

# 고무용 Carbon black (I)

白 奉 基 編

1. Carbon black 의 種類
2. Carbon black 의 製造法
3. Carbon black 의 成分과 性質
4. Carbon black 의 混合과 未加黃고무에 미치는 影響
5. 加黃고무에 미치는 影響
6. Carbon black 의 性質과 用途

粒狀으로 하고 있다. Colour black 은 印刷잉크, 塗料, Carbon 紙, 플라스틱 等に 쓰이며 고무 用에 比하여 粒子가 작다. 電池用 Black 은 乾電池에 쓰이는 것으로 普通 Acetylene 의 熱分解 Black 을 使用한다. 고무用 Black 은 配合作業 또는 加黃고무에 미치는 性能에 따라 다음과 같이 分類된다.

## 1. Carbon black 의 種類

Carbon black 은 Gas, 기름 等の 含炭素物質 을 不完全燃焼 또는 熱分解시켜 만든 微粉末物質(Colloid)이다. 이의 主成分은 本質의 으로는 炭素이지만 正確한 分析結果에 依하면 少量의 水素, 酸素, 硫黃, 水分, 灰分 및 Tar 質 等이 含有되고 있다.

Carbon black 의 製造法에 依해서 分類하면 不完全燃焼法 Black, 連續不完全 燃焼法 Furnace 法 Black, 不連續熱分解 Furnace 法 Black, 連續熱分解 Furnace 法 Black 으로 分類된다. 不完全燃焼法 Black 의 代表的인 것은 Channel black 이며 連續不完全燃焼 Furnace 法 Black 과 不連續熱分解 Furnace 法 Black 은 普通 Furnace black 이라고 呼稱되고 있으며 特性이 다른 여러가지 品種이 있다. Carbon black 을 用途에 依해서 分類하면 고무用 Black, Colour black, 電池用 Black 으로 分類된다. 고무용 Black 은 特性이 다른 많은 種類가 있으며 取扱을 便利케 하기 爲하여

### 1) Channel Black

Hard Processing Channel (HPC)  
Medium Processing Channel (MPC)  
Easy Processing Channel (EPC)  
Conductive Channel (CC)

### 2) Furnace black

Super Abrasion Furnace (SAF)  
Intermediate Super Abrasion Furnace (ISAF)  
High Abrasion Furnace (HAF)  
Medium Abrasion Furnace (MAF)  
Fast Extrusion Furnace (FEF)  
Fine Furnace (FF)  
High Modulus Furnace (HMF)  
General Purpose Furnace (GPF)  
Semi-Reinforcing Furnace (SRF)  
Fine Thermal (FT)  
Medium Thermal Furnace (MTF)  
Conductive Furnace (CF)  
Super Conductive Furnace (SCF)

## 2. Carbon black 의 製造法

Carbon black 의 製造方法中 Channel 法 및 Furnace 法에 對하여 簡單히 說明한다.

### 1) Channel Process

天然가스를 鐵製燃焼室의 特別히 設計된 火口(Lava tip)에서 不完全燃焼시킬 때 불꽃

중에서 生成되는 Carbon 은 Channel 表面에 附着됨으로 Channel 을 前後로 움직여 Hopper 에 떨어트린다. 떨어진 Black 은 겉보기比重이  $48\text{kg/m}^3$  程度이며 불꽃에서 Channel 上에 附着한 Tar 狀 物質이 Cokes 狀 物質로 된 것이다. Channel 의 녹 등이 Grit 狀이 되므로 Hopper 下部의 Screw conveyor 로 Cyclone boiler 에 運送시켜 Grit 를 除去한다. 다시 Carbon 을 Micropulverizer 에 옮겨 除去되지 아니한 Grit 를 微粉으로 만든다. 다음 攪拌탱크로 옮겨 攪拌後  $160\sim 190\text{kg/m}^3$  의 겉보기比重으로 만든다. 잉크用 으로서는 이 程度면 充分하나 고무用으로 사용하기 爲해서는 다시 造粒裝置로 옮겨 20~60 mesh 程度의 粒狀으로 만든다. 겉보기比重을  $320\sim 400\text{kg/m}^3$  으로하여 貯藏탱크에 貯藏한 다음 製品으로서 紙袋 또는 Hopper car 로 運搬한다.

