

# 공정안전용 Polymer PTC 소재의 제조 및 특성

강영구<sup>†</sup> · 조명호<sup>\*</sup>

호서대학교 안전시스템공학과 · 호서대학교 대학원 안전공학과  
(2003. 5. 9. 접수 / 2003. 8. 10. 채택)

## Preparation and Properties of Polymer PTC Composites for Process Safety

Young-Goo Kang<sup>†</sup> · Myoung-Ho Cho<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>Department of Safety System Engineering, Hoseo University · Department of Safety Engineering, Hoseo University  
(Received May 9, 2003 / Accepted August 10, 2003)

**Abstract** : Polymeric positive temperature coefficient(PTC) composites have been prepared by incorporating carbon black(CB) into high density polyethylene(HDPE), polyphenylene sulfide(PPS) and polybutylene terephthalate(PBT) matrices. A PTC effect was observed in the composite, caused by the large thermal expansion due to the consecutive melting of HDPE, PPS and PBT crystallites. This theory is based upon the premise that the PTC phenomenon is due to a critical separation distance between carbon particles in the polymer matrix at the higher temperature. The influence of PTC characteristics of the PPS/CB composite can be explained by DSC result. HDPE, one of prepared composition, exhibit the higher performance PTC behavior that decreaseing of negative temperature coefficient(NTC) effect and improved reproducibility by chemically crosslinking. Also, PBT/CB and PPS/CB composites exhibit the higher PTC peak temperature than HDPE/CB PTC composite, individually 200°C and 230°C. These PTC composite put to good use in a number of safety application, such as self-controlled heater, over-current protectors, auto resettable switch, high temperature protection sensor, etc.

**Key Words** : PTC effect, NTC effect, polymer composite, electric conductivity, carbon black, over-current protector, sensor

### 1. 서 론

최근 안전 분야에서 기능성 고분자 재료의 응용 분야로서 첨단 전기전도성 고분자복합재료를 이용한 섬유상, 구형, 비늘모양 조각 등 각종 형상의 금속, 흑연, 카본블랙, 휘스커 등의 전도성 충전재를 고분자 기질에 혼입하여 전도성 고분자를 성형가공하여 복합성형체를 제조하고 전기적 위험성을 감소시키기 위한 정전기방지효과, 자기발열체, 전자기파 차폐효과 등의 특성을 나타내는 고분자 성형체상으로 가공된 소재<sup>1-8)</sup>를 이용하여 화학공장, 산업설비, 각종 제조설비의 제조 공정용 제어, 과전류차단 및 외부 전자기파에 의해 발생하는 이상작동 등을 방

지하는 안전시스템 소재용으로서 다양하게 사용되고 있다.

세라믹계 전도성 재료의 온도에 따른 전기적 특성으로 curie 온도에서 전기저항이 급격히 상승하는 현상이 처음 발견되어 이를 positive temperature coefficient(PTC) 효과라고 정의하였으며 이러한 세라믹 소재의 PTC 현상을 이용하여 자동제어 히터, 전류 차단소자, 온도센서 등 다양한 분야에 사용되고 있고 이러한 현상의 반대효과를 negative temperature coefficient(NTC)라 한다<sup>9-11)</sup>.

이후 미세분말로 이루어진 카본블랙 또는 silver powder 등의 전도성 충전재가 혼합된 semicrystalline 고분자에 온도를 증가시키면 고분자 용융온도부근에서 급격한 열팽창변화에 따른 고분자 복합재료에 존재하는 충전재 입자사이의 간격이 증가하게 되어 전자의 흐름이 방해받게되어 전기저항이 급격히

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
ykgang@office.hoseo.ac.kr

증가하는 특성을 발견하고 고분자 PTC 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>12-15)</sup>.

전도성 고분자 복합소재의 PTC 현상은 고분자, 전도성 filler를 이용한 전류제한용 PTC 소자로서 과대전류발생시 Joule열 발생에 따라 저항이 급격히 증가하여 전류를 차단시키는 퓨즈의 기능을 함으로써 전자장비를 보호하고 지속적인 과대전류 발생에 의한 발열을 제거하여 화재를 방지할 수 있는 특성을 나타낼 수 있다.

