

고분자 분산제를 이용한 PET용 카본블랙 마스터배치의 제조

오대희* · 임정철** · 서관호†

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *부경대학교 공과대학 표면공학과, **영남이공대학 텍스타일시스템계열
(1998년 12월 9일 접수)

Preparation of Carbon Black Masterbatch for PET Using Polymeric Dispersing Agents

Dae-Hee Oh*, Jeong-Cheol Lim**, and Kwan-Ho Seo†

Department of Polymer Sci., Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

*Department of Surface Coating Eng., Pukyong National Univ., Pusan 608-739, Korea

**Division of Textile System, Yeungnam College of Sci. & Tech., Taegu 705-037, Korea

†e-mail : khseo@bh.kyungpook.ac.kr

(Received December 9, 1998)

요약: Dimethylterephthalate (DMT), dimethylisophthalate (DMI) 그리고 sebacic acid (SA) 와 1,4-butanediol (BD)의 에스테르화반응 및 중축합반응으로 세 종류의 copolyester 분산제를 합성하였다. Brabender Plasticorder에서 카본블랙과 합성한 저용점의 copolyester 분산제를 1 : 1.3의 무게비로 혼련하여 마스터배치를 제조하였다. 또한 일축압출기를 사용하여 poly-(ethyleneterephthalate)(PET)에 제조한 마스터배치를 각각 3 wt% 함유하는 흑색 컴파운드를 제조하고 이들의 기계적 물성을 조사하였다. 본 실험에서 사용한 분산제는 마스터배치 제조 조건에서 열분해가 일어나지 않음을 GPC 결과로 확인하였다. 세 종류의 분산제 중에서 PBTI가 용융점도와 shear sensitivity가 가장 높은 것으로 나타났고 이를 이용하여 만든 마스터배치와 컴파운드의 카본블랙 분산도, 기계적 물성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 즉, 고분자 분산제내에 강직한 방향족기의 함량이 높을수록 카본블랙의 분산도와 컴파운드의 기계적 물성이 증가하였다.

ABSTRACT: Three kinds of copolyesters, dispersing agents, were synthesized from the polycondensation reaction of dimethylterephthalate (DMT), dimethylisophthalate (DMI), sebacic acid (SA), and 1,4-butanediol (BD). Carbon black masterbatches were prepared by mixing carbon black into the dispersing agents (1 : 1.3 weight ratio) in a Brabender Plasticorder. Using single screw extruder, masterbatches were compounded with poly(ethylene terephthalate) in 3 wt% concentration and mechanical properties of the compounds were investigated. Gel permeation chromatography data implied that thermal degradation of polymeric dispersing agents was not significant through dispersion. Capillary rheometer test showed that PBTI has the highest viscosity and shear sensitivity among the three dispersing agents. Volume resistivities of masterbatch and transmission electron micrographs showed that dispersity of carbon black was improved with increasing melt viscosity of dispersing agent. The ultimate performance and mechanical characteristics of carbon black filled PET compounds depended directly on dispersion quality of the carbon black in masterbatch. Mechanical properties of compounds were improved with increasing dispersity of carbon black and with increasing content of rigid aromatic group in the copolyester dispersing agent.

Keywords: carbon black, masterbatch, PET, dispersing agent, copolyester.

서 론

고분자용 착색제는 크게 무기 안료, 유기 안료 그리고 염료로 나눌 수 있는데 염료는 착색하고자 하는 수지와 화학결합을 할 수 있는 반응기가 존재해야 하는데 수지에 착색된 후 안료에 비해 내광성이 떨어진 다.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 구분된다. 이러한 착색제들은 각각의 특성과 제품의 용도, 목적, 성형시의 작업환경, 작업공정수 및 조업규모 등을 충분히 고려하여 알맞은 것이 선택된다.

마스터배치란 높은 농도의 안료나 첨가제를 포함하고 있는 수지를 일컫는데 분말 상태의 안료 대신 펠릿(pellet) 형태의 마스터배치를 사용함으로써 최종 제품을 만드는 공정의 작업환경을 개선시킬 수 있고 안료의 높은 분산도를 얻을 수 있어 가장 많이 사용되고 있다.^{4,5}

마스터배치는 안료 또는 첨가제와 수지를 압출기에서 압출하여 만들기도 하지만 이 방법은 마스터배치에서 첨가제의 분산성이 좋지 않고 첨가제의 농도를 높이기 어려우며 분산되지 않은 첨가제가 압출기의 스크린 팩(screen pack)을 막게 되어 작업성이 나쁘다. 또한 일정한 비율로 수지와 첨가제를 압출기의 호퍼(hopper)로 공급하기가 힘들다. 또다른 방법으로 니-더(kneader) 혹은 반바리 혼합기(banbury mixer)를 이용하여 안료를 40-50 wt% 농도로 분산제에 분산시켜 마스터배치를 만든다.^{6,7} 이 방법은 마스터배치 제조를 위한 분산제가 필요하다는 단점이 있지만 높은 분산도를 가진 고농도의 마스터배치를 만들 수 있다.

한편, 폴리에스테르는 합성섬유 및 엔지니어링 플라스틱으로 그 사용량이 매년 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 폴리에스테르의 경우 폴리에스테르를 기계적으로 분쇄하여 카본블랙과 압출하여 사용하기도 하는데

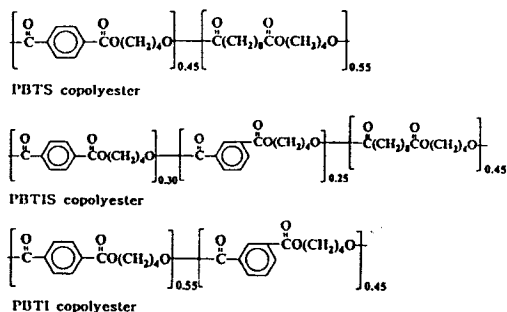
은 분산도를 얻기 힘들고 분쇄 과정에서 분해(mechanical degradation)가 발생하고 분산과 가공 공정에서 열을 두번 받게 되므로 열분해(thermal degradation)가 상대적으로 많이 발생하여 물성의 저하를 초래하게 된다. 따라서, 많은 경우 마스터배치를 사용하고 있는 실정이다.