(그림1)에 工程을 簡單히 説明한다.

이라고 하며 이 以外の Black 을 Non-impingement black 이라 한다. 고무用 Black 의 收量은 가스  $1000\text{m}^3$  當  $160\sim 330\text{kg}$  이다.

2) 連續不完全燃燒 Furnace 法 (Partial Combustion Furnace Process Continuous)

이 方法은 特別히 設計한 燃燒爐에 가스, 기름, 또는 이의 混合物를 미리 定해진 量의 空氣와 같이 連續적으로 送入하여 不完全燃燒를 시킨다. 爐의 構造, 燃燒 Burner, 作業條件이 Black 의 品質을 左右한다. 爐의 溫度는  $1200\sim 1430^\circ\text{C}$  가 普通이다. Carbon 은 燃燒가스中에 混入되어 煙道를 通하여 Spray cooling tank 에 들어가 約  $200\sim 260^\circ\text{C}$  로 冷却된 後 電氣沈澱槽에 들어간다. 여기서 粒子의 集合過程이 일어나서 다음 Cyclone 捕集室에서 大部分의 Carbon 이 gas로 부터 分離된다. 燃燒가스는 다시 Bag filter 로 完全히 Carbon 을 引出한 다음 排出된다.

捕集된 Carbon 은  $130\sim 190\text{kg/m}^3$  의 겉보기比重을 가지지만 Micropulverizer Magnetic Separator 를 通過하여 造粒裝置로 옮겨져서  $350\sim 400\text{kg/m}^3$  의 겉보기比重을 가진 細粒子가 되어 貯藏탱크에 貯藏된다.

收量은 SRF 가  $140\sim 190\text{kg}/1000\text{m}^3$ , HMF 가  $100\text{kg}/1000\text{m}^3$ , FF 가  $60\text{kg}/1000\text{m}^3$  이며 Oil base 에서는 HAF 가

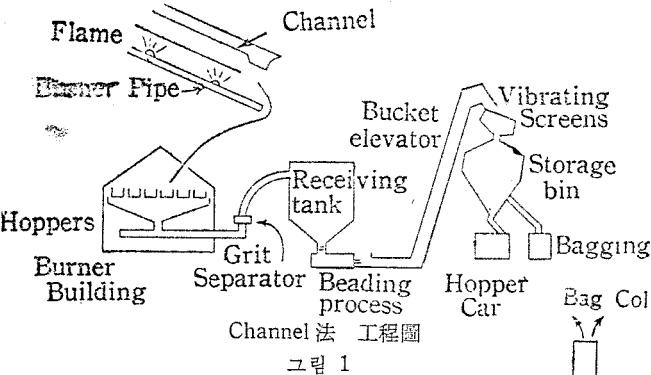
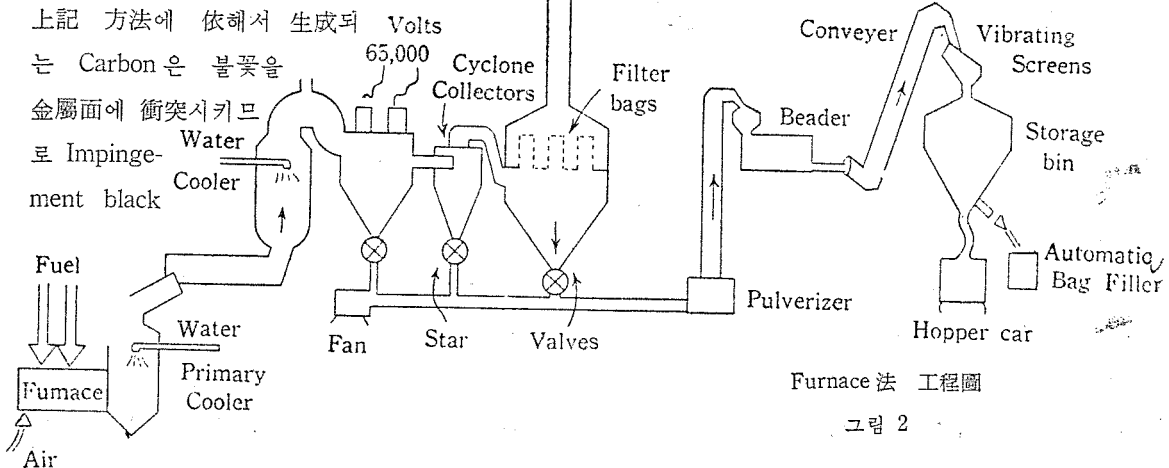


