

## 전도성 고분자/금속 복합재의 전기저항

문탁진 · 최창현 · 김장현

고려대학교 공과대학 재료 공학과

(1983년 7월 22일 접수, 1983년 9월 14일 심사완료)

**요약:** 구형의 PVC 입자와 짧은 섬유형의 PE 입자를 고분자 모상으로 하고, 구형의 Ni 입자와 관상의 Cu 입자를 여기에 첨가하되 고분자입자/금속입자의 크기비(Rp/Rm)가 1, 5, 20배게 하고, 성형 압력을 100~1,500 kg/cm<sup>2</sup>으로 해서 복합재료의 시편을 만들었다. 이들 시편의 전기 비저항을 입자의 모양, 성형 압력 및 온도를 변화 시키면서 측정하였다. 비저항은 금속 입자의 임계부피분율,  $V_c$ 에서 급격한 감소를 보이고 있으며,  $V_c$ 는 입자 크기비(Rp/Rm)에 따라 크게 변하였다. 구형 금속입자를 사용 했을때는 금속입자의 농도가  $V_c$ 보다 높은경우 고분자 모상의 Tg 부근에서 저항이 별안간 증가함을 볼 수있었으나, 금속입자의 농도가  $V_c$ 보다 낮은경우 저항의 급격한 변화는 없었다. 또 관상의 금속입자를 사용했을 때는 복합재의 비저항은 온도나 성형 압력의 영향을 받지 않았다.

### 1. 서 론

일반적으로 고분자는 전기 비저항이 약  $10^{14} \sim 10^{19} \Omega\text{-cm}$  정도인 절연체이고, 금속은 약  $10^{-6} \Omega\text{-cm}$  정도인 도체이다. 그러므로 고분자의 절연 특성을 이용하여 전선의 피복재 등으로 많이 사용하고 있다. 그러나, 근래에 와서는 부도체인 고분자 물질에 도체인 금속입자를 첨가하여 비교적 낮은 전기 비저항을 갖는 전도성 고분자 복합재료를 개발<sup>1</sup>하여 정전기의 방전, 전자장 방해(EMI)의 차폐, 라디오파 방해(RFI)의 차폐, 기계적 신호에서 전기적 신호로의 전환등의 용도로 사용되고 있다<sup>2,3</sup>.

이러한 연구는 1940년대 중반, Carbon black을 rubber에 분산시켜 전도성 고무(Conductive rubber)를 만들면서 시작<sup>4,5</sup>되어, 1959년에는 Thermoplastic에도 이용<sup>6</sup> 되었다. 그러나, 이때까지는 고분자의 용융상태에서 carbon black등 전도체를 분산 시킴으로서 일정한 규칙성이나 방향성이 없게되어 전기 저항을 낮추기 위해서

는 비교적 많은 양의 전도체 입자를 첨가 할수 밖에 없었다.

1960년대 중반부터 전도체 입자를 분산 시킬 때 일정한 규칙성이나 방향성을 주어서 전도체의 함량을 줄이면서 비교적 높은 전기 전도도를 가진 전도성 고분자 복합재의 연구가 활발히 시작 되었다. Guland<sup>7</sup>는 고분자의 Tm이하에서 입자의 크기가 비슷한 silver입자와 Bakelite 입자를 사용하여 silver의 함량이 부피분율로 약 35~37%정도(전기 비저항 변화에 따른 금속 입자의 임계 부피분율; $V_c$ )일때 전기 비저항이  $10^{15} \Omega\text{-cm}$  정도에서  $10^0 \sim 10^1 \Omega\text{-cm}$ 정도로 급격히 감소 함을 알았으며, Malliaris<sup>8</sup>, Turner<sup>8,9</sup> 및 Kusy<sup>9</sup>등에 의해 복합재의 급격한 비저항 감소는 도상인 고분자 입자와 분산상인 전도체 입자 사이의 크기비(size ratio)에 커다란 영향을 받으며, 분산 입자의 크기가 작으면 작을수록 분산 입자의 함량을 감소시켜도 비교적 높은 전기 전도도를 얻을 수 있다고 하였다. Kusy<sup>9,10</sup>와 Turner<sup>10</sup>등은 Model을 사용하여 급격한 전기 저항의 감소를

