

카본블랙 표면의 산-염기 특성변화가 카본블랙/EPDM 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향

박수진[†] · 강진영 · 홍성권*

한국화학연구원 화학소재연구부, *충남대학교 고분자공학과

(2004년 10월 13일 접수, 2005년 3월 14일 채택)

Effect of Acid-Base Characteristics of Carbon Black Surfaces on Mechanical Behaviors of EPDM Matrix Composites

Soo-Jin Park[†], Jin-Young Kang, and Sung-Kwon Hong*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

*Polymer Science and Engineering, Chungnam National University,

Yuseong, Daejeon 305-764, Korea

(Received October 13, 2004; accepted March 14, 2005)

초록 : 카본블랙의 산-염기 표면처리에 따른 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 물성에 대해 고찰하였다. 산-염기 표면처리에 의한 카본블랙 표면특성은 pH, 표면 산-염기도와 표면자유에너지를 통해 알아보았으며, 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 물성은 가교밀도(V_c)와 인열에너지(T) 등을 통해 살펴보았다. 카본블랙을 산성 용액으로 처리한 경우는 표면자유에너지의 극성 요소(γ_s^{SP}) 증가로, 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 물성이 감소하였다. 반면에, 염기성 용액으로 처리한 경우는 산성 용액으로 처리한 경우 또는 표면처리를 시행하지 않은 경우보다 표면자유에너지의 비극성 요소(γ_s^L) 증가와 충전제-고무의 상호작용 증가로 인하여 카본블랙/EPDM 복합재료의 가교밀도와 기계적 물성이 증가하였다. 이를 통해 산-염기 표면처리에 의한 카본블랙의 표면특성이 고무 매트릭스 복합재료의 물리적 거동에 중요한 인자로 작용함을 확인하였다.

Abstract: The effect of acid-base treatments of carbon blacks (CBs) was investigated in the mechanical properties of CBs/rubber composites. The surface characteristics of the CBs were determined by the pH, acid-base values, and surface energetics. Their mechanical properties of the composites were also evaluated by the crosslink density (V_c) and tearing energy (T). As an experimental result, acidically treated CBs led to the increase of the specific component (γ_s^{SP}), resulting in decreasing the mechanical properties of the composites. However, basically treated CBs showed a higher value of the dispersive component (γ_s^L) than that of the untreated or acidically treated CBs. It was also found that the interaction of the CBs-rubber was improved, resulting in the improvement of the crosslink density and mechanical properties of the composites. It was then remarked that the acid-base characteristics of the CB surfaces made an important role in improving the physical properties of the rubber matrix composites.

Keywords: acid-base treatments, carbon black, surface characteristics, mechanical properties.

1. 서론

고무 복합재료는 탄성체인 매트릭스에 충전제를 강화제로 사용함으로써 매트릭스 물성을 개선에 도움을 준다. 충전제로는 다양한 종류의 무기물들이 사용되며 특히, 카본블랙과 실리카는 충전제/고무 복합재료의 강성 향상에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{1,3} 충전제/고무 복합재료는 충전제의 형태, geometry, 충전제-충전제 또는 충전제-매트릭스 등과 같은 고무와 충전제 사이의 상호작용 등으로 인하여 충전제/고무 복합재료의 인장강도 증가와 파단시의 변형과 같은 기계적 물성에 영향을 미친다. 이러한 매트릭스와 충전제의 상호작용은 고무와 충전제의 화학적-물리적 결합에 영향을 받는 것으로 이에 대한 연구는 여러 분야에서 활발히 진행되고 있다.^{4,7}

