

## 저밀도폴리에틸렌의 표면처리와 화학발광특성

## The Chemiluminescence Characteristics of the Surface Treated Low-Density Polyethylene(LDPE).

황 명 환\*·이 덕 출\*\*

Myung-Whan Hwang·Duck-Chool Lee

## ABSTRACT

Low density polyethylene is widely used as an insulating material in electric power cables. It is most important to know the beginning of its aging by partial discharge and UV-ray. That is reason which we investigate chemiluminescence of the LDPE treated by partial discharge, UV-ray and corona discharge. We find that it takes one hour on spectra of IR but 0.17 minutes on chemiluminescence in the variation of chemical by partial discharge. Also we knew that Lithium carbonate-added(1phr) LDPE offered obvious suppressing effect on aging by partial discharge through the chemiluminescence.

Therefore, the chemiluminescence is a highly sensitive and effective measurement method to appreciate characteristics of the treated surface and the oxidation reaction.

## 1. 서 론

고분자 재료는 전기 절연재료로서 널리 쓰여지고 있는데 이에 는 합침주형(注形)수지를 비롯해 고주파용 및 전력용케이블의 폴리에틸렌, 가교폴리에틸렌, 프로필렌 등이 있다. 그러나 이들의 절연재료는 표면의 국부 또는 내부의 보이드(void)에 부분방전이 생기면 방전 생성물인 활성산소 오

존 산화질소 등에 의해 재료는 물리적 화학적으로 변질하고 이 변질이 진행하면 전기적 기계적 성질이 저하해서 소위 말하는 재료의 열화가 일어난다.

특히 저밀도 폴리에틸렌은 절연재료로 많이 쓰일뿐 만 아니라 그 구조가 단순한 이유에서 방전용 연구 재료로서 쓰여져 이들에 대한 연구는 많다<sup>9,10,12</sup>. 그러나 이 폴리에틸렌은 단순한 분자 구조라고는 하지만 微結晶相과 결정의 단말 루우프 및

\* 인천대학교 산업안전공학과

\*\* 인하대학교 전기공학과

결정간의 타이분자쇄(tie chain)로 이루어지는 결정상이 긴밀히 연결된 복잡한 구조를 갖는 것이다. 이 고분자의 산화는 주로 非結晶相에서 일어난다는 것이 상식으로 되어 있으며, 방전에 의한 산화도 마찬가지로 생각되어진다.

이러한 산화를 초기에 진단하는 것은 매우 중요하며 이제까지의 분석법으로는 어느 정도 이상 산화가 진전이 되어야만 검출이 가능하다. 그러나 근년에는 일렉트로닉스의 발전으로 육안으로는 감지할 수 없는 극히 미약한 발광을 인정하게 되었다. 이것은 고감도의 광전자 증배관의 개발에 의해 그 측정이 가능하게 된 것으로서 프라스틱이나 고무 등의 고분자도 산소 존재하에서 가열되면 미약한 발광을 나타내는 것이 인정된 이래 화학발광법이 고분자의 열화의 연구 수법으로서 관심이 모아지게 되었다.

이러한 화학발광법을 표면처리된 저밀도 폴리에틸렌의 劣化度(광 및 열) 등 각종의 안정계의 평가에 응용하려한다. 본 실험 조건하에서 적외선흡수 스펙트럼에 의한 갈보닐영역( $1715\text{cm}^{-1}$ )에서는 인정할 수 없는 변화가 본 방법에서는 검출될 수 있음을 확인하고자 한다.

극히 미약한 발광을 유기 화합물의 자동산화나 고분자의 방사선 및 熱劣化의 연구에 이용하므로서 전력계통에 있어서의 지중케이블이나 해저케이블에 쓰여지는 절연재료를 개발하는 것과 이들 재료의 열화를 초기에 진단하는 것은 무엇보다도 필요하며 중요하다.

