

XLPE/SXLPE 블렌드의 수트리 성장 및 절연파괴 특성

Water Tree Growing and Electrical breakdown Characteristics of XLPE/SXLPE blends

고정우* · 서광석**
(Jung Woo Ko* · Kwang S. Suh**)

Abstract

Crosslinked polyethylene/silane crosslinked polyethylene (XLPE/SXLPE) blends were prepared by a twin screw extruder and their water tree growing, electrical breakdown and crosslinking characteristics were investigated. The water tree characteristics of XLPE were improved by the addition of SXLPE, when samples were crosslinked only by the thermorolysis of DCP (dicumyl peroxide). However, steam curing process was not good for water tree characteristics. It was also found that the rate of water tree growing of XLPE/SXLPE blend increased when the content of SXLPE was 50 %. AC breadown strength slightly increased by the addition of SXLPE to XLPE when samples were crosslinked only by the thermorolysis of DCP. It was also found that the degree of crosslinking of XLPE/SXLPE blends were higher than that of XLPE in the case of the same DCP content without steam crosslinking process

Key Words : SXLPE, Water tree, Breakdown strength,

1. 서론

Dicumyl peroxide (DCP)를 사용해 가교된 가교폴리에틸렌 (XLPE)은 높은 절연파괴 강도, 우수한 가공성 등으로 인해 전력 케이블의 절연체로 널리 사용되고 있다. 하지만 DCP를 이용한 가교는 그 과정 중에 여러 가교 부산물들이 생성되고, 이러한 가교 부산물들은 재료의 전기적 성질에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 [1]. 이러한 문제의

해결을 위해 유기 반응기를 지닌 실란 (silane)을 이용해 폴리에틸렌을 가교하는 기술이 1960년대 후반에 Dow Corning사에 의해 개발되었고, 1970년대 초반부터 가교폴리에틸렌 파이프와 전력 케이블 제작에 적용되어왔으며 현재는 유럽 등지에서 전력 케이블의 절연층으로 사용되고 있다. SXLPE를 사용한 케이블은 실리콘의 도입으로 인해 단단한 성질을 지니며 DCP를 이용한 가교에 필요한 공정에 비해 훨씬 간단한 가교 공정으로 인해 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.

XLPE와 SXLPE의 전기적 성질을 비교 평가한 결과, SXLPE가 XLPE에 비하여 수트리에 대한 저항성, 절연파괴강도 등에서 우수한 특성을 나타낸 것으로 발표된 바 있다 [2]. 그러나 SXLPE는 그 자체로는 우리나라의 전력 케이블에 바로 적용하기 어렵고 또한 XLPE에 비하여 가교도가 떨어지는 문

* : 고려대학교 재료금속공학부
(서울특별시 성북구 안암동 5-1, Fax: 02-929-4408 E-mail: gorilla@kucncx.korea.ac.kr)

** : 고려대학교 재료금속공학부
2000년 1월 2일 접수, 2000년 3월 17일 심사완료

제점이 있다.

이러한 결과를 토대로 SXLPE와의 혼합을 통해 XLPE의 수트리에 대한 저항성, 교류절연과파 특성 등의 절연성능 향상을 기대할 수 있고 XLPE 내의 DCP로 인하여 적정한 수준의 가교도 역시 확보가 가능할 것으로 여겨진다. 이에 대한 가능성 여부를 알아보기 위해서 본 연구에서는 XLPE와 SXLPE를 블렌딩 방법을 통해 시료를 제조하고 수트리 성장 특성 및 교류절연과파 특성에 대한 실험과 혼합에 따른 가교도의 변화에 대한 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 시료 제작

본 연구에서 사용한 폴리에틸렌은 국내 화학회사의 LDPE로 밀도는 0.922 g/cm^3 , 용융지수는 1.8 g/min 이다. SXLPE 역시 동일회사로부터 공급받은 것이다. 이 SXLPE는 Dow Corning사의 SIOPLAS 공정으로 제조된 것으로 VTMOs (vinyl trimethoxy silane)을 폴리에틸렌에 그래프트시켜 만들었다. 그림 1에 SIOPLAS 공정과 그래프트머의

