

PVC-Ni 복합재의 전기적·기계적 성질에 미치는 Titanate Coupling Agent의 영향

文卓珍·李美環·金善浩*

고려대학교 공과대학 재료공학과

*국립 공업 시험원

(1984. 12. 17 접수)

The Effect of Titanate Coupling Agents on the Electrical and Mechanical Properties of PVC-Ni Composite Systems

Tak Jin Moon, Mi Kyung Lee and Sun Ho Kim*

Department of Materials Science, Korea University, Seoul 132, Korea

*NIRI

(Received December 17, 1984)

요 약 충전제의 함량, titanate계 coupling agent의 종류, 처리량에 따른 PVC-Ni 복합재의 전기적·기계적 성질을 연구하였다. coupling agent 처리에 의해 충전제의 분산상태가 양호해지고, 충전제 표면의 불순물이 대체되어 복합재의 전기저항은 감소되며 기계적 성질들은 향상되나 과량의 coupling agent의 처리는 이들 효과를 상쇄함을 보였다.

ABSTRACT The effect of titanate coupling agents on the electrical and mechanical properties of conductive poly(vinyl chloride)-nickel composite was studied as functions of filler concentration, the variation of the amount of titanate coupling agents and the type of titanate coupling agents.

It was found that the electrical and mechanical properties of PVC-Ni system were improved by the treatment of titanate coupling agents, but the excessive use of titanate coupling agents influenced to give worse properties.

1. 서 론

1940년대에 고분자 고유의 낮은 비중, 가공성 등의 특성을 기초로 이에 전도성을 부여하는 충전제를 첨가하여 전도성 고분자 복합재료가 개발되었다. 이 재료는 discharging static electricity, electrical shielding, heat conduction 등의 용도에 사용이 가능하여 특히 전자기파 방해(Electromagnetic Interference)의 shielding이 필요하게 됨에 따라 이의 개발과 발전이 시급한 분야이다.¹

전도성을 부여하는 충전재로는 주로 carbon

black이 사용되어 왔는데,^{2,3} 1960년대 중반부터 기계적·전기적 특성이 좋고 외관상 미려한 금속을 사용하는 연구가 시작되어 1966년 Gurland⁴는 bakelite와 은분말을 사용한 복합재료에서 은의 부피비가 35~40%에서 재료의 전기저항이 $10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ 로 급격히 감소한다고 발표하였다. 또한 Turner⁵, Kusy⁶ 등은 복합재료의 전기전도도는 고분자 matrix와 금속입자의 크기 비가 클수록 증가함을 발견하고 금속입자의 segregated network 형성에 의해 전도가 일어난다는 전도 mechanism을 제시하였다.

전도입자가 첨가된 고분자 복합재의 전도성에

대해서는 Gurland⁴가 particle contact, contiguity의 개념으로 설명하였으며, Sherman⁷, Sichel⁸ 등은 percolation, thermally activated quantum mechanical tunneling으로 설명하였다.

충진제가 첨가된 복합재의 기계적 성질에 관해서는 1956년 Kerner⁹가 거의 구형이며 고분자 matrix에 비해 modulus가 매우 큰 충진제가 첨가된 경우의 relative shear modulus에 관한 이론식을 제시하였으며, Lewis¹⁰, Alter¹¹ 등은 충진제 입자크기가 복합재의 기계적 성질에 미치는 영향을 연구하여 입자의 크기가 작을수록 기계적 성질이 우수함을 밝혔다.

한편, 1960년대 초부터 mineral 충진제를 사용하는 reinforced plastic 분야에서 고분자 matrix와 충진제간의 adhesion을 좋게하고 복합재의 기계적 성질, chemical resistance를 향상시키기 위해 silane coupling agent가 연구되기 시작하였으며 1970년대에 들어서면서 titanate계통의 coupling agent가 등장하여 더욱 다양한 고분자와 충진제에 사용이 가능하며 기계적·유성학적 성질에 좋은 효과가 있음이 밝혀지고 있다.¹²⁻¹⁸

1983년 중반에 Monte와 Sugeran¹⁹은 전도성 복합재에서 titanate coupling agent의 영향을 연구하여 양호한 분산, toughness 증가, 가공성 향상, 전도성 상승등의 일반적 효과가 있다고 하였다.

본 실험에서는 전도성을 제공하는 충진제로 nickel 분말을 사용하여 금속입자와 titanate coupling agent의 반응을 고찰하고, 복합재의 전기적·기계적 성질과 severe environment에서의 resistance 등에 미치는 titanate coupling agent의 영향, coupling agent 처리량, 종류에 따른 변화 등 PVC-Ni 복합재에서의 titanate coupling agent의 전반적인 효과를 검토해 보고자 한다.

