

사출 블렌드 저밀도 폴리에틸렌의 절연파괴 특성

Electrical Breakdown Properties of Extrusion Blended Low Density Polyethylene

조 돈찬*, 김 형주, 신 현택, 이 충호**, 이 수원***, 홍 진웅

(Don-Chan Cho*, Hyung-Joo Kim, Hyun-Taek Shin, Chung-Ho Lee**, Soo-Won Lee***, Jin-Woong Hong)

Abstract

In the previous work, the effect of blending with two kinds of low density polyethylene (LDPE) on physical and electrical properties have been investigated. From the results, blending with two kinds of LDPE was effective method on changing the morphology of LDPE and improving the high-field characteristics in high temperature region. Especially, it suggested that the F_{Bimp} was associated with the changes of the crystal size. In this work, the relationship between the morphology and the high-field characteristics of blended LDPE was discussed. In addition, the physical and electrical properties of blended LDPE with extrusion treatment were investigated. The two groups of specimen were prepared; Group 1 was prepared by passing 1 time through the extruder included in the film-blowing process, and Group 2 was prepared by passing 2 times through the extruder. From the relation between the crystal size which was perpendicular to the (020) plane and the F_{Bimp} of blended LDPE, it was confirmed that the F_{Bimp} was associated with the changes of crystal size due to the blending. Moreover, the F_{Bimp} of blended LDPE in Group 2 was higher than that of blended LDPE in Group 1. The crystal size of the (020) plane became smaller according to the extrusion treatment. These results suggest that the uniform distribution and dispersion of crystalline occurred due to the extrusion treatment and the morphological change due to the extrusion treatment influenced on the electrical properties of blended LDPE.

Key Words : Blend, Extrusion treatment, High-field characteristics, Morphology, Crystal size

1. 서론

고분자 합성 기술의 비약적인 진보에 의해 현대 산업사회에 있어서 고분자 재료는 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나 단일 고분자 재료의 특성 및 성능의 한계에 직면함과 동시에 고분자 재료의 특성

을 제어하고자 하는 요구에 따라 블렌드 법이 활발히 연구되고 있다. 한편 전력 케이블용 절연재료로서 폭넓게 이용되어 온 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)에 있어서도 전력 수요 증가에 따른 송전전압의 고전압화, 절연재료로서의 고신뢰성 확보에 대한 요구에 의해 절연성능 향상, 물성 및 절연특성의 제어가 필요할 것으로 판단된다. 2종류의 밀도가 서로 다른 LDPE를 블렌드 하여 전기적 특성 및 고차구조의 변화를 조사하였던 지금까지의 결과로부터 블렌드 법에 의한 LDPE의 특성 향상 및 제어 가능성이 시사되었다.

고분자 재료의 성형방법에는 T-die 법, Film-blowing 법이 폭넓게 이용되어 왔으며, Film-

광운대학교 전기공학과

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

* 일본 나고야 대학 벤처 비즈니스 연구소

E-mail : dccho@nuee.nagoya-u.ac.jp)

** 충주대학교 전기공학과

*** 국립 철도대학 전기제어과

blowing 법에 의해 LDPE를 제조할 경우 공정중에는 LDPE의 용점보다 높은 온도하에서 사출과정이 포함되어 있다. 전력용 케이블의 제조 공정에서도 절연재료로써 가교 폴리에틸렌과 반도체층의 도포법으로 사출공정 (Extrusion process)이 이용되고 있다. 본 연구에서는 펠렛(Pellet) 상태에서 블렌드하였던 결과를 바탕으로 사출기(Extruder)를 이용하여 블렌드함으로써 보다 균일한 블렌드 효과가 나타날 것으로 기대하고, 사출 처리에 의해 블렌드한 LDPE의 물성 및 전기적 특성을 조사하였다. 특히 본 논문에서는 임펄스 절연파괴 특성과 고차구조(Morphology)의 변화에 주목하여 블렌드 및 사출 처리에 의한 블렌드 효과를 비교 검토하였다.

