

# 트리 억제제 첨가에 의한 저밀도 폴리에틸렌의 내방사선성 향상

論 文  
49C - 8 - 5

## The Improvement of Radiation Characteristics of Low Density Polyethylene by Addition of Treeing Inhibitors

金 基 燁\* · 李 鏞\*\* · 柳 富 衡\*\*\* · 林 基 祚§  
(Ki-Yup Kim · Chung Lee · Boo-Hyung Ryu · Kee-Joe Lim)

**Abstract** - The inhibiting effects of electrical treeing and insulation properties of LDPE contained with treeing inhibitors was studied under radiation environment. Barbituric acid and its derivatives were selected as treeing inhibitors. The inception voltage and growth of tree, AC breakdown strength, volume resistivity, high frequency capacitance, and dissipation factor were observed as a function of dose(up to 1000 kGy). And also, measurements of thermo-luminescence(TL), and gel content were carried out. Crosslinked low density polyethylene(XLPE) contained with treeing inhibitors shows better insulation characteristics such as electrical tree propagation, AC breakdown strength, and volume resistivity than those of pure LDPE. The most effective treeing inhibitor was found on the barbituric acid contained XLPE.

**Key Words** : radiation effects, electrical treeing, crosslinked polyethylene(XLPE), treeing inhibitors, barbituric acid

### 1. 서 론

전력용 케이블과 전기기기의 절연재료 기술은 전력전송 시스템의 고전압화로 인하여 그 연구의 필요성이 요구되고 있다[1]. 일반적으로 고전압 케이블과 통신 케이블 등의 절연재료로 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 또는 가교 폴리에틸렌(XLPE) 등이 많이 사용되고 있으며, 이것은 폴리에틸렌이 우수한 내습성, 내유성, 화학적 안정성을 갖는 동시에 절연 내력이 높고 고주파 유전특성이 우수하기 때문이다. 그러나, 배전용 케이블 및 특고압 전력케이블의 경우는 전력기기 및 시스템의 대용량화와 더불어 고전압, 대전류에 대처해야 하기 때문에 절연재의 열화와 이에 대한 억제책은 중요한 문제로 지적되고 있다.

케이블의 절연파괴사고의 원인으로는 treeing 열화에 의한 파괴가 주된 원인이 되고 있음을 여러 가지의 통계에서 알 수 있다. 특히, 6.6 kV CV 케이블의 열화에 의한 사고원인으로는 전기트리, 열화, 침수, 트래킹 사고의 순으로 알려져 있으며, 이 중에서 전기트리에 의한 사고가 대부분을 차지하고 있다.

전기트리의 발생을 억제하고 절연특성을 개선하기 위한 대책으로는 제조공정상의 개선, 블렌딩 및 공중합체를 이용

하는 방법 또는 첨가제를 혼합하여 특성을 개선시키는 방법 등이 있다. 공정상의 개선을 통한 트리의 억제는 어느 정도 한계에 이르렀으며, 공중합체를 만드는 것은 반응기를 수정해야 하는 어려움이 따르기 때문에 활발하게 이용되지 못하고 있다. 첨가제를 혼합하는 방법은, 사용 도중 첨가제가 소멸(blooming out)될 수 있는 단점이 있지만, 첨가제가 충분한 내열성과 내약품성을 가진다면 소량의 첨가만으로도 트리 특성과 절연특성을 개선시킬 수 있으며 그 외 다른 특성에도 크게 영향을 주지 않기 때문에 효율적이고 경제적인 방법이라 할 수 있다[2].

특히, 고분자 절연재를 사용하는 전력케이블이 방사선 환경에서 사용되는 경우에는 전리 또는 비 전리방사선의 피폭 및 집적에 의해 절연파괴의 주된 원인이 되는 전기트리 특성을 포함하는 절연특성이 현저히 저하할 가능성이 높기 때문에, 저밀도 폴리에틸렌의 열화평가에 있어서 절연특성에 대한 방사선 조사효과는 중요한 평가요소이며[3], 저밀도 폴리에틸렌의 특성 개선을 위해 내방사선성의 향상에 관한 연구가 요구되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 저밀도 폴리에틸렌의 트리 특성을 개선하기 위해 barbituric acid 및 그 유도체들을 트리 억제제로 첨가하여 방사선 조사시 절연, 유전특성에 미치는 첨가제의 효과를 전기적, 화학적 방법으로 분석하였다.

### 2. 시편의 제작 및 실험 방법

#### 2.1 시편의 제작 및 방사선 조사

본 실험에서는 밀도와 용융지수가 각각 0.92 g/cm<sup>3</sup>, 0.2 g/min인 LDPE와 트리 억제를 위한 첨가제로 barbituric

\* 正 會 員 : 韓國原子力研究所 放射線應用研究팀 責任研究員 · 工博

\*\* 準 會 員 : 忠北大 工大 電氣工學科 博士課程

\*\*\* 正 會 員 : 東國大 自然科學大 安全工學科 副教授 · 工博

§ 正 會 員 : 忠北大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2000年 6月 5日

最終完了 : 2000年 6月 29日

acid 및 그 유도체를 사용하였으며 이들의 화학구조식을 그림 1에 나타내었다.

