

LLDPE와 EVA를 혼합한 박막의 전기적 특성

이종필, 신현택, 조경순*, 이충호**, 이윤주***, 홍진웅
 광운대학교 전기공학과, 서울대학교 전기과*, 충주대학교 전기공학과**, 홍성기능대학***

The Electrical Properties of Thin Film Mixed With LLDPE and EVA

Jong-Pil Lee, Hyun-Taek Shin, Kyung-Soon Cho*, Chung-Ho Lee**,
 Yoon-Joo Lee***, Jin-Woong Hong

Dept. of Electrical Eng., Kwangwoon Univ.

*Dept. of Electrical Eng., Seoil College

**Dept. of Electrical Eng., Chungju Univ.

***Dept. of Electrical Eng., Hongsung Technology College

Abstract - In this paper, We are studied the electrical properties of thin film mixed with LLDPE and EVA, and the specimen is selected as Low Linear Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate produced by mixture ratio of 50:50, 60:40, 70:30 and 80:20, (thickness 100(μ m), 70(μ m), 50(μ m), 30(μ m)). As the electrical properties, one is electrical conduction characteristics of the due to mixture ratio of linear low density polyethylene (LLDPE) and ethylene vinyl acetate(EVA), the other is AC breakdown of specimens due to variation of the thickness. From the result of XRD, it is confirmed that specimen of 80 : 20 and virgin LLDPE have high peaks at $2\theta = 21.4^\circ$ and the peak by the contribution of amorphous at $2\theta = 19.5^\circ$ is constant with no relation to mixture ratio, but virgin EVA is somewhat lower.

1. 서 론

최근 고전압 송전선에 따른 송전 전압의 상승, 초고압 기기의 출현으로 전기절연에 있어서 고전계 절연의 양상으로 되고 있다. 특히, 전압인가 상태와 더불어 온도, 습도, 분위기, 기계적 응력등의 인자가 복합적으로 작용함으로써 절연 재료는 본질적으로 성능이 저하되어가고 있다.⁽¹⁻²⁾ 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, 이하 LLDPE)은 열적특성이나 내환경성 등이 우수한 물질로써 cable sheath 등의 재료로써 일부 사용되고 있다.⁽³⁻⁴⁾

특히 케이블의 반도체층으로 사용될 경우에, EVA 순수시료는 이온 투과 억제 능력이 떨어져 부적합함으로써 다른 고분자와 혼합하면 이온의 확산계수가 낮아지기 때문에 반도체층으로 사용될 수 있다.

EVA는 VA의 함량이 0.5에서 90(wt%)까지의 여러 종류가 있으며, VA함량이 증가할수록 결정화도가 낮아지고, 유연해지므로 연신률이 좋아지고, 전선 절연재료나 코팅재료, 핫 멜트접착제 등 많은 분야에 활용되고 있다.⁽⁵⁻⁶⁾

본 논문은 LLDPE와 EVA를 혼합한 박막의 물성분석 및 전기적 특성을 연구하였다.

2. 본 론

2.1 시료제작

본 실험에 사용된 고분자 혼합물은 H사의 제품인 LLDPE와 S사 제품의 EVA를 전자저울을 사용하여 각각 50:50, 60:40, 70:30 및 80:20의 혼합비로 서로 충분히 섞어 시트를 제작하였으며, 제작된 시료 100(μ m), 70(μ m), 50(μ m), 30(μ m)에 금 증착 하였다.

2.2 전기전도 특성

전기전도 실험을 위해서 미소 전류계인 Highmeg - ohm meter(ANDO Co. Model VMG-1000)을 이용하였으며, 온도조절 장치를 내장한 오븐(ANDO TO-9B)를 이용하였다. 전극은 상부전극으로 주전극 37(mm ϕ)과 가드링 전극(내경 55(mm ϕ), 외경 70(mm ϕ))과 하부전극 87(mm ϕ)으로 구성되어 있으며 실험 장치를 그림 1에 나타내었다.

