단일 교차점 기법에 의한 천연고무 배합물내 카본블랙 최적 첨가량 결정

손봉영, 박찬영*
(주) 금호 기술연구소, *전남대학교 고분자 정밀화학 공학과

Determination of Optimum Carbon Black Loading in Natural Rubber Compound by Unique Cross Point Technique.

Bong-Young Sohn, Chan-Young Park
Kumho & Co., Inc. R&D Center, Kwangju, Korea
* Department of Polymer & Fine Chemical Engineering
Chonnam National University, Kwangju, Korea

서론

적정 카본블랙 첨가량은 카본블랙의 특성(비표면적, 응집성, 표면반응성)과 고무에 따라 달라지기 때문에 이에대한 연구가 다각적으로 이루어져 왔다. 적정 첨가량을 결정하는 고전적인 방법으로는 모세관 레오메타(Capillary Rheometer)를 이용한 점탄성 보강인자법[1]이 있다. 그러나 이방법은 모세관을 이용한다는 한계성 때문에 천연고무나 SBR 같이 한계응력이 큰 고무배합물에는 적용하기 어렵다. ODR(OScillating Disk Rheometer)은 이런 한계성이 없어 천연고무나 SBR에도 잘 적용된다는 것 때문에, Sircar[2] 는 ODR의 응답곡선에서 응력이 최소가 되는 점을 점성응력으로, 또 최대가 되는 점을 탄성응력으로 하여, 점탄성체의 보강인자를 이 두값의 카본블랙 미 첨가 고무배합물에 대한 비의차로 적정 카본블랙 첨가량을 결정 하였다. 고무내에 카본블랙이 첨가될때 물리적 성질를 주로 좌우하는 것은 이 입자들이 균일하게 분포하는 것이고, 카본 구성체 간의 직접 접촉빈도가 최소가 되면서 최대의 첨가량이 되면 보강성이 최대가 되기 때문에 가교 고무와 미가교 고무의 점탄성이 혼합된 L값으로 적정 카본블랙 첨가량을 결정한다는 것은 다소 무리이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 결점을 극복하기 위해 UCP(Unique Cross Point) 기법을 고안 하였다. 그리고 이 기법으로 결정된 첨가량을 넣어 가교시킨 고무배합물의 물리적 특성들을 인장 시험기, 마모 측정기, 발열 측정기로 측정하여 그 타당성을 검토 하였다.

이론

1) 단일 교차점 기법 소개

Lee[3]의 L값을 카본블랙 첨가량에 따라 직교좌표에 도식한 다음, 적은 첨가범위에서의 근사 직선과 많은 첨가 범위에서의 근사직선을 가상하여 이 두직선의 교차점을 적정 카본블랙으로 결정하는 Sircar의 방법은 일견 보기에는 편리한 방법 같아 보인다. 그러나 근사직선을 찾는데는 모호성이 있다. 본 연구에서 제안하고자하는 단일 교차점 기법(Unique Cross Point Technique)은 이렇게 측정하는 사람의 숙련도나 직감에 의존하는 모호성을 탈피하여 단일한 첨가량을 제공하는 단순한 기법이다. 이 기법은 이론적 근거는 빈약하지만 미가교 고무배합물(Green Compound, GRC)의 점탄성 특성을 고려한다는 점에서 L값에 의한 판단의 모호성이 없어진다는 장점이 있다. 이 기법을 요약하면 다음과 같다.

가) GRC의 점성을 대변하는 점도는 무니 점도계로 각각의 카본블랙 첨가량에 따라 측정하여 무니단위(Mooney Unit, ML1+4,125℃)로 나타낸다.
나) GRC의 점탄성 특성을 카본블랙 종류별 첨가량에 따라 DSR로 측정하고 그 응력곡선을 2초까지 적분하고 미첨가 고무배합물에 대한 상대비로 환산한다.
다) 0에서 200까지의 한계를 갖는 무니점도와 Sr의 역수, Sr'(0에서 1까지의 한계 범위를 갖음)을 첨가량에 따라 좌우 종축에 동일 길이로 도시한다.
라) 이 두 곡선의 교차점을 적정 첨가량으로 결정한다.

