

論文

화염 플라즈마 및 실란 표면처리가 실리카 강화 고무복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향

이준만*, 류상렬**, 이동주***

Effect of Surface Treatments with Flame Plasma and Silane on Mechanical Properties of Silica Reinforced Elastomeric Composites

Jun Man Lee*, Sang Ryeoul Ryu** and Dong Joo Lee***

ABSTRACT

The effect of surface treatments with the atmospheric pressure flame plasma (APFP) and epoxy silane (ES) is experimentally investigated to yield the best mechanical properties of silica ($V_f = 40\%$) reinforced elastomeric composites. The tensile strength of the composites is increased significantly with decrease the mean diameter. When the diameter is $2.2\mu\text{m}$, that of the composite is increased about 1.4 times compared to the matrix (2.52 MPa). Also, the tensile strength of silica reinforced composites with APFP and ES treated is increased 8.8~13.3%, 9.9~12.5%, respectively. When the diameter is $26.6\mu\text{m}$, the tensile modulus of the composite is increased about 2 times compared to the matrix (0.88MPa), and the tensile modulus of silica reinforced composites with APFP and ES treated is increased 15.6~22.8%, 21.1~25.8%, respectively. Conventional silane coupling agent treatment have a few disadvantages because of using organic solvents. However APFP treatment is a fast, economic and eco-friendly method to improve the mechanical properties.

초 록

대기압 화염 플라즈마(APFP) 및 에폭시 실란(ES) 표면처리 한 실리카($V_f = 40\%$) 강화 고무복합재료의 기계적 특성에 대한 실험적 연구를 수행하였다. 고무복합재료의 인장강도는 평균 입자경이 감소할수록 크게 증가하였고, 평균 입자경 $2.2\mu\text{m}$ 일 때, 기지(2.52MPa)에 비해 1.4배 증가하였다. 또한 APFP 및 EP의 처리로 인장강도가 각각 8.8~13.3%, 9.9~12.5% 향상되었다. 평균 입자경이 $26.6\mu\text{m}$ 일 때, 고무복합재료의 인장탄성율은 기지(0.88MPa)에 비해 2배 증가하였고, APFP 및 EP의 처리로 인장탄성율이 각각 15.6~22.8%, 21.1~25.8% 증가되었다. 기존의 실란 커플링제 처리방법은 유기용제의 사용 등의 몇 가지 단점을 가지고 있지만, APFP 처리법은 기계적 특성을 향상시키는데 빠르고, 경제적이며 친환경적인 방법이라 판단된다.

Key Words : 대기압 화염 플라즈마(atmospheric pressure flame plasma), 실란(silane), 평균 입자경(mean diameter), 실리카(silica), 강화고무(elastomeric composites)

1. 서론

입자를 포함하는 고분자 복합재료에 관한 연구가 기술적

및 과학적인 중요성 때문에 광범위하게 연구되고 있다. 여러 연구들이 이러한 입자 보강 고분자 복합재료의 기계적 특성 규명을 위해 노력해 왔다. 고분자 복합재료의 강성 혹은 탄

접수: 2011년 7월 13일, 수정: 2011년 10월 7일, 게재승인: 2011년 12월 7일

* 영남대학교 기계공학부 대학원

*** 영남대학교 기계공학부, 교신저자(E-mail:djlee@yu.ac.kr)

성율은 마이크로 또는 나노 크기의 입자들을 혼합하여 쉽게 향상시킬 수 있다. 이는 단단한 무기입자들이 일반적으로 고분자 기지보다 훨씬 더 높은 강성을 가지고 있기 때문이다.[1-4] 무정형의 고무는 부드럽고 약한 상태로 존재하다가 입자들의 충전에 의해서 단단하고 강한 고무가 될 수 있다. 고무 보강을 위한 충전제의 필요조건으로 충전제의 구조, 고무 기지와와의 상호반응, 입자크기 등을 들 수 있다. 이들 중에 가장 중요한 조건은 입자크기가 충분히 작아야 한다는 것이다.[5] 입자크기가 수 μm 이하의 충분히 작은 상태로 존재할 경우 비록 고무 기지와 충전제의 상호반응이 약하다 할지라도 고무에 대한 보강효과는 충분한 것으로 알려져 있다.[6-7] 그러나 입자크기가 수십 μm 이상의 큰 상태로 존재할 경우 충전제의 구조 또는 고무-충전제 상호반응에 상관없이 보강효과는 크게 떨어진다고 하였다. 이런 측면에서 충전제의 크기 및 분산도가 고무복합재료의 제반성능에 미치는 영향은 매우 크다고 할 수 있다. 실리카와 같은 무기재료 표면에 실란(silane) 커플링제 처리를 하면 유기성질을 부여하고, 기지 내의 분산이 양호해지며, 기계적 특성을 향상시킨다. 지금까지 실란 커플링제 처리를 이용한 실리카 강화 고무복합재료에 대한 연구는 많이 진행되었다.[8-9]

