

나노 전도성 Filler를 이용한 박막 고분자 PTC 특성 연구

강영구 · 조명호*

호서대학교 안전시스템공학과 · *호서대학교 대학원 안전공학과

I. 서론

최근 안전 분야에서 기능성 고분자 재료의 응용분야로서 첨단 전기전도성 고분자복합재료를 이용한 섬유상, 구형, flake 등 각종 형상의 금속, 흑연, carbon black, whisker 등의 전도성 filler를 고분자 matrix에 혼입하여 전도성 고분자를 성형가공하여 복합성형체를 제조하고 electrical hazard를 감소시키기 위한 정전기방지효과, 자기발열체, 전자기파 차폐효과 등의 특성을 나타내는 고분자 성형체상으로 가공된 소재로 화학공장, 산업설비, 각종 제조설비의 제조 공정용 제어, 과전류차단 및 외부 전자기파에 의해 발생하는 이상작동 등을 방지하는 안전시스템 소재용으로서 다양하게 사용되고 있다¹⁾.

이러한 PTC현상을 나타내는 고분자 복합소재에 대한 연구로는 PE, PP, EVA, EEA 등 저융점 고분자가 사용되고 있으며 전도성 filler로써 대부분 carbon black을 혼합하여 사출, 압출, 압착성형을 통한 PTC 소재로 가공되며 PTC 현상을 나타내는 주요 매개변수로 고분자의 결정화도, melting point, carbon black의 함량, particle size, structure, surface 상태 등을 제어하여 이들의 변화에 의해 PTC intensity, 전기전도도 등의 영향을 평가하고 있다.

이에 본 연구에서는 기존 PTC 소재 성형방법과는 달리 저온에서 사용가능한 고분자로서 HDPE와 고온에서 사용가능한 Polysulfone을 유기용제에 용해시켜 나노급 및 마이크론급의 silver powder의 전도성 충전제를 혼합하여 solution casting법에 의하여 PTC 소재를 성형하였으며 각 고분자 및 silver powder의 size에 따른 소재의 PTC 현상의 특성을 측정하였다.

II. 이론적 배경

세라믹계 전도성 재료의 온도에 따른 전기적 특성으로 curie 온도에서 전기저항이 급격히 상승하는 현상이 발견되어 이를 PTC(Positive Temperature Coefficient) 효과라고 정의하였으며 그 반대효과를 NTC(Negative Temperature Coefficient)라고 한다. PTC 현상을 이용하여 자동제어 히터, 전류차단소자, 온도센서 등에 사용가능하게 되었다.²⁾ 이후 미세분말로 이루어진 carbon black 또는 silver powder 등의 전도성 충전제가 포함된 semicrystalline 고분자의 경우 온도를 증가시키면 고분자 용융온도부근에서 급격한 열팽창변화에 따른 고분자 복합재료에 존재하는 충전제 입자사이의 간격이 증가하게 되어 전자의 흐름이 방해받게 된다. 전도성 고분자 복합소재의 PTC 현상은 고분자, 전도성 filler를 이용한 전류제한용 PTC 소자로서 과대전류발생시 Joule열 발생에

따라 저항이 증가하여 전류를 차단시킴으로서 퓨즈의 기능을 함으로써 전자장비를 보호하고 지속적인 과대전류에 의한 발열에 의한 화재를 방지할 수 있다.

고분자의 PTC 성질을 이용하여 self-limited switch로서 사용할 수 있으나 PTC 효과 발생 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. 이러한 NTC 현상은 용융상태에서의 전도성 입자의 이동에 의해 새로운 구조적 변형으로 나타나는 현상이므로 가교에 의해 전도성 입자가 고분자 내에 구조적으로 안정화시켜 carbon black의 유동을 억제시켜 NTC 현상을 방지할 수 있다. 또한 가교에 의해 고분자의 용융온도까지의 승온과 냉각 cycle중 전도성 고분자 복합소재의 팽창 수축으로 고분자 matrix에 분산된 전도성 입자와 aggregate가 이동하는 현상을 방지하고 고분자 복합소재의 구조적 안정화에 의해 재현성을 향상시킬 수 있다³⁾.