그림 1

上記 方法에 依해서 生成되는 Carbon 은 불꽃을 金屬面에 衝突시키므로 Impingement black



Furnace 法 工程圖

그림 2



Type	Carbon Black 的 種類	製 造 社	色相	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	直徑 m $\mu$	揮發 分 (%)	水分 (%)	灰分 (%)	pH	吸油 量 (cc)	DPG 吸着	benzol 抽出 (%)	電 氣 抵 抗 ( $\Omega$ -m)	氣 抗 比 重
MPC	Dixie R-1 (Kosmobile HM 斗 同一)	United												
	Croflex TH (〃)	〃												
	Kosmobile S-66 (Dixiedensed S-66 斗 同一)	〃												
	Micronex Standard	Columbian		98	60				4.5					1.75
	Spheron 6	Cabot	83.5	120	4.50			0.05	3.8	1.19		0		1.80
	TX	Huber												
	Continental A	Continental	82- 88	92-96	25- 30	4.5- 5.0	2.0	0.03	4-5	0.8	40- 45			
	Witco I (Continental A 斗 同一)	Witco												
	Atlantic 109	Johnson												
	Supreme MM	Imperial												
	Arrow TX-MPC	Huber												
HPC	Kosmobile (Kosmobile 斗 同一)	United	87	165	19	5.7		0.15	4.7	1.20	13.3			9
	Kosmobile 66 (〃)	〃												
	Dixiedensed 66 (〃)	〃												
	Kosmos T (〃)	〃												
	Dixie Ordinary (〃)	〃												
	Crow (〃)	〃												
	Croflex (〃)	〃												
	Micronex Mark II	Columbian												
	Spheron 4	Cabot	82.3		25	4.5		0.04	4.0	1.18	49.9	0		
	HX	Huber												
	Continental F (Witco 6 斗 同一)	Continental	80- 90	110	205- 2	5.0- 5.5	2.0	0.03	4-5	0.08	50	0.10		1.8
Contnental D (Witcoll 斗 同一)	Continental		96	25- 27	5.0			4.1	0.81	45				
Continental E	〃													
Atlantic 98	Johnson													
Supreme SH	Imperial													
CC	Voltex	United	68.0	387	8	6.3	1.30	0.03	4.6	160- 180	29.8	0.01		2
	Kosmink (Dixie 5 斗 同一)	〃	78.8	139.3		4.8	1.99	0.07	4	142	18.2			50
	Kosmos BB	〃												
	Conductex	Columbian												
	Spheron C	Cabot												
	Spheron I	〃								12.5				
	Spheron N	〃												
	CX	Huber												
	Continental R-20	Continental		170	15- 17	4.5	1.5	<0.03	5.0	0.55	93	0.10		1.8
	Continental R-30	〃		196	13	4.0			5.5	0.45				
Continental R-40	〃		250	10	4.0		<0.03	4.4	0.90	93	0.169		1.8	
Kosmos 60 (Dixie 60 斗 同一)	United	90.7	81.4	38.0	1.33	0.18	0.29	8.8	1.87		0.09		1.1	



