

도전성 카본블랙/PVdF 복합재의 제조 및 전기적 특성

김명찬 · 문승환 · 임재석 · 함현식 · 박홍수 · 김명수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2003년 3월 20일 접수 ; 2003년 6월 3일 채택)

Fabrication and Electrical Properties of Conductive Carbon Black filled Poly(Vinylidene Fluoride) Composite

Myung-Chan Kim · Seung-Hwan Moon · Jae-Seok Lim · Hyun-Sik Hahm
Hong-Soo Park · Myung-Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Myoungji University, Yongin 449-728, Korea

[†] e-mail: myungkim@mju.ac.kr

(Received March 20, 2003 ; Accepted June 3, 2003)

Abstract : Electrical properties of carbon filler/PVdF [poly(vinylidene fluoride)] composite were investigated as a function of carbon filler/PVdF ratio in the range of 0.2~0.5. Three kinds of commercialized conductive carbon blacks such as Hiblack 41Y, KE300J, and KE600J, and carbon nanofibers prepared by the catalytic chemical vapor deposition of C₂H₄ over Ni-Cu catalysts were used as the carbon fillers. The electrical conductivity of carbon filler/PVdF composites were in the range of 0.65 to 13.5 S/cm depending the fillers' electrical conductivity ranging from 5.6 to 23.1 S/cm. Among the carbon fillers used, the KE600J carbon black showed the highest conductivity both in the composite and filler itself because of its high degree of graphitization due to the high-temperature thermal treatment and its high surface area due to the activation treatment.

Keywords: carbon black, carbon nanofiber, conductive filler, PVdF, electrical conductivity.

1. 서 론

휴대전자기기의 보급과 전자기술의 발달로 각종 전자·전기 제품에서 발생하는 전기장과 자기장은 인체에 해를 줄 수 있는 전자파를 생성하는데, 이는 전자파 장애(electromagnetic interference)를 야기시키며 현대사회에서 전자파공해의 사회문제로 발전되는 중요한 문제이다. 이런 현상을 차단하기 위해 전자파를 기기 밖으로 내보내지 않는 대책과 동시에 전자파 간섭을 받지 않도록 하는 방법의 모색이

필요하게 되었으며 전자파를 차단하기 위하여 차폐 재료가 사용되고 있다.

전자파 차폐 재료는 전기적 특성이 우수한 금속재료를 많이 사용하였지만, 최근에는 금속분말, 탄소 물질 등을 충전제로 하여 합성수지와 혼합한 전도성 도료를 이용하고 있고 매트릭스 수지로는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리비닐알코올, 폴리스티렌, 폴리아미드, 아크릴 등이 사용된다. 전자파는 고주파수의 전파가 거의 대부분 도체의 표면에서 반사되거나 흡수되기 때문에 고분자 매트릭스에 미세한 입

자 크기와 높은 표면적을 갖는 도전성 충전제를 함유한 복합재가 전자파 차폐 재료로 적합하다. 최근 들어 연구가 활발한 카본블랙과 탄소나노섬유는 자동차 및 우주항공산업에 있어서의 응용과 EMI Shielding의 충전재료로서 연구가 활발히 전개되고 있다[1].

카본블랙은 고무에 배합되어 보강성 및 여러 가지 특성을 부여하기도 하며, 플라스틱 제품에 첨가되어 착색과 내후성 향상 및 도전성을 부여하는 역할을 하기도 하며 입자들간의 집합 정도와 입자의 직경, 표면에서의 비탄소원소의 함유 등과 같은 특성은 여러 합성방법에 따라 특징지어진다. 일반적으로 카본블랙의 입자경은 수십~수백 나노미터의 범위에 분포하며, 입자경과 표면적은 일반적으로 반비례관계를 가진다. 또한 각 카본블랙의 합성조건에 따라 그 구조가 달라지게 되며 표면화학적 성질에는 pH, 휘발분 등이 있으며 비표면적이 높고 입자경이 작아 질수록 도전통로의 역할이 증가하면서 도전성이 증가되기 때문에 카본블랙의 활성표면적을 증가시키기 위해 oxidation, halogenation, bromination chlorination 등의 처리 방법을 사용하고 있다[2]. 그 외에도 복합재의 충전제로 탄소나노섬유와 나노튜브도 사용되어진다[3,4]. 탄소나노섬유와 튜브는 전이금속을 촉매로 화학적 증착을 유도하여 합성하고 합성방법과 조건에 따라 합성된 탄소 충전제의 물성이 달라지게 되며[4,5], 합성되어진 탄소 충전제가 첨가되는 고분자 매트릭스에 따라서도 복합재의 전도성이 변화된다[6].

