

카본블랙과 고밀도 폴리에틸렌 복합재료의 전기적 성질

이지용 · 이진주 · 한문규 · 서경도 · 임승순[†]

한양대학교 응용화학공학부, 기능성고분자 신소재 연구센터

(1998년 3월 27일 접수)

Electrical Properties of Carbon Black Filled HDPE Composites

Ji Yong Lee, Gun Joo Lee, Moon Gyu Han, Kyung Do Suh, and Seung Soon Im[†]

Div. of Chem. Eng., Center for Advanced Functional Polymers, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : imss007@email.hanyang.ac.kr

(Received March 27, 1998)

요약: 전기 전도성이 우수한 카본블랙 (CB)과 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)을 용융 가공법으로 혼합하여 전기 전도성 CB/HDPE 복합재료를 제조하였다. 제조된 CB/HDPE 복합재료는 승온시 모체인 HDPE의 결정용융온도 근처에서 전기 저항이 급격히 증가하는 PTC (positive temperature coefficient) 현상과 이후 저항이 다시 감소하는 NTC (negative temperature coefficient) 현상을 나타내었다. 복합재료의 전기 전도도와 PTC 강도는 열처리, 연신, 열수축 등과 같은 제조조건의 변화에 따른 결정화도, 결정배향도 등의 변화에 따라 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 switching 성질에 심각한 장애가 되는 NTC 현상을 제거하기 위해 복합재료를 실란 가교처리 하였으며, PTC 현상의 재현성도 향상시켰다.

ABSTRACT: The electrically conductive CB/HDPE composites were prepared by melt compounding method. These CB/HDPE composites present positive temperature coefficient (PTC) phenomenon in which the resistivity was sharply increased near the crystalline melting temperature and negative temperature coefficient (NTC) phenomenon in which the resistivity was sharply decreased above the crystalline melting temperature. The electrical conductivity and PTC intensity of composites were affected by preparation conditions such as heat treatments, stretchings, and thermal shrinkage etc., resulting from the changes of the degree of crystallinity and crystal orientation of composite films. It was also found that the crosslinking reaction of silane treated composite induced the disappearance of the NTC phenomenon and the improved reproducibility of PTC phenomenon.

Keywords: carbon black, composite, positive temperature coefficient, negative temperature coefficient.

서 론

카본블랙이 충전된 전기전도성 고분자는 self regulating heater, current limiter, sensor, circuit anti-static protector, electromagnetic interference shield 등의 다양한 산업적 응용 가능성 때문에 오랫동안 이론적으로나 실험적으로 관심의 대상이 되어왔

다.¹⁻³ 이러한 카본블랙-결정성 고분자 복합재료는 온도를 승온시킴에 따라 고분자의 결정 용융 영역 근처에서 전기 저항이 급격히 증가하는 PTC (positive temperature coefficient) 현상을 나타내고, 이어 저항이 다시 감소하는 NTC (negative temperature coefficient) 현상을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{4,5} 그러므로, 카본블랙-고분자 복합재료의 연구에 중요

한 주제는 이와 같은 전기적 저항의 PTC와 NTC를 어떻게 설명하느냐에 있다고 할 수 있다.

PTC 현상은 결정 용융 영역에서 고분자의 열팽창에 의해서 전도성 충전입자인 카본블랙 입자의 간격, aggregate의 간격이 커져서, 카본블랙간의 전도 네트워크를 파괴함으로써 전자의 tunneling 현상을 방해하기 때문에 발생하는 것으로 알려져 있다.^{6,7} 한편, NTC 현상에 대한 명백한 근거는 아직까지 제시되고 있지 않지만, 고분자의 결정 용융이 진행됨에 따라 카본블랙 입자들이 자유로이 재배열하여 새로운 전도 네트워크를 형성하게 됨으로써 전기 저항값이 낮아지는 것으로 설명되고 있다.^{8,9}

