

저분자량성분과 저밀도폴리에틸렌의 공간전하형성과의 관계

Low molecular weight components and space charge formation in LDPE

구 중 회*, 한 재 흥, 서 광 석
고려대학교 재료공학과

Jung H. Koo, Jae H. Han and Kwang S. Suh

Department of Materials Science
Korea University

Abstract

The effects of low molecular weight components of LDPE and sample molding condition were investigated to find the origins for heterocharge in LDPE without any additives.

Low molecular weight chains of LDPE encourages the formation of heterocharge by being charged and migrating the counter electrode. The formation of heterocharge in LDPE was also effected by sample preparation process and the kind of a molding film. When PET film is used as a molding layer, the carbonyl, which may lead to increase the heterocharge, formed at surface of LDPE.

1. 서 론

폴리에틸렌은 무극성 분자로서 높은 전기장에서 주로 전자가 주입되어 동종전하가 형성되리라 기대되나 [1] 실제로는 여러 연구진을 통해 보고된 결과에 따르면 LDPE의 전하형성이 이종전하가 때로는 동종전하가 형성된다고 보고되고 있으며 같은 연구진에 의해 발표된 논문들에서조차 LDPE의 전하축적이 일관되게 같은 결과가 나오지 않고 다른 특성을 보여주고 있다 [2-5]. LDPE의 공간전하형성에 영향을 미칠 수 있는 요인들을 알아 봄으로써 그 특성을 잘 이해할 수 있을 것이다.

LDPE의 공간전하형성에 영향을 끼치는 요인으로 크게 두가지로 나누어 설명할 수 있다. 첫째는 시편 자체의 요인이다. 같은 저밀도폴리에틸렌이라 하더라도 분자량, 분자량분포 및 결정화도 등의 고분자의 고유한 물성에 차이가 있을 수 있고 PE 제조과정에서 들어갈 수 있는 첨가제 및 불순물 등이 존재할 수 있다. 둘째는 시편성형과정

에서 생길 수 있는 여러 반응들을 생각할 수 있다. 보통 PE를 성형할 때 시편의 분리를 용이하게 하기 위해 얇은 필름을 삽입하여 고온, 고압에서 성형하는데, 이때 발생할 수 있는 산화나 필름과 PE사이에서 발생할 수 있는 화학적인 변화를 고려해야 할 것이다.

본 연구에서는 저분자량성분이 공간전하형성에 미치는 영향을 알아 보기 위해 LDPE를 용매추출하여 저분자량성분을 제거한 시편과 저분자량성분을 제거한 높은 분자량의 LDPE와 제거한 저분자량성분과 불렌드한 시편의 공간전하축적특성을 PEA 방법을 이용하여 알아보았고 또한 시편성형과정에서 backing film과 성형온도 및 시간이 공간전하형성에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시료는 국내석유화학회사에서 전력케이블의 절연재료로 사용되는 LDPE로 첨가제는 없으며 밀도는 0.920 g/cm^3 , 용융지수는 2.0 g/10 min. 이다.

LDPE의 저분자량성분을 제거하기 위해 52에서 $72 \text{ }^\circ\text{C}$ 사이의 여러 온도에서 xylene으로 용매추출한 뒤 같은 온도의 새로운 xylene으로 씻어내고 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 진공오븐에 이틀동안 넣어 잔류용매를 제거하였다. 추출된 시편의 분자량특성을 알기 위해 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 GPC (Waters 150C)장치를 이용하였다. 전하분포측정을 위해 여러 온도에서 추출한 LDPE pellet을 Hot press로 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10분간 압축성형하여 1 mm 두께의 판상으로 제작하였고 반도체성 전극은 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 20분간 압축성형하여 약 $180 \text{ }\mu\text{m}$ 의 두께로 만든 뒤 가교 부산물의 영향을 없애기 위해 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 진공오븐에서 100시간 진공처리하였다 [6].

