

## 저밀도 폴리에틸렌에서 열처리 효과가 유전특성에 미치는 영향

### Influence of Dielectric Characteristics due to the effect of Thermal treatment in LDPE

김 왕곤	서울산업대학교 전기공학과
가 출현*	신성전문대학 전기과
이 수원	철도전문대학 전기신호과
유 재익	한양대학교 대학원 전기공학과
홍 진용	광운대학교 대학원 전기공학과

KIM, Wang Kon Dep. of Electrical Engin. , Nat'l Seoul Polytechnic University  
 GA, Chul Hyun\* Dep. of Electrical Engin. , ShinSung College  
 LEE, Soo Won Dep. of Electrical and Signal Engin. , Nat'l Railroad Junior College  
 YOO, Jai Ig Dep. of Electrical Engin. , HanYang University  
 Hong, Jin Woong Dep. of Electrical Engin. , KwangWoon University

#### 1. 서 론

저밀도 폴리에틸렌은 석유화학 공업의 발달로 고분자 재료가 많이 생산되고 있는데 안정한 유전특성과 높은 저항을 갖고 있어 전력케이블 절연재료는 물론 고주파 동축케이블의 절연재료로 폭넓게 이용되고, 앞으로 여러 분야에 적합한 재료로 개발 될 수 있을 것으로 전망된다.

그러나 절연재료가 현장에서 사용될 경우 과부하나 주위의 영향으로 고체구조의 변화가 발생되므로 인해 제특성을 유지 및 발휘하지 못하여 고장의 원인이 되고 있다.

따라서 절연재료의 신뢰성을 높이고 시료의 열화가 유전특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 시료를 100 [°C] 에서 1시간 열처리 한 후 공기중에서 서냉 시킨 시료(이하 서냉시료)와 상온의 물로 냉각 시킨 시료(이하 수냉시료) 및 액체 질소로 급냉 시킨 시료(이하 급냉시료)를 제작하였다. 그리고 이들 열처리된 절연재료의 유전특성을 넓은 주파수와 온도 범위에서 실험하여 열처리 효과가 미치는 영향으로 고체구조와 유전특성의 Mechanism 관계에 대하여 보고 한다.

#### 2. 사용시료 및 실험

##### 2-1. 사용 시료

실험에 사용된 시료는 탄소와 수소가 기본단위로 단순한 구조를 하고, 현재 세계에서 가장 많이 사용되고 있는 합성 고분자 재료로 직쇄형 Polyethylene과 분기형 Polyethylene으로 구분되는데 저밀도 폴리에틸렌은 분기형으로 분기의 존재상태를 임의로 변화시킬 수가 있어, 수요에 적합하게 물성이 다른 여러종류의 성질을 갖는 재료로 개발할 수 있다.

시료의 단량체는  $-(CH_2-CH_2)-$ 와 같으며 중합조건에 따라서 각종 분기와 2중 결합을 분자쇄에 포함하고 있다. 이 외에 산화물이나 촉매의 잔유물을 포함하고 있어 이것들이 폴리에틸렌의 물성, 재질, 품질에 큰 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다.

사용시료는 두께 100[ $\mu$ m]의 저밀도 폴리에틸렌으로 첨가제는 일체 넣지 않았고, 시료의 제작은 온도분포와 외부영향을 최소화하기 위해 점도 100[cSt] 실리콘유 내에서 열처리 하였다.

한편 제작된 시료의 열이력 및 결정성 평가를 위해 X선 회절(X-ray diffraction : 이하 XRD) 및 차동열량계(differential scanning calorimeter : 이하 DSC)법을 이용하였고, 다음 장에서 검토하기로 한다

##### 2-2. 실험

실험에 사용된 측정장치는 유전정질 측정장치(Electro Scientific Industries, Inc. Video Bridge 2150)와 온도조절 장치를 내장한 오븐(ANDO TO-9B)를 이용하였다.

그리고 전극은 상부전극으로 주전극 38[mm $\phi$ ]과 가드링 전극(내경 40[mm $\phi$ ], 외경 80[mm $\phi$ ])과 하부전극 80[mm $\phi$ ]으로 구성되었다.

온도조절 범위는 -70 [°C] 에서 200 [°C] 에서 일정한 온도를 유지(100 [°C] 이하  $\pm 1$  [°C], 100 [°C] 초과  $\pm 2$  [°C]) 할 수 있는 OVEN을 이용하여 측정온도 20 ~ 120 [°C] 에서 주파수 범위 30 ~  $1.5 \times 10^5$  [Hz], 인가전압 범위 300 ~ 1500 [mV]에서 유전특성을 실험하였다.

