전력 cable용 XLPE의 제조과정 중 가교제와 가교조제의 함량이 미치는 전기적 특성

김규식, 임기조*, 류부형**, 박수길
충북대학교 공업화학과, *충북대학교 전기공학과, **동국대학교 안전공학과

Electrical Properties of XLPE Power Cable by DCP and TMPTA Content

Gyu-Sik Kim, Kee-Joe Lim*, Boo-Hyung Ryu**, Soo-Gil Park
Department of Industrial Chem. Eng., Chungbuk Nat'l University
*Department of Electrical Engineering, Chungbuk Nat'l University
**Department of Safety Enguneering, Dongguk University.

Abstract - We studied about electrical, chemical and mechanical characteristics of XLPE by dicumyl peroxide(DCP) and trimethylolpropane triacrylate(TMPTA) content ratio. DCP content was changed from 1.0 to 2.5phr increasing 0.5phr. TMPTA content was changed 0.5 to 1.5phr increasing 0.5phr. Thermal analysis (DSC) was carried out in order to observe tendency of Tg according to DCP and TMPTA content. In experimental results, content DCP 2.0phr and TMPTA 1.0phr has highest breakdown strength. Content DCP 2.0phr and TMPTA 0.5phr has lowest dielectric constant. Tendency of Tg did not affected by DCP and TMPTA content. Breakdown strength and Specific inductive capacity was measured.

1. 서 론

오늘날 전기는 인간의 생활에 있어서 없어서는 안될 아주 필수적인 것이다. 이 중요한 전기가 실제 생활에 쓰여지기까지는 여러 송·배전 과정이 필요한데 이때 고분자 절연재료가 없다면 이 모든 과정이 불가능해지게 될 것이다. 고분자 절연재료는 세라믹 재료에 비해 무게가 가볍고 내충격성이 우수하고 설치가 쉬우며 내오손성이 탁월하여 섬락, 정전사고의 가능성이 줄어들기 때문에 현재 송·배전 등 전력계통 뿐 아니라 케이블, 애자, 접속재 등의 다양한 용도로 사용되고 있으며, 사용량이 계속 증가되는 추세이다. 그러나 고분자 재료는 사용의 역사가 그리 오래되지 못했기에 재료에 대한 불분명한 점이 많으며 내열성 및 표면에 표면 방전이 발생하면 국부적인 탄화열화(트래킹열화)가 일어나고, 이것이 진전하여 최종적으로 트래킹 파괴에 이르는 특성이 있으며, 장기간 운전시 표면에 오손이 축적되어 열화가 발생, 진행되거나 수분침투에 의한 파괴사고가 발생한다는 단점이 있다. 또한 산업의 발전에 따른 전력설비의 신뢰성의 향상은 전력계통의 초고압화와 함께 요구되고 있으며, 전력 기기의 대용량화, 고전압화 추세로 기존절연재료보다 더 우수한 절연재료의 개발이 절실히 요구되고 있으며 이를 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 초고압화와 함께 절연재료의 중요성은 높아지고 있으며, 절연물의 경량화, 소형화가 요구되어지므로 이에 수반한 절연재료의 개발과 성능개선이 요구되고 있다.

현재 사용되고 있는 cable의 종류는 크게 통신용 cable과 전력용 cable 두 가지로 나뉘며, 이 논문은 전력용 cable에 관한 것이다. 전력용 cable은 사용되는 전압에 따라 저압용(600V이하), 고압용(600~7kV이하), 특고압용(7kV~154kV), 초고압용(154kV이상)으로 나뉘며 사용 전압이 높을수록 cable의 내부구조는 복잡하게 된다. 고분자 절연재료 중 cable(전선)의 절연재료로 사용되는 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene ; 이하 LDPE)은 반결정조직수지로서 1934년 I. C.社I의 Fawcett 및 Gibson에 의하여 개발된 이래 많은 연구가 계속되어 왔다. LDPE는 전기적 성질이 우수하고 무극성의 재료이기 때문에 유전율이 매우 낮으므로 절연체로서 적합한 물질이다. LDPE는 주로 전력 및 통신케이블의 주 절연재료이며 소용량의 배전용 케이블을 비롯하여 특고압급의 전력케이블에 있어 절연재료로써 1950년대 후반까지 많이 이용되어 왔다. 그러나 가교기술의 발달로 인한 1960년대 초반 가교폴리에틸렌(cross-linked polyethylene ; 이하 XLPE)의 등장으로 인해 사용이 많이 감소되었다. XLPE는 절연내력, 체적고유저항이 높고 유전정접 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 유기과산화물(organic peroxide)을 이용하는 방법, silane 화합물을 이용하는 방법, 전자선 조사에 의한 방법 등이 있지만 균일한 가교와 높은 가교도를 얻을 수 있는 유기과산화물에 의한 가교가 가장 많이 사용되어지고 있으며 유기과산화물로는 dicumyl peroxide (이하 DCP)를 가장 많이 사용하고 있다.