## 2. 시료 제작 및 처리

### 2.1 시료

시료는 두께  $60\mu\text{m}$ 인 폴리에틸렌 필름(저밀도)과 한양화학(株)의 펠렛상의 시료에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 혼합한 후 hot press를 사용하여  $120^\circ\text{C}$ 의 온도에서 녹인 후 12톤의 압력으로 10분간 압축성형하여 필름상으로 한 시료를 사용했다.

### 2.2 부분방전처리

부분방전처리를 위한 전극은 일본 전기학회 코로나 전문위원회가 추천하는 것으로서 오조나이저 放電槽<sup>1)</sup>를 사용했다. 이 전극의 장점으로서 상

당히 넓은 면적의 필름狀의 시료를 방전에 의해 파괴하는 일없이 균일하게 劣化시킬 수가 있다.

### 2.3 코로나 방전처리

코로나 방전용의 방전주파수를 높여주면 이온의 관성 효과 때문에 공간전하가 형성되어, 불평등 전계가 완화되어, 코로나 방전을 연속해서 발생시키므로 처리군(群)이 발생하지 않을 것이다. 본 연구에 사용한 장치<sup>2)</sup>는 春日電機(株)製(CG-型)의 것으로, 고주파(50kHz) 고전압의 발생 방법으로는 우선 상용주파 전원을 정류해서, 이 정류된 직류전원을 스위칭 소자에 의해 고주파로 변환한다.

### 2.4 자외선 조사처리

자외선 조사<sup>4)</sup>는 東芝(株)製 殺菌램프 GL-15(100V, 15W)를 50mm 간격으로 배열<sup>3)</sup>하고 램프로 부터 약 60mm 떨어진 곳에 시료를 배치했다.

## 3. 측정방법 및 실험장치

### 3.1 화학발광(chemiluminescence)장치

본 장치(東北電子産業(株)製의 케미루미네센스 아나라이저-OX-7型)는 극 미약 광<sup>5)</sup>의 측정 수단으로서 광전자 증배관(photomultiplier)을 사용하며, 단일 광전자 계측방식(SP) 또는 동기 단일 광전자계측방식(SSPC)에 의해 소정의 gate time에 있어서 受光量을 光電子 펄스수로서 計測하는 것으로 시료를 소정의 容器(셀)에 넣어 測定條件(溫度, 霧圍氣, 分光)을 설정하고, 시료의 화학반응에 의한 발광강도의 변화를 계측하여 나타낸다.

화학발광은 원리적으로는 생물발광과 같으며<sup>6)</sup>, 반응계(A, B)가 遷移狀態(E)를 거쳐 생성물(P)을 줄때 勵起에너지를 갖는 분자( $P^*$ )를 생성하고, 이것이 안정한 基底狀態인 P로 될때, 여분의 에너지를 光으로서 방출한다(Fig. 1 참조)<sup>7)</sup>. 따라서 이 에너지  $E_e$ 는 활성화 에너지  $E_a$ 와 엔탈피  $\Delta H$ 의 합보다 작다.

$$E_e \leq E_a + \Delta H$$

이러한 화학발광에는 電子移動에 의한 것과 過酸化物的 분해에 의한 것이 있지만, 후자의 예가

압도적으로 많고 고분자의 劣化에서 인정되는 화학발광은 다음의 반응에 의해 일어나고 있다고 알려져 있다.

