

고무에 對한 Carbon Black 의 諸性質 및 補強化

任 東 鎬*

1. 序 論

Carbon black 은 製品의 目的意識 卽 用途에 따라 種類가 區別되고 量이 調節되어야 한다. 例컨데 타이어 tread 는 耐摩耗性 및 引裂抵抗이 커야하겠고 內部 body 配合(carcass)에는 引裂抵抗이 커서 코드로 부터의 接着된 것이 破損되지 않도록 되어야만 하겠다. 화류의 의저고무나 벨트 호스 등에 있어서도 摩耗성과 引裂 등이 實際問題化되며 防振고무에는 變形과 硬度가 重要하나, 必要 및 必須條件을 滿足시키는데 配合士로서 단지 最終의 物性만을 생각하는 것보다는 目的意識을 살리면서 이에 따른 諸般作業條件과 經濟性を 아울러 考慮하여야 한다. 製品의 製造過程에서 carbon black 量과 더불어 未加硫고무의 作業安易性 scorch 에 安全한 加硫劑의 選擇 및 可塑性의 賦與를 생각하여야 하겠고 製品의 彈性向上으로 타이어 走行中 및 一般動의 用途에서 低發熱 등은 매우 重要한 Service life 에 한 因子가 되고 있다. 뿐만 아니라 屈曲 및 龜裂成長과 切傷은 自然的 摩耗 및 그의 壽命을 다하기 前에 消費者의 不滿 乃至 惡評의 問題가 될 수 있으며 用途에 따라 永久變化率 및 疲勞抵抗과 電氣傳導도와 같은 因子로 製品配合에서 間接的 因子로 그의 復活이 큰 것이 事實이다. 上記와 같은 諸般特性들을 調和있게 配合에서 調節하는데 또 한가지 留意點이 經濟的 balance 를 取하는 것이다. 모든 原價는 容積比로 따져 보아야 할 것이며 같은 性能을 發揮하는데도 資材自體價格의 比較檢討가 꼭 있어야 할 것이나, 主副資材의 選擇으로 이에 따라 다른 配合劑에 影響을 미치는 것을 考慮하는 것도 좀더 經濟성을 追求하는 一環이 될 것이고 全體 配合物의 作業所要時間 및 動力費의 過多如何 및 嚴格한 規格等도 一連의 cost push 에 重要點이 되리라고 믿는다. 이와 같이 製品의 用途를 心中에 두고 作業性 및 經濟성을 감안할때 現實性 있는 卽 供給者와 需要者間에 呼吸이 맞는 製品이 만들어질 것으로 생각하며

이에 따른 carbon black 의 몇가지 性質과 補強性を 增量別로 調査 檢討하기로 한다.

2. 고무의 補強化 方法

特殊한 경우를 除하고는 polymer 가 單 物質에 依해 補強되어야 一般的 用途에 適用된다. carbon black 도 black 의 製造方法 및 原料의 種類의 不同에 따라 여러 가지가 있는바 carbon 의 선택 餘하에 따라 全혀 다른 性質을 나타낸다. carbon black 뿐 아니라 無機充填劑 (Silica, Silicate 등)와 無機不活性 充填劑(Clay, Whiting 등), 有機物質(phenol resin, styrene resin 등)等 여러 方法으로 補強化되고 있다. 그러나 이들중 가장 큰 補強力發揮가 carbon black 에 依해 이루어지고 있는 事實은 누구에게서도 一般化 되고 있다.

3. Carbon black 의 物理的 및 化學的 特性 檢討

carbon black 의 製造過程別로 볼때 furnace process 에 依한 carbon black 에서는 揮發分, 水素, 酸素量이 적다. carbon black 의 粒子徑이 적을수록 耐摩耗性이 向上되고 있는 것이 大部分의 polymer 에서 나타나고 있다. carbon black 의 水 slury 로 볼때 pH 가 클수록 揮發分, 吸着되고 있는 水素, 酸素의 量은 작아지고 있다. acetylene 을 除外하고는 black 의 粒子徑이 작은 것이 傳導性이 良好한 特性을 지니고 있다. 各種 carbon black 의 物理的, 化學的 特性을 綜合해 보면 大略 다음과 같다.