**Table 1.** Properties and Shapes of Polymer and Metal Particles

|                 | particle shape        | particle size range ( $\mu\text{m}$ ) | Mean particle size ( $\mu\text{m}$ ) | density | Manufacturer      |
|-----------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------|-------------------|
| PVC KBM-10      | spherical             | 20—25                                 | 24                                   | 1.38    | Korea plastic Co. |
| PVC P-1700      | spherical             | 130—150                               | 140                                  | 1.38    | Korea plastic Co. |
| PE LDPE 724     | irregular short fibre | 100—450                               | —                                    | 0.915   | Han Yang Chem Co. |
| Ni(J) 3I 1350   | spherical             | 12—30                                 | 24                                   | 8.90    | Junsei Chem. Co.  |
| Ni(K) 405A 1044 | spherical             | 5—8                                   | 7                                    | 8.90    | Kanto Chem. Co.   |
| Cu 5C 4008      | plate-like            | 4—30                                  | —                                    | 8.94    | Jursei Chem. Co.  |

\* Mean degree of Polymerization( $\bar{X}_n$ ) of the PVC P-1,700 was abt. 1,700.

\*\* Aspect ratio(length/diameter) of the PE particle was abt. 4.5.

**Table 2.** Constituents of Samples

| sample | polymer  | metal | Rp/Rm |
|--------|----------|-------|-------|
| A      | P-1700   | Ni(K) | 20    |
| B      | P-1700   | Ni(J) | 5     |
| C      | KBM-10   | Ni(J) | 1     |
| D      | P-1700   | Cu    | —     |
| E      | LDPE 724 | Ni(K) | —     |

나타내는데 필요한 전도체의 함량( $V_c$ )를 계산하였으며, 이것은 현재 까지도 실험치와 잘 일치하는 것으로 알려지고 있다.

Matsushita와 Senna<sup>11</sup>등은 복합재의 전기 저항을 임의로 조절 할수있는 방법을 제시 하였고, Bhattacharyya<sup>12</sup>는 복합재의 성형시 압력이 증가함에 따라 복합재의 비저항은 지수적으로 감소한다고 하였다.

그러나, 복합재의 전기 저항에 미치는 온도 및 분산입자 모양의 영향에 대해서는 연구가 거의 이루어지지 않고 있었다. 그러므로, 본 실험에서는 고분자 입자로서 PVC 및 PE를 사용하고, 전도성 분산입자로는 모양이 서로 다른 Ni과 Cu 입자를 사용하여 고분자 입자크기(Rp)와 금속입자 크기(Rm)의 비(Rp/Rm; size ratio), 분산입자의 모양, 성형 압력, 온도등을 변화 시키며, 전도성 고분자 복합재의 전기 비저항 변화를 관찰 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시 료

본 실험에서 사용한 고분자 및 금속 입자들의

성질은 Table 1과 같다.

평균 중합도가 약 1700정도인 유화 중합물인 PVC 입자는 체거름에 의해 Table 1과 같은 입도를 갖게 하였으며, LDPE 724는 사출 성형용으로 실험 제조된 것이며 MI가 45이고 밀도는 0.915이며 vicat 연화점이 80°C이었고 LDPE, Ni 및 Cu 입자들은 제품을 그대로 사용하였다.

이때 금속 입자들의 산화물 함량은 거의 무시할 정도인 1급 시약을 사용하였으며 항상 진공 데시케이터에 보관하였다. 입자의 크기 및 모양은 X-ray Image Analyzer(Nireco, Japan)와 Inverted Metallurgical Microscope(Olympus, Japan)을 각각 사용하여 측정하였으며 그 결과는 Table 1과 같다.

