

# 입자의 크기에 따른 흑연 보강 전도성 고분자 복합재료의 특성 연구

허성일\* · 윤진철\* · 오경석\* · 한경섭\*\*

## Effect of particle size on graphite reinforced conductive polymer composites

S.I. Heo, J.C. Yun, K.S. Oh and K.S. Han

**Key Words:** particle size, high filler loadings, electrical conductivity

### Abstract

Graphite reinforced conductive polymer composites were fabricated by the compression molding technique. Graphite powder was mixed with an phenol resin to impart electrical property in composites. The ratio and particle size of graphite powder were varied to investigate electrical conductivity of cured composites. In this study, graphite reinforced conductive polymer composites with high filler loadings(>66wt.%) were manufactured to accomplish high electrical conductivity. With increasing the loading ratio of graphite powder, the electrical conductivity and flexural strength increased. However, above 80wt.% filler loadings, flexural strength decreased due to lack of resin. Regardless of graphite particle size, electrical conductivity wasn't varied. On the other hand, with decreasing particle size, flexural strength increased due to high specific surface area.

### 1. 서 론

고분자 수지에 흑연, 탄소섬유, 카본블랙 등의 다양한 충전재를 첨가하여 소재가 전기적 특성을 가지도록 하는 전도성 고분자 복합재료에 대한 연구는 다기능 소재로써 전자파 차폐, 서미스터, 열 및 전류 센서 등에 활용하기 위해 이미 오래 전부터 활발히 연구되고 있다. 그러나 이러한 전도성 고분자 복합재료는 대부분 충전재의 첨가비율이 30wt.% 이하에 국한되어 있다. 기존의 연구는 낮은 충전 비율(마이크로 입자:20~30wt.%, 나노 입자: 1~5wt.%)에서 충전재의 비율이 증가

함에 따라 전기 전도도가 급격히 증가하는 퍼콜레이션 현상에 집중되어 있다[1-5].

그러나 이러한 낮은 충전비율에서의 연구는 퍼콜레이션이 일어난 후에도 소재의 전기 전도도가  $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{S/cm}$ 에 불과하며 100S/cm 이상의 높은 전도도를 위해서는 80wt.% 이상의 고비율 충전이 필요하다[6]. 또한 충전재의 변화에 따라 소재의 전기적, 기계적 특성에 변화가 발생하는데 충전재에 흑연분말 외에 탄소섬유가 첨가되면 전기 전도도는 감소하나 굽힘강도는 증가하는 것으로 보고되었다[7]. Richard[8]는 다양한 충전재와 충전비율에서 소재의 특성을 연구하였으나 실험의 일관성이 부족하여 사용된 입자 간의 직접적인 특성 비교를 하기가 어렵다. 일반적으로 입자의 크기가 작을수록 퍼콜레이션 현상이 일찍 일어나는 것으로 알려져 있으나 퍼콜레이션 이후의 고비율 충전에 대한 연구는 거의 찾아보기가

\* 포항공과대학교 기계공학과 대학원

\*\* 포항공과대학교 기계공학과

어렵다. Kuan[9]은 입자의 크기가 작아짐에 따라 전기 전도도와 굽힘강도가 감소한다고 보고하였으나 이 연구에서는 입자의 크기가 달라짐에 따라 성형된 소재의 밀도와 공극률이 서로 달라져 각각의 소재가 균일하게 제조되었다고 볼 수 없어 이 역시 입자 크기에 대한 직접 비교를 하기에는 어려움이 따른다. 그러므로 올바른 비교를 하기 위해서는 입자의 크기와 상관없이 동일한 밀도를 나타내도록 소재를 제조하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 압축성형법을 이용하여 흑연 분말의 충전 비율이 66~85wt.%인 전도성 고분자 복합재료를 제조하였다. 또한 사용된 흑연 입자의 크기를 다양하게 하여 입자의 크기에 따른 전도성 고분자 복합재료의 전기적·기계적 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 제조 방법

본 연구에서는 고분자 수지로써 열경화성 수지인 페놀(HIRENOL KNB-100PL, 코오롱유화)을 사용하였다. 전도성 충전제는 흑연분말(카보닉스)을 사용하였으며 분말의 직경은 CILAS 920 Liquid(CILAS Co.)을 이용하여 측정하였다. 사용된 흑연분말의 평균직경은 8, 15, 25 $\mu$ m이며 입도 분포는 Fig. 1과 같다.

