

Capillary Rheometer의 Data를 이용한 充填劑의 特性化

李 根 澤*

1. 序 論

Polymer에 充填劑가 첨가되면 補強성과 流動성은 현저하게 變化하게 된다. 引張應力, 引張強度, 磨耗抵抗, 引裂抵抗과 같은 物性은 non-Newtonian polymer의 粘彈性 特性이 상승하면 增加한다. 一般的으로 polymer의 viscosity가 增加하면(혹은 flow rate 감소) 그 彈性도 變化하게 된다. 이러한 變化의 크기는 充填劑의 量과 그 物理化學의 性質에 의하여 영향을 받는다. Polymer, 充填劑, 가소제, cross-linking agent로 이루어진 配合表는 製品 性能에 맞도록 作成하게 되는데 이들의 性質은 製品 使用中 여러가지 形態의 힘으로 나타나는 本質의인 粘單性特性이다. 고무配合物은 一般的으로 成型하기 前에 押出機에서 加工되어지는데 이러한 加工能力과 compound性能은 充填劑가 添加된 polymer의 流動性 變化에 크게 영향을 받는다.

이 研究에서는 充填劑의 特性和 non-Newtonian polymer의 流動性이 함께 檢討되어지고 고무의 流動特性에 영향을 미치는 充填劑의 性質과 loading 효과를 評價토록 해준다. Capillary Rheometer는 充填劑가 添加된 EPDM의 流動特性的 變化를 관찰하기 위해서 使用되었다. 이들의 測定值가 non-Newtonian flow에서 교정되어지고 RF를 計算하기위해서 使用되어진다. RF는 filler가 polymer matrix에 存在할 때 single parameter로서 filler를 特性化한다.

RF는 同一物性으로 맞추기위한 각 grade별 filler loading을 교정하기 위하여 使用된다. 각 grade 별 filler에서 粘彈性RF를 일정하게하면 loading量은 달라지나 polymer-filler network는 유사해진다. 이때 문에 유사한 粘單性이 부여되어져야 한다. 일정한 粘彈

性 RF에 대한 loading에서 각 grade별 filler들간에 차이는 적어질것으로 생각되고 filler를 添加한 rubber compound는 각 grade별로 同等한 物性を 얻을 수 있다.

本資料는 고무物性에 미치는 充填劑의 配合量, 物理化學的 性質, 種類 등을 Capillary Rheometer를 이용한 補強性的 single parameter RF를 適用하여 特性化 시킴으로써 고무配合 技術에 應用코져 한다.

2. Capillary Rheology

Phillipoff와 Gaskins¹는 Capillary Rheometer를 계속적으로 研究해 왔다. 그들은 Capillary에서 Newtonian에서 non-Newtonian으로 變換하는데 3가지 보정이 必要하다는 것을 理論적으로 證명하였다.

- 1) Shear rate에 대한 Weissen berg correction; γ_{cr}
- 2) Shear Stress에 대한 correction; τ_{cr}
- 3) Emerging fluid에 대한 kinetic energy correction.

Bagley²는 Newtonian物質에 適用하는 標準技法을 使用해서 non-Newtonian物質의 Capillary flow에서 shear stress(τ_{cr})를 計算하는 方法을 開發했다.

Newtonian物質에 capillary rheology에서 shear rate $\dot{\gamma}$ (sec^{-1})와 shear stress (Pa)는 式(1)및(2)로부터 計算되어진다. 粘度 η (Pa.S)는 式(3)으로부터 求해진다.

$$\tau = P / \pi^2 R \dots\dots\dots(1)$$

$$\dot{\gamma} = 4 Q / \pi R^3 \dots\dots\dots(2)$$

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \dots\dots\dots(3)$$

여기에서 P(kg)는 適用된 荷重, R(cm)는 barrel의 반지름, τ (cm)는 Capillary 반지름이고, Q(m³/sec)는 流出物의 單位時間當 體積이다.

Polymer와 filler 混合物들은 non-Newtonian flow를 나타내기때문에 τ 와 τ 는 式(4)와 (5)로부터 計算된다.

$$\tau_{cr} = \tau/4(L/D+n) \dots\dots\dots(4)$$

$$\gamma_{cr} = (N+3)/\pi \times Q/r^2 \dots\dots\dots(5)$$

여기에서 N는 log τ / log $\dot{\gamma}$ Curve의 slope, n는 shear의 각 rate에 대한 end correction이다. 이들 두가지 因子로부터 η 는 式 (3)으로부터 計算되어지고 粘彈性 RF는 式 (6)으로부터 얻어진다.

$$RF = \eta_r / \eta_u \dots\dots\dots(6)$$

여기에서 η_r 와 η_u 는 充填劑가 添加된 것과 添加되지 않은 것의 動的粘彈性이다. Guth와 Gold¹⁾은 어떠한 연속적인 고무 matrix에서 filler들에 대한 理論을 展開하였으며 RF를 豫測하기 위해 다음 式을 求하였다.

$$RF = 1 + 2.5c + 14.1c^2$$

여기에서 c는 filler의 容積分率이다.

Polymer의 Capillary 押出에서 critical stress로 불리워지는 臨界 shear stress가 存在한다. 이것은 押出物이 불규칙하거나 파괴된 形態로되고 壓力 curve에 대해서 押出物이 不均一하게 存在한다. Polymer의 flow 性質은 부여된 stress에 의해 영향을 미치므로 filler의 物性化를 위한 良好한 data를 얻기 위해서 shear stress limitation을 고려하는 것은 重要하다. Stress臨界值때문에 EPDM의 η_r 와 η_u 를 얻는것

에 使用되었다. SBR에서 limiting stress는 押出을 위해 要求되는 stress에 아주 近似하기 때문에 上記 critical stress에서 押出物은 不良한 押出表面과 나쁜 反復度(±1.2%)를 나타낸다. 반면에 EPDM에서는 limiting stress는 押出에 要求되는 stress보다 크다. 그 때문에 EPDM 押出物은 良好한 押出表面과 良好한 반복성을 나타낸다. 이 研究에서 流動學的인 測定은 critical stress에서 얻어지고 EPDM의 non-Newtonian flow에서 보정된다.

3. 實驗內容

여러가지 grade의 carbon black과 non black에서 얻어진 data는 Table 1A, 1B, 1C에 나타냈다. Void Volume方法에 의한 structure測定은 이미⁴⁾ 說明하였다. DBP oil 흡수값은 ASTM-D-2414에서 測定된다. non-black filler에서 얻어지는 DBP값도 같은 方法으로 얻어졌다. no end point가 carbon black의 特定한 grade에서 자주 發生된다. 그리고 DBP oil 값은 充填劑의 pellet 形態에 따라서 영향을 미친다. 그러므로 우리는 carbon black의 structure 測定은 Void Volume方法을 使用하였다. 질소 表面積은 ASTM-D-3037 Method B에 의해 測定된다. 쉽게 表現하기 위해서 一般적으로 furnace grade carbon black (N series)은 다른 carbon black(channel, lamp, acetylene)과 分離했다. 前者는 conventional bla-

Table 1 A. Properties of Conventional blacks

Grade of Black	Structure		Surface Area		Particle Size	
	Void Volume dm ³ /kg	DBP dm ³ /kg	N ₂ SA m ² /g	Iodine No. mg/g	Tint % of ITRB	AMDC* nm
AX 30-23(SAF)	.71	1.15	140.7	131.7	128.2	19.5
N326	.51	.75	85.5	82.5	113.4	28.9
N351	.68	1.18	77.9	68.8	100.4	28.8
N358	.72	1.46	87.9	82.8	99.3	30.6
N550	.55	1.22	44.5	46.0	57.1	46.3
N650	.57	1.19	38.9	36.5	54.1	46.8
N630	.43	.80	36.2	35.6	57.0	58.2
N660	.45	.88	39.8	38.7	57.4	55.0
N762-25	.38	.66	25.5	25.2	40.0	71.8
N762-30	.39	.67	31.6	30.3	55.8	64.4
N774	.41	.72	29.6	27.1	50.9	63.0
N787	.45	.80	32.4	28.8	50.4	58.3
United [®] SL-90	.37	.59	20.8	20.6	36.4	75.1

