

메타로센 촉매를 이용한 저밀도 폴리에틸렌의 전기적 특성

Electrical Properties Low-Density Polyethylene by use of Metallocene Catalyst

조 돈찬, 森 龍雄, 水谷 照吉, 홍 진웅*

Don-Chan Cho, Tatsuo Mori, Teruyoshi Mizutani, Jin-Woong Hong*

Abstract

In order to investigate the influence of manufacturing process on the electrical properties, we used two kinds of low density polyethylene prepared using metallocene catalyst (mL), linear low density polyethylene prepared using Ziegler catalyst (LL) and low density polyethylene by high pressure process (LD). mL has the narrowest composition and molecular weight distributions. We measured the dc and impulse breakdown strengths and current densities at 30°C, 60°C and 90°C. mL had a higher breakdown strength and a lower high-field current than LD and LL. These results were discussed from the point of manufacturing processes

Key Wards(중요용어) : metallocene crystal, LDPE, manufacturing process, Impulse Breakdown.

1. 장

전력수요의 증가에 따른 원활한 전력공급에 대한 요구와 함께 환경문제의 거두에 따른 장거리 송전의 필요성에 대한 요구를 만족시키기 위한 연구는 전력 케이블에 있어서 직류 송전을 위한 초전도체에 대한 연구와 절연재료의 고성능화 실현을 위한 연구로 크게 구분하여 생각할 수 있다. 현재까지 전력케이블에는 OF케이블과 CV케이블이 주로 사용되어왔으며, 장거리 송전에 따른 시공성이나 경제성을 고려하여 볼 때 CV케이블로의 전환이 불가피할 것으로 판단된다. 현재까지 6kV~275kV급 CV케이블이 사용되고 있으며, 일본에서는 500kV급 CV케이블의 제작을 위한 연구가 진행되어 가까운 장래에 시공될 것으로 보인다. 이러한 CV케이블에 있어서 저밀도 폴리에틸렌은 우수한 절연 성능과 가공성의 장점으로 인해 절연 재료로서 폭넓게 사용되어왔으나, 현재의 설계조건을 고압화된 CV케이블에 적용할 경우, 절연층이

두꺼워질 것으로 예상된다. 이에 따라 케이블의 외경 확장, 무게의 증가, 시공비 및 운송비의 증가 등의 문제를 동반하게 될 것으로 예상된다. 이러한 측면에서 절연성능이 향상된 절연재료의 연구는 중요한 의미를 내포하고 있다.

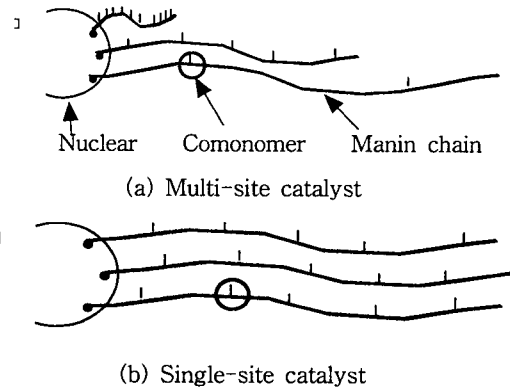


Fig. 1. Polymerization with Single-site and Multi-site catalyst

최근, 폴리에틸렌의 제작에 있어 결정구조가 균일한 메타로센(Metallocene) 촉매를 이용한 폴리에틸렌이 주목받고 있다. 메타로센 촉매는 싱글사이트(Single-

Dept. of Electrical Engineering, Nagoya University
Email : cho-c@nuee.nagoya-u.ac.jp

*:Dept. of Electrical Eng., KwangWoon University
E-mail : ealab@daisy.gwu.ac.kr

site) 촉매로서 그림 1에 나타낸 바와 같이 멀티사이트(Multi-site) 촉매로 분류되는 Ziegler-Natta 촉매에 비하여 결정성장핵이 이 균일하게 분포되어 보다 균일한 결정성장이 가능하고 높은 활성도를 나타내는 것으로 보고되고 있다. 또한 분자레벨의 제어가 가능하다는 특징을 가지고 있다[1].

