

## 가교 및 계면처리에 따른 HDPE/카본 블랙 복합재료의 PTC 특성

문 탁 진<sup>†</sup> · 이 미 경 · 전 인 수 · 신 용 주

고려대학교 재료공학과

(1995년 5월 15일 접수)

## PTC Characteristics of HDPE/Carbon Black Composites According to Crosslinking and Interfacial Treatment

Tak Jin Moon<sup>†</sup>, Mi-kyung Lee, In-soo Jeon, and Yong-joo Shin

Dept. of Materials Sci. & Eng., Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received May 15, 1995)

**요 약 :** 카본 블랙의 무게함량비, 고분자 물질의 가교, 고분자와 carbon black 사이의 계면처리 등과 같은 변수에 따라 변화하는 폴리에틸렌 (PE)/카본 블랙 복합재료의 PTC (positive temperature coefficient) 현상을 상온~180℃ 온도범위에서 조사하였다. 낮은 용융온도를 갖는 저분자량 물질을 첨가하여 저온영역에서 PTC특성을 얻을 수 있었다. PTC재료의 가장 큰 난점인 재현성의 향상을 위하여 silane, titanate계 계면결합제와 전자선가속기를 사용하였는데 전자선가교, silane 계, titanate계의 순서로 좋은 재현성을 나타내었다. 또한, PTC재료 내부의 온도분포를 측정한 결과 이론적으로 계산한 값과 잘 일치함을 볼 수 있었다.

**Abstract :** The effect of various material parameters on PTC phenomena was studied for the composite systems of PE and carbon black in the temperature range of 20℃ and 180℃. The PTC characteristics were affected more or less by material parameters such as carbon black content, polymer composition and its network formation by crosslinking reaction, and the interfacial condition between polymer and carbon black. It was observed that PTC phenomena can be obtained in the lower temperature region by the addition of low molecular weight species such as PE wax, and carnauba wax, EVA. For the better reproducibility in the PTC phenomena the crosslinking reaction of polymers by electron beam irradiation was more effective than the surface treatment of carbon black by coupling agents such as silanes and titanates.

**Keywords :** positive temperature coefficient, electron beam radiation, crosslinking treatment.

### 서 론

고분자재료는 낮은 전기전도도로 인해 전기적 절연체로 널리 알려져 있다. 그러나, 카본 블랙, 탄소 섬유, 금속분말 등의 전기전도성 충전제를 넣어주면 고분자재료는 전도체로의 전이가 일어나 전기전

도성을 띄게 된다. 이러한 현상은 충전제의 첨가량을 증가시켜 어떤 임계농도값 이상이 될 때, 넣어준 충전제들이 전기적 경로를 형성하여<sup>1</sup> 전자들의 통로로 작용하기 때문이다. 이 때, 충전제의 양을 조절하면  $10^1 \sim 10^2 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$  차수 정도의 낮은 전기저항값을 얻을 수 있다. 한편, 이렇게 해서 얻어

진 복합재료의 온도를 점차 상승시키면 전기저항의 급격한 증가가 나타나게 되는데 이와 같이 온도가 상승함에 따라 전기저항이 증가하는 현상을 positive temperature coefficient (PTC) 현상이라고 한다. 실용적인 관점에서 비저항이 변하는 성질은 switching 성질<sup>2</sup>을 재료에 부여하여 회로보호용 소자나 면상발열체에 광범위하게 응용된다.

PTC 복합재료를 연구함에 있어서 가장 큰 문제점은 재현성이다. 이것은 고분자의 용융온도를 포함하는 온도범위에서 온도의 상승과 하강을 반복할 때 매트릭스 내에서 이동한 카본 블랙 입자들이 원래의 자리로 돌아오지 못하여 히스테리시스를 나타내기 때문이다. 일반적으로 냉각시의 저항곡선이 가열시보다 높은 값을 보이며 이 두 곡선의 차이는 승온/강온속도가 증가함에 따라 커진다.<sup>3</sup>

일반적으로 고분자/충전제 복합재료에서의 PTC 현상은 고분자와 충전제의 열팽창계수의 차이로 설명한다.<sup>4-7</sup> 즉 고분자 용융온도에서 카본 블랙에 비하여 매우 큰 열팽창계수를 갖는 고분자의 급격한 부피팽창<sup>8</sup>으로 인해 충전제의 부피분율이 감소하고 이에 따라 충전제 사이의 거리가 상대적으로 멀어지게 되어 전자들의 이동이 어려워지므로 전기저항이 증가하는 것이다.

