

Polyethylene/CB 복합재료의 PTC성질

문탁진·전인수·박경남*
고려대학교 재료공학과, *동양나일론 중앙연구소
(1992년 8월 7일 접수)

PTC Properties of Polyethylene/CB Composites

Tak Jin Moon, In Soo Jeon, and Kyung Nam Park*

Dept. of Materials Science, Korea University *Dongyang Nylon Research Ins.
(Received August 7, 1992)

요약 : Polyethylene(PE)/carbon black 복합재료의 PTC현상을 상온~180°C의 온도 범위에서 조사하였다. PTC현상은 PE의 용융온도 범위에서의 전기적 저항의 갑작스러운 증가로 알 수 있었으며, carbon black의 종류, carbon black의 무게함량비 그리고 PE의 종류와 같은 여러 변수에 따라서 변하였다. 일반적으로 matrix의 구조적인 변화와 고분자/carbon black간의 열팽창계수의 차이에 의해서 PTC현상이 일어난다. 용해열과 결정화도는 비례하므로 결정화도의 감소를 알아보기 위하여 DSC를 이용하여 용해열을 측정하였다. PE에서 PTC현상이 나타나는 온도에서의 재료의 구조적 안정성을 알아보기 위하여 140°C에서 thermal aging을 하였고, aging시간이 길어질수록 PTC현상이 사라짐을 볼 수 있었다. 용융온도 부근에서 재현성을 높이기 위하여 서로다른 두가지의 carbon black을 혼합하여 실험한 결과 HDPE/Denka/Vulcan에서는 PTC곡선의 변화가 거의 없어 재현성을 높일 수 있었다.

Abstract : The PTC phenomena of PE/Carbon Black Composites were studied in the range of room temperature up to 180°C. The sudden increase in the electric resistivity at the vicinity of PE melting temperature insured the PTC Phenomena, and the latter varied according to the types and contents of carbon black and the types of PE. In general, the PTC can be observed through the structural change of matrix and the difference of thermal expansion coefficient of polymer and carbon black. Since the heat of fusion and crystallinity are proportionally related, the decrease of crystallinity was derived through the heat of fusion measurements by DSC. Thermal aging at 140°C was attempted to see the structural stability at the temperature of PTC appearance, and it was found that the PTC disappeared as the aging time got longer. To enhance reproducibility at the vicinity of melting temperature, two different kinds of carbon black were mixed together and no serious change in PTC for the HDPE/Denka/Vulcan was observed, providing better reproducibility.

서 론

재료에 큰 전류가 흐르면 재료자체의 온도가 상승하고 이에 따라 전기저항이 커져 전류의 흐름이 감소하는 현상을 PTC(Positive Temperature Coefficient)라고 하며 Harman¹은 특히 요업재료에서 이러한 현상이 Curie 온도에서 나타난다고 하였다.

PTC ceramics 재료에서는 BaTi계통의 물질이 주로 쓰여졌고,^{2,3} self-regulating heater, current limiters 또는 Thermal sensors로써 이용되고 있다. 그러나 이러한 PTC ceramics재료는 낮은 전기전도도, 높은 공정단가, 그리고 고정된 형태라는 제약을 받고 있으며, 이 문제를 해결하기 위해서 절연재료로써만 인식되어온 고분자 물질에 전도성 충전제(carbon fiber, carbon black, 혹은 금속분말 등등)를 매우 잘 분산시켜서 전도성고분자 물질을 만드는 기술이 알려지고 있다.⁴ 이렇게 만들어진 PTC 고분자재료는 종전의 ceramics재료와 거의 동일한 현상을 나타내지만, ceramics재료보다 가해진 전기장의 크기에는 민감한 반응을 보이지 못한다는 단점이 있으며 Curie온도에 해당하는 온도가 고분자의 용융온도이며 온도-저항의 관계를 보완함으로써 실용성있는 고분자 PTC 재료를 만들 수 있다.

