

Emulsion과 Solution SBR Compound에 있어서 混合時間에 따른 Carbon Black分散의 分析方法들 사이의 比較研究

李 成 德
韓國타이어製造株式會社 技術研究所
(1989年 6月3日 接受)

A Comparative Study Characterization Methods of Carbon Black Dispersion in Solution and Emulsion SBR Compounds Prepared at Various Mixing Levels

Sung Duk Lee

Technical Research and Development Division, Hankook Tire Mfg. Ltd.
100, Moksang-Dong, Daeduk-Ku, Daejeon, Korea
(Received Jun, 3, 1989)

ABSTRACT

An experimental study of the development of carbon black dispersion by an internal mixer and its characterization is presented. We describe the measurement of carbon black agglomerate size and related characteristics using four different experimental techniques : optical microscopy, scanning electron microscopy, surface roughness, and electrical conductivity. The results from these different experiments are compared using the same carbon black for a series of six different butadiene-styrene copolymers. The results from the different techniques are cross plotted and are critically discussed. It is found that surface but then sharply deteriorate. At subsequent stages of mixing optical microscopy seemed the most reliable measure.

1. 서 론

혼합과정에서 carbon black의 분산은 고무산업, 특히 타이어산업에서 매우 중요한 과제이다. 오래전부터 carbon black의 분산을 분석하기 위하여 많은 방법들이 개발되어 왔는데, 사용되어 왔던

측정방법들은 transmission optical microscopy(1-5), scanning electron microscopy(6-9), surface roughness(10-14)와 electrical conductivity(15-20)인데 이들 측정방법들은 물리적으로 서로 다른 원리에 의해 분석된다. 지금까지의 문헌에서는 유사한 고무 compound에 의해 이들 여러가지 측정방법들을 서로 면밀히 비교하는데 비교적 많은

노력을 기울이지 못했다.

이 논문의 목적은 위의 4종류 측정방법을 사용하여 각 측정방법들의 특성과 각 측정방법들에 있어서의 혼합 정도에 따른 carbon black 분산정도를 평가하는 능력에 대하여 비교 분석하였다. 이 비교 분석은 6종류의 서로 다른 microstructure를 가진 butadiene-styrene copolymer를 대상으로 분산의 진행 과정에서 행하여졌다.

2. 실험

2.1. 재 료

6종류의 butadiene-styrene copolymer를 사용하였으며 화학조성, microstructure, polymerization 방법과, 제조회사는 Table 1과 같다.

ISAF carbon black(LCC Co Ltd)를 사용하여 20 무개 % carbon black의 compound를 준비 하였다.

2.2. 혼 합

Compound들은 Brabender mixer에서 mixer chamber의 부피 70cm³, fill factor 0.9, mixer의 온도 100°C의 조건으로 혼합하였다. 고무와 carbon black은 45초, 60초, 90초, 120초, 240초에서 각각 혼합하였고, 혼합시간은 고무와 carbon black을

넣는 순간부터 하였다.

2.3. Transmission optical microscopy measurement

Copound 시편을 액체질소로 얼린후 microtome을 사용하여 박편 하였다. 시편의 두께는 약 3μm로 박편 되었고 reflection optical microscopy (Olympus Optical Ltd)를 관찰하였으며, 시편당 3장의 사진을 관찰 하였다.

Agglomerate들의 크기는 사진을 Digitizing하여 측정 하였는데 DI과 Db를 각각 agglomerate의 길이와 폭으로 하고 agglomerate의 크기를 계산 하였다.

$$D_i = \frac{DI + Db}{2} \dots\dots\dots (1)$$

Number average, weight average, Z average 크기는 다음과 같이 계산 하였다.

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i}$$

$$D_w = \frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i D_i} \dots\dots\dots (2)$$

Table 1. Elastomers used in this investigation

Designation	Styrene content(Wct %)	Butadiene microstructure			Polymerization method	Manufacturer	Commercial
		vinyl	cis	trans			
SSBR 18/13	18	13	35	52	Anionic solution	Asahi Kasei	Tufdene
SSBR 25/35	25	35	24	41	Anionic solution	Asahi Kasei	Solprene
SSBR 16/71	16	71	12	17	Anionic solution	Nippon Zeon	NS 110
SSBR 15/36	15	36	20	44	Anionic solution	Nippon Zeon	NS 112
ESBR 23/19	23.5	19	12	69	Emulsion solution	Korea Kumho Petrochemical	SBR 1502
OESBR 23/19	23.5	19	8	74	Emulsion solution	Korea Kamho Petrochemical	SBR 1712

$$D_z = \frac{\sum Ni Di}{\sum Ni Di^2}$$

여기에서 Ni는 크기가 Di인 agglomerate의 수이다.

