

산화방지제와 폴리에틸렌의 전하축적 현상

김 제 영 · 한 제 홍 · 서 광 석

고려대학교 재료공학과

Antioxidants and space charge accumulation characteristics in PE

Jae Y. Kim, Jae H. Han, and Kwang S. Suh

Department of Materials Science, Korea University, Seoul, Korea

1. 서 론

전력케이블의 절연재료로 널리 사용되고 있는 가교폴리에틸렌 (XLPE)을 포함하는 상업용 폴리에틸렌은 가공시 혹은 사용중에 열, 자외선, 방사능등 때문에 발생하는 산화로 인해 사슬의 열화 (degradation)가 생긴다. 이 열화로 인해 사슬분해 (chain scission)가 일어나게 되어 여러 가지 물성이 떨어지며 절연성능 또한 저하된다. 이를 막기 위해 모든 폴리에틸렌에는 산화방지제가 사용된다.

최근 폴리에틸렌의 TSC, 절연파괴강도, 트리현상등을 통해 절연체의 전기적 성질들이 재료내부의 불순물, 첨가제, 부산물과 같은 저분자량 성분에 의해 크게 영향을 받음이 알려져 있다 [1,2]. 또 이러한 전기적 성질들은 절연재료 내부의 공간전하분포와 많은 연관이 있는 것으로 생각되어지고 있다 [3-5]. 본 연구에서는 첨가제로 사용되어지고 있는 산화방지제가 절연재료내부의 전하분포에 어떠한 영향을 미치는지를 알아 보았다.

절연재료의 공간전하형성에 미치는 산화방지제의 영향은 두가지 측면으로 생각할 수 있다. 첫째, 산화방지제는 저분자량물질이므로 절연체에 고전압이 가해지면 하전되어 반대극성의 전극으로 이동, 축적되어 이종전하 (heterocharge)를 형성시킬 수 있다 [8]. 둘째, 산화방지제는 화학구조상 전자를 트랩할 수 있는 관능기 (carbonyl, phenol)를 가지고 있기 때문에 음극 (cathode)으로부터 주입되는 전자를 트랩하여 절연체에는 동종전하 (homocharge)가 형성될 수 있다 [6]. 그러므로, 산화방지제를 함유하고 있는 폴리에틸렌에 고전압을 가하게 되면 이종전하와 동종전하가 함께 형성, 축적된다. 이때

산화방지제의 종류 및 함량에 따른 전하축적현상에 대한 평가가 필요하다.

본 실험에서는 폴리에틸렌에 전하가 축적되는 현상이 산화방지제의 종류와 함량에 따라 어떤 영향이 있는지를 알아 보았다.

2. 실험

2-1. 시 편

실험에 사용된 시편은 저밀도 폴리에틸렌 (Low density polyethylene, LDPE)을 기본 수지로 하여 0.1 - 1 phr 함량의 산화방지제를 재료혼련장치인 2-roll mill을 사용하여 혼합하였다. 또 각 함량의 산화방지제를 함유한 LDPE에 화학가교제인 DCP (Dicumyl peroxide)를 2.0 phr 혼합하여 가교폴리에틸렌 (Crosslinked polyethylene, XLPE)을 준비하였다. 산화방지제는 1차 산화방지제 (A01, A02)와 2차 산화방지제 (A03)를 각각 사용하였다. 1차 산화방지제는 반응성이 강한 radical을 비활성화시키는 radical scavenger 역할을 하고 2차 산화방지제는 과산화물 (hydroperoxide)을 분해하여 비활성의 다른 화합물로 만들어서 산화를 방지한다. 보통 2차 산화방지제는 단독으로 사용하기 보다 상승효과 (synergistic effect)를 위해 1차 산화방지제와 함께 사용한다.

전하분포 측정을 위한 시편 제조는 hot press를 이용하여 LDPE는 120 °C 에서 10 분동안 압축성형하고, XLPE의 경우 180 °C에서 20 분동안 가교시킨 후 압축성형하여 약 1100 μm 내외의 두께를 가지는 판상 형태로 만들었다. 전력케이블의 내부 반도체층으로 사용되는 반도체컴파운드를 전극으로 사

용해서 XLPE 제조방법과 동일하게 하여 약 150 - 200 μm 의 두께로 만들었고, 반도체 전극의 가교부산물의 영향을 배제하기 위해 80 °C, 100 hrs 동안 진공처리하여 실험하였다 [7].

2-2. 측정

공간전하분포는 전기펄스를 이용하여 측정한다. 고전압을 인가해서 내부에 전하가 형성된 시편에 전기펄스를 가하게 되면 시편 내부에 전하가 있는 위치들에서 그 양에 비례하는 압력파가 발생한다. 압력파는 시편을 통과한 후 압전소자인 PVDF를 거쳐 전기신호로 바뀌고 오실로스코프로 측정한다.

