

# Influence of Surface Free Energy of Carbon Black/Thermoplastic Resin Composites on PTC Characteristics

Soo-Jin Park\*, Hyun-Chel Kim and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

\*e-mail: psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received 12 February 2000; accepted 26 May 2000)

## Abstract

The effect of surface free energy on the positive temperature coefficient (PTC) of carbon black/thermoplastic resin composites was investigated. The thermoplastic resins such as EVA, LDPE, LLDPE and HDPE were used with the addition of 30 wt.% of the carbon black. The surface free energy of the composites was studied in the context of two-liquid contact angle measurements, i.e., deionized water and diiodomethane. It was observed that the resistivity on PTC composites was greatly increased near the crystalline melting temperature, due to the thermal expansion of polymeric matrix. From the experimental results, it was proposed that the decrease of surface free energy induced by interactions between carbon black surfaces and polymer chains is an important factor to the fabrication of a PTC composite made of carbon black and polymeric matrix.

**Keywords :** Positive Temperature Coefficient, Thermoplastic Resin, Carbon Black, Surface Free Energy.

## 1. 서 론

고분자 재료는 낮은 전기전도도로 인해 전기적 절연체로 이용되어 왔으나, 고분자 매트릭스에 카본 블랙, 카본 파이버, 금속 분말 등의 전기전도성 충전제의 첨가에 따라서는 전기전도성을 지닌 고분자 재료로서의 이용이 가능하다고 알려져 있다 [1]. 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 [2, 3].

충전제를 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 [4, 5]. 한편, 전기전도성 고분자 재료의 충전제의 하나인 카본 블랙(CB)은 입자 크기, 집합 형태 그리고 분산 상태 등이 카본 블랙으로 충전된 고분자 재료의 전기적 물성에 영향을 주고 있으며, 또한 고분자 재료의 화학적 구조, 결정화 그리고 공정 조건 등에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다 [6, 7].

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 [8, 9]. 한편, NTC 현상은 고분자의 결정 용융이 진행됨에 따라 카본 블랙

입자들이 자유로이 재배열하여 새로운 전도 네트워크를 형성하게 됨으로써 전기 저항 값이 낮아지는 것으로 설명되고 있다 [10].

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 [11]. 물리화학적으로 고체상 표면 또는 계면 특성이라고 하면, 두 가지 서로 다른 조성 사이에 일어나는 분자간의 인력성으로 동일시할 수 있으며, 이를 흔히 표면 자유에너지 또는 과잉 자유에너지라 일컫는다. 고체의 표면 자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 가운데 접촉각 측정방법은 여러 공정 중에 일어나는 고체의 흡착, 젖음 및 접착 현상 등을 예측 가능하게 한다. 이러한 접촉각을 측정하는 방법으로는 크게 sessile drop method와 Wilhelmy plate method의 두 가지 방법이 알려져 있다 [12, 13]. 이 중 sessile drop method는 액을 고체 표면 위에 떨어뜨려 이로 인해 생기는 각을 측정하는 것으로 이러한 접촉각이 형성되기 위해서는 액체, 고체 그리고 기체간의 여러 상호작용에 기인된다. 접촉각은 주로 젖음성을 측정하는데 이용되며, 이러한 젖음성 등을 이용하여 고체물질의 친수성, 소수성 등과 같은 물성을 측정할 수 있다 [14, 15].

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 보았고, 또한 우수한 PTC 소자의 판단 기준인 PTC intensity를 통하여 여러 가지 고분자 매트릭스들의 PTC 거동에 대해 관찰하였다. 그리고 매트릭스 수지와 카본 블랙의 계면현상을 이해하고자 표면 자유에너지와 전기 저항의 관계에 대해 검토하

Table 1. Properties of Carbon Black 40B1

Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	149
DBP absorption (cc/100 g)	129
pH	7.9
Average particle size (nm)	22
Ash (%)	0.006
Volatile contents (%)	1.28