- (1) 알킬퍼옥시라디칼 끼리의 반응
- (2) 히드로 퍼옥시드의 카보닐과 물로의 분해
- (3) 알콕시 또는 퍼옥시라디칼의 메타세스반응

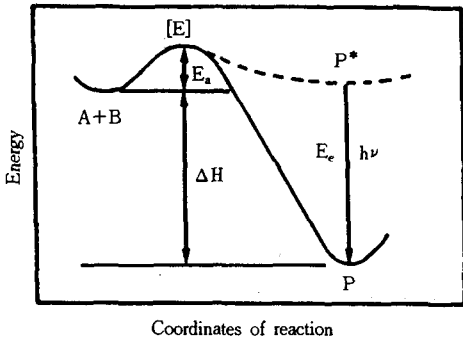


Fig. 1 Distribution of the photoelectron energy

그런데 고분자의 열화는 Fig. 2에서 나타내듯이 라디칼반응이 산소를 사이에 두고 연쇄적으로 진행되는 자동산화 반응에 의해 일어난다<sup>8)</sup>. 즉 일단 라디칼이 생성되면 알킬라디칼(R·), 퍼옥시라디칼(RO<sub>2</sub>·), 알콕시라디칼(RO·)이나 히드로퍼옥시드(ROOH) 등의 活性種이 서서히 증가해서 열화 반응은 촉진된다. 이 반응은 당연히 고온일수록 용이하게 진행되지만 室温과 같은 온화한 조건하에서도 장기간의 보존중에 일어나는 일도 있다.

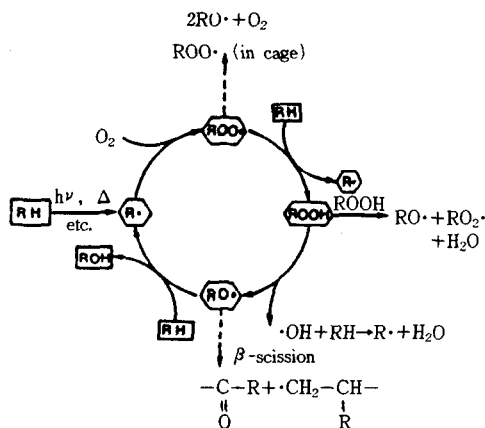


Fig. 2 Autoxidation

또한 시료의 안정성이나 그 履歷에 관계하여 같은 열화조건 하 일지라도 劣化속도에 큰 차이가 있다.

이러한 고분자의 열화시에 생성되는 活性種으로부터 극 미약한 빛이 방사되기 때문에 이 화학발광의 거동을 해석 하므로써 고분자의 안정성, 안정제의 효과, 劣化度 등을 평가하려고 하는 연구가 시도되게 된 것이다.

### 3.2 적외분광광도계 (Infra-red Spectrophotometer)

赤外線을 물질에 照射하면, 그 광학 에너지는 분자의 운동 에너지로서의 회전 및 진동의 에너지로 변환되어, 적외선의 에너지는 물질에 흡수된다. 이것을 적외흡수라고 한다.

본 연구에서는, 적외선 흡수 스펙트럼 장치로서 복 광속 적외분광 광도계(double-beam infrared spectrophotometer)(島津製 IR-27G)를 사용했다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 부분방전열화

Fig. 3은 前章에서 나타낸 평행평판 전극에 의해 방전 劣化한 폴리에틸렌필름의 적외선흡수 스펙트럼이다. 폴리에틸렌 필름은 방전에 의해 생기는 생성가스 또는 방전에 의해 시료의 표면 및 내부에 화학적 변화가 생겨 이것이 적외선흡수 스펙트럼으로서 나타난다. 이 스펙트럼의 각 흡수대에 대한 劣化생성 물질의 同定과 定量으로부터 폴리에틸렌의 化學的劣化의 機構를 설명할 수 있다.

Fig. 4는 방전시간과 방전에 의해 생긴 劣化 생성물의 계통 및 硝酸에스테ルの 적외선 흡광과 방전 시간과의 관계를 나타낸다. 그림중의 직접방전이란 부분방전에 직접폭로한 시료, 간접방전이란 평행평판 전극으로부터의 생성가스(주로오존)에 의해 간접적으로 폭로한 시료로 이것에 의해서도 劣化된다. 어느것이든 방전시간의 증가에 대해서 劣化는 진행되고 있다.