Fridman⁴이 low density polyethylene(LDPE)의 PTC현상을 처음 발견하였지만 별로 주목을 끌지 못하다가 Kohler⁵가 high density polyethylene(HDPE)/carbon black에서 PTC현상을 다시 발견하였다. 그후에 PTC현상이 나타나는 고분자물질의 범위를 넓히려고 많은 사람이 노력을 해오고 있다. 특히 PTC 고분자재료의 반응이론⁵⁻⁹에 대해서 많은 연구가 행해졌지만 아직까지 뚜렷한 반응이론을 제시하지 못하고 있는 실정이다. Köhler¹⁰는 PTC현상을 열팽창계수의 차이에 의한 것으로 설명하고 있으며, 저항의 갑작스런 증가가 재료의 부피변화의 함수로 나타나야 한다고 하였다. 그리고, Ohe¹²는 전도성 충전제 사이의 intergrain gap에 의해서 전자터널(electronic tunnelling)의 어려움 때문에 저항이 생긴다고 하였다. 그러나 용융점이 지나면 저항이

급격히 떨어지는 이유를 이 이론으로는 설명할 수 없다는 것이 단점이다.

Meyer¹¹는 Köhler와 Ohe의 이론을 서로 보완하여 PTC/NTC(Negative Temperature Coefficient : 온도 증가에 따라서 전기저항이 감소하여 전류의 흐름이 커지는 현상)를 설명하고 있다. PTC 고분자재료에서의 PTC현상은 고분자내에서 결정상태와 비결정상태의 변화에 의하여 나타난다고 하였는데, 주로 결정상태의 변화에 기인한다고 하였다. 또한 용융점 바로 아래에서는 전자터널의 갑작스런 감소로 인해서 전기저항이 높아지며 용융점이 지나서는 압축된 carbon black이 전도성 사슬구조를 형성하기 위하여 팽창하므로 NTC현상이 나타난다고 하였다. 이러한 설명들은 정성적인 설명이 될 수 있지만 크기나 상온저항같은 것을 설명하기에는 부족한 감이 있다.

PTC현상을 향상시키려면 전도성 충전제를 균일하게 분산시키는 것이 제일 중요한 문제이다. PTC의 최대크기의 결정은 전도성 충전제의 분산을 최적화하는데 있어서의 어려움 때문에 시료제조시 주의가 요하게 된다. 또한 새로운 고분자재료의 출현으로 고분자를 PTC재료로써 사용하는 시도가 많이 이루어지고 있다.

본 연구는 HDPE와 LDPE를 고분자재료로 선택하여 carbon black을 충전제로 사용하여 PTC anomaly가 큰 복합재료를 만들어 각 조건에 따른 PTC현상을 조사하였으며 용융열, 최대결정화 용융온도, 열팽창계수를 조사하였다.

실 험

시편제조와 혼합방법. 본 실험에서 사용한 carbon black은 Denka black, Vulcan black, Ketjen black의 세가지이며 이들의 물성은 Table 1과 같다. 또한 모체물질인 고분자는 분말형태의 HDPE와 LDPE를 각각 사용하였으며 이들의 물성은 Table 2에 나타내었다. 먼저 carbon black을 100°C에서 24시간동안 건조시킨 후 고분자물질과 혼합하였으며 HDPE, LDPE와 carbon black의 무게합량비를 10,

Table 1. Typical Properties of Carbon Black Used.
(By Denka Kagaku Kogyo. K. K. CO.)

Properties	Carbon Black Type		
	Denka	Black Ketjen	Black Vulcan Black
Surface Area by N ₂	80	1000	240
Particle Size (A)	350	370	270
DBP Absorption (ml/100g)	250	350	180
Ash (%)	0.06	0.5	0.2
Moisture (%)	0.15	0.7	1.0

Table 2. The Properties of LDPE and HDPE (by Hanyang Chemical Co.)