고분자의 복합체의 PTC 성질을 이용하여 self-limited switch로서 사용할 수 있으나 PTC 효과발생 후 고분자의 용융상태에서 전도성 입자의 분산상태의 변화 및 입자간 접촉에 따른 새로운 전도성 network가 형성되어 반대로 저항이 크게 감소하는 NTC 현상이 발생되며 switching 특성의 장애요인이 된다<sup>16)</sup>. 이러한 NTC 현상은 용융상태에서의 전도성 입자의 이동에 의해 새로운 구조적 변형으로 나타나는 현상이므로 가교에 의해 전도성 충전제의 입자를 고분자 내에 구조적으로 안정화시켜 전도성 충전제의 유동을 억제시켜 NTC 현상을 방지할 수 있다. 또한 가교에 의해 고분자의 용융온도까지의 승온과 냉각 cycle중 전도성 고분자 복합소재의 팽창 수축으로 고분자 기질에 분산된 전도성 입자와 aggregate가 이동하는 현상을 방지하고 고분자 복합소재의 구조적 안정화에 의해 재현성을 향상시킬 수 있다<sup>17,18)</sup>.

현재까지 PTC현상을 나타내는 고분자 복합소재에 대한 연구로는 PE, PP, EVA, EEA 등 저융점 고분자로서 PE의 경우 density 차이에 의해 LDPE, HDPE로 구분되며 crystallinity 차이로 같은 종류 및 함량의 카본블랙을 혼합할 경우 전기저항변화는 crystallinity가 현저히 높은 HDPE가 매우 낮은 초기 저항값을 나타내어 PTC 소재로 사용된다. 또한 HDPE의 방사선 가교에 의해 NTC 현상을 제거 및 재현성을 향상시킬 수 있으며<sup>19-21)</sup> ethylene-vinyl acetate(EVA)에 혼합된 카본블랙의 함량, surface area, structure, porosity등이 증가할수록 PTC 현상이 감소되는 것으로 알려져 있다<sup>22)</sup>.

고분자/전도성 filler 복합재료의 PTC 현상은 고분자재료와 카본블랙의 열팽창계수의 차이, 온도증가에 따라 전도성 충전제 입자간 intergrain gap의 증가에 따른 electron tunneling 현상 발생의 억제, 결정성 고분자 내에서의 전도성 고분자 혼합형태 등의 복

합적인 mechanism에 의해 나타나는 것으로 알려져 있으며 이를 미시적으로 측정하기 위해 Atomic Force Microscope를 이용한 200nm의 resolution으로 전도성 network의 형상을 관찰하는 연구를 통하여 고분자 복합소재의 전기적 특성을 설명하고 있다<sup>23)</sup>. PTC 현상을 나타내는 주요 매개변수로는 고분자의 결정화도, melting point, 카본블랙의 particle size, structure, surface 상태 등이 있으며 이들의 변화에 의해 PTC intensity, 전기전도도 등에 영향을 미치게 된다.

현재 상용되고 있는 PTC 복합소재들은 고분자의 열적 특성에 의해 약 120~150℃의 온도영역에서 작동하는 PTC 소자가 대부분이며 그 이상의 온도영역에서 사용되는 PTC 소자는 ceramic계로 150℃이상의 고온영역에서 PTC 효과를 나타내는 고분자 PTC 소자에 대한 연구는 용점 168℃의 polyvinylidene fluoride(PVDF)에 카본블랙을 혼합하여 160℃ 부근에서 PTC 현상을 나타내는 연구가 있으나<sup>24,25)</sup> 그 외에는 전무한 실정이며 heater, oven 기타 열기기 등의 고온사용 장비분야에 대해 현재 사용되고 있는 PTC 소자는 그 열적 특성상으로 적용불가능하다.

이에 본 연구팀은 최근 유·무기소재의 기능성 안전 특성을 이용한 난연신소재<sup>26)</sup>, 녹전환 코팅제<sup>27)</sup>, 기능성 gel<sup>28)</sup> 등과 같은 안전용융제품에 대한 연구의 일환으로 산업설비, 전자장비의 과대전류로부터 보호할 수 있으며 과열, 누전 등에 의한 전기화재방지를 목적으로 Printex XE-2, Denka black의 2종의 카본블랙과 사용온도범위에 따라 적용 가능하도록 융점이 비교적 낮은 HDPE 그리고 융점이 이보다 높은 PPS, PBT의 고분자 재료를 최초로 사용하여 전도성 고분자 복합재료를 성형하고 이를 소자화하여 PTC 현상 및 온도에 따른 전기저항 특성을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 내열 polymer-carbon black 복합성형체의 성형

