

카본블랙과 실리카의 혼합사용

[I]

정 연 채*

1. 서 론

이제까지 일반적으로 실리카를 사용하는 고무배합물의 보강력은 특히 마모저항이나 발열에서 카본블랙의 배합에서보다 열등한 것으로 인식되어왔다.

여기에 소개되는 자료는 블란서의 실리카 제조업체인 RHONE-POULENC사의 연구실에서 시험하여 나온 결과를 컴퓨터로 처리하여 얻은 것인데 카본블랙의 일부를 실리카로 대체하여 적정가황을 시키므로써 카본블랙을 단독으로 배합했을 경우보다 나은 물성을 얻을 수 있음을 보이고 있다. 당사 시험실에서는 이를 다시 한번 점검하기 위해 같은 내용의 시험을 실시하여 그 결과가 일치함을 확인하였다.

1.1 실리카배합물의 가황

BET방법에 의해 질소를 흡착시켜 측정한 표면적이 실리카의 종류를 구분하는 데에 자주 이용되고 있다. 이 표면적은 실리카의 여러가지 성질과 관련이 있고 또한 보강력의 척도가 되고 있는데 표면적이 클수록 높은 보강력을 보인다.

한편 고무배합물의 가황속도도 실리카의 전체 표면적 다시 말해서 실리카의 양과 직접적인 관계를 가지는데 이러한 경향은 카본블랙에서는 별로 볼 수 없으나 실리카에서는 매우 중

요하다. 실제로 고무배합에서 카본블랙의 일부를 실리카로 대체하거나 또는 실리카의 양이나 성상이 변할 때는 반드시 가황제를 조정해 주어야 한다.

실리카의 표면적이 크게 문제가 되는 이유는 습식방법으로 제조된 실리카의 경우 표면적의 상당한 부분이 세공(細孔, microporosity)으로 이루어져 있어 고무와는 접촉할 수 없으나 분자량이 작은 가황촉진제들은 그 일부가 이에 흡착되어 투입된 양에 비해 기대되는 만큼의 촉진효과를 보이지 못하기 때문이다. 또한 실리카의 표면구조도 촉진제의 효과를 감소시키는데 한 몫을 한다.

이는 표면의 silanol group (Si-OH)과 촉진제 사이에 화학적 치환반응 또는 수소결합에 의해 촉진제의 일부가 그 기능을 상실하는 데에 기인한다. 이와같은 실리카 표면의 물리적, 화학적 성질로 인해 고무에 실리카를 배합할 때 그 양이 많으면 많을 수록 또는 표면적이 크면 클수록 촉진제의 양을 증가시켜야 할 필요성이 생기는 것이다.

이러한 현상은 유기용매에 촉진제를 넣고 실리카와 카본블랙을 각각 같은 농도로 넣어 흡착된 양을 측정함으로써도 확인되었는데 참고로 흡착곡선을 보면 그림 1과 같다.

1.2 실리카의 물성

실리카와 카본블랙의 물성 차이는 각각의 구

* 한불화학주식회사 판매기술담당

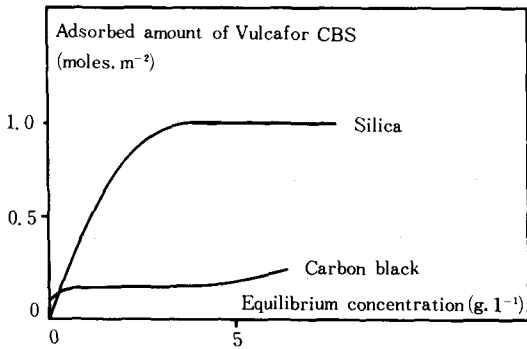


그림 1. 흡착곡선

조 차이에 기인하는데 카본블랙의 경우는 1차 구조는 잘 발달되어 있으나 이들 구조 상호간의 친화력이 크지 않아 대체적으로 2차구조는 잘 형성되지 않는다. 반면에 실리카는 1차구조는 잘 발달되어 있지 않으나 이들간의 친화력이 매우 강해 상당히 크게 발달된 2차구조를 갖게 된다. (그림 2)

	Primary structure		Secondary structure
Carbon black		Poor interactions CB/CB	
Silica		Strong interactions Silica/Silica	

그림 2. 카본블랙과 실리카의 구조비교

실리카를 배합한 고무제품에서는 외부에서 힘이 가해질 때 이러한 내부친화력으로 인해 외력에 저항하려는 성향이 커져서 그 반작용에 의한 에너지 발생으로 발열이 커지는 것으로 설명된다.

카본블랙과 실리카를 혼합하여 사용하게 되면 각 구조 사이의 공간에 양 물질의 1차구조들이 서로 잘 섞이게 되는데 이 혼합분산이 곧 고무 잘 이루어졌다고 볼 때 실리카의 1차구

조끼리의 강력한 친화력이 카본블랙의 응집체들에 의해 방해를 받아 많이 약화되어 열의 발생을 감소시키게 되는 것으로 생각된다. 단 여기서 언급되어야 할 것은 카본블랙과 실리카를 혼합사용할 때 그 분산이 가능한 한 최대한도로 좋도록 해야 하고 가황을 적합하게 해주어야 한다는 것이다.

2. 실험

2.1 시험의 개요

이 시험에서는 카본블랙과 실리카의 두 가지 보강제를 어떠한 비율로 혼합하여 어떠한 가황제에 의해 가황시켜야 극대의 효과를 볼 수 있는가에 대해 검토하였다.

NR에 60phr의 ISAF를 배합한 것을 기본으로 하여 카본블랙을 단계적으로 실리카로 부분 대체하여가며 각 카본블랙 / 실리카 비율의 배합에 대해 마모저항, 발열, 인열저항(tongue法) 등의 물성에서 가장 좋은 결과를 얻을 수 있는 적정가황조건을 얻도록 노력하였다.

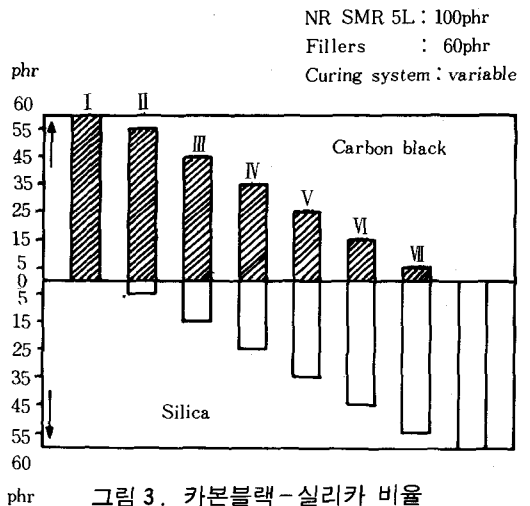


그림 3. 카본블랙-실리카 비율

각각의 카본블랙 / 실리카 배합비율에 대한 황과 촉진제의 양을 다음 그림과 같이 11 가지 배합을 행하였는데 중심부의 세 배합은 재현성을 확인하기 위한 것이었다. (그림 4)

