

## 저밀도 폴리에틸렌에서의 공간전하형성에 대한 저분자량성분의 영향

이 경 원 · 구 중 회 · 서 광 석<sup>†</sup> · 강 창 균\*

고려대학교 재료공학과, \*제일모직  
(1994년 12월 15일 접수)

### Effects of Low Molecular Weight Components on the Space Charge Formation in LDPE

Kyung W. Lee, Jung H. Koo, Kwang S. Suh<sup>†</sup>, and Chang K. Kang\*

Department of Materials Science, Korea University, Seoul, Korea

\*Jeil Industries Inc., Euiwang, Korea

(Received December 15, 1994)

**요약** : LDPE의 공간전하 형성에 미치는 저분자량성분의 영향을 평가하기 위하여 52-72°C에서 용매추출한 LDPE, 용융지수가 다른 LDPE 및 저분자량성분 및 고분자량성분의 블렌드를 이용하여 전하형성 특성을 조사하였다. 용매추출온도가 증가하면 점차로 많은 양의 저분자량성분이 제거되며 기준시료인 LDPE에서 보인 이종전하량이 감소하였다. 용융지수의 영향을 평가한 결과 용융지수 자체가 아니라 저분자량성분의 함량이 공간전하 형성에 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 현상을 저분자량성분과 고분자량성분과의 블렌드를 통하여 확인하였다. 이러한 결과로부터 폴리에틸렌의 경우 저분자량성분이 이종전하를 형성하는 하나의 주요 원인인 것으로 판명되었다.

**Abstract** : The effects of low molecular weight constituent on the space charge formation of LDPE have been investigated using the samples treated in xylene at 52-72°C, with different melt indices, and the blends of low molecular weight and high molecular weight components. As the extraction temperature increases, more low molecular weight parts were removed and the heterocharge decreased. It has been also found that the concentration of low molecular weight parts was an influential factor in determining the type and magnitude of charge in LDPE. These results imply that the low molecular weight parts could enhance the formation of heterocharge.

**Keywords** : low molecular weight, space charge, LDPE, melt index, heterocharge.

### 서 론

폴리에틸렌은 전기절연성능이 우수하면서 가공이 쉽기 때문에 고전압이 걸리는 전기기기의 절연물로서 많이 사용되고 있다. 그러나 폴리에틸렌이 높은 전기장 내에 놓이면 높은 전기장 때문에 전극

으로부터 전자가 방출되어 절연재료내에 축적되는 현상이 발생한다. 이와 같이 전극으로부터 방출된 전자가 절연재료내로 주입되면 절연재료내에는 동종전하의 축적이 예상된다.<sup>1</sup> 그러나 실제 실험을 통한 결과를 보면 폴리에틸렌에는 이종전하와 동종전하가 모두 발견되는 것으로 보고되고 있다.<sup>2-6</sup> 폴

## 실 험

리에틸렌의 전기적 성질을 근원적으로 이해하기 위해서는 이러한 모순된 결과에 대한 원인을 밝힐 필요가 있다. 여기에는 여러가지 요인이 있을 수 있으나 크게 두가지로 나누어 생각할 수 있다. 첫째는 시편성형과정에서 생길 수 있는 여러 화학반응을 생각할 수 있다. 일반적으로 폴리에틸렌 시편은 hot press를 이용하여 압축성형에 의하여 만드는데, 시편의 분리를 위하여 PET (polyethyleneterephthalate) 또는 PTFE (polytetrafluoroethylene) 필름을 backing layer로 사용한다. 이때 이 backing layer와 폴리에틸렌 사이에 어떤 화학반응이 발생할 소지가 있다. 가장 대표적인 반응은 폴리에틸렌의 압축성형시 폴리에틸렌 내에 존재하는 각종 극성기가 시편의 외부쪽으로 배향되어 존재한다는 연구결과가 발표된 바 있으며<sup>7</sup> 또한 압축성형시 backing layer로 사용된 PET 사슬의 일부분이 성형된 폴리에틸렌 표면에서 붙는 현상이 발견된 바 있다.<sup>6</sup> 이러한 화학반응들은 폴리에틸렌 표면을 화학적으로 개질시키는 역할을 하며 이는 다시 시편의 전기적 특성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 둘째 요인은 시편 자체의 요인이다. 폴리에틸렌은 원래 무극성이지만 폴리에틸렌 내에 들어 있는 각종 첨가제, 불순물 등으로 인하여 완전 무극성이라고 할 수 없으며 또한 같은 폴리에틸렌이라 할지라도 분자량, 분자량 분포 및 결정화도 등 고분자의 고유특성이 다를 수 있으므로 폴리에틸렌의 전기적 특성은 다양할 수 있다.

