Polyethylene/Ethylene n-Butyl Acrylate Blends의 전하형성특성

Charge Distributions in Polyethylene/Ethylene n-Butyl Acrylate Blends

김익*, 이창용, 이미경, 서광석
고려대학교 재료공학과

Ok Kim*, Chang R. Lee, Mikyung Lee and Kwang S. Suh
Department of Materials Science
Korea University

Abstract: The space charge formation in polyethylene (PE)/ethylene n-butyl acrylate (EnBA) blends were investigated. Heterocharge was found in PE and EnBA containing 5 mole% of nBA while homocharge was found in EnBAs containing 19 and 20% of nBA. All PE/EnBA blends except the one with the EnBA containing 5% nBA showed heterocharge formation. Heterocharge was also found in crosslinked PE/EnBA blends, which was attributed to the volatile residuals generated by the thermal decomposition of peroxide.

1. 서론

폴리에틸렌은 전기장 내에 놓이면 폴리에틸렌 내부에 존재하는 각종 불순물 또는 극성기를 갖는 사슬의 배향에 의하여, 그리고 전극으로부터의 전하주입 현상에 의하여 공간전하를 형성한다. 이 공간전하는 직류전압용 케이블의 경우 switching surge 또는 lightening strike 등에 의하여 케이블을 파괴시킬 수 있는 요인으로 작용할 수 있다. 또한 교류용 케이블의 경우에도 전력케이블의 직접적인 파괴원인으로 알려져 있는 전기트리를 발생시키고 진전시킨다고 알려져 있다. 따라서 케이블의 종류를 막론하고 케이블의 수명을 연장하기 위해서는 공간전하의 축적을 억제할 필요가 있다.

최근 케이블의 수트리 현상을 억제하기 위해서 에틸렌 비닐아세테이트 (EVA) 또는 에틸렌에틸아크릴레이트 (EEA) 등을 블렌딩하는 방법이 사용되고 있다. 이들 성분은 극성기가 있는 고분자로서 폴리에틸렌에 비하여 인성이 좋다는 특징이 있다.

이들 두 성분이 폴리에틸렌의 수트리진전을 억제하는 것은 사실이나 그 원인은 아직 명확하게 규명되지 않고 있다.즉, 이 두 성분이 인성이 있기 때문에 수트리 진전을 억제하는 것인지 아니면 극성기가 존재하여 수분의 응집을 억제하고 국부전기장 집중을 억제하기 때문인 지 등에 대한 규명이 있어야만 보다 좋은 절연재료의 개발이 가능할 것이다. 특히 두 고분자를 블렌딩할 경우 두 성분간의 계면은 필연적으로 생기는데, 이들 계면의 역할 등에 대한 정확한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 내열성이 EVA보다 좋으면서 극성기를 갖고 있는 에틸렌부틸아크릴레이트 (EnBA) 공중합체와 폴리에틸렌 블렌드의 전하축적 특성을 살펴보았다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 폴리에틸렌은 국내 석유화학회사에서 생산되어 케이블의 주절연용으로 사용되어 지고 있는 것으로 밀도는 0.92 g/cm^3, MI는 2.0 g/10 min이다. EnBA는 Quantum Chemical Inc.에서 생산된 것으로 BA 함량이 5, 19, 20 wt%이며 각 EnBA의 MI는 3.0, 0.3, 6 g/10 min이다. 이들 시료를 각각 EnBA5, EnBA19, EnBA20으로 명명하였다. 세종류의 EnBA를 사용하여 블렌드 내의 BA 함량이 각각 1, 2, 4, 6 wt%가 되도록 110°C에서 two-roll mill을 사용하여 블렌딩하였다. 또한 블렌드 제조시 고분자가 산화되는 것을 막기 위하여 시료에 산화방지제를 0.4 phr 첨가하여 혼합하였다.

