

오존처리에 따른 탄소나노튜브 강화 고밀도 폴리에틸렌 기지 복합재료의 PTC/NTC 특성

박수진[†] · 석수자 · 이재락 · 홍성권*

한국화학연구원 화학소재연구부, *충남대 고분자공학과
(2004년 7월 26일 접수, 2004년 12월 28일 채택)

Effect of Ozone Treatment of Carbon Nanotube on PTC/NTC Behaviors of High-Density Polyethylene Matrix Composites

Soo-Jin Park[†], Su-Ja Seok, Jae-Rock Lee, and Sung-Kwon Hong*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O.Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

*Polymer Science and Engineering, Chungnam National University,
Yusung, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 26, 2004; accepted December 28, 2004)

초록 : 탄소나노튜브를 오존처리한 후 이를 사용하여 탄소나노튜브/고밀도 폴리에틸렌 전도성 복합재료를 제조하였고, 오존처리된 탄소나노튜브가 positive temperature coefficient(PTC) 세기에 미치는 영향을 조사하였다. 원소분석(EA)과 FT-IR 분석 결과, 오존처리된 탄소나노튜브의 표면에는 O-H, C=O 그리고 C-O와 같은 산소함유 관능기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 전도성 복합재료의 온도에 따른 저항성은 디지털 멀티미터를 이용하여 측정하였다. 복합재료의 저항성은 고밀도 폴리에틸렌의 결정 용융 온도에서 증가하였으며, 이는 복합재료의 매트릭스로 사용된 고밀도 폴리에틸렌의 열팽창상태에 의한 전도성 네트워크의 파괴때문인 것으로 판단된다. 그리고 탄소나노튜브에 오존처리 시간이 증가할수록 탄소나노튜브/고밀도 폴리에틸렌 복합재료의 PTC 세기는 증가했고, 이는 오존처리에 의한 탄소나노튜브 표면에 산소함유 관능기는 PTC 소자의 최대 비저항 값을 증가시키기 때문인 것으로 판단된다.

Abstract: In this paper, the carbon nanotubes (CNTs) were ozonized and the positive temperature coefficient (PTC) behaviors of CNTs-filled high-density polyethylene (HDPE) conductive composites were studied. The results of element analysis (EA) and FT-IR indicate that the oxygen-containing functional groups on the CNTs surfaces, such as O-H, C-O, and C=O groups, were increased with the ozonization. Electrical resistivities of the CNTs/HDPE composites were measured by using a digital multimeter. The resistivity of the composites was increased abruptly near the crystalline melting temperature of the HDPE used as matrix, which could be attributed to the destruction of conductive network by the thermal expansion of HDPE. And, the PTC intensity of the CNTs/HDPE composites was increased with the increase of the ozone treatment time. It was probably due to the growing of maximum volume resistivity of the composites induced by the increased oxygen-containing functional groups in the CNTs surfaces.

Keywords: positive temperature coefficient, carbon nanotube, HDPE, ozone treatment, conductive composite.

1. 서론

일반적으로 고분자 재료는 그 자체로는 전기가 통하지 않는 전기절연체이나 여기에 카본블랙, 카본섬유, 금속분말 등 전도성을 가지는 입자들을 도포할 경우 전도성을 갖는 전도성 고분자를 제조할 수 있다. 그리고 이러한 전기전도성 고분자는 항공가열기, 열센서, 과전류 조정 및 전진류 회로 보호기 그리고 전자파 방해 차폐 등의 다양한 산업적 응용 가능성 때문에 오랫동안 이론적으로나 실험적으로 관심의 대상이 되어 왔다.^{1,2}

전도성 충전제를 첨가한 고분자 복합재료는 온도를 상승시키

에 따라 고분자의 결정 용융 영역 부근에서 전기 저항이 급격하게 증가함을 나타낸다. 이와 같이 특정 온도에서 급격히 전기 저항이 상승하는 것을 positive temperature coefficient(PTC) 현상이라 하며, 일반적으로 결정성 고분자에 전도성 충전제를 분산시킴으로써 PTC 효과를 얻을 수 있다.³ 충전제가 첨가된 고분자 복합재료의 PTC 현상은 고분자와 충전제의 서로 다른 열팽창계수의 차이로 설명되는데, 고분자와 전도성 충전제 혼합물의 온도가 증가하여 결정 용융 부근에 도달하면 고분자의 부피가 팽창하며 전도성 충전제의 전자터널 밀도가 낮아져 전기저항이 커지고 전기 전도성이 감소한다. 또한, 온도가 낮아질 경우에는 고분자의 결정이 다시 생성되고 탄소나노튜브의 전자터널 밀도가 증가함으로써 다시 전기전도성이 증가한다.^{4,5}