고분자/전도성 filler 복합재료의 PTC 현상은 고분자재료와 전도성 입자의 열팽창계수의 차이, 온도증가에 따라 전도성 충전제 입자간 intergrain gap의 증가에 따른 electron tunneling 현상 발생의 억제, 결정성 고분자 내에서의 전도성 고분자 혼합형태 등의 복합적인 mechanism에 의해 나타나는 것으로 알려져 있으며 Electric Force Microscope를 이용한 200nm의 resolution으로 전도성 network의 형상을 관찰하여 고분자 복합소재의 전기적 특성을 파악중에 있다⁴⁾.

III. 실험

1) PTC 소재의 제조

본 연구에서는 PTC 소재의 고분자 재료로써 Table 1과 같이 HDPE(국내 D사), Polysulfone(국내 S사), 전도성 filler로써 nano급(30~150nm) 및 micron급(1~10 μ m)의 silver powder 2종(국내 N사), 고분자 용해를 위한 용제로서 xylene을 사용하였다. Xylene은 모두 10ml로 균일하게 동일하게 사용하였으며 HDPE와 Polysulfone은 Vacuum drying oven에서 50 $^{\circ}$ C, 24Hr 동안 건조하여 사용하였다. 고분자 원료를 xylene과 혼합후 50 $^{\circ}$ C, 12Hr 교반, 용해후

Table 1. Blending ratio of PTC composition

| | HDPE(g) | Polysulfone(g) | Silver Powder(g) | |
|----------|-----------|----------------|------------------|-----------|
| | | | Nano | Micron |
| Sample 1 | 4 [80wt%] | - | 1 [20wt%] | |
| Sample 2 | 4 [80wt%] | - | - | 1 [20wt%] |
| Sample 3 | - | 4 [80wt%] | 1 [20wt%] | - |
| Sample 4 | - | 4 [80wt%] | - | 1 [20wt%] |

silver powder를 혼합 교반하였으며 용해분산된 원료중 용제로 사용된 xylene을 5ml 교반증발시켜 spin coating시 점도증가에 의해 silver powder의 불안정적 분산을 최소화 하였다.

Ag-Pd 전극이 성형된 Alumina 기판에 silver powder 분산 용액을 4000rpm으로 spin coating 하여 20 μ m의 도막을 형성시키고 50 $^{\circ}$ C, 24Hr동안 vacuum drying 시켜 PTC 소재를 제조하였다. PTC 소자의 Coating agent로 Silox CE-77 DK814(Nippon pelnox Co.)을 K-7064와 100:1의 비율로 혼합하여 xylene으로 조정 한 후 Dipping 하여 150 $^{\circ}$ C에서 90min 동안 curing 하여 PTC 소자를 제작 하였다.

2) 열분석

PTC 소재의 원료인 고분자의 열분석을 위하여 HDPE는 300 $^{\circ}$ C, Polysulfone은 450 $^{\circ}$ C까지 승온속도 10 $^{\circ}$ C/min로 Nitrogen Purging 조건에서 DSC(DSC-822e, Mettler Toledo Ltd.)측정을 하였다.

3) Volume resistivity 측정

Si oil이 채워진 oil bath에 PTC 소자를 침적하여 Magentic stirrer(Kinematic)에 의해 약 20 $^{\circ}$ C/min의 속도로 HDPE 150 $^{\circ}$ C, Polysulfone 200 $^{\circ}$ C까지 가온시켜 Multimeter(TDK DMM870)를 사용하여 전기저항 변화를 측정하여 이것을 volume resistivity로 환산하였다.

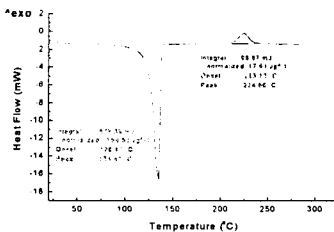
IV. 결과

1) 열분석 특성

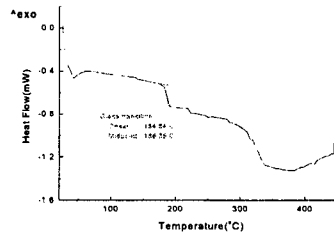
HDPE와 Polysulfone의 DSC를 측정한 결과 Fig. 1과 같이 HDPE는 융점이 126 $^{\circ}$ C에서 시작 되는 것으로 측정되었으며 Polysulfone은 융점이 없이 Tg 값이 184 $^{\circ}$ C인 것으로 나타나 고분자의 융점 및 Tg에서 PTC peak가 나타날 수 있음을 나타내었다.

