

전력 케이블용 저밀도 폴리에틸렌의 냉각 조건에 따른 기계적 및 유전손실에 관한 연구

(A study on the Dynamic Mechanical and Dielectric Loss
according to Quenched Condition in Low Density Polyethylene
for Power Cable)

金在煥* · 權炳徽** · 朴材俊***

(Jae-Hwan Kim · Byung-Hwi Kwon · Jae-Jun Park)

요 약

전력 케이블용 저밀도 폴리에틸렌에서 냉각 효과에 따른 기계적 및 유전손실을 연구하였다. 그 결과 기계적 내부마찰 손실 온도 특성의 손실 피크는 냉각 속도가 빨라져 비정질 영역이 늘어 날수록 그 크기가 감소 하였다.

다음으로, 상온 부근에서 관측한 유전 손실 주파수 특성에서는 330[Hz]에서 결정질 영역과 비정질 영역 간의 계면 분극에 의한 손실 피크가 관측되었으며, 기계적 완화에서의 손실 피크에 대응되는 배향 분극에 의한 피크는 3[MHz] 부근에서 나타나고 있다.

유전 손실에 관한 냉각 효과에서도 냉각 속도가 빨라질수록 손실 피크의 크기가 감소하고 있었다. 활성화 에너지로는 원시료 : 26.4, 얼음 냉각시료 : 25.6, 액체질소 냉각시료 : 22.56 [kcal/mole] 의 값을 얻었다. X선 회절 측정 결과 결정화도가 각각 48.47, 40.95[%]임을 계산할 수 있었다.

Abstract

We studied the dielectric and dynamic mechanical losses according to the quenching condition in low density polyethylene being used to power cables. According to severe quenching condition, characteristics of the temperature in internal friction loss peak have decreased the magnitude of loss peak as amorphous region lengthen.

From now on, the frequency dependent characteristics of dielectric loss have investigated at room temperature, and the dielectric loss peak due to interface polarization, between crystal and amorphous

*正會員 : 光云大學校 工科大學 電氣工學科 教授 · 工博

**正會員 : 弘益大學校 電氣工學科 教授 · 工博

***正會員 : 光云大學校 大學院 電氣工學科 博士課程

接受日字 : 1992年 5月 6日

region, occurs about 330[Hz], and that, the peak due to orientation polarization in correspondence to the loss peak in internal friction has observed at about 3[MHz]. As quenching velocity increased, the effect on quenching condition about the dielectric loss has decreased the magnitude of the loss peak.

Thus, estimation has been carried out on the activation energies and the degree of crystallinity by means of X-ray diffraction are obtained as follows :

room quenching : 26.4[kcal/mole] and 54.73[%]

ice quenching : 25.6[kcal/mole] and 48.47[%]

liquid nitrogen quenching specimens : 22.56[kcal/mole] and 40.95[%]

1. 서 론

폴리에틸렌은 반 결정질 수지로서 절연저항이 높아 소용량의 배전용 케이블, 특고압 전력 케이블의 절연재료로서 이용되고 있으며, 특히 유전 손실이 작기 때문에 고주파용 통신 케이블에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있다. 고분자 물질의 물성연구에 대하여 일반적으로 사용되어온 방법은 점탄성의 동역학적인 기계적인 내부 마찰(이하 내부 마찰이라 칭한다)특성, 전기적 유전 특성, 절연저항, 절연 파괴 강도 및 열자격 전류 특성이었으며, 여기에 X선 회절 스펙트라, 적외선 스펙트라 특성등의 광학적인 방법과 기타 각종 물리적 관측 방법이 병용 되어 왔다.

특히 고분자 물질에서의 분자쇄편이나 입자의 완화특성 연구로는 내부 마찰 특성, 유전손실 특성 및 열자격 전류 특성이 편리하여 많이 이용되고 있는 실정이다.

내부 마찰 특성과 유전적 특성은 직접적으로 분자쇄의 완화과정과 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 두 특성을 기술하는 이론에서는 깊은 상응성을 갖고 있다. 이러한 이론의 상응성에 대한 연구는 일찌기 Mikhailov와 Borisova에 의하여 시작되었으며¹⁾ 일반적으로 이와같은 완화특성에서 관측되는 피크들은 온도나 주파수가 높은쪽으로 부터 순차적으로 α , β , γ , δ 등으로 명명하기로 되어 있다.

본 연구에서 대상시료가 되는 저밀도폴리에틸렌(Low Density Polyethylene : 이하 LDPE라 칭한다)에 대해서 일찌기 Flocke는 α 피크와 결정화도와 의 관계를 연구한바 있고²⁾, 열처리 효과에 대한 연구로는 Mikhailov와 그의 공동 연구자에 의

해 LDPE와 고밀도 폴리에틸렌(High Density Polyethylene : 이하 HDPE라 칭한다)에서 가열 및 급냉에 따른 α , β 피크의 변화 양상에 대해 연구했으며³⁾ 또한 Sandford와 Willbourn등은 α , β 및 γ 완화의 활성화에너지에 대해서도 연구하였다⁴⁾.

이와같은 배경을 바탕으로 본 연구에서는 원시료와 급냉으로 조직 양상을 변화시켜 만든 LDPE시료에서 온도 또는 주파수 변화에 따른 내부 마찰 손실과 유전 손실을 각각 측정 검토하고자 한다.

이와같은 연구는 물성적으로 조직 양상의 변화를 밝힌다는 학문적 가치 외에 특히 재료의 내부 마찰 특성은 온도 변화에 따른 기계적 강도 변화에 관한 지식을 얻는다는 이점 뿐만 아니라, 분자쇄의 운동에 따라 매우 광범위하게 응답하기 때문에 이 완화 현상의 관측은 원리상 제한된 응답만을 하는 유전완화 특성에 대한 보완적 지식을 얻을 수 있는 이점이 있다.

2. 사용 시료 및 실험 장치

2.1 사용 시료

본 실험에서 사용한 시료는 원료 밀도 0.93[g/cm³]인 한양화학 LDPE No. 301이다.

