

불소처리된 카본블랙을 충전한 HDPE 기지 컴파운드의 PTC/NTC 특성에 관한 연구

박수진* · 송수완 · 서민강 · 신재섭[†] · 김규철[‡]

한국화학연구원 화학소재연구부

[†]충북대학교 화학과

[‡]신화인터텍(주)

(2002. 12. 6 접수)

A Study on PTC/NTC Behavior of Fluorinated Carbon Black-filled HDPE Matrix Compounds

Soo-Jin Park*, Su-Wan Song, Min-Kang Seo, Jae-Sup Shin[†], and Kyuchul Kim[‡]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

[‡]Shinwha Intertek Co., Seocho, Seoul 137-070, Korea

(Received December 6, 2002)

요 약. 본 연구에서는 PTC 소자의 NTC 현상을 제거하기 위하여 카본블랙을 0.1-0.4 MPa의 압력으로 불소처리한 후 이를 이용하여 카본블랙/HDPE 전도성 컴파운드를 제조하였다. 불소처리한 카본블랙의 표면특성 변화는 FT-IR, XPS 그리고 접촉각 측정을 통하여 확인하였다. FT-IR실험 결과, 불소처리된 카본블랙은 1400-1000 cm⁻¹ 영역에서 C-F 피크를 나타내며 처리압력이 증가할수록 C-F 피크의 세기가 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, XPS 분석을 통해 불소처리 압력이 증가할수록 카본블랙 내의 불소의 함량이 증가함을 확인하였다. 그러나, 불소처리된 카본블랙의 표면자유에너지는 처리압력이 증가할수록 감소하였다. 결과로서, 카본블랙의 불소 처리를 통해 카본블랙/HDPE 컴파운드의 NTC 현상이 사라졌는데, 이는 카본블랙의 표면자유에너지 감소가 수지의 용접 이후 일어나는 카본블랙 입자간의 재결합을 방해하기 때문이라 사료된다.

주제어: NTC, 불소처리, 표면자유에너지, 재결합

ABSTRACT. In this study, the fluorinated carbon blacks(CB) were used to reduce the negative temperature coefficient (NTC) phenomenon of the CB-filled high density polyethylene(HDPE) compounds in the fluorination pressure of 0.1-0.4 MPa. The changes in surface properties of the CB were investigated by using FT-IR, XPS and contact angle measurements. From the FT-IR results, the fluorinated CB showed the C-F absorption peak at 1400-1000 cm⁻¹ and the peak intensity was increased with increasing the fluorination pressure. Also, the analysis of XPS spectra of the fluorinated CB indicated that fluorine content was increased with increasing the fluorination pressure. Meanwhile, the surface free energy of the fluorinated CB was decreased with increasing the fluorination pressure. Consequently, the increase of fluorine contents on CB made a disappearance of NTC behaviors of CB/HDPE compounds, which was probably due to the reduction of CB reaggregation after melting point of the HDPE, resulting from decreasing the surface free energy of CB particles.

Keywords: Negative Temperature Coefficient(NTC), Fluorination, Surface Free Energy, Reaggregation

서 론

절연체인 고분자에 전도성 충전제를 용융 혼합하여 전도성 고분자로 전이 시킨 후 고분자 결정용융 영역에서의 급격한 전기저항 증가를 이용하는 positive temperature coefficient(PTC) 컴파운드는 최근 순환식퓨즈, 자기제어히터, 전류제어기, 대전물질, 차폐재, 센서 등으로 그 사용량이 증대되고 있다.¹⁻³

PTC 컴파운드란 절연체($>10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)인 고분자재료에 전도성 충전제인 카본블랙, 그라파이트, 카본파이버, 금속분말 등을 충전시켜 고분자 내에서 전도성 충전제 간의 전도 네트워크 형성으로 전자의 흐름이 원활하게 되고 이로 인해 전도체로의 전이가 일어나는 재료를 말한다. 이와 같은 전도성 충전제 중 카본블랙은 고체입자 물질로서 20세기 초까지는 주로 안료 및 인쇄잉크 원료 등으로만 사용되어 그 중요성이 인식되지 못했으나, 최근에는 그 특유의 보강성, 착색성, 내후성, 내화학성 및 우수한 전기전도성과 상용성으로 인해 관심의 대상이 되고 있으며, PTC 컴파운드 제조에 널리 사용되고있다.⁴⁻⁶ 또한 PTC 컴파운드를 제조하는데 사용되는 고분자 재료로서는 높은 결정성과 절연성 그리고 상용성으로 인해 high-density polyethylene(HDPE)이 가장 대표적으로 사용되고 있다.⁷

