

논문 20-12-9

CNT를 첨가한 전력케이블용 반도체 재료의 열적특성에 관한 연구

A Study on the Thermal Properties of CNT Reinforced Semiconductive Shield Materials for Power Cables

양 훈^{1,a}, 국정호², 방정환³, 박대희¹

(Hoon Yang^{1,a}, Jeong-Ho Kook², Jeong-Hwan Bang³, and Dae-Hee Park¹)

Abstract

In this paper, we have investigated thermal properties of semiconductive shield materials for power cables. EEA (Ethylene Ethyl Acrylate) was used for base polymer and TGA (Thermal Gravimetric Analysis) and AFM (Atomic Force Microscope) were investigated with various carbon black and CNT (carbon nanotube) contents. When CNT reinforced composites and conventional composite were investigated with TGA, we knew that thermal properties of CNT reinforced composite were better than them of conventional composite. To investigate roughness, we used AFM. Before and after aging, AFM was applied and after aging, roughness was increased. As a result, suitable CNT and CB(carbon black) content is CNT:CB=50:50.

Key Words : CNT, TGA, AFM, Power cable, EEA

1. 서 론

나노 크기의 초미립자 재료는 비표면적이 엄청나게 크기 때문에 입자 크기가 클 때의 물성과는 매우 다른 독특한 특성을 나타낸다[1]. 이러한 나노 크기의 재료적 특성을 접목하여 더욱 우수한 특성을 지닌 복합소재를 개발하고, 이것을 활용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 지중 송배전용 전력케이블을 비롯한 전기재료분야에서 나노 크기 입자를 활용한 연구는 그리 흔하지 않은 실정이다. 일반적으로 전력케이블은 도체를 중심으로 도체차폐층(Conductor Shield), 절연층(Insulation), 절연차폐층(Insulation Shield), 중성선(Neutral Wire) 및 외피로 구성 된다. 여기서 각 층은 제 각기 고유 역할이 있는데, 어느 한 층에

이상 현상이 발생하면 이는 절연층의 절연파괴를 유발하고, 더 나아가 전력케이블의 기능 상실로까지 이어진다[2-4]. 최근까지 지중 송배전용 전력케이블의 품질개선 및 수명연장을 위한 전력케이블의 전기적 현상 및 제반 특성에 대한 많은 연구는 대부분 XLPE 절연층에 국한되어 이루어져 왔다[5,6]. 그러나 본 연구는 전력케이블의 반도체층 재료에 관한 심층적인 분석을 통해 여러 가지 중요한 물성 변화를 살펴봄으로써 반도체층 재료의 역할 및 기능에 대한 새로운 인식을 고취하고자 하였다.

지금까지 고분자 자체에 열안정성을 부여하려는 내열성 고분자 합성에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔으며, 그 소재의 전기 전도성 향상 및 조절에는 어느 정도 성과를 보여 왔다. 그러나 고분자 물질의 활용상 중요한 특성인 대기 중의 안정성과 가공의 용이성 그리고 기타 물리적인 물성 면에서의 취약함뿐만 아니라 대규모 생산에서의 여러 문제점으로 인하여 아직까지는 제품화가 활발히 이뤄지지 않고 있다[7-9]. 따라서 고분자 소재에 여러 가지 특성화 첨가제를 첨가하여 복합재료를 제조하는 방법이 대두되었다. 그 중 도전성 카본블랙

1. 원광대학교 재료공학과

(전북 익산시 신웅동 344-2)

2. 전북대학교 고분자 BK-21 BIN 융합기술 연구팀

3. 서남대학교 보건환경학과

a. Corresponding Author : hero2147@wonkwang.ac.kr

접수일자 : 2007. 9. 22

1차 심사 : 2007. 11. 2

심사완료 : 2007. 11. 9

이 지중송배전용 케이블의 반도체층에 사용되고 있는데, 그 반도체층은 전력케이블의 도선과 고분자 절연층 사이에 위치하는 전기저항이 약 $10^0 \sim 10^2 \Omega\text{cm}$ 인 얇은 고분자 복합소재층으로서 도전성 카본블랙을 약 30 wt% 이상 다량 함유하고 있다. 그런데 다량의 도전성 카본블랙을 함유하고 있는 반도체층은 도선에서 방출되는 열을 효과적으로 차단하지 못하기 때문에 인접 고분자 절연층으로의 열전달이 쉽게 이뤄져 결국 절연층을 열노화에 노출시켜 전력케이블의 수명단축을 야기할 수 있다. 또한 케이블 가공 시 높은 점도로 인해 가공성이 떨어지는 문제점도 가지고 있다.