*AMDC=195.449-4.099(VV)+.0322(VV²)-.367(Tint)

Table 1 B. Properties of non-Conventional blacks

Grade of black	Structure		Surface Area		Particle-Size	
	Void Volume dm ³ /kg	DBP dm ³ /kg	N ₂ SA m ² /g	Iodine No. mg/g	Tint %of ITRB	AMDc nm
MT(N990)	.28	.46	7.3	7.4	18.0	100.2
XPC(S300)	.56	1.01	120.9	60.9	109.3	26.8
XC-72(N472)	.61	1.79	206.7	220	81.2	35.4
EDO(Durex O)	.46	NEP	23.1	27.1	27.5	65.3
EXB(Acetylene)	.62	1.26	101.5	80.1	71.3	39.0

Table 1 C. Properties of non-black fillers

	Void Volume dm ³ /kg	Nitrogen Surface Area m ² /g	DBP dm ³ /kg
Hi Sil 233 (precip. silica)	.79	140	NEP
Silene D (precip. silica)	.67	42	NEP
Suprex Clay(hard clay)	.15	27	.55
Nucap 100(treated clay)	.14	24	.54
Atomite Whiting(CaCo)	.16	3	NEP

ck(Table 1A)으로, 後者는 non-conventional black (Table 1B)으로 命名했다. Particle size를 計算하는 것은 furnace grade carbon black의 物理的 特性과 電子 현미경으로 구한 粒子徑으로 부터 구해진 회귀方程式을 使用하여 Void Volume과 tint測定으로 부터 구하여진다. 그 式들은 특히 non-conventional black의 粒子 크기를 評價하는데 有效하다. EPDM과 filler는 Brabender mixer에서 混合되고 Capillary Rheometer flow data는 Monsanto Automatic Capillary Rheometer, Model 3501-H에서 얻어진다. Rheometer는 일정한 stress를 가지고 일정하게 押出하는 機器이다. Q는 押出物 무게와 barrel내 방치시간과 melt density로부터 決定된다.

non Newtonian 補正은 L/D比率 3.8, 10, 15, 20인 4가지의 capillary를 使用하여 행해진다. Shear rate와 shear stress는 Newtonian Shear rate range가 4~5,000sec⁻¹를 근거로 壓力을 2.65~47.7 MPa까지 조정함으로써 變化되어 진다. log τ / log $\dot{\gamma}$ curve의 기울이는 式(5)에 따르는 shear rate 補正에 N값을 求하는데 使用된다. Bagley의 方法은 end correction "n"을 求하는 것에 使用된다. 任意的으로 選擇된 $\dot{\gamma}_{cr}$ 에서 log τ 와 $\dot{\gamma}_{cr}$ (curve로부터 얻어진 값은 shear의 각 rate에서 L/D軸과의 關係를 graph에 그렸다. end correction "n"는 L/D軸에 絶片으로부터 구하여진다. EPDM과 配合物의 data는

Table 2 Test formulation

SBR-1500	100
Zinc Oxide	3
Aromatic Oil	5
Stearic Acid	1.50
Sulfur	1.75
CBS	.85
DPG	.28
Blacks/Fillers	Variable
(To give RF of 20, 25, 30, 35, 40 & 45)	

15:1의 L/D die를 使用하여 190°C, 16:18 MPa의 條件下에서 試驗하여 얻어진다. 300sec⁻¹ Shear rate의 이러한 조건은 EPDM에서 얻어진다. 混合物의 shear rate는 filler의 量과 形態에 따라 變化된다. 고무物性은 Table 2의 SBR 1500 配合에 의해 測定되었다. non-black filler를 添加한 compound의 加黃速度는 促進劑 Carbowax의 添加로 carbon black compound와 유사하게 改善되고 標準試驗 절차는 ASTM에 따른다.

4. 充填劑 配合量의 特性化

고무 compound 特性에 carbon black의 効果는 4가지의 基本的인 carbon black의 特性에 의해서 決定

된다. 이것은 粒子의 크기, 表面積, 구조, 表面活性度이다. 고무 compound 特性에 그들의 複合的인 特性을 한가지 factor로서 評價하는 것은 바람직하다. 앞에서 言及한 一定한 loading에서의 RF는 carbon black의 粒子크기, 表面積, 構造의 特性을 한가지 factor로서 特定지은 것이다. 이러한 研究에서 NR과 SBR 加黃고무 物性은 grade별 配合量이 다를지라도 粘彈性變移地域인 RF 25~30에서 일정하게 나타난다는 것을 說明해 준다. 앞의 研究'에서 RF와 補強性 carbon black이 充填된 配合物 特性사이의 關係가 또한 說明되었다. 이들의 結果는 다음과 같이 나타난다.

(1) 補強性 grade carbon black은 實驗室 마모抵抗이 最大가 되는 特定한 RF地域을 나타낸다.

(2) 最適 loading에서 各 grade별 black을 tread compound에 配合하여 試驗한 결과 hysteresis과 die swell 物性値는 거의 差異가 없다.

(3) tread wear data에 의해서 測定되어진 補強性은 carbon black 表面積이 增加하거나 粒子 크기가 減少하면 磨耗抵抗이 良好해지는 傾向을 나타낸다.

이 研究로부터 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) RF는 한가지의 factor로서 carbon black의 複合的인 特性을 나타낸다.

(2) 一定한 RF를 유지시키는 loading은 carbon black의 表面特性이 變化하는 것을 補充하여 준다.

(3) 粘彈性變移가 30 RF인 地域에서 고무物性이 最高點에 도달한다.

(4) 上記 事項들은 carbon配合量을 달리한 技法을 使用함으로써 성취될 수 있다. 그 때문에 filler가 一定한 粘彈性 RF에 대한 loading에 의하여 最上으로 評價될 수 있다는 것이 나타났다. 각 compound의 配合量을 조절해서 同一한 RF로 맞추면 polymer-filler network는 유사하게 改善되고 그 때문에 일정한 粘彈性 特性을 준다. RF와 各 grade filler의 loa-

ding間의 關係는 Fig.1에서 나타난다. Fig.1은 작은 粒子 filler에서 粒子의 相互作用은 낮은 loading에서 始作하고 Guth-Gold式의 豫想으로부터 현저한 편차를 나타낸다. Fig.1에서 RF는 filler 配合量이 增加함으로써 점차적으로 增加한다. RF가 loading이 조그마한 變化로 急速히 增加하게되는 變移地域에 各 grade의 black이 도달할 때까지 점차적으로 增加한다. 이 RF에 急速한 增加 原因은 粒子와 粒子의 相互作用 때문이다. Curve의 最初部分에서 filler 量이 적기때문에 높은 die swell과 良好한 磨耗抵抗을 얻을 수가 없고 配合量이 많을 때는 polymer가 filler의 모든 빈 공간을 充分히 채우지 못한다는 것이다. Capillary die swell과 RF사이의 關係는 Fig.2와 같다.