본 연구에서는 전기전도성이 우수한 여러 가지 도전성 카본블랙을 충전제로 사용하고

PVdF를 매트릭스로 하는 복합재 코팅막을 제조하였다. 충전제의 종류, 함량, 분산 방법에 따라 제조된 복합재 코팅막의 전기적 특성을 조사하고 전자파 차폐재료로의 가능성을 검토해 보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

코리아카본블랙(주)와 평화약품(주)에서 시판되고 있는 도전성 카본블랙 3 가지(Hiblack 41Y, Ketjenblack 300J 및 Ketjenblack 600J) 종류와 자체 제조한 탄소나노섬유를 충전제로 사용하였으며, 이들의 기본 물성을 Table 1에 나타내었다. 탄소나노섬유는 Sinfelt[7] 등이 이용한 방법에 따라 Ni-Cu 합금촉매(NC73)를 제조하였으며, 에틸렌 가스를 전구체로 사용하는 열화학증착법(thermal CVD)으로 합성하였다. 실험에 사용된 복합재의 매트릭스는 수평균분자량이 136×10^3 이고 다분산도가 2.4인 PVdF [poly(vinylidene fluoride), KYNAR 731, ELF Atochem]를 NMP (1-methyl 2-pyrrolidone)에 용해시켜 사용하였다.

2.2. Carbon fillers/PVdF 복합재의 제조

고분자 matrix를 제조하기 위해 적당량의 NMP에 NMP 질량의 5~7 wt.% 범위에 해당하는 PVdF를 넣고 50°C에서 2 시간 용해시켜 PVdF용액을 만들었다. 제조한 PVdF 용액에 PVdF 고형분에 대하여 20~50 wt.%에 해당하는 탄소충전제를 첨가시켰다. 얻어진 혼합물을

Table 1. Properties of Selected Carbon Fillers

| Fillers | Specific surface area (m ² /g) | Particle diameter (nm) | DBP* adsorption (cc/100g) |
|---|---|------------------------|---------------------------|
| Carbon nanofiber from C ₂ H ₄ /NC73 | 203 | 150 | - |
| Hiblack 41Y | 150 | 20 | 130 |
| Carbon Black | KE300J | 30 | 360 |
| | KE600J | 1270 | 480 |

* DBP adsorption: pore vlume measured by di-n-butylphtalate adsorption.

500~700 rpm으로 교반시킨 후 균질화기(homogenizer)를 사용하여 10,000~20,000 rpm의 속도로 10분 동안 혼합·분쇄시키고, 다시 30분 간 같은 조건으로 교반하여 코팅도료를 제조하였다. 교반시 발생하는 기포를 제거하기 위해 약 24시간 실온에서 방치한 후 반자동 코팅기(Semi-Auto coating M/C, CNI로보틱스)를 이용하여 코팅도료를 약 15×10 cm의 크기로 두께는 건조후 10~50 μm 정도가 되도록 조절하여 이형지에 코팅하는 방법으로 복합재를 제조하였으며, 건조기 안에서 24시간 건조시킨 후 비저항을 측정하였다[8]. 탄소 충전제중 KE600J는 복합재 제조 시 코팅막의 갈라짐 현상과 이형지와 접착문제에 의하여 균질하게 분산이 되지 않았기 때문에 분산제 nonylphenol(EO)x을 첨가하여 코팅도료를 제조하였다. Nonylphenol(EO)는 x의 몰수로 표현되며 용매의 친수성 및 소수성을 나타내는 특성치로, 매트릭스와 충전제의 화학적 특성에 알맞는 nonylphenol(EO)x를 선택할 때 가장 좋은 분산효과를 얻을 수 있으며, 첨가량은 전체 용매의 5 wt.% 이하로 사용하였다.

