

전력케이블 절연층용 원재료의 특성비교

오우정*, 고정우, 김중은, 서광석, 이진주*
고려대학교 재료·금속공학부, * LG전선연구소 고분자 연구실

Characteristic Comparison of Raw Materials Used for Power Cable Insulation

Woo Jeong Oh*, Jung Woo Ko, Jong Eun Kim, Kwang S. Suh, Gun Ju Lee*
Div. of Materials Science and Metallurgy, Korea university
* Polymeric Materials Division, LG Cable & Machinery Ltd.

Abstract: Chemical structure and electrical properties such as water treeing and space charge accumulation of various raw materials(XLPE) used for power cable insulation were investigated. It was found that chemical structure was changed after crosslinking reaction and every materials have different amounts of DCP and antioxidant. Electrical properties were also changed after extraction using CHCl_3 and xylene. Water tree length was smaller with additives such as DCP and antioxidant and bigger with low molecular weight components of polyethylene than that of extracted samples. Heterocharge was changed into homocharge after extraction. This shows that additives and low molecular weight components of polyethylene cause the heterocharge.

Key words: water tree, space charge, power cable insulation, additives, low molecular weight components

1. 서론

전력케이블 절연층의 원재료로 널리 사용되고 있는 가교폴리에틸렌(XLPE; crosslinked polyethylene)은 3차원 망목구조를 가지고 있기 때문에 기계적, 전기적 특성, 가공성이 좋으며 수트리 저항성도 매우 우수하다[1]. 그러나 높은 사용전압과 도체에서 발생하는 열에 의하여 서서히 열화가 일어나고 결국에는 절연파괴에 이르게 된다.

원재료가 가지고 있는 특성은 곧 전력케이블의 성능과 직결되는 것인데 잔류 가교제와 산화방지제등의 첨가제, 그리고 저분자량을 가진 짧은 폴리에틸렌 사슬들은 재료의 전기적 성질에 영향을 미칠 것이다. 따라서 원재료에 들어있는 이들의 영향을 정확히 평가하는 것과 각 시료의 차이점을 비교하여 최적의 재료 조건을 알아내는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 전력케이블 절연층의 원재료로 사용되는 5종의 XLPE에 대한 가교전과 후의 화학구조분석을 실시하였고 일정 용매를 사용하여 첨가제와 저분자량 성분 등을 추출한 후 수트리, 공간전하분포 등의 전기적 성질을 측정하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 시료는 전력케이블 절연층의 원재료로 사용되는 5종의 XLPE로서 용융지수는 1-2 g/10 min의 값을 갖는다.

화학구조분석을 실시하기 위하여 FTIR (모델명: Nicolet 800, Nicplan)을 이용하였다. 시료를 두께 200 μm 인 필름상태로 성형한 후 각 특성피크의 흡광도를 결정하고 1,000개 탄소당 농도를 구하였다[2].

시료 내에 들어있는 각종 첨가제와 저분자량 성분을 제거하기 위하여 온도를 조절할 수 있는 항온조와 등근 바다 플라스크를 사용하여 각기 다른 온도에서 용매를 사용하여 추출하였다. 먼저 첨가제를 제거하기 위하여 용매를 CHCl_3 로 하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 추출한 다음 진공오븐에서 48시간 건조시킨 후 xylene을 이용하여 50, 60, 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 저분자량 성분을 추출하였다.

전하분포측정을 위하여 지름 9 cm, 두께 700 μm 의 disc형태로 시편을 제작한 후 시편의 양쪽에 지름 18 mm의 반도체성 전극을 부착하였다. 측정은 pulsed electroacoustic 장치를 사용하여 10 ~ 40 kV/mm 사이의 직류 전기장을 시편에 5 kV/mm 간격으로 30분 동안 단계적으로 증가시키면서 인가한 후 폭이 10 ns이고, 크기가 2 kV인 전기펄스를 가하여 시료 내부에 축적된 전하의 분포를 측정하였다[3]. 모든 측정은 전압을 30분 동안 가한 후 단락 시킨 다음 전압제거상태의 전하분포를 측정하였다.