위의 여러가지 요인 중에서 본 실험에서는 폴리에틸렌 내에 혼합되어 있는 저분자량성분이 폴리에틸렌의 공간전하형성에 미치는 영향을 중점적으로 알아 보았다. 저분자량성분은 고분자량성분에 비하여 사슬의 움직임이 활발하기 때문에 전기장이 가해지면 즉각적으로 반응할 수 있을 것으로 기대되며 따라서 폴리에틸렌의 전하형성에 미치는 영향은 고분자량보다 월등히 클 것으로 생각된다. 폴리에틸렌 내에 있는 저분자량성분은 xylene으로 추출하였으며 추출분 함량은 추출온도를 달리하여 조절하였다.

본 연구에서 사용한 시료는 국내 석유화학회사에서 전력케이블 절연용으로 개발된 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)으로서 밀도는  $0.920 \text{ g/cm}^3$ 이고 용융지수는  $2.0 \text{ g/10 min}$ 이다.

먼저 LDPE를 xylene 용액을 이용하여 추출하였으며 저분자량을 제거한 시편을 이용하여 전하분포를 측정하였다. 그리고  $67^\circ\text{C}$ 에서 추출한 추출분을 진공오븐에서 잔류용매를 완전히 제거한 후 이를 다시 고분자량 성분과 two-roll mill을 이용하여  $120^\circ\text{C}$ 에서 10분간 블렌딩하여 이들의 전하분포 특성을 알아보았다.

LDPE의 저분자량성분을 제거하기 위해  $52^\circ\text{C}$ 에서  $72^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 xylene으로 추출한 뒤 같은 온도의 새 xylene으로 씻어 내고 후드에서 24시간 xylene을 날린 후  $60^\circ\text{C}$ 의 진공오븐에 48시간 동안 잔류용매를 제거하였다. 추출된 시편의 분자량은 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로  $170^\circ\text{C}$ 에서 GPC (Waters 150C) 장치를 이용하여 측정하였다. 전하분포측정을 위해 여러 온도에서 추출한 LDPE 펠렛을 hot press로  $120^\circ\text{C}$ 에서 10분간 압축성형하여 1mm 두께의 판상으로 제작하였고 반도체 전극은  $180^\circ\text{C}$ 에서 20분간 압축성형하여 약  $180 \mu\text{m}$ 의 두께로 만든 뒤 가교부산물의 영향을 없애기 위해  $80^\circ\text{C}$ 의 진공오븐에서 100시간 진공 처리한 뒤 이를 전극으로 사용하였다.<sup>8,9</sup>

전하분포측정은 전기음향펄스 (PEA : Pulsed electroacoustic) 방법을 이용하였으며 직류전압을 10 kV에서 40 kV까지 5 kV씩 단계별로 30분씩 가하였고 측정은 전압을 제거한 뒤 실시하였다.<sup>6,10</sup> 20 kV부터는 연변방전 (flashover)을 막기 위해 실리콘 절연유를 넣은 상태에서 실험하였다.

## 결과 및 고찰

Fig. 1은 각 온도에서 저분자량성분을 제거한 시료의 GPC 곡선이다. 이 그림으로부터 추출온

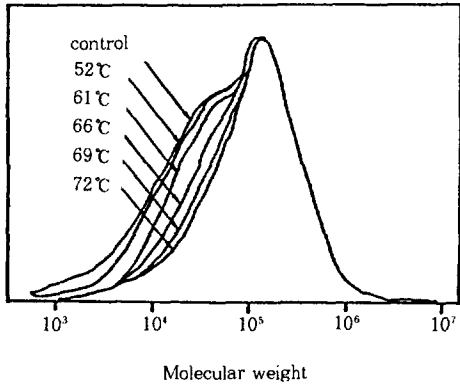


Fig. 1. GPC curves of xylene-treated LDPEs at various temperatures.

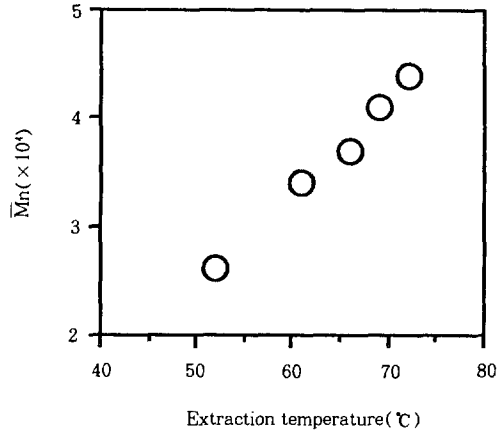


Fig. 3. Number average molecular weights as a function of extraction temperature.

