



분산평가를 실시했다. 이 결과에서 polymer index와 C/B의 분산관계 및 혼련조건이 분산에 미치는 영향을 관찰했다.

2.1 구체적 수단과 방법

(1) 가시화 mixer의 관찰

- 1. Polymer의 소련거동
- 2. C/B의 혼련거동

(2) 분산의 요인 확인

- 1. Polymer mooney 점도
- 2. 에틸렌/프로필렌 비
- 3. 혼련 에너지
- 4. 혼련 방법
- 5. C/B의 종류

(3) 평가 항목

- 1. 기계적 특성
- 2. 전기절연 특성
- 3. 가황 시료의 표면 거칠기

4. 전자선 micro analysis(EPMA)에서 탄소 원소의 농도분포 측정에 의한 C/B의 분산 판정

2.2 가시화 mixer에 의한 소련거동 관찰

2.2.1 목적과 방법

EPDM의 구조와 다른 기타 polymer의 소련(素練)거동을 chamber 측면에서 특수 glass로 제조된 가시화(可視化) mixer로 관찰했음. 평가는 EPDM 8종과 SBR, BR, IR, NBR로 실시하였다. 또 좌우의 chamber내에서의 시료의 관찰을 용이하게 하기 위하여 시료는 미리 roll에서 적색, 황색의 안료로 착색하고 press로 bale상으로 재성형함.

2.2.2 관찰 방법

Mixer에 동시에 투입한 적색과 황색시료의 rotor 권취성과 좌우 chamber의 시료가 균일하게 혼합되었을 때까지의 시간을 측정했다. 또한 polymer의 green 강도도 측정하고 그 상관관계도 조사하였다.

표 1. 가시화 Mixer에 의한 소련거동 관찰

項目 Polymer	Mooney 점도*1	요소가	C <sub>3</sub> %	Green 강도*2		Rotor feed성	합침성	균일화時間#3 (min)
				Max 應力	신 율			
試料 A	47	6	43	4.2	230	×	×~△	2.0
" B	45	26	43	4.5	500	△	△	1.8
" C	45	25	43	5.3	580	○	○	1.5
" D#4	38	19	38	15.4	2000	○	○	1.9
" E#4	65	15	43	5.3	400	△	△	2.2
" F	74	26	40	5.5	450	△	△	2.0
" G	135	15	37	8.7	420	△	×	2.5
" H*5	(53)	19	27	23.6	3800	○	△	1.5
SBR1502	52	-	-	4.6	910	◎	◎	1.3
BR*6	44	-	-	1.3	900	△	△	2.0
IR*6	80	-	-	4.0	1200	○	○	1.8
NBR*6	56	-	-	5.2	2100	○	△	2.1

\*1 Mooney 점도 ML1+4, 100°C/시료H: ML1+8, 120°C

\*2 Green강도 MAX 應力 Kgf/cm<sup>2</sup> 신장률 % 측정온도 27°C

\*3 균일화시간: 좌우 Chamber의 고무가 균일하게 혼합되었다고 생각되는 시간

\*4 시료 D: KEP-210/시료 E: KEP-240 \*5 시료 H 연화제 50PHR첨가 유전 Grade

\*6 BR: BR01, IR: IR2200, NBR: NBR230S

2.2.3 결과

1) 원료 polymer로 혼련거동이 양호한 EPDM grade는 시료 C 및 시료 D임. 다시 말하면 무늬점도는 낮지만 green 강도가 조금 강하게 나타나는 grade임.

2) 그 외의 polymer로는 SBR1502가 양호한 거동을 나타내고, green 강도가 낮고 점성이 적은 BR은 다른 polymer보다도 떨어진다.

측정 Date는 표 1에 표시하였다.

2.3 C/B의 분산거동 관찰

2.3.1 목적과 방법

C/B이 어떠한 거동을 보이면서 polymer에 분산되어 지는가를 관찰했다.

2.3.2 평가시료

- 1) Polymer: 시료 D, 시료 E
- 2) C/B: FEF 6 PHR
- 3) 연화제: paraffine계 3phr

C/B의 배합량은 50PHR 정도가 바람직하나 다량 배합에서는 glass가 단시간에 오염되어 관찰이 곤란하므로 6phr로 하였다.

2.3.3 결과

1) C/B은 rotor의 전단력을 받아서 층상으로 고무 중에 혼합되어지고 좌우의 chamber에서 서로 엇갈려 물려 들어가면서 점차 균일하게 분산되어지는 것이 관찰되었음.