수트리 시험을 위한 시편은 곡률 반경이 5 μm 인 바늘을 사용하여 압축성형방법을 이용하여 제작하였다. 수용성전극으로는 0.1 M의 AgNO_3 수용액을 사용하였다. 제조된 시편에 백금 전극을 통하여 10 kV, 60 Hz의 전압을 96시간 동안 가한 후 8개의 바늘에서 생성된 트리길이의 평균값을 발생된 수트리 길이로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 화학구조분석

재료가 가지고 있는 화학구조는 매우 중요한 특성이라고 할 수 있다. 재료내에 어느 정도 열화가 진행되었는지 평가할 수 있는 기준이 될 수 있고 특성피크를 이용하면 어떤 첨가제를 얼마나 사용했는지, 잔류량은 어느 정도인지를 정확하게 판단할 수 있기 때문이다.

FTIR 스펙트럼의 1152 cm^{-1} 의 DCP특성 피크를 이용하여 가교전과 가교후 시료내 DCP함량을 측정하였다. 또한 가교후 시료를 xylene으로 추출하여 가교도를 측정하였다[2]. 표 1

에 이 결과가 나와 있다. DCP 함량은 대체로 1.7 ~ 2.1 phr 이었으며 가교후 대부분이 소멸되었으며 XLPE5는 DCP 함량이 1.4 phr이나 가교도는 82 %로 가교제의 함량이 적는데도 가교도가 좋은 것으로 보아 다른 수지에 비해 가교특성이 좋다고 할 수 있다.

표 2에는 가교전과 가교후 시료의 화학구조특성이 나와 있다. 가교전 XLPE3과 XLPE5의 ester함량이 다른 시료에 비하여 높는데 이는 ester계열의 산화방지제에서 기인한 것으로 보이며 가교후 거의 모든 시료에서 ketone의 값이 다소 증가하였는데 이는 가교후 생성된 가교부산물인 acetophenone에서 기인한 것으로 보인다. 또한 가교특성에 영향을 미치는 불포화 탄화수소 결합, 특히 terminal vinyl의 값이 가교후 크게 감소하는 것으로 보아 가교반응에 참여한 것으로 보인다. CHCl₃을 용매로 하여 시료를 추출하고 화학구조분석한 결과를 보면 ester값이 크게 감소하였는데 이는 산화방지제가 대부분 추출된 것으로 보이며 DCP함량도 크게 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 시료 내에 들어있는 대부분의 첨가제들은 CHCl₃에 추출된다는 것이다.

표 1. DCP 함량 변화

(unit: phr)					
	XLPE1	XLPE2	XLPE3	XLPE4	XLPE5
가교전	2.1	1.7	2.0	2.0	1.4
가교후	0.002	0.01	0.25	0.07	0.002
CHCl ₃ 추출후	0.04	0.08	0.2	0.1	0.15
가교도 (%)	81	80	82	81	82

표 2. 가교 전과 후 화학구조 특성
(a) 가교전

	XLPE1	XLPE2	XLPE3	XLPE4	XLPE5
ester	0.1	0.08	1.6	0.07	1.3
aldehyde	0.07	0.1	0.02	0.05	0.1
ketone	0.4	0.4	0.2	0.04	0.1
acid	0.3	0.5	0.04	0.3	0.2
trans vinylene	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3
terminal vinyl	0.3	0.3	0.5	0.4	0.5
vinylidene methyl	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2

(b) 가교후

	XLPE1	XLPE2	XLPE3	XLPE4	XLPE5
ester	-	0.07	1.4	-	1.3
aldehyde	-	-	-	-	-
ketone	0.6	0.5	0.3	0.3	0.2
acid	-	0.2	0.09	-	-
trans vinylene	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
terminal vinyl	0.05	0.05	0.08	0.05	0.08
vinylidene methyl	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2

-: 미검출

3.2. 용매추출성

앞의 3.1절의 결과를 보면 대부분의 첨가제가 CHCl₃에 의해 추출되는 것으로 나타났는데 이를 이용하여 시료내 첨가제를 추출한 후 수트리특성과 전하분포특성을 측정하였다. 또한 첨가제와 마찬가지로 시료내의 저분자량 성분에 의한 영향도 함께 관찰하였다.

