

배전케이블용 XLPE의 특성 비교

논문
11-9-1

Comparison of Characteristics of XLPE for Distribution Power Cables

서광석*, 김종은**, 이건주[†], 김영호^{††}, 정진수[&]
(Kwang S. Suh, Jong Eun Kim, Gun Joo Lee, Young Ho Kim, Jin-Soo Jung)

Abstract

Chemical structure and electrical characteristics of 5 commercial crosslinked polyethylenes (XLPE) used as insulating materials for medium voltage distribution power cables in Korea were investigated. It was found that each XLPE shows different properties depending on the type of XLPE. Chemical structural irregularities of pellets change considerably by crosslinking reaction, with some irregularities being disappeared after crosslinking reaction. It was also found through a solvent extraction study that additives such as crosslinking agent and antioxidants act as a major source for retarding water tree growth. Low molecular weight polyethylene chains plays a different role in water tree growth of XLPE.

Key words(중요용어): XLPE, Medium voltage distribution cables, Space charge, Partial discharge, Water treeing

1. 서론

대표적인 절연재료중의 하나인 가교폴리에틸렌(crosslinked polyethylene; XLPE)은 절연성능이 우수하면서 가공이 비교적 용이하기 때문에 전력케이블의 절연용으로 많이 사용되고 있다.

XLPE로 절연된 지중배전케이블은 사용도중 여러 가지 요인에 의하여 내용수명을 다하지 못하고 조기파괴되는 경우가 많다. 국내에서도 지중배전케이블의 절연과피 사고가 빈번하여 최근 배전케이블의 사고원인 규명을 위한 연구가 진행된 바 있다¹⁻³⁾. 이 연구를 통하여 현재 국내에 포설되어 운용되고 있는 케이블의 상황에 대하여 많은 것을 발견한 바

있다. 사고 케이블의 특성분석은 사고원인을 규명하는 일 이외에 열화요인을 규명하고 열화인자와 수명과의 관계를 정립하여 향후 케이블 교체주기를 찾는 데 가장 큰 목적이 있다고 하겠다. 케이블 분석을 통하여 화학구조를 분석하고 전기적 특성을 측정하는 일은 어렵지 않으나 이 변화가 초기상태에 비하여 어느 정도 변한 것인지에 대한 해석은 매우 어려운 실정이다. 이에 대한 가장 큰 이유는 케이블 제조당시 또는 현재 사용하고 있는 XLPE 원재료의 화학구조 및 전기적 성질에 대한 정보가 없기 때문이다.

전력케이블의 특성을 좌우하는 요소는 크게 원재료의 성능, 제조공정상의 요인 그리고 운용상의 요인 등으로 나눌 수 있다. 이들 요인들은 모두 케이블의 성능을 좌우하는 중요한 요인이다. 특히 원재료인 XLPE의 전기적 성질에 영향을 미치는 요인은 결국 전력케이블의 열화에 영향을 미치는 요인이라고 할 수 있다. 지중 배전케이블용 절연체의 원재료인 저밀도 폴리에틸렌은 제조공법상 tubular 공정과 autoclave 공정에 의하여 제조된다. 이와 같이 서로 다른 공정에 의하여 제조된 폴리에틸렌은 다시 산

* : 고려대학교 재료공학과
(서울 성북구 안암동 5-1, Fax: 02-929-4408,
E-mail: suhkwang@kucnx.korea.ac.kr)

** : 고려대학교 공학기술연구소
[†] : LG전선 연구소 절연재료기술그룹
^{††} : LG전선 전력연구실

& : 중소기업진흥공단 중소기업연수원
1998년 5월 14일 접수, 1998년 7월 16일 심사완료

화방지제 및 화학가교제 등을 첨가하여 XLPE로 만들어진다. 따라서 제조공정과 첨가제의 종류에 따라 다른 전기적 특성을 갖게 되고 이는 원재료의 화학구조상의 차이 때문이라고 할 수 있다.

지금까지 원재료인 XLPE의 전기적 특성에 대한 연구결과 및 자료는 많이 있으나 원재료의 화학구조 특성에 관한 자료 및 화학구조와 전기적 특성과의 연관성에 대한 자료는 많지 않고, 따라서 측정된 전기적 성질의 정확한 해석이 매우 어려운 실정이었다. 연구에 사용된 폴리에틸렌 시료에 대한 정확한 언급이 없는 경우도 종종 있다. 또한 각 XLPE 제조업체마다 자사제품의 특성에 관한 기술보고서는 어느 정도 있으나, 이 결과들은 독립적인 연구기관에서 얻은 결과들이고 또한 실험방법도 다른 경우가 많이 있으므로 각 종 원재료의 특성을 비교할 수 있는 연구자료는 많지 않다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 현재 국내외에서 사용되고 있는 전력케이블용 XLPE를 수거하여 이들 원재료들의 화학구조를 분석하였으며 공간전하분포, 수트리 특성 및 부분방전 특성 등의 전기적 특성을 측정하였다. 또한 XLPE에 들어 있는 저분자량 PE 사슬이 전기적 성질에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험

본 비교연구에 사용된 XLPE는 모두 현재 국내의에서 지중배전용 전력케이블의 절연재료로 사용되고 있는 재료이다. 편의상 본 XLPE들을 XLPE1-5로 명명하였다. 이 재료들의 밀도는 공히 0.920 g/cm³이다. 본 연구에서는 주로 가교전후 화학구조 및 물성변화들을 측정하였는데, 미가교 상태의 시료는 화학가교제인 dicumyl peroxide의 반감기가 160°C에서 약 5분인 점을 감안하여⁴⁾ 가교제가 분해되지 않을 정도로 낮은 온도, 즉 130°C에서 10분간 압축성형하여 판상의 시료를 만들었으며, 가교시료는 XLPE 펠렛을 180°C에서 10분간 가교시켜 판상 및 필름형태의 시료를 만들었다.