다음으로 방전槽 용기속의 가스분석에 의하면 O<sub>2</sub>가 감소해서 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO와 소량의 H<sub>2</sub> 또한 발생하는 것이 알려져 있으며, 폴리에틸렌은 다음

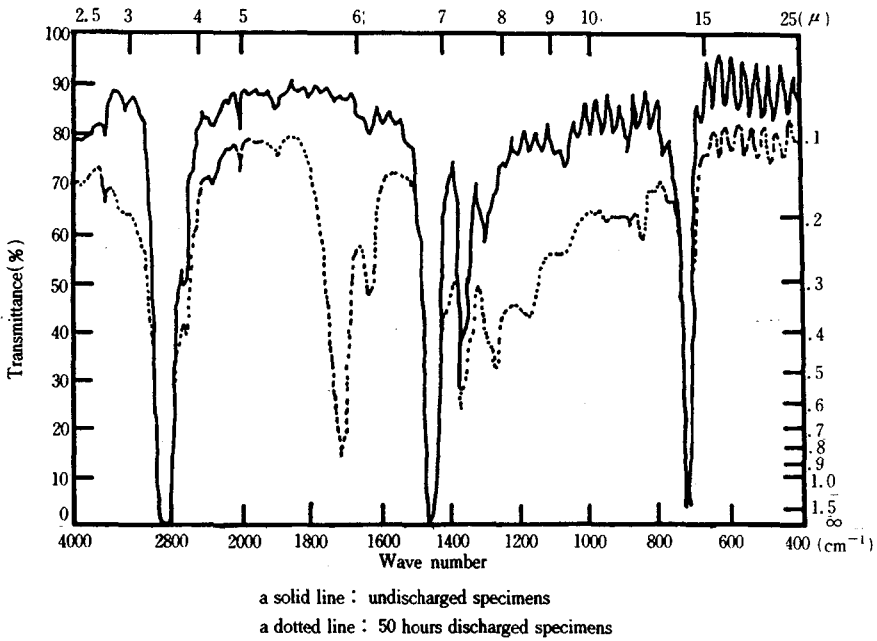


Fig. 3 The spectra of IR on partial discharged specimens

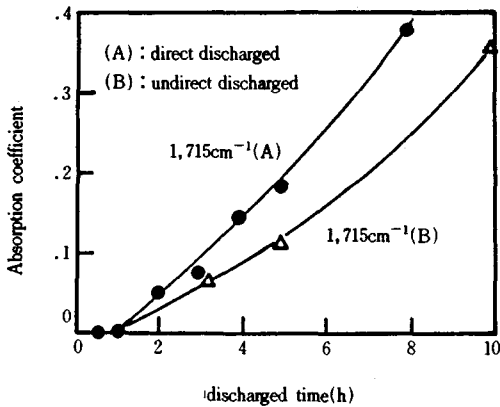
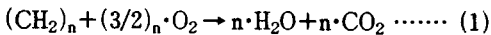


Fig. 4 Absorption coefficients by IR on partial discharged specimens

과 같이 산소에 의한 완전연소와 같은 반응이 생긴다고 알려져 있다<sup>9)</sup>.



이것은 방전에 의해 생긴 산소이온, 勵起狀酸素分子, 원자狀산소인 활성산소에 의해 시료는 연소하여 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>가 되어 逸散하는 결과, 직접방전

시료에서는 방전시간이 길어지면 중량감소를 일으킨다. 그러나 활성산소는 수명이 짧기 때문에 (1)식의 반응은 직접폭로에 한정되어, 따라서 간접방전의 시료는 중량 감소는 나타나지 않고, 수명이 긴 오존의 작용에 의해 전술한 오존니드, 카본산의 생성이 계속되어, 중량은 증가분만으로 되어 나타난다. 이상의 방전에 의한 劣化機構는 定說<sup>9)</sup>로 되어 있으며, 본 연구의 시료도 아주 같은 특성을 나타내고 있다.

