TGA를 이용한 가교폴리에틸렌의 방사선 열화 평가

이 청† · 김기엽* · 류부형** · 임기조
충북대학교 전기공학과 · *한국원자력연구소 방사선응용연구팀 · **동국대학교 안전공학과
(2003. 3. 24. 접수 / 2003. 6. 3. 채택)

Evaluation of Radiation Degradation of Crosslinked Polyethylene using TGA

Chung Lee† · Ki-Yup Kim* · Boo-Hyung Ryu · Kee-Joe Lim**
Department of Electrical Engineering, Chungbuk National University · *Korea Atomic Energy Research Institute
**Department of Safety Engineering, Dongguk University
(Received March 24, 2003 / Accepted June 3, 2003)

Abstract : Radiation degradation of crosslinked polyethylene(XLPE) was investigated using thermogravimetric analysis (TGA), The results of TGA were compared with FT-IR, melting temperature, oxidation induction time, and elongation at break on the XLPE exposed by γ-ray. 5% decomposition temperature of γ-ray irradiated XLPE showed similar tendencies with the case of elongation at break. Both properties agreed below 1000 kGy, however, did not show any remarkable characteristics above 1000 kGy, these properties can be useful to evaluate the radiation degradation of XLPE for only low irradiated region. Above 1000 kGy, the thermal decomposition activation energy showed decreased, on the contrary, increasing below 1000 kGy. Compared with FT-IR spectrum of irradiated XLPE, it was confirmed that the oxidation reaction was still occurring below 1000 kGy. Radiation degradation of XLPE was dependent upon the irradiation doses, TGA can be a useful tool to evaluate the degradation.
Key Words : radiation degradation, XLPE, TGA, DSC, activation energy

1. 서 론

가교폴리에틸렌은 우수한 전기적, 기계적 특징과 그 구조의 단순함으로 인한 취급의 용이성으로 인해 송, 배전용 케이블의 절연재료로 주로 사용되고 있으며, 그 수요도 계속적으로 증가하는 추세이다[1]. 고분자 절연재료의 열화에 따른 전기적 특성 변화는 주로 사용환경에 의존하지만, 방사선에 특별히 취약하다[2]. 이에 따라 IEEE 규정에서는 원전용 Class 1E 등급의 케이블 및 접속재에 대해, 정상상태에서 0.5 MGy의 γ-선 조사선량과 냉각재 상실사고(Loss of coolant accident; LOCA) 발생시 1.5 MGy의 선량에서도 정상적으로 작동할 수 있도록 규정하고 있다[3]. 특히, 방사선 장내에서 사용되어지는 소재들은 내방사선성을 필수적으로 가져야 하나, 아직 절연재의 방사선 열화에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 또 케이블 절연재료의 열화평가 수단으로 파단시 연신율의 측정과 같이 재료를 파손하여 열화를 평가하고 있는 실정이지만, 절연재료의 비파괴적 평가법이 시급하다.

따라서 본 연구에서는 가교폴리에틸렌의 방사선 조사에 따른 절연재의 열화검증을 위해 열중량분석(TGA), 시차주사열량분석(DSC), FT-IR 관측과 방사선 조사에 따른 열분해 활성화에너지의 변화를 측정하였다.

2. 실 험

본 시험에서는 15kV급 CN/CV 전력케이블((주)진로산업)의 절연재료로 사용되는 가교폴리에틸렌을 사용하였다. 가교폴리에틸렌의 방사선 열화에 따른 화학적 특성 변화의 비교실험을 수행하기 위하여

†To whom correspondence should be addressed.
nsx1002@chol.com

Table. 1 Physical properties of crosslinked polyethylene

Property	Test Method[1)]	Typical value
Melting temperature	D 1238	110℃
Tensile strength	D 638	1.6 kg_f/mm^2
Elongation	D 638	650%
Permittivity (1 MHz)	D 1531	2.0
Dissipation factor (1 MHz)	D 1531	0.005
DC volume resistivity	D 257	$1\times10^{17}\Omega\cdot cm$
Dielectric strength (short time)	D 149	40kV/mm

케이블 절연재 형태의 가교폴리에틸렌의 표면을 시트형태로 잘라내어 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co^{60} γ-ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 5kGy/hr의 선량율로 각각 400, 800, 1200, 1600, 2000kGy의 선량으로 조사하였다. 사용한 가교폴리에틸렌의 여러 가지 특징을 표 1에 나타내었다. 조사된 시트형태의 시편은 각각의 측정에 적합하게 가공하여 사용하였다.