XLPE의 분자량 및 분포 특성을 파악하기 위하여 Waters사의 Gel Permeation Chromatography (GPC)를 사용하여 평균분자량 및 분자량분포를 구하였다. 본 분석을 위한 용매는 1,2,4-trichlorobenzene을 사용하였고 모든 분석은 130°C에서 수행하였다. 분석도중 열산화가 일어날 가능성을 방지하기 위하여 산화방지제 100 ppm을 용액에 혼합하였다. 분자량 분석시 용매의 flow rate는 1.0 ml/min이었다.

원재료 XLPE 펠렛의 화학구조결합 농도 분석은 시료 두께가 약 200 μm인 필름시료를 사용하였다. 모든 시료는 FTIR 분석 전에 습기의 유입을 방지하기 위하여 데시케이터 안에서 보관하였고 분석 직전에 에틸알콜로 세척하였다. 적외선분광기 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)을 이용하여 화학구조결합을 분석하였고 Nicolet (모델명: Nicolet 800, Nic-plan)를 사용하였다. 측정된 FTIR 스펙트럼으로부터 각 특성피크의 흡광도 (absorbance)를 결정한 후 다음 관계식 (1)을 이용하여 1000개 탄소원자당 화학구조결합의 농도를 구하였다.

$$n = \frac{\epsilon A}{\rho t} \quad (1)$$

여기에서 n은 1000개의 탄소원자당 화학구조 결합의 갯수이며 ε은 상관계수 (extinction coefficient), A는 흡광도, ρ는 시료의 밀도, 그리고 t는 시료의 두께를 의미한다. 본 분석에 사용된 특성피크는 산화반응 또는 열화반응을 대표할 수 있는 카보닐기와 불포화 탄화수소 결합 피크이다. 각 특성피크의 화학식과 상관계수는 표 1에 나와 있다⁵⁻⁶⁾.

표 1. 산화된 폴리에틸렌의 FTIR 피크특성

Table 1. Characteristics of FTIR peaks of oxidized polyethylenes

Wave number (cm ⁻¹)	Structure		Extinction coefficient
888	vinylidene methyl	RR'C=CH ₂	0.116
909	terminal vinyl	R-CH=CH ₂	0.099
966	trans vinylene	R-CH=CH-R'	0.14
1700	acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	0.132
1720	ketone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	0.055
1736	aldehyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	0.0426
1742	ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	0.162

본 연구팀은 기준선 설정방법에 따른 흡광도의 차이에 관한 연구결과를 통하여 두 피크가 겹쳐 있는 경우 컴퓨터를 이용한 피크분리법이 매우 유용함을 발표한 바 있다³⁾. 따라서 두 개 이상의 피크가 중첩되어 있는 모든 피크에 대하여 본 분석에서는 컴퓨터 프로그램을 이용한 피크분리법을 이용하여 흡광도를 구하였다.

필요시 각 시료의 가교도 측정을 수행하였는데, 가교도 측정은 가교 후 일정양을 채취하여 150 mesh 망에 넣고 xylene 용액속에서 48시간 끓인 후 진공오븐에서 건조시켜 무게를 측정하여 추출된 무게를 원래 무게로 나눈 값을 백분율로 표시하여 가교도를 구하였다.

이들 재료의 전기적 특성 평가를 위하여 적당한 형태로 제작된 시료에 대하여 수트리 길이, 공간전하분포 및 부분방전 특성을 측정하였는데, 각 실험장치의 측정원리와 방법은 기존에 발표된 바와 같으며⁷⁻¹⁰⁾ 간단히 언급하면 다음과 같다. 일정 시간동안 성장시킨 수트리 길이 측정을 위하여 곡률반경이 5 μm 인 바늘을 사용하여 제작한 시료를 0.1N의 AgNO_3 용액내에서 10 kV의 전압을 96시간 가한 후 8개의 바늘에서 생성된 트리 길이의 평균값을 수트리 길이로 하였다. 공간전하분포의 측정은 전기음향펄스 방법 (Pulsed electroacoustic method)을 사용하였다. 지름 9 cm, 두께 0.7 mm 의 디스크 형태로 제작한 시편의 한쪽 전극에 10-40 kV/mm 까지의 직류 전기장을 시편에 5 kV/mm 간격으로 30 분동안 단계적으로 증가시켜 가면서 인가한 후 폭이 10 ns이고, 크기가 2 kV인 전기펄스를 가하여 시료 내부에 축적된 전하의 분포를 측정하였다. 모든 측정은 전압을 30 분동안 가한 후 단락시킨 다음 전압제거 상태의 전하분포를 측정하였다. 또한 부분방전 특성의 측정은 곡률반경이 10 μm 인 일본 Ogura사 바늘을 재료내에 삽입하여 여기에 전압을 가하면서 부분방전을 일으키고 이 부분방전 신호를 세라믹 압전체로 만들어진 음향센서를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자량 및 화학구조 분석

3.1.1. 분자량 분석

각 기본 수지의 분자량 및 분포 분석결과가 그림 1과 표 2에 나와 있다. 그림 1을 보면 알 수 있듯이 각 원재료의 분자량 분포곡선은 전체적으로는 서로 비슷하지만 부분적으로 보면 서로 다르다는 것을

표 2. 추출 전·후 기본수지의 분자량 분포

Table 2. Molecular weight distributions of unextracted and extracted XLPEs

Samples	Unextracted			Extracted		
	M_n	M_w	P^*	M_n	M_w	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

P^* : Polydispersity

알 수 있다. 이러한 차이는 표 1을 보면 보다 자세히 알 수 있는데, 각 기본 수지의 분자량은 서로 큰 차이가 남을 알 수 있다. 수평균분자량의 경우, XLPE1이 가장 낮은 19,600 g/mole의 값을 보인 반면 XLPE4는 가장 높은 값인 26,200 g/mole의 수평균 분자량을 보이고 있어 약 30 % 이상의 차이를 보인다. 중량평균분자량의 경우 역시 XLPE1이 가장 낮은 약 117,000 정도를 보인 반면 XLPE5가 가장 높은 값인 178,600을 보여 약 40 % 정도의 차이를 보인다. 분자량 분포는 대략 6.0 정도를 갖는다.

