

EPDM의 전기적 특성에 미치는 수산화알미늄의 영향

"이철호, 전영준, 서광석", 노홍석", 이미경"
평일산업(주) 기술연구소, * 고려대학교 재료공학과

Effects of Alumina Trihydrate on Electrical Performance of EPDM

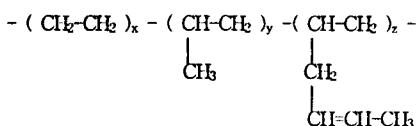
C. H. Lee, Y. J. Jeon, K. S. Suh^{*}, H. S. Noh^{*}, M. K. Lee^{*}
Pyung-II. Industrial Co. Ltd., * Dept. of Matls Sci., Korea University

ABSTRACT

Electrical properties such as tracking resistance, dielectric constant, $\tan\delta$, and volume resistivity, and mechanical properties such as tensile strength, and % elongation were measured with the alumina trihydrate filled with EPDM. The results were discussed in terms of the effect of hydroxyl group. The test results show that the tracking resistance of EPDM improves with the increase in ATH content, whereas volume resistivity, dielectric constant, $\tan\delta$ decrease with increasing ATH content due to polar nature of ATH. In the charge accumulation characteristics, the homocharge is formed in pure EPDM, and as the ATH content increases in the EPDM compound, the amount of homocharge decrease.

1. 서 론

Ethylene Propylene Diene Terpolymer (EPDM)은 분자구조내에 불포화결합이 거의 없어서 화학적으로 안정하므로 내후성과 내오존성, 내열성 등이 우수하고 특히 국성기가 없으므로 절연 특성이 우수하여 약 30년 전부터 Cable, 접속재, Insulator 등 의 전기절연재로 유용하게 사용되고 있으며 최근에 그 사용량이 급격히 증가하고 있다. 본 연구에 사용된 EPDM은 다음과 같은 구조로 되어있다.



EPDM이란 ethylene unit (E)와 propylene unit (P)와 가황을 위한 제 3성분인 diene monomer (D)가 불규칙적으로 결합된 무정형의 고무를 말하며, 여기서 "M"은 고분자 주쇄가 불포화 기가 없는 methylene unit (M)로 이루어진 것을 의미한다.

EPDM은 배합에 따라 175°C 이상에서까지도 사용할 수 있고, 또한 유리전이온도가 -60°C 정도에 이르므로 극저온에서의 탄성도 우수한 재료이다[1].

고분자 절연재료가 옥외에서 사용될 경우 도전성 불순물과 습기의 영향으로 트레킹 현상이 발생하면 절연이 파괴되어 전력계통의 신뢰성에 커다란 영향을 미친다. 따라서 고분자 재료의 네트워킹성을 향상시키기 위한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 이러한 요구를 만족시키기 위하여 EPDM에는 여러가지 종류의 첨가제가 사용되고 있으며 그 중에서 ATH(Alumina Tri hydrate)가 네트워킹성과 내이크성을 향상시키는 중요한 역할을 하는 첨가제로 알려져 있다. 절연재료에 있어서 첨가제의 종류 및 그 사용량을 결정하기 위해서는 혼입되는 첨가제가 발현하는 제 특성뿐 아니라 첨가제가 절연성능에 어떤 영향을 미치는지 면밀히 검토되어져야 한다.

본 연구에서는 EPDM에 함유되는 첨가제중 ATH의 양에 따른 기계적, 유전특성의 변화와 전입인가시 발생되는 공간전하의 측정을 살펴봄으로써 ATH가 EPDM의 절연특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료

ATH를 0~200 phr까지 변화시켜 표 1과 같은 조성으로 mixing roll에서 혼합한후 hot press에서 175°C, 10분간 압축 성형하였고, 80°C oven에서 2시간 건조시킨후 전기적 특성을 측정하였다.

