

전도성 카본블랙이 충전된 도전성 고분자 복합재료(I): 카본블랙이 전기전도성에 미치는 영향

김진국

경상대학교 고분자공학과, 첨단소재연구소

(1998년 11월 25일 접수)

Conductive Carbon Black filled Composite(I): The Effect of Carbon Black on the Conductivity

Jin Kuk Kim

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Advanced Materials Research Institute

Gyeongsang National University Chinju, Korea 660-701

(Received November 25, 1998)

요약: 전도성 충전제인 카본블랙이 미치는 영향을 올바르게 이해하므로서 전도성 카본블랙을 충전하여 도전성 고분자 복합재료를 제조하고자 하였다.

고분자 수지로 ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene copolymer), PC(Polycarbonate), PC/ABS를 사용하여 전도성 카본블랙 3종류를 사용하여 비교하였다. 실험결과 섬유사슬모양의 전도성 카본블랙을 충전한 PC는 상당히 가능성을 보였다.

ABSTRACT: The purpose of this paper is to develop a rational engineering conductive carbon filled composite through understanding of the effect of conductive carbon black.

Polycarbonate(PC), Acrylonitrile Butadiene Styrene copolymer(ABS) and PC/ABS resin were used as matrix of the conductive polymer composites. From the experimental results, PC filled with the fiber shaped carbon black showed a possibility to be a rational engineering conductive composite.

Keywords: PC/ABS, carbon black, conductive composite.

I. 서론

도전성 재료는 무기계, 유기계, 복합계로 대별되며 무기계로는 주로 대부분의 금속이 이에 해당되며, 유

기계로는 분자 자신이 전도성을 가지고 있는 유기 반도체를 일컫는다.

전도성 고분자의 소재는 고분자주쇄(polymer backbone)의 형태에 따라 polyene, polyphenylene, polyphenylene chalcogenides의 세종류로 크게 구분된다. polyene에는 polyacetylene, polypyrrole, poly

(1,6-heptadiene)가 있고 polyphenylene chalcogenides에는 polyphenylene sulfide와 polyphenylene oxide가 있다.

최근 많은 연구가 이루어지고 있는 도전성 고분자는 electromagnetic shielding 재료, photoconductive film이나 페인트재료, photoelectric energy 전환장치 재료, solar cell, polymer battery 및 전선 도전 재료로 각광 받을 것이라 예상되는 polyacetylene와 그 유도체들이다. Doping되지 않은 polyacetylene은 cis/trans 이성체의 상당량에 따라서 다르지만 비교적 우수한 전도도를 띠고 dopant용액으로 처리하거나 전기 화학적 방법으로 doping 하였을 때는 $500\sim 100\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 정도의 전기 전도도를 가진다.¹ 최근 공기산화에 불안정하여 전도성은 다소 떨어지지만 특정한 용매에 용해하여 가공이 용이한 polyacetylene 유도체가 활발히 연구되고 있다.^{2~4} 그러나 자유전자가 자유로이 원자사이를 유평할 수 있는 무기계의 전도체와는 달리 분자내의 전자의 불균형을 이루면서 전도성을 나타내기 때문에 실용화가 널리 되지는 못하고 있다.

이러한 어려움 때문에 전도성 충전제를 이용한 도전성 복합재료가 널리 사용되게 된다. 전도성 충전제로는 금속분말, 카본블랙, 그래파이트등이 많이 사용된다. 이중 카본블랙, 그래파이트가 금속분말보다 값이 싸기 때문에 상업적으로 널리 사용된다.

특히 카본블랙 사용이 관심을 모으고 있는데 1910년초까지는 주요 인쇄잉크나 도료의 안료로 사용되어 왔으나, 카본블랙이 고무에 우수한 보강성을 부여한다는 사실이 발견된 후, 고무 산업의 발전과 함께 수요가 급격히 증가하여 왔으며 제품 종류도 현재 50여종 안료 용도에 30여종이 생산되고 있다. 카본블랙의 화학적 조성은 탄소 성분이 97% 이상이며, 표면에는 수소, 산소, 질소, 유황 등의 원소가 관능기(functional group)로서 존재한다.⁵ 카본블랙의 용도는 아주 다양하며 점점 그 사용범위가 넓어지고 있고 새로운 용도에 맞는 카본블랙이 계속 개발되고 있다. 일반적으로 카본블랙을 고무에 첨가하면 고무의 기계적 강도와

내마모성이 향상되므로 타이어 제조용 배합고무에는 카본블랙이 필수적으로 첨가된다. 카본블랙이 첨가되어 변화된 고무의 물성중 내마모성, 공정성, 전인특성, 인장강도, 반발탄성, 발열, 접착 등은 카본블랙의 입도 즉 표면 특성 변화에 큰 영향을 받으며 경도, 모듈러스(modulus), 미가황물의 인장강도, 신장률, 압출외관등은 카본블랙의 구조 발달정도(DBP값)와 관련된 성질로 이해되고 있으나 체계적으로 정리된 것은 아니다.

