

에틸렌비닐아세테이트와 선형저밀도폴리에틸렌 박막의 유전특성

Dielectric Characteristics of EVA and LLDPE Films

성민우, 고시현, 신종열, 이충호*, 조경순, 홍진웅

Min-Woo Sung, Si-Hyeon Go, Jong-Ryeol Shin Chung-Ho Lee, Kyung-Soon Cho, Jin-Woong Hong

Abstract

In this paper, physical properties and dielectric characteristics of LLDPE and EVA which are used as a blending material to improve PE's performance are studied. LLDPE of 0.92[g/cm³] and EVA with the VA contents of 12.5[%] were selected as specimens, and X-ray diffraction(XRD) are used to analysis physical properties. We measured dielectric constant with the frequency range from 20[Hz] to 1[MHz], applied voltage 6[V] and the temperature from 25[°C] to 110[°C]. From XRD, LLDPE has a crystallinity of 53[%] and, 46[%] for EVA. LLDPE has as low $\tan \delta$ as of $10^{-3} \sim 10^{-4}$ and inflection point near 500[Hz]. At frequency region lower than 500[Hz], $\tan \delta$ decreases with frequency and increases with temperature and it is considered to be caused by conductive carriers within specimen. Over 500[Hz], it is the reverse and we thought that it was caused by decrease of relaxation time due to Debye theory. EVA has $\tan \delta$ with the values of $10^{-2} \sim 10^{-3}$, which is higher than that of LLDPE, and it has inflection point at 60[Hz]. It is shown that Dielectric characteristics of EVA are similar to LLDPE's,

Key Words(중요용어) : LLDPE, EVA, Dielectric, Relaxation, $\tan \delta$

1. 서론

LDPE는 사용온도 범위가 70~90[°C]로 보고되었고, 절연 파괴 현상은 결정질내에서 이동도에 의해 결정되나, 전기 전도는 구조 민감성 및 분위기 등에 의해 영향을 받는다. 또한 L. simoni와 G. C. Montenari 등은 1970년대 LDPE가 인가 전계에 의한 트리발생과 공간전하 축적 등의 단점으로 인해 열화된다는 것을 실험적으로 증명하였으며, 전력케이블은 주로 물이 있고, 높은 온도에 사용되므로 트리발생과 공간전하 축적이라는 단점을 개선하는 과정은 매우 시급하다[1,2].

EVA는 VA함량이 0.5~90[%]까지 다양한 종류를 가지는데, VA 함량이 낮은 EVA는 LLDPE와 비슷한 성질을 나타내고 VA 함량이 높은 EVA는 결정화도가 낮고 유연해지므로 고무와 같은 성질을 가지므로, 전선 피복제, 코팅제 및 접착체 등의 분야에 활용되고 있다. 하지만 순수한 EVA는 이온투과 억제능력이 떨어져 케이블 반도체층 등으로 사용하기에는 성능이 부적합하다[3]. 따라서, 본 연구에서는 폴리에틸렌의 개질 방법으로써 2종류의 고분자를 혼합하는 방법에 있어 사용되는 LLDPE와 EVA가 공간전하 축적과 트리 진전의 단점을 개선하는 원인을 규명하기 위하여 두께 100[μ m]인 순수한 LLDPE와 EVA를 시료로 제작하여 물성분석과 유전특성을 실험 고찰하였고, 실험결과에서 LLDPE와 EVA의 물성분석을 근거하여 결정성을 평가하고, 유전특성을 비교 분석함으로써 LLDPE와 EVA 혼합을 통한 폴리에틸렌 개질에 대한 중요한 정보를 제공할 것으로

Dept. of Electrical Eng., KwangWoon University

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

*: Dept. of Electrical Eng., ChungJu University

기대된다.

2장 시료제작 및 실험

2.1. 시료

본 연구에서는 두께 100[μ m]인 저밀도 선형 폴리에틸렌과 에틸렌 비닐 아세테이트를 시료로 사용하였으며, 그림 1은 각 시료의 단량체를 나타내고, 표 1에 시료의 물성에 대해 나타내었다.