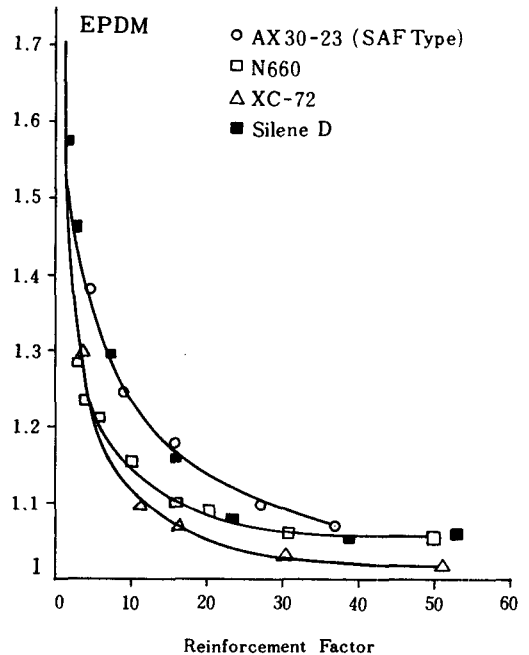


Fig. 2. RF vs. cap. die swell

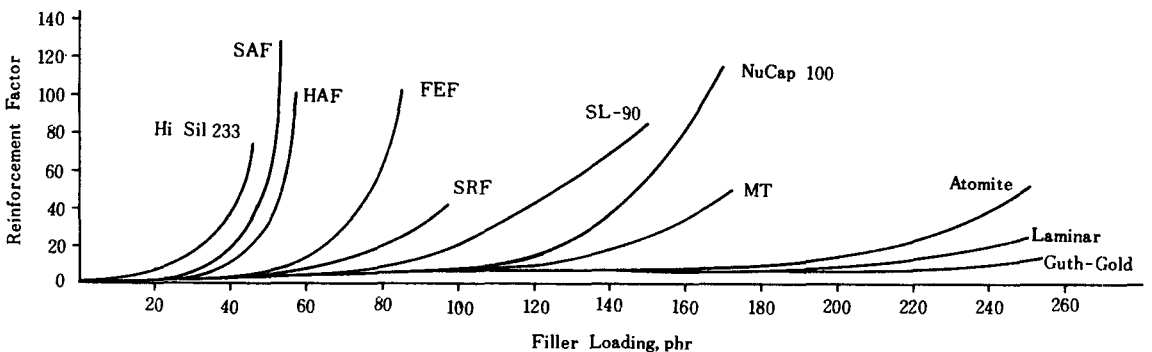


Fig. 1. Effects of fillers on RF

Fig. 2 는 RF가 增加하므로 die swell은 減少하고 RF가 25以上이면 die swell값이 一定하게 유지되는 것을 나타내고 있다.

그림을 說明하면 다음과 같다.

- (1) 配合量의 一定한 範圍가 각 filler를 使用했을 때 同一 RF를 얻기위해 要求된다.
- (2) filler의 添加로서 RF는 增加하지만, die swell (elastic)은 減少한다.
- (3) 粘彈性變移는 RF30에서 最高點에 도달한다.

Fig. 1로부터 RF가 20, 25, 30, 35, 40, 45,인 것으로부터 유도된 Loading은 Table 3 A, 3 B, 3 C 와 같다. 이러한 配合量의 차이는 filler 性質에 依存된다. 낮은 補強性 filler는 補強性 filler보다 많은 配合量이 요구된다. 粘彈性 전이지역(RF20~45)에서 고무性質은 carbon black과 nonblack filler를 配合한 SBR-1,500配合으로 (Table 2)에서 나타낸다. Black과 nonblack filler는 別度로 檢討된다. black添加에 따르는 고무特性的 變化는 여러가지 RF에서 比較되고

Table 3 A Loadings at various reinforcement factors conventional blacks

Grade of Black	Reinforcement Factor					
	20	25	30	35	40	45
AX30-23(SAF)	37.6	40.3	42.6	44.4	46.1	47.5
N326	52.6	56.7	60.1	63.0	65.5	67.7
N351	43.3	46.5	49.2	51.4	53.3	55.0
N358	44.5	47.8	50.6	52.9	54.9	56.6
N550	59.6	64.8	69.1	72.6	75.8	78.5
N650	59.6	64.8	69.1	72.6	75.8	78.5
N630	73.8	79.7	84.4	88.5	92.0	95.1
N660	69.4	75.1	79.8	83.8	87.2	90.2
N762-25	87.9	95.1	101.0	106.0	110.3	114.1
N762-30	86.0	93.5	99.6	104.7	109.1	113.1
N774	84.0	90.8	96.3	101.0	105.0	108.6
N787	75.4	81.3	86.2	90.2	93.8	96.9
United [®] SL-90	92.6	100.7	107.4	112.8	117.7	121.9

Table 3 B Loadings at various reinforcement factors non-conventional blacks

Grade of Black	Reinforcement Factor					
	20	25	30	35	40	45
MT(N990)	139.7	152.3	162.5	171.2	178.7	184.4
EPC(S300)	37.5	40.6	43.1	45.2	47.1	48.7
XC-72(N472)	42.2	49.8	52.7	55.3	57.4	59.3
EDO(DurexO)	70.8	76.7	81.5	85.5	89.1	95.0
EXB(Acetylene)	45.7	49.3	52.2	54.7	56.8	58.1

Table 3 C Loadings at various reinforcement factors non-black fillers

Grade of Filler	Reinforcement Factor					
	20	25	30	35	40	45
Hi Sil 233	31.1	33.5	35.5	37.2	38.6	39.9
Silene D	60.6	65.3	69.2	72.4	75.2	77.7
Suprex Clay	114.2	122.5	129.2	134.9	139.8	144.0
Nucap 100	118.2	127.3	134.8	141.1	146.5	151.0
Atomite Whiting	222.2	242.0	258.2	271.9	283.7	293.7

一定한 RF에서 black의 物理的性質을 比較했다. non-black filler의 compound特性은 RF로 評價 되어진다.

V. Carbon Black의 特性化

RF와 實驗室 angle abrasion loss 사이에 함수적인 關係가 Fig. 3 에 나타난다.

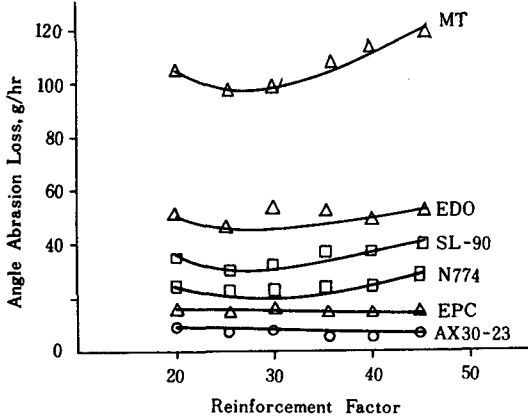
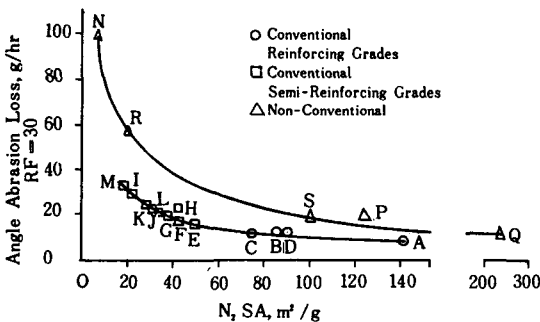


Fig. 3. RF vs. angle abrasion loss

커다란 입자의 black은 30RF 이후 磨耗抵抗이 增加하는 것으로 나타나는 반면에 작은 입자의 black은 거의 변화를 나타내지 못한다. 30RF에서 얻어지는 磨耗損失과 carbon black 물리적 性質 사이의 관계는 Fig. 4, 5, 6 에 나타난다.