2. 실험시료 및 실험방법

2.1 실험시료

실험 시료로는 사출처리 과정없이 Film-blowing 법에 의해 제작된 시료(그룹1)와 사출처리를 행한 후에 Film-blowing법에 의해 제작된 시료(그룹2)를 이용하였다. 단일 시료로써 밀도가 서로 다른 2종류의 LDPE (J. Co.) 원시료를 선택하였다. 그룹 1 시료의 경우, LDPE 원시료의 펠렛(Pellet)을 Film-blowing 과정 중에 용해하여 50 wt%의 비율로 블렌드한 블렌드 LDPE를 제작하였으며, 블렌드 이외의 처리는 하지 않았다. 블렌드 비율은 시료 전체의 중량에 대한 시료 B의 함유율로 나타내었다.

한편, 그룹 2 시료의 경우, LDPE 원시료의 Pellet을 Film-blowing 과정 중의 사출 과정과는 별도의 사출기에 의해 처리하므로써 사출 처리 후의 펠렛을 제작하였다. 사출처리 후의 펠렛을 이용하여 Film-blowing 법에 의해 사출 LDPE를, LDPE 원시료를 사출 처리 과정에서 50 wt%의 비율로 블렌드하여 블렌드한 펠렛을 제작한 후, Film-blowing 법에 의해 사출 블렌드 LDPE를 제작하였다. 제작된 시료의 두께는 약 18~22 μm 이었으며, 실험 시료의 밀도와 결정 융점을 표 1에 나타내었다.

표 1. 실험 시료의 물성
Table 1. Physical properties of specimens

시료명	블렌드 비율 [wt%]	사출 횟수	밀도 [g/cm^3]	융 점 [$^{\circ}\text{C}$]
A1	0	1	0.9174	108.0
AB1	50		0.9175	108.4
B1	100		0.9180	109.0
A2	0	2	0.9172	107.7
AB2	50		0.9173	109.0
B2	100		0.9177	108.7

2.2 실험방법

블렌드와 사출처리에 따른 물성의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절 장치(Rint 2000 Ultima+, Rigaku Co.)를 이용하였다. 동일 시료에 대해 다른 6부분을 측정하였으며, 결정의 크기는 각 결과로부터 평균치와 표준편차를 구하여 평가하였다.

전기적 특성으로는 임펄스 절연파괴 실험을 행하였다. 임펄스 절연파괴는 전압상승률 2.6 GV/s의 임펄스 전압을 인가하여 동일 시료에 대해 16회 이상의 절연파괴 전압을 측정하였고 각 시료의 절연파괴 강도와 표준편차를 구했다. 시료의 양면에 전극은 Au를 상부전극은 6 mm ϕ , 하부전극은 20 mm ϕ 으로 증착하였다. 상부전극에는 모서리 부분의 전계 집중을 고려하여 확산 전극법을 이용하였고, 연면 방전을 방지하기 위하여 Teflon Spacer를 사용하였다.

또한 온도에 따른 전기적 특성을 평가하기 위하여 온도 조절기에 의해 설정된 일정 온도로 유지된 실리콘유(Shinetsu, 100 cSt) 안에서 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 X선 회절

블렌드와 사출처리에 따른 LDPE의 고차구조(Morphology) 변화를 조사하기 위해 X선 회절법을 이용하여 결정구조를 조사하였다. 사출처리에 따른 단일 LDPE와 블렌드 LDPE의 X선 회절 결과에는 그림 1에 나타낸 것과 같이 2개의 결정에 의한 피크와 비정질에 의한 후광이 중첩되어 관측되었다. 2개의 결정피크는 회절 강도가 큰 피크의 경우, 2 θ 는 약 21.4 $^{\circ}$, 회절 강도가 작은 피크의 경우 2 θ 는 약 36.2 $^{\circ}$ 에서 관측되었으며, 각각 결정면 (110), (020)의 기여에 의한 피크로 평가되었다. 한편, 비정질 후광(Amorphous halo)으로 평가되는 비정질에 의한 폭이 넓은 피크는 2 θ =19.5 $^{\circ}$ 부근에서 관측되었다.