#### 4.2 자외선조사 및 부분방전시료의 화학발광강도

Fig. 5는 日立化成(株)製の 폴리에틸렌 필름을 3시간동안 紫外線으로 照射한 후 직경 42mm원의 크기로 재단하여 90℃의 온도에서 화학발광강도를 측정된 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 급격한 온도변화를 갖는 시간 약 30초 사이에 발광강도가 크게 변화하고 그후에는 안정된 값을 나타내고 있다. 이는 필름표면에 존재하는 과산화물이 분해하므로 나타나는 현상으로서 발광강도의 급격한 변

화는 시료 온도와 분위기 온도와의 차가 크기 때문으로 여겨진다.

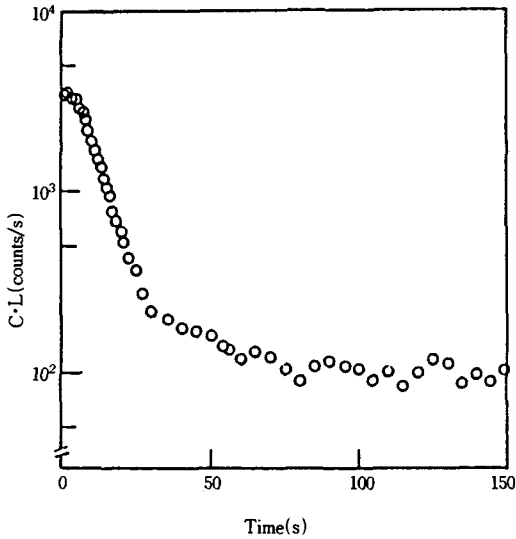


Fig. 5 Chemiluminescence of the PE film applied by UV-ray

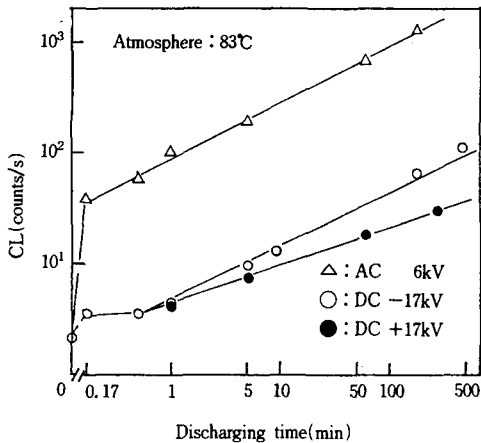


Fig. 6 Chemiluminescence of the PE film treated by partial discharge

Fig. 6은 평행평판 전극을 써서 교류 6kV<sub>rms</sub> 및 직류 17kV로 방전 처리한 PE필름의 처리시간에 대한 화학발광량의 변화를 화학발광 강도계에 의

해 調査한 것이다. 여기에서 화학발광량은 처리시간에 대해 직선적으로 변하고 있으며, 방전 초기에는 정전압을 인가했을 때와 負전압을 인가했을 때 兩者間에 차가 없지만, 장기간 인가했을 때는 負전압의 경우가 발광량이 크다. 또한 직류전압을 인가한 경우의 負전압 특성은 교류전압을 인가한 경우와 평행선을 이루고 있다.

위와같이 평행평판전극을 써서 방전처리한 경우는 적외선 흡수에 의한 칼보닐基의 검출에서는 60分이상 방전 劣化시키지 않으면 시료의 변질정도를 알 수 없으며, 또한 새로운 劣化 검출 방법으로 電氣學會 기술보고에 소개하고 있는 염색법에 의한 방법<sup>10)</sup>에서도 2分間以上 방전처리 하지 않으면 검출 불가능 하지만 화학발광강도를 구하는 화학루미네센스에 의하면 10秒 以下の 극히 미소 방전처리 일지라도 변질의 검출이 가능하며, 고분자 재료의 劣化판정의 道具로서 빠뜨릴 수 없는 것으로 생각된다. 또한 직류에 의한 방전 劣化에서는 負전압을 인가한 쪽이 正전압을 인가한 경우 보다 큰 발생량을 나타내고 있는데, 이것은 負전압을 인가했을 경우에 보다 많은 오존이 발생하기 때문으로 여겨진다<sup>11)</sup>.

