

# 폴리에틸렌의 공간전하 측정 및 특성

서 광 석

## 1. 서 론

대부분의 고분자 재료는 우수한 전기절연성 때문에 전기 및 전력기기의 절연재료로 많이 사용된다. 특히 폴리에틸렌은 전기저항이 매우 높으면서 가공이 용이하기 때문에 전기절연재료로 가장 많이 사용되는 고분자 재료이다. 폴리에틸렌과 같이 절연 목적으로 사용되는 고분자는 높은 전압에서 사용되기 때문에 전기전도도가 낮으면서 절연 파괴강도가 높아야 하는 반면 PVDF(polyvinylidene fluoride) 같이 센서류로 사용되는 고분자는 높은 전압에서 사용되는 재료가 아니기 때문에 높은 절연 파괴강도는 필요 없는 대신 일단 배향된 dipole의 disorientation이 낮아야 한다. 따라서 고분자 재료의 전기적 용도는 그 재료의 전기적 성질의 정도에 따라 다르다.

폴리에틸렌을 비롯한 모든 고분자 재료가 전기장 내에 있게 되면 크게 두 가지 현상, 즉 분극(polarization)과 전하 주입(charge injection) 현상이 일어난다.<sup>1,2</sup> 이는 절연체가 전기장 내에 놓일 때 전하를 갖게 되는 현상을 설명하는 것으로서, 분극현상이란 절연체 내부에 존재하는 전하, 즉 dipole 등이 외부에서 가해진 전기장의 방향에 따라 배열하는 현상을 말하며, 전하주입이란 높은 전기장이 걸릴 때 전극으로 쓰이는 도체 또는 주위로부터 절연체 내로 전하가 주입되는 현상을 말한다. 이와 같이 재료 내에 형성된 전하를 통칭하여 공간전하(space charge)라고 부른다.

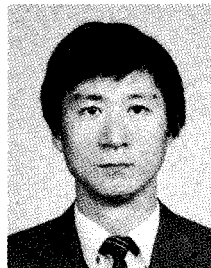
재료의 전기적 성질 또는 절연수명은 전하의 거동에 의하여 결정되기 때문에 재료 내에 공간전하가 축적되어 있다는 것은 매우 중요하다. 공간전하에 의하여 직접적으로 영향받는 전기적 성질로는 전기전도도와 트리현상이 있다. 전기전도도는 전하의 이동이 얼마나 이루어지느냐에 따라 결정되는 성질로서 공간전하가 전하의 이동을 증진시킬 수도 있고 방해할 수도 있기 때문에 공간전하가 재

료의 전기전도도에 미치는 영향은 매우 크다. 또한 전력 케이블의 주요 절연체인 폴리에틸렌에서 발생하는 전기 트리(electrical tree) 현상은 전력케이블의 수명을 결정하는 가장 중요한 요인으로 알려져 있는데, 이는 절연체 내에 축적된 공간전하가 부분방전(partial discharge)을 일으켜 미세절연파괴가 연속적으로 일어나 결국 전력케이블의 절연층을 절연파괴시키는 현상을 말한다. 따라서 폴리에틸렌을 비롯한 모든 고분자 절연재료의 전기적 성질을 정확하게 이해하거나 해석하기 위해서는 그 재료 내에 축적되어 있는 공간전하를 정확하게 측정하고 이를 바탕으로 전하의 거동을 정확하게 해석할 수 있어야 한다.

따라서 본고에서는 먼저 공간전하의 형성과 측정방법 등에 관하여 언급하고, 폴리에틸렌에서의 공간전하와 전기적 성질과의 관계를 통하여 공간전하를 측정해야 하는 필요성에 대하여 언급하고, 끝으로 폴리에틸렌의 공간전하 특성 등에 대하여 간략하게 언급하고자 한다.

## 2. 공간전하의 형성기구

폴리에틸렌을 비롯한 모든 고분자 재료에 전압을 가하



서광석

1982 고려대학교 재료공학과(석사)  
 1987 미국 코네티컷 주립대학  
 고분자(공학박사)  
 1987~ 미국 MIT, 고전압연구소  
 1988 Post-Doctoral Associate  
 1989~ 고려대학교 재료금속공학부  
 현재 교수

### Measurements and Characteristics of Space Charge in Polyethylenes

고려대학교 재료공학과(Kwang S. Suh, Department of Materials Science, Korea University, 5-1, Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701, Korea)

면, 즉 전기장이 형성되면 전압이 증가할수록 처음에는 dipole 등이 배향하거나 이온과 같은 이동 가능한 전하들이 전기장의 방향에 따라 움직이기 시작한다. 이때 dipole의 배향은 가해진 전압에 비례하여 증가한다. 전압이 더욱 높아지면 dipole이 배향하거나 또는 이온이 움직이는 현상 이외에 전극으로부터 전하가, 즉 음전극에서는 전자가 그리고 양전극에서는 정공(hole)이 전극으로부터 방출되어 절연체 내로 주입되는 현상이 발생한다. 우리가 보통 말하는 분극(polarization)이란 dipole 등이 배향하는 현상을 말하는데, 이때 중요한 것은 분극은 전하가 거시적인 거리를 움직이는 것이 아니라 dipole이 있는 자리에서 전기장의 방향으로 배향하는 현상을 말한다. 최종적으로 재료 내에 축적되어 있는 전하의 종류 및 양은 이 두 기구의 상대적인 크기에 의하여 결정되는데, 전하주입이 충분히 일어나지 않을 정도로 낮은 전압에서는 분극현상에 의한 전하형성이 주된 전하형성 기구이나 전압이 높아지면서 전극물질로부터 전하주입이 일어나면 분극현상보다는 전극으로부터 주입된 전하가 중요한 전하형성 기구가 된다. 이때 고분자 재료의 극성정도 및 대전 가능한 이물질 또는 첨가제의 유무에 따라 크게 좌우되는데, 전기적으로 중성에 가까운 폴리에틸렌은 높은 전기장에서는 전하주입이 주된 전하형성기구가 된다.

전하는 크게 이종전하(heterocharge)와 동종전하(homocharge)로 구분된다(그림 1).<sup>3</sup>

이종전하란 절연체 내부에 있는 전하의 극성이 전극의 극성과 반대인 전하를 통칭하여 말한다. 전기장이 가해질 때 전극의 극성과 반대부호를 갖기 위해서는 전기장을 가하기 전에 절연체 내부에 존재하던 전하이여야 한다. 여기에 속하는 전하는 dipole, 이온, 또는 절연체 내부에 원래 존재하던 공간전하 등이다. 최근 폴리에틸렌에 있는 작은 크기의 폴리에틸렌 사슬도 이종전하를 형성시키는 요인으로 작용한다는 연구결과가 발표된 바 있다.<sup>4</sup> 이들 전하들은 전기장이 가해지면 전극의 극성과 반대 방향으로 배향하거나(dipole의 경우) 이동하여(이온이나 내부 공간전하) 형성된다. 이종전하는 전기장에 의하여 배열하는 것이기 때문에 외부에서 가해진 전기장이 제거되면 즉시 원래 상태로 돌아가려고 하기 때문에 이종전하의 수명은 비교적 짧다.

반면에 동종전하는 주로 쇼트키 방출효과(Schottky emission effect)로 설명될 수 있는 전극으로부터의 전하주입<sup>5</sup> 또는 불완전한 전극/절연체 접촉에 의해 발생하는 소위 Townsend 파괴에 의한 전하주입 등에 의해 형성되는 전하로서 전극의 극성과 동일한 극성을 띠는 전하를 말한다. 금속전극에 음극의 강한 전압을 가할 때 금속표면으로부터 전자가 방출되는 현상은 전자현미경이나 X선 회절기의 전자총(electron gun)의 원리와 동일하다. 동종전하가 형성되는 요인은 전하가 전극 또는 시료 표면

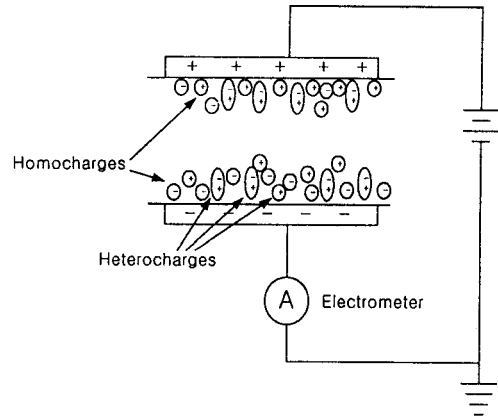


그림 1. Heterocharge and homocharge.

으로부터 시료 내로 주입되는 경우에만 발생한다. 따라서 동종전하의 형성과정을 전하의 주입(injection of charge)으로 설명한다. 이렇게 주입된 동종전하는 이중 전하와는 달리 전하가 트랩장소(trapping sites)라고 하는 전하저장장소에 저장되어 있기 때문에 외부에서 가해주는 전기장이 제거된다고 해도 쉽게 소멸되지 않으며 따라서 전하의 수명이 매우 길다는 특성이 있다. 이 동종전하는 고분자 사슬이 움직이면 쉽게 방출되는 특성이 있는데, 이렇게 방출된 전하를 열자극전류(thermally stimulated currents : TSC)라고 부른다.<sup>6</sup> 이에 대하여는 3.1 절에서 자세히 언급할 예정이다.

절연재료에서의 공간전하 특성은 전체 전하량(total charge), 내부전하분포(internal charge distribution), 주요 전하운반자(charge carrier), 또는 전하이동도(charge mobility) 등에 의해 결정된다.<sup>6,7</sup> 전체 전하량은 절연물질 내에 존재하는 전하의 전체 양을 말하며, 주요 전하운반자는 전기전도를 일으키는 주요 전하로서 이는 주요 주입전하와 같고, 전하이동도란 주요 전하운반자의 전기장과 이동속도와의 비례관계를 말한다. 외부에서 가해진 전기장이 클 경우 전하가 주입되는 데, 이때 비록 같은 극성 및 크기의 전기장이 가해진다고 해도 고분자의 종류에 따라 주입전하의 종류가 다르다. 표 1에 고분자의 종류에 따른 주요 주입전하의 종류를 정리하였다. 전하이동도는 전기저항이 높은 절연체의 경우, Hall 효과(Hall effect)로부터 전하이동도를 구하는 반도체와는 달리, transient current의 시간에 따른 감쇠현상으로부터 구한다.<sup>8</sup> 내부 전하분포는 공간전하가 절연체 내부에

표 1. Principal Charge Carriers<sup>7</sup>

Injection Electron	Polymer
Hole	PE, PET, PEN
	EVA, PPX, PVK, PTFE, FEP

서 실제로 어떻게 분포되어 있는 상태를 나타내는 것이다. 전기저항이 매우 높은 고분자 절연체는 전하운반자의 숫자, 즉 전하밀도(current density)가 적을 뿐 아니라 전하이동도 또한 상당히 낮은 것이 일반적이므로 전체 전하량과 함께 내부의 전하분포는 절연체의 절연성을 결정하는 매우 중요한 요인이다.

### 3. 공간전하 측정방법과 대표적인 결과

폴리에틸렌을 비롯한 고분자 절연체 내에 존재하는 전하, 즉 전하분포 또는 전체 전하량을 탐지하는 방법에는 여러 가지가 있는데, 주로 열자격전류(thermally stimulated currents; TSC) 방법과 펄스형태의 자극을 이용하는 방법 등이 있다.

TSC 방법은 실험조건에 따라

(1) TSDC(thermally stimulated depolarization current) 방법,

(2) TSPC(thermally stimulated polarization current) 방법

등으로 구분되며, 펄스자극을 이용하는 방법도 펄스를 발생시키는 방법에 따라

(1) PEA(Pulsed electroacoustic) 방법,<sup>9-11</sup>

(2) TP(Thermal pulse) 방법,<sup>12-14</sup>

(3) LIPP(Laser induced pressure pulse) 방법,<sup>15-17</sup>

(4) PPP(Piezoelectrically generated pressure pulse) 방법,<sup>18-20</sup> 또는

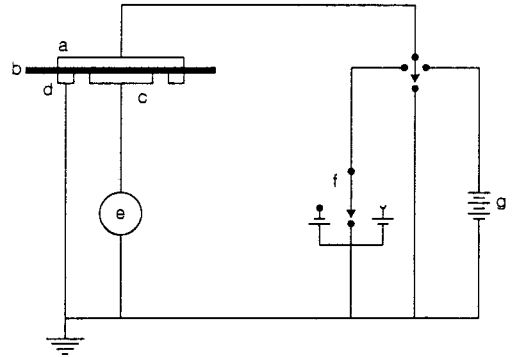
(5) 다른 여러 가지 이름<sup>20</sup>

등으로 불리우고 있다. 여기에서 매우 짧은 폭의 레이저 펄스를 이용하여 압력파를 발생시킨 후 이 압력파가 시료를 통과하여 전하분포를 측정하는 소위 laser-induced pressure pulse(LIPP) 방법과 전기펄스를 시료에 직접 가하여 이때 전하가 있는 위치에서 발생된 음향파가 전달되는 것을 압전소자로 탐지하여 전하분포를 측정하는 소위 pulsed electroacoustic(PEA) 방법 등이 가장 널리 사용되고 있다.

