

<論 究>

카아본 블랙의 一次構造와 表面性質 (Primary Structure and Surface Properties of Carbon Black)

原著 : E.M. Dannenberg
Cabot Corporation
Cambridge, Mass.

編譯 : 本 會 編 輯 部

序 言

至今까지 Carbon black 配合加硫고무의 彈性 Modulus 의 增加에 關해 主로 粒子의 一次 聚合(Primary aggregation) 또는 構造의 程度에 關聯시켜 報文을 發表해 왔던 것이다. 聚合異方性(Aggregation anisotropy)은 粒子의 異方性 또는 流體分散에 있어서의 形狀因子(Shape factor)의 影響에 對하여 不規則인 方法으로 彈性 Modulus 를 增加시키게 된다고 한다. 그러나 不規則한 構造 Modulus 關係는 다른 因子의 影響을 意味하는 여러가지 相異한 工程으로 製造된 Carbon black 에서도 發見할 수 있다. 1000°C 以上の 溫度에서 處理한 Carbon black 을 使用한 加硫고무는 彈性 Modulus 가 顯著히 低下된다는 것은 亦是 널리 알려진 事實이다. Carbon black 의 熱處理는 粒子크기나 構造를 크게 變化시키지 아니하므로 Modulus 性質의 變化는 Carbon black 의 表面活性도가 높지 않으면 一次構造의 程度는 彈性 Modulus 에 對해서 單只 二次인 效果에 不過하다는 것은 試驗結果에서 알 수 있다.

Carbon black bound rubber 및 水分吸着性質의 測定値는 加硫고무의 Modulus 舉動에 併行하여, 研究初期에 使用된 네가지 Carbon black 의 構造와 表面活性度間의 關係를 意味하는 것이다. 이 研究를 爲하여 拔取한 네개의 試料에 對한 最初의 研究에서 나타났던 關係가 普遍妥當性이 있는 가를 決定하기 爲하여 네개의 Carbon black 製造業者가 製造한 Carbon black 에 對하여 廣範圍한 研究를 始作했던 것이다. 이들 Carbon black 은 Bound rubber 活性도와 彈性 Modulus 間에 一定한 相互關係가 있음을 보여 주었다.

水分吸着測定値는 最初의 研究에서와 같이 構造와는 相互關係가 없었다. 單只 HAF 에 있어서의 粒子의 構造系는 水分吸着 및 構造間에 意義있는 關係를 가지고 있다. 水分吸着에 影響을 미치는 因子는 이 試驗이 表面活性도를 評價하는데 使用되기 前에는 大端히 複雜해서 더 仔細한 說明이 必要하다.

1. 여러가지 構造를 가지고 있는 4개의 ISAF black 研究

Carbon black 에 依해서 고무가 補強된다는 가장 明白한 證據는 機械的 破壞를 일으키

는데 必要한 應力變形 에너지의 顯著한 增加이다. 이와같은 破壞에너지의 增加는 一定한 伸張에서의 測定한 應力인 Modulus 로써 一般的으로 定義된 고무에 있어서의 Carbon black 의 獨特한 Stiffening 効果로 起因된다.

豫備伸張後 풀어 두었던 試料는 初期의 應力을 多少 恢復하기는 하지만 非可逆性 軟化効果는 그대로 殘留한다. Carbon black 配合고무의 特性인 이와같은 應力軟화의 現象은 Mullins 効果로 알려져 있으며 에너지의 吸收 또는 彈性履歷의 機構를 나타내는 것이다. 發生한 機械的에너지는 이와같은 作用으로 생긴 熱때문에 部分的으로 消滅되어 引裂 및 摩耗같은 破壞作用에 有用한 에너지가 줄어들게 된다. 그러므로 고무補強에 重要한 役割을 하는 것은 Mullins 效果이며 이 效果는 Modulus 增加 또는 Carbon black 에 依한 初期의 Stiffness 의 程度에 따라 달라진다. 이들 充填劑가 비록 弱한 고무에 強한 抗張力을 賦與한다 할지라도 上記 性質의 程度가 不充分하면 摩耗抵抗이 相當히 低下된다. 그러므로 加硫고무의 Modulus 性質에 影響을 주는 Carbon black 의 性質을 決定하는 것이 基本的으로 重要한 것이다.

Carbon black 中에는 고무의 Modulus 및 Stiffness 를 顯著히 增加시키는 種類가 있다. 電子顯微鏡으로 觀察해 보면 이와같은 高度의 Modulus 를 賦與하는 Carbon black 들은 個個의 粒子들이 鎖狀聚合體를 構成하는 傾向을 明白히 나타내고 있다. 이와같은 Carbon black 의 特性을 이른바 “構造”라고 일컫는다. 酸化前後의 高度로 發達된 Carbon black 을 高性能 電子分析寫眞으로 觀察한 結果 一次構造의 粒子는 여러가지 形態로 成長 또는 함께 結合되어 있었다.

