

Poly(dimethylsiloxane) 변성 EPDM/HDPE 복합체의 제조와 PTC 특성

강두환[†] · 김성수

고차구조형 유기산업재료 연구센터 · 단국대학교 고분자공학과
(2008년 2월 27일 접수, 2008년 4월 30일 수정, 2008년 5월 4일 채택)

Preparation and PTC Characteristics of Poly(dimethylsiloxane) Modified EPDM/HDPE Composite

Doo Whan Kang[†] and Sung Soo Kim

Hyperstructured Organic Materials Research Center ·

Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received February 27, 2008; Revised April 30, 2008; Accepted May 4, 2008)

초록 : EPDM에 maleic anhydride를 그래프트시켜 말레화 EPDM(MEPDM)을 제조하고 여기에 양 말단에 hydroxyl기를 갖는 α,ω -poly(dimethylsiloxane) (PDMS)을 반응시켜 MEPDM-*g*-PDMS 공중합체를 제조하였다. MEPDM-*g*-PDMS와 HDPE 및 4-ethoxybenzoic acid로 표면처리된 MWCNT를 internal mixer에 가하고 180 °C에서 컴파운딩하여 MEPDM-*g*-PDMS/HDPE/CNT 복합체를 제조하였다. 복합체에서 CNT의 모폴로지를 전자현미경으로 측정된 결과 표면처리된 CNT를 사용한 경우가 분산이 균일하게 이루어졌으며 입자의 응집현상도 감소되는 것으로 나타났다. 온도변화에 따른 전기저항은 용융온도부근에서 전기저항이 급격히 증가하였으며 EtO-CNT의 함량을 15%로 하여 제조한 복합체의 경우가 PTC intensity가 2.3으로 가장 우수한 PTC 특성을 나타내었다.

Abstract : Maleated ethylene-propylene-diene terpolymer (MEPDM) was prepared from solution polymerization of EPDM and maleic anhydride. MEPDM-grafted-poly(dimethylsiloxane) (PDMS) copolymer (MEPDM-*g*-PDMS) was prepared from copolymerization of MEPDM with α,ω -hydroxyl group terminated PDMS. The MEPDM-*g*-PDMS was compounded with HDPE and 4-ethoxybenzoic acid modified MWCNT at 180 °C and positive temperature coefficient (PCT) behavior of the MWCNT composite was investigated. Surface modification of MWCNT enabled it to be more uniformly dispersed in polymer matrix and decreased aggregation of particles. Electrical resistivity of the composite was abruptly increased at melting temperature and PTC intensity of 2.3 was obtained at 15% loading of surface modified CNT.

Keywords : maleated EPDM, poly(dimethylsiloxane), CNT, positive temperature coefficient, electric resistivity.

서 론

준결정성 고분자 화합물에 전도성 입자를 고르게 분산시켜줌으로써 전도성 고분자가 되어 positive temperature coefficient resistor (PTCR) 재료로 사용할 수 있다. 고분자의 용융점 부근에서 전기 저항이 급격히 증가하는 성질을 이용한 PTCR 소재는 상온에서는 전도성 고분자로 전기저항이 낮아 회로가 정상적으로 작동할 수 있지만 회로에 과전류가 유입되면 유입된 과전류에 의하여 고분자 PTCR의 내부온도가 증가하고 이로 인한 회로의 전기저항이 급격히 증가하면서 회로에 흐르는 전류를 차단하여 기기를 보호하는 기능을 수행한다. 이 특성을 이용하여 온도 센서, 과열보호, 마이크로 스위치, 멀티퓨즈, 재충전 배터리 및 과전류 보호용으로 사용될 수 있는 다양한 제품들과

부품에 응용될 수 있다.^{1,2} 일반적으로 준결정성 고분자 화합물의 경우 T_m 에서 PTC 현상이 나타나며 이 온도는 세라믹재료의 Curie 온도 (T_c)에 해당된다. 고분자 화합물을 이용한 PTC 현상은 Kohler가³ 카본블랙과 high density polyethylene(HDPE)의 복합체로부터 나타난다는 것을 처음으로 밝힌 이후 다양한 고분자 화합물들을 응용하여 연구되고 있다.^{4,5} 본 저자도 HDPE만을 사용하는 경우 가공온도가 높고 또한 카본블랙을 다량사용하게 됨에 따른 가공공정상의 문제점이 있어 polysiloxane을 HDPE에 그래프트시켜 HDPE 보다 유연한 화합물을 얻고 또한 적은 양의 카본블랙을 혼합해 주어도 우수한 PTC 특성을 나타내는 재료를 제조하여 그 결과를 보고한 바 있다.⁶ 전도성 화합물로서 카본블랙이 일반적으로 사용되어 오고 있으나 1991년 일본 전기회사 부설연구소의 Iijima에 의해 1 μm 수준의 단 중벽 CNT (single-walled carbon nanotube, SWCNT)가 합성된 이후 이의 우수한 전기적 특성과 가스흡착성, 기계적 특성 등으로 인하