지금까지는 PTC 현상을 나타내는 물질을 더 광범위하고 실질적인 분야에 응용하기 위하여 PTC 물질에서 나타나는 많은 단점을 제거하고 실생활에 바람직한 PTC 강도와 전기적 재현성의 향상 및 NTC 현상을 제거하기 위한 연구가 주로 모체 고분자를 가교시키는 것 이외에는 모체 고분자가 카본블랙 입자에 미치는 영향을 다양하게 살펴본 예는 거의 없었고, 단지 카본블랙의 종류를 달리 하거나,^{8,10} 카본블랙과 극소량의 탄소섬유가 동시에 충전된 혼합 충전제를 사용하는 등 충전제의 조건을 변화시키는 연구가 주종을 이루어왔다.¹¹ 따라서 본 연구에서는 모체 고분자인 HDPE를 열처리하거나 열연신 및 열수축 처리함으로써 미세구조를 변화시켜서, 상온 전도도 및 PTC 강도의 변화와 전도도 네트워크의 재배열을 고찰하였다.

실 험

재 료. 사용된 고분자 모체로는 삼성종합화학(Samsung General Chemical Co.)의 HDPE (MI=0.04 g/min, $d=0.95$ g/cc)를 사용하였으며, 전도성 충전제로는 Vulcan XC-72 (Cabot Co.)를 사용하였다. 실란 가교를 위하여 vinyltrimethoxysilane (ShinEtsu Co.), DCP 및 dibutyltin dilaurate를 사용하였다. Table 1에 실험에 사용된 카본블랙의 여러 가지 성질들을 열거하였다.

시료의 준비.

HDPE-카본블랙 복합재료 필름의 제조: 카본블랙의 함량을 7.5-30 phrs까지 다양한 함량으로 혼합한

Table 1. Various Physical Properties of Vulcan XC-72

properties	vulcan XC-72
surface area (m ² /g)	254
particle size (nm)	30
volatile contents (%)	1.5
tinting strength	87
pH	6.0-8.0
apparent specific gravity (g/L)	272.3
pore volume (DBP) (cc/100g)	178

후, 2-roll milling mixer에서 HDPE의 결정용융온도를 상회하는 150 °C에서 20분간 compounding한 후, 170 °C에서 20분간 압축 성형하여 필름을 제조하였다.

열처리 조건: 복합재료를 유압프레스에서 필름을 제조한 직후, 각각 급냉, 서냉, 열처리하였다. 급냉은 5 °C ice water에서 시행하였고, 서냉은 공기 중에서 서서히 냉각시켰으며, 열처리는 drying oven에서 120 °C의 온도로 2시간동안 열처리하였다.

열연신 및 열수축 처리: 시료의 결정화도를 변화시키기 위해서 열연신 및 열수축 처리를 시행하였는데, 열연신은 120 °C에서 Tensilon UTM-4-100 (Toyobaldwin Co.)으로 1, 3, 5배로 하였고, 수축 처리는 120 °C의 drying oven에서 2시간동안 시행하였다.

실란 가교 필름의 제조 및 가교도 측정.

실란 가교 필름의 제조: 복합재료의 균일한 가교를 위하여, 가교제와 가교촉매를 각각 함유하는 HDPE 혼합물을 제조하고 이들을 compounding한 후 가교시키는 2단계 방법을 사용하였다. 먼저 HDPE와 vinyltrimethoxysilane, 라디칼 발생제인 DCP를 2-roll milling mixer에서 160 °C의 온도로 20분간 용융혼합하여 실란 그래프트된 HDPE를 제조하였고 (Grafted batch), 또한 HDPE와 가교촉매인 dibutyltin dilaurate를 2-roll mixer에서 160 °C의 온도로 20분간 용융혼합하여 가교촉매를 함유하는 HDPE를 제조하였다 (Master batch). 이렇게 제조된 Grafted batch 95 phrs와 Master batch 5 phrs를 혼합한 후 2-roll milling mixer에서 160 °C의 온도로 20분간 용융혼합하고, 유압프레스를 사용하여 190 °C의 온도로 20분간 압축성형하여 가교촉

매를 함유하는 실란 그래프트된 필름을 제조하였다. 제조된 필름은 끓는 물속에서 6, 12, 18, 24시간동안 침지시켜 수가교를 형성하였다.

가교도의 측정: 가교도는 gel test로 행하였는데, 끓는 xylene 용매에서 일정시간 추출후의 무게 변화 비로써 측정하였다. 가교도는 실란 화합물의 양, 라디칼 발생제의 양, 가교촉매의 양 및 수가교 시간과 온도에 따라 달리하였다.

