

개질된 NR/IR 블랜드의 가황 반응에서 나타나는 전기적 특성 안정화의 주파수 의존성

안 원 술

계명대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 6월 3일 접수, 2004년 7월 29일 수정 및 채택)

Frequency Dependency of Electrical Property Stabilization during Vulcanization of Modified NR/IR Blends

WonSool Ahn

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received June 3, 2004, Revised and Accepted July 29, 2004)

요 약 : 이소프렌 고무(IR)와 천연고무(NR)가 중량비로 25/75로 혼합된 베이스 고무수지에 카본 블랙(CB) 및 가교조제가 섞인 고무복합체의 가황반응 도중의 전기적 성질 변화를 in-situ로 측정하였다. 130, 140, 150, 및 160°C로 정해진 각각의 가황 반응 온도에서 반응시작 전과 반응도중의 각각 정해진 시간에서 1Hz에서 10kHz까지의 인가주파수 변화에 따른 체적고유저항 값(ρ)의 변화를 측정하였다. 가황 반응이 시작되기 전의 초기 ρ 값은 낮은 인가주파수에서는 약 $9.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 의 높은 값으로부터 인가주파수가 높아짐에 따라 급격히 떨어지는 현상을 보이다가 점점 안정화되어 약 $1.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 으로 감소되어가는 이중 안정화 패턴의 형태를 보였다. 그러나 초기 ρ 값의 반응온도에 따른 변화는 온도가 낮아짐에 따라 반응 전보다 반응 후에 1/3 이하로 현저히 낮아지는 현상이 관찰되었고 이와 함께 안정화에 걸리는 주파수 의존도 역시 상대적으로 적어지는 것이 관찰 되었다. 관찰된 현상과 해석으로부터 전기적 특성 안정화에 따르는 주파수 의존성은 도체인 전극과 샘플의 계면에서 일어나는 전하의 충-방전 현상과 가황에 따른 샘플 내의 구조변화와 CB의 재배열 등에 의한 전기전도성의 변화로 해석되었다.

ABSTRACT : Frequency dependency of electrical property stabilization during vulcanization of modified NR/IR composite materials was studied using in-situ electrical property measuring technique. Volume resistivity(ρ) before and after vulcanization reaction of the sample was measured as the function of frequency in the range of 1Hz to 10kHz at reaction temperatures of 130, 140, 150, and 160°C, respectively. A double stabilization mode of frequency dependency was observed, in which a slow stabilization process of ρ to a value of ca. $1.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ occurred after a drastic initial decrease from ca. $9.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$. In addition, notable temperature dependencies of ρ values were also observed before and after vulcanization reaction, that is, ρ values at 130 and 140°C after vulcanization were observed as about 1/3 of those values before vulcanization. All the observed facts were considered as the results from the interaction between the electrode and the bulk sample materials, i.e., electronic charge-discharge, and from the structure change of samples including CB rearrangement by the vulcanization.

Keywords : vulcanization, electrical property, stabilization, frequency dependency

† 대표저자(e-mail : wahn@kmu.ac.kr)

I. 서 론

고무용 배합제로서 카본블랙은 고무제품의 원가를 절감하는 효과 이외에도 경도, 강도, 내마모성 등의 기계적 물성 및 화학적, 전기적 특성을 향상시키는 여러 가지 효과를 가져오는 것으로 잘 알려져 있다.^{1,2} 일정량 이상의 카본블랙이 혼합된 고무 복합재료는 전기전도성이 현저히 향상되는 것이 발견되는데 이는 카본블랙 자체가 가지는 전기전도성에 기인하며, 고무 중에 혼합된 카본블랙은 전기도전사슬(contacting chain structure)을 형성하거나 전자터널이론(electron tunneling theory)에 의해 전기적 도전 특성을 지니게 된다. 또한 이렇게 고무복합재료에 혼합되어 있는 카본블랙은 고무의 가황 반응을 전후하여 블랜드 내에서 재배열을 하게 되는데 가황되는 고분자 체인의 배향, 반응온도, 성형압력, 카본블랙의 함량 및 구조 등의 여러 가지 인자에 따라 그 전기적 특성의 변화도 다르게 나타나게 된다. 權藤 등은 이를 이용하여 니트릴고무(NBR) 복합재료의 가황 도중의 전기적 특성을 측정하여 고무가황에 대하여 실용적인 모니터링 방법을 찾아내고자 하였으며,^{3,5} 본 연구자 등도 이소프렌고무(IR)로 개질된 천연고무 복합재료에 대하여 가황 반응 도중의 전기적 특성변화를 in-situ로 측정함으로써 가황시간에 따른 체적 고유저항의 변화형태가 최고 반응시점에서의 피크형태로 나타나는 현상을 발표한 바 있다.⁶

