Polymer(Korea) Vol. 22, No. 2, pp 223-230(1998)

고무 배합물의 역전형 가황 반응에 대한 속도 모델

한인수 · 정창복† · 강성주 · 김승재 · 정호철*
전남대학교 공업화학과, *(주)금호타이어 기술연구소
(1997년 11월 6일 접수)

A Kinetic Model of Reversion Type Cure for Rubber Compounds

In-Su Han, Chang-Bock Chung†, Sung-Ju Kang, Seung-Jai Kim, and Ho-Chul Jung*
Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
**R & D Center of Kumho Tire Co., Ltd., Kwangju 506-040, Korea*
†*e-mail : chungcb@chonnam.chonnam.ac.kr*
(Received November 6, 1997)

요 약: 고무 배합물의 가황 반응에서 흔히 나타나는 역전 현상 및 유도기간을 설명할 수 있는 가황 속도 모델을 제시하였다. 이 모델은 등온 상태에서 측정된 rheometer 곡선에 의하여 결정하여야 할 매개변수로 3개의 반응 속도 상수와 1개의 유도시간을 포함하고 있다. 모델의 검증을 위해 2개의 고무 배합물 시편에 대하여 추정된 매개변수를 이용하여 모델에 의하여 계산된 토크(torque) 곡선과 측정한 토크 곡선을 비교한 결과 매우 잘 부합하는 결과를 얻었다. 속도 상수를 포함하여 각 매개변수의 의존성을 나타내기 위하여 Arrhenius 관계식을 도입하였으며, Arrhenius plot으로부터 매우 우수한 선형성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 제시한 가황 모델은 비등온 상태로 진행되는 고무 배합물의 가황도 예측에 사용될 수 있음을 보였다.

ABSTRACT: A cure kinetic model was presented to explain the reversion and the induction period commonly found in the vulcanization of rubber compounds. The model has three kinetic rate constants and one induction time which should be determined on the basis of isothermal rheometer curves. The torque curves calculated using the estimated parameters showed an excellent agreement with the measured curves for two rubber samples. An Arrhenius type relation was adopted to account for the temperature dependence of each kinetic parameter, and the corresponding Arrhenius plot showed very good linearity. It was shown that the proposed model can be used for predicting the state of cure for rubber compounds which undergo nonisothermal cure steps.

Keywords: *cure kinetics, reversion, induction time, kinetic model, rheometer curve.*

서 론

유황(sulfur)을 이용한 고무의 가교 반응(cross-linking reaction)은 탄성률, 인장력, 형상 안정성 등과 같은 고무의 물성을 현격히 향상시키기 때문에 고무 산업에서 매우 중요한 반응으로 인식되고 있다. 특히 대표적인 고무 제품인 타이어의 경우 제조 과정에서 정해진 시간 내에 가황 공정(vulcanization process)에 의한 최적의 가교 밀도(cross-link density)를 얻는 것이 생산성 및 완제품의 품질을 결정하는 중요한 역할을 한다. 가황 시 타이어를 구성하는 각 고무 배합물들의 가황 정도를 나타내는 가황도(state of cure)가 제품의 성능 평가에 중요한 척도가 되고 있다.

가교 반응은 일반적으로 가황 시작 후 초기 얼마간 반응의 진행이 매우 미약하게 나타나는 유도기간(in-

duction period)을 거친 후 급격히 반응이 진행되는 가속 단계를 밟는다. 이후 가교되는 고무의 특성에 따라 반응이 완결된 상태에 머무르는 비역전(non-reversion) 가교를 보이거나, 또는 과가황(over-cure)되어 가교된 망상 구조가 점차 파괴되는 역전(reversion) 가교 현상을 나타낸다. 가황 반응의 진행 정도를 나타내는 가황도는 고분자 물질의 특성, 첨가제, 가황 시간, 온도 등에 따라 달라지는데, 이를 설명하기 위한 가황 모델은 플라스틱 산업 전반에 걸쳐 연구되어 왔다.[1-9] 그러나, 타이어 제조 업체에서는 타이어를 구성하는 NR 및 SBR 고무 배합물의 대부분이 일정 시간 이상 가황할 경우 역전 가교 현상을 보임에도 불구하고 모델에 역전 가교 및 유도기간을 전혀 고려하지 않은 매우 단순한 가황 모델을 사용하고 있다. 이는 지금까지 연구되어온 대부분의 가황 모델이 비역전형 모델에 치중되어 있기 때문이다.