본 연구에서는 카본블랙과 직경과 긴 길이에 의한 큰 종횡비(High Aspect Ratio)와 비표면적을 가지며, 독특한 구조에서 비롯된 대칭성과 비 대칭성으로 금속성, 반도체성 이외에도 화학적 또는 열적으로 안정하며, 우수한 기계적 성질을 가지고 있는 탄소나노튜브를 사용하였다[10], 또한, 두 가지 충전제의 비슷한 성질이 합해질 때 더욱 우수한 성질을 발현하는 상승효과를 얻고자 카본블랙에 소량의 탄소나노튜브(CNT)를 첨가하는 이중 충전 시스템을 활용하였으며, 별도의 첨가제를 사용하지 않고도 분산성을 향상시킬 수 있는 용액 혼합법을 채택하였다.

용액혼합법은 별도의 첨가제를 부가하지 않음으로 해서 불순물의 생성과 표면 거칠기를 최소화할 수 있는 방법이다. 이렇게 얻어진 재료의 열적 안정성을 평가하기 위하여 현재 사용중인 반도체 재료와 탄소나노튜브가 첨가된 시편을 열중량 분석으로 비교분석하였으며, 탄소나노튜브가 첨가된 시편의 열화전후의 표면을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시편 재료 및 제작

본 논문에서 사용된 고분자 매트릭스로는 EEA(Ethylene Ethyl Acrylate, Dupont-Mitsui Polychemicals. Co. Ltd)를 사용하였으며, 전도성 및 기계적 강도를 부여하기 위한 충전제로 CB(Carbon Black, Iljin Nanotech. Co. Ltd), CNT(Carbon Nanotube, Iljin Nanotech. Co. Ltd : CM-95, diameter $10 \sim 15 \text{ nm}$, length $10 \sim 20 \mu\text{m}$, purity >95%)를 사용하였다. 아울러 용액 혼합 시 용매로는 Xylene(Samchun Pure Chemical Co. Ltd : purity 95%)을 사용하였다. 시편의 조성은 두 개의 충전제를 사용하였을 때의 상승효과를 알아보려고 조절 하였다.

표 1. 시편 조성.

Table 1. Specimen of formulation.

| Compound | Polymer (wt%) | CNT (wt%) | CB (wt%) |
|--------------|---------------|-----------|----------|
| CNT:CB=0:100 | 90 (EEA) | - | 10 |
| CNT:CB=20:80 | | 2 | 8 |
| CNT:CB=50:50 | | 5 | 5 |
| CNT:CB=80:20 | | 8 | 2 |
| CNT:CB=100:0 | | 10 | - |
| A1 | 53.8 (EVA) | - | 38.7 |
| A2 | 53.8 (EBA) | - | 38.7 |
| A3 | 57.8 (EBA) | - | 37.2 |

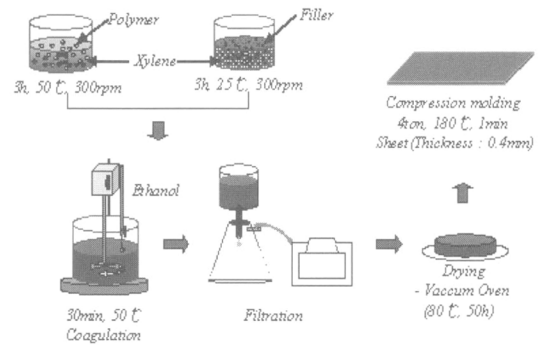


그림 1. 용액혼합법에 의한 시편 제작과정.

Fig. 1. Specimen production procedure by solution mixing.

표 1에서 보는 바와 같이 충전제의 함량에 따른 영향을 살펴보기 위해 5가지로 구분하여 현재 사용중인 반도체 재료와 비교 분석하였다.

반도체층 재료 시편의 분산성을 향상시키고자 그림 1에서 보는 바와 같이 용액 혼합법(Solution Compounding)을 이용하였다.

그 과정을 설명하자면, 그림1과 같이 EEA를 용해시킬 수 있는 양용매에 EEA를 첨가하여 EEA용액을 생성하고, 한편으로는 CNT를 양용매에 고르게 분산시켜 분산용액을 생성시켰다. 그 다음 EEA용액과 CNT분산액을 고르게 혼합하여 침전물을 생성시키고, 침전물의 여과 및 건조과정을 거쳐 얻어진 재료를 압축하여 시트 형태로 시편을 만들었다.

