

오존처리에 의한 카본 블랙의 산화와 표면 작용기 분석

김기여·류해윤·조상제·윤광의·양세인[†]

동양제철화학(주) 중앙연구소

(2005년 6월 24일 접수, 2005년 8월 29일 수정 및 채택)

Oxidation and Surface Functional Group Analyses under Ozone Treatment of Carbon Black

Ki-Yeo Kim, Hae Yoon Rhyoo, Sang Je Cho,
Kwang Eui Yoon, and Se In Yang[†]

DC Chemical Co., Ltd. R & D Center

(Received June 24, 2005, Revised & Accepted August 29, 2005)

요약 : 본 연구에서는 카본 블랙을 오존 처리 후, 표면의 물리 화학적 변화와 표면 작용기 변화를 조사하였다. 표면의 물리 화학적 변화는 원소 분석, pH, tint strength, DBP, N₂SA, IA를 통하여 분석하였고, 표면 작용기의 변화는 금속 수산화물과 표면의 산, 염기 반응을 통하여 조사하였다. 산화 전 후 입자의 구조, 크기, 표면적의 변화는 거의 없었으나, 오존 처리 시간이 길어짐에 따라 산소의 함량이 증가하고 그에 따라 pH는 감소하다가 정체되는 양상을 보였다. 금속 수산화물 NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, NaOC₂H₅을 사용하여 표면의 카르복실기, 락톤기, 하이드록실기, 카르보닐기를 각각 정량하였다. 산화 전에는 소량의 카르보닐기만이 표면에 존재하는 것으로 측정되었으나, 오존처리 시간이 길어짐에 따라 카르복실기와 카르보닐기의 양이 서서히 증가하다가 포화 상태에 이르렀다. 락톤기와 하이드록실기는 산화 전 후 거의 표면에 존재하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 실험 결과는 기존의 에틸렌과 오존 반응 메커니즘에 의해 알려진 실험 결과들과 유사하다. 오존 산화 후에 카본 블랙은 AIBN을 처리하면 무게가 증가하였으며 ESR 분석을 통한 자유 라디칼은 약간 감소하였다. 머캄토 작용기를 가진 유기 화합물과 반응시킨 카본블랙은 자유 라디칼의 피크가 거의 다 감소하였다.

ABSTRACT : Chemical and physical changes and the contents of functional groups in the carbon black surface after the ozone treatment was investigated using elemental analysis, pH, tint strength, DBP, N₂SA, IA, and acid-base reaction. As the treatment time was increased, surface structure, particle size and surface area of carbon black did not change, while surface oxygen contents increased, and pH decreased and then saturated after 1~2 hour. The contents of carboxylic, lactone, hydroxyl, and carbonyl groups were analyzed with four bases such as NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, and NaOC₂H₅. Before oxidation, the carbonyl group was dominantly present on the surface, but by increasing the treatment time, the contents of the carboxylic and carbonyl groups increased to a saturated level after 1~2 hour. Before and after the oxidation, the lactone and hydroxyl groups were nearly absent. These results showed that the reaction mechanism of carbon black and ozone is similar to that of ethylene and ozone. Weight of oxidized carbon black was increased after treating AIBN, while free radical was slightly decreased by ESR analysis. When

[†]대표저자(e-mail : siyang@dcchemrc.co.kr)

carbon black was treated with organic compounds containing mercapto- groups, the results of ESR showed that free radical peak intensity was almost diminished compared to original carbon black.

Keywords : carbon black, ozone, oxidation, functional group analysis, free radical.

I. 서 론

카본 블랙은 고무나 플라스틱과 같은 고분자 물질의 충전제, 잉크나 페인트의 흑색 안료로서 또는 전지 등에 사용되는 구형의 입자들로 뭉쳐진 수십 나노 크기의 고체 물질이다. 카본 블랙의 입자 형태, 크기뿐만 아니라 표면 구조, 작용기의 종류와 양은 이들 카본 블랙-고분자 복합체들의 기계적 물성, 분산성 그리고 전기 전도도와 밀접한 관계가 있다. 카본 블랙은 제조 방법에 따라 퍼니스 블랙 (furnace black), 썬말 블랙 (thermal black), 채널 블랙 (channel black) 등으로 분류할 수 있는데, 일부 고급 안료용 카본 블랙을 제외한 카본 블랙의 생산은 대부분은 퍼니스 블랙이 차지하고 있다. 퍼니스 블랙의 경우 불안전 연소 하에서 생성되는데, 공정상 입자의 크기나 형태 등은 어느 정도 조절할 수 있으나, 표면 작용기는 거의 존재하지 않으므로, 분산성이나 고무 복합 재료의 기계적 물성 등을 개선하는데 단점으로 작용할 수 있다. 카본 블랙의 표면 처리는 이러한 측면에서 많은 관심과 연구가 되어왔다.¹

