

저밀도 폴리에틸렌 박막의 결정 형성과 절연파괴 특성

강전홍*, 유영복*, 김종석*, 박강식**, 김석기***, 한상옥***, 신동국*,
대전산업대학교*, 충남전문대학**, 충남대학교***, 대전 서부 교육청*

Spherulites Formation of Low Density Polyethylene Thin Film and Characteristics of Dielectric Breakdown

J.H.Kang, Y. B. Yu, J. S. Kim, K. S. Park, S. K. Kim, S. O. Han, D. K. Shin
TaJon Nat.l univ. of tech. ChungNam Jnr. College, ChungNam Nat.l univ.

Abstract -To make clearly breakdown mechanism and path at interface of crystal and amorphous region, we fabricated HDPE and LDPE thin film by dropping solution onto glass substrate. then annealed the film at 140 °C. Spherulites formation and its interface prepared from of two different materials differ from each other. Comparing breakdown site and breakdown field of HDPE with those of LDPE, we can demonstrate the reason that breakdown holes in HDPE are concentrated on the region of interface. From the result, It is appeared that interface of crystallines lead not to weakness as electrical insulating materials.

계면에 집중되는 것이 분자 배열이 불규칙적으로 이루어진 아몰퍼스 영역이 구조적인 결함으로 작용하기 때문인가 아니면 경계면의 아몰퍼스 영역이 다른 결정영역보다 두께가 얇아 전계가 높아지기 때문인가 명확한 규명이 이루어지지 않고 일반적으로 단지 결정과 결정의 경계영역이 전기적인 약점을 갖고 있다는 것으로만 받아들여지고 있는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 경계영역이 전기적으로 취약한 특성을 보이는 원인을 규명하기 위하여 결정영역과 비결정 영역이 명확히 구분되는 고밀도 폴리에틸렌과 결정을 갖지만 그 구분이 명확히 나타나지 않는 저밀도 폴리에틸렌의 절연파괴강도와 파괴공 분포를 조사하였다.

1. 서 론

최근 전력수용의 급격한 증대와 함께 송배전 전압도 점차 높아져 가고 있는 추세이다. 이에 따라 송배전 선로 및 전력기기에 사용되는 절연재료 또한 가혹한 조건에서도 견딜 수 있는 우수한 절연재료의 개발이 절실히 요구되고 있다. 일반적으로 재료의 성능을 개선시키기 위해서는 재료의 물성 및 절연파괴 메카니즘에 대한 규명이 선행되어야 한다. 그러나 대부분의 절연재료로 이용되고 있는 고분자 절연재료는 그 분자구조나 결정 형태가 복잡하여 절연파괴 특성을 규명하는데 어려움이 많다. 본 실험에서는 결정과 비결정이 혼재하고 있는 고분자 재료에 대한 절연파괴특성을 연구하기 위하여 전기절연재료로 널리 사용되고 있으며 분자 구조도 간단한 폴리에틸렌에 대한 특성을 연구해 오고 있다. 고밀도 폴리에틸렌에서 파괴공의 분포는 이미 보고한 바와 같이 대부분 결정과 비결정영역의 경계 부분에 집중하고 있다는 것을 이미 보고한 바가 있으며 이들이 구정과 구정의

2. 시편의 제작 및 측정

2.1 시편의 제작

본 실험을 위하여 베이스 폴리머로서 고밀도 폴리에틸렌과 저밀도 폴리에틸렌을 제조업체로부터 받아 사용하였다. 그러나 이들 베이스 폴리머는 각종 첨가제가 첨가된 상태이므로 그대로 시험에 사용될 경우 제조방법이나 제조시 첨가된 첨가제의 종류나 양에 따라 이들이 측정데이터의 신뢰성에 영향을 미칠 우려가 있기 때문에 이들을 정제하여 사용하였다. 폴리에틸렌의 정제에는 크실렌을 이용하여 묽은 용액으로 만든 후 글라스 필터를 이용하여 각종 첨가제와 저분자량 폴리에틸렌을 제거 시켰다. 정제된 폴리에틸렌은 다시 140 °C에서 0.5 wt %의 용액으로 만든 다음 이를 미리 준비된 기판에 적하시킨 후 건조시켜 시험용 시편으로 하였다. 이때 기판은 글라스 기판을 이용하였으며 기판을 초음파 세척기로 세척한 후 알 알루미늄을 이용하여 하부전극을 진공증착하였다. 제작된 박막은 건조와 열처리에 의해 결정을 생성 시켰으며 하부전극과 직

각방향으로 상부전극을 증착하였다.