2.1. FT-IR 관측

방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 구조적 변화를 확인하기 위하여 ATR (Attenuated total reflection) 방식의 FT-IR (Fourier transform infrared) spectrometer (Jasco Model. FT-IR 600)를 사용하여 분석하였다. 이때 시편의 표면은 Co^{60} γ-ray 조사시 공기와의 접촉이 있었을 것이므로 시료 내부에 비해서 가교보다 산화가 더 많이 되었을 것으로 생각되어, 정확한 측정을 위하여 두께 0.2mm 시트형태 시편의 가장자리를 제거하여 측정하였다.

2.2. 시차주사열량분석

방사선 조사에 대해 가교폴리에틸렌의 열화형태는 산화반응의 영향을 받으며, 시차주사열량분석기 (TA instrument, Model Q1000)를 이용하여 방사선 열화에 따른 용융온도의 변화와 200℃에서 산화유발시간(Oxidation induction time: OIT)을 측정하였다. 시차주사열량분석은 시료의 표면과 가열판의 접촉면적을 일정하게 하기 위하여, 가교폴리에틸렌을 freezer mill로 분쇄하여 측정하였다.

용융온도의 변화는 분쇄한 파우더 형태의 가교폴리에틸렌(10mg)을 알루미늄 가열판 위에 올려놓고 50℃의 질소 분위기에서 평형을 유지한 후 10℃/min의 승온속도로 가열하여 이때 나타난 흡열반응의 피크점으로 결정하였다.

산화유발시간은 분쇄된 10mg의 시료를 알루미늄 가열판 위에 올려놓고 질소 분위기에서 10℃/min의 속도로 200℃까지 승온 시킨 후, 1분간 등온을 유지, 산소 분위기로 전환하여 발열반응이 발생하기까지의 시간을 측정하여 구하였다.

2.3. 파단시 연신율 측정

방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 파단시 연신율 및 인장강도의 측정은 인장시험기(Instron, Model 1130)를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D 638 규정에 의거하여 시편은 두께 2mm인 담벨 형태의 시편 양끝을 지그에 3×10^5MPa의 압력으로 고정시킨 후 매분 100mm±10%의 속도로 파단할 때까지 인장시켜 시편의 초기길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다[4)]. 각 조사선량 마다 가교폴리에틸렌 시편 5개씩을 측정하여 그 평균치를 구하였다.

2.4. 열중량분석

가교폴리에틸렌의 방사선 열화에 대한 화학적 변화를 분석하기 위하여, 열중량 분석을 TGA(TA instrument, Mode 2950)를 이용하여 수행하였다. 조사, 미조사한 가교폴리에틸렌 시료의 표면적을 동일하게 하기 위하여 freezer mill을 이용, 분쇄하여 10 mg의 양으로 측정하였으며, 열중량분석을 통하여 가교폴리에틸렌의 5% 분해온도와 열분해 활성화에너지를 계산하였다.

5% 분해온도는 분쇄한 10mg의 시료를 백금 가열판 위에 올려놓고 50ml/min의 질소 분위기에서 100℃에서 등온을 유지한 후, 10℃/min의 승온속도로 700℃까지 가열하여 이에 따른 중량의 감소 곡선에서 95%의 잔류량이 남는 부분에서의 온도로 구하였다.

