

## RSA 에 의한 PVC-Carbon Black 복합재료의 물성추정

문   탁   진 · 오   택   수

고려대학교 재료공학과  
(1985년 9월 22일 접수)

### Simulation of Some Properties of PVC-Carbon Black Composite Using the Response Surface Analysis

Tak Jin Moon and Tack Su Oh

*Materials Science Dept. Korea University, Seoul, Korea*

(Received September 23, 1985)

**Abstract:** The RSA (Response Surface Analysis) was used to simulate some properties of PVC-carbon black composite with Ti coupling agent. It was found that the electrical resistivity of the composite increased and the glass transition temperature of the composite decreased as the amount of coupling agent increased. A maximum tensile strength of the composite was detected at 0.5 phr coupling agent content. Rapid decreases in the dielectric constant and in the dielectric loss of the composite were observed between  $10^4$  Hz and  $10^5$  Hz. Therefore, the results confirmed us that the RSA is thought to be reasonable to simulate some properties of composite systems.

#### 1. 서   론

고분자가 충전제의 첨가에 의해서 물성이 변화된다는 것은 오래전부터 알려진 사실이며, 특히 카본블랙을 충전제로 사용하는 고분자재료는 물성의 변화에 따라 제품이 다양하다. 충전제로 사용되는 카본블랙의 종류는 다양하되, 제조공정에 따라 여러가지로 분류할 수 있고, 물성의 차이가 크다<sup>1</sup>. 특히 전도성 카본블랙을 사용하면 복합재의 전기적 성질을 크게 향상 시킬

수 있다. 이러한 전도성 고분자는<sup>2</sup> 성형 가공성이 우수하고 경량화가 가능하며, 절연처리 및 방청처리가 불필요하고, 진동흡수성 및 충격흡수성이 우수하다. 전도성 고분자인<sup>3</sup> PVC - 카본블랙 복합재를 사용하여, 전선 등을 제조하고 있으며, 컴퓨터 디스켓 케이스 및 EMI 차폐용 재료로도 다양하게 사용된다<sup>4,5</sup>. 여기서 PVC - 카본블랙 복합재<sup>6</sup> 사용하여 카본블랙의 함량과 coupling agent의 함량에 따른 제성질들을 반응표면 분석방법을 이용하여 실험치와 비교하여 제반물성의 추정을 시도하였다.

1-1. 반응표면 분석(Response Surface Analysis: RSA)

반응표면 분석에 관한 연구는 1951년에 처음으로 Box와 Wilson에<sup>7</sup> 의하여 시작된 이래 화학, 공학, 통계학, 농학등의 분야에서 광범위하게 적용되고 있다. 일반적으로 반응표면 분석은 다음과 같은 목적으로 사용되고 있다<sup>8~12</sup>.

(1) 독립변수들과 종속변수간의 함수관계를 데이터로부터 추정하여 독립변수들의 값의 변화에 따라서 반응량(종속변수의 값)이 어떻게 달라지는가를 예측한다.

(2) 독립변수들의 어떠한 값에서 반응량이 최적화 될것인가를 찾아 낸다.

(3) 가장 적은수의 실험으로 데이터 분석을 통하여 추정되는 적합된 반응표면의 통계적 성질을 규명한다.

그리고 종속 변수를 최대 혹은 최소화시키는 경우, 이 때의 독립 변수의 값을 정상점(stationary point)이라 한다.

이 정상점은 다음의 세가지 중의 하나이다.

- ① 독립변수가 최대가 되는점
- ② 독립변수가 최소가 되는점

- ③ 독립변수가 최대도 아니고 최소도 아닌 종속변수의 안부점(saddle point)

2. 실험

2-1. 시편 준비

여기서 사용한 카본블랙은 전기적 특성이 우수한 Ketjen black EC furnace black이며, 그 특성은 Table 1과 같고<sup>13~16</sup> 그것의 전자현미경 사진은 Fig. 1과 같다.

모재로서 사용한 고분자는 PVC (한국프라스틱 No. P-1300)로서 평균 중합도가 1300이며 inverted metallurgical microscope (Olympus, Japan. Model PME)에 의해 관찰한 결과 입자 모양은 구형이었다. 그리고 microtrac small particle analyzer (Model No. 7991-3)로 측정 한 입자크기는 42~250mesh 이었다.

coupling agent는 KENRICH Petrochemicals Inc., 제품인 TTBS-9(isopropyl tri (Dodecyl benzene sulfonyl) titanate)으로 그 구조는 다음과 같다<sup>17, 18</sup>.