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdoowh@dankook.ac.kr

여 많은 분야에 활용되고 있으며 이들의 응용에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.⁷ 이는 전기전도성이 구리보다 약 100배 정도나 더 우수하다는 보고는 CNT가 전도성 고분자 복합소재로 크게 활용될 수 있을 것이 예상되며^{8,9} 전자가 표면에서 진공 면으로 tunneling하는 현상인 전계 전자방출 특성은 기존의 실리콘 칩이나 탄소 박막과 비교하여 10~100배 이상 우수한 것으로 보고되어 있다.¹⁰ CNT는 1~100 μm 범위의 직경을 가지면서 길이가 최대 수 cm까지 합성될 수 있다. 물리적 응집은 μm 수준으로 나노 튜브가 서로 얽히고 감겨 있는 상태이고 화학적 응집은 μm 수준으로 SWCNT 경우처럼 van der Waals 힘과 같은 표면 인력에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다. 종래에는 HDPE에 다량의 카본 블랙을 혼합하여 전도성 고분자 복합체를 제조하는 것에 있어서 카본 블랙의 분산성을 향상시키기 위한 가공공정상의 문제점이 제기되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 polyorganosiloxane을 EPDM에 그래프트시켜 가공성이 우수한 base수지를 얻고 여기에 분산성이 우수하고 소량을 사용하더라도 우수한 전도성을 나타낼 수 있는 CNT와 표면처리된 CNT를 컴파운딩하여 우수한 PTC 특성을 나타내는 재료의 개발에 연구의 목적을 두었다. 양 말단에 OH기를 갖는 poly(dimethylsiloxane) (PDMS)을 말레화 EPDM에 그래프트시켜 PDMS 변성 EPDM을 제조하고 이를 CNT 및 4-ethoxybenzoic acid로 표면처리된 CNT와 각각 컴파운딩하여 복합체를 제조하였다. PDMS변성 EPDM의 구조를 FT-IR로 확인 하였으며 이들 복합체의 PTC 특성을 측정하였다.

실 험

시약. 본 연구에 사용된 매트릭스 수지는 SK의 HDPE 6610을 사용하였으며, EPDM은 금호폴리켄의 KEP 570P(ethylene/pro-pylene/ENB : 69.6/25.9/4.5 wt%)로 Mooney viscosity (ML 1 + 4, 125 °C)가 48.5인 것을 구입하여 사용하였다. 전도성 충전체로는 일진나노텍의 카본 나노 튜브(MWCNT, CM-95, purity : 95 vol%, diameter : 10~15 nm, length : 10~20 μm)로 CVD process에 의해 제조한 것을 구입하여 150 °C에서 4시간 이상 건조하여 사용하였다. 양 말단에 OH기를 갖는 poly(dimethylsiloxane) (PDMS, M_n : 1000)은 (주)해룡실리콘의 제품을 사용하였다. 무수말레인산(MA)은 Fluka사의 제품을 polyphosphoric acid, phosphorous pentoxide, 4-ethoxybenzoic acid는 Sigma-Aldrich사의 제품으로 그대로 사용하였고 개시제로 사용한 benzoyl peroxide(BPO)는 Junsei Chemical사의 제품을 그리고 그 밖의 용매는 사용하기 전에 정제하여 사용하였다.

말레화 EPDM(MEPDM)의 제조. 말레화 EPDM(MEPDM)은 Martin의 방법을¹¹ 참고로 하여 용액중합으로 제조하였다. 이를테면 xylene 200 mL와 40 g의 EPDM을 교반기, 환류냉각기 및 질소도입기가 부착된 500 mL 3구 플라스크에 가하고 질소 기류 하, 60 °C에서 서서히 용해시켰다. EPDM이 완전히 용해된 후, xylene 40 mL에 녹인 MA 4 g과 BPO 0.2 g을 각각 반응기내에 적가하고 온도를 110 °C로 유지시키면서 6시간 반응시켰다. 반응이 종결된 후, 반응용액을 아세톤에 적가하여 반응물을 침전시키고 침전 생성물을 메탄올로 수차례 세척한 다음 80 °C에서 24시간 진공 건조하여 말레화 EPDM을 얻었다.

