

## 저밀도 폴리에틸렌의 공간전하 거동에 미치는 용매 추출의 영향

서 광 석<sup>†</sup> · 이 경 원

고려대학교 재료공학과

(1995년 9월 28일 접수)

### Effects of Solvent Extraction on Space Charge Behavior of LDPE

Kwang-Seok Suh<sup>†</sup> and Kyung-Won Lee

Department of Materials Science, Korea University, Seoul, Korea

(Received September 28, 1995)

**요약:** 밀도가 0.920 g/cm<sup>3</sup>이고 용융지수가 2.0 g/10 min 정도인 세 저밀도 폴리에틸렌을 xylene으로 50~72 °C의 온도범위에서 추출한 후 이들 시료의 전하분포와 전기전도특성을 조사하였다. 용매추출온도에 따라 추출되는 짧은 사슬의 함량은 증가하나 그 양은 시료에 따라 다르며 이들 짧은 사슬이 전하축적 현상에 미치는 영향도 각기 다른 것으로 밝혀졌다. 전기전도특성의 경우 용매추출이 전기전도도를 감소시키기는 하지만 전기전도기구는 모두 동일한 공간전하 제한전도기구를 따른다. 각 시료의 공간전하거동은 화학결합농도와는 무관한 것으로 나타났다.

**ABSTRACT:** Space charge behavior such as charge distributions and conduction characteristics has been investigated by treating three low density polyethylenes having equivalent density (0.920 g/cm<sup>3</sup>) and melt index (2.0 g/10 min) in a xylene solution at 50~72 °C. It is found that the short chains of low molecular weight are removed by a boiling xylene solution increases with the increase of extraction temperature, the amount of which is different sample to sample and that short chains affect charge accumulation in a different manner depending on samples. In the case of conduction characteristics, the removal of short chains reduces current densities in all samples, but a space-charge-limited conduction (SCLC) mechanism found in control LDPE samples remains unchanged regardless of extraction temperature. The charge formation in LDPE is also found to be independent of content of chemical structural irregularities.

**Keywords:** space charge, low density polyethylene, short chains, charge distributions, electrical conduction.

### 서 론

일반적으로 저밀도 폴리에틸렌 (low density polyethylene; LDPE)에 축적되는 전하의 종류에 대하여는 많은 논란이 되고 있다. 즉, LDPE에 동종전하가 형성된다고 발표한 논문이 있는 반면 이종전하가 형성된다고 발표된 논문도 있으며, 동일한 실험실에서 두 종류의 전하가 형성된다고 발표한 경우도 있

다.<sup>1~5</sup> 여기에서 동종전하란 전압을 가하는 상황에서 전극의 극성과 동일한 극성을 갖는 시료내의 실제전하를 말하고 이종전하란 전극의 극성과 반대극성을 갖는 시료내의 실제전하를 말한다.

이러한 불일치에 대한 원인규명을 위하여 용융지수가 다른 여러 LDPE에 대한 전하형성 특성에 대한 연구결과, 저분자량 성분의 함량이 매우 작거나 매우 높은 경우에는 동종전하가 형성되는 반면 중간정도의

함량을 갖는 LDPE는 이중전하를 형성하는 것으로 밝혀졌다.<sup>6</sup> 또한 LDPE내의 저분자량 성분은 이중전하를 형성시키는 주원인인 것으로 밝혀졌다.<sup>7,8</sup> 여기에서 저분자량 성분이란 짧은 크기의 폴리에틸렌 사슬을 말한다. 이는 LDPE에 축적되는 공간전하의 원인을 밝힐 수 있는 결과로서, 이러한 결과자 다른 LDPE에도 적용될 수 있는가에 대한 확인 및 전기전도 특성 등의 전기적 성질에 미치는 영향 등에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 실험에서는 밀도와 용융지수가 거의 비슷한 3종의 LDPE를 50~72 °C의 온도에서 xylene 용매추출을 통해 짧은 사슬부분을 제거한 후 전하분포와 전기전도 특성 등의 공간전하 거동을 살펴보았으며 이들 시료의 화학결합 농도와 전하축적 특성과의 관계에 대하여 고찰하였다.