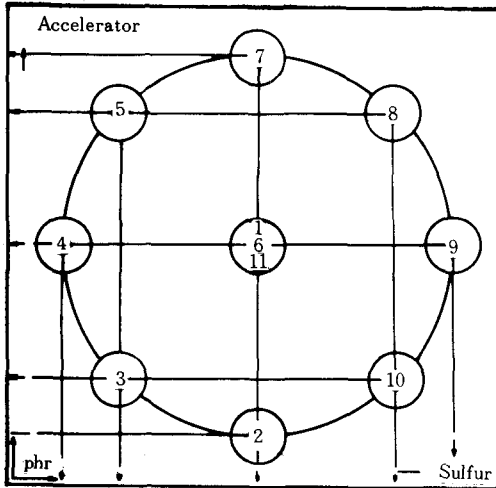


그림 4. 배합의 설정

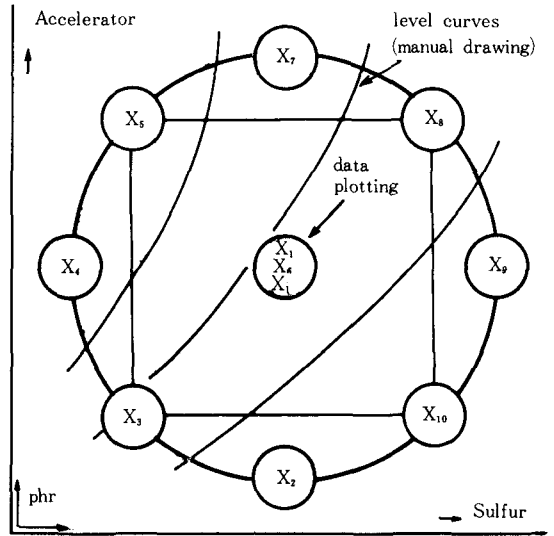
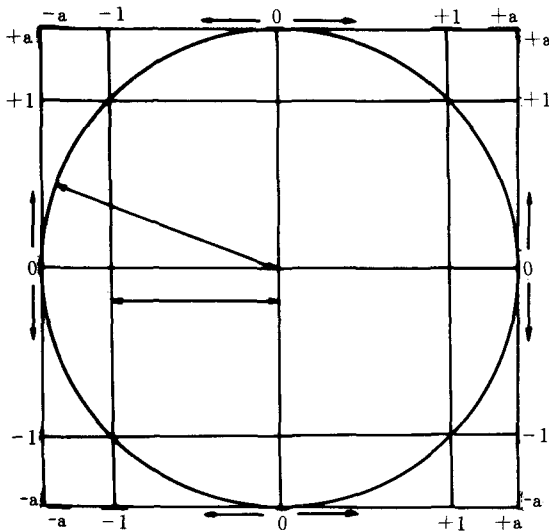


그림 6. 수작업에 의한 level curve

	var.	-1	0	+1	-a	+a
X1	S					
X2	Acc.					



X1	0	0	-1	-a	-1	0	0	+1	+a	+1	0	S
X2	0	-a	-1	0	+1	0	+a	+1	0	-1	0	Acc

그림 5. 변수의 조합

황과 촉진제의 두가지 요인을 각 배합에서 어떻게 설정하는가는 그림 5에 설명된 방법에 따랐다.

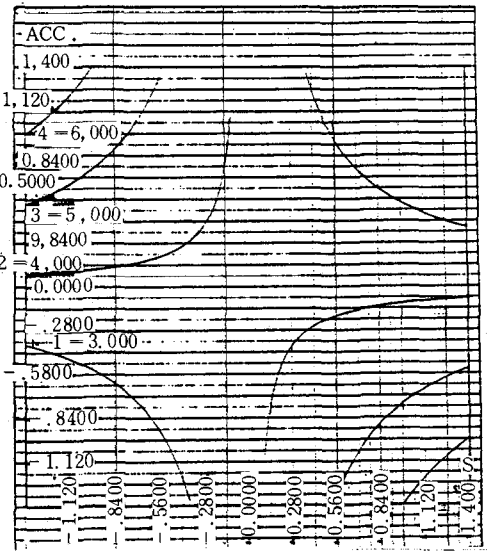


그림 7. 도형작성기에 의한 도표

즉 황과 촉진제의 최소량과 최대량을 정해놓고 원둘레 위에 대응시켜 해당되는 양을 실제 배합에 적용한 것이다.

위의 실험에서 얻은 각 물성의 결과치를 같은 모양의 도표위에 표시하고 level curve를 그렸는데 나타난 현상이 간단할 경우에는 그림 6과 같은 수작업(手作業)을, 복잡한 현상일 경우에

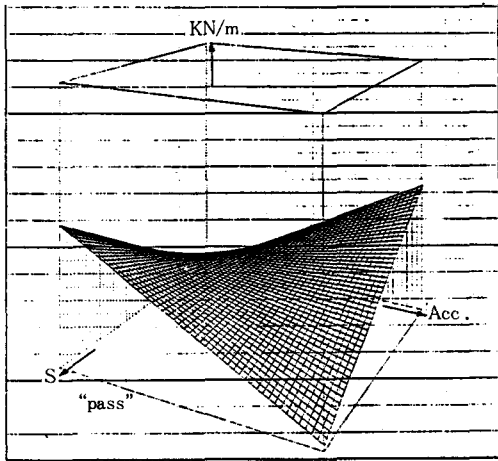


그림 8. 투시도방법에 의한 도형

註 : 그림 7 과 그림 8 은 카본과 실리카 45/15 의 비율로 배합하였을 때의 인열저항의 표준편차를 예로들어 도표로 나타낸 것임.

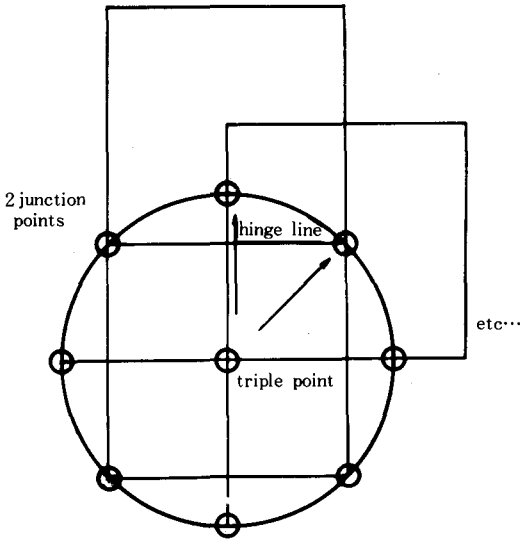


그림 9. 보완시험의 방법

는 그림 7 과 같은 도형작성기 (plotter) 에 의한 방법을 택했고 필요에 따라서는 투시도 방법도 동원하였다 (그림 8).