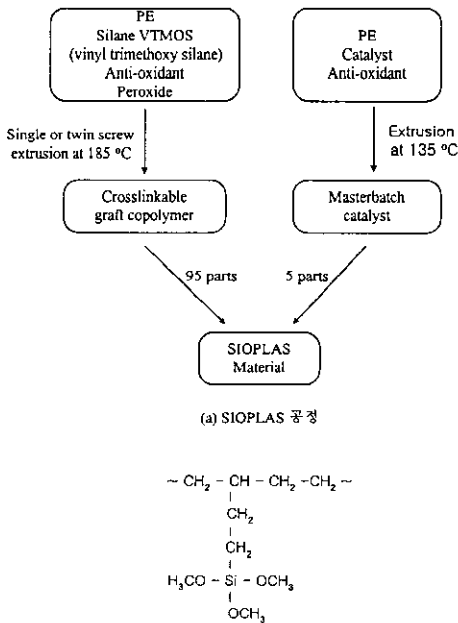


그림 1. SIOPLAS 공정 및 VTMOs 그래프트머.
Fig. 1. SIOPLAS process and VTMOs graftmer

구조를 나타내었다. 블렌드의 제조는 이축압출기 (twin screw extruder)를 사용하였는데, 배럴의 온도는 $160-170-190-180^\circ\text{C}$ 로 하였고 압출속도는 5 rpm 으로 하였다. 가교제인 DCP와 다른 첨가제는 압출된 블렌드물을 Henschel mixer에 넣고 70°C 에서 10분간 혼합하여 합침시켰다. 기준시료인 XLPE는 원재료인 LDPE에 DCP 및 첨가제를 동일 조건에서 합침시켜 기준 시료로 사용하였다. SXLPE의 함량은 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50 %로 변화시켜 7종의 시료를 만들었고, 각 시료에 대하여 DCP의 함량에 따라 XLPE부분에 대해서만 2 phr 첨가한 것, 전체 블렌드 수지에 대해 2 phr 첨가한 것, 그리고 전체 수지에 대해 1.8 phr 첨가한 것의 세 종의 시료를 제조하였다.

2.2 수트리 시험

각 시료에 수트리를 발생시키기 위해 본 연구실에서 제작된 수트리 발생장치를 사용하였는데, 이 실험을 위한 시료형태가 그림 2에 나와 있다. 그림에서 보듯이, 시편은 끝단의 곡률 반경이 $5 \mu\text{m}$ 인 바늘 (일본 Ogura사 제품)을 사용하여 hot press에서 제작하였는데, 압축성형하여 180°C 에서 10분간 열가교시켰다. 수가교는 열가교시킨 시편을 90°C 의 중류수 속에서 4 시간 동안 행하였다.

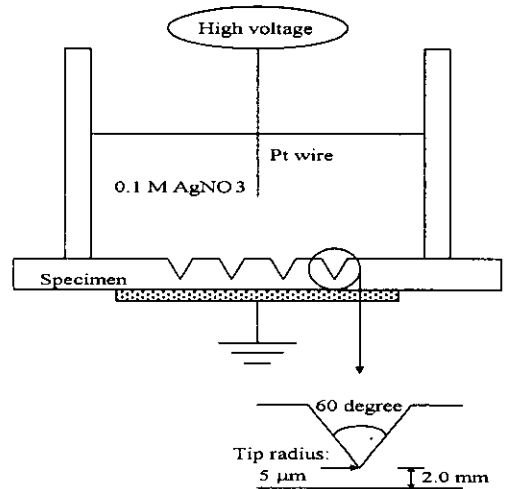


그림 2. 수트리 시험 시편
Fig.2. Specimen for water treeing test위한 실험에

제작된 시편들을 수트리 발생장치에 넣고 백금 선을 통해 10 kV, 60 Hz 의 교류 전압을 96 시간 동안 가하였다. 또한 수트리 성장 특성을 알아보기서는 10 - 400 시간까지 전압인가 시간을 달리하여 발생된 수트리의 길이를 측정하였다. 수전극으로 $AgNO_3$ 수용액을 사용하였고 [3], 바늘 자국 끝단에서의 전계 집중으로 인해 전기적 스트레스가 강화되어 수트리가 발생하게 된다[8]. 발생시킨 수트리 길이는 100배율의 광학 현미경을 이용해 측정하였으며 8개 바늘 자국에서 생성된 수트리 길이의 평균값을 택하였다.

