

직류 전계하 LLDPE/EVA혼합필름의 절연 파괴 특성 Breakdown Characteristics of LLDPE/EVA mixture film under DC field

고시현, 김형주, 이종필, 신현택, 이충호*, 홍진웅
Sihyeon Go, Hyeongju Kim, Jongpil Lee, Hyeontaek Shin, Chungho Lee*, Jinwoong Hong

Abstract

Polyethylene, has long history and is widely used, was researched due to good electrical properties by many authors. But PE under stress has the critical defects of space charge accumulation and tree growth, so various methods such as catalyst, additives and blend to improve these problems have been executed, of which we selected blending method. As in our previous papers we investigated electrical conduction, dielectric and AC dielectric breakdown characteristics, we did DC dielectric breakdown characteristics in this paper. We selected pure LLDPE, pure EVA and LLDPE films mixed with EVA as specimens, which were mixed with the weight percentages of 50, 60, 70 and 80[wt%] to be thin film.

DC applying voltage speed was 500[V/sec]. The relation between dielectric breakdown characteristics and the variations of super structure due to mixing was investigated, and especially trap level at amorphous region, threshold energy increment of conductive electron at free volume were considered.

Key Words(중요용어) : Dc breakdown strength, Trap level, LLDPE, EVA, Threshold energy increment

1. 장

우수한 가공성과 전기적 특성을 갖는 폴리에틸렌(PE)은 매우 광범위한 분야에 사용되며 주로 전기분야에서 전력 케이블 절연재료로 사용된다.^{[1],[2]} 하지만, 최근에 산업발전에 따른 자외선, 방사선, 기후 등 다양한 환경에 노출되어 절연 성능이 약화되므로 이를 개선하기 위한 많은 방법들이 연구되고 있다. PE의 개질은 적절한 처리를 함으로써 가공성 등을 감소시키지 않는 범위에서 절연파괴강도를 증대시키는데 목적이 있으며, 최근에는 촉매와 컴파운드 혼합물 첨가 또는 다른 고분자들과 혼합하는 방법 등이 사용되고 있다^[3]. 이러한 개질방법은 주로 여기된 캐리어의 격자 충돌에 의한 운동에너지를 흡수하거나

전자 트랩으로 작용하는 것을 이용한다. 70년대 후반 여러 연구자들은 PE가 공간전하 축적과 트리성장의 단점을 가지고 있음을 확인하였고,^{[4],[5]} 이를 개선하기 위해 PE의 전이효과를 해석하는데 주로 사용되는 모델인 EVA를 혼합하여 전기 절연성이 향상되었는데, 그 원인에 대해서는 아직 불분명한 점이 많다.

고분자 절연재료의 절연성을 평가하는데 있어서 고전계 하에서 고분자의 복잡한 구조, 시험 조건 등에 크게 영향을 받으므로 불명확한 점들이 많은데, 특히 케이블 절연재료로 사용시 케이블이 과부하에서 동작온도는 약 90℃로 보고되므로^[6] 열적 특성과 전기적 특성을 연구하는 것과 이에 따른 절연파괴 특성과 전기 전도 기구를 고찰하는 것은 매우 중요한 과제이다.

따라서, 본 논문에서는 중량 혼합비에 따라 블렌드한 LLDPE/EVA의 물성분석을 하였고, 직류 절연 파괴 강도 시험을 통해 미시구조 변화에 따른 직류 절연파괴강도 측정을 통해 절연성을 평가하였다.

광운대학교 전기공학과(서울노원구 월계동 447-1)

Fax : 02-915-4630

E-mail : ealab@daisy.gwu.ac.kr

* 충주대학교 전기공학과

Fax : 0441)841-5140

E-mail : chlee@gukwon.chungju.ac.kr

2. 장 시료 및 실험방법

2.1 시료 및 전극제작

본 연구에 사용된 시료는 선형저밀도 폴리에틸렌에 에틸렌 비닐 아세테이트를 두께 30, 50, 70[μm]로 중량비에 따라 50, 60, 70, 80[wt%]로 혼합하고, 순수 LLDPE와 순수 EVA를 함께 제작하였다. 절연 파괴용 전극은 순금(99.9%)을 상부 6 mm ϕ , 하부전극 20 mm ϕ 로 진공증착시키고 특히 상부전극은 전계집중효과를 제거하기 위하여 확산전극법으로 증착하였다.

2.2. 실험방법

시료의 혼합에 따른 LLDPE의 고차구조 변화를 관찰하기 위한 물성분석으로 FTIR, DSC, XRD 분석을 하였다.