XRD 결과로부터 결정구조를 평가하는 방법으로 Scherrer의 식을 이용하여 각 결정 피크에 대한 결정의 크기를 구할 수 있다. 셀라의 식에 의해 구한 각 시료의 결정의 크기를 그림 1, 2에 나타내었다. Film-blowing법에 포함된 사출 처리과정만을 거쳐 제작된 그룹 1의 시료에 있어서 결정면 (110)의 결정의 크기의 경우, 블렌드에 따른 큰 변화는 없는 것으로 보여진다. 그러나 결정면 (020)의 결정의 크기의 경우, 블렌드 비율 50 wt%의 LDPE가 최대값을 나타내는 것을 그림 1로부터 확인할 수 있다. 밀도가 다른 2종류의 LDPE를 블렌드한 결과에서 보고한 바와 동일한 경향으로 블렌드에 따라 (020) 결정의 크기가 변화됨을 재확인하였다.

사출 처리후 제작된 그룹 2의 시료에 있어서는 블렌드 비율 50 wt%에서 결정면 (020)의 결정 크기가 단일 LDPE의 결정 크기에 비해 약간 큰 결과를 나타내나, 그룹 1의 시료와 비교하면 블렌드 LDPE의 결정 크기가 작아진 것을 확인할 수 있다.

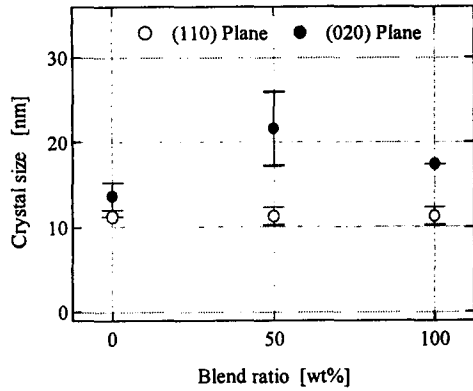


그림 1. 블렌드에 따른 결정 크기의 변화 (그룹 1)

Fig. 1. The changes of crystal size due to the blend (group 1).

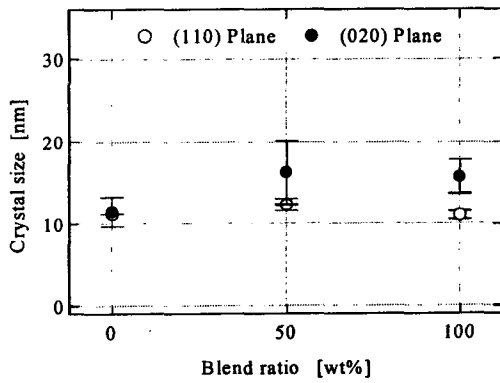


그림 2. 블렌드에 따른 결정 크기의 변화 (그룹 2)

Fig. 2. The changes of crystal size due to the blend (group 2).

3.2 임펄스 절연파괴 특성

그룹 1의 시료에 대한 임펄스 절연파괴 결과를 그림 3에 나타내었다.

온도 30°C에서는 블렌드 LDPE의 절연파괴 강도가 단일 LDPE 보다 낮게 나타났으며, 60°C에서는 블렌드와 관계없이 각 시료간에 동일한 절연파괴 강도를 나타내었다. 90°C에 있어서는 블렌드 LDPE의 절연파괴 강도가 단일 LDPE 보다 높게 나타났다. 또한 블렌드 LDPE의 경우, 온도의 변화에 따른 임펄스 절연파괴 강도의 변화가 다른 시료에 비해 작은 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 보고한 바 있는 3종류의 블렌드 시료에 대한 연구 결과와 동일한 경향

