

Acrylic acid와 n-butyl acrylate로 graft시킨 폴리에틸렌의
전기적 특성

Electrical properties of acrylic acid and n-butyl acrylate grafted PE

이창용*, 김억, 서광석

고려대학교 재료공학과

Chang R. Lee*, Ok Kim, and Kwang S. Suh

Department of Materials Science, Korea University, Seoul, Korea

Abstract

Electrical properties of acrylic acid and n-butyl acrylate grafted polyethylene were investigated. Charge accumulation characteristics of acrylic acid grafted PE are changed by graft ratio, but it remains not changed in n-butyl acrylate grafted PE. It was also observed that anti-treeing and AC breakdown strength of grafted PE were increased due to the graft ratio. The change of electrical properties of grafted PE were attributed to the polar group introduced by the graft reaction.

1. 서론

지중 전력케이블의 대부분을 차지하고 있는 CV 케이블의 주절연층으로 사용되어지고 있는 폴리에틸렌은 사용 환경이 고압화, 대용량화되면서 부분방전 개시전압, 내전압 등의 절연성능에 대한 신뢰도가 점점 더 요구되어지고 있다. 이에 대한 개선책으로는 여러가지 방법이 연구되고 있는데, 크게 나누어 전력 케이블의 구조를 개선하는 방법과 재료의 개선으로 나눌 수가 있다. 재료의 개선방법 중에서 절연체인 폴리에틸렌을 개질하는 방법은 간단한 방법인 블렌딩 방법으로부터 폴리에틸렌의

구조를 바꾸는 방법에 이르기까지 많은 연구가 이루어지고 있다 [1, 2].

서로 다른 고분자를 혼합하여 물성의 상승작용을 도모하거나 경제적인 면에서 사용되는 블렌드는 다른 방법에 의한 절연체의 개질보다는 용이하기 때문에 배전급 케이블에서는 많은 부분에서 사용되기도 하였다 [3, 4]. 그러나, 22.9 kV 이상의 초고압 케이블에서의 블렌드는 물성의 향상을 위하여 혼합한 첨가제 자체가 불순물로 작용하여 오히려 전기적 성질을 악화시킬 가능성이 매우 크고, immiscibility로 인한 상분리 현상, 기계적 성질의 저하, 첨가제와의 상용성, 또는 전하의 축적 등의 단점을 가지고 있다. 그러므로 이러한 경우에는 혼합하고자 하는 functional group을 가진 단량체를 폴리에틸렌의 주사슬에 화학적으로 결합시키는 grafting에 의한 개질이 보다 효과적일 것으로 여겨진다.

폴리에틸렌의 절연성능을 개선시키기 위하여 최근 여러 연구자에 의하여 grafting 방법이 시도되어 폴리에틸렌에 벤젠 고리를 갖고 있는 styrene 계통의 고분자를 공중합시키고 기계적으로 kneading을 하면 트리특성 및 절연 파괴특성 등의 전기적 성질의 향상이 발표되어진 바가 있다. 그리고, 폴리에틸렌에 무수 말레인산을 graft하면 이중전하가 축적되는 폴리에틸렌이 동중전하의 축적으로 변화하며, 축적

전하량이 상당히 감소하는 것으로 보고되었다. 이러한 연구결과들은 절연체 내에 도입된 화학 반응기들이 전자의 트랩으로 작용하여 여기된 전자가 가속되는 것을 방지하거나, 극성기의 도입으로 인한 전하의 이동도의 증가로 인해 전하가 쉽게 빠져나가 절연체 내에 국부적으로 전하가 축적되는 것을 방지하는 것이다 [5, 6].

따라서 본 연구에서는 폴리에틸렌에 전하의 트랩이나 hopping 위치를 부여할 수 있는 극성기를 보유하고 있는 단량체들중 acrylic acid와 n-butyl acrylate를 선형하여 폴리에틸렌에 graft 반응을 시켰다. 그리고, 반응후 graft ratio와 이에 따른 전하축적특성과 수트리 특성 및 절연파괴강도를 측정하여 단량체의 graft에 따른 전기적인 성질의 변화를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에서 사용한 PE는 국내 석유화학회사에서 생산되어 전력케이블의 절연용으로 사용되는 수지로써 밀도는 0.920 g/cm^3 이고, 용융지수는 2.0 g/10 min 이다. Graft 시료의 제조시에 사용한 acrylic acid와 n-butyl acrylate monomer는 Junsei Chemical에서 생산된 laboratory reagent 급의 시약을 사용하였다.

