

UHF-Field 를 이용한 가교 폴리에틸렌 제조에 관하여 (Cross-Linking of Polyethylene in Ultra-High Frequency-Field)

김 은 영 · 이 덕 원

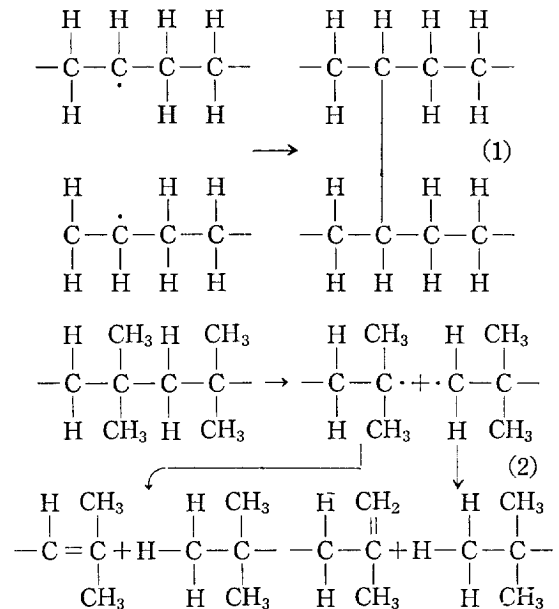
I. 서 론

열가소성 폴리에틸렌을 가교시킴으로써 열경화성 폴리에틸렌 즉 가교 폴리에틸렌이 됨으로써 내열성은 물론 내용제성, 내후성 등 제반 기계적 화학적 물성이 크게 향상되어 공업적 이용 면으로나 학문적인 이론면에 많이 연구 보고되고 있는 실정이다. 그러나 지금까지 개발이되고 있는 여러가지 가교 폴리에틸렌 제조 방법에 공통적인 단점은 가교시키려는 성형품의 두께에 제한을 받는 즉 두꺼운 물체의 가교공정이 기술적으로 어렵다는 것이다. 이러한 단점을 보완하고 여러가지 장점을 갖고 있는 새로운 폴리에틸렌 가교 방법으로서 Menges 팀¹에 의하여 연구 개발된 UHF-field(Ultra High Frequency)내에서 폴리에틸렌의 가교법이다. 이러한 가교 방법은 지금까지 알려진 폴리에틸렌 가교공정에서 가장 문제가 되는 가교물체의 두께에 제한이 없다는 큰 장점과 가교시간을 종래의 방법보다 단축시킬 수 있다는 이점을 갖고 있어 꽤 흥미있는 가교 공정이라 생각된다.

폴리에틸렌의 가교반응은 C-H 결합의 절단으로 생성되는 $-C\cdot$ 유리기들이 서로 아래 식 (1)과 같이 결합함으로써 이루어진다. 그러나 폴

리에틸렌 chain 에는 primary C-atom($\begin{array}{c} | \\ \text{H} \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{H} \end{array}$)만이 존재하는 것이 아니고 sec. C-atom은 물론

tert. C-atom($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$) 역시 상당량 존재하고 있으므로($\text{CH}_3/1000\text{C-atom}=25\sim35$) 다음과 같은 반응식 (2)도 일어남을 알 수 있다.



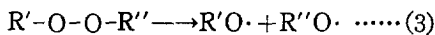
이러한 폴리에틸렌의 $\begin{array}{c} | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 결합을 절단하여 C-유리기를 생성하기 위하여서는 energy가 필요하며 이러한 energy의 공급 방법에 따라 여러가지 가교법이 공업적으로 이용되고 있다. 그중에 가장 대표적인 방법으로서는 1. 전자선 조사가교법 2. peroxide 화학가교법 3. silan 가교법을 대표적으로 들 수 있으며 간단히 공정과 그 문제점을 소개하면 다음과 같다.

