

이축압출기에서 카본나노튜브의 분산에 대한 충전제 효과

홍승수 · 신지희 · 송권빈 · 이광희[†]

인하대학교 고분자공학과

(2012년 10월 25일 접수, 2013년 1월 4일 수정, 2013년 2월 13일 채택)

Effect of Fillers on Dispersion of Carbon Nanotubes in a Twin-Screw Extruder

Seung Soo Hong, Ji Hee Shin, Kwon Bin Song, and Kwang Hee Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received October 25, 2012; Revised January 4, 2013; Accepted February 13, 2013)

초록: 마이크론 크기의 입자를 분산하기에 적합하나 나노 크기의 입자를 분산하기에는 미흡한 이축압출기를 사용하여 카본나노튜브(CNT) 분산을 시도하였다. 카본나노튜브 분산성 향상을 위해 서로 다른 입자 형상을 가지는 무기 충전제를 추가하였다. 무기 충전제 첨가에 따른 점도 증가는 상대적으로 높은 전단력을 유도하여 응집된 카본나노튜브 입자의 분산을 도모하였다. 또한 충전제 입자들은 전단력이 미치지 않는 구역에서 일어나는 카본나노튜브의 재응집을 억제함으로써 분산 안정화에 기여하였다.

Abstract: In this study, it was attempted to disperse carbon nanotubes (CNTs) in a polymer matrix using a twin-screw extruder which was good for dispersing fillers of micron sizes but not suitable for dispersing nanometer-sized materials. Improved dispersion of CNTs could be achieved by the addition of inorganic fillers with different geometrical shapes. An increase in the matrix viscosity provided a high shear stress on aggregated CNTs, leading to a good dispersion of CNTs. The presence of the inorganic fillers was supposed to suppress the re-aggregation of CNTs in the regions where a lower shear stress was applied. As a result, the CNTs dispersion was well stabilized.

Keywords: dispersion, carbon nanotube, twin-screw extruder.

서 론

나노복합재료는 입자간 거리 단축 및 충전제 표면적 증가를 통해 매트릭스와 분산상의 상호작용을 현저하게 증대시킴으로써 종래의 마이크론 분산계로는 얻기 어려운 수준의 물성을 도모할 수 있다.^{1,2} 이러한 관점에서 카본나노튜브(CNT)는 나노복합재료 분야에서 주목받고 있는 소재이다. 그러나 CNT는 반데르발스 힘에 의한 강한 이차응집으로 매트릭스 내의 균일한 분산이 용이하지 않다는 점이 재료개발에 큰 걸림돌이 되고 있다. CNT 분산성 평가에 있어서 널리 사용되는 방법은 전자현미경을 이용한 화상분석으로 분산 정도를 시각적으로 확인할 수 있다.³ 그러나 화상분석은 국부적인 영역에 대한 정성적 결과를 보여주는 한계를 지니고 있다. 한편, 전기전도도 측정은 벌크의 평균적 분산 상태에 대한 총괄적 정보를 제공한다.⁴ 나노복합재료의 응용분야 중 하나인 도전성 컴파운드는 반도체, LCD 및 웨이퍼 운반 도구인 IC

트레이, 모듈 트레이, LCD 셀 카세트, 웨이퍼 캐리어 등의 기능성 소재를 비롯하여 정전기에 민감한 제품의 포장용 소재로 적합하다. 이들 소재로 사용되는 컴파운드는 사출 및 압출에 적합하며, $\sim 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 정도의 표면저항 및 우수한 내열성과 치수안정성이 요구된다. 컴파운드의 매트릭스 수지로는 변성폴리페닐렌옥사이드(mPPO)가 대표적이며, 전도성 첨가제로는 다양한 탄소소재가 적용된다. 본 연구에서는 mPPO/CNT 복합체에 탈크, 마이카, 유리섬유와 같은 구상, 판상, 섬유상의 무기 충전제를 추가하여 매트릭스의 점도를 증가시키고, 이를 통해 이축압출기에서 높은 전단력 하의 용융 복합화를 유도함으로써 CNT의 분산성 향상을 시도하였다. 추가하는 무기 충전제의 종류와 함량에 따른 CNT의 분산성 향상 효과는 시료의 표면전도도를 측정하여 조사하였다.

