

Al(OH)₃가 EPDM의 자외선 촉진열화에 미치는 전기적 특성평가

심대섭
한국전기연구원

Effect of Electrical Properties on the EPDM- Al(OH)₃ Composite by UV Accelerated weathering

Dae-Sup Shim
KERI

Abstract

The effect of accelerated weathering(UV) on three type of ethylene propylene diene monomer(EPDM) composite used for higher voltage insulator were investigated by weather-ometer. For weatherability of EPDM composite, surface resistance, dielectric breakdown strength, change of contact angle, surface composition were measured according to UV accelerated weathering time. From the result of the measurement of surface resistivity, contact angle of EPDM composite decreased and showed chalking and cracking phenomenon when UV weathering time was for 1500 h and 2000 h. The analysis of surface atomic composition indicated that surface aluminium(Al) content was detected due to chalking phenomenon after 1500 h of UV weathering. Oxygen content of all composite increased due to the oxidation.

Key Words : EPDM, ATH(alunina hydrate), Electrical Properties, UV Accelerated thermal aging

1. 서 론

고분자 재료를 옥외용 절연재료로 적용하기 위해서 재료는 반드시 내후성, 내오존성, 내열성 및 내한성이 우수하여야 할 뿐만 아니라 내트랙킹성, 내아크성, 및 절연파괴강도 등의 전기적 성능을 지속적으로 유지하여야 하며, 인장력 등의 기계적 특성을 유지하여 장기간 사용에 문제가 없어야 한다. 그러나, 옥외용 고전압 절연재료로 사용되는 고분자 절연재료는 장기간 옥외 노출시에 열화되면 오존물질의 축적에 의하여 표면누설전류가 증대되어 외부섭락에 의한 트래킹과 침식 등이 발생하는 단점을 가지고 있기 때문에 많은 연구자들은 고분자 절연재료의 열화 및 수명예측 평가에 관심을 가지고 연구하고 있다. 특히, 보강재로 사용되는 ATH가 내트랙킹성을 향상시키는 중요한 첨가제로 알려지면서 고분자 절연재료의 약점인 내트랙킹성 향상이 획기적으로 이루어졌으며, 이중 EPDM 절연고무는 꾸준한 제조기술의 연구로 저렴한 생산원가에 비하여 내후

특성과 기계적 특성, 절연특성이 우수하기 때문에 배전급과 경 오손지역에서 이용되고 있는 중요한 절연재료로 사용되고 있다. Gorur¹⁾ 등은 EPDM과 실리콘 고무에 ATH를 첨가하여 절연특성 및 장기 신뢰성에 대한 연구에서 ATH의 첨가량을 120phr, 및 200phr로 배합한 고무에서 salt-fog 1000 시간 시험한 결과 ATH의 첨가량이 증가 할수록 내트랙킹에 효과적이라는 결과를 보고하는 등 적당한 첨가제를 첨가하여 장기적 절연특성에 관해 다각적인 연구가 진행 되어 지고 있지만^{2, 3)}, 자외선 촉진내후성에 관한 연구는 거의 이루어 지지 않았다. 본 연구에서는 Al(OH)₃을 EPDM에 첨가하여 자외선 촉진열화 후 미치는 전기적 특성을 연구 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 Ethylene Propylene Diene Momoer(EPDM) Du Port 사의 제품으

로 ET/PP/ENB = 55/40/5 (weight ratio), 비중=0.86 사용하였고, Al(OH)₃는 Microfine minerals사에 Partical Size가 평균 1~3에 0.02 wt%이고, 그 외 경화제는 Hercules Co., dicumyl peroxide (DCP), Junsei chemical, benzoyl peroxide (BPO), Janssen 등을 사용 하였다.

2.1 배합비

표 1. EPDM고무의 첨가제 배합비.