構造란 概念은 幾何學的이며 非等軸形狀 (Anisometric shape) 의 一次聚合을 意味하는 것이다. 이들 聚合의 非等軸性 및 強度에 따라 Carbon black 의 많은 性質들이 決定된다. 高度로 發達된 構造의 black 은 보다 더 球形의 black 에 비해 非等軸粒子의 密集이 더욱 困難함으로 Densification 및 壓縮에 抵抗性이 생기는 것이다. Dry compression 에 對한 相對抵抗은 Carbon black 의 一次構造의 여러가지 程度를 判斷하는데 하나의 方法으로 利用되어 왔다. 기름이나 다른 液狀物質에 混合했을 때 高度의 構造性 Black 은 顯著한 濃化(Thickening) 및 膠化(Gelling)作用을 일으킨다. 現在 널리 使用되고 있는 亞麻仁油 또는 Dibutyl phthalate 吸着試驗은 이러한 性質에 基礎를 두고 있으며 Carbon black 構造에 對한 믿을 수 있는 評價를 얻을 수 있다. 高構造 Black 의 固形化 및 粘結化에 對한 固有의 抵抗性은 고무에 있어서 Carbon black 의 分散을 돕는다. 고무에 結合되기 前의 Carbon black 과 Carbon black 이 結合되어 있는 檢鏡用 微細片고무切斷面의 電子寫眞을 比較해 보면 混合過程에서 생기는 剪斷力(Shearing force)때문에 固有의 構造性이 相當히 減少된 것을 알 수 있다. 그러나 고무와의 混合後에도 持續하는 構造의 程度는 元構造의 程度에 關係되고 있다. Mooney 粘度가 Carbon black 의 構造의 程度에 따라 크게 影響을 받고 있으며 더욱 이의 測定値는 分散聚合의 形狀因子를 概算하는데 利用되고 있음은 이미 알려져 있는 事實이다. 押出金型膨潤(Extrusion die swelling)과 같은 未加硫 Carbon black 配合고무의 彈性性質은 Carbon black 의 構造와 粒子의 크기에 左右된다. 高構造 Black 은 加硫고무의 硬度和 彈性 Modulus

를 증가시킨다. 粒子크기의 分離效果 및 彈性 Modulus 와 構造와의 關係를 研究하는데 有用한 여러가지 粒子크기를 가지고 있는 各種 構造의 新 Carbon black 을 現在 使用되고 있는 Carbon black 의 製造工程으로 만들고 있다. 上述한 Carbon black 은 네가지 工程으로 製造되어 表面性質이 各各 다름으로 여기서 나온 結果에 依하여 表面特性은 幾何學的 構造나 形狀에 比하여 多分히 二次의 重要性을 띄고 있다는 것을 알 수 있다. 一方 Carbon black 의 彈性 Modulus 舉動은 2000~2700°C 의 溫度範圍에서의 Carbon black 의 熱處理 또는 石墨化(Graphitization)에 依해서 크게 減少된다고 한다. 그러므로 大部分의 重要 Carbon black 製造工程으로 비슷한 表面活性特性을 가지고 있는 Carbon black 을 生産할 수 있다는 하나의 結論이 나오게 된다.

또 高溫條件에서 製造된 高構造 Black 은 表面이 相當히 不活性하게 됨으로 熱履歷(Heat history)은 一旦 形成된 構造에는 影響을 주지 않는다. 고무에서는 이러한 Black 이 不規則的인 作用을 하는 高構造 Black 보다 彈性 Modulus 가 낮다. 아주 高度의 構造를 가진 Shawinigan 社의 Acetylene black 은 이러한 種類의 Carbon black 中の 하나이다. Acetylene 의 熱分解에 依해서 만들어진 이 Carbon black 은 表面이나 微結晶性質에 있어서는 正常 Oil furnace black 과는 完全히 다르다.

2. 熱處理에 依한 表面性質의 調整

本研究 目的中的의 하나는 Modulus 舉動에 對한 Carbon black 의 構造 및 表面活性度の 相對的 役割을 決定하는데 있다. 이 以外도 表面活性度を 評價하는 方法을 發見하는데도 目

的이 있다.

