

## 충전재-탄성체 복합재료

박 수 진

한국화학연구원 화학소재연구부 책임연구원  
(2002년 12월 2일 접수, 2003년 1월 16일 채택)

### I. 서 론

탄소섬유 등과 함께 고분자 복합재료의 강화제로 널리 사용되어져 온 카본 블랙은 특히 고무 가공체 원가의 절감 및 경도, 강도, 내마모성 등의 기계적 물성을 향상시키는데 중심적 역할을 담당하여 산업적으로 현재에 이르기까지 다양하면서도 많은 응용 범위를 확대해 나가고 있는 재료이다.<sup>1,3</sup> 현재 가장 널리 쓰이고 있는 카본블랙을 충전한 고무 복합재료는 다른 충전재를 충전한 고무 복합재료에 비해 인장강도, 인열강도, 내마모성 등의 기계적 특성과 경도, 강도, 반발탄성, 내탄성 변화율이 높을 뿐만 아니라 내유성, 내약품성, 내수성 등도 우수하다고 알려져 있지만 높은 소수성인 표면성질로 인하여 낮은 젖음성, 고분자 물질에 대한 낮은 접착특성을 나타낸다.<sup>4,5</sup>

카본블랙의 표면 특성은 고무 컴파운드에 따른 기계적 물성 및 동적 성질, 팽윤 특성 등에 직접적인 영향에 관계가 있음에 대한 많은 보고가 있으며, Dannenberg<sup>6</sup>와 Papirer 등<sup>7</sup> 그리고 최근의 Manna<sup>8</sup>와 그의 공동 연구자에 의하여 카본블랙의 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리 및 표면 산화반응 등의 표면성질의 변화에 따른 카본블랙/고무의 복합재료 성질의 증가를 보여주었으며, Medalia<sup>9</sup>와 Kraus<sup>10</sup>는 카본블랙이 고무에 분산될 때 카본블랙의 구조 즉 aggregate내 공극을 고무가 채움으로써 카본블랙과 고무의 컴파운드 충전효과를 보였으며, 이것으로부터 카본블랙이 카본블랙/고무 복합재료에서 고무 매트릭스의 중요성보다는 카본블랙의 중요 역할에 중점을 두어 설명하였다.

따라서, 본 총설에서는 고무의 종류와 충전재-탄

성체 복합재료의 상호작용에 있어서 카본블랙의 특성 및 충전 함량, 그리고 표면처리에 따른 특성의 변화가 충전재-탄성체 복합재료의 기계적 계면 물성에 미치는 영향을 알아보고자 하였으며, 또한 실리카를 충전한 고무 복합재료에 관하여도 알아보려고 하였다.

### II. 본 론

#### 1. 고무의 종류

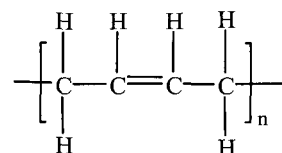
##### 1.1 천연고무

고무는 학문적으로 석유화학에 속하고, 화학적으로는 탄화수소로 표기한다. 천연 생고무는 RSS (Ribbed Smoked Sheets) 또는 NR (Natural Rubber) 이라고도 한다. 1840년 미국에서 유향에 의한 고무 가공법으로 발명을 한 후에 영국에서 고무에 산화제를 가하여 혼합함으로써 고무 탄성체를 개발하였다. 특성으로는 천연고무는 뛰어난 접착성과 타합성고무와의 상용성과 가공성이 우수하며 탄성은 합성고무 보다 매우 커 신축성이 좋은 결정성 고무이다. 또한 인장, 신장율, 경도, 압축영구가 우수하여 많은 충전제로 혼합된다. 그러나 내유성은 약하여 저온에서는 결정이 되는 단점이 있다.

##### 1.2 합성고무

#### (1) Polybutadiene Rubber (BR)

##### 1) 구조



Polybutadiene Rubber (BR)은 천연고무, SBR에 다음가는 범용고무로서 1,3-butadiene을 용액 중합하여 제조한 단중합체로서 cis-1,4, trans-1,4, vinyl 구조의 3가지 결합형태를 가지고 있으며, cis-1,4의 함량에 따라 High cis BR 과 Low cis BR로 분류된다.

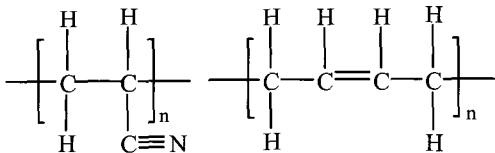
## 2) 특성 및 용도

- **HBR (High cis BR):** High cis BR은 cis-1,4의 함량이 95% 이상인 제품으로 내마모성, 반발탄성, 내노화성, 내수성이 우수하고 2차 전이온도 ( $T_g$ )가  $-100^\circ\text{C}$  정도로 매우 낮아 SBR과 함께 가장 광범위하게 상용되는 합성고무이다.

- **LBR (Low cis BR):** Low cis BR (LBR)은 제조 방법 및 촉매에 따라 cis 결합 함량이 다르며, 탄성이 좋고 14% 정도의 Vinyl 결합 구조를 가지고 있어 반응성이 좋아 주로 가전제품의 Cabine류나 내장재, 완구류 등 일상 생활용품에 널리 사용되는 HIPS (High Impact Polystyrene) 제조시 Base Polymer로서 사용되며 타이어, 벨트, 호호스, 신발, 일 반공업 제품 등에 사용된다.

## (2) Nitrile Butadiene Rubber (NBR, H-NBR)

### 1) 구조



NBR은 유화중합에 의하여 제조된 acrylonitrile과 butadiene의 공중합체로 가장 널리 사용되고 있는 내유성 고무이다.

## 2) 특성 및 용도

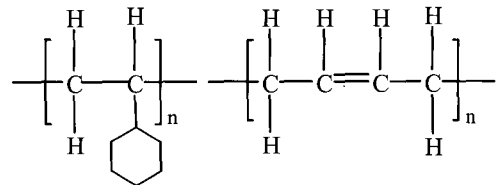
Acrylonitrile 함량 (18~50%)에 따라 최종 제품의 물성치가 달라진다. 따라서, 니트릴 함량이 42~46%의 극고 니트릴, 36~41%의 고 니트릴, 31~35%의 중고 니트릴, 25~30%의 저 니트릴 등으로 분류되며, 니트릴 함량의 증대에 따라서 내유성, 내마모성, 기계적 성질이 향상되지만 내한성, 신장성, 탄성은 저하된다. NBR 고무는 다른 탄성체에 비해 좋은 기계적 성질 (mechanical properties) 과 높은 내마모성 (wear resistance)를 갖고있으나 내오존성 (ozone resistance)은 좋지 않다. 인쇄용 롤, 내유성

호스, 자동차용 부품 등에 널리 사용된다.

- **H-NBR:** HNBR은 초기 NBR 폴리머 분자구조에서 이중결합부분이 수소화(Hydrogenation)된 것으로 우수한 기계적 특성 (인장강도, 내마모성 등)을 갖고 있어 자동차 연료 시스템, 탄화수소계 및 디젤 연료, 냉매 R-11, R-12, R-13, R-134a, 산화방지제, 유압유, 오일 첨가제, 오존, 뭍은 산과 염기, 오존 등에 저항성이 크다.

## (3) Styrene Butadiene Rubber (SBR)

### 1) 구조



부타디엔과 스타이렌을 저온유화중합하여 만든 공중합체로 합성고무중 가장 일반적으로 사용되는 범용고무이다.

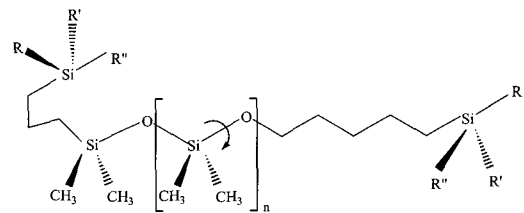
## 2) 특성 및 용도

천연고무에 비하여 내마모성, 내열성이 우수한 장점과 가황이 평탄하고 안정된 스코치 (scorch)성과 용이한 가공성 등 폭 넓게 사용이 가능한 물성을 지니고 있으며, 타이어, 신발, 고무호스, 벨트 등 대부분의 고무제품에 사용된다.

- **SSBR (Solution SBR):** Alkylolithium 촉매를 사용하여 Styrene과 Butadiene을 유기용매 중에서 반응시키는 용액 중합법으로 제조된 제품으로서, 유화중합에 의한 SBR에 비하여 가공성, 점탄성, 저온특성이 우수하다. 또한 Styrene 함량, Micro 구조, 분자량 등을 적절히 조화시킬 수 있어 용도에 따라 적절한 제품을 선택할 수 있는 장점이 있다.