2.2 측정

측정은 LDEP와 HDPE 시료를 열처리 전후로 분류하여 각기 광학 및 전자현미경을 이용하여 결정형성 및 배치 상태를 관측하였다.

또한 절연파괴강도를 측정하기 위하여 자기절연회복법(self healing method)을 이용하여 시험하였다. 자기절연회복법을 이용하여 파괴시험을 하는 이유는 박막 시료의 경우 불순물의 영향을 강하게 받기 때문에 기존의 파괴법으로는 재료의 본래의 절연파괴강도를 측정하기가 어렵기 때문이다.

자기절연회복법은 이용하여 파괴강도를 측정하기 위해서 본 실험에서는 전원장치로서 일정속도로 전압을 제어할수 있는 램프와 전원장치를 이용하였다. 전원장치에는 과전류를 검출하여 수 백 [μA] 이상의 과도한 전류로부터 시편과 전원장치를 보호할 수 있도록 주문제작하여 이용하였다. 파괴공의 분포 측정은 광학 및 전자 현미경을 통하여 파괴공의 위치와 형태를 관측하였다.

3. 결과

3.1 HDPE과 LDPE의 결정 비교

고밀도 폴리에틸렌은 측쇄분포가 적기 때문에 결정화도가 높아지게 된다. 이와 같은 특성에 의해 본 실험에서 제작된 시료에서도 열처리에 의해 결정의 형성이 저밀도 폴리에틸렌에 비해 뚜렷하게 나타나고 있다. 그림 1은 HEPD와 LDPE의 결정에 대한 사진을 나타내고 있다. HDPE는 결정과 결정의 경계가 뚜렷하게 나타나고 있는 반면 LDPE는 결정의 경계면이 뚜렷하지 않은 차이점이 있다. 이와 같은 관점에서 보면 LDPE의 결정화도가 낮은 것으로 볼 수도 있지만 광학 현미경으로 관측한 LDPE의 결정은 박막이기 때문에 결 사슬들의 방해로 덜 받아서인지 전 영역에 걸쳐 결정이 형성된 것으로 관측되었다. 그러나 HDPE와 LDPE 양쪽 모두의 결정영역만을 비교할 경우 이들의 밀도가 같을 것이라고 단정할수 있는 실험 데이터는 없지만 광학 현미경으로 관측되는 결과만으로 두 시료 모두 결정화도가 매우 높은 것으로 나타났다.

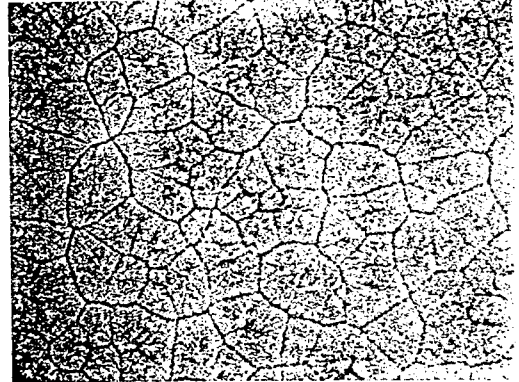
그림 2는 두 시료에 대한 결정영역을 확대한 것으로 HDPE 시료의 결정과 결정의 경계에서 뚜렷한 경계선이 관측되는 반면 LDPE 시료의 경우 이와 같은 뚜렷한 경계선이 관측되지 않고 있다.

또한 HDPE는 결정 내부의 분자의 규칙적인 배열에 의해 나타나는 라멜라 형태가 LDPE에서는 관측되지 않고 있다.