비역전 가교의 경우 일반적으로 Kamal 등이 제시한 모델이[5-7] 많이 사용되고 있다. Kamal의 가황 모델은 고분자 화합물에 따라 가황반응차수를 조절할 수 있기 때문에 고무 산업에서 널리 사용되고 있으나, 이 모델은 고무와 같이 역전이 일어나는 고분자 화합물에 대해서는 많은 오차를 유발할 수 있다. 또한 모델에 유도기간을 고려하지 않을 경우 유도시간(induction time)이 길게 나타나는 시편의 경우 모델에 의하여 계산된 가황도가 실제보다 크게 나타난다. 지금까지 가황 모델에 유도기간을 적용한 연구는[10-12] 많이 있었으나, 최근 Toth 등[13] 및 Han 등은[14] Kamal 모델에 비등온 유도시간을 적용하고 컴퓨터를 이용한 매개변수 추정법에 의하여 타이어 제조에 사용되는 여러 고무 배합물들의 가황 반응에 관련된 매개변수를 제시한 바 있다. 이들은 역전이 일어나지 않는 고무의 가황에 대하여 반응 차수를 1차(first order)로 가정할 경우 매우 잘 일치함을 보였으나, 이 모델 또한 역전 현상을 고려하지 않고 있기 때문에 역전이 일어나는 구간에서는 오차를 유발하고 있다.

가황된 고무 배합물의 역전 현상은 polysulfidic coosslink의 붕괴와 더불어 주 사슬의 분열에 기인하는 것으로 알려져 있다.[8,9,15] 역전 반응의 속도는 고무 배합물의 조성과 온도에 의존하는데, 이 때 조성 변수로는 황의 양, 가황 촉진제의 종류와 양 등 여러 가지 첨가제의 조성이 포함된다.[13] Shankar[15] 및 Bielstein은[8] 역전 가교에 대한 현상학적 연구를 수행하였으며, 특히 Bielstein은 황의 가교 반응에 의해 안정된 가교 구조의 생성, 불안정한 가교 구조의 생성 및 파괴의 과정을 거치는 몇 개의 반응 기구를 가정하여 역전 가교에 대한 가황 모델을 제시하였다. 그러나 이 모델 또한 유도기간을 포함하지 않고 있으며, 모델의 여러 매개변수의 결정법을 명확히 제시하지 않았다.

최근에 Rimondi 등은[9] 유도기간 및 역전 가교 현상을 설명할 수 있는 가황 모델을 발표하였다. 이들의 모델에서는 가교 반응 속도 상수를 명시적인 시간의 함수로 설정함으로써 반응 초기의 유도기간을 설명하고자 하였다. 그러나, 이 모델은 매개변수 추정의 근거가 되는 rheometer 시험을 실시한 온도 범위 내에서는 가황도를 잘 예측하나, 이 온도 범위를 벗어날 경우 모델 예측치가 실측치에 크게 벗어난다. 특히, 타이어 가황 공정에서와 같이 상온에서 200 ℃ 정도까지 가열되며 가교 반응이 진행되는 경우 속도 상수의 온도 의존성보다 시간 의존성이 비정상적으로 커지는 효과를 나타낸다. 이 때문에 물리적으로 가교가 일어날 수 없는 매우 낮은 온도에서도 가황 시간을 길게 하면 가교 반응이 진행되는 결과를 보여 실측 치에 매우 벗어나는 오차를 유발하고 있다. 또한 모델에 포함된 특정 매개변수의 감도(sensitivity)가 매우 크기 때문에 정확한 매개변수의 추정법이 필요하다.

본 연구의 목표는 등온 가황을 포함하여 비등온 상태로 진행되는 가황 과정에서 유도기간 및 역전 가교를 설명할 수 있는 고무의 가황 속도 모델을 고안하고, 모델 내의 매개변수의 결정 방법을 제시함으로써 고무의 최적 가황 상태를 얻기 위한 연구에 사용될 수 있도록 하는 것이다.

이 론

가황 모델. 가황 상태의 측정 및 분석은 가교 구조 밀도에 따라 변하는 고무의 물성을 측정 함으로써 이루어지며, 팽윤법(swelling method), DSC(differential scanning calorimetry), 화학적 적정법, rheometry법 등이 일반적으로 이용되는데, 본 연구에서는 이 중 rheometry에 기초하여 가황 과정의 분석

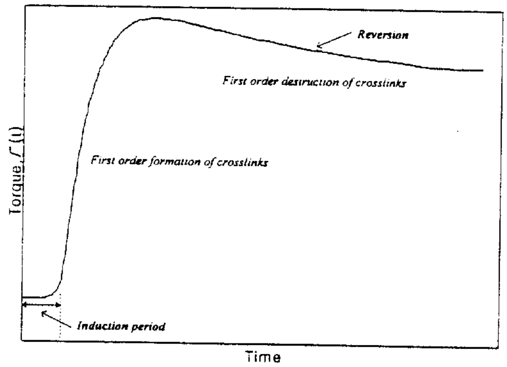
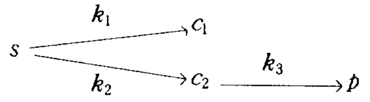


Figure 1. Typical rheometer curve for reversion type cure.

