

高構造 카아본 블랙의 타이어 配合고무의 性質에 미치는 効果

<技術資料>

J. R. Haws
C. R. Wilder
W. T. Cooper

原著

韓國콘티넨탈카아본株式會社
實驗室長 白 奉 基 編譯

카아본 블랙은 오랫동안 고무에 可能한 補強力을 주
기 爲하여 여러가지 粒子 크기로 만들어져 왔다. 지난
10年 동안 카아본 블랙 製造會社에서는 카아본 블랙의
鎖狀構造를 調整 하는 方法을 익혀 왔다. 이 두가지
主要性質—粒子 크기 및 構造—外表面 活性度에 關한
몇 가지를 調整 添加한 結果 數種의 새로운 카아본 블
랙이 出現하게 되었다.

카아본 블랙의 種類가 늘어남에 따라 이와 같은 여러
가지 性質이 고무에 어떤 效果를 주는 가에 對한 研究
論文이 多數發表되었다. 이중 特히 關心을 끄는 것은
카아본 블랙의 性質과 타이어의 Tread 摩耗間의 關係
인 것이다. Amon, Bolt 및 Dannenberg는 粒子크기
가 摩耗뿐만 아니라 正常構造를 減少시키는데 어떤 影
響을 미치는 가에 對해서 說明하였고 Studebaker는
이 關係를 조사하여 構造發達이 타이어의 苛酷한 使用
條件下 에서는 優秀한 摩耗抵抗을 준다는 事實을 發表
하였다. 此外 다른 여러 研究障에서도 카아본 블랙 및
생성된 고무 製品性質의 關係에 對해서 研究를 繼續해
왔다.

本章에서는 여러가지 構造를 가진 카아본 블랙의 性
能 및 기타 性質과의 關係가 고무 種類에 따라 어떻게
變하는 가에 對하여 論及코져 한다.

Table 1—Carbon Black Properties

Black Type	N ₂ Surface Area, m ² /g	DBP Absorption cc/100 g
N330	83-85	111-112
N347	87-92	122-130
N285	103-105	124-130
N219	108	86
N220	112-126	108-115
N242	130	129
N110	138-148	105-106
N110-HS	135-149	111-160

이것을 試驗한 結果 苛酷한 條件下에서는 카아본 블
랙의 構造가 大端히 重要하다는 事實이 證明 되었다.
本 報文은 相異한 試驗條件下에서의 여러가지 種類의
카아본 블랙 間에 일어나는 關係를 說明한 것이다. 表
1은 實驗에 使用한 粒子 크기 및 構造의 測定值이다.
여러가지 摩耗의 苛酷도가 얻어지도록 타이어 試驗을
行하였다.

더 간략화 하기 爲하여 Tread가 每 0.001인치 摩滅
되었을 때의 走行 마일 數를 베이스로 해서 이것을 다
음 네가지로 分類하였다.

타이어 試驗苛酷度

種類	마일/0.001" Tread 摩耗
느림.....	80以上
中間.....	40—80
苛酷(早期摩耗).....	20—40
아주 苛酷.....	20以下

上記 分類는 任意로 設定한 것이며 따라서 타이어 摩
耗率에 꼭 一致 시키기 爲해서는 普遍的으로 받아들일
수 있는 것은 아니다. 어떤 實驗者 에게는 苛酷하던
것이 다른 實驗者 에게는 中間值로 보일때도 있으므로
摩耗率은 亦是 配合 그 自體에 따라 달라 질 수 있다.
느린 또는 中間 摩耗率은 두가지 타이어 試驗群에 對
해서 또는 正規的으로 計劃된 路程에서 走行 하는 어
는 個人會社所屬 車輛에 對해서 얻어진 것이다. 本 試
驗에 使用된 타이어는 4~8가지의 相異한 構造를 가
진 再生 타이어 이다. 再生操作에 使用할 타이어의
Carcases를 얻기 爲하여 세 타이어를 깎았다.