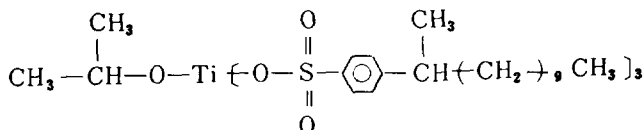


Table 1. Typical Properties of EC Carbon Black

Properties	Ketjenblack EC furnace Black
Surface Area	
BET (N <sub>2</sub> ), m <sup>2</sup> /g	1,000
Particle Size, Å	300
Pore Volume	
(DBP) cc/100g	340
Volatile, percent	1.0
pH	9.5
Structure	High Graphite planes shared with neighboring particles



Fig. 1. Electron micrograph of EC carbon black (× 96,000).

Table 2. Composition of Sample, in Parts by Weight

Sample Number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Carbon Black	-	5	5	5	7	7	7	10	10	10	15	15	20	20	20	30
Coupling Agent	-	-	0.5	1.0	-	0.5	1.0	-	0.5	1.0	0.5	1.0	-	0.5	1.0	-
Pb-Stearate	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ba-Stearate	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Lead Oxide Sulfate Hydrate	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
Carbon Black Weight Fraction (%)	-	4.6	4.6	4.6	6.4	6.3	6.3	9.0	8.9	8.8	12.8	12.8	16.5	16.4	16.3	22.6
Density (g/cc)	1.38	1.400	1.400	1.400	1.407	1.406	1.406	1.418	1.417	1.417	1.434	1.434	1.449	1.449	1.448	1.475
Carbon Black Volume Fraction (%)	-	3.58	3.58	3.58	5.00	4.92	4.92	7.09	7.01	6.93	10.20	10.20	13.28	13.20	13.11	18.52

안정제로는 Pb-stearate, Ba-stearate 그리고 lead oxide sulfate hydrate 를 사용하였다.

Table 2 와 같은 분량으로 평량하여 henschel mixer 로 혼합한 후 이 혼합물을 two-roll mill (Toyoseiki Seisakusho. Led., Japan: roll diameter : 8 in, roll length : 12 in) 을 이용하여 170°C 에서 15분간 완전히 균일한 복합재가 되도록 milling 하였다.

이때 앞의 roll 의 속도는 12min<sup>-1</sup>, 뒤의 roll 의 속도는 10min<sup>-1</sup> 이 되도록 조절하였다. 네장을 겹쳐 press (Toyoseiki, Seisakusho. Ltd) 를 이용하여, 170°C 에서 10분간 100 kg/cm<sup>2</sup> 의 압력으로 압축 성형하여 220×220×2 mm 의 판을 만들었다. 그리고 부피분율과 밀도는 Rule of Mixture 를<sup>19</sup> 사용하여 계산하였다.

### 2-2. 현미경 관찰

scanning electron microscope (SEM: Akashi, Japan, ISI-DS 130) 를 이용하여 순수한 카본블랙과 복합재내의 카본블랙과 복합재내의 카본블랙의 분포상태를 관찰하였다. 그리고 SEM 에 부착된 Kevex 분석기 (HITACHI S-570, Series Kevex System 7700) 를 이용하여 복합재 내의 Titanate 의 존재를 확인하였다.

### 2-3. 열적 성질 측정

열분석기인 DTA (Rigaku, Japan) 를 이용하여, 가열속도 5°C/min 로 하여 유리 전이 온도를 측정하였으며 TGA (DuPont, 1090) 는 가열속도 20°C/min 로서 카본블랙의 함량에 따른 반응 변화를 관찰하였다<sup>20</sup>.

### 2-4. 전기적 성질 측정

시편을 직경 11.5mm 인 원통형으로 준비하여 양면을 연마한 후 두께를 0.01mm 까지 측정하였다. 접촉 저항을 최소로 하기 위하여 은전극(덕산화학, Japan P-255) 을 부착하였다.