	Melt index (g/10 min)	Density (g/cc)	Tensile Yield (kg/cm ²)
LDPE	5.0	0.919	87
HDPE	0.8	0.945	240

20, 30, 40 wt%로 바꾸며 brabender(PLC-330)로 혼합하였다. 이때 가장 유의할 점은 carbon black을 고분자내에 고르게 잘 분산시키는 것이며, 이것이 PTC 고분자물질의 특성에 크게 관여한다. 이를 위하여 먼저 건조시킨 carbon black과 HDPE, LDPE를 비닐용기안에서 손으로 혼합한 후에 brabender에 넣어서 혼합하였다. 그리고 HDPE, LDPE는 혼합시 고분자의 산화반응을 피하기 위해서 용융온도 부근인 150~160°C에서 혼합하였으며, 이렇게 혼합한 재료를 hot press(Carver laboratory press, Model M)를 이용해서 두께 0.1~0.3 mm 정도의 필름으로 성형한 후, 고분자 PTC재료의 구조를 유지시키기 위해서 물속에서 냉각을 시켰다. 단면에서의 carbon black의 분산정도를 알아보기 위하여 액체 질소 속에서 필름이 자른 후 SEM으로 사진을 찍었다.

전기저항의 측정. 일반적으로 전기적 저항을 측정할 때 ohmic-contact이 문제가 되지만 고분자 복합재료의 불균일성때문에 이러한 문제는 고려하지 않아도 되며 그 이유는 carbon black 그 자체의 순

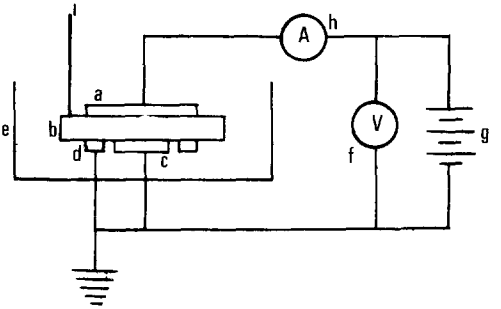


Fig. 1. Schematic Diagram for a PTC Measuring System ; a : counterelectrode b : sample c : measuring electrode d : guardring e : oven f : voltmeter g : dc power supplier h : ammeter i : thermocouple.

도가 높지 않고, 또 고분자내에 carbon black이 존재함으로써 전기적 저항값이 10³order내에 존재하기 때문이다.

시료에 온전극을 붙이고 온도변화에 따른 전기적 저항을 측정할 수 있도록 실험장치를 제작하였으며 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 상온과 저항-온도 곡선에서의 peak에 해당하는 온도에서의 저항값은 가해진 전압에는 무관하다.⁵ 여기서 상온은 25°C이다. 그래서 PTC재료의 비저항값은 실험장치에 따라서 약간의 차이가 나지만 고유한 값이 된다.

HDPE PTC재료의 peak온도에서의 PTC재료의 구조 안정성을 알아보기 위하여 140°C의 건조기에서 thermal aging을 하였으며 질소 분위기에서 실험은 aluminum block oven에서 하였다.

시편의 온도의존성을 알아보기 위하여 용해열, 융점은 DSC(Perkin-Elmer DSC-2)를 측정하였다. 그리고 고분자PTC재료의 열팽창계수는 dilatometer (ASTM D1168)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

Carbon black의 종류에서 Fig. 2와 Fig. 4를 비교해보면 Vulcanblack, Ketjen black보다는 Denka black(Fig. 4)이 polyethylene과의 PTC효과가 좋은 것으로 나타났다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Ketjen black에서는 PTC효과가 나타나지 않고 Vulcan

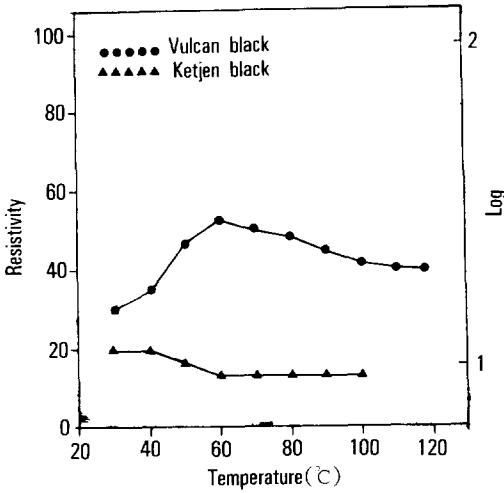


Fig. 2. PTC curve of HDPE/carbon black 30 wt%.

