

화학적으로 개질된 폴리에틸렌의 부분방전 특성

이정원 · 윤호규 · 서광석[†]

고려대학교 재료공학과

(1997년 12월 8일 접수)

Partial Discharge Characteristics of Chemically Modified Polyethylenes

Jeong Won Lee, Ho Gyu Yoon, and Kwang S. Suh[†]

Department of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†]e-mail : suhkwang@kucn.x.korea.ac.kr

(Received December 8, 1997)

요약: 세라믹 압전소자로 만들어진 초음파 센서를 이용하여 아크릴산과 노말부틸아크릴레이트로 그래프트된 저밀도 폴리에틸렌의 부분방전 특성을 알아보았다. 아크릴산과 노말부틸아크릴레이트로 그래프트된 폴리에틸렌의 부분방전 특성이 저밀도 폴리에틸렌에 비하여 크게 억제됨을 확인하였는데, 이는 폴리에틸렌의 분자구조적인 변화가 바늘 끝 부위의 미세절연과괴시 발생한 미세기공 내의 환경을 변화시켰기 때문으로 추측된다. 또한 노말부틸아크릴레이트보다 아크릴산이 부분방전 억제효과가 큰 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT: Partial discharge (PD) characteristics of chemically modified polyethylenes were investigated. The chemical modification of polyethylene was made by grafting acrylic acid (AA) or *n*-butyl acrylate (*n*BA) onto polyethylene chains. It was found that the partial discharging activities in AA or *n*BA grafted polyethylenes were considerably suppressed, which was attributed that the change of molecular structure in polyethylene changes the environment in voids formed by the micro-breakdown in the vicinity of needle tip. It was also found that AA was more effective than *n*BA in preventing partial discharge of polyethylene.

Keywords: acrylic acid grafted polyethylenes, normal butyl acrylate grafted polyethylenes, partial discharge.

서론

절연체의 부분방전 (partial discharge : PD)에 관한 연구는 그 동안 많은 사람들에 의해 활발히 진행되었지만 주로 새로운 측정장치의 개발 및 이를 이용한 진단방법의 개발에 치중되어 왔다. 물론 현장에서 다양한 전기설비의 부분방전을 측정하고 진단하는 방법의 개발도 중요하지만, 궁극적으로 전기설비의 수명을 연장하기 위해서는 전기설비에 사용되는 절연체의 전기적 성질을 향상시키는 것이 중요하다.

전력케이블의 절연체로 사용되어지는 가교폴리에틸렌 (crosslinked polyethylene; XLPE)의 전기적

성질의 향상에는 첨가제 첨가방법, 블렌딩 방법 및 공중합 방법 등이 사용된다.¹⁻⁶ 이 중에서 첨가제 첨가 방법은 첨가제 종류 및 함량에 따른 전기적 성질의 향상효과가 좋지만 장시간 사용할 때 이들 첨가제가 소멸되는 단점이 있다. 블렌딩 방법은 주로 XLPE에 에틸렌계 공중합체를 블렌딩하는 방법을 사용하나 블렌드 내에서의 상용성 문제 및 블렌드에서는 피할 수 없는 계면문제 등의 단점이 있다. 공중합 방법 중에서 그래프팅 방법은 적당한 관능기를 갖는 단량체를 폴리에틸렌 사슬에 결합시키는 방법으로서 관능기의 종류에 따라 원하는 특성을 부여할 수 있는 장점이 있다. 특히 관능기를 폴리에틸렌 사슬에 화학적으로

결합시키기 때문에 관능기의 소멸현상이 없고 관능기가 고분자 전체에 분포되기 때문에 구조적으로 균일하고 따라서 블렌드에서 나타나는 계면문제를 해결할 수 있는 장점이 있다.

이에 본 연구에서는 그래프팅 방법이 폴리에틸렌의 부분방전을 억제할 수 있는지 알아보기 위하여 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)과 이를 아크릴레이트계의 단량체로 그래프트시킨 폴리에틸렌의 부분방전 특성에 대하여 조사하였다. 본 연구에서는 부분방전 측정을 위하여 세라믹 압전소자로 만들어진 초음파 센서를 사용하였다.