### 2-2. 시편제조

Table 2와 같이 다섯 종류의 시편을 입자 크기와 입자 모양이 대조가 되도록 적절히 조합하여 만들었으며, 각각의 시편은 A의 경우 금속입자의 함량을 부피 퍼센트로 3v/o(v/o:volume percent: 부피분율), B,C의 경우 5v/o, D,E의 경우 2v/o 간격으로 금속의 함량을 변화시켰다.

고분자 입자와 금속 입자들의 균일한 혼합을 위해 V-type mixer(Hitachi, VK-I, Japan)에 넣고 48시간 동안 혼합하였다. 균일하게 혼합되었다고 생각되는 시료들은 직경이 각각 3.3cm, 0.6cm인 2개의 cylindrical steel die에 넣고 자동 온도 유지 장치(Shimaden, D-24573, Japan)로 A~D시료는 130°C( $\pm 5^\circ\text{C}$ )에서 30분간, E시료는 50°C( $\pm 5^\circ\text{C}$ )에서 30분간 유지 시킨후, 온도의 변화없이 각각 10분간씩 압력을 가하며 성형

한 후, 상온까지 냉각하였다. 성형시 압력은  $100 \sim 1,500 \text{ kg/cm}^2$ 으로 변화를 주었다. 상온까지 냉각된 시편은 steel die에서 꺼내어  $50^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 2시간 동안 annealing 한후, Inverted Metallurgical Microscope로 조직 검사를하여 금속 입자의 분산상태를 점검하고, 비저항 측정시 공간하전(space charge)과 접촉저항(contact resistance)을 최소로 하기 위하여 시편 양표면에 silver paste를 칠하고 상온에서 24시간 동안 건조하였다<sup>13,14</sup>.

### 2-3. 비저항 측정

시편의 비저항 측정은 Shielding 장치 내에서 Electrometer(Keithley, 610 C, U.S.A)를 사용하거나, 건전지, 전류계 및 전압계를 사용한 회로 중에서 측정 했으며, 시편의 비저항은 다음 식으로 환산하였다.

$$\rho = R \times \frac{A}{L}$$

$\rho$  ; 시편의 비저항( $\Omega\text{-cm}$ )

$R$  ; 시편의 측정된 저항( $\Omega$ )

$A$  ; 전극의 면적( $\text{cm}^2$ )

$L$  ; 시편의 두께( $\text{cm}$ )

### 2-4. 조직 검사

고분자와 금속간의 입자 크기비(size ratio,  $R_p/R_m$ ) 변화와 성형압력 변화에 따른 복합재의 조직 변화는 제작된 시편을 기계적으로 polishing 한 다음 Inverted Metallurgical Microscope로 관찰 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 입자간 크기비( $R_p/R_m$ )의 영향

Fig.1은 성형 압력이  $450\text{kg/cm}^2$ 이고  $R_p/R_m$ 이

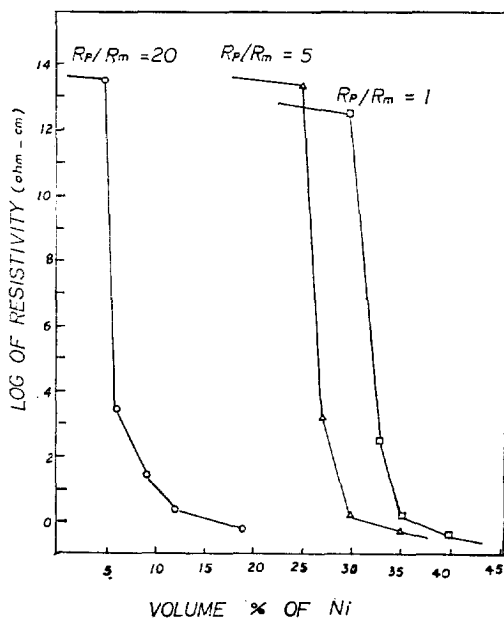
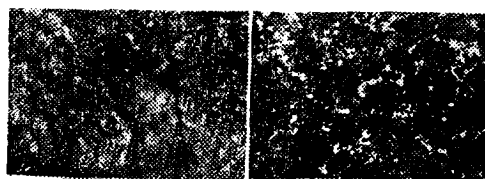


Fig. 1. Influence of size ratio on the electrical resistivity of PVC/Ni composite.

