

CARBON BLACK의 特性 및 構造

李 源 善*

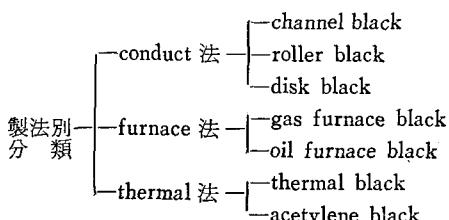
1. 序 言

Carbon black이란 오래된 것이면서도 새로운 科學의 對象이라 하지 않을 수 없다. 왜냐하면, carbon black은 紀元前 부터 Egypt에서 筆記用잉크의 一種으로 使用되었으며 今世紀에 와서는 타이어를 爲始한 各種 고무製品의 補強劑 및 印刷잉크, 塗料 등 color用着色劑로서 그 用途가 擴大되어 實用面에서는 急進展되고 있는 反面 學術的인 面에서는 그 生成機構, 表面의 colloid의 性質 및 고무의 補強理論 등 아직도 많은 未知分野가 남아 있기 때문이다. 換言하면 carbon black이란 學問的으로도 그만큼 어려운 材料로서 興味가 많은 研究對象物이라고 할 수 있다.

여기서는 主로 carbon black의 物理化學的인 面에서의 基本的 性質만을 다루기로 한다.

2. Carbon black의 種類 및 用途

Carbon black의 種類는 그 用途, 製法, 使用하는 原料 등에 따라 여러가지로 分類되고 있으나, 一般的으로는 그 製法에 따라 다음과 같이 分類하고 있다.



Oil furnace法은 現在 世界的으로主流를 이루고 있는 고무補強用 carbon black의 製造法이다. 本法의 開

發로서 世界的으로 carbon black 製造가 可能하게 된 週期的인 製造法이다.

또 現在 使用되고 있는 고무補強用 카본블랙의 種類는 大部分이 oil furnace法에 의해 生產되고 있다.

한편, conduct法 중에서 가장 일반적인 channel法은 1892年 Mc Nutt에 依해 發明된 以來 오랫동안 카본블랙業界에서 王座를 계속 維持해 왔으나, 合成고무인 SBR의 出現과 同時に 漸次 衰退하여 요즘은 原料인 天然가스의 豐貴 및 公害問題 등으로 大部分의 plant 가 世界的으로 閉鎖危機에 處했으며, 只今은 channel black의 用途는 極히一部分에 不過한 color用着色劑에 限定되어 있는 實情이다.

한편 colour用着色劑分野에 있어서도 最近에는 oil furnace方式의 카본블랙으로 漸次 代替되고 있으며, 가까운 將來에는 channel法에 의한 카본블랙은 消滅될 것으로 보인다.

Thermal法은 原料인 炭素源으로는 天然가스를 利用하고 있으며, 燃燒外 热分解를 週期的으로 反復하는 특수한 카본블랙 製造法이다. 特징은 粒徑이 큰 카본블랙을 얻을 수 있다는 것이다.

따라서 고무用 카본블랙으로서의 thermal black은 補強劑로서의 用途보다도 各種工業用고무製品의 充填劑로서의 用途가 더 意味가 強한 것 같다.

Acetylene black도 acetylene를 原料로 한 一種의 thermal法이나 acetylene의 热分解는 다른 原料와 달리 發熱反應이 브로 보통 thermal法인 間歇運轉과는 달리 連續運轉이 가능하다.

Acetylene black의 特徵은 보통의 carbon black과 比較하여 結晶子가 發達되었을 뿐 아니라, structure가 높으므로 電氣傳導性이 좋아서 主로 乾電池用 등으로 使用되고 있다.

* 大韓타이어 工業協會

3. Carbon Black의 3大性質

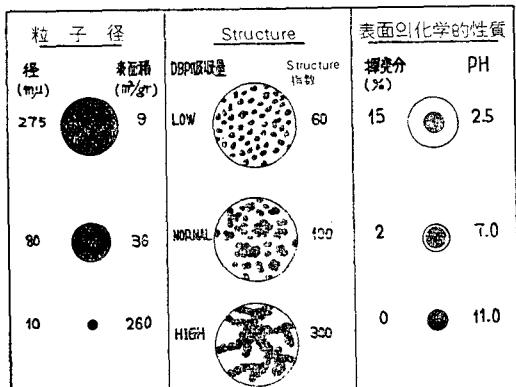
고무用 카본블랙으로서의 補强性能을 決定하는 重要因子로 다음과 같은 3要素를 考慮하지 않으면 안된다.