실 험

본 연구에서는 시료로 LDPE와 이를 아크릴산으로 그래프트시킨 acrylic acid grafted polyethylene (AA-*g*-PE), 그리고 노말부틸아크릴레이트로 그래프트시킨 *n*-butyl acrylate grafted polyethylene (*n*BA-*g*-PE)을 사용하였다. 저밀도 폴리에틸렌은 국내 석유화학회사에서 생산되어 전력용 케이블의 절연층에 사용되는 수지로 밀도가 0.920 g/cm³이고 용융지수는 2.0 g/10 min인 수지이다. AA-*g*-PE와 *n*BA-*g*-PE는 일정량의 아크릴산과 노말부틸아크릴레이트를 LDPE에 그래프트시킨 수지로서, dicumyl peroxide (DCP)를 개시제로 사용하여 이중압출기 (twin screw extruder)내에서 압출하여 반응시켰다. 이 때 개시제인 DCP의 함량은 0.02 phr로 고정시키고 압출기의 온도는 160~200 °C로 유지시켰다. 이와 같이 제조된 시료 내에 반응하지 않고 남아있는 잔류 단량체와 단량체의 homopolymer를 제거하기 위하여, AA-*g*-PE는 메탄올에서, *n*BA-*g*-PE는 부탄올에서 24시간동안 추출한 후 용매를 제거하기 위해 80 °C의 진공오븐에서 48시간 건조시켰다. 그래프트에 사용된 단량체의 화학구조는 Fig. 1에 나타내었다. 그래프트율은 FTIR을 이용하여 측정하였다. 먼저 AA 및 *n*BA를 해당 용매에 녹여 농도를 조절하였고 이를 측정하여 농도 대 흡광도의 관계를 구하여 보정곡선을 구하였다. 그래프트시킨 시료에서 용매를 사용하여 미반응 단량체를 제거한 후 이 시료에 대한 FTIR 흡광도를 측정한 후 보정곡선을 이용하여 그래프트율을 구하였다. AA 및 *n*BA 그래프트

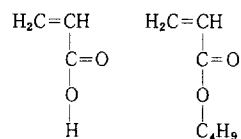


Figure 1. Chemical structures of monomers.

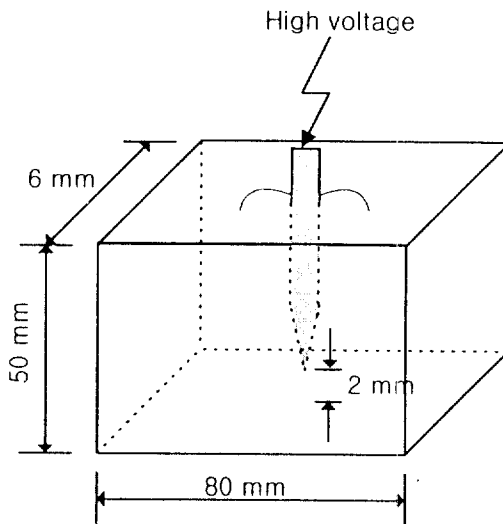


Figure 2. Schematic diagram of specimen.

반응 및 그래프트율 측정방법에 대한 자세한 사항은 기존에 발표된 바와 같다.^{7,8}

방전 측정용 시편은 Carver Laboratory사의 hot press를 이용하여 80×6×50 mm의 크기로 압축성형하였는데, 먼저 두께 3 mm 판 2장을 압축성형한 후, 침대평판전극을 만들기 위하여 판 사이에 바늘을 넣고 130 °C에서 20분간 다시 성형하였다. 본 연구에 사용된 시편의 구조는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다. 전기트리 발생을 위한 바늘은 일본 Ogura Jewel Co.에서 구입한 곡률 반경이 10 μm인 바늘을 사용하였고 바늘 끝에서 접지까지의 거리는 2 mm로 조절하였다. 시편 표면에서 일어날 수 있는 연면방전을 최소화하기 위하여 시편표면과 침전극 사이를 에폭시 수지계의 접착제로 밀봉하였으며, 접지측 전극으로는 시편의 바닥에 은전극을 도포하였다.

