

## Carbon Black 표면에서의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 그라프트 중합에 관한 연구

구형서·장병권·\*김용무·최규석

한양대학교 공과대학 공업화학과

\*관동대학교 환경공학과

(1993년 12월 27일 접수, 1994년 4월 11일 채택)

### Study on Graft Polymerization of Acrylate and Methacrylate Monomers onto the Carbon Black Surface

Hyung-Seo Goo, Byung-Kwon Chang, \*Yong-Moo Kim, and Kyu-Suk Choi

Dept. of Indust. Chem., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

\*Dept. of Env. Eng., Kwandong Univ., Kang-Nung 210-701, Korea

(Received December 27, 1993, Accepted April 11, 1994)

**요약:** Carbon black(이하 CB로 약함) 표면에 존재하는 각종 작용기(-OH, OC<, -COOH)를 *n*-butyl lithium을 반응활성화제로 활성화시킨 후 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체들을 음이온 그라프트 중합하여 CB-그라프트 생성물을 얻었다. 이 CB-그라프트 생성물을 비용매를 이용한 침전법과 원심분리기를 사용하여 호모폴리머를 분리시켜 반응시간과 온도에 따른 그라프트 효율 등을 구한 결과, CB-polyacrylates의 경우 그라프트율이 20~30% 정도로 낮았지만 CB-polymethacrylate의 경우 150~200% 정도의 매우 높은 그라프트율의 CB-grafted polymer를 얻을 수 있었다. 또한, 각 반응온도에서 CB와 단량체들의 음이온 중합은 대체로 1~2시간 정도에서 평형상태를 이루었으며, 온도가 높아짐에 따라 전환율과 그라프트율은 약간의 증가를 보였다. 콜로이드 분산성 시험을 한 결과 열건조 전에는 각 호모폴리머의 양용매 중에서 매우 안정한 분산성을 나타냈으며, 열건조 후에도 CB-polymethacrylate의 경우에는 대부분의 polymethacrylate 양용매에 대해 매우 양호한 안정성을 보였다. CB 표면에서의 그라프트 중합체의 확인은 적외선 스펙트럼에 의해 행하였다. Four-probe 방법에 의한 CB-grafted polymer의 저항값 측정에서는 그라프트율이 높을수록 저항값이 증가함을 알 수 있었다.

**Abstract:** The various functional groups, such as hydroxyl(-OH), carboxyl(-COOH) and quinonic oxygen(OC<) on the carbon black(abbreviated to CB) surface were activated with *n*-butyl lithium solution in *n*-hexane and then acrylate and methacrylate monomers were graft polymerized onto these activated anionic sites and CB-grafted polymers were obtained. To separate homopolymers from reaction mixture, non-solvent precipitation method or centrifugal separating method were applied. Subsequently, conversion, grafting ratio and efficiency were determined at various reaction temperatures and times. In case of acrylates, the grafting ratio showed 20~30% but methacrylates showed 150~200%. Also the anion polymerizations between CB and monomers were nearly reached to equilibrium state within one or two hours under each reaction temperatures but conversion and grafting ratio were increased a little with reaction

temperature increase. In colloidal dispersion stability test, before heat-drying, the all CB-grafted polymers showed good dispersed stability in good solvents for acrylic and methacrylic homopolymers. Furthermore, CB-polymethacrylates were found to show excellent colloidal dispersion properties for good solvents of methacrylic homopolymer even after heat-drying. Identification of the grafted polyacrylates and polymethacrylates onto the CB surface was performed by FT-IR spectroscopy. In addition, electric resistance values of CB-grafted polymers were measured by Four-probe method, and the increase of the grafting ratio showed the increase of the surface resistance.

## 1. 서 론

Carbon black(이하 CB 로 약함)은 오래 전부터 고무 보강재 및 흑색 안료로서 사용되어 왔으나 최근에 이르러 CB가 도전성을 갖고 있으며 뛰어난 자외선 안정성에 의해 중합체의 광분해를 현저하게 방지할 수 있고, 또한, 표면에는 많은 작용기가 있어 그것들을 활용한 중합체 그래프트에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 즉, 이 CB를 중합체와 복합화하는 것에 의해 도전성, 정전기 방산성(放散性) 또는, 전자파 차폐 등의 성질을 가진 고분자 재료(과전류 보호 소자[1-3], 전자파 차폐용 재료[4], 저항기[5], 정전기 방지 재료[6] 및 전극 재료[7-9])가 얻어질 수 있으며, 최근에는 면상발열체[10]가 개발되어 많은 주목을 끌고 있다.

CB를 단순히 중합체 중에 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 중합체를 그래프트시키고 이 CB-그래프트된 것을 유기용매 중이나 중합체 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[11, 12]. 또한, CB 표면에는 퀴논형 산소, 페놀형 -OH기 및 카르복시기 등이 존재한다고 알려져 있으며[12] 그의 정량법으로는 페놀성 -OH기는 DPPH법[13], 퀴논형 산소는 Miyagi법[14], 카르복시기는 Rivin법[15]에 의해 구할 수 있다. CB 표면에 그래프트화하는 방법들은 많이 보고되어 있으나 그것들을 종합하여 대별하면,

1) CB 존재하 개시제(라디칼 및 이온)를 이용하여 비닐단량체를 중합하고 계내 성장 중합체를 CB 표면에 포집하는 것

2) CB 표면에 중합 개시 활성점을 도입하여 중합체를 바깥 방향으로 성장시키는 것

3) CB 표면의 작용기와 반응성기를 가진 중합체를 반응시키는 방법

등으로 이루어지며, 처음에는 1)의 방법으로 그래프트화가 행해졌으나 그래프트 가능한 중합체가 비닐단량체로 제한되어 있고, 그래프트율도 큰 것이 얻어지지 않아 최근에는 2) 및 3)의 방법에 의한 중합체 그래프트화가 많이 검토되고 있다. 2)의 경우에는 중합체가 CB 표면에서 성장하기 때문에 그래프트율도 매우 높으며, 또한, 3)의 경우는 그래프트시키는 중합체의 분자량을 조절할 수 있는 특징을 갖고 있고 그래프트율도 비교적 높다.