- ① 粒子徑(表面積)
- ② structure(粒子의 連結, 鎖狀構造)
- ③ 粒子表面의 化學的 性質(酸素含有量의 大小)의 3 가지 要因이다.

各 3要素의 評價法에 대해서는 뒤로 미루고, 어쨌든 이 3要素의 組合으로 各種 카본블랙이 製造되므로 商品名도 多樣化할 수 있다.

粒子徑은 카본블랙의 補强性能을 決定하는 가장 重要한 因子이다. 그러므로 보통 이것을 바탕으로 SAF, ISAF, HAF, FF, FEF, GPF, SRF, FT, MT 등의 商品名이 定하여진다.

Structure란 카본블랙粒子의 連結狀態의大小를 나타내는 카본블랙特有的 專門用語로서,一般的으로 粒子의 연结이 큰 것을 high structure black, 中間程度를 normal structure black, 작은 것을 low structure black라 한다.



[그림 1] 카본블랙의 3大性質

粒子表面의 化學的 性質에 對해서는 고무用 카본블랙의 경우, 具體的으로 말하면 粒子表面에 存在하는 酸素含有量의大小를 말하는 것이다, 보통 挥發分, pH 등으로 評價한다.

이 粒子表面의 化學的 性質이 고무의 補強性에 미치는 影響은 主로 加黃速度의 調整이며, 一般的으로 酸素含有量이 많은 카본블랙을 사용하면 加黃速度가 延遲되는 傾向이 있다.

4. 카본 블랙의 名稱

(1) 舊名稱

各種 카본블랙의 名稱에 대해서는, 그 카본블랙을 配合하여 고무製品, 印刷잉크 등의 最終製品으로 나을 경우, 그 最終製品의 用途에 따른 實用性能을 바탕으로 命名하는 方式이 以前부터 採用되고 있다.

즉, 그 한例를 表示하면 表 1과 같다. 表에서 略稱의 F, C, T는

F : furnace法에 의한 카본 블랙

C : channel法에 의한 카본 블랙

T : thermal法에 의한 카본 블랙

을 意味한다.

고무用 furnace black에 대해서는 SAF, ISAF, HAF, FF, FEF, GPF, SRF의 7種類가 오랜동안 고무用 카본블랙을 分類하는 基本的 名稱으로 되어 있으며, SAF에서 SRF의 順序에 따라 카본 블랙의 粒子徑이 크며, 補強性能도 低下되는 方向이다.

고무用 black에 대해서는 SAF, ISAF, HAF 級의 카본 블랙을 tread black(또는 hard black) 또 FF, FEF, GPF, SRF級의 카본 블랙을 carcass black(또는 soft black)이라고 慣用的으로 부르기도 한다.

(2) ASTM 名稱

ASTM system에 따른 카본 블랙의 命名法의 基本原

〈表 1〉 카본 블랙의 種類와 名稱

	略 称	完 称	語 意
고무用 furnace	SAF	super abrasion furnace	超耐磨耗性
	ISAF	intermediate SAF	準超耐磨耗性
	IISAF	" ISAF	準準超耐磨耗性
	HAF	high abrasion furnace	高耐磨耗性
	FF	fine furnace	微粒性
	FEF	fast extrusion furnace	良押出性
	MAF	medium abrasion furnace	中耐磨耗性

	GPF	general purpose furnace	一般用性
	SRF	semi reinforcing furnace	中補強性
	CF	conductive furnace	導電性
高用 thermal	FT	fine thermal	微粒熱分解
	MT	medium thermal	中熱分解
電池用	acetylene	acetylene black	아세틸렌 블랙
colour用	HCC	high colour channel	高 黑 度
	HCF	high colour furnace	"
	MCF	medium colour furnace	中 黑 度
	RCF	regular colour furnace	低 黑 度

則은 다음과 같다.

① 4자리의 code No.를 使用한다.

② 첫째 자리의 code에는 N 또는 S文字를 붙인다.

N : normal cure rate

S : slow cure rate

보통 oil furnace black에는 N을 붙인다.

③ 둘째자리의 code에는 粒子徑에 따라 0~9의 數字를 붙인다.

粒子徑($m\mu$)	舊名稱
0	1~10
1	11~19
2	20~25
3	26~30
4	31~39
5	40~48
6	49~60
7	61~100
8	101~200
9	201~500

④ 셋째자리, 넷째자리에는 structure 또는 他特性에 따라任意의 數字를 붙인다.

