

트리억제제 첨가에 의한 저밀도 폴리에틸렌의 내방사선성 향상 (I)

김기엽\*, 이청\*\*, 류부형\*\*, 임기조\*\*\*

\* 한국원자력연구소, \*\* 동국대 안전공학과, \*\*\*충북대 전기공학과

The Improvement of Radiation Characteristics of Low Density Polyethylene by Adding Treeing Inhibitors (I)

Ki-Yup Kim\*, Chung Lee\*\*, Boo-Hyung Ryu\*\*, Kee-Joe Lim\*\*\*

\* Korea Atomic Energy Research Institute

\*\* Dept. of Safety Eng., Dongguk Univ.

\*\*\* Dept. of Elect. Eng., Chungbuk Nat'l Univ.

**Abstract** - Treeing inhibitors of barbituric acid derivatives effects on the electrical properties of crosslinked low density polyethylene under radiation environments were investigated. The electrical parameters for tree inception voltage, AC breakdown strength, volume resistivity, capacitance and dissipation factor at 1MHz and thermoluminescence, gel content measurements were discussed as a function of irradiated dosages. From the results, barbituric acid among the treeing inhibitors was shown the best treeing and radiation resistance.

1. 서 론

케이블 절연파괴 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, 절연파괴의 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 유도체들을 트리억제제로 첨가하여 가교시켜서 방사선 조사시 XLPE의 절연, 유전 특성에 미치는 첨가제의 효과를 분석하였다.

2. 시편의 제작 및 실험방법

2.1 시편의 제작 및 방사선 조사

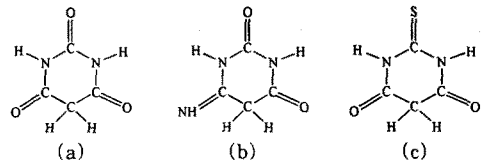
본 실험에서는 밀도와 용융지수가 각각 0.92g/cm<sup>3</sup>, 2.0g/10min인 LDPE와 첨가제로 barbituric acid 유도체를 사용하였으며 이들의 화학구조식을 그림 1에 나타내었다.

시편의 제작은 two-roll mill을 사용하여 가교제(dicumyl peroxide; DCP)가 2phr씩 혼합된 LDPE에 barbituric acid 유도체를 각각 1phr의 함량으로 첨가하여 100℃에서 약 15분간 혼련하였다. 혼련한 시

료를 가교시키기 위해 hot press로 190℃에서 20분간 가열, 용융하여 두께 0.3mm와 1mm의 시트형태로 제작하였다.

트리관측용 시편의 형상은 그림 2와 같이 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<sup>60</sup> γ-ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 선량을 5kGy/hr로 각각 200, 400, 600, 800, 1000kGy의 선량으로 조사하였다. 조사된 시트형상의 시편으로 교류 절연파괴강도, 체적저항을, 고주파 정전용량 및 유전손실계수, 열발광, 가교도 측정에 적합하게 가공하여 사용하였다.

순수한 폴리에틸렌을 PE-1, DCP를 2phr 첨가한 것을 PE-2, PE-2에 barbituric acid, 4-aminouracil, 4-amino-6-hydroxy-2-mercapto pyrimidine을 1 phr 씩 첨가한 것을 각각 PE-3, 4, 5로 명명하였다.



(a) barbituric acid (b) 4-aminouracil (c) 4-amino-6-hydroxy-2-mercapto pyrimidine

그림 1. 첨가제의 종류

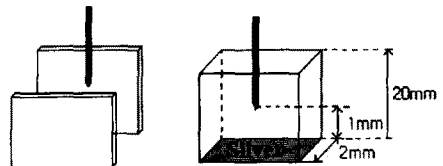


그림 2. 전기트리 관측용 시편의 형상

2.2 실험방법

2.2.1 트리개시전압 측정

트리개시전압 측정시, 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 트리 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 $\mu$ m 이상인 것을 초기발생길이로 간주하였다.

