

카본블랙-고무간 접착향상에 따른 기계적 계면특성 A Study on Mechanical Interfacial Behaviors of Carbon Black-filled Elastomeric Materials via Adhesion Improvement

인하대학교 화학과
박수진 · 강민주

1. 서 론

고무는 플라스틱과 달리 높은 점탄성을 가지며 이러한 특성으로 연속적인 반복변형을 계속하는 제품에서 오랜 시간 안전하게 형태를 지속할 수 있다. 그러나 물리적 특성 면에서 고무는 그 자체만으로 충분한 물성을 갖지 않으므로 다양한 형태의 첨가제를 사용하여 고무 복합재로 사용하는 것이 더욱 효과적이다. 복합재 형태의 고무는 경도, 강도, 내마모성 등의 기계적 물성이 향상되기 때문에 현재에 이르기까지 산업적으로 다양한 응용 범위에서 사용되고 있다[1-11].

일반적으로 서로 다른 두 물질을 혼합하면 혼합된 물질의 기계적 물성은 각각의 물질이 갖는 물성의 중간을 나타낸다는 혼합법칙으로 설명할 수 있다. 그러나 복합재의 경우에는 이 혼합법칙이 성립되지 않으며, 중간물성 뿐만 아니라 각각의 물질이 갖는 고유한 물성보다 더욱 우수한 물성을 나타내기도 한다. 왜냐하면 복합재의 물성은 외부로부터 가해진 힘(에너지)이 각 물질의 고유물성보다 복합재의 계면특성에 의해 최종적으로 나타나기 때문이다. 즉, 복합재는 계면에서의 역할이 매우 중요하다[12-14].

오늘날 고무 복합재의 첨가제로 널리 쓰이는 것은 카본블랙이다. 카본블랙은 고무와 같은 고분자 매트릭스에 첨가될 경우 복합재의 인장강도, 인열강도, 내마모성 등의 기계적 물성과 경도, 강도, 반발탄성, 내탄성의 변화율을 높이며, 내유성, 내약품성, 내수성 등도 우수하게 변화시키고, 전기 전도도에도 크게 기여한다[12].

최근 보고에 의하면, 첨가제의 표면과 매트릭스인 고분자 사이의 계면에서 응력 전달이 원활하지 못하면 그 입자들은 고분자 내에서 입자 크기만큼 기공의 역할을 하게 되고, 이로 인하여 복합재의 기계적 물성이 급격히 감소하게 된다고 알려져 있다. 또한, 고분자 내에서 첨가제의 분산 정도는 고무 복합재의 기계적 물성 향상에 중요한 요소 중 하나임이 알려져 있다. 다시 말하면, 첨가제의 비표면적, 구조, 화학적 표면성질 등은 복합재의 균열형성 및 전파 등의 정도를 결정하는 요인으로써 일반적으로 열적, 전기적, 기계적 특성과 같은 복합재의 물성에 많은 영향을 준다[12,15,16].

고분자 복합재의 계면은 외부에서 가해지는 충격이나 응력, 변형 등을 첨가제 물성의 균일성과 연속성을 향상시켜 주는 역할을 한다. 복합재의 계면접착력 향



박 수 진

1993 프랑스국립과학연구원 (CNRS) 석사/박사/Post-doc.
1996-2005 한국화학연구원 화학소재연구단 책임연구원
2005-현재 인하대학교 자연과학대학 화학과 교수(인하펠로우)



강 민 주

2016 인하대학교 화학과 학사
현재 인하대학교 화학과 석사과정

상은 물리적 결합력 또는 이차적 결합인 van der Waals (London, Debye, Keesom) 힘과 수소결합의 정도를 증진시킴으로써 가능하며, 이는 계면 개질화를 통해 이루어질 수 있다. 복합재의 계면을 개질하는 방법은 크게 첨가제의 표면을 개질하는 방법과 매트릭스를 개질하는 방법으로 나눌 수 있다. 그러나 실제로 대부분의 복합재 계면개질은 첨가제의 표면을 개질함으로써 이루어진다[17-19].

물리-화학적으로 고체상 표면 및 계면의 특성은 서로 다른 두 가지 물질 사이에서 일어나는 분자간 인력으로 나타낼 수 있다. 이는 고체상 내부 간의 인력이너지와 다른 현상을 나타내는데, 이를 흔히 표면자유에너지(Surface free energy) 또는 과잉자유에너지(Excess free energy) 라고 말한다. 또한, 계면특성은 계면을 이루는 두 물질의 상태에 따라 다르게 표현하며 고체-기체 간은 흡착(Adsorption), 고체-액체 간은 젖음(Wettability), 고체-고체 간은 접착(Adhesion) 또는 동일한 조성에서 부착(Cohesion)이라 말한다. 따라서 카본블랙이 첨가된 고무 복합재의 계면특성은 고체-고체 간의 접착현상으로 이해할 수 있다[12,20].

본 총설에서는 충전재로서 다양한 카본블랙의 종류 및 특성에 대해 서술하고, 고무와 카본블랙의 계면접착력 향상을 위한 표면처리 방법에 대해 살펴보았다. 또한, 고무에 각각의 표면이 처리된 카본블랙을 첨가하여 고무 복합재를 제조하고, 카본블랙의 표면처리가 고무와의 접착력에 영향을 미침으로써 최종적으로 고무 복합재의 기계적 물성변화에 대해 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 고무용 카본블랙

2.1.1 고무용 카본블랙의 종류

카본블랙은 FCC 타르, 석탄 타르 등과 같이 석유 제품의 불완전 연소에 의해 생성되는 가장 오래된 탄소 유도체로서의 재료이다. 과거 카본블랙의 분류는 제법에 따라 나누었으나 요즘에는 퍼니스법으로 거의 모든 종류의 카본블랙이 만들어지므로 ASTM에 의거하여 평균 입자크기에 의해 분류된다. 표 1은 ASTM에 의한 고무용 카본블랙의 종류를 나타낸 것이다[21,22].

일반적으로 카본블랙은 95% 이상의 무정형 탄소질로 이루어져 있는 미립자 형태로 5~500 nm의 입자크기를 갖는다. 카본블랙은 제조원료와 공정방법에 따라 물리적 성질이 다양하여 여러 분야에서 적용되며, 고무산업에서 보강재, 첨가제, 착색제 등으로 사용되고 있다. 고무에 대한 카본블랙의 배합률은 제품에 따라 다양하며, 대표적인 제품으로 자동차 타이어에 약 50%가 배합되고, 고무제품 전체에 대해서는 약 30% 정도 배합된다. 고무를 사용하는 제품은 제품마다 요구되는 기계적 물성을 얻기 위해서 고무에 상대적으로 많은 양의 카본블랙 첨가가 필요하다. 그러나 카본블랙 양의 증가는 고무와 첨가제의 상호작용 및 첨가제와 첨가제의 상호작용에 영향을 미치기 때문에 충분한 기계적 물성을 위해서는 카본블랙의 양을 조절해야 한다[21,23,24].

