

論文

나노구조 카본블랙/HDPE 복합재료의 전기적 특성: 전자선 조사에 의한 PTC 특성변화

박수진^{*,}, 송수완^{*}, 서민강^{*}, 이재락^{*}

Electrical Properties of Nanostructured Carbon Black-filled HDPE Composites: Effect of Electron Beam Irradiation on PTC Characteristics

Soo-Jin Park^{*,}, Su-Wan Song^{*}, Min-Kang Seo^{*}, and Jae-Rock Lee^{*}

ABSTRACT

In this paper, electrical properties of nanostructured carbon blacks (CB)-filled high density polyethylene (HDPE) composites were investigated as a function of temperature, which were prepared by the conventional melt-mixing method. The composites were irradiated with electron beam in a dosage of 30~150 kGy to enhance an electronical reproducibility and to reduce a negative temperature coefficient (NTC) phenomenon. And, gel contents (%) of irradiated CB/HDPE composites were estimated by solvent extraction method. From the experimental results, the positive temperature coefficient (PTC) intensity of the composites was strongly depended on the CB content and particle size. And, the increase of gel contents (%) and disappearance of NTC behavior of the composites were identified at a dosage of 60 kGy. It was also found that the electron beam irradiation made an improvement of electrical reproducibility of the composites. This result was probably due to the reduction of the freedom of CB movement at above the melting temperature of the polymer crystalline, resulting in increasing the crosslinking structure of the composites.

초 록

본 연구에서는 나노구조를 갖는 카본블랙이 충전된 CB/HDPE 복합재료를 용융 혼합법으로 제조한 후 온도변화에 따른 전기적 특성을 고찰하였다. 복합재료의 전기적 재현성 향상과 negative temperature coefficient (NTC) 현상의 제거를 위하여 전자선을 30~150 kGy로 조사하였으며, 조사된 복합재료의 가교함량 분석은 용매 추출법을 이용하였다. 실험결과, CB/HDPE 복합재료의 PTC 세기는 카본블랙의 함량과 입자크기에 크게 영향을 받으며, 가교함량의 급격한 증가에 따른 NTC 현상의 제거는 전자선 흡수선량이 60 kGy일 때였다. 또한 전자선 조사를 통하여 전기적 재현성이 향상되었는데, 이는 복합재료의 가교도 증가에 따른 수지의 용융온도 근처에서의 카본블랙 유동성의 감소 때문이라 사료된다.

1. 서 론

전도성 고분자의 개발은 높은 전도성을 갖지만 재료의 한계성 때문에 금속의 특성만으로 사용이 어려운 분야, 고

분자의 전도성이 필요한 분야, 그리고 금속과 고분자의 물성이 함께 필요한 분야 등에서 주요 관심의 대상이 되어 왔다[1]. 이로 인해, 고분자 자체에 전도성을 부여하려는 전도성 고분자 합성에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔

*+ 한국화학연구원 화학소재연구부, 교신저자(E-mail:psjin@kriect.re.kr)

* 한국화학연구원 화학소재연구부

며, 소재의 전도성 향상 및 그 조절에는 어느 정도 성과를 보여왔다. 그러나, 고분자 물질의 중요한 물성인 대기중의 안정성, 가공의 용이성, 기타 물리적인 물성의 취약함과 대규모 생산이 난해하여 아직까지는 공업화가 어려운 실정이다[2-4]. 따라서, 고분자 재료에 여러 가지 전도성 충전제를 첨가하여 전도성 복합재료를 제조하는 방법이 대두되었으며, 전도성 충전제로 카본블랙, 카본파이버, 그래파이트, 금속 분말 등을 사용하였다. 그 중 카본블랙이 충전된 전도성 복합재료는 항온가열기, 열센서, 레지스터, 파전류 조정기 및 저전력 회로 보호기 등 많은 분야에서 사용되고 있으며, 현재 그 사용량이 꾸준히 증가하고 있다[5-10].

1945년에 Frydman이 충전제가 첨가된 전도성 복합재료에서 positive temperature coefficient (PTC)현상과 negative temperature coefficient (NTC) 현상을 처음 발견한 이래로 PTC 소자의 제조 방법과 소자 내에서의 전자이동 과정에 대한 연구가 계속되고 있다[11]. PTC 현상이란 충전제가 첨가된 전도성 복합재료를 승온시켜 주면 수지의 용융점 부근에서 전기저항이 급격히 증가하는 특성을 말하며, NTC 현상이란 PTC와는 반대로 수지의 용융점을 지나 온도가 계속 상승하여도 전기저항이 감소하는 특성을 말한다[12-14].

