

마스터배치 제조조건이 PET/카본블랙계의 분산 및 물성에 미치는 영향

김 대 진 · 서 관 호[†]

경북대학교 공과대학 고분자공학과
(1996년 12월 26일 접수)

Effect of Preparing Condition in Masterbatch on Dispersity and Physical Properties of PET/Carbon Black System

Dae-Jin Kim and Kwan-Ho Seo[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received December 26, 1996)

요 약: Brabender Plasticorder에서 카본블랙과 저융점의 copolyester 분산제를 1:1.3의 무게비로 혼련하여 마스터배치를 제조했으며 카본블랙의 분산도에 미치는 분산조건에 영향을 고찰하였다. 또한 일축압출기에서 poly(ethylene terephthalate)에 제조한 마스터배치의 함량에 변화를 주며 흑색 컴파운드를 만들고 이들의 기계적 물성을 조사하였다. 본 실험에서 사용한 분산제는 마스터배치 제조조건에서 열분해가 일어나지 않았고, 카본블랙 마스터배치 제조시 전단율이 높을수록 incorporation time은 짧아졌지만 incorporation time에서의 torque는 전단율에 영향을 받지 않고 일정하였다. 마스터배치에서 카본블랙의 분산도는 전단율과 분산시간에 비례하였고, 분산도는 컴파운드에서 그대로 유지되었고 마스터배치의 체적전기저항이 증가할수록 컴파운드의 물성도 증가하는 경향을 나타내었다. 카본블랙 분산시 dimensionless time과 체적전기저항과의 관계를 구할 수 있었고 이것은 카본블랙의 분산에 필요한 최적의 분산시간을 미리 예측할 수 있음을 의미한다.

ABSTRACT: Carbon black masterbatches were prepared by mixing carbon black into the copolyester dispersing agent (1:1.3 wt. ratio) in a Brabender Plasticorder (PLE331) and the effects of preparing condition on dispersity of carbon black were studied. By using a single screw extruder, masterbatches were compounded with poly(ethylene-terephthalate) in various concentration and mechanical properties of the compounds were investigated. Thermal degradation of polymeric dispersing agent was not so significant through dispersion. In preparing carbon black masterbatch, incorporation time was shortened as shear rate increased but, maximum torque at incorporation time was not affected by shear rate. Dispersion quality of masterbatch was enhanced with increasing rotor rpm and mixing time. The ultimate performance and mechanical characteristics of carbon black filled PET compounds depended directly on dispersion quality of the carbon black in masterbatch. From the relationship between volume resistivity and dimensionless time, one may be able to estimate in advance an optimum mixing time for the proper application.

Keywords: carbon black, masterbatch, dispersing agent, PET, volume resistivity, mechanical characteristics.

서 론

고분자용 착색제는 크게 무기안료, 유기안료 그리고 염료로 나눌 수 있다. 염료는 착색하고자 하는 수지와 화학결합을 할 수 있는 반응기가 존재해야 하는데 수지에 착색된 후 안료에 비해 내광성이 떨어진다.¹⁻³ 수지 자체에 염료와의 화학결합을 위한 반응기가 없을 경우에는 주로 안료를 분산시켜 착색을 하는데 그 사용 형태에 따라 마스터배치 (masterbatch), 페이스트칼라 (paste color), 리퀴드칼라 (liquid color), 드라이칼라 (dry color) 등으로 구분한다. 이러한 착색제들은 각각의 특성과 제품의 용도, 목적, 성형시의 작업 환경, 작업 공정수 및 조업 규모 등을 충분히 고려하여 알맞은 것이 선택된다.

마스터배치란 높은 농도의 안료나 첨가제를 포함하고 있는 수지를 일컫는데 최종 제품을 만드는 마지막 공정에서 원하는 농도로 묽혀서 사용하게 된다. 마스터배치 제조시 안료나 첨가제의 농도가 30-50 wt.% 정도로 높아야 분산도가 증가하는데 이것은 농도의 증가에 따라 용융점도가 높아지게 되어 혼련에너지가 커지게 되며, 또한 혼련에 의해 발생하는 마찰을 받는 안료 입자의 수가 많아지기 때문이다.⁴

고무나 플라스틱에 사용되는 첨가제들은 대부분 primary particle들이 용착되어 이루어진 aggregates의 상태로 존재한다. 그리고 이 aggregate들은 표면 에너지의 영향으로 서로 응집되어 존재하는데 이것을 agglomerates라고 한다. 이러한 모델의 전형적인 예가 카본블랙이다.⁵⁻⁸ 카본블랙의 평균적인 aggregates 크기는 0.1 μm인데 agglomerates의 크기는 10-100 μm 정도 혹은 그 이상의 크기다. 이상적인 분산조건에서 분산시킨다면 카본블랙 펠렛/agglomerates는 모두 aggregates로 고분자 기질 (polymeric matrix)에 고르게 분산, 분배될 것이다.⁶ 그런데, 카본블랙은 다른 첨가제에 비해 표면적이 크기 때문에 aggregate간의 응집력이 강해 여러가지 안료 및 첨가제 중에서 가장 분산시키기 힘들고, 수지에서 카본블랙의 분산도는 최종제품의 흑색도,⁸ 표면 성질,⁴ 전도도⁹ 및 기계적 물성에 영향을 미치기 때문에 제품의 부가가치를 결정하는 중요한 요인이 된다.^{5,10,11}

