

유전특성에 미치는 선형저밀도 폴리에틸렌과 에틸렌 비닐

아세테이트 혼합비의 영향

Influence of the Dielectric Characteristics due to Mixture Ratio with

LLDPE and EVA

송정우
성민우
이종필
신현택
이충호
홍진웅

광운대학교 전기공학과
광운대학교 전기공학과
광운대학교 전기공학과
광운대학교 전기공학과
충주대학교 전기공학과
광운대학교 전기공학과

Jung-WOO Song
Min-Woo Sung
Jong-Pil Lee
Hyun-Taek Shin
Chong-Ho Lee
Jin-Woong Hong

Dpt. of Electrical Eng , KwangWoon Univ.
Dpt. of Electrical Eng , KwangWoon Univ.
Dpt. of Electrical Eng , KwangWoon Univ.
Dpt. of Electrical Eng , KwangWoon Univ.
Dpt. of Electrical Eng , ChungJu Univ.
Dpt. of Electrical Eng , KwangWoon Univ.

Abstract

LLDPE using power cable is used in electric insulators or dielectric materials because it is excellent in thermal properties or friendly environment but has defects of tree and accumulation of space charges. For the reason of that, it is blended with EVA to complement those problems.

In this study, We made LLDPE/EVA samples that mixture ratio was 50:50, 60:40, 70:30, 80:20[W%] and studied physical and dielectric characteristics.

We investigated the frequency and temperature dependency of $\tan \delta$ for mixtured samples in the temperature range of 25~110[°C], frequency range of 20~1×10⁶ [Hz].

1. 서론

경제 발전과 산업사회의 발달로 수도권의 인구집중화가 가속화되면서 전력의 안정적인 공급을 위해서는 초고압용 전력 케이블의 개발이 시급한 문제로 대두되고 있다. 고분자 재료는 유전특성과 가공성 및 기계적 특성이 우수하여 전기절연재료 분야에서 많이 이용되고 있다. 따라서 전력 케이블의 성능에 대한 신뢰성과 수명은 절연재료의 성능에 따라 크게 좌우되므로 우수한 절연재료의 개발이 전력의 안정적 공급에 중요한 과제이다. 고분자 재료중 폴리에틸렌

(polyethylene)은 전기 절연 및 유전재료로 사용되지만 트리발생과 공간전하 축적이 생기므로 적절한 고분자와 브랜드로 해결될 수 있다.

선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, 이하 LLDPE)은 열적 특성이나 내환경성 등이 우수한 물질로 케이블 외장(cable sheath)등의 재료로 사용되고 있다. EVA는 에틸렌과 비닐아세테이트(vinyl acetate, 이하 VA)의 공중합체로서 VA함량에 따라서 달라지게 된다. 따라서 본 연구에서는 LLDPE/EVA 브랜드를 중량비 80:20, 70:30, 60:40, 50:50로 시작하고 브랜드 시료에 대한 유전특성을 실험하여 케이블의 전기 절연재료로서 LLDPE/EVA 브랜드의

최적 혼합비율을 찾고 물성과 유전특성을 고찰한다.

2. 실험

2-1. 시료제작

본 실험에 사용된 고분자 혼합물은 H사 제품 LLDPE와 S사 제품의 EVA를 전자저울을 사용하여 각각 LLDPE/EVA를 50:50, 60:40, 70:30 및 80:20[Wt%]인 중량비로 100[μm]의 필름을 제작하였다. 시료의 물성은 표 1과 같다.

표 1. 시료의 물성

Sample	LLDPE	EVA
Test item		
Melt index [g/10min]	3.0	1.02
Density [g/cm ³]	0.920	0.94
Elongation rate [%]	670	-
VA content [%]	-	12.5
Dielectric constant (60[Hz])	3.16	8.2
Power factor	0.003	0.080
Dielectric strength [V/mm]	525	650
Volume resistivity [M Ω · cm]	150	0.1
Product Co.	H. Co.	S. Co.

2-2. 유전특성 실험

유전특성에 사용된 측정장치의 개략도는 그림 1과 같다.

