

첨가제를 함유한 저밀도 폴리에틸렌의 절연특성에 관한 연구

A Study on Insulation Characteristics of Low Density Polyethylene Contained Various Additives

이 청*, 김규백*, 류부형*, 김기엽**, 박수길***
Chung Lee*, Gyu-Baek Kim*, Boo-Hyung Ryu*, Ki-yup Kim**, Soo-Gil Park***

Abstract

The treeing inhibitors of barbituric acid derivatives and azocompounds effects on the electrical properties of crosslinked low density polyethylene were investigated.

The electrical treeing parameters for tree inception voltage, AC breakdown strength, volume resistivity, capacitance and dissipation factor at 1MHz and thermoluminescence measurements were discussed.

From the results, 4-(4-nitrophenylazo) resorcinol among the treeing inhibitors was shown good insulation characteristics.

1. 서론

전력용 케이블과 기기의 절연시험 및 열화진단 기술은 고전압 전력전송 시스템의 승압으로 그 연구의 필요성이 요구되고 있다.¹⁾ 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, 이하 LDPE)은 전기적으로 우수한 절연내력을 가지며, 기계적으로도 유연성(flexibility)을 가지지만, 낮은 용점으로 인해 절연재로 사용할 때는 가교시켜 사용한다.

케이블 절연파괴 사고에 관한 여러 통계에서 사고원인을 검토하여 보면, 전기트리, 열화, 침수의 순서로 발생하였으며, 전기트리에 의한 사고가 60%이상을 차지하고 있다.^{2),3)} 전기트리에 관한 억제책으로는 제조공정상의 개선, 블렌드 또는 공중합체를 이용하는 방법 또는 첨가제를 혼합하여 특성을 개선시키는 방법 등이 있다. 공정상의 개선은 어느 정도 한계에 이르렀으며, 공중합체를 만드는 것은 반응기를 수정해야 하는 어려움이 따라 활발하게 이용되지 못하고 있다. 첨가제를 혼합하는 방법은, 사용 도중 소멸될 수 있다는 단점이 있지만, 첨가제가 충분한 내열성과 내약품성을 가진다면, 소량의 첨가제만으로도 절연특성을 개선시킬 수 있으며, 다른 물성에 크게 영향을 주지 않기 때문에 효율적이며 경제적인 방법이라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 LDPE에 barbituric acid 유도체, 질소화합물을 각각 트리억제제로 첨가하여 가교시켜서 첨가제가 XLPE의 절연, 유전 특성에 미치는 첨가제의 효과를 분석하였다.

2. 시편의 제작 및 실험

2.1 시편의 제작

본 실험에서는 밀도와 용융지수가 각각 0.92g/cm³, 2.0g/10min인 LDPE와 첨가제로 barbituric acid 유도체와 질소화합물을 사용하였으며 이들의 화학구조식을 그림1에 나타내었다.

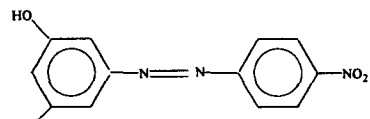
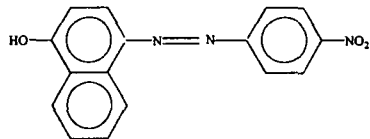
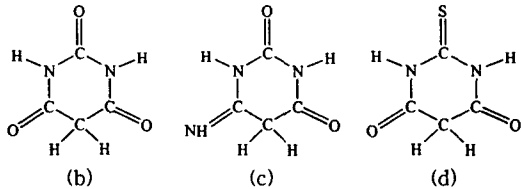
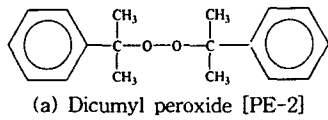
시편의 제작은 two-roll mill을 사용하여 LDPE에 가교제(dicumyl peroxide)를 2phr씩 혼합하고 barbituric acid 유도체와 질소화합물을 각각 1phr의 함량으로 첨가하여 100℃에서 약 15분간 혼련하였다. 혼련한 시료를 가교시키기 위해 hot press로 190℃에서 20분간 가열, 용융하여 두께 0.3mm와 1mm의 시트형태로 제작하였다.

트리관측용 시편의 형상은 그림2와 같이 두 개의 판상시료에 침 전극을 삽입하여 용융, 접합한 후 침침단으로부터 1mm 떨어진 지점에 평판전극으로 은전극을 도포하였다. 관측의 용이성을 위해 침-평판 전극의 3차원적 구조를 얇은 두께로 제작하였으며, 현미경 관측을 통해 전극간에 보이드, 불순물 등이 없는 것만을 선별해서 사용하였다.

