

케이블 접속재의 내방사선성 평가

Evaluation of Radiation Resistance of Cable Connector Material

김기엽*, 류부형**, 이 청***, 임기조***

* 한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150

** 동국대학교, 경북 경주시 석장동 707

*** 충북대학교, 충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48

요 약

케이블 접속재의 외장으로 사용되어지는 폴리카보네이트와 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 내방사선성을 평가하기 위하여 시차주사열량분석, 열중량 분석 및 기계적 특성을 조사하였다. 방사선 조사에 따른 유리전이온도, 용융온도, 5% 중량감소온도의 변화 등을 측정하였으며, 파단시 연신율과 인장강도와의 관계를 검토하였다. 그 결과 폴리카보네이트가 폴리부틸렌 테레프탈레이트보다 우수한 내방사선성을 가지는 케이블 접속재로 평가되었다.

Abstract

Radiation degradation of polycarbonate (PC) and polybutylene terephthalate (PBT) used as cable connector was evaluated using DSC, TGA, and mechanical properties. Glass transition temperature, melting temperature, 5% weight loss temperature, elongation at break, and tensile strength measurements were carried out for each of γ -ray irradiated samples. In the results of those analyses, PC has radiation resistance better than PBT as a cable connector material.

1. 서 론

전력용 케이블 뿐만 아니라 케이블 접속재의 절연시험 및 열화진단기술은 고전압 전역 전송 시스템의 승압으로 그 연구의 필요성이 요구되고 있으며, 케이블 절연재로는

polyethylene, ethylene-propylene rubber (EPR) 등이 사용되고 있으며, 접속재로는 polycarbonate (PC) 및 polybutylene terephthalate (PBT) 등이 주로 사용되고 있다[1]. 또 전력계통 및 전력기기의 대용량화에 따라 전력케이블 뿐만 아니라 기기의 절연재료에도 유기고분자 소재가 주로 사용되는 추세이나, 유기고분자 소재는 방사선에 대해 취약한 단점을 가져 이로 인한 각종 기기의 오동작이나 절연성능의 저하는 실로 심각한 문제라고 할 수 있다. 특히 방사선 장내에 사용되어지는 소재들은 내방사선성을 필수적으로 가져야 하나, 전력손실 뿐만 아니라 절연파괴를 일으킬 수 있는 유전율, 유전손실 및 기계적 특성에 관한 방사선 조사의 영향은 방사선 장내에서 피폭 뿐만 아니라 근접한 케이블 사이에서도 전자선의 집적에 의해 성능이 저하할 가능성이 높기 때문에 열화평가에서 중요한 요소라고 할 수 있다[2].

1959년 상업화가 시작된 이후 PC의 성장은 지속적으로 이루어져 왔다. 대개의 고분자 재료가 한 두 가지 분야에서 우수한 물성을 보여주는 반면에 PC는 기계적 성질, 투명성, 그리고 전기적 특성 등 다양한 면에서 매우 우수한 가격 대비 성능을 보이며, 공중합이나 블렌딩 또는 첨가제의 도입에 의해 비교적 간단히 물성의 다양화를 꾀할 수 있어 지속적인 수요의 성장을 이끌어왔다[3].

또 PC는 우수한 전기적 특성, 치수 안정성, 기계적 특성, 내열성, 경량화, 성형가공의 용이성, 난연성 등을 지녀 전기재료, 기계부품, 의료 용품 등의 다양한 용도로 사용되고 있으며, 특히 케이블 접속재, 코일보빈, compact disk 등에 사용되고 있다.