### 2.2.2 교류절연파괴강도 및 체적저항을 측정

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

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

### 2.2.3 고주파 정전용량 및 유전손실계수

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

### 2.2.4 열발광 및 가교도 측정

측정한 시편들의 절연, 유전 특성의 변화와의 관계를 화학적으로 규명하기 위하여 열발광 분석과 가교도를 측정하였다. 열발광 분석은 Saint-Gobain Industrial Ceramics사의 Thermoluminescence Detector (TLD Model 2210)를 사용하여 50 $^{\circ}$ C로 평형을 유지한 후 6 $^{\circ}$ C/sec의 승온속도로 200 $^{\circ}$ C까지의 열발광을 측정하였다. 가교도는 ASTM D2765의 규정에 의거하여 xylene 추출법으로 측정하였다.[3]

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 트리개시전압

그림3은 방사선 조사에 따른 트리개시전압의 변화를 나타낸 것이다. 순수한 폴리에틸렌에서 가장 낮은 트리개시전압을 보였다. barbituric acid 유도체를 첨가한 경우, 첨가제가 갖는 호변이성(tautomerism)으로 인한 분자내 수소 원자의 해리로 라디칼 포획작용을 하여 비교적 높은 트리개시전압을 나타낸 것으로 보이며,[4] DCP를 첨가한 PE-2의 경우는 분자구조 자체의 안정된 공명구조로 인해 더욱 우수한 특성을 보인 것으로 사료된다. 방사선 조사선량에 따라서는, PE-1이 400kGy의 흡수선량까지는 다소간의 증가를 보이다가 이후 서서히 감소하는 경향을 보였으며 이는 폴리에틸렌의 조사시 저선량 영역에서 발생하는 가교현상에 기인하는 것으로 보인다.[5] Barbituric acid 유도체를 첨가한 경우는, barbituric acid와 4-amino-6-hydroxy-2-mercapto pyrimidine을 첨가한 PE-3,5에서 비교적 우수한 내방

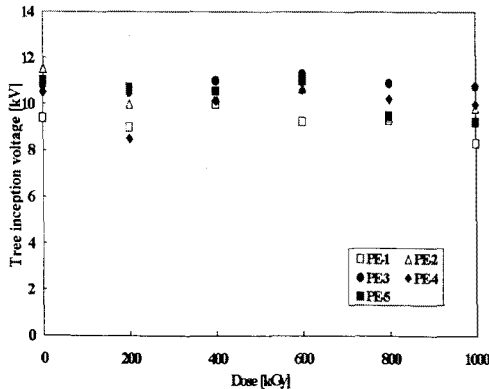


그림3. 방사선 조사에 따른 트리개시전압

사선성을 보였지만, PE-5는 600kGy 이후의 고선량 영역에서 트리개시전압의 급격한 감소를 보여 PE-3의 경우가 가장 우수한 내트링성을 갖는 것으로 나타났다.

### 3.2 교류절연파괴강도 및 체적저항을

그림4와 5는 방사선 조사에 따른 교류절연파괴강도와 체적저항의 변화를 나타낸 것으로, 두 경우 모두 순수한 폴리에틸렌의 경우보다 우수한 특성을 보였으며 대체로 트리개시전압과 비슷한 경향을 보였다. Barbituric acid 유도체 첨가시, 교류절연파괴강도가 장시간 절연과 과현상인 트리개시전압 특성과 다르게 현저히 감소하는 것은 트리에 의한 파괴가 장시간 전계인가로 인한 PE 자체의 발열에 기인하는 반면에 교류절연파괴는 전계에 의한 단시간 파괴현상이기 때문이다.[6] 방사선 조사시에 트리억제제를 첨가한 경우가 더욱 우수한 특성을 나타낸 것은 방사선 조사에 따라 생성된 도전성 이온, 전하, 가스 등의 캐리어가 첨가제에 의해 포획되었기 때문인 것으로 사료된다.

