

카아본 블랙의 배합 (2)

저자 : Merton L, Studebaker
Phillips Petroleum Company,
Akron Ohio

역자 : 본회기술과장 우 용 상

《前號에서繼續》

4. 카아본 블랙—고무계

고무 배합자가 탄성체를 단독으로 사용하는 경우는 거의 없다.

기타 배합제가 최종 제품의 물성에 바람직한 공헌을 하도록 혼합된다. 이것이 혼합 작업이다.

배합제가 혼합된 고무는 가황시에 가져야할 형태로 만들어져야 한다.

이들 성형 작업은 다소의 가소성 (Plastic Properties) 을 필요로 한다. 최종적으로 배합 고무는 탄성이 있는 제품으로 가황된다.

가공 공정은 대별하여

- 가. 고무의 절단
- 나. 혼합
- 다. 저장(혼합고무)
- 라. 압연
- 마. 압출
- 바. 준비(가황)
- 사. 가황 을 포함 한다.

(1) 결합 고무(Bound Rubber)

카아본 블랙은 우수한 고무 용제에 불용성인 부분으로 되기 위하여 고무와 강력하게 상호 결합한다.

이 불용성 고무를 결합고무(Bound Rubber)라고 부른다.

결합 고무의 형성은 아마도 확실하지는 않으나 충전제에 의한 보강력에는 필수적인 요건일지도 모르겠다.

여기서는 결합 고무에 관하여 상세한 설명은 생략하고 미가황 및 가황된 충전 고무의 물리적 성능에 직접 관련이 있는 중요한 현상에 역점을 두겠다.

HAF 혹은 EPC 와 같은 보강성 카아본 블랙이 천연 고무에 혼합 될때 이들은 실제 카아본 블랙 입자의 용적 보다 큰 용적의 결합 고무를 형성한다.

이 결합 고무는 비결합 혹은 용해성 고무(nonbound or Soluble Rubber)에 비해서 경도가 강하고 신장성이

적으며 가황 온도에서 열에 안전하다.

대부분의 혼합 조건하에서 형성된 그람 카아본 블랙 당 그람수로서 나타낸 결합 고무량은 증가하며 주로 카아본 블랙의 표면적에 의해서 결정된다.

그람 고무당 그람수로서 전 결합 고무(Total Bound Rubber)는 카아본 블랙의 충전양에 의해서 증가한다.

고구조 카아본 블랙은 저구조 블랙에 비하여 높은 결합 고무 수치를 나타내는 경향이 있다.

산소 함량이 많은 블랙은 산소함량이 적은 블랙에 비해 다소 많은 결합 고무를 생성하며 저장 과정에서 결합 고무는 증가 한다.

보통 혼합 과정에서 대부분의 합성고무들은 천연 고무에 비해서 적은 결합 고무를 생성한다.

그렇지만 저장중 혹은 가열 과정에서는 합성고무(SBR Masterbatch)가 천연고무 매스터 배치 보다 결합 고무의 증가 속도가 빠르다. 이것은 307°F의 압축 가황기에서 매스터 배치를 가열하여 얻은 다음의 대표적인 수치로서 설명된다.

본시험에서 천연 고무 매스터 배치중의 결합 고무는 실제로 약간 감소하였는데 이것은 가열하는 동안에 결합쇄(chain)의 분해에 따른 해중합의 징조일 것이다. Butyl 고무는 그의 낮은 불포화도로 인해서 보통 혼합 조건하에서는 비교적 소량의 결합 고무를 생성한다. 그러나 고온 혼합은 결합 고무를 증가 시키는데 이용될 수 있다.

Channel Black 과 같은 산소 함량이 높은 블랙은 고온 혼합에 상응(相應)하며 Elastopar, 황 등과 같은 첨가제들이 Butyl-Furnace Black 매스터 배치에 상당량의 결합고무를 생성시키는데 필요하다. 응집 카아본 블랙 입자를 둘러 싸고 있는 결합 고무는 비교적 연결 고무에 의해서 분리 되는 전고무에 경질의 연속체를 형성한다

이 비교적 경질이며, 탄성이 없는 결합 고무의 연속체는 카아본 블랙 입자를 응집 상태로 고정시키는 경향이 있다.

이 두가지 효과는 가황 및 미가황 상태의 탄성체에서

변형에 증가된 저항력을 일으킨다.

미가황 혼합물에서 결합 고무는 Mooney viscosity의 증가로서 나타나게 되며 가황체에서는 특히 인장 응력 특성의 증가와 고무 용제중 팽윤 현상의 제한등으로서 나타 나게 된다.