2.4. Scanning electron microscopy

Compound는 액체질소에서 약 4mm×8mm의 단면적으로 fracture 한후 금으로 coating 하였고, ISI scanning electron microscope로 분석 하였다.

Agglomerate의 크기 측정은 optical microscopy와 동일한 방법으로 하여 Di, Dn, Dw, Dz를 결정 하였다.

2.5. Surface roughness 측정방법

Hot plate에서 compound 시편을 flatten 하였고 면도칼로 절단 하였다. surface roughness는 surface profile analyzer(Tencor Alpha Step 100)를 사용하여 0.1mm/sec의 속도로 측정 하였다. 1 mm의 길이에 대해 least square base line을 긋고 standard deviation을 다음 식에 따라 계산 하였다.

$$\sigma = \left[\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N h^2(n) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[\frac{1}{L} \int_0^L h^2(x) dx \right]^{\frac{1}{2}}$$

2.6 Electrical conductivity

wabsh press를 이용하여 compound를 compression molding 하여 두께가 2.5mm이고 면적이 40 mm×90mm의 시편을 만들었으며 전기전도도는 아래와 같은 장비를 이용하여 측정하였다.

- 1) Regulated power supply
- 2) Voltage readout
- 3) Electrical current readout
- 4) Buffer unit
- 5) Test plato(Two Electrodes and Guard rings)

시편에 silver paint를 칠하여 두 전극판 사이에 넣고 200g의 하중을 전극판 위에 올려 놓음으로써 시편과 전극판 사이의 접촉을 좋게 하였다. 일정한 전압에서 시편의 수직 방향(두께 방향)으로

흐르는 전류를 측정 하였다. Ohm의 법칙에 따라 전압(E)와 전류(I)부터 전기저항(R) 및 전기전도도(k)를 다음과 같이 계산 하였다.

$$E = IR$$

$$R = \frac{H}{kA}$$

여기서 H는 시편의 두께이며 A는 접촉 면적의 넓이이다.

3. 결 과

3.1. Transmission optical microscopy

실험에서 준비된 여러가지 compound에 대하여 optical microscope로 사진 촬영 하였는데 이들 중 대표적인 사진은 Fig. 1과 같다. 이들 사진에 나타난 agglomerate들의 크기분포 N(D)을 구하여 Fig. 2에 도시 하였으며, Fig. 3에는 이들 agglomerate들의 volume fraction(ϕ)을 나타내었다.

큰 agglomerate들이 혼합시간에 따라 점점 작은 agglomerate들로 깨져 나가는 과정이 위의 그림에서 명확히 알 수 있으며 Fig. 4a와 4b에서의 number average(Dn), weight average(Dw)와 Z average(Dz) 크기는 식2에 따라 계산 하였다. Dw와 Dz는 혼합시간에 따라 대체적으로 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 OESBR 23/19 compound에서 가장 큰 agglomerate들이 나타났으며 다음으로는 ESBR 23/19 compound에서 agglomerate의 크기가 크며 solution SBR compound에서는 그 크기가 비교적 작게 나타났다.

3.2. Scanning electron microscopy

SEM으로 촬영한 각종 compound의 사진들 중에서 대표적인 사진을 Fig. 5에 표시 하였다. Carbon black은 fracture 표면위에 덩어리 형태로 나타났다. Number average, weight average 그리고 average agglomerate 크기를 결정해서 Dw와 Dz를 Fig. 6에 혼합시간의 함수로서 도시 하였다. 일반적으로 agglomerate들의 크기가 혼합시간에 따

