

# 構造性 카아본 블랙

<技術資料>

## 차 례

- I. 카아본 블랙의 構造
- II. 測定法 및 聯關테—다
- III. 고무性質에 미치는 카아본 블랙 構造의 影響

韓國콘티넨탈카아본株式會社

實驗室長 白 奉 基

### 1. 카아본 블랙의 構造

電子顯微鏡으로 관찰해 보면 카아본 블랙은 여러가지 모양의 鎖狀構造로 配列되어 있는 球狀粒子로 構成되어 있다.

카아본 블랙의 構造란 알기쉽게 말해서 카아본 블랙이 凝集을 形成 하려는 傾向이라고 할 수 있다. 더 간단히 설명하자면 凝集을 일으키려는 힘의 強度라고 定義되어 질 수 있다. 이 힘은 주로 카아본粒子 相互間에 作用하는 이른바 二次의 引力(London-Van der Waals forces)으로서 그 強度가 아주 크며 이 引力으로 카아본粒子 中에는 鎖狀으로 連結된 集合物을 이룬다. 카아본 블랙의 構造는 카아본 블랙 製造時 生成된 카아본 블랙의 凝集體가 反應爐중에 있는 불꽃으로 通해 나오므로서 形成된다고 한다. 이 凝集體의 크기는 카아본 블랙의 製造方法 및 種類에 따라 다르다. 즉, 어떤 카아본 블랙은 포도 알과 같은 形狀(MPC의 경우)으로 粒子가 凝集되어 있는데 이와 같은 블랙을 “正常

構造” 블랙(Normal Structure Black)이라 부르며 (그림 1), MT 블랙(Medium Thermal Black)과 같은 不規則인 構造를 가진 熱分解카아본을 “變則構造블랙”(Subnormal Structure Black)이라고 한다.

鎖狀構造를 가진 Acetylene Black 을 高構造 블랙(High Structure Black)이라고 한다. 이 構造發達의 크기는 Dibutyl phthalate의 吸收에 依해서 決定하는 最新法(後述)과 亞麻仁油의 吸收에 依한 在來法에 依해서 決定되는데 構造의 程度를 설명 하는에는 後者의 方法을 많이 利用하고 있으며 100 lbs의 카아본 블랙 당 Gallon의 기름으로 表示하고 있다.

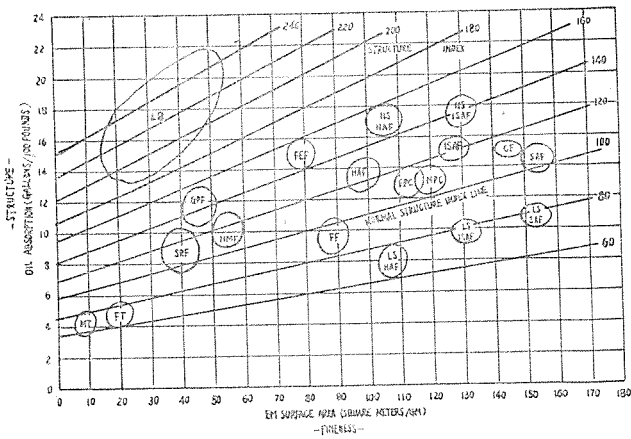
이외 카아본 블랙의 構造性質을 比較하는 또 한가지의 方法은 壓縮에 對한 凝集力 抵抗의 指數, 即 어떤 압력下에서의 겉보기 比重을 測定하는 方法 및 嵩比重(Pour density)을 測定하는 것도 있다. 同一粒子徑에 關한限 吸油量과 構造發達의 크기는 一定한 關係가 있다. 即 吸油量이 많을 수록 構造가 더 발달하고 있는 것이다.

카아본 블랙의 構造發達의 크기를 나타내는 第二의 方法으로 構造指數를 使用하고 있는데 이것은 吸油量과 카아본 블랙의 平均粒子 크기 間의 相關指數로 나타내는 것이다(그림 2). 알기쉽게 말해서 構造指數란 어떤 카아본 블랙 吸油量을 같은 粒子 크기의 正常 카아본 블랙의 吸油量으로 除하여 얻어진 算術值인 것이다.

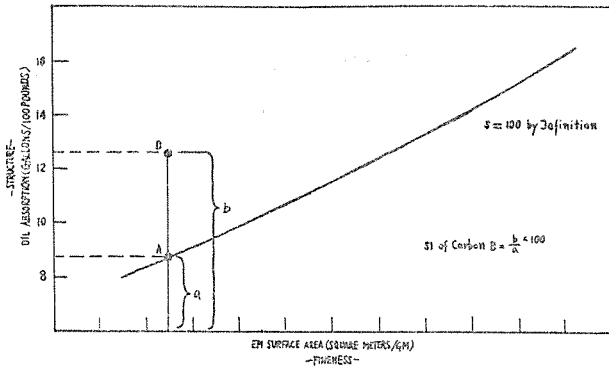
이와 같이 해서 얻어진 構造指數로 上述한 세가지 構造 即 正常構造, 變則構造 및 高構造 블랙의 構造指數로 分類하면 다음과 같다.