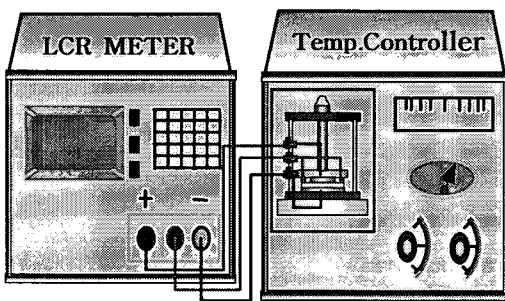


그림 1. 유전특성 실험장치

상부전극은 주전극 38[mm Φ]과 가드링 전극(내경 40[mm Φ], 외경 80[mm Φ])으로 하부전극은 80[mm Φ]으로 구성되어 있으며, 전극 모양은 그림 2와 같다.

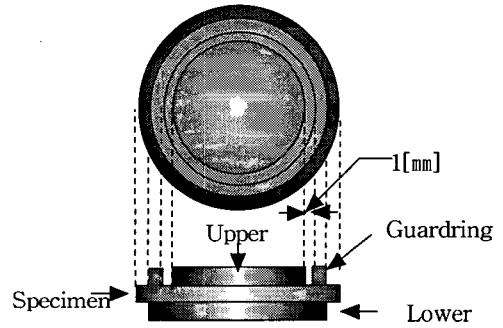


그림 2. 전극 형상

3. 결과 및 고찰

3-1. 물성분석

본 실험에서는 LLDPE/EVA를 중량비에 따라 50:50, 60:40, 70:30, 80:20의 중량비로 혼합된 시료의 물성분석을 위한 FT-IR spectrum을 그림 3에 나타내었으며 폴리에틸렌 분자에는 수% 이하의 농도로 분자구조상 불순한 구조 즉 분쇄기나 이중결합이 있다.

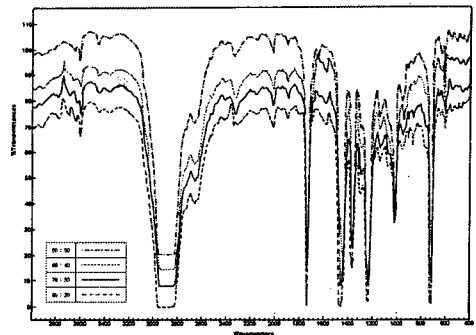


그림 3. 시료의 적외선 분광

LLDPE 시료의 적외선 스펙트라에서 폴리에틸렌의 메틸기(methyl group, CH₂)의 진동(rocking vibration)에 의한 적외선 흡수에 대해서 Kr imm과 Nielson 그리고 Sutherland와 Sheppard 등의 논문에서는 강한 흡수가 720[cm⁻¹], 731[cm⁻¹], 1463[cm⁻¹], 1473[cm⁻¹]에서, 가장 강한 흡수가 2850[cm⁻¹], 2857[cm⁻¹], 2899

[cm^{-1}], 2927[cm^{-1}] 등의 파수에서 일어난다고 보고하고 있으며, 이를 고려해 볼 때 파수 700~730[cm^{-1}]에서 메틸기의 진동과 1470[cm^{-1}]에서 확인된 강한 흡수는 메틸기(CH_2)의 가위운동에 의해 나타나는 것이다.

EVA는 2853[cm^{-1}], 2924[cm^{-1}]에서 알킬기(CH_2)에 의한 흡수 및 1740[cm^{-1}]에서 카보닐기(carbonyl group, $\text{C}=\text{O}$), 파수 1242[cm^{-1}]의 에테르기(ether group, $\text{C}-\text{O}$)에 의한 흡수가 나타나지만 1740[cm^{-1}]에서 흡수는 혼합량에 따라 달라지는 것을 확인 할 수 있다.

3-2. 유전특성

본 실험에서는 전기 절연재료의 절연성 평가 방법 중 유전특성을 측정하여 간접적으로 절연특성을 파악 하고자 주파수 범위 $20 \sim 1 \times 10^6$ [Hz], 온도 범위 25[$^{\circ}\text{C}$]~110[$^{\circ}\text{C}$], 인가 전압 6[V]에서 두께 100[μm]인 혼합된 시료에 대해 유전정점의 주파수 의존성에 대해 고찰하였다. 그림 4는 LLDPE/EVA를 80 : 20의 중량비로 혼합된 시료의 유전정점을 조사한 그림이다.