PTC 성형체를 제조하기 위한 polymer로서 HDPE, PPS, PBT를 기질로 사용하였으며 카본블랙은 높은 전기전도성을 나타낸 granule type의 Denka black과 powder type의 Printex XE-2를 사용하였다. 성형체의

노화방지제로서 Irganox 1010 (Cybageigy)를 0.5wt(%) 첨가하였고 polymer 기질과 카본블랙의 계면간 화학적 결합을 형성하여 복합성형체의 전기전도도를 향상시키기 위해 titanate coupling agent인 LICA 38(Kenrich)을 IPA에 용해하여 2종의 카본블랙을 전처리한 후 banbury mixer(Hanseen Mechatronics)에서 polymer와 카본블랙 20, 30, 40wt(%)의 함량비로 150rpm에서 10min간 용융혼합하였다. HDPE과 카본블랙의 가교에 따른 PTC현상을 측정하기 위해 가교제로 Dicumyl peroxide(DCP) 1.5wt(%), 가교조제로 Triallylisocyanurate(TAIC) 0.5wt(%)를 170°C/20min 혼합하여 HDPE의 물성을 변화시켰다.

혼합시료를 자체제작된 two roll mill로 2t 두께의 연속판상 형태로 가공하여 50×50mm의 성형체 시편을 절단하였다. 평판전극을 형성하기 위해 시편과 동일한 크기의 무전해 Ni 도금된 300μm의 Cu foil을 시편의 양면에 삽입하여 hot press(Dark, USA)로 HDPE의 경우 200°C, PPS와 PBT의 경우 280°C에서 5min간 가열한 후 200kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 10sec 열압착하여 PTC 복합성형체를 성형하였다.

## 2.2. 소자성형 공정

전극판을 PTC polymer composite의 양면에 열압착시키고 10mm×10mm로 절단하여 lead 단자를 soldering하여 전극을 형성시킨 후 Silox CE-77 BK814(Nippon Pelnox Co.)와 K-7064를 100:1비율로 혼합하여 100μm 두께로 1차 coating 한 후 5분간 상온건조하여 동일한 두께로 2차 coating 하여 15분간 상온 건조하였으며 60°C/25min간 1차 경화가공 후 150°C/90min 2차 경화가공하여 Fig. 1과 같은 polymer/카본블랙 복합성형체의 PTC 소자를 제작하였다.

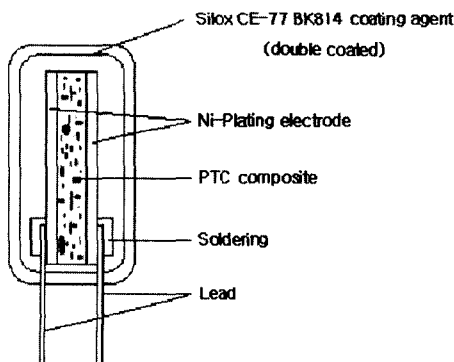


Fig. 1. Sectional view of the PTC polymer composites.

## 2.3. 온도-비저항 측정시험

소자 주위온도를 일정하게 상승시키기 위해 oil bath에 함침시켜 magnetic stirrer(Kinematec)로 10°C/min의 속도로 HDPE를 기질로 성형된 소자의 경우 160°C, PPS와 PBT를 기질로 성형된 소자는 260°C까지 온도를 증가시키며 정밀 저항측정기(Tektronix)로 전기저항변화를 관찰하고 각 소자별 저항을 volume resistivity로 환산하여 고분자 및 카본블랙의 종류, 함량별 체적저항의 변화와 온도상승 및 강하에 따른 제현특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Polymer/carbon black 복합성형체의 전기전도도

고분자 기질에 충전된 2종류의 카본블랙의 양을 증가시키에 따라 전기저항이 매우 감소하며 카본블랙의 농도를 조금만 증가시켜도 저항의 큰 변화를 가져오는 percolation 농도를 나타내었다. 이것은 카본블랙 입자들이 chain응집하려는 특성을 가지고 있고 일정함량 이상일 경우 fiber와 같은 구조를 형성함으로써 큰 저항 변화를 나타내는 것으로 사료된다.