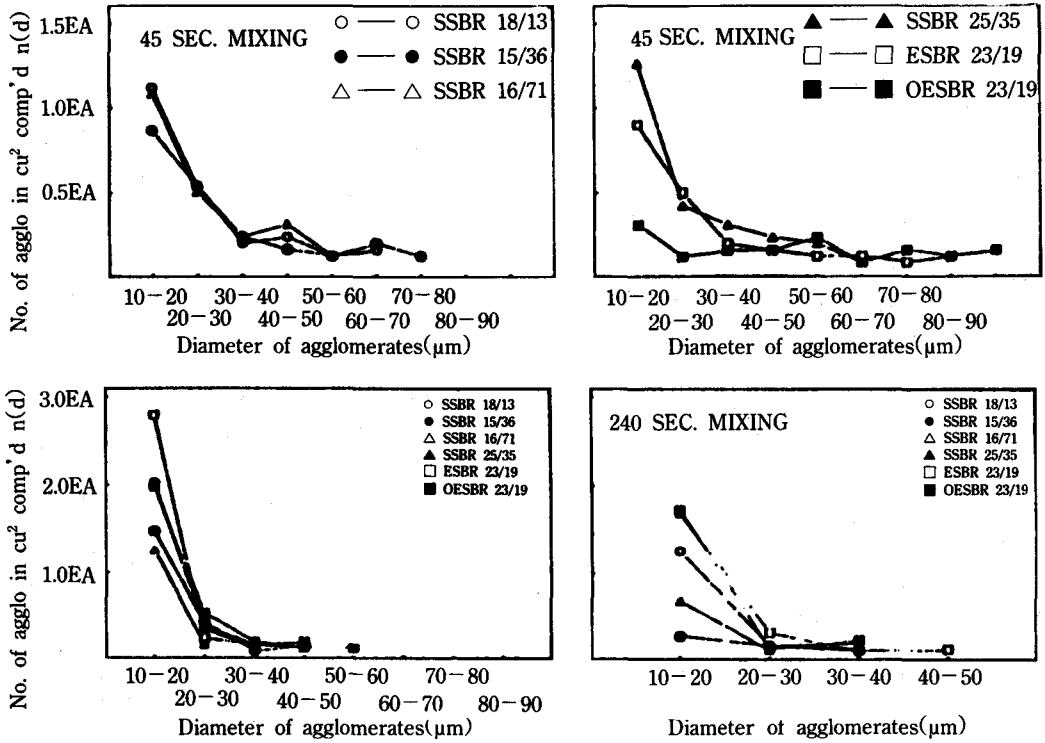


Fig. 1. Agglomerate size distribution N determined from optical microscopy.

Fig. 2a. ESRB 23/19

Fig. 2b. OESBR 23/19

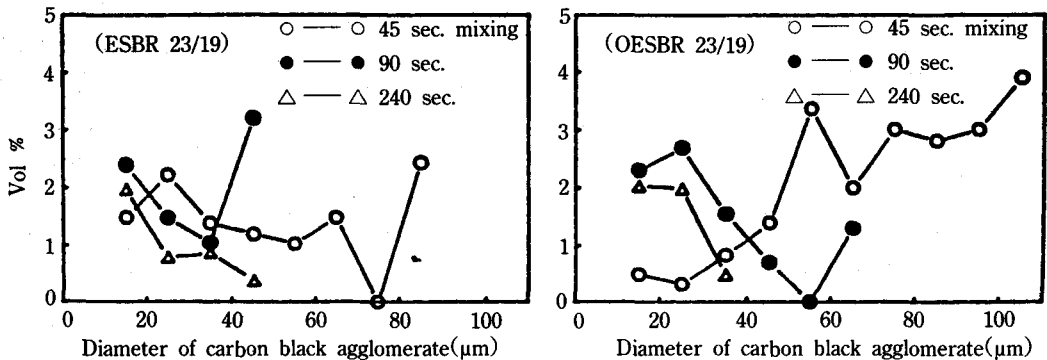


Fig. 2. Volume fraction of agglomerate ø size distribution as determined from optical microscopy.

강 작아지며 분산수준은 혼합시간에 따라 양호해졌다. 6종류 compound를 비교하면 agglomerate 크기의 순서는 다음과 같다.

SSBR 16/71
OESBR 23/19 > ESRB 23/19 > SSBR 18/13 > [SSBR 15/36]
SSBR 25/35

3.3. Surface roughness

혼합시간에 다른 surface roughness 곡선중에 OESBR 23/19 compound에 대해서는 Fig. 7a에 나타내었고 SSBR 15/36 compound에 대해서는 Fig. 7b에 각각 대표적인 것을 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 혼합시간이 증가 할수록 agg-

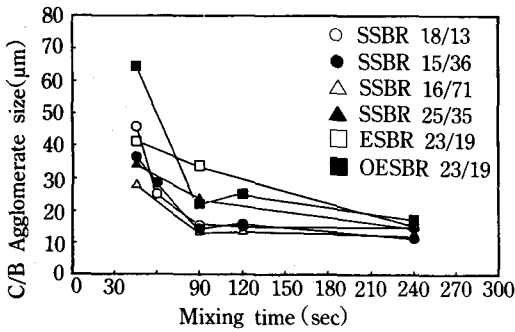


Fig. 3 a. Optical microscopy weight average agglomerate size D_w as a function of mixing time.