그리고 오븐 속에서 40°C 로 유지하면서 50시간동안 방치하여 부피저항측정용 시편을 만들었다. 표면 저항측정용 시편은 면적이 1cm<sup>2</sup> 인 정사각형의 두개의 전극사이를 1cm 떨어지게 준비하여 부피저항 측정용 시편과 같은 방법으로 준비하였다. 저항이 10<sup>5</sup> Ω·cm 이상인 시편은 electrometer (Keithley 610C, Solid State Electrometer, U. S. A) 를 사용하여 저항을 측정하였고, 낮은 저항의 시편은 2-point probe 방법을 사용하여 표면 저항과 부피저항을 측정하였다. 그리고 높은 저항의 경우 외부 전자기파의 영향을 제거하기 위하여 금속상자 안에서 실험을 행하였으며, 측정된 저항값으로부터 다음 식에 의해 비저항을 구하였다.

$$\rho = R \frac{A}{L}$$

$\rho$  : 시편의 비저항 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

R : 측정된 저항값 ( $\Omega$ )

A : 시편의 전극면적 ( $\text{cm}^2$ )

L : 시편의 두께 (cm)

각 시편의 유전상수와 유전손실은 universal bridge (Meguro Electric, Japan, Model MZ 827)을 사용하였으며, 주파수를 변화 시켜주기 위해서 function generator (Tektronics, U. S. A)를 사용하였고, 다음식에 의해서 유전 상수를 구하였다.

$$K = \frac{C \cdot L}{\epsilon_0 \cdot A}$$

K : 시편의 유전상수

C : Capacitance

$\epsilon_0$  : Permittivity constant in vacuum ( $8.85 \times 10^{-12}$  farad/m)

### 2-5. 인장실험

인장강도 실험을 위한 시편은 cutting machine 을 이용하여 폭이 10mm 정도의 dumbbell 형으로 준비하였다. 이것을 instron universal testing machine (Model 1123, 2.5ton Capacity)을 사용하여 인장강도를 측정하였으며 이때 cross head speed는 5 mm/min로 하였다.

### 2-6. 반응표면 분석

각 실험에서의 결과를 컴퓨터 (IBM 4341)를 이용해서 추정하여 실험결과와 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

전도성 카본블랙인 Ketjen Black은 그 형태가 Fig. 1과 같이 카본블랙이 덩어리져 있는 모양인 structure가 아주 발달되어 있는 high structure로서 응집되어 있는 모양에 따라 카본블랙이 연속적인 통로를 이루지 못하는 입자 사이의 간격이 있을때라도, 이 간격이 크지않고 에너지를 가해주면 전자가 hopping하여 이루어지는 tunneling 효과에 의해 부도체의 장벽을 뛰어넘

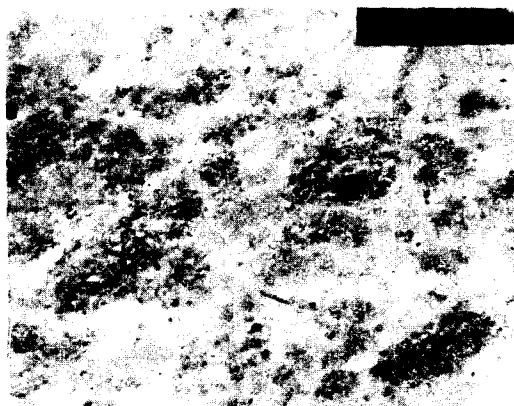


Fig. 2. Electron micrograph of carbon black in a matrix of PVC (10 phr Ketjen Black,  $\times 20,000$ ).

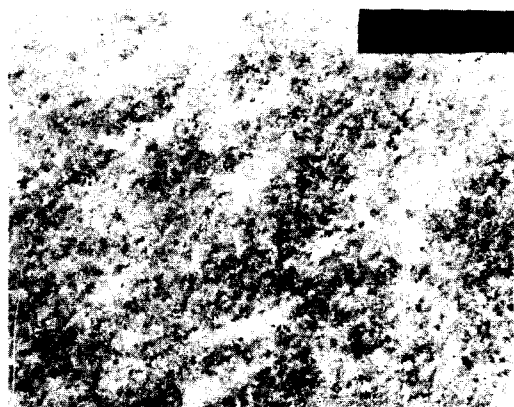


Fig. 3. Electron micrograph of carbon black in a matrix of PVC (30 phr Ketjen Black,  $\times 20,000$ ).