### 실 험

본 연구에서 사용한 시료는 국내 석유화학회사에서 전력케이블 절연용으로 개발된 LDPE로서 밀도는 0.920 g/cm<sup>3</sup>, 용융지수는 2.0 g/10 min이다. 이들을 PE1, PE2, PE3라고 부르기로 하는데, PE1은 tubular 중합법으로 그리고 PE2와 PE3는 autoclave 중합법으로 제조된 시료이다.

먼저, 150 mesh의 철망을 사용하여 끓는 xylene에 넣어 LDPE내의 저분자량 성분을 제거하였다. 50~72 °C 사이의 온도범위에서 48시간동안 저분자량 성분을 추출하였으며 추출후 60 °C의 진공오븐에서 24시간동안 잔류용매를 제거하였다.

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

전하분포 및 전기전도 실험을 위해 hot press를 이용하여 기준시료 및 추출시료를 120 °C에서 5분간 녹인후 7 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 10분간 성형하여 전하분포 실험시편은 두께가 약 1mm가 되도록, 그리고 전기전도 실험용 시편은 두께가 약 50 μm 정도가 되도록 판상시편을 제작하였다. 전극은 전력케이블의 내부반도체층(strand shield)으로 쓰이는 반도체 컵

파운드를 약 200 μm(전하분포 측정시편용 반도체 전극)과 50 μm(전기전도 실험시편용 반도체 전극) 정도의 두께를 갖는 필름을 만든 다음 이를 80 °C에서 48시간 진공처리한 후 사용하였다.<sup>9</sup>

전하분포측정은 전기음향필스(pulsed electroacoustic; PEA) 방법을 이용하였으며, 5 kV부터 40 kV까지 30분간 전압을 가한 후 이를 제거한 상태에서 시료내부의 잔류전하를 측정하였다. 전하분포 측정장치 및 측정원리는 기존에 발표된 바와 같다.<sup>2</sup>

### 결과 및 고찰

Fig. 1은 기준시료와 추출시료의 추출온도에 따른 GPC 곡선이다. PE1의 경우 추출온도가 증가함에 따라 저분자량 성분은 차례로 제거되나 고분자량 성분은 변화가 없다. PE2도 PE1보다는 심하지는 않지만 저분자량 성분이 제거됨을 알 수 있다. 반면에 PE3는 추출온도에 따라 GPC 곡선상의 변화가 거의 없다. 세 시료 모두 고분자량 성분은 추출온도에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이와 같이 저분자량 성분이 제거됨으로서 Table 1에 나와 있는 바와 같이 분자량이 증가하고 분자량분포가 감소한다. Table 2에는 각 온도에서 추출된 저분자량 성분의 함량이 나와 있는데, PE1이 동일온도에서 가장 많이 제거되고 PE2가 가장 적게 추출됨을 알 수 있다.

Fig. 2에 기준시료 및 67 °C 추출시료의 전류밀도( $J$ -전기장( $E$ ) 특성곡선이 있는데, PE1의 경우 비록 낮은 전기장에서 추출시료가 기준시료에 비하여 약간 높은 전류밀도를 보이지만 전체적으로 모든 시료에 있어서 추출시료의 전류밀도가 기준시료보다 작음을 알 수 있다. 각 그림에 화살표로 표시되어 있는 바와 같이 PE1 기준시료를 제외한 모든 시료에서 전기장에 따른 전류밀도의 증가율, 즉  $dJ/dE$ 의 증가율이 둔화되는 영역이 있다. 이는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 polyvinylidene fluoride 등에서 발견되는 현상으로서, 이는 폴리에틸렌의 모폴로지 변화, 이중전하 형성, bipolar injection, 전하의 호핑거리 변화 등에 기인하는 것으로 알려져 있다.<sup>10~14</sup>

