

용매추출에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 전하분포와 전기전도 특성

이 경 원, 이 미 경, 서 광 석  
고려대학교 재료공학과

Charge Distribution and Electrical Conduction Characteristics  
As a Function of Extraction Temperature

Kyung W. Lee, Mikyung Lee, Kwang S. Suh  
Department of Materials Science, Korea University, Seoul, Korea

Abstract: To investigate the effects of solvent extraction on electrical properties of LDPE, charge distribution, electrical conduction, and FT-IR experiments are carried out for three kinds of LDPE which are same for melt index (MI) and density. The effects of short chains for the charge distribution are quite different. For the electrical conduction, the electrical conduction mechanism remains unchanged, as the solvent extraction temperature is increased.

이러한 결과가 다른 폴리에틸렌의 경우에도 동일하게 적용될지는 의문시 되므로 실험을 통한 확인이 요망된다.

본 실험에서는 3종의 폴리에틸렌을 각각의 온도별로 xylene 용매 추출을 통해 저분자량성분을 제거함으로써 이전의 연구 결과의 확인과 더불어 폴리에틸렌 사슬의 역할을 규명해 보고자 하였다. 이를 위하여 전기전도실험과 전하분포실험, GPC와 FT-IR을 통한 분석이 수행되었다.

1. 서론

2. 실험

각종 전기절연물로 널리 사용되고 있는 폴리에틸렌은 다른 열가소성 고분자와 마찬가지로 분자량분포에 의해 특징지어지는 분자량분포지수를 가지고 있다. 이는 폴리에틸렌이 크기가 서로 다른 사슬들로 구성되어 있기 때문인데, 이 중 저분자량성분의 짧은 사슬은 폴리에틸렌이 전기장내에 놓이게 되면 긴 사슬보다 빠르게 움직일 수 있다. 따라서, 이러한 거동은 폴리에틸렌의 전기적 성질에 상당한 영향을 미칠 수 있다.

본 연구에서 사용한 3종의 시료는 국내 석유화학회사에서 전력케이블 절연용으로 개발된 첨가제가 들어있지 않은 저밀도 폴리에틸렌으로서 모두 밀도는 0.920 g/cm<sup>3</sup>, 용융지수는 2.0 g/10 min이다. 이 중 PE1은 튜브형 중합법 (tubular process)에 의해, PE2와 PE3는 오토클레이브 중합법 (autoclave process)에 의해 각각 제조되었다.

Fava [1]와 Fisher [2]는 용융지수가 증가함에 따라 즉, 분자량이 증가함에 따라 절연과괴강도가 증가한다는 사실을 보고한 바 있다. 이것은 폴리에틸렌과 같은 반결정성 고분자에서 저분자량성분이 가장 약한 구조단위로 작용한다는 것을 시사한다. 절연층으로 폴리에틸렌이 사용된 전력 케이블의 경우, 70-90°C의 온도조건에서 운전될 수 있는데 이러한 조건은 열안정성이 좋지 않은 저분자량성분의 국부적인 용융을 초래할 수 있다. 이러한 측면은 케이블의 장기 안정성에 있어 시간과 함께 중요한 요소로 작용한다. 따라서 장기 안정성을 갖는 전력케이블의 개발을 위해서는 공간전하분포와 전기전도특성과 같은 전기적 성질에 미치는 폴리에틸렌의 저분자량성분의 역할을 이해하는 것이 중요하다. 본 연구팀은 이러한 저분자량성분이 저밀도 폴리에틸렌의 전하분포에 미치는 영향에 대해 보고한 바 있다 [3]. 즉, 저분자량 성분이 매우 작거나 아주 많은 경우 동중전하가 형성되며 중간정도의 저분자량 함량인 경우 이중전하가 형성된다는 사실을 알아냈다.

150mesh를 사용하여 xylene을 용매로 하여 저밀도 폴리에틸렌내의 저분자량성분을 제거하였다. 이때 온도는 시료별로 50-72°C 영역에서 실험하였으며, 48시간동안 항온조에서 용매추출한 후 mesh안의 잔류시료를 hood에서 12시간, 이후 진공 오븐내에서 60°C, 24시간동안 방치하여 잔류용매를 제거하였다.