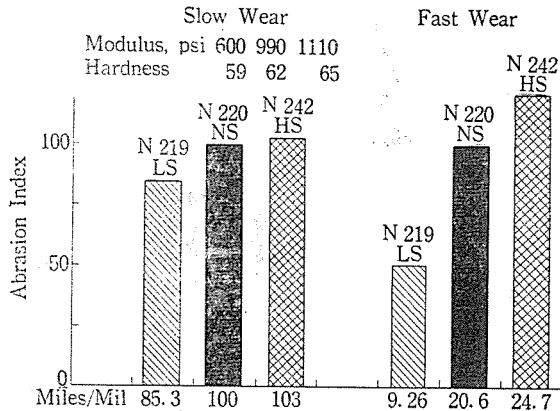
Tread 고무는 1A Banbury에서 혼합하여 4인치 押
出機로 押出 하였다.

構造 對 性能

이 報文에 나타난 Data는 타이어 Tread에 使用된
여러가지 配合公式에서 일어 날수 있는 카아본 블랙

종류에 따른 여러가지 關係를 說明해 주고 있다. 한가지 試驗에서 N220(ISAF) 系列에 있는 세가지 構造의 블랙을 乘用車 Tread 配合에서 比較 試驗 하였다.

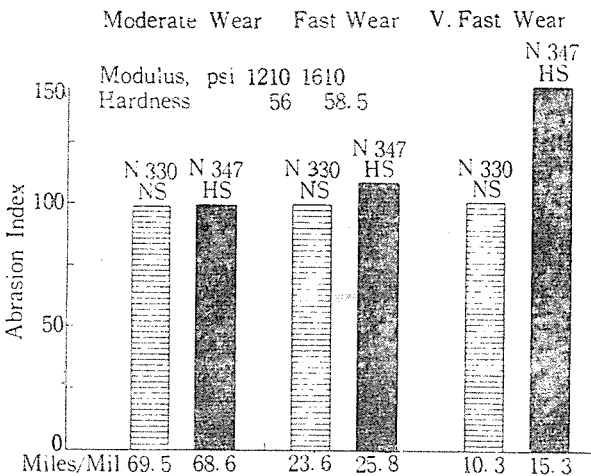
(그림 1)



(그림 1) Effect of black Structure Polybutadiene /OE solution BD/S blend.

이 配合 고무는 40部の PBD가 混入된 溶液重合 油展 SBR에 70部の 카아본 블랙 및 40部の 기름이 들어 있다.

느린 그리고 빠른 摩耗 條件下에서는 低構造 블랙이 가장 나쁜 摩耗抵抗을 주고 있음을 알 수 있다. 빠른 摩耗條件下에서는 카아본 블랙 種類에 따라 摩耗指數의 差가 相當히 크게 벌어지고 있으며 高構造 블랙이 正常構造의 것 보다 훨씬 좋다.



(그림 2) Effect of black structure-solution BD/S Copolymer.

[그림 2]의 結果도 N330(HAF)에 比해서 N347(HAF HS)의 摩耗性質이 優秀하다는 것을 보이고 있다. 中間摩耗條件下에서는 兩者가 모두 같고 早期摩耗에서는 N347이 9% 可量 좋고 아주 苛酷한 摩耗條件下에서 試驗 하였을 때는 N347의 50%나 向上되고 있다.

여기에 使用된 고무는 溶液狀 SBR 인데 75/25의 Butadiene/styrene 共重合物로서 카아본 블랙/기름의 混合比는 60/20이다 表 II는 N242(ISAF-HS) 및 N285(IISAF)를 N220(ISAF)와 比較試驗한 結果다. 中間摩耗條件下에서는 N242 및 N285의 耐摩耗性質이 N222에 近接하고 있다. 그러나 高率의 摩耗條件下에서는 N242 및 N285가 N220보다 훨씬 더 優秀한 摩耗抵抗性을 나타내고 있다. 이 세가지 試驗에는 各各 다른 세가지 고무—SBR, SBR 1712 및 PBD/天然고무 및 相異한 量의 기름 및 카아본 블랙을 使用하였다.