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다.⁹ 시편에 바늘을 통하여 교류 전압을 가한 후 부분방전시 발생하는 음파를 초음파센서로 측정하여 전치증폭기 (preamplifier), 필터, 주 증폭기를 거

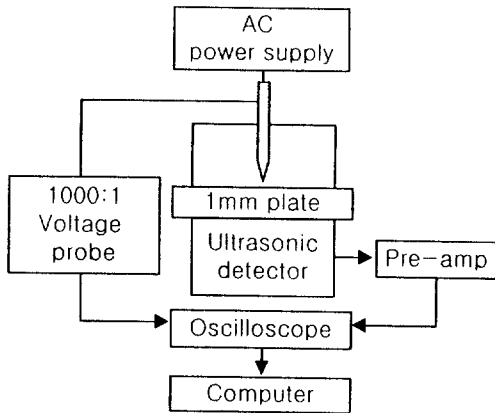


Figure 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

치게 한 후 오실로스코프로 관찰하고 동시에 전기적인 방법으로 부분방전량을 측정하였다. 부분방전량은 Hipotronics사의 모델 CDO-77A를 이용하여 pC단위로 측정하였다. 고전압 발생장치에서 시편까지의 전원은 직경 15 mm의 동관을 완만하게 접속하여 모선이나 접속부의 예리한 부분에서 일어날 수 있는 부분방전을 방지하였다. 초음파센서는 공진 주파수 500 kHz인 Vernitorn사의 PZT-5A인 8250-5A 디스크형의 압전진동자를 사용하였고, 압전진동자의 직경은 25.4 mm이며 두께는 12.7 mm이다. 시편의 폭이 좁아 초음파센서를 직접 시편에 부착시키기 어렵고, 시료의 절연과괴시 센서가 손상될 위험이 있으므로 이를 방지할 목적으로 시편과 초음파 센서 사이에 두께 1 mm의 LDPE판을 삽입하였다. 전압은 4 kV부터, 10분마다 2 kV씩 올렸고, 신호는 3분마다 측정하였다.

결과 및 고찰

LDPE. 본 연구에서 사용된 그래프트 시료의 모체수지인 LDPE의 부분방전 특성에 대하여 조사하였다. Fig. 4에 12 kV에서 측정된 LDPE의 부분방전 신호가 나와 있다. 그림에서 알 수 있듯이 교류전압의 1주기에 해당하는 16 ms 내에 2개 정도의 펄스를 가지며 펄스의 지속시간이 0.1-0.2 ms로 매우 짧은 단속적인 펄스로 이루어져 있다.

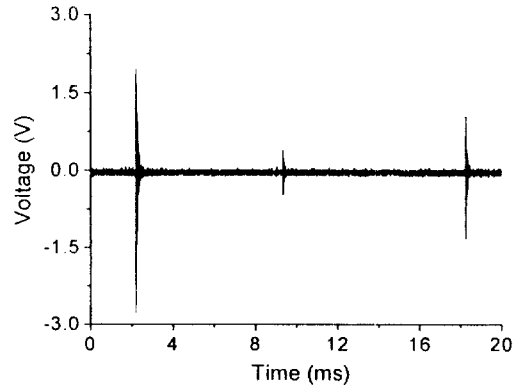


Figure 4. Ultrasonic signals of LDPE at 12 kV.

초음파 신호 자체만으로는 전압이나 재료에 따라 비교하기 어렵기 때문에 신호를 정량화할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 초음파 신호로부터 Σy^2 , 펄스 수, duration time (t_d), 그리고 진폭이 가장 큰 신호의 진폭 (peak to peak value; V_{pp}) 등의 변수를 구하였다. 여기에서 Σy^2 은 16 ms 동안의 진폭을 제공하여 적분한 값으로 부분방전의 에너지에 비례하고 펄스 수는 16 ms 동안의 펄스의 개수로 기준 레벨은 0.05 V이다. 그리고, duration time은 1개의 신호가 지속되는 시간을 의미하며 V_{pp} 역시 기준시간은 16 ms이다. 이렇게 모든 변수의 기준시간을 16 ms로 정한 것은 16 ms가 교류전압의 1주기에 해당하기 때문이다.