PTC 컴파운드 내에 과전류가 흐르게 되면 전류가 열로 바뀌게 되고 제조된 PTC 컴파운드는 온도가 상승함에 따라 전기저항이 급격히 증가하는 현상을 나타내는데 이러한 현상을 PTC 현상이라 하며 PTC 현상의 원인은 고분자 내에서 결정상태와 비결정 상태의 변화, 즉 온도가 상승하여 수지의 용융점 부근이 되면 전도성 충전 입자의 입자간의 간격, 용집간의 간격이 커져 충전제 사이의 거리가 상대적으로 멀어지게 되고 이로 인해 형성되었던 전도 네트워크가 파괴됨으로써 전자의 tunneling 현상을 방해하기 때문에 발생하는 것으로 설명하고 있다.⁸⁻¹⁰ 또한, 수지의 용융점을 지나면서 나타나는 negative temperature coefficient(NTC) 현상은 고분자의 결정용융이 진행됨에 따라 전도성 충전제 입자들이 자유로이 재배열하여 새로운 전도성 네트워크를 형성하게 됨으로써 전기 저항값이 낮아지는 것으로 설명되고 있다.^{11,12}

NTC 현상은 최근 고분자 퓨즈로서 컴퓨터 기기나 휴대용 배터리 등의 회로보호용 소자로도 많이 사용되고 있는 PTC 컴파운드의 응용에 있어 커다란 제약의 원

인이 된다. 따라서, NTC 현상을 제거하기 위하여 그 동안 모체 고분자를 물리적 또는 화학적으로 가교시키거나 혼합 충전제를 사용하는 등 다양한 연구가 진행되어 왔다.^{13,14}

최근에는 다양한 표면처리를 통해 카본블랙과 HDPE 컴파운드의 NTC 현상을 제거하거나 PTC 세기를 증가시키기 위한 연구가 진행 중인데, 고분자와 충전제 간의 계면은 그 중요성 때문에 이미 여러 종류의 표면처리 방법이 제시되어 왔으며,¹⁵⁻¹⁷ 이는 충전제인 카본블랙이 표면처리로 인해 각각의 입자들의 표면 특성이 변화하게 되고 이렇게 되면 카본블랙 고유의 성능이 향상되거나 새로운 기능이 부여되기 때문이다.¹⁸

최근에는 불소를 이용한 카본블랙 표면처리가 PTC 소자의 문제점인 NTC 현상을 제거할 수 있다고 보고된 바 있는데,¹⁹ 불소가스로 표면을 개질 하는 direct fluorination은 1934년 Ruff와 Bretschneider²⁰ 의해 처음으로 소개되었으며, 그 후 유기 및 무기재료의 기능 향상을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.^{21,22} 불소를 이용한 표면처리는 화학적 처리방법이긴 하지만, 건식 방법에 속하고, 불소의 유독성으로 인하여 작업 및 환경 오염에 대한 문제점이 야기될 수 있지만, 최근 fluorination 장치의 개발과 표면처리 후 발생하는 유독 가스의 제거 기술의 개발에 따라 상기와 같은 문제점은 충분히 해결할 수 있게 되었다. 또한, 상온 이하의 저 진공에서 장치를 운전하므로 표면처리 장치가 비교적 간단하고, 표면처리 반응의 개시를 위한 개시제 및 촉매 혹은 에너지가 필요 없으므로 경제적이며 다양한 형태의 물질을 가스의 확장에 의해 표면처리 한다는 장점이 있다. 그리고, 처리 조건에 따라 친수·발수성, 접착성, 기능기의 도입 등 다양한 기능성을 소재의 표면에 부여할 수 있다는 장점 때문에 다양한 분야에서 폭 넓은 연구가 활발히 진행되고 있다.²³⁻²⁵ 그러나 본 연구에서와 같이 이를 전도성 충전제의 표면처리에 도입하여 컴파운드를 제조하고 이에 따른 PTC 거동의 변화를 관찰하는 연구는 아직까지 초보적 실정이라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 다양한 장점을 가지고 있는 불소처리방법을 도입하여 카본블랙을 각각 0.1-0.4 MPa의 압력을 변수로 하여 상온에서 10분간 불소처리 한 후 이를 이용해 카본블랙/HDPE 컴파운드를 제조한 다음, 온도에 따른 컴파운드의 PTC/NTC 현상의 변화에 관하여 고찰 하였다.

Table 1. Characteristics of HDPE Used

Property	Test method (ASTM)	Unit	Typical value
Melt index (MI)	D1238	g/10 min	20.00
Density (D)	D1505	g/cm ³	0.954
Melt temperature (T _m)	D2117	°C	130
Vicant softening point	D1525	°C	123

실 험

재료. 본 연구에서 사용된 매트릭스 수지는 (주)현대석유화학(Hyundai Petrochemical Co.)의 HDPE를 사용하였으며, 그 물성을 Table 1에 나타내었다. 전도성 충전제로는 (주)코리아카본블랙의 전도성 카본블랙인 HIBLACK-40B1를 사용 하였으며, 그 물성을 Table 2에 나타내었다.

