

## 표면처리에 의한 Carbon Black의 표면물성변화

이창우·이창일·홍영호\*\*·홍인권·장윤호\*·함영민

단국대학교 공과대학 화학공학과, \*인하대학교 공과대학 화학공학과, \*\*해전 전문대학 공업화학과  
(1996년 4월 8일 접수, 1996년 6월 14일 채택)

### A Change of Surface Properties of Carbon Black by Surface Treatment

Chang-Woo Lee, Chang-Il Lee, Young-Ho Hong\*\*,  
In-Kwon Hong, Yun-Ho Jang\*, and Yeong-Min Hahm

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., In-Ha Univ., Incheon 402-751, Korea

\*\*Dept. of Ind. and Eng. Chem., Hyejeon Junior College, Hongsung 350-800, Korea

(Received April 8, 1996, Accepted June 14, 1996)

**요약** : 카본블랙은 일반적으로 보강성, 착색성, 내후성, 내화학성 및 전기적 전도성 등의 다양한 특성을 가지고 있으나 매질과의 친화력이 낮아 이용하는데 어려움을 내포하고 있다. 따라서 본 연구에서는 카본블랙의 표면특성을 변화시켜 매질과의 친화력을 향상시키기 위하여 표면에 비교적 많은 기능기를 가지고 있는 channel black은 표면 카르복실기의 수소를 알칼리 금속과 치환하였고, 표면 기능기가 거의 존재하지 않는 furnace black은 질산으로 처리하였다. 이와 같이 표면의 특성을 변화시켜 카본블랙의 물성변화를 측정하고, 수용액 속에서의 분산특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 표면처리된 channel black의 경우 치환된 금속(Li, Na, K)의 이온반경이 증가함에 따라 입자 표면의 수화도 증가로 인하여 분산성이 향상되었고, 질산처리한 furnace black의 경우 산의 농도 및 반응온도에 비례하여 표면 기능기의 증대를 가져왔으며 반응시간에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 또한 전해질 용액에서 pH 변화에 따른 제타전위를 측정된 결과 카본블랙 입자의 표면 전하밀도가 증가하고, 이에 따른 전기적 반발력 증가로 인한 분산성의 향상과 비교적 안정한 계를 이루고 있음을 확인하였다.

**Abstract:** Carbon Black has various advantageous properties such as reinforcement, tinting, weathering, chemical resistance, electrical resistance, etc., but it has poor affinity in the solution. The purpose of this study is to enhance dispersion in the aqueous solution by altering the surface characteristics. Two different treatments were applied for both channel black and furnace black respectively. Channel black was treated in alkaline solution to replace hydrogen of the carboxyl group with alkaline metal, Li, Na, K. Furnace black has few functional groups, and it was treated with HNO<sub>3</sub> to increase the number of functional group on carbon black. It was seen that the substitution of alkaline metal on the surface of channel black enhances the degree of dispersion. Also the higher the acid concentration and reaction temperature, the more the number of some functional groups on the furnace black. Reaction time was not seen to be effective.

#### 1. 서론

카본블랙은 공업적으로 탄화수소 가스나 오일을 불

완전 연소시키거나 열분해시켜서 제조하는 10~50nm 정도의 입자경을 가지는 고체입자 물질로서, 입자의 크기, 그 성상(morphology)의 발달정도 등에

따라 제품의 성질이 다르다. 일반적으로 카본블랙은 그 제조방법에 따라 channel black(contact black), furnace black, thermal black, acetylene black 등으로 분류할 수 있는데, 연속적인 공정관리 및 대량 생산의 장점 때문에 furnace black을 주로 제조하고 있으며, channel black은 고급 착색 안료의 용도로 부분적으로 생산되고 있다[1, 2].

카본블랙을 공업적으로 사용할 때, 물이나 유기용매, 고무 및 고분자와 같은 매질 내에서의 분산특성이 제품의 품질에 큰 영향을 준다. 카본블랙은 표면적이 큰 미분체로서 다른 물질과의 친화력보다 자체의 응집력이 크기 때문에 다른 매질 속에 쉽게 분산되지 않으므로, 제품의 균일한 성상을 위해서 고체나 액체와의 친화력을 증가시켜서 그 분산성을 향상시키기 위한 기술 개발이 크게 요구되고 있다.

카본블랙의 분산성에 영향을 미치는 요소로서 입자 크기와 구조, 그리고 표면화학적 특성들을 들 수 있는데, 이 중 표면화학적 특성은 매질과의 상호관계를 이해하는데 매우 중요하다. 약 90~99%의 카본과 3~8%의 산소, 그리고 1% 미만의 수소원자 및 기타 불순물들로 이루어져 있는 카본블랙은 표면이나 기공내에 카르복실기, 페놀성 하이드록실기, 락톤기, 카르보닐기와 같은 기능기들이 존재하고 있다[1,3].