2.1.1 강제 진동법 측정 시료

내부 마찰 측정을 위해 사용한 강제 진동법의 시료는 시료 제작기(Hot Press)를 사용하여 그림 2.1의 시료 제작 공정도에 의한 방법으로 서냉, 얼음 냉각 및 액체 질소 냉각 시료를 두께 1.5[mm], 가로 63.5[mm], 세로 13[mm]으로 만들었다.

2.1.2 유전 손실 측정용 시료

유전손실 측정용 시료는 시료 제작기를 사용하여 100(kg f/cm²)의 압력으로 5분간 가열한 다음, 자연 냉각한 것과 얼음 냉각한 시료, 두께 0.5 (mm), 가로 100(mm), 세로 120(mm)으로 만들어 전극에 맞도록 실버페이스트(Silver Paste)를 도포하였다.

2.2 실험 장치 및 실험 방법

기계적 내부 마찰 측정은, 주파수가 높은 영역을 측정하기 위하여, 종래 저주파 영역에서 사용해 오던 0.1~1(Hz) 범위의 열회 진자법 대신에 측정주파수가 광범위한 (10⁻⁴(Hz)~10(kHz))강제 진동법을 택하였으며, 유전손실 측정은 저주파 영역까지 측정할 수 있는 ANDO제 Q-meter (30(Hz)~1(MHz))를 사용하였다.

2.2.1 강제 진동 내부 마찰 실험 장치

미국 Rheometrics사 제품인 Dynamics Spetrometer : R. D. S-700(U. S. A)를 사용하였다.

2.2.2 유전손실 특성 실험장치

일본 ANDO사 제품인 Oscillator : WBG-9형, Dielectrics Measuring Device : TR-10 C형, Oven : To-9B형, Nulldetector BDA-9를 사용하였다.

2.2.3 X선 회절 실험장치

일본 RIGAGU사 제품인 XRD : GMax : 2A

2.2.4 적외선 스펙트럼 측정장치

일본의 SHIMADZU사 제품인 Infrared Spectro-Photometer : IR-420

3. 실험결과 및 검토 고찰

3.1 적외선 스펙트라

그림 3.1 (a), (b), (c)는 시편의 두께가 0.5(mm)인 원시료, 얼음냉각시료, 액체 질소 냉각 시료의 적외선 흡수 스펙트럼의 측정 결과를 나타

낸 것인데, 그림에서 파수 1378, 1710~1725, 1895(cm⁻¹)에서 흡수 피크가 나타났으며, 특히 1895(cm⁻¹)에서는 냉각속도가 빠를수록 투과도 (Transmittance)가 51→52→53(%)로 증가하고 있어 흡수피크는 감소하고 있다.

그림 3.1 (a), (b), (c)와 순수 LDPE의 적외선 스펙트라⁶⁾와 비교하여 볼때 파수 1378(cm⁻¹)에서 나타나는 흡수 피크는 CH₃ group의 banding

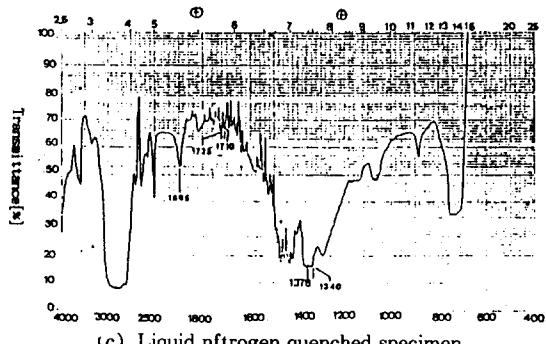
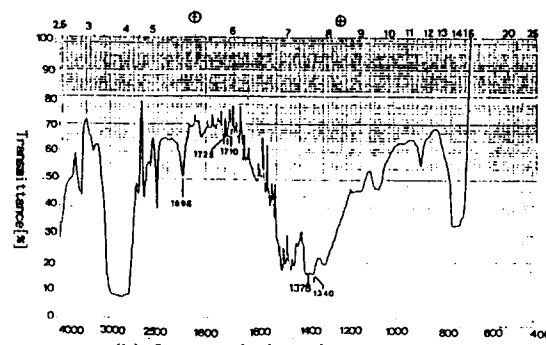
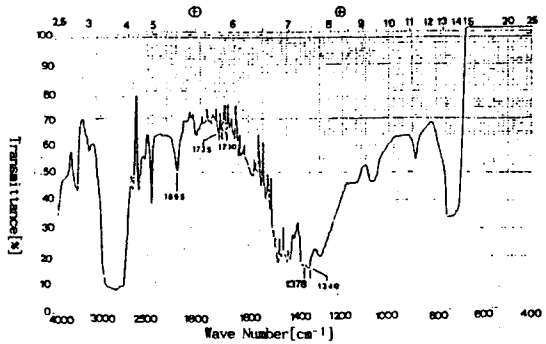


그림 3.1. LDPE의 적외선 스펙트라
Fig. 3.1. I. R Spectra of LDPE

mode로서 사용시료가 LDPE임을 입증하여 주고 있다. 그리고 유전 손실을 좌우하는 카보닐기의 흡수피크가 파수 1710~1725(cm^{-1})에서 낮게 나타났으며 특히, 결정화도를 결정해주는 파수 1895(cm^{-1})의 피크의 크기에서 냉각 속도가 빠를수록 흡수도는 감소(투과도가 51, 52, 53(%)로 증가)함을 알 수 있는데 이는 냉각 속도가 빠를수록 결정화도가 저하됨을 입증하여 주고 있다.

3.2 X선 회절 스펙트라

그림 3.2는 시편의 두께가 1.36(mm)인 원시료, 얼음 냉각 시료, 액체질소 냉각 시료의 X선 회절 특성의 측정 결과를 나타낸 것인데, $2\theta=21.4$ 에서 피크가 존재하며, 냉각속도가 빠를수록 피크값이 감소함을 나타내고 있다.

