

**창 립**  
40주년 학술대회  
논문 87-O-20-3

Carbon black-Polymer 복합재료의 전도임계 현상에 대한 고찰

김 안 성  
(건국대 전기공학과)

김 재 호  
(경원전대 전기과)

A study on the conductive critical behavior of  
Carbon black-polymer Composites

Han Sung Kim  
(Kon Kuk Univ Electrical Eng.)

Jae Ho Kim  
(Kyung Won T.Coll Electrical Eng.)

ABSTRACT

The variation of electrical resistivity of Carbon black filled polymers with volume percent of carbon black was investigated. The relationships between the surface tension of polymer and dispersion effect of carbon black were studied to find the steep drop of electrical resistivity. The critical volume percent of carbon black increased with the increasing surface tension of polymer. The PTC intensity decreased with the increasing volume percent of carbon black.

1. 서 론

복합계 도전성 고분자 재료는 Gurland 의 Bakelite /Silver 혼합재료의 연구발표 이래로, 고분자 재료의 도전성을 낮추기 위해 Carbon black 을 도전성 충전제로 사용하여 고분자재료내에 혼합분산 시켜 최적의 혼합 비율을 결정하고자 하는 연구가 1940년대 중반부터 정전 방지재료나 전자차폐등의 응용성 면에서 시도되어 왔다. Carbon black/polymer 복합체는 Carbon black 의 충전량에 따라 절연체에서 전도체로의 전기저항의 급격한 감소를 나타내는 전도임계점을 갖게된다. 이와같은 전도임계점은 Carbon black 의 입자크기, 집합상구조, 기공율등에 의존하는 동시에 고분자 재료의 화학적 구조나 물성적 성질에 크게 영향을 받게된다. 특히, Carbon black 입자는 전류의 흐름을 연결하는 주요 매개체이므로 이에따른 전도로 명성은 고분자 재료 내의 미세입자의 집합상 구조와 분산상태에 의해 결정되어 질것이다. Carbon black 입자의 분산요과는 Carbon black 고유특성보다는 Matrix 를 형성하는 고분자 재료의 물성특성에 크게 의존될 것으로 생각되므로,

본 연구에서는 고분자 재료와 Carbon black 의 계면 명성에 따른 에너지 변화를 고분자 재료의 표면장력 관점에서 고찰한 분산요과와 전기전도현상을 검토하였고 온도 변화에 따른 저항율의 변화를 고분자 재료의 결정구조면에서 고찰 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 시료는 재료로서 결정성 고분자 재료인 Low density polyethylene(LDPE), Nylon 6 와 무정형 고분자 재료인 Polystyrene(PS) 를 사용하였으며 도전성 충전제로써는 Furnace black 인 Vulcan XC72, Printex XE2, Corax L6 Carbon black 을 사용하였다. 시편은 그림1의 제조공정도에 의해 제작하였고 그 크기는 사각형으로 15x15x3.0(mm)로 하였다.

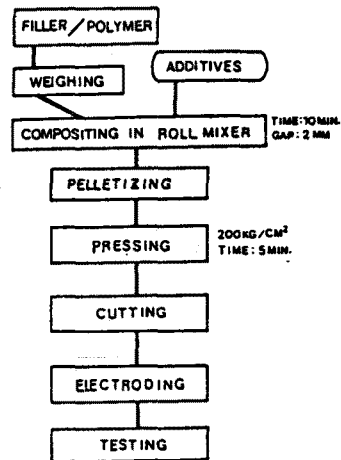


그림1. 시편의 제조 공정도

모든 시편의 저항률은 충전제의 체적비에 따라 큰폭으로 변하므로 저저항 측정에서는 4단자법을 이용하여 전압인가 전류(저항) 측정장치를 사용하였으며 고저항 측정에서는 Guard 전극을 사용한 2단자법을 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림2는 Carbon black 분산상에 따라 절연성에서 도전성으로 전이하는 전도임계 현상을 나타낸 것으로 PE < PS < Nylon6 순으로 임계점이 증가되었다. 이 현상은 고분자 재료내의 Carbon black 분산상태에 따른 전도망 명성에 기인된 것으로 볼 수 있다. 이 분산작용은 고분자 재료의 표면장력 차이에 따른 Carbon black 과 고분자 재료의 계면에너지 변화에 의한 것으로 계면에 생성된 자유에너지 변화는

$$\Delta G = (\gamma_{22} - \gamma_{12}) \lambda$$

로써, 고분자- Carbon black 계면의 자유에너지항인  $\gamma_{12}$  에 의해 분산효과가 결정되어 진다.