## (4) Silicone rubber

### 1) 구조

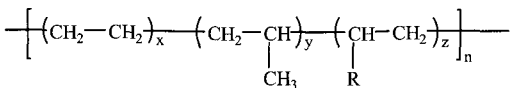


2) 특성 및 용도

일반 범용으로 널리 쓰이고 있는 실리콘 고무는 어떠한 형태의 다른 탄성체 소재와도 비교할 수 없는 안정된 화학구조를 가지고 있으며, 부식성이 없고 산화되지 않는 화합물로서 내열, 내한, 전기 절연, 화학적 안전성, 내마모성, 광택성, 풍부한 탄성 등 여러 가지 특성을 갖추고 있어 고도의 신뢰성과 안정성을 요하는 방위산업 및 항공산업, 자동차와 그 응용분야에서 널리 쓰이고 있다. 또한 실리콘 고무는 자체의 우수한 전기적 특성으로 고도의 전기전자 산업에서도 널리 응용되어 쓰이고 있으며, 가스나 열기의 투과율이 커서, 공기의 투과율은 폴리에틸렌의 약 100배, 일반합성고무의 10~20배의 값을 나타내며 화학적 합성, 반응 및 컴파운딩 기술에 의해 자유롭게 물리적, 전기적 특성(초절연, 초내열, 초난연 등)을 부여할 수 있는 첨단 소재이다. 그리고 우수한 탄성을 갖고 있는 실리콘 고무는 탄성을 요하는 부품에 사용될 경우에 탄성을 고려해서 설계하지 않아도 좋을 만큼 우수한 특성을 가진다.

(5) Ethylene Propylene Terpolymers (EPDM)

1) 구조

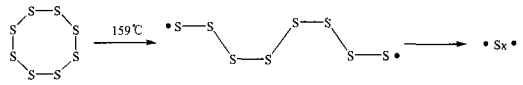


2) 특성 및 용도

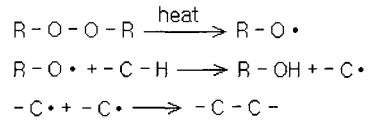
EPM/EPDM은 Ethylene, Propylene, Non-conjugated Diene으로 이루어진 합성고무로 sulfur, peroxide, phenol resin, 방사선 등으로 가황할 수 있으며, 특히 diene은 sulfur 가황이 가능하도록 하기 위한 것이다. EPM/EPDM은 내오존성, 내후성, 내열성, 내용제성 등이 뛰어나고 다른 합성고무에 비하여 비중이 작으며, 충전재, 오일등의 고충전이 가능하여 경제성이 매우 뛰어난 합성고무이다. EPM/EPDM은 자동차용 body sealing, 타이어 튜브, 호스, 벨트, 전선, 각종 공업용품, 기타 polyolefin 개질제 등 넓고 다양한 용도로 사용되어지고 있다.

3) 가교방식의 구조

① Sulfur 가교

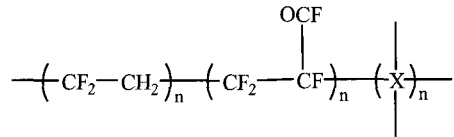


② Peroxide 가교



(6) Fluoro Elastomers (FKM)

1) 구조



단위 모노머 중에 평균하여 1개 이상의 불소원자를 함유하는 모노머의 중합 또는 공중합에 의하여 만들어진 합성고무를 말한다.

2) 특성 및 용도

결합에너지가 큰 불활성 결합구조인 C-F 결합 때문에 불소고무는 현재 실용화되어 있는 고무재료 중에서는 Perfluoroelastomer (과불화탄성체) 다음으로 내열성, 내화학성이 가장 우수하여 시일, 타이어프레임, 호스, 로울 등의 특수한 공업재료에 사용된다. 그리고 다량의 불소를 함유하고 있으므로 연소가 어려우며, 자기소멸성을 가지고 있으며, 기름, 연료유, 윤활제, 지방족, 방향족탄화수소, 탄화수소용매 등에 뛰어난 저항성을 가지며, 내산소성, 내일광성, 내가스 투과성이 좋으며, 내후성, 내오존성에는 고무 중 최고이다.

이 외에도 TPU, EU, PUR 우레탄 고무와 ACM, ANM 아크릴 고무 등이 있다.

2. 고무 첨가제/배합제

2.1 종류

(1) 가교제 (cross-linking agent)

선상고분자 화합물의 분자를 서로 화학결합시켜서 그물구조를 취하기 위한 물질을 말한다. 고무

의 경우 가황제에 해당되지만 최근 황 이외의 많은 종류가 있기 때문에 가황제를 가교제에 포함하여 부르기도 한다. 최근에는 유기과산화물 (Organic Peroxide)이 고무, 실리콘 고무의 대표적인 가교제 및 경화제로 쓰인다.

- Peroxide를 이용한 elastomer의 가교가 유허경화에 대하여 갖는 장점

- ① 배합이 용이하다.
- ② Peroxide compound 의 저장 안정성이 우수하다.
- ③ 가황시간이 짧다.
- ④ 금속, PVC 등과 접촉시 가교된 제품의 색상 변화가 없다.
- ⑤ Blooming 현상이 없다.
- ⑥ 포화 및 불포화 고무의 동시 가교 가능하다.
- ⑦ 고무와 폴리에틸렌 및 폴리올레핀과의 동시 가교가 가능하다.
- ⑧ 경도 및 강도조절을 위하여 첨가된 중합성 가소제나 기타 첨가제와의 공중합이 가능하다.

#### (2) 실리콘 경화제 (Silicone Curing Agent)

실리콘고무 화합물의 분자를 서로 화학결합 시켜서 그물구조를 취하기 위한 물질로 가교제, 경화제의 일부분이다. 유기과산화물 (Organic Peroxide)이 실리콘고무의 대표적인 가교제 및 경화제로 쓰인다.

#### (3) 공가교제, 가교조제 (Tri-Functional Monomers or Co-crosslinking agent)

Tri-functional 모노머는 높은 가교 밀도를 주는 매우 반응성 높은 모노머이며 자유 라디칼 중합반응에서 빠른 경화 반응을 얻을 수 있는 첨가제이다.

#### (4) 촉진제 (Accelerator)와 가황촉진제 (Vulcanization Accelerator)

- 촉진제: 화학반응의 시간을 단축하기 위하여 가해지는 물질임.

- 가황촉진제: 가황촉진제는 노화방지제와 함께 대표적 유기고무약품으로, 원료고무에 탄성을 부여하기 위해 가황공정에 투입되어 가황속도 촉진 및 고무물성 증진에 기여하는 필수화학 첨가약품으로 타이어, 튜브, 벨트류 및 각종 고무제품 제조에 사용되며, 사용량은 원료고무 사용량을 기준으로 0.5-1.5 phr (원료 고무 100 part 기준시 약품사용

량) 사용한다.

#### (5) 노화방지제 (Antioxidant)

노화방지제는 산화방지제와 같은 작용을 갖는 것이 많기 때문에 산화방지제라고도 한다. 노화방지제는 노화현상의 주요 인자인 산소에 의해서 자동 산화되는 연쇄반응을 정지시키는 작용을 한다. 따라서 노화가 시작되기 전에 가하는 것이 효과적이며, 연쇄반응이 특히 활발히 일어나는 고온하에 서나 햇빛이 비치는 경우에는 효과가 적다. 노화방지작용 외에 고무에 대한 용해도가 커야 하고, 휘발성이 작고 고무에 대하여 비활성이어야 하며, 가황을 저해하지 않아야 하는 등의 조건이 필요하다. 페놀류, 방향족 아민류가 사용되는데, 페놀류는 제품을 오염시키지 않으므로 빗갈이 연한 제품에 사용되나, 노화방지효과는 아민류만 못하다. 방향족 아민류는 각종 합성고무에도 유효하며 널리 사용되고 있다.

#### (6) 충전제 (Filler)와 보강충전제

- 충전제: 강도나 내구성 등의 전반적인 모든 성질을 개선하기 위해 기초재료에 가해지는 물질 또는 증량, 증용, 제품의 코스트 절감 등을 목적으로 하여 첨가하는 탄산칼슘, 클레이 등의 불활성 물질을 말한다.

- 보강충전제: 충전제 중 증량의 목적이 아닌, 고무에 배합하여 가황고무의 물리적 성질(내마모성, 인장강도 등)을 향상시키는 목적의 충전제를 보강충전제라 한다.

#### (7) 분산제 (Dispersing Agent)

하나의 상중에 다른 물질이 미립상으로 분산하고 있는 상태를 말하며 액체중에 액체가 분산하고 있는 것을 유탁액 (emulsion), 액체중에 고체가 분산하고 있는 것을 현탁액 (suspension)이라고 한다. 고무의 경우는 배합제를 고무중에 균일하게 분산시키는 것을 분산이라고 하고 이러한 분산을 촉진시키는 물질을 분산제라고 한다.

