

다양한 첨가제에 따른 가교폴리에틸렌의 절연특성 분석

A study on insulation Characteristics of XLPE by various additives

송상민* · 김규식* · 손원근** · 류부형*** · 박수길*

(Sang-Min Song*, Gyu-Sik Kim*, Won-Keun Son**, Boo-Hyung Ryu***, Soo-Gil Park*)

Abstract

XLPE is occasionally happened to deteriorate cable insulation characteristics. It is happened to do a breakdown state by the degradation of electrical characteristic and electrical breakdown strength. I prepared TR-XLPE (Tree-Retardant XLPE) as adding various additives to prevent its states. Various additives are treeing retardants, anti-oxidants. Treeing retardants three kinds of aromatic compounds as adding each additive. Anti-oxidants use quinone compound and cresol compound as adding each additive. In order to observe each electrical characteristics, I measured breakdown strength, relative dielectric constant(ϵ_r), dielectric loss tangent($\tan \delta$). TR-XLPE specimens as adding treeing retardants and anti-oxidants enhance breakdown strength, ϵ_r , $\tan \delta$ than pure XLPE.

Key Words : XLPE, Treeing inhibitors, Anti-Oxidants, $\tan \delta$, ϵ_r

1. 서 론

저밀도 폴리에틸렌(Low Density PolyEthylene; 이하 LDPE)은 반결정적 조직수지로서 전기적 성질이 우수하고 무극성이기 때문에 유전율이 낮아 절연체로서 적합한 물질이기에 1934년 IC 社の Fawcett 및 Gibson에 의하여 개발된 이래로 많이 사용되었지만 가교폴리에틸렌 (Cross - Linked PolyEthylene; 이하 XLPE)이 개발된 이후로는 사용이 감소되었다. XLPE는 절연내력, 체적고유저항이 높고, PE보다 연속 최고 허용온도가 높으며 물리적, 기계적 특성이 월등히 우수하다. 또한, 유전정접 및 유전율이 때

우 작고, 내약품성이 탁월하다.

그러나 XLPE는 전기 트리(electrical tree)현상에 의해 케이블의 조기 열화가 발생하고, 최종적으로는 케이블의 절연파괴를 유발하기도 한다. 위와 같은 현상을 방지하기 위해 본 연구에서는 XLPE에 트리 지연제를 첨가하여 그 특성을 개선하였다. 첨가제로는 절연체에 산소를 함유하는 방향족 화합물, 질소 화합물을 사용하였다. 또한, 고분자의 산화열화과정 중 발생하는 라디칼을 흡수하여 산화를 억제시키는 기능을 하는 산화방지제는 보통 hydroquinone계통이나, cresol계통의 첨가제를 첨가하여 개선하려는 연구를 진행하였다.

따라서 본 연구에서는 위와 같은 첨가제들이 XLPE에 미치는 전기적인 특성변화를 관찰하기 위해 절연 파괴강도, 비유전율(ϵ_r), $\tan \delta$ 등을 측정하고 IR, DSC, TG등의 화학적 특성도 분석을 수행하였다.

2. 실험

*충북대학교 공업화학과
(충북 청주시 흥덕구 개신동 산48번지 충북대학교
Fax : 043-273-8221

E-mail : sgpark@cbucc.chungbuk.ac.kr)

**충남대학교 고분자공학과

***동국대학교 안전공학과

2.1 시편의 제작.

본 실험에 사용된 LDPE는 밀도가 0.923g/cm³이고, 22.9kV용 고압cable전선용으로 사용되는 제품으로서 어떠한 첨가제도 넣지 않은 순수 LDPE제품이다. 또 가교제로 사용된 DCP (dicumyl peroxide)는 98%의 순도로 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다. 시편을 제작하는 과정은 크게 3개의 과정으로 수행하였다.

첫째, LDPE에 다양한 첨가제를 섞는 과정이다. 이 과정에서 사용된 기기는 Bench Type Kneader이며, Irie Shokai Co. Tokyo Japan에서 제작된 model명 PBV-03이다. kneader를 LDPE의 용점과 비슷한 130°C로 setting한 후 LDPE 150g과 각각의 산화방지제, 수트리연제를 0phr ~ 2.0phr까지 첨가한 후 15분간 녹여 반죽을 만든다. 수트리연제로는 4-(4-Nitrophenylazo)naphthol, barbituric acid, 4-(4-Nitrophenylazo) resorcinol을 첨가하였고, 산화방지제는 2,5-Di-tert-butyl hydroquinone, 4,4-thio-bis(6-tert-butyl-m-cresol), 2-2-methylene-bis-(6-tert-butyl-p-cresol)을 첨가하였다.

