

무기 충전제가 혼합된 고분자의 혼합상태 측정을 위한 연소 중량 분석법

김진국
경상대학교 고분자 공학과
(1992년 7월 7일 접수)

Combustion Weight Analysis(Method) for Characterizing of Mixing of the Inorganic Material Filled Polymers

Jin Kuk Kim

Dept. of Polymer Sci & Eng., Gyeongsang National University

(Received July 7, 1992)

요약 : 최근 고분자에 무기 충전제를 첨가하여 고분자의 물성을 향상 시키고 가격을 저렴화 하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 혼합 공정을 연구하기 위하여는 첨가물의 분산상태를 정확히 측정하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 고분자수지에 무기 충전제의 혼합시 혼합상태 측정을 위한 연소 중량 분석법을 제안하였고, 현미경에 의한 측정법과 비교 하였다. 연소 중량 분석법을 사용 하므로서 현미경에 의한 측정법보다 용이하고 숙달된 노동력의 필요없이 간편하게 측정할 수 있었다.

Abstract : Recently, polymer industries have struggled for improvement of quality and cost down of the end products. Therefore, much researches have been involved in the mixing of fillers with polymers. One of the difficult problems in this field is how to evaluate the states of mixing. In this paper, the combustion weight analysis method is suggested and compared with other methods for analysis of the degree of mixing. The advantages of the combustion weight analysis method are easy for measurement and no requirement of the skillful labor.

서론

혼합상태를 평가하는 방법은 혼합공정을 연구 하는데 가장 필수적이거나 여러가지 어려운 점이 뒤따르고 있다. 이론적 방법으로는 통계학적 방법으로 scale of segregation과 intensity of segregation 을 Danckwerts^{1,2}가 제시 하였다. Scale of segregation 은 혼합물의 집합체 크기를 나타낸 값이고 intensity

of segregation 은 완전 혼합물과 실제 혼합물의 비를 의미한다.

Danckwerts는 또한 체류 시간분포(Residence Time Distribution)을 제시 하였는데 이 개념은 최근 압출기 혼합공정의 분석에서 자주 사용되고 있다. 고분자와 같이 점도가 높은 물질의 혼합은 층류혼합 (laminar mixing)이라고 생각한다. 이러한 혼합 현상을 설명하는데 계면면적(interfacial area)변화를

사용하여 Brothmann³에 의하여 소개 되었고 Spencer와 Wiley⁴가 이를 응용하였다. 이 개념을 보완하여 Erwin⁵은 압출기에서 혼합 현상을 설명하였다. 또한 Mohr⁶는 이러한 개념을 연장시켜 striation thickness 개념을 소개 하였는데 이는 혼합이 잘 될 수록 혼합되는 물질의 두께가 줄어든다는 개념이다.

이와같은 이론적인 방법은 혼합 메커니즘의 복잡성때문에 실제 혼합 현상과 잘 안맞는 경우가 많다. 실제 산업계에서 자주 사용되는 혼합 상태 규명하는 실험적인 방법을 소개하면 눈으로 또는 분광광도 측정기를 사용하여 색상의 단일성을 비교하는 방법이 Hess와 그의 동료들⁷에 의하여 사용 되었다. 또한 Small Angle Light Scattering 을 사용하여 분석하는 방법이 쓰이는데 이 방법의 이론적인 규명은 Debye⁸에 의하여 정립 되었으나 실험상의 제한이 많다는 단점이 있다. 또한 표면 분석기(surface analyzer)로 분석하는 방법이 있는데 이는 시료 표면의 분산규명에 국한 된다는 단점이 있고 무기 충전제의 전기 전도도를 이용하여 조사하는 방법이 있는데 이는 혼합된 충전제가 전기 전도성이 높은 물질을 사용 할때만 가능하다는 단점이 있다.

일반적으로 광학 현미경이나 전자 현미경을 사용하여 혼합상태를 직접 확인할 수 있는 방법이 가장 많이 이용되고 있는 방법이다. 전자 현미경은 광학 현미경보다 더 미세한 구조(micro structure)를 관찰할 경우 사용된다. 이 방법을 사용하면 직접 사진으로서 규명할 수 있으나 혼합시료 제조의 제한점과 혼합 시료의 단편적인 면밖에 관찰하지 못하고 숙달된 노동력이 필요하다는 단점을 내포하고 있다.

이러한 단점들을 생각할때 본문에서 제안한 연소 분석 방법에 의한 방법은 시료의 전체 분산도를 구할 수 있어 비교적 정확하게 혼합 상태를 측정할 수 있다는 장점이 있다.

