

技術資料

低構造 Black 의 補强特性和 그 利用

白 奉 基

Abstracts

Low-structure black has proved to be a useful addition to the group of reinforcing fillers, allowing greater compounding flexibility and economy. Quite apart from the quality advantages, the volume used to date represents a considerable dollar saving by the rubber industry. Low-structure has also filled a need in a number of critical applications, and promises to become of increasing importance.

構造와 粒子란 用語는 Carbon black 의 形狀을 說明하는데 Carbon black 製造業界에서 오랫동안 使用되어 왔다. 熱分解 Black 은 電子顯微鏡으로 보면 많은 個個의 粒子가 거의 球形을 하고있다는 것을 알수있다. Channel black 에 있어서는 이러한 形狀의 粒子가 少數인 反面에 粒子가 鎖形狀을 한 이른 바 一次聚合을 이루고 있다. Furnace black 에 있어서는 粒子의 聚合結合이 廣範圍하다. 그러므로 種類別 差異點이 電子顯微鏡上에 明白히 나타난다 하더라도 粒子의 測定値는 大部分의 Black 의 境遇 그 正確度나 意味에 있어서 制限되어있다.

構造는 一次聚合의 全體形狀에 關係된다. 聚合의 緻密性, 크기 및 長短의 比가 構造의 概念을 決定하는 要素가 된다. 高 및 低構造 Black 은 아주 낮은 構造의 Black 이 熔融狀 小塊의 聚合으로 構成되어 있다 하더라도 種類에서 보다 오히려 그 程度에서 差異가 있다.

編輯註：本論稿는 筆者가 고무에關한 技術 研究次 滯美時 講議받은 內容을 抄錄한 것임

高抗張力, 引裂抵抗, 摩耗抵抗 또는 長期 間路上走行을 必要로하는 主要고무製品에는 Channel black 이 오랫동안 使用되어왔다.

約 10年前 補強성이 強한 HAF, ISAF 및 SAF Black 과같은 Furnace 系 Black 이 出現하였으며 HAF 및 ISAF 는 Carbon black 中 가장 重要한 位置를 차지하게 되었다. 이들 Black 은 經濟面으로나 實際使用面에서 大端히 利點이 많다. 特히 合成고무에 있어서는 그 作用性能이 크게 評價되고있다. 合成고무에서는 Channel black 의 混入分散은 困難하고 特히 押出工程에서는 操作이 困難하다. Furnace black 은 高構造를 가지고 있기 때문에 分散이나 押出이 容易하고 따라서 Channel black 보다 摩耗抵抗이 좋다.

(그림 1)에 粒子크기와 構造性別로 分類한 고무用 Black 을 나타내었다. Black 1 gr 當 1 ml 以上の 吸油量을 가진 水準에서 線을 그어 高構造 및 低構造 Black 으로 區分하였다.

HAF 및 ISAF 는 그 性質이 優秀하기는 하지만 경우에 따라 Furnace black 이 가지고 있는 性質中 몇가지 對等한 優秀한 性質의 低構造 Channel black 의 性質을 結合시킨 Black 이 必要할 때도 있다. 重要한 것은 Oil furnac에가 匹敵할만한 摩耗抵抗性 및 加工性을

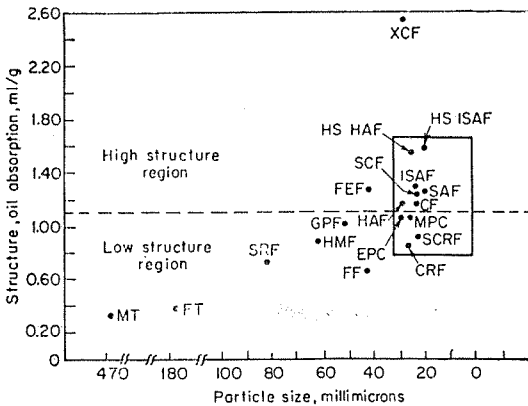


그림 1

진 高強力, 伸張率 및 引裂抵抗特性의 Channel black 을 生産하는 方法이다. 또 Black 은 發熱이 낮아야 하고, 切傷, 裂傷等에 抵抗이 強해야 한다. 이런 點에서 볼 때 必要한 Black 은 Oil furnace 法에 依해서 製造되어야 하고 生産原價도 이 Furnace black 이 싸다.