흑연과 페놀은 분말 상태로 30분 동안 혼합하였다. 혼합된 흑연/페놀 혼합물은 hot press를 이용하여 150 $^{\circ}$ C, 1500psi에서 10분간 성형되었다.

### 2.2 실험 방법

제조된 흑연 보강 고분자 복합재료의 성형 상태를 조사하기 위해서 광학현미경을 이용한 미세구조 분석과 아르키메데스 원리를 이용한 밀도 측정(ASTM D-792)이 이루어졌다. 전기 전도도 측정은 4 point probe technique을 이용해 측정하였다. 전도도 측정 시편은 70 $\times$ 12.7 $\times$ 2.4(mm)이며 probe 접촉 부분에는 은 paste를 바른 뒤 50 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 열처리하였다. 3점 굽힘 실험(ASTM D-790)은 UTM(Shimadzu, 5ton)을 이용하여 이루어졌으며 전기 전도도를 측정할 시편을 그대로 사용하였다.

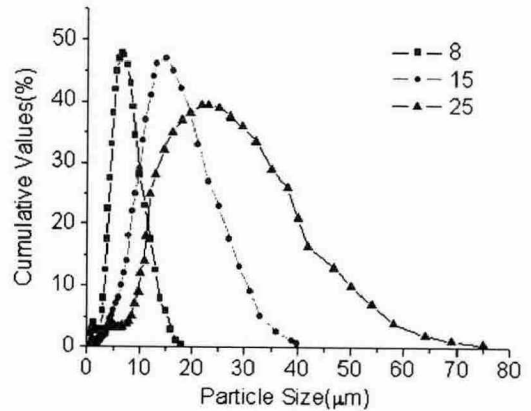


Fig. 1 Particle size distribution of graphite

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 제조 상태 분석

Fig. 2는 제조된 시편의 충전비율에 따른 밀도의 변화를 보여준다. 흑연분말의 충전비율이 높아짐에 따라 시편의 밀도가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 흑연입자의 크기가 바뀌어도 각각의 충전비율에서는 시편의 밀도에는 변함이 없도록 시편이 제작된 것을 확인하였다.

그러나 충전비율이 높아지면서 이론밀도에 대한 상대밀도가 0.97 정도까지 증가하다가 충전비율 85wt.%에서는 0.95로 떨어지게 된다. 이는 흑연분말에 대한 페놀 수지의 상대적인 양이 적어져서 고르게 흡착되지 못하기 때문이다.

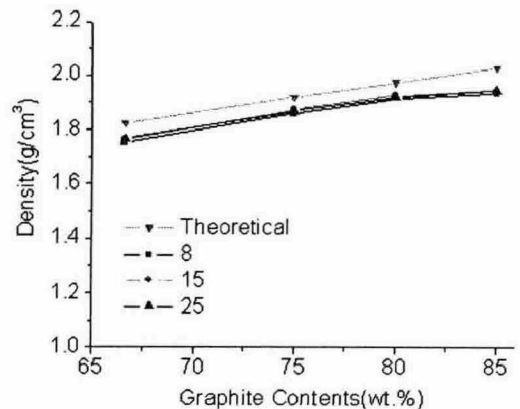


Fig. 2 Density of cured composites

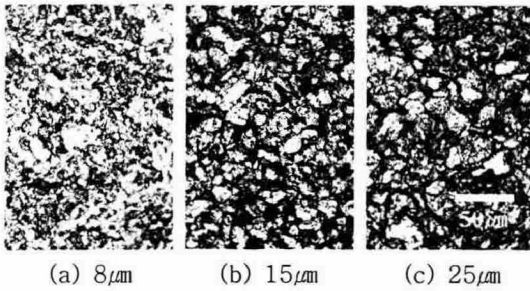


Fig. 3 Optical images of cured composites (Graphite loading ratio: 85wt.%)

제조된 시편의 표면 형상은 Fig. 3의 광학사진에 나타나 있다. 충전비율 85wt.%인 시편이며 각각의 입자 크기에서 충분히 치밀화가 이루어졌음을 알 수 있다.

