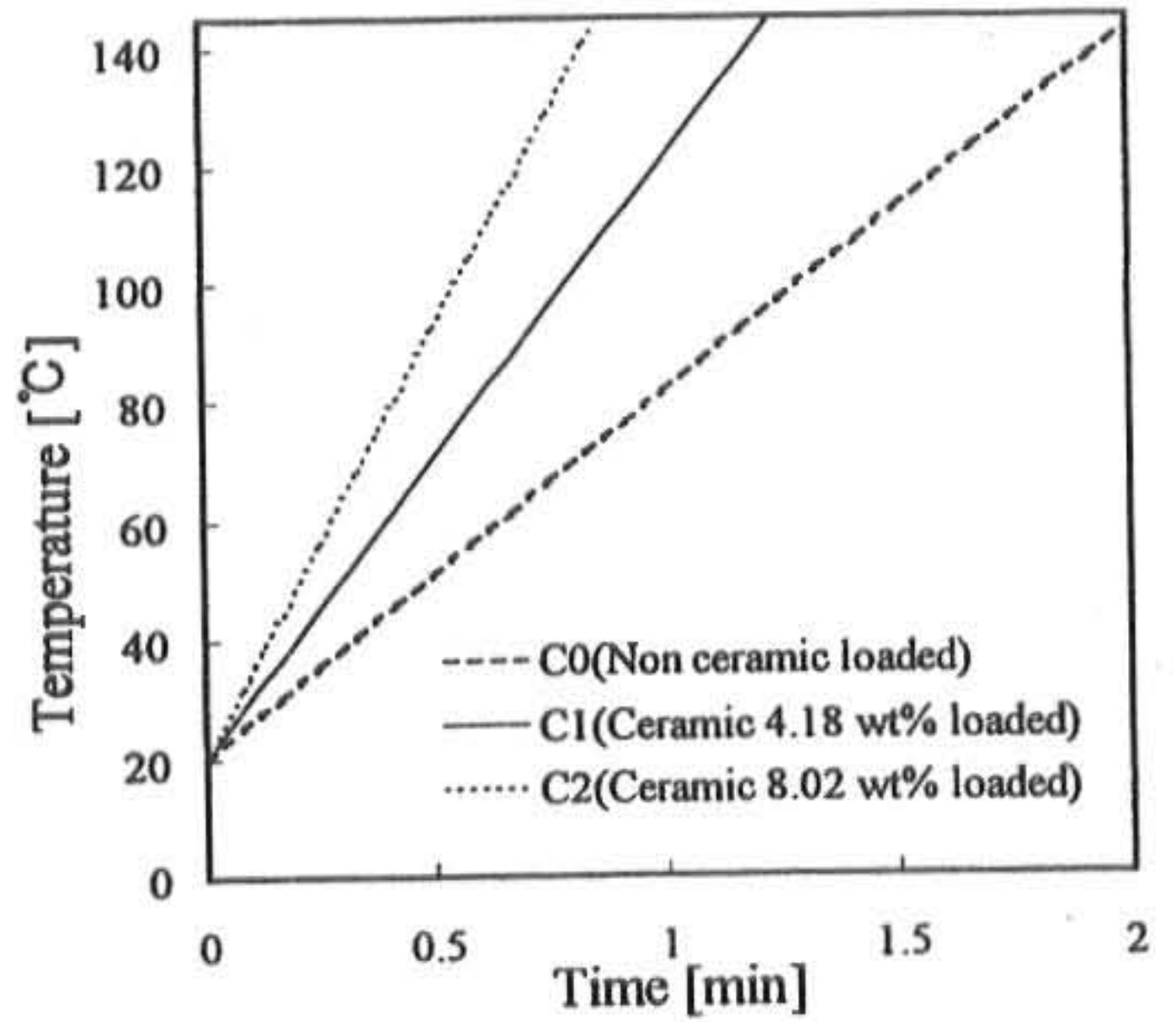


Fig.2 Heating properties of specimen in microwave cure equipment

나타내었다. 열가황 실험에서는 418K 등온으로 고무시편을 가황하였음에도 불구하고 고무 내부온도가 418K에 도달하는데 20분이 걸린 반면에 마이크로파 조사시에는 모든 고무시편의 온도를 짧은 시간에 418K까지 올릴 수 있음을 보이고 있다. 고무시편의 온도상승률은 혼합하는 세라믹 량에 따라 증가되지만 세라믹을 8.02 wt% 혼합한 고무시편은 급격한 온도상승으로 그 상승 속도나 도달 온도를 조절하기가 힘들었다. 세라믹을 4.18wt% 혼합한 고무시편은 세라믹을 8.02wt% 혼합했을 때의 온도 상승률 보다는 낮은 온도 상승효과를 보이지만 세라믹을 혼합하지 않은 고무시편에 비해서는 빠른 온도 상승효과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 시편에 혼합된 세라믹이 고무보다 마이크로파 흡수능이 크기 때문에 고무보다 먼저 발열하여 주위의 고무로 열을 전도시킴으로써 시편 전체의 온도를 높이는 역할을 하고있음을 보여 주며, 세라믹을 시편에 고르게 분포시키면 빠른 온도상승효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 고온 온도분포를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

고무시편에 혼합한 세라믹이 시편의 가황후

Table 2. Tensile test data(thermal cure)

Specimen No.	M-05% (kg/cm ²)	M-100% (kg/cm ²)	M-200% (kg/cm ²)	M-300% (kg/cm ²)	T.S (kg/cm ²)	E.B (%)	Hardness (kg/cm ²)
C0	7.3	30.8	75.2	129.8	194.5	440.1	73.0
C1	7.6	32.2	78.0	133.0	189.9	437.6	75.0