2. 실험

2.1. 재 료

본 실험에서 사용한 고분자 matrix는 poly(vinyl chloride) (한국 플라스틱, p-1700)으로 밀도 1.38g/cm³, glass transition temperature 81°C이며 평균 입자직경은 165 μ m였다. nickel

분말은 일본의 Junsei Chemical Co. Lot No. 4H 1221로 몇개의 입자가 모여 대체로 구형을 이루고 있었다. 밀도는 8.90g/cm³, 전기저항 7.6 $\times 10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$ 이며 직경 38~75 μ m의 크기를 가진 입자만을 선택하였다.

Coupling Agent로는 KENRICH Petrochemical의 titanate계통으로 다음의 4종류를 사용하였다.

KR38S; isopropyl, tri(dioctyl pyrophosphato) titanate

KR-44; isopropyl, tri(N-ethylamino-ethylamino) titanate

KR238S; di(dioctyl pyrophosphato) ethylene titanate

KRTTS; isopropyl, triisostearoyl titanate

2.2. 충진제의 처리

KR38S, KR238S, KRTTS는 toluene에, KR44는 isopropyl alcohol에 1%용액으로 녹여 이에 nickel을 침지시켜 실온에서 반응시킨다. 진공 건조로를 이용하여 용매를 휘발시킨 후 110°C에서 1시간 condensation시켰다.

2.3. 복합재의 제조

적량의 PVC와 nickel을 평량하고 Ba-stearate, Cd-stearate 1phr씩 첨가하여 handmixing한 후, two-roll mill(Toyoseiki seisakusho, Ltd., Japan)을 이용하여 170°C에서 15분간 milling하고, press(Toyoseiki seisakusho, Ltd.)로 170°C에서 10분간 100kg/cm³의 압력으로 압축성형하여 220 \times 220 \times 2mm의 판으로 만들었다.

2.4. 측 정

(1) 현미경 관찰

Scanning Electron Microscope (AKASHI, Japan, ISI-DS 130)을 이용하여 nickel분말과 복합재내에서의 상태를 검토하고, Inverted Metallurgical Microscope (Olympus, Japan, Model PME)를 이용하여 nickel의 분산상태를 살펴보았다.

(2) Kevex 분석

SEM과 이에 부착된 Kevex 분석기 (HITASHI S-570 series, Kevex system 7700)를 이용하여 nickel 표면의 titanate coupling agent 존재를 확

인하여 보았다.

(3) 점도 측정

순수한 nickel과 KR38S를 처리한 nickel을 silicone oil에 분산시켜 Brookfield Viscometer (Brookfield Engineering Lab. Model LVT)를 이용하여 점도를 측정하였다.

(4) 전기 저항

plastic sample cutting machine (Yasuda seiki seisakusho, Ltd., Japan, No. 189-PAL)을 이용하여 직경 1cm인 cylinder형으로 시편을 준비하여 양면을 polishing 한 후 은전극(德力化學, Japan, p-255)을 칠하였다. 저항이 높은 시편은 Electrometer (Keithley 610C. Solid State Electrometer, USA)를 사용하였고, 낮은 저항의 시편은 Universal Bridge (Meguro Electric, Japan, Model MZ827)를 사용하여 측정하였다.

(5) 인장 실험

너비 10cm 정도의 dumbell형으로 시편을 준비하여 Instron Universal Testing Machine (Instron, Model 1120)을 이용하여 실험하였다. crosshead speed는 5mm/min으로 하였다.

(6) 충격 강도 실험

JIS K-7110에 의하여 bar형으로 준비하여 notch를 주지않고 측정하였다. 기기로는 Impact Tester (Y. S. S. Tester: Yasuda seiki seisakusho, Ltd., Item No. 66)을 이용하였다.

(7) 경도 실험

시편의 양면을 고르게 polishing하여 Rockwell Hardness Tester (Acco Wilson Instrument, Model DT), R Scale로 측정하였다.

(8) Dynamic Test

길이 65mm, 너비 12.7mm의 bar형의 시편을 준비하여 Dynamic Spectrometer (Rheometric Inc., RDS 7700)의 torsion-rectangular, rate sweep을 이용하여 0.5% strain하에서 frequency 0.1rad/sec에서 100까지 측정하여 dynamic storage modulus 값을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