둘째, 녹인 LDPE와 각각의 additives에 DCP를 첨가한다. 이 과정에서는 roller-mill을 사용하였고, roller-mill의 온도는 120°C로 setting한 후 녹인 LDPE와 각각의 첨가제를 roller-mill에 넣고 5분간 회전한 후 DCP를 2.0phr만큼씩 첨가하여 10분간 녹인다.

셋째, 위와 같이 제조한 시편은 가교반응을 통해 XLPE로 제작하는데 이때, 가교반응은 hot press를 이용하였다. Hotpress의 온도는 DCP의 분해온도인 180°C로 setting하였고, 가교시간은 10분으로 수행하였다. 위와 같은 과정을 거쳐 각각의 첨가제 함량이 다른 XLPE시편 25개를 제작하였다.

2.2 절연파괴강도 측정.

절연파괴강도는 절연유내압 시험기를 사용하여 평등 전계를 형성하는 구 대 구 전극사이에 40×40[mm]의 크기로 시편을 만들었다. 측정시 시험기의 교류승압속도는 1[kV/s]의 속도로 유지 상승시키면서 절연파괴가 발생할 때의 전압을 측정하였다. 측정시 연면파괴가 발생하는 경우가 있으므로 이러한 현상을 방지하기 위해 한 개의 시편에 대해 한번의 측정만 실시하였고, 같은 조성의 시편에 대해 4번의 측정을 하여, 그 평균값을 결과 값으로 채택하였다.

2.3 유전손각(tan δ) 및 비유전율(ε_r) 측정.

시편을 1×0.9[cm] 인 정사각형으로 만든 후 구리

전극을 붙인 후 리드선을 붙여 Hewlett packard 4194A Impedance analyzer 측정장치를 사용하여 각각의 시편에 대해 C 값과 tan δ 값을 측정하였다. 이때의 전압은 교류 1[kV]로 일정하게 하였다.

구리전극은 copper foil의 형태로 되어있는 3M사의 제품을 사용하였으며, 리드선은 최대한 얇은 전선을 사용하여 구리전극 사이에 붙였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 절연파괴강도 측정결과

Fig 1.에서는 각각의 트리연제 함량에 따른 XLPE의 절연파괴강도를 측정하였다. 첨가제의 함량에 따른 절연파괴강도는 4-(4-Nitrophenylazo) naphthol을 2.0phr 혼합하였을 때 가장 높은 값을 나타내었으며, 각각의 첨가제의 함량에 따라 각기 다른 절연파괴강도를 나타내었다. 특히, 4-(4-Nitrophenyl-azo) naphthol를 첨가함에 따라 절연파괴강도가 증가하는 것은 질소화합물에 포함되어 있는 NO₂기의 전자친화도에 기인하는 것으로 사료된다.

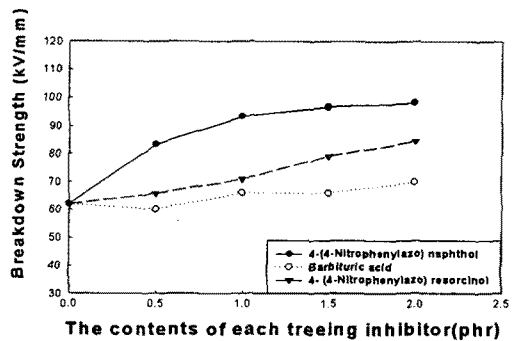


Fig 1. Breakdown strength of XLPE by content ratio of tree inhibitors

Fig 2에서는 산화방지제를 첨가한 절연파괴 강도의 측정결과를 나타내었다. 첨가제의 함량에 따른 절연파괴강도는 4,4-thio-bis(6-tert-butyl-m-cresol)을 2.0phr 혼합하였을 때 가장 높은 값을 나타내었으며, 각각의 첨가제의 함량에 따라 각기 다른 절연파괴강도를 나타내었다. 특히, 4,4-thio-bis(6-tert-butyl-m-cresol)을 첨가함에 따라 절연파괴강도가 증가하는 것은 첨가물이 기재내에서 큰 전자친화도 때문에 새로운 트랩 중심으로 작용하여 hot electron은 트랩될 확률이 높아진다. 트랩된 전자의 에너지를 방출속 화합물들이 받더라도 공명구조로 인해 에너지가 서서히 방출될 것이므로 hot electron이 LDPE의 C-C

주쇄나 C-H의 측쇄에 충격 되어 해리 시킬 확률은 줄어들게 되고 결국 트리의 발생 및 성장이 억제되어 파괴강도가 강해지는 것으로 사료된다.