펄스의 폭과 전압은 각각 30 ns와 - 2 kV이고 시편에 가하는 전압은 10 kV에서부터 40 kV까지 5 kV 간격으로 단계적으로 증가시켜 주었다. 각 단계마다 전압을 가한 시간은 30 분이고 전하분포는 전압을 제거한 직후에 펄스를 가해서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 기준시편

그림 1의 (a)에서는 산화방지제가 들어있지 않은 LDPE, (b)는 XLPE의 공간전하분포를 나타내었다. 두 경우 모두 양쪽 전극주위에 이종전하를 보여주고 있고 XLPE가 LDPE보다 더 많은 이종전하를 가지고 있다. LDPE의 이종전하 생성원인은 불순물과 같은 저분자량 성분때문인 것으로 알려져 있으며 [8], XLPE는 DCP의 열분해시 나오는 휘발성의 가교부산물때문인 것으로 알려져 있다 [9]. 각 그림에서 점선으로 나타낸 전하분포는 XLPE는 진공처리하여 부산물을 제거한 것으로 아주 작은 양의 이종전하를 가짐을 알 수 있고 또 LDPE에서는 제조 직후의 전극을 사용한 결과로 전극의 가교부산물이 이종전하의 형성에 영향을 주지만 크지 않음을 알 수 있다 [7].

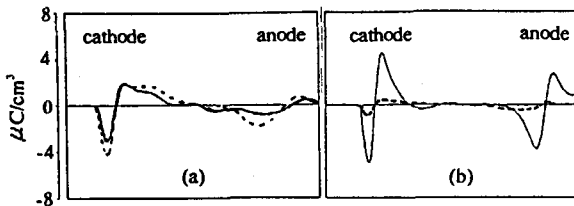


Fig. 1. Spatial charge profiles of control specimens: (a) LDPE, (b) XLPE

3-2. 산화방지제가 들어간 폴리에틸렌

산화방지제를 1 phr 함유한 LDPE의 전하분포를 그림 2의 (a)에서 보여주고 있는데 산화방지제의 종류에 따라 다른 전하분포 양상을 나타내고 있다. AO1과 AO3를 넣었을 때는 이종전하가 나타나지만 그 양은 줄고 AO2의 경우에는 동종전하가 측정된다. AO1과 AO2는 전하분포의 형태가 크게 변하지만 AO3는 별다른 변화가 없다.

그림 2의 (b)는 1 phr의 산화방지제를 함유한 XLPE의 전하분포이다. XLPE는 가교시킨 뒤 몇 시간이 지난 후에 실험하였다. 산화방지제가 들어간 XLPE는 종류에 관계없이 기존 XLPE와 같은 전하분포형태를 보이고 이종전하의 크기만이 작을 뿐이나 AO3를 넣었을 때는 기준보다 더 큰 이종전하를 나타냈다. 분포형태의 큰 차이가 없다는 것은 XLPE내부의 이종전하 형성에는 산화방지제보다 가교시 생긴 부산물이 더 주요하게 작용한다고 생각할 수 있다.

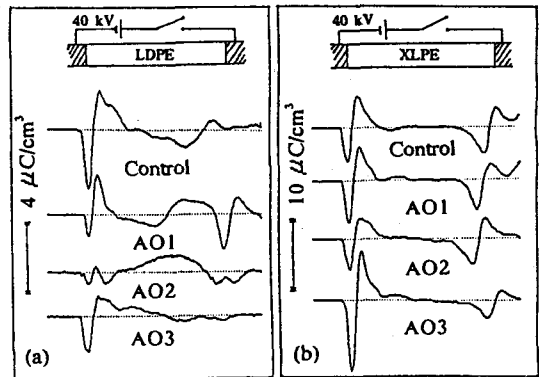


Fig.2. Spatial charge profiles of PE with antioxidants of 1 phr at 40 kV: (a) LDPE, (b) XLPE

그림 3은 음극쪽의 전하량을 가해준 전기장에 대해 나타낸 결과이다. 전기장이 커짐에 따라 측정되는 전하량은 증가한다. 앞에서 말한 바와 같이 산화방지제는 전자를 트랩할 수 있기 때문에 기존 XLPE보다 전하량은 줄어들고 AO2의 경우가 가장 효과가 크다.

3-3. 산화방지제의 함량과 전하량

그림 4는 산화방지제의 함량에 대해 음극쪽의 전하량을 나타냈다. 0.5 phr까지는 이종전하량이 함량에 대해 감소하나 0.5를 넘어 1 phr까지는 다시 증가한다.