表面活性의 效果를 評價하기 爲하여 여러가지 構造를 가지고 있는 네가지 Carbon black—ISAF 의 粒子크기와 表面性質等を 包含시킨—을 高溫熱處理에 依한 表面性質 調整 試料로 選擇했다. 네가지 構造를 가진 Black 은 Higher-than-normal-structure experimental ISAE black(M-843), Normal structure ISAF black(Vulcan 6), Lower-than-normal-structure ISAF black(Regal 600) 및 Extremely low-structure-experimental ISAF black(M-265) 等이다. 이 네가지를 120°C, 500°C, 800°C, 1050°C, 1550°C 및 2700°C 의 溫度로 두시간 동안 窒素가스속에서 熱處理를 하였다. 熱處理는 어느 重要한 範圍까지 構造性質을 變更시키지 않고 表面性質을 變化시킨다는 것이 判明되었다. 그러므로 選擇한 異種의 構造와 熱處理에 依해서 生成된 여러가지 種類의 表面活性度로서 이들 여러가지의 效果를 分離해서 研究할 수 있다. 고무에서의 Carbon black 의 役割 및 性質에 對한 Carbon black 의 熱處理의 效果를 論述한 文獻이 많이 있다. 1000°C 以下の 溫度에서 熱處理로 Hydroxyl, Carbonyl, 물과 같은 Carboxyl acid groups, CO₂ 및 CO 形態로 存在하고 있는 大部分의 化學的으로 吸着되어 있는 表面酸素가 除去된다. 1000°C 以下の 溫度에서 熱處理한 Carbon black 으로 配合한 加硫고무의 性質은 加硫速度의 效果가 促進되는 것 以外는 別다른 意義있는 變化가 없었으며 따라서 表面의 酸素官能基는 補強 또는 Modulus 增加에 큰 影響을 주는 因子가 되지 않는다. 1000°C 以上の 高溫에서 處理된 Carbon black 은 表面 및 고무의 性質에 急激한 變化를 일으킨다. 結合酸素가 1000°C 에서 放

出되는 反面, 水素는 800~1500°C의 溫度範圍에서 除去된다. 最初에 나타나는 結晶成長을 X-線分析으로 부터 알 수 있는 溫度에서 水素가 비로서 發生한다는 것이 證明되었다. 炭素와 水素結合의 破壞로 結晶成長의 必要條件인 活性作用을 일으키는 것 같다. 萬一 X-線分析에 依해서 證明된 配列이 粒子表面에 일어난다면 全質量에 對한 結晶成長度가 너무 적어서 實驗으로 크게 減少될 것이다. 이러한 考察에 따라 高溫熱處理(1500~2700°C)를 하면 Carbon black 配合 加硫고무의 性質에는 別다른 影響을 주지 않고 配列 및 結晶成長이 더욱 增大된다. 芳香性表面을 가진 Carbon black 에 附着되어 있는 水素原子團이 고무 位相의 相互作用에 對하여 活性的인 位置에 있다고 하더라도 Carbon black 表面의 電子的 性質은 相互作用現象을 決定하는데 더

욱 重要하다. Graphitic platelets 및 Graphitic platelets 의 弱한 部分을 둘러싸고 있는 炭素原子의 둘레에 位置하고 있는 炭素原子는 不充分的인 原子價를 가지고 있으며 表面에너지 및 活性度를 增加시키는 不均質性 電子表面場의 原因이 된다. 高溫熱處理를 하면 活性表面端部 및 結晶成長에 依한 網狀弱所가 減少되어 더 均一한 表面이 된다.

本 研究에서 800°C 乃至 1050°C 에서는 主要한 變化가 일어나는 것을 알 수 있다. 이 溫度範圍에서는 結晶成長의 唯一한 特徵兆를 觀察할 수 있다.

3. 熱處理의 效果

高溫 乃至 低溫에서의 構造性質을 가지고 있는 Pelletized ISAF black 의 性質에 미치는 熱處理의 效果를 <表 1>에 나타내었다. B. E. T

<表 1> 熱處理의 ISAF Black 의 性質

Black	Treatment temperature (°C)	Nitrogen adsorption surface area (m ² /g)	Volatile (%)	Compressibility density @1000psi (g/cc)	Electrical Resistivity (ohm-cm @ density of 0.54g/cc)	Oil absorption (cc/g)	Tinting strength (SRF@100)	Hydrogen (%)
M-843 High Structure	120	116	1.2	.57	.18	1.68	226	.24
	500	122	.8	.57	.48	1.63	211	.20
	1050	104	.4	.56	.43	1.74	163	.10
	1550	96	.3	.59	.48	1.80	143	.10
	2700	86	.2	.66	.54	1.78	110	.05
Vulcan 6 Normal Structure	120	108	1.4	.61	.70	1.24	211	.23
	500	120	.8	.61	.27	1.20	196	.18
	1050	97	.3	.59	.47	1.32	175	.11
	1550	97	.2	.61	.54	1.30	139	.10
	2700	89	.1	.70	.67	1.54	122	.07
Regal 600 Low Structure	120	114	2.0	.81	1.50	0.92	223	.23
	500	126	.7	.81	1.25	1.00	215	.21
	1050	106	.2	.74	.78	1.10	163	.14
	1550	103	.2	.76	.95	1.14	138	.14
	2700	91	.1	.84	2.00	1.10	114	.10
M-265 Very low Structure	120	114	2.7	.95	3.62	0.84	228	.27
	500	110	.6	.96	10.10	0.76	219	.22
	1050	109	.3	.86	7.1	1.05	96	.10
	1550	97	.1	.92	5.2	0.96	81	.06
	2700	78	.1	.99	46	0.91	77	.02

