

EEA/탄소나노튜브와 카본블랙 복합체의 PTC/NTC특성

양종석, 이경용, 최성현*, 이재형*, 박대희
원광대학교, 군산대학교*

PTC/NTC Properties of EEA/Carbon nanotube and Carbon Black Composites

Jong-Seok Yang, Kyoung-Yong Lee, Sung-Hun Choi*, Jae-Hyeoung Lee*, Dae-Hee Park
Wonkwang University, Kunsan University*

Abstract : We have investigated volume resistivity showed by changing the content of Carbon nanotube and carbon black which is the component parts of semiconducting shield in underground power transmission cable. Specimens were made of sheet form with the six of specimens for measurement. Volume resistivity of specimens was measured by volume resistivity meter after 10 minutes in the preheated oven of both 23℃ [°C] and 90℃ [°C]. The volume resistivity decreased by adding Carbon nanotube and carbon black. Also the volume resistivity had different properties because of PTC/NTC tendencies at between 23[°C] and 90[°C]. We experimented with electric properties of semiconducting components with fewer Carbon nanotube than carbon black.

Key Words : Semiconducting Materials, Volume Resistivity, Carbon Black, Carbon nanotube, EEA, PTC/NTC

1. 서론

현재 국내외에서 사용중인 지중송배전 케이블 반도체층에는 충전제로 전도성 카본블랙이 다량 함유되어 있다. 구 형태를 갖는 카본블랙은 긴 튜브 형태의 탄소나노튜브보다 비중이 매우 높다. 이러한 특성을 기반으로 하여, 반도체층 재료 공정에서 반도체성을 갖게 하기 위해 약 35[wt%]~40[wt%]의 카본블랙을 첨가하는 제조과정을 고려할 때, 적은 양을 갖고서 충분한 전기적 특성을 나타낼 수 있는 탄소나노튜브 (CNT, Carbon nanotube)를 사용하는 것을 매우 의미 있는 연구라고 하겠다. 본 논문에서는 높은 이방성을 갖는 탄소나노튜브를 베이스 수지인 EEA (Ethylene Ethyl Acrylate, Mitsui Dupont)에 첨가하여 우수한 분산성을 도모하였다. 그리고 카본블랙/EEA와 카본나노튜브/EEA의 온도에 따른 PTC현상과 NTC현상 특성을 비교 및 분석하였다.

2. 시편제작 및 실험방법

2.1 시편제작

본 논문에서는 표 1에서 보는 바와 같이 EEA를 베이스 폴리머로 사용하였다.

표 1. 시편의 조성

Unit: wt%

Specimen	EEA	CNT	CB	Antioxidant	Additive	Agent	Total
CNT2	95.5	2	-	0.3	0.2	2	100
CNT4	93.5	4	-	0.3	0.2	2	100
CNT6	91.5	6	-	0.3	0.2	2	100
CB20	79	-	20	0.3	0.2	0.5	100
CB30	69	-	30	0.3	0.2	0.5	100
CB40	59	-	40	0.3	0.2	0.5	100

기상합성법 (VG, Vapor Phase Growth)으로 제조된 다층벽 탄소나노튜브 (MWCNT)와 카본블랙의 함량을 변수로 하

였다. 그 함량은 탄소나노튜브는 2~ 6[wt%], 카본블랙은 20~40[wt%]이었다. 시편은 펠렛형의 시료를 70[°C] ~100 [°C]의 롤러에서 5분간 1차 혼련을 한 후 180[°C]에서 20 분간 200[kg/cm²]의 압력으로 프레싱을 하였다. 현재 반도체층 재료로 사용되고 있는 카본블랙/EEA 복합재료 3개와 탄소나노튜브/EEA 복합재료 3개의 시편을 시트상으로 제작하였다.