실 험

재료. 사빅 이노베이트의 mPPO(Norly PX-500)와 액티브 패스사의 multi-walled carbon nanotube(MWNT)를 사용하였다. Norly PX-500은 PPO 80 wt%와 HIPS 20 wt%로 구성된

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

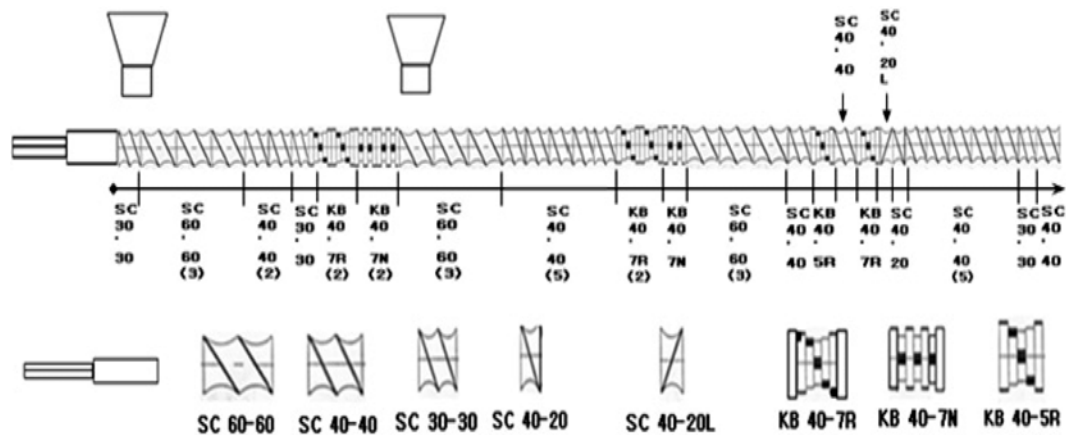


Figure 1. Diagram of screw configuration showing the location of kneading blocks and side feeder.

알로이 수지이며, MWNT는 외경이 10~25 nm이고 길이가 1~25 μm 인 CNT이다. 구상의 무기 충전제로는 직경 $\sim 12 \mu\text{m}$ 인 탈크(경기산업, SKT-400)를, 판상의 무기 충전제로는 두께 1~3 μm , 크기 $\sim 200 \mu\text{m}$ 인 마이카(코츠상사, M-150)를, 섬유상의 무기 충전제로는 직경 5~20 μm , 길이 6 mm인 유리 섬유(오웬스 코닝, 301P)를 사용하였다.

컴파운딩. 건식 블렌딩한 mPPO와 무기 충전제는 체적조절 투입기를 사용하여 주 호퍼에 일괄적으로 투입하고, CNT는 side feeder를 사용하여 부 호퍼에 정량 투입하는 방식으로 용융 혼련하였다. 사용한 압출기는 교합형 동방향 이축압출기(Model TEK 40MHS, SM Platech, Korea)로 스크루 직경과 L/D 비가 각각 40 mm와 40이며, 스크루 배열 형태는 Figure 1과 같다. 혼련 시, 스크루 속도는 350 rpm, 토출량은 50 kg/hr이었으며, 배럴 온도는 호퍼에서 다이까지 280-290-290-290-290-290-300-300-310 $^{\circ}\text{C}$ 이었다.

분석. 컴파운딩 시료를 130 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 4시간 건조하여 수분을 0.05% 이하로 제거시킨 후, 우진세렉스사의 110 ton 형 체력을 갖는 사출성형기를 이용하여 시험용 시편을 제조하였다. 인장 시험은 ASTM D638의 규격에 따라서 5 mm/min의 속도로, 굴곡 시험은 ASTM D790 규격에 의거하여 2.8 mm/min의 속도로 Hounsfield의 만능시험기 H10KT를 사용하여 측정하였다. 표면저항은 PRO-STAT CO. LTD의 PRS-801 resistance system으로 가로(78 mm) $\times$ 세로(40 mm) $\times$ 두께(4.8 mm) 크기의 시편 5개를 측정하여 평균값으로 나타내었다. 컴파운딩 시료의 점도와 모폴로지는 각각 Instron사의 capillary rheometer Model 3211과 Hitach사의 S-4200 SEM으로 조사하였다.