2.2. Graft 반응

Graft 시료의 제조는 각각의 시료에 graft 반응의 개시제로 dicumyl peroxide (DCP)를 0.02, 0.05 phr 첨가하였다. DCP를 0.02 phr 첨가한 시료는 monomer를 각각 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 phr 첨가하였고, DCP를 0.05 phr 첨가한 시료에는 monomer를 각각 0.1, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 phr 혼합하였다. DCP와 monomer의 혼합은 henschel mixer를 사용하였으며, twin screw extruder (30 ϕ)내에서 압출과 동시에 graft 반응을 시켰다. 압출기의 온도를 feeder에서부터 165 - 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였으며 die의 온도는 190 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였으며 진공중에서 반응시켰다.

Graft 시료의 확인은 제조된 graft시료를 압축성형하여 약 $100 \mu\text{m}$ 의 두께로 만든 후 Perkin-Elmer사의 FTIR인 Paragon 1000을 사용하여 graft 시료중 극성기의 흡광도를 측정하였다. 시료중의 graft율의 계산은 기존의 연구에 의하여 원소분석과 카보닐기의 흡광도의 관계에 의한 calibration curve로부터 계산하였다.

2.3. 전하분포시험

전하분포측정을 위하여 Caver Laboratory사의 hot press를 이용하여 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 압축 성형하여 지름 9 cm, 두께 $700 \mu\text{m}$ 의 disc형태로 시편을 제작한 후 약간의 열과 압력을 가하여 시편의 양쪽에 지름 18 mm의 반도체성 전극을 부착하였다. 측정은 그림 1과 같은 장치를 사용하여 시편의 한쪽 전극에 10 kV/mm부터 40 kV/mm 까지의 직류 전기장을 시편에 5 kV/mm 간격으로 30 분동안 단계적으로 증가시켜 가면서 인가한 후 폭이 10 ns이고, 크기가 2 kV인 전기 펄스를 가하여 시료 내부에 축적된 전하의 분포를 오실로스코프를 이용하여 측정한 후 이를 GPIB를 통하여 컴퓨터에 저장하였다. 모든 측정은 전압을 30분동안 가한 후 단락시킨 다음 전압 제거상태의 전하분포를 측정하였다.

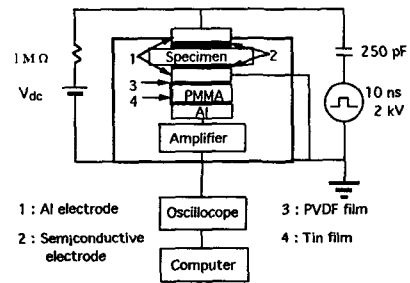


Figure 1. Schematic diagram of PEA measurement system.

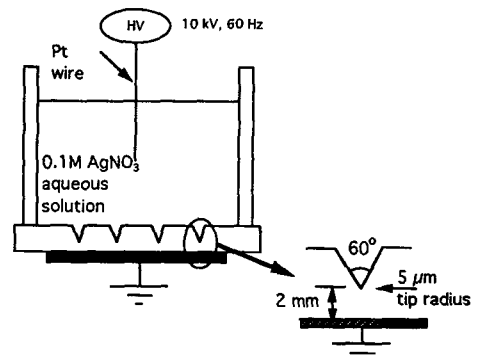


Figure 2. Schematic diagram of water treeing test.