PBT는 1,4-butanediol과 terephthalic acid 또는 dimethyl terephthalate의 축중합으로 제조되는 polyester로 1970년 미국의 Celanese사가 개발, 공업화한 이래 engineering plastics(EP)으로 장래성이 인정되어 세계적으로 개발이 이루어지고 있는 고분자 수지이다. PBT는 기계적 특성, 전기적 특성, 내열성 등이 우수하며, 특히 결정화 속도가 빨라 성형 가공성이 우수하여 사출성형용으로 사용되어 열경화성 수지, 금속 대체제로 각광받고 있다[4, 5]. PBT 수지 또한 PC와 마찬가지로 전기적 특성, 내약품성 및 성형가공성이 특히 우수하여 전기, 전자, 자동차 산업분야에 폭넓게 이용되고 있다. PBT 수지의 주요 용도는 전기, 전자부품이나 전기, 전자산업의 고도화에 따라 얇고 복잡한 성형품이 주종을 이루게 되어 얇은 부위에도 강인한 특성을 나타내도록 강인성과 내충격성을 부여하는 연구와 polyester 수지의 결점인 가수분해성에 대한 개선연구 등이 주류를 이루고 있다. PBT는 전기재료로 PC와 함께 케이블 접속재, 코일보빈 등에 사용되고 있다[6].

본 연구에서는 케이블 접속재로 사용되어지는 PC와 PBT의 방사선 열화에 대하여 열적분석 및 기계적 특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시편의 제작

본 시험에 시편으로 PC (삼양화성)와 PBT ((주)코오롱, KP212VO)를 사용하였으며, hot press를 이용하여 ASTM D-638의 기준에 근거하여 인장시험용 dumb-bell 형태로 제작하였다. 제작된 시트형태의 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 $\text{Co}^{60}\gamma$ -ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 5 kGy/hr의 선량율로 각각 500, 1000, 1500, 2000 kGy의 선량으로 조사하였다. 조사된 시트형상의 시편으로 각각의 측정에 적합하게 가공하여 사용하였다. 그림 1은 본 시험에 사용한 PC와 PBT의 분자 구조를 나타낸 것이다.

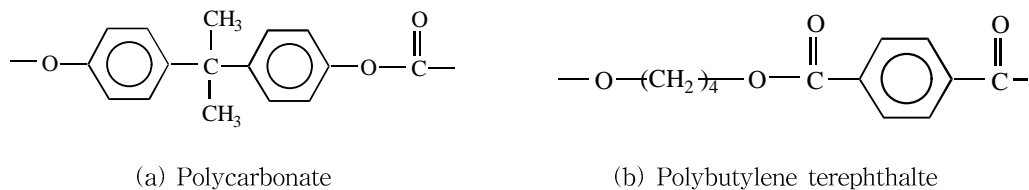


그림 1. PC와 PBT의 분자구조
Figure 1. Chemical structure of PC and PBT unit

2.2. 측정

2.2.1. 시차주사열량 분석 (DSC)

시차주사열량분석은 TA Instruments사의 Differential Scanning Calorimeter (Model. Q 1000)를 사용하여 질소 분위기에서 -50°C 로 평형을 유지하여, 300°C 까지 가열, 다시 냉각시켜 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 같은 온도범위에서 측정하였다.

2.2.2. 열중량 분석 (TGA)

열중량 분석은 TA Instrument사의 Thermogravimetric Analyzer (Model. TGA 2950)를 사용하여 질소 분위기에서 50°C 로 평형을 유지한 후, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 측정하였다. 방사선 조사에 따른 원전 유기재료의 분해 정도를 조사선량에 따라 비교, 분석하기 위하여, 시료 중량의 5% 감소시 온도($T_{5\%}$)를 측정하였다.

2.2.3. 기계적 특성 (Mechanical Properties)

방사선 조사에 따른 PC와 PBT의 파단시 연신율 및 인장강도의 측정은 인장시험기 (Instron, Model 1130)를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D 638 규정에 의거하여 [7] dumb-bell 형태의 시편 양끝을 지그에 $3 \times 10^5 \text{MPa}$ 의 압력으로 고정시킨 후시편이 파단할 때까지 인장시켜 식 (1)과 같이 파단시 인장강도를 구하였으며, 식 (2)와 같이 시편의

초기길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다. PBT와 PC의 인장실험시 Load cell은 각각 500, 1000 kg로 하였으며, Crosshead speed는 각각 5, 50 mm/min으로 하여 시료의 파단시까지 인장시켰다.

$$[kg_f/cm^2] = \frac{[kg_f]}{[cm^2]} \quad (1)$$

$$[%] = \frac{\text{---}}{\text{---}} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 시차주사열량분석

PC와 PBT는 각각 150°C와 40~60°C 부근에서 유리전이온도를 가지는 것으로 알려져 있다. PC의 유리전이온도는 PBT 및 nylon6 (30~49°C) 등의 다른 열가소성의 범용 engineering plastic에 비교하여 분자 segments가 hindered되어 있고 bulky한 분자구조를 가지고 있어 상대적으로 높다[3].

