

EVA-OH의 공간전하 거동 및 전기전도 특성

고정우*, 서광석*, 이승형**
 고려대학교 재료공학과*, 한화중합화학**

Space Charge Behaviors and Electrical Conduction Characteristics of EVA-OH

Jung-Woo Ko*, Kwang-Seok Suh*, Seung-Hyung Lee**
 Department of Material Science and Engineering*, Hanwha Chemical Corporation**

Abstract - EVA-OH (Ethylene-vinyl acetate-vinyl alcohol terpolymers) were prepared by using the transesterification reaction between ethylene-vinyl acetate copolymer and alcohol. Structural and thermal analyses were accomplished with FTIR and DSC. Space charge behaviors of EVA-OH were investigated using PEA method. Electrical conduction currents were also measured. As the increase of conversion rate, melting point increased and we could observe changes in space charge distributions and the increase of electrical conduction currents of EVA-OH.

1. 서 론

폴리에틸렌은 지중배전 케이블의 절연체로 널리 사용되고 있는 재료이다. 그러나 장시간 사용함에 따라 재료의 열화가 진행되어 절연 성능이 저하되고 급기야 실제 사용연수 이전에 절연파괴에 이르는 경우가 발생한다. 대표적인 열화 현상으로는 절연체 내에서 미세한 크랙이 발생, 전파되는 수트리 현상을 들 수 있다. 이러한 수트리 현상을 억제하기 위한 연구들이 다각도로 진행되고 있으며 그 중 하나는 절연체로 사용되는 재료를 개질하여 수트리에 대한 저항성을 높이는 것이다. EVA (Ethylene-vinyl acetate copolymer)는 충격강도가 높고 인성 (toughness)이 좋아서 폴리에틸렌과 혼합하여 사용할 경우 트리의 성장을 억제하는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그러나 EVA는 acetate group으로 인해 녹는 점이 낮아 내열성이 좋지 못한 단점이 있다. 한편, 에스터 교환 반응을 이용해 EVA의 acetate를 OH로 치환하면 EVOH (Ethylene-vinyl alcohol copolymer)를 얻어낼 수 있는데,²⁾ 이는 내열성과 기체 차단성은 우수하지만 취성이 매우 크고 녹는점이 너무 높기 때문에 폴리에틸렌과 혼합하여 전선용 재료로 사용할 수는 없다.

이에 EVA의 acetate 중에서 일부만을 OH로 치환하여 EVA-OH를 제조하고 이에 대한 전기적 성질들을 살펴보고자 한다. 본 연구에서는 우선 여러 가지 전기적 성질들과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려진 공간전하의 거동을 살펴보고, 또한 이를 재료에 대한 전기전도 특성을 살펴보고 그 연관성을 알아보았다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 시료 제작

본 연구에서 사용된 EVA-OH는 EVA와 알코올 간의 에스터 교환 반응을 이용하여 제조하였다. 사용한 EVA는 Dupont사의 EVAFLEX260 (VA content 28 %) 이고 알코올로는 Junsei사의 시약급 1-octanol을 사용하였다. 또한 Aldrich사의 sodium methoxide를 촉매로 사용하였다. 먼저 sodium methoxide를 octanol에

1:6의 비율로 용해시키고 kneader를 사용하여 130 °C에서 10분간 EVA와 혼합하였다. 이 때 EVA 125g에 대하여 sodium methoxide/octanol 용액을 각각 5, 10, 15 g 혼합하였다.

2.1.2 시료 분석

제조된 시료에 대하여 FTIR을 이용한 구조분석과 DSC를 이용한 열분석을 실시하였다.

FTIR은 Nicolet사의 avatar 320을 사용하였고 시편은 핫프레스를 이용하여 얇은 필름 형태로 만들었다. 1740 cm⁻¹ 부근에서 나오는 피크는 바이닐 아세테이트의 에스터 카보닐에 의한 것으로 OH기가 도입됨에 따라 그 면적이 감소한다. 그리고 이 면적은 시편의 두께에 의존성을 가지므로 그 값을 보정해줄 필요가 있다. -CH₂-에 의한 1470 cm⁻¹에서의 흡광도는 시편의 두께에 비례하게 되므로 1740 cm⁻¹ 부근의 피크 면적을 이 값으로 나누어 주면 두께에 대한 보정값을 얻을 수 있다. 보정된 에스터 카보닐 피크의 비로부터 acetate에서 OH로의 전환율을 얻을 수 있다.³⁾

$$\text{전환율}(\%) = 100 - \frac{\text{보정된 피크면적}}{\text{EVA의 보정된 피크면적}} \times 100 \quad \text{식(1)}$$

DSC는 TA사의 2910을 사용하였고 승온 속도는 10 °C/min으로 하였다. 시편의 열이력을 배제하기 위하여 second scan값을 사용하였다.