일반적으로 충전제가 첨가된 고분자 복합재료의 PTC 현상은 고분자와 충전제의 서로 다른 열팽창계수의 차이로 설명된다. 카본블랙에 비하여 매우 큰 열팽창계수를 갖는 고분자는 용융온도 근처에서 급격한 부피팽창을 보이고, 이로 인하여 복합재료 내에서 충전제의 상대적인 부피분율이 감소하고 전도성 충전입자인 카본블랙 입자의 간격이 커져 카본블랙 간의 전도 네트워크를 파괴함으로써 전자의 이동을 방해하여 일어난다[15-17]. 반면, 수지의 용융점 이후 나타나는 NTC 현상은 수지의 결정용융이 진행됨에 따라 유동성을 가진 카본블랙 입자들이 자유로이 재배열하여 새로운 전도성 네트워크를 형성하게 됨으로써 전자들의 이동통로가 증가하게 되고, 이로 인하여 저항값이 낮아지는 것으로 설명된다[18-20].

카본블랙을 충전하여 제조된 PTC소자는 다방면에서 사용되고 있지만, 주로 온도가 증가할수록 저항이 커지는 현상을 이용하여 전자 제품의 파전류 보호용 퓨즈로의 사용이 증가하고 있다[11]. 따라서, 전기적 재현성과 NTC 현상은 우수한 PTC 소자의 평가 기준이 되며, 이와 같은 이유로 전기적 재현성을 증가시키고 NTC 현상을 제거하기 위하여 PTC 소자를 물리적 또는 화학적으로 가교시켜 수지의 용융점 부근에서 카본블랙의 유동성을 감소시키기 위한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다[21-23].

PTC 소자를 가교시키는 방법에는 흔히 전자빔에 의한 물리적인 방법과 peroxide나 vinyl triethoxy 등을 고분자 결합 사이에 첨가하여 결합시키는 화학적인 방법이 있다[24]. 이중 전자선 가교법은 전자선 조사를 통해 고분자 물

질을 가교시키는 방법으로, 전자선 가속기의 투자설비가 다른 공정시설에 비하여 상대적으로 고가이나 높은 에너지를 가진 전자선을 고분자에 조사시킴으로써 가교공정이 순간적으로 일어나 조업시간이 짧아 경제성이 좋고, 화학 가교법에서 볼 수 있는 수분의 침투가 전혀 없으며, 전 가교 조업이 상온에서 이루어지는 등 이상적인 가교 공정으로 오래 전부터 연구되어 왔다[25]. 또한, 전자선 조사를 통해 가교된 수지는 저온과 고온에서 우수한 기계적 특성, 매우 높은 내화학성, 내열성 등의 물성을 나타내어 절연케이블, 자동차 내장재용 부품, 열수축 튜브 등 다양한 분야에서 그 사용범위를 넓혀가고 있다[26].

일반적으로 전자선 가속기 (electron accelerator)에 의해 방출된 전자선은 고분자 제품을 투과함으로써 고분자 분자 구조에 라디칼을 형성시키며, 이들 라디칼들의 결합으로 상온에서 망상구조를 형성하게 되는 것으로 알려져 있다[27,28]. 따라서 이 같은 전자선 조사를 이용함으로써 CB/HDPE 복합재료를 효과적으로 가교시킬 수 있을 것이며, NTC 현상의 원인이 되는 카본블랙의 유동성을 줄여 PTC 소자의 전기적 특성에 영향을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 최적의 함량과 입자크기를 가지는 카본블랙을 사용하여 제조한 CB/HDPE 복합재료에 전자선의 흡수선량을 달리하여 조사한 다음, 이에 따른 복합재료의 가교도와 PTC/NTC 현상을 고찰하고, 전자선 처리가 전기적 재현성의 변화에 미치는 영향에 관하여 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용된 고분자 재료로는 (주)현대 석유화학 (Hyundai Petrochemical Co.)의 고밀도 폴리에틸렌 HDPE (용융지수 (MI) = 7.00 g/min, 밀도 (D) = 0.964 g/cc, 용점 (T_m) = 133°C)을 사용하였으며, 전도성 충전제로 사용한 카본블랙은 입자크기가 서로 다른 (주)코리아 카본블랙과 Columbia Chem. Co.의 카본블랙을 사용하였다. 사용한 카본블랙의 물성을 Table 1에 나타내었다.

