

## 단일교차점기법에 의한 천연고무내 카본블랙 부하량의 최적화

손봉영\* · 박찬영†

\*금호기술연구소  
전남대학교 공과대학 고분자·정밀화학공학과  
(1995년 3월 23일 접수, 1995년 7월 28일 채택)

### Optimization of Carbon Black Loading in Compounding of Natural Rubber by Unique Cross Point Technique

Bongyoung Sohn\* and Chanyoung Park†

\*Kumho Technical R&D Center, Kumho & Co. Inc., Kwangju 506-040, Korea  
Department of Polymer and Fine Chemicals Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea  
(Received 23 March 1995; accepted 28 July 1995)

#### 요 약

타이어 산업에서 고무배합물에 필요한 충전제인 카본블랙의 최적부하량을 명확하게 제시하여 주는 단일교차점기법이 제안되었다. 이 기법은 무니점도계와 DSR 두 개를 동시에 사용하여 최적부하량을 결정하는 장점이 있다. 본 연구에서는 카본블랙 부하량에 따른 무니점도(ML1+4, 125°C),  $\eta_X$ 는 그 부하량 X와 그 특성치  $\gamma$ 의 함수로 표현되었다. 즉,  $\eta_X = \eta_0 \cdot \gamma \cdot (1 + a_1X + a_2X^2)$ . 또한 DSR의 회전우력을 2초간 적분한 값의 상대비  $Sr'$ 은 위의 부하량 X에 대하여 다음 식으로 표현되었다.  $Sr' = b_0 + b_1X$ . 이 두 식의 교점으로 나타난 양의 카본블랙을 부하시킨 천연고무배합물이 가교 처리 후에 용도별로 가장 바람직한 물성을 나타내는 것을 인장시험기, 피코마모시험기 및 플렉소미터로 확인하였으며, 현장에서 적용할 수 있는 위 식들에 대한 실험실적 계수들을 Table 2에 제시하였다.

**Abstract**—The Unique Cross Point technique, offering uniquely the optimum loading of carbon blacks a reinforcing filler required in rubber compounds in tire industry, has been proposed. The strength of the technique lies in optimizing the feasible loading by both Mooney viscometer and DSR(Dynamic Stress Relaxometer) simultaneously. In this study, the Mooney viscosity(ML1+4, 125°C)  $\eta_X$  as a function of its loading X and characteristic value  $\gamma$  was expressed as  $\eta_X = \eta_0 \cdot \gamma \cdot (1 + a_1X + a_2X^2)$ . And also  $Sr'$ , the relative integral in two seconds of torque from DSR, was a function of X as follow  $Sr' = b_0 + b_1X$ . After thermal cure the natural rubber compounds loaded with the quantity designated by the cross section of the above two equations showed so feasible properties confirmed by tensile tester, Pico abrasion tester and Flexometer that the experimental coefficients of the equations applicable to fields are listed in Table 2.

**Key words:** Optimization, Carbon Black, Compounding, Natural Rubber, Dynamic Stress Relaxometer, Optimum Loading

#### 1. 서 론

카본블랙은 고무배합물의 물리적 강도와 화학적 내구성을 보장하여 제품으로서의 기능을 증대시키는 중요한 보강충전제이다. 따라서 이 카본블랙을 얼마나 부하시켜야 제품이 원하는 기능을 나타내는가에 대하여는 오랫동안 여러 가지 방면에서 연구되어 왔다. 그러나 타이어 산업에서 가장 많이 쓰이는 천연고무에 대한 이 방면의 연구는 매우 미미한 실정이다. 천연고무는 대부분 분자량이 크고 또한 분자량 분포가 넓어서 시료로서의 균질성과 재현성이 부족하기 때문으로 여겨진다[1, 2].

적정부하량을 결정하는 고전적인 방법으로는 모세관 레오미터(capillary rheometer)를 이용한 점탄성 보강인자법이 있다[3]. 이

방법은 모세관을 이용하기 때문에 천연고무나 SBR과 같이 모세관 속을 흐르기 어려운 시료에 대하여는 측정이 거의 불가능하다. 공극부피로 결정하는 방법도 있으나, 카본블랙 구성체내의 빈 공간에 쉽게 침투되게 하려면 분자량이 적은 고무만이 그 시료가 될 수 있다는 제약이 있다[4]. ODR(Oscillating Disk Rheometer)을 사용하면 이런 제약이 없어 천연고무나 SBR에도 적용이 가능하다[5-7]. 그러나 이 경우에는 최적부하량을 명확하게 결정하기가 어려운 난점이 따른다. 위에서 열거한 3가지 방법 또는 그 외 여러 가지 방법으로 최적부하량을 결정했을 경우에도, 가류된 시편의 물리적 또는 기계적 특성들을 측정할 다음에 그 부하량을 가감하고, 이것을 여러 번 반복하여 조절하는 시행착오적 방법이 현재 산업현장에서 강구하고 있는 방안이다.

본 연구에서는 이러한 시행착오를 줄이면서도 미가교 상태의 천연고무배합물의 점도와 응력이완 측정자료를 이용하여, 천연고무제품에 필요한 카본블랙 최적부하량을 손쉽게 정하는 기법을 제안하고, 그 방법의 타당성을 확인코자 하였다. 기존의 결정법이 한 개의 기기로부터 측정된 자료를 이용하는 반면에, 본 연구에서 제안하는 단일교차점기법은 무니점도계와 동적 응력이완 측정기 DSR(DSR, Dynamic Stress Relaxometer, 이하 DSR로 표기)를 동시에 이용한다. 미가교 고무배합물의 점도는 무니점도계로 측정하고 점탄성계수에 해당하는 항목은 DSR로 측정하면, 점도는 카본블랙의 부하량이 늘어남에 따라 증가하고 응력이완 적분값(Sig2, 이하 Sig2로 표기)도 함께 증가하지만, 이 Sig2를 카본블랙이 없는 고무배합물에 대하여 상대비로 표현한 값의 역수를 취하면 그 값은 카본블랙의 첨가량에 반비례하게 된다. 이 점도값과 역수값이 서로 교차하는 점은 미가교 고무배합물내에 산재하는 카본블랙의 분포를 예측하는 지표가 될 수 있다. 다시 말하면, 카본블랙이 미가교 배합물내에 골고루 분포되면서 서로 직접 접촉이 급격히 증가할 만큼의 양이 되면, Sig2의 상대비(Sr)와 무니점도가 동시에 급격하게 상승하지만 그 변화 지점이 명확하게 구별되기가 어렵다. 그러나 Sig2의 상대비의 역수(Sr')는 거의 선형으로 감소하여 이 두 곡선의 단일 교차점이 가리키는 지점에서의 카본블랙 부하량은 최적부하량이 될 수 있다. 본 연구에서는 이렇게 결정된 부하량이 가교 후에도 거의 모든 기계적 특성을 만족시키는 것을 입증하였다. 이것은 마치 가교된 시편의 인장강도와 신장률이 카본블랙 부하량이 증가하면서 서로 교차하는 것과 흡사하다. 그렇지만 인장시험의 결과가 최적부하량을 제시하지 못하는 반면, 미가교 천연고무배합물에 대한 두 곡선의 단일 교차점으로 결정된 부하량은 최적부하량이라 할 수 있다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2-1. 실험 재료 및 조성