그림 3.2는 각 시료의 외부 조건에 따른 결정화도의 변화를 관측하기 위하여 X선 회절 장치를 이용하여 관측한 회절특성의 결과인데 냉각속도가 빠를수록 $2\theta=21.4$ 에서 피크 진폭이 작아지고 있는데 이는 결정화도가 낮아지고 있음을 나타내고 있으며, 그림 3.1의 파수 1895(cm^{-1})피크가 감소하는 현상과 일치된 결과이다. 한편 결정화도를 구하기 위하여 $2\theta=21.4$ 사이를 기준으로 하여 면적계로써 S_0 , S_{10} , S_{20} 의 면적을 여러번 측정하여 산술 평균한 값을

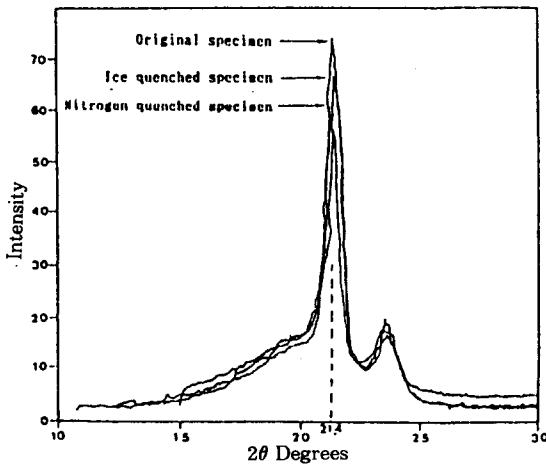
$$C = I_c / (I_a + I_c) \times 100(\%)$$


그림 3.2. LDPE의 X선 회절 스펙트라
Fig. 3.2 X-ray diffraction spectra of LDPE

(단, I_c 는 결정부분의 면적이며 I_a 는 비정질 부분의 면적)에 대입해⁷⁾ 폴리에틸렌 필름의 결정도 C(%)를 Natta방법으로 얻은 결정화도의 결과와 시료에서 측정된 밀도의 값은 표 3.1과 같다.

표 3.1. LDPE시료의 결정화도와 밀도

Table 3.1. The crystallinity and density of LDPE specimen

구 분	결정화도(%)	밀도(g/cm^3)
원 시 료	54.73	0.93
얼 음 냉 각 시 료	48.47	0.92
액 체 질 소 냉 각 시 료	40.95	0.91

폴리에틸렌의 일반적인 밀도는 LDPE의 경우 $0.91 \sim 0.94(\text{g}/\text{cm}^3)$, HDPE는 $0.941 \sim 0.97(\text{g}/\text{cm}^3)$ 인데, 밀도법으로 구한 결정화도의 밀도와 관계곡선²⁾⁾을 이용하여 결정화도를 구한 값이 X선 회절 실험에서 구한 값과 거의 일치하고 있다. 또한 냉각속도가 빠를수록 결정화도가 저하함을 알 수 있다.

3.3 강제 진동법

3.3.1 주파수 변화에 따른 기계적 내부 마찰 특성

그림 3.3에서 그림 3.5까지는 주위 온도 25, 60, 80($^{\circ}\text{C}$)에서 원시료, 얼음냉각 시료, 액체질소 냉각 시료의 내부 마찰 주파수 의존성의 측정결과를 나타낸 것이다. 그림 3.4는 1(Hz)에서 398

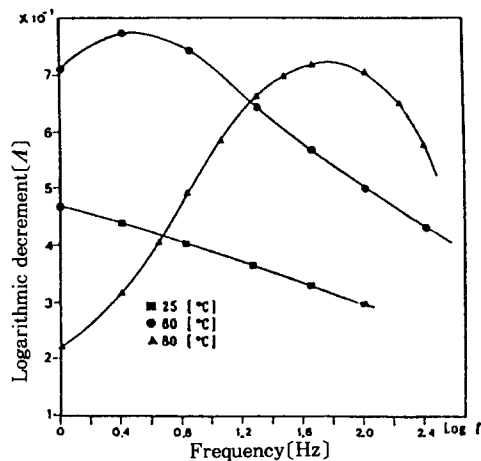


그림 3.3. 원시료의 내부 마찰 주파수 의존성
Fig. 3.3. Frequency dependence of the internal friction for the original specimen

[Hz]까지의 주파수 변화에 따른 대수 감쇄율 A 는 주위 온도 60 및 80(°C)일때, 주위 온도가 높아짐에 따라 피크 값은 0.78에서 0.73으로 감소하고 피크도 높은 주파수쪽으로 이동하고 있다. 그리고 25(°C)의 경우는 측정주파수 범위(1~398(Hz)) 이하에서 피크가 나타난 것으로 추정

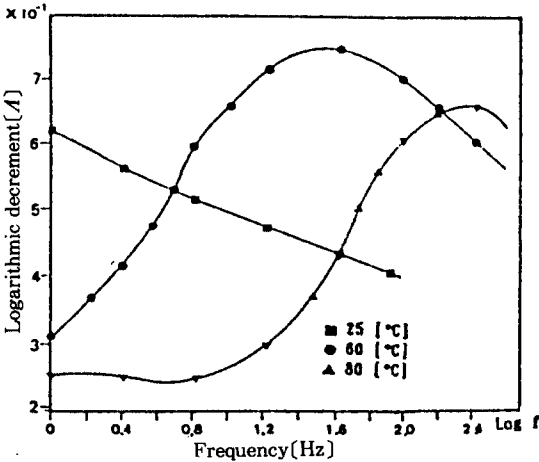


그림 3.4. 얼음 냉각 시료의 주파수 의존성
Fig. 3.4. Frequency dependence of the internal friction for ice quenched specimen

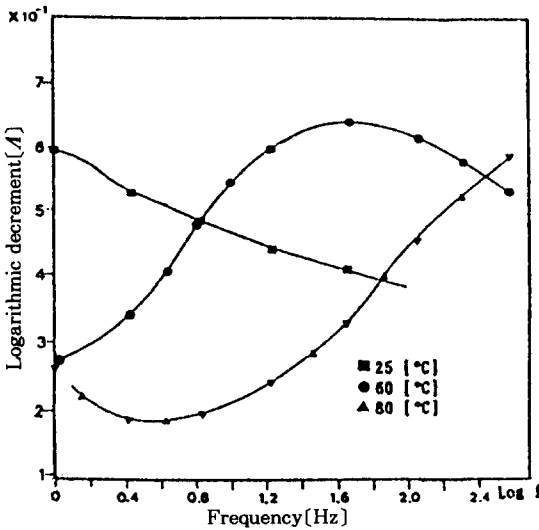


그림 3.5. 액체질소 냉각 시료의 주파수 의존성
Fig. 3.5. Frequency dependence of the internal friction for liquid nitrogen quenched specimen

된다.

