

# 카본블랙 첨가 PMC(Polyethylene Matrix Composites)의 문턱스며들기(Percolation Threshold)와 절연파괴 강도 임계지수

신순기<sup>†</sup>

강원대학교 신소재공학과

## Percolation Threshold and Critical Exponent of Dielectric Breakdown Strength of Polyethylene Matrix Composites added Carbon Black

Soon-Gi Shin<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, College of Samcheok,  
Kangwon National University 1 Joongang-ro Samcheok-si, Gangwon-do 245-711, Korea

(2011년 4월 15일 접수 : 2011년 8월 1일 최종수정 : 2011년 8월 1일 채택)

**Abstracts** Composites of insulating polyethylene and carbon black are widely used in switching elements, conductive paint, and other applications due to the large gap of resistance value. This research addresses the critical exponent of dielectric breakdown strength of polymer matrix composites (PMC) made with carbon black and polyethylene below the percolation threshold ( $P_t$ ) for the first time. Here,  $P_t$  means the volume fraction of carbon black of which the resistance of the PMC is transferred from its sharp decrease to gradual decrease in accordance with the increase of carbon-black-filled content. First, the  $P_t$  is determined based on the critical exponents of resistivity and relative permittivity. Although huge cohesive bodies of carbon black are formed in case of being less than the  $P_t$ , a percolation path connecting the conducting phases is not formed. The dielectric breakdown strength (DBs) of the PMC below  $P_t$  is measured by using an impulse voltage in the range from 10 kV to 40 kV to avoid the effect of joule heating. Although the observed DBs data seems to be well fitted to a straight line with a slope of 0.9 on a double logarithm of  $(P_t - V_{CB})$  and DBs, the least squares method gives a slope of 0.97 for the PMC. It has been found that finite carbon-black clusters play an important role in dielectric breakdown.

**Key words** dielectric breakdown, polyethylene, carbon black, composites, percolation threshold.

### 1. 서 론

카본블랙과 같은 도전성 입자가 첨가된 절연성 고분자 기지 복합재료(polymer matrix composites, 이하 PMC)는 절연체에서 도전체에 걸친 폭넓은 저항율의 변화와 매우 큰 유전율의 변화를 나타낸다.<sup>1-3)</sup> 이러한 특성을 살려 이 재료는 저항, 센서, 연료전지 분야 등 산업적으로 널리 응용되고 있다. 한편 이 PMC에서 첨가된 도전성 입자가 형성하는 cluster 크기, 도전율, 유전율 등의 거동은 복잡계의 하나로서 문턱스며들기(percolation threshold, 이하  $P_t$ )와의 차이에 대한 절대값( $|P_t - V|$ )을 변수로 각각의 임계지수를 이용하여 설명되고 있다.<sup>4-6)</sup> 여기서 괄호 속의  $V$ 는 첨가된 도전성 입자의 체적분율이다.

이러한 PMC에 있어서 도전성 입자의 체적분율 증가

에 따른 저항율( $\rho$ ) 변화 형태는 이전의 연구<sup>7-9)</sup>에서 보고한 바와 같이, 두 개의 전이점을 나타낸다. 최초의 전이점은 저항율이 절연체에 가깝게 급격한 감소를 보이는  $V$ 에서 나타난다. 더욱 체적분율을 증가시키면 저항율은 급격한 감소로부터 완만한 감소 형태로 변화한다. 이러한 완만한 감소의 시작 지점이 되는  $V$ 가 두 번째 전이점이 된다. 이와 같이 도전성 입자를 절연성의 고분자 기지에 첨가한 PMC에 있어서 저항율의 변화 거동에는 두 개의 전이점이 존재함으로 인하여 저항율 변화로부터 얻어지는  $P_t$ 값에 대한 의문이 종종 지적되고 있다. 예를 들면 Probst,<sup>3)</sup> Miyasaka<sup>10)</sup> 등은 절연체에서 도전체로 변화하는 최초 전이점에서 저항율의 급격한 감소는 전극 사이를 단락하는 도전성 입자의 형성에 의하여 발생하므로 이 최초 전이점이  $P_t$ 가 된다고 보고 한바 있다. 한편, 두 번째 전이점을 초과하는  $V$ 를 갖는 PMC의 대한  $\rho$  변화거동은 도전율의 일반법칙에 따르며 임계지수( $t$ )는 2가 된다.<sup>6,8)</sup> 이것은 유향계를 대상으로 한 랜덤

