

마이크로파를 이용한 비극성 고무컴파운드의 가황 효율

정우선 · 이원기[†] · 임권택*

부경대학교 고분자공학과, *부경대학교 이미지시스템공학과
(2010년 11월 9일 접수, 2010년 12월 28일 수정, 2010년 12월 31일 채택)

Vulcanization Efficiency of Non-polar Rubber Compounds by Microwave

Usun Jung, Won-Ki Lee[†], and Kwon Tack Lim*

Department of Polymer Engineering,
Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

*Department of Imaging System Engineering,
Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received November 9, 2010; Revised December 28, 2010; Accepted December 31, 2010)

초록: 열원으로 열풍과 마이크로파를 이용하여 비극성 ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)/카본블랙 컴파운드 제조에 있어서 시편의 두께 및 첨가제 함량에 따른 가황속도의 영향을 비교 조사하였다. 열풍가황의 경우, 컴파운드의 두께가 가장 중요한 인자로서 EPDM의 나쁜 열전도도 특성으로 인하여 컴파운드의 두께가 증가할수록 가황속도는 느려졌으며 두께 3 mm 컴파운드의 완전 가황은 250 °C에서 7분 이상이 소요되었다. 반면에 마이크로파 가황에서는 컴파운드의 두께에 의한 영향은 없었으나 극성첨가제인 카본블랙 함량에 큰 영향을 받았다. 카본블랙이 80 phr 이상인 컴파운드는 30초간 마이크로파 노출에 의하여 거의 100% 가황이 일어남을 확인하였다. 이러한 결과는 극성물질을 포함하는 컴파운드의 가황열원으로서 마이크로파가 효과적임을 알 수 있었다.

Abstract: The rate of vulcanization of nonpolar ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)/carbon black compounds was investigated by using hot air and microwave as a heating source. The present study investigated parameters such as heating source, sample thickness, and loading of an additive. The compound thickness was the main factor in the hot air vulcanization. It was due to the poor thermal conductivity of EPDM; that is, the thicker thickness, the lower vulcanization rate. For 100% vulcanization, the compound with 3 mm thickness required 7 min at 250 °C in the hot air system. However, the vulcanization of EPDM compounds by microwave system was not affected by the thickness while strongly dependent on the amount of a polar additive, carbon black. A compound with 80 phr of carbon black was perfectly vulcanized within 30 sec. These results suggest that the use of microwave as a heating source is an effective method for the vulcanization of compounds including a polar component.

Keywords: EPDM, hot air, microwave, vulcanization, carbon black.

서 론

세계는 화학 산업의 급격한 발전과 더불어 과거와 비교할 수 없을 정도로 풍요롭고 편리한 삶을 영위하고 있다. 19세기 이후 본격적으로 발달한 화학 산업은 비료와 농약, 의약품, 합성섬유와 플라스틱, 각종 산업재료 등에 비약적인 발전을 가져왔다. 그러나 인공적으로 만들어진 화학물질은 이들을 생산하고 사용하는 과정에서 각종 환경오염 물질들을 배출하여 생태계에 커다란 해를 입히고 있어 화학이 인류와 생태계를 파괴하는 주된 요인 중의 하나라는 인식이 널리 퍼져 있다. 그러나 화학을 통해 얻는 인공물질의 화학적 변형이나 가공이 없다면 인류는 성장은 고사하고 생존의 위기에 직면할 것이다. 따라서 인류를 위한 화학

의 순기능을 유지하면서, 종래의 화학이 가져온 환경오염, 유해물질의 배출과 사용, 그리고 자원의 고갈을 막거나 최소화시키는 것이 필요하며 이러한 배경에서 전 세계적으로 유해 물질의 생성과 사용을 줄이거나 아예 없게 하는 화학제품과 생산 공정을 고안해야 한다는 새로운 화학의 패러다임이 대두하였는데, 이것이 녹색화학(green chemistry)이다.^{1,2}

석탄, 석유, 천연 가스, 증기, 적외선 등의 열원을 이용하여 전도, 대류, 복사에 의하여 물체에 열에너지를 전달하는 외부가열방식이 농수산물의 건조, 식품의 조리, 가공, 기계, 화학 산업 등에 오랫동안 사용되어 오고 있다. 외부 열원 방식은 피 가열물체의 표면에서 내부로 열전도에 의하여 가열됨으로써 피 가열물체의 물성을 변화시키지 않도록 표면온도를 억제하면서 열이 식품의 속까지 도달하는 위하여 상당한 가열시간을 요구한다. 또한, 열원 전달체로서 유기용매나 오일 등을 부가적으로

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

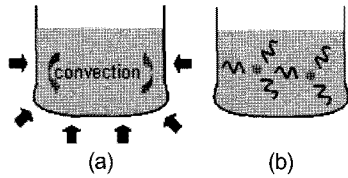


Figure 1. Comparison of conventional (a) ; microwave (b) heating.

