

가교폴리에틸렌의 촉진 내후성

이 철 호* · 김 상 욱

서울시립대학교 화학공학과

*한국전기연구소 재료분석실

(1994년 5월 16일 접수, 1994년 6월 13일 채택)

Accelerated Weathering Behavior of XLPE

Chul Ho Lee* and Sang Wook Kim

Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

*Lab. of Electrical Materials Testing, Korea Electrotechnology Res. Inst.

(Received May 16, 1994, Accepted June 13, 1994)

요 약 : 전기절연체로 사용되는 가교폴리에틸렌(XLPE)의 내후성에 미치는 산화방지제(Antioxidant)와 카본블랙의 효과를 살펴 보았다. 산화방지제와 카본블랙을 조합하여 16가지의 시료를 제작하고 xenon-arc lamp type의 Weather-Ometer로 500, 1000, 1500, 2000 시간 촉진열화시켰을 때 촉진열화 각 시간대별로 열화거동을 관찰하였다. 인장강도, 신장율, 절연과피전압, $\tan \delta$ 로 XLPE의 내후성을 평가한 결과, 산화방지제보다는 카본블랙이 더 효과적이었고 두 첨가제를 조합해서 사용할 때 내후성이 우수한 synergistic effect를 나타냈다.

Abstract: The effects of antioxidant and carbon black on weatherability of crosslinked polyethylene(XLPE) for electrical insulation were investigated. 16 compositions were prepared in order to determine the weathering resistance. Samples were exposed in xenon-arc lamp Weather-Ometer for 500, 1000, 1500, 2000 hours respectively. Tensile strength, elongation at break, dielectric strength and $\tan \delta$ were measured to evaluate the weatherability of XLPE. The results indicated that the effect of carbon black was more prominent than antioxidant, and synergistic effect was observed when two additives were mixed.

1. 서 론

Polyethylene(PE)은 넓은 범위의 주파수에 걸쳐 낮은 비유전율과 $\tan \delta$ 값을 가지므로 전기 절연체로 유용하게 사용되는 절연재료로 알려져 있다[1]. 저밀도폴리에틸렌의 결정융점은 110~115°C 부근으로, 전력 케이블로 사용할 경우 내열성, 응력균열 및 특수약품에 용용되는 문제가 있다. PE의 분자간을 가교시켜서 사용온도를 높이고 상기 문제점을 해결한

재료가 cross-linked polyethylene(XLPE)로서 고압, 특고압, 초고압 케이블의 절연체 및 절연카바 등의 절연재료로 널리 사용되고 있다[2, 3].

고분자 물질은 수많은 환경인자의 영향으로 열화되며 특히 전기 절연체가 옥외에 노출되어 사용될 때, 재료가 열화되면 절연성능에 심각한 영향을 받으므로 재료 자체의 내후성이 중요한 의미를 갖는다[4]. 내후성에 영향을 미치는 인자는 태양광선, 공기중의 산소, 온도, 습도, 바람, 공기중의 오존, 아황산가스 및

오염물질 등이며 그중 태양광선의 영향이 가장 크다 [5]. 태양광선 중에서도 고분자 재료의 광열화에 가장 크게 작용하는 부분은 막대한 양의 양성자 에너지를 갖고 있는 290~380nm 영역의 자외선으로, 광열화를 개시한다[6, 7]. 재료에 대한 내후성을 평가하기 위해서는 실제 사용상태로 옥외폭로 시험을 해야 하지만 이는 장기간이 소요되므로 자외선, 온도, 습도, 강우 등이 포함된 촉진 내후성 시험기가 사용되고 있으며 그중 xenon lamp type이 실제 태양광과 자외선 분포가 흡사하여 근래에 가장 널리 사용되고 있다[8, 9].

카본블랙은 고분자 절연재료의 내후성을 크게 향상시키지만 전기적 특성 때문에 그 양이 제한되므로 유기 산화방지제와 카본블랙을 조합해서 사용하는 것이 최선의 방법으로 알려져 있다[10]. 따라서 본 연구에서는 XLPE에 산화방지제와 카본블랙을 조합하여 각 조성별로 재료의 내후성을 고찰하였다. Weather-Ometer를 사용하여 시료를 촉진열화시키고, 기계적 특성(인장강도, 신장율), 전기적 특성(교류절연파괴전압, Tan δ)으로 열화의 정도를 평가하였다.