* 동국대학교 안전공학과

** 한국원자력연구소 방사선응용연구팀

*** 충북대학교 공업화학과



※ Pure LDPE [PE-1]

그림1. 첨가제의 종류

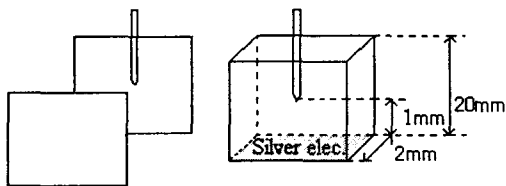


그림2. 전기트리 관측용 시편의 형상

2.2 실험방법

2.2.1 트리개시전압 측정 및 형상 관측

트리실험의 실험장치의 블록도를 그림3에 나타내었다. 트리개시전압 측정과 트리진전 관측시, 시편에서의 연면방전을 피하기 위하여 시편을 실리콘유에 함침시킨 상태에서 실험을 하였으며, 전원은 동경정전주식회사의 입력전압 100V, 출력전압 AC 0~50kV, 출력용량 0.3kVA의 절연유 내압시험기를 사용하였다. 교류전압 1kV를 1분간 인가한 후, Olympus사의 SZ11 광학현미경으로 관측하여 트리가 발생되지 않은 시편에 대해서는 앞서 인가한 전

압보다 1kV 더 높은 전압을 다시 1분간 인가하여 관측하는 방법으로 트리의 초기발생이 확인될 때까지 반복하였으며, 대향전극 방향으로 관측된 트리의 길이가 200 μm 이상인 것을 초기발생길이로 간주하였다. 트리의 초기발생이 확인된 후, 즉시 10kV의 전압을 계속적으로 인가하고 2분마다 그 형상을 컴퓨터 화상처리 프로그램으로 저장하였다.

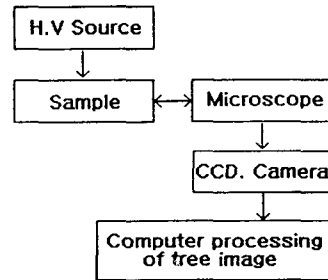


그림3. 전기트리 관측 시스템 블록도

2.2.2 교류절연파괴강도 및 체적저항을 측정

교류절연파괴강도는 1차전압 100V, 2차전압 0~50kV, 60Hz 경계의 교류 내압시험장치(京南電氣(日), Model YPS-55M)를 사용하여 시편을 실리콘유에 함침시킨 상태에서 각각 10회씩 측정하였다.

체적저항을 Electrometer & High Resistance Meter (Keithley 6517A)와 Test Fixture (Keithley 8009)를 사용하여 인가전압 1kV로 실온에서 측정하였다.

2.2.3 고주파 정전용량 및 유전손실계수 측정

트리억제제 첨가시의 물성변화에 따른 유전특성변화를 확인하기 위해 고주파 정전용량과 유전손실계수를 Hewlett-Packard사의 LF Impedance Analyzer (Model 4192A)로 주파수 1MHz에서 측정하였다.

2.2.4 열발광 분석

측정한 시편들의 절연, 유전 특성의 변화와의 관계를 화학적으로 규명하기 위하여 열발광 분석을 하였다. 열발광 분석은 Saint-Gobain Industrial Ceramics사의 Thermoluminescence Detector (TLD Model 2210)를 사용하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 평형을 유지한 후 6 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 승온속도로 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 열발광을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 트리개시전압

그림4는 첨가제에 따른 트리개시전압의 변화를 나타낸 것이다. 순수한 폴리에틸렌(PE-1)에서 가장 낮은 트리개시전압을 보였으며, PE-2의 트리개시전압의 증가는 가교도의 변화로 인해 폴리에틸렌의 결정질 부분의 중

가에 기인하는 것으로 사료된다. barbituric acid 유도체를 첨가한 PE-3,4,5의 경우, barbituric acid 유도체가 갖는 호변이성(tautomerism)으로 인한 분자내 수소원자의 해리로 라디칼 포획작용을 하여 비교적 높은 트리개시전압을 보였지만, 공명구조를 가진 DCP를 함유한 PE-2에 비해서는 상대적으로 분자구조 자체의 불안정성으로 인해 낮은 수치를 나타내었다.⁴⁾ 4-Aminouracil의 경우는 barbituric acid에 비해 상대적으로 전자친화도가 낮은 NH기를 함유하고 있기 때문에 PE-3, 5에 비해 트리개시전압이 낮게 나타났다. barbituric acid에 황을 함유한 PE-5는, 전기적 특성에서는 크게 PE-3의 경우와 크게 차이가 나지 않았다. 질소화합물을 첨가한 PE-6,7의 트리개시전압의 증가는 NO₂기의 높은 전자친화도로 인한 고속전자의 포획에 기인한 것으로 사료된다.⁵⁾