비교적 점도가 균일한 Madec사제 SMRCV를 시료용 천연고무로 택하였다. 공정보조제나 노화방지제, 황성제, 가황조제, 가황촉진제 등은 고무 무게 100에 대해 한일화학의 산화아연 10, 천미광유의 방향유 6, 유니로알 화학사의 수지 4, 돈산토사의 산화방지제(2,2,4-Trimethyl-1,2-Dihydro Quinoline 및 N-(1,3-Dimethylbutyl), N'-Phenyl-P-Phenylenediamine) 3, 미원상사의 유황 4.7 및 몬산토사의 촉진제(Benzothiazyl Sulfenamide) 0.8을 시료의 조성으로 하였다. 카본블랙은 형성구조(단위체 구성능)의 지표인 DBP(Dibutylphthalate)에 대한 흡수가가 카본블랙 100 g에 대하여 70-125 cc 범위이고 비표면적의 지표인 요오드가 35-120 mg/g인 범위의 것들로서, 비표면적별로 3가지(요오드가 120, 80 및 40)를 택하여 단위체 구성능이 서로 다른 카본블랙 두 가지씩을 선정하여 서로 대조되는 6종의 카본블랙(럭키카본사, Table 1 참조)을 고무 무게 100에 대해 15부터 90까지 15개씩 증량하며 조성비를 정하였으나, 비표면적이 적어 다량의 카본블랙 첨가가 가능한 카본블랙(N326, N550, N660) 종류인 경우에는 120까지 확대하여 시험하였다.

### 2-2. 배합물 각 성분의 혼련

섭씨 140도(이하 섭씨로 표기)에서 40 rpm으로 회전하는 내용적이 1.5 l인 내부혼합기(Farrel BR Banbury Mixer)에 천연고무 600-800 g을 넣어 혼련시키고, 20초 경과 후에 카본블랙과 방향유를 투입한 다음, 혼련개시 1분 경과 후에 유황과 가황촉진제를 제외한 다른 첨가제들을 일시에 넣고 계속 혼련하여 1차 혼련시간을 4분

Table 1. Carbon blacks indices

Carbon black grade	Iodine no. (mg/g)	DBP absorp. (cc/100 g)	Tint
N220	120.8	113.7	117.2
N234	118.4	125.0	120.1
N330	82.0	102.1	103.0
N326	82.0	71.2	112.1
N550	42.0	121.9	58.0
N660	36.0	91.0	56.0

으로 마감하였으며, 이 혼련 중의 온도가 160도가 넘지 않도록 온도조절기를 설정하였다. 카본블랙의 함량이 75 phr(parts per hundred rubber)이 넘는 시료의 경우에는 카본블랙의 고른 혼합을 위해 카본블랙을 2회로 나누어 투입하되, 그 시차가 15-20초 이내에 이루어지도록 하였고, 이 지연시간에 해당하는 만큼의 시간을 4분에서 추가로 연장하였다. 이렇게 혼합된 배합물을 상온에서 6시간 정도 방치하여 2단계 혼합과정을 실시하였다. 2단계 과정은 실내에 노출되어 100도로 표면이 유지되면서 맞물려 도는 twin mill로 옮겨 접어넣기를 2분간 반복한 다음, 말아넣기를 3분간 반복하였다. 마지막으로 98도에서 40 rpm으로 회전하는 1차 혼합시 사용하였던 내부혼합기로 2단계 혼합물을 옮겨 유황, 가황촉진제와 함께 3분간 혼합하였다. 이 배합물을 틸새가 1.2 mm로 조정된 twin mill에 넣고 말아넣기를 20회 정도 반복시켜, 판형의 시편용 원판을 만들어 ODR, DSR, 무니점도계 등에 사용하였다.

### 2-3. 시험용 시편 제조

위의 원 시편을 2번 접접어 두께 4.8 mm, 1변이 약 30 mm가 되도록 잘라서 ODR용으로 1개의 시편을 사용하였고, 무니점도계 용으로는 2개를 사용하였다. DSR용 시편은 두께가 8-10 mm 정도이고 한 변이 100 mm인 정사각형으로 만들어 사용하였다. 가교된 배합고무의 인장강도 시편은 깊이가 0.8 mm이고 1변이 150 mm인 정사각형 몰드에 원 시편을 넣고 표면온도가 145도로 조절된 압착프레스에서 14 Kg/cm<sup>2</sup>로 압착하여 30분간 가교한 뒤에 폭 5 mm, 길이 60 mm인 아령형 평판으로 절단하여 준비하였다. 내마모 시편은 깊이 12 mm, 직경 36 mm인 원통형 몰드에 15-20 g의 원 시편을 넣어, 위의 압착프레스에서 동일조건으로 45분간 가교시켜 준비하였다. 플렉소메타(Flexometer)에 사용될 굴신발열 시편은 직경 17.8 mm, 길이 25 mm인 몰드에서 내마모 시편 제조시와 동일한 조건으로 준비하였다.

### 2-4. 점도 측정

미가교 천연고무배합물에 대한 점도(ML1+4)는 ASTM D1646에 따라 125도에서 측정하였다(무니단위지표, 1MU=0.735 lb<sub>r</sub>-in).

### 2-5. ODR 측정

ASTM D2084에 의거하여 145도에서 고무배합물이 가교되어 가는 과정에서 가교정도에 따라 나타나는 점탄성 변화를 60분간 측정하였다.

