2005년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 2005. 7. 18 - 20

EVA, EEA, EBA와 카본블랙 복합재료의 인장강도 및 파단구조 측정

양 종석, 이 경용, 최 용성, 박 대희
원광대학교 전기전자 및 정보공학부

Strain-Stress and Fractural Structure Measurement of EVA, EEA and EBA/Carbon Black Composites

J. S. Yang, K. Y. Lee, Y. S. Choi and D. H. Park
Wonkwang University

Abstract - To measure the mechanical and structural properties of semiconducting materials in power cable, we have investigated the stress-strain and fractural structure of semiconducting materials showed by changing the content of carbon black. Those were made as sheets after pressing for 20 minutes at 180[℃] with a pressure of 200[kg/㎠]. The contents of conductive carbon black were 20, 30 and 40[wt%], respectively. The stress-strain experiment was measured by TENSOMETER 2000. The SEM experiment was measured by JSM-6400. From above experimental result, Strain was decreased, while stress was increased according to increment of carbon black content. EEA among resins was best the dispersion of carbon back in base resin from SEM measurement.

1. 서 론

지중 송배전용 전력케이블은 절연체 내·외부에 반도전 재료가 차폐되어 있다. 반도전층은 일반적으로 EVA, EEA, EBA 등 올레핀계 고분자를 다량의 전도성 카본블랙, 산화방지제, 활제 및 계면활성제 등의 첨가제와 혼합하여 제조한다. 반도전성 재료의 특성은 첨가하는 카본블랙의 종류와 사용한 고분자의 성질에 따라 크게 좌우된다.

반도전층은 도체로부터 전계완화와 도체와 직접 접촉함으로써 발생하는 문제점들을 완화시키기 위해 사용된다. 따라서 반도전층이 전력케이블 내에서 제 역할을 충분히 발휘하기 위해서는 적정 카본블랙의 함량에 따른 기계적 및 구조적 특성이 요구된다. 전력케이블에 사용되는 반도전층을 구성하는 요소중에서 카본블랙은 반도전 재료의 특성인 기계적 및 구조적 특성을 좌우하는 가장 중요한 요소이다.

따라서, 본 논문에서는 반도전층의 인장강도와 미세표면 구조가 재료에 미치는 영향들을 고찰함으로써 전력케이블의 성능 향상에 반도전층의 개선이 중요한 역할을 할 수 있다는 점을 강조하고자 하였다.

2. 시편제작 및 실험방법

2.1 시편 제작

본 논문에서는 올레핀계 고분자인 EVA (Ethylene Vinyl Acetate, 현대석유화학), EEA (Ethylene Ethyl Acrylate, Mitsui Dupont), EBA (Ethylene Buthyl Acrylate, ARKEMA)를 기본재료로 사용하였다. 본 논문에서는 도전성 카본블랙의 함량을 변수로 하였으며 그 함량은 각각 20, 30, 40[wt%]이었다. 그리고 편의상 측정용 시료를 A숫자로 명명하였다. 시트는 펠렛형의 시료를 70±1[℃]~100±1[℃]의 롤러에서 5분간 1차 혼련을 한 후 180[℃]에서 20분간 200[kg/cm^2]의 압력으로 프레싱을 하여 시트상으로 제작하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 인장강도 측정

인장강도 (TENSOMETER 2000, Lab Tech) 실험은 ASTM D638 [1]에 의해 진행되었다. 측정속도는 200 [mm/min]이었고 stress-strain의 측정범위는 400[Kgf / Cm^2]와 600[%]이었다. 그리고 실험은 3회 측정 후 측정치의 평균값을 제시하였다. 추가로 인장강도 실험은 상온과 121±1 [℃]로 예열된 오븐에서 열화를 진행한 후 두 조건을 상호 비교 분석하였다. 열화진행 조건 온도는 25±1[℃]와 121±1[℃]의 오븐에서 168[hrs] 동안 진행하였다.