시편의 제작은 two-roll mill을 사용하여 가교제(dicumyl peroxide; DCP)를 2 phr 씩 혼합한 LDPE에 1 phr의 barbituric acid 및 유도체를 각각 첨가하여 100℃에서 약 15분간 혼련(blending)하였다. 혼련한 시료를 가교시키기 위해 hot press로 190℃에서 20분간 가열, 용융하여 두께 0.3 mm와 1 mm의 시트형태로 제작하였다.

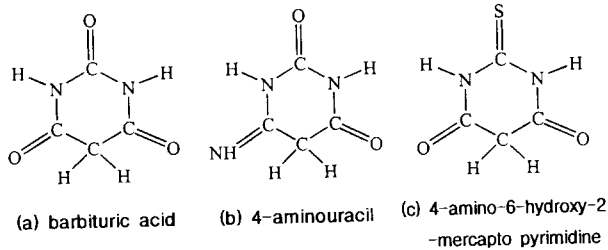


그림 1 트리 억제용 첨가제의 분자식  
Fig. 1 Molecular structures of tree inhibitors

트리 관측용 시편은 그림 2와 같이 두 개의 판상 시료에 침 전극을 삽입하여 용융, 접합한 후 침 침단으로부터 1 mm 떨어진 시편의 표면에 silver paste를 도포하여 평판전극을 형성하였다. 관측의 용이성을 확보하기 위해 침-평판 전극의 3차원적 구조를 얇은 두께로 제작하였으며, 현미경 관측을 통해 전극간에 보이드, 불순물 등이 없는 것만을 선별해서 사용하였다. 제작된 트리 관측용과 시트형태의 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co<sup>60</sup> γ-ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 선량을 5 kGy/hr로 각각 200, 400, 600, 800, 1000 kGy의 선량으로 조사하였다. 조사된 시트형태의 시편으로 교류절연파괴강도, 체적저항률, 고주파 정전용량 및 유전손실계수, 열발광량, 가교도 측정에 적합하게 가공하여 사용하였다.

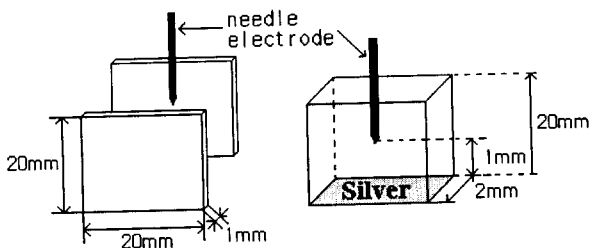


그림 2 전기트리 관측용 시편의 제작  
Fig. 2 Test specimen of electrical tree observation

특성의 비교를 위해 가교시키지 않은 저밀도 폴리에틸렌(PE-1), 저밀도 폴리에틸렌에 DCP를 2 phr 첨가하여 가교시킨 XLPE(PE-2), 저밀도 폴리에틸렌에 DCP와 barbituric acid(PE-3), 4-aminouracil (PE-4), 4-amino-6-hydroxy-2-

mercapto pyrimidine(PE-5)을 1 phr 씩 첨가하여 가교시킨 것 등 5종류의 시편을 동일한 조건으로 제작하여 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 열발광량 및 가교도 측정

방사선 조사에 따른 시편들의 절연, 유전특성 변화와 열적 안정성 변화의 상관관계를 화학적으로 규명하기 위하여 트리 억제제의 종류별로 열발광량과 가교도를 측정하였다. 열발광량 분석은 Thermoluminescence Detector (Saint-Gobain Industrial Ceramics, TLD Model 2210)를 사용하여 산소 분위기에서 50℃로 열적 평형을 유지한 후 6℃/sec의 승온속도로 가열하면서 50~200℃의 온도 범위에서 분자내 캐리어의 탈트랩으로 인한 발광량을 검지하여 이를 방전전하량으로 환산하여 표시하였다.

가교도는 각각의 조사선량별로 준비된 시료를 0.2 g씩 5개로 나누어 무게를 측정 후 자일렌(xylene) 추출법을 이용하여 측정하였다[5]. 자일렌에 시료를 넣고 증발하지 않도록 냉각시키면서 자일렌의 용점보다 높은 140℃에서 15시간 이상 끓이면서 미가교 성분이 추출되도록 하였다. 미가교 성분이 추출된 시료를 진공오븐에서 50℃의 온도로 2시간 동안 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후, 추출 전의 무게와 비교하여 가교도를 산출하였다.

### 2.2.2 트리 개시전압 측정 및 진전형상의 관측

트리 개시전압 측정과 트리 진전 관측시, 시편에서의 연면방전을 피하기 위하여 시편을 실리콘유 중에 장치한 상태에서 실험을 진행하였으며, 전원은 입력전압 100 V, 출력전압 AC 0~50 kV, 출력용량 0.3 kVA인 절연유 내압시험기(동경정전주식회사)를 사용하였다. 교류전압 1 kV를 1분간 인가한 후, 광학현미경(Olympus, Model SZ11)으로 시편을 관측하여 트리가 발생하지 않은 시편에 대해서는 앞서 인가한 전압보다 1 kV 더 높은 전압을 다시 1분간 인가하여 관측하는 방법으로 트리의 초기발생이 확인될 때까지 반복하였으며, 대향전극 방향으로 관측된 트리의 길이가 200 μm 이상인 것을 초기발생 길이로 간주하였다. 트리의 초기발생이 확인된 후, 즉시 8 kV의 전압을 지속적으로 인가하고 2분마다 트리의 진전형상을 관측하여 화상처리 프로그램으로 저장하였다.

