

EVAOH종류 및 함량에 따른 XLPE/EVAOH 블렌드의 수트리 및 유전손실 특성

고정우*, 김원중*, 서광석*, 이승형**
 고려대학교 재료공학과*, 한화종합화학**

Water tree and Dielectric loss Characteristics of XLPE/EVAOH Blends as a function of kind and content of EVAOH

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

Abstract - EVAOH (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. XLPE (crosslinked polyethylene) and EVAOH were blended using a two-roll mill and their water tree and dielectric loss characteristics were investigated. It is found that the water tree characteristics of XLPE were improved by the addition of EVAOH. It was also found that the extent of improvement of water tree and dielectric loss characteristics of XLPE/EVAOH blends depends on the kind and concentration of EVAOH.

이 고 알코올로는 Junsei사의 시약급 1-octanol을 사용하였다. 또한 Aldrich사의 sodium methoxide를 촉매로 사용하였다. 먼저 sodium methoxide를 octanol에 1:6과 1:9의 비율로 용해시키고 kneader를 사용하여 130 °C에서 10분간 EVA와 혼합하였다. 이 때 EVA 125g에 대하여 sodium methoxide/octanol 용액을 각각 10, 20, 30 g (sodium methoxide/octanol: 1/6) 그리고 40 g (sodium methoxide/octanol: 1/9) 혼합하였다. 미반응 잔류 촉매 및 알코올을 제거하기 위해 에탄올을 사용해 40 °C에서 48시간 동안 추출한 후 50 °C 진공 오븐에서 48시간 동안 건조하였다.

Two-roll mill을 이용하여 두 종류의 XLPE/EVAOH 블렌드를 제조하였다. 하나는 sodium methoxide/octanol 1/9 용액 40 g을 첨가하여 만든 한 종류의 EVAOH의 함량을 각각 2, 5, 10, 20 %로 변화시켜 제조한 블렌드이다. 그리고 다른 하나는 EVA와 위에서 언급한 4종류의 EVAOH를 사용하여 제조한 5종의 블렌드인데 함량을 10 %로 고정하였다. 120 °C에서 15분간 혼합하였으며 일정량의 산화방지제와 DCP (dicumyl peroxide)를 첨가하였다.

1. 서 론

폴리에틸렌은 저중배전 케이블의 절연체로 널리 사용되고 있는 재료이다. 그러나 장시간 사용함에 따라 재료의 열화가 진행되어 절연 성능이 저하되고 급기야 설계 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[1-2]. 그러나 EVA는 acetate group으로 인해 녹는점이 낮아 내열성이 좋지 못한 단점이 있다. 또한 유전 손실을 나타내는 tan δ 값을 증가시키기 때문에 사용에 제한을 받을 수 있다. 한편, 에스터 교환 반응을 이용해 EVA의 acetate를 OH로 치환하면 EVOH (Ethylene-vinyl alcohol copolymer)를 얻어낼 수 있는데[3], 이는 내열성과 기체 차단성은 우수하지만 취성이 매우 크고 녹는점이 너무 높기 때문에 폴리에틸렌과 혼합하여 전선용 재료로 사용할 수는 없다.

이에 본 연구에서는 EVA의 acetate 중에서 일부분을 OH로 치환하여 EVAOH를 제조한 후 이를 XLPE와 혼합하여 블렌드를 만들어 이에 대하여 수트리 특성 및 유전 손실 특성을 알아보려 하였다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 시료 제작

본 연구에서 사용된 EVAOH는 EVA와 알코올 간의 에스터 교환 반응을 이용하여 제조하였다. 사용한 EVA는 Dupont사의 EVAFLEX260 (VA content 28 %)

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 두께에 대한 보정값을 얻을 수 있다. 보정된 에스터 카보닐 피크의 비로부터 acetate에서 OH로의 전환율을 얻을 수 있다[4].

$$\text{전환율}(\%) = 100 - \frac{\text{보정된피크면적}}{\text{EVA의보정된피크면적}} \times 100 \quad \text{식(1)}$$