카본 블랙은 질산이나 과산화수소 등을 사용하는 화학적인 방법을 통하거나 플라즈마나 오존을 사용함으로써 표면처리를 할 수 있다고 알려져 왔다.^{2,5} 특히, 오존은 강력한 산화제로서 유, 무기물과 강한 산화 반응을 하는 것으로 알려져 있으며, 공업적으로 카본 블랙과 같은 분말의 기상-고상 반응에 적합하다. 카본 블랙은 대부분 탄소와 1~3 % 산소, 미량의 질소, 황과 수소 등으로 구성되어있다. 카본 블랙의 표면 처리는 보통 산화 반응 과정을 거치게 되는데, 그 표면에는 산소를 포함하는 작용기들이 존재한다.¹

한편, 표면 처리에 의한 작용기의 생성뿐 아니라 이에 대한 분석 역시 중요하다. 그 동안, 카본 블랙 표면 작용기는 IR (infrared spectrometer), XPS

(X-ray photoelectron spectrometer), 산소를 포함하는 분자 (CO, CO₂)의 열분해 탈착 실험, 직접적인 화학 반응이나 염기성 물질의 중화 반응 등을 통하여 분석이 시도되었다.^{1,5,6,7} 이런 실험들을 토대로 카르복실기, 하이드록실기, 락톤기, 카르보닐기와 같은 작용기들이 표면에 존재하는 것으로 알려졌다. 일반적으로 이러한 카본 블랙 표면 작용기들의 정확한 분석과 정량은 쉽지 않으며, 가설에 기반을 두고 분석하는 경우가 대부분이다. IR, XPS의 경우 피크의 변화를 보고 산화 전과 후를 비교할 수는 있으나 피크의 구분이 뚜렷하지 않아서 표면 작용기의 개별 정량은 쉽지 않다. 열분해 탈착 실험에서는 탈착된 CO 분자는 하이드록실기나 카르보닐기에서, CO₂는 락톤기나 카르복실기에서 유래했을 것으로 추정하는 방식으로 표면 작용기를 분석한다. 반면에 화학 반응이나 염기성 물질의 중화 반응을 통해서 특정 작용기와 반응하는 시료의 양을 산출하여 분석과 정량을 할 수 있다.^{1,7,8} 카본 블랙에는 자유 라디칼이 존재한다는 것은 알 수 있으나 그 정량이 어렵다. 실제로 표면화학적 반응을 통해서 라디칼과 반응하는 물질을 사용하여 그 반응량을 측정하고 남아 있는 자유 라디칼을 ESR (electron spin resonance) 분석을 하게 된다면 그 정량이 가능할 것이다.

본 연구에서는 카본 블랙을 오존 처리한 후, 표면의 물리 화학적 변화를 원소 분석, pH, tint strength, DBP (n-dibutyl phthalate) 흡착량, N₂SA (nitrogen surface area per gram), IA (iodine absorption), 라디칼 함량 등을 통하여 관찰하였고, 염기성 금속 수산화물을 사용하여 표면 작용기의 변화를 정량하였으며, 이를 바탕으로 오존 산화의 반응 메커니즘에 관하여 조사하였다. 또한, 오존 산화 반응의 반응 속도론적인 측면에서 관찰한 결과 반응 시간에 따라서 작용기들의 함량과 pH 차이에 대한 경향성이 보였으며 적절한 오존량과 처리시

간을 통해서 적정하게 개질된 카본 블랙을 얻을 수 있었다.

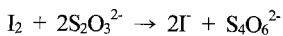
II. 실험

1. 분석 시료

본 연구에 사용된 카본 블랙은 동양제철화학(주)에서 제공한 1400 °C 이상의 온도에서 오일을 연소하여 제조한 퍼니스 블랙으로 HAF (high abrasion furnace) 급인 분말 형태의 N-330과 ISAF (intermediate super abrasion furnace) 급인 펠렛 형태의 N-234를 사용하였다. 카본 블랙은 사용하기 전에 120 °C로 유지되는 건조기에서 24 시간 이상 완전히 건조한 후 사용하였다. 실험에 사용된 시약은 알드리치사나 동양제철화학(주)에서 구매한 것을 전처리 없이 그대로 사용하였다.