2.1.3 공간전하 분포 실험

공간전하 분포의 측정은 전기음향 펄스 방법 (Pulsed electroacoustic method)을 사용하였고, 이에 대한 원리는 기존에 발표된 바와 같다.⁴⁾ 공간전하 분포 측정에 사용된 시편은 hot press를 이용하여 120 °C에서 압축성형하였고, 이 시편의 양면에 80 °C에서 100시간 동안 진공처리한 반도체성 전극을 열과 압력을 가하여 부착하였다.

공간전하 분포의 측정은 10 kV/mm부터 40 kV/mm까지의 직류 전기장을 5 kV/mm씩 단계적으로 증가시켜 각각 30분 동안 인가하고 단락시킨 직후 폭이 10 ns, 크기가 2 kV인 전기펄스를 가하여 측정하였다.

2.1.3 전기전도 실험

전기전도도 측정을 위하여 hot press를 사용하여 두께 약 80 ~ 100 μm의 시편을 제작하여 양 쪽 면에 80 °C에서 100시간 동안 진공처리한 필름 형태의 반도체성 전극을 전하분포 측정용 시편과 같은 방법으로 부착하였다. 측정전극의 면적은 6.202 cm²이며, 전극 시스템은 온도 조정이 가능한 오븐 내에 장치하였으며, 30 °C와 50 °C에서 각각 전압의 증가에 따른 전도전류의 변화를 살펴보았다. 본 실험에서는 50 ~ 1600 V의 직류전압을 가하고 30분이 지난 후의 전류 값을 정상 상태 전도전류 (steady state conduction current)로 가정하여 마지막 열 개의 측정치를 평균하여 일정 온도와 일정 전압에서의 전도전류로 택하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 FTIR 및 DSC

그림 1에 각 재료에 대한 FTIR 결과를 나타내었다. 결과에 나타난 바와 같이 혼합한 sodium methoxide/octanol 용액의 양이 증가함에 따라 OH에 의해 나타나는 3500 cm^{-1} 부근의 넓은 피크가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 1740 cm^{-1} 부근의 바이닐 아세테이트의 에스터 카보닐에 의한 피크는 감소하는 것을 알 수 있다. 식 (1)에 의해서 혼합한 sodium methoxide/octanol 용액의 양에 따른 acetate의 OH로의 전환율을 계산하여 표 1에 나타내었다.

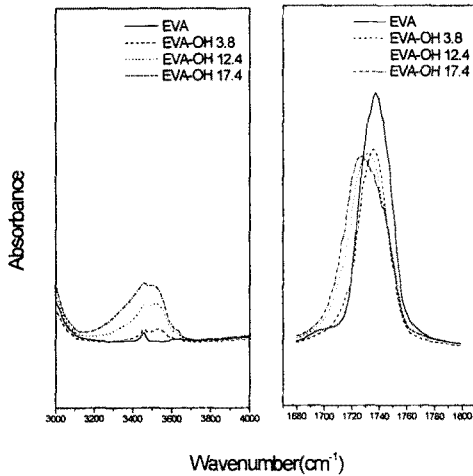


그림 1. EVA 및 EVA-OH의 FTIR 스펙트럼

표 1. 혼합한 sodium methoxide/octanol 용액의 양에 따른 acetate의 OH로의 전환율

sodium methoxide/octanol 용액의 양	5g	10g	15g
Conversion rate	3.8%	12.4%	17.4%

표 2에 DSC 결과를 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 전환율이 증가할수록 녹는점이 증가함을 알 수 있다. 혼합하는 알콜과 촉매의 양을 조절함으로써 녹는점을 조절하는 것이 가능할 것이다.