2. 실험

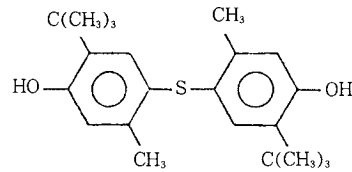
2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 각 시료의 조성은 Table 1과 같다. 미가교된 LDPE(Low Density Polyethylene)에

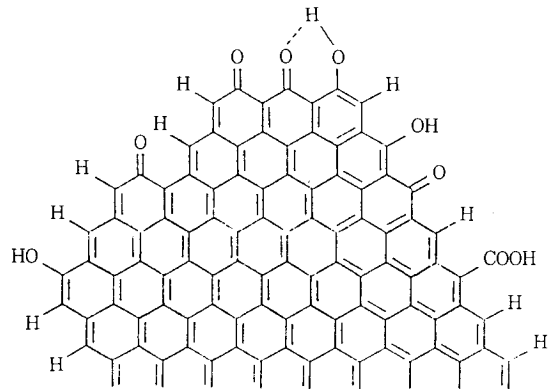
Table 1. Composition of XLPE(W/O)

Additives Sample No.	Antioxidant	Carbon Black	Zn-ST	PE-WAX	DCP
1		0			
2	0	0.3			
3		0.6			
4		1.0			
5		0			
6	0.2	0.3	0.03	0.83	1.82
7		0.6			
8		1.0			
9		0			
10	0.4	0.3			
11		0.6			
12		1.0			
13		0			
14	0.6	0.3			
15		0.6			
16		1.0			

산화방지제, 카본블랙, Zn-St, PE-WAX를 첨가하여 two-roll mill로 110°C에서 15분간 혼련하고 여기에 DCP(Dicumyl peroxide)를 투입하여 다시 2분간 혼련하였다. 이를 Carber Laboratory Press를 사용하여 180°C, 200kg으로 10분간 압축성형하여 각각 0.2mm, 2mm 두께의 sheet로 만들었다. 첨가된 산화방지제는 4,4-thiobis-(3-methyl-6-t-butylphenol)이었으며 카본블랙은 평균입자 크기가 41nm인 furnace black(FEF)을 사용하였다. 본 연구에 사용된 산화방지제와 카본블랙의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.



(a) Antioxidant



(b) carbon black

Fig. 1. Structure of 4,4-thiobis-(3-methyl-6-t-butylphenol) antioxidant and carbon black.

2.2. 촉진열화

촉진 내후성 시험기는 미국 ATLAS사의 Weather-Ometer(Model 25/18 WT)를 사용하여 xenon arc lamp로 black panel temp. 63±3°C, chamber humidity 50±5% RH, spray cycle 18/120min, specimen rack diameter 20inches의 조건으로 운전하였다.

2.3. 기계적 특성

인장강도 및 신장률 측정에 사용한 설비는 Instron

의 Universal Testing Instrument(Model 4302)로 두께 2mm의 sheet에서 시편을 제조하여 ASTM D 638에 준하여 측정하였다.

2. 4. 전기적 특성

두께 0.2mm의 sheet로 교류절연파괴전압(Dielectric Strength)은 Fig. 2와 같은 전극을 사용하여 연면방전을 방지하기 위해 절연유 중에서 IEC 243에 준하여 측정하였으며, Tanδ(dissipation factor)는 Schering Bridge(TETTEX. Type 2821)를 사용하여 frequency 60Hz, 전극압력 2N/cm², 인가전압 500V, 전극온도 25°C의 조건으로 ASTM D 150에 준하여 측정하였다

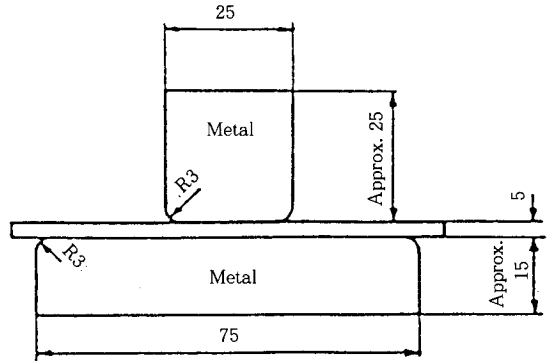


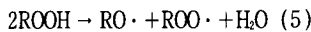
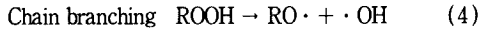
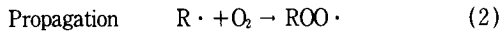
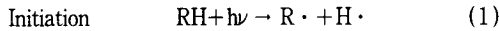
Fig. 2. Electrode for measurement of dielectric strength.

3. 결과 및 고찰

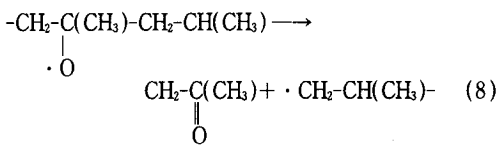
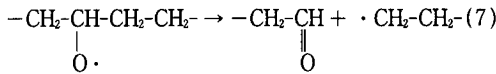
3. 1. Photo-oxidation mechanism

일반적으로 PE의 광산화 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

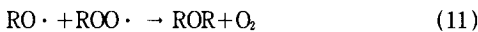
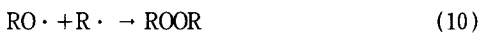
고분자 재료는 광, 열 등의 작용으로 (1)과 같이



RO → Chain scission reactions



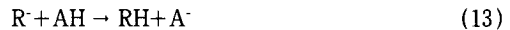
Termination(Crosslinking)



고분자에서 수소가 떨어져 라디칼 형태가 되고, 일단 라디칼의 형태로 존재하면 매우 빠른 반응속도로 (2)(3)과 같이 주위의 산소와 결합한다[11]. 또한 이 성장 과정중에 발생한 과산화수소가 (4)~(6)과 같이 분해되어 새로운 라디칼을 형성하며 이 산화 과정중에 (7)~(12)와 같이 사슬의 절단이나 가교반응이 일어나서 열화에 이르게 된다[12].