### 2-6. DSR 측정

DSR에서 응력이완의 측정은 100도로 유지된 DSR의 스테터(stator)에 시료를 놓고 로터를 압착하여 1분간 예열한 다음, 5 msec 이내에 2°arc로 비튼후에 나타나는 응력의 이완 현상을 기록하여 2초간의 적분값을 Sig2라 하였다. Fig. 1은 이 때 나타난 응력이완

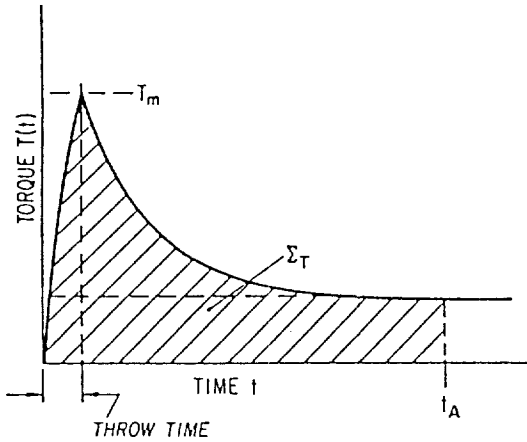


Fig. 1. Time-dependent torque, a schematic diagram by DSR.

preheat time	60 sec
$t_A$	2 sec
$\Sigma T$	$\int_0^2 T dt$

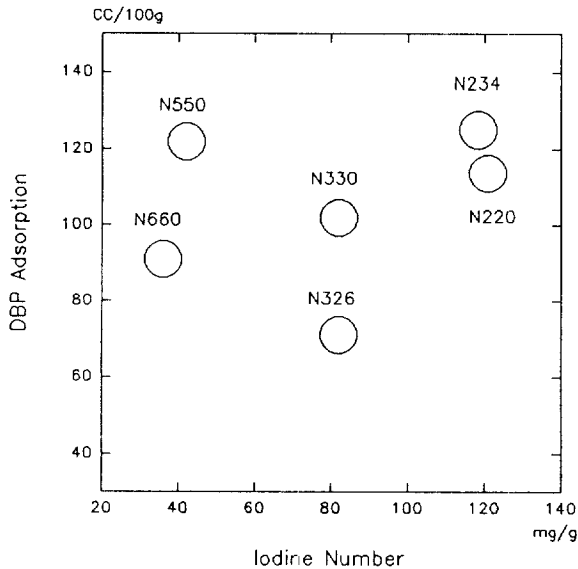


Fig. 2. Spectrum of carbon black.

곡선을 시간에 따라 도식화한 것이다.  $T_m$ 은 5 msec내에서 순간적으로 비튼 때의 최고응력을 의미하고, 그 후에는 응력이 시간에 따라 하락하는 것을 나타낸다. 이렇게 하락하는 응력은 무한시간 동안 진행되나 어느 일정시간 이후에는 그 변화가 거의 미미하게 된다. 따라서  $\Sigma T (=Sig2)$ 는  $t_A$ (2초) 시간 동안 적분한 값이다. 이것은 이 시간에 이르러서는 이완정도가 더디기 때문에 시험시간을 단축하고자 한 것이다[8, 9].

## 2-7. 인장강도 측정

가교후 고무의 탄성계수, 인장강도, 신장률은 인장시험기(Instorn사제)에서 ASTM D412에 따라 속도 500 mm/min으로 측정하였다.

## 2-8. 마모손실량 측정

마모는 BFGoodrich사 피코마모시험기(Pico abrasion tester)를 사용하여 ASTM D2228 방법으로 측정하였다.

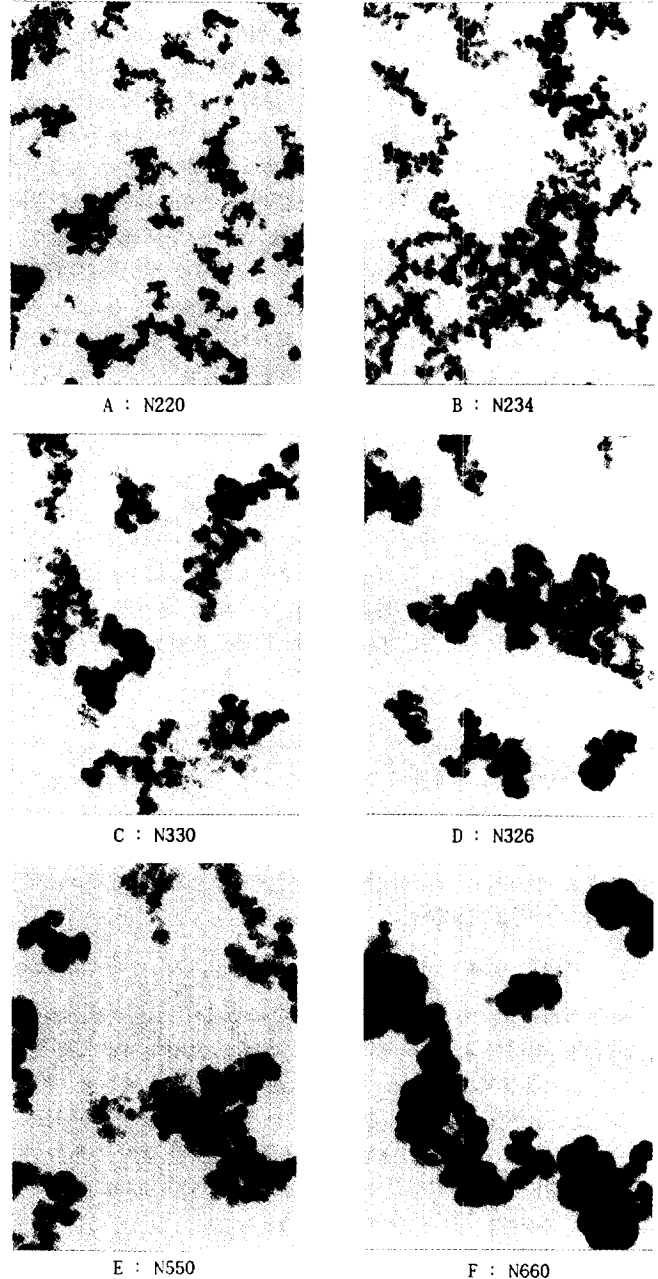


Fig. 3. TEM photos of each grade carbon black( $\times 60,000$ ).

A : N220, B : N234, C : N330, D : N326, E : N550, F : N660

## 2-9. 굴신발열 측정

연속굴신으로 발생되는 열은 Flexometer를 이용하여 ASTM D 623 방법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 카본블랙의 형성구조와 비표면적이 무니점도와 응력이완 적분값에 미치는 영향

연구에 사용된 카본블랙은 일반적으로 고무산업에서 많이 사용하는 카본블랙중 상용화된 것으로 36-120 mg/g의 요오드가와 70-125 cc/100 g의 디부틸프탈레이트(DBP) 흡수가를 가지며, ASTM D3265 방법으로 결정된 착색도(tint)가 50-120인 이들(Table 1 참조) 6종의 카본블랙에 대한 특성을 알기 쉽게 Fig. 2에 다시 표현

하였다.

