

Carbon-Black 표면에의 폴리머 그라프트화

최 규 석 · 장 병 권

서론

Carbon-Black(이하 CB로 약함)은 오래 전부터 고무보강재 및 흑색안료로서 사용되어 왔으나 최근에 이르러 CB가 도전성을 갖고 있으며 표면에는 많은 관능기가 있어 그것들을 활용한 폴리머 그라프트에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 즉, 이 CB를 폴리머와 복합화하는 것에 의해 도전성, 정전기 방산성(放散性) 또는 전자파 차폐 등의 성질을 가진 고분자 재료가 얻어질 수 있으며, 최근에는 면상발열체(面狀發熱體)¹가 개발되어 많은 주목을 끌고 있다.

CB를 단순히 폴리머중에 균일하게 분산시키는 것은 대단히 힘든 작업이며 또한 재료의 강도적인 면에서 배합할 수 있는 양도 제한되어 있어 큰 문제점을 안고 있다. 이같은 이유로 해서 CB입자 표면을 개질하는 수단으로서 입자 표면에 폴리머를 그라프트시키고 이 CB-그라프트된 것을 유기용매중이나 폴리머 matrix 중에 용이하게 분산성을 높이는 방법들이 다각도로 검토되고 있다.

CB는 탄화수소의 불완전 연소에 의해 제조되며 그의 화학조성은 탄소 90~99%, 산소 0.1~1.0%, 수소 0.2~1.0% 등으로 되어 있다.^{2,3} 또한 CB표면에는 퀴논형 산소, 페놀형 -OH기 및 카르복시기 등이 존재한다고 알려져 있으며³ 그의 정량법으로는 페놀성 -OH기는 DPPH법,⁴ 퀴논형 산소는 '宮崎

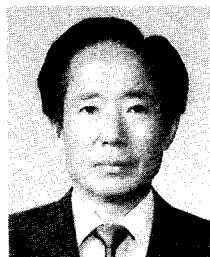
법,⁵ 카르복시기는 Rivin방법⁶에 의해 구할 수 있다.

CB는 제조 방법에 따라서 furnace-black 및 channel-black으로 대별할 수 있으며 Table 1에 나타낸 바와 같이 성상에 많은 차이가 있는 것을 알 수 있다.

또한 CB 표면에 그라프트화하는 방법들은 많이 보고되어 있으나 그것들을 종합하여 대별하면,

1) CB존재하 개시제(라디칼 및 이온)를 이용하여 비닐모노머를 중합하고 계내 성장폴리머를 CB표면에 포집하는 것

2) CB표면에 중합 개시 활성점을 도입하여 폴리



최 규 석

1966~ 일본 와세다대학 교환교수
1968

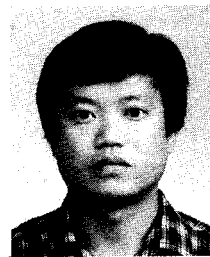
1969 한양대 대학원 공학박사

1971~ 동경대학 생산기술연구소

1972 연구원

1969~ 한양대 공대 공업화학과

현재 교수



장 병 권

1979 한양대 고분자공학과
(공학사)

1981 한양대 대학원 공업화학과
(공학석사)

1982~ 건설화학(주) 기술연구소
현재

1990~ 한양대 대학원 공업화학과
현재 박사과정

Polymer Graft onto the Carbon-Black Surface

한양대학교 공과대학 공업화학과 (Kyu Suk Choi and Byung Kwon Chang, Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering Hanyang University, Seoul, 133-791, KOREA)

Table 1. Functional Groups on the Surface of the Carbon Black^{2,7}

Kinds	Trade Name	Sp. Surface (m ² /g)	Particle dia. (nm)	pH	OH Group (meq./g)	C=O Group (meq./g)	COOH Group (meq./g)
Furnace Black	Philblack 0*	79.6	29.4	8.78	0.02	0.18	0
	Philblack I*	116.8	28.6	8.23	0.05	0.23	0
Channel Black	FW-200**	460	13	2.0	0.10	1.42	0.61
	Carbolac I***	839.2	9	3.0	0.16	1.14	0.54
	Neospectra II****	906	13	3.0	0.24	0.92	0.40

* Phillips Petroleum Co. (미), ** Degussa (독)

*** Cabot Corporation (미),

**** Columbian Carbon Co. (미)

머를 바깥방향으로 성장시키는 것

3) CB표면의 관능기와 반응성기를 가진 폴리머를 반응시키는 방법

처음에는 1)의 방법으로 그래프트화가 행해졌으나 그래프트 가능한 폴리머가 비닐모노머로 제한되어 있고, 그래프트율도 큰 것이 얻어지지 않아 최근에는 2) 및 3)의 방법에 의한 폴리머 그래프트화가 많이 검토되고 있다. 3)의 경우는 그래프트화시키는 폴리머의 분자량을 조절할 수 있는 특징을 갖고 있고 그 그래프트율도 비교적 높다.