선행연구에서 분산시간, 전단을 등의 분산조건이 마스터배치 제조공정과 카본블랙의 분산도에 미치는 영향을 보고한 바 있다.⁸

본 연구에서는 흑색 폴리에스테르 제조 과정에서 마스터배치 제조시 분산제의 종류와 분산시간이 카본블랙의 분산도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 제조된 마스터배치를 PET수지와 함께 압출하여 컴파운드를 제조하고 이들의 물성도 함께 조사하였다.

실 험

재 료. 분산제는 이전의 연구에서⁹ PET와 상용성을 갖는 것으로 조사된 copolyester를 사용했다. 이들은 dimethylterephthalate (DMT), 1,4-butane-diol (BD), dimethylisophthalate (DMI), sebacic acid (SA)를 에스테르화반응 및 중축합반응으로 합성하였는데 DMT/SA/BD 공중합체를 PBTS, DMT/DMI/SA/BD 공중합체를 PBTIS, DMT/DMI/BD 공중합체를 PBTI로 명명했다. Scheme 1에 분산제로 사용된 PBTS, PBTIS, PBTI의 구조와 조성을 나타내었고 Table 1에는 PET와 세가지 분산제의 열적 성질을 나타내었다. PET는 고유점도(intrinsic viscosity) 0.8의 삼양사(주) 제품을 제공받아 사용



Scheme 1. Chemical structure of PBTS, PBTIS, and PBTI.

Table 1. Thermal Properties of PET, PBTS, PBTIS, and PBTI

sample code	T_g (°C)	T_m (°C)
PET	79.5	252.3
PBTS	-38.2	111.4
PBTIS	-4.0	108.1
PBTI	26.8	- ^a

^a Not detected.

하였다. 카본블랙은 (주)럭키에서 furnace process로 제조한 입자 직경 (particle diameter) 20 nm, 오일흡유량 (dibutylphthalate absorption) 120 cc/100 g, 휘발분 (volatile content) 1.5%, 겉보기 밀도 (apparent density) 350 kg/m³인 HI-BLACK 40B1을 사용하였다.

분자량 측정. 본 실험에서 사용된 분산제들의 분자량을 측정하기 위하여 Waters GPC (gel permeation chromatography)를 사용하였다. 또한 분산제들의 열안정성을 조사하기 위하여 Minimolder (Bau Technology)를 사용하여 rotor speed 70 rpm, 실린더 온도 140 °C에서 분산제들을 용융시킨 후 이들의 용융 시간에 따른 분자량 변화를 조사하였다. 분자량 측정시 column 온도 150 °C에서 이동상으로 *o*-chlorophenol을 사용하였으며 polystyrene standard로서 검정하였다.

점성거동 조사. Rosand advanced capillary rheometer를 이용하여 분산제들의 점성거동을 조사하였다. 측정온도는 카본블랙을 분산시킬 때 분산제들을 용융시킬 120 °C로 하였고 전단율의 변화에 따른 전단응력 (shear stress)과 용융점도 (melt viscosity)의 변화를 조사하였다.

마스터배치 제조. Brabender Plasticorder (PLE331)를 이용하여 rotor speed 50 rpm에서 카본블랙과 분산제를 1:1.3의 무게비로 분산시켜 마스터배치를 제조하였다. 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 측정. 마스터배치에서 카본블랙의 분산도를 평가하기 위해 마스터배치의 체적전기저항 (volume resistivity)을 측정하였다. 체적전기저항 측정을 위한 샘플은 Minimolder를 이용하여 실린더 온도 190 °C에서 rotor를 회전시키지 않고 2분 동안 마스터배치를 용융시킨 후 제조하였고 ASTM D991의 방법으로 체적전기저항을 구하였다.

용융혼련에 의한 컴파운드의 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 카본블랙이 분산되어 있는 마스터배치를 3 wt% 섞은 후 압출기의 호퍼로 투입하여 용융혼련하였다. 압출시 압출기 breaker에 60 mesh 스크린을 사용하였으며 feeding zone은 200 °C, melting zone은 260 °C, compression zone은 260 °C, die는 230 °C의 온도로 각각 설정하였고 스크류 회전속도는 분당 170회로 하였다. 압출기의 실린더 내에서 용융혼련된 컴파운드는 다이 (die)를 지나면서 스트랜드 (strand)화 되고 곧바로 냉각 수조 속으로 들어가서 응고 (solidify)된 후 펠렛 (pellet) 상태로 절단하였다.

사출시편의 제조. 용융혼련에 의해 제조된 PET 컴파운드의 기계적 물성을 측정하기 위하여 사출성형기를 사용하여 규격 시편을 제조하였다. PET와 마스터배치를 일축 압출기에서 용융혼련하여 제조한 펠렛 상태의 컴파운드를 건조기에서 120 °C 열풍으로 6시간 이상 건조한 후 사출성형기를 사용하여 물성 측정용 시편을 제조하였다. 시편 제작용 사출성형기는 형체력 150톤인 독일 Engel사의 사출성형기 (model No. E-150ST)를 사용하였다.

기계적 물성 측정. 컴파운드를 사출하여 만든 시편으로 인장강도 (tensile strength), 신율 (elongation), 굴곡강도 (flexural strength), 굴곡탄성률 (flexural modulus), 충격강도 (impact strength)를 측정하였다. Instron (model No. 4202)을 사용하여 ASTM D638의 방법으로 인장강도, 신율을 조사하

였고 굴곡강도, 굴곡탄성률은 ASTM D790으로 측정하였으며 Tinius Olsen (USA)사의 impact tester (model No. 66)를 이용해 ASTM D256으로 충격강도를 측정하였다.