한편, PE/카본 블랙 재료를 면상의 쉬트로 만들어 사용하는 경우에는, PTC소자 주위의 온도가 변화될 때 실제로 소자 내부에 어떤 온도분포가 나타나므로<sup>9</sup> 온도분포가 소자의 전압-전류특성에 미치는 영향을 아는 것은 재료의 설계 및 응용에 있어서 중요한 정보가 된다. 그것은 비교적 작은 크기의 소자의 경우에는 거의 일정한 온도로서 취급할 수 있지만 크기가 큰 면상의 경우에는 균일하지 않은 온도의 분포가 나타나기 때문이다.

본 연구에서는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE; high density polyethylene)과 전도성 카본 블랙을 사용하여 복합재료를 만들어 재료의 온도를 상승시키면서 PTC현상을 조사하고, 재료내부의 온도분포를 관찰하였다. 또한, 전자선가교와 silane 및 titanate계열의 계면결합제를 이용한 방법으로 주기적

인 온도변화에 따른 PTC현상의 재현성을 연구하였다.

**온도분포이론.** Fig. 1과 같은 PTC 소자에서  $W$  방향으로의 온도분포는 같다고 가정하고 1차원 모델로써 고려하면 정상상태에서의 열평형 미분방정식은 Fourier의 열전도법칙 및 Newton의 열전달 법칙으로부터 식(1)과 같이 나타난다.<sup>10</sup>

$$\delta \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} = 2h(T - T_0) - \frac{L^2}{W^2} \rho(T) \quad (1)$$

여기서,  $\delta$ : 시편의 두께,  $W$ : 시편의 폭,  $x$ : 전극으로부터의 거리,  $h$ : 평균열전도율,  $\lambda$ : 열전도율,  $\rho(T)$ : 표면 비저항,  $T_0$ : 시편의 주위 온도,  $2L$ : 전극간 거리.

한편 전류  $I$ 가 흐르면 소자의 전기저항값  $R$ 은 식(2)로 표시된다.

$$R = \frac{1}{W} \int_0^{2L} \rho(T) dx \quad (2)$$

이때, 인가전압  $V$ 는 식(3)과 같이 된다.

$$V = RI = \frac{I}{W} \int_0^{2L} \rho(T) dx \quad (3)$$

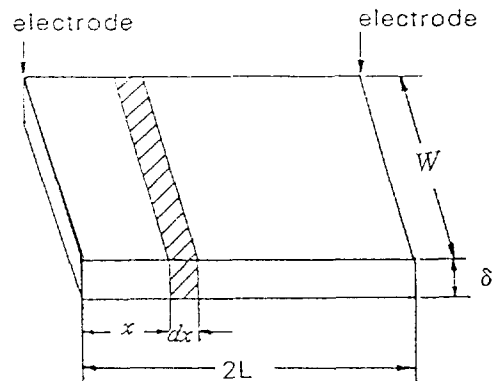


Fig. 1. Sample part of the PTC thermistor.

식(3)에서  $\rho(T)$ 는 선형이 아니므로 해석적 방법으로는 분석할 수 없고 10℃씩의 절선근사를 하여 수치계산을 해야 한다. 일반적으로 시편은 좌우 대칭이므로  $X=L$ 에서  $dT/dx=0$ 이고, 전극온도는 실온과 같으므로  $x=0$ 에서  $T=T_0$ 이다. 이 두 경계조건으로부터 식 (1)을 Runge-Kutta법으로 해석한다. 그 해로부터 식 (2)와 (3)을 이용하여 인가전압을 결정할 수 있다.

## 실 험

**시료의 준비.** 고분자 지지 재료로는 (주)대한유화에서 제조한 분말형태의 HDPE를 사용하였다. 전도성 충전제로 첨가한 카본 블랙은 일본 Ketjen Co.의 Ketjen black을 사용하였으며 HDPE와 혼합하기 전에 80℃ 진공오븐에서 48시간동안 건조시켜 수분을 제거하였다. 사용한 수지와 카본 블랙의 물성은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

HDPE와 카본 블랙의 분산성을 향상시키고 PTC현상이 나타나는 온도영역을 넓히기 위해 저분자량의 물질인 폴리에틸렌 왁스(PE wax), carnauba 왁스와 ethylene vinyl acetate(EVA)를 각각 사용하였으며, 계면결합제로서 silane계 A-1120( $\gamma$ -aminopropyltrimethoxy-silane, Union Carbide Co.)와 titanate계 KR338X(Union Carbide Co.)를 각각 사용하였다.