전하분포측정은 전기유향필름 (PEA) 방법을 이용하였으며 [5] 직류전압을 10 kV에서 40 kV까지 5 kV씩 단계별로 가하였고 측정은 전압을 제거한 뒤 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시편 성형 조건

그림 1은 서로 다른 성형조건을 가진 LDPE의 FTIR-ATR 스펙트럼이다. 성형조건은 backing film과 성형시간과 온도를 다르게 하여 그 차이를 알아보았다. PET 필름의 경우 180 °C에서 성형할 때 성형시간이 증가할수록 카보닐기가 증가하였고 반면 120 °C와 PTFE의 경우 두 온도 모두 시간과 관계없이 카보닐기의 크기의 변화가 보이지 않았다. 이는 고온, 고압에서도 산화가 발생하지 않는 것으로 보이며 카보닐기는 PET 필름과 LDPE사이의 상호작용에 의해 발생한 것으로 판단된다. 그림 2는 120 °C와 180 °C에서 10과 40분동안 압축성형하여 측정된 전하분포이다. 모두 이중전하를 보이며 특히 PET 필름에서는 180 °C에서 120 °C보다 더 큰 이중전하를 보이고 반면 PTFE 필름에서는 온도나 시간에 큰 차이없이 유사한 크기의 이중전하를 보이고 있다.

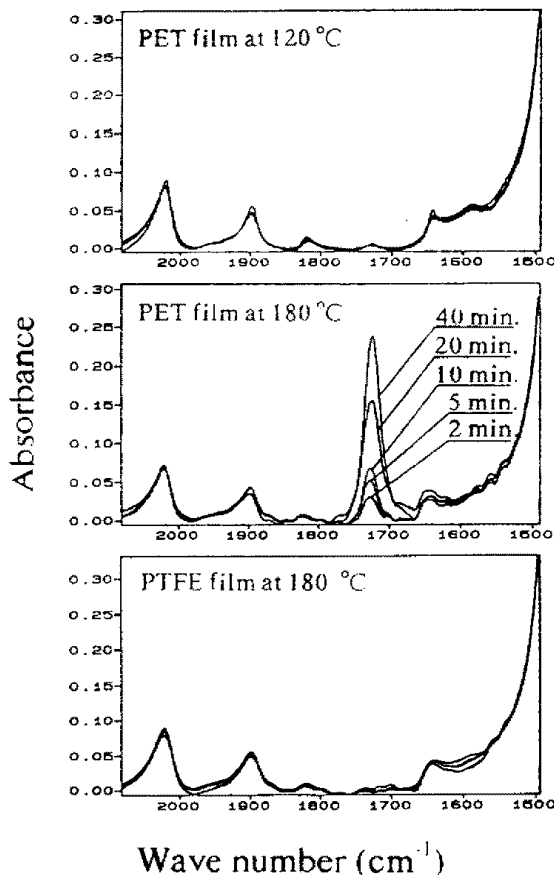


Figure 1. FTIR-ATR spectra of LDPE with PET and PTFE backing films at 120 and 180 °C: (a) PET films at 120 °C, (b) PET films at 180 °C, (c) PTFE films at 180 °C; molding times: 2-40 min.

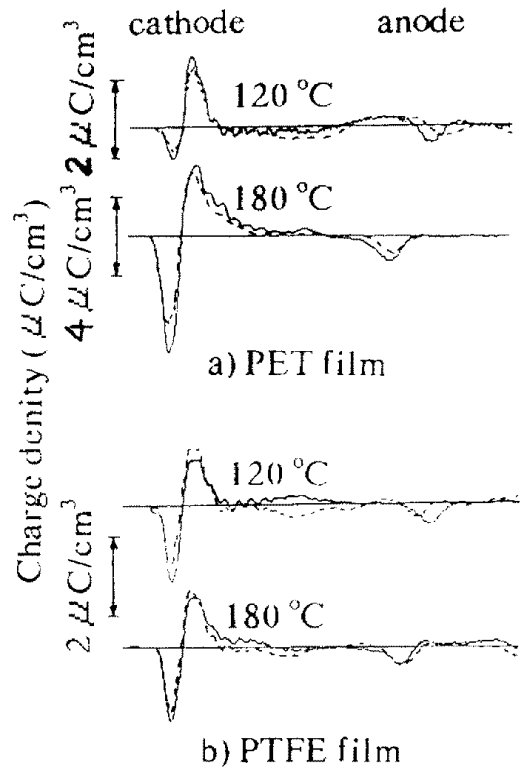


Figure 2. Charge distributions at 30 kV for 10 and 40 min. molding times at 120 and 180 °C: 10 min. (—), 40 min. (---).