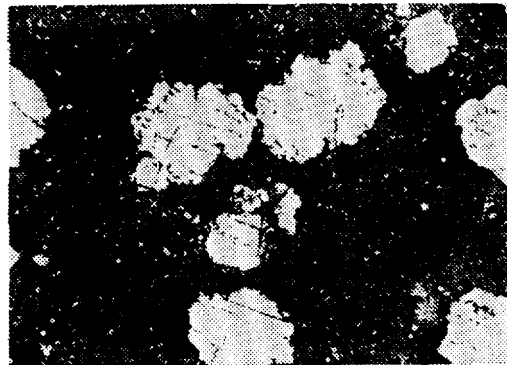
3.1. 분 산

Fig. 1. (a)는 순수한 Ni을, (b)는 KR38S를

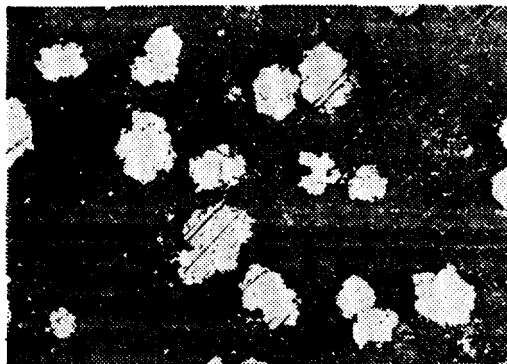
0.5phf 처리한 Ni을 부피비로 12% 첨가한 PVC-Ni 복합체의 표면사진이다. KR 38S로 처리했을 때 집합되어 있던 Ni입자가 좀 더 작은 입자로 존재함을 볼 수 있었다. 이는 coupling agent가 Ni표면에 있는 수분을 대체하고 Ni과 PVC의 compatibility를 향상시켜 경계면의 air void를 제거하기 때문이다.

3.2. Kevex 분석

순수한 Ni의 분석 결과 Ni과 은, 크롬, 알루미늄



(a) Pure Nickel in Composite (x 130)



(b) Treated Nickel in Composite (x 130)

Fig. 1. Photographs of PVC-12V/O Ni composites by optical microscope.

Table 1. Viscosity of silicone oil-nickel systems

Silicon Oil (gr)	50	50	50	50	50	50
Nickel		65	65	65	65	65
KR38S			0.25*0.25¥	0.5¥	1.0¥	
Brookfield Viscosity 20°C(CPS)	1000	1300	1200	1263	1250	1163

*Drying without filtering. ¥ Drying after filtering.

미늄이 소량 검출되었으나 KR38S로 처리한 Ni에서는 이들에 KR38S의 구성 원소인 titanium과 phosphate의 peak가 나타났으므로 Ni표면에 KR38S가 존재함을 알 수 있었다.

3.3. 점도

점도를 측정할 data를 Table 1에 실었다. Ni의 비중이 매우 높아 점도 측정 도중 쉽게 침전되며 Ni첨가에 따른 silicone oil의 점도 차이가 크지 않아서 coupling agent 처리에 따른 변화는 뚜렷하지 못하였다. KR38S를 처리하여 그대로 건조시킨 것 보다 여과하여 건조한 것의 점도가 높은 것으로 보아 Ni에 반응하는 coupling agent의 양은 처리량의 일부인 듯 하다.

3.4. 전기 저항

Ni의 부피비에 대한 PVC-Ni 복합재의 전기 저항을 Fig. 2에 도시하였다. 25%까지는 Ni의 첨가가 전기 저항에 거의 변화를 주지 않다가 28%에서 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 34%에서 $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 급격히 감소하였다. 30% 이하에서는 KR38S를 0.5 phf 처리한 Ni을 사용했을 때 순수한 Ni의 경우보다 복합재의 전기저항의 감소가 측정되나 30%

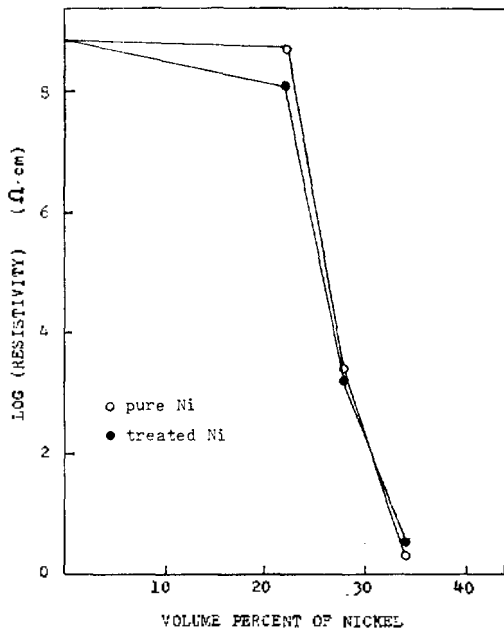


Fig. 2 The effect of volume percent of nickel on the electrical resistivity of PVC/Ni composite.

이상에서는 변화가 거의 없었다.

