

선형 저밀도 폴리에틸렌과 에틸렌 비닐아세테이트의 혼합비에 따른 박막의 전기적 특성

The Electrical Properties of Film due to the Mixture Ratio of Linear Low Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate

이 충 호* · 박 찬 원**

Chung-Ho Lee · Chan-Won Park

(1999년 3월 23일 접수, 1999년 6월 5일 채택)

ABSTRACT

The electrical properties due to mixture ratio of linear low density polyethylene(LLDPE) and ethylene vinyl acetate(EVA) films are studied. An experimental specimen is selected as LLDPE/EVA of thickness 200 μm produced by mixture ratio of 50:50, 60:40, 70:30 and 80:20 wt%. In temperature range from 25°C to 120°C, the measurement of volume resistivity using a high-megohm meter is performed within 10 minutes since each voltage of DC 100 V, 250 V, 500 V and 1000 V is applied, according to the step voltage method. From FT-IR spectrum for an analysis of physical properties, it can be confirmed that LLDPE blended with EVA shows an absence of carbonyl groups(1735 cm^{-1} , C=O) and ether groups(1242 cm^{-1} , C-O). The peak of LLDPE and EVA made of mixture ratio of 70:30 at $2\theta = 21.4^\circ$ in the results of XRD is higher than the others.

In the experiment for volume resistivity characteristics in order to investigate the electrical properties of specimen, it is confirmed that volume resistivity is decreased with the increase of the molecular motion and temperature.

1. 서 론

전력의 안전한 공급과 계통의 신뢰성 확보

* 충주대학교 전기공학과

** 강원대학교 전기공학과

및 환경문제 때문에 최근의 송배전 선로는 지중화가 빠르게 진행되고 있다¹⁾. 지중 선로화에서 가장 중요한 전력케이블의 성능은 고체 절연재료

의 절연성능에 직접적으로 좌우되기 때문에 고체절연재료의 성능에 관한 연구가 전력케이블의 장기 신뢰성 측면에서 많이 연구되어지고 있다²⁾.

Polyethylene은 전기절연체로 넓게 사용되지만, 트리발생과 공간전하 축적이라는 단점을 가지고 있으나, 이러한 문제들은 적절한 고분자와 혼합함으로써 해결된다고 보고되어 졌다³⁾.

선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, 이하 LLDPE)은 열적특성이나 내환경성이 우수한 고분자로 cable sheath 등의 재료로써 사용되고 있다^{2,4)}.

EVA는 에틸렌과 비닐아세테이트(vinyl acetate)의 공중합체로서 서로 무질서하게 섞인 고분자로 비닐아세테이트는 유효 쌍극자 모멘트가 평균적으로 약 1.8 debye인 극성의 카보닐기를 갖기 때문에 EVA의 전기적 성질은 VA함량에 따라서 달라지게 된다. VA함량이 낮은 EVA는 저밀도 폴리에틸렌과 비슷한 성질을 나타내고, VA함량이 높은 EVA는 고무와 같은 성질을 나타낸다^{1,5)}.

따라서 본 연구에서는 위에서 설명된 고유의 단점을 보완하고, 전기적 특성을 실험하기 위하여 LLDPE와 EVA를 혼합비 50:50, 60:40, 70:30 및 80:20의 4종으로 제작하여 연구하였다.

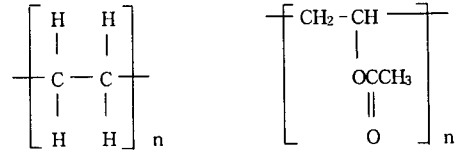
2. 시료 및 실험

2.1 시료

고분자 재료중 고분자 혼합물은 각각 사용목적과 특성에 따라 혼합하여 사용되고, 고분자 혼합 설계시 성분의 물성과 제조방법, 제조공정에 따라 분자구조의 안정화 방법이 함께 고려되어야 한다^{2,6)}. 시료 EVA는 1,000 ppm이하의 산화방지제를 첨가하고, LLDPE는 산화방지제 1,000 ppm이하, slip제 1,000 ppm이하, anti-blocking제를 1,000 ppm이하로 첨가하여 제작하였다.

