

전력케이블용 반도체성 복합재료의 유변학적·열적 응답에 기반한 PTC 거동 모델 제안

한재규*** · 이재식** · 손영곤*** · 김동학**,*[†] 

*주디와이엠솔루션 기술연구소, **순천향대학교 나노화학공학과

***공주대학교 신소재공학부

(2026년 5월 6일 접수, 2026년 5월 18일 수정, 2026년 5월 19일 채택)

Unified Model for PTC Behavior of Semiconductive Shielding Composites for Power Cable Applications Based on Viscoelastic and Thermal Responses

Jaegyoo Han***, Jaesik Lee**, Younggon Son***, and Donghak Kim**,*[†] 

*R&D Center, DYM Solution Co., Ltd., 11 Docheong 1-gil, Seonggeo-eup, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 31043, Korea

**Department of Nano & Chemical Engineering, Soonchunhyang University, 22 Soonchunhyang-ro, Asan, Chungnam 31538, Korea

***Department of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 56 Gongjudaehak-ro, Gongju, Chungnam 32588, Korea

(Received May 6, 2026; Revised May 18, 2026; Accepted May 19, 2026)

초록: 전력케이블용 반도체성 고분자 복합재료에서 나타나는 positive temperature coefficient(PTC) 거동은 온도 상승에 따른 전도 네트워크의 구조적 변화와 밀접하게 관련되어 있다. 기존 연구들은 혼합 필러, 전도성 필러의 표면 개질, 가교(crosslinking) 등의 접근을 통해 PTC 거동을 연구해 왔다. 하지만, 전도 네트워크의 안정성을 하나의 연속적인 물성 지표로 정의하고 이를 체적저항의 온도 의존 거동과 직접적으로 연결한 정량적 해석은 제시되지 않았다. 본 연구에서는 ethylene-butyl acrylate(EBA) 기반 전력케이블용 반도체성 복합재료를 대상으로 동일한 온도 조건에서 체적저항(volume resistivity, VR)과 저장 탄성률(storage modulus, G') 및 손실 탄성비($\tan \delta$)를 각각 측정하였다. 저장 탄성률의 온도 의존성을 전도 네트워크의 구조적 변화를 반영하는 지표로 정의하였으며, 연화 구간에서 나타나는 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 전기적 응답의 비선형적 증폭을 반영하는 민감도 지수로 도입하였다. 그 결과, 저장 탄성률(G') 감소가 나타나는 온도 구간에서 체적저항이 급격히 증가함을 확인하였으며, 이러한 상관관계를 기반으로 상온 체적저항($VR_{30^\circ\text{C}}$), 정규화된 저장 탄성률의 비율과 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 핵심 변수로 하는 PTC-VR 모델을 제안하였다. 본 모델은 전기적 PTC 거동을 유변학적 특성과 연계하여 정량적으로 설명 및 예측이 가능한 모델로 확장하였다.

Abstract: The positive temperature coefficient (PTC) behavior observed in semiconductive polymer composites for power-cable applications is closely associated with structural changes in the conductive network induced by temperature increase. Previous studies have investigated PTC behavior through approaches such as hybrid filler systems, surface modification of conductive fillers, and crosslinking. However, a quantitative analysis that defines the stability of the conductive network as a continuous material parameter and directly links it to the temperature-dependent behavior of volume resistivity has not been sufficiently established. In this study, semiconductive composites based on ethylene-butyl acrylate (EBA) were examined by measuring volume resistivity, storage modulus (G'), and loss factor ($\tan \delta$) under identical temperature conditions. The temperature dependence of the storage modulus was defined as an indicator reflecting structural changes in the conductive network, while the $\tan \delta$ peak observed in the softening region was introduced as a sensitivity parameter representing the nonlinear amplification of electrical response. The results confirm that rheological softening and the rapid increase in volume resistivity occur within the same temperature range. Based on this correlation, an PTC-VR model incorporating the volume resistivity at 30 °C ($VR_{30^\circ\text{C}}$), the normalized storage modulus ratio, and $\tan \delta$ peak as key variables is proposed. The proposed model extends the interpretation of electrical PTC behavior to a framework that enables quantitative explanation and prediction through viscoelastic characteristics.

Keywords: semiconductive polymer composites, positive temperature coefficient, volume resistivity, storage modulus, power cable materials, positive temperature coefficient-volume resistivity model.

[†]To whom correspondence should be addressed.

dhkim@sch.ac.kr, ORCID  0009-0007-5932-2943

©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

서 론

AI 산업의 급속한 확장과 대규모 데이터센터 구축으로 전력 수요가 지속적으로 증가함에 따라, 송전 인프라의 안정성 확보는 전 세계적으로 중요한 기술 과제로 부상하고 있다. 특히 고압(high voltage, HV) 및 초고압(extra high voltage, EHV) 전력케이블의 사용량이 증가하면서, 도체와 절연층 사이의 전계 분포를 균일화하고 장기 절연 신뢰성을 확보하기 위한 반도체층의 역할은 더욱 중요해지고 있다. 고압 전력케이블의 도체는 일반적으로 다수의 구리선을 연선했은 구조로 이루어져 있어 표면이 완전히 평활하지 않다. 이러한 도체 표면의 불균일성은 절연층과 직접 접촉할 경우 국부적인 전계 집중을 유발할 수 있으며, 반도체층은 도체와 절연층 사이에 위치하여 계면을 평활하게 형성하고 전계 집중을 완화하는 기능성 계면층으로 작용한다. 반도체층은 주로 poly(ethylene-co-butyl acrylate) (EBA) 또는 poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)를 기반으로 하며, 50–70 phr 수준의 고탄량 카본블랙(carbon black, CB)을 충전하여 전도 네트워크를 형성한다.^{1,2}

전력케이블용 반도체성 복합재료는 상온에서 체적저항의 절대값보다, 온도 상승에 따른 체적저항 변화, 즉 positive temperature coefficient(PTC) 특성이 중요하다. 실제 송전용 고압 케이블의 도체는 정상 운전 시 약 90 °C에서 운전되며, 부하 변동에 의해 전류가 간헐적으로 변하는 경우 도체 온도는 일시적으로 최대 130 °C까지 상승할 수 있다.^{3,4} 이 과정에서 폴리머 매트릭스의 저장탄성률(G')이 감소하고, 카본블랙 입자 간 평균 거리가 증가하여 전도 경로가 약화되고, 그 결과 체적저항이 급격히 상승하는 PTC 현상이 나타난다.⁵⁻⁸ 이러한 체적저항 증가는 반도체층의 전계 완화 기능을 저하시켜 절연층에 국부적인 전계 집중과 전기적 스트레스를 유발할 수 있다.

이와 같은 현상이 장기간에 걸쳐 간헐적으로 반복될 경우, 절연층 내부에 열적·전기적 스트레스가 누적되어 절연 열화가 가속되고, 절연 파괴(break down, BD)로 이어질 가능성이 증가한다. 즉, PTC 거동이 크게 나타나는 반도체층은 즉각적인 고장을 유발하지 않더라도, 장기 동안 케이블의 수명을 점차 저하시킬 수 있다. 따라서 반도체층의 PTC 거동을 정량적으로 이해하고 예측하는 것은 전력케이블용 소재 설계 및 신뢰성 평가에서 중요한 과제이다.