본 연구에서는 대기압 화염 플라즈마(APFP, atmospheric pressure flame plasma)를 이용 표면처리 한 실리카 강화 실리콘 고무복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향을 연구하며, 실란 커플링제 처리 결과와 비교한다. 또한 실리카 입자 크기에 따른 고무복합재료의 기계적 특성에 대해 검토한다. 기존의 실란 커플링제 처리 방법은 유기용제를 사용하기 때문에 환경오염을 유발하거나 처리공정이 복잡하고 노화현상이 빠르게 진행되는 단점이 있다. 반면에 APFP 처리는 열원 가스(LPG)를 대기압 하에서 완전 연소시켜 산화되는 과정에서 방출된 에너지에 의해서 기체의 원자 및 분자가 가열, 전리되어 생성된 플라즈마이다. 화염 온도는 약 1000 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 균일한 처리가 가능하며, 표면 잔해의 연마 및 제거, 처리속도가 매우 빠르고 특별한 장치가 불필요해 경제적인 것이 특징이다.

2. 실험 재료 및 방법

실험에 사용된 기지는 상온경화(RTV, room temperature vulcanization) 실리콘 고무인 신에츠의 KE-12를 사용하였고, 보강 입자로 실리카를 사용하였다. 실리카는 SAC의 건식 분말형태로 평균 입자경(μm)은 2.2, 12.4, 26.6 그리고 110이었고, 함유율(%)은 40이었다. 기지와 실리카의 혼합공정이 끝난 후 진공로에서 1차 진공을 실시하며, 경화제를 첨가하여 혼합하고 2차 진공, 그리고 혼합된 고무를 급형에 붓고 3차 진공을 실시한다. 이때 진공 시간은 각 공정 별 5분씩하였고, 각 조건별 시험편의 전체 경화시간은 8시간이었다.

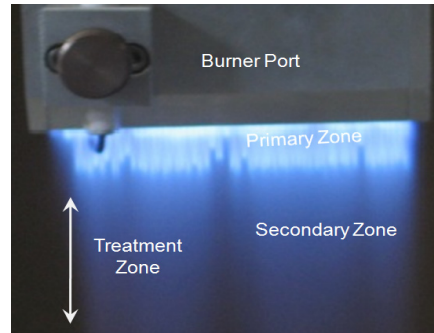


Fig. 1 A flame plasma from the burner port.

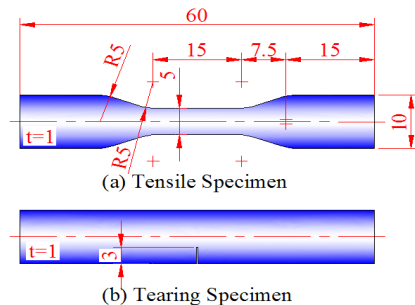


Fig. 2 Schematics of specimen geometry.

실리카 입자의 표면은 다음의 2가지 방법으로 처리하여 비교하였다. 첫째, 물리적인 방법으로 실리카 표면을 대기압 화염 플라즈마(APFP) 처리를 하였다. 실리카 표면의 APFP 처리는 API(주)의 Super Flame(100)[®] Center 사용 하였다. Fig. 1은 버너포트(85 \times 12.5mm)로부터 대기압 화염 플라즈마가 생성된 사진을 보여준다. 일차 영역은 완전 연소가 되지 않고 가장 온도가 낮은 화염플라즈마 영역이며, 이차 영역은 화염 플라즈마에 의하여 생성된 가스를 많이 포함하고 가장 높은 온도(약 1000 $^{\circ}\text{C}$)를 보이는 영역이다. 이는 실리카의 유리전이온도(T_g , 약 1140 $^{\circ}\text{C}$)에 가까운 온도로 APFP 처리시의 처리횟수에 따라 일부 실리카의 형상이 다소 변형될 가능성이 있다. 처리조건[10]은 버너 포트로부터의 거리를 40mm, 처리속도를 30m/min로 하였으며, 고른 처리를 위해 실리카가 담긴 지지판을 진동(shaking)하게 하였다. 이때 처리횟수는 왕복 4, 8, 12 그리고 16회 실시하였다. APFP 처리 후 레이저 회절법을 이용한 다기능 입도분석기(LS 13 320)로 평균 입자경을 측정하여 비교하였으며, 용매로는 에탄올을 사용하였다. 또한 실리카(1g)에 대한 증류수의 젖음성을 평가하여 APFP 처리 전후를 비교하였다. 두번째 표면처리 방법으로 신에츠의 에폭시 실란(KBM-303) 커플링제를 사용하였다. 커플링제 처리는 고무와 실리카의 혼합 시 실란을 직접 첨가하는 방법을 사용하였으며, 이때 사용량은 기지 무게의 2%로 하였다.