본 연구는 2)의 방법에 의해 각종 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 반응시켜서 그래프트됨을 확인하고 이 CB-그래프트 생성물에서 호모폴리머를 분리해내 그래프트율 및 그래프트 효율 등을 구하였다. 또한, 이들 CB-그래프트 생성물에 대해 열건조 전과 열건조 후의, 각각의 중합체의 양용매에 대한 분산성을 검토함으로써 중합체 내로의 균일한 분산 가능성 및 다른 CB-복합체 용도에의 활용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약 및 시약

사용한 CB는 channel black의 일종인 독일 Dagussa사의 FW-200(specific surface area : 460 m<sup>2</sup>, particle diameter : 13nm, pH : 2.0, -OH group (meq) / g : 0.10, >C=O group (meq / g) : 1.42, -COOH group (meq/g) : 0.61) [16]을, *n*-BuLi 은 미국 Aldrich사(1.6M solution in hexane)의 것을 사용하였다.

아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체들은 하이드로퀴논 등의 중합 금지제의 제거를 위해 NaOH로

반복해서 세척한 후 증류수로 세척하고 CaCl<sub>2</sub>로 건조시킨 다음 감압하에서 분별증류하여 0℃에서 햇빛이 들지 않는 곳에 보관하였다. 용매로 이용한 톨루엔은 찬 진한 황산으로 씻은 후 5% NaOH 수용액으로 씻고, 마지막으로 물로 중성이 될 때까지 씻었다. 이것을 금속나트륨으로 건조한 후에 증류하고 일본 Wako Chemical Co. 사의 molecular sieve 5A를 이용하여 수분을 제거하였다. 다음에 호모폴리머 분리에 사용된 비용매인 사염화탄소, 시클로헥산올, 메탄올과 그밖의 시약은 일급 시약을 그대로 사용하였다.

2. 2. CB-OLi 복합체의 제조(CB 표면의 활성화)

이중의 4구 반응용기(Fig. 1, 이하 반응용기라 함)에 톨루엔 30ml를 넣은 후 질소를 통하면서 120℃에서 3시간 감압건조한 FW-200 0.3g을 넣은 후 n-BuLi 4.2mmol를 주사기로 첨가한 후 상온에서 1시간 동안 교반하여 CB 표면을 활성화시켰다.

2. 3. CB-OLi 복합체에 단량체의 그래프트화

2. 3. 1. CB-그래프트 중합체의 합성

CB-그래프트 중합체의 합성을 위해 실험 2.2의 방법에 의해 활성화된 CB-OLi 복합체에 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체 45mmol을 넣은 후 반응시간과 반응온도를 달리하면서 반응시켰다. 반응생성물을 메탄올에 부어 중합을 정지시킨 후 용매와 미반응 단량체의 제거를 위해 130℃에서 48시간 건조한 후 다시, 120℃에서 3시간 감압건조하였다.

2. 3. 2. CB-그래프트 중합체로부터 호모폴리머의 분리

건조된 CB-그래프트 생성물을 CB-polyacrylate는 용매(톨루엔)에 녹인 후 비용매를 (1:1)의 비율로 첨가해 48시간 방치시켜 침전시킨 후 CB-그래프트 생성물을 분리(3회 반복)하고, CB-polymethacrylate는 톨루엔에 녹인 후 원심분리기로 15,000rpm에서 5시간 돌려 분리(2회 반복)시킨 후, 이 분리된 CB-그래프트 생성물을 130℃에서 24시간 건조한 후 120℃에서 3시간 감압건조하였다.

2. 4. 반응시간에 따른 전환율의 측정

반응시간의 변화에 따른 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체들의 CB 존재하의 전환율을 검토하기 위해 반응용기의 외벽에 냉각수를 순환시켜 일정 온도를 유지한 후 실험 2.3.1과 같은 방법으로 각각의 일정 온도(0, 10, 20, 및 30℃)에서 10분에서 3시

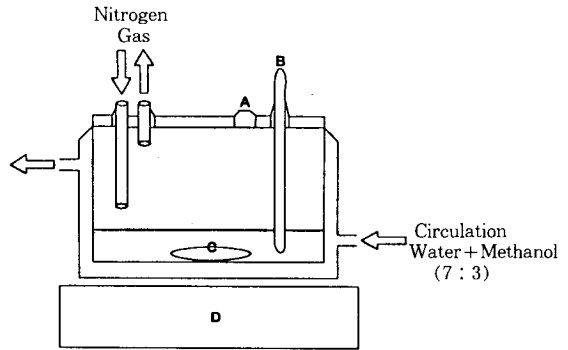


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus.  
 A : Silicone rubber, B : Thermometer  
 C : Magnetic bar, D : Magnetic stirrer and hot plate

간까지 변화시키면서 음이온 중합반응을 행하였다. 건조된 중합체의 무게를 아래 식 (1)에 대입하여 전환율을 구하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Weight of total polymer obtained}}{\text{Weight of monomer used}} \times 100 \quad (1)$$

2. 5. 온도변화에 따른 전환율, 그래프트율 및 그래프트 효율의 측정

반응온도의 변화에 따른 polyacrylate와 polymethacrylate의 전환율, 그래프트율 및 그래프트 효율을 측정하기 위해 실험 2.4에서 구한 최적반응시간 (polyacrylate : 2시간, polymethacrylate : 1시간)에서 실험 2.4와 같은 방법으로 반응온도를 0℃에서 30℃까지 변화시키면서 각각의 온도에서의 전환율, 그래프트율 및 그래프트 효율을 측정하였다.

전환율은 실험 2.4의 식(1)로 그래프트율과 그래프트 효율은 각각 아래의 식(2)와 (3)으로 구하였다.

$$\text{Graft ratio (\%)} = \frac{\text{Weight of polymer grafted}}{\text{Weight of carbon black used}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Graft efficiency (\%)} = \frac{\text{Weight of polymer grafted}}{\text{Weight of total polymer obtained}} \times 100 \quad (3)$$

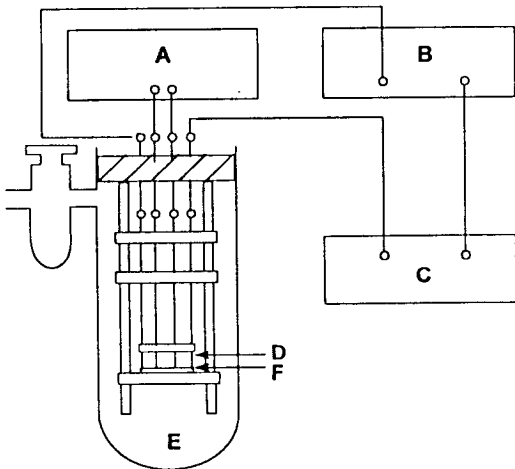


Fig. 2. Scheme of apparatus for surface resistance measurement of CB-grafted polymers.

