

가황도의 예측

이 관 회 · 김 상 준 · 김 병 규 · 박 인 수* · 박 찬 영**
부산대학교 고분자공학과, *경남대학교 화학공학과, **부산공업대학 고분자공학과

Prediction of the State of Cure

K. H. Lee, S. J. Kim, B. K. Kim, I. S. Park*, and C. Y. Park**

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

**Dept. of Polymer Engineering, Pusan National University of Technology, Pusan, Korea

ABSTRACT

The governing unsteady energy equation with heat of reaction has been formulated and solved numerically to predict the local state of cure(SOC) during the cure process. It was found that there exists a serious temperature distribution within the rubber slab and this gives different SOC within the rubber.

I. 서 론

CSM 시이트나 라텍스 접착제 등 일부 응용분야를 제외하면 고무분자는 화학적 가교를 통해 3차원 망목구조를 형성하고 있으며, 이 3차원 망목구조가 주사슬의 유연성과 결합하여 이른바 고신장율, 완전회복으로 대표되는 고무탄성의 원천이 된다.^{1,2)}

실험적으로 가황반응 과정에서의 가황상태(SOC, state of cure)는 열량계로써 총괄 반응열, 혹은 kinetic 파라미터를 측정함으로써 예측할 수 있다.³⁾ 그러나 실제 가황공정에서 가황상태는 가황시간은 물론 고무내에서의 원칙에 따라 다르며, 고무내 각 점(미소 slab)에서의 온도는 가황반응의 반응열, 모울드로부터의 열전달 및 고무내의 전도전열 수치로부터 결정된다.

특히 침목 패드나 선박접안용 방진고무 등 두꺼운

고무제품의 가황공정에서는 심한 온도의 불균일성으로 인하여 제품 성능의 부위별 불균형이 야기되기도 한다. 즉, 모울드 표면은 가황이 지나쳐 resilience가 현저히 저하되며, 내부에서는 미가황으로 인하여 기본적인 기계물성이 얻어지지 않는다. 따라서 가황공정에서 온도분포에 따른 반응속도의 불균일성과 이로 인한 가황정도의 공간분포를 예측하는 것은 가황도와 물성의 상관관계로부터 최적 가황 시간을 설정하는데 매우 중요하다.

본 연구에서는 가황반응의 반응열을 고려한 에너지 수지 방정식의 수치해를 구함으로써 고무내 각 slab에서의 온도 및 반응도(가황도)를 가황시간의 함수로 구하였다.

II. 모델링

1. 기본가정

수학적 모델링을 위해서 도입한 가정은 다음과 같다.

1) 열전달은 1차원(x방향) 전도전열에 국한한다 (고무판의 두께는 길이나 폭에 비해 훨씬 작다).

2) 고무와 몰드의 접촉이 양호하므로(고압) 계면전열저항은 무시한다.

3) 몰드의 표면온도는 일정하게 유지된다. (고무의 열전도도가 현저히 작으므로 실온의 고무를 몰드에 주입해도 몰드의 표면온도는 그리 떨어지지 않는다.)

4) 가황반응은 총괄 1차반응이며 Arrhenius식에 따른다.

2. 지배방정식 및 경계조건

반응동안 1차원 비정상상태 열수지는 다음 식으로 얻어진다.⁴⁾

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{C_p} \frac{dQ}{dt} \quad (1)$$

가정 4)에 따라 총괄가황반응의 반응열 생성속도는 다음과 같다.

$$\frac{dQ}{dt} = k_0(Q_\infty - Q)e^{-E/RT} \quad (2)$$

식 (1)의 경계조건은 다음과 같다.

$$\text{B. C. 1(I. C.) } T = T_0 \text{ at } t = 0 \quad (3)$$

for $-L/2 \leq x \leq L/2$

$$\text{B. C. 2 } T = T_1 \text{ at } x = \pm L/2 \quad (4)$$

for $t > 0$

온도분포의 대칭성을 고려하면 B. C. 2는 다음과 같이 된다.

$$T = T_1 \text{ at } x = L/2 \text{ for } t > 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \text{ at } x = 0 \text{ for } t > 0 \quad (6)$$

다음과 같이 무차원 변수를 도입하면,

$$\tau = \frac{4\alpha t}{L^2} \quad (7)$$

$$X = \frac{2x}{L} \quad (8)$$

$$\Theta = \frac{T - T_0}{T_1 - T_0} \quad (9)$$

$$\phi = \frac{Q_\infty - Q}{Q_\infty - Q_0} \quad (10)$$

무차원 지배방정식 및 경계조건은 다음 형태가 된다.