비표면적의 지표가 되는 요오드가는 단일입자 크기(single particle size)에 역비례하고, 형성구조의 지표인 DBP 흡수가는 그 전체 모양을 크게 형성할 수 있는 능력, 즉 단위체 구성능(structuring ability)을 대변하므로 Fig. 2에서는 이 두 개의 변수(형성구조와 입자크기)를 명료하게 구분할 수 있도록 배열하였다. 이 좌표의 왼편으로는 입자가 큰 것이 배열되었으며 위쪽으로는 단위체 구성능이 큰 것들이 놓여져 있다. 우하귀로 갈수록 단위체 구성능이 약해지고 입자도 작아진다. Fig. 3에는 이런 성향을 실증하기 위한 투과 전자 현미경(TEM) 사진들을 실었다. 대표적으로 N326과 N550을 이 사진에서 비교해 보면, 요오드가가 중간 수준이고 DBP 흡수가가 낮은 N326은 단일입자의 크기가 중간 크기이고 구성체를 이루는 입자수가 적은 반면에 요오드가는 낮으나 DBP 흡수가가 큰 N550은 입자크기가 크고 구성체를 이루는 입자수도 많음을 알 수 있다.

이런 카본블랙이 고무내에 과도하게 첨가되면 카본블랙 구성체간 직접 접촉이 일어나서 2차적인 카본블랙 구성체의 덩어리인 구성체 뭉치가 형성되어 점도는 증가하고 고무배합물의 성능은 크게 약화된다[10-12]. 일반적으로 카본블랙이 고무내에 첨가될 때 증가하는 점도를 계산하는 식은 Guth-Gold식으로 표현된다[1]. 즉,

$$\eta_x = \eta_0(1 + 2.5f_x + 14.1f_x^2) \quad (1)$$

이다. 여기서  $\eta_x$ 은 카본블랙 첨가 고무배합물의 점도이고  $\eta_0$ 은 카본블랙 미첨가 고무배합물의 점도이며,  $f_x$ 는 카본블랙의 부피분율이다. 이 식은 카본블랙 종류와는 상관없이 첨가량만을 고려하였기에 카본블랙 종류간의 차는 알 수가 없다. 반면에 공극부피와 비표면적을 연관시켜 최적량,  $X_{opt}$ 를 계산하는 식은 Patel[7]이 제안하였다. 이 식을 정리하면,

$$X_{opt} = 100.41 - 0.545\varepsilon - 0.088\alpha \quad (2)$$

로 된다. 여기서  $\varepsilon$ 는 첨가된 카본블랙의 공극부피이고,  $\alpha$ 는 질소흡착 비표면적을 의미한다. 그러나 그 계산 방법은 보강인자법으로 결정된 최적 카본블랙 부하량을 기준으로한 실험식이기 때문에 적용 가능한 고무종류가 제한된다. 본 연구에서 제안한 UCP 기법에서는 무니점도와  $Sr'$ 의 첨가량에 대한 상관식들을 다음과 같이 정의하여 그 값들이 같아지는 첨가량을 최적 카본블랙 부하량(optimum carbon black loading,  $X_{opt}$ )이라 하였다. 즉,

$$\eta_x = \eta_0 \cdot \gamma \cdot (1 + a_1X + a_2X^2) \quad (3)$$

$$Sr' = b_0 + b_1X \quad (4)$$

여기에서  $X$ 는 고무100에 대한 카본블랙의 무게비이고,  $\gamma$ 는 카본블랙의 특성치(DBP 흡수가, 요오드가와 분산능을 포함)를 나타내는 상수이다. Fig. 4에는 이 식에 따르는 그림표 모양을 표준화하여 측정자료와 함께 나타냈으며, 이 때 표준화된  $\eta_x$ 와  $Sr'$ 이 동일해지는

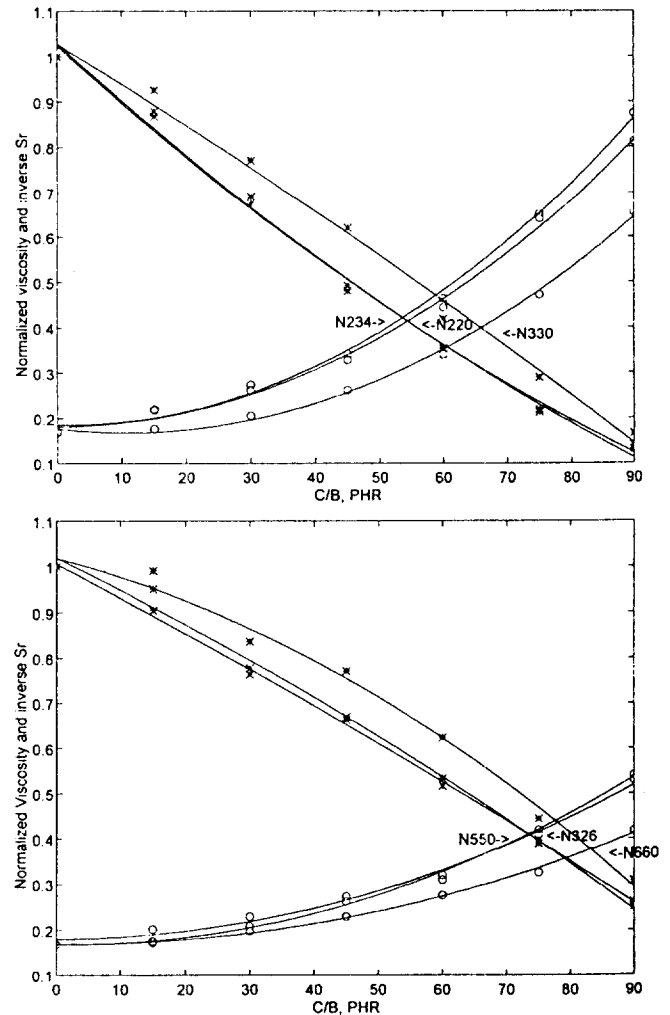


Fig. 4. Graph showing optimum loading by nonlinear regression.

카본블랙량을  $X_{opt}$ 로 결정하였다. 이렇게 하여 계산된 계수들은 Table 2에 나타냈으며, 그 신뢰도는 95% 이상으로 만족할 만한 수준이었다.

