

저밀도 폴리에틸렌의 방사선가교에 관한 연구

이 덕 원

한국과학기술연구소

(1980년 7월 18일 접수)

Study on the Irradiation Crosslinking of Low Density Polyethylene with Crosslinking Additives

Duk Won Lee

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received July 18, 1980)

요지 : 폴리에틸렌을 전자선 조사법으로 가교시킴에 있어 적은 조사량으로 높은 가교도를 얻기 위하여 polyfunctional alcohol의 acrylic ester를 가교조제로 사용하여 IR-spectroscopy로 조사선량에 따른 가교조제의 소모도를 정량적으로 측정하였다. 가교조제 소모는 조사선량(5Mrad이하) 부분에서 45~50% 정도 반응되었고 고선량(12Mrad) 부분에서 가교조제에 따라 다르나 60~75% 이상은 더 반응 되지 않음을 볼수 있었다. 소모된 가교조제와 첨가한 가교조제와의비는 최고 12Mrad 조사시 가교조제 TMPTA, PETA와 PETRA는 각각 0.74, 0.58과 0.50을 각각 나타내어 그 가교조제에 따라 가교반응도의 차이를 볼수 있다.

Summary : It is investigated the crosslinking of polyethylene (LDPE) by electron beams in the presence of crosslinking agent f.e. acrylic ester of multifunctional alcohol. With help of IR-spectroscopy, it is measured the consumption of cross linking agent according to irradiation dose. already in low irradiation dose (5Mrad) spend 45~50% of added crosslinking agents, but in spite of high dose (12Mrad) about 60~75% in maximum. It shows, that in irradiation dose of 12Mrad the ratio of consumed and added crosslinking agent is according to sort of crosslinking agent different, it is measured TMPTA:0.74, PETA:0.58 and PETRA: 0.5 respectively.

I. 서 론

전기 절연용 재료로서 특별히 전선절연 목적으로 폴리에틸렌(PE)은 폴리비닐 클로라이드(PVC)와 아울러 흔히 사용되고 있다¹. 이는 전기적 성질이 우수할 뿐만 아니라 가공이 용이하여 경제성이 좋기 때문이라 하겠다. 특별히 낮은 전압부분의(1kv) 전선 절연체는 완전히 PVC로 대체되어 있는 실정이다. 그러나 전압이 높아

지면(10kv이상) PVC는 내열성과 내마모성이 약하여 PE를 사용하게 된다². 특히 PVC에 비하여 PE는 breakdown strength 및 dielectric property가 좋아 dielectric loss로 말미암은 전기적 손실을 방지할수 있으며 또한 이로인한 열적하중(thermic load)을 피할 수 있어 높은 전압선의 절연체로서 적당하다. 이러한 PVC 및 PE의 절연체로서의 물성중 그 한예를 들어 보면 전선의 capacity와 전선내에 흐르는 전류의 양에 의하여 결정되는

relative dielectric constant (ϵ 10^6 Hz)를 비교하여 보면 PVC는 그 중합조건과 가소제의 종류와 양에 따라 다르나 3.4~4.3³인데 비하여 PE는 2.28~2.34이며 $\tan\delta$ (dielectric loss factor) 역시 PVC는 $\sim 10^{-2}$ ~ 10^{-3} 에 비하여 PE는 10^{-3} ~ 10^{-4} 임을 볼수 있어⁴ PE가 PVC보다 절연체로 적당하다.

