

# Polyethylene film의 部分放電劣화와 力學的 特性

Deterioration of Polyethylene Films Induced by Partial Discharge and Variations Observed in Mechanical Properties

黃 明 煥\* 山 本 滋\*\*  
Myung Whan Hwang, Shigeru Yamamoto

## ABSTRACT

Deterioration induced by partial discharge was investigated for low-density polyethylene samples. Under an electrical field, a cold-drawn PE film was stretched perpendicular to the direction of the original drawing. The starting voltage of the discharge shows a minimum at the draw ratio of 1.2 to 1.8. Around the same draw ratio, the elastic modulus and mechanical loss factor ( $\tan \delta$ ) of the sample exhibit a minimum and a maximum, respectively. According to the X-ray analysis, the size of microcrystals decreases with increasing draw ratios. Reorientation of the molecular chains was observed above a draw ratio of 1.5 by the IR method.

## 1. 緒 論

Polyethylene은 電氣絶緣性이 높고, 誘電損失이 작기 때문에 電力·通信 Cable 등에 널리 이용되고 있다. 또한 高分子系의 部分放電(Partial discharge) 用의 試驗材料로서는 分子構造가 單純하다는 理由때문에 放電試料로서 널리 採用되어 放電에 의한 劣화와 物理·化學的 特性과의 關係등에 對하여 多數의 報告<sup>1,2)</sup>가 있다.

結晶性 Polyethylene의 放電에 의한 劣化는 主로 오존에 의한 非晶領域의 酸化로 알려져 있다.<sup>3)</sup>

筆者등은 冷延伸된 低密度 Polyethylene

film (以後 PE로 略記)의 放電에 의한 變質 혹은 劣화의 判定法에 對하여 以前에 報告<sup>4)</sup> 했지만, 더욱 詳細히 알기위해 PE의 結晶部·非晶部の 配向에 對해 究明하고, 그 特性에 對해서도 報告<sup>5)</sup>했다.

이번에, 筆者등은 PE를 延伸하여, 平行平板 電極에 의해 部分放電 暴露한 結果, 低延伸比에 있어서 試料의 carbonyl基는 急增하며, 顯著히 放電劣化하는 것을 赤外吸收에 의해 알 수 있고 더욱이 圓柱電極에 의해 試料中の Void로부터 發生하는 部分放電의 초기電壓을 求한 結果, 低延伸比에 있어서 極小値를 나타내는 것을 알았다.<sup>6)</sup> 이러한 低延伸에서의 放電劣화의 急増과 部分放電開始電壓의 低下는, 電氣安全上 極히 重要하다고 생각되어, 延伸한 film에 對해 彈性率,  $\tan \delta$  등의 力學的 特性과 放電등의 電氣的 特性과의 關聯 나아가서 微結晶, 非晶領域의 分子鎖의 舉動등을 규명할 目的으로 實驗研究한 結

\* 正會員: 日本大學 電氣工學科 工學博士

\*\* 日本大學 理工學部 電氣工學科

果를 報告한다.

## 2. 試料 및 實驗方法

### 2.1 試料 및 前處理

筆者들이 利用한 PE film은, T다이프로 만든 新神爐電機(株) 製의 두께 0.1mm, 密度 0.917 (g/cc, 30℃), 結晶化度 86.5% (X線 回折法), CH<sub>2</sub> 분岐 33 (全CH<sub>3</sub>/10<sup>3</sup>°C) 의 것이다.

이 film의 製造時에 延伸된 方向(以後M方向으로 略記) 및 이 方向과 直交하는 方向(以後 T 方向으로 略記) 으로, 各方向을 長片으로 한 單層型의 試料 film을 切斷하여, 延伸器에 裝着하고, 23℃ 또는 65℃의 恒溫水槽中에서 20 mm/min의 速度로 一定한 길이로 延伸하고 約 10秒程度後 延伸을 解除하여, 收縮이 完了된뒤 延伸比를 求했다. 즉, 延伸比는 未延伸의 길이를  $l_0$ , 延伸後의 길이를  $l$ 로 했을 때,  $l/l_0$ 로 表示했다. 여기서 試料는 應力, 加熱등의 履歷을 피하기 위해 同一試料를 再延伸하지 않고 別個로 만들었다.

### 2.2 平行平板電極 및 部分放電電極

PE film을 部分放電에 의해 均一하게 變質劣化시키는 電極은 Fig.1의 日本電氣學會 絶緣材料 corona劣化專門委員會 推薦의 平行平板形 構成法이 最適이며, 이것을 使用했다. 圖에

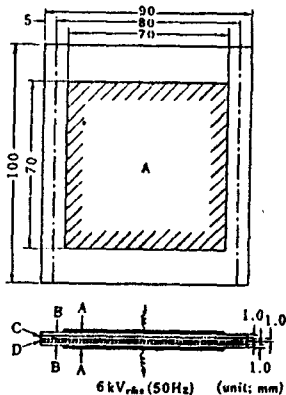


Fig. 1. Electrode construction of the direct exposure partial discharge. A, electrode; B, isolate material; C, spacer; D, sample.

