

Vinyl acetate 함량에 따른 LDPE/EVA 블렌드의 방사선 조사효과

이 청 · 김기엽 · 정상호* · 김규백* · 류부형*

한국원자력연구소 · *동국대학교 안전공학과

1. 서 론

호모폴리머(homopolymer)의 단독적인 사용에는 물성이 제한되며 이에 따른 사용한계가 있기 때문에, 혼성중합체(copolymer), 블렌딩 등의 기법이 도입되었다. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), poly(ethylene-co-butyl acrylate), poly(ethylene-co-ethyl acrylate) (EEA) 등과 같은 혼성중합체는 산업분야에서 다양하게 사용되고 있다. 이 중 블렌딩은 고분자의 특성을 개선시킬 수 있는 잘 알려진 방법으로, 새로운 재료를 생산하기 위해 실용적이며 재료의 특성 중 결함을 가지는 특성을 보완할 수 있다. 많은 종류의 에틸렌 혼성중합체 중에서, EVA는 초산비닐(vinyl acetate)의 함량에 따라 다양하게 물성을 변화시킬 수 있는 장점을 지니고 있어 케이블 절연체 뿐만 아니라 코팅, 점착재료 등으로 사용되고 있으며, 전기적 절연을 목적으로 다양한 종류의 고분자 블렌딩에 관한 연구가 많이 진행되고 있는 실정이다¹⁾.

전기적 절연성능이 우수한 고분자로 알려진 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)은 우수한 절연내력을 가지며, 기계적으로도 유연성(flexibility)을 가지지만, 낮은 융점으로 인해 절연재로 사용할 때 주로 가교시켜 사용한다. LDPE는 절연재료의 기본 재료로 많이 활용되고 있지만 가교폴리에틸렌의 경우 재료의 탄성률이 너무 증가하여 유연성이 좋지 않은 경우가 있다. Zhang 등의 연구에 의하면, 가교폴리에틸렌의 유연성 향상을 위하여 PE와 EVA를 블렌딩하여 기계적 특성을 향상시켰지만 EVA 첨가에 의한 경도 및 연화점 등의 특성은 저하하였다²⁾. 기존의 많은 연구에서는 LDPE/EVA 블렌드의 적절한 제조 목적으로 γ -선 및 전자선 등을 이용한 가교방법으로 저선량 조사(照射)에 주안을 두고 있으며, 이러한 블렌드 화합물의 방사선 열화에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 초산비닐 함량에 따른 EVA와 LDPE를 일정한 비율로 블렌드하여, 방사선 조사에 따른 가교율, 전기적 특성, 기계적 특성 등을 측정, 평가하여 LDPE/EVA 블렌드의 방사선 열화에 대한 기초 데이터를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제작 및 방사선 조사

LDPE와 EVA수지는 한화(주) 제품을 사용하였으며, 각 수지의 특성을 표 1에 나타내었다. LDPE와 초산비닐 함량이 다른 EVA를 50:50으로 배합한 후, 130℃의 Brabender에서 15분간 블렌딩하였다. 혼합된 수지를 130℃의 실험용 프레스기로 10 MPa의 압력을 가하여 150×150×1 mm 크기의 시편을 제조하였다. 제조된 시트형태의 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 ⁶⁰Co γ-ray 선원을 이용하여 실온, 대기 중에서 5 kGy/hr의 선량율로 각각 200, 400, 600, 800, 1000 kGy의 선량으로 조사하였다.

Table 1. General properties of LDPE and EVA resins

Polymer	Grade	VA content [wt%]	M.I. [g/10min]	Density [g/cm ³]	Melting point [°C]
LDPE	820	-	0.25	0.920	110
	2020	3.5	0.4	0.926	104
EVA	2040	9.5	0.8	0.930	98
	1315	15	1.8	0.938	88
	1316	19	1.8	0.940	85
	1319	26	3	0.949	74

Table 2. Formulation of LDPE/EVA blend

Sample	LDPE	LDPE-EVA_1	LDPE-EVA_2	LDPE-EVA_3	LDPE-EVA_4	LDPE-EVA_5
LDPE:EVA [phr]	100:0	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50
VA content in EVA [wt%]	-	3.5	9.5	15	19	26

2.2 실험방법

2.2.1 겔화율 측정

방사선 조사에 따른 LDPE/EVA 시료의 구조적 변화를 유추하기 위하여 겔화율을 측정하였다. 겔화율은 시료를 약 20 mg씩 4개로 나누어 200 메쉬의 철망으로 감싼 후, 각각의 무게를 측정, 자일렌 추출법을 이용하여 측정하였다³⁾. 자일렌에 시료를 넣고 150℃에서 20시간동안 환류 교반하여 미가교 성분을 추출하였다. 추출 후, 시료를 진공 오븐에서 80℃의 온도로 5시간 동안 건조시켜 용매와 수분을 제거한 후, 추출 전 시료의 질량과 비교하여 겔화율을 측정하였다.