이와 같이 ASTM system에 따른命名法은 처음 두자리의 code는 意味가 있으나 나머지 두자는 別意味 없이 어느정도任意의 數字를 採用하므로 익숙하게 익히기 어려운 점이 있다.

市販 카본블랙의 舊名稱과 ASTM名稱을 表示하면 表 2와 같다.

〈表 2〉 市販 카본블랙의 名稱

ASTM名	舊名稱	表面積(m^2/g)
N110	SAF	125-155

N220	ISAF	110-140
N285	IISAF	100-130
N326	HAF-LS	75-105
N330	HAF	70- 90
N347	HAF-HS	80-100
N339	HAF-HS(NT)	90-105
N440	FF	43- 69
N550	FEF	36- 52
N660	GPF	26- 42
N770	SRF	17- 33
N880	FT	13- 17
N990	MT	6- 9

LS=low structure

HS=high structure

NT=new technology

5. 카본블랙의 結晶構造

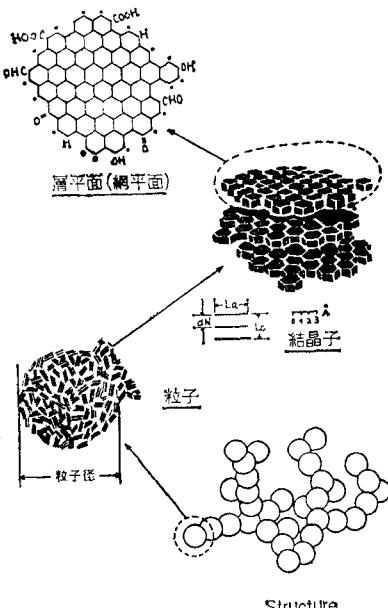
카본 블랙의 結晶構造는 X線回折 등의 方法으로 graphite構造와 類似하다는 것이 以前 부터 알려져 있으나, 最近에는 電子顯微鏡, 특히 高分解能位相 contrast 電子顯微鏡寫眞의 發達로 카본블랙粒子의 内部構造에 관한 研究가 活發히 展開되고 있다.

여기서는 複雜性을 避하기 위해 舊概念이긴 하나 그림 2의 모델에 따라 그概要를 살펴보기로 한다.

먼저 炭素環이 30~40個 総合하여 層平面을 形成하고, 이 層平面이 3~4層 集合하여 結晶子를 構成한다.

이 結晶子가 1,000~2,000個 random하게 配列되어 1個의 粒子를 形成한 後, 이 粒子가 서로 化學的・物理的으로 結合하여 structure를 形成하게 된다. 따라서 이 概念에서는 粒子가 카본블랙의 最終構成單位가 된다.

最近에는 高分解能電子顯微鏡의 發達로 카본블랙의 最終構成單位는 粒子 그 自體가 아니라, 바로 structure 그 自體라고(凝聚體 : aggregate라고함)하는 說¹⁾이 있으나 그에 대해서는 뒤에 나오는 structure項에서 다루어 보기로 한다.



[그림 2] 카본블랙의 結晶構造(모델)

6. 粒子徑(表面積)

카본블랙의 粒子는 電子顯微鏡寫眞에 의해 基本的으로는 球形이라고 眼혀지고 있으며, 이 球形粒子의 直

表 3 粒子徑 및 表面積 測定法

測定原理	測定法	記號	意義
電子顯微鏡法 ²⁾	算術平均徑	d	
	體面積平均徑	d_A	
	粒徑分布	d_A/d	
	電顯表面積	SEM	S_E
N_2 吸着法	BET法 ³⁾	S_{BET}	S_T
	가스크트法 ⁴⁾	S_{N_2}	S_T
	T法 ⁵⁾	$T\text{-area}$	S_E
沃素吸着法	ASTM法 ⁶⁾	IA	S_T
高分子吸着法	CTAB法 ⁷⁾	S_{CTAB}	S_E
浸漬熱法	Harkins-Jura法 ⁸⁾		S_T
着色力法 ⁹⁾	肉眼判定法		
	反射率測定法	TS	S_E

S_T : total surface area

S_E : external surface area

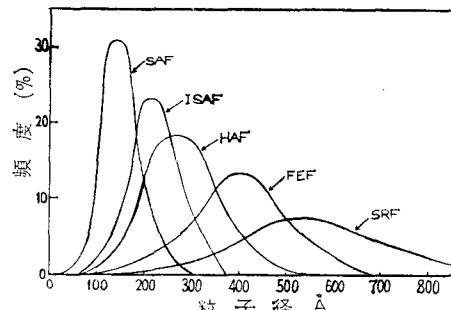
徑(粒子徑) 및 表面積은 카본블랙의 商品名 및 그 補強性能을 決定하는 主要因子라는 것은 이미 說明한 바와 같다.