카본블랙의 표면에 존재하는 기능기들은 그 수는 적지만 고무 및 플라스틱과 같은 고분자 물질과 결합하여 matrix를 형성하므로 복합재료의 물성을 향상시키는 중요한 역할을 한다[4]. 보강특성을 비롯하여 고분자의 전도성, 도료에 있어서 분산성 뿐만 아니라 착색성 등과 같은 기능적 특성을 부여하기 위해서는 카본블랙의 표면 성질을 변화시킬 필요가 있다.

카본블랙의 분산성을 향상시키기 위한 방법으로 용매와의 친화력을 향상시키는 표면 개질법은 적당한 분산제를 흡착시키는 방법이나 카본블랙 표면 기능기에 고분자를 그래프트 중합시켜 이용하는 방법 등이 있는데 표면 특성을 변화시켜 분산매질과의 친화력을 증가시키기 위한 방법이 연구되고 있다[5-7].

카본블랙 생산량의 대부분을 차지하고 있는 furnace black의 경우 공정상 공기의 유입이 없고 불완전 연소에서 생성되므로 표면 기능기가 거의 존재하지 않으므로 매질 내에서의 분산성 및 특성활용에 많은 문제점을 내포하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 수용액과 친화력을 증가시키기 위하여 비교적 많은 기능기를 가지고 있는

channel black의 표면에 존재하는 카르복실기 말단 수소이온을 알칼리 금속으로 치환하였고, 표면 기능이 거의 존재하지 않는 furnace black을 질산으로 표면처리하여 이에 따른 표면 기능기들의 변화와 비표면적 및 분산특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 각 처리 조건에 따른 zeta-potential을 측정하여 전해질 수용액에서의 카본블랙의 표면전위 변화와 분산특성에 대하여 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

본 실험에서 사용한 카본블랙은 독일 Dagussa의 channel black으로 HCC(high color channel)급인 FW-200과 RCC(regular color channel)급인 Special Black 4를 사용하였고, LG 화학의 furnace black으로 RCF(regular color furnace)급인 Hi-Black 10과 MCF(medium color furnace)급인 Hi-Black 50L을 사용하였다.

카본블랙은 사용하기 전에 120℃로 유지되는 건조장치에서 24시간 이상 건조하여 시료로써 사용하였다. 카본블랙의 표면처리를 위한 산화제로서 질산을 이용하였으며, 표면 기능기의 정량분석을 위하여 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 소디움에톡사이드, 염산 등은 1급시약을 그대로 사용하였다.

### 2.2. 카본블랙의 표면처리

#### 2.2.1. 카르복실기의 금속이온 치환

카본블랙 4.0g과 알칼리 금속의 수산화물(LiOH, NaOH, KOH)을  $9.0 \times 10^{-3}$  mole의 수용액으로 만들어 반응기에 넣고 70℃로 유지하면서 6시간 동안 교반하였다. 이후 감압하에서 여과하고, 여액이 중성이 될 때까지 세척하였으며, 80℃로 유지된 진공 건조장치에서 24시간 이상 건조하여 시료로써 사용하였다.

#### 2.2.2. 질산(HNO<sub>3</sub>)에 의한 표면처리

카본블랙 10g을 3구 플라스크에 넣은 후 20~50wt%의 농도를 가진 질산용액 100ml를 넣고 온도를 25℃, 55℃, 80℃로 유지하면서 교반 시간을 달리하여 처리하였다. 표면처리가 끝난 후 여과장치를 이용하여 감압하에서 분리하고, 표면에 남아있는 질산을 제거하기 위하여 증류수를 서서히 가하면서 여액이 중성이 될 때까지 세척하였다. 이렇게 얻어진

**Table 1.** pKa Values of the Bases and Reactive Acidic Groups

Bases	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
pKa	6.37	10.25	15.74	20.58
	Group I	Group II	Group III	Group IV
Reactive surface groups	strong carboxyl group	lactone group	phenolic hydroxyl group	carbonyl group

시료를 80℃로 유지된 진공 건조장치에서 24시간 이상 건조하여 시료로써 사용하였다.