사용하기도 한다. 한편 마이크로파는 물체에 외부 열원 없이 발열시키는 특색이 있어 큰 물체에서도 표면 및 내부를 거의 동시에 가열할 수가 있기 때문에 장시간 고온에서 노출에 따른 식품의 품질손상 없이 단 시간에 가열 및 건조처리가 가능하여 다양한 분야에서 폭넓게 사용되어 지고 있다.³ Figure 1은 일반적인 외부가열과 내부가열인 마이크로파 가열에 대하여 나타내었다. 그러나 전기전도도가 높은 금속 등은 마이크로파를 반사하기 때문에 가열되지 않으며 세라믹 재료는 상온에서 마이크로파를 투과시키지만 온도 등에 의하여 흡수 또는 반사정도가 달라 사용에 제약이 따른다.²⁻⁵ 그러나 앞서 언급한 바와 같이 마이크로파를 흡수하여 발열하기 위하여서는 재료가 극성을 띠고 있거나 극성인 용매를 함께 사용해야하는 단점이 있다. 산업계에서 연속적인 열처리 공정은 대부분의 외부가열인 열풍가교^{6,7} 방식을 적용하고 있는데 이러한 열풍가교 방식은 낮은 열전도도로 인하여 시간에 따른 가열효율이 낮아 적절한 가열효율을 달성하기 위하여 열처리공정의 길이가 50 m 정도로 높은 공간 점유율을 요구한다. 따라서 마이크로파와 같은 고효율의 연속가교 방법을 적용하려는 시도가 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰ 고무를 포함하는 고분자화학산업에서 마이크로파를 열원으로 사용한다면 장치 설치면적을 줄여 공간 효율성을 높이며 공정시간을 단축함으로써 에너지 효율을 높일 수 있고 용매 등의 사용을 줄임으로써 녹색화학에서 추구하는 환경친화적인 방법이 될 수 있다.

본 연구에서는 마이크로파를 흡수하지 않는 비극성고무인 ethylene propylene diene monomer (EPDM)에 보강성 충전제로서 카본블랙(carbon black)을 혼합하여 충전제의 함량에 따른 마이크로파 및 열풍에 의한 가황특성을 비교 고찰하였다.

실 험

재료. 본 실험에 사용되어진 EPDM은 금호 폴리캠의 KEP 510으로 ENB 함량은 5.7 wt%이며 에틸렌의 함량은 71 wt%이다. 보강제로서 사용된 카본블랙은 예보닉 카본블랙 코리아의 FEF(N550)로서 압출시 변형이 작고 평활한 표면을 얻을 수 있으며 열전도가 양호한 특성을 가지고 있다. 비중은 1.8, 평균 입경은 17~70 nm, pH는 3.5~12이다. 재료에 적절한 가공성과 흐름성을 부여하고 내구성에 영향을 미치지 않는 프로세스 오일로 P-3오일(미창석유)을 사용하였다. 1차 배합 첨가제로 산화아연(ZnO), 스테아린 산(stearic acid)을 사용하였으며 황 및 가황촉진제는 2차 배합 첨가제로 사용하였다. 가황실험에 사용된 재료의 기본 배합비를 Table 1에 나타내었고 충전제인 카본블랙의 함량은 조절하여 실험하였다.

가황 시편의 제조. 보강제의 분산성을 높이기 위해 니더(Kneader, 일본 Moriyama사의 model D3-10 dispersion mixer)에 고무, 보강제 및 1차 배합 첨가제를 첨가하여 챔버(chamber)의 온도가 115 °C 될 때까지 혼합한 후, 오픈 밀(Open mill, 일본 Yasuda Seiki사의 model

Table 1. Formulation of EPDM Compound

	EPDM	ZnO	Stearic acid	Sulfur	Accelerator
phr	100	5	1	1	1.5

191-TM)에서 2차 배합 첨가제를 넣고 5분간 혼련하였다. 시편을 실험에 필요한 크기로 채취하여 한국고주파사(360 mm×210 mm×460 mm, 1.7 kW, 2.58 GHz)의 장비를 이용하여 마이크로파를 조사하여 시편을 가황시켰으며 마이크로파 조사시간에 따른 가황도 차이와 마이크로파의 출력에 따른 영향을 고찰하였다. 열풍가황은 500 mm×500 mm×500 mm 크기의 오븐(한일)을 이용하여 실험하였다.

