

폴리에틸렌의 분자량과 공간전하축적과의 관계

구 중 회, 한 재 흥, 서 광 석
고려대학교 재료공학과

Molecular weight and space charge accumulation characteristics in polyethylene

Jung H. Koo, Jae H. Han, and Kwang S. Suh
Department of Materials Science, Korea University, Seoul, Korea

1. 서 론

고분자의 전기적 성질에 큰 영향을 미치는 공간전하는 보통 그 물질의 구성성분과 깊은 연관이 있는 것으로 알려져 있다 [1-3]. 가교폴리에틸렌 (XLPE)의 경우 산화방지나 가교를 위해 들어가는 첨가제등의 저분자량 성분이 이종전하를 축적시키는데 큰 역할을 하는 것으로 알려져 있는데 비해 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)의 경우 어떤 첨가제도 들어있지 않은 순수한 상태임에도 불구하고 내부에 이종전하가 축적되는 것으로 보고되었다 [4, 5].

이러한 결과는 LDPE 내부에 존재하는 저분자량 성분이 외부에서 가해진 전기장의 영향으로 서로 반대극성의 전극으로 대전되어 공간전하를 형성하는 것으로 추측되어지고 있으나 그동안 체계적인 연구가 없어 자세한 원인규명이 되어있지 않은 상태이다.

따라서 이러한 저분자량 성분이 공간전하형성에 어떠한 역할을 하는지 알아보기 위해 LDPE를 용매추출하여 분자량에 따른 공간전하축적관계를 알아보았다.

2. 실험

2-1. 추출

LDPE내의 저분자량 성분을 효과적으로 제거하기 위해 온도를 조절할 수 있는 항온조 (water bath)와 교반기 (stirrer)를 이용하여 xylene의 온도를 일정하게 유지시키면서 50 °C에서 70 °C사이의 온도에서의 xylene용액을 사용하여 48 시간동안 추출시켰다. 각각의 온도에서 xylene용액에서 추출

시킨 LDPE를 같은 온도로 가열한 fresh xylene에 넣어 시편에 남은 저분자량 성분을 씻어내었고 진공오븐에서 잔류용매를 완전히 제거하였다.

추출된 시료의 평균분자량과 분자량분포를 알기 위해 170 °C에서 1,2,4 Trichlorobenzene (TCB)을 용매로 GPC (Gel Permeation Chromatography) 장치를 이용하여 알아보았다. 추출한 LDPE의 열적 특성은 DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 0 °C에서 150 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온시켜 용융점 (T_m)을 측정하였다.

2-2. 공간전하분포측정

공간전하측정을 위한 시편은 각각의 온도에서 추출한 LDPE pellet을 Hot Press에서 120 °C에서 10분간 성형하여 두께 약 1000 μ m의 판상으로 제작하였고 반도체전극은 위와 같은 방법으로 제조한 뒤 진공오븐을 사용하여 80 °C에서 약 100시간동안 진공처리하여 가교부산물의 영향을 없도록 하였고 두께는 약 180 μ m로 만들었다 [2].

전하분포의 측정은 PEA (Pulsed Electroacoustic) 방법을 사용하였으며 사용한 전기펄스의 크기는 - 2 kV 이고 폭은 30 ns 이다. 전하분포는 전압을 30분간 가한 후 전압을 제거한 상태에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 추출된 시료분석

표 1에 기준시료와 온도별로 추출한 시료의 평균분자량과 분자량분포지수 및 용융점과 열용량이 나와 있다. 이 표

를 보면 추출온도가 증가함에 따라 저분자량 성분이 제거됨으로 해서 평균분자량들이 점차 증가하며 따라서 분자량분포가 점차로 감소함을 알 수 있다. 그림 1은 추출한 시료의 분자량 분포곡선을 보여주는 것으로 그림에서 알 수 있듯이 고분자량 성분쪽은 그 분포가 별로 변하지 않는 반면 저분자량 성분은 상당히 많은 양이 추출되었음을 알 수 있다. 그림 2는 추출온도에 따른 추출율과 분자량분포지수를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 추출율이 점차 커지고 분자량분포지수가 감소함을 볼 수 있다. 그림 3은 추출한 시료들의 수평균, 중량평균, 2 평균분자량을 추출온도에 따라 도시한 것이다.