**시편의 제조.** HDPE와 카본 블랙을 일정 무게비로 평량한 뒤 Y자관을 이용하여 6시간 동안 기계적으로 혼합시켰다. 이때 분산성 향상을 위하여 사용한 저분자량의 물질인 PE 왁스나 carnauba 왁스, EVA를 첨가한 경우에는 Y자관에서 함께 혼합하였다.

**Table 2.** General Properties of Ketjen Black (Ketjen co. Japan)

| Properties                                | Ketjen black |
|-------------------------------------------|--------------|
| Grade                                     | EC           |
| DBP absorption(ml/100g)                   | 360          |
| particle size ( $\mu\text{m}$ )           | 30           |
| Surface area BET( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 800          |
| Ash (%)                                   | 0.1          |
| Moisture(%)                               | 0.5          |

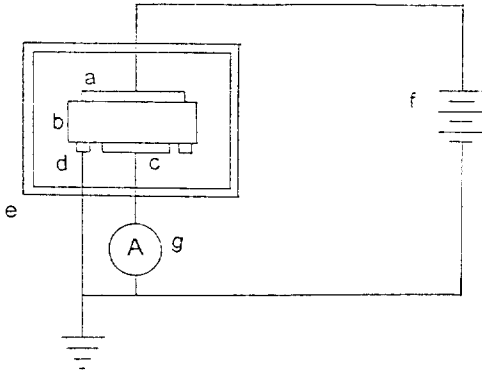
기계적으로 혼합한 시료는 용융혼합을 위해 연속 kneader (Kurimoto, S1 KRC)를 사용하여 160℃에서 압출하였다. 압출한 시료는 펠렛화시킨 다음 hot press (Carver Lab, Model M)를 이용하여 300~500 m 두께의 쉬트로 압축성형하였다.

**전기저항의 측정.** 전기저항을 측정하기 위하여 제작한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 압축성형한 쉬트로부터 1 cm×1 cm 크기의 면상으로 시편을 만들고 양면에 은전극을 붙이고 6V의 전압을 인가하며 온도변화에 따른 전기저항의 변화를 측정<sup>11</sup>하였다.

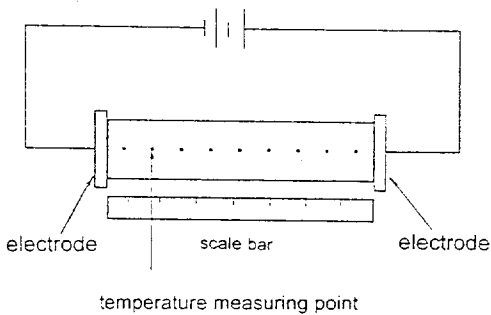
**계면결합제 처리와 전자선 조사.** Y자관을 이용하여 기계적 혼합을 마친 HDPE/카본 블랙 혼합물을 아세톤에 넣은 후, 결합제를 넣어 잘 섞은 다음 오븐에 넣고 70℃에서 1시간 동안 유지하여 완전 건조시켰다. 이 때 첨가량은 0.1, 0.3, 0.5 wt%로 하였다. 또, 전자선가교를 위해 압축성형한 쉬트로부터 10×10 cm 크기의 면상으로 시편을 제작하고 전자선가속기에서 0.5 MRad/sec의 속도로 각각 10, 16, 20초 동안 5, 8, 10 MRad의 전자선을 조사하였다.

**Table 1.** General Properties of Sample Resins

|                                   | HDPE               | PE wax       | Carnauba wax | EVA     |
|-----------------------------------|--------------------|--------------|--------------|---------|
| Grade                             | Daehan Yuwha E 308 | Sasol wax H1 | 2442         | J 102   |
| Density( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 0.964              | 0.94         | 0.92         | 0.93    |
| Melting point(℃)                  | 138                | 84~108       | 83~87        | 104~112 |



**Fig. 2.** Schematic diagram for PTC measuring system (a: counter electrode, b: sample, c: measuring electrode, d: guard ring, e: oven, f: DC power supply, g: ammeter).

