

## 화학개질된 폴리에틸렌의 전기적 특성

### Electrical Properties of Chemically Modified Polyethylene

이창용 고려대학교 재료·금속공학부  
오우정 고려대학교 재료·금속공학부  
서광석 고려대학교 재료·금속공학부

Chang R. Lee Dept. of Materials Science & Metallurgy, Korea University  
Woo J. Oh Dept. of Materials Science & Metallurgy, Korea University  
Kwang S. Suh Dept. of Materials Science & Metallurgy, Korea University

#### Abstract

The electrical properties such as space charge accumulation, dielectric breakdown and water treeing of acrylic acid-grafted polyethylene (PE-g-AA) and n-butyl acrylate-grafted polyethylene (PE-g-nBA) were investigated. In PE-g-AA, heterocharge founded in LDPE decreased with the increase of AA graft ratio and changed to the homocharge formation above 0.1wt% due to the introduction of carbonyls. Conduction currents decreased with the increase of AA graft ratio. AC breakdown strength increased and water treeing length decreased with the increase of graft ratio in PE-g-AA and PE-g-nBA.

#### 1. 서론

국내에서 사용되는 배전용 지중 전력케이블의 대부분은 가교 폴리에틸렌을 절연체로 사용하고 있는 CN/CV 케이블로 사용 환경이 고압화, 대용량화되면서 폴리에틸렌의 부분방전 개시전압, 내전압 등의 절연성능에 대한 신뢰도가 점점 더 요구되어지고 있다. 이에 대한 개선책으로는 여러가지 방법이 연구되고 있는데, 그중 재료의 개선방법 중 절연체인 폴리에틸렌의 개질은 간단한 블렌딩 방법으로부터 폴리에틸렌의 구조를 바꾸는 방법에 이르기까지 많은 연구가 이루어지고 있다 [1].

배전급 케이블에서 일부 사용되고 있는 블렌딩 방법은 22.9 kV 이상의 초고압 케이블에 사용되는 경우 내트리성 첨가제가 불순물로 작용하거나, 낮은 상용성으로 인한 상분리 현상, 기계적 성질의 저하 등의 단점을 가지고 있다. 따라서 극성기를 가진 단량체를 폴리에틸렌의 주사슬에 화학적으로 결합시키는 grafting에 의

폴리에틸렌의 절연성을 개선시키기 위하여 최근 여러 연구자에 의해서 grafting 방법이 시도되어 폴리에틸렌에 벤젠 고리를 갖고 있는 styrene 계통의 고분자를, 공중합시키고 기계적으로 kneading을 하면 트리특성 및 절연파괴특성 등의 전기적 성질의 향상이 발표되어진 바가 있다 [2]. 그리고, 폴리에틸렌에 무수 말레인산을 graft하면 이종전하가 축적되는 폴리에틸렌이 동종전하의 축적으로 변화하며, 축적 전하량이 상당히 감소하는 것으로 보고되었다 [3]. 이러한 연구결과들은 절연체 내에 도입된 화학반응기들이 전자의 트랩으로 작용하여 여기된 전자가 가속되는 것을 방지하는 작용에 의한 것으로 설명되고 있다.

따라서 본 연구에서는 극성기를 보유하고 있는 단량체들인 acrylic acid와 n-butyl acrylate를 선정하여, 폴리에틸렌에 압출과 동시에 단량체를 폴리에틸렌의 주사슬에 화학적으로 결합시키는 melt graft 반응을 이용하였다. 그

결합시키는 melt graft 반응을 이용하였다. 그리고, 반응 후 graft된 단량체의 graft ratio에 따른 전하축적특성과 수트리 특성, 전기전도도 및 절연파괴강도 등의 전기적 성질을 측정하여, 단량체의 graft에 따른 전기적 성질의 변화를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 melt grafting

본 연구에서 사용된 PE는 국내 석유화학회사에서 생산되어 전력케이블의 절연용으로 사용되는 수지로서 밀도는  $0.920 \text{ g/cm}^3$ 이고, 용융지수는  $2.0 \text{ g}/10\text{min}$ 이다. 화학적 개질에 사용한 단량체인 acrylic acid (AA)와 n-butyl acrylate (nBA) monomer, 그리고 개시제인 dicumyl peroxide (DCP)는 Junsei Chemical에서 생산된 시약급의 시약을 사용하였으며 각각의 화학구조를 그림 1에 나타내었다.