#### 3.1 열자격전류(Thermally Stimulated Currents: TSC) 방법

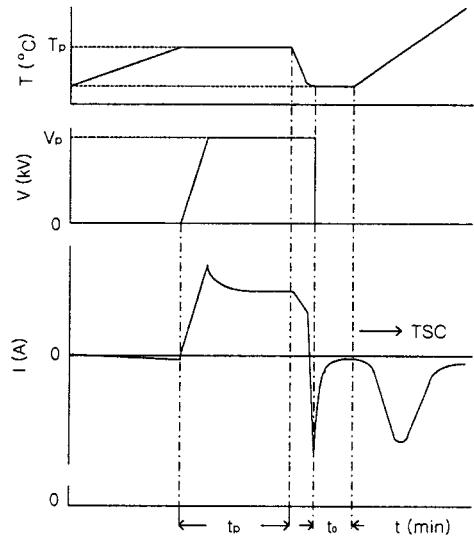
TSC 방법은 Frei 등에 의하여 처음 시도되었고,<sup>21</sup> Bucci 등에 의해 이론적인 접근이 시도되었으며,<sup>22</sup> 1970 년도 중반부터는 반도체와 절연체의 전하저장(charge storage) 또는 전하방출(charge release) 등에 관한 기초적인 연구에 많이 응용되어온 실험방법이다.

TSC란 전기적으로 배열 또는 주입된 전하가 열운동에 의해 방출되어 외부회로(external circuit)에 있는 전류계(electrometer)에서 감지되는 전류를 말한다. **그림 2**에 TSC 측정을 위한 실험개략도와 wiring diagram이



a: 전극, b: 시편, c: 측정전극, d: guard ring, e: 전류계, f: 역전압, g: 직류전압

(a) Wiring diagram



(b) 온도 및 전압분포화 TSC<sup>23</sup>

**그림 2.** Wiring diagram and process for TSC measurement.

나와 있다.<sup>23</sup> 이 그림에서 알 수 있듯이 TSC를 측정하기 위하여는 다음의 4가지 과정이 필요하다.

(1) 일정한 온도( $T_p$ )에서 전기장( $E_p$ )을 가하는 poling 과정;

(2) 전기장을 가한 상태에서 낮은 온도( $T_0$ )까지 냉각시키는 과정;

(3) 전기장을 제거하고 전이전류가 소멸될 때( $t_0$ )까지 기다리는 과정;

(4) 온도를 일정한 속도로 승온시키면서 전류를 측정하는 과정.

Poling 과정에 의하여 전하(전자 또는 정공)들이 절연체 내부로 주입되며 이때 전기장이 가해진 상태에서 시편의 유리전이온도(glass transition temperature:  $T_g$ )

이하로 냉각되면 poling시 주입된 전하는 외부 전기장을 제거한 뒤에도 방출되지 않고 여러 트랩장소에 저장되어 절연체는 electret가 된다. 이때 전극에는 영상전하(image charge) 또는 보상전하(compensating charge)가 유기된다. 다시 절연체에 온도를 가하게 되면, 고분자 사슬이 움직임에 따라 트랩되었던 전하들이 고분자 사슬로부터 방출되며 이때 영상전하도 따라서 움직여 재배열한다. 이 영상전하의 이동이 외부회로의 전류계에 전류로서 감지되는 데 이것이 바로 열자격전류(thermally stimulated currents : TSC)이며, 이때 큰 TSC 신호는 영상전하의 이동이 크다는 것을 의미한다.

그러나 주입된 전하가 모두 TSC로서 측정되는 것이 아님을 유의해야 한다. 예를 들어, 영상전하를 중화시키면서 소멸되어 TSC로서 전혀 감지되지 않을 수도 있고, 또한 동일한 숫자의 극성이 서로 반대인 전하가 두 전극을 통하여 동시에 주입되면 영상전하와의 전하중화 현상이 없다고 하여도 외부회로를 통한 전하의 이동이 없기 때문에 마찬가지로 TSC로서 감지되지 않는다. 따라서 TSC 자체로는 절연체의 전하량 및 분포 등에 관한 정보를 제공하지 못하며 시간 및 온도에 따른 TSC 곡선의 면적으로 정의되는 전하량 역시 절연물질 내에 존재하는 전체 전하량이라고 할 수 없다.<sup>24</sup>

전기장에 의하여 주입된 전하는 절연체 내를 마음대로 이동하는 것이 아니라 일정한 장소에 저장된다. 주입전하를 저장하는 장소를 트랩장소 또는 전하저장장소라고 부르는 데, 이 트랩에 의하여 절연체의 전기적 성질이 크게 좌우된다. 표 2에 폴리에틸렌의 각종 트랩장소와 트랩깊이(trap depth)가 나와 있다.<sup>7</sup> 여기에서 트랩깊이란 저장된 전하를 방출시키는 데 필요한 에너지를 말한다. 폴리에틸렌의 가장 일반적이고 중요한 트랩장소가 비정질과 결정질 영역과의 경계지역이다. 이들 경계지역은 구조적으로 완전하지 못하기 때문에 주입된 전하를 저장할 수 있는 가능성이 상당히 높다.

대부분의 경우 주입된 전하는 단순히 물리적으로 트랩되어 있으므로 매우 높은 전기장이 걸리거나 또는 트랩장소의 고분자 사슬이 움직이지 않는 한 트랩된 전하는 방출되지 않는다. 그러나 절연체 시편에 열이 가해지면 사슬의 움직임이 시작되고 이때 단순히 물리적으로 트랩되어 있던 전하가 방출되어 이것이 전류계에서 감지된다. 따라서 고분자 사슬의 움직임이 가장 활발한 경우 전하의 방출도 가장 활발하고 이 온도가 지남에 따라 전하의 방출이 감소한다. 따라서 온도에 따른 전하방출 피크, 즉 TSC thermogram 상의 피크는 온도에 따른 고분자 사슬의 움직임, 즉 고분자의 열전전이 특성(thermal transition characteristics)과 유사한 결과를 보인다. 결국 온도에 따른 TSC의 변화는 기계적 완화(dynamic mechanical relaxation) 또는 유전완화(dielectric rela-

표 2. Traps of Charge Carrier in Polyethylene<sup>7</sup>

Peak temp.	Traps corresponding to TSC peaks		
	Trap depth	Region	Origin
130K	0.1-0.3 eV		
200(HDPE)	0.3	Lamellar surface(HDPE)	
180(LDPE)	0.24	Amorphous region(LDPE)	
250	0.8-1.0	Amorphous region	Defects
230-310	1.0-1.4	Amorphous-crystalline Int.	
330	1.2-1.4		
350(HDPE)	1.7	Crystalline region	
290(HDPE)		Amorphous	Unst. oxidation products
360(HDPE)			
310(LDPE)	1.4	Amorphous-crystalline int.	St. oxidation products
390(HDPE)			
320(LDPE)	1.0	Amorphous	Crosslink
340-350	1.2	Amorphous	Antistatic agents

xation)의  $\tan \delta$ 가 온도에 따라 보여주는 변화와 매우 유사하다.

전술한 바와 같이 TSC 방법은 직류전압을 가하여 사슬완화 현상에 관한 정보를 얻을 수 있으므로 이 방법은 기계적 완화현상 또는 유전완화 현상과 매우 비슷한 결과를 보여준다. 이들 방법의 차이는 소위 등가주파수(equivalent frequency)로써 설명할 수 있다.<sup>3</sup> 등가주파수란 TSC 방법에 의하여 측정된 것과 동일한 피크온도(peak temperature)를 측정하게 해주는 기계적 완화측정 방법의 주파수를 말하는데, 폴리에틸렌의 경우, TSC 방법에서의 승온율이 0.06 °C/sec라고 할 때의 등가주파수는 약  $10^{-3}$  Hz이다. 이 주파수는 기계적인 방법으로는 실험이 상당히 어려운 범위이다. 기계적 완화방법에 있어서 주파수에 따른 피크온도의 변화는 주파수가 낮아질수록 평형전이온도(equilibrium transition temperature)에 가까워진다는 것은 널리 알려져 있는 사실이므로 TSC 방법에 의하여 얻어진 피크온도(즉 전이온도)는 다른 방법에 의하여 얻어진 전이온도보다 훨씬 낮은 것이 보통이며, 따라서 고분자 사슬의 완화기구를 연구하는 데 있어서 다른 방법에 비하여 유리하다. 따라서 TSC 방법은 전하의 저장기구(trapping mechanism), 온도변화에 따른 전하감소, 그리고 이와 관련된 분자완화(molecular relaxation) 또는 고분자의 사슬완화(chain relaxation) 등의 연구에 적합하다.

TSC 방법에 의하여 측정된 폴리에틸렌의 TSC thermogram이 그림 3에 나와 있고 이 결과가 기계적 사슬완화 방법에 의하여 측정된 결과가 그림 4에 비교되어 있다.<sup>25,26</sup> 그림에 나와 있듯이, 폴리에틸렌은 -140~100 °C 범위에서 3개의 사슬완화 피크를 보이는데, TSC 방법에 의한 사슬완화 현상은 기계적 완화 방법의 사슬완화 현상과 매우 비슷함을 알 수 있다. 이들 피크들을 일반적으로 높은 온도로부터  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 로 명명한다. 두 그림을 보면,  $\gamma$  피크는 -180과 -110 °C,  $\beta$  피크는 -25와 -20 °C, 그리

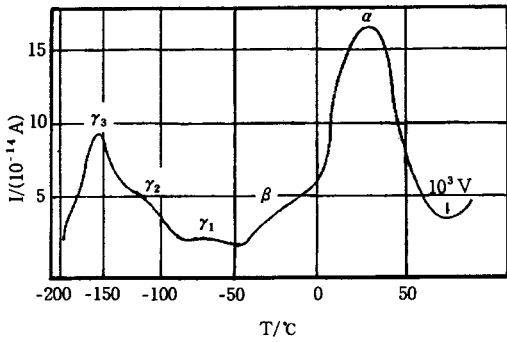


그림 3. TSC thermogram of polyethylene.<sup>25</sup>

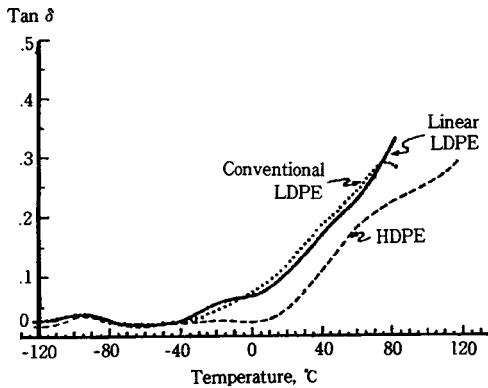


그림 4. Mechanical  $\tan \delta$  of polyethylene.<sup>26</sup>

고  $\alpha$  피크는 30과 70 °C로서 TSC 방법에 의한 피크온도가 기계적 완화 방법의 피크온도보다 낮음을 알 수 있는데, 이는 전술한 바와 같이 TSC 방법의 경우 등가주파수가 낮기 때문이다. 30 °C 부근의  $\alpha$  피크는 결정질과 관련된 폴리에틸렌 사슬의 운동에 의한 피크이고, -20 °C 부근의  $\beta$  피크는 카보닐기 (C=O) 등의 극성기가 있는 사슬, 분지점(branch points), 가교점(crosslink points) 등에 의한 피크이며,  $\gamma$  피크는 최소한 3개 이상의  $-CH_2-$ 의 움직임과 관련된 피크로서 소위 "crankshaft" 기구로 설명될 수 있는 피크이다.<sup>26-30</sup>

TSC thermogram 상의 피크는 그 온도범위에서 방출된 전하에 의해 만들어지므로 이는 그 온도범위에서 방출된 전하량이라고 할 수 있다. 승온율을 고정했다고 하면 온도는 곧 시간으로 환산할 수 있으므로 다음 관계식을 이용하여 그 온도 범위에서 방출된 전하량을 계산할 수 있다.

$$Q = \int idt$$

여기에서  $Q$ 는 전하량,  $t$ 는 시간, 그리고  $i$ 는 전류로서

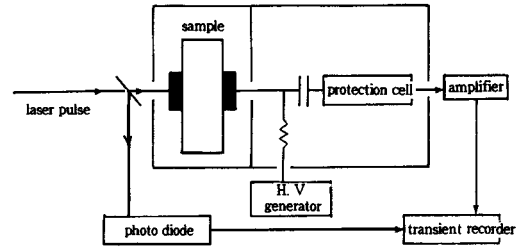


그림 5. Schematic diagram of LIPP method.