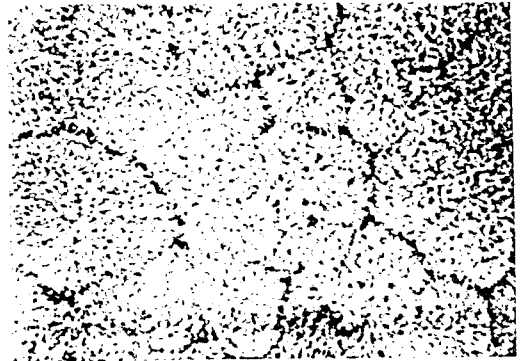
3.2 절연파괴 강도

그림 3은 자기절연회복법에 의해 측정된 HDPE와

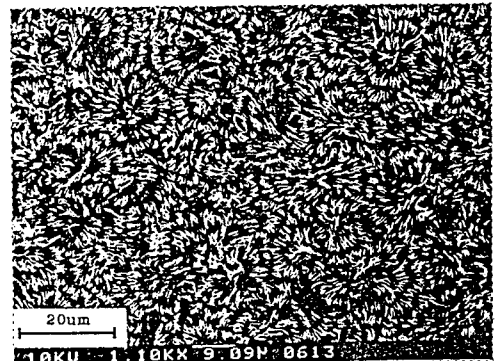
LDPE시료에 대한 절연파괴특성을 나타낸 것이다. 파괴 횟수 증가에 따라 파괴전계는 급격히 상승하고 있으며 특히 LDPE가 HDPE에 비해 보다 빠르게 상승하는 것으로 나타났다. 자기절연회복법에서 파괴횟수 증가에 따라 파괴강도가 서서히 증가하는 것은 불순물등에 의한 전기적 취약지점이 많기 때문으로 측정 결과는 두가지 가능성을 고려할 수 있다.



a) optical microscope of HDPE (150 times)



b) optical microscope of LDPE (300 times)



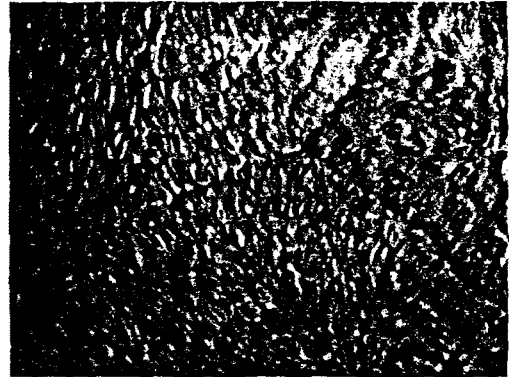
c) SEM of HDPE (1100 times)

Fig. 1 Photograph for crystallines form of HDPE and LDPE film

박막의 경우 불순물의 영향을 크게 받기 때문으로 기 보고한 것처럼 정제처리하지 않은 시료가 정제처리한 시료보다 파괴공의 수가 훨씬 많은 것으로부터 정제처리 과정상의 문제에 기인할 가능성을 고려할 수 있다. 비록 동일한 방법에 의해 처리하였으나 서로 다른 시기에 정제처리를 함으로서 불순물의 혼입정도가 다를 수 있다 다른 원인으로는 파괴시험시의 파괴전류로 추정하는 차단전류 선정이다. 시편은 M-I-M의 샌드위치 구조이기 때문에 정전용량이 존재하며 이 정전용량에 의해 파괴시험중 전원의 전압을 일정 속도로 증가시켜 가면 충전전류가 흐르게 된다. 이때 동일한 정전용량에 대해 충전전류는 전원 전압의 상승 속도에 따라 달라지게 된다. ($i \propto dv/dt$) 따라서 파괴전류는 충전전류에 누설전류를 합한 값 이상으로 고려하여 선정하면 된다.

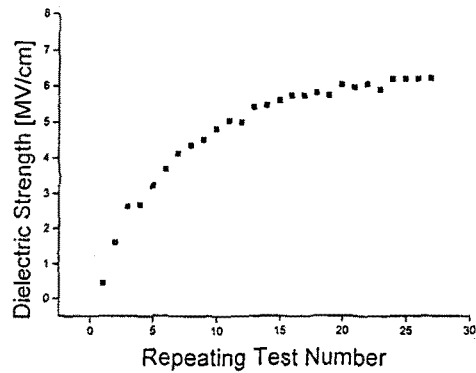
그러나 이 경우 파괴시험 횟수에 따라 파괴전계의 급격한 증가를 나타내지만 파괴공의 수를 제어하기는 어려우므로 이 가능성은 없다고 할 수 있다. 그 이유는 시간에 따라 일정속도로 증가하는 램프 파형 전원장치로 파괴시험시 미리 설정된 전류 이상이 흐르면 절연파괴로 간주하여 자동적으로 전원을 차단, 제거하지만 단 1회의 전원 차단에도 시험시료의 비슷한 정도의 절연취약점이 여러곳에 존재하면 동시에 여러곳에서 절연파괴를 일으켜 동시에 수곳에서 파괴공이 발생하기 때문이다.