2.3 절연 파괴 시험

절연파괴 시험은 hot press를 이용하여 70~100 μm 두께의 필름시편을 제작한 후 지름 6.4 mm인 구전극을 사용하여 절연유 속에서 실시하였다. 시편 제작시 가교는 수트리 시험방법에서 언급한 것과 동일한 방법을 사용하였다. 절연파괴 특성은 각 함량별로 10개의 시편을 이용하여 얻은 결과를 Weibull 통계법 [4-5]으로 처리하여 나타내었다.

2.3 가교도 측정

각 시료의 가교 반응 후의 가교도를 측정하기 위해 위에서 언급한 방법과 동일한 과정을 거쳐 열가교 및 수가교를 시킨 후 무게 약 0.1 g의 시편을 150 mesh에 넣고 xylene에서 48 시간 동안 끓여서 미가교 저분자량 성분을 추출한 후 80 $^{\circ}C$ 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 잔류 용매를 없앤 후, 추출 전후의 무게 변화를 측정하여 가교도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수트리 특성

그림 3에 SXLPE 함량에 따른 XLPE/SXLPE 블렌드의 수트리 길이가 나와 있다. DCP는 XLPE 부분에 대해서만 2 phr 첨가하였고 열가교 후 수가교 과정을 거친 시편에 대한 결과이다. 이 경우 SXLPE를 블렌딩하면 오히려 수트리 길이가 증가하였다가 함량이 증가함에 따라 점차 수트리 길이가 감소하는 경향을 나타내었다.

이번에는 수트리 성장에 대한 수가교의 영향을

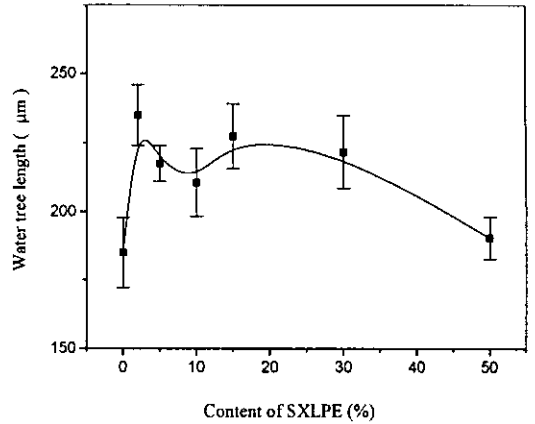


그림 3. SXLPE 함량에 따른 XLPE/SXLPE 블렌드의 수트리 길이. (열가교 후 수가교, XLPE부분에 대해서만 DCP 2 phr)

Fig. 3. Water tree length of XLPE/SXLPE blends as a function of SXLPE contents. (thermal and steam crosslinking, DCP 2 phr for only XLPE parts)

배제하기 위해 동일한 시료에 대하여 열가교만을 시킨 후 수트리 시험을 실시하였다. 그리고 XLPE 부분에 대해서만 DCP를 2 phr 첨가한 시료의 경우 그로 인해 SXLPE의 함량이 증가함에 따라 전체에 대한 DCP 함량이 감소함에 따라 가교도가 낮아질 것이므로 이것의 영향을 알아보기 위해 동일한 SXLPE 함량을 가진 블렌드 시료에 DCP를 전체 수지에 대해서 2 phr 첨가한 시료에 대하여 열가교만을 시키고 수트리 실험을 수행하였다. 이 두 실험에 대한 결과를 그림 4에 같이 나타내었다. 그림 4에 나타난 바와 같이 열가교만을 하였을 경우에는 SXLPE 함량이 증가함에 따라 수트리 길이가 급격히 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과로 미루어 수가교 과정이 수트리 특성에 좋지 못한 영향을 끼치는 것으로 생각된다. 그러므로 수트리 특성만을 고려할 때 가교도에 커다란 차이가 없다면 XLPE/SXLPE 블렌드 시료를 열가교 시킨 후 별도의 수가교 과정을 거칠 필요가 없음을 알 수 있다.

