

충전재의 표면특성이 고무복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향

박수진 · 김병주

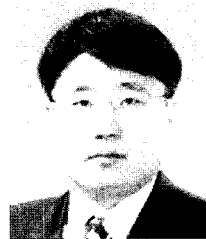
1. 서론

고무재료는 플라스틱 재료와 달리 높은 점탄성을 가지고 있으며, 이러한 점탄성 특성으로 연속적 반복변형을 계속하는 제품에서 안전하게 오랜 수명을 유지할 수 있다. 하지만 고무재료 자체만으로는 충분한 물리적 강도가 나오지 않기 때문에 그 사용조건에서 만족할 만한 성능을 얻기 위해서 다양한 형태의 충전재를 첨가하여 복합재료 형태로 사용해 왔다.^{1,4} 고무 복합재료에 있어서 충전재는 고무기지와의 계면에서 입자의 크기 또는 비표면적, 입자의 구조 및 불포화 원자가 또는 말단의 종류 등과 같은 표면의 물리화학적 성질에 영향을 크게 받는다는 것은 널리 알려진 사실이다.^{3,9} 충전재와 기지의 계면에서 작용하는 물리적 결합의 정도에 따라 최종 고무복합재료의 물성이 결정되기 때문에 충전재를 다양한 방법으로 표면처리 하여 충전재 고유의 특성인 비표면적, 분산성, 극성도, 관능기의 유무, 결정화도, 표면 자유에너지/엔탈피, 산 염기 반응, 상용화도, 에너지 분포, 임계구동 에너지, 그리고 표면 비균일성 등과 같은 물리화학적 특성을 제어하는 것이 고무 복합재료의 핵심기술 중 한가지이다.⁸⁻¹⁰

표면을 변화시켜 재료가 갖는 성능을 향상시키거나 새로운 기능을 부여하는 표면처리 방법은 접착성, 분산성, 염색성, 친수성 또는 소수성, 투과성, 용해안정성, 내후성, 전기전도성 및 생체적합성과 같은 물리화학적 성질을 변화시키는 것으로 잘 알려져 있다.⁵⁻⁹ 표면 활성화 또는 특성화시키는 방법에는 주로 약품이나 용매를 써서 화학반응

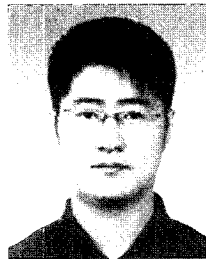
을 이용하는 weak boundary layer의 제거, 팽윤층 형성, 에칭, 또는 coupling agent의 결합 등이 있고 또한 진공에서 원자나 분자 또는 이온 등을 이용하여 표면 처리하는 표면 산화반응 방법 등이 있다. 물리적 표면처리 기술 중 특히, 오존이나 플라즈마는 여러 종류의 에너지와 입자(전자, 원자, 라디칼, 이온, 여기된 분자나 원자)를 고체 표면에 작용시켜 고체간의 접착성, 젖음성, 그리고 생체 접합성 등과 같은 새로운 기능 부여하거나 확대가 가능하므로 실질적인 응용분야에 적용되어 연구되어 왔다.¹¹⁻¹³

본 총설에서는 고무 복합재료에 있어 주요 충전재인 카본블랙의 종류 및 특성에 대해서 알아보고, 표면처리에 따른 물리·화학적 표면특성 변화



박수진

1986 아주대학교 화학공학과 학사
1993 프랑스국립과학원 석/박사/Post-doc.
1996 삼성전기㈜ 선임연구원
2005 한국화학연구원 책임연구원
2006~ 인하대학교 화학과 교수
현재



김병주

2004 전북대학교 고분자공학과 학/석사
2004~ 과학기술연합대학원대학교
현재 정정화학 및 생물과 박사과정

및 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 계면 물성에 미치는 영향을 고찰하는데 그 목적을 두었다.

2. 카본블랙의 종류 및 특성

탄소는 인류의 발생과 더불어 이용되어 왔지만 20세기 후반에야 구조 재료나 기능성 재료로 개발되기 시작하였다. 인공적으로 만든 가장 오래된 탄소 유도체로서 카본블랙은 탄소가 갖고 있는 가능성을 내재하고 있다. 투명유리에 그을음을 입혀 태양을 보면 적색으로 보이는데 이는 바로 카본블랙의 한 형태로서 입자의 크기가 가시광선의 짧은 파장 정도로 극히 미세하여 태양광선의 파장을 산란시키는 현상을 일으킨다. 일반적으로 카본블랙은 95% 이상의 무정형 탄소질로 이루어지는 미립자 형태로 5~500 nm의 입자크기를 갖고 있다. 카본블랙은 제조 원료와 공정 방법에 따라 물리적 성질이 다양하여 여러 분야에 적용되어 사용되고 있다. 국내의 소비량의 약 95%는 고무제품, 특히 타이어, 힐 (heel) 및 기계적 제품에 사용되며, 강인성을 주기 때문에 마모성의 개량에 사용되고