이 경우 각 온도 또는 시간에서 측정된 TSC를 말한다.

### 3.2 Laser-Induced Pressure Pulse(LIPP) 방법

LIPP(laser-induced pressure pulse) 방법은 폭이 매우 짧고(수 ns 미만) 출력이 매우 큰(수 Watts 정도) 레이저 펄스를 이용하여 시료 내에 존재하는 공간전하의 분포를 직접 측정할 수 있는 방법이다.

LIPP 방법에 대한 개략적인 실험장치가 그림 5에 나와 있다. 이 방법은 짧은 폭(100ns 미만)의 전기적인 펄스 또는 레이저 펄스를 사용한다. 이때 주로 Nd : YAG laser를 사용한다. 레이저펄스 방법의 경우, 절연체 표면에 강력한 에너지를 갖는 펄스형태의 레이저를 주사시키면 절연체 표면이 순간적으로 증발하게 되는데, 이때 분압(partial pressure)으로 인하여 펄스형태의 압력파가 발생된다. 이렇게 하여 발생된 압력파 펄스는 절연체 내부전하들의 국부적인 운동(local motion)을 야기시키며 시료의 두께 방향으로 전파된다. 이때 전류의 변화를 유발하는데, 이 전류가 직접 측정되거나 또는 전류변화를 전압의 변화를 변환하여 측정하기도 한다. 이렇게 측정된 전류 또는 전압을 oscilloscope 등을 사용하여 탐지한 뒤 후속신호처리(signal processing)하면 우리가 원하는 내부전하에 관한 정보, 즉 공간전하분포를 직접 측정할 수 있다. 이때 펄스형태의 압력파 대신에 스텝함수 형태의 압력파를 시편의 표면에 입력시켜도 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.

폴리에틸렌을 비롯한 고분자 절연체의 전하분포를 측정하는 실험에서 압력파 펄스나 스텝함수를 사용할 때 주의할 점이 많이 있는데, 가장 중요한 것은 고분자 절연체에서는 신호의 손실이 크기 때문에 매우 강한 에너지를 갖는 사각펄스(square pulse) 또는 스텝펄스(step pulse)를 이용한다. 이때 펄스의 경과기(rising time)가 매우 짧아야 하는데, 일반적으로 1 ns 미만이어야 한다. 이러한 특징을 갖는 펄스의 발생은 매우 어렵는데, 특히 강한 에너지를 가지면서 짧은 폭의 펄스를 만드는데 수반되는 신호진폭의 진동현상과 높은 신호감쇄 그리고 낮은 신호대 잡음비(S/N ratio) 등의 개선이 주요 과제이다. 최근, 이들에 대한 개선이 많이 이루어지고 있고 Nd : YAG 레이저의 펄스가 이러한 조건을 만족하기 때문에

LIPP 방법에서는 주로 Nd : YAG 레이저가 이용된다. 압력파전달 방법으로 압력파를 발생시키거나 또는 개회로(open circuit) 상태에서 전압을 측정할 경우에는 결정질 압전소자인 LiNbO<sub>3</sub>를 사용하는데, 이 재료는 탄성이 크기 때문에 LiNbO<sub>3</sub>에 입사된 신호가 결정의 두께 내에서 반복되는 소위 ringing 현상이 발생되거나 또는 측정된 신호가 ringing 현상에 의해 크게 왜곡된다. 이 현상 때문에 측정된 신호는 반드시 추가적인 신호처리과정을 거쳐야 한다는 단점이 있다.

위와 같은 제한점 때문에 압력과 펄스방법에 의하여 얻어진 결과의 분석 및 해석에 상당한 어려움이 있다. 그러나 간단한 경우, 즉 입력신호가 이상적인 신호에 가깝다고 가정하면, 시스템에서 요구하는 분해능의 정도에 따라 필요한 출력과 신호의 폭 또는 경과기를 적절히 조정하고 결과적으로 나타나는 출력의 왜곡현상을 잡음제어 과정과 deconvolution 과정에 의하여 최소화하여 절연체의 내부전하분포를 측정할 수 있다. Deconvolution 과정은 사용된 신호의 비이상적 특성에 의해 변화된 출력을 역변환시키는 과정으로 출력 데이터의 정확도를 증가시킬 수 있다. 이에 대한 자세한 사항은 이미 발표된 바 있다.<sup>31</sup> 그러나 고분자 압전소자인 PVDF를 이용하면 결정질 압전소자인 LiNbO<sub>3</sub> 등이 보이는 “ringing” 현상이 배제될 수 있어 추가적인 deconvolution 작업 없이도 공간전하분포를 측정할 수 있다.<sup>10,32</sup>

폴리에틸렌은 준결정성(semicrystalline) 고분자이기 때문에 결정들에 의한 압력파의 산란 등에 의한 음향손실(acoustic loss)이 매우 크기 때문에 보정 또는 후속 신호처리과정에 관한 연구가 더 이루어져야 한다. 이는 후술할 PEA 방법도 가지고 있는 중요한 문제점이다. 이 방법은 특히 발생된 압력파로부터 force, 압력과 펄스의 전파속도, 또는 신호처리로부터 전하량을 구할 수 있기 때문에, 이를 이용하여 압전재료의 압전상수(piezoelectric constant) 또는 매질을 통한 음파의 전달속도(velocity of sound) 등을 구할 수 있다는 장점도 있다.<sup>32</sup> 그러나 압력파 발생을 위한 레이저 펄스발생장치가 고가이고 target 물질이 강한 레이저 펄스에 의해서 손상입을 가능성이 매우 높아 averaging technique을 적용할 수 없다는 단점이 있다. 기존의 연구결과에 의하면 LIPP 방법에 의한 결과는 후술할 PEA 방법에 의한 결과와 매우 비슷하므로 대표적인 결과에 대하여는 PEA 방법과 함께 하려고 한다.

### 3.3 Pulsed Electroacoustic(PEA) 방법

PEA(pulsed electroacoustic) 방법은 전술한 바 있는 LIPP 방법과 유사한 방법으로서, PEA 방법에서는 레이저 펄스 대신 전기펄스를 직접 시료에 가하는 방법이다. 폭이 10 ns 정도이고 크기가 2 kV 정도의 전기펄스를 사용한다.

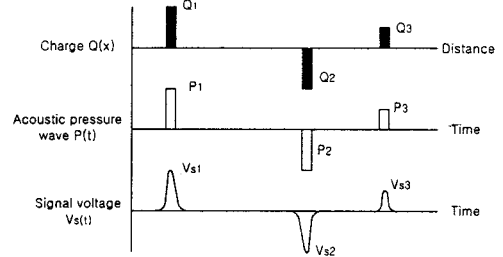
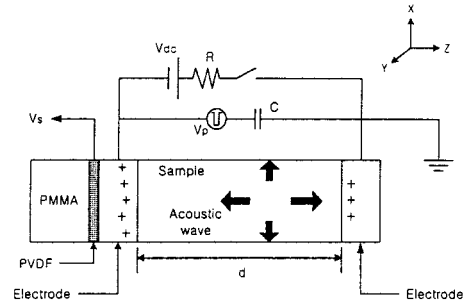
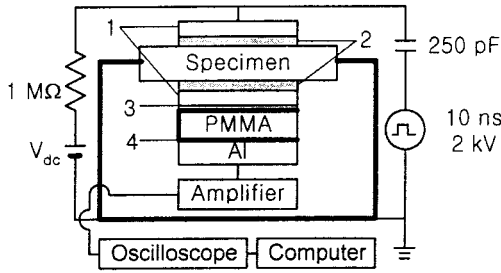


그림 6. The principle of PEA method.

PEA 방법을 이용한 전하분포 측정의 기본원리는 다음과 같다(그림 6). 시료 내부에 공간전하가 있으면 전압이 가해지지 않는 상황에서는 양쪽 전극에 영상전하(image charge, 또는 induced charge)가 형성된다. 그림에 있는 바와 같이, 시료 내에 음전하가 있다면 양쪽 전극에 양전하가 유기되어 전체적으로는 중성을 유지한다. 여기에 전기펄스를 가하면  $F = E \times Q$  관계식에 따라 전하가 있는 위치에 전기력이 발생한다. 여기에서  $F$ 는 전기력(electric force),  $E$ 는 가한 전기장(electric field), 그리고  $Q$ 는 전하(charge)이다. 전기력은 전기에너지에 의하여 전하가 있는 위치에서 발생한 음향파로서 이는 기계적인 압력파이다. 이 음향파는 모든 방향으로 전파되는데, 이때 압전소자가 있는 전극측으로 전달된 음향파는 압전소자에 의하여 다시 전기에너지인 전압으로 바뀌고 이 전압신호가 뒤에 있는 증폭기를 통하여 증폭되고 다시 oscilloscope를 통하여 기록된다. 이때 압전소자에 의하여 탐지된 음향파의 크기는 전하량에 비례하므로 측정된 음향파의 크기는 전하량을 말하고 음향파가 재료를 전달되는 시간은 재료의 음파전달속도를 말한다.

그림 7에 PEA 방법의 개략도가 나와 있다. 시료 양쪽에 EVA(ethylene vinylacetate copolymer)에 전도성 카본블랙을 혼합하여 만든 반도체 컴파운드를 필름형태로 가공한 전극이 있고 상부전극을 통하여 전압을 가하여 전하를 형성시키고, 하부전극에는 음향파 측정을 위하여 압전소자인 PVDF(polyvinylidene fluoride) 필름을 위치하고 그 뒤에 damper인 PMMA를 놓아 신호의 반사에 의한 왜곡을 방지한다. 직류전압 발생기와 전기펄스



1:Al electrode, 2:semicon electrode,  
3:PVDF film, 4:tin film

그림 7. Schematic diagram of PEA system.

발생기에는 각기 resistor와 capacitor를 병렬로 연결하는데, 이는 각 장치에서 발생된 높은 에너지의 직류전압과 전기펄스로부터 각 장치를 보호하기 위하여 설치한다. 전기펄스의 펄스폭과 펄스크기는 측정된 신호의 분해능과 감도를 결정짓는 가장 중요한 요소이다. 일반적으로 펄스폭이 커질수록, 그리고 펄스크기가 클수록 측정된 신호의 크기가 증가한다. 그러나 펄스폭이 너무 크면 분해능(resolution)이 나빠져 미세한 전하의 구분이 어려워지고 펄스크기가 너무 크면 실험장치(펄스발생장치)의 제작이 매우 어려워지므로, 대상 시료의 두께 및 경제성에 따라 적당한 폭과 크기의 전기펄스를 사용해야 한다. 일반적으로 1 mm 정도 두께의 폴리에틸렌에 축적된 전하 분포를 측정하기 위해서 사용되는 전기펄스는 폭이 약 10 ns이고 크기가 2 kV인 전기펄스를 사용한다.

PEA 방법에 의해서 측정된 폴리에틸렌의 대표적인 공간전하 분포가 그림 8에 나와 있다. 이 그림에서 (a)는 폴리에틸렌에 동중전하가 축적된 결과를 보이고 (b)는 이종전하가 축적된 모습을 보여 준다. 이 결과들은 동일 목적으로 사용되는 폴리에틸렌의 공간전하 형성을 보여 주는데, 이들 두 재료의 기계적 및 열적 성질은 물론 거시적인 절연과 파괴강도 및  $\tan \delta$ 와 같은 유전성질도 동일한 반면 전력케이블의 절연체로 사용되었을 때 성능은 서로 다른 재료이다. 그림에서 보듯이 동일한 목적으로 사용되고 다른 성질은 모두 동일한 폴리에틸렌이라고 해도 전압이 가해지는 상황에서 폴리에틸렌 내에 축적되는 전하의 양상은 정반대임을 알 수 있다.

