

### LLDPE/EVA 블렌드의 고차구조 변화와 절연파괴 특성의 관계

고시현, 김형주, 신종열\*, 이충호\*\*, 홍진웅  
광운대학교 전기공학과, \*삼육의명대학 자동차과, \*\*충주대학교 전기공학과

#### The relation between dielectric strength and supure structure variation of LLDPE/EVA blend films

Si Hyeon Go, Hyeong Ju Kim, \*Jong Yeol Shin, \*\*Chung Ho Lee, Jin Woong Hong  
Kwangwoon Univ. \*Shamyook College, \*\*Chungju Univ.

**Abstract** - 폴리에틸렌은 우수한 특성으로 절연재료분야에 광범위하게 사용되지만, 공간전하축적과 트리진전의 단점을 가지고 있으므로 이를 개선하기 위해 첨가제, 촉매법, 혼합법 등 다양한 방법들이 시도되어왔다. 메탈 로센과 같은 촉매법과 첨가제법 등은 고분자의 전기적 특성은 개선되지만 가공성이 어려워지는 등의 개선점들이 많이 존재한다. 하지만, 혼합법은 고분자 종류의 다양성과 시료 제작의 용이성으로 인하여 성질 개선법으로 자주 연구되고 있다. 혼합으로 인하여 재료의 특성에 따라 원 고분자의 고차구조가 변화되며 이는 원시료의 절연성능에 큰 영향을 미친다. 본 연구실에서는 선형저밀도 폴리에틸렌과 에틸렌비닐아세테이트를 중량비에 따라 혼합한 필름의 전기적 특성 고찰을 위하여 이미 전기 전도 특성과 유전특성에 대해 연구하여 혼합비 70 : 30인 시료와 혼합비 50 : 50인 시료의 전기적 특성이 우수함을 확인한 바가 있다. 따라서, 본 논문에서는 절연재료의 수명을 결정짓는 전원인가법에 따른 절연파괴 특성에 대해 물성분석을 통한 고차구조의 변화와의 상관성을 조사하였다.

### 1. 서 론

고분자 절연재료는 우수한 전기적 기계적 특성으로 오랜 역사를 가지고 절연재료로 광범위하게 사용되고 있으며, 대부분의 케이블 절연재료로 사용되고 있는 폴리에틸렌에 대한 연구는 매우 일찍부터 수행되어왔다.<sup>[1]-[3]</sup> 폴리에틸렌은 무극성 반결정성 고분자로 절연저항이 높고 우수한 전기적 기계적 특성을 가지기 때문에 소용량의 배전용 전력 케이블, 일본에서는 500(kV)급 교류 송전선 등에 응용되어왔고,<sup>[4]</sup> 유전손실이 작아 대서양을 가로지르는 통신케이블 등 고주파용 통신 케이블의 절연재료로 광범위하게 이용되어지고 있다. 하지만, 산업사회의 발달로 인하여 전력수요는 매우 급증하고 있으며, 또한 자외선, 온도, 방사선 등의 다양한 환경적 변수로 인하여 절연재료는 더욱더 열화되고,<sup>[5]</sup> 특히 고분자 특유의 복잡한 구조와 제조공정 중에 혼입되는 불순물, 고응력하의 사용 등에 의한 열화 등에 의해 성능이 감소되므로 이를 개선하기 위한 많은 연구들이 수행되어왔다. 폴리에틸렌은 공간전하 축적과 트리 성장이라는 단점을 가지고 있음이 L. Simoni와 G. C. Montenari 등에 의해 실험적으로 증명되었으며<sup>[6], [7]</sup>, 이를 개선하기 위한 많은 시도들이 있어왔다.

따라서, 본 논문에서는 LLDPE와 극성 고분자인 EVA를 중량비에 혼합하여 물성분석과 직류와 교류 절연파괴 특성을 고찰하고, 혼합법에 대한 고차구조의 변화에 따른 폴리에틸렌의 단점 개선의 원인과 기구를 논하여 이미 학회에 연구 발표된 교류 절연파괴 특성과 함께 혼합의 최적의 조건을 제시한다.