Table 1. Classification of carbon black for rubber by ASTM

카본블랙의 특성				고무 배합 시험의 특성			
명칭		가열함량 (최대, %)	비표면적 범위 (m ² /g)	가교시간 (145°C)	ΔTb (최저 kg/cm ²)	Δ모듈러스 (kg/cm ²)	
ASTM	타입					최저	최고
N220	ISAF-HM	2.5	110~140	15	-46	-19	-16
				30	-35	-19	-16
N330	HAF	2.5	70~90	10	-44	-5	+30
				30	-39	-9	+26
N550	FEF	1.5	36~52	15	-58	-4	+32
				30	-58	-9	+27
N770	SRF-HM	1.0	17~33	15	-58	-42	-7
				30	-62	-51	-16
N990	MT	1.0	-	15	-98	-72	-37
				30	-112	-84	-46

Table 2. Various functional groups presented on the surface of carbon black

표면기능기	설명
-COOH	카르복실기, 강산
-OH	페놀기, 약산
=O	퀴논기, 한 개의 산소를 포함하는 Nonacidic group
-COO	락톤기, 두 개의 산소를 포함하는 Nonacidic group
-H	카본에 결합된 수소

첨가제로서 고무용 카본블랙의 화학적 조성은 탄소 90-99%, 수소 0.1-1.0%, 산소 0.2-2.0%, 유황 및 회분 소량 등으로 구성되어 있다. 또한, 카본블랙 표면의 산소함유율은 카본블랙 입자표면에 존재하는 산소화합물로서 주로 카르복실기, 하이드록실기, 퀴논기 등이 있고, 이를 표면기능기(Surface functional group)라고 부른다. 이 표면기능기는 카본블랙과 고무간 계면의 화학적 및 물리적 친화도에 영향을 미친다. 표 2는 카본블랙 표면에 존재하는 여러가지 표면결합 화합물을 나타낸 것이다[25].

카본블랙이 첨가된 고무 복합재에서 고무와 카본블랙의 상호작용은 다음과 같다: (1) 기계적 상호작용으로써 카본블랙 표면과 고무분자와의 부착, (2) 물리적 상호작용으로 카본블랙 표면의 활성점에 고무분자가 흡착, (3) 화학적 상호작용으로 카본블랙 표면의 원소와 기능이 고무분자의 원소와 화학적으로 결합. 이러한 상호작용은 카본블랙이 첨가된 고무 복합재의 최종 기계적 물성에 중요한 요인이 된다[24,26].

2.1.2 고무용 카본블랙의 특성

일반적으로 카본블랙은 pH, 비표면적, 표면구조, 입자구조, 입자크기 등의 중요한 물성을 갖는다. 그 중 고무산업에서 대체로 사용하는 퍼니스법에 의한 카본블랙의 pH는 알칼리성을 나타내고, 이는 어떠한 가황촉진제를 사용하는가에 따라 복합재에 큰 영향을 미친다. 왜냐하면 알칼리성의 카본블랙은 가황공정을 촉진시켜 초기 가황시간을 단축시키는 역할을 하기 때문이다. 더욱이 고무산업에서 주로 사용하는 카본블랙의 비표면적은 일반적으로 9~153 m²/g이며, 비표면적이 커질수록 카본블랙과 고무간 많은 상호작용으로 인해 고무 복합재의 기계적 물성이 향상된다고 알려져 있다.

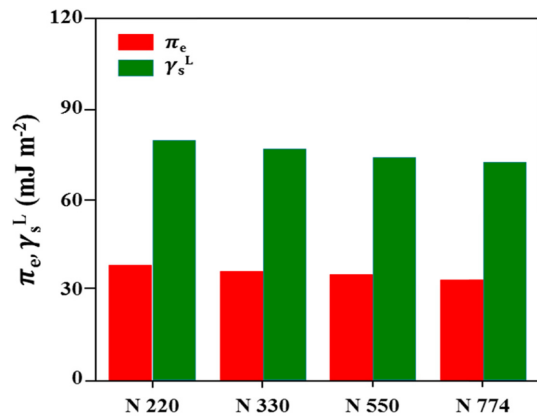


Figure 1. The equilibrium spreading pressures (π_e) and nonpolar elements (γ_s^L) of surface free energy by carbon black types.

상기 언급한 바와 같이 카본블랙의 중요한 물성 중 고무 복합재의 물성과 가장 큰 관련이 있는 것은 비표면적이다. 이러한 비표면적은 기체흡착장비와 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 식을 통해 알 수 있다. BET는 비표면적을 구하기 위한 한가지 방법으로 고체의 비표면적이 클수록 기체흡착 능력은 증가한다. 이는 1960년대 초, Foweks와 Grahnm의 보고에서 고체의 비표면적에 따른 평형확산압력(π_e)과 표면자유에너지(γ_s)가 기체흡착을 통해 정의되었고, 본 연구팀에서는 고체의 비표면적이 증가할수록 표면자유에너지의 비극성 요소(γ_s^L)가 증가하여 고체의 기체 흡착능력에 영향을 미친다는 것이 보고된 바 있다. 다음은 기체흡착장비와 BET 식 및 BET 상수를 이용하여 π_e 와 γ_s^L 을 나타내는 식 (1, 2)이며, 그림 1은 카본블랙 종류에 따른 π_e 와 γ_s^L 의 결과이다[27-32].

$$\pi_e = \frac{RT}{N_A a_{N_2} a_0} \int_0^1 a d(\ln P/P_0) \quad (1)$$

$$\gamma_s^L = \frac{(\pi_e + 2\gamma_{N_2}^L)^2}{4\gamma_{N_2}^L} \quad (\gamma_{N_2}^L = \gamma_{N_2} = 10.5 \text{ mJ m}^{-2}) \quad (2)$$

여기에서 R 은 기체상수, T 는 절대온도, N_A 는 아보가드로 수, a 는 P/P_0 에 따른 흡착량, P/P_0 는 상대압력, a_0 는 단분자층에서 흡착된 분자의 양을 의미한다.

