

## 충전재-탄성체 상호작용. 2. 카본블랙/고무 복합재료의 경화 거동 및 기계적 계면 물성

박 수 진<sup>†</sup> · 김 정 순  
한국화학연구소 화학소재연구부  
(2000년 5월 24일 접수)

## Filler-Elastomer Interactions. 2. Cure Behaviors and Mechanical Interfacial Properties of Carbon Black/Rubber Composites

Soo-Jin Park<sup>†</sup> and Jeong-Soon Kim

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea  
(Received May 24, 2000)*

요약: 본 연구에서는 화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 구조 변화가 카본블랙/고무 복합재료의 경화 거동 및 tearing energy ( $G_T$ )에 어떠한 영향을 주는가에 대하여 관찰하였다. 실험적 결과를 통하여, 극성 및 무극성 용액으로 화학적 표면 처리한 카본블랙은 극성 또는 무극성 판능기의 발달로 카본블랙의 물리적 구조의 변화를 가져 왔다. Kissinger 식으로부터 얻은 카본블랙/고무 복합재료의 경화 거동은 경화 활성화 에너지 (cure activation energy,  $E_a$ )와 진동 인자 (frequency factor,  $A$ )가 분산력이 좋은 시편에서 감소하여 결과적으로 높은 반응성을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 한편, 염기성 용액으로 처리한 BCB와 무극성 용액으로 표면 처리한 NCB는 충전재로 사용된 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 물성 중 tearing energy를 증가시켰다. 이러한 결과는 분산력 또는 agglomerate의 발달, 표면 판능기, 기공 부피 (void volume), 그리고 카본블랙/고무 복합재료의 가교밀도 (cross-linking density)등으로 설명될 수 있었다.

**ABSTRACT:** In this work, the effect of chemical surface treatments on morphology of carbon blacks was investigated in terms of cure behavior and tearing energy ( $G_T$ ) of carbon blacks/rubber composites. As experimental results, the polar or nonpolar chemical treatment led to a significant physical change of carbon black morphology. The cure activation energies ( $E_a$ ) and frequency factor ( $A$ ) obtained from Kissinger equation decreased with improving the dispersion of carbon blacks, resulting in high reactivity. However, a significant advantage of carbon black/rubber composites is gained by carbon blacks treated in basic (BCB) or nonpolar (NCB) chemical solution, resulting in increasing the tearing energy. These results could be explained by

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr)

changes of dispersion, agglomerate, surface functional group, void volume, and cross-linking density of carbon black/rubber composites.

*Keywords* : surface properties, carbon black, chemical treatment, cure behavior, tearing energy.

## I. 서 론

고전적인 표면화학에서 플라스틱 표면은 아주 단단하여 분자운동성이 아주 낮으며 평형상태에 있는 것으로 해석되어져 왔다. 이러한 정의는 일부분의 고체에 해당하는 것으로 대부분의 고체표면은 주위 환경에 상응하여 열역학적으로 안정한 표면구조를 형성하고 있으며 유리전이 및 다른 분자운동 온도영역과 밀접한 관계를 갖는다. 즉 긴 사슬의 다양한 형태 내의 관능기 (극성 및 무극성)에 의해 독특한 성질 및 구조를 갖고 있는 고분자 표면에서 환경과 시간에 따라 분자 응집 또는 분산 상태 등이 결정되며, 이는 마찰성, 마모성, 접착성, 그리고 내열성 등과 같은 다양한 물성에 영향을 미친다.<sup>1-5</sup>

복합재료의 물성은 충전재와 결합재의 입자 크기 또는 비표면적, 입자의 구조 및 불포화 원자거나 말단의 종류 등과 같은 표면의 물리·화학적 성질 또는 각각의 계면 환경에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. 즉, 충전재와 결합재 또는 서로 다른 특성을 갖고 있는 결합재 사이 계면에서 작용하는 물리적 결합의 정도에 따라 복합재료의 물성 및 가공성이 결정된다고 인식된 가운데 충전재에 대한 표면처리 및 결합재의 개질에 따른 물리적-기계적 성질에 대해 연구가 진행 되어져 왔다.<sup>6-8</sup> 이에 여러 연구자들은 복합재료의 기계적, 기능적 물성 향상을 위해 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기·화학적 표면처리, 표면코팅 (무기질 및 유기질 코팅) 및 커플링제 처리 (silane 또는 titanate 계) 등과 같은 충전제 또는 고분자의 표면처리를 사용하였다.<sup>9,10</sup> 최근에 보고된 바에 따르면

Akovali 등은<sup>11</sup> 플라즈마 표면처리 방법을 사용하여 styrene계 고분자 (SBR)를 카본블랙의 표면에 도입하였으며, 이때 카본블랙과 SBR의 고분자 복합재료의 기계적 물성이 향상된다고 하였다.