이상과 같이 PE는 PVC에 비하여 전선절연체로서 그물성이 우수하나 고압선 절연체 특히 20 kv 이상의 전선 절연체로서는 역시 내열성이 충분치 못하다. 그러나 이러한 PE를 가교시켜 삼차원적구조를 갖는 가교 PE로 만들면 내열성이 크게 향상되어 위의 단점을 보완할 수 있어 많이 이용되고 있다. 이러한 가교 PE를 얻는데는 흔히 화학가교법(peroxide 이용)^{5,6,7}, organo silane법^{8,9}과 전자선가교법이 있으며 또 최근 UHF-field법^{10,11}도 알려져 있다. 이중에서 화학가교법이 가장 많이 이용되고 있으나 PE에 peroxide를 첨가하여 가열시켜 생성되는 유리기에 의하여 PE가 가교되는 공정으로서 열전도도가 좋지 못한 PE를 높은 온도(흔히 Dicumylperoxide의 경우 $\sim 160^\circ\text{C}$)로 가열시켜야 하기 때문에 긴 조업 시간과 가열공정의 문제점이 많은 실정이다. Silane법은 organo silane 화합물이 우선 고가이며 가교공정에서 수분을 필요로 하므로 전선 절연체 가교 PE 생산에는 적합치 못하며 또 UHF-field법은 이러한 목적에 이용될 수 있도록 개발되어 있지 않은 실정이다. 그러나 전자선 조사법은 가교 PE 제조에 여러가지 장점을 갖고있어 펍홍미있는 전선절연용 가교 PE 제조법으로서 최근 공업화 되고 있는 실정이다. 전자선과 같은 높은 energy를 가진 ray를 PE에 조사 시킴으로써 조사된 energy에 의하여 가교되는 공정으로서 가교공정이 순간적으로 일어나 그결과 조업 시간이 짧아 경제성이 좋고 화학가교법에서 볼수 있는 수분의 침투(가열공정에서 스팀을 이용한 결과)가 전혀 없으며 전 가교조업이 상온에서 일어나 PE의 열적 load를 전혀 받지않아(최고 60°C) 가속기의 시설 투자비가 다른 공정시설에 비하여 많이드나(1973년 통계 : 165000 \$, energy transport 500kv, 10kw accelerator)¹² 이

상적이라 하겠다.

PE에 높은 energy의 전자선이 조사되면 그결과 PE chain에 ion이나 유리기가 생성되며 이러한 PE chain끼리 반응되어 가교 PE가 생성되는 것이다. 이때 가교반응과 동시에 PE chain을 절단시키는 분해 반응(degradation reaction)도 일어나게 되며 이는 조사한 선량에 따라 증가된다. 즉 가교도를 높이기 위하여 높은 선량을 조사시키면 이에 따라 분해반응도 증가하며^{13,14} 더우기 이 분해 반응으로 말미암아 2 중결합의 생성은 물론 유리기 생성에 따른 H_2 및 저분자량의 물질(예 : methane)이 발생되어 가교 PE에 기공(bubble)을 형성하게 되며 이러한 기공은 절연체 물성을 크게 저하 시킨다. 이상적인 것은 적은 최소 선량을 PE에 조사시키면서 높은 가교도(약 80%의 gel화도)를 얻는것이라 하겠다.

적은 선량으로서 높은 가교도를 얻는 목적으로 쉽게 중합될 수 있는 가교조제를 PE와 함께 혼합후 조사시키는 방법이 알려져 있다^{15,16}. 이러한 가교조제로서는 2 중결합이 함유되어있는 물질로서 polyfunctional alcohol allylester, methacrylicester, acrylic ester 등을 들 수 있으며 그외에도 triallylcyanurate나 그 유도체로서 흔히 polyfunctional monomer라고 부른다. 이러한 가교조제를 PE와 혼합하여 성형시켜 조사공정에 이르기까지는 여러가지 문제가 있다. 특히 비극성인 PE와 비교적 큰 극성을 가진 이들 가교조제와의 상용성이 좋지 못하며 섞는데도 문제가 있고 또 일단 섞어 성형품을 만들어 조사공정 까지 오는 동안에 PE로부터 다시 분리(dissociate)되어 그 손실이 크며 또 가교조제들의 비교적 낮은 용융점으로 인한 끈적끈적한 촉감을 주어 불쾌감을 초래한다. 이미 지난번 연구에서 발표한 바와 같이¹⁷ 이가교조제의 농도가 1% 미만일경우 이러한 현상이 거의 없으나 그이상에서는 크게 이손실이 증가되어 약 3% 혼합시 조사직전까지 혼합한 가교조제의 50%가 성형체 표면으로 diffusion 됨으로 말미암아 손실되어 가교반응에 참가하지 않음을 정량적으로 알수 있었다. 본연구에서는 이미 성형체에 혼입된 가교조제들이 그조사량에 따라 어떻게 소모되는가를

IR-spectrum을 이용하여 정량적으로 측정하고자 한다.