2.3. 탄소 충전제와 복합재의 물성분석

탄소 충전제의 전기전도도를 측정하기 위해 사용한 장치는 자체 제작한 것으로 스테인레스강으로 된 hollow cylinder안에 절연체인 테프론 튜브를 내접시키고, 튜브와 내경이 일치하는 두 개의 스테인레스강 피스톤으로 이루어졌다. 두 피스톤 사이의 테프론 튜브 내에 측정하고자 하는 탄소 충전제를 넣고, 일정한 압력(보통 10,000 psi)을 가한 상태에서 multimeter(HIOKI사 Tester 3220)를 사용하여 전기저항을 측정하고, 시료의 크기를 보정하여 전기전도도를 계산하였다. 또한, 탄소 충전제의 비표면적은 자동흡착장치(Autosorb-1, Quntachrome)를 사용하여 77K에서 N_2 가스를 흡착시켜 비표면적을 얻었으며, 미세구조는 SEM(HITACHI, S-3500N) 및 TEM(JEM-2000EXII)으로 관찰하였다. 복합재의 전기전도도 측정은 두께 10~50 μm 와 5×5 cm 크기로 재단한 시료를 표면저항 측정기(CMT-1000N, Chang Min Tech.)에 세팅하고, 4 probe 법을 이용하여, 전압과 전류의 변화에 따른 비저항을 10회 측정하고 평균값을 취함에 의해 전기전도도 값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소 충전제로 사용되어진 카본블랙과 탄소나노섬유의 구조분석을 위해 SEM으로 관찰한 결과를 Fig 1에 나타내었다. 에틸렌 가스로부터 증착·합성되어진 탄소나노섬유의 직경은 약 150 nm 정도이고 꼬인형태를 가지고 있으며, 카본블랙은 3 가지 모두 비슷한 구형의 모양을 가지며 입자경이 탄소나노섬유에 비해 상대적으로 작았다. 도전성 카본블랙 Hiblack 41Y, KE300J 및 KE600J는 모두 oil furnace방법으로 약 1000°C의 온도에서 오일의 분사 및 불완전 연소에 의해 제조되며, 그 후 냉각시스템에서 냉각수의 분사각도와 반응기와 냉각지점의 거리에 따라 그 직경과 구조가 달라진다. 이러한 카본블랙의 제조공정과 과정에 따라 그 특성치가 달라지고 전기전도성에 영향을 미치게 되며[9], 전기전도성을 더욱 높이기 위하여 KE300J와 KE600J의 경우 반응 후, 열처리 과정을 거친 것으로 알려져 있다.

좀 더 자세한 입자경과 세부형태의 관찰을 위해 TEM을 통하여 구조를 분석해 본 결과를 Fig 2에 나타내었다. Hiblack 41Y는 직경이 약 20 nm로 형태는 일반적인 카본블랙의 구형 형태를 가지고 있었으며, KE300J는 30 nm의 직경을 가지며 구형을 이루고 있었다. KE300J가 입자경이 Hiblack 41Y보다 크에도 불구하고 비표면적은 6 배 이상인 것으로 보아 TEM 사진에서는 구별이 안되지만 반응 후 활성화 처리를 통하여 입자 내 세공들이 형성되어 있다고 판단되었다. KE600J는 10 nm의 매우 작은 불 형태로 구형 입자의 속이 비어있는 구조를 이루어 TEM 사진에서 활성화된 것을 확인할 수 있었다. 즉, 과도한 활성화로 통하여 상대적으로 흑연 구조가 덜 발달한 카본블랙 입자 가운데 부분이 가스화 되어, 거대한 세공들이 발달하여 비어 있는 것처럼 보이고, 입자와 입자간의 배열이 매우 불규칙함을 보여주고 있으며, 비표면적도 최대치인 1270 m^2/g 을 나타냈다. KE300J와 KE600J는 카본블랙이 형성된 후, 활성화와 흑연화 과정을 통하여 결정화도를 높이고 세공 구조도 발달시킨 도전성 충전제로서의 장점을 겸비한 우수한 재료로 평가되었다.