성형 후 인장시험(Model AG-5000E)을 위해 Fig. 2와 같이 아령형으로 시편(60×5×1mm)을 절단하였으며, 실온에서 50mm/min의 속도로 시험하였다. 인열시험은 인장시험기와 동일하며 편측 중앙부에 크랙이 있는 시편[60(L)×10(W)×1(t)mm]을 사용하였다. 크랙 길이는 3mm이었고 보조치구를 이용 절단하였으며, 시험속도는 실온에서 10mm/min로 하였다. 실험의 시료는 시편 5개 이상을 사용하였으며 얻어진 결과는 이들을 산술평균 하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 실리카 표면처리 및 입자경의 영향

실리카의 특성을 결정짓는 주요 인자들로는 입자의 크기, 입자의 함유량, 구조, 실라놀기(Si-OH)의 함량 등을 들 수 있으며, 특히 실라놀기의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 이러한 표면에 존재하는 실라놀기로 인하여 실리카는 수분을 흡착하여 친수성을 나타낸다. 대기압 플라즈마 처리는 저압 플라즈마 처리와 달리 진공이 필요 없기 때문에 연속공정이 가능한 경제적인 장점을 가지고 있다. 본 논문에서는 경제적이며 조작이 용이한 APFP를 이용하여 실리카의 표면 처리를 하였다. 실리카를 상온에서 APFP로 표면처리 하게 되면, 실리카 표면에 하이드록시기, 카복시기 등과 같은 친수성 관능기가 생성되어 실리카와 고무의 접착성을 향상시킬 수 있다. 접촉각은(θ°) 고체표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서, 실리카 표면의 친수성 경향을 알 수 있다. Washburn 방법 [11]에 의한 APFP 처리 전후 실리카 입자의 젖음량을 측정하여 Fig. 3에 나타냈다. 50초 이후 젖음량이 안정화 되었으며, APFP 처리의 경우가 처리하지 않은 경우에 비해 좀 더 빠르고 젖음량이 많음을 알 수 있다. 동일한 유지시간에서 젖음량의 증가는 접촉각의 감소를 의미하며 표면에너지의 증가를 의미한다. 저자들은 APFP 처리를 이용한 NBR(acrylonitrile butadiene rubber)과 강판[10], NBR과 폴리아미드 직물[12]의 접착강도 향상에 관한 연구를 수행하였다.

Fig. 4는 실리카 강화고무의 표면 미처리 상태에 비해 APFP 처리횟수 증가에 따른 인장강도(T.S.)와 인장탄성율(T.M.)의 증가를 그리고 평균 입자경의 변화를 나타냈다. 처리횟수의 증가에 따라 인장강도 및 탄성율 증가율이 크게 향상되었고, 8회 이후에는 증가율이 다소 감소되었다. 이하 APFP 처리 관련 데이터는 생산성을 고려하여 8회 처리시의 값을 적용하였다. Park[13] 등의 연구에서도 상압 플라즈마의 처리횟수 증가에 따라 실리카 표면에 극성 관능 요소가 점차 증가하는 것을 확인하였으며, 인열에너지 값이 처리횟수의 증가에 따라 선형적으로 증가함을 확인하였다. 또한 Fig. 4에서 평균 입자경의 변화도 미처리 상태(26.6 μ m)에 비해 APFP의 처리횟수의 증가에 따라 감소하였다. 이는 APFP의 처리에

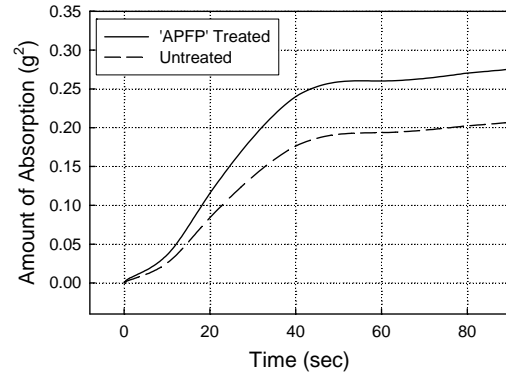


Fig. 3 Effect of APFP treatment on the amount of water absorption.

