

계면조건에 따른 PE Laminate의 전하분포

노홍석^o, 김억, 이미경, 서광석
고려대학교 공과대학 재료공학과

Effect of Interfacial Condition on Space Charge of PE Laminate

Hong S. Noh^o, Ok Kim, Mikyung Lee, Kwang S. Suh
Department of Materials Science, Korea University

Abstract

The interfacial charge distribution was investigated using PE laminate system. It was found that a proper treatment of the interface could decrease the amount of charge accumulated at the interfaces. High lamination temperature and long lamination time brought about little interfacial charge. It was also observed that the interfacial charge could be decreased by the addition of chemicals which had charge trap or hopping site.

1. 서론

폴리에틸렌은 높은 절연과피강도와 낮은 전기전도도, 우수한 기계적 물성으로 인해 가장 적합한 전력케이블의 절연재료로 사용되어 왔다. 그러나 최근 폴리에틸렌은 내트리 특성 향상등의 목적을 위해 그 자체로서 사용되는 것이 아니라 다른 종류의 고분자 (특히 극성을 갖는 고분자)와 블렌딩되어 사용되고 있는 추세이다. 고분자 블렌드의 경우 전기적 특성을 예측하거나 또는 설명하기가 그다지 쉬운 것이 아닌데, 이는 고분자 블렌드 내에 존재하는 계면은 너무 미시적이고 random하게 분포되어 있기 때문이다. 그럼에도 불구하고 절연재료로서 고분자 블렌드를 사용하는 경우 그 전하분포에 대한 연구는 반드시 선행되어야 하므로 최근 laminate 구조를 이용한 계면현상 연구가 일부 연구진에서 활발히 진행되고 있다. Ieda 등은 PE/EVA (Polyethylene/Ethylene vinylacetate copolymer) 직충핀층에 대한 열자극전류 (TSC: Thermally Stimulated Current) 특성을 연구한 결과, 모체수지의 TSC 특성에서 찾을 수 없는 새로운 미크가 형성됨을 알았는데 이는 PE/EVA 계면에 축적되는 전하에 의한 TSC 피크라고 결론지은 바 있다 [1]. 또한 Hozumi 등은 PE/EVA에 대한 전하축적 특성에 대한 연구결과 한 극성의 전하가 PE/EVA의 계면에만 존재한다고 발표한 바 있다 [2]. LDPE/LDPE/LDPE laminate의 전하축적 현상에 대한 연구는

Takada 등에 의하여 처음으로 수행되었는데, 이들은 laminate의 계면에서 이종전하가 축적되며 계면이 마치 전극 역할을 하는 것으로 발표한 바 있다 [3].

Laminate를 형성하여 실험을 수행함에 있어 가장 중요하게 대두되는 문제는 층간의 접촉조건이라 할 수 있다. 이는 laminate에 의한 블렌드 내부 상황의 형상화에 있어 층간 계면의 접촉이 가장 중요하기 때문이다. 계면상태를 조절하는 방법은 크게 열에 의한 방법과 chemical 첨가에 의한 방법으로 대별될 수 있다. 본 연구에서는 PE laminate를 이용하여 계면상태가 계면전하형성에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시편준비

본 연구에 사용된 LDPE는 국내 석유화학회사의 LDPE로서 용융지수가 2.0, 6.0, 24 g/10 min인 세종류의 LDPE를 사용하였다. 사용된 시료의 밀도는 모두 0.915-0.920 g/cm³이다. 세종류의 LDPE를 사용한 것은 LDPE라고해서 모두 동일한 전하분포를 갖는 것이 아니라 구조 및 물성에 따라 상이한 전하분포를 보인다는 사실이 최근 발견되었기 때문이다 [4]. 위에 언급된 세종류의 시료중 용융지수가 6 g/10 min인 것 (이하 PE1)은 이종전하 형성기구를 보이며 24 g/10 min인 것 (이하 PE2)은 동종전하 형성기구를 갖는다. 또한 용융지수가 2 g/10 min인 시료 (이하 PE3)는 현재 전력케이블의 기본수지로 사용되고 있는 것으로서 이종전하 형성기구를 갖는다.

전하분포 실험용 시편의 제작은 다음과 같다. 단층 시편의 경우는 약 1 mm의 두께가 되도록 120°C에서 압축 성형하였고 PE/PE laminate의 경우에는 먼저 각 층을 500 μm 정도의 두께를 갖도록 제작한 뒤 접촉조건을 달리하여 laminate를 제작하였다. 계면에 첨가한 두가지 유기물 첨가제는 4-ethyl-nitrobenzene (이하 ENB)과 Maleic anhydride (이하 MAH)이며 그 구조식이 Figure 1에 나와있다.