#### (8) 안료 (Pigment)

물, 용제 등에 녹지 않는 착색한 미분체이며, 염료와는 달리 어떤 형의 크기를 가지고 있으므로, 화학적 성질과 함께 물리적 성질도 여러 가지로 다르다. 안료는 크게 무기안료와 유기안료로 나누

며 각각 목적에 따라서 전색제 또는 플라스틱 등에 분산하여 도료, 인쇄잉크, 섬유, 플라스틱, 고무 등의 착색에 사용된다.

### 3. 카본블랙 (Carbon Black)

#### 3.1 카본블랙의 분류

카본블랙은 용도와 제법 그리고 원료 따라 고유한 물리적 특성을 갖으며, 카본블랙의 수요량 중 가장 많은 양을 차지하며 고무 배합에 사용되어 보강성 및 여러 가지 특성을 부여하는 고무용 카본블랙은 Furnace와 Thermal 카본블랙 등이 이에 해당되며 입자 크기에 따라 Hard/Soft Black, High/Low Black, Tread/Carcass Black 이라고 구분 명명한다.

#### (1) 고무용 카본블랙

##### 1) Grade 별 특성에 따른 분류

① Hard grade (Tread): 타이어의 도로 장차면에 주로 사용함.

② Soft grade (Carcass): 타이어의 측면부분에 주로 사용함.

2) ASTM (American Standard Test Method) 분류 기준에 따른 분류 Table 1.

3) 고무의 특성에 대한 카본블랙의 구조 및 비표면적의 영향 Table 2.

또한, 안료로서 신문잉크, 일반 인쇄잉크, 도료, 그리고 플라스틱 등에 흑색 착색제로 사용되는 카본블랙은 color용 카본블랙으로 총칭하며 입자경, 표면 화학적 특성, 흡유량 등 그 밖의 많은 특성에 의해서 구분된다. Channel Black은 흑색도에 따라서 High Color Channel (HCC), Medium Color Channel (MCC), Low Color Channel (LCC) 등으로 구분되며, 잉크와의 작용에 따라 Long Flow Channel (LFC), Medium Flow Channel (MFC) 등으로 명명된다.

#### (2) 특수용 카본블랙 (HI-BLACK)

특수용 카본블랙은 흑색착색제로서 산업용 페인트, 코팅, 플라스틱 및 섬유용 착색제, 각종 인쇄물 및 신문 인쇄용 잉크 등에 주로 사용되고 있으며, 또한 전자부품의 전도성 소재, UV 차단제로서 산업부문 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있다.

**Table 1. ASTM 분류 기준에 따른 카본블랙의 분류**

ASTM CODE	일반 명칭	입자경 (nm)
N100	SAF (Super Abrasion Furnace: 초내마모성)	11~19
N200	ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace: 준초내마모성)	11~19
N300	HAF (High Abrasion Furnace: 고내마모성)	26~30
N400	XCF (Extra Conductive Furnace: 초전도성)	31~39
N500	FEF (Fast Extruding Furnace: 양압출성)	40~48
N600	GPF (General Purpose Furnace: 범용성)	49~60
N700	SRF (Semi Reinforcing Furnace: 중보강성)	61~100
N800	FT (Fine Thermal: 미립열분해)	101~200
N900	MT (Medium Thermal: 중립열분해)	201~500

**Table 2. 고무의 특성에 대한 카본블랙의 구조 및 비표면적의 영향**

Influence	Increasing structure	Increasing specific surface area (Decreasing particle size)
Dispersion	△	▽
Mooney-Viscosity	△	△
Die Swell	▽	=
Extrusion Rate	~	▽
Stress at 300% Elongation	△	=
Tensile strength	~	△
Elongation at Break	▽	↓
Resilience	=	▽
Shore Hardness	△	△
Compression Set (CS)	=	△
Abrasion Resistance	↑	△
Heat Build-up (HBU)	~	△
Tear Resistance	▽	△

△: increase, ▽: decrease, ↑ ↓: slight effect, =: no influence, ~: ambiguous effect

**Table 3.** 카본블랙의 입자크기와 구조에 따른 물성 비교표

Small ← Particle size → Large			Low ← Structure → High		
Darker	Jetness	Lighter	Darker	Jetness	Lighter
Harder	Dispersibility	Easier	Harder	Dispersibility	Easier
Stronger	Tinting strength	Weaker	Higher	Loading Capacity	Lower
Browner	Undertone	Bluer	Higher	Gloss	Lower
Higher	Viscosity	Lower	Lower	Dispersibility	Higher
Slower	Wetting	Faster	Faster	Wetting	Slower
Higher	Electro-conductivity	Lower	Lower	Electro-conductivity	Higher

### (3) 도전성 카본블랙 (KETJEN BLACK EC)

#### 1) 개요

Ketjenblack EC는 매우 우수한 도전을 때문에 일반적인 다른 카본블랙과는 매우 다른 물리적 성질을 갖는 카본블랙이다. Ketjenblack EC의 이러한 성질은 전도성을 얻기 위한 컴파운딩시에 특별한 장점을 갖으며, 배합 시에 원하는 물성을 얻기 위하여 비교적 자유로운 컴파운딩 조제 선택이 가능하다.

#### 2) 특성

- ① 타 소재에 전도성 부여 매우 우수
- ② 혼합시 도전성 감소 없음
- ③ 불순물 함량 극소

#### 3) 적용분야

① 정전기 방지 목적 (대전 방지제): 하우징, 카세트, 전기제품의 기계적 부품, 차량용 연료 탱크, 화학용제용 호스, 컨베이어 벨트, V-벨트, 안전화, 복사기용 롤러, 폭발방지용 용기, 통합회로 포장재 (IC package)류, 보관창고, 트레이, 컨테이너, 필름 통, 비디오 또는 오디오의 마크네틱 테이프, 컴퓨터실의 카펫 뒷판 등에 적용된다.

② 반도전성 (Semi-conductive) 및 도전성예의 적용: 반-도전성 (Semi-conductive) 컴파운드-가교된 폴리에틸렌 케이블 (crosslinked polyethylene cable), 점화 (ignition) 케이블, 통신케이블, 차세대 스토리지 배터리 (Zn-Br type and Zn-Cl type) 등에 적용

된다.

### 3.2 카본블랙의 구조 및 특성

카본블랙의 형태는 꼬인 흑연 층으로 성장 중심을 둘러싼 구형으로 배향된 구조를 하고 있다. 각 층의 크기는 매우 다양하나 특별히 표면근처에 있는 것들은 양방향으로 수백 Å에 달하여 이 층들은 성장하고 있는 한 성장중심에서 다른 성장중심으로 뻗어나갈 수 있으며 때로는 모여서 사슬이나 나선형 구조를 이루기도 한다. 또한 작은 구역 안에서 몇 개의 흑연 층 부분이 평행하게 서로 같은 거리를 두고 배열된 구조를 이루고 있다.

카본블랙의 구조 형성은 Figure 1에 나타난 바와 같이 입자의 생성과정, 응집 형성과정, 그리고 표면 관능기의 생성과정으로 설명할 수 있다. 입자의 생성과정은 방향족 중질유가 고온 열 기류 (1,600~2,000°C) 내부로 분사되면 원료가 기화되어 분해-축합의 과정을 거쳐 분자량이 큰 탄화수소로 축합된다. 이 과정에서 생성된 핵을 중심으로 유적 형성, 성장 반응에 관계한다. 이와 같이 성장합체과정을 거친 유적이 최종 단계에서 단시간 (millisecond)내에 탄화되어 카본블랙이 생성된다. 카본블랙의 구조 형성에 관한 것은 아직 명확하게 규명되지 않았지만 알려진 이론에 의하면 입자 생성과정에서 형성된 핵에 축합 다환 탄화수소가 연속적으로 응집하며 성장하는 과정에서 유적간에 융착되어 1차 구조 (primary 또는 persistent structure)를 형성하며, 또한 이미 형성된 구조에 물리적인 충돌로 부착 형성 과정으로 약한 2차 구조 (secondary structure)가 생성된다고 보고되었다.

카본블랙 표면에는 여러 종류의 관능기가 존재하는 것으로 반응 공정중의 고온 연소 가스 중에서 이차적인 반응을 통하여 생성된 것이며 물리-화학적 성질 및 전기-화학적 특성에 지대한 영향을 미친다. 표면에 생성되는 화학종은 대부분 산소 또는 수소와 결합된 관능기로 Figure 2와 Table 4에 나타내었다.