시험 방법. 가황도 측정은 Differential scanning calorimeter (Perkin-Elmer DSC7, USA) 법을 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였고 가황도(degree of vulcanization)는 미가황 고무배합물 및 가황반응을 거친 고무 배합물의 열분석 자료로부터 계산된 발열피크(ΔH)를 식 (1)에 대입하여 계산하였다.^{11,12}

$$\text{가황도} = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \times 100 (\%) \tag{1}$$

여기서, ΔH_0 는 미가황 시료의 피크 면적이고 ΔH 는 가황공정을 거친 시료의 피크 면적이다. 기계적 물성은 ASTM D412에 따라 아령(dumbbell)형 시편을 제조하여 universal testing machine(UTM, Instron Co. USA)을 이용하여 평가하였다.

결과 및 토론

고무의 가황 특성은 다양한 방법으로 연구되어 오고 있으나 최종 제품의 물성, 배합 및 공정 조건과의 관계를 정량적인 방법으로 예측하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.^{6,12,13} 가황도 해석 방법에는 용매 팽윤(solvent swelling) 방법,⁶ Mooney-Riven 방법과¹⁴ 물성 비교 방법¹⁵ 일반적이며 DSC 방법도^{11,12} 보고되어 있다. DSC는 고분자의 중요한 열적 성질들인 유리전이온도, 결정화온도, 용융온도 뿐만 아니라 산화 반응이나 가황반응 및 열화(degradation) 등의 다양한 정보에 대한 기본적인 분석이 가능하며, 특히 고무 반응에서와 같은 복잡한 반응 메커니즘에 대해서도 상대적으로 간단한 실험을 통하여 정량적으로 해석이 가능하다.

EPDM의 가황효율을 측정하기 위하여 가장 널리 사용되고 있는 연속 가황 방식의 열풍과 마이크로파에 의한 가황효율을 비교 고찰하기 위하여 보강제인 카본블랙 함량(20, 80, 140 phr)을 달리하여 혼합한 후, 다양한 두께(1, 3, 5, 7 mm)로 시편을 제조하고 DSC를 이용하여 가황 특성을 고찰하였다. Figure 2에 두께 3 mm인 시편에 대하여 마이크로파 노출시간을 달리하여 얻어진 시편의 DSC 특성을 나타내었다. 가황에 의한 발열 피크는 150 °C에서 180 °C에 걸쳐 나타났으며 마이크로파 노출시간의 증대와 더불어 ΔH 가 감소하는 경향을 보이는데 마이크로파 노출시간의 증대로 인하여 가황도가 증가하였음을 의미한다.

Figure 3(a)와 3(b)에 각각 열풍 및 마이크로파 가황시, 시편두께와 카본블랙의 함량에 따른 가황효율을 나타내었다. 250 °C에서 420 초간 열풍 처리한 결과, 1 mm 두께의 시편은 카본블랙의 함량과 관계 없이 가황이 거의 100% 진행되었음을 보이나 시편두께의 증가와 더불어

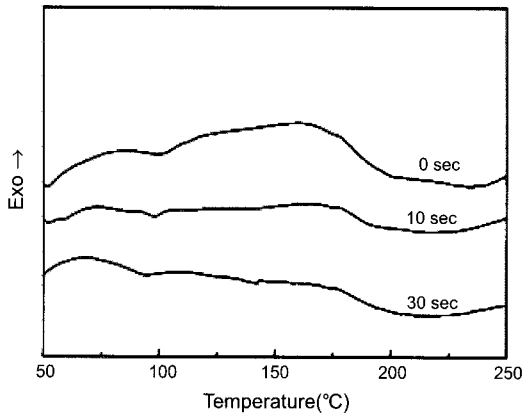


Figure 2. DSC curves of EPDM compounds with 80 phr of carbon black as a function of microwave exposure time.