한편 경화반응은 액체에서 고무상태 그리고 고체 상태까지의 변형을 포함하고 있으며, 매트릭스 안의 화학반응은 가교를 진행시키며 네트워크를 생성시키기 때문에 복합재료의 반응속도는 다양한 경화과정을 갖는 물성들에 크게 의존한다. 많은 연구자들은 복합재료의 경화거동을 온도, 시간, 속도 등과 같은 공정 조건에 따라 연구하였으며,<sup>12-14</sup> 최근 Edge와 그의 공동 연구자들은<sup>15</sup> 150°C의 온도에서 산화 처리한 카본블랙과 천연고무를 혼합하였을 때 경화 거동을 FT-IR를 사용하여 표면의 물리-화학적 관점에서 해석하고 보고하였다.

복합재료의 경화공정은 대개 오토클레이브 안에서 고온/고압, 승온/등온 등의 조건을 거치면서 이루어지기 때문에 결합재만의 경화반응 속도로는 이러한 복잡한 경화공정을 이해하는데 한계가 있다. 이에, 충전재가 포함된 복합재료의 경화속도를 구하는 일은 매우 중요한 일이며, 경화반응 모델에서 승온, 등온 조건은 모두 정량적으로 만족시킬 수 있어야 한다. 그러나 그동안 결합재 특성에 따른 복합재료의 경화거동에 대한 보고는 많이 이루어져 왔으나, 표면처리에 의한 카본블랙 자체의 물리-화학적 표면성질 또는 구조 변화가 카본블랙/고무 복합재료의 경화 거동에 어떠한 영향을 미치는 대한 보고는 체계적으로 되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는, 카본블랙의 물리-화

학적 표면성질 중 구조 변화가 카본블랙/고무 복합재료의 경화 거동 및 기계적 물성에 미치는 영향을 differential scanning calorimeter (DSC)와 tearing energy 측정으로 고찰하였다.

## II. 실험

시료와 배합. 본 연구에서 사용된 카본블랙은 1400°C 이상 고온에서 오일을 가열하여 제조한 순수한 카본블랙으로 Korea Carbon Black (주)에서 제공하였다 (N220, 이하 VCB). 화학적 표면처리를 위해 카본블랙을 산 또는 염기성 용액; 0.1 N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ACB), 0.1 N KOH (BCB) 및 극성 용액; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (BCB)로 각각 24시간 이상 침착 처리한 후, 이를 다시 증류수로 여러 번 세척하고 90°C oven에서 완전히 건조시킨 후 사용하였다.

Table 1. Compounding Formulations

Ingredients	Loading [phr]
Rubber <sup>a</sup>	100
Carbon black <sup>b</sup>	40
Zinc oxide	5
Stearic acid	2
Antioxidant <sup>c</sup>	1
Accelerator <sup>d</sup>	1
Sulfur	2

a: Butadiene rubber (BR)

b: N 220

c: 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinone

d: N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide

실험에 사용된 고무배합은 Table 1에 나타낸 함량으로 60°C 이하의 온도에서 two-roll mill을 이용하여 먼저 Butadiene Rubber (BR)를 우선 소련시킨 다음 15분 동안 1차 작업으로 카본블랙, 산화아연, 스테아린산과 노화방지제를 혼합한 후, 2차로 고무 분자간의 가교를 형성시키기 위한 가황제로 기름에 의하여 분산력이 발달된 황과 함께 가황촉진제를 5분간 분산시켰다.

카본블랙의 표면특성. 표면처리에 따른 카본블랙의 구조는 초음파 분쇄기를 이용하여 카본블랙을 5분간 물에 분산시킨 후 transmission electron microscope (TEM, JEM-1200EX, Jeol Korea Ltd.)을 사용하여 관찰하였다.