전극은 전력케이블의 내부 반도전층으로 사용되고 있는

반도전성 재료를 필름으로 만들어 이를 시료의 표면에 압착시켜 사용하였다. 반도전성 전극을 사용하는 이유는 압전소자를 이용한 측정에서 가장 중요한 acoustic impedance를 맞추며 또한 케이블의 실제 구조와 흡사한 구조를 묘사하기 위한 두가지 목적 때문이다. 반도전성 재료는 약 150-200 μm 두께로 준비하였으며 180°C에서 20분간 가교시켰다. 이때 가교부산물인 시료내로 확산되어 전하형성에 영향을 미치는 것을 방지하기 위하여 80°C에서 100시간동안 진공처리하여 사용하였다[5].

2.2 전하분포 측정

전하분포의 측정에는 전기필스에 의해 전하가 존재하는 위치에서 발생된 음향파를 압전소자를 이용하여 측정하는 PEA 방법 (Pulsed electroacoustic method)을 사용하였다 [6].

시편에 가해진 전압은 10 kV부터 40 kV까지 5 kV 간격으로 30분 동안 직류 전압을 가하였다. 이렇게 단계적으로 전압을 가하여 각 단계에 형성된 잔류전하를 펄스발생기를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단층시편 및 기준 laminate의 전하분포

Figure 2는 PE1과 PE2 단층시편의 전압에 따른 전하분포 양상이다. PE1은 이종전하를 보이며 PE2는 동종전하를 보이는 것을 알 수 있다. Figure 3은 PE1과 PE2로 만든 두층 laminate (단순접촉)의 전압에 따른 전하분포 양상이다. 두 시료 모두 계면에 음전하가 형성되는 것을 알 수 있다. 이는 주입된 전자의 이동에 있어 계면이 장벽으로 작용하였기 때문인 것으로 생각된다.

3.2 Laminate 형성 온도와 시간의 영향

Figure 4는 laminate를 형성할 때 온도를 달리한 경우의 공간전하 분포이다. 이종전하 형성기구를 갖는 PE1의 경우 laminate 형성온도가 높아짐에 따라 계면의 음전하가 감소하여 100°C에서는 소량의 전하만이 계면에 존재하게 된다. PE2의 경우는 단순 접촉한 경우를 제외하고 모두 계면에서의 전하분포 변화가 뚜렷이 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 온도에 따라 증가하는 사슬의 운동에 기인한다고 생각된다. 즉, 고온에서 laminate를 형성할 수록 중간에 사슬이 서로 엉키게 되어 계면이 마치 층내부와 같은 상태에 도달하게 될 것으로 생각된다. 물론 폴리에틸렌은 반결정성 고분자이므로 이미 결정화된 두층을 가지고 laminate를 형성할 때 완전한 층간 사슬 엉킴은 불가능할 것으로 생각되나 (폴리에틸렌의 용융점 이하의 온도에서 laminate를 형성할 경우) 전하의 이동통로 역할을 수행하기에는 부족함이 없을 것으로 생각된다. 즉, 전하이동의 장벽이었던 단결된 계면이 조금씩 전하이동의 통로가 되어가는 것으로 생각할 수 있다. 이때 PE2의 경우 상대적으로 저온

(60°C)부터 계면전하가 관찰되지 않는데 이것은 높은 용융지수로 인해 저온에서도 사슬의 이동이 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

Figure 5는 PE3인 경우 laminate 형성 온도가 100°C일 때 lamination 시간에 따른 공간전하 분포이다. 예측된 바와 같이 사슬엉킴에 필요한 시간이 충분할수록 계면이 불분명해져서 더이상 전하이동의 장벽으로 작용하지 못하는 것을 알 수 있다.

3.3 Chemical 처리의 영향

일반적으로 카르보닐기와 같은 electron acceptor group (NO_2 , CN, C=O, benzene, etc.)을 포함하는 유기물질은 재료내에서 전자의 트랩장소로 작용하는 것으로 알려져 있으며 이 원리는 트리억제제에도 적용되고 있다. 뿐만아니라 트랩장소의 밀도가 높은 경우 이들은 또한 전하의 호핑장소로 작용할 수 있으며 이것은 chemical 첨가에 의한 계면 공간전하 분포감소의 가능성을 암시한다고 할 수 있다.

본 실험에서는 전하의 트랩 또는 호핑자리로 작용할 것으로 생각되는 두가지 유기물 첨가제 ENB와 MAH를 이용하여 laminate의 계면과 재료내에서 이들의 영향을 관찰하였다. Laminate 계면에서의 효과를 관찰하기 위해 500 μm 의 두층시편 사이에 chemical을 바르고 바이스로 고정한뒤 80°C에서 48시간동안 유지하였다. 유기첨가제의 첨가로 인한 계면전하 분포가 Figure 6에 나와있다. 첨가전보다 계면전하가 감소함을 알 수 있으며 이는 예상한 바와같이 계면에 존재하는 chemical이 호핑자리로 작용하여 전하이동의 가교 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. 실제 재료내에서 유기첨가제는 이종재료간 계면이나 결정질/비정질 계면과 같은 재료내 계면에 위치할 것으로 생각된다. 즉, 계면이 재료의 전하형성에 큰 영향을 미칠을 고려할 때 유기첨가제의 적절한 첨가는 고분자 블랜드 시스템의 전하분포를 조절하는 중요한 요소가 될 것으로 생각된다.

