

전력케이블용 친환경 반도체 컴파운드의 결정화도와 분산 특성의 상관관계에 대한 연구

한재규, 윤준형, 성수연, 전근배^{id}, 박동하

(주)디와이엠솔루션

A Study on the Correlation Between Crystallinity and Dispersion Characteristics of Eco-Friendly Semiconductive for Power Cable

Jae Gyu Han, Jun Hyeong Yun, Soo Yeon Seong, Geun Bae Jeon, and Dong Ha Park

DYM SOLUTION CO., LTD., Cheonan 31075, Korea

(Received May 21, 2020; Revised May 29, 2020; Accepted June 1, 2020)

Abstract: In this paper, we study the correlation between the crystallinity of semiconductive compounds for eco-friendly power cables and the dispersive properties of carbon black. The crystal structure of the polymer material is advantageous for mechanical properties and heat-resistance. However, the polymer acts as an inhibitor to the dispersibility of carbon black. The purpose of this study is to develop a TPE semiconductive compound technology. The high heat resistance and ultra-smoothness characteristics which are required for high voltage and ultra-high voltage cables should be satisfied by designing and optimizing the structure of a non-crosslinking-type eco-friendly TPE semiconductive compound. The application of excess TPE resin was found to not only inhibit the processability in the compounding process, but also reduced the dispersion properties of carbon black due to higher crystallinity. After the crystallinity of the compound was identified through DSC analysis, it was compared with the related dispersion characteristics. Through this analysis and comparison, we designed the optimal structure of the eco-friendly TPE semiconductive compound.

Keywords: Eco-friendly, Power cable, TPE, Non-crosslinked, Non-isothermal crystallization, Recycle

1. 서론

최근 정부의 신재생 에너지 확대 정책에 발맞추어 해외뿐만 아니라 비가교 타입의 친환경 케이블의 개발 및 적용을 국내 여러 전선사에서 활발히 진행 중이다. 현재까지의 전력케이블용 반도체성 컴파운드는 가교타입으로써 이는 열경화성(thermosets) 플라스틱으로 구분되

며 가열하면 유동성을 갖지만 경화 이후에는 고화상태에서 용융되지 않고 열분해를 일으키는 플라스틱을 지칭하며 열가소성 플라스틱보다 내열성과 치수안정성이 우수하다. 환경저해 요소를 해소하기 위해서 분자구조가 규칙적으로 배열됨에 따라 기계적 물성과 내열성이 우수한 결정성 고분자(crystalline polymer)를 적용한 비가교 타입으로 열가소성 플라스틱(thermoplastic) 형태의 친환경 반도체성 컴파운드의 개발 및 적용이 세계적으로 진행 중이다 [1-4]. 하지만 기존의 무정형 고분자(amorphous polymer) 대비 결정성 고분자(crystalline polymer)는 도전성 필러인 카본블랙의 분산 특성 확보에 취약하다.

그 원인으로는 결정구조는 컴파운드의 용융온도를

✉ Geun Bae Jeon; gbjeon@dymcom.com

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

상승시킴으로써 가공온도를 높이며 점착성(sticky)이 발생하여 카본블랙의 분산 특성을 저해할 수 있다. 결국 반도체성 컴파운드의 matrix를 구성하는 폴리머의 결정구조가 내열성 및 기계적 강성을 향상시키지만, 유연성 및 가공성을 취약하게 하여 카본블랙의 분산성을 저해하는 요소로 작용한다.

따라서 본 연구에서는 컴파운드의 결정화도를 정량 평가하고 이를 분산 특성과 비교함으로써 반도체성 컴파운드의 결정화도가 TPE 반도체 컴파운드의 분산 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다 [5,6].

2. 실험 방법

2.1. 시험편 제작

기존 가교타입의 반도체 컴파운드와 친환경 TPE 반도체 컴파운드의 구조적 차이점을 아래의 그림 1과 같다. TPE 반도체의 조성은 베이스 폴리머로서 TPE (thermo-plastic elastomer)와 POE (polyolefin elastomer)를 사용하여 matrix를 구성하였다. 도전성을 부여하기 위한 충전제로써 furnace black grade의 carbon black을 사용했으며, 그 밖의 산화방지제 및 활제 등의 기타 첨가제를 사용하였다.