표 2. 전환율에 따른 EVA 및 EVA-OH의 녹는점

Conversion rate	0%	3.8%	12.4%	17.4%
Melting Point	71.7 °C	72.7 °C	75.3 °C	79.1 °C

2.2.2 공간전하 거동

EVA 및 3종의 EVA-OH에 대한 공간전하 분포를 그림 2에 나타내었다. 각각의 결과는 표시된 전기장에 해당되는 전압을 30분간 인가한 후 전압을 제거한 직후에 측정된 잔류 공간전하의 분포이다. 그림에 나와 있는 바와 같이 인가전압 제거 직후 시편 내부에 존재하는 잔류 공간전하의 양을 살펴보면 OH기가 도입된 EVA-OH의

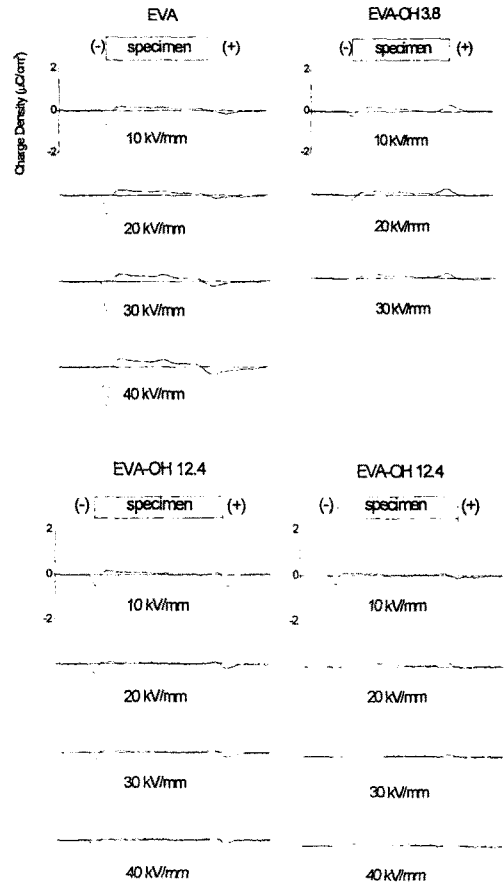


그림 2. EVA 및 EVA-OH의 잔류 공간전하 분포

경우보다 EVA의 경우가 그 양이 현저히 많음을 알 수 있다. 또한 EVA의 경우는 시편 내부에 축적된 양전하의 양이 인가 전기장이 증가할수록 증가하지만 OH기가 도입된 EVA-OH의 경우에는 인가 전기장이 증가할수록 시편 내부의 양전하가 미세하게나마 감소하는 것을 볼 수 있다. EVA의 경우에는 아세테이트의 에스터 카보닐기가 전하의 트랩 사이트로 작용하여 시편 내부에 양전하가 축적되는 것으로 생각된다. EVA-OH의 경우, OH기의 도입에 따라 전도도의 증가효과가 있을 것으로 추측되고 이에 따라 전압이 제거되었을 때 시편 내의 전하가 더 빠르게 이동하여 빠져나가는 것으로 생각된다. 이에 대해서는 전도 실험을 통한 확인이 필요할 것이다.

2.2.2 전기 전도 특성

공간전하 분포 실험의 결과에 대한 이해를 돕고 재료의 전기전도 특성을 알아보고자 전기전도 실험을 수행하였다. 그림 3에 각각 30 °C와 50 °C에서의 각 재료들의 인가 전기장에 따른 전류밀도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이, EVA 및 3종의 EVA-OH 모두 전기장과 온도에 따라 전류밀도가 증가함을 알 수 있다. 여기서 전기장 증가에 따른 전류밀도 증가의 경향을 살펴보면 EVA-OH의 경우 EVA에 비해 그 속도가 훨씬 빨라서 전기장이 증가함에 따라 EVA와 EVA-OH간의 전도전류 밀도 차이가 점차 증가함을 알 수 있다. 공간전하 분포 실험에서 EVA-OH의 경우에 인가 전기장이 증가할수록 잔류 공간전하량이 감소하는 현상의 원인이 OH기 도입에 의한 전기전도도의 증가임을 확인할 수 있다. 그래프를 log-log scale로 나타내면 J-E 특성

곡선은 대략 두 구역으로 나눌 수 있고, 각 구역에서의 전류밀도는 전기장에 대해서 직선적인 관계를 나타낸다. $J \propto E^n$ 의 관계에서 $n=1$ 이면 ohmic성 전도를 의미하고 $n=2\sim6$ 면 SCLC성 전도(공간전하제한전도)를 의미한다. 이들 네 시료들은 공통적으로 낮은 전기장 범위에서는 이온성의 ohmic 전도가, 그리고 높은 전기장 범위에서는 주입된 전류와 재료 내의 전류와의 비평형으로 인한 공간전하제한전도가 주된 전도기구인 것으로 보여진다. 이는 기존에 발표된 결과와 합치됨을 보여준다^[5].