전하축적특성은 PEA 방법 [8]을 사용하였으며, 시편의 한쪽 전극에 10 kV/mm 부터 40 kV/mm 까지의 직류 고

전압을 시편에 5 kV/mm 간격으로 30 분동안 단계적으로 증가시켜 가면서 인가한 후 폭이 10 nsec이고, 크기가 2 kV인 전기펄스를 가하여 시료 내부에 축적된 전하의 분포를 측정하였다. 모든 측정은 전압을 30 분동안 가한 후 단락시킨 다음 전압제거 상태의 전하분포를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 폴리에틸렌과 EnBA의 전하축적특성

순수한 폴리에틸렌과 3종의 EnBA에서 40 kV의 전압을 가한 후 전압을 제거하였을 때의 전하축적특성을 그림 1에 나타내었다. 저밀도 폴리에틸렌의 공간전하분포는 가해준 전압의 극성과 반대 극성을 갖는 양전극에는 음전하가, 음전극부근에는 양전하가 나타나는 이중전하가 축적되는 것으로 나타났다. 그리고, 산화방지제를 사용하는 경우에서 일반적으로 나타나는 양전극 부근에서의 음전하가 크게 보이는 결과를 얻었다.

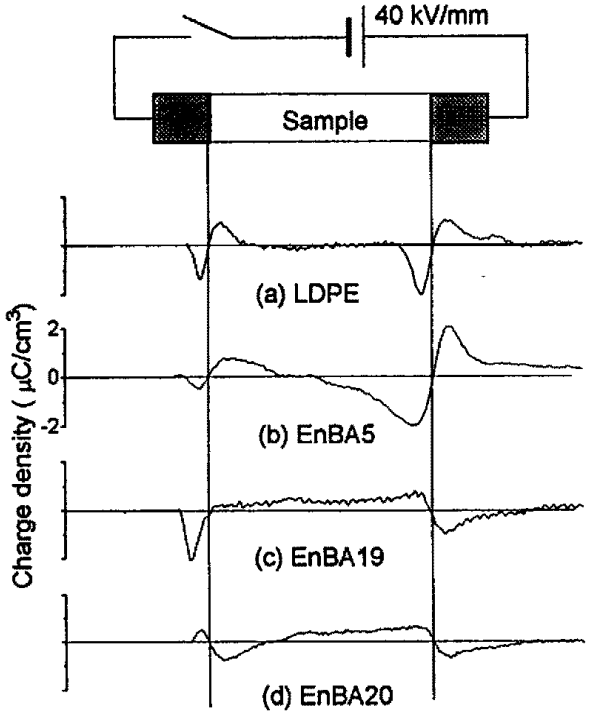

Fig. 1. Spatial charge distributions of PE and EnBA after voltage (40 kV/mm) removal.

EnBA는 nBA 함량에 따라 서로 다른 전하축적특성을 나타내는 것으로 보인다. EnBA5의 시료에서는 그림에서 음전극부근에는 양전하가 축적되고, 양전극 부근에는 음전하가 축적되며 음전하의 크기가 크게 나타났다. EnBA19의 경우에는 시료 내부 넓은 부분에 양전하가 축적되는 결과를 얻었으며 EnBA20의 시료에서도 가해준 전압의 극성과 같은 극성의 전하가 전극부근에 축적되는 동종전하가 전극부근에 크게 나타나며 음전하보다는 양전하가 더 넓은 부분에 걸쳐서 축적되는 것으로 보여진다. 이러한 결과는 nBA 함량이 낮은 경우 시료내에 있는 불순물 또는 극성기의 배향에 의한 이종전하형성이 우세하나 nBA 함량이 증가할수록 동종전하의 주입이 우세해져 이종전하가 감소하여 결국 동종전하를 형성하는 것으로 보인다. 이때 EVA와 마찬가지로 정공주입이 전자주입보다 우세한 것으로 보인다.

3-2. PE/EnBA 블렌드의 전하축적특성

그림 2에 nBA 함량의 증가에 따른 PE/EnBA5 블렌드의 전하분포가 나와있다. 먼저 양전극쪽에는 항상 음전하가 형성되는 반면 음전극쪽에서는 블렌드내의 nBA 함량에 따라 다른 전하분포를 보여 준다. 즉, nBA 함량이 낮은 경우 음전극쪽에 음전하가 관찰되나 nBA 함량이 증가할수록 양전하가 축적되어 PE/EnBA20 블렌드에서는 전형적인 이중전하형성을 보여준다.