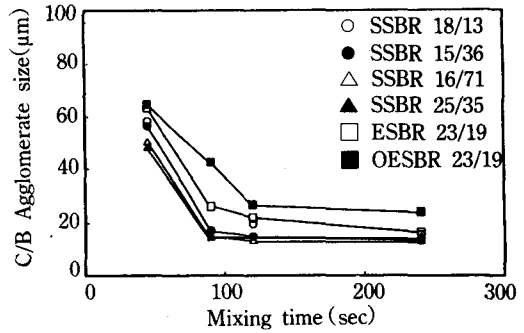


Fig. 4 a. SEM weight average agglomerate size D_w as a function of mixing time.

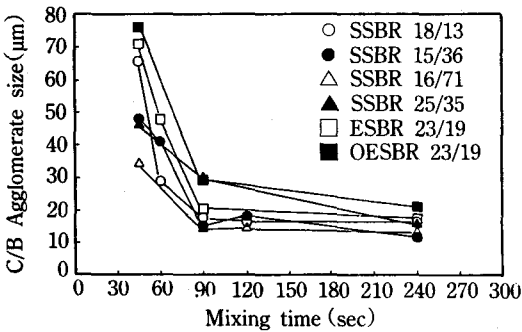


Fig. 3 b. Optical microscopy z-average agglomerate size D_z as a function of mixing time.

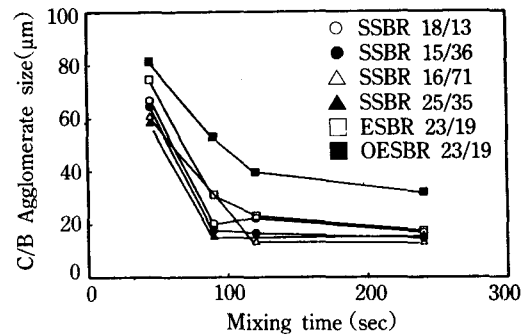


Fig. 4 b. SEM z-average agglomerate size D_z as a function of mixing time.

lomerate 크기가 감소하고 분산을 항상 시킴을 알 수 있었다. agglomerate 크기가 OESBR 23/19 경우 SSBR 15/36 보다 훨씬 컸다. 조사된 6종류의 compound에 대한 실험결과를 Table 2에 요약하였으며 standard deviation의 순서는 다음과 같다.

ESBR 23/19	SSBR 15/36
OESBR 23/19	SSBR 16/71
SSBR 18/13	SSBR 25/36

3.4. Electrical conductivity

6종류의 compound에 대해 혼합시간에 따른 전기전도도의 변화를 조사한 결과는 Fig. 8과 같다.

각 시편들의 전기전도도는 혼합시간에 따라 감소하였고, 일부 시편의 경우 긴 혼합시간에서는

전기전도도가 너무 낮아 측정할 수 없었다.

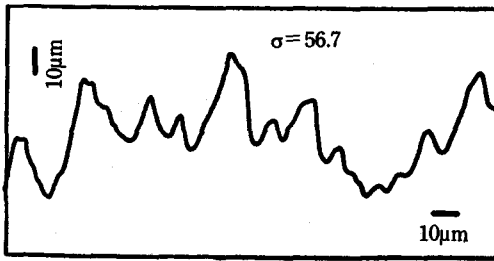
OESBR 23/19와 ESRB 23/19 compound의 전기전도도는 다른 compound에 비해 혼합시간에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내었고, SSBR 16/71 compound는 아주 빠르게 감소하였다. 일반적으로 혼합시간이 증가함에 따라 6종류 compound의 전기전도도 크기를 비교하여 보면 다음과 같은 경향을 나타내었다.