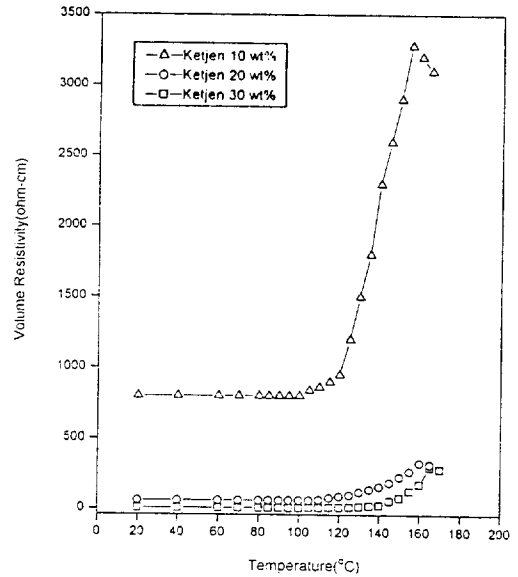


**Fig. 3.** Construction of temperature measuring supporter.

## 결과 및 고찰

Fig. 4는 HDPE에 Ketjen black을 각각 10, 20, 30 wt%씩 넣었을 때의 온도에 따른 전기비저항값을 구한 것이다. HDPE의 용융온도를 지나면서 전기저항이 급격히 증가하는 PTC현상을 나타내는데, 이것은 고분자영역의 갑작스런 부피팽창에 의해서 PTC특성이 나타난다고 설명한 Kohler의 이론을 뒷받침해주고 있다.<sup>12</sup>

PTC소자를 선택하는 기준으로는 PTC intensity를 나타내는 척도인 비저항비가 있다. 즉 비저항비가 클수록 좋은 PTC소자이다.



**Fig. 4.** PTC curves for various carbon black content in HDPE.

비저항비  $\log \rho$ 는 아래와 같다.

$$\log \rho = \log \rho_{\max} - \log \rho_{RT} \quad (4)$$

여기서,  $\rho_{\max}$ 는 최대비저항이고  $\rho_{RT}$ 는 상온비저항이다.

카본 블랙의 무게함량비에 따른 비저항비값은 카본 블랙의 함량이 30 wt%일 때는 1.55, 20 wt%일 때는 1.43, 10 wt%일 때는 0.72로 30 wt%일 때 가장 큰 PTC intensity를 나타내었다. 또, 상온 (25°C)의 저항값을 측정해 본 전편의 결과에서 보면, 카본 블랙의 무게함량비가 30 wt% 이상일 때부터 저항값의 변화가 거의 없었다.<sup>13</sup> 즉 10~30 wt%의 조성범위에서는 전기적저항의 변화가  $10^3$  정도의 차이가 있는데 비해서 30 wt% 이상에서는 전기경로를 형성하는데 별 차이가 없어 전기적 저항값이 같은 차수(order)에 있었고 또한 가장 큰 비저항비를 나타내므로 본 연구에서는 카본 블랙의 함량비 30 wt%를 기준으로 하였다.

HDPE/카본 블랙 재료에 HDPE보다 낮은 용융

온도를 갖는 저분자량 물질을 첨가제로 HDPE/카본 블랙의 30 wt% 넣었을 때의 PTC곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 첨가해 준 PE 왁스, carnauba 왁스, EVA는 모두 약 100℃ 안팎의 용융온도를 갖는다. 복합재료에 이를 첨가하면, 냉지 않은 경우와 비교해서 HDPE의 용융온도에 이르기 전에 작은 폭으로 전기비저항값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것을 crest point라고 하는데 저분자량 물질의 용융 팽창에 의한 것으로 설명할 수 있다. 따라서, 저분자량의 함량을 잘 조절하면 고온영역에 이르기 전에 100℃ 근처의 저온영역에서 작은 PTC효과를 얻을 수 있다고 예상된다. 한편, 이 경우의 단점은 고온영역에서의 PTC효과가 크지 않다는 것이다.

Fig. 6은 carnauba 왁스를 20, 30 wt% 첨가한 경우의 PTC곡선을 넣지 않은 경우와 비교한 결과이다. 첨가량이 증가함에 따라 나타나는 crest point의 폭이 증가함에 관찰되었는데 carnauba 왁스의 용융거동이 재료의 PTC특성에 기여하는 정도가 증가하였기 때문이다.

HDPE/카본 블랙 PTC 소자의 가장 큰 어려움 중의 하나는 재현성의 문제이다. 재현성은 비저항비와 더불어 PTC소자로서 선택하는 엄격한 조건이다.

