

Cross Linked Polyethylene의 물리적 및 화학적 성질

Physical and Chemical Properties of Cross Linked Polyethylene

김한주, 김규식, 박종은, 임기조*, 박수길
충북대학교 공업화학과, *충북대학교 전기공학과

Han-Joo Kim, Kyu-Sik Kim, Jong-Eun Park, Kee-Joe Lim*, Soo-Gil Park
Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University
Dept. of Electric Engineering, Chungbuk National University

Abstract

XLPE (Cross-Linked Polyethylene) which has good electric and physical characteristic is ideal material for insulating material with insulating force, high volumetric resistance and high dielectric constant. We study about electric characteristics of XLPE by DCP and TMPTA content ration. DCP (Dicumylperoxide), which was used cross-linked agent content, was changed from 1.0 to 0.5phr. TMPTA (Trimethyl-olpropane), which was used co cross-linked agent content, was changed from 0.5 to 1.5phr. Thermal analysis by DSC in order to observe tendency of Tg according to DCP and TMPTA content. Specimen 3 that content DCP 2.0phr and TMPTA 0.5phr has the highest value. Breakdown strength of specimen 3 (DCP 2.0phr, TMPTA 1.0phr) is the highest and it increased in specific inductive capacity. This due to difference from cross-linked state by DCP and TMPTA content ratio.

1. 서론

PE(Polyethylene)은 전기적 성질이 우수하고 무극성의 재료이기 때문에 유전율이 매우 낮으므로 절연체로서 적합한 물질이다. PE는 주로 전력 및 통신케이블의 주 절연재료이며 1950년대 후반까지 절연재료로서 많이 이용되어 왔다. 그러나 가교기술의 발달로 인한 1960년대 초반 XLPE의 등장으로 인해 사용이 많이 감소되었다.

XLPE는 절연내력, 체적고유저항이 높고 유전정점 및 유전율이 매우 작으며 PE보다 연속 최고 허용온도가 높으며 물리적, 기계적 특성이 월등히 우수하며 내약품성이 좋다. 이러한 이유로 PE가 전기적 특성이 우수함에도 불구하고 XLPE를 고압전력케이블에 사용하고 있다.

PE를 가교시키는 방법에는 유기과산화물을 이용하는 방법, Silane 화합물을 이용하는 방법, 전자선 조사에 의한 방법 등이 있지만 균일한 가교

와 높은 가교도를 얻을 수 있는 유기과산화물에 의한 가교가 가장 많이 사용되어지고 있으며 유기과산화물로는 DCP를 가장 많이 사용하고 있다. 또한 가교조제는 다관능성을 가진 불포화 유화합물로서 가교속도와 가교밀도를 향상시키는 효과를 가지고 있다.

본 연구에서는 DCP와 TMPTA의 양을 변화시켜가며 시편을 제작하여 XLPE의 전기적, 화학적 특성을 살펴보고자 하였다.

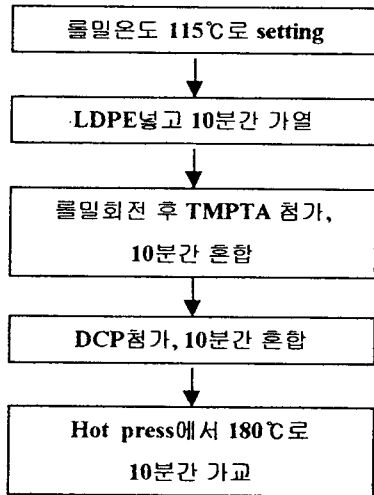
2. 실험

2-1 시료제작

시료는 한국종합화학에서 생산되는 밀도 0.920g/cm³의 Low Density Polyethylene (LDPE)를 기본물질로 하였다. 롤밀을 이용하여 TMPTA와 DCP를 혼합하였고, 다시 Hot press를 이용하여 가교반응을 시켰다. 이때 온도는 DCP의 분해

온도인 180℃로 setting하였다. 이렇게 하여 DCP와 TMPTA의 조성이 각기 다른 XLPE 샘플 12개를 제작하였다.