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial X^2} + (-1) \frac{Q_\infty - Q_0}{C_p(T_1 - T_0)} \frac{d\phi}{d\tau} \quad (11)$$

$$\frac{d\phi}{d\tau} = (-1) \left(\frac{L^2}{4\alpha} \right) \phi e^{-E/R[T_0 + \Theta(T_1 - T_0)]} \quad (12)$$

경계조건

$$\text{at } \tau = 0, \Theta = 0, \phi = 1.0 \quad (13)$$

for $\tau > 0$

$$\text{at } X = 0, \frac{\partial \Theta}{\partial X} = 0, \frac{\partial \phi}{\partial X} = 0 \quad (14)$$

$$\text{at } X = L, \Theta = 1, \phi = \phi_1 \quad (15)$$

ϕ_1 의 결정 $\langle \phi = \phi_1 \text{ at } X = 1 \rangle$

식 (2) 및 (4)로부터

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_\infty - Q), \quad (k_1 = k_0 e^{-E/RT_1}) \quad (16)$$

$$\frac{Q_\infty - Q}{Q_\infty - Q_0} = e^{-k_1 t} \quad (17)$$

즉,

$$\phi_1 = \exp\left(-k \frac{L^2}{4\alpha} \tau\right) \quad (18)$$

3. 입력 Data

식 (13)~(15)의 경계조건하에서 미분방정식 (7) 및 (8)은 IMSL subroutine "EPDES"를 이용하여 풀었다. 물성값으로는 아래의 data³⁾를 이용하였다.

- $k_0 = 3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
- $E = 25,400 \text{ cal/mole}$
- $Q_\infty = 7 \text{ cal/g}$
- $\alpha = 1.44 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
- $L = 45 \text{ cm}$
- $T_1 = 145^\circ \text{C}$
- $T_0 = 20^\circ \text{C}$

III. Nomenclature

- C_p : 비열(cal/g · °C)
- k_0 : 1차 반응의 속도상수
- L : slab의 폭(cm)
- Q : 열량(cal) (Q_∞ : 평형반응열, Q_0 : t=0에서의 반응열)
- T : 온도(°K) (T_0 : 초기온도, T_1 : 표면온도)
- t : 시간(sec)
- X : 무차원 거리(식 (8))
- x : slab 중심으로부터의 거리(Fig. 1 참조)
- α : 열확산계수
- Θ : 무차원 온도(식 (9))
- τ : 무차원 시간(식 (7))
- ϕ : 무차원 열량(식 (10))

IV. 결과 및 고찰

고무의 기계물성(탄성률 및 강도), 내마모성 및

내용제성 등은 가교도의 증가와 더불어 증가한다. 그러나 가교도가 지나치게 크면 탄성이 현저히 감소되어 고신장율, 내충격성이 요구되는 고무 본래의 용도에 사용이 제한된다. 따라서 산업용 고무는 적절한 기계강도와 아울러 탄성이 유지되는 범위에서 가황도를 조절하며 가교밀도는 보통 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mole/cm}^3$ 범위로서⁵⁾ 매우 낮으며 따라서 가황과정의 발열량도 매우 작다. 아울러 고무는 열전도도가 매우 낮으므로 고무판 내의 온도 구배가 아주 심하며 가황반응은 상당히 긴 시간에 걸쳐 이루어진다.

Fig. 1 및 2에는 각각 무반응계 및 가황반응계의 고무판 내의 온도 분포를 시간의 함수로 나타내었다. 일견 두 경우의 시간에 따른 온도 분포는 유사하며 포물선 형이 됨을 볼 수 있는데 이는 앞서 언급한 바와 같이 가황반응의 반응열이 작고, 식 (11)에서 반응열 항이 주어진 미방의 parabolicity에 큰 변화를 주지 않는데 기인한 것으로 볼 수 있다. 그러나 이 두 계를 자세히 비교해 보면 두계의 온도차($\Delta\Theta = \Theta(\text{반응계}) - \Theta(\text{무반응계})$, Fig. 3)는 반응시간과 더불어 증가하여 $\tau = 0.6$ 근방에서 최대가 되며, 이보다

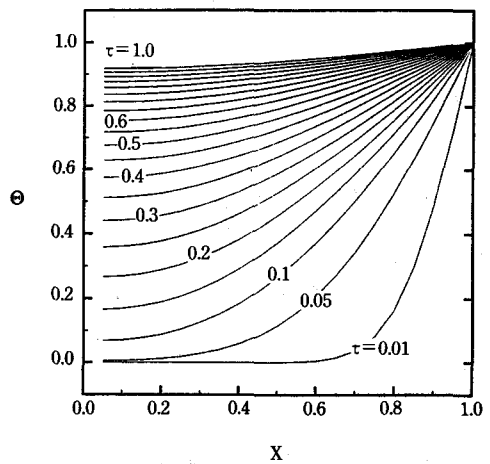


Fig. 1. 가열시간에 따른 slab의 온도분포(무반응계).

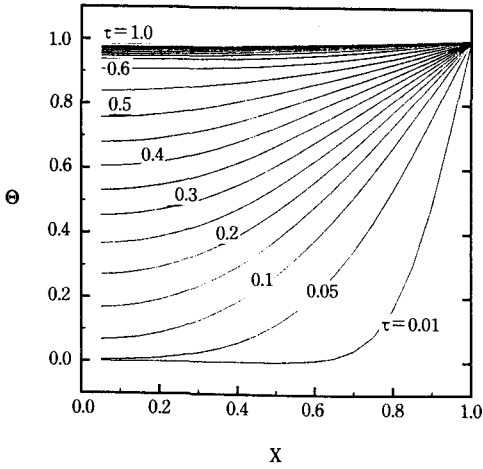


Fig. 2. 가열시간에 따른 slab의 온도분포(가황 반응계).