분자량 분포 특성 측정은 원칙적으로는 기본 수지내에 들어 있는 화학가교제 (Dicumyl peroxide; DCP)를 모두 소거한 후 GPC 분석에 들어가야 하는데, 본 연구에서는 DCP를 제거하지 않은 상태에서 130°C로 가열하여 GPC 분석을 실시하였다. 따라서 비록 낮은 온도에서 DCP가 분해되지 않았을 것으로 기대되나 미량이나마 가교제의 분해에 의한 영향을 받았을 가능성을 완전히 배제할 수 없다. 따라서 DCP를 어느 정도 제거한 상태에서 분자량 및 분포특성을 재분석하기 위하여 각 기본수지를 Chloroform으로 추출하여 DCP 및 산화방지제를 제거한 후 다시 분석하였으며 그 결과가 표 2에 함께 비교되어 있다.

Chloroform 추출 전·후의 평균분자량의 변화를 보면, Chloroform에 의한 처리는 각 수지의 수평균 분자량은 증가시키는 것으로 나타났다. 가장 큰 변화는 XLPE1으로서 Chloroform 추출 후 수평균 분

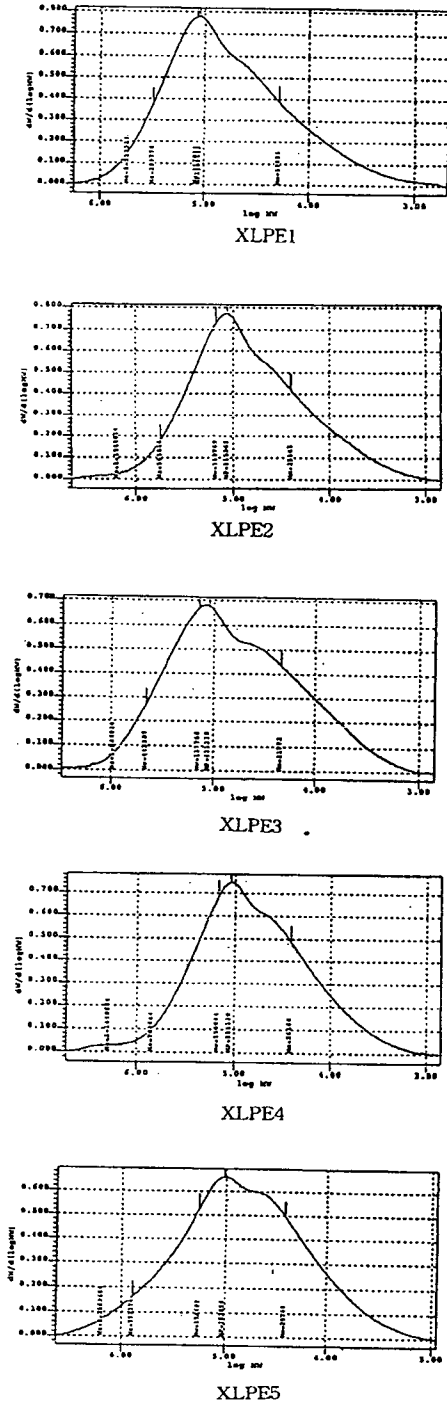


그림 1. 기본수지의 추출 전 분자량 분포
 Fig. 1 Molecular weight distributions of XLPEs before solvent extraction

자량이 약 20 % 증가하였고 나머지 시료는 약간의 증가를 보였다. 이러한 추세는 중량평균분자량에서도 마찬가지인데, 중량평균분자량 증가폭이 수평균분자량 증가폭에 비하여 월등히 크다. 이러한 결과 분자량분포 (polydispersity)가 증가하는 결과를 초래하였다. Chloroform 처리가 수평균 및 중량평균분자량을 증가시킨 이유는 Chloroform에 의하여 폴리에틸렌 사슬의 일부가 추출되어 제거되었기 때문으로 생각되는데, 이때 50°C의 추출온도도 한 역할을 했을 것으로 생각된다.

3.1.2. 기본수지의 화학구조 분석

현재 국내외에서 전력케이블의 절연용으로 사용하고 있는 5 종의 XLPE에 대한 화학구조결합 분석을 실시하였다. 그림 2에 본 분석에 사용된 카보닐기와 불포화 탄화수소 결합에 대한 FTIR 스펙트럼이 나와 있다. 관계식 (1)과 표 1의 상관계수를 이용하여 5 종의 XLPE에 대한 구조결합 분석결과가 표 3에 정리되어 있다.