### 3.3 카본블랙의 특성에 따른 고무 보강성

카본블랙의 특성에 따른 고무보강성에 관한 실험으로 가장 오랫동안 사용된 것은 인장강도 (tensile

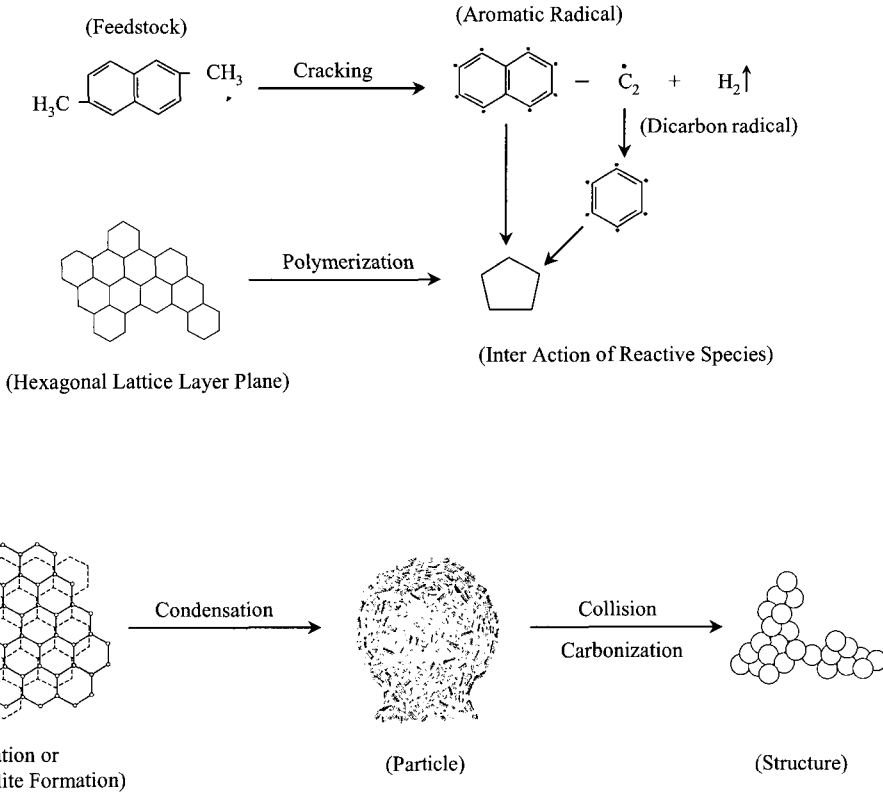
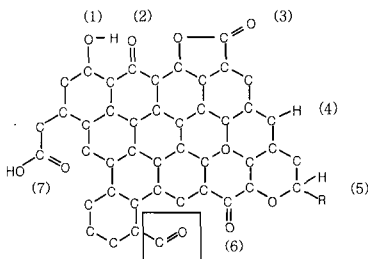


Figure 1. 카본블랙의 생성과정.



(1) Phenol group, (2) Ether group, (3) Lactone group, (4) Inactive H, (5) Chromene group, (6) Pyrone group, (7) Carboxyl group

Figure 2. 카본블랙의 표면관능기.

Table 4. 카본블랙 표면에 존재하는 여러 표면 결합 화합물

Surface group	Description
>COOH	Strong acid, Carboxylic
>OH	Weak acid, Phenolic or Hydroquinone
>=O	Quinones and nonacidic groups containing one oxygen
>CO <sub>2</sub>	Lactones and nonacidic groups containing two oxygens
>-H	Carbon bonded Hydrogen

strength)와 파단 신율 (elongation at break)로 시험편이 끊어질 때까지의 최대 하중과 신장을 구하여 다음 식으로 각각 구한다.

$$T = \frac{F}{A} \tag{1}$$

$$E = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \tag{2}$$

여기에서,  $T$ 는 인장강도,  $F$ 는 최대 하중,  $A$ 는 시험편의 단면적,  $E$ 는 파단신율,  $L_0$ 는 하중을 가하지

않았을 때 시편에 표시한 눈금거리, 그리고  $L_1$ 은 절단될 때의 눈금 사이의 길이로 각각 나타낸다.

충전재의 비표면적, 구조, 그리고 화학적 표면성질은 복합재료의 균열 형성 및 전파 등의 정도를 결정하는 요인으로써 기계적 고유 물성에 많은 영향을 준다. 그러나 카본블랙이 복합재료의 최종 기계적 물성에 미치는 영향은 위의 실험만으로는 충분하다고 볼 수 없다. 그 이유는 외부로부터의 전달 에너지가 복합재료의 결합재로부터 충전제로 전이될 때 충전제 및 결합재 각각의 고유물성보다는 그들 사이의 계면에 의하여 최종 물성이 좌우된다고 사료되기 때문이다. 다시 말하면 충전제 또는 결합재 각각은 주로 내부의 강한 화학적 결합을 이루고 있는 것에 반하여 그들 계면은 약한 물리적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘은 그 물리적 결합의 정도에 의존될 것이기 때문이다. 이러한 이유에서 많은 연구자들은 Griffith<sup>11</sup>의 이론을 기준으로 adhesion-tearing energy를 구하여 카본블랙과 고무 간의 계면 결합 에너지를 구하였다.

$$G_{mc} = \frac{2\lambda_s^2 F}{t} \quad (3)$$

여기에서,  $F$ 는 측정된 힘이고  $t$ 는 시편의 두께, 그리고  $\lambda_s$ 는 팽윤비이다.

#### 4. 충전제-탄성체 복합재료

복합재료의 충전제는 결합재와의 계면에서 입자의 크기 또는 비표면적, 입자의 구조 및 불포화 원자가 또는 말단의 종류 등과 같은 표면의 물리화학적 성질에 영향을 받는다고 알려져 있다. 즉, 충전제와 결합재의 계면에서 작용하는 물리적 결합의 정도에 따라 복합재료의 물성이 결정되기 때문에 충전제에 대한 표면처리 및 결합재의 개질에 따른 비표면적, 분산성, 극성도, 관능기의 유무, 결정화도, 표면 자유에너지/엔탈피, 산-염기 반응, 상용화도, 에너지 분포, 임계구동 에너지, 그리고 표면 비균일성 등과 같은 물리화학적 특성 변화에 대한 고찰이 매우 중요하다. 따라서, 고분자의 충

전제로 주로 사용되지만 다른 물질과의 친화력보다는 응집 현상이 일어나 다른 매질이나 고분자 매트릭스에 쉽게 분산되지 않는 카본블랙의 단점을 개선하기 위하여 많은 연구자들에 의해 여러 표면처리기술 방법이 연구되어져 왔다.<sup>12,13</sup>

표면을 변화시켜 재료가 갖는 성능을 향상시키거나 새로운 기능을 부여하는 표면처리 방법은 접착성, 분산성, 염색성, 친수성 또는 소수성, 투과성, 용해안정성, 내후성, 전기전도성 및 생체적합성과 같은 물리 화학적 성질을 변화시키는 것으로 잘 알려져 있다.<sup>14-17</sup> 표면 활성화 또는 특성화 시키는 방법에는 주로 약품이나 용매를 써서 화학반응을 이용하는 weak boundary layer의 제거, 팽윤층 형성, 에칭, 또는 coupling agent의 결합 등이 있고 또한 진공에서 원자나 분자 또는 이온 등을 이용하여 표면 처리하는 표면 산화반응 방법 등이 있다.

물리적 표면처리 기술 중 특히, 코로나나 플라즈마는 여러 종류의 에너지와 입자 (전자, 원자, 라디칼, 이온, 여기된 분자나 원자)를 고체 표면에 작용시켜 고체간의 접착성, 젖음성, 그리고 생체 접합성 등과 같은 새로운 기능 부여하거나 확대가 가능하므로 실질적인 응용분야에 적용되어 연구되어져 왔다.<sup>18,19</sup>

충전제/엘라스토머 복합재료의 경화반응은 액체에서 고무상태 그리고 고체 상태까지의 변형을 포함하고 있으며, 매트릭스 안의 화학반응은 가교를 진행시키며 네트워크를 생성시키기 때문에 복합재료의 반응속도는 다양한 경화공정을 갖는 물질들에 크게 의존한다. 그리고 복합재료의 경화공정은 대개 오토클레이브 안에서 고온/고압, 승온/등온 등의 조건을 거치면서 이루어지기 때문에 결합재만의 경화반응 속도로는 이러한 복잡한 경화공정을 이해하는데 한계가 있다. 따라서, 충전제가 포함된 복합재료의 경화동력학을 고찰하는 일은 매우 중요하며, 경화반응 모델에서 승온, 등온 조건은 모두 정량적으로 만족시킬 수 있어야 한다.

