

브랜드 저밀도 폴리에틸렌의 전기적 특성 및 브랜드 효과

조 돈찬, 森 龍雄, 水谷 照吉, 홍 진웅*
 名古屋大學 電氣學科, 광운대학교 전기공학과*

Electrical Properties and Blend Effect of Blended Low-Density Polyethylene

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

Dept. of Electrical Engineering, Nagoya University
 *Dept. of Electrical Engineering, KwangWoon University

Abstract - In this work, the effect of blend on physical and electrical properties investigated. The two kinds of low-density polyethylene (LDPE) whose densities are evaluated at 0.9179[g/cm³] and 0.9192[g/cm³], respectively, were used and blended according to the different blend ratio.

The LDPE with the blend ratio of 50(wt%) represented the lowest impulse breakdown strength, F_{BImp}, at 30[°C], but the highest F_{BImp} at 90[°C]. DC breakdown strength, F_{BDC}, decreased with the increase of blend ratio at 30[°C], but increased at 60[°C]. The current density decreased with a blend ratio up to 75(wt%) at 90[°C]. By analyzing the diffraction patterns of XRD, we found that the LDPE with the blend ratio of 50(wt%) represented the largest crystal size of (020) plane.

We investigated the relationship between the effect of blend and electrical properties and these results are discussed.

1. 서 론

최근 고분자 재료의 용도가 다양화 되면서 여러 가지 용도로 사용되고 있으나, 사용 용도에 따라서는 단일 고분자 재료의 특성만으로는 사용 용도에 부족함이 부각되기 시작하였다. 이로 인하여 사용 용도에 부합되는 특성을 얻기 위하여 두가지 이상의 고분자 재료를 합성하는 고분자 합금(Polymer Alloy)에 대한 연구⁽¹⁻³⁾가 주목되고 있다.

고분자 합금에는 블록(Block) 또는 그래프트(Graft) 공중합, 브랜드(Blend) 방법등이 있으며, 이러한 방법들 중에서 고분자 브랜드(Polymer Blend) 방법은 호모 폴리머(Homo Polymer)의 특성 향상 뿐만 아니라 새로운 특성을 나타내는 고분자 개발에의 가능성을 내포하고 있다고 보고되고 있다^(4, 5).

한편, 전력수요 증가에 따른 송전전압의 고전압화, 고전계화로 인해 전력계통에 있어서 절연재료의 절연성능 향상이 요구되고 있다. 현재까지 폴리에치렌은 저항률이 높고, 고주파 유전정접(tanδ)이 낮아 전력케이블용 절연재료로써 사용되어져 왔으나, 고전압화에 따라 절연성능의 향상이 요구되고 있다. 이에 따라 폴리에치렌의 절연성능 향상을 목적으로 폴리에치렌의 브랜드에 관한 연구가 보고되고 있다^(6, 7). 그러나 브랜드 방법에 의한 절연재료의 절연성능 향상에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 절연재료로써 저밀도 폴리에치렌(LDPE)의 절연성능 향상을 목적으로 밀도가 서로 다른 2종류의 LDPE를 브랜드하므로써 브랜드 비율에 따라 3종류의 브랜드 LDPE를 제작하여 전기적 특성을 조사하였다. 또한 호모(Homo) LDPE의 전기적 특성과 비교하므로써 브랜드 효과를 조사하였다.

2. 실험시료 및 실험방법

2-1. 실험시료

실험 시료로써 밀도가 서로 다른 2종류의 LDPE(Japan PolyChem Co.) 원시료를 선택하여 각각 다른 비율로 브랜드한 브랜드 LDPE(Japan PolyChem Co.) 3종류를 제작하였다. LDPE 원시료의 펠렛(Pellet)을 용해하여 브랜드하였으며, 브랜드 이외의 처리는 하지 않았다.

실험 시료의 밀도와 결정 융점을 표 1에 나타내었다.