앞에서 coupling agent를 처리한 Ni이 순수한 Ni보다 복합재내에서 작은 크기의 입자로 존재함을 보였다. Sircar와 Lamond²⁰등에 따르면 입자크기가 감소할수록 입자간의 gap width가 감소하며 일정량의 Ni이 첨가되었을 때 입자크기가 작을수록 입자의 갯수가 많아지므로 coupling agent의 처리는 복합재의 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 또한 titanate coupling agent는 충전제에 처리될 때 전도성이 없는 공기나 수분을 대체하므로 전도도 증가에 이바지하게 된다. 그러나 과다한 양이 처리되어 반응하지 못하고 존재하는 free titanate는 복합재 제조도중 gassing을 일으켜 전도를 방해하게 된다.

Coupling agent는 Ni에 대하여 0.5 phf씩 일정량 처리되었으므로 Ni의 첨가량이 많아 질수록 free titanate에 의한 전도 감소 효과가 입자 크기의 감소, 전도 방해 물질 제거등의 전도도 증대 효과를 증가하게 되므로, 34% Ni이 첨가된 복합재에서 KR38S가 처리되었을 때 전기 전도도가 도리어 감소하는 결과를 가져오게 된다고 여겨진다. 이와 같은 해석은 Fig. 3의 KR38S 처리량에 따른 PVC-34% Ni 시편의 전기 저항 결과로부터 확인된다.

Charles의 특허^{21, 22}등 다른 연구 논문의 결과들과 비교해 보면 사용한 Ni의 입자크기가 비교적 커서 coupling agent와의 반응정도가 낮으므로 free titanate에 의한 전도방해 효과를 제거하려면 0.5phf 이하의 처리가 바람직하다는 결론이다.

KR238S, KR44, KRTTS도 KR38S와 거의 같은 결과를 보였다.

3.5. 기계적 성질

Fig. 4에 Ni첨가에 따른 PVC-Ni 복합재의 인장강도를 나타내었다. Ni이 첨가됨에 따라 인장강도는 계속 감소하여 34%에 이르면 PVC matrix의 절반 정도에 이르렀고, coupling agent 처리 효과는 대체적으로 크게 나타나지 않았다.

인장강도에 미치는 coupling agent의 효과를 고려해 보면 입자 크기의 감소로 응력집중이 적어지며, 충전제와 고분자 matrix 사이의 compa-

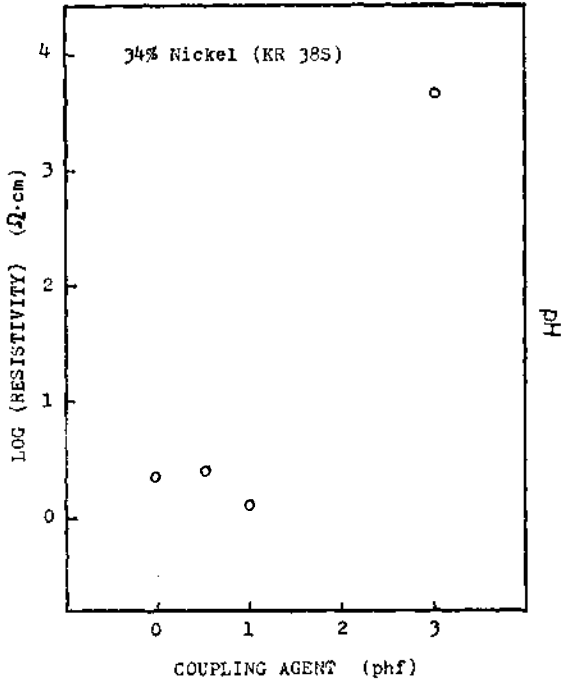


Fig. 3 The effect of the amounts of coupling agents on the electrical resistivity of PVC-34% Ni composite.

tibility 증대에 의해 복합체에 air void 형성이 감소하여 나타나는 강도증대 효과가 있다. 또한 복합체 제조시 PVC와 coupling agent가 entanglement되어 matrix 자체의 강화도 기대된다. 그러나 coupling agent 처리가 파잉되어 생기는 free titanate는 복합체 제조시 gassing을 일으키고 plasticizer나 lubricant로 작용하여 복합체의 인장강도를 감소시키게 된다. 0.5phf의 KR38S가 처리된 PVC-Ni 복합체에서는 이들의 효과가 서로 상쇄되어 큰 차이가 나타나지 않는 듯하다.