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: psjin@kricr.re.kr

전도성 충전제의 하나로서, 탄소나노튜브는 탄소 원자들이 육각형 벌집 모양의 원통형 구조로 강한 공유결합을 가지고 있어 매우 우수한 전기적, 화학적, 기계적 그리고 구조적 성질 때문에 차세대 재료로 주목을 받고 있다.⁶ 또한, 이와 같이 다양한 물리적 성질로 인하여 각종 장치의 전자방출원, vacuum fluorescent display (VFD), 백색광원, field emission display(FED), 리튬 이온 2차 전지전극, 연료전지, 단전자 소자, 가스센서 그리고 고기능 복합체 등에서 무한한 응용 가능성을 가지고 이용되고 있다.

최근에는 다양한 표면처리를 통해 고밀도 폴리에틸렌 복합재료의 PTC 계기를 증가시키거나 negative temperature coefficient(NTC) 현상을 제거하려는 연구가 진행 중이다.⁷ 표면처리 방법 중의 하나인 오존처리법은 플라즈마, 코로나 방전, 감마선 조사 등과 비교해서 비용이 적게 들고, 다루기가 쉬우며 연속 공정에 유리하다는 장점을 가지고 있다. 또한, 표면처리 반응의 개시를 위한 개시제 및 촉매가 필요 없으므로 경제적이며 표면처리 하고자 하는 다양한 형태의 물질들의 내부 불순물에는 영향을 주지 않으며 가스의 확산에 의해 표면처리 한다는 장점이 있다. 그리고 처리 조건에 따라 친수성, 접착성 그리고 관능기의 도입 등의 다양한 기능성을 소재의 표면에 부여할 수 있다는 장점 때문에 여러 분야에서 폭넓은 연구가 진행되고 있다.⁸

따라서 본 연구에서는 오존처리 방법을 이용하여 탄소나노튜브를 시간을 변수로 하여 상온에서 오존처리한 후 이를 이용해 탄소나노튜브/고밀도 폴리에틸렌을 제조하고, 오존처리 시간에 따른 탄소나노튜브의 표면 특성 및 PTC 소자의 온도에 따른 전기적 특성의 변화에 관하여 관찰하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에 사용된 고분자 매트릭스 (주)현대 석유화학(Hyundai Petrochemical Co.)의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE; MI=7.00 g/min, 밀도 $d=0.967 \text{ g/cm}^3$, $T_m=133 \text{ }^\circ\text{C}$)을 사용하였으며, 전도성 충전제로 사용한 탄소나노튜브는 일진나노텍(주)의 CVD 공법으로 가공된 multi walled nanotube(MWNT) (순도=40~99%, 길이=10~50 μm , 직경=10~20 nm)를 사용하였다.

2.2 시편 제조

오존처리된 탄소나노튜브를 고분자 매트릭스 내에 고르게 분산시키기 위해 탄소나노튜브와 고밀도 폴리에틸렌을 밀폐된 용기 안에서 기계적으로 충분히 혼합시킨 후 밀폐식 혼합기를 이용하여 180 $^\circ\text{C}$, 60 rpm의 조건 하에서 20분 동안 용융 혼합하였다. 혼합한 조성물은 hot-press를 이용하여 두께가 1.0 mm 시트상으로 압축 성형하여 탄소나노튜브/고밀도 폴리에틸렌 PTC 소자를 제조하였다.

2.3 오존 처리

탄소나노튜브는 70 $^\circ\text{C}$ 의 진공오븐에서 24시간 건조시켜 수분 및 잔류 용매를 제거한 다음, 오존 처리장치(LAB-2B, OZONIA KOREA Co., LTD)를 이용하여 표준상태에서 오존의 생산량을 8 g/h, 오존 농도를 23 mg/h로 일정하게 한 후, 오존처리 시간을 0, 2, 4, 6 그리고 8시간으로 표면처리 시간을 변화시켜 오존처리를 행하였다.

