

HDPE/Carbon Black/MWCNTs Hybrid 나노복합재료의 PTC 특성

김성관 · 이중희*¹

The PTC Characteristics of High Density Polyethylene/Carbon Black/MWCNTs Hybrid Nanocomposites

Sung-Kwan Kim, Joong-Hee Lee

Key Words : Positive Temperature Coefficient(PTC), Multi-walled Carbon Nanotubes(MWCNTs), Nanocomposites

ABSTRACT

In this paper, the effects of the MWCNTs on the PTC characteristics of the conventional CB/polymer nanocomposites were investigated. For the uniform dispersion of the MWCNTs in the polymer matrix., nitric-acid-treated MWCNTs were dispersed with the dissolved HDPE in the solvent. After evaporating solvent, the dried master batches in the oven were melt blended mixed with CB and HDPE to obtain the PTC materials. The initial resistivity of PTC materials decreased and the PTC intensity increased with the MWCNTs. During three repeated heating and cooling cycles, the PTC materials containing MWCNTs showed a great reproducibility due to the conductive network structures of CB particles and MWCNTs.

1. 서론

1991년 Iijima 에 의해 탄소나노튜브(CNTs)가 발견된 이후로 나노튜브의 뛰어난 기계적, 전기적 특성 때문에 많은 과학자들이 이 분야에 대한 연구에 매우 높은 관심을 보여왔다. 특히 높은 aspect ratio 를 갖는 CNTs 의 우수한 전기적 특성은 기존의 전도성 재료에 획기적인 변화를 초래하였다. 특히 나노튜브/고분자 복합재료는 기존의 전도성 filler/고분자 복합재료와 비교하여 훨씬 더 우수한 전기적 특성을 보여주었다[1,2]. 최근에 기존의 무기 PTC 소자를 대체할 수 있는 고분자 PTC 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 초

기 저항 값이 크다든지 반복성이 떨어진다는 단점을 지닌다. PTC 현상이란 전도성 filler 가 충전된 복합재료의 온도가 상승하면, 재료의 열 팽창으로 인해 전도성 재료의 네트워크 구조에서 전도성 filler 의 간격이 멀어지게 되어 고분자의 녹는점 근처에서 저항이 급격히 상승하는 특성이다[3,4]. 절연 재료로만 알려져 왔던 고분자 물질에 카본섬유, 카본블랙 또는 금속분말 등의 전도성 filler 들을 충전시켜 전도성 고분자 복합재료를 제조하고, 이러한 복합재료의 PTC 특성에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다[5].

일반적으로 반결정성 고분자 재료에 전도성 filler 들을 분산시켜 만들어진 PTC 소자는 상온에서는 상대적으로 낮은 전기 저항을 갖기 때문에 전기가 상대적으로 잘 흐르게 되고, 과부하 또는 과전류에 따른 온도상승으로 인해 matrix 재료의 부피 팽창이 일어나고 그로 인해 저항이 급격하게 증가하게 된다. 이러한 현상은 고분자와 전도성

* 교신저자 : 전북대학교 신소재공학부
e-mail : jhl@chonbuk.ac.kr

filler 사이의 큰 열팽창계수의 차이로 설명된다. 전도성 filler 에 비해 매우 큰 열팽창 계수를 갖는 고분자는 녹는점에서 급격한 부피 팽창을 하기 때문에 고분자 내에 분산되어 있는 전도성 filler 들 사이의 간격이 멀어져 filler 들 간의 전도성 네트워크가 파괴되어 전자의 이동이 어려워지게 되고 따라서 전기 저항이 급격히 상승한다.[6].

최근에 기존의 고분자 PTC 소자의 사용 온도에서의 저항을 낮춰 에너지 효율을 높이면서 동시에 PTC intensity 를 높이고, 반복적인 사용에 동일한 성능을 유지하기 위한 연구가 진행 중이다. 본 연구에서는 기존의 고분자 PTC 소자에 탄소나노튜브(CNTs)를 첨가함으로써 PTC 특성 변화를 살펴보고자 연구가 행해졌다[7].

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용되어진 고분자는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이며, 밀도는 0.940g/cm³, 용융지수는 0.2g/10min(190°C), 용융점은 129°C 인 재료를 사용하였다. 전기 전도성 재료로는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotubes: MWCNTs)와 나노크기의 카본블랙(Carbon black: CB)이 사용되었다. 사용된 MWCNTs 의 직경은 10-20nm 이고, 길이는 10-50µm 이다. CB 의 평균 입자크기는 24nm, DBPA 는 153cc/100g, 그리고 표면적은 88mg/g 이다. 탄소나노튜브의 산 처리를 위해 60%의 질산을 사용하였고, PTC 소자의 양면에 전극을 연결하기 위해 은 전극을 이용하였다.