과산화물에 의한 가교반응은 열에 의하여 분해된 과산화물이 radical을 형성하며, 이 radical은 PE 주쇄의 수소분자를 공격하여 주쇄상에 radical을 발생시키고 근접한 radical 끼리 결합하여 가교반응을 일으킨다. 또한 가교조제는 다관능성을 가진 불포화 유기화합물로서 가교속도와 가교밀도를 향상시키는 효과를 가지고 있다.

본 연구에서는 DCP와 trimethylolpropane triacrylate (이하 TMPTA)의 양을 변화시켜는 방법으로 우수한 전기적 특성을 보이는 조성을 찾기 위하여 DCP와 TMPTA의 양이 각각 다른 XLPE 시편 12개를 제작하여 XLPE의 비유전율, tanδ 값, 절연파괴강도 등 전기적 특성과 IR, DSC, 등의 화학적 특성을 살펴보고자 하였다.

2. 실 험

2.1 실험재료 및 시편의 제작

실험에 사용된 LDPE는 한국종합화학에서 생산되는 밀도 0.920g/cm^{3}의 low density polyrthylene을 사용하였다. 가교제로 사용된 DCP는 98%의 순도로 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였고, TMPTA도 98%의 순도로 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

시편을 제작하는 과정은 LDPE에 TMPTA와 DCP를 혼합하는 과정과 혼합된 시료를 가교반응을 통해 XLPE

로 만드는 2개의 과정으로 대별된다.

우선 LDPE에 TMPTA와 DCP를 혼합하는 과정은 roller-mill을 사용하였다. roller-mill을 LDPE의 융점과 비슷한 115℃로 setting한 후 LDPE를 roller-mill에서 10분간 가열하였다. 그 후 roller-mill을 회전시켜 LDPE를 반죽상태로 만든 후 가교조제인 TMPTA를 천천히 혼합하고 다시 10분간 roller-mill을 회전시킨다. TMPTA의 혼합이 되었으면 DCP를 넣고 roller-mill을 10분간 회전시켜 LDPE에 TMPTA와 DCP가 완전히 혼합되도록 한다.

시료의 혼합을 마친 후에는 가교반응을 통해 XLPE를 제작하는데 가교반응은 hot press를 이용하였으며 이때의 온도는 DCP의 분해온도인 180℃로 하였으며 가교시간은 10분으로 하였다. 이렇게 하여 DCP와 TMPTA의 함량이 다른 XLPE 시편 12개를 제작하였으며 시편의 제작과정을 Fig. 1에 나타내었다

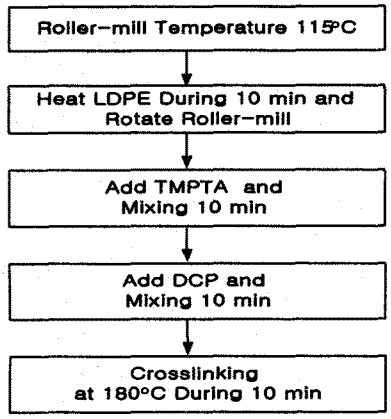

Fig. 1. Flow diagram of fabrication of XLPE specimen.