Carbon black Type	粒子徑 m μ	比 面 積 m ² /g	水素 %	酸素 %	揮發分 %	pH
SAF	14~20	120~140	0.33	1.01	1	9~10
ISAF	18~24	110~120	0.32	1.17	1	8.5~9.5
HAF	24~28	75~95	0.34	0.79	1	8~9
HPC	22~25	100~110	0.52	3.28	5	3.7~4.0
MPC	25~29	90~105	0.60	3.10	5	3.8~4.5
EPC	29~33	80~95	0.66	3.49	5	3.8~5.0

*東信化學工業株式會社

中補強性 Carbon black	FEF	30~50	45~70	0.38	0.58	<1	9.0~9.5
	FF	40~45	55~70	0.39	0.43	<1	9.0~9.5
	GPF	50	45	0.37	0.21	<1	9.0~9.5
	HMF	45~65	30~60	0.36	0.23	<1	9.5~100
	SRF	60~85	25~45	0.39	0.22	<1	9.5~100
	LB	100~150	13~25				4
傳導性 Carbon black	SCF	16~20	120	0.21	1.18	1~2	9.5
	CF	24	110	0.08	0.15	1~2	9.0
	CC	17~23	100~150	0.45	3.14	5	3.5~4.5
	Acetylene	40~55	40~70	0.07	0.14	<1	7~9
其他	FT	120~200	15~35	0.49	0.10	<1	8.5~9.5
	MT	250~500	5~10	0.36		<1	7~9

- SAF : Super-abrasion furnace
 ISAF : Intermediate super-abrasion furnace
 HAF : High-abrasion furnace
 HPC : Hard processing channel
 MPC : Medium-processing channel
 EPC : Easy-processing channel
 FEF : Fast-extrusion furnace
 FF : Fine furnace FT : Fine thermal
 GPG : General-purpose furnace
 HMF : High-modulus furnace
 SRF : Semi-reinforcing furnace
 LB : Lamp MT : Medium thermal
 SCF : Super-conductive furnace
 CF : Conductive furnace
 CC : Conductive channel

4. Carbon black의 比表面積 對 水分吸着關係

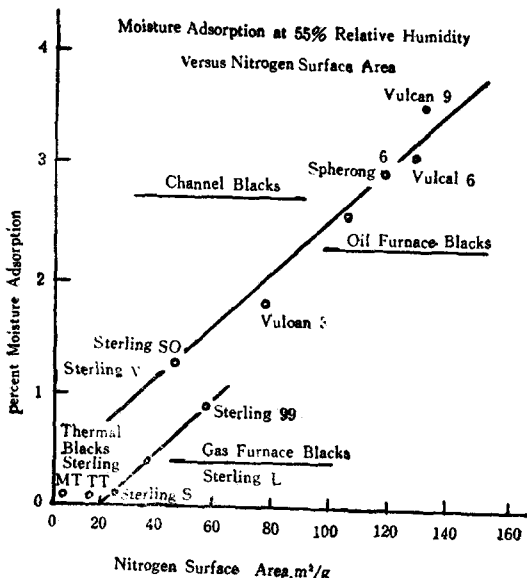


Fig. 1. Carbon black의 比表面積 對 水分吸着 %

一般的으로 高補強性的 carbon black 에 水分吸着量이 많다. 比表面積과의 關係로 살펴보면 高補強性的 carbon black 에서 2~3.5%의 水分吸着이 있고 그外 carbon black 에서 0.05~1.5% 程度다. (Fig. 1).