전기적 성질의 측정: 전기전도도는 AATCC Test Method 76-1978에 의하여 측정하였다. 이때 전류와 전압을 각각 Keithley 179A와 Keithley 617을 사용하여 2-probe 법과 4-probe 법으로 각각의 비저항을 얻었다. 전기전도도의 온도에 따른 변화는 상온에서부터 150 °C 까지 승온과 강온을 반복하여 측정하였는데, 이때 온도변화는 4 °C/min으로 일정하게 하였다. PTC intensity는 카본블랙-HDPE 복합재료의 온도-저항곡선으로부터 상온에서의 저항값과 피크에서의 저항값의 비로부터 구하였다.

$$\text{PTC intensity} = \frac{\rho_{\text{peak}} \text{ resistivity at peak temp.}}{\rho_{\text{room}} \text{ resistivity at room temp.}} \quad (1)$$

결과 및 고찰

복합재료의 전기 저항값과 PTC 강도. Fig. 1에는 카본블랙이 충전된 폴리에틸렌 복합재료의 카본블랙의 함량별 전기전도도의 변화를 나타내었다. 사용한 카본블랙인 Vulcan XC-72는 많은 수의 입자들이 aggregate를 형성하고 있는 high structure를 갖고 있으나, 다공성이 작고 표면형태가 거의 구형에 가깝기 때문에 표면적이 작아서 비교적 낮은 전기전도도를 가지나, 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 저항값은 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 2에는 위의 시료에 대한 PTC 강도를 나타내었다. Vulcan XC-72는 입자들이 거의 구형에 가까운 모양을 가지고 있어서 전도성 사슬의 길이가 길기 때문에 (high structure) 외부의 변형, 즉 모체 고분자의 열팽창 등에 대하여 입자들의 전도 네트워크가 쉽게 영향받는다. 따라서 높은 PTC 강도를 나타내고 있으며, 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 그 강도의 감소가 보인다.

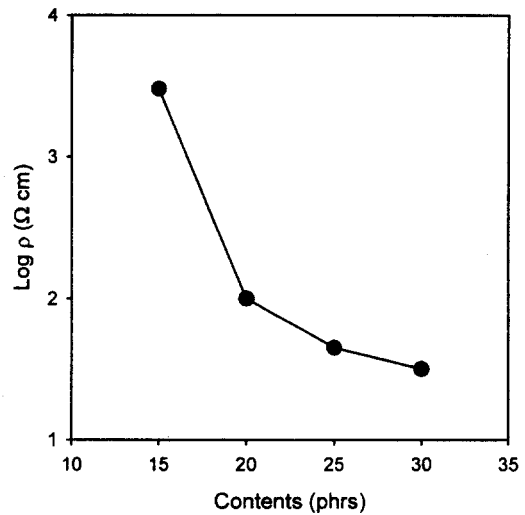


Figure 1. Resistivity as a function of carbon black content.

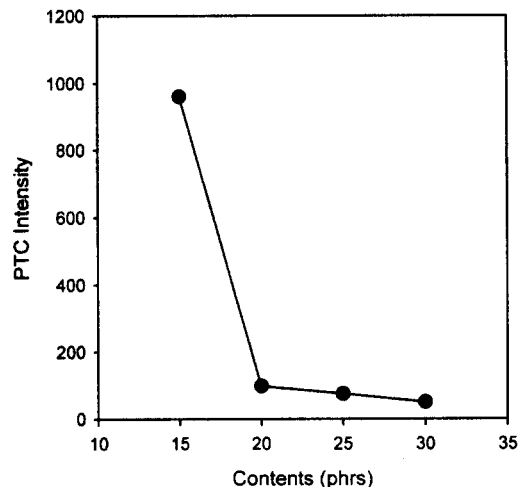


Figure 2. PTC intensity as a function of carbon black content.