2.2 절연파괴강도의 측정

절연파괴강도는 절연유내압 시험기를 사용하여 평등전계를 형성하는 구 대 구 전극사이에 30×30×0.3[mm]의 크기로 시편을 만들어 1[kV/sec]의 속도로 교류전압을 상승시키면서 절연파괴가 발생할 때까지 실험을 하여 절연파괴강도를 측정하였다. 한 개의 시편에 대해 한번의 측정만 실시하였고, 같은 조성의 시편에 대해 3번의 측정을 하였으며 그 평균값을 결과 값으로 채택하였다.

2.3 비유전율 및 tanδ 측정

시편을 1×0.9[cm] 인 정사각형으로 만든 후 구리전극을 붙인 후 리드선을 붙여 Hewlett packard 4194A Impedance analyzer 측정장치를 사용하여 각각의 시편에 대해 C 값과 tanδ값을 측정하였다. 이때 전압은 교류 1[kV]로 일정하게 하였다.

시편을 제작함에 있어서 불순물의 영향을 최소한으로 줄이기 위해, 측정전에 10분동안 초음파세척을 하였으며, 60℃에서 30분 건조시킨 후, 다시 아세톤으로 표면을 세척한 후 시편을 제작하였다. ε_r값은 구해진 C 값을 다음의 식(1)에 대입함으로써 얻어진다.

$$\varepsilon_r = \frac{C \times d}{\varepsilon_0 \times A} \quad \cdots\cdots (1)$$

2.4 DSC 및 IR 측정

유리전이온도와 상용성을 알아보기 위해, 각각의 시편에 대해서 10℃/min의 승온속도로 시차주사열량법(DSC, Model 910S, Dupont Co.)분석을 수행하였다. 온도범위는 25~300℃로 하였다. 또한 제조된 시료의 화학적 기초 물성을 알아보기 위해 적외 흡광 분광법(infrared spectroscopy) 측정을 하였다. 시료를 7ton의 압력으로 눌러 0.4~0.5mm 두께의 sheet로 만든 후 일본 JASCO사의 IR Report-100을 사용하여 가교반응 전의 LDPE와 가교반응 후의 XLPE에 대해 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 절연파괴강도 측정

DCP와 TMPTA의 함량에 따른 XLPE의 절연파괴강도를 측정하였다. 3번 반복실험을 평균을 내었으며 Fig. 2에 그 결과를 나타내었다. 절연파괴강도는 DCP 2.0phr 과 TMPTA 1.0phr의 조성을 가진 XLPE가 가장 높았다. DCP 1.5phr과 2.5phr로 가교 시킨 XLPE는 처음에 높은 절연파괴강도를 보이다가 TMPTA의 첨가량에 따라 절연파괴강도가 약간 높아지다가 다시 낮아지는 것을 알 수 있었다. DCP 1.0phr로 가교 시킨 XLPE는 가장 낮은 절연파괴강도를 보이며 TMPTA의 양이 증가함에 따라 절연파괴강도가 계속 낮아지는 것을 볼 수 있다. 일정량의 DCP함량에서 TMPTA의 함량에 따라 절연파괴강도가 일정한 증가나 감소가 보이지 않고 매우 불규칙한 경향을 보이는데, 절연파괴강도가 강한 것은 DCP와 TMPTA의 함량이 적절하여 강한 파괴강도를 보이는 것이며, 그렇지 않은 것은 DCP나 TMPTA의 함량이 초과하여 불순물로 작용하거나, 그 함량이 부족하여 최적의 가교를 보이지 않았기 때문으로 생각된다. 만일 불순물의 작용이 있었다면, 가교도중 부산물로 발생되는 물이나, 구정 사이의 경계에 존재하는 불순물이 시편의 절연성능을 저하시킨 것으로 생각된다. 만일 시편내의 보이드가 있었고, 그 사이에 수분이 존재하였다면, 시편에 전계가 가해졌을 때, 물분자의 떨림으로 인해 water tree가 생성되어, 절연파괴로의 이행을 더욱 가속화 시켰을 것으로 사료된다.