製造上 問題點은 高抗張力, 引裂抵抗 및 摩耗抵抗과 같은 補強性的 因子가 되는 粒子 크기의 維持 및 構造의 程度를 減少시킬 수 있는나이다. 數年前 粒子 크기를 變化시키지 않고 高構造 black 의 Oil furnace black 으로 構造가 相當히 낮은 Black 을 製造하는 方法이 開發되었다. 이 製造法은 火焰加成法(Flame additive)을 利用하는 것이다. 低構造 Black 은 Furnace 內에서의 精巧한 操作에 依해서 製造될 수 있는 反面 Flame additive process 는 훨씬 더 簡單하고 便利하게 되어있으며 生産費도 低廉하다. 低構造 Oil furnace black 의 모든 製造業者는 特許가 된 製造法을 採擇하고있다.

새로운 低構造 Black 의 製造를 刺戟하게 된 것은 많은 利用對象物이다. 타이어製造業者들은 走行時 騒音이 적고 부드러운 乘快感, 優秀한 타이어安定性, Tread 龜裂의 低減, 摩耗抵抗에 影響을 주지않고 耐切傷, 耐裂傷을

賦與하고 Skid 抵抗性 및 Braking 能力에 優秀한 性能을 주는 配合를 必要로하고 있다.

同時에 建設工事用 大型타이어는 高速 및 高荷重을 必要로하고 있으며 따라서 發熱이 問題되고 있다. 또 Channel black 은 價格이 引上되어 使用量도 줄어들고 있다. 이러한 여러가지 問題에 對處하게된 것이 價格이 低廉하고 性能이 優秀한 Oil furnace black 의 製造였던 것이다. 乘用車에 부드럽고 조용한 乘快感을 주기 爲한 構造耗 Black 의 當初의 使用目的은 아직 開發되지않고 있다.

乘用車의 大部分은 油展 SBR 을 使用하고 있으며 製造條件에 따른 限界分散, 道路安定性 및 多少 低下된 摩耗性等 여러가지 理由때문에 타이어製造業者들은 標準品을 使用하여 타이어構造 및 Tread design 의 變更으로 보다 부드러운 乘快感의 타이어를 製造하고 있다. 그러나 低構造 Black 은 타이어뿐만 아니라 타이어以外의 고무製品에 使用되고 있다. 먼저 이 低構造 Black 의 性質부터 檢討하기로 한다.

이 低構造 Black 을 說明하는데 用語가 여러가지 있다. 低構造 Black 은 Low-modulus black, Channel replacement furnace black, Easy processing furnace black 등으로 불리어지고 있다. Channel replacement furnace black 또는 CRF black 의 粒子 크기의 範圍에 들어가는 HAF 및 ISAF 및 Super channel black replacement furnace 또는 SCRF black 의 粒子 크기의 範圍의 ISAF 또는 SAF 中の 低構造 black 에 對하여 觀察하기로 한다. 이들 名稱 및 記號에 對한 業界의 公式的인 協定은 아직 없다.

大部分의 고무業界에서는 CRF 即 HAF 粒子 크기를 가지고있는 Black 에 關心을 가지고 있다. SCRF black 中 ISAF 粒子 크기의

Black 이 더욱 重要하고 SAF 粒子크기의 SCRF black 에는 關心이 적다.

(그림 1)을 擴大시킨 (그림 2)에 Black 間의 關係를 나타내었다. CRF 는 粒子크기나 Channel black 의 以下에 있지만 HAF, EPC 및 MPC 의 領域에 있다. 그러나 構造는 大端히 낮다.

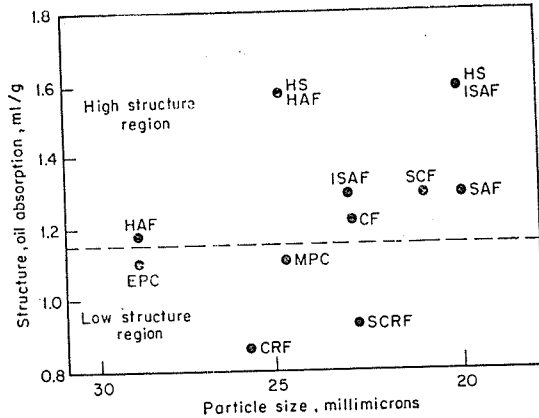


그림 2

反面에 SCRF black 은 ISAF 와 같은 粒子 크기를 가지고 있지만 構造가 顯著히 減少되고 있다.

