

## XLPE/EnBA에서의 가교조제에 따른 수트리 특성

### Water Tree Characteristics of XLPE/EnBA Blends as a function of Crosslinking Coagent Contents

오우정 고려대학교 재료공학과

서광석 고려대학교 재료공학과

김중은 고려대학교 재료공학과

Woo Jeong Oh Department of Materials Science, Korea university

Kwang S. Suh Department of Materials Science, Korea university

Jong Eun Kim Department of Materials Science, Korea university

#### Abstract

In this study, The water tree characteristics were investigated when crosslinking coagent was added in XLPE/EnBA blends. When XLPE was blended with EnBA, there was a decrease of water tree length as an increase of nBA contents in XLPE/EnBA20 blends. The effect of crosslinking coagent A was better than those of other crosslinking coagents B, C and D in water tree retardation. In case of XLPE/EnBA/Crosslinking coagent blends, water tree length was increased as the crosslinking coagents were increased from 0.2 to 2 phr in 2.0 phr DCP content. To clarify the effects of crosslinking coagent, the DCP contents were changed from 1.5 to 2.0 phr in the same crosslinking coagent contents. then, there was a decrease of water tree length as an increase of crosslinking coagent contents in 1.5 and 1.8 phr DCP contents.

**Key Words:** XLPE, XLPE/EnBA blends, Water tree, Crosslinking coagent

#### 1. 서론

현재 전력케이블의 원재료로 많이 쓰이고 있는 XLPE(Crosslinked Polyethylene)는 수트리(Water tree)라고 하는 절연체에서의 미세크랙의 전파현상 때문에 예상 수명보다 훨씬 빨리 열화가 일어나 재료의 절연파괴가 일어나는 단점이 있다[1]. 이러한 수트리의 발생 원인에는 여러 가지가 있을 수 있는데, 그 중에서 재료 내에서의 물방울이 형성됨으로써 수트리가 발생하는 것이 있을 수 있다[2, 3]. 재료 내에 존재하는 분자상태의 수분은 무극성인 폴리에틸렌과는 달리 극성을 가지고 있기 때문에 물 분자들이 많이 존재할 경우 이러한 것들이 서로 모여 물방울(droplet)을 형성하게 되는데, 재료에서 일정한 주기의 교번 전기장이 가해질 경우 이러한 물방울이 재료에 미세하게 피로현상을 일으켜서 수트리가 발생할 수 있는 원인을 제공한다. 따라서 이러한 현상을 막기 위한 하나의 방법으로 극성을 가진 다른 물질을 XLPE와 블렌딩하여 주게 되면 수분의 응집을 어느 정도 막아줄 수 있다.

그리고 절연층은 인성을 향상시키기 위해서 DCP(Dicumyl Peroxide)를 넣어주게 되는데, 이 DCP가 과량 첨가될 경우 저분자량의 휘발성이 강한 가교 부산물이 증발되면서 폴리에틸렌 내부에서 기공을 형성할 가능성이 높으며 이 곳에서부터 bow-tie 트리가 발생하는 것으로 알려져 있다[4].

따라서 본 연구에서는 자체에 극성기를 가지고 있는 EnBA와 가교에 도움을 줄 수 있는 가교조제(Crosslinking coagent)를 폴리에틸렌과 블렌드함으로써 각각의 함량을 변화시킴에 따라 재료의 수트리 특성이 어떻게 변화하는 지에 대하여 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2-1. 시료제작

본 연구에서 사용한 폴리에틸렌은 국내 모기업에서 제조한 것으로 density는 0.920 g/cm<sup>3</sup> 이고 MI는 2.0 g/10 min이다. 폴리에틸렌을 개질하기 위해 넣은 EnBA는 세 종류의 EnBA를 사용하였고 각각의 EnBA에 대한 nBA의 함량과 MI를 표 1에 나타내었다.

시료는 가교조제와 LDPE 및 EnBA를 함께 이 축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 압출한 뒤 나중에 DCP를 첨가하여 XLPE/EnBA/Cross-linking coagent 블렌드를 제작하였다. 이 때 압출기의 온도는 150-190 °C로 조절하였고 feeding rate는 9 kg/h로 하였다.