었다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에서 사용된 매트릭스 수지는 (주)한화의 ethylene vinyl acetate(EVA, 밀도: 0.941 g/cm<sup>3</sup>), low density polyethylene(LDPE, 밀도: 0.925 g/cm<sup>3</sup>), linear low density polyethylene(LLDPE, 밀도: 0.930 g/cm<sup>3</sup>), 그리고 (주)호남의 high density polyethylene(HDPE, 밀도: 0.967 g/cm<sup>3</sup>)를 각각 사용하였다. PTC 재료의 충전재로는 (주)코리아 카본 블랙의 전도성 카본 블랙(상품명: 하이 블랙 40B1)을 사용하였고, 물성은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 시편 제조

카본 블랙은 수지와 혼합하기 전에 70°C 진공오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 수분을 제거하였고, 매트릭스 수지와 카본 블랙을 각각 100 : 30 wt%의 비율로 internal mixer 안에서 수지들의 용점보다 높은 110, 130, 150, 그리고 170°C에서 각각 60 rpm의 속도로 5분 동안 용융 혼합하여 압출시켰다. 압출한 시료는 펠렛화 시킨 다음 hot press를 이용하여 1.5 mm 정도의 두께로 압축 성형하였다.

### 2.3. 동적 DSC 측정

매트릭스 수지와 카본 블랙을 혼합한 시편의 용점을 알아보기 위하여 시차주사열량계 DSC, Perkin Elmer DSC-6를 사용하였다. 보정은 아연과 인듐에 의해 수행되었으며, 30 ml/min의 속도로 질소 분위기 하에서 분석을 진행하였다.

### 2.4. 전기 저항의 측정

압축 성형한 시트로부터 1×1 cm 크기의 면상으로 시편을 제작하여 양면에 은 피복을 한 후 전극을 붙여 1×10<sup>-3</sup> A의 전류를 인가하며 온도변화에 따른 전기 저항의 변화를 측정하였다.

### 2.5. 접촉각 측정

고분자의 표면특성 중 표면에너지는 표면장력을 알고 있는 용매와 고분자간의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서 표면 자유에너지를 알아보기 위하여 측정된 접촉각은 Rame-Hart goniometer를 사용하여 sessile drop방법으로 20 ± 1°C의 온도조건에서 측정하였다[16]. 접촉각은 각각의 젖음액에 대하여 각 시편 당 서로 다른 3군데에서 3번씩 측정하여

Table 2. London Dispersive ( $\gamma_L^L$ ) and Specific ( $\gamma_L^{SP}$ ) Components of Surface Free energy ( $\gamma_L$ ) in Wetting Liquids (Subscript: L), Measured at 20°C

Wetting liquids	$\gamma_L^L/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$\gamma_L^{SP}/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$\gamma_L/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
water	21.8	51.0	72.8
diiodomethane	50.42	0.38	50.8

평균값을 취하였으며, 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액으로는 증류수와 diiodomethane을 사용하였다. Table 2에 사용된 젖음액에 대한 계면(또는 표면)장력과 각각의 성분들의 값을 나타내었다[17, 18].

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 용점과 전기저항

본 연구에서는 각각의 수지들이 용융 온도를 지나면서 전기 저항이 급격히 증가하는 PTC 현상을 알아보기 위하여 DSC를 측정하여 용융 온도를 구한 후, 전기 저항과의 관계를 알아보았다.

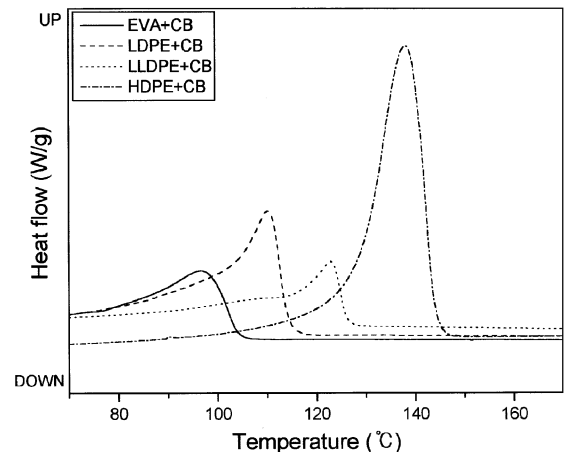


Fig. 1. Dynamic DSC thermograms for the CB/thermoplastic resin composites (heating rate: 10°C/min).