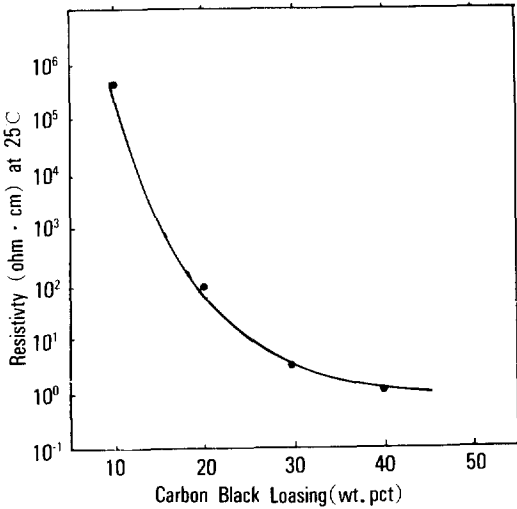


Fig. 3. Resistivity-carbon black loading curve for carbon black in polyethylene.

black에서는 약간의 전기적저항의 변화가 나타났다. 이것의 이유는 Denka black, Vulcan black, Ketjen black 순으로 surface area가 커지기 때문인 것으로 사료된다.

PTC현상에 영향을 미치는 carbon black의 무게함량비를 조사해 볼 목적으로 상온(25°C)의 저항값을 측정해 본 결과, Fig. 3에서 보는 바와 같이 carbon black 무게함량비가 30 wt%일 때부터 저항값의 변화

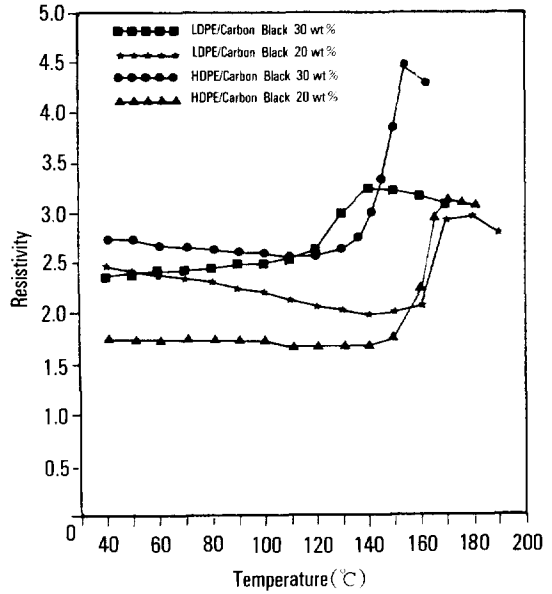


Fig. 4. PTC curves of HDPE and LDPE/carbon black.

가 거의 없었다. 즉, 10~30 wt%의 조성범위에서는 전기적 저항의 변화가 10^5 정도의 차이가 있는데 비해서 30 wt%에서는 전기경로(electrical path)를 형성하는데 별 차이가 없어 전기적 저항값이 같은 차수(order)에 있기 때문에 본 연구에서는 무게함량비를 30 wt%로 잡았다.