2.2.2 SEM 측정

시편들의 표면에 분포하는 카본블랙의 분산성을 측정하기 위해 도입된 장비는 SEM (Scannng Electron Microscope, 주사전자현미경)이다. 5000 배율에서 측정된 본 실험은 카본블랙의 형태, 성장 모양 및 분산도를 제공해 주었다. 이 장비는 가속된 전자 beam을 시료위에 주사시켜 시료로부터 튀어 나온 2차 전자, 방산란 전자, 엑스선을 이용하여 scintillater에서 검출된다. 2차전자는 광전 증배관으로 운반되어 여기서 신호가 증폭 된 후 다시 video amplifier에서 영상 신호 증폭을 거친 후 CRT에서 시료 표면의 미세한 요철상, 조정상을 관찰하게 되며 엑스선을 이용하여 마이크론 부분에 대한 성분분석을 하게 된다.

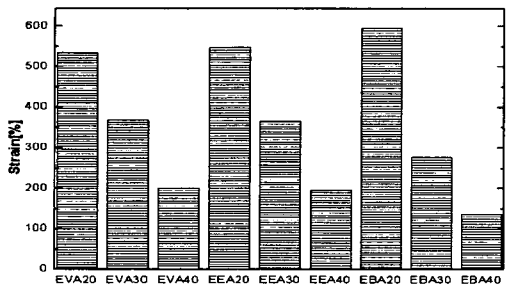
3. 결과 및 고찰

3.1 인장강도-신장율

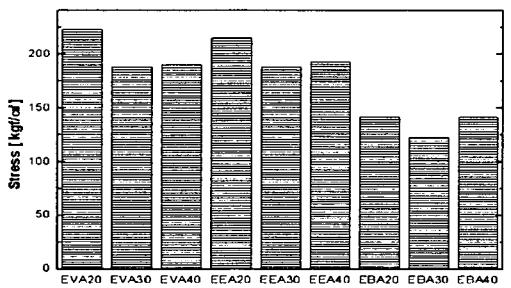
그림 1은 열화 전의 카본블랙의 함량에 따른 반도전 수지의 강도와 신장율을 나타낸 것이다. 점탄성을 갖는 본 시료들은 stress (강도)와 strain (신장율)이 함께 작용한다. 에너지 측면에서 비교하자면 자극 (input)으로 공급되는 에너지가 아무런 손실이 없이 물질에 전달되는 성질을 탄성이라 하며 공급된 에너지의 일부가 열 등의 에너지 형태로서 손실되는 성격을 지닌 것을 점성이라 할 수 있다. 고분자의 경우에는 이 두가지 이상적인 물질의 어느 중간 성격에 해당하는 거동을 보이며, 따라서 점성과 탄성을 함께 지니고 있다는 의미에서 점탄성을 지니고 있다[2]. 그림 1에서 카본블랙의 함량이 20[wt%]에서 30[wt%]로 증가할수록 파단강도와 신장률이 감소하는 것을 알 수 있다. 반면 카본블랙이 30[wt%]에서 40[wt%]로 증가할수록 신장률은 감소하는 반면 파단강도는 다소 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적인 고분자들은 밀도가 높게 되면 파단강도는 감소한다. 그러나 본 실험에 사용된 시편들은 충전재인 카본블랙이 첨가된 복합재료이므로 그 카본블랙의 함량이 증가할수록 반대의 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 베이스 수지

와 카본블랙간의 가교 시스템의 영향이라고 사료되었다. 즉, 카본 블랙의 함량이 증가함에 따라 가교밀도가 높아졌기 때문이었다[1].

따라서 카본블랙의 적정량 선택이 중요함을 시사하는 결과라고 사료된다. 그리고 시편들의 신장율은 함량비가 최대일 때, EVA가 201[%], EEA는 196[%] 그리고 EBA는 137[%]를 보이며 감소하고 있다.



(a) Strain



(b) Stress

Fig. 1. Stress-Strain of semiconducting materials by carbon black content before aging.