및 모델 개발을 수행하였다. Rheometry 법은 가교되는 고무의 탄성률 변화에 비례하여 달라지는 토크(torque) 값을 rheometer로 측정한 후 시간에 따른 가황도 곡선을 얻는 방법이다.

Fig. 1은 rheometer 시험에서 고무의 가황 시간에 따른 전형적인 토크의 변화를 도시한 것이다. 초기 토크의 증가가 매우 미약하게 나타나는 일정 기간의 유도기간이 존재하며, 이 기간 이후 가교 밀도의 급격한 증가로 토크 값이 점차 증가하여 최대 토크에 도달하기까지의 과정은 1차의 가교 구조 생성 반응으로 잘 표현될 수 있다. 가황이 계속 진행될 경우 일반적으로 가교 구조의 파괴 반응이 생성 반응에 비하여 지배적인 현상으로 전환됨에 따라 토크 값이 최대치로부터 떨어지는 역전 가교를 보인다. 이때 토크는 시간에 따라 지수적인 (exponentially) 감소를 보이는 즉, 1차의 가교 구조 파괴 반응이 진행되는 것으로 여러 연구자에 의하여 검증된 바 있다.[8,15]

본 연구에서는 이와 같은 역전 가교를 포함하는 가교 반응 현상을 설명하기 위하여 몇몇 연구자들이[8,9] 사용하였던 다음과 같이 간단한 세가지 반응 경로를 갖는 반응 기구를 설정하였다.



여기서, s는 가교 반응에 참여할 수 있는 황의 총량을 나타내며, c_1은 s와 반응하여 생성된 매우 안정되고 강한 가교 구조로 일단 생성되면 파괴가 일어나지 않는다. c_2 또한 s와 결합하여 생성된 가교 구조로 결합 상태가 약하고 불안정한 상태여서 파괴될 수 있다. 일단 파괴된 구조는 더 이상 가교 반응에 참여하지 않기 때문에 c_2의 파괴가 일어나는 경로에 의하여 역전 가교를 설명할 수 있다.

가정한 반응 기구에 따라 각각 s, c_1및 c_2에 대하여 가황 반응 속도식을 유도하면 다음과 같이 3개의 미분 방정식을 얻을 수 있다.

$$\left.\begin{array}{ll} s=s_0,\ c_1=c_2=0 & \textit{for } t<t_i \\ \dfrac{ds}{dt}=-(k_1+k_2)s \quad (\textit{rate of transformation of } s) & \\ \dfrac{dc_1}{dt}=k_1 s \quad (\textit{rate of transformation of } c_1) & \textit{for } t\geq t_i \\ \dfrac{dc_2}{dt}=k_2 s-k_3 c_2 \quad (\textit{rate of transformation of } c_2) & \end{array}\right\} \quad (1)$$

여기서, t_i는 유도시간을 나타내는데, 가황 시작 후 t_i 이전에는 가황 반응이 일어나지 않으며, 가황 시간이 t_i를 넘어야 반응이 시작되는 것을 의미한다.

(1)식의 일부 종속 변수들을 가황도에 대하여 나타내기 위해 다음과 같이 무차원 변수들을 정의한 후 무차원화 과정을 거친다.

$$\tilde{s}=\frac{s}{s_0},\quad x_1=\frac{c_1}{s_0},\quad x_2=\frac{c_2}{s_0},\quad x=x_1+x_2 \qquad (2)$$

여기서, s_0는 초기($t=0$)의 황의 총량을 나타내며, x_1, x_2는 각각 안정된 가교 구조 및 불안정한 가교 구조의 생성에 기인하는 가황도를 나타낸다. (2)식으로 정의한 변수들을 (1)식에 대입하고 정리하면 다음과 같이 가황도의 항으로 표현되는 미분 방정식을 얻을 수 있다.

$$\left.\begin{array}{ll} \tilde{s}=1,\ x_1=x_2=0 & \textit{for } t<t_i \\ \dfrac{d\tilde{s}}{dt}=-(k_1+k_2)\tilde{s} & \\ \dfrac{dx_1}{dt}=k_1\tilde{s} & \textit{for } t\geq t_i \\ \dfrac{dx_2}{dt}k_2\tilde{s}-k_3x_2 & \end{array}\right\} \quad (3)$$