기존의 PTC 거동 평가는 ASTM D991에 기반한 체적저항-온도(VR-T) 직접 측정 방식에 의존해 왔다. 그러나 이 방법은 30-130 °C 범위의 온도를 직접 측정해야 하며, 전극-시편 접촉 상태와 온도 안정화 조건에 따라 측정 편차가 크게 발생한다. VR-T 직접 측정은 고온 조건에서 전극 접촉 상태에 영향을 받는 반면, DMA 기반 접근은 이러한 전기적 접촉 변수에 영향을 받지 않아 보다 안정적이고 재현성 높은 평가가 가능하다. 또한 이러한 접근은 체적저항의 온도 의존 거동을 직접 측정하는 데 그칠 뿐, 전도 네트워크의 구조적 변화를

정량적으로 해석하지 못한다.⁹

선행연구들은 혼합 필러 시스템,^{10,11} 필러 표면 개질 및 계면 설계,¹⁵ 가교에 따른 네트워크 고정 효과,^{12,13} 필러 형상 및 기하학적 안정성,^{8,10,14} 그리고 전도 네트워크 붕괴의 전기적 관찰¹⁵ 등 다양한 접근을 통해 PTC 거동을 전도 네트워크 관점에서 해석해 왔다. 이 연구들은 전도 네트워크 변화가 PTC 거동의 핵심임을 보여주었으나, 네트워크 안정성을 하나의 연속적인 물성 지표로 정의하고 이를 체적저항의 온도 의존 거동과 직접적으로 연결한 정량적 모델은 충분히 제시되지 않았다.

본 연구에서는 전력케이블용 EBA 기반 반도체성 복합재료를 대상으로, 유변학적 물성(G' , $\tan \delta$)과 상온 체적저항($VR_{30^\circ C}$)을 결합한 PTC-VR 모델을 제안한다. 동일한 온도 조건에서 체적저항과 저장 탄성률을 측정하고, 저장 탄성률(G')의 온도 의존성을 필러 간 평균 간격 증가 및 전도 경로의 구조적 안정성 변화를 반영하는 연속 물성 지표로 정의하였다. 본 모델은 상온 체적저항과 DMA 결과만으로 상온부터 고온 영역까지의 VR(T) 거동을 예측할 수 있어, 기존의 VR-T 직접 측정 방식에 비해 효율적인 정량 해석 방법을 제공한다.

실 험

재료. 본 연구에서는 전력케이블용 반도체성 복합재료의 기지수지(base resin)로 ethylene-butyl acrylate(EBA) 공중합체(BA 17 wt%, MFI 7.0 g/10 min)를 사용하였다. 전도성 충전제로는 furnace black type의 카본블랙(carbon black, CB)을 40-70 phr를 사용하였다.¹⁶ 가교제는 dicumyl peroxide(DCP)를 0, 1, 2 phr의 세 가지 함량을 적용하였으며, 이는 복합재료의 가교망 형성과 전도성 네트워크 안정성에 미치는 영향을 비교하기 위함이다.

샘플 제작. 모든 시편은 두 단계의 혼련 공정을 통해 제조하였다.

첫 번째 단계에서 EBA와 CB를 kneader mixer (5 L lab-scale)를 이용하여 130-140 °C의 온도 범위에서 약 15 min 동안 1차 컴파운딩하였다.¹⁷ 이때 kneader 내부 온도는 DCP의 라디칼 분해 개시온도(약 120-125 °C) 보다 높으므로, 부분 가교(partial crosslinking)를 방지하기 위해 1차 혼련 단계에서는 DCP를 투입하지 않았다. 이는 EBA 매트릭스에 CB를 균일하게 분산시키고, 전도성 네트워크의 구조를 형성하는 것이다. 1차 혼련 공정으로부터 얻어진 pellet은 2차 혼련의 재료로 사용하였다.

두 번째 단계에서는 1차 혼련에서 얻은 EBA/CB pellet을 100 °C로 유지된 two-roll mixer에 투입한 후, DCP를 첨가하여 5 min 동안 2차 혼련을 수행하였다. 100 °C는 DCP의 분해 개시온도보다 충분히 낮은 온도이므로, 이 과정에서의 부분 가교 가능성은 사실상 배제할 수 있는 안정적인 가공 온도조건이다. 또한 5 min의 혼련 시간동안 DCP가 복합재료

Table 1. Sample Composition

Sample	EBA	CB	DCP
C40D0	100 phr	40 phr	0 phr
C40D1	100 phr	40 phr	1 phr
C40D2	100 phr	40 phr	2 phr
C50D0	100 phr	50 phr	0 phr
C50D1	100 phr	50 phr	1 phr
C50D2	100 phr	50 phr	2 phr
C60D0	100 phr	60 phr	0 phr
C60D1	100 phr	60 phr	1 phr
C60D2	100 phr	60 phr	2 phr
C70D0	100 phr	70 phr	0 phr
C70D1	100 phr	70 phr	1 phr
C70D2	100 phr	70 phr	2 phr

전체에 고르게 분산되도록 하였다.

2차 혼련이 완료된 후, 시료를 two-roll mixer로부터 취출하여 압축성형 공정을 통해 200 mm(L) × 200 mm(W) × 1.0 mm(H) 크기의 시트로 성형하였다. 압축성형은 180 °C에서 15 min 동안 3.85 MPa의 압력으로 수행하였으며, 이 단계에서 DCP에 의한 화학 가교가 진행된다. 제조된 시트로부터 체적저항 (Volume Resistivity, VR) 측정을 위한 시편과 DMA 테스트를 위한 시편을 각각 절단하여 준비하였다.

측정 방법(Measurements). **체적저항(Volume Resistivity, VR) 측정:** 체적저항(volume resistivity, VR)은 ASTM D991 표준에 따라 측정하였다. 앞서 180 °C, 200 kg, 15 min 조건에서 압축성형한 200 mm(L) × 200 mm(W) × 1.0 mm(H) press sheet로부터 시험편을 절단하여 사용하였다. VR 측정용 시편은 평판 형태로 115 mm(L) × 30 mm(W) × 1.0 mm(H)의 치수를 가지며, 전극 간 거리는 50 mm인 ASTM D991 규격의 4단자 전극 지그를 사용하였다.

시편은 온도 제어가 가능한 오븐 내부에서 30 °C부터 130 °C까지 3.0 °C/min의 승온 속도로 연속적으로 가열하였으며, 이 과정에서 전기 저항을 실시간으로 측정하였다. 측정에는 Keithley DAQ6510 데이터 수집기와 7700 다채널 스위칭 모듈을 사용하였다.

본 연구에서는 상온(30 °C)에서 측정된 체적저항을 VR_{30°C}로 정의하고, 이를 제안된 PTC-VR 모델의 기준값으로 사용하였다. 따라서 모델은 별도의 경험적 상수를 사용하지 않고, 실측된 상온 체적저항을 초기 전도 네트워크 상태를 대표하는 물리적 기준값으로 사용한다.

동적기계분석(DMA): 복합재의 온도 의존적 유변물성을 평가하기 위해 MCR 702e 유변물성측정기(Anton Paar, Austria)의 DMA 모듈을 이용하였다. 시험편은 40 mm(L) × 10 mm(W)

× 1.0 mm(H)의 직사각형 형태로 준비하였고, 상·하부 지그 간 유효 span 길이는 8.0 mm로 설정하였다.¹²

측정은 비틀림 모드(torsional mode)에서 수행되었으며, 변형률 0.2%, 주파수 1.0 Hz, 수직 하중 0.5 N 조건으로 진행하였다. DMA 측정시 온도는 30 °C부터 130 °C까지 3.0 °C/min의 승온 속도로 설정하였고, 이 과정에서 저장탄성률(storage modulus, G'), 손실탄성률(loss modulus, G''), 그리고 손실탄성비($\tan \delta$)를 연속적으로 측정하였다.

