

混練技術

李 源 澤*

이 資料는 「日本고무協會誌」 3月號에 掲載되었던 것으로서, 고무加工技術의 最近의 動向에 대하여 고무關係 專門家들이 現場經驗을 살려 執筆한 것인데, 지난 號에 이어 이번 號에서는 「混練技術」에 관한 日本 住友化學工業株式會社 原子力部 首席研究員 志賀周二郎 博士의 研究論文을 轉載한다.

〈編輯者註〉

1. 序 言

이 資料에서 다루고자 하는 混練은 別途의 言及이 없는 限 密閉式混練機에 의한 고무~카본블랙을 말한다.

筆者는 먼저 總合論文¹⁾ 및 日本고무協會誌 資料²⁾의 形態로서 混練技術의 動向을 混練機構에 焦點을 맞추면서 總括했다. 이 資料에서는 이를 受容함과 同時에 執筆時以後의 새로운 理論展開나, 當時에는 다루지 않았거나 혹은 記載가 漏落되었던 事實을 中心으로 整理해 나가려고 한다.

顯著한 進歩를 보이고 있는 것은 混練機內部的 流動狀態에 관한 實驗的·理論的 檢討일 것이다. 그리고, second peak 以後의 流動이 三次元的으로 解明되었다. 이것과 고무 混練物의 非Newton 流體의 性質로부터 비롯된 오랜 期間에 걸친 混練場에 관한 論爭도 뚜렷한 結論에 이르지 못한 채 끝나려고 하고 있다.

分散理論으로는 이미 紹介한 여러가지 學說以外에는 特別히 紹介할 만한 새로운 學說은 없지만, 이른바 양파 model 說을 뒷받침하는 寫眞이 다른

學者에 의해 發表된 것이 注目된다.

筆者도 그것에 관한 未發表 寫眞을 이 資料에 掲載한다. 混練物의 電氣體積固有抵抗이나 振幅에 관한 非線形粘彈性은 微視的 分散狀態에 커다란 影響을 미치는 物性으로서 일찍부터 注目을 받아 왔다. 그러나, 이들에 대한 從來의 說明은 分散理論과의 關聯이라는 意味로서는 未洽하였다. 따라서 이 資料에서는 특히 混入段階에 대한 解釋과 混練完了期에 있어서의 percolation理論에 重點을 두어 補足的 說明을 試圖하였다.

高分子나 카본블랙의 種類 및 量은 때때로 問題의 核心을 흐리게 하는 要因이었다. 그러나, 그것을 度外視한 論議가 이루어진다는 것도 實用과는 동떨어진 것일 것이다. 따라서, 이 資料에서는 이 事實에 대해서도 多少의 紙面을 割愛하고자 한다.

混練技術이라는 表題이기 때문에 上記한 것 외에도 다루고 싶은 要素가 除外된 것이 있다. 즉, 機械構造, 容量, Scale up 法則, 操作條件, 充填條件, 카본 以外의 副資材 혹은 混練度評價法 등이 그것이다. 이들은 그 自體만으로도 매우 興味를 끄는 것으로 그 開發의 歷史는 優劣을 가리기가 힘들만큼 混練技術發展史에 있어서 重要한 位置를 차지하고 있다.

* 大韓타이어工業協會 會誌課長

그러나, 여기에서는 紙面關係도 있는 데다 從來의 우리들 나름의 解説과의 關係를 重視하였기 때문에 必要할 때마다 引用하기로 하고 獨立된 한 節로는 취급하지 않았다.

志賀와 古田³⁾는 일찌기 ‘混練技術은 science가 아니고 art이다.’라는 句節을 引用했다. 그러나, 지금으로서는 아직 解決되지 않은 art部分도 남아 있는데, 全般的인 霧圍氣로는 분명히 ‘混練技術은 science時代에 접어들었다.’라고 修正하여도 좋다고 느껴지고 있다.

2. 流動狀態와 混練

本稿에서는 土岐가 流動狀態에 關하여 어찌면 密閉式混練機를 包含하여 執筆하였을 것이므로 流動狀態에 대해서는 掲載에 앞선 論議에 必要한 정도로 簡潔하게 言及하는 데 그쳤다. 詳細한 것은 土岐의 資料를 參照하기 바란다.

密閉式混練機의 特徵인 消費電力~時間曲線 혹은 torque~時間曲線은 現場의 品質管理指標로서 일찍부터 注目을 받아 利用되어온 것은 周知의 사실이다. 曲線의 各己의 位置에 있어서의 流動混練狀態의 觀察과 理解도 크게 進展하였다. first peak近處에서는 카본블랙 粒子가 눌려 파괴되면서 細分割, 塊狀化되며 또한 카본블랙이 고무에 混合됨에 따라 小塊化·小片化現象이 일어났다. 따라서, 混練機內部는 顯著한 不均質狀態로 되어 있다. 그러나, 이 狀態는 잘 알고 있는 것처럼 second peak를 지나는 時點에서 消滅해버린다. 이 過程을 Toki, Takeshita, Morimoto 및 Okayama⁴⁾는 壁面의 壓力 sensor의 舉動과 混練物의 觀察을 통하여 解析하였다. 그들에 따르면 混練機內壁에는 混練初期에 두꺼운 카본層이 生成되지만 곧 破壞되어 流動성을 띤 混練物에 말려들어가 消滅한다고 한다. 이 均質化過程은 NR系 配合物에 대하여 이루어지는 것으로 合成고무系에서는 觀察되지 않았다고 한다. 고무의 巨視的인 流動狀態가 고무의 種類에 따라 다른데, 이를 어떤 種類인가의 典型으로 分類한 것은 Min, White^{5) 6)}이다. 그들은 카본 混練狀態도 그것에 對

應한 種類로 나눌 수 있다고 하였다.

橋爪⁷⁾는 LDPE混練初期에 있어서는 rotor front表面에 未溶融固着層이 存在하고, 混練進行과 함께 그 低溫材料가 反chip方向으로 移動하며, 결국 周邊의 溶融層으로 흘러지는 braking現象을 發見했다. 이는 LDPE~카본블랙系에서도 觀察되었다. 重要한 것은 braking現象에 의해 表面을 離脫한 固形材料가 chip先端을 通過할 때 torque의 second peak가 發生한다는 指摘일 것이다. 이에 의해 적어도 한 번쯤은 모든 材料가 最適剪斷應力場의 어떤 chip先端을 뚫고 들어가게 되며, 最小限度的 破碎分散을 모든 材料에 實施하게 된다고 한다. 플라 스틱~카본系의 second peak는 대단히 큰 것이 特徵이다. 고무~카본系에서는 이와 같은 視覺的인 現象은 알려져 있지 않다.