이 粒子徑 및 表面積은 여러가지 方法으로 評價되고 있으나, 現在 取扱되고 있는 主要方法을 綜合해보면 表 3과 같다.

(1) 粒子徑分布

粒子徑을 求하자면 電子顯微鏡寫眞中의 粒子를 直接計測하는 方法을 使用하여야 되지만 이것은 어디까지나 粒子徑의 平均值이며, 實際로는 어느 程度의 範圍內에 分布되어 있다는 것을 알아야한다.

즉, 카본블랙의 種類에 따라서는 分布가 넓은 것도 있고, 좁은 것도 있으나, 一般的으로는 그림 3에 表示된 바와 같이 平均粒子徑이 작은 카본블랙일수록 分布狀態가 sharp하게 되는 傾向을 알 수 있다.



[그림 3] 카본블랙의 粒子徑 分布¹⁰⁾

一般的으로 表面積平均徑과 算術平均徑의 比 d_A/d 의 大小에 따라 分布의 정도를 推定할 수 있으며, d_A/d 의 比가 큰 카본블랙 일수록 分布 상태가 넓은 것으로 볼 수 있다.

(2) 沃素吸着法

表面積을 求하는 가장 簡便한 方法은 沃素吸着法으로서 製造者側의 品質管理 및 使用者側의 受入検査 등에 機械的으로 使用되고 있다.

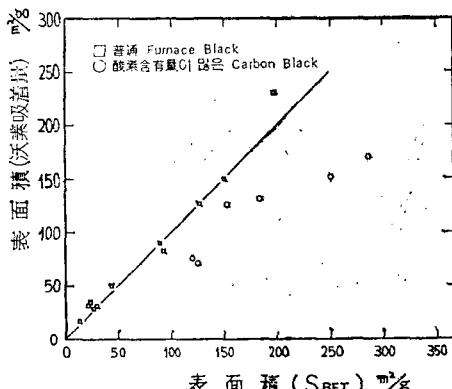
이와 같이 沃素吸着法은 測定法이 簡便하고 또 普通 고무用 furnace black에 適用하는데 限해서는 다른 測定法과의 相關性도 좋아 問題가 없으나 粒子表面의 酸素含有量이 많은 카본블랙을 評價하는 경우에는 그림 4에 表示된 바와 같이 實際의 表面積보다도 작게 나오므로 이點을 注意하지 않으면 안된다.

(3) 全表面積과 外部表面積

表面積을 測定할 때에 注意하여야 할 점은, 그 測定原理에 따라 구한 값이

- 全表面積(total surface area) : S_T
- 外部表面積(external surface area) : S_E

중 어느 것에 該當하느냐가 問題이다.



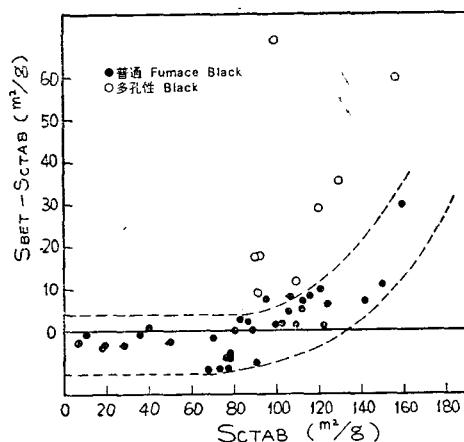
[그림 4] 沃素吸着表面積과 S_{BET} 와의 關係¹¹⁾

카본블랙 表面에는一般的으로 작은 細孔(pore)이 있다고 하므로 全表面積이라 함은 細孔內의 表面積까지 包含되는 것이며, 또 外部表面積이라 함은 細孔內의 表面積은 除外된 것이다. 카본블랙을 補強劑로 고무에 混練하는 경우는 고무와 같은 巨大한 分子는 이 細孔 속으로 들어가지 못하므로 細孔內의 表面은 實際問題에 있어서 有效하게 利用되지 않는다.

그러므로 카본블랙의 外部表面積을 「고무有效表面積」(rubber available surface area)이라고도 한다.

各種 測定法의 S_T , S_E 중 어느 것에 該當되는 지는 表 3에 併記되어 있다.