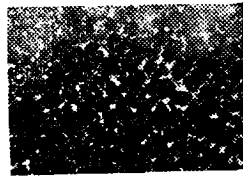


(a) 3v/o,  $450\text{kg/cm}^2$ ,  $R_p/R_m = 20$  (x100)

(b) 5v/o,  $450\text{kg/cm}^2$ ,  $R_p/R_m = 20$  (x100)



(c) 8v/o,  $450\text{kg/cm}^2$ ,  $R_p/R_m = 20$  (x100)



(d) 8v/o,  $450\text{kg/cm}^2$ ,  $R_p/R_m = 20$  (x50)

지면 Fig.2(a)~(e)에서 볼수 있듯이 미세한 금속입자가 segregated network를 형성 하므로서 적은 양의 금속입자로도 급격한 저항의 감소가 생기기 때문이다. Fig.1에서 Ni입자의 packing type이 triangular이라고 가정할 경우  $V_C$  값은 Turner와 Kusy의 model에 의한 계산값과 아주 잘 일치함을 알았다.

### 3-2. 성형 압력의 영향

Fig.3은 Rp/Rm이 20일때 성형 압력 변화에 따른 전기 비저항을 나타낸 것이다. Rp/Rm이 1과 5일때도 이와 비슷한 변화를 나타냈으며 비저항은 성형 압력이 450kg/cm<sup>2</sup>될때까지는 감소하였으나, 450kg/cm<sup>2</sup> 이상에서는 다시 서서히 증가함을 보였다. 즉, 성형 압력이 증가함에 따라 처음에는 복합재 내부에 공동의 양이 줄어들어 금속입자간의 접촉 확률이 높아지기 때문에 비저항이 감소하게 된다. 그러나 성형 압력이 450kg/cm<sup>2</sup>을 넘어서 부터는 금속입자들의 접촉에 의해 형성된 network이 과중한 압력에 의해 금속 입자들끼리 서로 sliding하면서 network이 흩어지거나, 서로 접촉하고 있는 금속입자와 금속입자 사이를 고분자가 흘러 들어가서 금속입자에 의해 형성된 network의 점접촉이 끊어지는

부분이 생기고, 이 끊어진 점이 증가하게 되므로서 저항이 증가하는 것이다<sup>3,9,11</sup>. 특히, 성형 압력의 영향은 Fig.3에서 볼수 있듯이 network 형성이 불완전한  $V_C$  전후의 금속입자 함량에서 현저하게 나타난다. Fig.4(a)와(b)는 Rp/Rm이 20이고, Ni의 함량이 12 v/o인 시편을 200 kg/cm<sup>2</sup>과 1,000 kg/cm<sup>2</sup>으로 성형한 뒤의 사진이다. (a)에서는 압력이 부족하여 고분자 입자들 사이의 간격이 커서 공동의 양이 많고, 이로인한 금속입자간의 접촉이 이루어지지 않은 부분이 존재하게 된다. (b)에서는 압력이 지나쳐서 고분자가 금속과 금속입자 사이로 침투해 들어간 것을 볼수있다.

### 3-3. 온도의 영향

Fig.5에서 보는 것처럼 시편은 저온부터 상온까지(-40°C~50°C)는 상당히 안정된 비저항 값

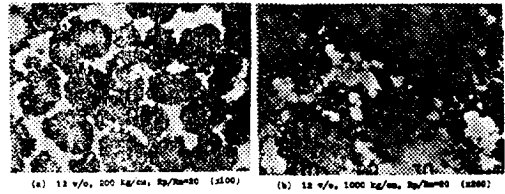


Fig. 4. Photographs of PVC/Ni composite.