방사선 조사선량에 따른 PC와 PBT의 DSC 곡선을 그림 2와 3에 나타내었다. 방사선이 조사되지 않은 건전한 상태의 PC는 약 148°C 부근에서 유리전이온도를 나타내었으며, 방사선 조사선량의 증가에 따라 점차적으로 유리전이온도가 감소하였다.

미조사시의 PBT는 유리전이온도는 55°C 부근에서 나타나고 있으며, 이는 polyacetal (110~124°C), PC 등과 비교하여 낮아 이의 개선을 위해 polyphenylene ether, PC 등과 alloy하여 사용하기도 한다[5]. 방사선 조사에 따른 PBT의 유리전이온도는 큰 차이를 나타내지 않았으며, PC에서와 같이 조사선량에 따른 증감을 나타내지는 않았다. 그림 3의 PBT의 DSC 곡선에서 223.38~221.6°C의 범위에서 용융온도가 변화하고 있음을 나타내고 있다. 방사선 조사선량의 증가에 따른 용융온도의 감소는 결정성 polymer인 PBT의 결정성이 방사선 조사에 의해 떨어지기 때문인 것으로 추정된다.

그림 4에 방사선조사에 따른 PC의 유리전이온도(T_g)의 변화와 PBT의 용융온도(T_m)의 변화를 나타내었다. PC의 유리전이온도는 방사선량의 증가에 따라 거의 선형적인 감소 경향을 나타내고 있으며, PBT의 용융온도는 500 kGy 이후 급격한 감소를 나타내었다가 1000 kGy 이후의 선량에서는 거의 변화가 나타나지 않고 있음을 보여준다.

3.2. 열중량분석

PC는 열안정성이 우수한 수지로 널리 알려져 있으며 건조된 PC 수지는 310°C에서도 안정하며 330°C까지는 열분해를 거의 일으키지 않지만 이 온도 이상에서 분해가 시작되

어 400°C가 넘어서면 휘발성 물질의 loss와 빠른 크랙이 발생하게 된다[8]. 그림 4는 방사선 조사에 따른 PC의 중량 감소를 온도에 대하여 나타낸 것이며, 약 400~500°C의 영역에서 미조사시에 비해 조사선량이 증가할수록 더욱 낮은 온도에서 중량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 특히 2000 kGy의 고선량이 조사된 경우는 현저한 중량감소를 나타내고 있다.

PBT의 방사선 조사에 따른 중량 감소를 그림 5에 나타내었다. 전반적인 경향에서 320~350°C 사이에서 방사선이 조사되지 않은 PBT가 조사된 경우보다 중량 감소가 일어나지 않음이 확인된다.

열중량분석을 통한 열화평가 방법으로는 승온속도 차를 이용한 활성화에너지, 재료의 5% 중량감소온도의 비교 등을 들 수 있으며, 그림 7에는 방사선 조사에 따른 PC와 PBT의 5% 중량감소온도를 도시하였다. PC의 경우는 1500 kGy 이상의 고선량 영역에서 5% 중량감소온도가 급격히 감소하였으며, PBT는 약 1000 kGy 이하에서는 비교적 급격한 감소를 보였지만, 그 이후는 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다. PC와 PBT 모두 기존의 케이블 절연재인 가교 폴리에틸렌의 방사선 열화에 관한 분해온도가 400 kGy 정도의 저선량 영역에서 급격한 감소를 보이다가 그 이후의 영역에서는 포화에 가까운 감소를 보였던 것과는 대조적인 양상을 나타내었다[9]. E. S. Araujo 등은 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 PC의 방사선 조사에 따른 carbonyl group의 감소를 확인하였는데, 낮은 선량의 영역에서는 산화반응으로 인하여 carbonyl group이 점차 증가하다가 일정 선량 이후부터는 carbonyl group에서 main chain scission이 발생됨에 기인한 것으로 규명하였으며[10], 본 실험에서 나타낸 TGA를 통한 5% 중량감소온도가 나타내는 산화의 정도가 증가하는 것과 일치하는 경향을 보이고 있다.