Polymer에 혼합된 카본블랙의 종류에 따라 denka black에 비해 particle size가 작고 비표면적이 큰 printex XE-2가 낮은 체적저항을 나타내었으며 Fig. 2와 같이 카본블랙의 함량증가에 따라 전도도가 증가되었으며 카본블랙의 함량이 10~20wt(%)일 경우

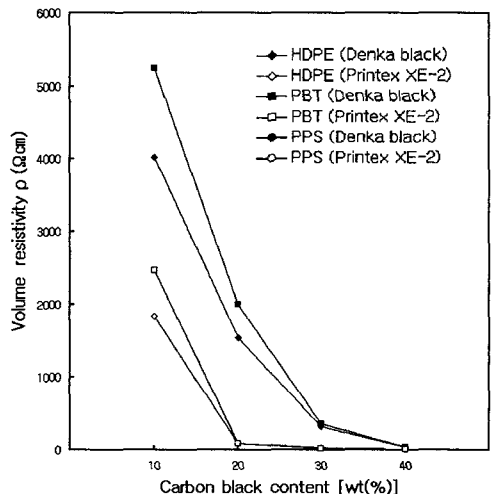


Fig. 2. Volume resistivity of HDPE, PBT and PPS blends as a function of carbon black content.

가장 큰 변화를 나타내어 체적저항이 크게 감소되었으나 20wt(%)이상에서는 변화가 작아지고 30wt(%)이상일 경우 저항 값의 변화가 거의 없으며 카본블랙 함량이 증가될 때 양이 소량 증가되어도 전도성 chain을 형성하여 큰 저항변화를 가져오는 percolation 농도가 약 20wt(%) 부근임을 나타내었다. 또한 40wt(%)의 카본블랙 첨가시 printex XE-2의 경우 100~101Ωcm, denka black의 경우 101~102Ωcm의 큰 전기전도도를 나타내었다.

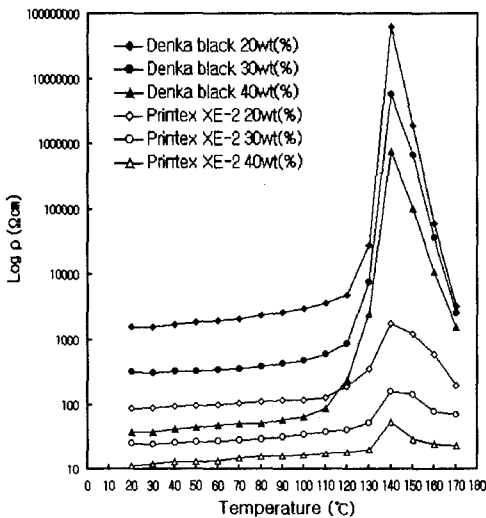


Fig. 3. Volume resistivity as a function of temperature of HDPE composites with different carbon black.

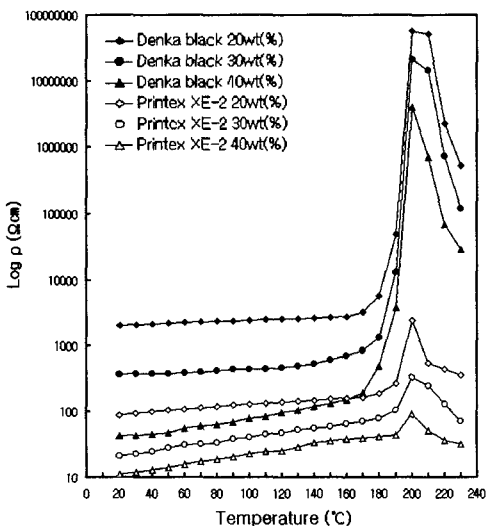


Fig. 4. Volume resistivity as a function of temperature of PBT composites with different carbon black.

### 3.2. PTC 소자의 온도-비저항 특성

HDPE, PPS, PBT에 denka black, printex XE-2의 카본블랙을 각각 20, 30, 40wt(%) 비율로 함량을 증가시켜 성형된 PTC 소자를 온도변화에 따른 체적저항을 측정하여 Fig. 3, 4, 5에 나타내었다.

PTC 소자는 각 고분자의 용점영역 부근에서 전기저항이 급격히 증가하는 유사한현상을 나타내었고 카본블랙의 종류 및 함량, 고분자 기질에 따라 PTC intensity의 차이가 나타났다. 각 고분자에 같은 농도로 혼합된 카본블랙일 경우 printex XE-2가 denka black에 비해 현저히 낮은 저항값을 나타내었으나 온도증가에 따른 PTC 효과는 매우 낮은 것으로 나타났다.