어 전자의 이동통로를 형성한다<sup>21~26</sup>.

이러한 통로의 형성이 전기 전도도를 증가시키는 요인으로서 Fig. 2와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 카본블랙의 함량이 30phr일때가 10phr일때보다 카본블랙이 더 많이 분산되어 있어서 전기를 전달할 수 있는 능력이 큰것이다<sup>27,28</sup>.

즉 카본블랙의 전기 전도성이 크려면, 입자의 크기가 작아야 하며, high structure이어야 하고, 표면적이 커야하며 밀도가 낮으며, 산소의 함량이 낮아야 하고, 기공도가 높아야 한다.

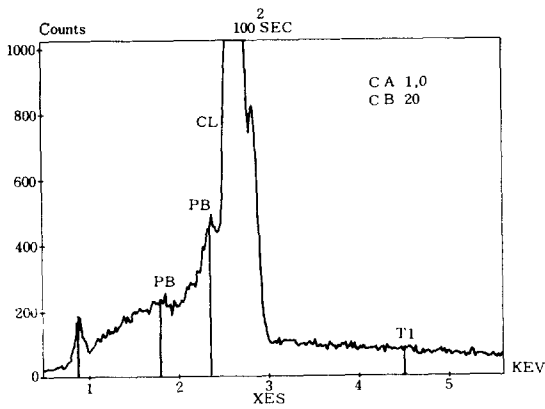


Fig. 4. Energy dispersive X-ray analysis of sample No. 15.

이러한 면에서 Ketjen Black은 아주 우수한 전도성 충전제인 것이다. 이러한 카본블랙을 첨가한 복합재의 coupling agent에 의한 영향을 알기 위해 먼저 coupling agent가 제대로 첨가되어 있는지를 확인하였다.

EDS(energy dispersive spectrometer)에 의한 결과를 Fig. 4에 표시하였는데 coupling agent를 1.0phr 처리한 시편에서 Ti를 검출할 수 있었고 또한 안정제로 사용한 Pb와 Ba가 존재하고 있음을 확인하였다.

전기적특성 : 단단한 PVC는 일반적으로  $10^{16}$

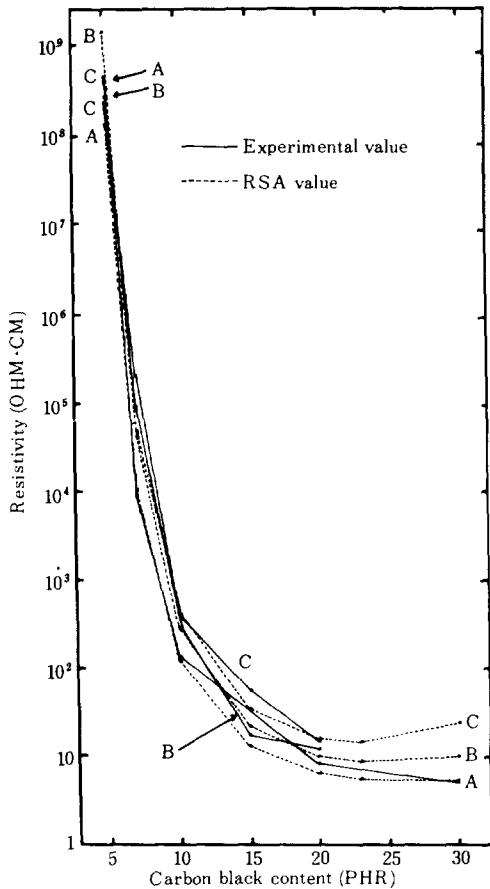


Fig. 5. Volume resistivity versus carbon black content (A : coupling agent 0 phr, B : coupling agent 0.5 phr, C : coupling agent 1.0 phr)