[表 II] Comparison of N242 and N285 Blacks in Several Rubbers

Test Polymer	Miles/Mil			Abrasion Rating		
	N220	N242	N285	N220	N242	N285
A Solution SBR (60/20 Black/oil)	77.0	73.9	72.5	100	96	94
	23.9	26.3	25.1	100	110	105
	12.7	16.2	14.5	100	128	114
B SBR 1712 (70/40 Black/oil)	111	—	106	100	—	96
	18.4	—	19.7	100	—	107
C 40/60 PBD/NR (60/18 Black/oil)	121	—	111	100	—	91
	18.5	—	20.2	100	—	109
	Modulus, psi/Hardness					
A	1170/59	1300/61	1330/59			
B	1410/62	—	1650/62			
C	1150/61	—	1340/62			

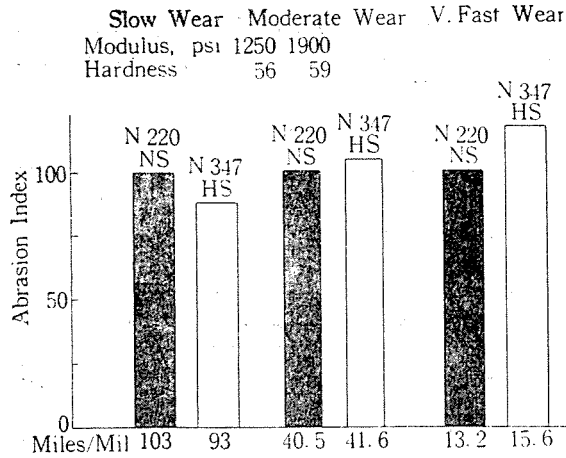
SBR 1500 및 PBD/天然고무를 使用한 두가지 다른 試驗에서는 N347(HAF-HS)은 中間摩耗條件下에서는 N330보다 約 10% 可量 높은 摩耗性을 보여 주고 있으나 높은 또는 아주 높은 摩耗條件下에서 試驗하였을 때는 約 40%나 더 높은 摩耗抵抗性質을 보여 주고 있다.

[表 3] Effect of Black Structure-SBR and Polybutadiene/NR

Test Polymer	Miles/mil		Abrasion Rating	
	N330	N347	N330	N347
A SBR 1500 (60/20 Black/oil)	63.7	69.6	100	109
	11.3	15.3	100	136
B PBD/NR (60/18 Black/oil)	81.2	87.3	100	108
	21.9	29.9	100	137
	Modulus, psi/Hardness			
A	1110/57	1350/59		
B	1160/62	1520/65		

[그림 3]에서와 같이 例外的인 現象도 있을 수 있는 데 여기서는 N220(ISAF)가 느린 摩耗條件下에서는 高

構造블랙이 아닌 低表面積의 블랙 보다 더 좋은 摩耗抵抗性質을 보여주고 있다. 그러나 早期摩耗條件下에서는 反對現象을 보이고 있으며 粒子의 構造가 높은 것일 수록 N347이 가장 좋은 摩耗抵抗性質을 보여주고 있다. 이와 같은 여러 가지 試驗을 實施한 뒤 N347를 N330 및 N242에 對해서 試驗한 結果值를 [그림 4]에 圖示하였다.



(그림 3) Effect of black structure-polybutadiene/OE BD/S blend

에 이때 高構造 블랙은 對象正常 構造 블랙 보다 훨씬 優秀한 性質을 나타내고 있다. 이 試驗에 나타난 모든 摩耗比率를 完全히 分離해서 比較하면 그림 4와 같은 結果가 나온다. 勿論 大部分의 타이어 製造業者들은 타이어의 摩耗를 여러 가지 비율로 比較하고 있으므로 여기서 나타난 結果는 이와 같은 曲線에서 나온 여러 點을 平均한 것이 될 것이다. N285(IISAF)에는 正常構造의 變型이 없으므로 이것에 對한 Data 를 [表 4]에 例示 하였다.