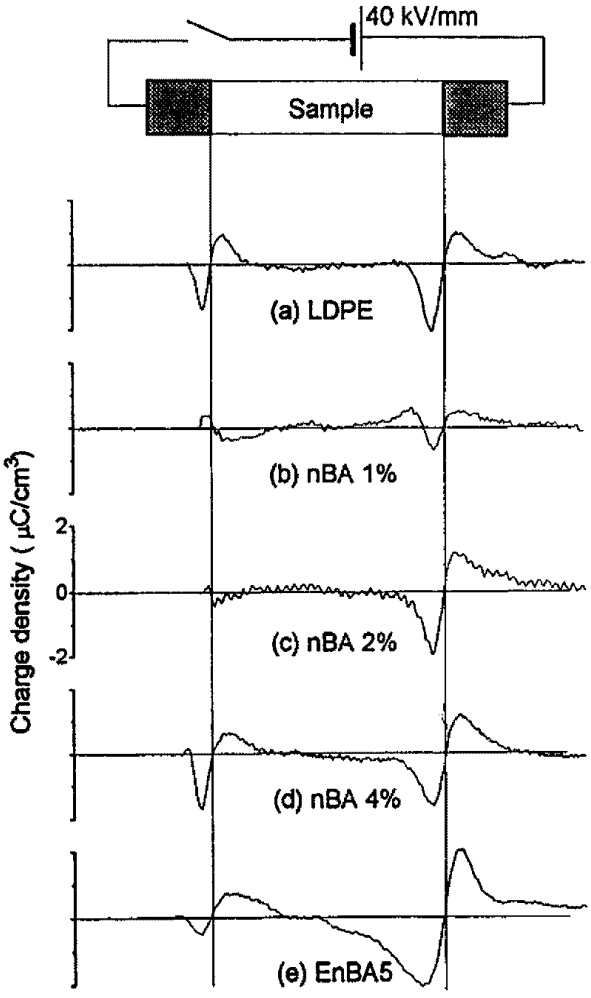

Fig. 2. Spatial charge distributions of PE/EnBA5 blends after voltage (40 kV/mm) removal.

이 결과에서도 폴리에틸렌과 마찬가지로 양전극쪽에 축적된 음전하량이 매우 큼을 알 수 있다.

그림 3에 PE/EnBA19 블렌드의 전하분포가 나와 있는데,이 블렌드는 PE/EnBA5 블렌드와는 달리 모든 조성의 블렌드가 이중전하, 즉 음전극쪽에서는 양전하가 그리고 양전극쪽에는 음전하가 형성된다. 그림 4에 나와 있는 바와 같이 PE/EnBA20 블렌드에서도 마찬가지 현상이 관찰되었다. 그러나 그림 5에 나와 있는 바와 같이 음전극

쪽의 양전하량을 보면 PE/EnBA20 블렌드의 이중전하량이 PE/EnBA19 블렌드의 이중전하량 보다 적다.