### 2.2.3 교류 절연파괴강도 및 체적저항률 측정

교류 절연파괴강도는 1차전압 100 V, 2차전압 0~50 kV, 60 Hz 정격의 교류 내압시험장치(京南電氣(日), Model YPS-55M)를 사용하여 평등전계를 형성하는 구-구 전극사이 시편을 장착하여 인가 교류전압을 3 kV/sec의 속도로

상승시키면서 측정하였다[4]. 파괴 전계의 세기는 각 시편의 두께와 절연파괴전압을 10회씩 측정하여 그 평균값으로 하였으며, 시험중 연면방전을 피하기 위하여 시편을 실리콘유에 함침하여 측정하였다. 측정저항은 실온에서 Electrometer & High Resistance Meter(Keithley, 6517A)와 Test Fixture(Keithley, 8009)를 사용하여 1 kV의 전압을 인가하고 측정하였다.

2.2.4 고주파 정전용량 및 유전손실계수의 측정

트리 억제제 첨가에 따른 LDPE의 물성 변화와 방사선 조사에 따른 유전특성 변화를 확인하기 위해 고주파 정전용량과 유전손실계수를 Impedance Analyzer(Hewlett-Packard Model 4192A)로 측정하였다. 주파수는 유전특성이 가장 현저하게 나타나는 1 MHz로 고정시키고, OSC level을  $1.5 \times 10^{-2}$  V로 인가하여 정전용량과 유전손실계수를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 방사선 조사에 따른 열발광량 및 가교도의 변화

그림 3은 방사선 조사에 따른 LDPE의 집적 열발광량의 변화를 방전 전하량으로 변환하여 트리 억제제의 종류별로 표시한 것이며, 그림에서 보는 바와 같이 미조사 시편에 비해 방사선이 조사된 시편에서는 전체적으로 열발광량이 증가하여 열적으로 불안정해진다는 것을 알 수 있다. 또한, 방사선 조사선량의 증가에 따라 대체로 발광량이 증가하는 경향을 보였으며 이것은 방사선 조사에 의해 폴리에틸렌의 분자쇄 절단으로 도전성 이온, 가스 등 캐리어의 생성이 많아져 집적 열발광량이 증가한 것으로 보인다.

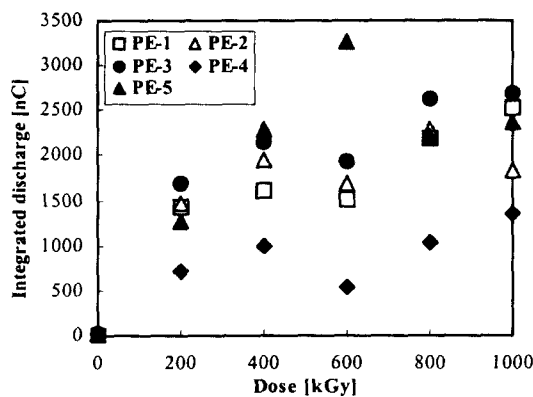


그림 3 LDPE의 열발광전하량의 방사선 조사효과(50°C ~ 200°C 범위)

Fig. 3 Radiation effects on integrated discharge of various LDPE between 50°C and 200°C

LDPE에 barbituric acid(PE-3), 4-amino-6-hydroxy-2-

mercaptopyrimidine(PE-5)을 각각 1 phr 씩 첨가한 경우, 순수 LDPE(PE-1)보다 열발광량의 증가를 나타내었으며 이것은 각각 첨가제의 분자구조에서 나타나듯이 측쇄에 붙은 원자의 반응에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, barbituric acid 유도체는 방사선 조사에 의해 주쇄를 이루는 고리를 제외한 부분에서 측쇄 원자가 절단되고 이것이 주위의 산소 또는 폴리에틸렌과 반응하여 저분자인 상태로 남게 되어 열적으로 불안정한 요소를 지니게 되는 것으로 판단된다[6]. 그러나, 4-aminouracil을 첨가한 경우(PE-4)는 방사선 조사로 생성된 도전성을 가지는 전자 및 캐리어가 높은 전자친화도를 가진 NH기에 의해 안정한 준위에 트랩되어 순수한 폴리에틸렌의 경우보다 안정된 열적 특성을 보였다.

방사선 조사에 따른 LDPE의 가교도 변화를 첨가한 트리 억제제의 종류별로 그림 4에 표시하였다. 방사선 조사에 의해 트리 억제제의 종류 또는 첨가 여부에 관계없이 모든 시편에서 미조사의 경우에 비해 가교도가 크게 증가하는 경향을 보이고 있으며, 첨가한 트리 억제제의 종류에 따라 일정 조사선량 이상에서는 포화하거나 다소 감소하는 경향을 보이고 있다.