OESBR 23/19 > ESRB 23/19 > SSBR 18/13 >
SSBR 25/35 > SSBR 15/36 > SSBR 16/17

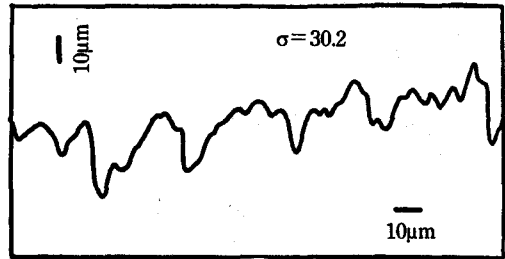
4. 고찰

4.1. 측정방법

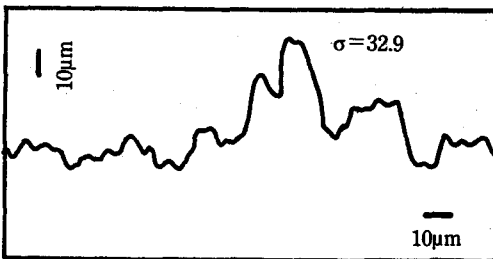
여기서는 carbon black 분산을 측정하기 위하여



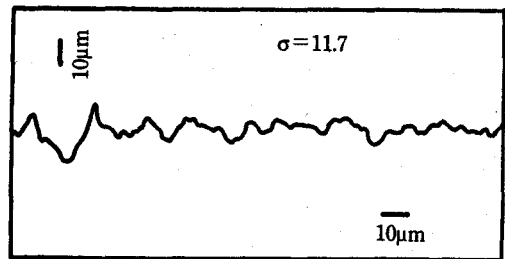
a. Surface roughness of OESBR 23/19
COMP'D(45 sec mixing)



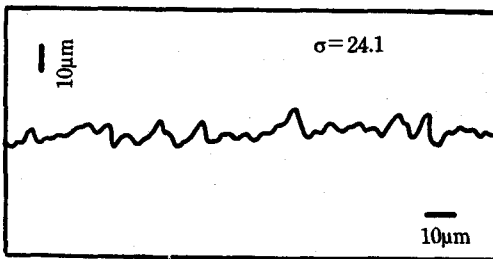
a. Surface roughness of SSBR 15/36
COMP'D(45 sec mixing)



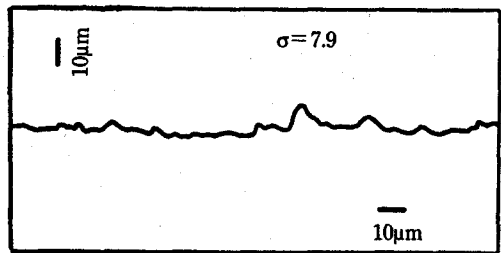
b. Continued(90 sec mixing)



b. Continued(90 sec mixing)



c. Continued(240 sec mixing)



c. Continued(240 sec mixing)

Fig. 5 a. Surface roughness for OESBR 23/19 for various levels of mixing.

Fig. 5 b. Surface roughness for the SSBR 15/36 for various levels of mixing.

Table 2. Surface roughness, σ of compounds investigated as a function of mixing time

Compound	45 sec	90 sec	240 sec
SSBR 18/13	42.2	27.8	15.4
SSBR 15/36	30.2	11.7	7.9
SSBR 16/71	31.0	16.8	10.6
SSBR 25/36	31.2	16.3	6.9
ESBR 23/19	46.9	24.6	16.6
OESBR 23/19	56.7	32.9	24.1

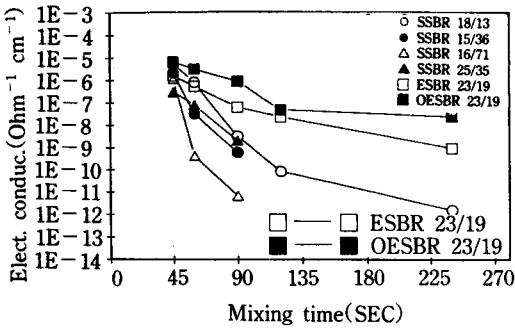


Fig. 6. Electrical conductivity of compounds as function of mixing time.

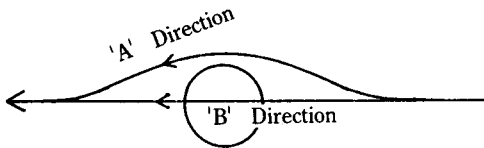


Fig. 7 a. Fracture directions of sample prepared for scanning electron microscopy.

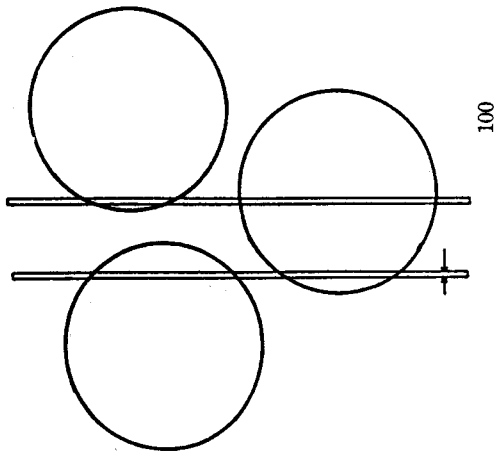


Fig. 7 b. Slicing of sample for optical microscopy.
Thickness of cut sample

사용된 4종류의 측정방법들간의 차이점을 분석하였다.