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : ssg@kangwon.ac.kr (S. -G. Shin)

저항네트워크의 저항변화로부터 구한 임계지수와 일치하여 이 두 번째 전이점이  $P_t$ 가 된다. 한편 PMC에서 인가전계가 증가하면 그에 따른 전극간의 인력에 의하여 절연파괴가 일어난다. 절연파괴 강도는 일반적으로 두께와 온도에 따라서 감소한다.<sup>11)</sup>

본 연구에서는 카본블랙을 도전성 입자로 첨가한 절연성 고밀도 폴리에틸렌 기지 PMC를 대상으로 하여, 먼저 첨가한 카본블랙의 체적분율에 따른 저항율과 유전율의 거동으로부터  $P_t$ 값을 구하였다. 또 일정 조건에서  $P_t$ 이하의 카본블랙 체적분율을 갖는 PMC에 대하여 인펄스 전압을 이용하여 이 재료의 절연파괴 강도( $D_{bs}$ )도 조사하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

고분자 기지에는 시판 중인 고밀도 폴리에틸렌(Mitsubishi Chemical Co., HY430), 도전성 입자로는 90 nm의 카본블랙 분말(Asahi Carbon Co., Asahi-Thermal, 표면적  $19 \text{ cm}^2/\text{g}$ )을 사용하였다. 카본블랙은 폴리에틸렌 기지와 혼합하기 전에 373 K에서 1시간 동안 대기 중에서 가열하여 흡착수분을 제거하였다. 첨가한 카본블랙의 체적분율( $V_{CB}$ )은 폴리에틸렌과 카본블랙의 비중을 각각  $0.954 \text{ g/cm}^3$ ,  $1.8 \text{ g/cm}^3$ 으로 하여 계산하였다.<sup>8,12)</sup> 혼합은 카본블랙과 폴리에틸렌을 소정량 칭량 후, 믹싱롤(Toyoseiki Co., MU-25 type)을 이용하여 413 K에서 0.25 시간 동안 실시하였다. 제조된 혼합물을 353 K까지 서냉 후 10 mm 이하의 크기로 절단하였다. 또 카본블랙의 분산성 향상을 목적으로 414 K에서 0.25 시간 동안 혼합 후 절단하는 과정을 5회 반복적으로 실시하였다. 이와 같은 순서로 얻어진 절단체를 423 K에서 0.17 시간 동안 가열프레스를 이용하여 성형하였다.  $V_{CB}$ 가 적어 저항율이 큰 경우는 얇게, 그 반대인 경우에는 두껍게 하는 방법으로, 0.05-2 mm 두께의 sheet type의 시험편을 제작하였다. 전극은 직경 30 mm에 구리를 진공 증착하여 설치하였다. 저항율은 대기 중에서, 20 M $\Omega$ 이상의 경우에는 진동용량형전위계(Taketa Irken Co., TR-84M type)로 직류전압 인가 후 30 분 값을, 20 M $\Omega$ 이하의 경우에는 디지털멀티미터(Kesure Co., 195-A type)를 이용하였다. 또 유전율 측정은  $0.01^\circ$  위상한도를 가지는 LCR미터(HP Co., HP-4284A)를 이용하였다. 절연파괴 강도 측정용은 저항율 및 유전율 측정을 한 시험편의 증착전극을 알코올로 제거 후, 하전에 의한 줄가열을 피하기 위하여 인펄스 전압을 이용하였다. 시험편을 실리콘 오일에 적신 다음, 인펄스 발생장치(Haefely Co., SGS-200/6)를 이용하여 인펄스 전압의 상승과정에서 시험편이 파괴되도록 10-40 kV의 전압을 인가하였다. 시험편을 직경 5 mm의 구와 평판 전극계 사