따라서 본 장에서는 카본블랙의 표면처리에 따른 물리-화학적 표면 특성 변화가 카본블랙/고무 복합재료의 경화 거동 및 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 또한, 고무와의 캄파운



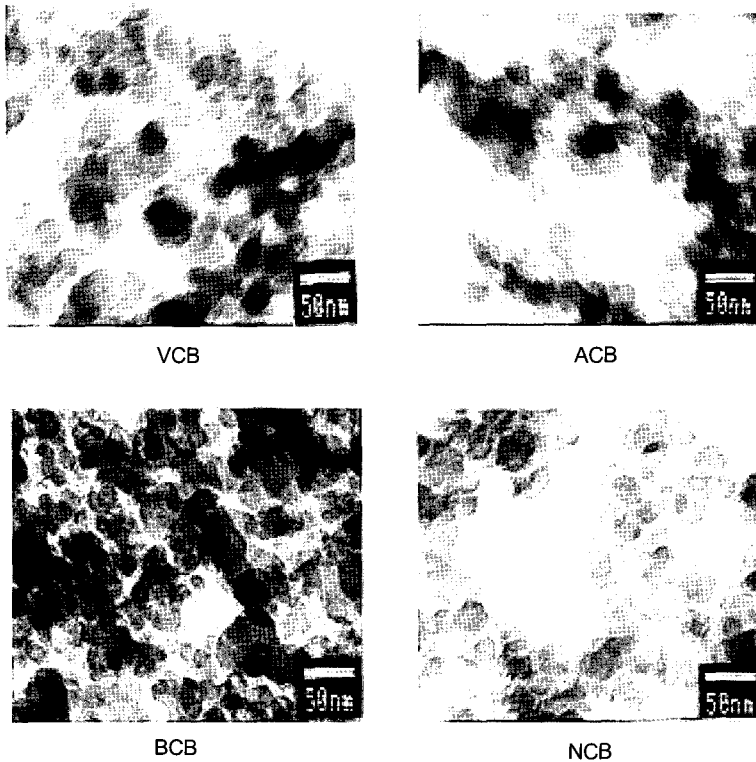


Figure 3. 화학적 표면처리 후의 카본블랙의 TEM 사진.

드로 사용되고 있는 실리카의 표면개질에 따른 실리카 충전 고무계 복합재료의 기계적 물성 변화에 관하여도 논의하였다.

4.1 표면처리에 따른 충전제-탄성체 복합재료의 물성 변화

(1) 화학적 표면처리의 영향

1) 카본블랙/고무 복합재료의 모폴로지

카본블랙/고무 복합재료 공정은 혼합, 분산, 분포 및 가소성의 네 단계로 구성되어 있다. 10~100  $\mu\text{m}$  크기의 agglomerate를 형성하고 있다가 카본블랙은 각각의 공정을 거치는 동안 분산단계에서 외부로부터 받은 물리적 힘에 의해 1  $\mu\text{m}$  이하의 agglomerate를 이루게 된다. 고무에 분산된 카본블랙의 agglomerate 크기는 초기 카본블랙의 aggregate 크기에 많은 영향을 받는다. 이에 Figure 3에서 aggregate의 발달을 보인 산처리한 ACB는 카본블랙/고무 복합재료의 구조에서 보다 큰 agglomerate을 형

성하고, 한편 염기성 관능기가 발달한 BCB 또는 무극성 용매로 처리한 NCB는 처리하지 않은 VCB보다 작은 agglomerate를 형성하는 것을 알 수 있다. 이는 BCB와 NCB로 처리한 카본블랙의 표면은 각각 염기성과 무극성의 발달을 가져와 agglomerate 형성보다는 분산성이 우수하기 때문이라 사료된다.

2) 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 계면 특성

파괴기구에 의한 물리적 범칙은 파괴가 진행되는 동안 필요한 에너지를 기초로 하며 고무재료에서 균열 성장은 이동하는 균열 끝 부근에서 비가역적 과정이 일어나게 되며 이것은 유용한 탄성에너지로부터 보충해야 할 에너지 손실로 이어지게 된다. 이에 파괴가 진행되기 위한 유용탄성에너지는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$G = - \left( \frac{\partial W}{\partial A} \right) \tag{4}$$

여기서  $W$ 는 시편에 저장된 총 탄성 에너지이고  $A$ 는 파괴에 의해 생성된 새로운 표면적이다. 그리고 시편이 일정한 길이  $l$ 로 고정되어 일을 하지 않는다는 것을 전제로 하며  $G$ 는 변형에너지 방출속도 (strain energy release rate), tearing energy, 접착에너지 (adhesion energy), 또는 파괴에너지 (fracture energy) 등으로 알려져 있다.

Figure 4는 시편 중앙부에서 발생하는 크랙 저항성에 대한 정보를 쉽게 볼 수 있는 tearing energy를 나타낸 결과이다. 최근에 보고된 바에 의하면, 충전재의 표면과 주위의 고분자 사이의 계면에서 응력의 전달이 원활하지 못하면 그 입자들은 고분자 모체 내에서 입자크기 만큼의 기공 (void)의 역할을 하게 되며 이로 인하여 충전재/고분자 복합재료는 기계적 물성이 급격히 감소하게 된다.<sup>20</sup> 본 실험 결과에서 CB/BR는 화학적 표면처리에 따라 응집 현상이 발달됨에 따라 고분자 기재 내 기공 부피를 증가시켜 카본블랙/고무 복합재료의 균열 또는 파단 현상을 가져와 기계적 물성 중 tearing energy가 감소한다고 사료된다. 반면에 BCB/BR와 NCB/BR에서 분산력의 향상은 VCB/BR 보다 기공 부피가 감소하여 고분자 기재의 가교밀도를 증가시켜 tearing energy가 증가한 것으로 사료된다.<sup>21</sup> 또한 BCB/BR는 화학적 표면처리로 발달된 염기성 관능기와 분쇄 과정 중 발생한 자유 라디칼 결합으로 카본블랙과 고무 사이 접착력이 NCB/BR보다 더욱 증가한 것으로 해석할 수 있다.<sup>20</sup>

(2) 전기화학적 표면처리의 영향

1) 카본블랙의 표면특성 변화

탄소 표면의 관능기는 최종 복합재료에서 고분자 기재와의 물리-화학적 결합을 형성하여 복합재료의 기계적 물성을 향상시키는 중요한 요인 중의 하나이므로 전기화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 표면변화를 표면 염기도의 방법으로 측정하였다. Figure 5는 전기화학적 표면처리의 전류세기에 따라 카본블랙의 표면 산도와 염기도를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 전류 세기가 1 A로 증가할 때 표면 산도는 감소되고 가장 큰 표면 염기도는 크게 증가하며 이후, 강한 전류 세기에 대해 감소하는 것을 볼 수 있다. 초기 1 A로 전류

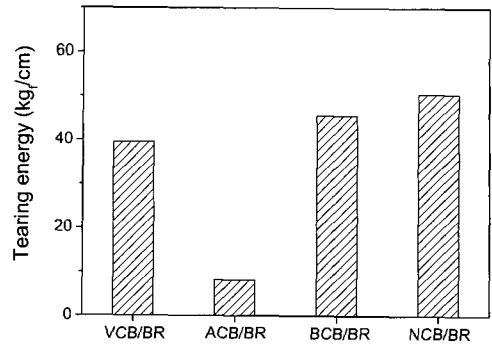


Figure 4. 카본블랙의 화학적 표면처리에 따른 카본블랙/고무 복합재료의 tearing energy.

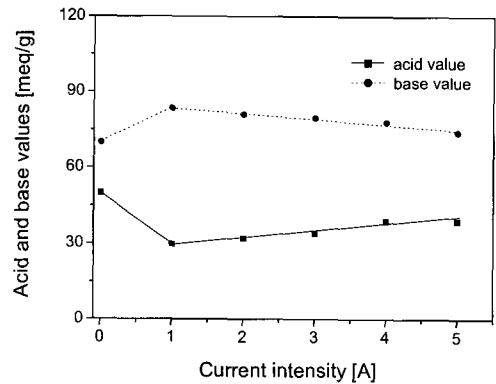


Figure 5. 카본블랙의 전기화학적 표면처리에 따른 표면 산도 및 염기도 변화.

세기를 증가시키기에 따라 염기성 용액으로 전기화학적 표면처리한 경우 염기 관능기가 증가되나, 반면에 강한 전류 세기에서 표면 처리는 산화반응에 의한 hydroxyl과 carboxyl 그룹과 같은 산성 관능기의 발달로 표면 염기도가 감소된 것으로 사료된다. 반면에 강한 전류 세기에 의한 전기화학적 표면처리는 카본블랙의 표면 염기도 증가와 일정한 관계가 없음을 확인 할 수 있었다.<sup>22</sup>

2) 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 계면 특성

충전재의 특성에 따라 많은 영향을 받는 기계적 계면 물성 (tearing energy, GIIIc)을 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 전류 세기가 1 A로 증가함에 따라 tearing energy가 증가하다가 1 A 이상의 강한 전류에서는 감소하는 거동을 보인다. 최근에 보고 된 바에 의하면,<sup>23</sup> 충전재의 표면

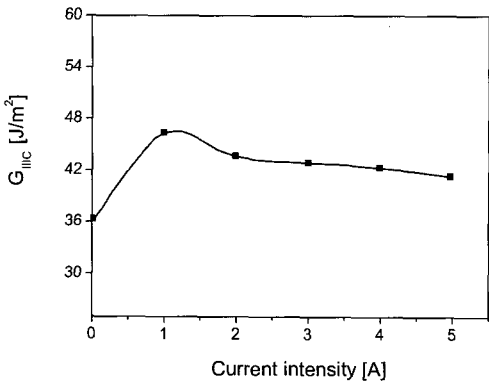


Figure 6. 카본블랙의 전기화학적 표면처리에 따른 카본블랙/고무 복합재료의 tearing energy.