실험

시료용 천연고무는 비교적 점도가 균일한 SMRCV로하고 고무무게 100에 대해 한일화학의 산화아연 10, 천미광유의 방향유 6, 유니로얄 화학사의 수지 4, 몬산토사의 산화 방지제(2,2,4 - Trimethyl - 1,2 - Dihydro Quinoline 및 N - (1,3 - Dimethylbutyl) , N' - Phenyl - P - Phenylenediamine) 3, 미원상사의 유황 4.7 및 몬산토사의 촉진제(Benzothiazyl Sulfenamide) 0.8을 각각 첨가하여 시료의 조성으로 하였다. 카본블랙은 구조의 지표인 DBP(Dibutylphthalate)에 대한 흡수가가 카본블랙 100g에 대하여 70~125cc 범위이고 비표면적의 지표인 요오드가가 35~120mg/g인 범위의 것들로서, 비표면적 별로 3가지(요오드가 120,80,및 40)를 택하여 구조가 서로 다른 카본블랙 두 가지씩을 선정하여 응집성과 비표면적이 대조되는 6종의 카본블랙(럭키카본사, 표1 참조)을 고무 무게 100에 대해 15부터 90까지 15씩 증량하며 조성비를 정하였으나 비표면적이 적어 다량의 카본블랙 첨가가 가능한 카본블랙(N326,N550,N660) 종류는 120까지 조절하였다. 혼련은 내용적 1.5ℓ인 내부혼합기(Farrel BR Banbury Mixer)에서 1차 혼련을 4분간하고 다시 2차 재 혼련을 Twin Mill로 옮겨 5분간 작업을 하였으며, 마지막으로 98도로 설정된 내부혼합기에서 유황, 촉진제와 함께 3분간 혼합하였다. 시편이 가교되는 동안의 응력변화를 145도,1.66Hz의 ODR로, 점도(ML1+4)는 125도의 무니 점도계로 측정하는데 1분간 예열하고 3분후의 전단응력(무니 단위지표, 1MU=0.7351lb_f-in)을 측정하였다. 동적 응력이완은 100도로 유지된 DSR로 1분간 예열한 다음 5Msec 이내에 2도 arc로 비틀어 그 응력의 이완을 기록하여 2초간의 적분값(Summation Torque, Sig-2)으로 측정하였다. 가교후 고무의 물리적특성은 만능 인장 시험기, 피코 마모 시험기, 플랙소 메타를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

1) 최적 첨가량 결정

1-1) L값에 의한 추정

ODR 그라프상에 나타나는 최저값인 점성 토오크와 최고값인 탄성토오크 각각에 대하여, 카본블랙 미첨가 고무배합물의 값에 대한 첨가 고무배합물의 상대값의 차를 L값, 즉 $L = Nr-Mr = Tmin_c/Tmin_p - Tmax_c/Tmax_p$ 로 표현하는 L값 방법은 L값을 카본블랙 첨가량에 따라 점철하여 첨가량이 적은 경우의 완만한 증가 기울기와 어느 첨가량 이상에서의 급격한 증가 기울기의 교차점으로 최적 첨가량을 결정한다. 여기서 min은 최저 토오크를, max는 최고 토오크를, 아래첨자 c는 카본블랙 첨가 고무배합물을, p는 미 첨가 고무배합물을 의미한다. 이 방법대로 도식한 결과를 그림1.에 표현하였다. 비표면적이 큰 N220과 N234에 대한 연결선은 예상한대로 기울기의 변화가 적은량에서 급격하게 변하나 명확하게 구분되는 2개의 직선을 그리기는 어렵다. 더우기 단일입자가 크고 구성체가 적은 N660은 기울기가 완만하여 두 가상 직선을 설정하기가 더욱 곤란하다.