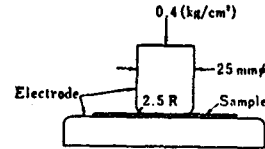


Fig. 2. Electrode construction for measurements of the starting voltage of partial discharge.

있어서 電極用 알루미늄薄(A)을 2枚의 1mm 두께의 테렉스유리板(B)에 실리콘구리스를 발라 붙이고, 갭(gap)은 1mm 두께의 유리(C)로 스페이서(spacer)로써 유지하고, 갭內에 film(D)을 配置했다. 이 電極을 4ℓ의 데시게이터內에 配置하고 5酸化인에 의해 12時間以上 乾燥시킨후 50Hz, 6kVrms의 電壓을 印加했다.

Void의 部分放電 測定用的 電極은, IEC의 提案<sup>7)</sup>에 의한 fig. 2의 25mm φ 圓柱電極을 使用하고, 0.4 (Kg/cm<sup>2</sup>)의 荷重으로 試料를 누르고 電極側面으로 부터 發生하는 放電을 막기 위해, 電極全體를 PE와는 膨潤性이 없는, 실리콘油中에 配置했다. 이것에 交流 50 Hz의 正弦波電壓을 서서히 上昇印加하고, 10~150 KHz의 band Pass filter를 通하여 試料內의 V-oid로 부터 發生하는 corona pulse의 放電開始時의 印加電壓을 測定했다. 이때의 corona pulse는, corona 測定器(安藤電氣(株) 製의 CNT-21形)에 의해 Synchroscope로 2.4 Pc/mV의 精度로 容易하게 읽을 수 있다.

### 2.3 動力學的 試驗

이 試驗은, 試料에 強制的으로 加한 正弦振動의 變形에 의해 생기는 應力의 定常應答을 測定하는 것이다. 여기서 試料의 單位길이 當의 正弦變形 및 單位斷面積當의 正弦應力의 複素表示를 各各  $\dot{\gamma}$  및  $\dot{\sigma} = \sigma' + j\sigma''$ 로 하면  $\dot{\sigma}$ 의 位相은  $\dot{\gamma}$ 보다  $\delta$ 만큼 앞서고 그 Vector圖를 Fig.

3에 나타낸다. 여기서  $\sigma$ 와  $\dot{\gamma}$ 의 比는 Fig.3

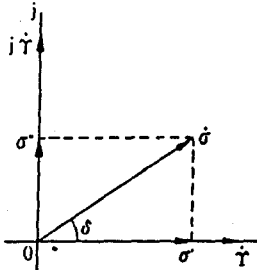


Fig. 3. Strain-stress vector diagram.  
 $\dot{\gamma}$ , complex strain;  $\sigma$ , complex stress.

複素彈性率  $\dot{E} = E' + jE''$ 이며, 이것에 의해 絶對彈性率  $|\dot{E}|$  및  $\tan \delta$ 는 다음 式으로 된다.

$$|\dot{E}| = (E'^2 + E''^2)^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

$$\tan \delta = E''/E' = \sigma''/\sigma' \dots\dots\dots (2)$$

筆者등은 强制振動法에 의한 動的粘彈性 測定 裝置 (Rion社製)를 使用하여, PE film의 力學的 特性을 求했다. 試料에는 0.01~47 Hz의 最大  $\pm 0.4$ mm의 變形을 줄 수 있으며, U g-gauge에 의해 測定된다. 應力은 最大 250 g까지 應力 gauge에 의해 檢出되며, 그 變形은 最大  $2 \times 10^{-4}$ mm로 極히 작고 振動變形的 補正은 必要로 하지 않는다. 이들 各 gauge의 出力은 80dB의 5 KHz 變調增幅器에 의해 增幅하고, 그 drift는 1.0mV/10min로 極히 安定하다. 出力의 應力  $\delta(t)$  및 變形  $\gamma(t)$ 의 振幅을 各各  $\sigma_0$  및  $\gamma_0$ 로 하고, 더욱이  $\gamma(t)$ 가 零이 되는 應力  $\sigma_0$ 에 의해  $\tan \delta$ 는  $\sigma_0/\sigma_p = \sin \delta \approx \tan \delta$ 로서 求해진다.<sup>8)</sup> 試料 film幅은 4mm 程度로 하고, 裝着時의 이완을 除去하기 위해, 50 g의 靜的 應力을 加했다. 試料는 두께 20mm의

銅帶에 넣어,  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 恒溫으로 測定했다. 이 裝置의 仕様은 振動周波數 0.01~47 Hz, 彈性率  $10^5 \sim 10^{10}$  dyne/cm<sup>2</sup>,  $\tan \delta$  0.05以上이다.