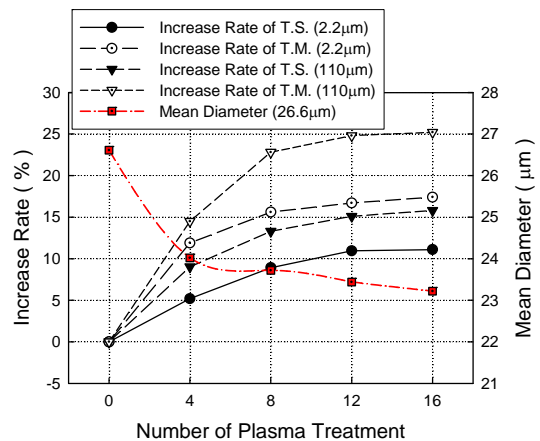


Fig. 4 Effect of number of APFP treatment on the increase rate of tensile properties and the change of mean diameter.

의한 에칭효과로 판단된다. 실리카 입자는 불규칙한 형상이지만, APFP 처리에 의해 날카로운 모서리 및 면의 에칭현상으로 평균 입자경이 다소 감소하는 것으로 보인다. 또한 처리횟수가 증가할수록 평균 입자경의 감소율이 낮게 나타났다. APFP 처리 초기에는 날카로운 모서리가 제거되기 때문에 감소율이 크게 나타나지만, 이후에는 감소율이 다소 작게 나타났다. 이러한 입자의 크기 변화는 입도분석기를 이용하여 확인하였고 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 한편 대기압 플라즈마 처리를 이용한 표면세정 및 에칭효과에 관한 몇몇 연구가 진행되었다.[10,14-15] Fig. 4에서 입자경이 작은 2.2 μ m에 비해 큰 110 μ m이 강화된 경우가 인장 특성 증가율이 높게 나타났다. 특히 APFP 처리의 경우 고른 표면처리를 위해 지지판을 중요하게 하였는데, 입자경이 클수록 동요가 쉽게 일어났다. 하지만, 작은 경우는 동요가 쉽지 않기 때문에 기계적 특성의 향상을 위해서는 진동기(shaker)의 특성(진폭, 주파수)에 대한 추가적인 검토가 필요하다고 판단된다.

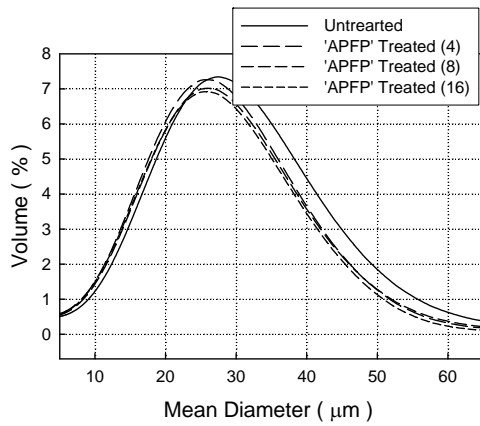


Fig. 5 Effect of number of APFP treatment on the change of mean diameter(26.6µm).

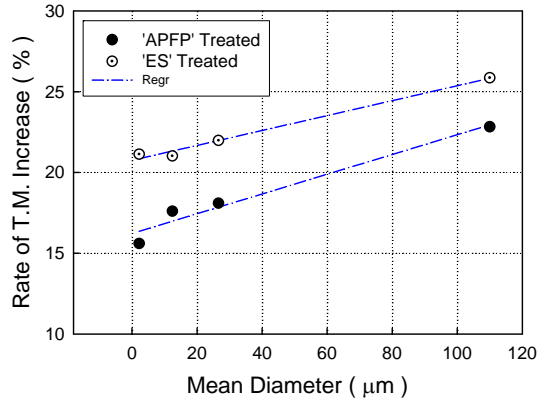


Fig. 7 Effects of mean diameter and surface treatments on the rate of tensile modulus increase.