3. 2. 산화방지제(Antioxidant)

산화방지제는 그 방지 mechanism에 따라 크게 두 그룹으로 분류된다. 하나는 산화과정중에 생성하는 라디칼을 다음 (13)~(15)식과 같이 포착하는 라디칼 연쇄금지제(radical chain inhibitor)이고, 다른 하나는 고분자 안에 존재하는 과산화수소를 분해하여 비활성의 다른 화합물로 만드는 과산화물 분해제(peroxide decomposer)이다. 본 연구에 사용된 산화방지제는 전자에 속한다[13].

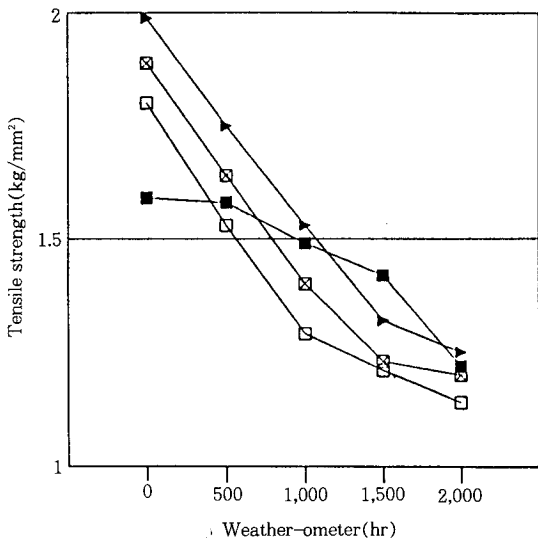


카본블랙은 입자크기가 매우 작아서 그 표면적이 매우 커지므로 표면에 의해 고분자 matrices와 반응하며 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 quinone(>=O), phenol(>OH), carboxylic acid(>-COOH), lactone(>-COO-) 등의 산화된 group을 많이 포함하고 있다. 카본블랙이 뛰어난 광안정제 효과를 보이는 것은 본래 자외선이나 가시광선 등을 흡수하여 검은색을 나타내므로 열화의 원인인 자외선을 표면에서 흡수하

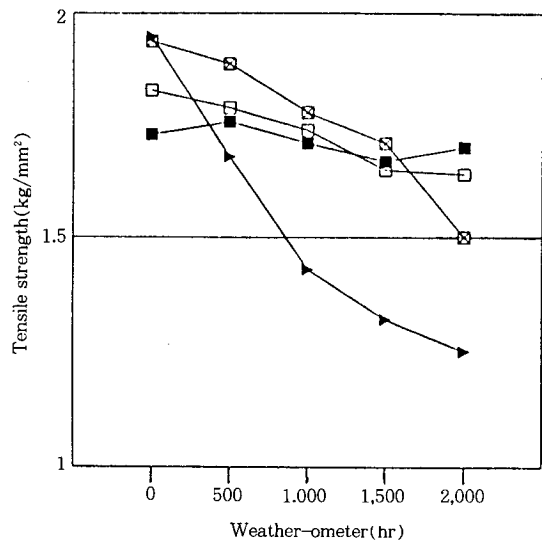
여 안쪽으로 들어가는 것을 차단하고, 안정한 자유 라디칼을 많이 포함하고 있어서 자유라디칼 포착제로 작용하며, 그 표면의 페놀 그룹으로 인해 산화방지제로도 작용하고, 과산화물을 분해시키는 분해제로도 작용하기 때문이다[14-16].

3. 3. 기계적 특성의 변화

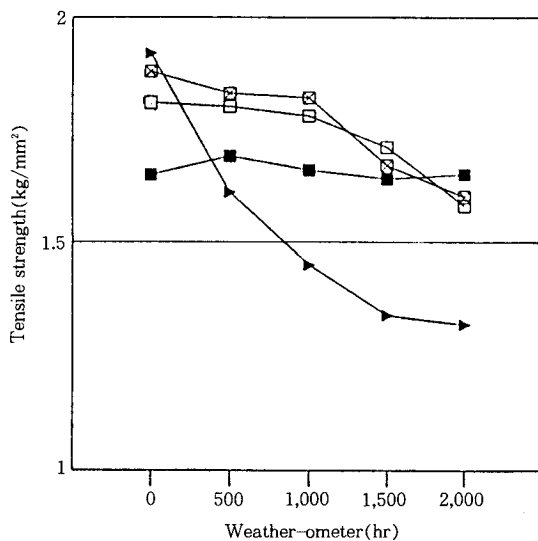
산화방지제와 카본블랙의 첨가가 XLPE의 내후성에 미치는 효과를 인장강도로 살펴보았으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 16가지 시료를 각각 0, 500, 1000, 1500, 2000 시간 촉진 폭로하여 인장강도를 측