표 1. 본 실험에서 사용한 EnBA와 각각의 MI

	nBA contents (%)	MI (g/10 min)
EnBA5	5	3.0
EnBA19	19	0.3
EnBA20	20	6.0

## 2-2. 수트리 시험

수트리 시험은 기존에 발표되었던 논문에서의 수트리 실험과 동일한 방법으로 하였다[5]. 이러한 수트리 실험 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용한 시료의 수트리 시편은 hot press로 130 °C에서 10분간 녹인 후 180 °C에서 10분간 가교시켜 압축 성형하여 제조하였고 이 시편에 acryl tube를 부착한 뒤 시편의 밑 바닥에 트리

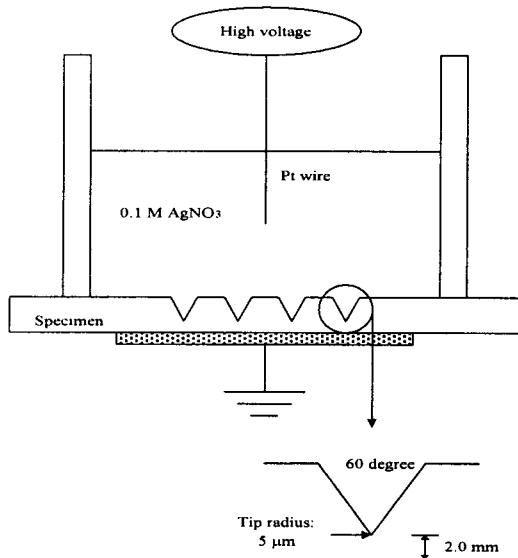


그림 1. 수트리 실험장치의 개략도

가 잘 발생할 수 있도록 silver paste를 발라주었다. 그리고 0.1 M의 AgNO<sub>3</sub> 수용액을 채워 놓은 후 10 kV, 60 Hz의 교류전압을 96시간동안 가하여 재료의 tip에서 수트리를 발생시켰다. 이 때, 한 시료에서 나온 여덟 개의 수트리 길이를 재어 그 평균값을 그 재료의 수트리 길이로 하였다.

## 2-3. 가교도 실험

가교도 측정을 위한 시편은 수트리를 시편과 동일한 조건으로 sheet 형태 시편을 제작한 뒤 mesh에 각각의 시편을 넣은 후 140 °C에서 48시간 동안 xylene 용매에서 끓여 재료 내에 남아있는 저분자량 성분을 추출하였다. 이 시편을 실온에서 24시간동안 건조시킨 후, 진공오븐에서 48시간동안 열처리하여 재료에 잔류하고 있는 xylene용매를 휘발시켰다. 이 때의 온도는 80 °C로 하였다. 이렇게 xylene을 이용하여 추출한 재료의 무게를 재어 추출 전에 미리 잰 무게와의 차이를 이용하여 가교도를 계산하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. XLPE/EnBA blends의 수트리 특성

XLPE/EnBA blends 시료의 EnBA 종류에 따른 수트리 특성을 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보면 EnBA5와 EnBA19의 경우 시료 내에 nBA의 함량이 증가하여도 생성된 수트리의 크기는 거의 변화하지 않았지만 XLPE/EnBA20 블렌드의 경우에는 시료내의 nBA 함량이 증가함에 따라 생성된 수트리의 길이가 확연히 감소하였음을 알 수 있다. 이 실험결과로 볼 때 EnBA20을 블렌드한 시료가 다른 블렌드에 비해 수트리를 억제하는데 있어서 더 효과적임을 알 수 있다.