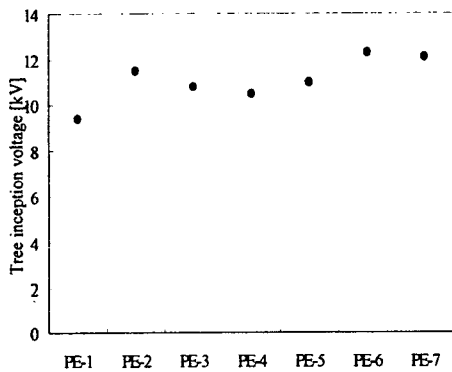


그림4. 첨가제에 따른 트리개시전압의 변화

3.2 교류절연파괴강도 및 체적저항율

그림5와 6은 첨가제의 종류에 따른 교류절연파괴강도와 체적저항율의 변화를 나타낸 것으로 대체로 트리개시전압 특성과 비슷한 경향을 보였다. barbituric acid 유도체를 첨가시, 교류절연파괴강도가 장시간 절연파괴현상인 트리개시전압 특성과 다르게 현저히 감소하는 것은 트리의 개시가 장시간 전계인가로 인한 PE 자체의 발열에 기인하기 때문이다.⁵⁾

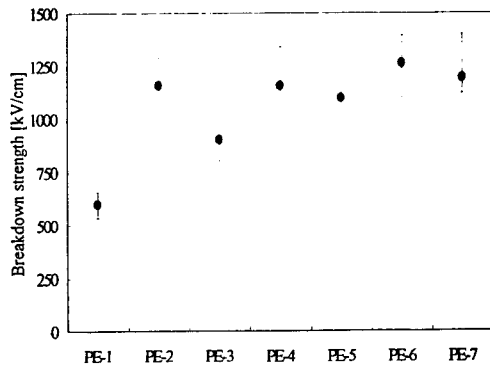


그림5. 첨가제에 따른 교류절연파괴강도의 변화

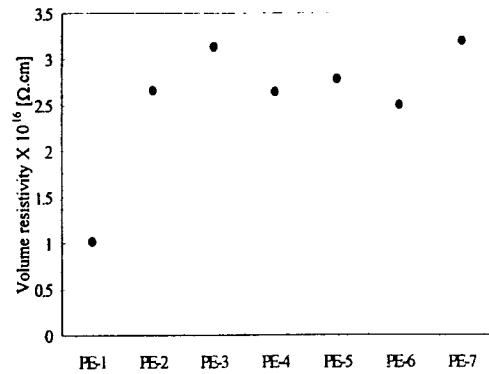


그림6. 첨가제에 따른 체적저항율의 변화

한편, PE-4의 경우, PE-3,5에 비해절연파괴강도는 높고 체적저항율은 낮은 값을 나타내고 있으며, 이것은 트리개시전압 특성에서 고찰한 바와 같이 전자친화도의 차이에 기인하는 것으로 이해할 수 있다.

또, 첨가제의 극성기가 전자기여형(electron-donor: CH₃, OH)만을 가진 PE-2,3,4,5의 경우보다 전자기여형과 포획형(electron-acceptor: NO₂)을 모두 가진 PE-6,7의 경우가 상대적으로 우수한 특성을 보였다.

3.3 고주파 정전용량 및 유전손실계수

그림7은 1MHz에서의 정전용량과 유전손실계수를 측정 한 결과이다. 첨가제를 함유한 시편은 대부분 순수 폴리에틸렌(PE-1)에 비해 정전용량은 증가하고, 유전손실계수는 감소하는 경향을 보였다. 유전손실계수의 경우, PE-1을 제외하고는 체적저항율과 비슷한 경향을 보였으며, 이것은 순수 폴리에틸렌인 PE-1이 무극성인데 비해 나머지 시편들에서는 유극성 첨가제의 첨가로 인하여 배향분극을 증가시키기 때문인 것으로 생각된다.⁶⁾