결과 및 토론

CB 및 DCP 함량 변화에 따른 체적저항 거동. Figure 1은 CB 함량 및 DCP 함량에 따른 VR(T) 거동을 나타낸다. CB 40-50 phr에서는 온도 상승에 따라 VR이 빠르게 증가하는 PTC 거동을 보이는 반면, CB가 60-70 phr로 증가하면 전체 온도 구간에서 VR 상승 폭이 크게 감소하였다. 이는 CB 네트워크의 percolation 안정성이 고함량에서 더 높기 때문에, 폴리머 연화에 따른 filler 간 거리 증가가 상대적으로 작기 때문이다.^{8,10,14,21,22}

특히, CB 70 phr 조성에서는 40-50 phr에 비해서 체적저항의 온도 의존성이 낮았다. 이는 높은 필러 체적 분율과 그에 따른 필러 간 평균 간격이 감소하여 전도 경로가 고온에서도 잘 유지되었기 때문이다.

동일한 CB 함량에서 DCP가 증량됨에 따라서 VR 상승 폭이 점진적으로 감소한다. 이는 화학 가교망의 형성으로 인해 열안정성이 향상되기 때문이다. 즉, 가교구조가 증가할수록 온도 상승에 따른 전도 네트워크의 구조적 변화가 보다 제한되며, 결과적으로 PTC 강도가 감소하는 경향을 보인다.

점탄성 측정(DMA). Figure 2는 CB 및 DCP 함량에 따른 G' 의 온도 변화를 나타낸다. 연화가 시작되면 DCP와 CB 함량에 따른 차이가 뚜렷했다. CB 50 phr은 열적 연화에 민감했으며, CB 60 phr에서는 CB 50 phr에 비해 온도 상승에 따른 G' 감소폭이 줄어들었다. CB 70 phr은 전도 네트워크가 매우 조밀하여 온도 상승에도 G' 감소 폭이 작았다. Figure 3의 loss factor($\tan \delta$) 결과에서 CB 함량이 점차 증가할수록 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 는 증가하는 경향을 보이며, DCP 함량 증가에 따라 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 크기가 감소하는 경향이 나타났다.

Figure 3은 $\tan \delta$ 의 온도 의존 거동을 나타낸다. 모든 조성에서 약 90-100 °C 부근에서 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 가 관찰된다. 동일한 CB 함량 조건에서 DCP 함량이 증가할수록 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 값은 감소하였다.

$\tan \delta$ 는 손실 탄성률(G'')과 저장 탄성률(G')의 비(G''/G')로 정의된다. DCP 함량 증가에 따라 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 가 감소한 것은 변형 과정에서 비가역적 분자 재배열이 감소하고, 상대적으로 저장 탄성률이 우세하게 유지되었음을 의미한다.^{23,24}

본 연구에서 관찰된 $\tan \delta(G''/G')$ 의 peak 값은 모두 0.5 이

하로, 기계적 연화가 가장 크게 나타나는 온도에서도 저장 탄성률(G')이 손실 탄성률(G'')보다 우세한 탄성 지배 상태가 유지되었다.

이는 반도체 복합재료가 시험 온도 범위 내에서 용융되지 않고 형상이 유지된 연화 상태에 있음을 의미한다. 따라서, 본 연구의 PTC-VR 모델은 용융이 아닌, 형상이 유지되는 연화 영역의 반도체성 복합재료를 대상으로 유효한 분석 모델로 정의될 수 있다.

결과적으로 G' 와 $\tan \delta$ 는 조성 변화에 따른 기계적 연화 거동과 전도 경로의 구조적 변화를 반영하며, 제안된 PTC-VR 모델에서 G' 와 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 핵심 변수로 도입하는 물리적 근거를 제공한다.

PTC-VR 모델 제안. 전도성 고분자 복합재의 PTC 거동은 온도 상승에 따라 체적저항이 비선형적으로 증가하는 특성을 나타내며, 이러한 온도 의존 거동은 power-law 형태로 기술된 바 있다.¹⁸

$$\rho(T) = \rho_0 + \Delta\rho T^m \quad (1)$$

여기서 ρ_0 , $\Delta\rho$ 는 실험 결과를 power-law 형태로 기술하기 위해 도입된 경험적 계수이며, m 은 저항-온도 곡선의 기울기 변화를 지배하는 지수이다. 이 모델은 PTC 거동이 비선형 power-law scaling 관계를 가질 수 있음을 보여주지만, 온도를 직접적인 독립변수로 사용하는 경험적 모델에 해당한다. 지

수 m 은 온도 의존 거동의 비선형성을 정량화하기 위해 도입된 경험적 계수로서, 전도 네트워크의 구조적 변수로부터 직접 유도된 값이 아니다. 따라서 해당 모델은 체적저항의 온도 의존 특성을 power-law 형식으로 표현하기에는 유용하지만, 전도 네트워크의 구조적 변화가 수식에 직접 반영되지 않는다.

PTC 거동은 전도 네트워크의 구조적 약화에 의해 나타난다. 본 연구에서는 전도 네트워크의 구조 약화가 복합재의 기계적 응답과 연관되어 있다고 보고, 이를 저장탄성률(G')의 온도 의존성을 통해 간접적으로 평가하였다.

상온(30°C)을 기준 상태로 정의하고, 온도 상승에 따른 전도 네트워크 구조 약화의 변화를 반영하기 위해서 저장탄성률을 상온 기준으로 정규화한 비율 $G'(T)/G'_{30^\circ\text{C}}$ 를 사용하였다. 이 비율은 온도 상승에 따라 감소하며, 전도 네트워크의 구조 약화가 진행될수록 체적저항이 증가하는 경향을 나타낸다.

$$\text{VR}(T) \propto \left(\frac{G'(T)}{G'_{30^\circ\text{C}}} \right)^{-1} \quad (2)$$

그러나, 저장탄성률 감소만으로는 PTC 거동을 정량적으로 설명하기 어렵다. 체적저항 증가의 크기와 경향은 반도체성 복합재료의 조성, 특히 가교제 함량 조건에 따라 다르게 나타난다. 이는 구조적 약화가 전기적 응답으로 반영되는 과정이 비선형적인 power-law scaling 특성을 가진다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 연화 과정에서의 점탄성 거동 특성을

