

탄소나노튜브를 첨가한 나노 반도체 재료의 기계적/ 열적 특성 변화 연구

양중석, 이경용*, 신동훈, 최유진, 박노준, 박대희
원광대학교, 한국원자력연구소*

Mechanical and Thermal Properties Changes of Nano Semiconducting Materials due to Addition of Carbon Nanotubes

Jong-Seok Yang, Kyoung-Yong Lee*, Dong-Hoon Shin, Yu-Jin Choi, Noh-Joon Park, Dae-Hee Park
Wonkwang University, Korea Atomic Energy Research Institute*

Abstract : To improve Mechanical and Thermal Properties of semiconducting materials in power cable, we have investigated those of semiconducting materials showed by changing the content of carbon black and Carbon Nanotube. Density were measured by EW-200SG. High temperature, heat degradation initiation temperature, and heat weight loss were measured by TGA (Thermogravimetric Analysis). The dimension of measurement temperature was 0[°C] to 700[°C], and rising temperature was 10[°C/min]. Heat degradation initiation temperature from the TGA results was decreased according to increasing the content of Carbon Nanotube. That is, heat stabilities of EVA containing the weak VA (vinyl acetate) against heat was measured the lowest. From the results of the experiment applied in this study, it is evident that a small amount of Carbon nanotube additives significantly improved the Mechanical and Thermal Properties of semiconducting materials.

1. 서 론

최근 재료의 구조와 화학 조성을 나노 단위로 제어할 수 있게 되어 재료 부품의 집적화, 고기능, 소형화 하려는 연구가 현재 활발히 진행되고 있다. 재료의 크기가 줄어들어서 나노 크기가 되면 그것의 특성이 변하게 된다. 이러한 변화로 인해서 기존 재료와는 현저하게 다른 특성을 나타내게 되며, 이러한 특성을 이용하여 더욱 우수한 특성을 갖는 소재를 개발하고 이것을 활용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1]. 하지만 지중 송배전용 전력케이블을 비롯한 전기재료 분야에서는 이러한 연구가 전무한 상태이다. 일반적으로 기계적 특성인 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[2]. 또한 열적 특성인 열중량 손실 측정은 전력케이블 반도체 재료의 열적 안정성을 평가하는데 중요한 부분이다.

본 논문에서는 높은 이방성을 갖는 전도성 탄소나노튜브를 베이스 수지인 EEA에 첨가하여 전력케이블용 반도체 재료로 지니어 하는 본연의 역할을 유지하면서 우수한 기계적, 열적 특성을 갖는 반도체 재료로 선정하고자 하였다. 현재 사용중인 반도체 재료와 CNT/EEA 반도체 재료의 기계적 특성인 밀도와 열적 특성인 TGA를 측정 및 분석하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1 시편제작

본 논문에서 사용된 반도체 재료는 EVA (Ethylene Vinyl Acetate, 삼성중합화학), EEA (Ethylene Ethyl Acrylate, ATOFINA) 및 EBA (Ethylene Butyl Acrylate, Mitsui Dupont)를 기본 재료로 사용하였다. 탄소나노튜브 (Hollow CNT75, (주)나노카본)는 기상합성법 (VG, Vapor Phase Growth)으로 제조 하였다.

<표 1> 시편들의 조성

Unit: wt%

Con-tent	EVA	EEA	EBA	CNT	CB	Add-itive	Agent	Total
# 1	-	98.9	-	0	-	0.6	0.5	100
# 2	-	97.9	-	1	-	0.6	0.5	100
# 3	-	95.9	-	3	-	0.6	0.5	100
# 4	-	93.9	-	5	-	0.6	0.5	100
# 5	-	88.9	-	10	-	0.6	0.5	100
A 1	53.8	-	-	-	38.7	6.9	0.6	100
A 2	-	-	53.8	-	38.7	6.9	0.6	100
A 3	-	-	57.8	-	37.2	4.5	0.5	100

시편 제조에 사용된 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT)로써, 대용량으로 감기는 흑연 층의 두께 이상의 층으로 이루어져 있으며 튜브로 말리는 흑연층이 탄소나노튜브의 길이 축에 평행하지 않고 사선으로

감겨있으면서 마치 종이컵이 계속해서 쌓여서 만들어져 있는 형태를 지니고 있다고 하여 지어진 이름으로 탄소나노튜브의 기본 형태에서 벗어나 있으나 분산성이 높아 복합재료 분야에서 주로 유용한 형태이다. 이들 재료의 조성비는 표 1과 같다.