#### 3. 연구결과 및 검토

##### 3-1. 시료의 물성

그림 3-1은 RIGAKU D/MAX-3(JAPAN) 기기를 이용하여 측정된 시료들의 X선 회절도이다.

저밀도 폴리에틸렌의 XRD도 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 피크가 중첩되어 나타나고, 열처리와 냉각조건에 따라  $2\theta = 23.6^\circ$  의 결정(200)이 변화되고 있음을 알수 있고 결정성장은 결정(110)면이 주기여하고 있다.

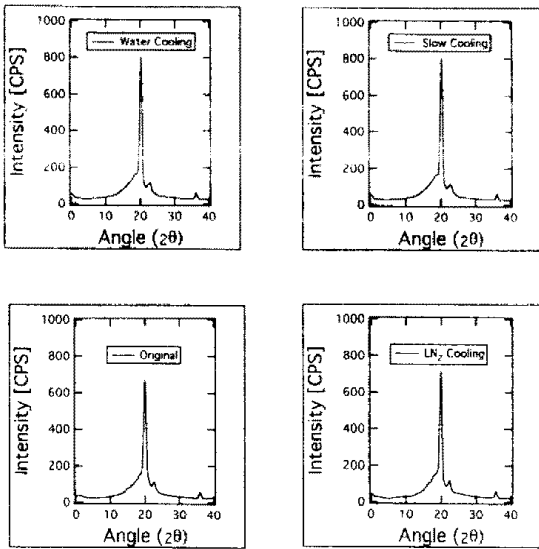


Fig 3-1. X-ray diffraction of specimen

이상의 방법으로부터 결정화도를 구해보면 수냉, 서냉, 원시료 그리고 급냉 순으로 적어지고 있음을 확인하였고, 크기는 56.8, 53.2, 49.7 및 48.93 [%] 를 각각 얻었다. 그림 3-2는 사용시료의 열이력과 결정립의 크기 및 분포를 조사하기 위해 차동열량계(Daini Seikoha SSC/560SC/560 Thermal Programmer)를 이용 하였는데, 온도상승율은 10 [°C/min] 이다.

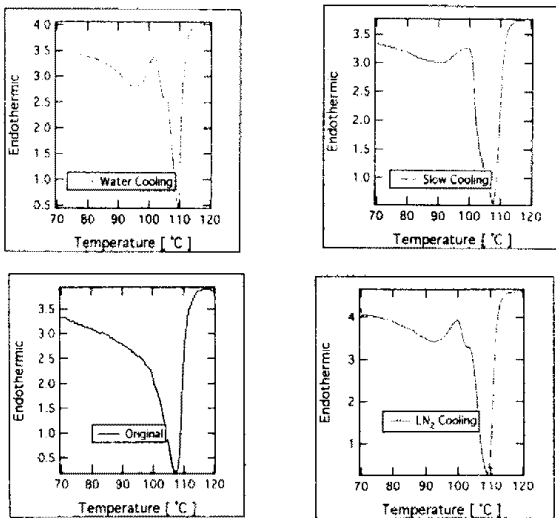


Fig 3-2. Differential scanning calorimeter of specimen

조사결과 원시료는 108 [°C] 부근에서 하나의 흡열피크가 나타나지만 열처리된 시료의 경우 수냉시료는 110 [°C] 부근에서 매우 날카로운 피크와 105 [°C], 96 [°C] 에서 작은 피크가 나타난다. 이것은 100 [°C] 에서 열처리 했으므로 열처리 온도보다 낮은 영역에서 녹은 작은 결정들은 약간의 결정성장이 되고 녹지 않은 결정들은 110 [°C] 에서 나타난 것으로 사료된다.

서냉시료는 원시료와 같은 온도에서 주피크와 104 [°C], 89 [°C] 부근에서 피크가 나타나고 급냉시료도 109 [°C] 에서 큰 흡수피크와 103 [°C], 93 [°C] 에서

작은 피크가 나타남을 확인할 수 있다.

특히 원시료의 주흡수피크 다음의 용점온도의 진폭은 냉각속도가 빠르면 빠를수록 적어짐을 알 수 있는데, 이것은 냉각속도가 빠른 경우 용융된 결정의 성장이 이루어지지 않기 때문으로 사료된다.