HDPE/카본 블랙 재료의 재현성실험 curve가 Fig. 7a에 나타나 있다. 사용횟수를 증가시킴에 따라 초기저항값보다 높은 저항값을 나타내어 소자로서의 효용성을 감소시켰다. 이는 고분자의 용융온도를 포함하는 온도범위에서 재료의 승온/강온을 반복할 때, 팽창했던 고분자가 수축할 때 구조적인 변화로 인해 카본 블랙이 원래의 자리로 돌아오지 못하기 때문이다. Fig. 7b는 이것을 SEM으로 관찰한 것인데, 그림 Fig. 7b-(a)는 승온을 시키기 전의 시편이고, Fig. 7b-(b)는 3회 승온/강온을 시킨 것인데 (a)의 카본 블랙의 구조가 파괴되어 원래 위치에서 벗어나 넓게 분산되어 버렸음을 알 수 있다.

계면결합제의 첨가량에 따른 비저항비 변화를

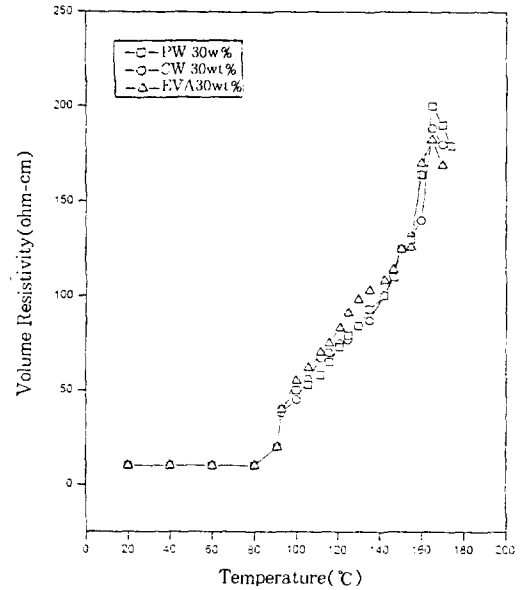


Fig. 5. PTC curve with low molecular weight additive 30 wt%.

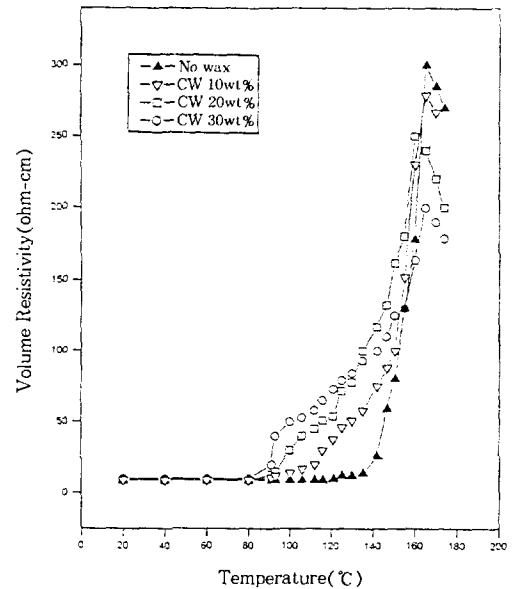


Fig. 6. PTC curves for various carnauba wax content with HDPE 70/carbon black 30.

Fig. 8에 나타내었다. silane계로 처리한 것이 titanate계의 경우보다 전기저항의 증가폭이 작다.

그것은  $YRSi(OR')_3$ 의 일반식을 나타내는 sil-

ane계는 무기물인 카본 블랙과 결합하는  $(OR')_3$  작용기와 고분자와 결합하는 Y 작용기를 동시에 가지고 있으므로<sup>14</sup> HDPE와 카본 블랙의 계면에서의 접착력이 titanate계열보다 우수하기 때문이다. titanate계는  $Ti(OR)_4$ 의 일반식을 갖으며, 가공특성을 향상시키기 위한 목적으로 많이 쓰여진다.

계면결합제를 넣었을 때의 재현성을 알아 본 결과, 계면결합제를 쓰지 않은 경우에 비해서 높은 재현성을 나타냈다. 이것은 Figs. 9와 10에 나와

있다. 계면결합제는 친수성인 무기물 충전제의 표면을 소수성으로 바꿔 주어 고분자 물질과의 상용성을 향상시키므로 혼합 때 분산을 도와줄 뿐만 아니라, HDPE/카본 블랙의 계면접착력을 향상시켜 고온에서의 복합재료의 구조가 안정되기 때문에 재현성을 향상시킨다. Silane과 titanate 중에서는 silane계 계면결합제가 titanate계 계면결합제보다 훨씬 우수한 재현성을 나타내었는데 이것은 앞서 언급한 대로 silane계는 무기물인 카본 블랙, 유기