(그림 3, 4, 5)에 CRF 의 強力 및 Modulus 를 EPC 및 HAF black 과 比較하였다.

(그림 3)에서 CRF 의 抗張力特性은 (天然 고무에 있어서) EPC black 과 匹敵하고 있으며 HAF 보다는 相當히 높다는 것을 알 수 있다. Modulus 에 있어서도 CRF 와 EPC 는 비슷하

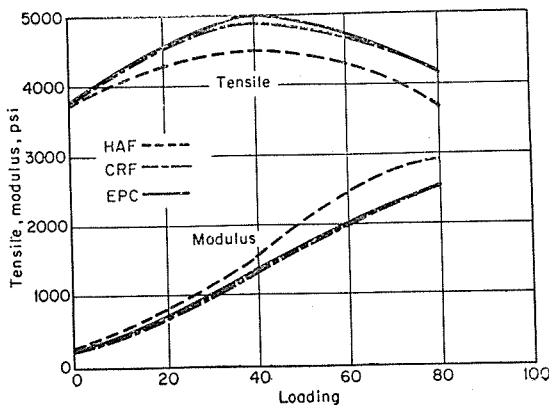


그림 3

나 HAF 보다는 若干 낮다. 이것은 勿論 Black 의 低構造特性을 反映하는 것이다.

SBR 1500 (그림 4)에 있어서는 配合量이 增加됨에 따라(約 30% 까지) Channel black 보다는 높은 抗張力을 나타내다가 다시 若干 떨어져 있다. HAF black 은 配合量이 적을 때 가장 높은 抗張力을 보이고 있다가 配合量이 많아짐에 따라 가장 낮은 抗張力을 보이고 있다. Modulus 는 Channel black 보다 若干 낮으며 CRF 및 EPC 는 HAF 보다 훨씬 낮다.

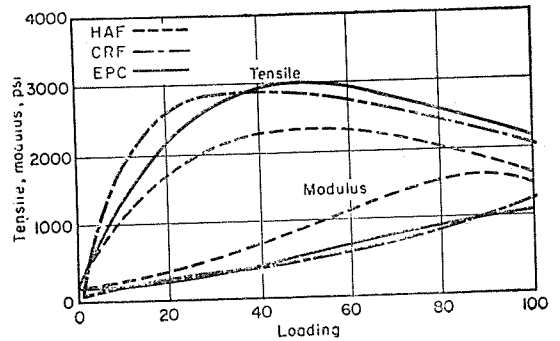


그림 4

Butyl 고무에 있어서는 (그림 5) 一般적으로 使用되고 標準配合量에서 抗張力이 Channel black 과 同一하다. HAF black 의 抗張力은 若干 낮다.

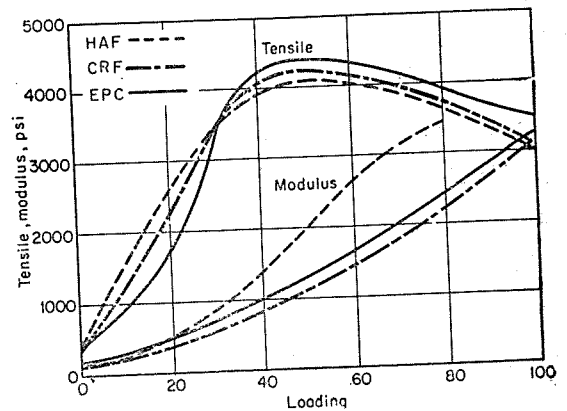


그림 5

CRF black 의 Modulus 는 Channel black 과 비슷한 曲線을 그리고 있으며 HAF black 보다 낮다.

摩耗抵抗의 關係는 使用고무 및 走行條件에 따라 달라진다. 一般的으로 摩耗抵抗에 있어서는 CRF 가 Channel black 보다 優秀하지만 HAF black 보다는 못하다. 다음 表는 天然고무로 된 乘用車타이어의 Tread 에 미치는 CRF 및 EPC 의 摩耗抵抗特性을 나타내고 있다.