### 3-2. 유전특성의 주파수 의존성

유전특성의 주파수 의존성을 조사하기 위해 측정온도 20 ~ 120 [°C] 와 측정 주파수 30 ~ 1.5×10<sup>5</sup>[Hz] 범위에서 인가전압을 각각 750[mV]와 1500[mV]를 인가하였다.

그림 3-3 ~ 그림 3-6는 750[mV]인가시 수냉, 서냉, 원시료, 급냉 시료에 대한 유전특성의 주파수 의존성을 나타낸 그림들이다.

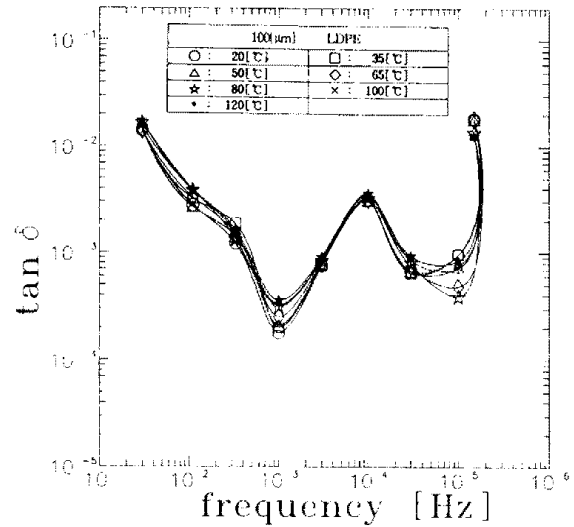


Fig 3-3. Frequency dependence of dielectric characteristics(WC, 750[mV])

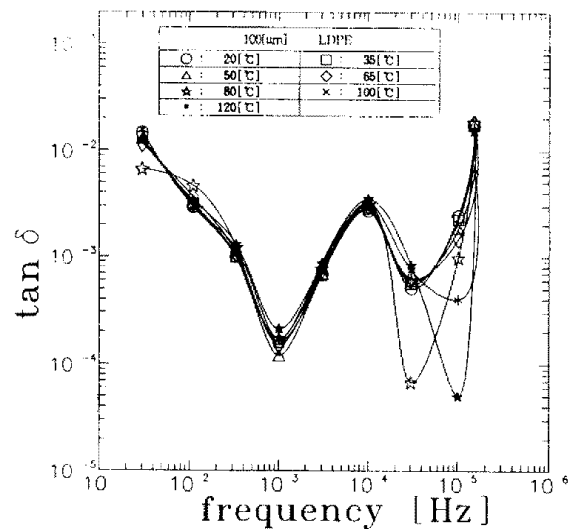


Fig 3-4. Frequency dependence of dielectric characteristics(SC, 750[mV])

그리고 그림 3-7 ~ 그림 3-10은 같은 조건에서 1500[mV]인가시 유전특성을 나타낸 그림들이다.

같은 시료에서 유전특성의 경향은 거의 비슷하나 10<sup>3</sup>[Hz]이하 저주파수 영역에서 유전정점의 크기는 10<sup>-2</sup>에서 10<sup>-4</sup>의 영역으로 감소하는데 이것은 유전정점의 특성식

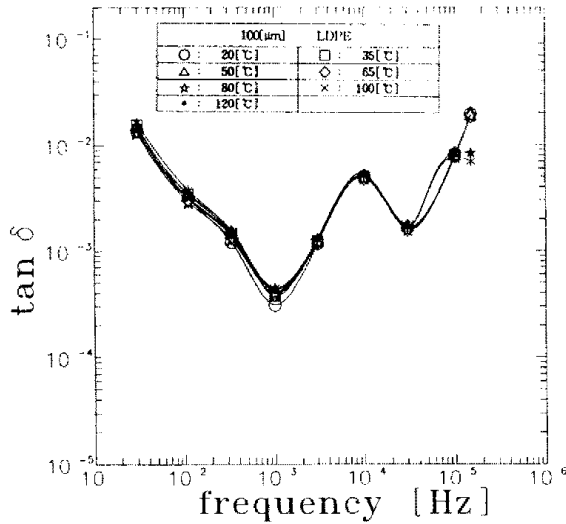


Fig 3-5. Frequency dependence of dielectric characteristics(Original, 750[mV])

