

폴리에틸렌과 에틸렌계 공중합체에서의 이온투과 현상
Ion Permeation in Polyethylene and Ethylene-based Copolymers

한재홍*, 박성국, 이미경, 서광석

고려대 재료공학과

Jae Hong Han, Sung Kuk Park, Mikyung Lee, Kwang S. Suh

Department of Materials Science

Korea University

Abstract

Ion permeation in polyethylene and ethylene-based copolymers has been investigated. Ions permeate faster through non-crosslinked films than through crosslinked films, which can be attributed to the decreased chain flexibility and free volume by crosslinking reaction. In EVA/EAA and EVA/ionomer blends, diffusion coefficients of ion decrease with the increase of EAA and ionomer content. This was attributed to the increase of acid group acting as ion trapping site in the blends.

서론

열화된 전력케이블을 분석하였을 때 절연층에서 각종 이온이 검출된다는 것은 이들 이온이 외부로부터 절연층으로 투과되었다는 증거이며, 또한 이온이 고분자층을 통해 투과될 수 있다는 연구로부터 지중에 매설된 전력케이블에서 지

하수에 존재하는 이온이 외피 (jacket)와 외부반도전층 (insulation shield)을 통하여 절연층으로 이행 (migration) 할 수 있음을 나타낸다 [1]. 이렇게 외부로부터의 유입된 수분과 수분에 섞여 있는 각종 이온들이 투과하여 절연체로 침투되면 이들이 절연체내에 발생하는 수트리의 성장을 촉진하는 역할을 하여 결국 전력케이블의 절연파괴를 유발하는 원인으로 작용한다는 것은 이미 잘 알려져 있는 사실이다 [2-4]. 따라서 외부반도전층을 통한 이온의 유입을 억제하는 일은 절연재료의 수명을 연장시켜 전력공급의 신뢰성을 높이는 중요한 요소라고 할 수 있다.

현재 국내외에서 이루어지고 있는 연구의 대부분은 절연층의 성능을 개선시키는 일에 주력하고 있지만 점차적으로 반도체 재료의 성능개선을 위한 연구도 일부분 이루어지고 있다 [5-7]. 본 연구는 반도체 재료의 성능개선을 통하여 전력케이블의 신뢰성 증진을 위한 연구의 일환으로 이온의 이행을 억제하는 반도체 재료를 개발하기 위해 폴리에틸렌과 에틸렌계 공중합체의 이온투과 현상을 알아보기 위한 연구이다.

실험

본 연구에서는 사용한 시료에 대한 자세한 사항은 아래 표 1에 나와 있다. 먼저 고분자 자체의 이온투과현상을 알아 본 후 이들 고분자의 블렌드물의 이온투과현상에 대하여 조사하였다. 또한 이들 고분자들을 화학가교제인 dicumyl peroxide (DCP) 또는 benzoyl peroxide를 이용하여 가교시킨 후 그 효과를 관찰하였다.

Table 1. Specification of Base Resins

Base resin	Specification
LDPE	density=0.920 g/cm ³ , MI=2.0 g/10 min
XLPE	LDPE + crosslinking agent + additives
EVA	VA 33%, MI=15 g/10 min
EAA	AA 9%, MI=8 g/10 min
ionomer	EAA-based Zn ionomer, 14% neutralization

첫째 시스템에서는 가교/비가교시에 폴리 에틸렌과 에틸렌계 공중합체에서의 이온투과 현상을 연구하는 것을 목적으로 하였다. 둘째 시스템에서는 본 연구가 새로운 형태의 반도체 재료를 개발하기 위한 연구이기 때문에 현재 반도체 재료의 주원료로 사용되고 있는 EVA에 에틸렌계 공중합체를 블렌딩하여 종류나 함량의 변화에 따른 이온투과율의 변화를 연구하는 것이다. 가교에 사용된 가교제의 함량은 2.0 phr로 고정하였다.