전자현미경 관찰. 용융혼련된 컴파운드에서 카본블랙 분산을 직접 관찰하기 위하여 사출시편중 일부를 취하여 에폭시 수지에 함침시켜 경화시키고 microtoming하여 약 100 nm 두께의 박편으로 제조하고 이것을 uranyl acetate와 lead citrate로 이중 염색한 후 투과형 전자현미경 (transmission electron microscopy, Hitachi H-7100)을 사용하여 가속전압 75 Kev에서 관찰하였다.

결과 및 고찰

분산제의 열안정성. 분산제에 카본블랙을 분산시켜 마스터배치를 제조할 때 장시간 분산시키고 아주 높은 전단응력을 받게 되어 많은 마찰열이 발생하게 된다. 이 과정에서 분산제의 열분해가 발생한다면 최종 제품의 기계적 물성에 영향을 미칠 것이다. 그래서 카본블랙의 분산에 앞서 분산제의 열안정성을 평가하고 열안정성이 문제시될 경우 열안정제를 처방하여야 할 것이다. Table 2에는 Minimolder를 이용하여 본 실험에서 분산제로 사용된 PBTI, PBTIS, PBTS를 140 °C에서 용융시켰을 때 이들의 용융시간에 따른 분자량의 변화를 나타내었다.

Table에 나타나 있듯이 용융시간이 40분이 경과하여도 분자량 감소가 거의 일어나지 않았다. 즉, 열분해에 의한 분자량 감소가 발생하지 않았다는 것을 알 수 있다. 이것은 두 가지 이유로 생각할 수 있다. 첫째, 용융온도가 140 °C로 고분자의 열분해가 일어나기에는 비교적 낮은 온도이고 둘째, 분산제로 사용된 copolyester의 중합시 열안정제로 소량 첨가되는 triphenylphosphate가 미량 잔류하여 영향을 미치기 때문으로 생각된다. 이 결과로 본 실험에서 분산제에 카본블랙을 분산시킬 때 열안정제를 따로 처방할 필요가 없다는 것을 알 수 있다.

분산제의 점성거동. Fig. 1에는 분산제로 사용된 PBTS, PBTIS, PBTI의 120 °C에서 전단율의 변화에 따른 전단응력의 변화를 나타내었고 Fig. 2에는 전단율의 변화에 따른 용융점도의 변화를 나타내었다.

Table 2. Molecular Weight Change of Dispersing Agent, PBTS, PBTIS, and PBTI, as a Function of Melting Time

sample	melting time (min)	M_n	M_w	M_z
PBTS	0	36329	62545	90561
	20	32662	63428	95902
	40	22772	58747	93597
PBTIS	0	28626	61961	98131
	20	28622	62224	99068
	40	28747	62417	100307
PBTI	0	30720	64190	101568
	20	31008	65628	103941
	40	30278	64144	101700

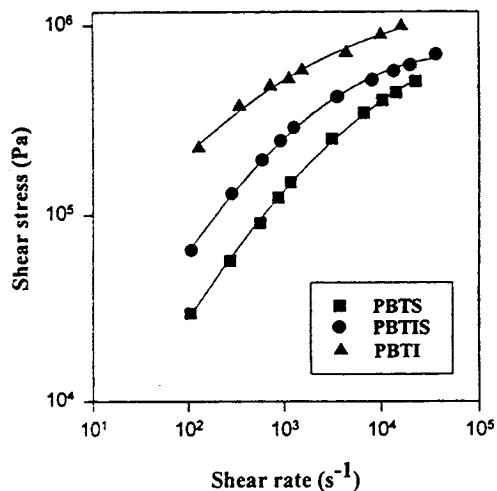


Figure 1. Viscometric data for PBTS, PBTIS, and PBTI at 120 °C.

그림에서 보듯이 PBTI, PBTIS, PBTS의 순으로 겔보기 점도 (apparent viscosity), 용융점도가 높고 shear sensitivity한 것으로 나타났다. 이것은 고분자 주쇄의 벤젠 고리의 메타위치에 치환기를 갖는 DMI와 강직한 방향족 화합물 (aromatic group)인 DMT의 함량이 많은 PBTI가 낮은 전단율 영역에서는 흐름에 대한 저항이 커서 용융점도가 높지만 높은 전단율 영역으로 갈수록 가해 준 전단력의 방향으로 고분자 주쇄가 배향하기 쉬우므로 용융점도가 급격히 감소하여 높은 shear sensitivity를 나타내는 것으로 생각된다. 한편, PBTS는 주쇄에 유연한 (flexible)

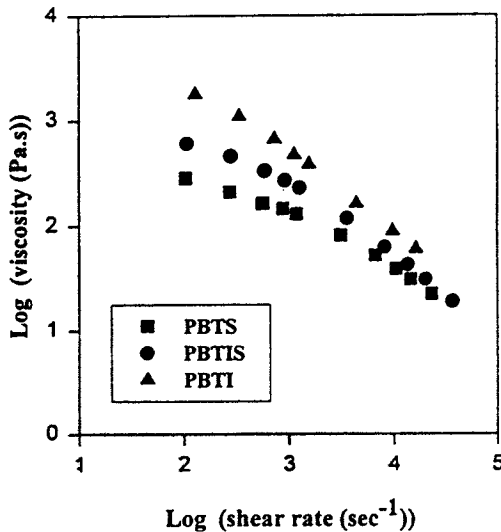


Figure 2. Melt viscosity change of PBTS, PBTIS, and PBTI as a function of shear rate at 120 °C.

지방족 화합물 (aliphatic group)인 SA의 함량이 많아 낮은 전단율 영역에서도 전단력 방향으로 배향이 용이하기 때문에 용융점도가 낮고, 높은 전단율 영역으로 갈수록 PBTI에 비해 shear sensitivity가 떨어지는 것은 낮은 전단율 영역에서 이미 배향이 어느 정도 되었기 때문에 배향에 의한 점도감소 효과가 PBTI에 비해 떨어지기 때문으로 판단된다.