표 1에서 보는 바와 같이 CNT/EEA 반도체 재료 시편은 펠렛형태의 시료를 180°C로 예열된 Internal mixer기를 사용하여 EEA와 CNT를 1분 간격으로 Mixing을 하였다. 그 다음 첨가제를 넣고 30초 동안 Mixing을 한후 가교제를 넣고 10분 동안 Mixing을 하였다. 이렇게 제조된 물질을 프레스로 눌러 Sheet 형태로 만든 뒤, Twin screw extruder에 넣어 전체적으로 Mixing 하고 Pellet형태로 만든다. 최종적으로 만들어진 펠렛을 사출기에 넣어 필요한 형태로 시편제작을 실시하였다. 또한 현재 사용중인 반도체 재료의 시편도 위와 같은 공정으로 시편제작을 실시하였다.

2.2 실험 장비 및 방법

시편들의 밀도 (Density)를 측정하기 위해 도입된 장비는 MIRAGE사의 EW-200SG 이다. 측정법은 공기 중에서 측정 시료의 무게를 재고 나서 이 밀도를 알고 있는 화학적으로 상호 작용이 없는 불활성 액체에 잠근 다음 부피를 측정하며 단위는 g/cm³으로 나타내는데 이를 수중 치환법 (ASTM D 792)이라 부르며 본 실험에서 사용된 방법이다.

시편들의 열분해 개시온도(IDT), 최대중량 감소시의 온도 (Tmax)등 열성을 측정하기 위해 도입된 장비는 TA Instrument사의 TGA 2950 이다. TGA (Thermo Gravimetric Analyzer, 열중량 분석기)의 측정온도 범위는 100[°C]~700[°C]까지이고, 승온속도는 10[°C/min]이었다. TGA 측정 분석기의 성능을 좌우하는 가장 중요한 것은 저울부분의 정밀도이다. 저울은 예민한 측각 부분이 있어서 저울의 평형대를 조금만 기울여도 감지하여 무게의 변화만큼 전기적인 힘을 발생시켜 그 평형대가 본래대로 돌아오도록 하는 것이다. 이때 필요한 힘을 기록하게 된다. 시료의 감람에 의해 한쪽으로 기울면 램프에서 오는 빛이 덜 가려져서 포토셀(Photo cell)에 많은 양의 빛이 조사되어 신호 전류가 커지게 된다. 이신호는 코일로 보내져 다시 평형을 이루게 되고 이때 추가로 보내지는 전류는 시료의 무게 변화와 비례하게 되므로 이로부터 무게 변화를 측정한다.

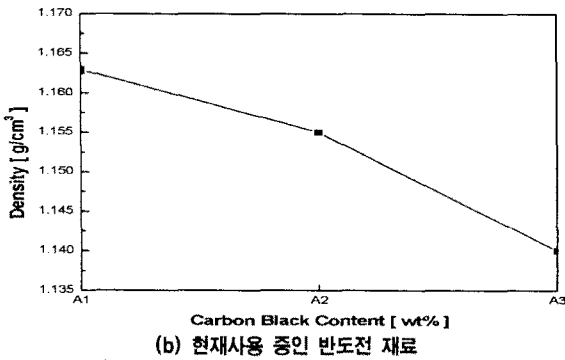
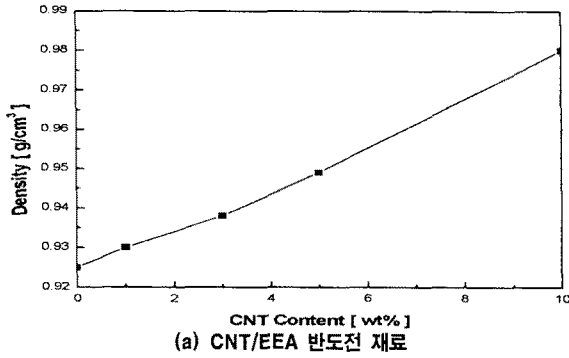
3. 결과 및 고찰