고무-고무간의 상호작용은 고분자를 블렌딩할 경우, 각각의 고분자가 지닌 고유 성질에 의해 나타나는 특성으로 충전제-고무, 충전제-충전제 사이의 상호작용보다는 그 영향력이 미미하며,^{8,11} 충전제-고무의 상호작용은 미세하게 발달된 카본블랙의 구조 속에 물리적으로 결합한 고무의 흡장량과 관계되며, 이는 매트릭스의 탄성부와 관계없이 aggregate와의 관계, 즉 결합고무(bound rubber)를 통해 관찰할 수 있다. 결합고무는 고무와 충전제의 aggregate가 결합하여 충전제 네트워크 일부의 역할을 수행하며, 이는 결국 충전제의 체적을 증가시키는 작용을 한다.^{12,13} 충전제-충전제 상호작용은 강성에 일차적으로 영향을 미치며, 이는 충전제의 첨가량이 증가할수록 그 성향이 강하게 나타난다. 이러한 상호작용은 충전제 입자 표면간의 화학적 상호작용(충전제-충전제, 충전제-고무), 물리적 작용(van der Waals forces 또는 hydrogen bonding), 충전제 네트워크의 형태 그리고 충전제의 체적 등에 의해 결정된다고 알려져 있다.^{4,14,15}

[†] To whom correspondence should be addressed. E-mail: psjin@kricr.re.kr

이러한 연구들을 바탕으로 최근 P. Ghosh 등은¹⁶ 카본블랙/EPDM 복합재료의 상호작용을 충전제의 네트워킹 정도, 고분자-충전제간의 상호작용, 충전제 입자에 존재하는 관능기와 고분자 사슬의 세그먼트와의 물리적 결합 그리고 충전제와 고분자간에 결합되지 않은 고분자의 영향 등이 충전제-고무의 물성에 미치는 영향에 대하여 보고하였다. 또한, Semann 등은¹⁷ shape parameter와 wing parameter를 통하여 고무 복합재료의 강성에 영향을 주는 원인을 밝힘으로 고무와 충전제의 관계를 설명하고 있다. 그러나 이러한 연구들에서는 표면처리에 의한 카본블랙 자체의 물리·화학적 표면성질 또는 구조 변화가 카본블랙/고무 복합재료의 상호작용에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 보고에 대한 것이 대부분이다.

따라서 본 실험에서는, 산-염기 표면처리를 통한 카본블랙의 물리적 표면 변화가 카본블랙/고무 복합재료의 물리적·기계적 물성에 미치는 영향을 표면자유에너지 및 기계적 물성을 통하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 배합

본 실험에서 사용한 카본블랙은 Korea Carbon Black(주)에서 제공한 것으로, 1400 °C 이상 고온공정을 통해 제조한 ISAF-HM 타입 N220(virgin carbon black, VCB)을 사용하였고, 매트릭스로 사용된 고무는 금호폴리켄(주)에서 ethylene propylene diene terpolymer(EPDM, KEP-240)을 제공받았다. 표면처리를 위해 카본블랙을 산, 염기성 용액{0.1 N CH₃ COOH(acidic carbon black, ACB), 0.1 N NaOH(basic carbon black, BCB)}에 각각 24시간 이상 침적 처리한 후, 이를 증류수로 여러 번 수세하여 90 °C 오븐에서 완전히 건조하여 사용하였다.

실험에 사용된 고무 배합은 Table 1에 나타난 함량으로 70 °C에서 two-roll mill을 이용하여 먼저 EPDM을 소련시킨 후 카본블랙, 산화아연, 스테아린산과 노화 방지제를 15분 동안 혼합하였고, 2차로 고무 분자간 가교를 통해 탄성을 부여하기 위해 황과 가황촉진제를 5분간 혼련하였다.

각 고무컴파운드의 시편제조에 필수적인 요건인 가황특성은 진동판 레오미터(moving die rheometer, MDR, Monsanto Instrument, USA)를 이용하여 150 °C 조건에서 측정하였고, 이 결과로부터 각 시편의 적정 가황 시간을 결정하여 시편의 가황에 적용하였다. 모든 시편의 가황은 150 °C에서 약 50 MPa의 압력하에서 프레스를 이용하여 약 2 mm 두께의 쉬트 형태로 제조하였다.