2) PTC 측정

HDPE와 Polysulfone에 silver powder 2종을 통해 제조된 각 고분자 PTC 소재의 volume resistivity는 silver powder의 size에 따라 변화를 가지며 사용된 고분자에 따라서 PTC 작동 온도가 변화될 수 있다.



a) HDPE



b) Polysulfone

Fig. 1. Melting temperature and Tg curves of polymer as function of heating

Fig. 2와 같이 silver powder가 혼합된 소자의 volume resistivity는 nano급일 경우 저온에서 110 $^{\circ}$ C까지 안정된 온도 저항특성을 나타내고 있으며 HDPE의 경우 100 $^{\circ}$ C부

터 급격한 저항의 변화를 나타내고 있다. 그러나 nano급의 silver powder가 혼합된 경우 HDPE, Polysulfone에 대하여 peak의 저항값이 낮은 값을 나타내며 급격한 저항변화에 의해 저항이 무한대값을 나타내어 전류를 차단시키는 안전소자로서의 특성은 낮은 것으로 나타났다.

또한 온도에 따라서는 HDPE의 PTC peak가 125°C로서 용점 부근, Polysulfone이 185°C로 Tg 부근에서 PTC peak가 나타남으로써 급격한 저항증가를 나타내고 있다.

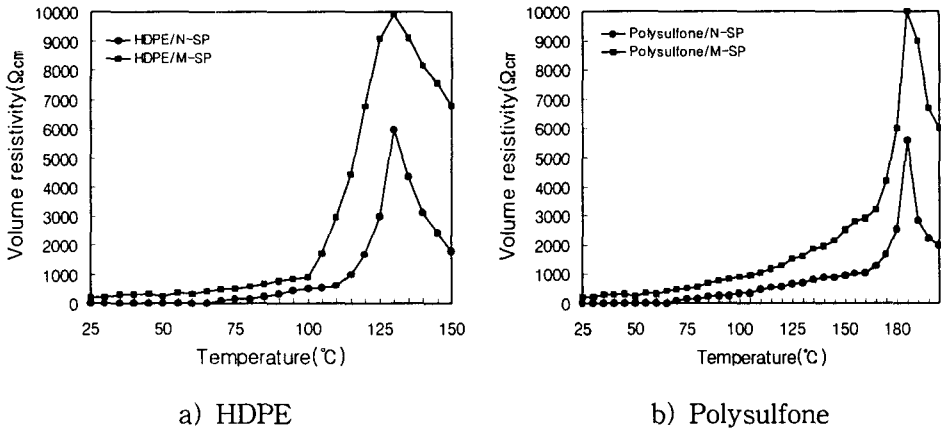


Fig. 2. Volume resistivity and temperature curve of PTC device

V. 결론

HDPE와 Polysulfone에 전도성 충전제로서 silver powder 입자에 따른 PTC 효과를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 나타내었다.

- 1) Silver powder가 nano급 미립자일 경우 낮은 초기저항값 및 온도 상승에 따른 안정성을 나타내었으나 고분자의 용점 및 Tg 온도에서 낮은 PTC peak 저항치를 나타내었다.
- 2) Micron급 silver powder의 경우 온도 증가에 대한 저항변화의 영향이 크며 PTC peak가 무한대 저항값을 나타냄에 따라 높은 PTC 효과를 나타낼 수 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

- 1) M. G. Lee, Y. C. Nho, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 61, pp. 75-79, 2001.
- 2) D. Zhang, D. Zhou, S. Jiang, X. Wang, S. Gong, Sensors and Actuators, Vol. 101, pp. 123-131, 2002.
- 3) W. Wu, B. L. Song, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 46, pp. 1015-1018, 1995.
- 4) K. Matsushige, K. Kobayashi, N. Iwami, T. Horiuchi, E. Shitamori, M. Itoi, Thin Solid Films, Vol. 273, pp. 128-131, 1996.