여기서, (3)식의 초기 조건은 $t=t_i$에서 $x_1=0$, $x_2=0$, $\tilde{s}=1$이 된다. 가황 반응 속도 상수 k_1, k_2, k_3 및 유도시간 t_i는 온도 의존성을 수용할 수 있도록 (4), (5)식과 같이 Arrhenius 관계식으로 나타내었으며, k_{10}, k_{20}, k_{30}, t_{i0}는 반응 경로에 따른 진동인자(frequency factor)를, E_1, E_2, E_3, E_{ti}는 활성화에너지(activation energy)를 나타낸다.

$$k_i = k_{i0} \exp\left[-E_i/RT(t)\right] \quad for\ i=1,2,3 \tag{4}$$

$$t_i = t_{i0} \exp\left[E_{ti}/RT(t)\right] \tag{5}$$

(3)식의 해는 k_i 및 t_i의 온도 의존성 유무에 따라, 즉 가황 반응이 등온 상태로 진행될 경우 (6)식과 같이 간단한 대수식 형태로 얻어지며, 비등온 상태로 진행되는 경우에는 (7)식과 같이 적분형으로 주어진다.

(*Isothermal case*)

$$\left.\begin{aligned} & x=0 && for\ t<t_i \\ & x=\frac{k_1}{k_1+k_2}\{1-\exp[-(k_1+k_2)(t-t_i)]\}+ \\ & \frac{k_2}{k_1+k_2-k_3}\{\exp[-k_3(t-t_i)] \\ & -\exp[-(k_1+k_2)(t-t_i)]\} && for\ t\geq t_i \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

(*Nonisothermal case*)

$$\left.\begin{aligned} & x=0 && for\ t<t_i \\ & x=\int_{t_i}^{t} k_1(\tau)\exp\left\{-\int_{t_i}^{\tau}[k_1(\theta)+k_2(\theta)]d\theta\right\}d\tau+ \\ & \exp\left\{\int_{t_i}^{t} k_3(\tau)d\tau\right\}\int_{t_i}^{t} k_2(\tau)\exp\left\{-\int_{t_i}^{\tau}[k_1(\theta) \\ & +k_2(\theta)-k_3(\theta)]d\theta\right\}d\tau && for\ t\geq t_i \\ & \textit{where } t_i \textit{ is such that} \\ & t_{i0}=\int_0^{t_i}\exp\left[-E_{ti}/RT(t)\right]dt \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

모델 매개변수의 추정. (3)식을 가황 반응 예측에 사용하기 위해서는 가황 반응 속도 상수와 같은 매개변수들을 추정해야 한다. 매개변수의 추정은 등온 상태의 가황 과정에서 측정된 토크 데이터로부터 추정할 수 있다. 이를 위해 등온 상태 가황에 관한 모델식 (6)으로써 계산한 가황도 x를 토크와 연계시켜야 한다. 가황 반응이 일어나기 전 초기 토크를 Γ_0라 하고, 가황도 1인 상태에서 얻을 수 있는 가상적인 최대 토크를 Γ_m로 나타내면, 매 시간 토크의 변화는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Gamma(t) = \Gamma_0 + (\Gamma_m - \Gamma_0)x(t) \tag{8}$$

(6)식과 (8)식을 결합하여 얻은 (9)식은 6개의 매개변수들(k_1, k_2, k_3, Γ_0, Γ_m, t_i)을 포함한다.

$$\left.\begin{aligned} & \Gamma(t)=\Gamma_0 && for\ t<t_i \\ & \Gamma(t)=\frac{(\Gamma_m-\Gamma_0)k_1}{k_1+k_2}\{1-\exp[-(k_1+k_2)(t-t_i)]\} \\ & +\frac{(\Gamma_m-\Gamma_0)k_2}{k_1+k_2-k_3}\{\exp[-k_3(t-t_i)] \\ & -\exp[-(k_1+k_2)(t-t_i)]\}+\Gamma_0 && for\ t\geq t_i \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

고무의 종류 및 첨가제 등의 배합 상태에 따라 다르게 나타나는 이들 매개변수는 각 고무에 대하여 측정한 rheometer 곡선을 비선형 회귀 분석함으로써 추정할 수 있다. 즉, 측정된 등온 상태의 rheometer 데이터(Γ_j^{obs})와 (9)식으로 표현되는 모델로부터 계산된 데이터($\Gamma_j(\vec{\theta})$)를 최소 제곱의 의미에서 가장 근접하게 맞출 수 있는 모델 매개변수를 찾는 최적화 문제를 다음과 같이 설정한 후 수치해를 얻는 과정을 밟는다.

$$\min_{\theta} J = \sum_{j=1}^{N}\left[\Gamma_j(\vec{\theta}) - \Gamma_j^{obs}\right]^2 \tag{10}$$

여기서, $\vec{\theta}$는 매개변수 벡터로 k_1, k_2, k_3, Γ_0, Γ_m, t_i를 나타내며, N은 최적화 계산에 사용된 토크의 관찰점의 수로 적당한 시간 간격으로 샘플링한 값을 사용한다.