Y. Suzuki [3]는 산화에 의한 카보닐기가 전하주입을 증가시켜 산화된 PE에서는 동중전하가 형성된다고 보고하였다. 본 실험에서 카보닐기가 이와같은 역할을 한다면 180 °C에서의 이중전하가 120 °C일때보다 감소하여야 할 것이다. PET에 의해 형성된 카보닐기는 산화에 의한 카보닐기와는 달리 전기장에 의해 분극되어 이중전하 형성에 기여하여 카보닐기가 많은 180 °C에서 큰 이중전하가 측정되는 것으로 생각된다.

3.2. 추출한 시료

그림 3은 추출한 시료의 GPC 곡선으로 추출온도의 증가에 따라 고분자량성분은 별로 변하지 않는 반면 저분자량성분은 점차 감소함을 볼 수 있다. 그림 4에 기준 시료와 추출한 시료의 공간전하분포를 나타내었다. 모두 72 °C를 제외하고는 이중전하를 보이고 있으며 온도가 증가할수록 전하량은 감소하며 72 °C가 되면 동중전하가 형성됨을 알 수 있다.

3.3. 저분자량성분과의 블렌드한 시편

저분자량성분의 역할을 좀 더 정확히 알기 위해 67 °C에서 추출한 저분자량성분과 저분자량성분이 제거된 고분자량성분을 서로 분리, 진공처리한 뒤 블렌드하였다. 저분자량성분의 함량은 5, 10, 20, 50 pphr (parts per hundred resin)로 하였다. 그림 5는 LWP/HWP 블렌드시편의 GPC 곡선으로 함량이 커질수록 저분자량성분이 점차 증가함을 볼 수 있다. 그림 6은 여러 함량을 가진 블렌드시편의 전압증가에 따른 전하량을 도시한 것이다. 모든 시편이 이중전하를 보이며 이중전하량이 20 pphr의 경우를 제외하고는 전압이 증가함에 따라 점차 증가하다 감소

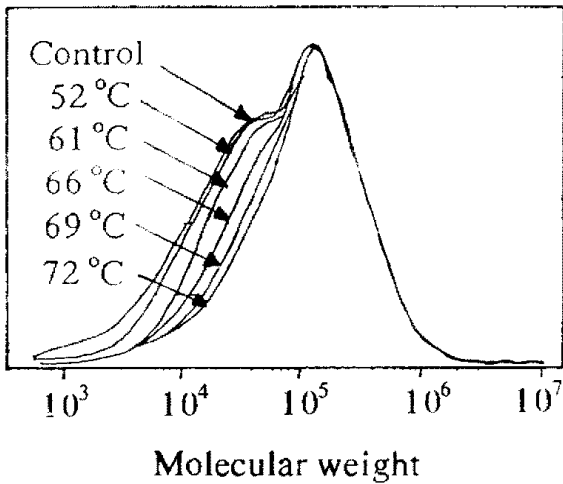


Figure 3 GPC curves of xylene treated LDPEs at temperatures of 52 to 72 °C.

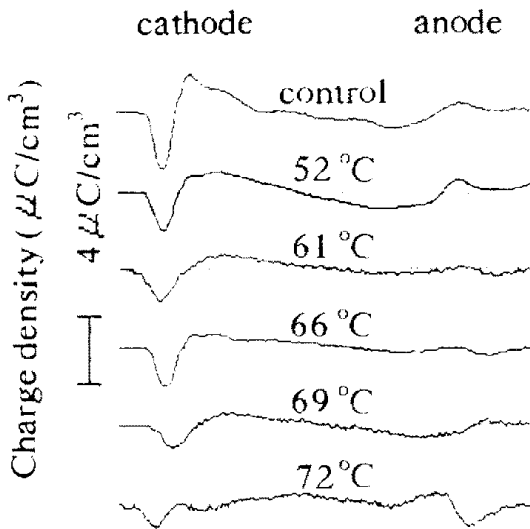


Figure 4. Charge distributions at 40 kV of control and xylene-extracted LDPEs.