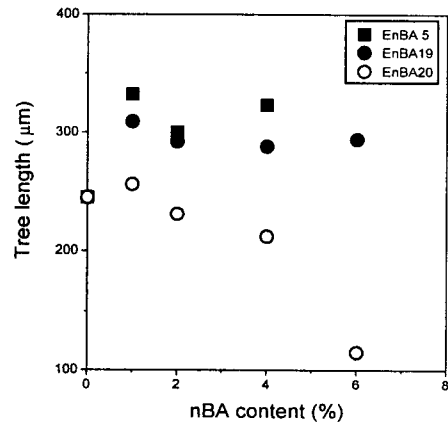


그림 2. XLPE/EnBA 블렌드의 수트리 길이

### 3-2. XLPE/Crosslinking Coagent 블렌드의 수트리 특성

XLPE/Crosslinking coagent 블렌드의 수트리 특

성이 그림 3에 나와 있는데 여기에서 보면 가교조제 A로 블렌드한 시료가 다른 시료에 비해서 가장 짧은 수트리 길이를 나타내었다. 그리고 B를 제외한 다른 블렌드 시료에서 가교조제의 함량이 증가함에 따라 수트리 길이가 계속 증가하는 것이 관찰되었다.

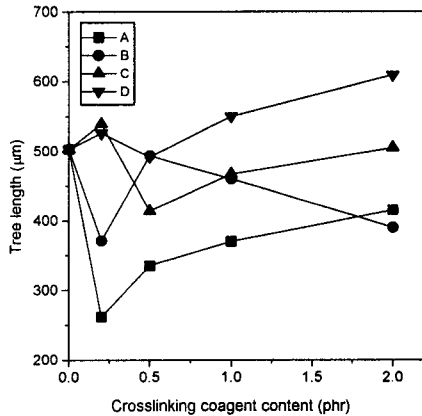


그림 3. 가교조제 함량에 따른 XLPE의 수트리 길이

### 3-3. XLPE/EnBA/Crosslinking Coagent 블렌드의 수트리 특성

앞의 결과에서 EnBA의 경우 EnBA20이, 가교조제의 경우 가교조제 A가 좋은 수트리 억제 효과를 나타내었다. 이러한 결과를 바탕으로 XLPE와 EnBA20, 가교조제를 함께 블렌드한 시료의 수트리 특성을 그림 4에 나타내었다. 이번 실험에서는 각 시료에 대해서 DCP의 함량을 변화시켜 실험을 하였다. 그 이유는 재료 내에서 가교가 일어나는 데 필요한 DCP 이상으로 그 양이 들어가게 될 경우 재료에서의 가교조제 영향을 살펴볼 수 없기 때문이다. 즉, 재료에 가교조제를 넣어주는 것은 적은 DCP 함량으로도 일정 수준의 가교도를 얻기 위함인데 DCP를 많이 넣어주게 되면 이러한 가교조제의 효과가 과량의 DCP에 의해 묻히게 되기 때문이다.

그림에서 보면 DCP 함량이 1.5, 1.8 phr인 경우 가교조제의 함량이 증가함에 따라 약 1.0 phr 부근에서 수트리 길이가 감소하다가 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 반면에 DCP 2.0 phr의 경우 가교조제 함량이 증가함에 따라 수트리의 길이가 계속 증가하는 것이 관찰되었다. 이것은 DCP가 2.0 phr 첨가될 경우 재료 내에서 DCP가 과량 첨가되어 재료의 수트리 길이를 증가시키는 것으로 보인다. 반면에 DCP가 1.5, 1.8 phr 첨가된 시료의 경우는 2.0 phr이 첨가된 경우보다 가교조제에 더 영향을 받는 것으로 보인다. 가교조제의 함량이 1.0 phr 될 때까지는 이러한 가교조제들이 재료의 가교도를 높이는 효과를 발휘하므로 수트리의 길이가 감소하지만 그 함량이 더 커지게 되면 이러한 가교조제들이 불순물로서 작용을 하게 되므로 다시 수트리의 길이가 증가하는 것으로 판단된다. 가교조제가 실제로 가교도에 어떤 영향을 미치는 지에 대해서 알아보

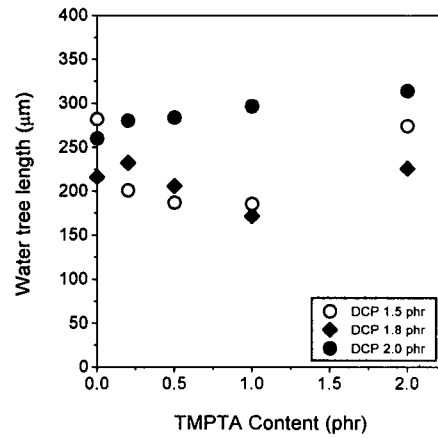


그림 4. 가교조제 함량에 따른 XLPE/EnBA20의 수트리 길이

기 위해 가교도 실험을 하였는데 이것을 그림 5에 나타내었다.

