

Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Blend의 전기전도현상
Electrical Conduction of Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Blend

이창용*, 김억, 이미경, 서광석
고려대학교 재료공학과

Chang R. Lee*, Ök Kim, Mikyung Lee, Kwang S. Suh
Department of Materials Science
Korea University

Abstract: Electrical conduction characteristics of polyethylene/ethylene vinyl acetate blends of varying vinyl acetate content (1% and 4%) were investigated at electric fields ranging from 10^6 to 10^8 V/m over the temperature range of 30 and 85 °C. It was observed that the extent of current density was changed at the blends and the rate of change of current density was slightly suppressed at high field range, but PE and EVA were not shown. The change of conduction characteristics and a suppression in a rate of change of current density were attributed to the VA content in PE/EVA blends.

1. 서론

열화의 주된 현상 중의 하나인 트리는 절연체에서 미세 크랙이 전파되는 현상으로서, 이는 절연체의 인성(toughness)의 증가에 따라 어느 정도 억제되어질 수 있으며 EVA (ethylene vinyl acetate copolymer) 또는 ionomer를 폴리에틸렌에 블렌딩하기도 한다 [1, 2]. 그리고, 서로 다른 고분자를 블렌딩하는 방법은 물성의 상승 효과 (synergistic effect)를 가져오는 것 뿐만 아니라 경제적인 관점에서 잇점이 있는 것으로 생각되어진다.

폴리에틸렌에 EVA를 블렌딩하는 경우, 서로 상용성 (compatibility)이 있으면 두 재료가 이루는 계면이 관찰되지 않으나 분자 단위로는 비시적으로 무수히 많은 계면이 존재하는 것으로 여겨진다. 폴리에틸렌과 EVA의 laminate에서의 열자극전류 (TSC)나 전기전도현상, 전하축적현상 등이 연구되어 계면에 전하가 축적되며 계면이 전기적 성질에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다 [3-5]. 또 다른 연구에 의하면 폴리에틸렌과 EVA의 laminate에서 두재료가 이루는 계면에 많은 양의 전하가 축적되며 EVA는 전극과 같은 역할을 하는 결과가 얻어졌다 [6].

이와 같은 결과들은 모두 전하의 이동과 관련이 있는 현상이므로 본 연구에서는 PE/EVA 블렌드의 전하 이동과 축적에 대한 연구의 하나로 폴리에틸렌과 EVA, 그리고 PE/EVA 블렌드의 전기전도기구를 분석하고자 하였다. 폴리에틸렌의 주된 전하운반자는 전자이며, EVA는 정공이 운반자라고 보고되어 있으나 [7], 블렌드한 시료는 각각의 시료가 독립적으로 존재하는 경우와는 달리 계면을 가지고 있으므로 전하의 이동에 관한 연구가 필요한 것으로 여겨진다. 따라서 본 연구에서는 절연체인 폴리에틸렌에 극성기인 vinyl acetate를 가지고 있는 EVA의 양을 변화시켜서 블렌드하여 vinyl acetate의 함량에 따른 전도특성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시료

본 연구에서 사용한 저밀도 폴리에틸렌 (low density polyethylene: LDPE)은 국내 석유화학회사에서 생산되어 전력케이블의 절연체로 사용되는 것이며, 밀도는 0.920 g/cm^3 이고 용융지수는 2.0 g/10 min 이다. EVA의 vinyl acetate 양은 15%이며, 전극으로 쓰인 반도체성 재료는 통신복수재료에서 제조된 것으로 케이블의 내부 반도체층으로 쓰이고 있는 것이다. PE/EVA 블렌드는 two roll-mill을 사용하여 블렌드 내의 VA 함량이 1%와 4%가 되도록 각각 EVA를 6.5 wt%와 22.0 wt%를 혼합하였다.

2-2. 시편

PE와 EVA, 그리고 PE/EVA 블렌드는 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10 분간, 그리고 반도체성 재료는 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 20 분간 Carver Laboratory사의 hot press를 이용하여 23 kgf/cm^2 의 압력을 가하여 시편을 압축성형하였고, 반도체성 전극은 전극제조 후 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 100 시간동안 진공처리하여 사용하였다. 전기전도실험을 위한 시편은 PE와 EVA를 $40 \text{ }\mu\text{m}$ 두께의 필름 형태로 만들고, $50 \text{ }\mu\text{m}$ 로 압축성형된 반도체성 재료를 시편의 양면에 부착하였다.