(10)식으로 표현되는 목적함수의 최소화를 위한 알고리즘은 일반적으로 Levenberg-Marquardt 알고리즘, L-BFGS-B quasi-Newton 알고리즘 등이 많이 사용되는데, 본 연구에서는 이들 알고리즘이 코드화된 package인 MINPACK-2를[16] 적용하여 매개변수들의 최적값을 구하였다. 이 작업을 매개변수를 추정하려는 고무 시편에 대해 여러 온도에서 측정한 rheometer 데이터에 대하여 반복한 후, Arrhenius plot으로부터 (4)~(5)식 내의 진동인자 및 활성화 에너지를 구할 수 있다.

실 험

토크의 측정은 Monsanto사의 MDR (Moving Die Rheometer) 모델2000E을 사용하였다. 가황제가 첨가된 2개의 타이어용 고무 시편(배합물 A, B)을 준비하여 각 시편마다 140, 150, 160, 170, 180 ℃로 유지되도록 온도를 설정한 후 약 20-150분간에 걸쳐 역전 현상이 일어난 후 토크의 변화가 매우 미약할 때까지 측정하였다. 이때 rheometer로부터 측정된 데이터는 AD 변환기를 거쳐 컴퓨터의 보조 기억 장치에 기록이 되는데, 토크의 변화율을 감안하여 가장 높은 온도로 가황되는 경우인 180 ℃에서는 3초 간격으로, 140 ℃로 가황되는 경우는 18초 간격으로 기록하였다.

결과 및 고찰

모델 검증. 앞서 제시한 가황 모델을 검증하기 위하여 2개의 고무 시편에 대해 측정한 rheometer데이터를 근거로 가황 모델 내의 매개변수들을 추정한 후, 이 값을 이용하여 계산한 토크 곡선과 실제 측정 곡선을 비교하였다. 각 시편에 대해 가황 온도에 따라 3-18초 간격으로 샘플링한 약 200-400개의 데이터를 사용하여 매개변수를 추정하였다. 수치 최소화 과정에서는 대체로 300번 정도의 목적함수의 평가를 거쳐 최적점에 도달하였으며, 매개변수의 초기 추정치와 관계없이 주어진 허용오차 범위 내로 수렴하는 것으로 보아 추정된 매개변수는 전역 최소값(global minimum)으로 판단된다.

Table 1, 2는 배합물 A, B에 대하여 각 가황 온도 별로 추정된 매개 변수들을 나타낸 것이다. Table 1, 2에 나타난 배합물 A, B의 매개변수를 사용하여 모델로부터 계산한 토크 곡선과 측정한 토크 곡선을 Fig. 2와 3에 각각 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 유도기간 이후 초기 가속 단계에서 약간의 차이를 보일 뿐 토크의 증가, 역전 가교로 인한 토크의 감소 부분 등 전 구간에 걸쳐 모델 해가 실측치에 매우 잘 부합하고 있음을 알 수 있다. 따라

Table 1. Estimated Model Parameters for Compound A

parameter	curing temperature			
	140 ℃	150 ℃	160 ℃	180 ℃
k_1 (min^{-1})	9.883×10^{-2}	1.417×10^{-1}	2.336×10^{-1}	6.038×10^{-1}
k_2 (min^{-1})	4.786×10^{-2}	1.324×10^{-1}	2.650×10^{-1}	9.187×10^{-1}
k_3 (min^{-1})	1.334×10^{-2}	1.800×10^{-2}	4.354×10^{-2}	1.875×10^{-1}
t_i (min)	11.42	5.04	2.49	0.63
Γ_0	5.53	5.41	5.74	5.26
Γ_m	55.61	56.43	57.90	57.88

Table 2. Estimated Model Parameters for Compound B

parameter	curing temperature				
	140℃	150℃	160℃	170℃	180℃
k_1 (min^{-1})	9.403×10^{-2}	1.629×10^{-1}	2.360×10^{-1}	3.688×10^{-1}	5.557×10^{-1}
k_2 (min^{-1})	4.374×10^{-2}	1.102×10^{-1}	2.192×10^{-1}	4.461×10^{-1}	8.484×10^{-1}
k_3 (min^{-1})	2.582×10^{-2}	3.825×10^{-2}	8.377×10^{-2}	1.521×10^{-1}	3.129×10^{-1}
t_i (min)	9.46	5.16	2.63	1.26	0.65
Γ_0	5.36	5.30	5.27	5.25	5.24
Γ_m	44.29	41.30	40.70	39.11	39.07