### 3.2 전기 전도도

흑연분말의 충전비율이 높아질수록 전기 전도도가 높아지는 것을 Fig. 4에서 알 수 있다. 그러나 흑연분말 입자 크기가 바뀌어도 전기 전도도가 변하지 않는 것을 볼 수 있는데 이는 입자 크기의 변화는 전기 전도도에 영향을 미치지 않음을 나타낸다. 이는 퍼콜레이션이 일어난 뒤에는 소재의 전기적 특성이 입자의 크기와 상관없이 균일하다는 것을 보여준다.

이러한 결과는 앞선 소재 밀도의 결과와 일치하고 있는데 이를 통해 전기 전도도는 입자 간의 치밀화도를 나타내는 소재 밀도와 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

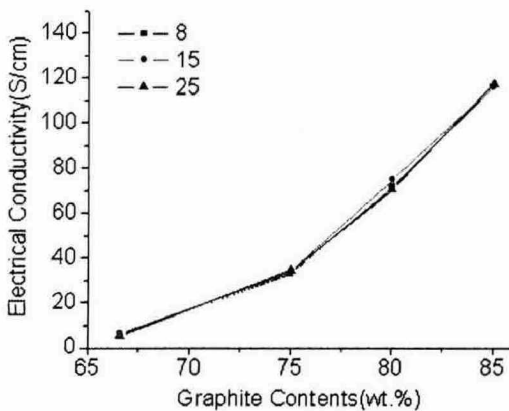


Fig. 4 Electrical conductivity of cured composites with different particle size

전도성 네트워크 메커니즘은 단위 입자 내부에서의 전도와 입자 간의 접촉에 의한 것으로 나누어 볼 수 있다. 단위 입자의 관점에서 보면 입자의 크기가 작아지면 큰 입자가 쪼개어진 것과 같은 효과를 내므로 전도성 네트워크에 단절을 줄 수 있다. 그러나 입자의 크기가 작아지면 치밀화가 쉬워질 수 있다. 그러므로 소재의 밀도가 동일하게 되면 위의 두 메커니즘이 상호 상쇄되어 입자의 크기와 상관없이 동일한 전기 전도도를 나타내게 된다.

### 3.3 굽힘 강도

전기 전도도와는 달리 굽힘 강도는 입자의 크기가 작아지면서 증가하는 것을 Fig. 5를 통해서 확인할 수 있다. 굽힘 실험 후 전자주사현미경(SEM)을 이용하여 파단면을 관찰하면 파괴 시에 흑연입자와 페놀 수지가 분리되는 것을 볼 수 있다. 즉, 소재의 강도는 흑연입자와 페놀의 계면 결합력이 지배적인 영향을 미치며 계면의 면적이 넓어질수록 보다 높은 강도를 지니게 된다. 그러므로 흑연분말 입자의 크기가 작아지면 비표면적이 커지기 때문에 페놀수지와 접촉면이 증가하여 굽힘 강도가 증가하게 된다.

흑연분말의 충전비율에 대한 굽힘 강도의 변화는 보다 복잡한 양상을 보여준다. 충전비율 80wt.%에서 가장 높은 강도를 나타내며 충전비율이 85wt.%로 높아지면 굽힘 강도가 감소하게 된다. 이는 앞서 살펴본 상대밀도의 감소를 통해 설명될 수 있다.