Fig. 7은 페렛상의 시료를 2.1절에서 서술한 방법으로 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 각 phr(parts per hundred resin)

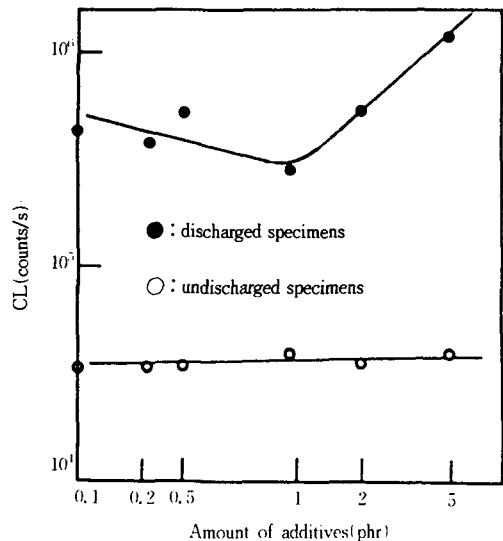


Fig. 7 Chemiluminescence vs. amount of additives(lithium carbonate)

로 한 시료를 24시간 방전처리후 직경 42mm원의 크기로 재단하여 시료의 화학 발광량을 분위기 온도 80°C에서 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 1phr부근이 가장 낮은 값을 나타내고 있으며 이것은 1phr부근에서 부분방전에 의한 열화억제 효과가 가장 크다는 것을 나타내고 있다고 볼 수 있다. 이는 尾村<sup>12)</sup>등이 부분방전 개시 전압의 최대치를 얻은 혼합비와 상당히 일치하고 있음을 알 수 있다.

### 4.3 고주파 코로나방전에 의한 화학발광강도

그림 8은 PE필름을 90mA의 방전전류에 의해 처리하고, 그후의 발광량의 시간경과를 분위기 온도 83°C에서 調査한 결과이다.

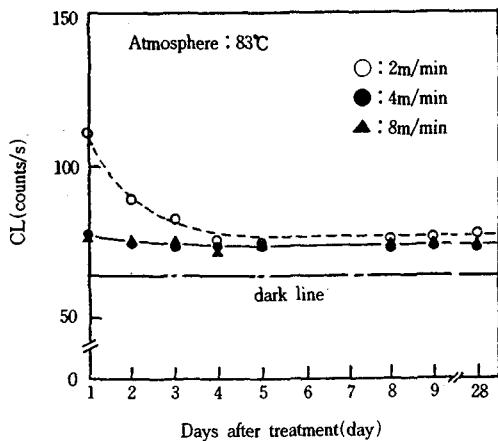


Fig. 8 Decay curves of chemiluminescence of the PE film treated by corona discharge

이들의 결과에 따르면 발광량은 코로나 방전처리의 조건(방전전류, 처리시간등)과 상관이 있으며 당연히 큰 에너지에 의해 처리하면 시료표면의 산화작용이 진전해 발광량도 커진다. 또한 처리 직후로부터 약 4일간 정도의 발광량은 방전전류, 주행속도 등의 처리조건에 의존하지만, 그후는 거의 일정하게 되어 표면특성이 안정하게 되는 것을 Fig. 8은 示唆하고 있다. 또한 처리조건과 발광량과의 관계는 PE필름이외의 시료에서도 거의 유사 (Table 1 참조)한 경향이였다. 또한 케미루미네센스에 의한 표면특성의 평가는 코로나방전 처리된

것에 국한되지 않고 다른 방법에 의해 처리된 것이라도 가능하며 Table 1에 태양광선에 6시간 폭로한 시료의 발광량에 대해서도 비교참고를 위해서 나타내고 있다.