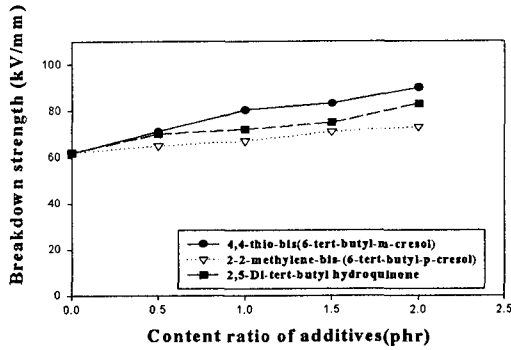


Fig 2. Breakdown strength of XLPE by content ratio of anti-oxidants

3.2 유전손각($\tan \delta$) 및 비유전율(ϵ_r) 측정결과

Fig 3과 Fig 4에서는 각각의 트리저염제와 그 함량에 따른 $\tan \delta$ 값과 비유전율을 측정하여 측정결과를 나타내었다. 이때 각각의 첨가제 종류 및 함량에 따라 그 값이 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig 3과 Fig 4에서 보여진 것 과 같이 트리저염제에서 가장 좋은 특성을 보이는 첨가제와 그 때의 조성은 4-(4-Nitrophenylazo)naphthol이 0.5phr 첨가되었을 때이고, 이때가 가장 좋은 영향을 미치는 이유는 질소화합물 내에 있는 NO_2 기에 의한 전자친화도가 강하게 작용하기 때문이다.

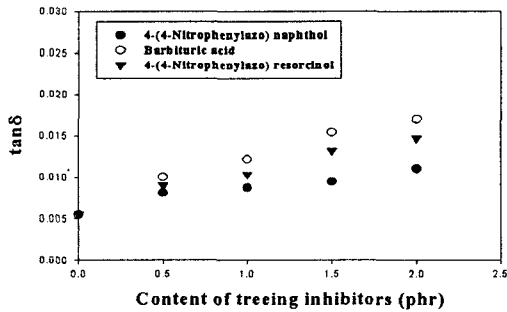


Fig.3 Tan δ of XLPE by content ratio of treeing inhibitors

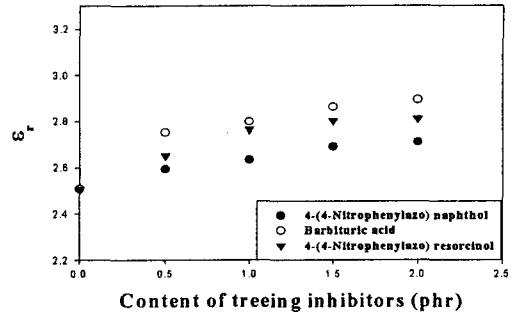


Fig. 4. The characteristics of ϵ_r by content ratio of treeing inhibitors in XLPE

Fig 5와 Fig 6에서는 각각의 산화방지제와 그 함량에 따른 $\tan \delta$ 값과 비유전율을 측정하여 결과를 나타내었다. 첨가제의 종류와 함량에 따라 값이 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 산화방지제에서 가장 좋은 특성을 보이는 첨가제와 그 조성은 4,4-thio-bis(6-tert-butyl-m-cresol)을 0.5phr 혼합하였을 때 가장 좋은 값을 나타내었으며, 각각의 첨가제의 함량에 따라 각기 다른 $\tan \delta$ 값과 비유전율을 나타내었다. 특히, 4,4-thio-bis(6-tert-butyl-m-cresol)을 0.5phr 첨가했을 때 가장 좋은 특성을 보이는 것은 첨가된 물질이 기재내에서 가장 큰 전자친화도를 갖기 때문이다.