또한 Fig. 4에는 복합체를 열처리했을때의 인장강도 변화를 도시하였다. 110°C에서 48시간 동안 열처리하면 시편의 인장강도는 20%정도 증가한다. 이는 열처리에 의해 Ni과 PVC 사이의 경계에 존재하는 내부 응력이 제거되어 복합체가 좀 더 안정한 상태에 있게되기 때문이다. 그런데 Ni의 첨가량이 증가할수록 강도의 증가 폭이 감소하는 것으로 보아 경계에서의 내부 응력 제거보다는 matrix의 강화가 인장강도 증대의 주요 원인인 것 같다. 이 때에도 coupling

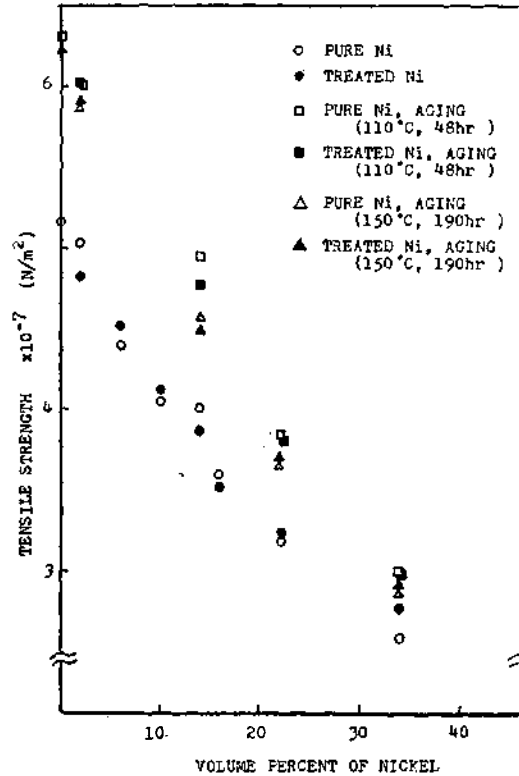


Fig. 4. The effect of the volume percent of nickel on the tensile strength of PVC/Ni composite.

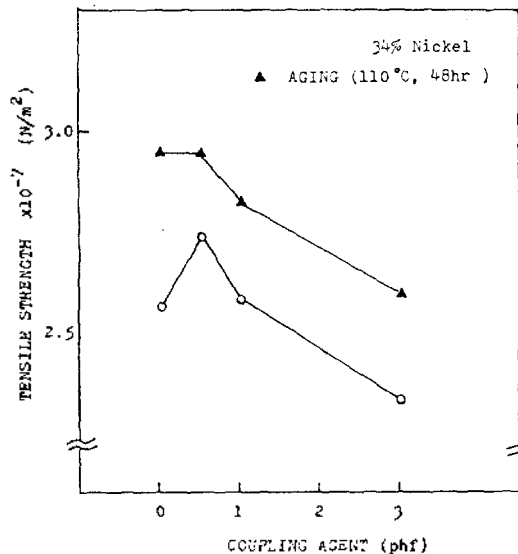


Fig. 5. The effect of the amounts of coupling agents on the tensile strength of PVC-34% Ni composite.

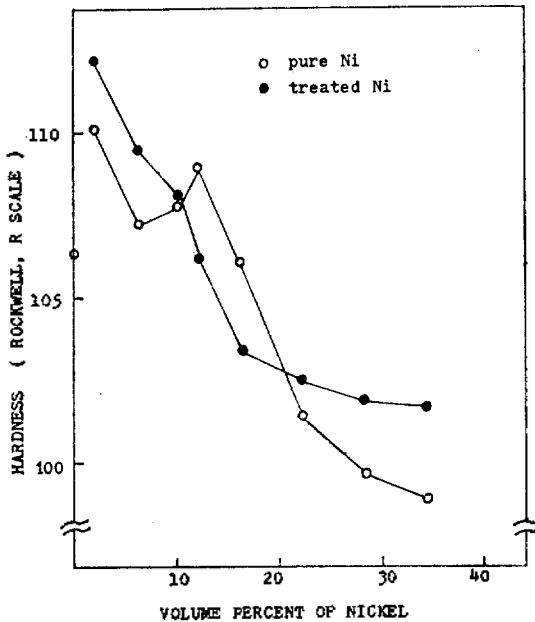


Fig. 6. The effect of volume percent of nickel on the rockwell hardness of PVC/Ni composite.