2) 시료 D와 시료 E의 비교 결과로는 mooney점도가 낮고 green strength가 높은 시료 D가 분산시간이 짧게 나타났다.

사진을 그림 1에 표시했다.

2.4 EPDM의 구조와 C/B의 분산거동

2.4.1 목적과 방법

EPDM의 구조(분자량, ethylene 연쇄의 유무, 제3 성분 량)가 어느 정도 C/B의 분산에 영향을 미치는가를 1700ml mixer혼련에서 확인



試料D



試料E

그림 1. C/B의 혼련거동(10초 혼련)

2.4.2 평가 순서

- 1) 배합내용: EPDM 100 HAF 50, 연화제 15, 그외 8.5
- 2) 혼련방법: conventional법
- 3) 평가항목: 전기 절연저항치, 표면거칠기, UW (혼련 에너지)

2.4.3 결과

1) 분자량의 영향

분자량(mooney 점도)이 높은 grade는 절연저항치 등이 조금 높고 표면도 매끄러우며 C/B의 분산이 양호하다고 생각된다.

2) 에틸렌 연쇄(Ethylene sequence)의 영향

연쇄부여 grade(시료 D, 시료 H)는 다른 동일한 Mooney점도를 가지는 grade에 비교하여 절연저항치가 조금 높다. 그 원인은 polymer의 green강도가 C/B의 분산에 좋은 영향을 미치기 때문이라고 생각된다.

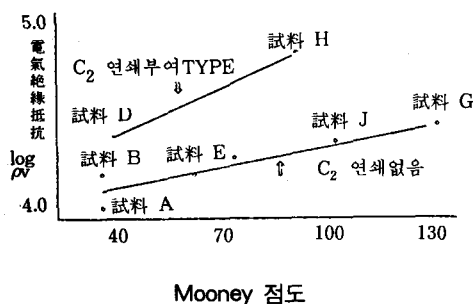
3) 제3성분의 영향

제3성분의 함량이 커지면 표면거칠기, 절연성이 조금 좋게 된다. 그 원인은 제3성분이 증가하면 polymer의 분자가 적당히 많아져 rotor에 권취성이 좋게

표 2 각종 EPDM의 C/B 분산성

	Polymer설계		측정 DATA		
	Mooney 점도 $ML_{1+100}^C$	C <sub>3</sub> (%)	UW 指數	표면거칠기 $\mu m$	電氣抵抗 $\log \rho v$
試料 A	47	43	100	0.6	4.0
" B	45	43	109	0.5	4.2
" D*1	38	38	106	0.5	4.5
" E*1	65	43	119	0.4	4.2
" H	90	37	127	0.3	4.9
" F	74	40	105	0.4	4.3
" I	90	28	102	0.3	4.2
" J	105	43	119	0.3	4.4
" G	135	37	128	0.3	4.5

\* 시료 D: KEP-210, 시료 E: KEP-240



되며 C/B의 분산에도 양호한 영향을 미친 결과라고 추정된다. 측정결과를 표 2와 그림 2에 표시했다.

## 2.5 EPDM과 기타 polymer의 비교

### 2.5.1 목적과 방법

대표적인 EPDM grade 4개와 SBR, BR, IR, NBR의 2.4와 동일한 방법으로 시험을 실시했다.

### 2.5.2 평가 방법

가황시료의 표면거칠기 측정

### 2.5.3 결과

EP고무의 Mooney점도의 영향으로 점도가 높은 grade의 표면상태가 좋았으며 polymer 비교 결과는 SBR1502 및 NBR은 비교적 양호하지만, BR과 IR은 조금 떨어지는 것을 알 수 있었다.

## 2.6 혼련시간과 C/B 종류가 분산에 미치는 영향

### 2.6.1 목적과 방법

혼련시간(UW)이 C/B의 분산에 미치는 영향을 1700ml mixer 혼련으로 확인했다. C/B은 HAF와 MAF의 비교도 동시에 실시했다.

### 2.6.2 배합평가

polymer 100, 산화아연 5, 스테아린산 1, C/B 50, 연화제 15, 과산화물 2.5

### 2.6.3 혼련 방법

conventional법

### 2.6.4 결과

1. UW(Unit Watt)가 클수록(혼련시간이 긴 경우) HAF, MAF 양쪽 C/B 모두 기계적, 절연 특성이 양호하게 되고, C/B의 분산이 우수한 것을 볼 수 있었다.

2. 인장강도에 있어서 HAF는 MAF보다 조금 떨어지고, 본래의 성능이 발휘되지 않음. 이 원인은 HAF C/B의 분산이 충분치 않은 것에 의한 영향으로 추정됨. 측정 data는 표 3에 표시하였다.