한편, poly(ethylene terephthalate) (PET)는 합성섬유 및 엔지니어링 플라스틱으로 그 사용량이 매

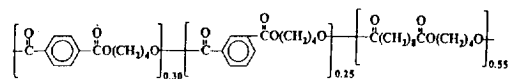
년 증가하고 있는 수지이나 염색성이 매우 낮다. 따라서 짙은 농도의 색을 내기 위해 고압 염색법을 이용하거나 표면을 개질시키는 방법을 사용하고 있지만 방법상의 어려움이 많다. 그나마도 흑색의 경우는 거의 불가능하다. 따라서 흑색 PET의 경우 PET를 기계적으로 분쇄하여 카본블랙과 압출하여 사용하는데 높은 분산도를 얻기 힘들고 분쇄 과정에서 분쇄 (mechanical degradation)가 발생하고 분산과 가공 공정에서 열을 두번 받게 되므로 열분해 (thermal degradation)가 상대적으로 많이 발생하여 물성의 저하를 초래하게 된다.

따라서, 본 연구에서는 저융점의 copolyester를 분산제로 사용하여 폴리에스테르용 흑색 마스터배치를 제조하고, 분산시간, 전단율 등의 분산조건이 마스터배치 제조공정과 카본블랙의 분산도에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 제조된 마스터배치를 PET수지와 함께 용융혼련하여 제조한 컴파운드의 물성을 조사하고 이들 결과를 고찰하였다.

실 험

재 료. 카본블랙은 (주)LG에서 제조한 입자직경 20 nm, 오일흡유량 120 cc/100 g, 휘발분 1.5%, 겔보기 밀도 350 kg/m³인 HI-BLACK 40B1[®]을 사용하였다. PET는 고유점도 0.8의 삼양사(주) 제품을 제공받아 사용하였다. 분산제는 이전의 연구에서¹² PET와 상용성을 갖는 것으로 조사된 copolyester를 사용했다. 이것은 dimethyl terephthalate (DMT), dimethyl isophthalate (DMI), 그리고 sebacic acid (SA)의 공중합체로 PBTIS라 명명하였고 유리전이온도가 -4 °C, 용융점이 108 °C로 조사되었다. Scheme 1에는 합성된 분산제의 구조를 나타내었다.

용융지수 측정. 분산제의 열 안정성을 조사하기 위하여 Brabender Plasticorder (PLE331)를 이용하여 140 °C에서 0, 20, 40, 60분 동안 rotor speed



PBTIS copolyester

Scheme 1

70 rpm으로 본 실험에 사용한 분산제인 PBTIS를 용융시킨 후 이들의 용융시간에 따른 용융지수 변화를 용융지수 측정기 (melt index tester)를 이용하여 조사하였다. 실린더 온도 140 °C에서 샘플을 넣고 5분간 예열한 후 2010 g의 하중을 가하여 용융지수 값을 구하였다.

마스터벤티치 제조. Brabender Plasticorder를 이용하여 rotor speed를 20, 30, 50 rpm으로 변화시키면서 카본블랙과 분산제를 1:1.3의 무게비로 분산시켜 마스터벤티치를 제조하였다. 먼저 분산제를 120 °C에서 3분간 용융시킨 후 rotor를 정지시키고 chute에 카본블랙을 채운 다음 chute에 ram을 끼우고 ram 위를 3 kg 하중으로 가하여 head 외부를 공냉식 냉각기로 냉각시키면서 rotor를 다시 회전시켰다. 분산시간은 rotor를 다시 회전시키는 순간부터 측정하였으며 각각 4, 10, 20, 40분씩 분산시켰다. Brabender에서 분산이 진행됨에 따라 mixing torque가 연속적으로 기록되고 Brabender chamber의 벽면과 head 부분의 온도를 1분 간격으로 기록하였다.

체적전기저항(Volume Resistivity) 측정. 마스터벤티치에서 카본블랙의 분산도를 평가하기 위해 마스터벤티치의 체적전기저항을 측정하였다. 체적전기저항 측정용 시편은 Mini-Molder를 이용하여 실린더 온도 190 °C에서 제조하였고 ASTM D991의 방법으로 체적전기저항을 구하였다.¹³

용융혼련에 의한 컴파운드 제조. 카본블랙이 분산된 컴파운드를 제조하기 위하여 스크류 직경이 30 mm이고 길이 대 직경의 비 (L/D)가 25인 일축 압출기 (single screw extruder)를 사용하였다. PET는 수분 제거를 위하여 압출하기 직전에 건조기에서 120 °C 열풍으로 6시간 이상 건조하여 사용하였다. 이렇게 준비된 PET에 마스터벤티치를 소정의 비율로 섞은 후 압출기의 호퍼로 투입하여 용융혼련하였다. 용융혼련시 압출기 feeding zone은 200 °C, melting zone은 260 °C, compression zone은 260 °C, die는 240 °C의 온도로 각각 설정하였고 스크류 회전속도는 분당 170회로 하였다.

사출시편 제조. 용융혼련에 의해 제조된 PET 컴파운드의 기계적 물성을 측정하기 위하여 펠렛 상태의 컴파운드를 건조기에서 120 °C 열풍으로 6시간

이상 건조한 후 사출성형기를 사용하여 물성 측정용 시편을 제조하였다. 시편 제작용 사출성형기는 형체력 150톤인 독일 Engel사 제품 (Model No. E-150ST)을 사용하였다.