추출된 시편의 분자량은 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 170°C에서 GPC (Waters 150C)를 이용하여 측정하였다. 추출시료의 화학결합의 농도를 알기 위해 FT-IR (Bomem MB-100)을 사용하였으며 이때 시편의 두께는 약 200µm 정도로 하였다.

전하분포 실험과 전기전도 실험을 위해 hot press를 이용하여 기준시료 및 추출시료를 120°C에서 5분간 녹인후, 7kgf/cm<sup>2</sup>의 압력을 준 후 다시 10분간 성형하여 각각 약 1mm, 50µm 정도의 두께를 갖는 판상시편을 제작하였다. 전극은 전력케이블의 내도로 쓰이는 반도체 침파운드를 역시 각각 약 200µm, 50µm 정도의 두께를 갖도록 제작하여 진공처리한 후 사용하였다.

전하분포는 전기음향펄스 (PEA; Pulsed Electroacoustic)방법을 이용하여 측정하였고 5kV부터 40kV까지 30분간 전압을 가한 후 이를 제거한 상태에서 시료내부의 잔류전하를 측정하였다.

또한, 본 연구팀은 용융지수가 2.0 g/10 min, 밀도가 0.920 g/cm<sup>3</sup>인 저밀도 폴리에틸렌으로 실험한 결과, xylene 용매 추출에 의해 저분자량성분이 많이 제거되면 될수록 폴리에틸렌에 축적되는 이중전하의 양은 감소함을 보고한 바 있다. [4] 그러나

3. 결과 및 고찰

표 1과 2에 분자량 및 분자량 분포지수 그리고, %

extractable을 도표화하였다. LDPE A의 경우 추출온도가 증가함에 따라 평균분자량이 큰 쪽으로 증가함을 확인할 수 있다. 또한 LDPE B, LDPE C의 경우보다 저분자량 영역에서 극명한 변화를 보임을 알 수 있다. 실험결과로부터 추출온도가 올라감에 따라 평균분자량의 증가와 분자량분포지수의 감소가 나타남을 알 수 있다. 또한 이로부터 LDPE C의 경우가 가장 뛰어난 용매저항성을 가지고 있음을 알았다.

표 1. 평균 분자량과 분포지수

Ext. temp. (°C)	PE1			PE2			PE3		
	Mn	Mw	MWD	Mn	Mw	MWD	Mn	Mw	MWD
control	18	137	7.6	16	80	5.0	20	156	7.8
50	26	147	5.7	20	104	5.2	22	161	7.5
60	34	162	4.8	21	106	5.0	25	164	6.6
63				22	106	4.8	26	162	6.2
67	37	168	4.5	24	108	4.5	29	173	6.0
69	41	177	4.3						
72	44	182	4.1						

Mn, Mw: ×1000

표 2. 추출율 (%)

Ext. temp. (°C)	PE1	PE2	PE3
50	0.7	1.3	1.3
60	5.8	2.3	2.9
63		3.1	4.5
67	16.5	6.7	13.7
69	19.8		
72	27.1		

시료내부의 화학결합이 폴리에틸렌의 전기적 성질에 미치는 영향을 알기 위해 기준시료와 50, 67°C에서의 추출시료의 탄소 원자 1000개당 화학결합의 농도를 표 3에 나타내었다. 폴리에틸렌은 여러가지 화학적 결합을 가지고 있으며 이들은 비록 작은 농도지만 전기적 성질에 많은 영향을 미친다. 이러한 결합들은 이중결합, 산소를 포함하고 있는 극성기, 결합지의 형태와 양에 의해 그 특성이 결정된다. [5]

표 3. 탄소 원자 1000개당 화학 결합의 농도

Wave No. (cm <sup>-1</sup> )	1720	1378	964	909	888
Coefficient	0.055	0.850	0.140	0.099	0.116
Irregular parts	RR'C=O	RCH <sub>3</sub>	RCH=CHR'	RCH=CH <sub>2</sub>	RR'C=CH <sub>2</sub>
Ext. temp.(°C)					
PE1 control	0.0252	35.74	0.0801	0.2831	0.3252
50	0.0265	35.26	0.0677	0.2391	0.2731
67	0.0232	29.26	0.0591	0.1674	0.2451
PE2 control	0.0352	34.40	0.0715	0.2595	0.2671
50	0.0352	28.26	0.0538	0.2025	0.1927
67	0.0210	23.70	0.0457	0.1454	0.1576
PE3 control	0.0378	32.58	0.0641	0.0737	0.3451
50	0.0299	31.78	0.0533	0.0701	0.3530
67	0.0170	31.72	0.0507	0.0667	0.3243