검토하고자 하는 물성의 최적치가 위에서 설정한 요인들의 범위내에 들지 않을 때는 그 결과를 참조하여 보완시험을 행하였는데 이때에는

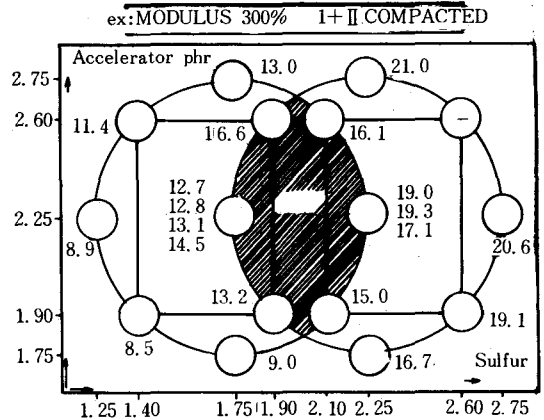


그림 10. 두 시험결과의 결합

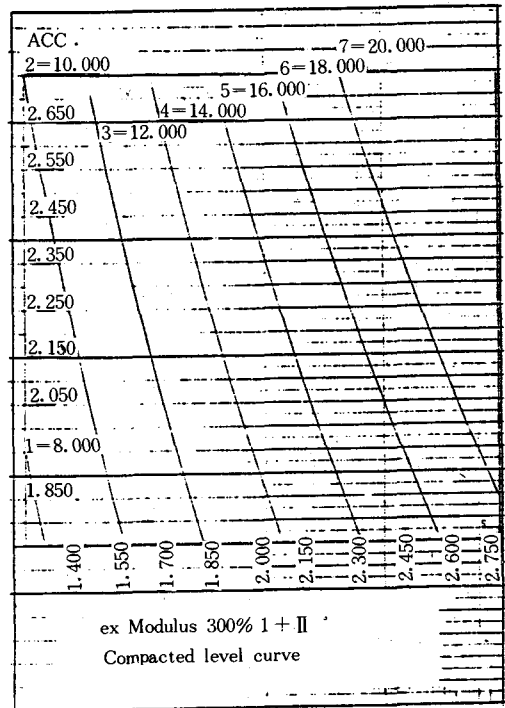


그림 11. 결합된 level curve

적어도 두 개의 junction point에 의해 처음 시험과 연결되도록 하였다 (그림 9).

그런뒤에 컴퓨터와 수식을 이용하여 두 시험의 결과에서 합일점을 찾고 하나의 지면에 두 부분을 연관시켜 각 물성에 대한 level curve를 그렸다 (그림 10, 그림 11).

2.2 시험내용 및 결과

사용된 시료는 N220 카본블랙 (ISAF)과 BET 표면적이 175m²/g 인 실리카인데 앞에서 언급된 바와 같이 카본블랙 / 실리카의 비율이 60/0 에서 시작하여 55/5, 45/15, 35/25, 25/35, 15/45, 5/55의 7가지 배합을 하였고 적정가황시간을 구해 가황하여 물성을 측정하므로써 최적 비율을 구하려고 하였다.

물성시험에 있어 Minimum Torque, ΔTorque, Scorch Time, Optimum Cure Time은 Monsanto Rheometer 100을 사용해 150℃에서 arc ± 3으로 측정할 것이고 여기에서 구해진 적정가황시간을 각 배합물에 적용해 가황한 뒤에 각각의 시편에 대해 물성을 측정하였다.

다음으로는 표면적이 175m²/g 인 실리카에서 250m²/g 인 실리카로 바꾸었을 때 어떤 결과를 얻을 수 있는가에 대하여 검토하기 위해 같은 배합으로 비교하였는데 이때 실리카의 배합량은 연면적이 같도록 조절하였다.

2.2.1 한 가지 실리카의 경우

(1) 기본배합

NR SMR 5L		100
CB N220 (ISAF)	Variable	} 60
Silica (175) (표21)	Variable	
Stearic acid		2
Permanax IPPD*1	Antioxidants	1.5
— 6PPD*2		1.5
Plasticizer (Paraffinic oil)		6
Zinc Oxide		4
Vulcatard PRS*3 (Retarder)		0.25
Sulfur	Variable	
Santocure NS*4	Variable	

註 :

*1 IPPD N - isopropyl - N' - phenyl - p - phenylene diamine

*2 6PPD N - 1.3 dimethylbutyl - N' - phenyl - p - phenylene diamine

*3 PRS N, N', N'' - tri(isopropylthio) - N, N', N'' - triphenyl phosphoric tri-

amide

*4 NS N - tert - butyl - 2 - benzothiazol sulfenamide

(2) 작업순서 (Banbury에서)

	시간	속도
1 단계 (150℃)		
Rubber + Antioxidant	0' 0"	150rpm
Filler (90%)	0' 30"	"
Plasticizer + Stearic acid + Filler (10%)	1' 30"	"
Dump	2' 30"	
2 단계 (150℃)		
2 차혼련	2' 0"	115rpm
3 단계 (110℃)		
혼련된 배합물	0' 0"	115rpm
ZnO, 지연제, 황, 촉진제	0' 30"	"
Dump	1' 30"	

(3) 가황계조정시험

1) 카본블랙 / 실리카가 60/0 일때

표 1. 황과 촉진제의 양

var.	-1	0	+1	-a	+a
S	1.30	1.70	2.10	1.15	2.25
NS	0.80	1.40	2.00	0.55	2.25

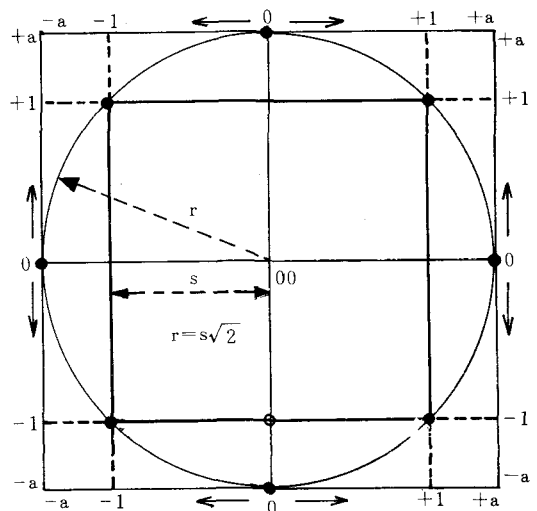


그림 12. 배위도 (配位圖)

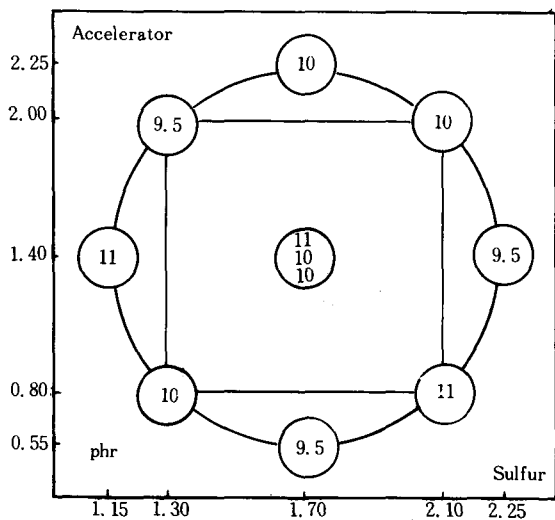


그림 13. Minimum Torque

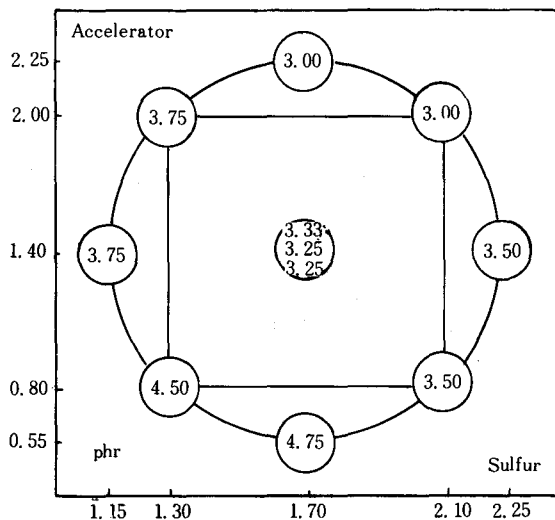


그림 15. Scorch Time (min), t_{m+2}

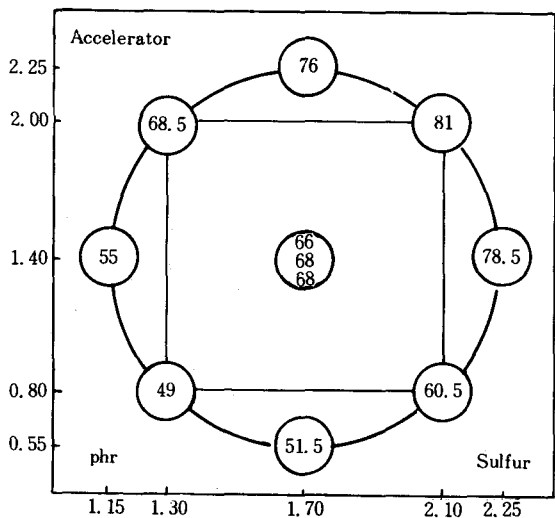


그림 14. Δ Torque ($T_{max} - T_{min}$)

