

염소 처리된 저밀도 폴리에틸렌 필름의 산화 및 기계적 완화 특성
Oxidation and mechanical relaxation properties of chlorinated
LDPE film

황 명 환* 박 동 화** 박 구 범***
Myong-Whan, Hwang Dong-Hwa, Park Gu-Bum, Park

ABSTRACT

This paper is for the properties of the oxidation-proof of the partially discharged and of the molecular motion on chlorinated PE Film. this paper also shows the properties of the molecular motion of the γ ray irradiated PE Film.

1. In the surface of the PE Film enforce chlorination, C-Cl be distributed up to 10 μ m deep.
2. In according to the development of the chlorination, the measure of crystallization decreased and cross link occurred.
3. Chlorination PE Film control the oxidation on ozone to occuration by partial discharge and it lost bonding chlorine.
4. In according to chlorination, γ absorption in motion of CH₂ main chain of PE decreased by chlorine substitution.

요 약

이 논문은 폴리에틸렌 필름을 염소처리해서 부분방전에 대한 내산화특성 및 염소처리필름과 γ 선조사 필름의 분자운동에 대해 조사한 것이다.

1. 염소처리한 PE 필름의 표면을 연마해서 C-Cl 이 10 μ m 깊이까지 분포하고 있음을 알았다.

*正會員 : 인천대학교 산업안전공학과

**正會員 : 인천대학교 전기공학과

***正會員 : 인하대학교 대학원 전기공학과

2. 염소화가 진전하면 결정화도가 감소하며 가교가 발생한다.
3. 염소화 PE 는 부분 방전에 의해 생기는 오존의 산화를 억제하고, 자신은 결합했던 염소를 잃는다.
4. 염소처리를 행하면 PE 의 CH₂ 주쇄의 운동인 γ 흡수가 염소치환에 의해 감소한다.

1. 서론

최근, 고전압화와 더불어 전기설비의 국부에 발행한 부분방전이 절연재료를 산화, 침식시켜 안전사고가 발생되고 있으므로 그에 대한 연구가 활발히 진행¹⁾ 되고 있다.

본 논문에서는 시판되고 있는 저밀도 폴리에틸렌 필름을 γ 선조사 및 표면 염소화 처리에 의해 시료를 제작했다.

표면염소화는 염소가스속에서 폴리에틸렌 필름에 자외선을 조사하므로 처리된다. 이것은 분자(CH₂-CH₂)_n의 구조에 있어서 수소를 해리해서 염소가 치환된다고 中川²⁾ 등은 설명하고 있다. 염소화량은 정밀칭칭 및 적외선 흡수법에 의한 중량증가율 및 C-Cl 량으로 측정했다. 이 시료를 평행평판전극구성에 의한 부분방전하에 방치할 경우에 염소화 폴리에틸렌의 산화량(적외선 흡수법)과 자유감쇠진동법에 의한 동적점탄성 (β , γ 분산) 시험을 통한 분자 운동을 조사했다.

2. 시험 방법

2.1 시료

시료는 두께 0.1mm (新神戸電機製)의 저밀도 폴리에틸렌 (이하 PE 라고 표기) 필름을 사용했다. 일반적으로 재료시험에서는 시료의 제조조건이 실험결과에 큰 영향을 미치므로 동일조건에서 제조된 폭 1m, 길이 100m 의 Roll에서 시험편을 채취했다. 이 시료는 밀도 0.917g/cc (at 30°C), 분기 33(CH₂/10°C) 이며 결정화도 45% (적외흡수법) 이다.

2.2 γ 선 조사 시료

상기의 PE 필름은 日本 原子力 研究所에 의뢰해서 γ 선(Co 60)에 의해 각각 10⁵, 10⁶ rad로 조사했다.