2.2 카본블랙의 표면특성 및 표면자유에너지

산-염기 표면처리를 시행한 카본블랙의 표면에 형성된 극성 관능기를 측정하기 위하여 표면 산도 및 염기도를 Boehm법으로¹⁸ 측정

Table 1. Compound Formulation

Ingredients	Loading[phr]
Rubber ^a	100
Carbon Backs ^b	10
Zinc oxide	5
Stearic acid	2
Accelerator ^c	1
Antioxidant ^d	1
Sulfur	2

^a Ethylene propylene diene terpolymer (EPDM). ^b N220.

^c N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide. ^d 2-mercaptobenzothiazole.

Table 2. Surface Free Energy [mJ/m²] Characteristics of the Testing Liquids, Measured at 20 °C

Wetting liquids	γ_L	γ_L^L	γ_L^{SP}	γ_L^+	γ_L^-
Water	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Diiodomethane	50.8	50.42	0.38	0	0
Ethylene glycol	47.7	31.0	16.7	1.92	47.0

하였다. 표면 처리된 카본블랙(VCB, BCB, ACB) 1 g을 공기 중의 산소와 반응으로 인한 자동 산화를 방지하기 위해 밀봉된 플라스크에 넣고 0.1 N NaOH 수용액 100 mL를 가한 후, 48시간 동안 진탕하였다. 이를 여과한 여과액 20 mL를 취하여 0.1 N HCl 수용액으로 적정하여 표면 산도를 측정하였고, 표면 염기도는 수용액을 역적정하여 측정하였다. 이때, 지시약은 페놀프탈레인을 사용하였다. 표면처리된 카본블랙의 pH를 알아보기 위해 ASTM D3838에 준하여 VCB, BCB, ACB 각각 1 g을 증류수 20 mL에 넣어 12시간 이상 진탕시킨 후 용액을 여과하여 pH를 측정하였다.

또한, 표면처리에 따른 카본블랙의 산-염기 관능기 변화에 의한 표면자유에너지의 변화는 sessile drop 방법(SEO300A)을¹⁹ 사용하여 20±1 °C의 온도조건에서 시행하여 확인하였다. 이때, 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 증류수, diiodomethane 그리고 에틸렌 글리콜의 3가지 용액을 사용하였으며, Table 2에 용액에 대한 각각의 성분들의 특성 값을 나타내었다.

2.3 결합고무

표면처리를 시행한 카본블랙을 혼합한 고무의 결합고무는 시편 1 g을 톨루엔에 함침시켜 이를 상온에서 보관하고, 3일에 1번씩 2회에 걸쳐 용매를 교환하여 총 7일간 추출하였다. 여과된 필터용기는 후드 안에서 24시간 상온 건조시킨 후 40 °C 진공오븐에서 2시간 다시 건조하여 무게를 측정하였으며, 결합고무의 계산식 (1)은 다음과 같다.²⁰

$$R_b(\%) = \frac{W_{fb} - W_i[m_i / (m_i + m_r)]}{W_i[m_i / (m_i + m_r)]} \times 100 \quad (1)$$

여기서, R_b 는 결합고무, W_{fb} 는 카본블랙과 젤의 무게, W_i 는 시편의 무게, 그리고 m_i 와 m_r 각각은 배합고무에 섞인 카본블랙의 무게와 배합고무 중 순수고무의 무게를 나타낸다.

2.4 팽윤거동

가교밀도를 구하는 방법으로는 화학적 방법, 물리적 방법, 그리고 연속적 방법이 있는데, 본 실험에서는 화학적 방법을 이용하였다. 즉, 화학적 방법은 가교밀도의 변화를 시편 1 g을 유기용매인 톨루엔(molar volume: 107 cm³/mol, cohesive energy density: 0.8669 g/cm³)에 시편을 함침시켜 팽윤거동을 관찰하는 방법으로 ASTM D366-82에 준하여 측정하였으며, 그 계산식은 (2)와 같다.^{21,22}

$$Q(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서 m_0 와 m 은 시편의 팽윤 전·후의 무게(g)를 말한다.