한편, second peak를 대략적인 境界로 하여, Mooney粘度, 押出收縮率, modulus, 破斷伸張, 最大引張應力, 耐屈曲性, 耐磨耗性 혹은 電氣體積固有抵抗 등의 物性이 急變한 事實이 널리 認定되어 있다 (Boonstra, Medalia⁹⁾; Tokita, Pliskin¹⁰⁾; 志賀, 山田, 市川, 日笠¹¹⁾). 光學顯微鏡으로 본 分散度⁹⁾나 morphology的 變化³⁾도 second peak를 境界로 樣相이 一變하였음을 認定하였다.

混練物의 密度變化는 카본~고무의 濕潤과 滲入의 指標로서 注目되어 왔다. Tokita들¹⁰⁾은 濕潤과 滲入의 完了期를 first peak와 second peak의 中間의 極小點으로 한 데 대하여 Cotten¹²⁾은 second peak보다 약간 뒤진 時點에 位置한다고 하였다. pulse NMR應答의 變化(Serizawa, Ito, Kanamoto, Tanaka, Nomura¹³⁾; 志賀¹¹⁾)는 濕潤을 直接的으로 보이고 있는데, 이는 second peak 位置와 一致하고 있다. 이들의 事實로서 second peak는 ‘混練物이 고무(海)~카본(島) 二元複合材料로서 取扱한 最小限의 混入分散을 終了한 時期이다.’라고 定義할 수 있을 것이다. 正確하게는 各己의 物性に 各己의 最小混練이 있을 테지만 一般의으로는 區別이 不可能하다.

凝集塊의 解構造와 어느 정도의 分配 및 고무分子의 濕潤吸藏이 支配하는 機械的 物性이나 粘彈

性的 現象에서는 上記의 實驗事實로 經時變化에 關한 理解가 거의 可能하지만, 電氣體積固有抵抗과 같은 微視的 分散과 分散機構가 支配하는 物性에 對해서는 깊이 檢討할 必要가 있다. 이에 關해서 志賀²⁾는 이미 日本 고무協會誌에 한 번 報告한 적이 있는데, 本稿에서도 節을 바꾸어 考察해 보고자 한다.

second peak 以後를 分子切斷期로 생각하기도 하였었지만, 지금은 混入分散이 顯在化한 時期로 理解되고 있다. 分子切斷은 NR 등에서는 실제로 일어나고 있겠지만, 카본에서의 高分子量分子的 選擇的 吸着이 한편에서 進行되고 있고, 고무側의 粘性을 내리누르고 있어 區別하기 어렵다. 吸着에 대한 것은 志賀¹⁾의 報告에 詳細하게 說明되어 있다.

torque의 second peak의 直接的 原因으로서의 粘性變化는 Cotten¹⁴⁾에 의하여 torque曲線과 對應할 수 있는 形態로 報告되었다. second peak 位置에서 粘度의 極大值를 볼 수 있다. 從來의 Mooney粘度 曲線에서는 屈曲點은 있어도 peak는 없었다. 이 兩者의 差異는 混練物의 非Newton流體로서의 剪斷速度依存성이 分散速度에 支配되기 때문일 것이다(Freakley, Patel¹⁷⁾).

고무~카본複合系의 걸보기粘度和 構造의 關聯性에 대한 檢討는 대단히 興味 깊은 일이나, 이 資料의 範圍 밖이라고 생각되므로 適切한 總說을 利用해 주기 바란다(例컨대, Donnet, Voet¹⁵⁾). 混練目的에 맞게 消費된 energy의 推定은 困難하다. 그러나, peak를 만드는 데 있어서의 寄與는 적지 않다고 생각된다.

以上과 같이 second peak에 이르기까지의 混練物의 巨視的·微視的 變化는 매우 詳細하게 記述할 수 있게 되었다. 다만, second peak는 항상 出現하는 것이 아니라, 그것이 나타나지 않는 系와 더욱 高次的 peak가 나타나는 系로 報告^{10, 11)}되어 있다. 그러므로, 대체적인 現象의 內容이 糾明된 現在로서는 second peak와 같은 混同하기 쉬운 表現보다도,

例컨대 志賀들¹¹⁾이 基本的 物性的 變化와 直結시켜 提案한 最小混練時間과 같은 表現을 取하는 것이 一般성이 있어 좋지 않을까?

混練應力場으로는 兩說이 있는바, 一說은 rotor chip先端을, 다른 一說은 rotor front部를 包含하여 全體를 對應시키고 있다. 이의 解決에는 混練機内の 流速分布解釋이 基本이다.

Freakley, Wan Idris¹⁶⁾는 側面을 硝子로 만든 密閉式混練機의 混練室壁面에 있어서의 壓力變移를 測定하여 側面에서 觀察한 流動狀態와 對比하였다. 다만, 混練材料는 硅素고무 單獨이기 때문에 結果에 곧바로 一般성을 賦與하는 것은 不可能하다. Freakley, Patel¹⁷⁾은 이를 더욱 詳細히 發展시켰다. 混合室壁面에 多數의 壓力sensor 및 溫度sensor를 끼워넣어 壁面全體에서의 分布를 rotor의 位置와 關聯지어 測定했다. 配合은 35phr의 N550 카본블랙과 SBR 1502이다. rotor速度 및 材料充填率을 變化시켰다. 流動은 便宜의으로 引摺流와 壓力流로 分離하였다. 前者에 의한 剪斷速度는 單純히 壁面에서 rotor表面까지의 間隙으로 그 rotor表面의 速度를 나눈 값으로 하였다. 後者는 實測에 의한 壓力分布와 混練物의 非Newton粘性으로 計算하였다. 그때 單純化를 위해서 平行板을 흐르는 power law流體*1의 式이 利用되었다.