Fig. 4 에 나타난 結果는 磨耗損失이 N₂SA가 增加하면 減少하고 70m²/g 근처에서 安定한 수준에 도달한

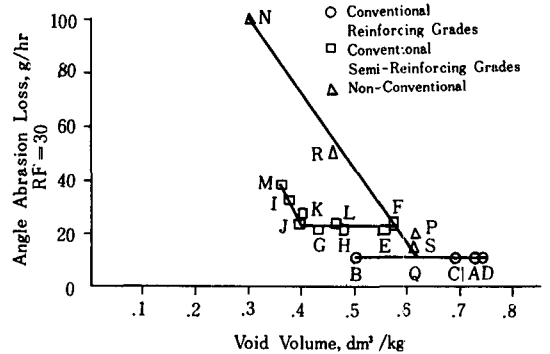


A AX30-23 (42.6)	G N630 (84.4)	M SL-90 (107.4)
B N326 (60.1)	H N660 (79.8)	N MT (162.5)
C N351 (49.2)	I N762-25 (101.0)	P EPC (43.1)
D N358 (50.6)	J N762-30 (99.6)	Q XC-72 (52.7)
E N550 (69.1)	K N774 (96.3)	R EDO (81.5)
F N650 (69.1)	L N787 (86.2)	S EXB (52.2)

() Indicates Loadings, phr, @ RF=30

Fig. 4. Angle abrasion loss vs. N₂ SA RF=30

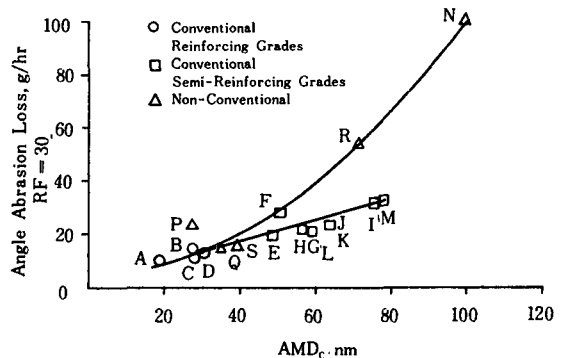
다. 同等한 表面積에서 non-conventional black 은 높은 磨耗抵抗을 나타낸다. 磨耗抵抗의 減少는 Void Volume 0.40dm³/kg까지의 soft grade black에서 얻어지고 그 以後에는 구조와는 無關한 것이 Fig. 5에 나



A AX30-23 (42.6)	G N630 (84.4)	M SL-90 (107.4)
B N326 (60.1)	H N660 (79.8)	N MT (162.5)
C N351 (49.2)	I N762-25 (101.0)	P EPC (43.1)
D N358 (50.6)	J N762-30 (99.6)	Q XC-72 (52.7)
E N550 (69.1)	K N774 (96.3)	R EDO (81.5)
F N650 (69.1)	L N787 (86.2)	S EXB (52.2)

() Indicates Loadings, phr, @ RF=30

Fig. 5. Angle Abrasion loss vs. void volume. RF=30



A AX30-23 (42.6)	G N630 (84.4)	M SL-90 (107.4)
B N326 (60.1)	H N660 (79.8)	N MT (162.5)
C N351 (49.2)	I N762-25 (101.0)	P EPC (43.1)
D N358 (50.6)	J N762-30 (99.6)	Q XC-72 (52.7)
E N550 (69.1)	K N774 (96.3)	R EDO (81.5)
F N650 (69.1)	L N787 (86.2)	S EXB (52.2)

() Indicates Loadings, phr, @ RF=30

Fig. 6. Angle abrasion loss vs. AMD_c RF=30

타난다. 補強性 grade black에서 angle abrasion loss는 carbon black의 구조에 의한 영향을 받지 않는다. non-conventional black은 Void Volume이 增加하면 磨耗 저항이 減少하는 것으로 나타났다. Fig. 6에서 磨耗抵抗과 AMD_c는 conventional black 에

서는 直線關係를 나타내는 반면에 non-conventional black은 AMDc가 增加하므로 磨耗抵抗은 曲線的으로 增加하는 것으로 나타났다.

30RF에서 stress-strain curve는 Fig. 7에서 나타낸다.

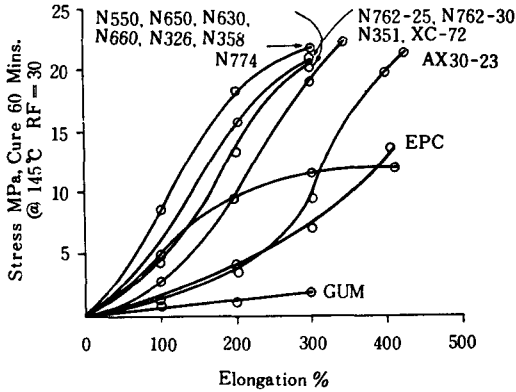


Fig. 7. Stress Strain Curve RF = 30

유사한 curve로 說明된 black을 함께 分類하였다. 이 Fig.에서 작은 粒子크기의 black에서는 낮은 modulus가 나타나고 strain-stress curve의 形相은 gum Compound에서 다르게 나타난다. 20~45 RF에서 RF가 增加 할수록 tensile strength 增加와 elongation이 減少하는 것을 除外하고는 유사한 結果를 나타낸다. Fig. 8에서는 200% modulus와 RF를 그래프로 나타냈다.

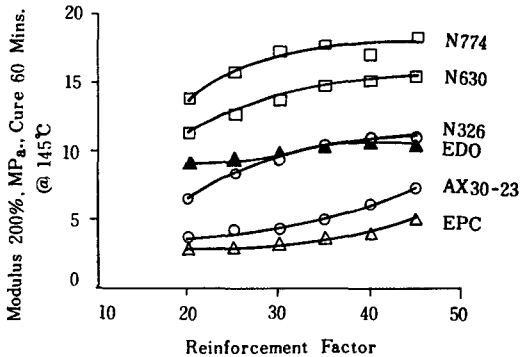
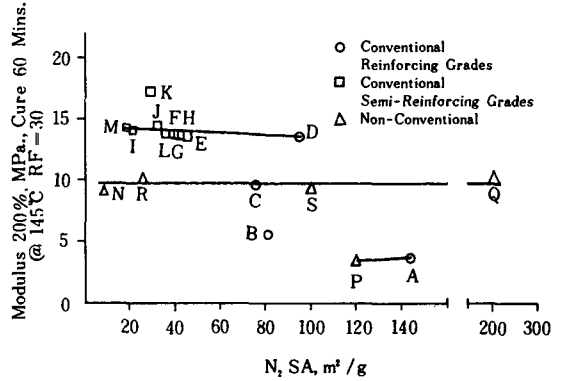


Fig. 8. 200 % Modulus vs. RF

Fig.에서 black의 각 grade는 自己 자신의 獨特한 curve를 갖고 작은 粒子크기의 black은 RF의 범위내에서 낮은 modulus를 나타낸다. 30RF에서 200% modulus와 N₂SA사이의 關係는 Fig. 9에서 나타난다. Fig.에서 modulus는 세部分으로 分離되고 名部分의 modulus는 N₂SA와는 無關係하게 나타나 있다. 類似한 함수관계는 Fig. 10에서도 나타난다.

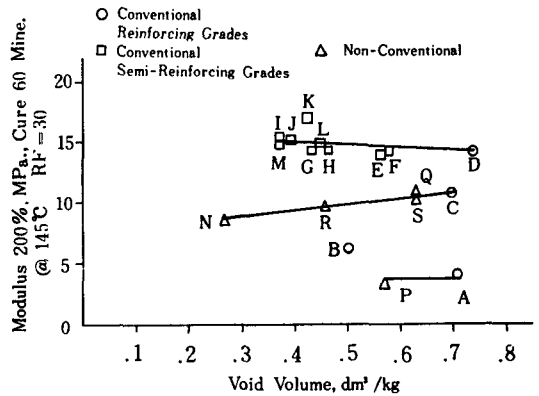
AMDC와 modulus 사이의 關係는 Fig. 11에서 나타난다.