가교된 고분자의 구조적 인자인 M_c 는 가교제와 고분자 사이의 평균분자량으로 이는 가교밀도와 관련되며 가교된 고분자의 기계

적·물리적 물성에 큰 영향을 미친다.²³ 이러한 M_c 는 Flory-Rehner 식을 이용하여 계산하였다.²⁴

$$M_c = \frac{-\rho_p V_s (V_r)^{1/3}}{[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2]} \quad (3)$$

여기서, ρ_p 는 고분자 밀도, V_s 는 용매의 몰 부피, χ 는 용매와 고분자 사이의 Flory-Huggins 상호작용 요소를 나타내며, V_r 는 팽윤된 고무의 부피 분율로 Ellis와 Welding의 이론에 의해 다음과 같이 계산된다.²⁵

$$V_r = \frac{D\rho_p^{-1}}{D\rho_p^{-1} + A_0\rho_s^{-1}} \quad (4)$$

여기서, D 는 시편의 비팽창 무게, A_0 는 흡수된 용매의 무게, ρ_s 는 용매의 밀도를 의미한다. 이를 바탕으로 복합재료의 가교밀도(V_e)는 다음과 같은 (5)식으로 구하였다.

$$V_e = \frac{\rho_p N_A}{M_c} \quad (5)$$

여기서, N_A 는 아보가드로수를, M_c 는 고분자의 가교점간 평균분자량을 나타낸다.

2.5 기계적 물성

산-염기 표면처리에 의한 카본블랙의 표면특성 변화가 EPDM 매트릭스 내에서 분자간 물리적 결합력 변화에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 기계적 물성인 인열에너지(tearing energy), 인장강도(tensile strength) 그리고 파단시의 연신율(elongation)의 변화를 통해 고찰하였다. 인열에너지는 trouser beam 방법으로, 인장강도와 파단시의 연신율은 dumb-bell 방법으로 만능재료시험기(universal testing machine #1125, Lloyd LR 5K)를 이용하여 crosshead speed가 각각 50, 100 mm/min인 조건에서 실험하였으며, 인열에너지(T)는 다음과 같은 식으로 계산하였다.²⁶

$$T = \frac{2P}{h} \quad (6)$$

여기서 P 는 측정된 힘을, h 는 시편의 두께를 나타낸다.

3. 결과 및 토론

3.1 카본블랙의 표면특성 및 표면자유에너지

카본블랙을 산-염기 표면처리함으로써 카본블랙 표면에 도입된 관능기에 의한 카본블랙의 표면특성을 살펴보기 위해 표면처리를 시행한 카본블랙의 표면 산도 및 염기도를 측정된 결과, Table 3에서와 같이 본래 카본블랙(VCB)은 약염기성을 띠며, 산 염기로 처리된 카본블랙은 극성 관능기의 영향으로 카본블랙의 표면특성이 변화함을 확인할 수 있었다.

Table 3. Results of Surface Values and Bound Rubber of Carbon Blacks before and after the Chemical Treatment

	PH	Acid value(meq/g)	Base value(meq/g)	Bound rubber(%)
VCB	7.7	28.4	30.0	15.73
ACB	4.5	48.4	14.2	11.45
BCB	8.0	30.1	34.2	23.95

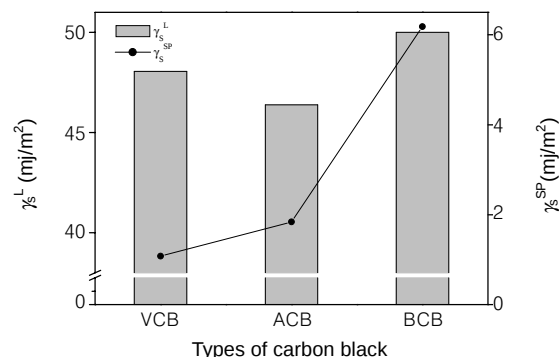


Figure 1. Surface free energy of the carbon blacks/EPDM composites.