인장강도 실험은 위 결과들 외에도 항복강도를 측정하게 된다. 일반적으로 인장강도 곡선에서 강도와 신장율이 선형적으로 비례하는 초기부분이 있다. 이 영역에서는 Hook의 법칙이 적용되는 탄성변형에 해당한다. 그리고 곡선이 직선으로부터 벗어나는 점을 비례한계라 하며 이 지점을 지나 신장율이 진행되면 강도의 최대점인 항복점 (Yield Point)에 도달하게 된다. 항복점의 본래 정의는 원상태로 회복되지 않기 시작하는 점이라 할 수 있으나, 어떤 경우에는 항복점에 도달하기 이전에 이미 영구적 변형이 생길 수도 있고, 또한 다른 경우, 즉 항복점을 지난 변형이 가해진 경우에도 시편에 열처리(annealing)를 하게 되면 초기상태로 되돌아가기도 하기 때문이다 [3]. 따라서 항복점은 강도-신장율 곡선에 있어서 최대 응력점이라고 정의하는 것이 무방할 것이다. 또한 이 지점에서의 강도가 항복강도가 되는 것이다. 고분자의 항복점은 보통 신장율이 5~15 [%] 내외에서 일어나며, 이는 0.1[%] 이하인 금속의 경우와 비교하면 매우 크다고 할 수 있다.

표 1 및 2는 시편들의 각 항복점에서 항복강도를 열화전과 후로 나타내고 있다. 표 1 및 2에서 보는 결과와 같이 카본 블랙의 함량이 증가할수록 열화전 항복강도는 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 파단강도와는 다른 현상이다. 열화 후에는 각 항복점에서 EVA는 12 [Mpa], EEA는 11 [Mpa] 그리고 EBA는 11 [Mpa]로 최대 항복강도를 나타내었다. 물론 열화 이후에도 다른 시편들에 비해 항복강도가 높게 나타났지만 열화 전과 비교하면 전체적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 이중결합과 같은 화학적 결함이 존재하는 부분에 산화반응이 일어났기 때문이다. 즉, 이러한 결합은 산화반응에 약한 부위로서, 이 주위에 어느 정도의 온도가 유지되고 산소만 있으면 거의 예외 없이 산화반응을 일으킨다.

Table 1. Yield strength at yield point of semiconducting materials according to contents of carbon black ; before aging.

Contents	Yield Point	Yield Strngth	
	(%)	(Kgf/Cm^2)	(Mpa)
A1	25	84	8
A2	28	108	11
A3	27	140	14
A4	27	80	8
A5	29	105	10
A6	29	133	13
A7	19	66	7
A8	21	82	8
A9	26	115	11

Table 2. Yield strength at yield point of semiconducting materials according to contents of carbon black ; after aging.

Specimens	Yield Point	Yield Strngth	
	(%)	(Kgf/Cm^2)	(Mpa)
A1	17	71	7
A2	17	93	9
A3	16	124	12
A4	16	70	7
A5	15	88	9
A6	14	116	11
A7	18	64	6
A8	16	80	8
A9	17	108	11

일단 산화반응이 일어나면 이 부분에서 계속적인 화학반응이 일어나 결국에는 사슬절단이 일어나고 이 지점은 다시 약한 부분이 된다. 따라서 이러한 과정을 반복하면서 기계적으로 취약한 부분이 발생했기 때문에 열화 전에 비해 항복강도가 낮아진 것이다.

위 결과들을 통해 카본블랙의 함량이 증가할수록 신장율은 감소하고 항복강도는 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향들은 반도전재료 내에서 분산성을 방해하므로 강도와 신장율이 조화를 이루는 적정선은 카본 블랙의 함량이 30 [%] 일 때이다. 또한 EEA는 EBA보다는 우수한 강도와 신장율을 보였으며 EVA와는 비슷한 양상을 나타냄을 알 수 있다.

3.2 SEM 측정

그림 2는 카본블랙의 함량에 따른 시편내 카본블랙의 형성 및 성장과정을 SEM을 통해 나타낸 것이다.