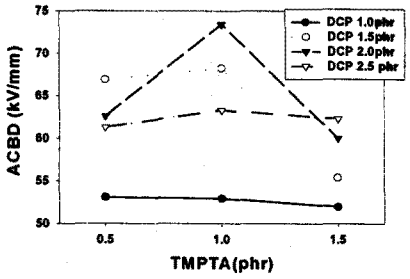

Fig . 2. Breakdown strength of XLPE by DCP and TMPTA content.

3.2. 비유전율 및 tanδ 측정

Impedance analyzer에 의해 측정된 C값을 식(1)에 대입하여 각각 시편에 대한 ε_r을 구하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. LDPE에 DCP와 TMPTA가 첨가됨에 따라 비유전율이 계속 증가할 것으로 예상하였으나, DCP 2.0phr과 1.0phr로 가교된 XLPE만이 TMPTA의 양의 증가에 따라 비유전율이 증가하고 DCP 2.5phr로 가교된 것은 TMPTA가 1.0phr일 때까지 비유전율이 증가하다가 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. LDPE가 DCP와 TMPTA 각각의 조성에 따라 가교되는 정도가 다르거나 이들 첨가물질이 XLPE 내부에 과량 존재하여 불순물로 작용하는 것으로 생각된

다. DCP 2.0phr과 TMPTA 0.5phr로 가교시킨 시편이 다른 샘플에 비해 비유전율이 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 유전율은 전류에 의해 절연체가 정전기적인 에너지를 얻는 비율로 그 값이 작을수록 절연체로써 적합하다고 할 수 있다. 비유전율은 콘덴서를 유전체로 채웠을 때의 정전용량과 유전체를 진공으로 치환하였을 때의 정전용량의 비 즉 유전율을 진공 속에서의 유전율로 나눈 값이다. 이 비유전율 또한 값이 작을수록 절연체로서 적합하다고 할 수 있다. 유전체의 비유전율은 항상 1보다 크다.

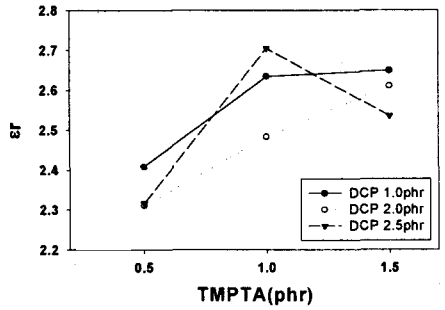

Fig. 3. Specific Inductive capacity of XLPE by DCP and TMPTA content.

tanδ 값 또한 impedance analyzer에 의해 측정하였으며 그 결과 값을 Fig. 4에 나타내었다. DCP 2.0phr로 가교시킨 XLPE를 보면 다른 시편보다 상대적으로 낮은 tanδ 값을 보이고 있으며 TMPTA가 첨가되는 양이 증가하여도 그 값이 다른 샘플보다 안정하다고 할 수 있다. 이 중 TMPTA가 1.0phr 일 때 가장 좋은 특성을 보이고 있다.

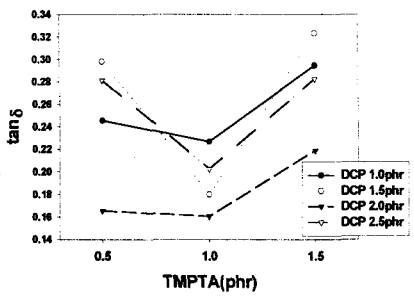

Fig. 4. tanδ value of XLPE by DCP and TMPTA content.

3.3. DSC 측정

DCP함량에 따른 T_g의 경향을 보기 위해, DSC 분석을 하였다. TMPTA를 1.5phr에 고정시키고 DCP량을 0.5phr씩 증가시키면서 첨가하였다. Fig. 5에 나와있듯이 DCP를 2.0phr함유한 시편이 가장 높은 T_g를 나타내었다. 이것은 DCP의 함유량이 2.0phr까지 분자의 결합력이 증가한다는 것을 나타낸다고 할 수 있지만 Tg의 차이가 아주 작으므로 DCP함량에 따른 Tg의 경향은 거의 없다고 생각된다.