그림 3.3에서 그림 3.5까지는 강제진동법으로 측정된 특성을 나타낸 것이다. 시료들의 주파수 변화에 따른 내부 마찰 손실은 주위 온도가 증가하면 최대손실 피크의 주파수도 증가하고 있으며 피크의 크기는 오히려 감소하고 있다.

이와같은 사실은 식 Debye이론⁹⁾의 식중 $\omega\tau=1$ 의 관계로 명백한 일이나 피크값의 감소는 주위 온도가 높을수록 결정화도가 줄어들기 때문으로 생각된다.⁹⁾ 원시료를 0(°C)까지 급냉 처리한 시료 및 유리 전이 온도(T_g)이하인 액체질소 온도까지 급냉처리한 시료의 내부마찰은 냉각 조건이 심할수록 A 피크값이 감소하면서 높은 온도로 이동하는데 이는 냉각으로 인해 자유체적들이 연합하여 비정질 영역이 늘어나면서 상대적으로 결정질 영역내의 주쇄 운동인 α 피크 값이 낮아진 것이다.¹⁰⁾

냉각 조건에 따라 결정화도는 물론 활성화에너지의 값도 변화가 되는데 T_m 에 대응하는 주파수를 f_m 이라 할 때 Arrhenius plot에 의해 $\log f_m$ 과 $1/T_m$ 을 플롯한 그림 3.6으로 부터 구배를 구하여 식 $\Delta H=2.303 R\sigma-RT_m^0$ 에 대입하여 활성화에너지 Δ 를 구한 값이 표 3.2와 같다.

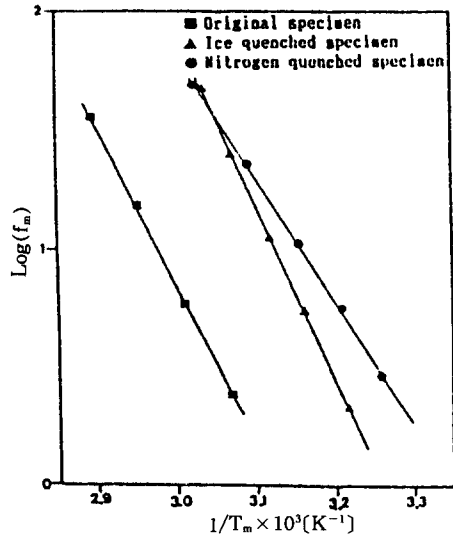


그림 3.6. LDPE시료의 $\log f_m$ 과 $1/T_m$ 의 플롯
Fig. 3.6. $\log f_m$ & $1/T_m$ plot of LDPE specimen

표 3.2. LDPE 시료의 활성화 에너지

Table 3.2. Activation energy of LDPE specimen

구분	활성화에너지 [kcal/mole]
원시료	26.4
얼음 냉각 시료	25.6
액체 질소 냉각 시료	22.56

3.3.2 온도변화에 따른 기계적 내부 마찰 특성

그림 3.7, 3.8, 3.9는 원시료, 얼음 냉각시료, 액체질소냉각 시료들의 내부 마찰 온도 의존성의 측정결과를 나타낸 것인데, 주파수 증가에 따른 기계적최대손실 피크(A_m)는 대체로 감소하는 경향(원시료의 경우만은 60(°C)근처까지는 감소를 보이지 않다가 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향)이며, A 피크의 온도는 고온쪽으로 이동하고 있다.

또한, 일반적으로 원시료보다는 얼음 냉각 시료, 얼음 냉각 시료보다는 액체 질소 냉각순으로 즉, 냉각속도가 따를수록 A 피크 값은 감소하면서 저온측으로 이동한다. 그리고 그림 3.7의 원시료에 대한 실험결과는 염회 진자법(Ke type Torsion Pendulum Method)의 실험 결과와 같음을 알 수

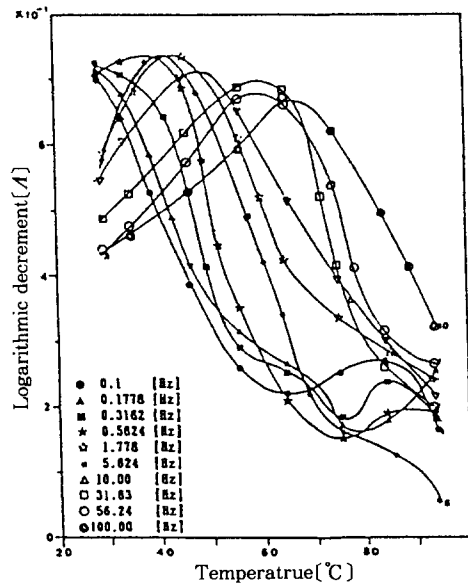


그림 3.8. 얼음 냉각 시료의 주파수 변화에 따른 내부 마찰 온도 의존성

Fig. 3.8. Temperature dependence of the internal friction due to variation of frequency in ice quenched specimen

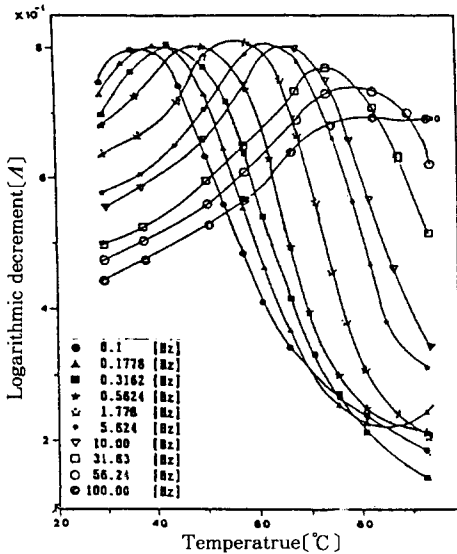


그림 3.7. 원시료의 주파수 변화에 따른 내부 마찰 온도 의존성

Fig. 3.7. Temperature dependence of the internal friction due to variation of frequency in original specimen.