기계적 물성 측정. 컴파운드를 사출하여 만든 시편으로 인장강도, 신율, 굴곡강도, 굴곡탄성율, 충격강도를 측정하였다. Instron (Model No. 4202)을 사용하여 ASTM D638의 방법으로 인장강도, 신율을 조사하였고 굴곡강도, 굴곡탄성율은 ASTM D790으로 측정하였으며 Tinius Olsen (USA)사의 충격강도 시험기 (impact tester, Model No. 66)를 이용해 ASTM D256으로 충격 강도를 측정하였다.

명도 (Brightness) 측정. 카본블랙의 분산도에 따른 컴파운드의 명도를 조사하기 위하여 일본 미놀타 (Minolta)사의 색채색차계 (chromameter)를 사용하였다. 색채색차계의 광원은 pulsed xenon lamp로 표준광 D65를 사용하였고 컴파운드 사출시편의 명도 (L value)를 구하였다.

결과 및 고찰

분산제의 열 안정성. 분산제에 카본블랙을 분산시킬 때 비교적 장시간이 소요되고 높은 카본블랙 함량 때문에 아주 높은 전단응력을 받게 되어 많은 마찰열이 발생하게 된다. 이 과정에서 분산제의 열분해가 발생한다면 최종제품의 물성에 영향을 미칠 것이다. 그래서 카본블랙의 분산에 앞서 분산제의 열 안정성을 평가하고 열 안정성이 문제시될 경우 열 안정제를 처방하여야 할 것이다.

Fig. 1에는 Brabender에서 분산제로 사용된 PBTIS를 rotor speed 70 rpm, 온도 140 °C에서 용융시켰을 때 용융시간에 따른 PBTIS의 용융지수 변화를 나타내었다.

실제 마스터벤티치 제조시 카본블랙을 분산제의 용융 온도보다 약간 높은 120 °C에서 분산시키지만 분산시 발생하는 마찰열을 고려하여 140 °C에서 용융시간에 따른 용융지수의 변화를 관찰하였다. 고분자가 열에 의해 분해가 일어나면 분자량의 감소가 일어나고 그에 따라 용융점도의 감소가 발생할 것이다. 그러나, 그림에 나타나 있듯이 본 실험에서 사용한 분산제인 PBTIS copolyester는 용융시간에 따른 용융

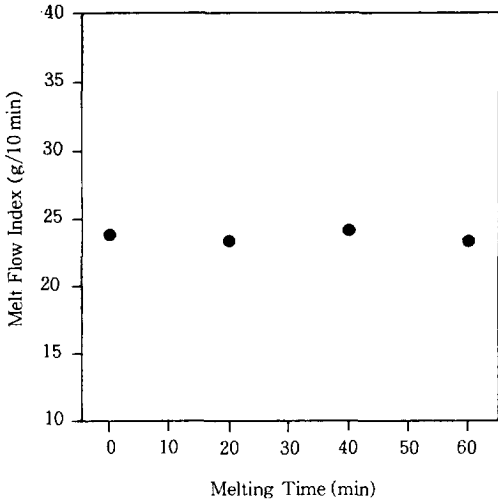


Figure 1. Melt flow index change of dispersing agent as a function of melting time at 140 °C.

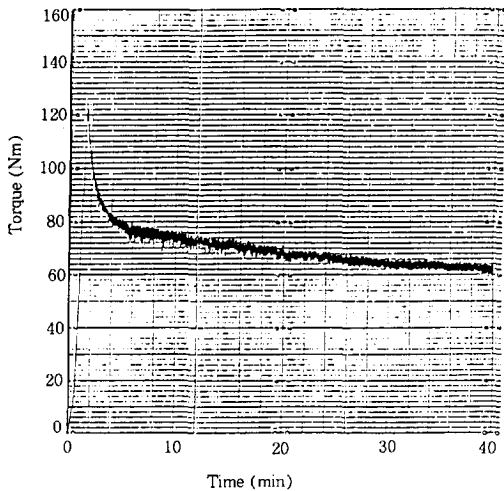


Figure 2. Brabender plastogram as a function of mixing time in preparing masterbatch at rotor speed of 20 rpm.

지수 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 즉, 열분해에 의한 분자량 감소가 발생하지 않았다는 것이다. 이것은 두 가지 이유로 생각할 수 있다. 첫째, 용융 온도가 140 °C로 분산제의 열분해가 일어나기에는 비교적 낮은 온도이고 둘째, 분산제로 사용된 copolyester의 중합시 열 안정제로 소량 첨가되는

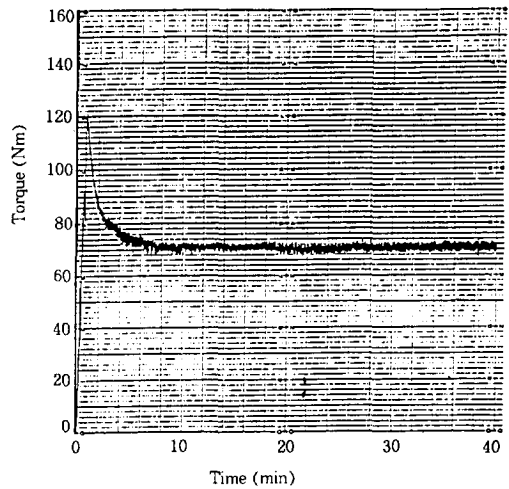


Figure 3. Brabender plastogram as a function of mixing time in preparing masterbatch at rotor speed of 30 rpm.

triphenyl-phosphate가 미량 잔류하여 영향을 미치기 때문으로 생각된다. 이 결과로 본 실험에서 분산제에 카본블랙을 분산시킬 때 열 안정제를 따로 처방할 필요가 없다는 것을 알 수 있다.