### 3-2. Sircar의 방법에 의한 최적부하량

Sircar[6]는 SBR에 카본블랙을 첨가하여 ODR 그래프 상에 나타나는 최저값인 점성토크와 최고값인 탄성토크 각각에 대해, 카본블랙 미첨가 고무배합물에 대한 첨가 고무배합물의 상대값의 차를  $L$ , 즉

$$L = Nr - Mr = T_{minx}/T_{min0} - T_{maxx}/T_{max0} \quad (5)$$

로 표현하는 Lee[5]의  $L$ 값을 카본블랙 첨가량에 따라 점철하여

Table 2. Coefficients in the Eq. (3) and Eq. (4), and optimum carbon black loading

Carbon black grade	Mooney viscosity(ML1+4,125°C)			$Sr'$		Optimum C/B loading, phr
	$\gamma \times 1.0e+3$	$a_1 \times 1.0e+3$	$a_2 \times 1.0e+3$	$b_0$	$b_1$	
N220	180.7143	-1.0825	0.4660	1.0291	-0.0130	54.74
N234	184.7619	0.2899	0.4305	1.0235	-0.0130	53.26
N330	176.4286	-9.1499	0.4302	1.0273	-0.0088	64.27
N326	180.0000	0.4500	0.2278	1.0266	-0.0095	73.89
N550	169.2381	-1.2940	0.2824	1.0449	-0.0095	72.56
N660	168.7143	-0.5643	0.1843	1.0554	-0.0075	82.81

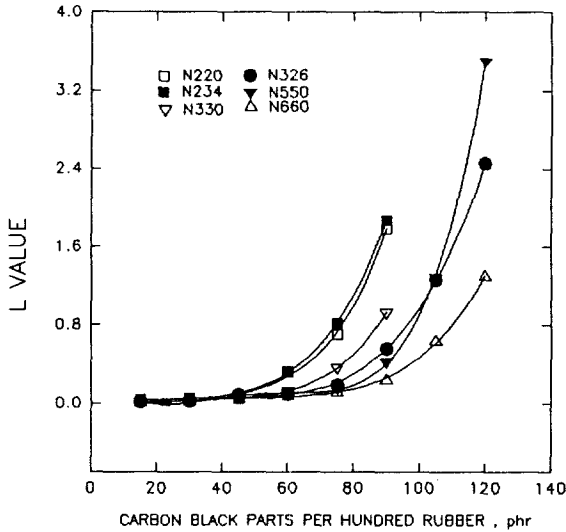


Fig. 5. L value from ODR as a function of carbon black loading in NR compounds.

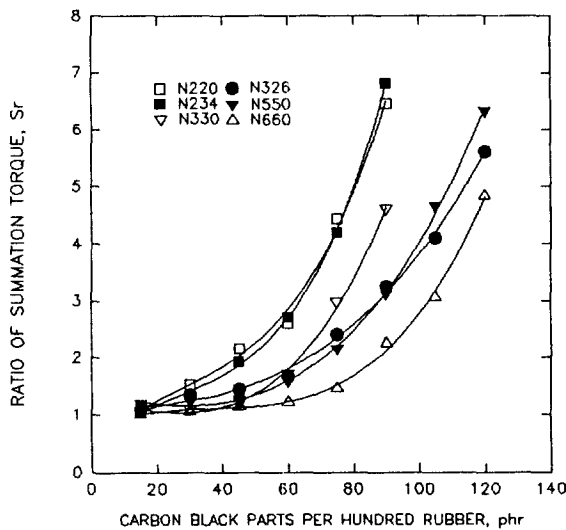


Fig. 6. Ratio of summation torque(Sig2) from DSR as a function of carbon black loading in NR compounds.

적은 양에서의 완만한 증가 기울기와 한계 첨가량 이상에서의 급격한 증가 기울기의 교차점으로 최적부하량을 결정하는 방법을 제시하였다. 여기서 min은 최저토오크를, max는 최고토오크를, 아래첨자 X는 카본블랙 첨가 고무배합물을, 0는 미첨가 고무배합물을 의미한다. Fig. 5에 카본블랙 종류별 L값을 이 방법에 따라 도식하여 나타냈다. 측정자의 직감에 따라 기울기의 변환점이 달라질 수 있기 때문에, 이 변환점을 명확히 결정해 주는 임의의 두 가상선을 그리기는 매우 어렵다. 특히, 단일입자가 크고 구성체가 적은 N660 (그림의 △점들)의 경우는 기울기가 완만하여 더욱 곤란하다.

### 3-3. 단일교차점기법에 의한 최적부하량

Fig. 6은 서론에서 소개한 단일교차점기법의 DSR로 얻은  $\Sigma T$  (Sig 2)를 변환한 값,  $Sr$ 을 첨가량에 따라 나타낸 것이다. 여기서  $Sr$ 은 상대비를 나타낸 값으로

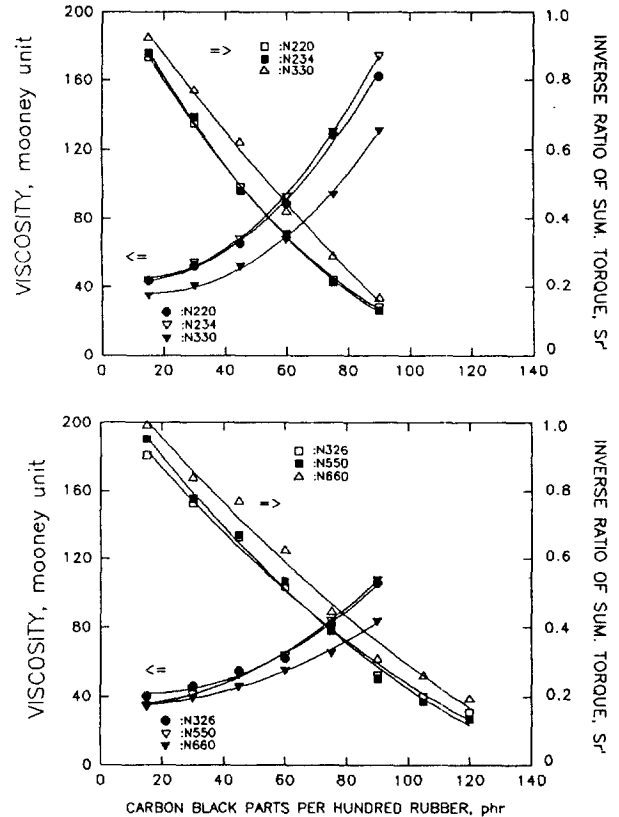


Fig. 7. Optimization of carbon black loading in NR compounds by UCP technique from manual curve fitting.

