

## 配合고무에 있어서의 카아본 블랙의 Rheometer Data

※  
白 奉 基 · 李 郁 相

表 1. 고무用 카아본 블랙의 代表的인 物理 化學的 性質

| 呼 稱  | 加熟減量    | 比表面積  | DBP               | 水素含量    | 酸素含量 | 加 黃  | 引張強度     |                    |                    |                    |
|------|---------|-------|-------------------|---------|------|------|----------|--------------------|--------------------|--------------------|
|      |         |       |                   |         |      |      | 145°C    | 300%引張應力           | 300%引張應力           |                    |
| ASTM | Type    | %     | m <sup>2</sup> /g | 吸 着 值   | %    | %    | (分)      | kg/cm <sup>2</sup> | kg/cm <sup>2</sup> | kg/cm <sup>2</sup> |
| N219 | ISAF-LS | 2.5이하 | 105~135           | 76~88   | 0.21 |      | 15<br>30 | -35이상<br>-21       | -53이상<br>-58       | -18이하<br>-23       |
| N220 | ISAF    | 2.5 " | 110~140           | 113~125 | 0.28 | 1.0  | 15<br>30 | -46<br>-35         | -19<br>-19         | +16<br>+16         |
| N242 | ISAF-HS | 2.5 " | 110~140           | 124~136 | 0.20 |      | 15<br>30 | -49<br>-42         | -7<br>-7           | +28<br>+28         |
| N326 | HAF-LS  | 2.5 " | 75~105            | 69~81   | 0.26 |      | 15<br>30 | -44<br>-28         | -47<br>-51         | -12<br>-16         |
| N330 | HAF     | 2.5 " | 70~90             | 98~110  | 0.30 | 0.75 | 15<br>30 | -44<br>-39         | -5<br>-9           | +30<br>+26         |
| N347 | HAF-HS  | 2.5 " | 80~100            | 120~132 |      |      | 15<br>30 | -49<br>-42         | +11<br>+7          | +46<br>+47         |
| N550 | FEF     | 1.5 " | 36~52             | 118~130 | 0.34 | 0.4  | 15<br>30 | -58<br>-58         | -4<br>-9           | +32<br>+27         |
| N770 | SRF     | 1.0 " | 17~33             | 78~90   | 0.37 | 0.35 | 15<br>30 | -58<br>-62         | -42<br>-51         | -7<br>-16          |

카아본 블랙 配合고무가 Rheometer 에서 一定條件下에서의 加熟途中 加熟고무의 流動學的性質이 어떻게 變하고 있는가 및 이 性質이 카아본 블랙의 物理化學的性質(表1)과 어떤 相關關係가 있는가를 알아보기 위하여 Monsanto 社의 Rheometer Model 100 을 利用하여 ISAF, ISAF-HS ISAF-LS HAF HAF-LS FEF 및 SRF의 8 가지 블랙을 天然고무에 混入한 8 가지 配合고무에 對하여 試驗을 行하였다.

### 1. 配合 및 混合

本試驗에 使用된 配合處方은 ASTM 에 規定한 配合公式를 採擇했으며 使用配合劑는 美標準局 標準配合劑(NBS Standard Materials)이다.

#### 配合處方

| 配合劑   | 配合比(重量比) | 磅치量  |
|-------|----------|------|
| RSS 1 | 100部     | 400g |

|                                 |        |        |
|---------------------------------|--------|--------|
| 스테아린酸                           | 3.00   | 12.0   |
| 亞鉛華                             | 5.00   | 20.0   |
| 促進劑<br>(Benzothiazyl Disulfide) | 0.60   | 2.4    |
| 硫 黃                             | 2.50   | 10.0   |
| 카아본블랙                           | 50.00  | 200    |
|                                 | 161.10 | 644.4g |

#### 混合順序

6"×13" 로-루를 使用하여 다음과 같은 方法으로 混合하였다. 앞뒤 roll 의 廻轉比는 1 : 1.4(23.5 : 33) 이고 溫度는 70±5°C 로 維持하였다.

① 로-루 간격을 0.14m/m 로하고 고무를 3번 通過시킨다.

② 로-루 간격을 0.40m/m 로하고 1分間 로-루에 嵌아서 攪질한다.

③ 로-루 간격을 0.90m/m 로하고 1分間 로-루에 嵌아서 攪질한다.