2.2 실험방법

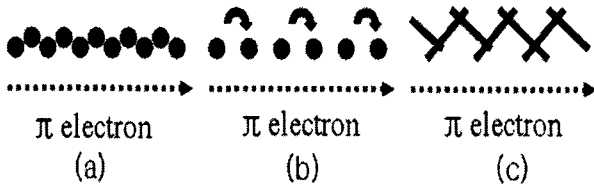
본 실험에서 사용된 시편은 두께 1[mm]의 시트로써 폭 30[mm], 길이 64[mm]로 제작하였으며 ASTM D991 [1]에 의해 시편의 양끝에 전극간 거리가 50[mm]가 되도록 silver paint를 양 끝단에 발랐다. 상온에서 최소 1시간 이상 건조시킨 후, 각 전극에 외부연결용 단자를 연결한다. 시험 환경은 상대 습도 50±5[%]에서 23±1[°C] 및 케이블의 평상시 운전 온도를 고려해서 90±1[°C]로 예열된 oven에 시료를 넣고 10분간 방치한 후 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

일반적으로 전기 전도도의 값은 체적저항의 값으로 대신할 수 있다. 보통 반도체층 재료의 경우에는 10⁰[Ω·cm]~10⁴[Ω·cm] 정도의 저항값을 갖는다. 고분자에 카본블랙이 혼련된 경우 전도성을 나타내는데 이러한 카본블랙의 전도기구는 매우 복잡하나 일반적으로 2가지 이론이 유력시 되고 있다.

첫째, 그림 1(a)와 같이 구조설 (structure theory)로 연쇄상의 카본사슬을 통해서 전도가 일어난다는 이론이고, 둘째, 그림 1(b)와 같이 점핑설 (jumping theory)로 분산된 카본입자 사이를 전자가 점핑하여 전도된다는 이론이다[2]. 아스펙트비(길이/직경)가 대략 100 ~ 1000으로 높은 이방성을 가지는 탄소나노튜브 전도기구는 그림 7(c)와 같다. 높은 아스펙트비를 가지는 탄소나노튜브끼리 얽혀서 도전 네트워크를 형성한다. 이러한 탄소나노튜브같은 나노 스케일 충전제들은 고분자 재료 내에서 전기적인 경로를 형성하여 전자들의 통로로 작용하게 되며,

네트워크가 모재를 빈틈없이 잘 눌러 열팽창을 억제하는 효과도 지니고 있다.



(a) 구조설 (b) 점핑설 (c) 탄소나노튜브
 그림 1. 카본블랙과 탄소나노튜브의 전도기구

그림 2는 23[°C] 및 90[°C]에서 시편들의 체적저항을 나타낸 것이다. 체적저항은 카본블랙 함량 20[wt%]에서 40[wt%]로 증가함에 따라 23[°C]에서는 15[Ω·cm]~196[Ω·cm]의 범위에서 감소하였다. 탄소나노튜브의 함량이 2[wt%]에서 6[wt%]로 증가함에 따라 23[°C]에서는 82[Ω·cm]~176[Ω·cm]의 범위에서 감소하였다. 90[°C]에서는 23[°C]에서와 마찬가지로 카본블랙과 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 체적저항은 감소하지만 23[°C]에 비해 체적저항이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 용융온도 이전에서, 베이스 수지 내 온도 상승에 따라 체적팽창이 증가하여 탄소나노튜브 간격이 늘어나는 PTC (positive temperature coefficient) 현상과 용융온도 이후에 탄소나노튜브가 재배열을 하여 새로운 전도성 네트워크를 형성하는 NTC(negative temperature coefficient) 현상 때문이다[3, 4]. 이러한 특성은 대부분의 고분자 복합재료에서 볼 수 있으며, PTC 현상은 온도의 상승에 따라 용융온도 근처에 오면 베이스 수지 내 탄소나노튜브 이격거리의 증가로 인해 전도성 네트워크가 파괴되었다고 할 수 있다. 이러한 전도성 네트워크 파괴는 전자의 통로를 방해하므로 체적저항이 증가하게 된다. 반면 NTC 현상은 베이스 수지의 결정 용융이 진행됨에 따라 유동성을 가진 탄소나노튜브들이 자유로이 재배열하여 새로운 전도성 네트워크를 형성하게 됨으로써 전자들의 이동통로가 증가하게 되고, 이로 인하여 체적저항 값이 낮아지는 것으로 설명된다. 참고로 본 실험에 사용된 시편들은 용융온도가 65[°C]~75[°C]의 범위이다.

