

XLPE/SXLPE 블렌드의 전기적 성질 및 가교 특성

고정우, 하남규, 서광석
고려대학교 재료공학과

Electrical Properties and Crosslinking Characteristics of XLPE/SXLPE Blends

Jung Woo Ko, Nam Kyu Ha, Kwang S. Suh
Department of Materials Science, Korea University

Abstract - Crosslinked polyethylene/silane crosslinked polyethylene (XLPE/SXLPE) blends were prepared by a twin screw extruder and their water tree and crosslinking characteristics were investigated. The water tree characteristics of XLPE were improved by the addition of SXLPE, when samples were cross-linked 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 degree of crosslinking of XLPE/SXLPE blends were higher than that of XLPE.

silane)을 폴리에틸렌에 그래프트시켜 만들었다. 그림 1에 SIOPLAS 공정과 그래프트머의 구조를 나타내었다. 블렌드의 제조는 이축

1. 서 론

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, 이것이 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 비해 훨씬 간단한 가교 공정으로 인해 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.

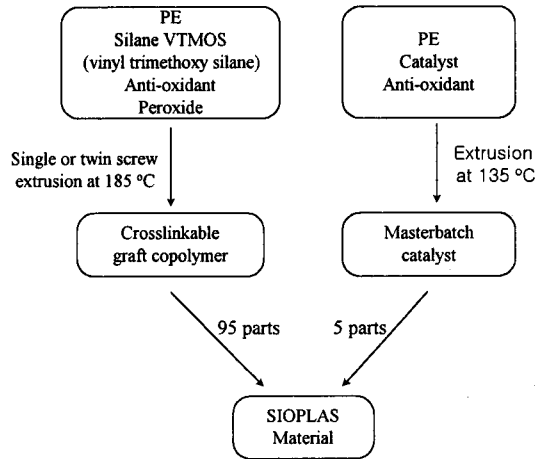
XLPE와 SXLPE의 전기적 성질을 비교 평가한 결과, SXLPE가 XLPE에 비하여 수트리에 대한 저항성, 절연파괴강도 등에서 우수한 특성을 나타낸 것으로 발표된 바 있다 [2]. 그러나 SXLPE는 그 자체로는 우리나라의 전력 케이블에 바로 적용하기 어렵고 또한 XLPE에 비하여 가교도가 떨어지는 문제점이 있다.

본 연구에서는 SXLPE와의 혼합을 통해 XLPE의 수트리에 대한 저항성을 향상시키고 DCP를 이용한 가교로 적정한 수준의 가교도를 확보할 수 있는가에 대해 알아보고자 XLPE와 SXLPE를 블렌딩 방법을 통해 시료를 제조하여 수트리 특성 및 가교 특성에 대한 실험을 수행하였다.

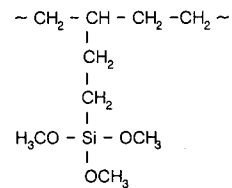
2. 실 험

2.1 시료의 제작

본 연구에서 사용한 폴리에틸렌은 국내 화학회사의 LDPE로 밀도는 0.922 g/cm³, 용융지수는 1.8 g/min이다. SXLPE 역시 동일 회사로부터 공급받은 것이다. 이 SXLPE는 Dow Corning사의 SIOPLAS 공정으로 제조된 것으로 VTMOs (vinyl trimethoxy



(a) SIOPLAS 공정



(b) VTMOs 그래프트머

그림 1. SIOPLAS 공정 및 VTMOs 그래프트머.

압출기 (twin screw extruder)를 사용하였는데, 배럴의 온도는 160-170-190-180°C로 하였고 압출속도는 5 rpm으로 하였다. 가교제인 DCP와 다른 첨가제는 압출된 블렌드물을 Henschel mixer에 넣고 70°C에서 10분간 혼합하여 합침시켰다. 기준시료인 XLPE는 원재료인 LDPE에 DCP 및 첨가제를 동일 조건에서 합침시켜 기준 시료로 사용하였다. SXLPE의 함량은 2, 5, 10, 15, 30, 50 %로 변화시켜 6종의 시료를 만들었고, 각 시료에 대하여 DCP의 함량에 따라 XLPE부분에 대해서만 2 phr 첨가한 것과 전체 블렌드 수지에 대해 2 phr 첨가한 것의 두 종의 시료를 제조하였다.

2.2 수트리 시험

각 시료의 수트리 길이는 본 연구실에서 제작된 수트리 측정장치를 사용하였는데, 이 실험을 위한 시료형태가 그림 2에 나와 있다. 그림에서 보듯이, 시편은 곡물

반경이 5 μm 인 바늘 (일본 Okura사)을 사용하여 hot press (Carver사)에서 제작하였는데, 압축성형하며 180°C에서 10분간 열가교시켰다. 수가교는 열가교된 시편

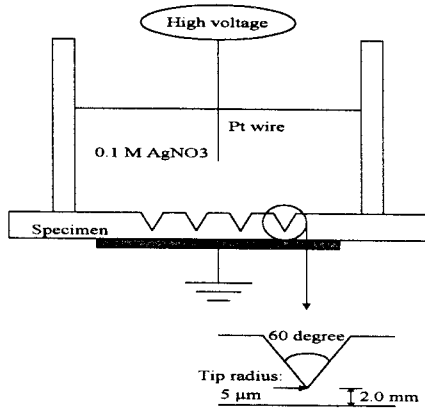


그림 2. 수트리 시험 시편의 개략도.

