

graphite를 대신해 acetylene black과 도전성 carbon black을 사용한 도전성 고무가 개발, 고압 cable의 코로나방전을 막는 전선 피복재, 렌트겐 도체로 사용하게 되면서 도전성 고무도 주목을 받는 소재가 되었다. 그후 1930년에 Dunlop사가 항공기용 타이어의 이·착륙시, 정전방지 대책으로 acetylene black을 사용한 것을 기점으로해서, 외과 수술시에 사용되어지는 의료용 고무제품, 가연성 분체, 가스, 연료 및 유기용제 접촉시 쓰이는 벨트, 호스, 롤이나 고무 인포등이 정전기 불꽃발생을 일으키는 것을 억제하는 목적으로 사용

되면서 고무가 널리 보급 되었다.

또한, 전기음향부품의 잡음방지나 면상발열체, 정전억제를 등과 같은 도전성 고무의 기능을 이용한 고무 부품의 사용증가 및 근래에는 전자의 발전과 함께 고무스위치, 접점 고무, 가압센서, 착화 전선심재, 전자파차폐재 등으로의 이용이 눈에 띄게 광범위해져서 하이테크제품의 기초를 담당하고 있는 고기능 부품으로서의 위치를 구축해 가고 있다. 현재 사용되고 있는 주된 도전성 고무 및 수지제품의 실용례를 표1에 나타냈다.

표 1. 導電性 고무와 樹脂 製品의 實用例

Class	Resistivity (Ω-cm)	Applications	Matrix	Conductive fillers
Antistatic materials	10 ⁷ -10 ⁸	Static memory papers photo sensitive paper and films	Paints	Metallic oxides, Conductive Polymer
	10 ⁴ -10 ⁷	Antistatic case or sheet (IC container)	PVC, ABS, PS, PP, PE	Carbon black
		Antistatic belt, roll, hose tape, etc. Anti-explosion cable	Elastomers	Carbon black
Conductive materials	10 ⁰ -10 ⁴	Panel heater	PVC, EVA, etc.	Carbon black or metallic powder
		CV cable conductive layer	EVA, EEA, PE, etc.	Carbon black
		EMI(Electro Magnetic Interference)	Plastics or elastomers	Carbon black and metals
		Antistatic cases for IC parts	Plastics	Carbon
Extra conductive materials	10 ⁻³ -10 ⁰	Conductive paints & adhesive printing circulate	Plastics	Silver, Cu, Ni, carbon black
		Connectors	Silicone rubber	Silver or carbon black

3. 도전성 고무의 제조방법

고무의 특징은 높은 유연성, 탄성, 진동흡수성, 쉘, 경량, 재가공성 등으로 비교적 안정된 소재라 할 수 있다. 그러나, 일반 가황고무는 전기절연성을 갖고 있기 때문에 도전성 고무의 특성을 첨가시켜 실제에 적용시킨 최종제품을 얻기위 해서는 도전성부여충전제의 선택은 물론, 그 배합, 가공방법 또 제품의 광범위한 요소등에 대해 깊게 고려할 필요가 있다. 도전성 고무의 개발시 고려해야 할 주요인을 그림1에 나타냈고 본 절에서는 도전성 충전제의 특성, 가공인자등에 대한 개요를 서술하겠다.

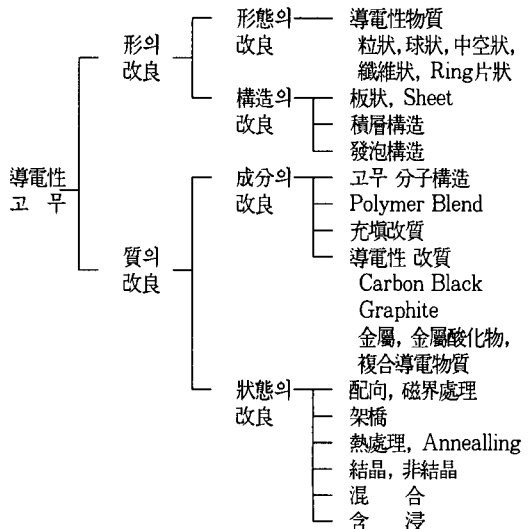


그림 1. 導電性 고무의 開發要因

3.1 도전성 첨가 충전제

현재, 사용되고 있는 도전성 충전제 카본계와 금속계, 크게 두가지로 분류되며, 그 대표적인 것을 표2로 나타냈다. 카본계의 도전성 충전제는 예전부터 도전성 고무에 사용되어 온 가장 알려진 충전제이다.

표 2. 각종 도전성 부여제

계통	분류	종류	특징
Carbon계	Carbon Black	Acetylene Black Thermal Black Channel Black	고순도, 분산성 양호 고도전성 저도전성, 저가 저도전성, 입자착색용 흑색한정
	Carbon Fiber	PAN계 Pitch계	도전성 양호, 고가, 가공성 문제 PAN보다 저도전성, 저가
	Graphite	천연 Graphite 인공 Graphite	산지에 따라 변동, 미세분말화가 어려움
금속계	금속미분말 금속산화물	Au,Ag,Cu,Ni합금의 ZnO,SnO2, InO2O3,(Cui)	산화변질 문제, 고가의 Au,Ag, 유색화가 가능, 도전성이 약함.
	금속 Flake 금속섬유	Al Al,Ni,Stainless	
기타	Glass bead, 섬유 Carbon	금속표면 Coat 금속도금	가공시 변질 문제

carbon계도 입자상의 carbon black과 탄소섬유계로 분류되는데 입자상 carbon black은 도전성의 첨가뿐만 아니라 가황 고무에 대해 물리적 강도, 피로특성과 내구성을 향상시키는 효과도 갖는다.

게다가 매우 안전하고 싼 가격이어서 도전성 고무로의 충전제로서도 매우 적합하다.

도전성 충전제로서 예전부터 actylene black과 오일을 원료로 한 파네스계의 도전성 carbon black이 사용되어져 왔지만 근래는 케치온 EC나 바르칸 XC-72로 대표되는 도전성 효과가 큰 파네스계 도전성 carbon이 시판되어 종류도 많아지고 있으며 가격이 싼 한편, 사용하기 쉬운 도전성 첨가제로서의 위치를 굳혀가고 있다.

이러한, 도전성 carbon black에 요구되는 기본적인 특성은 다음과 같다.

1) 구조가 상당히 발달해야 한다.

2) 입자가 작다.

3) 표면적이 크다.(작은 구멍이 많다.)

4) 표면에 전자를 포착하는 불순물이 적다.

5) graphite화가 순조롭다.

한편, 금속계의 도전성 충전제로서는 금, 백금, 은, 니켈등을 미분화한 것과 flake 백상으로한 것, 금속섬유상으로 가공한 것등이 사용되지만 금, 백금, 은등의 귀금속은 안정성이 뛰어난 고가품이어서, 도료등의 특수한 용도에 한정되며, 동이나 니켈계도 비교적 싼 가격적인 반면 염화에 의한 도전성 저하의 결점이 있어 사용분야가 역시 제한되어 있다.

carbon black계 충전제의 또 다른 문제점은, 제품의 색이 흑색으로 한정된다고 하는 점이다. 최근 시장에서는 밝은색이면서 도전성 기능을 갖는 제품을 추구하는 경우가 많아지고 있어, 이러한 경우 금속계의 충전제로 무기금속계의 것을 사용할 수 밖에 없지만, 무기계의 충전제는 가격이 싼 반면 도전성이 함유라고 하는 점에 있어서 금속계보다 떨어져 용도 분야가 제한되고 있다.

