

架橋포리에틸렌의 物性和 架橋技術

— 차 례 —

- 1. 序 論
- 2. 가교 저밀도 PE의 물성
- 3. PE 전선의 가교 기술 개요

1. 序 論

전력수요의 급증에 따르는 送配電電壓의 高壓化는 부수되는 機器의 耐高壓, 小型化 및 信賴度의 향상 등을 요구하게 되며 對應策으로서 現在로는 機器에 使用되는 絶緣재료의 特性向上에 의존하고 있다. 한편 그동안 高分子化學의 발전과 더불어 개발된 많은 合成樹脂의 電氣的, 機械的 性質 등이 밝혀짐에 따라 종래 사용되어 온 絶緣재들을 有效適切하게 이것으로 代替함으로써 所期의 목적을 달성해가고 있으며, 그 중에도 低밀도 polyethylene(PE)과 Polyvinylchloride(PVC)는 電線의 絶緣목적에 사용되는 대표적인 수지이다. 그 중 PVC는 저렴한 가격과 可塑劑의 첨가로 얻어지는 다양한 가공성 및 難燃性 등의 특징을 評價 받아 주로 저압전선의 絶緣에 사용되고 있으나 耐壓, 誘電 및 耐熱性 등의 點에서 PE에 미치지 못한다. PE가 絶緣재료로서 지니는 특징은

- i) 전기絶緣성이 크고 내전압이 높다.
  - ii) 無極性分子 구조이기 때문에 특히 高周波誘電特性이 우수하다.
  - iii) 耐水, 耐熱性이 있다.
  - iv) 輕量이며 비교적 기계적 특성이 좋고 가격도 저렴한 편이다. 等等이라 하겠다.
- i) iii) iv) 등과 같은 특징을 重視하여 電力 cable의 絶緣피복으로 사용되었으며 ii)의 특징에 留意하여서는 통신선의 피복재로 愛用되고 있다.

그러나 PE의 지니는 단점은 일반 他樹脂와 마찬가지로 耐熱性이 弱한 點이다. 實로 低밀도 PE는 110°C, 高밀도 PE의 경우는 125°C 부근에서 녹아 흐르기 시작한다. 이와 같은 단점을 改善하는 방법으로 分子鎖間을 가교시켜 三次元的 網上 구조로 만들어 高溫에서의 分子鎖流動을 억제함으로써 내열성을 높이는 기술이 개발되어 왔으며 이를 위한 가교방법은 放射線照射에 의한 物理的 方法和 過酸化물을 사용하는 化學的 方法

으로 大別할 수 있다. 이와 같이 가교된 PE는 다만 열 특성만이 향상될 뿐더러, 전기적, 기계적 특성에도 변화를 招來하기 때문에 여기에서 실용적 見地에 立脚하여 가교포리에틸렌의 物性 및 이것을 중심으로한 가교 방법一般에 대한 概要를 소개 하고자 한다.

2. 가교 저밀도 PE의 물성

2.1 열 및 기계적 성질

가교된 것이나 가교되지 않은 PE는 다같이 80°~90°C 부근에서 軟化되기 시작하며 외관상 透明하여진다. 이것은 試料內에 散在하고 있는 微細結晶粒들이 이 온도 부근에서 급작히 녹기 시작하기 때문으로 본다. 온도가 上昇되려는 미가교분은 110°C 부근부터 流動하기 시작하나 가교된 것은 200°C 이상에서도 유동하지 않는다. Fig. 1은 가교되기 前後에 있어서 온도 상승에 대한 young率의 변화를 표시한 것이며 미가교분은 115°C에서 완전히 유동적이 되지만 가교된 것은 융점 이상의 온도에서도 적은 값이나마 일정한 탄성률을 유지하고 있다.

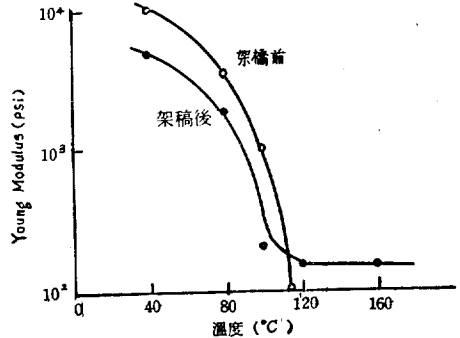


Fig. 1. 온도와 Young Modulus

원래 PE는 半結晶質의 고분자수지이며 그 조직상태는 大小結晶粒들이 散在하고 있는 사이를 분자鎖의 다발로 된 纖維들이 그 사이 사이를 연결하고 있고 固體로서의 기계적 강도는 이 결정립의 pinning 작용으로 유지되고 있다고 본다. 결정립들이 녹기 시작하면 young