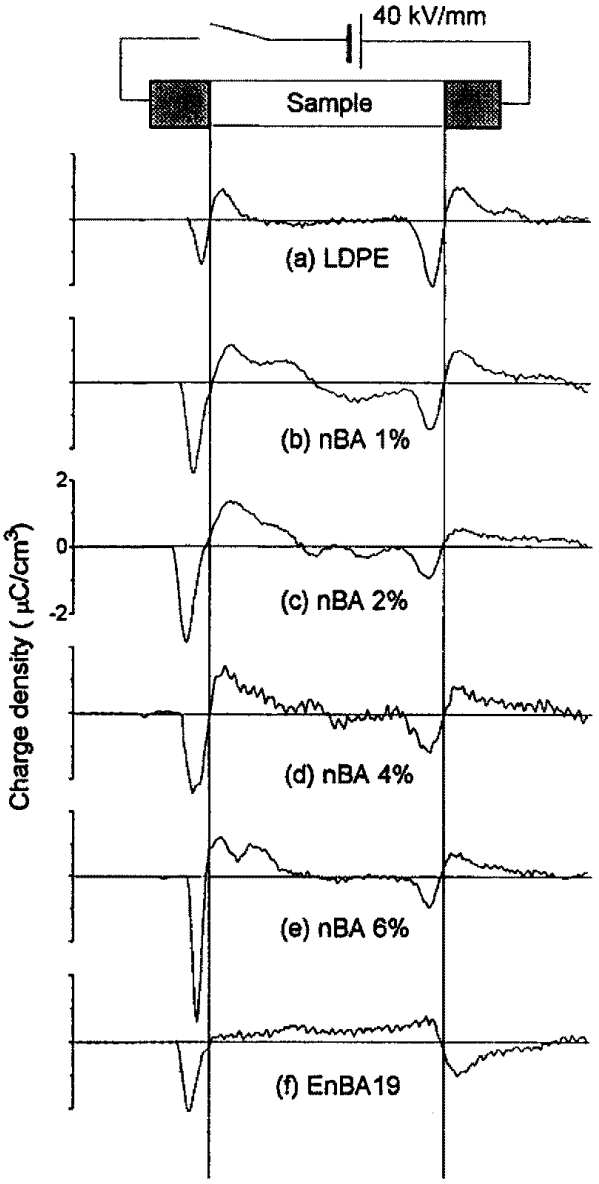

Fig. 3. Spatial charge distributions of PE/EnBA19 blends after voltage (40 kV/mm) removal.

3-3. 가교된 PE/EnBA20 블렌드의 전하축적특성

PE, EnBA20, PE/EnBA20 블렌드에 dicumyl peroxide를 2 phr 첨가한 후 180°C에서 20분간 가교시킨 시료의 전하분포가 그림 6에 나와 있다.

그림 6을 보면 모든 시료가 이중전하를 형성함을 알 수 있다. 일반적으로 DCP에 의한 가교반응 중 가교제의 열분해에 의하여 가교부산물이 발생되어 이들이 전기장내에서 이중전하를 형성하는 것으로 알려져 있는데, 마찬가지 현상이 본 시료에서도 관찰되었다. 전하량도 PE/EnBA20 블렌드보다 월등히 많다.

3-4. 고찰

본 연구를 통하여 PE에서는 이중전하가 발견되고 EnBA 에서는 시료의 종류에 따라 동종전하와 이종전하

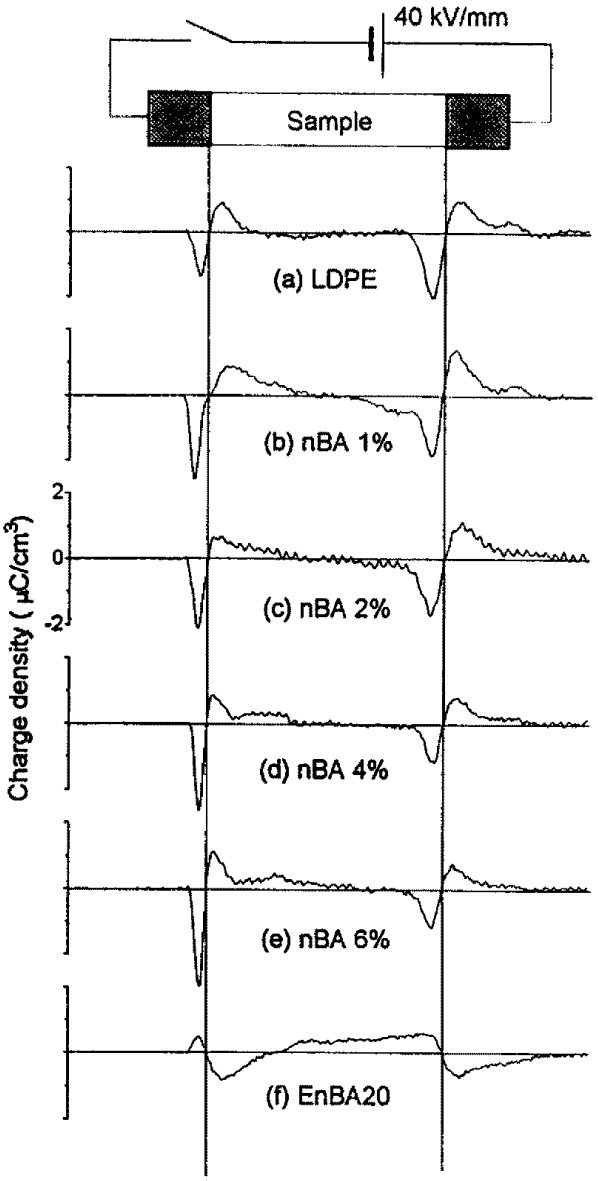

Fig. 4. Spatial charge distributions of PE/EnBA20 blends after voltage (40 kV/mm) removal.