2-3. 전기전도도 측정

실험장치는 그림 1에 나타낸 것과 같이 dc power supply (Keithley 247)와 전류계 (Keithley 617)와 주변 측정장치로 이루어져 있으며 전류계를 통해 나온 결과를 컴퓨터로 처리하였다. 전극시스템은 원판형의 스테인레

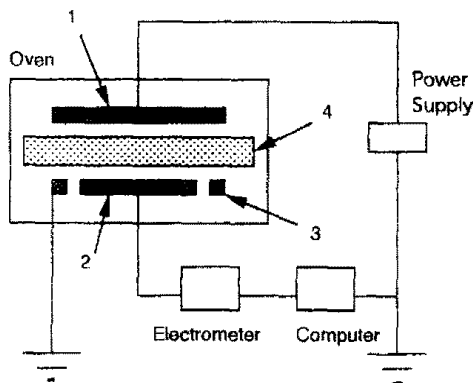


Fig. 1. Wiring diagram for measuring the charging current: 1: counter electrode, 2: measuring electrode, 3: guard ring, 4: test film

스 스텔로 만들어져 있으며, 측정전극 (measuring electrode)은 전류계에, 상대전극 (counter electrode)은 power supply에 연결되어 있고 edge effect를 방지하기 위해 guard ring을 장치하였다. 측정전극의 면적은 6.202 cm^2 이며, 전극시스템은 온도를 조절할 수 있는 오븐에 장치해 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서 전류를 측정하였다. 직류전압은 50 V 부터 1800 V 까지 단계적으로 증가시켜 가며 전류를 측정하였으며 전압을 가한 후 30 분이 지난 전류값을 정상상태의 전류값으로 하였다. 그리고, 전기전도기구의 분석은 기준에 보고되어진 것과 같은 방법을 사용하였다 [8].

3. 결과 및 고찰

3-1. LDPE

저밀도 폴리에틸렌에 진공처리한 반도체 전극을 사용하여 전기전도실험을 수행한 결과를 그림 2에 나타내

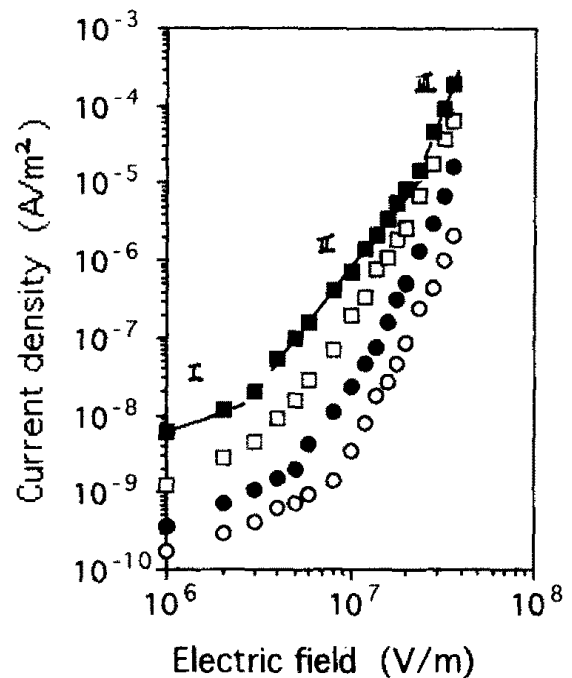


Fig. 2. J-E characteristics of low density polyethylene with vacuum treated semiconductive electrode: $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (○), $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (●), $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (□), $85 \text{ }^\circ\text{C}$ (■)

었다. 실험결과, 전류밀도-전기장 그래프에서 가해진 전기장이 증가할수록 측정되어진 전류밀도가 증가하며, 측정온도의 증가에 의해서 증가하는 전류밀도가 관찰되었다.