正常構造.....	100	} 構造指數
變則構造.....	100以下	
高構造.....	100以上	

鎖狀凝集體中 一部는 그 힘이 弱해서 攪拌, 輸送 및 造粒工程中에 破壞되며 고무에 混合하는 途中, 鎖狀結合이 더 많이 풀어든다. 그러나 이 凝集體의 結合力은



[그림 1] Dimensional Classification of Rubber Carbons.



[그림 2] Calculation of Structure Index Values

아주 강해서 製造工程이나 고무配合 操作中에 破壞되지 않고 大部分 그대로 남게되어 고무의 物性에 顯著한 效果를 미치게 된다.

고무용 카아본 블랙中 構造性 블랙의 種類가 몇가지 나 있는 가를 알아보기 爲하여 ASTM에서 規定한 고무용 카아본 블랙 規格을 여기 紹介한다.

ASTM	Type	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
N-110	SAF	125~155
N-119	SAF-LS	157~187
N-166	SAF-HS	135~145
N-195	SCF	125~155
N-219	ISAF-LS	105~135
N-220	ISAF-HM	110~140
N-231	ISAF-LM	110~140
N-242	ISAF-HS	110~140
N-285	HISAF-HS	97~107
N-293	CF	125~165
N-294	SCF	180~240
N-296	CF	110~140
S-300	EPC	95~115
S-301	MPC	105~125
S-315	HAF-LS-SC	75~95
N-326	HAF-LS	75~105
N-327	HAF-LS	75~105
N-330	HAF	70~90
N-347	HAF-HS	80~100
N-385	SPF	70~90
N-440	FF	43~69
N-472	XCF	225~285
N-539	FEF-LS	36~52
N-542	FEF-LS	39~49
N-550	FEF	36~52

N-568	FEF-HS	36~52
N-601	HMF	26~42
N-660	GPF	26~42
N-683	APF	26~42
N-754	SRF-LS	25~35
N-761	SRF-LM	17~83
N-762	SRF-LM-NS	17~33
N-770	SRF-HM	17~33
N-774	SRF-HM-NS	17~33
N-779	SRF-HS	26~36
N-785	MPF	17~33
N-787	SRF-HM	26~36
N-790	SRF-HM	22~32
N-880	FT	16
N-907	MT-NS	10
N-990	MT	10
N-991	MT-UC	10

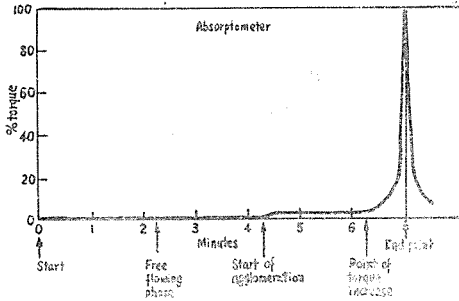
(註) HS : High Structure  
 LS : Low Structure  
 HM : High Modulus  
 LM : Low Modulus  
 SC : Slow Cure  
 NS : Non-Staining

## 2. 測定法 및 聯關 데이터

카아본 블랙의 構造를 測定하는데 從前까지는 亞麻仁油를 使用해왔으나 亞麻仁油 自體의 重合性質 때문에 카아본 블랙의 吸油性質의 決定에는 不適當하다는 것이 判明되어 現在에는 參考值로 利用되고 있으며 代身에 증기압이 낮고 純度가 一定한 低沸點 液體의 Dibutyl phthalate를 쓰고 있다. 이 DBP를 使用하여 얻은 値는 亞麻仁油를 使用해서 얻은 値 보다 約 10% 差가 있다고 하나 DBP法이 훨씬더 正確하고 再現性도 좋으며 이의 正確度는 카아본 블랙 100g當 0.1cc 程度이다. 이 DBP를 吸油劑로 할때 使用되는 Absorptometer (ASTM D 2414)는 카아본 블랙 뿐만 아니라 粉末狀態에서 準可塑性狀態의 凝集作用에 依해서 最大量의 吸油를 할 수 있는 限 如何한 粉末物質의 構造도 測定할 수 있다. 이 Absorptometer의 原理는 간단히 설명 하면 다음과 같다.