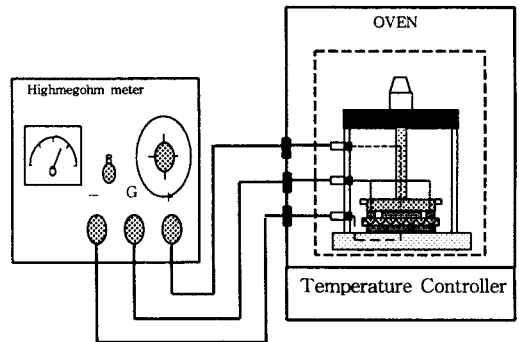


그림 1. 체적고유저항 측정을 위한 실험 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of experimental device for volume resistivity

그림 2는 온도 25($^\circ$ C)일 때 각각의 시료에 대한 전류 밀도의 전계의존성을 나타내었다.

그림에서 알수 있듯이 EVA-원시료와 LLDPE-원시료

는 전계 변화에 따라 전류밀도가 선형적으로 변화되는 것을 확인할 수 있으며, LLDPE : EVA의 혼합비가 50:50과 70:30인 시료의 경우에는 전계 변화에 따라 서서히 증가하는 것을 볼 수 있다. 저온·저전계에서는 시료내의 캐리어의 여기나 전극으로부터의 외부 캐리어 주입효과가 나타나기 어렵기 때문에 전계의 변화가 전류밀도 변화에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 사료된다.

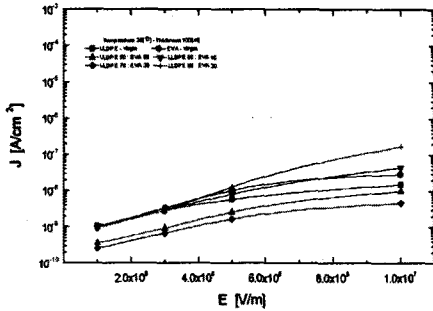


그림 2. 온도 25(°C)에서 전류밀도의 전계의존성
Fig. 2. Electric field dependence of current density at 25(°C)

온도가 50(°C)일때의 전류밀도의 전계의존성을 그림 3에 나타내었다.

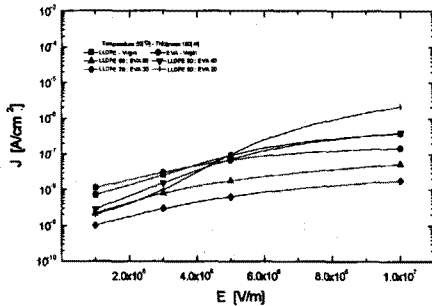


그림 3. 온도 50(°C)에서 전류밀도의 전계의존성
Fig. 3. Electric field dependence of current density at 50(°C)

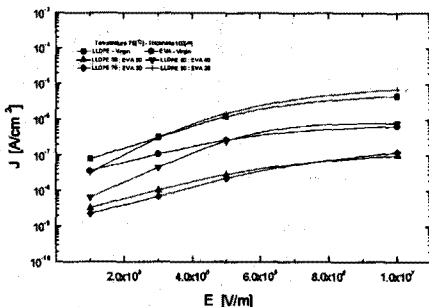


그림 4. 온도 75(°C)에서 전류밀도의 전계의존성
Fig. 4. Electric field dependence of current density at 75(°C)

그림 3에서는 온도 25(°C)일때와 달리 전계 상승에 따른 전류밀도 변화가 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이것은 온도가 상승함에 따라 외부에서 공급되는 열에너지가 전류밀도의 변화에 영향을 주고 있음을 확인할 수 있다.

그림 4, 5는 75(°C), 100(°C)일 때의 각 시료들의 전류밀도의 전계의존성을 도시한 그림이다.

그림 4에서는 50(°C)때와 비교해볼 때 안정적인 경향이 나타나며, 전계가 높아질수록 전류밀도값이 상승하는 것을 볼 수 있다.

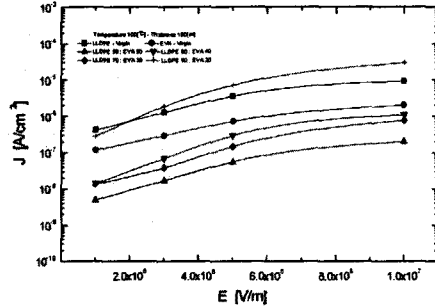


그림 5. 온도 100(°C)에서 전류밀도의 전계의존성
Fig. 5. Electric field dependence of current density at 100(°C)

이러한 경향은 외부에서 공급되는 열에너지가 시료의 결정 융점에 근접함에 따라 결정이 용융되기 시작하면서 결합들에 포획되어 있던 캐리어들이 자유롭게 되어 전류밀도 증가에 기여하는 것으로 생각된다.