3.2 고무 및 그 외의 배합제

도전성 고무의 제조에서 기본적으로 매트릭스가 되는 폴리머의 선택이 무엇보다 중요하다. 절연체인 가황고무라도 NBR과 CR 또는 Acryl 고무와 같이 분자중에 극성 성분을 보유하는 폴리머는 전기 저항치가 비교적 낮기 때문에 높은 도전율을 얻기에 불리하다. 또한 도전성 고무의 최종 제품에 요구되어지는 전기특성 이외의 요소, 예를 들면 내연성, 내후성, 내한성, 내유성, 내약품성등, 가황고무로서의 기본적 특성도 빼놓을 수 없는 폴리머선택의 중요 포인트이다. 이들 특성에 가공마저 가미된 최적합한 폴리머를 선택해야 한다. 더우기 최근의 하이테크 시대에 부응해, 전기부품 분야에서 사용되고 있는 스위치, 센서, 점점 고무등은 내구성이 탁월한 실리콘 고무계의 것이 주류를 이루고 있다. 단, 실리콘 고무는 carbon black안에 포함된 유허분등 불순물에 의해 매우 영향을 받기 쉬우므로 충전제선택에 있어서는 acetylene black과 같은 고순도의 분산성이 뛰어난 도전성 첨가제를 선택해

야 한다.

가황고무의 배합시, 충전제 다음으로 많이 사용되는 배합제로는 연화제나 가소제가 있다. 석유계 연화제는 절연성이 높아 도전성 고무를 얻기에는 불리하나 에스테르계의 가소제가 도전성 고무를 얻기에는 유리하다. 아울러, 가소제 선택에 있어서는 내한성이나 내열성에 미치는 영향도 배려해야만 한다.

한편, 가황제에 있어서는 배합량도 소량이고 그다지 고려할 것이 없지만 가공조제시 흡습성있는 트리에틸렌 그리콜이나 트리에탄올아민을 배합하는 것이 효과적이다.

3.3 도전성 고무의 가공기술

도전성 고무의 제조에 있어 가장 중요한 인자는 앞에서 서술하였듯이 도전성 충전제의 선택과 배합, 가공기술 등이다. 도전성 첨가제의 종류는 탄소계와 금속계로 분류된다. 또 형상면에서는 입자상, 섬유상, flake상 등으로 분류되는데, 어떤 종류와 형상을 선택할까는 최종제품의 요구특성에 의해 결정된다. 그러나 통상적으로 여러가지 이유로 인하여 carbon black계의 것을 사용하는 것이 일반적이고, 배합, 가공시 배려해야할 점에 대해서는 지금부터 설명하도록 하겠다.

도전성 고무에 사용되는 고무의 종류와 도전성 충전제의 종류는 아주 많은 분야에 걸쳐있다. 따라서, 대표적인 도전성 carbon black의 충전량과 전기 특성의 관계를 그림2, 그림3으로 나타냈다.

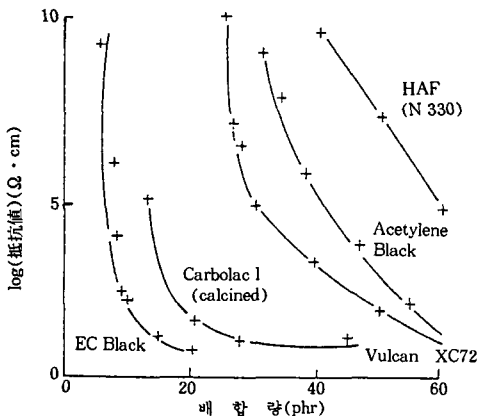


그림 2. SBR에 있어서의 도전성 carbon 충전량과 저항치

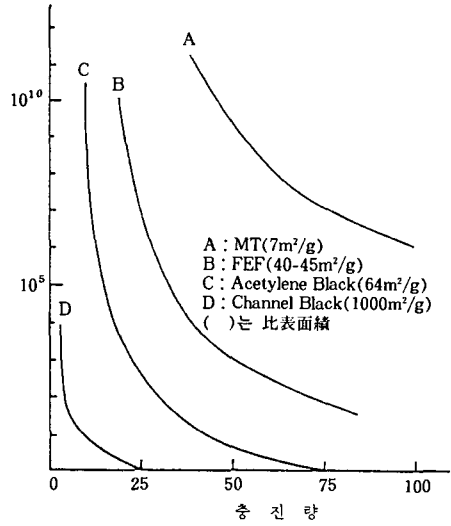


그림 3. 다양한 도전성 Carbon 충전량과 저항치 (실리콘 고무)

도전성 carbon black은 입자, 표면적 및 structure에 걸쳐 다양한 특성을 가지고 있지만, 개념적으로 보면 표면적이 큰 만큼 또는 structure가 발달되어 있을수록 도전성에 대해서는 유리하다고 할 수 있다.

도전성 carbon black을 배합해서 도전성 고무를 제조할 경우, 충전제의 종류와 첨가량 이외에 혼련조건, compound의 숙성, 성형조건 및 가황조건에 의해서도 현저한 영향을 받는다. 그 대표적인 예를 그림4에서 배합 시간이 각종 특성치에 미치는 영향에 대해 나타내고 있다.

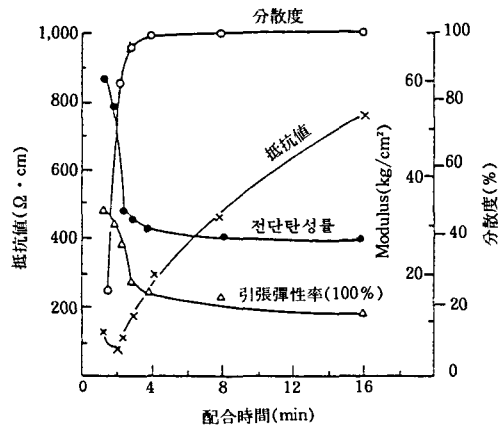


그림 4. 다양한 물성에 미치는 배합시간의 영향

carbon black 분산계의 경우는 어느 일정 시간 동안에 최저(最低)의 전기 저항치를 나타내는데, 더우기 혼련시간의 연장은 carbon structure의 파괴를 가져오는 일이 많으므로 혼련조건외의 확립은 매우 중요하다.

또, 혼련조건에 아울러 중요한 점은 가공방법이다. 가공방법이 전기 저항치에 영향을 미치는 정도는 다음과 같다. 특히 이 경향은 structure가 극도로 발달해 있는 acetylene black의 경우에 현저히 나타나므로 가공조건외의 콘트롤도 매우 중요하다.

사출성형 > 압출성형 > calendar성형 > press성형
大 ————— 小

(가공시의 영향정도)

이러한 가공시, carbon black의 structure의 파괴를 억제하는 가공을 하기 위해서는 원료고무의 점도를 낮게 하는 것, 생고무의 상태로 소련하는 것, 가소제 등에 의한 가소화등이 중요하다. 또 roll 간격이나 압연회수 compound의 저장일수등도 전기저항에 영향을 미치므로 주의할 필요가 있다.

이들의 구체적인 실례는 acetylene black의 항에서 자세히 소개하기로 하겠다.

한편, 가황조건에 의한 전기저항의 영향에 대해서는 Bulgin과 Boonstra에 의해서 보다 폭넓게 연구되어지고 있는데, 그림5에 나타난 Newton의 실험결과와 같이 가황시간과 함께 전기 저항치는 통상적으로 저하한 후 일정치가 되는 경향이 있다.

