

Silicone 변성 말레화 PE/HDPE/CNT Composite의 제조와 PTC 특성

강두환[†] · 박승우

단국대학교 공과대학 고분자시스템공학과
(2010년 12월 15일 접수, 2010년 12월 28일 채택)

Preparation and PTC Characteristics of Silicone Modified Maleated PE/HDPE/CNT

Doo Whan Kang[†] and Seung Woo Park

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Yongin 448-701, Korea
(Received December 15, 2010; Accepted December 28, 2010)

α, ω -Hydroxypropylpoly(dimethylsiloxane)은 α, ω -hydrogenpolydimethylsiloxane을 allyl alcohol과 반응시켜 제조하였으며 이를 말레화 PE에 그래프트 시켜 MPE-g-PDMS 공중합체(MPES)를 제조하였다. MPES와 HDPE 및 4-ethoxybenzoic acid로 표면처리 된 MWCNT를 internal mixer에 가하고 180 °C에서 compounding하여 MPES/HDPE/EtO-CNT 복합체를 제조하였다. 열적특성을 측정한 결과 표면처리 된 CNT의 함량을 10에서 20 wt%로 증가시켜 제조한 MPES/CNT 복합체의 T_m 은 132에서 131 °C로 약간 감소되었고 MPES/EtO-CNT 복합체의 경우 EtO-CNT의 함량을 10에서 20 wt%로 증가시키기에 따라 130에서 129 °C로 약간 감소되었다. 또한 EtO-CNT를 사용하여 제조한 복합체의 경우 120 °C에서 전기저항이 급격하게 증가되어 PTC 현상이 나타났으며 또한 EtO-CNT의 함량을 10 wt%로 하여 제조한 복합체의 PTC intensity가 1.9로 가장 높게 나타났다.

α, ω -Hydroxypropylpoly(dimethylsiloxane) was prepared from the reaction of a α, ω -hydrogen polydimethylsiloxane with an allyl alcohol. MPE-g-poly(dimethylsiloxane) copolymer (MPES) was prepared from the graft copolymerization of MPE with α, ω -hydroxypropyl group terminated PDMS. MPES/HDPE/EtO-CNT need to varify was prepared from the compounding of MPES, HDPE, and surface treated MWCNT with 4-ethoxybenzoic acid at 180 °C. Melting point of the MPES/HDPE/EtO-CNT composite was decreased from 130 to 129 °C as increasing the content of MWCNT 10 to 20 wt% in the composite PTC characteristic of the MPES/HDPE/EtO-CNT composite was appeared at 120 °C as abruptly increasing the electrical resistivity at this temperature. The heighest PTC intensity of MPES/HDPE/EtO-CNT compsite at 10 wt% loading of EtO-CNT was 1.9.

Keywords: maleated PE, maleated PE-g-poly(dimethylsiloxane), MWCNT, electrical resistivity

1. 서 론

Positive temperature coefficient resist (PTCR)의 특징은 재료에 과전류가 유입되면 재료자체의 온도가 상승되고 이에 따라 특정한 온도에서 저항이 급격하게 증가하여 전류의 흐름이 차단되는 현상으로 이러한 현상으로 인하여 기기를 보호하며 이와 반대되는 현상을 negative temperature coefficient (NTC)라 한다[1]. 이와 같은 특성으로 인하여 PTC재료는 온도센서, 과열보호, 마이크로 스위치, 멀티 휴즈 및 과전류 보호용으로 사용 될 수 있는 다양한 분야에 응용되고 있다[2]. 일반적으로 PTC재료는 세라믹으로 BaTi계 화합물이 사용되고 있으며 Curie온도라는 특정온도에서 이러한 현상이 나타나는 것으로 알려져 있다[3,4]. 그러나 이들은 낮은 전기전도도와 높은 공정 단가, 자유로운 형태의 제조에 대한 문제점을 가지고 있어 고분자화합물을 적용하여 이러한 문제점을 해결하려는 시도가 많이 이루어지고 있다