오래전부터 optical microscopy를 이용한 연구는

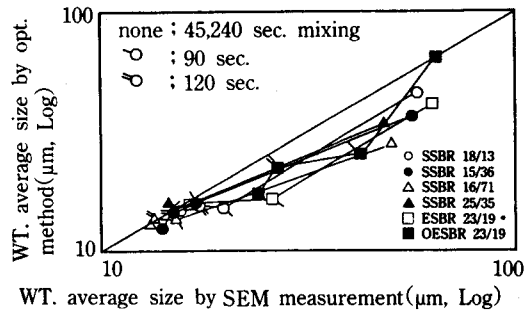


Fig. 8. Comparison of D_w measured by optical microscopy and scanning electron microscopy.

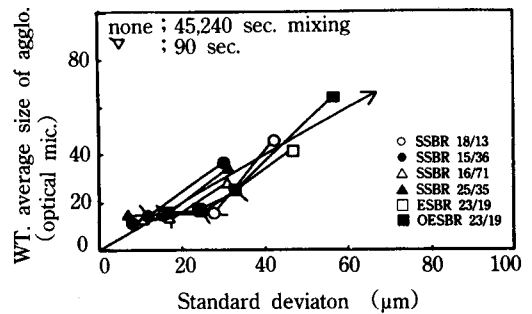


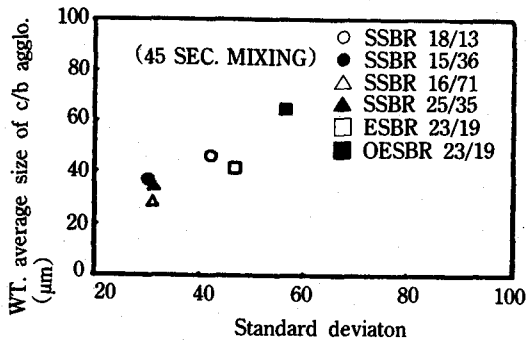
Fig. 9. Comparison of D_w measured by optical microscopy and standard deviation σ of surface roughness measurement.

주관적이라기 보다는 객관적이다. 이것은 Phillips rating이나 Cabot rating 방법에서 쉽게 알 수 있으며, 자동 image 분석은 더욱 객관적이라 할 수 있다. 그러나 이 방법도 아직은 문제점들이 남아 있다.

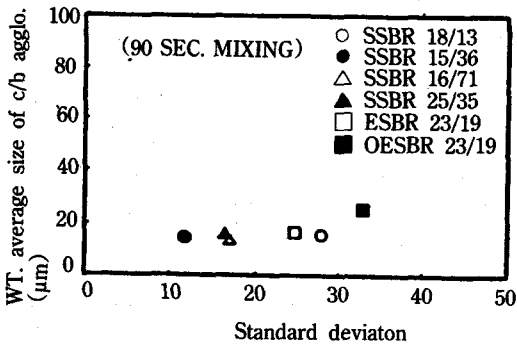
SEM에서는 시편의 fracture된 표면을 촬영하는데 때때로 agglomerate의 표면을 덮고 있고 고무층을 촬영하는 경우가 있는데 이는 Fig. 9a와 같다.

Agglomerate가 절단되는 경우는 A경로 보다는 agglomerate를 덮고 있는 B경로(고무층)을 통해서 종종 fracture가 일어난다. 이 경우에는 carbon black agglomerate의 크기를 예측할 수는 있다.

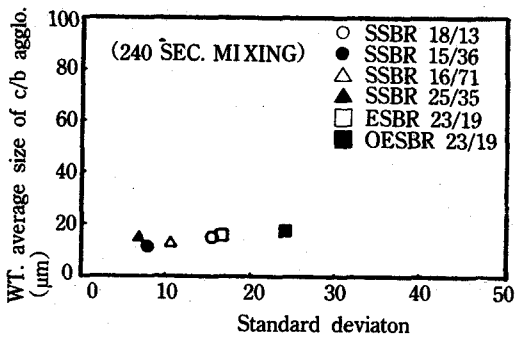
Optical microscopy의 다른 문제점은 Fig. 9b에서 볼 수 있는 바와 같이 시편의 두께가 종종 agglomerate 보다도 작아 평균 agglomerate의 크기보다 작게 관찰되며 이 방법 역시 주관적이지만 agglom-



a. 45 sec.



b. 90 sec.



c. 240 sec.