이러한 변화된 표면특성이 EPDM과 어떠한 작용을 하고 있는지 알아보기 위해 접촉각을 측정하여 표면자유에너지의 변화를 살펴보았다. 표면자유에너지는 London 비극성 요소와 극성 요소로 나누어 설명된다.²⁷

$$\gamma_s = \gamma_s^L + \gamma_s^{SP} \quad (3)$$

여기서, γ_s 는 표면자유에너지, γ_s^L 는 London 인력, γ_s^{SP} 는 물리적 상호작용(Debye 및 Keesom 인력에 대한 van der Waals, 수소결합, 다른 작은 극성 효과)의 모든 극성 요소를 나타낸다.

Wang 등은²⁸ 이러한 표면자유에너지를 바탕으로 시행한 충전제-고무의 상호작용에 관한 연구를 통해 충전제-충전제 상호작용이 클수록 γ_s^{SP} 이 크며, 충전제-고무의 상호작용이 클수록 γ_s^L 가 커진다는 결과를 얻었다.

본 실험에서 충전제로 사용한 카본블랙은 높은 분산성을 가지고 있는 충전제로서, Figure 1에서 볼 수 있는 바와 같이 미처리 카본블랙의 γ_s^{SP} 가 γ_s^L 보다 작음을 확인할 수 있었다. 이는 카본블랙이 강한 충전제-고무와의 상호작용을 갖는데 반해 충전제 네트워크를 형성하는 경향이 작기 때문이다.¹⁴ 또한, 화학적 표면처리에 따른 카본블랙의 표면자유에너지의 변화를 살펴보면, ACB의 경우 γ_s^{SP} 의 증가를 BCB의 경우 γ_s^{SP} 와 γ_s^L 가 모두 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Park 등의²⁹ 연구와도 일치하는 결과로, ACB의 경우는 VCB의 표면에 잔존하는 염기성 관능기와 산성용액에서부터 나온 발생기 산소의 활발한 산-염기 상호작용으로 γ_s^{SP} 가 증가하는 것으로 판단되며, 반면에 BCB은 안정적인 특성을 갖는 염기성 관능기의 발달로 γ_s^{SP} 의 증가와 함께 γ_s^L 또한 크게 증가하는 것으로 생각된다.

3.2 결합고무

고무-충전제간의 상호작용 정도는 결합고무를 통해 관찰할 수 있다. 이는 충전제인 카본블랙이 황 그리고 가황 촉진제와 반응하여 $\equiv CS$ 라디칼 또는 $\equiv CX$ (X 는 SH 또는 잔존하는 가황 촉진제)를 형성하며, 이러한 충전제 표면에 존재하는 라디칼과 $\equiv CX$ 는 고무 사슬

Table 4. Rheometric Parameters: Minimum Torque(ML), Maximum Torque (MH), and Time for 90% of Complete Reaction (T_{90})

	ML (Nm)	MH (Nm)	T_{90} (min)
VCB	5.9	35.8	47.90
ACB	6.3	32.4	47.36
BCB	5.5	39.8	57.19

과 반응하여 고무와 충전제간의 화학적 결합을 하기 때문이다.³⁰

따라서 본 실험에서 결합고무를 측정된 결과, Table 3과 같이 표면 처리에 따른 결합고무의 양은 $BCB > VCB > ACB$ 의 순서를 보였다. 이는 VCB로 충전한 경우보다 ACB로 충전한 경우, ACB 표면의 염기성 발달 저하와 γ_s^L 의 감소로 충전제-고무의 상호작용이 감소 및 결합고무의 양이 감소한 것으로 판단된다. 이와 달리 BCB로 충전한 경우는 Figure 1에서 볼 수 있는 바와 같이, BCB의 γ_s^L 증가 및 VCB의 경우보다 훨씬 안정적인 염기성 관능기의 발달로 충전제-충전제의 상호작용보다는 충전제-고무의 상호작용이 활발하여 결합고무의 양이 증가한 것으로 생각된다.