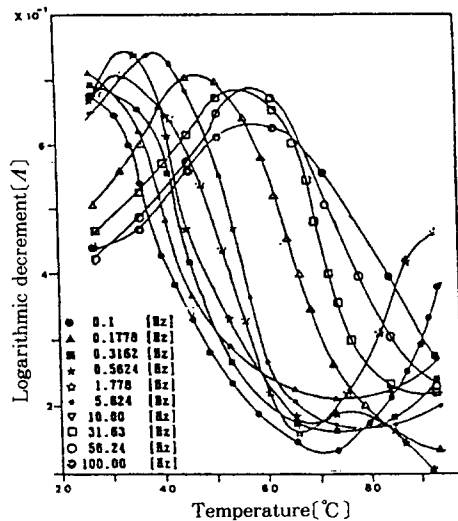


그림 3.9. 액체질소 냉각 시료의 주파수 변화에 따른 내부 마찰 온도 의존성

Fig. 3.9. Temperature dependence of the internal friction due to variation of frequency in liquid nitrogen specimen

있다.⁹⁾

그림 3.7에서 3.9까지는 일정하게 유지하는 주파수가 증가함에 따라 손실피크 온도 T_m 이 60 [°C] 이상에서 부터는 피크값이 급속도로 줄어 들고 있다. 이와같은 이유는 60[°C] 이상에서 부터 미세한 결정 입자들의 용해가 시작하기 때문으로 사료된다.¹¹⁾

3.4 유전 손실 특성

3.4.1 주파수 변화에 따른 유전 손실 특성

그림 3.10은 여러 주위 온도에서의 원시료의 유전 손실 주파수 의존성의 특정 결과를 나타낸 것이다. 주위 온도가 70, 80, 90, 100[°C]인 경우 330[Hz]에서 유전 손실 피크 값이 나타나고 40, 50, 60[°C]인 경우에는 110[Hz]이하에서 피크 값을 추정할 수 있으며 1[kHz]까지의 온도 증가에 따라 유전 손실의 감소를 보이다가, 1[kHz]를 추가한후 3[kHz]까지는 오히려 유전 손실이 증가하는 330[Hz]이하에서 나타나는 주파수 분산 피크가 결정질 영역과 비 결정질 영역간의 계면 분극에 의한 유전 손실임을 입증해주고 있으며, 전기 쌍극자에 관련된 배향 분극에 의한 피

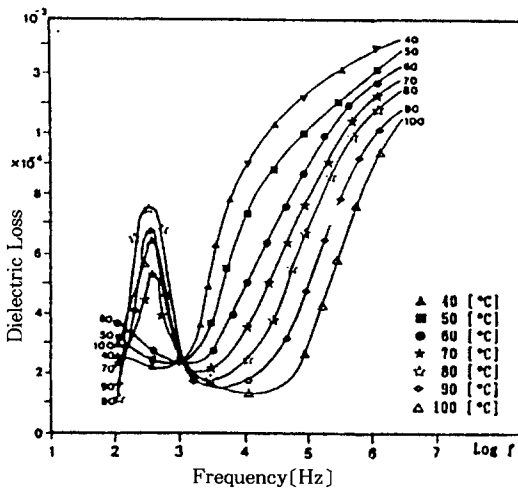


그림 3.10. 원시료의 온도 변화에 따른 유전손실의 주파수 의존성

Fig. 3.10. Frequency dependence of the dielectric loss due to temperature of variation in original specimen

크가 3[MHz]부근에 나타난 것으로 추정된다.²⁰⁾ 원래 LDPE는 무극성 분자 구조이지만 제조과정에서 혼입된 불순물이나 이온들 때문에, 또는 가열, 가압 및 주위온도에 의한 산화로 쌍극자 극성기가 발생되어 계면 또는 배향분극 형성의 결과로 유전 손실이 생겼으며 I-R 실험에서 극소이지만 이 쌍극자는 파수 1710~1725[cm⁻¹]에서 카보닐기(基) (C=O)임이 확인 되었다.

3.4.2 온도 변화에 따른 유전 손실 특성

3.4.2.1 원시료의 유전율과 손실의 온도 의존성

그림 3.11은 여러 주파수에서 원시료에 대한 유전 손실 온도 의존성의 측정결과를 나타낸 것이다.

유전 손실은 온도 증가에 따라 주파수 1[kHz]의 경우 60[°C]에서 피크가 나타난후, 80[°C]까지 감소하다가 그 이상의 온도에서는 오히려 증

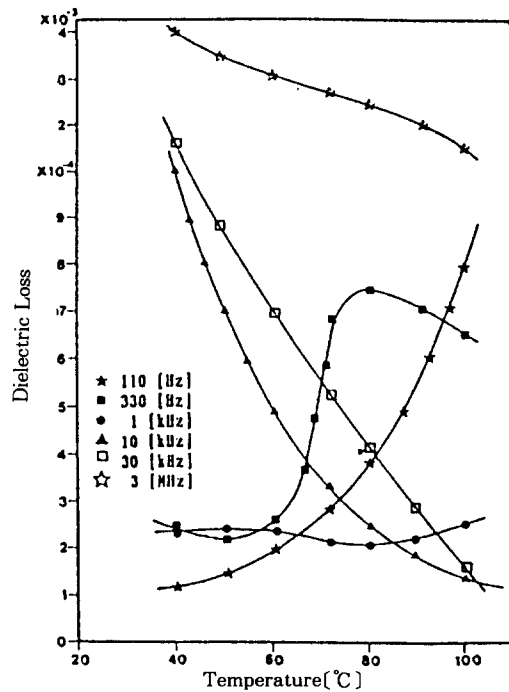


그림 3.11. 원시료의 주파수 변화에 따른 유전손실의 온도 의존성

Fig. 3.11. Temperature dependence of the dielectric loss due to variation frequency in the original specimen

가하는 경향이요 330[Hz]에서 피크가 나타나고 있다. 그리고 1(kHz)를 초과하는 주파수들에 대해서는 오히려 온도 증가에 따라 유전손실이 감소하는 경향을 나타내고 있다.