2.2 카본블랙의 표면처리

고무 복합재의 기계적 물성은 고무와 첨가제의 계면접착력에 의해 결정되며, 계면접착력 향상은 첨가제인 카본블랙의 표면을 다양한 방법으로 처리함으로써 가능하다. 이러한 표면처리 방법은 크게 화학적 표면처리, 불소 표면처리, 오존 표면처리, 플라즈마 표면처리, 전기화학적 표면처리, 열 표면처리 등의 방법들이 이용된다.

2.2.1 화학적 표면처리

본 연구팀에서는 카본블랙의 화학적 표면처리를 위해 1,400°C 이상의 온도에서 제조된 카본블랙을 산성 용액(0.1N H₃PO₄, ACB), 염기성 용액(0.1N KOH, BCB), 무극성 용액(C₆H₆, NCB)으로 처리하였다. 그리고 이에 따른 표면기능기를 그림 2에서 보이는 바와 같이 Fourier transform-infrared vacuum spectrometer (FT-IR) 스펙트럼으로 조사하였다[20,33-35].

그림 2의 결과 아무 처리하지 않은 카본블랙(VCB)은 케톤기, 하이드록시기의 특성피크가 나타났다. 보고된 바에 의하면 800°C 이상의 고온공정에서 생성된 카본은 oxide의 증가와 안정된 염기성 표면기능기의 발달을 보이기 때문에 카본블랙의 표면은 이미 염기성 기능기가 발달된 상태이다. 이런 이유에서 카본블랙을 산성 용액으로 처리할 경우에 산과 염기의 상호작용에 의해 산성작용기에 해당하는 특성 피크의 강도가 급격히 증가하고, 염기성 용액으로 처리할 경우

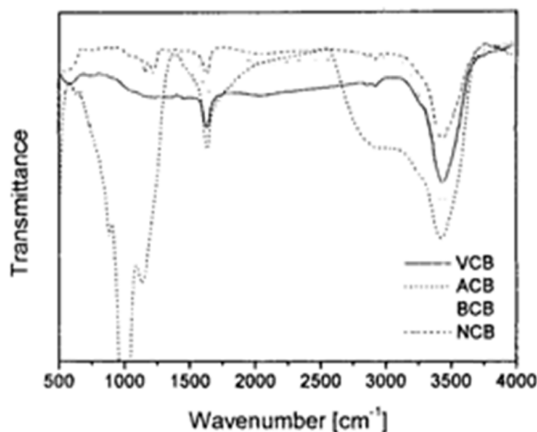


Figure 2. FT-IR spectrum by chemically treatment on carbon black surface.

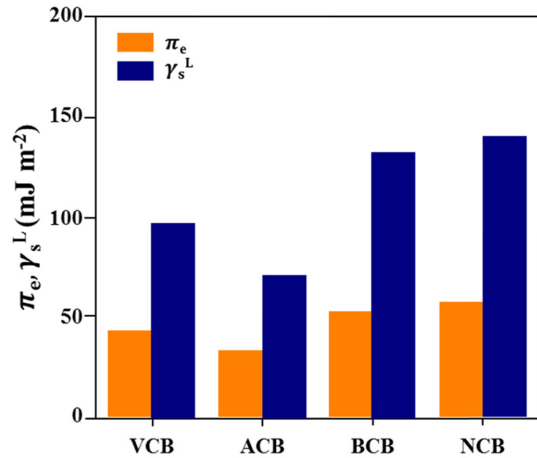


Figure 3. The equilibrium spreading pressures (π_e) and nonpolar elements (γ_s^L) of surface free energy of carbon black treated chemically.

에는 생성된 발생기 산소와 카본블랙의 표면이 반응하여 산화물의 발달로 인해 피크의 강도가 약간 증가한다. 반면, 무극성 용액으로 처리한 경우에는 표면처리를 하지 않은 카본블랙 표면에 존재하던 피크의 강도가 감소하는 것을 확인하였다[20].

그림 3은 카본블랙을 그림 2와 같은 화학적 조건에 따라 처리하여 표면의 π_e 와 γ_s^L 를 조사한 결과이다. 그 결과, BCB 및 NCB의 경우 카본블랙이 고무와 배합될 시 고무내 카본블랙 입자의 향상된 분산으로 인해 π_e 와 γ_s^L 의 두 값이 연동되어서 모두 증가하였고, 반면 ACB의 경우 분산의 어려움으로 인해 두 값이 모두 감소했음을 알 수 있었다[33].

2.2.2 불소 표면처리

불소는 높은 이온화 가능성과 상대적으로 낮은 분극화 가능성 때문에 카본블랙의 화학적 및 물리적 성질을 크게 변화시킬 수 있다. 그러므로 카본블랙은 불소원자와 반응하여 표면에서 강한 탄소-불소(C-F) 결합을 생성하고, 이는 매우 약한 분자간 상호작용과 낮은 표면에너지를 갖게 된다[36,37].

본 연구팀에서 카본블랙은 퍼니스를 통해 batch 반응기에서 각각 다른 불소의 압력(0.1~0.4 MPa)으로 표면처리를 수행했으며, 조건에 따라 불소화 된 카본블랙 표면은 그림 4의 FT-IR과 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 로 확인하였다[38].

그림 4의 FT-IR 스펙트럼에서 보이는 바와 같이 불

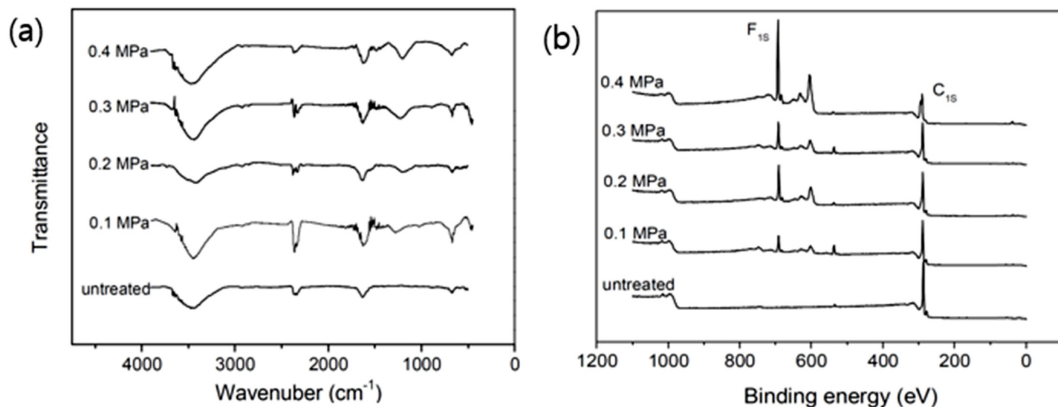


Figure 4. (a) FT-IR spectra and (b) XPS spectra of carbon black surface with fluorine treatment.