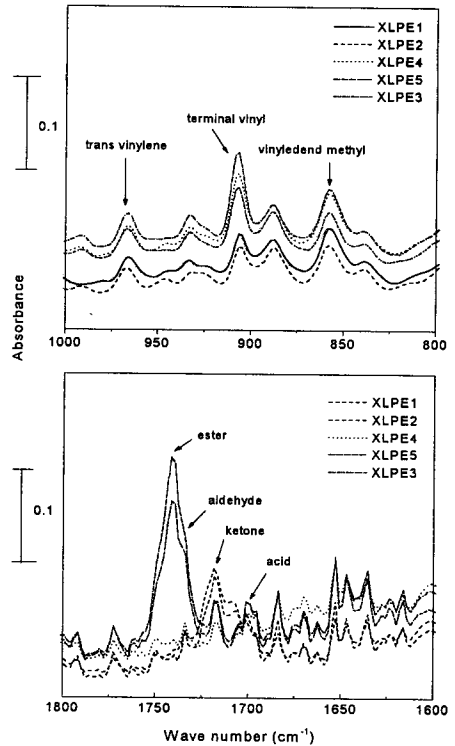


그림 2. (a) 가교 전 FTIR 스펙트럼
 Fig. 2. (a) FTIR spectrum of uncrosslinked XLPEs

표 3. 가교 전 · 후의 화학구조 변화

Table 3. Chemical structural defects of uncrosslinked and crosslinked XLPEs

(a) Uncrosslinked

Structure	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) Crosslinked

Structure	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

-: Not detected

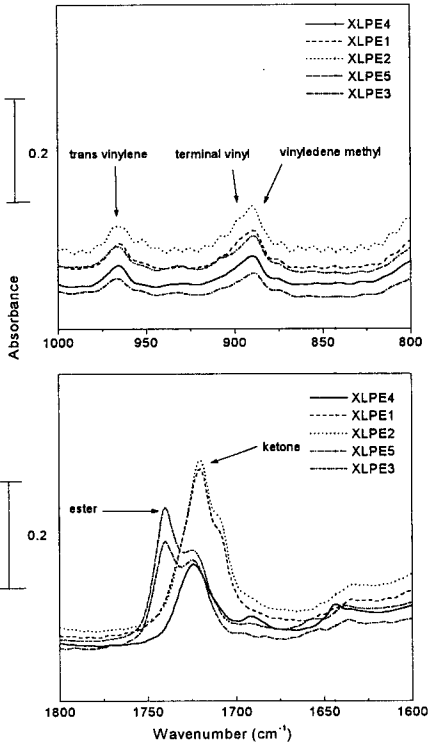


그림 2. (b) 가교 후 FTIR 스펙트럼

Fig. 2. (a) FTIR spectrum of crosslinked XLPEs

표 3을 보면 알 수 있듯이, 동일 목적으로 사용되는 XLPE라고해도 종류별로 구조결합의 농도가 다르다. 예를 들어, ester group을 보면 1000 개 탄소 원자당 0.07-1.61로서 매우 넓은 분포를 갖는다. 다른 기능기들도 마찬가지로인데, 전반적으로 보아 XLPE4와 XLPE5의 구조결합 농도가 비교적 높은 편이다. 특히 가교 특성을 좌우하는 것으로 알려져 있는 terminal vinyl기의 경우 모든 XLPE들이 거의 비슷한 값을 보이는데, 그 중에서도 XLPE3과 XLPE5가 비교적 높은 농도를 갖는다.

이 수치들을 180°C에서 10분간 가교시키면 위 구조결합의 농도가 큰 폭으로 변화하는데, 카보닐기의 일반적인 경향은 ketone성 카보닐은 약간 증가하는 반면 나머지 카보닐기들은 거의 모두 소멸되거나 또는 큰 폭으로 감소한다. 예를 들어 aldehyde 성분은 모두 소멸되고 ester와 acid 성분은 일부 XLPE를 제외한 나머지는 모두 소멸된다. 불포화 탄화수소 결합을 보면 terminal vinyl은 큰 폭으로 감소하는 반면 trans vinylene과 vinylidene methyl은 약

50 % 정도 감소한다. 여기에서 ketone 성분은 가교 반응 동안 XLPE가 열산화되었기 때문이 아니라 가교반응에 의해서 휘발성분인 acetophenone이 발생되기 때문인 것으로 추정 된다. 또한 terminal vinyl 성분의 감소는 이 성분이 가교반응시 가교 반응에 참여하여 모두 일중결합으로 바뀌었기 때문으로 해석할 수 있다.

표 4에 가교 전과 가교 후 화학가교제인 dicumyl peroxide (DCP)의 농도의 변화가 정리되어 있다. DCP 정량분석은 DCP의 특성피크로 알려져 있는 1152 cm⁻¹ 피크를 이용하였다¹¹⁾. 이 표를 보면 알

표 4. 기본수지의 DCP 함량

Table 4. DCP content of uncrosslinked and crosslinked XLPEs

Samples	Uncrosslinked	Crosslinked	Degree of crosslinking (%)
XLPE1	2.1	0.002	81
XLPE2	1.7	0.01	80
XLPE3	2.0	0.25	82
XLPE4	2.0	0.07	81
XLPE5	1.4	0.002	82

표 5. 기본수지의 수트리 길이

Table 5. Water tree length of XLPEs

Samples	Length (μm)
XLPE1	231
XLPE2	229
XLPE3	279
XLPE4	308
XLPE5	301

수 있듯이, 화학가교제의 함량 또한 XLPE의 종류마다 다른 것으로 판명되었는데, 일반적으로 2.0phr 정도 사용한다는 것을 알 수 있다. XLPE5의 DCP 함량이 다른 것에 비하여 낮은데, 이 원인에 대한 조사가 필요하다. 이 XLPE들을 180°C에서 10분간 가교시키면 대부분의 DCP는 열분해 되어 가교반응에 참여하거나 가교부산물을 발생시키는데 소모되고 나머지 일부분은 분해되지 않은 채 DCP로 남아 있다. 표 4에서 보듯이, 가교후 잔류 DCP 함량은 XLPE의 종류에 따라 다른 것으로 관찰되었는데, XLPE3의 잔류 DCP 함량이 가장 높은 것으로 밝혀졌다. 가교 전 초기 DCP 함량이 XLPE3과 비슷한 XLPE1과 XLPE2를 비교하면, XLPE1과 XLPE2는 DCP가 가교반응시 거의 모두 분해된 반면 XLPE3의 경우에는 상당량의 DCP가 분해되지 않고 남아 있다는 것을 의미한다. 이는 결국 XLPE3의 경우 고분자 수지 자체가 가교제를 모두

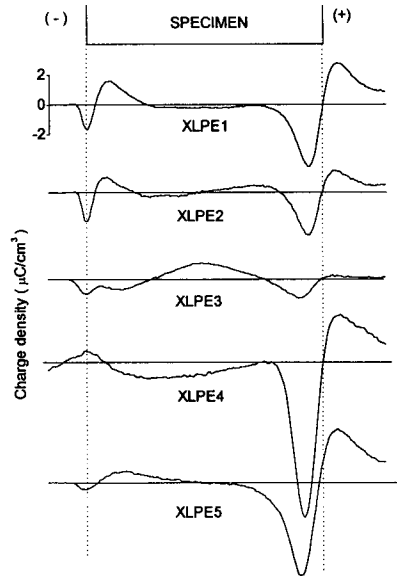


그림 3. 가교 전 전하분포 특성 (40 kV/mm)

Fig. 3 Charge distributions of uncrosslinked XLPEs (40 kV/mm)

수용할 수 없는 구조로 되어 있다는 것, 즉 가교효율성이 떨어진다는 것을 의미 한다. 특히 잔류 DCP는 추후 케이블이 운전되는 동안에 도체저항에 의해서 발생하는 열에 의하여 계속 분해되어 가교부산물을 형성할 가능성이 있으므로 XLPE3처럼 잔류 DCP 함량이 많다는 것은 바람직하지 못할 것이다. 이에 비하여 XLPE5는 초기 DCP 함량은 다른 XLPE에 비하여 월등히 낮음에도 불구하고 가교후 잔류 DCP 함량이 매우 낮고 180°C에서 10분간 가교시킨 경우 가교도도 다른 XLPE와 거의 비슷한 82% 수준을 유지하므로 XLPE4의 가교특성은 좋다고 할 수 있다.