### 2.3. 표면 기능기의 정량

250ml 삼각 플라스크에 0.05N의 금속 수산화물 50ml와 카본블랙 1.0g을 넣고 상온에서 2시간 교반하여 카본블랙의 표면에 존재하는 산성 기능기와 염기를 충분히 반응시킨 후, 안정화를 위하여 2시간동안 정치한다. 이를 여과장치를 이용하여 여과한 다음, 여액 25ml를 취하여 0.05N-HCl 25ml와 증류수 30ml를 첨가한 후 100℃에서 25분간 가열하여 카본블랙의 표면 기능기와 염기의 반응으로 생성되는 CO<sub>2</sub>를 제거한다. 미반응한 HCl을 중화하기 위해 0.05N-NaOH로 적정을 행하였으며 적정에 소요된 0.05N-NaOH의 양으로 기능기의 양을 산출하였다[8]. 실험에 사용된 각 염기의 pKa값과 이와 반응할 수 있는 표면 기능기의 종류는 Table 1과 같으며, 기능기의 양은 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$\text{Functionalgroup의 양} = \frac{(\text{HCl의 노르말농도} \times \text{NaOH 적정량})}{\text{carbon black의 } g \text{ 수}} \quad [\text{meq./g}]$$

### 2.4. 기기분석

#### 2.4.1. 비표면적 측정

카본블랙의 비표면적은 Surface Analyzer(ASAP 2010, Micromeritics Co.)를 사용하여 BET법으로 측정하였다. 시료는 0.2g 정도의 무게를 취하여 sample tube에 넣고 350℃, 10 $\mu$ mHg 이하에서 degassing을 완료하여 고체표면에 존재하는 표면 결정수와 휘발성 성분을 제거하고, tube내에 헬륨가스를 충전하여 다시 기체를 제거하는 전처리를 한 후, 760 mmHg 상태에서 질소기체(N<sub>2</sub>)를 흡착시켜 흡착 등온선을 얻었다. 이때, 비교압력이 0.199인 조건에서

흡착 등온선을 구하여 five point법으로 비표면적을 측정하였다.

#### 2.4.2. 적외선 분광분석(FT-IR)

질산으로 표면처리된 카본블랙의 표면에 존재하는 기능기 양의 변화를 확인하기 위하여 Shimadzu사의 DR-8011을 사용하여 400~4600cm<sup>-1</sup> 파수의 범위에서 적외선 분광분석을 하였다. 카본블랙 0.001g과 KBr을 혼합하여 1g을 만들고 이중 0.001g을 취하고, 다시 KBr과 혼합하여 1g을 만들어 1 : 1.0 $\times$ 10<sup>6</sup>의 일정농도로 마노유발을 이용하여 분쇄하였다. 이를 0.2g을 취해 직경 10mm, 두께 0.1mm 크기의 pellet을 10<sup>4</sup>mmH<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup>의 압력하에서 제조하여 적외선 분광분석을 하였다.

#### 2.4.3. 제타전위(zeta-potential)의 측정

카본블랙/KCl 전해질 계면에서 발생하는 계면동전 현상을 이해하고, 입자간의 전위차로 인한 수용액상에서의 분산특성을 이해하기 위한 제타전위의 측정은 영국 Malvern사의 Zetasizer 4를 이용하였다. 카본블랙 0.02g을 0.01N-KCl 수용액 200ml에 충분히 분산시켜 전해질 용액을 만들고, 전해질과 공통이온을 가지고 있는 염산(HCl)과 수산화칼륨(KOH)을 이용하여 분산액의 pH를 조절하여, 제타전위를 측정하였다.

### 2.5. 분산성 측정

카본블랙의 수용액에서의 분산성을 비교하기 위하여 간접적으로 초기 침강속도를 측정하는 방법과 직접적으로 분산상태를 관찰하는 방법을 이용하였다. 전자는 분산성이 비교적 좋지 않은 경우, 중력에 의한 침강이 빠르게 일어나므로 시간의 변화에 따른 분산상의 일정한 지점에서의 농도를 측정하여 초기 침강속도를 구하였고, 후자는 분산상의 농도변화가 작은 경우 직접 분산상태를 관찰하므로써 비교하였다.

먼저 초기침강속도의 측정은 농도를 100ppm으로 일정하게 유지시킨 분산 수용액 50ml를 정치시키고, 약 10분 간격으로 시료를 취하여 그 농도를 UV-Vis. Spectrophotometer[HP8452A, Hewlett Packard, U. S. A.]를 이용하여 측정하였다.

분산상태를 직접 관찰하는 방법은 sample tube에 카본블랙 0.01g을 넣고 15ml의 증류수를 넣은후, 충분히 교반하여 정치시킨후, 24시간 경과 후의 분산상태를 관찰하여 그 분산정도를 확인하였다.