2.2 시편 제조

사용한 카본블랙은 수분 및 잔류 용매를 제거하기 위하여 수지와 혼합하기 전에 70°C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 주었다. HDPE에 카본블랙의 함량을 각각 10, 20, 30 그리고 40 wt%의 비율로 하여 기계적으로 충분히 혼합시킨 후, 미리 가열된 internal mixer를 이용하여 각각 180°C, 60 rpm의 조건으로 20분 동안 용융 혼합하였다. 혼합한 시

Table 1 Characteristics of Carbon Blacks Used

Carbon-black	Average particle size(nm)	DBP apsorbtion (cc/100g)	Specific surface area(m ² /g)
HIBLACK41Y	19	130	150
HIBLACK420B	24	153	88
HIBLACK5L	35	73	68
HIBLACK150B	45	122	41
HIBLACK170	58	80	23
Raven420	86	75	28
Raven410	101	68	26

로는 시편 제작을 위해 hot-press를 이용하여 두께 0.5 mm 정도의 시트 상으로 압축 성형하였다.

2.3 전기 저항 측정

CB/HDPE 복합재료의 전기 저항 측정을 위해 금속박을 시트의 양면에 붙인 후 hot-press를 이용하여 180℃의 온도에서 압력을 가하여 금속박과 복합재료의 총 두께가 0.5 mm 가 되도록 시편을 제작하였다. 제작된 시편을 지름 1.5 cm의 원형으로 자르고 저항 측정이 가능하도록 구리선을 전도성 접착제를 사용하여 시편의 양면에 붙여주고 digital multimeter를 연결한 후 온도 조절이 가능한 오븐 안에 넣어 2℃/min의 승온 속도로 온도에 따른 시편의 저항 변화를 측정하였다.

PTC 세기는 우수한 PTC 소자를 평가하는 기준이 되며, 이는 비저항 비를 통하여 얻을 수 있다. 비저항 비가 클수록, 즉 식 (1)에서와 같이 최대 비저항값 (ρ_{max})을 상온 비저항값 (ρ_{RT})으로 나누어 준 값이 클수록 우수한 PTC 소자라 할 수 있다[29].

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

2.4 전자선 조사

제조한 CB/HDPE 복합재료에 흡수선량을 각각 30, 60, 90, 120, 그리고 150 kGy으로 변화하면서 전자선을 조사하였다. 여기서 사용한 단위인 kGy은 물체에 방사선이 얼마나 흡수 되었는가를 나타내는 흡수선량의 단위이다. 전자선 가속기는 (주)삼성의 ELV-4를 사용하였으며, 시편의 이동속도는 2 m/min, 빔에너지는 1.0 MeV로 고정하였다. 사용한 전자선 조사장치의 계략도를 Fig. 1에 나타내었다.

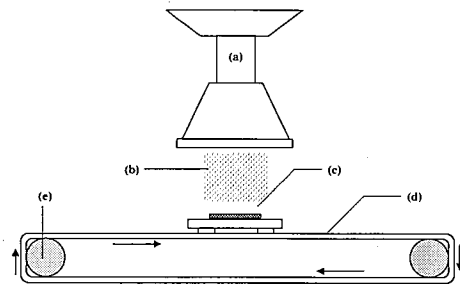


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for cross-linking of polymer: (a)Electron beam accelerator, (b)Electron-beam, (c)Irradiating sample, (d)Conveyer, (e)Motor.

2.5 가교도 측정

전자선으로 조사된 시편의 가교 함량 (%)을 ASTM D2765을 이용하여 자일렌 용매 추출법으로 분석하였다. 1 mm×1 mm×1 mm의 크기로 가교된 시편을 자른 후 무게 약 0.300±0.015 g의 시편을 120 mesh stainless steel망을 이용하여 약 40 mm의 장방형으로 둘러쌌다. 위의 시편을 1%의 산화방지제와 350 ml의 자일렌이 담겨있는 500 ml round-flask에 넣고 120℃의 온도로 12시간 동안 추출한 다음, 100℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하여 무게를 측정하고 이에 따른 가교 함량을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 카본블랙의 함량에 따른 PTC 세기