3.3. 기계적 특성

PC는 분자운동이 어려운 phenylpropane group과 분자운동이 용이한 carbonyl group으로 형성되어 있어 분자사슬의 강성, 긴 구조단위, 회전운동의 어려움 등의 분자구조상의 특징을 가진다. PC와 PBT의 방사선 조사에 따른 파단시 연신율과 인장강도의 변화를 그림 8과 9에 나타내었다. PC의 경우는 조사선량에 따른 영향이 연신율과 인장강도에서 모두 1500 kGy 이전에서는 점차 감소하다가 1500 kGy 이후의 고선량에서 포화하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 열중량분석을 이용하여 측정한 5% 중량감소온도의 방사선 조사에 따른 변화와 유사한 경향을 가진다.

한편 PBT의 경우 파단시 연신율은 500 kGy 정도의 저선량에서 급격히 감소하지만, 인장강도는 1000 kGy 이후에서 급격히 감소하는 것을 보이고 있다.

4. 결론

케이블 접속재로 사용되어지는 PC와 PBT의 방사선 열화를 열중량분석, 시차주사열량 분석 및 기계적 특성을 통하여 검토하였으며, 방사선 조사선량과의 관계를 검토한 결과 다음과 같았다.

- 방사선 조사선량이 증가함에 따라 PC의 유리전이온도는 선형적으로 감소하였으며, PBT의 용융온도는 500 kGy 이후에서 급격히 감소하였다.
- PC와 PBT는 모두 방사선 조사선량의 증가에 따라 5% 중량감소온도가 감소하였으나, PC는 1500 kGy의 고선량 이후에서 급격한 감소를 나타내었다.
- 방사선 조사에 따른 PC의 연신율은 500 kGy 이후 급격한 감소를 보인 반면, PBT는 500 kGy 이전에서 급격한 감소를 나타내었다.
- 케이블 접속재로서 내방사선성에 대해 PC가 PBT보다 우수하게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업지원을 받았기에 감사 드립니다.

참고문헌

- [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] 김기엽 외 3인, "저밀도 폴리에틸렌의 방사선 조사에 따른 열발광 특성에 관한 연구", 2001 한국원자력학회 춘계학술발표요약집, p.452, 2001
- [3] H. I. Lee, "Properties and Applications of Polycarbonate", Polymer Science and Technology, Vol.4, No.6, pp.423-431, 1993
- [4] H. J. Park, "Polyester Engineering Plastics Characteristics and Applications", Polymer Science and Technology, Vol.1, No.3, pp.146-152, 1990
- [5] 오상열, "PET/PBT의 특성과 기술개발동향", Polymer Science and Technology, Vol.3, No.2, pp.96-106, 1992
- [6] S. Yasufuku, "Application of Engineering Plastic Materials to Office Automation and Audio-Visual Appliances in Japan", IEEE Insulation Magazine, Vol.8, No.6, pp.5-12, 1992
- [7] Annual book of ASTM standards, D 638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics", Vol. 8.02, pp.52-64, 1998.
- [8] D. Fox and W. Christopher, Polycarbonates, Reinhold Publishing Co. New York, p.30, 1962
- [9] K. Y. Kim *et al*, "Radiation Effects of Oxidative Process on Cross-linked Polyethylene", Intern. Conf. of Electrical Engg. 2002, Vol.III, pp.1143-1147, 2002
- [10] E. S. Araujo *et al*, "Effects of Gamma-Irradiation on Some Properties of Durolon Polycarbonate", Radiation Physics and Chemistry, Vol.53, pp.79-84, 1998