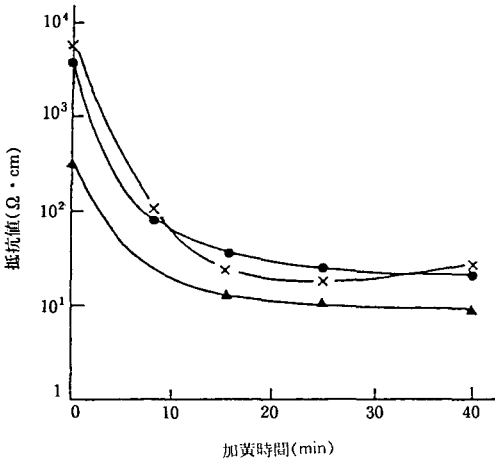


그림 5. 전기저항에 대한 가황시간의 영향

4. 복합도전성 고무의 도전성구조와 성질

carbon black이나 금속입자를 충전해 도전성 고무를 얻을 경우, 도전구조를 이해해두는 것이 큰 도움이 되므로 간단히 언급해 두도록 하겠다. carbon black을 고무로 충전했을때의 도전구조는 다음의 두가지 설이 주장되고 있다.

(1) carbon 입자가 structure를 형성, 이 연속쇄를 통해 전자가 이동한다고 하는 <도전통로설>

(2) 매트릭수에 분산된 도전성입자의 Gap을 전자가 보완한다고 하는 <톤네르 효과설>

도전성고무가 실용화된 당초는 전자의 설이 유력시 되었었지만, structure를 형성하기 힘든 carbon입자나 금속입자를 이용하여도 현저한 도전현상이 발생하고 있어, 근래에는 후자의 설이 유력시되고 있다. 어찌되었든 전자가 자유롭게 이동할 수 있는 거리에 도전성 입자가 근접한 상태로 분산되어 있다고 하는 것이 중요하다.

한편, 도전성 고무가 온도나 압력에 의해 쉽게 저항치의 변화를 가져 온다고 하는 것을 잘 알려진 사실이고, 그 밖에 연산이나 완화, 압력의 변화에 의해서도 저항치가 변하는데 이러한 현상을 Bulgin는 'Bulgin의 트라이앵글'을 들어 자세히 설명하고 있다. 따라서, acetylene black을 사용한 온도변화의 영향에 대해서는 다음절에서 소개하기로 하겠다.

5. Acetylene Black(Denka Black)의 기본적특성

Denka Black(電氣化學工業(株)의 acetylene black의 통상이름)은, 고순도의 acetylene 가수를 연속 열분해과정으로 제조하여 얻어낸 carbon black을 말한다. 이는 극도로 발달한 structure와 높은 흑연결정화의 성질을 가지고 있고, 탄소순도도 높아 건전지용 black으로서 넓게 사용되어 왔으나, 근래에 들어서는 그 고순도 특성과 발달한 structure에 기인한 높은 도전성을 활용, 고무와 수지의 도전성 첨가제로서

의 용도가 급속히 확대되어 가고 있다.

본 절 이후는 Denka Black의 종류와 그 기본적특성 및 대표적인 용도에 대해 소개 하겠다.

5.1 Acetylene Black의 제조방법

Acetylene Black은 acetylene 가스를 고온에서 열분해하여 제조하는데, 그 방법으로는 연속열분해법, 폭발분해법, 부분열분해법 등이 있다. 그러나, 오늘날 공업적으로 행해지고 있는 가장 일반적인 방법은 연속열분해법으로서, 공기를 완전히 차단한 상태로 1,800℃ 이상의 높은 온도하에서 acetylene 가스를 연속적으로 열분해 하는 방법이다.

acetylene 가스의 열분해는 다음에 나타낸 식과 같이 발열반응으로 인해 화로내의 온도가 분해반응열로 유지되는데, 이 분해로의 온도와 물질의 흐름을 어떻게 잘 컨트롤 하느냐가 생산기술상의 중요 포인트이다.

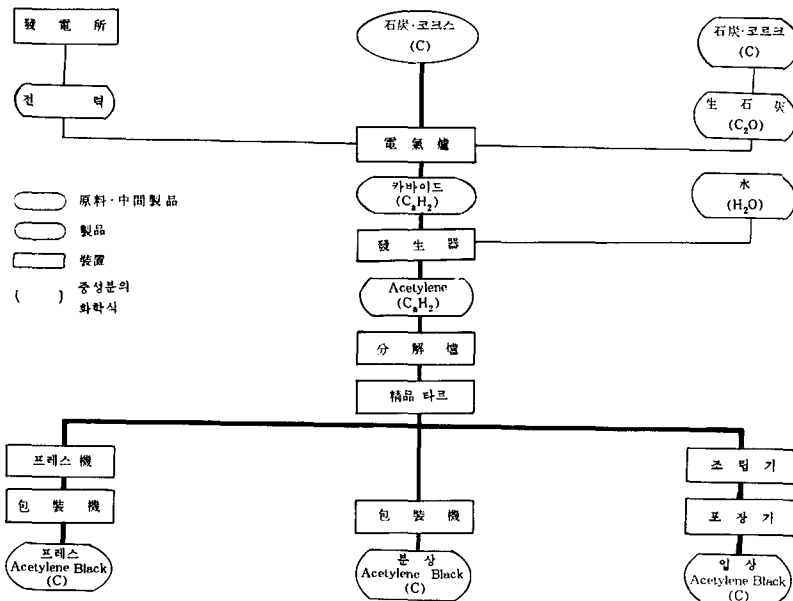
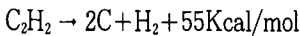


그림 6. Denka Black의 제품 순서도

또 acetylene 가스의 공급원으로서 카바이드 acetylene과 석유 acetylene의 두가지 방식이 있는데 그림6은 대표적인 카바이드 법의 제조과정 이다.

5.2 Acetylene Black(Denka Black)의 종류

높은 온도 하에서 분해된 carbon black으로부터 수소 가스를 분리해 그대로 제품화한것이 Denka Black 분상품이고 그것을 다시 압축한 것이 Denka Black Press품 이다. 이것은 주로 높은 흡액성이 요구되는 망간 전전지용으로 사용되고 있다.

또, 분상품을 조립기에 거쳐 과립상으로 만든것이(Denka Black 입상품)으로, 밀도가 높아 작업 중의 비산도 적을 뿐만 아니라 고분자 폴리마로의 분산성도 뛰어나기 때문에 도전성 고무나 도전성 플라스틱용으로도 사용된다. 또 최근 특수용으로서 분산성을 개량한 Denka Black HS-100을 판매하면서, 도전성 도료 분야등에서 호평을 얻고 있다. 이들 각 종류의 일반성 모양을 표3에 나타냈다.

표 3. Denka Black의 제품규격·특성·용도·포장

항 목	Acetylene Black (Powder)	Compressed			Acetylene Black (Powder)	HS-100
		50%	75%	100%		
제품규격	Moisture (%)	0.4 이하	0.4 이하	0.4 이하	0.4 이하	0.1 이하
	Ash (%)	0.2 "	0.2 "	0.2 "	0.2 "	0.3 "
	Grit (%)	0.02 "	0.02 "	0.02 "	0.02 "	0.02 "
	Electrical Resistivity (-cm50kg/cm)	0.25 "	0.25 "	0.25 "	0.25 "	-
	HC1 adsorption(cc/5g)	15.0이하	14.5이하	14.5이하	12.0이하	-
	Iodine adsorption(mg/g)	-	-	-	-	80~120
	Apparent density(g/cc)	0.02~0.05	0.05~0.05	0.05~0.09	0.12~0.18	0.20~0.30
	기타	그외의 성질에 대해서는 Denka Black Powder의 기본성질 8항을 참고해 주십시오.				
입자의 집합상태의 이위는 Powder Compressed, Granule 사이에 본질적인 차이는 없다.						
용도	건전지 이외의 일반용	건전지 이외의 일반용			고무, 플라스틱 배합용 기타	도료, 접착제 고무, 플라스틱
포장	5kg 지대포	10kg 지대포	15kg 지대포	20kg 지대포	10kg 지대포	20kg 지대포

5.3 Acetylene Black의 기본적인 성질

Acetylene black은 다른 일반고무용 carbon black이나 도전성 carbon black과 달리, 고순도의 acetylene 가스를 원료로 하여 고온도하에서 생성되기 때문에 carbon structure의 발달정도 및 불순물, carbon의 함유량이 극히 적은 특징을 갖는다. structure의 발달정도는 흡액량으로도 판정가능하지만 그림7에 나타난 전자현미경 사진으로부터 발달정도를 더 자세히 볼 수 있다.