실험에 사용된 고분자 혼합물은 H사의 제품인 LLDPE와 S사 제품의 EVA를 전자저울을 사용하여 각각 LLDPE:EVA의 혼합비를 50:50, 60:40, 70:30 및 80:20 Wt%로 칭량 후 교반기로 충분히 혼합한 다음 hot press를 사용하여 온도 120℃, 압력 250 kg/cm²로 5분간 가압

프레스하여 200 μm의 시트 모양으로 제작하였으며, 시료의 분자구조는 Fig. 1의 (a)(b)와 같으며, 물성은 Table 1과 같다.



(a) ethylene monomer (b) vinyl acetate monomer

Fig. 1 Molecular structure of LLDPE and VA

Table 1 Physical properties of specimen

Sort of sample	LLDPE	EVA
Melt index [g/10min]	1.2	1.02
Density [g/cm ³]	0.921	0.94
Tensile strength [kg/cm ²]	96/173	-
Elongation rate [%]	648	-
VA content [%]	-	12.5
Product Co.	H Co.	S Co.

2.2 실험

2.2.1 체적고유저항

전극은 상부전극으로 주전극 37 mmΦ과 가드링 전극(내경 55 mmΦ, 외경 70 mmΦ) 및 하부전극 87 mmΦ으로 구성했으며, 인가전계는 KS, JIS, ASTM에 규정된 낮은 전압을 이용하여 전기적 특성중 체적고유저항특성을 연구하기 위한 목적으로 실제 케이블에서는 고전계의 인가로 인하여 절연체 내부에 공간전하와 treeing현상이 발생하는 것을 억제하므로 전기적특성이 현저하게 우수해진다. 체적고유저항의 측정은 미소전류계인 Highmegohm meter(ANDO Co. Model VMG-1000)와 온도조절 장치를 내장한 오븐(ANDO TO-9B)을 이용하였다. 전압은 Step법으로 인가하고, 전압인가 후 10분이 경과한 다음 체적고유저항을 측정하였으며, 실험장치는 Fig. 2와 같다.

2.2.2 물성

선형 저밀도 폴리에틸렌과 에틸렌 비닐아세

테이트의 각각 원시료와 혼합한 시료들의 물성을 분석하기 위하여 광학적인 방법으로 푸리에 변환 적외선 분광(Fourier transform infra-red absorption spectrum; 이하 FT-IR, Nicolet Co., Magna-IRTM Spectrometer 550), X선 회절계(X-ray diffraction; 이하 XRD, Rigaku Co., D/MAX-2000)를 이용하여 고체 구조의 변화 및 결정성을 평가하였다.

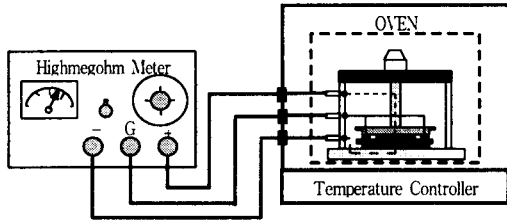


Fig. 2 Experimental device for the measuring volume resistivity

3. 실험결과 및 검토

3.1 물 성

3.1.1 FT-IR spectrum

시료의 분자구조 및 물성을 분석하기 위하여 FT-IR을 이용하였으며, 각 시료에 대한 FT-IR spectrum을 Fig. 3에 나타내었다.

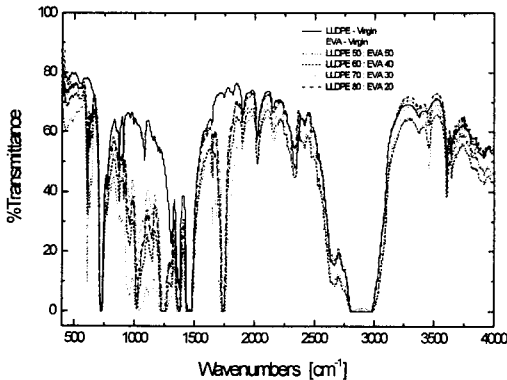


Fig. 3 FT-IR spectra of specimen

LLDPE 시료 내의 methyl기의 진동에 의한 적외선 흡수에 대해서는 Krimm이나 Nielson 등

의 논문에서 CH₂에 의한 강한 흡수가 나타나는 파수는 720 cm⁻¹, 731 cm⁻¹, 1463 cm⁻¹, 1473 cm⁻¹ 등으로 보고하고 있으며^{6,7)}, 이를 고려해 볼 때 파수 700~730 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹에서 확인된 강한 흡수는 methyl기(CH₂)에 의해 나타나는 것으로 생각된다.