Type	Carbon Black 의 種類	製 造 社	色相	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	直徑 m $\mu$	揮發 分 (%)	水分 (%)	灰分 (%)	pH	吸油 量 (cc)	DPG 吸着	Benzol 抽 出 (%)	電 氣 抵 抗 ( $\Omega$ -m)	氣 比 重
FEF	Kosmos 50	United												
	Philblack A	Philips	95.7	29.0	80.0	1.09	0.54	0.13	8.5	1.72			1.8	
	Statex M	Columbian												
	Sterling SO	Cabot	95.0	—	42	0.82		0.08	8.5	1.04		0.02		
	Arovel FEF Continex FFX	Huber Continental												
SAF	Kosmos 85	United												
	Philblack E	Philips		135.1	17.5		0.57	0.47	8.4	1.34			0.40	
	Statex 160 Vulcan 9	Columbian Cabot												
ISAF	Kosmos 70	United												
	Philblack 1	Philips		116.8	28.6		0.97	0.44	8.2	1.27			0.32	
	Statex 125	Columbian												
	Continex ISAF	Continental												
	Aromex ISAF Vulcan 6	Huber Cabot												
GPF	Kosmos 35 97	United												
	Statex G	Columbian												
	Sterling V	Cabot		29.2	55.7		0.33	0.23	9.0	0.99		0.20		
	Arogen GPF	Huber												
CF	Kosmos (Dixie 97 外 同一)	United												
	Kosmos CF	—												
	Statex A	Columbian	92	62.8- 71.5	49.8	2.3	0.87	1.50	8.1- 9.5	1.09	11.4	0.02	1.5- 2.2	
	Sterling I	Cabot												
	Shawinigan	Shawinigan	94	56	50	1.81	0.14	0.03	5.1	2.90			0.5	
	Acetylene Hilfo	"												
	FB 200													
	Vulcan C	Cabot												
	SC XC-72	Huber												
	Aromex CF Continex CF	Continental												
Acetylene	P-1101	獨 逸												
	P-1250	"	85.7	74.1	42.0	0.72	0.27	0.03	5.4	1.76		0.03	1.3	
FT	P-33	Therm- atomic	105	23		1.5			6.3	0.62	1.1		1300	
MT	Thermax	Therm- atomic	116	19		0.7			6.3	0.48	0.2		2	
Napht- halene	CK-3	獨 逸												
	CK-4	"	85.9	85.1	37.0	5.08	2.68	0.05	3.4	1.27		0.53	42.0	

1) Carbon black 의 化學的 組成

Carbon black 은 主成分이 炭素이지만 이 外 少量의 水素와 酸素를 含有하고 있다. 이것이 Black 의 性質에 큰 影響을 준다. 不純物로서 硫黃, 灰分, Tar 質, 水分을 含有하고 있다.

a. 水素: 普通 0.3~0.7%의 水素를 含有하고 있다. 이것은 Carbon black 生成時 芳香族 多環縮合이 不完全하기 때문에 殘留하고 있는 것으로 알려져 있으며 이의 結合位置는 Black 의 性質에 關係되는 것이며 Austin 은 Channel black 에 있어서는 結晶子層面의 末端炭素原子에, Oil furnace 에서는 Random carbon 에 集中하고 있다고 說明하였다. 그러나 一部는 酸素와 結合하여 官能基로서 特히 粒子表面에 存在하고 있는 것이다. 또 Stearn 은 臭素의 熱吸着의 研究에 依해서 Ethylene 型 不飽和結合의 存在를 推定하고 있다. Studebaker 는 水素含有率이 높은 Black 은 電氣抵抗이 높다고 主張하였다.

b. 酸素: Furnace black 은 1% 以下, Channel black 은 3~4%를 含有하고 있어 兩者間에는 明確한 差가 있다. 酸素는 粒子形成後 空氣와의 接觸에 依한 自動酸化의 結果 結合되는 것으로 看做되고 있다. Furnace black 은 Channel 에 比하여 空氣와의 接觸이

적기 때문에 酸素量이 낮지만 이것을 一酸化炭素와 二酸化炭素 中에서 加熱하면 酸素含有率이 增大한다는 것을 알 수 있다. 고무用 Black 의 水素含有率과 酸素含有率間에는 (그림 4)와 같은 關係가 있다.

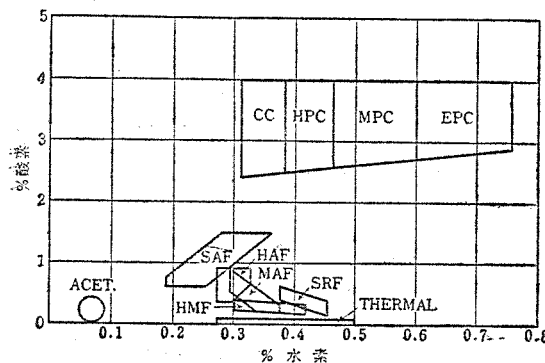
c. 揮發分: Black 粒子에 含有되고 있는 水素및 酸素는 空氣를 遮斷하여 加熱하면 水素, 一酸化炭素, 二酸化炭素로 分離된다. 이것을 揮發分이라고 하지만 Channel black 에서는 5%, Furnace 에서는 1% 程度로 酸素含有率이 높은 Channel 이 顯著하게 많다.