경화거동. DSC는 취급하기 쉽고 데이터의 신뢰도가 우수하여 많은 재료의 경화반응 속도를 연구하는 데에 사용되어 왔다. 이에 본 실험에서는 카본블랙의 화학적 표면처리가 카본블랙/고무 복합재료의 동적 경화 동력학에 어떠한 영향을 미치는가 대해 알아보기 위하여 Perkin Elmer DSC6를 사용하였다. 실험은 상온에서 450°C 까지 N<sub>2</sub> 분위기에서 1, 2, 5 및 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

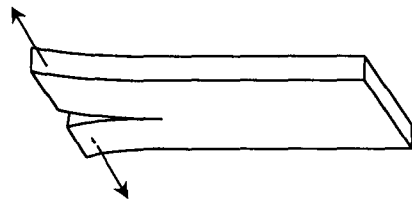


Fig. 1. Method of measuring tearing energy.

기계적 성질. Tearing energy는 Fig. 1에 나타낸 시편을 이용하여 만능재료시험기 (Universal Testing Machine, Lloyd)를 사용하여 cross-head speed가 10 mm/min인 조건에서 실험하여 tearing energy (GT)를 다음과 같은 식으로 계산하였다.<sup>16</sup>

$$G_T = \frac{2F}{t} \quad (1)$$

여기서 F는 측정된 힘이고 t는 시편의 두께를 나타낸다.

## III. 결과 및 고찰

카본블랙의 표면특성. 화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 극성 또는 무극성 표면 관능기

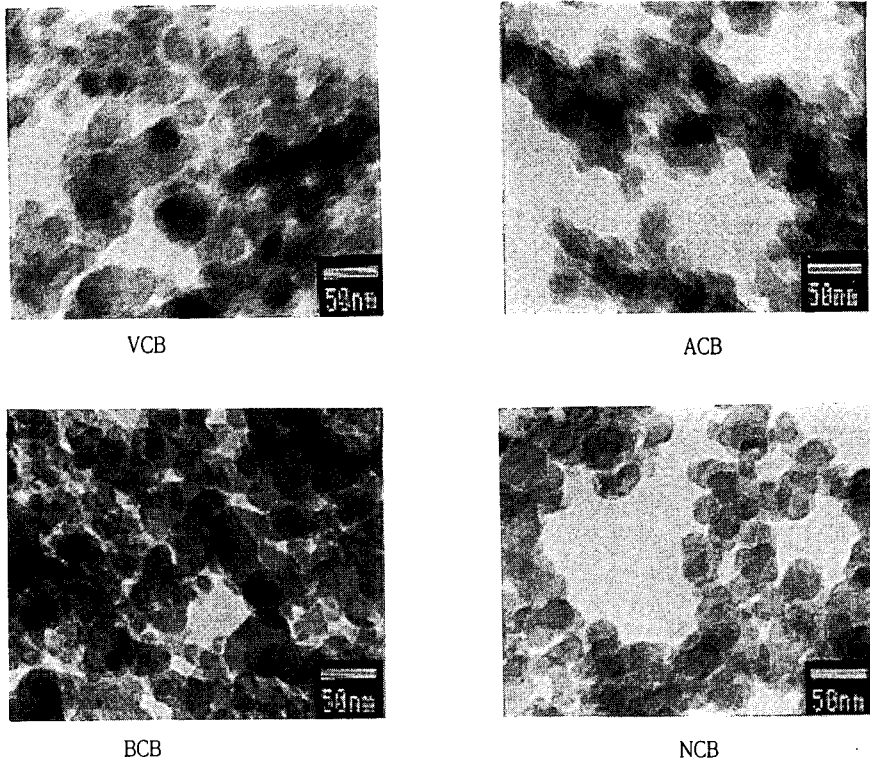


Fig. 2. TEM image on the aggregates of the carbon blacks studied.

의 도입으로 aggregate 또는 분산력의 발달을 가져 왔음을 전보에서 FT-IR의  $3430\text{ cm}^{-1}$ ,  $2923\text{ cm}^{-1}$  그리고  $1720\text{ cm}^{-1}$  intensity에서의 변화가 접촉각 측정으로 구한 극성요소 ( $\gamma^{\text{SP}}$ ) 또는 London 비극성 요소 ( $\gamma^{\text{L}}$ )의 발달에 미친 영향으로 확인하였다.<sup>17,18</sup> 본 실험에서는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 TEM을 통하여 화학적 표면 처리에 따른 카본블랙의 구조 변화를 확인하였다. 본래 카본블랙/고무 복합재료 공정은 혼합, 분산, 분포 및 가소성의 네 단계로 구성되어 있다.  $10\sim 100\ \mu\text{m}$  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 영향

을 받는다.<sup>19,20</sup> 이에 Fig. 2에서 aggregate의 발달을 보인 ACB는 카본블랙/고무 복합재료의 구조에서 보다 큰 agglomerate를 형성하고, 한편 염기성 관능기가 발달한 BCB 또는 무극성 용매로 처리한 NCB는 VCB보다 작은 agglomerate를 형성하는 것을 알 수 있다. 이는 BCB와 NCB로 처리한 카본블랙의 표면은 각각 염기성과 무극성의 발달을 가져와 agglomerate 형성보다는 분산성이 우수하여지는 것으로 사료된다.