열분해 활성화에너지는 10mg의 분쇄된 파우더 형태의 시료로 질소 분위기에서 100℃까지 등온을 유지한 후, 1, 2, 5, 10℃/min의 네 가지의 승온속도로 열중량분석을 관측하였으며, 반응속도 차에 의한 열분해 활성화에너지를 계산하였다. 열분해 활성화에너지는 아래의 식을 이용하여 Kissinger법에 의해 계산하였다[5)].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{inf}^2}\right)=\left\{\ln\frac{AR}{E}+\ln[n(1-\alpha_{inf})^{n-1}]\right\}-\frac{E}{RT_{inf}}$$

β : 승온속도 [K/mol], A : 지수변환인자

T_{inf} : 분해반응이 가장 급격히 발생하는 온도 [K]

E : 열분해 활성화에너지 [kJ/mol], n : 반응차수, a_{inf} : T_{inf}에서의 conversion level

T_{inf}는 네 가지 승온속도에서 측정한 열분해 곡선을 온도에 대해 미분한 DTG(Differential thermogravimetry) 곡선을 이용하여 측정하였으며, $\ln(\beta/T_{inf}^2)$ - $1/T_{inf}$ plot에서의 기울기를 구하여 활성화에너지를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 관측

방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 FT-IR 스펙트럼을 그림 1에 나타내었다. 기존의 연구에 의하면, 공기 중에서의 고분자 재료의 방사선 조사는 고분자의 구조를 변화시키며, 산소의 존재 하에서는 산화반응에 의해 카르보닐기(C=O, 1715cm^{-1})가 형성되는 것으로 알려져 있다[6]. 그림 1에 나타낸 것과 같이, 방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 FT-IR 스펙트럼은 열적 열화만을 받은 경우[7]와 유사한 경향을 나타내고 있다. 방사선이 조사된 가교폴리에틸렌은 미조사한 경우에 비하여, 카르보닐기가 형성되었고 그 피크의 깊이 또한 조사선량의 증가에 따라 더욱 크게 나타났으며, 고선량 영역에서는 탄소의 이중결합 (C=C, 1610cm^{-1}) 피크가 관측되었다. 이러한 결과는 공기 중 가교폴리에틸렌의 방사선 조사시 발생한 산화반응에 기인한 것으로 보인다[8]. Co^{60} γ-선과 같은 고에너지 조사시 고분자의 결합 사슬은 산소에 취약하게 반응하며, 자유 라디칼을 형성하게 되며, 이 라디칼은 주변의 산소와 결합하거나 (C=O), 끊어진 주쇄의 탄소와 재결합하여(C=C) 안정된다. 이로 인하여 분자쇄의 절단이 가속적으로 발생하며 중량이 감소하게 된다. 그림 1에 나타낸 것과 같이 조사선량이 증가됨에 따라 카르보닐 피크의 농도도 증가하게 되는 것은 방사선 조사에 의해 생성된 분해 생성물의 농도가 증가하였기 때문인 것으로 해석된다.

3.2. 시차주사열량분석

그림 2는 방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 시차주사열량 분석 곡선을 나타낸 것이다. 미조사 가교폴리에틸렌의 용융온도는 약 109℃에서 발열반응으로 나타나고 있다. 방사선 조사선량이 증가함에 따라 가교폴리에틸렌의 용융온도는 감소하고 있으

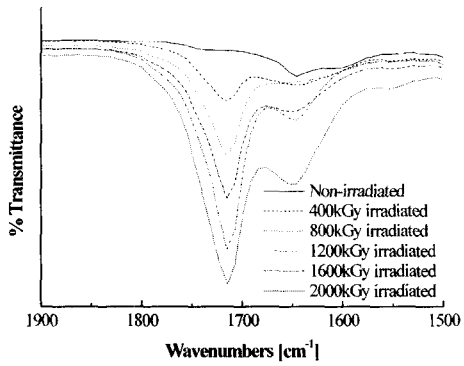

Fig. 1. FT-IR spectra of γ-ray irradiated XLPE

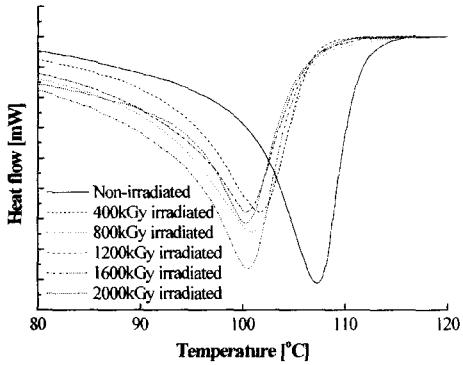

Fig. 2. DSC thermograms of γ-ray irradiated XLPE (10℃ /min at N_2)