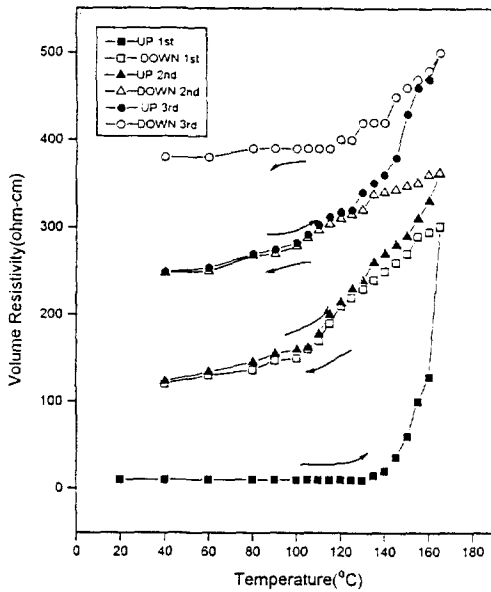


Fig. 7a. Reproducibility curves without coupling agent.

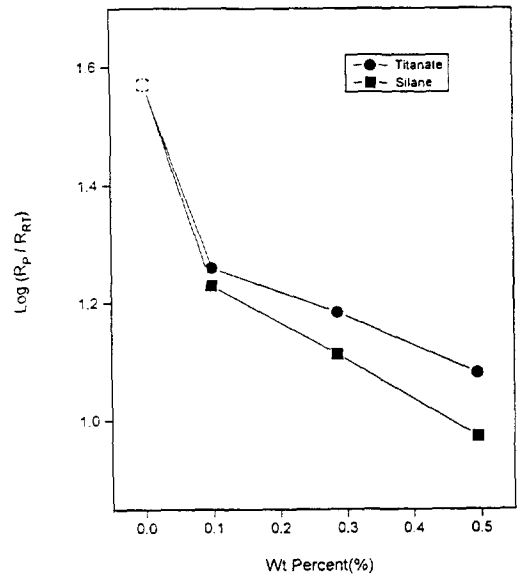


Fig. 8. PTC intensity with coupling agent content (wt %).

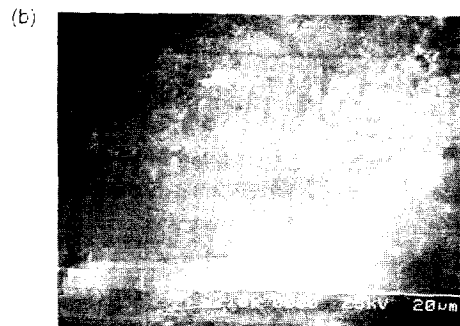


Fig. 7b. SEM micrographs of PTC material : (a) before heating and (b) after 3rd run.

가교 및 계면처리에 따른 HDPE/카본 블랙 복합재료의 PTC 특성

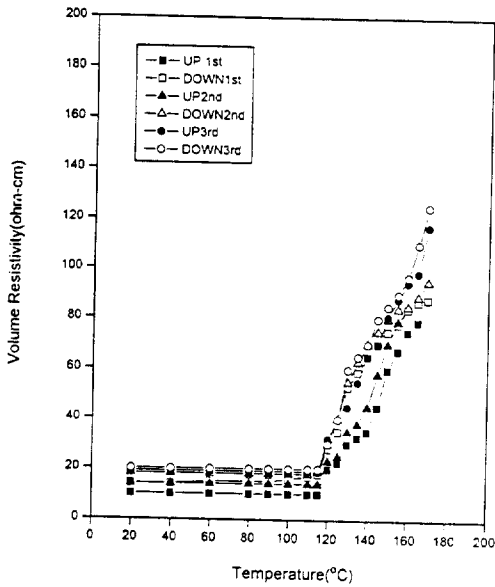


Fig. 9. Reproducibility curves with 0.5 wt% silane coupling agent.

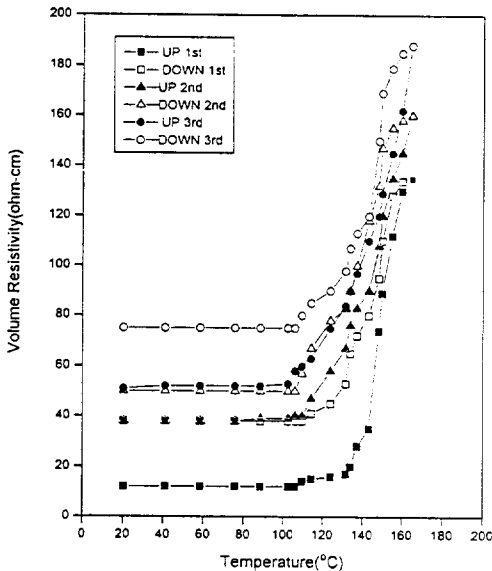


Fig. 10. Reproducibility curves with 0.5 wt% titanate coupling agent.