소처리 된 카본블랙의 표면은 1400-1000 cm^{-1} 에서 C-F 결합의 피크가 나타났으며, 처리되지 않은 카본블랙보다 강도가 더 높음을 알 수 있었다. 또한, XPS의 결과를 통해 불소의 압력이 증가함에 따라 C의 강도는 감소하는 반면 C-F 혹은 C-F_2 에 해당하는 F의 강도는 증가하는 결과를 확인할 수 있었다[38].

2.2.3 오존 표면처리

오존은 3개의 산소원자가 4가지 형상의 공명구조 형태를 이루며 존재하는 것을 말하고, 강력한 산화제로서 불소 다음으로 높은 산화 전위차(2.07 V)를 가지기 때문에 반응성이 매우 강하다. 오존의 생성방법은 무성방전법, 전해법, 광화학법, 고주파 전계법, 방사선 조사법 등이 있으며, 그 중에서 무성방전법이 가장 널리 이용되고 있다[39,40].

본 연구팀은 카본블랙을 오존으로 표면처리 하였고, 오존처리 된 카본블랙은 표면의 불안정한 결합이 깨짐으로써 반응성이 높은 라디칼을 생성시켜 산소를 함유한 기능이 도입되기 때문에 표면에서 산소함량은 크게 증가한다. 이는 그림 5에서 오존처리 된 카본블랙 표면의 극성 요소(γ_s^{SP})와 비극성 요소 및 그림 6에서 표면자유에너지 중 극성 요소의 표현인 전자주개(γ^+ , acid)와 전자받개(γ^- , base)를 통해 알 수 있었다[41].

그림 5에서 보이는 바와 같이 오존처리 카본블랙 표면의 γ_s^{SP} 및 γ_s^L 은 표면자유에너지의 측정법 중 하나인 접촉각 측정과 아래의 Fowkes의 식 (3, 4)을 통해 구할 수 있다. 이때 접촉각 측정은 Sessile drop 방법에 의해 수행되었으며, 표 3은 측정 시 사용한 용액에 대

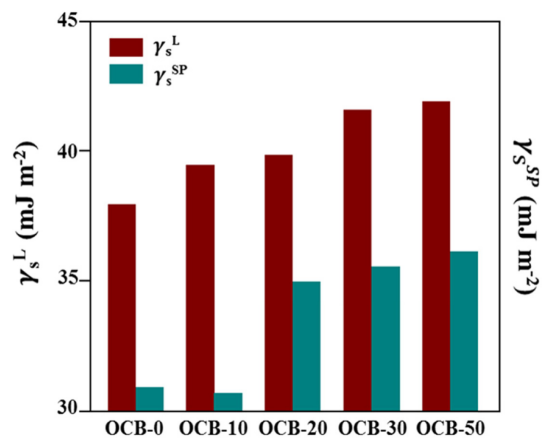


Figure 5. Polar (γ_s^{SP}) and nonpolar (γ_s^L) components of ozone-treated carbon black.

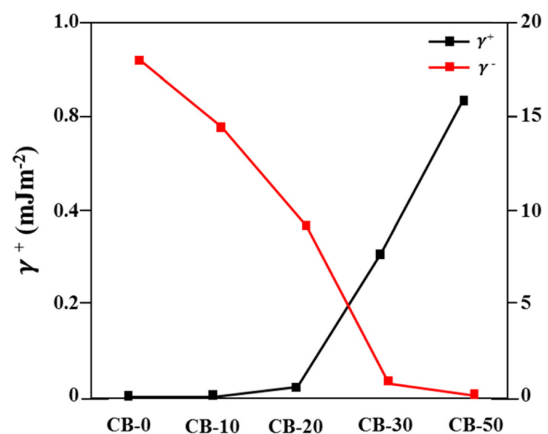


Figure 6. Electron-donor (γ^+ , acid) and electron-acceptor (γ^- , base) of polar component of carbon black with ozone treatment.

Table 3. Characteristic of liquids used for contact angle measurement (20°C)

	γ_L^L (mJ m ⁻²)	γ_L^{SP} (mJ m ⁻²)	γ_L (mJ m ⁻²)
Water	21.80	51.01	72.80
Diiodomethane	50.42	0.38	50.80
Ethylene glycol	31.00	16.70	47.70

한 성분들의 특성값을 나타낸 것이다. 그 결과, 오존처리 카본블랙 표면의 γ_S^{SP} 및 γ_S^L 는 모두 증가했음을 확인할 수 있었다. 이는 산소를 함유한 기능기의 도입 및 산화력이 강한 오존으로 인해 표면의 불안정한 기능기를 안정시킨 결과로 판단된다. 또한, 그림 6의 결과 γ^+ 는 크게 증가하는 반면 γ^- 는 감소하는 것을 확인할 수 있었다[27,41,42].

$$\gamma^{SP} = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (3)$$

$$\gamma_{L,i}(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^L \cdot \gamma_{L,i}^L} + \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_{L,i}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_{L,i}^+}) \quad (4)$$

여기에서 γ_L 는 실험을 통해 분석된 용액의 표면장력, θ 는 접촉각, S와 L은 고체와 액체의 상태, i는 실험에 사용한 용액을 의미한다.

두 그림의 결과를 통해 오존처리 카본블랙의 표면은 산성기능기인 하이드록시기와 카르복실기의 증가로 γ^+ 가 크게 증가하고, 이는 표면자유에너지의 극성요소를 증가시킨다는 것을 알 수 있었다. 또한, 상기 언급된 바와 같이 산화력이 강한 오존이 카본블랙 표면에서 불안정한 그룹을 공격하여 안정화되어 있는 기능기들을 발달시킴으로써 비극성 요소가 증가했음을 알 수 있었다[41].