열연신 및 열수축의 영향. Fig. 3은 이러한 복합재료 필름을 120 °C의 온도에서 다양한 연신비 (1, 3, 5배)로 연신한 후, 전기저항의 변화를 측정한 것이다. 연신비 증가에 따라 전기저항이 증가하는 경향을 보이며, 특히 카본블랙의 함량이 적을 경우 저항의 증가폭이 훨씬 크게 나타나고 있다. 이는 시료를 열연신시킴에 따라서 결정화도의 증가와 더불어 결정의 배향으로 말미암아 전도성 네트워크 사슬이 절단되기

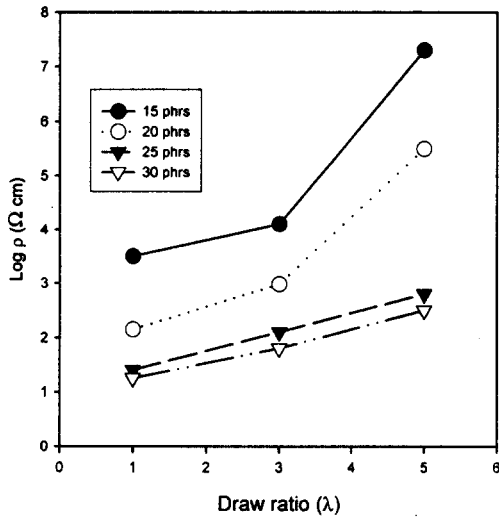
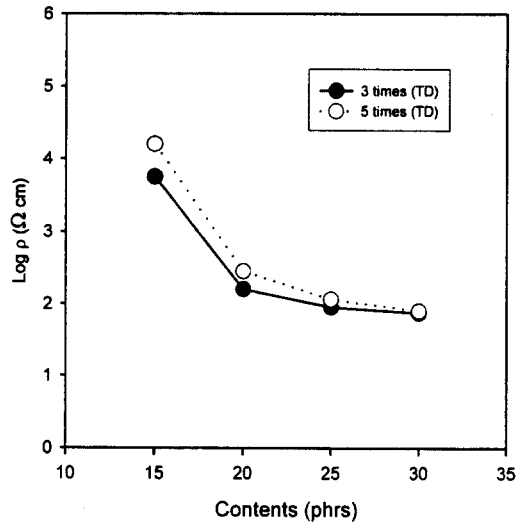


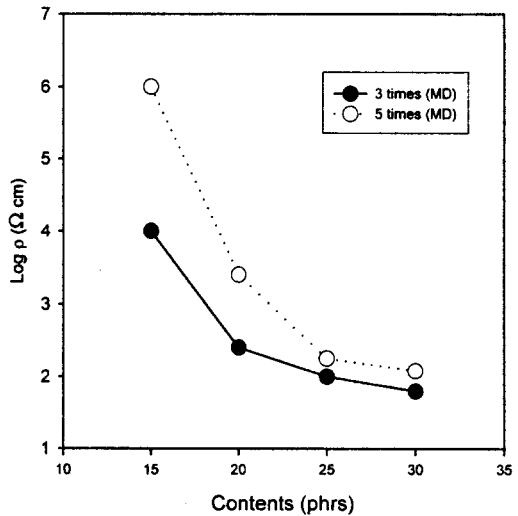
Figure 3. Resistivity as a function of draw ratio.

때문인 것으로 생각되며, 이러한 이유로 적은 양의 카본블랙이 충전된 경우, 고분자의 변형에 따라 전도 네트워크가 크게 영향받아 전기적 저항이 크게 증가된 것으로 생각된다.

Fig. 4(a), (b)는 이러한 일축 연신된 각각 3, 5 배 연신된 복합재료의 연신방향(MD)과 연신방향의 수직방향(TD)에서 측정된 표면 전기저항의 변화를 충전된 카본블랙의 양에 대해서 나타내었다. 전기저항값이 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향은 Fig. 1과 유사하고, 연신방향에 수직인 방향이 연신방향에 비해 높은 전기전도도를 보였다. 연신 방향에 수직인 방향(TD)에서의 전기저항값은 카본블랙의 함량이 적을 때는 연신비가 증가함에 약간의 전기저항값의 증가가 있었으나, 카본블랙의 함량이 많을 때에는 연신비에 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다. 이는 카본블랙의 함량이 많을 때는 모체고분자의 변형에도 불구하고 카본블랙의 네트워크가 크게 변화하지 않지만, 함량이 적을 때는 모체고분자의 결정화도와 배향도 등의 변화에 크게 영향을 받는다고 생각할 수 있다. 한편, 연신방향에 수직인 방향의 전기저항값은 거의 변화가 관찰되지 않았는데, 이는 연신이 진행됨에 따라 시료의 폭이 감소되어 입자나 aggregate들의 간격이 가깝게 되어 전기저항이 반대로 감소하는 효과가 발생하기 때문에 직각방향의 저항값의 변화가 거의 없는 것으로 사료된다.