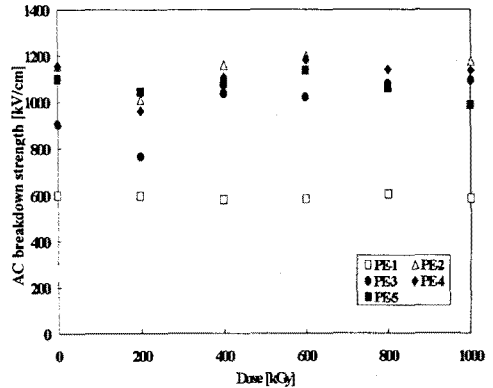


그림4. 방사선 조사에 따른 교류절연파괴강도

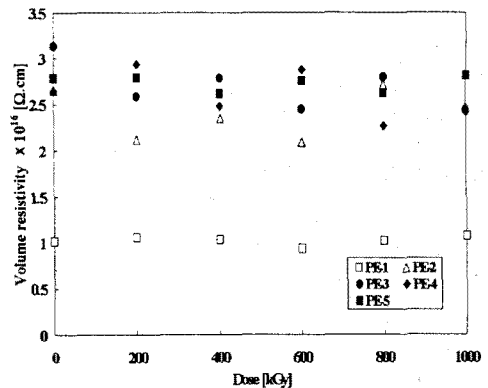


그림5. 방사선 조사에 따른 체적저항을

### 3.3 고주파 정전용량 및 유전손실계수

그림6과 7은 방사선 조사에 따른 1MHz에서의 정전용량과 유전손실계수의 변화를 측정한 결과이다. 미조사시 트리억제제를 첨가한 경우는 순수한 폴리에틸렌에 비해, 정전용량은 증가하고 유전손실계수는 감소하는 경향을 보였다. 이것은 무극성인 폴리에틸렌에 극성을 가지는 트리억제제를 첨가함으로써 인한 배향분극이 증가되기 때문인 것으로 보인다.[7] 방사선 조사에 따라 폴리에틸렌 자체의 도전성 이온 및 전하 등 캐리어의 증가로 유극성을 가지게 되며, 첨가된 유극성 트리억제제의 관능기가 쉽게 산화나 가교반응을 하여 유전손실계수가 전체적으로 증가하는 경향을 보인 것으로 판단된다.

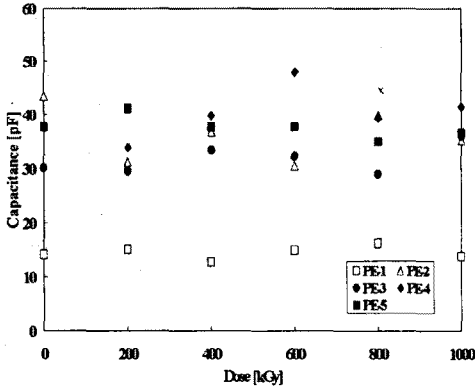


그림6. 방사선 조사에 따른 정전용량

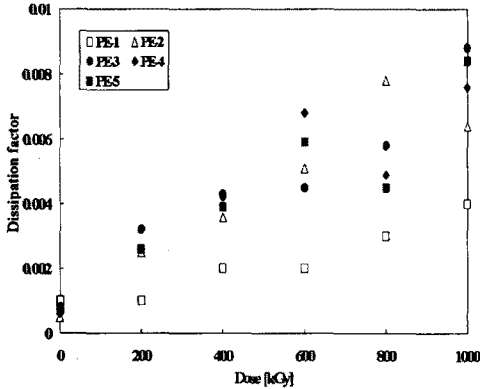


그림7. 방사선 조사에 따른 유전손실계수

### 3.4 열발광 및 가교도

그림8은 방전량으로 환산한 집적 열발광량을 50~200℃의 온도범위에서 측정하여 조사선량과의 관계를 나타낸 것이다. 전반적으로 조사선량의 증가에 따라 발광량도 증가를 보였으며, barbituric acid 유도체의 첨가시 많은 방전량을 보였지만, 4-aminouracil을 첨가한 PE-4의 경우, 순수한 폴리에틸렌의 경우보다 안정된 특성을 보였다. 방사선 조사에 따른 가교도의 변화는 그림9에 보인 것과 같이 대체로 선량의 증가에 따라 가교도도 증가하였다. 순수한 폴리에틸렌의 경우는 200kGy에서 가교가 시작되어 600kGy이후 가교와 분해반응이 거의 비슷하게 발생하여 포화하는 경향을 보였다. 트리억제제가 첨가된 경우는 순수 폴리에틸렌에 비해 낮은 가교도를 보였으며 이는 첨가된 트리억제제가 방사선 조사로 생성된 라디칼을 포획하여 가교반응을 억제시킨 것으로 보인다.