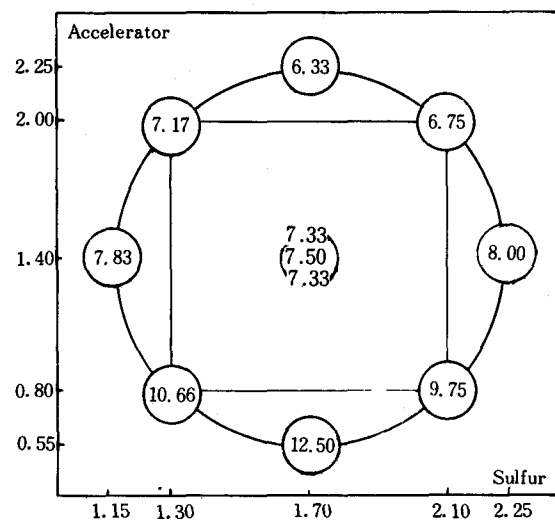


그림 16. Optimum Cure Time (min.), t_{90}

황의 양을 1.15에서 2.25part까지로, 촉진제 NS의 양을 0.55에서 2.25part까지로 설정하고 다음과 같은 방식에 의해 배합량을 산정했다.

표 2. 요인배치도

S	0	0	-1	-a	-1	0	0	+1	+a	+1	0
NS	0	-a	-1	0	+1	0	+a	+1	0	-1	0

표 3. 황 및 촉진제의 배합량

S	1.70	1.70	1.30	1.15	1.30	1.70	1.70	2.10	2.25	2.10	1.70
NS	1.40	0.55	0.80	1.40	2.00	1.40	2.25	2.00	1.40	0.80	1.40

이렇게 하여 산출된 황과 촉진제의 양으로 배합하여 시험한 결과를 같은 형태의 원형도표에 각 물성별로 표시하고 아울러 각 물성에 대한 level curve를 그렸다.

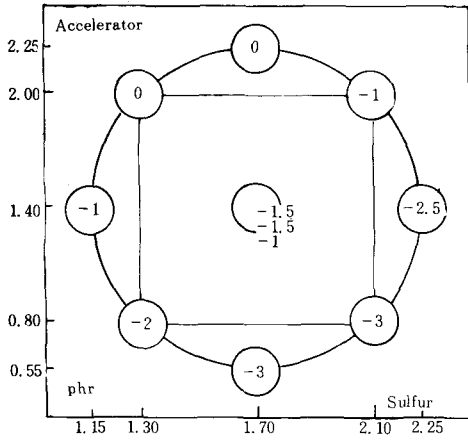


그림17. Reversion (point on Rheometer chart)

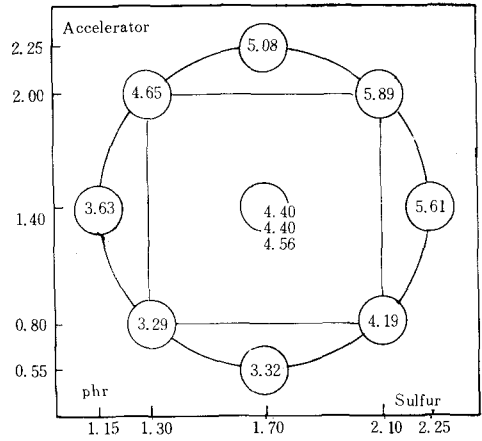


그림20. 100% 인장응력 (MPa)

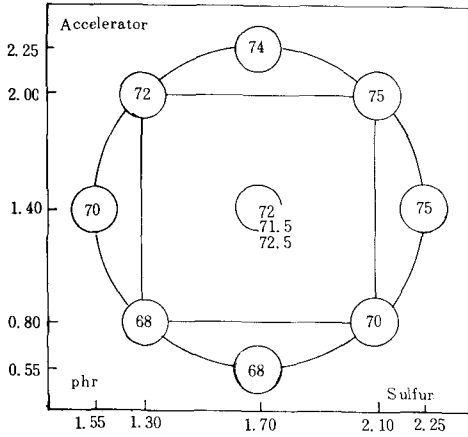


그림18. Shore A Hardness

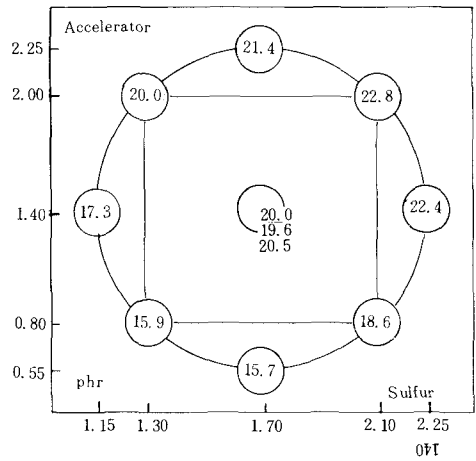


그림21. 300% 인장응력 (MPa)

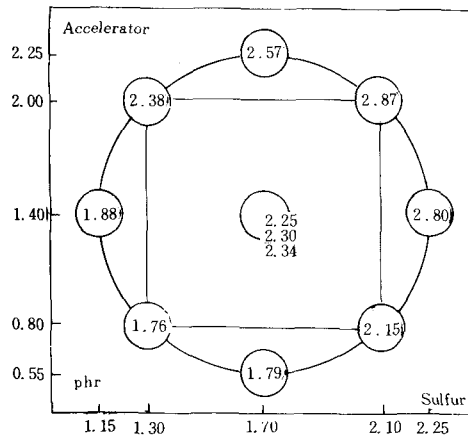


그림19. 50% 인장응력 (MPa)

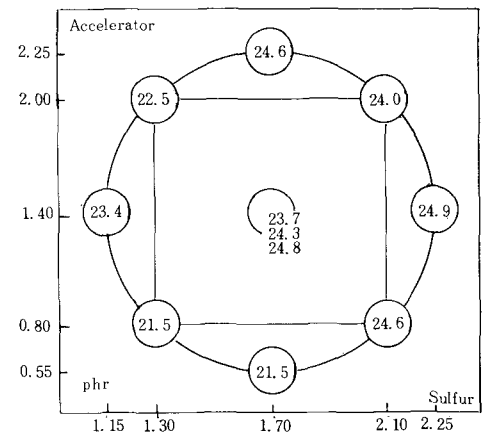


그림22. 인장강도 (MPa)

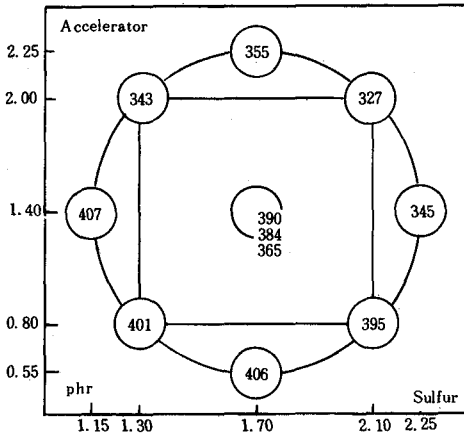


그림23. 신장율 (%)