더 반응시간이 연장되면 온도차가 점차 줄어들음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 고무판 내 각 점에서의 반응도의 시간적 변화와 반응열이 매우 작다는 사실로써 쉽게 설명된다.

Fig. 4에는 반응도(SOC)($1-\phi$)의 시간에 따른 공간분포를 나타내고 있다. 고무판 표면(모ULD 점측부)은 $\tau=0.1$ 정도에서 거의 반응이 완결($\phi=0$)되지만, 같은 반응시간에서 $X<0.6$ 에서는 감지할 만

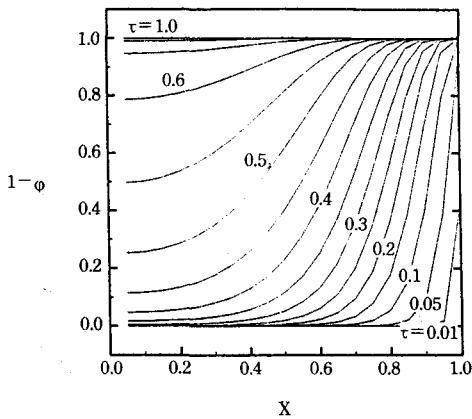


Fig. 4. 가황반응계의 반응도(SOC).

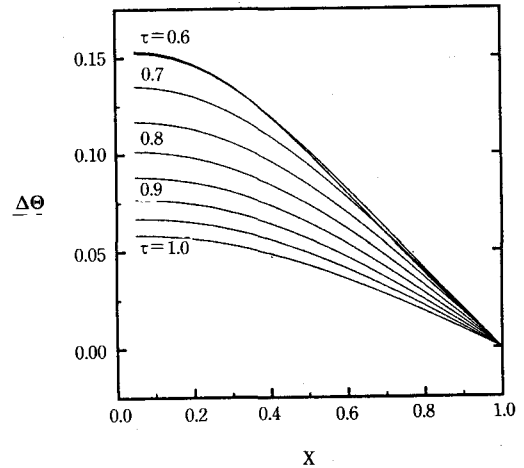
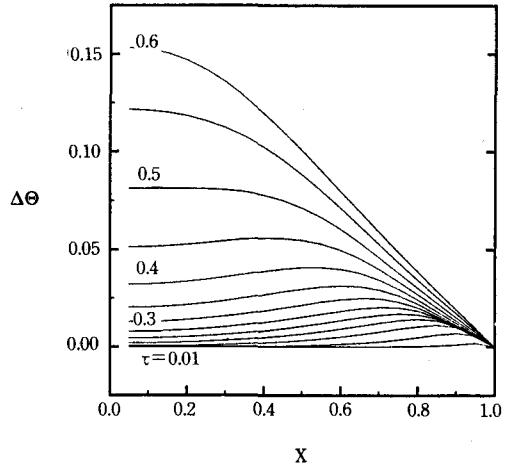


Fig. 3. 무반응계와 가황 반응계의 온도차($\delta\Theta = \Theta$ (반응계) - Θ (무반응계)).

한 반응이 전혀 일어나지 않고 있다. 고무판 중심부($X=0$)에서 감지할 만한 반응이 시작되는 시간은 $\tau=0.3$ 이상이며 이 때 고무판 표면은 이미 과가황상태($\phi=0$ 에 도달하는 시간부터 사실상 과가황 상태임)에 도달하고 있다. 아울러 중심부에서 가황 반응이 반쯤($\phi=0.5$) 진행되었을 때에는 이미 고무판 두께의 1/4 정도(표면으로부터)가 과가황 상태에 있음을 확인할 수 있다. 이러한 가황의 심한 불균일성은 가황현장에서 흔히 나타나는 문제이며 특히 두꺼운 고무제품의 가류과정에서 더욱 심각하다. 또한 $\tau=0.6$ 에서는 고

무판 중심부에서는 80%정도, 고무판 전체로서는 90%이상($\tau=0.6$ 곡선의 아래면적)의 가황반응이 진행된 상태이므로 단순전도전열에 의한 고무판의 온도상승과 반응계의 온도상승의 차이가 줄어들 수 있음을 짐작할 수 있다.

V. 맺는 말

가황과정의 온도분포 및 가황도를 수치해를 통해 검토해 본 결과 고무판 내의 심한 온도분포의 불균일성과 이로 인한 가황도의 불균일성을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. A. Brydson, "Rubber Materials and Their Compounds", Elsevier, London, 1988.
2. N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, "Principles of Polymer Engineering", Oxford University Press, Oxford, 1988.
3. J. B. Rochette and J. N. Vergnaud, *J. Polym. Eng.*, **9**(4), 303 (1990).
4. R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Wiley, New York, 1960.
5. D. C. Blackley, "Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology", Applied Science, London, 1983.