\* 正會員 · 漢陽大學校 教授(工博)·當學會編修委員

물이 급속도로 감소되기 시작하는 것은 당연한 일이며 가교된 것이 응점 이상에서 약간의 탄성률을 유지하는 것은 분자쇄간에 일어난 가교의 영향이다. 또한 응점 이하에서 가교분의 탄성률이 미가교분에 대하여 적은 것은 가교과정에서 일어난 結晶化度の 감소된 탓으로 볼 수 있다.

Fig. 2는 화학적으로 가교된 大韓電線의 PECRO와 저밀도 PE에서의 抗張力—온도 특성이다. PE에서의 가교는 주로 非晶質 부분에 誘發되며 항장력은 晶質部와 非晶質部에 按配되어 분담하게 된다.

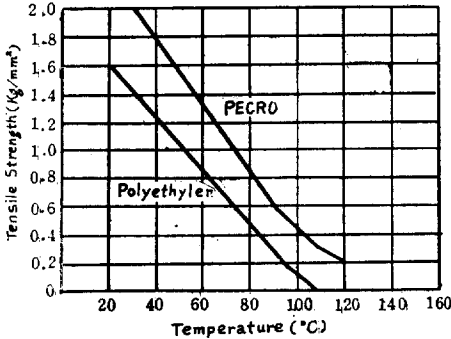


Fig. 2. 폴리에틸렌과 페크로의 온도 인장강도 특성 결정립의 용융과 더불어 항장력은 감소하며 일정 온도에서는 비정질부가 서로 가교되어 있는 PECRO에서 더 큰 값을 지니고 있다. 또 분자쇄간의 가교의 증가는 시간의 경과와 또는 주위 온도의 변화에 따르는 結晶化의 진행을 阻止할 것이므로 耐龜裂性이 향상되며 gas를 透過 시키는 氣孔度도 줄어들게 된다.

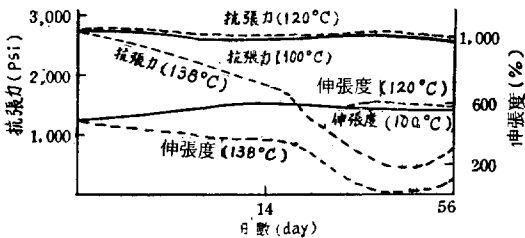


Fig. 3. 架橋 PE의 熱劣化

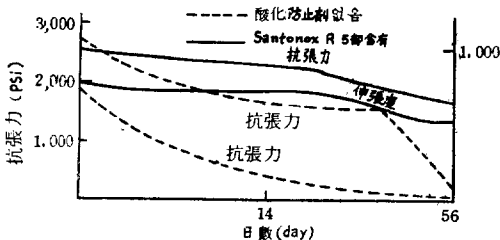


Fig. 4. 架橋 PE의 熱劣化防止

그러나 가교 PE도 大氣中에서 高溫下, 長時間 사용 하면 이와같은 특성들이 低下되는데 그 原因은 분자쇄

에 酸素와의 결합으로 過酸化基가 형성되며 이것으로 因하여 終局에 가서 분자쇄에 所謂 酸化崩壞를 誘發하게 되기 때문이다. 이때 生成되는 carbonyl基는 또한 高周波領域에서 誘電損失을 增大시키는 要因이 되는데 이 酸化崩壞를 防止하기 위하여는 적당한 酸化防止劑를 첨가하거나 sheathe를 씌워 공기와의 접촉을 차단하는 방법을 쓴다. Fig. 3 및 Fig. 4는 Tarbox에 의한 熱劣化特性的 관측결과이며 사용온도 120°C까지는 熱劣化 속도에 별 差別을 볼 수 없으나 136°C에서는 현저한 차이가 나타나며 산화방지제(Santnox)를 첨가하면 열열화는 大幅 抑制됨을 알 수 있다.

2.2 유전 및 절연적 성질

PE를 가교하면 耐電壓, 유전률 유전체손 등의 전기적 성질은 일반적으로 나빠지는 것으로 알려져 있다.

