

# 다층카본나노튜브가 보강된 고분자 나노복합체의 기계적, 열적, 전기적 특성

국정호, 허용영, 양훈\*, 신동훈\*, 박대희\*, 나창운 †

전북대학교 BK-21 고분자 BIN 융합기술 연구팀, \*원광대학교 전자재료공학과

## Mechanical, thermal and electrical properties of polymer nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes

J.-H. Kook, M.-Y. Huh, H. Yang\*, D.-H. Shin\*, D.-H. Park\*, C. Nah †

BK-21 Polymer BIN Fusion Reserch Team, Chonbuk National Univ., Department of Electronic Materials Engineering, Wonkwang Univ.\*

**Abstract :** Semiconducting layers are thin rubber film between electrical cable wire and insulating polymer layers having a volume resistivity of  $\sim 10^2 \Omega \text{cm}$ . A new semiconducting material was suggested in this study based on the carbon nanotube(CNT)-reinforced polymer nanocomposites. CNT-reinforced polymer nanocomposites were prepared by solution mixing with various polymer type and dual filler system. The mechanical, thermal and electrical properties were investigated as a function of polymer type and dual filler system based on CNT and carbon black. The volume resistivity of composites was strongly related with the crystallinity of polymer matrix. With decreased crystallinity, the volume resistivity decreased linearly until a critical point, and it remained constant with further decreasing the crystallinity. Dual filler system also affected the volume resistivity. The CNT-reinforced nanocomposite showed the lowest volume resistivity. When a small amount of carbon black(CB) was replaced the CNT, the crystallinity increased considerably leading to a higher volume resistivity.

**Key Words :** carbon nanotubes, nanocomposites, solution mixing, crystallinity, dual filler system

### 1. 서 론

카본나노튜브(CNT)는 1991년에 일본 S. Iijima 박사가 발견한 이후 [1], 폭넓은 분야에서 응용 가능성을 보이고 있지만, 전력케이블용 반도체층 재료를 비롯한 전기재료 분야에서는 CNT의 응용연구가 상대적으로 저조한 상황이다. 현재 반도체층 재료에는 약  $\sim 10^2 \Omega \text{cm}$ 의 전기전도성을 위해 전도성 카본블랙을 약 30wt% 이상 사용하고 있다. 이 경우 열전도도의 동반상승으로 전력케이블 도선에서 방출되는 높은 열을 효과적으로 차단하지 못하고, 고분자 절연층으로의 열전달이 진행되어 열노화로 인한 수명단축을 야기할 수 있다. 또한 케이블 가공 시 높은 점도로 인해 가공성이 저하되는 문제점도 있을 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 직경이 나노수준인 CNT를 카본블랙대신 첨가하여 전기저항 특성을 유지하면서 기계적, 열적 성능을 향상시킬 수 있도록 하고자 한다. 본 연구에서는 고분자 나노복합재료로서 용액혼합법을 이용하여 고분자 매트릭스의 종류 및 이중충전제의 함량비에 따라 고분자 나노복합체를 제조하고, 기계적, 열적, 전기적 특성을 조사하였다.

### 2. 실험

본 실험에서 사용된 고분자는 ethylene propylene diene monomer(EPDM, 강신산업), poly(ethylene-co-ethyl-acrylate) (EEA, Dupont-Mitsui Polychemicals. Co. Ltd), poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA, 현대석유화학), poly(ethylene-co-butyl acrylate) (EBA, ARKEMA. Co. Ltd), low density polyethylene(LDPE, LG석유화학), linear low density

polyethylene(LLDPE, 현대석유화학), high density polyethylene(HDPE, 호남석유화학)이며, 충전제는 아세틸렌블랙(acetylene black, LG화학)과 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, CM-95, 일진나노텍), 용매는 xylene (purity:99%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd)을 사용하였다. 고분자 나노복합체의 제조는 용액혼합법을 이용하였다. 고분자 매트릭스의 종류 및 충전제의 종류에 대한 영향검토를 위해 표 1의 조성과 같이 시편을 제작하였다.

표 1. 고분자 나노복합체의 조성비.

Compound	Polymer (wt%)	CNT (wt%)	CB (wt%)
EPDM EEA EVA EBA LDPE LLDPE HDPE	90	10	-
CNT100-CB0		10	-
CNT80-CB20		8	2
CNT50-CB50	(EEA)	5	5
CNT20-CB80		2	8
CNT0-CB100		-	10

### 3. 결과 및 고찰

고분자 매트릭스의 종류에 따른 인장거동 중 초기 인장모듈러스는 고무성질의 EPDM이 가장 낮았으며, 플라스틱 성질의 HDPE가 가장 높았다. 나머지 고분자들은 이들 중간 값을 보였다. EEA의 경우 EVA 및 EBA에 비해 초기 모듈러스도 높을 뿐 아니라 파단신장률도 큰 특징을 보였다. 한편 이중충전

제 시스템에 있어서 인장거동은 CB함량이 증가할수록 모듈러스는 감소하고 파단신장률은 증가하는 경향을 보였다. 이는 CNT가 CB에 비해 편평비(aspect ratio)가 높고 직경이 작은 나노 충전제의 형태를 하고 있어서 보강효과가 크기 때문에 기인된 것으로 설명할 수 있다.