DBP를 吸收시키면 自由로이 움직일 수 있는 粉末狀態에서 準可塑性 凝集體로 轉移되어 이 結果 粘度가 急激히 늘어 나며 이 증가된 粘度가 混合 로-티에 큰 量의 捻力을 주게된다. 이 捻力이 다른 Unit로 傳達되어 Mixing box에 있는 凝集體가 最大捻力에 到達했

올때 自動的으로 停止하게 되어 있으며 이때 吸收된 DBP 量을 teading 하게 되어 있다. (그림 3)



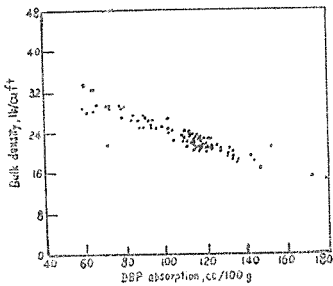
[그림 3] Phases through which the system passes

다음에 吸收値에 관계되는 카아본 블랙 및 配合고무 性質을 잠시 살펴 보기로 한다.

i) 嵩比重과의 關係

카아본 블랙의 嵩比重(Bulk pour density: ASTM D 1513)은 카아본 블랙의 겉보기 密度로서 粉末狀 블랙의 壓縮程度外 構造의 變動 및 製造工程의 變動 등을 알기 위하여 測定하는 것으로 카아본 블랙 製造工程管理上 必要한 試驗인 것이다.

이 嵩比重과 Absorptometer data 間에는 아주 興味 있는 相互關係가 있는 것을 그림 4에서 알 수 있다. 嵩比重은 試料採取上 多少 오차가 생기기 쉬운 試驗法이지만 工程 및 造粒方法의 變更이 比重에 큰 影響을 주고 있음을 알 수 있다.



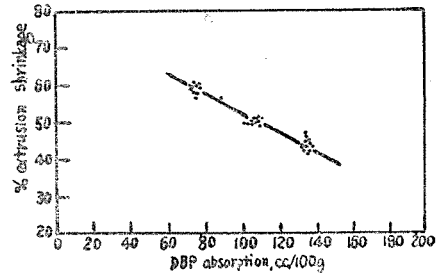
[그림 4] Bulk density vs. DBP absorption

製造工程 特히 造粒工程이 一定하면 廣範圍하게 合理的인 相互關係가 있는 것도 알 수 있다. 이 嵩比重이 카아본 블랙 構造의 代表値가 된다는 것은 오래前 부터 알려진 事實이므로 이와 같은 相關關係는 無視할 수 없는 現象이다.

ii) Absorptometer data 와 押出收縮과의 關係

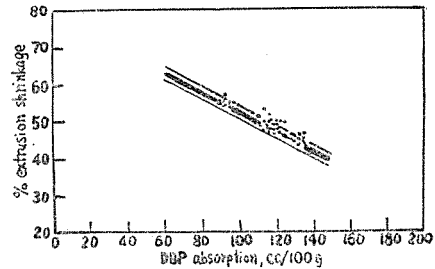
世界各地의 카아본 블랙 試驗室에서는 押出收縮과

DBP 吸收의 關係에 對해 研究가 集中되어 왔다. 먼저 HAF 와의 關係를 살펴 보기로 한다. (그림 5)



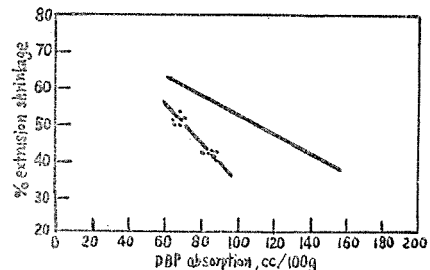
[그림 5] Extrusion shrinkage vs. DBP absorption: HAF type black, SBR 1500 at 50 phr loading

그림 6은 ISAF 粒子 크기의 範圍에 들어 있는 카아본 블랙에 對하여 押出收縮과 DBP 吸收量의 關係를 그려 놓은 것이다.



[그림 6] Extrusion shrinkage vs. DBP absorption: ISAF type black, SBR 1500 at 50 phr loading.

SRF에 對해서는 그림 7에 나타 내었다. 그러나 이 SRF 試驗에서는 配合量을 더 增加시킨 것이며 따라서 카아본 블랙의 分布와 기울기도 다르다.

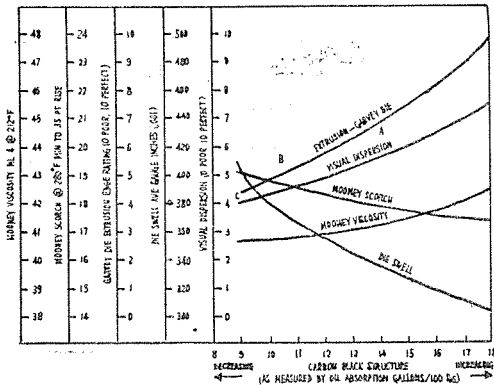


[그림 7] Extrusion shrinkage vs. DBP absorption; SRF type black, SBR 1500 at 80 phr loading.