[表 4] Wear of N285 Compared to N220 Black

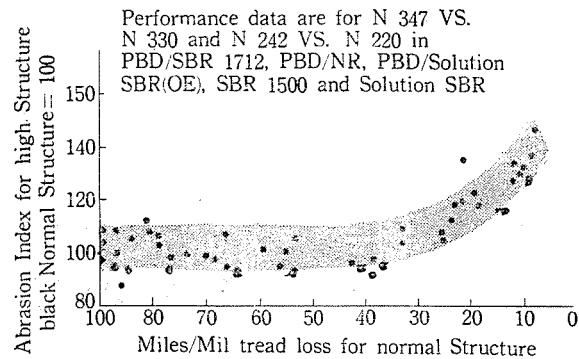
Black	Polymer	Rate of Wear	
		Low-Moderate	High
N220		100	100
N285	Solution SBR-OE	98	120
	SBR 1712	96	107
	Polybutadiene/SBR 1712	91	110
	PolybutadieneS/BR 1712	93	100
	Polybutadiene/Natural Hubber	92	109
	SBR 1500	91	105
	Polybutadiene/Natural Rubber	97	111
	Polybutadiene/Natural Rubber	95	106
N285	Average	94	109

[表 5] Ratio of Abrasion Index* for Fast Wear to Abrasion Index* for Moderate Wear (X 100)

	N347	N285	N242	N110-HS
	150	114	133	149
	116	125	118	152
	110	115	116	122
	114	122	111	128
	125	111	113	124
	130	121	116	138
	114	108	116	—
	118	119	—	—
	113	115	—	—
	127	123	—	—
	—	112	—	—
	—	114	—	—
Average	122	117	118	136

* Index relative to wear of normal structure blacks.

이 表에서 알수 있다 실이 N 285의 性質은 N 220에 比較하여 높은 苛酷度에서는 그 摩耗性質이 相當히 改良되고 있다. 비록 이와 같은 結果가 고무의 種類에 따



(그림 4) Performance of high structure versus normal structure blacks

이 試驗에서는 正常構造 블랙 (N330 or N220)을 100으로 取하였다. 이들 Data 中에는 乘用車 및 추력用 Tread 配合公式에 使用된 몇가지 고무 種類도 句舍되어 있다. 摩耗比率는 Tread 摩耗 1m/m 當 40-45 以下로 走行하였을때까지는 增加 하고 있기 때문

라 크기의 差異가 있을 수 있지만 하나의 意義를 찾기 위해서는 여러번 試驗을 되풀이 해 볼만하다. 이와 같은 事實을 例證하기 위한 第二 方法은 느린 또는 中間 摩耗條件下에서의 摩耗比率에 對해서 早期摩耗條件下에서의 摩耗比率을 算出 比較하는 것이다. 이 比較值 (X100)를 高構造블랙 配合 Tread 고무에 對해서 實驗하였다. (表 5)

이 比較值는 가장 높은 比率을 보이고 있는 N110—HS 를 除外 하고서는 거의 兩立 하고 있다. 上述한 모든 試驗結果를 N330 및 N220 系列에 屬해있는 블랙에 對해서 比較해 보면 表 6과 같은 Data 가 나온다. (블랙 및 기름 配合量을 變數로 取하되 N330 系列의 配合量은 N200 보다 5 PHR 높음) 40마일/mil 以上の 摩耗에서는 補強力の 크기는 粒子 크기에 따라 增大하고 있지만 早期摩耗가 일어나도록 條件을 變更할 때는 構造性質은 아주 重要 하게 되며 아주 빠른 摩耗條件下에서는 이 構造가 調整因子가 될수도 있다. 이와 같은 극단적인 苛酷한 條件下에서 自動車를 굴리는 것은 그렇게 長期間은 아니지만 大部分의 車輛들은 이와 같은 苛酷條件을 間接的으로 받는다. 再生타이어에 對한 龜裂成長 試驗結果 限定된 Data를 얻었다. (表 8) 이 結果는 Studebaker 가 行한 實驗結果와 마찬가지로 乘用車 타이어 Tread 에 使用한 몇가지 合成고무 配合의 龜裂成長 抵抗性에 있어서는 高構造 블랙이 正常구조의 것 보다 優秀 乃至 同一하다는 것이 判明 되었다.