표 1. 시료의 조성

구분 조성	ATH-0	ATH-50	ATH-100	ATH-150	ATH-200
EPDM	100	100	100	100	100
ATH	0	50	100	150	200
DCP	4	4	4	4	4
Wax	3	3	3	3	3

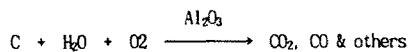
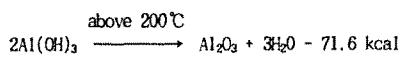
2.2. 실험방법

유전특성인 유전상수와 $\tan\delta$ 는 Tettec사의 Precision Tan δ and C Bridge를 사용하여 1 kV의 전압을 인가하여 측정하였고 체적저항은 HP사의 High Resistance meter를 사용하였다. 내트래킹 시험은 IEC 587의 경사평면법으로 60mA 이상의 전류가 2초동안 흐르면 tracking으로 판정하였다. 경도는 Shore A Hardness Tester를 사용하였고 인장시험은 Instron 4302를 사용하여 시험하였다. 전하분포 시험은 pulsed electroacoustic (PEA) 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 내트래킹성

시료표면에 오염액을 흘려보내며 전압을 인가하면 누설전류에 의한 주울열이 발생하고 국부적 견조를 거쳐 전계의 불평등으로 미소전진이 일어나고, 이 방전으로 절연체가 분해 열화되어 탄화물이 생성되고 도전로가 형성되는 트래킹 현상이 발생하게 된다. 이 과정에서 ATH는 다음과 같은 흡열반응으로 트래킹 현상을 억제하며 또한 이 때 생성된 Al_2O_3 가 측면의 역할을 하여 재료표면의 유리탄소를 날려 보냄으로서 표면의 도전성 물질을 제거하는 역할을 하는 2가지의 작용을 하여 내트래킹에 효과적으로 작용한다[2].



IEC 587에 준하여 $0.1 \pm 0.002\%$ NH_4Cl 과 $0.02 \pm 0.002\%$ Triton X-100이 첨가된 용액을 $0.6 \text{ ml}/\text{min}$ 의 속도로 흘려주면서 4.5 kV의 전압을 인가하여 60mA 이상의 전류가 2초동안 흐를때까지의 시간을 측정하여 표 2에 나타내었다. IEC 587 규정에 따라 6시간 동안 트래킹이 발생하지 않으면 이상이 없는 것으로 간주하고 실험을 종료하였으며, 실험결과 ATH가 전혀 함유되지 않은 EPDM에서는 단시간내에 트래킹이 발생하였고 ATH 함량 증가에 따라 내트래킹성이 급격히 향상되었으며 ATH 100 part 이상 함유된 시료는 6시간 이상 트래킹이 발생하지 않음으로서 ATH가 내트래킹성에 상당한 효과가 있는 것을 확인하였다.

표 2. 트래킹 파괴시간, 체적저항 및 기계적 특성시험

구 분	ATH-0	ATH-50	ATH-100	ATH-150	ATH-200
트래킹 시간(분)	25	76	>360	>360	>360
체적저항($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{18}$	1.9×10^{16}	1.1×10^{16}	5.5×10^{15}	3.3×10^{15}
연신율 (%)	117	435	482	392	275
경도 (Shore A)	46	49	58	64	71

3.2. 유전특성, 체적저항

유전체의 전력손실 $P=2\pi fV^2C_0\tan\delta$ 로부터 전력손실은 $\delta \cdot \tan\delta$ 에 비례하며 유전손에 의해 소비된 전기에너지로 변화되어 유전체에 기해져 절연성능을 저하시키게 되고 열화의 원인이 되기도 한다[3].