Table 2. BET data of Various Carbon Blacks

Properties	Channel Black		Furnace Black	
	FW-200	Special Black 4	Hi-Black 10	Hi-Black 50L
Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	504	150	81	224
Average pore diameter [Å]	58	61	91	121
Micropore volume [cm <sup>3</sup> /g]	0.1046	0.0176	0.0011	0.0168
Micropore area [m <sup>2</sup> /g]	227	40	4	39

3. 결과 및 고찰

3. 1. 카본블랙의 물성

3. 1. 1. 물리적 성질

본 연구에서 사용한 카본블랙 시료의 BET 측정결과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 channel black과 furnace black은 그 표면물성이 많은 차이를 보인다. MCF와 HCC급인 Hi-Black 50L과 FW-200이 RCF, RCC급인 Hi-Black 10과 Special Black 4보다 비표면적이 크고 입자 반경이 작음을 알 수 있다. 또한 furnace black에 비하여 channel black의 경우 micropore의 부피가 더 크음을 알 수 있는데, 이는 channel black이 제조 공정상 공기와의 접촉으로 인해서 표면에 많은 세공이 발달하기 때문으로 사료된다.

3. 1. 2. 표면화학적 성질

본 실험에 사용된 카본블랙의 표면에 존재하는 각 기능기의 양을 정량하여 Table 3에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 channel black의 경우 표면 기능기들이 비교적 많이 존재하는 반면, furnace black인 Hi-Black 10과 Hi-Black 50L인 경우 기능기의 양이 적으며, channel black과는 달리 카르복실기나 락톤기를 지니고 있지 않음을 알 수 있었다.

3. 1. 3. 분산특성

표면처리 전의 카본블랙을 수용액에 분산시켜 분산 특성을 조사한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 대부분의 카본블랙은 종류에 관계 없이 빠른 속도로 침강하는 현상을 볼 수 있다. 이러

Table 3. Surface Functional Groups on Carbon Black

Sample	Carboxyl Group [meq./g]	Lactone Group [meq./g]	Hydroxyl Group [meq./g]	Carbonyl Group [meq./g]
FW-200	0.520	0.025	0.169	0.075
Special Black 4	0.280	0.000	0.096	0.050
Hi-Black 10	0.000	0.000	0.125	0.030
Hi-Black 50L	0.000	0.000	0.215	0.020

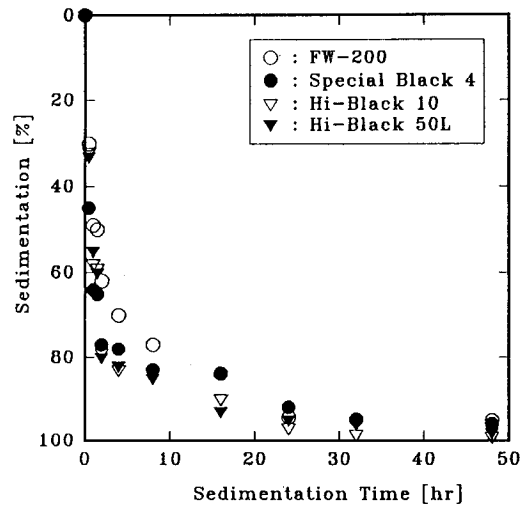


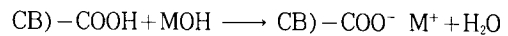
Fig. 1. Sedimentation vs. time for various carbon blacks.

한 사실로부터 표면을 처리하지 않은 카본블랙은 수용성계에서 대단히 불안정한 계를 이루고 있음을 알 수 있었다.

3. 2. 표면처리 효과

3. 2. 1. 금속이온의 치환

금속이온을 갖고있는 염기성 화합물인 LiOH, NaOH, KOH를 카본블랙과 반응시켜 카본블랙의 표면에 있는 산성 기능기인 카르복실기의 말단 수소이온을 금속이온으로 치환하여 표면처리시켰을 때 이에 따른 초기 침강속도의 변화를 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 알칼리 금속과 카본블랙 표면과의 반응 메카니즘은 다음과 같다.



그림에서 보는바와 같이 치환되어 카본블랙 표면에

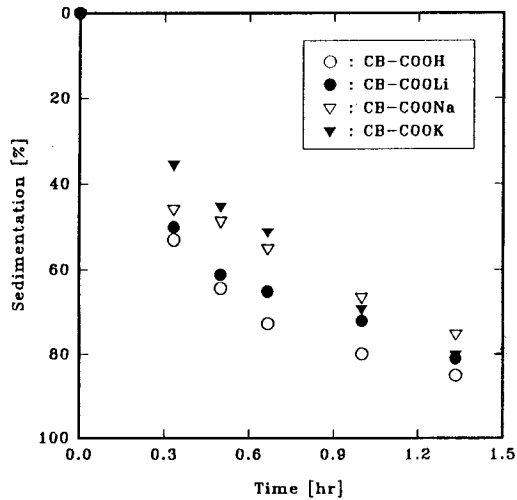


Fig. 2. Sedimentation vs. time for substituted FW200-COOM.