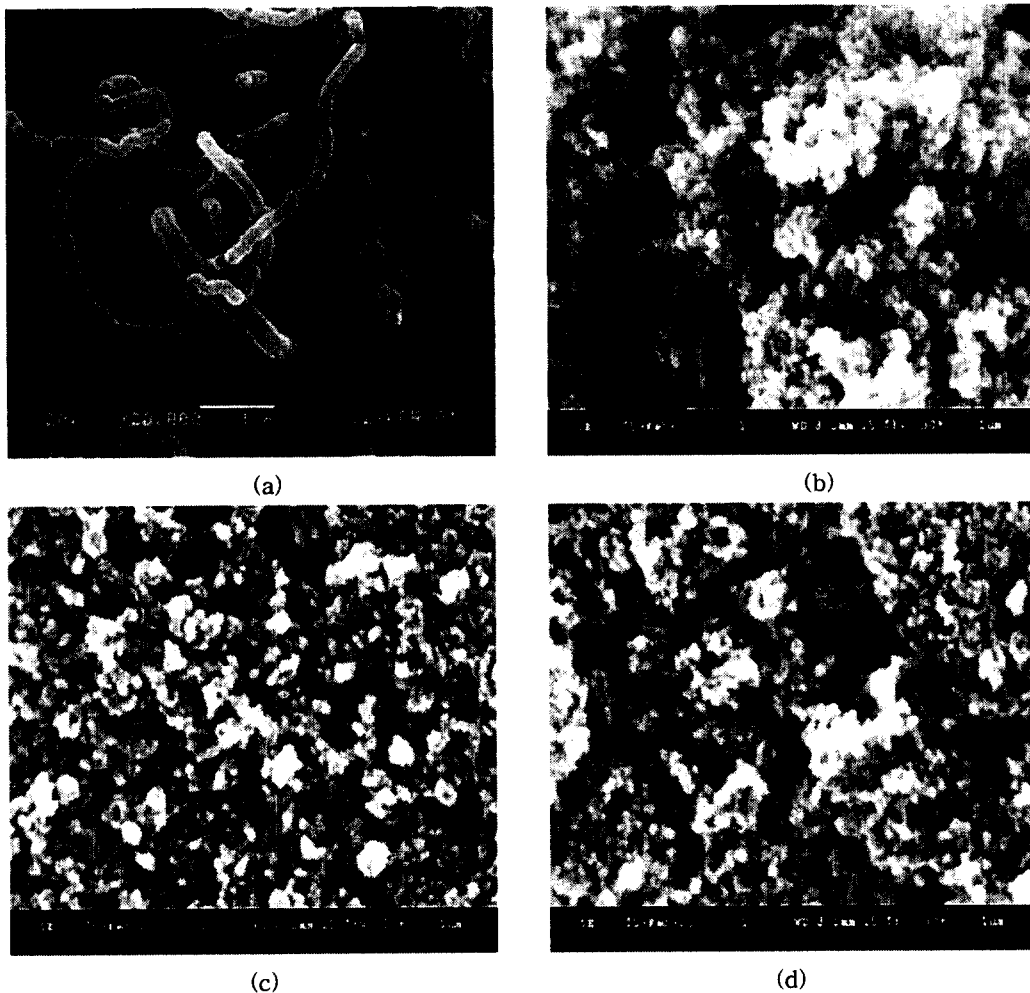


Fig. 1. SEM micrographs of Carbon fillers (a) Carbon nanofiber (b) Hiblack 41Y (c) KE300J (d) KE600J.

전자파 차폐용 충전제는 높은 전기전도도와 비표면적의 물성을 갖는 것이 유리하기 때문에 흑연화된 특성을 지니는 탄소물질이 고분자 매트릭스와 함께 복합재 제조 충전제로 사용되어지며, 이러한 목적에 적합한 도전성 충전제로서 Hiblack 41Y, KE300J 및 KE600J의 도전성 카본블랙을 사용하여 복합재를 제조하였다. 하지만 KE600J의 경우, 고분자 매트릭스 내에서의 충전제의 분산이 원활치 않아 분산을 목적으로 nonylphenol(EO) $_x$ 를 사용하였고 x 에 따른 복합재의 전기전도도 값을 Table 2에 나타내었다. Nonylphenol(EO) $_{5.5}$ 에서 nonylphenol(EO) $_{15}$ 까지 HLB (hydrophile-lipophile balance) 값이 증가

하면서 복합재의 전기전도도는 증가되었으나, nonylphenol(EO) $_{20}$ 을 사용하였을 경우에는 전기전도도가 감소하는 경향을 나타냈다. 따라서 KE600J 충전제의 경우, 최고의 전도도값을 나타내는 nonylphenol(EO) $_{15}$ 분산제를 첨가하여 충전제를 분산시켰다. KE600J 충전제에서 분산제를 사용하지 않고 복합재 코팅막을 제조하였을 경우와 nonylphenol(EO) $_{15}$ 분산제를 사용하여 분산시켰을 경우의 제조된 복합재의 표면 구조를 Fig 3에 나타내었다. 분산제를 사용하지 않았을 경우 복합재 코팅막의 건조 시에 유기용매의 증발과 함께 충전제 입자들 간의 응집력에 의해 갈라짐 현상이 발생하였다. (a)의 SEM

