

<총설>

카본블랙 충전 가황 고무의 특성

김원영 · 이대수 · 육경창

전북대학교 공학화학과
(1990년 11월 12일 접수)

Properties of Vulcanizing Rubbers Filled with Carbon Black

Wan Young Kim, Dai Soo Lee and Gyeong Chang Yug

Department of Chemical Technology, Chonbuk National University
Deogjin-dong, Cheonju, 560-756, Korea

(Received November 12, 1990)

1. 서 론

자동차의 타이어를 비롯한 각종 산업용품의 소재로 사용되는 고무는 대부분의 경우 보강성 충전제로서 카본블랙을 포함하고 있다. 고무에 첨가된 카본블랙은 고무의 기계적 강도 및 내마모성을 높이는 것은 물론 가공성도 향상시키고, 동적 점탄성에도 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[1].

이러한 카본블랙은 대부분 furnace process로 만들어지는 소위 furnace black이다. 이들 카본블랙은 구상의 입자로 존재하기 보다는 서로 연결된 사슬 모양의 일차적인 구조를 형성하고, 이들의 함량이 증가함에 따라 상호간의 van der Waals 힘에 의한 그물 형상의 이차적인 구조를 형성한다. 따라서 카본블랙의 특성은 입자 크기 및 입자들이 형성하는 구조에 의해 좌우된다. 입자 크기는 실험적인 측정이 용이한 카본블랙의 요오드 흡착가, 질소 흡착가, cetyl trimethyl ammonium bromide(CTAB) 흡착가, tint strength 등의 값으로 표면적을 비교하여 나타내며, 카본블랙의 구조 발달은 dibutyl phthalate adsorption(DBPA)값을 측정하여 상대적인 구조 발달의 척도로 사용하고 있다. ASTM D-1765에 의하면 카본블랙의 특성을 나타내는 분류방식을 영문자 N 또는 S와 세자리 숫자로 나타내도록 명시되어 널리

적용되고 있다. N은 normal cure를 나타내고 S는 slow cure를 나타내며 세 자리 숫자의 처음 숫자는 입자크기를 나타내고 나머지 두 자리는 임의로 부여하되 일반적인 표준 정도의 구조를 가진 경우 처음 숫자를 반복하고 마지막은 영을 붙인다.

최근 열가소성 탄성체의 개발과 응용이 확대되고 있으나, 아직은 가황에 의한 가교 결함을 도입한 천연 고무 및 합성 고무가 유기탄성체의 주종을 이루고 있다. 고무의 가황은 황과 가황 촉진제를 첨가한 후 일정한 시간 동안 가열함으로써 가능한바, 황과 가황 촉진제의 비율 및 가황 온도에 따라 가황 반응의 속도, 가교 구조 및 가황 고무의 성능을 조절할 수 있다[3]. 한편, 가공시 필요에 따라서는 초기 가황 반응의 억제를 위해 가황 억지제를 첨가하여 가황 반응을 조절하기도 한다.

본 고에서는 카본블랙을 포함한 고무의 가황전 유변학적 특성과 가공성, 가황 특성, 그리고 가황체의 물리적 기계적 특성에 대하여 논의하였다.

2. 가황전 카본블랙 충전 고무의 특성

카본블랙을 포함한 고무를 가공하는 과정에서 가황전에 원하는 형상의 압출물을 제조하거나 사출하는 경우 이들의 유변학적 특성은 가공성과 직결된

중요한 물성이다. Guth와 Gold는 카본블랙을 고무에 첨가함에 따라 점도의 증가를 Einstein 식을 변형한 다음과 같은 식으로 나타내었다[4].