LDPE의 전기전도기구는 Schottky 전도기구, Poole-Frenkel 전도기구 또는 공간전도 제한전도(space charge-limited conduction) 기구 등이 일

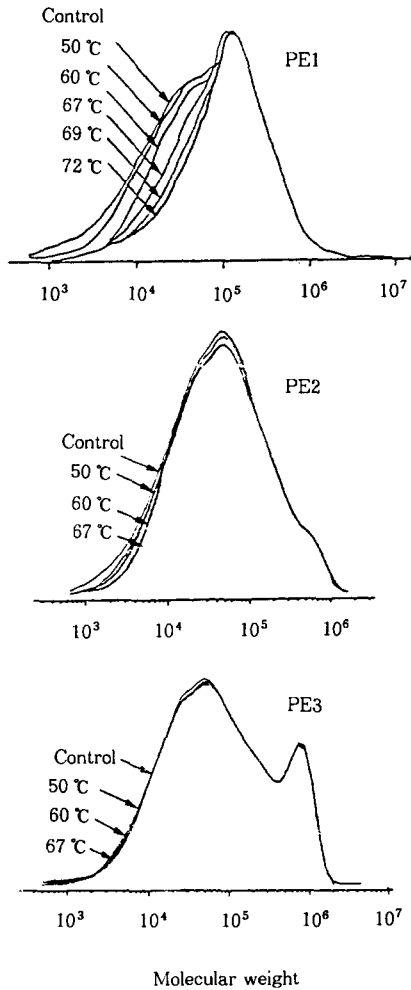


Figure 1. GPC curves of control and extracted samples.

는데, 해당 전도기구의 관계식은 각각 (1)-(3)식과 같다.<sup>15</sup>

$$J = AT^2 \exp [(\beta_S E^{1/2} - \varphi) / kT] \quad (1)$$

$$J = AT^2 \exp [(\beta_{PF} E^{1/2} - \varphi) / kT] \quad (2)$$

$$J = (9/8) \epsilon \epsilon_0 \mu_{eff} V^2 / d^3 \quad (3)$$

위 식에서  $J$ 는 전류밀도,  $A$ 는 상수,  $T$ 는 절대온도,  $V$ 는 전압,  $d$ 는 시료두께,  $E$ 는 전기장,  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $\varphi$ 는 일함수,  $\epsilon$ 은 유전상수,  $\epsilon_0$ 는 진공상태의 유전상수( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m),  $\mu_{eff}$ 는 유효 전하이동도,  $\beta_S$ 는 Schottky 상수이고  $\beta_{PF}$ 는 Poole-Frenkel 상수이다.  $\beta_S$ 는  $(e^3/4\pi\epsilon)^{1/2}$ 이고  $\beta_{PF}$ 는  $(e^3/4\pi\epsilon)^{1/2}$ 이다. 여기에서  $e$ 는 전자의 전하량으로서  $1.6 \times 10^{-19}$  Joule이다.

일반적으로 LDPE는 SCLC성 전도기구를 보이는 것으로 알려져 있지만 본 시료들은 용매추출에 의해서 저분자량 성분이 제거된 상태이므로 전도기구상의

Table 2. % Extractable of Control and Xylene Extracted LDPEs

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		

Table 1. Molecular Weight of Control and Xylene Extracted LDPEs

ext. temp. (°C)	PE1			PE2			PE3		
	$M_n$	$M_w$	MWD	$M_n$	$M_w$	MWD	$M_n$	$M_w$	MWD
control	18000	137000	7.6	16000	80000	5.0	20000	156000	7.8
50	26000	147000	5.7	20000	104000	5.2	22000	161000	7.5
60	34000	162000	4.8	21000	106000	5.0	25000	164000	6.6
63				22000	106000	4.8	26000	162000	6.2
67	37000	168000	4.5	24000	108000	4.5	29000	173000	6.0
69	41000	177000	4.3						
72	44000	182000	4.1						