불소처리. 카본블랙은 70 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 수분 및 잔류 용매를 제거한 다음, 니켈 boat에 담아 Fig. 1에 나타난 불소처리 장치의 반응기안에 넣어 준 후 각각 0.1-0.4 MPa의 압력으로 불소

Table 2. Properties of the carbon blacks used

Properties	Carbon blacks
Surface specific area (m ² /g)	149
DBP absorption (cc/100 g)	129
pH	7.9
Particle size (nm)	22
Ash (%)	0.006
Volatile contents (%)	1.28

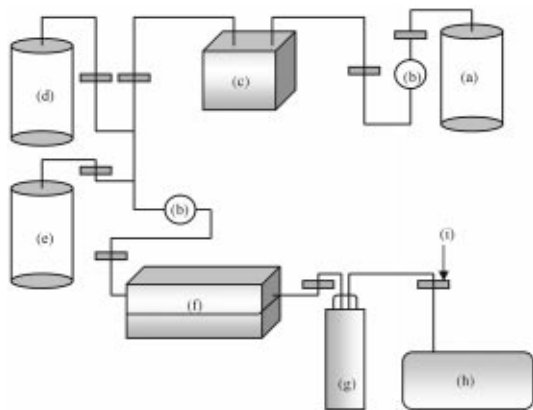


Fig. 1. Schematic diagram of fluorination reactor; (a) F₂ gas cylinder (b) pressure gauge (c) buffer tank (d) N₂ gas cylinder (e) O₂ gas cylinder (f) reactor (g) cooler (h) vacuum pump (i) control valve.

가스를 주입하고 상온에서 10분간 처리하였다. 이때 불소가스는 일반적으로 금속재료와 반응성이 높기 때문에 반응장치의 재질은 불소가스에 대해 상온에서 내식성이 있는 SUS-316 재질을 사용하였으며 카본블랙을 불소처리 한 후에는 반응라인과 반응기에 남아있는 수분과 미반응 불소가스를 제거하기 위해 질소가스를 이용하여 30분간 purging하여 주었다.

표면 분석. 불소처리된 카본블랙의 표면 관능기의 변화스펙트럼을 확인하기 위하여 FT-IR 분광기(Hartmann & Brawn Model Bomen MB 102)와 XPS(ESCA LAB MK-II, VG Scientific Co.)를 사용하였다. FT-IR은 카본블랙을 KBr 분말과 혼합하여 가압하여 KBr pellet를 만들어 주사 범위 4000~400 cm⁻¹에서 측정하였으며, XPS 측정에 사용된 X선 광원은 Mg K_α를 45° 각도로 하였으며, chamber내의 압력은 1×10⁻⁹ torr로 조절하였다.

접촉각 측정. 표면특성 중 표면에너지는 표면장력을 알고 있는 용매와 고분자간의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서 표면자유에너지를 알아보기 위하여 측정된 접촉각은 Rame-Hart goniometer를 사용하여 sessile drop 방법으로 20±1 °C의 온도조건에서 측정하였다.⁸ 접촉각은 각각의 젖음액에 대하여 각 시편 당 서로 다른 3군데에서 5번씩 측정하여 평균값을 취하였으며, 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 증류수와 diiodomethane을 사용하였다. 사용된 젖음액에 대한 계면(또는 표면)장력과 각각의 성분들의 값을 Table 3에 나타내었다.^{26,27}

시편 제조. 불소처리된 카본블랙을 수지내에 고르게 분산시키기 위해 카본블랙과 HDPE를 밀폐된 용기 안에서 기계적으로 충분히 혼합시킨 후 internal mixer를 이용하여 180 °C, 60 rpm의 조건 하에서 20분 동안 용융 혼합하였다. 혼합한 조성물은 hot-press를 이용하여 두께가 1.0 mm 정도인 시트상으로 압축 성형하여 카본블랙/HDPE 컴파운드를 제조하였다.

전기저항 측정. 전기저항 측정을 위해 압축 성형한 컴파운드의 양면에 금속박을 붙인 후 hot-press를 이용

Table 3. London dispersive (γ_L^L) and specific (γ_L^{SP}) components of surface free energy (γ_L) of wetting liquids (subscript: L), measured at 20 °C

Wetting liquids	γ_L [mJ/m ²]	γ_L^L [mJ/m ²]	γ_L^{SP} [mJ/m ²]
Water	72.8	21.8	51
Diiodomethane	50.8	50.42	0.38

하여 컴파운드의 총 두께가 1.0 mm가 되도록 시편을 제작하였다. 제작된 시편을 가로 세로 1 cm×1 cm 크기로 동일하게 자른 후 저항 측정이 가능하도록 금속선을 시편의 양면에 붙여 주었다. 제작한 시편에 전선을 연결하여 온도 조절이 가능한 오븐 안에 넣어주고 2 °C/min의 승온 속도로 온도에 따른 시편의 저항의 변화를 digital multimeter를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