(a)



(b)

Figure 4. Surface resistivity as a function of carbon black contents; (a) TD and (b) MD.

Fig. 5는 열연신된 시료를 120 °C의 온도에서 2시간동안 열수축시켜서 모체고분자에 재변형을 가한 시료의 부피 전기저항값을 나타낸 것이다. 연신에 의해 긴장되어 있던 모체고분자 사슬들이 열처리에 의해 응력완화 현상을 일으킴으로써 카본블랙 입자들의 재배열이 일어나 Fig. 3에서보다 전기저항값이 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한, 열처리의 결과로 결정

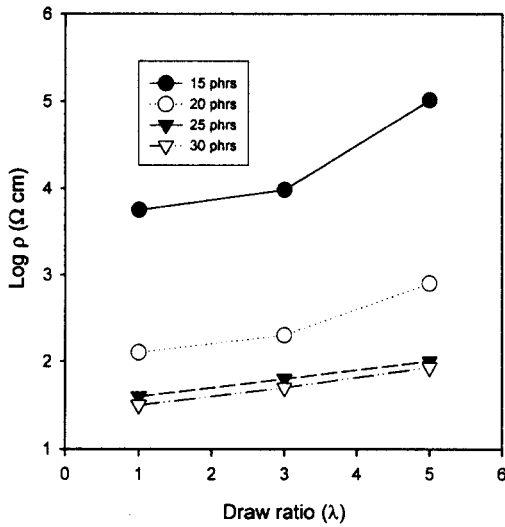


Figure 5. Resistivity as a function of draw ratio after drawing and heat contraction.

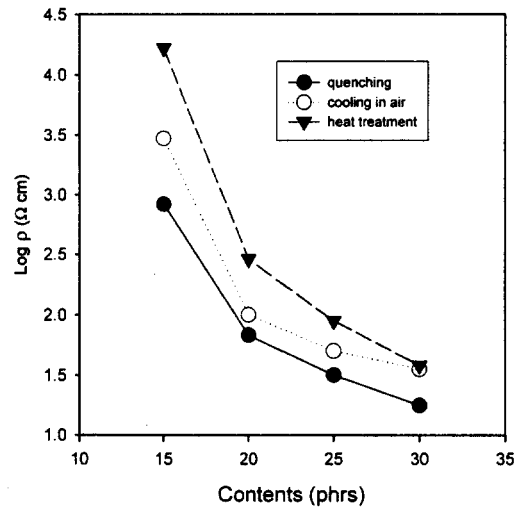


Figure 7. Resistivity versus carbon black contents containing different thermal history.

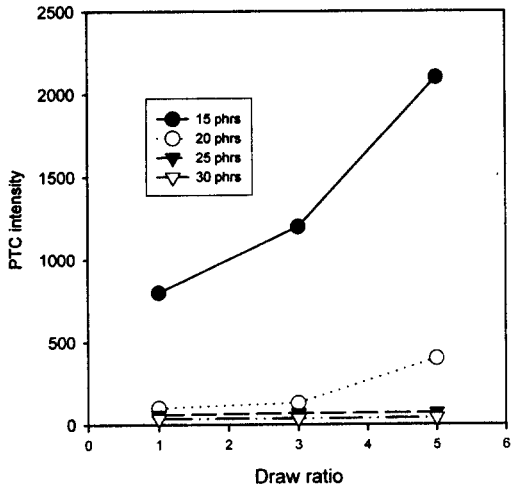


Figure 6. PTC intensity as a function of draw ratio after drawing and heat contraction.

화도의 증가가 동반됨이 예상되며, 따라서 이러한 연신과 열처리하는 Fig. 6에 나타난 것과 같이 PTC 강도의 향상을 야기시킨다. Fig. 6에서는 연신과 열처리후의 각 함량별 복합재료의 PTC intensity를 보이는데, 적은 함량의 카본블랙이 함유된 경우는 연신비가 증가함에 따라 PTC intensity가 급격히 증가함을 관찰할 수 있다.