3.3 가황 특성

카본블랙의 산-염기 표면처리에 따른 카본블랙/EPDM 복합재료의 가황 거동을 살펴본 결과, Table 4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 이는 카본블랙/EPDM 복합재료의 가황이 진행됨에 따라 복합재료의 경직성의 변화를 나타내는 것이다. 여기서, 최소 토크 값 (ML)은 가황전 고무의 실제적인 점도를 나타내며 표면처리에 따른 ML의 변화는 미미함을 확인할 수 있었다. 가황 후의 최대 토크 값 (MH)은 가교반응을 해석하는 지표 및 완전히 가황된 고무의 탄성과 관련되며, MH의 값이 90%에 이를 때의 시간을 최대 가황 시간으로 한다.

이러한 탄성체의 가황 거동은 고무의 가교밀도에 영향을 주며, 본 실험에서 표면처리에 따른 MH값은 $BCB > VCB > ACB$ 의 순서를 나타내었다. 즉, ACB로 충전한 EPDM 복합재료의 경우는 VCB 및 BCB로 충전한 경우보다 감소된 MH 값을 나타내었으며, 이는 EPDM과 가황 반응이 일어날 수 있는 양이 감소하였기 때문으로 생각된다. 이와 달리 BCB를 충전한 EPDM 복합재료의 경우는 충전제-고무간의 상호작용의 증가 및 염기성 관능기의 발달로 인해 가교반응 양이 증가함에 따라 MH의 값이 증가한 것으로 판단된다.

3.4 기계적 물성

고무의 물성은 가교된 정도에 의해 결정되며 가교밀도를 통해 가교된 정도를 알 수 있다. 따라서, 본 실험에서는 (5) 식을 통해 계산한 가교밀도와 팽윤 실험을 통해 산-염기 표면처리에 따른 카본블랙/EPDM 복합재료의 특성을 살펴보았다. 즉, 카본블랙/EPDM 복합재료를 톨루엔에 함침시켜 시간에 따른 충전제 복합재료의 팽윤 전·후의 무게차를 Figure 2에서 살펴본 결과, 함침 시간이 증가할수록 카본블랙/EPDM 복합재료의 무게가 증가하다 약 18시간 부근에서 평형상태에 도달하며, 최대 팽윤비(%)가 표면처리 방법에 따라 큰 영향을 받음을 Figure 3을 통해 확인할 수 있었다. 이는 고무를 용매에 담지함에 따른 고무로 용매가 확산되는 경로의 제곱여부와 밀접한 관련을 맺고 있으며, 표면처리 방법에 따라 가교밀도가 달라짐에 따라 팽윤비가 달라지는 것으로 생각된다.

또한, Table 3과 Figure 3을 통해 가교밀도와 충전제-고무의 상호작용간의 밀접한 관련이 있음을 확인할 수 있었다. 즉, BCB로 충전한 경우는 충전제와 고분자간의 강한 화학적·물리적 결합 및 충분한 가교에 기인하여 용매의 영향을 적게 받아 VCB 및 ACB로 충전한 경우보다 팽윤비(%)가 낮은 것으로 판단된다.