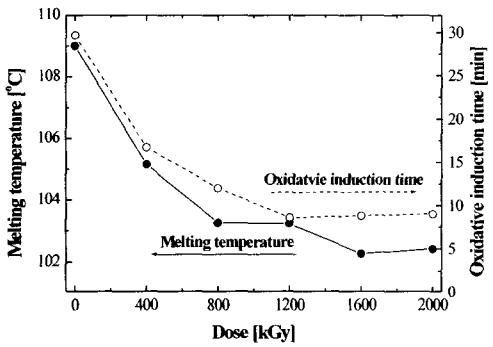

Fig. 3. Melting temperature and oxidative induction time of γ -ray irradiated XLPE as a function of radiation dose

며, 2000kGy 조사한 경우는 약 102.2℃에서 용융온도를 나타내고 있다. 이것은 방사선 조사에 따라 가교폴리에틸렌의 열화가 발생하여 결정 영역의 분해에 따른 감소에 기인하여 용융온도의 감소를 나타낸 것으로 보인다[9,10]. 방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 용융온도와 산화유발시간의 변화를 그림 3에 나타내었다. 용융온도는 800kGy 이하의 조사

영역에서 급격히 감소하며, 그 이후의 선량에서는 서서히 감소하고 있으며, 방사선 조사에 대한 가교폴리에틸렌의 산화유발온도 또한 용융온도의 경우와 유사한 경향을 나타내고 있다. 가교폴리에틸렌의 방사선 열화에 따른 용융온도의 감소는 산화반응과 밀접한 관련이 있으며, 열화에 따른 산화반응이 결정영역의 분해를 유발시킨 것으로 보인다. 산화반응은 방사선 조사 중 또는 조사 후에도 지속적으로 발생하여, 조사로 인해 생성된 peroxy 라디칼이 주로 주변의 산소와 반응하거나 다른 분자들의 수소와 결합할 경우 과산화물이 생성되어, 이러한 반응은 연쇄적으로 발생하는 것으로 알려져 있다[7].

3.3. 파단시 연신율의 변화

전기절연 분야에 사용되는 대부분의 고분자 재료는 방사선 열화에 따라 그 특성 변화가 기계적 특성에서 현저하게 나타나, 저항율, 절연파괴강도와 같은 전기적 특성의 변화보다 인장강도 및 파단시 연신율의 감소와 같은 기계적 특성를 이용하여 제품의 수명을 결정하게 된다[11]. 고분자 재료의 주된 열화 메커니즘은 산화로 알려져 있으며, 이로 인해 재료는 취성을 가져 기계적 특성에 큰 영향을 미치게 되며, 파단시 연신율 측정은 열화의 정도를 가늠하는 수단으로 사용된다. 일반적으로, 파단시 연신율 수치가 건전한 시료의 50%에 이르는 시기를 고분자 재료의 수명 한계점으로 규정하고 있다[12].

방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 인장강도와 파단시 연신율의 변화를 그림 4에 나타내었다. 조사선량의 증가에 따른 파단시 연신율은 용융온도와 산화유발시간과 유사한 경향을 나타내고 있으며, 인장강도는 400kGy에서 약간의 증가를 보인 후 800 kGy 이후의 선량에서는 포화하는 경향을 나타내고 있다. 조사선량의 증가에 따른 파단시 연신율의 지속적인 감소는 방사선 조사에 의해 가교폴리에틸렌의 분자쇄 절단으로 탄성을 잃기 때문인 것으로 사료되며, 400kGy 조사선량에서의 인장강도의 일시적인 증가는 이 영역에서의 방사선 가교에 기인하는 것으로 보인다[13].