2. 카본 블랙의 오존 처리

카본 블랙을 실험실 규모의 유동층 형태의 반응기에서 오존처리 하였다. 오존은 순수한 산소를 유량 3~10 L/min의 속력으로 상온 상압에서 오존발생기를 통과시킴으로써 생성시켰다. 이렇게 생성된 오존의 농도 (O_3/O_2)는 0~4%가 되었다. 오존 농도는 요오드 적정법을 사용하여 측정하였다. 오존 혼합 기체를 200 ml 5% KI 수용액에 통과시킴으로써 오존의 농도를 측정하였다. 오존은 수용액 속의 KI와 반응하여 I_2 가 발생한다. 이 반응은 수용액의 색이 노란색에서 진한 주황색으로 변함으로 육안 식별이 가능하며, 이렇게 생성된 I_2 를 $Na_2S_2O_3$ 로 적정한다. 반응식은 다음과 같다.



오존 1 mol 당 1 mol의 I_2 가 발생하므로 적정에 사용된 $Na_2S_2O_3$ 양으로부터 오존 농도의 계산이 가능하다.⁹ 실험에서 약 10 g의 카본 블랙을 반응기에 담아 오존 농도 0.5 mmol/min의 흐름 조건에서 10 분에서 5 시간 동안 오존 처리 하였다.

3. 표면 작용기의 정량

카르복실기, 락톤기, 페놀성 하이드록실기, 카르보닐기들을 금속 수산화물을 사용하여 정량하였다.^{7,8} 정량에 사용된 금속 수산화물은 $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$, $NaOC_2H_5$ 이며 pK_a 는 각각 6.37, 10.25, 15.74, 20.58로서 pK_a 가 낮은 작용기들과 반응한다. 즉, pK_a 가 가장 높은 $NaOC_2H_5$ 는 카르복실기, 락톤기, 하이드록실기, 카르보닐기와 반응하고 $NaOH$ 는 카르복실기, 락톤기, 하이드록실기, Na_2CO_3 는 카르복실기, 락톤기, $NaHCO_3$ 는 카르복실기와 반응하므로 카본 블랙 표면의 작용기들을 정량할 수 있다.

정량 방법을 요약하면 다음과 같다. 카본 블랙의 작용기와 과량의 금속 수산화물을 반응시킨 후, 반응하지 않고 남은 금속 수산화물 용액을 추출하여 정량의 HCl로 중화하고 중화되지 않고 남은 HCl을 $NaOH$ 로 적정하여 표면 작용기를 정량한다. 먼저, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$ 를 증류수에 넣어 0.005 N 수용액을 만든다. $NaOC_2H_5$ 는 물과 반응하므로 에탄올에 녹여 만든다. 0.005 N 금속 수산화물 50 ml와 카본 블랙 1 g을 넣고 상온에서 2 시간 교반하며 반응시킨다. 이 용액을 여과장치를 이용해서 용액이 완전히 추출될 때까지 여과한다. 산화되지 않은 카본 블랙은 일반 와트만 (Watman) 여과지를 사용해도 여과가 잘 되지만, 산화된 카본블랙은 와트만 여과지로는 여과가 잘 안 되므로 니트로셀룰로즈 여과지 (Nitrocellulose, pore size 0.05 μm , 직경 47 mm)를 사용하였다. 단, $NaOC_2H_5$ 는 와트만 여과지로 여과하였다 ($NaOC_2H_5$ 는 Nitrocellulose와 반응하였음). 여과된 용액 중 25 ml를 취하여 0.005 N HCl 25 ml를 첨가한 후, 표면 작용기와 염기의 반응으로 생성되는 CO_2 를 제거하기 위해 100 °C에서 25 분간 가열하였다. 미반응 HCl을 0.005 N $NaOH$ 로 중화 적정하여 소요된 $NaOH$ 양으로부터 카본 블랙 표면 작용기의 양을 산출하였다.

4. AIBN [2, 2'-Azobis (2-methylpropionitrile)] 과 카본 블랙의 반응량 측정.

AIBN 1 g을 벤젠 100 ml 용매에 녹인 후 카본

블랙 (N-234, 펠렛) 10 g을 첨가하여 2 시간 환류 시킨 후에 여과하여 속슬렛 장치로 24 시간 세척하였다. 120 °C 오븐에 2 시간 이상 건조하여 무게 증가량을 측정하였다. 정확한 질소 증가량을 측정하기 위해서 켈달 (Kjeldahl) 적정법에 의해서 질소 함량을 측정하였다.