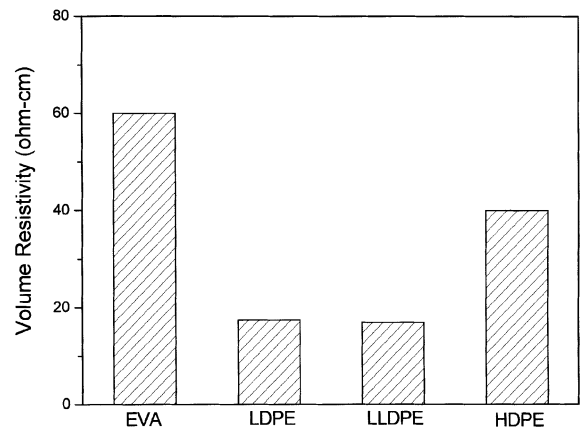


Fig. 2. Resistivity for the CB/thermoplastic resin composites measured at room temperature.

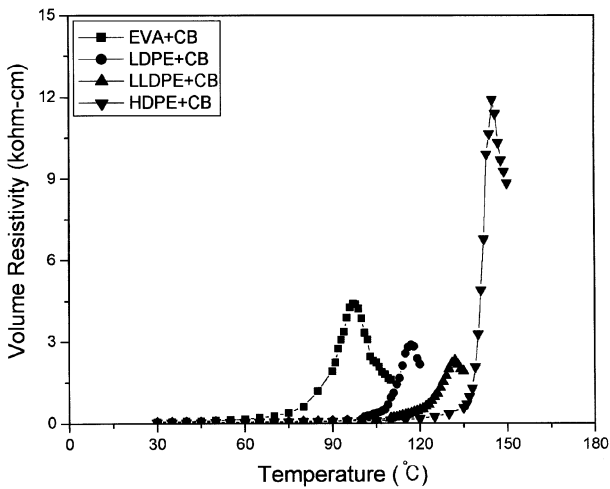


Fig. 3. PTC curve for the CB/thermoplastic resin composites.

Fig. 1은 카본 블랙을 혼합한 매트릭스 수지들의 DSC를 통한 용점을 나타낸 것으로, 본 결과로부터 HDPE, LLDPE, LDPE, 그리고 EVA의 순서로 용점이 높음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 상온에서의 매트릭스 수지들에 따른 전기 비저항 값을 나타낸 것으로 상온에서의 전기 전도성은 LLDPE와 LDPE가 EVA나 HDPE보다 우수함을 알 수 있었다. 이는 저 밀도이고 결정영역이 적은 LLDPE와 LDPE에서 카본 블랙의

쇄상 연결이 EVA나 HDPE에서 보다 잘 이루어져 있기 때문이라 사료된다.

Fig. 3은 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 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 수지에서 PTC 현상은 물론 용점을 지나서 카본 블랙의 재배열로 인해 다시 저항이 감소하는 NTC 현상도 보였다. 이는 앞에서 언급하였듯이 녹아있는 고분자 상 안에서 폴리머의 탄소계수의 감소로 인한 카본 블랙 입자의 재배열 때문이라 사료된다[5, 19]. 따라서 저항의 변화는 폴리머의 용융에 상당히 관계되어 있음을 알 수 있고, 이는 용융이 시작되면서 수지의 열팽창으로 인해 카본 블랙간의 연결을 차단함으로써 높은 저항을 보이는 것이라 사료된다[20].

Fig. 4는 카본 블랙을 함유한 각 수지들을 3회 연속 반복하여 전기 비저항 값을 나타낸 것으로, 본 결과로부터 상온에서만 아니라 고온에서도 반복하여 측정할수록 전기 비저항 값이 증가함을 알 수 있었다. 이는 고분자가 팽창한 뒤에 어느 정도는 변형이 일어난 후 완전한 상태로 원상회복 되지 못하는 것을 알 수 있었다.