A : Potable DC potentiometer, B : Ammeter, C : DC power supply, D : Probe, E : Cell  
F : Sample

2. 6. CB-그라프트 중합체의 콜로이드 재분산성 측정  
호모폴리머를 분리시킨 CB-그라프트 생성물을 polyacrylate 및 polymethacrylate의 양용매에 녹인 후 72시간 방치시켜 분산성을 검토하였다.

2. 7. CB-그라프트 중합체의 전기저항 측정  
호모폴리머는 파라필름 위에 입힌 후 적당한 크기로 자르고, CB 및 CB-그라프트 생성물은 펠렛으로 만들어 Fig. 2의 Four-probe법을 사용하여 표면저항을 측정하였다.

2. 8. 분석  
호모폴리머를 분리시킨 CB-그라프트 중합체와 틀루엔 용매에 녹인 후 비용매로 재침전시켜 정제한 호모폴리머의 IR 스펙트럼은 IR 분광광도계 (FTIR Nicolet Model 5DX, U.S.A.)를 사용하여 조사하였다. 분리해 낸 polyacrylate 및 polymethacrylate 호모폴리머를 tetrahydrofuran(THF)에 녹인 후 gel permeation chromatography (Model 244 ALC/GPC, Waters Associates사 (U.S.A.))를 사용하여 수평균 분자량을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. CB와 Polyacrylate 및 Polymethacrylate의 그

라프트 중합

CB 표면에 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체의 그라프트 중합의 반응은 다음의 식에 의해서 진행된다. 먼저 Scheme 1의 식 (4)~(6)에 의해서 CB 표면의 페놀성 -OH기, 퀴논형 산소, 카르복시기 등이 각각 CB-OLi 형태의 복합체로 활성화되고 이 활성화점 위에서 Scheme 2의 식 (7)에 의해 단량체들이 그라프트화한다.

CB에 중합체를 그라프트화함에 있어서 단량체와 CB를 함께 반응용기에 넣은 후 반응활성화제를 넣는 방법과 먼저 CB를 반응활성화제로 활성화시킨 후 단량체를 넣는 방법이 있으나, 첫번째 반응으로 행한 결과 전환율은 증가하나 그라프트율이 상당히 감소하므로 다소 전환율이 저하하더라도 그라프트율이 좋은 두번째 방법으로 중합을 행하였다.

CB에 polyacrylate 및 polymethacrylate가 그라프트 중합되었는지를 확인하기 위하여 CB-그라프트 중합체, CB 및 호모폴리머의 IR 스펙트럼을 조사한 결과를 Fig. 3~Fig. 9에 나타내었다. CB에 중합체가 그라프트함으로써 도입된 -CH<sub>2</sub>-와 -CH<sub>3</sub>기에 의한 결합 흡수띠가 2900 cm<sup>-1</sup>와 1400 cm<sup>-1</sup> 부근에서 CB-그라프트 중합체의 스펙트럼에서 나타나고, 또한, CB 표면 위의 페놀성 -OH작용기에 의한 610cm<sup>-1</sup>

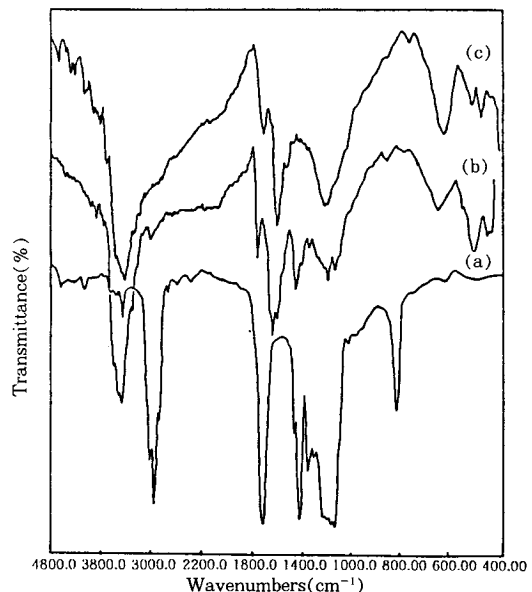


Fig. 3. IR spectra of (a) Poly(methyl acrylate), (b) CB-poly(methyl acrylate), (c) Carbon black.

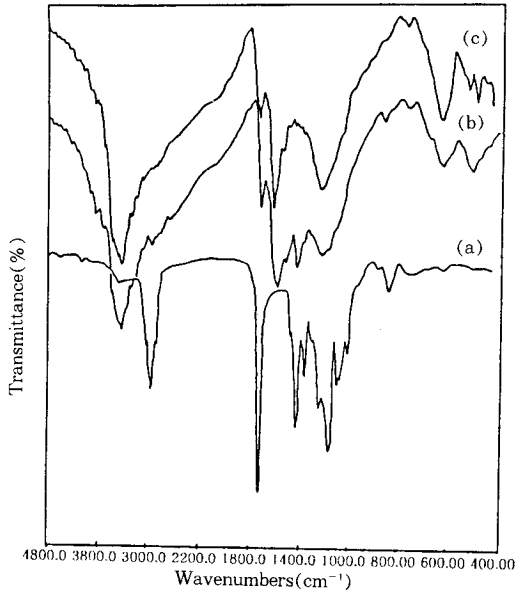


Fig. 4. IR spectra of (a) Poly(ethyl acrylate), (b) CB-poly(ethyl acrylate), (c) Carbon black.

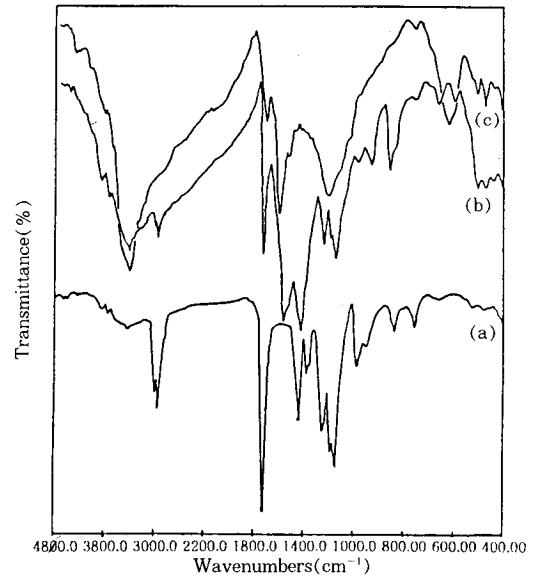


Fig. 6. IR spectra of (a) Poly(methyl methacrylate), (b) CB-poly(methyl methacrylate), (c) Carbon black.