시편 내부에 분포하는 카본블랙들은 입자를 띄고 있다. 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 시편들은 매트릭스 형태를 형성하며 방사적으로 분포하는 것을 알 수 있다. 이것은 시편 내부에 전기 전도 네트워크를 형성하고 자유전자들의 자유로운 호핑이 이루어질 수 있는 클러스터가 형성되는 것을 의미한다. 시편들의 분산도가 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 다소 차이가 발생하는 것을 알 수 있다.

시편에 카본블랙이 40[wt%] 첨가된 경우, EVA내 카본블랙은 작은 입자를 보이며 대체적으로 잘 분산되어 보이지만 중앙 주변에 카본블랙이 다소 뭉쳐있는 것을 볼

수 있다. EBA는 다른 시편에 비해 매우 불규칙하게 정렬되어 있는 것을 알 수 있다[4,5]. EEA의 경우 다른 시편에 비해 대체적으로 크기는 다소 차이가 있지만 방사적으로 매트릭스를 형성하며 분포하는 것을 볼 수 있다. 이로써 우수한 분산성을 가진 베이스 수지는 EEA라는 것을 알 수 있다.

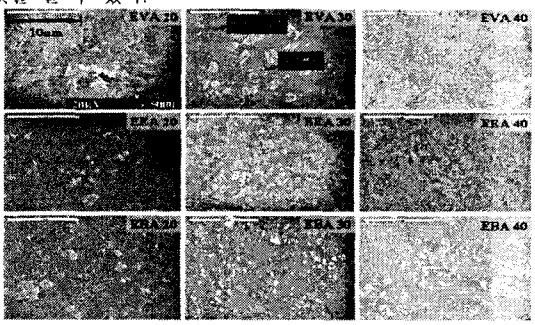


Fig. 2. SEM images of semiconducting materials by content of carbon black.

4. 결 론

본 논문에서는 반도전 수지 내 카본블랙의 함량에 따른 인장강도, 표면미세구조를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인장강도 실험에서는 카본블랙의 함량이 증가할수록 파단강도와 신장율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 베이스 수지와 카본블랙간의 가교 시스템의 영향이라고 사료되었다. 즉, 카본 블랙의 함량이 증가함에 따라 가교밀도가 높아졌기 때문이었다.
2. 그리고 열화 후의 항복강도와 신장율은 열화 전에 비해 약간 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 이중결합 등의 화학 결함으로 인한 산화 반응 때문이었다.
3. SEM을 사용한 구조적 실험에서 EEA수지의 경우 다른 반도전 재료에 비해 대체적으로 크기는 다소 차이가 있었지만 방사적으로 매트릭스를 형성하며 분포하는 것을 알 수 있었다. 즉 EEA수지가 우수한 분산성을 보였다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부에서 시행하는 대학전력연구센터 육성·지원사업(I-2004-0-074-0-00)에 의해 작성되었습니다. 이번 연구를 지원해 주신 분들에게 감사의 말씀을 전해드립니다.

참 고 문 헌

[1] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, Annual Book of ASTM Standards D638, Vol. 08.01, pp. 52-64, 1998.

[2] 김성천 외, 고분자공학I, 희중당, 1994, pp. 2-337.

[3] J. S. Yoon, S. H. Oh, M. N. Kim, I. J. Chin, Y. H. Kim, "Thermal and mechanical properties of poly(l-lactic acid) -poly (ethyleneco-vinyl acetate) blends1," Polymer, Vol. 40, No. 9, pp. 2303-2312, April 1999.

[4] M. Nafaa and H. Pavlos, "Miscibility behaviour of ethylene vinylacetate/Novolac blends", POLYMER, Vol. 36, No. 11, pp. 2165-2171, 11 1995.

[5] S. L. Greene, "Smoothness Evaluation of Clean Furnace Carbon Blacks", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 10, No. 2, pp. 23-29, 1994.