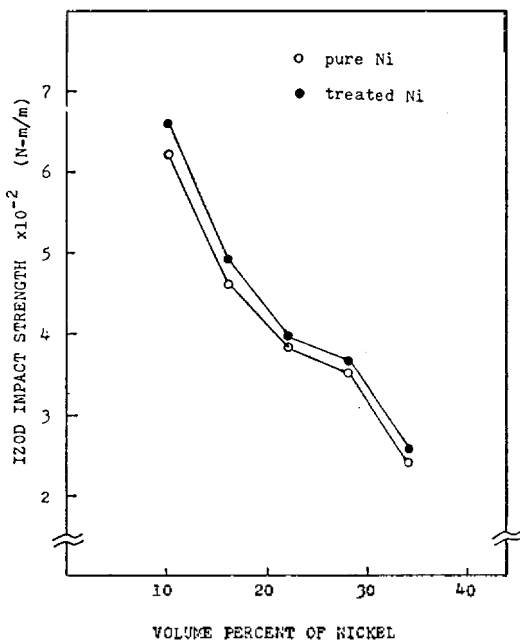


Fig. 7. The effect of volume percent of nickel on the impact strength of PVC/Ni composite.

agent 처리에 따른 차이는 크지 않았다.

150°C에서 190시간 열처리했을 때는 110°C에서 48시간 동안 열처리한 것 보다 인장강도가 감소하고 있었다. 높은 온도, 오랜 시간의 열처리가 severe environment로 작용하여 복합재가 노화되기 시작하였다고 여겨진다. 이 때에는 Ni의 첨가 전 범위에 걸쳐 KR38S를 처리했을 때 순수한 Ni을 사용했을 때보다 큰 강도를 나타내었다.

Fig. 5는 PVC-34% Ni 복합재에서 KR38S 처리량에 따른 인장강도값을 나타낸 것이다. 0.5 phf 처리했을 때는 처리하지 않은 Ni을 사용했을 때보다 7% 정도 증가하나 그 이상 처리되면 다시 감소하여 3phf에 이르면 처리하지 않았을 때보다 낮은 강도를 보였다. 110°C에서 48시간 열처리 한 시편도 coupling agent 처리량이 0.5 phf를 넘으면 강도가 다시 감소하고 있다.

KR 238S, KR44, KRTTS를 처리했을 때의 인장강도는 KR 38S와 같은 정도의 증가 효과가 나타났으며 열처리에 의한 변화도 비슷한 경향이였다.

KR 38S를 0.5phf 처리한 Ni과 순수한 Ni을 사용했을 때 복합재의 경도를 Fig. 6에 나타내었다. 고분자 matrix에 Ni이 첨가되면 경도는 크게 증가하나 첨가량이 증가하게 되면 다시 감소하며, 20% 이상의 Ni이 첨가되었을 때 급격한 경도의 감소가 coupling agent 처리에 의해 둔화되는 현상이 두드러졌다.

Fig. 7.에 Ni첨가에 따른 충격 강도를 표시하였다. 시편의 두께가 얇아 notch를 주지 않았으므로 10% 이하의 Ni이 첨가된 시편은 파괴되지 않았다. Ni이 첨가됨에 따라 충격 강도는 점차 감소하며 KR38S를 0.5phf 처리했을 때 대체적으로 순수한 Ni을 사용했을 때보다 큰 값을 나타내었다. Titanate coupling agent의 organic backbone group이 PVC의 사슬과 entanglement되어 충격강도 증가에 기여하기 때문이다.

Fig. 8에 coupling agent 처리량에 따른 PVC-34% Ni 복합재의 충격 강도를 도시하였다. 1phf까지는 처리량 증가에 따라 증가하나 처리량이 더욱 증가하면 감소하는 경향을 보였다. 이로써

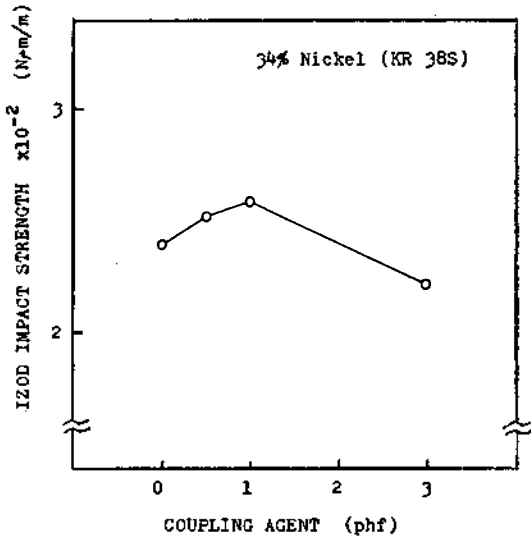


Fig. 8. The effect of the amounts of coupling agent on the impact strength of PVC-34% Ni composite.