그러므로 이 방법은 필요한 특성을 발현하기 위한 고분자와 충전제 외에 분산을 위한 또 다른 첨가제를 사용하지 아니하는 방법이며, 분산성이 우수하여 전력케이블의 반도체층 재료로서 열적안정성을 만족시킬 수 있는 방법으로 생각된다.

2.2 TGA(Thermal gravimetric analysis) 측정

TGA는 온도가 증가함에 따라 나타나는 시료의 무게 변화를 온도와 시간의 함수로 기록하는 분석법으로서 재료의 조성과 공중합체의 구성 및 열안정성 등의 정보를 알려 준다. 특히 열분해 개시온도(Initial Decomposition Temperature, IDT), 최대 중량 감소 온도(Temperature of Maximum Rate of Weight Loss, T_{max}), 잔류중량 및 활성화 에너지(E_a) 등의 측정에 매우 유용한 정량 분석기술이다[11].

TGA 측정을 위해 사용된 장비는 TA Instrument사의 TGA 2950이었고, TGA의 측정온도 범위는 0 °C ~ 700 °C이고, 승온 속도는 10 °C/min으로 하였으며, 현재 사용 중인 반도체 재료와 비교 분석하였다.

2.3 AFM(Atomic force microscope) 측정

AFM은 시편들의 표면 거칠기와 입체적인 표면 분석과 정량적인 값을 측정하는 데에 적합한 장비로서 Thero Microscopes사 NR-AFM을 사용하였다.

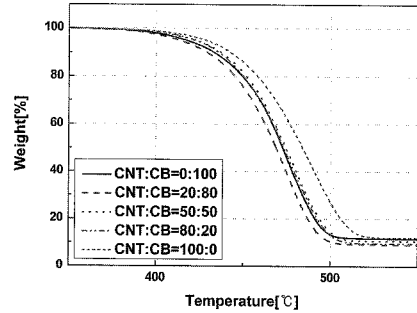
이중 충전 시스템을 활용한 시편에 대해 열화 전과 열화 후로 구분하여 열 적용에 따른 표면 변화를 관찰하였다. 이때, 시편에 대한 열화 조건은 90 °C에서 168 시간 이었다.

3. 결과 및 고찰

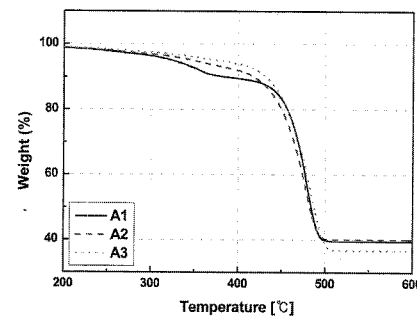
3.1 TGA 측정

그림 2(a)는 0 °C에서 700 °C까지 온도 범위에서의 이중 충전 시스템을 활용한 시편들의 탄소나노튜브와 카본블랙의 함량에 따른 TGA 곡선을 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 함량이 증가함에 따라 열분해 개시온도가 413.34 °C에서 428.56 °C로 변화하며, 최대 중량 감소가 일어나는 온도는 477.12 °C에서 493.98 °C로 올라간다.

이것은 탄소나노튜브의 함량증가에 따른 베이스 수지 내의 가교도가 향상되었기 때문으로 생각된다. 그리고 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 잔류중량은 8.38 wt%에서 13.11 wt%로 증가함을 볼 수 있다. 또한, 중량 손실의 감소가 끝나는 지점이 베이스 수지 내에 첨가된 탄소나노튜브와 카본블랙의 함량과 비슷한 곳임을 알 수 있다.



(a) CNT, CB 함량에 따른 TGA curve



(b) 현재 사용 중인 반도체 재료의 TGA curve

그림 2. 탄소나노튜브와 카본블랙의 함유량에 따른 열중량 분석.

Fig. 2. TGA curves of specimen by CNT and CB contents.

그림 2(b)는 현재 사용 중인 반도체 재료의 TGA 곡선으로서 열분해 개시온도가 285.6 °C에서 340.3 °C의 범위로 이중 충전 시스템을 활용한 시편과 많은 차이가 있음을 볼 수 있다.