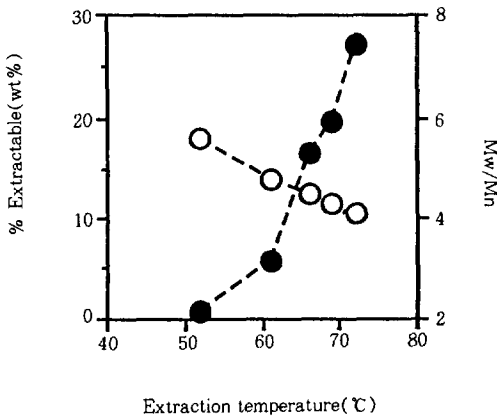


Fig. 2. % extractable and molecular weight distribution as a function of extraction temperature : % extractable (●) and MWD (○).

도가 증가함에 따라 폴리에틸렌으로부터 저분자량 성분이 차례로 제거되며 고분자량성분은 영향을 받지 않음을 알 수 있다. Fig. 2에 나와 있는 추출온도에 따른 추출율 및 분자량 분포지수 (polydispersity)의 변화로부터 추출온도가 증가함에 따라 점차로 많은 양의 저분자량성분이 추출되며 따라서 분자량 분포지수가 감소함을 알 수 있다. 또한 Fig. 3으로부터 추출온도가 증가함에 따라 저분자량 성분이 제거된 LDPE의 평균분자량이 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 1. Concentrations per 1000 Carbon Atoms of Irregular Parts in Xylene-extracted LDPE

Wave No. (cm <sup>-1</sup> )	1720	1378	964	909	888
Coefficient	0.055	0.850	0.140	0.099	0.116
Ext. temp. (°C)	RR' C=0	RCH <sub>3</sub>	RCH=CHR'	RCH=CH <sub>2</sub>	RR' C=CH <sub>2</sub>
control	0.0249	42.57	0.076	0.295	0.346
50	0.0080	41.45	0.061	0.258	0.311
60	0.0206	39.00	0.063	0.230	0.295
63	0.0183	39.39	0.065	0.217	0.286
67	0.0263	39.74	0.056	0.197	0.286
70	0.0152	36.77	0.049	0.185	0.256

Table 1에 추출온도에 따른 폴리에틸렌의 화학결합의 농도를 측정된 결과가 나와 있다. 이 화학결합은 FTIR을 사용하여 측정하였으며 시편의 두께는 약 150 $\mu$ m 이었다. 흡광도로부터 각종 화학결합농도는  $N = Af/d\rho$  관계식을 이용하여 계산하였다. 여기에서  $N$ 은 1000개 탄소당 해당 화학결합의 농도,  $A$ 는 흡광도 (absorbance),  $f$ 는 상관계수,  $d$ 는 시편두께 (cm) 그리고  $\rho$ 는 시료의 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)를 의미한다. 본 계산에 사용된 상관계수  $f$ 는 참고문헌에 나와 있는 수치를 사용하였는

데, 계산에 사용된 상관계수는 Table 1에 나와 있다.<sup>11</sup>

Table 1에 나와 있는 바와 같이 추출온도가 증가하여 점차로 많은 양의 저분자량성분이 제거됨에 따라 terminal vinyl ( $RCH=CH_2$ ), vinylidene ( $RRC=CH_2$ ), trans vinylene ( $RCH=CHR'$ ) 등의 이중결합의 농도와 methyl ( $RCH_3$ ) 기 등은 감소함을 알 수 있다. 산화정도를 나타내는 척도로 사용되는 carbonyl ( $R'RC=O$ )기의 농도는 약 0.02/1000C 정도로서 추출온도에 무관한 것으로 보인다. 저분자량성분의 추출은 독립적으로 존재하는 저분자량성분이 단순히 용해되어 추출되는 경우와 고분자량의 폴리에틸렌 사슬이 사슬절단이 되어 용매에 용해되는 경우 등을 생각할 수 있다. 전자의 경우에는 각종 화학결합의 농도가 추출온도가 증가함에 따라 감소하는 반면 후자의 경우에는 각종 화학결합의 농도가 증가할 것으로 예상할 수 있다. 따라서 Table 1에 나와 있는 결과는 본 연구에서 추출한 시편은 독립적으로 혼합되어 있던 저분자량의 폴리에틸렌 사슬이 xylene에 의하여 용해되어 제거되었음을 말해 준다고 할 수 있다.