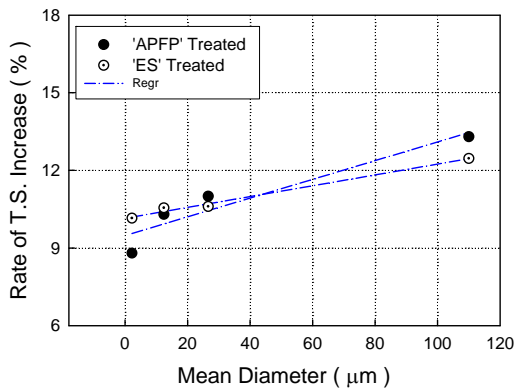


Fig. 6 Effects of mean diameter and surface treatments on the rate of tensile strength increase.

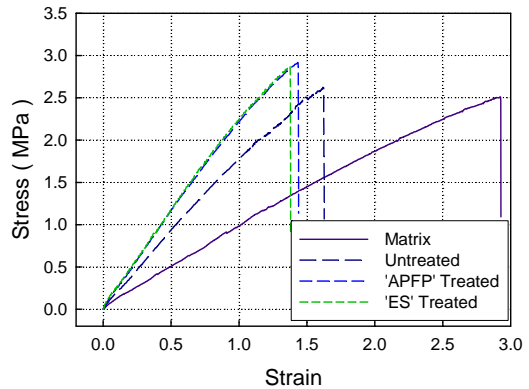


Fig. 8 Stress-strain curves of the matrix and silica(26.6µm) reinforced rubbers.

Figs. 6-7은 평균 입자경 증가에 따른 표면 처리 후 고무 복합재료의 인장강도(T.S.)와 인장탄성율(T.M.) 증가율을 나타냈다. 실리카의 표면처리로 고무복합재료의 인장 특성이 크게 향상되었으며, 특히 계면 접착력의 영향을 주로 받는 인장탄성율의 경우가 크게 향상되었다. APFP 및 ES 처리 모두 입자경 증가에 따라 증가율이 향상되었는데, 입자경이 증가할수록 표면처리가 용이하고 기지 내 분산이 양호하기 때문에 보인다. 또한 인장강도의 경우 APFP 처리시의 증가 기울기가 ES 처리시의 기울기보다 1.82배 높았으며, 인장탄성율의 경우 역시 APFP 처리의 경우가 ES 처리 경우보다 1.33배 높았다. ES 처리의 경우는 실리카 표면의 커플링 처리가 주된 요인이다. 하지만 APFP 처리의 경우는 실리카 표면의 젖음성 증가 및 에칭효과, 그리고 입자경 증가에 따른 동요가 쉽게 일어나기 때문에 ES 처리보다 증가율이 높은 것으로 사료된다.

Fig. 8은 기지 및 실리카 강화 고무복합재료의 응력-변형률

곡선을 나타냈다. 기지에 비해 실리카(26.6µm) 강화 고무들은 변형율이 크게 감소하면서 저변형 영역에서의 응력이 크게 증가하였다. 또한 표면처리 하지 않은 경우에 비해 APFP 처리하였거나 ES 처리한 경우가 인장강도와 탄성율이 증가하는 경향을 보였다. Figs. 9-10은 평균 입자경 증가에 따른 강화고무의 인장강도 및 인장탄성율 결과를 나타냈다. 기지의 인장강도는 2.52MPa였고, 고무복합재료의 인장강도는 입자경이 2.2µm에서 최대값을 보였으며 입자경의 증가에 따라 인장강도는 크게 감소였다. 이는 동일한 입자함유량에서 입자경이 작을수록 표면적이 커지기 때문에 복합재료의 인장강도는 증가하게 된다.[16-17] 실리카 표면을 APFP 처리한 경우는 처리하지 않은 경우에 비해 8.8~13.3% 증가하였고, ES 처리의 경우는 9.9~12.5%의 증가를 보였다. 한편 고무복합재료의 인장탄성율은 기지(0.88MPa)에 비해서 실리카의 보강으로 높게 나타났다. 인장탄성율은 초기 변형율($\epsilon=0.05\sim0.2$)의 범위에서 응력값을 선형화하여 구하였다. 입자경의 증가에 따라

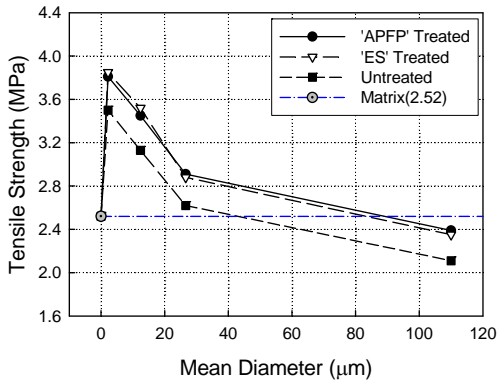


Fig. 9 Effects of mean diameter and surface treatments on the tensile strength of reinforced rubbers.