2.2.2 체적저항율 측정

초산비닐 함량에 따른 LDPE/EVA 블렌드의 체적저항율은 실온에서 Electrometer & High Resistance Meter(Keithley, 6517A)와 Test Fixture(Keithley, 8009)를 사용하여 1 kV의 전압을 인가하면서 측정하였다.

2.2.3 기계적 특성 측정

방사선 조사에 따른 LDPE/EVA 블렌드의 파단시 연신율 측정은 인장시험기(Zwick Roell Model. Z010)를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D 882 규정에 의거하여 dumb-bell 형태의 시편 양끝을 지그에 3×10^5 MPa의 압력으로 고정시킨 후 시편이 파단할 때까지 인장시켜 시편의 초기길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다. 인장시험시 load cell은 500 kg으로 하였으며, crosshead speed는 50 mm/min으로 하여 시료의 파단시까지 인장시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 겔화율

초산비닐 함량이 다른 LDPE/EVA 블렌드의 방사선 조사선량에 대한 겔화율의 변화를 그림 1에 나타내었다. 방사선을 조사하지 않은 경우는 초산비닐 함량에 상관없이 모두 Xylene에 용해되어 겔화율이 5% 미만이었으나, 방사선을 조사한 경우는 가교반응으로 인한 재료 내 망상구조에 기인하여 높은 겔화율을 보였다. 모든 재료에서 200 kGy의 조사선량에서 겔화율이 급격히 증가한 후 600 kGy까지 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 600 kGy 이상의 조사선량에서는 겔화율이 약간 감소하고 있으며, 이것은 고선량 영역에서의 주쇄절단 및 방사선 가교반응이 경쟁적으로 발생하기 때문인 것으로 사료된다. 초산비닐 함량별 조사선량에 따른 겔화율은 순수한 LDPE의 경우보다 LDPE/EVA 블렌드 시료에서 겔화율이 크게 나타났으며, 이는 EVA와 블렌드한 경우 고분자의 아몰퍼스 영역이 순수한 LDPE의 경우보다 증가하였기 때문인 것으로 해석된다⁴⁾. 기존의 연구에서 폴리에틸렌의 방사선 가교반응은 주로 아몰퍼스 영역에서 발생하는 것이 밝혀진 바 있으며⁵⁾, 본 연구의 LDPE/EVA 블렌드의 조사선량 증가에 따른 겔화율의 증가는 이러한 이론으로 해석될 수 있다.

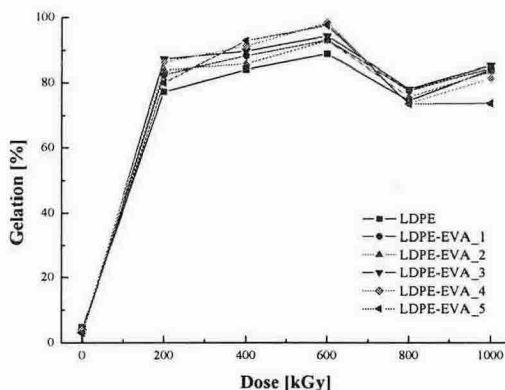


Figure 1. Percentage gelation of LDPE/EVA blends as a function of irradiation dose

3.2 체적저항율

그림 2에 초산비닐 함량별 LDPE/EVA 블렌드의 방사선 조사선량에 따른 체적저항율의 변화를 나타내었다. 모든 시료에서 방사선 조사선량의 증가에 따라 체적저항율은 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 약 400 kGy까지의 선량에 대해서는 체적저항율의 감소가 급격하게 나타났다. 방사선을 조사 하지 않은 경우, 초산비닐 함량이 3.5wt% 함유된 LDPE-EVA_1을 제외하고는 초산비닐의 증가에 따라 체적저항율이 낮은 수치를 보이고 있다. 무극성 LDPE에 비하여 초산비닐($\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$)이 상대적으로 도전율이 높기 때문에, 초산비닐 함량의 증가에 따라 체적저항율은 감소한 것으로 보인다. 초산비닐 함량이 적은 경우와 순수한 LDPE의 경우는 방사선 조사에 따라 생성된 도전성 이온 및 전하의 증가로 인하여 체적저항율의 감소가 급격하게 발생하고 있으나, 초산비닐 함량이 많은 경우, 방사선 조사에 대한 체적저항율의 감소 정도는 경미하게 나타나고 있다.

