

내충격성 및 전기적 특성 향상을 위한 반도전성 난연컴파운드의 나노융복합 소재기술에 대한 연구

한재규¹, 전근배^{2*}, 박동하³

¹(주)디와이엠솔루션 선임연구원, ²(주)디와이엠솔루션 연구소장, ³(주)디와이엠솔루션 대표이사

A study on Nano-convergence material technology of semiconductive flame retardant compound to improve impact resistance and electrical properties

Jae-Gyu Han¹, Geun-Bae Jeon^{2*}, Dong-Ha Park³

¹Researcher, DYM SOLUTION Co., Ltd., ²R&D center Director, DYM SOLUTION Co., Ltd.,

³CEO, DYM SOLUTION Co., Ltd.,

요약 본 연구에서는 초고압(Extra High Voltage) 케이블의 방식층(Oversheath)에 사용되는 반도전성 난연컴파운드의 보다 우수한 내충격성 및 전기적 특성을 만족할 수 있는 나노융복합 소재기술에 대해 연구하였다. 반도전성 난연컴파운드에 사용되는 도전성 카본블랙 일부를 CNT(carbon nano tube)로 대체하였으며, 이때 물성변화를 분석하였다. 전기적 특성이 현격하게 뛰어난 탄소나노튜브의 적용을 통해 소량의 전도성필러 처방으로도 보다 우수한 전기적 특성을 부여할 수 있게 된다. 또한, 컴파운드 기준 전체 필러량이 감량됨에 따라서 가공성이 향상되며, 특히 유연성 및 내충격성이 향상되기 때문에 케이블의 내구성 향상에 기여할 것으로 기대된다.

주제어 : 나노기술, 반도전성, 난연, 방식층, 초고압 케이블

Abstract In this study, a nano-convergence material technology that can satisfy the superior impact resistance and electrical properties of the semiconducting flame retardant compound used in the Oversheath layer of Extra-high voltage cables was studied. When some of the carbon black used in the semiconducting flame-retardant compound was replaced with CNT (carbon nano tube), the change in physical properties was analyzed. Through the application of carbon nanotubes with remarkably excellent electrical properties, even a small amount of conductive filler formulations can provide superior electrical properties. In addition, as the total filler amount is reduced based on the compound, the workability is improved, and in particular, flexibility and impact resistance are improved, which is expected to contribute to the improvement of the durability of the cable.

Key Words : Nano-technology, Semiconductive, Flame retardant, Oversheath, Extra High Voltage

*Corresponding Author : Geun-Bae Jeon(gbjeon@dymcom.com)

Received November 16, 2020

Revised December 22, 2020

Accepted January 20, 2021

Published January 28, 2021

1. 서론

초고압 전력케이블의 경우 케이블의 도체(conductor)로부터 순차적으로 내부 반도전층(conductor shield), 절연층(insulation), 외부 반도전층(insulation shield), 금속차폐층(metallic sheath) 및 방식층(oversheath)로 설계된다. 초고압 전력케이블에서 방식층은 외부 환경에 의한 금속차폐층을 보호하는 기능을 수행한다.

그러나, 케이블이 지중에 포설되는 과정에서 여러 외력에 의해 최외곽을 구성하는 방식층이 손상될 수 있으며 손상정도가 심한 경우 크랙이나 구멍 등이 발생될 수 있다. 포설 이후 금속 편조층에 전압을 인가하고 방식층에서 전기신호를 검출하는 형태로 방식층에 크랙이나 구멍 등의 손상발생 유무를 진단한다. 이러한 과정을 위해서 방식층에는 우수한 전기전도성이 요구된다.

하지만 난연특성을 부여하기 위해서 다량 처방되는 친환경의 금속산화물계 난연제로 인하여 도전성 카본블랙이 네트워크(network)를 형성함에 있어서 제한적이며, 이 때문에 도전성 카본블랙을 과량 처방하게 된다[1]. 난연제와 도전성 필러가 다량 처방됨에 따라서 소재의 중량이 증가하여 유연성 및 내충격성 등의 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생한다. 이는 케이블 제조 이후 권취 및 포설 단계에서 작업성을 저해하게 된다. 뿐만 아니라 카본블랙으로는 전기적 특성 확보에 한계가 있다.

