

폴리에틸렌의 導電特性에 미치는 共重合의 影響

Effects of Copolymer on Electrical Conduction Characters in Polyethylene

이 규 철* · 이 중 호* · 류 근 민*
(Kyo-Chol Lee · Jong-Ho Lee · Keun -Min Yoo)

요 약

각종 monomer를 共重合시킨 고분자 필름의 X線 誘起 TSC(thermally-stimulated current)를 측정하고, polyethylene(PE)의 절연성능 개선의 관점에서 共重合 monomer의 영향에 대하여 검토하였다. PE의 X線 誘起 TSC 피이크는 結晶化도가 높을 수록 고온측으로 이동하였다. X線 誘起 TSC에서 피이크는 共重合에 의하여 Br 및 F원자가 0.2~0.4eV의 전자 trap이 도입된 것으로 생각된다.

ABSTRACT

High filed conduction, X-ray induced TSC were measured on polyethylene(PE) copolymerized with various monomer. The X-ray induced TSC(thermally-stimulated current) peak moved to high temperature as much high crystal dgree on PE. The X-ray induced TSC measurement revealed that the copoymerization introduced electron traps of about 0.2~0.4ev.

1. 서 론

최근 고분자공학의 발전에 의하여 전기절연재료가 다양하게 개발되고 있다. 일반적으로 폴리에틸렌(polyethylene, PE)으로 대표되는 有機高分子는 전기적 성질뿐만 아니라 기계적, 화학적 성질이 우수하여 유전·절연재료

로서 광범위하게 이용되고 있다.^{1~3)} 한편, 전력수요의 증대로 인한 전력공급의 신뢰도, 기기의 대용량화 등 여러 조건 때문에 특성이 더욱 우수한 재료를 개발하기 위한 연구가 활발해지고 있다.^{4~9)}

본 연구에서는 PE측쇄의 H원자중 일부를 電氣陰性도가 높은 할로젠원자로 치환하여,

*울산대학교 전기공학과

할로겐 원자의 역할을 규명하고, 절연특성에 미치는 영향을 검토한 결과이다.

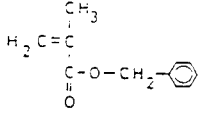
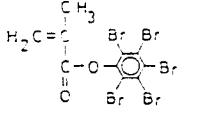
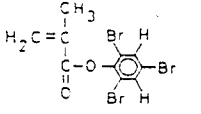
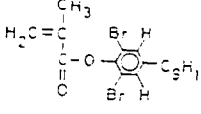
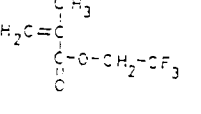
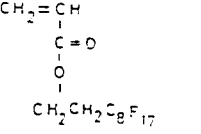
2. 시료 및 실험방법

실험에 사용한 시료는 두께 25 μ m의 저밀도

폴리에틸렌(LDPE) 및 ethylene 共重合體이다. 공중합, 분자구조 및 물리적특성은 표 1과 같으며, Mitsubishi油化株式會社 제품이다. 상기 필름 시료의 양면에 30mm ϕ 의 金(Au)을 진공증착하여 사용하였다.

표 1. 사용 시료.

Table 1. List of specimens used.

| Name | Comonomer | Content (wt. %) | Density (g/cm ³) | d.f.R (g/10 min) |
|------------------------------------|---|-----------------|----------------------------------|---------------------------|
| LDPE-A LDPE-B LDPE-C HDPE | | | 0.917 0.928 0.934 0.950 | 1.0 0.3 1.3 0.06 |
| BM |  | 5.0 | 0.929 | 1.7 |
| PBP:1 |  | 0.85 | 0.942 | 4.0 |
| | | 10.0 | 0.97 | 1.71 |
| TBPM |  | 1.50 | 0.936 | 3.6 |
| DBNM |  | 1.0 | 0.928 | 3.0 |
| TFMM |  | 1.0 | 0.924 | 3 |
| | | 15 | 0.948 | 3 |
| HFDA |  | 1.0 | | 1.5 |
| | | 5.0 | | 4.0 |

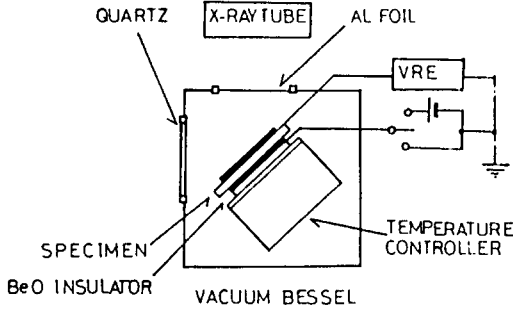


그림 1. X線 誘起 TSC 측정장치.