窒素吸着法으로 測定한 이들 Black 에 表面의 表面積은 500°C 에서는 增加를 보이고 있으나 500°C 에서 1050°C 까지는 顯著히 減少해서 2700°C 까지 繼續으로 減少하고 있다. 表面積이 增加하는 것은 附加的인 表面不規則性으로 表面酸素團의 分解에 依해서 Carbon 이 移動하기 때문이다. 高溫에서의 孔口 및 龜裂의 密閉, 表面不規則性의 元狀回復 및 粒子와 粒子間의 半融(Sintering), 또는 熔融結合 등으로 表面積이 減少된다. 化學的으로 結合되어 있는 酸素의 量에 關係되는 揮發性분은 1050°C 의 溫度까지에서는 減少되고 그 以上の 溫度에서는 變化가 極히 적다. 水素含量은 1050°C 및 그 以上에서 顯著히 減少된다. 油吸着 및 Dry compressibility 測定値는 構造度를 評價하고 熱處理에 依한 變化를 알아 내는데 利用하였다. Dry compressibility data 는 約 1050°C 에서는 最少値를 나타내고 있으며 이것은 곧 이 溫度까지에는 構造가 若干 增加한다는 것을 意味하고 이보다 더 높은 溫度에서의 減少에 依해서 이것이 證明되고 있다. 油吸着值도 類似한 傾向을 보이고 있으나 一貫성이 적다. 이와 같은 効果의 原因은 밝혀지지 않고 있다.

이것을 研究하기 爲해서는 構造의 評價를 爲한 普遍的인 方法에 依해서도 이 性質이 1050°C 까지는 單只 僅少한 增加를 하고 있다는 事實을 알아야 한다. 이 溫度에서 일어나는 고무性質의 大部分의 變化는 構造에서의 變化보다 오히려 다른 因子에 起因된다. Dry compressed carbon black 의 電氣抵抗値는 構造가 增加함에 따라 減少한다. 粒子鎖나 構造가 큰 것은 接觸抵抗이 적거나 傳導進路의 數値가 增加하기 때문이다. 電氣抵抗에 對한 熱處理의 効果는 全히 均一치는 않으나 大部分의 境遇에 溫度增加에 따라

最少値를 나타내고 있다. 이것은 Dry compressibility 測定의 最少値로 부터 推論된 構造의 增加와 一致한다. 着色強度의 測定値는 酸化亞鉛 및 기름을 混入한 少量의 Black 을 混合해서 標準 SRF black 와 比較한 相對的인 灰色度を 測定하여 얻은 것이다. 灰色度는 Black 의 分散狀態에 따라 大瑞히 敏感하며 表1에 있는 Data 는 熱處理 溫度의 增加에 따른 亞麻仁油의 分散困難性を 指摘하는 것이다. 500°C 및 1050°C 사이에서 分散에 있어서의 主要한 變化가 일어나고 있으며 이와같은 溫度範圍에서 大部分의 다른 性質이 變化되고 있다는 것을 알 수 있고 이 變化는 2700°C 까지 繼續해서 減少하고 있다. 이와같은 着色強度의 低下는 凝集體의 半融때문에 일어난다. 이와 비슷한 現象을 고무에서도 觀察할 수 있으나 고무 混合時 생기는 높은 剪斷力으로 因하여 이 現象은 적어진다.

3. 分散의 性質

(表2)에 있는 標準 SBR-1500° 試驗配合를 熱處理 Carbon black 의 性質을 評價하기 爲하여 選擇했다. 試驗室用 Banbury type B 를 使

〈表 2〉 試驗配合表

SBR-1500	100 Darts
Black	50
Softeners	8
Stearic Acid	1.5
Zinc Oxide	3
Flexamine	1
Sulfur	1.75
Santocure	1.25

Cure temperature : 292°F. Optimum cure : 80 minutes
 用하여 一段階로 8分동안 Carbon black 및 軟化劑를 混合한 다음 Carbon black 을 加하였다. 殘餘配合劑는 上述한 配合고무를 一晝

夜放置後 Roll 上에서 混合하였다. 加硫溫度는 292°F 이고 適正加硫時間은 80分이었다. 分散度의 試驗은 Dunlop 式으로 하였으며 이것은 2- μ 두께의 檢鏡用微細斷面에서 볼 수 있는 6- μ 보다는 더 큰 全體聚合에 對해서 顯微鏡的 計算이 되도록 되어 있다. 本研究에서 使用된 Pelletized ISAF 를 熱處理하였던 바 이 ISAF 의 分散度는 低下되었고 이 效果는 處理溫度가 增加하고 Original black 의 構造가 減少함에 따라 더 顯著히 나타나고 있다. 前述한 바와 같이 熱處理로 因하여 半融이 일어나고 이 半融은 分散度を 低下시키며, 本研究에 使用된 低構造 Black 의 Original bulk density 와 密集도가 크면 半融이 容易해진다.