카본블랙 함량에 따른 PTC 세기의 변화를 알아보기 위하여 우선 입자크기가 86 nm인 카본블랙의 함량을 각각 10, 20, 30 그리고 40 wt%의 비율로 HDPE 와 혼합하여 복합재료를 제조하였다. 제조한 복합재료의 온도에 따른 저항값의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 수지의 용융온도 영역과 동일한 130-150℃를 지나면서 전기저항이 급격히 증가하는 PTC 현상을 나타내었으며, 용융온도 이후에는 NTC 현상이 나타남을 확인할 수 있었다. 또한, 사용한 카본블랙은 입자크기가 커 상대적으로 비표면적이 작고 이로 인하여 비교적 높은 저항값을 가지나, 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 상온 비저항값과 최대 비저항값은 감소하였는데, 이는 복합재료내의 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 카본블랙간의 전도 네트워크가 증가하여 전자의 이동이 원활해졌기 때문으로 사료된다.

Fig. 2에서 구한 각 시편의 온도에 따른 비저항값을 이용하여 카본블랙 함량에 따른 복합재료의 상온 비저항값과 최대 비저항값, 그리고 이것을 이용해 구한 PTC 세기를 Fig. 3에 나타내었다. 카본블랙이 10 wt% 함유되었을 때

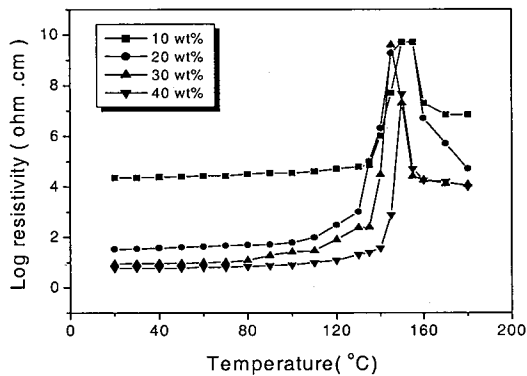


Fig. 2 PTC curves of CB/HDPE composites as a function of carbon black content.

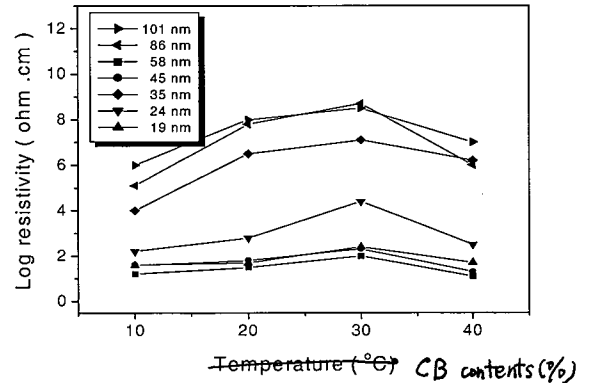


Fig. 4 PTC intensity of CB/HDPE composites as a function of carbon black content and particle size.

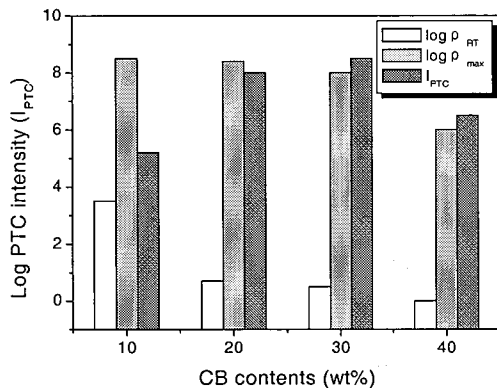


Fig. 3 PTC intensity of CB/HDPE composite as a function of carbon black content.

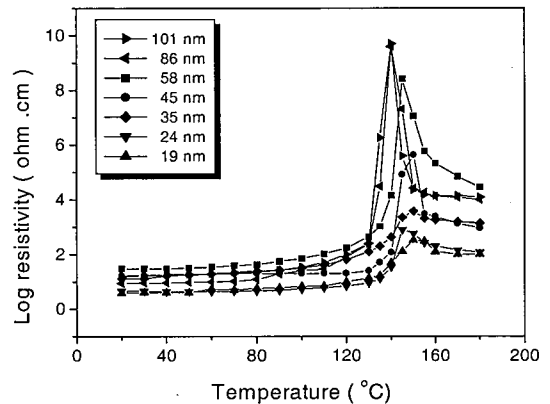


Fig. 5 PTC curves of CB/HDPE composites as a function of carbon black particle size.