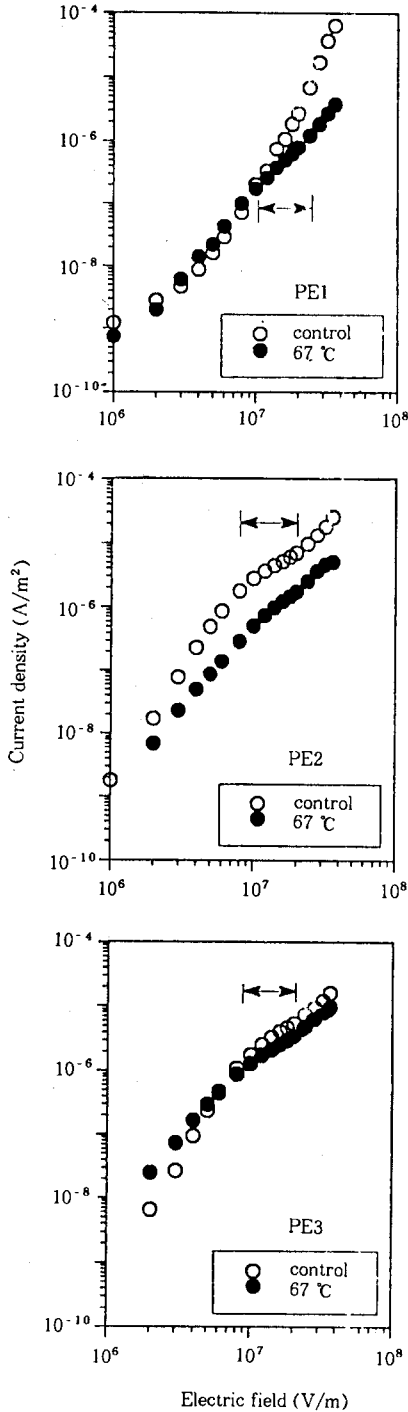


Figure 2.  $J$ - $E$  curves at 70 °C for the control and 67 °C extracted samples.

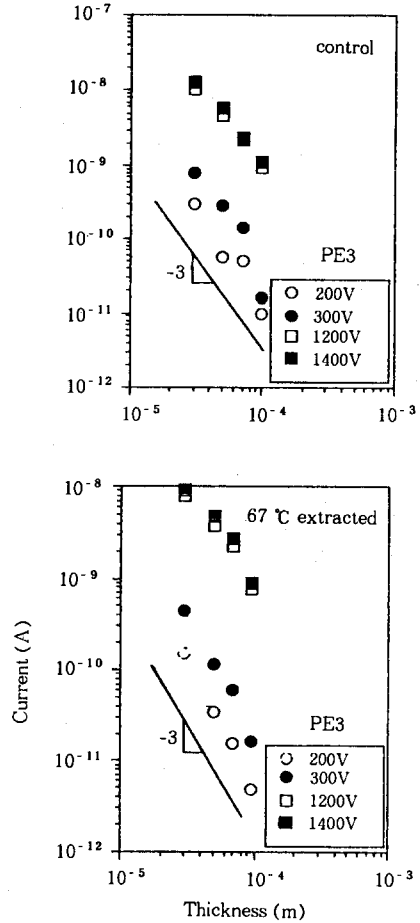


Figure 3. Thickness dependence at 70 °C of PE3.

변화가가능성도 배제할 수 없으므로 전도기구에 대한 확인이 필요하다.

먼저, Schottky 전도기구와 Poole-Frenkel 전도 기구는 관계식으로부터 Schottky 상수와 Poole-Frenkel 상수를 구한 다음 다시 유전상수를 계산하여 이 값을 시료의 유전상수와 비교하는 방법을 사용한다. 이러한 과정을 거쳐 얻은 유전상수값이 LDPE의 유전상수인 2.2와 너무 큰 차이를 보이므로 이 두 전도기구의 가능성은 배제할 수 있다.