### 2. 시료 및 실험 방법

#### 2.1 시료

본 실험에 사용된 고분자 혼합물은 H사 제품 LLDPE와 S사 제품 EVA를 10<sup>-4</sup>(g)까지 측정할 수 있는 전자저울을 사용하여 각각 LLDPE : EVA를 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30 및 80 : 20 (Wt%)인 중량비로 서로 충분히 섞이게 하여 두께 30, 50 및 70(μm)의 필름을 제작하였다. 또한, 절연파괴용 전극으로 시료 상하부에 순도 99.99[%]의 금(Au)을 이용하여 상부전극(6(mmφ))과 하부전극(20(mmφ))을 확산전극법으로 평판대 평판으로 제작하였다.

#### 2.2 실험방법

시료의 고차구조 변화를 관찰하기 위해 물성분석으로 FTIR, DSC, XRD분석을 하였다[참고문헌].

시료의 절연파괴 강도를 얻기 위해 교류 절연파괴 실험에서는 50(kV)까지를 가할 수 있는 교류 전원 공급기를 이용하여 3(kV/sec)로, 직류 절연파괴의 경우에는 100(kV)까지 가할 수 있는 AC/DC High voltage generator를 이용해 500(V/sec)로 시료에 인가하였다. 연면 방전과 온도의 균일성 등을 고려하여 파괴 측정 장치는 실리콘유 내에서 실험하였으며, 온도에 따른 절연파괴 특성을 연구하기 위하여 자동 온도 조절기를 사용해 25[°C], 50[°C], 75[°C], 100[°C]의 일정온도에서 일정시간 경과후 한 종류의 시료에 대하여 12회 이상 파괴실험을 하고 평균값과 분산값을 측정하였다.

### 3. 결과 및 토의

이전 논문에서 LLDPE/EVA 혼합으로 인한 FTIR, DSC, XRD분석 결과로부터 EVA의 혼합은 순수한 LLDPE에 극성기를 도입하고 극성기의 함유량은 혼합비에 따라 달라졌다. 그리고 결정 융점은 작은 결정립의 융점에는 다소 변화가 있었으나 주 결정 융용온도에는 큰 변화를 미치지 못함을 확인하였다. 또한, 결정화도의 변화에 있어서 순수 EVA가 가장 낮고 EVA 혼합이 순수 LLDPE의 결정화도를 낮추고 있음을 확인할 수가 있다.

일반적으로 폴리에틸렌의 경우 80[°C]에서 가장 심한 물성의 변화가 나타난다고 보고하고 있으며, 주로 결정 융용 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 3.1, 3.2 및 3.3은 두께 30, 50 및 70(μm)인 시료의 AC 및 DC 절연 파괴 강도의 온도 의존성을 나타낸 것이다.

결과로부터 저온영역에서는 큰 변화가 나타나지 않고 거의 일정한 것으로 보아 전자적 파괴 기구로 생각한다. 또한 위에서 언급한 바와 같이 75[°C]를 기준으로 절연파괴 강도가 교류와 직류 인가시 급격한 감소를 보임을 확인할 수 있다. 또한, LLDPE와 순수 EVA보다 혼합 시료의 직류 및 교류 절연파괴 강도가 증가함을 확인할 수 있다. 순수 EVA의 경우 극성기의 존재로 가장 낮고 온도 변화에 매우 급격한 변화를 보이고, 융점 근처인

100[°C]에서 EVA의 DC 절연파괴 강도는 다른 시료의 50% 정도에 미치고 있음을 확인할 수 있다.

또한, 교류 절연파괴 강도가 직류 절연파괴 강도보다 낮은 것은 교류 전압인가에 따른 시료내의 유전손 등의 열적 요인에 의한 결과이다.

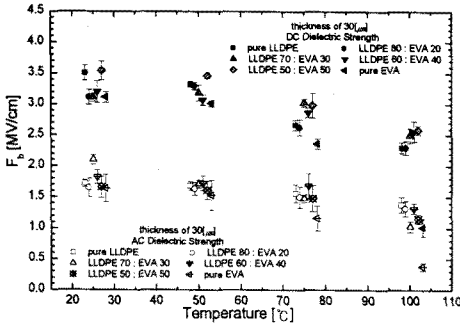


그림 3.1 절연파괴강도의 온도 의존성(30(μm))

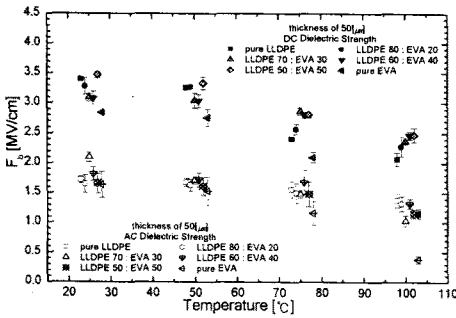


그림 3.2 절연파괴강도의 온도 의존성(50(μm))