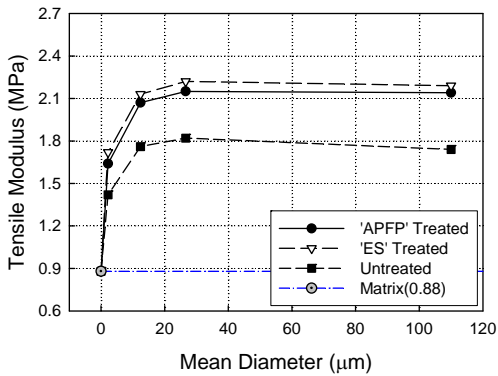


Fig. 10 Effects of mean diameter and surface treatments on the tensile modulus of reinforced rubbers.

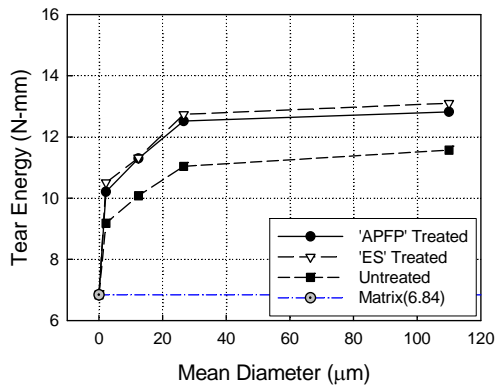


Fig. 11 Effects of mean diameter and surface treatments on the tear energy of reinforced rubbers.

인장탄성율은 증가하여 26.6μm에서 최대값을 보였고, 100μm에서는 다시 약간의 감소세를 보였다. 실리카 표면의 APFP 처리로 고무복합재료의 인장탄성율은 처리하지 않은 경우에

비해 15.6~22.8% 증가하였고, ES 처리의 경우는 21.1~25.8%의 증가를 보였다. 고무복합재료의 인열에너지(tear energy)는 하중변위 그래프의 아래 부분 면적을 적분하여 계산한다. Fig. 11은 실리카 입자경 변화에 따른 인열에너지 값을 나타냈다. 고무복합재료의 인열에너지는 기지(6.84N-mm)에 비해 실리카의 입자경 크기가 증가할수록 증가하였는데, 이는 입자경이 증가할수록 입자 주위의 크랙 편향과 손상 부분의 에너지 손실이 커지기 때문이다. 또한 실리카 표면의 APFP 처리로 고무복합재료의 인열에너지는 처리하지 않은 경우에 비해 10.8~13.4% 증가하였고, ES 처리의 경우는 12.3~15.4%의 증가를 보였다. 지금까지 실리카 크기 변화에 대한 실리카 강화 고무복합재료의 기계적 특성에 관한 연구는 찾아 볼 수 없으며, Chuayjuljit[18] 등은 대표적인 고무 보강재인 카본블랙(carbon black)의 평균 입자경 및 함유량 변화에 따른 고무복합재료의 가류 및 기계적 특성에 관한 연구를 수행하였다. 3가지(N330, N550, N660)의 카본블랙 모두 함유량 증가에 따라 탄성율이 크게 증가하였으며, 크기별 비교에서는 중간 크기의 N550의 경우가 가장 높은 값을 보였고, 입자가 가장 작은 N330은 3가지 중 두 번째 순서였다.

3.2 파단면 비교

Figs. 12-13은 평균 입자경 110μm인 경우의 표면처리 전과 APFP 처리 후에 대한 고무복합재료의 파단면 SEM 사진을 나타냈다. 표면처리를 하지 않은 실리카의 경우는 형상이 원형이며, 표면이 비교적 매끄럽게 보인다. 또한 화살표 부(↖)와 같이 실리카와 기지가 분리되어 계면 접착력이 매우 낮음을 알 수 있다. 그에 비해 APFP 처리한 실리카의 경우는 일부의 형상이 조금씩 변형되어 있으며, 실리카 표면에 붙어있는 고무의 양이 처리하지 않은 경우에 비해 많음을 알 수 있다. 실리카의 형상이 변형된 것은 APFP의 고온 특성에 기인한 것으로 보인다. 한편 Fig. 14는 에폭시 실란(EP) 처리 실리카 고무복합재료의 파단면으로 실리카 표면의 고무 부스러기를 볼 수 있으며, 실리카와 기지의 경계면(↙)이 표면처리를 하지 않은 경우(Fig. 12)와 대조를 보였다.