Brabender Plastogram. Fig. 2~4는 Brabender를 사용하여 카본블랙을 분산제인 PBTIS에 1 : 1.3의 무게비로 분산시킬 때 rotor speed 20, 30, 50 rpm에서 시간에 따른 torque 변화를 나타낸 각각의 plastogram이다.

Plastogram에서 최대의 torque가 나타나는 시간을 incorporation time이라 한다.¹⁴ 그림에서 볼 수 있듯이 rpm이 높을수록 incorporation time이 짧아졌는데 이것은 rotor의 회전이 빠를수록 카본블랙이 높은 전단응력을 받아 분산과 분배가 빠르게 진행되고 카본블랙 사이의 공극을 분산제가 차지하게 되어 Brabender chamber를 차지하는 부피가 줄어들게 되므로 카본블랙의 incorporation이 용이해지기 때문일 것이다. 한가지 재미있는 점은 plastogram에서 피크점의 torque가 rotor rpm과 비례할 것으로 예측하였으나 실제로는 rpm과 관계없이 거의 일정하였다. 이것은 카본블랙의 분산시 전단율을 높여더라도 최대 torque는 거의 일정하므로 분산 장비에 별다른 손상을 주지 않는다는 것을 의미하며, rpm 증가에 따른 incorporation 시간의 감소와 분산속도의 증가

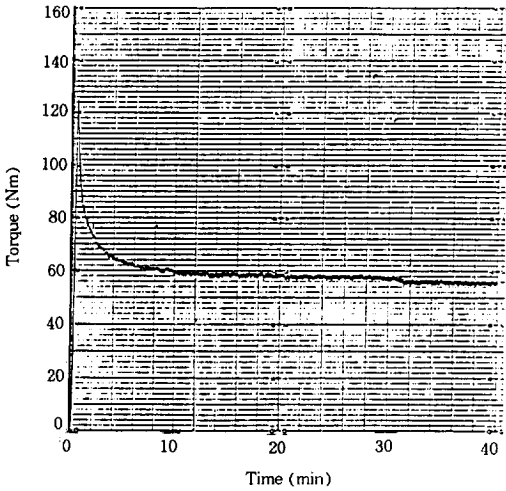


Figure 4. Brabender plastogram as a function of mixing time in preparing masterbatch at rotor speed of 50 rpm.

때문으로 추측된다. 또 rpm이 낮을수록 plastogram band의 폭이 넓어졌는데 이것은 Brabender의 rotor 두께가 분산 효율을 높이기 위해 2:3의 회전비로 회전하는데 낮은 rpm에서는 이 회전비의 차이에 의해 torque의 변화가 심하기 때문으로 생각된다.

Brabender의 온도변화. Fig. 5에는 PBTIS에 카본블랙을 분산시킬 때 Brabender에서 head가 붙어 있는 벽면과 head의 분산시간에 따른 온도변화를 rotor rpm에 따라 나타내었다.

그림에서 보듯이 벽면보다는 head에서의 온도가 높고 그래프의 초기 기울기가 큰데 이것은 rotor와 head 사이의 좁은 공극부에서 높은 전단응력이 걸리게 되고 많은 마찰열이 발생하기 때문으로 생각되고 따라서 chamber내에서 카본블랙의 분산은 대부분 이 부분에서 이루어질 것이다. 또한, rotor rpm이 높을수록 온도가 높은 것을 볼 수 있다. 이것은 높은 전단응력에 의한 마찰열뿐만 아니라 짧은 incorporation time에 의해 전단력을 받고 있는 카본블랙의 함량이 많기 때문으로 생각된다. 그러므로, 분산계의 열 안정성이 문제시되는 경우, 분산계의 전단응을 높이기 위해서는 효과적인 냉각이 필요함을 알 수 있다.

마스터배치 체적전기저항. 마스터배치내에서 카본블랙의 분산도를 조사하는 방법은 여러가지가 있다.^{4,6,15}

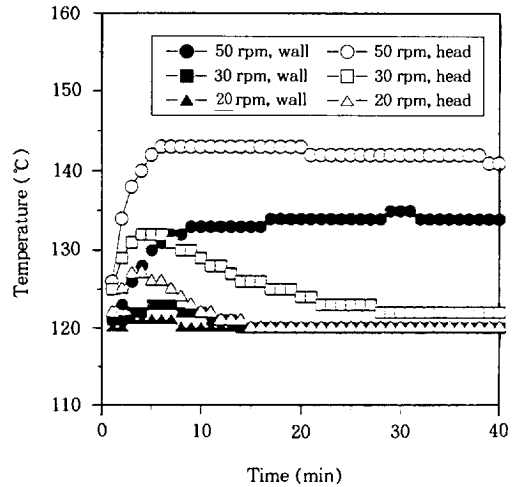


Figure 5. Temperature change of Brabender as a function of mixing time in preparing masterbatch.