Denka black이 분산되어 있는 PTC 소자중 HDPE 기질의 경우 약 120°C 부근에서 급격한 저항 변화가 시작되어 약 140°C 부근에서 PTC peak를 나타내었다. PPS를 고분자 기질로 한 PTC 소자는 약 230°C, PBT의 경우 약 200°C 부근에서 급격한 저항변화를 나타내었으며 약 10~15°C 온도증가 이후에 PTC peak값을 나타내었고 peak 이후 NTC 현상이 발생하여 체적 저항이 낮아짐을 나타내었다.

본 연구에서 고온용으로 대표적으로 사용할 수 있는 PPS/carbon black composite의 DSC(Mettler Toledo, DSC822E) curve를 Fig.6에서 나타내었으며 Fig. 5에서 나타난 PPS의 PTC 효과와 열적 특성의 상관관계를 비교하였다.

PPS의 PTC 최대 peak 온도는 230°C로서 DSC curve에서 나타난 고분자 용융시작점과 일치하며 이는 PPS내에 비결정 영역에 분포되어 있는 카본블랙 입자들이 결정영역이 용융됨에 따라 비결정 영역으로 확산하게 되며 따라서 전도성 충전재의 확산으로 균일하고 새로운 전기전도 network를 형성하기 때문에 온도가 증가함에 따라 비결정 영역내에 분산되어 있던 전도성 충전재 입자의 분산상태가 용융점 부근에서 전도성 충전재의 이동에 의해 변하기 시작하고 결정영역이 용융될수록 점도가 감소하므로 더 많은 입자가 전도성 network를 형성하는 재분산에 의해 결과적으로 저항이 감소하는 NTC 현상을 나타내는 mechanism과 부합되는 것으로 사료된다.

PTC 효과는 카본블랙 함량이 적을 경우 PTC peak가 가장 높은 것으로 나타났으며 카본블랙중 높은 전기전도도를 나타내는 printex XE-2가 혼합된 PTC 소자의 경우 고분자 기질의 용점부근까지 온도가 상승하더라도 printex XE-2의 높은 전기전도도특성

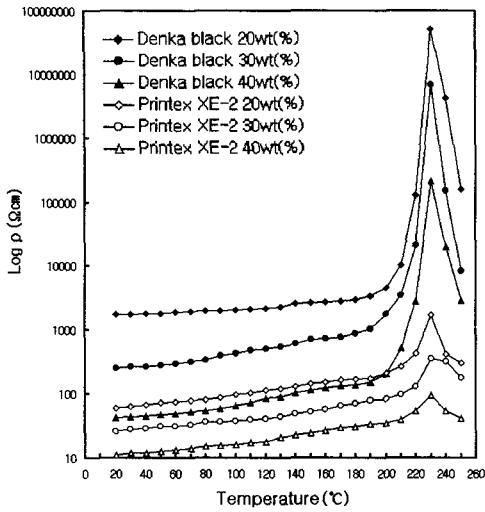


Fig. 5. Volume resistivity as a function of temperature of PPS composites with different carbon black.

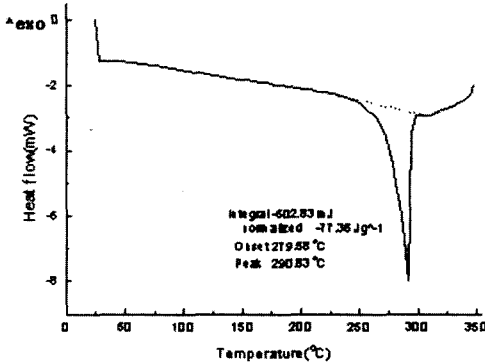


Fig. 6. DSC curve for a PPS/CB composite.

에 의해 PTC 효과가 높게 나타나지 않는 것으로 사료된다.

Table 1에서는 타연구에서의 PTC현상을 나타내는 composite와 본 연구에서 나타난 PTC 효과를 비교하여 나타내었다. 용점이 낮은 EEA/CB, EVA/CB 소재의 경우 100°C 미만에서 LDPE/CB 소재가 120°C, PVDF/CB 소재는 160°C에서 PTC peak 온도를 나타내고 있어 PVDF/CB 소재를 제외하고 120°C 미만에서 적용될 수 있는 소재로서 사용될 수 있는 저온 사용가능성을 나타내었다. 그러나, 본 연구에서 사용된 HDPE/CB PTC 소재가 130°C에서 PTC 효과를 나타내고 있으나 PPS/CB, PBT/CB PTC 소재의 경우 200°C 이상에서도 PTC 효과를 발생하는 것으로 측정되어 고온용 PTC 소자로서 사용가능성을 나타내고 있다.