트랩이 없는 경우 SCLC 전도기구는 관계식을 이용하여 전류밀도의 시료두께 의존성이 -3승의 관계를 따르는 가로서 확인한다.<sup>16</sup> Fig. 3에 전류밀도의 시료두께 의존성이 나와 있는데, 모든 시료에서 전류

밀도와 시료두께는 -3승의 관계를 따른다. 이로서 기준시료 및 추출시료는 모두 SCLC를 따르며 용매추출이 LDPE의 전도기구를 바꾸지 않으며 평균분자량 및 분자량분포의 크기는 LDPE의 전도기구를 변화시키지 않는다고 할 수 있다.

Fig. 4에 기준시료와 추출시료의 전하분포를 나타내었다. 기준시료의 경우 PE1과 PE3에서는 이종전하, PE2에서는 동종전하를 형성함을 볼 수 있다. 또

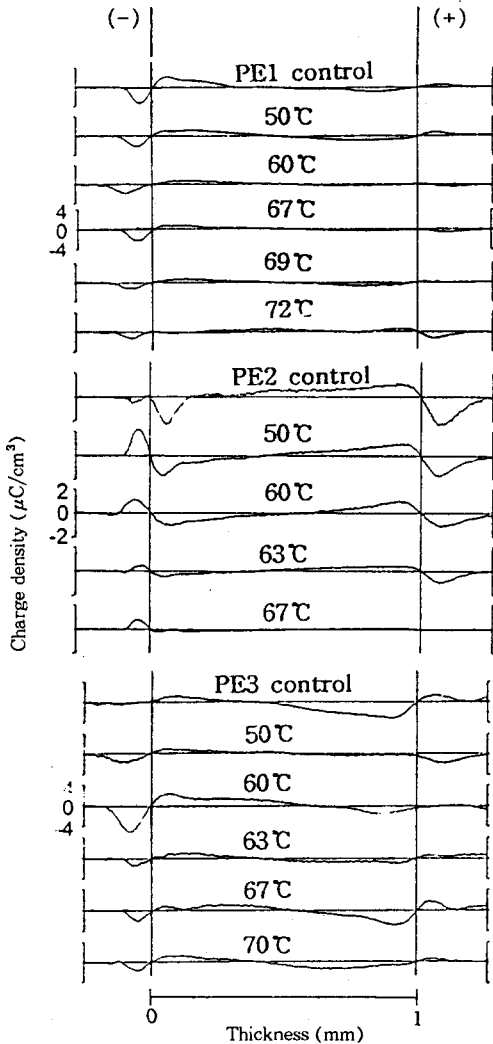


Figure 4. Charge distributions at 40 kV of control and extracted samples.

한, 추출온도의 증가에 따라 PE1 시료는 이종전하량이 감소함을 보여 주고 PE2 시료는 동종전하량의 감소함을 보여 준다. 반면, PE3 시료에 형성된 이종전하는 추출온도에 무관하게 거의 일정한 것으로 나타났다. Fig. 5에 추출온도에 따른 전하량의 변화를 나타내었다. 이러한 결과로부터 PE1의 저분자량 성분은 이종전하를 형성케 하고 PE2의 저분자량 성분은 동종전하를 형성케 한다는 것을 알 수 있다.

LDPE는 산소나 과산화물에 의해서 반응이 시작되므로 사슬의 말단에는 극성기가 존재하여 이들이 전기장내에서 배향될 수 있으므로 이종전하가 형성되며 짧은 사슬이 제거됨에 따라 이종전하량이 감소하는 것으로 보아 짧은 사슬이 이종전하 형성의 원인인 것으로 생각된다. 그러나 이러한 설명은 PE1 결과의 설명에는 충분하나 기준시료가 동종전하 형성을 보이고 짧은 사슬의 제거에 따라 동종전하가 감소하는 PE2 결과의 설명에는 적용되지 않는다.