있다. 나머지 5%는 Color용 및 기타 제조용에 사용되고 있다. 그 중 고무용으로 약 79%가 타이어에 사용되며 카본블랙/고무 복합재료는 약 40%의 카본블랙을 함유하고 있는데, 이는 카본블랙의 소비를 인도하는 고무 공업의 역할을 볼 수 있다.^{3,14}

2.1 카본블랙의 분류

카본블랙은 용도와 제법 및 원료에 따라 고유한 물리적 특성을 갖는데 이를 Table 1에 나타내었으며, 또한 기존 명칭과 함께 ASTM D1765-82 명명법을 Table 2에 표기하였다. 카본블랙의 수요량 중 가장 많은 양을 차지하며, 고무 배합에 주로 사용되어 보강성 및 여러 가지 특성을 부여하는 고무용 카본블랙은 Furnace, Thermal 카본블랙 등이 해당되며 입자 크기에 따라 Hard/Soft Black, High/Low Black, Tread/Carcass Black 이라고 구분 명명한다.

안료로서 신문잉크, 일반 인쇄잉크, 도료, 그리고 플라스틱 등에 흑색 착색제로 사용되는 카본블랙은 칼라용 카본블랙으로 총칭하며 입자경, 표면 화학적 특성, 흡유량 등 그 밖의 많은 특성에 의해

Table 1. Classification of Carbon Blacks by Production Methods

Production Method	Raw Material	BET Surface Area (m ² /g)	Average Particle Size (Å)	DBP Absorption (ml/100g)	Ash Content (%)	Volatile Matter (%)	Benzene Soluble Matter (%)	pH Value
Incomplete Combustion								
Lampblack process	Petroleum and liquid coal-tar-hydrocarbon	20-22	1100-1200	120-125	< 0.1	2.0-2.5	~0.1	6-9
Channel process	Natural gas	100-275	200-300	80-105	< 0.1	4.5-5.0	< 0.1	4-5
Degussa gas black process	Liquid coal-tar-hydrocarbon/gas	~95	~300	~105	< 0.1	~5.0	~0.1	~5
Furnace process	Natural gas Petroleum and liquid coal-tar-hydrocarbon	20-230	100-800	70-150	0.3-0.5	1.0-2.5	< 0.1	6-10
Thermal Decomposition								
Thermal process	Natural gas and coke-oven gas	6-15	1200-5000	37-43	~0.3	0.5-1.0	< 0.1	7-9
Acetylene back process	Acetylene (atmospheric pressure)	~65	350-420	150-200	< 0.1	0.5-2.0	< 0.1	5-8

Table 2. Types of Carbon Blacks

Type of Carbon Black	Symbol	ASTM Classification
Reinforcing		
Superabrasion furnace	SAF0	N110
Intermediate-superabrasion furnace	ISAF	N220
High-abrasion furnace	HAF	N330
Hard-processing channel	HPC	
Medium-processing channel	MPC	
Medium Reinforcing		
Fine furnace	FF	N440
Fast-extrusion furnace	FEF	N550
General-purpose furnace	GPF	N660
High-modulus furnace	HMF	
Semi-reinforcing furnace	SRF	N700
Lamp	LB	
Conductive		
Conductive furnace	CF	N293
Superconductive furnace	SCF	N294
Electrically conductive furnace	XCF	N294
Conductive channel	CC	N472
Acetylene	ACET	
	Other	
Fine thermal	FT	N880
Medium thermal	MT	N990

서 구분된다. Channel Black은 그 용도 특성에 따라 메이커별로 구분되고 있으나 일률적으로 통일된 명칭은 없으며 다만 편의상 흑색도에 따라서 High Color Channel (HCC), Medium Color Channel (MCC), Low Color Channel (LCC) 등으로 구분되기도 하며 잉크와의 작용에 따라 Long Flow Channel (LFC), Medium Flow Channel (MFC) 등으로 명명된다. 최근에는 충·방전 또는 건전지의 재활용 또는 수명 연장의 목적으로 Acetylene black이 활발하게 연구되고 있다. 그 밖에 Contact black, Furnace black, Thermal black, 그리고 Lamp black으로 제법에 따라 분류할 수 있으며, Gas black, Oil furnace black, Naphthalene black, Anthracene black, Acetylene black, 송연, 유연 black, Animal black 및 Vegetable black 등의 원료에 따라 분류할 수 있다.^{3,14}