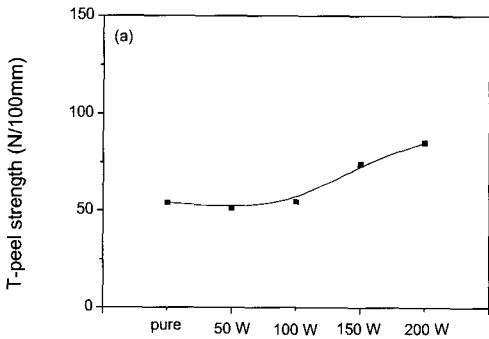


Figure 7. 코로나 방전 처리에 따른 카본블랙/고무 복합재료의 접착박리강도.

과 주위의 고분자 사이 계면에서 응력의 전달이 원활하지 못하면 카본블랙 입자들은 고분자 모체 내에서 입자크기 만큼의 기공 (void)의 역할을 하게 되며 이로 인하여 충전재/고분자 복합재료는 그 기계적 강도가 감소하게 된다고 알려져 있다. 본 실험에서는, 1 A의 전류 세기에서 표면 처리한 CB-1는 고무 분쇄 과정 중에 발생한 자유 라디칼 (free radical)이 염기성 용액으로 전기화학적 표면 처리한 카본블랙의 표면에 형성된 염기성 관능기와 결합으로 카본블랙과 고무 사이 접착력 증가로 기계적 계면 물성이 증가되었음에 사료된다.<sup>24</sup> 반면에 염기성 용액으로 전기화학적 표면 처리한 카본블랙은 전류 세기가 증가됨에 따라 강한 산화 반응으로 형성된 hydroxyl 및 carboxyl 그룹과 같은 산성 관능기가 증가되어 충전재 표면과 주위의 전

자 받게 (electron acceptor)성인 고분자 기재 사이의 계면에서 원활한 응력 전달이 이루어지지 못해 카본블랙/고무 복합재료의 균열 또는 파단 현상을 가져와 기계적 계면 물성 중 tearing energy가 감소된 것으로 사료된다.

(3) 코로나 방전 처리의 영향

1) 카본블랙/고무 복합재료의 접착 특성

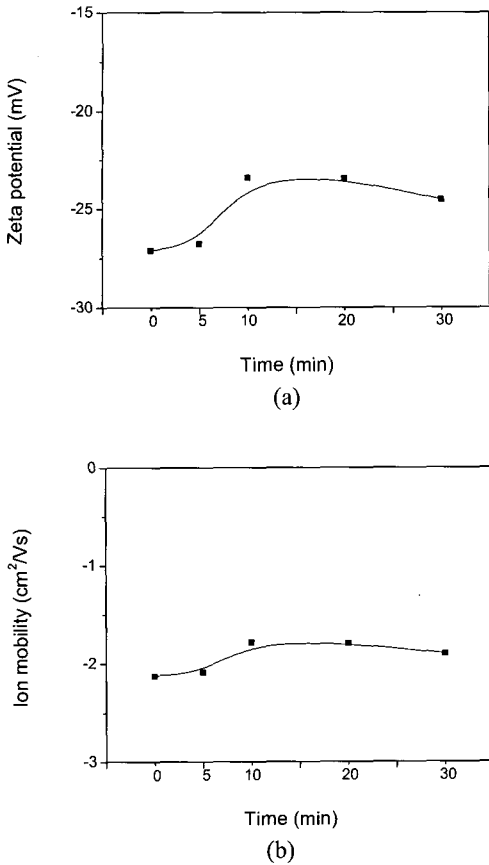
접착이 일어나는 기구는 기계적 맞물림 (mechanical interlocking), 화학적 결합 (chemical bonding), 물리적 결합 (physical interaction)의 세가지로 크게 나누어진다. 대부분의 경우 이 세가지 접착기구가 모두 작용하여 부착물 사이의 접착을 가능하게 한다. 그러나 물질의 젖음성이 나쁜 경우 분자간의 접촉이 이루어지지 않아 우수한 접착력을 나타내기 어렵다고 알려져 있다.<sup>25</sup> 이러한 접착특성이 코로나 처리에 따라 어떻게 변화하는지를 T-Peel 방법을 통하여 접착박리강도를 측정하여 알아보았다.

Figure 7은 코로나 표면 처리에 따른 카본블랙/고무 복합재료의 접착특성인 접착박리강도 (peel strength)를 나타낸 결과이다. 코로나 출력에 따라 복합재료의 박리접착강도 또한 증가하였으며 코로나 출력이 150 W 이상에서 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 코로나 처리에 따른 복합재료 표면에 극성 관능기의 발달로 인하여 고분자의 표면자유에너지를 증가 시켜 다른 물질에 대한 젖음성이 향상되고 또한, 복합재료 표면에 도입된 하이드록시기와 카르복시기가 접착제의 에폭시링 또는 -OH 기와 공유결합을 형성하여 접착력의 증가를 나타낸 것으로 사료된다. 특히 코로나 출력 150 W 이상에서 높은 박리접착강도를 나타낸 것은 코로나 출력이 증가할수록 코로나 방전 밀도가 높아져 복합재료표면에 관능기의 발달이 증가됨에 따라 접착력 또한 향상되었던 것으로 사료된다.

(4) 플라즈마 처리의 영향

1) 카본블랙의 표면 특성에 미치는 영향 (O<sub>2</sub> 가스 사용)

입자의 표면전위를 나타내는 제타전위는 콜로이드입자가 분산되어 있는 용액에 외부로부터 전장을 걸어 입자가 전극을 향하여 이동한다. 이때의



**Figure 8.** 산소 플라즈마 처리에 따른 카본블랙 표면전하의 변화: (a) 이온 이동도 (ion mobility), (b) 제타전위 ( $\xi$ ).

속도는 입자의 하전에 비례하기 때문에 그 입자의 영동속도를 측정하여 구할 수 있다. 이러한 제타전위는 표면흡착, 표면처리된 미립자의 분산, 응집, 안정성 및 입자의 기능성 제어의 지표로서 알려져 있다.<sup>26</sup>

Figure 8은 산소 플라즈마 처리에 따른 카본블랙 표면전하의 변화를 이온 이동도 (ion mobility)와 제타전위 ( $\xi$ )를 측정한 결과이다. 본 연구에서는 굴절율 ( $n$ )의 용매에 분산시킨 시료에 파장 ( $\lambda$ )의 laser 광을 조사하고, 산란각 ( $\theta$ )으로 검출할 때의 영동속도 ( $V$ )와 Doppler-Shift량 ( $\Delta\nu$ )의 관계는 다음의 식으로 나타내었다.

$$\Delta\nu = \frac{2Vn\sin(\theta/2)}{\lambda} \tag{5}$$

윗 식에서  $n$ 은 용매의 굴절율,  $\theta$ 는 검출각도를 나타낸다. 여기에서 얻어진 영동속도 ( $V$ )와 전장 ( $E$ )에서 전기이동도 ( $U$ )를 얻을 수 있다.

$$U = V/E \tag{6}$$

전기 이동도 ( $U$ )에서 표면 전위 즉 제타전위 ( $\xi$ )를 Smoluchowski의 (7) 식을 사용하여 구하였다.<sup>27</sup>

$$\xi = \frac{4\pi\eta U}{\epsilon} \tag{7}$$

여기서  $\eta$ 는 용매의 점도,  $\epsilon$ 는 용매의 유전율, 그리고  $U$ 는 전기 이동도 ( $U = \text{영동속도}/\text{전장}$ )로 각각 나타낸다.

실험 결과, 미처리된 카본블랙에 비해 표면처리한 카본블랙이 제타전위와 이온이동도가 증가되었다. 이는 산소 플라즈마 처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 극성 관능기 중 카르복시기나 하이드록시기와 같은 산성 관능기의 증가로 인해 음의 전하를 나타낸 제타전위가 증가한 것으로 사료된다. 앞의 표면산도결과에서 살펴보았듯이 처리시간이 증가할수록 표면산도 즉, 산성 관능기의 증가로 인해 제타전위 또한 증가한 반면 처리시간 20분 이후 표면산도의 감소와 마찬가지로 제타전위 또한 감소한 것을 나타내었다. 산소 플라즈마 처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 산성관능기가 제타전위의 주요 인자로 작용하고 있음으로 사료된다.