이에 설치 후, 인펄스 전압과 시험편에 흐르는 전류파형을 오실로스코프(Nicolet Co., Power Pro 610)로 관측하여, 인펄스 전압의 최대값을 파괴전압( $A_f$ )으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 카본블랙을 첨가한 폴리에틸렌 기지 PMC에서 카본블랙의 체적분율( $V_{CB}$ ) 증가에 따른 이 재료의 저항율( $\rho$ ) 변화를 나타내었다.  $V_2$  이하의 체적분율을 갖는 경우에는 저항율은 직류전계는 10 kV/cm로 하여 측정하였다.  $V_{CB}$ 가 아주 작은 영역( $V_{CB} < V_1$ )에서의 저항율은 기지인 폴리에틸렌의 저항율과 거의 같은 값을 나타낸다.  $V_1$ 보다 카본블랙의 체적분율이 증가하면 저항율은

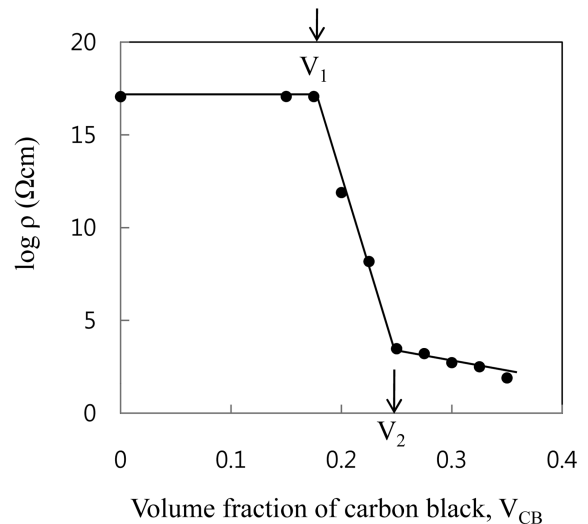


Fig. 1. Change of resistivity with volume fraction of carbon black in polyethylene matrix composites added carbon black.

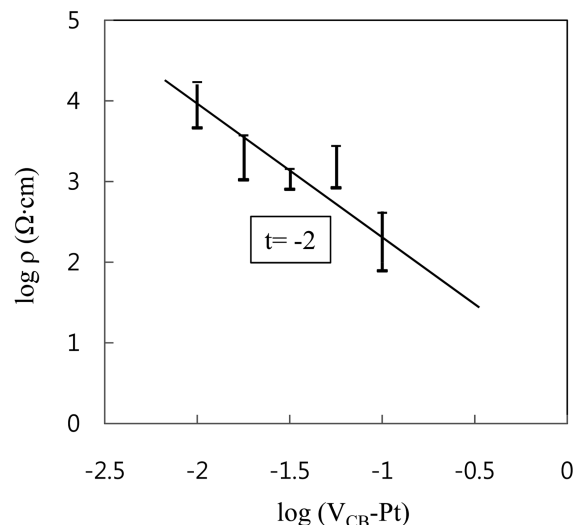


Fig. 2. Changes of resistivity for the composites with  $V_{CB} > P_t$  as a function of  $(V_{CB} - P_t)$ .

급격한 감소 후,  $V_2$ 를 초과하면서  $V_{CB}$ 의 증가에 따라서 완만한 감소로 변화함을 알 수 있다. 이러한 도전성 입자와 절연성 고분자 기지로 구성된 PMC에 있어서 도전성 입자로서의 역할을 하는 카본블랙의 체적분율의 증가에 따른 저항을 변화 거동은 이전에 보고된 두 개의 전이점이 존재한다는 결과<sup>2,3,7,9</sup>와 일치한다.