Brabender Plastogram. Fig. 3~5는 Brabender를 사용하여 rotor speed 50 rpm에서 분산제로 PBTIS, PBTS, PBTI를 사용하여 카본블랙을 1:1.3의 무게비로 분산시킬 때 시간에 따른 torque변화를 나타낸 각각의 plastogram이다.

Plastogram에서 최대의 torque가 나타나는 시간을 incorporation time이라 한다.¹⁰ 그림에서 볼 수 있듯이 PBTIS를 분산제로 사용했을 때 incorporation time이 가장 짧게 나타났다. 분산시 카본블랙을 투입하기 전에 분산제만을 용융시킨 후 50 rpm에서 torque를 기록하였는데 PBTS는 3 nm, PBTIS가 5 nm, PBTI가 8-9 nm를 보였다. 이것은 Fig. 1에서의 용융점도 결과와 마찬가지로 PBTS의 용융점도가 가장 낮고 PBTI의 용융점도가 가장 높음을 의미하는데 짧은 incorporation time을 얻기 위해서는 너무 높지도 낮지도 않은 적절한 점도가 요구되는 것으로 생각된다. 즉, incorporation 과정과 함께 분산

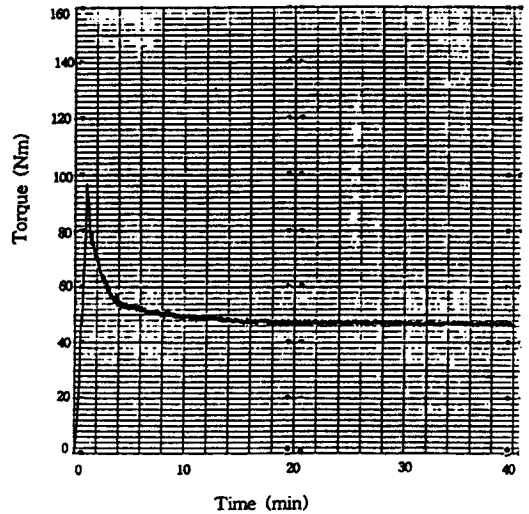


Figure 3. Brabender plastogram as a function of shearing time in preparing PBTS/carbon black masterbatch at rotor speed of 50 rpm.

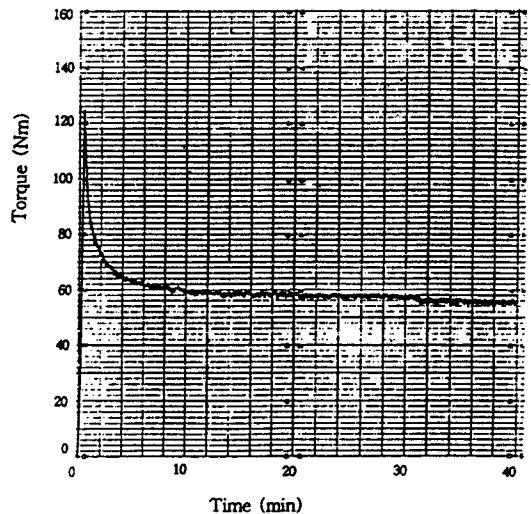


Figure 4. Brabender plastogram as a function of shearing time in preparing PBTIS/carbon black masterbatch at rotor speed of 50 rpm.

제에 의한 카본블랙 표면의 젖음 (wetting)이 동시에 일어나는데 incorporation의 측면에서는 분산제의 점도가 높은 것이 유리하겠지만 젖음의 측면에서는 점도가 낮은 것이 유리하기 때문일 것이다. 결국, incorporation을 위한 분산제의 최적의 점도가 존재한

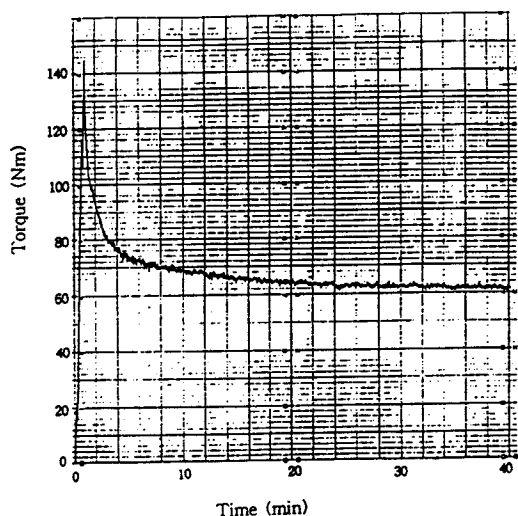


Figure 5. Brabender plastogram as a function of shearing time in preparing PBTI/carbon black masterbatch at rotor speed of 50 rpm.

다는 것을 의미한다. 한편, 피크점과 평행점에서의 torque는 예측한 바와 같이 분산제의 용융점도에 비례하는 경향을 보였다.

Brabender의 온도변화. Fig. 6에는 PBTIS에 카본블랙을 분산시킬 때 Brabender에서 head가 붙어 있는 벽면과 head의 분산시간에 따른 온도변화를 분산제별로 각각 나타내었다.

그림에서 보듯이 벽면보다는 head에서의 온도가 높고 그래프의 초기 기울기가 큰데 이것은 rotor와 head사이의 좁은 공간부분에서 높은 전단응력이 걸리게 되고 많은 마찰열이 발생하기 때문으로 생각되고 또한 chamber내에서 카본블랙의 분산은 대부분이 부분에서 이루어지는 것으로 추측된다. 이것은 분산제의 용융점도가 높을수록 분산시 카본블랙에 높은 전단응력이 가해져 많은 마찰열이 발생하기 때문으로 생각된다.