LDPE에서 측정된 신호를 이와 같은 방법으로 처리한 결과가 Fig. 5에 나와 있다. 이 그래프는 인가 전압에 따른 여러 변수들의 변화를 나타내고 있는데, 이 안에는 부분방전량의 변화도 포함되어 있다. 그래프에서 알 수 있듯이 전압이 증가함에 따라 부분방전량을 비롯한 모든 변수가 증가하지만 t_d 는 전압의 크기와 관계없이 거의 일정하다.

AA-g-PE and nBA-g-PE. 아크릴산을 LDPE에 그래프트시킨 시료 (AA-g-PE)와 노말부틸아크릴레이트를 그래프트시킨 시료 (nBA-g-PE)에 대한 부분방전 특성을 조사하였다. 이 시료에 대한 다른 전기적 성질은 기존에 발표된 바와 같다.^{7,8}

AA-g-PE와 nBA-g-PE의 대표적인 초음파 신호가 Fig. 6에 나와있다. Fig. 6(a)는 12 kV에서 측정된 AA-g-PE의 신호이고 (b)와 (c)는 12 kV와

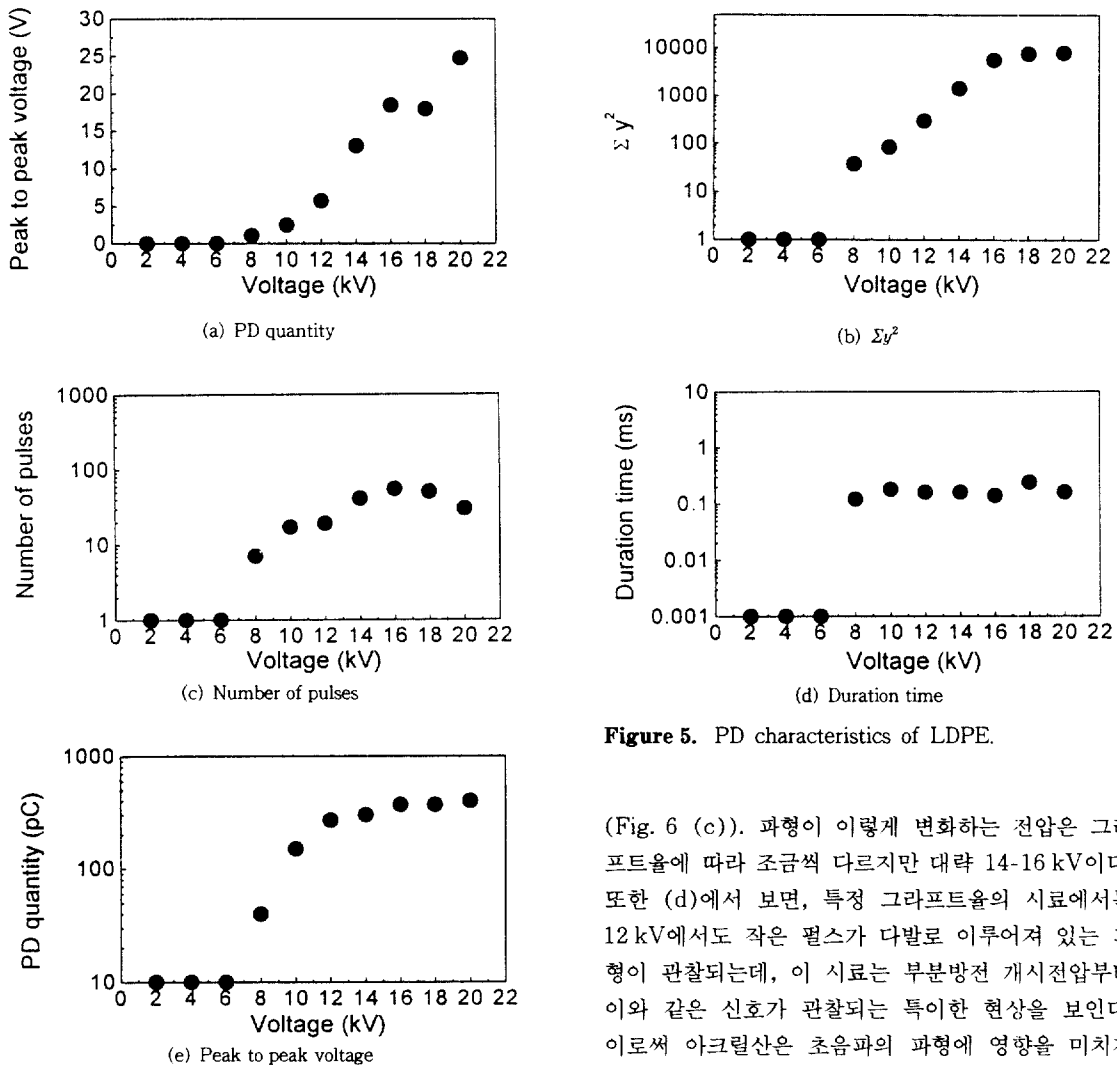


Figure 5. PD characteristics of LDPE.

(Fig. 6 (c)). 파형이 이렇게 변화하는 전압은 그라프트율에 따라 조금씩 다르지만 대략 14-16 kV이다. 또한 (d)에서 보면, 특정 그라프트율의 시료에서는 12 kV에서도 작은 펄스가 다발로 이루어져 있는 파형이 관찰되는데, 이 시료는 부분방전 개시전압부터 이와 같은 신호가 관찰되는 특이한 현상을 보인다. 이로써 아크릴산은 초음파의 파형에 영향을 미치지 못하나, 노말부틸아크릴레이트는 초음파신호의 파형을 변화시킬 수 있음을 알 수 있다.