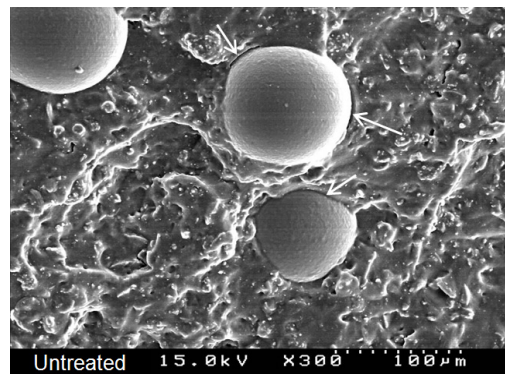


Fig. 12 SEM photograph of untreated silica reinforced rubber.

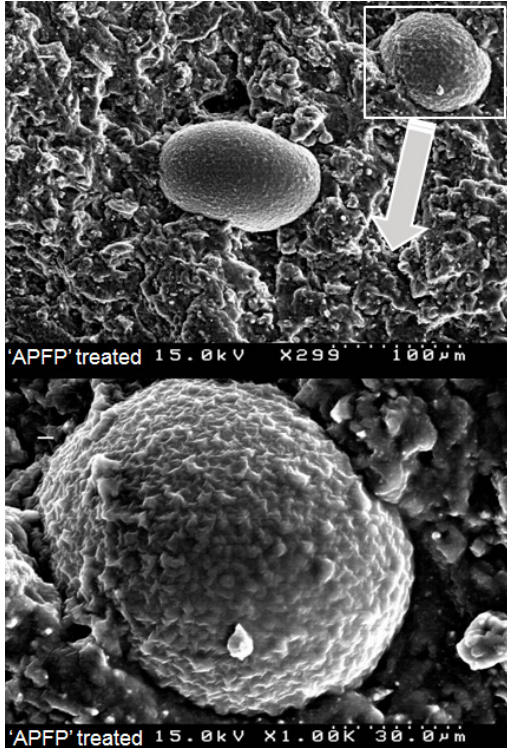


Fig. 13 SEM photographs of APFP treated silica reinforced rubber.

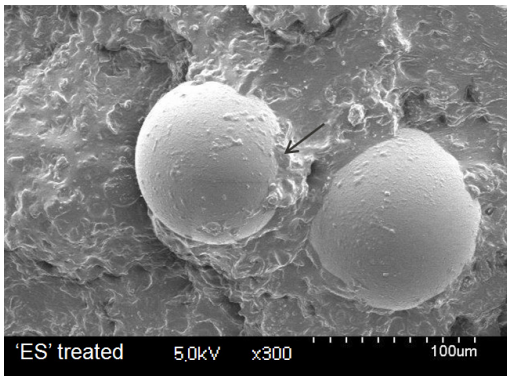


Fig. 14 SEM photograph of epoxy silane(ES) treated silica reinforced rubber.

4. 결론

실리카의 평균 입자 크기 및 대기압 화염 플라즈마 처리 (APFP), 에폭시 실란(EP) 처리를 함수로 실리카 강화 고무복합 재료의 기계적 특성에 대한 실험적 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) APFP 처리횟수의 증가에 따라 인장특성은 향상되었고 평균 입자경은 감소하였으며, 본 논문에서는 생산성을 고려한 적정 처리횟수를 8회로 하였고 결과를 비교하였다.
- 2) 고무복합재료의 인장강도는 평균 입자경이 감소할수록 크게 증가하였고 입자경 2.2 μ m일 때, 기지(2.52MPa)에 비해 1.4배 증가하였다. 또한 APFP 및 EP의 처리로 처리 전에 비해 각각 8.8~13.3%, 9.9~12.5% 향상되었다.
- 3) 고무복합재료의 인장탄성율은 입자경 26.6 μ m일 때, 기지(0.88MPa)에 비해 2배 증가하였고, APFP 및 EP의 처리로 처리 전에 비해 각각 15.6~22.8%, 21.1~25.8% 증가되었다.
- 4) 평균 입자경 증가에 따른 인장강도의 APFP 처리 시 증가 기울기는 ES 처리 시 기울기보다 1.82배 높았으며, 인장탄성율의 경우도 APFP 처리의 경우가 ES 처리보다 1.33배 높았다.
- 5) 경제적이며 조작이 간편한 대기압 화염 플라즈마를 이용하여 실리카 표면을 처리하였으며, 기존의 실란 커플링제 처리 결과와 비교해 유사한 결과를 얻었다고 판단된다.

