

아크릴레이트 그래프트 폴리에틸렌의 전기적 성질

이창용 · 서광석[†] · 윤호규 · 이승형* · 정진수**

고려대학교 재료공학과, *한화그룹 종합연구소, **중소기업 진흥공단 중소기업 연수원
(1998년 6월 10일 접수)

Electrical Properties of Acrylate Grafted Polyethylenes

Chang Ryong Lee, Kwang S. Suh[†], Ho Gyu Yoon, Seung Hyung Lee*, and Jin Soo Jung**

Department of Materials Science, Korea University, Seoul, Korea

**Hanhwa Group R&D Center, Taejon, Korea*

***Small and Medium Industry Promotion Corp.*

Small Business Training Institute, Ansan, Korea

[†]*e-mail : suhkwang@kucn.korea.ac.kr*

(Received June 10, 1998)

요 약: 본 연구에서는 아크릴산(AA), 메틸아크릴레이트(MA), 에틸아크릴레이트(EA), 노말부틸아크릴레이트(NBA) 등을 그래프트 반응을 통하여 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 개질하였으며, 그래프트 폴리에틸렌(GPE)의 전기적 성질을 평가하였다. LDPE에는 이종전하가 축적되는데, GPE의 경우 낮은 그래프트에서는 이종전하량이 증가하였다가 높은 그래프트 함량에서 이종전하량이 다시 감소한다. 그래프트율이 높은 LDPE-*g*-AA는 동종전하가 축적된다. GPE의 전기전도기구는 LDPE와 동일한 공간전하 제한전도(SCLC)이며 AA와 NBA 성분은 전기 전도도를 감소시키는 역할을 하나 MA와 EA는 큰 영향을 주지 못한다. 반면에, 모든 GPE의 교류전압 파괴강도는 LDPE에 비하여 높다. GPE가 보이는 수트리 특성은, 그래프트율이 증가함에 따라 수트리 길이가 감소하다가 높은 그래프트율에서 일정 값을 보이거나 다시 약간 증가하는데, AA와 NBA가 가장 효과적이다. 그래프트에 따른 폴리에틸렌의 전기적 특성의 변화는 그래프트 반응에 의하여 도입된 극성기가 전하트랩 역할을 하였기 때문으로 설명하였다.

ABSTRACT: Low density polyethylene (LDPE) was modified by grafting acrylic acid (AA), methylacrylate (MA), ethylacrylate (EA) and *n*-butylacrylate (NBA), and their electrical properties such as charge distributions, conduction, AC breakdown strength and water tree length were measured. Heterocharge accumulates in LDPE. The heterocharge increases first at low graft ratios, and then decreases at high graft ratios. Homocharge is seen at highly grafted LDPE-*g*-AA samples. The LDPE shows space-charge-limited conduction mechanism, which remains unchanged at all graft ratios of grafted polyethylenes (GPE). Both AA and NBA reduce the migration of charge effectively, while both MA and EA do not block the migration of charge in GPE. All GPEs except a few samples show higher AC breakdown strength than the LDPE. Water tree length decreases first and then remains unchanged or slightly increases as the graft ratio increases. Both AA and NBA were more effective than both MA and EA in reducing water tree length. This change of electrical properties by graft modification of polyethylene was attributed to the polar groups acting as charge traps.

Keywords: grafted polyethylenes, space charge, electrical conduction, water tree resistance, AC breakdown strength.

서 론

전력케이블에서 가장 큰 문제 중의 하나는 수트리 현상에 의한 절연층인 가교폴리에틸렌(XLPE)의 열화현상이다. 수트리는 전기에너지와 물과의 혼합작용에 의하여 절연층 내에 나무 모양의 미세크랙이 전파되는 현상을 말한다. 따라서 XLPE에서 발생하는 수트리 열화를 억제한다는 것은 절연재료의 성능개량을 통하여 케이블의 수명을 연장한다는 의미에서 매우 중요한 과제이다. 폴리에틸렌의 개질이 성공적으로 이루어지기 위해서는 개량된 전기적 성능이 장시간 유지되어야 하는데, 이를 위해서는 개량을 위해 사용된 성분이 장시간에 걸쳐 고분자 내에 남아 있어야 한다. 이러한 요구를 만족하기 위해서는 고분자 사슬 자체를 개량하는 방법, 즉 공중합법에 의한 폴리에틸렌의 개질이 첨가제 첨가방법이나 고분자 블렌딩 방법보다 좋다고 할 수 있다.