Modulus 및 카아본 블랙 構造에 依한 이 效果를 분

離해서 試驗하기 爲하여 75/25 Butadiene/Styrene 溶液 重合共重合體를 正常 및 高構造 블랙과 配合 했는데 正常 構造 블랙 配合에는 促進劑量을 正量 그리고 高構造 配合에는 若干 그 量을 높였던 것이다. 이 配合고무는 타이어에 應用하여 두가지 苛酷度에서 試驗을 行하였다. 앞서 실시한 實驗에서의와 같이 아주 높은 苛酷度의 試驗條件(表 7)에서는 高構造블랙이 正常構造 보다 훨씬 더 優秀한 摩耗 抵抗性을 賦與하고 있음이 밝혀졌다. 加黃狀態의 增加에 依한 Modulus 의 增加도 이와 類似한 現象을 보이고 있으나 그 效果는 크게 顯著하지는 못했다. 이와 같은 아주 苛酷한 條件下에서의 向上된 摩耗性質은 加黃狀態를 增加 시키므로서 正常 및 高構造 블랙에 對하여 얻어 질 수 있다. 構造나 加黃狀態를 變數로 하여 보다 높은 Modulus 를 얻을 수 있는 方法에 對한 第二의 研究를 PBD 및 SBR 1712 의 混合고무에 N220 및 N242를 配合한 고무에 對하여 行하였다. 이 試驗(表 9)에서는 正量의 加黃劑를 配合한 N242 配合고무에 依해서 주어진 Modulus 와 對等한 Modulus 를 얻기 위해서 보다 많은 量의 加黃劑를 投入한 N220 配合고무에는 摩耗性質의 向上은 發見 할 수 없었다.

이 N220 配合고무의 Modulus 가 增加해도 溶液共重合物에서의 N330 配合고무의 Modulus 가 增加 할때 얻어진 것과 같은 PBD/SBR1712 에서의 摩耗抵抗이 增加하지 아니하는 理由에 對해서는 明白히 說明 할 資料가 없다. 뚜렷한 差異는 고무의 種類, 카아본 블랙

[表 6] Relative Abrasion Ratings For Tread Blacks

Black	N ₂ SA	DEP	Shore A Hardness*	Abrasion Ratings of Miles mil of;			
				40	30—40	20—30	20
N330	84	111	—	100	100	100	100
N347	89	126	+2 to 3	105	102	116	130
N285	104	127	+0 to 1	110	—	119	126
N220	123	111	+0 to 1	118	106	112	113
N242	130	129	+0 to 2	116	108	128	133

Composite ratings compiled from results of 24 tests. Each abrasion value is an average of from 3 to 15 comparisons.

* Relative to N330.

[表 7] Effect of Increased Cure Level on Solution Polymerized Butadiene Styrene Copolymer (60 phr Black, 20 phr Oil)

Black	Cure Level	300% Mopulus, psi	ShoreA Hardness	Abrasion Rating		
				Moderate Wear	Very Severe Wear	
N330	Normal	1230	57	100	100	
N347	Normal	1420	60	100	128	
N330	High	1790	58	96	119	
N347	High	1920	60	98	138	
Miles/mill, approx.				—	65	15