카본블랙이 첨가된 고분자 혼합체에서 고분자와 카본블랙의 상호작용은 다음과 같이 정리되어 있다.

첫째, 기계적 상호작용으로서 카본블랙 표면과 고무분자와의 부착(고무분자가 카본블랙 void volume 내부로 들어가 폐쇄(occlusion)), 둘째, 물리적 상호작용으로 카본블랙 표면의 활성점에 고무분자가 흡착, 셋째, 화학적 상호작용으로 카본블랙 표면의 원소와 관능기가 고무분자의 원소와 화학적으로 결합으로 정리된다.

도전성 고분자는 주로 기지(matrix) 자체보다 충전제인 흑연, 카본블랙, 금속 분말에 의해 전도성이 결정되는데 이러한 상호작용을 올바르게 이해하므로서 원하는 도전성 고분자 복합체를 제조할 수 있다. 도전성이 있는 카본블랙, 특히 아세틸렌블랙이나 오일퍼니스 블랙중의 CF, SAF, ISAF, HAF, FEF의 그레드의 것은 단독 또는 혼용하여 어느 농도 이상으로 혼입하면 도전성 고분자가 얻어진다.⁶

도전성 복합재료의 제조방법은 도전성 충전제를 고분자 물질에 첨가 혼련해서 만드나 용도에 따라 전도성 충전제의 종류 및 첨가량을 조절해야 한다. 이때 전도성 물질의 전기적 특성은 도전성 충전제의 입자형태와 입도 및 플라스틱의 종류와 특성에 따라 달라진다. 그러나 이에 대한 전도성분야의 연구가 깊어지지 않아 도전성 복합재료의 제조에 어려움이 많다.

본 연구에서는 도전성 카본블랙을 이용한 전도성 고분자 복합재료에 대한 체계적인 연구를 위하여, 카본블랙의 모양에 따른 물성 및 전도성에 미치는 영향을

알아보았다.

전기전도성 고분자의 다양한 응용성을 검토하기 위하여 전도성 카본블랙을 사용하여 여러가지 플라스틱 수지(PC, ABS, PC/ABS)에 대하여 가능성을 검토하였다.

II. 고분자/카본블랙 계에서의 전기전도성의 원리

카본블랙이 충전된 도전성 복합재료에서 전기전도성은 충전된 전도성 충전제가 서로 접촉함으로써 도전성 충전제 입자가 쇠사슬처럼 연결하여 도전성을 나타낸다. 이러한 원리로 도전성 복합재료가 전도성을 가지는 이론으로 2가지가 알려져 있는데 카본블랙과의 혼합이 되면 충전된 전도성 물질이 절연성 물질(고분자수지)속에서 전기를 통할 수 있는 채널을 형성하여 전기전도성을 띤다는 이론(electron tunneling theory)과 혼합물질에 있어서 전도되는 지역은 미세적으로 살펴보면 절연체에 의해 분리되어 있어 이러한 지역을 전자가 통과하려면 필요한 전자 운동에너지가 지니고 있어야 전도성을 띤다는 이론이다(percolation theory).⁷

이러한 기본 이론에 따라 전기 충전제와 혼합체의 전기전도성을 알려고 할 때 혼합체의 전기저항을 측정하는 방법을 사용하는데 이는 전기전도성 물질이 절연성 물질 속에 있을 때 전기전도성 물질이 연속적으로 위치하여 분산되어 있으면 전기전도도가 높아진다는 원리이다(Fig. 1).

따라서 도전성 입자의 쇠사슬 모양 연결이 연속적일 때 양호한 전도성을 나타낸다. 고분자/카본블랙 혼합 분산계의 전기전도에 영향을 주는 인자로는 혼합 분산계의 morphology, polymer orientation, 온도, 충전제의 첨가농도, 성형압력, 충전제와 고분자의 구조 등을 들 수 있다. 이들 계에서의 전기전도성에 관한 사항을 정리하여 보면 다음과 같다.