AA-g-PE와 nBA-g-PE의 부분방전 특성을 LDPE와 비교하기 위하여 신호를 정량화하였으며 그 결과가 Fig. 7에 나와 있다. Fig. 7은 AA-g-PE와 nBA-g-PE의 부분방전 특성에 관한 변수를 그라프트율에 따라 나타낸 그래프이다. 모든 변수에 있어서 AA-g-PE가 모체수지인 LDPE의 특성치보다 작으며 그라프트율이 증가함에 따라 0.031 wt%까지는 모든 특성치가 감소하다가 그보다 높은 그라프트율에서는 오히려 증가함을 알 수 있다. 특히 그라프트율이 증가할수록 측정된 신호의 진폭이 감소하기 때문

16 kV에서 측정된 그라프트율이 0.0439 wt%인 nBA-g-PE의 신호이며, (d)는 12 kV에서 측정된 그라프트율이 0.0870 wt%인 nBA-g-PE의 신호이다. (a)에서 보면 AA-g-PE는 LDPE의 신호에 비하여 초음파 파형 자체는 변화가 없고 단지 진폭의 크기만 크게 감소하며 이러한 결과는 모든 시료에서 동일하게 나타난다. 반면에 nBA-g-PE는 전압에 따라 전혀 다른 신호가 측정된다. 낮은 전압에서는 (b)와 같이 LDPE와 파형은 같고 진폭만 크게 감소된 신호가 관찰되나, 일정전압 이상에서는 펄스 수가 많고 t_d 가 수 ms인 전혀 다른 파형의 신호가 관찰된다