2.4 표면 분석

오존처리된 탄소나노튜브의 표면에 도입된 각 원소의 변화량

을 살펴보기 위해 원소 분석기(EA, Fisons EA-1108)를 사용하였고, 표면 관능기의 변화를 확인하기 위하여 FT-IR 분광기(Hartmann & Brawn Model Bomen MB 102)를 사용하였다. FT-IR은 탄소나노튜브를 KBr 분말과 혼합하여 가압하여 KBr pellet을 만들어 주사 범위 4000~400 cm^{-1} 에서 측정하였다.

2.5 전기저항 측정

전기저항 측정을 위해 압축 성형한 PTC 소자의 양면에 금속박을 붙인 후 hot-press를 이용하여 총 두께가 1.0 mm가 되도록 시편을 제작하였다. 제작된 시편을 가로 세로 1×1 cm 크기로 동일하게 자른 후 저항 측정을 위해 금속선을 시편의 양면에 붙여 주었다. 제작한 시편에 전선을 연결하여 온도 조절이 가능한 오븐 안에 넣고, 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 온도에 따른 시편의 저항 변화를 디지털 멀티메타를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 오존처리된 탄소나노튜브의 표면 특성

Table 1은 오존 표면처리된 탄소나노튜브의 화학적 조성을 나타낸 EA 결과이고, 오존 표면처리 시간에 따른 샘플의 이름을 Oz-0, Oz-2, Oz-4, Oz-6 그리고 Oz-8으로 나타내었다. 오존처리 시간이 증가함에 따라 탄소나노튜브의 산소 함량은 계속해서 증가하였다. 오존 표면처리 시간이 가장 긴 Oz-8의 경우에는 미처리에 비교해 가장 큰 폭으로 오존의 함량이 증가하여 오존 표면처리 시간이 증가함에 따라 산소의 함량이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, 오존 표면처리 시간이 증가함에 따라 탄소 함량이 감소함을 확인할 수 있었는데, 이는 오존처리에 의해 탄소나노튜브 표면에 있는 탄소 원자가 CO_2 로 변한다는 것으로 관찰되고, 탄소나노튜브 표면의 $-\text{CH}_2-$ 기가 오존처리에 의하여 점차 산소 함유 작용기로 변화되기 때문인 것으로 판단된다.^{9,10}

Figure 1은 오존 표면처리 시간에 따른 탄소나노튜브의 표면 특성 변화를 나타낸 FT-IR spectra이다. 오존 표면처리하지 않은 시편의 경우, 1800~1500 cm^{-1} 에서 C=O 피크와 3500 cm^{-1} 에서 O-H

Table 1. Results of Element Analysis of the Ozonized CNTs

| Element (%) | Oz-0 | Oz-2 | Oz-4 | Oz-6 | Oz-8 |
|-------------|------|------|------|------|------|
| Carbon | 97 | 91 | 90 | 89 | 88 |
| Oxygen | 0.34 | 4.88 | 5.98 | 6.02 | 6.73 |

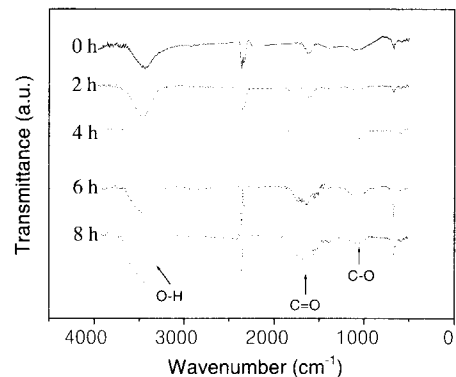


Figure 1. FT-IR spectra of ozonized carbon nanotubes.

피크를 확인할 수 있었다. 반면, 오존 표면처리된 시편의 경우 처리시간이 증가함에 따라 1200~1000 cm⁻¹에서 C-O 피크가 생성되었고, 1800~1500 cm⁻¹에서 C=O 피크와 3500 cm⁻¹에서 O-H 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 오존 표면처리로 인해 탄소나노튜브의 표면에 산소함유 관능기가 도입되었기 때문이며, 오존 표면처리 시간이 증가됨에 따라 오존과 탄소나노튜브와 반응할 수 있는 확률이 증가되기 때문에 피크의 세기가 증가하였다고 판단된다.