Fig. 4에 기준시료와 추출한 시료의 공간전하분포를 나타내었다. 기준시료인 LDPE의 경우 양쪽 전극부위에 이중전하가 형성된 것을 알 수 있다. 추출온도가 증가할수록 이 이중전하피크가 점차로 감소하여 72°C의 경우 음전극쪽에 작은 양이긴 하지만 동중전하가 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 4를 비교하면 xylene 추출에 의하여 저분자량성분이 제거될 때 평균분자량이 증가하며 또한 이중전하량이 감소한다는 것을 알 수 있다. 이로부터 LDPE의 평균분자량이 증가하면 이중전하량이 감소할 수도 있다는 한 가지 가능성을 생각할 수 있다. 이를 확인하고 나아가서 저분자량성분의 영향을 좀 더 자세히 평가하기 위하여 분자량 크기의 척도로 사용될 수 있는 용융지수가 다른 LDPE를 선정하여 공간전하분포를 측정하였다. Table 2에 이들 시편의 용융지수, 67°C에서의 추출을 그리고 음전극쪽에 형성된 이중전하량이 나

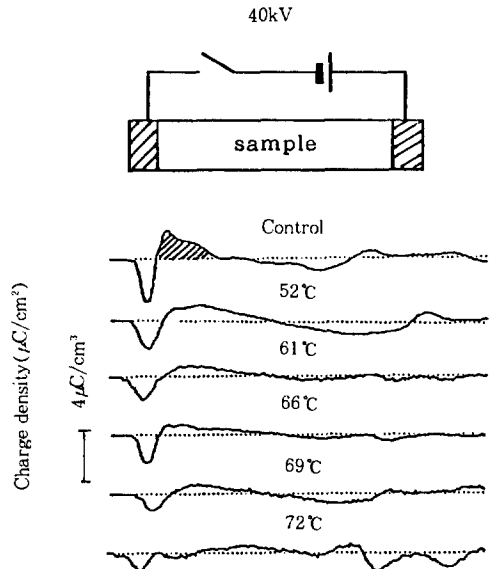


Fig. 4. Charge distributions at 40kV of control and xylene-treated LDPEs.

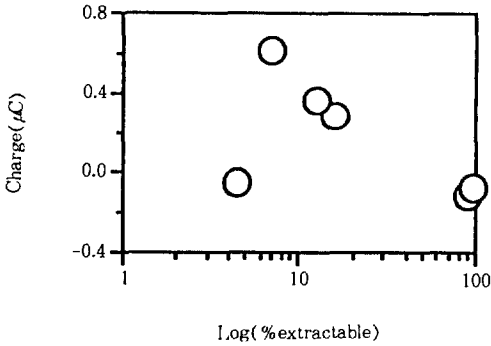
Table 2. Concentrations of Short Chains and Charge of LDPE Samples

Sample	Melt Index (g/10min) <sup>1</sup>	Concentration of Short Chains (%) <sup>2</sup>	Charge at 40kV (microcoulomb)
LDPE A	0.25	7.0	0.614
LDPE B	2.2	12.7	0.366
LDPE C	1.8	4.4	-0.065
LDPE D	6.0	16.2	0.280
LDPE E	24	89.1	-0.117
LDPE F	45	95.7	-0.080

<sup>1</sup>: Weight : 2.16kg, <sup>2</sup>: % extractable in xylene at 67°C.

와 있다. Table 2를 보면 알 수 있듯이 용융지수는 평균분자량의 척도로 사용될 수 있는데, 이중전하량은 용융지수와 정확한 연관성이 없는 반면 저분자량과는 매우 밀접한 연관성이 있는 것으로 나타났다. Fig. 5에 나와 있는 바와 같이, 저분자량성분이 매우 적거나 또는 많을 경우에는 동중전하가 형성되는 반면 중간 정도의 값을 가질 경우 이중전하를 형성하는 것으로 나타났다. 본 연구의 경우 이중전하량을 보이는 저분자량성분 범위는 대략 6-20% 정도이다. 본 결과가 의미하는 것은 Figs. 2와 4에서 얻은 추출온도와 이중전하량과의 관계