존재하는 알카리 금속이온의 이온반경이 커질수록 (Li<Na<K) 초기 침강속도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 본연구에서 사용된 알카리 금속의 이온반경이 작을수록 이온의 central charge가 이온표면 쪽으로 더욱 가까이 접근하므로 상대 수화도가 크게 나타나며, 이러한 수화의 영향으로 수화된 이온반경 (hydrated ion radius)은 이온반경이 작을수록 크게 나타난다. 따라서 카본블랙 표면에 이온교환된 형태로 존재하는 알카리 금속의 이온반경이 작을수록 수화도가 증가하며, 수용액중에서 수화된 이온의 반경이 증가하므로 침강속도는 증가하는 결과를 나타내는 것으로 사료된다.

표면처리 전·후 카본블랙의 초기 침강속도와 제타전위를 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 카본블랙 표면에 치환되어 존재하는 금속이온의 이온반경이 커질수록 초기 침강속도는 감소하고 있으며, 제타전위의 절대값이 증가하는 것으로 보아 카본블랙 표면의 전하밀도가 증가함에 따라 입자 상호간의 electrostatic repulsion 효과에 의하여 보다 안정한 분산계를 형성하는 것으로 사료된다. 이는 Fig. 2에 나타난 결과와 제타전위의 측정결과가 일치하는 것으로부터 알 수 있다.

### 3.2.2. 카본블랙의 산처리

카본블랙의 질산처리 농도에 따른 기공부피의 변화를 micropore 및 mesopore 영역에서 각각 비교하여

Table 4. Variation of Initial Rate of Sedimentation of Substituted FW200 with zeta-potential [pH=10.5]

Properties	Initial rate of sedimentation [%/hr]	Zeta-potential [mV]
Samples		
FW200-COOH	45	-27
FW200-COOLi	42	-32
FW200-COONa	40	-34
FW200-COOK	33	-45

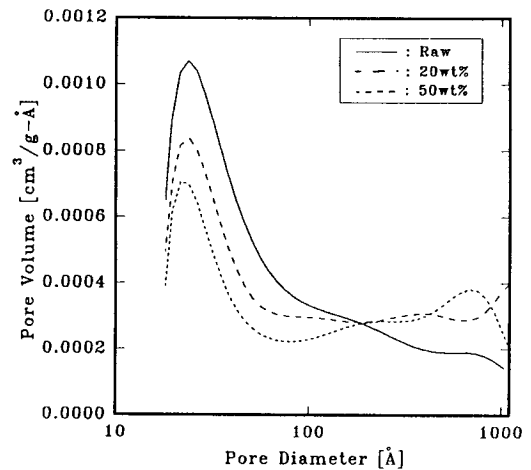


Fig. 3. Variations of pore volume with average pore diameter of acid treated carbon black. [Hi-Black 10]

Fig. 3에 도시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 처리에 사용된 질산의 농도가 증가할수록 micropore 영역에서의 기공부피는 감소하는 반면에 mesopore 영역에서의 세공부피는 증가함을 확인할 수 있다. 이는 질산으로 처리함에 따라 micropore의 세공 기벽이 산에 의한 침식으로 인하여 세공의 함몰현상이 일어나 세공반경이 증가하고, 세공이 큰 mesopore의 형성이 두드러지게 증가함을 보인다고 할 수 있다.

질산의 농도, 반응온도 및 교반시간에 따른 카본블랙 표면에서의 기능기의 변화량을 조사하기 위해 질산을 일정량의 카본블랙과 반응시켜 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 카본블랙을 25°C에서 3시간동안 질산의 농도를 변화하여 표면처리했을 때 농도에 따른 기능기의 변화량을 표면

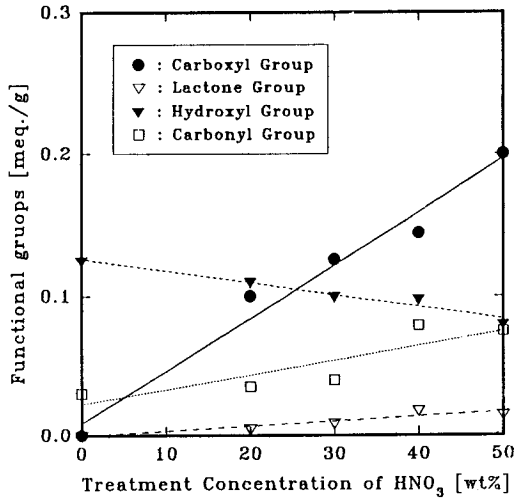


Fig. 4. Variations of surface functional groups for HNO<sub>3</sub> concentration with acid treatment of carbon black. [Hi-Black 10, 25°C, 3hr]