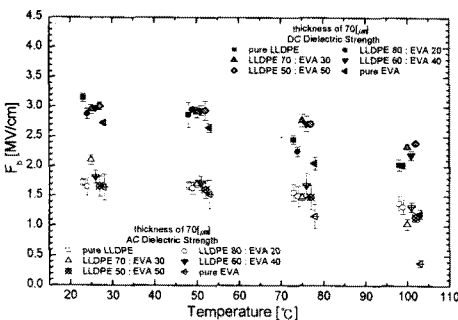


그림 3.3 절연파괴강도의 온도 의존성(70(μm))

실험결과와 도식화된 그래프로 단순히 시료의 고차구조 변화의 절연파괴 강도에 대한 영향을 고찰하는 것은 어렵기 때문에 미시구조의 변화를 관찰하기 위하여 저온 영역에서는 Fröhlich의 비정질 영역 얇은 트랩 준위와 고온영역에서는 자유체적내 전도전자 에너지의 증가분 그리고 두께의존성을 구하여 고찰해본다.

### 3.1 Fröhlich의 비정질 트랩 준위

에너지 밴드 이론으로 고찰하면 절연체는 매우 큰 폭의 금지대를 허용대와 전도대 사이에 가지고 있다. 하지만, 불순물 등의 요인으로 금지대내 국재화된 트랩들이 존재할 경우 전도대로의 전자 천이는 쉬워지게 된다. Fröhlich는 저온영역에서 절연체의 절연파괴 강도의 온도 의존성을 연구하면서  $F_b = A \cdot \exp(\Delta V/kT)$ 라는 이론식을 도출하였다. 이 식의 양변에 자연로그를 취하면,  $\ln(F_b) = \ln A + (\Delta V/k)(1/T)$ 이므로,  $\ln(F_b)$ 의  $(1/T)$ 에 대한 일차 함수의 관계를 이용하여 트랩준위를 구하였다.

표 3-1은 직류 및 교류에서의 절연파괴 강도의 온도의존성을 나타낸 것이다. 결과에서 혼합시료는 직류와 교류에서 순수한 시료보다 트랩 준위가 감소함을 확인할 수 있다. 따라서, LLDPE와 EVA의 혼합은 LLDPE의 금지대내 트랩준위를 감소시키므로 허용대의 전자 또는 금지대에 트랩되어있는 전자의 전도대로의 여기 확률이 감소하기 때문에 절연파괴 강도는 높아진다고 볼 수 있다. 특히 혼합비 70 : 30과 50 : 50인 시료는 절연파괴 강도가 매우 높고 온도 변화에 큰 변화를 나타내지 않으며, 비정질 트랩 준위 또한 다른 시료보다 매우 작다. 하지만, 70 : 30인 시료는 DSC 분석에서 살펴본 바와 같이 매우 낮은 40[°C]부근의 온도에서 이미 결정 용융이 시작되므로 50 : 50인 시료의 절연성이 우수함을 확인할 수 있다.

표 3-1. 비정질 트랩준위

구분	trap level [eV]	
	AC	DC
pure LLDPE	0.055	0.045
80 : 20	0.049	0.04
70 : 30	0.045	0.01
60 : 40	0.06	0.02
50 : 50	0.047	0.03
pure EVA	0.07	0.052

### 3.2 자유체적내 전도전자 문턱 에너지량

1980년에 Nelson과 Sabuni씨 등은 고분자 절연 파괴 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  $\Delta W_{th} = e \cdot l_x \cdot F_b$ 를 구하여 절연파괴 기구를 고찰하였으며, 여기서  $l_x$ 는 자유체적내 전도전자의 이동거리,  $F_b$ 는 절연파괴 강도인데,  $T_g$ 와  $T_M$ 사이에서 약 5 [nm], 융점 이상에서 20[nm]로 급격히 증가한다고 보고했다. 따라서 각 시료의 두께 30, 50 및 70μm인 시료에 대해 전도전자의 에너지 증가분의 평균값을 고려하면 계산된 결과는 표 3-2와 같다.