연질 고무 매트릭스에 들어 있는 비교적 탄성이 없고 경질의 고무를 포함하는 시스템이 변형될때 모든 결합 고무와 비결합 고무가 동일하게 변형되면 경질 고무보다 연질 고무 매트릭스가 보다 높은 신장을 일으킬 것이다.

따라서 모든 일정한 신장에서 연질 고무 내부의 신장율은 고무 배합물 혹은 결합 고무를 가지고 있는 배합고무에 비해서 크다. 카아본 블랙은 천연 고무의 변형 결정(Strain-Crystallization)이 일어나는 시점에서 신장율을 감소 시키는 것은 잘 알려져 있다. 분명히 결합 고무는 모듈러스와 같은 불충분한 제품의 물성에 영향을 미칠수 있다.

그렇지만 결합 고무로서 표현되고 있는 상호 작용이 응력 특성에 어떠한 영향을 주는 가에 대한 상세한 사실적 묘사는 아직 없다.

Polymer-Filler의 결합이 중요한 요인이 되고 있음은 틀림없는 사실이다.

(2) 혼합 속도와 분산

카아본 블랙 및 기타 배합 약품이 고무에 혼입 되어야 하기 때문에 그때부터 혼합 기기(Equipment)가 혼합 작업에 이용 되었으며 혼합에 소모된 동력은 최종 고무 제품의 가격에 중요한 요소 이었다. 즉 탄성체중에 카아본 블랙의 혼합 속도는 괄목 할만한 기술적인 중요 사항이 되어 있다. 탄성체중에 카아본 블랙의 혼합에 관한 설명에 있어서 고려 되어야 할 두가지 분명한 요소가 있다.

첫째 : 유리 카아본 블랙이 혼합물에 혼입 되지 않으면 안된다.

둘째 : 비습성 응집상태는 소오의 고무-충전제 계면(界面)을 형성하기 위하여 분산되어야 한다.

결재의 공정을 성취하는데 소요되는 시간이 보통 혼합 시간(Incorporation time)이라고 불리워지며 만족할 만한 분산을 달성하는 시간이 관념적인 전체 혼합시간(Total mixing time)이다.

혼합속도는 Open Mill에서 혼합 작업을 함으로써 평가될 수 있다.

주어진 탄성체에서 혼합속도를 결정하는 주요 인자는 카아본 블랙의 조밀도(Degree of compaction) 임이 본조사에서 나타났다. 일말의 연구에서 겔보기 비용(Apparent Specific Volume)에 현저한 차이를 주기 위하여 7종류(MT, Color Black, FT, SRF, HMF, 고무용

Channel Black 중 2 종류)의 카아본 블랙이 채택되었다.

혼합 시간과 겔보기 비용 사이의 관계를 Fig 1에 표시하였다.

동일한 조사가 FEF로서 행해졌는데 겔보기 비용과 혼합 시간 사이의 동일한 관계가 Fig 1에서 사용한 여러가지 종류의 카아본 블랙에 대하여 나타난것과 같이 발견 되었다.

겔보기 비용은 일정하게 유지 되었으나 카아본 블랙 표면의 특성이 열처리에 의하여 변경되면 혼합 속도에 있어서 차이가 나타날 수 있다.

카아블랙의 산소함량이 많으면 많을 수록 혼합은 더욱 느리다.

그러나 이와같은 산소의 영향은 Pellet 특성과 연관이 되는 영향보다는 대단히 적다.

실험실용 Banbury에서 행한 혼합 연구는 SBR에서 다음과 같은 결과를 나타내었다.

(가) HAF의 혼합 속도는 비슷한 겔보기 비용의 EPC 블랙에서 관찰된 것 보다 약간 빨랐었다.

(나) FEF는 HAF 보다 빨리 혼합되었다.

(다) FEF는 MT(unpelleted)와 동일한 속도로 혼합되었다. 비록 각종 카아본 블랙에 대한 혼합속도에 큰 차이가 없다 하더라도 고무에 있어서 바람직한 분산 상태에 도달하는데 필요한 시간에도 다소의 차이가 있다.

보강성 카아본 블랙이 전형적인 혼합에서 고무에 고도로 응결 되었다 할지라도 역시 카아본 블랙은 가능한한 큰 고무와-충전제의 경계면을 제공하는 중합체에 의해서 침윤 되어야 한다.

이렇게 하여 충분히 혼합된 배합 고무에서 침윤 되지 않은(unwetted) 카아본 블랙의 큰 덩어리들은 존재하여서는 안된다.