표 1. 실험 시료의 물성

시료명	브랜드 비율 [wt%]*	밀도 [g/cm ³]	결정 융점 [°C]
LDPE-A	0	0.9179	109.1
Blend 1	25	0.9181	109.5
Blend 2	50	0.9188	109.5
Blend 3	75	0.9190	109.8
LDPE-B	100	0.9192	110.2

* : $wf\% = \frac{wt_{LDPE-B}}{wt_{LDPE-A} + wt_{LDPE-B}} \times 100$

2-2. 실험방법

브랜드 비율은 시료 전체의 중량에 대한 시료 LDPE-B의 함유율로 나타내었다.

브랜드에 따른 물성의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절 장치(Rint 2000 Ultima+, Rigaku Co.)을 이용하였다. 동일 시료에 대해 10개의 다른 부분을 측정하여 평균치와 표준편차를 구하여 그래프에 표시하였다.

전기적 특성을 조사하기 위하여 임펄스, 직류 절연파괴 실험과 전도전류 측정을 하였다. 임펄스, 직류 절연파괴 실험은 각각 전압상승률 2.6(GV/s), 500(V/s)의 직류 전압을 인가하여 동일 시료에 대해 16회 이상의 절연파괴 전압을 측정하므로써 5종류의 LDPE의 절연파괴 강

도를 구하였다. 전도전류의 측정은 전압 상승률 30(V/s)의 직류전압 인가시, 시료와 직렬로 연결된 검지 저항(1M Ω)으로부터의 전압을 일렉트로메타(Multimeter 2000, Keithley)로 측정하고, 측정된 전압을 일렉트로메타로부터 직접 컴퓨터로 입력하여 전압-전류 특성을 구하였다.

절연파괴용 시료의 경우, 시료의 양면에 전극으로써 금(Au)을 상부전극은 6[mm Φ], 하부전극은 20[mm Φ]로 증착하였으며, 전류 측정용 시료의 경우 상부전극은 6[mm Φ], 하부전극은 12[mm Φ]로 증착하였다.

상부전극에는 모서리 부분의 전계 집중을 고려하여 확산 전극법을 이용하였고, 연면 방전을 방지하기 위하여 Teflon Spacer를 사용하였다.

또한 온도에 따른 전기적 특성을 평가하기 위하여 온도 조절기에 의해 설정된 일정 온도로 유지된 실리콘유(Shinetsu, 100cSt) 중에서 실험하였다.

3. 실험결과 및 검토

3.1. 밀도 및 결정 융점

브랜드에 따른 시료의 밀도와 결정 융점의 변화를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 실선과 점선은 각각 LDPE-A와 LDPE-B의 밀도차와 결정융점의 차를 고려하여 브랜드 효과를 가정한 결과이다. 한편 사각과 원으로 표시된 결과가 실제 측정된 결과를 나타내고 있다.

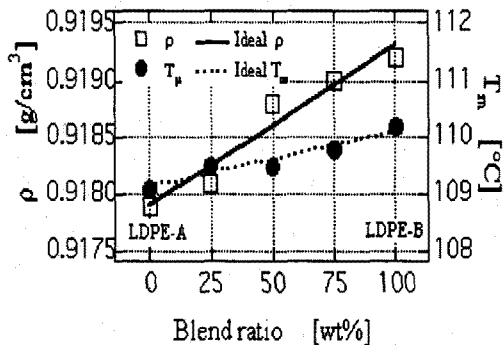


그림 1. 브랜드 비율에 따른 밀도와 결정융점의 변화

2 종류의 LDPE 중 밀도가 큰 LDPE-B의 함유율이 높아질수록, 다시말하면 브랜드 비율이 높아질수록, 각 브랜드 LDPE의 밀도가 높아지는 것을 볼 수 있다. 결정 융점의 경우도 브랜드 비율이 높아짐에 따라 결정 융점이 상승하는 결과가 나타나는 것을 볼 수 있다.

이상의 결과로부터 밀도가 서로 다른 2 종류의 LDPE를 브랜드할 경우, 밀도가 높은 LDPE의 함유율이 높아짐에 따라 브랜드 LDPE의 밀도가 증가하며 결정 융점 역시 상승되는 것을 알 수 있다.