여기서 중요한 사실은 폴리에틸렌 내에 축적된 공간전하의 분포상태를 알면 Poisson 원리를 이용하여 실제 시료내부에 형성된 전기장분포를 계산할 수 있다. 이 관계식이 아래에 나와 있다.

$$E(x) = \frac{1}{\epsilon} \int \rho(x) dx$$

폴리에틸렌에 이종전하가 축적된 경우에는 전극의 극

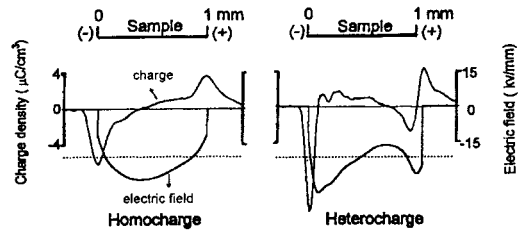


그림 8. Typical space charge and electric field profile of polyethylene.

성과 재료 표면부위에 있는 전하의 극성이 서로 반대이므로 2차적인 분극현상이 발생하여 전극과 재료 계면부위의 전기장을 더욱 증가시켜 이 부위에서의 전기장을 평균 전기장(가해진 전압을 시료의 두께로 나눈 값)에 비하여 월등히 높게 하는 반면 재료의 내부에는 평균 전기장보다 낮은 전기장분포를 갖도록 한다. 이와 같이 전극-시료 계면에서 국부적인 전기장이 높아지면 전하의 주입을 더욱 증가시키는 역할을 할 수도 있다. 반대로, 동중전하가 축적되면 전극과 시료의 계면부위의 전기장은 평균 전기장보다 낮게 하고 시료 내부에는 평균 전기장보다 높은 전기장 분포를 갖도록 한다. 이와 같이 공간전하가 축적됨에 따라 시료 내부의 전기장분포가 왜곡되므로 재료의 전기적 성질의 해석을 매우 어렵게 하고, 결국 폴리에틸렌의 전기적 성질을 정확하게 이해하기 위해서는 공간전하의 분포상태를 측정해야만 한다는 결론에 도달하게 된다. 지금까지 폴리에틸렌의 전기적 성질에 대한 많은 연구가 이루어졌음에도 불구하고 아직도 많은 사항이 정확하게 밝혀지지 않은 것도 결국 공간전하의 축적에 의한 내부 전기장분포의 왜곡에 대한 정보가 없었기 때문으로 알려져 있다.

#### 4. 공간전하 측정의 필요성

폴리에틸렌을 비롯한 각종 절연재료에 있어서 공간전하 또는 공간전하분포를 측정해야 하는 가장 중요한 공학적인 이유는 전술한 바와 같이 내부에 축적된 공간전하 때문에 시료 내에 형성되는 전기장이 국부적으로 달라질 수 있기 때문이다. 이 국부적으로 달라진 전기장 분포 때문에 각 종 예기치 못하는 전기적 성질이 나타난다.

고분자를 연구하는 경우, 절연재료의 전기적 특성을 정확하게 파악하기 위해서는 공간전하 또는 공간전하분포에 관한 정보가 필요하다. 공간전하 또는 공간전하분포를 측정해야 하는 이유를 알기 위해서는 우리가 측정하는 전기적 성질이 어떤 경로를 통하여 측정되는 가를 먼저 알아야 한다.

예를 들어, 그림 9에 있는 회로도를 이용하여 재료의

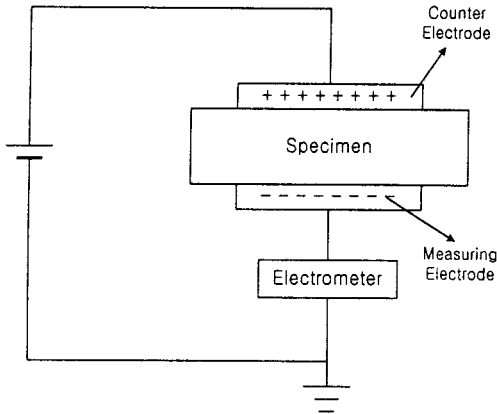
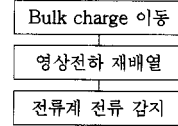


그림 9. Circuit for measuring electrical conductivity.

전기전도도를 측정한다고 하자. 이 회로는 전기적 성질 측정을 위한 가장 간단하면서도 중요한 회로로서 거의 대부분의 전기적 성질을 측정하는 회로이기도 한다. 먼저 측정 대상 시료가 있고 이 시료에 전압을 가하기 위한 전극이 양쪽에 있고 이 전극을 통하여 전압을 가하는 직류 전압 발생기, 교류전압 발생기, 또는 주파수 변환기 등의 전원(power source)이 있고 대상 성질을 측정하기 위한 측정기가 있다. 이 측정기는 직렬과 병렬 모두 사용할 수 있는데, 전류를 측정하기 위해서는 측정기를 시료에 대하여 직렬로 연결해야 하고 전압을 측정하기 위해서는 병렬로 연결해야 한다. 이러한 회로에서 시료 내부를 내부회로(internal circuit)라고 부르고 시료 외부에 있는 회로를 외부회로(external circuit)라고 한다.

이러한 회로를 통하여 전기적 성질이 측정되기까지의 순서도가 그림 10에 있다. 먼저 시료에 전압을 가하면 여러 가지 경로에 의하여 공간전하가 형성된다. 일단 시료 내에 공간전하가 형성되면 이와 반대로 전극에는 영상전하가 유기된다. 시료 내에 있는 하나의 전하가 일정 방향으로 움직이면 반드시 이에 상응하는 전하가 영상전하에 유기되고 다시 영상전하의 평형 상태를 유지하기 위하여 외부회로를 통하여 영상전하의 재배열이 일어난다. 이때 외부회로 중간에 있는 전류계가 이 영상전하의 재배열 시 흐르는 전하를 감지하여 전류로서 측정된다. 다시 말하면 우리가 측정하는 전류는 시료 내에 있는 전하의 움직임에 의한 전류변화를 직접 측정하는 것이 아니라 시료 내부에 있는 전하의 움직임에 의하여 유기된 영상전하가 재배열하는 동안에 흐르는 전류를 측정하는 것이다. 물론 영상전하의 재배열은 시료 내에 있는 전하의 움직임 때문에 발생하는 것이기 때문에 정상적인 경우에는, 즉 완전 무극성의 고분자 재료에서는 영상전하의 움직임이 곧 시료 내에 있는 전하의 움직임을 측정하는 것이라고 할 수 있다. 이때 전도도  $\sigma = nq\mu$ 의 관계식에 따라 전하밀도  $n$ 을 알 수 있다. 여기에서  $\sigma$ 는 전기전도도,  $n$ 은 전하운반



감지된 전류 ≠ Bulk charge 이동  
감지된 전류 = 영상전하 재배열

그림 10. Flow chart of measuring current.

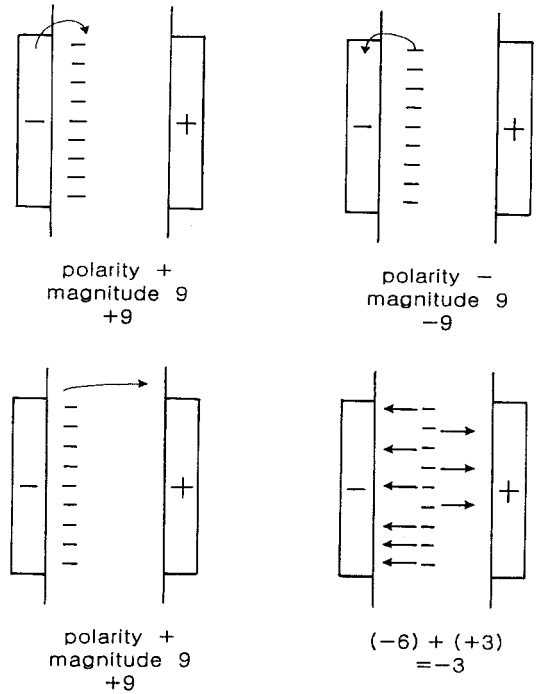


그림 11. Relations between the moving direction of charges and the measured value of current.

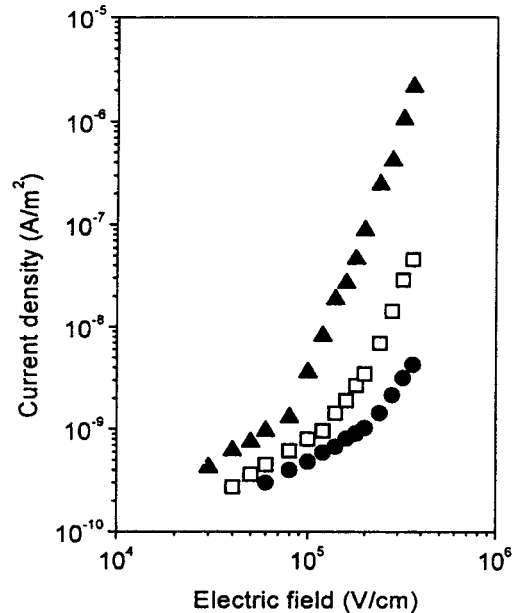
자의 밀도, 즉 전하량,  $q$ 는 전하( $1.6 \times 10^{-19}$  coulomb), 그리고  $\mu$ 는 전하이동도(charge mobility)를 의미한다. 일반적으로 한 재료 내에 있는 전하의 전하이동도는 일정하고  $q$ 는 상수이므로 전기전도도를 측정하면 이는 곧 전하밀도를 말한다.

다음, 전자의 이동방향을 예를 들어 측정된 전류 값의 변화를 설명하면 다음과 같다. 우리가 일상적으로 측정하는 전기전도도 또는 열자격전류는 아래와 같은 원리에 의하여 측정된다. 그림 11에 있는 시료/전극시스템을 가정하자. 만일 오른쪽 전극이 +전압을 가하는 직류전압발생기에 연결되어 있고 왼쪽 전극에 전류계가 연결되어 있다면 오른쪽 전극은 +극이 되고 왼쪽 전극은 -극이 된다. 이때 오른쪽 전극을 상부전극(upper electrode)이라고 하고 왼쪽 전극을 하부전극(lower electrode)이라고 부르기도 한다. 왼쪽 전극으로부터 전자가 시료 쪽으로



이동한다면 이를 충전전류(charging current)라고 하고 이때 극성은 +이다. 반면에 시료 내에 있는 전자가 다시 왼쪽 전극 쪽으로 되돌아오는 것을 방전전류(discharging current)라고 하고 이는 전자의 움직임 방향이 충전전류의 방향과 반대이므로 극성은 -이다. 예를 들어, **그림 11**의 (a)처럼 이 전자들이 전극으로부터 시료 내로 주입되는 방향을 양 (+) 방향이라고 하면 전류기에는 +9의 전자의 움직임에 해당하는 전류가 측정된다. 반대로 (b)와 같이, 방전시 이 전자들이 모두 주입된 전극을 통하여 다시 방전된다면, 즉, 주입된 전극 쪽으로 돌아온다면 이는 주입방향과 반대이므로 극성은 음 (-)의 방향을 갖고 크기는 9개의 전자에 해당하는 전류, 즉 -9에 해당하는 전류가 감지된다. (c)에 있는 바와 같이, 만일 시료 내에 있는 전자가 시료의 표면부위에서 내부로 이동한다면 이는 전자의 주입방향과 동일하므로 극성은 양의 극성을 갖는다. 예를 들어, 9개의 전자가 모두 시료의 내부로 이동한다면 이는 +9에 해당하는 전류가 감지된다. 만일 시료 내에 형성된 9개의 전자가 시료 내에 균일하게 분포되어 있을 때 왼쪽 전극 주위의 전자는 방전시 왼쪽 전극 쪽으로 움직이게 되고 오른쪽 전극에 있던 전자는 오른쪽으로 움직이게 된다. 이때 왼쪽 전극으로 움직이는 전자의 전류는 -6에 해당하는 전류 값을 보이고 오른쪽 전극으로 이동하는 전자에 의한 전류는 +3에 해당하는 전류값을 보이는데, 전체 시료가 보이는 전류값은  $[(-6) + (+3) = -3]$ , 즉 -3만이 외부회로의 전류기에서 측정된다. 이러한 상황은 고분자 절연체에서는 흔히 관찰되는 현상으로서, 이는 결국 동일 개수의 전자, 더 넓은 의미로는 전하가 고분자 절연체 내에 존재한다해도 그 전하의 이동방향에 따라 각기 다른 전류 값이 측정된다는 것을 의미한다. 이는 다시 전하밀도 뿐만 아니라 그 전하의 이동방향 또는 시료 내에 어느 부위에 축적되어 있는 지에 대한, 즉 재료의 공간전하분포(space charge distribution)에 관한 정보가 있어야만 그 재료의 전기적 성질을 정확하게 예측하거나 설명할 수 있음을 의미한다.

