

엘라스토머를 함유한 Carbon Black-Filled HDPE 전도성 복합재료의 PTC 특성 연구

서민강, 김학용*, 이덕래*, 박수진

한국화학연구원 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과(공업기술연구소)

Studies on PTC Properties of Carbon Black-Filled HDPE Conductive Composites Containing Elastomer

Min-Kang Seo, Hak-Yong Kim*, Douk-Rae Lee*, and Soo-Jin Park

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University,

Chonju, 600-561, Korea

1. 서 론

일반적으로 고분자 재료는 그 자체로는 전기가 통하지 않는 전기절연체이나 여기에 카본블랙, 카본파이버, 금속분말 등 전도성을 가지는 입자들을 가지고 도핑할 경우 전기가 통하는 반도체 특성을 지니는 재료로 변화를 한다. 특히, 전기·전자재료 분야에서 이러한 특성을 이용한 재료 중 하나인 PTC 소자는 나노 크기를 가지는 카본 블랙과 고분자 재료의 복합화를 바탕으로 하여 과전류에 의한 발열의 감지 및 전류를 차단함으로써 회로를 보호하는 소자를 말하는 것으로서 현재 그 수요량이 급격히 증대하고 있는 기능성 재료중 하나이다. 이처럼 고분자 재료에 카본블랙을 충전하여 만드는 전기전도성 고분자의 용도는 self regulating heater, current limiter, sensor, circuit antistatic protector, electromagnetic interference shield 등의 다양한 산업적 응용 가능성 때문에 오랫동안 중요 관심사항이 되어 왔다[1,2].

이처럼 PTC 현상을 나타내는 재료를 더욱 광범위하고 실질적인 분야에서 응용하기 위하여 PTC 재료에서 나타나는 많은 단점을 제거하고 실생활에 바람직한 PTC 세기와 전기적 재현성의 향상 및 NTC 현상을 제거하기 위한 연구가 주로 모체 고분자를 가교화시키는 것 이외에는 카본블랙 입자들을 표면 처리하여 고분자/카본블랙간 복합재료의 PTC 특성 변화, 카본블랙의 종류 변화, 카본블랙과 극소량의 탄소섬유가 동시에 충전된 혼합 충전재의 사용 등 충전재의 조건을 변화시키는 연구가 주종을 이루어 왔으나, 전기적 특성만을 고려하였으며, 전도성 복합재료의 내충격성 (impact resistance)을 강화하기 위하여 사용하는 엘라스토머[3]를 함유하고 있는 전도성 복합재료의 PTC/NTC 특성 거동 및 재현성에 대해서는 고찰된 바는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 카본블랙의 함량에 따른 전도성 고분자 복합재료의 PTC/NTC 특성과 재현성을 알아보고자 하였으며, 이에 따른 최적 조건의 카본블랙의 함량을 선택한 후 전도성 복합재료의 내충격성을 향상시키기 위하여 사용되는 엘라스토머를 고분자 매트릭스에 첨가한 후, 첨가된 elastomer가 복합재료의 PTC/NTC 특성 및 재현성에 미치는 영향에 대해서도 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용된 매트릭스 수지는 (주)호남의 high density polyethylene (HDPE, 밀도: 0.967 g/cm^3)을 사용하였으며, PTC 재료의 충전재로는 (주)코리아 카본블랙의 전도성 카본블랙 (상품명: 하이 블랙 40B1)을 사용하였다. 카본블랙의 물성을 Table 1에 나타내었다. 또한, HDPE/CB 복합재료에 첨가된 엘라스토머는 (주)금호의 styrene butadiene rubber (SBR) (상품명: 1502), acrylonitrile butadiene rubber (NBR) (상품명: 35L)를 사용하였다.

2.2 전도성 복합재료의 제조

카본블랙은 수지와 혼합하기 전에 70°C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 수분 및 잔류 용매를 제거하였으며, HDPE와 카본블랙의 양을 각각 20, 30, 40, 그리고 50 wt%의 비율로 internal mixer안에서 각각 60 rpm의 속도로 5분 동안 용융 혼합하여 압출시켰다. 압출한 시료는 hot press (180°C , 10 min)를 이용하여 두께가 1 mm 정도인 시트 상으로 압축 성형하였다. 또한, 엘라스토머의 첨가에 따른 PTC 특성을 고찰하기 위하여 0, 1, 3, 5 wt% 함량을 첨가하여 위와 동일한 방법으로 시편을 제조하였다.