韓國科學技術研究所 (Un Young Kim and Duk Won Lee, Korea Institute of Science and Technology, Plastics Laboratory)

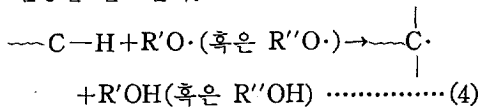
전자선 조사가교법은^{2~5} 가속된 전자를 폴리에틸렌에 조사시킴으로써 폴리에틸렌 chain에 이온 혹은 유리기를 (radical) 생성시켜 이 유리기들이 위에 식 (1)에서 나타낸바와 같은 C-C linkage를 만듦으로써 가교 반응이 일어난 것이다. 실제 공업적인 규모로서는 일본의 Furukawa Electric Co.나 독일의 Siemens AG 등의 회사에서 전선절연체로서 가교폴리에틸렌을 이러한 방법으로 제조하고 있는 예를 볼 수 있다. 이 공정은 조업이 간단하며 가교시간이 짧은 반면 시설 및 투자비(전자선 가속기 시설) 등의 기본 시설이 많이 들어 대규모 생산에만 경제성이 있다. 또 이 공정의 가장 큰 단점은 두께에 제한을 크게 받아 현재 약 10mm 이상의 두께를 갖는 형성품가교는 거의 불가능하다. 즉 두께가 크면 조사량이 커야하며 조사시간 역시 길어야 한다. 이때 조사량이 크면 가교반응 즉 C-C linkage가 많이되나 이와 역반응인 분해반응 즉 degradation reaction 역시 이와 비례하여 일어나므로 그 한계가 있다.

Peroxide 화학가교법은^{6~10} 가장 많이 공업적으로 이용되는 폴리에틸렌 가교 방법으로서

Peroxide에 의하여 식 3과 같은 유리기가 생성되며



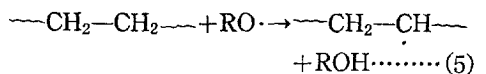
이 유리기는 폴리에틸렌 chain에 $\begin{array}{c} | \\ \text{---C-H} \end{array}$ 와 반응하여 식(4)와 같이 $\begin{array}{c} | \\ \text{---C}\cdot \end{array}$ 의 유리기를 생성시켜 이 C· 유리기는 위의 식 (1)과 같은 가교 반응을 일으킨다.



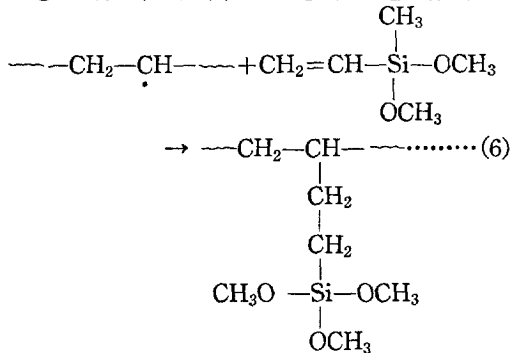
이러한 화학 가교 방법은 peroxide가 분해될 때 까지 열을 가하여야 하며 이 열은 외부에서 즉 표면에서 가열되어 내부로 전도 되므로 열전도도가 극히 좋지않은 폴리에틸렌 (0.28~0.32 Kcal/mh°C)을 가열시켜 peroxide의 분해 온도까지 올리는데에는 오랜시간이 걸리는 것은 물론 두께에 따라 제한을 받아 두꺼운 성형품에는 기술적으로 어려운 실정이다. 화학가교법에

이용되는 peroxide는 Table I에 종합하였다.

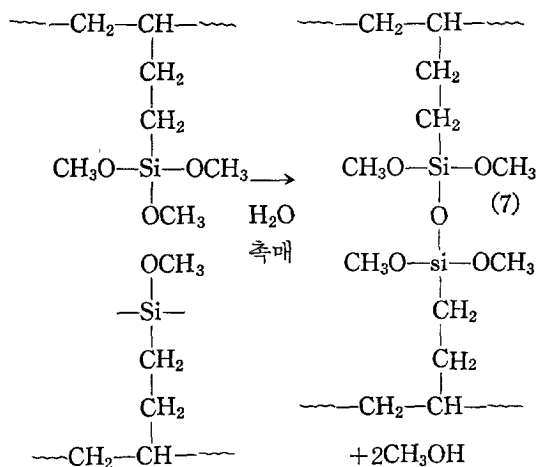
Silane 가교법은^{11~13} 폴리에틸렌에 silane 화합물을 (vinyltrimethoxy silane) 우선 graft 시켜 일단 성형품을 만들고 이 성형품을 수분의 존재하에 방치하여 두거나 가열함으로써 가교반응을 이끄는 것이다. 그 반응 mechanism을 간단히 나타내면 우선 위의 peroxide법과 같이 peroxide가 분해되어 생성된 유리기와 폴리에틸렌의 $\begin{array}{c} | \\ \text{---C-H} \end{array}$ 와 반응하여 폴리에틸렌 chain에 유리기를 생성시킨다. (식 5)