3.2. X선 회절

브랜드에 따른 LDPE의 고체구조(Morphology) 변화를 조사하기 위해 X선 회절법을 이용하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다.

밀도가 서로 다른 2 종류의 LDPE와 브랜드 LDPE의 X선 회절 결과에는 그림 2에 나타난 것과 같이 2개의 결정 피크와 비정질에 의한 피크가 중첩되어 관측되었다. 2개의 결정피크에서는 회절 강도가 큰 피크의 경우, 2 θ 는 약 21.4($^{\circ}$), 회절 강도가 작은 피크의 경우 2 θ 는 약 36.2($^{\circ}$)였다. 비정질 후방으로 평가되는 비정질에 의한 폭이 넓은 피크는 2 θ =19.5($^{\circ}$) 부근에서 관측되었다.

XRD에 의한 각 결정 피크와 비정질 피크의 2 θ 는 브

랜드에 의해 변화가 없는 것으로 보이며, 호모 폴리머로서 선택한 LDPE가 밀도는 서로 다르나 동일한 결정구조를 갖고 있으므로 인해 브랜드에 의해 제작된 LDPE 역시 결정구조에는 큰 변화가 없는 것으로 생각된다.

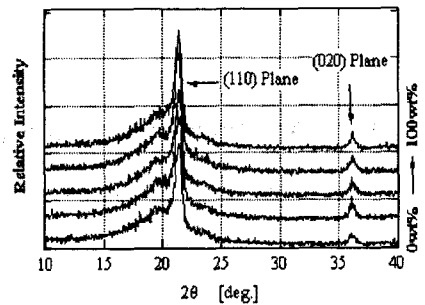


그림 2. 각 시료의 XRD 결과

한편, 폴리에치렌의 단위 격자구조는 사방정계로 평가될 수 있으며, X선 회절에 있어서 브래그(Bragg) 조건식과 단위 격자구조로서 사방정계를 고려하면 2 θ =21.4($^{\circ}$)의 결정 피크는 결정 (110)의, 2 θ =36.2($^{\circ}$)의 결정 피크는 결정 (020)의 기여에 의한 피크로 평가될 수 있다.

브랜드에 따른 각 결정피크의 회절 강도의 변화를 조사하기 위하여 비정질의 피크와 결정 피크를 분리하였으며, 분리한 각 결정 피크의 회절 강도의 결과를 그림 3에 나타내었다.

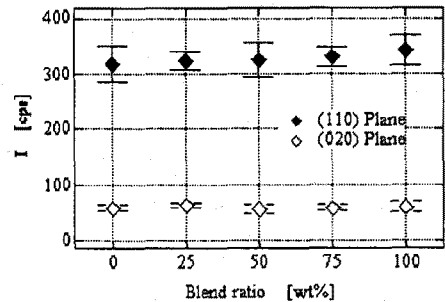


그림 3. 브랜드 비율에 따른 회절 강도의 변화

주 결정면으로 생각되어지는 결정 (110)에 의한 피크의 회절 강도는 브랜드 비율의 증가에 따라 커지는 경향을 볼 수 있다. 그러나 결정 (020)에 의한 피크의 회절 강도는 브랜드 비율에 따라 거의 변화 없이 일정한 것을 볼 수 있다.

XRD 결과로부터 식 (1)을 이용하여 각 결정 피크에 대한 결정의 크기를 구할 수 있다.⁽⁸⁾

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

여기서 λ 는 X선의 파장으로 본 실험에 사용된 X선은 CuK α 로서 파장은 약 1.54(\AA)이었다. β 는 분리된 각 결정 피크의 반치폭(Full-Width Half-Maximum; FW-HM)이며 θ 는 회절각을 나타낸다. k는 상수로서 FWHM을 구하는 방법에 따라서 결정되는데, 본 연구에서는 회절 강도의 반치폭을 이용하여 0.9를 상수 k로서 사용하였다⁽⁸⁾. 또한 D는 결정의 크기로서 결정면에 수직방향의 길이 또는 두께를 의미한다⁽⁹⁾.