완전한 분산을 이루는데는 과도한 시간을 요하며 여러가지 혼합 조건하에서 이와같은 현상은 고무 Matrix(특히 천연고무 혹은 합성 Polyisoprene)의 광범위한 해중합(Degradation) 현상을 동반하거나 SBR 및 Polybutadiene 고무에 있어서 "Gel" 형성이 따를 수 있다.

분산 상태를 평가할 수 있는 방법에는 여러가지가 있다.

Roll의 작업자는 분산이 진행될때 광택을 나타내는 고무 배합물 즉 고무배합물의 광택에 의해서 분산 상태를 판단할 수 있다. 확대율이 낮은 현미경(35x)이 공장에서 혼합한 고무배합물을 평가 하는데 종종 이용되고 있다.

분산의 기준에 따라서 다음과 같은 사실을 알게 되었다. 즉 (1) 미세한 카아본 블랙 일수록 분산이 어려

우며

(2) Channel Black 은 Furnace Black 에 비하여 분산이 어렵고

(3) 비록 혼합속도는 느리지만 고무조 카아본 블랙은 탄성체에 보다 완전하게 분산한다.

(4) 혼합물중의 Oil은 분산 속도를 저하시키며 (Channel Black의 경우 더욱 그러하다)

(5) 배합이 강직할수록 (stiffer) 분산 속도는 일반적으로 더 빠르다.

이로 인하여 카아본 블랙을 초기에 필요 이상의 오일 과같이 혼합하지 않는 것은 일반적으로 좋은 관례라고 생각된다.

이것은 작업자가 강직한 중합체의 큰 절단 작용(剪斷作用)을 이용할 기회를 얻게한다.

잔여 안료 및 Oil의 나머지는 결국 침가되어 질수 있거나 혹은 카아본 블랙의 대부분이 혼합된다. 특히 연결 중합체와 혹은 고무조블랙에 대한 편리한 방법을 발견한 다른 방안은 순서를 거꾸로한 혼합법이다. 여기서는 카아본 블랙, 기타 건조한 안료 및 Oil이 Banbury 에 적하(積荷) 되고 탄성체가 다음으로 첨가된다

이 방법은 정상적인 혼합 순서에서 성취 되어질 수 없는 문제의 혼합에 대해서 가끔 성공적인 혼합 결과를 가져 오고 있다.

혼합하는 과정에서 필수적으로 중합체에 고농도의 침윤된 카아본 블랙의 부분적인 층을 피하여야 한다 이것은 "카아본 블랙 Scorch"로서 알려진 현상을 일으킨다.

비록 개개의 입자들이 아주 가까이 고무와 접촉하고 있다 할지라도 부분적으로 고농도로서 이들의 존재함은 결합 고무(Bound Rubber)에 의해 덩어리로서 그들을 서로 결합 되도록 한다.

이들의 견고한 부분은 분산이 거의 불가능하며 보통 결과는 "Scrap"이 된다.

이런 상태는 종종 불량한 분산으로 간주되거나 현미경을 이용하여 연구하는 사람이 보통 찾고 있는 카아본 블랙의 비침윤성 덩어리에서 야기되는 현상과는 차이가 있다.

이들 비침윤성 카아본 블랙의 덩어리들은 계속적인 혼합 작업에 의해서 제거될 수 있다.

훌륭한 분산을 성취하는데 있어서 시간—온도 요인들이 중요한 인자가 되고 있다. 이미 알려진 Drogin; Boonstra 및 Dannenberg의 연구는 가치 있는 정보를 포함하고 있다. 일반적으로 말해서 분산의 효과는 통상적으로 생각하고 있는 만큼 그렇게 현저한 것은 아니다. 인장강도 및 굽곡 균열에 비하여 모듈러스와 마모 특성은 분산 정도에 그렇게 민감한 것으로 생각되

지 않는다.

(3) 혼합 온도(Mixing Temperater)

분명히 탄성체와 카아본 블랙의 혼합물이 뻣뻣하면 할수록 혼합 작업에 소요될 동력은 더 필요하다.

미세한 입자의 블랙과고구조의 블랙은 보다 입자크기가 크고 보다 저구조의 블랙에 비해서 혼합중에 보다 많은 동력을 필요로 한다.

카아본 블랙이 Batch 중에 혼입 될때 소모되는 동력은 증가한다.

분산이 아주 빨리 성취 될때와 카아본 블랙의 입자크기가 적을 때 최고 부하(負荷)는 대단히 높을 것이다. 혼합 온도는 물리적 성능에 현저한 영향을 발휘할 수 있다.

이것은 "시간—온도"의 영향인데 만일 만족 할만한 혼합이 단시간내에 성취될수만 있다면 높은 온도는 목인 될수 있다.

