

**에틸렌 에틸 아크릴레이트 /탄소나노튜브 복합체의 밀도와 분산성 측정**

양종석, 이경용, 신동훈, 성백룡\*, 박대희  
원광대학교, 대양소재\*

**Density and Smoothness Measurements of Ethylene Ethyl Acrylate/ Carbon nanotube Composites**

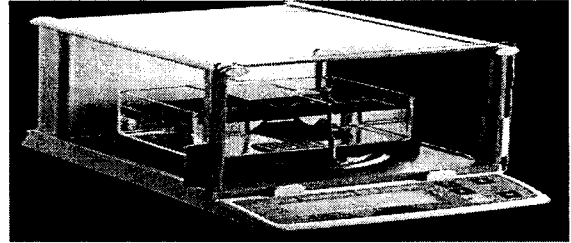
Jong-Seok Yang, Kyoung-Yong Lee, Dong-Hoon Shin, Baek-Ryong Sung\* and Dae-Hee Park  
Wonkwang University, DaeYang Material Co. LTD\*

**Abstract** - To improve density and smoothness of semiconducting materials in power cable, we have investigated those of semiconducting materials showed by changing the content of carbon black and Carbon Nanotube. They were produced as sheets after pressing for 20 minutes at 180[°C] with a pressure of 200[kg/cm<sup>2</sup>]. The content of conductive carbon black and Carbon Nanotube were 30[wt%] and 2-6[wt%] respectively. As a result the smoothness was measured by JSM-6400.

불활성 액체에 잠긴 다음 부피를 측정하며 단위는 g/cm<sup>3</sup>으로 나타내는데 이를 수중 치환법 (ASTM D 792[1], KS M 3016)이라 부르며 일반적으로 수지의 밀도 측정에 사용되고 있는 방법이다. 이 방법은 본 실험에서 사용되었으며 그림 1은 밀도 실험 장치를 나타낸다.

**1. 서 론**

최근 나노 수준의 미세구조 관찰을 가능하게 하는 전자 현미경 기술의 발전과 더불어 나노미터 크기의 극미세 영역에서 새로운 물리현상과 향상된 물질의 특성을 나타내는 연구가 보고되면서 나노과학기술이라는 새로운 영역이 나타났으며 항공우주, 생명과학, 재료산업등 여러 분야에서 응용되고 있다. 그 중에서 나노물질과 고분자 물질로 이루어진 나노복합체의 제조와 특성에 관한 관심이 커지고 있다. 특히 탄소나노튜브는 나노미터 정도의 크기를 갖기 때문에 단위무게당 표면적이 매우 넓어 복합재료에 첨가할 때 이들의 효과가 현저히 크게 나타나는 장점이 있다.



**<그림 1> 밀도 측정 장치**

지중송전 케이블 반도체층에는 도전성을 부여하는 카본 블랙이 다량 함유 되어 있다. 구 형태를 갖는 카본블랙은 긴 튜브 형태의 탄소나노튜브보다 비중이 매우 높다. 이러한 특성을 기반으로 하여, 반도체층 재료 공정에서 반도체성을 갖게 하기 위해 약 35[wt%]~40[wt%]의 카본블랙을 첨가하는 제조과정을 고려 해볼 때, 적은 양을 갖고서 충분한 기계적 특성과 구조적 특성을 나타낼 수 있는 탄소나노튜브를 사용하는 것은 매우 의미 있는 연구라고 하겠다.

또 하나의 측정방법은 측정하고자 하는 시료가 너무 작거나 또는 정밀하게 측정하고자 할 때는 밀도구배관법 (ASTM D1505, KS M 3016)이 더 유용하며 밀도구배관은 밀도 측정범위 내에서 미세한 액상의 밀도가 층으로 이루어져 있는 유리관이다. 작은 필름 조각, 사출 제품, 입방체 등의 시료를 이 관에 넣으면 같은 밀도를 가지는 액체의 어느 지점에 멈추게 되고 이 지점에서의 액체 밀도는 이미 알고 있기 때문에 이 시료의 밀도를 알 수 있게 된다.

본 논문에서는 높은 이방성을 갖는 탄소나노튜브를 베이스 수지인 EEA (Ethylene Ethyl Acrylate, Mitsui Dupont)에 첨가하여 우수한 분산성을 도모하였다. 그리고 카본블랙/EEA와 탄소나노튜브/EEA의 밀도와 분산 특성을 비교 및 분석하였다.

**2.2.2 SEM과 TEM 측정**

시편들의 표면에 분포하는 카본블랙의 분산성을 측정하기 위해 도입된 장비는 SEM (Scanning Electron Microscope, 주사전자현미경)이다. 5000 배율에서 측정된 본 실험은 일반 광학현미경에서 측정되었던 물기 뿐 아니라 카본블랙의 형태, 성장 모양 및 분산도를 제공해주었다. 일반적으로 SEM은 전자 빔이 샘플의 표면에 주사하면서 샘플과 상호작용에 의해 발생된 SE (secondary electron, 이차전자)를 이용해서 샘플의 표면을 측정하는 장비이다. 전자총에서 만들어진 전자빔은 세 개의 전자계 렌즈에 의해 집속되어 시편 표면에 도달한다. 시편 표면에서는 다양한 신호가 발생하는데 SEM은 이차전자를 이용한다. 수집된 이차전자는 scintillator에서 빛으로 변환되고 이 빛은 광전자증배관에서 전기 신호로 변환된다. 그리고 이 신호는 preamplifier에서 증폭되어 CRT에서 발광한다. CRT에서의 전자 빔 스캐닝과 시편에서의 빔 스캐닝은 동조되어 있기 때문에 시편에서 스캐닝된 사진이 CRT상에 동일하게 표현된다.