2.2 카본블랙의 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 뺄어나갈 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 나타낸 바와 같이 입자의 생성과정, 응집 형성과정, 그리고 표면 관능기의 생성과정으로 설명할 수 있다. 입자의 생성 과정은 방향족 중질유가 고온 열 기류 (1,600~2,000℃) 내부로 분사되면 원료가 기화되어 분해·축합의 과정을 거쳐 분자량이 큰 탄화수소로 축합

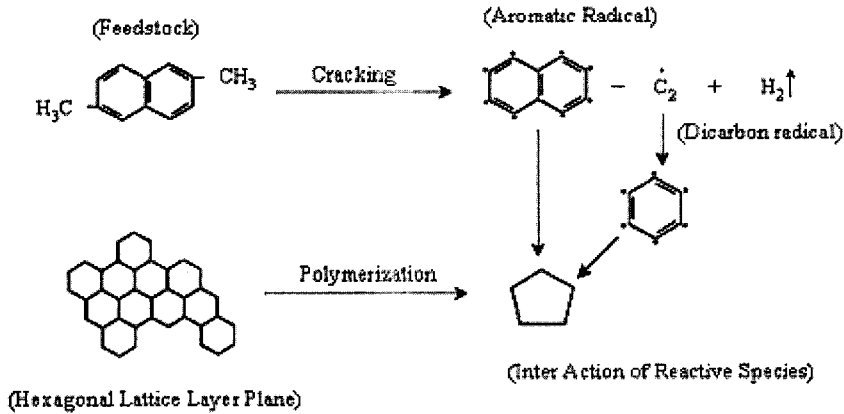
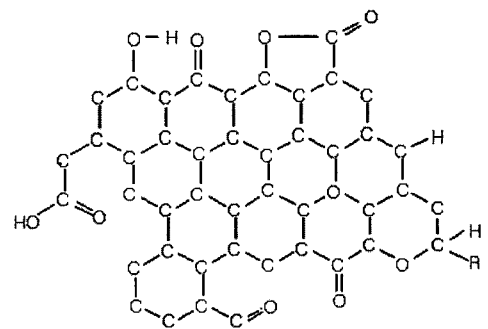


Figure 1. Formation of CBs

된다. 이 과정에서 생성된 핵을 중심으로 유적 형성, 성장 반응에 관계한다. 이와 같이 성장합체과정을 거친 유적이 최종 단계에서 단시간 (milli-second)내에 탄화되어 카본블랙이 생성된다.

카본블랙의 구조 형성에 관한 것은 아직 명확하게 규명되지 않았지만 알려진 이론에 의하면 입자 생성 과정에서 형성된 핵에 축합 다환 탄화수소가 연쇄적으로 응집하며 성장하는 과정에서 유적간에 응착되어 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 수종의 관능기가 존재하는 것으로 반응 공정중의 고온 연소 가스 중에서 이차적인 반응을 통하여 생성된 것이며 물리-화학적 성질 및 전기-화학적 특성에 지대한 영향을 미친



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

Figure 2. Surface functional groups of CBs

다. 표면에 생성되는 화학종은 대부분 산소 또는 수소와 결합된 관능기로 Figure 2와 Table 3에 나타내었다. Oil Furnace Process의 경우 카본블랙

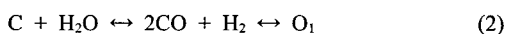
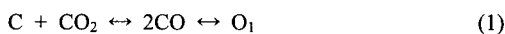
Table 5. Effects of Basic Properties of Carbon Blacks on Physical Properties of Rubber Compoundings

		물리적 성질			표면성질		
		입자경 ↑	비표면적 ↑	구조 ↑	응집제경 ↑	산소관능기	활성수소
가공성	배합물정도	↓	↑	↑	↑		
	가류 속도	↑	↓	↓	↓	↓	
	분산성	↑	↓	↑	↑		
상태물성	인장응력	↓	↑	↑	↑	↓	↑
	강도	↓	↑	↓	↓		↑
	연신	↑	↓	↓	↓	↑	↑
	경도	↓	↑	↑	↑		
가류고무	내마찰성	↓	↑	↑	↑	↓	↑
	발열성	↓	↑	↑	↑		
	반발탄성	↑	↓				

Table 3. Surface Groups on Surfaces of Carbon Blacks

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

표면 관능기의 생성 메커니즘은 연소 가스 중에서 CO₂, H₂O의 경우 아래의 식과 같이 카본블랙에서 유리된 탄소와 가스의 산소 또는 수소 등과 가역 반응 작용에 의한 것으로 설명된다.