경화 거동. 표면처리에 따른 카본블랙의 구조변화가 카본블랙/고무 복합재료의 경화거동에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 DSC를 사용하여 고찰하였다. Fig. 3은 승온 속도를 1, 2, 5, 및  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하여 화학적 표면 처리한 카본블랙을 첨가한 카본블랙/고무 복합재료의 경화거동을 나타낸 그림이다. 그림으로부터 가

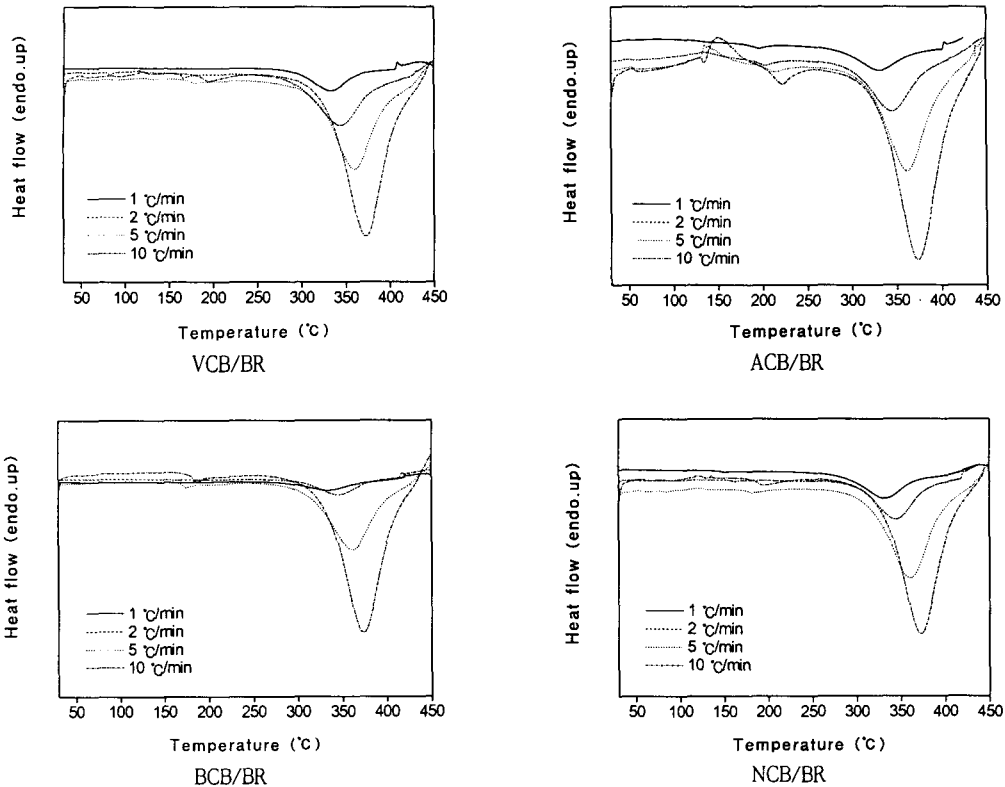


Fig. 3. Dynamic DSC thermograms of the carbon blacks/rubber composites measured at various scanning rates.

열 속도가 느릴수록 낮은 온도영역에서 경화반응이 주로 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 150~260°C와 270~450°C의 온도 범위에서 두 개의 발열 피크를 Fig. 3에서 볼 수 있다. 이는 G. Kraus가 보고한 바와 같이<sup>21</sup> 150~260°C의 온도구간에서 볼 수 있는 경화저동은 카본블랙이 고무에 분산되어 카본블랙을 둘러싸고 있는 고무의 경화저동을 나타내는 것이며, 270~450°C의 온도범위는 카본블랙의 구조 즉 aggregate내 공극을 고무가 채우는 카본블랙/고무 복합재료의 충전 효과에 의한 것으로 카본블랙의 공극에 존재하는 고무의 경화저동에 의한 것으로 사료된다.