[5,6]. 고분자 화합물을 이용한 PTC현상은 결정성 고분자 화합물에 전도성 filler를 고르게 분산시킨 화합물의 T_m 에서 세라믹 재료의 T_c 에 해당하는 현상이 나타나는 것으로 알려지게 되었다. 이러한 현상을 PTCR 재료로 응용한 것은 Kohler가 high density polyethylene (HDPE)에 카본블랙을 균일하게 분산시켜 얻은 것이 최초이며 이후에 다양한 고분자 화합물을 응용한 연구가 되고 있다[7,8]. PTCR 고분자 재료의 전도성은 고르게 분산된 전도성 입자에 의한 전자의 tunneling 현상으로 설명되고 있으며 이밖에도 열팽창계수의 차이에 의한 부피변화, T_m 부근에서 전도성 입자들의 간격 차에 의해 전자의 tunneling 현상을 방해하기 때문으로 설명되고 있다[9]. 전도성 filler로 탄소나노튜브(CNT)가 발견 된 이후 CNT/고분자화합물 복합체를 제조하기 위한 여러 가지 방법들이 제시되고 있으나 입자의 응집 현상과 저분산성이 문제가 되고 있으며, 이러한 현상을 방지하기 위하여 CNT표면에 플라즈마, 이온 빔, 산 처리 등을 통하여 표면에 생성된 극성기를 고분자 화합물과의 계면상호작용을 증가 시키려는 많은 연구가 시도되어 왔다[10]. 특히 HDPE에 다량의 카본블랙이나 CNT를 혼합하여 전도

[†] 교신저자(e-mail: kdoowh@dankook.ac.kr)

성 고분자 화합물을 제조하는데 있어서 전도성 filler의 분산성을 향상시키기 위한 가공공정상의 문제점이 제기되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 HDPE 보다 유연한 화합물을 얻어 가공상의 문제점을 해결하고 또한 적은 양의 전도성 filler를 혼합하여도 우수한 PTC특성을 나타내는 재료의 개발에 연구의 목적을 두었다. 양말단에 hydroxypropyl기를 갖는 polydimethylsiloxane (PDMS)을 말레화 폴리에틸렌(MPE)에 그라프트시켜 PDMS변성 MPE를 제조하고 이를 4-ethoxybenzoic acid로 표면처리 된 CNT와 킴파운딩하여 복합체를 제조하였다. PDMS변성 MPE의 구조를 FT-IR로 확인하였으며 이들 복합체의 열적특성과 PTC특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 matrix 수지는 Aldrich사의 말레화 폴리에틸렌(MPE, 무수말레산 1 % 이하)과 SK의 HDPE 6610을 사용하였다. 전도성 충전제로는 일진나노텍의 카본나노튜브(MWCNT, CM-95, purity : 95 vol%, diameter : 10~15 nm, length : 10~20 μm)로 catalytic CVD process에 의해 제조한 것을 구입하여 150 °C에서 4 h 이상 건조하여 사용하였으며 α,ω-hydrogen terminated polydimethylsiloxane (H-PDMS; Mn, 1000)은 Shin Etsu사의 제품을 그리고 allyl alcohol은 Tokyo Kasei사의 1급 시약을 그대로 사용하였다. Polyphosphoric acid, phosphorous pentoxide, 4-ethoxybenzoic acid는 Sigma-Aldrich 사의 제품으로 그대로 사용하였고 그리고 그 밖의 용매는 사용하기 전에 정제하여 사용하였다.

2.2. α,ω-Bis(3-hydroxypropyl)polyorganosiloxane (PDMS-OH)의 합성

PDMS-OH는 Kang의 방법[11]을 참조하여 제조하였다. 이를테면 H-PDMS 18 g (0.018 mole), 톨루엔 40 mL 및 Karstedt 촉매 0.005 g을 교반기, 환류각기 및 질소도입기가 부착된 500 mL 3구 플라스크에 가하고 질소기류 하 70~75 °C로 가열한 다음 교반 하에서 allyl alcohol 17 g (0.3 mole)를 50 min 동안 적가 하였다. 적가 후 반응물의 온도를 90~95 °C로 상승시켜 1 h 동안 더 반응시키고 회전중받기를 이용하여 감압 하에서 미반응의 allyl alcohol을 제거하였다. 반응생성물을 FT-IR로 측정하고 allyl alcohol의 이중결합이 없어진 것을 확인한 다음 24 h 동안 진공건조 시켜 PDMS-OH 33 g을 제조하였다(수득율 95%).

2.3. PDMS 변성 말레화 PE (MPES)의 제조

MPES는 Hakke사의 internal mixer (Rheomix 600P)를 사용하여 용융중합으로 제조하였다. MPE/PDMS의 무게 조성비는 100/2로 취하고 혼련기 내의 온도는 150 °C로 하였으며 40 rpm에서 20 min 간 혼련하여 MPE-g-PDMS (MPES)를 얻었다.