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + 14.1 \phi^2) \quad (1)$$

식 (1)에서 η , η_0 은 카본블랙을 포함한 고무 및 포함하지 않은 고무를 점도이며 ϕ 은 카본블랙의 부피분율이다. 식 (1)은 Newtonian유체에 구형의 충전제를 첨가한 경우의 점도를 나타내는 모델에 근거하는 바, 카본블랙 함량이 비교적 낮고 Newtonian 거동을 보이는 낮은 전단 속도 범위에 대하여 적용할 수 있을 것이다. 한편, 식 (1)이 충전제 부피 분율이 0.3 이하인 경우에 한하여 실험치와 비교적 잘 일치하는데 반하여 다음의 Mooney가 제한한 식은 부피 분율이 0.3 이상의 경우에도 유용한 것으로 알려져 있다[5].

$$\ln(\eta/\eta_0) = \frac{K_E \cdot \phi}{1 - \phi/\phi_M} \quad (2)$$

식 (2)에서 K_E 는 Einstein 계수로서 구형의 충

전제인 경우 2.5 이며, ϕ_M 은 충전제의 가능한 최대 부피 분율이다. 카본블랙의 특성 중 입도 분포도 이들을 포함한 고무를 유변학적 특성에 영향을 미친다. 일반적으로 입도 분포가 클수록 충전 가능한 최대 함량 (ϕ_M)이 증가한다. 따라서 식 (2)에서 예측되는 바와 같이 동일한 부피 분율의 카본블랙을 포함한 경우도 입도분포가 넓은 경우 점도가 낮게 나타나는 특성을 보인다.

카본블랙을 고무에 분산시키는 과정에서 카본블랙의 표면에 물리적 또는 화학적으로 연결된 고무 (bound rubber)나 카본블랙내에 갇힌 고무(occluded rubber)들로 인하여 카본블랙이 차지하는 부피 분율은 순수한 카본블랙만의 부피 분율보다 높아지

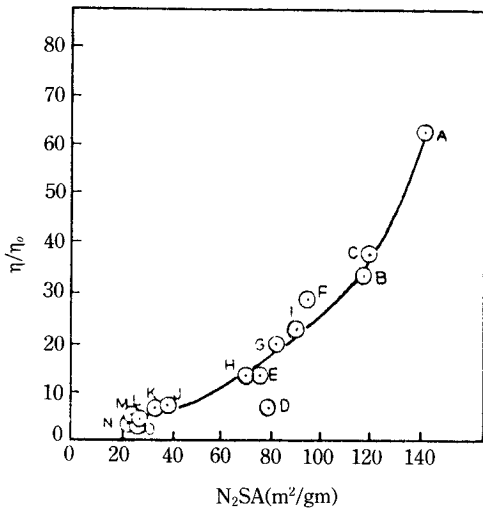


Fig. 1. Viscosity ratio (η/η_0) versus nitrogen adsorption value ($N_2 SA$) of carbon black for EPDM rubber filled with 50 phr of various carbon blacks [2]: (A) N110; (B) N220; (C) N234; (D); N326; (E); N330; (F) N339; (G); N 347; (H) N351; (I) N375; (J) N550; (K) N650; (L) N660; (M) N762; (N) N765; (O) N774.

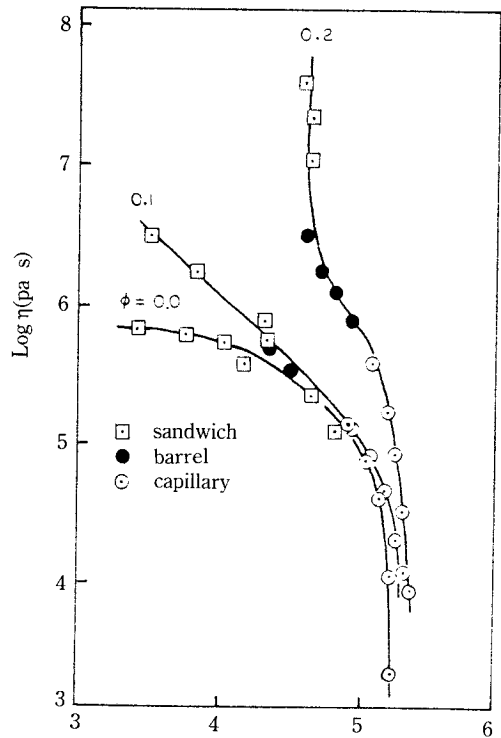


Fig. 2. Viscosity versus shear stress for polyisoprene rubber filled with carbon black N326 of various volume fraction (ϕ) at $100^\circ C$ (8). Symbols, (\square), (\bullet), and (\circ) denote data obtained employing parallel plate rheometer, capillary rheometer with barrel only, and capillary rheometer with barrel and capillary respectively.

