

바이닐피리딘 그라프트 폴리에틸렌의 공간전하 및 전기전도 특성

Space Charge and Conduction Characteristics of Vinylpyridine Grafted Polyethylene

오우정 고려대학교 재료공학과

서광석 고려대학교 재료공학과

김종은 고려대학교 공학기술연구소

Woo Jeong Oh Dept. of Materials Science, Korea university

Kwang S. Suh Dept. of Materials Science, Korea university

Jong Eun Kim Research Institute of Engineering and Technology, Korea university

Abstract

The space charge and conduction characteristics of chemically modified vinylpyridine (VP) grafted low density polyethylene (LDPE) was investigated. VP grafted LDPE was analyzed by elemental analysis (EA) to confirm the grafting reaction. Homocharge was developed in VP grafted LDPE at low graft ratios and changed to heterocharge with increasing the content of VP. In conduction experiment, current densities of VP grafted LDPE were lower than that of LDPE and VP grafted LDPEs showed almost the same conduction characteristics as vinylpyridine graft ratio increased.

Key words: LDPE, Vinylpyridine, Graft, Space charge, Conduction

1. 서론

폴리에틸렌 (Polyethylene)은 다른 고분자 재료에 비하여 절연파괴강도와 체적저항이 높고 유전손실이 낮은 특성으로 인해 현재 널리 이용되고 있는 절연재료이나 실 사용시 전계와 수분 등에 노출될 경우 그 물성이 급격히 떨어질 수 있다. 그중 대표적으로 볼 수 있는 공간전하의 축적현상은 선락으로부터의 전하의 주입 및 재료 내에 존재하는 쌍극자들의 배향 (orientation), 내부에 형성된 계면 또는 첨가제 등에 의해 형성되는 것으로 알려져 있는데 [1], 이러한 공간전하가 쌓이게 되면 재료의 외부로부터 전계가 가해질 경우 공간전하가 쌓인 부분에서 전계분포가 왜곡되어 재료에 국부적으로 절연파괴를 유발할 수 있다 [2].

이러한 특성을 가지는 폴리에틸렌을 개질 함으

로써 전기적 성질을 향상시키고자 하는 여러 연구들이 이루어지고 있는데, 본 연구에서는 개질 방법으로 블렌딩 시 모체수지와 첨가된 단량체 사이에 존재할 수 있는 계면의 문제를 없애며 단량체를 화학적으로 결합시켜주는 그라프팅 방법을 사용하였고, 단량체로서 vinylpyridine을 사용하였으며 전하분포 특성, 전도실험 등의 전기적 성질을 측정하였다.

2. 실험

2.1 제조방법

본 연구에서는 용액 그라프트 방법을 사용하였다. 일정한 용기에 xylene 450 ml와 LDPE 30 g을 넣은 후 140 °C 에서 용융시킨 후, 산화방지제

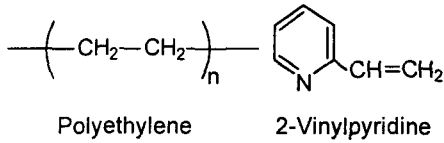


그림 1. Polyethylene과 Vinylpyridine의 화학구조.

0.02 phr (part per hundred of resin) 과 일정량의 vinylpyridine을 주입하였다. 개시제 (initiator)인 DCP (dicumyl peroxide) 0.02 phr을 xylene에 녹여 dropping funnel을 이용하여 용매에 3시간동안 dropping하였으며 전체 반응시간은 5시간으로 하였다. 반응 후, 용액을 아세톤에서 석출시키고 이 고체를 일정 용매로 추출하여 재료 내부에 반응하지 않고 남아있는 단량체를 추출하였다. 실온에서 24시간, 80°C의 진공오븐에서 48시간동안 건조시켜 잔류용매를 제거하였다.

Vinylpyridine의 함량은 1, 2, 5, 10, 15 wt%로 변화시켜가면서 각 시료를 그래프팅 하였으며 시료를 제작한 후 EA (elemental analysis - Elementar Analysensysteme GmbH Vario EL)를 이용하여 반응의 진행여부를 확인하였다.

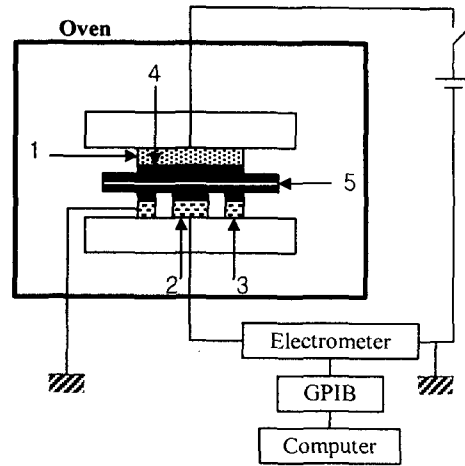
본 실험에서 사용한 폴리에틸렌과 vinylpyridine의 화학구조를 그림 1에 나타내었다.