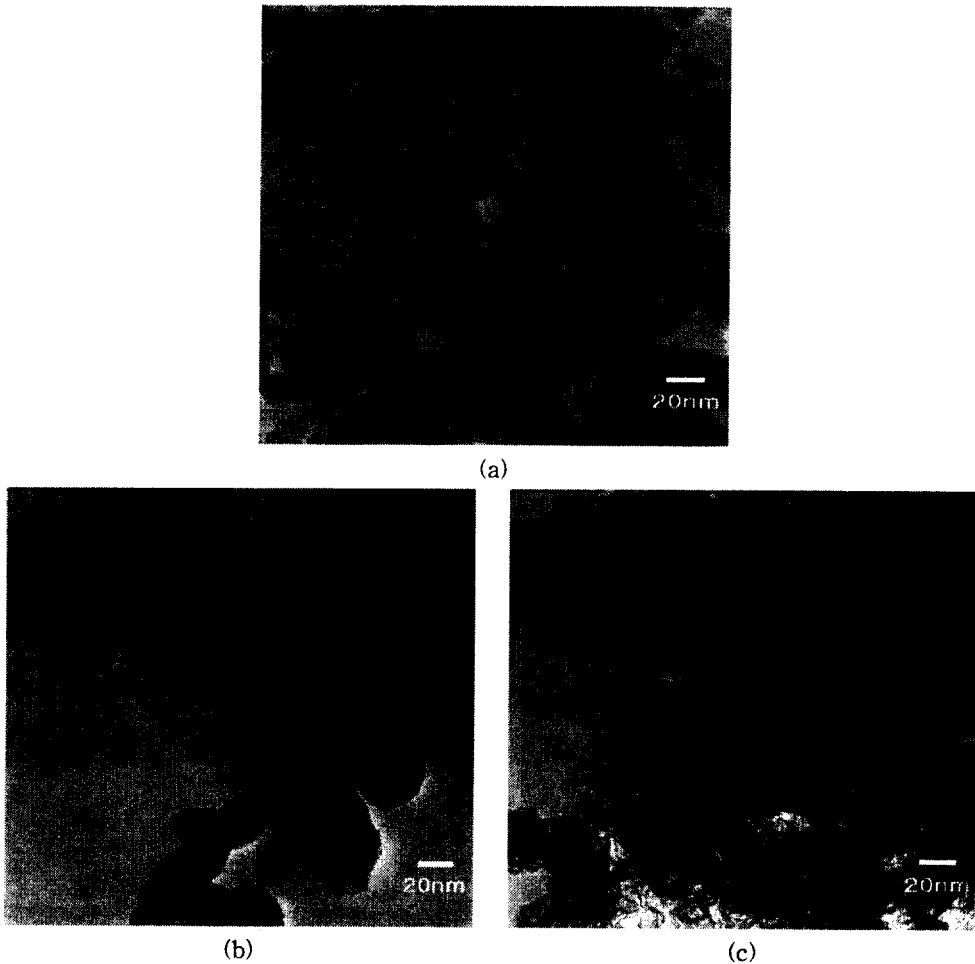


Fig. 2. TEM micrographs of Carbon Blacks (a) Hiblack 41Y (b) KE300J (c) KE600J.

Table 2. Electrical Conductivity of KE600J filled PVdF Composites with Different Thickness and Various Dispersants of Nonylphenol(EO) \times

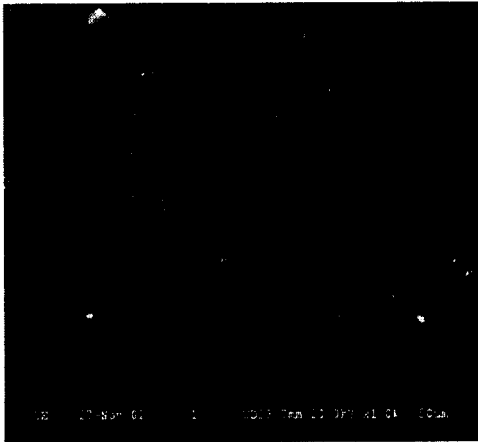
| | Thickness (mm) | Electrical conductivity (S/cm) |
|----------|-------------------|--------------------------------|
| NP - 5.5 | 0.01 | 2.74 |
| | 0.03 | 1.41 |
| | 0.05 | 1.22 |
| NP - 10 | 0.01 | 2.74 |
| | 0.03 | 2.29 |
| | 0.05 | 1.34 |
| NP - 15 | 0.01 | 4.03 |
| | 0.03 | 2.07 |
| | 0.05 | 1.65 |
| NP - 20 | 0.01 | 1.85 |
| | 0.03 | 1.47 |
| | 0.05 | 1.10 |



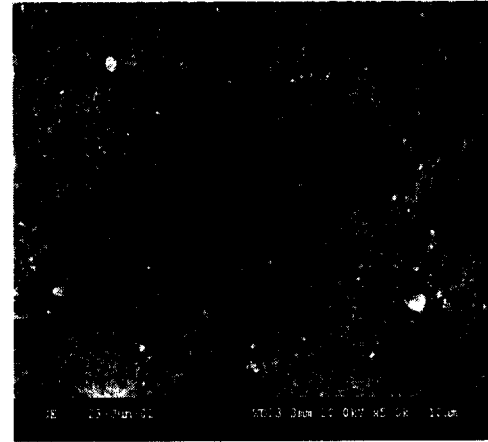
(a) without dispersant



(a) Carbon nanofiber



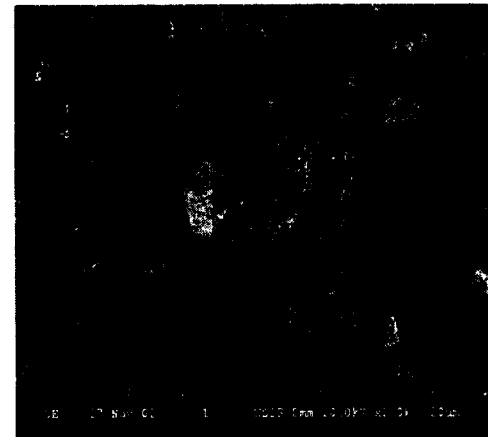
(b) with dispersant



(b) Hiblack 41Y

Fig. 3. SEM micrographs of KE-600J/PVdF composite.

