

아조 화합물을 함유한 LDPE의 방사선 열화

김기엽 · 류부형* · 오태승* · 이 청**

한국원자력연구소 방사선응용연구팀

*동국대학교 안전공학과 · **충북대학교 전기공학과

1. 서론

케이블 절연과피 사고에 관한 여러 통계에서 사고원인을 검토하여 보면, 전기트리, 열화, 침수의 순서로 발생하였으며, 전기트리에 의한 사고가 60%이상을 차지하고 있다 [1]. 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. 또한 전력케이블에 있어, 절연과피의 주된 원인이 되는 전기트리에 관한 방사선 조사영향은 방사선 장내에서의 피폭 뿐만 아니라 근접한 케이블 사이에서도 전자선의 집적에 의해 절연성능이 저하할 가능성이 높기 때문에 열화평가에서 중요한 요소라고 할 수 있다[2].

따라서 본 연구에서는 LDPE에 barbituric acid 유도체와 질소화합물을 트리억제제로 첨가하여 방사선 조사시 미치는 첨가제의 효과를 분석하였다. 또한 케이블 절연재로 필수적으로 지녀야 할 유전 특성 및 연신 특성을 측정하였다.

2. 시편의 제작 및 실험방법

2.1 시편의 제작 및 방사선 조사

본 실험에서는 밀도와 용융지수가 각각 0.92g/cm³, 2.0g/10min인 LDPE와 첨가제로 barbituric acid 유도체, 질소화합물을 사용하였다.

시편의 제작은 two-roll mill을 사용하여 LDPE에 트리억제제를 각각 1phr의 함량으

로 첨가하여 100℃에서 약 15분간 혼련하였다. 혼련한 시료를 hot press로 180℃에서 20분간 가열, 용융하여 시트형태로 제작하였다.

트리관측용 시편의 형상은 두 개의 판상시료에 침 전극을 삽입하여 용융, 접합한 후 침침단으로부터 1mm 떨어진 시편의 표면에 silver paste를 도포하여 평판전극을 형성하였다. 관측의 용이성을 위해 침-평판 전극의 3차원적 구조를 얇은 두께로 제작하였으며, 현미경 관측을 통해 전극간에 보이드, 불순물 등이 없는 것만을 선별해서 사용하였다. 제작된 트리관측용과 시트형태의 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co^{60} γ -ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 선량을 5 kGy/hr로 각각 200, 400, 600, 800, 1000 kGy의 선량으로 조사하였다. 조사된 시트형상의 시편으로 유전손실계수, 파단시 연신율 측정에 적합하게 가공하여 사용하였다.

순수한 폴리에틸렌(PE-1)에 barbituric acid, 4-aminouracil, 4-amino-6-hydroxy-2-mercapto pyrimidine을 1 phr 씩 첨가한 것을 각각 PE-2,3,4로 4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthol, 4-(4-nitrophenylazo) resorcinol을 첨가한 것을 PE-5,6으로 명명하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 트리개시전압 측정 및 형상 관측

트리개시전압 측정과 트리진전 관측시, 시편에서의 연면방전을 피하기 위하여 시편을 실리콘유에 함침하여 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 전압보다 1kV 더 높은 전압을 다시 1분간 인가하여 관측하는 방법으로 트리의 초기발생이 확인될 때까지 반복하였으며, 대향전극 방향으로 관측된 트리의 길이가 200 μ m이상인 것을 초기발생길이로 간주하였다. 트리의 초기발생이 확인된 후, 즉시 8kV의 전압을 계속적으로 인가하고 2분마다 그 형상을 컴퓨터 화상처리 프로그램으로 저장하였다.

2.2.2 유전손실계수 및 파단시 연신율 측정

트리억제제 첨가시의 방사선 조사에 따른 유전특성변화를 확인하기 위해 유전손실계수를 Hewlett-Packard사의 LF Impedance Analyzer (Model 4192A)로 주파수 1MHz에서 측정하였다. 파단시 연신율의 측정은 인장시험기(Instron, Model 1130)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 연신율 측정은 두께 2 mm인 담벨 형태의 시편 양끝을 지그에 3×10^5 MPa의 압력으로 고정시킨 후 매분 100 mm \pm 10%의 속도로 파단할 때까지 인장시켜 시편

의 초기길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 트리개시전압 및 형상

그림 1은 방사선 조사에 따른 LDPE의 트리개시전압의 변화를 트리억제제의 종류별로 표시한 것이다. 순수한 폴리에틸렌(PE-1)은 가장 낮은 트리개시전압을 보였으며 조사선량의 증가에 따라 트리개시전압의 감소를 보였고, 트리억제제가 첨가된 경우는 조사선량에 관계없이 미조사에서의 개시전압과 비슷한 경향을 보였다.