3.2. 전기적 특성 비교

각 기본 수지의 수트리 길이가 표 5에 나와 있다. 이 수트리 길이는 0.1N AgNO₃를 전해질로 하여 10 kV에서 96시간동안 성장시킨 수트리 길이이다. 표를 보면 알 수 있듯이 XLPE는 LDPE에 비하여 수트리 길이가 월등히 짧은 것을 알 수 있고 각 수지마다 일정 조건에서의 수트리 길이가 다름을 알 수 있다. XLPE1과 XLPE2의 수트리 길이가 230 μm 로서 가장 짧은 반면 XLPE3이 280 μm 로서 중간이고 XLPE4와 XLPE5가 약 300 μm 이다. 이 결과

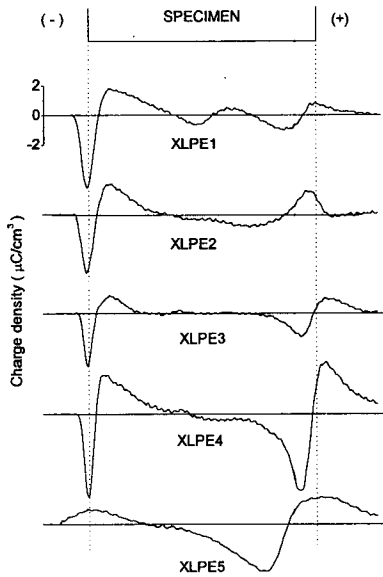


그림 4. 가교 후 전하분포 특성 (40 kV/mm)

Fig. 4. Charge distributions of crosslinked XLPEs (40 kV/mm)

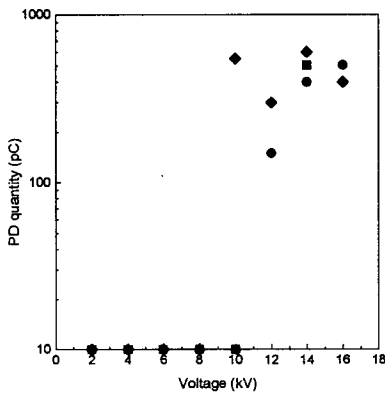


그림 5. XLPE1(●), XLPE2(◆), XLPE5(■)의 부분방전량

Fig. 5. PD quantity of XLPE1(●), XLPE2(◆) and XLPE5(■)

는 기본 수지의 특성이 다르기 때문인 것으로 생각된다. 수트리 길이 시험결과에 대한 고찰은 추후 기본 수지의 용매추출성의 효과와 함께 다시 언급하기로 한다.

각 기본수지의 공간전하 특성이 그림 3과 4에 나

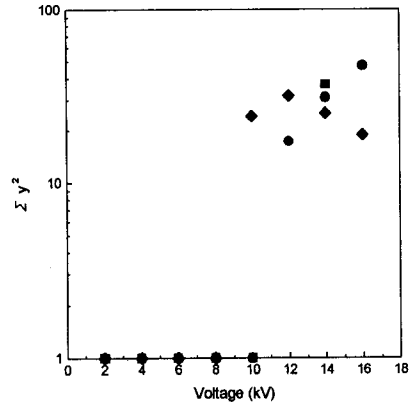


그림 6. XLPE1(●), XLPE2(◆), XLPE5(■)의 Σy^2

Fig. 6. Σy^2 of XLPE1(●), XLPE2(◆) and XLPE5(■)

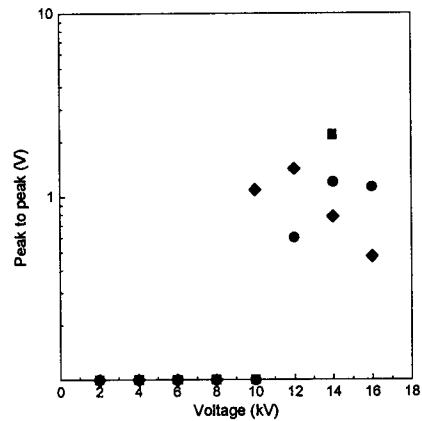


그림 7. XLPE1(●), XLPE2(◆), XLPE5(■)의 V_{pp}

Fig. 7. V_{pp} of XLPE1(●), XLPE2(◆) and XLPE5(■)

와 있다. 그림 3은 130°C에서 압축 성형한 미가교 수지의 공간전하 분포이고 그림 4는 180°C에서 20분간 가교시킨 시료의 공간전하 분포이다. 미가교 시료의 공간전하분포를 보면 XLPE1과 XLPE2는 동일하게 이중전하를 보이며 다른 시료들은 복잡한 형상을 보인다. 이와 같이 시료마다 차이를 보이는 이유는 기본 수지 특성 및 첨가제의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 가교 직후 시료의 공간전하분포는 모든 시료가 이중전하를 보이는 데, 이는 가교 부산물의 영향인 것으로 알려져 있다¹²⁾. 각 시료의 공간전하분포 특성을 비교하면 XLPE4와 XLPE5의 공간전하분포가 서로 매우 비슷함을 알 수 있다.

표 6. 용매에 추출된 성분 함량

Table 6. Extractable content by solvent extraction

Samples	CHCl ₃	Xylene		
	50°C	50°C*	60°C*	70°C*
XLPE1	3.6	0.5	1.0	2.8
XLPE2	3.2	0.2	0.8	2.3
XLPE3	4.7	0.4	2.3	13.0
XLPE4	3.2	0.2	1.5	3.1
XLPE5	3.6	0.2	2.4	4.1

기존의 연구결과에 의하면 저밀도 폴리에틸렌의 경우 저분자량 성분함량 등의 특성이 다를 경우 간 전하분포 특성이 다르다고 발표된 바 있다¹³⁾.