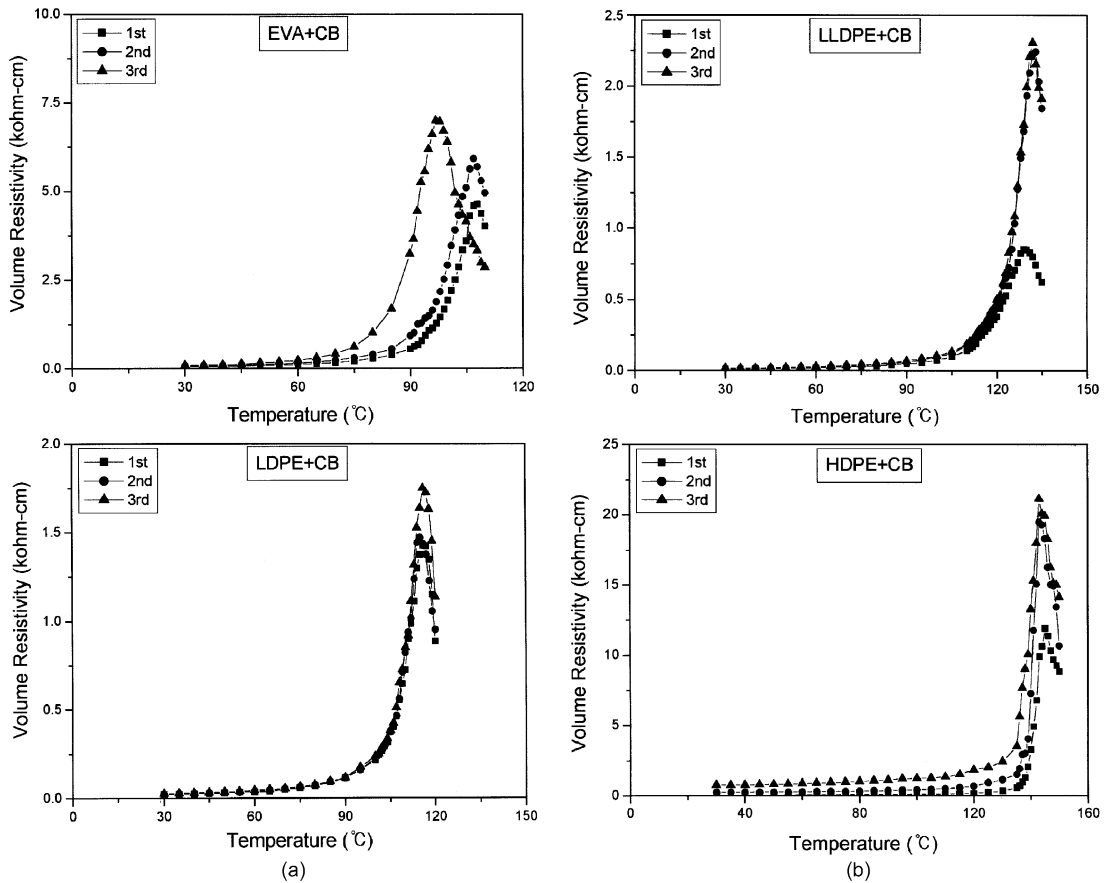


Fig. 4. Reproducibility for the CB/thermoplastic resin composites.

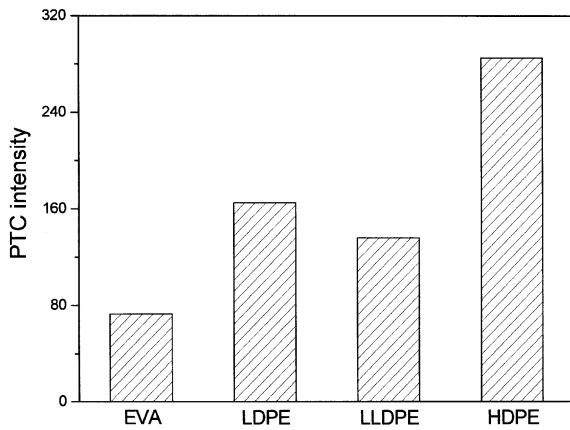


Fig. 5. PTC intensity for the CB/thermoplastic resin composites.