3.2 탄소나노튜브의 함량에 따른 PTC 세기

탄소나노튜브의 함량에 따른 탄소나노튜브/고밀도 폴리에틸렌의 PTC 특성을 비교하기 위하여 탄소나노튜브의 함량을 각각 1, 2, 3, 4 그리고 5 phr의 비율로 HDPE와 혼합하여 PTC 소자를 제조하였다.

Figure 2는 탄소나노튜브의 함량에 따른 PTC/NTC 특성을 보여준다. 탄소나노튜브의 함량과 관계없이 모든 시편에 있어서 130~140 °C 근처를 지나면 전기저항이 급격히 증가하는 PTC 현상을 나타내었으며, 이는 수지로 사용된 HDPE의 용융 온도와 일치하는 결과를 나타내었다. 1 phr의 탄소나노튜브를 첨가한 경우에도 전도도를 나타내기는 했지만 저항값이 매우 크게 나타났고, 4 phr의 탄소나노튜브가 첨가되었을 때 비저항 값이 가장 우수함을 알 수 있었다. PTC 소자는 NTC 현상이 발생되면 소자로서의 기능을 이행하지 못하지만, 고분자의 용융점 이상에서 NTC 현상이 발생되지 않으면 소자로서 기능을 이행할 수 있는데, 본 연구에서는 고밀도 폴리에틸렌의 연화점까지는 저항이 일정하게 나타났으며, 연화점 이후에서 증가하기 시작하여 용융점까지 급격하게 증가하였다. 즉 고밀도 폴리에틸렌의 연화점과 용융점까지의 좁은 온도 범위에서 저항의 변화가 일어나며, 탄소나노튜브의 함량이 4 phr 첨가되었을 때 가장 우수한 PTC 소자로서의 기능을 수행할 수 있다고 판단된다. 이는 4 phr일 때 상대적으로 탄소나노튜브가 고분자 매트릭스 내에서 균일한 분산과 함께 결정성 고분자 내부에서 나노 터널을 형성하기 때문에 미세한 고분자의 파괴 변화에 의하여 전기전도성의 차이를 보여준다고 판단된다.¹¹

PTC 세기는 비저항비를 통하여 구할 수 있는데, 비저항비가 클수록 우수한 PTC 소자라고 알려져 있다. 비저항비란 최대 비저항값 (ρ_{max})을 최소 비저항값인 상온에서의 비저항값 (ρ_{RT})으로 나

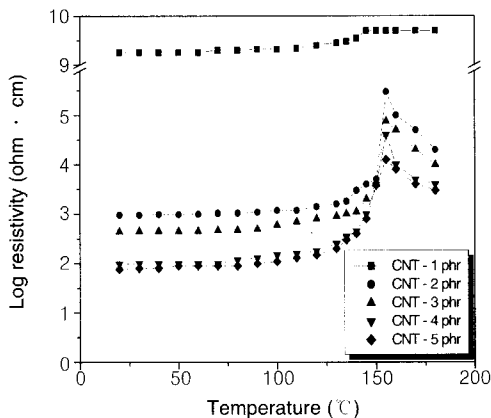


Figure 2. PTC curves of the CNTs/HDPE composites as a function of temperature.

뉘 준 값을 말하며,¹² 이를 식 (1)에 나타내었다.

$$\text{Log PTC intensity} = \log \frac{\rho_{max}}{\rho_{RT}} \quad (1)$$

Figure 3에 각각의 함량에 따른 상온 비저항값과 최대 비저항값에서 얻은 PTC 소자의 PTC 세기를 나타내었다. 상온 비저항값과 최대 비저항값의 차이를 통하여 4 phr의 탄소나노튜브 첨가시 우수한 PTC 세기를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 4 phr의 탄소나노튜브가 첨가된 탄소나노튜브/고밀도 폴리에틸렌 PTC 소자를 제작하여 실험에 사용하였다.