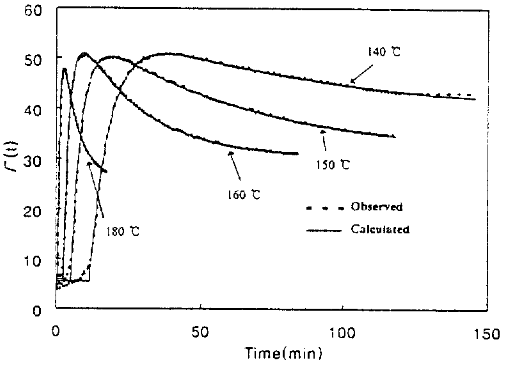
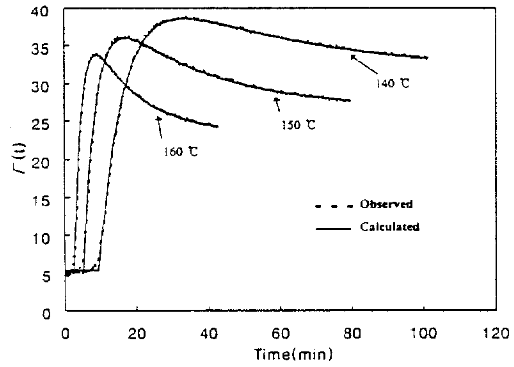
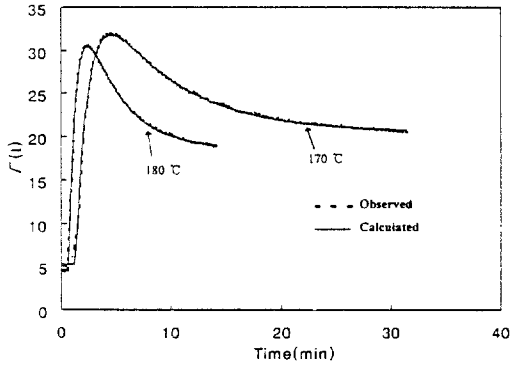


Figure 2. Comparison of observed and calculated torque profiles for compound A.



(a)



(b)

Figure 3. Comparison of observed and calculated torque profiles for compound B. (a) at curing temperatures = 140 ℃, 150 ℃, 160 ℃. (b) at curing temperatures = 170 ℃, 180 ℃.

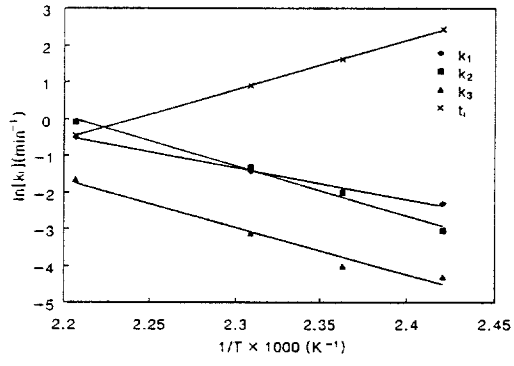


Figure 4. Arrhenius plot of model parameters for compound A.

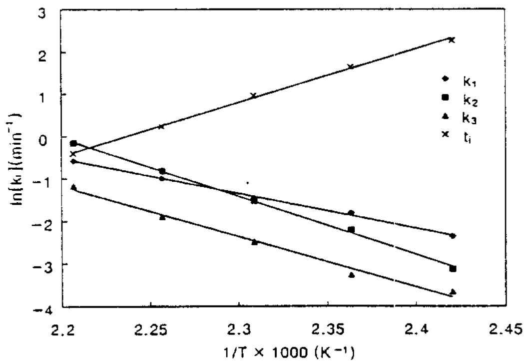


Figure 5. Arrhenius plot of model parameters for compound B.

Table 3. Frequency Factors and Activation Energies from the Arrhenius Plots for Compounds A and B

parameter	compound A	compound B
k_{10} (min^{-1})	1.0325×10^{8}	3.9004×10^{7}
k_{20} (min^{-1})	1.0333×10^{13}	1.2871×10^{13}
k_{30} (min^{-1})	3.7059×10^{11}	7.2837×10^{10}
E_1 (cal/mole)	17103.87	16268.72
E_2 (cal/mole)	26998.55	27300.62
E_3 (cal/mole)	25578.71	23645.98
t_{i0} (min)	7.3699×10^{-14}	6.2257×10^{-13}
E_{ti} (cal/mole)	26810.24	24970.34

서, 본 연구에서 제시한 가황 모델은 고무의 가황 현상을 매우 잘 설명하고 있으며, 기 제시한 방법에 의하여 추정한 매개변수도 유효한 값을 나타내는 것으로 결론 지을 수 있다.