공중합법에 의한 폴리에틸렌의 절연성능 개선은 여러 연구자에 의해서 시도된 바 있다. 이는 주로 전하를 산란시키거나 트랩하는 능력이 있는 성분을 공중합시키는 방법이 주로 쓰이는데, 그 동안 연구되었던 성분은 불소(Fluorine) 또는 브롬(Bromine)을 포함하는 고분자, 스티렌(styrene), 단량체 또는 무수말레인산(maleic anhydride) 등이다.¹⁻⁴ 여기에서 불소 또는 브롬 등의 할로겐 화합물은 전기음성도가 강하여 큰 에너지를 갖는 전자를 산란시켜 전기장이 국부적으로 집중되는 현상을 방지하는 효과를 발휘하고, 스티렌계 단량체나 무수말레인산을 사용하면 이들이 전하트랩 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

본 연구팀에서는 아크릴산 그래프트 폴리에틸렌(acrylic acid grafted polyethylene; LDPE-*g*-AA)과 노말부틸아크릴레이트 그래프트 폴리에틸렌(LDPE-*g*-NBA)을 제조하여 이에 대한 전기적 성질을 평가한 바 있다.^{5,6} 이들 성분들도 폴리에틸렌의 절연파괴강도 및 수트리 특성을 향상시키는 것으로 밝혀진 바 있다. 그러나 LDPE-*g*-AA에서는 AA의 함량에 따라 전하의 종류가 이종전하에서 동종전하로 바뀌는 특성을 보인 반면 LDPE-*g*-NBA는 연구된 모든 NBA 함량 범위에서 이종전하만 축적되는 현상을 보였다. 여기에서 노말부틸아크릴레이트(*n*-butylacrylate; NBA)는 아크릴산(acrylic acid;

AA)의 수소를 노말부틸(*n*-butyl)기로 치환한 형태이다. 이러한 개질로 서로 다른 공간전하 축적특성을 보이는 것은 매우 흥미로운 현상으로서 아크릴산의 수소를 서로 다른 기, 즉 메틸(-CH₃)기와 에틸(-C₂H₅)기로 치환된 성분에 대한 효과를 검증할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 폴리에틸렌에 아크릴산과 수종의 아크릴레이트 성분으로 그래프트된 폴리에틸렌의 전하축적, 전기전도, 절연파괴 및 수트리 특성 등의 전기적 성질을 평가하였다. 본 연구에서는 주로 메틸아크릴레이트 그래프트 폴리에틸렌(methylacrylate grafted polyethylene; LDPE-*g*-MA)과 에틸아크릴레이트 그래프트 폴리에틸렌(ethylacrylate grafted polyethylene; LDPE-*g*-EA)의 전기적 성질을 평가하였으며, 이 결과를 기존에 발표된 바 있는 LDPE-*g*-AA 및 LDPE-*g*-NBA에 대한 연구결과와 함께 비교하였는데, 필요한 경우 추가실험도 수행하였다.

실 험

그래프트 반응. 본 연구에서 사용된 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene; LDPE)은 국내 석유화학회사에서 생산된 지중배전케이블의 주 절연용으로 사용되는 것으로 첨가제가 혼합되지 않은 것이다. LDPE의 용융지수는 2.0 g/10 min, 밀도는 0.920 g/cm³, 중량평균 분자량(M_w)은 144000이고 분자량분포(MWD, M_w/M_n)는 약 8이다. 개시제로 사용되는 과산화물로는 dicumyl peroxide(DCP)를 사용하였고, 폴리에틸렌에 그래프트되는 단량체는 Junsei Chemical Co.에서 생산되는 시약급의 메틸아크릴레이트(methylacrylate; MA)와 에틸아크릴레이트(ethylacrylate; EA)를 사용하였다. 또한, 본 연구에서 사용한 조성은 기본수지인 폴리에틸렌에 대하여 개시제인 DCP를 0.02 phr(parts per hundred of resin)로 고정하고, 단량체의 함량을 최고 1.0 phr까지 변화시켰다.

본 연구에서는 화학적인 방법 중에서 반응압출법을 사용하여 그래프트된 폴리에틸렌을 제조하였다. 그래프트 반응은 헨셀믹서(Henschel mixer; 신화정공, SB-20)를 사용하여 수지와 단량체 및 개시제를 혼

합한 후 이축압출기(일본 Ikegai 사, PCM-30Ⅱ)에서 반응 압출시켰다. 이때 압출시의 회전속도는 45 rpm이며 각 배럴의 온도는 165~200 °C로 설정하였고, 수지의 배럴 내 잔류시간은 1~1.5분이 되도록 하였다.