반도체 컴파운드의 베이스 폴리머로 사용된 TPE는 POE와의 상용성을 고려하여 용융온도(T_m)와 흐름성(MI)이 유사한 소재를 선정하였다. 또한, 산화반응에 의한 컴파운드의 열화를 방지하기 위해 산화방지제 등의 기타 기능성 첨가제를 사용하였다.

도전성 필러인 carbon black과 기타 첨가제는 표 1과 같이 동일한 함량으로 처방하였으며 TPE와 POE의 비율에 따라 확인되는 TPE 반도체 컴파운드의 특

Table 1. Composition of specimens.

	[Unit: wt%]			
	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
TPE	51.7	45.2	38.7	32.3
POE	12.9	19.4	25.9	32.3
Carbon black	34.3	34.3	34.3	34.3
Etc. (A/O, lubricant)	1.1	1.1	1.1	1.1

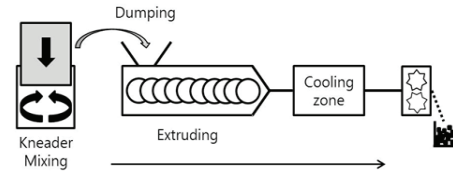


Fig. 2. Pilot compounding process.

성을 확인하였다.

위에서 설명한 베이스 폴리머와 카본블랙 및 기타 첨가제를 그림 2와 같은 pilot scale에서 컴파운딩하였으며, 가압식 니더믹서(5 ℓ)를 사용하여 190°C에서 20분 간 1차 혼련 후 단축 압출기(50 ∅)를 사용하여 strand-cutting 방식으로 pellet 형태의 TPE 반도체 컴파운드 sample을 제작하였다.

펠렛의 형태로 제조된 sample은 60°C로 예열된 오븐에서 24 hr 건조하였으며, T-DIE 압출기(30 ∅)를 사용하여 두께 1.0 mm 폭 30.0 mm의 리본형태 압출시트를 제작하였으며 압출시트를 사용하여 분산 특성 및 기계적 물성 평가 등에 사용하였다.

2.2 평가 방법

2.2.1 체적저항 측정

체적저항 특성은 ASTM D 991 방법으로 평가하였다. 이때, 체적저항 시험편은 1.0 mm 두께의 압출시트에서 폭 30.0 mm, 길이 115.0 mm로 제작하였다. 체적저항 시험기의 전극 간 거리는 50.0 mm이고, 시험 환경은 상온(23°C)와 고온(110°C) 환경의 오븐에서 60 min 간 방치 후 체적저항 특성을 평가하였다.

2.2.2 기계적 특성

UTM (universal test machine) 시험장비를 사용하여 200 mm/min의 속도로 인장강도 및 신장률을 측

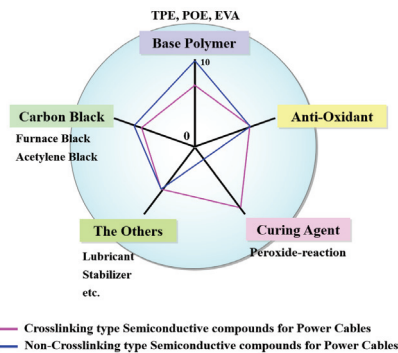


Fig. 1. Structure design for TPE semiconductive compound.

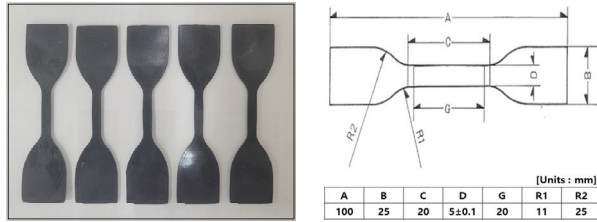


Fig. 3. Dumbbell specimen for tensile strength test.

정하였다. 시험편은 JIS K 6251-3에 의해 그림 3과 같이 아령형의 형태로 제작하여 평가하였다.

또한, 상시운전 온도가 고온조건인 고압 전력케이블에 적용하기 위하여 135°C의 가열오븐에서 168 hr 동안 가열노화 이후 인장강도 및 신장률을 평가하여 가열노화 전후의 잔을 특성을 확인하였다.

2.2.3 분산 특성 평가

전력케이블에서 반도체 컴파운드의 분산 특성 평가는 주로 압출된 반도체층의 외관에서 미분산된 카본블랙이 응집되어 발생되는 돌기의 개수와 크기로 평가된다. 이러한 미분산 돌기는 첨극현상으로 인해 전계를 집중시킴으로써 절연파괴를 유발하게 된다 [7].