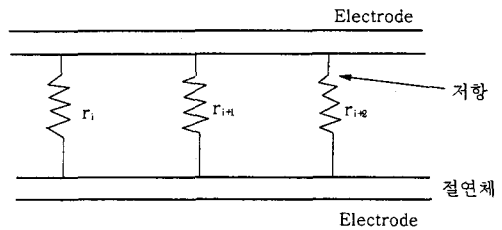
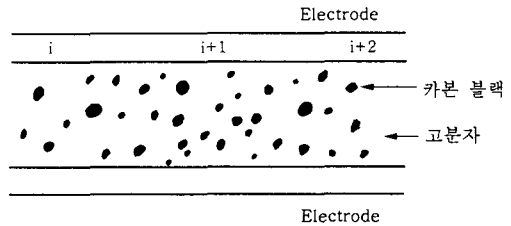


Fig. 1. Schematic model of conductive theory.

첫째, 충전제의 함량 부피분율이 25~30%일 때 급격히 비저항이 감소한다.

둘째, 전하의 이동이 충전제 입자에서 구성되는 사슬(chain)에 따라 이루어진다.

셋째, 전도성 충전제와 폴리머 재료와의 전도성은 주로 입자 중간을 통한 전자의 열복사에 의해서 이루어진다.

넷째, 충전제의 농도가 낮은 시료에서의 비저항은 매우 크며 충전제의 농도가 증가함에 따라 비저항은 감소한다.

고분자 혼합 분산계에서 첨가된 충전제의 농도 변화에 대해서 전기 비저항이 현저하게 감소되는 것으로 나타나는데 이때의 충전제의 농도를 임계농도라 한다.

다섯째, 고분자 혼합 분산계에서 전기전도도는 충전제의 양 및 크기에 따라 변하지만 특히 임계농도에서 충전제의 내부 망상구조의 형성에 크게 좌우된다. 즉 충전제가 고분자 matrix에 분산되어 충전제에 의한 전기통로를 형성하기 위해서는 많은 량의 충전제가 필요하다. 그러나 충전제의 입자가 큰 경우 적은 양으로 망상구조 형성 가능하다.

III. 실험

1. 실험 재료

본 시험에서 전도성 충전제로 카본블랙을 사용하였는데 모양에 따른 영향을 조사하기 위하여 3가지 카본블랙을 사용하였다. 첫째, 섬유 사슬체 모양의 구조로 되어 있는 형상을 가지고 있는 전도성카본블랙(제조회사: LG화학(주), 본문에서는 "A"로 명명), 둘째, 둥근 구모양의 카본블랙(제조회사: AKZO CHEM. Co. 모델명: Ketchen Black: 본문에서는 "B"로 명명), 셋째, 둥근 구모양에 약간의 사슬 모양을 함유하고 있는 카본블랙(제조회사: Dencka Co. : Acetylene Black: 본문에서는 "C"로 명명)을 사용하였으며 제조방법으로는 acetylene gas을 800°C 이상에서 열분해하고 화학반응식은 아래와 같다.

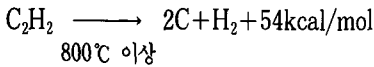


Fig. 2에 Carbon Black A의 전자현미경 사진을 나타내었다. 고분자 수지로는 ABS(제조회사: 제일모



Fig. 2. Optical micrograph of carbon black A.

직, VH-800), PC/ABS(제조회사: 제일모직, VB-1108RS)와 PC(제조회사: 삼양사, 3022PJ)를 사용하였다.

2. 가공방법

카본블랙(2.5phr, 5phr)을 플라스틱수지에 미리 혼합한 다음 압출기에 투입하여 Table 1과 같은 성형조건으로 압출하여 펠렛화 하였다. 시편제조는 압출된 압출체를 시편 몰드가 부착된 사출기를 사용하여 사출 성형 하였다. 이때의 사출조건을 Table 2에 정리하였다.

3. 시험방법

경도(hardness)는 스프링식 경도 시험기를 사용하여 측정하였고 인장강도(tensile strength)와 신율(elongation)은 인장시험기(LLOYD Instruments)를 사용하였다. 충격강도는 notch 1/8"로 하여 측정하였다.

전기전도성 측정은 전기전도계를 사용하여 부피저항을 측정하였다. 이러한 현상들을 설명하기 위하여 형태학적인 시험도 행하였는데 카본블랙의 분산성을 관찰하기 위하여 광학현미경으로 표면사진을 찍었다.