그림 2(b)에서 볼 수 있듯이 A1 시편은 고분자 매트릭스로 EVA(Ethylene Vinyl Acetate)사용한 경우인데, 전형적인 두 개의 중량변화 지점을 나타내고 있다. 즉, 285.6 °C부근에서 제 1차 중량감소가 나타나고, 이어서 400 °C부근에서 제 2차 중량감소가 나타나고 있다. 이러한 현상은 공중합체로 이루어진 EVA의 VA가 열에 취약하여 먼저 분해되기 시작하여 중량감소가 일어나고 이어서 에틸렌 단량체의 분해가 뒤따라 2차 중량감소가 일어나기 때문이라 생각된다[12,13].

표 2에는 탄소나노튜브의 함량에 따른 이중 충전 시스템을 활용한 시편과 현재 사용 중인 반도체층 재료의 열분해 개시온도, 최대 중량 감소 온도와 잔류 중량을 나타내었다.

표 2. CNT, CB 함량에 따른 IDT, T_{max}, Residual.

Table 2. IDT, T_{max}, residual values with various CNT and CB contents.

| Specimens | 열분해 개시온도 (IDT, °C) | 최대 증량시감소 (T _{MAX} , °C) | 잔류 증량 (wt%) |
|--------------|--------------------------|--|-------------------|
| CNT:CB=0:100 | 417.42 | 477.03 | 10.62 |
| CNT:CB=20:80 | 413.65 | 479.75 | 8.45 |
| CNT:CB=50:50 | 422.51 | 478.33 | 9.61 |
| CNT:CB=80:20 | 422.65 | 479.75 | 8.45 |
| CNT:CB=100:0 | 428.56 | 482.25 | 11.02 |
| A1 | 285.6 | 465.8 | 38.5 |
| A2 | 320.8 | 466.7 | 38.6 |
| A3 | 467.6 | 467.6 | 35.4 |

그림 2와 표 2에서 보여주는 바와 같이 탄소나노튜브의 소량 첨가로 높은 열분해 개시 온도가 얻어짐을 알 수 있다. 즉, 현재 사용 중인 반도체 재료에 비해 높은 온도까지의 열적 안정성을 확보할 수 있다. 특히, 열분해 개시 온도가 제일 높은 CNT:CB=100:0인 시편이 가장 열안정성이 우수하게 나타났으므로 최적함량비로 판단된다.

3.2 AFM 측정

절연층의 내외부에 존재하는 반도체층은 불균일한 전기장의 분포를 등전위의 전기장 분포가 되도록 함으로써 고압 전류가 흐를 때 발생하는 전기장의 집중화를 방지하여 절연층의 열화속도를 느리게 하는 역할을 한다.

그 외에 부분방전 억제, 기계적 강도 보완, 수분 침투 방지 등의 역할이 있다. 이러한 역할을 하는데 필요한 한 가지의 중요한 요소는 도체차폐층과 절연층 사이의 계면 평활도이다. 주로 문제가 되는 것이 돌기(protrusion)이다. 절연체와 내부 반도체층의 계면에 돌기가 존재하는 경우 전계가 집중하여 국부적인 절연파괴를 일으키고 이 미세한 절연파괴가 장시간에 걸쳐 반복적으로 일어나 결국 전력케이블의 기능 상실을 유발하는 역할을 한다[9].