2.4 PE film의 結晶化度測定

PE film의 微結晶은 冷延伸과 Rolling에 의해 2軸配向하고 있으나, 이것에 연결되어 있는 非晶領域의 分子鎖도 마찬가지로 어느 程度는 配向하는 것으로 생각된다. 이들 延伸에 의한 舉動은 分離하여 調査하는 것이 바람직하고, 特히 film의 力學的 特性은 非晶性 分子鎖에 크게 依存하는 것이다. 筆者등은, 이미 X線回折法에 의해 微結晶의 延伸에 의한 配向의 흐트러짐에 대하여 究明報告<sup>5)</sup> 했지만, 이번에는 延伸에 의한 結晶化度の 變化와 微結晶의 分解에 대해 調査했다. 단지 film동을 X線回折 (Debye - Scherrer法)로 測定할 경우는, 配向하고 있는 結晶相을 無配向으로 配置할 必要가 있으며, 이렇게 하기 위해 一般적으로 試料를 細分化하지만, 粘彈性體인 PE는 어려움이 있다. 그래서 筆者등은 幅 2 mm程度로 해서 試料에 매듭을 지어, 매듭의 結晶相을 無配向으로 配置하는 手法을 使用했다. Fig. 4(b)에 X線回折裝置의 試料

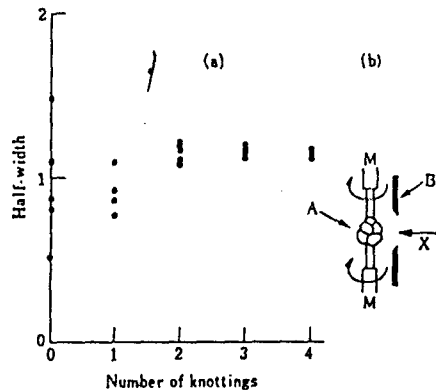


Fig. 4 (a) A half-width of the X-ray diffraction peak vs. number of knottings of the PE film. (b) Sample stand: A, sample knot; B, lead(Pb); M, motor; X, incident.

配置를 나타낸다. A는 試料의 매듭, B는 매듭 이외의 X線 Shield用的鉛板이고, M의 小型 motor軸에 固定시켜 60r.p.m으로 回轉시켰다. 試料를 各回轉角位置에 固定하고, 微結晶 (110) millor面으로 부터의 回折強度인  $2\theta$  特性에 의해 半值幅을 求해, 매듭의 配向性을 調査한 結果가 同圖(a)에 나타낸다. 圖에서는 매듭 回數를 3회이상으로 하면,  $2\theta$  特性인 半值幅의 크고 작음이 없어지고, 거의 無配向으로 配置할 수 있다는 것을 나타낸다. 筆者등은 X線回折 裝置로서 GX 2型 (淸島津製作所製)을 使用하고, 回折圖形은 (110), (200) 面이 抱含되는  $10\sim 30^\circ$  範圍의  $2\theta$ 로 求했다. 또한 結晶化度는 S.L. Aggarwal의 解析法<sup>9)</sup>으로 求했으나, 詳細한 것은 省略한다.

다음으로, 微結晶의 延伸에 의한 影響을 調査했다. Scherrer<sup>10)</sup>에 의하면, 完全한 結晶인 경우에는 X線回折 強度의 퍼짐과 微結晶의 크기 L과의 사이에는 다음 식이 成立한다.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (3)$$

PE에서는 L로서 (110) 및 (200) 面に 垂直方向의 크기  $L_{110}$  및  $L_{200}$ 의 두개가 求해진다.  $\beta$ 는 各 millor 面으로 부터의 回折強度의 半值幅 (radian),  $\theta$ 는 各Bragg의 反射角,  $\lambda$ 는 X線波長으로  $1.5418(\text{\AA})$ , 또한 K는 形狀因子로 PE에서는 0.94로 한다. 以上으로부터 a軸과 b軸에 關한 L만이 求해진다. C軸에 對해서는  $2\theta$ 가  $74.6^\circ$ 의 廣角이기 때문에, 精度는 상당히 低下한다.

다음으로 非晶領域의 分子鎖는 延伸에 의해 流動 또는 配向의 흐트러짐이 發生하는데, 이의 量的인 測定으로는 赤外吸收에 의한 方法<sup>11)</sup>이 있다. 筆者등은 赤外分光光度計로서 IR27G(淸島津製作所製)를 使用해서, 結晶性 band( $1901\text{ cm}^{-1}$ ) 및 非晶性 band ( $1,301\text{ cm}^{-1}$ )의 吸光

係數를 求했다.