열처리 조건의 영향. Fig. 7은 170 °C에서 시료를 압축성형후, 급냉, 서냉, 열처리하였을 때의 결정화도의 변화에 따른 상온 전기저항값을 나타낸 것이다. 급냉시킨 경우보다 열처리한 경우 전기저항값이 크게 나타났는데, 이는 열처리에 의해 증가한 결정화도로 인해 카본블랙간의 전도 네트워크 형성이 방해받기 때문인 것으로 여겨진다. 또한 이러한 결정화도의 증가는 승온시 결정용융 이전에 발생하는 결정들의 유동현상으로 카본블랙간의 전도 네트워크를 효과적으로 파괴함으로써 Fig. 8과 같이 급격한 PTC intensity의 증가를 야기시켰다.

Fig. 9는 카본블랙이 15 phrs 충전된 HDPE를 압축성형후, 복합재료를 승온-냉각을 반복시키면서 전기저항의 변화를 측정한 것이다. 모든 복합재료들의 온도가 증가함에 따라 전기저항값이 증가하고 약 130 °C 부근에서 최대 저항값을 나타내는 전형적인 PTC 현상을 보이고 있으며 이후 다시 저항이 감소하는 NTC 현상이 나타났다. 또한 냉각시에는 최대 저항을 나타내는 온도가 100 °C 정도로 이동되어 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 모체고분자인 HDPE가 승온시와 냉각시 결정화 거동에 차이를 나타내기 때문에 야기된 현상으로 생각된다. PTC 현상은 Narkis나⁸ Tang¹² 등이 주장한 모체고분자의 결정용융이 카본블랙의 분포를 변화시키거나, 전도 네트워크

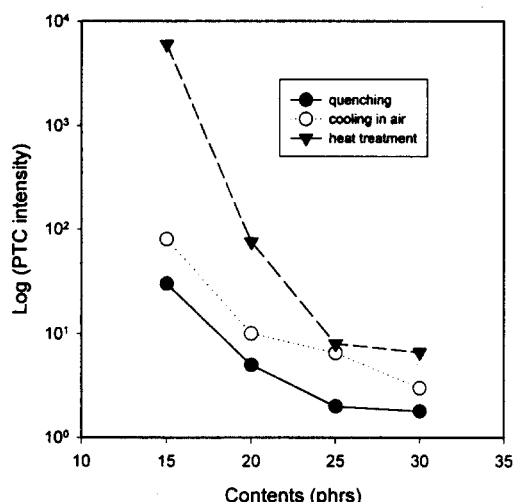


Figure 8. PTC intensity versus carbon black contents containing different thermal history.

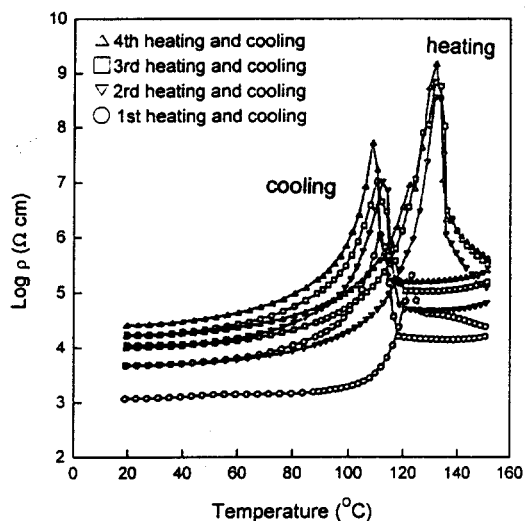


Figure 9. Resistivity-temperature curves during heating and cooling for 15 phrs filled HDPE.

크의 파괴를 일으키기 때문인 것으로 여겨지고, 이온도 이후의 저항의 급격한 감소인 PTC는 전도 네트워크의 재배열에 의한 결과로 생각된다.