재료명	배합 A	배합 B	배합 C
Vistalon2504 (EPDM)	100	100	100
DCP	5	5	5
Stearic Acid	1	1	1
ATH	70	100	150
ZnO	5	5	5
TiO ₂	5	5	5
Sb ₂ O ₃	10	10	10
Oil-P6	15	15	15
PE Wax	2	2	2
CMB	1	1	1

EPDM : Ethylene Propylene Diene Monomer
 DCP : DiCumyl Peroxide
 ATH : Aluminum TriHydroxide
 CMB: Carbon MasterBatch

실험은 표 1 의 배합비로 Al(OH)₃의 양을 달리 하여 자외선 가속 열화 후 전기적 특성(유전율, 유전정접, 체적저항, 절연파괴전압, 내트래킹)을 비교 실험 하였다.

2.2 자외선 촉진내후시험 (ASTM G 155)

EPDM 컴파운드의 자외선 촉진내후시험은 ATLAS(USA)사의 Ci5000 xenon arc lamp를 이용하여였으며, 이때의 시험조건은 다음상태로 시험하였다

시험조건 : Black panel temp. : 63.0 °C
 Chamber temp. : 42.0 °C at 50%RH
 Irradiance 340 μm : 0.35 W/m²

2.3 유전상수(ε_r) 및 유전정접(tanδ)

측정은 TETTEX 2821을 사용하였으며, 전극 구조를 그림 42에 나타내었다. 시험은 상하부 전극 모두 23 °C일 때 측정하였으며, 인가한 전압은 500V 로 하여 측정하였다.

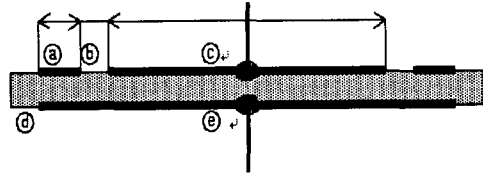


그림 1. 유전상수, 유전정접, 체적저항 측정시 사용한 전극 (a) 보호 전극, (b) 보호 갭, (c) 하부 전극, (d) 시편, (e) 고전압 전극

2.4 체적 저항

측정기는 HP4329를 사용하였으며, 직류전압 500V를 인가하고 1분 후에 측정하였다.

2.5 절연파괴강도(Dielectric Breakdown Strength)

시험은 AIKOKU DENKI 社の Automatic Transformer Oil Tester를 사용하였으며, 전압상승 속도는 AC 500V/sec로 하였다. 시료는 아래 그림과 같이 절연유에 담근 상태에서 실시하였고, 절연이 파괴되는 순간의 전압 값을 두께로 나누어 절연강도를 측정하였다. 시험기의 전극 구조는 그림 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.2 유전상수(ε_r) 및 유전정접(tanδ)

유전체에 교류전압을 인가하면 유전체 내부에 누

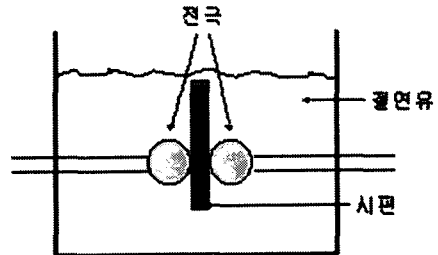


그림 2. 절연파괴강도의 전극배치도

설 전류가 흘러 유전체 손실이 발생한다. 절연재료에 있어서 유전체 손실이 커질수록 전력손실이 커지며 점차 절연성능을 저하시키는 원인이 되기 때문에 절연체의 양부를 판정하는 중요 인자가 되기

도 한다. 그림 3은 시편 A, B, C의 자외선 조사 시간에 따른 유전율과 유전정접의 결과를 나타내었다. ATH가 150 phr 배합된 시료 C가 가장 높은 유전율을 나타내고 내후시험 1000 h에서 점차 증가되는 현상을 보였다. 이는 시료 표면이 열화되면서 표면에 이행된 ATH가 극성기로 쌍극자 모멘트가 커지면서 유전율과 $\tan \delta$ 값이 증가한다고 생각할 수 있다. 따라서 유전특성으로는 ATH의 양을 가능한 적게 배합하는 것이 바람직하다고 판단된다.