우수한 PTC 소자를 판별하는 기준의 한가지로 PTC intensity를 나타내는 척도인 비저항비를 평가할 수 있는데, 즉 비저항비가 클수록 우수한 PTC 소자라고 알려져 있다. 비저항비  $\rho$ 는 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다[21].

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

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

Fig. 5는 각 수지별 PTC intensity를 나타낸 것으로 HDPE가 가장 큰 PTC intensity를 보였고, EVA는 비저항 값이 LDPE나 LLDPE보다 높았으나, Fig. 2에 나타난 것처럼 상대적으로 상온에서의 비저항 값이 커서 오히려 PTC intensity가 낮음을 알 수 있었다. 따라서 4종류 수지의 PTC 세기를 검토한 결과, HDPE, LDPE, LLDPE, 그리고 EVA 순으로 우수한 PTC 현상을 보이는 것을 알 수 있었다.

**표면 자유에너지:** 복합재료의 흡착, 젖음성, 접착성, 그리고 표면 형상은 계면 또는 표면 자유에너지의 영향을 크게 받으며, 이것은 물리적 및 기계적 특성을 알아내는데 중요한 역할을 한다. Fowkes[22]에 의해 표면 자유에너지는 아래의 식 (2)와 같이 London 비극성 요소( $\gamma^L$ )와 극성 요소( $\gamma^{SP}$ )로 나눌 수 있다.

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

여기에서,  $\gamma$ 는 표면 자유에너지,  $\gamma^L$ 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.

고체의 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때, Owens와 Wendt[23], 그리고 Wu[17]는 geometric mean method를 이용한 위의 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (3)을 유도해 냈다[14-16].

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_L^L \cdot \gamma_S^L)^{1/2} + 2(\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (3)$$

여기에서, 아래첨자 L은 액체를, S는 고체를 나타낸다.

식 (3)에 따라 두 가지 액체에 대하여 식을 연립하여 풀면 추정하고자 하는 고체의 표면 자유에너지인  $\gamma_S^{SP}$  과  $\gamma_S^L$ 에 대한

Table 3. Contact Angle Determination (in degree) of the PTC Materials studied

PTC materials	water	diiodomethane
EVA + CB	71.1 ± 0.3	59.2 ± 0.5
LDPE + CB	68.4 ± 0.5	58.8 ± 0.7
LLDPE + CB	63.1 ± 0.3	60.6 ± 0.8
HDPE + CB	74.4 ± 0.7	66.5 ± 0.5

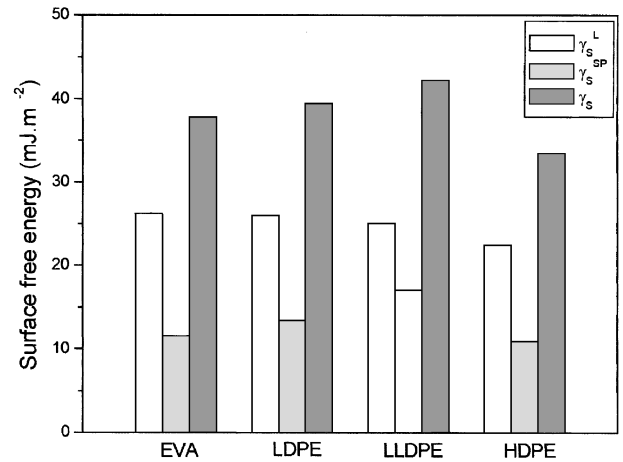


Fig. 6. Surface free energies of the CB/thermoplastic resin composites using a two-liquid geometric method.