5. 라디칼 함량 측정

카본 블랙 (N-234 펠렛) 10 g과 머캅토아세트산 혹은 2-머캅토에탄올 10 g을 섞은 후에 120 °C 오븐에 2 시간 방치하여 속슬렛 장치를 이용하여 에탄올로 24 시간 세척하여 무게 증가량을 측정하였다. 2-머캅토에탄올도 동일한 방법으로 측정하였다. 카본 블랙의 자유 라디칼은 ESR (Bruker, EMX X-band spectrometer) 기기를 사용하였다.

6. 카본 블랙의 콜로이달 물성 분석

pH (D-1510), DBP (D-2414), tint strength (D-3265), IA (D-1510), N₂SA (D-3037) 등은 ASTM에서 규정한 방법대로 시행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 카본 블랙의 물리 화학적 변화

오존처리에 따른 카본 블랙의 물리 화학적 변화를 관찰하기 위하여 원소 분석, pH, IA, DBP, tint strength와 N₂SA를 분석하였다.

오존 처리 시간에 따른 화학적 변화는 원소 분석과 pH 측정으로 확인할 수 있었다. Table 1은 C, N, O와 S에 대한 원소 분석 결과를 보여준다. 오존과의 반응은 산소 유량 2.5 L/min에서 오존 0.5 mmol/min 이 발생하는 조건에서 수행하였다 (이후 다른 언급이 없다면 이 조건에서 실험을 수행한 것임).

오존과의 반응 시간이 길어짐에 따라 질소와 황의 양에는 거의 변화가 없으나 탄소는 약간 줄어드는 경향이 있고 산소는 2 배 이상 증가하였다. 산소의 증가는 오존 처리 30 분 경과 후 거의 포화 상태가 되었다. 이는 예상된 결과로서 카본 블랙 표면과 오존이 화학 반응한다는 것을 보여준다.

Table 1. The elemental analysis data of oxidized carbon black

산화시간	0 분	10 분	30 분	60 분	180 분	300 분
C [%]	97.7	97.0	96.1	95.8	95.7	95.6
O [%]	1.6	2.1	3.3	3.5	3.8	3.8
N [%]	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.3
S [%]	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4

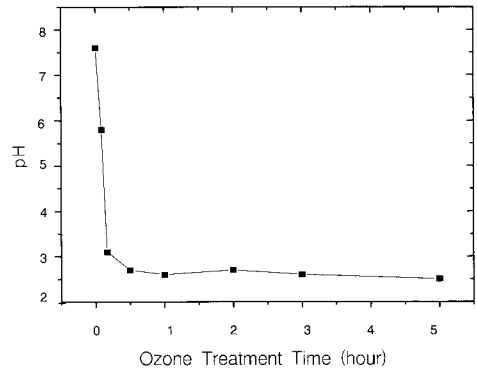


Figure 1. The pH changes with ozone treatment of carbon black (N-330).

수 시간 경과 후, 산소의 함량이 정체되어 있는 것으로 볼 때, 어느 정도까지 카본 블랙 표면과 오존이 반응하지만 더 이상은 반응이 진행되지 않는다는 것을 알 수 있다. 카본 블랙의 오존 처리에 따른 pH 변화를 Figure 1에 나타냈다. 오존 처리 시간이 길어짐에 따라 처음에 중성이었던 카본 블랙은 30 분 경과 후 pH 값이 급속히 떨어졌고 그 이후, pH 2.6 부근에서 정체 상태를 보였다. 오존은 산화력이 강하여 각종 유, 무기물들과의 반응성이 강한 것으로 알려져 있다.

pH 측정 결과로부터 카본 블랙 역시 오존에 의하여 신속히 산화됨을 알 수 있다. 오존 처리 30분 경과 후, 원소 분석과 pH 측정 결과는 비슷한 포화 상태를 나타낸다. 이는 pH가 카본 블랙의 산소 함량과 밀접한 관계가 있음을 보여준다. 오존 처리 후의 카본 블랙의 물리적 변화 즉, 산화 전 후의 입자 크기, 표면 구조와 표면적의 변화를 오존 산화 전과 후의 IA, DBP, tint strength와 N₂SA를 측정하여 Table 2에 나타냈다. IA와 DBP는 카본

Table 2. The colloidal properties before and after ozone oxidation of carbon black (N-330)

	IA (mg/g)	DBP (ml/100g)	tint strength	N ₂ SA (m ² /g)
산화 전	84.0	111.0	102	77
산화 후	48.3	115.9	102.7	77.4

블랙에 대한 요오드와 DBP의 흡수량을 구함으로써 카본 블랙 표면적과 구조를 측정할 수 있다. Tint strength의 측정으로부터 카본 블랙의 입자 크기를 예측할 수 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 오존 산화 전과 후, DBP와 tint strength는 거의 변화가 없다. 이것으로부터 오존 산화의 결과 카본 블랙의 구조와 입자 크기에는 거의 변화가 없는 것으로 판단되었다.