그림 5는 BET法 表面積과 CTAB法 表面積과의 相關性을 表示한 것인데, 이 그림으로 부터 普通의 furnace black일지라도 表面積이 $100m^2/g$ 以上이 되면 細孔이 나타난다는 것을 理解할 수 있다.



[그림 5] S_{BET} 와 S_{CTAB} 와의 關係⁷⁾

7. Structure

(1) Structure의 定義

카본블랙의 粒子는 單獨으로 存在하는 것이 아니라 葡萄狀으로 連結되어 있다는 것을 電子顯微鏡寫眞으로 資 알 수 있다. 이것을 카본블랙의 structure 또는 鎮狀構造라고 하며, 고무에 配合할 경우 引繼應力이나 押出特性에 큰 影響을 미치는 重要한 因子이다.

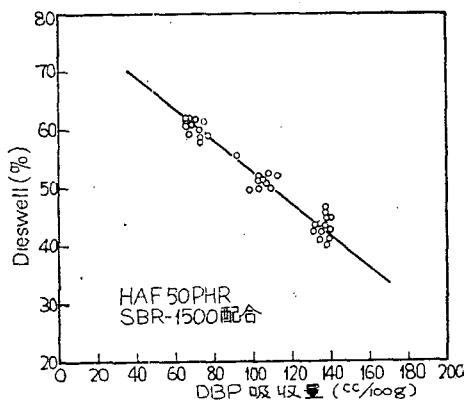
어쨌든 structure란 carbon 粒子가 서로 3次元的으로 繫여서 粒子相互間의 融着, 即 化學的으로 結合된 것과, van der Waals force 등 物理的으로 結合된 것의 二種類가 있는 것으로 알고 있다. 前者は 不可逆의 인結合 상태로서 이것을 1次 structure라 하며, 後者は 可逆의인 것으로 이것은 2次 structure라고 하나, 實際問題에 있어서 이 兩者를 定量的으로 分離하기는 어려운 것이다.

(2) Structure의 評價方法

카본블랙의 structure는 보통 吸油量, 壓縮容積, 光散亂, die swell, 電子顯微鏡寫眞 등에 의해 定量的으로 評價되고 있으나 가장 일貫적으로 採用되고 있는 것이 吸油量測定法이다.

吸油量測定의 原理는 粒子의 相互結合이 큰 카본블랙일 수록 吸油能力이 크다는 現象을 基礎로 한 것인데 보통 油는 DBP(dibutyl phthalate)를 사용하여, absorptmeter에 의해 機械的으로 DBP의 吸收量(DBP值)을 구하는 것이一般的이다. 이 DBP值는 測定法의 簡單하므로 表面積測定에서 沃素吸着法을 利用하는 것과 같이 structure의 評價方法으로 傳例的으로 使用되고 있다.

한편 壓縮容積은 카본블랙을 一定한 壓力으로 壓縮



[그림 6] DBP值와 die swell의 關係¹²⁾

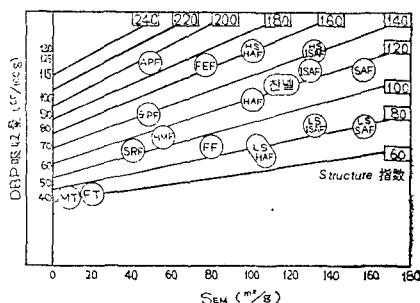
했을 경우, 粒子의 相互結合이 큰 것은 比容積이 커진다는 現象을 應用한 것이다.

또 structure가 큰 카본블랙을 配合한 配合고무는 押出時에 die swell이 작아지는 것을 應用하여, 逆으로 die swell로써 structure의 程度를 評價할 수도 있다. 그림 6은 die swell과 DBP值의 關係를 나타낸 것이다.

(3) Structure 指數

DBP值를 토대로하여 structure를 評價할 경우, structure의 程度가 같다고 할지라도 表面積이 큰 카본블랙은 보다 많은 量의 DBP를 吸收하게 되어 結果의 으로 DBP值가 높아지므로 이 數值만으로는 structure의 정도를 純粹하게 評價할 수는 없다.

그러므로 카본블랙의 表面積을 加味하여 實質의 structure만을 評價하기 위하여 考案된 것이 structure指數의 概念이다. 이것은 粒子徑마다 DBP值의 基準을 定하여 이것을 structure指數 100으로 定義하고 이것을 基礎로 未知의 카본블랙의 粒子徑과 DBP值로 부터 structure指數를 求하는 것이다. 그림 7에 그 一例를 表示하였다.