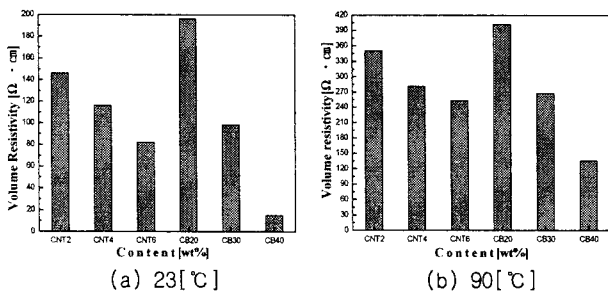


그림 2. 카본블랙, 탄소나노튜브 함량과 온도에 따른 시편들의 체적저항

그림 2에서는 25[°C]에서 90[°C] 사이의 체적저항 값이 제시되어 있지 않다. 그래서 참고자료 그림 3을 보면, 용융온도가 약 150[°C]인 대부분의 시편들은 150[°C] 부분까지 체적저항이 급속히 증가하고 있으며, 이후부터는 체적저항이 서서히 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 즉, 용융온도 이전까지는 PTC 현상이, 이후부터는 NTC 현상이 가장 두드러진 것을 알 수 있다. 이로써 본 실험에서 사용된 시편들도 용융온도를 기점으로 하여 23[°C]에서 용

융온도 근처까지는 PTC 현상이, 용융온도 이후부터는 NTC 현상이 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 그림 2에서 EEA/카본블랙과 EEA/탄소나노튜브는 체적저항이 대체적으로 유사한 것을 알 수 있다. 한 가지 주목할 점은 탄소나노튜브는 일반 카본블랙에 비해 첨가량이 약 1/6~1/7 정도로 적게 첨가되었다는 것이다.

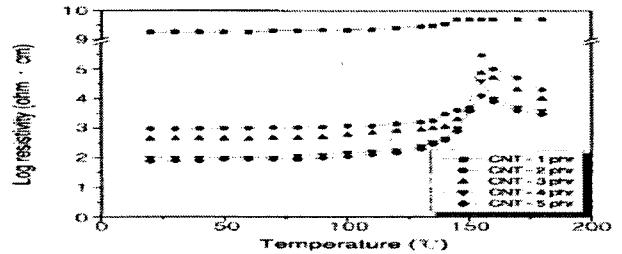


그림 3. 탄소나노튜브의 함량에 따른 CNT/HDPE 복합재료의 PTC와 NTC 곡선[5]

4. 결론

탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 이러한 충전제들은 고분자 재료 내에서 전기적인 경로를 형성하여 전자들의 통로로 작용하게 된다. 이러한 이유로 체적저항이 감소하였으며 23[°C]와 90[°C]에서 알아본 체적저항은 PTC와 NTC현상 때문에 서로 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이 실험에서 다량의 카본블랙 대신 탄소나노튜브의 적은 첨가량으로도 충분히 반도체 조성물의 전기적 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2005-7-100)주관으로 수행된 과제임.

[참고문헌]

- [1] Standard Test Method for Rubber Property-Volume Resistivity of Electrically Conductive and Antistatic Products, Annual Book of ASTM Standards D991, Vol. 08.01, pp. 172-176, 1998.
- [2] S. A. Boggs, M. S. Mashikian, "Role of Semoconducting Compounds in Water Treeing of XLPE Cable Insulation", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 10, No. 1, pp. 23-28, 1994.
- [3] 김재철, 이종훈, 남재도, "HDPE 가교 결합과 계면 접착력에 변화에 따른 PTC 특성 변화", polymer(korea), Vol. 27, No. 4, pp. 275-284, 2003.
- [4] 박수진, 송수완, 서민강, 이재락, "나노구조 카본블랙/HDPE 복합재료의 전기적 특성: 전자선 조사에 의한 PTC 특성변화", 한국복합재료 학회지, Vol. 16, No. 1, pp. 19-25, Feb. 2003.
- [5] 박수진 석수자, 이재락, 홍성권, "오존처리에 따른 탄소나노튜브 강화 고밀도 폴리에틸렌 기지 복합재료의 PTC/NTC특성", polymer(korea), Vol. 29, No. 1, pp. 32-35, 2005.