그림 7. Acetylene Black의 전자현미경 사진

또, 대표적인 도전성 carbon black과 비교한 예를 표4에 나타냈는데, 불순물이 매우 적은 점이나 흑연화도(LC값)에 있어서도 특징적이었다. 이것으로 보아 acetylene black은 도전성 뿐만 아니라 열전도성 또한 뛰어난 것을 알 수 있다.

표 4. 대표적인 도전성 Carbon Black의 특성비교

ITEM	단 위	Acetylene Black (Denka Black)	Furance type Carbon black	
			A	B
Moisture content	%	0.02	1.95	0.55
Ash	%	0.01	0.51	0.03
Volatile matter	%	0.06	1.53	0.35
Grit	%	0.0001	0.0008	0.0004
Iodine adsorption	mg/g	93	230	880
DBP adsorption	ml/100g	165	160	300
Surface area (N adsorb)	m/g	69	225	680
Average partcils size	nm	40	24	23
Crystalline Structure				
1/2 Co	A	3.48	3.50	3.58
Lc	A	43	19	17
Content of metallic				
F	ppm	<1	64	57
Ni	ppm	<1	2	4
Si	ppm	1	560	23
Ca	ppm	1.5	490	32
Al	ppm	<1	270	150
Mg	ppm	<1	51	18
P	ppm	<1	13	2
S	ppm	1	5700	620
물성 및 가공성		EVA의 30phr 배합 Compound		
도전성부여특성	MFI	0	0	◎
유동성		0	0	X
평활성		◎	△	X
분산성		◎	0	X
가공성		◎	0	△
내충격성		0	0	X

(Remark) ◎ : excellent, 0 : Good, △ : Fair, X : Poor

표 5. Acetylene Black의 熱電導性

Kinds of Rubber	Carbon Black		Thermal Conductivity Kcal/m·hr·°C
	Kind	Amount(PHR)	
NR	Blank	0	0.12
"	Acetylene Black	15	0.17
"	"	30	0.21
"	"	50	0.29
"	SRF	50	0.16
"	HAF	50	0.20
SBR	Acetylene Black	50	0.33
IIR	"	50	0.26
CR	"	50	0.31

그 구체적 예를 표5로 나타냈다.

이 고 열전도성은 가황고무나 수지제품의 내열성에도 현저히 영향을 미쳐 acetylene black을 사용하게 됨으로써 내구피로성이 뛰어난 제품을 기대할 수 있게 되었다.

표 6. Chloroprene 고무에서 각종 carbon black에 대한 물성 비교

	No. 1	2	3	4	5
Carbon Black	AB	SAF	ISAF	MAF	FT
Carbon 첨가량(phr)	45	40	45	50	80
가황물성					
인장강도(kg/cm)	173	200	197	189	187
신장율(%)	664	437	379	361	427
경도(JIS)	64	66	67	66	67
인열강도(kg/cm)	50	41	39	40	31
압축영구줄임률(%) (120C×70hrs)	32	45	43	35	34
내열성(120C×280hr)					
인장강도(kg/cm)	142	118	138	155	131
신장율(%)	206	92	64	90	157
내열곡성(De Mattia에 의한 균열발생)					
균열발생(10cs)	>100	3	3	100	9
내신장 피로성(1호 아령형 0~100% 연신 25°C)					
절단 횟수(만회)	>100	1	1	100	3
배합: Denka Chloroprene S-40V	100				
Stearic Acid	1				
내열노방	6				
내오존노방	2				
MgO	4				
Wax	3				
식물유	15				
ZnO	5				
촉진제 22	1				
촉진제 TT	0.4				
Carbon의 종류, 양	변량				

참고로 표6에 chloroprene 고무에 각종 carbon black을 배합한 가황물성의 비교예를 나타냈다.

한편, acetylene black은 structure가 발달해 높은 흡액력을 가짐에도 불구하고, carbon입자표면에 기공이 거의 없어 carbon의 흡습성에 영향을 미친다. 다른 종류의 도전성 carbon black과 흡습성의 비교 데이터를 그림8에 나타냈는데 Denka Black은 타종류의 도전성 carbon에 비해, 시간변화에 의한 흡습량이 극히 적다.

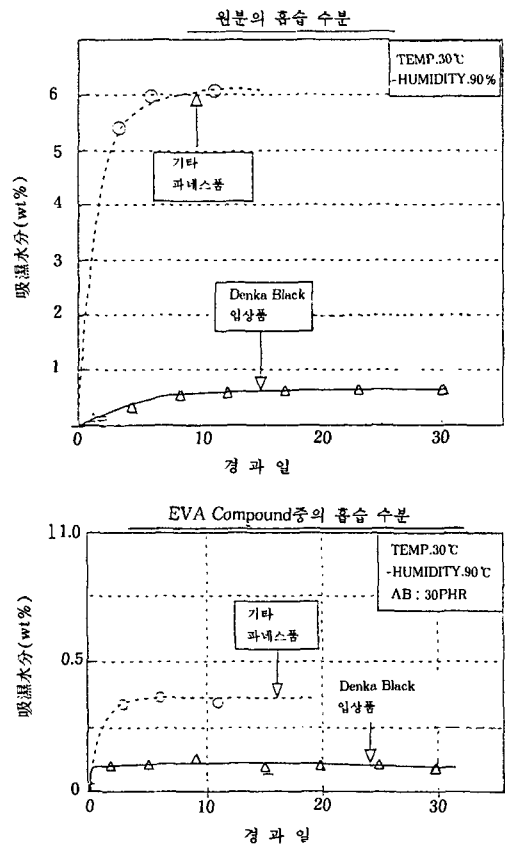


그림 8. 도전성 carbon black의 흡습성

Water-free성을 가장 중요시 하는 초고압 케이블의 반도체층으로 사용되는 carbon black에 있어 이 현상은 carbon 구릿도 및 불순물이 극히 적다는 점과 압출표면이 평활성으로 인해 분산성이 뛰어나다는 점 등과 함께 중요한 요인이 되고 있다. 이러한 특성들은 고압 케이블 용도로 Denka Black이 독점적으로 사용

되는 최대의 포인트라고 말할 수 있겠다.

5.4 Acetylene Black(Denka Black)의 가공방법

(1) 도전성에 관한 주된 요인에 대해

carbon black을 고분자 재료에 배합해 도전성 재료를 얻을 경우, 항상 일정한 도전특성을 얻기란 좀처럼 쉬운 일이 아니다. 사용하는 carbon black의 종류와 첨가량은 말할것도 없이 그 필러의 분산상태, carbon structure의 파괴정도 등도 도전특성에 큰 영향을 미친다.