따라서 만일 원 시료에서 불순물을 제거하기위해 하는 정제불량의 가능성을 배제한다면 LDPE에서 절연파괴가 결정의 경계면에 한정되지 않고 또한 파괴공의 수가 현저히 감소하는 것은 기존의 파괴현상이 결정과 결정의 경계부분에서 파괴가 집중되고 그 현상이 아몰퍼스 영역이기 때문에 절연강도가 약하다는 주장과는 상반되는 결과를 보여 준다고 할 수 있다.

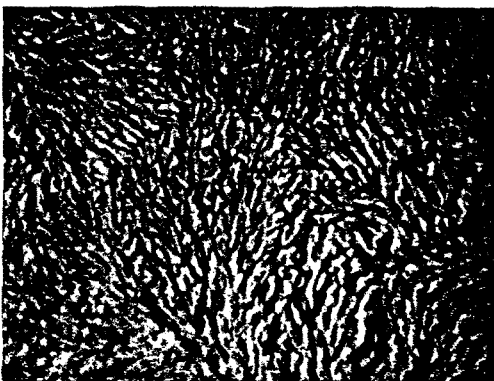


b) Optical microscope of HDPE(1500 times)

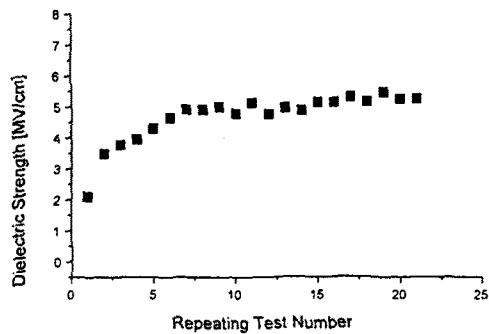
Fig. 2 Comparison interfacial region of LDPE film with that of HDPE film



(a) HDPE



a) optical microscope of LDPE(1500 times)



(b) LDPE (0.916 μm)

Fig. 3 Comparison breakdown field of HDPE and LDPE with test run

4. 결 론

본 연구에서는 각종 절연재료로 널리 사용되는 반결정 고분자 재료인 폴리에틸렌의 결정구조와 절연파괴특성으로부터 결정구조와 파괴메카니즘과의 관계를 규명하기 위하여 결정의 형성 및 배치 형태가 다른 HDPE와 LDPE로부터 파괴시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

HDPE의 파괴공 위치분포는 주로 결정과 결정의 경계면에서 집중되는 반면 LDPE의 파괴공은 결정과 결정의 경계면에 집중되지 않으며 또한 HDPE가 많은 파괴공을 나타내는 반면 LDPE는 HDPE보다 파괴공 수가 적게 나타나는 것으로 나타났다. 이와같은 결과는 파괴공이 경계부분에 집중되는 것을 그 곳이 비결정 영역이기 때문이라는 기존의 이론과는 상반된 결과로서 이것은 경계 부분이 다른 부분에 비해 두께가 얇기 때문에 경계면의 전계가 다른 부분보다 전계가 높기 때문으로 추정되며 또한 이 결과로부터 결정화도가 반드시 절연파괴강도와 비례하지 않는다는 것을 의미한다.

[참 고 문 헌]

- [1] M. Ieda, "Dielectric Breakdown Process of polymers", IEEE Trans. on Eletrica Insul. Vol. EI-15, No. 3, 1980.
- [2] 박강식의, "고밀도폴리에틸렌의 절연파괴특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 논문집, 1995. 5.
- [3] Eletric Breakdown of solution-Grown Polyethylene Films without Spherulite", Jap. J. of Appl. Phy. Vol. 21, No. 8, 1982.
- [4] 박강식의, "폴리에틸렌의 절연파괴특성에 미치는 결정구조의 영향", 한국전기전자재료학회 논문지, 1996. 5.
- [5] 김종식의, "고전계영역에서의 PE의 전기전도 특성에 관한 연구" 대전산업대학 논문집, 1995. 12