2.2.1 내전압

Table. 1은 저밀도 PE(Sumikathene) 및 고밀도 PE(Marlex)를 방사선 조사방법으로 가교시킨 경우의 파괴 전압을 표시한 것이다.

Table. 1 短時間破壞 500V(A.C)/sec

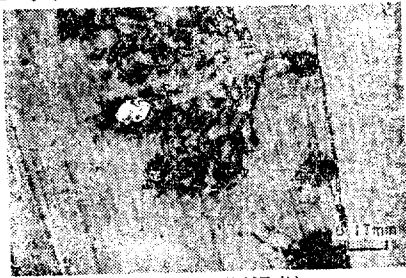
구분 종류	總量(Mrads)	파괴전압 (KV, at 20°C)	파괴전압 (KV, at 200°C)
저밀도	0	44.5	—
	15	43.0	16.3
	50	36.0	18.7
	100	35.0	21.7
고밀도	0	42.5	—
	15	40.0	32.0
	50	31.0	16.2
	100	36.5	14.0

일반으로 파괴전압은 가교도의 증가와 더불어 감소하고 있는데 이와 같은 내전압특성에 대한 물성적 해설을 一義的으로 내리기는 어려운 일이며 하나의 가능성으로는 가교과정에서 介入되는 void나 불순물 등, 전압파괴에 대한 弱點분포의 증가로서 파괴확률이 늘어남을 고려할 수 있다.

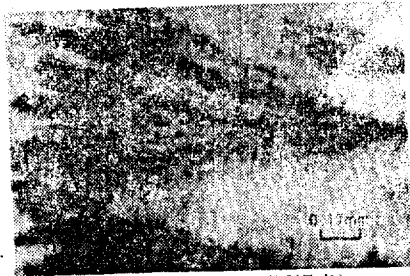
가교 PE의 내전압성에 관련하여 고려될 문제는 treeing 현상이다. 이것은 固體有機絶緣材에서는 多小나마 항상 일어나는 현상이며 가교 PE에서도 例外일 수는 없다. treeing은 앞으로 가교 PE cable의 사용전압의 상승과 더불어 絶실한 문제점이 될 것으로 사료된다. 이것은 元來 절연파괴의 前驅 현상이며 Fig. 5(a)에 표시되어있는 바와 같이 재료 내부에 樹枝狀의 放電劣化痕跡이 形成되는 현상이다. 이 현상에 미치는 要因은 實로 복잡하여서 전원의 종류 및 그 세기, 전원주파수,

온도, 절연재의 열적, 기계적 履歷 등에 따라 tree 形狀이 달라짐이 알려져 있다. Tree의 發生機構에 대해서는 현재로서 일정한 見解가 확립되어 있지 않으나 대표적인 說로서는

- i) 局部的 缺陷에 집중된 과도한 高電界로 인한 재료자체의 進성 파괴
- ii) 국부적으로 발생한 ion이 재료의 부근표면을 충격함으로써 유발되는 방전열화
- iii) 방전열화에 의한 pit 상의 空孔이 전계방향으로 성장하여 그 尖端에서 일어나는 進성 파괴
- iv) 재료자체가 전계로 인하여 열화되어 進성 파괴 전압의 값이 저하됨으로 tree의 발생이 용이하게 된다는 等等 여러가지 주장이 나와 있다.



(a) 電氣 tree(透過光)



(b) Water tree(透過光)

Fig. 5

최근, 上述한 전기 tree 外에 浸水 상태에서 전압을 印加하면 발생하는 “water tree”란 절연열화현상이 보고 되어 있다. 이것은 Fig. 5(a)에서 보듯이 外形上 전기 tree와 類似하게 보이나 그 發生원인과 성장과정은 근본적으로 相異한 것으로 간주되고 있다. Fig. 6은 走査 전자현미경 사진으로 兩者를 비교한 것이며 전기 tree에서는 방전과 파괴가 연결되어 있으나 water tree에서는 void cluster의 연결로 형성되어 있다. Water tree의 발생기구에 대해서도 아직은 假說 단계이나 다음과 같은 설명방법이 提示되어 있다. “擴散, 透過 등의 물리적 방법 외에 전기적 방법으로 水分이 이동하여 局部高電界 부분에 집중한다. 다음 전기적 stress로 高分子鎖切斷이 일어나고 여기 형성된 미세간격으로 모이게 된 수분은 選別的으로 誘電加熱되며 이때 물의

팽창력으로 발생하는 廣力이 water tree의 畝를 크게 하여 連鎖狀의 形態로 성장하게 된다”는 것이다.