표 7. Denka Black의 Structure 파괴에 따른 導電性

시 료	원료분	분체품A	분체품B
평균 구조 크기	0.05~0.59	0.38	0.31
흡유량(cc/100g)	13	9	8
수 분(%)	0.09	0.37	0.22
Acetone 추출(%)	0.11	0.08	0.002
I ₂ 흡착량(mg/g)	98.9	92.8	126.4
전기저항	.cm	.cm	.cm
압력 30kg/cm ²	0.303	0.276	0.299
50 "	0.228	0.205	0.222
100 "	0.151	0.139	0.149
고무에 대한 배합양	30phr 50phr	30phr 50phr	30phr 50phr
전기저항(Ω.cm)	1,730 93	4,960 248	41,700 1,370
배합고무			
ML1+4	33 60	20 50	28 55
Sc, t(分)	18.6 8.4	17.2 12.2	17.0 10.3
300% Mo(kg.cm ²)	96 164	91 176	76 160
항장력 "	179 177	193 205	205 207
신장율(%)	675 362	689 437	738 489
경 도(JIS)	69 87	66 81	62 80

Denka Black의 특징은 고도로 발달한 carbon입자의 연쇄구조, 즉 그 structure에 있지만 가공시 structure의 파괴 또한 도전성에 있어 중요한 요인이 된다. 이러한 structure 도전성 및 그 외의 성질에 미치는 영향을 조사하기 위해 원료분을 ball mill로 분쇄, structure를 파괴시켜 그 기본특성의 변화 및 chloroprene 고무 배합시의 전기저항치와 가황물성을 조사해 표7로 나타냈다.

structure의 파괴는, 흡유량의 저하와 체적 고유 저항치의 확대를 초래한다는 사실이 명백하고 Denka Black을 고무나 플라스틱에 배합할 경우, 가공시에 있어서 structure의 파괴를 어떻게 막느냐가 안정된 도전성을 얻기위한 가장 중요한 요인인 것을 이해할 수 있었을 것이다.

이외에 도전성에 미치는 몇가지의 요인에 대해 소개 하겠다.

(2) 혼련 방법의 영향

일반적으로 고무나 플라스틱은 Banbury, kneader 나 open roll에 의해 혼련된다. 따라서 chloroprene에 Denka Black을 양쪽의 방법으로 혼련하여 얻은 체적 고유저항을 비교해 표8에 나타냈다.

아연화/가황촉진제를 Banbury로 일괄 투입한 경우를 제외하고 Banbury혼련과 롤 혼련사이에는 거의 차이가 나타나지 않았다.

그러나 Banbury에 아연화/촉진제를 일괄투입한 경우는 compound의 스크치가 진행되어, 이 영향으로 다소 전기저항치가 올라가고 있다.

표 8. Acetylene Black의 열전도성

	Banbury 혼련				Open roll 혼련			
	ZnO 촉진제를 roll첨가			아연화, 촉진제, Banbury 첨가	20	40	50	
Acetylene Black(phr)	20	40	50	20	20	40	50	
Compound Mooney	52	88	115	71.5	53	92	119	
체적 고유 저항 (Ω.cm)	153C	3.3×10	9.0×10	2.5×10	7.8×10	7.0×10	8.0×10	3.0×10
	25분 가황							
	153C	2.8×10	3.4×10	4.5×10	2.6×10	2.0×10	4.5×10	2.5×10
	35분 가황							
153C	3.5×10	4.0×10	2.5×10	4.0×10	3.0×10	4.5×10	2.5×10	
45분 가황								

같이, 저장 온도여하에 관계없이 저항치의 상승을 보였다.

이것은 고무 compound의 스크치가 주된 원인이라 생각되지만, 저장온도에 따라 차이가 저장기간이 길어 질수록 감소하는 이유에 대해서는 명확하지 않다.

(3) Roll 간격의 영향

Roll 배합시에 있어서 roll의 간격이 좁은 경우는 carbon structure의 파손이 진행되어 전기특성에 영향을 미친다. 그림 9에 roll간격과 저항치의 관계를 나타냈지만 roll간격이 1mm이하일때 저항치가 현저하게 변동하고 있다. 따라서 배합시 혹은 열침가시에 있어서는 필요이상으로 roll간격을 좁히지 않도록 주의가 필요하다.

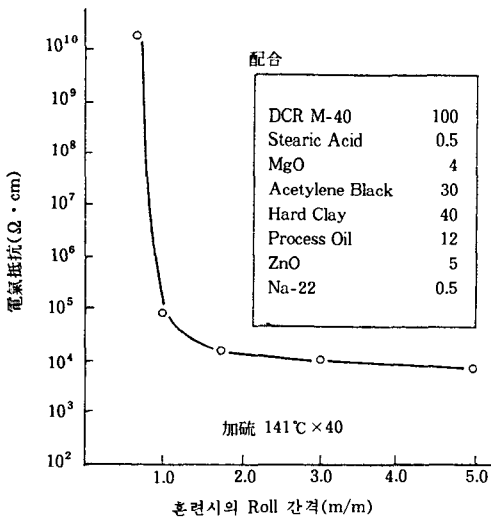


그림 9. 導電성에 미치는 Roll 간격의 영향

(4) 혼련시간의 영향

혼련 시간과 전기 저항과의 관계에 있어서는, 먼저 그림5에서도 보았듯이 carbon 입자의 분산도와 structure의 파괴 진행이 도전성에 영향을 주는 Denka Black을 Denka Chloroprene으로 배합한 경우의 소련시간이 미치는 영향을 표9로 나타냈다. 5분의 혼련시간으로 carbon은 거의 균일 분산상태에 달해 있고 이 이상의 혼련시간 연장은 단지 저항치의 상승을 초래하고 있다.

표 9. Denak Black 첨가후의 混練 시간과 體積 固有抵抗

	Normal법		Up and side법	
	10分	20分	10分	20分
혼련0.5分	2,600	1,000	-	-
2	1,100	350	900	440
5	780	270	650	450
10	790	370	660	360
15	1,010	490	-	-
배합	DCR M-40		100	
	Stearic Acid		0.5	
	MgO		4	
	Acetylene Black		400	
	Process Oil		15	
	ZnO		5	
	촉진제-22		0.5	

(5) 가소도의 영향

Carbon의 혼입전에 고무의 가소도를 높여 두면 혼련때에 받는 carbon에 대한 전단력은 약해지기 때문에 structure의 파괴가 감소 되고, 결과적으로 높은 도전성을 얻을 수 있다.

참고로 소련 콘트롤에 의해 가소도를 조정할 천연 고무에도 acetylene black를 첨가할 경우의 도전성 변화를 표10에 나타냈다.

표 10. Acetylene Black의 構造破壞에 따른 고무의 可塑性

William가소도 (Black 첨가전)	357	279	179	124
전기저항(Ω·cm)	8.0×10^4	8.4×10^4	7.0×10^4	2.4×10^4

(NR에 대해서 AB첨가량 : 30phr)

폴리마의 분자량이 적은 만큼 carbon structure의 전단력은 약해지고 가소도는 상승하는데, 이 예로서 중합도가 다른 Denka 비닐(당사의 염화비닐)에 대해 acetylene black의 첨가량과 혼련시간을 변화시켰을 때 보여지는 시험결과를 그림10, 11에 나타냈다.

한편, 고무 용액상태에서 carbon black를 배합한 경우는 structure의 파괴가 거의 발생하지 않기 때문에 표11에 나타낸 것처럼 시멘트 배합물이 롤 배합에 비해 지극히 낮은 저항치를 얻을수 있었다는 보고도 있다. 따라서, 초 도전성의 고무자 재료를 얻기에 매우 효과적인 방법 중 하나라고 생각된다.