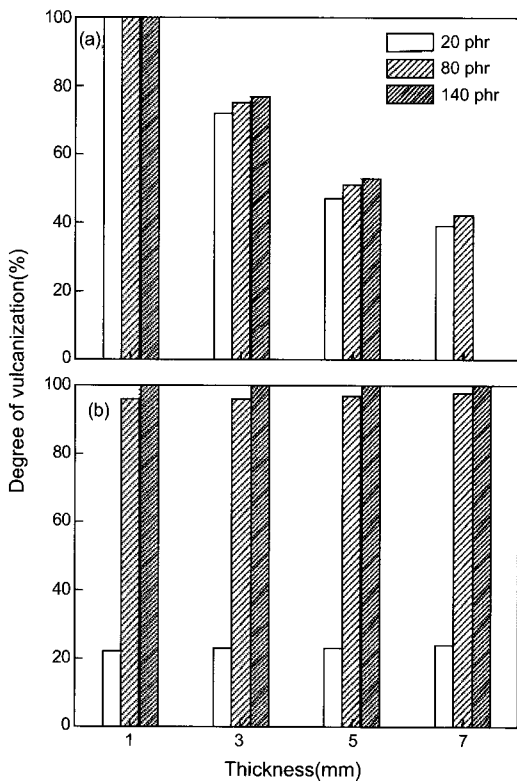


Figure 3. Degree of vulcanization of EPDM compounds with different carbon black contents and sample thicknesses; hot air oven for 420 sec at 250 °C (a); microwave for 30 sec (b).

어 가황효율은 급격히 감소하는 결과를 보였다. 카본블랙의 함량증가는 카본블랙의 높은 열전도도로 인하여 가황효율이 조금 증대하는 것으로 나타났다. 7 mm 두께의 시편은 40% 전후의 가황효율을 보였다. 이러한 결과는 250 °C에서 420초간의 열풍처리는 열풍에 의해 시편 표면부터 가열되어 점점 시편 중앙으로 열이 전도되나 시편의 나쁜 열전도도로 인하여 두께 증가와 더불어 내부까지 충분히 가열되기 위하여서는 보다 긴 처리 시간을 요구함을 의미한다. 반면 30초간 마이크로파 노출에 의한 EPDM 시편의 가황(Figure 3(b))에서는 첨가된 카본블랙의 함량이 20 phr에서는 20% 전후의 가황효율을 나타내었으나 80 phr에서는 95% 이상으로 급격히 증가된 가황효율을 나타내었다. 또한 시

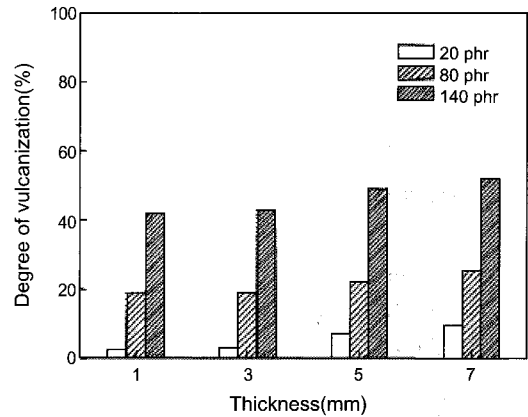


Figure 4. Degree of vulcanization of EPDM compounds with different carbon black contents and sample thicknesses. The samples were exposed to microwave for 10 sec.

편의 두께와 관계없이 유사한 가황효율을 나타내었다. 반면에 카본블랙을 함유하지 않은 EPDM은 마이크로파 노출에 따라 온도변화를 나타내지 않았다. 이러한 결과는 카본블랙이 마이크로파의 흡수효율이 좋고 EPDM에 비하여 우수한 열전도 특성을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다. 극성을 가진 카본블랙이 EPDM내에 균일하게 첨가됨으로써 마이크로파 환경 하에서 카본블랙 내의 분자들이 상하 및 회전 운동에 의해 발열함으로써 시편 전체적으로 균일한 가열이 이루어지므로 판단된다. 이러한 결과로부터 열풍방식에 비해 마이크로파에 의한 가황이 보다 효율적임을 의미한다.

마이크로파 노출은 시편의 두께보다 카본블랙의 함량이 가황효율에 큰 영향을 미쳤는데 마이크로파 노출시간과 카본블랙 함량의 영향을 보다 자세히 고찰하기 위하여 10초간 마이크로파 노출에 따른 시편두께의 영향을 Figure 4에 나타내었다. 카본블랙의 함량의 증가와 더불어 가황효율이 급격히 증가하며 시편두께의 증가에 대하여서는 가황효율이 약간 증대하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 EPDM내에 분산되어 있는 극성재료인 카본블랙이 마이크로파 노출에 의해 가열되는데 시편의 두께감소는 상대적으로 공기와의 접촉면적의 증대로 인한 빠른 열손실에 기인한다. 따라서 마이크로파 노출에 의하여 극성인 카본블랙이 EPDM내에서 발열 원으로 작용하고 있음을 나타내고 샘플두께의 증가는 열손실을 감소시켜 가황효율을 증가시킨다. 따라서 두꺼운 시편의 가황에서 마이크로파는 공업적으로 보다 효율적인 방법으로 판단된다.