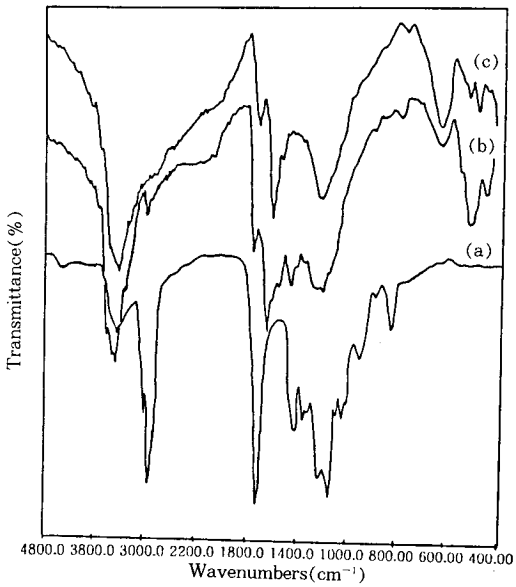


Fig. 5. IR spectra of (a) Poly(n-butyl acrylate), (b) CB-poly(n-butyl acrylate), (c) Carbon black.

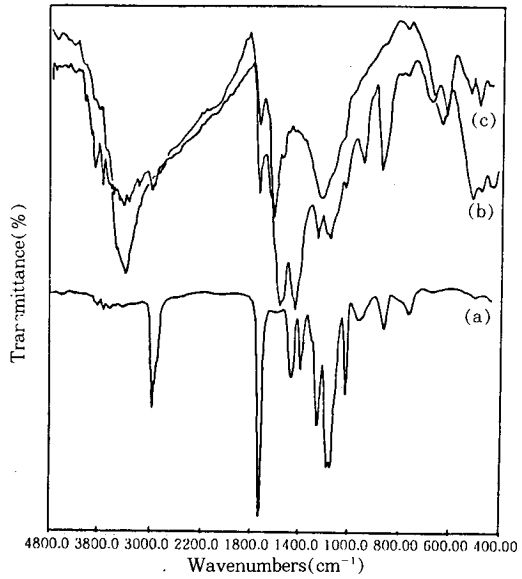


Fig. 7. IR spectra of (a) Poly(ethyl methacrylate), (b) CB-poly(ethyl methacrylate), (c) Carbon black.

부근의 흡수띠가 약해지거나(CB-polyacrylates), 없어지는 것(CB-polymethacrylates)으로 보아 CB에 중합체가 그래프트되었음을 확인할 수 있었다.

### 3. 2. 그래프트의 반응시간과 온도 의존성

일반적으로 CB(FW-200) 0.1g에 대해 0.25 mmol 이하의 n-BuLi을 가하여 복합체를 만드는 경우에는

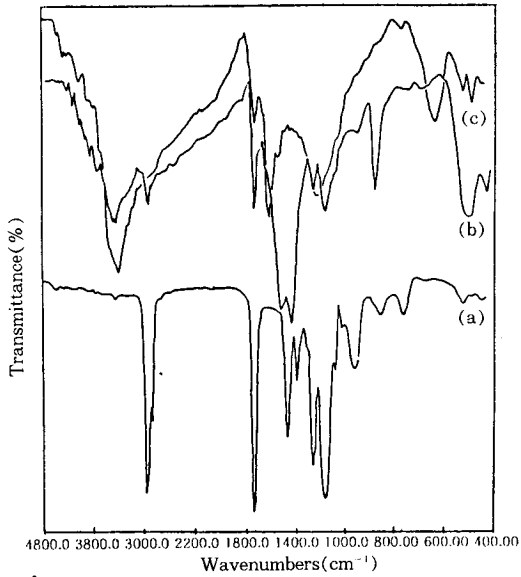


Fig. 8. IR spectra of (a) Poly(n-butyl methacrylate), (b) CB-poly(n-butyl methacrylate), (c) Carbon black.

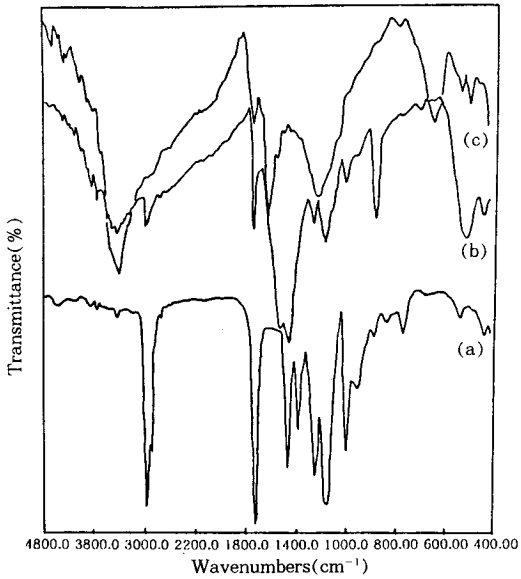


Fig. 9. IR spectra of (a) Poly(isobutyl methacrylate), (b) CB-poly(isobutyl methacrylate), (c) Carbon black.

미반응의 반응활성화제는 잔존하지 않는다고 보고되고 있다[17]. 본 실험에서는 CB 0.1g당 1.4 mmol의 반응 비로 CB 표면을 활성화시키고자 과잉의 반응활

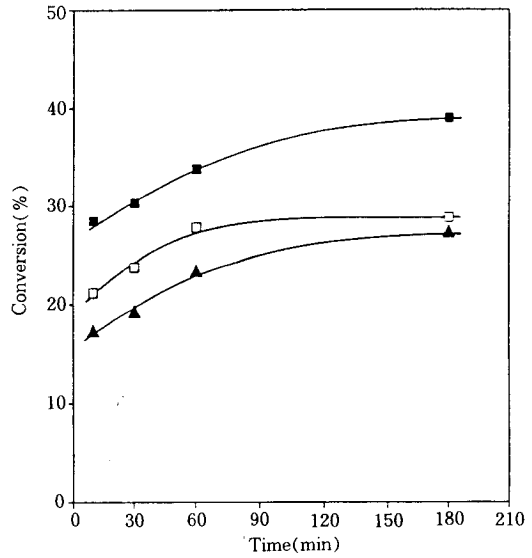


Fig. 10. Change of conversion of methyl acrylate with reaction time.