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

2.1.3 수트리 시험

각 시료의 수트리 시험은 본 연구실에서 제작된 수트리 발생장치를 사용하였는데, 이 실험을 위한 시편형태가 그림 1에 나와 있다. 그림에서 보듯이, 시편은 곡률반경이 5 μm인 바늘 (일본 Ogura사 제품)을 사용하여 hot press에서 압축성형하여 제작하였는데, 180 °C에서 10분간 열가교시켰다. 가교부산물의 영향을 배제하기 위해 시편들을 80 °C 진공오븐에서 72 시간 동안 열처리하였다.

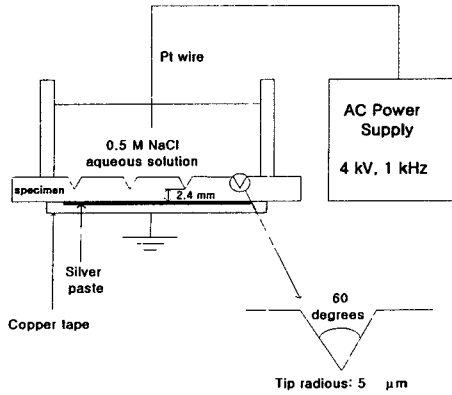


그림 1. 수트리 시험 장치의 개략도

제작된 시편들을 수트리 발생장치에 넣고 백금선을 통해 4 kV, 1 kHz의 교류 전압을 300 시간 동안 가하였다. 수전극으로는 0.5 M NaCl 수용액을 사용하였고, 시험 후 시편을 얇게 자르고 메틸렌 블루로 염색하여 100배율의 광학 현미경을 이용해 길이를 측정하였으며 8개 바늘에서 생성된 수트리 길이의 평균값을 택하였다.

2.1.4 유전 손실 측정

XLPE/EVAOH 블렌드의 유전 손실 특성을 알아보기 위하여 각 시료의 $\tan \delta$ 를 측정하였다. 측정 장비로는 DETA (broadband dielectric thermal analyzer, Novocontrol GmbH)를 사용하였으며, 상온에서 1 Hz ~ 1E7 Hz의 주파수 범위로 측정하여 1E6 Hz에서의 측정값을 기준으로 비교하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 FTIR 및 DSC

그림 2에 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.

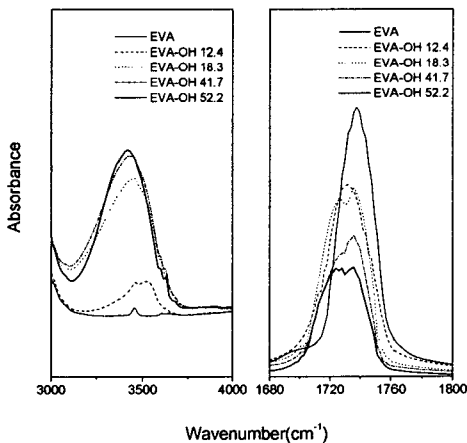


그림 2. EVA 및 EVA-OH의 FTIR 스펙트럼

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

sodium methoxide/octanol 용액의 양 (g)	0	10	20	30	40
Conversion rate (%)	0	12.4	18.3	41.7	52.2

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	12.4	18.3	41.7	52.2
Melting Point (°C)	71.7	75.3	80.1	86.6	91.9

2.2.2 수트리 특성

그림 3에 EVA 및 4종의 EVAOH 함량이 각각 10%인 XLPE/EVAOH 블렌드와 control XLPE의 수트리 길이를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 control XLPE에 비해 블렌드의 수트리 저항성이 증가하였음을 알 수 있다. 그리고 EVA를 혼합한 경우보다 EVAOH를 혼합한 경우에 블렌딩을 통한 수트리 저항성의 증가 효과가 더 큰 것으로 나타났다. 그리고 4종의 EVAOH를 혼합한 블렌드 간에는 그리 큰 차이는 없지만 OH로의 전환율이 증가할수록 생성된 수트리 길이가 줄어드는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 에스터 교환 반응을 통한 acetate의 OH로의 전환은 수트리에 대한 저항성의 증가에 효과가 있다고 할 수 있을 것이다.