결과 및 토론

일반적으로 충전제의 단위입자는 서로 강하게 응집하여 일차입자(aggregate)가 되고, 일차입자는 반데르발스력, 수분에

의한 모세관력, 또는 정전기력 등에 의해 다시 응집하여 집합입자(agglomerate)가 된다.⁵ 분산이란 전단력을 이용하여 집합입자를 일차입자로, 경우에 따라서는 단위입자로까지 분리시켜 매트릭스 중에 균일하게 분배하는 조작이라 할 수 있다. 분산이 어느 정도 이루어져야 하는가는 대상되는 물리적 성질이나 작용 기구에 따라서 차이가 있다.⁶ 기계적 성질은 응력의 집중과 전달에 필요한 수준의 분산이, CNT와 같은 전도성 충전제는 percolation threshold 현상이 나타날 수준의 분산이 요구된다. Figure 2는 CNT의 함량을 2.0에서 4.5 wt%까지 변화시킨 mPPO/CNT 복합체의 전기적 특성을 보여준다. 약 4 wt% 이상의 CNT 함량에서 섬유상의 CNT가 망상구조를 형성함으로써 표면저항이 급격히 감소하는 전형적인 percolation threshold 현상이 나타났다.

고분자/CNT 복합체는 CNT 자체의 우수한 물성으로 인해 CNT 함량 증가에 따라서 기계적 강도가 증가하는데, 이러한 물성 증가는 매트릭스에 CNT가 충분히 분산되는 경우를 전제로 한다. 그러나 본 시스템은 인장강도나 굴곡강도 면에서

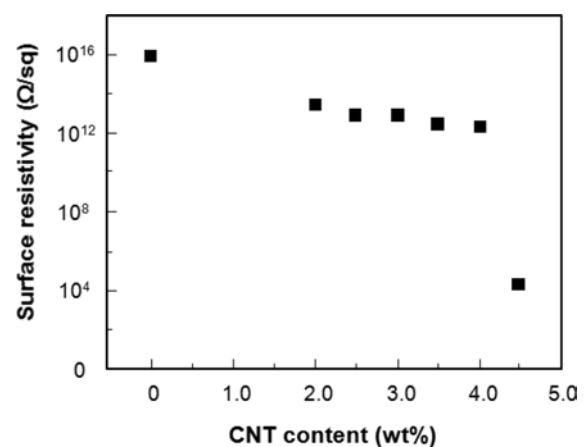


Figure 2. Surface resistivity of mPPO/CNT composites with different CNT contents.

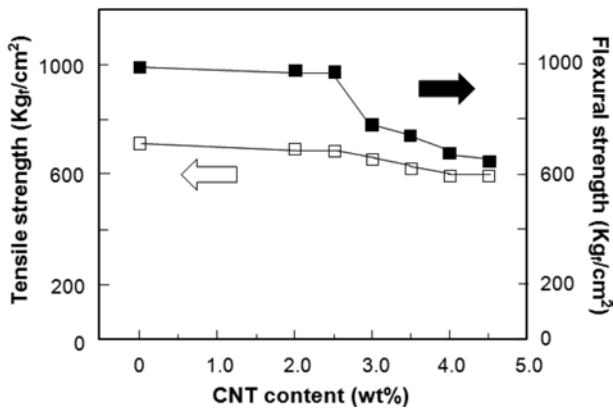


Figure 3. Mechanical properties of mPPO/CNT composites with different CNT contents.