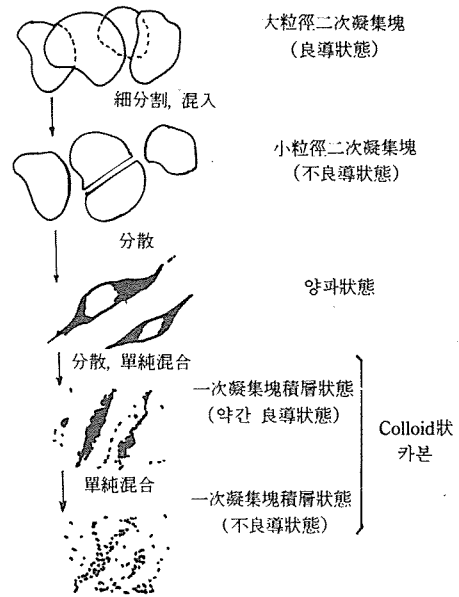
그 結果 剪斷速度는 豫想한 것처럼 rotor chip 先端에 있어서 顯著하나, 粘性에 의한 溫度上昇과 강한 非Newton性은 剪斷應力の 分布를 어느 정도 均一化해버린 것이 밝혀지게 되었다.

混練初期에는 混練物의 非Newton性은 더욱 顯著하며, 또한 粘性이 높기 때문에 이 傾向은 優勢하다. 이 剪斷應力場을 주된 混練力場이라고 생각한다면, 過去 오랜 기간에 걸쳐서 論議의 進展이 없었던 混練力場의 特定도 점차 結論에 到達했다고 할 수 있을 것이다. 그들은 이 計算을 해나가는 데 있어 壁面上에 混練物의 미끄러짐이 없었음을 確認하였다. 이 研究에서 power law流體를 假定한

*1 $\tau = \eta \dot{\gamma}^n$: τ , 剪斷應力; η , 定數; $\dot{\gamma}$, 剪斷練度; n , 指數, Newton流體에서 1, 고무混練物에서는 0.2~0.4¹⁷⁾, 폴리스틸렌에서는 0.5²⁰⁾의 값이 주어져 있다.

것이라든가 伸張流의 效果를 無視한 點 등에 대해서는 앞으로 檢討해야 할 課題이다. 後者에 대해서 Cotten¹⁸⁾은 剪斷流와 比較하여 重要하지 않다고 하였는데, 지금까지도 定性的 見解로 되어 있다. 게다가 그들은 rotor chip 周圍의 흐름도 解析하였다. 이것은 rotor chip 先端을 通過하는 量에 比하여 오히려 많아서 逆流가 活潑하게 이루어지고 있음을 意味한다.

橋爪¹⁹⁾는 混合室의 混練物에 發生하는 圓周方向의 壓力分布와 半徑方向의 周流速分布를 Newton 流體 및 power law流體의 경우에 대해서 理論적으로 풀었다. 壓力은 rotor chip 直前에 尖頭를 가진 한 무리의 분포를 보이고, rotor front部에 混練物의 回轉流를 생기게 한다. 이들은 前述한 Freakley들의 研究結果와 적어도 定性的으로는 一致하고 있다. 前者에 대해서 橋爪²⁰⁾는 低密度 폴리에틸렌(LDPE) 溶融物에 의하여 理論적인 풀이가 올바르다는 것을 證明하였다.



[그림 1] 혼련방법을 나타내는 모식도

3. 分散理論

Palmgren²¹⁾의 混練 4 段階說은 세상에서 널리 認定받고 있다. 그 細分割, 混入, 分散 및 單純混合 가운데 細分割과 單純混合의 機能에 대해서는 의심이 餘地가 거의 없을 것이다. 混入에 대해서는 Nakajima²¹⁾의 模式圖가 有力視되고 있다²⁾.

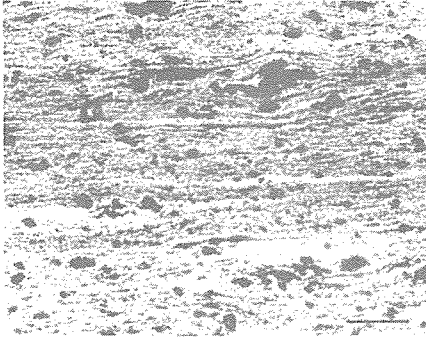
일찌기 志賀²³⁾는 그 morphology의 證據를 提示하였다. 最近 Noordermeer, Wilms²³⁾는 그것을 再確認하는 寫眞을 提出하였다. 그러나, 分散理論에 關해서는 옛날부터 있는 中心破壞說과 最近에 提出된 양과 model說, 즉 表面剝離說이 兩立되어 있다. 여기에서는 이 兩說을 簡單하게 解說하기로 한다. 그 實驗의 證明에 對해서는 特히 注意하기 바란다. 다만, 電氣抵抗과 動的粘彈性試驗에 關한 解說은 다음으로 미루기로 한다.

中心破壞說은 고무技術者에게는 暗黙의 諒解事項일지는 모르나 文獻의 最初로 分明히 밝힌 것은 Dizon, Micek 및 Scott²⁴⁾였다고 생각한다. 그들은 破壞가 二次凝集塊內部的 가장 拘束力이 강한

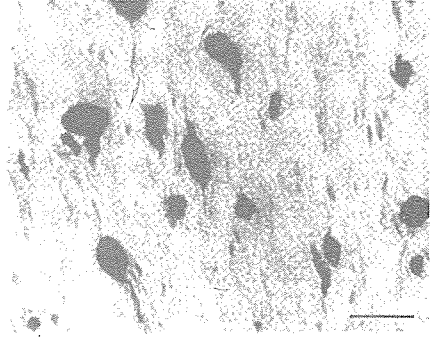
곳에서 일어나 점차 小粒子로 潰滅되어 간다고 생각하였다.

最近에 이르러 Manas-Zloczower, Nir 및 Tadmor²⁵⁾는 이 原理에 定量的인 表現을 부여했다. 그들의 試算은 直徑 100 μ m의 凝集塊를 중심으로 하고 있기 때문에 分散뿐만 아니라 混入段階에서의 原理로 提唱된 것이라고 할 수 있다. 그들은 Newton流體中 凝集塊가 rotor chip 先端을 潛入함과 同時에 두 가지의 同等한 凝集塊를 破壞하였다는 前提에서 Boonstra⁹⁾의 SBR-N220 블랙混練實驗인 未分散凝集塊量의 經時變化에 關한 結果를 재치있게 說明했다. Van Buskirk, Turetzky 및 Gunberg²⁶⁾의 같은 양상의 結果에 대한 適合성은 그다지 만족할 만한 것은 아니지만 傾向의 定性的인 表現으로서는 充分히 滿足할 만한 結果였다.