④ 스테아린산과 亞鉛華, 黃, 促進劑를 넣어 4分間 混合한다.

⑤ 카아본 블랙을 넣어 8分間 混合한다.

⑥ 로-루간격을 다시 0.4m/m 로 조여서 混練하고 秤量한다. (뱃치 무게의 確認)

⑦ 로-루간격을 1.5m/m 로 하여 30秒後 sheet 로 뽑아낸다.

이렇게 해서 얻어진 未加黃配合 고무는 室溫(23±1°C) 에서 24 시간 放置하여 두었다가 試料로 使用하였다.

2. 試驗條件

Rheometer 에서의 試驗條件은 다음과 같다.

- Rheometer 豫熱 .....20分
- Rotor 豫熱 .....10分
- 試驗片插入豫熱 .....1/2分
- 試驗溫度 .....145°C
- Chart motor .....60分
- Range Selector .....100, 2x
- Oscillation Frequency .....900 cpm
- 加壓空氣壓 .....50 psi

3. 試驗結果

이렇게 해서 얻어진 試驗結果는 그림 1 과 같으며, 이 그림에서 算出된 各種 Rheometer Data 는 아래와

같다. (表 2 및 3)

表 2. Rheometer data  
Test temp. 145°C (293°F)  
Chart motor 60min  
amplitude ±3°  
Range sel. 100. 2X

| Stock Sample     | ISAF    | ISAF-HS | ISAF-LS |
|------------------|---------|---------|---------|
| Mix Date         | 5-11-70 | 5-11-70 | 5-11-70 |
| Test Date        | 5-12-70 | 5-12-70 | 5-12-70 |
| Ti               | 37      | 39.5    | 34      |
| Tmax             | 71      | 74      | 69      |
| Tmin             | 28      | 30.5    | 27      |
| Delta T          | 43      | 43.5    | 42      |
| T 50             |         |         |         |
| T <sub>90</sub>  | 66.7    | 69.65   | 64.8    |
| T <sub>m+2</sub> | 30      | 32.5    | 29      |
| T <sub>m+4</sub> |         |         |         |
| tm               | 3.0     | 2.7     | 3.0     |
| t <sub>m+2</sub> | 4.5     | 4.2     | 4.3     |
| t <sub>m+4</sub> |         |         |         |
| t 50             |         |         |         |
| t 90             | 39      | 34.9    | 32.5    |
| CR               | 3.3     | 3.2     | 3.4     |