Table 1. Extrusion Condition

Resin	Cylinder temperature (°C)				Die temperature (°C)	Screw RPM	Feeder RPM
	C1	C2	C3	C4			
ABS	180	200	220	220	220	100	700
PC	250	270	270	270	250	90	700
PC/ABS	200	230	230	220	220	90	750

Table 2. Injection Molding Condition

Resin	Nozzle temperature (°C)	Cylinder temperature (°C)			Injection pressure (kg/cm ²)	1st back pressure (kg/cm ²)	2nd back pressure (kg/cm ²)	Injection time(s)	Cooling time(s)
	HN	H1	H2	H3					
ABS	210	295	190	180	90	70	10	18	20
PC	280	275	270	250	140	100	10	18	20
PC/ABS	230	225	220	210	100	80	10	18	20

Table 3. Mechanical Properties of Conductive Composite(loading amount of carbon black : 5phr)

Resin	Carbon black	Tensile strength (kg/cm ²)	Impact strength (kg.cm/cm)
ABS	A	440	3
	B	390	5
	C	380	8
	No Carbon	380	17
PC	A	640	5
	B	600	8
	C	640	10
	No Carbon	600	80
PC/ABS	A	520	4
	B	530	8
	C	520	26
	No Carbon	520	37

IV. 결과 및 고찰

1. 기계적 물성

1.1 ABS 수지

Table 3에 카본블랙 첨가에 따른 인장강도에 대하여 나타내었는데 카본블랙 첨가 양이 증가함에 따라 강도는 증가되었는데 증가율은 카본의 첨가량이 5phr로 카본블랙의 양이 많지 않아 변화폭이 그리 크지 않았다. 카본의 종류별로는 카본블랙 "A"를 첨가하였을 시 가장 크게 증가하였는데 이는 섬유구조의 카본블랙이 배향성을 부여함으로써 인장강도를 증가시킨 것으로 생각된다.

충격강도는 카본블랙의 첨가에 따라 강도가 감소하였으며 카본블랙의 종류별로는 사슬 구조를 부분적으로 함유하고 있는 카본블랙 "C"가 가장 좋았으며 섬유모양의 "A"가 가장 나쁜 결과를 나타내었다.

이를 형태학적으로 관련시켜 설명하기 위하여 Fig. 3에 광학현미경 사진을 나타내었다. 사진에 나타난 바와 같이 카본블랙의 분산은 물성에 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다. 즉 카본블랙 집합체가 응력집중점(stress concentration point)이 되어 충격에 대

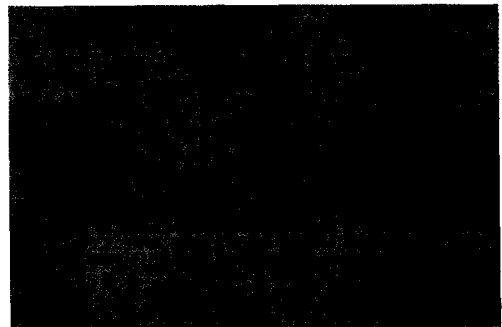
filled with



Carbon Black A



Carbon Black B



Carbon Black C

Fig. 3. Optical micrographs of ABS composite filled with three different carbon blacks.

한 저항(resistance)을 약하게 한다. 이에 대한 증거로는 분산이 비교적 양호한 카본블랙 "C"가 충격에 대한 저항이 제일 좋은 것으로 나타났다.

1.2 PC수지

PC컴파운드에서의 카본블랙 첨가에 따른 인장강도

변화를 나타내었는데 PC에서는 카본블랙 첨가에 대하여 별로 변화가 없었다(Table 3). 이는 본 실험에서 첨가한 카본블랙 양이 5phr로서 인장강도가 강한 PC에 비하여 카본블랙 첨가량이 적어 변화가 없는 것으로 생각된다.

충격강도면에서는 PC 자체보다 카본블랙을 혼합하므로서 상당한 감소를 하였음을 나타내었다. 카본블랙의 모양에 따른 영향으로는 사슬을 약간 함유하고 있는 구형상의 카본블랙인 "C"의 경우가 가장 감소 폭이 적었으며 섬유모양으로 구성된 블랙 "A"는 감소 폭이 컸다. 이는 본래 수지가 충격강도가 높은 수지에 카본블랙이 함유되므로서 비상용성을 이루어 상당히 감소됨을 나타낸다.