각 피크에 대해 평가된 결정의 크기를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 결정 (110)의 결정의 크기는 브랜드 비율의 증가에 따라 약간씩 커지는 경향이 보이나 브랜드에 따른 큰 변화는 없는 것으로 보여진다. 그러나 결정 (020)의 결정의 크기는 브랜드 비율 50(wt%)의 LDPE가 최대값을 나타내는 것을 볼 수 있다.

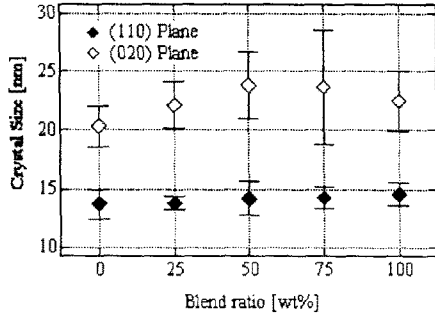


그림 4. 브랜드 비율에 따른 결정 크기의 변화

3.3 전기적 특성

임펄스 절연파괴 결과를 그림 5에 나타내었다.

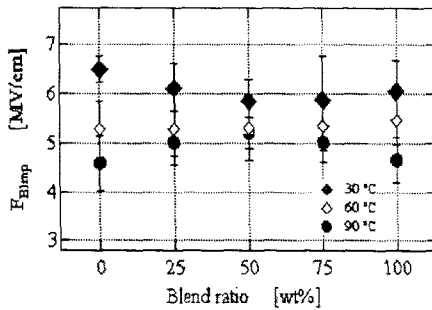


그림 5. 브랜드에 따른 임펄스 절연파괴 강도

30(°C)의 경우, 브랜드 비율 50(wt%)에서 최소의 절연파괴 강도를 나타낸다. 60(°C)에서는 브랜드 비율의 변화에 따른 절연파괴 강도의 변화가 거의 없는 것으로 보인다. 실험온도가 상승되어 90(°C)인 경우는 30(°C)의 결과와 반대로 브랜드 비율 50wt%에서 최대의 절연파괴 강도를 나타낸다.

30(°C)와 90(°C)에 있어서 브랜드 비율에 따른 임펄스 절연파괴 강도의 변화 경향이 반대의 결과를 나타내는 것으로 보아 임펄스 절연파괴 기구가 30(°C)와 90(°C)의 온도 조건에 따라 다른 것으로 생각되어진다. 또한 브랜드 비율 50(wt%)의 LDPE의 경우, 온도의 변화에 따른 임펄스 절연파괴 강도의 변화가 다른 시료에 비해 적은 것을 볼 수 있다.

한편, 그림 4에 나타낸 바와 같이 브랜드 비율에 따른 결정 (020)의 결정 크기의 변화 경향과 임펄스 절연파괴 강도의 변화 경향이 상관성이 있는 것으로 보인다. 브랜드에 의해 고차구조의 변화가 일어나 임펄스 절연파괴에 영향을 미치는 것으로 생각되어진다.

그림 6에 직류 절연파괴 강도의 결과를 나타내었다. 그림에 알 수 있듯이 30(°C)의 온도에서는 브랜드 비율이 증가함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 볼 수 있으나, 브랜드에 따른 큰 변화는 없는 것으로 보인다. 60(°C)에서는 브랜드 LDPE가 LDPE-A와 LDPE-B에 비해 약간 낮은 절연파괴 강도를 나타내는 것을 볼 수 있다.

90(°C)에 있어서도 브랜드에 따른 절연파괴 강도의 변화는 거의 나타나지 않는 것으로 보인다. 직류 절연파괴 결과에는 브랜드에 따른 변화가 거의 없는 것으로 생각된다.

한편, 임펄스 절연파괴 결과와 비교하면 직류 절연파괴 강도가 임펄스 절연파괴 강도보다 모든 온도에 있어서 낮은 것을 볼 수 있다. 직류 절연파괴의 전압상승률이 임펄스 절연파괴의 전압 상승률보다 낮으므로 인해 열적 파괴 과정이 지배적으로 나타나기 때문으로 생각되어진다.