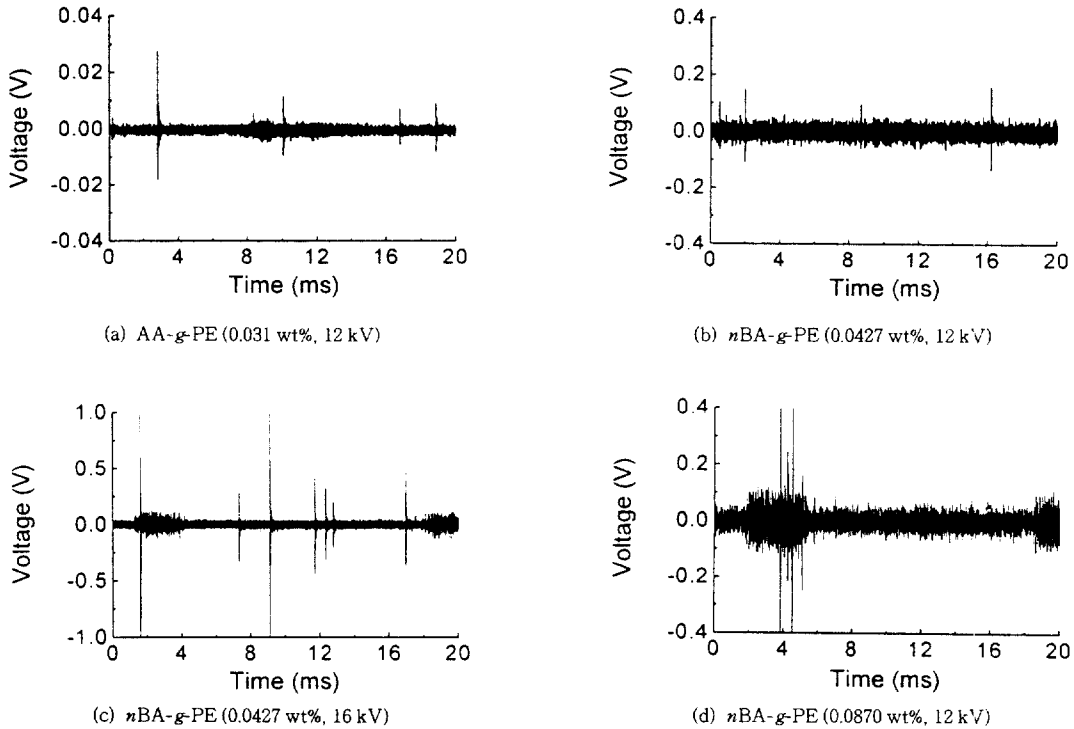


Figure 6. Ultrasonic signals of AA-*g*-PE and *n*BA-*g*-PE.

에 Σy^2 과 V_{pp} 는 그래프트율이 증가함에 따라 크게 감소하는 특징이 있다. 반면에 펄스 수와 한 신호의 지속시간 (t_d)은 큰 변화를 보이지 않는다. *n*BA-*g*-PE 역시 대부분의 변수가 LDPE보다 작은 값을 가지며 그래프트율이 증가함에 따라 특성치가 감소하다가 0.0439 wt% 이후에는 다시 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 앞에서 언급했듯이, 일정 그래프트율 이상의 시료에서는 작은 펄스가 다발로 이루어진 신호가 측정되고 다른 시료들도 높은 전압(이 경우 16 kV 이상의 전압)에서는 파형의 변화가 있기 때문에, 펄스 수와 t_d 에서는 *n*BA-*g*-PE가 LDPE보다 오히려 높은 값을 나타내거나 16 kV에서 급격히 증가하는 특징을 보인다.

또한 거의 모든 변수에 있어서 *n*BA-*g*-PE가 AA-*g*-PE보다 높은 값을 나타내는데 특히 Σy^2 과 V_{pp} 에서는 *n*BA-*g*-PE가 AA-*g*-PE에 비하여 훨씬 높은 값을 갖는다. 이로써 AA-*g*-PE가 *n*BA-*g*-PE보다 부분방전 억제효과가 큼을 알 수 있다.

이러한 결과를 종합하면 AA-*g*-PE와 *n*BA-*g*-PE

의 부분방전 특성은 모체수지인 LDPE에 비하여 월등히 억제되고 어느 정도의 그래프트율까지는 부분방전 특성이 향상되다가 그보다 높은 그래프트율에서는 오히려 나빠짐을 알 수 있다.

본 연구를 통하여 AA 및 *n*BA로 그래프트된 폴리에틸렌의 부분방전 특성에 관하여 다음 두 가지 사실을 알았다.

(1) 폴리에틸렌을 AA 및 *n*BA로 그래프트시키면 폴리에틸렌의 부분방전이 억제된다. 본 시료의 경우 폴리에틸렌의 부분방전이 최대로 억제되는 그래프트율은 성분에 따라 약간 다르지만 대략 0.03-0.05 wt% 정도이다.