열안정성은 대체로 PE 계열 고분자가 공중합체 및 고무계열에 비해 우수한 특성을 나타내었다. 한편, EVA의 경우 2단계 분해곡선을 나타내었는데, 초기분해의 원인은 고분자 사슬 내 비닐기의 분해에 기인된 것으로 판단된다.[2] 이중충전제 시스템에 관한 결과는 CB함량 증가에 따라 열분해온도가 낮아지는 경향을 보였다. 소량의 CB가 CNT 대신 첨가되면 열분해온도는 낮아졌고, CB함량증가에 따라서는 큰 영향을 받지 않았다. 이는 CB가 CNT의 분산에 영향을 미쳐서 나노복합체 구조형성이 방해받기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 고분자 종류에 따라 고무재료인 EPDM가 가장 낮은 결정화 정도를 보였으며, 공중합체 계열은 유사한 값을 보였고, PE 계열의 순으로 결정화도가 높게 나타났다.[3]

고분자 매트릭스의 종류에 따라 체적저항은 큰 영향을 받았다. 그림 1에 나타난 바와 같이 열용량비가 낮은 범위(약 10 이내)에서는 체적저항이 거의 일정한 수준을 보인 반면 그 이상의 영역에서는 열용량비에 1차 비례하여 체적저항이 증가하는 경향을 나타내었다. 이중충전제 시스템의 경우 카본블랙이 소량(20%) 첨가되어도 체적저항은 급격히 증가되었으며, CB함량이 증가됨에 따라서는 증가폭이 작았다. 체적저항과 열용량비에 대해 소량의 CB첨가만으로도 결정화도가 약 1.5배 증가하였고, 더 많은 CB함량 첨가에 대해서는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다. 이러한 원인으로서는 소량의 CB가 첨가되면 CNT의 나노복합화에 영향을 미쳐 고분자 사슬의 유동성 억제효과가 적게 나타나 결정화를 방해하지 못한 것으로 판단된다.

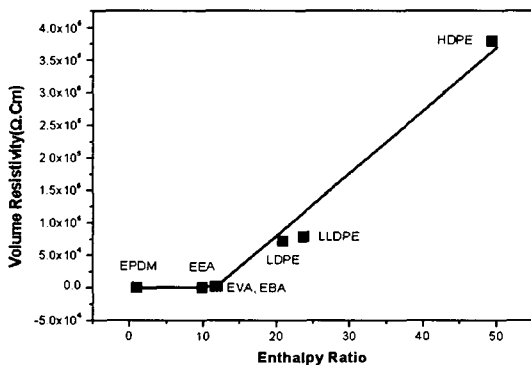


그림 1. 고분자 나노복합체의 체적저항과 열용량비.

인장변형에 따른 체적저항의 변화거동을 살펴보기 위해 EEA/CNT 나노복합체 시편에 인장변형을 가하면서 체적저항을 측정하여 그림 2에 도시하였다. 인장변형이 30%이내의 작은 범위의 탄성변형 영역에서는 인장변형이 가해지면 두께 방향의 수축이 일어나 CNT간 간격이 좁아져 전도성 경로의 증가로 인해 체적저항이 감소하였다. 더 큰 인장변형의 경우 탄성영역에서 벗어나기 때문에 인장방향으로 고분자 사슬의 흐름에 기인하여 CNT도 배향되면서 일부 CNT는 간격이 멀

어져서 더 이상의 전도성 경로의 가능성을 잃게 되므로 체적저항이 증가하는 경향을 보인 것으로 판단된다.[4] 한편, 100%까지 인장시킨 후 다시 약 40%로 회복시킬 경우 전도성 경로가 회복되지 않는 영구변형이 발생하여 인장변형을 가할 때의 체적저항곡선보다 더 높은 체적저항 값을 보였다.

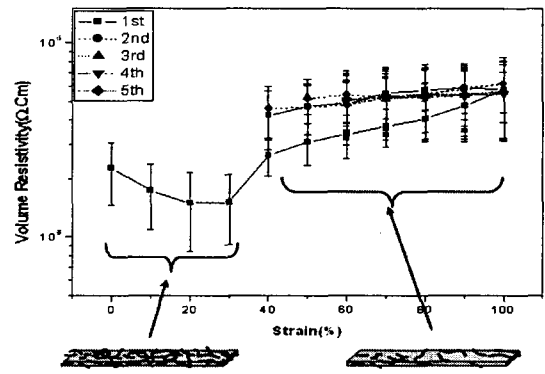


그림 2. 인장변형에 따른 체적저항의 변화거동.

#### 4. 결론

CNT 보강 나노복합체가 CB 보강 복합체에 비해 우수한 내열특성을 나타내었고, 기계적 강도도 우수하였다. 전기적 체적저항은 낮은 결정화도 영역에서는 일정한 값을 보였지만, 그 이상의 결정화도 영역에서는 결정화도와 1차 비례관계를 보였다. 인장변형에 따른 체적저항은 변형이 비교적 낮은 30% 이내에서는 감소하지만, 30%이상에서는 증가하였다.

본 연구를 통하여 EEA 고분자 수지에 CNT를 약 10wt% 적용한 고분자 나노복합체는 기존의 카본블랙 컴파운드에 비해 우수한 내열특성, 낮은 전기저항, 용이한 가공성을 보이기 때문에 향후 전력케이블용 반도체층 소재로 적합할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] S. Kim, I. Hwang, S. Chung, Y. Eum, E. Jang, D. Lee, "Pyrolysis Kinetic Model of Ethylene Vinyl Acetate(EVA)", J. Kor. Soc. Was. Manag., Vol. 19, No 6, p. 671, 2002.
- [3] H. S. Park, J. Y. Kim, S. H. Kim, "Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Poly(ethylene terephthalate)", Tex. Sci. & Eng., Vol. 44, p. 28, 2007.
- [4] B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec, J. Bernholc, "High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes" Compu. Mater. Sci., Vol 8, p. 341, 1997.