### 3. 實驗結果

#### 3.1 延伸 film의 部分放電劣化

Fig. 5는 M 및 T方向으로  $65^\circ\text{C}$ 에서 延伸하여 室溫에서 10時間 直接暴露放電한 各延伸 試料의 Carbonyl基 ( $>C=O$ )인  $1715\text{ cm}^{-1}$ 에 있어서의 赤外吸光係數特性이다. 延伸과 더불어 試料는 얇게 되고, 劣化는 表面뿐만 아니라, 內部的 Void로 부터의 劣化도 생각되어 지므

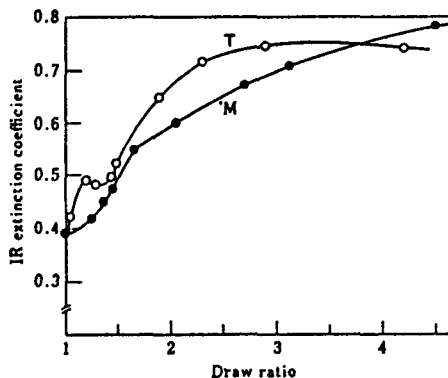


Fig. 5. IR extinction coefficient vs. draw ratios of the PE film. Samples drawn at  $65^\circ\text{C}$  were exposed under a discharge for 10 h: T, transverse direction; M, machine direction.

로, 吸光係數는 본래의 두께인 0.1 mm에 補正했다.

carbonyl基는 주로 電極間 gap의 放電에 의해 發生하는 오존의 酸化劣化生成物質로, M方向에서는 延伸比 1.5 부근에서 急增하고 있다. T方向은 M方向에 비해, 高延伸側을 除外하고 劣化는 심하고, 특히 延伸比 1.2~1.4 부근에서 複雜한 特性을 나타내고 있다. 이러한 低延伸에서의 放電劣化는, 實用的인 側面에서 볼 때 대단히 重要한 問題이며, 다음節에는 film 內部的로 부터의 部分放電의 開始電壓을 調査했다.

#### 3.2 延伸 film의 部分放電開始電壓

Fig. 6은 23℃에서 延伸한 試料의 延伸

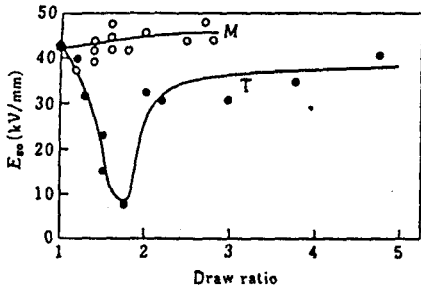


Fig. 6. Starting voltage  $E_{go}$  of the partial discharge vs. draw ratios (at 25°C) of the PE film. T, transverse direction; M, machine direction.

비에 대한 部分放電開始壓  $E_{go}$ 의 特性이다. 試料을 延伸하면 缺陷이 생겨 Void가 生成된다. 이 試料에 高電壓을 印加하면 電界는 誘電率에 反比例하기 때문에, 誘電率이 작은, Void로부터 放電이 發生한다. 本 實驗에서는 試料을 延伸하면 두께가 얇아지기 때문에, 部分放電開始 電壓은 1mm의 두께로 補正하였다. 圖를 보면 M方向은 延伸比에 對해서 部分放電開始電壓은 약간의 增加를 보이고 있으나, T方向에서는 延伸比 1.5~1.8附近에서 極小值를 나타내고 있다. 이 때 micro Void의 發生도 豫想되지만, 光學顯微鏡으로 觀察할 수 있는 Void의 數는 約 1500個/mm<sup>3</sup>이며, 그 中에는 100 $\mu$ m 程度의 큰 Void로 보였다. 더욱 延伸하면 分子鎖의 流動에 의해 Void는 작은 形態로 되어, 이 때문에 다시 部分放電開始電壓이 上昇하는 것으로 생각된다. 또한, 50℃ 以上の 延伸에서 Void는 거의 生成하지 않고, 部分放電開始電壓의 極小值는 볼 수 없었다.

### 3.3 動的粘彈性試驗

이 試驗은 試料에 永久變形을 주지 않기 때문에 流動變形의 影響이 없는 特性을 얻을 수 있다. 特히  $\tan \delta$ 는 形狀因子에 關係하지 않기 때문에, 延伸試料과 같이 두께가 다를 경우에도

利하다. PE film의  $\tan \delta$ 는 周波數, 溫度에 依存하지만, 本 實驗에서는 30℃에 있어서  $\tan \delta$ 의 極大值가 0.2~0.5Hz에서 얻어 졌으므로 以後의 試驗에서는 0.3 Hz, 30℃를 標準으로 했다. Fig. 7은 圖中の 各延伸處理溫度에서, T方

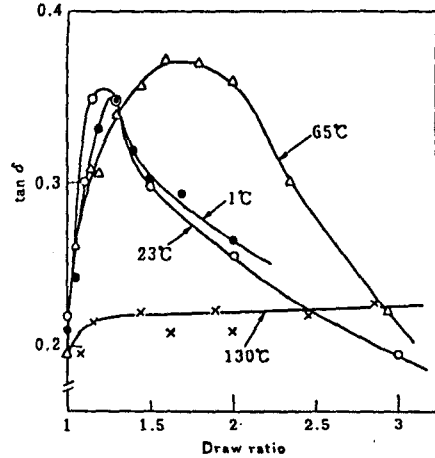


Fig. 7. Mechanical loss factor  $\tan \delta$  (measured at 0.3 Hz, 30°C) vs. draw ratios of the PE film.