CNT 부가에 따라서 물성이 감소하였다(Figure 3). 개질하지 않은 CNT는 반데르발스 힘에 의한 강한 이차응집으로 일반적으로 균일 분산이 어렵다. CNT가 분산되지 못하고 응집된 형태로 존재하면 응력 전달이 불량할 뿐만 아니라 매트릭스와의 계면접착력도 취약하여 상대적으로 낮은 하중 하에서 파괴가 일어난다. 따라서 기계적 물성 감소 결과는 상당량의 CNT가 균일하게 분산되지 못하고 응집된 형태로 매트릭스에 존재하고 있다는 것을 의미한다.

압출성형에 있어서 충전제의 분산 상태는 압출 온도, 스크루 속도, 토출량 등의 압출조건이나 스크루 형상 및 L/D 비와 같은 기계적 요인에 따라서 크게 달라진다. 이축압출기의 경우에 수지 유동이 매우 복잡하기 때문에 일반적으로 다른 인자들은 고정된 상태에서 한 두 가지 인자를 변화시키면서 충전제의 분산 상태에 대한 압출 인자들의 인과관계를 조사하고 있다.⁷ 본 연구의 핵심은 마이크론 크기의 충전제를 분산하기에 적합하나 CNT와 같은 나노 크기의 충전제를 균일하게 분산시키기엔 부족한 이축압출기 시스템에서 탈크, 마이카, 유리섬유와 같은 구상, 판상, 섬유상의 충전제를 부가하여 매트릭스 수지의 점도를 증가시키고, 그 결과로 상대적으로 높은 전단력 하의 용융 복합화를 유도함으로써 CNT의 분산성을 향상시키는 것이다. Figure 4는 CNT 함량이 각각 2.0, 2.5, 3.0 wt%인 복합체에 탈크, 마이카 및 유리섬유를 5 wt% 첨가할 경우의 전기적 특성 변화를 보여준다. 대부분의 시료들은 충전제의 형상에 관계없이 표면저항 값이 1.5×10^{13} 에서 $6.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$ 정도로 mPPO/CNT 복합체의 표면저항 값($\sim 2.5 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$)과 유사하다. 반면에, mPPO/CNT/mica 복합체의 함량이 92.0/3.0/5.0 wt%인 시료는 다른 시료에 비하여 표면저항 값이 1/4 수준인 $4.7 \times 10^{12} \Omega/\text{sq}$ 를 나타냈다. 이는 적정한 형상의 충전제를 부가하여 전단력을 증가시킬 경우에 CNT의 분산성이 향상될 수 있다는 것을 시사한다.

고체 입자가 충전된 고분자 시스템의 점도 특성을 표현하는 다양한 식들이 있다.⁸⁻¹² 이중 가장 보편적이고 단순한 것

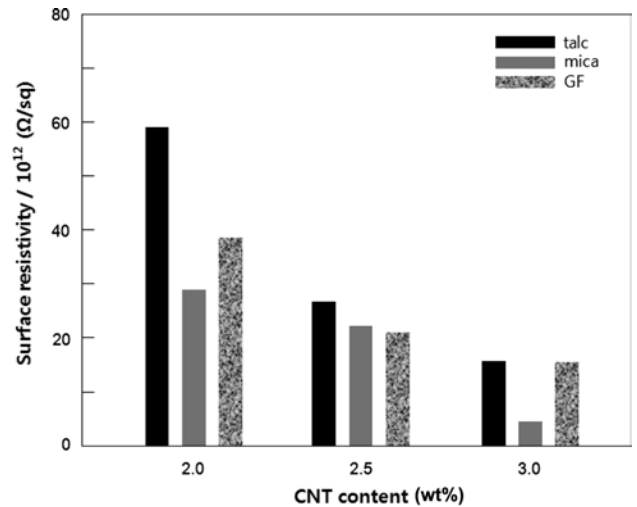


Figure 4. Surface resistivity of mPPO/CNT/talc, mPPO/CNT/mica, and mPPO/CNT/GF composites with different CNT contents. Content of inorganic fillers such as talc, mica, and glass fiber was same as 5.0 wt% for all samples.