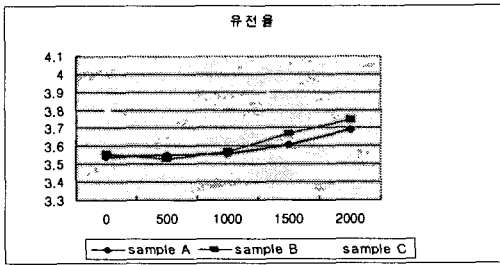


그림 3. 내후성시험 후 유전율.

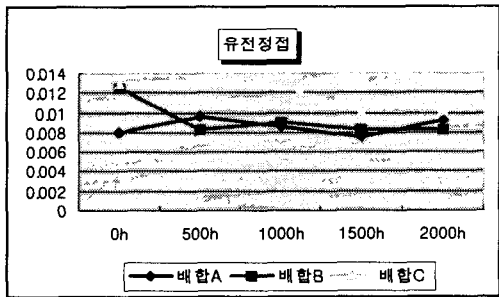


그림 4. 내후성 시험후 유전정접.

3.3 체적저항

체적저항은 일반적으로 특정한 용도의 절연재료를 선택하는데 중요자료로 사용된다. 또한 재료에 다른 방법으로 쉽게 검출될 수 없는 이온성 물순물을 검출하여 재료의 균일성을 체크하고 품질을 평가하기도 한다. 그림 5는 배합 처방된 EPDM 시료 A, B, C의 자외선 촉진내후시험 시간에 따라 체적저항은 감소했으며, 자외선 조사시간이 길어질수록 체적저항값이 초기 시료에 비해 점차 감소하였다. 이러한 현상은 시험초기에 EPDM이 자외선 열화로 인하여 표면에서 C-C 결합이 절단되고, 라

디칼이 생성되어 표면이 활성화되면서 다수의 산화된 탄소가 증가되어 시험편 표면에 축적된 이온성 불순물의 영향으로 판단된다. 또한 촉진폭로시간 1000 h 이후의 급격한 체적저항의 감소는 표면의 열화로 이행된 ATH의 분자구조에서 수산기 (-OH)의 극성에 기인한 결과로 생각되어진다.

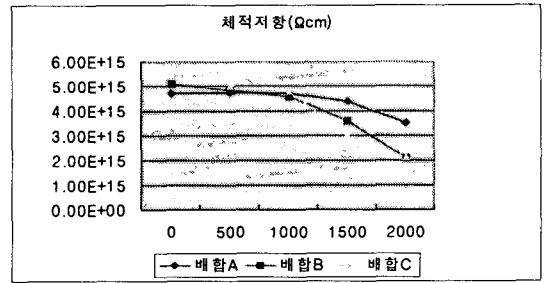


그림 5. 내후성 시험후 체적저항특성.

3.4 절연파괴강도

그림 6에 UV촉진내후시험 시간에 따른 절연파괴전압을 측정하고 그 결과를 비교하여 나타내었다. 절연파괴강도는 절연재료가 상용주파전압에서 파괴되는 최소의 전압으로 표시된다. 초기의 절연파괴강도는 24 kV/mm에서 25 kV/mm까지 비슷한 절연강도를 나타냈으나, 1000 h 자외선 촉진내후시험 후 3개의 시료 모두가 절연파괴강도의 저하를 보였다. 이와같이 절연파괴강도의 저하는 것은 두 전극사이에 존재하는 시료 표면에 친수성의 ATH 무기물 입자계면에서 전계집중효과에 의한 절연파괴가 시작되기 때문인 것으로 추측된다.