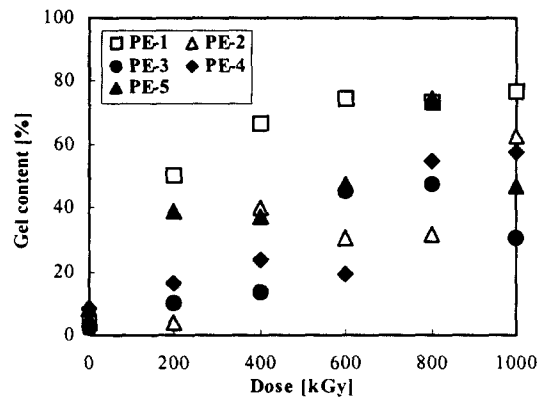


그림 4 트리 억제제가 첨가된 LDPE의 방사선 조사에 따른 가교도 변화

Fig. 4 Radiation effects on gel content of LDPE contained with various additives

이것은 방사선 조사에 따른 열발광 특성에서 고찰한 바와 같이, 방사선 조사에 의한 분자쇄의 절단으로 인해 생성된 라디칼의 증가에 기인하는 것으로 첨가된 트리 억제제의 종류에 따라 라디칼과의 결합에 차이가 생기기 때문으로 판단된다.

순수한 폴리에틸렌(PE-1)의 경우, 200 kGy 이하의 저선량 영역에서 방사선 가교가 시작되어 600 kGy 이상에서 가교반응과 분해반응이 거의 비슷하게 경쟁적으로 발생하여 가교도가 포화하는 경향을 보였으며, 이는 기존의 연구 결과와도 잘 일치하고 있다[7].

트리 억제제를 첨가한 시편들의 경우, 조사선량에 관계없이 순수한 LDPE(PE-1)에 비해 대부분 낮은 가교도를 보였으며, 이것은 PE-1의 경우 일정선량 영역에서는 방사선 조

사에 의한 분자쇄 절단에 비해 가교현상이 우세한 반면 트리 억제제가 첨가된 시편에서는 방사선 조사로 인한 폴리에틸렌의 분자쇄의 절단 및 분해로 생성된 자유 라디칼들이 가교반응보다는 조사로 인해 발생한 트리 억제제의 라디칼과 결합하므로 낮은 가교도를 보인 것으로 사료된다[8].

800 kGy 이후의 조사선량에서 PE-2의 경우, 고선량임에도 불구하고 가교도가 증가하였는데, 이것은 dicumyl peroxide (DCP)의 분자구조상 벤젠고리를 가지고 있는 점과 폴리에틸렌 단량체에서 수소 하나를 벤젠으로 치환한 폴리스티렌이 조사선량 700 kGy 전후에서 다소의 열화가 일어났던 것을 고려하면[9], 이 범위의 조사선량에서 DCP의 벤젠고리가 분해되면서 새로운 라디칼을 생성하여 가교도를 향상시킨 것으로 사료된다.

### 3.2 방사선 조사에 따른 트리 개시전압 및 진전 형상의 변화

그림 5는 방사선 조사에 따른 LDPE의 트리 개시전압의 변화를 트리 억제제의 종류별로 표시한 것이며, 순수한 폴리에틸렌(PE-1)은 조사선량의 증가에 따라 트리 개시전압이 약간 감소하는 경향을 보였고, 트리 억제제가 첨가된 경우는 트리 억제제의 종류 및 조사선량 영역에 따라 미조사시의 개시전압과 비슷하거나 약간 증가하는 경향을 보였다.

DCP만을 첨가하여 가교시킨 PE-2의 경우는 조사선량 100~200 kGy 사이에서 트리 개시전압이 감소하다가 200~600 kGy의 범위에서는 서서히 증가하였으며, 600 kGy 이후의 고선량 영역에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이것은 가교도 분석의 결과와 비슷한 경향을 보이는 것으로 600~800 kGy 사이에서 DCP가 완전히 분해되어 라디칼들의 가교반응이 포화하기 때문으로 이해할 수 있다[8,9].

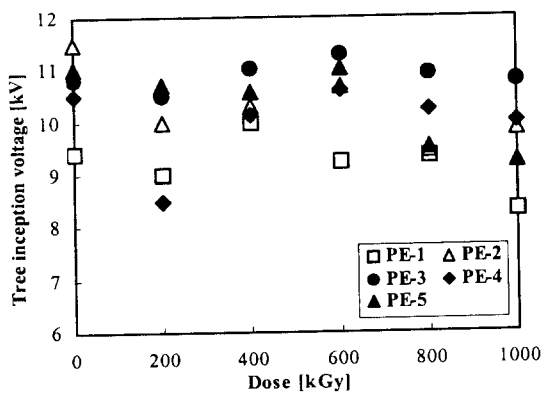


그림 5 트리 억제제가 첨가된 LDPE의 트리 개시전압의 방사선 조사효과

Fig. 5 Radiation effects on tree inception voltage of LDPE contained additives

PE-1에 barbituric acid, 4-aminouracil, 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine을 각각 1 phr 씩 첨가한 PE-3, PE-4, PE-5는 순수한 LDPE(PE-1)에 비해 트리 개시전압이 증가하는 우수한 내트리잉성을 보였다. 이것은 방사선 조사에 따른 열발광량의 변화에서 고찰한 바와 같이 첨가제 자체가 갖는 호변이성(tautomerism)으로 인해 생성된 OH기와 4-aminouracil의 관능기 중 높은 전자친화도를 가진 NH기가 전계인가시 침 침단으로부터 주입되는 주입전자를 트랩시켜 안정한 준위를 만들며 이와 동시에 트리 channel 내에서 미소 부분방전을 유발하여 국부적 고전계의 형성을 억제시키기 때문에 트리 개시전압을 증가시키는 것으로 생각된다.