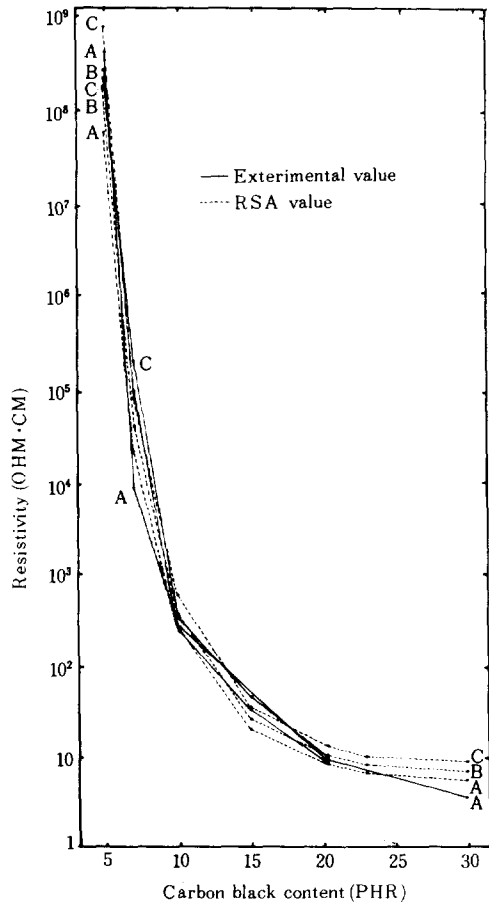


Fig. 6. Surface resistivity versus carbon black content (A : coupling agent 0 phr, B : coupling agent 0.5 phr, C : coupling agent 1.0 phr).

$\Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 전기저항을 나타내고 있다<sup>29</sup>.

여기에 카본블랙을 첨가하면 전기저항은 급속히 감소하며, 부피저항과 표면 저항은 Fig. 5와 Fig. 6에서와 같이 5-10phr사이에서 급격한 감소를 보이고 있다. 따라서 복합재의 사용 목적이 대전방지용이라고 한다면  $10^3 - 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  정도의 저항을 가지면 되므로 카본블랙의 함량 조절로 큰 차이를 얻을 수 있다. 부피저항은 카본블랙의 함량이 20phr에서 30phr 사이의 변화는 거의 없었다. 이것은 Bueche<sup>3</sup>와 Rajagopal<sup>30</sup>에 의한 결과와 잘 일치한다.

이것을 RSA를 이용해서 분석해 보면 Fig. 7과 같으며 표면저항의 경우도 이와 유사하다.  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 낮은 저항에서 I-V특성이<sup>31</sup> 나타나기 위해서는 전류를 3볼트 이하로 흘려주어야 하며, 이때의 저항을 측정해야 한다. 이러한 실험결과는 RSA에서의 추정치와 잘 일치하고 있다. RSA추정에 의하면 coupling agent의 첨가는 전도도에 나쁜 영향을 미치며 첨가량이 많아짐에 따라서 저항이 증가하고 있다. 특히 표면저항은 coupling agent에 의한 영향이 뚜렷하며, 카본블랙의 함량이 23phr 이상에서부터는 전기저항의 변화를 볼 수 없었다. Fig.7은 RSA에 의한 각 좌표에서의 전기저항의 값을 나타낸 것이다.

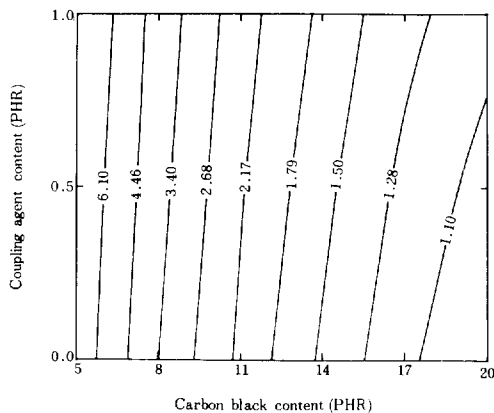


Fig. 7. RSA plotting of surface resistivity (Log (ohm·cm)).

Fig. 8은 sample 8의 주파수변화에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 이것은 각 sample의 대표적인 그림으로서, 모든 sample의 경우에  $10^4 - 10^5 \text{ Hz}$  사이에서 유전손실과 유전상수가 급격히 떨어졌으며,  $10^4 \text{ Hz}$  이전에서는 거의 일정한 유전상수와 유전손실을 가진다.

이것은 여러가지 조성을 갖는 복합재에서의 계면에서의 분극은 분자, 이온 그리고 쌍극자모멘트에 의존한다고 생각될 수 있다.