### 2) 카본블랙의 표면 특성에 미치는 영향 ( $N_2$ 가스 사용)

Figure 9는 질소 플라즈마 표면처리에 따른 카본블랙의 표면전하의 변화를 이온 이동도 (ion mobility)와 제타전위 ( $\xi$ )로 나타낸 결과이다. 비활성 기체로 플라즈마 표면처리한 경우, 특히 양이온 교환 특성의 경우 표면처리 시간이 증가함에 따라 크게 증가하며, 음이온 교환 특성은 염기성 관능기의 발달로 표면처리 시간에 비례하여 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

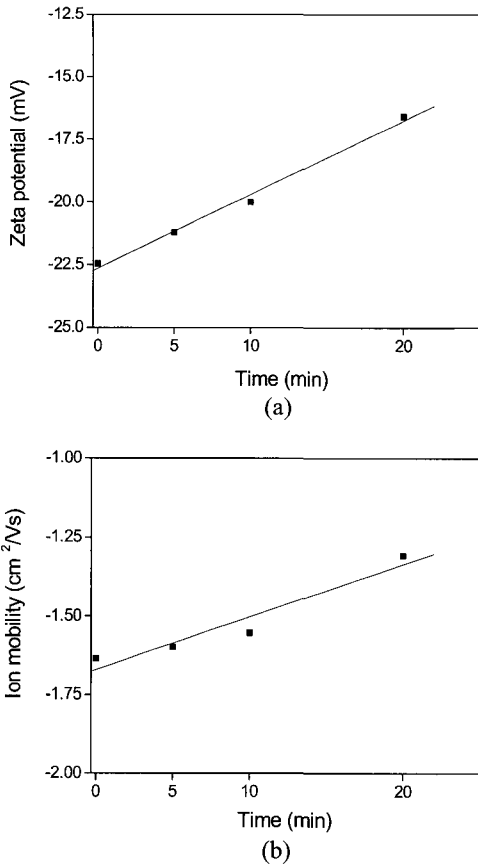


Figure 9. 질소 플라즈마 처리에 따른 카본블랙 표면전하의 변화: (a) 이온 이동도 (ion mobility), (b) 제타전위 ( $\zeta$ ).

4.2 카본블랙의 최적 충전 함량

(1) 고무종류에 따른 카본블랙의 최적 충전량과 응집체의 분산도<sup>28</sup>

카본블랙은 물리적 성질과 화학적 성질의 차이에 의해서 그 특성이 달라지게 된다. 물리적 성질과 관계되는 인자는 카본블랙의 입자크기와 분포도, 입자의 형상, 기공도 등의 구조, 비중, 용적, 그리고 수분 흡착력 등이 있으며 화학적 성질과 관련된 인자로서는 입자표면의 활성관능기의 종류, 산-염기도 등을 들 수 있다. 따라서 어떠한 카본블랙을 선택하느냐에 따라 고무의 성질은 크게 달라지게 된다. 그러나 동일한 종류의 카본블랙을 사용

한다면 그 사용량에 따라 고무의 가황 전후의 제품물성은 매우 민감한 영향을 받기 때문에 카본블랙의 투입량이 주요관건이 된다. 따라서 최적 투입량을 연구하는 것은 매우 중요하다.

1) 카본블랙의 충전량

고무속에 충전된 카본블랙의 분산상태는 일차 카본입자 또는 응집된 상태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 이는 응집체 (agglomerate)가 배합중에 깨져 분산되는데 분산성이 좋은 배합물과 좋지 않은 배합물간에는 카본블랙의 응집도(agglomeration)의 차이가 있어 큰 응집체가 많이 존재할 때는 물성이 하락한다고 보고되었다. 이와 같은 응집체의 분산도를 측정하기 위하여 간접적인 방법으로서 레오미터의 최대, 최소 토크값을 이용하여 관찰하기도 한다.

고무 배합종류에 따른 카본블랙의 최적투입량을 구하기 위하여 배합비에 따라 배합된 고무들을 레오그램으로부터 측정된 최소와 최대토크 값으로부터 Lee가 제시하였던 계산식에 따라  $\eta$ , M, L값, 그리고 카본블랙 분율을 계산할 수 있으며, 배합물의 카본블랙 투입량에 따른 레오미터의 최대토크 값은 Figure 10과 같다. 카본블랙의 투입량이 많아 질수록 최대 토크값은 계속하여 증가하였는데 합성고무 (SBR)는 비교적 선형으로 안정되게 증가한 반면 천연고무 (NR)는 약간 비균칙적으로 증가하는 경향을 보였다.

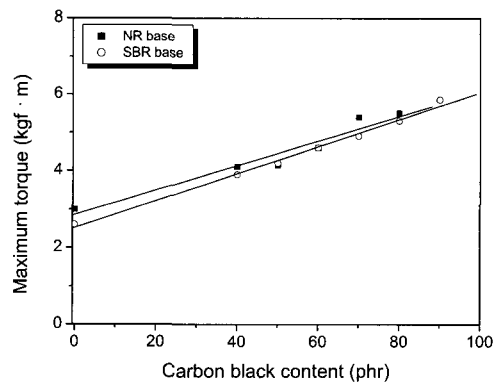


Figure 10. 카본블랙 투입량에 따른 NR 및SBR 고무의 레오미터에 의한 최대토크 값.

### 4.3 실리카/고무 복합재료

실리카는 카본블랙과 달리 실리카 표면에 수산기가 결합되어 있는 실라놀기(Si-OH)가 존재하여 약 5~7%의 수분을 결합 또는 흡착하고 있으며 높은 극성도와 친수성을 띠고 있다. 이에 따라 비극성 고무와의 혼화성은 카본블랙에 비해 나쁘며, 고무와의 상호작용이 약하고 충전제-충전제의 응집성이 강하여 가공성 면에서도 아주 불리하다. 특히 실리카를 함유한 미가황 고무는 점도가 상승하고 분산성이 현저히 감소하는 등의 단점을 가지고 있다. 이와 같은 실리카의 단점을 극복하기 위해서는 실리카의 입자경을 작게 하고 비표면적을 크게 하여야 하며, 표면의 실라놀기(Si-OH) 및 친수성을 띠고 있는 실리카 입자와 소수성인 고무 매트릭스 사이의 낮은 상용성을 증진하기 위해 실리카 표면을 물리적, 화학적 방법에 의해 소수성으로 개질하여 실리카-고무 매트릭스간에 상용성을 향상시켜야 된다고 제시하고 있다.

(1) 실란 표면처리가 실리카/고무 복합재료의 계면 특성에 미치는 영향

실리카/고무 복합재료에서 기계적 계면물성은 충전제와 고분자 기재간의 결합력에 큰 영향을 받으며 우수한 기계적 특성을 얻기 위해서는 복합재료를 이루는 각 구성 요소들 사이의 물리적 특성 및 결합력에 대한 정도의 이해가 더욱 요구되어 진다고 알려져 있다.<sup>29,30</sup>

Figure 11은 실리카/고무 복합재료의 기계적 계면물성(tearing energy,  $G_{IIC}$ )을 나타낸 것으로서, 결과에서 알 수 있듯이 tearing energy는 미처리 실리카를 충전한 고무 복합재료에 비하여 실란처리한 실리카를 충전한 고무 복합재료의 경우 모두 tearing energy 값이 증가하였다. 왜냐하면 실란처리를 함으로써 표면에 도입된 MPS의 메타크릴기, GPS의 에폭시기, MCPS의 메르캅토기와 같은 비극성 관능기에 의해 비극성 요소가 증가하여 실리카 입자간의 상호작용이 감소되어 매트릭스내에서 분산성이 향상되어졌으며, 또한 비극성인 매트릭스와 상용성이 있는 관능기의 도입으로 매트릭스와 실리카 계면 사이에 상호작용이 커짐으로 인하여 결과적으로 미처리 실리카인 VS를 충전한 고무 복합

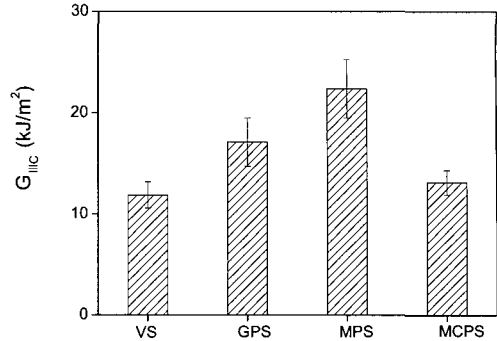


Figure 11. 실란 표면처리한 실리카/고무 복합재료의 tearing energy.