3.5 표면발수성 및 표면상태

시료표면의 발수성은 정량적 평가를 위하여 최초 물방울이 표면에 맺히는 순간의 접촉각을 측정하

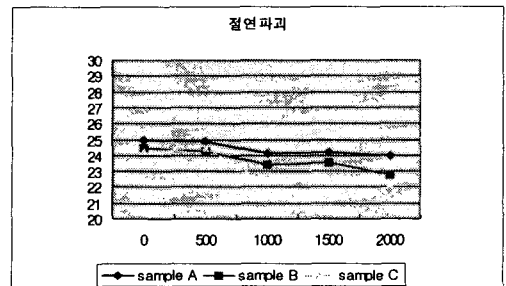


그림 6. 내후성 시험후 절연파괴강도.

고, 이 시험편의 표면을 500, 1000, 1500, 2000 시간 자외선 촉진내후시험으로 가속열화 시킨 후 접촉각을 측정하고 그 변화를 그림 7에 나타내었다. 촉진열화 시험전의 시료에서 A, B, C의 시료가 각각 110.4, 107.5, 96.7도의 차이를 나뉜 결과는 EPDM에 친수성기인 ATH 보강재의 배합량이 증가함에 따라 EPDM의 표면장력이 높기 때문인 것으로 판단된다. 시료표면을 자외선 촉진내후시험으로 열화됨에 따라 시료 모두의 경우 매끄러운 초기 시료의 상태가 없어지면서 발수성이 손상되었으며, 1000~2000 시간 열화된 시료에서는 표면에 흰색 가루의 초킹현상과 크레이징이 관찰되면서 발수성 효과는 각각 44.7, 39.2, 38.3으로 현저한 감소를 나타내었다. 이러한 결과는 자외선 열화로 인해 EPDM의 주쇄 구조가 결합력이 약한 C-C 결합으로 분해 되고, 친수성인 충전제가 표면에 이행되어 친수화된 결과로 보인다.⁴⁾

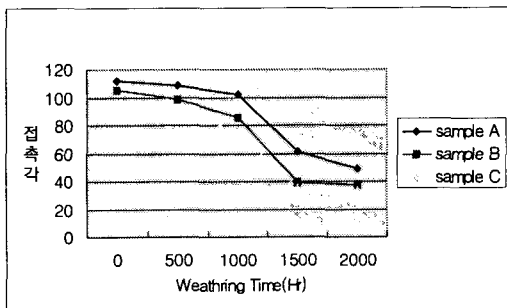


그림 7. 내후성시험 후 표면 발수특성.

3.5 열화표면의EDS분석

EPDM 절연재료의 자외선 촉진내후시험 시간에 따른 표면성분의 조성변화를 EDS를 이용하여 측정하고 그 결과를 그림에 8, 9, 10에 나타내었다. 검파운드의 구성원소는 대부분 C, O, Si 및 Al로 이루어져 있기 때문에 이 4개 원소의 표면조성을 측정하였다. EPDM 절연재료의 표면 원소의 농도는 C, O, 및 Al 순서로 측정되었으며, Si 원소는 거의 관찰되지 않았다. 500 시간 자외선 열화 후 각 시료의 표면 성분은 C 원소의 농도가 급격히 감소하고, Al 및 O 원소의 농도가 증가하였으며, 1000 시간 열화 후의 표면성분은 C 원소는 소량 관찰되고 Al 및 O 원소의 농도가 증가하였다. 이는 EPDM 절연재료의 표면에서 자외선 열화에 의해 산화되어 O 원소는 증가되고 C 원소가 분해

되면서 표면에 ATH의 입자들이 노출되는 chalking 현상에 기인된 결과로 사료된다.

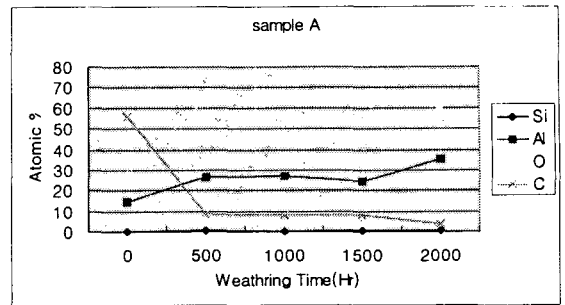


그림 8. 내후성시험 후 표면 원소분석.

