후막형 폴리머PTC의 전기적 특성

강영구 · 윤동욱*

호서대학교 안전시스템공학 · *호서대학교 벤처전문대학원

1. 서 론

최근 첨단기술 집약형 자동화 시스템과 정보기술의 발달에 따라 산업은 고도화, 정밀화되고 있다. 특히 안전분야 중 기능성 고분자 재료의 응용 분야로서 carbon black, carbon fiber, graphite, 금속 분말 등의 전도성 충전재를 고분자 matrix에 혼입하여 전도성 복합재료를 성형가공하는 기술이 개발되고 있다. 이를 이용한 복합성형체는 과전류 차단, 회로 보호, 전자파 차폐효과 등의 특성을 이용한 electrical hazard 감소 효과, 제어설비, 자동화 설비, 제조설비 등 각종 산업설비의 정밀제어, 과전류차단 및 외란 방지 등에 다양한 용도로 활용되고 있다[1].

PTC는 일정온도 도달시 급격히 저항이 증가하는 센서로서 self regulating heater, current limiter, sensor, circuit antistatic protector, electromagnetic interference shield 등 폭넓은 분야에서 사용되고 있는 전기전도성 고분자이다[2~3]. 이와 같은 PTC 물질이 다양한 용도로 응용되기 위해서는 PTC 소재의 T_C(curie temperature)를 용도에 맞게 제어할 수 있어야 한다. PTC 소재용 고분자로는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 에틸렌/프로필렌 공중합물(ethylene-co-propylene), 에틸렌비닐아세테이트 공중합물(EVA), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 에폭시(epoxy), 폴리에스터(polyester), 폴리염화비닐(PVC) 등의 연구[4~5]가 수행되고 있으나 후막형 PTC에 관한 연구는 전무한 실정이다.

본 연구에서는 전자 · 반도체 산업 분야의 기기 경량화 및 내부 소자의 소형화가 동시 요구되는 단말기용 battery, 기타 소형기기 등의 회로집적도가 높은 첨단 장비분야에 적용할 수 있도록 silicone과 polyurethane(PU)을 matrix resin으로 하고, carbon black을 전도성 충진제로 사용한 Si/CB, PU/CB 혼합물을 통해 후막형 polymer PTC 소자를 film상으로 가공함으로써 원료 CB함량과 온도에 따른 전기저항 특성을 고찰하기 위한 기초시험을 수행하였다.

2. 이론적 배경

일반적인 전도성 물질의 고유 저항은 온도에 따라 변동하는 특성이 있다. PTC 물질의 고유 저항은 물질의 온도가 특정범위 이상으로 증가함에 따라 급격한 정온도계수 성질을 나타내며, 결정성 고분자에 전도성 충진제의 분산 정도에 따라 PTC 효과를 향상시킬 수 있다. 온도 증가에 따라 결정부분은 용융온도에 도달하고, 고분자의 부피 팽

창에 의해 나노 입자의 전자터널(electron tunnel) 밀도가 낮아져 전기 저항은 증가하고 전기 전도성은 감소하게 된다. 역으로 온도가 낮아질 경우 재결정에 의해 전자터널 밀도가 증가함에 따라 전기 전도성은 증가하게 된다. 또한 임계 또는 큐리온도 이하에서 PTC 물질은 상대적으로 낮고 일정한 고유 저항을 나타낸다. 고분자 PTC 소재에 있어서 전기저항 특성을 갖는 입자간 간격과 경계면 저항은 매우 작고, 전기 전자는 터널효과(tunnel effect)에 의해 이동되어 전도성 PTC 성질을 나타낸다. 전원 인가에 따라 PTC 내부 온도는 증가하게 되며, 카본블랙의 간격이 이격되어 고분자와의 potential 경계면 밀도, 카본블랙의 potential 경계면 간격이 증가함에 따라 전자는 유동성이 저하되기 때문에 전기저항은 증가하고, 온도는 상승하게 된다.

3. 실 험

3.1 원료선정 및 물성

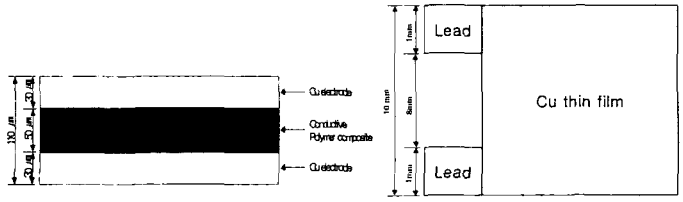
본 실험에서는 고분자 매트릭스 수지로 Silicon resin(동양화학) 및 Non-foam Polyurethane(강남화성), 전도성 충진제로 전도성 Carbon black(Printex XE-2, Degussa)을 사용하였다. Carbon black의 물성은 Table 1과 같다.