2.4. 수트리 시험

수트리 시험을 위한 시편은 곡률반경이 $5 \mu\text{m}$ 인 바늘을 사용하여 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 압축성형 방법을 이용하여 제작하였다 (그림 2). 이와같이 제조된 시편에 아크릴 튜브를 부착하여 시편을

컵 모양으로 만든 후 시편의 바닥에 전극을 부착하였다. 시편에 수용액을 채울때에 wetting을 좋게 하기 위하여 시편을 아세톤으로 세척한 후 0.1 M의 AgNO_3 수용액을 채웠다. 제조된 수트리 측정용 시편에 백금 전극을 통하여 10 kV, 60 Hz의 전압을 96시간 동안 가한 후 8개의 바늘에서 생성된 트리 길이의 평균값을 발생된 수트리 길이로 하였다.

2.5. 절연파괴시험

절연파괴강도를 측정하기 위한 시험장치의 개략도를 그림 3에 나타내었으며, 시편은 전하분포측정을 위한 시료의 제조방법과 같은 방법으로 두께가 50 - 70 μm 의 필름 형태로 제작하였다. 이와 같이 제작한 시편을 지름이 6.5 mm이고 끝부분이 볼록한 상부전극과 판상의 하부전극 사이에 수평으로 위치시킨 후 절연유 내에서 초당 1 kV로 전압을 상승시킬때 파괴가 일어난 전압을 breakdown strength로 취하였다. 본 연구에서는 각각의 시료당 5개의 시편을 시험하여 그 평균값을 취하였다.

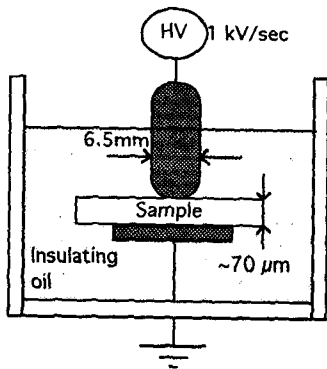


Figure 3. Schematic diagram of breakdown test.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Graft 시료의 제조

본 연구에서 제조한 graft 시료에 반응시키려고 한 monomer가 제대로 결합되었는가를 확인하기 위하여 Perkin-Elmer사의 FTIR (Paragon 1000)을 사용하여 각 시료의 카보닐기의 흡수율을 측정하여 calibration curve를 사용해서 graft율을 계산하였다. Acrylic acid monomer를 graft시킨 몇가지 시료의 FTIR 스펙트럼을 그림 4에 나타내었으며 그림에서 graft함량과 첨가한

monomer의 함량의 증가에 따라서 흡광도가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조한 graft 시료는 첨가한 monomer의 함량의 증가에 따라서 graft율이 증가하므로 적합한 방법으로 제조된 것으로 여겨진다.

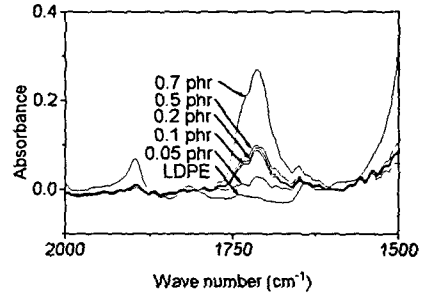


Figure 4. FTIR spectra of AA-g-PE.

3.2. 전하분포특성

Monomer로 acrylic acid를 사용하여 폴리에틸렌에 graft시킨 시료의 전하분포특성을 그림 5에 나타내었다. 이때 가한 전기장은 40 kV/mm이며, 30분 가한 후 전압제거 상태의 전하분포를 나타낸 것이다. 그림에서 낮은 graft율의 시료에서는 모체수지인 PE와 같은 형태인 음전극쪽에는 양전하가, 양전극쪽에는 음전하가 축적되는 이중전하가 관찰되나, graft율이 증가함에 따라서 전하의 극성이 변화하여 0.135%의 graft에서는 동중전하가 축적되는 현상을 볼 수 있다. 이는 PE에 graft시킨 monomer에 의하여 축적되는 전하의 극성이 변화하는 것으로 보이며, graft율이 약 0.1%일 때 시료 내에 축적되는 전하가 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 acrylic acid를 PE에

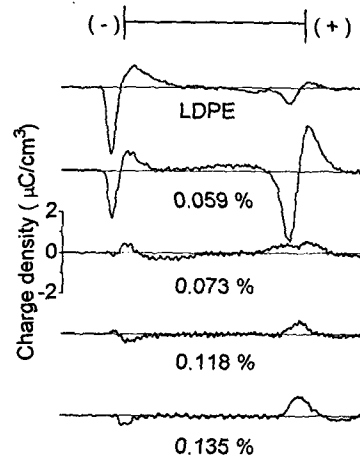


Figure 5. Spatial charge distributions of AA-g-PE.

graft시킨 경우 graft된 monomer들이 전하의 이동을 도와주는 역할을 하여 전하의 주입을 증가시켜서 동종전하의 축적으로 나타나는 것으로 보인다.