5. Carbon black 對 白色 充填劑에 依한 補強 及 天然고무의 空氣透過度

polymer 에 따라 空氣透過度가 다르고 天然고무 對 butyl 고무를 比較하면 約 8~10 倍의 耐透過性이 butyl 의 polymer 自體에서 賦與되고 있다. 非補強化된 天然고무의 경우가 補強된 고무에 比해 透過度가 크고 窒素보다 酸素가 常溫 및 高溫에서 透過率이 크다. carbon black 이나 白色 充填劑를 使用하였을때 透過度의 差가 별로 없으나 板狀 充填劑(laminar filler)를 使用했을때 透過度는 현저히 減少되고 있다. (表 2).

表 2. 天然고무 配合中 各種 充填劑에 依한 空氣透過表(Q×10⁻⁸)

充 填 劑	窒 素		酸 素		
	25°C	50°C	25°C	50°C	
純 고 무	6.4	21	18	49	
Carbon black (50phr)	MF	4.6	15.0	13.2	36.5
	FT	4.6	15.0	13.0	36.5
	VFF	4.2	14.0	12.1	34.0
	HAF	4.0	13.5	11.2	32.5
	EPC	4.2	13.9	12.1	34
	MPC	4.1	13.8	12.3	35
	白色 充填劑 (20% 體積%)	Calcium carbonate	4.8	15.7	13.6
Barium sulfate		4.9	15.8	13.8	38
ppt silica		3.8	12.3	11.1	31
Cab-o-sil		4.2	13.7	11.8	33
析狀 充填劑 (20% 體積%)	Graphite	3.1	10.1	8.8	24.5
	Bentonite	1.9	6.3	5.3	15
	Mica powdered	1.3	4.3	3.6	10.3
	Aluminium haks	2.0	6.4	5.4	15.0

6. Carbon black 種類別에 따른 電氣抵抗

고무에 carbon black 의 增量으로 急激히 電氣抵抗은 減少된다. 動的 運動이 過激한 고무에는 用途에 따라 必須條件이 各樣이겠으나 大體로 carbon black 의 過量 即 50PHR 以上에서는 彈性 發熱 切傷 疲勞 及 引張強度 等の 諸般 性能上에 支障을 招來하게 되므로 自然 carbon black 의 適量에서 優秀한 傳導性을 지닌 carbon black 을 選擇한다는 것은 매우 重要하다. 이와 같은 觀點에서 40~60PHR 로 만들어지는 平凡한 即 넓은 範圍에 걸쳐 適應性을 發揮할수 있는 carbon black

은 低電氣抵抗性的 傳導性 Carbon black이 가장 特效力이 있다. (Fig. 2).

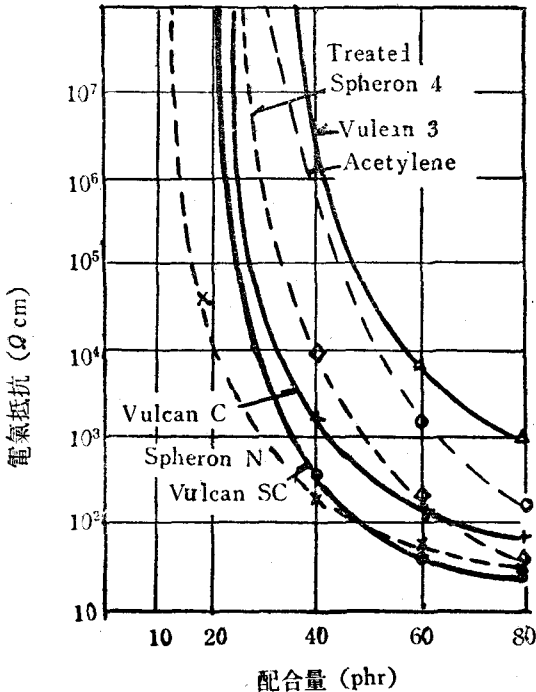


Fig. 2. SBR 1500配合中 Carbon black 增量對電氣抵抗

7. 天然 고무에 Carbon black 增量에 따른 物性變化度

Carbon black의 增量에 따른 고무의 補強度 變化를 調査하는데 다음과 같은 條件으로 試驗하였다.