따라서 본 연구에서는 카본블랙의 분산 특성을 압출시트의 표면에서 확인되는 미분산 돌기의 개수와 그것들의 최대 폭과 높이를 ×700 배율로 3D 현미경(KH-8700_HIROX사)으로 측정하였으며, 한국전력공사의 관련 규격인 GS-6145-0032를 참조하였다 [8].

해당 규격에서는 반도체층의 계면에서 발생된 돌기 부분에서 슬라이스 편을 채취한 후 현미경을 통해 돌기의 최대치를 측정하도록 하며 그림 4에서와 같이 돌기의 높이(b)가 폭(a)의 50%보다 큰 것(b/a ≥ 0.5)을 돌기로 판단한다. 본 연구에서는 보다 정확한 돌기의 폭과 높이 측정을 위해서 3D 현미경을 활용한 비파괴 방식으로 평가하였다.

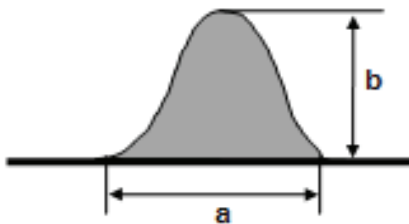


Fig. 4. Lump of semiconductive layer.

2.2.4 비등온 결정화 실험

반도체 컴파운드의 결정화도 측정을 위해 DSC (differential scanning calorimetry, 시차주사 열량 측정법) 시험분석 장비로 thermogram을 측정하여 결정화 피크와 용융피크를 비교하였으며, 이를 통해 TPE 반도체 컴파운드의 결정화도를 평가하였다. 시료를 완전히 비결정질의 상태로 만들고 열이력을 지우기 위해 10°C/min의 승온 속도로 용융온도(T_m) 이상인 200°C까지 가열한 후 5분간 안정화시킴으로써 비결정 용융상태로 만들었다. 승온 과정에서 확인되는 용융피크를 통해 ΔH_m (heat flux of melting enthalpy)을 확인하였다. 이후 결정화 피크를 관찰하여 ΔH_{cc} (heat flux of cold crystallization) 및 결정화 거동을 분석하기 위해 40°C까지 10°C/min의 속도로 냉각시키며 결정화 피크를 확인하였다. 그 후 반도체 컴파운드에 카본블랙의 함량(W_f)을 수식에 적용하여 결정화도 X_C를 계산하였다 [9-11].

$$X_c(\%) = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_f(1 - W_f)} \right] \times 100\% \quad (1)$$

ΔH_m : Heat of fusion sample

ΔH_f : Heat of fusion for 100% crystalline material of the TPE

W_f : Mass fraction of the fillers

X_C : Crystallinity of the semiconductive

3. 결과 및 고찰

3.1 체적저항 결과

일반적으로 전기 전도도의 값은 체적저항 값으로 대신할 수 있다. 보통 반도체층 재료의 경우 10⁰~10⁴ Ω·cm 수준의 체적저항 값을 갖는다. 고온 환경에서 열팽창 현상에 의해 카본블랙의 입자 사이 거리가 멀어짐에 따라서 상온대비 체적저항이 높아지게 된다.

가교 타입의 기존 반도체 컴파운드 대비 열가소성 반도체 컴파운드는 열안정성이 상대적으로 취약하기 때문에 고온 체적저항 특성이 중요하게 관리되어야 한다. 표 2의 결과를 통해 TPE resin의 비율이 높아짐에 따라서 체적저항 특성이 낮아지는 경향을 확인하였으며, 특히 고온 체적저항의 평가결과에서 큰 차이를 확인하였다.

Table 2. Volume resistivity of TPE semiconductive.

	23°C (Ω · cm)	110°C (Ω · cm)
Sample A	12.4	36.3
Sample B	12.2	47.1
Sample C	26.1	71.9
Sample D	31.7	98.2

3.2 비등온 DSC thermogram

TPE resin의 함량을 실험변수로 제작된 TPE 반도체 전 컴파운드 시험편에 대해 DSC로 열적 거동을 평가하였다. 결정성 고분자인 TPE resin을 증량함에 따라서 결정화도(Xc)가 증가하는 것을 확인하였다. 그 결과는 아래의 그림 5와 표 3에 나타내었다.