개괄적인 결론을 내리는 것은 위험천만이라 할지라도 50 내지 그 이상의 높은 표면적을 갖는 블랙을 포함하는 SBR 배합 고무에 있어서 335°F 이상의 혼합 온도가 지온에서 혼합될 때에 비해서 높은 모듈러스 낮은 인장 강도 및 신장율, 심층 판구는 우수한 내모성과 반발 탄성을 나타내리라는 것을 일반적으로 알게 되었다.

이들의 기술은 물론 천연 고무 배합에 대하여는 적용할 수 없다.

(4) Mooney Viscosity

미가황 혼합물의 강직도(Stiffness) 표준인 Mooney Viscosity는 카아본 블랙 부하량의 증가및 카아본 블랙의 구조성의 증가에 따라 상승한다.

이미 지지 한바와 같이 카아본 블랙으로 보강한 탄성체에 있어서 결합 고무(Bound Rubber)는 카아본 블랙의 실제적인 배합량을 증가시키며 응집(Agglomeration) 효과를 증가 시킨다.

결론적으로 Mooney Viscosity 는 구조에 기인하는 응집력에 의해서 현저하게 상승한다.

또한 결합 고무(Bound Rubber)는 표면적에 따라 증가하기 때문에 적은 입자의 블랙은 보다 높은 Mooney viscosity 를 나타낸다.

본지자는 천연 고무에서 Mooney Viscosity 가 각종 카아본 블랙들의 구조에 관한 간접적인 평가법으로서 이용 될수 있음을 알았다.

이와 동일한 방법은 예들들어서 Furnace Black 혹은 Channel Black 과 같이 유사한 계면화학(Surface chemistry)의 블랙을 비교하기 위하여서만 합성고무에 이용될 수 있다. 일반적인 혼합조건하에서 합성 고무와 산소 함량이 많은 카아본 블랙 사이의 상호 작용은

대단히 현저하여 산소의 영향을 고려하지 않는다면 동일하지 않은 계면 화학의 카아본 블랙 구조는 Mooney Viscosity로 평가 될 수 없다.

카아본 블랙 충전 배합물의 증가된 강직도(Stiffness)는 물리적 성능과 Scorch에 중요한 영향을 주는 높은 혼합 온도로 인한 결과로서 생긴다.

(5) 압출 수축

미가황 탄성체들은 탄성과 가소성을 겸비한 특성을 나타낸다.

바람직한 성형 작업은 일정한 가소도를 필요로 하며 이와같은 가소도는 소련 작업을 통하여 나타나게 된다. 원료 고무는 가소제와 함께 혹은 가소제를 첨가하지 않고서도 공기중에서 가열 혼합된다.

소련 작업은 "Open Mill" 그리고 Banbury 혹은 Gordon Plasticator에서 행해 질수 있다. 천연 고무에 있어서는 최소한 약 225—240°F에서 통과시킨다.

그이하의 온도에서는 온도가 낮을 경우에 증가되는

고무의 강직도(Stiffness)로 인하여 고무 분자의 기계적인 파괴 작용은 촉진되고 240°F 이상에서는 증가되는 산화 속도로 인해서 파괴 작용이 촉진된다.

파괴 작용은 가소도를 증가 시킬뿐만 아니라 일양한 물성과 가황 속도를 조장 시키는 혼합 작용으로서 이용되기도 한다.

더우기 가소성의 고무는 더욱 점착성이 있으며 용이하게 "Pignent"를 수용한다.

합성 고무는 파괴에 대한 대단한 저항력이 있다. 그러나 천연 고무와는 달리 공장 공정에 적합한 가소도를 쉽사리 얻게 된다. 즉 혼합 공정에서 일반적으로 배합제를 첨가하기 전에 달지 가열 연화된다.

가소제는 가끔 SBR과 더불어 사용되지만 천연 고무에서 자주 이용된다. 한가지 중요한 성형 작업은 압출이다. 배합 고무가 금형(Die)에서 압출 될때 탄성체의 탄성분(Elastic component)은 길이에 있어서는 수축하며 폭은 팽창된 압출 형태를 일으킨다.

	PHILBLACK 0	PHILBLACK A	ACETYLENE BLACK	PELLETEx
20 PARTS				
35 PARTS				
70 PARTS				
90 PARTS				
110 PARTS				
125 PARTS				

Fig 3-1

	PHILBLACK E	THERMAX	SPHERON 3	SPHERON 9
20 PARTS				
35 PARTS				
70 PARTS				
90 PARTS				
110 PARTS				
125 PARTS				

Fig 3-2

Effect of carbon black type on extrusion appearance and die swell.