2.4. CNT의 표면처리(EtO-CNT)

CNT는 Baek의 방법[12]을 참조로 하여 표면처리 하였다. 이를테면 4-ethoxybenzoic acid, 8.0 g과 MWCNT, 8.0 g, polyphosphoric acid (PPA) (83%, P₂O₅ assay), 200 g 및 phosphorus pentoxide (P₂O₅), 50 g을 250 mL 플라스크에 취하고 질소기류 하 130 °C에서 48 h 교반하였다. 반응 후 진공으로 여과한 다음 미반응의 PPA를 제거하기 위해 물로 3일간, 미반응 4-ethoxybenzoic acid의 제거를 위해 과량의 메탄

올을 용매로 하여 Soxhlet장치에서 3일간 추출하였다. 이를 여과한 다음, 0.05 mmHg 진공하 100 °C에서 48 h 동안 건조하여 ethoxy기로 표면처리 된 EtO-CNT를 얻었다.

2.5. HDPE/MPES/CNT 복합체의 제조

CNT는 사용 전에 150 °C에서 3 h 동안 진공 건조시킨 후 사용하였다. HDPE/MPES (9 : 1)와 CNT의 무게비를 100/10, 100/15, 100/20으로 그리고 HDPE/MPES (9 : 1)와 EtO-CNT의 무게비를 100/10, 100/15로 변화를 주어 HDPE/MPES/CNT 및 HDPE/MPES/EtO-CNT 복합체를 각각 제조하였다. 이들 화합물은 주어진 비율에 따라 Hakke사의 internal mixer (Rheomixer 600P)에 취하고 230 °C, 60 rpm에서 20 min 간 혼련하여 시험편을 제조하였다. 복합체에서 CNT의 함량에 따라 HDPE/MPES-CNT-10, 15, 20으로 그리고 HDPE/MPES-EtO-CNT-10 및 15로 각각 나타내었다.

2.6. 시편제조

생성물인 HDPE/MPES-CNT 및 HDPE/MPES-EtO-CNT 복합체를 hot press에 취하고 250 °C, 1000 psi의 압력으로 성형하여 1 mm 두께의 시편을 제조하였다.

2.7. 기기분석

2.7.1. 적외선 분광 분석

Perkin Elmer Spectrum GX를 이용하여 시료를 KBr 셀에 직접 도포하거나 필름을 제작하여 400~4000 cm⁻¹ 범위 하에서 측정하였다.

2.7.2. 열중량 분석

TGA는 Mettler사의 TG 50를 사용하였다. 시료 6~8 mg을 Al₂O₃ 팬에 넣고 질소기류 하 20~800 °C 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다.

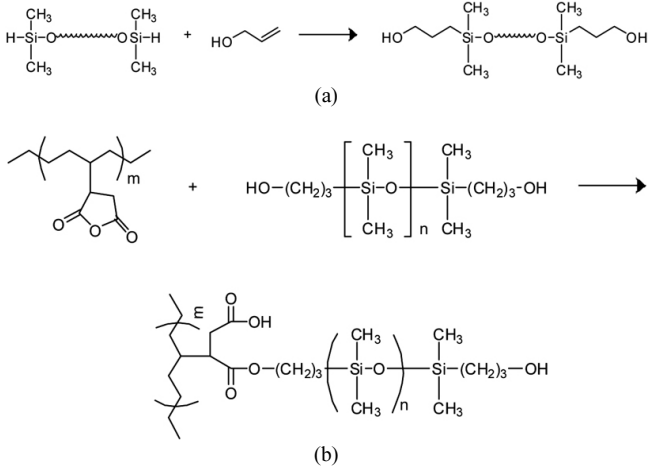
2.7.3. XPS측정(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

XPS는 Vacuum Science Workshop사의 ARIESARSC 10MCD 150를 사용하였다. 시료표면에 X-ray를 조사하여 내각 원자의 결합에너지를 측정하는 방법으로 시료 내의 원소의 구성과 결합을 측정하였다.

2.7.4. 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 1 h 방치한 후 측정하였으며 전원인가 실험은 상온에서 행하였고 온도 변화에 따른 저항 변화의 측정은 상온에서 160 °C까지 온도 측정장치가 장착된 전기오븐을 사용하여 5 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 시료는 5 × 2 × 0.1 cm³으로 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 저항값과 최대 전기 저항값의 비로서 다음 식으로부터 구하였다.