전류밀도와 전기장과의 관계가 power law, 즉 $J \propto E^n$ 의 관계를 만족할 때, 전류밀도와 전기장의 double

logarithm 그래프가 직선적으로 보이며 이때 기울기가 n 의 값을 갖는다. 폴리에틸렌의 전류밀도-전기장 그래프의 각 구간에서의 기울기를 표 1에 정리하였다.

표 1. 폴리에틸렌의 J-E 그래프의 구간별 기울기

구간	I	II	III
온도 (°C)			
30 °C	0.936	4.40	5.41
50 °C	1.08	3.60	5.80
70 °C	1.23	3.61	5.49
85 °C	1.10	3.09	6.30

표 1과 그림 1에서 약 10 MV/m 이하의 전기장에서는 전류밀도-전기장 그래프의 기울기가 대략 1의 값을 보이며 가해지는 전기장이 높아지면 기울기가 약 4, 그리고 더 높은 전기장을 가하면 기울기가 4 이상의 값을 보인다. 선도기구의 분석방법을 통해 저밀도 폴리에틸렌은 낮은 전기장의 영역에서는 ohmic conduction이 주된 전도기구로 작용하며 이후에 공간전하제한전도가 주된 전도기구로 작용하는 것으로 분석되었다. 공간전하제한전도가 재료의 주된 전도기구일 경우 유효전하이동도를 계산해 낼 수 있으며 [9] 문 연구에서 구한 PE의 이동도는 약 $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (30 °C, 1200 V)이다.

3-2. EVA

VA 함량이 15%인 EVA에 반도체성 전극을 사용하여 전기장을 가한 경우, 전류밀도-전기장의 그래프를 그림 3에 나타내었으며 가해지는 전기장과 온도의 증가에 따라 증가하는 전류밀도가 관찰되었다. EVA의 전류밀도-전기장의 관계를 나타낸 그림 3에서 수백 MV/m이하의 전기장일 때 그래프의 기울기가 1이거나 이보다 작은 값을 보이며, 높은 전기장에서는 약 2의 기울기가 얻어진다 (표 2).

기울기가 1인 영역은 ohmic 전도가 주된 전도기구로 작용하는 것으로 여겨지며, 이보다 높은 약 2의 기울기를 갖는 영역의 전류밀도의 두께의존성을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그래프의 기울기가 약 3의 값을 보이는 것은 비후이 공간전하제한전도가 주된 전도기구로 여겨진다. 또한, 공간전하제한전도가 전도기구인 영역에서 기울기가 약 2를 나타내므로 Child's law를 통해 전하이동도를 계산하였으며 30 °C, 800 V의 경우 $6.512 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 의 값을 얻었다. 또한, 온도가 증가

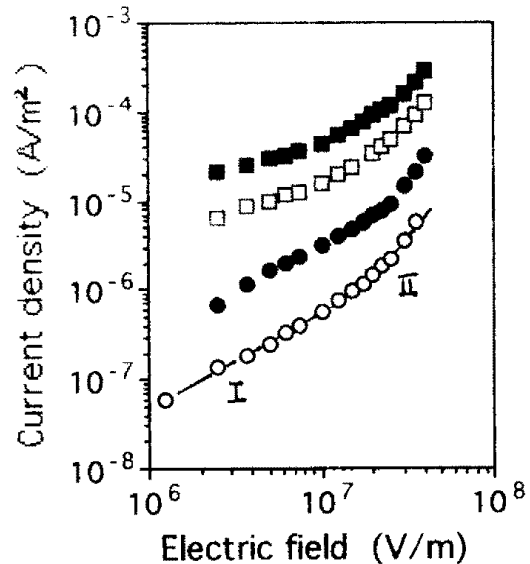


Fig. 3. J-E characteristics of ethylene vinyl acetate copolymer (VA content: 15 %) with vacuum treated semiconductive electrode: 30 °C (○), 50 °C (●), 70 °C (□), 85 °C (■)