한편, 최대 저항값을 나타내는 온도는 급냉시킨 경우가 열처리시킨 경우보다 약 8 °C 정도 낮은 온도에서 나타나고 있다. 따라서 모체고분자의 결정화도의 변화는 PTC intensity와 PTC 발현온도 모두에 영

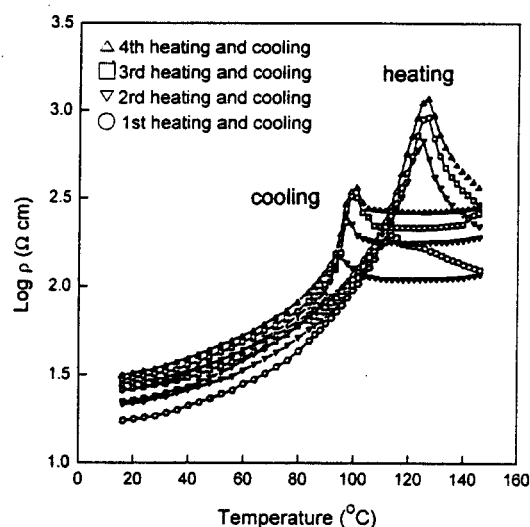


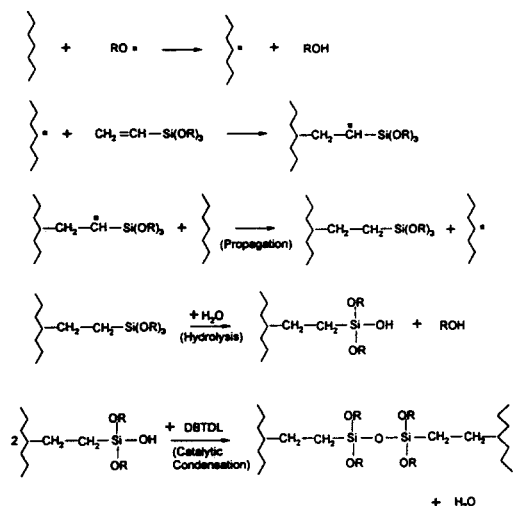
Figure 10. Resistivity-temperature curves during heating and cooling for 30 phrs filled HDPE.

향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 카본블랙을 30 phrs 충전된 HDPE 복합재료의 승온-냉각에 따른 전기저항의 변화를 측정 한 것이다. 이 경우에는 15phrs 충전된 경우보다 PTC 효과는 작아지고 모체고분자의 결정화도 변화에도 별로 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었는데, 이는 카본블랙이 너무 많이 충전되어 모체고분자의 부피 팽창이나 결정 영역들의 유동에 의해 전도 네트워크가 효과적으로 파괴되지 않기 때문으로 생각 된다.

실란 가교의 영향. 복합재료를 가교시키는 방법으로는 공업적으로 많이 응용되고 있는 실란 수가교 방법을 이용하였다.^{10,11,13,14} 실란 수가교는 실란 화합물의 함량, 촉매의 양 및 온도에 따라 가교도가 달라지는데, 본 실험에서는 60% 이상의 가교도를 얻어낼 수 있었다.

실란가교 메커니즘은 Scheme 1과 같으며, 실란 가교는 다음의 두 단계로¹⁵ 구분되는데, 첫번째 단계는 고분자 주쇄에 vinyltrimethoxysilane이 그래프트 되는 반응으로서, 이 반응은 유기과산화물과 같은 라디칼 개시제에 의해 시작되며 그래프트 반응은 이 라디칼 개시제의 분해온도 이상에서 진행된다. 두번째 단계는 고분자 주쇄에 그래프트된 vinyltrimethoxysilane에서의 가교반응이다. 그래프트된 vinyltrimethoxysilane



Scheme 1. Schematic diagram of reaction of silane crosslinking.

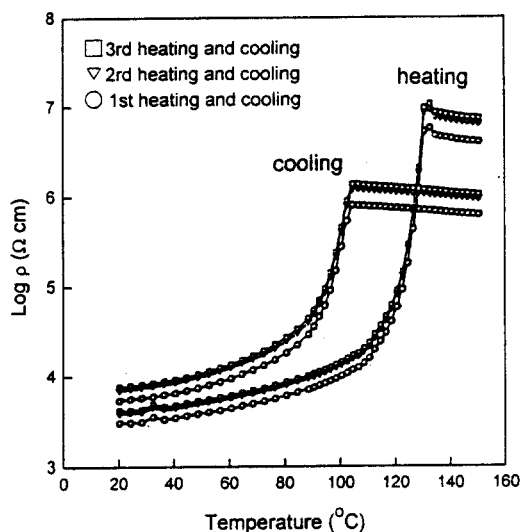


Figure 11. Reproducibility of resistivity-temperature curves for silane-crosslinked HDPE filled with 15 phrs of carbon black.