현 황

CB표면에서의 성장폴리머 사슬의 정지(연쇄이동)반응에 의한 그래프트화

개시제를 이용한 그래프트화 : K. Ohkita는 BPO나 AIBN을 개시제로 이용하여 e값이 다른 비닐모노머를 중합시키고 CB표면에서 일어나는 개시제 라디칼과 성장 라디칼과의 경쟁 반응을 자세히 추적하고 있다.^{8,9} 이같은 계에서는 적용되는 모노머의 e값이나 개시제의 종류에 따라서 중합율-시간 곡선에 현저한 차이가 확인되고 얻은 CB-폴리머의 성장도 다르다. Fig. 1에 BPO를 사용하고 Philblack I의 존재하에서 스티렌 및 MMA의 중합율-시간 곡선을

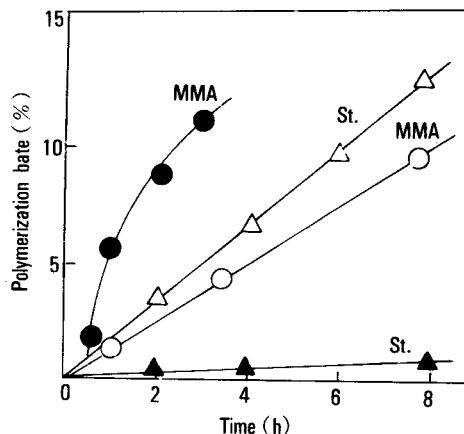


Fig. 1. Polymerization of styrene and methyl methacrylate with carbon black, Philblack I, 1.0g; BPO, 0.3 mol; monomer, 0.2mol, 60°C (○, △) : no carbon black (●, ▲) : with carbon black

Table 2. Graft Polymerization of MMA with CB/1,3 diketone ($R_1-CO-CH_2-CO-R_2$)

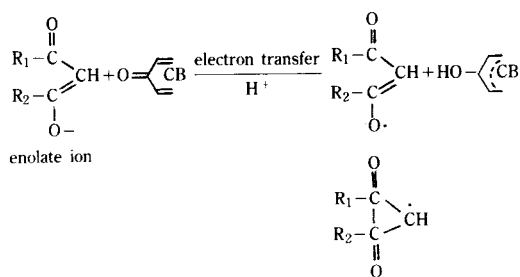
1,3 diketone			Solvent	Polym. Rate(%)	Graft Rate(%)
R_1	R_2	(mmol)			
Me	Me	20	Benzene	5.3	34.7
Me	Me	20	Dioxane	10.2	30.0
Me	Me	20	D M F	26.3	32.9
Ph	Me	20	Benzene	10.5	41.3
Ph	Ph	20	Benzene	10.2	40.9
Barbituric acid		4	Dioxane	6.1	36.4
Dimedone		6.8	Benzene	10.5	32.5
1,3-Indanion		6.8	Benzene	12.3	35.8

Neospectra II, 0.30g; MMA, 10.0 ml; H₂O, 2.0 ml

Total amount, 18.0 ml; 70°C; 6hrs.

나타낸다. 한편 n-Butyl lithium을 이용하는 음이온 중합계^{10,11}나 SnCl₄를 이용한 양이온 중합계¹²에 대해서도 CB에의 비닐 폴리머의 그래프트화가 가능하다.

CB/1,3-diketone 개시제에 의한 그래프트 : Tsukubokawa등은 acetyl acetone이나 barbituric acid 등의 1,3-diketone ($R_1-CO-CH-CO-R_2$)과 CB를 조합한 계로 MMA의 라디칼 중합이 개시되는 것을 발견하였다.¹³ Table 2에 중합결과의 일례를 나타낸다.



CB표면에서 개시된 양이온 중합계에서의 그래프트화: Given은 미리 열처리한 channel black에 의한 올레핀의 중합을 검토하고 있고 그의 주생성물은 이량체로 되어 있다고 말하고 있다.¹⁴ 또한 Tsubokawa는 개시제를 이용하지 않고 CB표면에서 비닐모노머의 양이온 중합이 개시되고 이같은 계에서도 CB에 폴리머가 그래프트하는 것을 발견하고 있다.^{15~20}

Table 3에 각종 CB에 대하여 isobutyl vinyl ether의 중합개시능력을 조사한 결과를 나타낸다.

카르복실기가 많은 CB일수록 중합개시능력이 크며, 카르복실기를 갖지 않은 furnace black에서는 중합개시능력이 없다는 것에서 중합개시에 CB의 카르복실기가 기여하고 있다는 것을 알 수 있다.¹⁹ 또한 Table 4에는 channel black에 의한 각종 비닐모노머의 중합성을 나타내며, 여기에서 e 값이 -0.8 이하의 모노머들이 중합성이 있다는 것을 알 수 있다.²⁰

한편 이같은 중합계에서 얻은 CB표면위의 폴리머 그래프트율은 10~15% 정도이지만 중합생성물은 유기용매중에 극히 안정한 분산성을 나타낸다. 이때 그래프트점은 카르복실기로 되어 있고 성장 폴리머

Table 3. Polymerization of isobutylvinyl Ether using Various Carbon Black.