최대 비저항값이 가장 컸지만 상온 비저항값의 증가로 인해 PTC 세기가 작아졌으며, 카본블랙의 함량이 40 wt%인 경우는 가장 낮은 상온 비저항값을 갖지만 최대 비저항값 또한 낮게 나타나 작은 PTC 세기를 나타내었다. 상온 비저항값과 최대 비저항값의 차이로 인해 가장 큰 PTC 세기를 나타낸 것은 HDPE 고분자에 카본블랙이 30 wt% 함유된 경우였다.

Fig. 4는 사용한 모든 카본블랙의 함량에 따른 PTC세기의 변화를 나타낸 것이다. 입자 크기와 관계없이 30 wt%의 경우에 가장 높은 PTC 세기를 공통적으로 나타내었는데 이는 Figs. 2와 3을 통해서 알 수 있는 것과 같이 카본블랙이 30 wt% 함유된 경우가 가장 높은 최대 비저항값과 상온 비저항값의 차이를 나타내기 때문이다. 위의 결과를 토대로 본 연구에서는 이후 제작되는 모든 시편의 카본블랙 함량비를 30 wt%로 고정하였다.

3.2 입자크기에 따른 PTC 세기 변화

일정한 함량을 가지는 카본블랙의 입자크기에 따른 PTC 세기의 변화를 알아보기 위하여 서로 다른 입자크기를 가지는 카본블랙을 사용하여 제조한 CB/HDPE 복합재료의 온도에 따른 비저항값의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 입자크기와 이에 따른 비표면적이 상온 비저항값과 최대 비저항값에 큰 영향을 주었다. 입자크기가 가장 큰 카본블랙은 가장 큰 상온 비저항값과 최대 비저항값을 나타내었고, 이에 비해 입자크기가 가장 작은 카본블랙의 경우에는 상온 비저항값과 최대 비저항값 모두 작은 값을 나타내었다. 이는 입자크기가 큰 카본블랙을 사용할수록 복합재료 내에서 카본블랙의 비표면적이 감소하여 카본블랙간의 전도 네트워크가 감소하고, 이로 인해 저항값이 증가하기 때문이라 사료된다. 이러한 현상은 상온

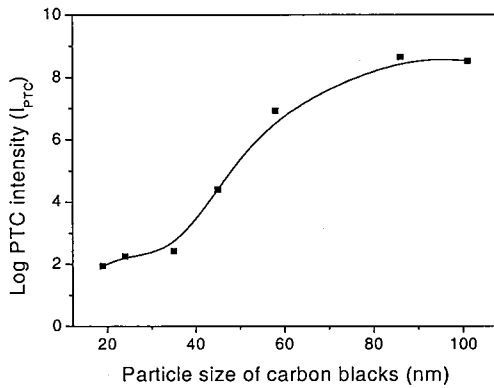


Fig. 6 PTC intensity of CB/HDPE composites as a function of carbon black particle size.

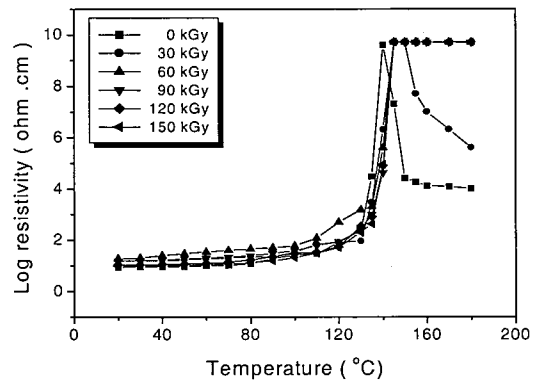


Fig. 8 PTC curves of CB/HDPE composites as a function of irradiation dose.

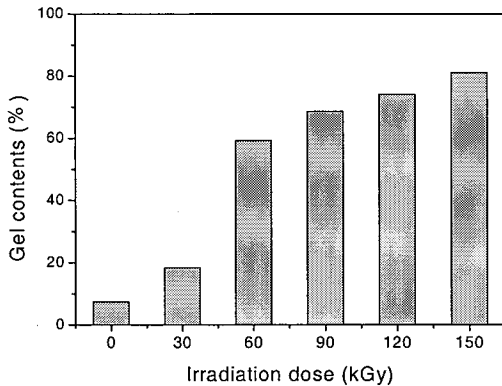


Fig. 7 Gel contents (%) of CB/HDPE composites as a function of irradiation dose.