그림 1은 직류 절연파괴 실험용 실험장치의 개략도를 나타낸다. 직류 절연파괴 실험은 인가 전압 범위 0~50 kV에서 500[V/sec]의 속도로 직류전압을 인가하였고, 측정 온도범위는 25[$^{\circ}\text{C}$]~100[$^{\circ}\text{C}$]까지 변화시키면서 연변방전과 일정한 온도 분포를 유지하기 위해 실리콘유 내에서 실험하였다. 실험값은 동일한 조건에서 16회 이상 측정하고 평균값과 표준편차를 얻었다.

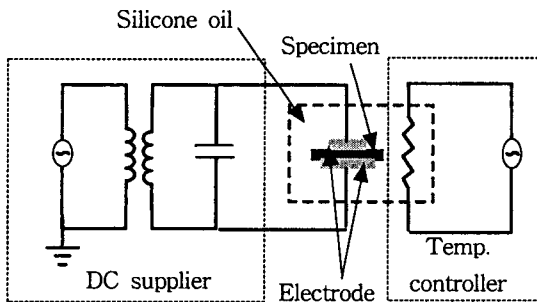


그림 1. 절연파괴 실험장치

3. 장 실험 결과 및 검토

3.1. 물성분석

LLDPE와 EVA 혼합에 따른 시료의 물성변화를 관찰하기 위하여 FTIR, DSC, XRD 분석을 통해 고찰하였다.

그림 2, 3, 4는 각각 FTIR, XRD, DSC 분석의 결과를 나타낸다.

FTIR 결과로부터 EVA의 경우는 알킬기(CH_2)에 의해 파수 2850~2925[cm^{-1}]에서, 카보닐기($\text{C}=\text{O}$)에

의해 파수 1740[cm^{-1}]에서 피크가 나타나며 혼합량에 따라 다른 것을 확인할 수 있으며, EVA 혼합에 따라 혼합된 시료의 극성기가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

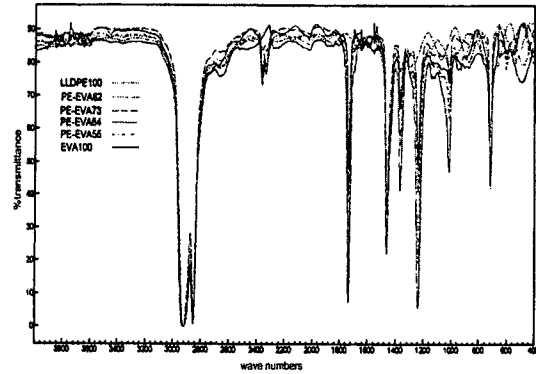


그림 2. FT-IR

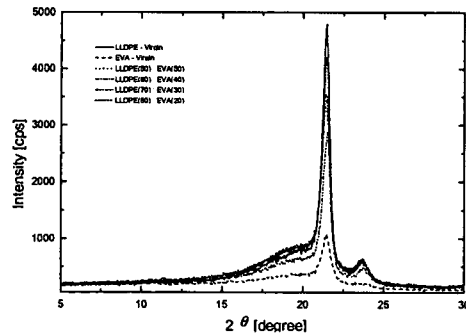


그림 3. XRD

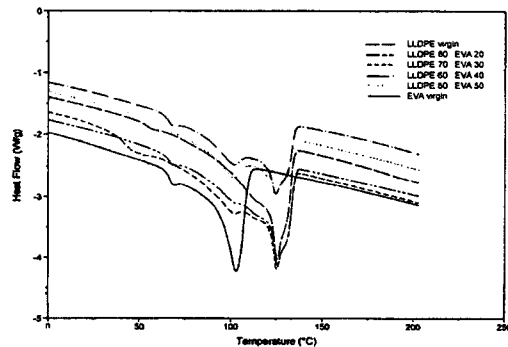


그림 4. DSC

그림 4의 XRD 결과로부터 Natta 식을 이용하여 본 연구에 필요한 결정화도를 구하였다. 식 (3.1)은 Natta법을 나타내었다.

$$C[\%]=k \cdot I_c/(I_A + I_c) \quad (3.1)$$

이 식을 이용해 컴퓨터로 면적을 계산하였다. 표 1은 이를 통해 구한 결정화도이며, 순수한 EVA가 가장 낮고 혼합한 시료는 순수 LLDPE보다 약간 낮은 결정화도를 갖음을 확인 할 수 있다.