의 methoxy 그룹은 수분 존재하에서 가수분해가 일어나게 되며, 이때 가교는 생성된 실란 그룹들간의 축중합에 의해서 촉진된다.¹⁶ 그리고, 가수분해 및 축합반응은 그래프트된 vinyltrimethoxysilane의 3개의 alkoxy group에서 각각 진행됨으로써 실란가교

된 고분자는 다발모양의 구조를 형성하게 된다.¹⁶ 이와 같은 방법으로 진행된 가교반응은 수분침지 시간이 길면 길수록, 침지온도가 높을수록 가교도가 높아진다.¹⁵

Fig. 11은 카본블랙 15 phrs가 충전된 HDPE 복합재료를 실란 가교시킨 가교도 60%의 시료를 승온-냉각시키면서 온도에 따른 전기저항값의 변화를 관찰한 것이다. 가교시키기 전에 나타났던 NTC 현상이 거의 사라졌으며, 승온-냉각을 반복하여도 전기저항값의 변화가 거의 일정한 반복 거동을 나타내는 재현성의 획기적인 향상을 볼 수 있다. 이는 가교로 인해 고분자 사슬의 유동이 억제되고 물리적인 변형에 대한 응력의 증가때문으로 생각되고 있다. 또한 PTC intensity의 크기는 가교전과 거의 차이가 없었으며, PTC 발현온도도 차이가 없었다. 따라서 모체 고분자를 가교시킴으로써 PTC 현상에는 거의 영향을 주지 않고 실제 응용에 제약이 되는 NTC 현상을 제거할 수 있었으며, 또한 PTC 현상의 재현성도 증가시키는 결과를 가져왔다.

결론

고밀도 폴리에틸렌에 전도성 카본블랙을 용융혼합하여 얻어진 HDPE-CB 복합재료는 승온시킴에 따라 고밀도 폴리에틸렌의 결정용융온도인 130 °C 부근에서 저항이 급격히 증가하는 PTC 현상을 보였으며, 이 후 NTC 현상을 보였다. 복합재료를 급냉, 서냉, 열처리 등의 다른 열조건을 부여시 각 조건에 따라서 상온 전기전도도 및 PTC intensity가 변화하였다. 열연신 및 열수축에 따라 전도성 카본블랙 입자들은 재배열하여 연신비에 따라 전기저항값과 PTC intensity가 증가하였는데, 그 증가폭은 연신방향과 그 수직방향간에 차이가 있었다. 이러한 복합재료 형성시 실란 가교를 부여하면, PTC 현상의 변화없이 switching 물질에 있어서 큰 장으로 작용하는 NTC 현상을 제거할 수 있었으며, 승온-냉각에 따른 전기전도도의 재현성을 획기적으로 향상시킬 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. F. Buench, *J. Appl. Phys.*, **44**(1), 532 (1973).
2. C. Klason and J. Kubat, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 831 (1975).
3. M. Narkis, A. Ram, and F. Flashner, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 649 (1978).
4. L. Benguigui, J. Yacubowich, and M. Narkis, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 127 (1987).
5. R. D. Sherman, I. M. Middleman, and S. M. Jacobs, *Polym., Eng. Sci.*, **23**, 36 (1983).
6. F. Kohler, U.S. Patent 3,243,753 (1966).
7. K. Ohe and Y. Natio, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 99 (1971).
8. M. Narkis and A. Vaxman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1693 (1984).
9. H. Tang, J. Pio, X. Chen, Y. Luo, and S. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1795 (1993).
10. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **13**(6), 462 (1973).
11. P. Swarbrick, *Electrical Review*, **200**, 23 (1977).
12. H. Tang, J. Piao, X. Chen, Y. Luo, and S. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1795 (1993).
13. N. Shiina, *Japan Plastic Age*, 1147 (1973).
14. T. Engel, *Mod. Plast.*, **44**, 175 (1967).
15. M. Narkis, A. Tzur, and A. Vaxman, *Polym. Eng. Sci.*, **25**(13), 857 (1985).
16. B. Thomas and M. Bowreg, *Wire J.*, May, 88 (1977).