또한, 결정성 고분자인 HDPE와 LDPE에서 온도의 증가에 따른 전기적 저항의 변화를 본 결과, Fig. 4에서 보는 바와 같이 HDPE가 LDPE보다 비저항비가 크다. 전기적 저항의 갑작스런 증가가 일어나는 온도는 PTC 고분자물질의 용융온도가 된다. 여기서 비저항비값이란 최대의 전기적 저항값(R_{max})에서 최소의 전기적 저항값(R_{min})을 뺀 값을 말하며 아래의 식과 같다.

$$\text{비저항비} (\log R) = \log R_{max} - \log R_{min}$$

비저항비값은 HDPE/carbon black 30 wt%가 1.97이고 LDPE/carbon, black 30 wt%가 0.87로써 이 값이 크다는 것은 PTC크기가 크다는 것으로 전기저항의 증가치가 큰 차수로 변한다. 그러므로 비저항비가 클수록 좋은 PTC소자가 되는 것이다. 또

한, 고분자내에서의 carbon black의 분산상태를 보기위해서 SEM으로 시편의 단면을 찍은 결과 HDPE는 잘 분산이 된 반면에 LDPE에서는 분산이 안되고 carbon black이 뭉쳐 있는 것이 보였다. SEM측정 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

Carbon black이 LDPE보다 HDPE에서 더욱더 분산이 잘되는 이유는 Fig. 6의 DSC에서 볼 수 있다. 같은 무게비(30 wt%)에서 HDPE는 DSC곡선의 peak가 하나인 반면에 LDPE에서는 두개의 peak가 나타나는 것을 보아도 HDPE에서 더 분산이 잘 되는 것을 알 수 있다. LDPE에서 두개의 peak는 107.7 °C와 162.7°C에서 나타난다. 낮은 온도에서의 peak는 많은 불규칙성 즉, second crystal types 등에 의해서 야기되었고, 높은 온도에서의 peak는 규칙적인 folded-chain crystals의 용융에 의하여 야기된 것으로 생각된다. 온도가 증가함에 따라서 고분자의 부피가 팽창하여 전기경로를 형성하고 있는 carbon black의 aggregate간의 거리를 증가시키기 때문에 전기적 저항이 점차로 증가하다가 용융온도 부근에서 고분자물질의 급작스런 팽창으로 인해서 전기경

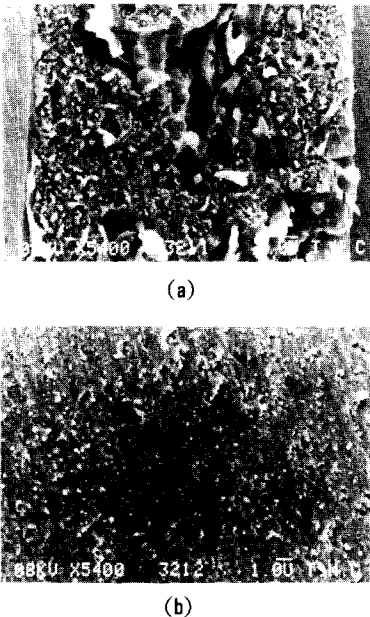


Fig. 5. SEM of (a) LDPE/carbon black and (b) HDPE/carbon black.

로가 끊어져서 크게 증가한다. 용융온도를 지나서는 NTC현상이 일어나는데, 이것은 압축된 carbon black 입자들이 완전히 팽창되어진 고분자물질속에서 전기경로를 형성하기 때문에 전기적 저항의 갑작스런 감소가 있는 것이라 사료된다.⁵

Fig. 7은 HDPE/carbon black PTC소자를 공기중에서 변화된 시간에 따른 전기적 저항과 온도의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 온도는 용융온도로 고정하였으며(용융온도는 HDPE는 약 142°C이고 LDPE는 약 117°C이다), 본 시험에서는 LDPE에서의 분산이 나쁘기 때문에(Fig. 5참조) thermal aging실험을 하지 않았다. 100시간까지는 비저항비가 증가하는 반면에 100시간 이상에서는 비저항비가 감소하다가 250시간 근처에서는 거의 변화가 없었

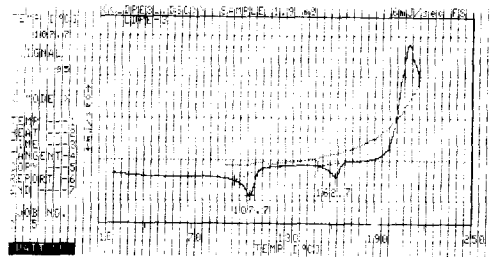


Fig. 6. DSC curve of LDPE PTC materials.