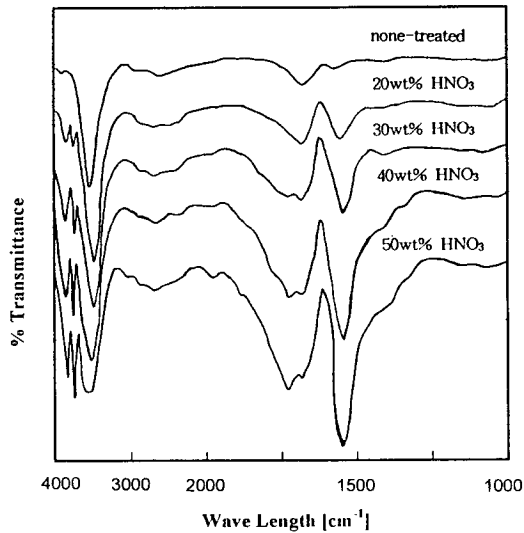


Fig. 5. Infrared spectra of acid-treated carbon black. [Hi-Black 10, 25°C, 3hr]

처리하지 않은 카본블랙과 비교하였다. 표면처리 반응에 사용된 질산의 농도가 증가할수록 카본블랙 표면의 총괄 기능기의 양이 증가함을 알 수 있는데, 락톤기와 카르보닐기인 경우 질산에 의한 표면처리에 따른 변화가 적지만, 카르복실기는 큰 폭으로 증가함을 알 수 있다. 이에 반하여 페놀성 하이드록실기는 소량 감소함을 알 수 있는데, 이는 표면처리시 질산

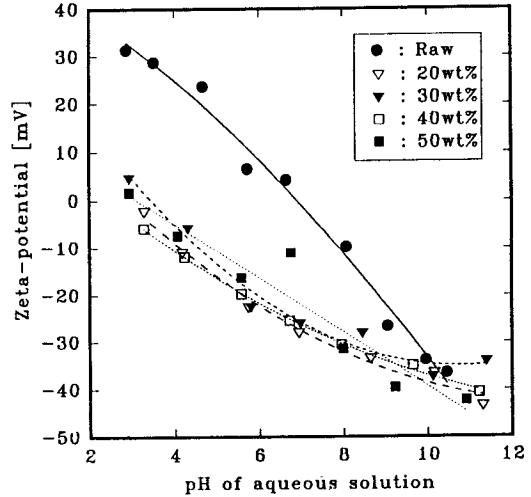


Fig. 6. Variations of zeta-potential for pH of aqueous solution with HNO<sub>3</sub> concentration when acidic treatment of carbon black. [Hi-Black 10, 25°C, 3hr]

과의 반응으로 인하여 분해 및 다른 기능기로의 전환이 일어났으리라 생각된다. 특히, furnace black인 Hi-Black 10의 표면에는 카르복실기가 존재하지 않았으나 질산으로 처리후 카르복실기의 증가가 두드러짐을 알 수 있다.

산처리에 따른 카본블랙 표면에 존재하는 기능기의 증감을 확인하기 위하여 FT-IR을 이용하였는데, 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 표면처리하지 않은 카본블랙에 비해 처리에 사용된 질산이온의 농도가 증가할수록 peak의 intensity가 증가하는 현상을 보이므로 기능기의 양이 증가함을 간접적으로 확인할 수 있었고, 이러한 결과는 다른 연구자들[9, 10]의 연구를 통하여 확인된 바와 같다.

Fig. 6은 카본블랙의 표면처리에 사용된 질산의 농도에 따른 카본블랙 표면특성의 변화를 살펴보기 위하여 전해질 수용액에서의 pH에 따른 제타전위를 측정하여 도시하였다. 산처리 후의 카본블랙의 제타전위는 처리전과 비교하였을 때 음의 값을 가짐을 알 수 있으며, raw material이 pH 7±0.5에서 제타전위가 0인 등전점을 가지는 반면, 처리된 카본블랙은 pH 3±0.5에서 등전점을 나타냄을 알 수 있다. 이는 질산으로 표면을 처리하면 산성 기능기의 증가에 따라 카본블랙의 표면이 음으로 하전되어 제타전위가