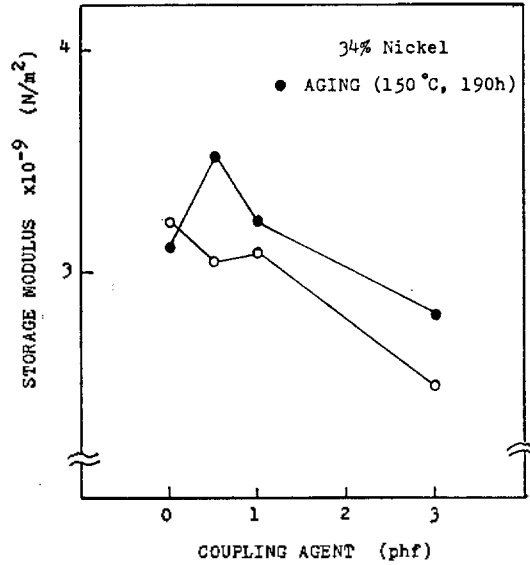


Fig. 10. The effect of the amounts of coupling agents on the dynamic storage modulus of the PVC-34% Ni composite.

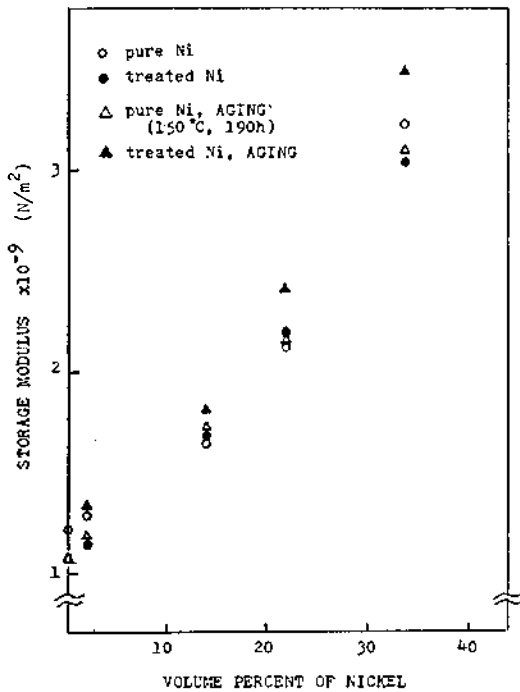


Fig. 9. The effect of the volume percent of nickel on the dynamic storage modulus of PVC/Ni composite.

KR38S coupling agent가 PVC matrix와 반응하여 충격 강도를 증가시키는 효과는 한정되어 있으며, 과다한량이 첨가되면 도리어 강도를 감소시키는 효과를 나타내게 된다.

KR 238S, KR 44, KRTTS도 KR38S와 같이 복합체의 충격 강도를 증대시켰다.

Fig. 9에 Ni 첨가에 따른 PVC-Ni 복합체의 dynamic storage modulus 값을 도시하였다. Ni의 첨가에 따라 modulus는 계속 증가하였는데 이는 Kerner가 거의 구형이며 고분자 matrix에 비해 modulus 값이 매우 큰 고체 충전제를 첨가했을 때를 가정하여 세운 식과 잘 일치하고 있다.

Fig. 9에는 150°C에서 190시간 열처리한 후의 modulus 값도 나타내었다. Ni이 첨가되지 않은 PVC matrix는 이 열처리에 의해 7% 정도의 modulus 감소를 보이며 Ni의 첨가량이 10% 이하에서는 같은 경향이였다. KR 38S를 0.5phf 처리했을 때는 전 Ni 첨가 구간에서 열처리에 의해 modulus 값이 증가하는 경향이 뚜렷하였다. 앞에서와 같이 Ni과 PVC의 compatibility 증대, PVC-coupling agent 상호 작용에 의한 modulus

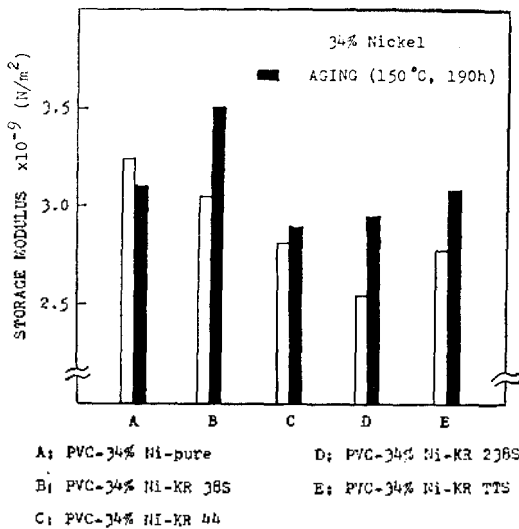


Fig. 11 The effect of the kinds of coupling agents on the dynamic storage modulus of the PVC-34% Ni composite.

증대 효과와 미반응 coupling agent에 의한 감소효과가 서로 관련되어 나타나는 결과이며, 열처리에 의해 coupling agent의 반응성이 향상됨을 알 수 있었다.