DSC를 이용하여 측정된 열적 특성을 분석해 본 결과 저분자량 성분이 추출된 후에도 용융점에는 큰 변화가 없으며 용융에 따른 열용량도 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

표 1. 평균분자량과 분자량분포지수 및 열분석결과

No	M_n	M_w	M_z	MWD	T_m ($^{\circ}C$)	ΔH (mcal/mg)
0	18,000	137,000	426,000	7.7	113.6	21.4
1	26,000	147,000	470,000	5.6	112.1	19.3
2	34,000	162,000	532,000	4.8	113.3	17.2
3	37,000	168,000	554,000	4.5	113.0	20.7
4	41,000	177,000	623,000	4.3	115.0	21.0
5	44,000	182,000	641,000	4.1	113.8	20.5

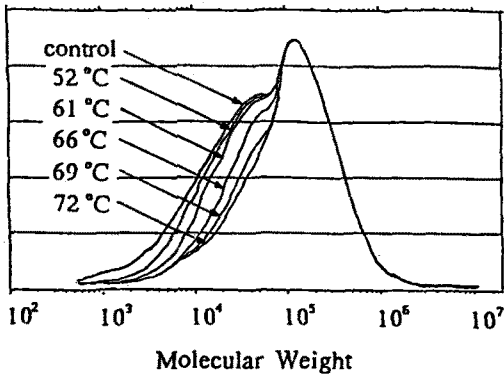


Fig. 1. GPC curve of extracted LDPE

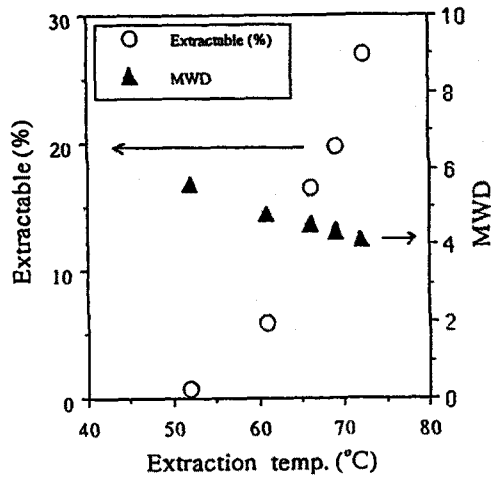


Fig. 2. % extractable and MWD

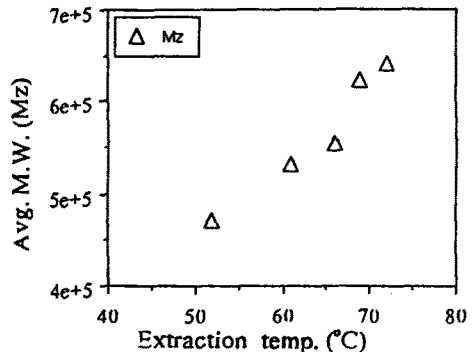
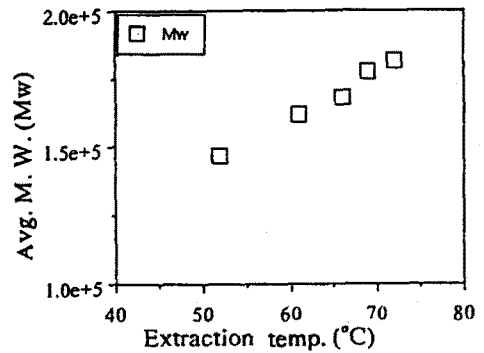
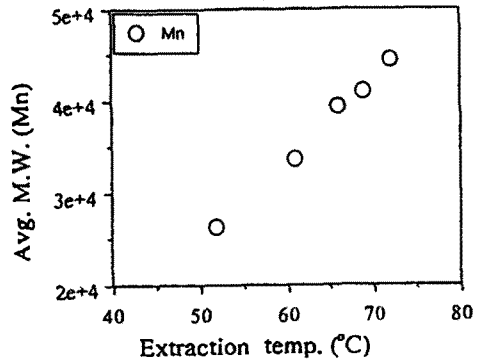