CNT의 표면처리(EtO-CNT). CNT는 Baek의 방법을¹² 참조로 하여 표면처리 하였다. 이를테면 4-ethoxybenzoic acid, 8.0 g과 MWCNT, 8.0 g, polyphosphoric acid(PPA) (83%, P_2O_5 assay), 200 g 및 phosphorus pentoxide(P_2O_5), 50 g을 250 mL 플라스크에 취하고 질소기류하 130 °C에서 48시간 교반하였다. 반응 후 진공으로 여과한 다음 미반응의 PPA를 제거하기 위해 물로 3일간, 미반응 4-ethoxybenzoic acid의 제거를 위해 과량의 메탄올을 용매로 하여 Soxhlet 장치에서 3일간 추출하였다. 이를 여과한 다음, 0.05 mmHg 진공 하 100 °C에서 48시간 동안 건조하여 EtO-CNT를 얻었다.

Poly(dimethylsiloxane) 변성 MEPDM 공중합체(MEPDM-g-PDMS)의 제조. MEPDM-g-PDMS는 Hakke사의 internal mixer(Rheomix 600P)를 사용하여 용액중합으로 제조하였다. MEPDM/PDMS의 무게 조성비는 98/2로 취하고 혼련기내의 온도는 150 °C로 하였으며 40 rpm에서 20분간 혼련하여 MEPDM-g-PDMS를 얻었다.

MEPDM-g-PDMS/CNT 복합체의 제조. CNT는 사용 전에 150 °C에서 3시간 동안 진공 건조시킨 후 사용하였다. HDPE/MEPDM-g-PDMS(9 : 1)와 CNT의 무게 비를 100/10, 100/15, 100/20으로 그리고 HDPE/MEPDM-g-PDMS(9 : 1)와 EtO-CNT의 무게 비를 100/10, 100/15로 변화를 주어 MEPDM-g-PDMS/CNT 및 MEPDM-g-PDMS/EtO-CNT 복합체를 제조하였다. 이들 화합물은 주어진 비율에 따라 Hakke사의 internal mixer(Rheomixer 600P)에 취하고 180 °C, 60 rpm에서 20분간 혼련하여 시편편을 제조하였다. 복합체에서 CNT의 함량에 따라 HMEPDM-CNT-10~20, HMEPDM-EtO-CNT-10~15로 각각 나타내었다.

시편제조. 생성물인 HMEPDM-CNT 및 HMEPDM-EtO-CNT 복합체를 hot press에 취하고 230 °C, 1000 psi의 압력으로 성형하여 1 mm 두께의 시편을 제조하였다.

기기분석

적외선 분광분석 : Perkin Elmer Spectrum GX를 이용하여 시료를 KBr 셀에 직접 도포하거나 필름을 제작하여 400~4000 cm^{-1} 범위의 하에서 측정하였다.

열중량 분석 : TGA는 Mettler사의 TG 50를 사용하였다. 시료 6~8 mg을 Al_2O_3 팬에 넣고 질소기류 하 20~800 °C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

시차주사 열량분석 : DSC는 TA사의 DSC를 사용하였으며 시료 7~9 mg을 알루미늄 pan에 넣고 상온에서 200 °C 범위, 10 °C/min의 승온 속도로 질소기류 하에서 측정하였다.

XPS 측정(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) : XPS는 Vacuum Science Workshop사의 ARIESARSC 10 MCD 150를 사용하였다. 시료표면에 X-ray를 조사하여 내각 원자의 결합 에너지를 측정하는 방법으로 시료내의 원소의 구성과 결합을 측정하였다.

모폴로지 측정 : Hitachi사 FE-SEM(S-800)을 사용하였으며 액체질소에 HMEPDM-CNT 및 HMEPDM-EtO-CNT 복합체를 침지시켜 냉각된 sheet를 파단하고 그 파단면의 해상도를 증가시키기 위하여 gold coating하여 측정하였으며 측정 시 가속전압은 8 kV, 배율은 10000배로 하였다.

전기저항 특성 : PTCR 소재의 전기적 특성을 알아보기 위하여

DC 전원공급기(Vupower, IPS-30B10)와 Digital Multimeter (Fluke, 45 Dual Display Multimeter) 및 적외선 온도 측정기를 사용하여 전원인가실험 및 온도 변화에 따른 저항 변화를 측정하였다. 모든 초기 저항은 상온에서 1시간 방치한 후 측정하였으며 전원인가 실험은 상온에서 행하였고 온도 변화에 따른 저항 변화의 측정은 상온에서 160 °C까지 온도 측정 장치가 장착된 전기오븐을 사용하여 5 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 시료는 $5 \times 2 \times 0.1 \text{ cm}^3$ 으로 제작하였으며 두 전위 전극 사이의 간격은 3 cm로 일정하게 유지하였다. 저항 측정은 ASTM D 257의 규격에 준하여 측정하였으며 PTC 특성을 평가하는 중요한 방법 중 하나인 PTC intensity는 시료가 상온에서 가지는 전기 저항 값과 최대 전기 저항 값의 비로서 다음 식으로부터 구하였다.