밀도 (density)는 고분자의 기본 물성으로 거의 대부분의 물성에 광범위하게 영향을 미치므로 매우 중요하다고 할 수 있다. 그림 1은 각 시편의 밀도를 나타내고 있다.

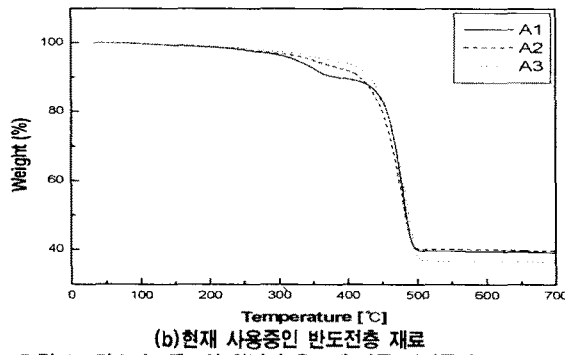
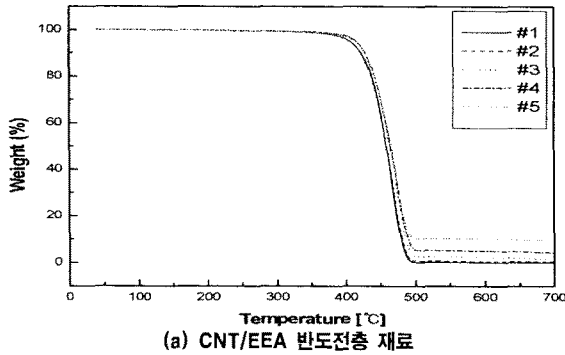
그림 1 (a) CNT/EEA 반도체 재료는 CNT 함량이 0[wt%]에서 10[wt%]로 증가할수록 시료들의 밀도는 0.925[g/cm³]~0.98[g/cm³]의 범위에서 증가하고 있다. 반면 그림 1(b) 현재 사용 중인 반도체 재료의 밀도는 1.14[g/cm³]~1.163[g/cm³]의 범위에서 나타나고 있다. 이로써 CNT/EEA 반도체 재료의 밀도가 현재 사용중인 반도체 재료의 밀도보다 낮음을 알 수 있다. 서론에서 언급 하였듯이 일반적으로 밀도는 고분자의 분자 중 단쇄 분지 (SCB)의 수에 따라 결정될 수 있는데, 단쇄 분지가 많으면 결정화도가 낮아져 밀도가 낮아진다. 그 예로 저밀도 폴리에틸렌(Low-density polyethylene, LDPE)의 경우, 단쇄분지가 많이 포진되어 있어서 결정화 구조를 완성하기가 어려우므로 밀도가 감소하는 것이다. 이러한 수치들은 대체적으로 투명성을 띄고 있는 게 특징이다. 이러한 이유로 고밀도 폴리에틸렌(High-density polyethylene, HDPE)이 내마모성과 인장강도가 저밀도 폴리에틸렌보다 높으며 강성과 경도 또한 우수하다.

그림 2는 0[°C]에서 700[°C]까지의 온도 범위에서 CNT/EEA 반도체 재료와 현재 사용중인 반도체 재료의 탄소나노튜브와 카본블랙의 함량에 따른 열분해 개시온도 (IDT, °C), 최대 중량 감소시의 온도 (Tmax, °C), 열중량 손실 (Weight loss, %), 그리고 잔류중량 손실 (Weight loss, %)을 나타내고 있다. 그림 2 (a)와 표 2에서 알 수 있듯이 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 열분해 개시온도가 390.5[°C]~402.6[°C]의 범위에서 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 최대 중량 감소시의 온도가 465.3[°C]~471.8[°C]의 범위에서 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 탄소나노튜브의 증가에 따른 베이스 수치 내의 가교도가 향상되었기 때문으로 사료된다. 그리고 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 중량 손실율은 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 중량 손실의 감소가 끝나는 지점이 베이스 수치 내에 첨가된 탄소나노튜브 함량과 같은 곳임을 알 수 있다. 그리고 그림 2 (b)에서 현재 사용중인 반도체 재료의 열분해 개시 온도의 경우 CNT/EEA 반도체 재료 보다 대체적으로 낮은 285.6