메타로센 촉매는 그림 2에 나타낸 바와 같이 이염화 지루코노센(Zirconocene dichloride)과 메틸 말루미노산(Methylaluminoxane ; MAO)의 합성에 의한 것으로 1980년 독일의 W. Kaminsky에 의해 발견되어 1985년 처음으로 메타로센 촉매를 이용하여 폴리에틸렌 중합에 성공하였다[1].

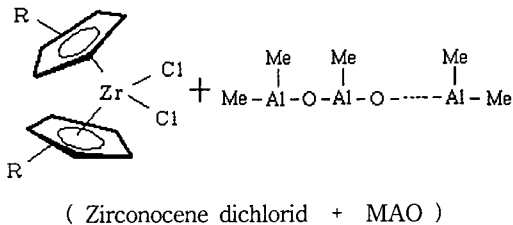


Fig. 2. Chemical structure of metallocene catalyst

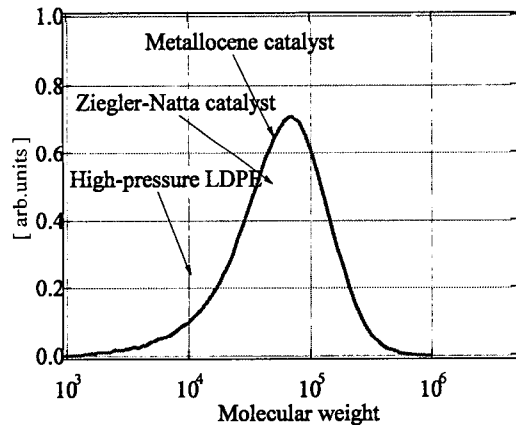


Fig. 3. Molecular weight distribution of polyethylene with various manufacturing method

메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌은 그림 3에 나타낸 바와 같이 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌, 고압법 저밀도 폴리에틸렌에 비하여 분자량 분포가 좁은 것으로 보고되고 있다. 메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌은 분자량 분포뿐만 아니라 조성분포가 좁고 균일한 결정구조를 갖고 있어 새로운 폴리에틸렌으로서 주목 받고 있다.

본 연구에서는 종래의 고압법에 의해 제작된 저밀도 폴리에틸렌과 메타로센 촉매를 이용한 저밀도 폴리에틸렌의 전기적 특성을 비교, 조사하여 전력케이

블용 절연재료로서 메타로센 촉매를 이용한 저밀도 폴리에틸렌의 절연성을 평가하였다.

2. 실험시료 및 실험방법

실험시료로서 메타로센 촉매를 이용한 저밀도 폴리에틸렌(mL) 2종류, 종래의 고압법에 의해 제작된 저밀도 폴리에틸렌(LD), Ziegler-Natta 촉매를 이용한 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(LL)을 선택하였다.

또한, 가공성 개선을 목적으로 한 mL와LD의 브랜드 시료(mL-B)를 제작하여 전기적 특성을 비교하였다. 실험시료의 물성을 표 1에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of specimens

시료명	MFR [g/10min.]	밀도 [g/cm ³]	융점 [°C]	첨가제
mLna	1.5	0.9227	121.4	-
mLao	1.5	0.9193	117.7	산화방지제
mLldao	1.9	0.9123	115.7	산화방지제 LDPE 10wt%
LLao	1.2	0.9193	123.1	산화방지제
LDna	1.2	0.9185	109.4	-