A	AX30-23	(42.6)	G	N630	(84.4)	M	SL-90	(107.4)
B	N326	(60.1)	H	N660	(79.8)	N	MT	(162.5)
C	N351	(49.2)	I	N762-25	(101.0)	P	EPC	(43.1)
D	N358	(50.6)	J	N762-30	(99.6)	Q	XC-72	(52.7)
E	N550	(69.1)	K	N774	(96.3)	R	EDO	(81.5)
F	N650	(69.1)	L	N787	(86.2)	S	EXB	(52.2)

() Indicates Loadings, phr, @ RF = 30

Fig. 9. 200 % Modulus vs N₂ SA, RF = 30



A	AX30-23	(42.6)	G	N630	(84.4)	M	SL-90	(107.4)
B	N326	(60.1)	H	N660	(79.8)	N	MT	(162.5)
C	N351	(49.2)	I	N762-25	(101.0)	P	EPC	(43.1)
D	N358	(50.6)	J	N762-30	(99.6)	Q	XC-72	(52.7)
E	N550	(69.1)	K	N774	(96.3)	R	EDO	(81.5)
F	N650	(69.1)	L	N787	(86.2)	S	EXB	(52.2)

() Indicates Loadings, phr, @ RF = 30

Fig. 10. 200 % Modulus vs Void Volume, RF = 30

Fig.에서 conventional black은 non-conventional black보다 높은 modulus를 갖는데 이것은 表面活性度에 期因되는 것으로 생각된다. modulus는 粒子 크기

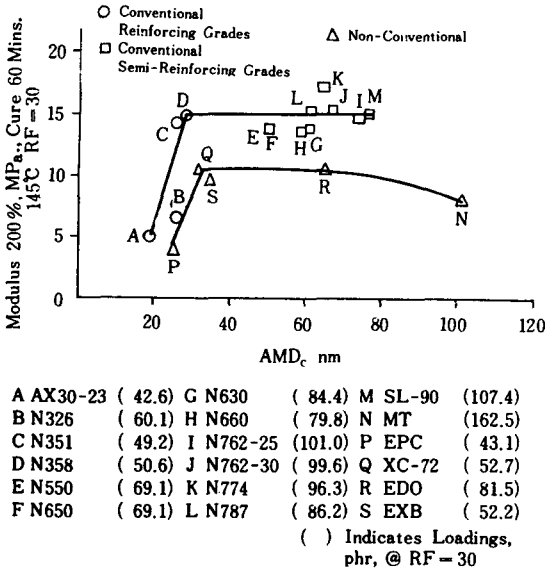


Fig. 11. 200 % Modulus vs. AMD_c, RF = 30

가 30~35nm까지 增加하면 直線의으로 增加하다가 그 후에는 粒子 크기에는 無關係하게 一定한 modulus의 값을 유지한다. non-conventional black에서는 粒子 크기가 70nm를 초과하면 modulus가 減少하는것으로 나타난다. 30RF에서 引張強度와 粒子크기의 關係는 Fig. 12에서 나타난다. Conventional과 non-conven-

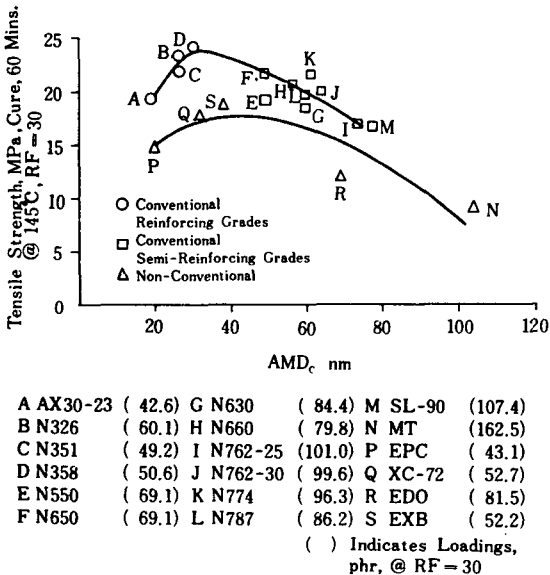


Fig. 12. Tensile Strength vs. AMD_c, RF = 30

tional black의 別度の 關係를 관찰했다. 같은 粒子 크기에서 conventional black은 높은 引張強度를 나타낸다. Fig.에서 引張強度는 粒子크기가 增加할수록 增加되다가 粒子크기가 40nm以上으로 커지면 減少하게 된다. 表面積과 引張強度間의 關係는 Fig. 13에 나타난다. 그것은 conventional과 non-conventional의 分離된 關係를 나타내고 conventional black이 보다 補強性이 있는 것으로 나타나고 있다.

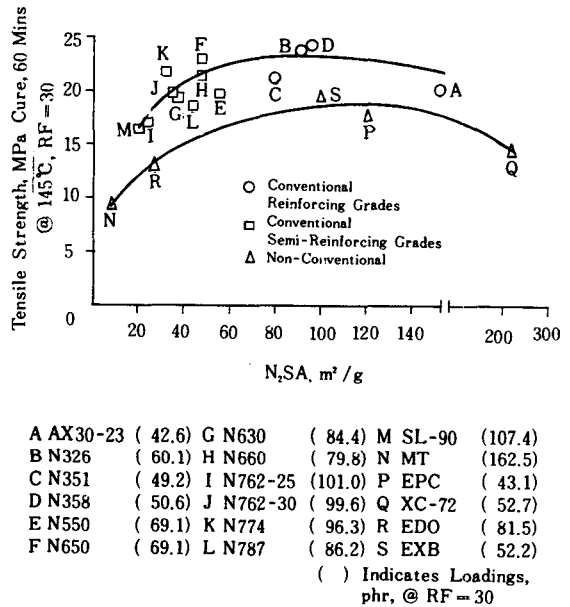


Fig. 13. Tensile Strength vs. N₂ SA, RF = 30

세가지 abrasion, modulus, tensile strength 補強性 性質의 全般的인 試驗에서 粒子크기가 增加하면 磨耗抵抗은 增加하고 modulus는 粒子크기가 35nm까지 增加할 때까지 增加하다가 그 이후는 平衡을 이루고 引張強度는 粒子크기가 增加하면 增加하고 粒子크기가 35nm에 도달하면 最大값을 이루고 그후 점차적으로 減少된다. 그 結果에서 磨耗抵抗과 modulus는 粒子크기에 크게 依存한다고 할지라도 補強性의 척도로서는 適合하지 않다는 것을 나타낸다. Fig. 14는 Shore hardness와 RF의 關係를 나타낸다.

配合量과 hardness사이의 關係는 Fig. 15에서 나타난다. Fig.에 의하면 loading이 增加하면 hardness가 增加한다는 것을 설명했다.

Tuber die swell과 RF사이의 關係는 Fig. 16에 나타난다.

Fig.에서 die swell은 RF가 增加하면 減少한다. 安定

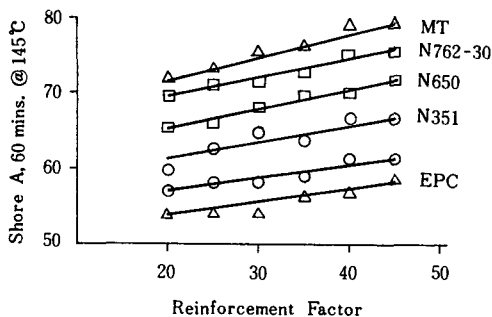
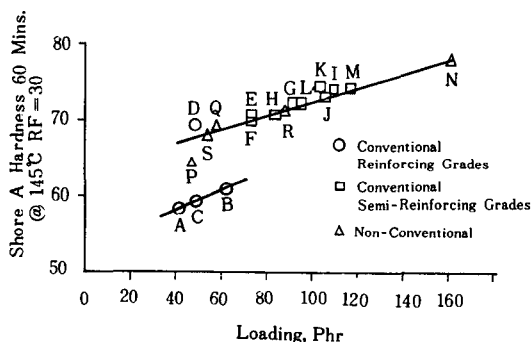


Fig. 14. Shore A hardness vs. RF.