으로 그림 1에 나타낸 바와 같이 블렌드에 따른 결정면 (020)의 결정 크기의 변화가 임펄스 절연파괴 특성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

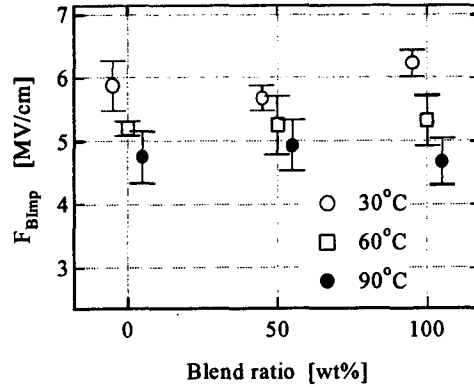


그림 3. 그룹 1 시료의 임펄스 절연파괴 특성
Fig. 3. Impulse breakdown properties of the specimens in group 1.

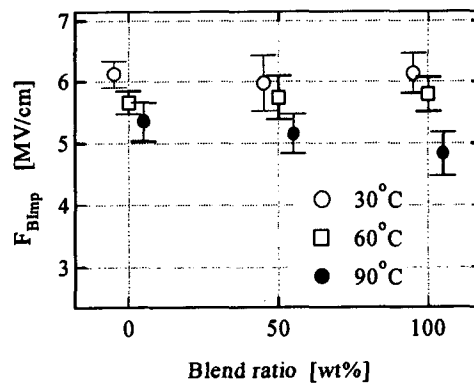


그림 4. 그룹 2 시료의 임펄스 절연파괴 특성
Fig. 4. Impulse breakdown properties of the specimens in group 2.

그룹 2의 시료에 대한 임펄스 절연파괴 특성은 그림 4에 나타낸 바와 같이 그룹 1의 시료와는 다른 경향을 나타내었다.

온도 30°C와 60°C에서는 블렌드와 관계없이 각 시료간에 동일한 절연파괴 강도를 나타내었다. 90°C에 있어서는 사출 처리후 제작된 단일 LDPE B2 시료가 급격히 절연파괴 강도가 낮아졌다. 온도의 변화에 따른 임펄스 절연파괴 강도는 시료 A2, AB2가 온도 의존성이 작은 것을 볼 수 있다.

3.3 사출 처리에 따른 블렌드 LDPE의 임펄스 절연파괴 특성

단일 LDPE와 블렌드 LDPE에 대한 사출 처리의 영향은 구분하여 고찰할 필요가 있으며, 본 논문에서는 블렌드 LDPE에 주목하여 사출 처리의 영향을 조사하였다. 그림 5에 블렌드 LDPE에 있어서 사출 처리 영향에 따른 임펄스 절연파괴 특성을 나타내었으며, 그림 6에는 사출 처리에 따른 결정 크기의 변화를 나타내었다.

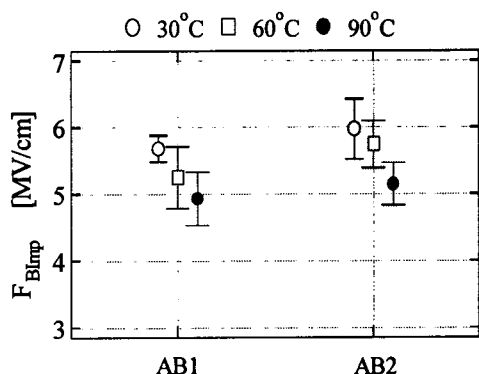


그림 5. 블렌드 LDPE의 사출 처리에 따른
임펄스 절연파괴 특성

Fig. 5. Impulse breakdown properties of blended LDPE due to the extrusion treatment.