XLPE에 대해서만 DCP 함량이 2 phr인 경우, SXLPE 함량이 0 ~ 50 %로 변화함에 따라 전체수지에 대한 DCP의 함량은 각각 2, 1.96, 1.9, 1.8, 1.7, 1.4, 1 phr로 감소한다. 이와 관련해 그림 4에서

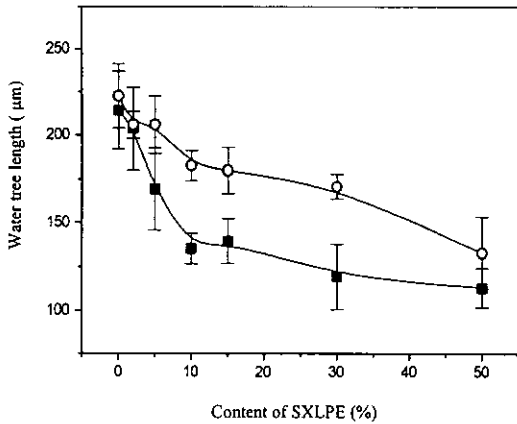


그림 4. SXLPE 함량에 따른 XLPE/SXLPE 블렌드의 수트리 길이. (열가교만 수행, XLPE 부분에 대해서만 DCP 2 phr (■), 전체 수지에 대해 DCP 2 phr (○))

Fig. 4. Water tree length of XLPE/SXLPE blends as a function of SXLPE contents. (only thermal crosslinking, DCP 2 phr for only XLPE parts (■), DCP 2 phr for total resins (○))

SXLPE 함량이 5 % 이상이 되면, XLPE에 대해서만 DCP 2 phr인 경우와 전체 수지에 대해 DCP 2 phr인 경우의 수트리 길이의 차이가 커지는 것을 알 수 있다. 이는 본 블렌드물의 경우에 있어서 전체 수지에 대해 2.0 phr의 DCP는 과량이라는 것을 말해준다. 즉, 재료 내에서 불순물로 작용하여 수트리 특성을 저하시키는 것으로 생각된다. 그리고 SXLPE의 함량이 50 %에 이르면 두 경우의 수트리 차이가 다시 줄어들음을 알 수 있는데, 이는 위에서 언급한 과량 첨가된 DCP의 영향이 SXLPE 자체의 우수한 내수트리성에 의해 줄어들었기 때문이라 여겨진다. 이러한 SXLPE 자체의 내수트리 특성의 주된 원인은 silane에 의해 도입된 Si의 수트리 전파 방해인 것으로 발표된 바 있다 [2]. 또한 SXLPE의 수가교 반응시 메탄올이 발생하는데, 알코올을 포함한 첨가제를 사용한 경우 수트리 억제 효과가 있는 것으로 알려져 있다 [6-7]. 본 연구의 경우 열가교 진행시 발생한 수분에 의해 별도의 과정 없이도 수가교가 진행되어 위에서 언급한 두 효과에 의해 수트리가 억제된 것으로 생각된다.

다음으로 전압인가 시간에 따른 수트리 성장 특

성을 알아보기 위하여 XLPE와 4종의 SXLPE 함량이 다른 XLPE/SXLPE 블렌드 시료에 대해서 수트리 시험을 실시하였는데, 여기에 사용된 XLPE/SXLPE 블렌드 시료에는 DCP를 전체 수지에 대해서 1.8 phr 첨가하였다. 전압인가 시간을 10 시간에서 400 시간까지 달리하여 수트리 길이를 측정된 결과를 그림 5에 나타내었다. XLPE를 비롯하여 SXLPE 함량이 20 % 이하인 블렌드물의 경우 약간의 차이는 있지만 초기에 급격히 성장하다가 시간이 지날수록 그 성장 속도가 점차 줄어드는 비슷한 경향을 나타내었는데, SXLPE 함량이 50 %인 경우에는 전압인가 시간이 200 시간이 지난 후 수트리 성장 속도가 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 시간이 지나면서 수트리 성장 억제에 대한 메탄올의 영향이 감소하였기 때문인 것으로 추측된다.

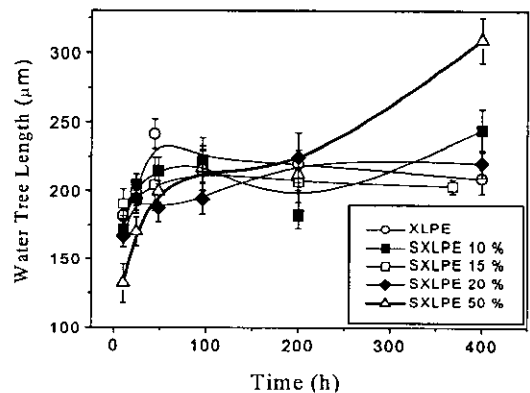


그림 5. XLPE/SXLPE 블렌드의 전압인가 시간에 따른 수트리 성장.