2.3 카본블랙의 표면화학적 특성

카본블랙의 물리적 변화는 Table 4에 나타낸 바와 같이 ASTM에 의거하여 분석한다. 입자 크기 또는 표면적을 측정하는 방법에는 간접법과 고성능의 전자 현미경으로 직접 측정하는 직접적이 방법이 있으나 편의상 간접적인 방법이 사용되고 있다. 한편 구조 (structure)는 단위결합체 (Aggregate)

당 입자 혹은 중량으로 정의되며 반응조건 또는 첨가물로 조절되며 흡유성을 이용하여 입자와 입자 사이의 기공 부피를 측정함으로써 구조의 발달 정도를 측정한다. 카본블랙을 충전제로 사용한 복합재료의 물리적 물성에 대한 관계를 Table 5에 나타낸 바와 같이 카본블랙의 입자경과 구조는 용도 특성에 밀접한 관계가 있으며, 고무 배합의 경우에 고무의 가공 작업성, 가류 고무의 인장응력, 경도, 내마모성등 그 밖의 특성에 커다란 영향을 준다.^{3,13,14}

3. 카본블랙의 표면처리

3.1 화학적 표면처리의 영향

카본블랙/고무 복합재료 공정은 혼합, 분산, 분포 및 가소성의 네 단계로 구성되어 있다. 10~100 μm 크기의 agglomerate를 형성하고 있다가 카본블랙은 각각의 공정을 거치는 동안 분산단계에서 외부로부터 받은 물리적 힘에 의해 1 μm 이하의 agglomerate를 이루게 된다. 고무에 분산된 카본블랙의 agglomerate 크기는 초기 카본블랙의 aggregate 크기에 많은 영향을 받는다. 이러한 카본블랙 입자의 크기는 앞서 설명한 바와 같이 탄성체 안에서 분산 및 계면물성에 크게 관여하게 되어 최종적인 기계적 물성을 결정짓는 핵심적인 요소로 작용된다.

카본블랙의 분산 정도에 따른 고무 복합재료의 강도측정을 위해 자주 사용되는 방법 중에 한가지가 Tearing test이다. 파괴기구에 의한 물리적 법칙은 파괴가 진행되는 동안 필요한 에너지를 기초로 하며 고무재료에서 균열 성장은 이동하는 균열 끝부근에서 비가역적 과정이 일어나게 되며 이것은 유용한 탄성에너지로부터 보충해야 할 에너지 손실로 이어지게 된다. 이에 파괴가 진행되기 위한 유용탄성에너지는 다음과 같이 정의할 수 있다.^{3,6-8,15}

$$G = - \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right)_l \quad (3)$$

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, 접착 에너지 (adhesion energy), 또는 파괴에너지 (fracture energy) 등으로 알려져 있다.¹⁵

Figure 4는 시편 중앙부에서 발생하는 크랙 저

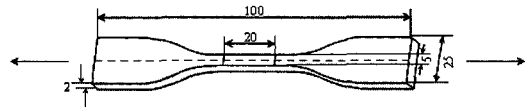


Figure 3. Tensile strength test of rubber compounds

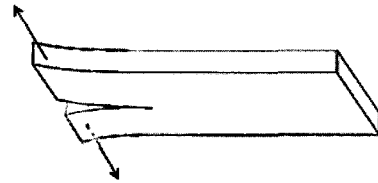


Figure 4. Tearing energy test of rubber compounds

항성에 대한 정보를 쉽게 볼 수 있는 tearing energy를 나타낸 결과이다. 보고된 바에 의하면, 충전재의 표면과 주위의 고분자 사이의 계면에서 응력의 전달이 원활하지 못하면 그 입자들은 고분자 모체 내에서 입자크기만큼의 기공 (void)의 역할을 하게 되며 이로 인하여 충전재/고분자 복합재료는 기계적 물성이 급격히 감소하게 된다. 본 실험 결과에서 CB/BR는 화학적 표면처리에 따라 응