A AX30-23 (42.6)	G N630 (84.4)	M SL-90 (107.4)
B N326 (60.1)	H N660 (79.8)	N MT (162.5)
C N351 (49.2)	I N762-25 (101.0)	P EPC (43.1)
D N358 (50.6)	J N762-30 (99.6)	Q XC-72 (52.7)
E N550 (69.1)	K N774 (96.3)	R EDO (81.5)
F N650 (69.1)	L N787 (86.2)	S EXB (52.2)

() Indicates Loadings, phr, @ RF = 30

Fig. 15. Shore A hardness vs. Loadings, RF = 30

된 die swell의 傾向은 25~30RF 부근에서 얻어진다. die swell과 Carbon black의 Void Volume 및 N SA간의 關係는 Fig.9와 10에서 얻어진다. AMDc와 die swell사이의 關係는 Fig. 17에 나타난다. 그림은 작은 粒子的 black이 높은 die swell을 나타내는 것으로 나타나고 작은 粘子 black은 낮은 modulus를 얻는다. 이것은 loading 效果에 適用된다. 각 particle size black은 일정한 RF를 유지하기 위하여 적은 loading이 要求된다. 이와같이 polymer 농도는 높아지고 낮은 modulus와 높은 die swell이 나타난다.

Pendulum rebound와 RF사이의 關係는 Fig. 18에 나타난다.

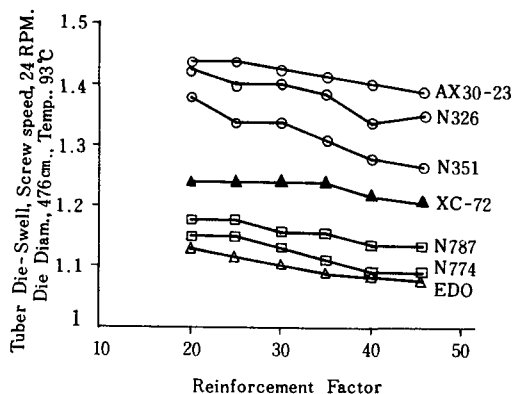
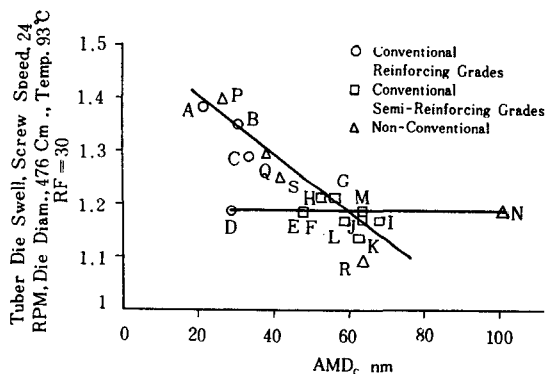


Fig. 16. Tuber die-swell vs. RF



A AX30-23 (42.6)	G N630 (84.4)	M SL-90 (107.4)
B N326 (60.1)	H N660 (79.8)	N MT (162.5)
C N351 (49.2)	I N762-25 (101.0)	P EPC (43.1)
D N358 (50.6)	J N762-30 (99.6)	Q XC-72 (52.7)
E N550 (69.1)	K N774 (96.3)	R EDO (81.5)
F N650 (69.1)	L N787 (86.2)	S EXB (52.2)

() Indicates Loadings, phr, @ RF = 30

Fig. 17. Tuber die-swell vs. AMDc, RF = 30

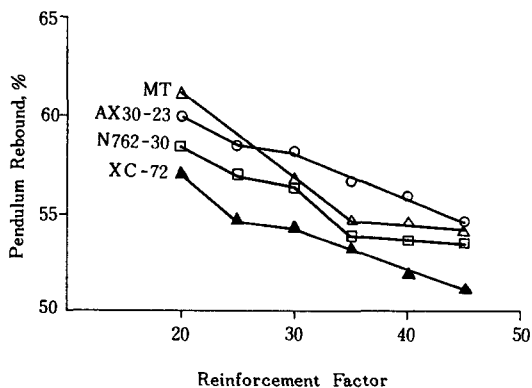
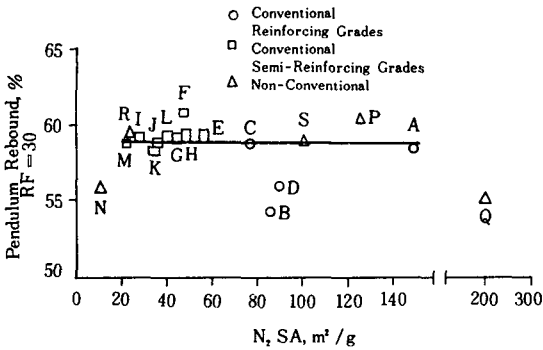


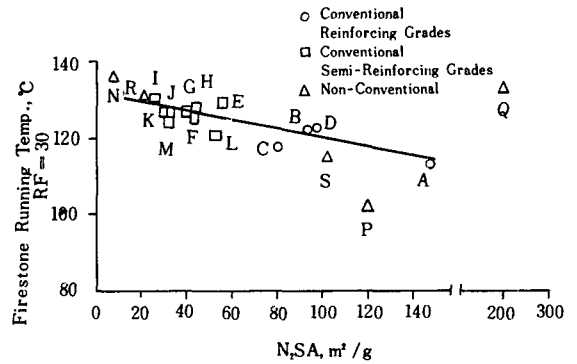
Fig. 18. Pendulum rebound vs. RF



A AX30-23 (42.6)	G N630 (84.4)	M SL-90 (107.4)
B N326 (60.1)	H N660 (79.8)	N MT (162.5)
C N351 (49.2)	I N762-25 (101.0)	P EPC (43.1)
D N358 (50.6)	J N762-30 (99.6)	Q XC-72 (52.7)
E N550 (69.1)	K N774 (96.3)	R EDO (81.5)
F N650 (69.1)	L N787 (86.2)	S EXB (52.2)

() Indicates Loadings, phr. @ RF = 30

Fig. 19. Pendulum rebound vs. $N_2 SA$, RF = 30



A AX30-23 (42.6)	G N630 (84.4)	M SL-90 (107.4)
B N326 (60.1)	H N660 (79.8)	N MT (162.5)
C N351 (49.2)	I N762-25 (101.0)	P EPC (43.1)
D N358 (50.6)	J N762-30 (99.6)	Q XC-72 (52.7)
E N550 (69.1)	K N774 (96.3)	R EDO (81.5)
F N650 (69.1)	L N787 (86.2)	S EXB (52.2)

() Indicates Loadings, phr. @ RF = 30

Fig. 21. Running temperature vs. $N_2 SA$, RF = 30

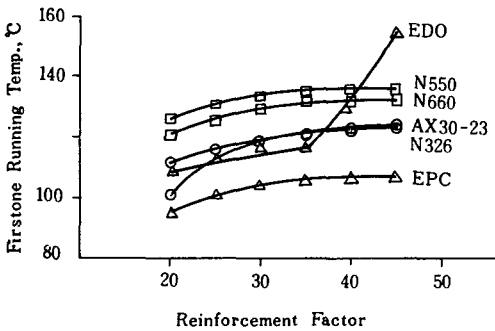


Fig. 20. Running temperature vs. RF

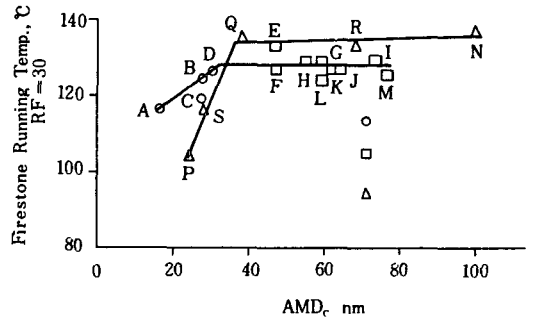
그림에서 rebound는 25~30RF에서 安定化된다. 30 RF에서 rebound와 $N_2 SA$ 의 graph는 直線關係를 나타낸다(Fig. 19).

AMDc와 Void Volume에서도 유사한 關係를 얻는다. Running temperature는 RF가 增加하면 增加한다(Fig20).

Fig. 21에서 running temperature는 表面積이 增加하면 減少하는 것을 나타낸다.

Running temperature와 AMDc사이의 關係는 Fig. 22에서 나타난다.

이러한 그림들은 modulus와 carbon black 特性間의 關係를 알 수 있게 해준다.