$$Sr = \frac{\Sigma T_{(C)/C=X}}{\Sigma T_{(C)/C=0}} \quad (6)$$

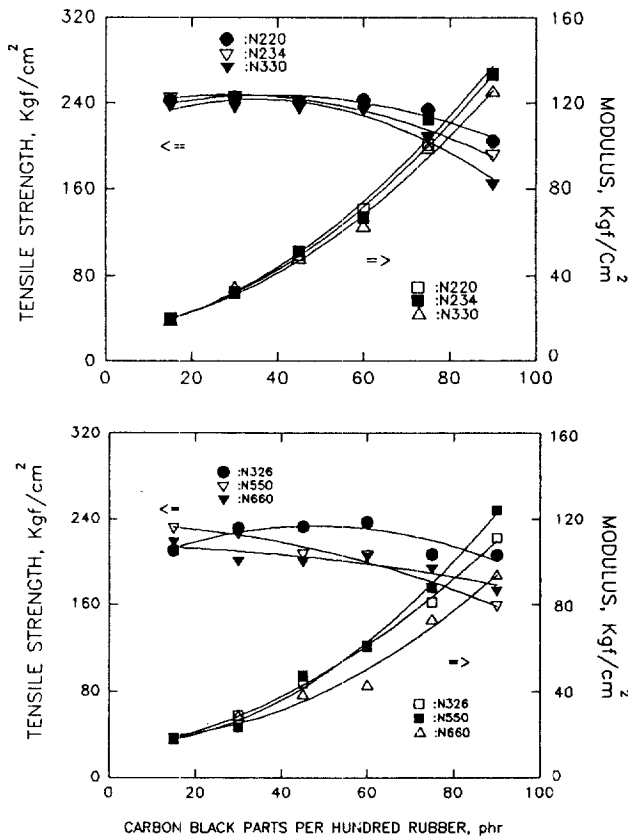
이며, 아래첨자 C는 카본블랙 첨가량을 phr로 표시한 값이다. 이  $Sr$ 값은 미첨가 고무배합물인 경우에 1이 되고 카본블랙이 늘어나면 점점 커진다. 즉,

$$1 \leq Sr < \infty.$$

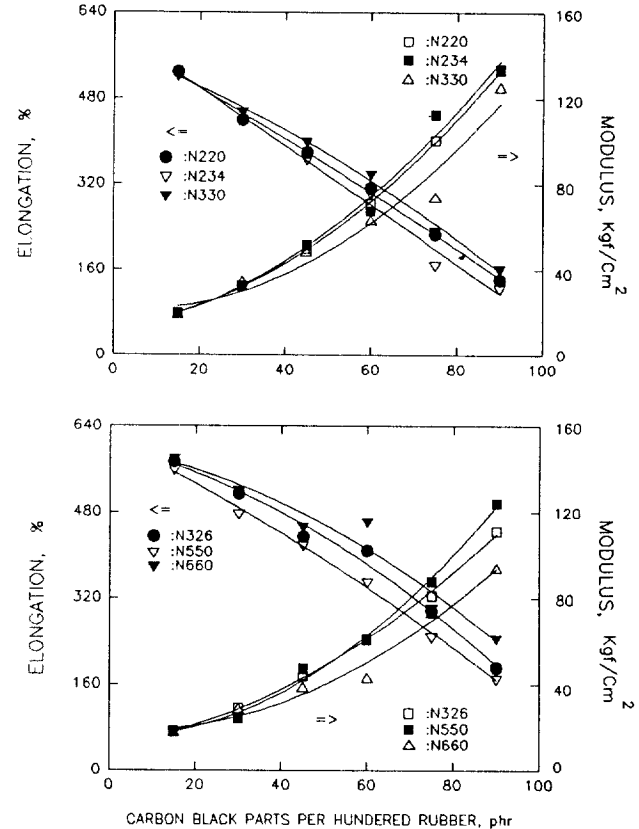
이 결과 역시 최적첨가량을 결정하기는 L값 방법만큼이나 어렵다. 그러나 만일  $Sr$ 값의 역수를 취하여  $Sr' = 1/Sr$ 로 하면,  $0 < Sr' \leq 1$ 로 범위가 제한된다. 이 용력이완 적분값비의 역수는 카본블랙 첨가량에 대해 감소하며 이 감소 정도가 미가교 고무배합물의 탄성감소를 대변한다고 할 수 있어서, 가교 전의 점성을 나타내는 무니점도 (ML1+4)의 증가 곡선과 이  $Sr'$ 의 감소 곡선이 교차하는 점을 적당한 양이 첨가되어 카본블랙 구성체간의 직접 접촉이 빈번히 일어나기 시작하는 함량이라 말할 수 있다. Fig. 7은 이 결과를 도식한 것으로 비표면적이 큰 카본블랙에 대한 것(Fig. 7의 상)과 비표면적이 작은 카본블랙에 대한 것(Fig. 7의 하)으로 보는 이의 편의를 위해 분리하여 나타냈다. 무니점도의 단위는 0에서 200까지 범위로 단혀 있고 DSR로부터 얻은  $Sr'$ 은 0에서 1까지 단혀 있으므로 종축의 좌우에 등간격으로 배열하였고 횡축은 카본블랙 첨가량을 표시하였다. Table 3에는 이 교차점에 상응하는 카본블랙함량과 L값 방법을 이용하여 역지로 추정된 값, 그리고  $Sr$ 의 도식에 의해 추정된 값을 병기하여 비교하였다. 이 표에서 N326과 N550에 대한 자료를 비교하면 흥미있는 사실을 발견할 수 있다. 일반적으로 N326을 N550보다 많이 첨가하여 사용하는 것이 강도 면에서 바람직한 것으로

**Table 3. Comparison of optimum loading for carbon black filled NR**

Carbon black grade	L Value by Sircar (phr)	Sr present work (phr)	UCP present work (phr)
N220	58.8	59.0	54.0
N234	57.2	58.2	53.2
N330	64.8	64.6	64.2
N326	74.8	75.2	73.8
N550	76.0	74.6	72.4
N660	84.2	85.4	82.8

**Fig. 8. Tensile strength and modulus of 100% extension of cured NR compounds.**

(cure condition : temp. 145°C, time 30 min)

**Fig. 9. Elongation and modulus of 100% extension of cured NR compounds.**

(cure condition : temp. 145°C, time 30 min)

알려져 있으나 L값에 의해 추정된 양은 이 순서가 바뀌어 있다. 그러나 본 연구에서 제안한 UCP 기법으로 결정한 값이나 Sr로 추정된 값은 이 순서에 따른다.