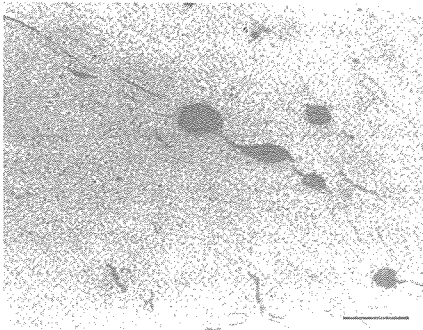
意外이겠지만 이 中心破壞說의 實驗的인 證明은 筆者가 알고 있는 바로는 이 報告文에서 取扱하고 있는 程度 밖에는 發見되지 않는다. 그 說明도 前述한 바와 같이 直接的으로는 말할 수 없다. Cotten¹⁴⁾은 一次凝集塊의 比表面積의 減少와 structure의



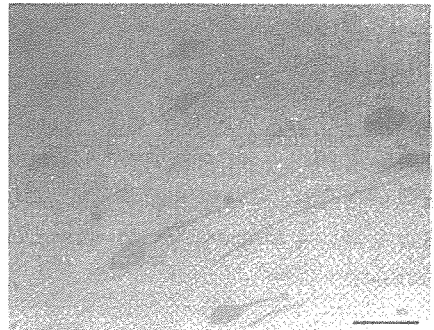
(a)



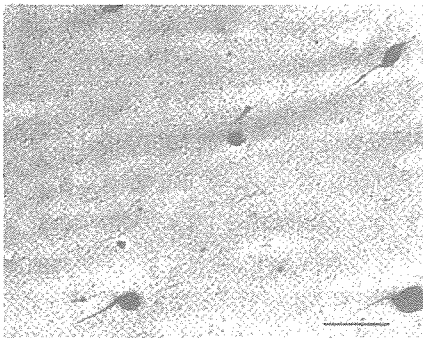
(b)



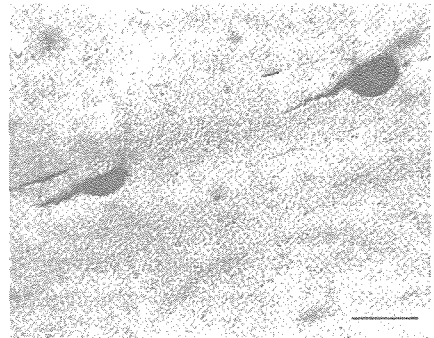
(c)



(d)



(e)



(f)

EPDM : ML₄^{100C}

29 ; I₂V(ENB), 15.7 ; C₃, 45 wt%

配合 : EPDM, 100phr ; 카본블랙, HAF, 10
phr . Oil, 10phr. 단 (a)만은 Oil없음.

混速時間 : (a), 30 sec ; (b), 2 min ; (c), 4
min ; (d), 5 min ; (e), 6 min ; (f), 6 min

Mixer : PLV-151 ; Cam mixer, N50H rotor速
度 ; 50/33.3 rpm ; jacket溫度, 70°C

Scale bar : (a), 40 μ m ; (b), (f), 10 μ m ;
(d), (e), 20 μ m.

[그림 2] 분산상태를 나타내는 광학현미경사진

增加가 second peak以後의 分散速度的 增加에 對應하는 것으로 中心破壞說을 뒷받침했는데, 그 對比關係는 吸着高分子의 相對的 減少로서도 說明이 될 것이라고 생각된다.

양과 model說은 志賀들³⁾에 의해 定立되었다. 이것은 速度勾配의 어떤 流體中에서는 카본블랙 二次凝集塊를 構成하는 一次凝集塊가 單獨 혹은 少數씩 벗겨져 떨어져 가는 것을 基本으로 한 分散理論이다. 이에 依據하여 4段階模式圖를 (그림 1)에 掲載했다. 이 model은 그들 自身이 적은 顯微鏡寫眞에 의하여 直接的으로 뒷받침하고 있다. 그 다른 顯微鏡寫眞을 配合함과 同時에 (그림 2)에 나타냈다.*²

前述한 Noordermeer들²³⁾도 카본 配合이 많은 EPDM 混練物에 붙은 같은 모양의 寫眞을 發表했다. 그러나, EPDM 以外的의 고무에 대해서는 양과 model의 妥當性을 나타낸 明確한 寫眞은 發表되지 않았다.*³

志賀들¹⁾은 一次凝集塊의 剝離에 대한 主된 抵抗力을 그 表面에 吸着되어 있는 高分子에서 찾았다. 이 점은 破壞抵抗을 一次凝集塊間의 van der Waals力에서 原因을 찾은 Manas-Zloczower들의 立場과는 크게 다르다.

前者의 立場에서는 混練의 좋은 점과 高分子 分子構造間의 關聯에 대한 說明이 容易한 데 대해 後者의 立場에서는 matrix의 粘彈性에 分子構造가 주어진 間接的 影響에 지나지 않아 보잘것 없다.

非補強性 充填材의 分散에서는 後者의 說만으로도 充分妥當性 있는 說明이 可能하리라는 것은 筆者도 認定한 바 있지만, 高補強性, 表面-分子間의 作用, 難分散性이 두드러진 카본의 경우 高分子가 抵抗의 直接的 原因이 아니라고는 생각하기 어려울

것이다.

志賀¹⁾는 그들 自身¹¹⁾의 加工性指標 PI值가 分子의 範圍擴大와 크게 關係되어 있는 것으로 一次凝集塊의 分散을 支配하는 機構로서의 양과 model說을 뒷받침했다. PI值는 一定한 條件下에서의 混練物에 나타난 電氣抵抗이기 때문에 後節보다도 分明하듯이 一次凝集塊의 分散을 크게 支配하는 指標이다.

Shiga, Furuta²⁷⁾는 이 理論의 基本的인 關係인 剝離比가 凝集塊의 直徑에 反比例하는 理由가 表面에 作用하여 遲延시키는 힘이 rotor chip 速度에 比例하기 때문이며, 그 比例가 여러 事例에 대한 Navier-Stokes式의 類推解析에서 起因하는 것이라고 說明했다. 때문에 양과 model 說에서는 粒徑分布의 peak位置가 混練이 進行되더라도 그다지 작아지지 않는다는 特徵이 있다. 그리고, 그것은 그들 自身の 顯微鏡에 의한 測定結果와 一致했다.