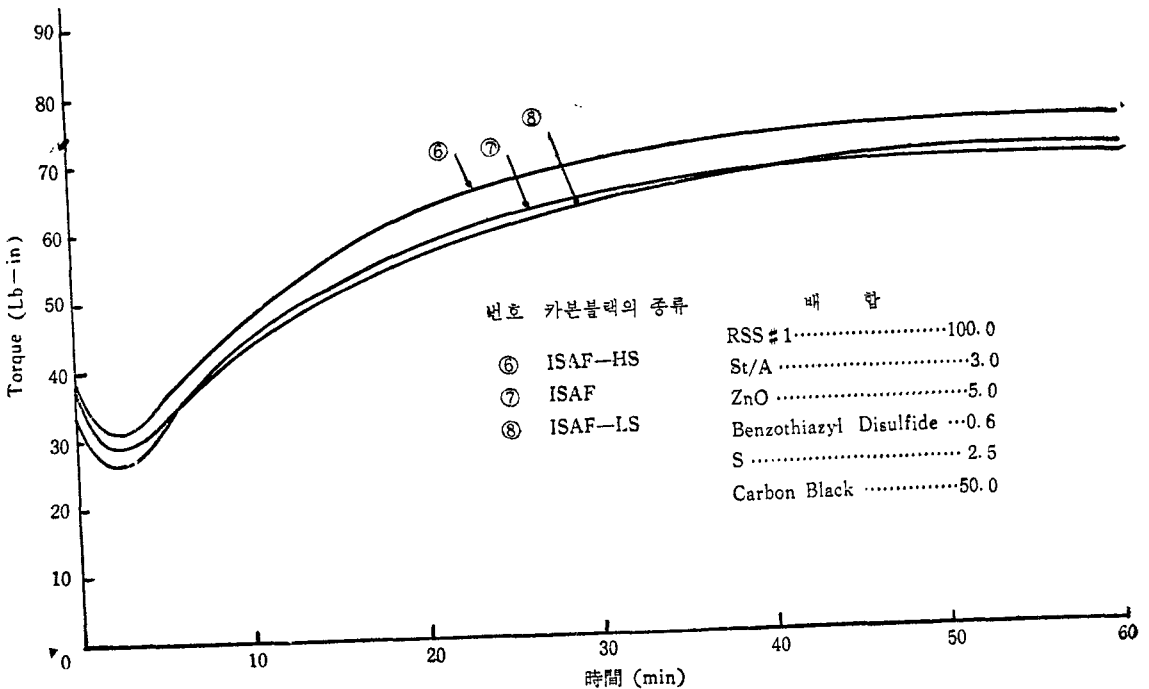


그림 1-1 各種 카본블랙의 Rheograph

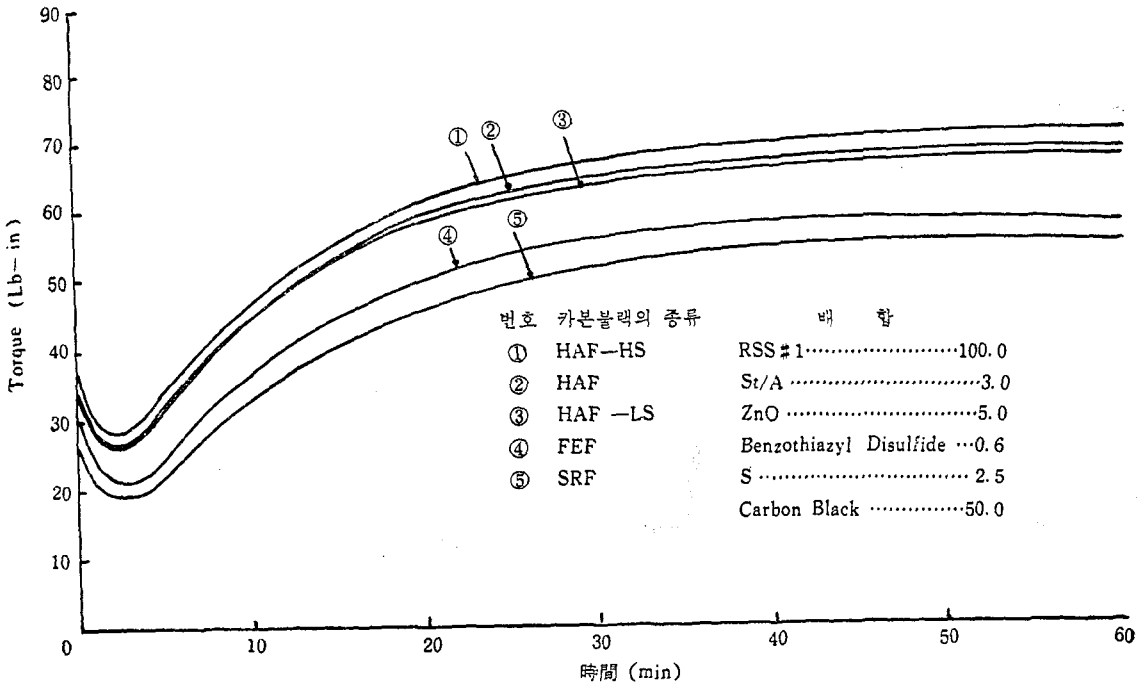


그림 1-2. 各種 카본블랙의 Rheograph

表 3. Rheometer Data

| Stock Sample     | HAF     | HAF-HS  | HAF-LS  | FEF     | SRF     |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Mix Date         | 5-11-70 | 5-11-70 | 5-11-70 | 5-11-70 | 5-11-70 |
| Test Date        | 5-12-70 | 5-12-70 | 5-12-70 | 5-12-70 | 5-12-70 |
| Ti               | 35      | 38.5    | 34      | 30      | 28      |
| Tmax             | 68.5    | 71      | 67.8    | 58      | 53.8    |
| Tmin             | 27      | 28.3    | 27      | 21      | 19.8    |
| Delta T          | 41.5    | 42.7    | 40.8    | 37      | 34.0    |
| T 50             |         |         |         |         |         |
| T <sub>90</sub>  | 64.35   | 66.70   | 63.72   | 54.3    | 50.4    |
| T <sub>m+2</sub> | 29      | 30.3    | 29      | 23      | 21.8    |
| T <sub>m+4</sub> |         |         |         |         |         |
| t <sub>m</sub>   | 2.5     | 2.5     | 2.4     | 3.0     | 2.6     |
| t <sub>m+2</sub> | 4.6     | 4.4     | 4.5     | 4.9     | 5.1     |
| t <sub>m+4</sub> |         |         |         |         |         |
| t 50             |         |         |         |         |         |
| t 90             | 27.5    | 27      | 28      | 27      | 27.5    |
| CR               | 4.3     | 4.2     | 4.4     | 4.5     | 4.7     |