후 기

본 연구는 2009년도 한국과학재단 일반연구비(2009-0076679)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Zhu, Z.K., Yang, Y., Yin, J., and Qi, Z.N., "Preparation and Properties of Organosoluble Polyimide/silica Hybrid Materials by Sol-Gel Process," *J Appl. Polym. Sci.*, Vol. 73, 1999, pp. 2977-2984.
- 2) Fu, S.Y., and Lauke, B., "Characterization of Tensile Behaviour of Hybrid Short Glass Fibre Calcite Particle ABS Composites," *Composite Part A*, Vol. 29, No. 5-6, 1998, pp. 575-583.
- 3) Amdouni, N., Sautereau, H., and Gerard, J.F., "Epoxy Composites Based on Glass-beads. 2. Mechanical- Properties," *J Appl. Polym. Sci.*, Vol. 46, 1992, pp. 1723-1735.
- 4) Wang, M., Berry, C., Braden, M., and Bonfield, W., "Young's and Shear Moduli of Ceramic Particle Filled Polyethylene," *J Mater. Sci. Mater. Med.*, Vol. 9, 1998, pp. 621-624.
- 5) Hamed, G.R., "Reinforcement of Rubber," *Rubber Chem. and Tech.*, Vol. 73, 2000, p. 524.
- 6) Rodriguez, J., and Hamed, G.R., "Styrene-Butadiene Rubber Filled With Fluorinated Carbon Black," *Rubber Chem. and Tech.*, Vol. 66, 1993, p. 286.

- 7) Ames, K., Gibala D., and Hamed, G.R., "Styrene-Butadiene Rubber Filled With Fluorinated Carbon Black: Part II. Effect of Curative Level," *Rubber Chem. and Tech.*, Vol. 69, 1996, p. 273.
- 8) Thongpin, C., Sripetdee, C., Papaka, N., Pongsathornviwat, N., and Sombatsompop, N., "The Effect of Second Filler on Cure Characteristic and Mechanical Properties of Si-69 Treated Precipitate Silica/NR Composite," *Advanced Materials Research*, Vol. 79-82, 2009, pp. 2183-2186.
- 9) Ansarifara, A., Azharb, A., Ibrahima, N., Shiaha, S.F., and Lawto, J.M.D., "The Use of a Silanised Silica Filler to Reinforce and Crosslink Natural Rubber," *Int. J of Adhesion & Adhesives*, Vol. 25, 2005, pp. 77-86.
- 10) 류상렬, 이동주, "대기압 화염 플라즈마 처리가 강판의 표면 및 고무와의 접착특성에 미치는 영향," *한국복합재료학회지*, 제23권 5호, 2010, pp. 1-7.
- 11) Sun, L., Chen, J., and Lynch, V., "Nanosilver-Reinforced Antimicrobial Cellulose Fiber," *2011 TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials*, June 6-8, 2011.
- 12) 류상렬, 이동주, "대기압 플라즈마 처리한 폴리이미드 직물과 NBR의 접착특성," *한국복합재료학회지*, 제23권 6호, 2010, pp. 32-38.
- 13) 박수진, 진성열, 강수진, "충전재-탄성체 상호작용. 11. 상압플라즈마 처리가 나노구조의 실리카 표면특성에 미치는 영향," *Elastomer*, 제40권 1호, 2005, pp. 22-28.
- 14) 엄환섭, "대기압 플라즈마와 응용," *한국진공학회지*, 제15권 2호, 2006, pp. 117-138.
- 15) 이찬주, 이상곤, 박근환, 김병민, "대기압 Ar/O₂ 플라즈마 표면처리된 자동차용 냉연강판의 표면특성 및 접착특성 평가," *대한기계학회논문집(A)*, Vol. 32, No. 4, 2008, pp. 354-361.
- 16) Pukanszky, B., and Voros, G., "Mechanism of Interfacial Interactions in Particulate Filled Composites," *Composite Interface*, Vol. 1, 1993, pp. 411-427.
- 17) Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M., and Matsumoto, T., "Effects of Particle Size on Mechanical and Impact Properties of Epoxy Resin Filled with Spherical Silica," *J Appl. Polym. Sci.*, Vol. 45, 1992, pp. 1281-2189.
- 18) Chuayjuljit, S., Invittaya, A., Na-Ranong, N., and Potiyara, P., "Effects of Particle Size and Amount of Carbon Black and Calcium Carbonate on Curing Characteristics and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber," *J of Metals, Materials and Minerals*, Vol. 12, No. 1, 2002, pp. 51-57.