

# γ-선 조사에 따른 LDPE/EVA 블렌드의 전기적, 기계적 특성

이 청<sup>†</sup> · 김기엽 · 김규백<sup>\*</sup> · 정상호<sup>\*</sup> · 류부형<sup>\*</sup>

한국원자력연구소 · <sup>\*</sup>동국대학교 안전공학과

(2005. 10. 25. 접수 / 2006. 7. 4. 채택)

## Electrical and Mechanical Properties of Gamma-ray Irradiated LDPE/EVA Blends

Chung Lee<sup>†</sup> · Ki-Yup Kim · Gyu-Baek Kim<sup>\*</sup> · Sang-Ho Jung<sup>\*</sup> · Boo-Hyung Ryu<sup>\*</sup>

Korea Atomic Energy Research Institute

<sup>\*</sup>Department of Safety Engineering, Dongguk University

(Received October 25, 2005 / Accepted July 4, 2006)

**Abstract** : The radiation effects on electrical and mechanical properties of LDPE/EVA blends with various vinyl acetate contents were investigated. Radiation degradation of LDPE/EVA blends were studied by using gelation, volume resistivity, permittivity, dissipation factor, elongation at break, and E-modulus. As vinyl acetate contents increased in LDPE/EVA blends, electrical insulation characteristics were deteriorated, but flexibility was improved. As irradiation doses increased, electrical insulation characteristics were improved, but flexibility was deteriorated.

**Key Words** : radiation, LDPE/EVA blend, electrical properties, mechanical properties

### 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-ethylacrylate) (EEA) 등과 같은 혼성중합체는 산업분야에서 다양하게 사용되고 있다. 이 중 블렌딩은 고분자의 특성을 개선시킬 수 있는 잘 알려진 방법으로, 새로운 재료를 생산하기 위해 실용적이며 각각의 재료가 가진 특성 중 취약한 부분을 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 연구<sup>1)</sup>가 많이 진행되고 있는 실정이다.

전기적 절연성능이 우수한 고분자로 알려진 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)은 우수한 절연내력을 가지며, 기계적으로도 유연성(flexibility)을 가지고 있어 절연재료의 기본재료로 많이 활용되고 있지만, 낮은 용점으로 인해 절연재료 사용할 때 주로 가교시켜 사용한다. 그러나 가교폴리에틸렌의 경우 재료의 탄성률이 너무 증가하여 유연성이 좋지 않은 경우가 있다. Zhang 등<sup>2)</sup>의 연구에 의하면, 가교폴리에틸렌의 유연성 향상을 위하여 PE와 EVA를 블렌딩하여 기계적 특성을 향상시켰지만 EVA 첨가에 의한 경도 및 연화점 등의 특성은 저하하였다. 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 혼합물의 방사선 열화에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

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

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
clee@kaeri.re.kr

**Table 1.** General properties of LDPE and EVA resins

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

**Table 2.** Formulations of LDPE/EVA blends

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. 실험

### 2.1. 시편 제작 및 방사선 조사

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

### 2.2. 측정

#### 2.2.1. 겔화율 측정

방사선 조사에 따른 LDPE/EVA 시료의 구조적 변화를 유추하기 위하여 겔화율을 측정하였다. 겔화율은 시료를 약 20mg씩 5개로 나누어 200 메쉬의 철망으로 감싼 후, 각각의 무게를 측정, 자일렌 추출법을 이용하여 측정<sup>3)</sup>하였다. 자일렌에 시료를 넣고 150°C에서 20시간 동안 환류 교반하여 가교 성분을 추출하였다. 추출 후 시료를 진공오븐에서 80°C의 온도로 5시간 동안 건조시켜 용매와 수분을 제거한 후, 추출 전 시료의 질량과 비교하여 겔화율을 측정하였다.