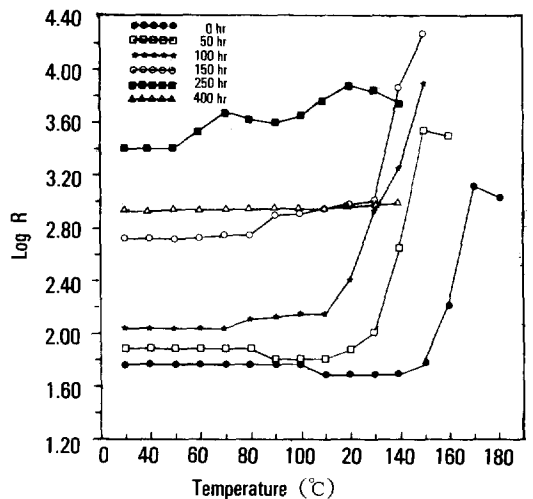


Fig. 7. Effect of continuous thermal aging on the PTC curve of HDPE/carbon black.

다. 이러한 현상은 분해가 일어나기 때문에 발생한다. 250시간에서의 두개의 peak는 PTC현상이 사라지기전에 나타나는 것으로 사료된다. 또한, Fig. 8에서 보는 바와 같이 질소분위기에서는 비저항비값의 변화가 거의 없었으며, 이는 분해가 일어나지 않기 때문이다.

Thermal aging이 진행되는 동안 산소의 흡수가 일어난다. Thermal aging이 진행되는 동안 다른 변수를 고려하기 위하여 DSC곡선을 조사해 보았다. Fig. 9는 열이 계속 가해질 수록 DSC곡선 peak의 높이가 점점 낮아지는 것을 나타내고 있다. DSC곡선에서 250시간에서의 두개의 peak가 용융온도부근에서 발생하는데, 이것은 재료의 결정화도의 변화에 주로 기인한다. 이러한 이유로 인하여 두개의 PTC 전이온도가 생겨나고, 이는 결국 PTC성질을 파괴하게 된다. Fig. 10은 DSC곡선의 면적을 계산하여 HDPE PTC소자의 용융열을 측정할 값을 나타낸다. 이 값은 결정화도(degree of crystallinity)에 비례하며, 140°C의 온도 150~400시간 사이에서 결정화도가 거의 0(zero)으로 떨어진다. 또한 결정화도는 PTC 곡선의 비저항값과 관련성을 갖는다.

Köhler에 의하면 고분자와 carbon black간의 열팽창계수차이에 의해서 PTC현상이 나타난다고 하였

다. 즉, 고분자 팽창에 의한 carbon black간의 거리 변화가 PTC크기에 관계한다. 상호관계를 관찰한 결과 고분자 팽창계수와 PTC크기는 서로 무관한 것으로 나타났다. 그 결과를 Table 3에 나타냈다.

PTC소자에서 만나는 가장 어려운 문제중의 하나가 바로 재현성이다. 그것은 바로 용융온도를 포함한 온도 주기 변화에 따른, 즉, 팽창/수축과정으로 인

Table 3. Effect of Coefficient of Thermal Expansion of PTC Size

Polymer	Coefficient of Thermal expansion (in/0°C × 10 ⁵)	Resistivity Ratio
HDPE	10.4	1.97
LDPE	10.6	0.87

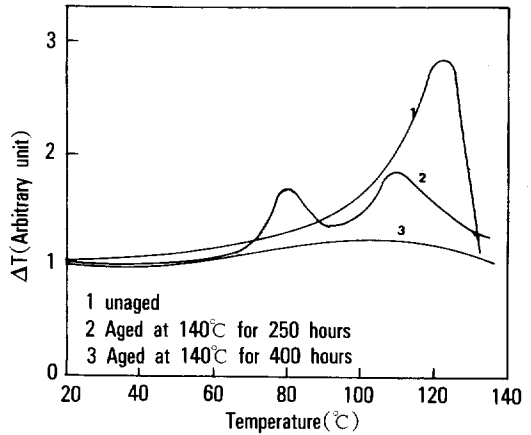


Fig. 9. Effect of continuous thermal aging on the DSC curves.