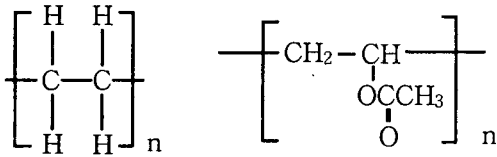


그림 1. LLDPE와 EVA의 단량체

표 1. 시료의 물성

Sort of sample Item	LLDPE	EVA
Melt index [g/10min]	3.0	1.02
Density [g/cm ³]	0.920	0.94
Tensile strength [kg/cm ²]	95/115	-
VA content [%]	-	12.5
Thermal stability (5[min])	1.0	2.5
Dielectric constant (1[MHz])	2.3	2.8
Power factor	0.080	0.003
Dielectric strength [V/mm]	650	525
Volume resistivity [M Ω · cm]	10 ⁹	10 ⁸
Product Co.	HY. Co.	SS. Co.

2.2 유전특성 실험

본 시료의 절연성을 평가하기 위하여 비파괴 방법의 한가지로 유전정접(dielectric loss tangent)을 측정하였다. 실험에 사용된 측정장치의 개략도는 그림 2와 같으며, LCR 측정장치(HP. model. 4284A)와 온도조절 장치를 내장한 오븐(ANDO TO-9B)를 이용하였다. 전극은 상부전극으로 주전극 38[mm Φ]과 가드링 전극(내경 40[mm Φ], 외경 70[mm Φ])과 하부전극 70[mm Φ]으로 구성되어 있다. 유전정접 측정은 온

도 범위를 25[$^{\circ}$ C]~110[$^{\circ}$ C]로 하고, 주파수 범위는 30[Hz] ~ 1[MHz], 인가 전압 범위 6[V]에서 유전특성을 실험하였다.

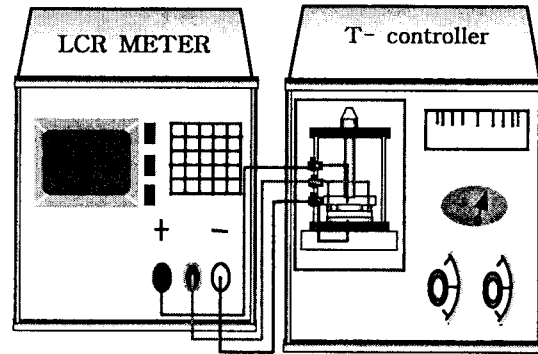


그림 2. 유전특성의 실험장치 구성도

2.3 물성분석

LLDPE와 EVA의 물성을 분석하기 위해 광학적인 방법으로 X선 회절(X-ray diffraction; 이하 XRD)을 이용하였다. 그림 3은 시료의 내부 구조를 분석하기 위해 XRD 분석을 한 것이다. 결과로부터, LLDPE의 경우 $2\theta = 21.4^{\circ}$, $2\theta = 23.6^{\circ}$ 에서 각각 결정(110)과 결정(200)의 결정기여와 $2\theta=19.5^{\circ}$ 에서 비정질의 기여에 의한 피크가 함께 중첩되어 나타나는 것으로 볼 수 있다.

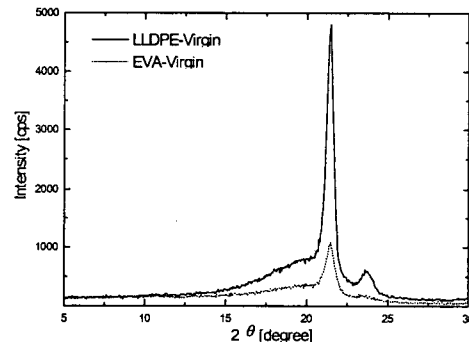


그림3. 시료의 X선 회절

EVA의 경우 LLDPE와 비슷한 $2\theta = 21.4^{\circ}$ 에서 결정에 의한 강한 피크와 $2\theta = 23.9^{\circ}$ 에서 결정기여에 의한 약한 피크가 나타남을 확인할 수 있다. Natta 법을 이용하여 결정화도를 구한 결과를 표 2

에 나타내었다.

표 2. 시료의 결정화도

specimens	C [%]
LLDPE virgin	53
EVA virgin	46

3장 실험결과 및 고찰

3.1 LLDPE의 주파수 의존성

그림 4는 순수한 LLDPE의 유전정점의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 주파수 영역 1[kHz]미만에서는 저주파 영역이므로 주파수의 진동이 주파수 증가에 따라 커지므로 유전정점의 크기가 감소함을 확인할 수 있고, $10^4 \sim 10^5$ [Hz]에서는 폴리에틸렌의 경우 유전손실의 대부분이 주파수에 부착된 카보닐기와 같은 측쇄의 진동운동에 의한 것이므로, 측쇄 운동에 기인한다고 사료된다.