본 연구에서 사용한 시료들의 분자량 및 분자량 분포의 특성은 각기 다른데 이러한 차이가 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 밝혀졌다. 이는 분자량 특성은 미가교 상태에서만 영향을 미치고 고분자가 일단 가교되면 3차원 망목화되면서 전체적인 공간전하분포 특성에 큰 영향을 미치지 못하기 때문으로 생각 된다.

부분방전은 시료내에 제조공정중 함유된 void내에 있는 기체의 절연파괴에 의해 발생하여 절연재료의 수명에 직접적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 비록 재료내에 void가 없다고 해도 돌출물 등의 불순물 주위에서 미세절연파괴가 일어나면 매우 작은 크기의 void가 발생하는데, 이때 void내에는 가연가스로 채워진다. 여기에 전압이 계속 가해지면 부분방전이 발생한다. 따라서 부분방전은 제조공정 중 생긴 void의 유무에 상관없이 발생할 수 있으므로 주의해야 한다.

XLPE1, XLPE2, XLPE5 시료에 대한 부분방전 실험결과가 그림 5-7에 나와 있다. 여기에서 PD quantity는 각 전압에서의 부분방전량을 말하고, Σy^2 은 측정된 신호를 제공하여 더한 값으로서 이는 부분방전 에너지에 비례한다¹⁴⁾. XLPE1, XLPE2와 XLPE5를 비교한 결과, 부분방전량 및 Σy^2 은 서로 비슷한 값을 보이는 반면 펄스의 숫자 및 한 신호의 지속시간은 XLPE5가 다른 두 시료에 비하여 짧은 것을 알 수 있다. 또한 XLPE5 신호의 peak-to-peak 값은 다른 두 시료에 비하여 큰 값을

표 7. 기본 수지의 가교전후 수트리 길이

Table 7. Water tree length of crosslinked and uncrosslinked XLPEs

Samples	Tree length (μm)	
	Crosslinked	Uncrosslinked
XLPE1	231	140
XLPE2	229	196
XLPE3	279	206
XLPE4	308	275
XLPE5	301	152

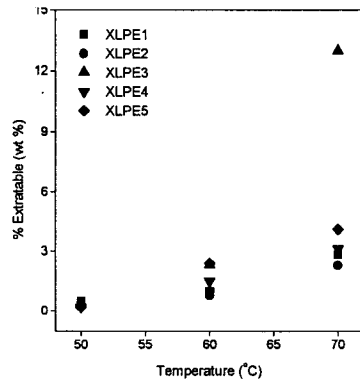


그림 8. 추출 온도에 따른 추출 양

Fig. 8. Extractable content as a function of extraction temperature

보인다. 이로부터 XLPE5는 다른 두 시료에 비하여 비교적 짧은 시간을 가지면서 진폭이 비교적 큰 부분방전을 일으킴을 알 수 있다. 즉, XLPE5는 다른 시료에 비하여 비교적 강한 부분방전 신호를 보인다. 측정된 초음파 신호의 peak-to-peak 값을 보면 XLPE2는 높은 전압에서 낮은 값을 갖는다.

3.3. 용매추출 효과

Chloroform 및 Xylene을 이용하여 각 시료를 추출하면서 추출된 성분의 함량을 측정한 결과가 표 6에 나와 있고 추출온도에 따른 추출량의 관계가 그림 8에 있다. 이 표를 보면 각 용매에 대한 시료의 추출성은 전체적으로 보아 XLPE3을 제외한 모

표 8. 용매 추출후 수트리 길이

Table 8. Water tree length of XLPEs after solvent extraction

Samples	Tree length (μm)			
	CHCl ₃	Xylene		
	50 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$ *	60 $^{\circ}\text{C}$ *	70 $^{\circ}\text{C}$ *
XLPE1	633	508	478	359
XLPE2	741	687	723	729
XLPE3	683	760	664	608
XLPE4	377	410	454	563
XLPE5	395	467	417	503