2.2 전하분포 측정

전하분포 측정은 기존에 보고된 바 있는 전기음향 펄스 (PEA: pulsed electroacoustic) 방법을 이용하였다 [3, 4]. 전하분포 시험을 위한 시편은 Carver사의 laboratory hot press를 이용하여 130°C에서 20분간 녹인 후 다시 10분간 압축 성형하여 제작하였다. 이 시편의 양쪽에 반도체 전극을 부착한 후 10 kV/mm부터 40 kV/mm까지의 직류 전계를 5 kV/mm 간격으로 각각 30분 동안 가한 후 단락시킨 다음 폭이 10 ns이고 크기가 2 kV인 전기펄스를 각 단계마다 가하여 시료 내부에 축적된 공간전하의 분포를 측정하였다.

2.3 전기전도 측정

전기전도도 측정을 위한 시편은 전하분포 시험을 위한 시편과 같은 방법으로 두께가 50 μm정도 되도록 압축 성형한 후 양쪽에 역시 두께 50 μm의 반도체 전극을 부착하였다. 이러한 시편에 40 MV/m 까지 단계적으로 직류 전계를 인가해 주면



1: Counter electrode, 2: Measuring electrode
3: Guard ring, 4: Semicon electrode, 5: Test film

그림 2. 전기전도 실험장치의 개략도.

서 이 때 시편에 흐르는 전류를 electrometer로 측정하였다. 인가시의 전압은 각각 30분 동안 유지시켜서 그 때 안정화된 상태에서의 전류 값을 측정하였다. 이러한 전기전도 실험장치의 개략도를 그림 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 그래프팅 반응의 확인

표 1과 그림 3에 이 결과가 나와있는데 넣어준 vinylpyridine 함량에 따라 일정량 그래프팅되는 결과를 관찰할 수 있었다. 이러한 EA 결과로부터 본 실험에서 실시한 용액 그래프팅 반응은 LDPE에 vinylpyridine을 적절하게 그래프팅시킬 수 있음을 확인하였다.

3.2 전하축적특성

그래프팅 하지 않은 LDPE의 전하분포와 본 연구에서 사용한 vinylpyridine을 그래프팅한 LDPE (LDPE-g-VP)의 전하분포를 그림 4에 나타내었다. 각 시료는 40 kV/mm의 전압을 가한 후 단락시킨 상태에서의 공간전하 분포를 나타낸다.

LDPE는 전압을 가한 극성과 다른 극성을 가진 전하, 즉 이중전하가 축적되는 양상을 나타내었으며, vinylpyridine을 그래프팅 시킨 시료의 경우,

표 1. Vinylpyridine 함량과 그에 따른 graft ratio

| Vinylpyridine (wt%) | N 함량(%) | Graft ratio (wt%) |
|---------------------|---------|-------------------|
| 1 | 0.05 | 0.4712 |
| 2 | 0.06 | 0.5655 |
| 5 | 0.08 | 0.7540 |
| 10 | 0.10 | 0.9425 |
| 15 | 0.13 | 1.2252 |

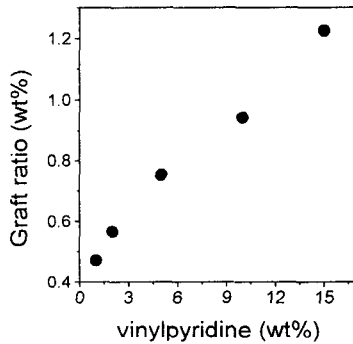


그림 3. Vinylpyridine 함량과 그에 따른 graft ratio

그라프트율이 낮은 경우는 동종전하가 형성되었으나 0.9425, 1.2252 wt%의 경우에는 아주 적은 양의 이종전하가 형성되었다. 결국 그라프트율이 증가함에 따라 측정되는 동종전하량이 감소하여 0.9425 wt% 이상이 될 때 측정되는 전하의 극성이 이종전하로 바뀌는 것으로 나타났다. 또한 양전극 쪽의 전하가 그라프트율의 증가에 따라 시편의 내부로 고르게 분포하는 양상을 나타내었다.

그림 5에 시편의 음전극 쪽에 쌓인 전하의 양을 나타내었다. 그라프트율이 증가함에 따라 측정되는 전하량이 약간 증가하다가 다시 감소하여 결국은 측정되는 전하가 거의 관찰 되지 않았다. 낮은 그라프트율에서 발생하는 이러한 동종전하의 측정 특성은 LDPE에 그라프트되는 vinylpyridine에 의한 것으로 보인다. 기존의 논문에서 폴리에틸렌에 벤젠고리를 갖고있는 styrene 계통의 고분자를 공중합 시켰을 때 이러한 styrene에 의해 도입된 벤젠고리의 공명구조가 전자를 트랩하여 전자의 에너지를 모두 소비시킨다고 발표된 바 있다 [5]. 따라서 이러한 styrene과 유사한 공명구조를 가지고 있는 vinylpyridine이 전극으로부터 주입된 전자를