공업적으로는 마스터배치와 수지를 함께 압출했을 때 압출기 스크린 팩에 잔류해 있는 미분산 물질의 무게 측정, 스크린 팩의 교환주기, 다이압력 변화 등으로 평가한다.⁴ 즉, 미분산 입자가 스크린 팩을 막게 되면 압력이 빠르게 상승하게 될 것이다. 실험실적으로 사용되는 방법으로는 surface roughness,^{16,17} UV absorption coefficient,¹⁸ volume resistivity test,¹³ 현미경 관찰^{19,20} 등의 여러가지 방법이 있는데 마스터배치와 같이 카본블랙의 함량이 높을 경우 광학현미경, 전자현미경 등으로 직접 관찰하기 힘들기 때문에 가장 정확하고 재현성이 높은 측정 방법은 체적전기저항 측정이다.

Brabender에서 전단응은 다음의 (1)식으로 계산된다.

$$\text{shear rate} = k \times \text{rotor speed (rpm)} \quad (1)$$

여기서 k 값은 rotor와 head의 기하학적인 모양에 관계되는 상수이다. 즉 전단응은 rotor rpm에 1차원적으로 비례한다. 따라서 분산시간과 전단응이 카본블랙의 분산도에 미치는 영향을 조사하기 위해 rotor speed를 바꾸면서 PBTIS에 카본블랙을 분산시킨 마스터배치의 체적전기저항을 조사하였다.

Fig. 6에는 분산시간에 따른 체적전기저항 변화를 rotor speed별로 나타내었다.

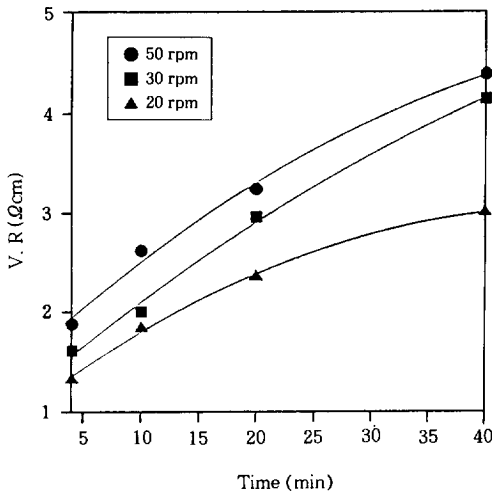


Figure 6. Volume resistivity of masterbatch as a function of mixing time at different rotor speed.

일반적으로 카본블랙의 분산시간에 따른 체적전기 저항은 감소하다가 어느 시간 이후부터 증가하는 것으로 알려져 있다. 즉, 분산이 진행됨에 따라 카본블랙이 연쇄구조를 형성하게 되어 체적전기저항이 최소로 되었다가 분산이 계속 진행되면 이 연쇄구조가 파괴되어 체적전기저항이 증가하게 된다.²¹⁻²³ 그러나, 본 실험에서는 체적전기저항이 분산이 진행됨에 따라 분산 초기부터 계속 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 마스터배치에서의 카본블랙 함량이 매우 높아 가장 낮은 체적전기저항을 나타내는 분산시간이 아주 짧기 때문으로 생각된다. 또한 rotor rpm 즉, 전단율이 높을수록 높은 체적전기저항 값을 보여줬다. 이것은 카본블랙의 분산도가 높다는 것을 의미한다. 이러한 결과로 분산시간이 길고 전단율이 높을수록 카본블랙의 분산도는 높아짐을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 Fig. 6의 결과를 바탕으로 rotor speed (rpm) × shearing time 즉, dimensionless time에 따른 체적전기저항의 변화를 rotor speed에 관계없이 하나의 그래프로 나타내었다.

S. P. Rwei와 I. Manas-Zloczower는²⁴ 전단율과 shearing time의 곱, 즉 dimensionless time에 따른 카본블랙 입자크기의 감소비를 현미경으로 관찰하여 dimensionless time 초기에는 서로 일차원적인 관계에 있으며 일정시간 이후에는 지수함수의 관계를 보

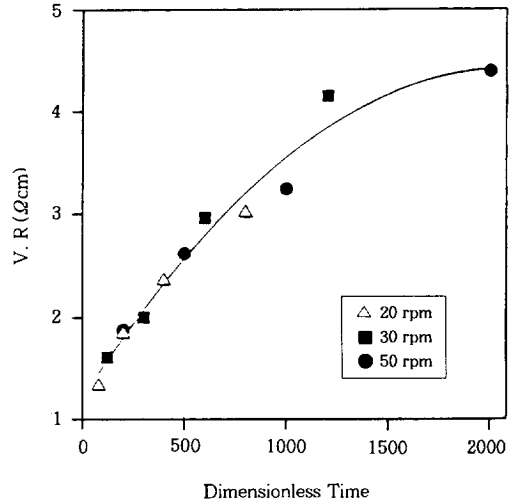


Figure 7. Volume resistivity of carbon black masterbatch as a function of dimensionless time (mixing time × rotor rpm).

인다고 발표했는데 Fig. 7에서 보듯이 dimensionless time에 따른 체적전기저항의 변화도 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과의 의미는 분산제와 카본블랙을 분산시킬 때 dimensionless time과 체적전기저항과의 관계를 실험실적으로 구할 수 있으므로 실제 가공에 있어서 분산기구의 전단율을 알면 원하는 카본블랙의 분산에 필요한 최적의 분산시간을 미리 추측할 수 있다는 것이다.

마스터배치 함량에 따른 물성. 마스터배치의 함량에 따른 컴파운드의 물성을 조사하기 위해 kneader를 사용하여 120 °C에서 카본블랙과 PBTIS를 1:1.3의 무게비로 분산시킨 마스터배치를 1, 3, 5 wt.%로 PET와 함께 압출하여 컴파운드를 제조하고 이들을 사출한 시편으로 기계적 물성을 조사하였다.