Table 1 Chemiluminescence of a samples treated by corona discharge

Discharge current(mA)	Intensity of chemiluminescence(Counts/s)			
	PE-A	EVA-R	EVA-S	PET
0*	3.3	6.0	11.0	11.3
65	6.2	14.6	12.0	29.6
80	8.7	28.5	15.5	68.2
90	14.6	27.8	19.3	75.4
112	35.0	36.5	32.3	96.1
Sun light**	19.0	237.0	225.0	90.0

Note 1. Running velocity of sample is 8m/min.

- EVA-R and EVA-S show rough and smooth surface, respectively.
- Asterisk(\*) shows sample not treated by corona discharge.
- Asterisk(\*\*) shows sample irradiated with sun light for 6 hours in outdoor.

Fig. 9는 日立化成(株)製(PE-A)와 大日本樹脂(株)製(PE-B)의 폴리에틸렌 필름을 방전전류 112mA, 주행속도 8m/min로 고주파 방전 처리한 후 시료에 대한 化學發光強度를 각 온도에서 調査한 것이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 대일본제

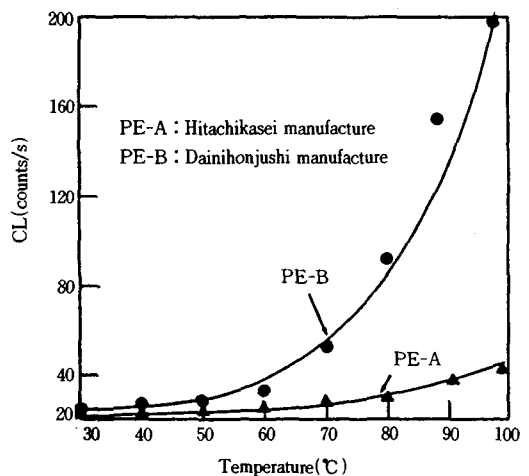


Fig. 9 Temperature vs. Chemiluminescence of PE film treated by corona discharge

폼 필름의 발광량은 측정 온도가 70℃ 이상에서는 급격히 증가하여 日立필름과의 격차가 커짐을 나타내고 있다. 미처리 또는 작은 방전전류에서도 경향은 비슷하게 나타났지만 화학발광량은 작았다. 이는 시료의 제조단계에 있어서 혼합한 산화 방지제나 안정제의 영향이 큰 것으로 볼 수 있다.

#### 4.4 표면저항율

그림 10은 고주파 코로나 방전처리를 행한 폴리에틸렌필름의 표면저항율을 실온에서 측정한 결과로, 횡축은 시료의 주행속도이다. 그림 10에 의하면 코로나 방전전류가 작을 수록 표면 저항율은 크고, 65mA로 처리한 경우는 미처리 시료와 거의 같다. 그러나 방전 전류가 80mA 이상으로 되면 그것이 클수록 또한 시료의 주행속도가 늦을 수록(처리시간이 길다) 표면저항율은 감소하고 있으며 코로나 방전처리의 효과가 나타나 있다.

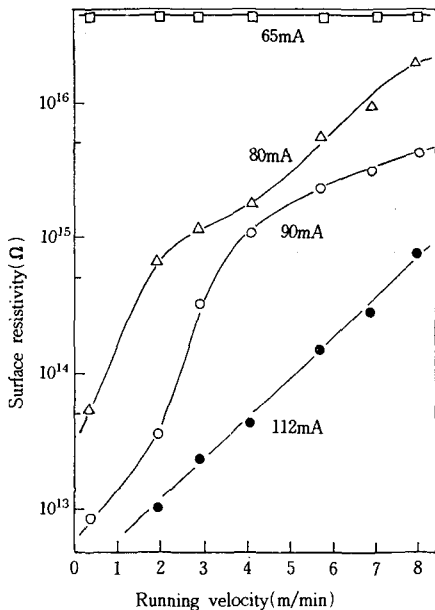


Fig. 10 Surface resistivity of PE film treated by corona discharge

이 코로나 방전처리의 효과는 다른 시료에서도 거의 유사한 경향이며(표 2 참조), 방전전류 1mm 당 약 1mA 이상의 방전전류에 의해 처리하면 표면

저항율은 1~2자리 정도 작아지며, 대전방지 효과에 무엇인가 효과가 나타나리라고 기대되는 실험 결과가 얻어졌다.