물인 HDPE와 모두 반응할 수 있는 작용기를 둘 다 가지고 있어 접착력이 우수하기 때문인 것으로 사료된다.

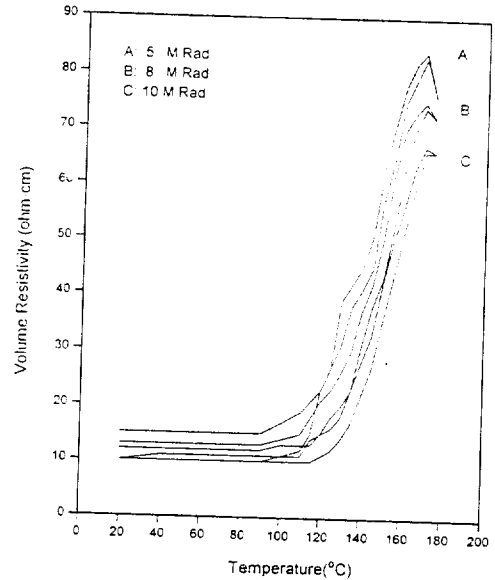


Fig. 11. PTC curves with different radiation intensity (HDPE/carbon black 30 wt%).

Fig. 11에는 전자선 조사량에 따른 PTC특성의 곡선이 나타나 있는데 5, 8, 10 MRad로 증가함에 따라 비저항비는 떨어지는 현상이 나타나 있는데 이것은 HDPE의 가교도가 증가하기 때문이라고 사료된다.

Fig. 12는 전자선가속기를 이용한 가교 후 재현성 실험을 실시<sup>15</sup>한 결과이다. 좋은 재현성을 얻을 수 있었고 특히 silane이나 titanate 계면결합제로 HDPE/카본 블랙 계면상태를 개선한 경우보다 높은 구조적 안정성을 보였다.

Fig. 13은 HDPE/카본 블랙 30 wt%의 조성에 10 MRad를 조사한 시편의 전압전류특성의 실험값과 계산값을 나타낸 것이다. A, B, C, D는 각각 20, 40, 50, 70 V를 가했을 때를 나타낸 것이고, 실험값과 계산값이 잘 일치한다는 것을 관찰할 수 있었다. 전압에 따라 전류가 감소하는 부저항영역은 PTC특성이 나타나는 구간을 설명하고 있다.

Fig. 14는 Fig. 13의 A~D의 각 point에 대하여 측정된 소자의 표면온도분포를 나타낸 것이다. 이론상으로 표면의 최고온도는 소자의 중앙에서 나

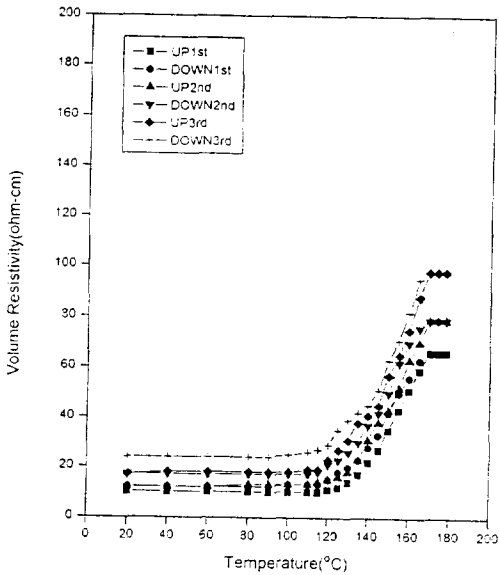


Fig. 12. Reproducibility curves with electron beam radiation (10 MRad).

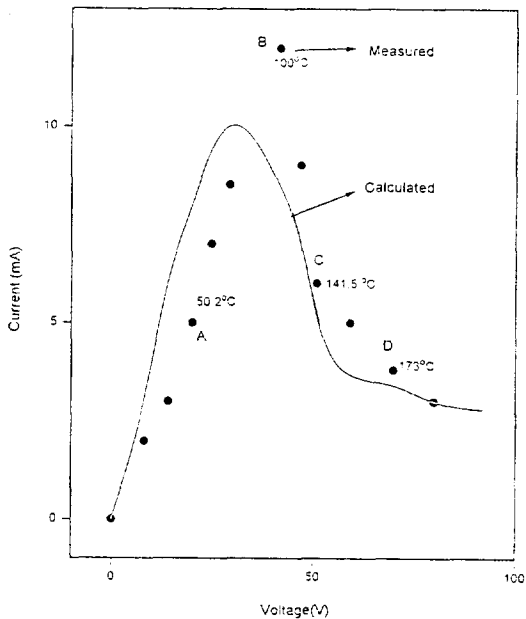


Fig. 13. V-I characteristics by experiment and calculation.