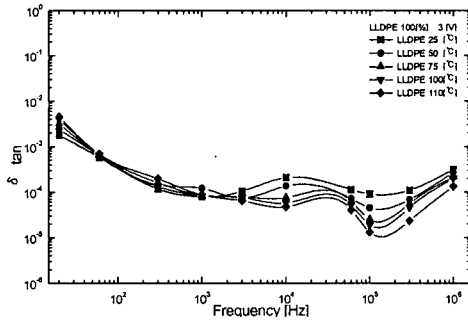


그림 4. 유전정점의 주파수 의존성(LLDPE, 3[V])

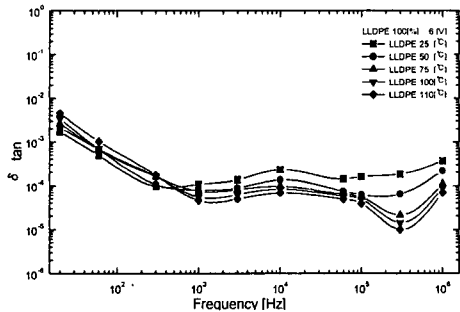


그림 5. 유전정점의 주파수 의존성(LLDPE, 6[V])

그림 4와 5에서 보면 전압이 증가할수록 완화손실 피크의 폭이 넓어지면서 온도 증가에 따라 고주파 영역쪽으로 이동함을 확인할 수 있는데 이는 온도 증가에 따라 점성을 증가와 완화시간 감소로 인하여 최대 피크가 일어나는 주파수가 증가하는 Debye 이론과 일치함을 확인할 수 있고 인가전압 증가에 따라 측쇄의 운동을 감소시키므로 피크는 예리하지 못하고 점점 둔화되는 것을 확인할 수 있다.

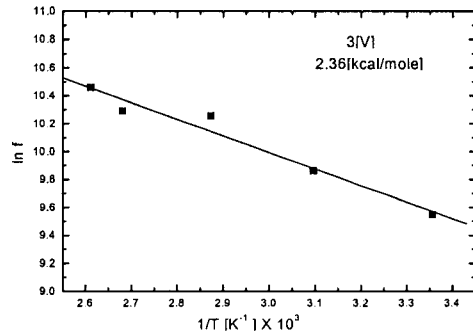


그림 6. 활성화에너지 (LLDPE, 3[V])

그림 6은 인가전압 3[V]일 때, LLDPE의 활성화 에너지를 구한 것이다. 활성화에너지는 Eyring 식을 이용하여 구하였으며, 3[V]일 때 2.36[kcal/mole]를 얻었다.

3.2 EVA의 주파수 의존성

그림 7은 인가전압 3[V], 온도범위 25[°C]~100[°C]에서 EVA의 유전정점을 측정된 것으로, 60[Hz]에서 변곡점이 나타남을 확인할 수 있으며, 그 이하의 주파수 영역에서는 주파수 증가에 따라 유전정점이 감소하고, 60[Hz] 이상의 주파수 영역에서는 주파수 증가에 따라 유전정점이 증가하는 것으로 보아 EVA 극성기가 완화에 의한 손실이 발생하는 것으로 사료된다. 또한 동일 주파수 영역에서 온도 증가에 따라 유전정점이 감소함을 확인할 수 있는데 이는 Debye 식에 따라 고주파 영역에서 온도증가에 따른 EVA 완화시간의 감소로 인하여 손실성분이 감소하는 것으로 사료된다. 온도 100[°C]에서는 DSC분석에서 살펴본 바와 같이 용점근처이므로 분자의 마이크로 브라운 운동에 의해 쌍극자 진동이 감소되므로 유전정점이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 그림 8은 인가전압 6[V], 온도범위 25[°C]~100[°C]에서 EVA의 유전정점을 측정된 것으로, 60[Hz]에서 변곡점이 나타남을 확인할 수 있으며, 그 이하의 주파수 영역

에서는 주파수 증가에 따라 유전정점이 감소하고, 60[Hz] 이상의 주파수 영역에서는 주파수 증가에 따라 유전정점이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