또한, 초고압 케이블의 방식층에 다량의 카본블랙이 포함됨으로써 가공성과 내충격성이 취약한 문제점을 갖는다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 도전성 나노소재인 CNT(carbon nano tube)를 기존 도전성 카본블랙과 함께 적용함으로써 소량의 도전성 필러의 적용으로도 우수한 전기적 특성을 확보하며, 내충격성을 만족할 수 있는 소재기술에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 시험편 제작

반도전성 난연컴파운드의 구조는 아래의 Table 1과 같다. 베이스 폴리머로서 MDPE(medium density polyethylene)과 POE(polyolefin elastomer)를 사용하여 Matrix를 구성하였다. 난연성을 부여하기 위해서 금속산화물계열의 난연제를 처방하였는데, 우수한 분산 특성을 통한 기계적 물성확보를 위하여 그 입자의 크기가 $1.4\mu\text{m}$ 의 미립자 형태의 수산화마그네슘(MDH)를 사

용하였다[2, 3] 전기전도성을 부여하기 위하여 일반적으로 사용되는 Furnace black grade의 Carbon black 이외에도 순도(purity)가 97% 이상인 고순도의 CNT를 Carbon Black과 혼성으로 조합하여 사용하였다[4]. 그 밖의 산화방지제 및 활제 등의 기타 첨가제를 함께 사용하였다.

베이스 폴리머로 사용되는 MDPE와 POE는 압출성 및 기계적 물성 이외에도 두 베이스 폴리머 사이의 상용성을 고려하여 용융온도(melt temperature_ T_m)와 흐름성(melting index_MI)이 유사한 소재를 선정하였다.

Table 1. Composition of specimens

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	[Unit : phr]
Base polymer (MDPE+POE)	100	100	100	100	100	100	
Flame retardant	80	80	80	80	80	80	
Carbon black		25	35	20	10	10	
CNT				5	5	2	
Etc (A/O, Lubricant)	2	2	2	2	2	2	

위에서 설명한 베이스 폴리머와 난연제, 도전성 필러(C/B + CNT), 기타 첨가제를 Fig. 1과 같은 Pilot scale의 공정에서 컴파운딩했다. 가압식 니더믹서(5 l)를 사용하여 170°C에서 20분간 가공 후 단축 압출기(50Ø)를 사용하여 strand-cutting 방식으로 pellet 형태의 반도전성 난연컴파운드 샘플을 제작하였다.

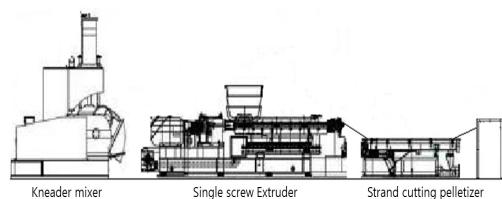


Fig. 1. Kneader compounding process schematic

펠렛의 형태로 제조된 sample은 60°C로 예열된 가열 오븐에서 24 hrs 건조하였으며, Hot-press를 사용하여 가로세로가 200mm이며 그 두께가 각각 1.0mm와 3.0mm인 평판형태의 Press sheet를 180°C에서 200kgf의 압력조건에서 성형하였다.

2.2 평가방법

2.2.1 체적저항(Volume Resistivity)

체적저항 특성은 ASTM D 991 규격에 따라서 평가하였다. 체적저항 시험편은 1.0 mm 두께의 Press sheet에서 폭 30.0 mm, 길이 115.0 mm로 제작하였다. 전극 간 거리가 50.0 mm인 지그(jig)를 사용하여 평가하였다. 시험 환경은 상온(23°C)과 고온(90°C)에서 각각 평가하였으며, 고온(90°C)으로 예열된 오븐에 시료를 넣고 60분간 방치 후 평가하였다.

2.2.2 기계적 물성(Mechanical properties)

충격강도(Izod impact test)는 노치(Notch)가 있는 시편을 표준조건에서 파괴시키는데 필요한 에너지를 나타낸다. 충격강도 시험은 에너지 보존 법칙에 따라서 초기 위치에너지가 진자운동에 의해 운동에너지로 전환된 후 시험편의 파단에 소모되는 에너지 이외에 다시 위치에너지로 전환되며, 이를 통해 내충격성이 평가된다.