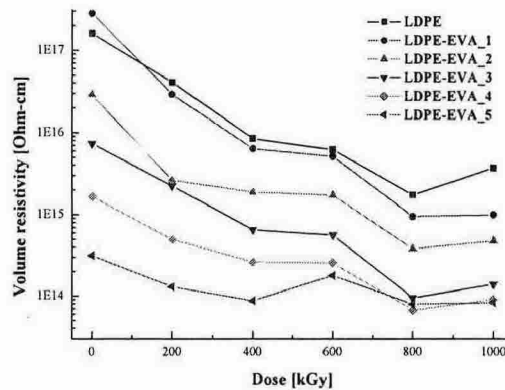
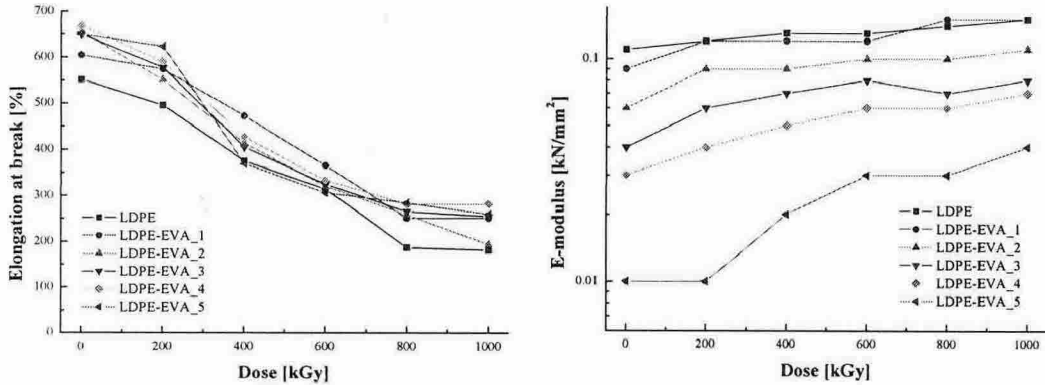


Figure 2. Volume resistivity of LDPE/EVA blends as a function of irradiation dose

3.3 기계적 특성

초산비닐 함량이 다른 LDPE/EVA 블렌드의 방사선 조사선량에 대한 파단시 연신율 및 탄성율의 변화를 그림 3에 나타내었다. 일반적으로 물리적 성질과 겔화율은 상관관계를 가지고 있기 때문에 겔화율과 비례적인 성질을 나타낼 것으로 판단된다. 방사선 조사에 따른 파단시 연신율은 겔화율이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 방사선 가교에 의하여 3차원적인 망상구조 형성으로 분자 내부 chain의 이동도를 감소시키기 때문이다⁴⁾. 초산비닐의 함량이 증가할수록 LDPE/EVA 블렌드의 연신율은 높게 나타났으며, 순수한 LDPE의 경우보다도 높게 나타났다. 그림 3 (b)에 초산비닐 함량별 LDPE/EVA 블렌드의 조사선량에 따른 탄성율을 나타내었다. 초산비닐의 함량 증가에 따라 탄성율이 확실히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 겔화율이 증가할수록 탄성율이 높아지는 경향을 나타내고 있으나, LDPE-EVA_5를 제외하고는 그 변화의 폭이 그리 크게 나타나지 않았다. 이것은 EVA의 특성에 기인한 것으로 LDPE와 EVA의

탄성율은 가교에 의해서 탄성율이 증가하는 것을 무시할 수 있을 정도로 차이가 나기 때문이다⁶⁾.



(a) Elongation at break

(b) E-modulus

Figure 3. Mechanical properties of LDPE/EVA blends as a function of irradiation dose

4. 결론

본 연구에서는 LDPE와 다양한 초산비닐을 함량을 가지는 EVA 수지를 블렌딩하고 방사선 열화를 시킨 후, 방사선 조사선량에 따른 이들 화합물의 겔화율, 전기적 특성, 기계적 특성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 방사선 조사에 따른 LDPE/EVA 블렌드의 겔화율은 방사선 가교로 인하여 200 kGy의 조사선량에서 급격히 증가하였으며, 초산비닐의 함량이 많을수록 더 많은 아몰퍼스 영역을 지녀 겔화율이 상대적으로 높게 나타났다.
- (2) 초산비닐의 도전성에 기인하여 초산비닐 함량이 많은 LDPE/EVA 블렌드에서 더욱 낮은 체적저항율을 나타내었으며, 방사선 조사에 따른 LDPE에서 생성된 도전성 전하로 인하여 조사선량 증가에 대해 체적저항율은 감소하였다.
- (3) 기계적 특성으로 파단시 연신율은 겔화율의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났으며, 초산비닐의 함량 증가에 대해 낮은 탄성율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업 지원을 받았기에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) M. Sen and M. Copuroglu, "A comparative study of gamma irradiation of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black mixture", *Material and Chemistry and Physics*, Vol. 93, pp.154-158, 2005.
- 2) Zhang, *et al*, "The modification of the flexibility of radiation crosslinked PE by blending PE with EVA and CPE", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 42, pp. 117-119, 1993.
- 3) A. Elzubair and J. Carlos, "Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene", *Polymer Testing*, Vol. 22, pp. 647-649, 2003.
- 4) J. Sharif *et al*, "Radiation effects on LDPE/EVA blends", *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 58, pp. 191-195, 2000.
- 5) Patel, G. N., Keller, "Crystallinity and the effect of ionizing radiation in polyethylene. II crosslinking in chainfolded single crystals", *J. of Polym. Sci.*, Vol. 13, p. 323, 1975.
- 6) J. I. Kim *et al*, "Study on the crosslinking characteristics of LDPE/EVA blends by γ -ray irradiation", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 12, pp. 800-805, 2001.