Table 4. ASTM for Carbon Blacks

Designation	Name of ASTM Test
D 1506-81	Standard Method of Testing Carbon Black-Ash Content
D 1508-80	Standard Method of Testing Carbon Black-Pelleted-Fines Content
D 1509-81	Standard Method of Testing Carbon Black-Heating Loss
D 1510-81	Standard Method of Testing Carbon Black-Iodine Adsorption Number
D 1511-80	Standard Method of Testing Carbon Black-Pellet Size Distribution
D 1512-80a	Standard Method of Testing Carbon Black-pH Value
D 1513-80	Standard Method of Testing Carbon Black, Pelleted-Pour Density-
D 1618-81	Standard Method for Testing Carbon Black Extractables-Toluene Discoloration
D 1619-81	Standard Method of Testing Carbon Black-Sulfur Content
D 1765-82	Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products
D 2414-79	Standard Method of Testing Carbon Black-Dibutyl Phthalate Adsorption Number
D 3037-81	Standard Method of Testing Carbon Black-Surface Area by Nitrogen Adsorption
D 3265-80	Standard Method of Testing Carbon Black-Tint Strength
D 3392-79	Standard Method for Carbon Black Extractables-Light Absorption Characteristics
D 3493-79	Standard Method of Testing Carbon Black-Dibutyl Phthalate Adsorption Number of Compressed Sample
D 3765-80	Standard Method of Testing Carbon Black-CTAB (Cetyltrimmonium Bromide) Surface Area
D 3849-80	Standard Method of Testing Carbon Black-Primary Aggregate Dimensions from Electron Microscope Image Analysis

집 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 판단된다.

3.2 전기화학적 표면처리의 영향

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 세기를 증가시키에 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.

Figure 6은 전기화학적으로 처리된 카본블랙/고무 복합재료의 tearing energy를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 전류 세기가 1 A로 증가함에 따라 tearing energy가 증가하다가 1 A 이상의 강한 전류에서는 감소하는 거동을 보인다. 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 관능기와의 결합으로 카본블랙과 고무 사이 접착력 증가로 기계적 계면 물성이 증가되었음에 판단된다. 반면에 염기성 용액으로 전기화학적 표면 처리한 카본블

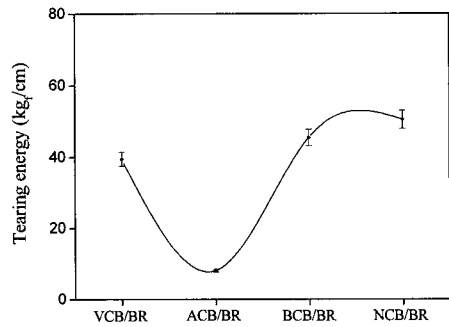


Figure 5. Tearing energies of chemical treated CBs/rubber compounds

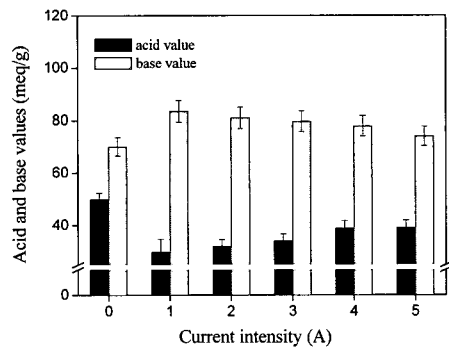


Figure 6. Acid base values of electrochemical treated CBs

랙은 전류 세기가 증가됨에 따라 강한 산화 반응으로 형성된 hydroxyl 및 carboxyl 그룹과 같은 산성 관능기가 증가되어 충전재 표면과 주위의 전자받게 (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 판단된다.^{5-8,16}

3.3 플라즈마 처리의 영향

Figure 7은 산소 플라즈마 처리에 따른 카본블랙 표면전하의 변화를 이온 이동도 (Ion mobility)와 제타전위 (ζ)를 측정된 결과이다. 본 연구에서는 굴절율 (n)의 용매에 분산시킨 시료에 파장 (λ)의 laser 광을 조사하고, 산란각 (θ)으로 검출할 때의 영동속도 (V)와 Doppler Shift량 ($\Delta\nu$)의 관계

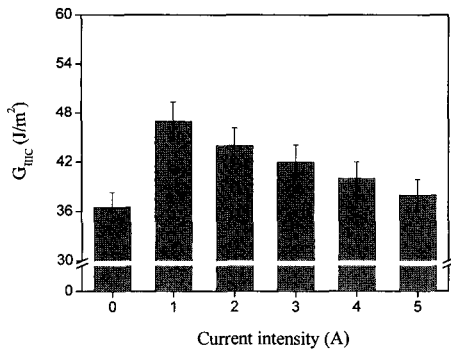


Figure 7. Tearing energies of electrochemical treated CBs/rubber compoundings

는 다음의 식으로 나타내었다.

$$\Delta v = \frac{2Vn\sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (4)$$

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

$$U = V / E \quad (5)$$

전기 이동도 (U)에서 표면 전위 즉 제타전위 (ξ)를 Smoluchowski의 (6) 식을 사용하여 구하였다.

$$\xi = \frac{4\pi\eta U}{\epsilon} \quad (6)$$

여기서 η 는 용매의 점도, ϵ 는 용매의 유전율, 그리고 U 는 전기 이동도 ($U = \text{영동속도}/\text{전장}$)로 각각 나타낸다.^{15,17,18}

실험 결과, 미처리된 카본블랙에 비해 표면처리된 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 제타전

위 또한 감소한 것을 나타내었다. 산소 플라즈마 처리에 의해 카본블랙 표면에 도입된 산성관능기가 제타전위의 주요 인자로 작용하고 있음으로 사료된다.