고 식 (1) 또는 (2)가 예측하는 것보다 점도의 증가폭이 커지는 특징을 가진다. 이러한 현상은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 카본블랙의 표면적이 증가하거나 (질소 흡착가의 증가) 구조 발달이 잘된 경우일수록 (DBPA 값의 증가) 크게 나타나는 경향을 보인다[6]. 또한 고무의 특성에 따라서도 차이를 보이는 바, Hess 등은 동일한 조건에서 천연 고무는 폴리부타디엔 고무에 비하여 bound rubber 형성량이 많은 것으로 지적하였다[7].

카본블랙을 포함한 고무는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 낮은 전단 속도하에서는 yield 거동을 보이고, 전단속도가 증가함에 따라 shear thinning 현상을 보인다[8]. 이것은 카본블랙 함량이 증가함에 따라 이들이 형성하는 이차적인 구조에 기인하는 것으로 해석되고 있다. White 등은 이러한 점도(η)의 변화 특성을 다음과 같은 식으로 나타내었다[9].

$$\eta = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + \frac{A}{1+B\dot{\gamma}} \quad (3)$$

식 (3)에서 τ_y 는 yield stress, $\dot{\gamma}$ 는 전단속도, A, B는 상수로서 온도의존성을 가진다. 식 (3)은 power law 모델에 비하여 낮은 전단 속도하의 점도를 비

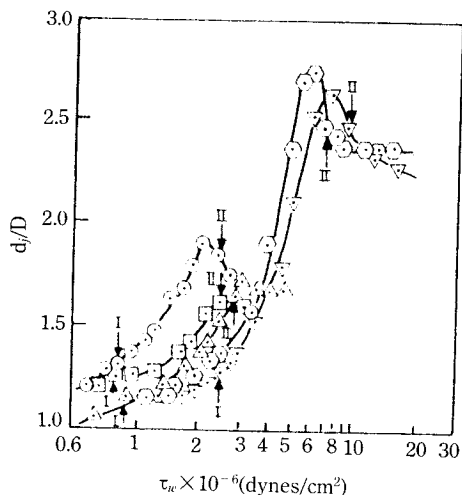


Fig. 3. Die swell ratio versus shear stress for polyisobutylene filled with carbon black of various concentration (10) (vol%): (○) 0.0; (□) 2.5; (△) 5.0; (◇) 9.0; (▽) 13.0.

교적 잘 나타내는 특징을 가진다.

카본블랙을 고무에 첨가함에 따른 가공성의 향상은 die swell의 감소 및 melt fracture가 일어나는 임계 전단력을 낮추어 주는 점에 있다. Fig. 3에는 polyisobutylene에 카본블랙을 첨가함에 따른 die swell의 변화를 나타내었다. Fig. 3에서 I는 압출물의 표면이 약간 거칠어지기 시작하는 것을 나타내며, II는 압출물이 스크루처럼 꼬이는 것을 나타낸다. 고무에 첨가한 카본블랙 함량의 증가에 따라 die swell 및 melt fracture의 감소는 고무에 단단한 충전제를 첨가함에 따른 탄성의 저하에 기인하는 것으로 설명될 수 있다. 즉 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 고무의 rigidity는 증가하지만 고무 분자의 활동성이 저하되고 결과적으로 탄성의 감소를 가져오는 것이다[10].

3. 가황 특성

고무의 가황 특성은 가황 촉진제의 종류 및 함량에 따라 많은 차이를 보인다. Table 1에는 널리 쓰이는 대표적인 가황 촉진제들의 특성을 나타내었다. 일반적으로 가황 촉진제의 함량이 증가함에 따라 가황에 의한 고무의 경화 속도는 빨라지는 경향을 보인다. 또한 황의 첨가량이 가황 촉진제의 함량에 비하여 많은 경우 가황 고무의 가교 구조는 mono-sulfide 및 disulfide 함량이 증가하고, 열 및 산화 반응에 의한 열화의 요인이 되는 polysulfide와 고무 분자 주사슬의 cyclic sulfide 함량이 감소하여 노화가 적게 일어나는 소위 efficient vulcanizate(EV)가 얻어진다[3]. 가황특성에 따른 가황 고무의 물성은 용도에 따라 요구되는 고무의 성능과 가공성 및 경제성을 고려하여 선정되어야 할 것이다.