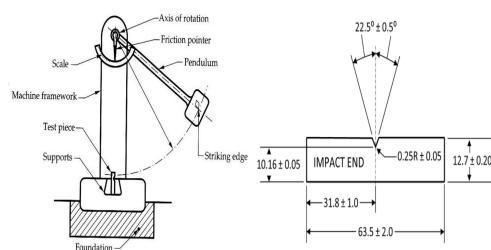


Fig. 2. Izod impact tester schematic

인장강도(tensile strength)와 신장율(elongation)은 UTM(Universal Testing Machine)을 사용하여 평가하였다. JIS K6251-3에 의해 폭(D) 5.0 mm의 아령형 시험편을 제작하여 200 mm/min의 속도로 평가하였다.

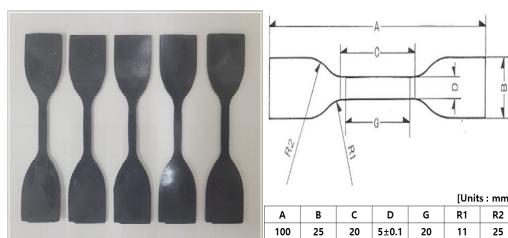


Fig. 3. Dumbbell specimen for Tensile strength test

2.2.3 산소지수(LOI_limited oxygen index)

상온에서 반도전 난연컴파운드 수지 조성물을 ASTM D 2863에 의해 산소지수 특성을 평가하였다. 시험시편

의 연소 시 필요한 최소 산소요구량을 측정한다. 산소와 질소 가스로 연소가 이뤄지는 Glass column 내부를 치환하는데 이때 각각의 가스 유량을 조절하여 산소 농도를 제어한다. 산소농도에 따른 가연성을 평가를 통해서 반도전성 난연컴파운드의 난연 성능(Flame retardant properties)을 판단할 수 있다.

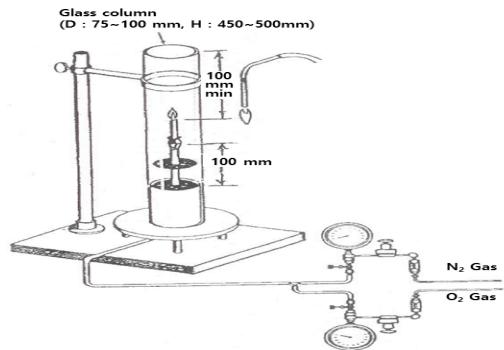


Fig. 4. LOI tester schematic

2.2.4 무니점도(Mooney viscosity)

무니점도는 ASTM D 1646 규격에 따라서 평가하였다. 160 °C에서 1분간 예열 후 로터(rotor) 시동 후 4분 후의 값을 측정하였으며 그 값을 ML 1+4로 표기하였다. 여기서 ML 1+4의 의미는 M은 Mooney 점도이고, L은 Rotor 크기(Rotor 크기: L형-Ø38.10×5.5 mm, S형-Ø30.48×5.5 mm)이고, “1”은 1분간 예열시간이며, “4”는 Rotor가 4분 동안 2rpm 속도로 회전한 시간이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 체적저항 결과

일반적으로 전력케이블에서 반도전층의 전기 전도도

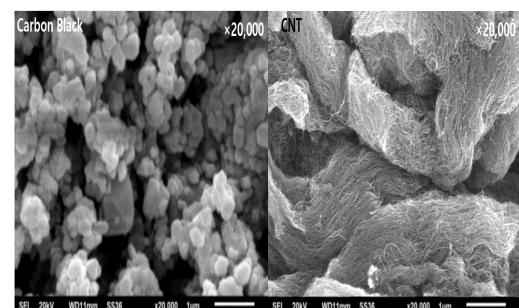


Fig. 5. SEM image of Carbon Black & CNT

는 체적저항 값으로 대신할 수 있다. 일반적인 전력케이블용 반도전성 컴파운드의 경우 $10^0 \sim 10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ 수준의 체적저항 값을 갖는다. 고온 환경에서는 반도전층의 열팽창 현상에 의해 카본블랙의 입자 사이 거리가 멀어짐에 따라서 상온대비 체적저항이 높아지게 된다.