2.2.4 플라즈마 표면처리

플라즈마는 음전하를 띤 전자와 양전하를 띤 이온으로 이온화된 기체를 말하며, 구성된 입자들의 상호작용으로 인해 입자들이 활발하게 운동을 하므로 높은 반응성을 갖는다. 일반적으로 플라즈마 표면처리는 사용하는 기체의 종류에 따라 라디칼 생성에 영향을 미치며, 이로 인해 특정 기능기를 표면에 도입함으로써 변화를 야기한다. 주로 플라즈마 표면처리에 사용되는 기체는 산소, 암모니아와 같은 활성 기체와 아르곤, 헬륨, 질소와 같은 불활성기체로 분류된다. 또한, 플라즈마 표면처리는 건식공정으로 진행되므로 강도,

Table 4. pH, acidity and basicity of carbon black surface-treated by oxygen gas plasma

	pH	Acid value (meq/g)	Base value (meq/g)
CB-0	6.39	1200	300
CB-5	6.00	1500	400
CB-10	5.05	1900	700
CB-20	4.74	2200	700
CB-30	6.34	1400	600

탄성률 등과 같은 복합재의 기계적 물성을 변화시키지 않으면서 표면 특성만을 변화시키고, 환경오염이 적다는 장점이 있다. 본 연구팀은 산소 및 질소기체를 사용한 플라즈마를 통해 카본블랙을 처리한 후 그 표면의 특성을 살펴보았다[43-47].

표 4는 산소기체 플라즈마로 표면처리 된 카본블랙 표면의 pH 및 산도와 염기도의 변화를 측정된 것이다. 산소기체를 이용한 플라즈마는 라디칼을 생성함으로써 표면에서 산화반응을 일으키고, 산소를 함유하고 있는 하이드록시기, 카르복실기, 퀴논기, 락톤기 등의 극성 기능기를 형성함으로써 표면에 도입된다. 이러한 극성 기능기의 도입은 친수성을 증대시키기 때문에 접착성에 영향을 미치게 된다. 그러므로 표 4에서 보이는 바와 같이 극성 기능기는 산소 플라즈마의 표면처리에 의해 증가하였고, 표면처리 시간이 증가함에 따라 표면의 산도와 염기도는 대체로 증가했음을 확인하였다. 또한, 상대적으로 염기도에 비해 산도가 크게 증가함으로써 pH가 감소했음을 알 수 있었으며, 한편 염기도의 증가는 퀴논기나 락톤기와 같은 기능기의 발달로 인해 증가하였다고 판단된다[48].

그림 7은 질소기체를 이용한 플라즈마로 카본블랙의 표면을 처리한 후 표면의 산도와 염기도를 측정된 것이다. 질소기체와 같은 불활성 기체의 플라즈마는 라디칼이 여기된 상태의 분자나 원자에 의해 카본블랙 표면내에서 수소나 산소의 방출을 일으키고, 이들이 다시 플라즈마화 되면서 표면을 활성화 시키거나 기능기로 도입된다. 따라서 질소기체를 사용하여 플라즈마로 표면을 처리하면 하이드록시기와 카르복실기 같은 산성 기능기를 발달시켜 표면의 산도가 크게 증가한다. 한편, 크로멘 등과 같은 염기성 기능기의 발달은 표면의 염기도를 증가시킨다는 것을 알 수 있었다[49].

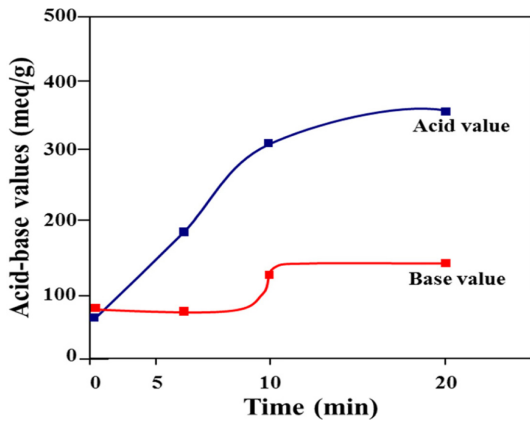


Figure 7. Acidity and basicity of carbon black surface treated with nitrogen gas plasma.

2.3 표면처리 된 카본블랙이 첨가된 고무 복합재의 기계적 계면특성

2.3.1 고무/화학적 표면처리 된 카본블랙 복합재의 기계적 계면특성

본 연구팀은 기존의 카본블랙을 산성 용액, 염기성 용액, 무극성 용액으로 각각 처리하고, 고무에 첨가함으로써 고무 복합재를 제조하였다. 제조된 고무 복합재는 그림 8과 같이 기계적 물성 중 경도를 측정하는데 사용되었다. 그 결과, 화학적 처리를 하지 않은 카본블랙은 표면에 발달한 염기성 기능기로 인해 산성 용액으로 처리하였을 때 활발한 산과 염기의 상호작용으로 응집의 크기가 커져 고무의 가교밀도가 저하되었으므로 경도가 감소하였다. 반면, BCB와 NCB를

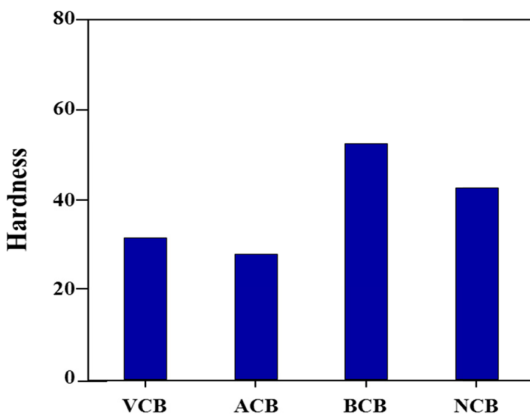


Figure 8. Hardness change of rubber composite by carbon black treated chemically.

사용한 고무 복합재는 카본블랙의 분산력이 향상되어 첨가제 자체의 강성과 고무의 가교밀도를 모두 향상 시킴으로써 경도가 증가한 것으로 사료된다. 한편, NCB 고무 복합재는 표면기능기의 감소로 인해 고무와 첨가제의 물리적 접착력을 약화시켜 BCB 고무 복합재에 비해 낮은 경도 값을 보였다[20,50].

Dai, S.Y. 등의 연구팀은 산성과 염기성 용액을 이용하여 카본블랙의 표면을 처리하였으며, 복합재의 기계적 물성 중 인장강도와 신장률을 측정하였다. 그 결과, 본 연구팀의 결과와 같이 염기성 용액으로 표면을 처리했을 때 기계적 물성이 더욱 우수하였다. 또한, 신장률보다 인장강도에서 카본블랙의 화학적 표면처리가 더 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다[51].