식 (4)와 (5)로 나타낼 수 있다[15].

$$\gamma_s^{SP} = \frac{1}{4} \left[ \frac{(1 + \cos\theta_2)\gamma_{L2}^L \cdot (\gamma_{L1}^L)^{1/2} - (1 + \cos\theta_1)\gamma_{L1}^L \cdot (\gamma_{L2}^L)^{1/2}}{(\gamma_{L1}^L \cdot \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L \cdot \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right]^2 \quad (4)$$

$$\gamma_s^L = \frac{1}{4} \left[ \frac{(1 + \cos\theta_1)\gamma_{L1}^L \cdot (\gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos\theta_2)\gamma_{L2}^L \cdot (\gamma_{L1}^{SP})^{1/2}}{(\gamma_{L1}^L \cdot \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L \cdot \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right]^2 \quad (5)$$

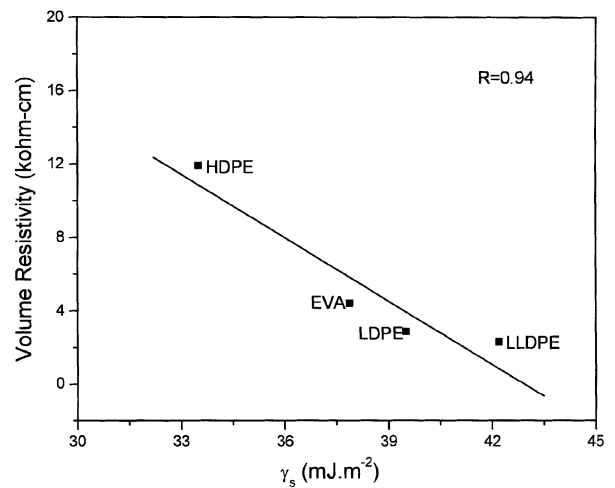


Fig. 7. Dependence of the resistivity on  $\gamma_s$  of the CB/thermoplastic resin composites.

각각의 PTC 재료의 증류수와 diiodomethane에 대한 접촉각 측정 결과를 Table 3에 나타내었고, Fig. 6에 two-liquid geometric method를 이용한 식 (4)와 (5)로부터 각각의 시편에 대한 표면 자유에너지를 계산한 결과를 나타내었다. 본 결과로부터  $\gamma_s$ 는 LLDPE가 가장 높았고, HDPE가 가장 낮음을 알 수 있었다. 이는 매트릭스 수지 안에 카본 블랙에 존재하는 관능기들과 물리적 결합을 할 수 있는 분자쇄 말단기가 고밀도인 HDPE보다는 저밀도이고 분자가지가 많은 LLDPE나 LDPE에 많이 존재하기 때문이라 사료된다. 또한 수지들이 주쇄에 긴 탄소사슬을 가지고 있기 때문에 극성요소 보다는 비극성요소의 값이 크게 나타났으나, 오히려 표면 자유에너지에는 극성 요소가 크게 좌우함을 알 수 있었다. 이는 앞서서도 언급한 바와 마찬가지로 LLDPE와 LDPE가 비교적 많은 분자사슬을 가지고 있어서 카본 블랙의 극성 요소들과 결합할 수 있는 분자쇄 말단기가 많기 때문으로 판단된다[24].

Fig. 7은 앞에서 구한 표면 자유에너지와 전기 저항의 관계를 나타내었다(coefficient correlation,  $R=0.94$ ). 본 그림에서 알 수 있듯이 카본 블랙에 여러 종류의 매트릭스 수지를 혼합한 PTC 소자는 표면 자유에너지가 낮은 것이 결정 용융 영역에서의 전기 저항이 높은 것을 알 수 있었다. 이는 전기 저항이 수지의 팽창으로 카본 블랙간의 거리를 멀게 하여 나타나는 결과로 고밀도를 갖는 HDPE가 용점 부근에서 가장 높은 전기 저항을 나타내었고, 상대적으로 높은 표면 자유에너지를 갖는 LLDPE나 LDPE는 수지와 카본 블랙간의 결합력이 HDPE나 EVA보다 크고 저밀도이기 때문에 온도의 상승으로 인한 전기 저항의 폭이 적음을 알 수 있었다[24, 25].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 결정 용융 온도가 다른 열가소성 고분자와 카본 블랙을 100 : 30 wt%의 비율로 혼합하여 만든 PTC 소자를 각각의 전기 저항의 측정과 더불어 수지와 카본 블랙간의 표면(또는 계면)장력이 전기 저항에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