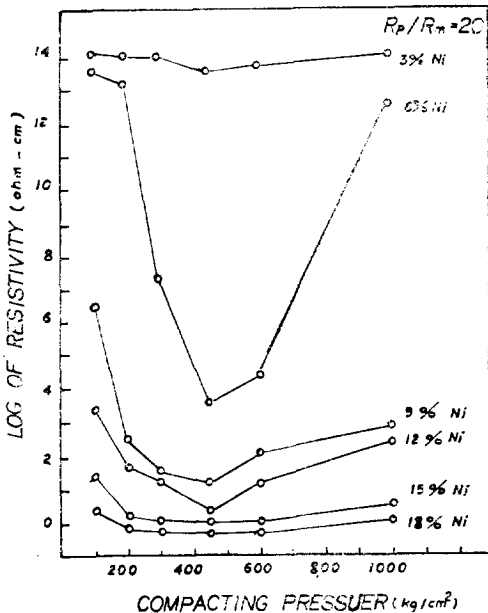


Fig. 3. Influence of compacting pressure on the electrical resistivity of PVC/Ni composite.

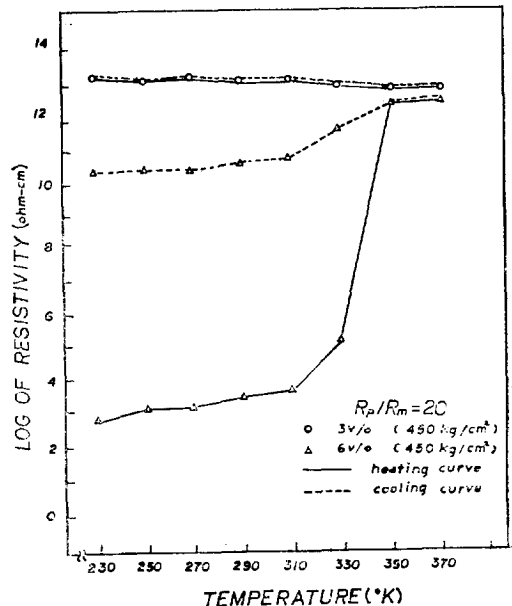


Fig. 5. Influence of temperature on the electrical resistivity of PVC/Ni composite.

을 유지하고 있으나, 온도가 올라감에 따라 비저항 값은 증가하기 시작하여 PVC의 Tg 근처인 80°C 부근에서 최대가 된다. 이것은 고분자 구조의 변화에 의한 금속과 금속간의 network이 끊어지기 시작하기 때문이라고 여겨진다. 즉, 성형 압력의 영향과 마찬가지로 온도영향 역시  $V_c$  전후에서 현저하게 나타나며, 이것 역시 이부근에서는 아직 network의 형성이 완전치 못하기 때문이다. 성형 압력이 큰것은 온도의 영향을 덜 받으며, 이것은 격자간 공간이나 공동의 양이 줄어들어서 온도 상승에 따른 고분자 사슬의 운동을 억제하기 때문이다. 그리고, 일단 온도 상승에 따른 비저항 변화값은 다시 냉각하여도 원래대로 돌아가지 않고, 원래 값보다 훨씬 높은 저항값을 가진다. 이 차이는 성형 압력과 금속 입자간의 함량이 높을수록 줄어드는데, 그 이유는 성형 압력과 금속 입자의 함량이 높을수록 network이 안정되기 때문이다. 또, 냉각후에 원래 값으로 돌아가지 못하는 것은 일단 변태에 의해 흩어진 network이 냉각후 전과 똑같이 연결되지 않기 때문이다.