Manas-Zloczower들의 理論에서는 破壞力과 凝集力의 比가 直徑과 關係없기 때문에 粒徑에 關係없이 破壞가 일어나며, 따라서 peak粒徑은 時間의 흐름과 함께 減少한다. 그것에 대한 實證은 없다.

Serizawa들²⁸⁾은 混練의 進行에 따른 spin-spin 緩和時間 T_2 의 變化를 追跡했다. 志賀¹⁾는 같은 形態의 것을 檢討하는 가운데 最小混練時間 혹은 second peak以後의 不活潑相인 T_2 가 時間의 흐름과 同時에 減少하는, 즉 더욱 緻密한 構造로 되는 것을 發見하였다. 不活潑相은 카본 表面에 吸着된 고무分子로 된 擬硝子相이라는 것은 잘 알려져 있다. 이것은 고무分子가 混練力場에서 緊張弛緩을 거듭한 結果, 分子의 漸進的인 交替와 一分子當 吸着點이 增加되어 拘束이 強化되어감을 나타낸다고 생각된다. 무엇인가의 理由로 分散이 늦어진 凝集

*² 그 (a)는 混練開始後 30초에서, 또한 最小混練時間에 到達하지 않은 時期이다. 剪斷方向으로 하얗게 찍힌 고무帶가 混入途中에 있음을 나타낸다. 大凝集塊間隔은 光學顯微鏡에 보이는 정도까지 볼 수 있는데, 길게 나온 分散 카본帶가 混練前의 接觸을 維持하고 있는 것처럼 보인다. (b)~(f)에서는 찍혀 있는 大凝集塊의 대부분이 例外없이 양과 model 모양의 分散을 나타내고 있다. 混練時間과 함께 大凝集塊의 數는 減少하지만, 그 分散機構는 變하지 않는다.

*³ 最近 橋爪⁵⁶⁾는 天然고무(NR)系 타이어 配合物 混練에 있어서 二次凝集塊表面에서의 小凝集塊의 양과 model의 剝離에 대한 觀察結果를 發表했다. 한편, 폴리에틸렌에서는 發見되지 않았다고 한다.

塊는 더욱 강하게 凝集되어 分散이 어렵게 됨을 意味한다고 생각된다. 前述한 두 理論은 이와 같은 微妙한 점까지는 導入하고 있지 않다.

兩理論 모두 數值解를 구하는 關係로 rotor chip先端에서의 混練과 流體의 Newton性을 假定했으나, 前節과 같이 이것은 올바르지 않다. 混練物은 複雜한 粘彈性體로서 數式表現은 困難한지도 모르지만 前節처럼 적어도 power law流體로서 取扱하고, 또 混練力場에 實際에 가까운 假定을 두면 어떠한 結果를 가져올 것인지 앞으로의 理論展開가 期待된다.

4. 分散과 電氣體積固有抵抗

混練의 경우 카본블랙의 最小單位, 즉 一次凝集塊의 分散에 매우 敏感한 因子에 電氣固有抵抗과 Payne效果로 일컬어지는 粘彈性上的 現象이 있다.

後者는 加黃純 고무에서는 線形範圍의 低振幅으로서의 動的粘彈性試驗에 있어서, 加黃混練物에서는 剛性率~振幅曲線이 振幅函數로 되는 現象이다. 더우기 振幅의 增減에 關한 hysteresis가 認定되고 있다. 일단 振幅을 增加하는 方向으로 測定하고, 最大振幅에 達한 후, 振幅을 減少시키면서 剛性率을 測定하면 增加하는 方向으로 測定하였을 때보다도 낮은 剛性率을 나타낸다. 그러나, 24時間 放置後에는 이 hysteresis는 恢復되었다. 이 現象은 異論도 있으나, 一般적으로는 分散된 카본블랙이 만든 一時的 structure의 試驗條件에 따른 破壞·再生에 의한 것으로 說明되고 있다. 이 解說은 Payne 自身の 總說(Whittaker도)²⁹⁾과 더욱 詳細한 檢討를 행한 Voet의 著書(Donnet도)¹⁵⁾에도 자세히 나타나 있다.

어느 것이나 電氣固有抵抗과의 關聯에 대해서도 言及하고 있다. 이 Payne效果는 이처럼 structure의 依存에 對한 立證力이 있으나, 이 資料의 하나의 焦點인 分散理論의 立證이라는 面에서는 檢討된 것이 거의 없다. 또한 實用的인 目的으로 쓰여지는 것도 없었다. 따라서, 이 資料에서는 이 이상 깊이 다루지 않는다.

分散과 電氣體積固有抵抗의 關聯을 論하는 데

있어서 꼭 必要的 것은 混練物의 導電機構이다. Polley, Boonstra의 式³³⁾에 의한 必要도 없이, 含有量에서 구한 카본블랙粒子間의 平均間隔은 通常의 混練物은 絶緣體이어야 할 必要가 있음을 가리킨다. 그렇지 않은 理由는 電子의 跳越現象과 percolation理論에서 說明하였다.

最近 Medalia³⁴⁾는 混練物의 電氣傳導에 關한 總說을 썼는데, 그 (그림 1)에 電子의 跳越機構로서 7種類를 들고 있다. 즉, tunnel效果, 局部的電界의 熱搖動을 돕는 tunnel效果, 間隙의 電位障壁을 超越한 정도의 電子의 熱的活性化, 絶緣破壞(局部的 溫度上昇을 隨伴함), 内部電界放射 및 交流電場에서의 導體容量을 들고 있다. 어떤 機構가 優先하는 것인지는 測定條件에 依存한다고 한다.

Tamai³⁵⁾는 極低溫을 除外하면 熱電子에 의한 Schottkey電導가 優先한다고 하였다. Boonstra³⁶⁾나 志賀들¹¹⁾의 測定條件은 Medalia의 分類에서는 絶緣破壞 또는 内部電界放射域이다. 그 領域의 目標은 150K以上, 10V/cm 이상이므로 대개의 電導度測定은 이 範疇에 들어갈 것이다. 常識적으로 일컬어 저온 tunnel效果는 主役이 아닌 것이다. 또한 以前에는 1 nm가 限界로 되어 있던 跳越距離는 지금은 10 nm로 되어 있다.

percolation理論은 원래는 多孔質物體 가운데를 液體가 浸透하는 것과 같은 경우를 想定하여 展開하였다. 電氣傳導에서는 多孔質物體의 空胞에 相當하는 것이 카본블랙粒子이다. 二次元 혹은 三次元의 格子를 생각하여 液體 혹은 電氣通路를 確率的으로 取扱하였다. 더우기 그것이 液體의 浸透라면 空胞의 隣接位置問題(site problem)로서 取扱하는 方法의 두 가지가 있다. 混練技術과의 關聯으로서는 臨界容積率(v_c), 즉 混練物의 電導가 可能的 最小良導體含有量의 取扱이 흥미를 끈다.