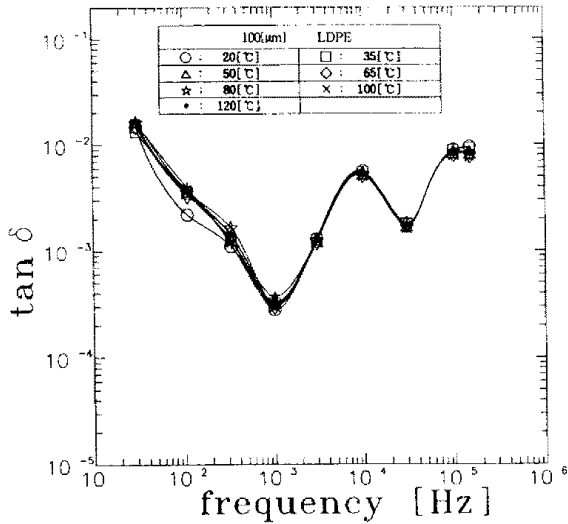


Fig 3-6. Frequency dependence of dielectric characteristics(LN<sub>2</sub>, 750[mV])

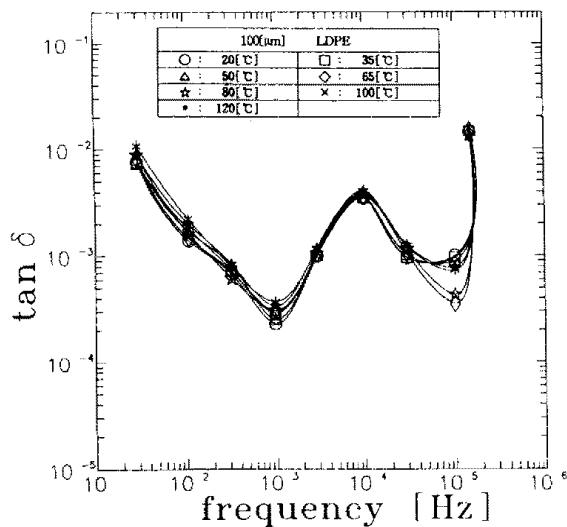


Fig 3-7. Frequency dependence of dielectric characteristics(WC, 1500[mV])

에서 주파수의 증가로 사료된다. 또한 전압이 높아지면 유전정점의 크기도 적어지는 것을 확인할 수 있는데 이것은 유전정점의 전개 의존 특성식에서 전압이 증가하면 캐리어의 밀도가 커지므로 인해 유전율이 증가되기 때문으로 사료된다.

한편 시료의 결정화도는 시료의 물성연구에서 조사한 것과 같이 수냉시료가 가장 높고 서냉시료, 원시료, 그리고 급냉시료 순으로 줄어드는 것을 확인하였는데 주파수  $1 \times 10^4$  [Hz] 부근에서 나타나는 피크의 크기는 결정화도가 줄어들면 커지고, 또한 주파수  $1 \times 10^5$  [Hz] 이상의 고주파수 영역에서 온도가 높아지면 결정도가 낮은 시료에서는 새로운 피크가 나타남을 확인할 수 있다.

주파수  $1 \times 10^4$  [Hz]에서 나타나는 피크는 냉각조건에 무관하고 일정한 주파수 영역에서 나타남으로 기원은 결정과 비정질 계면상의 기여임을 확인할 수 있었다. 그리고 높은 주파수 영역에서 수냉과 서냉 시료에서는 피크가 나타나지 않으나, 원시료에서 100 [°C] 이상과 급냉시료에

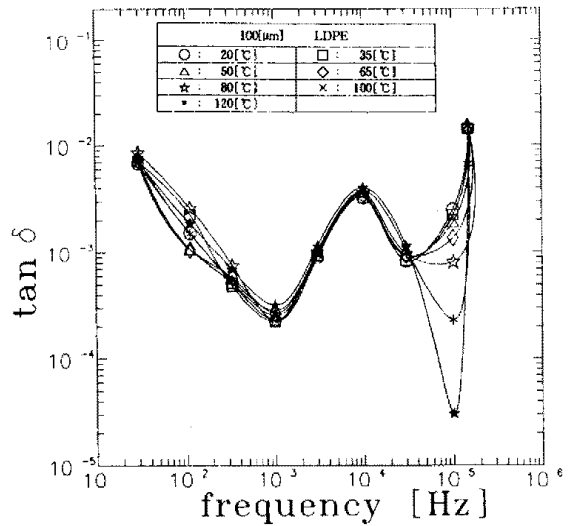


Fig 3-8. Frequency dependence of dielectric characteristics(SC, 1500[mV])