트리 억제제를 첨가한 경우는 열발광 특성에서 고찰하였듯이, 방사선 조사선량의 증가에 따라 폴리에틸렌의 분해도전성 이온, 가스 등의 캐리어가 증가하지만 이들과 트리 억제제의 관능기들이 결합하여 전기트리가 개시하는 침 침단 부분에 형성되는 국부전계를 완화시키므로, 조사선량이 증가하여도 트리 개시전압이 크게 감소하지 않는 것으로 보인다.

순수한 폴리에틸렌과 트리 억제제를 첨가한 LDPE의 방사선 조사전·후의 트리 진전형상의 변화를 그림 6과 그림 7에 나타내었다. 순수한 폴리에틸렌(PE-1)의 경우는 미조사시 가지형의 트리 형상을 보였지만, 200 kGy 이상의  $\gamma$ -선이 조사된 경우에는 부시형의 트리가 관측되었다. 방사선 조사선량의 증가에 따라 트리의 성장이 급속하게 진전하였으며, 최종적인 파괴에 이르는 시간 또한 고선량일수록 더욱 짧아지는 것으로 관측되었다. 이와 같이 조사선량의 증가에 따라 가지형에서 부시형으로 트리가 전환되는 것은 폴리에틸렌에서 방사선 조사가 진행됨에 따라 생성되는 도전성 이온 또는 가스 등으로 인하여 트리 channel 내벽에 공간전하를 형성하기 때문인 것으로 사료된다.

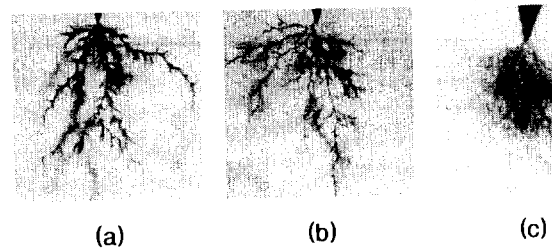


그림 6 방사선 미조사 시편의 트리 진전형상(AC 8kV/mm 전계 인가시)

- (a) 순수 LDPE(PE-1), 시간=10 min.
- (b) 가교제를 첨가한 LDPE(PE-2), 시간=12 min.
- (c) Barbituric acid를 첨가한 LDPE(PE-3), 시간=8 min.

Fig. 6 Tree propagation of non-irradiated specimens (AC 8kV/mm applied)

- (a) Pure LDPE(PE-1), time=10 min.
- (b) LDPE with DCP(PE-2), time=12 min.
- (c) LDPE with barbituric acid(PE-3), time=8 min.

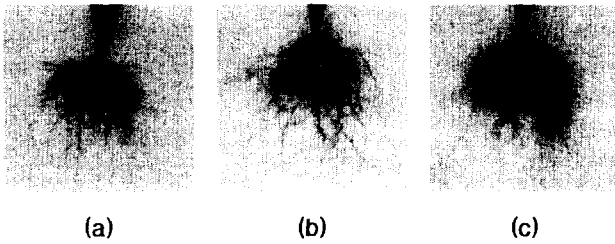


그림 7 방사선 조사 시편의 트리 진전형상 (AC 8kV/mm 전계 인가시)

- (a) 순수 LDPE(PE-1), 200kGy, 시간=10 min.
- (b) 가교제를 첨가한 LDPE(PE-2), 400kGy, 시간=12 min.
- (c) Barbituric acid를 첨가한 LDPE(PE-3), 400kGy, 시간=8 min.

Fig. 7 Tree propagation of  $\gamma$ -irradiated specimens(AC 8kV/mm applied)

- (a) Pure LDPE(PE-1) at 200 kGy, 12 min.
- (b) LDPE with DCP(PE-2) at 400 kGy, 14 min.
- (c) LDPE with 4-aminouracil(PE-4) at 400 kGy, 14 min.

DCP를 첨가하여 가교시킨 PE-2의 경우, 미조사시와 200 kGy의 조사선량에서는 가지형으로 성장했지만 그 이상의 고선량으로 증가할수록 부시형으로 전환되어 가는 경향을 보였으며, 이러한 경향을 보이는 것도 위에서 고찰한 바와 같이 방사선 조사로 인해 발생한 도전성을 가진 캐리어의 증가와 DCP의 분해로 트리 관로에서 공간전하를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