A AX30-23 (42.6)	G N630 (84.4)	M SL-90 (107.4)
B N326 (60.1)	H N660 (79.8)	N MT (162.5)
C N351 (49.2)	I N762-25 (101.0)	P EPC (43.1)
D N358 (50.6)	J N762-30 (99.6)	Q XC-72 (52.7)
E N550 (69.1)	K N774 (96.3)	R EDO (81.5)
F N650 (69.1)	L N787 (86.2)	S EXB (52.2)

() Indicates Loadings, phr. @ RF = 30

Fig. 22. Running temperature vs. AMD_c , RF = 30

Loop hysteresis energy loss와 RF사이의 關係는 Fig. 23에 나타난다.

Energy loss는 RF가 增加함으로써 增加된다. Carbon black grade별 性能差異는 rebound와 低發熱性

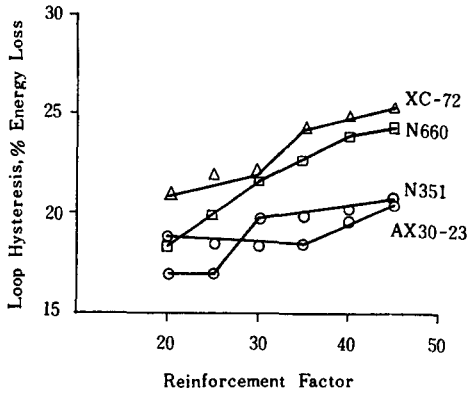


Fig. 23. Loop hysteresis energy loss vs. RF

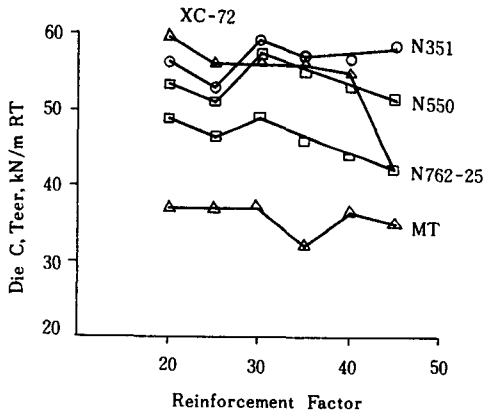
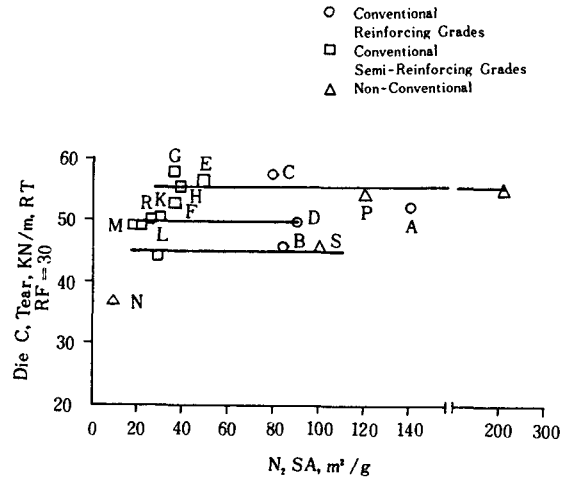


Fig. 24. Die C. Tear vs. RF

에 나타난바와 같이 거의 유사하다. RF와 die C tear사이의 關係는 Fig. 24에 나타난다. 30RF에서 conventional black은 tear resistance가 增加하는 것으로 나타났다. tear resistance와 表面積間의 關係는 Fig. 25에 나타난다. 그림이 直線을 나타내는 것은 앞의 그림과 유사하다. Void Volume은 또한 直線關係를 나타낸다. 100°C에서 72時間 동안 老化시킨 compound의 tear값은 유사한 關係를 나타낸다. Trouser tear test도 die C tear와 같은 유사한 結果를 나타낸다. Fig. 26은 compression set data와 RF에 대한 그림이다. 그림에서 compression set는 RF가 增加하면 減少한다. 이것은 furnace grade black에서 보다 뚜렷함을 알 수 있다. Conventional과 non-conventional black사이에서 直線들이 간격을 유지하면서 變化하는 것이 compression set data와 表面積間의 關係를 Fig. 27에서 관찰되었다.



A	AX30-23	(42.6)	G	N630	(84.4)	M	SL-90	(107.4)
B	N326	(60.1)	H	N660	(79.8)	N	MT	(162.5)
C	N351	(49.2)	I	N762-25	(101.0)	P	EPC	(43.1)
D	N358	(50.6)	J	N762-30	(99.6)	Q	XC-72	(52.7)
E	N550	(69.1)	K	N774	(96.3)	R	EDO	(81.5)
F	N650	(69.1)	L	N787	(86.2)	S	EXB	(52.2)

() Indicates Loadings, phr, @ RF = 30

Fig. 25. Die C tear vs. N₂ SA, RF=30

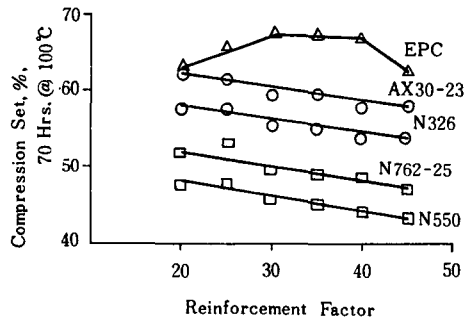
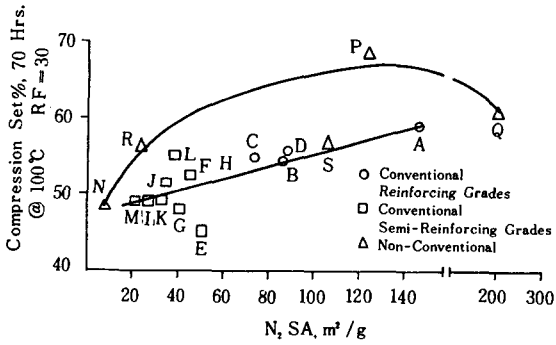


Fig. 26. Compression set vs. RF

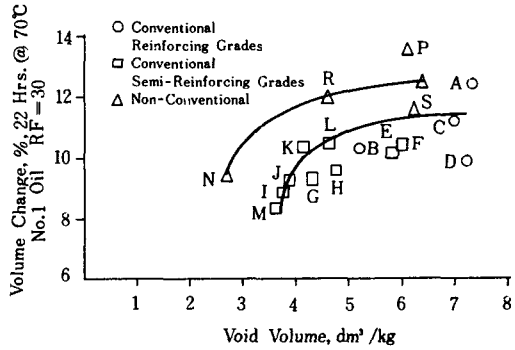
Fig. 28은 여러가지 grade의 volume 變化에 따르는 RF가 多樣하게 變하는 것을 그래프로 나타냈다. 그림에서 Volume 變化는 RF30~35部分까지 減少하다가 그 후에는 무질서한 方向으로 變한다. 30RF에서 volume 變化와 Void Volume 사이의 關係는 Fig. 29에 나타난다. 그림에서 conventional과 non-conventional black의 直線關係가 一定한 간격을 유지하면서 變化한다. Oil흡수는 Void Volume이 增加하거나 配合量이 減少하면 增加된다. 이러한 結果에서 고무性質은 mod-



A AX30-23 (42.6)	G N630 (84.4)	M SL-90 (107.4)
B N326 (60.1)	H N660 (79.8)	N MT (162.5)
C N351 (49.2)	I N762-25 (101.0)	P EPC (43.1)
D N358 (50.6)	J N762-30 (99.6)	Q XC-72 (52.7)
E N550 (69.1)	K N774 (96.3)	R EDO (81.5)
F N650 (69.1)	L N787 (86.2)	S EXB (52.2)