(1) 配合表

Natural rubber #3	100
Zinc oxide	5
Stearic acid	3
Antioxidant	2
Paraffin wax	1
High aromatic process oil	3
Carbon black	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80
Sulfur	2.3 (2.5 for MPC Carbon black)
Accelerator CZ	0.5 (0.75 for MPC Carbon black).

使用된 Carbon black의 製造元

種類	商品名	製造元
ISAF	Statex 125	Columbian Carbon Co.
HAF	United 60 HAF.	United Carbon Co.
MPC	Kosmosbile S-66	"
SRF	Furnex	Columbian Carbon Co.

(2) 混練 Roll 條件

Size: 8"×27" 回轉比=1.06 Roll 表面溫度 60±5°C

(3) 混練順序 및 所要時間

時間(分)	混練順
0	HR (Masticated at Banbury)
5'	Carbon black, Zinc oxide,
15'	Stearic acid, Antioxidant
22'	Process oil, Paraffin wax.
25'	Curatives
30'	Passing ten times.
	Skeeting out.

(4) 加 黃

溫 度 : 136°C

加黃時間 : 30分, 45分, 60分

다음에 圖表화된 物性은 上記 加黃 時間에 依한것의 平均値인. 老化條件 120°C에서 3時間老化(Tube 式) 耐摩耗性試驗機 및 試料은 ASTM-D-394-59에 따라 136°C에서 60分間 加黃하여 만들어 試驗하였을때 高 補強性 carbon black은 增量에 따라서 耐摩耗性이 向上되고 있으나 大體로 50~70PHR에서 큰 變動이 없다. 對照의으로 中補強性 carbon black인 SRF의 耐摩耗性은 50~60PHR을 項點으로 매우 不良하며 高 補性的의것과 比較時 耐摩耗性을 爲主의 配合物에는 거의 使用할 수 없을 것 같다. 같은 高補強性 carbon black 中에서도 channel black보다 furnace black이 우수하며 이것은 carbon black의 製造工程에 依한 것보다는 oil로 裝造하였기 때문이다. 同一한 carbon 粒子徑을 가진 carbon black이라도 furnace black이 耐耗摩性으로 볼때 優秀하다. (fig. 3)

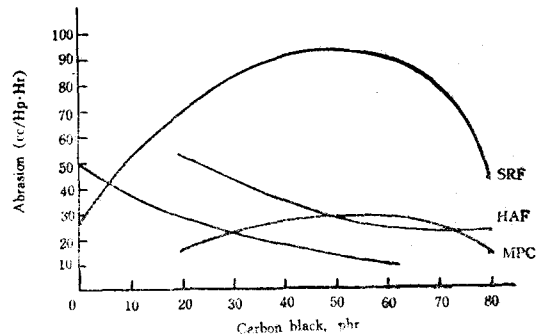


Fig. 3. Carbon black 增量에 따른 摩耗性 變化

引裂抵抗(Crescent型)一高補強性 carbon black은 40~60PHR에서 大體로 가장 큰 引裂強度를 나타낸다. 適量에서 ISAF black이 가장 우수하였다. 中補強性 carbon black인 SRF black은 40PHR以上에서 引裂強度의 低下가 거의 없는것으로보아 配合上에 物性 및 經濟의面에서 보다 有利한 分野임을 提示해 주고 있다. 老化後의 引裂抵抗에서 ISAF가 가장 높고 다음에 SRF順은 매우 興味있다. 老化後에 channel black인 MPC

black의 引裂強度低下가 甚한 것은 留意 할 點이다. (Fig. 4)