그래프트 폴리에틸렌의 분석. 그래프트 폴리에틸렌(grafted polyethylene; GPE)의 그래프트 성분의 함량을 계산하기 위하여 반응이 끝난 시료를 150 mesh의 망에 2~3 g씩 넣어 140 °C의 xylene에서 4시간동안 가열하여 가교된 부분과 xylene에 녹아있는 미가교 부분을 분리하였다. Xylene에 녹은 시료를 적당한 용매로 다시 재결정시킨 후 이를 다시 용매로 충분히 씻어 내린 후 70 °C 진공에서 48시간 동안 건조하였다. LDPE-g-MA는 메틸알콜(methanol)을, 그리고 LDPE-g-EA는 에틸알콜(ethanol)을 용매로 사용하였다. 각 시료의 그래프트율의 측정에는 원소분석기를 사용하였으며, 각 시료 중에 있는 산소의 농도를 측정 후 폴리에틸렌의 그래프트율로 계산하였다.

본 연구에서 제조한 시료는 적당한 용매로 48시간 동안 교반하여 시료 중의 미반응 단량체 및 단일중합체를 제거하고 진공에서 24시간 건조시킨 후 물성을 측정하였다.

FTIR(Perkin-Elmer, system1000)을 사용하여 각 성분이 성공적으로 그래프트된 것을 확인하였다. LDPE와 GPE의 FTIR 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림의 화살표는 각 성분의 특성피크를 표시한 것이다. 이는 C=O 신축운동을 보여 주는데, 아크릴레이트를 이루는 성분에 따라 특성피크가 조금씩 이동함을 보여 준다. 이 분석을 통하여 각 성분이 폴리에틸렌 사슬에 성공적으로 그래프트되었음을 알 수 있다. 또한 그림에 나타내지는 않았으나 이 피크는 그래프트율이 증가함에 따라서 증가하는 경향을 보인다.

전기적 특성 측정. 이들 재료의 전기적 특성 평가를 위하여 적당한 형태로 제작된 시료에 대하여 공간전하분포, 전기전도, 교류전압 파괴강도 및 수트리 특성을 측정하였는데, 각 실험장치의 측정원리와 방법은 기존에 발표된 바와 같다.⁷⁻¹⁰ 각 특성의 측정방법을 간단히 언급하면 다음과 같다.

공간전하분포의 측정은 전기음향펄스 방법(pulsed electroacoustic method)을 사용하였다.^{7,8} 지름

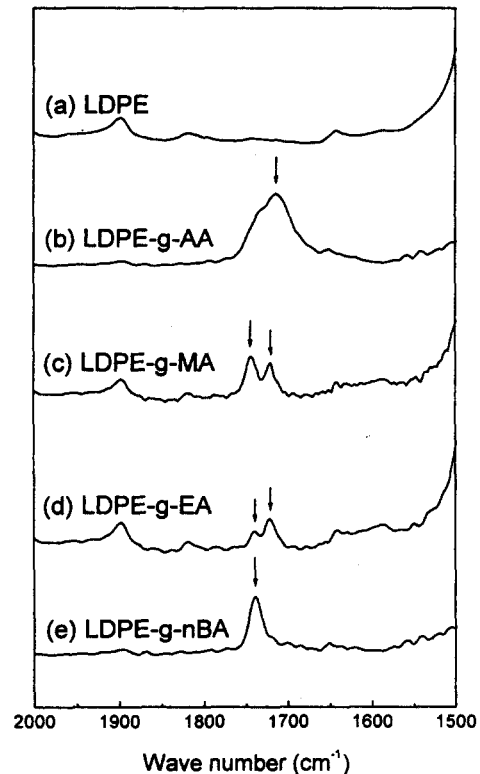


Figure 1. FTIR spectrum : (a) LDPE, (b) LDPE-g-AA, (c) LDPE-g-MA, (d) LDPE-g-EA, and (e) LDPE-g-NBA.

9 cm, 두께 0.7 mm의 디스크 형태로 제작한 시편의 한쪽 전극에 10-40 kV/mm까지의 직류 전계를 시편에 5 kV/mm 간격으로 30분동안 단계적으로 증가시켜 가면서 인가한 후 폭이 10 ns이고, 크기가 2 kV인 전기펄스를 가하여 시료 내부에 축적된 전하의 분포를 측정하였다. 모든 측정은 전압을 30분동안 가한 후 단락시킨 다음 전압제거 상태의 전하분포를 측정하였다.