EVA를 혼합한 시료에서는 LLDPE에 없었던 1735 cm⁻¹(carbonyl C=O), 1242 cm⁻¹(ether C-O) 영역의 흡수가 나타나며, 크기는 혼합된 EVA의 양에 따라 약간의 차이는 있으나, 첨가된 시료에서 크기는 거의 일정함을 확인하였다⁸⁾.

3.1.2 X-선 회절

LLDPE와 EVA의 결정과 비정질의 변화를 조사하기 위하여 각각의 원시료와 혼합한 LLDPE:EVA의 혼합비를 50:50, 60:40, 70:30 및 80:20인 두께 200 μm인 시료들에 대해 X선 회절(X-ray diffraction; 이하 XRD)분석을 하였으며, Fig. 4와 같다.

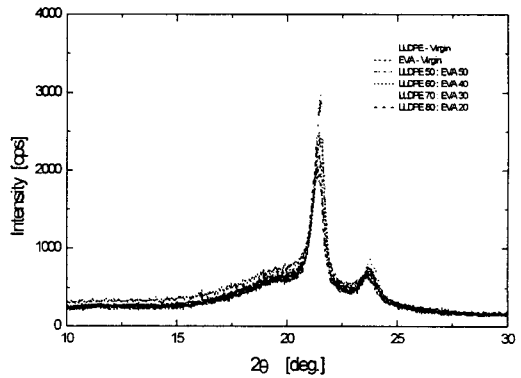


Fig. 4 XRD of specimen

시료에 대해 XRD로부터 확인할 수 있는 특징은 2θ = 21.4°에서 결정(110)과 2θ = 23.6°에서 결정(200)의 결정기여와 2θ = 19.5°에서 비정질의 기여에 따른 최고값이 중첩되어 나타나는 것으로 볼 수 있다. Fig. 4에서 LLDPE 70:EVA 30과 LLDPE 원시료가 2θ = 21.4°에서의 결정질의 값이 가장 큼을 확인할 수 있으며, 비정질의 기여에 의해 나타나는 2θ = 19.5°에서 최대값은 혼합비의 변화에 관계없이 거의 일정하므로 혼합된 시료중 혼합비 70:30인 시료의 결정화도

가 가장 우수함을 확인했으며, 그리고 시료의 용점을 조사한 결과 Table 2와 같다.

Table 2 Crystalline melting point of specimens

specimen	LLDPE	EVA	80:20	70:30	60:40	50:50
T_m [°C]	118	93.9	117.8	117.4	117.4	117.5

3.2 체적고유저항의 온도 및 전압의존성

두께 200 μm 인 LLDPE, EVA-원시료와 혼합한 시료들의 전기전도 특성을 연구하기 위하여 각 시료들의 체적고유저항의 온도 및 전압의존성을 실험하였다.

Fig. 5는 두께 200 μm 인 LLDPE-원시료의 인가전압에 따른 체적고유저항의 온도의존성 그림으로 인가전압이 높아지면 체적고유저항은 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, 온도 110°C 이상에서 인가전압이 높아지면 체적고유저항이 높아지는 것을 알 수 있다. 온도 40°C 이하 100 V에서 체적고유저항이 급격히 증가되고, 온도 100°C 이상에서는 체적고유저항의 저하가 둔화되는 것을 확인할 수 있다. 인가전압과 온도가 높아짐에 따라서 전극으로부터의 전자주입 등 도전성 캐리어의 증가로 인해 체적고유저항이 저하되는 것으로 생각되며 온도 100°C 이상에서 체적고유저항이 다소 저하되는데, 이것은 LLDPE의 결정 융점이 Table 2에서 확인된 것과 같이 118°C임을 감안할 때, 각각 결정의 용융으로 인해 체적고유저항이 저하되는 것으로 생각된다.