그후에 2차적으로 silane 화합물과 이 유리기가 반응하여 폴리에틸렌에 silane 화합물이 grafting 된다. 즉 식 (6)에 간단히 표현하였다.



이 grafting 된 silane 화합물은 수분과 가교촉진제(예 : dibutyltin-dilaurate)하에서 가교반응을 식(7)과 같이 하게된다.



이상과 같은 silane 가교법은 일종에 peroxide 화학법과 비슷하여 peroxide 화학가교법이 갖는 단점과 또 hydrophobic 한 폴리에틸렌에 수분이 침투하여 들어가려면 오랜 가교시간이 필요하여 실제 공업적으로 성형품의 두께에 제한을 받고 있다. 현재 온수용 파이프 및 전선케이블의 절연 피막재료등의 가교에 사용되고 있다.

이상과 같은 폴리에틸렌 가교 공정은 전자선 가교법 < silane 가교법 < 화학가교법 등의 순서로서 그 두께를 증가시킬수 있으나 모두 그 한계가 있으며 두께가 두꺼운 형태의 가교 폴리에틸렌 성형품은 실제 공업적으로 새로운 가교 방법

이 요구되고 있는 실정이다. 이 새로운 방법은 이미 알려진 상기 전자선 조사처럼 mass transfer에 의하여 가교반응이 되어서도 안되며 또 peroxide 화학가교법처럼 energy transfer에 의한 방법이어서도 안되는 즉 전혀 다른 방법으로 energy가 폴리에틸렌에 전달될 수 있는 방법이 어야 한다. 이러한 의미에서 기존 가교법과 전혀 다른 가교반응 mechanism을 가지면서 종래의 가교법보다 가교시간의 단축은 물론 두께에 제한없이 가교 반응을 일으킬 수 있는 방법은 UHF-field 내에서의 가교반응이라 하겠다^{1,14,15}.

Table 1. Peroxide 와 온도에 따른 Half Life Time

No	명 칭	구 조 식	Half Life Time		
			120C°	140C°	160C°
1	Dicumperoxide (DCP)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	6.5h	45min	5.5min
2	1,3-Di-(t-butylperoxideisopropyl)benzol (DBPIB)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	11h	1h	8.5min
3	Di-t-butylperoxide (DTBP)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	20h	2h	18min
4	t-Butylperoxide (TBCP)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	11h	1h	8.5min
5	Cumolhydroperoxide (CHP)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	50h	40h	9h
6	t-Butylhydroperoxide (TBHP)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	50h	50h	37h

Table I. UHF-Activator

명칭	구조식
Triallyloxy-s-triazine	
Chlorinated polyethylene	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n \left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_m$
Carbon black	C

II. UHF-Field 내에서의 폴리에틸렌의 가교

극성(polar)을 가진 물질은 일반적으로 UHF-field 내에서 그 분자들의 depolemoment 결과 분자들이 상하 및 회전 운동을 하게 되며 이로 인하여 가열이 된다, 이때 energy를 취하여 가열되는 정도는 그 물질의 polarity에 따라 예측할수 있으며 플라스틱의 dielectric loss factor(tan δ-value)로서 알 수 있다. (tan δ·10⁶Hz: 폴리에틸렌 0.001, PVC 0.02) 공업적으로 이러한 UHF-field를 이용하는 예는 고무공업의 {가열 및 가황 공정에서 찾아 볼 수 있다^{16~18}.