[그림 7] Structure指數¹³⁾

〈表 4〉

Aggregate의 形態學的 解析結果

種類	ASTM名	粒徑 $d(m\mu)$	表面積 $S_{SEM}(m^2/g)$	容積 $V \times 10^{-3} (m\mu)^3$	Aggregate의 長さ $L(m\mu)$	Aggregate의 幅 $N(m\mu)$	形狀係數 F
SAF-HS	N-166	20.8	131.9	259.5	151.4	37.6	4.03
SAF	N-110	20.4	137.4	179.7	127.4	35.8	3.56
SAF-LS	—	20.7	135.1	133.5	111.9	34.6	3.23
ISAF-HS	N-242	22.1	124.5	295.1	160.4	40.3	3.98
ISAF	N-220	22.5	121.0	261.7	144.6	40.2	3.60
ISAF-LS	N-219	23.3	115.3	181.9	116.0	38.5	3.01
HAF-HS	N-347	26.1	100.1	553.0	203.5	49.6	4.10
HAF	N-330	26.2	99.0	375.5	158.1	46.7	3.39
HAF-LS	N-327	27.2	98.6	220.9	120.0	44.5	2.70

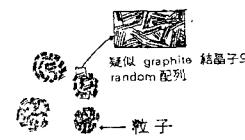
$$F = L/W$$

(4) Structure의 新概念

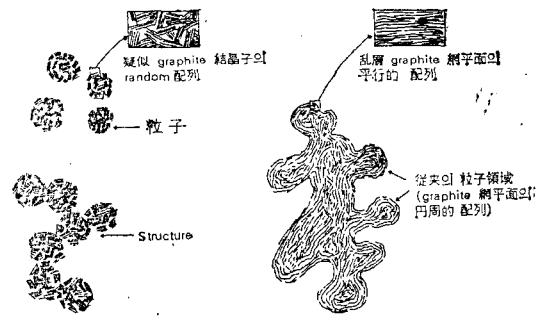
高分解能電子顯微鏡의 出現으로 粒子內部의 微細結晶構造가 解明됨에 따라 카본블랙의 最終構成單位는 粒子가 아니라 structure 그 自體(aggregate)라는 說이 나오게 되자 이 aggregate自體를 形態學的으로 解析함으로써 structure의 程度를 評價하려고 하는 움직임이 最近 活發해지고 있다.

그림 8은 이것을 모델로 나타낸 것이다. 이 說은 結晶子의 配列狀態가 從來의 概念과 같이 random한 것 이 아니라, 亂層 graphite網平面이 aggregate周圍에 따라 平行의 으로 配列되어, 從來의 概念에서 말하는 粒子領域에 있어서는 graphite網平面이 円周에 따라 規則의 으로 配列되어 있다는 것을 根據로 하고 있다.

從來의 概念



新概念



[그림 8] Structure의 新概念

Aggregate를 形態學的으로 解析함으로써 structure를 評價한 一例로서 Hess등의 結果를 表 4에 表示하였다. 이 表에 의해서, structure가 큰 카본블랙은 Aggregate自體의 容積도 크며, 또한 가느다랗고 길게 퍼져 있음을 알 수 있다.

고解釋하고 있다.

8. 粒子表面의 化學的 性質

表 5에 表示된 바와 같이 카본블랙은 純粹한 炭素가 아니라, 水素, 酸素, 黃, 灰分 등 여러가지 成分을 含有하고 있는데, 특히 이 중에서 카본블랙粒子表面의 化學的 性質에 크게 影響을 미치고 있는 成分은 酸素과 水素이다.

水素는 原料 炭化水素가 carbon化 反應時에 脱水素反應이 不完全하게 끝나서 남게 된 것이며 酸素는 카본블랙이 生成된 後에 空氣中の 酸素와 接觸하게 되어 그 表面에 結合된 것이다.

따라서 水素原子는 카본블랙 粒子內部에도 存在한다고 볼 수 있으나 酸素原子는 粒子表面에만 局在化되어 있는 것이 特徵이다.