Dunlop 式 分散測定 試驗結果를 表 3에 나타내었다. 여기에 나타나 있는 數値는 絕對的인 意義를 가지고 있지 않으며 但只 6- μ 以

〈表 3〉 構造가 다른 各種 ISAF Black 의 分散度에 미치는 熱處理의 效果(SBR 1500에 대해서 50phr)

Black	Room temperature	500°C	1050°C	1550°C	2700°C
M-843	98	94	99	99	99
Vulcan 6	99	98	97	97	98
Regal 600	90	87	59	54	69
M-265	87	91	0	0	10

下의 聚合크기(Aggregate size)로 分散된 Black 의 實際的인 百分率의 相對的인 意味로 생각하여야 한다.

2個의 高構造 Black 인 M-843 및 Vulcan 6 (ISAF), 그리고 이들 Black 의 熱處理系列 들은 97~99%까지는 分散이 거의 完全하다. 이것은 이들 Black 自體의 낮은 容積密度 및 機械的인 密集도에 對한 抵抗에 起因된다.

低構造 Black 인 Regal 600 및 M-265는 分散이 훨씬 더 困難하고 熱處理溫度가 500°C

에서 1050°C 로 增加하면 分散度가 크게 減少한다. M-265는 1050°C 및 그보다 더 높은 溫度에서 熱處理하면 거의 完全히 分散이 不可能하게 된다.

고무의 性質에 미치는 分散의 影響으로부터 構造 및 表面活性度의 影響을 分析하기 爲하여 많은 混合方法을 混合이 困難한 몇 가지 Black 의 分散改良을 爲해서 研究했다. 이와같은 分散改良에 對한 注目할 만한 고무性質의 傾向은 構造 및 熱處理의 效果로부터 分散의 效果를 分析하는데 도움이 되었다. 어떤 境遇에서는 고무性質에 미치는 熱處理의 效果는 混合고무에 分散問題를 提起시키지 않는 두個의 高構造 Black 때문에 分明히 立證된 것이다.

고무의 性質은 Carbon black 分散의 方法 및 程度에 依해서 여러가지 方法으로 影響을 받는다. 分散方法이 나쁘면 Carbon black 配合 加硫고무의 力學的 性質에 重要한 影響을 준다. Regular carbon black 을 不適當한 方法으로 混合한 分散이 不良한 加硫고무의 微細斷面을 觀察해보면 網糸形으로 풀어진 고무와 함께 Carbon black 이 거의 連續的인 網狀組織을 하고 있는 것을 알 수 있다. 이와같은 加硫고무는 接觸 Carbon black 의 聚合으로 일어나는 높은 에너지 損失때문에 Hysteresis 및 力學的 性質이 低下된다. 이와같은 分散方法이 不良한 混合을 더 繼續하면 Carbon black 의 網狀組織이 破壞되어 그 結果 力學的 性質이 改善된다. 이와 反對로 半融으로 因한 分散이 나쁜 加硫고무 및 過度의 密集성을 가진, 또는 本質的으로 分散이 困難한 Carbon black 은 本質的으로 透明한 非着色고무로 完全히 包圍된 多數의 不規則形狀의 Black 凝集體를 이루고 있다. 이

와 같은 分散이 나쁜 加硫고무의 力學的 性質은 初期에는 좋으나 分散度가 增加함에 따라 점점 低下된다. 이때 分散이 不良한 加硫고무의 力學的 性質은 Carbon black 의 稀釋 劑役割을 하는 配合劑가 混合되어 있지 않

은 고무의 原色에 依해서 決定된다. 分散이 改良됨에 따라 Carbon black 및 고무界면의 發達로 因하여 생긴 正常的인 에너지 損失이 일어난다. 이와같은 現象을 表4에서 볼 수 있다.

〈表 4〉

고무의 性質에 미치는 分散의 效果

Black	1550°C-Treated Regal 600			1550°C-Treated M-265	
	Single	Stage 2	Stage 2 (Fluffy)	Stage 1	Stage 2 (Fluffy)
Mixing Conditions % Dispersed Black	54	67	97	0	67
Tensile Strength (psi)	3030	3280	2740	750	2280
300% Modulus (psi)	400	420	340	260	310
Hardness (Shore A)	60	61	61	57	59
Mooney Viscosity (ML-4/212°F)	72	72	69	73	70
Extrusion Shrinkage(%)	54.2	57.4	57.3	49.0	57.1
Angle Abrasion loss(cc/10 ⁶ revs.)	270	111	97	1830	388
Torsional Hysteresis (Log K)	.283	.334	.379	.139	.305
Goodrich Flexometer Permanent Set(%)	21.8	31.0	37.5	12.4	36.7
Heat Build-up(°F)	89	106	126	50	108