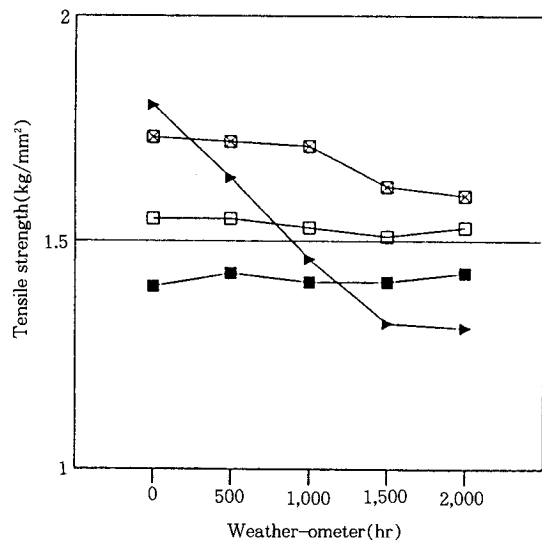
(a) 0% Antioxidant



(b) 0.2% Antioxidant



(c) 0.4% Antioxidant

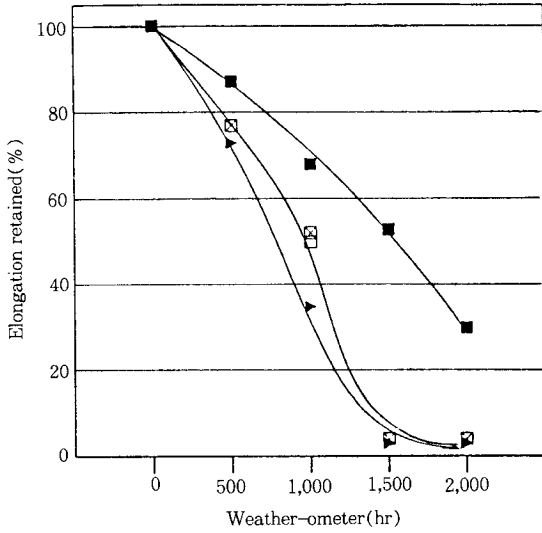


(d) 0.6% Antioxidant

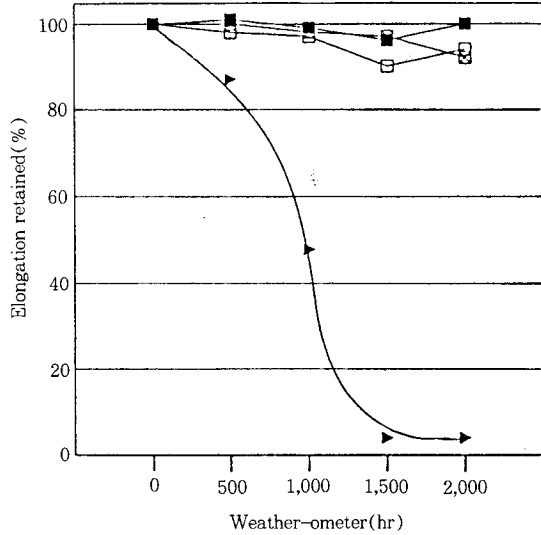
Fig. 3. Influence of antioxidant and carbon black concentration on tensile strenght of weathered XL-PE(▶ : C.B 0%, ⊠ : C.B 0.3%, □ : C.B 0.6%, ● : C.B 1.0%).

정한 결과 산화방지제를 전혀 사용하지 않은 (a)에서는 1.0% 카본블랙이 첨가된 경우를 제외하고는 모두 인장강도의 급격한 저하를 나타내었고, (b), (c), (d)에서와 같이 카본블랙이 첨가되지 않은 시료는 산화방지제의 함량에 관계없이 급격한 저하를 보이지

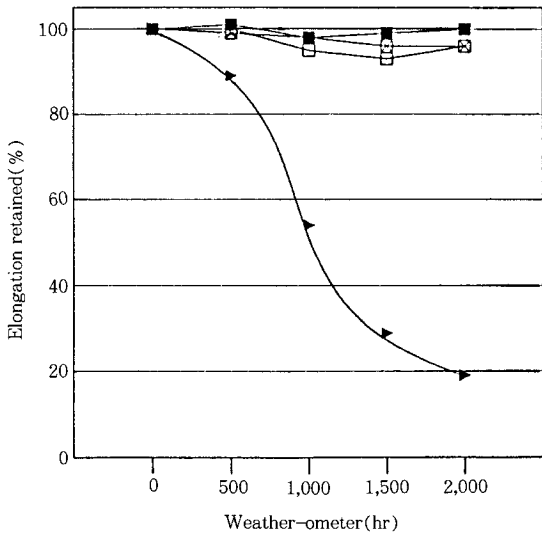
만 이를 제외하고는 산화방지제가 첨가됨에 따라 0.2% 카본블랙 부터는 기울기가 상당히 완만하여져서 1.0% 카본블랙은 거의 변화가 없을 정도로 열화가 억제되었음을 보여주고 있다. 아울러 열화전의 시료에서는 산화방지제와 카본블랙의 첨가량이 증가할수록 계