3.4.3 냉각 조건에 따른 유전 손실 측정

3.4.3.1 온도 의존성

그림 3.12에서 그림 3.14까지는 여러 주파수에 원시료와 40, 60, 80(°C)로 열처리 한후 급냉한 시료들의 유전 손실 온도 의존성의 측정 결과를 나타낸 것이다. 이들의 특성은 대체로 급냉된 시료들의 유전 손실의 값이 원시료의 유전손실의 값이 원시료의 유전손실의 값보다 감소함을 나타내고 있다.

그 이유는 3.2의 X선 회절 스펙트라에서 나타난 바와 같이 결정도가 원시료인 경우 53.73(%), 얼음 냉각의 경우 48.47(%), 액체질소 냉각의 경우 40.95(%)로 저하하여 비정질 영역이 늘어난 결과 계면 부위가 감소되었기 때문이다.

3.4.3.2 주파수 의존성

그림 3.15에서 그림 3.18까지는 40, 60, 80(°C)로 열 처리한후 급냉한 시료들의 유전 손실 주파

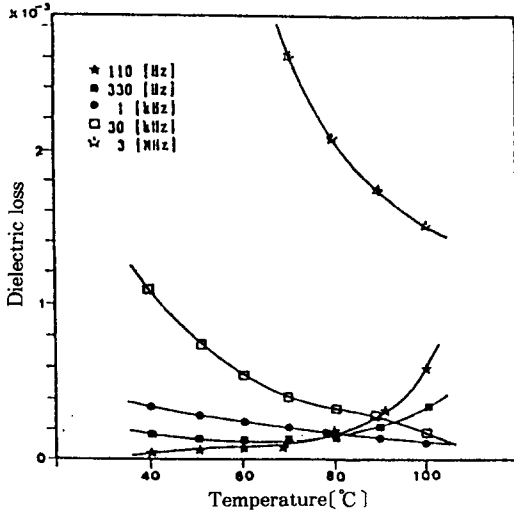


그림 3.12. 40(°C)열처리후 얼음냉각 시료의 주파수 변화에 대한 유전손실의 온도 의존성
Fig. 3.12. Temperature dependence of the dielectric loss due to variation frequency in ice quenched specimen after thermal treatment at 40(°C)

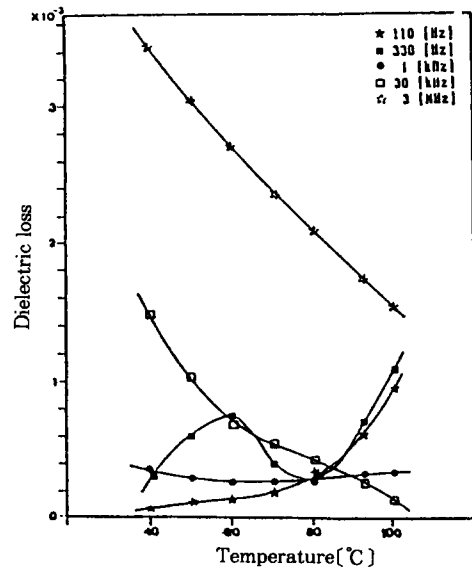


그림 3.13. 60(°C)열처리후 얼음냉각 시료의 주파수 변화에 대한 유전손실의 온도 의존성
Fig. 3.13. Temperature dependence of the dielectric loss due to variation frequency in ice quenched specimen after thermal treatment at 60(°C)

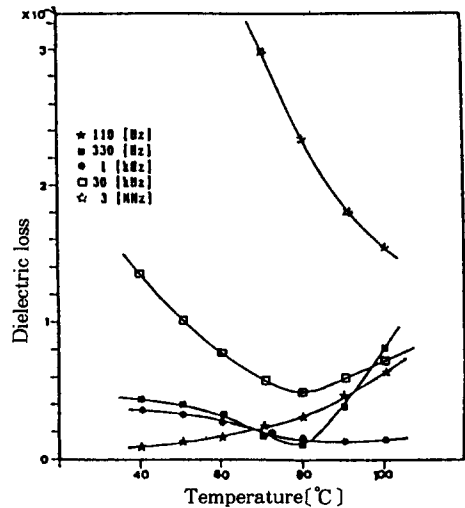


그림 3.14. 80(°C)열처리후 얼음 냉각 시료의 주파수 변화에 대한 유전손실의 온도 의존성
Fig. 3.14. Temperature dependence of the dielectric loss due to variation frequency in ice quenched specimen after thermal treatment at 80(°C)

수 의존성을 주위 온도 40, 60, 80, 100[°C]에서 각각 측정 한 결과를 나타낸 것이다.

이들의 특성은 대체적으로 주위 온도가 상승할 수록 높은 주파수쪽의 유전손실은 감소하고 낮은 주파수 쪽의 유전 손실은 증가하면서 피크가 나타나고 있으며, 주위 온도 증가에 따라 원시료보다 급냉된 시료의 유전 손실이 감소하다가 60[°C]에 이르러서는 오히려 커지고 있다.

그림 3.15에서 그림 3.18까지는 냉각된 시료의 유전 손실이 주위 온도 60[°C]까지는 원시료 보다 감소하다가 그 이상의 온도에서는 거의 비슷한데, 그 이유는 역시 60[°C]에서 용해 재결정이 시작되는 증거라고 볼 수 있다.