한편, 고무재료와 같은 낮은 전도성을 가진 물질과 도전체인 전극면이 서로 접촉되어 여기에 교류전압이 인가될 경우에는 필연적으로 유전손실이 일어나게 된다. 또한 고무의 가황반응 도중에서의 전기적 특성을 in-situ로 측정하기 위한 기기분석적

방법의 한 가지로서 본 연구에서 사용된 바와 같은 LCR (Inductance-Capacitance-Resistance) meter는 가교화 반응 도중의 일정 시간 간격마다 주파수 변화에 따른 샘플의 전기저항 값을 측정하게 된다. 여기서는 가교화 반응이 시작되기 전과 완결된 이후의 주파수 변화에 따른 샘플의 저항값의 감쇠 형태가 저 주파수에서와 고주파수에서 서로 다르게 반응하는 이중모드의 안정화 패턴을 나타내는 것을 발견하고, 이러한 현상을 전기 전도체인 전극과 상대적으로 부도체인 고무샘플 간의 계면에서의 충-방전 현상과 가황에 따른 샘플 내의 구조 변화 및 카본블랙 입자들의 재배열에 따른 도전성의 변화 등의 관점에서 연구해 보고자 하였다.

II. 실 험

1. 실험재료

베이스 수지고무로는 천연고무(NR) (SMR 20, Standard Malaysian Rubber)를 사용하고 여기에 개질제로서 합성고무인 이소프렌 (IR) (IR-2000, JSR)을 사용하였다. 카본블랙(CB)는 SRF (N-774, 금호석유화학)를 사용하였다. 가황촉진제로는 티우람계의 TT(Tetramethylthiuram Disulfide)와 술펜아민계의 CZ (N-Cyclohexyl-2-benzothiazoyl Sufenamide)를 사용하였고, 산화방지제로는 아민계의 3C(N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine)와 Sunnoc(大内新興化學株式會社)을 사용하였다. 이들을 이용한 복합재료의 조성비는 Table 1에서 보이는 바와 같다.

2. 전기적 특성의 in-situ 측정

가황 반응 도중의 전기적 성질을 측정하는 방법은 앞에서 발표된 논문에서와 같다.⁶ 다만 본 연구

Table 1. Formulation of NR/IR Blend.

Component	Rubber		Filler, X-linkers & Processing acids				Antioxidant		Accelerator	
	NR	IR	CB (SRF)	S ₈	ZnO	Stearic Acid	SUNNOC	3C	TT	CZ
Composition [phr]	75	25	45	2	11	4	3	3	1	1

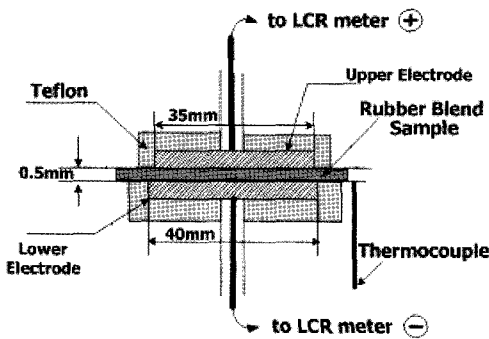


Figure 1. Schematic diagram of measuring electrode.