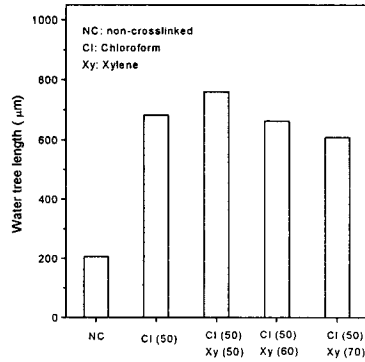


그림 9. (c) XLPE3의 추출 후 수트리 길이

Fig. 9. (c) Water tree length of XLPE3 after solvent extraction

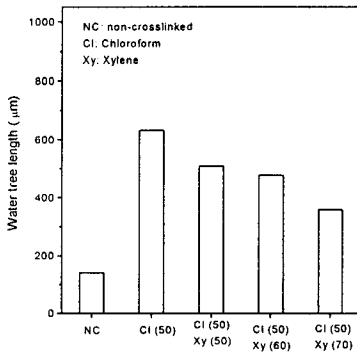


그림 9. (a) XLPE1의 추출 후 수트리 길이

Fig. 9. (a) Water tree length of XLPE1 after solvent extraction

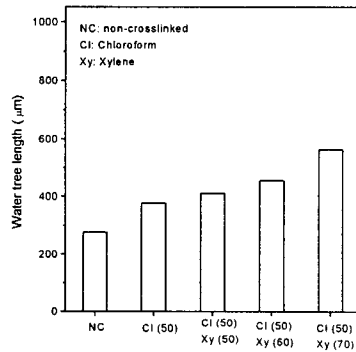


그림 9. (d) XLPE4의 추출 후 수트리 길이

Fig. 9. (d) Water tree length of XLPE4 after solvent extraction

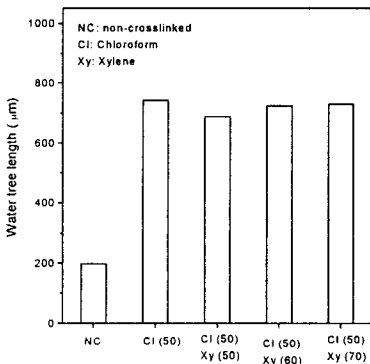


그림 9. (b) XLPE2의 추출 후 수트리 길이

Fig. 9. (b) Water tree length of XLPE2 after solvent extraction

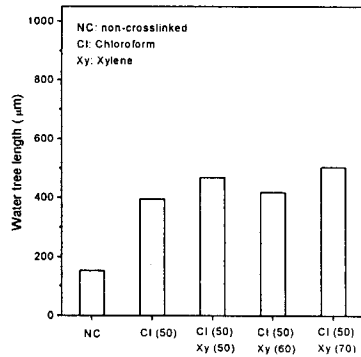


그림 9. (e) XLPE5의 추출 후 수트리 길이

Fig. 9. (e) Water tree length of XLPE5 after solvent extraction

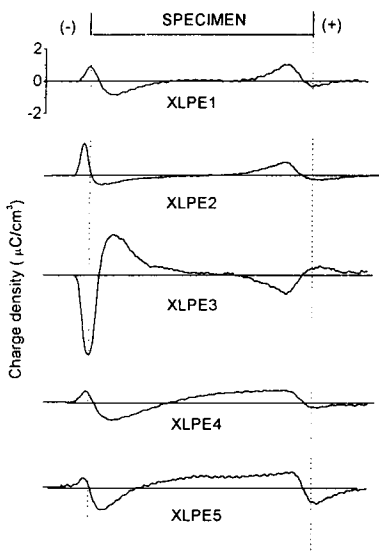


그림 10. (a) CHCl₃ 50 °C 추출 후 전하분포 특성
 Fig. 10. (a) Charge distributions after extraction (CHCl₃ 50 °C)

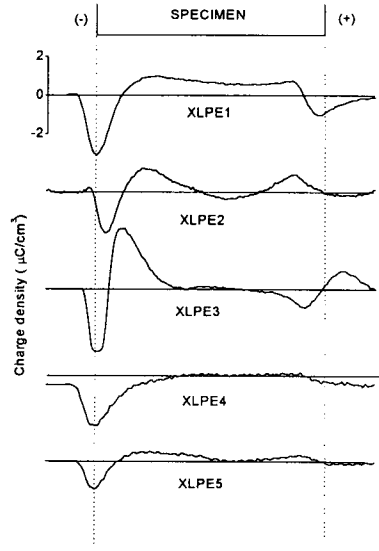


그림 10. (c) CHCl₃ 50 °C & Xylene 60 °C 추출 후 전하분포 특성
 Fig. 10. (c) Charge distributions after extraction (CHCl₃ 50 °C & Xylene 60 °C)

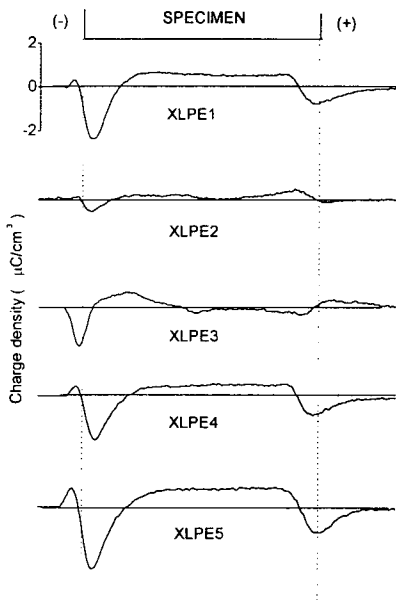


그림 10. (b) CHCl₃ 50 °C & Xylene 50 °C 추출 후 전하분포 특성
 Fig. 10. (b) Charge distributions after extraction (CHCl₃ 50 °C & Xylene 50 °C)

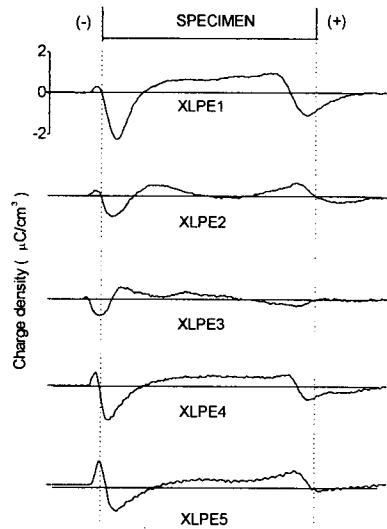


그림 10. (d) CHCl₃ 50 °C & Xylene 70 °C 추출 후 전하분포 특성
 Fig. 10. (d) Charge distributions after extraction (CHCl₃ 50 °C & Xylene 70 °C)

든 시료가 거의 비슷한 양이 추출됨을 알 수 있다. 먼저, Chloroform은 시료내에 들어 있는 DCP와 산화방지제를 추출하는데, XLPE3을 제외한 모든 시료가 약 3.5 % 정도 추출되는 것으로 관찰되었다. 이 추출분은 DCP와 산화방지제가 대부분이고 이외에도 일부 고분자가 추출되는 것으로 보인다. Xylene의 온도가 높아질수록 추출분 함량이 점차 증가하는데, 전체 추출분의 총량은 8-10 % 정도이다. 그러나 XLPE3의 경우 60°C 이후 추출분 함량이 급격히 증가하여 총 20 % 정도에 이르는 것으로 관찰되었다.

표 7에 미가교 상태 및 가교 상태의 기본 수지의 수트리 길이가 나와 있다. 미가교 시료와 가교 시료에 대한 수트리 길이 측정 결과, 가교 시료와 미가교 시료의 수트리 길이가 거의 비슷한 시료가 있는 반면 길이가 차이나는 시료도 있다. 가장 큰 차이를 보이는 시료는 XLPE5로서 미가교 시료가 약 150 μm 인 반면 가교 시료의 수트리 길이는 약 300 μm 이다. XLPE2와 XLPE4 시료는 미가교 상태와 가교 상태의 수트리 길이의 차이가 약 30 μm 정도로 가장 낮은 것으로 나타났다.