C2	7.7	31.1	72.4	123.1	179.0	427.1	76.0

물성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 세라믹을 혼합하지 않은 고무시편과 세라믹을 혼합한 고무시편을 열가황 하였고 그 인장시험 결과를 Table 2 에 나타내었다.

경도(Hardness)는 세라믹의 혼합량에 비례하여 커지고, 초기의 인장강도(M-05%)는 세라믹을 혼합한 고무시편이 크지만 고무가 끊어지는 점에서는 세라믹을 혼합하지 않은 고무시편이 높은 값을 갖는다. 이러한 문제는 세라믹과 고무의 접착이 좋지 않기 때문에 발생한다고 여겨진다.

이상의 온도상승실험과 인장시험을 통하여, 마이크로파 가황에서 충전제로 세라믹을 사용했을 때 빠른 온도상승으로 가황시간을 단축할 수 있음을 확인하였고, 가황후 시편의 인장강도에 영향을 미치지 않는 적정 세라믹의 양은 4.18wt% 정도이면 충분하다고 생각한다.

3.2 마이크로파 오븐의 공급전압 변화에 의한 고무의 온도 변화

마이크로파 오븐에 공급하는 전압을 110 Volt 로하여 하였을 때, 고무시편은 빠른 시간에 418K에 도달하였으나 급격한 온도상승으로 시편이 타는 등 이후의 온도조절이 어렵기 때문에 마이크로파 오븐에 공급하는 전압을 조절하면서 세라믹을 혼합한 시편 C1과 혼합하지 않은 시편 C0의 온도상승경향을 파악하였다.

마이크로파 오븐에 공급하는 전압을 85Volt 로 낮추어 가열한 경우 세라믹을 혼합하지 않은 고무시편의 온도상승은 미미하였으며 세라믹을 혼합한 시편 C1의 온도상승률도 분당 3K 정도로서 가황온도인 418K까지 도달하는 시간이 너무 오래 걸렸다. 공급전압을 100Volt로 하였을 때는 급격한 온도상승으로 공정을 조절하기가 매우 어려웠다. 공급전압을 90Volt로하여 고무시편을 418K까지 가열할 때 시편 C1은 5분이 걸렸고 세라믹을 혼합하지 않은 고무시편은 9분이 걸리면서도 다른 경우와 비교하여볼 때 안정하게 온도가 골고루 상승하였다(Fig.3).