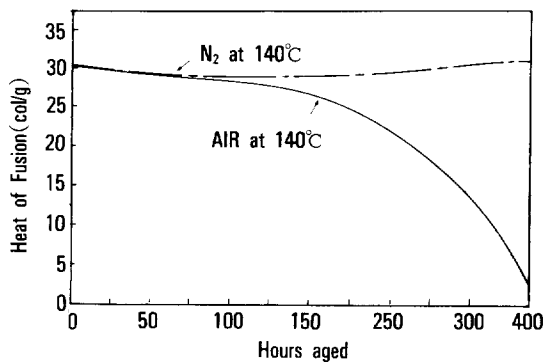


Fig. 10. Effect of continuous thermal aging on the heat of fusion of HDPE PTC materials.

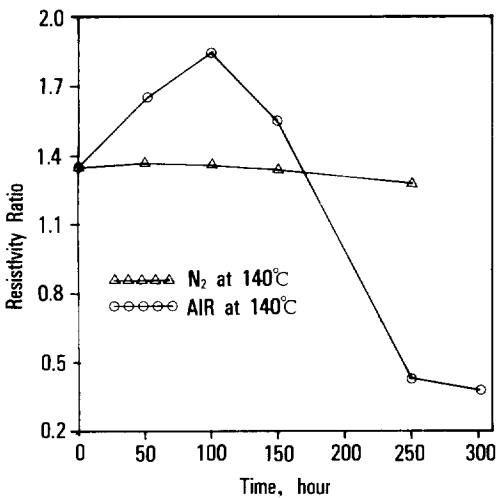


Fig. 8. Effect of continuous thermal aging of HDPE/carbon black on the resistivity ratio.

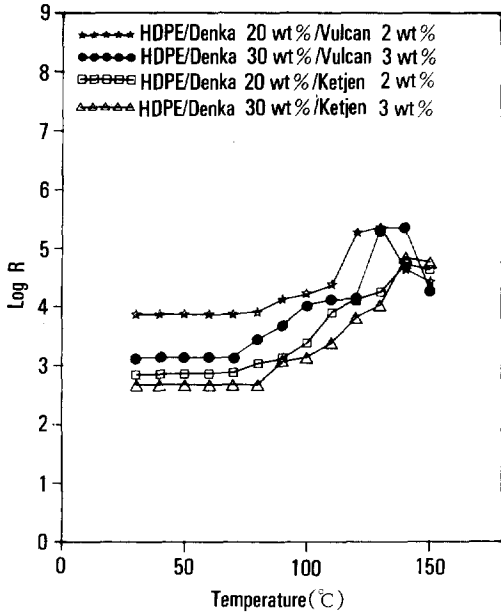


Fig. 11. PTC curves of HDPE/carbon black for different type of carbon blacks.

해서 구조적으로 변화가 일어나기 때문이다. 용융온도 부근내에서 재현성을 높이기 위해서 서로 다른 두 가지의 carbon black을 혼합한 결과 Denka/Vulcan black은 PTC현상이 나타나는 반면 Denka/Ketjen black은 PTC현상이 나타나지 않았다. 이것의 이유는 Ketjen black의 표면적이 Vulcan black이나 Denka black보다 훨씬 크며 입자크기도 크기 때문에 이러한 현상이 일어났다고 보아진다. (Table 1 참조)

Fig. 12에서 보면 HDPE/Denka/Vulcan(30 wt% Denka, 3 wt% Vulcan)의 재현성은 여러번 사용을 하여도 전기적 저항-온도 곡선에 거의 변화가 없어 재현성이 좋다.