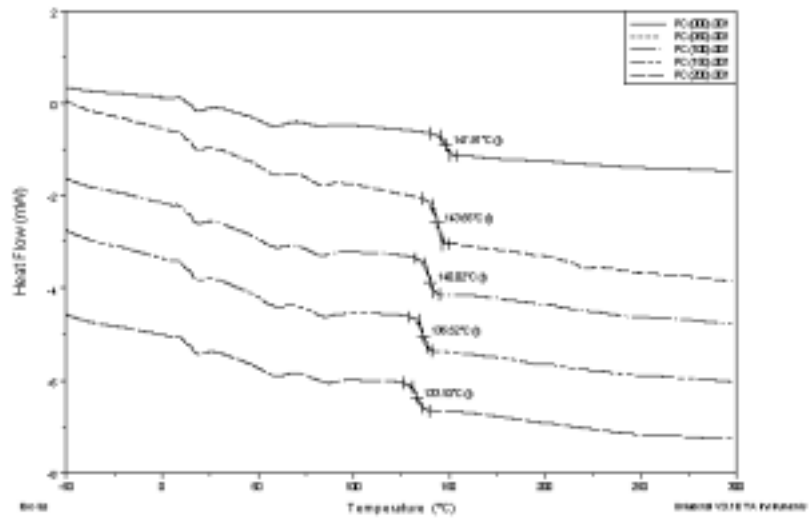


그림 2. 방사선 조사에 따른 PC의 DSC 곡선
 Figure 2. DSC thermograms of v-ray irradiated PC

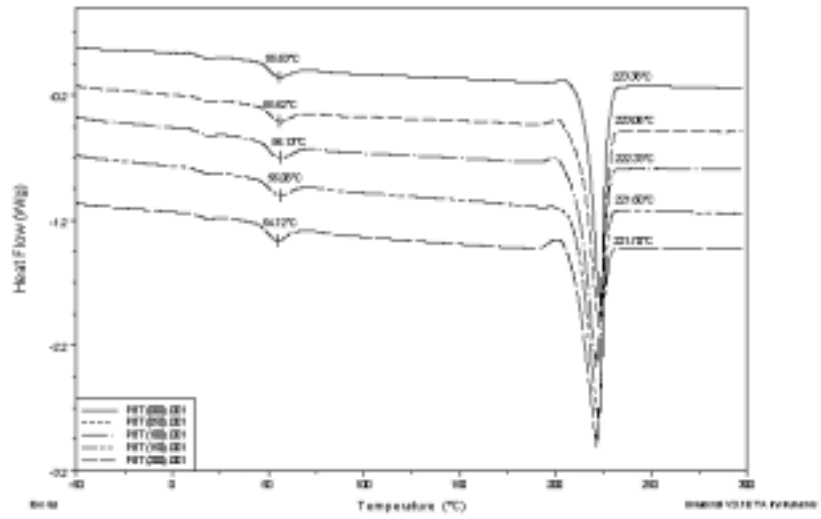


그림 3. 방사선 조사에 따른 PBT의 DSC 곡선
 Figure 3. DSC thermograms of v-ray irradiated PBT

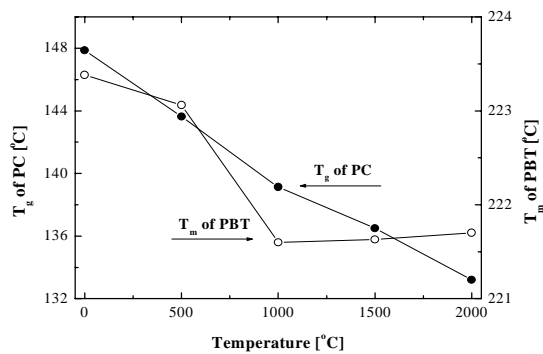


그림 4. 방사선 조사에 따른 PC와 PBT의 유리전이온도 및 용점의 변화
 Figure 4. Glass transition temperature and melting point of γ -ray irradiated PC and PBT