3.3 오존처리 시간에 따른 PTC 세기

고분자 결정 영역의 열팽창에 의해 저항이 급격히 증가하는 PTC 현상을 알아보기 위해 0, 2, 4, 6 그리고 8시간 동안 오존처리된 탄소나노튜브를 4 phr의 함량으로 각각 고밀도 폴리에틸렌과 용융 혼합하여 PTC 소자를 제작하고 비저항값의 변화를 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 보는 바와 같이 모든 PTC 소자는 고분자 수지의 용융 온도 영역과 동일한 130~150 °C를 지나면서 전기저항이 급격히 증가하는 PTC 현상이 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 전도성 고분자 복합재료에서의

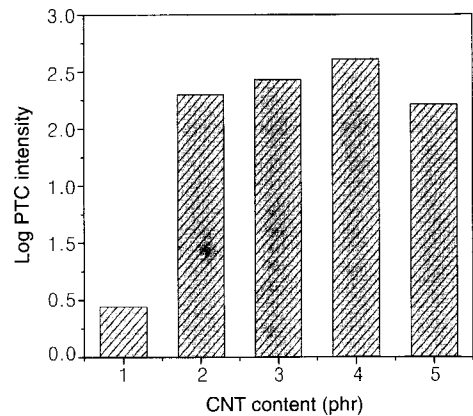


Figure 3. PTC intensity of CNTs/HDPE composites as a function of carbon nanotube content.

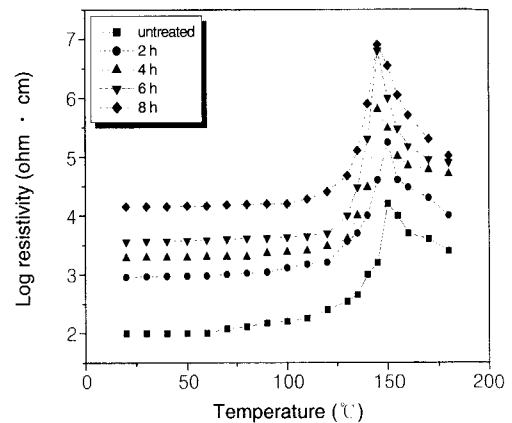


Figure 4. PTC curves of the CNTs/HDPE composites as a function of ozone treatment time.

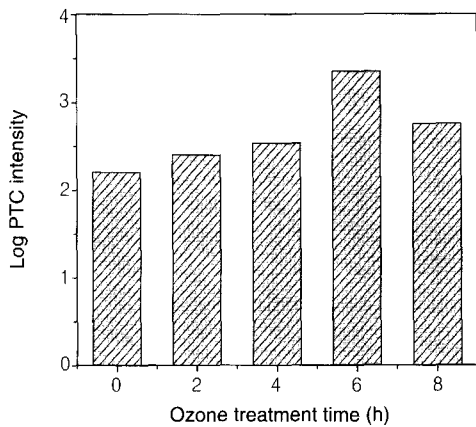


Figure 5. PTC intensity of CNTs/HDPE composites as function of carbon nanotube content.

PTC 현상은 고분자와 전도성 충전제의 열팽창계수의 차이로 설명할 수 있다.¹³⁻¹⁵ 즉 고분자의 용융 온도에서 매우 큰 열팽창계수를 갖는 고분자의 급격한 부피팽창으로¹⁶ 인해 충전제의 부피분율이 감소하고 이에 따라 충전제 사이의 거리가 상대적으로 멀어지게 되어 전자들의 이동이 어려워지므로 전기저항이 증가하는 것이다. 그리고 오존처리 시간이 증가할수록 PTC 소자의 상온 비저항값과 최대 비저항값이 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 충전제인 탄소나노튜브의 표면에 도입되는 산소 관능기들은 전자를 잡아두어 탄소나노튜브 고유의 전기전도도를 감소시키며,¹⁷ 이로 인해 탄소나노튜브 입자들 사이의 전자 이동이 어려워져 상온 비저항값과 최대 비저항값이 증가하게 된다. 이는 탄소나노튜브의 표면에 산소 함유 관능기가 증가함으로써 전도성 네트워크의 파괴가 더욱 용이해지기 때문으로 판단된다.