카본블랙의 함량에 따른 PTC 세기. 카본블랙을 사용하여 PTC 컴파운드를 제조함에 있어 가장 적합한 카본블랙 함량을 알아보기 위하여 카본블랙의 함량을 각각 10, 20, 30 그리고 40 wt%의 비율로 HDPE에 혼합하여 컴파운드를 제조하였다. 제조한 카본블랙/HDPE 컴파운드의 온도에 따른 비저항값의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 카본블랙의 함량과 관계없이 모든 시편에 있어서 130-140 °C 근처를 지나면서 전기저항이 급격히 증가하는 PTC 현상을 나타내었으며, 이는 Table 1에 나타낸 수치로 사용된 HDPE의 결정용융온도와 일치하는 결과를 나타내었다. 또한, 카본블랙의 함량이 증

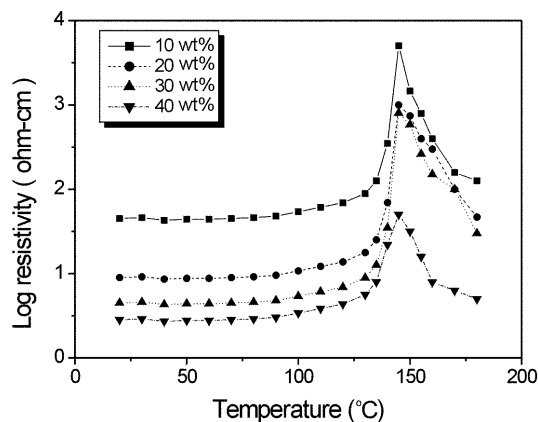


Fig. 2. PTC curves of the CB/HDPE compounds as a function of temperature.

가하면 상온 비저항값과 최대 비저항값 모두 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 카본블랙 함량이 증가함에 따라 컴파운드 내에서의 카본블랙 간의 전도 네트워크가 증가하여 전자의 흐름을 용이하게 하여주고, 이로 인해 전기전도도가 증가하기 때문이라 사료된다.

PTC 세기는 우수한 PTC 소자를 평가할 수 있는 기준이 되며, 비저항비를 통하여 구할 수 있다. 즉 비저항비가 클수록 우수한 PTC 소자라고 알려져 있는데 비저항비란 최대 비저항값(ρ_{max})을 최소 비저항값인 상온에서의 비저항값 (ρ_{RT})으로 나누어 준 값을 말하며,²⁸ 이를 식 (1)에 나타내었다.

$$\text{PTC intensity} = \frac{\rho_{max}}{\rho_{RT}} \quad (1)$$

Fig. 3에는 각각의 함량에 따른 상온 비저항값과 최대 비저항값에서 얻은 컴파운드의 PTC 세기를 나타내었다. 카본블랙이 10 wt% 함유되었을 때 최대 비저항값이 가장 크게 나타났지만 상온 비저항값의 증가로 인해 PTC 세기가 가장 작게 나타났으며, 카본블랙 함량이 40 wt%인 경우 가장 낮은 상온 비저항값을 나타내었으나 최대 비저항값이 작아 카본블랙 함량이 30 wt% 경우에 비해 PTC 세기가 작게 나타났다. 상온 비저항값과 최대 비저항값의 차이로 인해 가장 큰 PTC 세기를 나타낸 것은 카본블랙 함량이 30 wt%인 경우였다. 따라서, 본 연구에서는 카본블랙 무게 함량비를 30 wt%로 하였다.

FT-IR 분석. NTC 현상이 크게 나타나는 이유는 수지인 HDPE의 결정용융이 진행됨에 따라 카본블랙 입

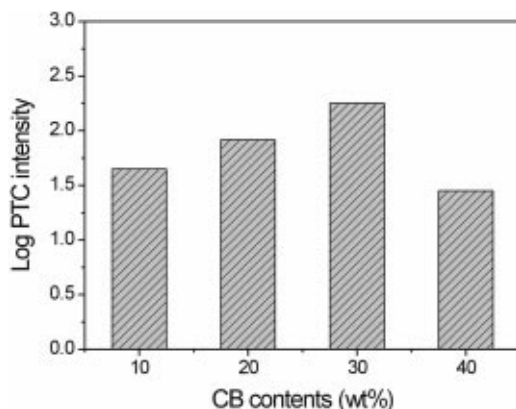


Fig. 3. PTC intensity of CB/HDPE resin compounds as a function of carbon black content.

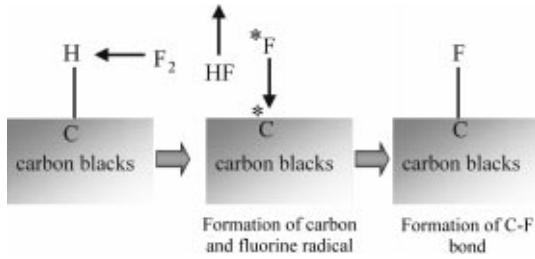


Fig. 4. Suggested reaction mechanism of fluorination.