Fig. 1. Block diagram for measuring X-ray induced TSC.

그림 1은 X線 誘起 TSC(X-ray induced thermally-stimulated current) 측정장치의 개략도이다. X선 발생관은 tungsten target으로 된 東芝製(일본) AFX-61AW로, 관전압 35KV, 전류 20mA이다. 시료는 진공상태($\sim 10^{-1}$ Pa이하)에서 액체 질소와 가열기를 이용하여 약 -180°C 부터 160°C 범위에서 측정하였다. 시료를 약 -180°C 상태에서 X선을 20분간 照射한후 90kV/cm의 전계를 인가하여, 과도전류가 충분히 작아진후, $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하면서 X선 TSC를 측정하였다. 이와 같은 방법에서 X선을 照射하지 않은 조건에서 측정된 TSC와의 差가 트랩된 캐리어에 의한 것이다.¹⁰⁾

3. 실험결과

그림 2는 PE의 X선 照射 및 X선 未照射 TSC에서는 $40^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 에서 피크가 관측되었다. 이들 피크는 밀도가 높을수록 고온측으로 이동하는 경향을 나타냈다. X선 未照射 TSC에서는 밀도가 높으면, 높은 전류값이 관측되었다.

그림 3에 각종 Br와 공중합한 PE시료의 X선 照射 및 未照射 TSC 측정결과이다. PE의

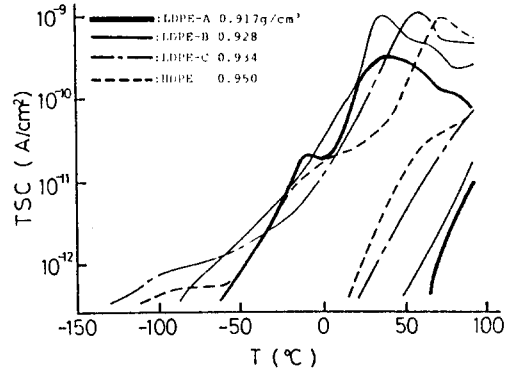


그림 2. PE의 X線 誘起 TSC.

Fig. 2. X-ray induced TSC for PE.

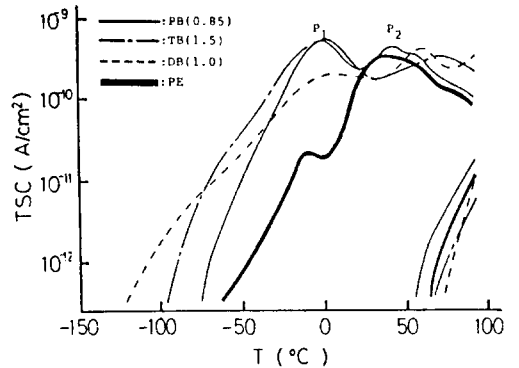


그림 3. PBPM, TBPM, DBNM 및 PE의 X線 誘起 TSC.

Fig. 3. X-ray induced TSC for PBPM, TBPM, DBNM and PE.

X선 照射 TSC에서는 0°C 부근에 P_1 피크, $40^{\circ}\text{C} \sim 75^{\circ}\text{C}$ 에서 P_2 피크가 관측되었다. 기준이 되는 PE과 비교하면, Br분자의 공중합에 의하여 P_1 피크가 현저하게 증대하였다. 또 PBPM(0.85), TBPM(1.5), 및 DBNM(1.0)의 P_1 피크는 거의 같은 정도이었으며, Br분자 화학구조의 차이가 없기때문으로 생각된다. P_2 피크는 PBPM(0.85)에서 PE과 거의 같았으며 TBPM(1.5) 및 DBNM(1.0)에서는 크기는 거의 같지만 고온측으로 이동하였다.

그림 4는 PBPM(0.85) 시료의 X선 照射 TSC에 partial heating을 적용한 후, $\log J-1/T$ plot(Arrhenius plot)하여 직선의 기울기로부터 trap의 깊이(trap depth)를 평가하였다. 그림 5에 PBPM(0.85)의 결과를 LDPE와 비교하였다. LDPE에 비하여 상당히 낮은 trap 깊이가

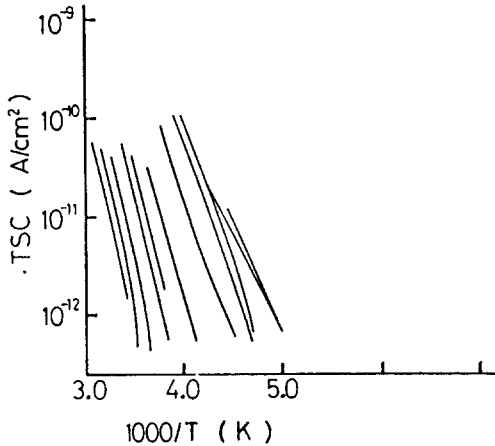


그림 4. PBPM의 partial heating 곡선.
Fig. 4. Partial heating curves for PBPM.