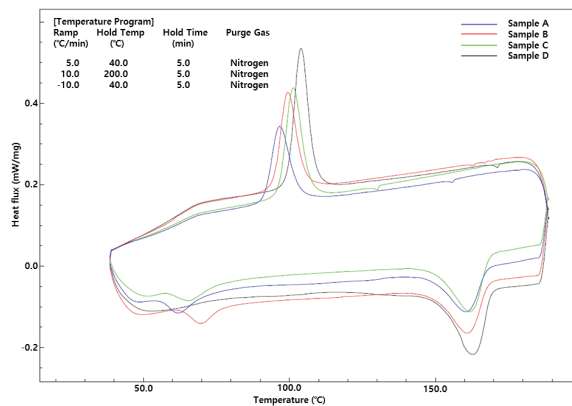


Fig. 5. DSC analysis results of TPE semiconductive.

Table 3. Non-isothermal crystallization test results.

	Tc (°C)	ΔHcc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Xc (%)
Sample A	104.0	13.5	162.7	11.8	65.6
Sample B	101.4	12.2	161.8	10.6	58.7
Sample C	99.5	10.6	160.9	9.2	51.0
Sample D	96.7	9.0	160.5	8.0	44.2

* ΔHf (J/g) of TPE resin: 26.6 J/g

3.3 기계적 특성 결과

비등온 결정화 실험을 통해 TPE resin의 증량에 따라 반도체 전 컴파운드의 결정화도가 높아지는 것을 확인하였으며, 결정화도는 신장률과 반비례하는 경향을 확인하였으며 그 결과는 표 4와 같다. 이는 TPE resin

Table 4. Stress and strain of TPE semiconductive.

	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation at break (%)
Sample A	14.7	540.1
Sample B	15.7	552.3
Sample C	17.4	659.8
Sample D	16.3	634.6

Table 5. Retained stress and strain of TPE semiconductive.

	Retained of stress (%)	Retained of strain (%)
Sample A	104.0	57.2
Sample B	105.3	66.6
Sample C	118.0	77.5
Sample D	115.2	71.6

이 유연성을 저해하는 원인으로 작용했을 뿐만 아니라 취약해진 분산 특성으로 인한 것으로도 해석된다 [5,6].

135°C에서 168 hr 동안 가열노화 이후의 기계적 물성 변화는 표 5와 같이 TPE resin을 38.7 wt% 처방한 sample C에서 가장 우수한 결과를 확인하였는데, 그 이하의 TPE resin의 함량에서는 부족한 결정구조로 인해 내열성이 취약해진 것으로 해석된다. 또한 과량의 TPE resin 처방은 카본블랙의 분산 특성을 저해함으로써 미분산된 카본블랙에 의해 가열노화 이후의 인장강도 및 신장률에 대한 잔을 특성이 낮아진 것으로 해석되었다.

3.4 카본블랙의 분산 특성 평가

3D 현미경으로 압출시트의 표면에서 확인되는 미분산 돌기의 크기와 개수를 확인하였다. TPE resin의 함량이 45 wt% 초과 시 급격히 분산 특성이 취약해짐을 확인하였다. 이때의 결정화도(Xc)는 상당히 높은 58.7%로 확인되었으며 다량의 결정구조가 카본블랙의 분산성을 저해한 것으로 해석된다.

표 6에서는 T-DIE 압출시트 표면에서의 돌기 개수와 폭을 평가하였으며, 그림 6에서는 그중 가장 큰 돌기의 폭과 높이를 평가하였다.

Table 6. Smoothness of of T-DIE extruded sheet.

	[Unit: tips/cm ²]			
	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
100 μm~	4	2	0	0
50~100 μm	18	16	7	4

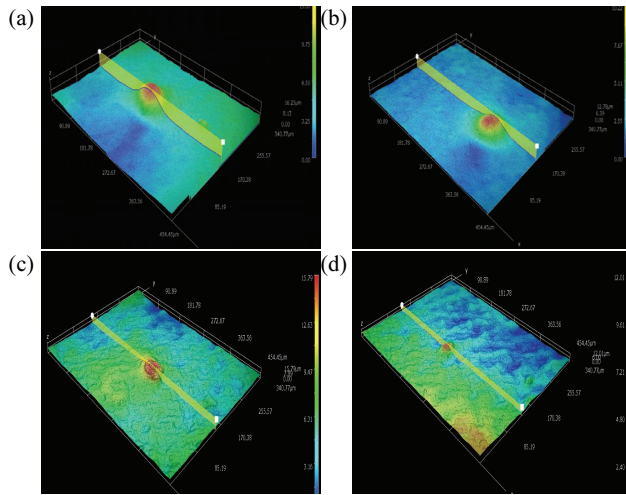


Fig. 6. 3D microscopic analysis of TPE semiconductive lump [(a) H: 38.3 μm , W: 244.3 μm ; (b) H: 34.5 μm , W: 241.3 μm ; (c): H: 12.7 μm , W: 62.2 μm ; and (d) H: 10.3 μm , W: 58.4 μm].