자들이 자유로이 재배열하여 새로운 전도성 네트워크를 형성하는 것이 용이해지기 때문에 사료되며,⁷ 이 같은 이유는 카본블랙은 비표면적이 큰 미분체로서 다른 물질과의 친화력 보다는 카본블랙 입자간의 응집현상을 일으키려는 현상이 강하기 때문이다.¹⁸ 따라서 불소처리된 카본블랙의 특성을 이용하여 카본블랙/HDPE 컴파운드의 NTC 현상을 제거하기 위하여 카본블랙을 불소처리 하였으며 이때 카본블랙 표면에 불소기가 도입 되는 메커니즘을 Fig. 4에 나타내었다.

불소처리된 카본블랙의 광능기변화를 확인하기 위하여 FT-IR을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 3450 cm^{-1} 부근의 peak는 카본블랙 표면의 hydroxylic group과 흡착된 물에 의해 생성된 OH group에 의한 것으로 사료되며, 불소처리 전의 카본블랙에서는 찾아볼 수 없었던 C-F의 피크가 $1400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 관찰되었다. 또한, 불소가스의 처리압력이 커짐에 따라 C-F 피크의 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 불소처리에 의해 효과적으로 카본블랙 표면에 불소기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

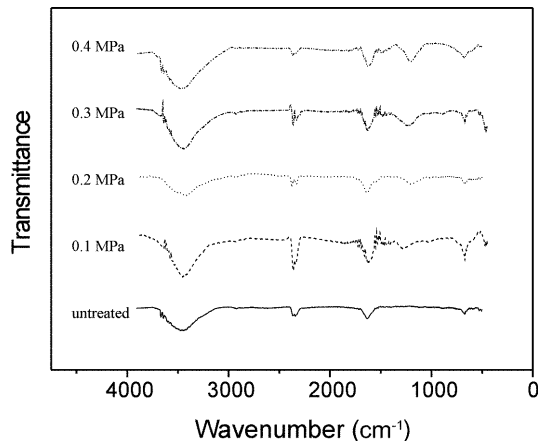


Fig. 5. FT-IR spectra of the fluorinated carbon blacks.

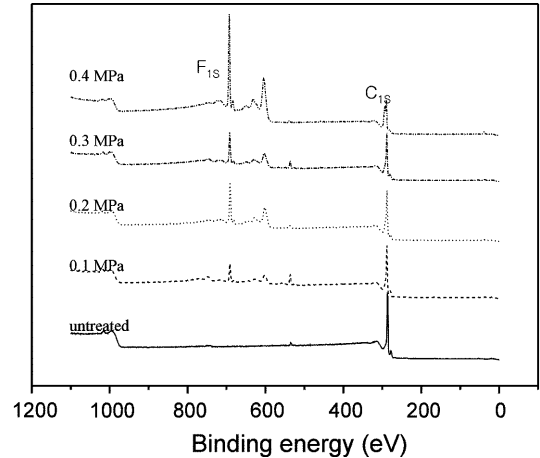


Fig. 6. XPS survey spectra of the fluorinated carbon blacks.

XPS 분석. Fig. 6은 미처리 카본블랙과 불소처리한 카본블랙 표면을 XPS 분석한 결과이다. 미처리 카본블랙은 대부분 탄소원자로 구성되어 있어서 결합에너지 285 eV 부근에서 커다란 C_{1s} 가 나타났으며, 결합에너지 687 eV 부근의 F_{1s} 의 세기는 나타나지 않았다. 반면, 불소처리 된 카본블랙은 결합에너지 687 eV 부근에서의 F_{1s} 가 발견되었으며, 처리되는 불소가스의 압력이 증가함에 따라 그 세기가 커짐을 확인할 수 있었다. 이를 통해 불소가스로 표면을 개질하는 direct fluorination이 카본블랙 표면에 불소광능기 도입에 효과적인 방법임을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 불소처리된 카본블랙의 XPS 분석 결과를 C_{1s} 와 O_{1s} 의 피크로 각각 나누어서 비교한 XPS 결과이다. Fig. 7의 (a)는 C_{1s} 에 대한 XPS 결과로서 불소처리된 카본블랙의 C_{1s} 의 세기가 미처리 카본블랙의 C_{1s} 의 세기보다 감소함을 보였으며, 이에 상대적으로 Fig. 7의 (b)는 F_{1s} 에 대한 XPS 결과로서 불소처리된 카본블랙의 F_{1s} 의 세기가 미처리 카본블랙의 F_{1s} 의 세기보다 증가함을 보였다. 이처럼 Fig. 6과 7에서 살펴 본 C_{1s} 의 세기의 감소와 F_{1s} 의 세기 증가는 카본블랙의 표면이 불소처리로 인해 Fig. 4에 나타낸 것처럼 C-C 결합이 C-F 결합으로 치환되기 때문으로 사료되며, 불소가스의 압력이 증가할수록 그 치환정도가 더 커짐을 확인할 수 있었다.