타나야 한다. 그러나 실제로 측정된 값에 있어서는 소자의 모양이 좌우대칭이더라도 최고온도부분이

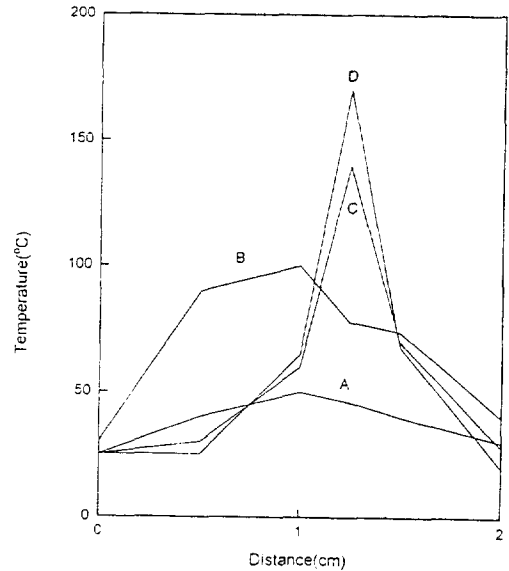


Fig. 14. Temperature distribution of each point (A-D) in Fig. 13.

반드시 소자의 중앙부분에 온다고 단정지를 수 없었다. 이것은 고전압 영역에서 열의 발생이 급격하게 증가하여 소자내에 고르게 확산되는 속도보다 빠르게 되기 때문이라고 사료된다.

## 결론

1. 전기적 절연체인 HDPE가 전기전도성을 띄게 되는 임계충전농도는 카본 블랙의 함량 30 wt %이었다.

2. HDPE보다 낮은 용융온도를 갖는 carnauba 왁스, PE 왁스, EVA와 같은 저분자량 물질을 첨가하면 100°C 안팎에서 전기저항이 소폭으로 증가하는 crest point를 나타냈으며 이들의 함량을 조절하여 저온영역에서의 PTC현상을 얻을 수 있었다.

3. HDPE/카본 블랙 복합재료를 승온/강온을 반복하며 전기저항을 측정할 때 재현성이 잘 나타나지 않았으므로 이의 해결을 위하여 전자선 조사와 계면결합제처리의 두 가지 방법을 사용하였고, 전자선 조사, silane계, titanate계의 순서로 좋은



재현성을 나타내었다.

4. HDPE/카본 블랙 소자의 실험으로 측정한 온도분포값과 이론적인 온도분포값이 잘 일치함을 관찰하였다. 이로부터 소자내부의 온도분포의 예측이 가능하여 재료의 설계와 응용 과정에서 유용한 정보를 얻을 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. M. Narkis, A. Ram, and F. Flashner, *Polym. Eng. and Sci.*, **18**(8), 649 (1978).
2. M. Narkis, A. Ram, and F. flashner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 63 (1978).
3. Kazuyuki Ohe and Yoshihide Naito, *Japanese J. Appl. Phys.*, **10**(1), 99 (1971).
4. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 462 (1973).
5. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 706 (1973).
6. M. Narkis, A. Ram, and F. flashner, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
7. E. Vernet, U. S. Patent 2, 978, 665 14/4/61.
8. B. Wargotz and W. M. Alvino, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 63 (1967).
9. K. Ohkita and N. Tsubokawa, *Carbon*, **10**(5), 631 (1972).
10. 土木久夫, "サ-ミスタとその應用", p. 3, 日刊工業新聞社, 1972.
11. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 462 (1973).
12. W. M. Hess, R. A. Swor, and E. J. Micek, *Rubber Chem. and Tech.*, **57**, 959 (1968).
13. 문탁진, 전인수, 박경남, *Polymer (Korea)*, **17**(2), 128 (1993).
14. M. Narkis and A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2257 (1969).
15. M. Narkis, A. Ram, and Z. Stein, *Polym. Eng. and Sci.*, **21**(16), 1049 (1981).