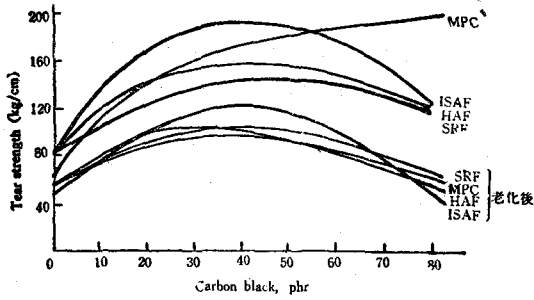


Fig. 4. Carbon black 增量에 따른 引裂強度變化

硬度—Carbon black의 增量에 따라서 繼續硬度的 增加가 있고 SRF, MPC, ISAF, HAF 順으로 硬도가 上昇되고 있다. 高補強性 carbon black의 硬도上昇率은 거의 一定하다. (fig. 5)

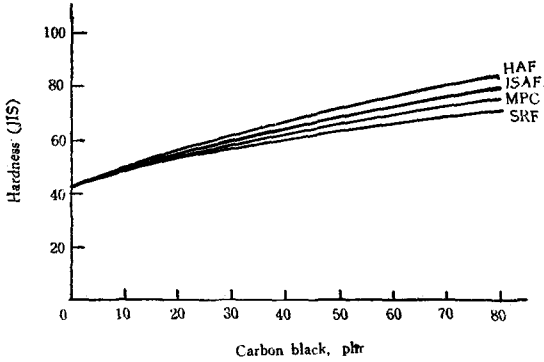


Fig. 5. Carbon black 增量에 따른 硬도變化

引張強度—40~50PHR에서 最大의 引張強度를 나타낸다. 本試驗에서 ISAF가 가장 우수하고 MPC, HAF SRF 順임을 나타내고 있으나 老化後에서 殘有引張強度는 역시 ISAF가 가장 優秀하고 다음에 SRF로 보아 耐熱性이 必要한 곳에 SRF의 使用이 아주 適切하다고 본다. (Fig. 6)

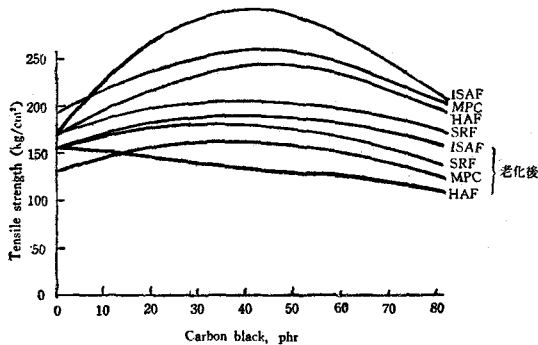


Fig. 6. Carbon black 增量에 따른 引張強度變化

反揮發性—Healey 型의 試驗機(ASTM-D-1054-55)에 依해 136°C에서 60分加黃하였고 試驗結果 SRF black은 50PHR까지 별 變化를 보이지 않으나 이 以上의 增量에서 漸次的으로 減少되고 있으며 MPC black은 50PHR 以上에서 HAF black보다 有利하나 ISAF black이 가장 낮다. 다시 말하면 粒子徑이 작을수록 彈性은 나쁘며 彈性을 絕對必要하는 製品일수록 中補強性의 carbon black 使用이 不可避하겠다. (fig. 7)

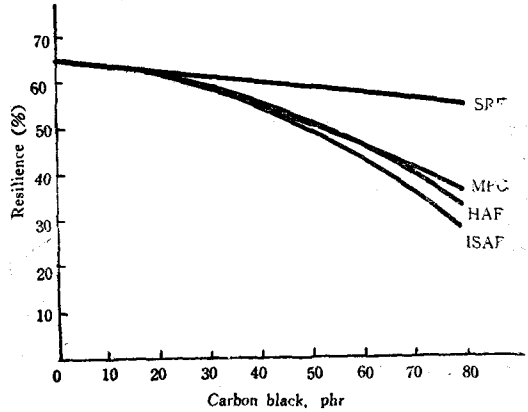


Fig. 7. Carbon black 增量에 따른 反撥彈性 變化

伸張率—中補強性 carbon black이 第一크다. 高補強性 carbon black 중에서는 furnace black보다 channel black의 伸張率이 더 크며 어느 carbon black을 막론하고 增量에 따라 상당히 伸張率이 減少되고 있다. ISAF black이 HAF black보다 伸張率이 크나 MPC보다 작으며 高引張強도와 더불어 매우 有利한 特性들을 여러 모로 많이 지니고 있다. (fig. 8)