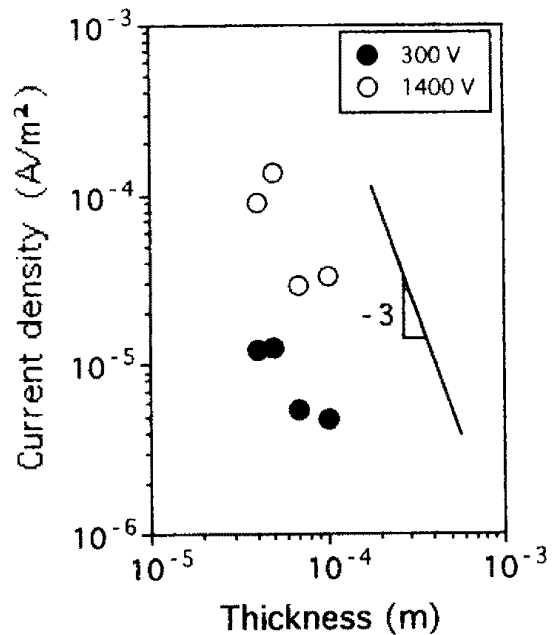


Fig. 4. The thickness dependence of charging current: 300 V (●), 1400 V (○)

표 2. EVA의 J-E 그래프의 구간별 기울기

구간	I	II
온도 (°C)		
30 °C	1.20	2.40
50 °C	1.00	2.50
70 °C	0.60	2.00
85 °C	0.50	1.87

함에 따라 전류밀도-전기장 그래프의 기울기가 낮은 온도의 2.5에서 85 °C의 1.87로 감소하는 것으로 보인다. 이는 온도가 증가하면 전기장의 증가에 따른 전류밀도의 증가율이 감소하는 것으로 낮은 전기장 영역에서는 가해지는 전기장이 증가하여도 시료를 흐르는 전류밀도는 거의 일정한 값을 나타내는 것으로 보인다.

3-3. PE/EVA blend

그림 5와 6에 블렌드의 VA 함량이 1%와 4%가 되도록 폴리에틸렌에 EVA를 첨가한 시료의 전류밀도-전기장 그래프를 나타내었다. PE/EVA 블렌드에서도 가해주는 전기장과 측정 온도가 증가함에 따라서 증가하는 전류밀도가 관찰되었으며 VA 함량이 1%인 블렌드와 VA 4%인 블렌드가 유사한 크기의 전류밀도와 J-E 그래프의 기울기를 갖는 것으로 보인다. 모체수지인 PE나 EVA가 모두 낮은 전기장에서는 ohmic conduction을 보이며 높은 전기장에서는 공간전하제한전도가 주된 전도기구로 분석되었다. PE에 EVA를 혼합하여 블렌드로 제조하여 전도기구를 분석하면 낮은 전기장에서는 기울기가 1인 영역이 없는 것으로 미루어 ohmic conduction은 나타나지 않고, 공간전하제한전도가 주된 전도기구로 작용하는 것으로 보인다.

PE/EVA 블렌드는 전류밀도-전기장 그래프의 기울기가 서로 다르게 나타나는 영역을 세부분으로 나눌 수 있으며 각 영역에서의 기울기를 표 3과 4에 정리하였다.

표 3. PE/EVA 블렌드 (VA 1%)의 J-E 그래프의 구간별 기울기

구간	I	II	III
온도 (°C)			
30 °C	1.92	3.11	1.35
50 °C	2.06	3.80	2.70
70 °C	2.28	3.21	2.80
85 °C	2.53	3.01	2.50

표 4. PE/EVA 블렌드 (VA 4%)의 J-E 그래프의 구간별 기울기

구간	I	II	III
온도 (°C)			
30 °C	2.81	4.18	2.07
50 °C	2.24	4.10	3.27
70 °C	2.21	3.61	3.06
85 °C	2.16	3.14	2.95