카본블랙 분산도. 카본블랙의 분산도를 조사하는 방법은 여러 가지가 있다.^{6,11,12} 공업적으로 사용되는 방법은 마스터배치와 수지를 함께 압출했을 때 압출기 스크린 팩에 잔류해 있는 미분산 물질의 무게 측정, 스크린 팩의 교환 주기로 평가한다.⁶ 또는, 압출시 압력 변화를 기록하여 평가하기도 한다. 즉, 미분산 입자가 스크린 팩을 막게 되면 압력이 빠르게 상

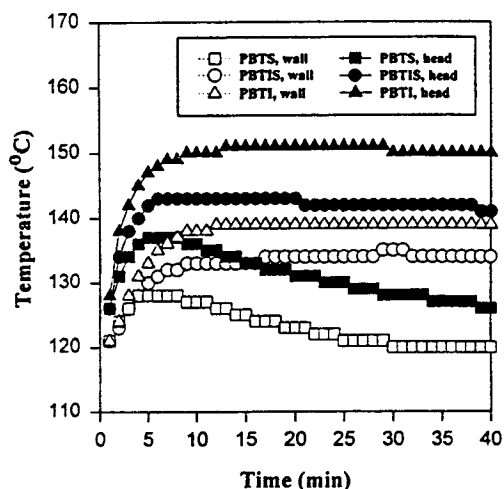


Figure 6. Temperature change of Brabender with respect to shearing time in preparing masterbatch.

승하게 된다. 실험실적으로 사용되는 방법으로는 surface roughness,^{13,14} UV absorption coefficient,¹⁵ volume resistivity test,^{16,17} 현미경 관찰^{18,19} 등의 여러 가지 방법이 있는데 마스터배치와 같이 카본블랙의 함량이 높을 경우 광학현미경, 전자현미경 등으로 직접 관찰하기 힘들기 때문에 가장 정확하고 재현성이 높은 측정 방법은 체적전기저항 측정이다.

카본블랙은 결정구조의 특징으로 인해 전기 전도성을 가진다. 즉 결정의 hexagonal layer plane내에서 높은 전자 유동성을 가지기 때문에 전기 전도성을 가진다. 이러한 카본블랙의 전기 전도성은 입자 크기가 작고 high structure를 가질수록 높아지게 된다. 고분자 수지내에서 카본블랙의 전기 전도성은 다음 세 가지 도전기구에 의해 설명된다.^{12,20-22} 첫째, 도전 통로설로 카본블랙이 고분자 matrix에 분산될 경우 카본블랙의 입자가 연쇄구조를 형성, 이 연쇄를 통하여 π 전자가 이동하여 도전 현상이 일어난다는 것이다.¹² 둘째, Polley와 Boonstra가 제안한 tunnel 효과설로 전자현미경으로 관찰했을 때 카본블랙의 연쇄가 확인되지 않는 경우에도 도전성이 나타나는 것으로 보아, 카본블랙 입자간을 전자가 점프(tunnel effect)하여 도전성이 나타난다는 것이다.²⁰ 셋째로 카본블랙을 충전한 고무의 전압, 전류 특성을 측정하여 오옴의 법칙에 따르지 않는 것을 발견, 카본블랙 입자간에 일어나는 높은 전계 강도에 의해 도전성을 나타낸다고 하

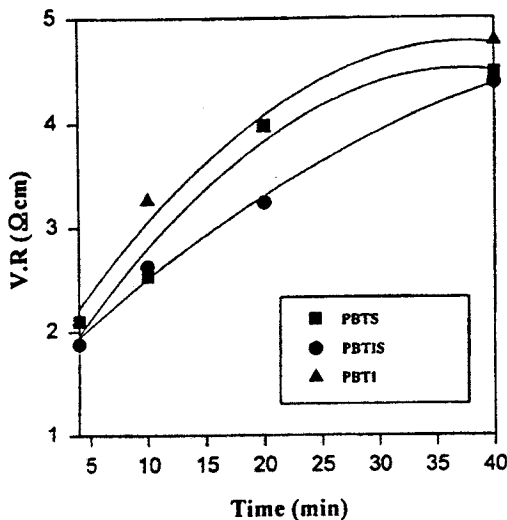


Figure 7. Volume resistivity of masterbatch as a function of carbon black mixing time.

는 전계 방사설을 제안하였다.^{21,22}

Fig. 7에는 카본블랙의 분산시간에 따른 체적전기 저항의 변화를 분산제별로 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 마스터배치의 체적전기저항은 PBTI로 만든 마스터배치가 가장 높았고 PBTS, PBTIS의 순으로 나타났다. 많은 사람들이²³⁻²⁵ 분산의 과정을 여러 단계로 나누었는데 Parfitt는²⁶ 액상의 매질에 분말을 분산시킬 때 그 과정을 (1) 액상 매질로의 분말 incorporation; (2) 분말의 wetting; (3) agglomerates의 breaking up; (4) 분산의 안정화 등 4단계로 구분했다. 먼저 incorporation의 측면에서 보면 Fig. 3~5에서 보았듯이 PBTIS에 카본블랙을 분산시킬 때 incorporation time이 가장 짧았다. 하지만 분산제 종류에 따른 incorporation time의 차이는 카본블랙의 전체 분산시간에 비해 상대적으로 아주 짧은 시간이어서 분산제의 종류에 따른 카본블랙 분산도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. Wetting의 측면에서 보면 분산제의 용융점도가 낮을수록, 카본블랙과 분산제의 친화성이 높을수록 wetting에 유리할 것이다. 앞서 Fig. 1과 2에서 보았듯이 용융점도는 PBTS가 가장 낮은 값을 보였고 PBTIS, PBTI의 순으로 점도가 낮았다. 그러나, 카본블랙이 방향족 용매 (aromatic solvent)와 약간의 친화력이 있다는 보고를²⁷ 고려하면 친화력의 관점에

서는 고분자의 주쇄에 방향족 화합물의 함량이 높은 PBTI가 wetting에 보다 유리할 것으로 추측된다. 다음으로 agglomerates의 breaking up 단계를 고찰해보자. G. K. Batchelor와²⁸ R. G. Cox²⁹ 등은 agglomerates의 표면이 분산매질에 의해 완전히 wetting되었다고 가정했을 때 agglomerates가 받는 전단응력을 다음 식 (1)로 나타내었다.