Black 種類	配合量 (PHR)	走行哩數 (miles/mil)	Tread 摩耗率 EPC의 %
EPC	50	124	100
CRF	50	129	104
EPC	45	56	100
CRF	45	59	107
EPC	50	35	100
CRF	50	37	104

또 CRF 는 押出收縮이 Channel 보다 적다. 그러나 그 性質이 HAF 보다는 못하다. SBR 1500 에 있어서의 代表的인 關係는 다음과 같다.

Black	配合量 (PHR)	關係金型膨潤
EPC	50	100
CRF	50	97
HAF	50	88

粒子크기가 다른 Black 보다 더 작은 SCRF black 은 CRF black 보다 높은 抗張力, 引裂抵抗 및 摩耗抵抗을 고무에 賦與하고 타이어 및 다른 고무製品에 有用한 性質들을 가지고 있다. 또 이 SCRF black 은 正常構造를 가진 ISAF black 보다 높은 抗張力 및 伸張率을 보이고 있으나 摩耗抵抗은 若干 낮다.

타이어工業에서는 CRF를 많이 쓰고 있다. CRF 가 現在 使用되고 있는 製品은 다음과 같다.

- 天然고무를 使用하는 建設用大型타이어의 Tread
- 타이어의 Carcass 및 Inner liner

- 高速道路에 高速走行을 要하는 耐摩耗性이 優秀한 大型타이어 (특히 高度의 切傷 및 裂傷抵抗을 必要로하는 Off-the-road tire 用)

- Butyl 타이어 Tread

各種 工事用 大型타이어에 CRF black 을 使用하면 Channel black 보다 優秀한 摩耗抵抗 및 低發熱性의 타이어가 된다.

Butyl 고무에 있어서는 Modulus 가 낮으면 摩耗抵抗이 좋아진다고 한다. CRF 는 低 Modulus 特性을 가지고있기 때문에 Butyl 타이어의 Tread 및 Carcass 에 大端히 効果的이다.

SCRF black 도 亦是 다음과 같은 타이어工業에 쓰인다.

- 天然고무使用 Off-the-road 타이어
- 天然고무使用 大型타이어의 Tread
- Off-the-road 타이어의 再生用 天然고무Tread

이 SCRF black 의 用途는 CRF black 과 비슷하며 또 最大의 物理的 性質을 必要로하는 고무製品에 쓰인다. 例를 들면 SCRF black 은 天然고무에 Channel black 만 配合하여 引裂, 切傷 및 裂傷抵抗을 賦與했던 트럭타이어의 Tread 에 廣範圍하게 使用되고 있다. 低構造 black 配合의 Tread 는 路面이나 狹窄 道路에서나 過荷重의 車輛用에 特히 좋다. CRF Black 은 높은 伸張率에서 高度의 抗張力을 나타내는 特性을 가지고 있으므로 高級 Belt 用으로서 Channel black 과 代置할 수 있으며 配合單價도 低廉하다.

大部分의 工業用 고무製品의 規格에는 抗張力을 最少로 하고 있다. CRF 는 現在 使用하고 있는 HAF 配合고무의 抗張力 및 伸張率을 向上시키므로 大端히 有用한 것이다. 경우에 따라 이와같은 抗張力의 上昇의 性質 때문에 天然고무 代身에 合成고무를 使用할 수 있다. 이와같은 特性으로 配合量을 높여도 硬

度の影響은 적고 따라서 配合單價도 低廉하게 되므로 CRF는 魅力있는 配合劑가 된다.

CRF black은 또 Channel black을 使用해왔던 織布의 Friction에 쓰인다. 예를 들면 Channel black을 使用하여 만든 耐油性 Neoprene belt는 被覆, 壓延作業 및 完成製品에 여러가지 加工上 不便點 및 製品壽命의 短縮等의 문제를 일으킨다. CRF의 配合量을 增加시키면 加工性도 좋고 耐屈曲性 및 低發熱性의 Belt가 된다.

이외에 CRF는 여러가지 고무製品-신발, 신창, Belt cover, 電線被覆, 호오스類에 쓰인다.