2.3 전기저항 측정

압축 성형한 시트로부터 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ 크기의 면상으로 시편을 제작하여 양면에는 피복을 한 후 전극을 붙여 $1 \times 10^{-3} \text{ A}$ 의 전류를 인가하며 상온에서의 저항값과 온도변화에 따른 전기 저항의 변화를 측정하였다. 본 실험에 사용한 PTC 재료의 간단한 측정 장치를 Figure 2에 나타내었으며, 온도 조절이 가능한 oven에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 일정 승온속도로 PTC 시편의 저항 변화를 digital multimeter를 이용하여 측정하였다.

2.4 PTC 세기 측정

비 저항값이란 최대의 전기적 저항값 (R_{max})에서 최소의 전기적 저항값, 즉 상온에서의 저항값 (R_{RT})의 차를 말하며[4], 다음 식 (1)에 의해 구하였다.

$$PTC \text{ 세기 (비저항비, } \log R) = \log R_{max} - \log R_{RT} \quad (1)$$

비 저항값이 크다는 것은 PTC 세기가 크다는 것으로 전기 저항의 증가치가 큰 차수로 변화한다. 따라서 비 저항비가 클수록 좋은 PTC 소자가 되는 것이다.

3. 결과 및 고찰

Figures 1과 2에 카본블랙이 충전된 HDPE/CB 나노복합재료의 카본블랙의 함량에 따른 저항값을 나타내었다. 그 결과 카본블랙의 함량비가 30 wt% 이상 증가할수록 저항값은 감소하였다. 이는 사용한 카본블랙인 40B1은 많은 수의 입자들이 aggregate를 형성하고 있는 high structure를 가지고 있으며, 다공성이 작고 표면형태가 거의 구형에 가깝고 비교적 높은 전기 전도도를 가지기 때문에 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 저항값이 감소하는 경향을 나타내었다고 사료된다. 그러나, 30 wt% 이상에서는 값의 차이가 거의 없었다. 즉, 20~50 wt%의 조성 범위에서는 전기적 저항의 변화가 10^1 정도 차이가 있는데 비하여, 30 wt% 이상에서는 전기적 경로를 형성하는데 그리 큰 차이가 없어 전기 저항값이 동일한 차수 (order)에 존재한다고 사료된다. 따라서 30 wt%를 본 연구의 카본블랙의 적절한 무게 함량비로 정하였다.

Figure 3에 식 (1)을 이용하여 계산한 카본블랙의 무게 함량비에 따른 비 저항값을 나타내었다. 결과에 나타난 바와 같이 PTC 세기는 카본블랙의 함량이 20 wt% 일 때는 302, 30 wt%는 358, 40 wt%는 308, 그리고 50 wt%일 때는 247로 충전된 카본블랙이 40 wt% 이상이 되면 PTC 세기는 감소하였으며, 30 wt%일 때 PTC 세기가 가장 크게 나타내었다. 이는 20 wt% 카본블랙이 충전된 복합재료가 용융 온도에서의 저항값은 가장 크게 나타났지만, 상대적으로 상온에서의 저항값의 크기에 의해 PTC 세기는 작아졌으며, 따라서 30 wt% 카본블랙을 함유한 복합재료가 가장 우수한 PTC 세기를 나타내었다. 이러한 결과가 나타난 이유에 대해서 좀 더 자세히 고찰하면, 본 시험에서 사용한 카본블랙은 앞서 언급한 바와 같이 표면형태가 거의 구형에 가까운 모양을 가지고 있어 전도성 사슬의 길이가 길기 때문에 외부의 변형, 즉 모체 고분자(HDPE)의 열팽창 등에 의하여 입자들의 전도 네트워크가 쉽게 영향을 받는다. 따라서 카본블랙의 함량이 많을 때는 모체 고분자의 변형에도 불구하고 카본블랙의 네트워크가 크게 변화하지 않지만, 함량이 적으면 모체 고분자의 결정화도와 카본블랙의 입자 분포도 등의 변화에 의해 전도 네트워크가 크게 영향을 받기 때문이라 사료된다[5].