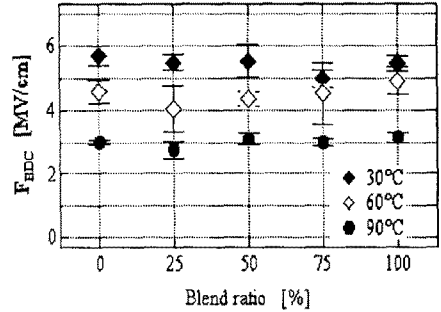


그림 6. 브랜드에 따른 직류 절연파괴 강도

각 시료의 전도 전류를 측정하여 동일 인가전계에서의 전류밀도를 조사한 결과를 그림 7, 8, 9에 나타내었다.

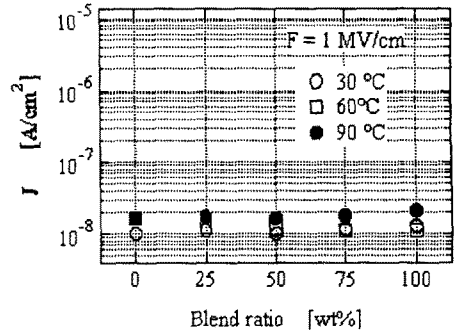


그림 7. 인가전계 1 (MV/cm)에서 브랜드 비율에 따른 전류밀도의 변화

그림 7에 나타낸 바와 같이 인가 전계 1 (MV/cm)인 경우, 브랜드 비율에 따른 전류밀도의 변화는 거의 보이지 않으며, 온도에 따른 전류밀도의 변화 역시 90(°C)의 경우 30(°C)와 60(°C)의 경우에 비해 약간 높으나 전류밀도의 차는 거의 보이지 않는다.

저전계 영역인 1 [MV/cm]에서는 브랜드에 따른 전류밀도의 변화를 볼 수 없으며, 온도에 따른 전류밀도의 차이 역시 거의 볼 수 없다.

인가 전계 3 [MV/cm]인 경우, 그림 8에서와 같이 30(°C)에서는 인가 전계 1 [MV/cm]에 비해 전류밀도는 높은 값을 나타내지만 브랜드 비율에 따른 전류밀도의 변화는 인가 전계 1 [MV/cm]에서와 유사한 경향을 나타내며 브랜드 비율에 따른 변화는 거의 나타나지 않는다. 60(°C)에서는 브랜드 비율의 상승에 따라 브랜드 비율 25, 50(wt%)까지는 전류밀도가 감소되는 경향을 나타내며, 브랜드 비율 50(wt%) 이상에서는 거의 변화가 없는 것으로 보인다. 온가 90(°C)로 상승되면 브랜드 비율 75(wt%)까지 전류밀도가 감소되는 경향을 볼 수 있다.

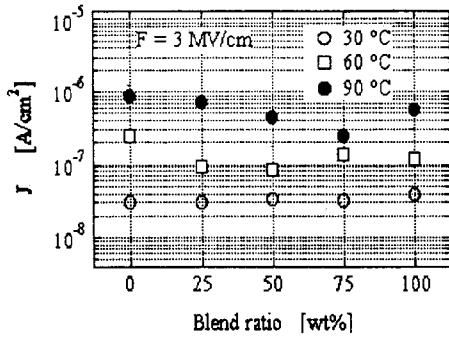


그림 8. 인가전계 3 (MV/cm)에서 브렌드 비율에 따른 전류밀도의 변화

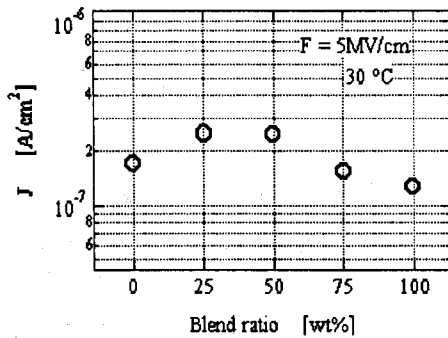


그림 9. 인가전계 5 (MV/cm)에서 브렌드 비율에 따른 전류밀도의 변화

인가 전계가 5(MV/cm)까지 상승되면 그림 9에 나타낸 바와 같이 브렌드 비율 50(wt%)인 LDPE의 전류밀도가 다소 높게 나타나는 것을 볼 수 있으나, 고전계에서의 전류밀도의 큰 차이는 없는 것으로 보여진다.