$$\tau_{\text{applied}} = k \times \eta \times \gamma \quad (1)$$

여기서 τ 는 agglomerates가 받는 힘, η 은 분산매질의 점도, γ 은 전단율, k 는 agglomerates의 기하학적인 모양과 분산매질의 flow geometry에 따라 정해지는 상수다. 보통 k 값은 1-5사이의 값을 갖는데 본 실험에서는 분산장비로 Brabender를 사용했던 종류의 카본블랙만을 사용하였으므로 k 값은 고정된 값이다. 따라서 agglomerates가 받는 전단응력은 분산제의 점도가 높을수록, 전단율이 높을수록 크다. 전단율에 따른 카본블랙의 분산도는 앞선 보고에서 살펴보고 분산제의 종류에 따라서는 용융점도가 가장 높은 PBTI가 agglomerates의 breaking up에 가장 유리할 것이다. 따라서 Fig. 7의 결과는 이러한 분산의 각 단계에 영향을 미치는 여러 가지 요인들이 복합적으로 작용하여 나타난 결과일 것이다. 그러므로, 분산제 각각의 고유한 체적전기저항이 같다고 가정하면 PBTI의 용융점도가 가장 높기 때문에 분산의 4가지 단계 중에서 agglomerates의 breaking up이 가장 효과적으로 이루어졌기 때문에 체적전기저항이 가장 높게 나타난 것으로 생각된다. 즉, 분산의 4단계 과정 중에서 agglomerates의 breaking up이 가장 중요하다는 것이다. PBTS 마스터배치의 경우 분산제인 PBTS의 용융점도가 가장 낮기 때문에 agglomerates의 breaking up 측면에서는 불리하지만 카본블랙을 가장 효과적으로 wetting시켜 카본블랙의 agglomerates, aggregates사이에서 PBTS가 π 전자 이동의 barrier로 작용하기 때문에 체적전기저항이 높은 것으로 생각된다. 한편 Kendall은³⁰ agglomerate의 인장강도가 입자 직경의 제곱근에 반비례한다고 했다. 이것은 분산에 의해서 agglomerates의 크기가 작아지면 분산을 위해 agglomerates에 가해져야 할 전단응력이 높아야 한다는 것을 의미

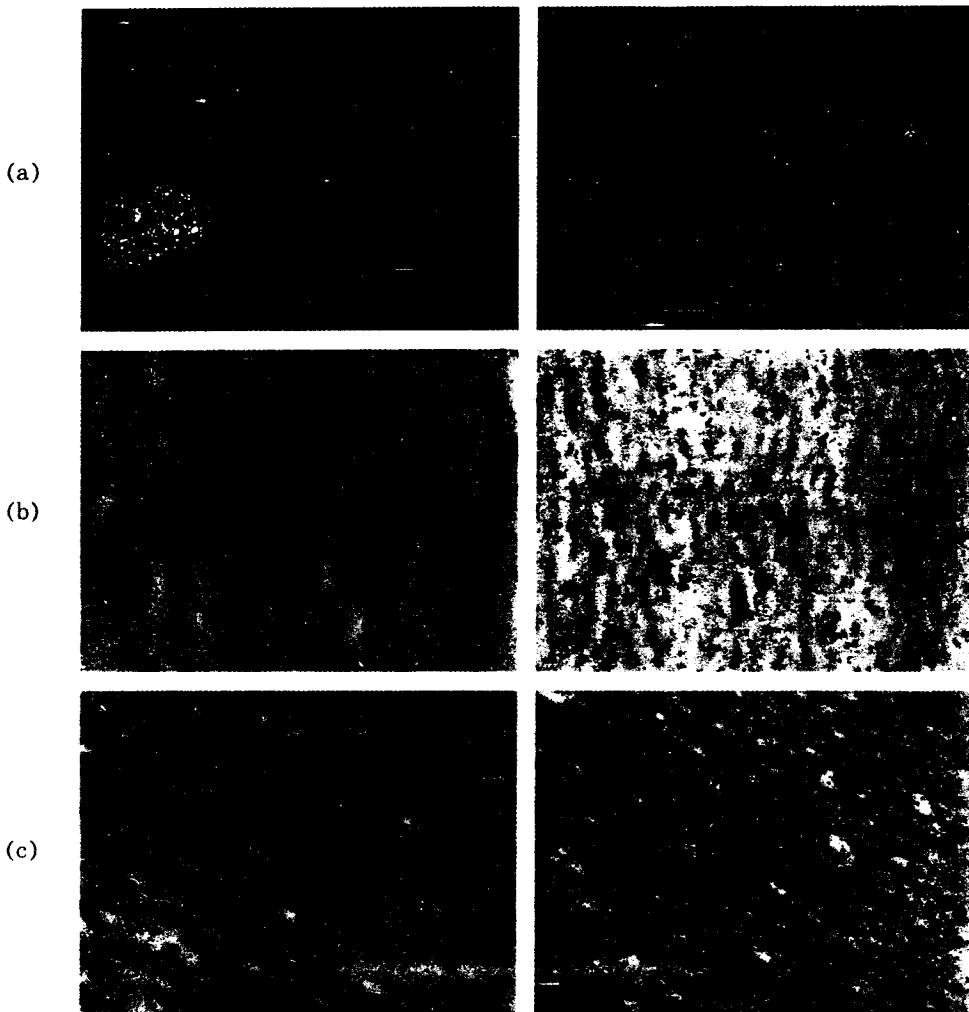


Figure 8. Transmission electron micrographs of microtomed section of injection molded PET compound with 3 wt% masterbatch sheared for 20 min: (a) compound with PBTS masterbatch; (b) compound with PBTIS masterbatch; (c) compound with PBTI masterbatch (Left $\times 10000$; Right $\times 5000$).

한다. 따라서 PBTS의 경우 용융점도가 낮으므로 다른 분산제에 비해 상대적으로 agglomerates에 가해지는 전단응력이 낮아 분산을 오랜 시간 지속해도 분산시킬 수 있는 agglomerates의 크기에 한계가 있을 것으로 추측된다.