DSC를 측정하여 용점을 조사한 후, 전기 저항과의 관계를 측정한 결과, 수지가 용융되기 시작할 때 전기 저항도 상승함을 알 수 있었고, 용점 부근에서 급격한 상승을 보이다가 용점을 지나면 카본 블랙의 재배열로 인해 전기 저항이 다시 감소하는 것을 알 수 있었다. 결정 용융 영역 부근에서의 전기 저항 값은 HDPE, EVA, LDPE 그리고 LLDPE의 순서로 높게 나타났지만, PTC 소자의 선택기준인 PTC intensity에서는 HDPE, LDPE, LLDPE 그리고 EVA의 순서로 높게 나타남을 알 수 있었다. 또한 3회 연속 전기 저항을 측정할 결과, 처음 보다는 팽창되었던 수지가 어느 정도 변형이 일어나 완전한 회복이 되지 못하여 전기 저항 값이 점차 증가함을 알 수 있었다.

표면 자유에너지와 전기 저항의 관계를 검토한 결과, 표면

자유에너지가 낮을수록 전기 저항이 커짐을 알 수 있었다. 이는 저밀도이고 분자사슬이 많은 LLDPE나 LDPE가 고밀도이고 분자사슬이 적은 HDPE보다 카본 블랙의 극성 요소들과 반응할 수 있는 분자쇄 말단기를 많이 가지고 있어서 카본 블랙과의 결합력이 증가되었기 때문이라 사료된다.

#### 참고문헌

- [1] Tang, H.; Piao, J.; Chen, X.; Luo, Y.; Li, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *48*, 1795.
- [2] Narkis, M.; Ram, A.; Flashner, F. *Polym. Eng. Sci.* **1978**, *18*, 649.
- [3] Tang, H.; Liu, Z.; Piao, J.; Chen, X.; Lou, Y.; Li, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *51*, 1159.
- [4] Meyer, J. *Polym. Eng. Sci.* **1974**, *14*, 706.
- [5] Tang, H.; Chen, X.; Luo, Y. *Eur. Polym. J.* **1977**, *33*, 1383.
- [6] Sumita, M.; Abe, H. *J. Macromol. Sci. Phys. B* **1986**, *25*, 171.
- [7] Wessling, B. *Syn. Met.* **1988**, *27*, 83.
- [8] Ohe, K.; Natio, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1971**, *10*, 99.
- [9] Kohler, F. U.S. Patent 3,243,753 1966.
- [10] Chekanov, Y.; Ohnogi, R.; Asai, S. *Polym. J.* **1998**, *30*, 381.
- [11] Park, S. J. "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. by J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, 1999, Chap. 9.
- [12] Adamson, A. W. "Physical Chemistry of Surfaces", 5th ed., John Wiley, New York, 1990.
- [13] Israelachvili, J. N. "Intermolecular and Surfaces Forces", 2nd ed., Academic Press, San Diego, 1991.
- [14] Ma, K.; Chung, T. S.; Good, R. J. *J. Polym. Sci. Part. B* **1998**, *36*, 2327.
- [15] Park, S. J.; Park, W. B.; Lee, J. R. *Polym. J.* **1999**, *31*, 28.
- [16] Park, S. J.; Cho, M. S.; Lee, J. R. *Polymer(Korea)* **1999**, *23*, 719.
- [17] Wu, S. "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1982.
- [18] Van Oss, C. J. "Interfacial Forces in Aqueous Media", Marcel Dekker, New York, 1994.
- [19] Kalson, G.; Kubat, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 163.
- [20] Yi, X. S.; Wu, G.; Pan, Y. *Polym. Intern.* **1997**, *44*, 117.
- [21] Luo, S.; Wong, C. P. International Symposium on Advanced Packaging Materials 1999.
- [22] Fowkes, F. M. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 382.
- [23] Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741.
- [24] Brydson, J. A. "Plastics Materials", 5th ed. Polytechnic of North London, 1989.
- [25] Jia, W.; Chen, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1887.