Table 1. Typical Properties of Carbon Black

properties	Dimension	carbon black type
		Printex XE 2
Average Primary Particle Size	nm	30
Blackness value My		261
pH value		8
Sieve Residue 0.044 mm	ppm	≤ 500
Ash Content	%	0.035
Extractables Toluene	%	≤ 0.1
BET Surface Area	m^2/g	950

3.2 시편제조

Carbon black에 함유되어 있는 수분을 완전 제거하기 위하여 drying oven에서 120℃, 48Hr 동안 건조하였으며, 매트릭스 수지와 Carbon black의 중량비를 5wt(%) 간격으로 최대 20wt(%)까지 증가시키면서 고점도 impeller용 mixer로 300rpm의 속도로 교반하였다. 혼합시 carbon black의 균일 분산은 PTC 고분자물질의 특성을 좌우하는 중요한 인자이기 때문에, 교반후 bar coater(50㎛)를 이용, 동박막(30㎛)에 coating 후 상온에서 약 24Hr 건조시켜 Fig. 1과 같은 시편(10×10×0.11㎜)을 제작하였다.



(side) (up)

Fig. 1. Schematic of the PTC polymer thick film

3.3 전기저항의 측정

전기저항을 측정하기 위해 lead에 전선을 연결, 온도 조절이 가능한 oven 안에 넣고 2℃/min의 승온 속도로 온도에 따른 시편의 저항 변화를 digital multimeter를 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1 Polymer/carbon black 복합체의 전기 전도도

Fig.2에서 볼 수 있듯이 carbon black의 함량이 증가함에 따라 전기 전도도가 증가하였으며 5~15wt(%)일 경우 가장 큰 변화를 나타내었고 15wt(%)이상에서 변화가 적어져 전기 전도도가 증가하는 것을 보여주었다.

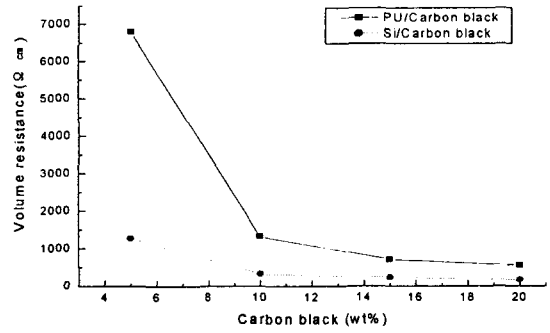


Fig. 2 Volume resistivity of Polymer blends as a function of carbon black content.

4-2 후막형 PTC 소자의 온도-비저항 특성

carbon black을 각각 10, 20wt(%) 비율로 함량을 증가하여 Fig. 3에 나타내었다. PU/CB의 경우 약 85℃ 부근에서 PTC peak를 나타내었고 Si/CB의 경우 약 135℃ 부근에서 PTC peak를 나타내었다. peak 이후 NTC 현상이 발생하여 저항이 낮아짐을 나타내었다. 본 연구에서 Si/CB가 PU/CB에 비해 향호한 PTC 효과를 발생하는 것으로 측정되어 PTC 소자로서 사용가능성을 나타내고 있다.

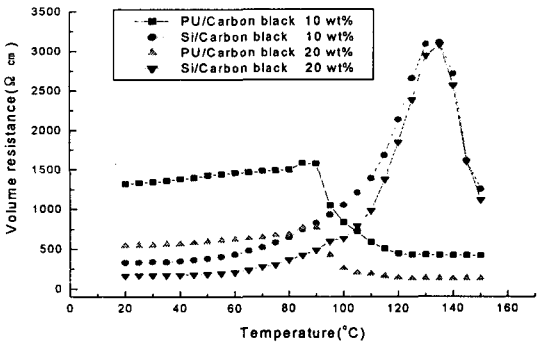


Fig. 3 Volume resistivity as a function of temperature

5. 결 론

본 연구에서 carbon black(Printex XE-2)를 polymer 기질인 silicone과 polyurethane에 혼합하여 PTC 소재를 제조하고 그 PTC 현상을 측정한 결과는 다음과 같은 결론을 나타내었다.

1) 성형된 후막형 PTC 소자의 전기전도도는 carbon black의 함유량에 따라 증가, 10wt(%)이후 저항의 변화가 미비하여 적정 전기전도도는 10wt(%)임을 보았다.
2) 융점이 각각 다른 PU/CB, Si/CB로 성형된 후막형 PTC 소자는 PU/CB는 약 85℃. Si/CB는 약 135℃에서 PTC효과를 나타내었다.
3) PU/CB는 PTC특성이 취약하여 PTC소자로서 사용에 부적합함을 나타내었다.

참고문헌

1) A. E. Job, F. A. Oliveira, N. Alves, J. A. Giacometti, L. H. C. Mattoso, "Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors" Systh, Vol. 135~136, pp. 99~100, 2003.
2) G. Yang, R. Teng, and P. Xiao, "Electrical Properties of Crosslinked Polyethylene /Carbon Black Switching Composites as a Function of Morphology and Structure of the Carbon Black" Polym. Compo., 18, pp. 477~483, 1997.
3) F. Buench, "A New Class of Switching Materials" J. Appl. Phys., 44, pp. 532~535, 1973.
4) M. Narkis, S. Srivastava, R. Tchoudakov, O. Breuer, "Sensors for liquids based on conductive immiscible polymer blends" Synth, Vol. 113, pp. 29~34, 2000.
5) W. Jia, R. Tchoudakov, E. Segal, R. Joseph, M. Narkis, A. Siegmann, "Electrically conductive composites based on epoxy resin with polyaniline-DBSA fillers" Synth, Vol. 132, pp. 269~278, 2003.