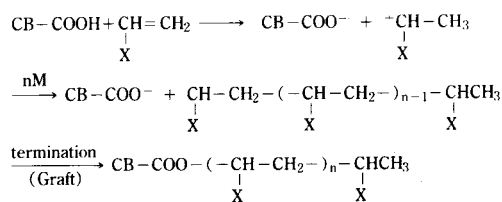
Carbon Black	(g)	COOH Group (meq/g)	OH Group (meq/g)	Temp. (°C)	Time (°C)	Graft Rate (%)
FW-200	0.1	0.61	0.10	20	2	84.0
Carbolac 1	0.1	0.54	0.16	20	2	44.6
Neospectra II	0.1	0.40	0.24	20	2	29.1
Philblack 0	1.0	0	0.02	50	24	0
Philblack I	0.5	0	0.05	50	24	0
Vulcan SC	0.5	0.08	0.13	50	24	1.7

iso-butyl vinyl ether 3.8mol/l ; CCl₄, 10.0ml

Table 4. Initiation Ability of Cationic Polymerization Using Channel Black

Monomer	e Value	Ability of Polym.
iso-Butyl vinyl ether	-1.770	0
N-Vinyl carbasol	-1.400	0
α -Methyl styrene	-1.270	0
n-Butyl vinyl ether	-1.200	0
Ethyl vinyl ether	-1.170	0
N-Vinyl-2-pyrrolidone	-1.140	0
Indene	-1.030	0
2-Methyl-2-propene	-0.960	Dimer
Styrene	-0.80	$\times$
2-Vinyl pyridine	-0.50	$\times$
4-Vinyl pyridine	-0.280	$\times$

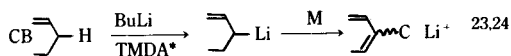
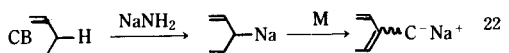
와 음이온 CB와의 반응에 의해 그래프트화가 진행
된다고 생각된다.



CB표면 활성점에서 그래프트 중합

CB/알칼리 금속계 및 금속화 CB로부터 음이온 그라프트: 箕浦는 CB와 알칼리 금속을 THF중에서 반응시켜 입자 표면에 음이온라디칼을 도입하고 이 점에서 스티렌들의 중합을 행하여 약 50%의 그라프트

율을 얻고 있다.²¹ 또한 방향족 고리를 금속화한 CB에서의 스티렌 그래프트 중합에 관한 보고가 있으며 이때 그래프트율이 60%를 넘는다고 한다.^{22, 23}

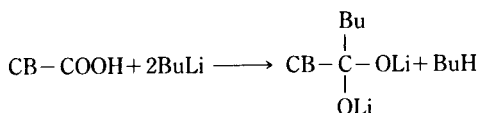
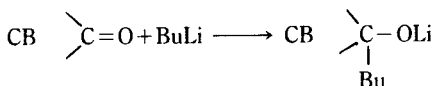


*N,N,N',N'-tetra methylene diamine

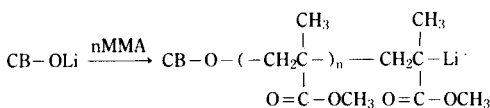
CB-OLi에서의 음이온 그래프트 중합

1) MMA의 그래프트 중합

CB표면의 산소함유기를 n-BuLi로 처리하면 입자표면에 OLi기가 도입되어진다.²⁵ 이 CB-OLi을 개시제로 이용하면 e값이 (+)인 MMA나 acrylonitrile이 CB입자표면에 그래프트한다.



이같은 계에서도 폴리머가 CB표면에서 외측으로 향하여 성장하기 때문에 그래프트율은 100%를 넘는다. 그럼에도 불구하고 e값이 (-)인 스티렌, 이소프렌 등은 중합을 개시하지 않는다. 이같은 CB-OLi에서의 음이온 그래프트중합에 관해서는 大北의 저서에 상세하게 나타나 있다.²⁶



2) Acrylamide의 수소이동중합

坪川은 CB-OLi을 촉매로 이용하여 라디칼 중합금지제인 N-phenyl-β-naphthylamine의 존재하에서 acrylamide(AAm)의 수소이동중합을 행하여 CB표면에서 poly-β-alanine(나일론 3)이 그래프트한다는

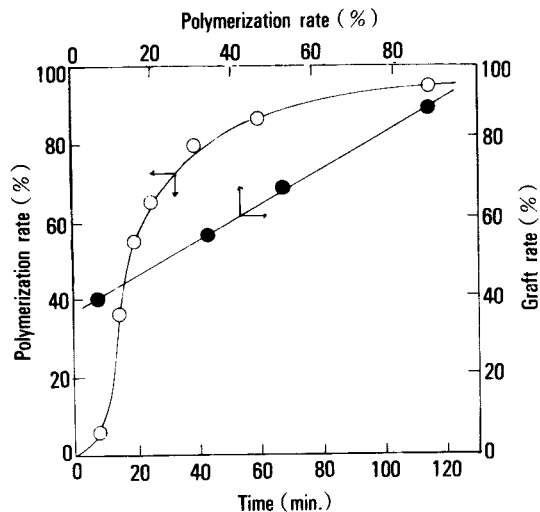
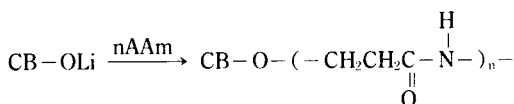


Fig. 2. Hydrogen transfer polymerization of AAm by CB-OLi : Neospectra II, 0.3g ; BuLi, 0.56mmol, N-phenyl-β-naphthyl amine, 0.01g ; room temp. : 1hr. polymerization : AAm, 2.0g ; Dioxane, 20.0ml ; 100°C.

것을 발표하였다.^{27, 28}

이같은 계에서는 AAm의 나일론 3으로의 전환율은 중합온도가 높을수록 크고, 120°C의 중합온도에서는 90% 정도로 되어지며 각종 폴리아미드와 상용성이 좋은 새로운 CB-그래프트 폴리머가 얻어진다.