4. 결론

본 연구는 친환경 TPE 반도체 컴파운드의 결정화도가 분산 특성에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위해 진행되었다. 반도체 컴파운드는 카본블랙의 우수한 분산 특성 확보를 위해 분산 특성이 우수한 카본블랙 선정 이외에도 상용성을 고려한 베이스 폴리머 선정 및 컴파운딩 공정설계 등이 복합적으로 고려된다.

내열성이 우수한 TPE resin을 적용함으로써 화학가교 공정을 거치지 않았음에도 우수한 열안정성 및 기계적 특성을 확보할 수 있으나 과량의 TPE resin의 처방은 DSC 분석 결과를 통해 결정화도와 용융온도를 상승시킴으로써 가공온도를 높이며 공정 간에 컴파운드의 점착성이 발생하여 도전성 필러인 카본블랙의 분산 특성을 저해할 수 있음을 확인하였다.

이러한 메커니즘으로 인해 결정성 고분자 소재인 TPE resin이 과량으로 처방될 경우 반도체 컴파운드의 결정화도를 증가시킴으로써 카본블랙의 분산 특성이 취약해짐을 확인하였다. 또한, 미분산된 카본블랙은 기계적 물성을 저해하는 원인으로 작용한다.

결론적으로, 비가교 타입의 친환경 TPE 반도체 컴파운드의 대부분의 특성은 도전성 필러인 카본블랙의 분산 특성에 의해 결정되며 우수한 내열 특성 확보를 위해서는 베이스 폴리머의 선정뿐만 아니라 우수한 분산 특성 확보가 필요하다. 때문에 matrix를 구성하는 base resin의 상용성과 반도체 컴파운드의 결정화도

제어가 카본블랙의 분산 특성 확보에 직접적인 영향을 미치는 것을 본 연구를 통해 확인하였다.

ORCID

Geun Bae Jeon

<https://orcid.org/0000-0002-7295-532X>

감사의 글

본 논문은 2020년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임. “70 kV 고효율(고내열) 소재 적용 친환경 케이블 및 접속함 개발”(과제번호: 2019361010001B)

REFERENCES

- [1] C. D. Green, A. S. Vaughan, G. C. Stevens, A. Pye, S. J. Sutton, T. Geussens, and M. J. Fairhurst, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **22**, 639 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.7076758>]
- [2] X. Huang, J. Zhang, P. Jiang, and T. Tanaka, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **36**, 8 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1109/MEI.2020.8932973>]
- [3] T. Steffl and C. Svanberg, Cable with Semiconductive Layer Made of Polypropylene Composition and Improved Long Term Thermal Stability, US Patent, 2010/0222535 AI (2017).
- [4] G. Perego and C. Seelza, Cable with Recyclable Covering Layer, 2006/0124341 AI (2006).
- [5] C. Fischer and D. Drummer, *Int. J. Polym. Sci.*, **2016**, 11 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/5450708>]
- [6] S. Park, *The Rubber Society of Korea*, **18**, 13 (2017). [UCI: I410-ECN-0102-2018-500-000549024]
- [7] K. T. Lee, S. M. Hwang, J. I. Hong, and C. S. Huh, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **19**, 868 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2006.19.9.868>]
- [8] General Technical Specifications of KEPCO, 345kV/154kV XLPE Power Cables and Accessories, p. 21 (2017).
- [9] F. De Santis, R. Pantani, and G. Titomanlio, *Thermochim. Acta*, **522**, 128 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.05.034>]
- [10] E. J. Park, H. J. Park, and D. H. Kim, *J. Korean Acad.-Ind. Coop. Soc.*, **16**, 914 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2015.16.1.914>]
- [11] K.S.K.R. Patnaik, K. S. Devi, and V. K. Kumar, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, **1**, 346 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2010.V1.60>]