실험에 사용한 test cell은 그림 1에 나와 있는 바와 같이 "U"자 형태의 유리관에 고무로 된 "O" 링을 결합부위에 대고 그 사이에 필름형태의 시료를 삽입한 후 결합부위를 통한 물의 유입을 방지하기 위해 실리콘 접착제를 사용하여 주위를 밀봉하였다. 시료의 한쪽 편에는 0.1 M의 CaCl₂ 용액을 다른 쪽에는 DDW (Deionized Distilled Water)를 각각 300 ml씩 넣어 70°C의 항온조에

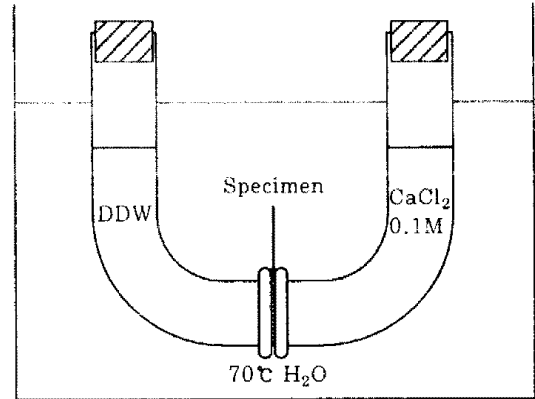


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus to measure ion permeation

설치하였다. 이온농도의 측정에는 conductivity meter를 사용하여 용액의 전도도를 측정하여 이를 이온농도로 보정하였으며 측정은 2-3일 간격으로 약 30일간 실시하였다.

시료의 제작은 base resin의 경우에는 pellet 형태의 시료를 hot press로 120°C에서 압축 성형하였고, XLPE의 경우에는 180°C에서 20분간 가교하였다. 또한 EVA/에틸렌계 공중합체 시스템에서는 two-roll mill을 사용하여 블렌딩하였으며 가교제가 없는 경우는 120°C에서, 그리고 가교제가 첨가된 경우에는 180°C에서 13분간 압축 성형하였다. 이때의 가교시간은 Mooney 점도계로 C₉₀ time (90% curing time)을 측정한 결과로부터 결정하였다. 두 시스템에서 가교시간이 다른 이유는 XLPE의 경우 DCP가 사용되었고, EVA/에틸렌계 공중합체의 블렌드에서는 benzoyl peroxide가 사용되었기 때문이다. 이온투과 실험에 쓰인 필름의 두께는 약 200 μm로 조절하였다.

이전의 연구자들에 의하면 고분자에서 이온의 확산은 제한된 수의 트랩장소 (trapping site)에서 일어나며 이러한 트랩장소가 차지하는 정도와 용액내의 이온과 만날 확률이 고분자내에서의 이온농도를 결정한다 [1]. 또한 이온의 이동을 한 트랩장소에서 다른 트랩장소로의 이동이라고 생각한다면 고분자 필름을 통한 이온의 확산이 Fick's law를 따른다고 가정할 수 있으므로

아래의 식에 의해 확산계수를 구하였다.

$$J_d = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$

여기서 J_d 는 단위면적당 유동속도이고, D 는 확산 계수, 그리고 dC/dx 는 농도구배를 의미한다.