또한, TMPTA의 함량에 따른 T_g의 경향을 보기 위해, DCP를 1.5phr로 고정시키고 TMPTA를 0.5phr씩 증가시켰다. Fig. 6에 나와있듯이, TMPTA를 0.5phr함유한 시편이 가장 높은 T_g를 나타내었다. TMPTA의 함량이 많을수록 T_g의 값이 감소하는 경향이 있다. 그러나 이 결과 또한 앞의 것과 마찬가지로 Tg의 차이가 매우 작으므로 TMPTA의 함량에 따른 Tg의 변화를 무시할 수 있다.

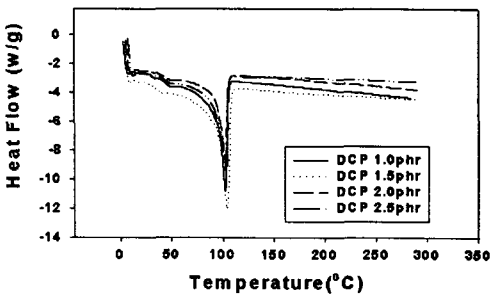

Fig. 5. Tg of XLPE by DCP content when TMPTA 1.5phr.

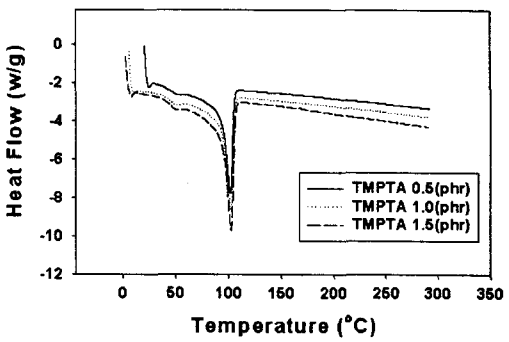

Fig. 6. Tg of XLPE by TMPTA content when DCP 1.5 phr.

3.4. IR 측정

LDPE와 XLPE의 각각에 대한 IR 측정결과가 Fig. 7과 Fig. 8에 나타나 있다. IR 스펙트럼을 조사한 결과 가교반응을 시키지 않은 LDPE에서는 일반적인 LDPE의 peak가 측정되었다. 즉, $-CH_2-$ 결합의 1465cm^{-1}과 C-H 결합의 3000~2850cm^{-1}, 그리고 $-CH_3$의 1375cm^{-1}의 peak를 확인하였다.

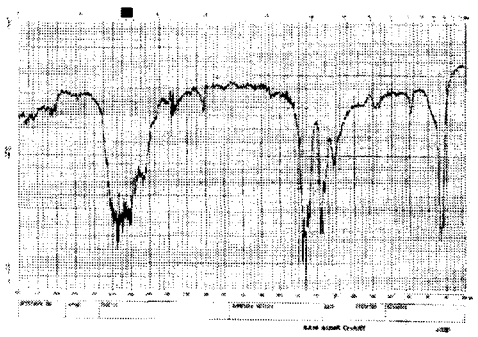

Fig. 7. IR spectra of LDPE.

가교반응을 시킨 XLPE에서는 방향족 -CH- 결합인 3000~2850cm^{-1}의 peak가 확인되었다. 또한 C=O결합의 1755cm^{-1}의 peak도 확인하였는데, 이것은

TMPTA의 C=O결합으로 생각된다. 그 이외의 peak는 LDPE에서 발견되었던 $-CH_2-$ 결합의 1465cm^{-1}과 C-H 결합의 3000~2850cm^{-1}, 그리고 $-CH_3$의 1375cm^{-1} 등이 있다. LDPE와 XLPE의 IR 스펙트럼이 다른 이유는 가교제인 DCP의 벤젠고리와 CH_3의 영향 및 가교조제인 TMPTA의 C=O결합 때문으로 생각된다. 방향족의 여러 스펙트럼이 관찰된 것은 DCP의 O-O 결합이 깨지면서 반으로 나뉘어진 DCP의 벤젠 고리로 생각된다. 제조된 12개의 XLPE 시편에 대해 모두 IR 측정을 한 결과, peak의 강도차이만 있을 뿐 이였고, 특이한 다른 관능기는 발견되지 않았다.