Barbituric acid(PE-2), 4-aminouracil(PE-3), 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine(PE-4)을 1phr 씩 첨가한 경우는 PE-1보다 우수한 내트리잉성을 보였다. 이것은 방사선 조사에 의해 생성된 OH기와 4-aminouracil의 관능기 중 높은 전자친화도를 가진 NH기가 전계인가시 침 침단으로부터 주입되는 주입전자를 트랩시켜 안정한 준위를 만듦과 동시에 트리 channel 내에서 부분방전으로 국부적 고전계의 형성을 억제시키기 때문에 우수한 트리개시전압을 보인 것으로 생각된다[3].

4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthol(PE-5)과 4-(4-nitrophenylazo) resorcinol(PE-6)을 첨가한 시편에서는 트리개시전압이 각각 12.3[kV] 및 12.1[kV]로 증가하여 우수한 내트리잉성을 보였다. 이러한 현상은 벤젠과 나프탈렌의 안정한 공명구조와 NO₂기의 높은 전자친화도로 인한 고속전자의 포획에 기인한 것으로 사료된다[4]. 방사선이 조사된 경우에도 미조사시와 마찬가지로 다른 시편들에 비해 우수한 내트리잉성을 보였으며, 이것은 첨가제들이 안정한 분자구조를 갖고 있어서 방사선 조사에 의해 생성되는 도전성 캐리어들과 쉽게 결합하기 때문에 트리개시전압이 증가하는 것으로 생각된다.

트리억제제를 첨가한 경우는 방사선 조사선량의 증가에 따라 도전성 이온, 가스 등의 캐리어가 증가하지만 이들과 트리억제제의 관능기들이 결합하여 전기트리가 개시하는 침 침단 부분에 형성되는 국부전계를 완화시키므로, 조사선량이 증가하여도 트리개시전압이 크게 감소하지 않는 것으로 보인다.

방사선 조사에 따른 트리 진전형상은 순수한 폴리에틸렌 (PE-1)의 경우, 미조사시 가지형의 진전을 보였지만 200[kGy] 이상의 조사선량에서는 부시형의 트리가 관측되었다. 방사선 조사선량의 증가에 따라서 트리의 성장이 더욱 급속해졌으며, 최종적인 파괴에 이르는 시간 또한 고선량일수록 더욱 짧아지는 것으로 관측되었다. 조사선량의 증가에 따라 가지형에서 부시형으로 트리가 전환되는 것은 폴리에틸렌의 방사선 열화가 진행됨에 따라 생성되는 도전성 이온 또는 가스 등으로 인하여 트리 channel 내벽에

공간전하를 형성하기 때문인 것으로 사료된다.

트리억제제를 첨가한 경우는 첨가제의 종류에 관계없이 모두 부시형으로 성장하였다. 이것은 트리억제제를 첨가한 경우, 고전계 인가에 의해 첨가제의 극성기들이 분해되어 트리 channel의 내측 벽면에 공간전하를 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 전자친화도가 큰 극성기로 인하여 트리 channel 내에서 부분방전을 활성화시켜 부시형의 트리를 성장시킨 것으로 이해할 수 있다. 이러한 공간전하의 영향을 고려하면, 공간전하 생성에 유효한 극성기를 가지지 않는 첨가제의 혼입시에는 트리 억제제의 효과가 적어질 것으로 예상할 수 있다[5].

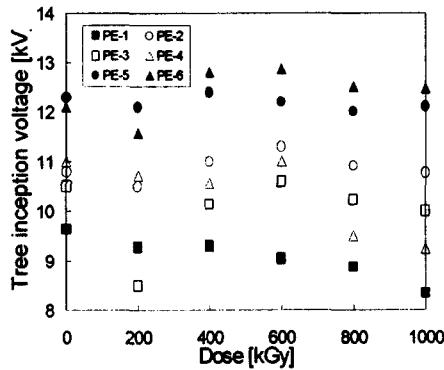


Fig. 1. Radiation effects on tree inception voltage of various LDPE

3.2 유전손실계수 및 파단시 연신율

그림 2에서 보는 바와 같이 트리억제제를 첨가한 시편은 대부분 순수한 폴리에틸렌에 비해 유전손실계수는 증가하는 경향을 보였다.