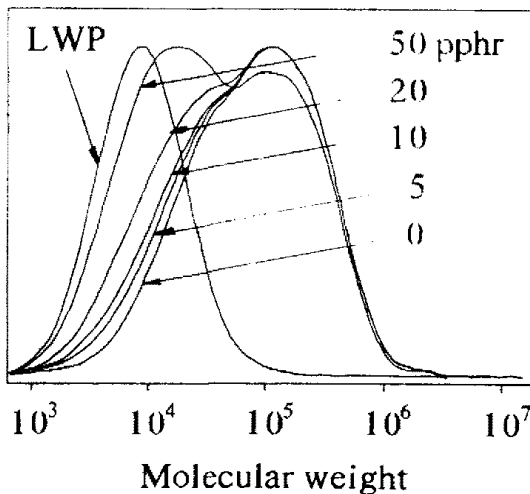


Figure 5. GPC curves of LWP/HWP blends: Composition of LWP: 5, 10, 20, 50 pphr.

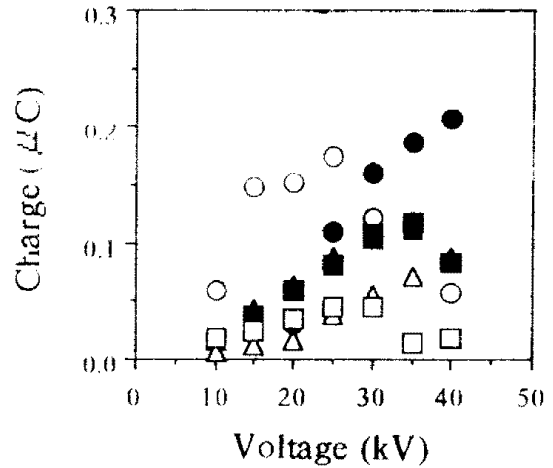


Figure 6. Voltage dependence of charge in LWP/HWP blends: Composition of LWP: HWP (●), 5 pphr (○), 10 pphr (▲), 20 pphr (△), 50 pphr (■), LWP (□)

하는 경향을 보인다. 실험전 예상하기에는 저분자량성분의 함량이 증가하면 이중전하량이 증가할 것이라 생각되었으나 실제로는 함량에 따라 전하량이 증가하지 않고 낮은 전압에서는 이중전하량이 증가하다가 전압이 증가하면 그 크기가 감소하였다. LWP의 경우 그 크기는 작지만 이중전하를 형성하므로 저분자량성분은 이중전하를 형성하는데 기여하리라 생각된다. 전기장이 낮은 경우 이중전하가 전극부근에 형성되고 전기장이 더욱 커지면 국부전기장이 커지게 되어 전하주입이 쉽게 되므로 높은 전기장에서는 이중전하가 감소하게 되었다고 본다.

4. 결론

본 연구를 통해 PET 필름으로 성형하는 경우 LDPE 표면에 카보닐그룹이 형성되고 이러한 카보닐그룹은 높은 전기장에서 분극되어 이중전하형성에 기여하는 것으로 보인다. 180 °C의 온도와 40분의 성형시간에서도 산화는 일어나지 않는 것으로 밝혀졌다.

저분자량의 PE 사슬은 이중전하형성에 기여하며 이러한 이중전하는 높은 전기장에서 전극근처에서 국부전기장으로 크게 하여 전하주입을 증가시킴으로 전체적으로는 이중전하를 감소하는 것으로 생각된다.

5. 참고문헌

- [1] M. Ieda, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-22 (3), 261-267, (1987).
- [2] T. Ditchi, et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-24 (3), 4039-408, (1989).
- [3] Y. Suzuoki, et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-26, 1073-1079, (1991).
- [4] S. Mahdavi, et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol.26 (1), 57-62, (1991).
- [5] Y. Li, et al., *J. Appl. Phys.*, Vol. 74 (4), 2725-2730, (1993).
- [6] Eun J. Kim, *Master Thesis*, Korea University, Seoul, Korea, (1992).