**2. 시료 및 실험 방법**

**2.1 시편제작**

본 논문에서는 시편의 조성비를 표 1과 같이 EEA를 베이스 폴리머로 사용하였다. 전도성 탄소나노튜브 (Hollow CNT75, (주)나노카본)와 카본블랙의 함량을 변수로 하였다. 그 함량은 탄소나노튜브는 2~6[wt%], 카본블랙은 30[wt%]이었다. 실험에 사용된 탄소나노튜브는 기상합성법 (VG, Vapor Phase Growth)으로 제조된 다층벽 탄소나노튜브 (MWCNT)로써, 대용형태로 감기는 흑연 층의 두께 이상의 층으로 이루어져 있으며 튜브로 말리는 흑연층이 탄소나노튜브의 길이 축에 평행하지 않고 사선으로 감겨 있으면서 마치 종이집이 계속해서 쌓여서 만들어져 있는 형태를 지니고 있다고 하여 지어진 이름으로 탄소나노튜브의 기본 형태에서 벗어나 있으나 분산성이 높아 복합재료 분야에서 주로 유용한 형태이다.

TEM (Transmission Electron Microscope, 투과전자현미경)은 광학현미경과 그 원리가 비슷하다. 전자현미경에서의 광원은 높은 진공 상태 (1x10<sup>-4</sup> 이상)에서 고속으로 가속되는 전자선이다. 전자선이 표본을 투과하여 일련의 전기자기장 electromagnetic field 또는 정전기장 electrostatic field을 거쳐 형광판이나 사진필름에 초점을 맞추어 투사된다. 이 전자의 파장은 가속전압에 따라 다르며 흔히 사용되는 전압(100 KV)에서의 전자 파장은 0.004nm이다. 광학렌즈 대신 사용되는 자기장 magnetic field은 불완전하며 개구수 numerical aperture가 없다. 따라서 전자현미경의 이론적 분해능(해상력)은 약 0.001nm이나 생물학적 표본에서 사용되는 분해능은 약 0.2nm(side entry), 0.14nm(top entry)이다.

**<표 1> 시편의 조성**

Unit: wt%

Spec.	EEA	CNT	CB	Antioxidant	Additive	Agent	Total
A	95.5	2	-	0.3	0.2	2	100
B	93.5	4	-	0.3	0.2	2	100
C	91.5	6	-	0.3	0.2	2	100
D	69	-	30	0.3	0.2	0.5	100

그리고 편이상 측정용 시편을 각각 A,B 그리고 C, 현재 반도체층 재료로 사용되고 있는 시편을 D로 명명하였다. 시편은 펠렛형의 시료를 70[°C] ~ 100[°C]의 플러에서 5분간 1차 혼련을 한 후 180[°C]에서 20분간 200[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 프레스를 하여 시트상으로 제작하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 밀도 측정**

표 2는 각 시편의 밀도를 나타내고 있다. 표 2에서 알 수 있듯이 탄소나노튜브의 함량이 증가할수록 시료들의 밀도는 0.950[g/cm<sup>3</sup>]~0.962[g/cm<sup>3</sup>]의 범위에서 증가하고 있다.

**2.2 실험방법**

**2.2.1 밀도측정**

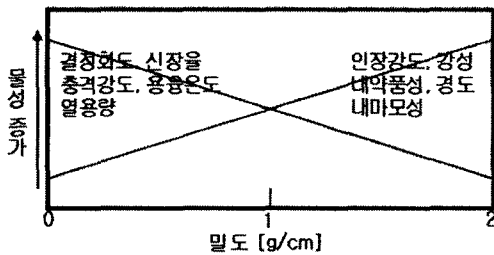
밀도는 고분자의 기본 물성으로 거의 대부분의 물성에 광범위하게 영향을 미치므로 매우 중요하다고 할 수 있는데 밀도는 공기 중에서 측정 시료의 무게를 재고 나서 이미 밀도를 알고 있는 화학적으로 상호 작용이 없는

일반적으로 밀도는 고분자의 분자 중 단쇄 분지 (SCB: short chain branch)의 수에 따라 결정될 수 있는데, 단쇄 분지가 많으면 결정화도가 낮아져 밀도가 낮아진다. 즉, 중합과정 (중압이나 저압에서)에 의해 생성된 단쇄분지는 결정화 과정에서 결정구조가 생성되는 것을 방해하게 되어 고분자의 밀도를 저하시키며 다른 물질에도 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 밀도는 결정도에 영향을 끼치며 결정 상태와 무정형 상태는 물질에 영향을 주며 결정도가 높으면 투명성은 저하되나 강성 및 인장 강도등 물리적 성질과 내약품성 등이 증가한다.