Frisch, Sonnenblick, Vyssotsky³⁷⁾, Scher, Zallen³⁸⁾, Kirkpatrick³⁹⁾들은 均一한 直徑인 良導體球의 不良導體 matrix中的 完全分散物에 있어서의 電氣導體를 여러 종류의 規則的格子의 site problem으로서 Monte Carlo法에 의해 취급했다. 그들의 結果는 서로 一致하고 있다. Scher들이 指摘하고 있는 것

처럼 格子의 形狀, 그에 따른 配位數(f , 電氣傳導가 가능한 隣接球의 數, 最大는 6方最密構造 및 立方最密構造의 12, 最小는 4面體構造의 4)에 관계없이 $v_c=0.15$ 이다. 이는 不規則充填의 경우에도 $v_c=0.15$ 임을 示唆한다. 이것은 定性的이면서도 比較的 小量인 碳분일지라도 電氣傳導가 可能하다는 事實을 잘 說明하고 있다.

大野⁴⁰⁾는 이들에 대해 立方格子에 대한 解析的 方法으로써 解答을 求했다. 즉, $v_c=0.11$ 로 되어 있다. 이미 Bueche⁴¹⁾는 格子를 假定하지 않고 無限大 分子量高分子의 生成限界點, 즉 Gel化點과의 類似性에서 Flory의 式⁴²⁾을 使用하면 같은 形態의 結果를 얻을 수 있음을 指摘하였다. 이 方法에 의하면 $v_c=\phi(f-1)$ 이 된다. 여기에서 ϕ 는 球의 最密充填率로서, 前述한 6方 및 立方最密構造의 경우에는 0.75, 立方格子일 때는 0.652로서 不規則充填에서는 0.61이 된다. 大野의 指摘과 같이 그들의 方法은 Monte Carlo法과 달리 通路에 同一格子點을 몇 번이라도 通過하는 것을 허락하여, 排除體積의 效果를 期待할 수 없다. 따라서, Bueche의 方法은 먼저 導通路에서는 充填材의 構造나 集合狀態 등의 特性에 影響을 받지 않는 普遍的으로 自由로운 經路를 想定하고, 그 特性, 例컨대 碳분블랙으로 된 structure를 補正하는 因子로서 ϕ 를 考慮했다고도 解釋할 수 있을 것이다.

Janzen⁴³⁾은 이와 같은 思考方式으로 吸油量에서 ϕ 를 求하고, Bueche의 式을 改良함으로써 다른 碳分의 實驗結果(structure가 큰 만큼 v_c 가 작다)를 잘 說明한 整理式을 提出했다 다만, 그의 論文을 자세히 살펴보면 式을 導出함에 있어서 여러가지 矛盾點을 發見할 수 있다. 그 하나는 後述하는 bond problem에서의 結論인 $c_{crit}=1.5$ 를 使用하고 있는 데에서, site problem의 경우로 넘기는 것은 飛躍이다. 兩 problem의 다른 점은 Kirkpatrick³⁹⁾의 計算結果를 보면 分明하다. 여기에서 c_{crit} 는 percolation臨界狀態에 있어서의 格子點 site의 結合數이다. 또한 Janzen도 言及하고 있는 것처럼 structure의 濫存을 한편으로 假定하면서 粒子의 充分한 分散을 前提하고 있는 點도 하나의 矛盾點이다. 吸油量의

物理的 意味도 複雜해서 그 定義라고는 생각할 수 없다. 이와 같이 여러가지 어려운 點은 있지만, Janzen은 percolation理論에 의해 分散의 한 現象에 대하여 하나의 定量性 있는 解釋을 부여한 점에서 評價되어 좋을 것이다. structure의 고무 吸藏의 結果 碳分體積이 外觀上 增大한 것과 같이 電導性을 얻게 되었음을 定量的으로 表現한 것이다.

bond problem은 Domb, Sykes⁴⁴⁾, Vyssotsky, Gordon, Frisch, Hammersly⁴⁵⁾들에 의해 研究되었다. 그 結果 格子의 構造에 관계없이 二次元에서는 $c_{crit}=2.0$, 三次元에서는 前述한 것과 같이 1.5를 얻었다. Janzen의 理論에 引用된 以外の 것은 現實의 現象을 說明하는 데 利用된 것 같지는 않다.

Bulgin⁴⁶⁾에 의하면 剛性率~振幅曲線의 hysteresis와 恰似한 現象은 電氣固有抵抗에도 나타난다. 또한 roll 混練物을 加溫하면 抵抗은 顯著하게 떨어진다고 한다. 이것들은 混練物中에서 structure의 再構築이 이루어진 證據이다. 그 理由는 고무分子의 運動으로 인한 碳分의 Brown運動(熱搖動)에 의하여 碳分이 凝集力, 즉 van der Waals力이 미치는 範圍까지 接近하여 합쳐지기 때문이라고 하였다. 그는 Brown運動의 크기를 半定量的으로 把握함으로써 이 機構를 證明하려고 했다. 凝集力의 有力한 原因으로 碳分의 비어있는 原子價를 들 수 있는데, 고무의 擬硝子相의 存在가 明確해진 오늘날에 와서는 이를 問題 삼을 수는 없을 것이다.

percolation理論은 粒子의 完全한 不規則分散을 前提로 하는 것이었다. 粒子의 單位를 어떻게 取할 것인지는 別途로 하더라도 이 前提를 滿足시키는 데는 長時間의 混練이 必要하다. 最小混練時間이 經過한 段階에서의 導通機構에는 도저히 採用할 수 없을 것이다. 한편, 混入前의 촘촘한 碳分帶는 이 時期에서는 局部的으로도 期待할 수 없기 때문에, 다른 機構로서의 最大 10 nm 間隔의 碳分 聯珠를 必然적으로 要求한다.