2.3 표면 염소화 시료

이산화망간과 염산을 플라스크내에 넣고 가열한다. 이로부터 생긴 염소가스를 건조시킨후, 저압수은등 (東芝 SL-Hg-1)에 배치되어 있는 용량 10ℓ 의 용기에 주입시킨다. 그때의 저압 수은등과 시료의 거리는 60mm로 배치 (Fig.1) 해서 자외선을 조사했다. 여기서 처리시간이 10시간 넘는 시료는 8시간마다 염소가스를 교환해서 斷續 조사했다.

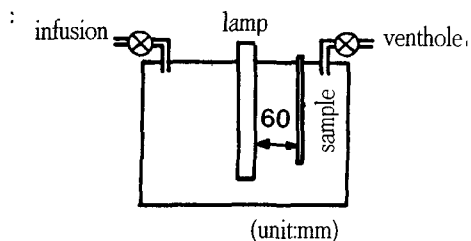


Fig 1. The shining tub for ultraviolet rays

2.4 방전 시료

시료(PE 필름)를 방전에 의해 균일하게 변질 열화시키는 전극은, 일본 전기학회 코로나 열화 전문위원회가 추천하는 평행평판형 구성법이 최

적이므로 이것을 사용했다¹⁾. 즉 전극용 주석박막 2枚를 1mm 두께의 내열유리板 2枚의 표면에 실리콘 구리스로 발라 접착하였으며 갭(gap)은 1mm 두께의 유리로 스페이서 (spacer)로써 유지하고, 이속에 70mm×70mm의 직접노출 방전시료를 배치했다. 방전시료의 양면은 갭과 유리板 사이에 전극이 있으며, 활성산소, 오존, 산화질소 등에 노출된다. 이 전극을 용적 27ℓ의 아크릴 용기내에 배치하고, 50Hz, 6KVrms를 印加했다. 또한, 전극槽의 하부에는 용기내의 습도를 오산화인에 의해 속히 제거하기 위하여 통풍건조용의 소형팬(fan)을 설치했다.

2.5 중량 측정

중량측정에는 精度 0.2mg의 천칭 (島律製作所, LS6)을 사용했다. 방전시료는 그 표면에 유기산이 생성되었기 때문에 흡습하게 되므로 방전후의 시료를 데시케이터內에 넣어두고 충분히 건조시켜, 신속히 측정했다.

2.6 적외선 흡수에 의한 정량측정

複光形적외선 分光光度計 (島律製, IR-27G)에 의해 적외선 흡수 스펙트럼을 구했다. C-Cl의 定량은 640cm⁻¹, >C=O는 1715cm⁻¹의 흡광도를 각각 base-line 법에 의해 산출했다. 波數의 교정에는 폴리스틸렌 필름을 사용했다.

또한, 시료면을 sandpaper로 연마한 경우에는 입사하는 적외선이 표면에서 살라되기 때문에 다른 흡수스펙트럼을 나타낼 가능성도 있다. 따라서, 적외선을 필름內에 투과시키기 위해 표면에 유동파라핀 (탄소수 : 7~14個)을 塗布했다. 이로 인해 적외선흡수 스펙트럼의 base는 상승한다.

2.7 연마와 두께 측정

C-Cl의 분포를 조사하기 위해 염소화 PE 필름을 연마했다. 딱딱하고 평탄한 板에 필름을 양면

테이프로 고정시키고, 그 위에 500g의 하중 (압력 : 0.07kg/cm²)을 갖도록 한 sand paper (1200번)을 올려놓았다. 그리고 이 sand paper를 소형 동기 전동기 (50rpm)에 의해, 50mm의 stroke로 100回/每分の 속도로 필름 (자외선을 조사한 면)을 연마했다. 그 마모두께를 0.001mm의 精度를 갖는 마이크로미터로 측정했다.