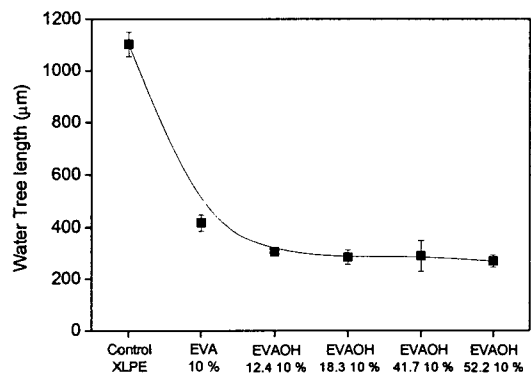


그림 3. EVA 및 4종의 EVAOH를 10% 혼합한 블렌드와 control XLPE의 수트리 길이.

Control XLPE의 수트리 길이와 EVAOH 52.2의 함량에 따른 XLPE/EVAOH 블렌드의 수트리 길이를 그림 4에 나타내었다. 이 경우 EVAOH 52.2의 함량이 증가할수록 블렌드의 수트리에 대한 저항성이 증가하여 수트리 길이가 현저히 짧아짐을 관찰할 수 있다. 그러나 함량이 증가함에 따라 수트리에 대한 저항성의 증가 속도는 줄어들음을 알 수 있다. 그러므로 블렌드 제조시 혼합되는 EVAOH의 함량은 유전 손실, 절연파괴 강도 등

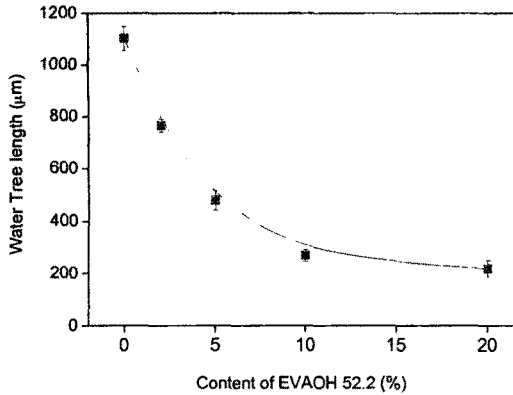


그림 4. EVAOH 52.2의 함량에 따른 XLPE/EVAOH 블렌드의 수트리 길이

의 여러 가지 다른 전기적 성질들을 함께 고려하여 결정하는 것이 바람직할 것이다.

2.2.3 유전 손실 특성

EVA 및 4종의 EVAOH를 10 % 혼합한 블렌드와 control XLPE의 상온, 1E6 Hz에서의 Tan δ 값을 그림 5에 나타내었다. 결과에 나타난 바와 같이 control XLPE의 tan δ 값에 비해 EVA 및 4종의 EVAOH를 10 % 혼합한 블렌드들의 tan δ 값이 높음을 알 수 있다. 그러나, EVA를 혼합했을 때 크게 증가했던 tan δ 값이 OH로의 전환율이 증가함에 따라 점차로 낮아지는 것으로 측정되었다. 그러므로 EVA를 혼합함으로써 발생하는 유전 손실의 증가로 인한 문제가 EVAOH를 사용함으로써 어느 정도 줄어들 수 있을 것으로 생각된다.