GPE의 전기전도 특성을 측정하기 위하여 압축성형기를 사용하여 두께 약 20-40 μ m의 시료를 제작하여 양쪽 면에 진공 처리한 필름형태의 반도체 전극을 전하측정 특성 측정용 시료와 같은 방법을 사용하여 부착하였다. 전기전도도의 측정은 기존의 문헌에 보고된 바와 같은 장치를 사용하였다.⁹ 본 실험에서는 시편에 40 kV/mm까지 직류 전계를 가한 후 30분 후의 전류 값을 정상상태의 전류 값으로 측정하였으

며 70 °C에서 전압의 증가에 따른 전도전류의 변화를 살펴보았다. 측정된 결과는 기존의 분석방법을 이용하여 전기전도기구를 분석하였고 또한 유효전하이동도를 계산하였다.

절연파괴강도의 측정은 ASTM D149에 의하여 교류파괴전압 측정장치 (Hypotronics사, HV test model 7100-10/D149)를 이용하였으며, 전극의 형태는 type III로서 직경이 6.4 mm인 cylindrical rod 사이에서 측정하였다. 이들 전극 사이에 두께가 60-80 μm 로 제조된 시료를 넣은 후 유중에서 단시간 시험법으로서 파괴시 전압을 측정하였으며, 교류전압의 상승속도는 1 kV/sec로 하였다. 각 시료당 10개 이상의 시료에 대해 파괴강도를 측정하여 최대와 최소값을 제외한 나머지의 평균값을 취하였다.¹⁰

일정시간동안 성장시킨 수트리 길이 측정을 위하여 곡률반경이 5 μm 인 바늘을 사용하여 제작한 시료를 0.1 M의 AgNO_3 용액 내에서 10 kV의 전압을 96시간 가한 후 8개의 바늘에서 생성된 트리 길이의 평균값을 수트리 길이로 하였다. 이 때 바늘 끝에서 시편 밑바닥까지의 거리는 2.0 mm가 되도록 하였다.¹⁰

결과 및 고찰

GPE의 전하축적 특성. 기준시료인 LDPE와 GPE의 대표적인 전하분포가 Fig. 2에, 그리고 음전극쪽에 축적된 전하량을 그래프트율의 함수로 도시한 결과가 Fig. 3에 각 GPE에 대하여 나와 있다. 여기에서 각 결과의 그래프트율이 각기 다른데, 이는 각 성분의 반응효율이 다르기 때문이다.

Fig. 2와 3을 보면 LDPE에서는 이중전하가, LDPE-g-AA에서는 동중전하가, 그리고 다른 GPE에서는 이중전하가 축적됨을 알 수 있다. 특히 LDPE-g-AA의 경우에는 AA 함량이 증가함에 따라 이중전하량이 감소하여 높은 AA 함량에서는 동중전하의 축적이 증가한다. LDPE-g-MA와 LDPE-g-EA의 경우에는, 낮은 그래프트율에서는 이중전하량이 급증하다가 그래프트율이 높으면 이중전하가 다시 감소하는 경향을 보인다. 이때 LDPE-g-EA의 증가폭은 LDPE-g-MA 증가폭의 약 62% 정도로서 훨씬 작다. 그러나 LDPE-g-NBA는 NBA 함량이 증가함에 따라 오히려 약간씩 증가하는 경향을 보인다.

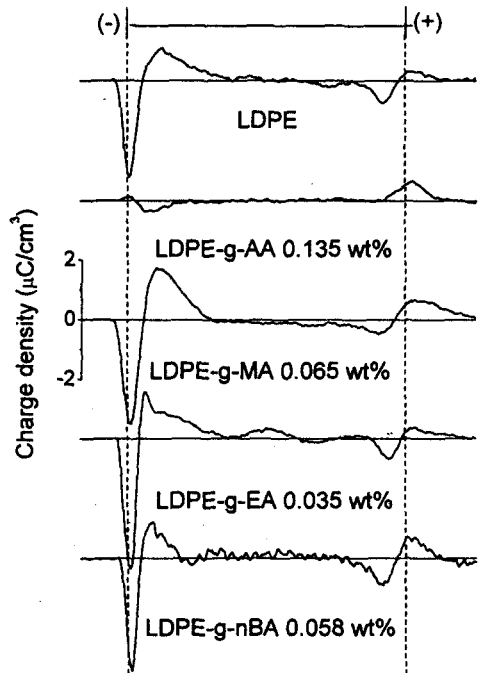


Figure 2. Charge distributions of LDPE and acrylate grafted polyethylenes immediately after short circuiting (40 kV/mm).