d. 硫黃: 1% 以下の 硫黃이 檢出된다. 이것은 原料中 硫黃이 Black 粒子에 化學的으로 結合되고 있는 것인데 Black 의 性質에 미치는 影響에 對하여서는 論及된 것이 거의 없다.

e. 灰分: Channel black 에서는 0.1% 以下이며 이것은 主로 불꽃을 接觸시킨 Channel 의 녹(鏽)이다. Furnace black 에서는 1% 可量 含有되어 그 含量이 Channel black 보 다 훨씬 높는데 이것은 燃燒가스에 直接 吸入시킨 冷却水의 鹽分에 依해서 生成된다.

f. 水分: 普通 1~3%의 水分을 含有하고 있는데 이것은 粒子表面에 吸着되어 있다. 따라서 表面積이 큰 Black 일수록 含有率 이 높다. 그러나 酸素의 含有率이 높을 수록 水分含有率이 높은 것을 보면 粒子表面의 化學特性에도 關係가 있는 것으로 생각 된다.

g. Tar 分: 이것은 熱分解가 不充分한 炭化水素가 粒子에 吸着殘存하고 있는 것으로 有機溶媒에 依하여 抽出分離할 수 있다. 普通 1%以下이지만 含有量이 높으면 Migration 에 依하여 汚染성을 나타낸다.



Carbon black 의 酸素 및 水素 含有量과의 關係

그림 4

2) Carbon black 의 化學的 性質

Carbon black 의 化學的 性質에 對하여 많

은 研究가 發表되고 있다. Carbon black 은 硫黃과 反應하여 硫化水素를 發生함과 同時에 Black 粒子 自身도 硫黃에 먹힌다. 이것은 溶劑抽出에 依하여 分離할 수 없다. 이 反應은 芳香族炭化水素에서도 볼 수 있으며 硫黃含有量은 Black 의 結合水素量과 表面積에 比例적으로 增加한다. 이렇게 해서  $\rightarrow C-S$  또는  $\rightarrow C-SH$  를 生成해서 고무-硫黃-Carbon 과 連結하여 고무의 架橋가 일어나 Black 粒子에 依한 補強作用이 일어나는 것으로 생각되고 있다.

Carbon black 을 天然고무와 混合하여 熱處理하면 고무중의 窒素의 大部分은 Black 에 結合된다. 普通 쓰이는 有機促進劑는 含窒素化合物이 많지만 이 反應에 依하여 이들 促進劑는 Carbon black 에 捕促된다. 이 反應은 結合酸素量이 많을 수록 強해지며 酸素가 많은 Channel black 에서는 加黃이 遲延된다. Carbon black 을 고무와 混合하면 硫黃 및 其他 藥品이 存在하지 않을 때도 고무의 一部는 Black 에 吸着되어 Benzene 不溶性의 Gel 이 生成된다. 이것을 Bound rubber 또는 Carbon gel 이라고 한다. 一般的인 吸着은 發熱性으로 低溫일 때 크지만 이때는 素練溫度가 높을 수록 Carbon gel 이 많아 짐으로 化學的 吸着이라고 한다.

Carbon black 을 물에 分散시켜 끓여 上澄液을 除去한 懸濁物狀의 pH 를 Carbon black 의 pH라고 하며 Channel black 은 4~5 로서 酸性을, Furnace black 은 7~10 으로서 Alkali 性을 나타낸다. Carbon black 의 pH는 酸素含有率 또는 揮發분이 많을 수록 낮고 이와 一定關係가 있는 것으로 생각된다.(그림5)는 Carbon pH와 揮發분의 關係를 나타낸 것이다. pH가 낮은 Channel black 은 加黃이 늦음으로 促進劑 및 硫黃을 많이 配合할 必要