결 론

HDPE에서의 carbon black의 분산상태는 LDPE에서의 분산상태보다 훨씬 좋았으며, HDPE의 저항값은 1.97이고 LDPE에서 0.87이다. 이로 인해서 전기적 성질이나 열적 성질이 HDPE가 좋다고 판단되

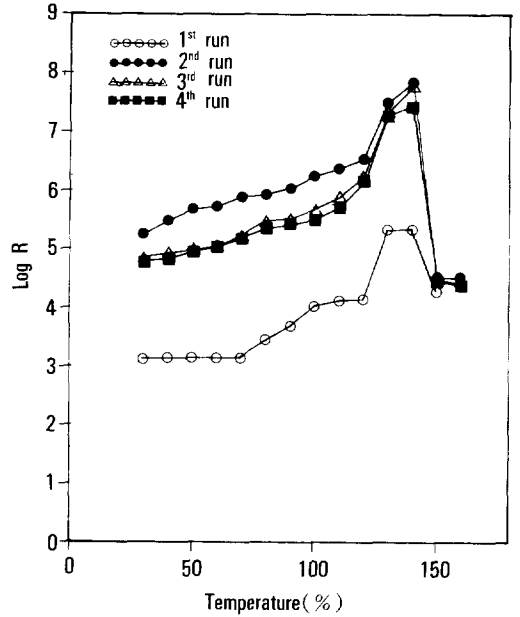


Fig. 12. Reproducibility of resistivity-temperature curves for a HDPE/Denka/Vulcan compound(30 wt% Denka, 3 wt% Vulcan).

며, PTC곡선을 보면 carbon black 무게 함량비가 증가할 수록 비저항비가 커지는 경향을 보였으며 용융온도는 감소하는 경향을 보였다. 따라서 PTC 크기는 점차로 커졌다. Thermal aging은 용융온도인 140°C에서 행해졌으며 thermal aging시간이 250시간이 지나면 공기중에서는 PTC현상이 사라지며 400시간에서는 거의 변화가 없었다. 질소분위기에서는 aging시간이 길어 질 수록 거의 변화가 없었다. DSC분석 결과 thermal aging시간이 길어 질 수록 공기중에서는 곡선이 완만해졌으며, 질소분위기에서는 거의 변화가 없었다. 또한, 용해열에서도 같은 결과를 보였다. 재현성을 높이기 위해서 서로 다른 종류의 carbon black을 섞어 본 결과 여러번 사용을 하여도 PTC곡선의 변화가 거의 없으므로 인해 재현성이 좋아졌다는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서는 최적의 PTC 고분자재료는 HDPE/Denka black 30 wt% 복합재료로써 상온 비저항값은 2.27이며 최대 비저항값은 4.49이다. 비저항값은 1.97이며, 용융온도는 142°C 부근이다.

참 고 문 헌

1. G. G. Harman, *Phys. Rev.*, **106**, 1358 (1957).
2. E. Andrich, *Philips Tech. Rev.*, **30**, 170 (1969)
3. W. Heywang, *Solid State Electronics*, **3**, 51 (1961)
4. E. Frydman, *UK Patent Specification 604*, 6951 718 14S.
5. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 462 (1973).
6. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 706 (1973).
7. M. Markis, A. Ran, and F. Flashner "Polyethylene/carbon black Switching Materials" *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
8. E. Vernet, *US Patent 2,978,665*, 14/4/61.
9. B. Wargotz and W. M. Alvino, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 63 (1967).
10. F. Kohler, *US Patent 3, 243, 753*, 13/29/66.
11. J. Meyer, Quarterly Report, Texas Instruments Inc. (1970).
12. K. Ohe and Y. Natio, *JPN. J. Appl. Phys.*, **10**, 99 (1971).
13. T. I. Sogolova, *Mekhanika Polimerov*, **1**(No1), 5 (1965).