실 험

기구 및 재료

보통 혼합 가공기기는 롤밀(Two roll mill), 이중 압출기(twin screw extruder)와 내부혼합기(inter-

nal mixer)가 사용되고 있다. 본 실험에서는 연구실용 내부혼합기로서 부피가 70 cm³이고 전기로서 가열하는 Haake Rheocord 750을 사용 하였다 (Fig. 1). 본 실험에서 사용한 로우터 형상은 스크류 모양으로 Fig. 2에 나타내었다.

본 실험에서 사용한 재료로는 Firestone사의 스티렌 부타디엔 고무로서 제품명은 Duradene 706이었으며 스티렌과 부타디엔의 비율은 23 : 77로 음이온 중합으로 제조한 투명한 고분자로서 제품에 함유된 ash량은 0.1% 미만이다. 또한 혼합물을 가황 시키기 위하여 가황 촉진제, 유황등을 혼합 하였으며 이를 Table 1에 나타내었다.

혼합 정도를 규명하기 위하여 무기 충전제로서 분말체인 TiO₂를 사용 하였으며 주사 전자 현미경과 광학 현미경을 사용하는 방법에는 carbon black을 사용하여 분산 상태를 조사 하였다.

실험방법

혼합 상태를 규정하기 위하여 스티렌 부타디엔 고

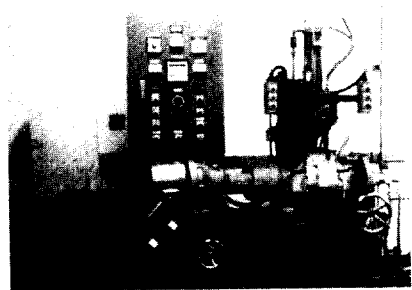


Fig. 1. Laboratory internal mixer used in the experiment.

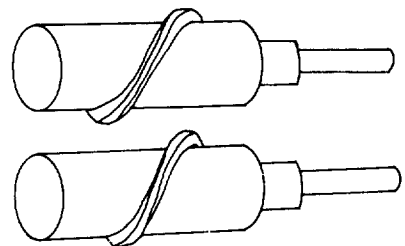


Fig. 2. Rotor used in this experiment.

무에 TiO₂ 10 phr을 내부 혼합기에 넣어 100℃에서 충분히 혼합하여 균일한 혼합물을 만들고 이 혼합물을 프레스에서 100℃로 압축 성형하여 세로 7cm 가로 1cm 두께 0.4cm의 직 육면체로 절단하여 marker를 만든다. 제조된 marker로서 내부혼합기 왼쪽 로우터의 앞쪽과 오른쪽 로우터의 뒷쪽을 감싸고 나머지 로우터 부분에 시료의 총중량이 60g이 되도록 (fill factor 0.85) 스티렌 부타디엔 고무와 촉진제 등의 부자재를 넣어 로우터 회전시킨다. 정해진 회전수에 따라 혼합기를 가동 시킨 후 혼합기를 정지시켜 혼합물을 150℃에서 20분동안 가황 시켰다. 혼합기 챔버를 열고 가황된 혼합물은 조심스럽게 끄집어 내어 사진을 찍고 이 혼합물은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 35(7×5)부분으로 실버펜으로 표시하여 절단하였다. 완전건조된 도가니(30cc)의 무게를 측정 후 각 절단된 시료를 담고 900℃에서 6시간 동안 연소 시킨 후 연소 전후의 무게를 측정하여 잔류 무기 충전제 무게를 계산 하였다.

결과 및 토론

Fig. 4에 가황 전과 가황 후의 시료를 비교하여 나타내었다. 사진에 나타낸것처럼 가황 전 시료에서는 형상이 불분명하여 로우터의 위치에 따른 분산을 연구 하기에 불편한 점이 있어 본 연구에서는 가황을

시켜 연구하였다.

TiO₂를 혼합하여 marker를 제조한 다음 로우터의 회전수 즉 혼합 시간에 따른 TiO₂의 marker의 분산 모양을 사진으로 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 TiO₂ marker와 혼합 상태를 로우터 회전수에 따라 확인할 수 있다. 위의 사진에서 표면에서의 혼합 상태는 눈으로 확인할 수 있었으나 시료 속에서의 분산 상태를 알 수 없었으므로 가황된 시료를 로우터 앞부분으로 부터 뒷부분 까지 부분적으로 절단하여 사진을 찍어 보았다. 로우터 회전수에 따른 가황 혼합물의 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 위의 사진들을 통하여 TiO₂ marker의 분산을 정성적으로 확인할 수 있었으나 정량적으로 분석하기 위하여 본문에서는 연소 중량 분석 방법을 사용 하였다.