向으로 延伸한 PE film의 30℃에 있어서의  $\tan \delta$ 의 特性이다. M方向으로 配向하고 있는 非晶領域의 分子鎖는, 延伸에 의해 그 配向이 흐트러지기 때문에  $\tan \delta$ 는 增大하지만, 高延伸에서는 再配向에 의해 低下하여, 어느 延伸比에 있어서는  $\tan \delta$ 의 極大를 나타내는 것으로 생각된다. 室溫 或은 그 以下の 延伸處理溫度에서는, 均一하게 늘어나지 않고 部分的으로 necking이 생기기도하고 얇은 Sheet 狀으로 分裂한다. 이에 對해 高溫에서는 均一하게 늘어나기 때문에 以後 處理된 試料의 比較 試驗은 65℃의 恒溫水槽中에서 延伸했다. 또한 그림에서 130℃로 延伸한 試料의  $\tan \delta$ 는 작으면서, 極大值를 나타내고 있지는 않다.

Fig. 8(a)의 M 및 T는, 各各 M 및 T方向으로 65℃에서 延伸한 PE film의  $\tan \delta$  特性이다. 延伸比 1.6 부근에서  $\tan \delta$ 는 極大를 나타내며, T方向의 極大值는 M方向의 1.34 배

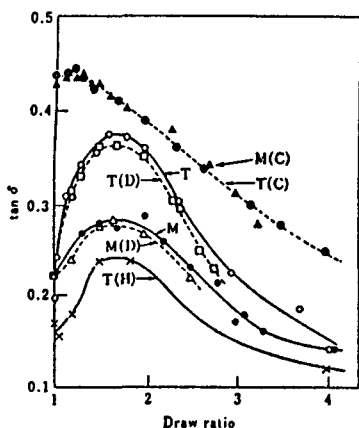


Fig. 8 (a) Mechanical loss factor  $\tan \delta$  vs. draw ratios: M and T, PE films drawn, respectively, in the machine direction and the transverse direction without discharge; M(D) and T(D), the same films as above, treated with a discharge for 50 h; M(C) and T(C), PVC films drawn, respectively, in the M and T direction without discharge; T(H), PE films annealed at 140°C prior to drawings.

向의 約 1/2 이 된다. 이에 對해 鹽化 Vinyl film은 延伸異方性이 없고, 延伸과 더불어  $|\dot{\epsilon}|$  는 增大하고, 점차적으로 硬化한다.

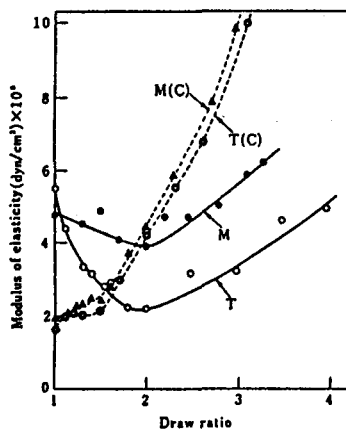


Fig. 8 (b) Modulus of elasticity vs. draw ratios.

나되고 延伸異方性을 나타내고 있다. 다음에 M(D) 및 T(D)는, 50時間 部分放電試料의 各各 M 및 T 方向으로 延伸한 特性으로, 未放電試料에 比해  $\tan \delta$  는 약간 低下하고 있다. 다음의 T(H) 試料는, 前處理로서 PE film을 140°C에서 加熱하고, 200 g/cm로 加壓해서, 分子鎖를 어는 程度 無配向化한 試料를 T 方向으로 延伸한 것으로,  $\tan \delta$  는 低下한 特性을 나타내고 있다.

더욱 M(C) 및 T(C)는 非結晶性의 鹽化 Vinyl film의 特性으로, 結晶性의 PE film과 달리, M 및 T 方向의 延伸異方性은 거의 없고, 延伸比 1.1 附近에서 약간  $\tan \delta$  의 極大를 볼 수 있다.