#### 2.2.2. 체적저항률 및 유전특성 측정

초산비닐 함량에 따른 LDPE/EVA 블렌드의 체적

저항률은 실온에서 Electrometer & High Resistance Meter(Keithley, 6517A)와 Test Fixture(Keithley, 8009)를 사용하여 1kV의 전압을 인가하면서 측정하였다. 방사선 조사에 따른 LDPE/EVA 블렌드의 유전율 및 유전손실계수 측정은 TA Instrument사의 Dielectric Analyzer(Model. DEA 2970)를 사용하였고, 온도 23°C에서 1V, 100kHz를 인가하여 측정하였다.

### 2.2.3. 기계적 특성 측정

방사선 조사에 따른 LDPE/EVA 블렌드의 파단시 연신율 측정은 인장시험기(Zwick Roell Model. Z10)를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D 882 규정에 의거하여 dumb-bell 형태의 시편 양끝을 지그에 3×10<sup>5</sup>MPa의 압력으로 고정시킨 후 시편이 파단할 때까지 인장시켜 시편의 초기길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다. 인장시험시 load cell은 500kg으로 하였으며, cross-head speed는 50mm/min으로 하여 시료의 파단시까지 인장시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 겔화율

초산비닐 함량이 다른 LDPE/EVA 블렌드의 방사선 조사선량에 대한 겔화율의 변화를 Fig. 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 200kGy의 조사선량에서 겔화율이 급격히 증가한 후 600kGy까지 서서히 증가하거나 포화하는 경향을 나타내었다.

600kGy 이상의 조사선량에서는 겔화율이 약간 감소하고 있는데, 이것은 고선량 영역에서의 주쇄절단으로 인해 일부가 200메쉬의 철망에 걸리기 어렵도록 미분화한 것으로 사료된다. 초산비닐 함량별 조사선량에 따른 겔화율은 순수한 LDPE의 경우보다 LDPE/EVA 블렌드 시료에서 겔화율이 크게 나타났으며, 이는 EVA와 블렌드한 경우<sup>4)</sup> 고분자의 아몰퍼스 영역이 순수한 LDPE의 경우보다 증가하였기 때문인 것으로 해석된다. 기존의 연구에서 폴리에틸렌의 방사선 가교반응은 주로 아몰퍼스 영역에서 발생하는 것이 밝혀진 바 있으며<sup>5)</sup>, 본 연구의 LDPE/EVA 블렌드의 조사선량 증가에 따른 겔화율의 증가는 이러한 이론으로 해석될 수 있다.

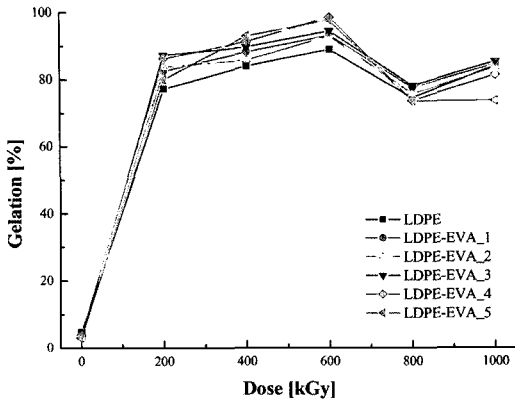


Fig. 1. Percentage gelation of LDPE/EVA blends as a function of irradiation dose.