II. 시료 및 실험

1. 가교조제

가교조제는 Sartomer company에서 제조된 polyfunctional alcohol의 acrylate로서 그 물성은 다음 Table I과 같다.

Table I. Physical Properties of Polyfunctional Monomers.

Physical properties	PETA ¹	PETRA ²	TMPTA ³
appearance	clear liquid	clear liquid	clear liquid
molecular formular	C ₁₇ H ₂₀ O ₈	C ₁₄ H ₁₈ O ₇	C ₁₅ H ₂₀ O ₆
molecular weight	352	298	295
flash point (°C) (Cleveland open cup)	177	220	>150
viscosity (225°C, CPS)	1600	780	150
density (25°C)	1.18~ 1.19	1.185~ 1.20	1.11± 0.01

- 1) PETA: Pentaerythritol tetraacrylate
- 2) PETRA: Pentaerythritol triacrylate
- 3) TMPTA: Trimethylolpropantriacylate

2. 폴리에틸렌

폴리에틸렌은 BASF (Badisch Anilin soda Fabrik w. Germany)의 제품인 Lupolen 1800(분자량 10⁵g/mol, 무게평균 및 수평균 분자량의비가 약 20이며 melt index는 20g/10min)이다.

3. IR-Spectrum 측정

분말형태의 PE에 여러농도의 가교조제를 톨밀에서 잘 혼합하여 100°C에서 압력 40kg/cm²으로 약 100μ의 두께를 가진 film 형태로 만들었다. IR-spectrometer(Perkin-Elmer 457)로서 각 film의 IR-spectrum을 찍은 후 그 extinction (혹은 optical density)을 정량적으로 측정하였다. 이때 각 film의 두께를 일정하게 제조하여야 되나 이것은 불가능하므로 extinction을 각 두께로 나누어 줌으로써 일정한 두께로 환산하여 서로 비교하였다. 각 film을 전자선 조사 전과 후에 IR-spectrum을 찍어 각가교제의 double bond absorption의 extinction을 측정하여 조사에 의한 가교제의 소

모를 측정하였다.

4. 전자선조사

폴리에틸렌에 가교조제가 함유된 film을 van de Graaff Accelerator(1Mev-Electron)를 이용하여 대기중. 온도 20°C에서 dose rate 0.0025Mrad/sec로 조사시켰다.

III. 결과 및 고찰

PE에 가교조제를 혼합하여 성형한 후 조사시켜 조사공정에서 이들 가교조제가 어떻게 소모되는가를 정량적으로 측정하기 위하여서는 일단 가교된 물질은 용제에 용해가 불가능하므로 film형태의 시료를 만들어 IR-spectrum으로 측정하는 것이 가장 적합한 방법이라 하겠다. 이때 PE의 absorption peak와 가교 반응에 참여하는 acrylate double bond absorption peak와 서로 겹치지(overlap) 않는 absorption peak를 선택하여야 한다. 일반적으로 PE에 존재하는 double bond와 acrylate의 double bond는 1610~1640cm⁻¹과 800~900cm⁻¹의 범위에 나타나며 특별히 acrylate와 같이 carbonyl group과 conjugated된 double bond는 1405cm⁻¹(mono substituted vinylgroup의 =CH-rocking vibration)과 810cm⁻¹(CH-wagging vibration)에 비교적 큰 intensity를 갖고 나타난다¹⁸. 다음 Fig.1은 PE의 absorption peak를 점선으로 PE에 가교조제(TMPTA)를 섞은 시료를 실선으로 각각 나타내었으며 이두 absorption peak는 PE의 것과 서로 overlap되지 않음을 볼 수 있다. 이두 absorption peak의 extinction은 Lambert-Beer 법칙이 적용되는 저농도 부분에서

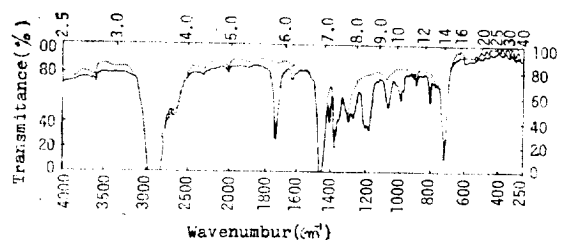


Figure 1. IR-spectrums of low density polyethylene (LDPE).....and LDPE with polyfunctional monomer (TMPTA)——.