표 3-2 자유체적내 전도전자 문턱에너지 증가량

specimen	$\Delta W_{th}$ (eV)	
	AC	DC
pure LLDPE	0.55	1.01
80 : 20	0.49	1.01
70 : 30	0.46	1.17
60 : 40	0.45	1.10
50 : 50	0.45	1.20
pure EVA	0.4	0.60

결과에서 교류와 직류에서 순수 EVA의 경우 고온영역에서 확장된 자유체적내 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.

LLDPE와 EVA의 혼합은 높은 과부하시 고온의 영향을 받는 절연체내 자유체적을 비행하는 전도전자의 이동을 억제시키는 효과를 나타냄을 확인하였다.

### 3.3 절연 파괴 강도의 두께 의존성

전압 인가시 고체 절연체가 파괴되는 전압은 시료의 두께가 증가할수록 증가하지만, 두께로 환산한 전계는 두께 증가에 따라 감소하게 된다. 그러나 유전체의 종류와 전극의 구성 및 측정 방법에 따라 다르다.

일반적으로 두께에 따른 파괴 전계는  $F_b = Ad^{n-1}$ 의 관계를 나타내며, 여기서 d는 시료의 두께이고, A와 n은 정수이다. n은 보통 0.3~1.0사이의 크기를 갖는 것으로 보고되고 있으며, Roper는 케이블 절연지에 대하여, Weiker는 파라핀 그리스에 대해 n=0.5를 얻었다. Bauer는 여러 종류의 유전체에 대하여 실험 결과 약 2/3정도를 나타낸다고 보고한다.

표 3-3의 결과는 curve fitting 법을 이용하여 구한 두께 의존 지수 n을 구한 것이다.

표 3-3. 두께 의존 지수 n

시료	n	
	AC	DC
pure LLDPE	0.74	0.85
80 : 20	0.59	0.83
70 : 30	0.65	0.81
60 : 40	0.53	0.89
50 : 50	0.47	0.84
pure EVA	0.71	0.93

연구자들이 보고한 바와 같이 0.4이상 1.0이하의 값을 가지고, 직류와 교류에서 혼합시료는 순수시료보다 두께 의존지수가 낮아짐을 확인할 수 있다. 특히 혼합비 50 : 50인 시료의 경우 가장 낮은 두께 의존지수를 가진다.

## 4. 결 론

LLDPE/EVA 혼합 필름의 교류 및 직류 절연파괴 강도와 고차 구조 변화의 특징과의 관계를 조사한 결과,

1. EVA의 혼합은 결정화도를 감소시키고,
2. 저온영역에서 절연파괴 강도 특성을 고찰한 결과 비정질 트랩준위를 감소시키고, 고온영역에서는 자유체적내 전도전자의 문턱에너지 증가량을 감소시킴을 확인하였다.
3. 절연파괴 강도의 두께 의존성에서 EVA의 혼합은 두께변화에 따라 절연파괴 강도변화율을 낮추었다.
4. 시료의 혼합비에 있어서 혼합비 50 : 50인 시료는 절연파괴 강도가 가장 안정함을 확인하였다.

### (참 고 문 헌)

- [1] M. Araoka, et al, "Dielectri Breakdown of New type polemerized polyethylene using a single-site Catalyst", IEEE Trans. on DEI., Vol. 6, No. 3, June, 1999.
- [2] [1]. M. Fukuma, et. al., "Measurements of conduction current and electric field distribution up to electrical breakdown in LDPE film", 1999 CEIDP. pp. 114-116, 1999.
- [3]. C. Banmongkol, et. al., "Effects of oxidation on electrical conduction and breakdown of LDPE films with different densities", J. Appl. Phys., vol 37, pp. 872-877, 1998.
- [4]. Y. Yamano and H. Endoh, "Increase in breakdown strength of PE film by additivs of azocompunds", IEEE trans. on DEI, vol. 5, No. 2, April, 1998.
- [5]. E. J. McMahon, "A tree growth inhiniting insulation for power cables", IEEE trans. EI, vol. 15, pp. 304-318, 1992.
- [6] Toshikatsu Tanaka, et al, "Characteristics of space charge formed in a laminated LDPE/EVA dielectric under DC stress", Conf. of 1996 ISEI, Canada, June., pp. 16-19, 1996.
- [7] Daisuke Muto, et al, "space charge characteristics of modified HDPE for DC cable", Proc. of 1998 ISEIM., 1998.
- [8]. N. P. Hong, J. W. 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.