Table 1. Characteristics of representative accelerators for the vulcanization of rubbers

Accelerator	Characteristics
Dithiocarbamates	very fast cure
Thiurams	very fast cure
Thioureas	fast cure
Thiophosphate	semi-fast cure
Thiazols	moderate
Sulfenamides	fast

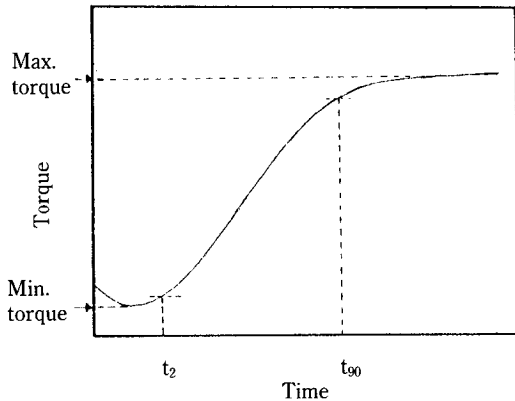


Fig. 4. Torque versus time during the vulcanization of rubber.

고무의 가황 특성은 가교 결합의 도입에 따른 고무의 점도가 증가하는 것을 연속적으로 관찰할 수 있도록 설계된 torque 레오미터 데이터로부터 고무 및 가황 시스템에 따른 가황 반응의 특성을 감안하여 적절한 가황 온도 시간의 설정이 가능하다. 또한 최대 torque와 최소 torque의 차이는 가황으로 인한 가교밀도의 증가의 척도로 볼 수도 있다. 가황 반응에 의한 경화 속도(cure rate)를 현장에서는 다음과 같은 식으로 상대적인 비교를 하기도 한다.

$$\text{Cure Rate} = \frac{100}{t_{90} - t_2} \quad (4)$$

식 (4)에서 t_{90} 은 가황 반응의 개시 후 torque 증가분의 90%에 도달하는데 걸리는 시간이고 t_2 는 2%에 도달하는데 걸리는 시간이다.

최근 Isayev 등은 경화 반응이 발열 반응임을 이용하여 시차열분석기를 활용하여 가황반응을 조사하고 가황반응 개시전 유도 시간(induction time : t_1)과 경화도 (α)를 다음과 같은 실험식으로 표현하였다[11].

$$t_1 = t_0 \exp(T_0/T) \quad (5)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_r = \frac{n}{k} t^{-(1+n)} \alpha^2 \quad (6)$$

식 (5)에서 t_0 와 T_0 는 상수이며 식 (6)에서 k 는 Arrhenius식을 따르는 인자이고, n 은 상수이다. Isayev 등은 이들 모델을 이용하여 고무의 사출성형시

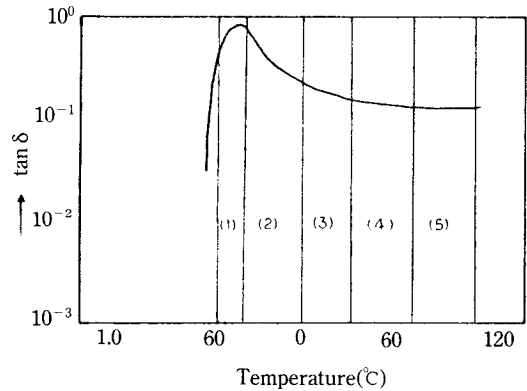


Fig. 5. $\tan \delta$ versus temperature for typical SBR and information relevant to the properties of tire tread [16]: (1) abrasion; (2) low temperature properties; (3) wet traction; (4) rolling resistance; (5) heat build-up.

가황의 진행을 예측하고 실험 결과와 비교한 결과 서로 잘 일치함을 확인하였다[12].

카본블랙을 포함한 고무의 가황반응은 카본블랙의 종류 및 함량에 따라서도 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 즉 카본블랙의 표면이 산성일 수록 가황 반응이 지연되는 경향을 보이며, 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 가황 반응은 빨라지는 것으로 보고되어 있다[13]. 또한 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 torque 레오미터에서 관찰되는 가황으로 인한 torque 증가분도 커지는 것으로 보고되고 있다 [14].