표 1. 결정화도

| Specimens | C [%] |
|--------------|-------|
| virgin LLDPE | 52.62 |
| 80 : 20 | 50.71 |
| 70 : 30 | 51.56 |
| 60 : 40 | 50.41 |
| 50 : 50 | 51.76 |
| virgin EVA | 45.68 |

결정성 고분자의 절연파괴 강도는 결정영역의 구조와 결정화도에 영향을 받는다. 연구자들의 보고에 의하면 HDPE의 경우에 DC 인가 하에서 약 80[°C] 이하의 온도에서는 결정화도 증가에 따라 절연파괴 강도는 낮아지고, 그 이상의 온도 영역에서는 반대의 현상이 나타나는데, 저온영역에서는 결정화도 감소의 결과로써 결정계면의 증가에 의해 전자의 shallow 트랩의 증가로 절연파괴 강도가 높아진다. 따라서, 혼합시료의 경우 순수 LLDPE보다 결정화도의 감소로 인하여 저온 영역에서의 절연파괴강도의 증가를 기대할 수 있다.

그림 5의 DSC 분석을 통해 각 시료의 용점을 구하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2. 시료의 용점

| Specimen | T _m [°C] |
|--------------|----------------------|
| virgin LLDPE | 57.2/112.46/125.76 |
| 80 : 20 | 68.42/102.3/125.9 |
| 70 : 30 | 47.08/100.84/125.25 |
| 60 : 40 | 67.88/102.05/124.82 |
| 50 : 50 | 60.63/101.56/124.267 |
| virgin EVA | 67.78/103.33 |

3.2. 직류 절연 파괴 특성

일반적으로 폴리에틸렌의 경우 80[°C]에서 가장 심한 물성의 변화가 나타난다고 보고하고 있으며, 주로 결정용융 온도 보다 높은 온도를 고온영역이라 하며, 약 80[°C]이상으로 보고, 그 이하를 저온 영역이라 한다.

본 논문에서 75[°C]를 기준으로 온도영역을 나눈다. 그림 5, 6 및 7은 시료의 직류 절연파괴 강도의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 결과로부터 저온 영역에서는 거의 일정한 절연파괴 강도를 나타내는 것으로 보아, 전자적 파괴 기구로 생각된다. 또한, 고온

영역에서 절연파괴 강도의 급격한 감소를 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이는 앞 절에서 DSC 결과로부터 75[°C]를 전후하여 결정립의 용융이 일어나는 것으로부터 이해할 수 있다.

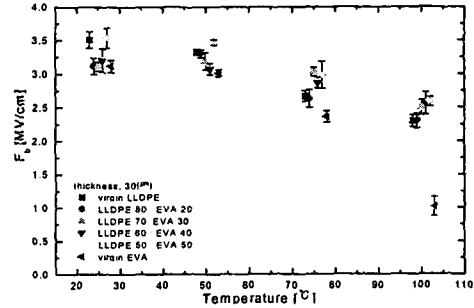


그림 5. DC 절연파괴 강도의 온도 의존성(30[μm])

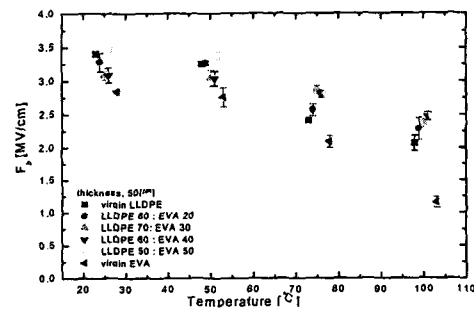


그림 6. DC 절연파괴 강도의 온도 의존성(50[μm])

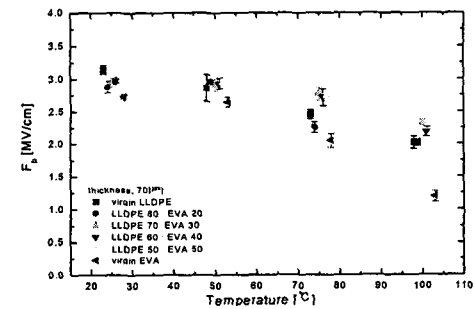


그림 7. DC 절연파괴 강도의 온도 의존성(70[μm])

순수한 시료의 경우 EVA의 경우 LLDPE보다 절연파괴 강도가 매우 낮는데, 이는 EVA는 결정화도가 작고 극성기를 함유하기 때문이라 사료된다. 또한, EVA의 용점 근처인 100[°C]에서 EVA는 순수 LLDPE 및 혼합 시료의 절연파괴 강도의 50[%]정도

에 미치고 있다. 혼합비에 따라서는 50 : 50의 경우 온도 증가에 따라 가장 우수한 절연파괴 특성을 나타냄을 확인 할 수 있다.

H. Fröhlich는 $F_b = A \cdot \exp(\Delta V/kT)$ 의 이론식을 제시하였는데, 지금까지 보고된 직류절연파괴에서 여러 연구자들 중 일반적으로 HDPE는 실온영역에서 0.06[eV], 고온영역에서 약 0.174[eV]정도의 얇은 전자 트랩준위를 형성하고있다고 보고된다. 직류절연파괴 강도의 저온영역의 결과를 살펴보면 비정질 영역내 시료내부의 트랩준위의 차이는 큰차이를 나타내지 않고 있음을 확인할 수 있다. 표 3은 결과로부터 구한 비정질 영역의 트랩준위를 구한 결과이다.