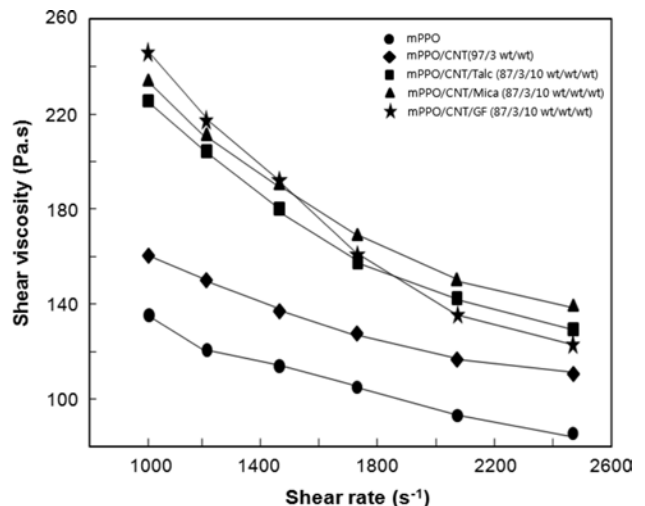


Figure 5. Viscosity vs. shear rate at 290 °C for various samples.

이 Maron과 Pierce가 제안한 다음의 실험식이다.¹³

$$\mu_t = \mu_s / \mu_0 = [1 - (\phi/A)]^{-2} \quad (1)$$

여기서 μ_s , μ_0 , ϕ 와 A 는 각각 suspending fluid 점도, fluid 점도, 입자 부피 분율 및 최대 충전 분율과 연관된 보정상수이다. 종횡비가 1인 구상 입자의 경우에 A 는 0.68이며, 입자의 종횡비가 5에서 25로 증가하면 A 는 약 0.45에서 0.22 정도의 값을 가진다. 즉 고체 입자가 충전된 유체의 점도는 입자의 함량과 종횡비에 따라서 증가한다. 이러한 관점에서 볼 때, 매트릭스 수지의 점도를 상승시키는데 있어서 구상의 탈크 보다는 판상의 마이카가 더 효과적이다. 같은 선상에서 종횡

비가 큰 섬유상의 유리섬유가 마이카보다는 같은 함량에서 더 높은 수준의 점도 증분을 기대할 수 있다. Figure 5는 CNT 함량이 3.0 wt%인 복합체에 탈크, 마이카 및 유리섬유를 10 wt% 첨가한 시료의 전단력에 따른 점도 거동을 보여준다. 측정된 전단속도 전 영역에서 마이카를 첨가한 시료가 탈크를 첨가한 시료보다 점도가 높다. 한편, 유리섬유를 첨가한 시료는 예상과는 달리 1500 s^{-1} 이상의 전단속도 영역에서 마이카를 첨가한 시료보다 점도가 낮고, 1800 s^{-1} 이상의 전단속도 영역에서는 탈크를 첨가한 시료보다도 점도가 낮다. 이러한 이유로 첫째로 컴파운딩 시 강한 전단력에 의해 유리섬유가 절단되어 종횡비가 크게 감소함으로써 점도 증분이 작았고, 둘째로 유리섬유와 같은 섬유상의 충전제는 구상(탈크)이나 판상(마이카)의 충전제보다 전단 방향으로의 배향 특성이 두드러지기 때문에 유리섬유를 포함하는 복합체의 비뉴턴성은 다른 복합체에 비하여 상대적으로 크며, 그 결과로 유리섬유를 포함하는 복합체에서 전단속도 증가에 따른 점도 감소가 보다 폭 넓게 나타난 것으로 생각할 수 있다. 이축압출기의 기본적인 혼련 메커니즘을 고려하면, 집합 입자의 분산은 니딩 블록의 스크루 tip과 배럴 사이의 좁은 공간인 tip clearance에서 높은 전단력이 걸리면서 수력학적 전단력이 입자의 응집력보다 상회하게 됨으로써 일어난다.^{14,15} 주된 혼련이 일어나는 니딩 영역의 전단속도가 수천에서 수만 s^{-1} 이라는 점과 재료 투입 방법의 용이성을 고려하면 유리섬유를 매트릭스 수지의 점도 증분용으로 사용하는 것은 실질적이지 않다. 따라서 본 연구에서는 탈크와 마이카를 중심으로 충전제의 함량 증가에 따른 CNT의 분산성에 대하여 조사하였다.