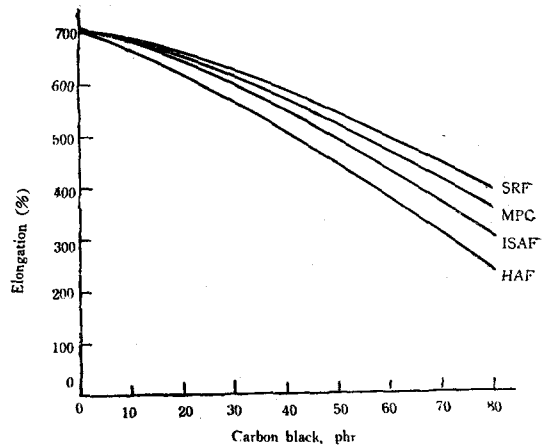


Fig. 8. Carbon black 增量에 따른 伸張率 變化

Modulus—增量에 따라 急激히 上昇하고 있다. 高補強性 carbon black일수록 높고, 粒子徑이 同一해도 channel black보다는 furnace black의 modulus가 높다. ISAF black이 HAF보다 modulus가 낮다. (fig. 9)

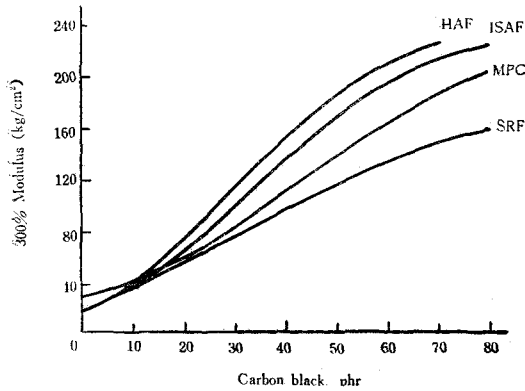


Fig. 9. Carbon black 増量에 따른 Modulus 變化

Demattia flex-crack—屈曲龜裂程度는 同一 配合에서도 加黃進行程度에 따라서 差가 생긴다. 試料는 ASTM-D-813-59 에 의한 mold 및 cutter 를 使用하여 136°C에서 45分 加黃해서 만들었다. 中補強性的 carbon black 이 耐屈曲龜裂에 優秀하다. 또한 carbon black 의 増量에 따라서 向上되는 傾向을 나타내고 있다. 65PHR 까지는 channel black 이 高補強性的 furnace black 보다 不良하나 그 以上の 量으로 使用되었을때 오히려 더 나은 結果를 가져왔다. 高補強性的 furnace black 은 増量에 따라 계속 耐屈曲龜裂性이 不良하다. (fig. 10)

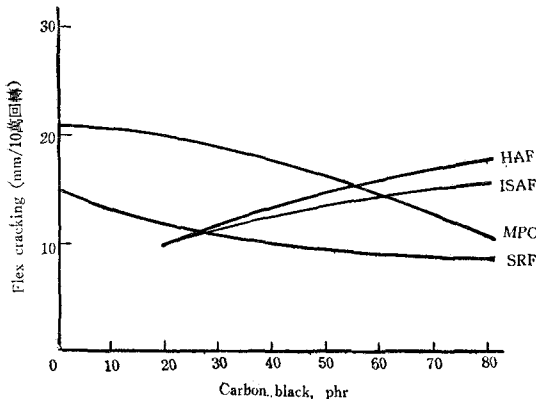


Fig. 10. Carbon black 増量에 따른 Demattia 屈曲龜裂變化

Mooney Viscosity 及 Scorch time—高補強性的 carbon black 일수록 Mooney 粘度가 높고 channel black 보다 furnace black 이 높다. 中補強性的 SRF black 이 가장 낮다. 모든 carbon black 은 増量에 따라 粘度의 上昇을 가져온다. scorch time 은 増量에 따라서 짧아지지만 MPC, HAF 의 경우 40PHR 以上에서 完만하다. channel black 이 furnace black 보다 scorch time 이 긴것은 pH가 낮기 때문이며 높은 pH를 가진 SRF의 scorch time 이 긴것은 mooney 粘度가 낮기 때문에 초