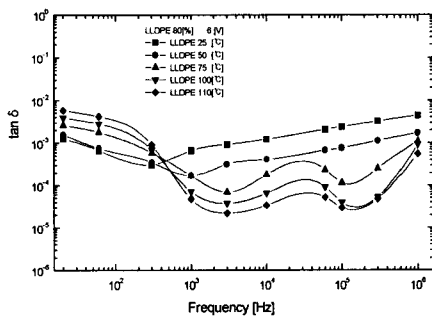


그림 4. 80:20 시료의 유전정점의 주파수 의존성

주파수 500[Hz]이하에서 유전정점특성은 선형적으로 감소하고 측정온도가 상승되면 선형적으로 커지는 것을 확인할 수 있고 주파수가 1[kHz]이상으로 높아지면, 주파수의 증가에 따라 유전정점의 크기는 온도 50[$^{\circ}\text{C}$]이하 영역에서는 선형적으로 증가되지만, 측정온도가 75[$^{\circ}\text{C}$]이상 이 되면 피크가 나타나는데, 이때 피크 주파수 f_m 은 저주파수 영역으로 이동되는 것을 알 수 있다.

저주파 영역에서 주파수의 증가에 따라 감소되는 것은 유전정점의 정의식

에서 주파수가 증가되면 감소하게 되고, 측정온도가 높아지면 유전정점의 크기가 커지는데 이것은 측정온도가 높아지면 절연성이 비례적으로 감소되기 때문에 커지는 것으로 사료된다.

그리고 1[kHz]이상 영역에서 유전정점이 주파수의 증가에 따라 커지는 것은 LLDPE의 짧은 측쇄와 EVA의 극성기들이 인가 주파수가 높아짐에 따라 짧은 분자쇄들이 손실에 기여하고 또한 반 결정성 LLDPE와 EVA가 혼합될 때 생긴 이온 등이 전도에 공동기여 하기 때문에 커진다. 50[$^{\circ}\text{C}$]이하에서 직선적으로 커지는데, 이것은 융점이 낮은 EVA의 주기 예로 사료되고 75[$^{\circ}\text{C}$]이상에서 나타나는 최대 주파수 f_m 은 LLDPE의 기여로 $\ln f_m$ 과 $1/T$ 의 관계에서 활성화 에너지, 7[kcal/mol]를 얻었는데, 이 값은 다른 고분자의 경우 고온영역에서 보고된 값과 거의 유사함을 확인 할 수 있었다.

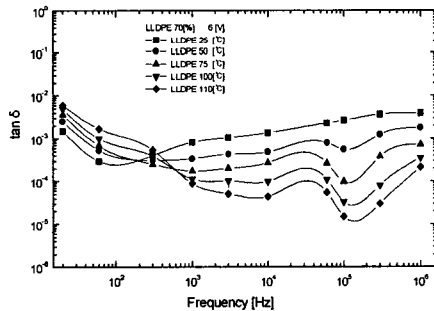


그림 5. 70:30 시료의 유전정점의 주파수 의존성

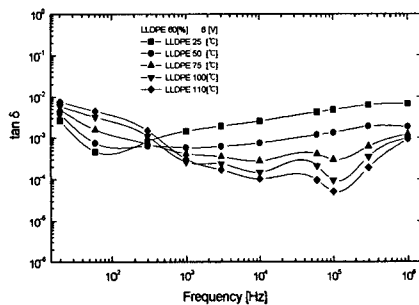


그림 6. 60:40 시료의 유전정점의 주파수 의존성

그림 5와 그림 6은 각각 중량비 70:30, 60:40 시료의 유전정점의 주파수 의존특성을 나타내는 그림이다. 주파수 의존특성이 변하는 변곡 주파수는 결정성에 따라 각각 400[Hz], 350[Hz]로 낮아지고, 저주파 영역의 유전정점 특성은 주파수의 증가에 따라 선형적으로 감소되고 측정온도가 높아지면 도전성의 증가로 유전정점은 커진다. EVA의 극성기(쌍극자) 배향과 분자쇄의 segment의 마이크로 브라운 운동이 공동기여하여 피크가 나타나는데 Eyring 이론에 적용하여 활성화 에너지는 각각 3.9[kcal/mol], 2.7[kcal/mol]를 얻었다.