IA는 약 40 % 감소되었다. IA는 표면의 다공성, 불순물과 표면 산화에 영향을 받는다. 표면에 산소 작용기를 다량 함유하고 있는 카본 블랙의 경우 IA가 크게 감소된다. 이는 표면적의 감소로 생각할 수도 있으나, IA 측정 시 카본 블랙 표면의 산소가 시험 용액상의 KI와 반응을 하여 요오드가 방출됨으로써 IA가 감소한다고 알려져 있다.¹ 본 실험에서도 IA의 감소는 표면적의 감소 때문이 아니라 오존 산화 반응으로 생긴 표면의 산소 작용기 때문일 것으로 판단된다. 반면 N₂SA는 표면 작용기에 영향을 거의 받지 않으며 실제적인 표면적의 변화를 관찰 할 수 있는 물성이다. Table 2에서 보는 바와 같이 N₂SA는 오존 처리 후에도 오존 처리 전과 비슷한 값을 보이는 데, 오존 처리로 인한 표면적의 변화는 거의 없다는 것을 확인할 수 있다.

카본 블랙을 500 °C 이상 열처리했을 때, 세공 기벽이 산에 의한 침식으로 세공의 함몰 현상이 일어나 세공 반경이 증가하거나, 표면의 결합 등이 열처리로 인해 표면이 함몰되어 나타난다고 보고된 바 있다.^{8,10} 이에 반해, 본 실험 결과들은 상온에서의 오존 처리가 카본블랙의 물리적 변화에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 보여준다.

2. 표면 작용기 정량

오존 산화 후 카본 블랙 표면 위의 작용기의 변

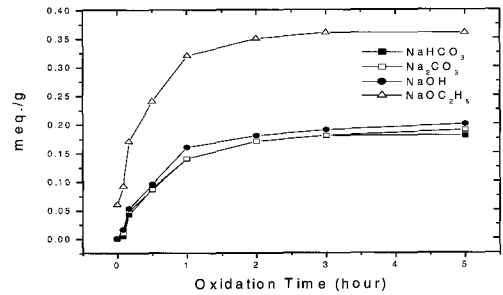


Figure 2. Variations of the surface functional groups with ozone treatment of carbon black (N-330).

화를 금속 수산화물을 사용하여 알아보았다. 오존 처리 시간에 따른 카본 블랙 표면의 작용기의 변화를 Figure 2에 나타냈다. Figure 2의 4개의 곡선은 표면 작용기 정량에 사용된 NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, NaOC₂H₅의 양을 나타낸 것이다. 카르보닐기, 하이드록실기, 락톤기, 카르복실기의 양은 pK_a가 높은 금속 수산화물로부터 그 다음으로 pK_a가 낮은 금속 수산화물의 양을 순차적으로 빼주면 된다. 따라서, 사용된 NaOC₂H₅의 양은 표면에 존재하는 위 네 가지 기능기의 총량에 해당하고, NaHCO₃의 양은 카르복실기만의 양에 해당한다.

Figure 2에서 보는 바와 같이 오존 처리 1 시간까지는 표면 작용기들이 빠르게 증가하나, 그 이후 서서히 포화 상태에 도달했다. 오존처리 전의 카본 블랙은 NaOC₂H₅와는 반응하지만 NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH와는 거의 반응하지 않았다. 이는 카본 블랙 표면에 하이드록실기, 락톤기, 카르복실기들은 거의 없고 카르보닐기가 대부분을 차지한다는 것을 말해준다. 산화 전에 측정된 카르보닐기의 양은 카본 블랙 1 g당 0.06 meq가 측정되었다. 오존 산화 후, 정량에 사용된 NaHCO₃, Na₂CO₃와 NaOH는 Figure 2에서 보는 것처럼 비슷한 양이 소요되었다. 반면에 NaOC₂H₅는 이들 양의 두 배 가량이 된다. 이로부터 오존 처리로 인한 하이드록실기, 락톤기의 생성은 미미하지만, 이에 비하여 카르복실기와 카르보닐기의 생성이 지배적이라는 것을 알 수 있다. 포화 상태에서 산출된 각각의 카르복실기와 카르보닐기의 양은 0.18 meq/g이었다. 오존 산화 후 카르복실기의 증가는 pH의 감소를 잘 설명해주는

실험 결과이다.