시편제작의 과정을 Scheme. 1의 순서도에 나타냈다.



Scheme. 1 시료제작의 순서도

2-2 비유전율, $\tan \delta$ 측정

시편을 1×0.9cm 인 정사각형으로 만든 후 구리전극을 만들어 Hewlett packard 4194A Impedance analyzer 측정장치를 사용하여 각각의 시편에 대해 C 값과 $\tan \delta$ 값을 측정하였다. 이때 전압은 교류 1[kV]로 일정하게 하였다. ϵ_r 값은 구해진 C 값을 다음의 식(1)에 대입함으로써 얻어진다.

$$\epsilon_r = \frac{C \times d}{\epsilon_0 \times A} \dots \dots \dots (1)$$

- ϵ_0 : constant
- d : Thickness
- A : Area
- C : capacitance

2-3 파괴강도 측정

절연유내압 시험기를 사용하여 평등 전계를 형성하는 구 대 구 전극사이에 30×30[mm]의 크기로 시편을 만들어 1[kV/sec]의 속도로 교류전압을 상승시키면서 절연파괴가 발생할 때까지 실험을 하여 절연파괴강도를 측정하였다. 실험장치는 fig. 1에 나타내었고 파괴강도는 식(2)에 의해 구해진다.

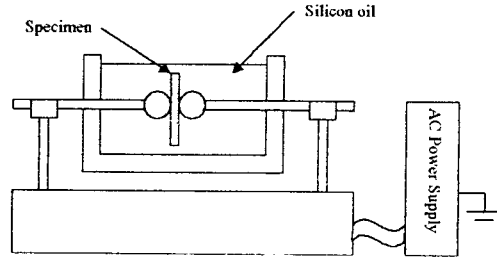


fig. 1 파괴강도 측정기의 개략도

$$\text{파괴강도} [kV/mm] = \frac{\text{파괴전압} [kV]}{\text{시편의두께} [mm]} (2)$$

2-4. DSC 분석

유리전이온도와 상용성을 알아보기 위해, 각각의 시편에 대해서 10℃/min의 승온속도로 시차주사열량법(DSC, Model 910S, Dupont Co.) 분석을 수행하였다. 온도범위는 25~300℃로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 비유전율 및 $\tan \delta$ 값

유전율은 전류에 의해 절연체가 정전기를 얻는 비율로 값이 작을수록 절연체로써 적합하다. 비유전율은 콘덴서를 유전체로 채웠을 때 정전용량과 유전체를 진공으로 치환하였을 대의 정전용량의 비로 정의된다. 이 또한 값이 작을수록 절연체로써 적합하다고 할 수 있다. fig. 2는 만들어진 12개의 각각의 샘플에 대해 C값을 측정한 후 식(1)을 사용하여 ϵ_r 을 계산한 결과이다. LDPE에 DCP와 TMPTA가 첨가됨에 따라 비유전율이 증가할 것으로 예상하였으나, DCP 2.0phr로 가교된 XLPE만 TMPTA 양의 증가에 따라 비유전율이 증가하고, DCP 1.0phr과 2.5phr로 가교된 것은 TMPTA가 1.0phr일 때까지 비유전율이 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다. LDPE가 DCP와 TMPTA 각각의 조성에 따라 가교되는 정도가 다르거나 이들 첨가물질이 XLPE내부에 과량 존재하여 불순물로 작용하는 것으로 생각된다. DCP 2phr로 가교시킨 샘플이 다른 샘플에 비해 비유전율이 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다.