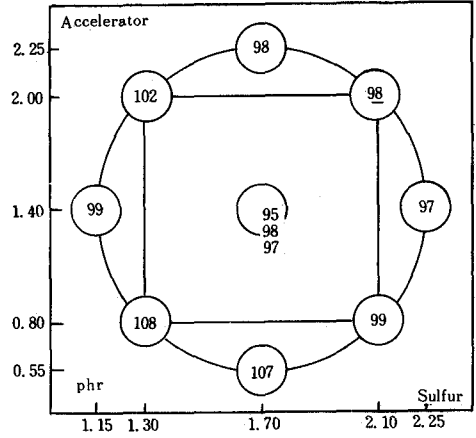


그림26. 마모감량 mm³ (+2min), DIN

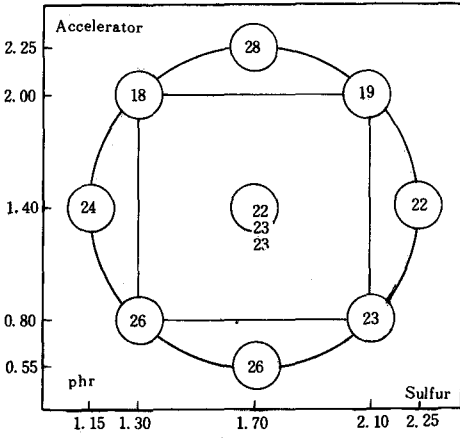


그림24. 인열저항 (trngue 법) (KN/m)

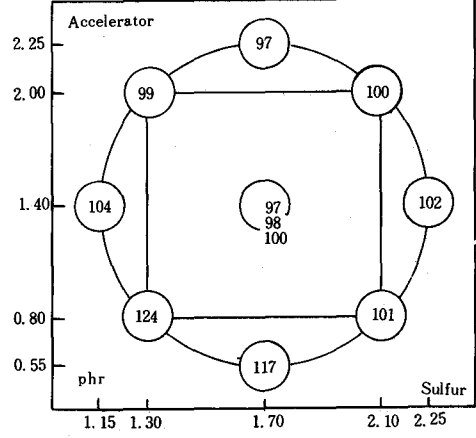


그림27. 마모감량 mm³ (+15min), DIN

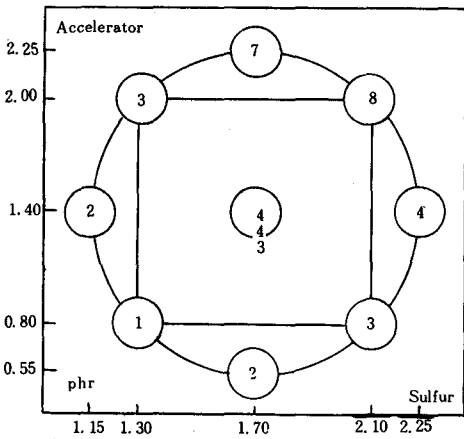


그림25. 인열저항의 표준편차

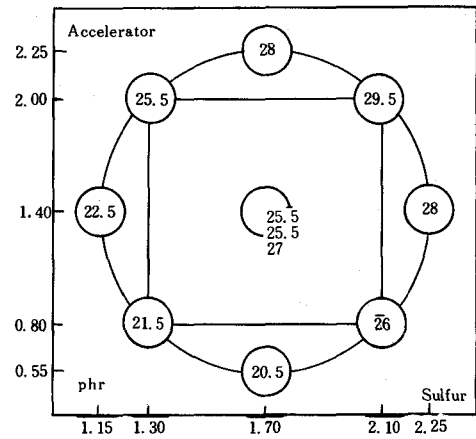


그림28. 반발탄성 (%)

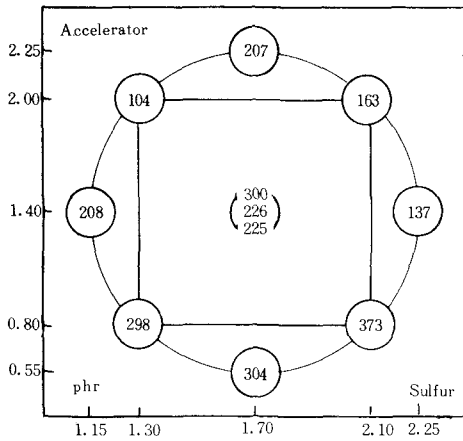


그림29. 굴곡저항 ($\times 1000CS$)

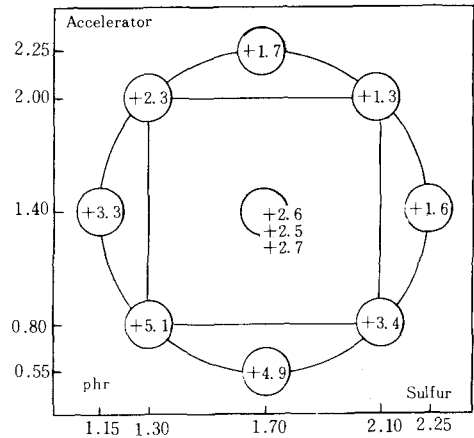


그림32. 동적압축영구줄음율의 증가(%)

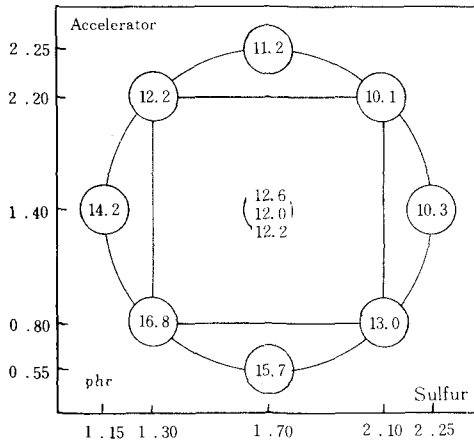


그림30. 압축영구줄음율(%)

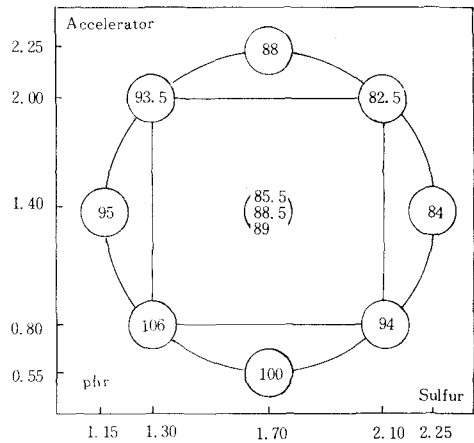


그림33. 발 열($^{\circ}C$)

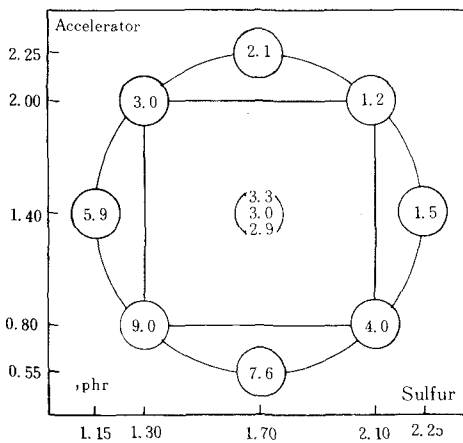


그림31. 초기 동적 압축영구줄음율(%)