CB-OLi/Crown ether 계에 의한 음이온 그래프트

: 일반적으로 음이온 중합계에 crown ether(CE)를 첨가하면 음이온이 활성화되어지고 촉매의 중합개시 능력이 증대한다.²⁹ Fig. 3에 CE(18-crown-6)의 존재하 CB-OLi을 촉매로 하여 스티렌의 음이온 중합 결과를 나타내었다.

앞에서 기술한 것처럼 CB-OLi은 스티렌의 음이온 중합을 개시하는 능력이 전혀 없는데 반하여³⁰ CE 존재하에서는 CB-OLi이 활성화되어져 스티렌의 음이온 중합이 진행되는 것을 Fig. 3에서 명확히 알 수 있다.³¹ 한편 CB에의 폴리스티렌의 그래프트율은

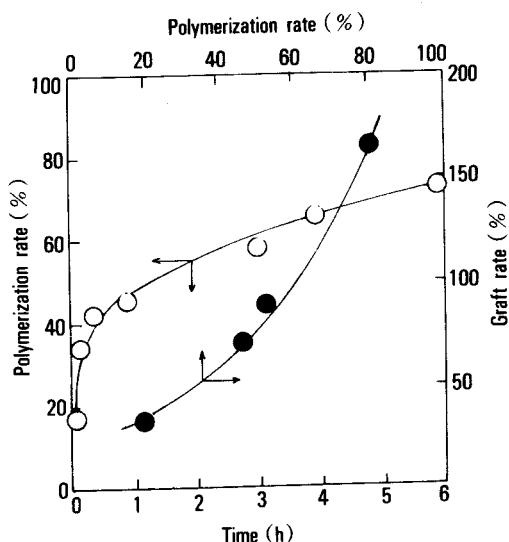


Fig. 3. Graft polymerization of styrene by CB-OLi/CE
styrene pretreatment : Neospectra II, 0.30g ; BuLi, 0.59mmol ; toluene, 5.0ml ; room temp. ; 1hr. polymerization : styrene, 0.025mol ; 0°C.

150%를 넘어 CB-OLi/CE계에서는 극히 효율이 높게 CB표면에서 폴리스티렌의 음이온 성장이 일어나는 것을 알 수 있다.

CB-COOM에서의 음이온 그래프트

1) β-Propiolactone의 개환 중합

초산 칼륨과 같은 알칼리 금속 카르복산염에 의해 β-propiolactone(PL)은 음이온 중합이 개시되어져 폴리에스테르가 얻어지는 것이 잘 알려져 있다.³² 한편 CB표면의 카르복실기는 알칼리 금속 수산화물(MOH ; M=Li, Na, K, Rb, Cs)로 중화하면 용이하게 대응하는 -COOM기로 변한다.³³ 坪川은 이와 같이 하여 -COOM기를 도입한 CB가 PL의 개환 중합을 개시하여 CB표면에서 폴리에스테르가 그래프트하는 것을 발표하고 있다.³⁴

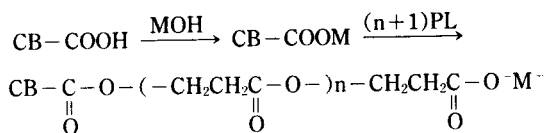


Fig. 4에는 이와 같은 중합계로 얻은 CB에의 폴

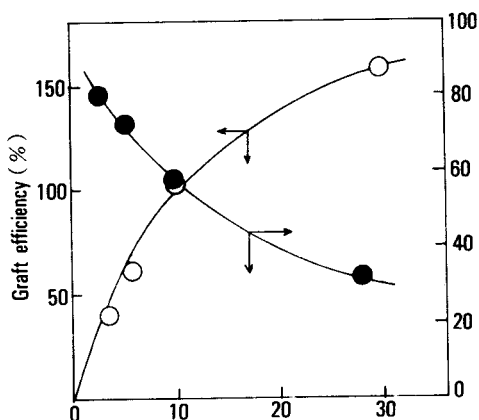


Fig. 4. Graft rate and graft efficiency of polyester through the ring opening polymerization of PL using CB-COOK.

리에스테르 그래프트율 및 그래프트효율과 중합율과의 관계를 나타낸다.

2) Epoxide 및 alkylene carbonate와 환상(環狀) 산부수물과의 개환공중합

Schwenk는 초산 나트륨과 같은 알칼리 금속 카르복산염에 의해서 epoxide 또는 alkylene carbonate와 환상산부수물과의 개환공중합이 개시되어져 폴리에스테르가 얻어지는 것을 보고하고 있다.³⁵ 또한 坪川은 CB-COOM에 의해 epoxide 또는 alkylene carbonate와 산부수물과의 공중합이 개시되어져 CB표면에서 폴리에스테르가 그래프트하는 것을 발표하고 있다.^{36,37}

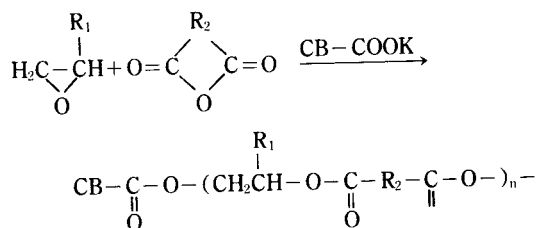


Fig. 5에는 그의 일례로서 COOK에 의한 glycidyl methacrylate(GMA)와 무수말레인산(MAn)과의 공중합 결과를 나타낸다.