화학적으로 순수한 폴리에틸렌은 UHF-field 내에서 가열되지 않아 가교 반응을 이룰 수 없다. 그러나 폴리에틸렌에 제삼의 물질을 첨가하면 UHF-field 내에서 가열이 가능하며 가교반응을 일으킬수 있는 온도로 올릴수 있다면 위에 고무공업의 예와 같이 UHF-field를 이용하여 폴리에틸렌 가교가 가능할 것이다. 가교 폴리에틸렌 제조시 가교제, 가교조제와 기타 첨가제(예; filler)를 혼합하여 성형후 가교시키는 것이 통례이다. 이러한 가교시 첨가물질들은 대부분 극성을 가진 물질이며, 이러한 물질의 극성으로 말미암아 UHF-field 내에서 가열되며 이 가열 정도는 가교 반응을 일으키기에 충분함이 Menges^{1,15} 실험에서 볼 수 있다. 흔히 사용되는 가교제와 UHF-field 내에서 가교효과를 가질 수 있는 UHF-activator를 Table I, II에 나타내었다.

이러한 가교제와 가교조제를 폴리에틸렌에 고르게 혼합 분산된 시편을 UHF-field 내에 넣어 예열(~100°C)한 후 조사시키면 시편의 온도는 계속 올라가 가교제가 분해되면서 가교반응이 일어난다. 이때 가교제나 가교조제(UHF-activator)는 비극성인 폴리에틸렌 매트릭스내에서 직접 혹은 간접적으로 서로 근처에 접해있어 일종의 complex bond를 이루게 되며 UHF-field 내에서 얻은 energy는 가교제 분해에 쉽게 전달되며 그결과 전 시료가 가교제 분해 온도에 도달되지 않더라도 분해되어 가교반응을 이끈다. 다시 말하여 분해는 훨씬 낮은 시편 온도에서 일어난다.

UHF-activator로서 약간 휘발성인 triallyloxy-s-triazin을 가교제와 함께 폴리에틸렌에 사용하였을 경우 UHF-activity를 높여 가열효과를 얻음은 물론 allylgroup이 직접 가교반응에 참여하여 가교도를 높여주며 가교 후 폴리에틸렌과 grafting되어 비휘발성물질로 변하며 그결과 UHF-activity도 가교후 변한다. 또 chlorinated polyethylene은 C-Cl group의 극성으로 말미암아 UHF-field 내에서 activity를 갖는다. 이 chlorinated polyethylene을 가교제와 함께 폴리에틸렌에 혼합하여 UHF-field로 가교시킬 때 UHF activator로서 좋으나 이는 전자와 달리 가교 후에도 그 UHF-activity가 변화되지 않는, 즉 permanent dipole을 갖는것이 특색이다. 이상과 같은 가교제와 가교조제를 사용하여

폴리에틸렌을 UHF-field 로 가교시킬 때 그 가열 정도의 변화와 가교도를 다음에 살펴보고자 한다.

A. 가열효과¹⁵

폴리에틸렌과 가교제 및 가교조제를 mixer 에 넣어 혼합하여 폴리에틸렌 granule 표면에 고르게 묻힌 후 다시 extruder 에 넣어 균일한 상태로 혼합 성형한 후 microwave oven 에 넣고 100°C 까지 가열시킨 후 조사시킨다.

Fig. 1 은 폴리에틸렌에 UHF-activator 만을 즉 5%의 carbonblack(a)과 10%의 chlorinated polyethylene(b) 및 5% triallyloxy-s-triazine(c)를 첨가하여 예열 후 UHF-field 로 조사시켰을 때 조사시간에 따른 온도 변화를 나타내었다. Fig 에서 보는바와 같이 triallyloxy-s-triazine 의 경우 5분 이내에 180°C 까지 가열되며 15분 정도 조사시 280°C의 높은 온도까지 가열됨을 볼 수 있으며 carbonblack 이나 chlorinated polyethylene 역시 우수한 가열 효과를 볼 수 있다.