$$\text{PTC Intensity} = \frac{\rho_{\text{max}}(\text{electric resistivity of peak temperature})}{\rho_{\text{room}}(\text{electric resistivity of room temperature})}$$

결과 및 토론

MEPDM-g-PDMS의 제조. EPDM에 무수말레산이 결합되는 반응기구는 과산화물에 의해 생성된 라디칼이 EPDM의 알릴수소와 결합하여 EPDM에 라디칼이 생성된 다음 여기에 무수말레산이 부가되어 무수말레산이 그래프트된 MEPDM이 생성되는 것으로 알려져 있다.¹³ 용액중합으로 제조한 말레화 EPDM의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR을 측정하였으며 그 결과를 보면 1860 cm^{-1} 에서 EPDM에 그래프트된 MA의 C=O기에 기인된 피크가 나타나 있는 것으로 보아 EPDM에 MA가 그래프트되었음을 확인할 수 있었다. 또한 반응시간에 따른 그래프트율을 중화 적정법으로¹⁴ 측정하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보면 MA의 그래프트율은 반응시간이 증가함에 따라 증가하였으나 최대 그래프트율은 2.35 wt%였으며 5시간 반응시간 이후로는 더 이상 그래프트율이 증가하지 않았다. 또한 MEPDM-g-PDMS 공중합체의 제조는 양 말단에

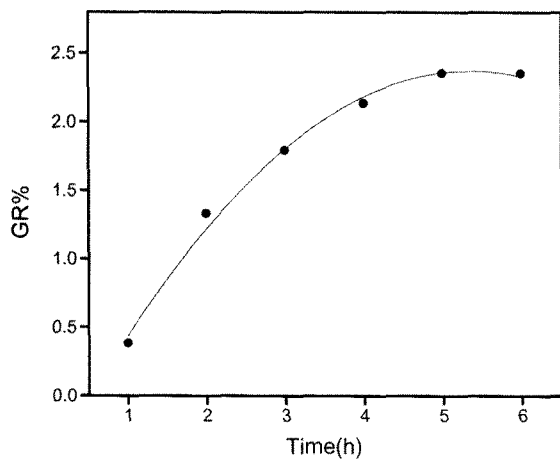
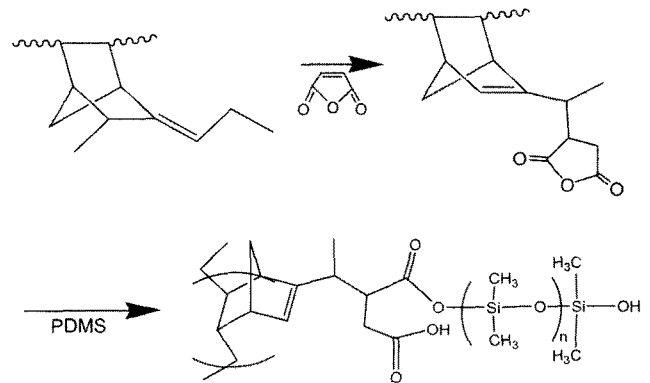


Figure 1. Grafting ratio in maleation of EPDM according to the reaction time.

hydroxyl기를 갖는 PDMS와 MEPDM을 2:98로 internal mixer에 취하여 180 °C에서 용융중합시켜 MEPDM-g-PDMS 공중합체를 제조하였으며 이에 대한 반응 기구를 Scheme 1에 나타내었다. 이 공중합체를 확인하기 위하여 FT-IR을 측정하고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보면 Si-O-Si에 기인된 흡수 피크가 1090 cm^{-1} 에서 강하게 나타나 있고 또한 3200 cm^{-1} 나타났었던 OH기에 기인된 피크가 약하게 나타나고 있는 것으로 보아 MEPDM에 PDMS가 그래프트되었음을 확인할 수 있었다.

CNT의 표면처리. CNT의 표면처리는 MWCNT를 4-ethoxybenzoic acid와 PPA/P₂O₅로 처리해줌으로 MWCNT의 표면에 hydroxyl기가 생성되어 4-ethoxybenzoic acid가 결합되는 것으로 알려져 있다. 이에 대한 반응 mechanism을 Scheme 2에 나타내었다. CNT의 표면처리 여부는 XPS 측정과 열 중량분석을 통하여 확인하였으며 그 결과를 Figures 3과 4에 각각 나타내었다. XPS는 원자의 결합 에너지와 원소들의 내각 전자 결합 에너지를 비교하여 화학결합 상태를 알 수 있는 장점이 있다. Ethoxybenzoic acid로 표면처리된 CNT에 대한 Figure 3의 결과를 보면 284.5 eV에서 C-C, 285.5 eV에서 C-O, 286.5 eV에서 C=O의 값을 나타내고 있어 표면처리가 잘 이루어 졌음을 알 수 있었다. 또한 열 중량분석 결과를 나타낸 Figure 4에 보면 CNT 경우 600 °C 부근에서 분해가 시작되어 700 °C 부근에서 residues가 63% 정도이었으나 표면 처리한 EtO-CNT의 경우 organic pendant의 영향으로 중량 감소



Scheme 1. Synthesis of MEPDM-g-PDMS.