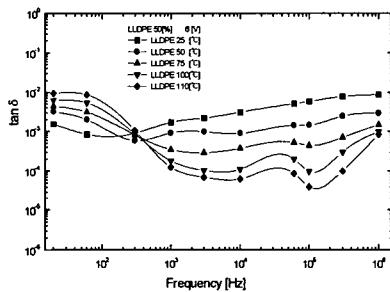


그림 7. 50:50 시료의 유전정점의 주파수 의존성

그림 7은 LLDPE/EVA를 중량비 50:50으로 제작한 시료의 유전정점 특성을 나타낸 그림으로 변곡 주파수는 300[Hz]로 낮아짐을 확인 할수 있다. 따라서 변곡 주파수는 중량비 80:20일 때 500[Hz]에서 EVA의 함량의 증가에 따라 낮아짐을 알 수 있는데 이것은 결정성의 기여로 유전분극의 mechanism이 다르기 때문으로 사료되고, 주파수가 1[kHz]이상 이 되면 지금까지와 다르게 측정온도 75[°C]까지 선형적으로 증가되는 것을 알 수 있다. 또한 Eyring의 유전특성에서 활성화 에너지는 2.4[kcal/mol]를 얻었다. 따라서 활성화 에너지는 EVA의 함량의 증가에 따라 감소하는 것을 알 수 있는데 고온영역에서 나타나는 활성화 에너지는 EVA보다 용점이 높은 LLDPE의 기여로 사료된다.

4. 결론

선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)와 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)를 혼합하여 두께 100[μm]

만든 시료의 물성분석과 유전특성 실험의 결과는 다음과 같다.

FT-IR로부터 LLDPE 시료의 폴리에틸렌의 메틸기(methyl group, CH₂)의 진동에 의한 적외선 흡수에 대해서 파수 700~730[cm⁻¹]에서 메틸기의 진동과 1470[cm⁻¹]에서 확인된 강한 흡수는 메틸기(CH₂)의 가위운동에 의한 것으로 사료되고, EVA는 2853[cm⁻¹], 2924[cm⁻¹]에서 알킬기(CH₂)에 의한 흡수 및 1740[cm⁻¹]에서 카보닐기(carbonyl group, C=O), 파수 1242[cm⁻¹]의 에테르기(ether group, C-O)에 의한 흡수가 나타나지만 1740[cm⁻¹]에서 흡수는 혼합량에 따라 달라지는 것을 확인 할 수 있다.

전기 절연재료의 절연성 평가하기 위해 유전특성을 측정 결과로 주파수 500[Hz]이하 영역에서는 주파수의 증가에 따라 유전정점의 크기가 감소하고, 주파수 1[kHz]이상에서는 증가함을 확인하였고, 고주파 영역에서 활성화에너지는 80:20일 때 7[kcal/mol]얻었고, EVA의 함량이 증가하면 2.4[kcal/mol]로 감소 되었다. 따라서 물성과 유전특성을 실험한 결과 LLDPE/EVA 최적의 중량비는 70:30임을 확인하였다.'

참고 문헌

- [1] N. G. McCrum, et al., "Anelastic and dielectric effect in polymer solids", John wiley & sons, pp.353-388, 1987.
- [2] H. Fröhlich, "Theory of Dielectrics", Oxford, pp.130-159, 1970
- [3] A. R. Blythe : Electrical Properties of Polymers, Cambridge Uni. Press, New York, pp.88-140, 1982.
- [4] T. Kawashima, T. Takahashi and K. Maeda ; "Study on Water Treeing Retardent XLPE Insulation", Proc. 3rd ICPADM, Tokyo, Japen, pp.222-225, 1991
- [5] R. Nath and M. M. Perlman ; "Effect of Crystallinity on Charge Storage in Polypropylene and Polyethylene", IEEE Trans. Electr. Insul, Vol.24, NO.3, pp.409-412, 1989.