Fig.6은 금속 입자의 함량이 33v/o 일때와 40

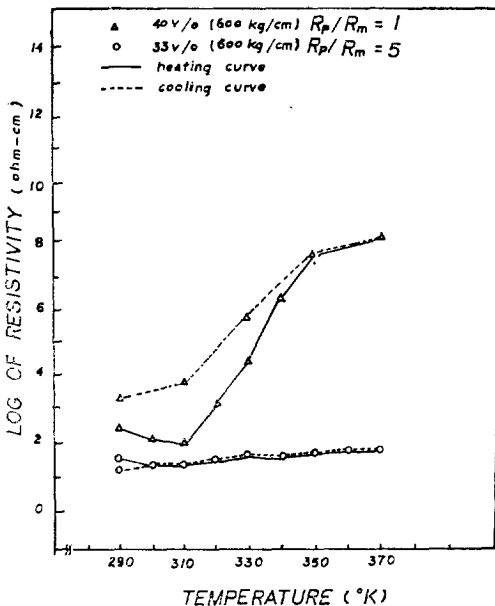


Fig. 6. Influence of temperature on the electrical resistivity of PVC/Ni composite.

v/o일때의 온도 영향을 나타낸 것이며,  $R_p/R_m$ 이 5인 경우 전기 비저항이 온도에 거의 영향을 받지 않음을 볼수있고, 이것은 금속입자의 함량이 충분히 높기 때문이다.  $R_p/R_m$ 이 1이고 금속 입자의 함량이 40 v/o인 경우 비저항의 변화가 온도에 민감한 것은 고분자 입자의 크기가 1/6로 줄어들어서 전체적인 표면적이 증가했기 때문이다.

### 3-4. 금속입자 모양의 영향

Fig.7은 고분자 입자와 금속 입자가 모두 구형인 PVC/Ni제, 고분자 입자는 불규칙한 섬유상이고 금속입자는 구형인 PE/Ni제, 그리고 고분자 입자는 구형이고 금속입자는 얇은 판상인 PVC/Cu제의 전기 비저항을 각각 나타낸 것이다.

PE/Ni제에서는 PE모양이 불규칙하여 성형시 적층결함으로 빈 공간이 많이 생기고, 그 사이에 금속입자가 들어가게 되어 불필요한 금속입자의 함량이 증가하게 된다. 실제로 Fig.7에서 PE는 Ni 크기의 40~100배의 크기 이지만  $R_p/$

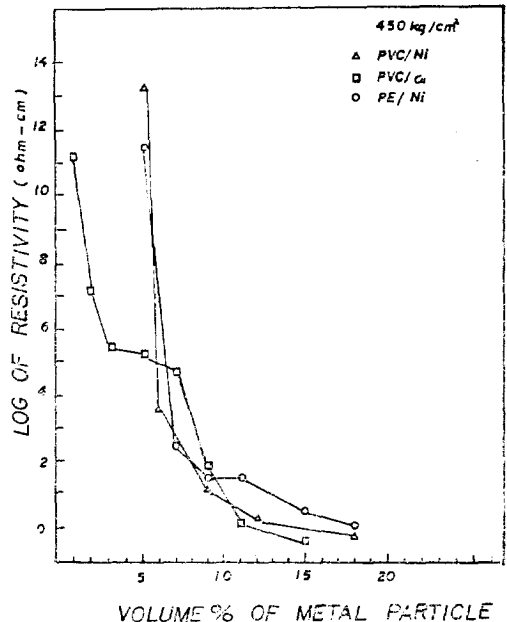


Fig. 7. Influence of volume % of metal particle on the electrical resistivity of conductive polymer/metal composite.