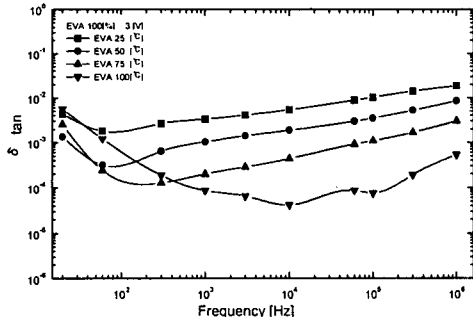


그림 7. 유전정점의 주파수 의존성 (EVA 3[V])

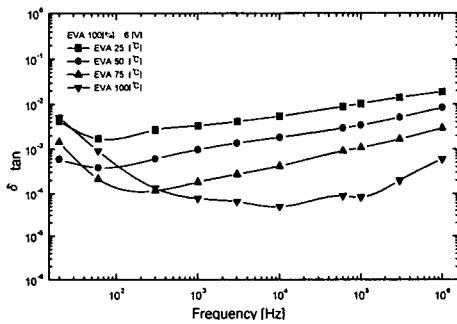


그림 8. 유전정점의 주파수 의존성 (EVA, 6[V])

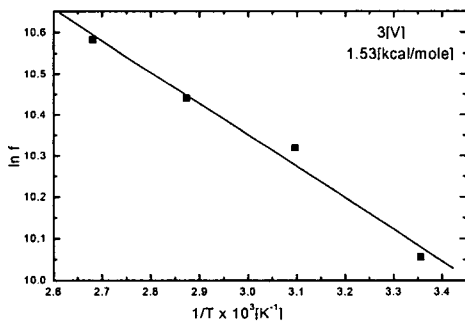


그림 9. 활성화에너지(EVA, 3[V])

EVA는 극성기를 가진 고분자이므로 온도 증가에

따라 캐리어 이동이 활발하므로 상온의 경우와 용점 근처에서 유전정점이 큰 차이를 나타냄을 알 수가 있다. 또한 인가 전압과 온도가 증가함에 따라 저전압인 경우 나타났던 유전정점 피크들이 점차 완만해지고 폭이 넓어지는 것을 관찰할 수가 있는데, 이는 시료내로 도전성 캐리어의 주입과 이동이 전압증가와 온도증가로 인하여 더욱 활발해지기 때문이라 생각된다. 그림 9는 인가전압 3[V]일 때 EVA의 활성화 에너지를 아레니우스 법을 이용하여 구한 것이다. 활성화 에너지는 1.53[kcal/mole]였고, 앞에서 구한 LLDPE의 활성화 에너지 2.38[kcal/mole]보다 낮은 값을 확인하였다.

4장 결론

LLDPE와 EVA 박막의 물성분석과 유전특성을 연구한 결과 XRD 분석에서 결정화도는 LLDPE 56[%], EVA 43[%]임을 확인하였으며, 유전특성실험으로부터 유전정점의 크기는 LLDPE가 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 이며, 극성기를 갖는 EVA가 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 으로 더 큼을 확인하였다. 또한, LLDPE는 500[Hz]에서, EVA는 60[Hz]에서 변곡점이 나타남을 확인하였다. 변곡점 이하의 주파수에서는 주파수 증가에 따라 유전정점이 감소하고, 온도증가에 따라 유전정점이 증가하였다. 변곡점 이상의 주파수 영역에서는 주파수 증가에 따라 유전정점이 증가하고, 온도 증가에 따라 유전정점이 감소함을 확인하였다.

참고 문헌

- [1]. F. Aida, S. Wang, M. Fujita and G. Tamimoto ; "Space Charge Behavior in Polyethylene", T. IEE Japan, Vol.117-A, No.9, pp.992-929, 1997.
- [2]. 山北, 有安 ; "ポリエチレンの高次構造と初期トリー", 電氣學會誌-A, 112-A, 2, 1992.
- [3]. K. S. Suh, J.Y.Kim and C.R.Lee ; "space charge in Polyethylene /Ethylene Vinyl acetate Laminates and Blends", Trans. KIEE Vol.45, No.6, pp.836-843, 1996.
- [4]. D.Y.Yi, D.H.Park and M.K.Han ; "Electrical Characteristics of Linear Low density Polyethylene Degraded by the Voltage-thermal stress", Trans. KIEE. Vol.44, No.10, pp.1301-1306, 1995.
- [5]. J. Muccigrosso and J. Phillips ; "The Morphology of Cross -linked Polyethylene Insulation", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. EI-13, No.3, pp.172-178, 1978.