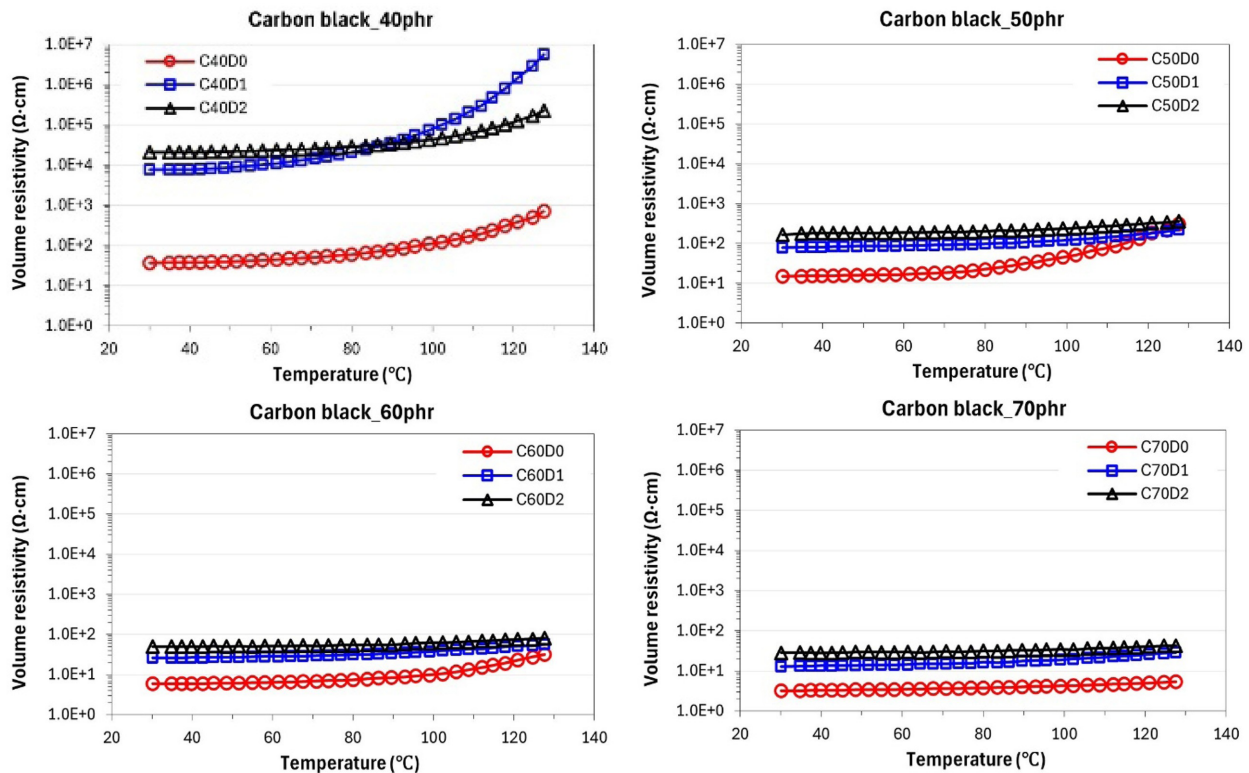
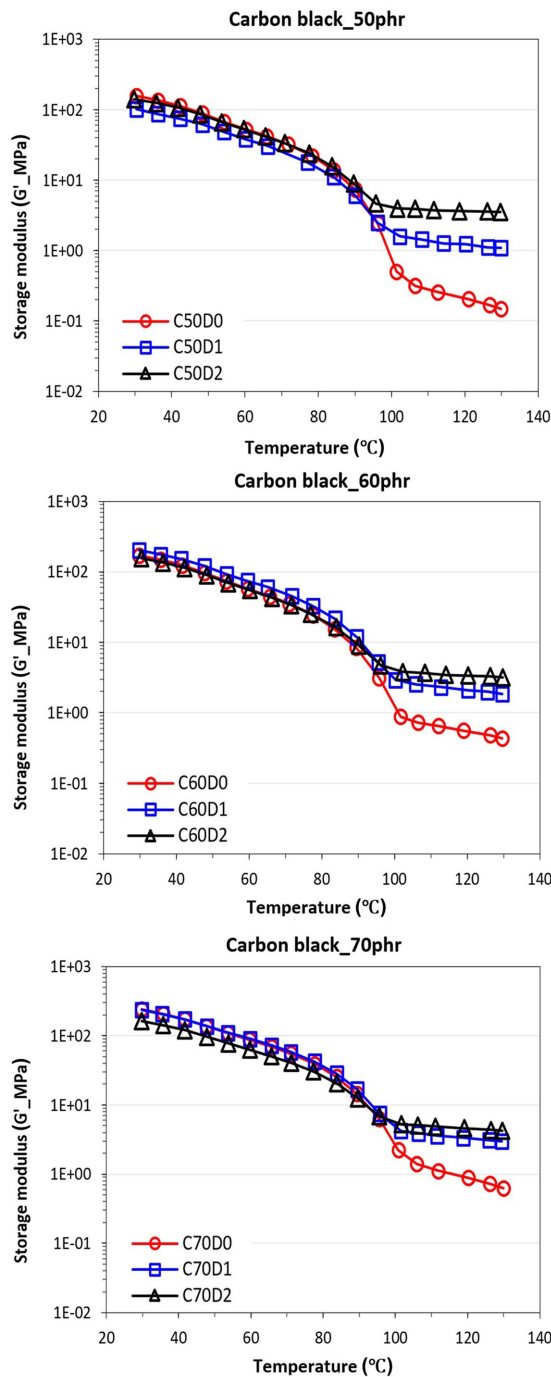
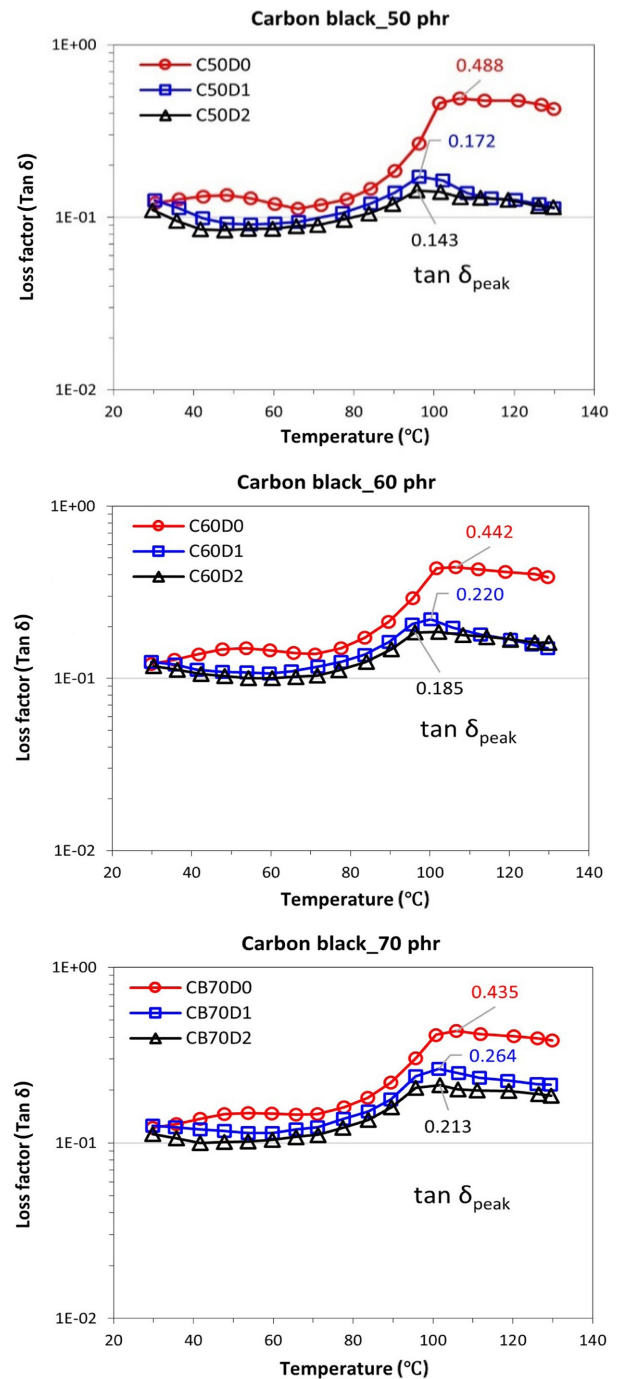


Figure 1. Volume resistivity vs. Temperature (PTC behavior).