Fig. 4와 5는 Table 1, 2에 보인 배합물 A, B의 각 가황 온도에 따른 가황 반응 속도에 관련된 매개변수를 Arrhenius plot한 것으로, 그림에 보인 바와 같이 매우 우수한 선형 회귀성을 나타내고 있다. 선형 회귀 분석한 각 배합물에 대한 진동인자 및 활성화 에너지를 Table 3에 나타내었다.

매개변수의 영향. Table 1에 나타난 가황 반응 속도 상수 중 가교 구조의 생성에 관련된 매개변수 k_1, k_2는 가황 온도가 높을수록 증가하며, 유도 시간 t_i는 온도가 증가함에 따라 작아진다. 즉, 가황 온도의 증가는 가황 반응을 촉진시킴을 알 수 있다. 그러나 가황이 진행되는 동안 최대로 도달할 수 있는 가황도는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 가황 온도의 증가에 반

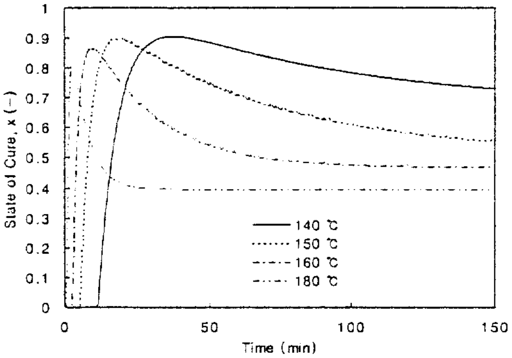


Figure 6. State of cure profiles for compound A at curing temperatures=140 ℃, 150 ℃, 160 ℃, 180 ℃.

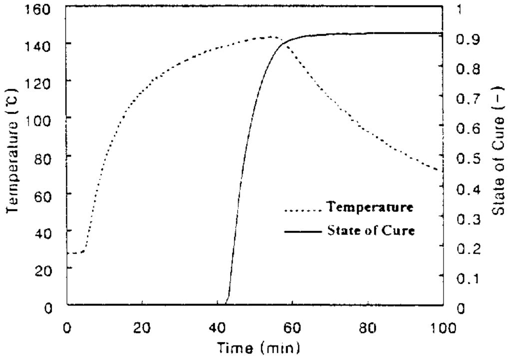


Figure 7. Profiles of measured temperature and calculated state of cure for compound A in a curing tire.

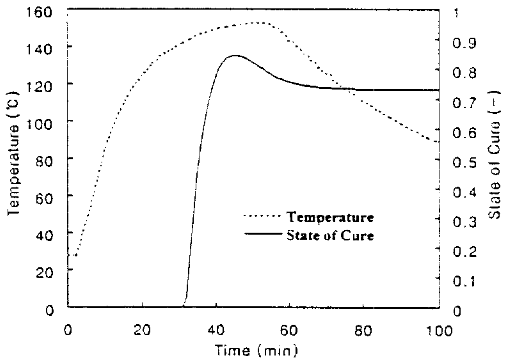


Figure 8. Profiles of measured temperature and calculated state of cure for compound B in a curing tire.

비례하여 작아지며, 가교 구조의 파괴에 관련된 매개변수 k_3 또한 가황 온도가 높아짐에 따라 커지기 때문에 역전이 빨리 진행된다. 반응이 시작된 후 충분한 시간이 흘러 역전이 완전히 진행된 상태에서 가황도는 (6)식에 $t=\infty$를 대입하면 $k_1/(k_1+k_2)$가 됨을 알 수 있는데, 배합물 A의 경우 이 값은 0.67 (@140 ℃), 0.52 (@150 ℃), 0.47 (@160 ℃), 0.40 (@180 ℃)으로 온도 증가에 따라 작아짐을 알 수 있다.

본 연구에서는 초기 토크 Γ_0는 가황 온도에 따라 일반적으로 감소하는 경향을 보이는 것으로 나타났으며, 가황 반응에 의하여 얻을 수 있는 최대 토크 Γ_m은 Table 1, 2로부터 알 수 있듯이 가황되는 고무의 특성에 따라 가황 온도에 대해 대체로 증가하거나 감소하는 경향을 보이는 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 높은 가황도를 얻기 위해서는 낮은 온도로 장시간 가열하는 것이 좋으나, 가황 제품의 생산성을 높인다는 측면에서 정해진 시간 내에 최대의 가황도를 얻을 수 있도록 가황 온도 및 가황 시간을 적절히 결정해야 함을 알 수 있다.