(a) 電氣 tree



Fig. 6. Tree의 走査電子顯微鏡觀察

### 2.2.2 유전적 성질

PE는 가교됨으로 인하여 유전특성이 근소하나마 저하되지만 商用 主와수에서 사용되는 電力 cable에서는 직접 문제가 되지 않는다. 다만 低주파에서 유전손실이 증가하면 발열로 인하여 절연과피에 간접적 영향을 미칠 수 있다. Table. 2는 방사선으로 가교시킨 PE의 상온에서 측정된 유전특성의 一例이며 조사량의 증가와 더불어 유전체, 유전체손은 증가하고 있다. 원래 고주파 영역에서의 유전현상은 분자쇄말단의 vinyl기나 가교과정 등에서 酸化로 도입되는 carbonyl基 등의 雙極子緩和에 起因하는 것으로 알려져 있다. 조사선량의 증가와 더불어 이와같은 쌍극자의 밀도도 증가하지

Table. 2. 방사선으로 가교된 PE의 가교도에 대한 유전특성

照射量	誘電率		誘電正接(10 <sup>4</sup> )	
	10KHz	60MHz	10KHz	60MHz
0	2.274	2.27	2	3
5	2.276	2.27	2	4
20	2.276	2.27	2	4
320	2.287	2.28	4	7
640	2.289	2.29	4	7

만 동시에 分子鎖片의 緩和運動을 抑制하는 架橋點密度(分子鎖上에 生기는)도 增加된다. 이런 要因들이 競合的으로 일어나므로 그 增加는 完滿하며 參照하는 data에 따라서는 尤전율이 도리어 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig.7은 加교 PE와 미가교 PE에 대한 尤전율의 온도특성이다.

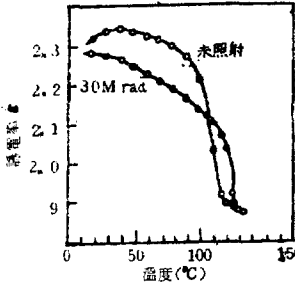


Fig. 7. Polyethylene의 誘電率에 對한 電子線照射의 影響(100KHz에서 측정)

Table. 3. 加교 PE에 carbon black의 첨가로서 생기는 機械的 및 電氣的 特性의 變化

Carbon black(phr)	0	100	200
Yield stress at 100°C (psi)	<50	103	300
Tensile stress at 100°C (psi)	<50	300	1,250
D.C. Resistivity (Ω-cm)	>10 <sup>15</sup>	2. 10 <sup>14</sup>	—
% P. 5 (1KHz)	0.05	1.3~2.0	40
Dielectric Const. (1KHz)	2.3	8.2	>20

2.2.3 절연저항

PE는 teflon이 맞먹는 우수한 절연저항을 지니고 있으며 그 理由의 하나는 이 材料들이 지니는 低誘電率에 起因한다. PE에 있어 電氣傳導의 主役은 電子임이 확정되어 있으며 이와 같은 擔體가 그가 지니는 energy에 따라 hopping을 하거나 導電帶傳導機構에 의해 傳導에 참여하거나 間에 低誘電率은 擔體에게 더 큰 活性化 energy를 요구하게 되기 때문이다. 高分子에서 이와 같은 관계는 일반적으로 다음과 같은 실험적으로 알려져 있다. 즉,  $\log \sigma = B - \frac{A}{e}$  단 A, B는 상수  $\sigma$ : 도전율,  $e$ : 尤전율이다. PE에 있어 절연저항은 加교로

온도특성이다. 긴 분자쇄가 완전히 尤동적이 되어 버리는 溶點 부근에서 모두 垂下 特性을 나타내고 있다. 여기서 附記할 일은 加교 PE로 電力源을 接連하는 경우 酸化防止策의 하나로서 carbon black을 充實하는 수가 있다. 이와 같은 경우 기계적 特性은 크게 改善되었지만 전기적 特性은 현저하게 저하되며 그 양상은 다음 Table.3에서 살펴볼 수 있다.