그림 6에 nBA-g-PE에 40 kV/mm를 30분 가한 후 전압제거 상태의 전하분포를 나타내었다. 그림에서 모든 시료에서 이종전하가 축적되는 것으로 관찰되어졌다. 이는 n-butyl acrylate-g-PE의 경우에는 PE와 graft된 PE에서 거의 유사한 전하축적특성이 나타나는 것으로 nBA의 graft율의 증가에 따라서 축적되는 전하의 양과 profile이 변화하지 않는 것으로 보인다. nBA monomer를 graft시켰을 때 본 연구에서 얻은 결과를 통해 낮은 graft율은 전하의 이동에 도움을 주지 못하며 첨가된 DCP와 monomer가 불순물로 작용하여 이종전하량이 모체수지와 유사하거나 오히려 증가하는 결과를 가져온 것으로 여겨진다.

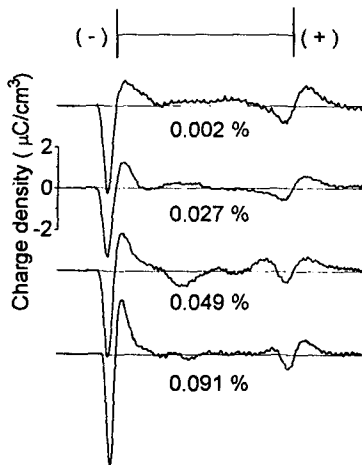


Figure 6. Spatial charge distributions of nBA-g-PE.

3.3. 수트리 특성

0.1 M의 $AgNO_3$ 수용액을 사용하여 10 kV, 60 Hz의 전압을 96시간 동안 가한 후 발생한 트리의 길이를 측정된 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 acrylic acid와 n-butyl acrylate의 graft 함량에 따라서 생성된 트리의 길이도 변화하는 것으로 보인다. Acrylic acid를 graft하면 트리의 길이가 감소하다가 최저점을 보인 후 약간 증가하는 경향을 보이며, nBA를 graft시킨 시료에서는 초기에 약간 감소하나 전반적으로 PE와 유사하거나 더 증가된 트리길이가 측정되었다. 이와 같은 결과를 통하여 전하분포특성과 관련지어 살펴보면 시료 내에 축적되는 전하량이 감소하는 경우 생성되는 트리의 길이도 감소하는 것으로 여겨진다. nBA-g-PE에서는 축적되는 전하량과

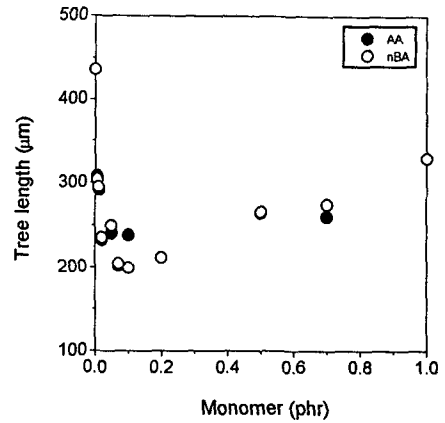


Figure 7. Water tree length of AA, nBA-g-PE.

전하의 형태가 변화하지 않으므로 트리의 길이에 변화가 없으며 오히려 혼합된 monomer와 DCP가 불순물로 작용하여 트리의 성장을 도운 결과를 가져온 것으로 여겨진다.