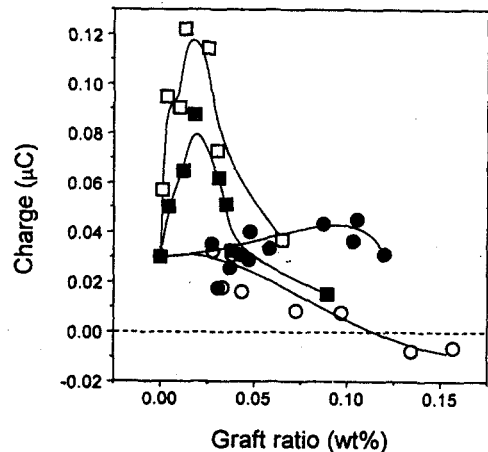


Figure 3. Charge near the cathode of LDPE and acrylate grafted polyethylenes immediately after short circuiting (40 kV/mm): LDPE-g-AA (○), LDPE-g-MA (□), LDPE-g-EA (■), and LDPE-g-NBA (●).

Table 1에 각 GPE에 대하여 최대 이중전하량을 보이는 그래프트율과 최대 이중전하량을 정리하였다.

Table 1. Maximum Heterocharge and Graft Ratios

	graft ratio (wt%)	maximum heterocharge (μC)
LDPE- <i>g</i> -MA	0.013	0.1221
LDPE- <i>g</i> -EA	0.018	0.0875
LDPE- <i>g</i> -NBA	0.105	0.0451

이 결과를 보면 치환된 탄소수가 증가함에 따라 최대 이중전하량이 증가했다가 다시 감소함을 알 수 있고 최대 이중전하량을 보이는 탄소수도 증가함을 알 수 있다.

폴리에틸렌에 전압이 가해지면 극성기의 배향에 의한 이중전하의 축적과 전극으로부터의 전하주입에 의한 동종전하의 축적이 동시에 발생할 것이다. 이때 이중전하 형성이 먼저 일어났다가 계속된 전압인가에 의해서 전하주입이 일어나면 동종전하 형성이 일어나 이중전하량이 점차로 감소한다고 볼 수 있다. 이때 주입전하를 트랩할 수 있는 능력여하에 따라 동종전하의 증가, 즉 이중전하량의 감소가 결정된다고 할 수 있다.

전압이 가해지는 순간에 발생하는 극성기의 배향은 배향될 극성기의 크기에 따라 달라진다고 볼 수 있다. 이때 극성기의 크기가 작으면 배향이 쉽게 일어나며 극성기가 크면 배향이 어렵다고 할 수 있다. LDPE-*g*-AA와 LDPE-*g*-MA는 전자에 속하고 LDPE-*g*-EA와 LDPE-*g*-NBA는 후자에 속한다고 할 수 있다. 아크릴레이트를 이루는 성분이 MA → EA → NBA로 갈수록 크기가 커져 카보닐의 배향을 억제하는 효과가 크기 때문에 그래프트율이 낮을 때 이중전하량의 증가가 둔화된다고 할 수 있다. 그러나 그래프트율이 증가함에 따라 주입전하를 트랩할 수 있는 카보닐의 함량이 증가하므로 주입전하를 트랩하는 능력은 상대적으로 증가하게 되고 결국 이중전하량의 증가가 더욱 둔화되는 경향을 보이는 것으로 생각된다.

전기전도 특성. 본 연구에서 사용된 모체수지인 LDPE의 전기전도기구는 공간전하 제한전도(space-charge-limited conduction; SCLC)가 주된 전도기구이고 또한 폴리에틸렌의 산화에 의하여 카보닐기 등의 극성기가 도입된 경우 전기전도기구는 변화하지 않는 것으로 보고된 바가 있다.^{9,11}

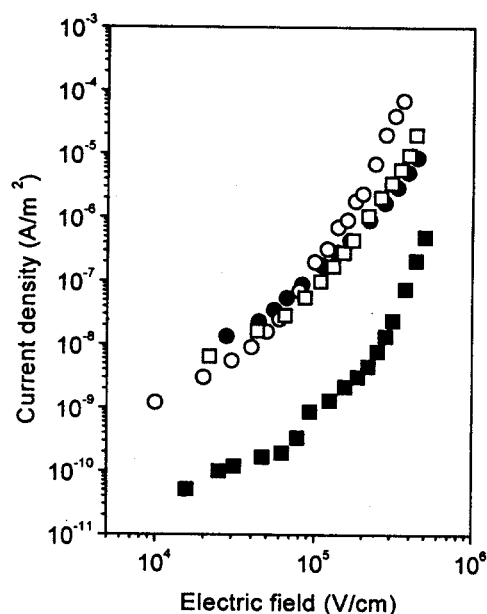


Figure 4. J-E curves of LDPE and LDPE-*g*-AA at 70 °C: LDPE (○), 0.031 wt% (●), 0.038 wt% (□), and 0.16 wt% (■).