2.8 동적 점탄성 시험(자유 감쇠 진동법)

점탄성을 측정하기 위해 동적 시험법의 한가지인 자유 감쇠 진동법을 이용했다. 필름을 70mm×10mm의 方形으로 재단하고, 장축의 일단에 角變位 장치를, 타단에 회전관성체를 고정시켰다. 시료를 고정하는 cramp의 길이는 5mm이다. 이것은鉛直으로 배치한 장치를 그림2에 나타낸다. 상부의 角變位 장치에 step 狀의 변위를 주어 관성체의 角變位를 기록했다. 角變位를 검출하기 위해서 광에 의한 위치 Sensor (United Detector Technology Inc., PIN-LSC/4)를 사용했다. 이 방법은 비접촉 계측이기 때문에 마찰등의 loss가 없다. 위치 Sensor와 거울과의 거리를 13.6cm로 하고, 最大 비틀림 角을 ±2° 以下로 set 했다. 시료의 온도를 -170℃로 부터 50℃까지 약 1℃/min로 상승시키기 위해, 액체질소와 heater를 사용했다, 온도는 열전대를 사용하였으며 시료로 부터 12mm의 위치에서 검출했다. 또한 50℃를 넘는 영역에서는 PE 필름이 관성체의 중량 (41.3g 容積 : 4.13kg/cm³)에 의해 늘어나기 때문에 계측이 불가능 했다. 점탄성은 복소탄성을 G'로 나타내며 실수부를 G' (탄성에너지의 저장에 기여하는 무손실항) 와 허수부를 G''(점성에 의한 손실항)라 하면

$$G^* = G' + iG'' = G' + i\omega \eta' \quad (1)$$

로 나타낸다.

여기서 i , ω 및 η' 는 각 허수단위, 진동각주파수 및 점성률이다.

비틀림 진동법에 의한 자유감쇠진동에서 진동계의 운동방정식은 角變位를 θ 로 하면 다음식이 된다.

$$I = \frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\eta'}{A} \frac{d\theta}{dt} + \frac{G''}{A} \theta = F \quad (2)$$

여기서 I, A 및 F는 각각 회전관성능률, 시료의 상태에 의한 정수 및 외력이다.

(2) 식을 자유감쇠진동에 대해 풀면, 동적강성을 G'' , 동적점성률 η' , 기계적손실 $\tan \delta$ 는 각각 다음식에 의해 주어진다.

$$G'' = AI \frac{4\Pi^2 + \Delta^2}{\omega \eta' Td^2}, \quad \eta' = 2AI \frac{\Delta}{Td}, \quad \tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta}{Td}$$

여기서, Π , Td는 원주율, 진동주기이며 Δ 는 일주기와 다음 주기의 진폭의 비를 자연대수 $\ln(\theta/\theta_0)$ 로 나타낸 대수감쇠율이다.

이상으로부터 G'' , η' 및 $\tan \delta$ 의 값은 角變位の 진폭과 주기를 측정하면 구해진다. 회전관성체능률 I 은 본 장치에서는 $42.63(g \cdot cm^2)$ 으로 측정됐다.