연소중량 분석 방법으로 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에서 표시한 동그라미표는 각 부분에서 측정된 TiO₂무게와 처음 marker에 첨가된 TiO₂무게와의 비를 나타낸 것이며 그림에서 나타낸

Table 1. Materials for the Experiments

Materials	phr
SBR(Firestone Duradene 706)	100.0
Stearic acid	1.0
Santocure HS	1.2
Thiurad(Mono)	0.2
Sulfur	2.0

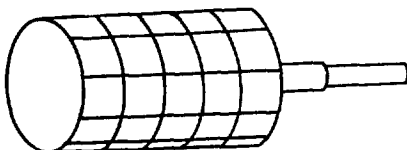


Fig. 3. Rotor geometry for the experiment.

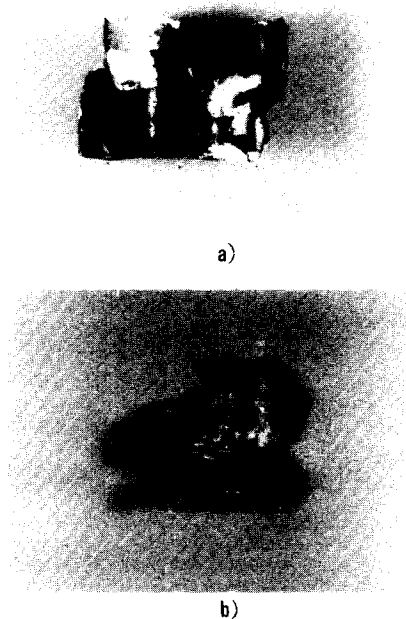


Fig. 4. Photographs of the uncured and the cured samples(Bottom view) : a) uncured b) cured.

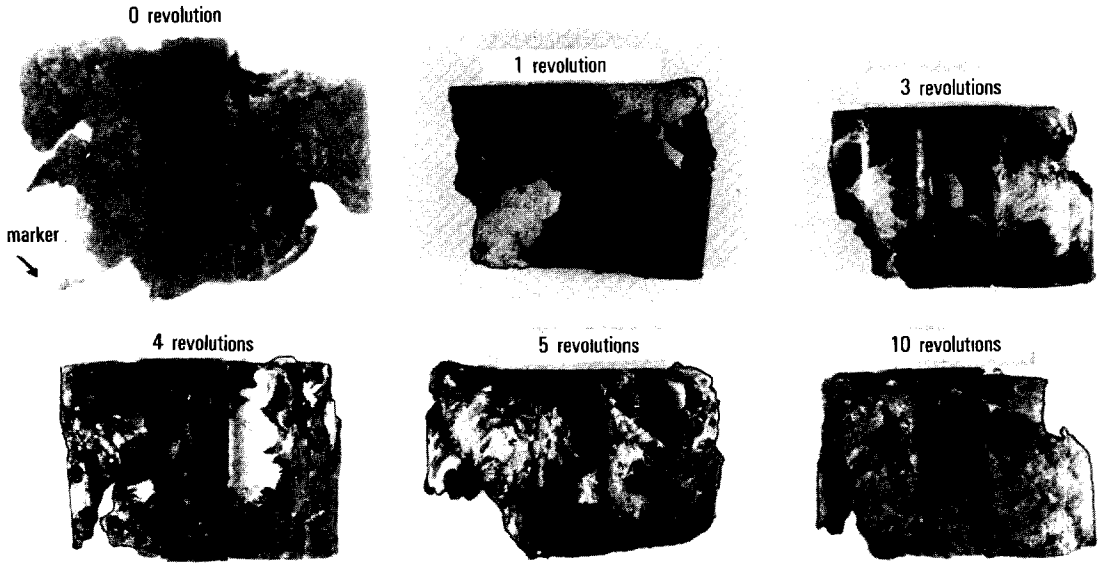


Fig. 5. Photographs showing distribution of TiO_2 markers at various rotor revolutions(Top view).

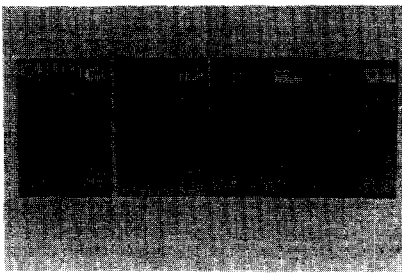


Fig. 6. Cured rubber samples at various mixing times.