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



Scheme 1. Preparation of PDMS-OH (A) and MPES (B).

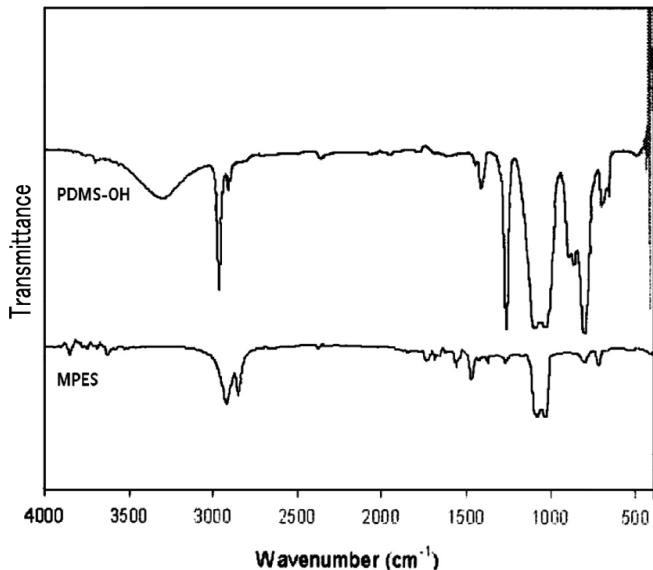
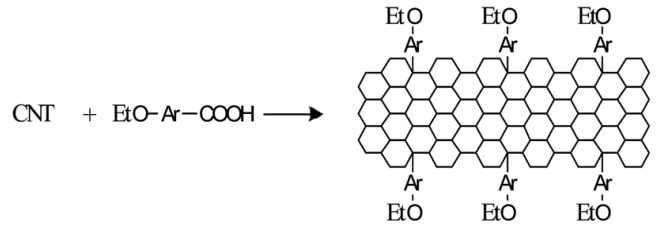


Figure 1. FT-IR spectra of PDMS-OH and MPES.

3. 결과 및 고찰

3.1. MPES의 제조

말레화 PE에 poly(dimethylsiloxane)을 그래프트시켜 얻는 MPE-g-PDMS는 Kang의 방법[12]을 참조하여 제조하였다. 이를테면 양 말단에 hydroxypropyl 기를 갖는 poly(dimethylsiloxane) (PDMS-OH)을 제조하였다. PDMS-OH는 Pt[(CH₂=CHSiMe₂)O]₂의 착화합물인 Karstedt 촉매 존재 하에서 양 말단에 hydrogen기를 갖는 H-PDMS에 allyl alcohol을 수소첨가 반응으로 반응시켜 제조하였다. MPE에 PDMS가 결합되어 얻어지는 MPE-g-PDMS의 제조는 양말단에 hydroxypropyl기를 갖는 PDMS와 MPE를 중량비로 2 : 100으로 internal mixer에 취하여 150 °C에서 용융중합시켜 MPES 공중합체를 제조하였으며 이에 대한 반응 기구를 Scheme 1에 나타내었다. 생성물의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR을 측정하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보면 1750 cm⁻¹에서 MPE에 그래프트된 maleic anhydride (MA)기의 개환에 의하여 생성된 C=O기에 기인된 흡수 peak가 나타나 있고 또한 Si-O-Si에 기인된 흡수 peak가 1090 cm⁻¹에서 강하게 나타나있으며 PDMS-OH



Scheme 2. Surface treatment of CNT with ethoxybenzoic acid.

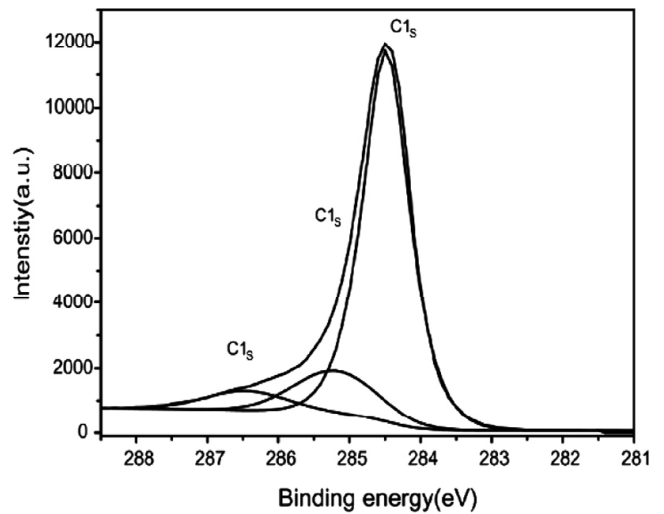


Figure 2. XPS carbon curves of EtO-CNT.