Graft 시료의 제조는 각각의 시료에 graft 반응의 개시제로 dicumyl peroxide (DCP)를 사용하였다. DCP와 monomer의 혼합은 Henschel mixer를 사용하였으며, twin screw extruder (Ikegai사, 30Ø)내에서 melt graft 반응시켰다.

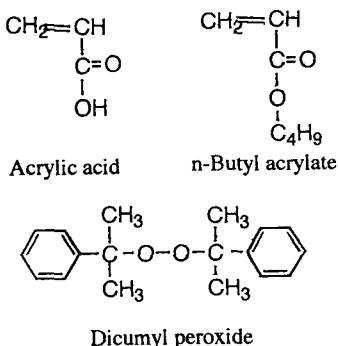


그림 1. Monomer와 개시제의 화학구조.

### 2.2. 측정

전하분포측정을 위하여 지름 9 cm, 두께  $700 \mu\text{m}$ 의 disc형태로 시편을 제작한 후 시편의 양쪽에 지름 18 mm의 반도전성 전극을 부착하였다.

측정은 Pulsed electroacoustic 장치를 사용하여 10 ~ 40 kV/mm 사이의 직류 전기장을 시편에 5 kV/mm 간격으로 30분 동안 단계적으로 증가시켜 가면서 인가한 후 폭이 10 ns이고, 크기가 2 kV인 전기펄스를 가하여 시료 내부에 축적된 전하의 분포를 측정하였다. 모든 측정은 전압을 30분동안 가한 후 단락시킨 다음 전압제거상태의 전하분포를 측정하였다.

PE-g-AA의 전기전도도는 두께  $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 의 시료를 제작하여 양쪽면에 진공처리한 반도전 전극을 부착하였다. 본 실험에서는 시편에 50 ~ 2000 V의 직류전압을 가한 후 30분 후의 전류값을 정상상태의 전류값으로 측정하였다.

수트리 시험을 위한 시편은 곡률반경이  $5 \mu\text{m}$ 인 바늘을 사용하여  $130^\circ\text{C}$ 에서 30분간 압축성형방법을 이용하여 제작하였다. 수용성전극으로는 0.1 M의  $\text{AgNO}_3$  수용액을 사용하였다. 제조된 시편에 백금 전극을 통하여 10 kV, 60 Hz의 전압을 96시간 동안 가한 후 8개의 바늘에서 생성된 트리길이의 평균값을 발생된 수트리길이로 하였다.

절연파괴강도의 측정은 ASTM D149에 의하여 Hypotronics사의 교류파괴전압 측정장치를 이용하였으며, 전극의 형태는 type III로서 직경이 6.4 mm인 cylindrical rod 사이에서 측정하였다. 이를 전극 사이에 두께가  $60 \sim 80 \mu\text{m}$ 로 제조된 시료를 넣은 후 유중에서 short time test 방법으로 파괴전압을 측정하였으며, 교류전압의 상승속도는 1 kV/sec로 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. Graft 시료의 제조

본 연구에서 제조한 graft 시료에 monomer가 제대로 결합되었는가를 확인하기 위하여 각 시료의 카보닐기의 흡수율을 측정하였다. FTIR 스펙트럼에서 graft율의 증가에 따라서 흡광도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제조한 graft 시료는 첨가한 monomer의 함량의 증가에 따라서 graft율이 증가하므로 적합한 방법으로 제조된 것으로 여겨진다.