이 研究를 爲하여 두가지의 熱處理 Black 을 使用하였다. 여기서 一段階 標準 Banbury 混合工程으로 分散을 시킨다는 것은 特히 困難하다는 것을 알 수 있다. 1550°C Regal 600은 2段階 Banbury 工程으로 混合하였으며 第1段階는 90部の Masterbatch 를 쓰고 다음 第2段階로 50部の Regular load 를 爲하여 SBR 의 必要量을 混入하였다. 粘度 및 稀釋에 依한 剪斷混合程度가 높으면 54 乃至 67% 의 1550°C Regal 600 混合物의 分散度는 改良된다. 分散度는 綿毛같이 부드럽게 處理한 同一한 Black 및 第2段階 Banbury 混合工程을 使用함으로써 더욱 改良되었다. 綿毛같이 부드러운 Unpelletized-heat treated Regal 600을 使用한 結果 分散度는 97%까지 改良되었다. 54~97%의 範圍에서 1550°C Regal 600 의 分散이 改良되어도 應力이나 硬度에는 影響이 微少하고 Mooney 粘度는 3可量 減少하고 押出收縮은 若干增加하며 摩耗抵抗은 3배나 改

良되고 있는 것을 表4에서 알 수 있다. 分散의 改良으로 因한 力學的 性質의 低下로 비틀림 履歷現象(Torsional Hysteresis), 發熱性 및 永久歪等은 增加하고 있는 것을 알 수 있다. 1550°C 熱處理 最低構造 black M-265는 分散度 零으로 부터 67%까지는 2段階混合工程 및 綿毛처럼 부드러운 Unpelletized-heat treated black 을 使用하여 改良試驗을 하였다.

檢鏡用微細切斷面의 分散되지 아니한 部分에 있는 孔口들에는 切斷時 使用한 칼의 衝擊(또는 摩擦)에 依해서 排出된 Carbon black 이 들어 있다. 表4에 나타나있는 結果는 抗張力의 性質을 除外하고서는 上述한 1550°C Regal 600 과 같은 傾向을 보이고 있다. 分散이 零으로부터 67%까지 改良됨에 따라 抗張力은 750에서 2280psi 까지로 急激히 增加하고 있다.

4. Bound Rubber 와 水分吸着

基礎的인 方法으로 고무의 Black 를 說明하

는 것은 計劃된 機構 또는 方法이 몇가지 基本的인 事實을 內包하고 있다는 것을 意味하는 獨立的인 實驗의 欠如로 恒常推論의 結果가 된다. 分散의 差異는 一貫된 方法으로 고무의 性質에 影響을 미치고 있다는 것이 證明되어 왔다. 이와같은 知識이 熱處理 Black 配合의 評價에서 얻은 Data를 解釋하는데 使用되었다.

熱處理나 또는 Original black의 固有의 性質에 依해서 일어나는 熱處理 Black의 表面活性度の 變化는 몇가지 觀察한 現象을 說明하는데 도움이 된다. 表面活性度を 評價하는데 어떠한 獨立的인 方法이 있는 가를 檢討해 보기로 한다.

여기서는 두相의 交互作用 또는 結合이 일어나고 있는 界面現象을 取扱하고 있다. 未加硫고무에서의 이 結合의 範圍를 判斷하는데 使用되어온 한가지 方法은 Bound rubber를 測定하는 것이다. 特殊型의 表面活性도를

評價하는 다른 獨立的인 方法은 氣相으로부터 分子의 吸着能力을 測定하는 것이다. 그러나 石墨化한 Carbon black 때문에 0.99의 必要分壓은 飽和壓力에 가까운 數值가 된다. 未加硫고무의 Bound rubber는 3日間 室溫에서 放置한 後, Benzene을 溶媒로 하여 24時間 抽出하여 測定하였다. Carbon black에 對한 總고무結合量의 百分率인 Bound rubber는 50°C에서 眞空乾燥를 한 Carbon gel의 最終重量으로 부터 算出하였다. 그림 1은 Bound rubber 値를 나타내고 있다. 熱處理溫度가 높아지면 800°C乃至 1050°C의 溫度範圍에서는 Bound rubber가 顯著히 減少한다. 이것이 고무性質에 가장 큰 變化를 일으키는 溫度範圍이다.

1500°C 以上에서는 上記 네가지 Carbon black의 Rubber bound의 値에는 別로 意義가 있는 差異點은 없으며 이는 곧 이들 네가지 Black의 表面活性도는 같다는 것을 意味하는 것이다. 最低構造 Black M-265는 大端히 낮은 Bound rubber 値를 보이고 있으며 따라서 熱處理를 하여도 이 値의 減少量은 적어진다. Bound rubber 活性도에 關한 限이와같은 結果는 元狀態에서의 낮은 構造 black의 表面性質이 熱處理에 依해서 不活性으로된 高構造 Black과 비슷하다는 것을 意味하는 것이다.