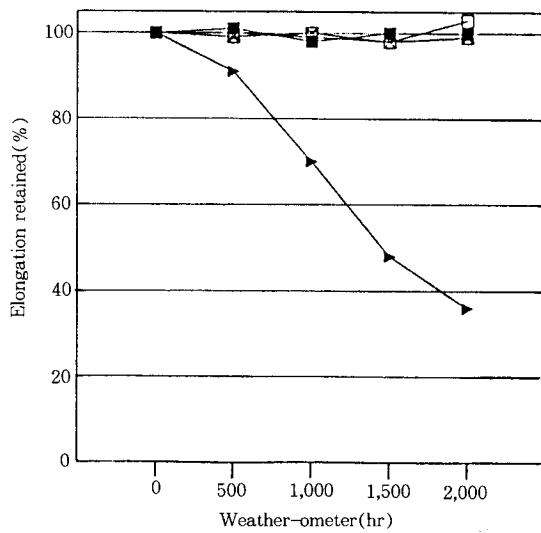
(a) 0% Antioxidant



(b) 0.2% Antioxidant



(c) 0.4% Antioxidant



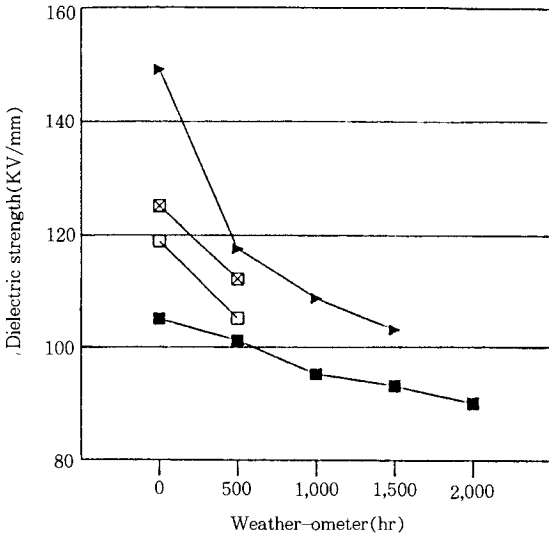
(d) 0.6% Antioxidant

Fig. 4. Influence of antioxidant and carbon black concentration on elongation of weathered XL-PE(▶ : C.B 0%, ⊠ : C.B 0.3%, □ : C.B 0.6%, ■ : C.B 1.0%).

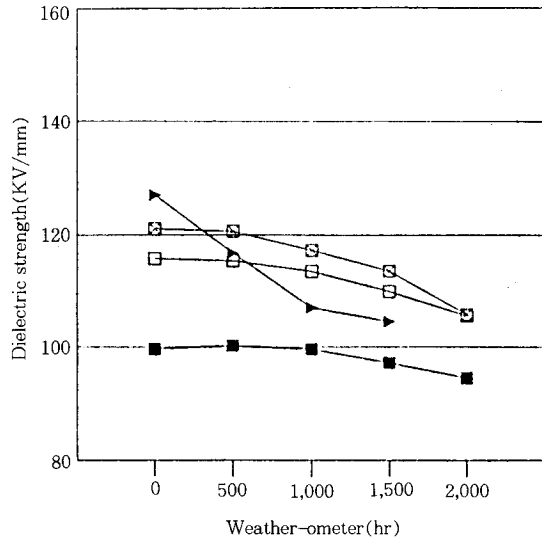
면에서의 결합력이 감소하므로 인장강도 특성이 저하되는 것을 알 수 있었다[17].

Fig. 4의 연신율로 살펴본 내후성도 Fig. 3의 경우와 비슷한 경향을 보이지만 그 정도의 차이가 아주 심하여 카본블랙이 함유되지 않은 시료는 산화방지제

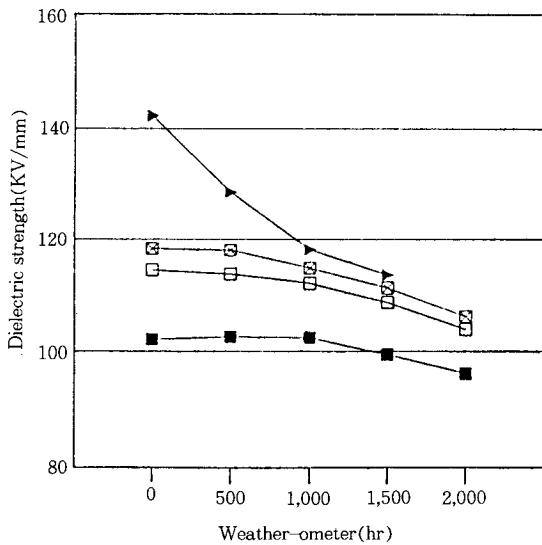
의 함량에 거의 관계없이 1000시간 폭로 후에 재료로서의 수명을 다했다고 볼 수 있으며, 산화방지제와 카본블랙이 각각 0.2%, 0.3% 이상씩 함유된 시료는 2000시간 폭로후의 유지율이 90% 이상으로 뛰어난 광안정 효과를 나타내고 있다.