#### 4. 試驗結果의 分析評價

##### 1) 初期粘度(Ti)

Rheograph 上에서의 粘度는 stiffness 로 看做하여 모두 torque (lb-in)로 表示되고 있음을 미리 指摘하여 둔다.

이 Ti 는 위의 그림에서 나타난 바와같이 chart 上의 垂直零의 位置에서 垂直上으로 最高點에 到達한 地點 인바 이것은 바로 未加黃고무의 粘度를 말하는 것이며 이 粘度는 카아본블랙의 DBP 吸着價 및 表面積(表 1)에 對하여 거의 比例的인 關係를 갖고 있다는 것이 本實驗에서 證明되고 있다. 즉 構造가 發達하고 表面積이 클수록 Ti 値는 높아진다. 表 1에 나타난 DBP 値 및 比表面積을 값의 크기順으로 나열해보면 다음과 같다.

##### DBP 値

ISAF-HS (130) > HAF-HS (126) > FEF (124)  
> ISAF (119) > HAF (104) > SRF (84) > ISAF-LS (82) > HAF-LS (75)

##### 比表面積

ISAF-HS (125)=ISAF (125) > ISAF-LS (120)  
> HAF-HS (90)=HAF-LS (90) > HAF (80) > FEF (44) > SRF (25)

註: 괄호안 數値는 表 1의 中間值임.

##### Ti 値

ISAF-HS (39.5) > HAF-HS (38.5) > ISAF (37)  
> HAF (35) > ISAF-LS (34)=HAF-LS (34) > FEF (30) > SRF (28)

上述한 比較值에서 各 Ti 値를 分析해보면 FEF 인 경우 DBP 値는 세번째로 크지만 粒子表面積은 7번째의 順位에 있으며 Ti 値도 7번째에 있는것을 미루어보아 Ti 値는 카아본블랙의 DBP 吸着量 보다 오히려 粒子表面積의 크기에 더 큰 影響을 받고 있음을 알수 있다.

SRF 나 다른 6가지 tread grade blacks 의 境遇도 FEF 와 거의 同一한 結果를 나타내고 있다. 이 初期粘度는 配合고무의 粘度가 높아짐에 따라 增加하는데 이 粘度는 앞서 指摘한 바와 같이 카아본 블랙의 表面積이 增加할수록 即 粒子徑이 적을수록(그림 2 참조), 그리고 DBP 吸着量이 클수록 增加하는데(同一配合量 일때) 이와같은 現象은 다음과같은 理由에 起因된다.

即 카아본 블랙 配合고무에서는 bound rubber 는 카아본 블랙의 有效配合量을 顯著히 增加시킬 뿐만 아니라 凝集力의 增加에 따라 mooney 粘度는 크게 增加한다. 또 이 bound rubber 는 表面積이 增加함에 따라 더 많아지는 것이므로(그림 3) 粒子徑이 적은 카아본 블랙 일수록 mooney 粘度는 더 높아지게 된다.