Figure 2. Storage Modulus (G') vs. Temperature.

반영하기 위해 G''/G' 가 최대가 되는 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 모델에 적용하였다. $\tan \delta_{\text{peak}}$ 는 점탄성 에너지 소산이 가장 크게 나타나는 상태를 의미한다. 이는 고분자 사슬 운동과 전도 네트워크의 구조 재배열이 가장 활발하게 일어나는 상태를 설명한다. 따라서, $\tan \delta_{\text{peak}}$ 의 크기는 구조 약화가 전기적 응답으로 얼마나 크게 증폭되는지를 나타내는 민감도 지수로 해석될 수 있으

Figure 3. Loss factor ($\tan \delta$) vs. Temperature.

며, 이는 전도 네트워크 구조 변화가 체적저항 거동에 비선형적으로 반영되는 물리적 근거를 제공한다.^{19,20}

이러한 해석을 바탕으로 체적저항은 상온 체적저항($VR_{30^\circ\text{C}}$), 정규화된 저장탄성률의 비율, 그리고 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 결합하여 식 (3)과 같이 PTC-VR 모델을 제안한다. 식 (3)은 기존 온도 기반 power-law 모델인 식 (1)과 동일한 수학적 형식을 유지하

면서, 온도 대신 구조적 지표 $G'(T)$ 를 도입하고, 상수 m 대신 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 적용함으로써 PTC 거동을 구조-전기 응답 간의 연계 관점에서 해석하도록 확장한 모델이다. 따라서 제안된 PTC-VR 모델은 퍼콜레이션 또는 터널링 이론으로부터 직접 유도된 물리식이라기보다, 유변학적 지표의 물리적 의미를 반영하여 구성된 반경험적 모델(semi-empirical model)로 해석하는 것이 적절하다.

$$VR(T) = VR_{30^\circ\text{C}} \times \left(\frac{G'_{30^\circ\text{C}}}{G'(T)} \right)^{\tan \delta_{\text{peak}}} \quad (3)$$

이러한 해석을 바탕으로 체적저항은 상온 체적저항($VR_{30^\circ\text{C}}$), 정규화된 저장탄성률의 비율, 그리고 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 결합하여 식 (3)과 같이 PTC-VR 모델을 제안한다.

식 (3)은 기존 온도 기반 power-law 모델인 식 (1)과 동일한 수학적 형식을 유지하면서, 온도 대신 구조적 지표 $G'(T)$ 를

도입하고, 상수 m 대신 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 적용함으로써 PTC 거동을 구조-전기 응답 간의 연계 관점에서 해석하도록 확장한 모델이다. 이때, $VR_{30^\circ\text{C}}$ 는 전기 전도 네트워크의 초기 상태를 반영하는 기준값이며, $G'_{30^\circ\text{C}}/G'(T)$ 는 온도 상승에 따른 복합재료의 저장탄성률 감소를 나타낸다. 또한 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 는 연화 구간에서의 점탄성 거동 특성을 반영하는 민감도 지수로서, 가교 조건에 따른 전기 전도 네트워크 구조 약화가 체적저항 거동과 같이 비선형적으로 반영되도록 정량화한다.

PTC-VR 모델의 적용 및 체적저항 거동 비교 본 절에서는 도출한 PTC-VR 모델을 실험 결과에 적용하여, 온도 상승에 따른 체적저항 거동을 정량적으로 비교/분석 하였다. 모델은 상온 체적저항($VR_{30^\circ\text{C}}$), 정규화된 저장탄성률 비율($G'(T)/G'_{30^\circ\text{C}}$), 그리고 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 입력 변수로 사용하여 각 조성의 체적저항 변화를 예측하였다.

실험 결과에서 체적저항은 온도 상승에 따라 비선형적으로

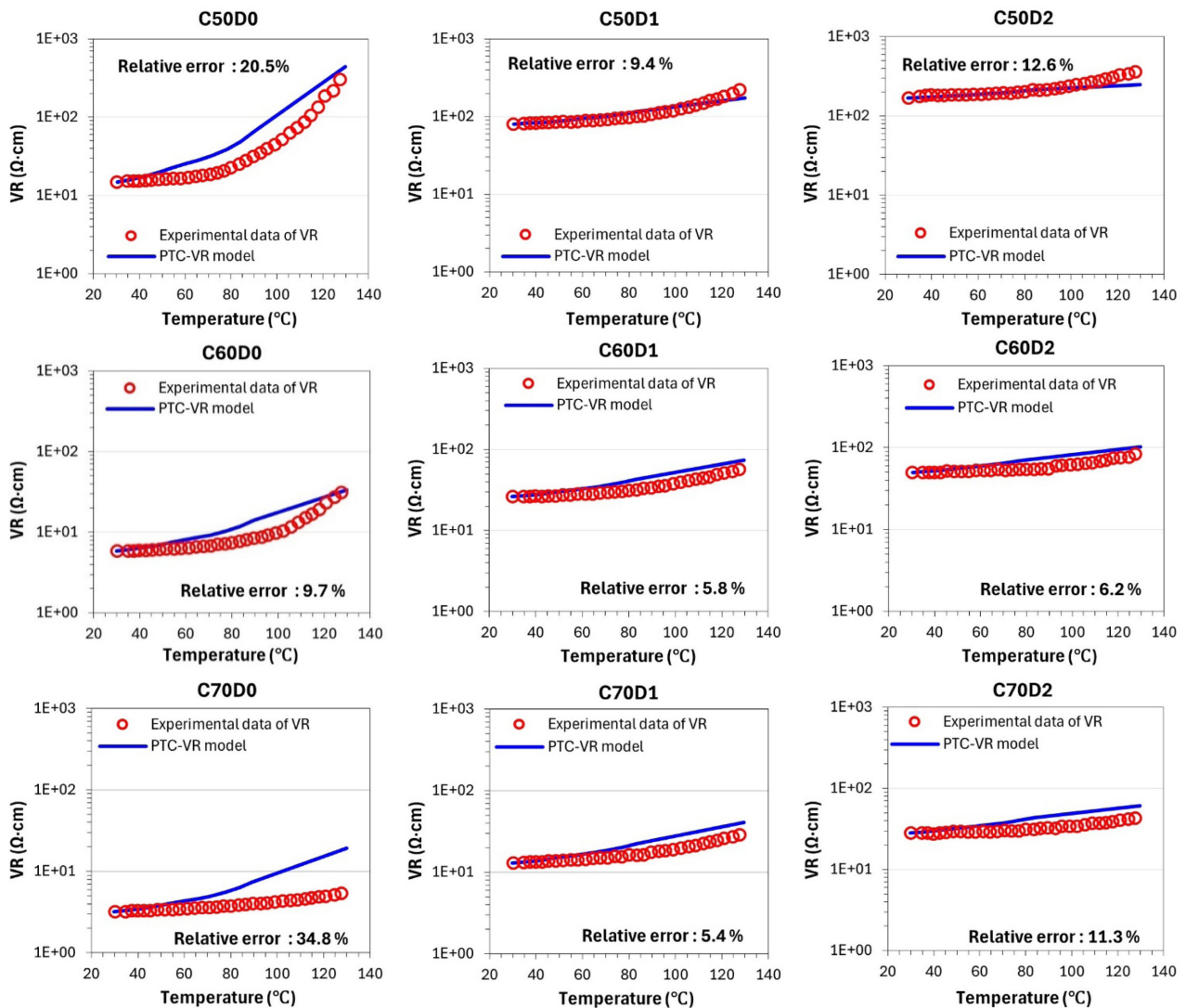


Figure 4. Comparison of Measured vs. Predicted VR (PTC-VR Model Validation).