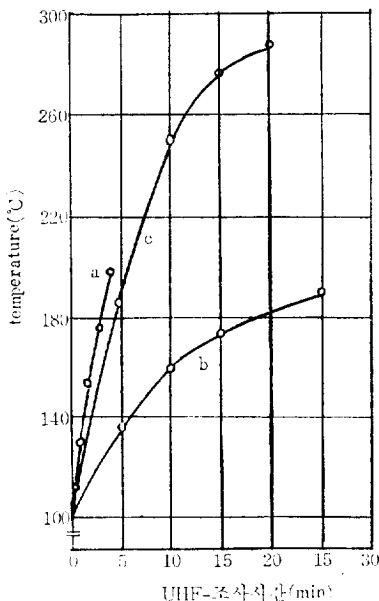


Figure 1. UHF-field 내에서 폴리에틸렌과 UHF-activator 혼합물의 조사시간에 따른 가열효과¹⁵
a) 5% Carbonblack
b) 10% Chlorinated polyethylene
c) 5% Triallyloxy-s-triazine.

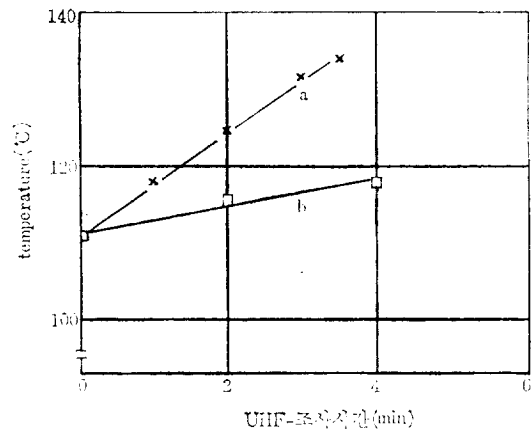


Figure 2. UHF-field 내에서 폴리에틸렌과 peroxide 혼합물의 조사시간에 따른 가열효과¹⁵.
a) 4.6% Cumolhydroperoxide(0.03mol/100g PE)
b) 2.7% t-Butylhydroperoxide (0.03mol/100g PE)

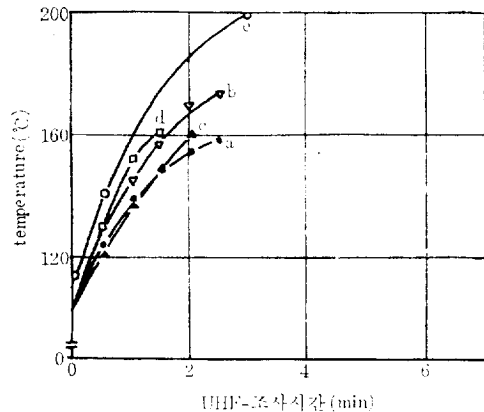


Figure 3. UHF-field 내에서 폴리에틸렌/peroxide/UHF-activator (triallyloxy-s-triazine 5%) 혼합물의 조사시간에 따른 가열효과¹⁵.
a) 8.1% dicumylperoxide(0.03Mol/100g PE)
b) 10.2% 1,3-di(t-butylperoxide)isopropyl benzene (0.03mol/100g PE)
c) 4.4% di-t-butylperoxide (0.03mol/100g PE)
d) 6.2% t-butylperoxide(0.03mol/100g PE)
e) 4.6% cumolhydroperoxide(0.03mol/100g PE).

또 폴리에틸렌에 가교제만을 혼합하였을 때 조사시간에 따른 온도 변화를 Fig. 2에 나타내었다¹⁵. Fig. 2에서 보는바와 같이 peroxide polarity에 따라 온도상승 효과가 다르며 cumylhydroperoxide (a)는 t-butylhydroperoxide 보다 훨씬 온도상승이 빠르고 높으나 peroxide 만으로는 가교반응에 충분한 온도상승을 얻기 어려우며 다만 peroxide와 UHF-activator를 함께 사용할 경우 효과적으로 높은 즉 가교반응에 충분한 온도를 얻을 수있음을 알 수 있다.