## 2.7 고충전 배합에서 HAF와 MAF의 분산 비교

표 3 혼련시간과 물성

	混練方法	UW 指數	表面거칠기 μm	電氣抵抗 log ρv	引張強度 kgf/cm <sub>2</sub>	伸張率 %	피코 磨耗指數	耐屈曲特性
HAF	A	100	0.4	4.0	154	300	90	△
	B	132	0.4	4.3	168	310	95	○
	C	178	0.4	5.0	172	320	98	○
MAF	A	106	0.3	4.5	165	300	81	△
	B	126	0.3	5.3	171	320	84	○
	C	180	0.2	6.2	174	320	84	○

(加黃 160°C×30min)

- ※ 혼련방법 A C/B 투입후 혼련시간 90초  
 B C/B 투입후 혼련시간 135초  
 C C/B 투입후 혼련시간 240초

### 2.7.1 목적과 방법

실험 2.6의 기초배합의 평가에서 HAF C/B의 분산성은 MAF보다 조금 떨어지는 것으로 판명되었지만 실용적인 고충전 배합과 혼련방법에서 UP SIDE DOWN법으로 실시하면 양자에 어떻게 분산이 달라지는가를 확인하였다.

또, 고충전 배합에서 polymer의 mooney 점도가 C/B의 분산에 미치는 영향도 비교하였다.

### 2.7.2 평가배합

polymer 100, 산화아연 5, 스테아린산 1, C/B 120, 연화제 85, 과산화물 2.5, polymer(시료 E, 시료 G)

### 2.7.3 혼련조건

- (a) 사용 mixer: 1700ml  
 (b) 혼련방법: UP SIDE法 120초

### 2.7.4 평가항목

1) 전자선 micro analysis 해석: 전자선 Micro analysis(EPMA)는 시료 표면에 전자선을 조사하고, 표면 각 원소의 농도분포를 color상화하여 시상(觀賞)으로 원소의 분포상태를 파악하는 것이 가능하다.

예를들면, C/B의 분산상태를 조사할 때에는 시료 표면의 탄소의 농도분포를, 산화아연의 분산이라면 아연 원소의 분포를 조사하면 좋다.

### 2) 표면거칠기 조사

### 2.7.5 결과

1) EPMA 해석: HAF C/B배합은 두드러지게 탄소원소 농도의 편차가 화상(畫像)에 나타나 있어 C/B의 분산이 불충분함을 알 수 있고 MAF C/B은 대부분 균일하게 분포되어 있어 고충전 배합에서는 양쪽 C/B의 분산성에 큰 차이가 있음을 알 수 있다.

2) 표면거칠기 분석: 가황 시료의 표면거칠기는 1.6micron이지만, MAF 배합물은 0.4micron으로 적고, 평활하며, 양호한 C/B 분산성을 나타내고 있어 분산의 차이를 수치적으로 평가할 수가 있었다.

3) polymer 점도가 분산에 미치는 영향: 시료 G(Mooney점도 135) 혼련시료의 표면 거칠기는 0.4micron으로 적지만, 시료 E(mooney 점도:65)는 0.6micron 따라서, 시료 G의 C/B 분산성이 조금 양호함을 알 수 있었고 이 원인으로서 고충전배합에서는 전체배합량 중 고무 용량이 특히 적게 되어 polymer mooney점도가 낮은 grade는 혼련시의 전단력이 낮게 작용하기 때문에 분산성이 떨어지게 된다.

## 2.8 혼련방법에 의한 C/B분산의 영향

### 2.8.1 목적과 방법

혼련방법의 종류는 크게 나누어 conventional법과 up side down법이 있고 양자의 비교를 고충전배합으로 실시함.

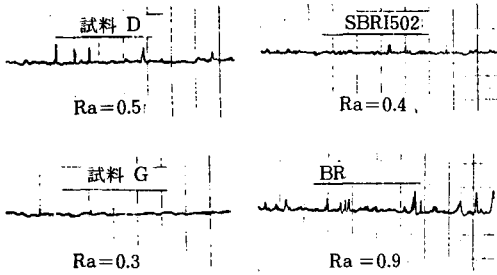


그림 3. 표면거칠기 측정 DATA

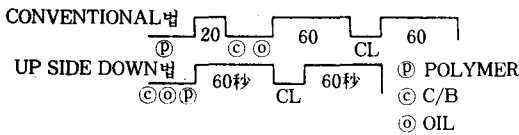


그림 4. 혼련 방법

2.8.2 평가배합

시료H 150, 산화아연 5, 스테아린산 1, MAF 120, 연화제 35, 과산화물 2.5(시료 G는 연화제가 50phr 첨가된 유전제품)

2.8.3 혼련 방법

구체적 방법은 그림 4에 표시하였다.