의 결과를 보다 효과적으로 기술하기 위하여 실험 측정에 사용된 전극의 구조를 자세히 나타내면 Figure 1과 같다. 테프론 절연체 내에 스테인레스 스틸 (stainless steel)로 된 두 개의 전극을 구성하고 고무 샘플은 전극 내에서 두께 0.5 mm가 되도록 조정하였다. 전기적 성질의 측정에는 LCR meter (Hioki 3522 LCR Hi-Tester)를 이용하여 반응이 시작되기 전과 반응 도중의 각각의 정해진 시간에서 1~10,000 Hz의 주파수 영역에 따른 저항값을 측정하였다. 이 측정 시간은 반응시작과 동시에 시작하여 0, 5, 및 10분 등의 간격으로 정하여 각각의 반응 온도 130, 140, 150 및 160°C에서 측정되는 전기 저항 값이 어느 정도 일정해 질 때까지 계속하였다.

III. 결과 및 고찰

고무 가황반응에서의 반응시간에 따른 샘플의 전기적 특성의 변화는 각각의 반응온도에서 반응 시간과 상관관계를 가지게 된다. 즉, 고분자 사슬의 배향, 반응 온도, 성형 압력, 가황의 정도, 가황 촉진제, 카본 블랙 (CB)의 첨가량과 배합에 따른 분산형태에 의해 생겨나는 것으로 알려져 있다.⁷⁻⁸ 그 중에서도 전기적 성질에 가장 큰 영향을 미치는 CB는 그것의 입자구조나 크기, 첨가량과 고무 내에서의 배열 형태 등에 따라 가황된 고무의 전기적 성질은 크게 달라 지게 된다. 고무에 사용될 때에는 대개 20~30 phr 정도 첨가량에서 급격한 전도성의 변화가 일어나게 되는데 입자구조나 크기가 서로 다른 절연성인 가스블랙 (gas black)보다

도전성인 아세틸렌 블랙 (acetylene black)의 경우 그 첨가량에 따라 100배 까지 가황고무의 전기저항 값 감소를 가져올 수 있게 된다.^{12,13} 한편, 본 연구에서의 Table 1에서 보이는 바와 같이 약 26 wt%의 CB가 혼합된 고무복합재료의 가황반응시간에 따른 체적 고유저항(ρ)의 변화를 각각의 정해진 반응온도와 측정 인가주파수 1Hz에서 관찰하였을 때 나타나는 현상을 살펴보면, 반응 시작 전의 초기에는 약 $9.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 의 높은 저항 값을 보이지만 시간이 지남에 따라 점차 감소하지만 실제 가교반응이 시작되면 다시 증가하여 피크를 나타낸 후에 다시 서서히 감소하여 최종적으로는 약 $1.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 로까지 감쇠하여 거의 일정해지는 경향을 보인다. 이렇게 최대 반응속도에서 피크를 나타내는 시간은 가황반응의 온도에 따라 각각 서로 다른 시간에서 나타나게 되는데, 이러한 반응의 형태에 대하여서는 본 연구자들에 의해 이미 발표된 논문에서 기술한 바와 같이 가황 반응을 전후한 카본블랙 입자들의 재배열에 따른 샘플 내부 구조의 변화에 의한 것으로 해석된다.⁶ 이 값은 반응온도가 높아질수록 더 높은 초기 저항값을 나타내고 또한 더 빠른 시간에서의 가황 반응이 이루어지는 것이 관찰된다. 즉, 130°C의 반응온도에서는 반응 시작 후 7분 정도에서 가황 반응이 완결되는 반면, 160°C의 온도에서는 3분 정도에서 반응이 완결되는 것으로 보인다.