(2) 부분방전의 형태는 폴리에틸렌 및 AA-*g*-PE의 경우에는 단속적인 몇 개의 방전신호만이 측정되었으나 *n*BA-*g*-PE의 경우에는 작은 방전이 다발로 이루어지는 형태를 보였다. 이로서 성분에 따라 부분방전 형태가 달라질 수 있음을 알았다.

위 두 가지 현상에 대한 정확한 해석은 현재로서는 매우 어렵다. 그러나 이들 현상이 그래프트된 폴리에

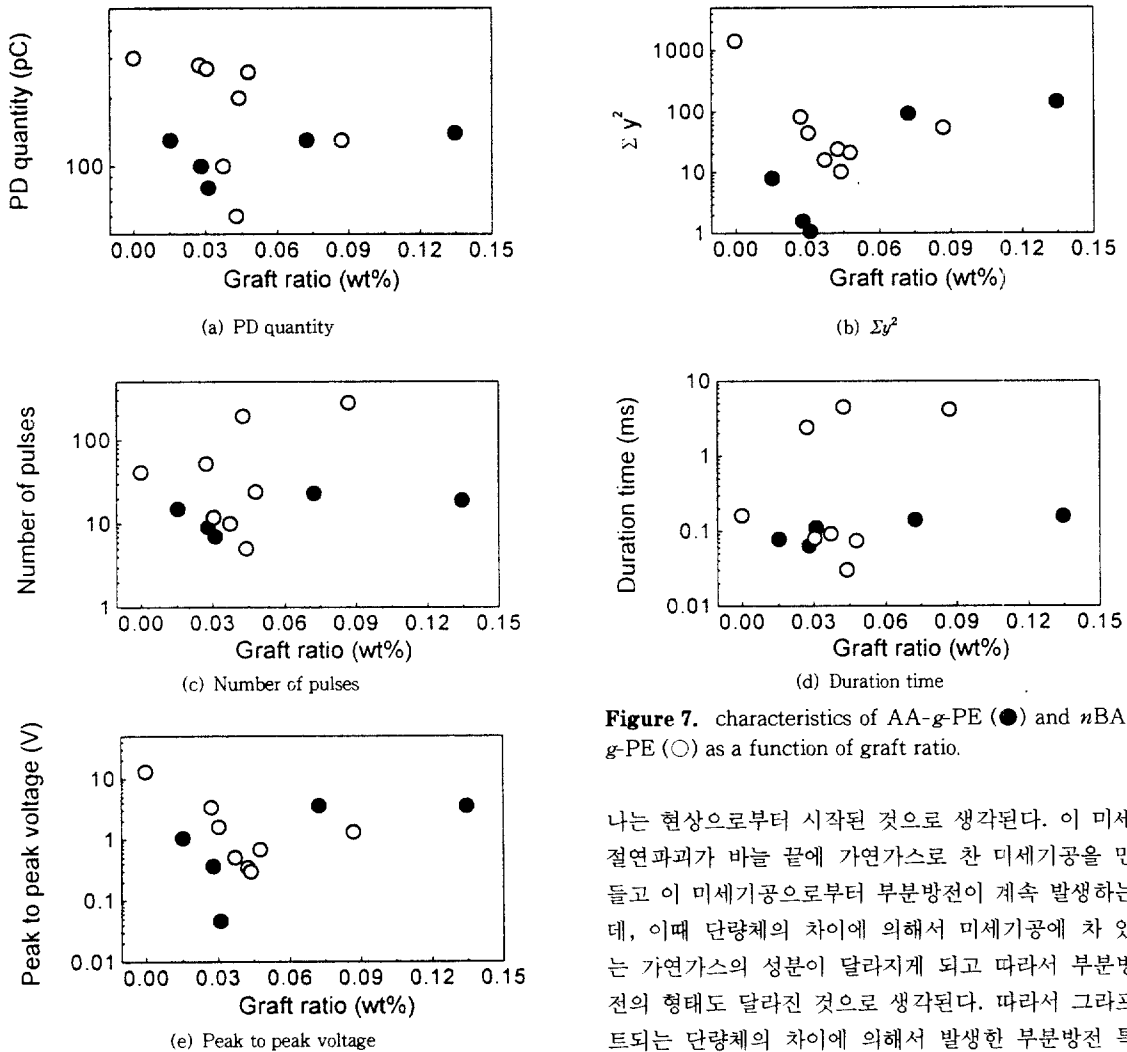


Figure 7. characteristics of AA-g-PE (●) and nBA-g-PE (○) as a function of graft ratio.