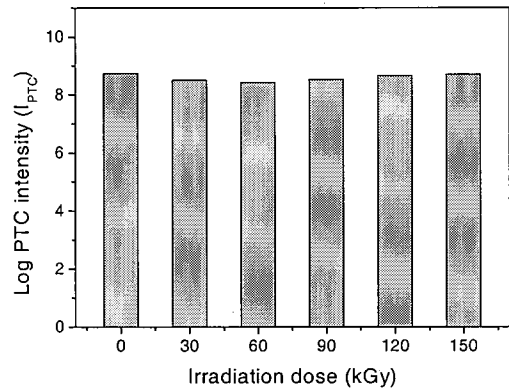


Fig. 9 PTC intensity of CB/HDPE composites as a function of irradiation dose.

비저항값 보다 최대 비저항값에서 크게 나타나는데, 이는 최대 저항값이 나타나는 수지의 용융점에서 카본블랙간의 전도 네트워크 파괴가 입자크기가 큰 카본블랙 일수록 비표면적이 감소하여 더욱 용이해지기 때문이라 사료된다.

Fig. 6은 카본블랙 입자크기에 따른 PTC 세기 (I_{PTC})를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이, 최대 비저항값이 가장 큰 경우는 입자크기가 가장 큰 카본블랙 이었으나 상온 비저항값 또한 증가하여, 이들 간의 차이가 86 nm의 입자크기를 갖는 카본블랙을 사용하였을 경우보다 작았다. 따라서, 가장 큰 PTC 세기를 나타낸 복합재료는 입자크기가 86 nm인 카본블랙을 사용하였을 경우였다.

3.3 전자선에 조사에 따른 PTC현상의 변화

CB/HDPE 복합재료는 수지의 용융온도를 지나면서 PTC 소자의 문제점인 NTC 현상이 나타난다. 이처럼 NTC 현상

이 크게 나타나는 이유는 수지의 결정용융이 진행됨에 따라 카본블랙 입자들이 자유로이 재배열하여 새로운 전도성 네트워크를 형성하는 것이 용이하기 때문이다[20,21]. 따라서 이러한 NTC 현상을 제거하기 위하여 전자선을 조사하여 HDPE수지의 가교도를 향상시키고자 하였다.

Fig. 7은 CB/HDPE 복합재료에 흡수선량을 달리하여 전자선을 조사한 후, 이에 따른 복합재료의 가교함량 (%)을 분석한 결과를 나타낸 것이다. 전자선이 조사되지 않은 시편에서는 10% 이하의 가교 함량을 나타내었지만 전자선의 흡수선량이 증가할수록 가교함량이 증가하였으며, 흡수선량이 150 kGy일 때 최대 80% 이상의 가교함량을 나타내었다.

Fig. 8은 전자선 흡수선량에 따른 CB/HDPE 복합재료의 PTC 거동을 나타낸 것으로서, 흡수선량이 증가함에 따라 NTC 현상이 사라짐을 확인하였다. 즉, 전자선을 조사하지

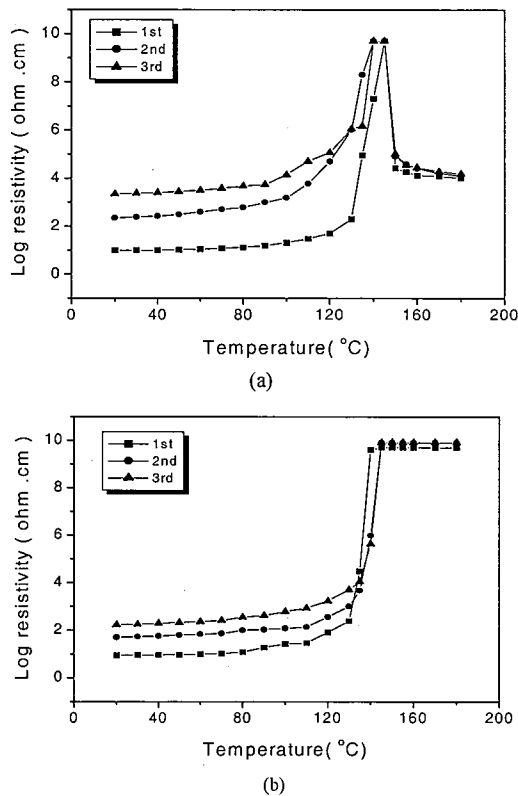


Fig. 10 Electrical reproducibility of CB/HDPE composites; (a) Unirradiated, (b) 60 kGy irradiation.