Fig. 8과 Fig. 9에는 분산제에 카본블랙을 20분, 40분 동안 분산시킨 마스터배치를 3 wt% 농도로 PET와 함께 압출하여 제조한 컴파운드를 사출하여 만든 시편의 단면을 투과형 전자현미경으로 촬영한

사진을 나타내었다.

사진에 나타나 있듯이 카본블랙 aggregates와 미분산된 agglomerates들이 섞여 있는 것을 볼 수 있는데 전체적으로 Fig. 8에서 보다 Fig. 9에서의 사진들이 미분산된 agglomerates의 갯수가 적고 크기가 작음을 알 수 있다. 즉 분산시간이 길수록 카본블랙의 분산도가 높다는 것이다. 이것은 앞서 Fig. 7에서 살펴본 분산시간에 따른 체적전기저항 변화의 결과와 일치한다. 또한 마스터배치 제조시 분산제의 용

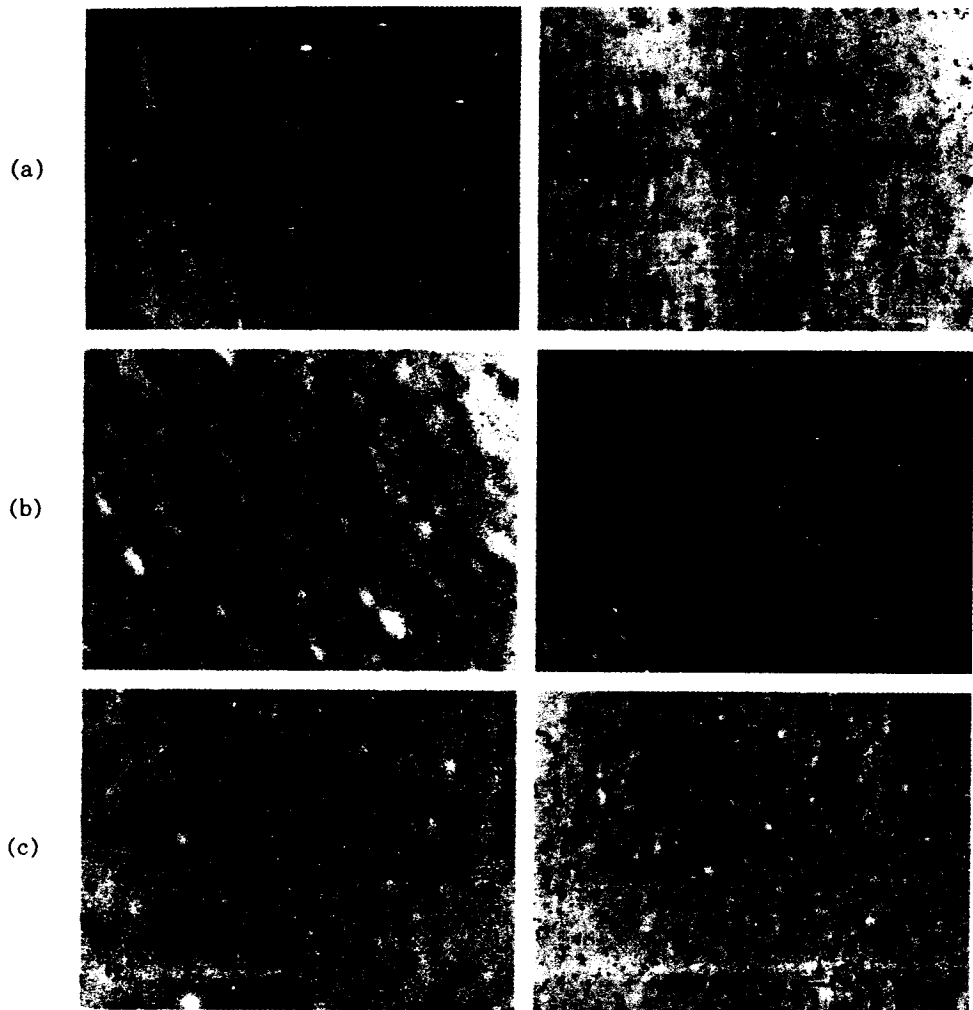


Figure 9. Transmission electron micrographs of microtomed section of injection molded PET compound with 3 wt% masterbatch sheared for 40 min: (a) compound with PBTS masterbatch; (b) compound with PBTIS masterbatch; (c) compound with PBTI masterbatch (Left $\times 10000$; Right $\times 5000$).

용점도가 높을수록 컴파운드에서 미분산된 agglomerates의 갯수가 적고 크기가 작게 나타나 있다. 이것으로 본 실험에서 사용한 분산제의 용융점도 범위에서는 agglomerates의 breaking up이 가장 큰 영향을 미쳐 분산제의 용융점도가 높을수록 카본블랙의 분산도가 높음을 직접 확인할 수 있다. 또한 Fig. 7에서 살펴본 분산제의 종류에 따른 마스터배치의 체적전기저항 변화에서 PBTS 마스터배치가 PBTIS 마스터배치보다 상대적으로 높은 체적전기저항값을

나타내었는데 이것은 낮은 용융점도에 의한 wetting의 효과와 분산제 자체의 체적전기저항이 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다.

컴파운드 기계적 물성. Table 3, 4, 5에는 PBTS, PBTIS, PBTI를 분산제로 하여 제조한 마스터배치를 3 wt%로 PET와 용융혼련하여 만든 compound의 기계적 물성을 각각 나타내었다.