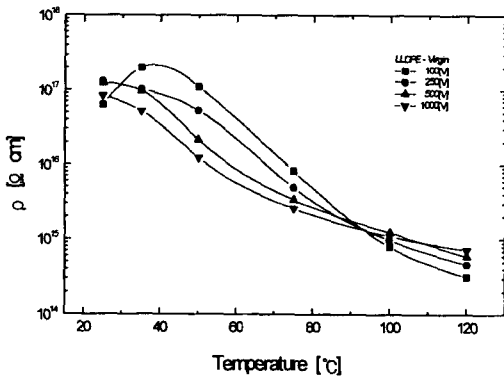


Fig. 5 Temperature dependence of volume resistivity of virgin LLDPE

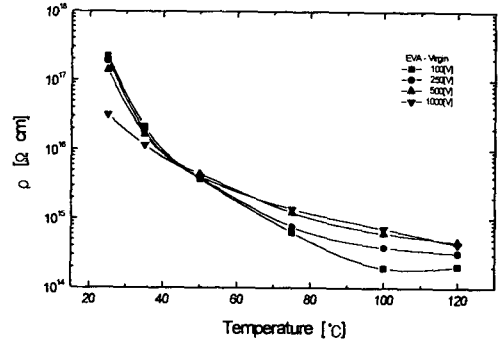


Fig. 6 Temperature dependence of volume resistivity of virgin EVA

Fig. 6은 두께 200 μm 인 EVA-원시료의 체적고유저항의 온도 의존성을 도시한 것으로 저온에서 급격히 저하되고, 55°C에서 서서히 저하되면서 110°C 이상에서는 둔화되는 것을 확인할 수 있다.

특히 Fig. 6에서 EVA-원시료의 경우 40°C 영역에서 체적고유저항특성의 변위점이 나타나지만, LLDPE-원시료는 Fig. 5와 같이 측정온도 90°C 범위에서 체적고유저항특성의 변곡점이 확인되고 있다. 이것은 시료의 용점의 영향으로 캐리어의 거동이 용이해지기 때문으로 사료된다.

Fig. 7, 8, 9 그리고 10은 혼합한 LLDPE : EVA의 혼합비가 각각 50:50, 60:40, 70:30 및 80:20인 두께 200 μm 시료들에 대한 체적고유저항의 온도의존성을 나타낸 그림들이다.