2.8.4 결과

- 1) Up side down 혼련은 conventional 혼련에 비교하여 소비전력의 초기치가 현저히 높지만, 총 소비전력량은 Up Side法이 적었다.
- 2) Up side 혼련법은 인장장도가 낮고 C/B의 분산이 조금 떨어진다고 추정된다. 측정 DATA는 표 4에 표시하였다.

3. 혼련 방법과 특징

대표적인 방법으로는 (1) Conventional법 (2) up side down법이 있지만 실제의 혼련방법은 앞의 단순 pattern을 채용하는 경우가 적고 분산이 우수한 재료를 얻기 위해서는 C/B, 충전제 또는, 연화제의 전량 또는 일부를 분할투입하는 변형 pattern을 취하는 경우가 많다.

표 5에 이러한 pattern과 특징을 나타냈다.

3.1 응용에서의 주의점

C/B 등의 분산이 양호한 재료를 얻기 위한 혼련 방법은 기본적으로 conventional법의 연화제 분할 투입이 있다.

그러나, 이 pattern은 저충전배합에서 쉽게 채용이 가능하지만 EPDM과 같은 고충전배합에서는 현실적으로 곤란하다. 이 때문에 고충전배합은 C/B과 연화제를 동시에 투입하는 pattern이 많이 사용된다. 그러나 현장의 대형 mixer 혼련은 C/B과 연화제의 투입량 및 시간의 微少한 balance가 C/B의 분산에 큰 영향을 미치므로 C/B과 연화제를 동시에 투입하는 량의 결정이 중요하다.

그 판단기준으로서 C/B과 같이 투입해도 분산에 크게 악영향을 미치지 않는 연화제의 량은 C/B 특성 중의 하나인 흡유량의 약 0.4~0.6으로 판단하는 것이 좋다.

이 범위에서 벗어나면 분할 투입하는 방법이 분산은 일반적으로 양호하다.

(예) 흡유량 1.5의 C/B 100phr에 대하여 동시에 투입하여도 지장이 없는 연화제 량(phr) X는

$$X=1.5 \times 100 \times (0.4 \sim 0.6) = 60 \sim 90 \text{phr}$$

표 4. 혼련방법의 차이에 의한 분산 비교

	初期토포크 Kw	UW 指數	表面거칠기 μm	引張強度 kgf/cm <sup>2</sup>	伸張率 %	피코 磨耗指數
CONVENTIONAL법	11.6	100	0.2	109	470	47
UP SIDE DOWN법	16.6	95	0.2	95	460	45

표 5. 대표적인 혼련 pattern

		PATTERN	特 長
①	CONVENTIONAL법		생산성과 분산의 BALANCE가 양호
②	①의 CARBON 분할 투입		CARBON 다량 배합에서 분산이 양호
③	①의 연화제 분할 투입		연화제 다량배합에서 분산이 양호
④	UP-SIDE-DOWN법		생산성이 양호(분산이 약간 나쁨)
⑤	④의 CARBON과 연화제의 분할투입		CRUMB 형태의 POLYMER를 사용했을 때 생산성과 분산의 BALANCE가 양호

또, up side down 혼련의 중요한 점은 재료의 투입순서에 있어서 (1) C/B (2) 연화제 (3) polymer의 순서로 한다. 순서를 잘못하면 분산분량을 일으키는 경우가 많다.

연화제는 자동투입으로 일정속도로 소량씩 투입하는 것이 바람직하고, C/B안에 함유되어 있는 공기(이를 위해 C/B의 겉보기 비중이 적은 것)가 연화제로 치환되어 끈적거림이 나타나는 시점에서 polymer를 투입하는 것이 point이다.

#### 4. 현장생산에서의 Trouble과 대책

현장의 대형기계에서는 실험 규모에서 생기지 않던 trouble이 자주 발생되며 아래에서는 그 사례와 대책에 관한 기술했다.

##### 4.1 Mixer에서 배출된 생지중의 생고무의 잔류

발생 빈도가 높은 조건은 (1) 사용 polymer의 green 강도가 높고, 고 mooney 점도, 고 ethylene grade의 사용 (2) green 강도와 mooney 점도가 현저히 차이가 나는 grade의 blend 배합 (3) 혼련 방법에서는 up side법 (4) 계절적으로 겨울철(기온이 낮아 polymer의 green 강도가 더 증가함)이 있다.