않았을 때와 30 kGy일 때는 NTC 현상이 나타났지만, 60 kGy 이상 조사하면 NTC 현상이 제거됨을 알 수 있었다.

Figs. 7과 8을 비교한 결과, 가교함량이 크게 증가하는 지점과 NTC 현상이 제거되는 전자선 흡수선량이 60 kGy로 동일하였으며, 따라서 복합재료의 가교가 NTC 현상 제거에 큰 영향을 미침을 확인하였다.

Fig. 9는 전자선 조사에 따른 PTC 세기의 변화를 나타낸 것으로서, 결과에서 알 수 있듯이 흡수선량을 달리하여 조사하여도 복합재료 고유의 PTC 세기에는 거의 영향을 주지 않았다. 이는 전자선 조사 방법이 복합재료 내의 카본블랙간의 전도 네트워크에는 영향이 적고 수지인 HDPE만을 가교시켜 망상구조를 형성하는 물리적인 가교법이기 때문이라 사료된다[27,28].

Fig. 10은 전자선 조사 유무에 따른 CB/HDPE 복합재료의 재현성을 비교한 결과이다. (a)는 카본블랙의 함량을 30 wt%, 입자크기를 86 nm로 하여 제조한 시편에 전자선을 조사하지 않고 20~180°C의 범위에서 3회에 걸쳐 재현성을 측정한 것으로서, 큰 NTC 현상과 낮은 재현성을 나타내어

PTC 소자로서의 문제점을 나타내었다. 이는 PTC 소자내의 카본블랙이 수지의 용융점을 지나면서 재배열하여 NTC 현상을 보인 후 온도가 내려가 수지가 경화하는 과정에서 원래의 고른 분산상태로 돌아가지 못하고 응집되어 상온에서의 저항값을 높이고 낮은 재현성을 나타낸다고 사료된다. (b)는 동일한 조건으로 시편을 제작한 후 60 kGy의 흡수선량으로 전자선을 조사한 시편의 재현성을 나타낸 것으로서, NTC 현상이 제거됨과 동시에 (a)시편의 경우보다 높은 재현성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 전자선 조사로 인하여 CB/HDPE 복합재료가 효과적으로 가교되어 수지내에서 분자들이 망상구조를 형성하고, 이것이 수지의 용융점 근처에서 카본블랙의 유동성을 줄여주었기 때문이라 사료된다.

4. 결 론

CB/HDPE 복합재료의 PTC 세기는 카본블랙의 함량과 입자크기에 크게 영향 받음을 알 수 있었으며, 카본블랙의 함량비 30 wt%, 입자크기가 86 nm의 경우 가장 큰 PTC 세기를 나타내었다. NTC 현상의 제거와 전기적 재현성 향상을 위하여 CB/HDPE 복합재료에 전자선을 흡수선량 30~150 kGy로 하여 조사한 결과, 흡수선량이 60 kGy 이상일 때 복합재료의 가교도가 크게 증가하여 NTC 현상이 제거됨을 확인하였다. 또한, 전자선 조사에 따른 CB/HDPE 복합재료의 PTC 세기 변화를 관찰하였는데, 흡수선량이 증가하여도 복합재료 고유의 PTC 세기가 유지됨을 확인하였으며, 전기적 재현성 또한 전자선 조사로 인하여 향상되었다. 본 연구를 통해 전자선 조사가 우수한 PTC 복합재료 제조방법 중 하나임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) Alcacer, L., *Conducting Polymer: Special Application*, Redial, D., New York, 1987.
- 2) Burgmayer, P., and Murry, R.W., "An ion gate membrane: Electrochemical control of ion permeability through a membrane with an embedded electrode," *Journal of American Chemical Society*, Vol. 104, 1982, pp. 6139-6147.
- 3) Ivory, D. M., Miller, G. G., Sowa, J. M., Shachlette, L. W., Chance, R. R., and Baughman, R. H., "Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene)," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 71, No. 3, 1979, pp. 1506-1507.
- 4) Candau, F., *Scientific Methods for the Study of polymer*