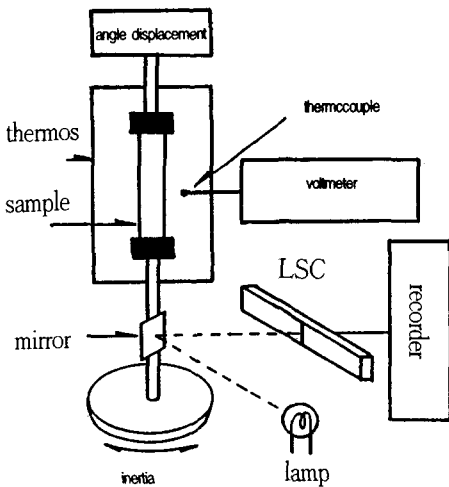


Fig. 2 The apparatus of torsional vibration method

3. 결과 및 고찰

3.1 표면염소화 처리와 부분 방전특성

그림 3의 A는 중량증가율과 자외선 조사시간의 특성이다. PE의 염소화로 추정할 수 있는 중량증가율은 자외선의 조사개시와 더불어 증가하다가 10시간 이상에서는 포화상태로 된다. 이것은 염소화가스가 PE 필름을 투과하는 하지만 자외선이 분자를 절단하는 작용이 $10\mu m$ 의 깊이 (그림 4)까지 밖에 미치지 못하기 때문으로 생각된다. 그림속에서 B는 데시케이터內的 시료위치와 같은 거리에 수온도계를 설치해서 자외선조사개시부터 상승하는 데시케이터內的 온도를 실온에 대한 상승율로 나타낸 것이다. 시료의 온도는 1

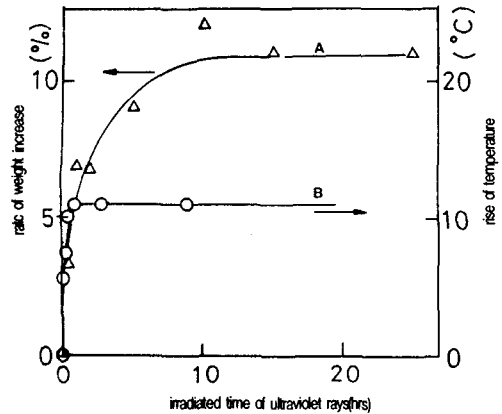


Fig. 3 The characteristics of weights and temperature by the chlorine treatment

시간 경과할때까지 실온 (23°C)보다 11°C 상승하고, 그후 온도상승은 일어나지 않았다. 그림 4는 상기의 자외선이 분자쇄를 어느 깊이까지 절단해서 염소처리가 행해졌는지를 알아보기 위해 16시간동안 염소화 처리한 PE 필름의 자외선 조사면측을 (2.7)절에서의 방법으로 시료표면을 연마하고 적외선 흡수법에 의해 연마된 상태

에 있어서의 C-Cl 양의 분포를 조사했다. 이때 C-Cl 양의 분포는 자외선조사면 (연마전 : $0\mu\text{m}$) 이 가장 크고, 내부로 $10\mu\text{m}$ 정도까지 감소하며, 그 이상에서는 거의 일정값을 나타냈다. 일정값을 나타내는 흡광도 (약 0.124)는 염소 처리하지 않은 시료의 값인 것이다. 자외선을 조사한 시료면으로 부터 $25\mu\text{m}$ 정도의 깊이에서는 시료에 구멍이 뚫렸다.

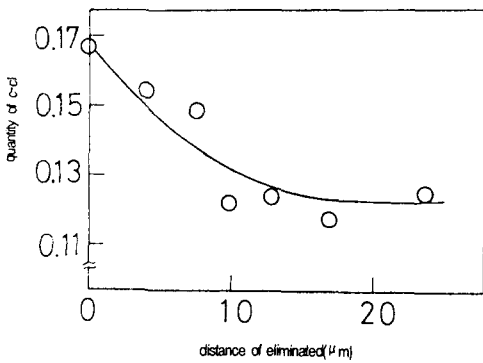


Fig. 4 The C-Cl inside-distribution characteristics

그림 5는 적외선 흡수법에 의해 각시료의 C-Cl 양과 자외선 조사에 따른 분자쇄의 절단으로 인한 결정화도의 변화를 조사한 것이다. C-Cl 양은 그림 3의 중량 증가율과 같은 특성을 나타내고 있으며 PE 필름의 염소화량을 나타내는 방법으로 적당하다고 여겨진다. 결정화도는 자외선 조사 후 부터 계속 감소하다 5 시간 정도에서 감소비율이 둔화되고 있다. 이것은 주로 254nm 의 파장을 갖는 자외선이 PE 필름 위 분자쇄를 절단하기 때문으로 생각된다. 또한, 25시간의 염소화시료의 겔 분율은 약 81% (87°C 의 Xylene 중에 10분간 浸漬했을 때의 불용성)의 값이 얻어졌으며, 가교가 상당히 진전되고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 10시간 동안 염소처리한 시료와 처리하지 않은 시료를 부분방전이 발생하고 있는 전극간에 방치했을 때의 방전시간에 따른 중량감소