### 3.2. 체적저항률 및 유전특성

Fig. 2에 초산비닐 함량별 LDPE/EVA 블렌드의 방사선 조사선량에 따른 체적저항률의 변화를 나타내었다. 모든 시료에서 방사선 조사선량의 증가에 따라 체적저항률은 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 약 400kGy까지의 조사선량에 대해서는 체적저항률의 감소가 급격하게 나타났다. 방사선을 조사하지 않은 경우, 초산비닐을 3.5wt% 함유한 LDPE-EVA\_1을 제외하고는 초산비닐의 증가에 따라 체적저항률이 낮은 수치를 보이고 있다. 방사선을 조사하지 않은 LDPE와 LDPE-EVA\_1의 체적저항률 차이는 매우 근소하며 초산비닐의 함량이 극도로 적은 것을 감안하면 이러한 차이는 오차범위 이내 인 것으로 생각되어진다. 미조사 LDPE와 본 실험에서 초산비닐의 함량이 가장 많은 LDPE-EVA\_5의 체적저항률은 각각  $1.61 \times 10^{17} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 와  $3.66 \times 10^{17} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 로 현저한 차이를 나타내고 있다. 이러한 초산비닐 함량 증가에 따른 체적저항률의 감소는 무극성인 LDPE에 비하여 초산비닐( $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ )의 도전율이 상대적으로 높기 때문인 것으로 생각된다. 초산비닐 함량이 적은 경우와 순수한 LDPE의 경우는 방사선 조사에 따라 생성된 도전성 이온 및 전하의 증가로 인하여 체적저항률의 감소가 급격하게 발생하고 있으나, 초산비닐 함량이 많은 경우 방사선 조사에 대한 체적저항률의 감소 정도는 경미하게 나타나고 있다.

초산비닐 함량별 LDPE/EVA 블렌드의 조사선량별 유전율 및 유전손실계수의 변화를 Fig. 3에 나타내었으며, 조사선량의 증가에 따라 유전율과 유전손실계수는 전반적으로 증가하는 경향을 나타내고

있다. 겔화율이 증가하면 분자간의 동결로 인해 전체에 의한 쌍극자의 이동이 어려워져 유전율이 감소하는 것이 일반적인 경향이지만, 본 연구에서는 방사선 조사로 인해 LDPE 및 LDPE/EVA 블렌드의 산화, 가교반응 중 생성된 카르보닐, 하이드록시, 탄소의 이중결합 등의 영향에 의해 유전율이 증가한 것으로 생각되며 이러한 극성기는 일반적으로 전기전도에 기여하는 것으로 알려져 있다<sup>6,7</sup>. LDPE/EVA 블렌드 중 초산비닐의 함량을 많이 함유할수록 체적저항률의 경우와 같이 조사선량 증가에 대한 유전율의 상승 정도가 적게 나타났다.

유전손실계수의 경우도 유전율과 같이 조사선량의 증가에 대해 증가하고 있으며, 이러한 경향은 유전율의 변화와 마찬가지로 방사선 조사에 따라 생성된 전기전도에 기여하는 극성기가 이온 전도도를 증가시켜 유전손실이 증가되기 때문이며<sup>6,7</sup>, 또 유전손실계수의 증가는 조사선량의 증가에 따라서 시편 내부에서의 크랙, 미소공극 등이 더 많이 존재하게 되어, 크랙 또는 미소공극 내에서 방전에 의한 열손실이 발생하기 때문인 것으로 해석된다<sup>8</sup>. 조사선량 증가에 따른 초산비닐의 함량별 LDPE/EVA 블렌드의 유전손실계수는 유전율 및 체적저항률과 유사한 경향을 나타내었으며, 이 경우도 초산비닐의 도전율에 기인한 것으로 생각된다. 초산비닐을 3.5~15wt% 함유한 경우는 미조사시 순수 LDPE의 경우보다 다소 큰 유전손실계수를 나타내었으나, 19, 26wt%를 함유한 LDPE-EVA\_4와 LDPE-EVA\_5에서는 상당한 차이를 나타내었다. 방사선 조사선량의 증가에 대해서도 초산비닐의 함량이 많은 경우, 유전손실계수의 증가가 더 많이 발생하였다.

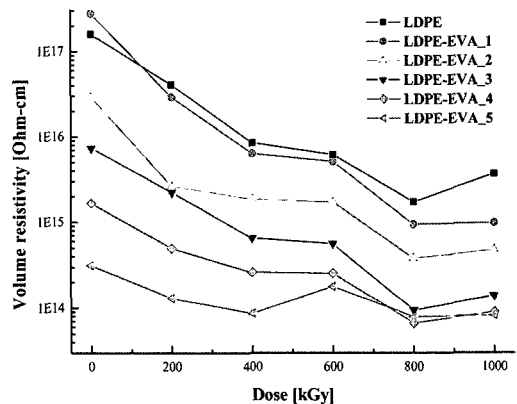


Fig. 2. Volume resistivity of LDPE/EVA blends as a function of irradiation dose.