마이크로파로 가황한 시편의 기계적 물성을 평가하기 위하여 150 mm × 150 mm × 3 mm 크기의 시편을 일정 시간동안 마이크로파에 노출하여 가황반응을 수행하였고 가황 후 발열반응에 의한 부수적인 가황반응을 방지하기 위하여 처리된 시편은 냉장 보관하였다. ASTM D412에 따라 아령(dumber)형 시편을 제조하고 UTM을 이용하여 기계적 물성을 평가하였다. 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 250 °C에서 420초간의 열풍가황의 경우, 3 mm 두께의 EPDM 컴파운드는 80% 정도의 가황효율과 56 kgf/cm²의 인장강도를 보이나 30초간의 마이크로파 가황에서는 95% 이상의 가황효율과 60 kgf/cm²의 인장강도를 나타내었다. 가황효율은 인장강도와 거의 비례적 관계를 나타내므로 마이크로파에 의한 가황이 훨씬 효율적임을 나타낸다.

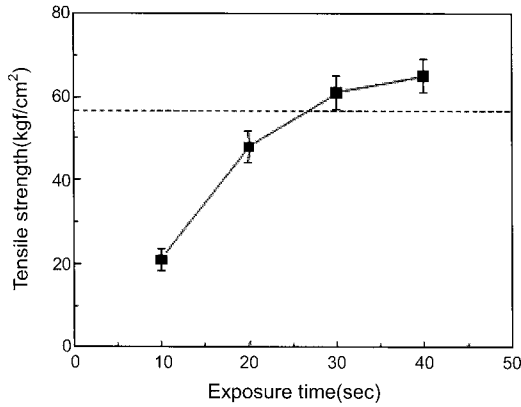


Figure 5. Tensile strength of 3 mm EPDM compounds with 80 phr carbon black as a function of microwave-exposed time. The dotted line indicates the tensile strength of EPDM compounds with 3 mm thickness after hot air exposure for 420 sec.

결 론

마이크로파에 의한 EPDM 컴파운드의 가황효율은 보강제로 첨가된 카본블랙 함량에 크게 영향을 받았으며 카본블랙 함량이 20 phr인 경우, 30초 마이크로파 노출시 20% 정도의 가황도를 나타내었으나 80 phr 함량에서는 거의 100%에 가까운 가황도를 나타내었다. 시편의 두께에 따른 영향은 크지 않으며 예상과는 달리 오히려 두께가 증가함에 따라 약간 상승하는 결과를 나타내었다. 그러나 열풍가황은 100%의 가황을 이루기 위하여 1 mm 두께 컴파운드의 경우, 250 °C에서 7분 정도의 시간이 소요되었고 시편의 두께 증가와 더불어 가황효율이 급격히 감소하였다. 이러한 결과를 비교할 때 마이크로파에 의한 가황은 가황시간의 단축과 공정상 공간효율을 높일 수 있는 장점이 있는 것으로 나타났다.

감사의 글: 본 논문은 2010학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구임(PK-2010-059).

참 고 문 헌

1. P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
2. P. T. Anastas, L. B. Barlett, M. M. Kirchhoff, and T. C. Williamson, *Catalysis Today*, **55**, 11 (2000).
3. C. O. Kappe, D. Dallinger, and S. S. Murphree, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
4. E. T. Thostenson and T. W. Chou, *Composites: Part A*, **30**, 1055 (1999).
5. K. T. Lee and W. M. Yan, *Int. J. Heat Mass Transfer.*, **41**, 411 (1998).
6. A. Ciesielski, *An Introduction to Rubber Technology*, Rapra Tech. Ltd., Shropshire, 2000.
7. D. H. Jang, J. H. Kim, and Y. J. Kim, *J. Environ. Sci.*, **19**, 365 (2010).
8. S. B. Aaron, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **19**, 489 (2000).
9. E. M. Flores, *Spectrochim. Acta B*, **62**, 1065 (2007).
10. X. Lv, S. Yang, J. Jin, L. Zhang, G. Li, and J. Jiang, *Polymer (Korea)*, **33**, 420 (2009).
11. J. S. Kim, J. H. Lee, W. S. Jung, J. W. Bae, H. C. Park, and D. P. Kang, *Elastomer*, **43**, 1 (2008).
12. D. W. Brazier and C. H. Nickel, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 26 (1975).
13. V. J. Duchacek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1617 (1975).
14. M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, **11**, 582 (1940).
15. G. Gee and S. H. Morrel, *Rubber Chem. Technol.*, **25**, 254 (1952).