Fig. 8에는 마스터배치의 농도에 따른 컴파운드의 인장강도와 인장신율을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 컴파운드에서 마스터배치의 농도가 증가할수록 인장신율은 감소하지만 인장강도는 증가하다가 5 wt.%에서는 인장신율, 인장강도 모두 급격히 감소하여 원료 수지인 PET보다 낮은 값을 나타내었다. 인장신율의 경우, 컴파운드에 충전되는 마스터배치의 농도가 높을수록 카본블랙과 분산제의 양이 많아지게 되고, 수지 중에서 카본블랙이 분산되어 있는 곳이

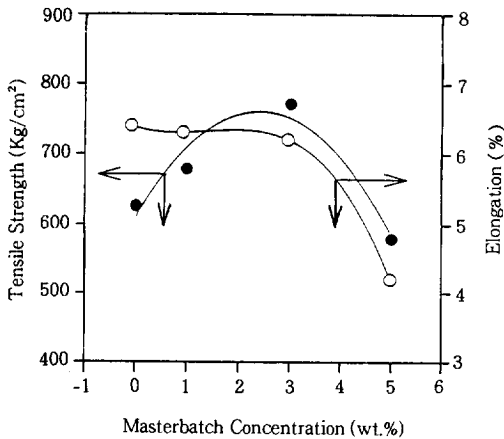


Figure 8. Tensile strength and elongation of PET compounds with respect to masterbatch concentration.

결점(defect)으로 작용하게 되어 마스터배치 농도 증가와 함께 낮은 인장신율을 나타낸 것으로 생각된다. 일반적으로 플라스틱에 보강재가 충전되면 인장강도는 증가하다가 어느 농도 이상에서 감소하는 경향을 나타내는데, 본 실험의 경우 PET에 마스터배치가 3 wt.% 충전될 때까지 마스터배치내의 카본블랙이 보강제로서 역할을 하는 것으로 나타났다.

Fig. 9에는 마스터배치의 농도에 따른 컴파운드의 굴곡강도와 굴곡탄성율을 나타내었다. 컴파운드에서 마스터배치의 농도가 증가할수록 굴곡강도와 굴곡탄성율이 함께 증가하는 경향을 보여줬다. 이것은 인장강도에서와 마찬가지로 카본블랙의 보강제로서의 효과 때문으로 설명될 수 있을 것이다.

Fig. 10에는 마스터배치의 농도에 따른 컴파운드의 충격강도를 나타내었다.

원래 PET 자체의 충격강도가 그리 우수한 편이 아니기 때문에 그다지 큰 차이는 아니지만, 마스터배치의 농도가 증가할수록 충격강도는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 어떤 재료가 충격에 의해 파괴가 일어나는 기구(mechanism)를 살펴보면, 어떤 물질이 기계적 충격을 받았을 때 재료의 가장 약한 부분에서 균열(crack)이 발생하여 이것을 시발점으로 균열이 성장하게 되고, 이러한 여러 개의 성장하는 균열이 서로 만나게 되어 파괴가 일어난다. 그러므로 카본블랙의 함량이 높아질수록 컴파운드에 weak point가

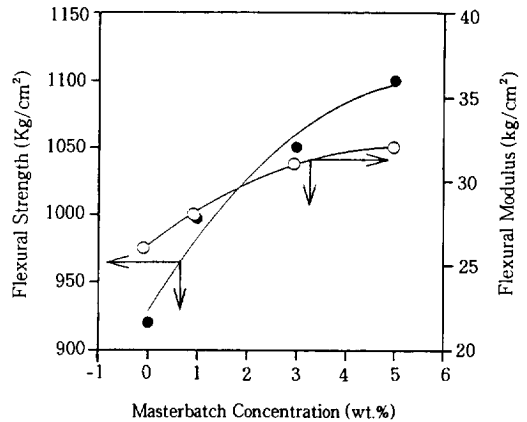


Figure 9. Flexural strength and modulus of PET compounds with respect to masterbatch concentration.

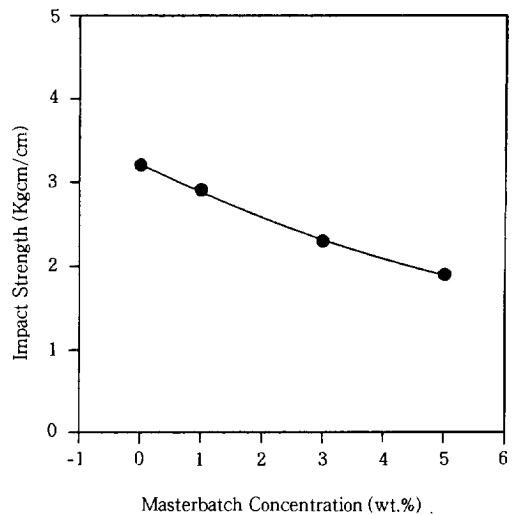


Figure 10. Impact strength of PET compounds with respect to masterbatch concentration.

많아지게 되어 충격강도가 감소한 것으로 생각된다.