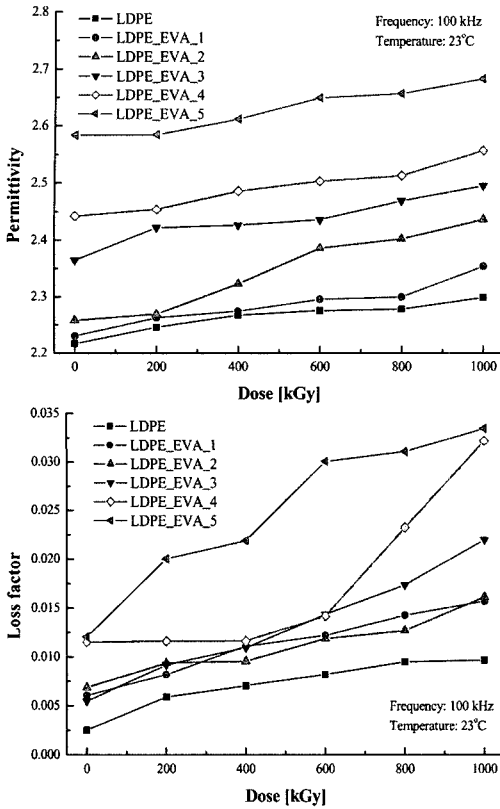


Fig. 3. Dielectric loss factor of LDPE/EVA blends as a function of irradiation dose.

### 3.3. 기계적 특성

초산비닐 함량이 다른 LDPE/EVA 블렌드의 방사선 조사선량에 대한 파단시 연신율 및 탄성율의 변화를 Fig. 4에 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 조사에 따라 발생한 측쇄의 절단으로 인해 가교반응이 우세하게 작용하여 선형구조에서 3차원적 망상구조를 형성하여, 탄성율 잃어 분자 내부 chain의 이동도를 감소시키기 때문이다<sup>9)</sup>. 방사선 미조사시 초산비닐의 함량이 증가할수록 EVA의 유연성에 기인하여 LDPE/EVA 블렌드의 연신율이 순수한 LDPE보다 높게 나타났다.

Fig. 4(b)에 LDPE와 초산비닐 함량별 LDPE/EVA 블렌드의 조사선량에 따른 탄성율을 나타내었으며 초산비닐의 함량증가에 따라 탄성율이 확실히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 겔화율이 증가할수록 탄

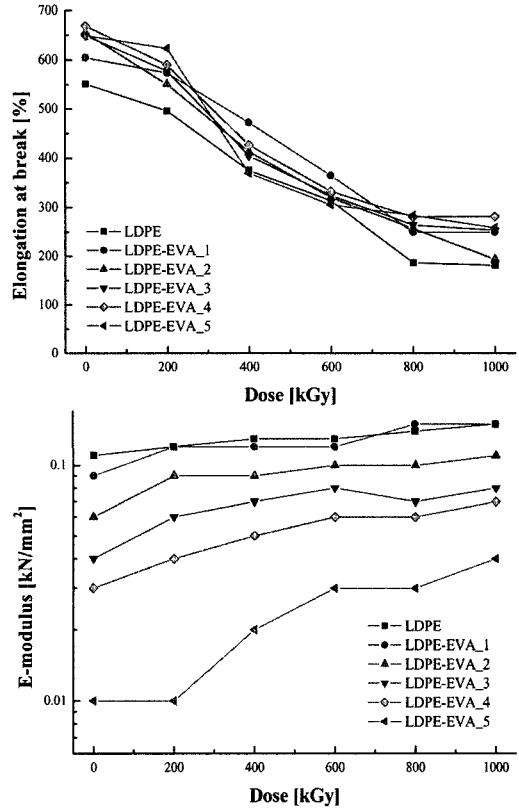


Fig. 4. Elongation at break and E-modulus of LDPE/EVA blends as a function of irradiation dose.