■ : 20°C, □ : 10°C, ▲ : 0°C

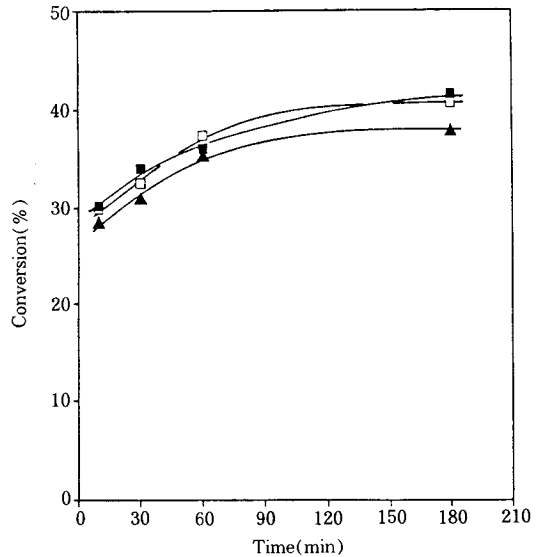


Fig. 11. Change of conversion of ethyl acrylate with reaction time.

■ : 20°C, □ : 10°C, ▲ : 0°C

성화제를 사용하였다. 반응활성화제 양이 과잉으로 될수록 반응활성화제와 단량체의 반응이 CB와 반응활성화제와의 반응에 우선하므로, 미반응 반응활성화제가 단량체와 반응함으로써 호모폴리머로의 전환이 증가되어 전환율은 증가하나 그래프트율은 감소한

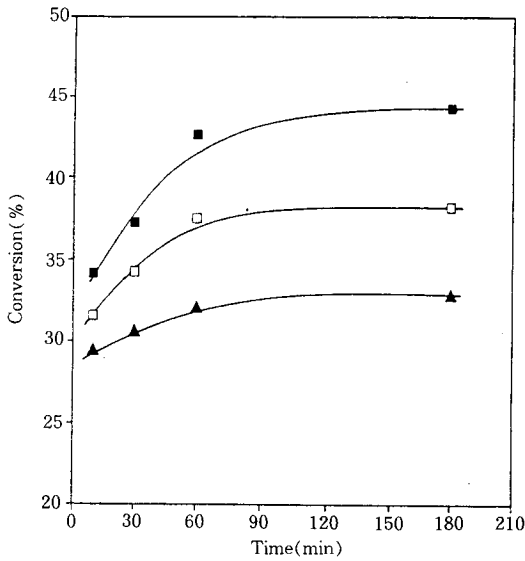


Fig. 12. Change of conversion of n-butyl acrylate with reaction time.  
 ■ : 20°C, □ : 10°C, ▲ : 0°C

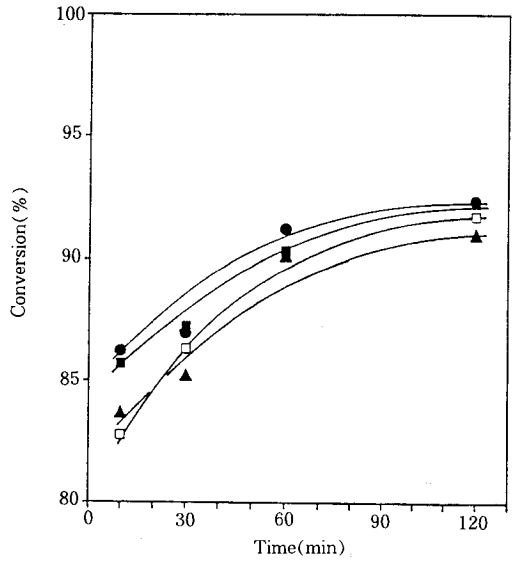


Fig. 14. Change of conversion of ethyl methacrylate with reaction time.  
 ● : 30°C, ■ : 20°C, □ : 10°C, ▲ : 0°C

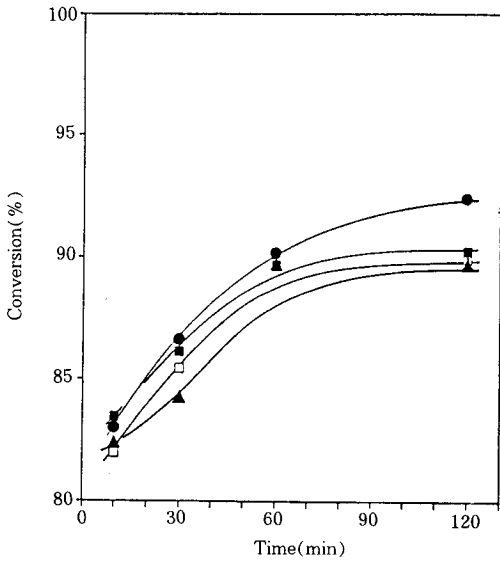


Fig. 13. Change of conversion of methyl methacrylate with reaction time.  
 ● : 30°C, ■ : 20°C, □ : 10°C, ▲ : 0°C

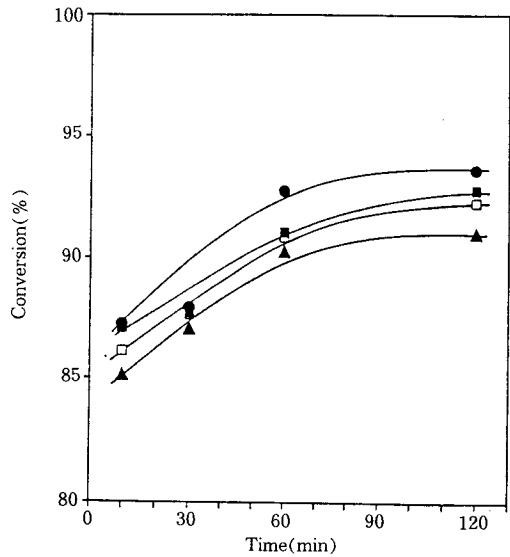


Fig. 15. Change of conversion of n-butyl methacrylate with reaction time.  
 ● : 30°C, ■ : 20°C, □ : 10°C, ▲ : 0°C

다. 그러나 반응활성화제 양이 너무 적을 경우 전환율의 감소가 심하므로 적당한 몰비를 선택하여 중합을 행하였다. 시간에 따른 그래프트화 반응에 있어서 Fig. 10~Fig. 12의 CB-polyacrylates의 경우 약 2시간, Fig. 13~Fig. 16의 CB-polymethacrylate의 경

우는 약 1시간의 반응시간이 경과 후 전환율이 거의 평형에 도달함을 알 수 있었으며, 이를 토대로 온도에 따른 반응은 CB-polyacrylate는 2시간을, CB-polymethacrylate는 1시간을 중합시간으로 택하였다.