3. 물성분석 및 절연과피특성

3.1 물성분석

LLDPE와 EVA의 결정과 비정질의 변화를 조사하기 위해 각각의 혼합한 시료들에 대해 X선 회절 분석을 하였으며, 그 결과를 그림 6에 나타내었다.

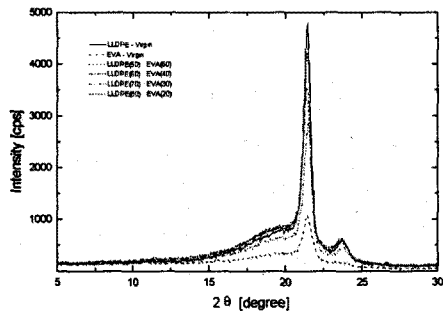


그림 6. 시료의 X선 회절
Fig. 6. XRD of specimen

시료에 대해 XRD로부터 확인할 수 있는 특징은 $2\theta = 21.4(^{\circ})$ 에서 결정(110)과 $2\theta = 23.6(^{\circ})$ 에서 결정(200)의 결정기여와 $2\theta = 19.5(^{\circ})$ 에서 비정질의 기여에 따른 피크가 중첩되어 나타나는 것으로 볼 수 있다. 그리고 혼합비를 LLDPE(80) : EVA(20)과 LLDPE-원시료가 $2\theta = 21.4(^{\circ})$ 에서의 피크가 큼을

확인 할 수 있으며, 비정질의 기여에 의해 나타나는 $2\theta = 19.5(^{\circ})$ 에서의 피크는 혼합비에 관계없이 일정하게 나타나지만, EVA-원시료가 약간 낮음을 확인하였다.

3.2 절연파괴 특성

절연파괴를 실험하기 위한 실험 장치는 실험실에서 자체 제작한 것으로 한번에 시료를 4개까지 연속 측정이 가능한 전극을 사용했으며, 전극 구성의 개략도를 그림 7에 나타내었다.

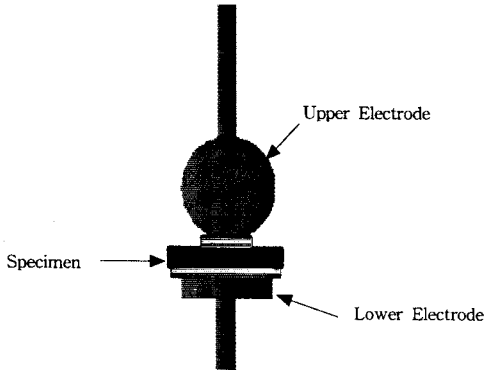


그림 7. 전극 구성
Fig. 7. Configuration of electrode

두께에 따른 LLDPE와 EVA의 혼합한 시료들을 온도 30[$^{\circ}$ C], 50[$^{\circ}$ C], 80[$^{\circ}$ C], 100[$^{\circ}$ C]에서 각각의 절연파괴 강도를 다음과 같이 나타냈다. 절연파괴를 측정하기 위한 실험장치의 개략도를 그림 8에 나타내었다.

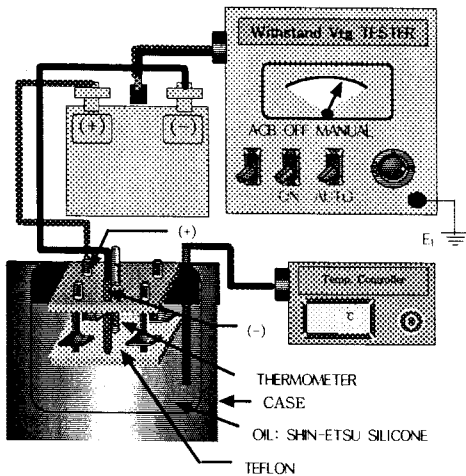


그림 8. 절연파괴 실험 장치
Fig. 8. Experimental device for AC breakdown

그림 9는 온도 30[$^{\circ}$ C]에서 각각의 시료들의 두께에 따른 절연파괴 강도를 도시한 그림으로 두께가 증가할수록 파괴강도는 선형적으로 감소하는 것을 확인하였다. 그림 10은 온도 50[$^{\circ}$ C]에서 두께변화에 따른 온도