2.3.2 고무/불소처리 된 카본블랙 복합재의 기계적 계면특성

Rodriguez, J. 등의 연구팀은 불소로 11, 28, 65%만큼 처리된 카본블랙을 고무의 일종인 Styrene Butadiene Rubber (SBR)에 첨가하여 복합재를 제조하였다. 그 결과, 불소처리 카본블랙은 스코치 시간을 감소시키고 더욱 복잡한 경화 거동을 갖는다는 것을 확인하였고, 토크 증가율은 불소처리 카본블랙이 첨가된 고무 복합재가 처리되지 않았을 때에 비해 느리며, 신장률은 불소가 많이 함유될수록 크다는 것을 알 수 있었다. 또한, 인장강도 측정에 있어서 불소처리 된 카본블랙을 함유한 고무 복합재는 처리되지 않은 고무 복합재보다 약 7배의 결과가 나타났음을 확인하였다[52,53].

2.3.3 고무/오존처리 된 카본블랙 복합재의 기계적 계면특성

본 연구팀은 오존을 이용하여 카본블랙 표면을 시간에 따라 처리하고, 이를 고무의 일종인 Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR)에 첨가함으로써 고무 복합재를 제조하였다. 그림 9는 제조된 고무 복합재의 기계적 물성 중 인열에너지(tearing energy, G_{MC})를 측정 한 결과이다. 인열에너지는 고무 복합재가 파괴될 시 새로 생성된 파괴 표면적의 단위당 방출되는 에너지를 말하며, 아래의 식 (5)를 통해 구할 수 있다[41,54,55].

$$G_{MC} = \frac{2F}{l} \quad (5)$$

여기에서 F 는 측정된 힘, l 는 샘플의 두께를 의미한다.

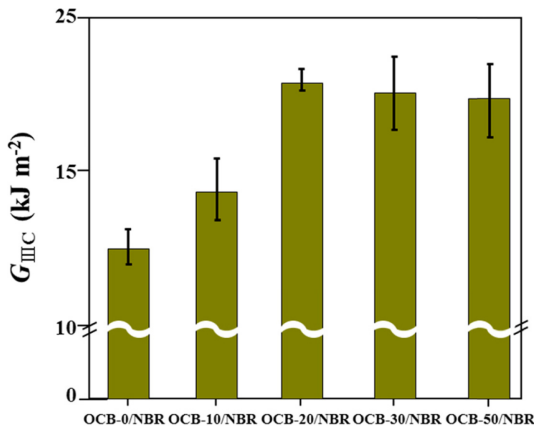


Figure 9. The tearing energy of rubber composite with ozone-treated carbon black.

그림 9에서 보이는 바와 같이 G_{IIIc} 는 오존처리 카본블랙이 첨가된 고무 복합재(OCB-10/NBR, OCB-20/NBR, OCB-30/NBR, OCB-50/NBR)가 처리하지 않은 고무 복합재(OCB-0/NBR)에 비해 현저하게 증가하였다. 이러한 결과는 가교밀도와 유사한 경향으로 나타났으며, 상기 결과에서 고찰한 바와 같이 카본블랙을 오존으로 처리함으로써 표면에 증가한 극성 기능기에 의해 고무와의 상호 계면접착력이 향상되어 복합재의 기계적 물성이 증가한 것으로 판단된다[41].

2.3.4 고무/플라즈마 처리된 카본블랙 복합재의 기계적 계면특성

본 연구팀은 카본블랙의 표면을 산소 플라즈마로 시간에 따라 처리하고, 고무 복합재를 제조한 후 기계적 물성을 측정하였다. 그림 10은 복합재의 G_{IIIc} 를 측정한 결과이며, 그 결과, G_{IIIc} 는 플라즈마로 처리한 카본블랙의 고무 복합재가 처리하지 않은 고무 복합재보다 향상되었음을 알 수 있었다. 또한, 카본블랙을 산소 플라즈마로 표면처리 한 시간이 증가함에 따라 고무 복합재의 인열에너지가 대체로 증가했음을 확인하였다. 이는 일반적으로 카본블랙을 극성고무인 NBR에 첨가했을 때 카본블랙 표면에 존재하는 극성 기능기들이 NBR의 사이아노기(-CN)와 반응하여 화학적 결합을 이루므로 산소 플라즈마 처리에 의해 카본블랙 표면에서 발달된 카르복실기, 하이드록시기, 락톤기, 카르보닐기와 같은 극성 기능기가 NBR과의 계면에서 상호작용의 증가로 나타남으로써 기계적 물성이 향상된 것으로 사료된다[48].

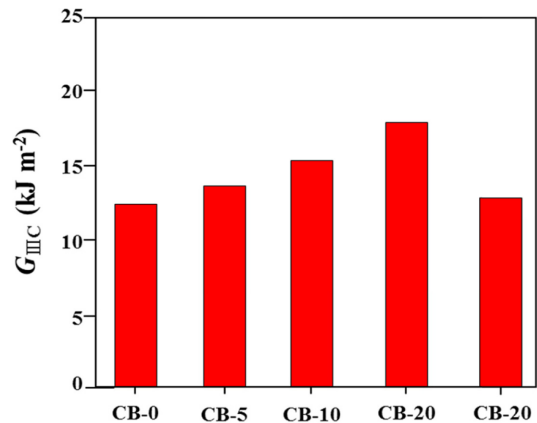


Figure 10. The tearing energy of rubber composite by carbon black treated with oxygen gas plasma.

Akovali, G 등의 연구팀은 카본블랙에 부타디엔 기체를 적용한 플라즈마를 통해 표면을 처리하고, 다른 첨가제와 함께 고무 복합재를 제조하였다. 제조된 고무 복합재는 인장강도를 측정함으로써 복합재의 기계적 물성을 확인하였다. 그 결과, 인장강도는 플라즈마 처리한 카본블랙의 고무 복합재가 처리하지 않은 카본블랙의 복합재보다 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 카본블랙의 플라즈마 처리가 첨가제와 고무 사이의 계면접착력을 더욱 강하게 하였기 때문에 기계적 물성이 향상된 것으로 판단된다[56].

Probst, N. 등의 연구팀은 공급기체로서 다양한 탄화수소 기체를 사용하여 카본블랙의 표면을 처리하였다. 그 후 플라즈마 처리를 통해 얻은 각각의 카본블랙을 이용하여 고무 복합재를 제조하고, 카본블랙에 따라 제조된 고무 복합재에서 특정한 거동과 기계적 물성을 확인하였다. 이는 복합재의 유변학적 성질과 인장강도, 신장률을 측정함으로써 알 수 있었다[57].