각 시료의 물성의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절 장치(Rint 2000 Ultima+, Rigaku Co.)을 이용하였다. 또한, 편광 현미경(Nikon Optiphot-2, Nikon Co.)을 이용하여 결정구조를 관측하였다. 전기적 특성을 조사하기 위하여 임펄스, 직류 절연파괴 실험과 전도전류 측정을 하였다. 절연파괴용 시료의 경우, 시료의 양면에 전극으로써 금(Au)을 상부 전극은 6mmφ, 하부 전극은 20mmφ으로 증착하였으며, 전류 측정용 시료의 경우, 하부전극을 12mmφ로 증착하였다. 상부전극에는 모서리 부분의 전계 집중을 고려하여 확산단 전극법을 이용하였고, 연면방전을 방지하기 위하여 Teflon Spacer를 사용하였다. 임펄스, 직류 절연파괴 실험에서는 각각 전압상승률 2.6GV/s, 500 V/s의 직류전압을 인가하여 동일 시료에 대해 16회 이상의 절연파괴 전압을 측정하였다. 전도전류의 측정은 전압 상승률 30V/s의 직류전압 인가시, 시료와 직렬로 연결된 검출저항 (1MΩ)로부터의 전압을 일렉트로메타(Multimeter 2000, Keithley)로 측정하고, 측정된 전압을 일렉트로메타로부터 직접 컴퓨터로 입력하여 전압-전류 특성을 측정하였다. 또한 온도변화에 따른 전기적 특성을 평가하기 위하여 온도 조절기에 의해 30°C, 60°C, 90°C로 설정된 온도의 실리콘유(Shinetsu, 100cSt)에 넣고 5분후 실험하였다.

3. 실험결과 및 검토

3.1 제작법에 따른 시료의 물성

폴리에틸렌의 제작방법에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 XRD를 이용하여 회절패턴을 관측하였다. 폴리에틸렌의 중합방법에 차이가 있기는 하지만 $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]$ 의 마노머(monomer)와 동일하기 때문에 회절 피크가 나타나는 2θ 의 위치에는 큰 변화가 없을 것으로 예상되므로 본 연구에서는 결정에 의한 회절피크에 대해 최대치의 50% 부분의 폭으로부터 결정의 크기를 평가하였다.

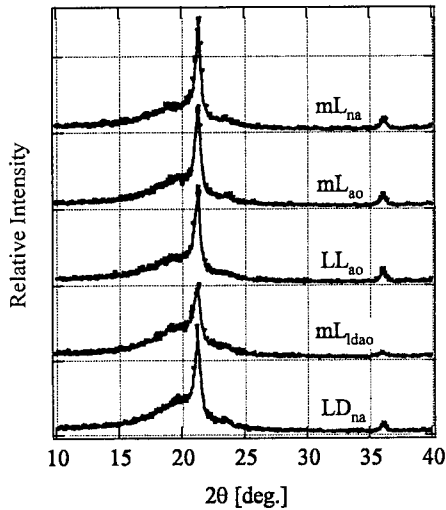


Fig. 4. XRD pattern of each specimen

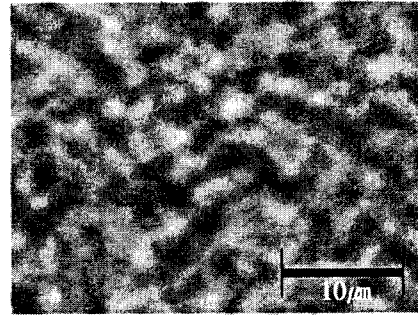
그림 4에 각 시료의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 제작방법에는 관계없이 $2\theta = 21.4^\circ, 23.7^\circ, 36.2^\circ$ 부근에서 결정에 의한 피크를 확인할 수 있다. Bragg 조건식에 따라 각 결정 피크의 결정면을 조사해본 결과, 각각 결정 (110), (200), (020)으로 평가되었다.