제일 큰 동그라미표는 무게비 0.01을 나타낸 것이고 동그라미 크기에 비례하여 무게비를 나타내었다. 이 그림에서 혼합 시간이 경과함에 따라 TiO_2 집합체가 점점 고루 분포되고 크기도 작아짐을 알 수 있었다.

Fig. 8에 위에서 측정된 무게를 각 부분에서 측정된 무게를 처음 marker에 혼합된 TiO_2 의 무게비로 나타내어 무차원으로 만들어 무게 분포를 나타내었다. 이 결과로부터 회전수가 늘어남에 따라 점점 더

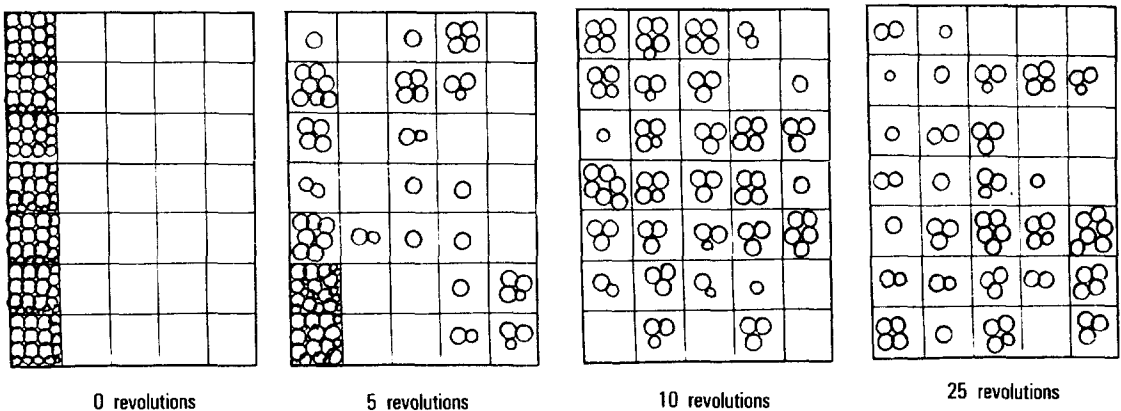


Fig. 7. Distribution of TiO_2 markers in the rubber after different revolutions of Rotor.

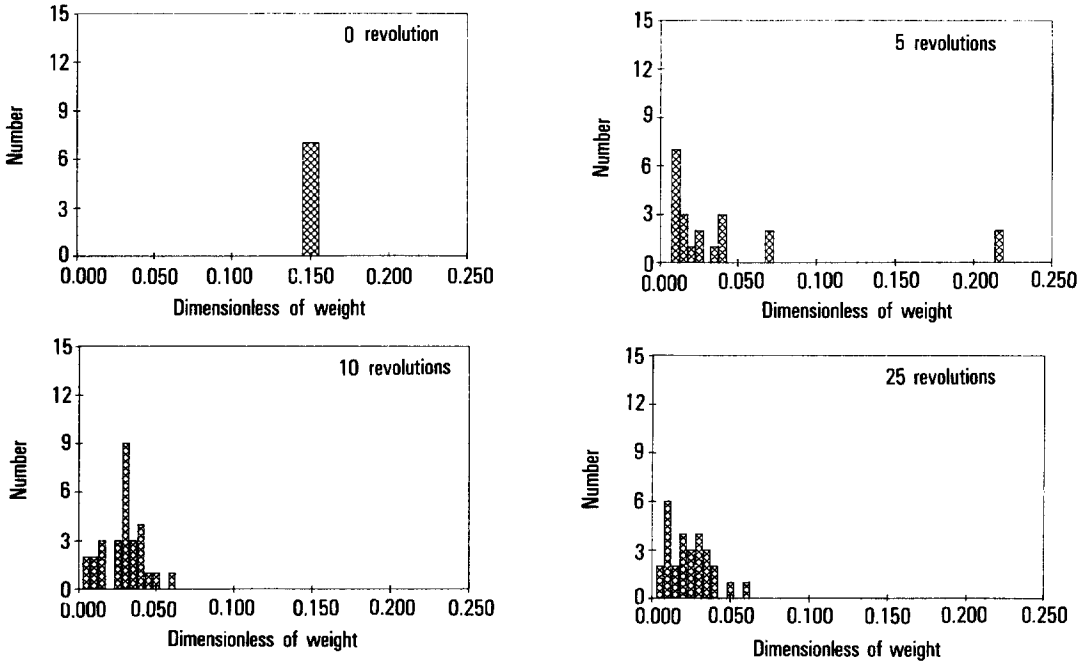


Fig. 8. Weight distribution of TiO_2 in the rubber at various mixing times.