4. 고무 가황체의 특성

카본블랙을 포함한 가황 고무의 특성은 용도에 따라 기계적 물성과 동적 점탄성의 조절이 가능하다. 먼저 카본블랙의 첨가는 고무의 기계적 강도 및 내마모성 등의 향상을 가져온다. 기계적 강도의 보강효과는 앞서 언급된 점도 변화와 같은 관계식 (1) 또는 (2)를 따른다[15]. 즉,

$$\eta/\eta_0 = G/G_0 \quad (7)$$

식 (7)에서 G 및 G_0 은 각각 카본블랙을 포함한 고무 및 포함하지 않은 고무의 전단 탄성율을 나타낸다. 따라서 카본블랙 첨가에 따른 점도의 증가

폭이 큰 경우 가황체의 탄성율의 증가도 크게 나타나는 특성을 가진다. 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따른 카본블랙 사이의 물리적인 그물 구조의 형성은 가황체의 특성에서 보강효과를 증대시킨다. 그러나 이들은 damping의 증가를 초래하여 주기적인 변형하의 hysteresis를 증가시키고 발열에 의한 고무의 온도상승을 초래하기도 한다. 또한 카본블랙의 표면적이 동일한 경우 입도 분포가 넓은 카본블랙이 입도 분포가 좁은 것에 비하여 이차적인 구조의 형성이 적어지고 hysteresis가 감소하는 경향이 있으나 보강 효과도 감소한다.

카본블랙을 고무에 첨가한 가황 고무의 동적 변형하의 특성은 다양한 응용측면에서의 유용한 정보를 제공하고 있다. 대표적인 고무의 사용처의 하나인 타이어의 경우, 가황 고무의 동적 기계적 특성으로서 $\tan\delta$ 와 타이어의 각종 성능과의 상관 관계가 확립되어 유용하게 활용되는 바, 그 예를 Fig. 4에 나타내었다[16]. 특히 타이어의 견인 특성은 0°C에서의 $\tan\delta$ 가 증가함에 따라 유리한 반면, 회전저항은 60°C에서의 $\tan\delta$ 가 적을 수록 유리한 것으로 보고되고 있다. 그러나, 동적 점탄성의 실험적 측정시 strain amplitude에 따라서도 많은 차이를 보이는 바 주의할 요하고 있다[17]. 이는 카본블랙을 포함한 고무의 경우 strain amplitude의 증가에 따라 카본블랙의 이차적인 구조의 왜해로 인하여 탄성율의 감소를 보이기 때문이다.

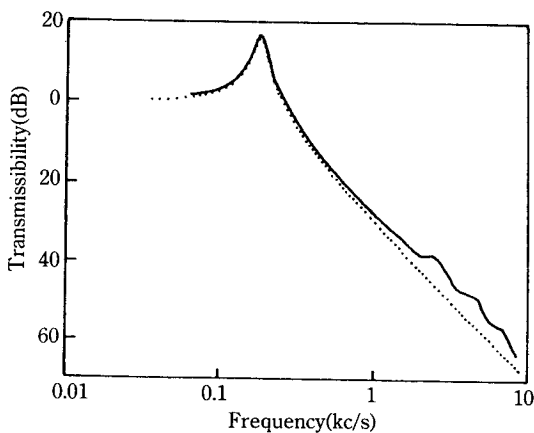


Fig. 6. The transmissibility of natural rubber filled with 40 phr of channel black at 19°C [18]. Broken line denotes calculated one and solid line experimental result.