그래프트율에 따른 LDPE-*g*-AA의 전류밀도-전계(J-E) 특성곡선이 Fig. 4에 나와 있다. 그래프트율이 0.03 wt%인 두 시료의 경우, 낮은 전계에서는 기준시료인 LDPE와 비슷한 전류밀도를 보이다가 전계가 높아지면 LDPE에 비하여 전류밀도가 감소하는 결과를 보인다. 그러나 높은 그래프트율의 시료인 0.157 wt% 시료는 전체 전계 범위에서 기준 시료의 1/30 수준의 매우 낮은 전류밀도를 보인다. 따라서 LDPE-*g*-AA 시료에서는 그래프트율이 증가함에 따라 전하의 이동을 억제하여 전류밀도가 감소함을 알 수 있다. LDPE-*g*-AA 시료의 전기전도기구를 확인하기 위하여 0.031 wt% 시료에 대한 전류밀도의 두께의존성을 확인하였으며 그 결과가 Fig. 5에 나와 있다. 기존의 연구결과에 따르면 시료가 공간전하 제한전도 기구를 보일 경우 전류밀도는 시료두께에 대하여 -3승의 관계를 따른다.¹² Fig. 5의 결과를 보면 본 시료의 두께의존성이 -3승을 따름을 알 수 있고 이는 결국 LDPE-*g*-AA 시료가 SCLC 기구를 따름을 확인할 수 있다. 다른 시료들에 대한 전류밀도의 두께의존성 시험을 통하여 모든 GPE가 SCLC 전도

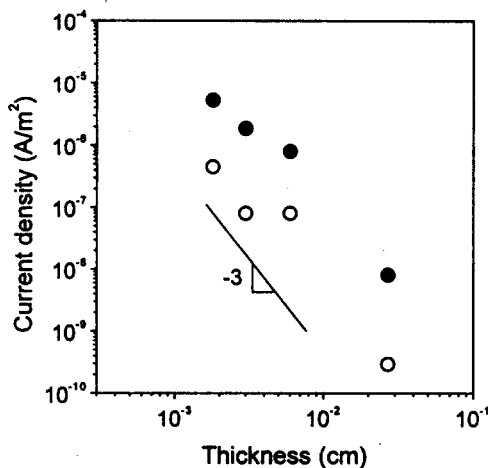


Figure 5. Thickness dependence of current density of LDPE-*g*-AA 0.031 wt% at 70 °C : 300 V (○), and 700 V (●).

기구를 따름을 확인하였다.

전기전도기구가 SCLC로 동일하고 J-E 특성곡선의 기울기 (dJ/dE)가 2.0을 따를 경우 Child-Lambert Law를 이용하면 유효전하 이동도 (effective charge mobility)를 계산할 수 있고 이 값들을 비교하면 그래프트율에 따른 각 GPE의 전기전도 특성을 비교할 수 있다. Fig. 6에 각 GPE의 그래프트율에 따른 유효전하 이동도를 비교하였다. 그림에 있듯이, LDPE-*g*-AA와 LDPE-*g*-NBA는 그래프트율이 증가함에 따라 유효전하 이동도가 감소하는 반면 LDPE-*g*-MA와 LDPE-*g*-EA는 그래프트율에 상관없이 거의 일정한 유효전하 이동도를 보인다. 따라서 LDPE-*g*-AA와 LDPE-*g*-NBA에서는 그래프트율이 증가함에 따라 전류밀도가 감소하는 반면 LDPE-*g*-MA와 LDPE-*g*-EA에서는 그래프트율의 증가에 따른 전류밀도의 감소가 거의 없다.