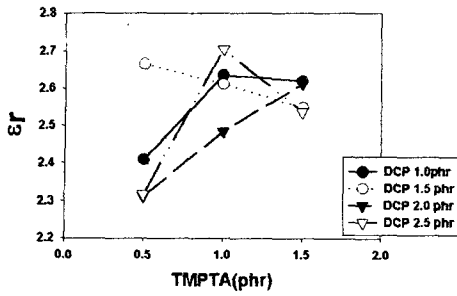


Fig. 2. Characteristics of ϵ_γ according to DCP and TMPTA content ratio

fig. 3은 만들어진 12개 샘플의 $\tan \delta$ 값이다. $\tan \delta$ 는 유전손실이라고 하며 유전체에 전기장을 가했을 때 에너지가 열로서 잃게되는 현상을 말하는데, 손실전류 성분의 충전성분에 대한 비율로서 유전정접이라고도 한다.

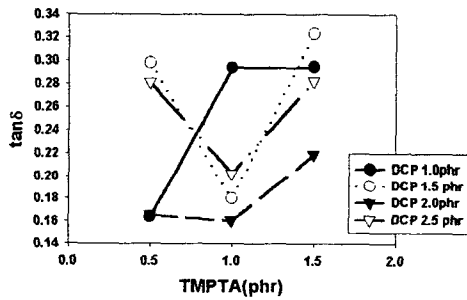


Fig. 3. Characteristics of $\tan \delta$ by DCP and TMPTA Content ratio.

DCP 2.0phr 로 가교시킨 XLPE를 보면 다른 샘플보다 상대적으로 낮은 $\tan \delta$ 값을 보이고 있으며 TMPTA가 첨가되는 양이 증가하여도 그 값이 다른 샘플보다 안정하다고 할 수 있다. 이중 TMPTA가 1.0phr 일 때 가장 좋은 특성을 보이고 있다.

3-2 파괴장도 측정

DCP와 TMPTA의 함량에 따른 XLPE의 파괴장도를 측정하였다. 3번 반복실험을 한 후 식 (2)를 사용하여 나온값을 평균을 내었으며 fig. 4에 그 결과를 나타내었다.

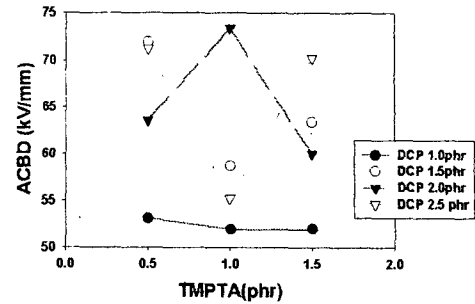


Fig. 4. AC breakdown strength of XLPE by a function of DCP and TMPTA content ratio

파괴장도는 DCP 2.0phr 과 TMPTA 1.0phr의 조성을 가진 XLPE가 가장 높았다. DCP1.5phr 과 2.0phr로 가교시킨 XLPE는 처음에 매우 높은 파괴장도를 보이다가 TMPTA의 첨가량에 따라 파괴장도가 낮아지다가 다시 높아지는 것을 알 수 있었다. DCP 2.0phr 로 가교시킨 XLPE 는 가장 낮은 파괴장도를 보이며 TMPTA의 양이 증가함에 따라 파괴장도가 계속 낮아지는 것을 볼 수 있다.

3-3 유리전이온도의 변화

DCP함량에 따른 T_g 의 경향을 보기위해, DSC 분석을 하였다. TMPTA를 1.5phr에 고정시키고 DCP량을 0.5phr씩 증가시키면서 첨가하였다. Fig. 5에 나와있듯이 DCP를 2.0phr함유한 시편이 가장 높은 T_g 를 나타내었다. 이것은 DCP의 함유량이 2.0phr까지 분자의 결합력이 증가한다는 것을 나타낸다.