3.5 기계적내부 마찰 손실과 유전 손실의 대응성

고분자의 동역학적 기계적 완화와 유전 완화와 의 상응성에 관해서는 그 이론이 확립되었지만¹⁷⁾

¹⁸⁾ 본 연구에서는 시료를 열처리한 후 급냉으로

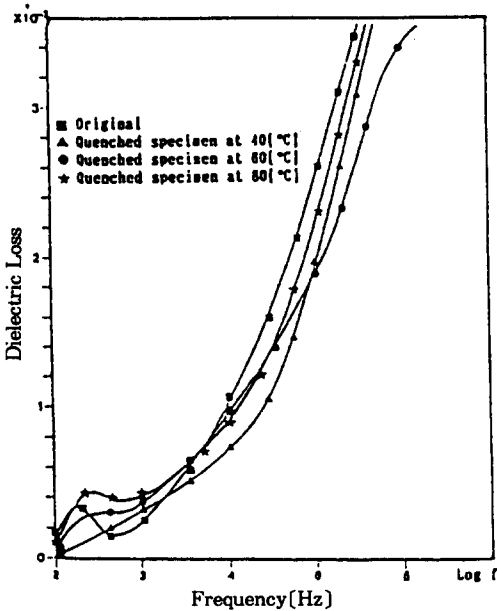


그림 3.15. 여러 온도에서 열처리한 후 얼음 냉각 시료의 40[°C]에서 측정 한 유전손실의 주파수 의존성

Fig. 3.15. Frequency dependence of the dielectric loss measured in 40[°C] for ice quenched specimen after thermal treatment at different temperature

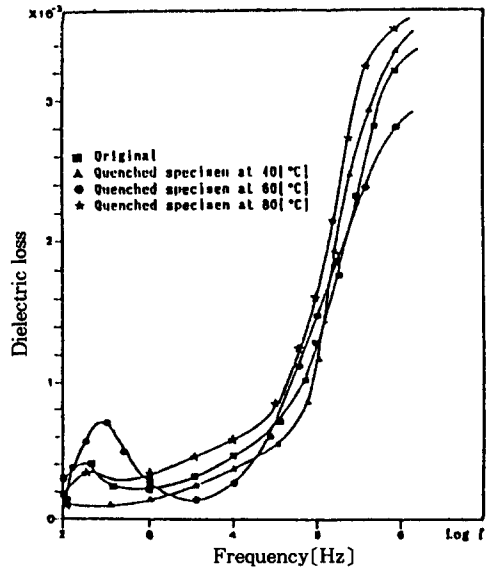


그림 3.16. 여러 온도에서 열처리한 후 얼음 냉각 시료의 60[°C]에서 측정 한 유전손실의 주파수 의존성

Fig. 3.16. Frequency dependence of the dielectric loss measured in 60[°C] for ice quenched specimen after thermal treatment at different temperature

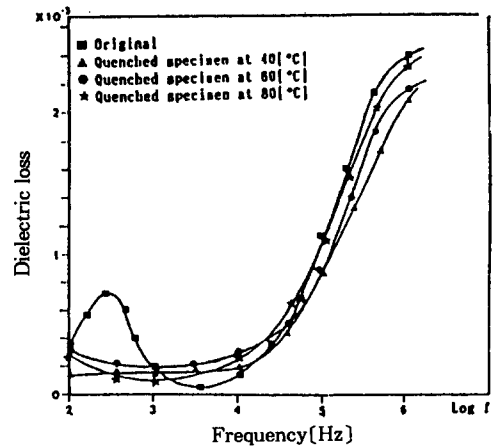


그림 3.17. 여러 온도에서 열처리한 후 얼음 냉각 시료의 80[°C]에서 측정 한 유전손실의 주파수 의존성

Fig. 3.17. Frequency dependence of the dielectric loss measured in 80[°C] for ice quenched specimen after thermal treatment at different temperature

조직 변화를 일으켜 원시료와 함께 주파수 및 온도 변화에 따른 기계적인 내부 마찰 손실과 유전 손실을 구하여 이들의 관련성을 검토한 바 상당한 대응 관계가 있음을 알 수 있으나, 본질적으로 대응성을 갖는 기구임을 확인하지 못하였다. 이 원인은 극성 분자쇄 조직에서는 내부마찰 손실이든 유전손실이든 다같이 발생할것이나 무극성 분자쇄 조직은 기계적 동역학적 손실만을 발생하고 유전손실은 발생하지 않을 것이라고 생각되므로 더욱 깊은 연구 검토가 필요된다고 사료된다. 100[Hz]에서의 내부 마찰 온도 특성인 그림 3.8 과 330[Hz]에서의 유전 손실 온도 특성을 비교하여 볼 때 두 손실피크 온도는 80[°C]에서 대응적으로 나타나고 있지만 다만, 온도 분산에서 나타나는 손실 피크의 고온측이동과 손실피크의 감소 양상은 기계적인 완화에서는 잘 나타나고 있지 않았다.

급냉시 비정질 영역의 변화로 인한 내부 마찰 손실의 변화는 이론과 같이 뚜렷하게 나타나고 있다.

3.5.1 기계적 완화와 유전 완화와의 주파수 의존성

원시료에 대한 주파수 분산은 기계적 내부 마

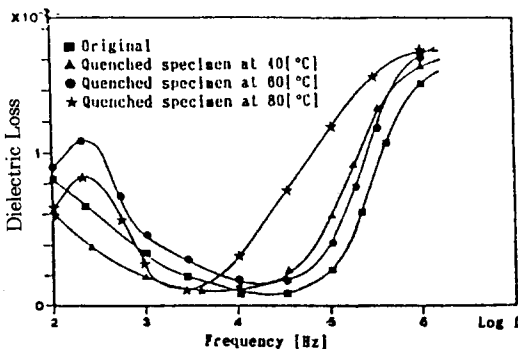


그림 3.18. 여러 온도에서 열처리한 후 얼음 냉각 시료의 100[°C]에서 측정된 유전손실의 주파수 의존성

Fig. 3.18. Frequency dependence of the dielectric loss measured in 100[°C] for ice quenched specimen after thermal treatment at different temperature

찰 손실 특성에는 300[Hz]이하의 모든 측정 범위에서 결정질 영역내 주쇄의 운동인 주파수 분산이 나타나고 있으나¹⁹⁾ 유전 손실 주파수 특성에서는 330[Hz]에서 결정질과 비결정질 영역간의 계면분극에 의한 피크가 나타나고 있다.

급냉으로 인한 손실 변화는 대응성이 있고 주위 온도 증가에 따른 주파수분산은 기계적 내부 마찰만 나타나고 있다.