3.4. 열중량분석

그림 5는 방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 열중량 분해 곡선을 나타낸 것이다. 조사, 미조사한 경우 모두 1차분해 반응을 나타내고 있으며, 조사선량의 증가에 따라 분해개시온도는 감소하고 있다.

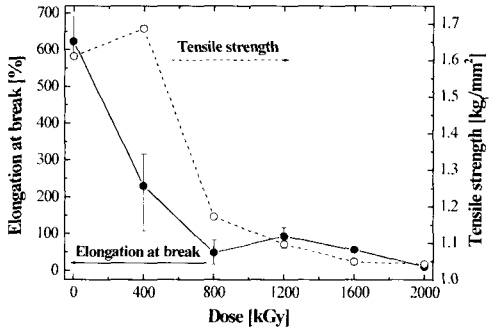

Fig. 4. Elongation at break and tensile strength of γ-ray irradiated XLPE as a function of radiation dose

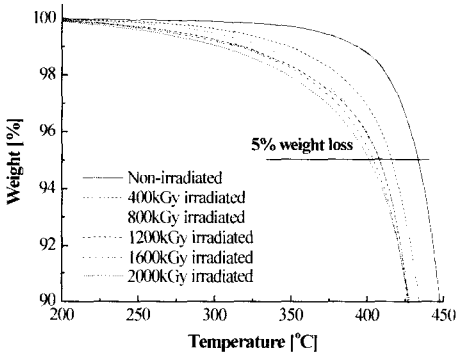

Fig. 5. TG curves of γ-ray irradiated XLPE (10℃/min at N_2)

미조사한 가교폴리에틸렌의 5% 분해온도는 약 433.72℃를 나타내고 있으며, 2000kGy 조사한 경우는 약 401.67℃로 나타났다. 열에 의한 열화뿐만 아니라 방사선 열화가 산소의 존재 하에서 진행되는 경우, 고분자 절연재료의 열화는 산화반응에 의해 더욱 심각하게 나타나게 되며 고분자의 주쇄가 절단되고 그 분해 생성물은 휘발성을 가지게 되어 중량이 가벼워진다[5].

가교폴리에틸렌의 5% 분해온도는 용융온도, 산화유발시간, 파단시 연신율의 변화와 조사선량에 대해 모두 잘 일치하고 있다. 800 kGy 이하의 선량에서는 두 가지 모두 급격한 감소를 나타내고 있으며, 이후의 고선량 영역에서는 포화하는 경향을 보이고 있다.

그림 6은 1, 2, 5, 10℃/min의 네 가지 승온속도에서의 1200 kGy 조사한 가교폴리에틸렌의 열중량 곡선 및 DTG 곡선을 나타낸 것이다. 그림의 TG 곡선에서 나타나는 바와 같이 300℃ 이하에서 시료의 중량감소는 거의 차이가 나지 않지만, 400℃ 이상의 영역에서는 급격히 감소하며 500℃에서의 시료의

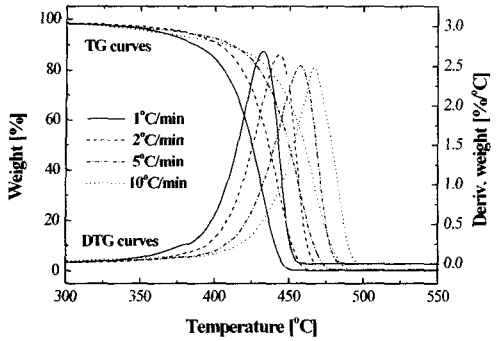

Fig. 6. TG and DTG thermograms of 1200 kGy irradiated XLPE at various heating rates

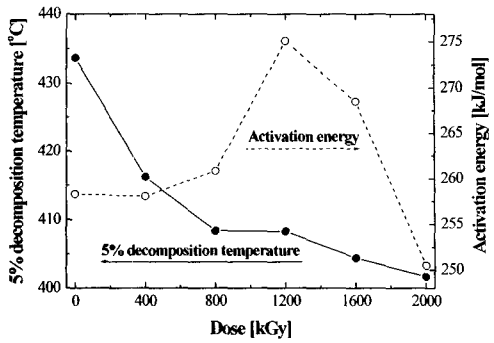

Fig. 7. 5% decomposition temperature and calculated activation energy of γ-ray irradiated XLPE as a function of radiation dose