사진에서 관찰되었던 갈라지는 표면의 불균일성을, 분산제를 사용함으로써 (b)와 같이 복합재 코팅막의 표면이 매우 균일하게 분산된 모습을 확인 할 수 있었다. Fig 4는 탄소나노섬유와 Hiblack 41Y 및 KE300J에 대한 복합재 코팅막을 제조하여 건조 후의 모습을 SEM사진으로 관찰한 것이다. 꼬인 형태를 가진 탄소나노섬유는 PVdF 복합재 코팅막을 형성하였을 때 코팅막내에서의 기공이 생기게 되어 복합재 코팅막의 표면이 불규칙하였으며, Hiblack 41Y는 KE300J보다 코팅막의 표면이 거칠고 균일하지 않음을 관찰할 수 있었고, KE300J는 상대적으로 균일한 표면 구조를 나타내었다.



(c) KE300J

Fig. 4. SEM micrographs of Carbon fillers/PVdF composite.

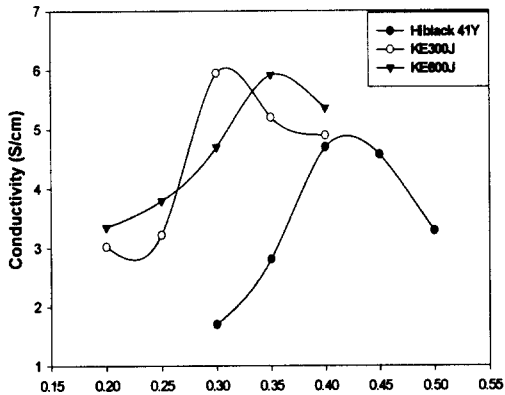
Table 3. Electrical Conductivities of PVdF Composites with Various Conductive Fillers and Different Filler/Matrix Ratios

| Fillers | PVdF (wt.%) | Filler/matrix ratio | Electrical conductivity of composite (S/cm) | Electrical conductivity of filler (S/cm) |
|--|-------------|---------------------|---|--|
| Carbon nanofibers from C ₂ H ₄ /NC73 | 7 | 0.4 | ~0.6 | 5.6 |
| Hiblack 41Y | 5 | 0.3 | 1.7 | 8.3 |
| | | 0.4 | 4.7 | |
| | | 0.5 | 3.3 | |
| Carbon Black | 7 | 0.2 | 2.9 | 17.6 |
| | | 0.3 | 12.1 | |
| | | 0.4 | 2.9 | |
| KE600J | 7 | 0.2 | 6.3 | 23.1 |
| | | 0.3 | 13.5 | |
| | | 0.4 | 6.9 | |

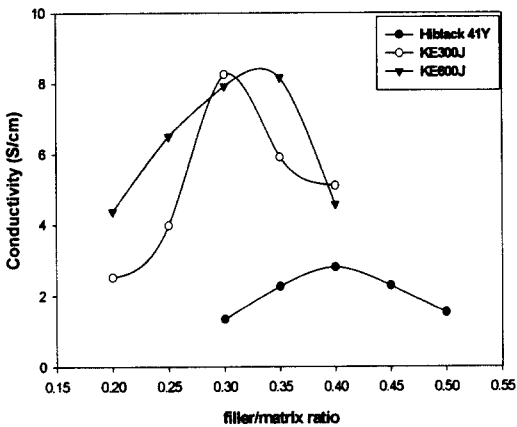
Table 3은 탄소 충전제에 대한 전기전도도 값과 PVdF와 충전제/matrix 비에 따른 복합재 코팅막의 전도도값을 나타내었다. 또한 카본블랙/PVdF 복합재의 전도도값은 충전제의 전도도에 비해 수배 낮은 값을 보였으며, 이런 현상은 카본블랙의 입자와 입자 사이에 고분자 화합물질이 첨가된 후 고분자와 함께 응집·응결됨으로 인해 전도도값이 감소한다고 하며[10], 탄소나노섬유와 카본블랙을 비교하여 볼 때 탄소나노섬유가 카본블랙보다 복합재와의 전도도값 감소가 큰 이유는 카본블랙에 비해 큰 직경 때문에 고분자 매트릭스 안에서 분산과 접촉이 용이하지 않았기 때문이라고 이해되었다. 또한 탄소나노섬유는 NMP에서 PVdF 농도가 7 wt.%, 충전제/matrix 비가 0.4일 때 복합재의 전기전도도 값을 가장 높게 나타냈고, Hiblack 41Y는 PVdF 농도 5 wt.%, 충전제/matrix 비가 0.4일 때, 그리고 KE300J와 KE600J는 7 wt.% PVdF, 충전제/matrix 비 0.3에서 각각 최고의 전기전도도 값을 나타내었다. 이는 각 탄소 충전제의 직경과 비표면적 및 기화적인 구조의 발달 정도에 따라 고분자 매트릭스 내에서 분산 조건이 다르기 때문인 것으로 설명할 수 있었다.