Fig. 5. Growth of water tree of XLPE/SXLPE blends as a function of voltage applying time.

3.2 XLPE/SXLPE 블렌드의 절연파괴 특성

XLPE/SXLPE 블렌드의 교류 절연파괴 특성에 대한 결과를 표 1에 나타내었다. 열가교만을 실시하였을 경우 SXLPE 15 %인 경우를 제외하면 모두 기준 XLPE에 비하여 절연파괴 특성이 다소 향상되었음을 알 수 있다. SXLPE 20 %인 경우가 가장 좋은 절연파괴특성을 나타내었다. 그리고 수트리 결과에서와 마찬가지로 XLPE/SXLPE 블렌드의 경우 열가교 후 수가교를 추가로 실시했을 때 절연파괴 특성이 저하되는 것으로 나타났다.

표 1. XLPE/SXLPE 블렌드의 절연파괴 특성.

Table 1. Electrical breakdown characteristics of XLPE/SXLPE blends.

(unit: kV/mm)

Sample	열가교				열가교 + 수가교			
	β	E_0 (P=0 %)	E_{avg}	θ (P=63.2 %)	β	E_0 (P=0 %)	E_{avg}	θ (P=63.2 %)
SXLPE 10 %	2.14	116.0	165.5	172.9	1.86	77	146.9	157.5
SXLPE 15 %	2.47	106.5	148.4	154.2	2.66	106.4	147.5	153
SXLPE 20 %	2.32	118.8	175.6	183.8	2.27	102.9	165.1	173.9
SXLPE 50 %	2.88	115.5	152.1	156.7	2.32	94.2	144.6	151.7
XLPE	2.56	109.1	148.8	156.1	2.20	114.4	160.5	166.2

3.3 XLPE/SXLPE 블렌드의 SXLPE와 DCP의 함량에 따른 가교 특성

제조한 모든 함량의 블렌드물에 대해서 각각 열가교만 시킨 시편과 열가교 후 수가교를 추가로 시킨 시편을 이용해 가교도를 측정하였는데, 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 먼저 열가교만 한 경우를 살펴보면, XLPE에 대해서만 DCP를 2 phr 첨가한 시료는 SXLPE 함량이 증가함에 따라 DCP함량이 감소하고 이에 따라서 가교도 역시 감소하는 것을 알 수 있다. 이 때 XLPE/SXLPE 블렌드의 DCP 함량에 따른 가교도 감소 정도는 XLPE의 경우에 비해 작은 것으로 나타났다. 그림 7에 그 비교를 위해 XLPE의 DCP 함량에 따른 가교도를 나타내었다. XLPE의 경우 DCP 함량이 1 phr이면 50 %에 조금 못 미치는 가교도를 나타낸 것에 반해 XLPE/SXLPE 블렌드의 경우 전체 수지에 대해 DCP 함량이 1 phr인 경우 (SXLPE 함량 50 %)에는 약 78 %의 가교도를 보였다. 이러한 현상은 DCP의 열분해 시 발생하는 수분에 의해 SXLPE에서도 일부 가교반응이 일어난 때문인 것으로 추측된다. 전체 수지에 대한 DCP 함량이 2 phr로 고정된 경우를 보더라도 SXLPE의 함량이 증가할수록 가교도가 증가하는 그림 6의 결과가 이를 뒷받침해 준다.

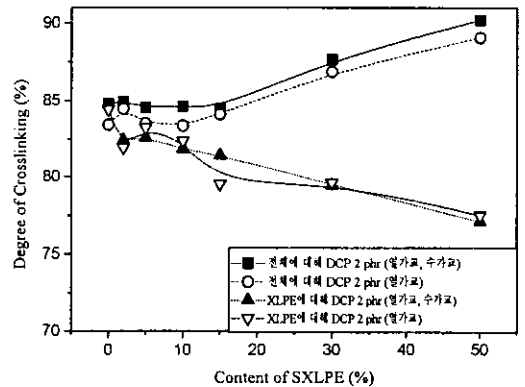


그림 6. SXLPE 함량에 따른 각 시료별 가교도.
Fig. 6. Degree of crosslinking of samples as a function of SXLPE contents.