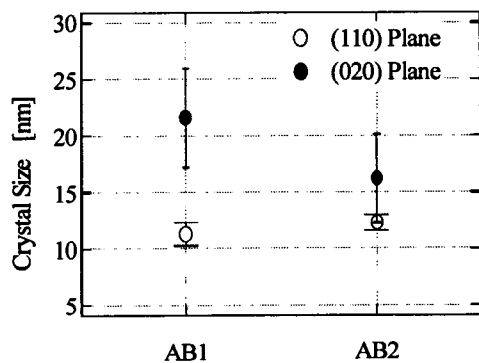


그림 6. 블렌드 LDPE의 사출 처리에 따른
결정 크기의 변화

Fig. 6. Change of crystal size of blended LDPE due to the extrusion treatment.

모든 실험 온도 영역에서 사출 처리에 따라 블렌드 LDPE의 임펄스 절연파괴 강도는 높아짐을 그림 5의 결과로부터 확인할 수 있다. 또한 결정면 (020)의 결

정 크기는 사출 처리에 따라 작아짐을 그림 6의 결과로부터 확인할 수 있다. 그룹 1의 시료에 있어서 블렌드 LDPE는 결정면 (020)의 결정 크기가 단일 LDPE에 비해 약 5 nm 정도 커지고 30 °C에서 임펄스 절연파괴 강도는 낮아진 결과로부터 이전 보고한 바 있는 연구 결과에서와 같이 전자 사태에 의한 절연파괴를 가정하면, 사출 처리에 의해 결정면 (020)의 결정 크기가 작아진 블렌드 LDPE AB2의 절연파괴 강도가 AB1에 비해 높아진 것으로 생각될 수 있다. 또한 고온영역에서 사출 처리에 따라 절연파괴 강도가 높아진 것으로 보아 고온영역에서 절연파괴에 지배적으로 영향을 미치는 영역으로 판단되는 비정질 영역이 사출 처리에 의해 균일한 분포와 분산 상태를 갖게 됨으로써 절연파괴 경로 형성이 비교적 어렵게 되었기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

밀도가 다른 2종류의 LDPE를 블렌드 함에 있어 사출 방법에 따른 블렌드 LDPE의 고차구조와 절연파괴 특성을 조사한 결과

블렌드 및 사출 방법에 따른 고차구조의 변화를 조사하기 위한 XRD 결과로부터 결정면 (020)의 결정 크기가 블렌드 비율 50 wt%에서 가장 크게 나타남을 확인하였으며, 사출 처리를 하지 않은 블렌드 LDPE는 30°C에서는 임펄스 절연파괴 강도가 최소값을, 90°C에서는 반대로 최대값을 나타남을 확인하였다. 이 결과로부터 블렌드에 따른 고차구조의 변화와 임펄스 절연파괴 특성과의 상관성에서 사출 처리를 동반한 블렌드 LDPE는 결정면 (020)의 결정 크기가 약 5 nm 정도 작아졌으며, 임펄스 절연파괴 강도는 사출 처리를 동반하지 않은 블렌드 LDPE에 비해 모든 실험 온도에서 높게 나타났다.

고차구조와 임펄스 절연파괴 특성으로부터 블렌드 및 사출 처리는 LDPE의 제조에 있어서 LDPE의 물성 및 특성의 제어에 효과적으로 응용될 수 있는 방법으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] D. R. Paul and S. Newman, Eds., ; "Polymer Blends I, II", Academic Press, New York, 1978
- [2] 조돈찬 외 3인 ; 브랜드 저밀도 폴리에틸렌의 전기적 특성 및 브랜드 효과, 1999년 대한전기학회 하계학술대회 논문집, pp. 1617-1620, 1999
- [3] D.G. Baird, D.I. Collias ; "polymer Processing: Principles and Design", John Wiley & Sons, New York, 1998
- [4] T. Hayami ; "Crosslinked Polyethylene Cable", Corona Publishing Co., Tokyo [In Japanese], 1995
- [5] C.W. Bunn ; "Chemical crystallography : An introduction to optical and X-ray methods", Oxford University Press (1961)