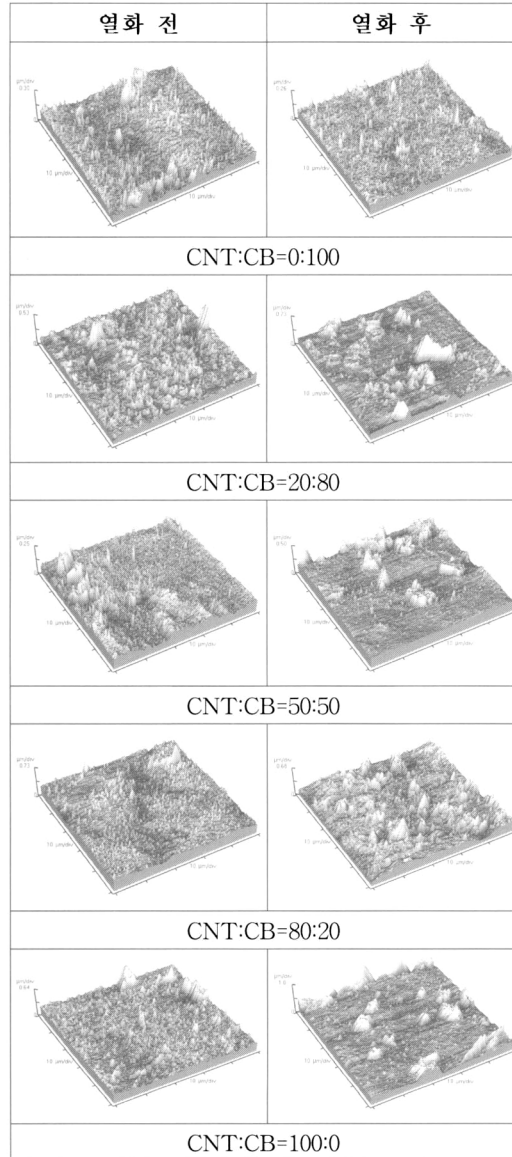


그림 3. 탄소나노튜브와 카본블랙의 함량에 따른 열화 전후 AFM.

Fig. 3. AFMs of specimens with various CNT and CB contents before aging and after aging.

이러한 돌기의 유무와 분포를 그림 3에 나타내었고, 열화전과 열화후의 돌기 높이를 rms(root mean square) 거칠기와 평균 거칠기로 나뉘 표 3에 실었다.

표 3. 탄소나노튜브와 카본블랙 함량에 따른 시편들의 표면 거칠기.

Table 3. Specimen roughness with various CNT and CB contents.

| Specimen | Before Aging | | After Aging | |
|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| | Rms (nm) | Average (nm) | Rms (nm) | Average (nm) |
| CNT:CB=0:100 | 54 | 40.68 | 28.5 | 19.12 |
| CNT:CB=20:80 | 71.09 | 50.63 | 104.7 | 67.21 |
| CNT:CB=50:50 | 45.11 | 32.4 | 71.67 | 46.42 |
| CNT:CB=80:20 | 71.26 | 53.46 | 123.5 | 92.65 |
| CNT:CB=100:0 | 86.87 | 58.03 | 133.4 | 81.84 |

표 3에서 보는 바와 같이 열화 전의 rms 거칠기의 값은 45.11 nm에서 86.87 nm의 범위를 나타내고 있으며, 열화 후의 rms 거칠기는 28.5 nm에서 133.4 nm까지의 범위를 나타냈다. 열화 전과 열화 후의 거칠기는 CNT:CB=0:100인 시편의 경우 25.5 nm의 차이로 가장 적었으며, CNT:CB=100:0인 시편의 경우 46.53 nm로 가장 큰 차이를 나타내었다. 그 이유는 탄소나노튜브가 첨가되지 않았을 경우에는 카본블랙만의 분산에 큰 문제가 없었으나, 탄소나노튜브가 첨가됨에 따라 탄소나노튜브와 카본블랙간의 분산이 고르지 않기 때문인 것으로 여겨진다. 그러나, CNT:CB=100:0인 경우에는 예외로 구형구조인 카본블랙과 달리 탄소나노튜브의 모양이 이방형인 긴 튜브형태를 가지기 때문에 분산이 고르게 이뤄지지 못해서 가장 큰 표면 거칠기를 나타냈다고 생각된다. 표면 거칠기 측면에서 고려할 경우 적정 함량비는 CNT:CB=50:50으로 판단된다.

4. 결론

근본적으로 탄소나노튜브가 카본블랙에 비해 열적 안정성이 우수하다는 것은 주지의 사실이다. 따라서 임계함량의 제한으로부터의 유연성을 얻고자 현재 상용중인 반도체 재료와 달리 탄소나노튜브를 첨가하였다. 두 가지 충전제의 비슷한 성질이 합해질 때 더욱 우수한 성질을 발현하는 상승효과

를 얻고자 도전성 카본블랙과 탄소나노튜브를 함께 첨가하는 이중 충전제 시스템을 활용하였으며, 시편은 별도의 첨가제를 사용하지 않고도 분산성을 향상 시킬 수 있는 용액 혼합법을 채택하여 제조하였다.