Peroxide와 UHF-activator를 폴리에틸렌에 함

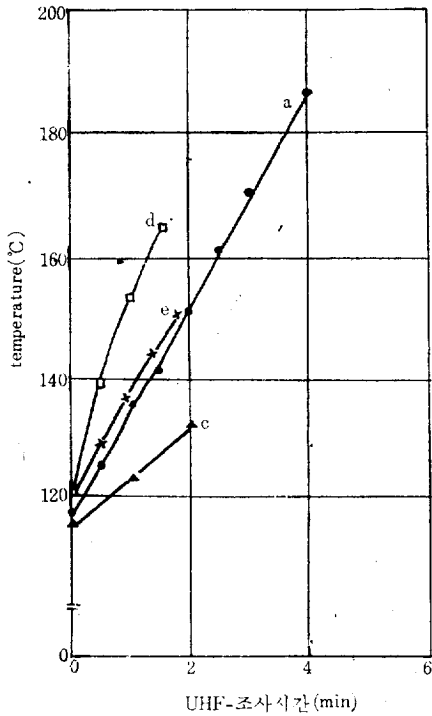


Figure 4. UHF-field 내에서 폴리에틸렌/peroxide/UHF-activator(5%-chlorinated polyethylene) 혼합물의 조사시간에 따른 가열효과
a) 8.1% dicumylperoxide(0.03mol/100g PE)
b) 10.2% 1,3-di(t-butylperoxideisopropylbenzene)(0.03mol/100g PE)
c) 4.4% bi-t-butylperoxide(0.03mol/100g PE)
d) 6.2% t-butylperoxide(0.03mol/100g PE)
e) 4.6% cumylhydroperoxide(0.03mol/100g PE).

게 혼합하여 UHF-field 내에서 예열 조사시켰을 때 그 온도 상승효과를 Fig. 3에서 triallyloxy-s-triazine, Fig. 4에서 chlorinated polyethylene과 Fig. 5에서 carbonblack을 사용하였을 경우를 각각 볼 수 있다¹⁵.

각 UHF-activator에 따라서 그 가열효과와 가열속도 역시 서로 다르나 triallyloxy-s-triazine이 가장 그 속도가 빠르며 chlorinated polyethylene과 carbonblack 등의 순서이며 각 UHF-activator에 따라 같은 peroxide라도 조사시간에 따른 온도 상승이 전혀 다르게 변화됨을 볼 수 있다. 예를들어 cumylhydroperoxide는 triallyloxy-s-triazine과 함께 사용하였을 경우 조사시간 약 3분내에 거의 200°C까지 가열되었으나 chlorinated polyethylene과 carbonblack에서는 약 ~150°내외이었던음을 볼 수 있다.

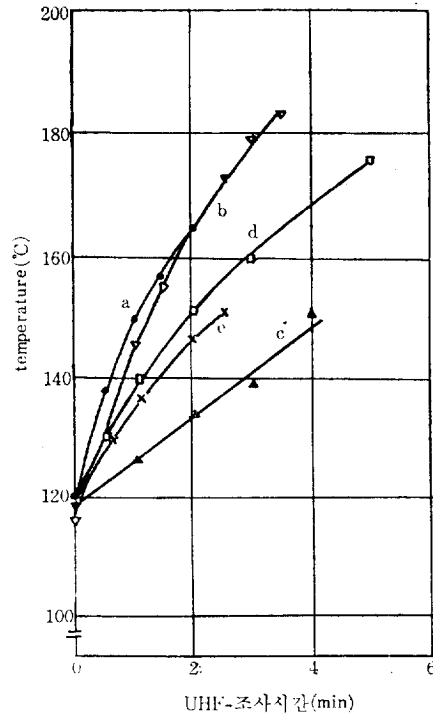


Figure 5. UHF-field 내에서의 폴리에틸렌/peroxide/UHF-activator(carbonblack 5%) 혼합물의 조사시간에 따른 가열효과 (a, b, c, d, e는 Fig. 4와 같다).