Fig. 17과 Fig. 19의 CB-polyacrylate의 경우 전

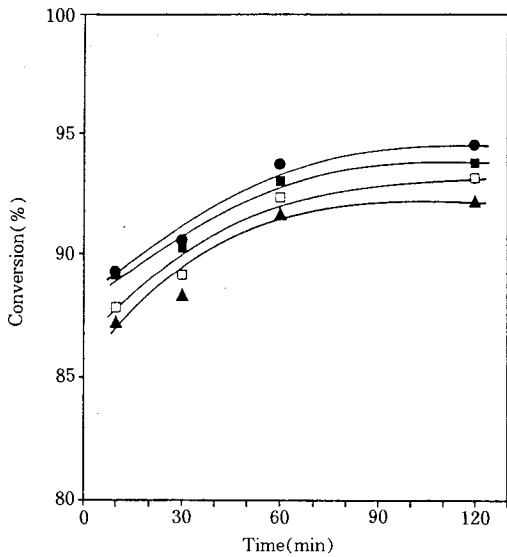


Fig. 16. Change of conversion of isobutyl methacrylate with reaction time. ● : 30°C, ■ : 20°C, □ : 10°C, ▲ : 0°C

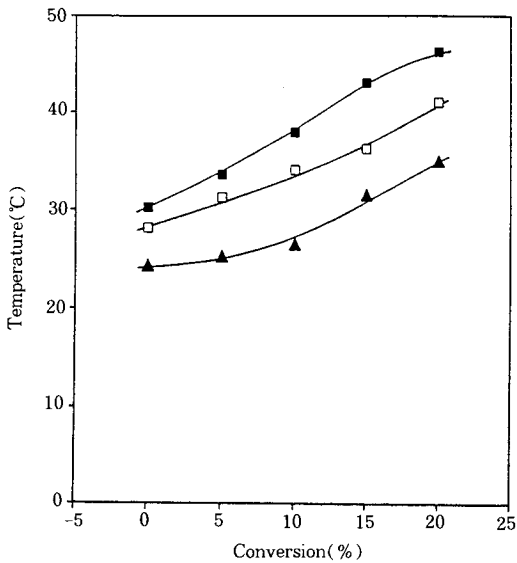


Fig. 17. Dependence of conversion on reaction temperature of polyacrylates, reaction time 2 hrs. ■ : poly(*n*-butyl acrylate), □ : poly(ethyl acrylate), ▲ : poly(methyl acrylate)

환율과 그래프트율은 온도가 상승함에 따라 완만하게 증가를 보였으나, Fig. 18과 Fig. 20의 CB-polymethacrylate의 경우에는 온도에 거의 영향을 나타내지 않고 일정한 값을 유지했다. 이것은 아크릴레이트 단

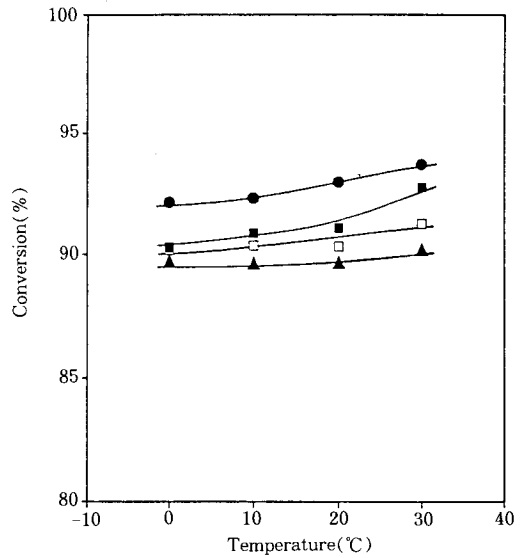


Fig. 18. Dependence of conversion on reaction temperature of polymethacrylates, reaction time 1 hrs. ● : poly(isobutyl methacrylate), ■ : poly(*n*-butyl methacrylate), □ : poly(ethyl methacrylate), ▲ : poly(methyl methacrylate)

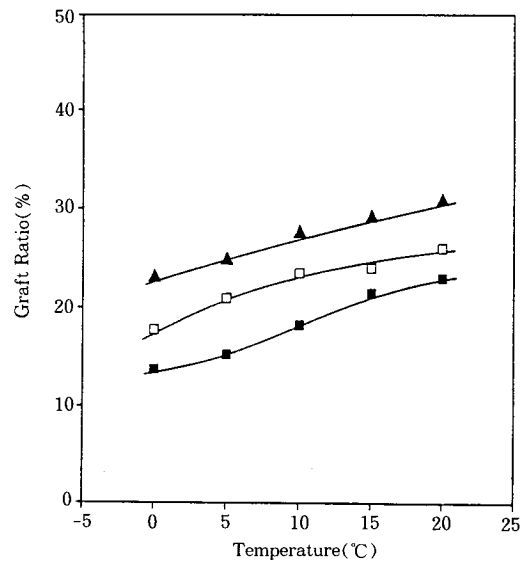


Fig. 19. Dependence of graft ratio on reaction temperature of polyacrylates, reaction time 2 hrs. ▲ : poly(methyl acrylate), □ : poly(ethyl acrylate), ■ : poly(*n*-butyl acrylate)