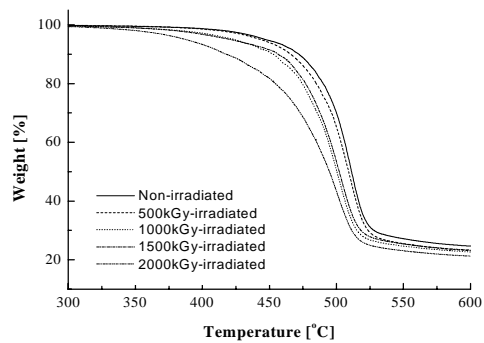


그림 5. 방사선 조사에 따른 PC의 TGA 곡선
 Figure 5. TG thermograms of γ -ray irradiated PC

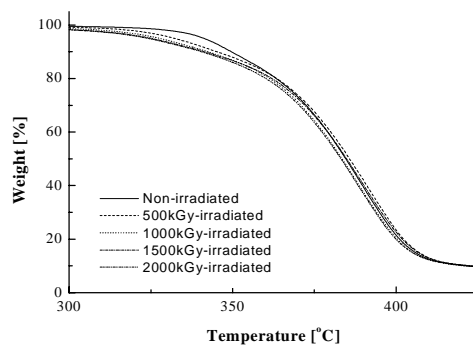


그림 6. 방사선 조사에 따른 PBT의 TGA 곡선
 Figure 6. TG thermograms of γ -ray irradiated PBT

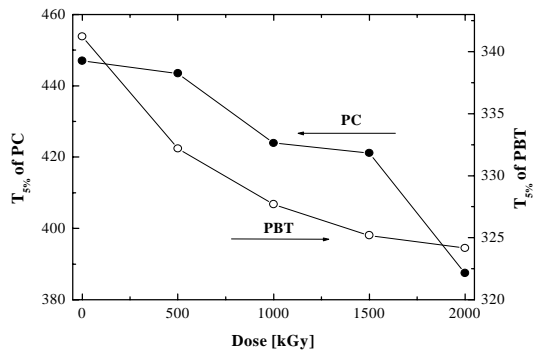


그림 7. 방사선 조사에 따른 PC와 PBT의 5% 중량감소온도 변화
 Figure 7. 5% weight loss temperature of γ -ray irradiated PC and PBT

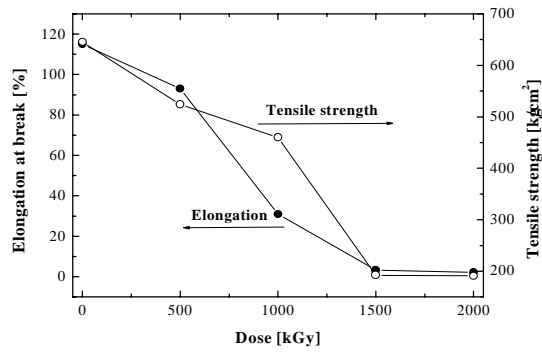


그림 8. 방사선 조사에 따른 PC의 파단시 연신율 및 인장강도
 Figure 8. Elongation at break and tensile strength of γ -ray irradiated PC

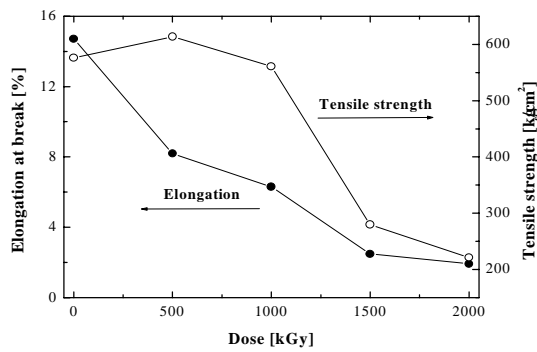


그림 9. 방사선 조사에 따른 PBT의 파단시 연신율 및 인장강도
 Figure 9. Elongation at break and tensile strength of γ -ray irradiated PBT