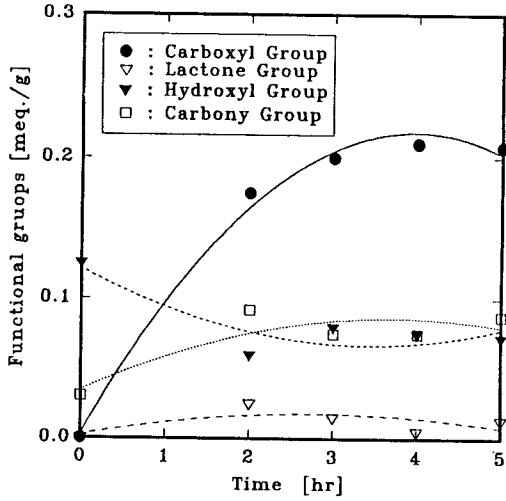


Fig. 7. Variations of surface functional groups for reaction time when acidic treatment of carbon black. [Hi-Black 10, 25°C, 50wt% HNO<sub>3</sub>]

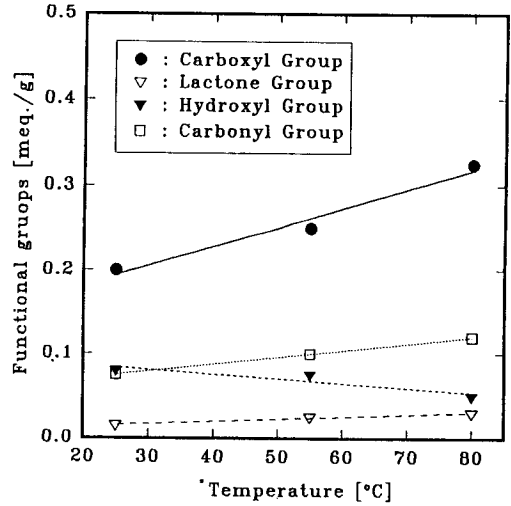


Fig. 9. Variations of surface functional groups for reaction temperature when acidic treatment of carbon black. [Hi-Black 10, 50wt% HNO<sub>3</sub>, 3hr]

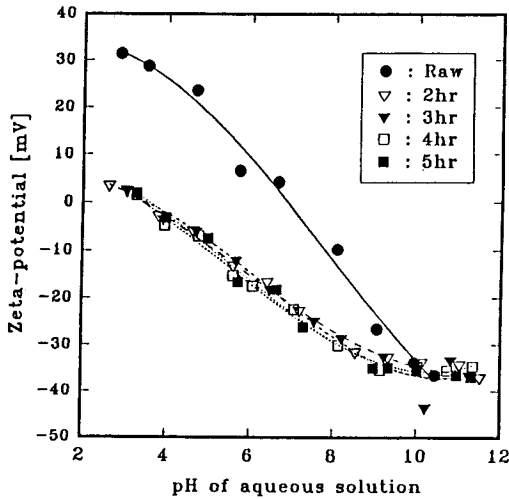


Fig. 8. Variations of zeta-potential for pH of aqueous solution with acidic treatment time of carbon black. [Hi-Black 10, 25°C, 50wt% HNO<sub>3</sub>]

음의 값을 나타내는 것으로 생각되며, 등전점 역시 산성 영역으로 나타나는 것으로 사료된다.

질산에 의한 카본블랙의 표면처리에 있어서 처리시간의 영향을 살펴보기 위하여, 25°C에서 질산의 농도가 50wt%인 조건에서 처리 시간에 따른 기능기의

변화량을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 질산과의 반응 시간이 증가할수록 기능기들이 증가하나, 3시간 이후에는 변화량이 거의 없는 것으로 보아 대략 3시간이면 평형에 달함을 알 수 있다. 특히 카르복실기가 다른 기능기에 비해 크게 변화함을 보이며 락톤기의 경우 거의 변화가 없음을 보이고 있다.

처리 시간에 따른 카본블랙의 표면 전위밀도의 변화를 살펴보기 위하여 전해질 수용액의 pH에 따른 제타전위의 변화를 Fig. 8에서 보여주고 있는데, 산처리 시간에 따른 각 시료의 제타전위 변화량 역시 Fig. 6과 비슷한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

산처리 온도가 카본블랙 표면처리에 미치는 영향을 조사하기 위해 25°C, 55°C, 80°C에서, 50wt% 농도의 질산으로 3시간동안 처리하여 변화된 기능기의 양을 Fig. 9에 도시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 온도 증가에 따라 대부분의 기능기들이 증가하는 현상을 보이고 있으나 하이드록실기만이 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이러한 결과를 통해서 카본블랙을 질산으로 처리할 경우 표면 기능기는 질산이온의 농도 및 반응온도에 영향을 크게 받음을 알 수 있다. 또한 반응시간은 약 3시간 정도면 반응이 평형에 도달함을 확인하였다.