그러나 낮은 주파수에서는 쌍극자모멘트에 의한 영향이 크나, 주파수가 높아지면 이온이나 전자에 의한 효과만이 나타나게 된다. 그리고 Fig.9는 카본블랙이 들어가지 않은 PVC의 유전상수를 나타낸 것으로 일반적으로 PVC와 같은 결과를 나타내고 있다<sup>29</sup>.

열적성질 : DTA에 의한 Tg의 측정결과 Fig. 10에서와 같이 카본블랙이 들어가지 않은 경우 coupling agent에 의한 영향은 거의 없으나 카본블랙이 첨가되면서 변화가 생기기 시작한다. 특히 RSA에 의한 추정결과 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 Tg가 약간씩 떨어지다가, 20phr 이상에서는 증가하기 시작하였다.

그리고 10phr에서 15phr사이에서는 거의 차이가 없었다. coupling agent의 함량이 증가함에 따라 Tg가 빠르게 떨어짐을 알 수 있었고 이것은 coupling agent가 액체로 되어 있기 때문이다. TGA에 의하면 모든 sample에서 Fig. 11과 같은 일반적인 PVC의 형태인 두번의 중

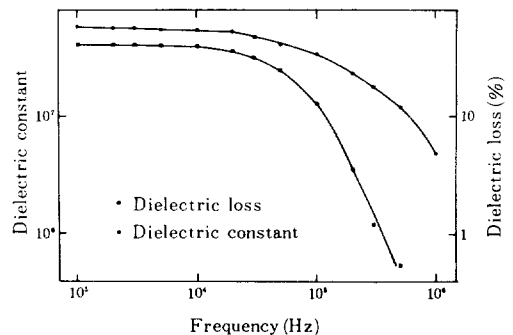


Fig. 8. Dielectric properties of sample No. 9.

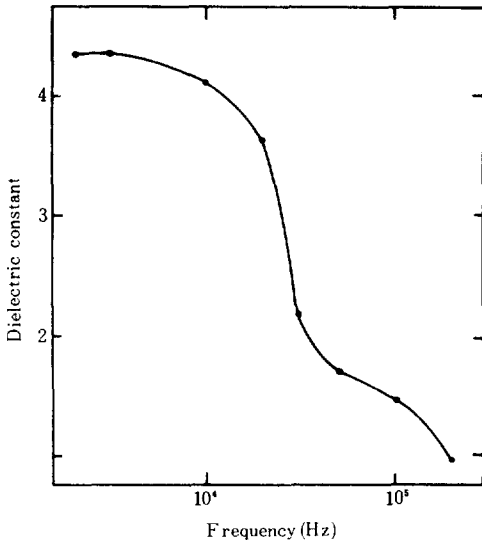


Fig. 9. Dielectric constant of sample No. 1.

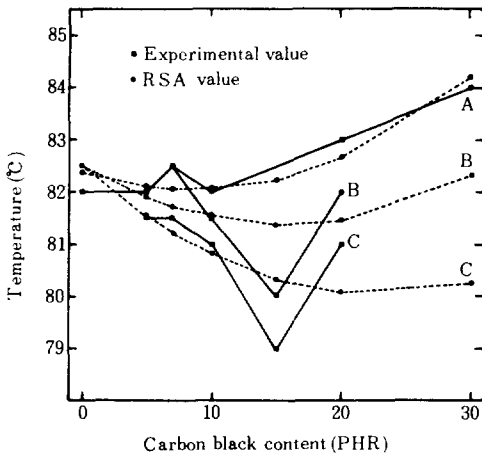


Fig. 10. Glass transition temperature versus carbon black content (A : coupling agent 0 phr, B : coupling agent 0.5 phr, C : coupling agent 1.0 phr).

량감소를 나타냈다<sup>19</sup>.

이러한 결과는 카본블랙의 첨가가 TGA 상에서 큰변화는 주지 않으며 다만 잔류시료의 양에만 영향을 줄을 알았다.

인장실험 : Fig. 12와 같이 coupling agent의 함량이 0.5phr에서 가장 큰 인장강도를 보이며,

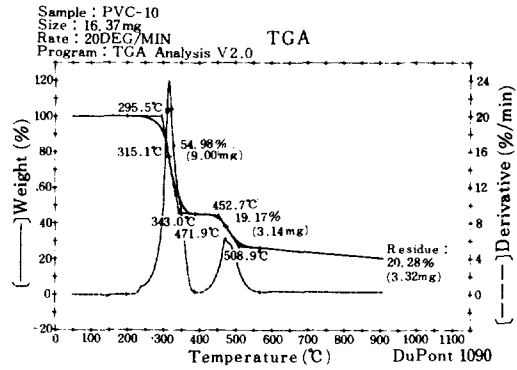


Fig. 11. TGA curve of sample No. 9.