3.4 오존 처리의 영향

오존처리는 카본블랙 표면과 산화반응을 함으로써 산소를 함유하고 있는 하이드록시, 퀴논, 카르복시, 락톤등의 극성 관능기를 표면에 형성하며, 이러한 극성 관능기는 소수성인 카본블랙 표면에 친수성을 증대 시켜서 젖음성 및 접착성 등을 향상시킨다고 알려져 있다. 일반적으로, 카본블랙 표면에 도입된 산소를 함유한 극성 관능기는 butadiene rubber (BR) 또는 natural rubber (NR), 그리고 극성고무인 acrylonitrile butadiene rubber (NBR)와 같은 고무에 충전시 충전재와 유기탄성체 간의 계면결합력을 증가시킨다. 오존은 3개의 산소원자가 4가지 형상의 공명 구조로 결합된 형태로 존재하며, 불소 다음으로 강력한 산화력을 가져 유기물질과의 반응성이 강한 것으로 알려져 있다. 또한, 오존은 OH 라디칼에서 나오며 오존 처리 시 OH 라디칼을 보다 많이 생성시키기 위하여 pH조정, UV조사, H₂O₂첨가 등을 이용하기도 한다.¹⁹⁻²⁵

오존 처리한 카본블랙의 표면자유에너지를 Figure 8에 나타내었으며, 비극성 및 극성 요소가 모두 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 산화력이 강한 오존이 카본블랙 표면의 불안정한 그룹을 공격하여 좀더 안정화되어 있는 관능기들의 발달되어 표면자유에너지의 비극성 요소가 증가한 것으로 판단된다.

Figure 9은 카본블랙의 표면자유에너지에서 극성요소의 한 표현인 전자주게 (γ^+ , acid)와 전자받게 (γ^- , base)를 나타내었다. 본 실험에서, 오존처리에 의해 카본블랙 표면의 γ^+ 는 크게 증가하는 반면, γ^- 는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 오존처리에 의해 카본블랙 표면에 산성 관능기인 C-OH와 COOH의 증가에 의한 것으로 판단된다. 본 실험에서 표면자유에너지의 극성요소 γ_s^{SP} 를 $2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-}$ 인 기하 평균식으로 계산한

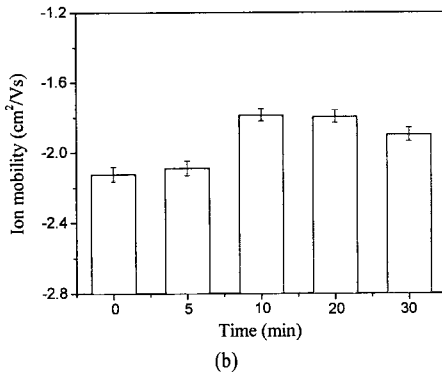
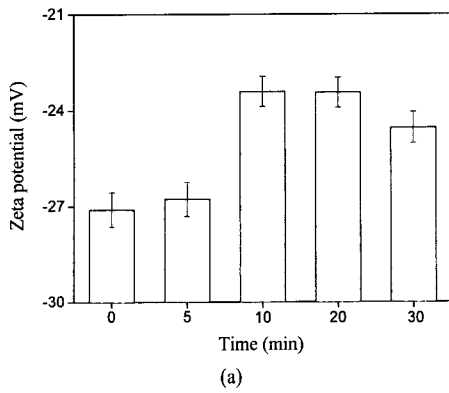