용매추출에 의한 수트리 길이의 변화가 표 8에 있고 추출온도에 대한 수트리 길이의 막대그래프가 그림 9에 나와 있다. 이 표와 그림을 보면 Chloroform으로 기본 수지를 추출하여 DCP 및 산화방지제를 제거하면 수지의 수트리 길이가 급격히 증가함을 알 수 있다. 이로서 기본 수지내에 들어 있는 DCP와 산화방지제가 수지의 수트리 성장을 억제한다는 것을 알 수 있다. DCP와 산화방지제가 일단 추출되고 난 후 Xylene으로 계속 추출한 시료의 수트리 길이의 변화는 크게 세 가지 양상을 보인다. 첫째는 Xylene으로 계속 추출할 경우 수트리 길이가 감소하는 경우 (XLPE1), 수트리 길이가 오히려 증가하는 경우 (XLPE4와 XLPE5), 그리고 큰 변화 없는 경우 (XLPE2와 XLPE3) 등이다. 이로서 각 기본 시료에 들어 있는 짧은 크기의 폴리에틸렌 사슬들이 서로 다른 영향을 미침을 알 수 있다. 특히 수트리 길이의 용매추출성에서도 XLPE4와 XLPE5는 서로 비슷한 변화를 보인다. 현재로서는 이들 시료들이 왜 서로 다른 변화를 보이는 지에 대한 정확한 이유는 알 수 없다. 각 시료의 사슬상태에서의 특성을 좀 더 면밀히 분석할 필요가 있다.

용매추출된 시료에 대한 공간전하분포가 그림 10에 나와 있다. 용매추출전에는 모든 시료가 이중전하를 보이다가 Chloroform으로 추출하면 XLPE3을

제외한 모든 시료가 동중전하를 보인다. 그림 10을 보면 Xylene 결과가 약간 산만하기는 하지만 추출온도가 증가할수록 동중전하량이 약간씩 감소하는 경향을 보인다. 반면에, 일부 시료 (XLPE3)는 추출온도를 높여도 이중전하가 발견되는데, 이는 추출온도가 높아짐에 따라 기본 수지 자체의 팽윤 (swelling)이 너무 많이 일어나 정확한 시료확보가 어려워 저분자량 성분이 어느 정도 혼합되어 있기 때문으로 생각 된다.

4. 결 론

현재 국내외에서 사용하고 있는 5종의 XLPE에 대한 분자량, 화학구조, 공간전하분포, 수트리 및 부분방전 특성을 조사한 결과 제조회사별로 조금씩의 차이는 있으나 전체적으로는 거의 비슷한 특성을 보이는 것으로 밝혀 졌다. 그러나 가교반응을 거친 XLPE는 미가교 상태에 비하여 화학구조결합이 많이 변하는 것으로 관찰되었다. 용매추출된 시료에 대한 특성 분석 결과, XLPE에 들어 있는 가교제 및 산화방지제 등의 첨가제는 수트리 성장을 억제하고 이중전하를 형성시키는 주요 요인인 것으로 판명되었다. 저분자량 사슬의 영향은 수지의 종류에 따라 다르게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 LG 전선의 연구비 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 배전케이블 수명예측 기준결정 및 열화진단 시스템 구축, KEPRI Report, TR. 95YJ16.L.199787, (1997).
2. S. J. Kim, J. H. Han, and J. Y. Kim, "Failure Investigation of Failed Underground Distribution Cable by Characterization Techniques", *Trans. KIEE*, Vol. 47, p. 1, (1998).
3. K. S. Suh, C. H. Lee, M. K. Lee, J. H. Han and S. J. Kim, "Characterization of XLPE-Insulated Underground Distribution Cables", *Trans. KIEE*, Vol. 45, p. 882, (1996).
4. K. Kircher, *Chemical Reactions in Plastic Processing*, Hanser, p. 27, (1987).

5. E. Cernia, C. Mancini and G. Montaudo, "Contribution to the Investigation of Polyethylene by Infrared Techniques", *Polymer Letters*, Vol. 1, p. 371, (1963).
6. F. M Rugg, J. J. Smith and R. C. Bacon, "Infrared Spectrophotometric Studies on Polyethylene. II. Oxidation", *J. Polym. Sci.*, Vol. XIII, p. 535, (1954).
7. Y. Li, M. Yasuda, and T. Takada, "Pulsed Electroacoustic Method for Measurement of Charge Accumulation in Solid Dielectrics", *IEEE Trans. Dielectr. EI*, Vol. 1, p. 188, (1994).
8. K. S. Suh, E. J. Kim, M. K. Han, and T. Takada, "Charge Accumulation Characteristics in XLPE With heat Treated Semiconductive Electrodes", *Proc. 4th ICSD*, Sestri levante, Italy, p. 418, (1992).
9. J. H. Han, S. H. Lee, C. G. Kang, K. S. Suh, "Effects of Nitrobenzene Derivatives on the Electrical Properties in Polyethylene", *Trans. KIEE*, Vol. 44, p. 473, (1995).
10. I. K. Song, H. R. Kwak and K. S. Suh, "Partial Discharge Characteristics of Acrylic Acid-Grafted Polyethylenes", *Trans. KIEE*, Vol. 47, p. 237, (1998).
11. *Diagnostic Techniques for Cable Characterization*, EPRI report. EL-6207, (1989).
12. K. S. Suh, S. J. Hwang, J. S. Noh and T. Takada, "Effects of Constituents of XLPE on the Formation of Space Charge", *IEEE Trans. Dielectrics EI*, Vol. 1, p. 1077, (1994).
13. K. S. Suh, J. H. Koo, S. H. Lee, J. K. Park, and T. Takada, "Effects of Sample Preparation Conditions and Short Chains on the Formation of Space Charge in LDPE", *IEEE Trans. Dielectrics EI*, Vol. 3, p. 153 (1996).
14. I. K. Song, *Partial Discharge Characteristics of Polyethylenes by an Ultrasonic Method*, PhD Thesis, Soongsil University, (1997).