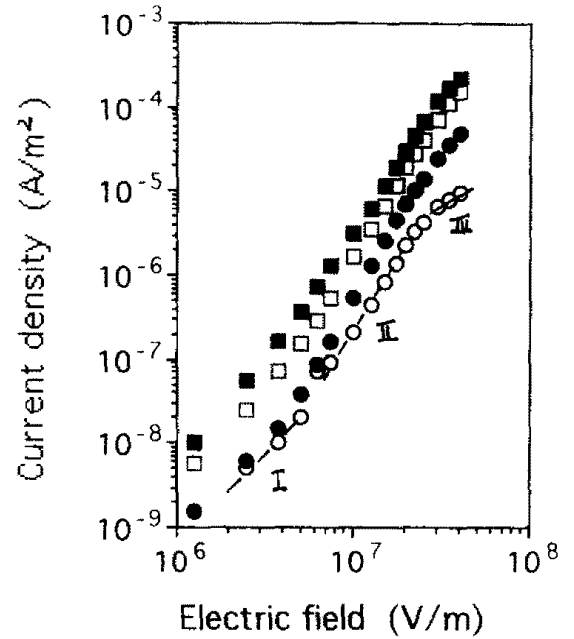


Fig. 5. J-E characteristics of PE/EVA blend (VA 1%) with vacuum treated semiconductive electrode: 30 °C (○), 50 °C (●), 70 °C (□), 85 °C (■)

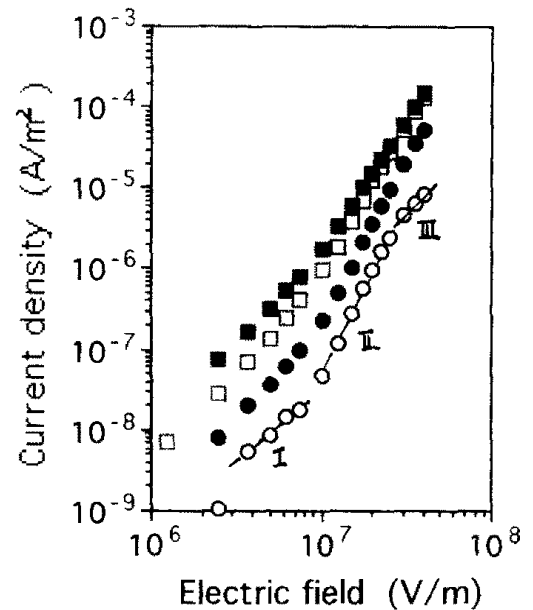


Fig. 6. J-E characteristics of PE/EVA blend (VA 4%) with vacuum treated semiconductive electrode: 30 °C (○), 50 °C (●), 70 °C (□), 85 °C (■)

낮은 전기장 영역 (5×10^6 V/m이하)에서는 전류밀도-전기장의 double logarithm 그래프의 기울기가 약 2, 더 높은 전기장 영역 (10^7 V/m이하)에서는 약 3-4의 기울기를 보이며, 가해주는 전기장이 더 높아지면 (10^7 V/m이상) 전류밀도의 증가율이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 가해

준 전기장의 증가에 따른 전류밀도의 증가율 (dJ/dE)의 감소현상은 polypropylene과 PVDF 등에서 보고되어진 바가 있으며 PE도 전극의 종류에 따라서 관찰되어진 바가 있다 [8, 10, 11]. 이러한 현상은 (1) 높은 전기장에 의한 morphology의 변화, (2) 이종전하의 형성, (3) bipolar injection, (4) 호핑거리의 변화, (5) 적분차량 등의 영향 [8]으로 설명하고 있으나 PE/EVA 블렌드의 경우에는 더 많은 연구가 수행되어야 한다고 여겨진다.

폴리에틸렌과 EVA, VA 함량이 1%와 4%인 블렌드의 70 °C에서 전류밀도-전기장 그래프를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 낮은 전기장 영역에서 EVA가 가장 높은 전류밀도를 보이며 PE/EVA (VA 1%) 블렌드와 PE/EVA (VA 4%) 블렌드가 거의 같은 차수의 전류밀도를, 그리고 PE가 가장 낮은 전류밀도를 보이나 높은 전기장 영역에서는 모든 시료가 거의 비슷한 전류밀도를 나타내었다.