1.3 PC/ABS 블렌드

PC수지와 ABS의 블렌드인 PC/ABS수지에서는 전도성 카본블랙을 충전시킴으로써 어떠한 변화를 가지게 되느냐를 알아보기 위하여 기계적 물성을 측정하였다. 카본블랙 혼합에 따라 인장강도는 ABS수지의 380kg/cm²과 PC수지의 600kg/cm²의 중간값인 520kg/cm²으로서 블렌드계에서도 수지단독의 경우와 마찬가지로 카본블랙 혼합에 따라 약간의 증가되는 경향은 있지만 그 폭은 그리 크지 않았다.

충격강도에서는 카본블랙이 첨가됨에 따라 강도가 단독수지에서와 마찬가지로 줄어들었다. 그러나 단독수지의 경우와 다르게 카본블랙의 종류에 따라 크게 영향을 받았음을 알 수 있었다. Fiber 모양의 "A" 카본블랙에서는 가장 나쁘게 나타났고 C블랙의 경우 카본블랙이 첨가되지 않은 경우와 비교하여 감소 폭이 매우 작았음을 나타내었다(Table 3).

2. 전기전도성

본문에서 사용한 방법으로 제조된 전도성 고분자에는 주로 기지 자체보다 충전제인 흑연, 카본블랙, 금속 분말에 의해 전도성이 결정되는데 대체로 기계적 물성이 떨어지나 아세틸렌블랙과 같은 도전성 카본블

랙이 이용되어 기계적 특성이 좋은 것을 얻게 되었다. 도전성이 있는 카본블랙을 임계충전량 이상으로 혼합하면 도전성의 고분자가 얻어진다.

본 연구는 카본블랙이 전기전도성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전기절연체인 고분자수지에 전도성 카본블랙을 혼합함으로써 전기전도성의 변화를 평가하기 위하여 전기전도성(저항)을 측정하였다. Fig. 4~6에 플라스틱 충전체에 대한 체적저항을 나타내었다. ABS수지에서는 카본블랙이 첨가되므로서 저항치가 줄어드는 경향으로 보아 전기전도성 면에서는 향상되는 경향이 있다고 말할 수 있지만 변화폭이 미비하여 2.5phr이나 5phr을 첨가한 경우에는 전기전도성의 효과를 기대하기는 어렵다고 할 수 있다. 다만 카본블랙의 첨가량이 2.5phr 또는 5phr인 경우를 비교

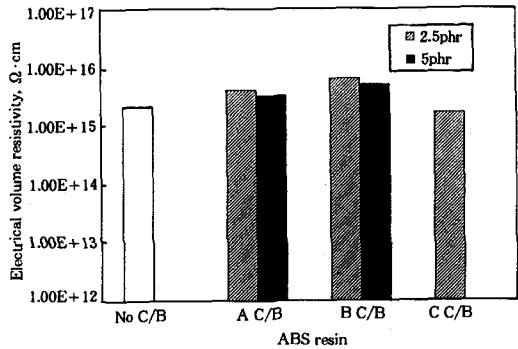


Fig. 4. Electrical volume resistivity for ABS composite.

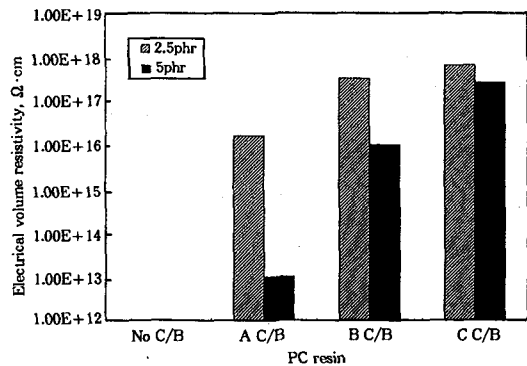


Fig. 5. Electrical volume resistivity for PC composite.

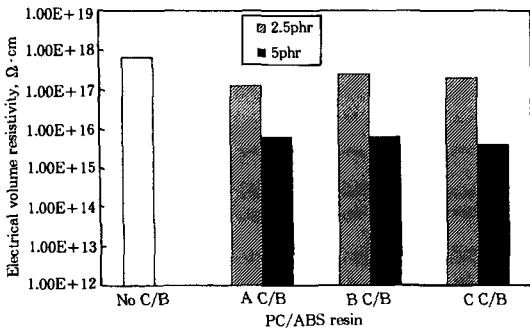


Fig. 6. Electrical volume resistivity for PC/ABS composite.