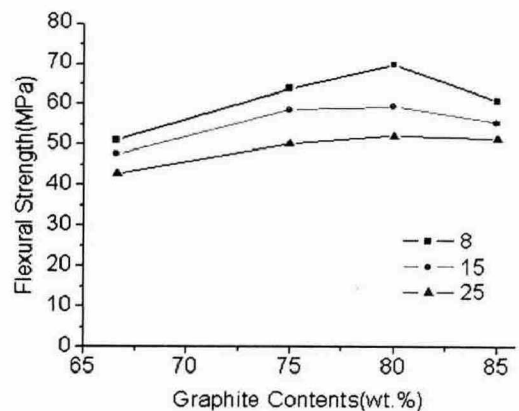


Fig. 5 Flexural strength of cured composites with different particle size

흑연분말 충전비율이 85wt.%가 되면 상대밀도가 0.95로 떨어지는데, 이는 흑연분말 입자 사이의 공간을 채울 페놀 수지가 부족해진 것을 의미하며 자연스럽게 흑연분말과 페놀 수지와의 결합력이 약해져 굽힘 강도가 감소하게 된다.

흑연분말의 충전비율이 낮아질 경우에는 일반적으로 강도가 높아져야 한다. 그러나 전자주사 현미경(SEM)을 이용하여 파단면을 관찰한 결과 페놀수지의 비율이 높아지면서 기공의 비율이 높아진 것을 알 수 있었다. 이러한 기공이 소재 내의 결합으로 작용하여 굽힘강도가 감소했음을 알 수 있다. 이러한 결과는 흑연분말 충전비율이 80wt.%에서 66.7wt.%로 낮아질 때 상대밀도가 낮아지는 것으로 뒷받침된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 입자의 크기와 상관없이 각각의 충전비율에서 동일한 밀도를 가지는 전도성 고분자 복합재료를 제조하였다. 제조된 흑연 보강 전도성 고분자 복합재료는 입자의 크기와 상관없이 각 충전비율에서 동일한 전기 전도도를 나타내었다. 이와는 달리 소재의 굽힘강도는 입자의 크기가 작아질수록 향상되는데 이는 입자의 크기가 작아지면서 흑연과 페놀 사이의 계면이 증가했기 때문이다.

#### 후 기

이 연구는 산업자원부 신·재생에너지 프로젝트형 기술 개발 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- (1) Wenge Zheng and Shing-Chung Wong, "Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 63, 2003, pp. 225-235.
- (2) J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte and A. H. Windle, "Development of a dispersion process for

carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties," *Polymer*, Vol. 40, 1999, pp. 5967-5971.

- (3) L. Flandin, T. Prasse, R. Schueler, K. Schulte, W. Bauhofer and J. -Y. Cavaille, "Anomalous percolation transition in carbon-black-epoxy composite materials," *Physical Review B*, Vol. 59, No. 22, 1999, pp. 349-355.
- (4) Ryszard Wycisk, Ryszard Pozniak and Aleksy Pasternak, "Conductive polymer materials with low filler content," *Journal of Electrostatics*, Vol. 56, 2002, pp. 55-66
- (5) P. Tsotra and K. Friedrich, "Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fibre composites," *Composites: Part A*, Vol. 34, 2003, pp. 75-82.
- (6) 허성일, 윤진철, 정창규, 한경섭, "탄소 보강 전도성 고분자 복합재료의 제조 및 특성 평가," 한국복합재료학회 2004년도 춘계학술대회, pp. 147-150
- (7) S.I. Heo, J.C. Yun, Y.C. Yang, K.S. Han "Fabrication Process and Characterization of Conductive Composite for PEFC Bipolar Plates," ACCM-4, The Univ. of Sydney, Australia, 2004
- (8) Richard H. J. Blunk, Daniel J. Lisi, Yeong-Eun Yoo and Charles L. Tucker III, "Enhanced Conductivity of Fuel Cell Plates through Controlled Fiber Orientation," *AICHE Journal*, Vol. 49, 2003, pp. 18-29.
- (9) Hsu-Chiang Kuan, Chen-Chi M. Ma, Ke Hong Chen and Shih-Ming Chen, "Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for fuel cell," *Journal of Power Sources*, Vol. 134, 2004, pp. 7-17.