고분자 절연재료의 전기적 성질은 전하밀도와 이들 전하의 움직임에 직결되어 있다. 예를 들어, 저밀도 폴리에틸렌에 접착성을 부여하기 위하여 maleic anhydride (MAH)를 그래프트시키는 경우가 있다. PE-g-MAH의 전기전도 특성이 **그림 12**에 나와 있다.<sup>33</sup> 저밀도 폴리에틸렌은 소량의 첨가제가 혼합되어 있기는 하지만 거의 중성에 가까운 고분자이고 MAH는 환상구조(ring structure)를 갖고 있고 dipole moment가 높은 카보닐기(C=O)를 포함하고 있어 극성이 매우 높은 화합물이다. 따라서 일반적으로는 저밀도 폴리에틸렌에 극성물질이 첨가되면 전기장 내에서 전기장의 방향에 따라 dipole이 배향하기 때문에 전기전도도가 증가할 것으로 생각할 수

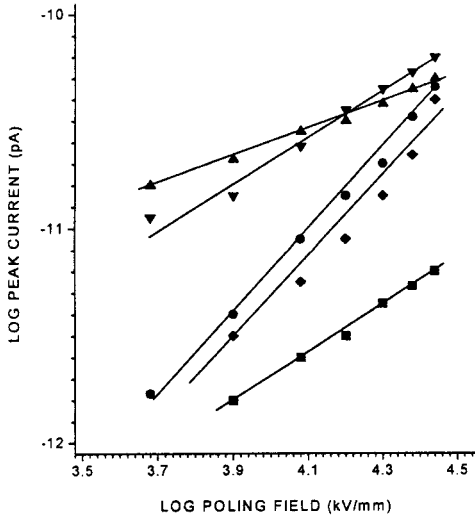


**그림 12.** Electrical conductive characteristic curves of PE-g-MAH (30 °C). LDPE (▲), 0.05 wt% MAH (□), 0.28 wt% MAH (●).<sup>33</sup>

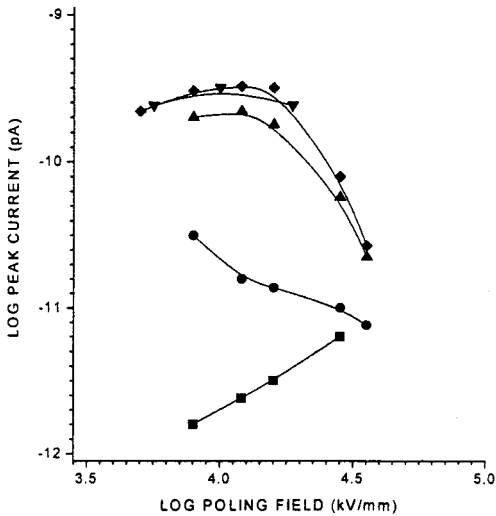
있다. 그러나 **그림 12**를 보면 극성물질이 첨가됨에도 불구하고 전기전도도는 오히려 감소함을 알 수 있다. 이는 MAH가 전기장 내에서 배향하여 전기전도도를 증가시킨다기 보다는 전극으로부터 주입된 전자를 강하게 트랩하여 움직이지 못하게하여 결국 전하의 움직임을 방해하는 역할, 즉 전기전도도를 감소시키는 것으로 설명할 수 있다.

Polyethylene/ionomer 블렌드의 경우에도 블렌드 내부에 축적된 공간전하의 움직임에 의하여 측정된 전기적 성질이 크게 다르다는 사실이 밝혀진 바 있다.<sup>23,34,35</sup> Ethylene-based ionomer와 폴리에틸렌과의 블렌드는 직류 전압용 케이블의 절연재료로의 개발이 시도된 고분자 블렌드이다. **그림 13**을 보면 두 종류의 에틸렌계 ionomer를 폴리에틸렌에 블렌드할 경우 ionomer의 종류에 따라 다른 전기적 성질이 측정됨을 알 수 있다. 즉, PE/Surlyn 1652 블렌드의 경우 가해진 전기장이 증가할수록 측정된 TSC가 단조증가하는 반면 PE/Surlyn 1601 블렌드의 경우 낮은 전기장에서는 측정된 TSC가 증가하다가 높은 전기장에서는 TSC가 오히려 감소하는 결과를 얻었다. 다른 경우에도 비슷한 연구결과가 보고된 바 있는데 이와 같이 공간전하량이 감소하는 경우에는 절연강도 또는 임펄스강도 등이 증가한다고 발표된 바 있다.<sup>36,37</sup>

PE/Surlyn 1601 블렌드처럼 전기장을 높혀 시료 내로 주입되는 주입전하량을 증가시켰음에도 불구하고 측정된 전하량이 작다는 결과는 폴리에틸렌 내에 존재하는



(a)



(b)

그림 13. (a) TSC sodium ionomer 80/20 with  $E_p$ . TSC of as-pressed PE/Surllyn 1652(80/20) blend: Poling condition: 70 °C, 20 min, +8 kV/mm (■), +12 kV/mm (●), +16 kV/mm (▲), +28 kV/mm (▼), +37 kV/mm (◆). As-pressed. Au electrode. (b)  $i_m$  vs.  $E_p$  sodium ionomer blends. Effect of poling field on the  $\alpha$  peak current for as-pressed PE/Surllyn 1601 blends: %wt of PE/Surllyn 1601: 100/0 (■), 95/5 (●), 80/20 (▲), 50/50 (▼), 0/100 (◆).<sup>34</sup>

전하를 조절할 수 있는 방법을 찾는다는 면에 있어서 매우 중요한 결과이다. 일반적으로 주입전하량과 측정전하량 사이에는 차이가 있는데, 보통의 경우 주입전하량이 측정전하량보다 크며 또한 주입되는 전하량이 많아질수록 측정되는 전하량도 증가한다(PE/Surllyn 1652 블렌드의 경우). 그렇지만 PE/Surllyn 1601 블렌드의 경우

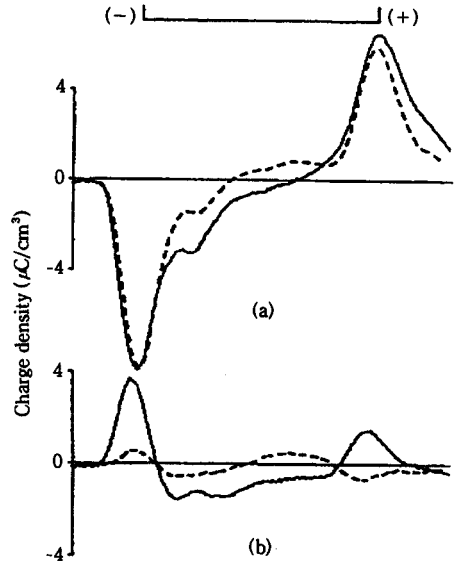


그림 14. Charge distributions in PE/ionomer blends(50/50 wt%): (a) During charging at 21.6 kV and (b) after discharging; PE/Surllyn 1601 blend (solid line), PE/Surllyn 1652 blend(dashed line).<sup>35</sup>

처럼 주입전하량이 증가하는 데도 불구하고 측정전하량이 감소하는 이유는,

- (1) 주입된 전하가 절연체 내에서 반대부호의 전하에 의하여 중화되거나,
- (2) 주입된 전하가 trap되어 이동이 어려워지거나,
- (3) 절연체의 표면에 반대부호의 전하가 형성되어 주입된 전하가 표면에서 중화되거나,
- (4) 주입된 전하가 표면에만 축적되어 전하주입을 오히려 막는 역할을 하거나, 또는
- (5) 주입된 전하가 측정시에 절연체 내부로 이동하는 경우

등 여러 가지가 있을 수 있다.

동일 시료에 대한 공간전하분포를 측정한 결과가 그림 14에 나와 있다. 먼저, 전압이 가해지고 있는 상황에서는 두 블렌드의 공간전하 특성이 동일하다. PE/Surllyn 1652(50/50) 블렌드의 경우, 전압이 가해지면 음극 쪽에서 음전하가 형성되고 양극 쪽에서 양전하가, 즉 동종 전하가 형성되는 것을 보여 준다. 이는 PE/Surllyn 1601 블렌드의 경우도 마찬가지이다. 반면에 전압을 제거하면 두 블렌드의 공간전하 거동이 달라진다. PE/Surllyn 1652 블렌드의 경우 전기장을 가하는 동안 시료 내에 축적된 전하는 방전시 각기 주입되었던 전극 쪽으로, 즉 음전하는 음극 쪽으로 양전하는 양극 쪽으로 되돌아가 거의 소멸됨을 알 수 있다. 그러나 PE/Surllyn 1601 블렌드의 경우 전압을 제거하면 일부의 전하는 주입된 전극 쪽으로 되돌아가는 반면 상당량의 음전하, 즉

전자가 시료의 내부로 이동하는 양상을 볼 수 있다. 즉, PE/Surllyn 1601 블렌드의 경우, 방전시 전자의 이동방향은 PE/Surllyn 1652 블렌드와는 반대임을 알 수 있다. 이와 같이 방전시 전자가 시료내부로 이동하면 앞에서 언급한 바와 같이 외부회로에서 측정되는 전류 값은 감소한다.

이러한 결과들이 종합적으로 의미하는 것은 폴리에틸렌을 비롯한 고분자 절연체의 전기적 특성, 특히 고전압에서의 특성은 (1) 재료 내에 축적된 전하의 종류 및 양, (2) 그 전하의 이동가능성 여부, (3) 전하의 이동방향 등에 의하여 큰 영향을 받는다는 사실이다. 즉, 재료 내에 어떤 종류의 전하가 어느 위치에 축적되어 있다가 전기장이 가해지면 이들 전하가 어느 방향으로 움직이는지에 대한 정보가 있어야만 재료의 전기적 성질을 정확하게 해석할 수 있다. 이와 같이 공간전하 또는 공간전하분포에 관한 정보가 필요한 이유는 일반적인 전기적 성질은 측정원리상 외부회로를 통하여 흐르는 영상전하의 재배열을 측정하기 때문이다. 물론 영상전하의 움직임은 내부회로, 즉 시료 내에 있는 전하의 움직임 때문에 발생하기는 하지만 앞의 몇 가지 예에서 언급된 바와 같이 시료 내부에 있는 전하의 움직임을 정확하게 표현하는 것이 아니라 전체적인 상황만을 표현하기 때문이다. 결국 절연재료의 전기적 성질을 정확하게 파악하기 위해서는 재료 내에 축적되어 있는 공간전하의 분포상태 및 전기장 내에서의 움직임 상태를 알아야 하며, 이것이 절연재료에서 공간전하 또는 공간전하분포 상태를 측정해야 하는 가장 중요한 이유이다.

## 5. 폴리에틸렌의 공간전하 특성

### 5.1 폴리에틸렌

폴리에틸렌은 각종 전력케이블의 절연재료로 사용되기 때문에 절연목적으로 사용되는 고분자 중에서 가장 중요한 절연재료이다. 폴리에틸렌의 구조는 기본적으로는 극성이 없는 중성의 고분자이나 말단기 때문에 매우 약한 극성을 보이기는 한다.

폴리에틸렌은 무극성이기 때문에 폴리에틸렌에 전압이 가해지면 배향할 성분이 매우 적어 이종전하의 형성이 매우 억제되고 전극으로부터 주입되는 동종전하의 축적이 매우 중요한 전하형성기구인 것으로 알려져 있다(표 1 참조). 그러나 실제로 발표되는 공간전하분포를 보면 이종전하의 형성과 동종전하의 형성 모두 발표되고 있다.<sup>17,38-41</sup> 이는 서로 각기 다른 연구기관에서 발표된 결과이고 시료에 관한 자세한 정보가 없어 한 마디로 결론을 내릴 수 없는 상황이다.