〔表 5〕 카본블랙의 元素組成¹⁶⁾

種類	C(%)	H(%)	O(%)	S(%)	灰分(%)
MT	99.3	0.3	0.1	0.01	0.3
FT	99.4	0.5	0.1	0.01	0.1
SRF	99.2	0.4	0.2	0.01	0.2
GPF	98.7	0.4	0.2	0.5	0.2
acetylene	99.7	0.1	0.2	0.02	0.0
FEF	98.4	0.4	0.6	0.6	0.2
FF	98.2	0.4	0.4	0.1	1.0
HAF	97.9	0.4	0.7	0.6	0.4
ISAF	97.4	0.4	1.1	0.6	0.5
SAF	97.4	0.4	1.1	0.7	0.5

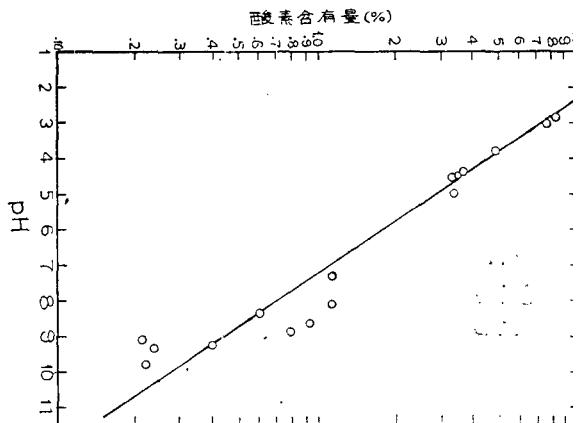
粒子表面에 結合되어 있는 酸素原子는 phenol基, quinone基, carboxyl基, lactone基 등의 酸素含有官能基形으로 存在한다고 하나, 水素原子의 大部分은 層平面을 形成하는 末端의 炭素 6員環에 直接結合되어 있다고 한다.

粒子表面에 存在하는 酸素含有量의 大小는 보통 挥發分 및 pH로 評價되며, 酸素含有量이 높은 카본블랙 일수록 pH值가 낮고 挥發分含有量이 많아진다.

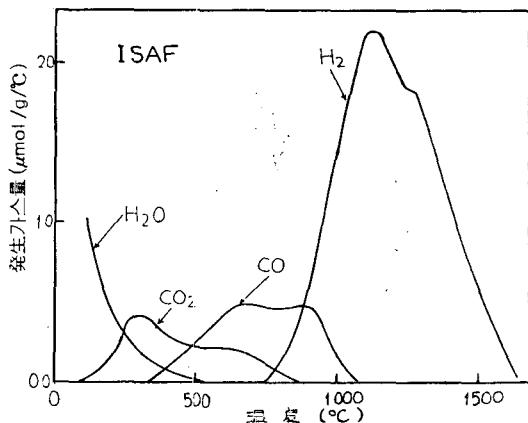
그림 9는 카본블랙의 pH와 挥發分含有量과의 關係를 表示한 것이다.

또 카본블랙을 真空中에서 加熱脫揮시키면 CO₂, CO, H₂ 등의 가스가 發生하나 脱揮溫度와 各gas의 發生量과의 關係는 그림 10과 같다.

CO₂ 가스는 粒子表面의 carboxyl基, lactone基의 分解, CO가스는 quinone基, phenol基의 分解, H₂가스는 炭素6員環에 直結된 水素原子의 脱着에 각각 關係한다.



〔그림 9〕 挥發分과 pH의 關係¹¹⁾



〔그림 10〕 加熱溫度와 가스發生量과의 關係(ISAF)¹⁵⁾

普通 고무用 furnace black에서는 特殊한 酸化 black을 例外하고는 酸素 및 水素의 含有量은 商品名이 달라도 거의 일정하므로 實際問題에 있어서 카본블랙粒子表面의 化學的 性質이 實用面에서 고무의 補強性能에 미치는 影響은 比較的 작다. 단, 酸素含有量의 大小는 이것을 配合했을 경우 配合고무의 加黃速度에微妙한 影響을 미치므로 注意하지 않으면 안 된다.

9. 結論

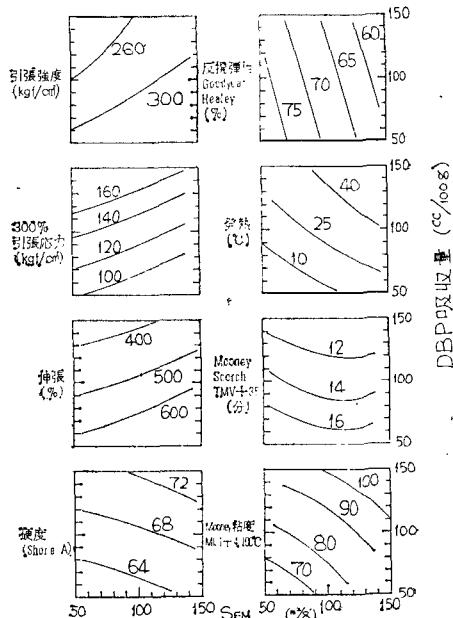
以上으로 카본블랙에 대하여 物理化學的인 面에서의 基本的인 性質을 中心으로 解說해 왔으나, 最後로 카본블랙을 評價할 경우에 基礎가 될 수 있는 主要 colloidal 性質에 대해서 現在市販되고 있는 代表的인 製品들을 綜合해 보면 表 6과 같다.