한편, 고무복합재료와 같은 낮은 전기전도성을 지닌 물질이 도전성의 전극 면에 부착되어 있고 여기에 교류전압이 인가될 경우에는 필연적으로 유전손실이 생겨날 것으로 예상된다. 이러한 경우에 양 전극 사이에 있는 고무샘플의 유전손실 $\tan \delta$ 는 주파수(ω), 커패시턴스(C), 저항(R)로 표시되는 병렬등가회로를 구성하였을 때, $\tan \delta = 1 / \omega RC$ 로 표시할 수 있다.⁴ 이로부터 R, C가 일정할 경우에서 저주파수에서는 $\tan \delta$ 값이 커지고 주파수가 증가할수록 그 값이 감소함을 예측할 수 있다. 가황반응 도중에서의 전기적 특성의 변화를 in-situ로 측정하는 방법은 양 전극 사이에 100V 이상의 교류전압을 인가한 상태에서 시간에 따른 전류의 변화를 직접 측정하거나, 본 연구에서와 같이 LCR meter

등의 측정기기를 사용하여 반응 도중의 일정한 시간 간격 마다 인가 주파수 변화에 따른 C , R 의 변화를 동시에 측정하는 방법이 있다. 후자의 경우 주파수의 스캔 영역이 1~10,000 Hz 정도로서 1회의 주파수 스캔으로 데이터를 측정하는데 걸리는 시간이 수 십초 정도밖에 걸리지 않는다. 따라서 이 방법을 사용하게 되면 각 반응 온도에서 일어나는 가황반응에서의 전기적 성질 변화를 각각의 시간 간격 마다 주파수의 함수로 나타낼 수 있게 된다.

Figure 2에서는 본 실험에서 사용된 샘플의 가황 반응을 전후하여 측정된 체적고유저항 값의 인가 주파수에 따른 변화를 측정된 값을 나타낸 것이다. 130, 140, 150, 및 160°C로 정해진 각각의 정해진 반응온도에서 반응이 시작되기 전과 충분한 반응이 진행된 것으로 판단되는 10분 경과 후에서의 결과를 나타내었다. 이 그림에서 볼 때 크게 두 가지의 현상이 뚜렷하게 관찰되는데 그 중 한 가지는 ρ 값의 변화 형태이다. 즉, 측정주파수의 변화에 따라 초기에는 급격히 감소하다가 측정주파수가 점점 높아짐에 따라 서서히 감소하는 이중의 안정화 패턴을 보이는 것이다. 가황 반응이 시작되기 전인 Figure 2(a)에서 보면 이러한 현상을 매우 명확하게 관찰할 수 있는데, 측정주파수가 1Hz인 낮은 주파수에서의 ρ 값은 반응온도가 높아질수록 약 $9.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 로 높지만 상대적으로 낮은 130°C의 온도에서는 약 $3.5 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 까지 낮아지지만 주파수 변화에 매우 민감하게 반응하는 것을 알 수 있다. 그러나 10 kHz로 측정 주파수가 높아지면 반응 온도에 거의 무관하게 약 $1.0 \sim 1.5 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 정도로 거의 변화가 없이 안정화되는 형태를 볼 수 있다. 그러나 가황반응이 완결된 10분 후에 측정된 Figure 2(b)에서 보면 약간 다르다. 즉, 측정 주파수가 낮을 때의 ρ 값을 보면 160°C에서는 약 $8.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 로 여전히 높지만 상대적으로 낮은 130°C에서는 약 $0.8 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 까지 낮아지며 가황 반응 전보다 좀 더 온도에 민감한 것을 알 수 있다. 또한 주파수의 변화에 대해서는 상대적으로 더 빨리 안정화하게 되는 경향을 보인다.

한편, 이러한 ρ 값의 주파수 의존성을 좀 더 잘

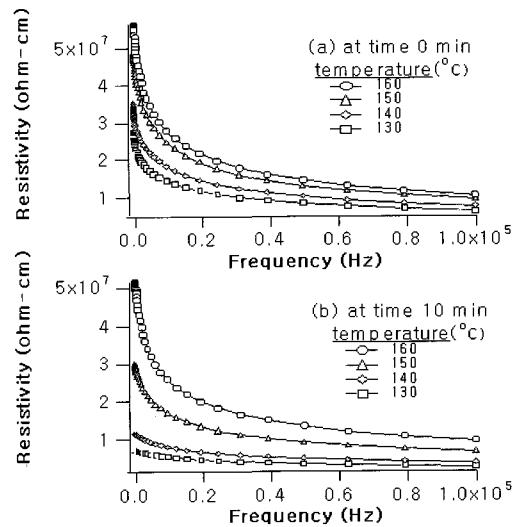


Figure 2. Frequency dependency of volume resistivity before and after vulcanization reaction at several reaction temperatures.