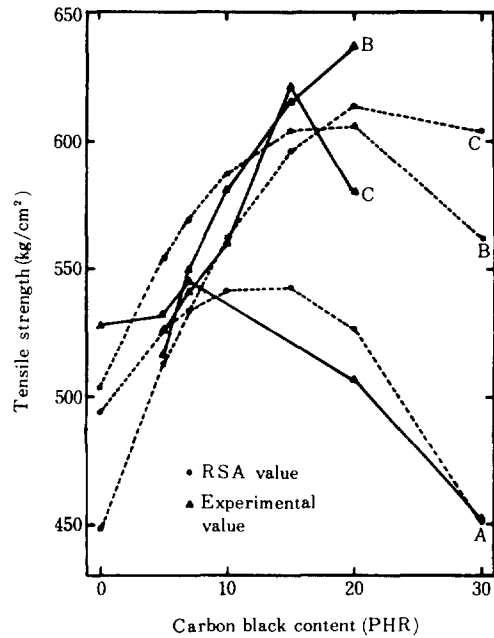


Fig. 12. Tensile strength versus carbon black content (A : coupling agent 0 phr, B : coupling agent 0.5 phr, C : coupling agent 1.0 phr).

카본블랙이 10phr 미만에서는 coupling agent가 첨가되지 않은 경우보다 큰 값을 보여 주고 있다. 그리고 카본블랙이 첨가되어 있지 않으면 coupling agent의 함량에 따라 인장강도는 떨어진다.

즉, coupling agent가 카본블랙과 결합하여

강도를 증가시키는 현상을 보이나, 카본블랙이 들어가 있지 않는 경우에는 coupling agent가 가소제나 윤활제의 역할을 하여 강도 저하시킨다. 그리고 카본블랙의 함량에 의한 영향은 coupling agent가 들어가 있지 않으면 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가 하나, 15phr이상에서는 안정제나 가소제, 연화제와 같은 역할을 하여 인장강도를 약하게 한다<sup>32,33</sup>. 그리고 coupling agent가 첨가되면 20phr까지 계속해서 인장강도의 증가에 영향을 주며, 그 이상의 카본블랙의 함량에서는 더 많은 양의 coupling agent가 인장강도의 증가에 필요하다.

RSA에 의한 인장강도를 Fig. 13에 나타냈다. RSA에 의하면 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 coupling agent 함량을 증가시키면 인장강도를 계속해서 증가시킬 수 있음을 알았다.

즉 실험에 의한 결과와 잘 일치함을 알았다. 그리고 이때의 정상점은 카본블랙의 함량이 21.7 phr이고 coupling Agent가 0.85phr에서 나타나며 최대값을 보여주고 있다.

RSA추정 : 이와 같은 복합재의 제반물성을 RSA분석에 따라 직접 실험을 하지 않고서도 특정한 함량의 복합재의 제성질을 추정할 수 있으며, 반대로 목적하고자 하는 성질을 가진 복합재의 각성분의 함량을 추정할 수 있음을 본 실험에서 확인하였다.

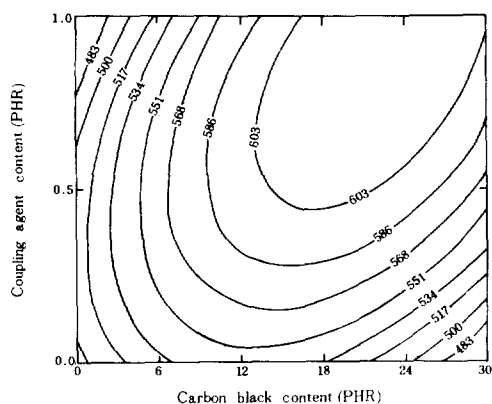


Fig. 13. RSA plotting of tensile strength(kg/cm<sup>2</sup>).