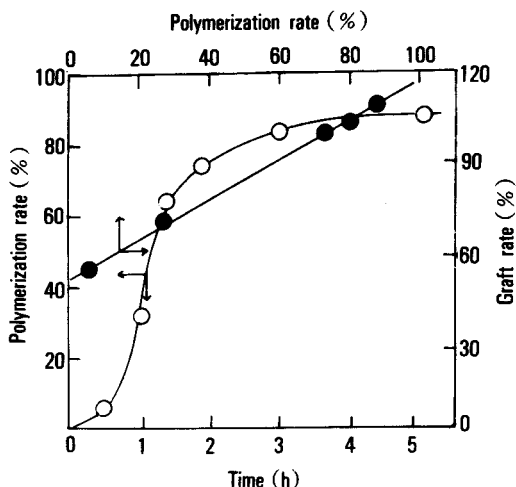


Fig. 5. Ring opening copolymerization of GMA and MAn using CB-COOK Neospectra II-COOK, 0.3g, GMA=MAn=0.01mol; N-phenyl-β-naphthyl amine, 0.01g; nitrobenzene, 1.0g; 120°C.

CB-CO⁺ClO₄⁻에서의 양이온 그래프트

1) 스티렌의 그래프트 중합

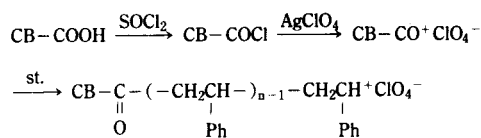
R-COCl과 AgClO₄와의 반응에서 얻은 R-CO⁺ClO₄⁻에 의해 스티렌의 양이온 중합이 개시되는 것이 알려져 있다.³⁸ 한편 CB표면의 카르복시기는 SOCl₂로 처리하면 COCl기로 변한다.^{33, 34} 坪川은 CB-COCl과 AgClO₄와의 반응에 의해 CB표면에 CO⁺ClO₄⁻를 도입하는 것을 검토하고 있으며³⁵ Table 5에 CB-COCl과 AgClO₄에 의한 스티렌의 중합성을 조사한 결과를 나타낸다.

Table 5. Cationic Polymerization of Styrene Using CB-CO⁺ClO₄⁻

Carbon Black	AgClO ₄ (g)	Polym. Rate(%)
none	0.20	0
Neospectra II	—	0
Neospectra II	0.20	0
Neospectra II-COCl	—	0
Neospectra II-COCl	0.20	87.3

Pretreatment: Neospectra II, 0.30g; Nitrobenzene, 5.0ml; room temp; 48hrs.

Polymerization: styrene, 10.0ml; 40°C; 4hrs.



2) 락톤류의 개환 그래프트 중합

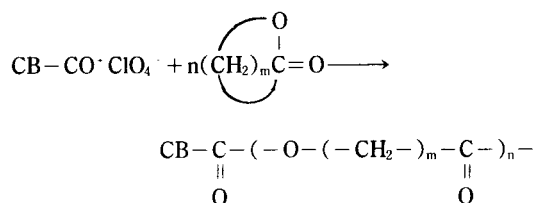
Table 6에 CB-CO⁺ClO₄⁻를 촉매로 이용하여 PL, δ-valerolactone(VL), ε-caprolactone(CL)의 개환 중합을 행한 결과를 나타낸다. 이미 기술한 CB-COOK에 의한 락톤의 중합은 PL에 국한된 것이지만 CB-CO⁺ClO₄⁻를 이용하는 양이온 중합계에서는 각종 지방족 폴리에스테르를 CB표면에 그래프트가 가능하다는 것을 알 수 있다.

Table 6. Ring Opening Polymerization of Lactones Using CB-CO⁺ClO₄⁻

Lactone	Temp. (°C)	Hour (hr)	Polym. Rate (%)	Graft Rate (%)
PL	40	144	11.2	35.1
PL	70	60	18.8	30.2
VL	10	48	33.0	58.5
VL	40	15	38.0	40.0
CL	40	15	30.0	43.2
CL	70	15	72.5	52.0

pretreatment: Neospectra II-COCl, 0.30g; AgClO₄, 0.20g, Nitrobenzene, 5.0ml; room temp.; 48hrs.

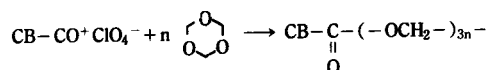
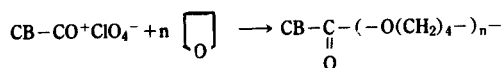
polymerization: lactone, 4.5 mol/l



3) 환상에테르 및 환상 포르말의 그래프트 중합

CB-CO⁺ClO₄⁻에 의해 THF나 프로필렌 옥사이드(PO) 등의 환상에테르 및 트리옥산이나 1,3-디옥실란 등과 같은 환상 포르말⁴⁰의 개환 중합이 개시되고 CB표면에 각각의 폴리에테르 및 폴리 아세탈이

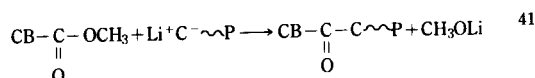
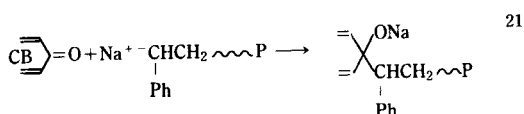
그라프트되어진다.