4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthol을 첨가한 PE-5는 트리억제제를 첨가한 시료들 중 가장 우수한 특성을 나타내었으나 PE-1에 비해서는 역시 큰 차이를 보였다.

이것은 순수 폴리에틸렌(PE-1)이 쇠상의 대칭구조로 무극성 고분자인 반면에 트리억제제를 첨가한 시편들에서는 트리억제제가 지니는 유극성의 관능기로 인하여 도전성 이온 및 쌍극자의 수를 증가시켜 배향분극을 증가시키기 때문인 것으로 생각된다[6].

조사선량에 따른 유전손실계수의 증가는 방사선에 의해 폴리에틸렌 자체의 분자쇄 절단으로 도전성 이온 및 전하 등의 캐리어가 증가하여 유극성을 가지게 되며, 첨가된 트리억제제의 관능기의 분해가 같이 발생하기 때문에 도전성 이온과 영구 쌍극자의 수를 증가시켜 배향분극을 증가시키기 때문으로 사료된다.

방사선 조사선량에 따라 파단시 연신율은 그림 3에서와 같이 600 kGy의 선량까지는 급격히 감소하였으나 그 후의 고선량 영역에서는 포화하는 경향을 나타내고 있다. 600

kGy 이전 영역에서는 방사선 조사에 따라 발생한 측쇄의 절단으로 인해 가교반응이 우세하게 작용하여 선형구조에서 3차원적 망상구조를 형성하였으며, 이로 인해 탄성을 잃기 때문에 파단시 연신율이 급격히 감소한 것으로 사료된다.

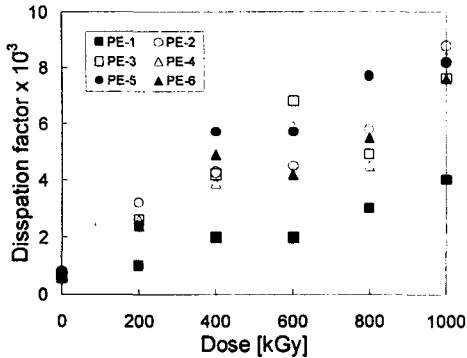


Fig. 2. Radiation effects on dissipation factor of various LDPE at 1MHz

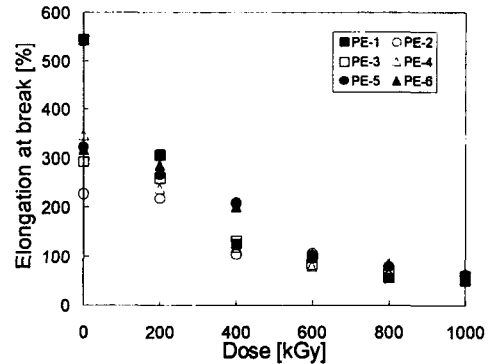


Fig. 3. Radiation effects on elongation at break of various LDPE

4. 결론

방사선 조사에 따른 첨가제를 함유한 저밀도 폴리에틸렌의 전기트리, 유전손실, 연신 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유극성 첨가제는 전기트리의 개시를 억제시켰으며, 방사선 조사선량의 증가에 따른 트리의 진전은 더욱 조밀한 부시형으로 성장하였다.
2. 유극성 첨가제로 인하여 배향분극을 증가시켜 유전특성은 열화되었으며, 조사선량의 증가에 따라서는 영구쌍극자의 증가로 유전손실계수는 증가하였다.
3. 방사선 조사에 따른 파단시 연신율은 3차원적 구조로의 변화로 인해 감소하였다.
4. 본 연구에서 사용한 트리억제제로 4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthol은 가장 우수한 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업지원을 받았기에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] W. Vahlstrom, "Investigation of insulation deterioration in 15kV and 22kV

- polyethylene cables removed from service", IEEE Trans. PES, 1971
- [2] Rex W. Gould *et al*, "Practical aspects of polymer stabilisation", British Polymer Journal, Vol.16, 1984
- [3] K.Y. Kim *et al*, "The improvement of radiation characteristics of low density polyethylene by addition of treeing inhibitors", Trans. KIEE. Vol.49C, No.8, 2000
- [4] 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
- [5] 林基祚 博士學位論文, "低密度 폴리에틸렌에서 TREEING機構와 耐TREEING性 向上에 관한 研究", 漢陽大學校, 1986
- [6] 家田正之 外 3人, "誘電體現象論," 日本電氣學會, pp. 83-101, 1975