의존성을 나타낸 그림으로서 일반적으로 파괴 전압은 시료의 두께가 증가하면 커지는 경향이 있으나, 유전체의 종류와 전극의 구성 및 측정 방법에 따라 변한다.⁽⁷⁾

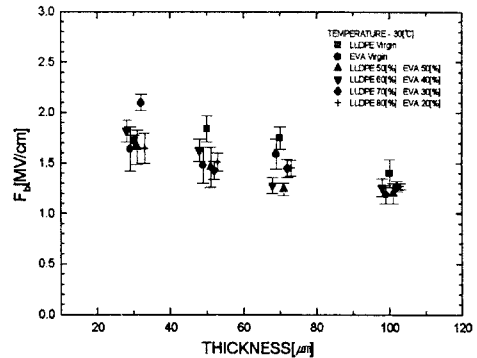


그림 9. 30[$^{\circ}$ C]에서 두께에 따른 절연파괴강도
Fig. 9. Breakdown strength due to thickness at 30[$^{\circ}$ C]

그러나 거의 평등 전계에서는 파괴 전압 $V_b = Ad^n$ (d : 시료의 두께, A, n : 정수)로 나타낸다. 일반적으로 n 은 0.3~1.0 사이의 크기를 갖는 것으로 보고하고 있다.⁽⁸⁾ 그리고 절연파괴 실험에서 전극구성은 구-평판 구성으로 두께가 50[μ m]이하 영역은 이보다 두꺼운 영역보다 절연파괴 강도가 거의 선형적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 절연파괴에서 파괴가 순전자적 파괴의 경우 전자의 충돌 전리 작용에 의한 것이며, 두께가 결정내 전자의 평균 자유행로에 가까우면 절연파괴강도 (F_b), 즉 두께로 환산한 파괴강도는 두께의 증가와 더불어 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 앞서 말한 두께 d 의 증가에 따라 결합이 존재할 확률이 높아지므로서 절연파괴 강도 F_b 가 감소한다는 이론과도 매우 일치한다.

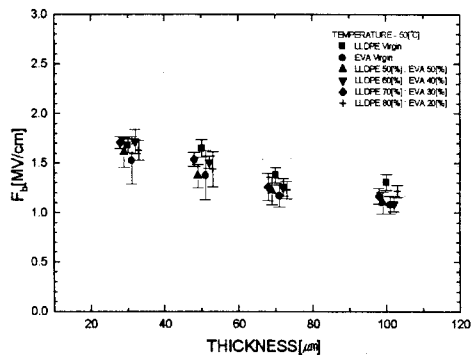


그림 10. 50[$^{\circ}$ C]에서 두께에 따른 절연파괴강도
Fig. 10. Breakdown strength due to thickness at 50[$^{\circ}$ C]

그림 11과 12는 온도가 80[$^{\circ}$ C], 100[$^{\circ}$ C]에서 각각의 절연파괴 강도를 도시한 그림이다. 온도가 80[$^{\circ}$ C]에서는 두께가 50[μ m]이하의 전계강도가

거의 일정한 감소를 하며, 100[μm]에서는 전계강도가 둔화된 것을 확인하였다. 또한, EVA-원시료는 결정융점이 낮기 때문에 그 결정융점 부근에서 두께가 증가하면서 정상적인 온도변화에 따른 전계강도를 나타내고 있다.

그림 12에서 나타낸것과 같이 온도가 80[$^{\circ}\text{C}$]일때와는 달리 100[$^{\circ}\text{C}$]에서는 온도가 상승하여도 거의 전계강도가 선형적으로 감소하는 것을 나타내며, EVA-원시료는 결정융점이 낮아 두께 변화에 따라 전계강도가 약간씩 상승함을 볼 수 가있다.

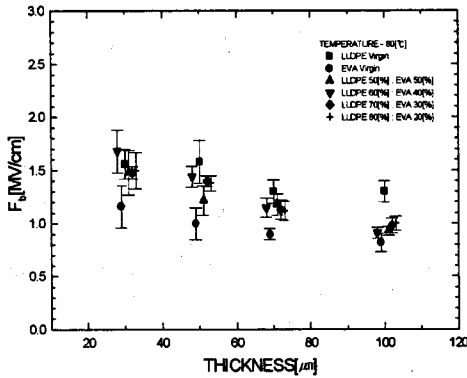


그림 11. 80[$^{\circ}\text{C}$]에서 두께에 따른 절연파괴강도
Fig. 11. Breakdown strength due to thickness at 80[$^{\circ}\text{C}$]