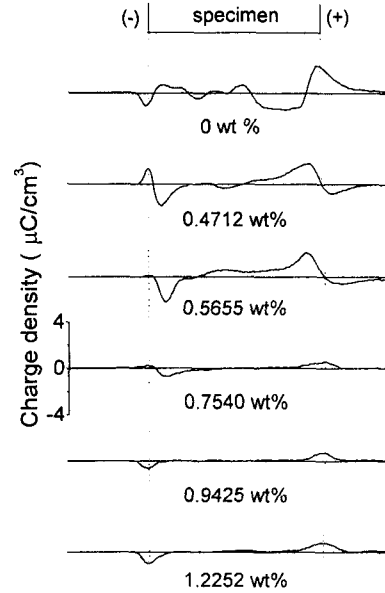


그림 4. 그라프트율에 따른 LDPE-g-VP의 공간전하분포 (40 kV/mm)

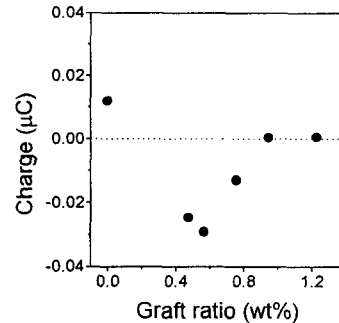


그림 5. 그라프트율에 따른 음전극쪽에 측정된 전하량 (40 kV/mm)

trap하는 효과에 의하여 동종전하가 형성된 것으로 생각된다. 반면에 vinylpyridine의 함량이 증가함에 따라서 음전극 쪽에서 동종전하의 양은 감소하는데 이것은 양전극 쪽에서의 전하분포에 따른 것으로 생각된다. 그림에서 보면 그라프트율의 증가에 따라서 양전극 쪽에 쌓인 양전하가 시편의 내부로 이동하는 것이 관찰되는데 이에 따라 음전극 쪽의 동종전하를 이 양전하가 상쇄시켜서 동종전하의 양을 감소시키고 결국 이종전하를 형성시킨 것으

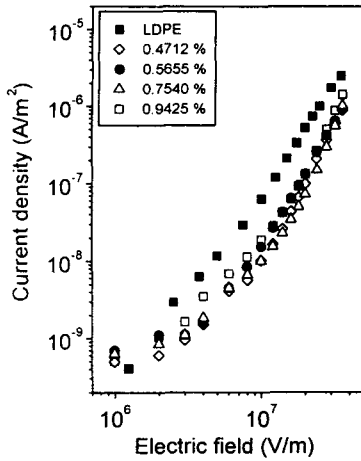


그림 6. 그래프트율에 따른 LDPE-g-VP의 전기전도 특성 (70 °C).

로 보인다.

3.3 전기전도 특성

LDPE-g-VP의 그래프트율에 따른 70 °C에서의 전기전도 특성이 그림 6에 나와있다. 그림에서 보면 LDPE에 비하여 LDPE-g-VP의 전류밀도 값이 더 낮게 나타났다. 이것은 vinylpyridine이 전자를 트랩하기 때문에 전류밀도 값이 낮게 된다는 것으로 생각하여 볼 때, 공간전하분포에서의 전자트랩에 의한 음전극 쪽에서의 동중전하 축적 결과와 일치한다.

반면에 vinylpyridine의 그래프트율이 증가하여도 LDPE-g-VP의 전류밀도 값은 크게 달라지지 않았다. 이것은 vinylpyridine의 함량 증가에 따라 음전극 쪽에서 전자 트랩 효과가 증가되므로 전류밀도 값의 감소가 일어날 수 있으나 그래프트율의 증가에 따라 양전하가 시편 내부로 넓게 분포하는 현상에 의해서 전류밀도의 감소효과가 상쇄되어 나타난 결과로 생각된다.

4. 결론

LDPE에 vinylpyridine을 용액 그래프트 방법으로 제조하여 전하분포 특성과 전기전도 특성을 시험한 결과, vinylpyridine의 그래프트율이 증가하면 음전극 쪽에 형성된 동중전하의 양이 감소하여 결국 이중전하가 축적되었다. 한편, 전극 쪽에 축적

된 동중전하는 그래프트율의 증가에 따라 시편 내부에 넓게 분포되는 결과를 보였다. 그리고 LDPE-g-VP는 LDPE에 비하여 전류밀도 값이 떨어지는 결과를 나타내었다.

참고문헌

- [1] K. S. Suh et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, Vol. 2, p 460 (1995).
- [2] Y. Suzuoki et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 26, p 1073 (1991).
- [3] Y. Li et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, Vol. 1, p 188 (1994).
- [4] K. S. Suh et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, Vol. 2, p 460 (1960).
- [5] Y. Tanaka et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 27, p 432 (1992).