대부분의 발열반응은 반응이 진행됨에 따라 반응열을 발생하고 반응열 발생이 정지하면 반

응이 완료된 것으로 본다. 즉 반응열의 발생과 전환율의 증가는 직접적으로 비례 관계를 나타낸다. 따라서 DSC 승온 경화 과정의 각각에 해당하는 온도에서 반응속도  $dX/dT$ 는 발열속도  $dH/dT$ 에 비례 관계가 성립한다 이때, 임의 온도  $T$ 까지의 전환율  $X_T$ 는 아래 (2)식과 같이 정의된다.<sup>22</sup>

$$X_T = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{rxn}} \quad (2)$$

여기에서,  $\Delta H_{rxn}$ 는 반응 완료까지 발생한 총 발열량,  $\Delta H_T$ 는 임의의 온도  $T$ 까지의 발열량을 나타낸다.

카본블랙의 화학적 표면처리에 따른 카본블랙/고무 복합재료의 경화 전환율을 Fig. 3의

10°C/min의 승온 속도에서 150~260°C와 270~450°C 온도 범위에 대한 동적 DSC 실험 데이터를 이용하여 위의 (2)식으로 Fig. 4에 각각 나타내었다. 150~220°C 온도범위에서 경화거동을 나타낸 Fig. 4 (a)에서 ACB/BR의 전환율은 카본블랙의 aggregate의 발달로 열 전달 속도가 늦어져 열에 안정화 되어 VCB/BR보다 높은 온도 범위에서 전환율 증가를 볼 수 있다. 한편 분산력이 발달한 BCB/BR 와 NCB/BR 는 VCB/BR와 유사한 경화 거동을 보이며 낮은 온도 영역에서 높은 전환율을 보인다. 한편, Fig. 4 (b)는 카본블랙/고무 복합재료의 270~450°C

온도 범위에서 얻은 전환율을 나타낸 것으로 카본블랙의 공극에 위치한 고무에 대한 경화거동으로 카본블랙으로 인하여 높은 온도 범위에서 경화반응이 일어나며, 산-염기성 및 무극성 용액으로 표면 처리한 ACB/BR, BCB/BR, 그리고 NCB/BR와 표면처리하지 않은 카본블랙, VCB/BR 모두 유사한 거동을 보이는 것을 확인하였다.

한편 등속도 가열환경에서 다중 승온 속도를 이용하여 경화 활성화에너지 (cure activation energy)와 진동인자 (frequency potential factor)에 대하여 고찰할 수 있는데,<sup>23-25</sup> 본 실험에서는 Arrhenius 식을 이용한 Kissinger방법을<sup>24</sup> 사용하여 카본블랙/고무 복합재료의 경화 활성화 에너지와 진동인자에 관하여 고찰하였다. Kissinger 방법에 의하면, 일정한 승온 속도 조건이면 반응속도가 최대인  $\frac{d}{dt} \left( \frac{dX}{dt} \right) = 0$ 점에서 활성화 에너지가 얻어진다고 하였으며, 최대 온도를  $T_m$ 이라 정의하면 다음과 같은 식 (3)으로 설명할 수 있다.

$$Ae^{-\frac{E_a}{RT_m}} = \frac{E_a}{RT_m^2} \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

여기서 상수 A는 진동 인자,  $E_a$ 는 경화 활성화 에너지, R은 기체상수,  $T_m$ 은 최대 발열 피크를 나타낸다.

위의 (3)식 양변에 자연로그를 취하여 다음 (4)식과 같이 정리된다.

$$\ln \left[ \frac{\phi}{T_m^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{E_a} \right] - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (4)$$

여기서  $\phi$ 는 승온 속도 ( $= dT/dt$ )이다.