래된 結果로 보여 진다. 따라서 中補強性 carbon black 은 多量配合物에 있어서 作業上에 큰 安全度를 주는 結果가 된다. (fig. 11.12)

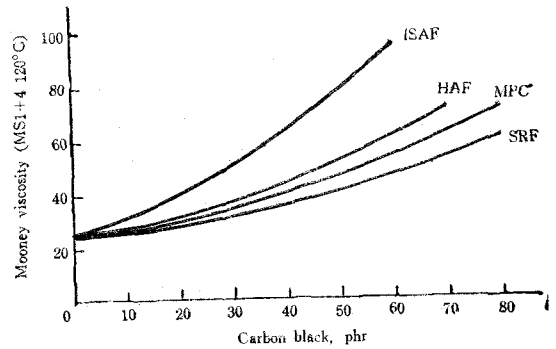


Fig. 11. Carbon black 増量에 따른 Mooney 粘度變化

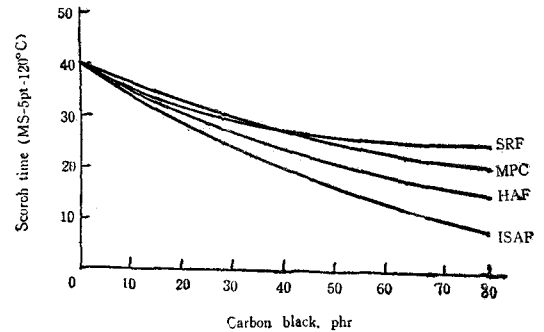


Fig. 12. Carbon black 増量에 따른 Scorch time 變化

綜 合

Carbon black 増量에 따른 物性變化를 以上の 試驗結果로 重要點을 簡略히 綜合하면

(1) 耐摩耗性은 高補強性 carbon black 으로 最大가 되고 이들 carbon black 中에서도 channel black 보다 는 furnace black 에서 더 優秀하다.

(2) 同一粒子徑에서도 furnace black 이 channel black 에 비해 耐摩耗性, 老化後의 引裂抵抗, 反撥彈性이 優秀하고 또한 mooney 粘度의 上昇과 더불어 Scorch time 을 短縮시킨다.

(3) 高補強性 carbon black 의 가장 큰 耐摩耗性 引裂抵抗은 兩條件을 滿足시키는데 50~60PHR 이다.

(4) 中補強性 carbon black 은 摩耗가 主目的이 아닌 製品에 引裂, 彈性 등을 優秀하게 賦與하고 抵發熱의 特性을 갖는다.

(5) channel black 의 scorch 性은 配合生地의 粘度가 클때 pH가 큰 furnace black 보다 빠르고.

(6) 高補強性 carbon black 은 scorch time 이 極히 짧고 Mooney 粘度가 높아 配合上에 이들 性質을 감안한 補完策이 必要하다.

8. SBR 에 對한 Carbon black 의 影響

大體로 天然고무에서와 같은 影響력을 SBR (hot, cold, oil-extended) 고무에서 볼수 있다. 가장 큰 差는 引張強度로 나타난다. 純粹한 SBR 의 引張強度는 아주 不良하고 天然고무의 것 에 비해 極히 작다. 이들 性質은 carbon black 을 加하므로 完全히 改善되지만 天然고무에서 얻을 수 있는 것 보다는 작다. 耐摩耗性은 carbon black 으로 補強될때 天然고무의 것 보다 普通優秀하다. oil-extended polymer 는 配合時 混入된 油도 原料고무와 同一히 取扱 卽 $\frac{\text{carbon black}}{\text{Polymer}}\%$ = $\frac{\text{carbon black}}{\text{polymer} + \text{oil}}\%$ 와 같이 配合하므로 거의 同一한 補強力을 얻는다. SBR 에서도 furnace black 이 channel black 보다 scorch 性이 빠르는데 역시 pH 가 낮은게 그 原因이 되겠다. SBR 配合生地의 押出物 등의 큰 收縮性及 表面의 거칠름은 carbon black 의 增量으로 改善된다. 더욱 收縮率은 構造black으로 減少된다. 이와 같은 性質은 天然고무에서 거의 없다.