() Indicates Loadings, phr, @ RF = 30

Fig. 27. Compression Set vs. N_2 SA, RF=30



A AX30-23 (42.6)	G N630 (84.4)	M SL-90 (107.4)
B N326 (60.1)	H N660 (79.8)	N MT (162.5)
C N351 (49.2)	I N762-25 (101.0)	P EPC (43.1)
D N358 (50.6)	J N762-30 (99.6)	Q XC-72 (52.7)
E N550 (69.1)	K N774 (96.3)	R EDO (81.5)
F N650 (69.1)	L N787 (86.2)	S EXB (52.2)

() Indicates Loadings, phr, @ RF = 30

Fig. 29. Volume Change vs. Void Volume, RF=30

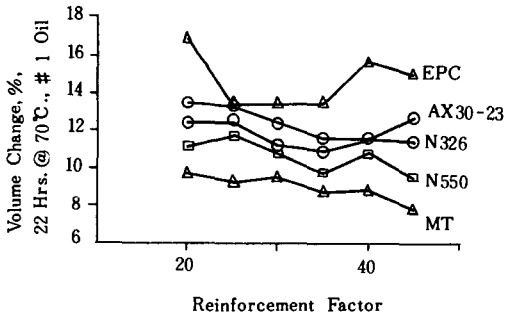


Fig. 28. Volume Change vs. RF

ulus와 carbon black性質間的 關係에 따른다는것을 나타낸다. 간략해서 hysteretic性質(Fig. 19, 21, 22), tear(Fig. 25), Compression set(Fig. 27), Volume 변화(Fig. 29)間的 關係는 modulus와 carbon black 性質間的 函數的인 關係에 따른다. 그 結果에서 abrasion resistance와 modulus는 비록 그것이 particle size에는 크게, loading에는 약하게 依存한다고 할지라도 補強性的 척도로는 맞지않다.

6. non-Black Filler의 特性化

non black filler에서 物理的特性은 furnace grade black과 同一範圍에 存在한다. 5 가지 non-black

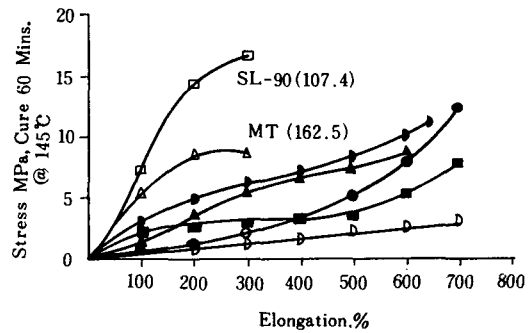


Fig. 30. Stress Strain Curves, RF=30

filler는 가장 補強性이 적은 United SL-90과 thermal black과 對照的으로 評價된다. 30RF에서 stress strain curve는 Fig. 30에 나타난다.

Atomiting Whiting의 curve는 높은 伸長率을 際外하고 gum compound와 유사하다. 그림에서 mercapto-Silane NaCap100은 表面處理안된 Clay Sun-Prex보다 높은 modulus를 나타낸다.

non black filler에 tensile strength는 SL-90과 thermal black 밑에 있지만 신장율은 상당히 높다. Fig. 31은 RF와 200% modulus사이의 函數的인 關係를 나타낸다.

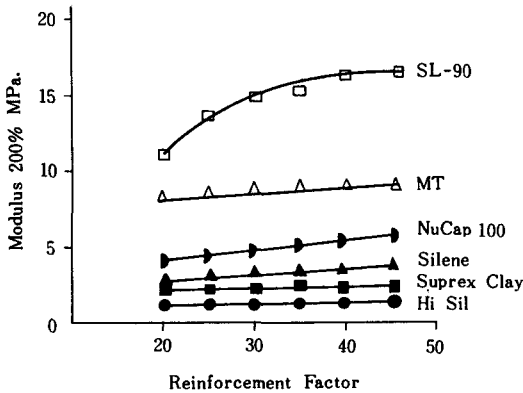


Fig. 31. 200 % Modulus vs. RF

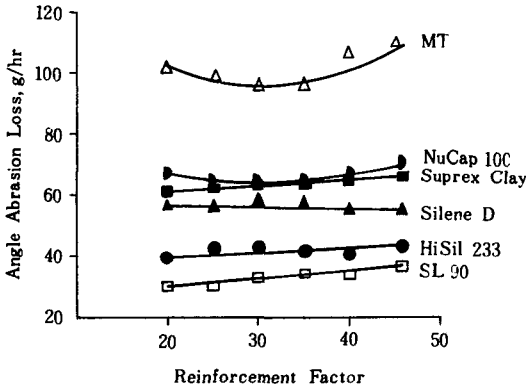


Fig. 32. Angle abrasion loss vs. RF

그림은 non black filler가 black filler보다 낮은 modulus를 나타낸다. RF와 磨耗抵抗間의 關係는 Fig 32에 나타난다.

4개의 non-black filler는 thermal black과 SL-90 간에 存在한다. 表面處理된 clay나 表面處理안된 clay간의 磨耗抵抗은 매우 유사하다. 다른性質의 分析에서 loop hysteresis energy loss는 loading이 增加하면 增加되고 non black filler는 thermal black 혹은 SL-90보다 높은 trauser tear resistance를 나타내는 반면에 die C tear에서는 같은 範圍임은 알 수 있다. Compression set data에서 black filler는 clay와 whiting의 높은 配合量에도 불구하고 낮은 compression set를 나타낸다. 앞에서 言及한 data에서 loading을 一定한 RF를 유지하도록 調整할때 고무性質은 表面積 혹은 粒子크기에 依存한다. 그들은 또한 配合量에 影響을 받는다. non-black filler는 補強性이 가장 적은 black보다 補強性이 적다. 一定 RF일 때 여러가지 準補強性 furnace black에서 고무物性的 相對的인 差異가 적다는 것을 알 수 있다(>35nm).

VII. 結 論

Capillary Rheometer 適用技術은 試驗의 척도로 EPDM을 使用하여 stress의 理想的인 條件下에서 filler의 여러가지 形態를 特定지우는 것에 使用된다. RF가 single factor로서 carbon black의 複合된 特性을 나타내는 것을 입증하였다. 表面活性度의 差異는 配合量 調整으로 多小 보상되는 것으로 나타난다. 그 결과 filler의 添加는 polymer의 粘度를 增加시키고 die swell現象이 觀察되는 本來의 彈性性質을 變化시킨다. SBR 시험配合는 loading의 變化에 따른 compound物性的 민감한 變化를 證明하기 위하여 使用되었으며 그리고 각 grade별 'carbon black과 non-black filler에서 고무들을 比較하기 위하여 使用되었다.

이러한 結論을 근거로하여 다음 結論이 얻어진다.

1) RF30을 부여하기 위해 配合量을 調整하면 同一物性を 얻을 수 있다. furnace carbon black인 경우 100Phr polymer에 30RF로 調整하기 위한 Void Volume과 表面積測定直로부터 다음式을 利用하여 구해진다.

$$\text{Phr} = 178.474 - 172.563(VV) - 1.072(N_2SA) + 1.385(V \times N_2SA)$$

여기에서 Void Volume은 dm^3/kg , 表面積은 m^2/g

2) non black filler는 補強性이 第一 적은 furnace black(SL-90)보다 補強性이 적다. Carbon black과 몇개의 non-black filler의 比較에서 다른 形態의 stress-strain curve를 나타낸다.

non-black filler는 낮은 modulus와 높은 伸長率을 준다.

REFERENCES

1. Philippoff, W. and Gaskins, F. H., *Trans. Soc. Rhe.*, 2, 263(1958)
2. Bagley, E. B., *J. Appp. Phys.* 28, 624(1957)
3. Guth, E. and Gold, O., *Phys. Rev.*, 53, 322(1938)
4. Patel, A. C., *Proc. IRMRA*, 203(1978)
5. Patel, A. C., *Plast. Rub. Proc.*, 5(3), 74(1980)
6. Brown, W. A. and Patel, A. C., *Rubbercon*, 81, 2, G5-1(1981)
7. Patel, A. C. and Byers, J. T., *Elastomerics*, 112 (7), 17(1980)