### 3.2. 전하분포특성

Monomer로 acrylic acid와 n-butyl acrylate를 사용하여 폴리에틸렌에 graft시킨 시료의 전하분포특성을 측정한 후 음전극쪽의 전하량을 계산하여 그림 2에 나타내었다. PE-g-AA 시료는 그림과 같이 낮은 graft율의 시료에서 PE와 같은 형태인 이종전하의 축적이 관찰되나, graft율이 증가함에 따라서 이종전하량이 감소하며, 0.1% 이상의 graft율에서는 동종전하가 축적되는 현상으로 변화함을 볼 수 있다. 이는 PE에 도입된 카보닐기가 graft율의 증가에 따라서 증가하여 주입된 전자를 트랩하기 때문에 이종전하가 감소하고 결과적으로 동종전하의 축적으로 변화하는 것으로 여겨진다. 그러나, PE-g-nBA에서는 PE와 같이 모든 시료에서 이종전하가 축적되는 것으로 관찰되어졌다. PE-g-nBA에 40 kV/mm를 30분 가한 후 축적되는 전하량은 기준시료인 LDPE와 비교하였을 때 감소하지 않으며 오히려 약간 증가된 축적전하량을 나타내었다.

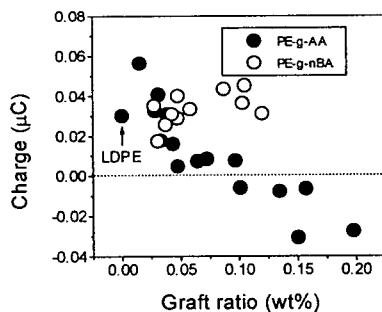


그림 2. 음전극부근의 축적전하량 (40 kV/mm).

### 3.3. 전기전도특성

LDPE와 세종류의 PE-g-AA의 시료에서 가해준 전기장에 따른 전류밀도의 변화를 그림 3에 나타내었다. 본 연구에 사용된 LDPE의 경우, 기존의 연구에 의하여 전기전도기구는 공간전하제한전도가 주된 전도기구로 발표된 바 있는데 [4], PE-g-AA 시료도 전기전도기구의 변화는 없는 것으로 분석되었다.

그림 3에서 LDPE와 약 0.03 wt%의 graft율을 가진 두 시료를 비교하면 낮은 전기장에서는 유사한 전류밀도를 나타내나 가해준 전기장의 크기가 증가하면 LDPE보다 graft된 시료가 낮은 전류밀도를 나타내었다. 또한, graft율이 0.16 wt%인 시료에서는 전류밀도가 기준시료인 LDPE보다 약 2 order가 낮은 전류밀도를 나타내었다. 이는 acrylic acid의 graft에 의하여 도입된 카보닐기가 전극으로부터 주입되는 전하를 트랩하기 때문에 발생하는 현상으로, 시료 내에 트랩됨에 따라서 외부회로에 측정되는 전류밀도는 감소하는 것으로 여겨진다.

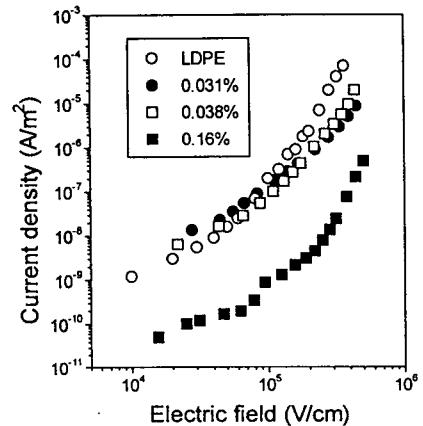


그림 3. LDPE와 PE-g-AA의 J-E curve.

### 3.4. 수트리 특성

수트리의 길이를 측정한 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 측정된 값의 편차가 보이기는 하지만 PE-g-AA의 경우 graft율의 증가에 따라서

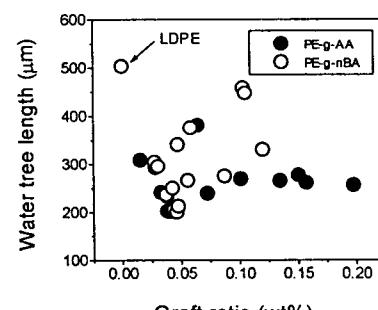


그림 4. PE-g-AA와 PE-g-nBA의 수트리길이.

생성된 트리의 길이는 LDPE의 500  $\mu\text{m}$ 에서 약 200  $\mu\text{m}$ 로 크게 감소한 후 약간 증가하여 약 250  $\mu\text{m}$ 로 거의 일정한 값을 보여주는 결과를 얻었다. nBA를 graft한 시료에서는 AA를 graft한 시료보다 더 큰 편차를 나타내나 PE-g-AA 시료와 거의 유사한 경향을 보이는 것으로 여겨진다.