Bolt, Dannenberg 및 Dobbin의 發表에 依하면 Carbon black 構造에 對해서 觀察한 Bound rubber의 依存度는 配合고무의 Mooney 粘度의 差異에 左右된다고 하였다. 高構造 Black 配合고무의 Mooney 粘度가 높으면 混合時 더 큰 剪斷力을 必要로 하고 機械的인 分子分裂에 依해서 形成되는 많은 重合物基로 因하여 이러한 現象이 나타나며 機械

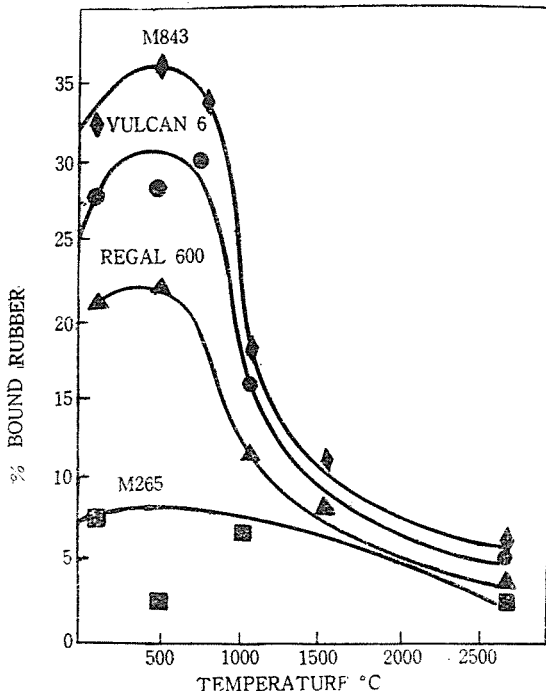


그림 1. Bound rubber에 對한 Black의 熱處理溫度의 効果(SBR 1500에 對해서 50 phr)

的인 分子分裂은 Bound rubber 를 生成하게 하는 Carbon black 表面에서 終結된다.

비록 이와같은 機構가 Bound rubber 를 生成하는데 二次的인 因子라 할지라도 表面活性度는 大端히 重要的 意義를 가지고 있다. 이러한 結論은 Black 및 軟化劑含量이 Bound rubber 와 同一한 가를 決定하기 爲하여 이들 두 配合劑를 調整함으로써 低 및 高構造 Black 고무配合物의 Mooney 粘度를 같게 하는 技術的인 實驗結果에 依해서 뒷받침되고 있다. 이와같은 條件下에서 Bound rubber 의 差異點을 發見할 수 있었고 이것이 곧 Carbon black 과 結合되어 있는 다른 因子가 Bound rubber 의 生成을 調整하고 있다는 것을 意味한다.

重合物基의 表面結合을 Bound rubber 形成의 機構로 看做한다면 活性表面의 位置는 芳香性表面의 水素 또는 Unpaired electrons 의 存在로 생기는 表面遊離基 또는 이 두가지로부터 始作되어야 한다. Bound rubber 形成의 機構가 不明確하다 하더라도 800~1400°C 의 溫度範圍에서의 熱處理에 依하여 Bound rubber 가 減少하면 亦是 芳香性水素는 移動되고 電子回轉共鳴法(Electron spin resonance technique)에 依해서 測定한 Unpaired electron 의 濃度の 因子를 30까지 減少시키게 된다는 것은 偶然的 一致가 아닌 것 같다. Bound rubber 形成의 根源이 되는 表面活性은 加硫고무의 性質을 改善하는데 하나의 重要的 役割을 한다는 것은 可能的인 일이다. 未加硫配合고무의 몇가지 粘彈性은 Bound rubber 의 量에 直接影響을 받는 것 같다.

水分吸着等溫線 (Moisture adsorption isotherms)은 Original black 및 熱處理 Black 의 飽和壓力 및 室溫에서 測定하였다. 여러가지

Carbon black 의 水分吸着活性度를 比較하기 爲하여 0.7의 分壓을 選擇하였다. 그 理由는 이 0.7에서는 酸素, 無機雜物 및 容積密度 등의 外部影響이 가장 적기 때문이다.

(그림2)에 熱處理溫度에 對한 構造가 다른

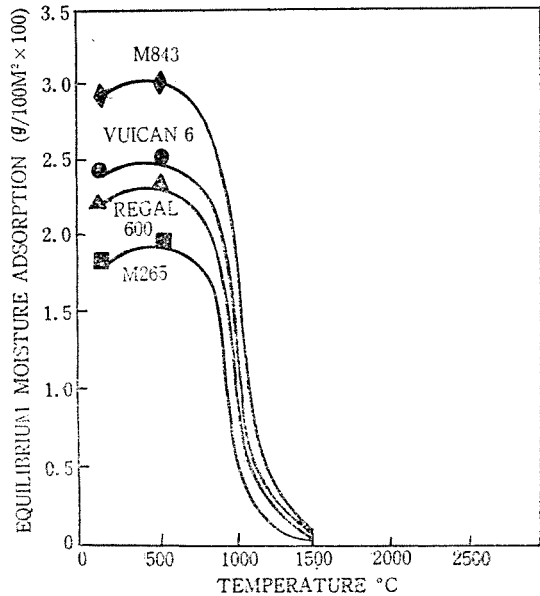


그림 2. 水分吸着에 對한 Black 의 熱處理溫度의 效果 (70% Rel. Hum. at R. T.)