Figure 5는 온도에 따른 PTC 소자의 비저항값을 이용하여 측정된 각각의 PTC 세기를 나타낸 것이다. Figure 5에서 알 수 있듯이 오존 표면처리 시간이 증가할수록 PTC 세기가 증가함을 볼 수 있다. 이는 복합재료 내에서 수지와 전도성 충전제간의 결합력이 감소하면 온도에 의한 비저항값의 증가 폭이 커지게 되어 PTC 세기는 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 오존 표면처리 시간이 8시간일 때 탄소나노튜브를 함유한 복합재료의 경우에는 오히려 PTC 세기가 감소하였다. 이는 과량의 산소 관능기가 탄소나노튜브의 표면에 도입되어, 이로 인해 상온 비저항값의 증가가 큰 폭으로 일어나 상대적으로 PTC 세기는 감소하게 된 것으로 판단된다.¹⁸ 따라서 PTC 소자의 난점인 NTC 현상을 제거하고 향상된 PTC 세기를 나타내는 최적 조건은 본 연구에서 오존 표면처리 시간을 6시간으로 한 경우임을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 탄소나노튜브의 함량에 따른 전도성 고분자 복합재료의 PTC 세기를 알아보았고, 이를 기준으로 오존처리에 의한 탄소나노튜브의 표면 특성의 변화가 PTC 세기에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다. 탄소나노튜브의 함량에 따른 탄소나노튜브/고밀도 폴리에틸렌의 PTC 세기는 4 phr일때 가장 우수한 PTC 세기를 나타내었다. 오존 표면처리한 탄소나노튜브의 표면 특성 변화는 EA와 FT-IR을 통해 확인하였다. 오존 표면처리된 탄소나노튜브의 EA 측정 결과, 오존 표면처리 시간이 증가함에 따라 산소의 농도가 점점 증가됨을 확인할 수 있었고, FT-IR 측정 결과 3500 cm^{-1} 에서 O-H, 1800~1500 cm^{-1} 에서 C=O, 1200~1000 cm^{-1} 에서는 C-O 피크가 각각 나타났고, EA의 측정 결과와 같이 오존처리 시간이 증가할수록 피크의 세기 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 오존 표면처리된 탄소나노튜브를 사용하여 제조한 PTC 소자는 미처리 탄소나노튜브를 사용한 경우에 비해 PTC 세기가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 오존처리로 인해 탄소나노튜브의 표면에 산소 관능기의 증가로 전도성 네트워크의 파괴가 더욱 용이해지기 때문이라 판단된다.

참고문헌

1. L. Alcacer, *Conducting Polymer, Special Application*, New York, 1987.
2. P. Burgmayer and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6139 (1982).
3. D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shachlette, R. R. Chance, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506 (1979).
4. A. K. Sircar and J. L. Wells, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 809 (1981).
5. S. J. Park, H. C. Kim, and H. Y. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **255**, 145 (2002).
6. D. S. Chung, S. H. Park, H. W. Lee, J. H. Choi, S. N. Cha, J. W. Kim, J. E. Jang, K. W. Min, S. H. Cho, and M. J. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4045 (2002).
7. S. J. Park, *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, J. P. Hsu, Eitor, chap. 9, Marcel Dekker, New York, 1999.
8. X. Fu, W. Lu, and D. D. L. Chung, *Carbon*, **36**, 1337 (1998).
9. K. Fujimoto, Y. Takebayashi, H. Inoue, and Y. Ikada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 1035 (1993).
10. Y. G. Ko, Y. H. Kim, K. D. Park, H. J. Lee, W. K. Lee, H. D. Park, S. H. Kim, G. S. Lee, and D. J. Ahn, *Biomaterials*, **22**, 2115 (2001).
11. I. Mironi-Harpaz and M. Narkis, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 1415 (2001).
12. X. Yi, G. Wu, and Y. Pan, *Polym. Intern.*, **44**, 117 (1997).
13. J. Y. Feng and C. M. Chan, *Polymer*, **41**, 7279 (2000).
14. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 706 (1973).
15. M. Narkis, A. Ram, and F. Flashner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 649 (1978).
16. M. Chang, W. Jia, and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 743 (1996).
17. K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, and I. Kiricsi, *Solid State Ionics*, **141**, 203 (2001).
18. G. Yang, R. Teng, and P. Xiao, *Polym. Compo.*, **18**, 477 (1997).