2.2 시편 제조

CNTs 는 직경에 비해 길이가 비교적 길고 튜브 자체가 서로 엉켜져 있어 고분자 수지에 직접 분산하는 것은 매우 어렵다. 이러한 CNTs 의 bundle 을 풀고 길이를 조절하여 분산성을 좋게 하기 위해 140°C 의 질산 용액에서 30 분 동안 산 처리를 하였다. 증류수를 이용하여 ph 가 7 이 될 때까지 세척한 후 0.1µm filter paper 를 이용하여 filtering 하였다. 24 시간 동안 오븐에서 건조된 MWCNTs 는 효과적인 분산을 위해 solvent 인 xylene 에 sonicator 를 이용하여 녹였다. Xylene 에 분산된 MWCNTs 와 HDPE 용액을 stirrer 와 sonicator 를 이용하여 혼합하고 solvent 를 증발 시킨 후 얻어진 혼합물을 수동 press 를 이용하여 가열 압축하여 master batch 를 제조하였다. 최종 복합재료의 제조를 위해 CB 의 함유량이 15, 20, 25, 그리고

30wt%가 되도록 하였고, MWCNTs 는 함유량이 0.5 와 1wt%가 되도록 하였다. HAAKE internal mixer 를 이용하여 HDPE 에 master batch 와 원하는 CB 및 MWCNTs 를 넣고 180°C 에서 회전속도 60rpm 에서 30 분 동안 용융 혼합하였다. 여기서 얻어진 hybrid 복합재료는 각각 고온의 프레스에서 0.5mm 의 두께로 압축성형 하였고, 최종적으로 직경 6mm 인 원형 시편을 제작하였다. 체적저항을 측정하기 위해 시편의 위아래 양면에 은 전극을 코팅하여 사용하였다.

2.1 저항측정

PTC 소자의 저항은 자체 제작한 홀더의 중앙에 시편을 삽입하고 백금전선을 연결하여 오븐에서 1°C /min 의 속도로 가열, 냉각되며 저항측정기(Digitalmultimeter, Keithley2000)를 이용하여 측정하였다. 온도는 상온에서 최고의 저항 값을 나타내는 165°C 까지 상승하면서 측정하고, 다시 시편을 같은 온도 속도로 냉각하면서 저항을 측정하였다. 반복성의 측정을 위하여 같은 사이클을 3 회 반복하면서 저항을 측정하였다.

PTC intensity 는 PTC 소자의 특성을 평가하는데 있어서 매우 중요하다. 이것은 상온에서의 비저항과 임계온도 이후의 최대 비저항과의 차이이다. 이 차이가 클수록 좋은 PTC 소자라 할 수 있다.

$$PTCintensity (\bar{I}) = \log \frac{R_{max}}{R_{n}}$$

여기서 R_n 는 상온에서의 저항 값이고, R_{max} 는 저항의 최고 값을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄소나노튜브 첨가에 따른 hybrid 복합재료의 저항 특성

Fig.1 은 CB 와 MWCNTs 분말의 Raman 스펙트럼과 제조된 hybrid PTC 소자의 Raman 스펙트럼을 보여준다. CB 와 MWCNTs 는 비슷한 탄소 구조를 가지고 있기 때문에 비슷한 영역인 1340-1363cm⁻¹ 와 1557-1587 cm⁻¹에서 각각 D, G-band 를 나타낸다. 이 두 peak 는 제조된 hybrid 복합재료에서는 보다 넓은 모양의 peak 가 나타나는데 이것은 약간의 차이를 가진 두 peak 가 합쳐진 것으로 고분자 수지 내에서 이들이 비교적 잘 분산되어 있음을 나타내며, 또한 2687 cm⁻¹에서의 MWCNTs 의 peak 가 hybrid 복합재료에서 비교적 약하게 나타나 MWCNTs 가 잘 섞여 있음을 보인다.

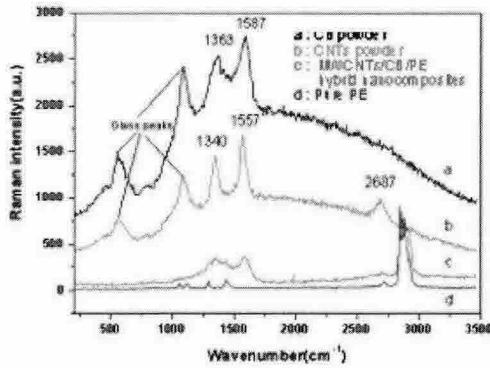


Fig.1 The Raman spectra of CB, MWCNTs, and hybrid nanocomposites.