도전성 입자와 절연성 고분자 기지로 구성된 PMC가 Pt 이상의  $V$ 를 갖는 경우의  $\rho$ 는 임계지수( $t$ )를 이용하여  $\rho \propto (V - Pt)^{-t}$ 로 나타내어진다. 이 때  $t$ 의 값은 3차원 계에서는 2가 된다.<sup>6,8</sup> Fig. 1에서  $V_2$ 로 표시된 값은 0.244이다. 한편  $V_2$ 이상의 체적분율을 갖는 PMC에서 전류의 전계존성은 ohmic으로 되는 특징이 있다.<sup>1,8</sup> 이  $V_2$ 값은 Fig. 2에 나타낸 것처럼  $V_2$ 를 Pt로 하여  $V_{CB}(V_{CB} > V_2)$ 에 대한  $\rho$ 의 변화가 앞서 언급한 관계식을 만족하도록 선택된 것이다.<sup>1,8</sup> Fig. 2 중에 나타낸 직선의 기울기는 -2가 됨을 알 수 있다.

Fig. 3에는 100 kHz에 있어서 비유전율( $\epsilon_r'$ )의 값을 Pt ( $Pt = V_2$ )로부터 거리의 절대값,  $|Pt - V_{CB}|(V_{CB} < Pt)$ 에 대하여 나타내었다. 그림 중에 표시한 직선의 기울기는 -1이 된다. PMC의  $\epsilon_r'$ 의  $V_{CB}$ 에 대한 변화 형태도 앞에서 설명한 식과 같이 임계지수  $s$ 를 이용하여  $\epsilon_r' \propto |V_{CB} - Pt|^{-s}$ 로 나타내어지며, 이때  $s$ 의 값은 1이 된다.<sup>13,14</sup> 이와 같이 Fig. 1에 나타낸  $V_2$ 는 저항을 및 유전율의 임계지수를 만족시키므로 Pt로 결론지을 수 있다.

Fig. 4에는 제조된 PMC 중에 첨가된  $V_{CB}$ 가 Pt 이하일 경우에 이 재료내부에 형성되는 카본블랙 cluster와 그 때의 등가회로를 모식적으로 나타내었다. PMC 중에는 여러 가지 크기의 카본블랙 cluster가 존재하기는 하지만 유한 크기의 카본블랙 cluster 사이에는 얇은 폴리에틸렌 층이 존재한다. Fig. 4(a)에서 굵은 실선을 전극으로 하면 카

본블랙 cluster는 전극 사이를 단락하는 소위 침투현상을 발생시키지 않는다. 따라서 Pt 이하의  $V_{CB}$ 를 갖는 PMC에 흐르는 전류는 확대부분에 나타낸 것과 같이 카본블랙 cluster사이에 존재하는 얇은 층에 의하여 율속된다.<sup>8</sup> 여기서 얇은 층을 저항( $R_G$ )과 커패시턴스( $C_G$ )의 병렬회로로, 카본블랙 cluster의 저항을  $R_{CB}$ 라고 하면 확대부분은 Fig. 4(b)와 같은 등가회로로 나타내어진다.<sup>2</sup> Fig. 4(a)에서 전극 사이의 정전용량은 확대부분에 나타낸 얇은 층에 기인한 다수의 정전용량(이하 마이크로 커패시터라 칭함)의 합이 된다.

Fig. 5에는 Pt 이하의  $V_{CB}$ 를 갖는 PMC에 대하여 10 kV/cm 전계 하에서 측정된  $\rho$ 와 100 kHz에 있어서  $\epsilon_r'$ 의 변화를 나타내었다. 이 그림으로부터 카본블랙의 체적분율이 증가함에 따라  $\rho$ 의 감소와 함께  $\epsilon_r'$ 는 상승하는 것을 알 수 있다.  $\epsilon_r'$ 의 상승은 Fig. 4에 나타낸 것처럼 카본블랙의 체적분율이 증가함에 따라서 카본블랙의 유한 cluster 사이에 존재하는 폴리에틸렌 층이 더욱 얇아져  $\rho$ 가 감소하여  $\epsilon_r'$ 가 높아진 것으로 생각된다.