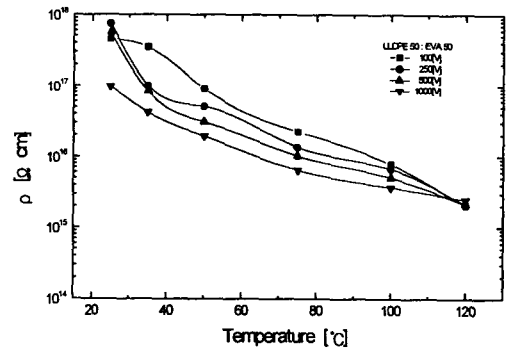


Fig. 7 Temperature dependence of volume resistivity for 50:50

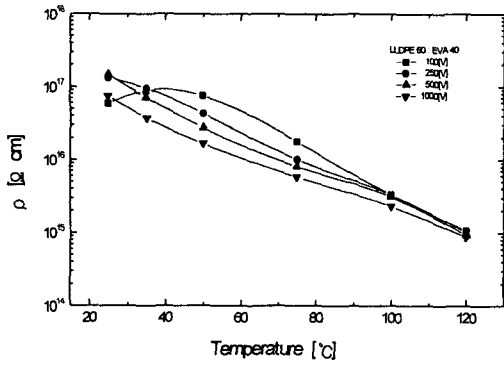


Fig. 8 Temperature dependence of volume resistivity for 60 : 40

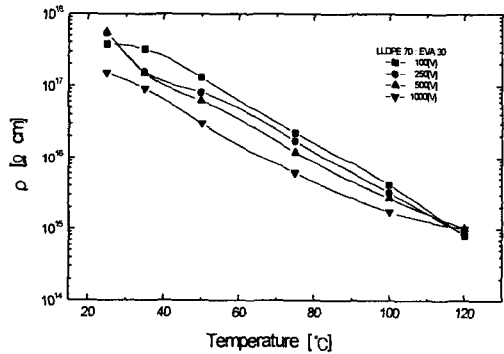


Fig. 9 Temperature dependence of volume resistivity for 70 : 30

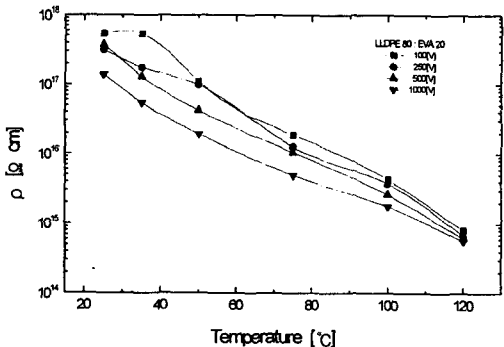


Fig. 10 Temperature dependence of volume resistivity for 80 : 20

두께 200 μm인 혼합된 시료들의 체적고유저항의 온도 의존성을 나타낸 그림중 혼합비 50 :

50은 온도 35°C부근에서 급격히 체적고유저항이 저하되고, 온도 100°C부근에 도달하면 다소 감소되는 것을 확인할 수 있다.

혼합된 시료는 혼합비에 관계없이 저온영역에서 체적고유저항이 급격히 감소되고, 100°C 이상에서는 인가전압에 따른 체적 고유저항값의 차이가 감소하는 것은 체적고유저항의 온도의존성 그림을 통해 확인할 수 있는데, 저온·저전압 영역에서 혼합한 시료들의 체적고유저항은 전극으로부터의 전자주입 등 도전성 캐리어밀도와 이동도가 낮고, 또한 누설전류특성에 도달하는 시정수가 크기 때문에 체적고유저항이 다소 증가하다가 온도가 40°C 이상으로 높아지면 캐리어의 이동이 용이해지고 누설전류에 도달하는 시간도 짧아지기 때문에 감소하는 것으로 생각된다^{8,12)}.

그러나 저온·저전계 영역에서 시정수를 크게 하면 비슷한 경향의 체적고유저항특성을 나타낼 것이다. 한편 혼합비에 따라 변곡점이 다른 이유는 혼합에 따라 고분자의 고체구조가 변화하므로 절연특성이 개선되기 때문이다. 특히 전기 절연재료 내에서 전기적 현상중 트리 발생이나 공간전하 축적은 고장의 원인이 되는데, 이런 단점은 적절한 고분자와 혼합함으로써 해결될 수 있다^{1,3)}.

3.3 전기전도특성

혼합비 변화에 따른 시료들의 전기전도특성을 조사하기 위하여 50°C때 전류밀도에 대한 전계의존성을 Fig. 11에 도시하였다.

현재 케이블의 주위온도는 과부하의 경우를 제외하고 거의 온도 50°C 범위에서 운용되고 있으므로 이 온도를 선택했고, 50°C는 저온에서의 전도특성과 달리 1×10^6 V/m이하의 저전계 영역에서는 전계 상승에 따라 전류밀도 변화가 선형적으로 증가됨을 확인할 수 있으며, LLDPE-원시료와 혼합된 시료들의 전도특성은 거의 비슷한 경향을 보이지만, EVA의 혼합으로 전류밀도가 약간 감소하는 것을 알 수 있다. 한편 EVA-원시료의 전류밀도는 혼합된 시료들에 비해 저전계에서는 약 25배정도, 고전계 영역에서는 5배 이상 크기를 갖는 것을 확인할 수 있으므로

EVA-원시료 보다 혼합된 시료의 결정성이 우수하므로 캐리어의 이동을 방해하기 때문에 절연성이 우수하고, 특히 결정성이 XRD에서 확인된 혼합비 70:30의 시료의 절연성이 가장 우수함을 확인하였다.

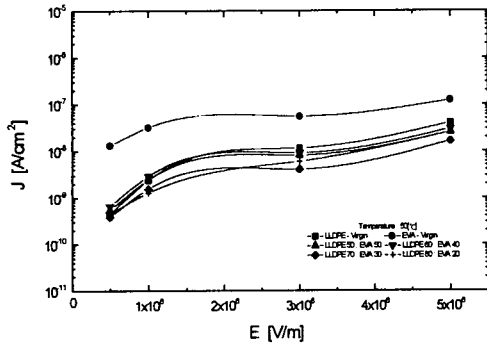


Fig. 11 Electric field dependence of current density at 50°C

원시료와 혼합한 시료들의 전류밀도 변화를 보면 약 $2 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6$ V/m의 전계영역에서 전류밀도가 포화되어 전계 변화에 대해 포화되는 특성을 나타내는데, 이것은 시료내에 존재하는 결함들이 캐리어들을 포획함과 동시에 캐리어의 거동을 방해하기 때문에 캐리어의 밀도가 일정하여 포화되는 것으로 사료된다. 그러나 포화영역이 지나면 외부 전계와 온도의 영향으로 캐리어의 밀도가 증가되어 상승되기 시작한다.