〔表 8〕 Crack Growth-Retreaded Passenger Tires

Test*	Blacks	Polymer	Crack Growth, Inches Avg. Per Tire Section	
			Norm. Structure	High Structure
1	N330 vs. N347	pbd./S-SBR-OE	0.5	0.5
2	N330 vs. N347	pbd./NR	1.4	1.5
3	N220 vs. N242	pbd./SBR 1712	1.3	1.3
4	N220 vs. N242	pbd./SBR 1612	1.1	1.0
5	N220 vs. N242	pbd./SBR 1712	1.3	1.3
6	N220 vs. N242	pbd./S-SBR-OE	0.6	0.7
7	N220 vs. N285	S-SBR-OE	6.2	4.5
8	N220 vs. N285	SBR 1712	14.2	12.9
9	N220 vs. N285	pbd./SBR 1712	6.1	6.3
10	N220 vs. N285	pbd./SBR 1712	10.1	8.2
11	N220 vs. N285	pbd./NR	1.6	1.6
12	N220 vs. N285	SBR 1500	12.4	6.0
13	N220 vs. N285	S-SBR	8.5	5.9

* Some tests include severe wear, others do not. S indicates solution. OE indicates oil-extended.

〔表 9〕 Effect of Increased Cure Level on Polybutadiene SBR Blends

Blend Rubbers	Black*	Cure Level	300% Modulus (psi)	Shore A Hardness	Abrasion Rating	
					Slow Wear	Severe Wear
Polybutadiene/SBR 1712 40/60	N220	Normal	930	60	100	100
	N220	High	1160	61	100	93
	N242	Normal	1190	62	105	123
	Miles/Mil, Approx.		—	—	95	25

* 70 phr black, 40 phr oil.

〔表 10〕 Effect of Dispersion on Tread Wear Under Severe Test Conditions (Blend of Natural Rubber and Solution Polybutadiene)

Dispersion Rating Abrasion Index	N220 Black			N285 Black		
	2	4	6	8	5	8
Slow Wear (90 miles/.001")	80	94	98	105	94	100
Severe Wear (25 Milles/.001")	52	66	68	94	74	100

의 Type 및 기름과 블랙의配合量 들이다. 加黃狀態를 增加시키므로써 아주 苛酷한 走行條件下에서의 摩耗抵抗性を 增加시키는 效果는 問題의 特殊配合고무에 對해서 試驗을 해보아야만 한다. 여러가지 程度의 分散을 얻기 爲하여 天然고무/PBD 에 두가지 構造의 블랙을 各各 다른 混合方法을 利用하여 配合고무를 만들어 보았다.

分散度는 Stumpe 및 Railsback 法에 依하여 測定했다. 이 配合고무 들로부터 만든 타이어를 두가지 苛酷度에서 試驗 하였다. 이 試驗(表 10)은 分散程度는 苛酷도가 增加함에 따라 더욱 重要한 意義를 가진다는 것을 보여주고 있다. (表 10)

本 研究에서 抽出된 一般的인 結論은 카아본 블랙의

構造가 發達하면 Cornering 이나 制動에 依해서. 일어나는 高率의 摩耗에서의 摩耗性質이 改良 된다는 事實이다. 이와 같은 傾向은 오늘날 使用하고 있는 Tread 配合고무에 對한 大部分의 試驗結果가 이를 말해 주고 있다. 이 現象이 如何한 條件下에서도 모든 고무에 對해서 適用 되어 질수 있는지의 與否를 決定 하기 爲해서는 보다더 깊은 研究가 必要 할 것이다. 다른 原料고무를 混用치 아니한 天然고무 單獨의 配合試驗은 本 研究에 包含되지 아니하였다. 모든 고무가 여러가지 苛酷한 摩耗條件에 對하여 同一한 結果를 나타내지 아니하는 것 만은 事實이다. SBR 에 比하여 天然고무의 摩耗抵抗성은 苛酷도가 增加하거나 또는 溫度가 上昇함에 따라 낮아진다. 近年에 와서 行하여진 相互關係가

있는 세가지 開發은 타이어의 Tread 配合고무의 全般의인 性質의 改良을 爲한 것이었다.