하여 카본블랙을 첨가하므로써 전기전도성을 가지게 된다는 경향만 알았다. 이는 충전제의 임계농도 이하에서는 충전제들 사이의 일정한 배열은 있지만 접촉이나 중첩이 없어 전기전도 통로인 망상구조 형성은 불가능하기 때문에 전하가 충전제 입자에서 구성되는 사슬에 따라 이동을 못하기 때문에 전기전도도 나쁘게 나타난다. 그러나 기지가 PC수지에서는 그 감소폭이 증가하여 줄어드는 경향이 확실히 나타나고 있다. Fig. 6에 보는 바와 같이 카본블랙을 첨가하지 않는 PC/ABS blend는 전기저항이 $10^{18}\Omega\cdot\text{cm}$ 을 나타내었는데 카본블랙이 첨가되면서 저항치는 $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 까지 감소하였다. 그러나 카본블랙 종류에 따른 변화는 보이지 않았다.

전도성 면에서 가장 두드러진 변화는 PC수지에 전도성 카본블랙을 첨가하였을 경우이다. 카본블랙 종류 별로 비교하여 보면 섬유구조의 카본블랙 "A"를 첨가하였을 경우 변화가 가장 두드러져 저항치 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 까지 저항치가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 고분자 혼합 분산계에서는 전기전도도는 충전제의 내부망상구조의 형성에 의하여 크게 좌우된다는 것을 알았다. 즉 충전제가 고분자 기지에 분산되어 충전제에 의한 전기통로를 형성하기 위해서는 많은 양의 충전제가 필요하다. 그러나 충전제의 입자가 큰 경우 적은 양으로써 망상구조 형성이 가능하다. 이런 결과로 섬유모양의 카본블랙이 기계적 물성에는 나쁜 영향을 미치지만 전기전도성에는 가장 좋은 영향을 나타내었음을 알

수 있었다.

V. 결 론

본문은 전기전도성을 가지는 고분자의 제조 방법중의 하나인 전도성을 가지는 카본블랙을 혼합하여 전기전도성 물질을 제조하는데에 충전제인 카본블랙이 미치는 영향을 이해하고자 하였다.

전기전도성 카본블랙을 첨가하여 얻어진 고분자는 카본블랙의 분산, 입자크기, 첨가제에 따른 전기전도도가 달라진다. 전기전도도가 좋은 고분자를 제조하기 위해서는 여러가지 가공조건과 첨가제, 카본블랙의 적당한 선택 등이 아주 중요하다.

본문에서는 카본블랙으로서 3종류(섬유사슬 모양, 구모양, 사슬모양을 부분적으로 함유한 구모양)를 비교 검토하였다. 실험결과 섬유모양의 카본블랙이 물성 면에서는 제일 나쁜 영향을 미치지만 전기전도성 면에서는 다른 카본블랙보다는 우수하였다.

본 연구의 목적은 전기저항치가 $10^3-10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 를 가지는 semi conductive plastic resin을 개발하고자 하여 ABS, PC, PC/ABS의 플라스틱수지에 대하여 실험하였는데 카본블랙의 첨가량이 5phr로 임계충전량 이하의 혼합체에서는 전도성에 변화를 거의 보지 못하였으나 PC수지가 첨가된 경우에 섬유모양의 카본블랙이 상당히 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 (주)LG화학 카본사업부의 후원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다. 또한 실험에 도움말 주신 김항식, 박용서, 황윤태 부장께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Pekker and A. Janossy, "Chemistry of Doping and Distribution of Dopants in

- Polyacetylene”, in Handbook of Conducting Polymer edited by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc., NY, 1986.
2. W. Deits, P. Cukor, M. Rubner, and H. Jpson, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 696 (1981).
 3. J. M. Pochan, H. W. Gibson and J. Harbour, *Polymer*, **23**, 439 (1982).
 4. C. B. Duke and A. Paton, *Poly. Sci. Tech.*, **15**, 155 (1981).
 5. D. Rivlin, *Rubber Chem. Tech.*, **40**, 307 (1971).
 6. Cabot Co., “Performance of conductive carbon blacks in typical plastic system”, Technical Report 2-24 (1973).
 7. 김진국, 홍성권, “고분자 프로세스 공학”, 반도체출판사, 1997.