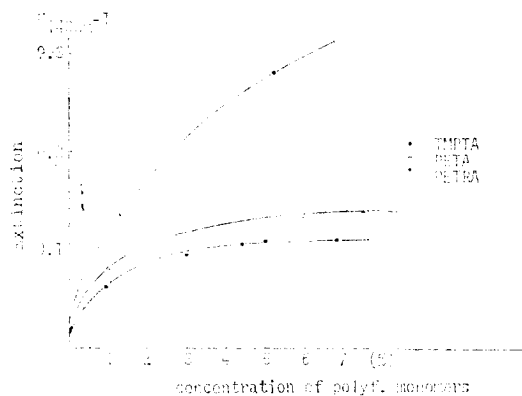


Figure 2. Change of extinction (1405cm^{-1}) of polyethylene (LDPE) films in presence of polyfunctional monomers.

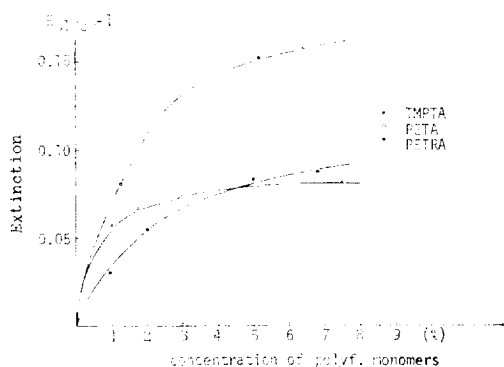


Figure 3. Change of extinction (810cm^{-1}) of polyethylene films (LDPE) in presence of polyfunctional monomers.

매우 예민하게 변화됨을 다음 Fig. 2, 3에서 볼 수 있다. 시료에 따라서 extinction 차이가 크게 남을 볼 수 있는데 이는 먼저 논문¹⁷에 의하여 측정 보고된 바와 같이 각가교 조제는 단일물질이 아니고 polyfunctional alcohol의 mono, di, triacrylate 및 oligo 내지 polymer의 혼합물로서 (Table II 참조) acrylate의 농도차이에서 오는 것이라 생각된다 triacrylester의 함량이 가장 큰 TMPTA의 경우 (Fig. 2, 3에서 ○표시) 그 extinction이 가장 높음을 볼 수 있으며 oligomer 및 polymer part가 가장 많은 PETRA (Fig. 2, 3에서 ●표시)가 가장 낮음을 볼 수 있다.

PE에 가교조제를 혼합하여 film 상태로 만들

Table II. Composition of Polyfunctional Monomer¹⁷

alcohol component	mono-acrylester (wt-%)	acrylester (wt-%)	triacrylester (wt-%)	oligoanc-lpolymer part. (wt-%)
pentaerythritol (PETA)	—	8.1	61.6	30.3
pentaerythritol (PETRA)	3.0	20.6	35.0	41.8
trimethylolpropane (TMPTA)	—	5.8	67.0	27.2

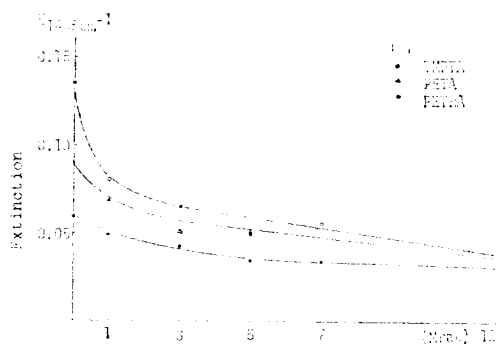


Figure 4. Change of extinction (1405cm^{-1}) of PE-films with polyfunctional monomers to irradiation dose.