以上的 여러 그림에서 押出收縮과 DBP 吸收量 사이에는 아주 좋은 相關關係가 있음을 알 수 있다. 特記할 것은 粒子크기는 이 關係에 아무런 影響을 주지 않고 있다는 事實이다. 同一工程에 依해서 만들어진 카아본 블랙은 DBP 吸收와 押出收縮間에 一定한 直線關係를 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 카아본 블랙의 二次凝集이 減少 또는 增加되더라도 DBP 吸收와 押出收縮間의 直線關係는 持續되고 있지만 그 位置와 기울기는 달라진다. 고무속으로 카아본 블랙이 混入될 때 二次凝集은 모두 破壞될 수도 있다. 그러나 Absorptometer 에 依한 混合은 若干 그 強度(混合強度)가 낮으므로 一次 및 殘留二次凝集을 모두 測定할 수 있다. 여러 가지 量의 二次凝集은 造粒時 破壞된다. 카아본 블랙 規格에 關心이 많이 있는 사람은 DBP 吸收와 押出收縮의 關係는 境遇에 따라서는 달라질 수 있을 뿐만 아니라 製造社에 따라지도 달라진다는 것을 알아 두어야 할 것으로 믿는다.

### 3. 고무性質에 미치는 카아본 블랙構造의 影響

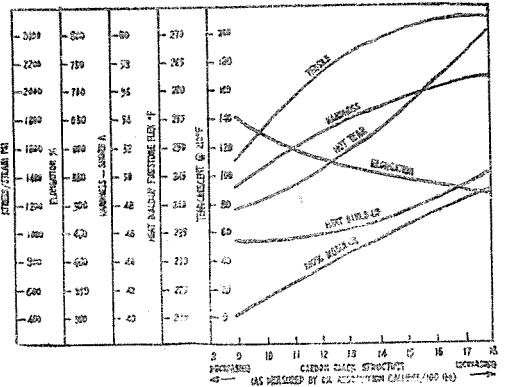
고무의 物理的 性質에 미치는 카아본 블랙의 效果를 그림 8 및 9에 例示하였다.



[그림 8] The Effect of carbon black structure on the physical properties of unvulcanized rubber

다음은 上記 圖表에 使用된 配合公式이다.

Cis 1, 4 Polybutadiene	50
SBR 1712	68.5
카아본 블랙	60
프로세스油	20
스테아린酸	2
酸化亞鉛	4
老防劑	2
促進劑(DM)	1.2
硫黃	1.75



[그림 9] The effect of carbon black structure on the physical properties of vulcanized rubber.

一般的으로 카아본 블랙의 構造(주어진 카아본 블랙의 粒子크기에서의)가 增加함에 따라 고무性質에 미치는 效果는 아래와 같이 要約될 수 있다.

1. Mooney 粘度는 높아지고 初期 및 最終粘度間의 差가 커진다.
2. 겔보기 比重이 낮아 고무에의 混入速度가 느리지만 分散性이 좋아진다.
3. 未加黃고무에서의 彈性恢復이 낮아지고(Nerve 가 적어짐) 押出金型 膨潤과 押出收縮이 적어진다.
4. 壓延地 및 押出表面이 平滑해지지만 로-루프에서 잘 차지는 傾向이 생긴다.
5. 押出速度는 配合고무 및 使用押出機의 種類에 따라 빨라지거나 또는 늦어진다. 押出金型을 크게 열어서 두면 높은 粘度와 낮은 可塑性 때문에 押出이 制御를 받게 된다.
6. 引張速度나 引裂強度에는 別다른 效果를 주지 않는다. 高速度路用 또는 off-the-road 用 天然고무 트럭 타이어의 Tread 는 카아본 블랙 構造가 낮은 것일 수록 切傷抵抗 및 Shoulder 部の 引裂抵抗이 向上된다.
7. Modulus 및 硬度는 높아지고 伸張率은 떨어진다.
8. 耐摩耗性質이 좋아진다(試驗室試驗).
9. De Mattia 切傷抵抗性質은 低下되지만 SBR 및 SBR/BR 승용차 Tire tread 의 耐龜裂性質은 改良된다.
10. 낮은 反撥彈性을 가지고 있으므로 타이어 走行時의 發熱에는 거의 影響이 없다. 아주 높은 構造를 가진 블랙은 屈曲運動時 溫度上昇傾向이 있다.
11. 주어진 硬度를 유지할 때 配合量이 적게 들지만 低廉한 配合單價의 硬度를 유지하기 爲하여 높은 기름량을 配合 할 수 있다.
12. 構造가 發達됨에 따라 電氣傳導性은 增加되는데 電氣抵抗性은 크게 變化하지 않는다.