을 90 °C의 증류수 속에서 4 시간 동안 행하였다. 제작된 시편들을 수트리 발생장치에 넣고 백금선을 통해 10 kV, 60 Hz 의 교류 전압을 96 시간 동안 가하였다. 수전극으로 AgNO_3 수용액을 사용하였고 [3], 수트리 길이는 100배율의 광학 현미경을 이용해 측정하였으며 8개 바늘에서 생성된 수트리 길이의 평균값을 취하였다.

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°C 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 잔류 용매를 없앤 후, 추출 전후의 무게 변화를 측정하여 가교도를 계산하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 수트리 특성

그림 3에 SXLPE함량에 따른 XLPE/SXLPE 블렌드의 수트리 길이가 나와 있다. DCP는 XLPE부분에 대해서만 2 phr첨가하였고 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.

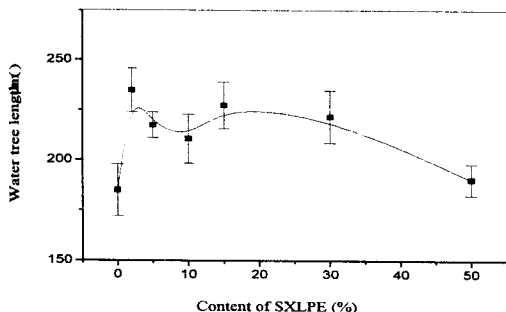


그림 3. SXLPE 함량에 따른 XLPE/SXLPE 블렌드의 수트리 길이. (열가교 후 수가교, XLPE부분에 대해서만 DCP 2 phr)

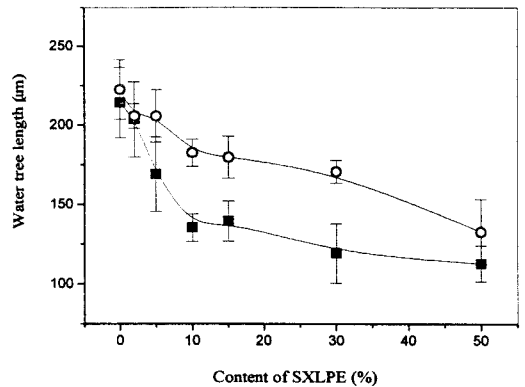


그림 4. SXLPE 함량에 따른 XLPE/SXLPE 블렌드의 수트리 길이. (열가교만 수행, (■) XLPE 부분에 대해서만 DCP 2 phr, (○) 전체 수지에 대해 DCP 2 phr)

수트리 성장에 대한 수가교의 영향을 배제하기 위해 동일한 시료를 열가교만을 시킨 후 수트리 시험을 실시하였다. 그리고 XLPE부분에 대해서만 DCP를 2 phr 첨가한 시료의 경우 그로 인해 SXLPE의 함량이 증가하면 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 첨가하여 열가교만을 시키고 수트리 실험을 수행하였다. 이 두 실험에 대한 결과를 그림 4에 같이 나타내었다.

그림에 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 열가교시킨 후 별도의 수가교 과정을 거칠 필요가 없을 수 있다.

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

3.2 SXLPE와 DCP 함량에 따른 가교 특성

위에서 언급한 두 경우의 블렌드물에 대해서 각각 열가교만 시킨 시편과 열가교 후 수가교를 추가로 시킨 시편을 이용해 가교도를 측정하였는데, 그 결과를 그림 5에 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

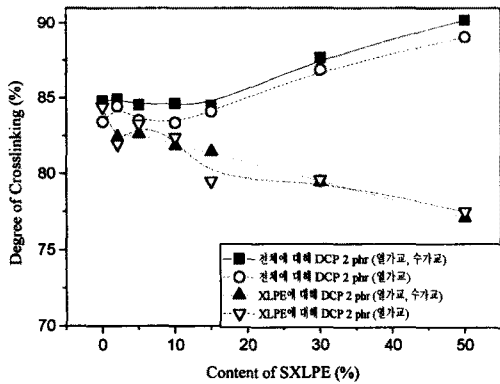


그림 5. SXLPE 함량에 따른 각 시료별 가교도.

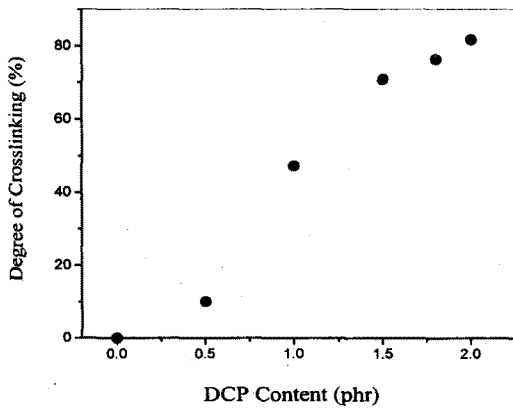


그림 6. DCP 함량 변화에 따른 XLPE의 가교도.

XLPE/SXLPE 블렌드의 DCP 함량에 따른 가교도 감소정도는 XLPE의 경우에 비해 작은 것으로 나타났다. 그림 6에 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 50 %) 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 SXLPE 함량이 증가할수록 가교도가 증가하는 그림 5의 결과가 이를 뒷받침해준다.

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.

4. 결 론

본 연구를 통하여 XLPE/SXLPE 블렌드의 수트리 특성 및 가교 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. 또한 가교 특성에 있

어서 SXLPE를 블렌딩하면 열가교만으로도 적은 DCP 함량으로 적절한 수준의 가교도를 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 반면에 열가교 후 수가교의 실시는 가교도에 그다지 큰 증가를 가져오지 못함을 알 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 수트리 특성 이외의 다른 전기적 성질, 즉 절연파괴강도, 공간전하분포, 전기전도 특성 등에 대한 평가도 수행되어야 할 것으로 생각된다.

(참 고 문 헌)

- [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.