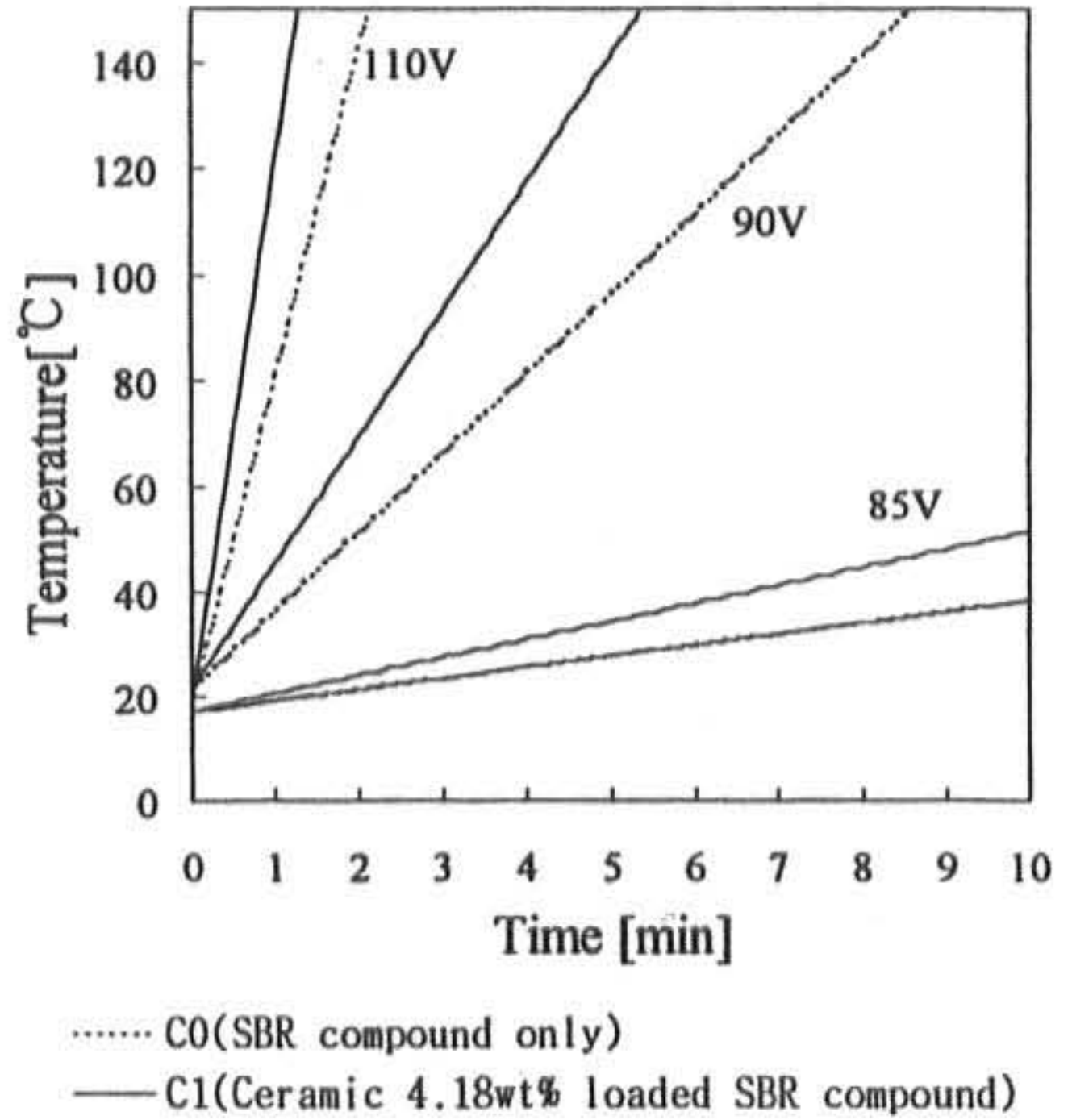


Fig.3 Heating properties of specimen changing with input voltage in microwave cure equipment