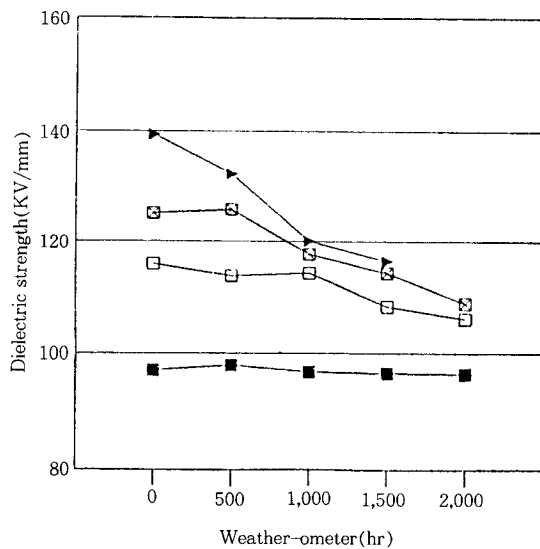
(a) 0% Antioxidant



(b) 0.2% Antioxidant



(c) 0.4% Antioxidant



(c) 0.6% Antioxidant

Fig. 5. Influence of antioxidant and carbon black concentration on dielectric strength of weathered XL-PE(▲ : C.B 0%, ⊠ : C.B 0.3%, □ : C.B 0.6%, ■ : C.B 1.0%).

3. 4. 전기적 특성의 변화

절연체에 대한 전압을 서서히 상승시키면 처음에는 누설전류만 흐르다가 어떤 점에서 전류가 급격히 증가하여 절연물을 통해 방전이 생겨 절연이 파괴된다 [18]. 이 때의 전압을 절연과괴전압이라 하며 절연재료의 성능을 평가하는 가장 기본적이고 직접적인 방법의 하나이다[19]. 산화방지제와 카본블랙의 첨가함량이 다르게 조절된 16가지 시료의 교류절연과괴전압 측정을 통하여 내후성을 평가한 다음 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 더이상 연결되지 않고 끊어진 graph는 0.2mm 두께의 시료가 열화되어 부스러져 측정이 불가능했던 경우이다. 촉진폭로 되기 전의 교류절연과괴전압 특성을 보면 카본블랙의 함량증가에 따라 급격하게 저하되지만 산화방지제의 함량에는 심각한 영향을 받지 않는 것을 보여주고 있다. 내후성 거동은 인장강도와 연신율과 같은 기계적 특성의 경우처럼 산화방지제 0.2%, 카본블랙 0.3% 이상 함유된 시료는 열화가 지연되어 두 첨가제를 조합해서 사용할 때 뛰어난 효과가 나타남을 보여주고 있다.

고분자 절연체에 전계가 가해지면 正電荷는 전계의 방향으로, 負電荷는 반대방향으로 힘을 받아 서로의 위치가 다소 이동하게 된다. 이렇게 되면 정전하와 부전하의 중심이 벗어나므로 Fig. 6과 같이 전계 방

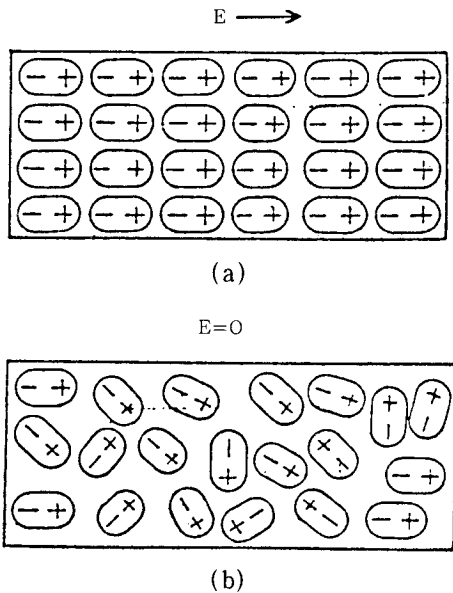


Fig. 6. Arrangement of dipole moment.