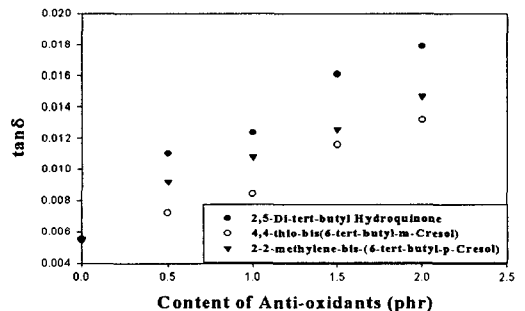


Fig.5 Tan δ of XLPE by content ratio of Anti-Oxidants

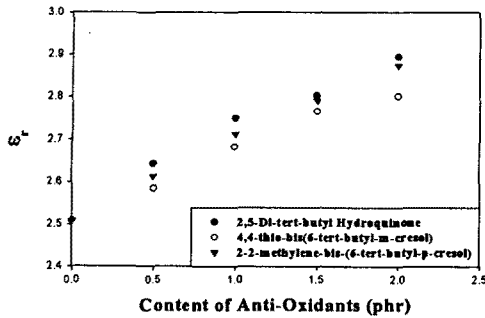


Fig. 6. The characteristics of ϵ_r by content ratio of Anti-Oxidants in XLPE

그러나 각각의 첨가제가 첨가됨에 따라 $\tan \delta$ 값과 비유전율이 절연체에 미치는 영향을 전체적으로 관찰할 때 거의 초기의 값보다 약간씩 증가하는 경향을 보이는데, 이는 이들 첨가제가 유극성 물질이므로 배향 분극의 기여가 증가되기 때문이다. 그러나 절연재료에서 $\tan \delta$ 과 비유전율의 증가는 실용적으로 바람직하지 못하다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 다양한 첨가제가 XLPE의 전기적특성에 어떠한 영향을 미치는가를 관찰하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 세가지 종류의 트리지연체를 각각 조성이 다르게 첨가한 후 절연파괴강도, 유전손각($\tan \delta$), 비유전율(ϵ_r)을 측정된 결과 4-(4-Nitrophenylazo)naphthol을 1.0phr혼합하였을 때 가장 좋은 값을 나타내었다, 절연파괴 강도에서는 1.0phr을 첨가했을 때 크게 증가하였고, 1.5phr이상 첨가함에 따라서는 절연파괴 강도가 크게 증가하지 않았다. 유전손각($\tan \delta$), 비유전율(ϵ_r)에서는 그 양을 적게 할수록 더 좋은 특성을 보였으나 0.5phr과 1.0phr값에서 큰 차이를 보이지 않았다. 그러므로 전체적으로 결과를 종합해 볼 때 4-(4-Nitrophenylazo)naphthol을 1.0phr을 첨가하는 것이 가장 좋은 특성을 보였다.

2. 세가지 종류의 산화방지제를 각각 조성이 다르게 첨가한 후 절연파괴강도, 유전손각($\tan \delta$), 비유전율(ϵ_r)을 측정된 결과 4,4-thio-bis(6-tert-butyl-m-cresol)을 1.0phr첨가하였을 때 가장 좋은 특성을 보였다. 절연파괴강도에서는 1.0phr을 첨가했을 때의 값이 2.0phr을 첨가했을 때보다 적기는 하지만

1.0phr이상일 때는 값이 서서히 증가하고, 또한 유전손각($\tan \delta$), 비유전율(ϵ_r)에서는 트리지연체와 마찬가지로 그 양을 적게 할수록 좋은 특성을 보였다. 여기에서도 0.5phr과 1.0phr값에서 큰 차이를 보이지 않았으므로 전체적으로 결과를 종합해 볼 때 4,4-thio-bis(6-tert-butyl-m-cresol)을 1.0phr첨가하였을 때가 가장 좋은 특성을 나타내었다.

위와 같은 실험 data를 고려해 볼 때 트리지연체에서는 4-(4-Nitrophenylazo)naphthol의 질소화합물 계통의 첨가제가 XLPE의 전기적 특성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었으며, 산화방지제에서는 4,4-thio-bis(6-tert-butyl-m-cresol)같은 cresol계통의 첨가제가 XLPE의 전기적 특성을 향상시키는 것으로 나타났다. XLPE에 여러 가지 첨가제를 가함으로써 전기적인 특성이 개선됨은 알 수 있었지만 그 첨가제의 양이 과도할 경우에는 역효과를 유발한다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력 공학공동연구소 주관(과제관리번호 : 제 00-지-10호)으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] W. C. Choi, K. S. park, S. O. Han, "Breakdown Characteristics of XLPE/EPDM on the treatment condition of the Interfacial layer", *5th ICPADM*, Vol. 1, pp. 345-348, 1997.
- [2] Steennis, E. F. and Kreuger, F. H., Vater "Treeing in polyethylene cables", *IEEE Trans. Elec. Ins.*, Vol. 25, pp. 989-992, 1990.
- [3] S. Nagasaki et al., "Philosophy of Design and Experience on High Voltage XLPE Cables and Accessories in Japan", *CIGRE Report*, No. 21-01, 1988
- [4] E. M. Sherif, A. E. Vlastos, "Influence of Aging on the Electrical Properties of Composite Insulators", *5th ISH*, 51.01, pp. 1-5, 1987.