Fig. 10. Comparison of D_w measured by optical microscopy and standard deviation of surface roughness measurements at various mixing times.

merate의 크기를 예측할 수는 있다.

Agglomerate의 크기를 optical microscopy와 SEM에서 비교하여 보았다. Fig. 10에서 구한 weight average 크기를 비교하였는데 초기 혼합 단계에서는 data가 다소 scattering된 경향을 보인

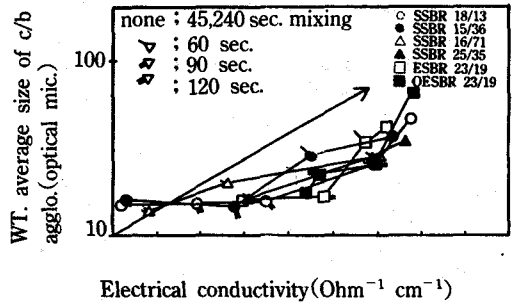


Fig. 11. Comparison of D_w measured by optical microscopy and log 10k electrical conductivity.

다. 후기 혼합단계에서는 agglomerate의 크기가 점점 작아져서 data는 왼쪽으로 이동되며 초기 혼합 단계에서의 data가 $y=x$ 의 아래로 모여 있는 것이 뜻하는 바는 optical microscopy에서 얻은 agglomerate의 크기가 SEM에서 결정된 agglomerate의 크기보다 작다는 것을 의미하는데 이것은 Fig. 9a와 9b에서부터 예측할 수가 있다. Agglomerate의 크기가 점점 작아짐에 따라 $y=x$ 의 직선에 접근함을 알 수 있다.

Surface roughness와 optical microscopy를 비교하여 보았는데 Fig. 11에서는 optical microscopy로 측정된 D_w 와 roughness curve의 standard deviation σ 로 비교 하였다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 data가 혼합시간이 길어짐에 따라 왼쪽으로 이동하는데 초기 혼합 단계에서의 기울기는 거의 $y=x$ 에 가깝다. 그러나 혼합이 진전됨에 따라 optical microscopy에 의해 측정된 agglomerate의 크기는 변화가 별로 없었는데 비해 surface roughness에서의 standard deviation σ 변화는 컸다. Fig. 12에서는 45초, 90초, 240초에서 얻어진 data를 plot 하였는데, 기울기가 감소하는 것을 뚜렷히 알 수 있었다. 후기 혼합 단계에서 surface roughness는 아주 민감하여 agglomerate 크기의 변화와는 큰 관련성이 없었다. Compound의 hardness 등의 기계적 특성이 roughness의 높이에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Optical microscopy와 전기전도도를 비교 하였는데 Fig. 13에 optical microscopy에서 측정된

Dw와 전기전도도를 plot 한 결과를 나타내었다.

Fig. 10에서 Fig. 12까지의 plot은 근본적으로 agglomerate의 크기를 관련지은 것인데 비해 여기서는 compound의 물리적 특성인 전기전도도를 agglomerate 크기와 연관지어 보았다.

Optical microscopy로부터 Dw는 일차함수로 나타냈고, equation (4)에서 결정된 전기전도도 k는 log 함수로 나타냈다. Fig. 13에 나타난 바에 따르면 초기 혼합시간에서 일부 compound의 전기전도도 log 값은 agglomerate의 크기가 감소함에 따라 감소하여 후기 혼합시간에서 log k값은 물론 k값 자체가 Dw보다 빠르게 감소한다. 이와 같이 높은 sensitivity는 낮은 기율기로부터 쉽게 알 수 있다. 90초와 240초 혼합한 compound의 agglomerate 크기를 비교할 때 ESBR 23/19 compound는 별차이가 없으나, 전기전도도의 경우 90초와 240초 혼합한 compound 간에는 100배 정도 차이가 난다.

몇몇 compound들의 Dw-log k의 위치를 비교적 큰 agglomerate가 종종 낮은 전기전도도를 나타내기도 하고, 또한 비교적 작은 agglomerate가 높은 전기전도도를 나타내기도 하는데 이와 같은 현상은 SBR 15/36과 SBR 16/71 compound를 60초 혼합한 시편에서 쉽게 찾아 볼 수 있다.

4종류의 측정방법들이 얼마나 carbon black의 분산 수준을 잘 평가하는가를 비교하는데, 이 방법들은 혼합시간에 따라 효과가 다르다는 것을 알 수 있다. 먼저 분산이 잘 안된 초기 혼합단계에서 살펴보면, agglomerate 크기의 분포가 매우 넓다.

중요한 data를 얻기 위해서는 종종 통계적으로 많은 시편이 처리되어야 한다.