이러한 가교밀도의 변화는 충전제/EPDM 복합재료의 기계적 물성에도 영향을 미치며, 이는 Figure 4의 인열에너지의 변화를 통해 관찰할 수 있었다. ACB로 충전한 복합재료는 결합고무의 수치에서 확인한 바와 같이, 충전제-고무의 상호작용보다는 충전제-충전제의 상호작용이 더 크게 작용하며, 가장 낮은 MH 값을 가진다. 이로 인해, Figure 5에 나타난 바와 같이 ACB/EPDM 복합재료의 가교밀도는 작아진다. 이러한 작은 가교밀도는 곧 VCB/EPDM 복합재료보다 ACB/EPDM 복합재료에 연성을 가져와, VCB/EPDM 복합재료의 인열에너지보다 작은 인열에너지와 고무의 특성인 탄성력에 영향을 미쳐 파단 신장률이 크게 나타나는 것으로 판단된다. 반면에, BCB 또는

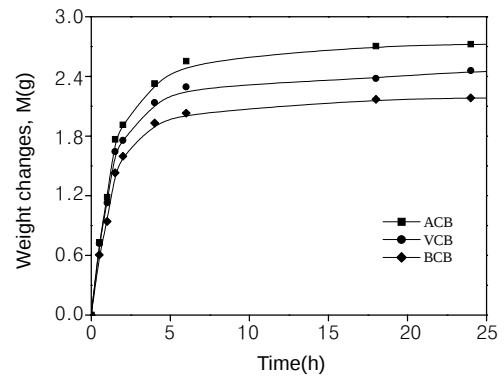


Figure 2. Weight change due to swelling as a function of swelling time of the carbon blacks/EPDM composites.

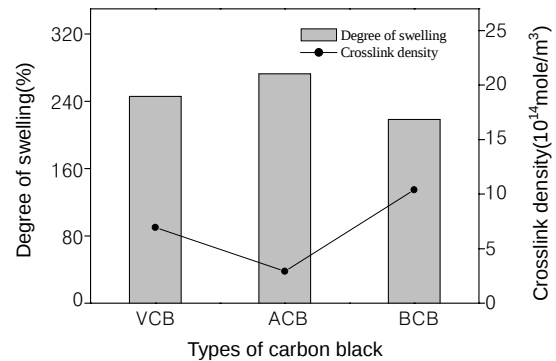


Figure 3. Results of degree of swelling and crosslink density of the carbon blacks/EPDM composites.

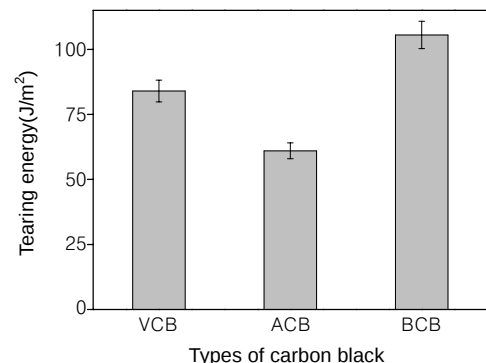


Figure 4. Tearing energy of the carbon blacks/EPDM composites.

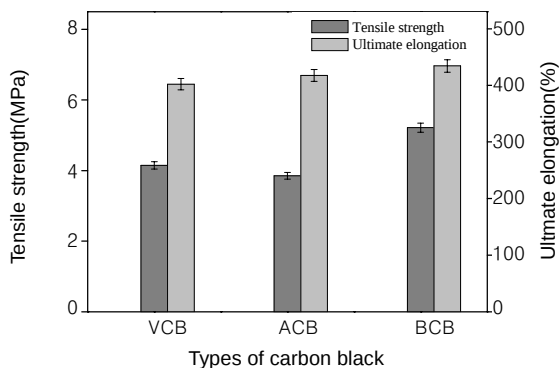


Figure 5. Tensile strength and ultimate elongation of the carbon blacks/EPDM composites.