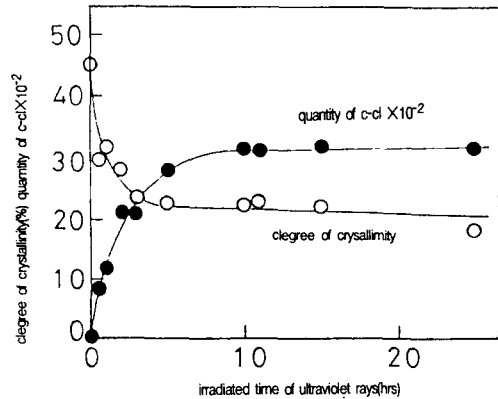


Fig. 5 C-Cl and degree of crystallinity by the time of ultraviolet rays

율 및 산화량 ($>\text{C}=\text{O}$, 1715cm^{-1})의 특성이다.

염소화 시료 (W)는 25시간 동안 염소처리한 시료의 중량감소율과 방전시간의 특성을 나타낸다. 미처리시료의 산화량은 방전개시부터 1시간까지는 변화되지 않고 있으며 염소처리한 시료는 처리하는 중에 자외선 조사를 했기 때문에 약간의 산화를 보이고 있다. 이때 시간에 대한 산화량의 증가는 대단히 적고, 30시간까지 극히 완만한 증가를 보인다. 그리고 그 이상의 방전시간에 대해서는 미처리시료와 거의 같은 비율로 증가하는 경향을 보이고 있다. 미처리 시료의 중량은 방전하에 놓이게 되면 공기 중의 산소를 오존으로 바꿔 PE 분자와 반응해서 오존나이드로부터 케톤類 ($\text{C}=\text{O}$)를 생성하기 때문에 방전개시로부터 15시간까지는 중량이 증가하지만, 염소처리한 시료에서는 방전개시부터 감소하고 있다. 이것은 염소처리에 의해 처음부터 중량이 증가해 있으며, 방전에 의해 염소가 이탈하기 때문으로 생각된다. 따라서 염소처리시료와 미처리시료의 차가 점점 줄어드는 것은 염소처리된 시료의 염소가 거의 이탈했기 때문으로 생각된다.

미처리시료를 방전하에 두었을 때 열화의 정도를 알아보기 위하여 염색법에 의한 결과의 일부를 사진 1에 나타낸다. 이것은 염기성염료[保土

谷化學 (株) Victoria Pure Blue BOH]를 20%의 수용액으로 만들어 액온이 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 각시료를 10분간 염색해서 얻은 것이다.

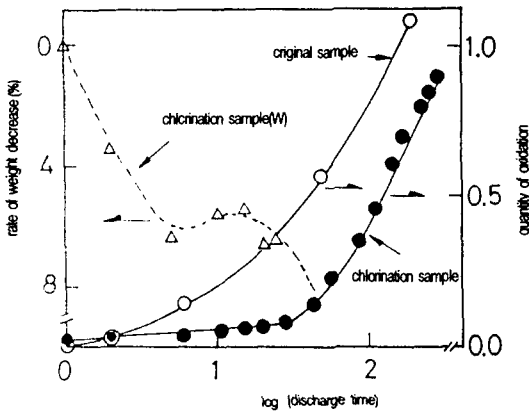


Fig. 6 The weight change and oxidation characteristics by the partial discharge

이미 山本⁶⁾ 등은 방전시료의 산화의 정도를 알아보는데 적외선을 사용했을 경우 시료를 1 시간 이상 방전하에 두지 않으면 산화의 정도를 알 수 없었던 것을 염색법에 의해 2 분정도의 짧은 방전 노출시간에 대한 산화의 정도를 검출할 수 있다고 보고한 바 있다.