공업적으로 착색을 위해서는 보통 1-2 wt.%의 카본블랙이 최종제품에 사용되는데 본 실험에서 압출시 마스터배치의 농도가 높아질수록 screen pack 압력이 상승되고 압출기 내부에서 수지의 용융점도 상승으로 인한 screw rpm의 hunting 등 압출조건이 여의치 않았고 8 wt.%의 농도에서는 압출이 불가능하였다. 이상의 실험결과에서 작업조건과 컴파운드의

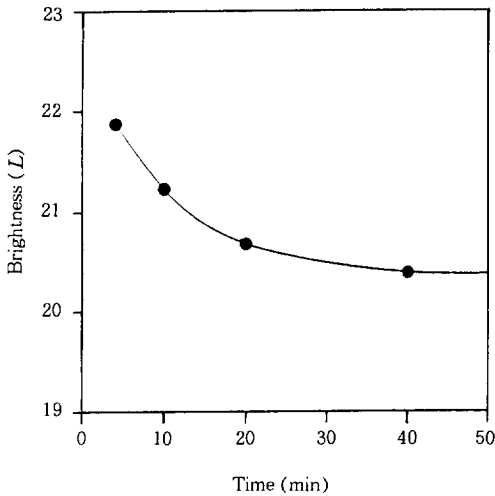


Figure 11. Brightness of compounds (masterbatch: PET=3:97) as a function of mixing time in preparing masterbatch at rotor speed of 20 rpm.

물성을 고려할 때, 마스터배치를 3 wt.% 농도로 PET와 압출하는 것이 최적의 조건이라고 생각되어 우수하여 이후에 행한 실험은 모두 마스터배치 3 wt.% 농도로 압출하여 컴파운드의 물성을 조사하였다.

컴파운드 명도. Fig. 11에는 Brabender rotor speed 20 rpm에서 제조한 PBTIS 마스터배치의 카본블랙 분산시간에 따른 컴파운드에서의 명도 변화를 나타내었다.

색채를 나타내는 L, a, b 시스템에서 L 은 밝기, a 는 적색, $-a$ 는 녹색, b 는 노란색, $-b$ 는 청색의 정도를 나타내는 지수이다.²⁵ 카본블랙은 가시광선 영역의 모든 빛을 흡수하므로 색채를 띄지 않으므로 L, a, b 시스템에서 명도를 나타내는 L 값만이 의미를 가진다. L 값이 100일 때는 완전한 백색을 의미하고 L 값이 0일 때는 완전한 흑색을 의미한다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이 마스터배치 제조시 분산시간이 길어질수록 컴파운드의 명도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 카본블랙의 분산도가 높을수록 aggregate 상태로 존재하고 있는 수가 많아지게 되고 따라서 빛을 받게 되는 카본블랙의 표면적이 커지게 되어 보다 많은 빛을 흡수하기 때문이다. 이러한 결과는 마스터배치에서의 카본블랙 분산도가 컴파운드에서도 그대로 유지되고 있음을 의미한다.

Table 1. Tensile Strength and Elongation of Compound as a Mixing Time and Rotor RPM in Preparing Masterbatch

mixing time (min)	tensile strength (Kg/cm ²)			elongation (%)		
	50 rpm	30 rpm	20 rpm	50 rpm	30 rpm	20 rpm
4	648	569	495	4.8	5.0	3.4
10	704	661	602	5.6	5.1	4.2
20	713	665	671	5.7	5.2	5.1
40	717	691	667	6.0	5.8	5.3

Table 2. Flexural Strength and Modulus of Compound as a Mixing Time and Rotor RPM in Preparing Masterbatch

mixing time (min)	flexural modulus (Kg/cm ²)			flexural modulus (Kg/cm ²)		
	50 rpm	30 rpm	20 rpm	50 rpm	30 rpm	20 rpm
4	1075	996	920	31.1	29.1	27.6
10	1096	1011	1034	31.5	29.8	30.9
20	1104	1067	1054	32.4	31.5	31.0
40	1110	1089	1054	32.9	32.1	30.5

컴파운드 기계적 물성. Table 1과 Table 2에는 일축혼련기를 이용하여 PBTIS 마스터배치의 농도를 3 wt.%로 PET와 함께 압출하여 제조한 컴파운드의 인장강도와 신율, 굴곡강도와 굴곡탄성율을 마스터배치 제조시 카본블랙의 분산시간과 rotor speed 별로 각각 나타내었다.

카본블랙 분산시 분산시간이 길고 rotor speed가 높을수록 분산도가 높아져서 마스터배치의 체적전기 저항이 증가하고, 컴파운드의 명도가 감소하는 것을 앞에서 살펴보았는데 카본블랙의 분산도가 높을수록 기계적 물성도 개선되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 분산이 진행됨에 따라 aggregate 상태로 존재하고 있는 카본블랙의 양이 많아지므로 분산이 진행됨에 따라 aggregate 상태로 존재하고 있는 카본블랙의 양이 많아지므로 수지와 카본블랙의 접촉면적이 커져 계면간의 상호작용이 증가하여 기계적 물성이 증가하는 것으로 설명할 수 있을 것이다.