Ohtsuki<sup>15</sup>에 의하여 처음으로 고전계 비선형 현상에 대

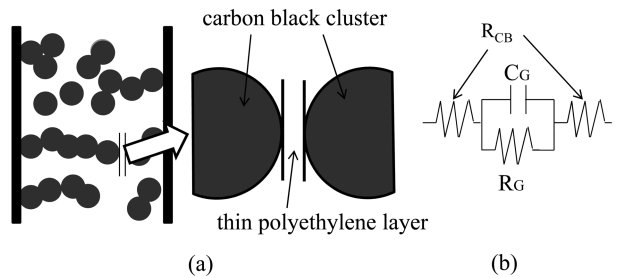


Fig. 4. Schematic descriptions of carbon black clusters in a composite and an equivalent circuit: (a) dispersion of carbon black cluster in a composite and (b) An equivalent circuit of tentative image a gap between carbon black clusters.

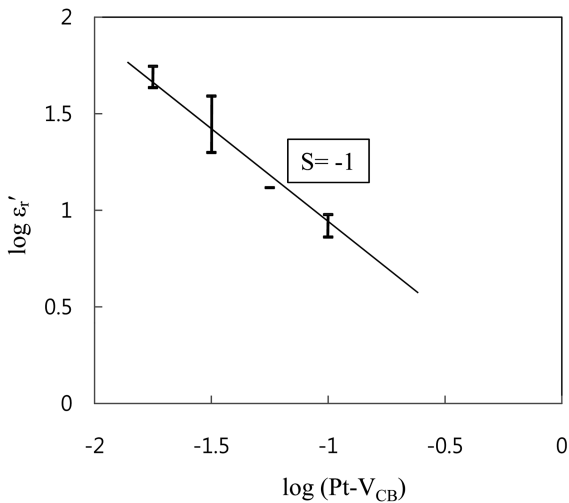


Fig. 3. Change of relative permittivity at 100 kHz as a function of  $(Pt - V_{CB})$ .

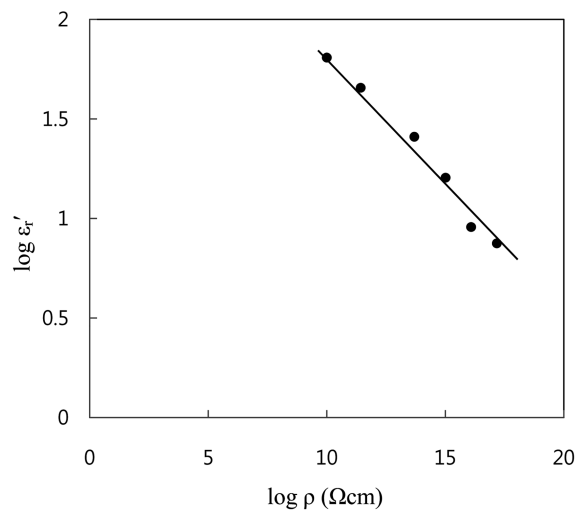


Fig. 5. Change of relative permittivity at 100 kHz with resistivity.

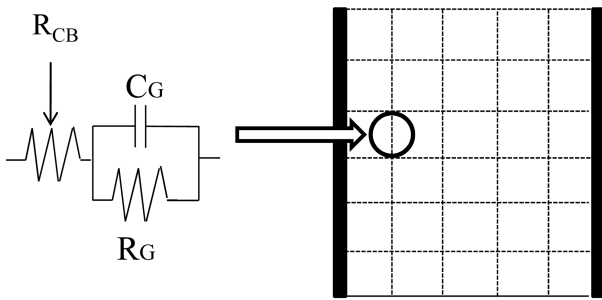


Fig. 6. A model of random resistor-capacitor network with an equivalent circuit of a micro-capacitor between carbon black clusters.

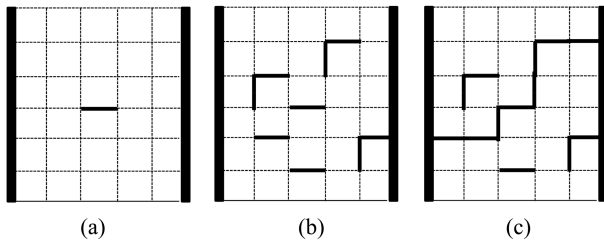


Fig. 7. Dielectric breakdown process in a random resistor capacitor network: (a) Initial, (b) propagation and (c) complete.