### 3.5. 절연파괴특성

폴리에틸렌에 두종류의 monomer를 graft한 시료의 graft율에 따른 절연파괴강도를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 절연파괴강도는 PE-g-AA는 순수한 PE의 2.2 MV/cm보다 증가하여 약 2.8 MV/cm정도로 graft율에 따라서 거의 일정한 값을 나타내었다. PE-g-nBA의 경우에는 낮은 graft율에서는 약 2.5 MV/cm로 증가하나 graft율의 증가에 따라서 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

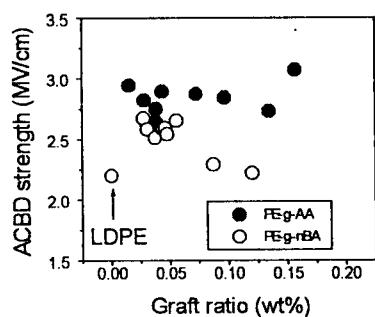


그림 5. PE-g-AA와 PE-g-nBA의 절연파괴강도.

### 3.6. Dielectric loss

본 연구에서 제조한 두종류의 graft 시료에 대하여 Ando사의  $\tan \delta$  측정기를 사용하여 상온, 1 MHz에서의  $\tan \delta$ 를 얻었다 (그림 6). 그림에서 도입된 극성기에 의하여 두종류의 단량체가 유사한 경향을 나타내며, 초기에는 모체수지인 PE와 비교하여 크게 변화하지 않으나 0.1% 이상에서는 급격하게 증가하는 것을 관찰할 수 있다.  $\tan \delta$ 의 증가는 LDPE내에 혼합된 다른 첨가제가 없으므로 graft 시킨 monomer에 의한 카보닐기의 증가가 주된 요인으로 여겨진다. 그리고,  $\tan \delta$ 의 경우 PE-g-AA와 PE-g-nBA가 서로 유사한

경향을 나타내는 것으로 보인다.

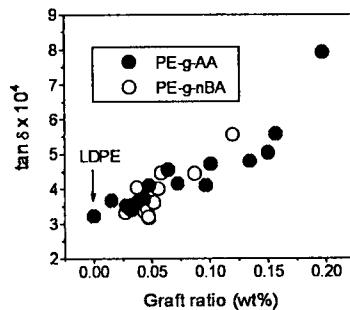


그림 6. PE-g-AA와 PE-g-nBA의  $\tan \delta$  변화.

### 4. 결론

전하분포를 측정한 결과, 모체수지인 PE는 이종전하를 나타내나 acrylic acid를 graft시킨 시료에서는 graft율의 증가에 따라서 축적되는 이종전하가 점차 감소하며 이후 동종전하의 축적으로 변화하는 결과를 얻었다. PE-g-AA 시료의 전기 전도도를 측정한 결과, graft율의 증가에 따라서 측정되는 전류밀도는 감소하는 것으로 나타났으며 이는 도입된 카보닐기에 의하여 전하가 트랩되는 현상에 의한 것으로 나타났다. 그러나, n-butyl acrylate를 graft시킨 시료에서는 모든 시료에서 이종전하의 축적이 보여지며 전하량도 감소하지 않는 것으로 나타났다. 절연파괴강도와 내트리성은 AA와 nBA를 graft시킴에 의해 증가하는 결과를 얻었으며 전기적 성질이 개선되는 graft율의 범위에서  $\tan \delta$ 는 거의 일정한 값을 나타내었다.

### 참고문헌

- S. Nagasaki et al., *IEEE Trans. Power Appar. Syst.*, Vol. 103, 536 (1984).
- Y. Tanaka et al., *IEEE Trans. Elec. Ins.*, Vol. 27, 432 (1992).
- S. H. Lee et al., *IEEE Trans. Diel. Elec. Ins.*, Vol. 2, 1132 (1995).
- Kwang S. Suh et al., *IEEE Trans. Diel. Elec. Ins.*, Vol. 1, 224 (1994).