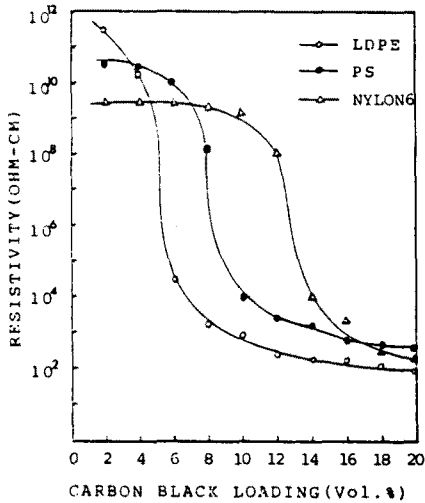


그림2. CARBON BLACK 체적비-상온시 전기저항률 관계 (Carbon black: Vulcan XC-72)

이 식으로 부터 복합체의 에너지 변화를 고찰하게 되면  $\Delta G > 0$  인 경우 즉  $\gamma_{22} > \gamma_{12}$  인 때에는 Carbon black 입자간의 접촉에 의한 계면 에너지가 커지므로 Carbon black 입자들의 분산효과는 크게 증가하게 될것이다. 반면에  $\Delta G < 0$  인 경우 즉  $\gamma_{22} < \gamma_{12}$  인 때에는 Carbon black -고분자간의 계면현상은 계의 자유에너지를 증가시키는 결과를 초래하게 될것이므로 Carbon black

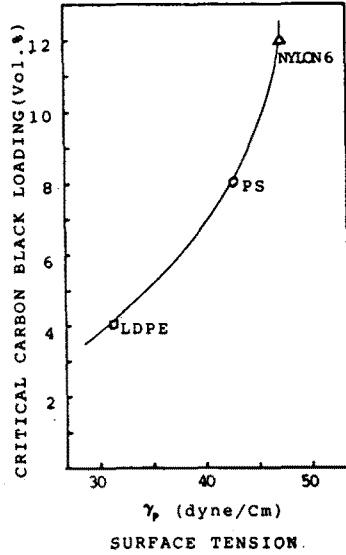


그림3. 고분자 재료 표면장력과 임계 체적비의 관계

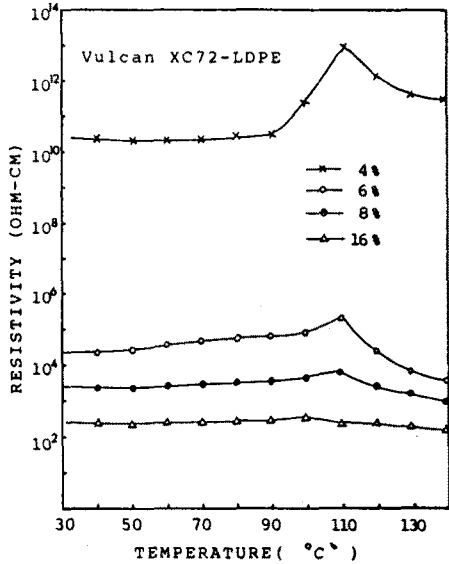


그림4. 저항률의 온도변화 특성

입자가 고분자 재료내에 분산되는 정도는 크게 감소하게 될것으로 보인다.

이 계면에너지의 변화는 고분자 재료의 표면장력에 관련되어지며 그림3의 임계체적비와 표면장력의 관계로 나타낼 수 있다.