Figure 8. Zeta potential (a) and ion mobility (b) of oxygen plasma-treated CBs

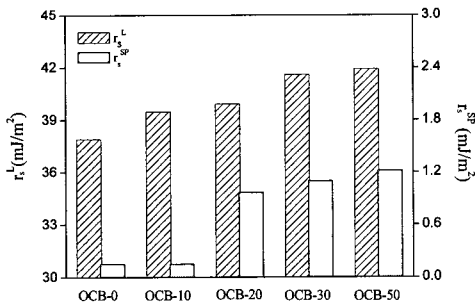


Figure 9. Surface free energy of ozone-treated CBs

결과, 산성관능기의 증가로 인해 γ^* 가 크게 증가하여 표면자유에너지의 극성요소를 증가시킨 것을 볼 수 있다.^{26,27}

오존처리된 카본블랙/ 고무 복합재료의 기계적 물성을 관찰하기 위해 가교밀도를 계산하여 보았다. 가교밀도는 열경화성 고분자에 있어서 중요한

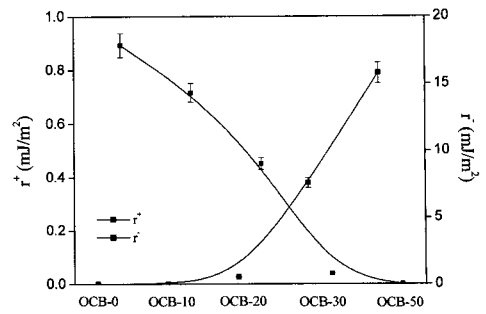


Figure 10. Electron donor and acceptor properties of ozone-treated CBs

성질이며, 용매 속에서 고분자의 swelling 정도를 측정하여 계산되는데, swelling 정도가 증가할수록 가교밀도는 감소하게 된다. 오존처리에 의한 카본블랙/NBR 복합재료의 가교밀도 변화를 복합재료의 swelling 측정을 통해 알아보았다. Figure 10은 고무 복합재료를 톨루엔에 함침시켜 시간에 따른 swelling 전·후의 무게차를 나타낸 결과이다. 그 결과, 함침 시간이 증가할수록 고무복합재료의 무게가 증가하다가 약 15시간 부근에서 평형상태에 도달하는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과로부터 복합재료의 가교밀도 V_e 를 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.²⁶⁻²⁸

$$V_e = \frac{\rho_p N_A}{M_c} \quad (7)$$

여기서, ρ_p 는 고분자 밀도, N_A 는 아보가드로의 수, M_c 는 고분자의 평균 분자량을 나타낸다.

평형상태에 이른 swelling의 무게를 이용하여 M_c 가 계산 된다. Flory의 이론에 따라 다음과 같은 식을 이용해 계산하였다.²⁸

$$M_c = -V_1 \rho_p \frac{(\phi_p^{1/3} - \frac{\phi_p}{2})}{[\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi_1 \phi_p^2]} \quad (8)$$

여기서, V_1 은 용매의 molar volume, ρ_p 은 고분자 밀도, ϕ_p 는 분자의 volume fraction, χ_1 는 용매와 고분자사이의 Flory-Huggins 상호작용 요소를 나

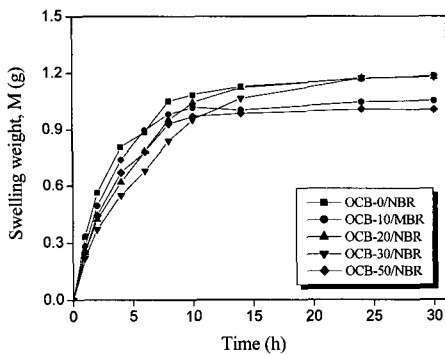


Figure 11. Swelling behaviors of ozone-treated CBs/rubber compounds

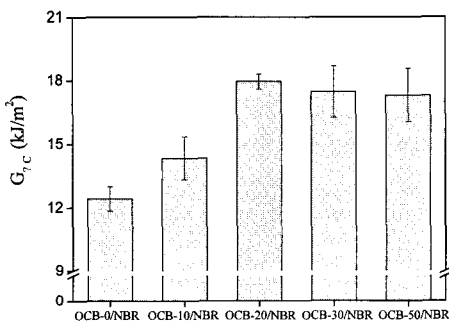


Figure 12. Tearing energies of ozone-treated CBs/rubber compounds

타낸다.

그 결과 미처리한 카본블랙을 충전한 OCB-0/NBR의 경우 $4.52 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 으로 나타났으며, 오존 처리한 카본블랙을 충전한 고무 복합재료는 가교밀도가 최대 $9.34 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 로 두배 이상 증가한 결과를 확인 할 수 있었다. 일반적으로 카본블랙 표면에 존재하는 극성 관능기들은 NBR의 CN기와 반응하여 물리적 결합을 이루게 된다. 오존 처리에 의해 카본블랙 표면에 증가한 산소를 함유한 극성 관능기로 인해 매트릭스인 NBR과의 계면 사이에 상호작용이 커짐으로 인하여, 결과적으로 미처리 카본블랙을 충전한 고무 복합재료를 경화 시보다 치밀한 망상구조를 이루어 가교밀도가 증가한 것으로 판단된다.