최근 동일 회사에서 생산되는 용융지수가 각기 다른 여

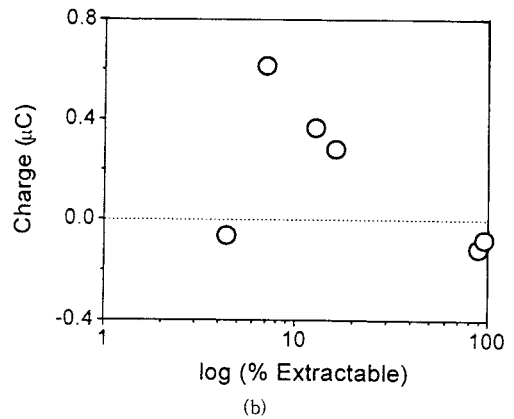
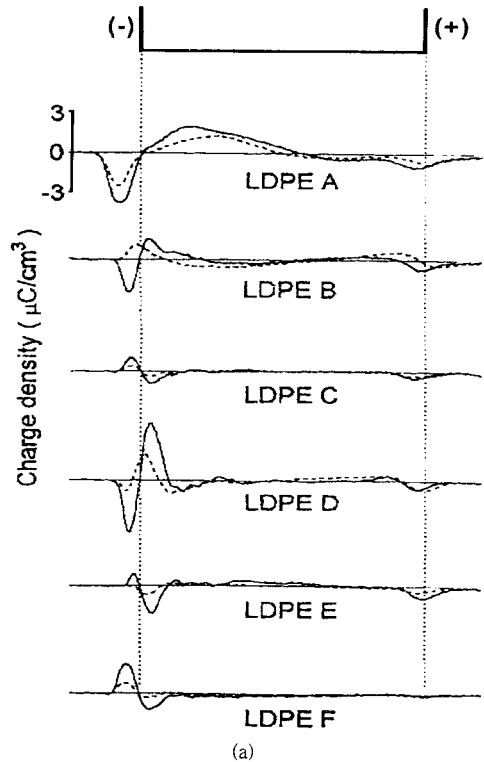


그림 15. (a) Charge distributions at 20 kV and 40 kV in LDPE with different MI. LDPE A(0.25 g/10 min), LDPE B(2.2 g/10 min), LDPE C(1.8 g/10 min), LDPE D(6.0 g/10 min), LDPE E(24 g/10 min), LDPE F(45 g/10 min). (b) Extractable fraction dependence of charge near the cathode in LDPE samples having different MI.<sup>4</sup>

러 종류의 저밀도 폴리에틸렌에 대한 공간전하 특성에 관한 연구결과가 발표된 바 있다.<sup>4</sup> 대표적인 결과가 그림 15에 나와 있다. 여기에서 (a)는 용융지수별로 공간전하분포를 보이는 결과이고 (b)는 음전극 쪽에 축적된 전하량을 추출성분 함량별로 도시한 결과이다. 이 결과를 보면

동일한 회사에서 생산되는 저밀도 폴리에틸렌이라 할지라도 각기 다른 공간전하분포를 가짐을 알 수 있다. 또한 저밀도 폴리에틸렌에 축적되는 공간전하는 추출성분, 즉 작은 크기의 폴리에틸렌 사슬의 양이 매우 작을 때와 매우 클 때에는 동종전하가 형성되는 반면 중간 정도의 추출량을 보일 때에는 이종전하가 형성됨을 알 수 있다. 저자들은 폴리에틸렌 제조시 산소성분이 사슬의 말단에 남아 있는데 이들이 전기장 내에서 배향하여 이종전하를 형성하는 것으로 주장하였다. 이러한 성분이 매우 적을 때는 배향에 의한 이종전하의 형성이 미미하여 전극으로부터 주입되는 전하, 즉 동종전하 형성이 우세해지고 반대로 이런 성분이 너무 많을 경우에는 초기에는 이종전하 형성이 매우 우세하나 이 이종전하가 국부적인 전기장을 증가시켜 결국 동종전하의 형성을 유발한다고 설명하였다.

이러한 설명은 차후 논란의 여지가 있기는 하지만 위 연구결과가 보이는 것은 동일한 저밀도 폴리에틸렌들도 성분에 따라 폴리에틸렌 내에 축적되는 전하의 종류가 다를 수 있다는 점이다. 저 밀도 폴리에틸렌의 유전율,  $\tan \delta$ , 또는 절연파괴강도 등은 모두 동일하므로 결국 거시적인 전기적 성질은 모두 동일한데, 미시적인 공간전하 또는 공간전하분포 등은 폴리에틸렌의 종류마다 크게 다를 수 있음을 시사한다. 이에 대하여는 앞으로도 많은 연구가 필요하다.

그러나 폴리에틸렌에 1.2 MV/cm 정도의 강한 전기장을 가하면 거의 모든 폴리에틸렌에서 동종전하가 형성된다는 연구결과가 발표된 바 있다.<sup>41,42</sup>

여러 종류의 폴리에틸렌 중에서 공간전하 특성에 대하여 가장 집중적으로 연구된 것은 가교폴리에틸렌이다. 이는 현재 500 kV급 전력케이블의 절연에 적용될 정도로 중요한 전력케이블용 절연재료이기 때문이다. 전통적으로 절연목적으로 사용되는 가교폴리에틸렌은 저밀도 폴리에틸렌에 가교제와 산화방지제만을 혼합하여 압출피복한 후 가교관을 통과하는 동안 가교제가 분해되어 가교화된다. 전력케이블 절연용 가교폴리에틸렌에는 전통적으로 dicumyl peroxide(DCP)를 가교제로 사용한다. 이는 열분해하여 가교반응에 참여하는 동시에 acetophenone과 cumyl alcohol 등의 1차 가교부산물을 형성하고 나아가서  $\alpha$ -methylstyrene,  $H_2O$ ,  $CH_4$  등의 2차 가교부산물을 형성한다. 이들 가교부산물은 분자량이 작은 분자들로서 가교폴리에틸렌의 공간전하 축적현상에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>43-45</sup>

대표적인 결과가 그림 16에 나와 있다. 가교폴리에틸렌을 가교시킨 직후에는 음전극 쪽에 양전하가 그리고 양전극 쪽에 음전하가 형성되므로 이종전하가 형성됨을 알 수 있는데, 가교폴리에틸렌 시료를 진공처리하여 가교부산물을 제거하면 이 이종전하가 점차로 소멸함을 알 수 있다. 또한 전극재료인 반도체층을 진공처리하여 전극에

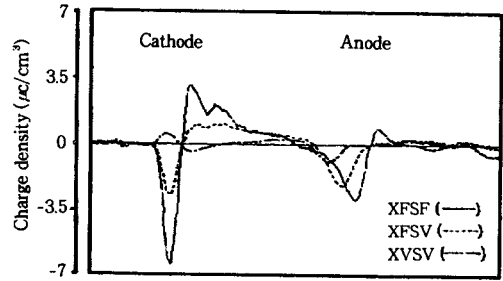


그림 16. Spatial charge profiles of XFSF, XFSV and XVSF at 21.6 kV after voltage removal.<sup>45</sup>

들어 있는 가교부산물을 동시에 제거하면 가교 폴리에틸렌에는 동종전하가 축적됨을 알 수 있다. 이 실험은 전력케이블의 상황을 묘사하기 위하여 전력케이블의 차폐층으로 사용하는 반도체 김과운드를 전극으로 사용한 결과이다. 이 재료는 EVA에 전도성 카본블랙을 혼합하고 산화방지제와 가교제인 DCP 및 가공조제를 혼합하여 만드는데, 이때 반도체층의 가교시 발생하는 가교부산물도 절연재료인 가교폴리에틸렌의 공간전하 형성에 기여하는 것으로 관찰되었다.<sup>45</sup> 이들 가교부산물들은 오랜 시간 사용되면 휘발되어 소멸되는데, 그 기간이 매우 길어 전력케이블의 경우 제조후 약 10년 후에도 이들 가교부산물이 케이블 절연층에 남아 있다.

본 결과로부터 가교폴리에틸렌 자체에는 동종전하가 축적되는데, 가교부산물이 전기장에 즉각적으로 배향하므로 가교 직후의 가교폴리에틸렌에는 이종전하가 형성됨을 알 수 있다. 이는 매우 중요한 점을 시사하는데, 고분자 절연재료의 경우 재료 내에 전기적으로 반응할 수 있는 성분이 들어 있으면 절연재료 자체의 전기적 성질이 관찰되는 것이 아니라 첨가된 성분의 전기적 성질이 관찰될 가능성이 매우 높으므로 혼합물의 전기적 특성의 예측이 매우 어려울 경우가 많이 있다. 또한 첨가제 혼합시 사용하려는 성분이 전기적으로 어떤 반응을 보이는가에 대한 정확한 연구가 선행되어야 한다.

폴리에틸렌을 포함한 고분자 절연재료의 공간전하 특성의 연구는 크게 다음 몇 가지로 대별될 수 있다.

- (1) 실험장치 및 기술개발 : 실험장치 개량, 보정방법 개발 및 개량, 실험기술 개발 등,
- (2) 전기적 성질에서의 공간전하의 역할 : 전기전도도, 절연파괴강도 등의 전기적 성질에 미치는 공간전하의 역할 규명,
- (3) 절연재료의 공간전하의 종류 및 양 조절방법 개발 : 공간전하 축적이 전혀 없는 또는 일정량의 공간전하만 들어 있는 폴리에틸렌 개발은 가능한가?

실험장치의 개발 및 기술개발은 고분자 과학자가 해결하기에는 역부족인 면이 있는 과제이나 현재의 장치가 1985년경 처음 개발되어 현재도 계속 개량되어 가고 있

는 실정이다. 실험장치의 개량과 더불어 정확한 공간전하 분포 측정을 위한 보정방법의 개발도 매우 중요하다. 고분자 절연재료의 경우 완전 비정질 재료에서는 일단 전하가 있는 위치에서 발생된 음향파의 전달이 비교적 용이한 편이나 폴리에틸렌과 같은 준결정질 절연재료의 경우 음향파가 결정에 부딪혀 산란되어 상당한 손실이 발생하는데, 이 손실은 압전소자에 의해서 탐지되는 음향파의 감소로 나타나 마치 공간전하량이 적은 것처럼 보인다. 따라서 현재의 기술로는 압전소자가 있는 부근의 공간전하 분포만이 신빙성있는 결과이라는 단점이 있다. 따라서 이러한 음향파의 손실을 보상할 수 있는 보정방법의 개발이 절실히 필요하다.

고분자 절연재료의 재료공학적인 측면에서 중요한 것은 공간전하가 절연체의 전기적 성질에 미치는 영향 또는 공간전하로 인하여 발생하는 고분자 절연재료의 문제점에 관한 연구가 이루어져야 한다. 또한 나아가서 절연재료 내에 존재하는 공간전하의 종류 및 양을 조절할 수 있는 방법의 개발, 즉 공간전하가 유발하는 문제점에 저항성이 강한 절연재료의 개발기술의 확립이 중요하다. 고전압 절연재료로 사용되는 폴리에틸렌의 경우 이러한 개발노력은 폴리에틸렌이 사용되는 전력기기의 종류 및 전압의 크기 정도에 따라 달리 개발되어야 할 것이다.

폴리에틸렌에 축적되는 공간전하의 종류 및 양을 조절할 수 있는 방법을 개발하기 위하여는 폴리에틸렌을 적당한 방법으로 개질해야 한다. 폴리에틸렌의 개질은 다른 고분자와 마찬가지로 다음의 몇 가지로 대별된다.