표 3. 비정질 트랩준위

| specimen | trap level[eV] |
|--------------|----------------|
| virgin LLDPE | 0.051 |
| 80 : 20 | 0.04 |
| 70 : 30 | 0.045 |
| 60 : 40 | 0.044 |
| 50 : 50 | 0.039 |
| virgin EVA | 0.051 |

절연파괴 강도의 두께 의존성을 고찰해보면, 일반적으로 절연파괴 전압은 두께 증가에 따라 증가하지만, 두께로 환산한 파괴 강도는 두께 증가에 따라 감소하게 된다. 여러 연구자들에 의해 제안된 $V = Ad^n$ 에 따라 일반적으로 고분자의 경우 0.3~1.0의 두께 지수 n을 가진다. 표 4의 결과로부터 25[°C]의 경우 순수 LLDPE와 50 : 50인 시료의 절연파괴 강도가 가장 높음을 확인할 수 있고, EVA의 경우 가장 낮음을 확인할 수 있다.

표 4. 두께의존 지수

| specimen | n |
|--------------|-------|
| virgin LLDPE | 0.850 |
| 80 : 20 | 0.829 |
| 70 : 30 | 0.910 |
| 60 : 40 | 0.893 |
| 50 : 50 | 0.841 |
| virgin EVA | 0.931 |

1980년에 Nelson과 Sabuni씨 등은 고분자 절연파괴 강도가 상전이 온도 부근의 경향을 따르는 온도에서 급격한 감소를 이루는 것에 대해 연구하여 결합에너지 밀도와 자유체적 관점에서 접근을 시도하였고 전자가 매우 급속히 가속되는 자유체적내의 에너지의 변화를 고찰하였다. 즉 자유체적내의 전도전자의 문지방 운동 에너지 증가분 $\Delta W_{th} = e I_2 F_b$ 를 구하여 절연파괴 기구를 고찰한 결과는 표 5와 같다.

순수 EVA의 경우 고온영역에서 확장된 자유체적

내 전도전자의 이동시 에너지가 가장 작으므로 쉽게 전자가 이동되어 파괴에 이를 수 있음을 확인하였고, 혼합시료의 경우 교류에서는 혼합비 80 : 20인 시료가, 직류에서는 혼합비 70 : 30 및 50 : 50인 시료의 에너지 증가분이 가장 큰 것을 확인할 수 있다.

표 5. 전도전자의 문턱에너지 증가량

| specimen | ΔW_{th} [eV] |
|--------------|----------------------|
| virgin LLDPE | 1.01 |
| 80 : 20 | 1.01 |
| 70 : 30 | 1.17 |
| 60 : 40 | 1.10 |
| 50 : 50 | 1.20 |
| virgin EVA | 0.60 |

4. 장 결론

LLDPE의 성질개선을 위해 EVA와 혼합한 시료의 고차구조변화와 직류 절연파괴 특성과의 관계를 구한 결과 물성분석에서 EVA의 혼합은 결정화도를 낮추고 결정용융 온도의 변화는 거의 없음을 확인하였고, 직류 절연파괴 강도 측정으로부터 LLDPE와 EVA의 혼합은 시료의 절연파괴 강도를 증대시키고 온도변화에 안정한 특성을 나타내고 특히, 혼합비 50 : 50인 경우 절연파괴 특성이 가장 우수함을 확인하였다.

참고문헌

- [1]. M. Fukuma, "Measurements of conduction current and electric field distribution up to electrical breakdown in LDPE film", 1999 CEIDP. pp.114-116, 1999.
- [2]. C. Banmongkol, "Effects of oxidation on electrical conduction and breakdown of LDPE films with different densities", J. Appl. Phys., vol 37, pp. 872-877, 1998.
- [3]. Y. Yamano, "Increase in breakdown strength of PE film by additivs of azocompunds", IEEE trans. on DEI, vol. 5, No. 2, April, 1998.
- [4]. E. J. McMahan, "A tree growth inhiniting insulation for power cables", IEEE trans. EI., vol. 15, pp. 304-318, 1992.
- [5]. G. J. wintle, "Charge motion and trapping in insulators surface and bulk effects", IEEE trans. on DEI., vol. 6, no. 1, Feb., 1999.
- [6]. N. P. Hong, "The Effect of electrical breakdown characteristics due to morphological changes in LDPE film", IEEE Annual Report-Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomenon, San Francisco, pp. 692-696, Oct., 1996.