VCB로 충전한 복합재료는 ACB로 충전한 경우보다 가교밀도가 증가하였으며, 이는 결국 인열에너지와 인장강도를 증가시킨 것으로 판단된다. 특히, BCB는 표면처리에 의해 생성된 염기성 관능기의 영향으로 혼련시 고무와 충전제간에 형성된 자유 라디칼의 결합이 ACB 및 VCB의 경우보다 강하므로 카본블랙과 고무 사이의 접착력이 VCB/EPDM 복합재료보다 강하게 작용한 것으로 판단된다.³⁰

4. 결론

산-염기 표면처리에 따른 카본블랙 표면특성이 카본블랙/EPDM 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 접촉각 측정, 가교밀도 그리고 인열에너지를 통해 고찰하였다. 그 결과, 본 실험에서 산성 용액으로 처리한 ACB는 표면자유에너지의 극성 요소 증가와 가장 낮은 결합고무 양을 가짐을 확인할 수 있었으며, 이는 가교밀도 및 기계적 물성의 감소를 가져와 충전제/EPDM 복합재료의 강성을 저해함을 알 수 있었다. 이와 달리, 염기성 용액으로 처리한 BCB의 경우는 표면자유에너지의 비극성 요소의 증가와 충전제-고무의 상호작용이 활발함을 확인할 수 있었다. 이와 더불어 카본블랙과 고무의 혼련시 VCB와 ACB의 경우보다 자유 라디칼의 결합의 증가로 화학결합이 증가됨으로써, ACB로 충전한 EPDM 복합재료보다 카본블랙과 고무 사이의 접착력이 향상되었으며 이는 결국 가교밀도의 증가를 가져와 인장강도, 파단 신장률과 같은 기계적 최종 물성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. F. W. Barlow, *Rubber Compounding*, Marcel Dekker, New York, 1993.
2. A. I. Medalia and G. Kraus, *Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers*, Academic Press, San Diego, 1994.
3. J. L. Leblanc, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 627 (2002).
4. L. Filsdin, J. Y. Cavaille, Y. Brechet, and R. J. Dendievel, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1753 (1999).
5. M. J. Wang, S. X. Lu, and K. J. Mahmud, *J. Polym. Sci.*, **38**, 1240 (2000).
6. M. J. Wang and M. Jiao, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520 (1998).
7. L. Sereda, M. M. López-González, Y. Visconte, R. Nunes, G. Furtado, and E. Riande, *Polymer*, **44**, 3085 (2003).
8. R. Faez, W. A. Gazotti, A. Marco, and D. Paoli, *Polymer*, **40**, 5497 (1999).
9. H. Essawy and D. E. Nashar, *Polym. Testing*, **23**, 803 (2004).
10. P. Antony and S. K. De, *Polymer*, **40**, 1487 (1999).
11. F. Findik, R. Yilmaz, and T. Koksall, *Mater. Design*, **25**, 269 (2004).
12. G. A. Schwartz, S. Cervený, A. J. Marzocca, M. Gerspacher, and V. Nikiel, *Polymer*, **44**, 7229 (2003).
13. S. S. Choi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **55**, 161, (2000).
14. D. J. Kohls and G. Beaucage, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, **6**, 183 (2002).
15. G. Akovali and I. Ulkem, *Polymer*, **40**, 7417 (1999).
16. P. Ghosh and A. Chakrabarti, *Eur. Polym. J.*, **36**, 607 (2000).
17. M. E. Semann, C. A. Quarles, and L. Niël, *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 259 (2002).
18. H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, **16**, 179 (1966).
19. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5 Ed., John Wiley, New York, 1990.
20. D. F. Twiss, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, 1067 (1925).
21. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
22. S. E. Gwaily, M. M. Badawy, H. H. Hassan, and M. Madani, *Polym. Testing*, **22**, 3, (2003).
23. K. W. Cho and D. H. Lee, *Polymer*, **41**, 133 (2000).
24. P. J. Flory and J. Rhener, *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
25. B. Ellis and G. N. Welding, *Techniques of Polymer Science*, Soc. Chem., London, 1964.
26. H. V. Greensmith and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **43**, 189 (1955).
27. F. M. Fowkes, *Physico-Chemical Aspects of Polymer Surfaces*, Plenum, New York, 1983.
28. M. J. Wang and S. Wolff, *Carbon Black Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1993.
29. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **232**, 311 (2000).
30. A. M. Gessler, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 858 (1969).
31. W. Jia and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 7885 (1997).