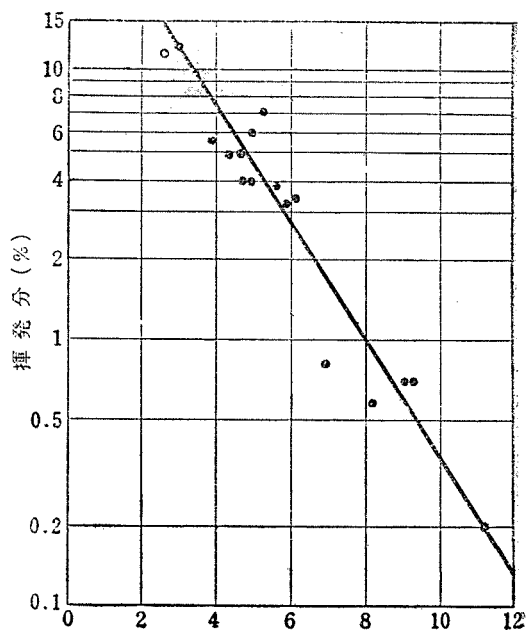


그림 5

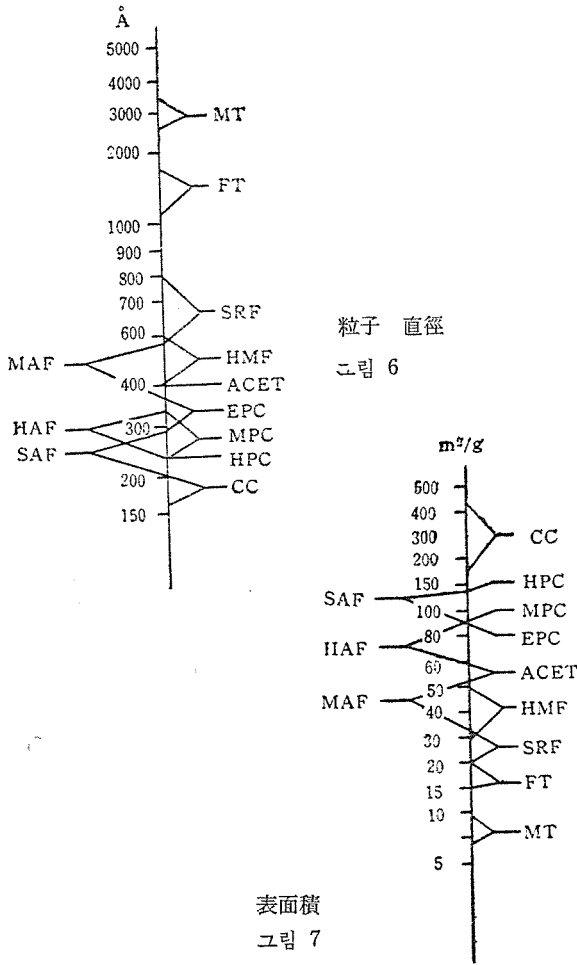
가 있으며 pH가 낮은 Furnace black 은 Scorch가 빠르다. Black 의 種類에 따라 pH가 다른 理由는 Black 粒子는 多數의 縮合多環芳香族으로 構成된 電子供給體로서의 性質이 있어 물을 解離하여  $H^+$  이온을 吸着하여  $OH^-$  이온을 殘留시킴으로 純粹한 Carbon black 은 Alkali 性을 나타내지만 酸素含有量이 많은 때는 電子供給體로서의 性質이 阻止되어 그 結果 酸素의 結合型式에는 酸性型的  $(C_2O_2)_n$  가 있기 때문에 酸素가 많은 Channel black 에서는 酸性을 나타낸다고 說明되고 있다.

### 3) Carbon black 의 粒子大와 表面積

Carbon 粒子의 形狀을 電子顯微鏡으로 觀察해보면 大部分 球狀인 것을 알 수 있으며 다만 Acetylene black 의 表面에는 多少의 凸凹이 있고 燃燒法 Black 중에는 가운데가 비어있는 이른 바 中空粒子가 있다는 것도 알 수 있다. 粒子의 크기는 ①電子顯微鏡에 依한 方法, ②窒素, 沃素, Methylene blue 등의 吸着量으로 부터 表面積을 求하여 計算하는 方法이 있다. 고무用 Black 의 粒子크기와 表



面積 間에는 (그림6 및 7)과 같은 範圍에 있다.