나는 현상으로부터 시작된 것으로 생각된다. 이 미세 절연파괴가 바늘 끝에 가연가스로 찬 미세기공을 만들고 이 미세기공으로부터 부분방전이 계속 발생하는데, 이때 단량체의 차이에 의해서 미세기공에 차 있는 가연가스의 성분이 달라지게 되고 따라서 부분방전의 형태도 달라진 것으로 생각된다. 따라서 그래프 트되는 단량체의 차이에 의해서 발생한 부분방전 특성의 차이는 그래프트머의 화학구조적 차이에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 그러나 자세한 원인규명을 위하여는 추후 연구가 필요하다.

결론

본 연구에서는 초음파 센서를 이용하여 AA-g-PE와 nBA-g-PE의 부분방전 특성을 연구한 결과, 폴리에틸렌을 아크릴산과 노말부틸아크릴레이트로 개질하면 모체수지인 LDPE에 비하여 부분방전이 크게 억제되고 노말부틸아크릴레이트에 비하여 아크릴산이 부분방전 억제에 보다 효과적임을 알았다. 또한

틸렌의 화학구조의 변화에 기인한 전기적 특성의 변화 때문인 것으로 설명할 수 있다. 기존의 연구결과에 의하면, 폴리에틸렌을 AA로 그래프트시키면 폴리에틸렌의 절연파괴강도가 증가하는데, 이때 그래프트율이 0.02-0.03 wt%에서 가장 높다는 연구결과가 발표된 바 있다.^{7,8} 또한 AA-g-PE 시료에 대한 부분방전 개시전압을 그래프트율의 함수로 다시 도시하면 그래프트율이 0.03 wt%일 때 방전개시전압이 가장 높다.⁹ 따라서 본 연구에서 발생한 부분방전은 기공으로부터 발생한 부분방전이 아니라 바늘 끝에 걸린 높은 전압에 의해서 바늘 끝에서 미세절연파괴가 일어

아크릴산은 초음파 신호의 파형은 변화시키지 않는 반면, 노말부틸아크릴레이트는 파형도 변화시킴을 알았다. 이는 폴리에틸렌의 분자구조적인 변화가 바늘 끝 부위의 미세절연과파시 발생한 미세기공내의 환경을 변화시켰기 때문으로 추측된다. 이로써 폴리에틸렌의 부분방전을 억제하는 방법의 하나로 그래프팅 방법이 이용될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다 (과제번호: 951-1101-041-2).

참 고 문 헌

1. E. J. McMahon, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **16**, 304 (1981).
2. H. Fukukawa and Y. Yasuo, *Comm. BIII-2, Jicable*, **84**, 283 (1984).
3. S. Nagasaki, H. Matsubara, S. Yamanouchi, M. Yamada, T. Matsuike, and S. Fukunaga, *IEEE Trans. Power Appar. Syst.*, **103**, 536 (1984).
4. T. Kawashima, T. Takahashi, and K. Maeda, *Proc. 3rd ICPADM*, p. 222, Tokyo, Japan, 1991.
5. M. Ikeda and Y. Ohki, *Proc. 2nd ICSD*, p. 71, Erlangen, Germany, 1986.
6. K. S. Suh, J. Y. Kim, C. R. Lee, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **3**, 201 (1996).
7. C. R. Lee, "Electrical Properties of Acrylate Grafted Polyethylenes", PhD Thesis, Korea University, 1997.
8. K. S. Suh, C. R. Lee, Y. Zhu, and J. Lim, *IEEE Trans. Dielectrics EI*, **4**, 681 (1997).
9. I. K. Song, "Partial Discharge Characteristics of Polyethylenes by an Ultrasonic Method", PhD Thesis, Soongsil University, 1997.