Fig. 8 (b)는 絶對彈性率  $|\dot{\epsilon}|$  의 特性으로, Fig. 8 (a)의  $\tan \delta$  의 極大에 對해 極小을 나타내고 있으며, PE film의 T 方向延伸의 極小値는 M 方

### 3.4 X線回折法 및 赤外吸收法에 의한 結晶相, 非晶相의 延伸特性

Fig. 9에 M 및 T 方向으로 延伸한 PE film 의 X線回折法에 의한 結晶化度를 나타낸다. 이

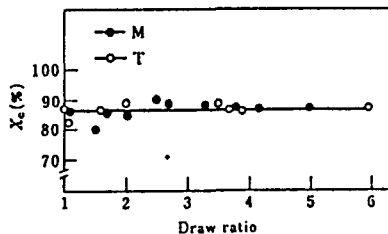


Fig. 9. Degree of crystallinity ( $X_c$ ) vs. draw ratios. For notations, see the footnote to Fig. 8 (a).

試料는 25°C의 恒溫水槽中에서 延伸한 것으로, 延伸比 및 延伸方向에 關係없이, 거의 같은 結晶化度를 나타내고 있고, 延伸에 의한 微結晶의

풀림은 전혀 發生하지 않는 것으로 나타나고 있다.

다음에 Fig. 10은 式(3)으로 부터 求한 微結晶의

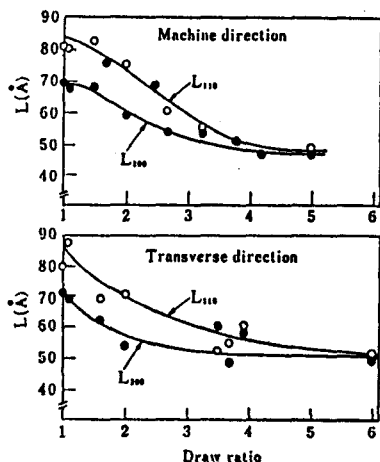


Fig. 10. Size of microcrystals vs. draw ratios.  $L_{110}$  and  $L_{200}$ : the size (Scherrer's  $L$  value<sup>(12)</sup>) normal to the (110) and (200) planes, respectively.

크기  $L_{110}$  및  $L_{200}$ 의 延伸에 對한 特性으로, 微結晶은 延伸에 의해 破壞되어 작은 結晶으로 分解되고, 高延伸에서는 M, T方向에 關係없이 그 크기는 50 Å 程度로 되어 있다. 低延伸領域에서 T方向은 M方向에 비해, 結晶粒의 分解가 보다 顯著한 것을 나타내고 있다. 더욱이, c軸方向의 크기는 延伸比, 延伸方向에 關係없이 85 Å 程度로, 이 軸方向에서는 結晶粒의 破壞는 보이지 않는 것을 알았다.

Fig. 11은 PE film을 25°C에서, M 및 T方向으로 延伸한 試料의, 赤外吸收法에 의한 結晶性 band의 吸光係數  $D_c(M)$ ,  $D_c(T)$  및 非晶性 band의 吸光係數  $D_a(M)$ ,  $D_a(T)$ 의 延伸 特性이다. 圖에 있어서, 特히 T方向의 延伸인  $D_a(T)$ 의

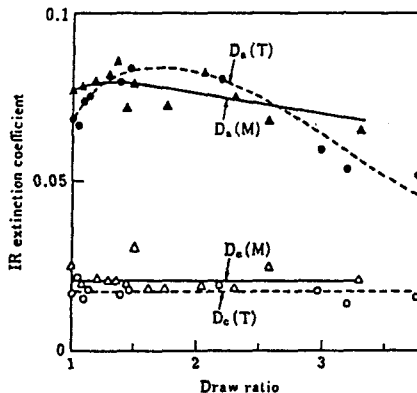


Fig. 11. IR extinction coefficient vs. draw ratios.  $a$  and  $c$  refer to the amorphous and crystal band, respectively.

特性은 Fig. 7의  $\tan \delta$  特性과 類似하며, 極大值를 나타내고 있다. 이에 對해,  $D_c(M)$ ,  $D_c(T)$ 는 거의 一定한 特性을 나타내고 있다.

#### 4. 實驗結果에 對한 考察

PE film의 放電劣化는, 主로 非晶部에 있어서 發生하는 것으로 알려져 있으며, 이 非晶部の 物性を 究明하는 것은 重要하다. PE film의 겹쳐 겹쳐진 構造의 微結晶은 二軸配向하고 있으나, 나머지 非晶部는 無定形이 아니고, 微結晶과 마찬가지로 어느 程度 配向하고 있다. 이 非晶部の 強度는 延伸異方性이 있고, T方向의 強度는 M方向에 비해 顯著히 작다. 그 理由는, Nielsen<sup>12)</sup>에 의하면 延伸에 의한 M方向의 應力은 配向分子鎖의 강한 共有結合에 由來해서 그 強度가 極히 높지만, T方向에서는 分子鎖間에 作用하는 弱한 Van der Waals 力이 主因이기 때문에 強度는 낮고, 延伸에 의해 無配向으로 移行한다고 書述하고 있다. 더욱이 T方向의 延伸을 繼續하면, 延性이 豊富한 高分子인 PE등은 分子鎖가 다시 T方向으로 配向하여, 強度는 增大한다고 書述하고 있다. 이러한 分子鎖