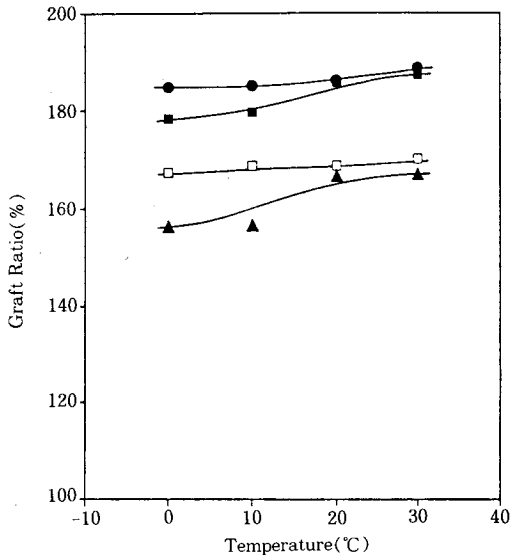


Fig. 20. Dependence of graft ratio on reaction temperature of polymethacrylates, reaction time 1 hrs. ● : poly(isobutyl methacrylate), ■ : poly(*n*-butyl methacrylate), □ : poly(ethyl methacrylate), ▲ : poly(methyl methacrylate)

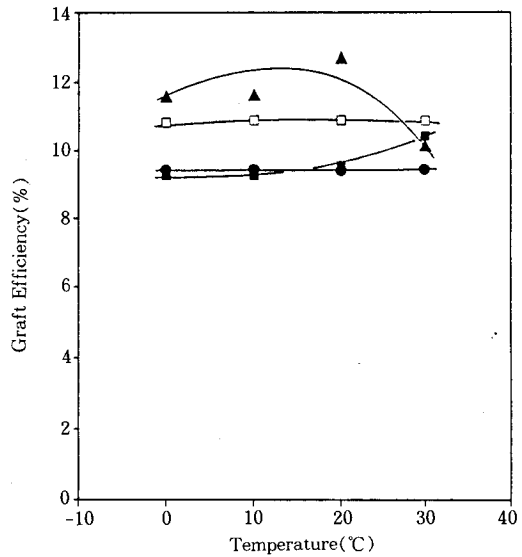


Fig. 22. Dependence of graft efficiency on reaction temperature of polymethacrylates, reaction time 1 hrs. ● : poly(*n*-butyl methacrylate), ■ : poly(isobutyl methacrylate), □ : poly(ethyl methacrylate), ▲ : poly(methyl methacrylate)

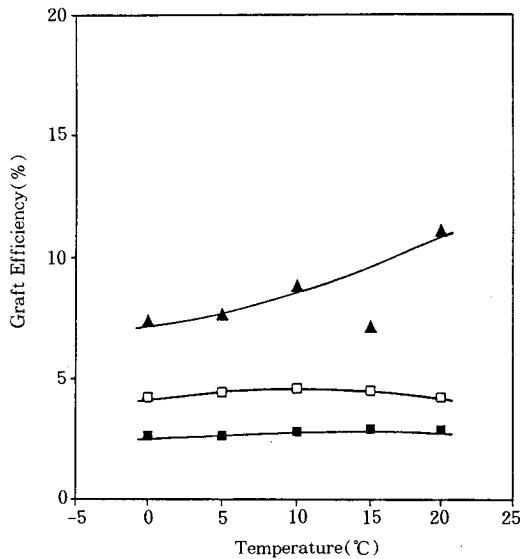


Fig. 21. Dependence of graft efficiency on reaction temperature of polyacrylates, reaction time 2 hrs. ▲ : poly(methyl acrylate), □ : poly(ethyl acrylate), ■ : poly(*n*-butyl acrylate)

량체는 낮은 반응성에 의해 어느 정도 온도의 증가에 영향을 받으나 비교적 반응성이 좋은 메타크릴레이트 단량체의 경우는 거의 온도에 관계없이 저온에서도 중합이 잘 이루어지기 때문이라고 추정된다. 그래프트 효율에서는 둘다 거의 변화없이 일정한 값을 유지했다(Fig. 21 및 Fig. 22). 또한, Fig. 17과 Fig. 18의 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 온도에 따른 전환율의 변화에서, Scheme 2에서 식 (4)의 R의 사슬 길이가 길어질수록 전환율이 증가함을 볼 수 있는데 이는 알킬기의 전자공여성(electron donating) 효과에 의해 음이온 반응활성점을 더욱 불안정하게 함으로써 전환율이 증가된다고 추정된다.

### 3. 3. 호모폴리머의 분자량

온도에 따른 호모폴리머의 분자량은 Table 1에서 나타내는 바와 같이 온도가 증가할수록 분자량이 감소하였는데, 이는 온도가 증가할수록 과량의 반응활성화제에 의해 보다 많은 단량체가 동시에 중합을 개시하여 비교적 분자량이 작은 고분자가 보다 많이 생성되기 때문이라고 추정된다. 또한, Table 1과 Table 2에서 10°C에서 CB-OLi 복합체로 단량체를

**Table 1.** Number-Average Molecular Weight of Obtained Polyacrylates

Reaction temperature (°C)	$M_n$		
	Poly(methyl acrylate)	Poly(ethyl acrylate)	Poly( <i>n</i> -butyl acrylate)
0	4288	3257	2825
5	4238	2831	2784
10	3743	2708	2548
10*	1927	1915	1811
15	2684	2674	2506
20	2226	2639	2487

\* In the absence of FW-200

**Table 2.** Number-Average Molecular Weight of Polymethacrylates

Reaction temperature (°C)	$M_n$			
	Poly(methyl methacrylate)	Poly(ethyl methacrylate)	Poly( <i>n</i> -butyl methacrylate)	Poly(isobutyl methacrylate)
0	31,124	32,823	36,946	38,548
10	30,727	31,245	33,127	34,468
10*	6,773	7,993	9,104	10,948
15	13,689	25,687	28,270	29,672
20	8,805	13,347	16,204	25,272

\*In the absence of FW-200

중합시키는 경우와 CB없이 *n*-BuLi만으로 단량체를 중합시켰을 때의 호모폴리머 분자량 비교에서 CB-OLi 복합체의 경우가 분자량이 더 크음을 볼 수 있다. 이는 CB-OLi 복합체의 경우 CB와 *n*-BuLi의 반응에 의한 반응활성화제 농도의 저하로 중합체로의 개시반응이 CB가 없는 계보다 감소함으로써 고분자의 분자수는 감소하고 상대적으로 생성된 중합체의 분자량이 증가된다고 추정된다.