B. 가교도의 변화

위의 조사시간에 따른 온도의 변화로서도 폴리에틸렌/가교제/UHF-activator 혼합물의 가교율은 어느정도 예측할 수 있으나 다음 Fig. 6은 triallyloxy-s-triazine 을 5% 첨가시 각 peroxide 농도에 따라 또 UHF-내에서의 조사시간에 따른 가교도의 변화를 나타내었다. Fig에서 보는바와같이 조사시간 약 2분 정도에서, peroxide 농도에 따라 다소 차이는 있으나, 가교율이 거의 80% 이상 달함을 볼 수 있다. 또 Fig. 7에서 chlorinated polyethylene 을 UHF-activator 로 사용하였을 경우에 조사시간에 따른 가교도의 변화를 나타낸 Fig로서 dicumylperoxide (a)

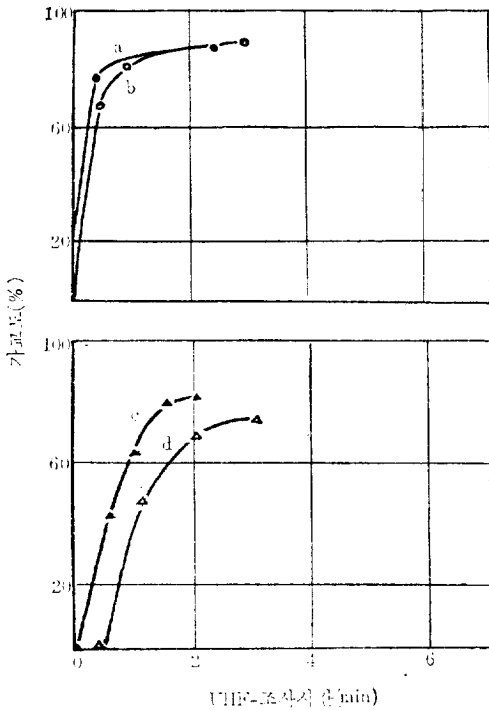


Figure 6. 폴리에틸렌/가교제/UHF-activator (triallyloxy-s-triazine 5%) 혼합물의 UHF- 조사시간에 따른 가교도의 변화.
a) 0.3mol/100g PE Dicumylperoxide
b) 0.1 " Dicumylperoxide
c) 0.3 " Di-t-butylperoxide
d) 0.1 " Di-t-butylperoxide

(0.03 mol/100g PE)를 사용하였을 경우 조사시간 2분 내외에 ~90%의 높은 가교율을 얻을 수 있었다. 그와 반면 di-t-butylperoxide(c) (0.03 mol/100g PE)는 온도변화에서와 같이 큰 효과가 없었다.

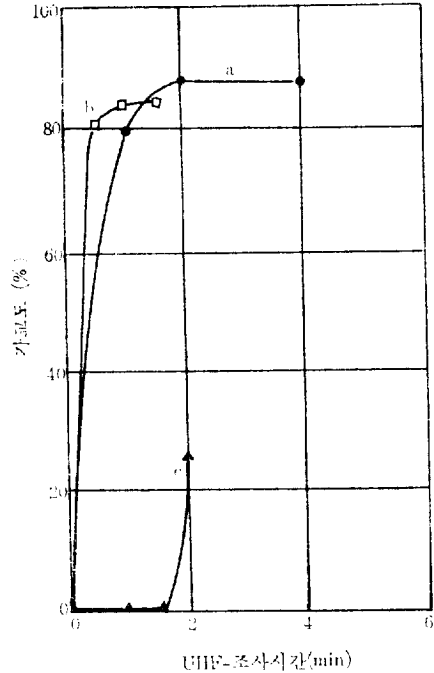


Figure 7. 폴리에틸렌/가교제/UHF-activator (chlorinated polyethylene 10%) 혼합물의 UHF- 조사시간에 따른 가교도의 변화 (a, b, c, d는 Fig. 6과 같다)

Fig. 8은 carbonblack 을 UHF-activator 로 사용하였을 경우에 조사시간에 따른 가교도의 변화를 나타냈다. Fig. 에서 보는바와 같이 1,3-di-butylperoxide(isopropyl) benzene (0.03 mol/100PE)의 경우 조사시간 ~1분내에 가교율 ~90%의 높은 가교속도를 나타내었고 t-butylperoxide (0.03mol/100g PE)의 경우 가교속도는 낮으나 약4~5분간의 조사시간후 ~92%의 높은 가교율을 가질 수 있음을 볼 수 있다.