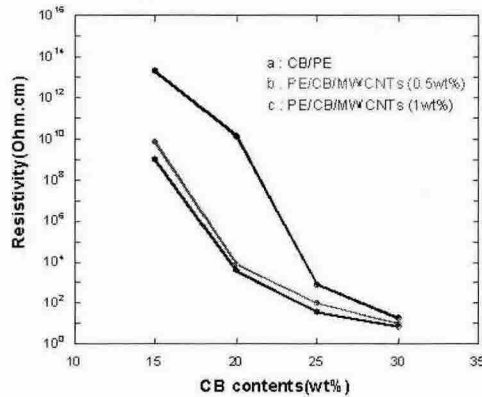


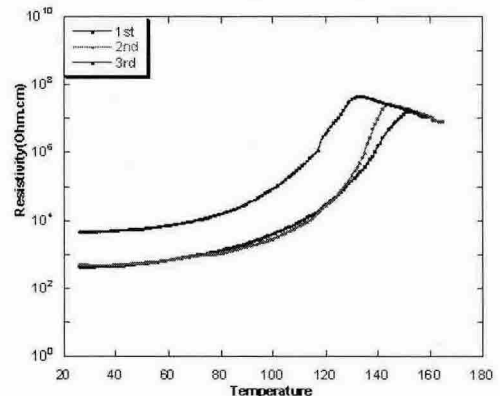
Fig.1 The resistivity of nanocomposites at various CB and MWCNTs contents.

본 연구에서는 카본블랙의 함량을 각각 15, 20, 25, 그리고 30wt%의 비율로 하고, 나노튜브의 함량은 각각 0.5와 1wt% 일 때의 PTC 소자의 저항을 측정하였으며, Fig.2 에서는 상온에서 측정한 hybrid 복합재료의 저항 값을 보인다. MWCNTs 가 첨가되어 있지 않은 기존의 CB/HDPE 에 비해 소량의 나노튜브를 첨가할 때 초기 저항 값이 크게 낮아짐을 볼 수 있다. 일반적으로 PTC 소자에서는 초기 저항 값이 낮은 것을 요구하며, 본 결과에서 보인 바와 같이 CB 가 15와 20wt%인 경우는 상온에서 높은 저항을 보이기 때문에 실제 제품에 사용될 때 에너지 효율이 떨어지게 될 것이다. 따라서 카본블랙의 함유량이 25와 30wt%일 경우에 PTC 소자로써 보다 적합할 것으로 여겨진다.