향으로 dipole moment를 만들게 된다. 이를 전기분극 (electric polarization)이라 하고, 전기분극이 일어나는 현상을 유전현상이라 한다[20]. 유전체가 손실이 없는 이상적인 절연물인 경우에는 교류전압(V)과 전류(I)와의 위상차는 90°이나 실제로는 Fig. 7처럼 저항 R 성분에 의해 δ만큼의 손실이 생기게 되고, 전류(I)는 I_c와 I_r과의 벡터 합이 되며 이 때의 tan δ (I_r/I_c)를 유전손(dissipation factor)이라 하고 유전체의 손실을 결정하는 중요한 값이 된다[21]. XLPE는 비극성인 구조때문에 tan δ 값이 매우 작아서 절연재료로 유용하게 사용되지만 열화됨에 따라서 carbonyl기 등의 극성기가 증가하게 되고[22, 23] 그 결과로 tan δ 값은 증가하게 되므로 tan δ는 열화의 진행을 판단하는 유력한 수단으로 사용되고 있다 [24]. tan δ는 비파괴 시험이므로 Fig. 8에 나타난 시험결과와 같은 시료를 0, 500, 1000, 1500, 2000 시간 폭로하여 계속해서 단위시간마다 꺼내어 측정한 것이며 절연과괴전압의 경우에서와 유사한 열화거동을 나타내고 있다. 즉 열화되지 않은 시료에서는 카본블랙 함량 증가에 따라 카본블랙의 전도성으로 인해 tan δ 값이 증가되었고, 열화의 진행에 따라 카본블랙이 첨가되지 않은 시료는 산화방지제 함량에 관계없이 tan δ 값이 급격히 증가함으로써 열화속도가

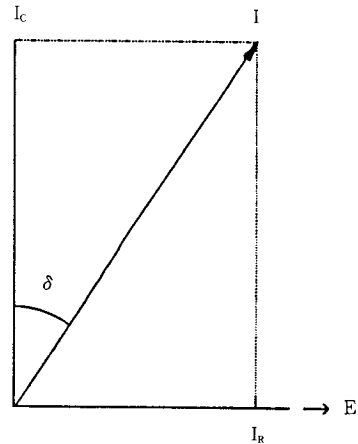
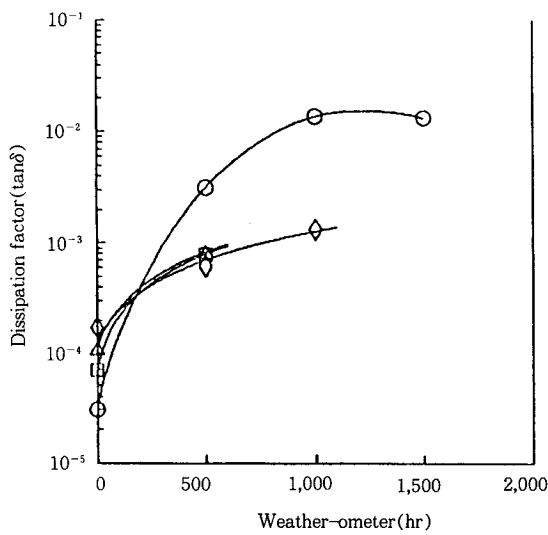
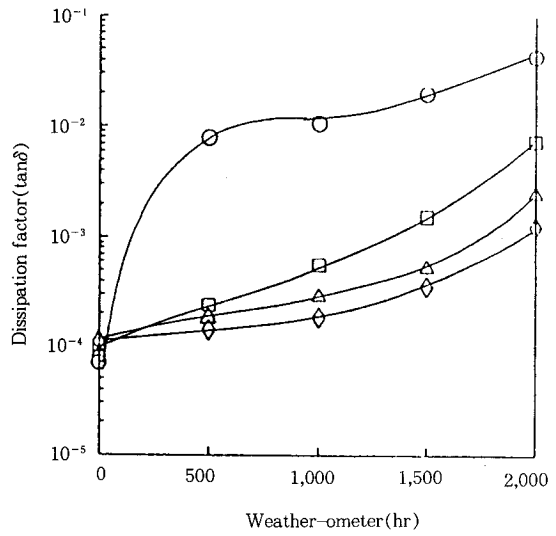


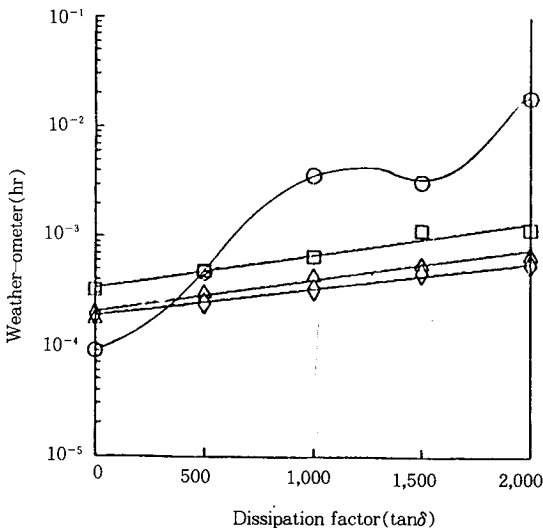
Fig. 7. Vector diagram of the current in a parallel representation of a dielectric. E=voltage in volts; I=total current in amperes; I_c=capacitive component of current; I_r=resistive (loss) component of current; δ=loss angle.