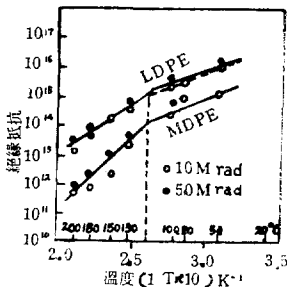


Fig. 8. 電子線照射 polyethylene의 絶緣抵抗의 溫度依存性

인하여 크게 變化가 생기지 않는 것으로 推定된다. Fig. 8은 低 및 中밀도 PE의 各各에 대하여 相異한 선량으로 조사한 시료들에 대한 絶緣저항의 온도특성을 표시한 것이다.

저밀도나 中밀도 PE 각각에 있어 선량의 차이에 대한 絶緣저항의 차이가 없음을 나타내고 있다. 또 LDPE보다 結晶度가 높은 MDPE에서 絶緣저항이 적은 것은 PE의 導電機構는 電子傳導임을 想起하면 首肯할 수 있다. 또 溶點 이상에서 도전율이 不連續的으로 늘어나 있는데 高分子에서 導電率  $\sigma$ 와 粘性係數  $\eta$  사기에는  $\sigma\eta = \text{const}$  되는 Walden의 법칙이 성립함을 말해준다.

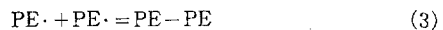
3. PE 전선의 가교 기술 개요

가교된 PE의 主용도는 현재로서 열수축 film, 가교 發泡 PE 및 가교 PE 絶緣電線이라 볼 수 있다. 熱수축 film은 저밀도 PE의 기억효과 즉 加교쇄가 變形을 받은 후 加熱이 되면 原形態로 復元되는 성질을 이용하는 것이고 加교發泡 PE는 加교 PE에서 溶解粘度의 온도에 대한 변화가 적어 發泡劑의 加熱 온도를 올릴 수 있고 따라서 成型 온도범위도 확대할 수 있는 利點을 利用하자는 것이다. 그러나 電氣 중사자들에 관심 켜지는 加교 PE에 依한 電力線 피복이다. 이하 加교 方法에서 行행 또는 提示된 各種 方法 중 PE에 對한 것을 中心으로 개요를 살펴보고자 한다.

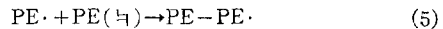
3.1 조사가교법

放射源으로는 C<sup>60</sup>나 C<sup>137</sup>에서의  $\gamma$ 線을 利用할 수 있으나 作業속도의 見地에서 工業的으로는 電子線加速器에서의 e<sup>-</sup>線을 利用한다. 그러나  $\gamma$ 線은 물질内部에 깊이 투과할 수 있지만 電子線은 투과도에 한도가 있어 피조사체의 두께에 制限이 생기는 부득이한 일이며 이 方法의 이용은 低壓用電線의 조사에 제한된다.

일반으로 방사선에 依한 加교效率 및 速度는 PE의 分子量, 分子量分布, 결정화도, 불포화 결합의 有無, 온도, 조사霧劑氣 등 이것에 미치는 要因에 따라 현저하게 變化하며 따라서 반응구조에 對해서도 대략 다음과 같은 과정만이 想定되고 있다.



또는

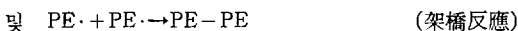
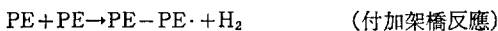
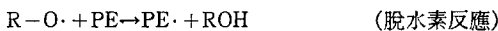
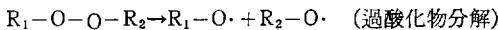


단 여기서 PE(·)은 trans vinylidene基를 갖은 PE를 의미한다.

보통은 방사선 조사로서 (3)과 같은 radical 사이의 결합으로 反應이 進行되는 것으로 생각되었지만 (5)와 같은 trans vinylidene基를 가진 PE銷과 PE·와의 反應이 계속되어가면서 網狀구조가 形成되는 확률이 더 크다는 것이다. 이와 같은 조사가교법은 外國에서는 이미 실시되고 있으나 우리나라에서는 아직 미개발분야이며 근래 이와 같은 技術의 개발연구를 위하여 원자력 연구소에 大單位 γ 및 電子線源의 설치가 완공된 것으로 알고 있다.

3.2 化學的 加교

화학가교는 過酸化物 等の 가교제를 樹脂中에 混練하여 가열함으로써 이것을 분해시켜 가교를 유발하는 방법이며 그 機構는 다음과 같다.



일반으로 화학적 가교技術은 energy源 및 熱媒體 等에 따라 분류되며 일반 高分子에 대한 가교법을 大別하여 보면 다음 Fig. 9와 같다.