성율이 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 때문이다<sup>9)</sup>.

Fig. 5에 방사선 미조사 및 1000kGy 조사한 시료들의 응력-변형율의 변화를 나타내었다. 미조사 시료의 경우 초산비닐의 함량이 많을수록 파단시 응력이 작은 값을 보였으나, LDPE-EVA\_1을 제외한 나머지 블렌딩 시료들은 순수한 LDPE보다 연신율이 크게 나타났다. 1000kGy 조사한 경우 전반적으로 경화된 재료에서 나타나는 응력-변화율의 경향을 나타내고 있으며, 이것은 방사선 조사에 따른 겔화율의 증가에 기인하기 때문인 것으로 해석된다.

### 4. 결론

본 연구에서는 LDPE와 다양한 초산비닐 함량을

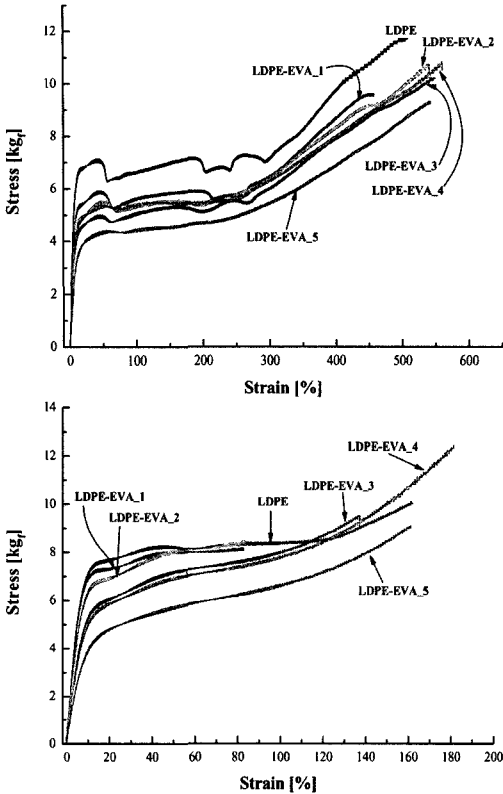


Fig. 5. Stress-strain curves of LDPE/EVA blends containing various vinyl acetate contents.

가지는 EVA 수지를 블렌딩하고 방사선 열화를 시킨 후, 방사선 조사선량에 따른 이들 화합물의 겔화율, 전기적 특성 및 기계적 특성의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 방사선 조사에 따른 LDPE/EVA 블렌드의 겔화율은 방사선 가교로 인하여 200kGy의 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 체적저항을 나타내었으며, 방사선 조사에 따라 LDPE에서 생성된 도전성 전하로 인하여 조사선량 증가에 대해 체적저항은 감소, 유전율 및 유전손실계수는 증가하였다.

3) 기계적 특성인 파단시험에서는 연신율이 겔화율의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났으며, 초산비닐의 함량 증가에 대해 낮은 탄성율을 나타내

었다.

4) 방사선을 이용한 LDPE/EVA 블렌드 특성 향상을 위하여 200kGy 이상의 방사선 조사에서는 열화가 발생하여 유효하지 않은 것으로 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업지원을 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) M. Ikeda et al, "Relationship between electrical conduction and distribution of polar group in low density polyethylene", 1993 25th Int'l worksp. on Electr. Insula. Mater., Nagoya, Japan, Sept. 6-8, pp. 297~300, 1993.
- 7) 이 청 외 4인, "방사선 조사에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 유전특성", *한국전기전자재료학회 논문지*, 제13권, 제11호, pp. 938~942, 2000.
- 8) 전춘생, "고분자 절연재료내의 Tree 성장과 유전손 특성에 미치는 초음파의 영향", *대한전기학회 논문지*, 제40권, 제12호, pp. 1242~1251, 1991.
- 9) 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.