증가하였으며, 이러한 거동은 저장탄성률의 감소와 연화점에서의 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 와 함께 변화하였다. 특히 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 값이 상대적으로 큰 조성에서는 체적저항 증가가 보다 급격하게 나타나는 경향이 관찰되었다. PTC 모델은 이러한 실험적 경향을 반영하여, 정규화한 저장탄성률 비율을 기본 변수로 사용하되 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 지수항으로 도입함으로써 체적저항 증가의 비선형성을 표현한다. 이를 통해 체적저항 곡선의 형태와 증가 경향을 실험결과와 정량적으로 비교할 수 있다.

이러한 결과는 PTC 거동이 단순히 저장탄성률 감소에 의해서만 결정되기보다는, 연화 구간에서 나타나는 점탄성 거동 특성($\tan \delta_{\text{peak}}$)이 함께 고려될 필요가 있음을 보여준다. 따라서 제안된 PTC-VR 모델은 반도체성 복합재료의 체적저항 거동을 저장탄성률과 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 라는 DMA 기반 물성을 통해 해석하는데 유효한 접근법으로 활용된다.

모델 검증 및 조성 의존성 분석. Figure 4는 제안된 PTC-VR 모델로 예측한 VR(T) 곡선과 실측 데이터를 비교하고, 각 조성별 예측 정확도를 상대 오차(relative error)로 제시한 결과이다. CB 50-70 phr 및 DCP 0-2 phr 범위에서 모델은 온도 상승에 따라 체적저항이 증가하는 경향을 전 온도 구간에 걸쳐 잘 설명한다. 특히 체적저항이 급격히 증가하는 고온 구간에서도 예측 곡선과 실측 곡선의 형태가 유사하게 나타났으며, 이는 G' 거동과 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 가 반영하는 연화 민감도가 PTC 거동의 비선형적 변화를 반영하고 있음을 보여준다.

조성별로 살펴보면, CB 50 phr에서는 온도 증가에 따른 G' 이 감소하는 기울기(dG'/dT)가 가장 크게 나타났으며, 이러한 경향은 체적저항 증가 폭이 가장 크게 관찰된 결과와 상관성을 보인다. 모델 결과 역시 이러한 VR(T) 거동과 정량적으로 잘 예측하였다. 가교제를 포함하지 않는 C50D0의 경우 80-110 °C 구간에서 예측 값이 실측 VR(T)보다 다소 크게 나타났다. DMA는 미세한 기계적 변형을 수반하는 동적 시험으로써, 연화 초기 단계에서 발생하는 전도 네트워크의 국부적 이완이나 재배열이 저장탄성률 G' 의 감소로 민감하게 측정된다. DMA는 구조적 변화에 대해 매우 민감한 응답을 제공하기 때문에 C50D0과 같이 G' 의 변화가 큰 시편에서 실측된 VR(T)보다 모델로부터 예측된 결과가 과대 해석되는 경향을 보인다.

CB 함량이 60 phr 이상에서는 50 phr 함량에 비해서 필러의 체적 분율이 더 높아지며, 이에 따라 CB 입자 간 평균 간격이 감소한다. 그 결과, 온도 상승에 따른 체적저항의 증가 폭이 50 phr 조성에 비해서 더 작게 나타났다. 이 경우 모델 예측 값과 실측 값 사이의 상대 오차는 전반적으로 감소하는 경향을 보였다. 특히 CB 60 phr을 포함하는 조성에서는 VR(T)의 기울기와 형태가 실측 결과와 잘 일치하였으며, 상대 오차 역시 작게 유지되었다.

반면, C70D0에서는 모델이 체적저항이 증가하는 거동을 과대 예측하는 경향이 관찰되었다. 이는 해당 조성에서 필러

체적 분율이 높아 필러 간 평균 간격이 매우 작기 때문이다. 그 결과, 온도 상승에 따른 폴리머 연화에도 불구하고 전도 경로가 쉽게 붕괴되지 않았다. 즉, G' 감소가 관찰되더라도 실제 전도 네트워크의 전기적 연결성은 상당 부분 유지되며, 이에 따라 체적저항의 증가 폭이 작게 나타난다. 그러나, 본 모델에서는 G' 감소를 전도 네트워크 이완의 직접적인 지표로 가정하므로, 이러한 고충전 조성에서는 전기적 네트워크의 구조적 안정성이 상대적으로 과대 반영되어 VR 증가가 크게 예측될 수 있다.

가교 조건에 따른 영향도 모델 결과에서 확인되었다. DCP가 증량됨에 따라 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 가 감소하고 G' 의 온도 의존적 변화폭 또한 감소하는 경향을 보였다. 이러한 변화는 모델에 직접 반영되어, 승온 조건에서 체적저항의 증가 기울기가 DCP 함량 증가에 따라 점차 완만해지는 형태로 나타났다. 이는 가교망 형성이 온도 상승에 따른 구조적 응답을 억제하고 전도 네트워크의 안정성을 높임으로써, PTC 강도를 감소시키는 효과를 모델이 적절하게 반영하고 있음을 의미한다. 종합하면, 제안된 PTC-VR 모델은 CB 및 DCP 함량 변화에 따른 전도 네트워크 안정성 차이를 VR(T)의 온도 의존적 증가 거동으로 반영하며, 조성 변화와 가교 구조 차이가 PTC 거동에 미치는 영향을 정량적으로 해석하는 데 활용될 수 있다.

모델 해석 및 고찰. 기존의 PTC 거동과 관련한 연구들은 도전성 필러의 percolation 구조 변화, 폴리머의 열팽창, 전도 네트워크 붕괴와 같은 메커니즘을 중심으로 PTC 거동을 설명해 왔다.²⁵⁻²⁷ 그러나 이러한 접근은 주로 개념적 해석에 머물러 있으며, 체적저항 VR(T)을 온도의 함수로 직접 예측할 수 있는 정량적 모델은 제시되지 않았다. 또한 선행 연구에서는 PTC 강도를 전도도 비율이나 경향성을 평가하는 경우가 대부분이다. 저장탄성률(G') 감소 및 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 변화와 전도 네트워크 안정성을 하나의 예측 틀로 연결한 연구는 보고된 바 없다. 본 연구에서 제안한 PTC-VR 모델은 저장탄성률(G') 감소와 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 전도 네트워크 이완 및 체적저항 증가와 정량적으로 연결한 분석 사례에 해당한다. 본 PTC-VR 모델은 30-130 °C의 측정 구간을 대상으로 하며, 이 중 90-130 °C 범위는 전력케이블의 실제 운전 온도 범위에 해당한다. XLPE 전력케이블은 일반적으로 정상 운전 시 90 °C, 과부하 조건에서 130 °C까지 전기적 기능 유지가 요구되므로, 본 연구는 반도체성의 실제 운전 온도 범위에서의 PTC 거동 해석에 초점을 두었다. 반면, 약 250 °C의 단락 조건은 단시간 허용 조건에 해당하므로 본 모델의 적용 범위에서 제외하였다.