CB와 폴리머와의 반응에 의한 그라프트 CB와 반응성 폴리머와의 반응에 의한 그라프트

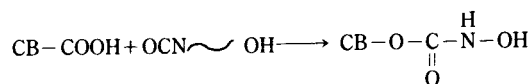
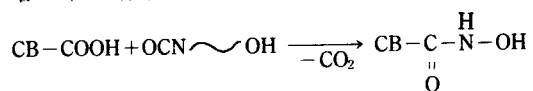
1) 리빙 폴리머와의 반응

箕浦는 리빙폴리스티렌 중에 CB를 가하여 CB의 퀴논형 산소와 폴리머음이온과를 반응시키고 있다.²¹ 또 Donnet은 메틸아세테르나 메톡시기를 도입한 CB와 리빙 폴리이소프렌과의 반응에 의해서 그라프트 폴리머를 합성하고 있다.⁴¹ 이러한 방법에 의하면 그라프트율이 20% 정도의 것이 얻어지고 그라프트 사슬의 분자량을 조절하는 것도 가능하다.



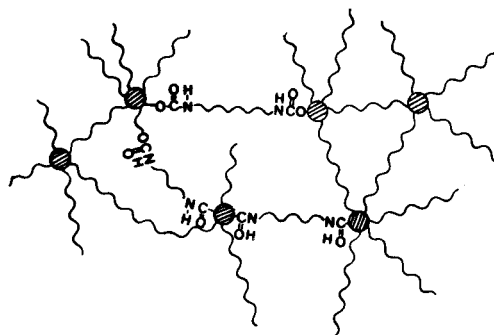
2) 편(片)말단에 이소시아네이트기를 가진 prepolymer와의 반응

坪川은 프로필렌글리콜(PPG)과 톨리렌다이이소시아네이트(TDI)와의 반응으로 합성한 편(片)말단의 이소시아네이트기를 가진 prepolymer(HO~NCO)와 CB표면과의 반응에 의한 그라프트 반응에 대하여 검토하고 있다.⁴²



3) 양(兩)말단에 이소시아네이트기를 가진 폴리머와의 반응

Table 7에 각종의 CB와 양(兩)말단에 이소시아네



이트기를 가진 우레탄 prepolymer(Mn : 5,100)과 혼합하고(10 wt%) 130℃로 가열한 경우의 겔화 분율을 나타낸다. CB의 계에서는 겔이 생성하고 담흑색의 탄성체가 얻어진다.⁴³ 또한 표면 관능기가 많은 CB일수록 겔화 분율이 크게 되는 것에서 얻어진 겔은 CB표면 관능기와 이소시아네이트와의 반응으로 생성하는 아미드(amide)결합 및 우레탄 결합에 의한 가교구조를 갖고 있을 것이라고 추측할 수 있으며 금후 본 반응을 이용한 경화형 우레탄 탄성체 개발 가능성을 가늠할 수 있다.

4) 에폭시 수지와와의 반응

CB는 카르본산 또는 다가 페놀과 유사한 반응성을 갖고 있어 에폭시 수지의 경화제로서도 작용한다.⁴⁴ Table 8에 에폭시 수지(Epicoat 1004)를 각종 CB와 혼합하고 일정시간 가열하여 얻은 경화물의 겔화분율을 나타낸다. CB가 존재하지 않는 계에서는 Epi-

Table 7. Gelation of Urethane Prepolymer having NCO Functional Group with Various Carbon Black Surface

Carbon Black	COOH (meq/g)	OH (meq/g)	Gel Fraction (%)
none	—	—	0
Philblack 0	0	0.02	44.3
Philblack I	0	0.05	54.2
Neospectra II	0.40	0.24	70.0
Carbolac 1	0.54	0.16	68.0

Urethane prepolymer, Mn=5100 ; CB, 10 wt % ; 130℃ ; 10 hrs.

Table 8. Curing Reaction of Epoxy Resin with Various Carbon Black

Carbon Black	Temp. (°C)	Hour (hr)	Gel Fraction (%)
none	170	30	0
FW-200	130	30	98.5
FW-200	150	10	96.7
Neospectra II	150	30	31.4
Neospectra II	170	30	58.3
Philblack 0	150	30	29.0
Philblack I	150	30	19.9
KOH-treat Neospectra II	150	30	86.1

Epoxy resin(EP 1004), 5.0g ; CB, 1.0g

coat를 가열하여도 겔의 발생이 확인되지 않는데 반해 CB존재하에서는 겔이 생성하고 또한 관능기가 많은 CB일수록 겔화 분율이 큰 것을 알 수 있다. 따라서 이같은 예폭시 수지 경화 반응에 CB표면의 카르복시기나 페놀성 히드록시기가 관여하고 있다는 것을 추측할 수 있다.

응 용

과전류 보호 소자에의 응용^{45~47}(일종의 FUSE)

폴리머/도전체 입자계의 복합재료는 정(正)의 저항온도특성(PTC 특성-Positive Temperature Coefficient)을 갖고 있어 큰 전류가 흐르면 Joule열에 의해 재료의 온도가 올라가 저항이 크게 되는 성질을 나타내며 이 소자를 직렬로 배열하면 전류의 증가와 함께 회로내 전류가 제어되어지고 소자의 온도가 내려가면 저항이 떨어져 전류가 다시 흐른다. 즉 끊어지지 않는 퓨즈(Fuse)라고 할 수 있다.