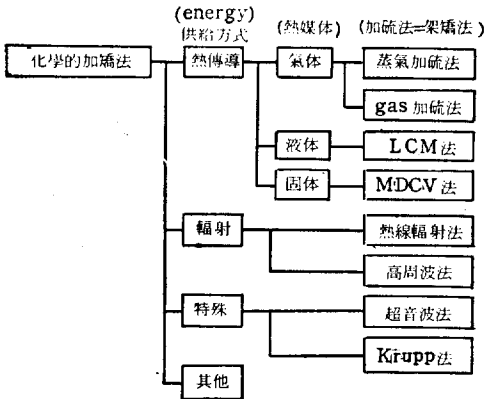


Fig. 9. 化學的 架橋法의 分類

3.2.1 증기가류법

증기가류설비는 Fig.10과 같이 芯線送出機, 被覆部, 加硫部, 冷却部, 卷取機의 部分으로 구성되어 있으며 形態에 따라 橫型(HCV-horizontal continuous vulcanization)과 從型(VCV-vertical continuous vulcanization)으로 구분된다. 전선은 피복부를 지나 高壓高溫 水蒸氣의 가류관내에서 가교 완료 후 가류관의 수증기 압력과 同一한 水壓을 갖인 냉각관내에서 냉각되면서 卷取機에 나간다. HCV型에서는 橫型이기 때문에 重量이 큰 제품의 제조는 곤란하며 未架橋樹脂가 흘러내리는 결함 등이 있다. VCV型에서는 超高壓用 大型 cable의 제조가 可能하나 제조속도를 올리기 위하여 설비가

高層化된다. 또 이 方法은 其他의 方法과 마찬가지로 용융된 PE와 熱媒體가 혼용되므로 이것들의 확산, 투과에 依하여 製品의 절연體內에 無數의 void가 生成되어 長期의 絶緣性能에 劣影響을 미치게 된다. 대책으로는 電壓安定劑等을 添加하지만 고도의 신뢰성이 要求되는 超高壓 cable에서는 void의 存在는 致命的인 결함이 될 것이다.

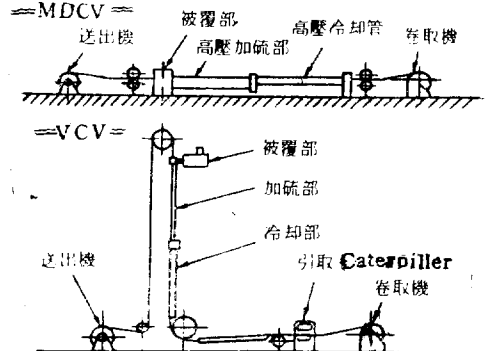


Fig. 10. MDCV法과 VCV法の 제조 Line의 비교

3.2.1 Gas 가류법

加熱매체로서 電氣음성도가 높아 絶緣耐力이 큰 SF<sub>6</sub> 等の gas를 使用하자는 것이며 void나 공격은 이와 같은 gas로 舍浸되어 絶緣性은 向上된다는 것이다. 장기간에 걸쳐 封入된 gas를 維持하기 위한 cable sheath의 氣密性도 새로운 부대시설의 설치 등이 實際상 문제점으로 되어 있다.

3.2.2 MDCV 法(Mitsubishi-Dainichi Continuous Vulcanization)

Fig.10에서 보는 바와 같이 HCV型的의 일종이나 高壓加硫部는 電氣的으로 加熱되며 용융고분자가 직접 壁에 접촉되어 가열하게 되어 있다. 즉 氣體나 액체로 된 열매체와 全然 접촉하지 않음으로 基本的으로 void는 發生하지 않으며 VCV法으로도 제조할 수 없는 大型 cable의 제조가 可能하다 한다.

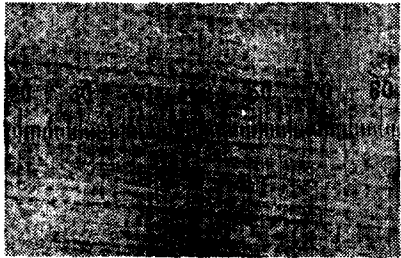
加硫部和 冷却部를 獨立的으로 제어할 수 있어 고온가교가 가능하므로 제조 속도에 있어서도 이 方法은 VCV法の 3배에 가까우며 이 方法으로 現在 275KV 級の 가교 PE cable이 試作되어 있다. Fig.11은 증기加硫法과 MDCV法에 依해 가교된 試料에서 void의 發生 狀況을 관찰한 현미경 사진이다.