Optical microscopy에서는 종종 agglomerate가 중첩되며 SEM은 optical microscopy에 비해 측정하기가 어렵다. 초기 혼합 단계에서 각 compound간의 전기전도도를 비교해 보면 data가(다른 방법들은 적어도 명확한 경향이 있는데 비해) scattering 되어 있으며 surface roughness와 optical microscopy는 초기 혼합 단계에서 서로 연관성이 있으며 또한 surface roughness 방법은 측정시간이 매우 짧다. 따라서 optical microscopy에 비해 짧은 시간에 통계적으로 충분한 양의 data를 처리 할

수가 있다. 그러므로 초기 혼합 단계에서는 측정 방법의 신뢰도는 다음과 같은 순서가 된다.

Surface Roughness>Optical Microscopy>
SEM>Electrical Conductivity

중간 단계에서 agglomerate들의 크기가 감소하며 optical microscopy는 더욱 믿을 만한 data를 제공한다. SEM은 측정하기가 optical microscopy에 비해 비교적 어려우나 그 결과는 optical microscopy와 유사하며 전기전도도 측정방법에 의한 data는 optical microscopy와 상응하는데, surface roughness의 신뢰도는 떨어진다. 따라서 중합 혼합 단계에서의 각 측정방법들을 평가할 때 신뢰도는 아래와 같은 순서가 된다.

Optical microscopy>SEM ≈ Electrical
Conductivity>Surface roughness

후기 혼합 단계에서도 역시 optical microscopy가 신뢰성이 높으며, SEM의 경우는 agglomerate를 발견하기가 더욱 어려워지므로 더욱 많은 사진들이 통계적으로 요구된다. Surface roughness와 전기전도도의 신뢰성은 점점 더 떨어진다.

Optical microscopy>SEM>Electrical
Conductivity ≈ Surface roughness

4.2. 고무간의 Carbon Black 분산수준 비교

이 연구의 목적은 compound간의 carbon black 분산도 비교연구라기 보다는 분산수준을 결정하는 각 측정방법들간의 비교 연구이다. 그러나 emulsion SBR에서의 carbon black 분산은 solution SBR에 비해 나쁜 것으로 나타났으며, 동일한 styrene 함량의 solution이 emulsion에 비해 분산이 더 좋은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. J. S. Tidmus and D. Parkinson *Trans IRI*, 13, 152(1937)

2. C. H. Leigh—Dugmore *Rubber Chem. Technol.*, 29, 873(1956)
3. A. I. Medalia *Rubber Age*, 97, 82(1965)
4. S. Shiga and M. Furuta *Nippon Gomu Kyokai-shi*, 55, 491(1982) and *Rubber Chem. Technol.*, 58, 1(1985).
5. Y. Suetsugu, J. L. White and T. Kyu *Adv. Polym. Technol.*, 7, 427(1987)
6. B. B. Wijayarathna, W. V. Chang and R. Salovey *Rubber Chem. Technol.*, 51, 1006(1978)
7. J. L. den Otter and G. A. Gerritse *Plastic Rubber Proc. Appl.*, 4, 63(1984)
8. K. Min and J. L. White *Rubber Chem. Technol.*, 58, 1024(1987)
9. A. Morikawa, K. Min and J. L. White *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 41, 1226(1988)
10. W. B. Wiegand *Ind. Eng. Chem.*, 23, 178(1931)
11. C. W. Sweitzer and P. A. Marsh *Rubber Age*, 92, 251(1962)
12. P. C. Vegvari, W. M. Hess and V. E. Chirico *Rubber Chem. Technol.*, 51, 817(1978)
13. P. C. Ebell and D. A. Helmsley *Rubber Chem. Technol.*, 54, 698(1981)
14. R. J. Cembrola *Rubber Chem. Technol.*, 56, 232(1983)
15. J. E. McKinney and F. L. Roth *Ind. Eng. Chem.*, 44, 159(1952)
16. E. M. Dannenberg *Ind. Eng. Chem.* 44, 813(1952)
17. W. H. Polley and B. B. Boonstra *Rubber Chem. Technol.*, 30, 170(1957)
18. B. B. Boonstra and A. I. Medalia *Rubber Chem. Technol.*, 36, 115(1963)
19. W. F. Verhelst, K. G. Wolthuirs, A. Voet, P. Ehrburger and J. B. Donnet *Rubber Chem. Technol.*, 50, 735(1977)
20. A. K. Sircar and T. G. Lamond *Rubber Chem. Technol.*, 51, 126(1978)