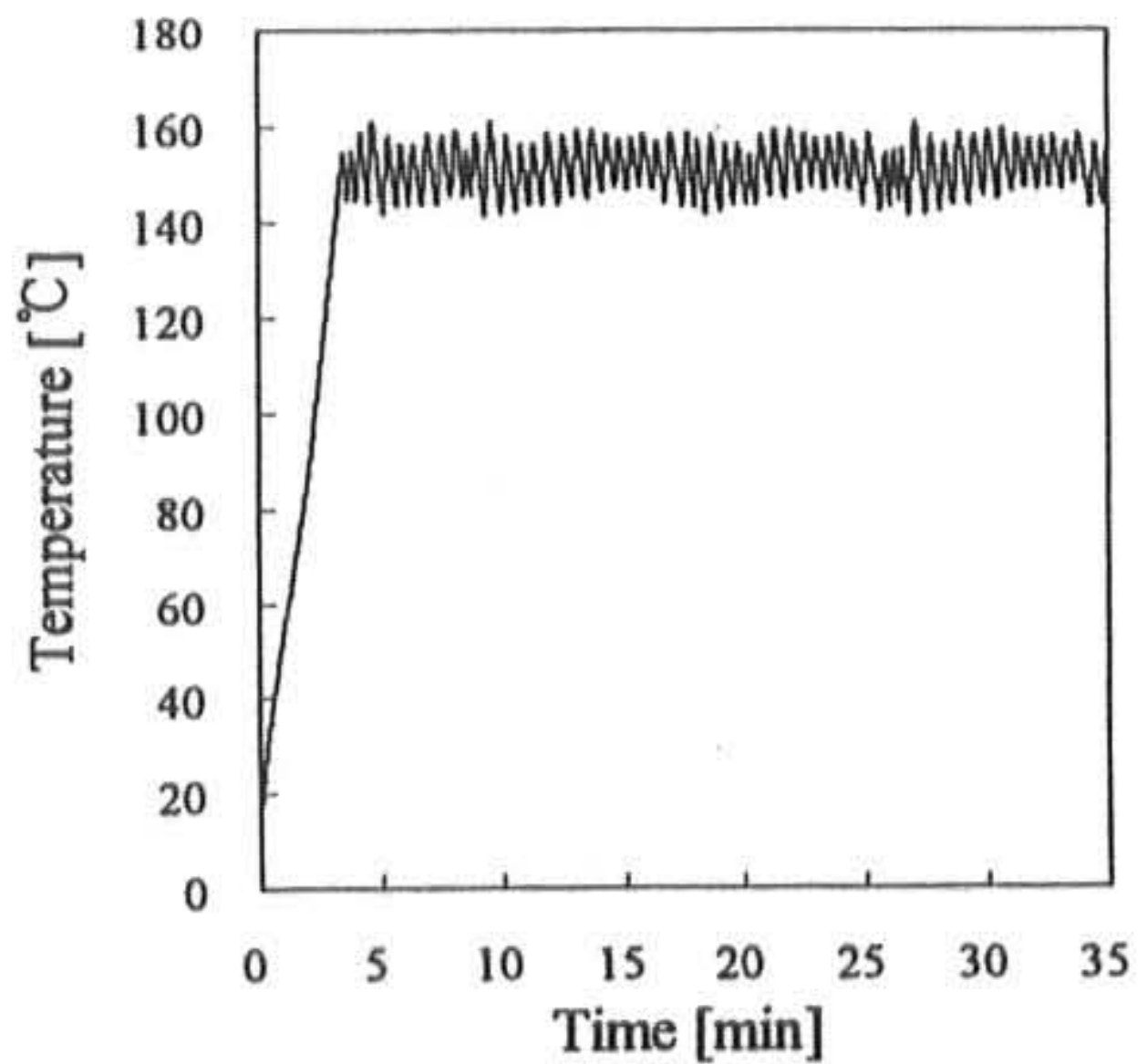


Fig.4 Temperature progress in microwave cure

Table 3. Tensile strength of microwave cured SBR compound with ceramic 4.18 wt% loaded

Time (min)	M-05% (kg/cm ²)	M-100% (kg/cm ²)	M-200% (kg/cm ²)	M-300% (kg/cm ²)	T.S (kg/cm ²)	E.B (%)	Hardness (kg/cm ²)
35	7.3	20.9	68.7	118.6	190.5	437.1	74.0
30	7.6	15.2	52.9	97.6	175.6	421.0	62.0
25	5.9	9.2	25.4	59.7	152.5	433.0	57.0