면상 발열체의 온도 제어^{48~50}

도전성 재료를 면상 발열체로 이용하는 데는 면전체의 균일성이 중요하다. 만약 면이 균일하지 않으면 부분적인 가열이 일어나 화재의 원인이 된다. 이 복합체는 PTC특성이 있어 자기(自己)온도 제어가 가능하여 각종 온방용품, 발효용 용기, 착빙설 방지판넬(panel) 등에 이용할 수 있다.

전자파 차폐용 재료⁵¹

고분자 재료가 금속을 대신하여 전자 기기의 케이싱용으로 이용되고 있다. 이 때 기기에서 발생하는 전자파는 차폐되지 않고 주변으로 방사되어 주변기기의 작동 간섭뿐만 아니라 인체에도 큰 해를 끼친다고 보고가 되어 있다. 이 때문에 최근 미국 연방통신위원회(FCC)에서는 전자파를 규제하기에 이르렀다. 전자파를 차폐하는 데는 여러가지 방법이 있으나 그 중에서도 도전성을 가진 복합체를 이용하면 경제적인면 등에서 유리하여 많이 검토되어지고 있다. 또한 성형면에서 관심을 끌고 있는 것은 SMC(Sheet Molding Compound)와 BMC(Bulk Molding Compound)이다. ZERCO사에는 불포화폴리에스테르에 니켈 분말을 충전하여 SMC를 제조하고 전자파 장애 방지 재료로서 유망하다고 발표하고 있다. CB도 도전성을 갖고 있기 때문에 충전재로서 검토되어 왔으나 그 단독으로는 도전성 향상에 한계가 있는 것이 지적되고 있다. 그러나 비닐모노머를 그래프트시킨 CB-그래프트 폴리머는 도전성이 매우 큰 것을 얻을 수 있으며 또한 모재(母材)중에 분산성이 우수하기 때문에 이 분야의 전자파 차폐 재료로서 유망하다고 생각된다.

저항기에의 응용⁵²

전자 기기 제품들이 IC화로 됨에 따라 저항기 가격이 제품에 미치는 영향이 크게 되어져 저렴하고 안정한 것들이 요구되고 있다. 예를 들어 비디오 한대만 해도 저항기는 약 500개 이상 필요하다고 한다. 옛날부터 CB/수지계 재료가 이 저항기 재료에 많이 사용되어 왔으나 그의 배합과 분산 상태에 따라 저항치가 많이 달라져 균일하게 분산시키는 효과만이 아니고 그의 그래프트율에 따라 광범위한 저항값 범위를 가지며 안정한 재료를 만드는 것이 가능하다. 또한 이것을 저항기 재료로 이용하면

- 1) 저항기 간의 간섭이 적다
- 2) 온도 특성이 안정하다
- 3) 저항치 조절이 가능하다
- 4) 전압 특성이 안정하다는 것 등을 들 수 있다.

정전기 방지 재료⁵³

물체 특히 절연물 등을 마찰시키면 그 부분이 대전되어 정전기를 발생한다. 또한 IC나 LSI 등의 부품들이 비약적으로 증가는 하고 있으나 이런 부품들은 정전기에 극히 약하다. 따라서 이 분야에 도전성 재료가 폭넓게 요구되어 지고 있다. 이런 부문에 저항치가 다양한 CB-그래프트 폴리머를 이용하면 유망할 것이다.

전극 재료에의 이용⁵⁴⁻⁵⁶

에너지 절약 및 자원의 유효 활용의 견지에서 연료 전지가 각광을 받고 있으며, 따라서 전극 재료로서 CB/수지계 도전 재료가 주목을 받으면서 검토가 행해지고 있다. 연료 전지는 광의의 의미로는 반응물을 연속적으로 공급하여 전력을 내도록 하는 전지이며 현재 아연-브롬 전지가 주목을 받고 있다. 이 전극에 사용되는 재료는 화학적으로 불활성인 것이 전제 조건으로 되고 이런 의미에서 CB/폴리머계의 도전체가 중요시 되고 있다. 사용하는 폴리머는 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 올레핀계의 것이 이용 대상으로 되고 있다. 그런데 전극 재료의 도전도는 크게 할수록 전지의 내부 저항이 적게 되어 전지의 에너지 효율을 높이는 것이 가능하다. 단순히 CB와 폴리머를 혼련하는 것으로는 전도도가 큰 것을 얻기 어렵다. 이 경우 CB에 폴리머를 그래프트하면 CB의 구조 파괴가 일어나기 어렵고 또한 전도도가 큰 것을 얻을 수 있어 이 방법에도 연구가 진행되고 있다.

참 고 문 헌

1. 黄慶雲, et. al, *Plastics Age*, Dec, 61 (1971).
2. M. L. Studebeaker, *Rubber Chem. Technol*, **30**, 1400 (1957).
3. J. B. Donnet, *Carbon*, **6**, 161 (1968).
4. K. Ohkita, N. Tsubokawa, *Carbon*, **10**, 631 (1972).
5. 鈴木祝壽, 宮崎國弘, *日化誌*, **88**, 299 (1967).
6. D. Rivin, *Rubber Chem. Technol*, **36**, 729 (1963).
7. ガーボンブラッグ 協會編, "ガーボンブラッグ便覧", 圖書出版社, 426 (1971).