- (1) 첨가제를 첨가하는 방법,
- (2) 폴리에틸렌 블렌드를 제조하는 방법,
- (3) 공중합물을 만드는 방법

가장 쉬운 방법이 적당한 첨가제를 폴리에틸렌에 혼합하는 방법이다.<sup>46-48</sup> 이 방법은 1980년도 초반부터 많은 연구자에 의하여 시도되었는데, 절연재료에는 적용되지 않는 기술이다. 전력케이블용 가교 폴리에틸렌의 경우 무기질류의 첨가는 절대로 금지되어 있으므로 유기화합물을 첨가해야 하는데, 이 유기화합물은 절연재료 내부에서 표면으로 이동하여 소멸되는 소위 "blooming-out" 현상이 발생된다. 따라서 첨가제 첨가 초기에는 좋은 결과를 보이지만 어느 정도 시간이 지나면 첨가제 효능이 떨어지는 단점이 있다. 이를 막기 위해서는 첨가제의 함량을 높여야 하는데, 첨가제 함량이 적정량을 넘어서면 오히려 전기적 성질을 악화시키는 것으로 밝혀졌다. 이는 산화방지제의 경우에도 마찬가지라는 연구결과가 발표된 바 있다.<sup>49</sup>

다음에 시도된 방법이 폴리에틸렌 블렌드를 사용하는 방법으로서 상당 기간동안 많은 제품에서 사용된 바 있다.<sup>36,50-52</sup> 그러나 최근 블렌드의 경우 어쩔 수 없이 생기는 미시적인 계면이 블렌드의 전기적 성질에 악영향을 끼칠 수 있다는 연구결과가 발표된 바 있다.<sup>53-56</sup> 국내 전력

케이블의 경우 특고압의 경우에는 반도체층과 절연층간의 분리가 쉬운, 소위 박리형 반도체층(easy strippable shield)을 적용하고 있다. 일반적으로 반도체층용 재료는 EVA에 전도성 카본블랙과 가교제 및 산화방지제 등을 첨가한 제품으로서 EVA 때문에 극성기를 띠고 있다. 만일 절연층의 재료가 단순한 가교 폴리에틸렌이라면 반도체층과 절연층과의 박리강도(strip force)가 큰 문제가 되지 않으나 만일 절연층용 재료를 에틸렌계 공중합물이 혼합되어 있는 재료를 사용하면 절연층이 극성을 띠기 때문에 반도체층과의 박리강도가 증가하여 사용할 수 없다는 큰 단점이 있다. 따라서 bonded-type 반도체층을 사용하는 국가에서는 에틸렌계 공중합물로 블렌드된 폴리에틸렌을 전력케이블용 절연재료로 사용할 수 있으나 국내에서는 이러한 재료를 사용할 수 없다.

이러한 단점들을 극복하기 위하여 최근 그래프트 개질 방법이 시도된 바 있다.<sup>33,57-60</sup> 그래프트 개질에 사용되는 성분은 폴리에틸렌 사슬에 화학적으로 결합하기 때문에 성분의 확산이동 또는 blooming-out 문제가 발생하지 않고 계면문제도 발생하지 않는다는 큰 장점이 있다. 반면, 그래프트 개질시 단량체가 미반응 상태로 남아 있으면 이 미반응 성분이 전기적 성질에 큰 영향을 미칠 수 있기 때문에 주의해야 하며, 개시제인 과산화물의 분해에 의해 폴리에틸렌 사슬이 가교되거나 또는 분자량을 증가시키면 가공특성이 저하될 가능성이 높으므로 이에 주의해야 한다.

본 연구팀에서는 카보닐기가 있는 단량체를 폴리에틸렌 사슬에 그래프트시킨 그래프트물의 공간전하분포 및 전기전도특성 등의 공간전하 특성을 연구한 바 있다.<sup>33,60</sup> 이 연구에 사용된 단량체는 acrylic acid(AA), methylacrylate(MA), ethylacrylate(EA), *n*-butylacrylate(NBA) 등의 acrylate 단량체와 maleic anhydride(MAH) 등이다. 먼저, PE-*g*-MAH의 공간전하분포 및 전기전도 특성이 그림 17에 나와 있다. MAH 함량이 증가할수록 폴리에틸렌에 축적된 이종전하량이 감소하며 MAH 함량이 약 0.2% 이상일 경우에는 작으나마 동종전하가 형성됨을 볼 수 있다. 전기전도특성을 보면 극성이 강한 MAH를 폴리에틸렌에 그래프트시킴에도 불구하고 MAH 함량이 증가할수록 전기전도도가 감소함을 이미 전술한 바 있다. 이러한 결과로부터 폴리에틸렌 사슬에 MAH가 그래프트되면 전압을 가할 때 전극으로부터 시료로 주입된 전자가 MAH에 트랩되어 이 전자에 의해 이종전하량이 감소함을 알 수 있다. 전술한 바와 같이 단순히 전하밀도가 중요한 것이 아니라 움직이는 전하(mobile charge)만 전기전도특성에 영향을 미침을 알 수 있다.

그림 18은 아크릴계 단량체의 효과를 보여 준다. 그림에서 보듯이, 폴리에틸렌에는 이종전하가 축적되는데, 폴리에틸렌을 아크릴산으로 그래프트하면 이 이종전하가

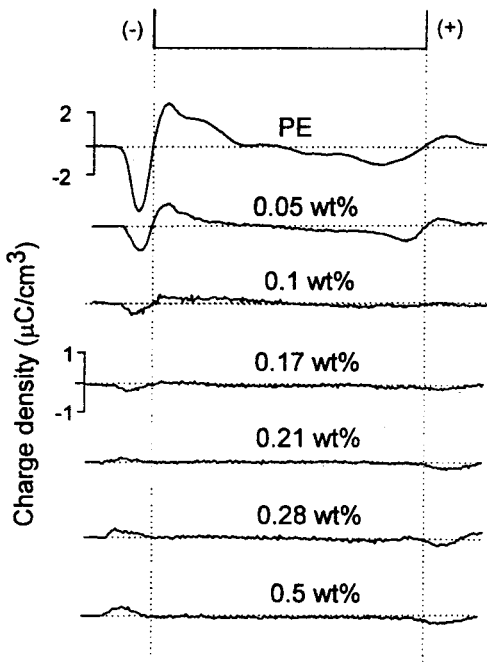


그림 17. Space charge distributions at 40 kV of PE and PE-g-MAH.<sup>33</sup>

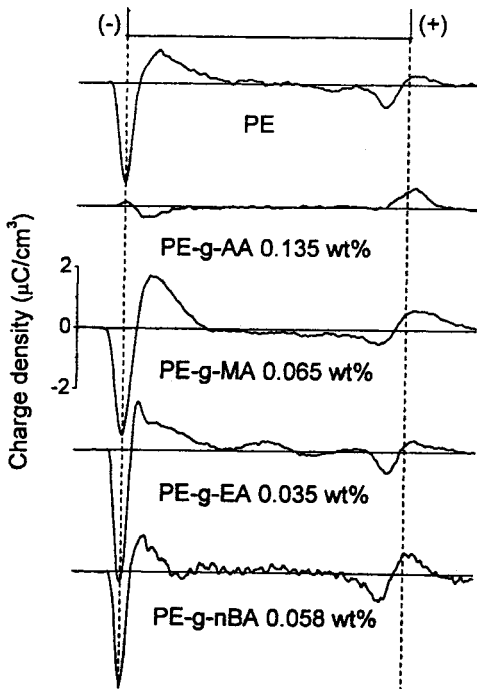


그림 18. Charge distributions of PE and GPEs after short circuiting(40 kV/mm).<sup>63</sup>

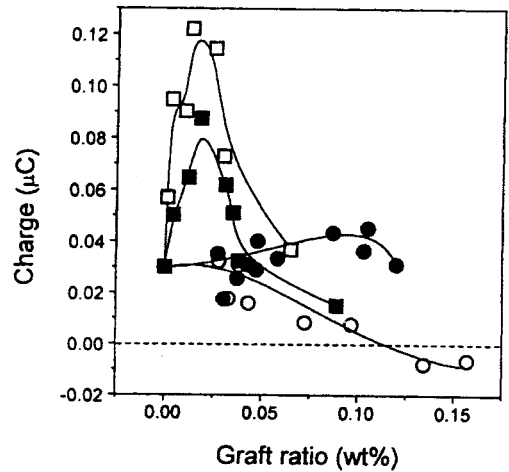


그림 19. Charge near the cathode of PE and acrylate grafted polyethylene immediately after short circuiting(40 kV/mm): PE-g-AA (○), PE-g-MA (□), PE-g-EA (■) and PE-g-nBA (●).<sup>63</sup>

감소하여 동종전하를 보이는 반면 나머지 시료에서는 이종전하가 관찰된다. 그림 19는 공간전하량에 미치는 그라프트 성분의 함량의 영향을 보여 준다. 그림에서 보듯이, 그라프트 성분의 함량이 낮은 경우 대부분 이종전하량을 증가시키는 반면 높은 함량에서는 이종전하량이 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이때 아크릴산을 중화시키는 성분에 따라 이종전하량의 증가정도가 다른데, 아크릴산염을 중화시킨 성분의 탄소수가 증가함에 따라 최대이종전하량을 보이는 그라프트율은 증가하는 반면 이때의 최대이종전하량은 감소하는 것으로 관찰되었다. 그러나, AA 성분은 낮은 함량에서의 이종전하량의 증가가 미미하여 마치 AA 함량이 증가할수록 이종전하량이 단조감소하는 것처럼 보인다. 이 경우 AA 그라프트율이 약 0.1% 이상이면 동종전하가 축적됨을 알았다.

이러한 결과들은 모두 폴리에틸렌에 축적되는 전하의 종류 및 양은 적당한 개질에 의하여 조절될 수 있음을 보여 준다. 이때 maleic anhydride와 acrylic acid가 효과적인 것으로 밝혀졌다.

### 5.2 폴리에틸렌 블렌드의 계면현상

다른 분야와 마찬가지로 전기절연 분야에도 고분자 블렌드가 많이 사용되고 있다. 대표적인 고분자 블렌드로는 22.9 kV급 전력케이블의 절연재료로 사용되는 폴리에틸렌과 에틸렌비닐아세테이트(ethylene vinylacetate : EVA) 블렌드이다. 이외에도 에틸렌에틸아크릴레이트 공중합물(ethylene ethylacrylate : EEA), 에틸렌노말부틸아크릴레이트(ethylene *n*-butylacrylate : ENBA) 등의 에틸렌계 공중합물이 연구되고 있는데, 이는 폴리에틸렌만 사용할 경우 갖는 단점을 보완하기 때문이다.<sup>36,50-52,61</sup> 그러나, 이들 폴리에틸렌 블렌드가 보이는 전기적 특성의

향상이 어떤 경로로 이루어지는지에 대한 정확한 연구가 미진한 상태이다. 즉, 적당량의 에틸렌계 공중합물을 폴리에틸렌에 혼합하면 폴리에틸렌의 전기적 성질이 향상된다. 그러나 개념상으로 보면 블렌드물 내부에는 미세적인 계면을 갖게 되는데, 이들 계면은 전하의 이동을 방해하면서 전하를 저장할 수 있는 좋은 장소이므로 이들 계면에는 많은 공간전하가 축적되어 블렌드의 전기적 성질에 큰 영향을 미칠 것으로 예측된다. 이를 밝히기 위하여 PE/EVA 블렌드와 laminate를 이용하여 계면현상에 관한 연구결과가 발표된 바 있다.<sup>54,55</sup>

PE/EVA 블렌드의 공간전하분포가 그림 20에 나와 있다. 이 결과는 40 kV의 전압을 30분간 가한 후 방전시킨 상태에 블렌드 내에 남아 있는 잔류 공간전하의 분포를 측정 한 것으로서, 그림을 보면 EVA 함량이 증가할수록 블렌드 내에 축적되는 공간전하량이 감소함을 보여 준다. 이러한 결과에 대한 이유는 다음 두 가지 있을 수 있다.

(1) 폴리에틸렌 내에 축적되는 공간전하가 EVA가 혼합됨으로서 중화되었거나,

(2) 실제로는 많은 양의 공간전하가 블렌드 내에 존재하나 다른 어떤 이유에 의해서 측정되지 않기 때문에 블렌드 내에 축적된 공간전하량이 적다.

위 두 가지 중 어떤 이유에 의해서 측정된 공간전하량이 적으냐에 따라 본 재료가 고전압용 전기절연재료로 사용될 수 있는 지 여부가 결정되기 때문에 그 이유를 밝히는 것은 재료선정에 있어서 매우 중요한 문제이다.

폴리에틸렌과 EVA는 유전율은 대략 비슷하지만 전기전도도가 매우 다르기 때문에 블렌드 내에 계면이 존재하면 전기전도도의 차이 때문에 계면현상에 의한 계면전하의 축적이 발생할 가능성이 매우 높은 블렌드이다. 블렌드 내에 존재하는 계면은 크기가 매우 작고 임의로 분포되어 있기 때문에 각 계면에서 발생하는 현상을 밝히기에는 부적절한 시료이다. 따라서 가장 간단한 형태의 계면을 만들기 위하여 폴리에틸렌과 EVA 두 층을 적층한 후 이 적층필름을 이용한 계면현상에 대한 연구결과가 발표된 바 있다.