### 3-4. 가교 시편의 물리적 성질과 최적부하량

#### 3-4-1. 기계적 성질

최대 인장 시의 강도가 크다는 의미는 타이어나서 커다란 충격에도 터지거나 찢어지지 않는다는 의미이고, 100% 인장 시의 탄성계수가 크다는 것은 타이어나의 형태를 잘 유지할 수 있다는 의미이며, 신장률이 큰 것은 어느 정도의 충격에도 안정성이 있다는 의미이다. 이 세 가지의 기계적 성질들이 조화를 이룬 상태라야만 양질의 가교 고무배합물이라 할 수 있다. Fig. 8은 인장강도와 100% 인장시의 탄성계수를 동일좌표에 2차 회귀선으로 비교하기 쉽게

나타낸 것이다. Fig. 8의 상측의 경우 타이어나 트레드용 보강제로 단위체 구성능과 비표면적이 비교적 큰 카본블랙들에 관해 표시한 것이다. 이 때 탄성계수와 인장강도의 교차는 모두 75 phr 부근에서 일어나 단일교차점기법으로 예측한 54.0 내지 60 phr 범위의 첨가량은 기계적 강도의 최적값에 미달한 것으로 보인다. 반면에 Fig. 8의 하측은 구조유지용 카본블랙들로서 75 phr 부근에 교차점들이 모여 기계적 성질을 만족하는 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 9의 상측을 참고로 할 때, 트레드용 고무배합물은 기본 요건인 300% 이상의 신장률을 지녀야 하기 때문에 [1, 2] Fig. 8의 상측에서 보여준 75 phr 정도는 적당치 못함을 알 수 있다. Fig. 9는 탄성계수와 신장률을 동일 좌표에 표시한 것이다. Fig. 8이나 9는 공히 통상적으로 사용되는 탄성계수의 상한선을 160 Kgf/cm<sup>2</sup>로 하였으며, 인장강도의 상한선도 320 Kgf/cm<sup>2</sup>로 하여 두 개의 종축이 같은 길이가 되도록 도식되었고, 신장률 또한 통용되는 640%가 상한선이 되도록 도식되었으므로 도식 방법에서의 혼란은 피할 수 있을 것이다. Fig. 9의 상측은 60 phr 부근에서 최적 기계적 성질을 보이는 것 같으나, 최소로 지켜져야 할 신장률이 300%임을 감안하면 단일교차점으로 예측한 54 내지 60 phr 범위가 가장 적절한 함량으로 판단된다. Fig. 9의 하측에서는 앞절에서 논의된 N326과 N550의 최적함량 순서가 그대로 지켜지는 모습을 확인할 수 있었다. ▽, ■로 표시되는 N550의 신장률 곡선과 탄성계수 곡선의 교점이 ●, □로 표시되는 N326의 교점보다 앞쪽에 나타나는 것으로 보아 N326이 N550보다 더 많은 양이 첨가되어야 한다는 것을 입증해 주고 있으며 단일교차점기법으로 예측한 순서와 양에 잘 부합하므로 이 기법의 타당함을 결론지을 수 있다.

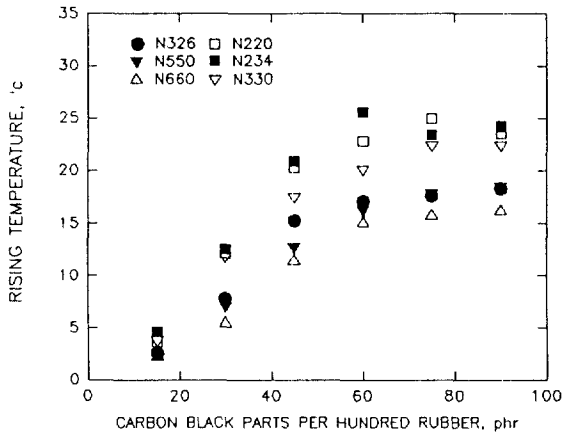


Fig. 10. Rising temperature of cured NR compounds after 25 min from Flexometer.

(cure condition : temp. 145°C, time 45 min)

#### 3-4-2. 굴신발열

Flexometer로 측정된 연속 굴신발열량을 카본블랙 종류별로 첨가량에 따라 Fig. 10에 도식하였다. 카본블랙량이 증가하면 발열로 인한 온도상승은 불가피해지고 적은 양에서 급격하게 증가하다 한계점을 지나서는 그 증가 속도가 늦춰진다. 트레드용 보강제인 N220, N234와 N330은 60 phr 부근에서 급격한 온도 증가를 보이며, 특히 N234의 경우는 60 phr에서 최고 온도를 나타낸다. 단일교차점으로 예측한 최적함량이 N234는 53.2 phr, N220이 54 phr로 60 phr보다 낮게 예측된 것은 굴신발열에 의한 파괴에 유리하다. N330의 경우는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 75 phr에서 최고의 온도 상승을 보이나, 단일교차점으로는 64.2 phr을 예측하여 안정 영역에 있음을 알 수 있다. N326, N550, 그리고 N660과 같은 구조유지용 카본블랙은 20도를 밑돌았으므로 단일교차점으로 예측된 73.8, 72.4 그리고 82.8 phr이 모두 안정 영역에 있음을 확인해 준다. 트레드는 외부에 직접 노출되어 쉽게 방열할 수 있으므로 트레드용 카본블랙이 첨가된 고무배합물은 구조제용보다는 높은 온도를 유지해도 무관하나 5도 이상 높지 않아야 하고, 다음에 검토할 내마모성과 연계하여 그 함량을 결정하는 것이 바람직하다.

#### 3-4-3. 내마모성

Pico 내마모시험기에서 측정된 마모손실량은 카본블랙 종류별로 Fig. 11에 표시되었다. 타이어의 내부구조제용으로 사용되는 N326,

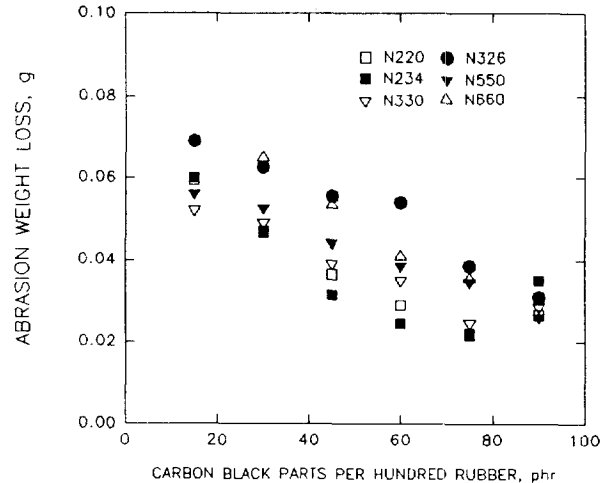


Fig. 11. Weight loss of cured NR compounds after 30 min from Pico abrasion tester.

(cure condition : temp. 145°C, time 45 min)

N550, N660은 노면과 직접 닿지 않아 마모손실이 문제되지 않으나 트레드용 보강제인 N220, N234, N330은 마모손실량이 매우 큰 의미를 갖는다. 그러나 앞에서 설명한 굴신발열을 고려하여야 하기 때문에 N234와 N330은 단일교차점기법으로 예측된 적정함량에서 0.03이하로 만족한 수준이나 N220은 0.032부근으로 예측된 54 phr보다 다소 많은 양을 첨가해야 할 것으로 판단된다.