XRD 패턴으로부터 결정에 기인한 피크만을 분리하고 Sherrer의 식[2]를 이용하여 구한 각 결정면의 결정의 크기를 표 2에 나타내었다. 결정 (200)에 의한 결정 피크는 결정의 크기를 평가하기에는 극히 미약한 피크로 관측되어 결정 (110)과 (020)에 주목하여 제작법에 따른 결정의 크기를 조사하였다. 주 결정면인 결정 (110)은 큰 차이가 없으나, 결정 (020)에 의한 결정의 크기는 예 의한 결정의 크기는 폴리에틸렌의 제작법에 따른 메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌이 종래의 고압법에 의한 폴리에틸렌보다 작은 것을 알 수 있다. 메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌과 고압법 폴리에틸렌을 브렌드한 시료는

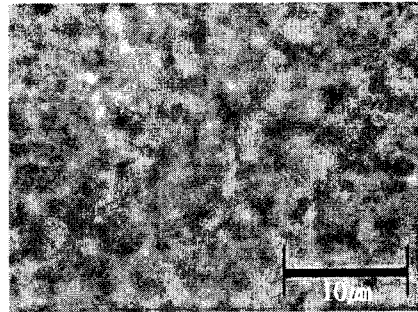
결정 (110)에 대한 결정의 크기가 다른 시료에 비하여 2nm정도 작게 나타났다.

Table 2. Crystal size of each specimen (단위:nm)

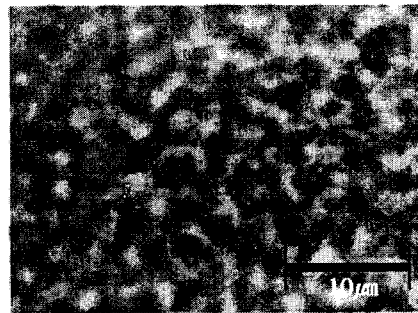
결정면	mLna	mLao	mLdao	LLao	LDna
(110)	13.6	13.1	11.6	13.2	13.1
(020)	20.2	19.2	22.9	20.4	22.8



(a) mLao



(b) mLdao



(c) LDna

Fig. 5. Polarized observation of mLao, mLdao, LDna

편광 현미경을 이용한 관측 결과를 그림 5에 나타내었다. 결정과 비정질의 명확한 구분은 판단하기 어려우나 비교적 밝은 부분이 결정으로 해석될 수 있다. 고압법 폴리에틸렌과 비교하여 메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌에는 결정부와 비정질부가 균일하게 분포되어있는 것으로 보이며, 비정질부가 밀집되어 있는 것으로 판단되는 짙은 어두운 부분이 관측되지 않았다. 메타로센 촉매에 의한 폴리에틸렌과 고압법 폴리에틸렌을 브랜드한 mLdao 시료는 mLao 시료와 유사한 결과로 나타났다.

메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌과 고압법 저밀도 폴리에틸렌 대한 투과형 전자 현미경 관측을 한 Shimizu 등의 연구[3]에 의하면, 메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌의 경우, 구정 형성이 관측되지 않았으며 비정질이 밀집된 것으로 판단되는 부분 역시 관측되지 않았다고 보고하고 있다. 그림 5의 결과로부터 메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌에는 비정질이 밀집되어 있는 부분이 관측되지 않았다는 점은 Shimizu 등의 연구 결과와 일치하는 것으로 생각된다.

3.2 전기적 특성

그림 6에 각 시료의 임펄스 절연파괴 특성을 나타내었다. 30°C에서는 메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌이 다른 제작법에 의한 폴리에틸렌보다 높은 절연파괴 강도를 나타내었다. 60°C, 90°C에서 mLao, mLna 시료가 LDna 시료에 비하여 높은 절연파괴 강도를 나타내었으나, LLao 시료와는 절연파괴 강도의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. mLdao 시료는 LDna 시료의 절연파괴 강도와 유사한 결과로 나타났다.