3. 펠렛 카본 블랙 (pelletized carbon black)의 오존 처리

펠렛 상태의 카본 블랙에서도 분말 상태의 카본 블랙과 비슷한 오존 처리 효과가 나타나는지 알아보기 위하여 펠렛 카본 블랙인 N-234를 오존 처리하여 pH와 표면 작용기를 조사하였다. Figure 3은 오존 처리 시간에 따른 N-234의 pH의 변화이며, Figure 4는 표면 작용기의 변화를 나타낸 것이다. Figure 1, 2, 3 과 4에서 보는 바와 같이 분말 카본 블랙에서와 마찬가지로 펠렛 카본 블랙에서도 비슷한 양상의 pH 변화와 표면 작용기의 변화를 관찰할 수 있었다. 차이점으로는 펠렛 카본 블랙의 경우에 분말 카본 블랙에 비하여 포화 상태가 30 분 정도 늦게 나타났으며, 포화 상태에서의 pH가

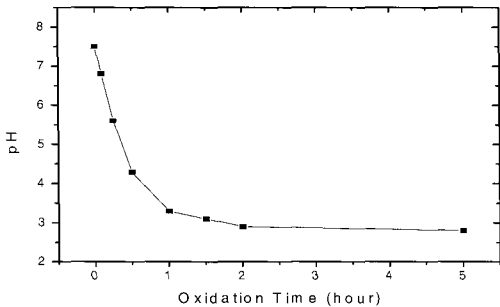


Figure 3. Variations of the pH value of pelletized carbon black (N-234) with the ozone treatment time.

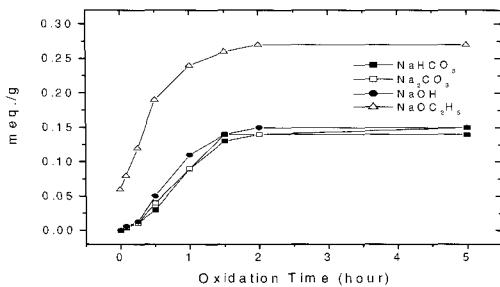


Figure 4. Variations of the functional groups on the surface with the ozone treatment time of pelletized carbon black (N-234).

약간 높은 2.8로 측정되었고 그에 상응하여 카르복실기도 0.14 meq/g으로 약간 낮게 산출되었다. 이러한 약간의 차이점이 분말과 펠렛의 차이에 기인한 것인지 카본 블랙의 종류 (N-330과 N-234)에 원인이 있는지 확실치는 않지만, 펠렛 상태의 카본 블랙에서도 분말 상태의 카본 블랙과 마찬가지로 효과적으로 오존 처리할 수 있음을 알 수 있다.

4. 카본 블랙의 라디칼 함량 측정.

카본 블랙은 제조할 때부터 자유 라디칼을 함유하고 있다고 알려져 있으나¹ 반응할 수 있는 작용기에 대해서는 얼마나 있는지 잘 알려져 있지 않다. 카본 블랙을 질산으로 산화시킬 경우 AIBN과의 반응량이 증가한다고 알려져 있다.⁷ 오존 산화 시간에 따른 AIBN의 반응량은 증가하였으며 그 결과를 Table 3에 정리하였다.

그러나 AIBN의 경우 이소부티로니트릴 (isobutyronitrile)로 분해되어서 케톤 작용기와 반응하기 때문에 절대적인 라디칼의 양이라고 보기는 어렵다. 보다 상세한 정보를 얻기 위해서 카본 블랙의 라디칼과 잘 반응할 수 있는 물질인 머캅토아세트산, 2-머캅토에탄올을 각각 반응시켜서 무게 증가량을 확인하여 보았다. 머캅토아세트산은 N-234 카본 블랙에 0.8 % (0.09 mmol/g) 증가하였고 2-머캅토에탄올은 0.3 % (0.04 mmol/g) 증가하였다. 위의 시료에 대해서 각각 N-234-COOH, N-234-OH라 칭하고 카본 블랙을 2 시간 오존 산화시킨 시료를 N-234-OX라 칭하여 N-234와 함께 ESR을 측정하여 보았다.