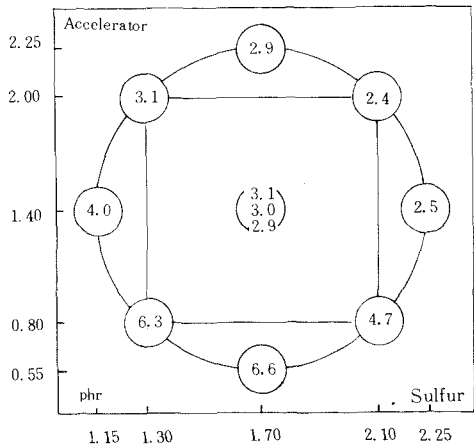


그림34. 압축영구줄음율(%)

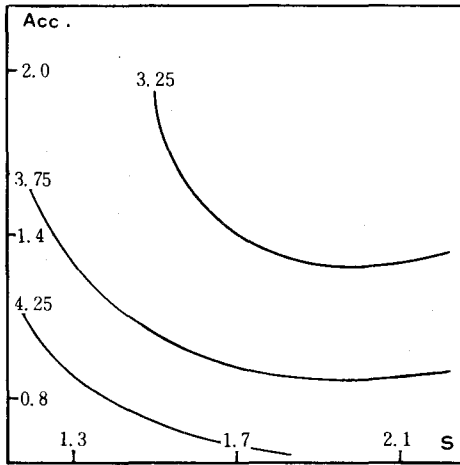


그림35. Scorch Time (min.)

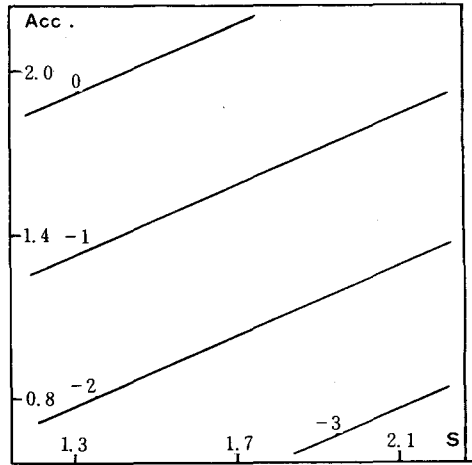


그림38. Reversion

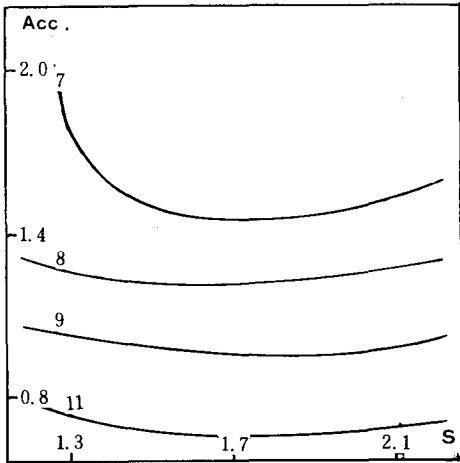


그림36. 적정가황시간 (min.)

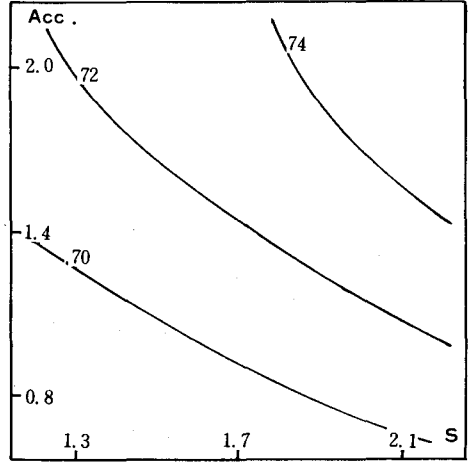


그림39. Shore A경도

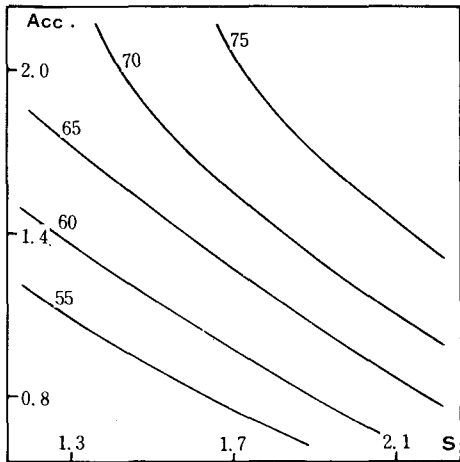


그림37. Δ Torque

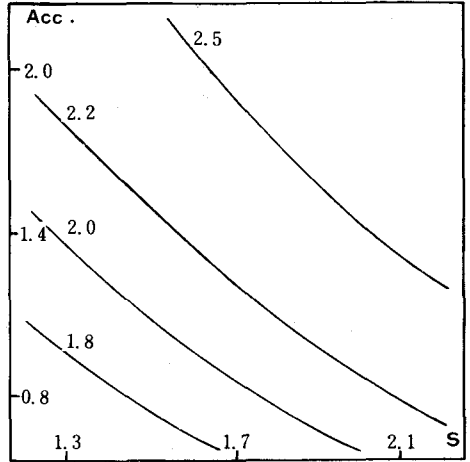


그림40. 50% 인장응력 (MPa)

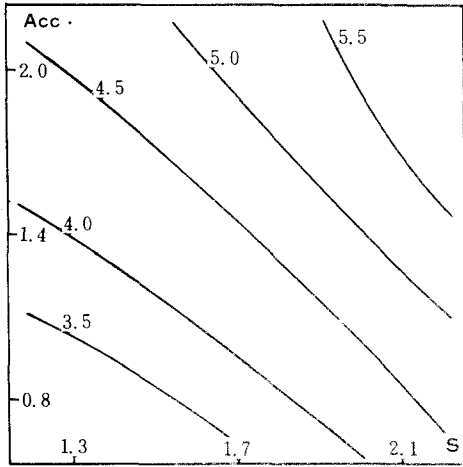


그림41. 100% 인장응력 (MPa)

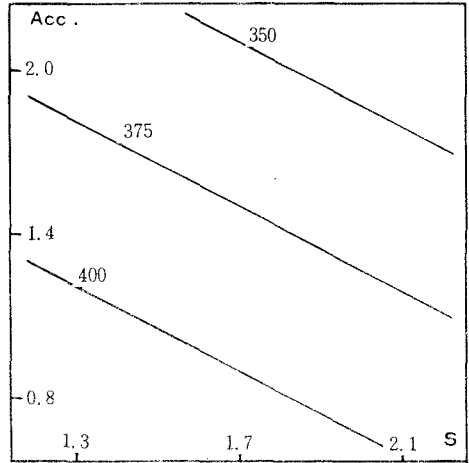


그림44. 신 장 율 (%)

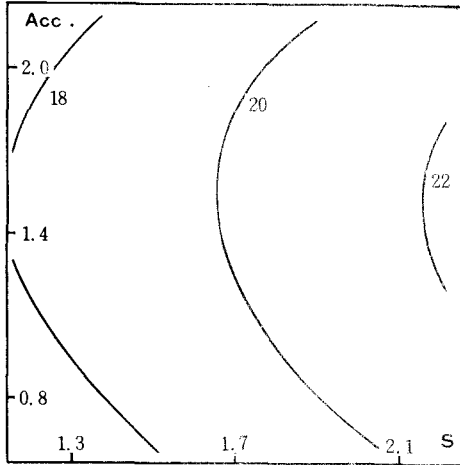


그림42. 300% 인장응력 (MPa)