고분자 재료의 결정성과 임펄스 절연파괴의 메카니즘에 대한 관련성은 여러 연구결과로부터 보고되어 있다. 본 연구에서는 XRD로부터 평가한 결정의 크기에 따른 임펄스 절연파괴 강도의 변화를 비교, 분석하여 보았다. 결정 (110)에 대한 결정의 크기와 임펄스 절연파괴 강도와의 상관성은 관측되지 않았다. 결정 (020)에 대한 결정의 크기에 대해서는 그림 7에 나타낸 바와 같이 결정의 크기가 커짐에 따라 절연파괴 강도가 낮아지는 것으로 나타났다.

전자사태에 의한 파괴 과정을 고려해 보면, 전도 캐리어는 불순물 구조등에 의한 캐리어 산란이 비교적 적은 결정부에서 캐리어 증배가 유리한 것으로 생각할 수 있다. 30°C에서의 임펄스 절연파괴가 결정부에서의 캐리어 가속·증배에 의해 일어나는 것으로 생각하면, 결정의 크기가 큰 시료는 낮은 절연파괴 강도를 나타낼 것으로 예상할 수 있다. 그림 7

에서 확인된 결정 (020)의 크기에 대한 부의 절연파괴 의존성으로 보아 임펄스 절연파괴 특성은 전자사태에 의한 절연파괴 과정으로 설명될 수 있는 결과로 판단된다.

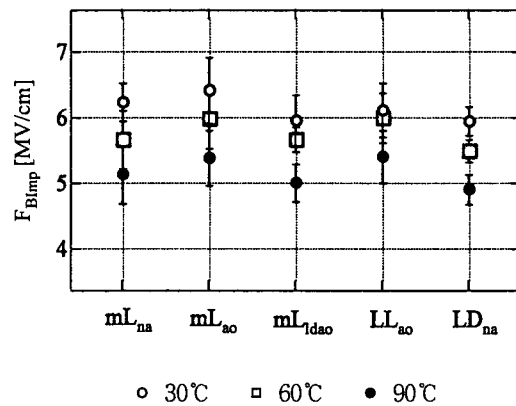


Fig. 6. Impulse breakdown characteristics of each specimen

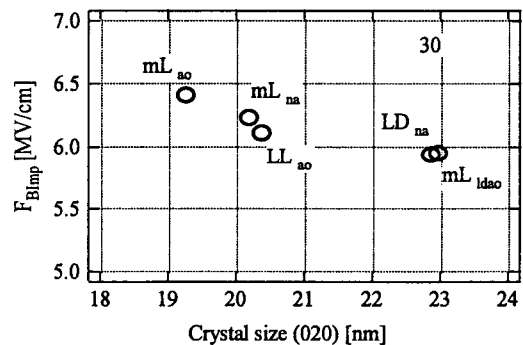


Fig. 7. Relationship between crystal size of (020) and FBImp

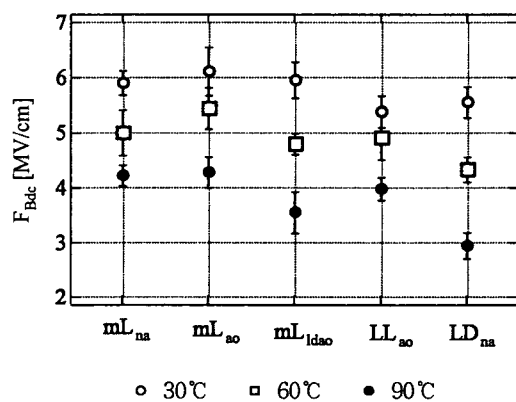


Fig. 8. DC breakdown characteristics

60°C, 90°C의 임펄스 절연파괴에 대해서는 온도 변화에 따른 폴리에틸렌의 결정-비정질의 비율 변화를 고려하면, 시료의 용점과 연관되는 것으로 생각된다.

그림 8에 직류 절연파괴 특성을 나타내었다.