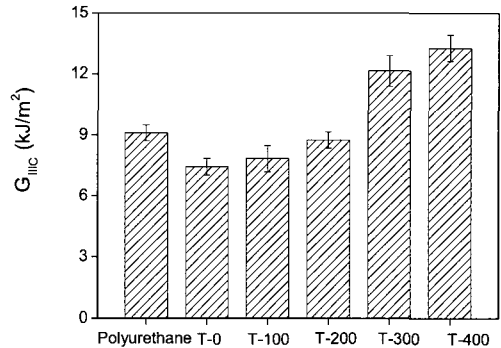


Figure 12. 열처리한 실리카/폴리우레탄 복합재료의 tearing energy.

재료에 비하여 기계적 계면물성이 증가되어진 것으로 사료된다. 그리고, 가장 높은 표면 자유에너지의 비극성 요소를 가지는 MPS로 표면처리한 실리카를 충전한 복합재료의 경우가 tearing energy, 즉 기계적 계면물성이 가장 높게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이에 비극성 요소가 복합재료를 구성하고 있는 계면결합력을 증가시키는 영향을 주는 주요인자로 사료된다.

(2) 열처리가 실리카/폴리우레탄 복합재료의 기계적 계면 특성에 미치는 영향

Figure 12는 실리카/폴리우레탄 복합재료의 기계적 계면물성(tearing energy,  $G_{IIC}$ )을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가할수록 실리카/폴리우레탄 복합재료의  $G_{IIC}$ 가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 0~200°C 범위에서 열처리한 실리카를

충전한 폴리우레탄 복합재료의 경우 실리카를 충전하지 않은 폴리우레탄의 인열 에너지 보다 오히려 낮은 값을 나타내었다. 이는 실리카 표면에 제거되지 않고 잔존하는 수분에 의해 폴리우레탄에 실리카를 충전 시 발포현상에 의해 오히려 기계적 물성이 감소한 것으로 사료된다. 반면, 결과에서 알 수 있듯이 200°C 이상에서 열처리한 실리카를 충전한 복합재료는 실리카를 충전하지 않은 폴리우레탄의 경우보다 인열 에너지가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 열처리에 의해 실리카 표면의 수분이 제거되고, 또한 Si-OH간의 축합으로 인해 Si-O-Si결합이 증가되어, 실리카의 표면자유에너지의 극성 요소는 감소하고 비극성 요소는 증가하여, 폴리우레탄에 열처리한 실리카를 충전 시 수분에 의한 발포현상 및 실리카 입자간의 상호 뭉침현상이 감소되어 실리카/폴리우레탄 복합재료의 기계적 계면 물성이 증가되어진 것으로 판단된다.

### III. 결 론

고무에 대한 대표적인 강화제로 사용되고 있는 카본블랙은 타이어 제조시 카본블랙을 충전한 트레드 고무로 사용하기 위해서는 마찰이나 마모 같은 외부 자극에 저항성을 가지기 위해서는 요구 물성을 만족시켜야 한다. 충전제를 가지는 고분자 복합재료에 있어서 외력에 대한 응력전달은 강화재와 고분자 기재의 계면을 통하여 일어나게 되므로 복합재료의 기계적, 기능적 물성은 충전재의 양, 입자 크기, 표면성질, 고분자의 가교 밀도, 제조 공정의 조업변수, 특히 충전재/고분자 기재 사이의 계면 접착력 또는 경계층의 성질에 큰 영향을 받는다. 따라서, 용도에 맞게 각종 기능을 부여하기 위해서는 충전재의 적절한 사용 및 조합, 그리고 충전재의 표면특성을 개질하여 고분자와 충전재간의 계면결합력을 향상시켜야 하며, 이에 관한 연구는 매우 중요하다고 하겠다.

### 참 고 문 헌

1. R. L. Zapp and F. P. Baldwin, "Effect of Polymolecularity on Deformation of Butyl Polymers", *Rubber Chem. Technol.*, **20**, 87 (1947).
2. F. K. Schoenfeld, "Surface Chemistry of Carbon Black", *Rubber Chem. Technol.*, **8**, 483 (1935).
3. J. B. Donnet, R. C. Bansal, and M. J. Wang, "Carbon Black", Marcel Dekker, New York, 1993.
4. E. Papirer, R. Lacroix, and J. B. Donnet, "Chemical Modifications and Surface Properties of Carbon Blacks", *Carbon*, **34**, 1521 (1996).
5. S. J. Park and J. S. Kim, "Modifications Produced by Electrochemical Treatments on Carbon Blacks Microstructures and Mechanical Interfacial Properties", *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
6. E. M. Dannenberg, "The Effects of Surface Chemical Interactions on the Properties of Filler-Reinforced Rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 410 (1975).
7. E. Papirer and D. Y. Wu, "Study of the Behavior and Conformation of Linear Hydrocarbon Chains Grafted on the Surface of Carbon Black", *Carbon*, **28**, 393 (1990).
8. A. K. Manna, A. K. Bhattacharyya, P. P. De, D. K. Tripathy, S. K. De, and D. G. Peiffer, "Effect of Surface Oxidation of Filler and Silane Coupling Agent on the Rheological Behavior of Oxidized Natural Rubber Filled with ISAF Carbon Black", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 557 (1999).
9. A. I. Medalia, "Plastics Engineering", Marcel Dekker, New York, 1984.
10. G. Kraus, "A Carbon Black Structure-Concentration Equivalence Principle. Application to Stress-Strain Relationships of Filled Rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 199 (1971).
11. A. A. Griffith, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids" *Phil. Trans. R. Soc.*, **221**, 163 (1920).
12. S. J. Park and J. S. Kim, "Role of Chemically Modified Carbon Blacks Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion between Carbon Blacks and Rubber in a Composites System", *J. Colloid Interface*

- Sci.*, **232**, 311 (2000).
13. S. J. Park, J. S. Kim, and J. R. Lee, "Filler-Elastomer Interactions. 3. Microstructures and Mechanical Interfacial Properties of Anodized Carbon Black/Rubber Composites", *Carbon Sci.*, **1**, 138 (2001).
  14. M. Mozetić, A. Zalar, P. Panjan, M. Bele, S. Pejovnik, and R. Grmek, "A Method of Studying Carbon Particle Distribution in Paint Films", *Thin Solid Films*, **376**, 5 (2000).
  15. C. A. Frysz and D. D. L. Chung, "Improving The Electrochemical Behavior of Carbon Black and Carbon Filaments by Oxidation", *Carbon*, **35**, 1111 (1997).
  16. G. Akovali and I. Ulken, "Some Performance Characteristics of Plasma Surface Modified Carbon Black in the SBR matrix", *Polymer*, **40**, 7417 (1999).
  17. H. V. Boening, "Plasma Science and Technology", Cornell Press, New York, 1982.
  18. X. Li and K. Horita, "Electrochemical Characterization of Carbon Black Subjected to RF Oxygen Plasma", *Carbon*, **38**, 133 (2000).
  19. J. B. Donnet, S. J. Park, and M. Brendlé, "The Effect of Microwave Plasma Treatment on the Surface Energy of Graphite as Measured by Inverse Gas Chromatography", *Carbon*, **30**, 263 (1992).
  20. J. Oakey, D. W. M. Mart, K. B. Schwartz, and M. Wartenberg, "Influence of Polyethylene and Carbon Black Morphology on Void Formation in Conductive Composite Materials: A SANS Study", *Macromolecules*, **32**, 5399 (1999).
  21. Y. H. Kim and R. P. Wool, "A Theory of Healing at a Polymer-Polymer Interface", *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).
  22. D. Rivin, "Use of Lithium Aluminum Hydride in the Study of Surface Chemistry of Carbon Black", *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 729 (1963).
  23. B. Champman, "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, New York, 1980.
  24. C. J. Van Oss, "Interfacial Forces in Aqueous Media", Marcel Dekker, New York, 1994.
  25. A. F. Lewis, "Epoxy Resin: Chemistry and Technology", Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
  26. S. J. Park and J. S. Jin, "Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film", *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 155 (2001).
  27. C. Werner, H. Körber, R. Zimmermann, S. Dukhin, H. J. Jacobasch, "Extended Electrokinetic Characterization of Flat Solid Surfaces", *J. Colloid Interface Sci.*, **208**, 329 (1998).
  28. C. H. Yoon, I. Lee, C. T. Cho, and K. H. Chae, "The Study on the Optimum Loading of Carbon Black for the Different Kind of Rubber Compound", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 565 (1996).
  29. S. J. Park and J. S. Jin, "Influence of Plasma Treatment on Microstructures and Acid-Base Surface Energetics of Nanostructured Carbon Blacks: N<sub>2</sub> Plasma Environment", *J. Colloid Interface Sci.*, **242**, 174 (2001).
  30. C. R. G. Furtado, J. L. Lebalnce, and R. C. R. Nunes, "Mica as Additional Filler in SBR/Silica Compounds", *Eur. Polym. J.*, **36**, 1717 (2000).