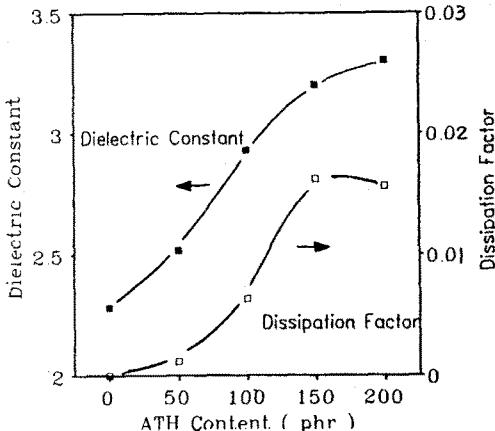


그림 1. ATH 함량에 따른 유전상수와 $\tan\delta$ 의 변화

ATH는 결정성의 수산화알미늄, $\text{Al}(\text{OH})_3$,이고 알루미늄과 수산기의 이온결합으로 이루어져 있다[4]. 그림 1에 나타낸 것처럼 ATH의 증가에 따라 유전상수와 $\tan\delta$ 값이 증가하며 이는 ATH의 극성이 높기 때문이라고 판단되고, 따라서 ATH의 첨가로 내트래킹성은 향상되지만 유전손이 높아지므로 이러한 전기적 특성들이 종합적으로 고려되어야 할 것이다.

체적저항의 경우도 표 2에서와 같이 ATH의 함량 증가에 따라 감소하였다.

3.3. 기계적 특성

경도와 연신율은 표 2에, 인장강도와 100% modulus는 그림 2에 각각 나타내었다. Filler가 전혀 함유되지 않은 시료는 보

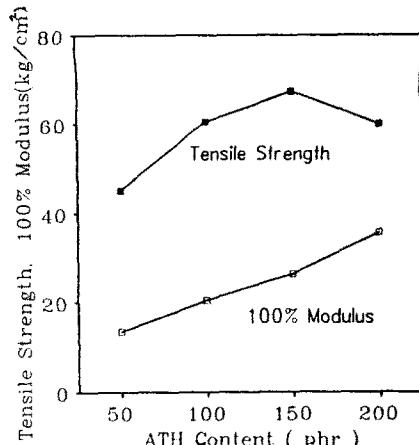


그림 2. ATH 함량에 따른 인장강도와 100% Modulus의 변화

강성이 크게 떨어져 절연재로서 요구되는 기계적 특성을 만족하지 못하였으며, 경도와 modulus는 ATH 함량 증기에 따라 계속 증가하는 경향을 나타내었고 인장강도는 증가하다가 ATH-150을 정점으로, 연신율은 ATH-100을 정점으로 다시 감소하는 경향을 나타내므로 기계적 특성에는 ATH 100 part 정도가 가장 우수한 것으로 인정된다.

3.4. 전하분포

무기질 충전제인 ATH가 EPDM의 전하형성에 미치는 영향을 전하분포 측정을 통하여 알아보았다. 그림 3은 EPDM의 전하분포로서 전압을 가하는 동안에는 시료 내부에 양전하가 형성되는 반면 전압을 제거하면 음전극쪽에 음전하가 그리고 양전극 쪽에는 양전하가 형성되는 전형적인 동종전하가 형성됨을 알 수 있다. 지금까지는 XLPE의 경우 가교제인 DCP가 열분해되어 이종전하를 형성케 한다고 알려져 있다 [5, 6]. 그러나 EPDM은 DCP가 4 phr 정도 들어 있는데도 불구하고 동종전하가 형성되었으므로 향후 보다 깊은 연구가 이루어져야 할 것이다.