Fig. 11에 coupling agent 처리량에 따른 modulus 값을 나타내었다. 처리량이 증가함에 따라 복합재의 modulus는 계속 감소하였으며, 150°C 190시간의 열처리 후에는 순수한 Ni을 사용했을 때는 modulus가 감소하나 KR38S가 처리되면 더 큰 값을 나타내었다.

Fig. 11에 PVC-34% Ni 복합재의 dynamic storage modulus에 미치는 몇가지 titanate coupling agent의 효과를 비교하였다. 0.5 phf가 처리됨에 따라 KR 238S, KR 44, KRTTS 모두 KR 38S와 같이 modulus를 감소시켰으며, 열처리 후에는 순수한 Ni의 경우에는 modulus가 감소하나 coupling agent가 처리되면 modulus값이 다소 증가함을 보였다.

4. 결 론

1. Titanate coupling agent가 처리됨에 따라 Ni의 deagglomeration이 증대되며, 분산 상태가 향상되었다.

2. Nickel 분말이 34부피 % 첨가되면 PVC-Ni 복합재의 전기저항이 10Ω·cm까지 감소하였다. Coupling Agent가 처리되면 전기저항이 감소하는 효과가 있으나 처리량이 과다하면 도리어 증가함을 나타내었다. 그러므로 본 PVC-Ni 복합재에서는 0.5phf 이하의 처리가 바람직하다.

3. PVC-Ni 복합재의 기계적 성질들은 coupling agent가 처리됨에 따라 대체적으로 향상되나 역시 처리량이 0.5phf를 넘으면 다시 감소하였고, severe environment에서의 강도 감소를 억제하는 효과가 있었다.

4. Titanate coupling agent가 처리됨에 따라 점도가 감소하므로 가공성 향상을 기대할 수 있으나 충전제의 전처리에 의해 반응시킬 때는 효과가 크지 않다. 가공성 향상을 위해서는 coupling agent를 많이 처리할 수록 좋으나 과량의 처리는 다른 물성에 나쁜 효과를 미치므로 충전제의 표면적과 반응성, 원하는 특성등을 고려한 적당량의 처리가 가장 중요한 문제라 여겨진다.

참 고 문 헌

1. L. Nicodemo, L. Nicolais, G. Romeo and E. Scafora, *Polym. Eng. Sci.*, **18**(4), 293 (1978).
2. D. Edgar, *U. S. Patent*, 2,386,089 (Oct. 2, 1945).
3. M. Narkis, A. Ram and F. Flashner, *Polym. Eng. Sci.*, **18**(8), 649 (1978).
4. J. Gurland, *Trans. Met. Soc., AIME*, **236**, 642 (1966).
5. A. Malliaris and D. T. Turner, *J. Appli. phys.*, **42**(2), 614 (1971).
6. R. D. Kusy and D. T. Turner, *J. Appli Polym. Sci.*, **17**, 1631 (1973).
7. R. D. Sherman, L. M. Middleman and S. M. Jacobs, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 36 (1983).
8. E. K. Sichel, J. I. Gifflemon, and Ping Sheng, *America. Phys. Soc.*, **18**(10), 5712 (1978).
9. E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.*, **B69**, 808 (1956).
10. G. Landon, G. Lewis, and G. F. Boden, *J. Mater. Sci.*, **12**, 1605 (1977).
11. H. Alter, *J. Appli. Polym. Sci.*, **9**, 525 (1966).
12. "Titanate Coupling Agents for filled Plastics" KENRICH Petrochemical Co.

13. S. Sterman and J.G. Marsden, *Modern Plastics*, 125 (6, 1963).
14. C. D. Han, T. Van Den Weghe, D. Shete, and J. R. Haw, *Polym. Eng. Sci.*, 21(4), 196 (1981).
15. N. H. Sung, A. Kaul, I. Chin, and C. S. P. Sung, *Polym. Eng. Sci.*, 22(10), 637 (1982).
16. M. E. Schrader, "Interfaces in polymer matrix composites," Chap. 4 "Composite Materials," Vol. 6
17. L. H. Lee, *J. Colloid Interf. Sci.*, 27, 751 (1968).
18. B. D. Favis, L. P. Blanchard, J. Leonard, and R. E. prud'homme, *J. Appli. Polym. Sci.*, 28, 1234 (1983).
19. S. J. Monte and J. Sugerman, "The use of Titanate Coupling Agents in Conductive Composite," 55th annual meeting of the Society of Rheology (10, 1983).
20. A. E. Sircar and T. G. Lamond, *Rubber Chem. Technol.* 46, 178(1973).
21. Herold Charles, "Electroconductive olymer composites and new materials found useful in their preparation U.S. Patent, No. 4, 374, 760 (Feb. 22, 1983).
22. *J. P. Patent*, No. 57, 149, 356 Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.