#### 4. 결 론

1) PVC-카본블랙복합재의 표면저항과 부피저항은 첨가되는 카본블랙의 양이 증가함에 따라 감소하였으며 coupling agent의 첨가에 의한 효과는 coupling agent의 함량이 증가함에 따라 전기저항이 증가하였다.

2) PVC-카본블랙복합재의 유리전이온도는 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 약간 상승하며 coupling agent의 첨가에 따라 떨어진다.

3) PVC-카본블랙복합재의 인장강도는 coupling agent를 0.5phr첨가하였을 때 가장높은 값을 보였다.

4) PVC-카본블랙복합재의 유전상수와 유전손실은 10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup> Hz사이에서 급격히 떨어지며 10<sup>4</sup> Hz이전에서는 일정한 값을 가짐을 알았다.

이상의 결과를 RSA를 이용하여 추정하여 본 결과 실험치와 일치함을 보이며 복합재의 물성추정에 아주좋은 예제가 되었다.

감사의 글: 본 실험을 위해 많은 도움을 주신 한국프라스틱(주)의 박영일씨와 정선원씨에게 감사드리며, 프랑스에 있는 최창현씨에게도 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. E.K. Sichel, "Carbon Black-Polymer Composites", Marcel Dekker Inc., New York (1982).
2. 倉田正也, 工業材料, 33(7), 18 (1985).
3. F. Bueche, *J. Appl. Phys.*, 43, 4837 (1972).
4. L. Nicodemo, L. Nicolais, G. Romeo, and E. Scafora, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 293 (1978).
5. G. Smoluk, *Modern Plastics International*, September, 46 (1982).
6. Jean-Pierre Reboul, *J. Appl. Phys.*, 46, 2961 (1975).
7. G.E.P. Box, and K.B. Hunter, *J. Royal Statistical Society*, B13, 1 (1951).



8. D.C. Montgomery, "Design and Analysis of Experiments", 2nd Edit., John Wiley & Sons, New York (1984).
9. J.A. Cornell, *Technometrics*, **15**, 437 (1973).
10. N.R. Draper, *Technometrics*, **5**, 469 (1963).
11. W.J. Hill, and W.G. Hunter, *Technometrics*, **8**, 571 (1966).
12. J.A. Cornell, *Technometrics*, **21**, 95 (1979).
13. D. Edager, "Heating Element", U.S. Patent 2,386,089 (1945).
14. M. Narkis, A. Ram, and F. Flashner, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 649 (1978).
15. M. Narkis, A. Ram. and Z. Stein, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1049 (1981).
16. M.H. Polly and B.B.S.T. Boonstra, *Rubber Chemistry & Technology*, **30**, 170 (1957).
17. E.P. Plueddemann, *Adhesives Age*, *June*, **36** (1975).
18. "Titanate Coupling Agent for filled Plastics", Kenrich Petrochemical Co.
19. G.W. Brassell and K.B. Wischmann, *J. Mater. Sci.*, **9**, 307 (1974).
20. W.W. Wendlant, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, New York (1974).
21. J.H. Smucker and P.M. Finnerty, 166th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois (1973).
22. C.H. Seager and G.E. Pike, *Physical Review B*, **10**, 1435 (1974).
23. K.T. Chung, A. Sabo, and A.P. Pica, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6867 (1982).
24. E.K. Sichel and J.I. Gittleman, *J. of Electronic Materials*, **11**, 699 (1982).
25. R.D. Sherman, L.M. Middleman, and S.M. Jacobs, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 36 (1983).
26. E.K. Sichel, J.I. Gittleman, and Ping Sheng, *Amer. Phys. Soc.*, **18**, 5712 (1978).
27. K.T. Chang, J.H. Reisner, and E.R. Campbell, *J. Appl. Phys.*, **54**, 6099 (1983).
28. E.R. Campbell, J.H. Reisner, and K.T. Chang, *J. Appl. Phys.*, **54**, 1133 (1983).
29. J. Brandrup and E.H. Immergut, "Polymer Handbook", 2nd Edit., John Wiley & Sons, New York (1975).
30. C. Rajagopal and M. Satyam, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5536 (1978).
31. S.H. Kwan, F.G. Shin, and W.L. Tsui, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2978 (1980).
32. S.K. Bhattacharyya, S.K.De, and S. Basu, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 533 (1979).
33. A. Siegmann and Z. Baraam, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 223 (1981).