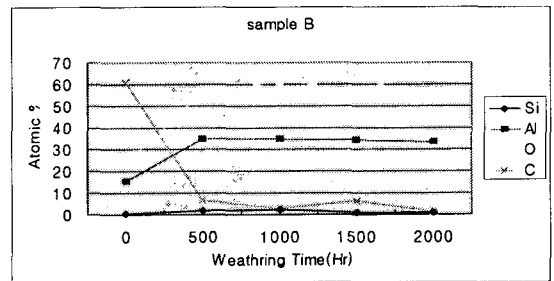


그림 9. 내후성시험 후 표면 원소분석.

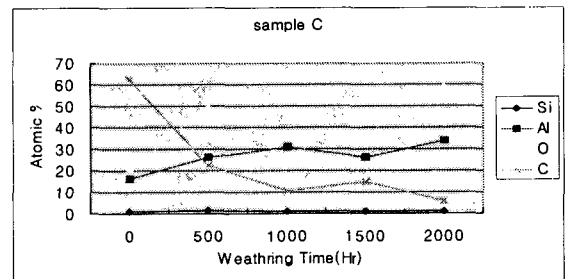


그림 10. 내후성시험 후 표면 원소분석.

4 결론

고전압 옥외용 절연재료로 사용하고 있는 ATH의 첨가비가 다르게 배합된 EPDM 절연고무의 A, B, C 각 시료를 자외선 촉진내후시험 후 절연 특성, 표면 발수성 및 표면의 화학적 구조 변화를

- 1) 시편 A, B, C의 자외선 조사시간에 따른 절연 특성(유전율, 유전정접, 체적저항, 절연과피전압)는 ATH가 150 phr 배합된 시료 C가 가장 높은 절연특성을 나타내고 내후시험 1000 h에서 점차 증가되는 현상을 보였다. 이는 시료 표면이 열화되면서 표면에 이행된 ATH가 극성기로 쌍극자 모멘트가 커지면서 유전율과 $\tan \delta$ 값이 증가한다고 생각할 수 있다. 따라서 절연특성 면에서는 ATH의 양을 가능한 적게 배합하는 것이 바람직하다고 판단된다.
- 2) EPDM 절연고무는 자외선 촉진내후시험 시간이 길어지면서 발수성이 저하 하였다. 이는 자외선 조사로 표면에 발수성을 나타내는 특성기의 분해, 반응성 산소의 결합 및 친수성 보강제의 표면 이행에 따라 표면에너지가 증가했기 때문이다.
- 3) 자외선 촉진내후시험된 3개 시료의 표면 EDS 원소 분석 결과, 모든 시료에서 자외선 열화 시간이 증가함에 따라 보강제인 ATH가 표면에 노출되어 chalking 현상이 심하였으며, 자동산화 반응으로 표면의 C 원소의 농도가 감소되고, O 및 Al 성분의 원소가 증가한 것을 확인하였다.
- 4) 본 연구결과를 바탕으로 장기간 내후특성으로 자외선에 의한 표면의 분해거동이 옥외 절연물의 열화정도를 평가하는데 있어서 기본적 자료로 적용될 수 있을 것으로 판단되어 진다.

참고 문헌

- [1] Gorur R. S., IEEE Trans. on Power Delivery, 13(3), 1157(1988).
- [2] R. S. Hattory, J. F. Gancalves, Conference Record of the 1992 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Baltimore, MD USA, June 9-10(1992).
- [3] A. E. Vlastos, S.M. Gubanski. IEEE Trans. on Power Delivery, 6(2) 1991
- [4] R. Barsch, H. Jahn, J. Lambrecht, "Test Method for Outdoor HV Insulation", IEEE, Trans. Dielectrics and E.I, Vol.6, No.5, PP.