네 가지의 水分吸着活性度를 나타내었다. 窒素吸着值를 使用한 同一表面積에 基礎를 두고 Black 를 計算했으며 이 Data 는 熱處理를 하지 아니한 이들 Carbon black 은 相異한 水分吸着活性度를 가지고 있다는 것을 示唆하고 있다. 이들 Black 은 構造性대로 順序적으로 圖示되어 있으며 따라서 가장 높은 吸着性을 가지고 있는 것은 高構造 Black 이다.

Regular ISAF (Vulcan 6) 및 低構造 ISAF (Regal 300)間的 差異는 아주 적다. 1000°C 以上 加熱하면 水分吸着性은 크게 減少하며 이것은 곧 主要的인 表面變化가 일어났다는 것을 意味하는 것이다. (그림2)의 水分吸着曲線은 (그림1)의 Bound rubber 生成에 對한 曲線과

비슷하다. Bound rubber의 相互作用이 炭化水素分子 및 基의 結合에 必要한 物理化學的 活性을 同伴함으로 이와 같은 効果는 相異한 基本工程을 包含하고 있으나, 이에 反하여 極性 물分子의 吸着性은 可逆的이고 物理的인 工程이다.

參 考 文 獻

- (1) Anderson, R.B. and Emmett, P.H., J. Phys. Chem., Vol. 56, p. 756(1952)
- (2) Bolt, T.D., Dannenberg, E.M., and Rossman, R.P., Rubber Plastics Age, Vol. 41, p. 1520(1960).
- (3) Boonstra, B.B. and Medalia, A.I., Rubber Age, Vol. 92, p. 892, Vol. 93, p. 82(1963)
- (4) Carson, C.M. and Sebrell, L.B., Ind. Eng. Chem., Vol. 21, p. 911(1927)
- (5) Collins, R.L., Bell, M.D., and Kraus, G. J., Appl. Phys., Vol. 30, p. 56(1959)
- (6) Dannenberg, E.M., Ind. Eng. Chem., Vol. 44, p. 813(1952)
- (7) Dannenberg, E.M. and Collyer, H. J., Ind. Eng. Chem., Vol. 41, p. 1286(1955)
- (8) Dannenberg, E.M. and Opie, W.H., Rubber World, Vol. 137, p. 849(March, 1958): Vol. 138, p. 85(April, 1958)
- (9) Eaton, E. R. and Middleton, J. S., Rubber World, Vol. 152, p. 94(1965)
- (10) Harkins, W.D. and Jura, G. J., Am. Chem. Soc., Vol. 66, p. 1366(1944)
- (11) Heckman, F.A., Rubber Chem. Tech., Vol. 37, p. 1245(1964)
- (12) Leigh-Dugmore, C.M., Rubber Chem. Tech., Vol. 29, p. 1303(1961)
- (13) Medalia, A.I. Rubber Chem. Tech., Vol. 34, p. 1134(1961)
- (14) Medalia, A.I. and Sawyer, R.L., Proc. 5th Carbon Conf., p. 563(1962)
- (15) Millard, B., Caswell, E. G., Leger, E.E. and Mills, D.R., J. Phys. Chem., Vol. 59, p. 976(1955)
- (16) Opie, W. H., Sljaka, V. A., and Cole, H. M., Paper to Div. of Rubber Chem, ACS, New York, (1963)
- (17) Payne, A. R., Private Communication, March, (1965)
- (18) Pierce, C., Smith, R. N., Wiley, J., and Corde, H. J., Am. Chem. Soc., Vol. 73, p. 4551(1951)
- (19) Rivin, D., Paper to Fourth Rubber Tech. Conf., London(1962)
- (20) Schaeffer, W.D. and Smith, W.R., Ind. Eng. Chem., Vol. 47, p. 1286(1955)
- (21) Sweitzer, C. W., Burgess, K. A., and Lyon, F., Rubber Chem. Tech., Vol. 34, p. 709(1961)
- (22) U.S. Patents 3,010,794 and 3,010, 795

(다음 號에 繼續)

<토막소식>

中共 및 소련, Singapore에서
고무輸入

中共과 소련은今年度分으로서 數百萬弗相當의 高무를 注文하는 한편 向後 2~3個月內에 船積하여 줄 것을 提案하였다. 中共 및 소련은 美國과 英國을 包含하여 Malaysia 고무에 對한 4大需要國으로 되어 있는데 1966年度 1—10月間의 對外輸出統計를 보면 소련이 160,054噸, 美國이 94,350噸, 英

國이 83,350噸 그리고 中共이 78,150噸을 보이고 있다. 소련에 對하여는 이미今年分의 最初船積을 完了한 바 있는데, 이에 繼續하여 今週에도 20,000噸을 船積한 바 있는 것으로 알려지고 있다.

한편 Singapore와 Malaysia 고무貿易은 美國의 在庫放出政策이 繼續 健實性을 維持할 것이라는 點에서 그 앞날을 樂觀하고 있으며 소련과 中共뿐만 아니라 東歐諸國들도 繼續 Singapore로 부터 많은 量을 輸入할 것으로 豫見된다.