이에 대한 원인을 밝히기 위해서 추출된 시료 및 전하의 종류가 밝혀진 여러 종류의 LDPE에 대한 화학결합의 종류 및 농도에 대한 분석을 수행하였으며 그 결과가 Table 3과 4에 나와 있다. Table 3에 있

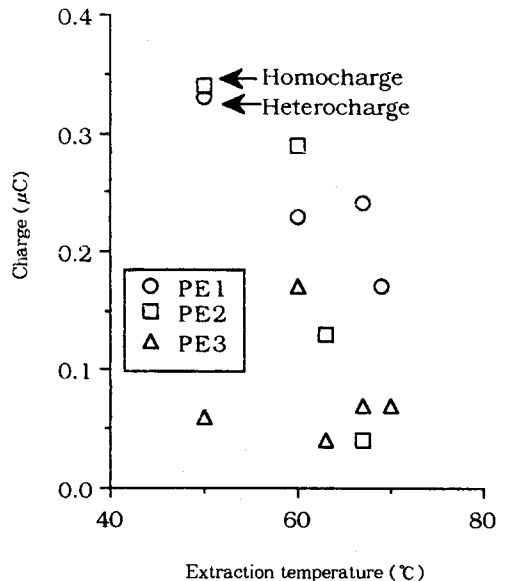


Figure 5. Amount of charge as a function of extraction temperature.

는 바와 같이 기준시료의 경우 각 화학결합 농도가 시료에 따라 다르며 모든 시료에 있어서 용매추출후 남은 잔류물의 화학결합 농도가 기준시료보다 적다는 것을 알 수 있으며, 이는 용매추출에 의해 화학결합이 제거되었으며 또한 추출된 저분자량 성분이 이들 화학결합을 많이 포함하고 있다는 것을 의미한다.

개념적으로 생각하기에는 카보닐기는 전자를 트랩할 수도 있고 호핑자리를 제공할 수도 있으며 불포화들도 이중결합을 하고 있기 때문에 카보닐기와 마찬가지로 전자를 트랩할 수도 있고 호핑자리를 제공할 수도 있다. 이때 트랩성과 호핑성은 결합의 농도로서 구분할 수 있을 것이다. 즉, 농도가 작으면 자리간 거리가 넓어 전하이동이 어려워 트랩성으로 작용하고 농도가 높은 경우 전하가 이동할 수 있기 때문에 호핑성으로 작용할 것이다. 그러나 Table 3과 4 및 Fig. 4의 결과를 비교하면 동종전하와 이종전하 형성에 있어서 화학결합의 종류 및 농도는 큰 영향을 미치지 못한다고 할 수 있다. 즉, Table 3과 4의 어느 결합이건 전하량의 변화와 직접적인 연관성을 찾기 어렵다. 이는 공간전하 형성에는 화학결합들이 직접

적으로 영향을 미치지 않는다는 것을 의미하는데, 이에 대하여는 향후 지속적인 관찰이 필요하다.

결 론

밀도와 용융지수가 비슷한 3종의 LDPE를 끓는 xylene으로 추출한 후 이에 대한 전하분포 및 전기전도특성에 대한 연구결과 다음과 같은 사실을 알았다.

- (1) LDPE를 용매추출하면 짧은 사슬이 제거되므로 추출후 잔류물의 평균분자량이 증가하고 분자량 분포가 감소한다.
- (2) 용매추출에 의해 저분자량의 짧은 사슬이 제거되면 LDPE의 전류밀도는 감소하나 전기전도도기구는 SCLC로서 용매추출에 의하여 변하지 않는다.
- (3) 용매추출에 의해 저분자량의 짧은 사슬이 제거되면 전하량이 감소될 수 있으나 모든 LDPE에 일률적으로 적용되는 것은 아니다.
- (4) 화학결합의 종류 및 농도와 전하축적현상과 비교한 결과 화학결합 종류 및 농도는 전하축적특성에 영향을 미치지 못하는 것으로 추정된다.