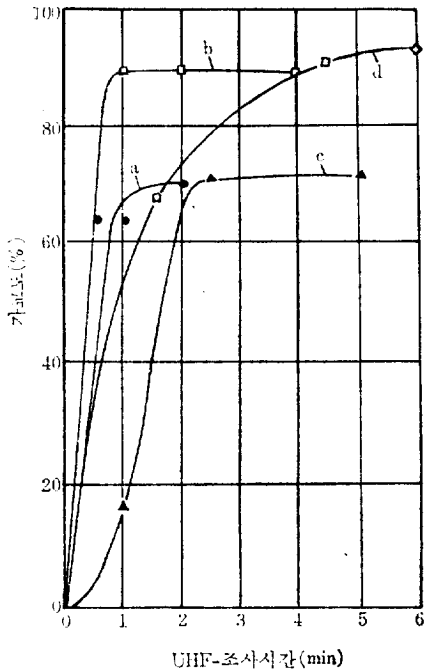


Figure 8. 폴리에틸렌/가교제/UHF-activator (carbon-black 5%) 혼합물의 조사시간에 따른 가교도의 변화 (a, b, c, d는 Fig. 4의 것과 같다)

C. UHF-field 가교법의 공업적 이용

이상과 같이 폴리에틸렌에 가교제 및 UHF-activator를 첨가하여 UHF-field 내에서 가교시킨 가교 폴리에틸렌은 아직 그 UHF-activity를 갖고 있어 UHF-field 내에서 가열이 된다. 그러므로 이러한 가교폴리에틸렌은 electric isolator로서는 그 용도가 제한되어 있으나 기타 다른 용도에 두꺼운 성형품을 빠른 시간내에 (~90% 가교도 약 1~2분)가교시킬 수 있어 꽤 흥미있는 폴리에틸렌 가교법이라 생각된다. 아직은 이 공정의 공업적 이용이 연구중에 있으나 종래의 방법보다 비교할 수 없는 장점을 보유하고 있어 곧 개발 이용될 것이라 생각된다. 최근 연구에

의하면 UHF-activator 및 peroxide로서 초기 dipolemoment는 소유하나 UHF-field에서 곧 분해되어 가교반응 후에는 dipolemoment를 갖지 않는 비활성인 물질로 되어 가교 후에 UHF-field에서 가열되지 않는 일종의 temporary dipol material도 있다 한다.

引用 文 獻

1. G. Menges, lecture 9, plastictech. koll. Aachen 8~10.
2. D. W. Lee and D. Braun, *Angew. Makromol. Chem.*, **68**, 199 (1978).
3. A. Zyball, *Kunststoffe*, **67**, 461-465(1977).
4. A. Barlow, *Plastics Eng.*, **32**, 42 (1976).
5. R. A. Meyer, *J. Appl. Phys.*, **27** No. 2 1012-18 (1956).
6. D. Rheinfeld, *Gumi. Asbest, kunststoffe* **28**, 80, 390 (1975).
7. E. Köhnlein *Kunststoffe* **65**, 383(1975).
8. E. Giulio Kautschuk u. Gummi Bd. **15**, 6-13 (1962) Nr. 1.
9. E. Dannenberg, *J. polymer Sci. Bd.* **31**, 127-153 (1958).
10. Deutsches Offenlegungsschrift 2451218.
11. T. Engel, *plastics and polymers* **38**, 174 (June, 1970).
12. Scott, *Deutsch patent* 2353783 (1974).
13. Scott, *Deutsch patent* 2255 116 (1973).
14. Deutsches offenlegungsschrift. 26 11347.
15. G. Menges et al., *Kunststoffe*, **69** (1979) 8, p. 430.
16. D. Anders, *Gummi, Asbest, Kunststoffe*, **22**, 1032 (1969).
17. F. Debritzchi, *Plaste u. Kautschuk*, **24**, 585 (1977).
18. G. Oettner Kautschuk, *Gummi, Kunststoffe* **22**, 717 (1979).