위의 (4)식으로부터 구한 경화 활성화 에너지 ( $E_a$ )와 진동 인자 (A)는 Fig. 5에 나타낸 바

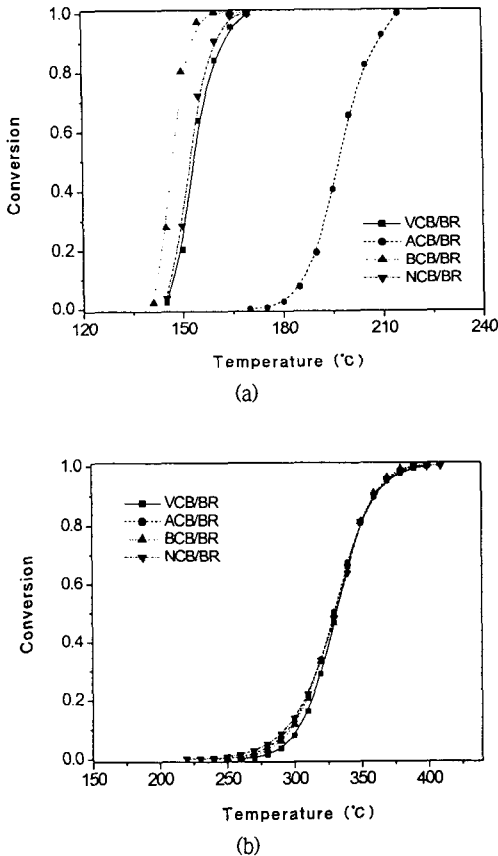


Fig. 4. Comparison of conversion changes measured from DSC at 10°C/min for the carbon blacks/rubber composites.

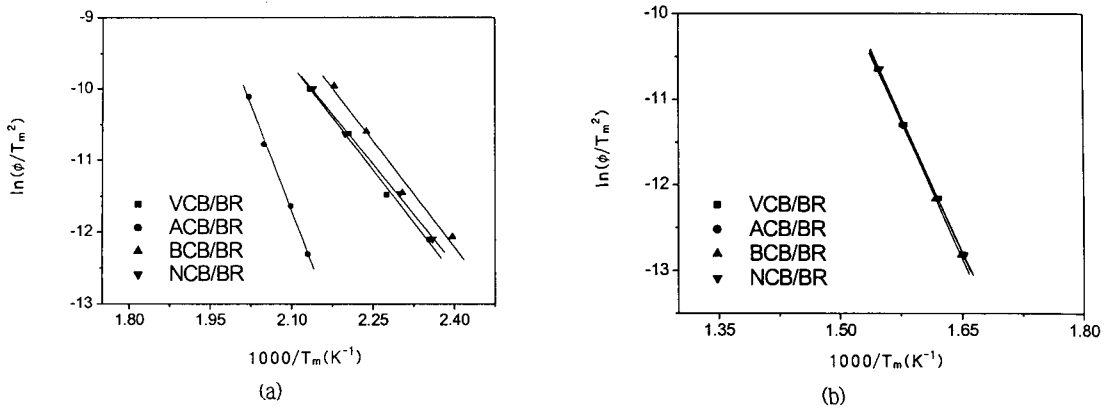


Fig. 5.  $\ln(\phi/T_m^2)$  vs.  $1/T$  plot for determining the cure activation energy.

와 같이  $\ln(\phi/T_m^2)$ 와  $1/T_m$ 의 선형적 관계에서 얻은 기울기와 절편으로 부터 얻을 수 있었으

며 그 결과를 Table 2에 정리 하였다. 한편, 카본블랙에 대한 표면처리는 Fig. 5 (a)에 나타낸

Table 2. Heat of Reaction and Activation Energy Calculation of Dynamic Thermograms

	$\phi$ (°C/min)	temperature range 150-260°C			temperature range 270-450°C				
		$T_m$ (K)	$\ln(\phi/T_m^2)$	$E_a$ (kJ/mol)	$T_m$ (K)	$\ln(\phi/T_m^2)$	$E_a$ (kJ/mol)	A (10 <sup>9</sup> /min)	
VCB/BR	1	2.35	-12.10	81	0.005	1.65	-12.81	179	1499
	2	2.27	-11.48			1.62	-12.16		
	5	2.21	-10.62			1.58	-11.29		
	10	2.13	-10.00			1.55	-10.64		
ACB/BR	1	2.13	-12.30	120	33.36	1.65	-12.81	170	285.4
	2	2.15	-11.63			1.62	-12.16		
	5	2.03	-10.79			1.58	-11.30		
	10	2.01	-10.12			1.55	-10.64		
BCB/BR	1	2.40	-12.06	82	0.009	1.65	-12.82	180	1712
	2	2.30	-11.45			1.62	-12.16		
	5	2.24	-10.60			1.58	-11.29		
	10	2.18	-10.00			1.55	-10.64		
NCB/BR	1	2.36	-12.10	77	0.002	1.65	-12.81	176	800.8
	2	2.30	-11.46			1.62	-12.16		
	5	2.20	-10.63			1.58	-11.29		
	10	2.14	-10.00			1.55	-10.63		