Fig 5는 각각의 카본블랙 복합재 코팅막에서 충전제/matrix 비의 변화에 따른 전기전도도 값을 PVdF농도별로 나타내었다. (a)는 PVdF 5 wt.%농도의 복합재 코팅막으로 전기전도도값은 Hiblack 41Y가 가장 낮았지만, 다른 PVdF농도에서의 전기전도도 값보다는 가장 높은 4.9

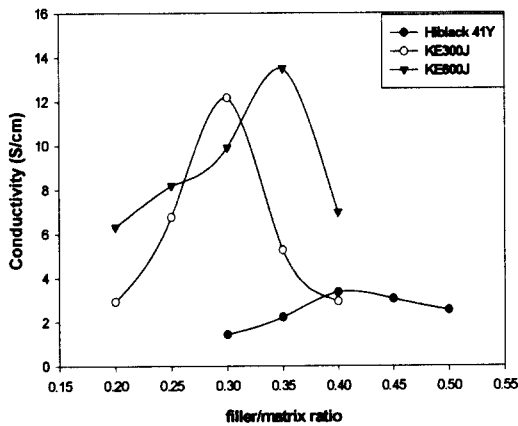
S/cm를 나타냈다. 탄소 충전제인 Hiblack 41Y, KE300J 및 KE600J에 대해서 각각 가장 높은 전기전도도 값을 얻을 수 있는 충전제/matrix 비가 달랐다. (b)는 PVdF 6 wt.%농도로 KE600J가 전체적으로 다른 카본블랙보다 전도도가 우수하였지만, KE300J와 최고의 전도도값은 비슷하였으며, PVdF 7 wt.%일 때인 (c)의 그래프에서는 KE600J가 다른 카본블랙보다 가장 높은 전기전도도 값을 보였다. 이러한 현상은 카본블랙을 함유하는 고분자 복합재의 전기전도도와 구조는 도입되는 카본블랙 충전제에 따라 한계가 있으며 충전제의 투입양이 매우 적을 경우 고분자 매트릭스의 특성에 의해 지배되며, 복합재에서의 카본블랙의 투입양이 증가하게 되면 그 충전제의 입자들이 응집이 형성되어 전기전도도를 가질 수 있는 네트워크가 형성된다. 또한 전기전도도가 갑자기 증가하는 부분은 침투한계에 도달한 것이며, 그 한계 이상으로 카본블랙이 첨가되면 오히려 전도도가 감소하는 결과를 보이는데 이는 첨가된 카본블랙과 고분자 매트릭스와의 부피분율 관계에 있어 한계문턱을 넘어서면 전기전도도가 감소한다고 설명하는 침투한계이론으로 설명된다[11-15]. KE300J의 경우, Hiblack 41Y보다 입자경이 크어도 전기전도도 값이 높은 이유는 KE300J가 제조방법과 활성화과정을 통하여 Hiblack 41Y보다 높은 결정구조와 발달된 세공구조를 갖기 때문이며, KE600J와 마찬가지로 두 카본블랙의 표면과 구조에 있어 활성화 과정을 통하여 세공이 발달하



(a) 5 wt.% PVdF composite



(b) 6 wt.% PVdF composite



(c) 7 wt.% PVdF composite

Fig. 5. Electrical conductivity of Carbon Black filled PVdF composites.

여 표면적을 증가시키고, 흑연화를 통해 탄소원자와 원자와의 틈을 좁혀주어 결정구조가 발달하여 흡착능을 높여주는 역할을 함으로[16] 전기전도성이 증가할 수 있는 원인을 제공하였고, 또한 작은 입자의 크기 보다 활성화에 의한 비표면적의 증가가 전기전도성에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 도전성 카본블랙과 탄소나노섬유를 사용하여 PVdF matrix 복합재 코팅막을 제조하였고, 전기전도도를 비교·분석함으로써 전자과 차폐재료의 가능성을 검토하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 사용한 도전성 탄소충전제는 카본블랙 Hiblack 41Y, 탄소나노섬유, 카본블랙 KE300J, KE600J 순으로 비표면적이 증가하였으며, 입자의 직경은 탄소나노섬유, 카본블랙 KE300J, 카본블랙 Hiblack 41Y, 카본블랙 KE600J 순으로 작아지는 경향을 보였다. 비표면적이 입자의 직경에 반비례 하지 않고, 편차를 보인 것은 탄소나노섬유의 경우의 섬유의 표면에 약간의 세공구조를 갖고 있으며, 카본블랙 KE300J와 KE600J는 별도의 활성화 과정을 통하여 세공구조를 발달시킨 것으로 판단되었다.