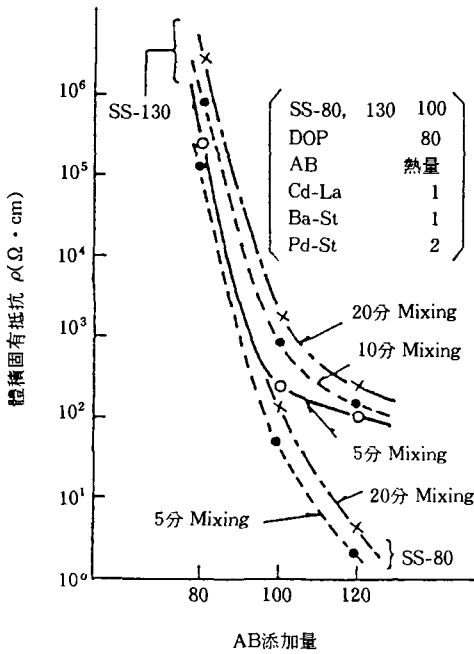


그림 10. 각종 염화비닐과 도전성(A)

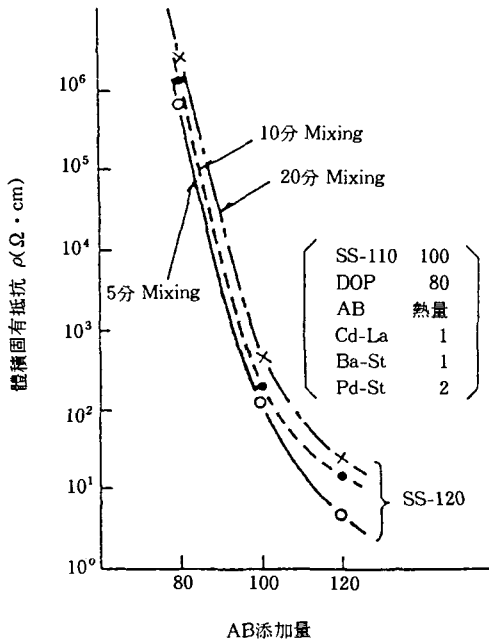


그림 11. 각종 염화비닐과 도전성(B)

표 11. 溶液 혼합과 Roll혼합의 抵抗値 比率

	Roll 배합	Cement 배합
인장강도(kgcm ²)	221	162
신 장 륜(%)	375	380
300% Modulus(kg/cm ²)	180	127
경 도(ShoreA)	66	81
전기저항치(Ω·cm)	320	1.4

(NR에 대해서 AB첨가량 : 50phr)

(6) Compound의 저장 영향

필라를 혼련 시킨후 compound를 장기간 방치해 두었다 다시 한번 로라 가공처리를 한 경우, 전기 저항치가 상승하는 경향이 보인다. 이점을 확인하기 위해 chloroprene compound를 25-40℃에서 저장한 경우의 체적 고유 저항을 조사했던 그림12에 나타난 것과 같이, 저장 온도여하에 관계없이 저항치의 상승을 보였다.

이것은 고무 compound의 스코치가 주된 원인이라 생각되지만, 저장온도에 따른 차이가 저장기간이 길어질수록 감소하는 이유에 대해서는 명확하지 않다.

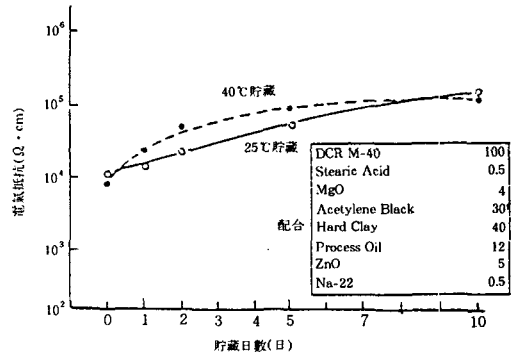


그림 12. Compound의 저장에 따른 電氣 抵抗値의 變化

(7) 가황시간의 영향

고무의 경우는 가황공정을 거쳐서 제품으로 만들어진다. 이 가황시간 또한 도전성에 영향을 미친다고 하는 것을 잘 알려진 사실이고, 그림5에 나타난 Newton의 시험결과와 같이, 가황시간과 함께 저항치는 일반적으로 저하하는 경향을 보인다. chloroprene 고무의 각종배합시 가황시간의 영향을 조사해 그 결과는 표12와 같이, 가황의 진행과 함께 저항치도 저하하고, 적정가황에 가까워짐에 따라 거의 일정치가 되는 경향

표 12. Chloroprene 고무 배합에서 가황시간에 따른 抵抗値의 變化

	A	B	C	D	E	
Chloropren(M-40)	100	100	100	100	100	
Stearic acid	3	0.5	0.5	1	-	
노방-D	-	-	-	2	-	
노방-HP	1	-	-	-	2	
MgO	10	4	4	4	4	
FEF Carbon	-	-	-	-	20	
Acetylene Black	40	30	15	20	20	
HAF Carbon	-	-	15	20	-	
Hard Clay	-	40	40	-	50	
Process Oil	15	12	12	6	15	
Sunnoc	1.5	-	-	3	3	
ZnO	5	5	5	5	5	
촉진제-22	0.5	0.5	0.5	0.5	1	
촉진제 DM	0.5	-	-	0.5	-	
체적 고유ρ 저항 ℓ cm	141°C 20분 가황	8.2×10^4	19.8×10^5	3.3×10^6	3.2×10^5	11.3×10^6
	30분 가황	4.5×10^4	2.6×10^5	1.1×10^6	2.4×10^5	9.3×10^6
	40분 가황	3.7×10^4	1.1×10^5	8.0×10^6	2.4×10^5	7.9×10^6

을 나타내고 있다. 결국 이 경우 Denka Black에 다른 충전제를 병용해도 전혀 지장이 없다는 사실이 명확해진다.

5.5 Denka Black과 각종 고무용 Carbon과의 물성 비교

도전성 재료, 특히 도전성 고무의 경우는 도전특성 뿐만 아니라, 가공성, 가황물성 또한 중요한 요인이 된다. carbon black중에서도 chloroprene고무로 가장 빈번하게 사용되는 HAF, SRF, carbon black을 선택, 각종 고무 물성에 미치는 영향을 Denka Black과 비교해 그림13, 14에 나타내었다. Denka Black을 고무에 배합한 경우 고도로 발달한 structure로 인하여 무니점도가 높아지지만, 압출시의 팽창은 감소하는 특징을 보인다. 한편, 가황물성에 있어서는 인장강도는 다른 고무용 carbon 보다 감소하였으나 신장률과 인열강도가 현저하게 증가하는 경향을 보여, Denka

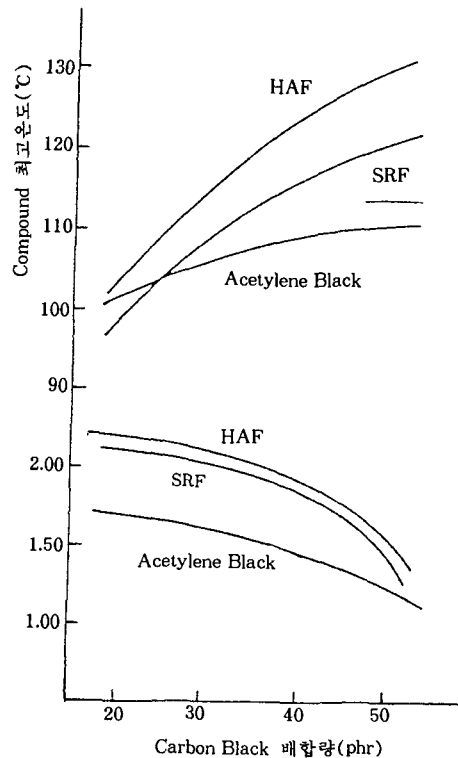
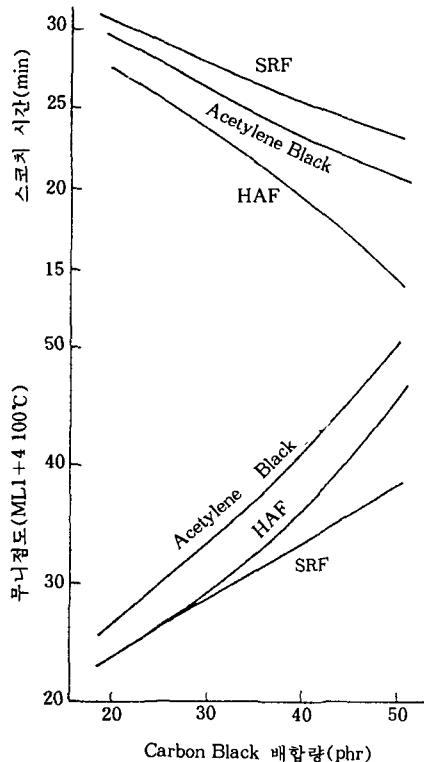