선형 구조의 도전성 필러인 카본나노튜브는 컴파운드 내에서 보강재로써 역할을 수행함에 따라서 열팽창을 억제한다.[5] 또한, 카본블랙 대비 우수한 전기전도성을 갖기 때문에 카본블랙 단일구조인 T-3 대비 66% 감량된 도전성필러를 처방구조에서도 상온대비 고온체적저항 편차를 저감시키며, 보다 우수한 전기적 특성을 확인하였다.[6]

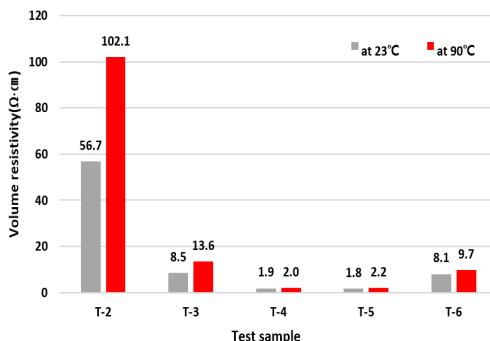


Fig. 6. The results of Volume resistivity

3.2 기계적 물성(Mechanical properties)

Base polymer 대비 고강성 특성을 갖는 도전성 필러는 경도 및 신장율을 저해하는 것으로 확인된다. 경도 및 신장율은 소재의 유연성과 관련되며, 케이블 제조 이후 케이블이 드럼에 권취되기 위해서는 유연성이 요구된다. 특히, 선형구조의 고강성 특성을 띠는 탄소나노튜브의 처방은 내충격성을 크게 향상시킴을 확인하였다.[7-9]

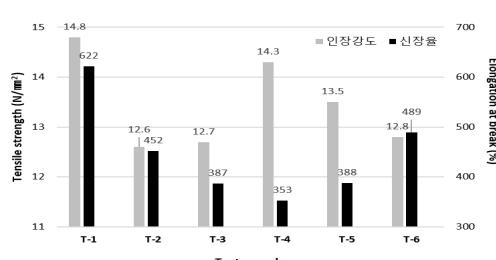


Fig. 7. The results of Tensile test

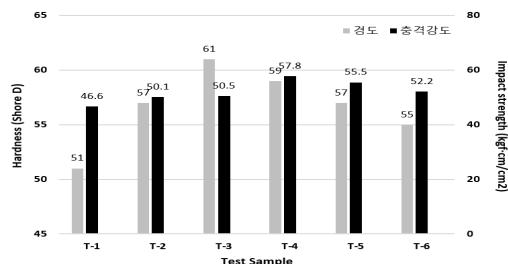


Fig. 8. The results of Impact strength and Hardness

3.4 산소지수(LOI_limited oxygen index) 결과

인계 또는 할로겐계열의 난연제의 경우 소량으로도 컴파운드에 우수한 난연특성을 부여할 수 있다. 그러나, 연소시 독성물질을 배출하기 때문에 본 연구에서는 무기계열의 금속산화물 난연제를 사용하였다.[10-12]

난연평가시 연소되는 열에 의해서 시험편이 쉽게 변형될수록 난연성능이 취약한 경향이 있다. 탄소나노튜브가 처방되지 않은 다른 샘플 대비 달랑 처방된 T-4, T-5 샘플의 경우 연소되는 과정에서 시험편의 뒤틀림이나 변형되는 폭이 확연하게 적었으며, 산소지수 결과 또한 우수하게 평가된다.

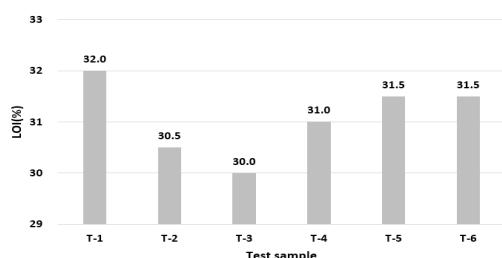


Fig. 9. The results of LOI test

3.4 무니점도(Mooney viscosity) 결과

반도전성 난연컴파운드는 전력케이블의 압출가공 공정에 사용되며 유연물성은 가공성에 직접적으로 영향을 미친다. 따라서 도전성필러(C/B + CNT)의 처방량이 많은 구조에서는 점도가 상당히 높았으며, 특히 전체 도전성필러는 T-2 샘플과 동일량이 처방된 T-4 샘플에서는 선형구조 및 고강성 성질의 탄소나노튜브 때문에 흐름성에 확연하게 취약한 유연물을 확인하였다.[13-15]