現在 高度의 補強性 및 抵抗性을 고무에 賦與하는 Black이 開發段階에 있는 바 이 Black은 CRF를 活性化, 即 酸化 또는 酸素化시킨 것이다. 이 Black은 電氣抵抗性이 Channel black과 같다. 이 Black은 Cabot社에서 開發한 것인 바 CRX-114로 呼稱되고있다. <表 I>에 이들 Black의 物理特性을 比較하였다. Butyl 고무에서의 電氣抵抗特性을 살펴 보면 CRF는 10^4 ohm-cm, Channel black은 10^8 ohm-cm 그리고 CRX-114는 10^7 ohm-cm로서 差異가 大端히 크다.

<表 I>

Butyl 035		100	
Polyac		0.2	
亞鉛等		6	
Paraffin		6	
藥硅酸 알미늄		60	
Carbon black		40	
酸化鉛		8	
Dibenzo-GMF		6	
硫黃		1.25	
	PCE	CRF	CRX-114
300% Modulus(psi)	870	750	860
抗張力(psi)	1230	1230	1230
硬度	67	63	64
電氣抵抗, ohm-cm	10^8	10^4	10^7
押出收縮, %	56	56	54

餘他 性質은 모두 Channel black과 비슷하다.

前述한 바와같이 Channel black은 SBR에서는 分散이 나쁘며 HAF 및 ISAF black을 絕對量으로 많이 쓰고있는 理由는 이들 black의 高構造性 때문에 分散이 빠르고 容易하기 때문이다.

CRF 및 SCRF는 HAF 및 ISAF를 低構造化한 것이기 때문에 分散性에 疑問이 생길지 모르나 實際로 粘度 및 彈性이 높은 고무에 있어서는 一般的으로 行하여지고 있는 混合法을 쓰면 分散이 無難하다. 이 種類에 屬하는 고무는 天然고무, SBR(非油展) Neoprene 및 Nitrile 고무 等이다.

그러나 Butyl 고무 및 油展 SBR 등과 같은 軟質고무에는 다른 方法을 써야한다. 即 混合時 剪斷力을 높여야한다.

油展 SBR에 있어서는 高粘度 第一段階混合法을 使用해서 고무의 一部分 따로 分離해서 混合作業을하면 多量의 Black의 混入이 可能하다. 이렇게해서 얻은 配合고무는 剪斷力이 높아 Black의 凝集을 減少시킬 수 있다. 이 외에 第2段階 混合法보다 効果的이고 經濟的인 方法은 Banbury를 使用하는 單一混合法으로서 Banbury 自體의 外的 剪斷力을 十分 利用할 수있다. 特히 注意해야 할 것은 고무의 粘度, Banbury 溫度等이다.

油展고무의 分散難點은 Latex-oil-SBR을 使用함으로써 除去될 수있다. Butyl 고무에 Black의 溶液狀 Masterbatch를 使用하면 分散이 改良된다. 여기에는 低構造 및 活性低構造 Black이 使用된다.

CRF 및 SCRF black의 使用量이 急速히 增加하고있는 것은 當然한 일이다. 이 CRF Black의 使用量은 非타이어部間보다 타이어가 훨씬 많다. 그러나 非타이어에도 漸增하고 있다. SCRF의 使用量의 大部分은 타이어가

차지하고 있다. 타이어部門에 있어서의 使用量 增加速度는 非타이어部門 보다 빠르다. SCRF는 一般用途의 Black 보다 判異한 特殊 Black 이라고 생각하여야 한다.

物理的 性質이 優秀하다는 理由外에 CRF의 使用量이 增加一路에 있는 重要한 理由는 價格이 Channel black 보다 13/4 cent 싸다는 것이다. 더욱 輸送에 있어서 費用을 節減할 수 있는데 그 理由는 첫째, CRF의 容積密度가 Channel black 에 比하여 높아서(即, 單位重量當의 容積이 낮음) 輸送費가 節約되고, 둘째

로 輸入稅가 낮아지기 때문이다.

(그림 6)은 CRF black 의 價格差가 13/4 cent 로 보았을 때 1000 lbs 의 Black 을 最終까지 混合時의 配合原價의 節約을 나타내고있다.

結論的으로 低構造 Black 은 補強性 充填劑中 有用한 部分을 차지하고있다는 것이 判明되었으며 配合技術이나 經濟的인 面에서 볼 때 伸縮性이 크다. 品質改良問題를 別途로 하더라도 이 低構造 Black 은 고무製品의 生産原價를 相當히 切減시키고 있다.