8. K. Ohkita, N. Tsubokawa, E. Saitoh, M. Noda, and N. Takashina, *Carbon*, **13**, 443 (1975).
9. K. Ohkita, N. Tsubokawa, and E. Saitoh, *Carbon*, **16**, 41 (1978).
10. 大北熊一, 中山直樹, 般木章, 下村雅人, *高分子論文集*, **37**, 595 (1980).
11. 案西司郎, 木村昭司, 特公昭 47-22397.
12. M. Shimomura, Y. Sanada, and K. Ohkita, *Carbon*, **19**, 326 (1981).
13. N. Tsubokawa, N. Shibata, and Y. Sone, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 425 (1983).
14. P. H. Given, L. W. Hill, *Carbon*, **6**, 525 (1969).
15. K. Ohkita, N. Tsubokawa, M. Noda, and M. Uchiyama, *Carbon*, **15**, 194 (1977).
16. N. Tsubokawa, N. Takeda, and K. Kudoh, *Carbon*, **18**, 163 (1980).
17. N. Tsubokawa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 461 (1980).
18. N. Tsubokawa, N. Takeda, and A. Kanamaru, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 625 (1980).
19. 坪川紀夫, 武田直樹, 上藤金悦, *日本化學會誌*, **12**, 64 (1980).
20. N. Tsubokawa, N. Takeda, and T. Iwasa, *Polym. J.*, **13**, 1093 (1981).
21. Y. Minoura and M. Katano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2057 (1969).
22. D. Rivin, USP 3729299.
23. D. Braun and A. Kamprath, *Angew. Makromol. Chem.*, **120**, 1 (1984).
24. J. B. Donnet, G. Riess, and G. Majowski, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1069 (1978).
25. E. Papirer, V. T. Nguyen, and J. B. Donnet, *Carbon*, **16**, 141 (1978).
26. 大北熊一, "ガーボンブラッグ化", ラバーダイジェスト社 (1983).
27. N. Tsubokawa, Y. Nagano, and Y. Sone, *Polym. Bull.*, **10**, 404 (1983).
28. N. Tsubokawa, Y. Nagano, and Y. Song, *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, **29**, 985 (1984).
29. 小田良平, 壓野利之, 田伏岩夫 共編, “グラウンエーテル化学”, 化学同人, p77 (1978).
 30. 大北熊一, 中山直樹, 般木章, 色材, **53**, 583 (1980).
 31. 坪川紀夫, 山田昭洋, 小野美仁, 曾根康夫, 高分子學會 豫稿集, **33**, 1175 (1984).
 32. 坪川紀夫, 小野美仁, 曾根康夫, 第5面 有機合成化学協會 關東支部新潟シンポジウム講演要旨 p.45 (1984).
 33. J. B. Donnet, *Carbon*, **20**, 266 (1982).
 34. N. Tsubokawa, A. Funaki, Y. Hada, and Y. Sone, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 3297 (1982).
 35. Schweuk, E., et al, *Makromol. Chem.*, **51**, 53 (1962).
 36. N. Tsubokawa, A. Yamada, and Y. Sone, *Polym. Bull.*, **10**, 63 (1983).
 37. N. Tsubokawa, A. Yamada, and Y. Sone, *Polym. J.*, **16**, 333 (1984).
 38. W. R. Longworth and P. H. Plesch, *Proc. Chem. Soc.*, 117 (1958).
 39. N. Tsubokawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1515 (1984).
 40. 坪川紀夫, 山田昭洋, 曾根康夫, 高分子學會豫稿集, **33**, 258 (1984).
 41. E. Papirer, J. B. Donnet, G. Riess, and U. T. Ngu-
yer, *Angew. Makromol. Chem.*, **19**, 65 (1971).
 42. N. Tsubokawa, H. Matsumoto, and Y. Sone, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1943 (1982).
 43. 坪川紀夫, 才川信也, 曾根康夫, 高分子論文集, **40**, 753 (1983).
 44. 坪川紀夫, 坂本 博, 曾根康夫, 高分子論文集, **44**, 597 (1984).
 45. 反町, 津端, 宮内, 電子通信學會研究會資料, **81**, EB81-75 (1981).
 46. Y. Sorimachi, I. Tsubata, S. Miyauchi, 2nd International Microelectronics Conf., May 24-26, Tokyo (1982).
 47. G. Ballon, *Electronics, Jan.*, 13 (1981).
 48. I. Tsubata and N. Takashina, 10th Bennial Conf. on Carbon, Summary of Papers, 235 (1971).
 49. 大北, 宮内, 工業材料, **27**, 48 (1979).
 50. 反町, 津端, 電通學會論文集, J. 60-C, 90 (1977).
 51. H. El-Amin, *Plast. Technol.*, **27**, 7, 72 (1981).
 52. 宮内信之助, ポリマーダイズエスト, **7**, 7 (1982).
 53. 東, 大塚, 静電氣學會誌, **5**, 129 (1981).
 54. 廣瀬, 藤井, 朝倉, 近藤, 金指, 電氣學會電子装置, 電氣化学電熱合同研究會資料, EDD-79-34, p87 (1979).
 55. 廣瀬, 藤井, 金指, 電氣學會新省エネルギー研究會資料, ESC-81-35, p67 (1981).
 56. H. C. Tsien, *Plast. Engineering*, **37**, 21 (1981).