결과 및 고찰

(1) 가교/비가교시 폴리에틸렌과 에틸렌계 공중합체에서의 이온투과

표 2에 가교/비가교시에서의 확산계수가 나와 있다. 모든 고분자에 있어서 확산계수는 대략 10^{-12} cm²/sec 정도의 값을 갖는 것으로 밝혀졌다. 가교되지 않은 LDPE와 가교된 XLPE에서의 확산계수를 비교하면 LDPE에서의 확산계수가 XLPE보다 훨씬 크다. 이와 같은 결과는 이전의 발표된 연구와 일치되는 결과로서 가교된 XLPE에 LDPE에 비교하여 사슬이 rigid하고 자유체적 (free volume)이 적기 때문에 이온들이 고분자 사슬을 통해 확산되기가 어렵기 때문인 것으로 해석할 수 있다. EAA의 경우에서도 가교된 시료가 가교되지 않은 시료보다 확산계수가 적다. 이 결과도 마찬가지로 고분자 사슬의 유연성이나 자유체적으로 설명될 수 있다. 한편 외부반도전층으로 사용되는 EVA에서는 다른 base resin에 비해 가교를 하였음에도 불구하고 큰 확산계수를 나타낸다. 이러한 결과로부터 전력케이블에서 외부 반도전층을 통해 많은 이온이 투과됨을 간접적으로 보여준다. 또한 EAA와 EAA-based ionomer에서 가장 적은 확산계수를 나타내는데 이는 수지의 화학구조상 acid기를 가지고 있어 이러한 관능기가 이온을 강하게 trap하기 때문인 것으로 생각된다.

Table 2. Diffusion Coefficient in Various Polymers

Specimen	Diffusion coefficient (cm ² /sec)
LDPE	5.608e-12
XLPE	3.563e-12
EVA (crosslinking agent)	5.673e-12
EAA	4.147e-12
EAA (crosslinking agent)	3.294e-12
ionomer (crosslinking agent)	2.899e-12

(2) EVA/EAA 블렌드에서의 이온투과

그림 2에서 보여지는 것처럼 EAA의 함량을 5, 10, 20, 50 phr로 변화시키면서 확산계수의 변화를 살펴보았다. 결과를 보면 EAA의 함량이 증가함에 따라 확산계수의 값이 감소하는 경향을 보인다. 이와 같은 원인으로서는 acid기가 이온이동을 억제하는 강한 트랩으로 작용한다고 생각할 때 EAA의 함량이 증가하면 acid의 농도도 증가하기 때문에 이온들의 확산이 둔화되는 것으로 생각된다.

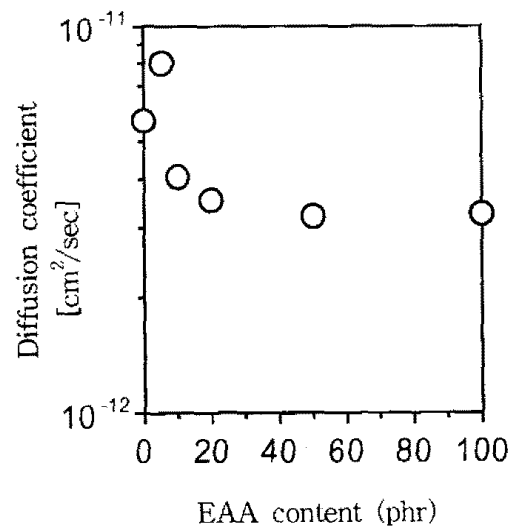


Fig. 2. Diffusion coefficient in EVA/EAA blends as a function of EAA content

(3) EVA/ionomer 블렌드에서의 이온투과

Ionomer를 20, 50 phr로 변화시키면서 이온투과 현상을 조사한 결과가 그림 3에 나와 있다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 ionomer 함량이 증가하면 확산계수가 감소하는 경향이 보여진

다. 이러한 이온이동의 억제에는 비록 ionomer가 Zn로 치환되었다고는 하지만 86%의 중화되지 않은 free acid가 있기 때문에 이온의 이동이 억제되는 것으로 생각된다.