살펴보기 위하여 Figure 2의 데이터를 이중지수함수(double exponential function)를 사용한 수식을 이용하여 커브 핏팅(curve fitting)하면 각각의 반응온도에서의 실측값의 모양을 매우 근사하게 핏팅할 수 있다. 즉, ρ 를 다음과 같이 주파수 f 의 함수로 나타내면,

$$\rho = k_0 + k_1 \cdot e^{-(k_2) \cdot f} + k_3 \cdot e^{-(k_4) \cdot f} \quad (1)$$

로 된다. 여기서 $k_1 \cdot e^{-(k_2) \cdot f}$ 및 $k_3 \cdot e^{-(k_4) \cdot f}$ 의 두 개의 지수항으로 나타낸 것은 샘플의 ρ 값이 각각 서로 다른 메커니즘으로 주파수 변화에 대응한다는 것을 의미한다. 실제로 160°C에서의 반응전의 실측 데이터에 대하여 위의 식을 사용하여 커브 핏팅한 결과를 Figure 3에 나타내었는데, 그림에서 보듯이 실측 데이터를 상당히 정확하게 핏팅하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 하여 Table 2에 130°C와 160°C의 두 반응온도에서의 반응 전과 반응 후의 실측값에 대하여 curve fitting하였을 때, 이로부터 얻어진 상수 값들을 정리하였다. 여기에서 보이는 상수들의 절대값을 살펴보면, 선행지수(pre-exponential) 값인 k_1 과 k_3 는 거의 비슷한 값들을 가지는 데 비해 k_4 값은 k_2 에 비해 10배 이상으로 크다. 이것으

Table 2. Curve fitting data using a double exponential function for the curves of before and after vulcanization at temperature of 130 and 160°C, respectively.

$$\rho = k_0 + k_1 \cdot e^{-(k_2)f} + k_3 \cdot e^{-(k_4)f}$$

반응온도	반응경과 시간	$\rho = k_0 + k_1 \cdot e^{-(k_2)f} + k_3 \cdot e^{-(k_4)f}$					
		k_0	k_1	k_2	k_3	k_4	k_4 / k_2
130°C	0 min	6.70×10^6	1.36×10^7	5.11×10^{-5}	6.10×10^6	1.50×10^{-3}	29.4
	10 min	2.21×10^6	3.35×10^6	2.16×10^{-5}	1.78×10^6	1.72×10^{-4}	8.0
160°C	0 min	1.15×10^7	2.80×10^7	5.10×10^{-5}	1.64×10^7	6.70×10^{-4}	13.1
	10 min	9.63×10^6	2.32×10^7	4.01×10^{-5}	1.84×10^7	4.10×10^{-4}	10.2

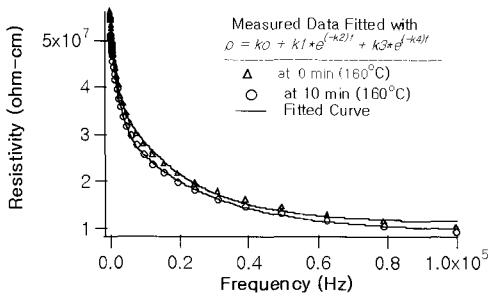


Figure 3. Curve fitting using a double exponential function, $\rho = k_0 + k_1 \cdot e^{-(k_2)f} + k_3 \cdot e^{-(k_4)f}$, for the measured data before and after vulcanization reaction at 160°C.