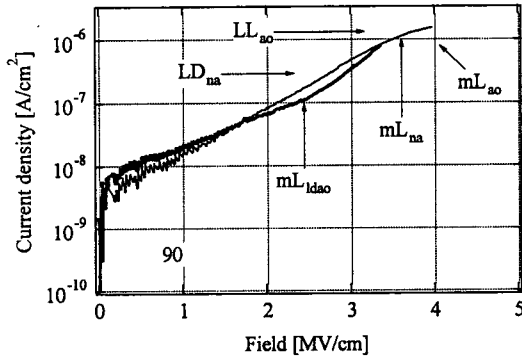


Fig. 9 Current density-field characteristics at 90°C

임펄스 절연파괴 강도와 비교하여 볼 때, 직류 절연파괴 강도가 낮은 것을 확인할 수 있다. 절연파괴가 일어나기까지의 시간이 직류 절연파괴의 경우 수십초정도 소요되는 것을 고려하면, 임펄스 절연파괴 강도와와의 차이는 절연파괴에 미치는 2차적 요인(Joule 열, 공간전하의 영향등)에 의한 것으로 생각된다.

90°C에서 각 시료의 전류밀도-전계 특성을 그림 9에 나타내었다. 메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌이 다른 제작법에 의한 폴리에틸렌에 비하여 전류밀도가 낮은 것을 확인할 수 있다.

Huang 등은 메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌은 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 폴리에틸렌에 비하여 라멜라 사이를 연결하는 타이분자(Tie molecule)가 3배정도 많이 존재한다고 보고하였다[4]. 폴리에틸렌은 온도의 상승에 따라 결정-비정질이 변화되어 비정질 부분이 증가하고, 전기적 약점부로 비정질 부분을 전류가 흐르는 것으로 생각된다. 메타로센 촉매를 이용한 폴리에틸렌 타이분자에 의해 비정질 부분이 보강되어 다른 제작법에 의한 폴리에틸렌에 비하여 낮은 전류밀도를 나타내는 것으로 생각된다. 또한 그림 5에 나타낸 바와 같이 고압법 폴리에틸렌에 비하여 비교적 비정질 부분이 밀집된 영역이 존재하지 않고, 균일한 결정 구조를 갖고 있어 비정질 영역이 세분화되어 전류밀도가 낮은 것으로 생각된다.

4. 결 론

메타로센 촉매를 이용한 저밀도 폴리에틸렌에 대

한 전기적 특성을 조사하여 종래의 고압법 저밀도 폴리에틸렌, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌과 비교·검토하였다.

종래의 제작법에 의한 저밀도 폴리에틸렌에 비하여 메타로센 촉매를 이용한 저밀도 폴리에틸렌은 임펄스절연파괴 강도가 높게 나타났다.

메타로센 촉매를 이용한 저밀도 폴리에틸렌은 종래의 제작법에 의한 저밀도 폴리에틸렌에 비하여 직류 절연파괴강도가 높고, 고전계 하에서 전류밀도가 낮은 것을 확인하였다.

이상의 결과로부터 균일한 결정구조를 갖는 메타로센 촉매를 이용한 저밀도 폴리에틸렌은 전력 케이블용 절연재료로서 이용되어왔던 고압법 저밀도 폴리에틸렌보다 우수한 절연성을 갖고 있는 것으로 판단된다.

Reference

- [1] 小松, 小野, 今泉 ; 메타로센 촉매로 만든 신폴리마, 공업조사회 (1999) [in Japanese]
- [2] C.W. Bunn ; Chemical crystallography : An introduction to optical and X-ray methods Oxford University Press (1961)
- [3] Y. Shimizu, M.Ikeda ; Electrical characteristics and morphology of new type polyethylene, 29회 일본 전기학회 절연재료 심포지움 II-4 (1997) [in Japanese]
- [4] Y. L. Huang and N. Brown ; Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density : Morphology and Theory, J. Polym. Sci., PartB : Polym. Phys., 29, p 129~137 (1991)