CNT의 함량을 3 wt%로 고정하고 탈크와 마이카의 함량을 5에서 20 wt%까지 증가시켰다. Figure 6은 충전제 함량 증가에 따른 표면저항의 변화를 보여준다. 마이카를 20 wt% 추가로 첨가할 경우에는 CNT 함량이 상대적으로 적음에도 불구하고 4.5 wt% CNT 함량을 가진 mPPO/CNT 복합체와 같은 수준의 표면저항 값을 나타낸다. 이러한 결과는 무기 충전제 부가에 의한 점도 증가가 상대적으로 높은 전단력을 유도하여 응집된 CNT 입자의 분산을 도모하였으며, 또 다른 면에서는 충전제 입자들이 분산된 CNT 입자 사이에 존재하여 전단력이 미치지 않는 구역에서 일어나는 CNT의 재응집을 효과적으로 방해함으로써 분산 안정화에 기여했기 때문으로 생각된다.

Figure 7은 CNT 함량이 3.0 wt%인 mPPO/CNT 복합체와 여기에 20 wt%의 마이카를 첨가한 mPPO/CNT/mica 복합체의 SEM 사진이다. 사진 상에서 밝게 보이는 부분이 CNT의 높은 전도도에 의해 대비되는 CNT 영역이다. mPPO/CNT 복합체에서는 매트릭스에 CNT가 균일하게 분산되지 않아서 CNT가 편중되어 있는 부분과 CNT 없이 고분자 매트릭스 상만 존재하는 부분이 관찰되었다. 한편, mPPO/CNT/mica 복합체의 경우에는 CNT 분산이 잘 되어있음을 확인할 수 있다.

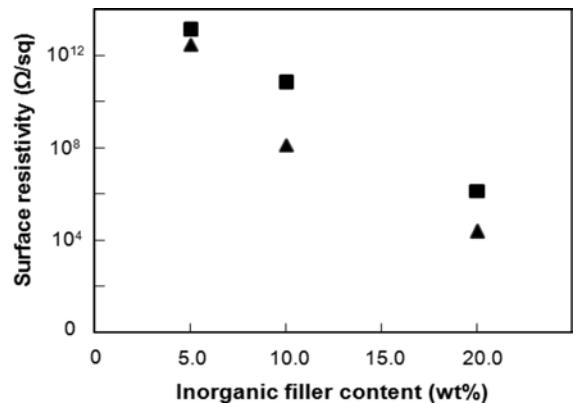
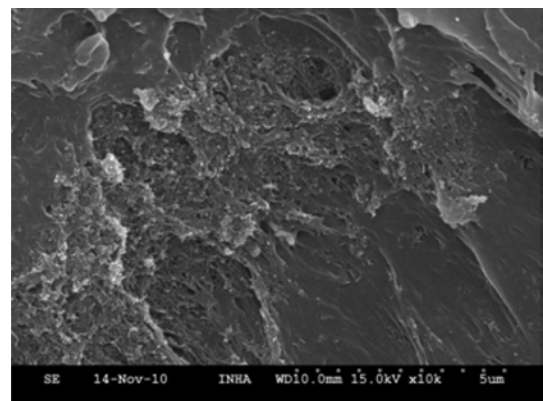
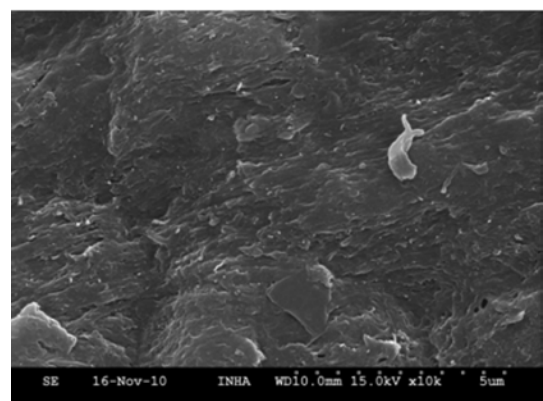


Figure 6. Surface resistivity of mPPO/CNT/talc (■) and PPO/CNT/mica (▲) composites with different inorganic filler contents. Content of CNT was same as 3.0 wt% for all samples.