그림 13. Chloroprene 미가황 compound의 다양한 특성

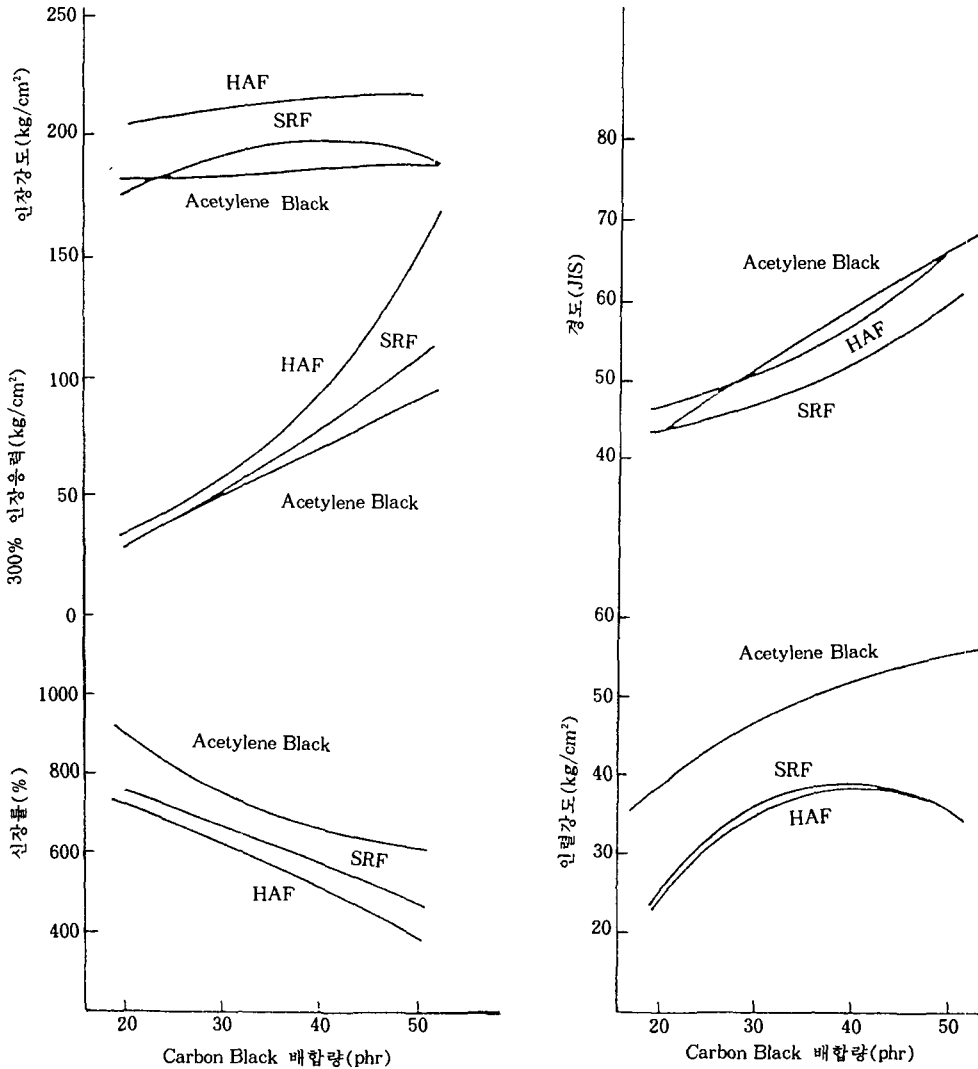


그림 14. Chloroprene 가황물의 일반적 특성

Black을 배합함으로써 보다 피로성을 개선할 수 있음을 시사하고 있다.

5.6 Denka Black을 배합한 고분자 재료의 저항치의 온도의 존성

Carbon black을 배합한 도전성 폴리머의 저항치의 온도 의존성은, carbon black과 폴리머의 종류에 의해 결정된다. 통상적으로, 결정성을 갖는 수지계 폴리머는 온도의 상승과 함께 저항치가 증대하는 경향

(PTC)을 나타내지만, 결정구조를 가지지 않는 고무계의 경우는 100℃ 정도까지는 저항치가 오히려 약간 저하하는 경향(NTC효과)을 보이나 거의 변화하지 않는다. 대표적인 예로 각종 폴리머에 Denka Black을 배합한 경우, 온도에 따른 저항치의 변화를 그림 15에 나타냈다. 결정성 수지계의 폴리머에 있어서 온도 상승과 함께 저항치가 증대하는 이유는 결정부분의 용해에 의해 체적팽창이 일어나고, carbon입자간 간격의 확대 및 carbon structure의 파괴 때문이라

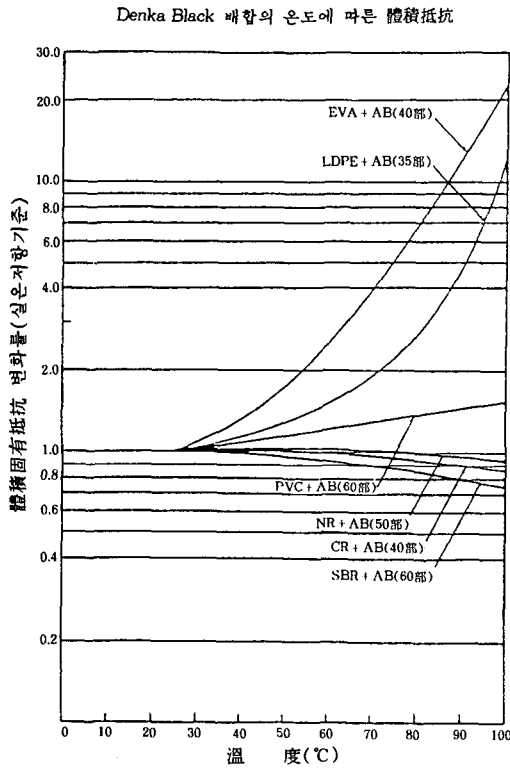


그림 15. 온도에 따른 抵抗値

생각된다. 결국, 이 현상을 잘 이용하여 면상 발열체가 실용화 되고 있다.

5.7 Denka Black의 주요용도 예

도전성 고무를 비롯한 도전성 고분자 재료의 이용 분야는 해마다 증가하는 경향을 보이고 있는데 Denka Black이 널리 이용되고 있는 대표적인 용도 분야와 배합 실례를 간단히 소개하겠다. 아울러, 각종 고분자 재료에 대한 Denka Black의 배합 실험 데이터는 따로 배포한 자료를 참조 바란다.

(1) 전선 및 고압 케이블

고압가전중 코로나 방전에 의한 재료 노화나 전기장의 보호 및 전기장의 파괴 방지를 목적으로 도체와 절연체 및 외부 피복의 접질사이에 반도체층을 투입하는 것이 꽤 오래전부터 사용되어 왔다. 예전에는 acetylene black을 함께 침전시킨 도전성 포, 테이프나 도전지등이 사용되었었지만 근래에는 전압보다 고압화

되고 CV케이블(가교 polyethylene 절연 vinyl sheath전선)사용이 증가함에 따라 반도체층의 중요성이 한층 높아졌다. 따라서 EVA, EEA등의 에틸렌계 공중합체나 PE에 acetylene black등의 도전성 carbon black을 배합해 compound와 함께 압출 피복하는 방식이 취해져 있다. 이렇게 압출한 반도체층은 평면의 평활성과 carbon black에 금속분등의 이물질의 혼입이 없어야 하므로, 매우 고순도로 정제된 Denka Black입상품이 거의 독점적으로 사용되고 있다.