에서 강하게 나타나있는 3200 cm⁻¹에서 OH기에 기인된 흡수 peak가 없어진 것으로 보아 MPE에 PDMS가 그래프트 되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. CNT의 표면처리

CNT의 표면처리는 MWCNT를 4-ethoxybenzoic acid와 PPA/P₂O₅로 처리해줌으로 MWCNT의 표면에 hydroxyl기가 생성되어 4-ethoxybenzoic acid가 결합되는 것으로 알려져 있다[13]. 이에 대한 반응 mechanism를 Scheme 2에 나타내었다. CNT의 표면처리 여부는 XPS 측정과 열중량분석을 통하여 확인하였으며 그 결과를 Figures 2와 3에 각각 나타내었다. XPS는 원자의 결합 에너지와 원소들의 내각전자결합에너지지를 비교하여 화학결합상태를 알 수 있는 장점이 있다. Ethoxy benzoic acid로 표면 처리된 CNT에 대한 Figure 2의 결과를 보면 284.5 eV에서 C-C, 285.5 eV에서 C-O, 286.5 eV에서 C=O의 값을 나타내고 있어 표면 처리가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다. 또한 열중량 분석 결과를 나타낸 Figure 3도 CNT의 경우 600 °C부근에서 분해가 시작되어 700 °C부근에서 residues가 63% 정도이었으나 표면처리한 EtO-CNT의 경우 organic pendant의 영향으로 중량 감소가 시작되는 온도가 200 °C부근에서 관찰되며 residues는 700 °C에서 59%정도가 되는 것으로 보아 표면처리가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.3. 열적특성

HDPE/MPES-CNT 복합체에 대하여 DSC를 측정하였다. 복합체 내에서 표면처리 하지 않은 CNT와 ethoxybenzoic acid로 표면처리 된 EtO-CNT의 함량에 따라 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보면 표면처리 하지 않은 CNT를 compounding한 경우 CNT의

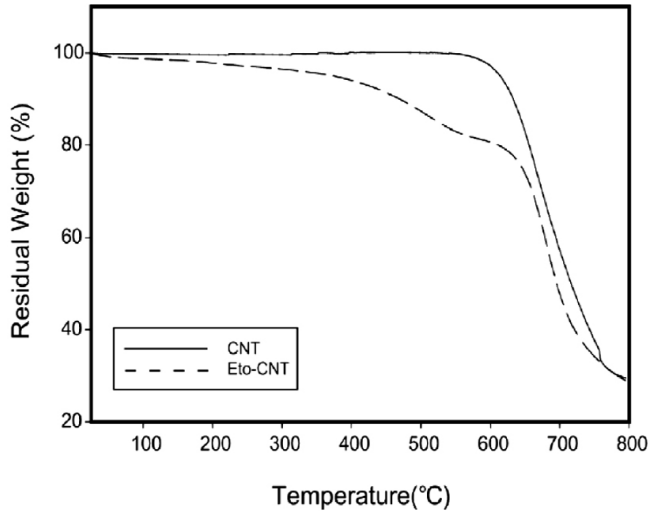


Figure 3. TGA curve of CNT, EtO-CNT.