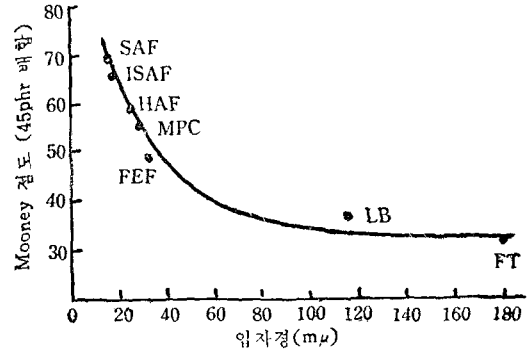


그림 2. 입자경과 Mooney 점도와의 관계

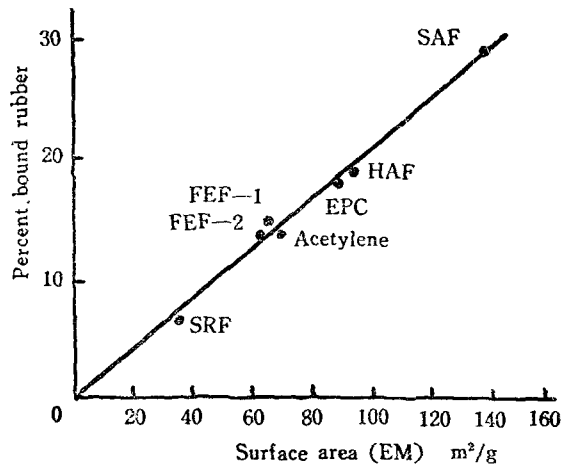


그림 3. 카본블랙의 비표면적과 bound rubber 생성율(배합: SBR1500 100부, 카본블랙50부)

##### 2) 最高粘度(T<sub>max</sub>)

架橋反應이 進行됨에 따라 配合고무는 그 粘度가 漸增하여 最高點에 이르게 된다. (別途說明 圖表參照). 이 最高點을 加黃고무의 最高粘度(T<sub>max</sub>)라고 하는데 本試驗에서 나타난 結果를 分析해보면 다음과 같다. (그림 1 및 表 1, 2, 3)

##### T<sub>max</sub>

ISAF-HS (74) > ISAF (71) = HAF-HS (71) > ISAF-LS (69) > HAF (68.5)

HAF-LS (67.8) > FEF (58) > SRF (53.8)

이  $T_{max}$ 는 前述한  $T_i$  值에서와 같이 一次的으로는 粒子的 構造性質보다 粒子的 크기에 크게 關係되는것 같다.

例外的인 境遇로서 粒子크기가 ISAF-LS 보다 큰 HAF-HS가 ISAF-LS 보다 높은  $T_{max}$  值를 나타내고 있는데 이것은 構造的 影響인 것으로 생각된다. 卽 ISAF-LS의 比表面積이 120 정도이고 DBP 值는 82 인 反面에 HAF-HS는 90 및 126 인 것을 고려에 넣을 때 上述한바와 같이 이  $T_{max}$ 는 一次的으로는 表面積이 增加함에 따라 增加하지만 粒子徑이 같거나 비슷할 때는 構造에 크게 影響을 받는다고 할수 있다. (ISAF-HS 및 ISAF의 境遇)

FEF의 境遇는 粒子크기가 다른 ISAF 및 HAF 에 비해서 너무도 差가 커서 構造發達の 影響은 크게 미치지 못하고 있다. 卽  $T_{max}$ 의 二次的인 因子인 構造는 8 가지 카아본 블랙중 FEF는 셋째번으로 發達하고 있지만 粒子크기는 7번째에 있고, 그 크기는 ISAF 및 HAF 類의 1/3 내지 1/2에 있다.

이 粒子 크기가  $T_{max}$ 에 絶對的인 因子가 되고 있는 것은 粒子가 작으면 작을수록 加黃고무의 stiffness (shear modulus)가 커지고 따라서 oscillating 時 内部 摩擦熱로 因한 고무 溫度의 上昇率이 높아져 配合 고무의 架橋反應이 促進되기 때문인것으로 생각된다.

### 3) 最小粘度( $T_{min}$ )

이 最小粘度( $T_{min}$ )는 未加黃고무의 最低粘度로서 未加黃고무의 粘度에 比例한다. 本試驗에서 나타난 各 grade 別 카아본 블랙의  $T_{min}$  值를 比較해보면 다음과 같다. (그림 1, 및 表 1, 2, 3)

#### $T_{min}$ 值

ISAF-HS > ISAF-HAF-HS > ISAF-LS = HAF = (30.5) (28) (28.3) (27) (27)  
HAF-LS > FEF > SRF (27) (21) (19.8)

上述한 結果를 볼때 이  $T_{min}$ 은  $T_{max}$ 에서와 같이 粒子크기가 一次的인 因子이고 粒子徑이 같거나 비슷할 때는 構造가 큰 것이 더 높은 值를 나타내고 있다. 즉 未加黃 配合고무의 最小粘度는 카아본 블랙의 粒子 크기에 反比例한다는 것이 證明되고 있다.

우리들의 經驗에 依하면 各種 카아본블랙 grade 別  $T_{min}$  值와  $T_{max}$  值는 거의 比例關係를 나타내고 있지만  $T_{max}$ 와  $T_{min}$ 의 어느 하나가 變數일 때는 加黃速度도 달라진다.