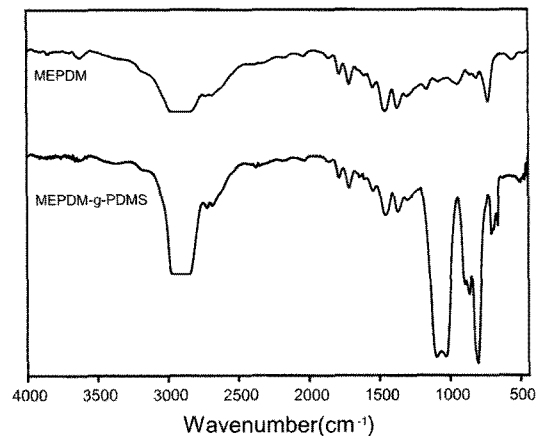
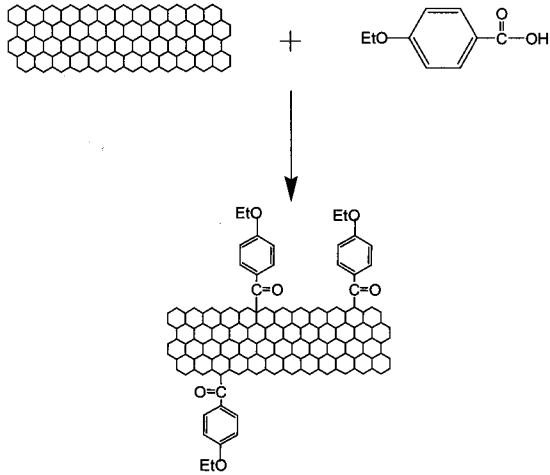


Figure 2. IR spectrum of MA, EPDM and MEPDM.

가 시작되는 온도가 200 °C 부근에서 관찰되며 residues는 700 °C에서 59% 정도가 되는 것으로 보아 표면처리가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

복합체의 모폴로지 측정. PTCR 고분자재료의 경우 전자의 tunneling 현상에 의해 전류의 흐름이 발생하게 되고 고온, 과전류에 의한 온도



Scheme 2. Surface treatment of CNT with ethoxybenzoic acid.

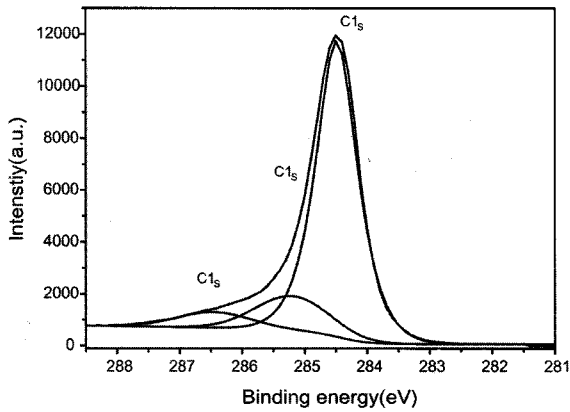


Figure 3. Carbon XPS spectrum of EtO-CNT.

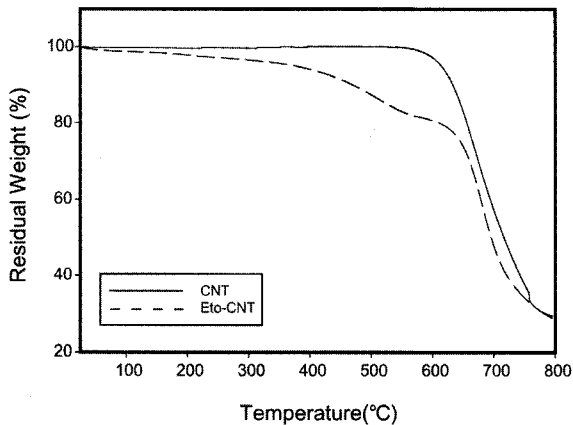
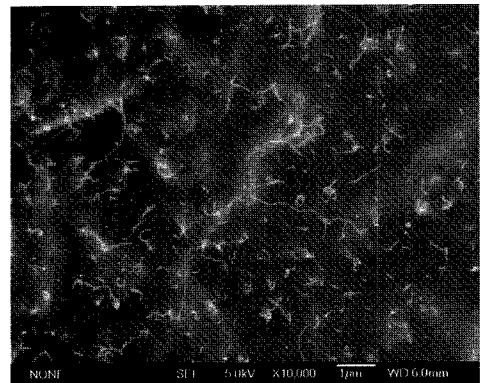