열 중량 분석을 이용한 열적 안정성 조사 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 고분자의 종류에 따라 열분해 거동이 다르게 나타났으며, EVA의 경우 고분자 사슬 내 비닐기와 에틸렌기의 서로 다른 온도에서의 분해에 기인하여 2번의 중량감소를 나타내었다. 또한, 소량의 탄소나노튜브를 첨가함으로써 현재 사용 중인 반도체 재료에 비해 높은 열분해 개시온도를 나타내는 재료를 얻을 수 있음을 알았다. 여기서, CNT:CB=100:0인 시편이 가장 열안정성이 우수하게 나타났으므로 최적함량 비로 판단된다.

AFM 측정을 통해 탄소나노튜브와 카본블랙간의 분산 및 결합에 따른 표면을 관찰하였던 바, 카본블랙의 경우 CNT:CB=0:100인 경우에는 대체로 낮은 표면 거칠기를 나타냈는데, 도전성 카본블랙의 구형 구조가 분산에 기여 하였고, 탄소나노튜브만을 첨가 했을 때 표면 거칠기가 가장 높았는데, 이는 탄소나노튜브의 긴 튜브 형태의 구조에 기인한 분산성 악화시켰기 때문이라 판단하였다. 이때, 가장 낮은 표면 거칠기를 나타낸 이중 충전제 함량비는 CNT:CB=50:50인 경우이었다. 따라서 열 중량 분석과 열화 전후의 표면 거칠기로 고려한 적정 함량비는 CNT:CB=50:50으로 생각된다.

탄소나노튜브의 생산에 있어 대량공급이 가능하다면, 현재 사용중인 반도체 재료에 비해 적은 양으로 그 이상의 특성을 나타낸 CNT:CB=50:50 시편의 공급은 압출방식으로 대량생산가능하다. 탄소나노튜브의 높은 질과 대량생산은 풀어야 할 문제로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2005-0-074-0-00) 및 산업자원부에서 시행하는 대학전력연구센터 육성, 지원 사업(I-2004-0-074-0-00)에 의해 작성되었습니다.

참고 문헌

- [1] 신호순, 남시도, 나노기술동향, p. 13, 2005.
- [2] M. t. Shaw and S. H. Shaw, "Water treeing

- in solid dielectrics", IEEE Trans. Elec. Ins., Vol. 19, p. 419, 1993.
- [3] 이경용, 최용성, 박대회, "전력케이블에서 반도체 재료의 이온성 불순물에 따른 열적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 12호, p. 1326, 2004.
- [4] 강대용, 오광영, 김용주, 박대회, "절연, 반도체 전, 절연층에 있어서 유전특성과 절연파괴 현상", 전기전자재료학회논문지, 11권, 6호, p. 163, 1998.
- [5] 한재홍, 김상준, 권오형, 강희태, 서광석, "반도체층내 불순물이 전력케이블의 신뢰도에 미치는 영향", 대한전기학회논문지, 46권, 1호, p. 19, 1997.
- [6] 한재홍, 송일근, 임장섭, 이동영, "전력케이블용 반도체재료의 설계기술", 전기전자재료학회논문지, 13권, 2호, p. 12, 2000.
- [7] Burgmayer, P., and Murry, R. W., "An ion gate membrane : Electrochemical control of ion permeability through a membrane with an embedded electrode", Journal of American Chemical Society, Vol. 104, p. 6139, 1982.
- [8] Ivory, D. M., Miller, G. G., Sowa, J. M., Schachlette, L. W., Chance, R. R., and Baughman, R. H., "Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene)", Journal of Chemical Physics, Vol. 71, No. 3, p. 1506, 1979.
- [9] Candau, F., "Scientific Methods for the Study of Polymer Colloid and Their Application", Kluwer Academic Publishers, p. 486, 1988.
- [10] 광정춘, 이내성, "탄소나노튜브의 합성기술 동향 및 전망", 전기전자재료학회논문지, 20권, 6호, p. 27, 2007.
- [11] S.-J. Park, H.-Y. Lee, M.-J. Han, and S.-K. Hong, "Thermal and mechanical interfacial properties of the DGEBA/PMR-15 blend system", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 270, Iss. 2, p. 288, 2004.
- [12] A. Marcilla, F. J. Sempere, and J. A. Reyes-Labarta, "Differential scanning calorimetry of mixtures of EVA and PE kinetic modeling", Polymer, Vol. 45, No. 14, p. 4977, 2004.
- [13] A. Marcilla, J. A. Reyes-Labarta, and F. J. Sempere, "DSC kinetic study of the transitions involved in the thermal treatment of polymers methodological considerations", Polymer, Vol. 42, No. 12, p. 5343, 2001.