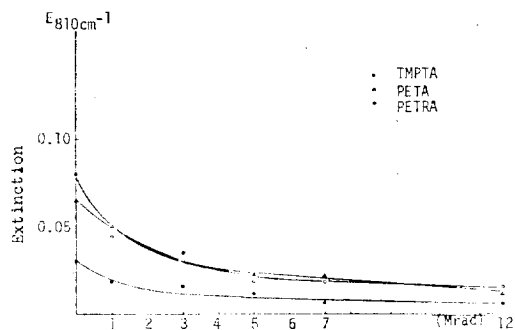


Figure 5. Change of extinction (810cm^{-1}) of PE-films with polyfunctional monomers to irradiation dose.

어 조사시켰을때 조사량에 따라 가교조제가 어떻게 소모되는가를 위의 두 wave length를 이용하여 측정하였다. 다음 Fig. 4, 5는 PE에 1% 정도의 가교조제를(가교조제의 손실이 거의없는 최

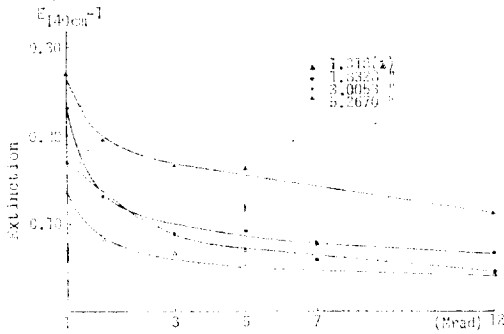


Figure 6. Change of extinction(1405cm^{-1}) of PE-films with various concentration of TMPTA to radiation dose.

고농도¹⁷⁾ 혼합하여 얻은 film을 조사시켰을 경우에 조사량에 따른 가교조제의 소모를 볼수 있다. 조사량 3Mrad까지는 가교조제의 급격한 소모를 볼수 있고 조사량을 점점 증가시켜 보았으나 5Mrad 이상에서는 큰 소모가 없으며 이는 12 Mrad까지 조사시켰을 경우에도 큰변화를 볼수 없다. 이러한 현상은 가교조제의 농도를 증가시켜도 같은 현상을 볼수 있다. 다음 Fig.6은 가교조제 농도에 따른 그소모를 나타냈으며 가교조제의 농도가 크면 클수록 조사공정에 의하여

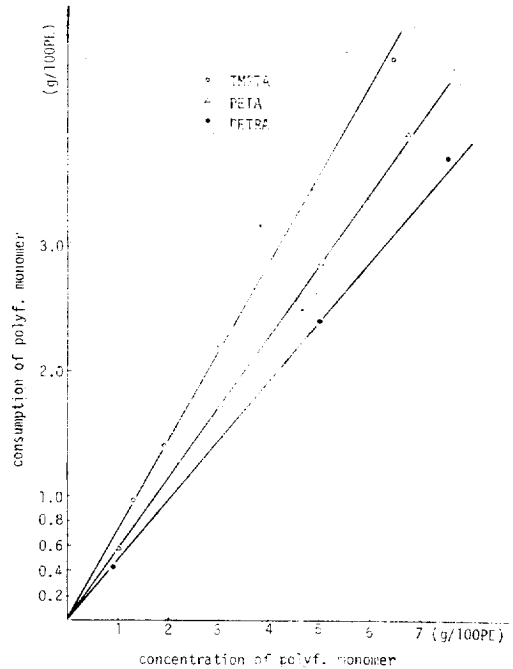


Figure 8. Relation between concentration (g/100PE) and consumption (g/100PE) of polyfunctional monomers at 12Mrad radiation.