Barbituric acid와 유도체인 4-aminouracil, 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine을 트리 억제제로 각각 1 phr 씩 첨가한 PE-3, PE-4, PE-5의 경우, 트리 억제제의 종류나 방사선 조사 여부에 관계없이 부시형 트리가 관측되었고 트리의 형태가 조밀하게 나타났으며, 트리 억제제를 첨가지 않은 경우와 마찬가지로 조사선량의 증가에 따라 최종적인 절연파괴까지 도달하는 시간의 감소를 보였다. 이것 또한 공간전하의 형성에 의한 영향으로 보여지며, 외부로부터 인가된 전계에 의해 관로 방향의 방전과 함께 트리 channel 내부 벽면에서 미소 부분방전이 동시에 발생하기 때문에 방전 전하량이나 방전 빈도수가 상대적으로 증가할 것으로 생각되며, 부분방전이 발생한 다수의 부분에서 새로운 트리 가지가 생성, 확산되어 부시형의 트리가 나타나는 것으로 추측된다[10]. 조사선량의 증가에 따라 폴리에틸렌의 열화로 인한 도전성 캐리어의 생성이 증가하게 되며[11], 이들이 극성기를 가지는 트리 억제제와 반응하여 더욱 많은 공간전하를 형성하게 되므로 선량의 증가에 따라 트리 channel 내부의 부분방전 빈도 수나 전하량은 증가할 것으로 생각된다.

3.3 방사선 조사에 따른 교류 절연파괴강도 및 체적저항률의 변화

방사선 조사에 따른 LDPE의 교류 절연파괴강도와 체적

저항률의 변화를 그림 8과 그림 9에 각각 첨가한 트리 억제제의 종류별로 표시하였으며, 그림에서 보는 바와 같이 미조사 또는 조사시편의 경우에도 방사선 조사선량에 관계없이 전 선량영역에서 트리 억제제를 첨가한 경우가 순수한 LDPE(PE-1)에 비해 더욱 우수한 절연특성을 나타내었다. 이와 같이 트리 억제제를 첨가한 시편이 순수 LDPE에 비해 높은 절연파괴강도 값을 나타내는 것은 폴리에틸렌에서 분해 또는 절단된 자유 라디칼들이 트리 억제제의 관능기들과 결합하여 시료 내부의 국부전계 상승을 완화시키기 때문으로 이해할 수 있다.

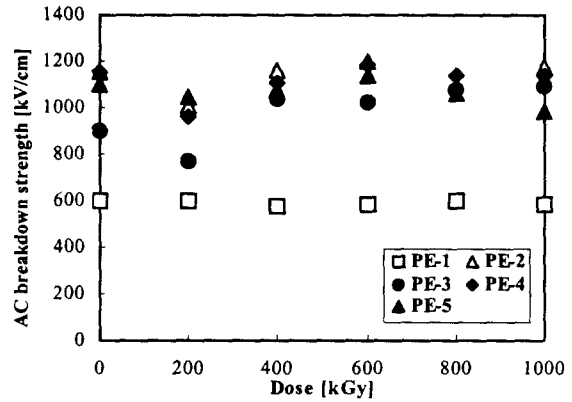


그림 8 LDPE의 교류 절연파괴강도에 미치는 방사선 조사효과

Fig. 8 Radiation effects on AC breakdown strength of various LDPE

PE-1에 barbituric acid와 그 유도체를 트리 억제제로 1 phr 씩 첨가한 시편의 경우, 내트리아성을 나타내는 그림 5의 트리 개시전압 특성에서는 방사선 조사시 barbituric acid (PE-3), 4-amino-6-hydroxy-2-mercapto pyrimidine(PE-5), 4-aminouracil(PE-4)을 첨가한 시편의 순으로 트리 개시전압이 높게 관측되고 있지만, 그림 8에 표시한 교류 절연파괴강도 특성에서는 방사선 조사시의 절연파괴 전계(절연내

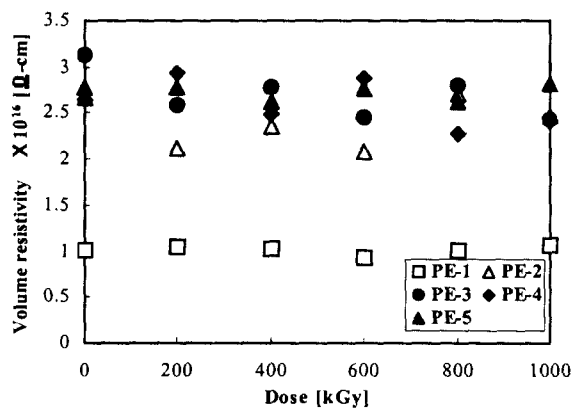


그림 9 방사선 조사에 의한 LDPE의 체적저항률 변화

Fig. 9 Radiation effects on volume resistivity of various LDPE

력) 값이 PE-4, PE-5, PE-3의 순서로 나타나고 있어 트리에 의한 파괴의 경우와는 다른 경향을 보이고 있다. 이것은 미조사의 경우와 마찬가지로 장시간 절연파괴 현상인 전기 트리는 장시간 전계인가로 인한 폴리에틸렌 자체발열의 영향을 받지만 교류절연파괴강도는 시료에서 전계에 의한 발열을 무시할 수 있을 정도의 단시간 절연파괴현상이므로 이러한 차이가 생기는 것으로 보인다[12].