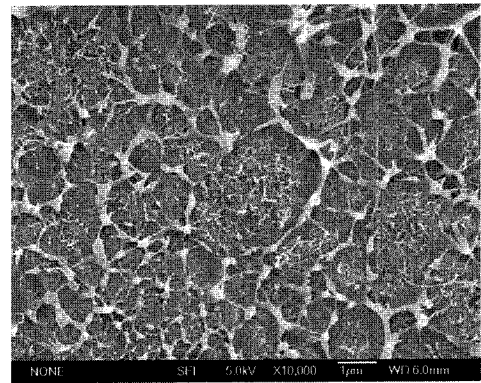
Figure 4. TGA curves of CNT and EtO-CNT in N₂.

상승으로 인한 고분자 화합물의 결정에서 비결정상태로 전이과정 중에 부피 및 충전제 입자 간격의 변화로 전기 저항이 증가하게 되는 것은 결정성 고분자에 전도성 충전제가 고르게 분산되어야 가능하다. 이러한 분산 정도를 확인하기 위하여 HMEPDM에 표면처리하지 않은 CNT와 4-ethoxybenzoic acid로 표면처리된 EtO-CNT를 비교하여 얻은 복합체에 대해 모폴로지를 측정하고 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)의 표면처리되지 않은 CNT를 사용한 경우, 그림 내에서 흰 선으로 나타나고 있는 부분은 EPDM으로 판단되고 매트릭스 수지 내에서, CNT는 그 크기가 0.5~0.7 μm 정도로 응집된 구형의 형태로 나타나고 있으며, CNT 자체가 수지 내에 포함되어 불균일하게 분산되고 있음을 알 수 있다. 반면 Figure 5(b)에 나타낸 표면처리된 EtO-CNT를 사용하는 경우 EtO-CNT 자체는 유기기로 쌓여 있으므로 매트릭스내에 분산되어 절단면 표면과 내부에서 고르게 분포되어 있으며 구형의 크기는 0.2 μm 이하로 확인되었다. 이는 표면처리된 CNT의 경우 표면에 결합되어 있는 ethoxy기들이 MEPDM-g-PDMS의 카복실기나 hydroxyl기와 화학결합을 하게 되어 CNT 자체가 유기기로 도포됨으로써 매트릭스 수지 내에 분산 효과가 우수해지는 것으로 사료된다.

열적 특성. HMEPDM-CNT가 HMEPDM-EtO-CNT 복합체에 대하여 DSC를 측정하고 복합체 내에서 표면처리하지 않은 CNT와 ethoxybenzoic acid로 표면처리된 CNT의 함량에 따른 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보면 표면처리하지 않은 CNT를



(a)



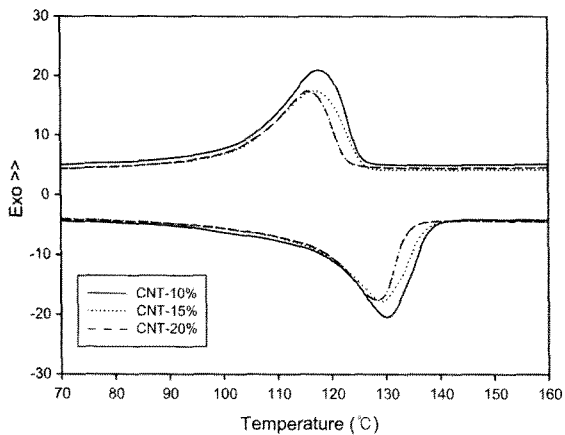
(b)

Figure 5. SEM images of the cross-section of HMEPDM-CNT-15 (a) and HMEPDM-EtO-CNT-15 (b).