### 3. 4. CB-그라프트 공중합체의 콜로이드 분산성 시험

CB에 그라프트된 공중합체는 벤젠이나 톨루엔 등 polyacrylate 및 polymethacrylate 양용매에 대해서 열건조 전에는 Toyo filter paper No. 84의 원통여과지를 통과하였으며, 이들 용매속에 분산시켜 놓을 경우 침전없이 매우 안정한 콜로이드 분산성을 보였다. 열건조 후에도 CB-poly(ethyl acrylate)와 CB-poly(*n*-butyl acrylate)는 몇몇 용매에 대해 매우 양호한 분산성을 또한, CB-polymethacrylate의 경우는 대부분의 양용매에 대해 매우 양호한 재분산성을 보임을 Table 3에 나타내었다. 이것은 CB-poly(ethylacrylate)와 CB-poly(*n*-butyl acrylate)는 폴리머의

**Table 3.** Test of Colloidal Dispersion for Obtained CB-Grafted Polymers

Polyacrylates				
Solvents	Poly(methyl acrylate)	Poly(ethyl acrylate)	Poly( <i>n</i> -butyl acrylate)	
Toluene	×	○	○	
THF	×	×	○	
MEK	×	×	×	
Polymethacrylates				
Solvents	Poly(methyl methacrylate)	Poly(ethyl methacrylate)	Poly( <i>n</i> -butyl methacrylate)	Poly(isobutyl methacrylate)
Toluene	○	○	○	○
THF	○	○	○	○
MEK	○	○	○	○
CCl <sub>4</sub>	○	○	○	○
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	○	○	○	○

○ : Stable colloidal dispersion

× : Nonstable colloidal dispersion

**Table 4.** Surface Resistance of CB-Grafted Polymers

CB-Grafted polymers	Surface resistance( $\Omega$ )
Carbon black	$0.047 \times 10^3$
CB-poly(methyl acrylate)	$0.599 \times 10^3$
CB-poly(ethyl acrylate)	$0.438 \times 10^3$
CB-poly( <i>n</i> -butyl acrylate)	$0.616 \times 10^3$
CB-poly(methyl methacrylate)	$2.600 \times 10^3$
CB-poly(ethyl methacrylate)	$2.761 \times 10^3$
CB-poly( <i>n</i> -butyl methacrylate)	$2.841 \times 10^3$
CB-poly(isobutyl methacrylate)	$2.873 \times 10^3$

낮은 Tg(Tg; poly(ethyl acrylate) : -24°C, poly(*n*-butyl acrylate) : -55°C]에 의해 또한, CB-poly-methacrylate의 경우는 높은 그라프트율에 의한 용매와의 상용성 때문에 콜로이드 분산을 이룬다고 추정된다.

### 3. 5. 그라프트 중합체의 도전성

도전성 측정을 위해 CB와 CB-grafted polymer의 표면저항을 측정된 값을 Table 4에 나타내었다. 문헌에 의하면 polyacrylate계통의 표면저항은  $10^{15}$ 으로 보고 되어 있으며, 실험에서도 무한대의 저항값을 나타내었다. 표에서 보면 그라프트율이 낮은 CB-polyacrylate(그라프트율: 20~30%)보다 높은 그라프트율을 가지는 CB-polymethacrylate(그라프트율: 150

~200%)가 훨씬 높은 표면저항 값을 나타냄을 볼 수 있으며 따라서, CB에 호모폴리머가 많이 그래프트 될수록 호모폴리머에 의해 저항이 증가되리라는 예상과 일치함을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

CB 표면 위 아크릴레이트 단량체의 그래프트율은 반응온도가 높아짐에 따라 증가하였으나 반응 중 형성된 호모폴리머의 분자량은 감소했으며, 각 반응온도에서 CB와 단량체들의 음이온 중합은 대체로 1~2시간 정도에서 평형상태를 이루었다. 또한, 아크릴레이트 단량체의 경우 20~30% 정도의 그래프트율을 나타냈으며, 메타크릴레이트 단량체의 경우는 150~200% 정도의 매우 높은 그래프트율을 나타내었다.

반응생성물은 반응용제와 분리되지 않고 양호한 콜로이드 분산성을 나타내며 Toyo filter-paper No. 84의 원통여과지를 통과함을 관찰할 수 있었으며, 또한, 가열건조 후에도 그래프트율이 높아질수록 용매에 양호하게 재콜로이드 분산성이 나오는 것을 알 수 있었다. 따라서, CB를 단순히 polymer matrix 내에 기계적으로 분산시키는 것과 합성된 콜로이드성 CB-graft polymer를 polymer matrix 내 혼용하여 그에 따른 물성 여부를 검토하는 것이 가능하리라 생각된다.

#### 감 사

본 연구는 교육부 학술연구조성비(1993) 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. 反棟, 津端, 宮内, 電子通信學會研究會資料, 81, ED81-75(1981).
2. Y. Sorimachi, I. Tsubata, and S. Miyauchi, 2nd International Microelectronics Conf., May 24-26, Tokyo(1982).
3. G. Ballon, Electronics, Jan., 13(1981).
4. H. El-Amin, *Plast. Technol.*, 27, 72(1981).
5. 宮内信之助, *ポリマーダイジェスト*, 7, 7(1982).
6. 東, 大塚, *靜電氣學會誌*, 5, 129(1981).
7. 廣瀬, 藤井, 朝倉, 近藤, 金指, *電氣學會電子裝置, 電氣化學電熱合同研究會資料*, EDD-79-34, 87(1979).
8. 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, 67(1981).
9. H. C. Tsien, *Plast. Engineering*, 37, 21(1981).
10. 黃慶雲 et al., *Plastics Age*, Dec, 61(1971).
11. M. L. Studebeaker, *Rubber Chem. Technol.*, 30, 1400(1957).
12. J. B. Donnet, *Carbon*, 6, 161(1968).
13. K. Ohkita and N. Tsubokawa, *Carbon*, 10, 631(1972).
14. 鈴木祝壽, 宮崎國弘, *日化誌*, 88, 299(1967).
15. D. Rivin, *Rubber Chem. Technol.*, 36, 729(1963).
16. *カーボンブラック 協會編, "カーボンブラック便覽"*, pp. 428~430, (柱)圖書出版社(昭 46).
17. 大北熊一, "カーボンブラックのグラフト化", *ラバーダイジェスト社*(1983).