(a)



(b)

Figure 7. SEM images of mPPO/CNT/mica composites with a mica loading of (a) 0.0; (b) 20 wt%.

결론

CNT 분산성 향상을 위해 mPPO/CNT 복합체에 서로 다른 입자 형상을 가지는 무기 충전제를 부가하였다. 무기 충전제

침가에 따른 점도 증가는 상대적으로 높은 전단력을 유도하여 응집된 CNT 입자의 분산을 도모하였다. 또한 충전제 입자들은 전단력이 미치지 않는 구역에서 일어나는 CNT의 재응집을 효과적으로 방해함으로써 분산 안정화에 기여하였다. CNT는 제조사별로 품질에 차이가 있다. 본 연구에서 사용하였던 액티팩스사의 CNT는 나노실(벨기에)이나 Hyperion Catalysis(미국) 등에서 제조한 CNT에 비하여 성능이나 분산성 면에서 품질이 떨어진다. 그 결과, 복합체의 요구 특성을 만족시키기 위하여 상대적으로 많은 양의 CNT를 사용하였다. 그러나 적절한 무기 충전제를 부가하여 CNT의 분산성을 효율적으로 향상시키고, 이를 통해 복합체에서 요구되는 특성을 만족시키기 위한 CNT의 함량을 줄일 수 있다는 기본 개념은 고품질의 CNT 사용하는 다른 복합체 제조에 있어서도 유사하게 적용해 볼 수 있을 것이다. CNT와 같은 나노 입자를 분산하기 위해서는 통상적으로 다수의 니딩 블록을 사용하기 때문에 압출기 모터의 과부하가 문제가 된다. 따라서 기존의 이축압출기로는 대량 생산이 용이하지 않아 경제성이 떨어진다. 한편, 여기서 사용한 스크루 조합은 마이크론 크기의 충전제를 분산하기에 적합한 형태이다. 본 연구 결과 CNT 관련 복합체 제조에 있어서 생산성 향상을 위한 방안으로도 검토할 가치가 있다고 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 인하대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Crosby and J. Y. Lee, *Polym. Rev.*, **47**, 220 (2007).
2. T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, and W. D. Zhang, *Macromolecules*, **37**, 7214 (2004).
3. L. Vaisman, H. D. Wagner, and G. Marom, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **128**, 40 (2006).
4. T. Villmow, P. Potschke, S. Pegel, L. Haussler, and B. Kretzschmar, *Polymer*, **49**, 3501 (2008).
5. S. Pegel, P. Potschke, G. Petzold, I. Alig, S. M. Dudkin, and D. Lellinger, *Polymer*, **49**, 975 (2008).
6. T. E. Chang, A. Kisliuk, S. M. Rhodes, W. J. Brittain, and A. P. Sokolov, *Polymer*, **47**, 7742 (2006).
7. T. Villmow, B. Kretzschmar, and P. Potschke, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 2046 (2010).
8. N. A. Frankel and A. Acrivos, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 850 (1967).
9. M. Mooney, *J. Colloid Sci.*, **6**, 162 (1951).
10. D. G. Thomas, *J. Colloid Sci.*, **20**, 275 (1965).
11. T. Kitano, T. Kataoka, and T. Shiota, *Rheol. Acta*, **20**, 208 (1981).
12. T. Kataoka, T. Kitano, M. Sasahara, and K. Nishijima, *Rheol. Acta*, **17**, 153 (1978).
13. S. H. Maron and P. E. Pierce, *J. Colloid Sci.*, **11**, 80 (1956).
14. R. T. Fenner, *Polymer*, **18**, 632 (1977).
15. G. R. Kasaliwal, A. Goldel, P. Potschke, and G. Heinrich, *Polymer*, **52**, 1029 (2011).