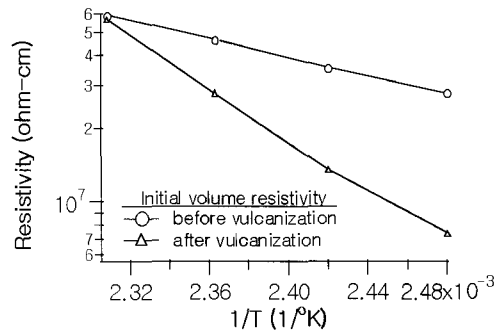


Figure 4. Arrhenius plot of initial volume resistivity before and after vulcanization reaction.

로 미루어 볼 때, k_2 와 k_4 는 각각 상대적으로 높은 측정주파수와 낮은 측정주파수에서의 ρ 값의 감쇠 현상을 나타내는 것이라 볼 수 있다. 낮은 측정주파수에서의 급격한 ρ 값의 변화 (fast relaxation)는 교류전압의 인가에 따른 전극-샘플의 계면에서 일어나는 전하의 축-방전과 관계되는 것으로 이해된다. 그러나 측정주파수가 점점 높아져 임계주파수를 넘어서게 되면 전기적으로는 샘플이 단순 저항체로만 작용하게 되어 주파수 변화에 따른 저항의 변화는 크게 달라지지 않게 되는 것으로 생각된다 (slow relaxation). 이와 더불어 또 한 가지 더 이 표로부터 알 수 있는 것은 낮은 반응 온도에서는 반응을 전후하여 ρ 값의 주파수 의존성이 매우 크지만 반응온도가 높아질수록 이 영향은 점점 더 적어진다는 것을 k_4 / k_2 의 비로부터 예상할 수 있다는 것이다. 이와 같은 현상은 반응온도가 높아지면 더 분명하게 나타나는데 이는 아마도 높은 온도에서의 이온이나 샘플 내부 구조의 변동(fluctua-

tion)이 더 커지기 때문일 것으로 생각된다. 즉, 가황에 의한 고무 분자구조의 약한 측극자화 현상이나 소량이지만 극성이 강한 물질인 유리화물과 같은 불순물, 첨가된 가황촉진제나 산화방지제, 스테아린산과 같은 가공조제 등은 전기적으로는 영향력이 크고 또한 온도가 상승하면 상대적으로 저분자량인 이들 물질들의 운동성이 활발해 지기 때문일 것으로 생각된다.^{14,15}

한편, 반응을 전후한 ρ 값의 온도 의존성을 알아보기 위하여 Figure 2로부터 각각의 반응온도에서 반응이 시작되기 전과 반응이 끝난 후의 초기 ρ 값만의 변화를 아레니우스 플롯(Arrhenius plot)으로 나타내면 Figure 4에 보이는 바와 같다. 이 그림으로부터 알 수 있는 것은 가황반응을 시작하기 후의 ρ 값이 가황반응 이전 보다 더 온도에 대해 민감하게 변화한다는 것이다. 이는 가황반응에 의한 샘플 내부의 CB 재배열이나 전도성 이온들의 생성

/소멸에 의하여 가황반응 이후의 전기 전도성이 온도변화에 상대적으로 민감하게 반응한다는 것을 나타낸다. 즉, 앞에서 말한바와 같이 가황 반응이 진행됨에 따라 고무 분자의 네트워크(network)이 생성되고 또한 CB입자들의 연쇄 형성(chain formation)이나 터널링 효과(tunnelling effect)로 인해 샘플의 전기전도성이 향상된다. 이와 더불어 소량 첨가된 가황촉진제, 산화방지제, 및 가공조제 등의 이온화 현상 등에 의해서도 전기 전도성의 향상 효과가 예상되는데 이들 이온화된 저분자 불순물 또한 온도 변화에 대하여 상대적으로 운동성이 크기 때문에 반응이 완결된 고무의 전기적 성질이 온도 변화에 대해 더 민감하게 반응하는 원인으로 생각된다.

IV. 결 론

약 26 wt%의 CB가 혼합된 NR/IR계 고무복합재료의 반응시간에 따른 체적 고유저항의 변화를 각각의 반응온도와 인가주파수를 달리하여 측정함으로써 다음과 같은 몇 가지 사실을 알아 낼 수 있었다.