의 再配向은 非晶領域의 問題이며, 이것에 對해 微結晶은 筆者등이 이미 報告<sup>5)</sup>한 것과 같이, 延伸에 의해 配向은 흐트러질 뿐, 再配向은 전혀 있을 수 없다고 생각된다. 이 때문에 PE film의 T方向延伸에서는, Fig. 8 (b)에 나타내는 것처럼 film의 絕對彈性率은 延伸에 對해, M方向에 비해 작은 值의 極小值를 나타내는 特性이 된다. 이에 對해, 非晶性鹽化 Vinyl film은 極小值를 나타내고 있지 않다. 이 絕對彈性率이 極小值를 나타내는, 延伸에서는, 無配向으로 移行한 非晶領域의 擴大에 의해,  $\tan \delta$ 는 極大值를 나타내는 것으로 豫想된다.

Fig. 7의 特性에 있어서, 低溫延伸에서는 彈性率<sup>4)</sup>이 크기 때문에  $\tan \delta$ 의 極大值는 高溫延伸에 비해, 보다 低延伸側에서 나타나고 있다. 다음에 130°C 高溫延伸에서는  $\tan \delta$ 의 極大值는 나타나고 있지 않다. 이것은 이미 報告<sup>5)</sup>한 것처럼, 이 film의 非晶領域의 配向이 完全히 흐트러지는 溫度는 106°C이므로, 加熱에 의해 分子鎖의 配向이 흐트러졌기 때문으로 생각된다. 延伸特性에서  $\tan \delta$ 의 極大를 나타내는 試料는, 非晶領域의 配向分子鎖의 存在를 意味하고, 그 極大值가 보다 큰 試料는 그 分子鎖의 配向의 흐트러짐이 보다 큰 것을 意味하는 것이다. 이것은 Fig. 8(a)의  $\tan \delta$ 의 動的試驗에도 잘 나타나있고, PE film 및 50 時間放電試料는 어느쪽도 T方向의 延伸은 M方向에 비해  $\tan \delta$ 는 크다. 단지, 放電試料는 PE film에 비해  $\tan \delta$ 는 약간 低下하고 있으나, 이것은 架橋<sup>4)</sup>에 의해, 延伸에 의한 破壞가 抑制된 것으로 생각된다. 그림의 T(H)는, 分子鎖의 配向이 秩序가 없어져, 未延伸에서의  $\tan \delta$ 는 PE film의 約 1/2로 低下하고 있다.

한편, Fig. 8(a), (b)에 參考로 나타낸 鹽化 Vinyl film인 M(c), T(c)에는 거의 延伸異方性이 보이지 않는다. 이것은, 延伸에 의한 분

子鎖의 一軸配向이, 單調롭게 增加하기 때문이라고 생각된다.

以上과 같이, 低延伸側에서의 絕對彈性率의 低下 또는  $\tan \delta$ 의 增大의 原因은, 主로 非晶領域內的 配向分子鎖가 無定形化하는 一種의 力學的破壞이며, 이 破壞에 對應해서 Fig. 5의 部分放電에 의한 劣化가 進行되고, Fig. 6의 V-void生成에 의한 部分放電開始電壓의 低下가 나타나는 것으로 생각된다.

以上, 非晶領域의 配向성에 對해 書述했지만, PE에는 겹쳐 겹쳐진 微結晶이 있어 延伸에 의한 微結晶의 풀림등에 對해서도 調査할 必要가 있다.

Fig. 9는 X線回折法에 의한 結晶化度로, 延伸에 關係없이 一定하므로 따라서 微結晶의 延伸에 의한 풀림은 거의 보이지 않고, 단지 Fig. 10에 나타내는 바와 같이, 前記의 Scherrer法으로 求한 微結晶의 크기 L가 延伸에 의해 작아진다. 이 때문에, microvoid의 生成도 豫想되며, 特히 低延伸에서는, T方向의 L의 減少는 M方向의 그것보다 크다는 것을 알 수 있다.

다음으로, 延伸에 의한 非晶領域의 配向의 흐트러짐의 量的인 測定으로서, 試料의 赤外吸收를 調査했다. Fig. 11의  $D_c(M)$ ,  $D_c(T)$  및  $D_a(M)$ ,  $D_a(T)$ 는, 各各 結晶, 非晶의 各領域의 M 및 T方向 延伸試料의 赤外吸光係數特性이다. 여기서  $D_c(M)$ ,  $D_c(T)$ 는, 測定器의 Dc band의 gain이 작기 때문에, 延伸에 의한 變化는 明瞭하지 않고 거의 一定하다. 이에 對해,  $D_a$ 의 gain은 크고, 特히 T方向의  $D_a(T)$ 는 延伸에 對해 顯著한 極大值를 나타내고 있다. 이  $D_a(T)$ 의 低延伸側의 上昇은, 配向分子鎖가 流動하기 때문에, 配向이 흐트러져, 無定形領域이 增大하기 때문이고 또, 高延伸側의 低下는, 分子鎖의 再配向에, 對應하는 것으로 생각된다. 즉, 結晶領域의 微結晶은 延伸에 의해, 단지 그 結晶粒이 작아질 뿐이지만, 非晶領域의 分子鎖의 配向의 흐트러짐에