하여 보고된 이후, 최근에는 랜덤 저항-커패시터 네트워크의 고전계 현상에 대하여도 다수의 연구 결과가 보고되고 있다.<sup>15-19</sup> Fig. 4(a)의 확대부분에서 카본블랙 cluster가 일정길이( $l$ )를 가진다 하면, 카본블랙 cluster 사이의 전압( $A$ )은  $A = lE$ 가 된다.<sup>6,15</sup> 여기서  $E$ 는 인가전압을 시험편 두께( $d$ )로 나눈 평균전계이다. 또  $l$ 은 percolation 현상에 있어서 중요한 물리량의 하나로서 본 연구에서 제조한 PMC에서  $l \propto (V_{CB}-Pt)^{-\nu}$ 의 관계가 성립하며, 이 때  $\nu$ 는 3차원 계의 경우 0.9가 된다.<sup>6</sup>

한편 일정 길이의 카본 cluster와 그 사이에 존재하는 폴리에틸렌 층에 대한 등가회로는 Fig. 4(b)와 같으며, 이러한 등가회로로 구성된 랜덤 저항-커패시터 네트워크는 Fig. 6과 같이 나타내어진다. Fig. 6 중의 좌우 가장자리 부분의 굵은 실선은 전극을 의미하며, 또 점선으로 나타낸 각 변은 Fig. 4(b)의 등가회로에 대응한다. 좌우 가장자리에 높은 전압이 인가되면 각 변에 존재하는 마이크로 커패시터는 절연파괴가 일어나 저항으로 변화한다고 가정한다. Fig. 7에는 랜덤 저항-커패시터 네트워크의 절연파괴 과정을 모식적으로 나타내었다. 그림 중의 점선으로 나타낸 변은 Fig. 6과 같은 의미를 가지며, 좌우 가장자리의 굵은 실선은 전극이다. 여기에 과잉전압이 걸리게 되면 Fig. 7(a)와 같이 최초 하나의 마이크로 커패시터인 전계( $E_1$ )에서 절연파괴가 일어난다. 그림 중에서 파괴가 일어난 장소는 굵은 실선으로 나타내었다. Fig. 7(b)와 같이 연속적으로 마이크로 커패시터에서 절연파괴 현상이 일어나, Fig. 7(c)와 같은 전체파괴에 이르게 된다.<sup>19</sup> 최초

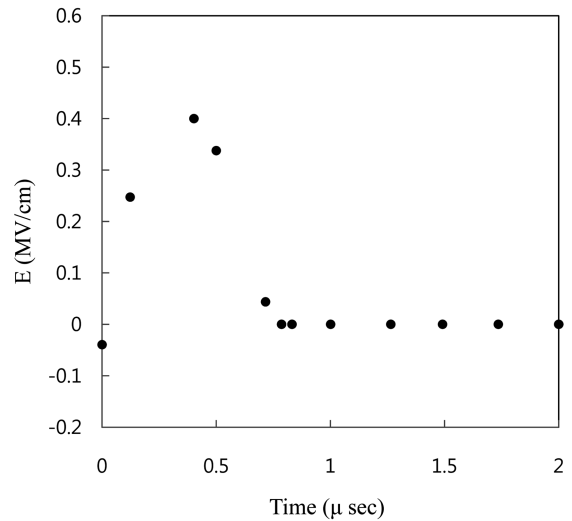


Fig. 8. Electric field across the composite of  $d = 0.17$  mm and  $V_{CB} = 0.15$ . The value of electric field is estimated by dividing voltage across the composite by  $d$ .