그 결과를 Figure 5에 나타내었으며 피크가 높을

Table 3. AIBN increase with oxidation degree

Oxidation time (min)	-COOH (mmol/100 g)	AIBN (mmol/100 g)
0	0	4.5
15	1	3.5
30	4	6.5
60	9	8.3
90	14	9.9
120	18	12

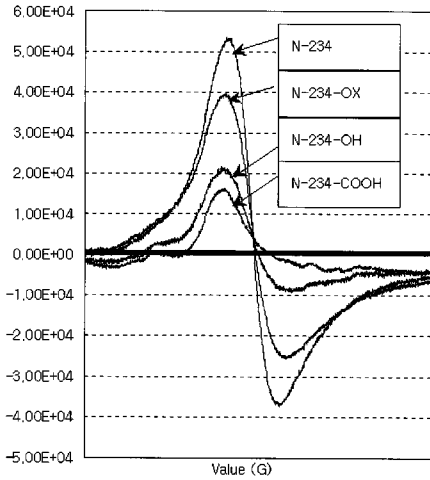
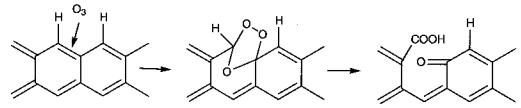


Figure 5. The ESR spectra of the surface modified carbon black.

수록 자유 라디칼 함량이 높음을 의미한다. 오존 산화한 시료는 자유 라디칼이 다소 감소하였고 머캡토아세트산이나 2-머캡토에탄올을 처리한 카본 블랙은 피크가 상당히 감소한 결과를 보여주고 있다. 오존 산화시 AIBN과 반응량은 증가하는 것으로 나타났는데 그 결과는 작용기가 증가하여서 이소부티로니트릴로 분해된 뒤에 많아진 케톤기와 반응한 것으로 보인다. 카본 블랙이 머캡토 작용기로 치환되었을 때 자유 라디칼이 거의 다 줄었고, 머캡토 작용기가 자유 라디칼과 반응하였다고 가정하면 적어도 카본 블랙은 0.3~0.1 mmol/g의 라디칼이 있음을 알 수 있다. 카본 블랙은 거의 작용기가 없는 물질로 여겨졌지만 이러한 연구결과와는 그렇지 않다는 것을 보여주는 중요한 결과라 하겠다.

5. 오존에 의한 카본 블랙의 산화 메커니즘

본 실험의 금속 수산화물에 의한 카본 블랙의 표면 작용기 분석 결과 오존처리 후 카르복실기와 카르보닐기가 지배적으로 생성되는 것으로 나타났다. 오존과 에틸렌의 기상 반응에서 카르보닐기, 카르복실기와 라디칼 등이 생성된다는 것이 밝혀져 있다.¹¹ 또한, Mawhinney 등은 FTIR (Fourier transform infrared spectrometer) 실험을 통하여 오존과 무정형 탄소와의 산화 반응에서 카르복실기가



Scheme 1. A proposed ozone oxidation mechanism by Mawhinney.

직접적으로 생성된다고 제안하였다.⁶ 이런 실험 결과를 토대로 다음과 같은 오존에 의한 카본 블랙의 주된 산화 경로를 유추해 볼 수 있다.

카본 블랙을 구성하는 구형의 입자들은 표면에 평행한 방향의 층상구조로 되어있다. 이 층상 구조는 보통 3-4 개의 층으로 되어있고, 인접한 층상구조와 연결되어있다.¹ 층상 구조의 표면에서 오존에 의한 산화 반응이 일어난다면, 층 표면에는 수소 원자가 없으므로 생성되는 주요 작용기로서 카르보닐기가 대부분을 차지하였을 것이다. 그러나, 이러한 가설은 상당한 양의 카르복실기가 생성되는 것으로 나타나는 본 실험 결과나 이전 실험들과도 맞지 않다. 고온에서의 산소와 흑연 표면의 산화 반응에서 반응의 대부분은 흑연의 계단이나 결합 부근에서 일어나는 것으로 알려졌다.¹⁰ 이런 관점에서 카본 블랙 원형 입자 구조를 고려한다면, 층상 구조의 가장자리 측면에는 수소 원자가 존재할 수 있으므로, Mawhinney 등이 제안했던 다음 메커니즘을 고려할 수 있다.