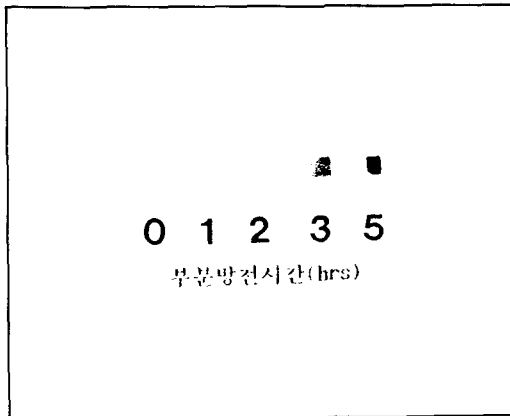


Photo. 1 Dyeing of the partial discharge films

3.2 처리 시료의 분자 운동 변화

앞절에서는, 염소화 PE의 염소원자는 자외선에 조사된 PE 필름의 얇은 표면에 집중되어 있는 것을 알았다. 결정성고분자의 gas 투과성은 비결정부의 분포에 의존하게 되는데, 이 절에서는 비결정부를 구성하는 분자의 운동을 조사하기 위해 동적 점탄성을 측정했다.

그림 7은 비틀림 진동법에 의한 미처리 시료의 $\tan \delta$, η' , G' 및 염소처리시료의 $\tan \delta$ 를 나타낸다. PE에서 $\tan \delta$ 의 peak 점은 3 내지 4개가 나타나는데 고온측으로부터 α , α' , β , γ 흡수라고 부른다. 이들의 흡수는 α , α' 가 결정부, β , γ 흡수는 비결정부의 분자운동에 의한 내부마찰에 의해 발생한다. 그림에 있어서 2개의 흡수를 구별하기 위해 微量용점 측정장치 (島律製作所 (株), MM-2)에 의해 PE의 용점을 구했다. 결정성 고분자의 용점 T_m 과 유리전이온도 T_g 와의 사이에는 1.5배則($T_m = 1.5T_g$, 단 각각의 온도는 절대 온도이다) 이 성립한다. 이 범칙에 용점 380.2°K 를 代入하면 유리轉移溫度는 253.4°K 가 된다. 이상으로부터 그림의 peak는 고온측의 peak가 β 흡수, 저온측이 γ 흡수이다. 그림 중에서 표면염소 처리한 시료는 그림에서 알 수 있듯이 γ 흡수가 분산하고, β 흡수는 온도가 고

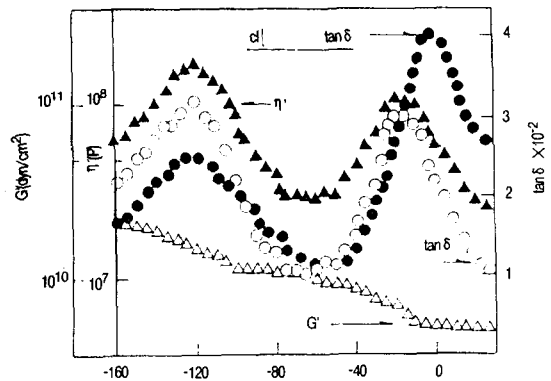


Fig. 7 Mechanical characteristics of PE film

온측으로 옮겨갔다. PE의 β 흡수가 고온측으로 옮겨가는 것은, 가교³가 진전되고 있음을 나타낸다. 또한 여기서 β 흡수는 부분산이라하며, 非晶部를 구성하는 큰 分子의 운동에 의해 발생하며, 이 분산은 非晶部가 증가하면 커지며, 또한 非晶部가 가교하면 고온측으로 이동한다. γ 흡수는 부분산이라하며, 非晶部를 구성하는 분자의 분기, 단말 및 주쇄 (-C-C-C-)의 비틀림 진동에 의해 발생한다.