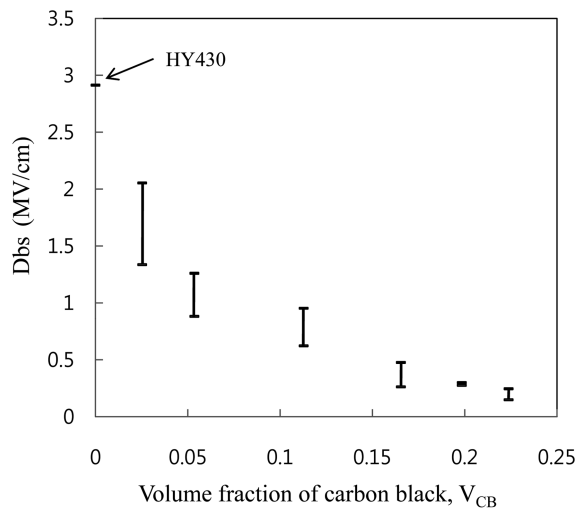


Fig. 9. Change of dielectric breakdown strength with volume fraction of carbon black.

절연파괴로부터 전체파괴에 이르는 마이크로 커패시터의 절연파괴 강도는 각각 다를 것으로 생각된다. Beale<sup>19</sup>은 공간전하의 영향을 무시하고, Fig. 7의 라플라스 전계가 일정 한계전계를 초과하였을 때에 마이크로 커패시터가 절연파괴 현상을 일으키는 모델을 시뮬레이션 한바 있다. 그에 의하면 전체파괴에 이르는 최대 절연파괴 강도( $D_{bs}$ )는 처음에 생기는 파괴전계( $E_1$ )와 같아서 즉  $D_{bs} \approx E_1 \propto (Pt-V_{CB})^\nu$ 가 된다.

Fig. 8에는 PMC에 인펄스 전압을 과잉으로 인가하였을 때에 관찰되는 전압파형을 시험편 두께( $d$ )로 나눈 전계( $E$ )를 나타내었다. 단 여기서 이용한 시험편의  $V_{CB}$ 는 0.15,  $d$ 는 0.17 mm이다.  $E$ 는 특정시간에서 최대값을 가지며 그 값은 절연파괴 강도에 대응하는 것으로 생각된

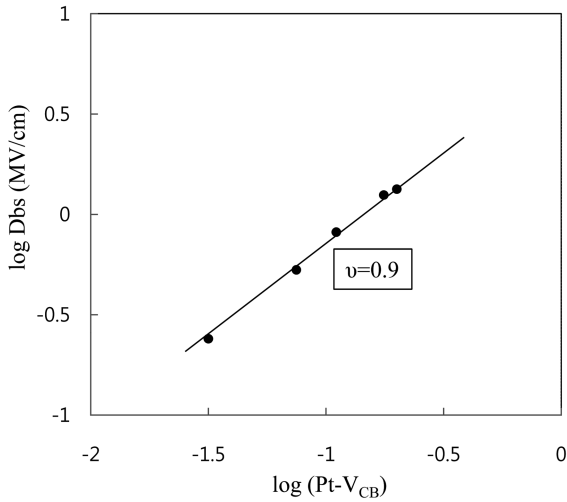


Fig. 10. Change of dielectric breakdown strength as a function of (Pt-V<sub>CB</sub>).

다. V<sub>CB</sub>가 증가하면 Fig. 4와 같이 유한 cluster사이의 폴리에틸렌 층은 한층 더 얇아진다. 절연파괴는 얇은 층에 생긴 마이크로 커패시터가 전압을 받아 저항으로 변화함으로써 발생한다고 생각된다. Fig. 7에서 설명한 것과 같이 이들 마이크로 커패시터가 연속적으로 절연파괴를 일으켜 전체파괴에 이를 때의 최대값이 절연파괴 강도와 대응한다.<sup>19)</sup> 따라서 V<sub>CB</sub>가 증가하면 절연파괴 강도는 보다 낮아질 것으로 생각된다.

Fig. 9에는 V<sub>CB</sub>에 따른 Dbs의 변화를 나타내었다. 이 그림으로부터 Dbs는 V<sub>CB</sub>가 증가함에 따라서 완만하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 변화는 Fig. 1에 나타난 V<sub>2</sub>이하의 V<sub>CB</sub>에 따른 저항율의 변화 형태에 대응한 것으로 생각된다.