열가교 후 수가교를 추가로 실시한 경우 그다지 큰 가교도의 증가는 나타나지 않았다. 이 결과도 위에서 말한 대로 열가교 시에 SXLPE 부분에서도 가교 반응이 일어남을 추측할 수 있다. 따라서 XLPE/SXLPE 블렌드의 경우 열가교만으로도 적절한 가교도를 얻을 수 있으며, 그에 필요한 DCP의 함량을 감소시키는 효과를 가진다고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 고려대학교 특별 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 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, pp. 1077-1083, 1994.
- [2] K. S. Suh, Y. Zhu, H. G. Yoon, "Electrical Properties of Silane Crosslinked Polyethylene in Comparison with DCP Crosslinked Polyethylene", *IEEE Trans. Dielectrics EI*, Vol. 6, pp. 164-168, 1999.
- [3] Z. H. Fan and N. Yoshimura, "Silver Tree", *IEEE Trans. Dielectrics EI*, Vol. 3, pp. 131-135, 1996.
- [4] M. Cacciari, G. C. Montanari and J. C. Fothergill, "Estimating the Cumulative Probability of Failure Data Points to be Plotted on Weibull and other Probability Paper", *IEEE Trans. Dielectrics EI*, Vol. 26, pp. 1224-1229, 1991.
- [5] F. Donazzi, G. Luoni and C. Laurent, "Weibull Statistics in Short-term Dielectric Breakdown of Thin Polyethylene Films", *IEEE Trans. Dielectrics EI*, Vol. 1, pp. 163, 1994.
- [6] E. J. McMahon, USP-4,206,260, 1980
- [7] E. J. McMahon "A Tree Growth Inhibiting Insulation for Power Cables", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 16, pp. 304-318, 1981.
- [8] C. C. Ku and R. Liepins, *Electrical Properties of Polymers*, Hanser, Munich, 1987, Chapter 4.

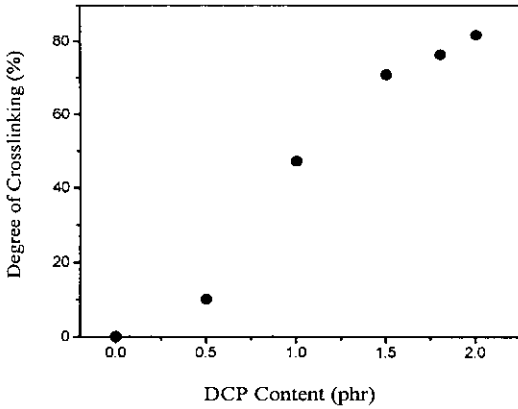


그림 7. DCP 함량에 따른 XLPE의 가교도.

Fig. 7. Degree of crosslinking of XLPE as a function of DCP contents.

4. 결론

본 연구를 통하여 XLPE/SXLPE 블렌드의 수트리 성장 및 절연과피 특성을 살펴본 결과, 열가교 후 수가교를 추가로 행할 경우 수트리 특성이 저하된 반면 열가교만을 하였을 경우에는 SXLPE 함량 증가에 따라 수트리 특성이 향상되는 것을 확인하였다. 그리고 전압인가 시간에 따른 수트리 성장 특성시험 결과, SXLPE의 함량이 50 %인 경우 그 외의 경우에 비해 장기적으로는 수트리 특성이 저하될 가능성이 있음이 확인되었다. 교류 절연과피 특성의 경우 역시 열가교만 수행하였을 때는 SXLPE의 혼합이 그 특성을 향상시키는 것으로 나타났다. 결국 XLPE/SXLPE 블렌드는 별도의 수가교 과정 없이 열가교만으로 전기적 성질의 향상을 얻을 수 있고, 그 정도는 SXLPE의 함량에 따라 달라짐을 알 수 있었다. 또한 가교 특성에 있어서 SXLPE를 블렌딩하면 별도의 수가교 과정 없이 열가교만으로도 적은 DCP 함량으로 적절한 수준의 가교도를 얻을 수 있는 것으로 확인되었다. 반면에 열가교 후 수가교의 실시는 가교도에 그다지 큰 증가를 가져오지 못함을 알 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 다른 전기적 성질, 즉 공간전하분포, 전기전도 특성 등에 대한 평가도 수행되어야 할 것으로 생각된다.