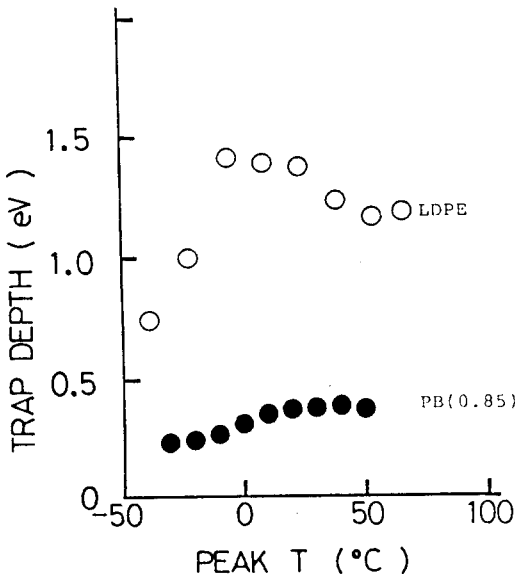


그림 5. PBPM과 PE의 trap 깊이.
Fig. 5. Trap depth for PBPM and PE.

관측되었으며, trap 깊이는 약 0.2eV~0.4eV의 값으로 평가된다.

그림 6은 X선 照射 및 X선 未照射 TSC의 PBPM시료의 밀도의존성을 측정 한 결과이다. PBPM(0.85)와 PBPM(10.0)에서, 피이크의 위치와 TSC곡선 형태가 다른것이 관측되었 다.

그림 7은 X선 照射 및 X선 未照射 TSC의 F系 공중합 시료의 밀도, 농도의존성을 측정 한 결과이다. 그림 7에서 0°C부근에서 P₁피이크, 40°C부근에서 P₂피이크가 관찰되었다. 기

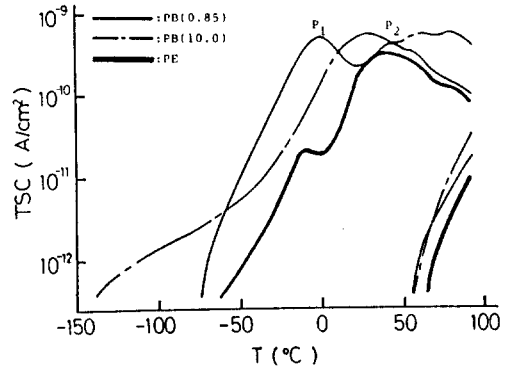


그림 6. PBPM의 X線 誘起 TSC
Fig. 6. X-ray induced TSC for PBPM.

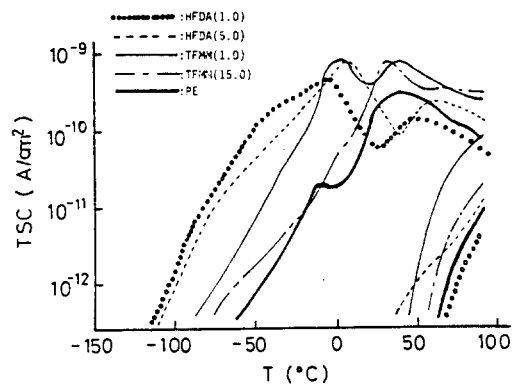


그림 7. TFMM, HFDA 및 PE의 X線 誘起 TSC.
Fig. 7. X-ray induced TSC for TFMM, HFDA and PE.

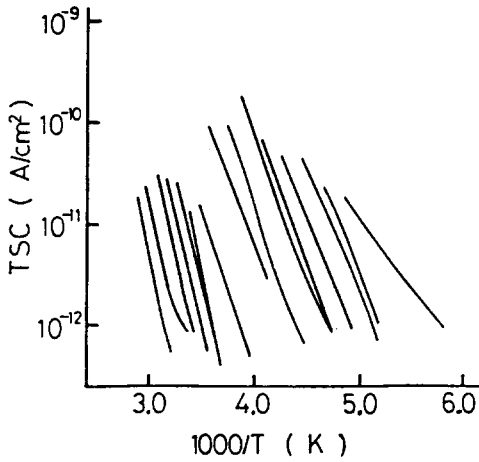


그림 8. HFDA의 partial heating 곡선.
Fig. 8. Partial heating curves for HFDA.