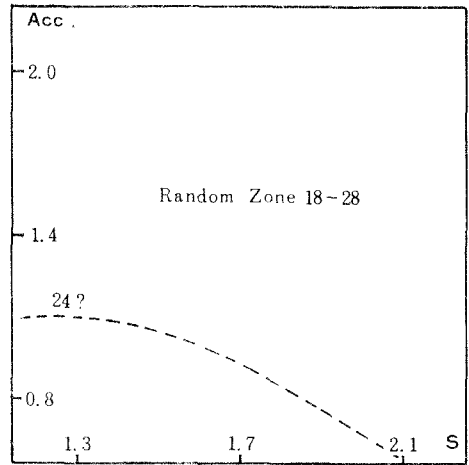


그림45. 인열저항 (KN/m)

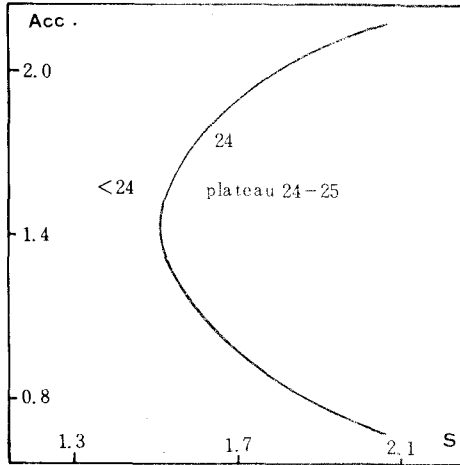


그림43. 인장강도 (MPa)

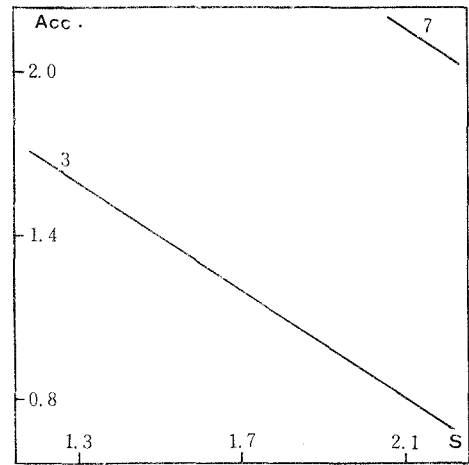


그림46. 인열저항의 표준편차

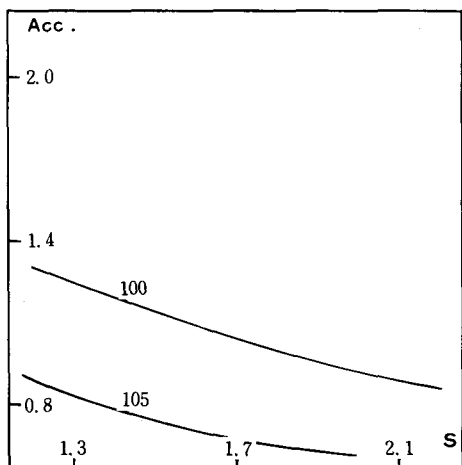


그림47. 마모감량 (mm³, + 2 min.)

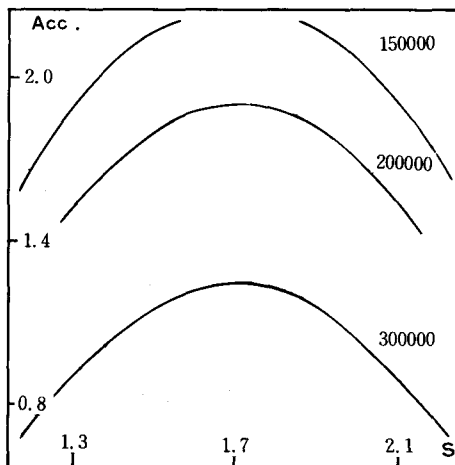


그림50. 굴곡저항 (× 1000 cs)

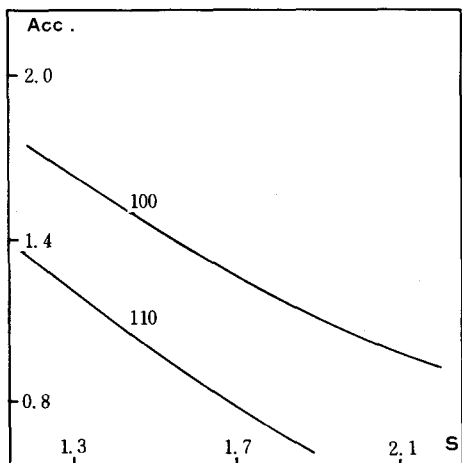


그림48. 마모감량 (mm³, + 15 min.)

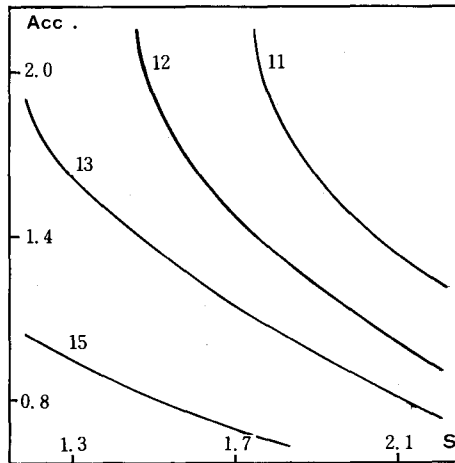


그림51. 압축영구줄임율 (%)

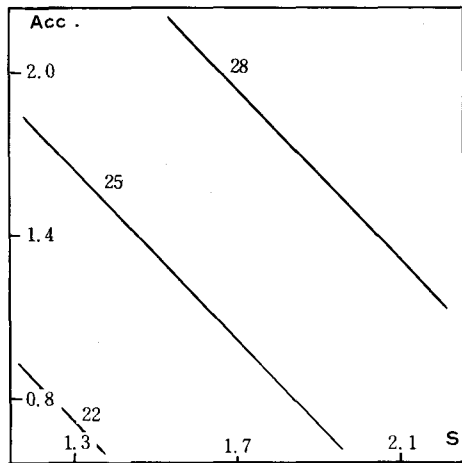


그림49. 반발탄성 (%)

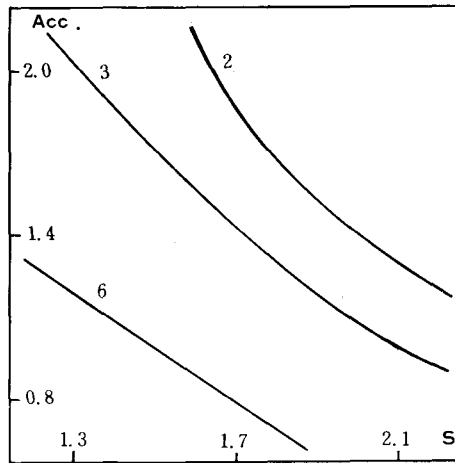


그림52. 초기 동적 압축영구줄임율 (%)