EVA에 들어 있는 VA 함량이 각기 다른 세 EVA를 폴리에틸렌과 적층한 적층필름에 대한 공간전하분포 측정결과가 그림 21에 나와 있다. VA가 5%인 EVA가 보이는 결과와 VA가 33%인 EVA가 보이는 결과가 매우 다름을 알 수 있는데, VA 함량이 높아질수록 계면에 축적되는 전하량이 많아진다. 이와 같이 계면전하량이 증가함으로 인하여 평균 전기장이 적층시료에 가해질 때 실제로 두 층에는 크게 다른 전기장이 형성됨을 알 수 있다. VA 함량이 높은 EVA를 사용할수록 두 층의 전기장분포의 차이가 커져 VA 함량이 5%인 경우에는 내부 전기장분포가 평균 전기장과 큰 차이를 보이지 않고 또한 폴리에틸렌층과 EVA 층간의 전기장분포의 차이가 그다

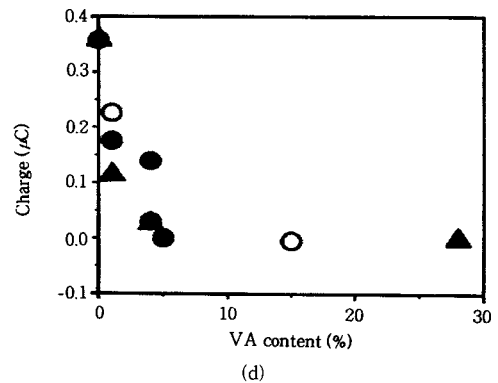
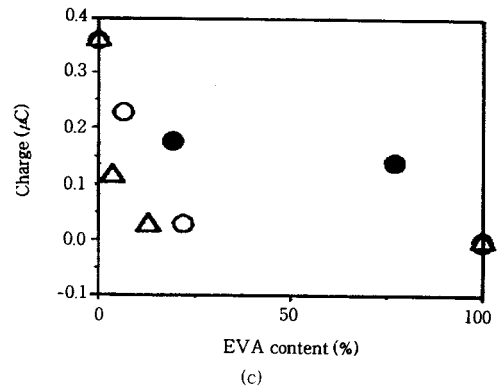
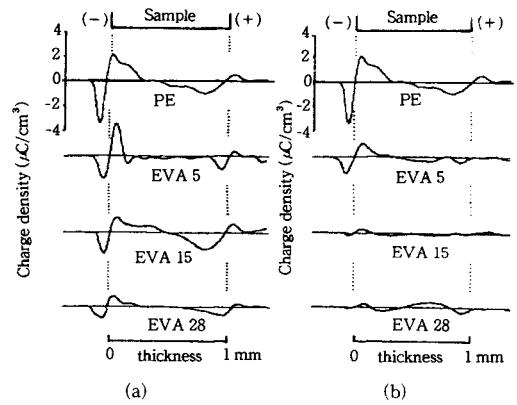


그림 20. Charge distributions of PE/EVA blends immediately after short circuiting(40 kV): (a) 1 wt%, (b) 4 wt%. Charge near the cathode of PE/EVA blends immediately after short circuiting(40 kV): As a function of EVA content (c) and VA content (d). EVA 5 (●), EVA 15 (○), EVA 28 (▲).<sup>55</sup>

지 크지 않음을 알 수 있다. 그러나 두 층간의 전기장분포의 차이는 더욱 커지는데, 예를 들어 VA 함량이 33%인 경우에는 EVA 층에는 전기장이 거의 없고 폴리에틸렌 층에는 평균 전기장보다 월등히 높은 전기장이 형성된다. PE/EVA 블렌드를 실제 절연재료로 사용할 경우 동

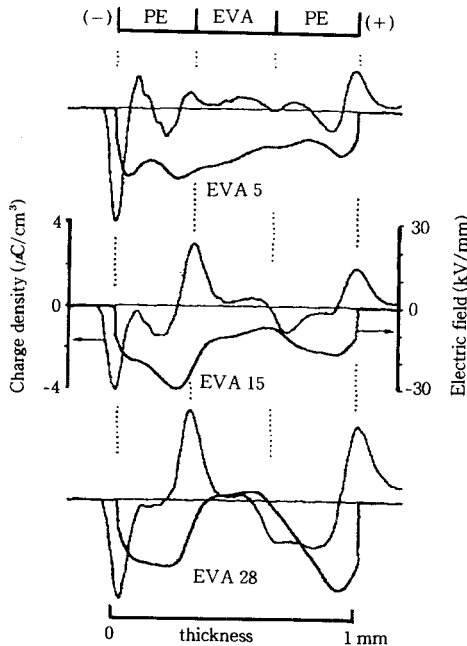


그림 21. Effects of VA content in EVA on charge and field distributions at 20 kV during the voltage application in PE/EVA/PE laminates. (a) EVA 5, (b) EVA 15, (c) EVA 28.<sup>55</sup>

일한 현상이 절연층에서 일어날 것이다. 즉, 이러한 재료로 절연된 전력기에 큰 전압이 가해지면 절연층 내에는 국부적으로 불균일한 전기장분포가 형성되고 이로 인하여 전기적 성질이 예측과는 다른 형태로 바뀔 수 있고 극단적으로는 국부적인 절연파괴까지도 가능할 것이다. 그러나 블렌드를 시료로 하면 국부적인 차이가 평균화되어 외부회로에서는 마치 블렌드물 내의 공간전하량이 적은 것처럼 관찰되고 이로 말미암아 블렌드물의 전기적 특성이 크게 향상되는 것처럼 관찰될 수 있다. 이것은 고분자 블렌드를 전기절연재료로 이용할때 계면현상에 관한 세심한 관찰이 필요함을 입증하는 결과이다.

## 6. 결 론

본 고에서는 고분자 절연재료의 전기적 성질에 있어서 중요한 역할을 하는 공간전하에 대하여 언급하였다. 고분자 절연재료에서 공간전하는 어떻게 형성되고 왜 중요한지에 대하여 언급하였고 공간전하분포의 측정방법과 대표적인 결과를 소개하였으며 폴리에틸렌의 공간전하 특성에 관하여 언급하였다. 본 고를 통하여 폴리에틸렌을 비롯한 모든 고분자 절연재료의 전기적 성질은 모두 전하의 움직임에 의해서 나타나는데, 이때 공간전하의 분포상태 및 공간전하의 움직임 방향이 매우 중요하다는 점을

강조하였다.

고분자 절연재료의 공간전하 특성에 관한 연구는 지금까지는 전기공학자에 의하여 주도된 것이 사실이다. 이들의 노력으로 인하여 현재 고분자 절연체 내에 축적되어 있는 공간전하분포 측정장치가 개발되었다. 그러나 아직도 공간전하 특성에 관한 많은 부분이 아직도 밝혀지지 않고 있으므로 앞으로 이에 대한 많은 관심과 연구가 있어야 한다. 특히 공간전하 특성에 관한 현상파악이 어느 정도 이루어지고 나면 공간전하가 유발하는 문제들에 저항성이 강한 고분자 절연재료를 개발하는데 많은 노력이 있어야 할 것이다.

## 참 고 문 헌

1. C. C. Ku and R. Liepins, *Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles*, Hanser, Munich, 1987.
2. A. R. Blythe, *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge University Press, 1980.
3. P. Braunlich, "Thermally Stimulated Relaxation in Solids", in "Topics in Appl. Phys.", vol. 37, Chapter 4, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
4. K. S. Suh et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **3**, 153 (1996).
5. L. Solymar and D. Walsh, "Lectures on the Electrical Properties of Materials", Chapter 6, Oxford University Press, Oxford, 1984.
6. G. M. Sessler, "Electrets", in "Topics in Appl. Phys.", vol. 33, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
7. M. Ieda, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **20**, 17 (1985).
8. M. A. Lambert and P. Mark, *Charge Injection in Solids*, Academic Press, New York, 1970.
9. T. Maeno et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **23**, 433 (1988).
10. Y. Li et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **2**, 188 (1994).
11. Y. Li and T. Takada, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **10**, 16 (1994).
12. R. E. Collins, *J. Appl. Phys.*, **51**, 2973 (1980).
13. F. I. Mopsik and A. S. DeRoggi, *J. Appl. Phys.*, **53**, 4333 (1982).
14. A. S. DeRoggi et al., *Proc. CEIDP*, 307 (1987).
15. G. M. Sessler et al., *J. Appl. Phys.*, **58**, 119 (1985).
16. C. Alquie et al., *J. Phys. Lett.*, **44**, 171 (1983).
17. S. Mahdavi et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **26**, 57 (1991).
18. F. Chapeau et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **22**, 405 (1986).
19. R. Gehart-Multhaupt, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **22**, 531 (1987).
20. M. P. Cals et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**, 999 (1989).
21. H. Frei and G. Groetzing, *Phys. Z.*, **37**, 720 (1936).
22. C. Bucci and R. Fieschi, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 16 (1964).
23. K. S. Suh, *Thermally Stimulated Currents of PE/Ionomer Blends*, PhD Dissertation, University of Connecticut, USA, 1987.
24. J. Tanaka et al., *EPRI Report RP 7897-9*, 1986.
25. C. Lacabanne and D. Chatain, *Makromol. Chem.*, **179**, 2765 (1978).
26. Y. P. Khanna et al., *Macromolecules*, **18**, 1302 (1985).
27. R. Popli et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 407



- (1984).
28. G. K. Davies and R. K. Eby, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4274 (1973).
  29. B. Wunderlich, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Ed. by E. A. Turi, Academic Press, New York, 1981.
  30. J. J. Aklonis et al., "Introduction to Polymer Viscoelasticity", 2nd ed., p. 81, Wiley-Interscience, New York, 1983.
  31. E. J. Kim and K. S. Suh, *Polymer Science and Technology*, **2**, 158 (1991).
  32. H. Ohigashi, "Ultrasonic Transducers in the Megahertz Range", in "The Applications of Ferroelectric Polymers", eds. by T. T. Wang et al., Chapter 11, Blacki and Son, London, 1988.
  33. S. H. Lee et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **2**, 1132 (1995).
  34. K. S. Suh et al., *IEEE Trans. Dielectric EI*, **2**, 1 (1995).
  35. K. S. Suh et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **4**, 58 (1997).
  36. H. Fukakawa and Y. Tasuo, *Comm. BIII-2, J. Cable* **84**, 283 (1984).
  37. T. Shiono et al., *Technical Bulletin, Showa Cable Co.*, **34**, 59 (1984).
  38. T. Ditchi et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**, 403 (1989).
  39. Y. Tanaka et al., *Proc. CEIDP*, 174 (1993).
  40. Y. Li et al., *J. Appl. Phys.*, **74**, 2725 (1993).
  41. Y. Suzuoki et al., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **26**, 1073 (1991).
  42. N. Hozumi et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **5**, 82 (1998).
  43. Y. Li et al., *Proc. 3rd ICPADM*, 1210 (1991).
  44. K. S. Suh et al., *Proc. 4th ICSD*, 418 (1992).
  45. K. S. Suh et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **1**, 1077 (1994).
  46. E. J. McMahon, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **16**, 304 (1981).
  47. J. H. Han et al., *Trans KIEE*, **44**, 473 (1995).
  48. Y. Yamano and H. Endoh, *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **5**, 270 (1998).
  49. K. S. Suh et al., *Proc. Int. Workshop Electr. Insul.*, 341 (1993).
  50. S. Nagasaki et al., *IEEE Trans. Power Appar. Syst.*, **103**, 536 (1984).
  51. M. Nawata and H. Kawamura, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **25**, 527 (1990).
  52. T. Kawashima et al., *Proc. 3rd ICPADM*, 222 (1991).
  53. N. Hozumi et al., *Proc. 8th ISH*, 115 (1993).
  54. K. S. Suh et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **3**, 201 (1996).
  55. K. S. Suh et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **3**, 758 (1996).
  56. T. Tanaka et al., *Proc. 1996 AICDEI*, 77 (1996).
  57. M. Ikeda and Y. Ohki, *Proc. 2nd ICSD*, 71 (1986).
  58. I. Ishino et al., *Proc. 2nd ICSD*, 76 (1986).
  59. H. Xie et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1199 (1993).
  60. K. S. Suh et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **4**, 681 (1997).
  61. K. S. Suh et al., *Trans. KIEE*, **45**, 1165 (1996).
  62. K. S. Suh et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **2**, 460 (1995).
  63. C. Y. Lee, *Electrical Properties of Acrylate Grafted Polyethylene*, PhD Dissertation, Korea University, Seoul, Korea, 1997.