Fig. 3. Average molecular weights and extraction temperature

3-2. 공간전하분포

그림 4는 기준시료와 추출한 시료의 공간전하분포를 온도에 따라 도시한 것이고 그림 5는 전하분포곡선으로부터 계산한 온도에 따른 전하량을 나타낸 것이다. 분포곡선을 보면 온도가 증가함에 따라 저분자량성분이 제거되면서 음극쪽에 형성된 이종전하의 양이 감소하며 72 °C에서 추출한 경우에는 동중전하가 측정됨을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 LDPE에서 이종전하를 형성하는 주요한 성분은 LDPE내에 존재하는 저분자량 성분인 것으로 판명되었다. 이는 LDPE에 전압을 가해지면 저분자량 성분이 대전되어 반대극성의 전극쪽으로 이동하여 이종전하를 형성하는 것으로 보인다.

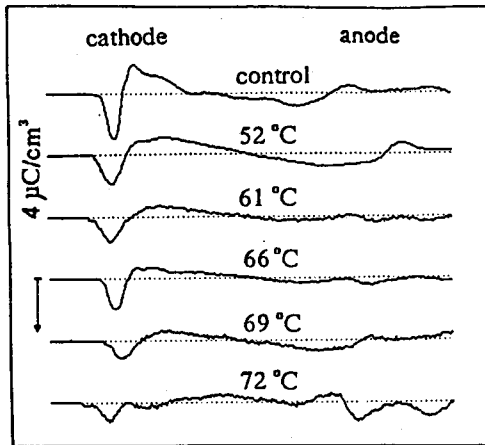


Fig. 4. Spatial charge profiles of extracted LDPE

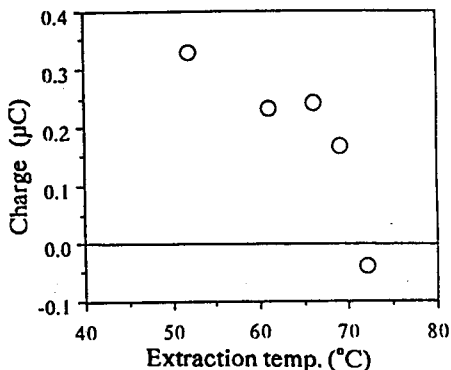


Fig. 5. Charge near the cathode of extracted LDPE

3-3. 분자량과 전하량의 관계

그림 6은 추출한 LDPE의 수평균분자량의 증가에 따른 전하량을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 LDPE의 수평균분자량이 증가함에 따라 전하량이 감소함을 알 수 있다.

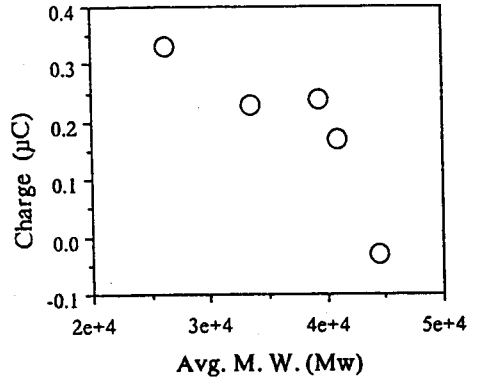


Fig. 6. Charge as a function of molecular weight

중량평균분자량이나 Z-평균분자량의 증가에 따른 전하량을 도시해 본 결과 역시 같은 양상을 얻을 수 있다.

4. 결론

본 실험을 통하여 LDPE내에 존재하는 저분자량 성분이 전하축적특성에 미치는 영향을 조사한 결과 LDPE에 축적되는 이종전하는 LDPE에 존재하는 저분자량 성분이 대전되어 반대극성의 전극쪽으로 이동하였기 때문인 것으로 밝혀졌다.

참고문헌

1. K. S. Suh, et al., Proc. ICSD'92, 418-422, Sestri Levante, Italy, 1992
2. Y. Li, et al., Proc. 3rd ICDPADM, Waseda Univ., Tokyo, Japan, 1210-1213, 1991
3. S. J. Hwang, Master Thesis, Korea Univ., Seoul, Korea, 1993
4. K. S. Suh, et al., Trans. KIEE, Vol. 41, 42-49, 1992
5. S. Mahdavi, et al., Jicable'91, B. 8.3, 534, 1991