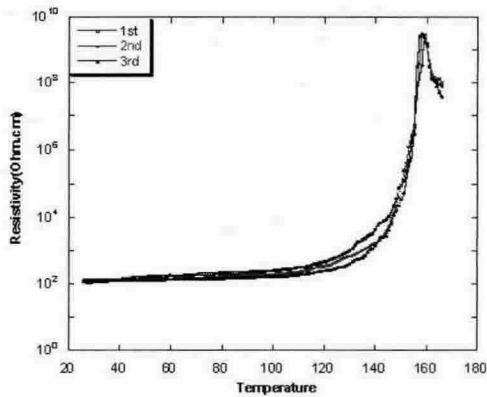
3.2 복합재료의 PTC 특성

Fig.3 은 CB 가 25wt% 함유되면서 MWCNTs 를 함유하지 않을 때(a)와 각각 0.5wt%(b) 그리고

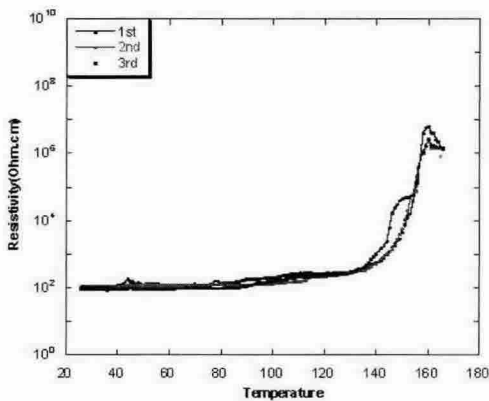
1wt%(c) 함유할 때, 3 번의 온도 상승 반복 사이클 동안에 측정된 PTC 특성 곡선을 보인다. 그림에서 (a)는 CB/HDPE 재료의 곡선으로 상온에서의 저항은 103 이고 3 번의 반복 후에는 104 정도를 보인다. 이 때 최고 비저항과의 차이인 PTC intensity 는 4-5 범위에 있다. 반면에 (b)와 (c)는 나노튜브가 각각 0.5와 1wt% 첨가된 hybrid 복합재료의 PTC 거동을 나타낸 것으로 둘 다 상온에서의 저항은 (a)에 비해 상당히 낮게 나타났다. 이는 고분자 수지 내에 전기 전도성이 뛰어나면서 aspect ratio 가 큰 나노튜브가 카본블랙과 네트워크 구조를 이루면서 전기적 흐름을 좋게 하기 때문인 것으로 여겨진다. 나노튜브가 0.5wt% 첨가된 경우 PTC intensity 가 7 정도로 크게 상승한 것을 볼 수 있다. 또한 hybrid 복합재료의 경우 여러 번의 반복 가열, 냉각 후에도 상온에서 거의 비슷한 저항을 보이고 있다. 따라서 재현성도 좋아졌음을 알 수 있다. 반면에 나노튜브가 1wt% 첨가된 재료의 경우에는 다량의 섬유 전도성 물질이 존재함으로써 수지의 용융온도 부근에서도 이러한 네트워크 구조가 끊어지지 않고 연결되어 있는 상태로 존재하는 부분이 많게 되어 최고의 저항 값이 낮아져 상대적으로 낮은 PTC intensity 를 보인다. 또한 두 경우의 초기의 저항 값은 거의 비슷한 경향을 보이기 때문에 0.5wt% 의 MWCNTs 를 함유한 재료가 보다 우수한 PTC 특성을 나타낸다 할 수 있다. 카본블랙이 25와 30wt% 일 때 나노튜브의 첨가에 따른 PTC intensity 의 크기를 fig. 4 에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 전도성 filler 의 함유량이 일정 양 이상에서는 오히려 PTC intensity 가 낮아지는 것을 알 수 있고, 나노튜브의 함량이 0.5wt% 인 25wt%의 CB 가 함유된 시편에서 가장 높은 PTC intensity 를 나타내었다.



(a) Conventional CB/HDPE composites.



(b) Hybrid nanocomposites with 0.5wt% of MWCNTs.



(c) Hybrid nanocomposites with 1wt% of MWCNTs

Fig. 3 Temperature dependence of electrical resistivity of the nanocomposites for CB of 25wt% by three heating cycles.

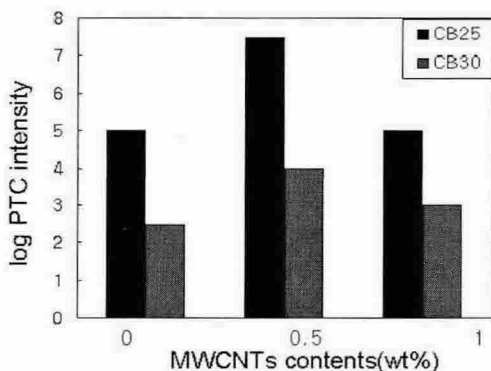


Fig. 4 PTC intensities of the hybrid nanocomposites with various MWCNTs and CB contents.

4. 결론

본 연구에서는 기존의 PTC 소자인 CB/HDPE 재료에 나노튜브를 소량 첨가하여 나노튜브가 PTC 거동에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며, 나노튜브의 첨가로 인해 상온에서의 저항이 낮아지고 PTC intensity 가 높게 나오는 결과를 얻었다. 또한 나노튜브의 첨가로 인해 재현성이 뚜렷이 개선되었으며, 나노튜브의 함량이 0.5wt% 일 때 가장 좋은 PTC intensity 를 나타내었고, 나노튜브의 함량이 많아지게 되면 다시 PTC intensity 가 작아짐을 확인할 수 있었다.

후 기

This research was performed for the Hydrogen Energy R&D Center, one of the 21st Century Frontier R&D Program, funded by the Ministry of Science and Technology of Korea.

참고문헌

- (1) Iijima, S, *Nature*, Vol. 354, 1991, pp.56-58
- (2) Treacy, M. M. J, Ebbesen. T. W, Gibson. J. M, *Nature*, Vol. 381, 1996, pp.678
- (3) Kohler, *U.S. Patent* 3,243,753, 1966
- (4) Meyer, J, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 14, 1974, pp.706-716
- (5) Par. S. J, Song. S. W, Seo. M. K, Lee. J. R, *복합재료학회지*, Vol. 16, 2003, pp.19-25
- (6) Narkis. M, Ram. A, Stein. Z, *Journal of applied polymer science*, Vol. 25, 1980, pp.1515-1518
- (7) Park. S. J, Kim. J. S, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 232, 2000, pp.311-316