3.4. 절연파괴특성

폴리에틸렌에 두 종류의 monomer를 graft한 시료의 graft율에 따른 절연파괴강도를 그림 8에 나타내었다. 그림에서 절연파괴강도는 순수한 PE보다 약간 증가하는 것으로 관찰되어졌으며 증가하는 효과는 nBA보다는 AA를 graft시킨 시료에서 더 효과적으로 보인다. 또한 증가하는 크기는 그다지 크지 않으며 변화하는 양상은 전하분포 측정 결과와 유사한 것으로 보인다. 따라서, 시료 내에 혼합된 약간의 극성기는 hot electron을 적절하게 trap하기 때문에 절연파괴강도의 증가가 나타나는 것으로 여겨진다.

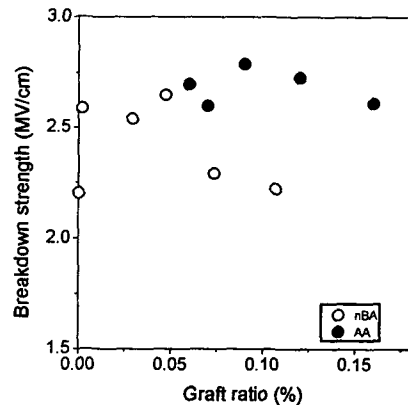


Figure 8. Breakdown strengths of AA, nBA-g-PE.

4. 고찰

Acrylic acid와 n-butyl acrylate를 graft시켜서 전기적 특성을 살펴본 결과, PE에 graft되는 양에 따라서 축적되는 전하의 거동이 다르게 나타나는 것으로 보인다. 특히 acrylic acid는 소량을 graft시켜도 축적되는 전하가 이중전하에서 동중전하로 변화하며 내트리성과 절연파괴강도가 증가하는 결과를 얻었다. 이는 기존의 연구결과와 같이 절연체 내에 도입된 소량의 극성기는 축적되는 전하의 이동을 도와주거나, 가속된 전자를 트랩하는 역할을 하기 때문인 것으로 여겨진다. 그러나, nBA-g-PE에서는 반응하지 못하고 남아 있는 monomer나 DCP가 오히려 불순물로 작용하여 트리의 발생을 돕거나 이중전하의 축적으로 나타나는 것으로 보인다.

본 연구에서 얻은 결과를 통하여 적절한 극성기를 가진 monomer의 graft에 의해 재료의 전기적 특성은 크게 변화하며 이는 전하분포측정을 통하여 전하의 극성이 변화하고, 축적되는 전하량도 크게 변화하는 것으로 나타났다. 따라서 이를 적절하게 이용한다면 내트리성과 절연파괴강도의 증가가 이루어질 수 있을 것으로 여겨진다.

5. 결론

(1) Acrylic acid를 graft시킨 시료의 경우 graft율의 증가에 따라서 축적되는 전하의 극성이 이중전하에서 동중전하로 변화하며, 축적되는 전하량도 감소한다. 또한, 절연파괴강도가 증가하며 내트리성은 증가하여 최고점을 보인 후 다시 감소하는 양상을 나타내었다.

(2) n-Butyl acrylate를 graft시킨 시료에서는 graft율의 증가에 따라 축적되는 전하량과 극성이 순수한 PE와 유사한 결과를 나타내었다. 또한, 절연파괴강도는 약간 증가하나 내트리성은 감소하는 결과를 얻었다.

(3) 극성기를 가진 monomer의 graft에 따른 전기적 특성의 변화는 사용되는 monomer의 종류에 따라서 변화하며 이를 이용하여 전기적 특성의 조절이 가능한 것으로 여겨진다.

참고문헌

1. R. Bartnikas and K. D. Srivastava, "Power cable engineering", Sandford Educational Press, Waterloo, Ontario, 1987.

2. E. F. Steennis and F. H. Kreuger, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-25, 989 (1990).

3. H. Fukugawa and Y. Yasuo, *Comm. B III-2, J' Cable 84*, 283 (1984).

4. J. H. Lee, M. K. Han, K. S. Suh, S. J. Kim, and D. W. Jeong, *Proc. 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, Senstri Levante, Italy, 451 (1992).

5. Y. Tanaka, Y. Ohki, and M. Ikeda, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-27, 432 (1992).

6. S. H. Lee, J. K. Park, J. H. Han, and K. S. Suh, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, DEI-2, 1132 (1995).