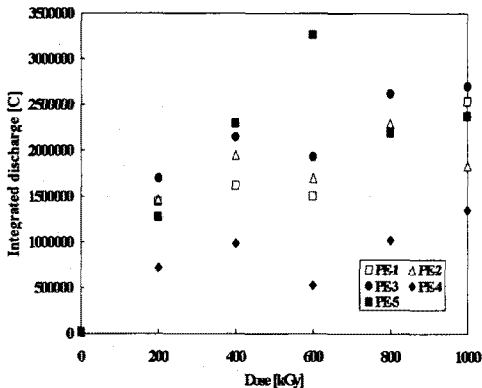


그림8. 방사선 조사에 따른 열발광 전하량

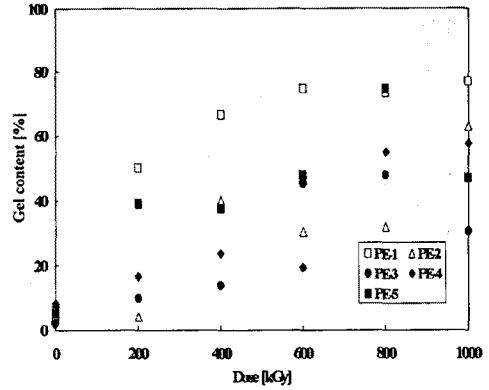


그림9. 방사선 조사에 따른 가교도

### 3. 결론

방사선 조사시, 케이블 절연재의 전기트리억제제를 위해 저밀도 폴리에틸렌에 barbituric acid 유도체를 첨가하고 방사선 조사에 따른 절연, 유전특성 및 열발광량, 가교도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Barbituric acid 유도체를 첨가한 경우, 첨가제 자체의 호변이성으로 분자내 수소원자가 해리되어 절연재에 고전계 인가시 고속전자를 포획하므로 순수한 폴리에틸렌의 경우보다 우수한 절연특성을 나타내었다.
- 2) 유극성 트리억제제의 첨가로 인해 배향분극이 증가하여 순수한 폴리에틸렌에 비해 유전특성이 다소 저하는 경향을 보였다.
- 3) 트리억제제를 첨가한 경우는 방사선 조사시 가교도, 열발광, 유전특성이 현저히 감소했지만, 트리개시전압, 교류절연파괴강도, 체적저항을 등 절연특성은 대체로 증가하는 경향을 보였다.

위와 같은 사실들로부터 방사선 환경내에서 가장 우수하게 사용될 수 있는 LDPE용 트리억제제는 barbituric acid인 것으로 확인되었다.

### (감사의 글)

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업지원을 받았기에 감사 드립니다.

### (참고 문헌)

- [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] Annual book of ASTM standards, D 2765, 8.02, "Test methods for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics", 1992
- [4] H.J. Henkel, "Relationship between the chemical structure and the effectiveness of additives in inhibiting water-trees", IEEE Trans. on EI., Vol.EI-22, No.2, pp.157-161, 1987
- [5] M.H. Van de Voorde, "Effect of radiation on materials and Components", CERN European Organization for Nuclear Research, 1970
- [6] Y. Yamano and H. Endoh, "Increase in Breakdown Strength of PE Film by Additives of Azocompounds", IEEE Trans. on EI., Vol.5, No.2, pp.270-275, 1998
- [7] 家田正之外 3人, 誘電體現象論, 電氣學會, pp.83-101, 1975