Fig. 10에는 Pt-V<sub>CB</sub>와 Dbs의 관계를 나타내었다. 그림 중에 표시한 직선의 기울기는 0.9가 된다. V<sub>CB</sub>에 대하여 얻어진 Dbs의 값은 이 직선과 잘 일치하는 것으로 보인다. 또 최소자승법을 이들 결과에 적용하여 얻은 기울기는 0.96이었다. 따라서 Dbs는 (Pt-V<sub>CB</sub>)<sup>0.9</sup>에 비례하며, 그 임계지수는 0.9임을 알 수 있다. 이러한 임계지수 0.9는 Beale<sup>19)</sup>의 시뮬레이션 결과와도 일치한다. 이 임계지수는 카본블랙 cluster의 직선적인 길이의 임계지수이기도 하다.<sup>6,20)</sup> 따라서 Fig. 10에 나타난 카본블랙의 첨가에 따른 Dbs의 변화형태는 카본블랙 cluster의 거리에 지배되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

카본블랙을 도전성 첨가제로, 결합상 역할을 하는 기지에는 고밀도 폴리에틸렌을 이용한 PMC를 대상으로 하여

저항율과 유전율의 percolation현상을 규명함과 동시에 유한 크기인 카본 cluster 사이의 폴리에틸렌 층에 기인한 마이크로 커패시터에 대하여 조사하였다. 또 얻어진 결과를 기초로 절연파괴 강도에 대하여도 조사하였다. 그 결과 카본블랙의 첨가량이 증가 할수록 절연파괴 강도는 낮아지며, 그 감소 형태는 카본블랙 cluster의 상관거리에 의존한다. 절연파괴 강도와(Pt-V<sub>CB</sub>)의 관계는 직선으로 근사 가능 하였으며 그 기울기는 0.9를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. S. Nakamura, J. Inst. Electrostat. Jpn., **25**(3), 142 (2001) (in Japanese).
2. E. K. Sichel, Carbon Black-polymer Composites, p. 253-280, ed. E. K. Sichel, Mercel Dekker, New York, USA (1982).
3. N. Probst, Conductivity Imparted by Carbon Black to Composites, p. 273, ed. J. B. Donnet, R. C. Bansel and M. J. Wang, Marcel Dekker, New York, USA (1993).
4. S. G. Shin, Met. Mater. Int., **7**(6), 519 (2001).
5. S. G. Shin, H. J. Lim and J. H. Lee, Kor. J. Mater. Res., **13**(11), 732 (2003) (in Korean).
6. D. Stauffer and A. Aharony, Introduction to Percolation Theory, p. 123-153, Tayler & Francis, London (1992).
7. S. G. Shin, Kor. J. Mater. Res., **20**(5), 271 (2010) (in Korean).
8. S. G. Shin, Electron. Mater. Lett., **6**(2), 65 (2010).
9. S. G. Shin, Kor. J. Met. Mater., **48**(9), 867 (2010) (in Korean).
10. K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita and K. Iishikawa, J. Mater. Sci., **17**, 1610 (1982).
11. T. Mizutani, Handbook of Electronic Materials, p. 637-640, ed. T. Kimura, Asakurasyoten, Tokyo, (2006) (in Japanese).
12. F. Ehrburger-Dolle, J. Lahaye and S. Misono, Carbon, **32**(7), 1363 (1994).
13. I. Webman, J. Jortner and M. H. Cohen, Phys. Rev. B, **16**(6), 2593 (1977).
14. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, Phys. Status Solidi B, **76**, 475 (1976).
15. T. Ohtsuki and T. Keyes, J. Phys. Math. Gen., **17**, L559 (1984).
16. L. Niemeyer, L. Pietronero and H. J. Wiesman, Phys. Rev. Lett., **52**(12), 1033 (1985).
17. H. Takayasu, Phys. Rev. Lett., **54**(11), 1099 (1985).
18. T. Tanamoto and A. Toriumi, Jpn. J. Appl. Phys., **36**(3B), 1439 (1997).
19. P. D. Beale and P. M. Duxbury, Phys. Rev. B, **37**(6), 2785 (1988).
20. S. G. Shin, Kor. J. Mater. Res., **19**(12), 644 (2009) (in Korean).