1-2) 단일 교차점 기법에 의한 결정

그림2는 이론에서 설명된 대로 도식한 것으로 DSR의 Sig-2값을 변환한 값(Sr')과 점도를 첨가량에 따라 나타낸 것이다. 여기서 Sr'=1/Sr이고 Sr은 상대비를 나타낸 값으로서 $Sr= \sum T_{(c)}|_{c=c} / \sum T_{(c)}|_{c=0}$ 이며 c는 카본블랙의 함량을 phr로 표시한 값이다. 이 Sr값은 미 첨가 고무배합물인 경우에 분자,모가 같아서 1이 되고 카본블랙이 늘어나면 점점 커진다. 즉, $1 \leq Sr < \infty$, 이 Sr값의역수를 취하여 $Sr' = 1/Sr$ 로 하면, $0 \leq Sr < 1$ 로 범위가 제한된다. Sr'은 첨가량에 대해 감소하며 이 감소정도는 미가교 고무배합물의 고유 특성치 중에서 탄성의 감소를 대변한다고 말 할 수 있고, 무니점도(ML1+4)는 가교가 시작되기 전의 점성을 대변한다. 따라서 적당한 카본블랙량이 들어가 구성체-구성체 간의 비번한 접촉이 일어기 시작하는 함량은 이 탄성감소와 점성증가의 교차점이라 생각된다. 이 그림은 비표면적이 큰 카본블랙에 대한 것(그림2.의 상)과 비표면적이 작은 카본블랙에 대한 것(그림2.의 하)으로 분리하여 나타낸 것이다. 그림2의 상,하 두 그림 모두에서 확인할 수 있는 바와같이 점도에 대한 곡선과 Sr'에 대한 곡선은 반드시 한점에서 교차하게 되어 최적 첨가량 결정이 손쉽고 명확하다.

2) 가교 고무배합물의 물성에 의한 단일 교차점 기법의 타당성

단일 교차점 기법으로 결정된 최적 카본블랙 첨가량이 정당한 것이라면 가교후 고무배합물의 물리적 성질도 최적으로 나타나야만 한다. 그림3.은 인장강도와 100% 인장시의 탄성지수를 동일 좌표에 비교하기 쉽도록 나타낸 것이다. 그림3.상의 경우는 비표면적과 응집성이 큰 카본블랙에 대한 것으로 탄성지수와 인장강도의 교차가 70-75phr 부근에서 일어나서 단일 교차점으로 예측한 54.6내지 60phr 범위의 첨가량은 기계적 강도의 최적값에 미달한 것으로 나타났고, 그림3.의 하는 비표면적과 응집성이 낮은 카본블랙들로써 75phr 부근에 교차점이 모여 기계적 성질를 만족하는 것으로 나타났다. 따라서 고무배합물의 최저 신장율이 300% 인 요건을 충족시키면서 파괴 강도가 커야 하므로 그림3. 상에서 보여준 최적함량 75phr 정도는 그림4.의 상을 참고로 할 때 적당치 못한 것을 확인할 수 있다. 그림4.는 신장율과 100% 인장시 탄성지수를 나타낸 것이다. 그림4.의 상은 60phr 근처에서 최적 물리적 성질을 보이는 것 같아 보이나 최소로 지켜져야 할 신장율 300%를 감안하면 단일 교차점 기법으로 예측한 54내지 60phr 범위가 가장 안정한 최적 첨가량으로 판단된다.

결론

천연고무 배합물내에 첨가될 수 있는 최대 카본블랙량을 단일 교차점 기법에 의하여 유일한 점으로 예측할 수 있었으며 이 기법이 예측한 첨가량이 천연고무 배합물내에 혼입되어 가교된 고무시편은 인장강도, 신장율, 연속 굴신 발열량 및 내마모성 측정에서 만족한 결과를 보여주었다. 이 단일 교차점 기법은 종래에 사용하던 L값에 의한 측정법이나 Sr 도식에 의한 기법에 비해 단순하며 명확한 방법임을 본 연구를 통하여 확인 하였다.