교류절연 파괴강도. LDPE와 GPE의 교류전압 파괴강도를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 모체수지인 LDPE는 2.2 MV/cm의 절연파괴강도를 보인 반면 GPE는 이보다 최대 26%까지 증가하는 큰 값을 보인다. 이때 그래프트율에 따른 절연파괴강도의 변화를 보면 LDPE-*g*-NBA를 제외한 대부분의 시료에서 기준시료인 LDPE의 절연파괴강도보다 큰 값을 보이는데, 그래프트율이 증가함에 따라 절연파괴강도가 약간씩 증가하는 경향을 보인다. 가장 큰

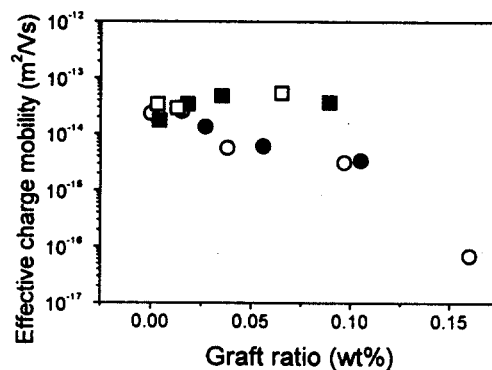


Figure 6. Effective charge mobilities of acrylate grafted polyethylenes at 1200 V and 70 °C : LDPE-*g*-AA (○), LDPE-*g*-MA (□), LDPE-*g*-EA (■), and LDPE-*g*-NBA (●).

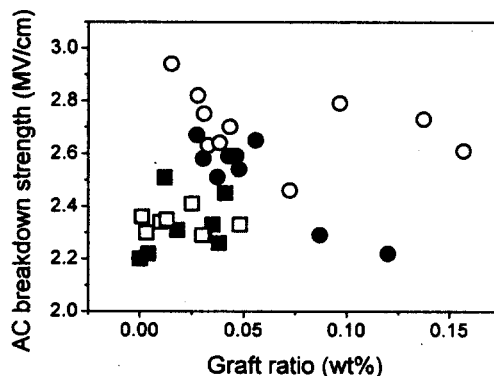


Figure 7. AC breakdown strength of acrylate grafted polyethylenes : LDPE-*g*-AA (○), LDPE-*g*-MA (□), LDPE-*g*-EA (■), and LDPE-*g*-NBA (●).

절연파괴강도는 그래프트율이 0.025 wt% 이상인 LDPE-*g*-AA 시료에서 관찰되었고 그 값은 2.8 MV/cm이다. LDPE-*g*-NBA에서는 그래프트된 NBA 함량이 증가함에 따라 절연파괴강도가 증가하여 약 0.05 wt% 부근에서 최대값인 2.65 MV/cm의 값을 보이다가 이후 다시 감소하여 0.1 wt% 부근의 그래프트율에서는 LDPE와 유사한 2.22 MV/cm의 파괴치를 나타내었다.

GPE의 교류전압 파괴특성을 조사한 결과, 그래프트율이 높은 LDPE-*g*-NBA 시료를 제외한 모든 GPE의 절연파괴강도는 기준시료인 LDPE의 절연파괴강도보다 높은 것으로 관찰되었다. 이는 그래프트

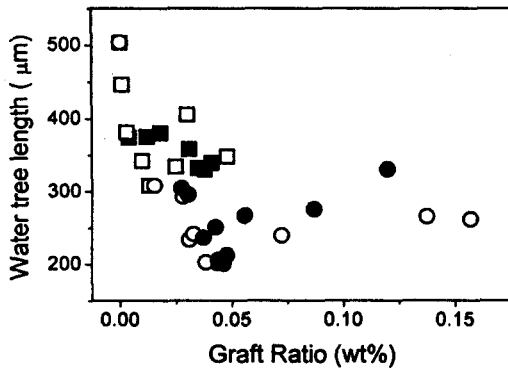


Figure 8. Water tree length of acrylate grafted polyethylenes at 10 kV for 96 h: LDPE-*g*-AA (○), LDPE-*g*-MA (□), LDPE-*g*-EA (■), and LDPE-*g*-NBA (●).

반응에 의해서 폴리에틸렌 사슬에 도입된 극성기인 카보닐기와 전하와의 관계로 설명할 수 있다. 즉, 카보닐기는 전기트리를 발생시킬 수 있는 에너지를 가진 가속된 전자 (hot electron)를 트랩과 재가속을 반복하게 하여 파괴에 충분한 에너지를 갖는 전자밀도를 감소시키는 결과를 가져오는 것으로 보인다. 이것은 그래프트율의 증가에 따른 전하이동도의 감소로부터 확인할 수 있었다. 그러나, LDPE-*g*-NBA에서 0.7 wt% 이상의 그래프트율의 증가는 오히려 파괴강도를 저하시키는 것으로 나타났으므로 이 영역의 그래프트율에서는 카보닐기의 트랩이 효과적이지 못한 것으로 여겨진다.