중량은 약 99.3% 감소하였다. 승온속도가 증가할수록 열중량 곡선은 우측으로 이동되어 분해온도가 증가하게 되며, 이것으로 승온속도가 느릴수록 더욱 산화반응이 활발히 진행되는 것을 알 수 있다. DTG 곡선에서 나타나는 피크는 열분해 곡선에서 가장 분해가 급격하게 발생하는 지점을 의미하는 것으로, 1200kGy 조사한 가교폴리에틸렌에서는 1, 2, 5, 10 ℃/min의 승온속도에서 각각 432.31, 443.12, 457.44, 466.87℃를 나타내고 있다. 미조사 및 다른 선량으로 방사선이 조사된 가교폴리에틸렌의 경우도 모두 1200kGy 조사한 경우와 유사한 경향을 나타내었다.

Kissinger 방정식을 이용하여 방사선 조사에 따른 열분해 활성화에너지를 계산하기 위하여, DTG 곡선의 피크점을 이용하여 T_{inf} 값을 구하였다. 열분해 활성화에너지는 $-\ln(\beta/T_{inf}^2)$ - $1000/T_{inf}$. plot의 기울기를 이용하여 계산하였으며, 방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 열분해 활성화에너지의 변화를 그림 7에 나타내었다. 방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 활성화에너지는 용융온도, 산화유발시간, 5% 분해온도, 파단시 연신율과는 다른 경향을 보였다. 800kGy 이하의 저선량 영역에서는 활성화에너지가 서서히 증가하였는데, 이것은 방사선 조사에 의해 가교폴리에틸렌의 약한 결합을 가지는 부분이 휘발성을 가지게 되며, 나머지 잔류물의 결합에너지가 커지기 때문인 것으로 생각된다.

반면, 1200kGy 이상의 고선량 영역에서 가교폴리에틸렌의 열분해 활성화에너지는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이 영역에서는 FT-IR 스펙트럼에서 나타난 바와 같이 탄소 이중결합이 나타나며, 1200 kGy 조사한 가교폴리에틸렌의 높은 활성화에너지는 탄소 이중결합에 기인하는 것으로 설명된다. 1200kGy 이상의 선량에서는 생성된 탄소 이중결합의 증가량보다 방사선 조사로 인해 분해되어 형성한 카르보닐기의 비율이 더욱 증가하여 활성화에너지가 감소한 것으로 사료된다.

방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 열분해 활성화에너지의 변화는 용융온도, 산화유발시간, 기계적 특성, 5% 분해온도와는 다른 경향을 나타내었다. 고선량 영역에서 용융온도, 산화유발시간, 기계적 특성, 5% 분해온도의 변화는 조사선량의 증가에 따라 변화를 나타내지 않았지만, 활성화에너지의 측정을 통하여 고선량 영역에서의 산화반응은 계속적으로 발생하는 것이 나타났다.

케이블 절연재료의 열화 평가에 가장 일반적으로 사용하는 것은 파단시 연신율의 측정이지만, 이것은 연신율의 측정에 필요한 시료의 양이 충분히 많아야 하며, 케이블을 파손시켜야 한다는 단점을 가지게 된다. 그러나 열중량분석, 시차주사열량분석 및 FT-IR의 측정은 시료의 미소한 양만으로도 분석 가능하기 때문에 파단시 연신율의 측정과 같은 시료의 훼손 문제를 해결할 수 있다. 또 방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 시차주사열량분석을 이용한 용융온도 및 산화유발시간의 변화, 열중량분석을 이용한 분해온도의 변화 등은 800kGy 이하의 선량에서 파단시 연신율의 변화와도 잘 일치하고 있어, 800kGy 이하의 가교폴리에틸렌의 방사선 열화 평가법으로 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

열중량분석을 이용한 열분해 활성화에너지의 결과와 FT-IR 관측으로 방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 열화는 800kGy 이상의 고선량 영역에서도 계속적으로 진행되고 있으며, 이러한 영역에서의 방사선 열화는 기존의 방법과는 다른 방법으로 평가되어야 할 것으로 보인다.