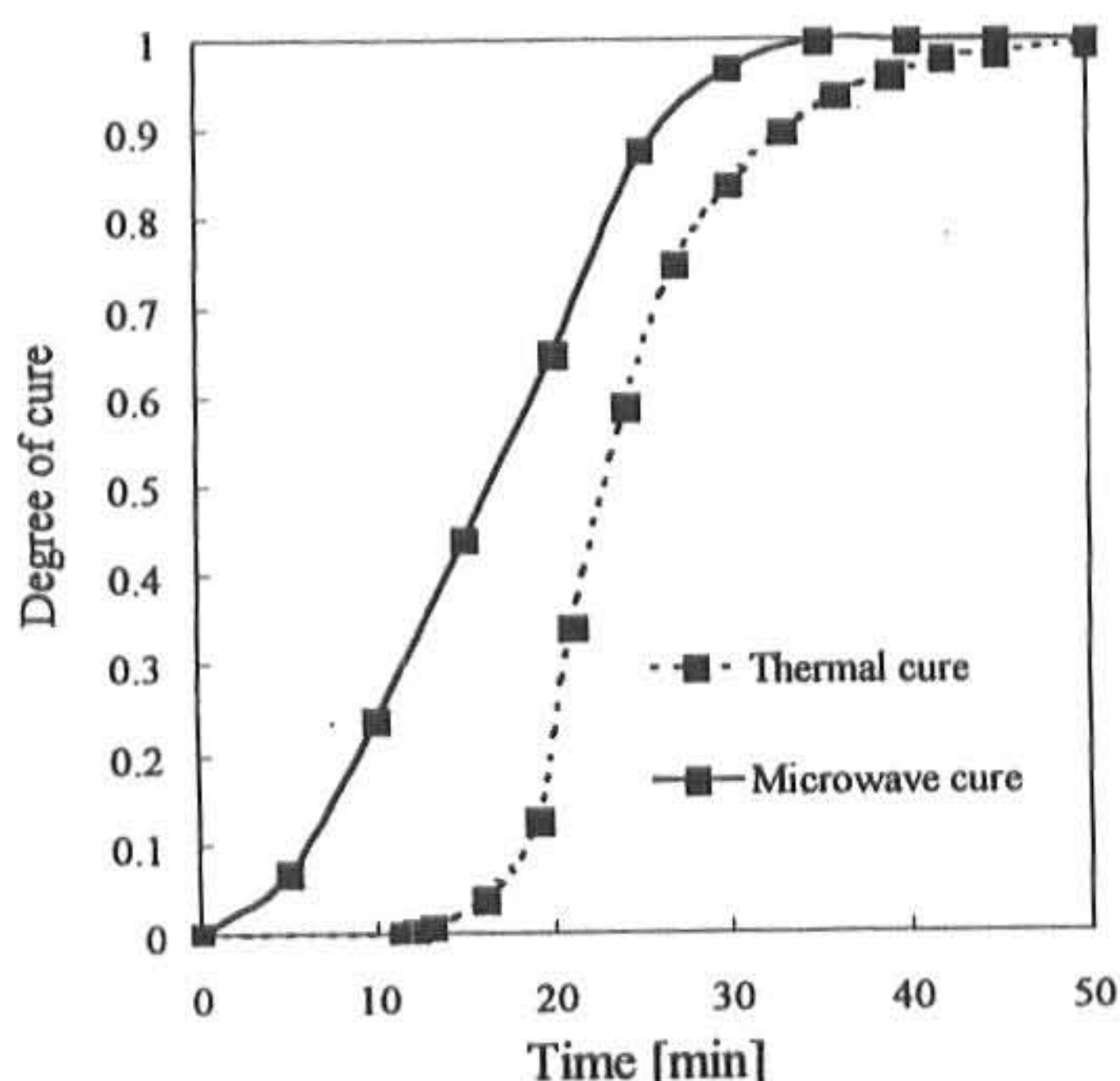


Fig.5 Comparison of cure in microwave and thermal cure

3.3 마이크로파를 이용한 고무시편 가황결과

마이크로파 오븐에 공급하는 전압을 90Volt로 하여 세라믹을 혼합한 C1 고무시편을 가황하였다. 고무시편의 온도는 급격히 상승하여 5분 이내에 423K까지 상승하였고, 그 이후에는 마이크로파 오븐을 on/off 하면서 시편의 온도를 413~423K를 유지하면서 가황하였다 (Fig.4). 가황시편의 인장강도는 마이크로파 조사시간에 따라 증가하고 35분간 조사하였을 때의 인장강도(190.5 kg/cm²)가 열가황 고무시편의 인장강도(194.5 kg/cm²)보다 낮은 값을 갖지만 이러한 차이는 가압장치가 불완전하기 때문에 생긴 것이라 여겨지므로 장치를 개선하여 압력을 충분히 한다면 마이크로파 조사시간을 줄이면서 인장강도를 높일 수 있을 것으로 여겨진다(Table 3).

각 고무 배합물들이 가열되면서 달라지는 가황 정도는, 열가황한 고무시편인 경우에는 레오메타를 이용하여 측정할 수 있지만 마이크로파 가황 고무시편의 경우는 마이크로파 조사시간별로 가황을 중지시킨 시편을 각각 DSC를 이용하여 측정하였다. 열가황 고무시편의 시간/가류도 곡선이 유도기간을 갖는 완만한 S자형 곡선을 이루는 반면에, 마이크로파 가황 고무시편의 시간/가류도 곡선은 유도기간이 없이 급

격히 가류도가 증가하고 가황종결점에 도달하는 시간이 크게 줄어들었음을 알 수 있다(Fig. 5). 이러한 현상은 앞서 확인한 바와 같이 마이크로파가황과 열가황의 온도상승률이 크게 차이가 나기 때문이며, 고무시편에 혼합한 세라믹이 온도상승효과를 증대 시켰음을 알 수 있다.

4. 결 론

기존의 열가황방식을 개선하기 위한 방법으로 가황공정에 마이크로파를 도입하고 마이크로파 흡수체인 세라믹을 SBR 미가황 배합물에 혼합하면 배합물의 온도가 빨리 상승하여 가황에 소요되는 시간을 단축 할 수 있음을 확인하였고, 이때 혼합하는 세라믹량이 4.18wt% 정도이면 고무의 인장강도를 저하시키지 않으면서 효과적으로 가황할 수 있음을 확인하였다.

마이크로파 오븐에 공급되는 전압을 조절하여 고무시편의 온도 상승 속도를 제어할 수 있었으며, 주위 조건에 영향을 덜 받는 90volt가 적합하였다.