粒子 直徑  
그림 6

表面積  
그림 7

4) 粒子的 結合狀態와 吸油量

Carbon 粒子 相互間에 作用하는 二次的 引力으로 Carbon 粒子는 鎖狀으로 連結되어 集合體를 만든다. 集合體의 크기는 Carbon의 種類에 따라 다르지만 이런 構造를 가지고

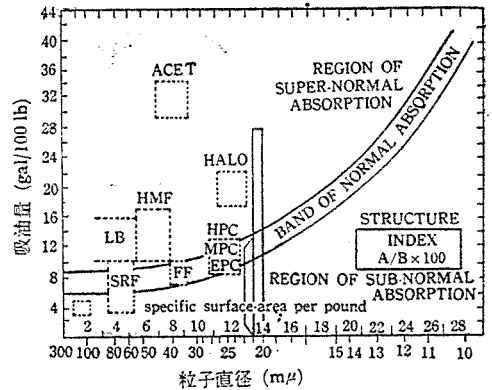
<表2>

Carbon black의 種類와 各種고무의 適合性

		標準粒子徑 (m $\mu$ )	天然 고무	SBR	Master- batch	NBR	Stereo- rubber	IIR	CR	Hypalon	Silicone rubber
Channel	HPC	23~26	○	○	○		○	○			
	MPC	24~30	○	○	○		○	○		○	
	EPC	29~35	○	○	○		○	○		○	
	CC	23~26	○	○	○		○	○		○	

쉬운 Black 일수록 Modulus가 높은 加黃고무가 된다.

吸油量은 普通 一定量의 Carbon을 유리板上에서 亞麻仁油를 滴下하여 반죽을 만든 다음 最後의 一滴으로 全體가 連結된 단단한 보—루에 모이는 點을 檢査하여 ml/g, g/100g, gal/100lb, 등의 單位로 表示한다. 吸油量은 粒子的 크기에 關係되지만 同一粒子的 크기를 가진 것은 構造가 發達度에 關係되고 構造가 發達할 수록 크다. (그림 8)에서의 構造指數는 Carbon의 吸油量을 測定해서 얻은 算術值로서 同一 粒子徑의 Normal carbon의 吸油量에 依하여 그 値가 區分되고 있음을 나타내고 있다.



Carbon black의 吸油量과 形狀係數

그림 8

5) Carbon black의 種類와 各種고무에의 適合性

一般의으로 各種고무에 使用되는 Black은 다음과 같다. <表2>.

Furnace	SAF	14~27	○	○	○		○	○			○
	ISAF	17~28	○	○	○						○
	HAF	26~35	○	○	○		○	○			○
	FF	40~56	○	○		○					
	FEF (MAF)	31~58	○	○		○		○		○	○
	HMF	46~66	○	○	○						
	GPF	50~65	○	○					○		
	SRF	59~86	○	○	○				○		
	ECF										
	SCF	16~25									
	CF	20~30									
	Thermal	MT	270~500	○							
FT		120~190	○								
Acetylene black		35~45									

— 參 考 文 獻 —

1. M.L. Studebaker : Rubber Chemistry and Technology, 30, 1400-1483(1957)
2. M.L. Studebaker, Carbon Black, A Survey for Rubber Compounder(1954)
3. W.M. Hess and F.P.Ford, Rubber Chemistry and Technology, 36, 1175(1963)
4. "Recent developments in carbon black," N.C.H. Humpreys, Rubber Plastics Age 44, (1963)
5. "Latest grades of high structure carbon black for the newer polymers", H.C. Staffen,(1963)
6. "Influence of the structure of carbon black on the properties of rubber", H.L. Figielski(1963)

7. "Carbon black-synthetic rubber masterbatches, Phillips Petroleum Co. Mar. 1964
8. "Vulcanizing rubber containing acidic carbon black," Phillips Petroleum Co. April 14, 1967
9. Maurice Morton, "Introduction to Rubber Technology", 1966.
10. "Synthetic Rubber Handbook" published by Asakura bookstore, Tokyo, Japan, 1960
11. "Synthetic Rubber by Tadebayashi, Tokyo, Japan, 1965
12. "Introduction to Rubber Technology" published by Japan Rubber Manufacturer's Association, 1962

— 다음 號에 繼續 —

(編者：本會 技術課長)