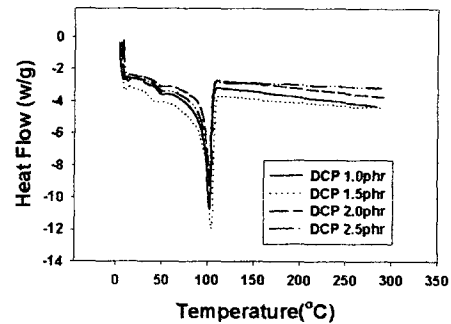


Fig. 5. DSC curves of XLPE by increasing of DCP content.

또한, TMPTA의 함량에 따른 T_g 의 경향을 보기 위해, DCP를 1.5phr로 고정시키고 TMPTA를 0.5phr씩 증가시켰다. Fig. 6에 나와있듯이, TMPTA를 0.5phr함유한 시편이 가장 높은 T_g 를 나타내었다. TMPTA의 함량이 많을수록 T_g 의 값이 감소하는 경향이다.

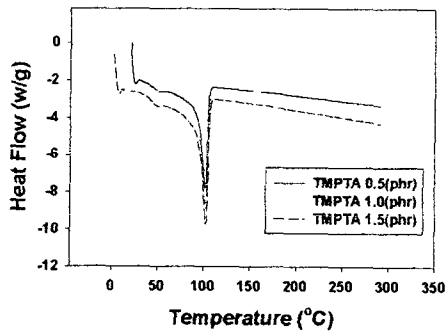


Fig. 6. DSC curves of XLPE by increasing of TMPTA content.

4. 결 론

DCP와 TMPTA의 조성이 다른 XLPE의 전기적 특성을 살펴보기 위해 절연파괴강도 측정, 비유전율, $\tan \delta$ 측정을 하였고 화학적 특성을 살펴보기 위해 DSC을 하였고 그 결과는 다음과 같다.

1) 제조된 XLPE의 비유전율과 $\tan \delta$ 값 측정에서 각각의 샘플들은 DCP와 TMPTA의 양에 따라 변하며 그 중 가장 낮은 값으로 좋은 특성을 보이는 샘플은 DCP가 2.0phr, TMPTA가 1.0phr 일때이다.

2) XLPE의 파괴강도를 측정한 결과 DCP가 2.0phr, TMPTA가 1.0phr의 조성일때 가장 강한 파괴강도를 보였다.

3) XLPE의 유리전이온도변화를 보기위한 DSC 분석결과, DCP의 함량이 2.0phr일때까지는 증가하는 경향을 보였고, TMPTA의 함량이 증가할수록 T_g 의 감소하는 경향을 알수 있었다.

4) 위와 같은 결과로 이번 실험에서 가장 좋은 특성을 보이는 XLPE는 DCP 2.0phr과 TMPTA 1.0phr이 첨가된 것 이었다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학 공동연구소 주관(과제관리번호: 98-중기-05)으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

References

1. W. C. Choi, K. S. park, S. O. Han, Breakdown Characteristics of XLPE/EPDM on the treatment condition of the Interfacial layer, 5th ICPADM May 25-30, Vol. 1, pp. 345~348, 1997.
2. Steennis, E. F. and Kreuger, F. H., Vater treeing in polyethylene cables, IEEE Trans. Elec. Ins., Vol. 25, pp. 989-992, 1990.
3. S. Nagasaki et.al., Phiosophy of Desing and Experience on High Voltage XLPE Cables and Accessories in Japan, 1988 CIGRE Report, No. 21-01
4. Fournier, D., Dang, C. and Paquin, L., Interfacial Breakdown in Cable Joints, Conference Record of the 1994 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Pittsburgh, PA, USA, pp. 450~452, 1994.
5. S. S. Bamji, A. T. Balinski, R. T. Densley, M. matsuki, Degradation Mechanism at XLPE/Semicon Interface Subjected to High Electrical Stress, IEEE Transactions on Elect. Ins., Vol. 26, No. 2, 1991.
6. S. V. Nikolajevic: Investigation of water effects on degradation of crosslinked polyethylene (XLPE) insulation, IEEE Trans on Power Delivery, October 1993.