Figure 11은 카본블랙/NBR 복합재료의 인열에너지 (G_{IIIc})를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그림

에서 볼 수 있듯이 OCB-0/NBR에 비하여 오존 처리한 복합재료의 인열에너지가 증가하였으며, 오존농도의 증가에 따라 G_{IIIc} 가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 가교밀도와 유사한 경향을 나타냈으며, 상기 결과에서 고찰한 바와 같이 카본블랙표면에 존재하는 극성 관능기가 NBR과의 상호 계면 결합력을 향상시켜 기계적 계면물성이 증가된 것으로 판단된다.

3. 결론

카본블랙/고무 복합재료에 있어서 충전재 또는 강화재로 사용되는 카본블랙의 중요성 및 카본블랙 표면개질의 효율성은 본 총설에서 설명한 바와 같이 고무산업의 핵심 기술분야이다. 특히 카본블랙과 같은 충전재를 가지는 복합재료에 있어서 외력에 대한 응력전달은 충전재와 기지의 계면을 통하여 일어나게 되므로 복합재료의 기계적, 기능적 물성은 충전재의 양, 입자 크기, 표면성질, 특히 충전재/기지 사이의 계면 접착력 또는 경계층의 성질에 큰 영향을 받는다. 따라서 충전재의 표면개질에 따른 충전재와 기지간의 계면결합력을 향상에 대한 연구는 고무산업에서 매우 중요한 기술로 다루어져야 하는 분야이다.

참고 문헌

1. S. D. Gehman and J. E. Field, *Rubber Chem. Technol.*, **20**, 87 (1947).
2. F. K. Schoenfeld, *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. C. Ryu, C. K. Hong, C. W. Moon, and S. Kaang, *Elastomer*, **41**, 194 (2006).
5. S. J. Park and J. S. Kim, *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
6. S. J. Park and J. S. Jin, *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 155 (2001).
7. S. J. Park, M. K. Seo, and C. Nah, *J. Colloid Interface Sci.*, **291**, 229 (2005).
8. S. J. Park, S. Y. Jin, and S. Kaang, *Mater. Sci. Eng. A*, **398**, 137 (2005).
9. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **48**,

- 410 (1975).
10. K. Y. Kim, H. Y. Rhyoo, S. J. Cho, K. E. Yoon, and S. I. Yang, *Elastomer*, **40**, 188 (2005).
 11. Y. Luo, Y. Liu, and Q. Yu, *Thin Solid Films*, **515**, 4016 (2007).
 12. Y. Q. Zhang, J. H. Lee, H. J. Jang, and C. W. Nah, *Compo. Part B: Engin.*, **159**, 46 (2006).
 13. S. J. Park, K. S. Cho, and S. K. Ryu, *Carbon*, **42**, 1063 (2003).
 14. S. J. Park, *Carbon Materials: Principles and Applications*, Daeyoungsa, Seoul, 2006.
 15. A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc., London*, **A.221**, 163 (1920).
 16. C. J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York, 1994.
 17. B. R. Ware and W. H. Flygare, *J. Colloid Interface Sci.*, **39**, 670 (1972).
 18. M. A. Lopes, F. J. Monteiro, J. D. Santos, A. P. Serro, and B. Saramago, *J. Biomed. Mater. Res.*, **45**, 370 (1999).
 19. J. Rivera-Utrilla and M. Sánchez-Polo, *Carbon*, **40**, 2685 (2002).
 20. J. H. Kim, K. C. Choi, and K. M. Yoon, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 795 (2006).
 21. S. Kaang, Y. W. Jin, Y. I. Huh, W. J. Lee, and W. B. Im, *Poly. Testing*, **25**, 347 (2006).
 22. X. Fu, W. Lu, and D. D. L. Chung, *Carbon*, **36**, 1337 (1998).
 23. D. B. Mauhinney and J. T. Yates, *Carbon*, **39**, 1167 (2001).
 24. M. Sánchez-Polo and J. Rivera-Utrilla, *Carbon*, **41**, 303 (2003).
 25. R. Kosugi, S. Ichimura, A. Kurokawa, K. Koike, K. Fukuda, S. Suzuki, H. Okushi, S. Yoshida, and K. Arai, *Appl. Surf. Sci.*, **159**, 550 (2000).
 26. S. J. Park, J. S. Kim, and J. R. Lee, *Carbon Sci.*, **1**, 138 (2001).
 27. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 366 (2001).
 28. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).