균일하게 분포된다는 것을 확인 하였다. Fig. 7 과 같은 그림을 도시하는 것은 로우터 위치에 따른 분산 상태를 보기위한 것으로 생산 현장에서 적용하기에는 다소 무리가 따르는 방법으로 현장에서는 혼합물을 random하게 채취하여 Fig. 8과 같이 중량 분포도를 나타냄으로써 혼합상태를 분석할 수 있다. 일반적으로 고분자의 혼합 상태를 알아보기 위하여 전자 현미경과 광학 현미경을 사용하는 방법이 가장 많이 이용된다. 이 방법은 직접 사진을 찍어 확인할

수 있는 공통점이 있으나 전자 현미경은 광학 현미경보다 좀더 미세적인 구조(microscopic structure)를 관찰할 수 있다. 중량비로 10%로 혼합하여 혼합 시간에 따른 carbon black 분산 상태를 주사전자현미경 사진으로 Fig. 9에 나타내었다. 여기서 혼합시간이 경과함에 따라 carbon black의 집합체(agglomerates)의 크기가 점점 감소함을 알 수 있었다. Fig. 10에서는 carbon black의 분산 상태를 혼합 시간에 따라 비교한 광학 현미경 사진을 나타내었다.

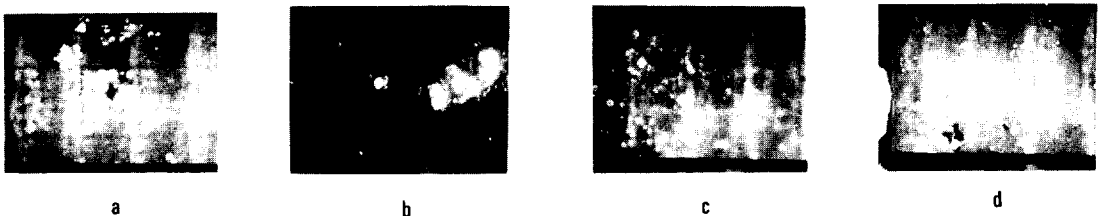


Fig. 9. SEM photographs of carbon black filled rubber at various mixing times : a) 15 revolutions, b) 30 revolutions, c) 45 revolutions, d) 60 revolutions.



a) 60 revolutions



b) 120 revolutions

Fig. 10. Optical microscopy photographs of carbon black filled rubber for different mixing time.

Fig. 10에서는 혼합 시간에 따른 분산상태 변화를 관찰하기가 어려웠다. 이와같이 전자 현미경과 광학 현미경에 의한 방법은 시편의 극히 일부분만을 채취하여 조사하기 때문에 전체의 분산을 평가하는데는 어려운 점이 뒤따른다.

결 론

무기 충전제가 첨가된 고분자물질에서 무기 충전

물의 혼합상태 평가 방법으로 많이 사용되고 있는 전자 현미경과 광학 현미경 사진으로 분석 방법이 시료의 일부분만 채취하여 분석함으로써 일어나는 실험상의 오차가 뒤따르고 있는 문제점이 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 실험 시료 사용 범위를 이보다 광범위하게 사용하여 평가 정확도를 기하는 연소 중량법을 제안 하였다.

연소 중량법에 의한 분석 평가 방법을 사용하여 내부혼합기에서 무기 충전제 TiO_2 와 스티렌 부타디엔 고무(SBR)의 혼합 상태를 혼합 시간에 따라 조사하여 전자 현미경과 광학 현미경을 사용하는 방법과 비교하여 보았다. 연소 중량 분석법은 전자 현미경 또는 광학 현미경을 사용하는 방법에서 보다 시편 제조에 제한점이 없고 숙달된 노동력이 필요치 않아 간편하게 무기 충전제가 혼합된 고분자의 무기 충전물의 분산 상태를 규명할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. P. V. Danckwerts, *Appl. Sci. Res.*, **3**, 279 (1952).
2. P. V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1 (1953).
3. A. Brothman, G. V. Wollen, and S. M. Eldman, *Chem. Metal. Eng.*, **52**, 102 (1945).
4. R. S. Spencer and R.M. Wiley, *J. Colloid Sci.*, **6**, 133 (1951).
5. L. Erwin, *Polym. Eng. Sci.*, **18**(7), 573 (1978).
6. W. M. Mohr, R. L. Saxton, and C. H. Japson, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1855 (1957).
7. W. H. Hess, R. AS. Sworad, and E. J. Micek, *Rubber Chem. & Tech.*, **57**, 959(1984).
8. P. Debye, *Ann. Phys.*, **30**, 755 (1909).