9. 熱處理에 依한 Butyl-black 生地의 補強化

Carbon black 을 加한 butyl 고무는 熱處理過程을 거

치므로 機械的性質이 相當히 補強改善된다. 一般적으로 行하고 있는 熱處理方法으로서 ① 返復의 過程에 依한 熱處理로 black-butyl 의 masterbatch 를 30 分間 160° 蒸氣에서 加熱後 꺼내서 5 分間 整練하는 過程을 몇번 이고 返復하는 熱處理와 ② 靜的熱處理 卽 加熱하기를 오랜동안 繼續하였다가 그後 꺼내는 masterbatch 를 整練하는 方法과 ③ 動的熱處理에 依한 方法을 생각할 수 있으나 第三의 方法은 ① 과 ② 를 結付시킨 方法으로 banbury 內에서 10~30 分間 160°C 以上에서 混練과 加熱하는 方法이다. 이와 같은 熱處理로 Butyl 고무의 引張強度, 彈性, 耐摩耗性 modulus 의 向上이 있다. 熱處理效果에 channel black이 特効함때 이것은 carbon black 粒子表面에 붙어 있는 過多의 酸素에 依한 것이며 furnace black 은 少量의 硫黃 또는 p-dinitrosobenzene, p-quinone dioxime 을 混練初期에 加해 주므로 熱處理效果를 얻게 된다. selenium 은 硫黃보다 效果가 적고 tellurium 은 全然效果가 없다. 硫黃은 約 0.2 PHR, Polyer 0.6PHR 을 使用하였을 때 가장 效果가 크다. 熱處理를 하였을때는 原料고무의 表面粘着性이 多少減少되고 ozone 에 對한 抵抗이 多少 弱하게 되는 點은 一般의 物性向上과 運行됨을 留意해서 適切한 調節이 따라야 할 것이다.

<海外短信>

“새로운 天然고무의 技術規格 및 包裝”

새로운 合成고무의 新開發이 活潑하여 合成고무에 新高고무 使用量을 크게 侵蝕당하고 있는 現實에 直面하여 天然고무에 對한 새로운 規格화 和 使用促進을 위해 마라야 고무 研究所가 行한 世界的인 消費者調査와 마레이시아 產고무의 技術的特性的 廣範한 調査 및 마라야 國內外的 業界人과의 討議에 基礎하여, 標準 마레이시아고무의 本格的規格을 作成하기에 이르렀다. 技術的規格과 一定한 包裝要件을 骨子로 하는 “標準마레이시아고무”計劃의 實施가 1965年 3月 3日에 마레이시아 商工長官에 依하여 發表되어 1967年末에 登錄된 生産 供給業者가 42個에 이르렀으며 그 生産量도 날로 늘고 있어 다음에 SMR 에 對한 內容을 紹介하기로 한다.

ESEMAR

標準마레이시아고무(SMR)

1. 標準마레이시아고무(Standard Malaysian Rubber) 는, 마라야諸州 및 承認을 얻은 마레이시아의 其他의 地域에서 供給되는 天然고무이다.

2. SMR 은 壓搾한 부력形으로 112 lbs 를 넘지않는 베일로 包裝된다. 그러나 되도록 28"×14" 사이즈의 70 베일이 좋다. 베일은 포리에테렌製 슈이트 또는 其他 (62 page 에 계속)

SMR 各 等級品の 技術的規格