질산에 의해 표면처리된 카본블랙과 처리하지 않은

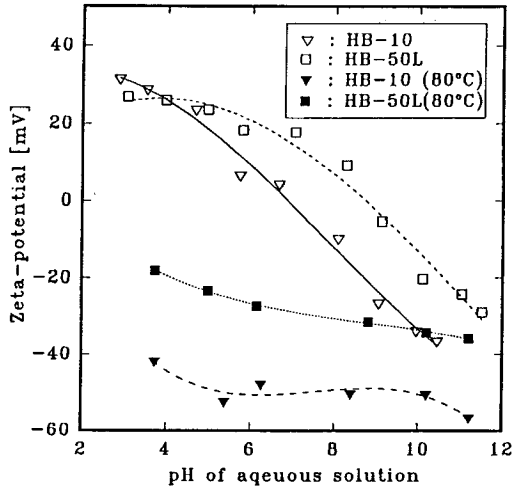


Fig. 10. Variations of zeta-potential for pH of aqueous solution with none-treated and acidic-treated carbon black.

카본블랙의 표면 특성을 알아보기 위해 제타전위를 측정한 것을 Fig. 10에 나타내었는데, 그 결과 처리된 시료와 처리하지 않은 시료의 제타전위값이 크게 변화함을 보여주고 있다. 처리하지 않은 시료의 경우 제타전위의 값이 용액의 pH가 산에서 알칼리로 변함에 따라 양의 하전에서 음의 하전으로 변화함을 보이고 있으며, 높은 반응온도에서 처리한 시료인 경우 제타전위가 모든 pH 영역에서 음으로 하전되어 있음을 알 수 있어 보다 안정한 분산계를 형성한다고 할 수 있다.

## 5. 결 론

다양한 특성을 가지고 있지만 용매에서의 낮은 분산성으로 인해 문제가 되는 카본블랙을 표면처리를 통하여 그 표면특성을 변화시키고, 수용액속에서의 분산특성을 알아보기 위한 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 표면에 여러 기능기가 많이 존재하는 channel black은 표면에 존재하는 카르복실기의 말단 수소를 알칼리 금속 화합물과 반응시켜 금속으로 치환하여 표면처리한 결과, 수용액 중에서 카본블랙 표면의 치환된 금속의 이온반경이 커짐( $Li < Na < K$ )에 따라 제타전위의 절대값이 증가하였으며, 보다 안정된 분산계를 형성함을 알 수 있었다.

2. 기능기가 거의 존재하지 않는 furnace black을 질산으로 처리한 경우, 정량법 및 FT-IR 분석의 결과, 기능기의 증가를 확인하였고, 분산성의 향상을 보였으며, 넓은 pH 영역의 전해질 수용액에서의 제타전위값으로부터 이를 확인할 수 있었다.

3. 고농도의 질산으로 카본블랙을 처리할 때, 카본블랙의 micropore의 침식으로 인해 비표면적이 오히려 감소되어 오히려 기능기의 증가가 둔화 또는 감소 가능성을 확인할 수 있었다.

## 참고문헌

1. J. B. Donnet, R. C. Bansal, "Carbon Black", 2nd Ed., Marcel Dekker, New York (1993).
2. 럭키카본사업부, "카본블랙기술세미나교재", 1994.
3. H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok : "Surface Oxides of Carbon", *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **3**, 669 (1964).
4. A. Roychoudhury, P. P. De : "Elastomer-Carbon Black Interaction: Influence of Elastomer Chemical Structure and Carbon Black Surface Chemistry on Bound Rubber Formation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 9 (1995).
5. S. R. Vasconcellos and R. L. Rowell : "The Zetapotential Arising from Cationic Surfactant Adsorption in Non-aqueous Dispersions of Carbon Black", *Carbon*, **25**, 97 (1987).
6. N. Tsubokawa, A. Yamada and Y. Sone : "Grafting of Polyesters on Carbon Black V. Preparation of Polyester-Grafted Carbon Black with a Higher Grafting Ratio by the Copolymerization of Epoxide with Cyclic Acid Anhydrides Using COOK Groups on Carbon Black as the Initiator", *Polym. J.*, **16**, 333 (1984).
7. 구형서, 장병권, 김용무, 최규석 : "Carbon Black 표면에의 아크릴 레이트 및 메타크릴레이트의 그라프트 중합에 관한 연구", *공업화학*, **5**, 395 (1994).
8. H. P. Boehm and H. Kn zinger : "Nature and Estimation of Functional Groups on Solid Surfaces", *CATALYSIS: Science and Technology*, **4**, Springer-Verlag, Berlin (1983).



9. J. M. O'Reilley and R. A. Mosher : "Functional Groups in Carbon Black by FTIR Spectroscopy", *Carbon*, **21**, 47 (1983).
10. F. Rositani, P. L. Antonucci, M. Minutoli, N. Giordano and A. Villari : "Infrared Analysis of Carbon Blacks", *Carbon*, **25**, 325 (1987).