비등온 가황. 개발된 가황 모델을 비등온 가황 과정에 대하여 적용한 예를 보이기 위해 타이어 가황 중 열전대 시험으로 얻은 온도 곡선을 사용하였다. Figs. 7, 8은 타이어 내부에서 배합물 A와 B가 위치한 영역의 특정 지점에서 각각 측정한 온도 곡선을 보여주고 있다. 비등온 상태로 가황이 진행되는 경우 반응 속도 상수 k_i가 가황 시간에 따라 변하기 때문에 (3)식 또는 (7)식으로 표현되는 가황 반응 속도식의 근사해 (approximate solution)를 수치적인 해법으로 구해야 한다. (7)식에 Gauss 구적법[17] 등과 같은 수치 적분법을 적용하여 수치해를 얻을 수도 있지만, 본 연구에서는 (3)의 미분식이 비교적 낮은 경직성(stiffness)을 갖고 있기 때문에 4차의 Runge-Kutta법을[17] (3)식에 적용하여 쉽게 수치해를 얻을 수 있었다.

Figs. 7, 8의 실선 (solid line)은 각각 모델에 의해 계산된 배합물 A, B 지점의 시간에 따른 가황도 변화를 나타내고 있다. 가황 시작 후 타이어 심층부에 위치한 배합물 A, B 부위까지 충분한 열이 전달되기 위해서는 상당한 시간이 걸리므로 그림에서와 같이 매우 긴 유도시간 (배합물 A : 43분, 배합물 B : 32분)이 나타나고 있으며, 유도시간 이후 14-16분 정도의 짧은 시간 안에 최대 가황도 근처에 도달하는 현상을 보이고 있다. 또한, 배합물 A 지점의 경우

역전 현상을 보이지 않아 0.9 이상의 매우 높은 가황도를 얻을 수 있으나, 배합물 B 지점에서는 가황이 완료되기 이전에 역전을 보이고 있어, 이 부분을 역전 현상의 진행이 더딘 고무 배합물로 대체하거나 타이어 외측에 부과하는 가황 온도 조건을 일부 수정해야 함을 알 수 있다.

결 론

고무의 역전형 가황 반응에 대하여 안정한 가교 구조의 1차 반응 생성, 불안정한 가교 구조의 1차적인 생성, 불안정한 가교 구조의 1차적인 파괴의 반응 경로를 가정하고 이로부터 가황 반응의 유도기간, 역전 현상을 설명할 수 있는 가황 속도 모델을 제시하였다. 개발된 가황 모델은 k_1, k_2, k_3, t_i, Γ_0, Γ_m의 6개의 매개변수를 포함하고 있으며, 이를 추정하기 위한 추정 알고리즘을 설정하고 2개의 고무 시편의 rheometer 측정 데이터로부터 매개변수를 구하였다. 추정된 매개변수 및 제시된 가황 모델에 의하여 예측된 토크와 실측한 토크의 비교 결과 매우 잘 일치하고 있어, 본 연구에서 제시한 모델이 역전형 가황 현상을 매우 잘 설명하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 이 모델은 타이어와 같이 비등온 상태로 진행되는 가황에 대하여 최적의 가황 상태를 얻기 위한 연구에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구를 위해 부분적인 재정 지원을 해주신 「공정산업의 지능자동화 연구센터」에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 689 (1964).
2. N. E. Claxton and J. W. Liska, *Rubber Age*, **9**, 237 (1964).
3. S. D. Gehman, F. S. Maxey, and S. R. Ogilby, *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 757 (1965).
4. R. B. Redding and D. A. Smith, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 1316 (1971).
5. M. R. Kamal and S. Sourour, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59 (1973).
6. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 231 (1974).
7. M. R. Kamal and M. E. Ryan, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 859 (1980).
8. G. Bielstein, *Rubber Chem. Technol.*, **34**, 319 (1961).
9. G. Rimondi, W. J. Toth, and J. Kounavis, *Tire Science and Technology*, **24**, 77 (1996).
10. T. W. Smith, U. S. Patent, 3819915 (1974).
11. A. I. Isayev and J. S. Deng, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 340 (1988).
12. J. Burger, N. Burger, and M. Pogu, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 19 (1992).
13. W. J. Toth, J. P. Chang, and C. Zanichelli, *Tire Science and Technology*, **19**, 172 (1991).
14. I.-S. Han, C.-B. Chung, J.-H. Kim, S.-J. Kim, H.-C. Chung, C.-T. Cho, and S.-C. Oh, *Tire Science and Technology*, **24**, 50 (1996).
15. U. Shankar, *Rubber Chem. Technol.*, **25**, 241 (1952).
16. B. M. Averick, R. G. Carter, and J. J. More, *MINPACK-2 project*, Argonne National Laboratory and University of Minnesota, 1995.
17. M. J. Maron, "Numerical Analysis: A Practical Approach", Macmillan Publishing Co., New York, 1982.