PE 필름의 기계적손실은 $\tan \delta$ 는 약 -120°C 에서 γ 흡수, 약 -20°C 에서 β 흡수가 나타나고 있다. 이 필름을 염소화처리한 것은 β 흡수가 고온측으로 약 20°C 이동하고, 큰 값을 나타내며, γ 흡수도 또한 broad 한 값을 나타내고 있다.

그림 8은 부분방전하에 방치한 시료와 γ 선조사 시료에 대해 비틀림 진동법에 의해 구한 $\tan \delta$ 에 있어서 peak 점을 나타내는 온도를 조사한 것이다. $T\beta$ 는 방전시간 그리고 γ 선조사가 증가됨에 따라 고온측으로 이동하고 있다. 이것은 방전· γ 선조사에 의해 PE의 無定形 영역에 있어서의 분자사이에 가교가 진행해서 경화됐기 때문이며, 분자쇄의 micro Brown 운동에 속박이 해제됐기 때문으로 생각된다. 또한 $T\gamma$ 는 -120°C 부근에서 거의 일정한 값을 나타내고 있으며, 이것은 국부적 분자운동이 가교에 의해 영향받지 않고 있음을 알 수 있다.

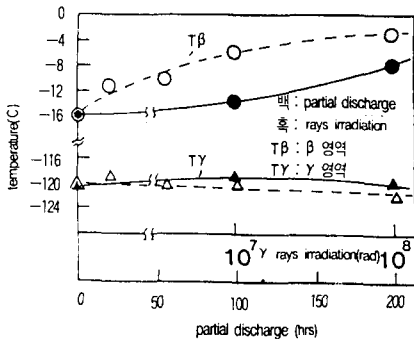


Fig. 8 Peak point temperature characteristics of the partial discharge, irradiation film

그림 7의 $\tan \delta$ 의 peak는 각온도에 있어서 분자 운동이 다르기 때문에 발생하는 것으로 생각해서 β, γ 흡수의 면적을 $S\beta, S\gamma$ 로 해서 $S\gamma/S\beta$ 와 방전시간과의 관계를 그림 9에 나타내 보았다. 부분방전, γ 선조사시료 모두 감소하고 있으며, 주로 주쇄, 측쇄의 국소에 산화·가교가 진전하는 것으로 추측된다. 이것은 사진 1에 나타나 있는 바와같이 시료내의 주쇄·측쇄의 국소의 산화 부분에 침투하는 액체 분산염료에 의한 염색정도 로도 알 수 있다.

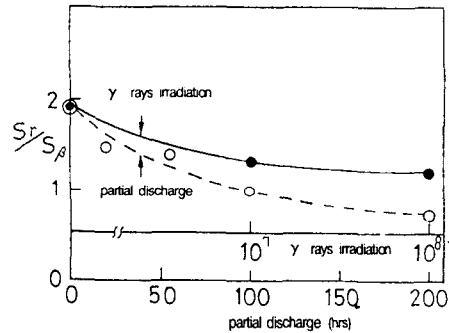


Fig. 9 The area ratio ($S\gamma/S\beta$) of mechanical losses of the partial discharge, irradiation film

그림 10에 β 흡수 및 γ 흡수의 극대치의 온도폭을 $HW\beta$ 및 $HW\gamma$ 로 한 온도폭의 비를 나타낸다. 온도폭을 산출하는 방법은 기계적손실의 극대치의 높이의 $1/\sqrt{2}$ 되는 부분의 폭을 측정해서 HW 로 정했다. β 흡수의 온도폭은 염소화 처리시간의 증가에 따라 크게 변하지 않았으나 γ 흡수의 그것은 처리시간의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 염소화시료의 $HW\gamma/HW\beta$ 는 염소화처리초기에는 급경사를 이루고 증가하다가 10시간이사에서는 포화했다. 이 염소화시료를 부분방전에 60시간동안 직접노출한 $HW\gamma/HW\beta$ 는 크게 변함없이 일정한 값을 나타냈다. 여기서 흡수의 최대치가 커진다는 것은 원자단 및 분자가 응집 혹은 회합하므로 인해 생긴다. 흡수의 폭은 非晶部의 구조가 균일한가

혹은 불균일한가에 의존한다. 이 흡수의 폭의 증가는 불균일상이 증가하는 것을 나타내고 있다.