참고문헌

1. A.C. Patel and J.T. Byers, Elastomerics, 114(2), 29 (1982)
2. Anil K. Sircar, Rubber World, 130 (1980)
3. B.L. Lee, Rubber Chem. Technol., 52, 1019 (1979)

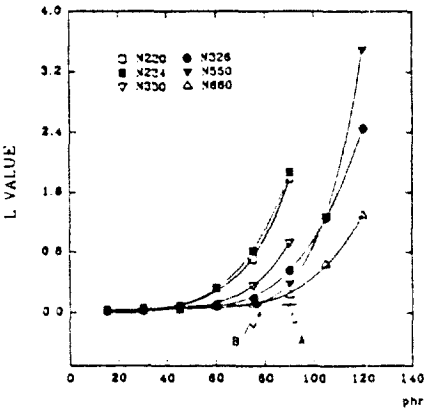

Fig1. L Value vs. Loading of Various Carbon Blacks in Natural Rubber

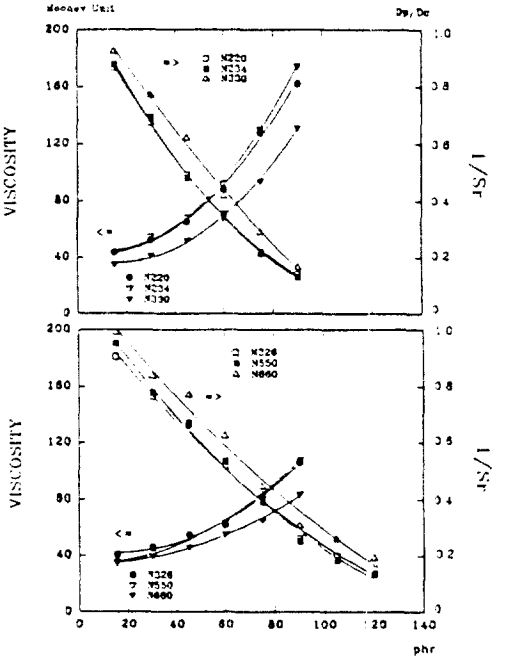

Fig2. Unique Cross Points of Viscosity and Sr for Various Carbon Blacks filled Compounds.

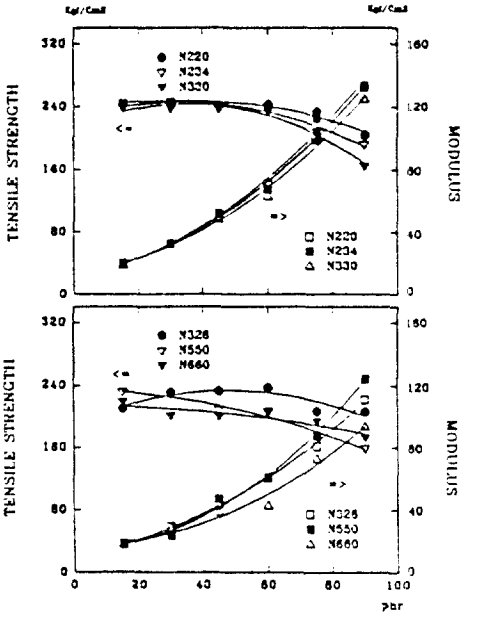

Fig3. Tensile Strength at Break and Modulus after 100% extension vs. Loading of Various Carbon Blacks in Natural Rubber.

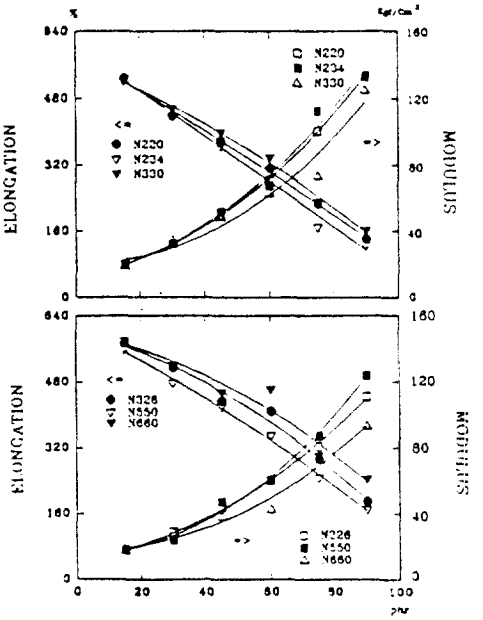

Fig4. Elongation at Break vs. Loading of Various Carbon Blacks in Natural Rubber