이와같은 부분적인 대응성을 나타내는 원인은 극성분자쇄 조직에서는 내부마찰 손실이든 유전 손실이든 다 같이 발생하고 있으나, 무극성 분자쇄 조직은 동역학적 손실을 발생하고 유전 손실을 발생하지 않기 때문이며, 이는 시료 내의 전기 쌍극자 역할에 따라 나타나는 결과이다.

4. 결 론

전력 케이블용 저밀도 폴리에틸렌에서 주파수 및 온도변화에 따른 동역학적인 기계적인 완화와 유전완화에 관한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 동역학적 기계적 내부마찰 특성

가. 일정한 주위 온도하에서 주파수 변화에 따른 기계적 내부마찰손실은 주위온도 증가에 따라 손실피크온도가 고온측으로 이동하였고, 내부마찰손실의 피크값이 점차적으로 감소하고 있을뿐만 아니라, 일정 주파수에서 온도 변화에 따른 내부마찰손실도 주파수 증가에 따라 손실피크온도가 고온측으로 이동하고 내부마찰손실의 피크값도 감소하고 있는데 이는 Debye이론과 잘 일치되는 결과이다.

나. 원시료의 경우 40~80[°C]사이에서 발생된 α 피크는 냉각 조건을 달리한 실험에서 분자쇄편의 제동된 연회 운동으로 결정상범위내에서 일어남이 확인되었다.

다. 활성화 에너지를 구한 결과 원시료 26.4 [kcal/mole], 얼음 냉각시료 25.6[kcal/mole] 및 액체 질소 냉각시료 22.56[kcal/mole]이었으며 Sandiford와 Willborn이 구한 α 피크에 활성화 에너지값 25[kcal/mole]과 거의 일치하는데 이는 본 실험에서 측정된 기계적 내부마찰손실 피크가

α 분산임을 입증해주고 있다.

2. 유전 손실 특성

가. 330[Hz]에서 나타나는 주파수 분산 피크는 이미 흡입된 불순물이나 이온에 의한 계면분극으로 생각되며 α 피크에 해당하는 유전분산 피크에 대응되어야 할 쌍극자는 주쇄상에 형성된 카보닐기로 사료되며 적외선 스펙트라의 파수 1710~1725(cm^{-1})에 나타난 이 기(基)는 극히 미소하였다.

나. 급냉에 의하여 피크의 크기가 변화하는 양상은 기계적 내부마찰의 경우와 같이 응해 재결정, 자유체적 및 결정도의 변화양상 때문이며, 결정도의 변화는 적외선 스펙트라에서 나타난 파수 1895(cm^{-1})에서의 피크 감소현상 결과와 특히 측정된 X-선 회절 스펙트라에서 산정한 결과인 결정도는 원시료 54.73[%], 얼음 냉각시료 48.47[%], 액체 질소급냉시료 40.73[%]로서 냉각속도가 빠를수록 결정도가 감소하는 것이 입증되었다.

3. 기계적 내부마찰특성과 유전특성의 대응성

시료의 급냉 효과에 의한 내부마찰손실특성과 유전손실특성은 상당한 대응관계가 있음을 알 수 있으나, 본질적으로 같은 대응성을 갖는 기구임은 확인하지 못하였다.

특히, 교변응력의 인가에 따른 기계적 내부마찰특성은 극성 또는 무극성에 관계없이 온도 및 주파수의존성이 명확히 나타나지만, 인가전계에 따른 유전손실특성은 유극성일 때만 나타나기 때문에 완전한 상응성을 찾지 못하였다.

참 고 문 헌

- 1) Mikhailov. G. P. and T. I. Borisova, "Sov. phys. Tech. phys", 3, p. 120, 1958.
- 2) Flock. H. Y "Kolloid. Z", 180, p. 118, 1962.

- 3) Mikhailov. G. P., S. P. Kabin and T. A. Kryiova, "Sov. Tech. phy", 2, p. 1899, 1957.
- 4) Sandiford. D. J. H and A. H. Willhurn : "In A. Renfrew and P. Morogan(Ends.) polyethylene", Illiffe, London, chap. 8, 1960.
- 5) 金鳳洽, 姜道烈, 金在煥; "線膨脹 溫度 特性에 의한 低密度 Polyethylene의 遊離遷移溫度에 대한 考察", 大韓電氣學會, 30권 7호, p. 55, 1981.
- 6) Kim bong heup, "An Internal Friction Study of Morphology and Radiation Effects in Low Density Polyethylene", Thesis is submitted to université Libre de Bruxelles, PP. 58-70, 1972.
- 7) 高分子分析研究會, "高分子分析 hand book", 日本分析化學會 朝刊 書院, pp. 235-247, 1985.
- 8) 太石 喜雄外三人, "誘電體 現象論", 日本電氣學會, pp. 125-127, 1974.
- 9) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Jahn Wiley & Sons Inc, New York, pp. 458-473, 1973.
- 10) Doolittle A. K, "J. Appli. phys", 22, p. 1471, 1951.
- 11) 河合徹外, "Polyethylene 延伸 構造" 日本纖維學會, p. 3, 1971.
- 12) Glasstone. S. K, J. Laidier and H. Eyring, "The theory of rate Process", McGraw-Hill. New York, 1941.
- 13) Frowler. R. and E. A Guggenheim, "Statistical Thermodynamics", Cambrige University Press, 1956.
- 14) 金鳳洽, "電氣電子材料", 文運堂, pp. 16-20, 1985.
- 15) Mikhailov. G. P. and A. M. Lobanlov, "Sov. phys. Tech. phys", 3, p. 249, 1958.
- 16) 岡 小天, "誘電體論", 吉岡書店, pp. 68-113, 1960.
- 17) 太石 喜雄外三人, "誘電體 現象論", 日本電氣學會, pp. 139-141, 1974.
- 18) 小野木重治, "Rheology-要論", 慎書店, pp. 65-67, 1957.
- 19) Vera V. Daniel, "Dielectric Relaxation", Academic Press, pp. 13-30, 1967.
- 20) 李準雄, "物理 電子工學", 東明社, p. 205, 1987.
- 21) N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids, John Wiley & Sons, Inc. : New York, pp. 353-367, 1967.
- 22) 朴承國, 폴리에틸렌 樹脂, 大光書林, pp. 64-72, 1972.