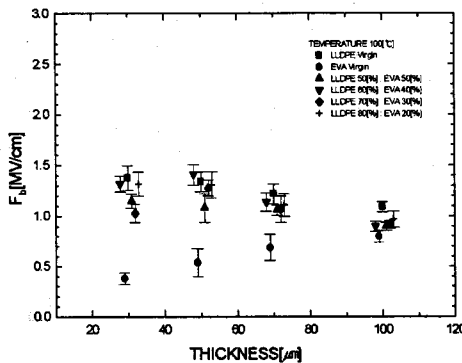


그림 12. 100[$^{\circ}\text{C}$]에서 두께에 따른 절연파괴강도
Fig. 12. Breakdown strength due to thickness at 100[$^{\circ}\text{C}$]

4. 결 론

두께가 100[μm], 70[μm], 50[μm], 30[μm]로 LLDPE와 EVA를 50:50, 60:40, 70:30, 80:20으로 혼합한 시료에 대한 전기전도 실험과 절연파괴 실험, 그리고 XRD를 분석한 결과를 다음과 같이 나타내었다.

시료에 대해 XRD로부터 확인할 수 있는 특징은 $2\theta = 21.4[^{\circ}]$ 에서 결정(110)과 $2\theta = 23.6[^{\circ}]$ 에서 결정(200)의 결정기여와 $2\theta = 19.5[^{\circ}]$ 에서 비정질의 기여에 따른 피크가 중첩되어 나타나는 것으로 볼 수 있다. 혼합비를 LLDPE(80) : EVA(20)과 LLDPE-원시료가 $2\theta = 21.4[^{\circ}]$ 에서의 피크가 큼을 확인 할

수 있으며, 비정질의 기여에 의해 나타나는 $2\theta = 19.5[^{\circ}]$ 에서의 피크는 혼합비에 관계없이 일정하게 나타나지만, EVA-원시료가 약간 낮음을 확인하였다.

절연파괴 실험에서는 두께가 50[μm]이하 영역은 이보다 두꺼운 영역보다 절연파괴 강도가 거의 선형적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.

절연파괴에서 파괴가 순전자적 파괴의 경우 전자의 충돌 전리 작용에 의한 것이며, 두께가 전자의 평균 자유 행로에 가까우면 절연파괴강도는 두께의 증가와 더불어 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

전기전도 특성에서 온도가 증가할수록 전류밀도가 증가하며, 같은 온도에서 전계가 증가할수록 전류밀도가 증가하는 것을 확인하였다.

(참 고 문 헌)

- [1] S. Nagasaki, H. Matsubarb, S. Yamanouchi, M. Yamada, T. Matsuike and S. Fukunaga, "Development of Water-Tree-Retardant XLPE Cables", IEEE Trans. Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-103, pp. 536-544, 1984.
- [2] D. Y. Yi, D. H. Park and M. K. Han, "Electrical Characteristics of Linear Low Density Polyethylene Degraded by the Voltage-Thermal Stress", Trans. KIEE. Vol. 44, No. 10, pp. 1301-1306, 1995.
- [3] Y. G. Cheun, J. K. Kim, D. S. Ham and J. S. Kim, "Thermal and Mechanical Behavior of EVA Depending on Vinyl Acetate Content", Polymer(Korea) Vol. 15, No. 4, pp. 402-410, 1991.
- [4] J. R. Nielson, R. F. Holland : J. Mol. Spectr., 4, 488, 1960.
- [5] R. Nath and M. M. perlman, "Effect of Crystallinity on Charge Storage in Polypropylene and Polyethylene", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 24, No. 3, pp. 409-412, 1989.
- [6] 宮本 晃男, 紫山 恭一, "高分子の電気傳導度の溫度特性", 高分子化學, Vol. 29, No. 327, pp. 463-457, 1972.
- [7] J. Mort and G. Pfister, "Electronic Properties of Polymer", John Wiley and Son, New York, pp. 59-96, 1982.
- [8] I. Ray and D. Khastgir, "Correlation between Morphology with Dynamic Mechanical, Thermal, Physicomechanical Properties and Electrical Conductivity for EVA-LDPE Blend", Polymer, Vol. 34, No. 10, pp. 2030-2037, 1993.