그림 9에 표시한 방사선 조사에 의한 LDPE의 체적저항을 변화에서도 그림 8의 교류 절연파괴강도 특성에서와 대체로 유사한 경향을 보이고 있다. 즉, 가교 폴리에틸렌(PE-2)과 벤젠 고리를 갖는 barbituric acid 및 그 유도체를 첨가한 시편(PE-3, 4, 5)의 체적저항율이 순수 LDPE(PE-1)에 비해 2배 이상 큰 값을 나타내고 있으며 조사선량이 증가하여도 체적저항율이 크게 저하하지 않는 양호한 절연 특성을 보이고 있다. 이와 같은 경향을 보이는 것은 방사선 조사에 따른 폴리에틸렌의 분해로 인해 생성된 도전성 이온, 전자 등의 캐리어들이 전자친화도가 높은 트리 억제제의 관능기와 쉽게 결합하기 때문에 체적저항율과 절연파괴강도가 저하하지 않는 우수한 내방사선성을 보이는 것으로 생각된다.[12]

3.4 방사선조사에 따른 정전용량 및 유전손실계수의 변화

그림 10과 11은 저밀도 폴리에틸렌의 고주파 정전용량과 유전손실계수의 방사선 조사에 따른 변화를 트리 억제제의 종류별로 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 대체로 트리 억제제를 첨가한 LDPE의 경우가 순수한 폴리에틸렌에 비해서 높은 정전용량과 유전손실계수를 나타내고 있다. 한편, 조사선량의 증가에 따라 정전용량은 큰 변화를 보이지 않으나 유전손실계수는 현저히 증가하는 경향을 보였다. 이와 같이 유전손실계수가 증가하는 것은 방사선 조사에 의한 폴리에틸렌 분자쇄의 절단으로 도전성 이온 및 전하 등 유극성의 캐리어가 증가함과 동시에 첨가된 트리 억제제의 관

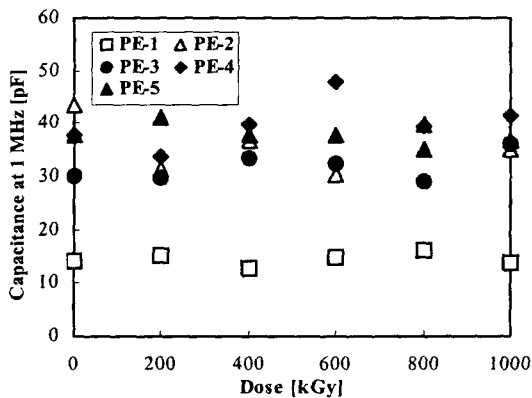


그림 10 방사선 조사에 따른 LDPE의 고주파 정전용량 변화  
Fig. 10 Radiation effects on capacitance of various LDPE at 1 MHz

능기 분해가 같이 발생하기 때문에 도전성 이온과 영구 쌍극자의 수를 증가시키게 되므로 결과적으로는 배향분극이 증가하는 효과에 의한 것으로 사료된다.

그러나, 4-aminouracil(PE-4)을 첨가한 시편의 경우, 600 kGy의 조사선량에서 정전용량이 급증하는 결과를 보여주고 있으며 이와 같은 현상은 다른 시편이나 다른 선량영역에서는 나타나지 않고 있다. 이것은 50~200℃ 사이의 범위에서 측정된 그림 3의 집적 열발광 특성에서 600 kGy의 선량에서 PE-4의 열발광량이 매우 낮은 우수한 열적 안정성을 나타내고 있는 것과 같이 4-aminouracil이 가지고 있는 전자 친화도가 높은 NH기의 영향에 기인하는 것으로 보인다[6].

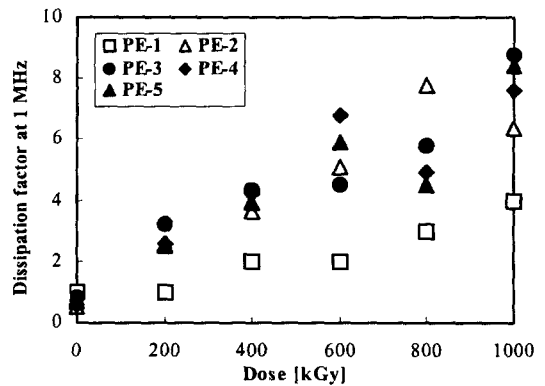


그림 11 LDPE의 고주파 유전손실계수의 방사선 조사에 따른 변화  
Fig. 11 Radiation effects on dissipation factor of various LDPE at 1 MHz

4. 결 론

케이블 절연재의 성능향상을 위해 순수한 저밀도 폴리에틸렌, 가교 폴리에틸렌과 트리 억제제를 각각 1 phr 씩 첨가한 시편의 절연, 유전 특성 변화 및 열발광 특성과 가교도의 변화를 방사선 조사 전, 후에 대하여 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 순수 저밀도 폴리에틸렌은 방사선 조사선량의 증가에 따라, 분자쇄의 절단으로 인해 열적으로 불안정성을 나타내었으며 도전성 캐리어의 증가로 트리의 진전 형상은 가지형에서 부시형으로 변화하고 절연파괴에 이르는 시간은 짧아졌다.
- 2) Dicumyl peroxide을 첨가하여 가교시킨 가교 폴리에틸렌에서는 가교도의 증가로 순수 폴리에틸렌에 비해 방사선 조사전·후의 열적 불안정성이 개선되고 트리 개시특성과 절연특성과 고주파 유전특성도 향상되었으며, 트리의 진전 형상은 미조사 및 저선량 영역에서는 가지형, 400 kGy 이상의 고선량 영역에서는 모두 부시형으로 성장하였다.