는, 上記와 같은 極大가 있고, 이 極大値에 對應해서 部分放電開始電壓의 極小値, 力學的  $\tan \delta$ 의 極大値등이 認定된다. 이것들로부터, PE film의 약간의 延伸에 의한 放電劣化의 進行은, 微結晶相의 舉動보다는 非晶領域의 分子鎖의 配向의 호트리짐에 크게 依存하는 것을 알았다.

### 5. 結 論

筆者등은, PE film을 延伸하면, 高電壓의 電氣의 特性으로서 部分放電開始電壓이 低下하고, 部分放電에 의한 劣化가 顯著히 進行하는 것을 알았다. 이러한 部分放電에 의한 劣化는 電氣工作物의 局部에 發生하여 큰 事故로 連結된다. 이 電氣의 特性인 劣化에 미치는 延伸film의 力學的 特性과 結晶領域의 微結晶 및 非晶領域의 分子鎖의 舉動에 대해 調査해 다음의 結果를 얻었다.

(1) PE film의 部分放電劣化는 延伸異方性을 가지며, 冷延伸된 方向과 直角方向으로 延伸하면, 延伸比 1.2~1.4에 있어서 顯著히 進行한다. 또 Void 發生에 의한 部分放電開始電壓은, 延伸比 1.5~1.8에서 極小値를 나타낸다.

(2) PE film의 力學的  $\tan \delta$ 는, 部分放電劣化가 顯著히 變化하는 延伸比附近에서 極大値를 나타내며, 또한 Void發生에 의한 部分放電開始電壓은 極小値를 나타낸다. 이 以上の 高度의 延伸에서는, 分子鎖는 延伸方向으로 再配向하고, 그 結果  $\tan \delta$ 는 低下하고, 部分放電에 의한 劣化는 抑制되며, Void의 縮小에 의해 部分放電開始電壓은 上昇한다.

(3) 微結晶은, 延伸에 의해 풀어지지는 않지만, X線回折法에 의한 結晶의 크기는 減少한다.

### 參 考 文 獻

1) 電氣學會絶緣材料コロナ劣化專門委員會, 絶

- 緣材料のコロナ放電による劣化<sup>1)</sup>, 日本電氣學會技術報告 (I部), 74 (1966).
- 2) 電氣學會絶緣材料微少放電劣化調査專門委員會, 部分放電劣化, 日本電氣學會技術報告 (II部), 164 (1984).
- 3) J.P.Luong, J.Polym.Sci., B1, 141 (1963).
- 4) 山本 滋, 星村義一, 早川朝康, 日本電氣學會論文誌A, 99 (1979).
- 5) 早川朝康, 黃 明煥, 山本 滋, 日本電氣學會論文誌A, 103 (1983).
- 6) 黃 明煥, 久保田 敦, 早川朝康, 山本 滋, 日本電氣學會全國大會講演論文集, 390 (1986).
- 7) IEC Publication, 343 (1970)
- 8) 深田榮一, 伊達宗宏, 小林理學研究所報告, 第11卷, 第1-2號, (1961).
- 9) 高分子學會編, "高分子科學實驗法", 東京化學同人, 東京 (1981), p.169.
- 10) P.Scherrer, Gottinger Nachrichten, 2.98 (1918): H.P.Klug, L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", Wiley, New York (1954), Chapter 9.
- 11) 日本分析化學會編, "分析化學便覽", 丸 善, 東京 (1971), P.1080.
- 12) 小野木重治譯, "高分子の力學的性質", 化學同人, 京都 (1965), P.234.

### 要 旨

低密度 Polyethylene film을 冷延伸된 方向에 對해서 直角方向으로 延伸하면, 延伸比 1.2~1.8附近에서 部分放電에 의한 劣化가 顯著히 增加하고, Void發生에 의한 部分放電開始電壓이 低下한다. 延伸 film에 對해 強制振動法에 의해 求한 彈性率 및 力學的  $\tan \delta$ 는 上記의 延伸比附近에서 各各 極小 및 極大를 나

내고, 上記의 電氣의 特性과 密接한 關係가 있다. 더욱이 微結晶은 延伸에 의해 작은 結晶으로 分解되는 것을 X線回折로 認定할 수 있고, 또한 非晶領域의 分子鎖는, 高延伸에서 再配向하는 것을 赤外吸收에 의해 認定할 수 있다.