제안된 모델은 CB 60 phr 조성에서 VR(T) 거동을 가장 잘 재현하였다. 이 조성에서는 온도 상승에 따른 G' 감소와 DCP의 함량에 따라 다른 크기의 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 가 체적저항 증가와 직접적으로 연계되어 나타났으며, 모델의 비선형 항이 전도 네트워크 구조 변화의 영향을 효과적으로 반영하였다. 반면 CB 70 phr 이상의 고충전 조성에서는 전도 네트워크가 매우 조

밀하여 온도 상승에 따른 체적저항 변화 폭이 제한적으로 나타났으며, 이 경우 모델이 미세한 변화를 과대 해석할 가능성이 있어 적용 시 주의가 필요하다. 반대로 CB 50 phr 이하의 저충전 조성에서는 전도 네트워크가 percolation threshold 이하에 위치하므로, 본 모델의 적용 범위에서 벗어나는 것으로 판단된다.

가교 조건이 PTC 거동에 미치는 영향 또한 제안된 모델 결과에 반영되었다. DCP 0-2 phr 범위에서는 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 값이 가교에 의한 연화 민감도를 비교적 명확하게 반영하였으며, 이를 모델에 직접 대입함으로써 전도 네트워크 안정성의 변화를 정량적으로 해석할 수 있었다. 그러나 과도하게 가교됨에 따라서 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 가 0으로 수렴하는 경우, 제안된 PTC-VR 모델의 수학적 구조상 지수항의 영향이 소거되어 상온 체적저항이 고온에서도 동일하게 유지된다고 해석된다. 이는 모델의 극한 조건에서 도출되는 해석일 뿐 실제 고온 거동을 의미하는 것은 아니며, 해당 조성 영역에서는 체적저항의 온도 의존성을 충분히 표현하기 어려운 모델의 구조적 한계를 갖는다. 종합하면, 본 연구의 PTC-VR 모델은 CB 약 60 phr 및 DCP 1-2 phr 범위에서 가장 안정적인 예측 결과를 보였다. 이는 전도 네트워크가 충분히 형성되고 가교망에 의해 구조적 안정성이 확보된 조성에서 저장탄성률(G') 감소가 완만하게 나타나고 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 가 낮게 유지되어, 모델의 지수항에 의한 비선형 민감도 증폭이 완화되기 때문으로 해석된다. 따라서, 제안된 모델은 반도체성 복합재의 조성 설계, 가교 조건 설정, 그리고 품질 모니터링을 위한 실질적인 분석 도구로 활용될 수 있음을 확인하였다. 본 연구에서는 가교도를 직접적으로 정량화하기 위한 별도의 측정은 수행하지 않았으며, 가교 효과는 저장 탄성률(G') 및 $\tan \delta$ 거동을 통해 간접적으로 해석하였다. 저장 탄성률과 $\tan \delta$ 는 고분자 네트워크 구조 및 가교 밀도와 밀접하게 연관된 물성으로 보고되어 있으며, 이러한 DMA 기반 접근은 가교도 측정 없이도 전도 네트워크 거동을 설명할 수 있어 실용적이다.^{28,29}

본 PTC-VR 모델은 특정 조성에 한정된 경험식이라기보다, 온도 상승에 따른 저장탄성률(G') 변화와 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 로 반영되는 구조적 응답을 기반으로 전도 네트워크의 전기적 변화를 해석하도록 구성되었다. 따라서 EVA 또는 PE 기반 반도체성 복합재에도 적용 가능성이 있으나, 기지수지의 특성뿐만 아니라 필러 구조 및 가교 조건에 따라 모델 파라미터가 달라질 수 있다.

결 론

본 연구에서는 전력케이블용 반도체성 복합재의 PTC 거동을 저장 탄성률(G'), 손실 탄성비($\tan \delta$), 그리고 상온 체적저항($VR_{30^\circ\text{C}}$)에 기반하여 정량적으로 예측할 수 있는 PTC-VR 모델을 제안하였다. 본 모델은 G' 의 온도 감소를 전도 네트워

크의 구조적 안정성 변화를 반영하는 지표로 해석하고, $\tan \delta_{\text{peak}}$ 를 연화 민감도의 물리적 지표로 도입함으로써, 온도 상승에 따른 체적저항 증가 거동을 단일 식으로 표현할 수 있도록 구성되었다. 이를 통해 기존 문헌에서 개념적으로 논의되던 전도 네트워크 붕괴와 체적저항 증가 사이의 관계를 점탄성 물성(G' 및 $\tan \delta_{\text{peak}}$)을 기반으로 정량적으로 연결하였다.

제안된 모델은 CB 50-70 phr 및 DCP 0-2 phr 조성 범위에서 실측 VR(T) 거동을 잘 재현하였으며, 특히 CB 60 phr에서 실측 결과와 가장 유사한 VR(T) 거동을 나타냈다. CB 60 phr에서는 연화가 시작된 이후에도 전도 네트워크가 일정 온도 범위에서 유지되어 VR 증가가 완만하게 나타났으며, CB 70 phr에서는 전도 네트워크가 전 온도 범위에서 안정적으로 유지되었다. 이러한 거동은 모델의 적용 범위와 한계를 이해하는 데 중요한 기준으로 확인되었다. 또한 가교 효과 증가에 따른 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 감소와 G' 유지 효과가 모델 파라미터 변화로 일관되게 설명되었으며, 이를 통해 가교 조건 변화에 따른 PTC 강도 차이를 정량적으로 해석할 수 있었다.

따라서 본 연구에서 제안한 PTC-VR 모델은 단일 $VR_{30^\circ\text{C}}$ 측정값과 DMA 데이터만으로 전 온도 구간의 체적저항 거동을 예측할 수 있는 실용적인 분석 도구이다. 더 나아가, 본 모델은 저장탄성률(G') 감소와 $\tan \delta_{\text{peak}}$ 로 나타나는 점탄성 물성 변화를 전도 네트워크 안정성 변화 및 체적저항 증가와 정량적으로 연결하였다. 이를 통해, 전력케이블용 반도체성 복합재료에서 관찰되는 PTC 거동의 근본 원인을 이론적으로 해석할 수 있는 기반을 제시한다. 본 모델은 반도체성 복합재료의 조성 설계, 가교 조건 최적화, 품질 모니터링에 활용될 수 있을 뿐만 아니라, 기존 선행연구에서 제시되지 않았던 유변학적 물성과 전기적 거동 사이의 인과적 연계를 정량적 예측 틀로 확장하였다는 학문적 의의를 갖는다. 제안된 방법은 전극 접촉 조건의 영향을 배제할 수 있어, 보다 재현성 높은 PTC 거동 평가가 가능하다.

감사의 글: 본 연구는 순천향대학교 학술연구비 지원으로 수행하였음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

1. Thongruang, W.; Spontak, R. J.; Balik, C. M. Correlated Electrical Conductivity and Mechanical Property Analysis of High-Density Polyethylene Filled with Graphite and Carbon Fiber. *Polymer* **2002**, 43, 2279-2286.
2. Wei, Y.; Han, W.; Li, G.; Lei, Q.; Fu, M.; Hao, C.; Zhang, G. Research Progress of Semiconductive Shielding Layer of HVDC Cable. *High Volt.* **2020**, 5, 1-6.