4. 결 론

전력 케이블의 피복 절연재료로 사용되는 선형 저밀도 폴리에틸렌·에틸렌 비닐아세트 원시료 및 혼합된 시료에 대하여 물성 및 전기적특성에 대해 실험한 결과, 원시료의 FT-IR로부터 EVA를 혼합한 시료에서는 LLDPE에 없었던 carbonyl기와 ether기가 나타났고, 혼합된 시료 중 혼합비 70:30인 시료의 결정화도가 가장 우수함을 확인하였다.

시료의 전기적 특성의 체적고유저항 측정 결과로부터 온도 35°C 이상에서 결정의 융점까지는 체적고유저항율이 급격히 감소하는 것을 알 수

있었으며, 시료들의 결정 융점 이상의 온도에서는 작은 결정들의 용융으로 체적고유저항은 다소 저하되는 것을 확인하였고, 전류밀도의 전계의존성에서는 결정 융점보다 낮은 온도에서는 혼합된 시료의 전류밀도가 낮으므로 절연성이 우수하며, 융점 이상 온도에서는 용융된 결정이 도전성에 기여하여 원시료나 혼합된 시료 모두 전계 상승에 따라 서서히 전류밀도가 증가하는 것을 확인하였다.

특히 EVA-원시료의 경우 40°C 영역에서 변곡점이 나타나며, LLDPE-원시료는 측정 온도 90°C에서 체적고유저항특성의 변곡점이 확인되었고, 혼합된 시료의 변곡점은 혼합비에 따라 변하며, 결정화도가 우수한 혼합비 70:30 시료가 절연특성이 개선됨을 확인하였다.

참 고 문 헌

- 1) K.S. Suh, J.Y. Kim and C.R. Lee, "Space Charge in Polyethylene/Ethylene Vinylacetate Laminates and Blends", Trans. KIEE. Vol. 45, No. 6, pp. 836~843, 1996.
- 2) A.R. Blythe, "Electrical Properties of Polymers", Cambridge Univ. Press, New York, pp. 88~140, 1982.
- 3) S. Nagasaki, H. Matsubarb, S. Yamanouchi, M. Yamada, T. Matsuike and S. Fukunaga, "Development of Water-Tree-Retardant XLPE Cables", IEEE Trans. Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-103, pp. 536~544, 1984.
- 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) I. Ray and D. Khastgir, "Correlation between Morphology with Dynamic Mechanical, Thermal, Physicomechanical Properties and Electrical Conductivity for EVA-LDPE Blend", Polymer, Vol. 34, No. 10, pp. 2030~2037, 1993.

- 6) 日本分析化學會, “高分子 分析 handbook”, 朝倉書店, pp. 742~748, 1985.
 - 7) F.W. Billmeyer, “Textbook of Polymer Science”, Inter. Sci. Pub., John Wiley and Son, New York, pp. 141~184, 1980.
 - 8) J. Mort and G. Pfister, “Electronic Properties of Polymer”, John Wiley and Son, New York, pp. 59~96, 53~60, 1982.
 - 9) M. Ieda, G. Sawa and S. Kato, “A Consideration of Poole-Flenkel Effect on Electric Conduction in Insulator”, J. of Appl. Phys., pp. 3737~3740, 1971.
 - 10) L.A. Dissado and J.C. Fothergill, “Electrical Degradation and Breakdown in Polymer”, Peter Peregrinus, London, pp. 49 ~74, 1992.
 - 11) S. Grzybowski, A. Rakowska and J.E. Thompson, “Aging of Polyethylene for Cable Insulation”, IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 22, No. 6, pp. 729~734, 1987.
 - 12) R. Nath and M.M. Perlman, “Steady-state bulk trap-modulated hopping conduction in doped linear low-density polyethylene”, J. Appl. Phys., Vol. 65, No. 12, 1989.
-