$\phi$  : heating rate

$T_m$ : temperature of the exothermic peak

$E_a$  : cure activation energy

A : frequency factor

바와 같이 150~260°C의 경화 온도 범위에서 반응하는 고무의 경화 거동에 영향을 주었음을 알 수 있다. Table 2에서 보이는 바와 같이, 산성 용액으로 처리한 카본블랙 (ACB/BR)은 aggregate의 발달로 분산공정 단계를 거친 agglomerate의 크기가 증가하며, 이는 외부에서 받은 열을 고무에 전달함에 있어 VCB/BR 보다 증가된 경화 활성화 에너지와 진동인자 그리고 낮은  $T_m$ 에서 경화 반응이 일어나는 것을 확인하였다. NCB/BR의 경우, Fig. 2에 나타난 TEM을 통하여 나타내었듯이, 분산력이 발달함에 따라 외부에서 받은 열 전달이 보다 균일하게 이루어져 VCB/BR 보다 높은 발열 피크 최대 온도와 낮은 활성화 에너지를 볼 수 있었으며, 결과적으로 높은 경화 반응성을 확인할 수 있었다. 한편 분산력이 발달되었음에도 불구하고 BCB/BR는 경화 활성화 에너지가 약간 증가하는 것을 보였다. 이는 고무 분쇄 과정에서 발생한 자유 라디칼 (free radical)이 염기성 용액으로 화학적 표면 처리한 카본블랙의 표면에 형성된 염기성 관능기들과 고무의 결합으로 경화에 필요한 에너지가 VCB/BR 또는 NCB/BR 보다 많이 필요하게 된 것으로 사료된다.<sup>26</sup> 한편, Fig. 5 (b)는 270~450°C의 경화 온도 범위에서  $E_a$ 와  $A$ 를 나타낸 것으로 카본블랙의 공극에 채워져 있는 고무의 경화거동으로, 본 표면처리가 경화거동에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

기계적 특성. 파괴기구에 의한 물리적 법칙은 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.<sup>16</sup>

여기서  $W$ 는 시편에 저장된 총 탄성 에너지

$$G = -\left(\frac{\partial W}{\partial A}\right), \quad (5)$$

이고  $A$ 는 파괴에 의해 생성된 새로운 표면적이다.

여기에서 시편이 일정한 길이  $l$ 로 고정되어 일을 하지 않는다는 것을 전제로 하며  $G$ 는 변형에너지 방출속도 (strain energy release rate), tear energy, 접착에너지 (adhesion energy), 또는 파괴에너지 (fracture energy)등으로 알려져 있다. 보고된 바에 의하면 이와 같은 에너지 크기는 충전재와 결합체의 표면 성질 또는 사이 계면에 의한 분산력, 결합력, 균열 끝 부분의 변형정도, 그리고 균열의 성장속도 등에 의해 결정된다고 알려져 있다.<sup>16</sup>

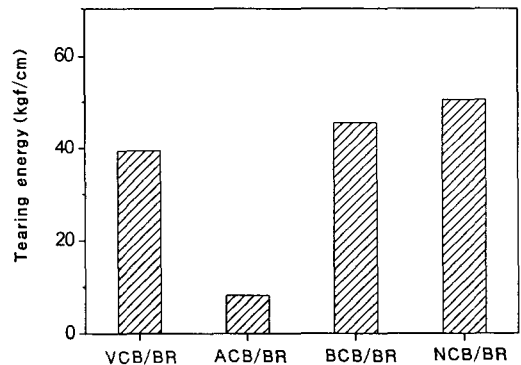


Fig. 6. Tearing energy of the carbon blacks/rubber composites.