表 6 市販 카본블랙의 主要 colloidal 特性¹⁷⁾

品種	特性	平均粒子徑 m μ	表面積 (BET)m 2 /g	沃素吸着量 mg/g	DBP吸收量 cc/100g	揮發分 %	pH
S	A	18	163	136	110	0.9	7.6
I	S	23	121	119	112	1.4	7.8
I	I	25	115	106	126	1.2	8.2
H	A	29	88	80	103	1.1	8.0
F		38	67	57	75	1.0	7.0
F	E	46	58	41	112	1.1	7.7
G	P	72	32	25	84	0.9	7.3
S	R	76	28	23	65	1.0	7.5
F	T	90	19	25	26	1.0	8.5

또 그림 11은 카본블랙의 3大 性質 중 粒子徑(表面積) 및 structure가 고무 特性에 어떠한 影響을 미치고 있는가를 等高線을 使用하여 모델 的으로 表示한 것이다.

끝으로 카본블랙은 理論보다도 應用面이 先行되고 있는 매우 複雜한 材料임을 알 수 있다.



[그림 11] 粒子徑과 Structure가 고무 特性에 미치는 影響(NR配合, Carbon 50phr)

參考文獻

- K.A.Burgess, C.E.Scott, W.M.Hess: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 230(1971)
- Carbon Black協會編: Carbon Black 便覽, 圖
- S. Brunauer, R.H. Emmet, E. Teller: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938)
- 向井昭郎: 色材, **44**, 38(1971)
- B. C. Lippen, B. G. Linsen, J.H. de Boer: *J.Catalysis*, **3**, 32 (1964)
- C. W. Snow: *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 1414 (1957)
- J. Janzen, G. Kraus: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 1287 (1971)
- W. D. Harkins, G. Jura: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 919(1944)
- A. I. Medalia, L. W. Richards: *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 233 (1972)
- 松林榮太郎: 石油學會誌, **16**, 381(1973)
- M. L. Studebaker: *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 1400 (1957)
- E. R. Eaton, J.S. Middleton: *Rubber World*, No. 6, 94(1965)
- Columbian Carbon Co.: *Rubber World*, No. 4, 23(1966)
- W. M. Hess, G.C.McDonald: paper presented at a meeting of ASTM D-II Symposium, Philadelphia, Pa., June 1973
- D.Rivin: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 307 (1971)
- 堤和男, 山下晋三, 高橋浩監譯: CarbonBlack, 講談社(1978), p.114
- Carbon Black協會編: Carbon Black年鑑(1979年度版), p. 48

書出版社(1971), p. 174

- 3) S. Brunauer, R.H. Emmet, E. Teller: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938)
- 4) 向井昭郎: 色材, **44**, 38(1971)
- 5) B. C. Lippen, B. G. Linsen, J.H. de Boer: *J.Catalysis*, **3**, 32 (1964)
- 6) C. W. Snow: *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 1414 (1957)
- 7) J. Janzen, G. Kraus: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 1287 (1971)
- 8) W. D. Harkins, G. Jura: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 919(1944)
- 9) A. I. Medalia, L. W. Richards: *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 233 (1972)
- 10) 松林榮太郎: 石油學會誌, **16**, 381(1973)
- 11) M. L. Studebaker: *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 1400 (1957)
- 12) E. R. Eaton, J.S. Middleton: *Rubber World*, No. 6, 94(1965)
- 13) Columbian Carbon Co.: *Rubber World*, No. 4, 23(1966)
- 14) W. M. Hess, G.C.McDonald: paper presented at a meeting of ASTM D-II Symposium, Philadelphia, Pa., June 1973
- 15) D.Rivin: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 307 (1971)
- 16) 堤和男, 山下晋三, 高橋浩監譯: CarbonBlack, 講談社(1978), p.114
- 17) Carbon Black協會編: Carbon Black年鑑(1979年度版), p. 48