또한, 소량의 탄소나노튜브를 카본블랙과 혼성으로 조합하여 처방함에 따라서 컴파운드내에 도전성필러 처방 비율이 최대 65wt% 감량할 수 있었다. 이로 인해, 카본

블랙을 단독으로 사용한 T-2 구조 대비 우수한 유연물성을 확인하였으며, 가공성 측면에서 유리하게 작용한다.

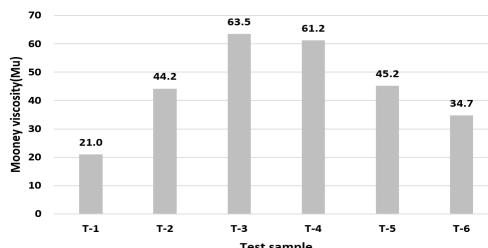


Fig. 10. The results of viscosity

4. 결론

본 연구에서는 기존 전력케이블용 피복 컴파운드 소재기술과 나노소재기술을 융합함으로써 여러 가지 취약했던 물성들을 효과적으로 개선할 수 있었다. 도전성 필러인 카본블랙과 전기전도성이 수십배 이상 우수한 탄소나노튜브(CNT)를 혼성으로 조합하여 현격하게 적은 도전성필러의 처방으로도 우수한 전기적 특성을 확보할 수 있음을 확인하였다. 또한, 효과적인 전도성 필러의 감량은 내충격성과 유연성을 향상시킴으로써 초고압 케이블의 최외곽에 위치한 방식층이 외력에 의한 파괴 및 손상을 방지할 수 있다.

소량의 도전성 필러 처방으로 인해 컴파운드가 상대적으로 저비중 특성을 띠며, 이는 케이블의 경량화에 일조할 수 있다. 또한, 필러의 효율적인 감량은 다량의 필러가 처방된 구조 대비 가공성 측면에서도 유리하게 작용하게 된다.