4. 결론

PE/PE laminate의 계면전하는 두층의 접촉조건과 밀접한 관계가 있으며 적절한 열적, 화학적 조절을 통해 계면전하를 감소시킬 수 있는 것으로 판명되었다. 즉, laminate 형성온도가 높을수록 또는 형성시간이 길수록 계면전하는 감소하였으며 전하의 트랩 또는 호핑 자리를 제공할 수 있는 첨가제를 첨가할 경우 역시 계면전하를 감소시킬 수 있다는 결론에 도달하였다.

참고 문헌

- [1] M. Ieda, T. Mizutani, Y. Suzuoki and Y. Yokoda, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-25, 509-514 (1990).
- [2] N. Hozumi, T. Okamoto and T. Imazo, *8th ISH*, Yokohama,

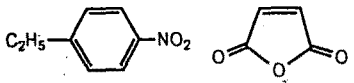
Japan, 115-119 (1993).

[3] Y. Li and T. Takada, *J. Appl. Phys.*, 74, 2725-2730 (1993).

[4] H. S. Noh, K. S. Suh and C. K. Kang, *Polymer(Korea)*, 19(4), 504-514

[5] K. S. Suh, S. J. Hwang, J. S. Noh and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, DEI-1, 1077-1083 (1994).

[6] Y. Li, M. Yasuda, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, DEI-1, 188-195 (1994).



4 - ethylnitrobenzene Maleic anhydride

Figure 1. Chemical structures of the chemicals used in the study.

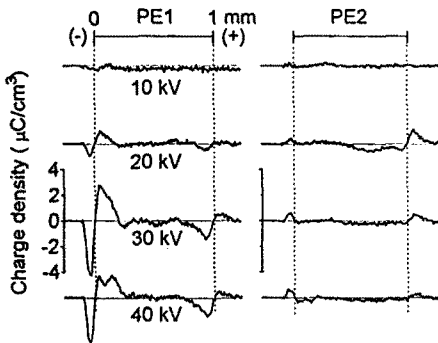


Figure 2. Charge distributions of parent polyethylenes.

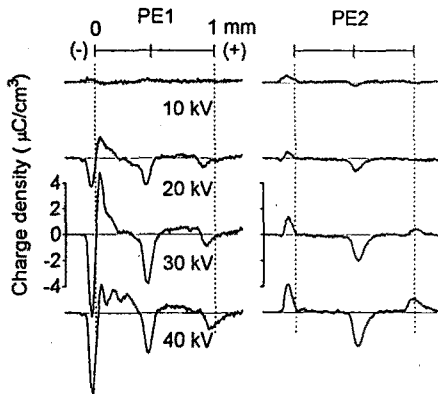


Figure 3. Charge distributions of control laminates (simple contact).

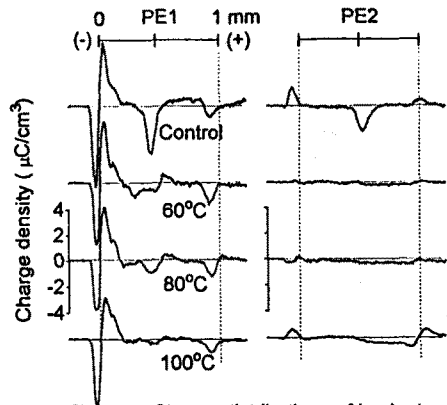


Figure 4. Charge distributions of laminates prepared at different temperatures.

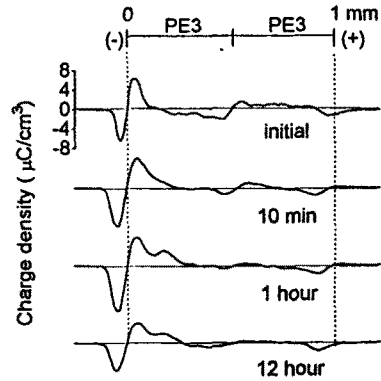


Figure 5. Effect of lamination time on the interfacial charge of PE/PE laminates at 100°C.

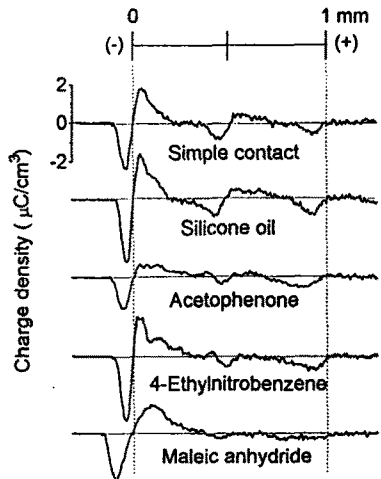


Figure 6. Charge distributions of laminates with the chemicals at their interfaces.