결론적으로 말하면, 카본블랙의 함량에 따라 PTC 거동 및 세기가 서로 다르게 나타나는 이유는 Narkis[2]나 Tang[6] 등이 주장한바와 같이 모체 고분자의 결정 용융 영역에서 전도 네트워크를 형성하는 카본블랙의 분포는 충전된 카본블랙의 함량에 따라 다르게 변화하며, 이에 따른 전도 네트워크의 파괴가 발생하기 때문이라 사료된다. 또한 결정 용융 온도 이후의 급격한 저항의 감소, 즉 NTC 현상은 결정 용융 온도 이후의 전도 네트워크의 재배열에 의한 결과라 사료된다. 한편 Köhler[7]에 의하면 고분자와 카본블랙간의 열팽창계수의 차이에 의하여 PTC 현상이 나타난다고 하였는데, 이는 고분자 팽창에 의한 카본블랙의 거리 변화가 PTC 크기와 관련이 있으나, 상호관계를 관찰한 결과 고분자 팽창계수와 PTC 크기는 서로 무관하며, 충전되는 카본블랙의 함량과 관계가 있다는 것을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

- 1) F. Buench, *J. Appl. Phys.*, **44**, 532(1973).
- 2) M. Narkis, A. Ram, and F. Flashner, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 649(1978).
- 3) S. J. Park and J. S. Kim, *Elastomer*, **35**, 122(2000).
- 4) X. Yi, G. Wu, and Y. Pan, *Polym. Intern.*, **44**, 117(1997).
- 5) S. J. Park, H. C. Kim, and J. R. Lee, *Carbon Sci.*, **1**, 1(2000).
- 6) H. Tang, X. Chen, and Y. Luo, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1383(1997).
- 7) F. Köhler, US Patent 3, 243, 753, 13/29/66.

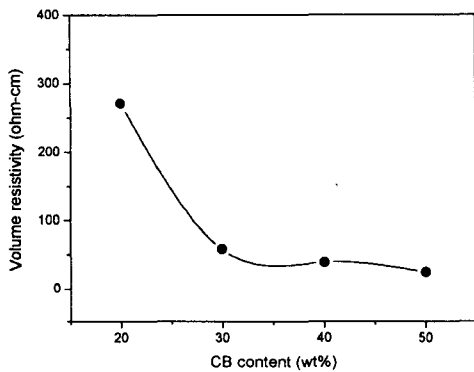


Figure 1. Resistivity of HDPE/CB composites as a function of carbon black content.

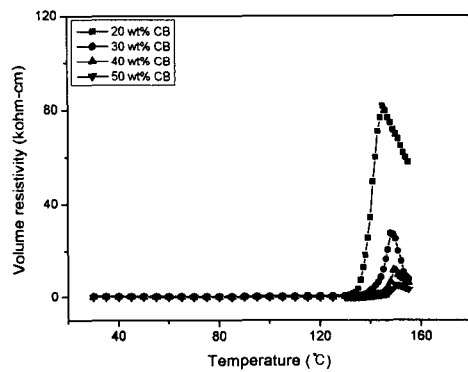


Figure 2. Variation of resistivity vs. temperature for HDPE/CB composites as a function of carbon black content.

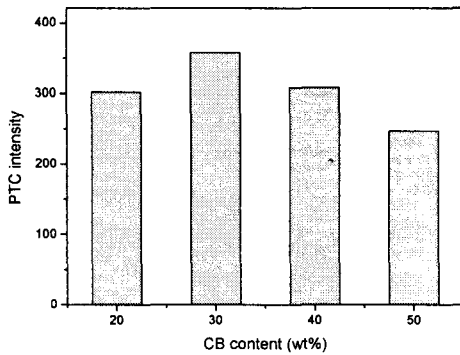


Figure 3. PTC intensity of HDPE/CB composites as a function of carbon black content.