[$^{\circ}\text{C}$]~340.3[$^{\circ}\text{C}$]범위에서 나타났다. EVA의 열분해 개시 온도 (IDT)가 285.6[$^{\circ}\text{C}$]로 가장 먼저 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 VA 단량체가 열에 취약하기 때문이다[3, 4].



<그림 1> 탄소나노튜브의 함량에 따른 시편들의 밀도



<그림 2> 탄소나노튜브의 함량과 온도에 따른 시편들의 TGA 특성

<표 2> 탄소나노튜브의 함량에 따른 시편들의 열적특성

시료명	열분해 개시 온도 (IDT)[$^{\circ}\text{C}$]	최대중량감소시의 온도 (Tmax)[$^{\circ}\text{C}$]
#1	390.5	464.5
#2	392.7	465.3
#3	394.3	466.2
#4	401.7	471.3
#5	402.2	471.8
A1	285.6	465.8
A2	320.8	466.7
A3	340.3	467.6

그림 2(b)의 현재 사용중인 반도전층 재료인 EVA의 경우, 두개의 곡선이 보여 지고 있다. 즉, 285.6[$^{\circ}\text{C}$] 부근에서 제 1차 중량감소가 나타나고, 이어서 400[$^{\circ}\text{C}$] 부근에서 제 2차 중량감소가 나타나고 있다. 이러한 현상은 공중합체로 이루어진 EVA의 VA가 열에 취약하여 가장 먼저 중량감소가 일어나고 이어서 에틸렌 단량체의 중량감소가 일어난다.

4. 결 론

기계적 특성인 밀도측정 에서는 CNT함량이 0[wt%]에서 10[wt%]로 증가할수록 시료들의 밀도는 0.925[g/cm³]~0.98[g/cm³]의 범위에서 증가하였다. 반면 현재 사용 중인 반도전층 재료의 밀도는 1.14[g/cm³]~1.163[g/cm³]의 범위로 높았다. 이로써 CNT/EEA 반도전층 재료의 밀도가 현재 사용중인 반도전층 재료의 밀도보다 낮음을 알 수 있다. 따라서 소량의 카본나노튜브를 혼합하기 때문에 생산되는 전력케이블의 중량이 감소하여 환경오염을 줄일 수 있는 환경친화적 반도전층 재료를 제조할 수 있을 것이다.

열적 특성인 TGA측정 에서는 대체적으로 CNT/EEA 반도전 재료 시편들 중에서 열에 안정적인 특성을 보였으며 탄소나노튜브가 5[wt%] 첨가된 시편의 경우 10[wt%]첨가된 시편과 열분해 개시온도가 0.5[$^{\circ}\text{C}$], 최대 중량 감소시의 온도가 0.5[$^{\circ}\text{C}$] 상승했을 뿐 큰 차이가 없었다. 따라서 탄소나노튜브의 적정 함량은 5[wt%]로 사료된다.

감사의 글

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

[참 고 문 헌]

- [1] 김현철, "탄소나노튜브를 첨가한 나노 복합재료의 기계적/물리적 특성 변화 연구" pp. 1-2, 2002
- [2] 김성철 외, 고분자공학I, 최중당, 1994, pp. 2-337.
- [3] A. Marcilla, F. J. Sempere, J. A. Reyes-Labarta, "Differential scanning calorimetry of mixtures of EVA and PE. Kinetic modeling", Polymer, Vol. 45, No. 14, pp. 4977-4985, 2004.
- [4] 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, pp. 5343-5350, June 2001.