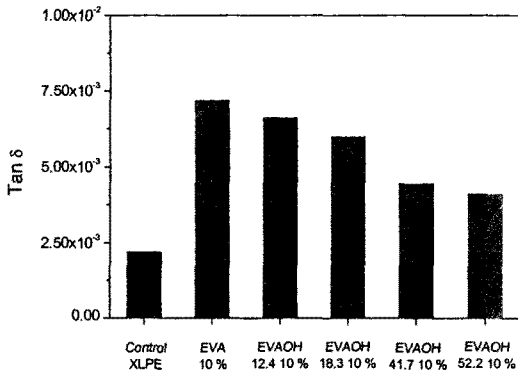


그림 5. EVA 및 4종의 EVAOH를 10 % 혼합한 블렌드와 control XLPE의 상온, 1E6 Hz에서의 Tan δ 값.

그림 6에 EVAOH 52.2의 함량에 따른 XLPE/EVAOH 블렌드의 상온, 1E6 Hz에서의 Tan δ 값이 나와 있다. 그래프에 나타난 바와 같이 블렌드 내의 EVAOH 52.2의 함량이 증가함에 따라 tan δ 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 함량이 20 %인 경우에 그 증가 정도가 두드러지게 나타남을 알 수 있다. 따라서 위에서 언급한 대로 XLPE/EVAOH 52.2 블렌드의 경우에 함량 20 % 블렌드가 수트리 특성은 함량 10 % 블렌드와 그리 큰 차이를 보이지 않으나 유전 손실값은 크게 증가하므로 이 두가지 특성만을 고려한다면 10 % 블렌드가 더 효과적인 것으로 사료된다.

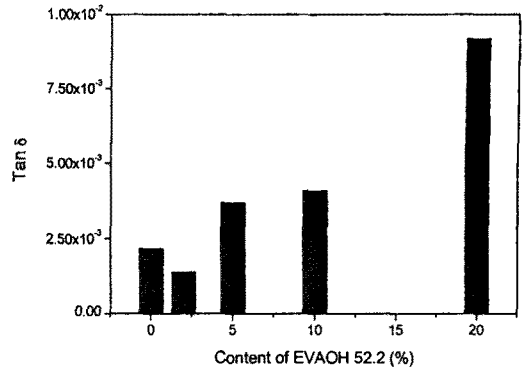


그림 6. EVAOH 52.2의 함량에 따른 XLPE/EVAOH 블렌드의 상온, 1E6 Hz에서의 Tan δ 값.

3. 결 론

아세테이트와 OH기 간의 에스테르 교환반응을 이용하여 EVA로부터 일부 아세테이트가 OH기로 치환된 EVA-OH를 제조하여 분석하였으며 이를 이용하여 XLPE/EVAOH 블렌드를 제조하였다. 그에 대한 수트리와 유전 손실 특성에 대하여 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) FTIR을 이용하여 EVA의 acetate 중 일부가 OH기로 치환된 것을 확인할 수 있었고 그 전환율을 구하였다. OH기가 도입됨에 따라 EVAOH의 녹는점이 증가하는 것을 DSC 결과를 통해 확인하였다.
- (2) EVA 및 4종의 EVAOH가 10 % 혼합된 블렌드에 대한 수트리 시험 결과, EVA의 acetate가 OH로 치환됨에 따라 수트리 길이가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 EVAOH 52.2의 함량을 변화시킨 블렌드의 경우, 함량이 증가함에 따라 수트리에 대한 저항성이 증가함을 알 수 있었다.
- (3) EVA 및 4종의 EVAOH가 10 % 혼합된 블렌드의 경우, 전체적으로 유전 손실이 control XLPE에 비해 컸으나 OH로의 전환율이 증가함에 따라 그 값이 감소하였다. EVAOH 52.2의 함량을 변화시킨 블렌드의 유전 손실은 그 함량이 증가할수록 그 값이 증가하였으며 이는 함량 20 %일 때 두드러지게 나타났다.

(참 고 문 헌)

- [1] I. I. Rubin, "Handbook of Plastic Materials and Technology", Brooklyn, New York.
- [2] S. Nagasaki, H. Matsubara, Syamanouchi et al. "Development of Water Tree Retardant XLPE Cables". IEEE Trans. Power Apparatus and Systems, Vol. 103, pp. 536-544, 1984.
- [3] 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.
- [4] 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.