그림에서 보면 DCP가 1.5, 1.8, 2.0 phr로 그 함량이 증가함에 따라 가교도가 증가하는 것이 관찰되었다. 그런데 여기서 DCP가 2.0 phr 들어간 시료의 경우 가교조제의 함량이 변화하더라도 그에 따른 가교도의 변화는 특별히 나타나지 않았다. 그러나 가교제 함량이 낮은 경우, 가교조제의 함량이 증가할수록 가교도가 증가하는데, 이로써 가교제 함량이 낮을수록 가교조제의 효과가 더 큼을 확인할 수 있었다. 위의 결과를 보면 가교제 함량이 2.0 phr인 경우에는 가교조제의 효과가 거의 없으나 가교제 함량이 낮은 경우 가교조제의 효과가 좋은 것으로 나타난 것으로 볼 때, 가장 좋은 조합은 가교제 함량이 1.8 phr이고 가교조제 함량이 1.0 phr인 것으로 생각된다. 가교제 함량이 높으면 PE chain이 이미 가교화되어 가교조제의 효과가 미미하고 가교제 함량이 너무 낮으면 가교조제의 효과가 크지만 가교도가 낮아져 PE의 물성이 떨어질 것으로 판단된다.

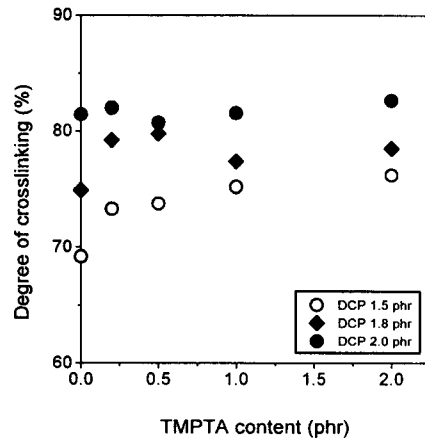


그림 5. 가교조제 함량에 따른 XLPE/EnBA20 블렌드의 가교도

#### 4. 결론

XLPE와 EnBA를 블렌드할 경우 EnBA20에서 수트리 억제효과가 있었고 XLPE에 가교조제를 첨가하였을 경우 가교조제 A가 좋은 수트리 특성을 나타내었다. 이러한 결과를 바탕으로 하여 XLPE/EnBA/Crosslinking Coagent 블렌드를 제작하여 실험한 결과 DCP의 양이 적을 때 수트리의 길이가 짧게 나타났으나 가교도는 상대적으로 낮게 관찰되었다. 이런 결과를 바탕으로 할 때, blend의 조성이 DCP가 1.8 phr, 가교조제가 1.0 phr 정도일 때가 재료의 수트리를 억제하는 데 효과적임을 알 수 있었다.

따라서 이번 연구를 통해서 XLPE에 EnBA와 가교조제를 일정량 블렌드할 때 재료의 수트리 특성이 향상되는 결과를 얻었다.

#### 참고문헌

- [1] C. C. Ku and R. Liepins, *Electrical Properties of Polymers; Chemical Principles*, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1987.
- [2] M. T. Shaw and S. H. Shaw, "Water treeing in Solid Dielectrics", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 19, pp. 419-452, 1984.
- [3] N. Hozumi, T. Okamoto, M. Ishida and H. Fukugawa, "The Influence of Morphology on Electrical Tree Initiation in Polyethylene", *Proc. 21th Symp. Electr. Insul. Matls.*, pp. 131-134, 1998.
- [4] L. A. Dissado and J. C. Forthergill, *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*, London, Peter Peregrinus Ltd., 1992.
- [5] J. H. Han, S. H. Lee, C. G. Kang and K. S. Suh, "Effect of Nitrobenzene Derivatives on the Electrical Properties in Polyethylenes", *Trans. KIEE*, Vol. 44, pp. 473-478, 1995.