

# Roles of Work of Adhesion between Carbon blacks and Thermoplastic Matrices on PTC Electrical Properties of Composites

박수진·김현철·박병기\*

한국화학연구소 화학소재연구부, \*전북대학교 섬유공학과

## 1. 서론

고분자 재료는 낮은 전기전도도로 인해 전기적 절연체로 이용되어 왔으나, 고분자 매트릭스에 카본 블랙, 카본 화이버, 금속 분말 등의 전기전도성 충전재의 첨가에 따라서는 전기전도성을 지닌 고분자 재료로서의 이용이 가능하다고 알려져 있다. 이러한 고분자 재료는 전기 축적상태의 방지, 전기 전도성 코팅제나 접착제, 그리고 self-controlled heaters, current limiters, sensors와 같은 positive temperature coefficient (PTC) 재료 등의 다양한 산업적 응용 가능성 때문에 관심의 대상이 되어 왔다.<sup>1</sup>

충전재를 첨가한 고분자 복합재료는 온도를 상승시킴에 따라 고분자의 결정 용융 영역 부근에서 전기 저항의 급격한 증가가 나타나게 되는데, 이와 같이 온도가 상승함에 따라 전기 저항이 증가하는 현상을 PTC 현상이라 하고, 결정 용융 영역을 지나서는 전기 저항이 다시 감소하는데 이와 같은 현상을 negative temperature coefficient (NTC) 현상이라 한다.<sup>2</sup> PTC 현상은 고분자 결정 용융 영역에서 카본 블랙에 비하여 큰 열팽창 계수를 갖는 고분자의 부피팽창으로 인하여 카본 블랙 입자의 간격, 응집간의 간격이 커져서 카본 블랙 사이의 거리가 상대적으로 멀어지게 되어 전자의 tunneling 현상을 방해하기 때문에 발생하는 것으로 알려져 있다.

PTC 재료에서 매트릭스 각각은 주로 내부의 강한 화학적 결합을 이루고 있는 것에 반하여 매트릭스와 카본 블랙의 계면은 약한 물리적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘은 그 물리적 결합의 정도에 의존될 것으로 사료된다.<sup>3</sup> 서로 다른 고체간의 부착일을 측정하는데 이용되는 방법 가운데 접촉각 측정방법은 여러 공정 중에 일어나는 고체의 흡착, 젖음 및 접착 현상 등을 예측 가능하게 한다.

따라서, 본 연구에서는 결정 용융 온도와 열에 대한 팽창이 다른 열가소성 고분자와 카본

블랙을 혼합하여 결정 용융 영역에서의 PTC 현상을 DSC와 전기 저항을 통하여 알아 보았으며, 또한 우수한 PTC 소자의 판단 기준인 PTC intensity를 통하여 여러 가지 고분자 매트릭스들의 PTC 거동에 대해 관찰하였다. 그리고 열가소성 매트릭스와 카본 블랙간의 계면 현상을 이해하고자 두 고체의 부착일과 전기 저항의 관계에 대해 검토하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용된 열가소성 매트릭스는 EVA (밀도:  $0.941 \text{ g/cm}^3$ ), LDPE (밀도:  $0.925 \text{ g/cm}^3$ ), LLDPE (밀도:  $0.930 \text{ g/cm}^3$ ), PP (밀도:  $0.908 \text{ g/cm}^3$ ) 그리고 HDPE (밀도:  $0.967 \text{ g/cm}^3$ )를 각각 사용하였다. PTC 재료의 충전재로는 (주)코리아 카본 블랙의 전도성 카본 블랙 (CB)을 사용하였고, 열가소성 고분자와 혼합하기 전에  $70^\circ\text{C}$  진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 수분을 제거하여 사용하였다. 열가소성 매트릭스와 충전재는 internal mixer 안에서 매트릭스의 용점보다 높은 온도에서 각각 60 rpm의 속도로 5분 동안 용융 혼합하여 압출시켰다. 압출한 시료는 펠렛화 시킨 다음 hot press를 이용하여 1.5 mm 정도의 두께로 압축 성형하여,  $1 \times 1 \text{ cm}$  크기의 면상으로 시편을 제작하여 양면에 은 피복을 한 후 전극을 붙여 digital multimeter로 온도변화에 따른 전기 저항의 변화를 측정하였다. 또한, 카본 블랙과 열가소성 매트릭스의 부착일을 알아보기 위하여 측정된 접촉각은 Rame-Hart goniometer를 사용하여 sessile drop방법으로  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도조건에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전기저항

Fig. 1은 온도변화에 따른 각 수지별 전기 비저항 값을 나타낸 것으로 수지의 용융이 시작되면서 전기 저항도 증가하다가 결정 용융 영역에서 최대의 전기 비저항 값을 보였으며, HDPE, EVA, LDPE, LLDPE, 그리고 PP 순으로 높은 저항 값을 나타내었다. 특히 HDPE의 경우에는 다른 수지들에 비하여 월등히 높은 PTC 현상을 보이는 것으로 보아 고밀도 폴리에틸렌의 경우 열팽창이 많이 일어남을 알 수 있었다. 그리고 모든 재료에서 PTC 현상은 물론 용점을 지나서 카본 블랙의 재배열로 인해 다시 저항이 감소하는 NTC 현상도 보였다.