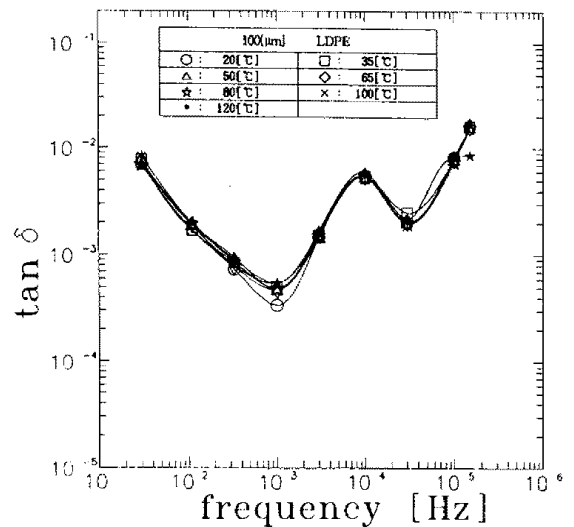


Fig 3-9. Frequency dependence of dielectric characteristics(Original, 1500[mV])

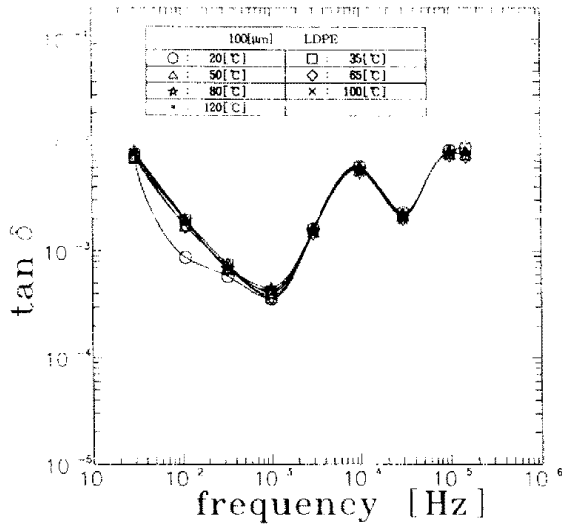


Fig 3-10. Frequency dependence of dielectric characteristics(LN<sub>2</sub>, 1500[mV])

서는 새로운 피크가 나타나면서 피크 손실의 크기는 줄어들며 그림 3-6과 그림 3-7에서 알수 있는데, 이것은 사진에서 확인되는 비정질내에 존재하는 매우 큰 결정들이 융점부근에서 유전특성에 기여하기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

전기적 제특성과 가공성이 우수한 저밀도 폴리에틸렌의 열처리 효과에 따른 유전특성을 조사하기 위해 수냉, 서냉, 급냉, 원시료에 대한 실험결과

- 1) 결정화도는 수냉, 서냉, 원시료 및 급냉시료 순으로 적어지고 크기는 56.8[%]에서 48.93[%]정도임을 확인하였다.
- 2) 원시료는 108 [°C] 부근에서 하나의 흡열피크가 나타나지만 열처리된 시료의 경우는 고체구조의 변화로 주피크온도보다 낮은 온도영역에서 냉각속도와 관련된 부피크가 나타난다.
- 3) 유전정접의 주파수의존특성에서 저주파수영역은 인가 주파수에 반비례하고, 전압이 높아지면 캐리어 밀도의 변화로 커지는 것을 확인하였다.
- 4) 주파수  $1 \times 10^4$  [Hz]에서 나타나는 유전흡수의 피크는 냉각조건에 무관하고 일정한데, 이것은 결정과 비정질 계면상의 기여로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. H. FRÖHLICH : "Theory of Dielectrics", OXFORD, pp 130-159, 1970.
2. Jin-Woong, Hong et al : Estimate of Dielectric Characteristics on Polytetrafluoroethylene by the Dielectric Relaxation and Thermally Simulated Current Method, Journal of KIEEME, 4, 4, pp 322-329, 1991.
3. A.K. Jonscher : Physical basis of dielectric loss, Nature, 253, Feb., 27, pp 717-719, 1975.
4. L. Jansen and A.D. Solem : Molecular Theory of the Dielectric constant of Nonpolar Gases, Phys., Rev., 104, 5, pp 1291-1297, 1956.
5. E.S. Gould : Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Henry Halt and Co., Inc., Chapter 3, pp 56, 1956.
6. J. Mort and G. Pfister : "Electronic Properties of Polymers", John Wiley and Sons (New York), 1982.