소모되지 않은 잔유 acrylate double bond도 이에 따라 증가됨을 볼수 있다. 즉 일정한 가교조

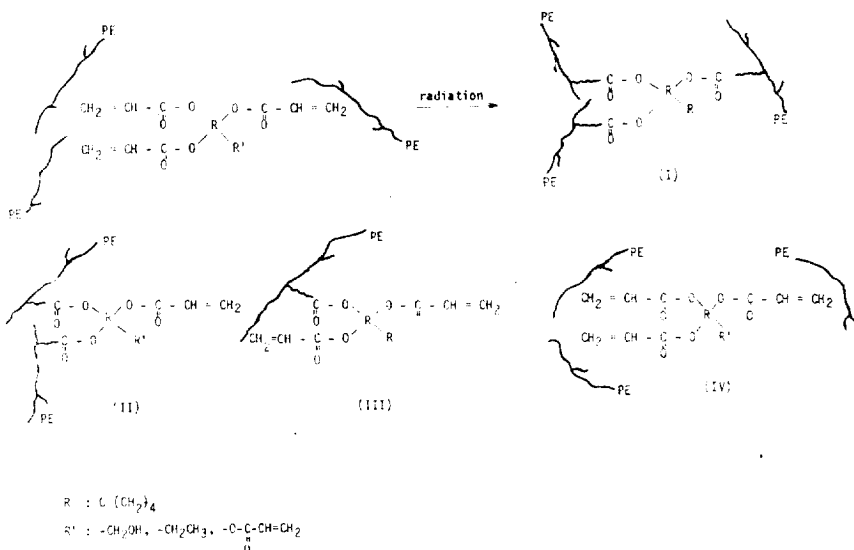


Figure 7. Radiation crosslinking reactions scheme of polyethylene with polyfunctional monomers.

제 농도만이 가교반응에 참여함을 알수 있다. 이러한 현상은 다음 Fig. 7에서와 같이 PE에 가교조제를 첨가 하여 조사시키면 (I)과 같이 완전히 가교에 참여된 가교조제와 (II), (III)과 같이 일부만 PE와 반응하고 일부는 미반응된 상태로 남아있게되며 또 전혀 반응에 참여하지 않은 가교조제(IV)도 상상할수 있다. 즉 잔유된 acrylate double bond는 이들의 합이라 생각될 수 있다. 다음 Fig. 8은 조사량 12Mrad 조사시켰을 때 가교조제의 첨가량과 소모량과의 관계를 나타내었다. 이들 직선($y=ax$)의 기울기(a)를 서로 비교하여보면 TMPTA=0.74, PETA=0.58 PETRA=0.5로서 TMPTA가 가장크며 PETA 및 PETRA의 순서이다. 이는 Table II에서 이미 논의된바 있는 각 가교조제들의 mono-, di-와 tri-lylicester 및 oligomer와 polymer 농도와 연관된 전자선 조사에 대한 그 reactivity 차이에서 오는 것이라 간주된다.

참 고 문 헌

1. Mair H. J., *German Plastic*, **59**, 139 (1969).
2. Mair H. J., *German Plastic* **60**, 630 (1970).
3. Kössler L. and Mair H. J., *German Plastic* **62**, 359 (1972).
4. Carlowitz B. *Kunststoff-Handbuch I*, p. 603, Carl Hanser 1975, München.
5. Rheinfeld D. Gummi, *Asbest, Kunststoffe* **28**, 80, 390, 452 (1975).
6. Deutsch Offenlegungsschrift, 2451218.
7. Köbnlein E., *German Plastic*, 65 583(1975).
8. Voigt, H. U. *Kunststoffe, Kautschuk, Gummi* **29**, 17 (1976).
9. Deutsch offenlegu ngsschrift 2350876, 2255 116 10. Menges G. and Kircher K., *German Plastic*, 69430 (1979).
11. Menges G., Kircher K. and Franzkoch B., *German Plastic*, 7045 (1980).
12. Oda Eisuke, *Japan Plvstic*, **7**, 11 (1973).
13. Pinner S. H. and Wycherly v. *Plastic London*, **25**, 35 (1960).
14. Barlow A., *Plastic Eng.*, **32**, 42 (1976).
15. Zyball A. *German Plastic* **67**, 461/465 (1977).
16. Geymer D. and wagner C. D., *Polym Prepr, Am. Chem. Soc. Div. Polym.*, **9**, 235 (1968).
17. Duk Won Lee and Dietrich Braun, *Die Angewandte Makromololare Chemie*, **68**, 199 (1978).
18. Bellamy L. J. *Ultrarot-spektrum and Chemische Konstitution 2te Auflage*, Dietrich Steinkopf Verlag Darmstadt 1966.