불소처리에 따른 표면자유 에너지의 변화. 불소처리에 따른 카본블랙의 표면자유에너지 변화를 접촉각 측정을 통하여 관찰하였는데, 카본블랙과 같은 미분체

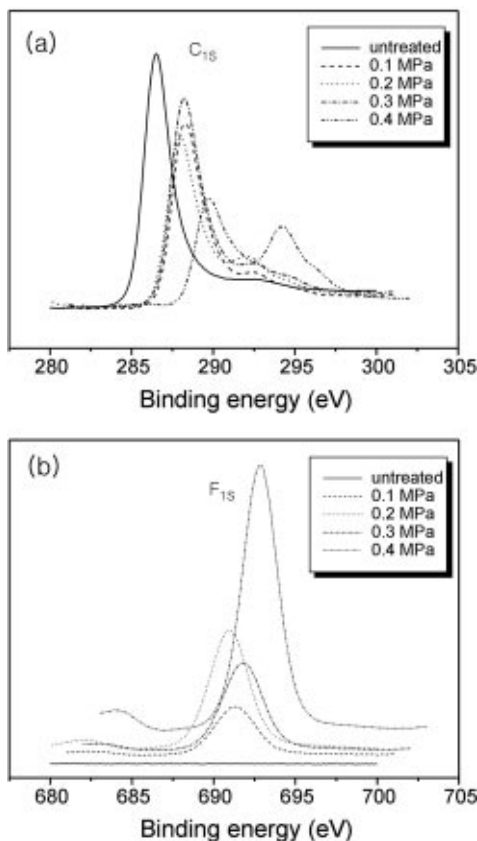


Fig. 7. C_{1s} and O_{1s} XPS spectra of the fluorinated carbon blacks; (a) C_{1s} (b) O_{1s}.

는 다른 상과 경계를 이루고 있는 부분이 곧 그 입자의 표면이 되며, 젖음액을 이용하여 구한 표면자유에너지 값은 카본블랙 입자간의 인력성으로 간주될 수 있다.¹⁸ 따라서, 미분체의 표면자유에너지는 입자의 대표적 인 물성 가운데 하나인 응집성(agglomeration)에 큰 영향을 주며, 이외에도 흡착, 용해, 소결, 집착, 코팅, 염색 그리고 젖음현상과 관련하여 중요한 변수가 된다.⁸ 이러한 표면자유에너지, 표면장력, 접촉각에 관하여는 1960년대 초반에 Fowkes²⁹가 표면자유에너지의 개념을 보고하였으며, 이는 아래의 식 (2)와 같이 비극성 요소(γ^L)와 극성 요소(γ^{SP})로 나눌 수 있다.

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

여기서, γ 는 표면자유에너지, γ^L 은 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며, γ^{SP} 는 물리적 상호작용에서의 극성 요소를 나타낸다.

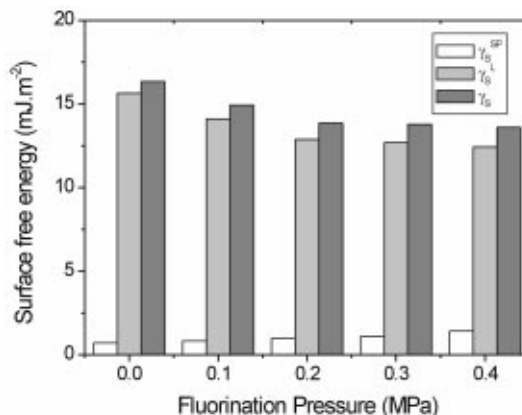


Fig. 8. Surface free energies of the fluorinated carbon blacks as a function of fluorination pressure.

고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때, Wu²⁶는 조화평균식을 이용하여 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (3)을 유도하였으며, 본 연구에서는 이를 이용하여 표면자유에너지를 측정하였다.²⁹

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^L \cdot \gamma_L^L}{\gamma_S^L \cdot \gamma_L^L} + \frac{4\gamma_S^{SP} \cdot \gamma_L^{SP}}{\gamma_S^{SP} \cdot \gamma_L^{SP}} \quad (3)$$

여기서, 아래첨자 L 은 액체를 S 는 고체를 나타낸다.

따라서, 식 (3)에 따라 두 가지 액체에 대하여 식을 연립하여 풀면 추정하고자 하는 고체의 표면자유에너지(γ_s)와 극성(γ_s^{SP}), 비극성(γ_s^L) 값을 구할 수 있다.