4. 결 론

가교폴리에틸렌의 방사선 열화를 평가하기 위하여, 열중량분석을 이용한 분해온도, 열분해 활성화에너지를 측정하였으며, 방사선 조사에 따른 FT-IR, 용융온도, 산화유발시간 및 파단시 연신율 특성과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 열화는 주로 산화반응에 기인하였으며, 이로 인하여 용융온도, 산화유발시간, 파단시 연신율은 조사선량의 증가에 대해 감소하였다.

2) 방사선 조사에 따른 가교폴리에틸렌의 열중량분석을 통한 5% 분해온도는 기존의 열화평가방법으로 사용되는 파단시 연신율의 경향과 잘 일치하였다.

3) 1000 kGy 이하의 조사선량에서 용융온도, 산화유발시간, 파단시 연신율 및 5% 분해온도로 가교폴리에틸렌의 방사선 열화 검지가 가능하지만, 1000 kGy 이상의 고선량 영역에서는 열분해 활성화에너지를 이용하여 산화반응이 계속적으로 발생함을 확인하였으며 이러한 고선량 영역에서의 열화검지는 기존의 방법과는 다른 새로운 평가법이 사용되어야 할 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업지원을 받았기에 감사 드립니다.

참고문헌

1) K. Uchida and N. Shimizu, T. IEE Jpn., Vol. 112-A, No. 121, 1991.
2) S. S. Bamji, "Threshold Voltage for Electrical Tree Inception in Underground HV Transmission Cables," IEEE Trans. on EI., Vol. 27, No. 2, pp. 402-404, 1992.
3) ANSI/IEEE Standard 383-1974, "IEEE Standard for Typ Test of Class 1E Electric Cable, Field Splices, and Connections for Nuclear Power Generating Station," IEEE, 1974.
4) Annual book of ASTM standards, D 638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics," Vol. 8.02, pp. 52-64, 1998.
5) Y. S. Cho et al, "Thermal Degradation Kinetics of PE by the Kissinger Equation," Material Chemistry and Physics, Vol. 52, pp. 94-97, 1998.
6) R. Setnescu et al, "Chemiluminescence Study on the Oxidation of Several Polyolefins: Ⅰ. Thermal-induced Degradation of Additives Free Polyolefins," Polm. Degrd. Stabi., Vol. 60, pp. 377-383, 1998.
7) M. Al-Sheikhly and A. Christou, "Tutorial - How Radiation Affects Polymeric Materials," IEEE Trans. on Reliability, Vol. 43, No. 4, 1994.
8) K. Anandakumaran et al, "Condition Assessment of Cable Insulation System in Operating Nuclear Power Plants," IEEE Trans. on DEI., Vol. 6, No. 3, pp. 376-384, 1999.
9) G. C. Montanari et al, "Application of Oxidation Induction Time and Compensation Effect to the Diagnosis of HV Polymeric Cable," IEEE Trans. on DEI., Vol. 3, No. 3, pp. 351-360, 1996.
10) R. M. Bell et al, "Correlation of Oxidation Induction Time with Thermal and Radiation Aging of EPR and XLPE Cable Insulation," Conf. of ISEI., pp. 348-351, 1990.
11) F. J. Campbell, "Radiation effects on the electrical properties of solid insulation in engineering," ASTM Publication STP-783, Maryland, Vol. ⅡA, pp. 619-663, 1993.
12) B. Bartonicek et al, "Life-assessment Technique for Nuclear Power Plant Cables," Radiat. Phys. Chem., Vol. 52, No. 6, pp. 639-642, 1998.
13) 김기엽 외 3인, "아조화합물을 함유한 LDPE의 방사선 열화," 한국산업안전학회 추계학술발표회 논문집, pp.301-306, 2000.