먼저 GPC를 이용하여 추출하기전과 CHCl₃으로 첨가제를 추출한 후의 분자량 분포를 알아보았다. 표 3의 결과를 보면 Mn, Mw 모두 크게 증가하였고 분자량 분포도 추출전 5.7 ~ 6.9이었던 것이 6.1 ~ 8.5로 증가하였다.

그림 1에 CHCl₃으로 50 °C 추출한 후 xylene으로 50, 60, 70 °C에서 추출한 결과가 나와 있다. 각 조건에서 시료 모두 추출되는 저분자량 성분의 양은 비슷한데 XLPE3의 경우는 70 °C에서 추출하였을 때 다른 시료에 비하여 3배 이상이 추출되었다.

표 3. GPC에 의한 분자량 분포

	추출 전			추출 후		
	Mn	Mw	P'	Mn	Mw	P'
XLPE1	19,600	117,000	6.0	24,407	149,879	6.1
XLPE2	25,100	150,800	6.0	26,351	183,251	7.0
XLPE3	21,800	137,800	6.3	24,783	178,822	7.2
XLPE4	26,200	150,100	5.7	27,723	212,532	7.7
XLPE5	25,800	178,600	6.9	26,941	227,885	8.5

*: Polydispersity

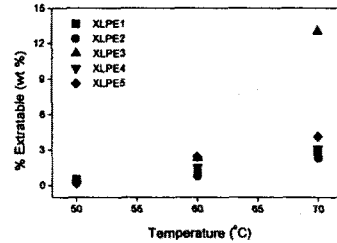


그림 1. xylene으로 추출된 저분자량 성분 함량

3.2.1. 수트리 특성

표 4에 각 조건에 따른 수트리 길이가 나와 있는데 시료를 추출하지 않고 가교시키지 않은 시료, 즉 모든 첨가제가 대부분 그대로 남아있는 시료의 수트리 길이가 가장 짧다. 이는 첨가제가 수트리 전파의 억제효과를 가지고 있다는 것으로 추측할 수 있다. 그리고 시료마다 차이는 있지만 대부분의 경우 시료내에 저분자량 성분이 적을수록 수트리 길이가 짧은 것을 볼 수 있는데 이는 저분자량 성분이 수트리 성장을 돕는 것으로 볼 수 있다.

3.2.2. 전하분포 특성

수트리 특성측정과 마찬가지로 용매로 추출하기전과 후의 전하분포특성을 살펴보고 이 결과를 표 5와 그림 2에 정리하여 나타내었다.

XLPE3을 제외한 모든 시료가 미가교 상태에서는 이중전하

표 4. 추출 조건에 따른 수트리 길이

Conditions	(unit: μm)				
	XLPE1	XLPE2	XLPE3	XLPE4	XLPE5
가교전	140	196	206	275	152
가교후	231	229	279	308	301
Cl	633	741	683	377	396
Cl & Xy 50 $^{\circ}\text{C}$	508	687	760	410	467
Cl & Xy 60 $^{\circ}\text{C}$	478	723	664	454	417
Cl & Xy 70 $^{\circ}\text{C}$	359	729	608	563	503

Cl: CHCl_3 50 $^{\circ}\text{C}$

Xy: Xylene

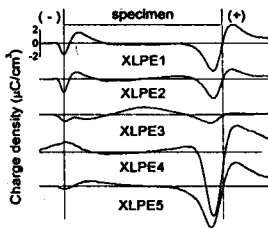
표 5. 추출 조건에 따른 전하분포 경향

Conditions	XLPE1	XLPE2	XLPE3	XLPE4	XLPE5
미가교	T	T	T	T	T
Cl	H	H	T	H	H
Cl & Xy 50 $^{\circ}\text{C}$	H	H	T	H	H
Cl & Xy 60 $^{\circ}\text{C}$	H	H	T	H	H
Cl & Xy 70 $^{\circ}\text{C}$	H	H	T	H	H