EVA는 ethylene과 vinyl acetate가 무질서하게 결합되어 있는 random copolymer로 내부에 극성기인 carbonyl기를 가지고 있으며, 이러한 극성기들이 EVA에서 전하의 이동을 도와주기 때문에 전류밀도가 큰 값을 나타내는 것으로 여겨진다. 그리고, PE/EVA (VA 1%) 블렌드와 PE/EVA (VA 4%) 블렌드에서의 전류밀도가

키의 같은 차수를 나타내고 전도기구도 같은 것으로 보아 전하의 이동은 유사한 것으로 생각된다. PE에 EVA를 첨가하면 블렌드 내의 극성기가 전하의 이동을 도와주는 호핑 위치로 작용하여 순수한 PE보다 높은 전류밀도를 나타내게 되는 것으로 사료된다. 그러나, PE/EVA 블렌드에서 VA 함량을 증가시키지 전도도를 측정하면 혼합된 VA 함량의 증가는 전류밀도의 증가에 큰 영향이 없는 것으로 보인다.

4. 결론

(1) 폴리에틸렌과 EVA, 그리고 PE/EVA 블렌드의 전기전도기구는 전기장의 증가에 따라 ohmic conduction에서 공간전하제한전도로 변화하는 것으로 보인다.

(2) PE/EVA 블렌드는 전기전도기구의 변화가 없는 것으로 관찰되었으나, 높은 전기장에서 전류밀도 증가율의 감소가 관찰되었다.

(3) VA 1%와 4%인 블렌드의 전도현상은 PE와 EVA의 중간 정도의 전류밀도를 나타내며 높은 전기장에서는 모체수지인 PE와 EVA와 같은 크기의 전류밀도를 보인다.

참고문헌

1. R. Bartnikas and K. D. Srivastava, "Power cable engineering", Sandford Educational Press, Waterloo, Ontario, 1987.
2. H. Fukugawa and Y. Yasuo, *Comm. B III-2, J' Cable 84*, 283 (1984).
3. J. H. Lee, M. K. Han, S. J. Kim, D. W. Jeong, and K. S. Suh, *Proc. ICSD'92*, Sestri Levante, Italy, June (1992).
4. Y. Li and T. Takada, *J. Appl. Phys.* **74**, 2725 (1993).
5. K. S. Suh, J. J. Lee, J. H. Park, and T. Takada, *CEIDP'93*, Pocono Manor, USA, 203 (1993).
6. C. R. Lee, K. S. Suh, J. Y. Kim, and C. G. Kang, *Polymer(Korea)*, Submitted.
7. M. Ieda, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-22**, 261 (1987).
8. K. S. Suh, C. R. Lee, J. S. Noh, J. Tanaka and D. H. Damon, *IEEE Trans. DEI*, **DEI-1**, 224 (1994).
9. J. J. O'Dwyer, "The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics", Oxford University Press, Oxford, 1973.
10. G. Y. Kim and J. U. Lee, *Trans KIEE*, **41**, 385 (1992).
11. M. Ieda, T. Misutani, Y. Suzuoki and T. Yamada, *Proc. CEIDP*, 256 (1987).

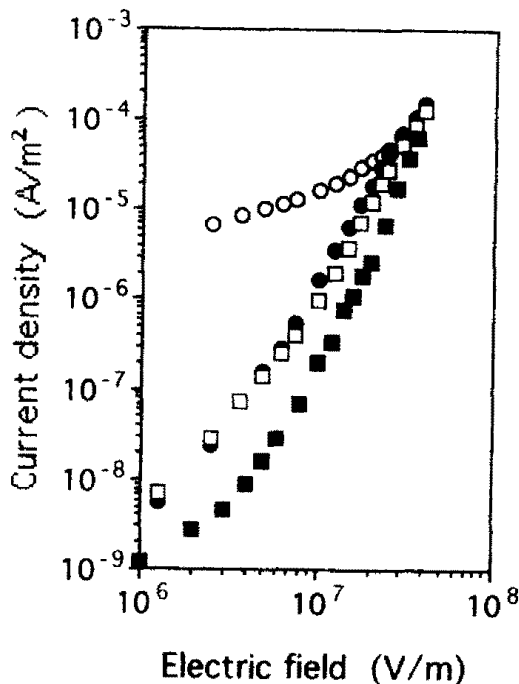


Fig. 7. J-E characteristics of charging current: LDPE (■), EVA (○), PE/EVA (VA 1%) (●), PE/EVA (VA 4%) (□)