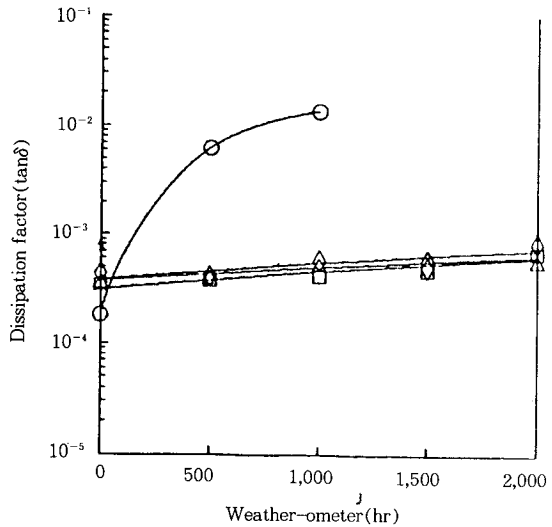
(a) 0% Antioxidant



(b) 0.2% Antioxidant



(c) 0.4% Antioxidant



(d) 0.6% Antioxidant

Fig. 8. Influence of antioxidant and carbon black concentration on $\tan\delta$ of weathered XL-PE (○ : C.B 0%, □ : C.B 0.3%, △ : C.B 0.6%, ◇ : C.B 1.0%).

빨라짐을 나타내고 있으며, 산화방지제와 카본블랙이 혼합 사용될 때 증가폭이 둔화되어 열화가 억제됨을 보여주고 있다.

4. 결 론

XL-PE를 산화방지제와 카본블랙의 조성 비에 따라 Weather-Ometer로 촉진열화시킨 후 재료의 내후성을 고찰한 결과 카본블랙은 내후성에 효과적이지만 전기적 특성을 저하시키므로 유기 산화방지제와 조합해서 사용하여야 좋은 결과를 얻을 수 있다고 판단된다.

1. 산화방지제와 카본블랙의 첨가는 내후성 증가에 효과적이었고 산화방지제와 카본블랙만의 효과를 비교하면 카본블랙의 효과가 우수하였지만, 혼합 사용할 때 내후성이 훨씬 우수함을 알았다.

2. 카본블랙의 증가에 따라 내후성은 향상되었으나 1.0% 첨가했을 때는 현저한 전기적 특성의 저하를 나타냈다.

3. 본 연구에서 내후성 평가에 사용된 인장강도, 연신율, 절연파괴전압, $\tan \delta$ 측정 결과는 모두 비슷한 경향을 나타내 내후성 평가 방법으로 유용하였으며, 단시간의 내후 평가법으로는 연신율 측정이 가장 유리한 것으로 판단된다.

4. 산화방지제와 카본블랙의 함량이 각각 0.2%, 0.3% 이상씩 함유된 시료는 내후성이 급격히 향상됨을 확인하였다. 이는 카본블랙이 우선 광을 차단시키고 그 후에 발생하는 radical의 안정제(scavenger)로 산화방지제가 작용하기 때문으로 판단된다.

참고문헌

1. M. Fisher, *IEEE. Electr. Insul. Mag.*, **5**, 29(1988).
2. Bruce S. Bernstein, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 13 (1989).
3. Fukuda, *IEEE. Electr. Insul. Mag.*, **4**, 9(1988).
4. K. Stimper and W. H. Middendorf, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-19**, 319(1984).
5. 三本康弘, 高分子 加工, 12月號, 394(1975).
6. 大澤善次郎, “高分子の劣化と安定化”, 武蔵野クリエイト, 44, 東京(1992).
7. D. Kockott, *Polym. Degradation Stab.*, **25**, 189 (1989).
8. Davis and Sims, “Weathering of Polymers”, Applied Science Publishers, 69, London(1983).
9. I. Nass, *Polym. Technology*, October, 95(1971).
10. C. Aybin, *IEEE. Trans. Electr. Insul.*, **EI-16**, 292 (1981).
11. David Roylance, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 250(1978).
12. Tibor Kelen, “Polymer Degradation”, Van Nostrand Reinhold Company, 143, New York (1983).
13. J. F. Rabek, “Photostabilization of Polymers”, Elsevier Applied Science, 42, London(1990).
14. J. A. Brydson, “Rubbery Materials & Their Compounds”, Elsevier Applied Science, 401, London(1988).
15. E. K. Sichel, “Carbon Black-Polymer Composites”, Marcel Dekker. Inc., 10, New York (1982).
16. J. F. Rabek, “Photostabilization of Polymers”, Elsevier Applied Science, 197, London(1990).
17. K. Mitsuishi, *Polymer Composites*, **9**, 112(1988).
18. Van Krevelen, “Properties of Polymers”, Elsevier Scientific Publishing Co. 240, Netherlands(1980).
19. Ieda, *IEEE. Trans. Electr. Insul.*, **EI-15**, 209 (1980).
20. A. R. Blythe, “Electrical Properties of Polymers”, Cambridge University Press, 38, Cambridge(1979).
21. Roger P. Brown, “Handbook of Plastics Test Methods”, John Wiley & Sons, 232, New York (1988).
22. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 112(1970).
23. Noriyuki Shimizu, T. IEE Japan, **108-A**, 211 (1988).
24. Davis and Sims, “Weathering of Polymers”, Applied Science Publishers, 102, London(1983).