우수한 PTC 소자를 판별하는 기준의 한가지로 PTC intensity를 나타내는 척도인 비저항비를 평가할 수 있는데, 즉 비저항비가 클수록 우수한 PTC 소자라고 알려져 있다. 비저항

비  $\rho$  는 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.<sup>4</sup>

$$\rho = \rho_{max} / \rho_{RT} \quad (1)$$

여기에서,  $\rho_{max}$ 는 최대 비저항이고  $\rho_{RT}$ 는 상온에서의 비저항이다.

Fig. 2는 각 수지별 PTC intensity를 나타낸 것으로 HDPE가 가장 큰 PTC intensity를 보였고 EVA는 비저항 값이 LDPE나 LLDPE보다 높았으나, 상대적으로 상온에서의 비저항 값이 커서 오히려 PTC intensity가 낮음을 알 수 있었다. 따라서 5종류 매트릭스의 PTC 세기를 검토한 결과, HDPE, LDPE, LLDPE, EVA 그리고 PP 순으로 우수한 PTC 현상을 보이는 것을 알 수 있었다.

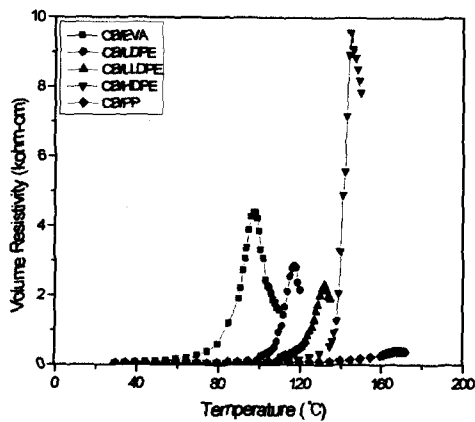


Fig. 1 PTC curve for the CB/thermo-plastic matrix composites.

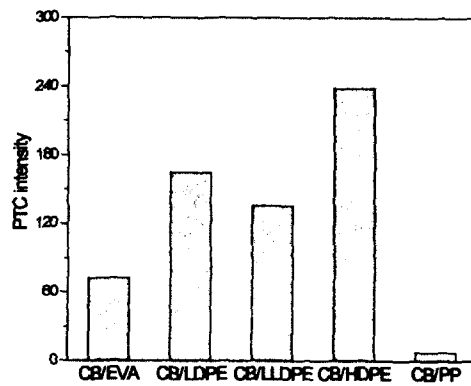


Fig. 2 PTC intensity for the CB/thermo-plastic matrix composites.

### 3.2. 부착일과 PTC 거동

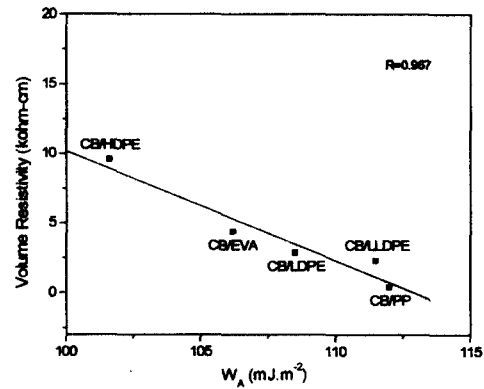
Owens and Wendt<sup>5</sup>에 의해 카본 블랙과 열가소성 매트릭스간의 부착일 또는 계면 부착 에너지는 식 (2)와 같이 각 재료들의 비극성 작용과 극성 작용의 합으로 나타낼 수 있다.

$$W_A = W_A^L + W_A^{SP} \quad (2)$$

$$W_A = 2(\gamma_{CB}^L \cdot \gamma_M^L)^{1/2} + 2(\gamma_{CB}^{SP} \cdot \gamma_M^{SP})^{1/2} \quad (3)$$

여기에서,  $W_A$ 는 부착일 또는 계면 부착 에너지, CB와 M은 카본 블랙과 열가소성 매트릭스,  $\gamma^L$ 은 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며  $\gamma^{SP}$ 는 물리적 상호작용 (Debye, Keesom 인력에 대한 van der Waals 힘, 수소결합, 그리고 다른 작은 극성 효과)의 모든 극성 요소를 나타낸다.

Fig. 3은 부착일과 전기 저항의 관계를 나타낸 것으로, 카본 블랙에 여러 종류의 열가소성 매트릭스를 혼합한 PTC 소자는 부착일이 낮은 것이 결정 용융 영역에서의 전기 저항이 높은 것을 알 수 있었다. 이는 전기 저항이 매트릭스의 팽창으로 카본 블랙간의 거리를 멀게 하여 나타나는 결과로 고밀도를 갖는 HDPE가 용점 부근에서 가장 높은 전기 저항을 나타내었고, 상대적으로 높은 부착일을 갖는 LLDPE나 PP는 매트릭스와 카본 블랙간의 결합력이 HDPE나 EVA보다 크고 저밀도이기 때문에 온도의 상승으로 인한 전기 저항의 폭이 적음을 알 수 있었다.



## 참고 문헌

1. H. Tang, J. Piao, X. Chen, Y. Luo, and S. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 1795 (1993).
2. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.* **14**, 706 (1974).
3. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.* **31**, 28 (1999).
4. S. Luo, Wong, International Symposium on Advanced Packaging Materials 1999.
5. D. K. Owens, and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).