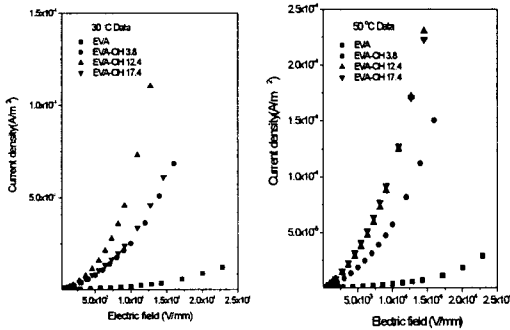


그림 3. EVA 및 EVA-OH의 전기장에 따른 전도전류밀도

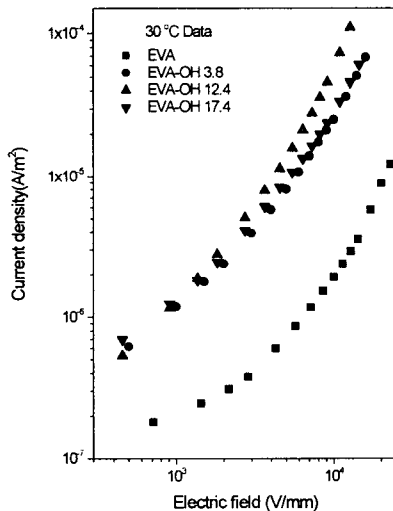


그림 4. Log-log scale로 나타낸 EVA 및 EVA-OH의 전기장에 따른 전도전류밀도

3. 결 론

아세테이트와 OH기 간의 에스터 교환반응을 이용하여 EVA로부터 일부 아세테이트가 OH기로 치환된 EVA-OH를 제조하여 분석하였으며 그 공간전하의 거동과 전기전도 특성에 대하여 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) FTIR을 이용하여 acetate 중 일부가 OH기로 치환된 것을 확인할 수 있었고 그 전환율을 구하였다. OH기가 도입됨에 따라 녹는점이 증가하는 것을 DSC 결과를 통해 확인하였다.
- (2) PEA법을 이용하여 공간전하 분포를 측정된 결과, EVA는 아세테이트의 에스터 카보닐의 전하트랩 작용에

의해 내부에 양전하가 축적되는 반면 EVA-OH는 잔류 전하가 훨씬 감소함을 확인하였다.

- (3) 전기전도실험을 통하여 EVA-OH가 EVA에 비하여 전도전류 밀도가 클뿐만 아니라 인가전기장 증가에 따른 전도전류 밀도의 증가 속도가 훨씬 더 크다는 것을 확인하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] I. I. Rubin, "Handbook of Plastic Materials and Technology", Brooklyn, New York.
- [2] M. Flores, G. Hernandez, et al. "Synthesis and Processing of the (Ethylene-Vinyl Acetate-Vinyl Alcohol) Terpolymer and Its Blends with a Polyamide and Styrene Copolymers", J. of Applied Polymer Science, Vol. 67, pp. 1071-1083, 1998.
- [3] CH. Tselios, D. Bikiaris et al. "Structure and Properties of Blends of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) with Poly(styrene-co-maleic anhydride)", J. of Applied Polymer Science, Vol. 64, pp. 983-999, 1997.
- [4] Y. Li, M. Yasuda and T. Takada, "Pulsed Electroacoustic Method for Measurement of Charge Accumulation in Solid Dielectrics", IEEE Trans. Dielectrics EI, Vol. 1, pp. 188-195, 1994.
- [5] Y. Suzuoki, H. Muto, T. Mizutani and M. Ieda, "The Role of Space Charge in the Electrical Conduction of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers", J. of Physics D: Applied Physcs, Vol. 20, pp. 1053-1058, 1987.