그림4는 Carbon black 첨가량에 따른 저항률의 온도 특성으로써 결정성 고분자인 LDPE 가 용해점 부근에서

저항율이 급격히 증가하는 일종의 PTC 현상을 나타내었으며 그 이후 온도에서는 저항율이 감소되는 NTC 현상을 나타내었다.

PTC intensity ( $R_p / R_{RT}$ ) 가 고분자의 종류에 따라 그림5와 같이 연저미 다른 변화 양상을 보인것은 본산요과와 고분자 재료의 고유한 열팽창 계수에 의한것으로 생각된다.

그림6은 고분자 재료인 LDPE 에서 Carbon black 종류에 따른 저항율의 체적비 변화를 나타낸것으로, Carbon black 의 내부구조에 의해 저항율의 변화되는

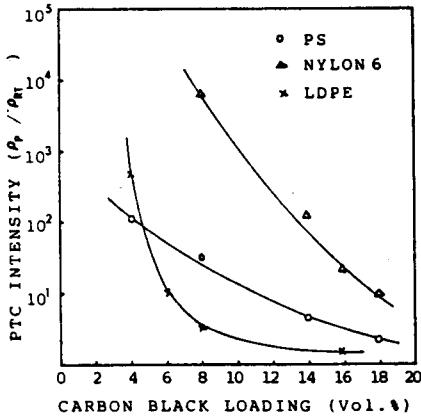


그림5. Carbon black 체적비 변화에 따른 PTC 강도

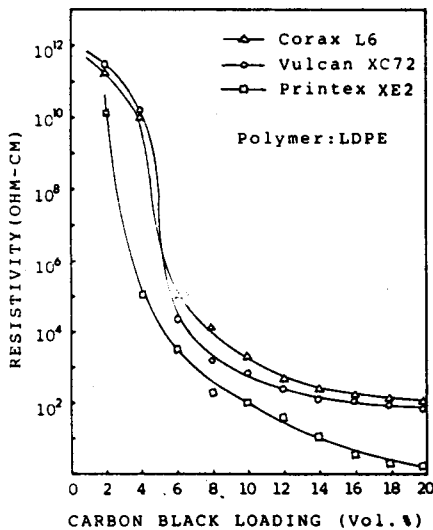


그림6. Carbon black 체적비에 따른 상온서 전기저항율의 변화

양상을 보이고 있다.

특히, Carbon black의 도전성을 결정하는 것은 주로 미세기공정도 (Microproposity Value) 로써, Carbon black 자체의 집합상 구조에 의존되므로 이에 비례하여 Printex XE2 Carbon black이 동일체적비에서 낮은 저항율을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

고분자 재료와 충전제로서 Carbon black 을 사용한 복합계 도전재료의 전기전도 현상을 개연 영역에 따른 본산요과와 표면장력의 관점에서 검토하였고 아울러 온도변화에 따른 저항율의 변화를 고찰한 결과 정리하면 다음과 같다.

1. 전도임계점은 고분자 재료의 표면장력 크기에 비례하여 증가하였다.
2. PTC 강도는 고분자 재료에 관계없이 Carbon black 의 체적비 증가에 따라 감소되었다.
3. 고분자 재료 용매침 부근에서의 저항율의 급격한 상승은 고분자 결정영역의 체적팽창에 의한것으로 나타났다.
4. 기공이 많은 Carbon black일수록 전도성이 증가하는 경향을 나타내었다.

#### REFERENCES

1. J. Gurland, Trans. Met. Soc. ATME 236, PP. 642, 1966
2. R.H.Norman, "Conductive Rubber, its production, Application and Test Methods" Maclarer and sons. London, 1961
3. R.Bueche, "A new class of switching materials", J.Appl. Phys. 44,1,1973
4. K.Miyasaka et al., "Electrical Conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content", J. Mat. Sci., 17, pp. 1610, 1982
5. M. Narkis et al., "Electrical properties of carbon black filled polyethylene", poly. Eng. Sci., 18,PP.649, 1978