준 시료 LDPE-1과 비교하면 F系 공중합시료의 P₁피이크는 전류값이 1행(order) 이상 큰 값이었다. HFDA(1.0)과 TFMM(1.0)의 피이크 값은 거의 비슷하였다. P₂ 피이크에서 피이크가 나타나는 온도는 PE와 거의 같았으며, 피이크값은 HFDA(1.0)가 PE의 약 1/2, TFMM(1.0)가 PE의 약 2.5배가 되었다. 그림 7에서 HFDA(1.0)와 HFDA(5.0)의 피이크값이 거의 비슷하였다. 그림 7에서 TFMM(1.0)와 TFMM(5.0)의 P₂ 피이크는 피이크의 온도, 피이크값이 거의 같았지만, TFMM(1.0)에서 관측된 P₁ 피이크가 TFMM(15.0)에서는 나타나지않았다. 즉, 공중합의 농도가 1wt% 정도에서는 농도의 증가에 따라서 P₁ 피이크 값이 증가하지만, 그이상이면 농도의 증가 효과가 감소되는것으로 생각된다. 그림 8, 그림 9는 그림 4, 그림 5와 같은 방법으로, logJ -1/T plot(Arrhenius plot)를 하여 trap 깊이(trap depth)를 평가하면 PBPM(0.85)와 유사하게 0.2eV~0.4eV가 되었다.

4. 결과검토

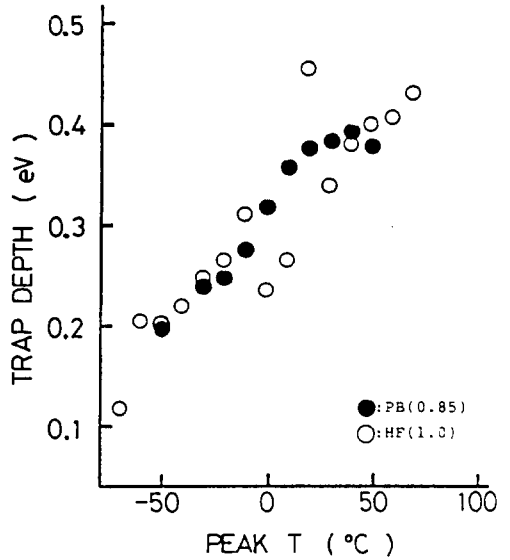


그림 9. HFDA과 PBPM trap 깊이
Fig. 9. Trap depth for HFDA and PBPM.

그림 2에서 밀도가 높으면 X선 照射 TSC의 피이크가 高溫側으로 이동하는 원인은 結晶相과 非晶相의 境界領域에 존재하는 carrier trap에 기인한 피이크로 생각된다.¹¹⁾ 일반적으로 PE에서 밀도가 높으면 結晶化度가 높은 경향이있으므로, 結晶化度가 높을수록 結晶界面에서의 분자운동도 고온측으로 이동하여 발생하며, 結晶相과 非晶相과의 境界領域에 존재하는 carrier trap이 trap에서 해방되는 것도 고온에서 이루어지는것으로 생각된다.¹²⁾

한편, X선 未照射 TSC의 전류값이 증가하는 것은 밀도가 높을 수록 결정이 점유하는 비율이 증가하기 때문으로 생각할수 있다. PE과 같은 結晶性 고분자의 분자배열은 結晶相內에서 에너지의으로 안정한 長距離 질서를 취하며, 非晶相에서는 短距離 질서를 갖기 때문으로 추측된다.¹³⁾

그림 3, 6 및 7에서 0°C부근에 나오는 P₁ 피이크는 X선을 照射한 경우에만 나오는 피이크이다. 할로젠 원자를 공중합하면 전기음

성도가 높은 Br 및 F가 전자 trap으로 擧動하여, X선 照射時에 도입된 trap전자가 0°C 부근에서 열적으로 해방되어 P₁ 피이크를 형성하는것으로 생각된다.