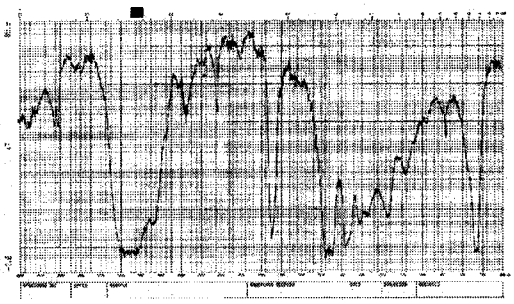

Fig. 8. IR spectra of XLPE.

4. 결 론

DCP와 TMPTA의 조성이 다른 XLPE의 전기적 특성을 살펴보기 위해 절연파괴강도 측정, 비유전율, tan δ 측정을 하였고 화학적 특성을 살펴보기 위해 DSC, IR 측정을 하였고 그 결과는 다음과 같다.

1) 제조된 XLPE의 비유전율과 tanδ값 측정에서 각각의 샘플들은 DCP와 TMPTA의 양에 따라 변하며, 그 중 가장 낮은 값으로 좋은 특성을 보이는 샘플은 DCP가 2.0phr, TMPTA가 1.0phr 일 때이다.

2) XLPE의 파괴강도를 측정한 결과 DCP가 2.0phr, TMPTA가 1.0ohr의 조성일 때 가장 강한 파괴강도를 보였다.

3) IR 측정결과, XLPE 각각의 샘플은 벤젠고리에서 나올 수 있는 peak와 C=O결합의 peak를 공통적으로 가지고 있었으며, PE에서 나올 수 있는 peak도 함께 확인되었다. peak의 크기는 각각의 샘플마다 달랐으며 그 이유는 그 peak에 해당되는 물질의 양이 다르기 때문이다.

4) DCP의 함량에 대해 TMPTA가 증가함에 따라 비유전율, tanδ, 절연파괴강도가 일정하게 증가하거나 감소하지 않은 이유는, 실험에서 첨가한 물질이 어떤 일정한 경향성을 나타내기보다는 첨가한 물질들이 LDPE를 가교함에 있어서, 적절한 조성이냐 그렇지 않느냐에 따라 그 특성이 변하기 때문이다.

5) TMPTA의 함량이 증가할수록 Tg는 약간 증가하는 경향이 보이나, 그 차이가 아주 작으며, DCP의 함량에 따른 Tg의 변화 또한 매우 작다. 따라서 DCP나 TMPTA의 함량변화가 Tg에 미치는 영향은 거의 없다고 할 수 있다.

위와 같은 결과를 종합적으로 살펴볼 때, 이번 실험에서 가장 좋은 특성을 보이는 XLPE는 DCP 2.0phr과 TMPTA 1.0phr이 첨가되었을 때이다.

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학 공동연구소 주관 (20000년 지정과제)으로 수행되었음

[참 고 문 헌]

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 el.al., Philosophy of Desing and Experience on High Voltage XLPE Cables and Accessories in Japan, *1988 CIGRE Report*, No. 21-01
4. E. M Sherif, A. E. Vlastos, "Influence of Aging on the Electrical Properties of Composite Insulators", *5th ISH*, **51**.01, pp. 1-5, 1987.
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.
7. C. Banmongkol, T. Mori, T. Mizutani, M. Ishioka and I. Ishino, "Effects of Oxidation on Electrical Conduction and Breakdown of LDPE Films with Different Densities", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **37**, pp. 872~877, 1998.
8. T. Mori, M. Hikita, T. Mizutani, et al., "Electrical Breakdown of Ethylene- Acrylic Acid Copolymer and Blend Polymer Films", *Conf. Record of the 1994 IEEE ISEIM*. pp. 217~220, 1994.
9. 福田, "절연열화진단 시험 방법(전력케이블)", *일본 전기학회 절연재료 연구회*, EIM-84-69, 1984.
10. 日野太部, "전기절연재료선택의 포인트", *일본 규격협회*, pp. 295-299, 1987.
11. Keller, A., Plastic Polymers, (John Wily & Sons, Inc., New York, N. Y.), 1975.