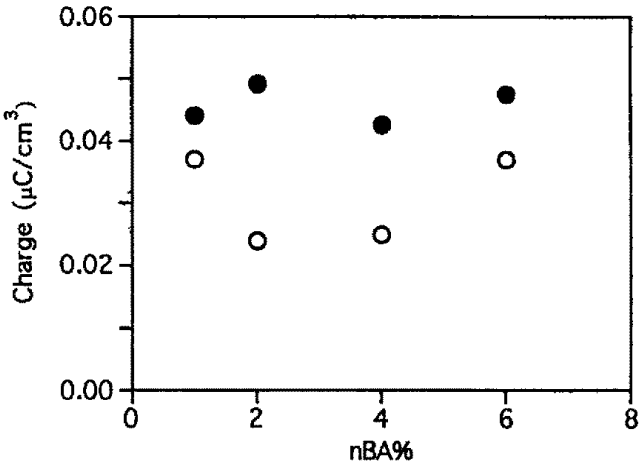

Fig. 5. Charge near the cathode as a function of nBA content in blends; PE/EnBA19 blends (●), PE/EnBA20 blends (○).

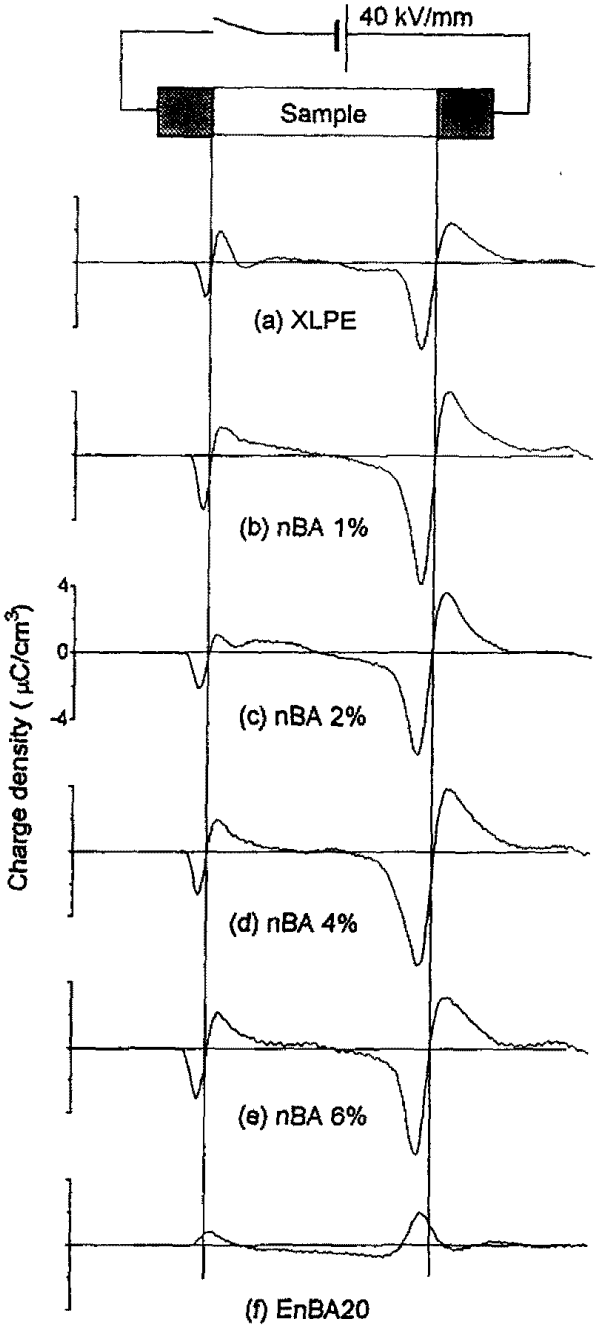

Fig. 6. Spatial charge distributions of crosslinked PE/EnBA blends after voltage (40 kV/mm) removal.

가 모두 발견되는 것을 알았다. 또한 PE/EnBA 블렌드의 경우 PE/EnBA5 블렌드를 제외한 모든 블렌드는 이종전하를 형성한다는 사실도 알았다. 또한 거의 모든 시료에서 양전극쪽의 음전하가 매우 크게 관찰되었다.