### 4) $T_{90}$

이  $T_{90}$ 은 最大粘度 ( $T_{max}$ )에서 最小粘度 ( $T_{min}$ )을 뺀것의 90%에다 最小粘度를 加算한것으로서 一般的으로 適正加黃點이라고 불려지고 있다. 이  $T_{90}$ 은 最大

粘度에 比例하므로 前述한대로 粒子徑(一次的인 因子)과 構造(二次的인 因子)에 關係되고 있다고 할수 있다.

#### $T_{90}$ 值

ISAF-HS > ISAF-HAF-HS > ISAF-LS > HAF > (69.65) (66.7) (66.7) (64.8) (64.35)  
HAF-LS > FEF > SRF (63.75) (54.3) (50.4)

上述한  $T_{90}$  值의 配列이  $T_{max}$  配列과 一致되고 있는것을 알수 있으며 前述 한대로  $T_{max}$ 에 比例하고 있다.

### 5) $T_{m+2}$

이  $T_{m+2}$ 는 最小粘度 ( $T_{min}$ )에서 2 lb.in 를 加算한 torque 를 말하여 이 point 에서 該當되는 時間 즉 스코치 時間( $t_{m+2}$ )을 追跡하기위해서 設定된 것이다.

### 6) $t_{m+2}$

이  $t_{m+2}$ 는  $T_{m+2}$  點까지 이르는 時間으로서 Rheometer 에서는 스코치時間이라고 불려지고 있다.

카아본블랙의 PH가 配合고무의 스코치性質에 큰 效果를 주고 있다는 것은 事實이지만 同一한 範圍를 가졌을 때는 粒子表面 및 DBP 吸着性質이 增加함에 따라 未加黃配合고무의 스코치時間은 (그 차이는 아주적지만) 짧아지는 傾向을 보이고 있다는것을 本試驗에서 알수 있다. (表 1, 2, 3 참조)

이것은  $T_{m+2}$ 의 分析에서 論述한바와 같은 原理에서 起因되는 것 같다.

同一 配合일 때는 一般的으로 粒子가 적을수록 構造가 發達된 카아본블랙일수록 그 配合고무의 粘度는 높아져 内部磨擦抵抗은 커지고 이 結果 溫度上昇이 빨라지게된다. 이 溫度 상승으로 스코치 時間은 짧아지게 되는것 같다.

### 7) $t_{90}$

이  $t_{90}$ 은 一定溫度에서의 適正加黃點 ( $T_{90}$ )에 이르는 時間으로 定義되고 있으므로 適正加黃點인  $T_{90}$ 에 따라 決定되는 것이다.

本試驗結果를 보면 반드시 一致하지는 않지만 比表面積이 100 以上인 ISAF 系는 適正加黃點에 이르는 時間이 100 以下의 HAF 系나 FEF 및 SRF 보다 더 긴 傾向을 보이고 있는데, 이것은 아마도  $T_{90}$  算出 因子  $T_{max}$  및  $T_{min}$ 에 影響을 주는 粒子크기와 DBP 吸着性質 및 카아본블랙 自體 熱傳導性(FEF > HAF > ISAF) 등 여러가지 複合的인 要素에 依해서 起因되는것 같다.

### 8) 加黃速度(cure rate)

加黃速度는 適正加黃時間( $t_{90}$ )에서 스코치時間( $t_{m+2}$ )을 뺀수의 逆數로 表示되는 데 이것은 一定한 torque 에 到達하는데 所要되는 時間을 나타내는 것이다.

이 加黃速度는 實驗結果(表 2, 3)에 나타난 바와같이 一次的으로는 粒子크기에 反比例하고 있으며 ISAF 및 HAF 에 있어서는 DBP 吸着量에 多小 關係되고 있는

것 같다. 즉 같은 粒子 크기라 할지라도 構造가 發達할 수록 加黃速度가 若干 빠르게 나타나고 있다.

이 加黃速度가 一次的으로는 粒子크기에 그리고 二次的因子로서는 DBP 吸着量에 관계하고 있는 現象은 最大 粘度에서 說明한 粘度와 內部 磨擦때문인 것으로 推理된다. 즉 粒子徑이 작은 카아본블랙은 配合고무의 stiffness를 增加시키고 架橋反應의 進行에 따라 oscillating으로 인한 內部 마찰열이 增加하여 이 結果 加黃體의 溫度가 上昇하기 때문인것 같다.