그리고 L값과 UCP기법으로 결정된 최적량을 함유한 고무배합물의 기계적 성질과 성능을 종합하여 Table 4에 나타냈다. 여기서 UCP로 결정된 최적량이 L값에 의한 것보다 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있고, 기계적 성질과 성능을 비교하면 UCP기법으로 결정된 최적함량을 갖는 고무배합물이 트레드용과 구조제용 구분 없이 보다 만족할 만한 수준임을 알 수 있다.

## 4. 결 론

(1) 천연고무배합물에 첨가될 수 있는 최적 카본블랙량을 단일교차점기법에 의해 유일한 점으로 예측할 수 있으며, 이 기법이 예측한 함량이 천연고무에 혼입되어 가교된 시편은 인장강도, 신장률, 탄성계수, 굴신발열 및 내마모성에서 만족할 만한 결과를

Table 4. Summary of physical properties of the NR compounds filled with optimized carbon black level decided by L value and UCP

Type of carbon black	Test method (phr)	Tensile strength, Kg/cm <sup>2</sup>	Modulus at 100% ext., Kg/cm <sup>2</sup>	Elongation at break, %	Heat-build-up, °C	Abrasion loss, g
N220	L value(58.8)	244	70.25	299	23.1	0.0282
	UCP(54.0)	241	56.75	332	22.2	0.0315
N234	L value(57.2)	236	70.25	294	25.0	0.0258
	UCP(53.2)	239	56.25	318	23.9	0.0261
N330	L value(64.8)	221	70.0	298	21.6	0.0284
	UCP(64.2)	222	68.5	308	21.5	0.0288
N326	L value(74.8)	221	83.0	298	18.6	0.0351
	UCP(73.8)	220	81.25	303	18.6	0.0352
N550	L value(76.0)	180	95.5	250	18.6	0.0316
	UCP(72.4)	184	85.0	272	18.3	0.0320
N660	L value(84.2)	182	83.75	275	16.7	0.0311
	UCP(82.8)	183	80.5	287	16.7	0.0317

보여주었으나, 다만 N220은 내마모성과 굴신발열을 고려해 볼 때, UCP로 결정된 최적량 보다 약간 많은 양이 요구된다. 이 단일교차점기법은 종래의 L값 방법에 비해 단순하며 명확한 방법임을 본 연구를 통하여 확인할 수 있었고 물리적 성질과 성능에서도 보다 타당함을 검증하였다.

(2) 이 최적합량을 예측할 수 있는 상관식을 카본블랙 첨가량과 그 특성치의 함수로 제안하였다. 즉,

$$\eta_X = \eta_0 \cdot \gamma \cdot (1 + a_1 X + a_2 X^2)$$

$$Sr' = b_0 + b_1 X$$

으로 이 두 식의 교점에 해당하는 최적부하량은 Fig. 7로 결정된 값과 동일하였으며, 이에 필요한 계수값들은 Table 2에 정리하여 현장에서 사용할 수 있는 자료로 제시하였다.

### 사용기호

$a_1, a_2$	: coefficients in an equation of Mooney viscosity
$b_0, b_1$	: coefficients in an equation of inverse relative summation torque, ratio of summation torque of compounds unfilled to filled with carbon blacks
C	: filled concentration of carbon blacks
$f_X$	: volume fraction of carbon blacks
L	: L value
Nr	: ratio of minimum torque of carbon black filled compounds to unfilled compounds from Oscillating Disk Rheometer
Mr	: ratio of maximum torque of carbon black filled compounds to unfilled compounds from Oscillating Disk Rheometer
Sig2, $\Sigma T$	: summation torque of stress relaxation from Dynamic Stress Relaxometer [lbf/in <sup>2</sup> ]
Sr	: ratio of summation torque of carbon black filled compounds to unfilled compounds, relative summation torque
Sr'	: inverse relative summation torque, 1/Sr
$T_A$	: time of integral [sec]
$T_m$	: maximum torque after 5 msec torsion from Dynamic Stress Relaxometer [lbf/in <sup>2</sup> ]
$T_{max_0}$	: maximum torque of carbon black unfilled compound [lbf/in <sup>2</sup> ]
$T_{max_X}$	: maximum torque of carbon black filled compounds [lbf/in <sup>2</sup> ]
$T_{min_0}$	: minimum torque of carbon black unfilled compound [lbf/in <sup>2</sup> ]
$T_{min_X}$	: minimum torque of carbon black filled compounds [lbf/in <sup>2</sup> ]

in<sup>2</sup>]

X : carbon black parts per hundred rubber [phr]

$X_{opt}$  : optimum carbon black parts per hundred rubber [phr]

### 그리이스 문자

$\eta_X$  : Mooney viscosity of carbon black filled compounds [Mooney unit]

$\eta_0$  : Mooney viscosity of carbon black unfilled compound [Mooney unit]

$\gamma$  : constant of characteristics of carbon blacks

$\alpha$  : specific surface area of carbon blacks with N<sub>2</sub> gas

$\epsilon$  : void volume of carbon blacks

### 약자

ODR : Oscillating Disk Rheometer

DSR : Dynamic Stress Relaxometer

phr : parts per hundred rubber

rpm : revolution per minute

MU : Mooney unit

DBP : Dibutylphthalate

UCP : Unique Cross Point

### 참고문헌

1. Boonstra, B. B., Wise, R. W. and Semegen, S. T.: "Rubber Technology", ed. Morton, M., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 51(1973).
2. Payne, A. R., Kraus, G., Rehner, J. Jr. and McCabe, C. C.: "Reinforcement of Elastomers", ed. Kraus, G., John Wiley and Sons, New York, 69(1965).
3. Patel, A. C. and Byers, J. T.: *Elastomerics*, **114**(2), 29(1982).
4. Patel, A. C. and Byers, J. T.: *Elastomerics*, **112**(6), 41(1980).
5. Lee, B. L.: *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 1019(1979).
6. Sircar, A. K.: *Rubber World*, **192**(4), 130(1987).
7. Lee, B. L. and Nielson, L. E.: *J. Polymer Sci.*, **15**, 683(1977).
8. Moghe, S. R.: *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 247(1976).
9. Porter, J. P., Dellangelo, R. L. and Harrel, E. R.: US5,103,679 (April 14, 1992).
10. Harrell, E. R., Porter, J. P. and Nakajima, N.: *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 254(1991).
11. Hess, W. M. and McDonald, G. C.: *Rubber World*, **198**(5), 26 (1993).
12. Meineck, E.: *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 269(1991).