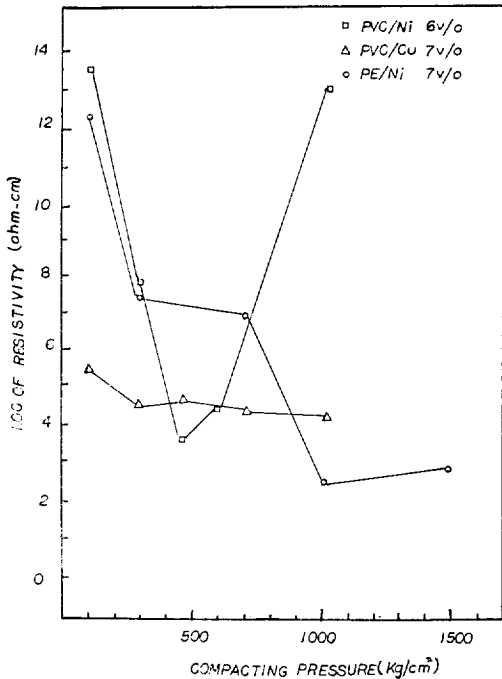


Fig. 8. Influence of particle shape in connection with compacting pressure on the electrical resistivity of conductive polymer/metal composite.

Rm이 20인 PVC/Ni 제의 비저항과 비슷한 값을 나타내며, 오히려 금속입자의 함량이 10 v/o 이상일때는 비저항값이 더 높게 나타나고 있다. 또 Fig.8과 9에서와 같이 PE계의 온도과 성형압력 변화에 따른 비저항 값의 변화는 매우 민감하며, 일관성없이 불규칙하게 나타나고 있다. 그러나 Fig.10에서, PVC/Cu 제는 소량의 금속입자를 첨가한 경우에도 저항이 감소하기 시작하는데 이것은 금속입자의 표면적이 크기 때문에 금속입자가 서로 접촉할수 있는 확률이 증가하기 때문으로 생각되며, 또 격자간 빈 공간도 적어져서 성형압력 및 온도에 거의 영향을 받지 않는다.

#### 4. 결 론

고분자와 금속입자가 모두 구형일때는 입자 크기비(Rp/Rm)가 크면  $V_c$ 를 줄일수 있고,  $V_c$  근처 에서는 불완전한 금속입자의 network 형성

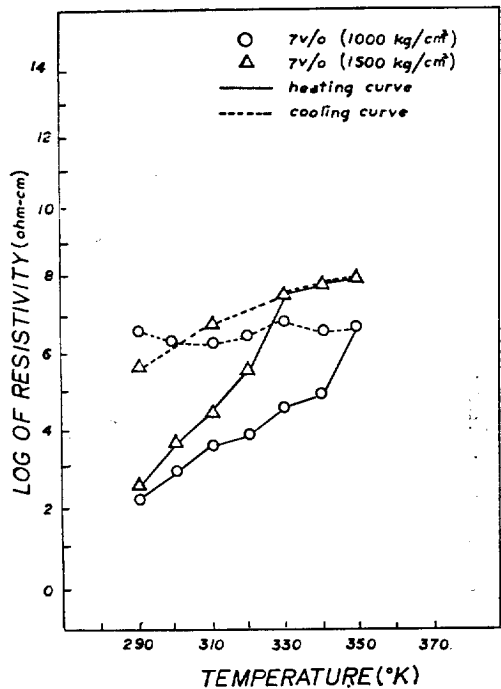


Fig. 9. Influence of temperature on the electrical resistivity of PE/Ni composite.

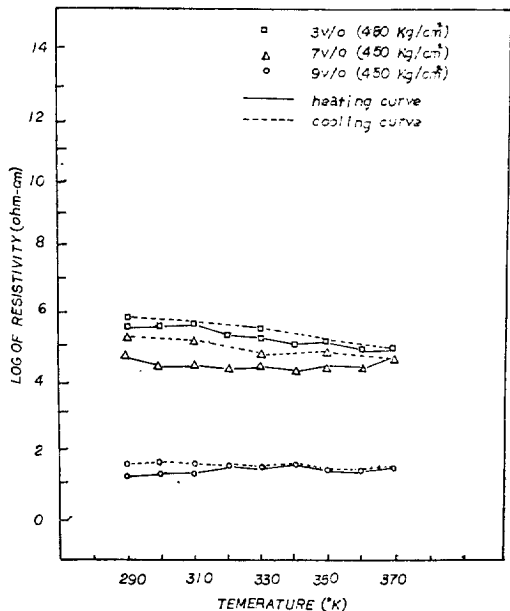


Fig. 10. Influence of temperature on the electrical resistivity of PVC/Cu composite.