이 段階에서는 peak를 넘긴 混入과 全面的인 分散, 單純分散이 일어나고 있다. 剪斷流이든 伸張流이든 그 흐름 가운데 存在하는 두 質點間의 距離는 最初의 間隔이 넓을수록 빨리 넓어진다. 中心破壞

說에서는 二次凝集塊가 段階的으로 粒徑을 減少시킨다고 생각하기 때문에 흐름을 타게 되면 순식간에 限界인 10 nm를 突破하게 될 것이다. 즉, 中心破壞說에 의한 分散만으로는 second peak直後の 電氣抵抗이 비정상적으로 높아지게 될 것이다. 그러나, 사실은 그 反對로서 細分割段階의 低抵抗에서 單純混合段階의 高抵抗까지를 順調롭게 變化한다. 양과 model에 따른 分散에서는 一次凝集塊 또는 그에 準한 小凝集塊가 二次凝集塊의 表面을 구름처럼 피어올라 흐름에 따라 幅을 넓힌다고 생각하기 때문에 分散량이 적은 사이로 充分한 電氣傳導가 期待되어 實驗事實을 自然스럽게 說明할 수 있다.

양과 model 的 分散을 發見한 것은 극히 最近에 이루어진 것도 있기 때문에 이 資料를 包含시키더라도 아직까지 EPDM에 대해서 3例, NR에 대해서 1例가 報告되어 있을 뿐이다. 이 事實에서 筆者들은 分散에는 두 種類가 있어 어느것이 優先하는 것인지는 고무의 種類를 包含한 條件에 따른다고 생각하고 있다. 양과 model 的 分散이 왕성한 EPDM 配合에서는 一次凝集塊의 增加와 單純混合에 의한 隔離가 맞버터서 second peak 以後에는 거의 一定한 電氣抵抗을 나타내는 데 대해 Boonstra들⁹⁾, Woods, Krosky⁴⁷⁾, 志賀들³⁾ 및 Cembrola⁴⁸⁾들의 中心破壞의 分散이 많은 것으로 보여지는 SBR配合에서는 單純混合의 效果가 優勢하여 混練時間과 함께 電氣抵抗은 漸增할 것이다.

5. 그밖의 因子와 混練加工性

고무의 混練加工性으로 因한 分子構造의 影響은 志賀¹⁾ 49)以後 報告된 것이 별로 없다. 앞에서 言及한 Noordermeer들의 論文에 分子構造에 관한 다른 다섯 가지의 EPDM을 대상으로 한 體積固有抵抗의 混練에 따른 經時變化를 確認할 수 있을 뿐이다. 양쪽 모두 EPDM을 대상으로 하고 있기 때문에 結果를 對比하면 재미있다. 다만, 後者에는 前者와 같은 分子特性解析^{50)~52)}, 카본分散度解析^{3) 11)}이 보이지 않기 때문에 참된 比較檢討을 할 수 없는 것이 애석하다.

混練加工性에 關한 여러 論文의 比較檢討에는 定義問題가 항상 뒤얽혀 있는 것 같다. 混練終了時間, 分散度, 分散速度는 加工性의 一部이지만, 結果는 반드시 平行하지 않은 것에 注意할 必要가 있다.

카본블랙의 性狀이나 量으로 因한 影響을 整理, 報告한 最近의 例로서는 Hess, Swor 및 Micek⁵³⁾의 것이 있다. 參考圖書로서는 Donnet들¹⁵⁾의 것이 簡明해서 좋다. 또한 Cotten¹⁴⁾은 表面活性을 眞空加熱해서 죽인 카본으로 混練實驗을 行하였다. 粒徑과 structure 및 表面活性의 屬性으로서 混練物이 物性を 整理하고 있는 중이다.

配合, 材料投入方法과 順序에 關한 Dolezal, Johnson⁵⁴⁾의 報告는 推薦할 만하다. 前述한 Hess의 配合에 의한 블랙性狀과 分散性의 關係에 대한 指摘도 興味를 끈다. 溫度에 關한 Lee⁵⁵⁾의 報告도 注目해야 할 것이다.

6. 結 言

密閉式混練機에 의한 고무~카본 混練의 基礎技術에 重點을 두어 解説했다. 流動狀態와 混練의 節에서는 torque의 first peak에서 second peak를 通過하여 單純混合에 이르기까지의 連續相·不連續相의 流動을 混練의 進陟狀況에 對應하면서 整理했다. 透明外壁으로 된 模擬混練機나 壓力sensor, 溫度sensor의 使用에 의해 더욱 記述의 精度가 좋게 되었다. 理論上의 進歩도 特筆하여 좋다. 分散理論은 中心破壞說과 양과 model說의 長點·短點을, 두 理論을 立證하는 觀點에서 整理해 보았다. 양쪽 모두 數值解라는 意味에서는 아직 精度가 높지 않다.

分散과 電氣體積固有抵抗에서는 基本이 되는 電子의 跳越現象과 percolation理論의 解説부터 着手했다. 後者는 아직 分散機構를 解析하는 데는 적당하다고는 할 수 없는 段階이다. 混入段階로 접어들고부터의 電氣傳導는 10 nm以內의 跳越距離의 限界를 條件으로 하기 때문에 分散해 가는 두 質點間의 距離는 같은 order의 아니면 안된다. 그런

意味에서는 양과 model쪽이 有利하다고 말할 수 있다. 이 資料를 整理해 보고 나서 分散에 關한 sub-micron order, 分子 order의 實驗的 識見의 進歩가 늦어지고 있음을 痛感했다. 거기에는 새로운 方法論의 開發이 必要한 것인지도 모른다.