Table 1. The temperature characteristics of PTC peak temperature for different systems.

System	Temperature of PTC peak(°C)	Remarks
EEA/CB	70	Ref. 21
EVA/CB	90	Ref. 16
LDPE/CB	110	Ref. 13
PVDF/CB	160	Ref. 25
HDPE/CB	130	This work
PBT/CB	200	This work
PPS/CB	230	This work

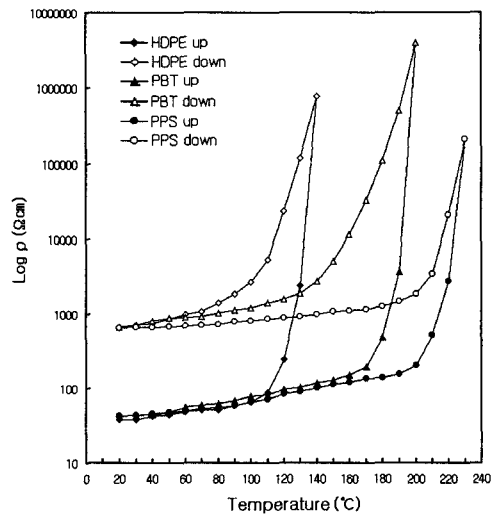


Fig. 7. Volume resistivity-temperature relation for a polymer matrix/carbon black composite on cooling and on heating.

### 3.3. PTC Hysteresis 특성

PTC 효과를 매우 잘 나타내며 switching 특성이 매우 높은 denka black 40wt(%)가 혼합된 PBT, PPS 2종의 PTC 소자를 상온으로부터 PTC peak를 나타내는 온도까지 3회 증가, 감소시킴에 따라 Fig. 7과 같이 각각 다른 저항특성곡선을 나타내었으며 온도의 1회 증감에 따라 상온에서의 체적 저항의 변화가 크고 PTC peak의 체적 저항값은 다소 차이가 있으나 PTC peak를 나타내는 온도는 일정한 것으로 나타났다.

### 3.4. HDPE의 가교에 따른 PTC 효과

Denka black, printex XE-2가 각 40wt(%) 혼합하여 DCP에 의해 화학가교된 HDPE의 PTC 및 NTC 현상의 변화를 측정한 결과 Fig. 8과 같이 가교효과에 의

해 HDPE 용융온도영역에서 카본블랙 입자의 이동을 제한시킴으로써 고분자 기질내에 카본블랙의 재분산 및 network 형성을 억제시켜 HDPE 용융점 부근인 140℃ 이후에 발생하는 NTC 현상이 제거되었다. 그러나 가교시킨 HDPE 기질의 PTC소자는 가교 미처리시에 비해 초기저항이 약간 증가되는 것을 볼수 있으며 이것은 가교제로 사용된 잔류 peroxide 와 그 분해생성물에 의해 부분적으로 전자이동을 방해하여 전류의 흐름에 영향을 미치며 이에 저항의 증가를 가져오는 것으로 사료된다.

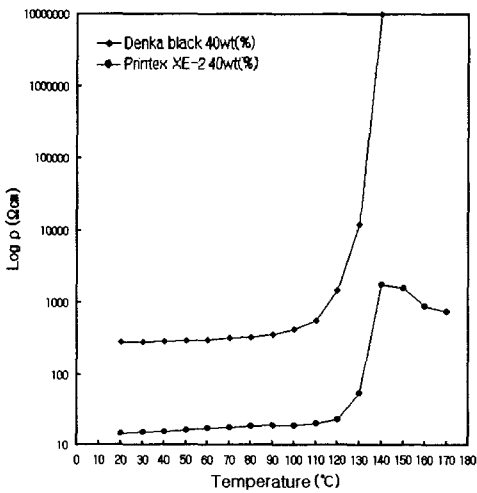


Fig. 8. Volume resistivity-temperature curves for peroxide crosslinked HDPE/carbon black composite.