3. 결 론

본 총설에서는 고무에 첨가되는 카본블랙을 ASTM에 의거하여 종류에 따라 나열하고, 각각 카본블랙의 특성에 대해 서술하였다. 또한, 카본블랙의 특성 중 비표면적은 카본블랙을 사용한 복합재의 기계적 물성에 중요한 역할을 하고, 일부 고무용 카본블랙의 비표면적 측정은 기체흡착장치와 BET 식을 통해 알 수 있었으며, 나아가 평형확산압력과 표면자유에너지 중 비극성 요소를 확인할 수 있었다. 표면자유에너지는 카

본블랙과 고무간의 계면접착력을 알 수 있으며, 계면 접착력의 향상은 카본블랙을 표면처리함으로써 가능하다. 그러므로 본 총설에서는 카본블랙을 화학적 처리방법, 불소 처리방법, 오존 처리방법, 플라즈마 처리방법에 따라 각각 서술하였고, 변화된 카본블랙 표면의 특징은 FT-IR, XPS, 표면자유에너지 등으로 살펴 보았다. 마지막으로 처리방법이 다른 카본블랙은 고무에 첨가되어 고무 복합재를 이루고, 복합재는 경도, 신장률, 인열에너지 등의 기계적 물성이 측정되었다. 이와 같이 본 총설은 카본블랙의 표면처리가 고무와 카본블랙의 계면에서 접착력을 향상시킴으로써 고무 복합재의 최종 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 확인하였다.

감사의 글

이 총설은 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지역산업 선도인력양성사업 성과임(NRF-2016H1D5A1909732).

참고문헌

1. D. Hosler, S. L. Burkett, and M. J. Tarkanian, "Prehistoric polymers: rubber processing in ancient Meso-america", *Science*, **284**, 1988 (1999).
2. A. N. Gent, "Fracture mechanics applied to elastomeric composites", *Rubber. Chem. Technol.*, **56**, 1011 (1983).
3. S. Ata, T. Mizuno, A. Nishizawa, C. Subramaniam, D. N. Futaba, and K. Hata, "Influence of matching solubility parameter of polymer matrix and CNT on electrical conductivity of CNT/rubber composite", *Sci. Rep-UK*, **4**, 7232 (2014).
4. Y. Mao, S. Wen, Y. Chen, F. Zhang, P. Panine, T. W. Chan, L. Zhang, Y. Liang, and L. Liu, "High performance graphene oxide based rubber composites", *Sci. Rep-UK*, **3**, 2508 (2013).
5. I. M. Ulfah, R. Fidyarningsih, S. Rahayu, D. A. Fitriani, D. A. Saputra, D. A. Winarto, and L. A. Wisojodharmo, "Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound", *Procedia. Chem.*, **16**, 258 (2015).
6. B. Guo, F. Chen, Y. Lei, and W. Chen, "Significantly improved performance of rubber/silica composites by addition of sorbic acid", *Polym. J.*, **42**, 319 (2010).
7. M. J. Wang, "Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcaniza-

8. Y. Hoei, "Molecular treatment of rubber-like elasticity for active filler-loaded networks", *Rubber Chem. Technol.*, **88**, 640 (2015).
9. G. Sui, W. H. Zhong, X. P. Yang, Y. H. Yu, and S. H. Zhao, "Preparation and properties of natural rubber composites reinforced with pretreated carbon nanotubes", *Polym. Advan. Technol.*, **19**, 1543 (2008).
10. K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, and K. Ishikawa, "Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content", *J. Mater. Sci.*, **17**, 1610 (1982).
11. H. Lorenz, J. Fritzsche, A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Jurk, G. Heinrich, and M. Klüppel, "Advanced elastomer nano-composites based on CNT-hybrid filler systems", *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 2135 (2009).
12. S. J. Park and M. K. Seo, "Interfacial characteristics of polymeric composite materials", *Polym-Korea*, **29**, 221 (2005).
13. H. Ismail, S. Shuhelmy, and M. R. Edyham, "The effects of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites", *Eur. Polym. J.*, **38**, 39 (2002).
14. K. W. Stockelhuber, A. S. Svistkov, A. G. Pelevin, and G. Heinrich, "Impact of filler surface modification on large scale mechanics of styrene butadiene/silica rubber composites", *Macromolecules*, **44**, 4366 (2011).
15. A. Y. Coran and J. B. Donnet, "The dispersion of carbon black in rubber Part III. The effect of dispersion quality on the dynamic mechanical properties of filled natural rubber", *Rubber. Chem. Technol.*, **65**, 1016 (1992).
16. A. Y. Coran, F. Ignatz-Hoover, and P. C. Smakula, "The dispersion of carbon black in rubber part IV. The kinetics of carbon black dispersion in various polymers", *Rubber. Chem. Technol.*, **67**, 237 (1994).
17. T. Mathew, R. N. Datta, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, and W. J. Van Ooij, "A comparative investigation of surface modification of carbon black and silica by plasma polymerization", *Rubber. Chem. Technol.*, **81**, 209 (2008).
18. S. Bandyopadhyay, P. P. De, D. K. Tripathy, and S. K. De, "Influence of surface oxidation of carbon black on its interaction with nitrile rubbers", *Polymer*, **37**, 353 (1996).
19. S. J. Park, K. S. Kim, and B. J. Kim, "Influence of fluorination of silica surfaces on interfacial mechanical properties of acrylonitrile-butadiene rubber-based composites", *J. Adhes. Sci. Technol.*, **26**, 861 (2012).