3.2.3 熱線복사법

RCP(Radiant Curing Process)法の 主重部는 加熱部, 예비냉각부, 냉각부로 되어 있으며 가열 加硫管內에 장치한 적외선 heater로 가열하고 산화방지와 온도의 不均一을 막기 위하여 N<sub>2</sub> gas를 순환시킨다. 예비



(a) 증기加硫法



(b) MDCV法

**Fig. 11.** 가교 PE 절연층의 Void 비교(1눈금은  $F_{\mu m}$ )  
 냉각부는 냉각부에서의 수증기가 가열부의 용융高分子에 접촉하는 것을 방지하기 위하여 이것을 응고시키기 위한 部分이며 이 方法으로는 138KV線의 CV cable이 생산되고 있다.

**3.2.4 超音波 가교법**

특수한 매개체를 경유하여 400KHz 정도의 고주파 초음파를 PE에 조사할 때 분자쇄진동에 의한 내부마찰로 생기는 발열을 이용하여 가교시키고자 하는 방법이

다. 현재로서는 필요한 出力을 낼 수 있는 고주파발전기의 개발에 이방법의 실현가능성 여부가 달려 있으며 원리적으로는 절연층내부를 초음파로 가교하면서 동시에 외부로부터 냉각할 수 있으므로 가열, 냉각부가 분리되어 있는 他方法에 比하여 제조속도의 상승을 기대할 수 있다.

**3.2.5 Krupp법**

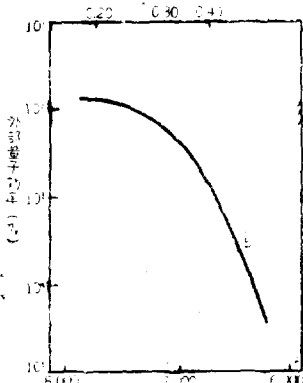
西獨의 Krupp社에서 개발된 方法이며 押出機에 특수 구조의 cross head를 달아 이 部分의 流路抵抗을 크게 하여 材料가 여기를 지날 때 發生하는 熱로서 押出과 同時に 架橋 시키자는 구상이다. 설비의 구조로 보아서 두꺼운 절연전선의 가교에는 適當치 않은 것으로 생각된다.

後記: 여기에 참조되어 있는 data는 다음의 문헌에서 인용되었다.

- 1) 放射線加工: 田畑, 荒木, 共著  
 工業技術ライブラリー 12., 日刊工業新聞社
- 2) 架橋低密度ポリエチレン의 物性と 應用: 大谷, 巒,  
 プラスチック Vol.25, No.5(1975)
- 3) 架橋ポリエチレン의 物性と 最近의 架橋: 岡田, 松井,  
 プラスチック Vol.25, No.5(1975)
- 4) 照射架橋ポリエチ렌電線의 特性:  
 辻, 多田, 古橋, 住反電氣 No. 92(1966)
- 5) 33KV PECRO POWER CABLES:  
 大韓電線株式會社發刊

<p. 44 계속>

**7. Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As다이오드**



발광 파장  
**그림 20.** Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As  
 발광 다이오드의 외부 양자 효율의 x의  
 존재

GaAs<sub>1-x</sub>Px와 같이 0 ≤ x ≤ 0.5에서는 직접천이형 발광이고 x ≥ 0.5에서는 간접천이형이다. 외부 양자 효율의 혼합률에 대한 관계는 그림 20과 같이 x > 0.3에서 외부 양자 효율은 급격히 감소하다. 이 素子에서 最大 휘도를 얻기 위해서는 發光波長이 6600~6800Å인 赤外發光 이어야 한다.

**參考文獻**

A.H. Herzog et al, J. Appl. phys. 40, 1830 (1969)  
 R.W. Brander; procl EEE 116, 329 (1969)  
 A. Onton et al: Appl. phys. 41. 4205 (1970)  
 M.R. Lorenzand M. pi[kuhn. J. Appl. phys. 37. 40 94, (1966)  
 H. Nelson RCA Rev 24 603 (1963)  
 D.I. Lennedy, E.S. Koteles, and W.A. Webb. J. Ap pl. phys. 40, 875 (1968)