때문에 전기 비저항이 온도 및 성형압력에 크게 영향을 받고있다. 특히 Tg부근의 온도에서는 매우 커다란 비저항 변화가 생겼다. 고분자 입자가 짧은 섬유상이고 금속입자가 구형인 경우  $V_c$ 가 증가하게 되며 전기 저항은 온도 및 성형 압력 변화에 대해 불규칙한 변화를 나타냈다. 고분자 입자가 구형이고, 금속입자가 판상인 경우  $V_c$ 는 현저하게 감소하며 온도 및 성형압력 변화에 따른 전기 비저항의 변화가 거의 없다.

감사의 말 : 한국 과학 재단에서 지원하는 연구비에 의해서 본 연구가 실시되었으며, 한국 과학 재단에 감사의 말씀을 드리는 바이다.

## 5. 참 고 문 헌

1. J. Delmote, "Metal-filled Plastic" Reinhold, 169-200 (1961).
2. A.R. Blythe, "Electrical Properties of Polymers" Cambridge Univ. Press, 3, 123-125, 133 (1977).
3. R.D. Corneliussen & R.P. Kusy, "Composite Materials in Engineering Design" 197-206 (1973).
4. D. Edgar, "Heating Element" U.S. Patent 2,386,089 (Oct. 2, 1945).
5. R.H. Norman, "Conductive Rubber, Its Production, Application and Test Methods" Maclarer and Sons. London (1961).
6. M. Coler, "Electrical Conductive Plastics" Japanese Patent 2,761,849(Aug.1959).
7. J. Guland, *Trans. Met. Soc., AIME*, **236**, 642 (1966).
8. A.Malliaris & D.T. Turner, *J. Apply. Phys.*, **42**, 614, (1971).
9. R.P. Kusy, *J. Apply. Phys.*, **48**(12), 5301, (1977).
10. R.P. Kusy & D.T. Turner, *J. Appl. Sci.*, **17**, 1631 (1973).
11. R. Matsushita, M. Senna and S.H. Kuno, *J. Mater. Sci.*, **12**, 509 (1977).
12. S.K. Bhattacharyya, *Polym.*, **20**, 1166, (1979).
13. S.K. Bhattacharyya, S. Basu & Sadhan K. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 111 (1980).
14. M.F. Merrian & E.C. Subbarao, "Experiment in Material Science" McGraw-Hill, 187-191 (1969).

## Electrical Resistivity of Conductive Polymer/Metal Composites.

Tak Jin Moon, Chang Hyun Choi and Jang Hyun Kim.

Department of Materials Science, Korea University.

(Received July 22, 1983 ; Accepted September 14, 1983)

**Abstract** : Spherical PVC particles and Short fiber-like PE particles were used as the polymeric matrix and spherical Ni particles and platelike Cu particles were added to these matrix to make the composite specimens. The size ratios of the polymeric particles to the metallic particles were set as 1, 5, and 20 and the compacting pressures were 100-1,500kg/cm<sup>2</sup>. Varying the shape of particles, compacting pressures, temperature, and the electrical specific resistivities of these specimens were measured. A drastic fall in the electrical resistivity at a critical volume percent of metallic particles,  $V_c$  was observed and remarkable changing of  $V_c$  with the particle size ratio was also observed. When the spherical metallic particles were used, the resistivity showed a sudden increase near the glass transition temperature of the polymeric matrix where the concentration of metallic particles was lower than  $V_c$ . However, in the case of higher content of metallic particles than  $V_c$ , there was no marked change in electrical resistivity. The specific resistivities of the composites were not effected by temperature and compacting pressure where the plate like Cu particles were employed.