Fig. 12에는 Table 1의 결과를 바탕으로 PBTIS 마스터배치들의 체적전기저항에 따른 컴파운드의 인장강도의 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 컴파운드의 인장강도는 마스터배치의 체적전기저항, 즉 분산도에 직접 비례하여 증가하고 약 3 Ω·cm 이

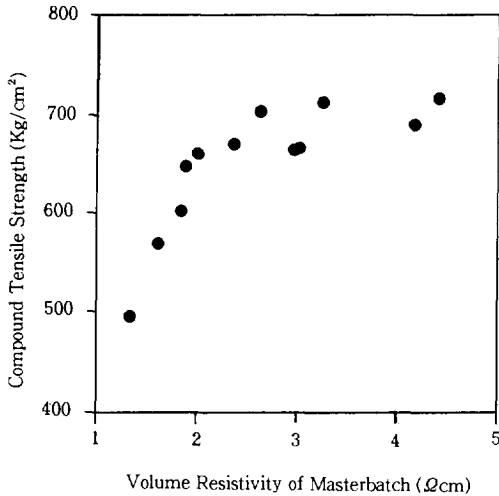


Figure 12. Effect of masterbatch volume resistivity on tensile strength of PET compound.

Table 3. Impact Strength of Compound as a Mixing Time and Rotor RPM in Preparing Masterbatch

mixing time (min)	impact strength (Kg/cm ²)		
	50 rpm	30 rpm	20 rpm
4	2.5	2.4	2.2
10	2.7	2.7	2.3
20	2.7	2.7	2.4
40	2.7	2.6	2.4

상에서는 증가폭이 감소하였다.

Table 3에는 컴파운드들의 충격강도를 나타내었다. PET 자체의 충격강도가 그리 높지 않아 그 변화폭은 그리 크지 않지만 전체적으로 분산도가 증가함에 따라 충격강도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 분산이 진행됨에 따라 aggregates 상태로 존재하고 있는 카본블랙의 양이 많아지므로 수지와 카본블랙의 접촉면적이 커져 계면간의 상호작용이 증가하여 충격에 의한 균열의 생성이 어려워지고, 충격에 의해 생성된 균열의 성장이 aggregates에 의해 보다 쉽게 멈춰지기 때문으로 설명할 수 있을 것이다.

결론

저융점의 copolyester를 분산제로 사용하여 폴리에

스테르용 흑색 마스터배치와 흑색 PET 컴파운드를 제조하고, 카본블랙의 분산도와 컴파운드의 물성에 미치는 인자를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 본 실험에서 분산제로 사용한 저융점의 copolyester는 카본블랙 분산온도에서 열분해가 일어나지 않음을 알 수 있었다.

2. 카본블랙 마스터배치 제조시 전단율이 높을수록 incorporation time은 짧아졌지만 incorporation time에서의 torque는 전단율에 영향을 받지 않고 일정하였다. 또한 카본블랙의 분산도는 전단율과 분산 시간에 비례함을 확인할 수 있었다.

3. 카본블랙을 분산시킬 때 dimensionless time과 체적전기저항과의 관계를 실험적으로 구할 수 있으므로 실제 가공에 있어서 분산계의 전단율을 알면 원하는 카본블랙의 분산에 필요한 최적의 분산시간을 미리 예측할 수 있다.

4. 마스터배치에서의 카본블랙 분산정도는 컴파운드에서도 그대로 유지되고 있고, 마스터배치의 체적전기저항이 증가할수록 컴파운드의 물성도 증가하는 경향을 나타내었다.

참고 문헌

1. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5th Ed., p. 143, Butterworths Scientific, London, 1989.
2. Irving Skeist, "Handbook of Adhesives", 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
3. Heinrich Zollinger, "Color Chemistry", 2nd Ed., p. 1, VCH, 1991.
4. "Carbon Black Dispersion", Technical Report S-131, p. 4, Cabot Corporation, 1989.
5. Jesse Edenbaum et al., "Plastics Additives and Modifiers Handbook", p. 615, 1967.
6. "Special Blacks for Plastics", Technical Report S-134, p. 1, Cabot Corporation, 1990.
7. S. P. Rwei and I. Manas-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 701 (1990).
8. "Carbon Blacks for Protection of Plastics Exposed to Ultraviolet Light", Technical Report S-114, p. 1, Cabot Corporation, 1987.
9. "Conductive Carbon Black in Plastics", Technical Report S-39, p. 1, Cabot Corporation.

10. W. Herbst and K. Hunger, "Industrial Organic Pigments", VCH, 1993.
11. 李鳳勳, "플라스틱 및 고무용 添加劑實用便覽", p. 489, 도서출판 세화, 1991.
12. L. S. Park, D. C. Lee, J. K. Kim, and W. S. Huh, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 496 (1996).
13. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 432 (1986).
14. G. R. Cotten, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 118 (1984).
15. W. M. Hess, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 386 (1991).
16. N. A. Stump, Jr. and H. E. Railsback, *Rubber World*, **152**, 41 (1946).
17. B. Topcik, *Rubber Age*, **105**, 25; **105**, 35 (1973).
18. ASTM D3349-86, "Standard Test Method for Absorption Coefficient of Carbon Black Pigmented Ethylene Plastics", 1986.
19. A. I. Medalia, *Rubber Age*, **97**, 82 (1965).
20. ASTM D2663-89, "Standard Test Methods for Carbon Black-Dispersion in Rubber", 1989.
21. W. F. Ford, J. E. Callan, and W. M. Hess, *Rubber Age*, **92**, 738 (1963).
22. W. M. Hess, P. C. Vegvari, and R. A. Swor, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 350 (1985).
23. A. M. Gessler, *Rubber Age*, **94**, 750 (1964).
24. S. P. Rwei and I. Manas-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 558 (1991).
25. ASTM E308-90, "Standard Test Method for Computing the Color of Objects by Using the CIE System", 1990.