한편, 40°C~80°C 부근에서 나오는 P₂ 피이크도 X선 照射時에만 나오는 피이크이지만 온도범위가 넓고, PE의 X선 照射 TSC의 피이크와 유사하고, 측정의 정밀도 등을 고려하면 共重合한 시료만의 피이크라고 단정하기는 어려운점이 있다. 또한 carrier trap이 PE의 結晶相과 非晶相의 경계영역에 존재할때, 산화제에 의한 carbon 基, 空孔 등의 缺陷, 分子鎖 자신에 기인한 缺陷 등 여러가지 가능성이 제안 되고 있다.¹³⁾

그림 6 및 그림 7에서 Br 및 F 원자의 함유량이 1wt% 정도에서 관측된 P₁ 피이크가 함유량이 10wt% 이상에서는 관측되지 않았다. PBPM-PE의 경우, 공중합된 분자는 대단히 큰 benzene環을 포함하므로 結晶相으로서 長距離秩序의 형성을 방해하는것으로 생각된

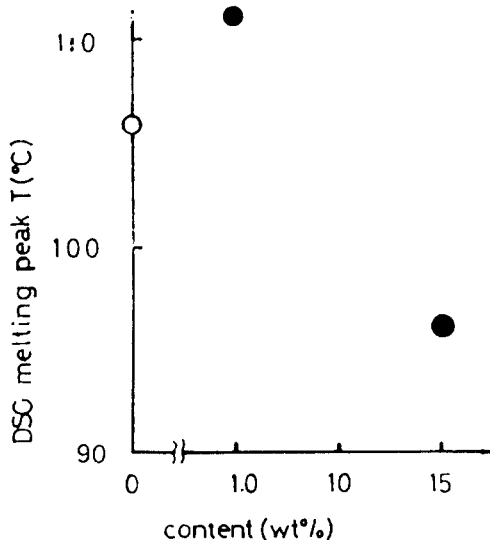


그림 10. 함유량과 DSC 용융 피이크.
Fig. 10. Content and DSC metting peak.

다. 이는 P₂ 피이크가 저온측으로 이동하지 않는 것에서도 추측된다. 또, 非晶相內에 존재하는 공중합 분자의 역할도 적다. 이 상태는 PE中에 공중합된 분자의 点在하는 상태도 다른것으로 생각된다.

TFMM에서는 ethylene에대한 공중합된 분자의 數는 TFMM(1.0)의 경우 약 640개에 1개 정도이며, TFMM(15.0)은 40개에 1개 정도로 PBPM과 비교하면 1행(order)정도 많다. 그림 10은 공중합과 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 鎔融 피이크 온도의 관계이다. 그림 10에서 TFMM(1.0)에서는 110.8°C가 피이크 온도이지만 TFMM(15.0)에서는 96.0°C로 내려간다. 이는 結晶이 적게 이루어진다는것을 의미하는것으로 TFMM을 공중합하면 PE 구조의 큰 변화가 있음을 암시한다.

5. 결 론

PBPM, TFMM등 할로겐 원자를 포함한 공중합 PE 및 PE의 X선 照射 TSC 및 X선 未照射 TSC 실험결과에서

- 1) PE X선 照射 TSC 피이크는 結晶化도가 높을수록 고온측으로 이동하였다. 이 결과는 結晶化도가 높을수록 絶緣破環値가 높은 사실과 잘 일치한다.
- 2) Br 및 F 원자는 0.2~0.4eV 정도의 전자 trap으로 擧動하는것이 밝혀졌다.
- 3) trap은 공중합의 함유량이 1wt% 정도에서 최대효과가 있었다.

참 고 문 헌

- 1) K. Yahagi et al ; *IEEE Trans. Ins.* EI-18, (2), 138(1983)
- 2) M. Miztani et al ; *IEEE Tran. Ins.* EI-21,

플리에틸렌의 導電特性에 미치는 共重疊의 影響

- (6) 833(1986)
- 3) G. Sawa et al ; *IEEE Tran. Ins. E I-21*,
(2) 841(1983)
- 4) 한국전기연구소 ; 고분자절연재료의
절연파괴기구에 대한 연구,
한국전기연구소(1986)
- 5) 한국전기연구소 ; 국저온에서
절연재료의 기계적 · 전기적 성질에
대한 연구, 한국전기연구소(1986)
- 6) 李德出 et al ; 大韓電氣學會論文誌, **36**,
(5), 31(1987)
- 7) M. Ieda et al ; *Memorirs of Faculty of
Eng. Nagoya University*, **35**, 205(1983)
- 8) K. Yahagi et al ; *IEEE Trans. Ins. E I-15*,
241(1980)
- 9) I. Ishino et al ; *2nd Int. Con, Conduction
and Breakdown in Solid Dielectrics*
Erlangen, (1986)
- 10) M. Ieda et al ; *Memoris of Faculty of Eng.
Nagoya University*, **32**, 173(1980)
- 11) M. Ieda et al ; *Japanese J. App. Phys.*, **20**,
(12), 2319(1981)
- 12) (日本)電氣學會技術報告(Ⅱ部)第19號
(昭和60年)
- 13) 家田正之, et al ; (日本)靜電氣學會誌, **7**,
(6), 375(1983)
- (1989년 10월 7일 접수)