마지막으로, 카본블랙을 도전성 필러로써 사용하는 일반적인 반도전성 컴파운드의 경우 고온환경에서 열팽창에 의해 체적저항 특성이 상승하는 경향이 있다. 하지만 본 연구를 통해 나노소재기술로써 탄소나노튜브를 적용한 나노용복합 반도전성 난연컴파운드의 경우 고온에서 전기적 특성이 취약해지는 문제가 해소됨을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] Min-Ho Lee. (2015). Flame Retardancy and Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Aluminum Trihydroxide Composites. *Polymer(Korea)*, 39(3), 433-440.
- [2] Chen, H. et al. (2016). Effect of particle size on the flame retardancy of poly(butylene succinate)/Mg(OH)₂ composites. *Fire and Materials*. Wiley, 40(8), 1090-1096. DOI : <https://doi.org/10.1002/fam.2355>
- [3] M.A. Cardenas. (2008). Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites - Effect of particle size and surface treatment of ATH filler. *Polymer Degradation and Stability*, 93(11), 2032 - 2037. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.015>
- [4] J. Santos. (2015). Using the carbon nanotube (CNT)/CNT interaction to obtain hybrid conductive nanostructures. *AIP Conference Proceedings*, 1664(1), 070021(0) - 070021(5) DOI : <https://doi.org/10.1063/1.4918456>
- [5] Hee-Jeong Won. (2014). A Study on the Effect of Fiber Orientation on Impact Strength and Thermal Expansion Behavior of Carbon Fiber Reinforced PA6/PPO Composites. *Composites Research*, 27(2), 52 - 58 DOI : <https://doi.org/10.7234/composres.2014.27.2.052>
- [6] Kyoung-Jae Kim, (2016). The Effect of CNTs Diameters on Electrical Resistivity, Thermal Conductivity and Tensile Strength of CNT-polyamide Composites. *Journal of the Korean Society of Mechanical Technology*, 18(2), 250-255. DOI : [10.17958/ksmt.18.2.201604.250](https://doi.org/10.17958/ksmt.18.2.201604.250)
- [7] Abbasi, S. H. et al. (2011). Effect of aspect ratio, surface modification and compatibilizer on the mechanical and thermal properties of ldpe-mwcnt nanocomposites. *e-Polymers*. Walter de Gruyter GmbH, 11(1). DOI : [10.1515/epoly.2011.11.1.722](https://doi.org/10.1515/epoly.2011.11.1.722)
- [8] Choi, Y. J. et al. (2017). Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforced with Carbon Nanotube and Oxyfluorinated Powdered-carbon Fiber. *Polymer Korea. The Polymer Society of Korea*, 41(5), 835-843. DOI : [10.7317/pk.2017.41.5.835](https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.5.835)
- [9] Teng Gao, Jae-Ung Cho. (2014). A Study on Impact Property of Sandwich Composite of Carbon-Fiber-Reinforced Plastic. *Journal of the Korean Society of Mechanical Technology*, 16(2), 1339-1344. DOI : [10.17958/ksmt.16.2.201404.1339](https://doi.org/10.17958/ksmt.16.2.201404.1339)
- [10] Tang, H. et al. (2017). Environment-friendly, flame retardant thermoplastic elastomer-magnesium hydroxide composites. *Functional Materials Letters*. World Scientific Pub Co Pte Lt, 10(04), 1750042. DOI : [10.1142/s1793604717500424](https://doi.org/10.1142/s1793604717500424)
- [11] Byoung-Jun Lee. (2016). Mechanical Properties and Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foam Using New Phosphorus Flame Retardant. *KSIEC*, 27(6), 577-582 DOI : [10.14478/ace.2016.1079](https://doi.org/10.14478/ace.2016.1079)
- [12] Seong-Su Choi. (2002). A Study on the Flame Retardant Properties of EPDM Rubber Mixed with

Phosphorus and Halogen Compound. *Elastomer*, 37(4), 224-233
UCI : G704-000728.2002.37.4.001

- [13] Du, D. et al. (2009). Biomonitoring of Organophosphorus Agent Exposure by Reactivation of Cholinesterase Enzyme Based on Carbon Nanotube-Enhanced Flow-Injection Amperometric Detection. *Analytical Chemistry. American Chemical Society (ACS)*, 81(22), 9314-9320.
DOI : 10.1021/ac901673a
- [14] Kyung-Min Shin. (2018). Study on the Melt Flow and Physical Properties of Nylon 66/Carbon Filler Composite with Processing Aid. *Polymer(Korea)*, 42(3). 478-484
DOI : 10.7317/pk.2018.42.3.478
- [15] Zare Yasser. (2019). The complex viscosity of polymer carbon nanotubes nanocomposites as a function of networks properties. *Carbon Letters*, 29(5). 535-545
DOI : 10.1007/s42823-019-00050-y

한재규(Jae-Gyu Han)

[정회원]



- 2014년 2월 : 순천향대학교 나노화학 공학과(공학사)
- 2016년 2월 : 순천향대학교 나노화학 공학과(공학석사)
- 2016년 8월 ~ 현재 : 디와이엠솔루션 선임연구원
- 관심분야 : 전력케이블, 컴파운딩

· E-Mail : jghan@dymcom.com

전근배(Geun-Bae Jeon)

[정회원]



- 1996년 2월 : 전남대학교 공업화학과 (공학사)
- 1999년 8월 ~ 현재 : 디와이엠솔루션 연구소장
- 관심분야 : 전력케이블 피복 컴파운드
- E-Mail : gbjeon@dymcom.com

박동하(Dong-Ha Park)

[정회원]



- 2012년 1월 ~ 12월 : 전기전자재료학회 부회장
- 2012년 4월 ~ 현재 : 충남북부상공회 의소 수석 부회장
- 2012년 9월 ~ 현재 : 천안 제2산업단지 관리공단 이사장
- 1994년 10월 ~ 현재 : 디와이엠솔루션 대표이사

· 관심분야 : 4차산업, 스마트팩토리

· E-Mail : dhpark2055@dymcom.com