그림에서 나타나 보이는 바와같이 염소처리시료 및 부분방전하에 방치한 시료에 있어서 γ 흡수는 크게 변화하나 β 흡수는 거의 변화를 보이지 않고 있는데, 이것은 염소화 및 부분방전에 의한 저밀도 PE 필름의 변화가 γ 흡수를 구성하는 분자에 생기는 것을 나타낸다.

이상으로부터, 기계적 손실의 β 흡수로부터는 비晶部の 가교를 나타내며, γ 흡수로부터는 비晶部를 구성하는 분자의 주쇄에 있는 수소가 염소로 치환되어 각종의 진동 (분자구조) 이 생겼다고 여겨진다.

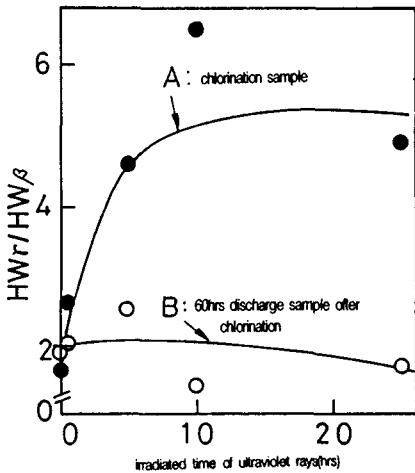


Fig. 10 The half-width ratio ($HW\gamma/HW\beta$) of mechanical losses

4. 결론

PE 필름의 염소 처리 특성과 부분방전에 대한 내산화성 및 분자운동에 대해 여러가지 시험 방법으로 조사해 다음과 같은 것을 알았다.

염소처리를 위한 자외선 조사와 더불어 초기에

온도가 조금 상승했으며, 염소화처리한 PE 필름의 표면을 연마해서 조사해 본 결과 C-Cl 이 10 μ m 깊이까지 분포하고 있음을 알았으며, 염소화가 진전하면 결정화도가 감소하며 가교가 발생하는 것을 겔 분율을 통해 알았다.

염소화 PE 는 부분 방전시에 생기는 오존에 의한 산화를 억제하고, 자신은 결합했던 염소를 잃는 것을 중량측정을 통해 알 수 있으며, 염소화시료 및 부분방전하에 방치한 시료에 있어서 β 흡수는 거의 변화하지 않으나 γ 흡수는 크게 변화했다.

참고문헌

- (1) 電氣學會 絶縁材料 微小放電 劣化調査 専門委員會, “部分放電劣化”, 日本電氣學會 技術報告 (II 部), 164, 17 (1984).
- (2) T Nakagawa & S Yamada: “Modification of polyolefin films by photochlorination”, J. Appl. polymer Sci, 16, 1997 (1972).
- (3) 電氣學會 絶縁材料 コロナ 劣化専門 委員會: “絶縁材料의 코로나 放電による 劣化 (1)” 日本電氣學會技術報告 (I 部), 74, 3 (1966).
- (4) 東京大學 應用物理學教室編: 應用物理學 實驗, 東京大學出版會, P44 (1973).
- (5) 早川, 星村, 山本: “部分放電による ポリエチレン의 架橋について”, 日本電氣學會全大, 330(1975).
- (6) 山本, 星村, 早川: 日本電氣學會論文誌 A, 99, 293 (1979).