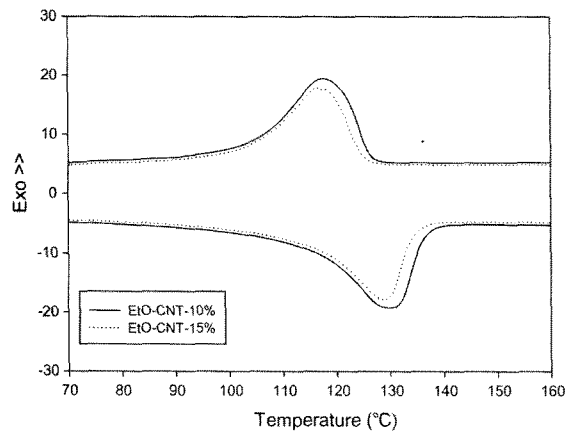
컴파운딩한 경우 CNT의 함량을 10, 15, 20 wt%로 증가시킴에 따라 T_m 이 130 °C 부근에서 약간씩 감소되어 나타났으며 재결정온도 (T_c)는 118 °C 부근에서 나타났다. 또한 표면처리된 EtO-CNT를 컴파운딩한 경우에도 T_m 과 T_c 는 표면처리하지 않은 CNT를 사용하였을 때와 큰 차이가 나지 않았다. 이들에 대한 결과를 요약하여 Table 1에 나타내었다. 복합체내에서 CNT의 함량이 증가함에 따라 T_m 과 T_c 가 약간씩 감소되고 있는데 이는 무정형인 MEPDM 및 CNT의 함량이 증가됨에 따라 결정화도가 감소되기 때문인 것으로 사료된다.

전기저항. CNT의 함량에 따른 복합체의 T_m 부근의 온도에서 열 팽창으로 인해 고분자 내의 충전제 입자 사이의 간격이 증가하게 되

어 저항이 급격히 증가하는 PTC 현상이 관찰되었다. 이는 DSC에 의해 측정된 결정용융온도와 거의 일치하여 나타났다. CNT 및 표면처리된 EtO-CNT의 함량을 변화시켜 제조한 HMEPDM-CNT 및 HMEPDM-EtO-CNT 복합체들의 온도에 따른 체적전기저항의 변화를 측정하여 Figure 7(a)와 (b)에 각각 나타내었다. Figure 7의



(a)

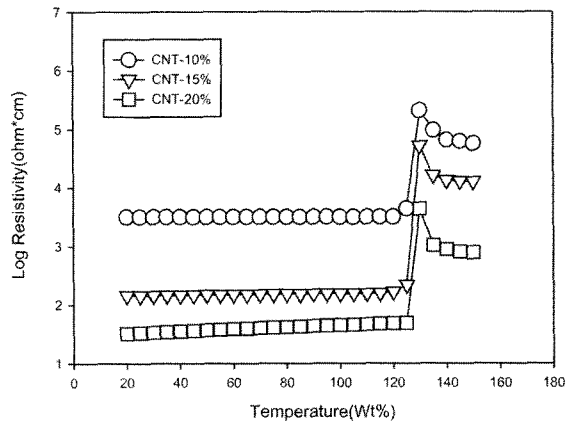


(b)

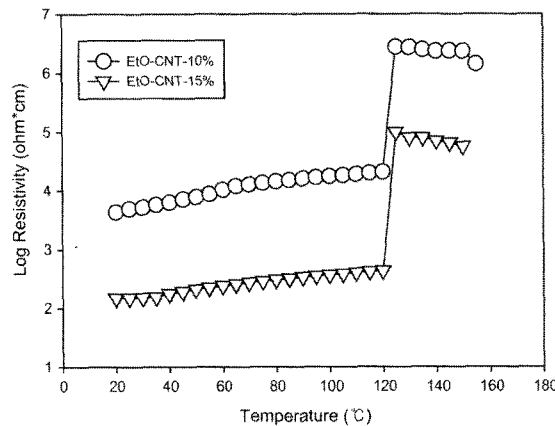
Figure 6. DSC curves of HMEPDM-CNT(a) and HMEPDM-EtO-CNT(b).

Table 1. Thermal Properties for HMEPDM-CNT and HMEPDM-EtO-CNT

Composite	T_m (°C)	T_c (°C)
HMEPDM-CNT-10	130	118
HMEPDM-CNT-15	129	117
HMEPDM-CNT-20	128	116
HMEPDM-EtO-CNT-10	130	118
HMEPDM-EtO-CNT-15	129	117



(a)



(b)

Figure 7. Electric resistivities according to the temperature.

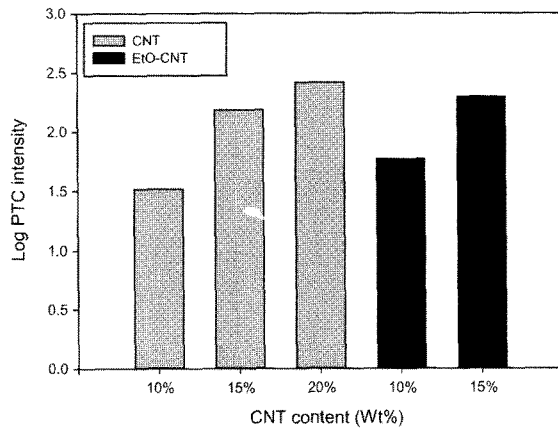


Figure 8. PTC intensities to the contents of CNT and EtO-CNT.