저밀도 폴리에틸렌에서의 공간전하형성에 대한 저분자량성분의 영향

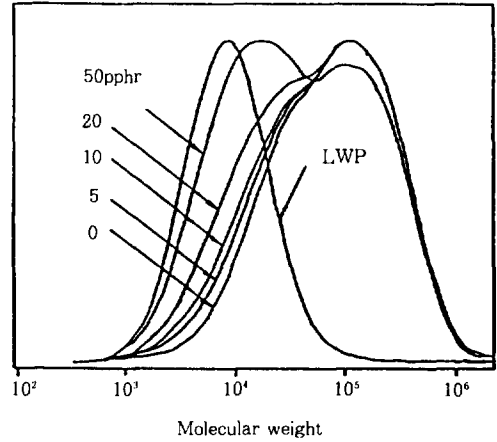


**Fig. 5.** % extractable dependence of charge near the cathode in LDPE samples having different melt index.

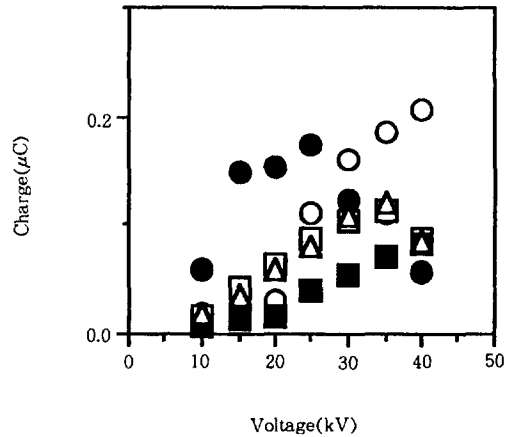
는 평균분자량과는 무관하다는 것이다.

LDPE의 공간전하 형성에 미치는 저분자량성분의 영향을 좀 더 극명하게 확인하기 위하여 추출된 저분자량 (LWP) 성분을 추출후 남은 고분자량 (HWP) 성분에 다시 블렌드 (HWP/LWP 블렌드) 하였다. 먼저 이들 시편의 GPC 곡선이 Fig. 6에 나와 있는데, LWP를 HWP에 블렌드할 경우 LWP 성분이 HWP 성분쪽으로 이동하는 것으로 보아 폴리에틸렌 사슬간의 결합이 어느 정도 이루어지는 것으로 보인다. 이들 블렌드 시편에 대한 전하분포 결과가 Fig. 7에 나와 있다. 이 Fig. 7로부터 HWP 성분에 LWP 성분을 5-50 pphr (parts per hundred resin) 혼합한 경우 모든 시편에서 이종전하가 형성됨을 알 수 있다. 특이한 현상은 20 pphr을 제외한 나머지 블렌드 시편에서 낮은 전압에서는 전압이 증가함에 따라 이종전하량이 증가하다가 일정 전압 이상의 높은 전압에서는 오히려 이종전하량이 감소한다는 것이다. LWP 함량에 따른 HWP/LWP 블렌드의 이종전하량의 변화는 전압의 크기에 따라 다른 것으로 나타났는데, 낮은 전압에서는 LWP 함량이 5 pphr인 경우 이종전하량이 가장 높으며 높은 전압에서는 기준시료인 LDPE 보다도 블렌드의 이종전하량이 작은 것으로 나타났다.

낮은 전압에서는 이종전하량이 증가하다가 높은



**Fig. 6.** GPC curves of LWP/HWP blends of various LWP content : 5, 10, 20, and 50 pphr.



**Fig. 7.** Charge near the cathode as a function of voltage : 0 pphr(○), 5 pphr(●), 10 pphr(□), 20 pphr(■), and 50 pphr(△).

전압에서는 이종전하량이 오히려 감소하는 현상은 다음과 같이 생각할 수 있다. 절연체 시편에 전압이 가해지면 먼저 재료 내에 있는 전하들이 분극 또는 이동에 의하여 이종전하를 형성한다. 그러나 전압이 점차로 높아지면 전극으로부터 전자가 방출되어 절연체 내에 축적되는 전하주입 현상이 일어나 절연체 내에는 동종전하가 형성된다. 측정된 전하분포는 이 두가지 기구중 어느 것이 우세하냐에

달려 있다고 할 수 있다. 이때 전극주변에 형성된 이종전하는 국부적인 전기장을 높이는 역할을 하기 때문에 낮은 전압에서도 전하주입을 일으킬 수 있다. 따라서 낮은 전압에서는 이종전하가 형성되지만 높은 전압에서는 전극 주변에 형성된 이종전하가 오히려 전하주입을 증진시키며, 이때 이종전하가 형성된 곳이 동종전하가 주입되면 결국 이종전하량이 감소하는 것으로 나타날 것이다.