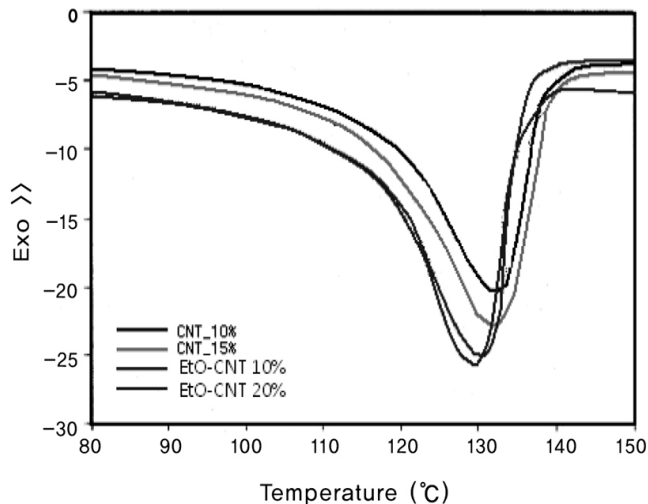
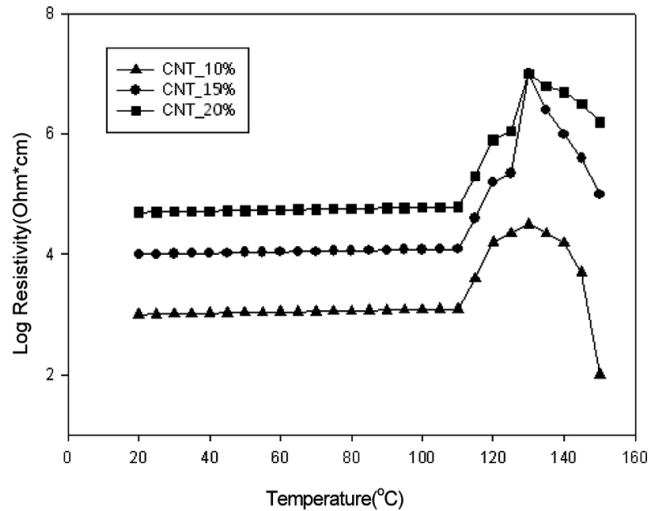


Figure 4. DSC curves of HDPE/MPES/CNT and HDPE/MPES/EtO-CNT.

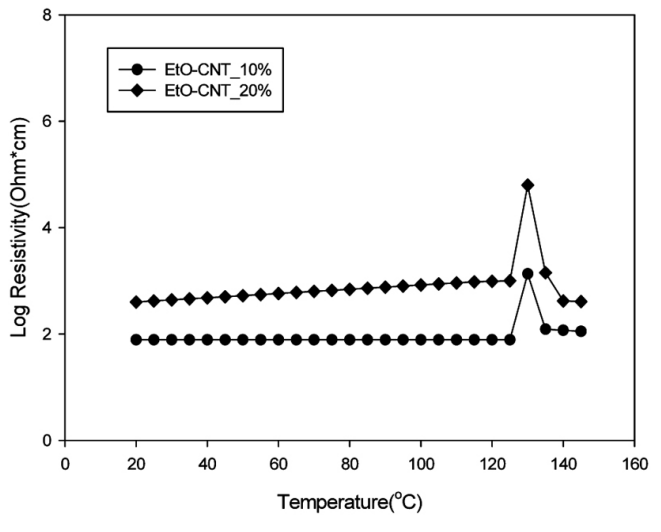
함량을 10 및 20 wt%로 증가시키에 따라 T_m 이 132에서 131 °C 부근에서 약간씩 감소되어 나타났으며 표면처리 된 EtO-CNT를 compounding 한 경우에도 T_m 은 표면처리 하지 않은 CNT를 사용하였을 때와 큰 차가 나지 않았으나 MPES-EtO-CNT-10 및 20의 경우 130에서 129 °C로 약간 감소되어 나타났다. 복합체 내에서 CNT의 함량이 증가함에 따라 T_m 이 약간씩 감소되고 있는데 이는 무정형인 MPES 및 CNT의 함량이 증가됨에 따라 T_m 이 감소되기 때문인 것으로 사료된다.

3.4. 전기저항

CNT의 함량에 따른 복합체의 T_m 부근의 온도에서 열팽창으로 인해 고분자 내의 충전제 입자 사이의 간격이 증가하게 되어 저항이 급격히 증가하는 PTC 현상이 관찰되었다. 이는 DSC에 의해 측정된 결정 용융온도와 거의 일치하여 나타났다. CNT 및 표면처리 된 EtO-CNT의 함량을 변화시켜 제조한 복합체들의 온도에 따른 체적전기저항의 변화를 측정하여 그 결과를 Figure 5(A)와 (B)에 각각 나타내었다. Figure 5(A)에 나타낸 결과를 보면 표면처리하지 않은 CNT를 사용한 경우 상온에서 전기저항은 CNT의 함량에 따라 3.0~4.8 $\log\Omega \cdot \text{cm}$ 로



(a)



(b)

Figure 5. Comparison of temperature and resistance plots for HDPE/MPES/CNT (A) and HDPE/MPES/EtO-CNT (B).