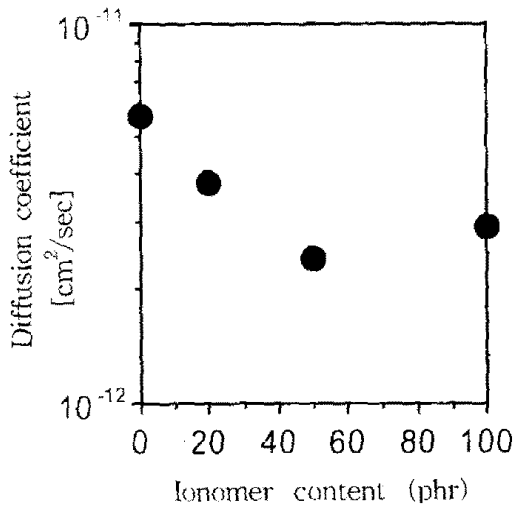


Fig. 3. Diffusion coefficient in EVA/ionomer blends as a function of ionomer content

(4) 고찰

본 연구에서 가교/비가교 시스템에서의 이온투과 현상은 가교된 시스템이 비가교 시스템보다 이온의 이동이 억제되었다. 이 같은 결과는 가교가 일어나면 고분자 사슬이 망상의 구조를 이루어 rigid해지고 자유체적도 감소되기 때문에 이온의 이동은 제약받을 것이다. 따라서 확산계수에서의 감소가 일어난다.

한편 EVA/EAA 블렌드에서는 acid기가 증가함에 따라 이온의 확산이 감소하는 경향을 보이는데, 그러한 위인으로는 다음과 같이 생각된다. 이온의 이동을 한 트랩장소 (trapping site)에서 다른 트랩장소로의 호핑 (hopping)이라고 가정한다면 이온과 트랩장소와의 인력은 무시할 정도로 작을 것이다. 이렇게 약한 인력이 화학구조상 이온을 강하게 트랩할 수 있는 구조가 되면 이온의 호핑이 억제되어 확산계수가 감소하는 것으로 생각된다. 즉, EAA가 구조상 acid기를 가지고 있어서 강하게 이온을 트랩하기때문에

이온의 확산계수가 감소하는 것으로 보인다. 역시 EVA/ionomer 블렌드에서도 ionomer 함량의 증가에 따라 확산이 감소되는데 이 결과도 마찬가지로 Zn로 중화되지 않은 free acid기가 이온을 강하게 트랩함으로써 확산이 감소하는 것으로 생각된다.

요약

본 연구에서 가교/비가교 시스템에서의 이온투과 현상을 연구한 결과 가교된 시료가 훨씬 적은 확산계수를 나타냈다. 이것은 가교된 시료가 사슬구조에서 rigid하고 적은 자유체적을 갖기 때문인 것으로 생각된다. 한편 EVA/EAA와 EVA/ionomer 블렌드에서의 이온의 확산은 EAA와 ionomer의 함량에 따라 감소하였다. 이러한 현상은 EAA와 ionomer가 화학구조내에 이온을 트랩할 수 있는 acid기를 가지고 있기 때문인 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] Tan Bao and John Tanaka, "The Diffusion of Ions in Polyethylene", Proc. 3rd ICPADM, 236-239, 1991.
- [2] M. J. Given et al., "The Role of the Ions in the Mechanism of Water Tree Growth", IEEE Trans. Elec. Ins., Vol. EI-22, No. 2, 151-156, 1987.
- [3] M. T. Shaw and S. H. Shaw, "Water Treeing in Solid Dielectrics", IEEE Trans. Elec. Ins., Vol. EI-19, No. 5, 419-452, 1984.
- [4] A. Garton et al., "Ionic Impurities in Crosslinked Polyethylene Cable Insulation", IEEE Trans. Elec. Ins., Vol. 25, No. 2, 427-434, 1990.
- [5] M. Nawata et al., "Effect of Additives on dc Treeing Breakdown in Polyethylene under Divergent Fields", IEEE Trans. Elec. Ins., Vol. 25, No. 3, 527-534, 1990.
- [6] L. Gao et al., "Study on Improvement of Withstand Strength of Polyethylene in Cables using Special Additives", Proc. IWEI, 369-372, 1993.
- [7] T. Okamoto et al., "Development of EHV XLPE Power Cables with Half Insulation Thickness", Proc. KJCEM, 123-134, 1992.