參 考 文 獻

- 1) 志賀周二郎 : 日本レオロジー學會誌, 11, 55(1983)
- 2) 志賀周二郎 : 日ゴム協誌, 60, 126(1987)
- 3) 志賀周二郎, 古田元信 : 日ゴム協誌, 55, 491(1982)
- 4) Toki, S., Takeshita, M., Morimoto, Y., Okayama, M. : Meeting of Rubber Division, A. C. S., Houston Texas, Oct. 25(1983) (“占部誠亮 : ポリマーダイジェスト, 40(3), 74(1988)”의 引用による.)
- 5) Min, K., White, J. M. : *Rubber Chem. Technol.*, 58, 1024(1985).
- 6) Min, K., White, J. M. : *Rubber Chem Technol.*, 60, 361(1987)
- 7) 橋爪慎治 : 日本レオロジー學會誌, 16, 33(1988)
- 8) 橋爪慎治 : 日本レオロジー學會誌, 16, 40(1988)
- 9) Boonstra, B. B., Medalia, A. A. : *Rubber Age*, 92 (Mar), 892(1963), *ibid.*, 93(Apr.), 82(1963)
- 10) Tokita, N., Pliskin, I. : *Rubber Chem. Technol.*, 46, 1166(1973)
- 11) 志賀周二郎, 山田秀昭, 市川一郎, 日笠 忠 : 日ゴム協誌, 54, 587(1981)
- 12) Cotten, G. R. : *Rubber Chem. Technol.*, 58, 774 (1985)
- 13) Serizawa, H., Ito, M., Kanamoto, T., Tanaka, K., Nomura, A. : *Polym. J.*, 14, 149(1982)
- 14) Cotten, G. R. : *Rubber Chem. Technol.*, 57, 118 (1984)
- 15) Donnet, J. B., Voet, A. : “Carbon Black”, Marcel Dekker Inc., N. Y. (1976) chaps. 7, 8 ; 高橋 浩, 山下晋三, 堤 和男監譯 : 카본블랙, 講談社サイエンスフラック, 東京(1978)
- 16) Freakley, P. K., Wan Idris, W. Y. : *Rubber Chem. Technol.*, 52, 134(1979)
- 17) Freakley, P. K., Patal, S. R. : *Rubber Chem. Technol.*, 58, 751(1985)
- 18) Cotten G. R. : *Rubber Chem. Technol.*, 54, 61 (1981)
- 19) 橋爪慎治 : 日本レオロジー學會誌, 15, 19(1987)
- 20) 橋爪慎治 : 日本レオロジー學會誌, 15, 26(1987)
- 21) Palmgren, H. : *Rubber Chem. Technol.*, 48, 462 (1975)
- 22) Nakajima, N. : *Rubber Chem. Technol.*, 53, 1089 (1980)
- 23) Noordermeer, J. W. M., Wilms, J. M. : *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, 41(6), 558(1988)
- 24) Dizon, E. S., Micek, E. J., Scott, C. E. : *Rubber Chem. Technol.*, 48, 339(1975)
- 25) Manas-Zloczower, I., Nir, A., Tadmor, Z. : *Rubber Chem. Technol.*, 55, 1250(1982)
- 26) Van Vuskirk, P. R., Turetzky, S. B., Gunberg, P. F. : *Rubber Chem. Technol.*, 48, 577(1975)
- 27) Shiga, S., Furuta, M. : *Rubber Chem. Technol.*, 58, 1(1985)
- 28) Serizawa, H., Itoh, M., Kanamoto, T., Tanaka, K., Nomura, A. : *Polymer J.*, 14, 149(1982)
- 29) Payne, A. R., Whittaker, R. E. : *Rubber Chem. Technol.*, 44, 440(1971)
- 30) 占部誠亮 : ポリマーダイジェスト, 39(11), 79 (1987)
- 31) 占部誠亮 : ポリマーダイジェスト, 39(12), 79 (1987)
- 32) 古川淳二 : ポリマーダイジェスト, 40(6), 11(1988)
- 33) Polley, M. H., Boonstra, B. B. : *Rubber Chem. Technol.*, 30, 170(1957)
- 34) Medalia, A. I. : *Rubber Chem. Technol.*, 59, 432 (1986)
- 35) Tamai, T. : *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, CHM-5 (1), 56(1982)
- 36) Boonstra, B. B. : *Rubber Chem. Technol.*, 50, 194 (1977)
- 37) Frisch, H. L., Sonnenblick, E., Vyssotsky, V. A. : Hammersley, J. M. : *Phys. Rev.*, 124, 1021 (1961)
- 38) Scher, H., Zallen, R. : *J. Chem. Phys.*, 53, 3759 (1970)
- 39) Kirkpatrick, S. : *Rev. Mod. Phys.*, 45, 574(1973)
- 40) 大野 亮 : 日ゴム協誌, 57, 178(1984)
- 41) Bueche, F. : *J. Appl. Phys.*, 43, 4837(1972)
- 42) Flory, P. J. : “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell Univ. Press, N. Y. (1953) chap. 9 ; 岡小天, 金丸 競譯 : 高分子化學(下), 丸善, 東京(1956)
- 43) Janzen, J. : *J. Appl. Phys.*, 46, 966(1975)

- 44) Domb, C., Sykes, M. F. : *Phys. Rev.*, 122, 77 (1961)
- 45) Vyssotsky, V. A., Gordon, S. B., Frisch, H. L., Hammersley, J. M. : *Phys. Rev.*, 123, 1566(1961)
- 46) Bulgin, D. : *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 21, 188 (1945)
- 47) Woods, M. E., Krosky, r. P. : *Rubber Age*, 105(4), 33(1973)
- 48) Cembrola, R. R. J. : *Polym. Eng. Sci.*, 22, 601 (1982)
- 49) Shiga, S. : *Rubber Chem. Technol.*, 60, 14(1987)
- 50) 志賀周二郎, 加藤榮一 : 日ゴム協誌, 56, 292(1986) ; *Rubber Chem. Technol.*, 59, 551(1986)
- 51) 志賀周二郎, 佐藤勇夫 : 日ゴム協誌, 57, 229(1984) ; *Rubber Chem. Technol.*, 59, 551(1986)
- 52) 志賀周二郎, 佐藤勇夫 : 日ゴム協誌, 57, 811(1984) ; *Rubber Chem. Technol.*, 60, 1(1987)
- 53) Hess, W. H., Swor, R. A., Micek, E. J. : *Rubber Chem. Technol.*, 57, 959(1984)
- 54) Dolezal, P. T., Johnson, P. S. : *Rubber Chem. Technol.*, 53, 252(1980)
- 55) Lee, M. C. H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 499(1984)
- 56) 橋爪慎治 : 「高分子材料コンパウンドの混練技術」講演會における質疑, 住友化學工業(株), 千葉, 昭和 63年 10月 21日
(日本ゴム協會誌, 1989. 3月號)

原稿募集

本誌에 掲載할 타이어 工業에 限한 原稿를 다음 要領에 依據 募集하오니 많이 投稿하여 주시기 바랍니다.

內 容 : 1. 經營, 經濟, 貿易, 技術에 관한 論文, 리포트 2. 體驗記 등

面 數 : 200字 原稿紙 50面 内外

稿 料 : 採擇掲載分에 對해서는 所定の 稿料를 드립니다.