## 結 語

以上 카아본블랙의 諸性質이 配合고무의 流動學的性質에 어떠한 效果를 주고 있는가를 實驗檢討 하였다.

이 配合고무의 性質에 絶對的인 效果를 미치고 있는 카아본블랙의 主要因子는 粒子크기와 DBP 吸着性質(構造)인바 이중에서도 粒子크기가 보다 重要的 因子로 나타나고 있음을 알 수 있다.

즉 粒子가 적을수록 未加黃고무의 粘度 및 加黃고무의 shear modulus는 增加하고 있는데 이것은 一般粘度計나 고무引張試驗器에서 나타나고 있는 結果와 一致하고 있다. 카아본블랙의 構造도 未加黃 配合고무의

粘度와 加黃고무의 shear modulus에 效果를 주고 있는데 그 程度는 粒子크기 보다 弱한것 같다.

또 加黃速度에 큰 影響을 주는 카아본블랙이 表面性質中 PH는 表面에 存在하고 있는 산소含量에 따라 달라지는데 PH範圍가 거의 같을 때는 加黃速度는 粒子徑에 關係하고 있다는 것도 알 수 있다.

Rheograph 上에서의  $T_{90}$ 은 이  $T_{90}$ 에 到達하는 데 所要되는 時間에 보다 큰 意義가 있는데 이는 一定 torque에 이르는 데 所要되는 時間 卽 加黃速度의 算出에 基本이 되기 때문이다.

本試驗은 天然고무를 base로 해서 同一 配合處方과 同一 試驗條件을 採擇한 것이라는 點을 염두에 던져두어야 할 것이다 왜냐하면 이 Rheograph 上에 나타난 粘度는 카아본블랙 配合量에 따라 크게 달라지고 또 使用加黃系에 따라 스크치 時間, 最大粘度,  $T_{90}$ , 加黃速度 등이 달라지기 때문이다. 此外 試驗溫度도 上記 結果值에 큰 效果를 준다는 것도 알아두어야 할 것으로 생각된다.

配合고무의 Rheometer 試驗은 外部的인 因子에 敏感하므로 아주 조그만한 試驗條件의 變化라도 結果值는 크게 달라지므로 一定條件 維持에 各別히 注意를 기울여야 할 것으로 생각된다.

## <Topics>

### 고무의 補强充塡劑로서 澱粉의 利用

Akron大學의 H. L. Stephens, K. I. Murphy, T. F. Reed 등은 위와같은 論文을 發表하였다.

最近 美國 農務省의 Northern Regional 研究所에서 化工澱粉(例컨대 xanthate, xanthide 또는 resolcin formaldehyde와의 反應生成物)은 澱粉誘導體와 elastomer latex가 master batch를 만들기 때문에 共同沈澱될 때 天然고무, SBR, NBR을 補强하는 性質이 있음을 發見하였다.

SBR의 master batch 製造는 먼저 SBR 1500 latex (約 20%固形物) 澱粉 xanthate(約 10%溶液), 酸化防止劑의 分散物(固形고무에 對하여 1.25%의 phenyl-β-naphthylamine)을 混合하여 混合物를 IM黃酸으로 pH를 10以下로 한다. 然면 IM黃酸과 IM'窒酸亞鉛의 等量混合物로 pH를 7.0으로 한後 多少 過剩의 黃酸亞鉛

을 加하여 凝固시킨다. 天然고무, NBR의 master batch도 SBR과 거의 비슷한 方法으로 만든다.

이렇게 해서 만든 master batch를 ASTM D15-64T에 準한 方法으로 compound를 만들어 加黃하고 物理的性質을 測定한 結果를 發表하였다.

應用面으로서는 SBR 1500/澱粉 xanthate는 半透明의 구두창용으로, SBR 1500/澱粉xanthate 또는 xanthide/resolcin는 formaldehyde 一般成形 compound용으로 NBR/澱粉xanthide는 耐油性 구두창용으로, NBR/澱粉xanthide/resolcin formaldehyde는 耐燃料性 compound용으로 展望이 있다.

Master batch의 大略的인 生産費는 SBR/澱粉 xanthide에서 1 lb. 當 0.172 dollar NBR/澱粉xanthide/resolcin formaldehyde는 0.406 dollar이다.

(Rubber World 161. 1970에서)