전압이 가해질 때 절연체 내부에는 이종전하뿐만 아니

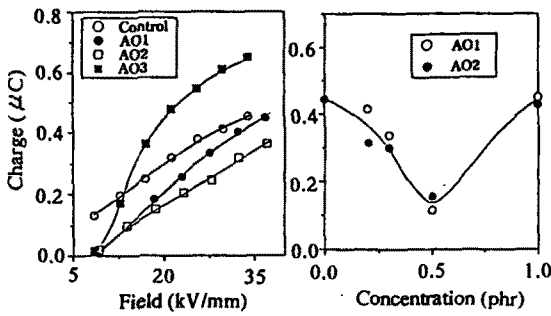


Fig. 3. Field dependence of the charge near the cathode of XLPE with antioxidants of 1 phr

Fig. 4. Concentration dependence of the charge near the cathode of XLPE with antioxidants

경우와 1차 산화방지제만을 사용한 것보다 이종전하의 양이 감소함을 알 수 있다. 전하량감소에 있어서도 1차 산화방지제와 2차 산화방지제를 함께 사용할 경우 상승효과가 있음을 알 수 있다.

4. 요약

첨가제로 사용하는 산화방지제가 폴리에틸렌의 공간전하 축적현상에 어떠한 영향을 미치는지를 연구하여 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

- (1) LDPE에서의 공간전하분포형태는 산화방지제의 종류에 따라서 다르게 보였으나 XLPE는 차이가 없었다.
- (2) 산화방지제는 낮은 함량 (~ 0.5 phr)에서는 전자를 트랩하는 역할을 하여 이종전하의 양을 감소시키나 높은 함량 (0.5 ~ 1 phr)에서는 산화방지제 자체가 불순물로 작용하여 이종전하의 양을 다시 증가시킨다.

라 동종전하도 함께 형성된다. 그러므로 이종전하가 감소했다는 것은 동종전하의 양이 증가했다고 할 수 있다. 낮은 함량에서는 산화방지제는 음극쪽에서 주입된 전자를 트랩하여 동종전하를 축적시키므로써 이종전하의 양을 감소시키나 높은 함량에서는 산화방지제 자체가 불순물로 작용하여 이종전하의 형성을 증가시켜 전체적인 이종전하의 양은 커지게 된다.

1차 산화방지제가 들어간 경우는 동종전하축적이 증가하는데 이는 산화방지제의 화학적 성격에 기인한다. AO1은 2개의 페놀기를 AO2는 2개의 페놀기와 2개의 카르보닐기를 가지고 있는데 이러한 관능기들은 전자를 트랩할 수 있어서 동종전하의 축적을 증가시켜서 이종전하의 양을 감소시키게 된다. 그러나, 2차 산화방지제인 AO3는 이러한 결과가 나타나지 않는데 산화방지제의 종류가 달라서인지는 아직 알 수 없고 더 연구가 수행되어야 한다.

참고문헌

1. N. Fukushi, Proc. 5th Int. Symp. Electres, Heidelberg, pp. 163, 1985
2. E. Zelenyaski, Proc. 3rd ICPADM, pp. 117-120, 1991
3. M. Ieda, IEEE. Trans. Electr. Insul., EI-22 (3), pp. 261-267, 1987
4. T. J. Lewis, J. Appl. Phys., 23, pp. 1469-1478, 1990
5. L. Ziyu, et al., IEEE. Trans. Electr. Insul., 1, 24-83, 1989
6. C. C. Ku and R. Liepins, Hanser Publishers, Munich, 1987
7. E. J. Kim, et al., ICSD'92, 418, 1992
8. K. Ogawa, et al., Proc. 21st Symp. Electr. Insul. Mater., pp. 275-278, 1988
9. Y. Li, et al., Proc. 3rd ICPADM, Waseda Univ., Tokyo, Japan, 1210-1213, 1991

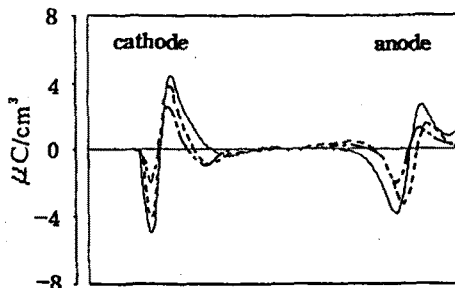


Fig. 5. Synergistic effect of antioxidants in XLPE at 40 kV: control (—), primary AO (---), primary AO + secondary AO (···)

3-4. 상승효과 (Synergistic Effect)

그림 5는 1차와 2차 산화방지제를 함께 사용한 XLPE의 공간전하분포를 나타내었다. 산화방지제를 사용하지 않은