3. IEC 60840: Power Cables with Extruded Insulation and Their Accessories for Rated Voltages above 30 kV ($U_m = 36$ kV) up to 150 kV ($U_m = 170$ kV): Test Methods and Requirements. International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2020.
4. IEC 62067: Power Cables with Extruded Insulation and Their Accessories for Rated Voltages above 150 kV ($U_m = 170$ kV) up to 500 kV ($U_m = 550$ kV): Test Methods and Requirements. International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2019.
5. Dang, Z. M.; Li, W. K.; Xu, H. P. Origin of Remarkable Positive Temperature Coefficient Effect in the Modified Carbon Black and Carbon Fiber Cofilled Polymer Composites. *J. Appl. Phys.* **2009**, 106, 024913.
6. Fang, Y.; Zhao, J.; Zha, J. W.; Wang, D. R.; Dang, Z. M. Improved Stability of Volume Resistivity in Carbon Black/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Composites by Employing Multi-Walled Carbon Nanotubes as Second Filler. *Polymer* **2012**, 53, 4871-4878.
7. Zeng, Y.; Lu, G.; Wang, H.; Du, J.; Ying, Z.; Liu, C. Positive Temperature Coefficient Thermistors Based on Carbon Nanotube/Polymer Composites. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 6684.
8. Asare, E.; Evans, J.; Newton, M.; Peijs, T.; Bilotti, E. Effect of Particle Size and Shape on Positive Temperature Coefficient (PTC) of Conductive Polymer Composites (CPC)—A Model Study. *Mater. Des.* **2016**, 97, 459-463.
9. Yuan, Q.; Bateman, S. A.; Wu, D. Mechanical and Conductive Properties of Carbon Black-filled High-density Polyethylene, Low-density Polyethylene, and Linear Low-density Polyethylene. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2010**, 23, 459-471.
10. Asare, E.; Basir, A.; Tu, W.; Porwal, H.; Zhang, H.; Liu, Y.; Evans, J.; Newton, M.; Peijs, T.; Bilotti, E. Effect of Mixed Fillers on Positive Temperature Coefficient of Conductive Polymer Composites. *Nanocomposites* **2016**, 2, 58-64.
11. Xu, H. P.; Dang, Z. M.; Jiang, M. J.; Yao, S. H.; Bai, J. Enhanced Dielectric Properties and Positive Temperature Coefficient Effect in the Binary Polymer Composites with Surface Modified Carbon Black. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 229-234.
12. Ahmed, M.; Zhong, L.; Li, F.; Xu, N.; Gao, J. Improving the DC Dielectric Properties of XLPE with Appropriate Content of Dicumyl Peroxide for HVDC Cables Insulation. *Materials* **2022**, 15, 5857.
13. Kim, C. H.; Lee, S. Y.; Park, S. J. Positive/Negative Temperature Coefficient Behaviors of Electron Beam-Irradiated Carbon Blacks-Loaded Polyethylene Nanocomposites. *ACS Omega* **2022**, 7, 47933-47940.
14. Liu, Y.; Asare, E.; Porwal, H.; Barbieri, E.; Goutianos, S.; Evans, J.; Newton, M.; Busfield, J. J. C.; Peijs, T.; Zhang, H.; Bilotti, E. The Effect of Conductive Network on Positive Temperature Coefficient Behaviour in Conductive Polymer Composites. *Part A Appl. Sci. Manuf.* **2020**, 139, 106074.
15. Gammoudi, S.; Rodrigue, D.; Mighri, F. Evolution of the Electrical Resistivity at Rest and During Oscillatory Shearing of Co-Continuous Morphology (PP/PMMA)/MWCNT Systems. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, 138, e51343.
16. Tang, H.; Chen, X. F.; Luo, Y. Electrical and Dynamic Mechanical Behavior of Carbon Black Filled Polymer Composites. *Eur. Polym. J.* **1996**, 32, 963-966.
17. Oakey, J.; Marr, D. W. M.; Schwartz, K. B.; Wartenberg, M. Influence of Polyethylene and Carbon Black Morphology on Void Formation in Conductive Composite Materials: A SANS Study. *Macromolecules* **1999**, 32, 5399-5404.
18. Traina, M.; Pegoretti, A.; Penati, A. Time-Temperature Dependence of the Electrical Resistivity of High-Density Polyethylene/Carbon Black Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106, 2065-2074.
19. Rutherford, K. J.; Akutagawa, K.; Ramier, J. L.; Tunnicliffe, L. B.; Busfield, J. J. C. The Influence of Carbon Black Colloidal Properties on the Parameters of the Kraus Model. *Polymers* **2023**, 15, 1675.
20. Bashir, M. A. Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers. *Solids* **2021**, 2, 108-120.
21. Mather, P. J.; Thomas, K. M. Carbon Black/High Density Polyethylene Conducting Composite Materials Part II: The Relationship Between the Positive Temperature Coefficient and the Volume Resistivity. *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 1711-1715.
22. Nan, X.; Zhang, Y.; Shen, J.; Liang, R.; Wang, J.; Jia, L.; Yang, X.; Yu, W.; Zhang, Z. A Review of the Establishment of Effective Conductive Pathways of Conductive Polymer Composites and Advances in Electromagnetic Shielding. *Polymers* **2024**, 16, 2539.
23. Shen, L.; Lou, Z. D.; Qian, Y. J. Effects of Thermal Volume Expansion on Positive Temperature Coefficient Effect for Carbon Black Filled Polymer Composites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, 45, 3078-3083.
24. Bandyopadhyaya, S.; Kitey, R.; Upadhyay, C. S. The Effect of Carbon Black Content on Viscoelastic Properties of Vulcanized Natural Rubber. *Phys. Sci. Forum* **2022**, 4, 9.
25. Feng, J.; Chan, C. M. Double Positive Temperature Coefficient Effects of Carbon Black-Filled Polymer Blends Containing Two Semicrystalline Polymers. *Polymer* **2000**, 41, 4559-4565.
26. Xue, F.; Li, K.; Cai, L.; Ding, E. Effects of POE and Carbon Black on the PTC Performance and Flexibility of High-Density Polyethylene Composites. *Adv. Polym. Technol.* **2021**, 2021, 1124981.
27. Sui, T.; Liu, S.; Cong, B.; Xu, X.; Shan, D.; Milano, G.; Zhao, Y.; Xu, S.; Mao, J. Graph Attention Networks Decode Conductive Network Mechanism and Accelerate Design of Polymer Nanocomposites. *npj Comput. Mater.* **2025**, 11, 280.
28. Barszczewska-Rybarek, I. M.; Korytkowska-Walach, A.; Kurcok, M.; Chladek, G.; Kasperski, J. DMA Analysis of the Structure of Crosslinked Poly(Methyl Methacrylate)s. *Acta Bioeng. Biomech.* **2017**, 19, 47-53.
29. Shen, J.; Lin, X.; Liu, J.; Li, X. Effects of Cross-Link Density and Distribution on Static and Dynamic Properties of Chemically Cross-Linked Polymers. *Macromolecules* **2019**, 52, 1212-1224.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의
 출판권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.