이러한 사실로 볼 때, LDPE에 있는 저분자량성분은 이종전하를 형성하는 역할을 하며 이 이종전하가 전극과 시료간 계면의 국부적인 전기장을 높이는 역할을 하여 동종전하의 주입을 야기시키기 때문에 낮은 전압에서는 이종전하량이 증가하다가 높은 전압에서는 이종전하량이 오히려 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

본 연구는 LDPE에 형성되는 이종전하의 원인을 밝히기 위한 연구이다. 본 연구에서 얻은 실험결과들은 결국 LDPE에 있는 저분자량성분이 이종전하 형성의 한 원인이라는 사실을 보여 준다. 현재로서는 LDPE에 혼합되어 있는 저분자량성분이 전기장 내에서 분극되거나 또는 대전되어 반대 전극쪽으로 이동하여 이종전하를 형성하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 저분자량성분의 GPC 곡선상의 피크 분자량이 추출온도가 67°C인 경우 약 6000 g/mole 정도이다. 이 정도의 분자량은 그래도 분자량이 크기 때문에 저분자량성분이 시편의 반대 전극쪽으로 이동한다는 것은 생각하기 어려우므로, 저분자량이 전기장 내에서 분극되기 때문에 이종전하가 형성된 것으로 생각된다. 이 저분자량성분이 전기장 내에서 분극되기 위해서는 사슬내에 극성기를 가지고 있어야 하는데, 이 극성기는 중합반응이 일어나는 동안에 개시제 등에 의해서 형성되었을 것으로 추정된다.

## 결 론

LDPE의 공간전하 형성에 미치는 저분자량성분의 영향을 평가하기 위하여 용매추출한 LDPE, 용

용지수가 다른 LDPE 및 저분자량성분 및 고분자량성분의 블렌드를 이용하여 전하형성 특성을 조사하였다.

(1) 용매추출온도가 증가하면 점차로 많은 양의 저분자량성분이 제거되며 기준시료인 LDPE에서 보인 이종전하량이 감소하였다.

(2) 용융지수가 다른 LDPE를 이용한 실험결과, 용융지수 자체는 공간전하 형성에 중요한 역할을 하지 못하고 저분자량성분의 함량이 중요한 것으로 밝혀 졌다. 저분자량성분이 매우 작거나 아주 많은 경우 동종전하가 형성되며 중간정도의 저분자량 함량인 경우에는 이종전하가 형성된다.

(3) 저분자량성분과 고분자량 성분을 블렌드하면 모든 블렌드에서 이종전하가 형성된다. 낮은 함량에서는 전압이 증가함에 따라 이종전하량이 증가하나 높은 전압에서는 오히려 이종전하량이 감소한다.

(4) 이러한 결과로 미루어보아 저분자량성분은 이종전하를 형성하는 주요 요인인 것으로 판명되었다. 저분자량성분내에 있는 극성기가 전기장 내에서 분극되기 때문에 이종전하를 형성하는 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. M. Ieda, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-22**, 261-267 (1987).
2. T. Ditchi C. Alquie, J. Lewiner, E. Favrie, and R. Jocteur, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-24**, 403-408 (1989).
3. S. Mahdavi, Y. Zhang, C. Alquie, and J. Lewiner, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-26**, 57-62 (1991).
4. Y. Li, T. Takada, H. Miyata, and T. Niwa, *J. Appl. Phys.*, **74**, 2725-2730 (1993).
5. E. J. Kim, "Effects of Vacuum Treatment of Semiconductive Electrode on Charge Accumulations in XLPE", Master Thesis, Korea University, Seoul, Korea, 1992.
6. K. S. Suh, J. H. Koo, S. H. Lee, J. K. Park, and T. Takada, Proc. 4th ICPADM, Brisbane, Australia (1994).

7. R. G. Azrak, *J. Colloid and Interface Sci.*, **47**, 779-794 (1974).
8. Y. Li, M. Yasuda, and Y. Takada, *Proc. 3rd ICPADM*, Tokyo, Japan, pp. 1210-1213 (1991).
9. K. S. Suh, E. J. Kim, M. K. Han, and T. Takada, *Proc. 4th ICSD*, Sestri Levante, Italy, 418-422 (1992).
10. Y. Li, M. Yasuda, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-1**, 188-195 (1994).
11. K. Iida, J. S. Kim, S. Nakamura, and G. Sawa, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-27**, 391-398 (1992).