일반적으로 양전하쪽에서 발생된 신호는 시료를 통과하는동안 감쇄되기 때문에 전하피크가 음전하쪽에 비하여 작다. 그러나 본 연구결과는 반대 결과가 관찰되었는데, 이 현상은 가공중 첨가한 산화방지제 때문인 것으로 추정된다. 이를 확인하기 위하여 산화방지제가 첨가된 EnBA5와 산화방지제가 첨가되지 않은 EnBA5와의 비교결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7을 보면 산화방지제가 들어 있는 경우에는 양전극쪽의 음전하가 매우 큰데 반하여 산화방지제가 없는 경우 시료 내부에 양전하가 축적되는 상이한 결과를 얻었다. 폴리에틸렌에서 이종전하의 생성원인은 주로 시료 내에 존재하는 불순물이나 첨가제에 의한 영향으로 알려져 있으므로 산화방지제에 의한 영향으로 추정될 수도 있다. 이로서 본 연구에서 사용한 산화방지제는 양전극쪽에 큰 음전하를 형성한다는 사실을 알았다. 이에 대한 원인은 현재 분석 중이다.

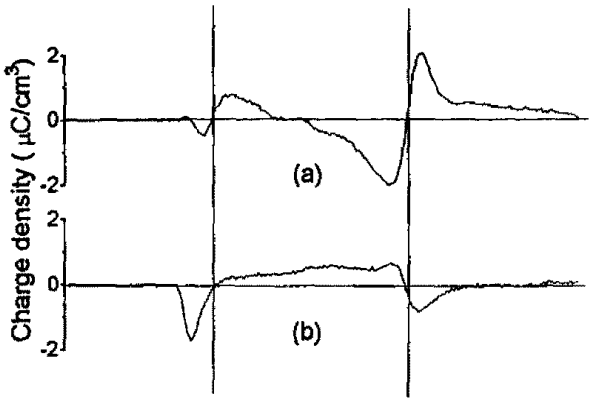

Fig. 7. Spatial charge distributions of EnBA5 after voltage (40 kV/mm) removal; (a) containing 0.4 phr antioxidant, (b) without antioxidant.

본 연구에서는 PE에 EnBA를 블렌딩하면 PE의 이종전하량이 감소하지 않는 것으로 나타났다. 그러나 PE/EnBA20 블렌드에 축적된 이종전하량이 PE/EnBA19 블렌드에 축적된 전하량보다 적은 것으로 나타났다. 그러나 다른 종류의 에틸렌계 공중합체에서도 일정 함량 이상의 comonomer를 갖는 공중합체를 블렌드할 경우에만 전기적 특성이 향상된다는 점을 고려할 때 nBA 함량이 20% 이상인 EnBA의 효과를 알아볼 필요가 있다.

4. 결론

(1) 폴리에틸렌과 EnBA는 이종전하가, 그리고 EnBA19와 EnBA20은 양전하가 축적되며 PE/EnBA 블렌드에서는 이종전하가 축적되는 것으로 측정되었다.

(2) 가교시킨 PE/EnBA 블렌드에서는 모든 시료에서 이종전하가 축적되는 현상을 보이며, 전하량은 nBA의 함량의 증가에 따라서 변화하지 않는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. T. Mizutani, K. Mitani, and M. Ieda, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 17, 1477 (1984).
2. H. Fukugawa and Y. Yasuo, *Comm. B III-2, J'Cable 84*, 283 (1984).
3. C. C. Ku and R. Liepins, "Electrical Properties of Polymers", Hanser Publishers, Munich, 1987.
4. K. S. Suh, J. S. Noh, and C. R. Lee,

Polymer(Korea), 16, 638 (1992).
5. J. H. Lee, M. K. Han, S. J. Kim, D. W. Jeong, and K. S. Suh, *Proc. ICSD'92*, Sestri Levante, Italy, June (1992).
6. Chang R. Lee, Kwang S. Suh, J. Y. Kim, and C. G. Kang, *Polymer (Korea)*, 19, 495, (1995).
7. J. Y. Kim, C. R. Lee, M. K. Lee, K. S. Suh, *Proc. 5th ICSD*, Leicester, UK, (1995).
8. Y. Li, M. Yasuda, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, DEI-1, 188 (1994).