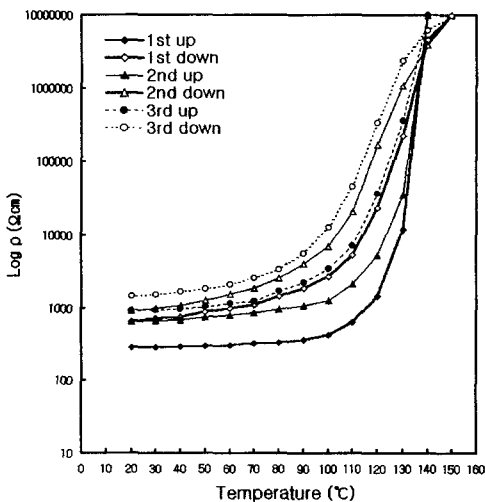


Fig. 9. Volume resistivity as a function of temperature for crosslinked HDPE/denka black 40wt(%) and reproducibility at increasing and decreasing temperature.

고분자의 가교에 의해 카본블랙 입자의 용융점 이후에 NTC 현상을 제거할 수 있으며 Fig. 7에서 나타난바와 같이 HDPE를 기질로한 PTC 소재의 경우 저항값이 가열/냉각시 각 온도에서 큰 폭의 저항값 차이를 나타내는 것에 비해 Fig. 9와 같이 3회의 가열/냉각에 의한 PTC 효과 측정을 통하여서도 안정적 저항값 변화를 나타냄으로써 재현성의 개선효과를 나타낼 수 있어 PTC 현상을 나타내는 물질의 switching 성질을 실제 응용에 효과적으로 적용할 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 카본블랙으로서 denka black과 printex XE-2를 polymer 기질인 HDPE, PBT, PPS에 혼합하여 PTC 소재를 제조하고 그 PTC 현상을 측정 한 결과는 다음과 같은 결론을 나타내었다.

1) 성형된 polymer PTC 소자의 초기저항은 denka black에 비해 Printex XE-2가 낮으나 PTC 효과가 작아 PTC소자로서 사용에 부적합함을 나타내었으며 denka black의 경우 예민한 PTC curve와 PTC intensity를 나타냄으로써 polymer PTC 소자의 형성에 적당한 카본블랙임을 나타내었다.

2) 용점이 각각 다른 HDPE, PPS와 PBT로 성형된 polymer PTC 소자는 HDPE는 약 130℃, PBT는 약 200℃, PPS는 약 230℃에서 예민한 PTC 효과를 나타내어 고분자 기질에 따라 PTC효과에 의한 작동온도가 서로 다를 수 있음을 나타내었고 사용환경 및 용도에 따라 고분자 기질을 변화하여 사용할 수 있음을 보여 주었다.

3) 가교된 HDPE에 의한 PTC 소자의 재현성 시험에 의해 PTC 소자의 승온과 감온에 따라 초기저항값의 큰 증가를 가교에 의해 억제할 수 있음을 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," Synthetic Metals, Vol. 135-136, pp. 99~100, 2003.
- 2) C. Schmitt, M. Lebienvu, "Electrostatic painting