즉, 카본 블랙 층상 구조의 가장자리 측면과 오존의 반응으로 오존나이드 (ozonide)를 형성한 후 분해되어 카르복실기와 카르보닐기로 생성되는 과정을 가상할 수 있다. 이것의 근거로서 Figure 2를 보면, 오존처리 1 시간까지는 표면 작용기들이 빠르게 증가하는데, 이 때 생성되는 카르복실기와 카르보닐기의 양은 유사하다. 실제로 오존처리 10 분 경과 후, 카르복실기와 카르보닐기의 양은 각각 0.05 meq/g, 0.06 meq/g, 30 분 경과 후, 0.09 meq/g, 0.09 meq/g, 1 시간 경과 후, 0.14 meq/g, 0.12 meq/g이 되었다. 시간이 경과함에 따라 카르복실기가 카르보닐기보다 더 약간씩 증가하는 경향이 있으며, 이는 위 메커니즘과 상당히 부합되는 결과이다. 또한, 오존과 카본 나노 튜브와의 반응에서도 나노 튜브의 가장자리나 벽의 결합이 있는 위치에

서 산화가 일어나는 것으로 알려져 있다.¹² 이러한 결과는 위의 오존 산화 메커니즘의 신빙성을 더욱 뒷받침해준다.

IV. 결 론

카본 블랙에 오존 처리를 함으로써 나타나는 표면의 물리 화학적 특성 및 표면 작용기의 변화를 알아보았다. IA, tint strength, DBP, N₂SA 분석을 통하여 오존처리 후에도 입자 구조, 입자크기, 표면 구조, 표면적에는 거의 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 오존 처리 시간이 길어짐에 따라 산소 함량이 증가하는 원소 분석 결과와 이에 상응하는 pH의 감소를 보였다. 또한 오존을 처리하면 AIBN 과의 반응량은 증가하지만 자유 라디칼은 다소 감소하는 결과를 보여주었다. 카본 블랙을 머캅토아세트산으로 처리할 경우 머캅토아세트산 0.09 mmol/g 이 카본 블랙 1 g과 반응하였으며, ESR 분석결과 자유 라디칼이 극단적으로 줄어 들었다. 따라서 카본 블랙은 라디칼과 반응할 수 있는 작용기가 0.09 mmol/g 정도로 존재한다고 볼 수 있다. 또한 카본 블랙의 오존 산화는 기존의 알렌기와 유사한 반응 메커니즘으로 진행될 것임을 짐작할 수 있으며 카본 블랙의 일부는 상당히 많은 양의 알렌기가 존재함을 추정할 수 있다. 카본 블랙의 표면특성을 정확하게 파악하는 것은 어려운 일이지만 제대로 이해할 경우 고무, 페인트, 잉크 등과 같이 충전제나 안료로서의 응용분야는 매우 많을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. J. B. Donnet, R. C. Bansal, "Carbon Black", 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1993.
2. E. Papirer, J. Dentzer, S. Li, J. B. Donnet, "Surface

- groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses", *Carbon*, **29**, 69 (1991).
3. R.C. Sosa, D. Masy, and P.G. Rouxhet, "Influence of surface properties of carbon black on the activity of adsorbed catalase", *Carbon*, **32**, 1369 (1994).
4. M. Nakahara and Y. Sanada, "Structural changes of a pyrolytic graphite surface oxidized by electrochemical and plasma treatment", *J. Mater. Sci.* **29**, 3193 (1994).
5. I. Sutherland, E. Sheng, R. H. Bradley, and P. K. Freakley, "Effects of ozone oxidation on carbon black surfaces", *J. Mater. Sci.* **31**, 5651 (1996).
6. D. B. Mawhinney and J. T. Yates Jr., "FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K - Direct COOH formation", *Carbon*, **39**, 1167 (2001).
7. H. P. Boehm, "Advances in Catalysis", Vol. XVI, Acad. Press, New York, 1966.
8. C. H. Lee, C. I. Lee, Y. H. Hong, I. K. Hong, Y. H. Jang, and Y. M. Hahm, "A Change of Surface Properties of Carbon Black by Surface Treatment", *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 768 (1996).
9. M. Horvath, L. Bilitzky, and J. Huttner, "Ozone", Elsevier, Amsterdam, 1985.
10. J. R. Hahn, H. Kang, S. M. Lee, and Y. H. Lee, "Mechanistic Study of Defect Induced Oxidation of Graphite", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9944 (1999).
11. P. Neeb, O. Horie, and G. K. Moortgat, "The Ethene-Ozone Reaction in the Gas Phase", *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6778 (1998).
12. D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuzetsova, J. T. T. Yates Jr., J. Liu, and R. E. Smalley, "Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K", *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2383, (2000)