한편, 가황고무는 damping 특성을 이용하여 소음 및 진동을 차단하기 위한 방진 재료로도 활용되고 있다. Snowdon에 의하여 이러한 고무의 방진특성으로서 가해진 힘(F_0)과 투과한 힘(F)의 비율로 정의된 투과도 (transmissibility)를 단순한 일차적인 형상인 경우 다음과 같은 식으로 나타내었다[18].

$$T = F/F_0 = (1 + \tan^2\delta)^{1/2} / \{ [1 - (\omega/\omega_n)^2 (E_0/E_n)]^2 + \tan^2\delta \}^{1/2} \quad (8)$$

식 (8)에서 ω_n 및 E_0 은 계의 natural frequency 및 탄성율이며 ω 및 E_n 은 가해진 frequency 및 이때 탄성률이다. 따라서 방진 재료의 frequency에 따른 탄성율의 변화를 확인하면 주어진 진동 및 소음의 차단효과를 예측할 수 있을 것이다. Fig. 6에는 식 (8)에 의해 예측된 투과 특성과 실험적인 결과를 비교한 예를 나타내었다. 카본블랙을 고무에 첨가하는 경우 고무의 damping이 증가하여 진동 투과도는 감소를 보이나 creep이 증가하는 문제점이 있다. 따라서 효과적인 방진 고무를 개발하기 위해서는, 요구되는 기계적 강도, 내노화성, 내유성 등을 감안하여 고무 종류 및 카본블랙을 적절히 선택하고 동적 기계적 특성을 조절함으로써 가능할 것이다.

5. 맺음말

카본블랙을 포함한 가황고무는 다양한 용도에 활용되고 있는 유용한 고분자 재료 중의 하나이다. 그러나 이들의 용도에 따른 가공성과 성능을 충족시키기 위한 배합 처방 및 가황조건의 설정은 경험에 의존하는 경우가 많은 경향이 있다. 이들에 대한 계속적인 유변학적인 측면의 실험적 이론적 연구가 이루어짐으로써 보다 합리적인 유용한 고무 재료의 개발이 가능할 것으로 사료된다.

REFERENCES

1. E.M. Dannenberg, *Rubber Chem. and Tech.*, **48**, 410 (1975).
2. A.C. Patel, *Kunststoffe*, **37**, 304 (1984).
3. E.R. Rodger, in "Developments of Rubber Technology and Coposites", A. Whelan and K.S. Lee

- edss., Vol. 3, Chapter 3, Applied Science Publishers Ltd., London 1985.
4. E. Guth and O. Gold, *Phys. Rev.*, **53**, 322 (1938).
 5. M. Mooney, *J. Colloid Soc.*, **6**, 162 (1951).
 6. A.C. Patel, *Rubber World*, **183**, 36 (1981).
 7. W.M. Hess, P.C. Vegvari and R.A. Swor, *Rubber Chem. and Tech.*, **58**, 350 (1985).
 9. J.L. White, Y. Young, A.I. Isayev, N. Nakajima, F.C. Weissert and K.Min, *ibid*, **60**, 337 (1987).
 10. C.D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1976.
 11. A.I. Isayev and J.S. Deng, *Rubber Chem. and Tech.*, **61**, 340 (1988).
 12. M. Sobhanie, J.S. Deng and A.I. Isayev, *J. of Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym.*, Symposium, **44**, 115 (1989).
 13. B.B. Boonstra, in "Rubber Technology and Manufacture", C.M. Blow and C. Hepburn eds., 2nd edition, Chapter 7, Butterworth Scientific, London, 1982.
 14. H.Y. Hsich, *J. of Mater. Sci.*, **17**, 438 (1982).
 15. L.E. Nielson, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Vol. 2, *Marcel Dekker Inc.*, New York, 1974.
 16. K.H. Nordsiek, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **38**, 178 (1985).
 17. A.R. Payne, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **6**, 57 (1962).
 18. J.C. Snowdon, *British J. of Appl. Phys.*, **9**, 461 (1958).

저자약력

김완영

1964 전북대학교 화공과(B.S.)
 1966 전북대학교 대학원(M.S.)
 1983 충남대학교 대학원(Ph.D)
 1967~현재 전북대학교 공업화학과 교수

이대수

1977 서울대학교 화학교육과(B.S.)
 1985 미국 Polytechic Univ.(Ph.D)
 1986 한남화학(주) 기술연구소 책임연구원
 1989~현재 전북대학교 공업화학과 전임강사

육경창

1985 전북대학교 화공과(B.S.)
 1987 전북대학교 대학원(M.S.)
 1987~현재 전북대학교 대학원 박사과정 재학 중