마이크로파를 이용한 가황공정은 유도기간이 거의 없고, 시간에 따라 가류도가 크게 상승하기 때문에 열가황에 비하여 짧은 시간에 가황종결점에 도달할 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 금호기술연구소의 연구비를 받아 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Bernard, K. and Charles, R.B., New curing technology enhances rubber processing. Presented at a meeting of the Rubber Division. American Chemical Society, Cleveland, Ohio, October 1(1985)
2. M.Chen, E.J.Siochi, T.C.Ward. and J.E. Mcgrath, Basic ideas of microwave processing of polymers. Polymer Engineering and Science. Mid-September, 33(17), 1092-1109 (1993)
3. I.J.Chabinsky, Tire curing-Microwave preheating and alternatives-past, present and future, Presented at a meeting of the Rubber Division. American Chemical

- Society, Cleveland, OH, October 1-4, (1985)
4. John, E.G. and Monroe, Y., A New Concept in Microwave Vulcanizing Systems for Sponge Rubber Products. Presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Washington, D.C., October 9-12(1990)
 5. Jianghua, W., Martin, C. Hawley and John D. DeLong, Comparison of Microwave and Thermal Cure of Epoxy Resins. Poly. Eng.&Sci. 33, 17, 1132(1993)
 6. 김광섭, 선홍석, 박찬영, 김치숙성 조절용 항균세라믹 충전 LDPE 필름. Theories and Applications of Chem. Eng., 3, 2, 3293(1997)

(1999년 2월20일 접수, 1999년 4월15일 채택)