2. 탄소 충전제/PVdF의 복합재 코팅막의 전기전도도 값은 0.65~13.5 S/cm 사이에 분포하였고, 충전제 자체만의 전기전도도 값보다 수배 낮은 전도도값을 보였으며, 복합재의 전기전도도는 충전제의 전기전도도에 비례하는 경향을 나타냈다.

3. 탄소나노섬유와 카본블랙의 고분자 복합재 코팅막에서, 각각의 탄소 충전제에 따라 최고의 전기전도도 값을 나타내는 PVdF/NMP 용액의 농도와 충전제의 함량이 달랐다. Hiblack 41Y에서는 PVdF 5 wt.%에서 충전제/matrix 비가 0.4일 때 가장 높은 4.7 S/cm의 전기전도도값을 얻었으며, KE300J와 KE600J는 PVdF 7 wt.% 농도에서 충전제/matrix 비가 0.3일 때 가장 높은 전기전도도 값인 12.17과 13.50 S/cm의 값을 각각 얻었다. 탄소나노섬유는 PVdF 농도가 7 wt.%, 충전제/matrix 비가 0.4일 때인 최적 조건에서 0.6 S/cm의 가장 낮은 복합재 전도도를 보였는데, 이는 탄소나노섬유가 큰 직경을 가짐

으로서 고분자 매트릭스내에서의 분산과 접촉이 용이 하지 않았기 때문이라고 판단되었다.

4. 제조된 복합재 코팅막의 전기적 특성은 사용된 도전성 충전제의 입자경과 비표면적 및 결정구조 등 물리적 특성치에 영향을 받고, 이러한 물성은 충전제의 제조 과정에 따라 달라지며, 활성화 및 흑연화와 같은 후 처리 과정을 통하여 개선된다는 것을 알 수 있었다. 사용한 탄소 충전제 중 KE600J가 PVdF matrix 내에서 가장 우수한 전기전도성을 나타내었는데, 이것은 활성화 및 흑연화의 후 처리 과정을 통하여 개선된 결정화도 및 세공구조 때문인 것으로 설명할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 특정연구개발 사업 위탁연구비의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

1. E. Fitzer, "Carbon fibers and their composites" *Springer*, Berlin (1985).
2. E. Papirer, R. Lacroix, and J.-B. Donnet, *Carbon*, **34**, 1521(1996).
3. H. S. Song, MS Dissertation, Myongji Univ., Yongin (2001).
4. N. M. Rodriguez, A. Chambers, and R. T. K. Baker, *Langmuir*, **11**, 3862 (1995).
5. P. E. Anderson and N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, **14**, 2912 (1999).
6. B. O. Lee, W. J. Woo, and M. S. Kim, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 114 (2001).
7. J. H. Sinfelt, J. L. Carter, and D. J. C. Yates, *J. Catalysis*, **24**, 283 (1972).
8. M. S. Kim, B. O. Lee, W. J. Woo, and K. H. An, *Polymer*, **25**, 367 (2001).
9. H. Maesh, E. A. Heintz, and F. R. Reinoso, "Introduction to Carbon Technologies" *Alicante*, Spain (1997).
10. M. Kruk, Z. Li, and M. Jaroniec, *Langmuir* **15**, 1435 (1999).
11. R. W. A. Franco, J. P. Donoso, C. J. Magon, C. B. Rodella, A. O. Florentino, M. J. Saeki, J. M. Pernaut, and A. L. de Oliverira, *Solid State Ionics*, **113**, 149 (1998).
12. M. Sumita, K. Sakata, Y. Hayakawa, S. Asai, K. Miyasaka, and M. Tanemura, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 134 (1993).
13. M. Reghu, C. Yoon, C. Yang, D. Moses, A. Heeger, and Y. Cao, *Macromolecules*, **26**, 7245 (1993).
14. F. Gubbles, S. Blacher, E. Vanlathem, R. Jerome, R. Deltour, F. Brouers, and P. Teyssie, *Macromolecules*, **28**, 1599 (1995).
15. M. A. Knackstedt and A. P. Roberts, *Macromolecules*, **29**, 1369 (1996).
16. K. P. Sau, T. K. Chaki, and D. Khastgir, *Appl. Polym. Sci.*, **71**, 887 (1999).