1) 샘플의 체적고유저항은 정해진 각각의 반응온도에서 반응 시작 전의 초기에는 약 $9.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 의 높은 저항 값을 보이지만 시간이 지남에 따라 점차 감소하지만 실제 가교반응이 시작되면 다시 증가하여 피크를 나타낸 후에 다시 서서히 감소하여 최종적으로는 약 $1.0 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 로까지 감소하여 거의 일정해지는 경향을 보인다.

2) 가황 반응을 전후하여 체적고유저항 값의 주파수에 따른 변화를 각각의 정해진 반응온도에서 관찰하였다. ρ 값의 변화는 측정주파수의 변화에 따라 초기에는 급격히 감소하다가 측정주파수가 점점 높아짐에 따라 서서히 감소하는 이중 안정화 패턴을 보이며 감쇠하는 것을 알 수 있었고 이는 이중지수함수 형태의 수식에 의하여 실측값을 매우 근사하게 fitting할 수 있었다. 이 결과로부터 저주파수에서의 급격한 ρ 값의 변화는 교류전압의 인가에 따른 전극-샘플의 계면에서 일어나는 전하의 축-방전과 관계되는 것으로 이해되었으며 고주

파수에서는 샘플이 단순 저항체로만 작용하게 되기 때문에 주파수 의존성이 상대적으로 적게 되는 것으로 생각되었다.

3) 반응을 전후한 ρ 값의 온도의존성을 알아본 결과, 가황반응 전보다 가황반응 이후에 보다 더 온도에 민감하게 변한다는 것을 알 수 있었고 이는 가황반응에 의한 샘플의 구조변화와 내부의 CB의 재배열 및 전도성 이온들의 생성/소멸에 의한 상대적인 저분자량 물질들의 운동성에 기인한 현상으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 한국과학재단 지정 계명대학교 저공해자동차부품 기술개발센터의 지원에 의해 이루어졌습니다. 도움에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Horn, "Rubber Technology and Manufacture", The Plastics and Rubber Institute, New York, 1982.
2. M. Morton, "Rubber Technology", 3rd Ed., Ch. 3, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
3. 權藤 豊彦 等, "誘電正接 및 電流測定에 의한 加硫 進行狀態의 in-situ 測定" 高分子論文集, **69**, 708 (1996).
4. 權藤 豊彦 等, "고무加硫過程의 電流的 即時測定" 高分子論文集, **54**, 359 (1997).
5. 權藤 豊彦 等, "니트릴고무加硫反應中の 電流 및 誘電正接 即時測定" 高分子論文集, **71**, 281 (1998).
6. 안원술, 하기룡, 서승혁, 노승백, 이승현, "전기적 특성의 in-situ 측정에 의한 개질된 NR 블랜드의 가황 반응에 관한 연구", *엘라스토머*, **38**, 235 (2003).
7. H. Tang, J. Pio, X. Chen, Y. Luo, and S. Li, "The positive temperature coefficient phenomenon of vinyl polymer/CB composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1795 (1993).
8. G. Bahder, *IEEE Summer power meeting & EHV Conference* (1970).
9. L. Benguigui, J. Yacubowich, and M. Narkis, "On

- the percolative behavior of carbon black cross-linked polyethylene systems”, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 127 (1987).
10. A. R. Kemp and D. B. Hermann, *Rubber Tech. Conf.* (1938).
 11. M. H. Polley and B. B. S. T. Boonstra, “Carbon Blacks for Highly Conductive Rubber”, *Rubber Chem. Tech.*, **30**, 170 (1957).
 12. D. Rivlin, “Surface Properties of Carbon”, *Rubber Chem. Tech.*, **40**, 307 (1971).
 13. Cabot Co., “Performance of conductive carbon blacks in typical plastic system”, *Technical Report 2-24* (1973).
 14. 허동섭, “고무와 전기적 성질 (I)”, *엘라스토머*, **24**, 300 (1989).
 15. 허동섭, “고무와 전기적 성질 (II)”, *엘라스토머*, **25**, 20 (1990).