수트리 특성. LDPE와 GPE에 10 kV, 60 Hz의 교류전압을 96시간동안 가하여 생성된 트리의 평균 길이를 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이, LDPE는 503 μm 의 수트리 길이를 보여주나, GPE의 경우 그래프트율이 증가함에 따라 수트리 길이가 감소하다가 일정 그래프트율 이상에서는 수트리 길이가 일정한 값을 보이거나 다시 약간 증가한다. 이러한 현상은 그래프트되는 성분에 관계없이 모든 GPE에서 발견되었다. 그래프트율이 0.04 wt% 정도인 LDPE-*g*-AA 시료와 그래프트율이 약 0.05 wt%인 LDPE-*g*-NBA 시료의 수트리 길이가 약 200 μm 로서 최소이다. LDPE-*g*-MA와 LDPE-*g*-EA 시료들은 수트리 길이가 그래프트율의 증가에 따라 감소하기는 하지만 그 효과는 AA와 NBA 성분이 그래프트될 때보다는 작은 것으로 관찰되었다.

수트리 특성은 전기트리와 같이 가속된 전자의 영향에 의한 것이 아니므로,^{2,13} 절연파괴강도와 같이 PE 내에 도입된 카보닐기의 트랩작용에 의하여 가속 전자의 에너지를 줄여주는 역할을 한다는 설명은 어렵다. 수트리는 결국 전기적 에너지에 의해서 발생하는 재료의 미세크랙의 전파현상이다. 앞에서 각 성분이 그래프트됨으로서 재료의 교류전압 파괴강도가 증가한다고 하였는데, 이와 같이 증가된 절연파괴강도가 수트리 성장을 억제시킨 요인이라고 생각된다.

결론

LDPE에는 이중전하가 축적되는데, GPE의 경우 낮은 그래프트에서는 이중전하량이 증가하였다가 높은 그래프트 함량에서 이중전하량이 다시 감소한다. 그래프트율이 높은 LDPE-*g*-AA 시료에서는 동종전하가 축적된다. GPE의 전기전도기구는 LDPE와 동일한 SCLC이며, AA와 NBA 성분은 전기전도도를 감소시키는 역할을 하나 MA와 EA는 큰 영향을 주지 못한다. 반면에, 모든 GPE의 교류전압 파괴강도는 LDPE에 비하여 높다. GPE가 보이는 수트리 특성은, 그래프트율이 증가함에 따라 수트리 길이가 감소하다가 높은 그래프트율에서 일정 값을 보이거나 다시 약간 증가하는데, AA와 NBA가 가장 효과적이다. 그래프트에 따른 폴리에틸렌의 전기적 특성의 변화는 그래프트 반응에 의하여 도입된 극성기가 전하트랩 역할을 하였기 때문으로 설명하였다. 따라서 본 연구를 통하여 적당량의 AA, MA, EA, NBA 등의 성분을 폴리에틸렌에 그래프트시켜 폴리에틸렌을 개질하면 폴리에틸렌의 전기적 성질이 향상될 수 있음을 알았다.

감사의 글: 본 연구는 한국전력공사의 연구비 지원에 의해 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행된 과제임.

참고문헌

1. I. Ishino, S. Doi, G. Sawa, M. Hikita, I. Kanno, and M. Ieda, *Proc. 2nd ICSD*, Erlangen, Germany, 76 (1986).
2. M. Ikeda and Y. Ohki, *Proc. 2nd ICSD*, Erlangen, Ger-

- many, 71 (1986).
3. Y. Tanaka, Y. Ohki, and M. Ikeda, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **27**, 432 (1992).
4. S. H. Lee, J. K. Park, J. H. Han, and K. S. Suh, *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **2**, 1132 (1995).
5. C. R. Lee, O. Kim, and K. S. Suh, *Polymer*, **21**(6), 991 (1997).
6. C. R. Lee, W. J. Oh, O. Kim, and K. S. Suh, *Trans. KIEE*, **47**, 39 (1998).
7. Y. Li, M. Yasuda, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **1**, 188 (1994).
8. K. S. Suh, S. J. Hwang, J. S. Noh, and T. Tanaka, *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **1**, 1077 (1994).
9. K. S. Suh, C. R. Lee, J. S. Noh, J. Tanaka, and D. H. Damon, *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **1**, 224 (1994).
10. J. H. Han, S. H. Lee, C. G. Kang, and K. S. Suh, *Trans. KIEE*, **44**, 473 (1995).
11. T. Mizutani, T. Tsukahara, and M. Ieda, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **13**, 1673 (1980).
12. J. J. O'Dwyer, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **21**, 121 (1986).
13. L. A. Dissado and J. C. Fothergill, "Electrical Degradation and Breakdown in Polymer", Peter peregrinus Ltd., London, 1992.