나타났고 표면처리 된 EtO-CNT를 배합한 경우 1.9~2.8 $\log\Omega \cdot \text{cm}$ 로 나타났다. 표면처리 하지 않은 CNT를 사용한 경우 용융온도 부근인 130 °C에서 PTC특성이 나타났으나 그 이상의 온도에서 NTC특성이 나타났다. 표면처리 된 EtO-CNT를 사용한 경우(Figure 5(B)) 150 °C 까지 온도를 상승시켜도 NTC 현상이 나타나지 않고 저항을 그대로 유지하였다. 이와 같은 현상은 전도성 충전제가 얼마나 균일하게 분포되어 있는가에 따라 나타나는 현상으로 표면처리 되어 유기기를 갖는 CNT를 사용함으로써 matrix수지 내에 보다 균일하게 분포되기 때문으로 사료된다. 또한 PTC intensity의 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보면 표면처리 된 EtO-CNT를 10 wt%로 컴파운딩 한 경우의 intensity가 1.9로 가장 높게 나타났다.

4. 결 론

MPE와 PDMS-OH를 internal mixer에 가하고 용융중합으로 poly(dimethylsiloxane)을 도입시켜 MPE-g-PDMS공중합체를 제조하고 여기

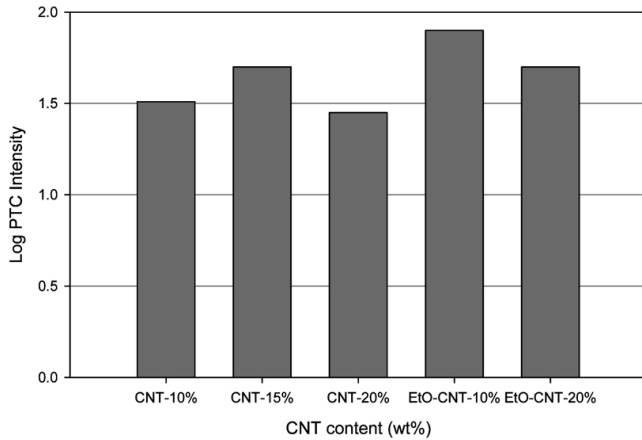


Figure 6. PTC intensity to the contents of CNT and EtO-CNT.

에 HDPE 및 CNT와 표면처리 한 EtO-CNT를 compounding하여 HDPE/MPES공/CNT 및 E-g-PDMS공/EtO-CNT 복합체를 제조하고 CNT의 함량에 따른 열적 및 전기저항특성을 측정하였다. 열적특성의 측정결과 CNT의 함량을 10에서 20 wt%로 증가시킴에 따라 T_m 은 132에서 131 °C로 약간 감소되었고 HDPE/MPES/EtO-CNT 복합체의 경우 EtO-CNT의 함량을 10에서 20 wt%로 증가시킴에 따라 130에서 129 °C로 약간 감소되었다. 또한 전기적 특성의 측정결과 HDPE/MPES/CNT 복합체의 경우 130 °C에서 전기저항이 급격하게 증가되어 PTC 현상이 나타났으나 온도가 130 °C가 넘어서면 NTC현상이 나타났다. 반면에 HDPE/MPES/EtO-CNT 복합체의 경우는 120 °C에서 전기저항이 급격하게 증가되어 PTC 현상이 나타났으며 온도가 상승되어도 NTC 현상이 나타나지 않았다.

감 사

이 연구는 2009년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

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 (1978).
3. E. Andrich, *Philips Tech. Rev.*, **30**, 170 (1969).
4. J. Meyer, *Polym. Engr. Sci.*, **13**, 462 (1973).
5. R. Strumpler, G. Maidron, and J. Phyner, *J. Appl. Phys.*, **81**, 6986 (1997).
6. Z. Z. Huang, R. Yue, H. W. Chan, and C. L. Choy, *Polymer Composite*, **19**, 781 (1978).
7. F. Kohler, U. S. Pat, 3, 243, 753 (1996).
8. J. Feng and C. M. Chan, *Polymer*, **41**, 7279 (2000).
9. K. Ohe and Y. Natio, *Jap. J. Appl. Phys.*, **10**, 99 (1971).
10. J. H. Kim, H. N. Cho, and J. O. Nam, *Macromol. Res.*, **12**, 53 (2004).
11. D. W. Kang and Y. N. Yoon, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 46 (2010).
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 and B. C. Lee, *Polym (Korea)*, **30**, 224 (2006).