Fig. 6은 시편 중앙부에서 발생하는 크랙 저항성에 대한 정보를 쉽게 볼 수 있는 tearing energy를 나타낸 결과이다. 최근에 보고된 바에 의하면, 충전재의 표면과 주위의 고무 사이의 계면에서 응력의 전달이 원활하지 못하면 그 입자들은 고무자 모체 내에서 입자크기 만큼의 기공 (void)의 역할을 하게 되며 이로 인하여 충전재/고분자 복합재료는 기계적 물성이 급격히 감소하게 된다.<sup>27</sup> 본 실험 결과, ACB/BR



는 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 감소한 바로 사료된다. 반면에 BCB/BR와 NCB/BR에서 분산력의 향상은 VCB/BR 보다 기공 부피가 감소하여 고분자 기재의 가교밀도를<sup>28</sup> 증가시켜 tearing energy가 증가한 것으로 사료된다. 또한 BCB/BR 는 화학적 표면처리로 발달된 염기성 관능기와 분쇄 과정 중 발생한 자유 라디칼 결합으로 카본블랙과 고무 사이 접착력이 NCB/BR 보다 더욱 증가한 것으로 해석할 수 있다.<sup>27</sup>

#### IV. 결 론

화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 구조변화가 카본블랙/고무 복합재료의 경화 거동과 기계적 물성에 어떠한 영향을 주는가에 대하여 DSC와 tearing energy를 측정하여 알아보았다. 그 결과 산성 용액으로 처리한 카본블랙인, ACB/BR의 경우 aggregate의 발달로 분산공정 단계를 거친 agglomerate의 크기가 보다 증가하여 외부에서 받은 열을 고무에 전달함에 있어 VCB/BR 보다 긴 시간과 높은 경화에너지를 갖는 경화거동을 보이는 반면, 기공 부피가 증가하여 카본블랙/고무 복합재료의 tearing energy를 감소시켰다. NCB/BR는 분산력이 발달함에 따라 외부에서 받은 열 전달이 쉽게 이루어져 VCB/BR 보다 활발한 반응성으로 짧은 온도 범위에서 경화 거동 및 낮은 활성화 에너지를 가져 기계적 물성에 대한 영향으로는 고분자의 가교밀도 (cross-linking density)를 발달시켜 tearing energy가 증가함을 볼 수 있었다. 특히, BCB는 고무의 분쇄 과정 발생한 자유 라디칼과 염기성 용액으로 표면 처리한 카본블랙의 관능기의 발달에 따른 접착력 증가로 분산력이 잘 발달된 NCB를 충전제로 사용한 카본

블랙/고무 복합재료의 경화 활성화 에너지는 약간 증가한 반면에 tearing energy는 보다 향상되었음을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

1. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, San Diego, 1992.
2. J. B. Donnet and A. Voet, "Carbon Black", Marcel Dekker, New York, 1976.
3. J. L. White, "Rubber Processing", Hanser, Munich, 1995.
4. F. Gubbels, R. Jerome, E. Vanlathem, R. Deltour, S. Blacherand, and F. Brouers, *Chem. Mater.*, **10**, 1227 (1998).
5. S. J. Park, in "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, (1999), pp. 385-442.
6. A. N. Gent and C. Wang, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **34**, 2231 (1996).
7. S. J. Park and M. H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1901 (2000).
8. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29 (1998).
9. E. Papirer and D. Y. Wu, *Carbon*, **28**, 393 (1990).
10. C. A. Frysz and D. D. L. Chung, *Carbon*, **35**, 1111 (1997).
11. G. Akevali and I. Ulken, *Polymer*, **40**, 7417 (1999).
12. C. Decker, H. L. Xuan, and T. N. T. Viet, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **33**, 2759 (1996).
13. A. R. R. Menon, C. K. S. Pillai, and G. B. Nando, *Polymer*, **39**, 4033 (1998).
14. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J.*

- Polym. Sci. Polym. Phys.*, in press.
15. M. Edge, N. S. Allen, R. G. Sanchez, C. M. Lianw, S. J. Read, and R. B. Whitehouse, *Polym. Degrad. and Stability*, **64**, 197 (1999).
  16. A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A. 221**, 163 (1920).
  17. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
  18. S. J. Park, J. S. Kim, and C. Nah, *Elastomer*, **35**, 98 (2000).
  19. G. R. Cotton, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 61 (1981).
  20. A. I. Medalia, *Plastics Engineering*, Marcel Dekker, New York, 1984.
  21. G. Kraus, *Rubber Chem, Technol.*, **44**, 199 (1972).
  22. D. S. Kim, and S. C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 625 (1994).
  23. J. H. Flynn and L. A. Wall, *Polym. Let.*, **B4**, 323 (1966).
  24. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
  25. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
  26. W. Jia and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1885 (1997).
  27. J. Oakey, D. W. M. Mart, K. B. Schwartz, and M. Wartenberg, *Macromolecules*, **32**, 5399 (1999).
  28. Y. H. Kim and R. P. Wool, *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).