Fig. 8은 미처리 카본블랙과 불소처리한 카본블랙 표면을 두 가지 젖음 액을 사용하여 접촉각을 측정하고 이로부터 구한 카본블랙의 표면자유에너지를 나타낸 결과이다. 불소가스의 처리압력이 증가할수록, 즉 카본블랙에 불소의 함량이 증가할수록 표면자유에너지가 감소함을 확인 할 수 있었다.

불소처리에 따른 PTC 특성변화. 0.1-0.4 MPa로 불소처리된 카본블랙을 각각 30 wt%의 함량으로 HDPE와 용융 혼합하여 컴파운드를 제조한 후 온도에 따른 비저항값의 변화를 측정한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 불소가 다량으로 함유된 카본블랙을 사용할수록, 즉 처리한 불소가스의 압력이 증가할수록 카본블랙/HDPE 컴파운드의 NTC 현상이 사라짐을 확인하였다. 이는 카본블랙 표면에 불소기가 효과적으로 도입되어 표면자유에너지가 감소하게 되고, 이로 인해 수지로 사용된 HDPE의 용융점 이후에 재결합을 가져오는 카본블랙

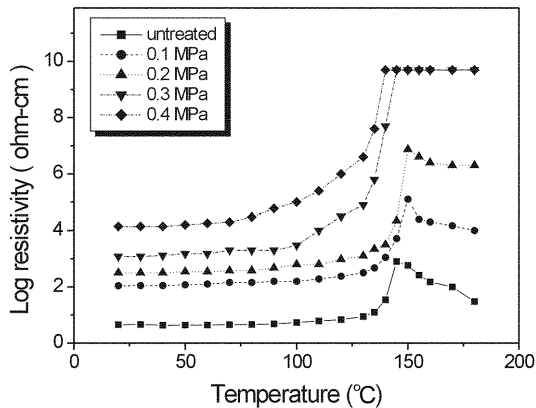


Fig. 9. PTC curves of the CB/HDPE as a function of temperature.

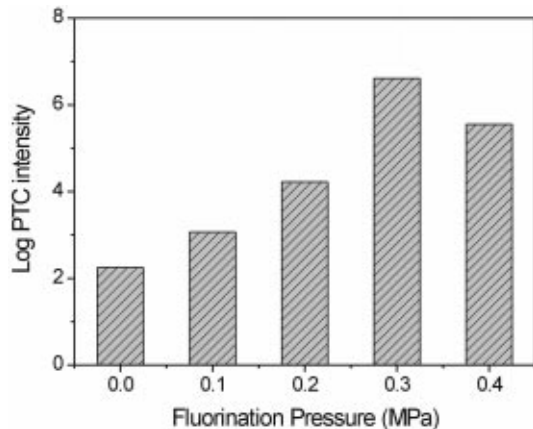


Fig. 10. PTC intensity of the CB/HDPE compounds as a function of fluorination pressure.

간의 상호인력을 감소시키는 역할을 하게 되어 새로운 전도성 네트워크의 형성을 방해하기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다.^{18,24}

Fig. 10은 Fig. 9에서 구한 온도에 따른 컴파운드의 비저항값을 이용하여 측정한 각각의 PTC 세기를 나타낸 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 불소처리 압력이 증가할수록 PTC 세기가 증가함을 볼 수 있었다. 이는 이미 보고된 바와 같이 컴파운드 내에서 수지와 전도성 충전제간의 결합력이 감소하면 온도에 의한 비저항값의 증가 폭이 커지게 되고, 이로 인해 PTC 세기는 증가하게 된다.⁸ 이러한 결과가 나타나는 이유는 수지의 용점에서 나타나는 최대 비저항값은 수지의 팽창으로 카본블랙 간의 거리를 멀게 하여 나타나는 결과로서 계면 결합력이 감소하면 수지와 카본블랙 간의 분리가 용

이해져 비저항의 증가폭이 커질 것이기 때문이다. 따라서 불소처리로 인해 카본블랙의 표면자유에너지가 감소하게 되고 이로 인해 수지인 HDPE와의 계면 결합력이 약해지면서 최대 비저항값이 증가하여 높은 PTC 세기를 나타내는 것으로 판단된다.

그러나 불소가스의 처리압력을 0.4 MPa로 한 카본블랙을 함유한 컴파운드의 경우에는 오히려 PTC 세기가 감소하였다. 이는 불소 고유의 특성인 절연성으로 인해 카본블랙을 불소처리 할 경우 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 모든 불소처리된 카본블랙을 사용한 컴파운드는 상온 비저항값의 증가를 보이는데 0.4 MPa로 카본블랙을 불소처리하는 경우에는 과량의 불소가 카본블랙 표면에 도입되게 되고, 이로 인해 상온 비저항값의 증가가 큰 폭으로 일어나 상대적으로 PTC 세기는 감소하게 된다고 하겠다.^{24,25} 따라서 PTC 소자의 난점인 NTC 현상을 제거하고 향상된 PTC 세기를 나타내는 최적조건은 본 연구에서 불소처리 압력을 0.3 MPa로 한 경우임을 알 수 있었다.