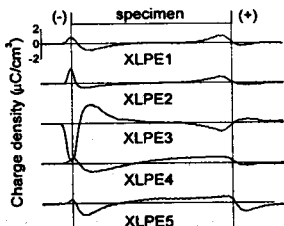
H: Homocharge

T: Heterocharge

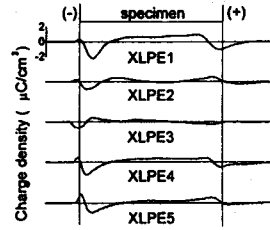
를 보이다가 CHCl_3 으로 첨가제를 추출하고 나서 동중전하로 바뀌었다. 이것은 DCP, 산화방지제 등의 첨가제에 의한 영향으로 보이는데 이들 첨가제에 들어있는 극성 작용기들이 전자를 트랩하여 이종전하의 형성을 돕는다는 기존의 결과와 일치하는 결과이다[4].



(a) 미가교



(b) CHCl_3 50 $^{\circ}\text{C}$ 추출 후



(c) CHCl_3 50 $^{\circ}\text{C}$ & Xylene 70 $^{\circ}\text{C}$ 추출 후
그림 2. 추출 조건에 따른 각 시료의 전하분포

그러나 XLPE3의 경우는 이와 상반되는 결과를 나타내었다. 이 시료는 xylene으로 추출하였을 때 저분자량 성분이 다른 시료의 3배 이상 많이 포함하고 있는 것으로 나타났는데 이 저분자량 성분은 말단기에 극성기를 가지고 있으므로 이종전하 형성의 원인이 되었다고 볼 수 있다. 또한 이 시료는 높은 온도에서 저분자량을 제거한 후에도 이종전하를 보이는 데 이는 지금까지 사용한 조건에서도 추출되지 않은 첨가제나 저분자량성분이 들어 있거나 기본수지 자체의 특성이라고 추측할 수 있다.

또한 거의 모든 시료에서 추출하기 전에는 양전극 부근에서 상당히 큰 음전하가 관찰되었는데 첨가제를 추출한 후에는 이 이종전하가 동중전하로 바뀌었으며 추출온도가 증가할수록 동중전하량이 약간 감소하는 것으로 관찰되었다.

4. 결론

화학구조분석 결과 5종의 XLPE는 1.4 ~ 2.1 phr의 DCP를 포함하고 있으며 가교전과 가교후에 시료의 기본구조가 다소 변화하는 것으로 나타났다.

용매를 사용하여 추출되는 첨가제와 저분자량 성분의 함량을 측정된 결과 비슷한 함량의 첨가제를 사용하고 있으며 XLPE3을 제외하고는 추출되는 저분자량 성분의 함량도 비슷한 것으로 나타났다.

용매로 첨가제와 저분자량 성분을 추출한 후의 수트리특성과 전하분포특성을 측정된 결과, 시료내에 들어있는 첨가제가 수트리의 성장을 억제하며 이와 반대로 저분자량 성분은 수트리 성장을 돕는 것으로 나타났다.

전하분포특성 측정결과 용매 추출후 이종전하가 동중전하로 바뀌는 것은 첨가제가 이종전하의 형성을 도우며 저분자량 성분 역시 이종전하의 형성을 돕는 것으로 나타났다.

이와 같이 케이블 절연층에 사용되는 원재료의 화학구조를 정확하게 파악하는 것과 수트리, 전하분포등의 전기적 성질에 영향을 미치는 요인을 정확하게 평가하는 것은 궁극적으로 케이블의 열화현상 연구등 케이블 사고나 성능개선에 능동적으로 대처할 수 있는 방안이 될 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] T. Bremmer et al. *Polym. Eng. Sci.* Vol. 32, 939, 1992
- [2] 서광석의, *Trans. KIEE.* Vol. 46, No. 8. 1249, 1997
- [3] Y. Li et al., *IEEE Trans. Dielectrics EI,* Vol. 1, 188, 1994
- [4] Kwang S. Suh et al. *IEEE Trans. Dielectrics EI,* Vol. 1, 1077, 1994