- 3) Barbituric acid 및 유도체를 첨가한 시편에서는 일반적으로 트리억제제 자체의 호변이성으로 생성된 과산화물로 인해 트랩된 캐리어 수의 증가로 높은 열발광량을 보였으나 4-aminouracil을 첨가한 경우는 트리억제제의 극성기의 작용으로 순수 저밀도 폴리에틸렌 및 가교 폴리에틸렌에 비해 우수한 열적 특성을 나타내었다.
- 4) 트리억제제 자체의 호변이성과 높은 전자친화도를 가진 극성기로 인해 Barbituric acid 및 유도체를 첨가한 시편에서는 전계 인가시 고속전자를 포획하여 높은 트리개시 전압과 교류절연파괴강도, 체적저항율을 나타내었으나 극성기의 영향으로 쌍극자의 증가에 따른 배향분극의 증가로 고주파 유전특성은 저하하였다.
- 5) 트리 억제제가 첨가된 시편에서는 도전성 캐리어와 극성기들이 트리 채널 내에서 공간전하를 형성하여 방사선 조사 여부 및 조사선량에 관계없이 부시형으로 성장하였다.
- 6) 저밀도 폴리에틸렌에 Barbituric acid 및 유도체를 첨가하여 가교시킨 시편에서는 방사선 조사전 또는 조사후에도 미첨가 시편에 비해 내트리잉성 및 절연특성이 향상되었으며, 조사전에는 4-aminouracil을 첨가한 경우가, 조사후에는 barbituric acid를 첨가한 시편에서 가장 우수한 내방사선 특성을 보이는 것으로 확인되었다.

**감사의 글**

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업지원을 받았기에 감사드립니다.

**참 고 문 헌**

[1] S.S. Bamji, "Threshold Voltage for Electrical Tree Inception in Underground HV Transmission Cables," *IEEE Trans. on Electrical Insulation*, Vol.27, No.2, pp.402-404, 1992

[2] E.J. McMahon, "A Tree Inhibiting Insulation for Power Cable," *IEEE Trans. on Electrical Insulation*, Vol.EI-16, No.4, pp.304-316, 1981

[3] Rex W. Gould *et al*, "Practical Aspects of Polymer Stabilization," *British Polymer Journal*, Vol.16, 1984

[4] D.V. Morgan, N. Parkman *et al*, "Electrical Degradation and Breakdown in Polymers", *IEE*, pp.425-451, 1992

[5] Annual book of ASTM standards, D 2765, 8.02, "Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics", 1992

[6] H.J. Henkel *et al*, "Relationship Between the Chemical Structure and the Effectiveness of Additives in Inhibiting Water-Trees," *IEEE Trans. on Electrical Insulation*, Vol.EI-22, No.2, pp.157-161, 1987

[7]金正泰 博士學位論文, "水트리 現象과 폴리에틸렌의 酸化 및 構造的 變化와의 관련성에 대한 研究", 漢陽大學校, 1991

[8] M.H. Van de Voorde, "Effects of Radiation on Materials and Components", CERN European Organization for Nuclear Research, pp.31-52, 1970

[9] F.J. Campbell, "Radiation Effects on Electrical Insulation," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol.4, No.6, pp.30-34, 1998

[10] 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

[11] 김기엽 외 3인, "난연제가 첨가된 Chlorosulfonated Polyethylene의 방사선 열화에 관한 연구", 한국전기 전자재료학회 논문지, Vol.12, No.10, pp.854~861, 1999

[12] 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

저 자 소 개



김 기 업 (金 基 燁)

1949년 3월 3일생. 1972년 인하대 공대 화학공학과 졸업. 1974년 동 대학원 화학공학과 졸업(석사). 1990년 동 대학원 고분자공학과 졸업(공학). 1976년~현재 한국원자력연구소 책임연구원

Tel : 054-770-2254, Fax : 054-770-2525  
E-mail : bhryu@dongguk.ac.kr



류 부 형 (柳 富 衡)

1951년 6월 17일생. 1977년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1981년 한양대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1977년~1981년 한국원자력기술(주). 1981년~1994년 한국

원자력안전기술원 책임연구원. 1994년~현재 동국대 안전공학과 부교수

Tel : 042-868-8053, Fax : 042-862-6980  
E-mail : kykim2@nanum.kaeri.re.kr



이 청 (李 鏞)

1973년 8월 8일생, 1998년 2월 동국대 안전공학과 졸업, 2000년 2월 동 대학원 안전공학과 졸업(석사), 2000년 3월~현재 충북대 대학원 전기공학과 박사과정

Tel : 042-868-8058, Fax : 042-862-6980  
E-mail : nsx1002@chollian.net



임 기 조 (林 基 祚)

1973 한양대 공대 전기공학과졸. 1980 한양대 대학원 전기공학과(석사). 1986 한양대 대학원 전기공학과(공학). 1977 국방과학연구소 현재 충북대 전기전자공학부 교수

Tel : 043-261-2424, Fax : 043-261-2424  
E-mail : kjlim@trut.chungbuk.ac.kr