브렌드에 따른 전류밀도의 결과로부터 실온영역으로 생각되는 30(°C)에서는 브렌드에 따른 고전계 전류밀도의 변화는 거의 볼 수 없으나, 온도가 상승함에 따라 60(°C)와 90(°C)에서는 브렌드의 영향에 따라 고전계 전도전류가 억제되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

2 종류의 밀도가 다른 LDPE를 브렌드 함으로써 전기적 특성에 미치는 브렌드 효과를 조사한 결과:

밀도가 높은 LDPE의 함유율이 높아질수록 LDPE의 밀도와 결정 용점이 상승하는 것을 알았다.

브렌드에 따른 고차구조의 변화를 조사하기 위한 XRD 결과로부터 결정 (020)의 결정의 크기가 브렌드 비율 50(wt%)에서 가장 크게 나타났으며, 브렌드 비율 50(wt%)인 LDPE가 30(°C)에서는 최소의 임펄스 절연파괴 강도를, 90(°C)에서는 반대로 최대값을 나타내었다. 브렌드에 따른 고차구조의 변화가 임펄스 절연파괴에 영향을 미치는 것으로 생각되어진다.

직류 절연파괴 결과에서는 브렌드에 따른 영향이 거의 보이지 않았으며, 임펄스 절연파괴 강도보다 낮은 것으로 보아 열적 파괴 과정이 기여하는 것으로 생각된다. 전도전류의 결과로부터 고온 영역에서는 브렌드에 따라 고전계 전류가 억제되는 것으로 보여진다.

이상의 결과로부터 2 종류의 밀도가 다른 LDPE를 브렌드 함으로써 고온 영역에서 절연파괴 강도의 상승과

고전계 전류의 억제에 효과가 있는 것으로 생각된다.

(참 고 문 헌)

- [1] T. Mori, M. Hikita, T. Mizutani, et al., "Electrical Breakdown of Ethylene-Acrylic Acid Copolymer and Blend Polymer Films", Conf. Record of the 1944 IEEE ISEIM, pp. 217~220 (1994)
- [2] D. R. Paul and S. Newman, Eds., "Polymer Blends I, II", Academic Press, New York (1978)
- [3] J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, New York (1976)
- [4] S.Y. Lee, S.C. Kim, "Effect of compatibilizer on the crystallization, rheological, and tensile properties of LDPE/EVOH blends" J. Appl. Polym. Sci., 68, pp. 1245~1256 (1998)
- [5] K. C. Cho et al., "Rheological and Mechanical Properties in Polyethylene Blends", Polym. Engin. and Sci., 38, 12, pp. 1969~1975 (1998)
- [6] Takayuki Yamakita, Tomio Ariyasu, "Relation between the superstructure and the tree initiation in blended polyethylene" T.IEE Japan, 111-A, 8, pp. 741~746 (1991) [In Japanese]
- [7] I. L. Hosier, A. S. Vaughan, S. G. Swinger, "Structure-property relationships in polyethylene blend : the effect of morphology on electrical breakdown strength" J. Materi. Sci., 32, pp. 4253~4531 (1997)
- [8] C.W. Bunn, "Chemical crystallography : An introduction to optical and X-ray methods", Oxford University Press (1961)
- [9] S. Krimm, A.V. Tobolsky, "Quantitative X-ray studies of order in amorphous and crystalline polymers. Quantitative X-ray determination of crystallinity in polyethylene", J. polym. Sci., 7, pp. 57~75 (1951)