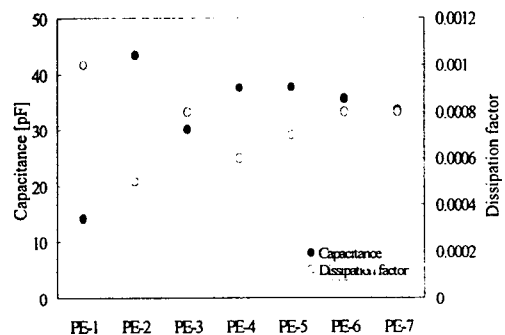


그림7. 첨가제에 따른 고주파 정전용량 및 유전손실계수의 변화

3.4 열발광 분석 (Thermoluminescence)

그림8은 50~200℃의 온도범위에서 집적된 각 시편의 열발광량을 방전량으로 환산한 것이다. 이것은 첨가제로 인해 트랩된 케리어의 준위와 전하량에 관계된 수치로 PE-3,4,5의 경우 다른 시편의 경우보다 큰 값을 나타내고 있으며, 이것은 50~200℃의 온도범위에서 barbituric acid 유도체의 호변이성에 따라 생성되는 과산화물로 인해 트랩 케리어의 수가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.⁷⁾

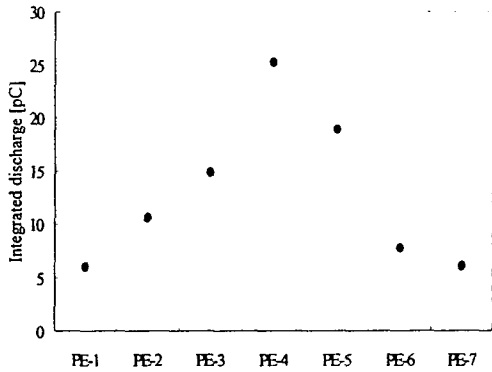


그림8. 첨가제에 따른 열발광 집적방전량의 변화

4. 결론

케이블 절연재의 성능향상을 위해 저밀도 폴리에틸렌에 barbituric acid 유도체 및 질소화합물을 첨가한 시편의 절연, 유전 특성 변화 및 열발광 특성변화를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) barbituric acid 유도체는 첨가제 자체의 호변이성으로 분자내의 수소원자가 해리되어 라디칼 포획제로 작용하였다. 이로 인하여, 절연재에 고전계 인가시 고속전자를 포획하여 LDPE에 비해 높은 트리개시전압, 교류절연파괴강도를 보였다.
- 2) 질소화합물을 첨가한 경우, LDPE와 barbituric acid를 첨가한 경우보다 더욱 나은 절연특성을 보였으며 이것은 첨가제의 극성기에 기인하는 것으로 이해된다.
- 3) 유극성 첨가제의 첨가로 배향분극이 증가하여 순수 폴리에틸렌에 비해 유전특성을 저하시켰다.
- 4) 열발광 특성 분석 결과, barbituric acid 유도체를 함유 LDPE, 질소화합물 함유 시편의 순서로 열적안정성을 보였다.

위와 같은 사실로부터 폴리에틸렌의 절연특성에서 가장 우수한 트리억제제는 4-(4-nitrophenylazo)resorcinol로 확인되었으며, 케이블 절연재에 첨가되는 산화방지제, 카본블랙 등과의 반응에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 지원을 받았기에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) S.S. Bamji, "Threshold Voltage for Electrical Tree Inception in Underground HV Transmission Cables", IEEE Trans. on Electrical Insulation, Vol.27, No.2, pp.402-404, 1992
- 2) Donald A. Seanor, Electrical Properties of Polymers, Academic Press, 1982
- 3) W. Vahlstrom, "Investigation of insulation deterioration in 15kV and 22kV polyethylene cables removed from service", IEEE Trans. PES, 1971
- 4) H.J. Henkel, "Relationship between the Chemical Structure and the Effectiveness of Additives in Inhibiting Water-Trees", IEEE Trans. on Electrical Insulation, Vol.EI-22, No.2, pp.157-161, 1987
- 5) Y. Yamano and H. Endoh, "Increase in Breakdown Strength of PE Film by Additives of Azocompounds", IEEE Trans. on Electrical Insulation, Vol.5, No.2, pp.270-275, 1998
- 6) 家田正之 外 3人, 誘電體現象論, 電氣學會, 1975
- 7) R. Setnescu, "Chemiluminescence Study on the Oxidation of Several Polyolefins - I. Thermal-Induced Degradation of Additive-free Polyolefins". Poly. Degradation and Stability, Vol.60, pp.377-383, 1998