〈표 2〉 시편들의 밀도

Contents	Density[g/cm <sup>3</sup> ]
A	0.950
B	0.960
C	0.962
D	1.098

예를들어 저밀도 폴리에틸렌인 LDPE와 같은 경우, 단쇄분지가 많이 포진되어 있어서 결정화 구조를 완성하기가 어려우므로 밀도가 감소하는 것이다. 참고로 이러한 수치들은 대체적으로 투명성을 띄고 있는 게 특징이다. 이러한 이유로 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)이 내마모성과 인장강도가 저밀도 폴리에틸렌보다 높으며 강성과 경도 또한 우수하다. 즉, 밀도가 증가할 수록 신장율은 감소하고 항복강도는 증가한다. 참고로 그림 1은 이번 실험에서 측정된 밀도의 증가에 따른 시편들의 물성변화 특성들을 예측하여 그림으로 나타내고 있다.

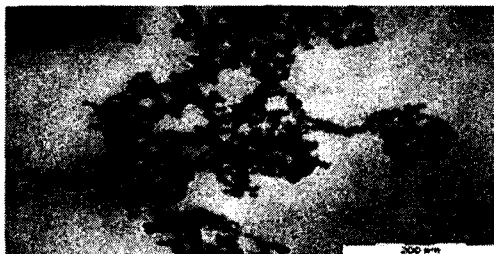


〈그림 2〉 밀도의 변화에 따른 시편들의 물성 변화

3.2 SEM과 TEM 측정



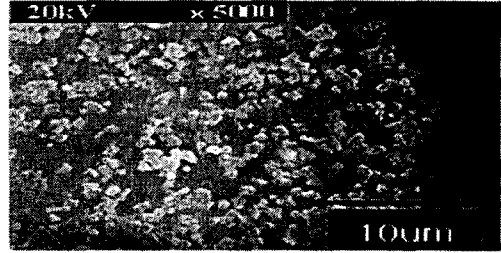
(a) CNT 2[wt%]



(b) CNT 4[wt%]



(c) CNT 6[wt%]



(d) CB 30[wt%]

〈그림 2〉 탄소나노튜브와 카본블랙의 함량에 따른 시편들의 TEM (a)~(c)와 SEM (d) 사진

그림 2의 (a), (b) 그리고 (c)는 탄소나노튜브의 함량에 따른 시편 내 탄소나노튜브의 형성, 성장과정 및 분산성을 TEM을 통해 나타내고 있으며 그림 2의 (d)는 현재 반도체 재료로 사용되고 있는 카본블랙 함량 시편의 SEM 사진을 나타내고 있다.

시편 내부에 분포하는 카본블랙들은 입자 (particle)를 띄고 있는 것을 알 수 있다. 또한 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 시편들은 매트릭스 형태를 형성하면서 방사적으로 분포하고 있다[2,3]. 이것은 시편 내부에 전기 전도 네트워크를 형성하고, 또한 자유전자들의 자유로운 호핑이 이루어질 수 있는 클러스터가 형성되는 것을 의미한다. 탄소나노튜브 함량 6[wt%]가 첨가된 경우 베이스 수치내 탄소나노튜브는 잘 분산되어 보이지만 중앙 주변에 탄소나노튜브가 뭉쳐있다. 따라서 탄소나노튜브 함량 4[wt%]를 첨가했을 때 우수한 분산성을 나타내는 것을 알 수 있다. 즉 다량의 카본블랙 함량 보다 적은 함량의 탄소나노튜브가 우수한 전도성 네트워크와 분산성을 보임을 알 수 있었다.

4. 결 론

비중 실험에서 탄소나노튜브의 첨가량이 증가함에 따라 커지는 것을 알 수 있다. 그러나, EEA/카본블랙 복합체에 비해 비중이 낮게 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서, 소량의 카본나노튜브를 혼합하기 때문에 생산되는 전력케이블의 부피와 중량이 감소하여 환경오염을 줄일 수 있는 환경친화적인 반도체 재료를 제조할 수 있는 장점이 있다.

SEM 실험에서 카본블랙 함량 30[wt%]일때 우수한 분산성을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나, TEM 실험에서 카본블랙 함량 30[wt%]보다 적은 탄소나노튜브 함량 4[wt%]만으로도 우수한 전도성 네트워크와 분산성을 보임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원 (R-2005-7-100) 주관으로 수행된 과제임.

【참고 문헌】

[1] 김성철 외, 고분자공학I, 회중당, 1994, pp. 2-337.  
 [2] M. Nafaa and H. Pavlos, "Miscibility behaviour of ethylene vinylacetate/Novolac blends", POLYMER, Vol. 36, No. 11, pp. 2165-2171, 11 1995.  
 [3] S. L. Greene, "Smoothness Evaluation of Clean Furnace Carbon Blacks", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 10, No. 2, pp. 23-29, 1994.