이 중 하나는 PBD의 利用이었고 둘째는 블랙 및 기름을 보다 더 많이 使用하는 것이며 셋째는 高構造 블랙의 使用인 것이다. PBD는 摩耗 및 龜裂抵抗성을 改良시키는데 이것은 高率의 블랙 및 기름의 配合으로 이와 같은 重要한 性質이 誘發 되는 것이다. 카아본 블랙 및 기름을 多量 配合하면 配合고무의 剪斷力이 向上될 뿐 아니라 必要한 水準까지 이 性質을 維持시킨다. 또 高率의 블랙 및 기름配合은 早期摩耗 및 溫度의 效果를 排除시킨다. 그러나 PBD 配合고무는 다른 두 가지性質 即 加工성의 改良, 높은 Modulus, 苛酷한 使用條件下에서의 優秀한 耐摩耗성을 賦與케 하는 均一한 分散 等은 高構造블랙의 使用으로 이룩 될수 있다. PBD에 依해서 주어진 固有한 抵抗性 때문에 耐龜裂성은 PBD 配合에서는 問題되지 않는다. 高構造블랙의 使用으로 Tread 고무의 硬도와 Modulus가 높아 지는데 이것이 반드시 龜裂生成을 促進시키는 因子가 되는지의 與否는 分明치 않다. SBR 고무를 使用하는 限 이 龜裂成長이 줄어든다는 것은 상당한 根據가 있다. 摩耗에 關한 限 普通 苛酷度의 摩耗試驗에서는 粒子 크기가 가장 重要한 카아본 블랙 性質이다. 그러나 苛酷도가 커질수록 構造가 아주 重要한 役割을 하게 된다. 高構造블랙은 正常構造에 比해서 高率의 摩耗條件에서는 摩耗抵抗性質이 훨씬 좋다. 높은 Modulus를 誘發키 爲하여 加黃劑를 增加시킴으로써 同一效果를 몇 가지 고무에서 얻을 수 있다. 그러나 이것은 全體試驗에서는 一致되지 아니하였다. 配合劑의 良好한 分散이 普通 摩耗條件下에서 보다 高率의 摩耗條件下에서는 보다더 重要하다는 것이 나타났다.

《參考文獻》

- (1) Amon, F. H., and Dannenberg, E. M., Rubber World, Vol. 131, p. 626, (1955).
- (2) Bolt, T. D., and Dannenberg, E. M., Rubber Chem. Technol., Vol. 34, p. 43, (1961).
- (3) Studebaker, M. L., Rubber Chem. Technol., Vol. 41, p. 373, (1968).
- (4) Horn, J. B., Rubber Journal, Vol. 150, p. 13 (1968).
- (5) Micek, E., Lyon, F., and Hess, W.M., Rubber Journal, Vol. 150, p. 42, (1968).
- (6) Snow, C.W., "Carbon Black Physico-Chemical Properties and Treadwear," Paper presented at meeting of Rubber Div. of ACS, Cleveland, Ohio, April 1968.
- (7) Scott, C. E., and Chiroco, V., "Performance of SBR/BR Tread Compound As a Function of Carbon Black Dispersion, Surface Chemistry and Structure," Paper presented at meeting of Rubber Div. of ACS, Atlantic City, N. J., September 1968.
- (8) Stumpe, N. A., Jr., and Railsback, H. E., Rubber World, Vol. 151, p. 41, (1964).
- (9) Technical Information Bulletin No. 110, March 1968, Phillips Petroleum Co.
- (10) Schallamach, A., Rubber Chem. and Technol., Vol. 41, p. 209, (1968).
- (11) Railsback, H.E., Cooper, W. T., and Stumpe, N.A., Rubber and Plastics Age, Vol. 39, p. 867, (1958).
- (12) Alliger G., and Weissert, F. C., Ind, Eng. Chem. Vol. 58, p. 36, (1966).
- (13) Hanmer, R. S., and Cooper, W. T., Rubber Age, Vol. 89, p. 963, (1961).
- (14) Railsback, H.E., Haws, J. R., Cooper, W. T., and Tucker, J.H., Rubber World, Vol. 148, p. 40, (1963).