이 대책으로는 (1) 적당한 mooney 점도 grade 또는 유전 grade로의 변경 (2) polymer의 형태를 통상의 bale type에서 friable bale 또는 crumb

type으로 변경 (3) 혼련조건의 개선이 있다.

##### 4.2 점착이 커서 mixer에서의 배출 불량

EPDM배합에서는 이런 종류의 trouble은 적지만, 배합재료 중의 스테아린산 또는 가공조제의 일부를 배출직전에 첨가하면 어느 정도 개선된다.

##### 4.3 Roll의 권취성 불량

고무가 roll에 붙는 현상은 고무의 열가소성과 가우스-주울 효과(늘어난 고무를 따뜻하게 하면 수축되고 차게하면 신장하는 특이성)에 의한 것도 있다. 천연고무는 이 가우스-주울 효과가 커서 비교적 양호한 권취성을 나타내지만 회전속도가 느린 roll에 붙기 쉬운 성질이 있다.

또, EPDM 및 기타의 일반적인 합성고무(특히 응집력이 작은고무)는 이 효과가 적고 또, green강도도 낮다. 이런 이유에서 반대로 회전속도가 빠르고, 적당한 온도조건하에서 온도가 낮은 roll측에 붙는 경향이 강하다. 따라서, roll 작업은 회전이 빠른 roll에서의 작업이 작업능률이 좋고, 안전면에서도 우수하다. 설비면에서, 회전이 느린 roll에서 작업할 때에는 특히, roll 냉각수 량을 작업 roll측에 많이 공급할 필요가 있다.

#### 5. 밀폐식 혼련기의 종류와 특징

##### 5.1 밀폐식 혼련기 3종의 특징

(1) Banbury type

1. 대표적 mixer로 각 maker에서 여러가지 상품명으로 생산되고 있다.

2. rotor형태는 internal mixer, kneader mixer보다도 복잡하며 일반적으로 rotor는 회전속도비가 정해져 있다. 또 최근에는 같은 속도에서 위상각 rotor를 가진 mixer가 판매되고 있다.

3. compound점도가 낮은 배합에서 높은 것까지 폭넓은 혼련이 비교적 용이하고, 생산성도 높다.

4. batch size의 적정 허용량 범위가 다른 mixer보다 넓다.

5. 청소가 곤란하고, 설비가격이 조금 높다.

(2) Internal mixer

1. rotor의 회전은 같은 속도이지만 feed rotor로 되어있다.

2. 재료의 feed성이 조금 떨어져 banbury에 비해 재료를 나누어 투입할 필요가 있다.

3. 점도가 낮은 배합에도 분산이 비교적 양호하고 고점도 배합에서는 혼련도중에 slip할 때가 있다.

(3) kneader

1. 혼련 재료의 발열이 낮은 것에서 열이력에 의한 특성변화가 쉬운 재료의 혼련에 적합.

2. 저점도 재료에 적합, 고점도 재료에는 곤란.

3. 설비가격이 싼 반면, 생산능력이 저하.

6. 결 론

EPDM 배합에서 양호한 C/B분산을 얻는 Point를 찾는다.

표 6. 대표적 Mixer의 특징

	Banbury type	Internal mixer	kneader
1. 재료의 feed성	◎	○	-
2. 고점도 배합혼련	○	○~△	-
3. 저점도 배합혼련	○	◎	△
4. batch balance 허용 범위	넓다	조금넓다	넓다
5. 생산성	○	○	△
6. 청소 용이성	×	△	○
7. 혼련의 관찰	×	△	○
8. 가격	△	△	○

(1) C/B의 선택

MAF, FEF가 양호하다. 또 연화제 다량의 저경도 배합에는 structure가 큰 grade가 좋다.

HAF이상의 HARD C/B은 분산이 어렵고, 무압 연속가황로는 발포현상을 일으키는 경우가 많으므로 주의를 요한다.

(3) 연화제의 선택

점도가 높은 grade가 일반적으로 양호

(4) mixer의 batch size

배합, 혼련기종 등에서 약간의 차이가 있으나, batch size는 70%~80%가 양호하고, ram압은 ram이 적당한 dancing현상을 일으키는 정도가 좋다.

(5) 혼련방법

roll 및 banbury법을 기본으로 C/B 또는 연화제의 분할 투입법이 좋다. 또, 분할투입의 미소한 timing이 분산에 큰 영향을 미치므로 해서 충분한 확인이 필요하다.