폴리에틸렌에 존재하는 화학 결합으로는 세 종류의 이중결합, terminal vinyl RCH=CH<sub>2</sub>, vinylidene RRC=CH<sub>2</sub>, trans vinylene RCH=CHR'과 methyl RCH<sub>3</sub>, carbonyl R'C=O가 존재

한다. 이러한 화학 결합의 농도는 추출온도가 증가하여 점차로 많은 양의 저분자량성분이 제거됨에 따라 감소함을 알 수 있다. 저분자량성분의 추출은 독립적으로 존재하는 저분자량성분이 단순히 용해되어 추출되는 경우와 고분자량의 폴리에틸렌 사슬이 절단되어 용매에 용해되는 경우 등을 생각할 수 있다. 전자의 경우에는 각종 화학 결합의 농도가 추출온도가 증가함에 따라 감소하는 반면 후자의 경우에는 각종 화학 결합의 농도가 증가할 것으로 예상할 수 있다. 화학 결합농도를 N, 필름 두께(cm)를 d, 밀도를 ρ, 기준선으로부터의 흡수치를 A, 계수를 f라 할 때 아래의 식을 통해 농도를 구하였다.

$$N = f \frac{A}{d\rho}$$

추출온도 변화에 따른 공간전하분포

그림 1에 기준시료와 추출시료의 공간전하분포를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 LDPE A와 LDPE C에서는 이중전하가 형성되고 LDPE B에서는 동중전하를 형성한다. 폴리에틸렌에 이중전하가 축적되는 원인은 폴리에틸렌내에 혼합되어 있는 각종 이온이나 쌍극자들이 전기장의 방향에 따라 분극되기 때문인 것으로 알려져 있다. 또한, 추출온도의 증가에 따라 LDPE A과 LDPE B에서는 전하량의 감소가 이루어짐을 볼 수 있으나 LDPE C는 별다른 변화가 눈에 띄지 않는다. 특징적으로, 추출온도의 증가에 따라 LDPE A에서는 이중전하의 감소가, LDPE B에서는 동중전하의 감소가 발생함을 알 수 있다. LDPE A와 LDPE B에서는 전하량의 감소가 일어난 반면, LDPE C에서는 추출온도에 따른 변화가 거의 나타나지 않았다.