(a)에 나타난 결과를 보면 표면처리하지 않은 CNT를 사용한 경우 상온에서 전기저항은 CNT의 함량에 따라 $1.5 \sim 3.5 \log \Omega \cdot \text{cm}$ 로 나타났고 EtO-CNT를 배합한 경우 $2.1 \sim 3.64 \log \Omega \cdot \text{cm}$ 로 나타났다. 용융온도 부근인 130°C 에서 PTC 특성이 나타났으나 그 이상의 온도에서 NTC(negative temperature coefficient) 특성이 나타났으나 표면처리된 CNT를 사용한 경우(Figure 7(b)) 150°C 까지 온도를 상승시켜도 NTC 현상이 나타나지 않고 저항을 그대로 유지하였다. 이와 같은 현상은 전도성 충전제가 얼마나 균일하게 분포되어 있느냐에 따라 나타나는 현상으로 표면처리되어 유기기를 갖는 CNT를 사용하므로써 매트릭스 수지 내에 보다 균일하게 분포되기 때문으로 사료된다. 또한 상온에서의 전기저항과 용융점 부근에서 가장 높은 전기저항의 비를 나타낸 PTC intensity를 측정하고 그 결과를 Figure 8에 요약하여 나타내었다. Figure 8에서 보면 동일한 충전제를 사용한 경우, 표면처리된 CNT를 사용한 경우의 intensity가 좋게 나타났다. 본 실험에서 표면처리된 EtO-CNT를 15 wt% 컴파운딩하였을 경우 intensity가 2.3으로 가장 높게 나타났다.

결 론

말레화한 EPDM에 PDMS를 그래프트시켜 MEPDM-*g*-PDMS 공중합체를 제조하고 여기에 HDPE 및 CNT와 EtO-CNT를 컴파운딩하여 HMEPDM-CNT 및 HEPDM-EtO-CNT 복합체를 제조하고 CNT의 함량에 따른 열적 및 전기저항 특성과 모폴로지를 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) EPDM에 maleic anhydride를 용융중합시켜 그래프트율 2.35%인 말레화 EPDM을 제조하였다.
- 2) 말레화 EPDM과 PDMS를 internal mixer에 가하여 실록산이 도입된 MEPDM-*g*-PDMS 공중합체를 제조하고 이를 HDPE와 CNT 및 EtO-CNT를 각각 컴파운딩하여 HMEPDM-CNT 및 HMEPDM-EtO-CNT 복합체를 제조하였다.
- 3) CNT의 함량을 10~20 wt%, EtO-CNT의 함량 10~15 wt%로 증가함에 따라 T_m 과 T_c 는 각각 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 정도 감소되었다.

4) HMEPDM-CNT와 HMEPDM-EtO-CNT의 PTC intensity는 2.4와 2.3으로 CNT를 15 wt% 배합하였을 경우 동일량의 EtO-CNT를 사용한 경우가 더 높았으며 최대 전기저항에서 온도를 상승하여도 NTC 현상이 나타나지 않았다.

감사의 글 : 본 연구는 고차구조형 유기산업재료 연구센터(HOMRC)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. G. Hamman, *Phys. Rev.*, **106**, 1358 (1957).
2. Y. Chekanov, R. Ohnogi, S. Asai, and M. Sumita, *Polym. J.*, **30**, 381 (1998).
3. F. Kohler, US Pat. 3,243,753 (1966).
4. J. H. Kim, H. N. Cho, and S. H. Kim, *Macromol. Res.*, **12**, 53 (2004).
5. J. H. Kim, J. H. Lee, and J. O. Nam, *Polymer(Korea)*, **27**, 275 (2003).
6. B. C. Lee and D. W. Kang, *Polymer(Korea)*, **30**, 224 (2006).
7. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
8. M. Meyyappan and J. Han, *Prototype Tech. Int.*, **6**, 18 (1998).
9. J. P. Salvat-Delmotte and A. Rubio, *Carbon*, **40**, 1729 (2002).
10. J. T. Sander, R. M. V. Alwin, and D. Cees, *Nature*, **393**, 49 (1998).
11. V. D. Martin, A. Marcel, and R. J. M. Borggerve, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **36**, 179 (1998).
12. J. B. Baek, H. J. Lee, S. J. Oh, J. Y. Choi, and J. W. Kim, *Chem. Mater.*, **17**, 5057 (2005).
13. D. W. Kang, B. J. Kim, and D. S. Shim, *J. Ind. Engr. Chem.*, **6**, 270 (2000).
14. S. Cimmino, L. D'orazo, R. Greco, G. Maglio, and G. Racosta, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48 (1984).