결 론

HDPE 수지에 카본블랙의 함량을 달리하여 컴파운드를 제조한 후 PTC 세기가 가장 크게 나타나는 최적의 카본블랙의 함량을 알아보고, 이를 기준으로 카본블랙을 불소처리 하고 HDPE와 용융 혼합하여 제조한 PTC 컴파운드의 PTC 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

카본블랙의 함량이 증가하여 컴파운드 내에서 상대적인 비표면적이 증가하면 전자의 tunneling 현상이 활발하게 일어남으로써 상온 비저항값과 최대 비저항값이 모두 감소한 반면에, 함량이 작아지면 비저항값이 커짐을 알 수 있었으며, 이 값을 이용해 얻은 PTC 세기는 카본블랙의 함량비가 30 wt%일 때 가장 큰 값을 나타내었다.

불소처리된 카본블랙의 표면특성 변화는 FT-IR, XPS 그리고 접촉각 측정을 통하여 확인하였으며, 불소처리된 카본블랙은 1400-1000 cm^{-1} 영역에서 C-F 피크를 나타내며, 불소처리 압력이 증가할수록 C-F 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 접촉각 측정을 통해 카본블랙 표면에 불소기가 증가하면 이로 인해 카본블랙의 표면자유에너지가 감소함을 확인할 수 있었다.

불소처리한 카본블랙을 이용하여 제조한 카본블랙/HDPE 컴파운드는 PTC 소자의 문제점인 NTC 현상이 제거되었는데, 이는 불소처리로 카본블랙의 표면자유에너지가 감소하게 되고 이로 인해 수지의 용융점 이후 카본블랙 간의 재결합이 방해받기 때문이라 관찰된다.

인 용 문 헌

1. Norman, R.H. *Conductive Rubber and Plastics*; Elsevier: Amsterdam, 1970.
2. Carmona, F.; Mouney, C. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 1322.
3. Harpaz, M.; Narkis, M. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 1415.
4. Doh, C. H.; Moon, S. I.; Kim, W. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, 17, 861.
5. Donnet, J. B.; Bansal, R. C.; Wang, M. J. *Carbon Black*; Marcel Dekker: New York, 1993.
6. Choi, S. S.; Kim, I. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, 19, 174.
7. Yang, G. *Polym. Compo.* **1997**, 18, 484.
8. Park, S. J.; Kim, H. C.; Kim, H. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 255, 145.
9. Sircar, A. K.; Wells, J. L. *Polym. Eng. Sci.* **1981**, 21, 809.
10. Wessling, B. *Polym. Eng. Sci.* **1991**, 31, 1200.
11. Yacubowicz, J.; Narkis, M.; Benguigui, L. *Polym. Eng. Sci.* **1990**, 30, 459.
12. Chen, X. B.; Devaux, J.; Issi, J-P.; Billaud, D. *Polym. Eng. Sci.* **1995**, 35, 637.
13. Bueche, F. *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 532.
14. Narkis, M.; Vaxman, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 1639.
15. Park, S. J.; Jin, J. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 242, 174.
16. Park, S. J.; Kim, J. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 232, 311.
17. Park, S. J. In *Interfacial Forces and Fields: Theory and Application*; Hsu, J. P., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1999.
18. Park, S. J.; Kim, J. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 244, 336.
19. Wu, G. Z.; Zhang, C.; Miura, T. D. S.; Asai, S. G.; Sumita, M. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 80, 1063.
20. Watanabe, N.; Nakajima, T.; Touhara, H. *Graphite Fluorides*; Elsevier: Amsterdam, 1998.
21. Chong, Y. B.; Ohara, H. *J. Fluorine Chem.* **1992**, 57, 169.
22. Takasima, M.; Fukami, S.; Nosaka, Y.; Unish, T. *J. Fluorine Chem.* **1992**, 57, 131.
23. Panev, A. G.; Gruber, V.; Fripiat, J. J. *J. Catal.* **1997**, 168, 321.
24. Hayes, L. J. *J. Fluorine Chem.* 1976, 8, 69.
25. Bismarck, A.; Tahhan, R.; Springer, J.; Schuls, A.; Klapötke, T. M.; Zell, H.; Michaeli, W. *J. Fluorine Chem.* **1997**, 84, 127.
26. Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*; Marcel Dekker: New York, 1982.
27. van Oss, C. J. *Interfacial Forces in Aqueous Media*; Marcel Dekker: New York, 1994.
28. Yi, X.; Wu, G.; Pan, Y. *Polym. Intern.* **1997**, 44, 117.
29. Fowkes, F. M. In *Physico-Chemical Aspects of Polymer Surfaces*; Mittal, K. L., Ed.; Plenum: New York, 1983.