- of conductive composite materials,” *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 134, pp. 303~309, 2003.
- 3) 강영구, 조명호, “공정안전용 결로센서에 대한 연구,” *한국산업안전학회 추계학술발표회 논문집*, pp. 279~282, 1998.
  - 4) 강영구, 광봉신, “Polymer형 내열성 PTC 소재의 특성연구,” *한국산업안전학회 춘계학술발표회 논문집*, pp. 249~252, 1999.
  - 5) N. C. Das, T. K. Chaki, D. Khastgir, “Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites,” *Carbon*, Vol. 40, pp. 807~816, 2002.
  - 6) C. Y. Huang, C. C. Wu, “The EMI shielding effectiveness of PC/ABS/ nickel-coated-carbon-fibre composites,” *European Polymer Journal*, Vol. 36, pp. 2729~2737, 2000.
  - 7) K. P. Sau, T. K. Chaki, D. Khastgir, “Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend,” *Polymer*, Vol. 39, pp. 6461~6471, 1998.
  - 8) C. Y. Huang, T. W. Chiou, “The effect of reprocessing on the EMI shielding effectiveness of conductive fibre reinforced ABS composites,” *European Polymer Journal*, Vol. 34, pp. 37~43, 1998.
  - 9) J. G. Kim, “Synthesis of porous (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics and PTCR characteristics,” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, pp. 154~159, 2003.
  - 10) Z. G. Zhou, Z. L. Tang, Z. T. Zhang, W. Wlodarski, “Perovskite oxide of PTCR ceramics as chemical sensors,” *Sensors and Actuators*, Vol. 77, pp. 22~26, 2001.
  - 11) D. Zhang, D. Zhou, S. Jiang, X. Wang, S. Gong, “The AC electrical failure behaviors and mechanisms of current limiting BaTiO<sub>3</sub>-based positive-temperature-coefficient (PTC) ceramic thermistors coated with electroless nickel-phosphorous electrode,” *Sensors and Actuators*, Vol. 101, pp. 123~131, 2002.
  - 12) M. G. Lee, Y. C. Nho, “Electrical resistivity of carbon black-filled high-density polyethylene (HDPE) composite containing radiation crosslinked HDPE particles,” *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 61, pp. 75~79, 2001.
  - 13) Y. Luo, G. Wang, B. Zhang, Z. Zhang, “The influence of crystalline and aggregate structure on PTC characteristic of conductive polyethylene/carbon black composite,” *European Polymer Journal*, Vol. 34, pp. 1221~1227, 1998.
  - 14) J. Feng, C. M. Chan, “Double positive temperature coefficient effects of carbon black-filled polymer blends containing two semicrystalline polymers,” *Polymer*, Vol. 41, pp. 4559~4565, 2000.
  - 15) G. Boiteux, J. Fournier, D. Issotier, G. Seytre, G. Marichy, “Conductive thermoset composites : PTC effect,” *Synthetic Metals*, Vol. 102, pp. 1234~1235, 1999.
  - 16) H. Tang, X. Chen, Y. Luo, “Electrical and dynamic mechanical behavior of carbon black filled polymer composites,” *European Polymer Journal*, Vol. 32, pp. 963~966, 1996.
  - 17) W. Wu, B. L. Song, Research on radiation crosslinked self-regulating electrical heater, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 46, pp. 1015~1018, 1995.
  - 18) Y. Hual, T. Hao, P. Jianhui, C. Xinfang, “The stabilization effect of radiation crosslinking on positive temperature coefficient performances of carbon black-polymer composites,” *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 42, pp. 135~137, 1993.
  - 19) M. H. Bischoff, F. E. Dolle, “Electrical conductivity of carbon black-polyethylene composites : Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect,” *Carbon*, Vol. 39, pp. 374~382, 2001.
  - 20) H. Tang, X. Chen, Y. Luo, “Studies on the PTC/NTC effect of carbon black filled low density polyethylene composites,” *European Polymer Journal*, Vol. 33, pp. 1383~1386, 1997.
  - 21) S. J. Park, J. C. Kim, H. Y. Kim, “Roles of work of adhesion between carbon blacks and thermoplastic polymers on electrical properties of composite,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 255, pp. 145~149, 2002.
  - 22) H. Tang, X. Chen, Y. Luo, “Electrical and dynamic mechanical behavior of carbon black filled polymer composites,” *European Polymer*

- Journal, Vol. 32, No. 8, p. 963~966, 1996.
- 23) K. Matsushige, K. Kobayashi, N. Iwami, T. Horiuchi, E. Shitamori, M. Itoi, "Nanoscopic analysis of the conduction mechanism in organic positive temperature coefficient composite materials," *Thin Solid Films*, Vol. 273, pp. 128~131, 1996.
  - 24) J. Feng, C. M. Chan, "Positive and negative temperature coefficient effects of an alternating copolymer of tetrafluoroethylene-ethylene containing carbon black-filled HDPE particles," *Polymer*, Vol. 41, pp. 7279~7282, 2000.
  - 25) Z. Zhao, W. Yu, X. He, X. Chen, The conduction mechanism of carbon black-filled poly(vinylidene fluoride) composite, *Materials Letters* 4292, pp. 1~77, 2003.
  - 26) 강영구, 곽봉신, 김정훈, "PU/Layer Silicate 복합체의 난연성," 한국산업안전학회 추계학술발표회 논문집, pp. 311-315, 2002.
  - 27) 강영구, "잠재적 화재.폭발 위험지역 작업용 녹 전환형 중방식 코팅제의 특성에 관한 연구," 산업안전학회지, 제 13권, 제 3호, pp. 102~111, 1998.
  - 28) 강영구, 정문호, "다성분 인화성 액체의 Gel화 특성 연구," 한국산업안전학회 춘계학술발표회 논문집, pp. 73~26, 1999.