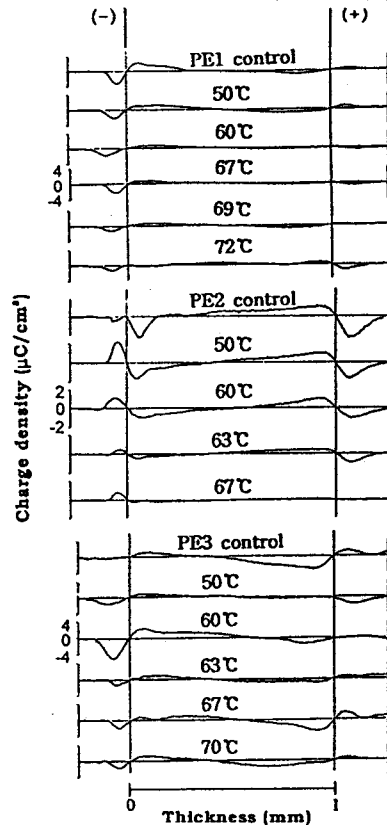


그림 1. 기준시료와 추출시료의 공간전하분포

본 연구팀은 LDPE A의 경우 폴리에틸렌은 말단기에 산소나 과산화제와 같은 개시제로부터 기인한 극성기를 가지고 있으므로, 높은 온도에서 추출할수록 짧은 사슬이 많이 제거되므로 극성기의 농도는 감소하게 되고 이로 인해 이중전하는 감소하게 된다는 사실을 보고한 바 있다. 이러한 사실을 LDPE B에 동일하게 적용한다면 추출온도의 증가에 따른 동중전하의 증가가 예상되었으나 실험결과와는 오히려 동중전하의 감소를 가져오는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 폴리에틸렌내의 짧은 사슬이 LDPE B에서는 오히려 동중전하의 형성을 촉진시킨다는 것을 의미한다. 한편 LDPE C에서는 추출과 관계없이 거의 일정한 이중전하를 형성함을 볼 수 있다. 이로부터 폴리에틸렌내의 짧은 사슬은 폴리에틸렌에 따라 그 전기적 성질에 미치는 영향이 차별화됨을 알았다.

#### 전기전도 특성

공간전하제한전도 (SCLC; space charge limited conduction)의 타당성을 살펴보기 위해 두께 의존성 실험을 수행하였다. 그림 2에 기준 시료와 추출시료의 두께 의존성을 나타내었다. 이로부터 LDPE는 공간전하제한전도가 주된 전도기구라는 것을 알았다. 기준 시료와 추출 시료와의 전류밀도의 차이, 전류밀도가 감소하는 영역의 존재 유무, 추출에 따른 평균 분자량 및 분자량분포의 변화, 그리고 폴리에틸렌의 중합방법의 차이에도 불구하고 저밀도 폴리에틸렌의 전기전도기구는 공간전하 제한전도로서 변함없이 유지되는 것으로 확인되었다. 이러한 사실로부터 전기전도기구는 폴리에틸렌의 고유한 성질이며, 분자량 분포 및 중합방법등과는 무관한 것으로 보여진다.

#### 4. 결론

- (1) 전하의 형성에 미치는 짧은 사슬의 역할은 각각의 폴리에틸렌에 따라 다르다.
- (2) 용매추출에 의해 전하량의 감소를 가져올 수 있으나, 이는 모든 폴리에틸렌에 적용되는 것은 아니다.
- (3) 용매추출은 시료내의 전도전류를 감소시킨다. 그러나, 이에 따른 전기전도기구의 변화는 없다.
- (4) Terminal vinyl의 화학결합농도는 폴리에틸렌의 중합방법에 따라 다르다. 즉, tubular process에서 더욱 크게 나타난다.

#### 참고문헌

1. Fava, R. A., Proc. IEE 112, 819, 1965.
2. Fisher, P., Ann. Rep. CEIDP, National Academy of Sciences, NRC, Washington, DC, P. 661, 1975.
3. K. S. Suh, J. H. Koo, S. H. Lee, J. K. Park, and T. Takada, 4th ICPADM, 5-8, 1994.
4. K. W. Lee, J. H. Koo, K. S. Suh, and C. K. Kang, polymer (Korea), 19, 187-193, 1995.
5. K. Iida, J. S. Kim, S. Nakamura, and G. Sawa, "Effects of Molecular Structure on Electrical Conduction in Low Density Polyethylene above Its Melting Point", IEEE Trans. Electr. Electr. Insul., Vol. 27, pp. 391-398, 1992.

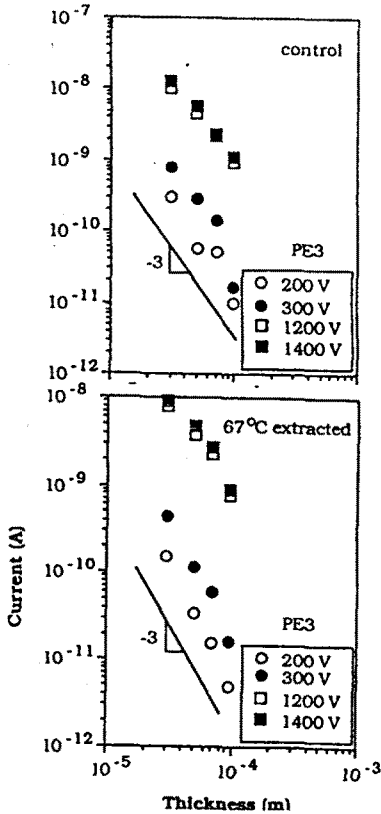


그림 2 PE3의 70°C에서의 두께 의존성 실험