분산제의 종류가 컴파운드의 기계적 물성에 미치는 영향은 다음의 두 가지로 생각할 수 있다. 첫째는 분

Table 3. Tensile Strength and Elongation of Compound (Masterbatch: PET=3:97 wt%) as Dispersing Agent and Masterbatch Preparing Time

mixing time (min)	tensile strength (kg/cm ²)			elongation (%)		
	PBTS	PBTIS	PBTI	PBTS	PBTIS	PBTI
4	606	648	740	5.8	4.8	5.5
10	638	704	760	6.3	5.6	6.1
20	646	713	753	5.7	5.7	5.9
40	642	717	757	5.9	6.0	6.5

Table 4. Flexural Strength and Modulus of Compound (Masterbatch: PET=3:97 wt%) as Dispersing Agent and Masterbatch Preparing Time

mixing time (min)	flexural strength (kg/cm ²)			flexural modulus (kg/cm ²)		
	PBTS	PBTIS	PBTI	PBTS	PBTIS	PBTI
4	998	1075	1086	29.0	31.1	31.9
10	1007	1096	1111	30.0	31.5	32.3
20	1052	1104	1119	30.7	32.4	33.3
30	1020	1110	1094	30.9	32.9	32.4

Table 5. Impact Strength of Compound (Masterbatch: PET=3:97 wt%) with Respect to Dispersing Agent and Masterbatch Preparing Time

mixing time (min)	impact strength (kg·cm/cm)		
	PBTS	PBTIS	PBTI
4	2.1	2.5	2.6
10	2.0	2.7	2.7
20	2.2	2.7	2.4
40	2.3	2.7	2.9

산제의 종류에 따른 카본블랙의 분산도이고 둘째는 분산제 자체가 미치는 영향이다. Table에서 볼 수 있듯이 마스터배치 제조시에 카본블랙의 분산시간이 길수록 컴파운드의 기계적 물성은 전체적으로 증가하는데 이것은 분산이 진행됨에 따라 aggregate 상태로 존재하고 있는 카본블랙의 양이 많아지므로 수지와 카본블랙의 접촉면적이 커져 계면간의 상호작용이 증가하기 때문으로 설명할 수 있을 것이다. 한편, 분산제의 종류별로 보면 분산제의 주쇄에 aromatic group의 함량이 높을수록 전체적인 기계적 물성이 높은 것으로 나타났다. 이것은 카본블랙의 분산도뿐만 아니라 분산제의 aromatic group이 카본블랙과

의 친화력을 갖기 때문에²⁷ 계면의 접착력이 높기 때문으로 생각된다.

결론

본 연구에서는 dimethylterephthalate (DMT), 1,4-butanediol (BD), dimethylisophthalate (DMI), sebacic acid (SA)를 에스테화반응 및 중축합반응으로 합성한 세 종류의 copolyester를 분산제로 사용하여 폴리에스테르용 카본블랙 마스터배치를 제조하고 마스터배치 제조시 분산제의 종류와 분산시간이 카본블랙의 분산도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 제조된 마스터배치를 PET수지와 함께 압출하여 컴파운드를 제조하고 이들의 물성도 함께 조사하였다.

본 연구에서 사용한 분산제들은 마스터배치 제조 온도 범위에서 우수한 열적 안정성을 나타내었다. 또한 분산제들은 주쇄에 DMI와 DMT 등 강직한 방향족 화합물의 함량이 높을수록 용융점도와 shear sensitivity가 높은 것으로 나타났다. 짧은 incorporation time을 위해서는 분산제의 적절한 점도가 요구되지만 incorporation time 카본블랙의 분산에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 분산제 주쇄에 방향족화합물의 함량이 높을수록 마스터배치에서 카본블랙 분산도가 높고 컴파운드의 기계적 물성이 향상되었다.

참고 문헌

1. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5th Ed., London, Butterworths Scientific, 1989.
2. I. Skeist, "Handbook of Adhesives", 3rd Ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1990.
3. H. Zollinger, "Color Chemistry", 2nd Ed., VCH, 1991.
4. F. W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science", 3rd Ed., New York, John Wiley & Sons, 1984.
5. Renfrew et al., U. S. Patent 2,705,223 (1955).
6. Cabot Corporation, "Carbon Black Dispersion", Technical Report S-131 (1987).
7. Cabot Corporation, "Carbon Black Selection for Coatings", Technical Report S-33 (1987).
8. D. J. Kim and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **21**(4), 657 (1997).

9. L. S. Park, D. C. Lee, J. K. Kim, and W. S. Huh, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 496 (1996).
10. G. R. Cotten, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 118 (1984).
11. Cabot Corporation, "Special Blacks for Plastics", Technical Report S-134 (1987).
12. W. M. Hess, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 386 (1991).
13. N. A. Stump, Jr. and H. E. Railsback, *Rubber World*, **152**(12), 41 (1946).
14. B. Topcik, *Rubber Age*, **105**(7), 25; **105**(8), 35 (1973).
15. ASTM D3349-86, "Standard Test Method for Absorption Coefficient of Carbon Black Pigmented Ethylene Plastic¹" (1991).
16. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 432 (1986).
17. ASTM D991-89, "Standard Test Method for Rubber Property Volume Resistivity of Electrically Conductive and Antistatic Products¹" (1991).
18. A. I. Medalia, *Rubber Age*, **97**(1), 82 (1965).
19. ASTM D2663-89, "Standard Test Methods for Carbon Black-Dispersion in Rubber¹" (1991).
20. M. H. Polley and B. B. Boonstra, *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 170 (1957).
21. L. K. H. Vab Beek, and B. I. C. F. Van Pul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 651 (1962).
22. P. Sheng, E. K. Sichel, and J. I. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1197 (1978).
23. N. Tokita and I. Pliskin, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 1166 (1973).
24. N. Nakajima, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 266 (1981).
25. A. I. Medalia, D. Rivin, and D. R. Sanders, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 257 (1982).
26. G. D. Parfitt, "Dispersion of Powders in liquids", Applied Science Publishers, London, 1985.
27. T. S. Dick, "Compounding Materials for the Polymer Industries", Noyes Publications, 1987.
28. G. K. Batchelor and J. T. Green, *J. Fluid Mech.*, **56**, 375 (1972).
29. R. G. Cox, I. Y. Z. Zia, and S. G. Mason, *J. Colloid Interf. Sci.*, **27**, 7 (1968).
30. K. Kendall, *Powder Metall.*, **31**, 28 (1988).