Table 2 Surface resistivity of samples treated by corona discharge

Discharge current(mA)	Surface resistivity of sample(Ω)		
	PE-A	EVA	PET
65	$3.5 \times 10^{16} <$	$3.5 \times 10^{14}$	$4.0 \times 10^{15}$
80	$3.5 \times 10^{16}$	$3.5 \times 10^{13}$	$2.2 \times 10^{15}$
90	$4.0 \times 10^{15}$	$3.5 \times 10^{13}$	$1.8 \times 10^{14}$
112	$8.0 \times 10^{14}$	$3.5 \times 10^{13}$	$1.3 \times 10^{14}$

Note : Running velocity of sample is 8m/min

### 5. 결 론

폴리에틸렌(시료) 필름을 방전(부분, 고주파) 및 자외선으로 조사하여 표면처리를 행해 여러가지 물성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 부분방전 처리한 시료의 표면 및 내부의 화학적변화를 적외선 흡수스펙트럼을 이용해 調査한 결과 1시간 이상 처리해야만 검출이 가능함을 알았다.
- 2) 그러나 화학루미네센스를 이용해 부분방전 처리한 시료의 화학적변화를 조사한 결과 부분방전 처리 시간이 아주 짧은 시점(0.17분)에서도 변화를 알 수 있었다.
- 3) 자외선 照射 처리한 시료 표면에 존재하는 과산화물의 분해는 높은 온도하에서는 신속히 진행되는 것을 화학발광 강도의 변화로부터 알았다.
- 4) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가한 시료는 혼합비 1phr에서 상당히 방전 억제 효과가 있음을 알았다.
- 5) 방전 및 자외선 照射에 의해 표면에 형성된 산화반응생성물 및 표면처리 특성을 평가하기 위해 적외선 흡수스펙트럼, 표면저항율, 화학발광 등 각종의 측정방법을 사용해서 조사한 결과 고감도인 화학 발광강도(CL)가 아주 유효한 측정 방법인 것을 알았다.

### 참 고 문 헌

- 1) 黃明煥, 山本滋 : 한국산업안전학회지 Vol. 4,

- No. 1, 1989
- 2) 黃明煥, 禹仁成 : 한국산업안전학회지, Vol. 7, No. 4, 1992
  - 3) 東芝殺菌燈器具 : 裝置 Catalog No, 施設-5
  - 4) 松田 : 有機材料劣化問題, 電氣學會雜誌, Vol. 77, No. 817, 1957
  - 5) 山岸昭雄, 稻場 : 東北電子産業レポート, p. 1 (昭54-10)
  - 6) 松浦輝男 : 「有機光化學」化學同人 p. 243, 1970
  - 7) 二木銳雄 : Petrochem., 9, No. 7, 583, 1986
  - 8) Z. Osawa, S. Wu and F. Konoma, Polymer Degradation and Stability, p. 22, p. 97, 1988
  - 9) 電氣學會絶緣材料コロナ劣化專門委員會 : 「絶緣材料のコロナ放電による劣化(1)」, 電氣學會技術報告, No. 74, pp. 18~25(1965)
  - 10) 電氣學會絶緣材料微小放電劣化調査專門委員會, 部分放電劣化, 電氣劣化, 電氣學會技術報告(Ⅱ部), p. 164, 17(1984)
  - 11) 堺孝夫 : 放電現象演習, 朝倉書店 p. 111, 1985-3
  - 12) 星村義一, 山本滋 : 日本電氣學會誌, A, 113 卷3號, 1993
-