- Colloid and Their Application*, Kluwer Academic Publishers, 1988.
- 5) Park, S. J., and Kim, J. S., "Role of chemically modified carbon black surfaces in enhancing interfacial adhesion between carbon black and rubber in a composite system," *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 232, No. 2, 2000, pp. 311-316.
- 6) Linford, R. G., *Electrochemical Science and Technology of Polymers-I*, Elsevier, New York, 1987.
- 7) Harpaz, M., and Narkis, M., "Thermoelectric behavior (PTC) of carbon black-containing TPH/UHMWPE and TPH/XL-UHMWPE blends," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, 2001, pp. 1415-1428.
- 8) Park, S. J., and Kim, J. S., "Influence of plasma treatment on microstructures and acid-base surface energetics of nanostructured carbon blacks: N₂ plasma environment," *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 244, No. 2, 2001, pp. 336-341.
- 9) Norman, R. H., *Conductive Rubbers and Plastics*, Elsevier, Pub. Co., Amsterdam, 1970.
- 10) Sichel, E. K., *Carbon Black-Polymer Composites*, Macel Dekker, New York, 1982.
- 11) Tang, H., Piao, J., Chen, X., Luo, Y., and Li, S., "The positive temperature coefficient phenomenon of vinyl polymer/CB composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 48, 1993, pp. 1795-1988.
- 12) Narkis, M., Ram, A., and Stein, Z., "Effect of cross-linking on carbon black/polyethylene switching materials," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 25, 1980, pp. 1515-1518.
- 13) Chan, C. M., Cheng, C. L., and Yuen, M. M. F. "Electrical properties of polymer composites prepared by sintering a mixture of carbon black and ultra-high molecular weight polyethylene powder," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, No. 7, 1997, pp. 1127-1136.
- 14) Mather, P. J., and Thomas, K. M., "Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials," *Journal of Materials Science*, Vol. 32, 1997, pp. 1711-1715.
- 15) Yang, G., "Effect of crosslinking and field strength on the electrical properties of carbon/polyolefin composites with a large positive temperature coefficient of resistivity," *Polymer Composites*, Vol. 18, No. 4, 1997, pp. 484-491.
- 16) Al-Allack, H. M., Brinkman, A. W., and Woods, J., "The characteristics of carbon black-loaded crystalline polyethylene," *Journal of Materials Science*, Vol. 28, 1993, pp. 117-120.
- 17) Chang, M., Jia, W., and Chen, X., "Influences of crystallization histories on PTC/NTC effects of PVDF/CB composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 62, 1996, pp. 743-747.
- 18) Yang, G., Teng, R., and Xiao, P., "Electrical properties of crosslinked polyethylene/carbon black switching composites as a function of morphology and structure of the carbon black," *Polymer Composites*, Vol. 18, No. 4, 1997, pp. 477-483.
- 19) Narkis, M., Ram, A., and Stein, Z., "Electrical properties of carbon black filled crosslinked polyethylene," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 21, No. 16, 1981, pp. 1049-1954.
- 20) Park, S. J., Kim, H. C., and Lee, J. R., "Roles of work of adhesion between carbon blacks and thermoplastic polymers on electrical properties of composites," *Journal of Colloid Interface Science*, 2002, in press.
- 21) He, X., Wang, L., and Chen, X., "PTC effect in carbon black-filled ethylene-propylene-diene terpolymer systems," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, 2001, pp. 1571-1574.
- 22) Narkis, M., and Tobolsky, A. V., "Chemically cross-linked polyethylene: Modulus temperature relation and heat stability," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13, 1969, pp. 2257-2263.
- 23) Yi, X., Wu, G., and Pan, Y., "Properties and Applications of Filled Conductive Polymer Composites," *Polymer International*, Vol. 44, 1997, pp. 117-124.
- 24) Salyer, I. O., and Davison, J. E., "Thermal-energy storage in crosslinked pellets of high-density polyethylene for home heating and cooling via off-peak electric power utilization," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 28, 1983, pp. 2903-2924.
- 25) Chapiro, A., *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
- 26) Makhlis, F. A., *Radiation Physics and Chemistry Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
- 27) Spinks, J. W. T. and Woods, R. J., *Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1990.
- 28) Woods, R. J., and Pikaev, A. K., *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- 29) Zang, X. W., Pan, Y., Zheng, Q., and Yi, X. W., "A new polymer composite thermister having double PTC transitions," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, 2000, pp. 424-429.