20. J. S. Kim, C. W. Nah, and S. J. Park, "Filler-elastomer interactions. 1. Roles of modified carbon black surfaces to enhance mechanical properties of carbon black/rubber vulcanizates", *Elastomers Compos.*, **35**, 98 (2000).
21. W. M. Hess and V. E. Chirico, "Elastomer blend properties—Influence of carbon black type and location", *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 301 (1977).
22. M. J. Wang, S. Wolff, and J. B. Donnet, "Filler—elastomer interactions. Part III. Carbon-black-surface energies and interactions with elastomer analogs", *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 714 (1991).
23. L. Tzounis, S. Debnath, S. Rooj, D. Fischer, E. Mäder, A. Das, M. Stamm, and G. Heinrich, "High performance natural rubber composites with a hierarchical reinforcement structure of carbon nanotube modified natural fibers", *Mater. Design.*, **58**, 1 (2014).
24. V. Jovanović, S. Samaržija-Jovanović, J. Budinski-Simendić, G. Marković, and M. Marinović-Cincović, "Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends", *Compos. Part B-Eng.*, **45**, 333 (2013).
25. S. Araby, Q. Meng, L. Zhang, I. Zaman, P. Majewski, and J. Ma, "Elastomeric composites based on carbon nanomaterials", *Nanotechnology*, **26**, 112001 (2015).
26. J. K. Kim, "Conductive carbon block filled composite (I): The effect of carbon block on the conductivity", *Elastomers Compos.*, **33**, 355 (1998).
27. F. M. Fowkes, "Attractive forces at interfaces", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 40 (1964).
28. D. Graham, "Physical adsorption on low energy solids. II. Adsorption of nitrogen, argon, carbon tetrafluoride, and ethane on polypropylenel", *J. Phys. Chem-US*, **68**, 2788 (1964).
29. A. V. Tvardovski and A. A. Fomkin, "Theory of adsorption in microporous adsorbents", *J. Colloid Interf. Sci.*, **198**, 296 (1998).
30. S. J. Park, K. S. Cho, and S. K. Ryu, "Filler—elastomer interactions: influence of oxygen plasma treatment on surface and mechanical properties of carbon black/rubber composites", *Carbon*, **41**, 1437 (2003).
31. S. J. Park and J. S. Kim, "Role of chemically modified carbon black surfaces in enhancing interfacial adhesion between carbon black and rubber in a composite system", *J. Colloid Interf. Sci.*, **232**, 311 (2000).
32. S. J. Park, K. S. Cho, M. Zaborski, and L. Slusarski, "Filler-elastomer interactions 5. Effect of silane surface treatment on interfacial adhesion of silica/rubber composites", *Polym-Korea*, **26**, 445 (2002).
33. J. S. Kim, J. R. Lee, C. H. Shin, C. W. Nah, and S. J. Park, "Chemical surface treatment of carbon black to enhance interfacial adhesion between elastomer and carbon black", *Elastomers Compos.*, **34**, 222 (1999).
34. S. Kim and S. J. Park, "Effects of chemical treatment of carbon supports on electrochemical behaviors for platinum catalysts of fuel cells", *J. Power Sources*, **159**, 42 (2006).
35. N. K. Sini, A. Choudhury, and G. Sarkhel, "Chemically modified carbon black filled ethylene-propylene-diene rubber composites: mechanical and dynamic mechanical study", *Prog Rubber Plast Re*, **25**, 29 (2009).
36. S. Schlögl, R. Kramer, D. Lenko, H. Schröttner, R. Schaller, A. Holzner, and W. Kern, "Fluorination of elastomer materials", *Eur. Polym. J.*, **47**, 2321 (2011).
37. S. J. Park, M. K. Seo, and K. Y. Rhee, "Studies on mechanical interfacial properties of oxy-fluorinated carbon fibers-reinforced composites", *Mat. Sci. Ecn. A-Struct.*, **356**, 219 (2003).
38. M. K. Seo and S. J. Park, "Effect of fluorination on electrical behaviors of carbon blacks-filled HDPE polymeric switch", *B Korean Chem. Soc.*, **30**, 1337 (2009).
39. S. I. Yang, K. Y. Kim, H. Y. Rhyoo, S. J. Cho, and K. E. Yoon, "Oxidation and surface functional group analyses under ozone treatment of carbon black", *Elastomers Compos.*, **40**, 188 (2005).
40. 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).
41. K. S. Cho, M. Zaborski, L. Slusarski, and S. J. Park, "Filler-elastomer interactions. 10. Ozone treatment on interfacial adhesion of carbon blacks/NBR compounds", *Elastomers Compos.*, **38**, 139 (2003).
42. S. J. Park, M. K. Seo, and C. Nah, "Influence of surface characteristics of carbon blacks on cure and mechanical behaviors of rubber matrix compoundings", *J. Colloid Interf. Sci.*, **291**, 229 (2005).
43. A. B. Ortiz-Magán, M. M. Pastor-Blas, T. P. Ferrándiz-Gómez, C. Morant-Zacarés, and J. M. Martín-Martínez, "Surface modifications produced by N₂ and O₂ RF plasma treatment on a synthetic vulcanized styrene-butadiene rubber", *Plasmas. Polym.*, **6**, 81 (2001).
44. K. F. Grythe and F. K. Hansen, "Surface modification of EPDM rubber by plasma treatment", *Langmuir*, **22**, 6109 (2006).
45. N. Probst and E. Grivei, "Structure and electrical properties of carbon black", *Carbon*, **40**, 201 (2002).
46. T. Zielinski and J. Kijenski, "Plasma carbon black—the new active additive for plastics", *Compos Part A-App. S*, **36**, 467 (2005).
47. J. B. Donnet, W. D. Wang, A. Vidal, and M. J. Wang, "Observation of plasma-treated carbon black surfaces

- by scanning tunnelling microscopy”, *Carbon*, **32**, 199 (1994).
48. K. S. Cho, M. Zoborski, L. Slusarski, and S. J. Park, “Filler-elastomer interactions. 6. Influence of oxygen plasma treatment on surface properties of carbon blacks”, *Elastomers Compos*, **37**, 99 (2002).
49. J. S. Kim, K. E. Choi, and S. J. Park, “Filler-elastomer interactions: 4. Effect of plasma treatment on surface properties of carbon blacks”, *Elastomers Compos*, **36**, 94 (2001).
50. J. S. Kim and S. J. Park, “Filler-elastomer interactions. 2. Cure behaviors and mechanical interfacial properties of carbon black/rubber composites”, *Elastomers Compos*, **35**, 122 (2000).
51. S. Y. Dai, G. Y. Ao, and M. S. Kim, “Properties of carbon black/SBR rubber composites filled by surface modified carbon blacks”, *Carbon Lett*, **8**, 115 (2007).
52. J. Rodriguez and G. R. Hamed, “Styrene-butadiene rubber filled with fluorinated carbon black”, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 286 (1993).
53. K. Ames, D. Gibala, and G. R. Hamed, “Styrene-butadiene rubber filled with fluorinated carbon black: Part II. Effect of curative level”, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 273 (1996).
54. S. J. Park and J. S. Kim, “Modifications produced by electrochemical treatments on carbon blacks: Microstructures and mechanical interfacial properties”, *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
55. A. G. Thomas, “Rupture of rubber. VI. Further experiments on the tear criterion”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 168 (1960).
56. G. Akovali and I. Ulkem, “Some performance characteristics of plasma surface modified carbon black in the (SBR) matrix”, *Polymer*, **40**, 7417 (1999).
57. N. Probst, E. Grivei, F. Fabry, L. Fulcheri, G. Flamant, X. Bourrat, and A. Schroder, “Quality and performance of carbon blacks from plasma process”, *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 891 (2002).