그 외의 특수 전선인 렌트겐전선, 네온전선, 방폭 케이블, 착화전선등에 Denka Black이 사용되어지고 있다.

(2) 키보드, 센서 및 컨넥터 용도

근래의 전자기술의 발전과 함께, 각종 전자회로의 스위치기능 및 센서 기능등을 갖는 접점재료로 이용되면서 도전성고무의 시장은 계속 확대되어 가고 있다.

이들 제품은 주로 실리콘 고무를 비롯해 acetylene black 등 도전성 carbon이 사용되는데, 실리콘은 유황분을 극히 꺼리는 성질이 있으므로, 유황및 불순물이 거의 없고 분산성이 뛰어난 Denka Black이 가장 적당하다.

(3) 벨트류

광산이나, 생산공장등에서 정전기를 발생시키는 것은 가장 일반적으로 사용하고 있는 Conveyer벨트나 고속회전하는 동력구동 벨트이다.

가연성 가스와 폭발성 물질 중에는 이것에 의해 불꽃 방전을 가져와 폭발사고를 일으키기도 한다. 과거에는 이 종류의 정전기 폭발사고가 방대한 피해를 가져왔지만, 도전성 carbon black을 배합한 도전성 고무층을 가장 바깥층에 피복함으로써 정전기를 방지해, 이 문제는 해결되었다. 그리하여 도전성 고무의 도전성 첨가제로 Denka Black이 널리 사용되고 있고, 또 고속회전하는 V벨트에 Denka Black을 사용함에 따라 정전기 대책은 물론 내열성의 개량도 기대할 수 있다.

(배합처방은 별지 첨부 자료 참조)

(4) 호스류

호수안에 액체가 흐를 경우 일반호스는 minus(-)로 대전되고 유체는 plus(+)로 대전된다. 그 결과, 호스나 유체와 연결된 기기와 지면 사이에 큰 전위차가 생겨 방전 또는 화재가 발생하는 일이 적지 않다. 특히, 탱크보다 기름 수송 호스, 화학공장의 유기용제 호스, 분체수송호스 및 광산에서 사용되는 호스류는 도전성에 의한 정전기 방지대책이 필요하다.

(5) IC용 정전기방지제

각종 전자기기에 사용되는 IC부품은 정전기에 매우 약하고, 취급에는 세심한 주의가 필요하다. IC부품의 생산, 수송, 조립작업시, 작업 접촉에 의한 정전기와 운반시의 진동마찰에 의한 정전기로부터 IC부품을 보호하기 위한 작업복 IC Pack, IC상자 및 운반기등에 도전성 carbon black을 배합한 도전성 플라스틱류가 사용된다.

특히 impression방식으로 생산된 IC pack용 필름은 기포방지를 위한 고순도, 고분산성, 저수분량등이 필요조건으로 요구되는데, 이들의 특성을 겸비한 전도성 carbon은 acetylene black뿐 이므로 Denka Black의 중요한 용도 분야이다.

(6) Roll

도전성 고무 roll은 대전방지의 목적으로 예전부터 인쇄 roll과 방적 roll등에 사용되어 왔는데 근래들어, 복사기와 팩시밀리용등으로 용도분야가 넓어지면서, 중요한 위치를 차지하게 되었다. 기본 폴리머는 CR과 실리콘고무가 사용되고 있다.

(참고로 별지에 대표적 CR도전성 롤 배합을 표시했다.)

(7) 도전성 바닥재

병원의 수술실에 마취약에 의한 정전기방전 폭발을 방지하기 위하여 acetylene black을 시멘트에 배합한 도전성 바닥재가 옛날부터 사용되어 왔는데, 근래에는 IC조립공장등에 사용되는 염화비닐, 바닥재등에도 정전기방지 대책이 필요하게 되어 Denka Black이 사용되고 있다.

(8) 도료, 접착제

염화비닐, 초산비닐, 페놀, 아크릴, 에폭시수지나 합

성고무등에 도전성 carbon black을 배합한 도전성 도료-접착제는 도전성재료의 가공을 비롯, 도전성과 열전도성을 필요로 하는 각종 제품 혹은 전자과 차례도료등으로 사용되어 왔다. 최근에는 플라스틱재료에 각종 도료를 정전도장 할 때 primer 도료로서 쓰이는 경우도 확장되어 가고 있다. 이 용도에는 주로 Denka Black이 널리 사용되고 있지만 최근 당사는 도료를 만들때의 분산성, 유동성을 대폭 개량한 Denka Black HS-100을 판매, 성능면에서 호평을 얻고 있으며, 용도분야도 한층 넓어지고 있다.

자세한 것은 Denka Black HS-100의 자료를 참조 바란다.

(9) Denka Black의 그밖의 용도(각종전자용도 제외)

Denka Black이 사용되는 용도분야는 도전성기능을 요하는 것뿐만이 아니라 고순도성을 살린 용도, 색조를 이용한 안료용도등, 극히 광범위하게 걸쳐있는데 지금까지 소개해온 용도 이외에 사용되고 있는 주된 용도를 들어보면 다음과 같다.

- A. 면상발열체/PTC효과에 의한 온도 스위치 특성을 활용
- B. IC package molding compound/고순도성 및 색조의 활용
- C. 도전성 tire/도전성 및 내열 피로성
- D. Curing bag/고열전도성 및 내열 피로 특성
- E. 도전성 스펀지/전도성 기능
- F. 전자과 차폐재/도전성 기능
- G. 저항기/도전성 기능 및 고순도성
- H. 사진재료/도전성 기능 및 고순도성
- I. AV관련 테이프의 back coat등/차광성, 도전성, 표면평활성
- J. 기타

6. 맺음말

Acetylene black은 종래의 전전지용이 중심되어 왔지만 근래에와서는 도전성 고무나 도전성 수지의 시장

이 현저하게 확장되어 일본에서도 도전성용으로 사용되는 비율이 거꾸로 높아지고 있다.

현재, 더욱 기술혁신이 진행되어 이러한 도전성 고무 분자 재료가 새로운 용도로 개발, 점차 시장도 확대되어 갈거라 생각한다.

이번 강연회는 주로 도전성 고무를 중심으로 소개했는데, 본 보고가 제품개발에 조금이나마 도움이 되었으면 한다. 아울러 만약 가까운 장래에 재강연의 기회가 주어진다면 도전성 수지분야에 대한 소개를 하고 싶다.

마지막으로 이번 강연의 기회를 갖게 해준 관계자 모두에게 감사한다.

참 고 문 헌

1. 林澤紀世雄 : 日本ゴム協會誌, 58, 553(1985)
2. 淺田泰司 : 日本ゴム協會誌, 59, 18(1986)
3. 坂本龍治 : 日本ゴム協會誌, 58, 588(1985)
4. 淺田泰司 : 日本ゴム協會誌, 58, 572(1985)
5. Boonstra, B.B.S.T., Medalia, A.I. : *Rubber Age*, 92, 892(1963)
6. Bulgin, D. : *Trans, Inst. Rubber Ind.*, 21, 188 (1945)
7. Boonstra, B.B.S.T., Dannenberg, E. M. : *Ind. Eng. Chem.* 46, 218(1945)
8. Newton, R. G. : *J. Rubber Res.*, 15, 35(1946)
9. Hall, R. H., : *Canadian Chem. & Proc. Ind.* 29 (8), 587(1945)