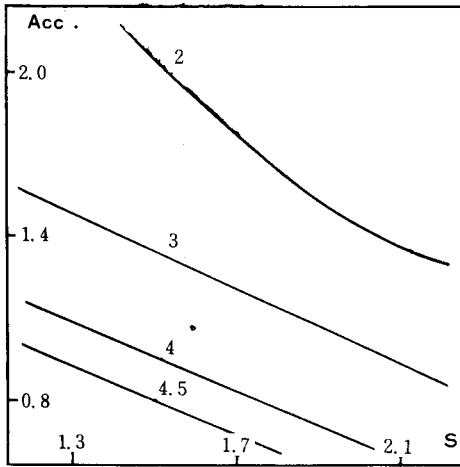


그림53. 동적압축영구줄임율의 증가 (%)

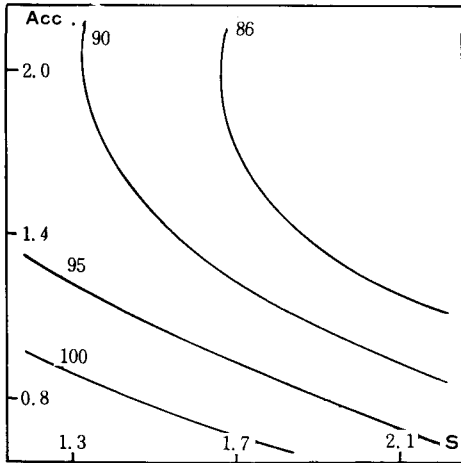


그림54. 발 열 (°C)

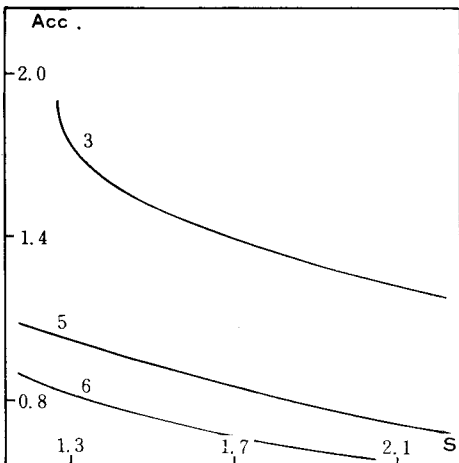


그림55. 압축영구줄임율 (%)

위의 결과로부터 여러가지의 물성에 관해 적합한 가황계를 선정해 요약해보면 표 4와 같다.

표 4. 최적 가황계와 물성

CB N220	60	60	60
SILICA (175)	0	0	0
Sulfur	1.7	1.7	1.4
Accelerator	1.4	1.1	1.4
m T	10	10	10
△T	67	63	62
Optim.	7 mm30	8 mm30	7 mm30
Hard Sh,A	72	71	71
Mod, 300	20.0	19.6	18.5
Tensile	24.0	24.0	24.0(-)
Elongat.	380	390	390
Tear Res.	24	24	24
Abr, loss	100	100	100
Heat B, up	88°C	92	92
	190°F	198	198
Perm, set	3	4	3.5
Rebound	26	25	24

이 시험으로부터 얻어질 수 있는 결론은 다음과 같다.

황과 촉진제의 양이 늘수록 대부분의 물성이 좋아지는데 300% 인장응력과 인장강도는 황의 양에 의해서만 영향 받는다.

그러나 실제로 황 1.7phr과 촉진제 1.4phr 이상에서는 대부분의 물성이 안전하거나 또는 크게 변하지 않는다. 특히 내마모성, 발열, 인장강도, 300% 인장응력은 거의 평탄한 값을 유지한다.

황이 1.7phr일 때 촉진제를 1.4에서 1.1phr로 낮추거나 또는 촉진제가 1.4phr일 때 황을 1.7에서 1.4로 낮추어도 상당한 수준의 물성을 유지할 수 있다.

그래서 최적 point가 황 1.7phr, 촉진제 1.4 phr이라면 최적 area는 다음과 같이 삼각형의 형태가 된다(그림56 참조).

황 1.7 1.7→1.4
 촉진제 1.4→1.1 1.4

2) 카본블랙 / 실리카가 55/5일 때

황의 양을 1.20phr에서 2.20phr까지, 촉진제

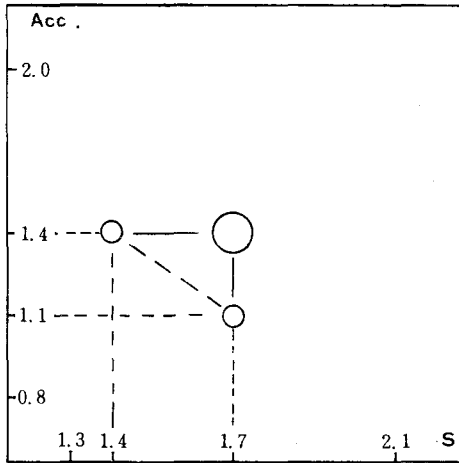


그림 56. 최적물성의 가황계 존재범위

NS의 양을 1.20에서 2.20까지로 하여 다음의 표 5에서와 같이 배합량을 설정하였다.

표 5. 황 및 촉진제의 배합량

S	1.70	1.70	1.35	1.20	1.35	1.70	1.70	2.05	2.20	2.05	1.70
NS	1.70	1.20	1.35	1.70	2.05	1.70	2.20	2.05	1.70	1.35	1.70

위 표의 배합량에 따라 각각 배합 하여 시험한 결과를 원형도표와 level curve를 이용하여 종합해본 결과 가장 적합한 가황계가 다음과 같이 선정되었다.

표 6. 최적 가황계제와 물성

CB N220	55
SILICA (175)	5
Sulfur	1.60-1.80
Accelerator	1.50-1.70
mT	11-12
△T	68-73
Optimum	6.5-7
Hard. Sh. A	74-75
Mod. 300	≈22
Tensile	26.5

Elongation	380
Tear Resist.	≈35
Abras. Loss	100
Heat B. up	90°C 193°F
Prerm. Set	2.5-3
Rebound	23-24

이 시험으로부터 다음과 같은 결론이 얻어졌다. 5 part의 카본블랙을 5 part의 실리카로 대체하므로써 물성의 열화는 볼 수 없었다. 예를 들면 마모감량이나 발열에는 전혀 영향이 없었다. 인열저항은 나온것 같으나 찢어진 모습이 톱니모양같지는 않았다.

다음과 같은 물성들은 개량되었음을 알 수 있다.

경도 (+3 point)

인장응력 (+10%)

인장감도 (+10%)

이 연구의 결과로부터 비록 적은 양의 실리카라도 좋은 결과를 얻기 위해서는 촉진제를 더 넣어야 함을 알 수 있다. 최적 area는 다음의 그림 57에 표시된 바와 같다.

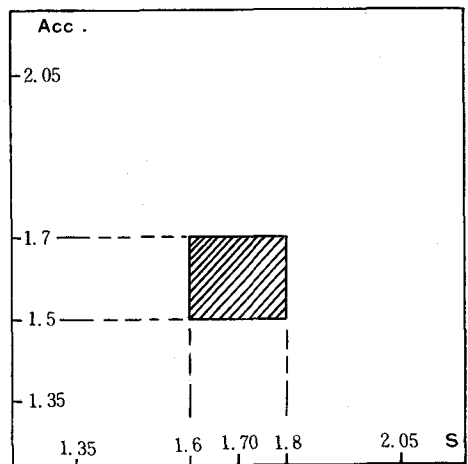


그림 57. 최적 Area

다음호에 계속 내용은

카본블랙과 실리카의 혼합사용(II).

기타 카본블랙/실리카比에 따른 가황계 조절시험

3. 가황계 조절방법

4. 확인시험(Roll법)

5. 맺 음