Table 3. Concentrations/1000 Carbons of Structural Irregularities of Extracted LDPEs

wave number(cm <sup>-1</sup> )	1720	1378	964	909	888
coefficient	0.055	0.850	0.140	0.099	0.116
structural irregularity	RR' C=O	RCH <sub>3</sub>	RCH=CHR'	RCH=CH <sub>2</sub>	RR' C=CH <sub>2</sub>
PE1 control	0.0252	35.74	0.0801	0.2831	0.3252
50°C	0.0265	35.26	0.0677	0.2391	0.2731
67°C	0.0232	29.26	0.0591	0.1674	0.2451
PE2 control	0.0352	34.40	0.0715	0.2595	0.2671
50°C	0.0352	28.26	0.0538	0.2025	0.1927
67°C	0.0210	23.70	0.0457	0.1454	0.1576
PE3 control	0.0378	32.58	0.0641	0.0737	0.3451
50°C	0.0299	31.78	0.0533	0.0701	0.3530
67°C	0.0170	31.72	0.0507	0.0667	0.3243

Table 4. Concentrations/1000 Carbons of Structural Irregularities of Various LDPEs

wave number(cm <sup>-1</sup> )	1720	1378	964	909	888
coefficient	0.055	0.850	0.140	0.099	0.116
structural irregularity	RR' C=O	RCH <sub>3</sub>	RCH=CHR'	RCH=CH <sub>2</sub>	RR' C=CH <sub>2</sub>
Melt index					
0.25	0.0473	30.87	0.0571	0.1614	0.2469
6.0	0.0492	33.37	0.0895	0.2342	0.2596
24.0	0.0314	37.28	0.0732	0.0847	0.4740
45.0	0.0289	37.90	0.0857	0.0909	0.5375

참 고 문 헌

1. T. Ditchi, A. Alquie, J. Lewiner, E. Favrie, and R. Jocteur, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-24**, 403 (1989).
2. S. Mahdavi, Y. Zhang, C. Alquie, and J. Lewiner, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-26**, 57 (1991).
3. Y. Suzuoki, T. Furuta, H. Yamada, S. O. Han, T. Mizutani, M. Ieda, and N. Yoshifuji, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-26**, 1073 (1991).
4. Y. Li, T. Tanaka, H. Miyata, and T. Niwa, *J. Appl. Phys.*, **74**, 2725 (1993).
5. Y. Tanaka, Y. Li, T. Takada, and M. Ikeda, *CEIDP, 1993 Annual Report*, 174 (1993).
6. K. S. Suh, J. H. Koo, S. H. Lee, J. K. Park, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-2**, 153 (1996).
7. K. S. Suh, J. H. Koo, S. H. Lee, J. K. Park, and T. Takada, *Proc. 4th ICPADM*, Brisbane, Australia, 5 (1994).
8. K. W. Lee, J. H. Koo, K. S. Suh, and C. K. Kang, *Polymer (Korea)*, **19**, 187 (1995).
9. K. S. Suh, E. J. Kim, M. K. Han, and T. Takada, *Proc. 4th ICSD*, Sestri Levante, Italy, 418 (1992).
10. S. Pelissou, H. St-Onge, and M. R. Wertheimer, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-23**, 325 (1988).
11. G. Y. Kim, M. S. Yoon, and J. U. Lee, *Trans. KIEE*, **39**, 175 (1990).
12. M. Ieda, T. Mizutani, Y. Suzuoki, and T. Yamada, *Proc. CEIDP*, 256 (1987).
13. K. S. Suh, C. R. Lee, J. S. Noh, J. Tanaka, and D. H. Damon, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-1**, 224 (1994).
14. K. S. Suh, S. J. Hwang, J. S. Noh, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-1**, 1077 (1994).
15. M. S. Yoon, *Proc. KIEE*, **35**, 301 (1986).
16. J. J. O'Dwyer, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-21**, 121 (1986).