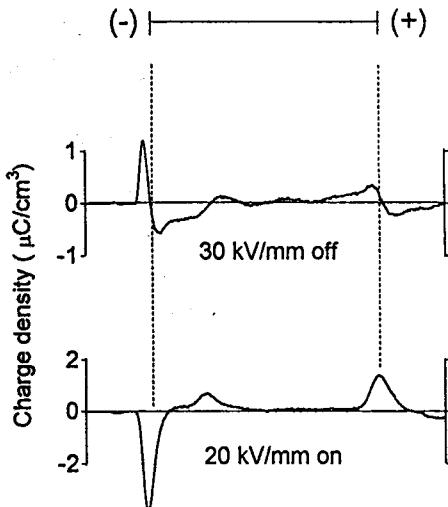


그림 3. EPDM의 전하분포

EPDM에 ATH가 150 phr 혼합되는 경우에는 시료에 전하증적이 거의 이루어지지 않는다는 것을 그림 4로부터 알 수 있다. 이 그림을 보면 20kV를 가하는 동안에는 순수한 EPDM에 비하여 전극에 시료내부에 많은 양의 양전하가 형성되는 반면 전압을 제거하면 적은 양의 양전하가 시료 전반에 고르게 분포됨을 알 수 있다. 그림 4의 30 kV off의 경우 음전극에 음전하 피크가 있으므로 이것을 음전극쪽에 있는 전하라고 생각할 수 있으나, 이는 시료내에 존재하는 양전하 때문에 음전극에는 음전하가 유기되는 것이기 때문에 음전극에 있는 음전하 피크는 단순히 유기전하라 할 수 있다.

그림 5에 ATH 함량에 따른 음전극쪽의 전하량을 도시하였는데, 이 그림에서 볼 수 있듯이 EPDM에 함유된 ATH 함량이 증가할수록 전하량이 감소한다.

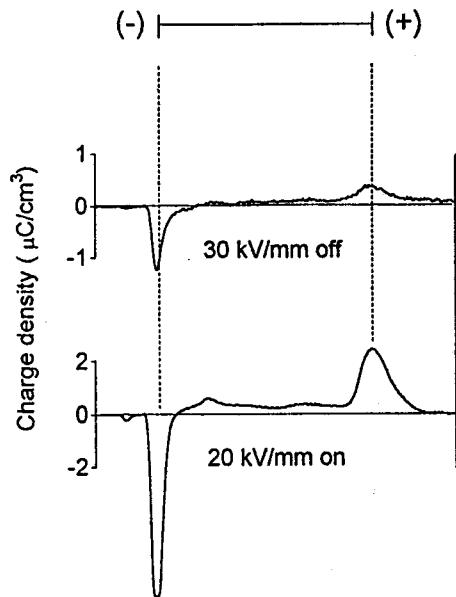


그림 4. EPDM 컴파운드(ATH-150 phr)의 전하분포

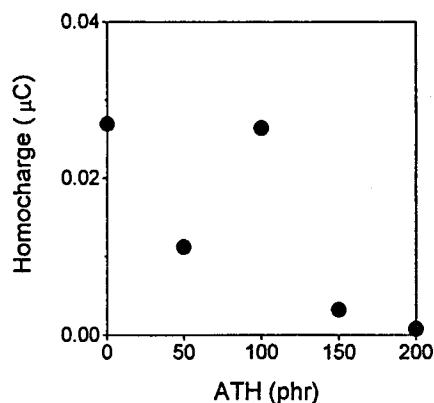


그림 5. ATH 함량에 따른 EPDM 컴파운드의 전하량

3.5. 고찰

본 연구를 통하여 EPDM에 ATH가 첨가되면 유전상수 및 유전손이 증가하고 채적저항이 감소한다는 것을 알았다. 그리고 순수한 EPDM에서는 동종전하가 형성되는 반면 ATH가 첨가되면 동종전하량이 감소하는 것으로 밝혀졌다.

이러한 실험결과는 ATH에 있는 수산기의 영향이 중요한 역할을 할 것으로 생각된다. ATH에는 흡착된 수분이 있을 수 있으나 약간의 열을 가하여도 증발되는 수분으로서 측정시료를 80°C에서 2시간 건조하였으므로 어느정도 제거되었다고 할 수 있다. 그러나 수산기는 보통 200°C 이상의 온도에서 분해되어 물로 방출되므로 80°C에서 2시간 건조후에도 그대로 남아 있다 고 할 수 있다.

이 수산기의 극성 때문에 EPDM 컴파운드의 유전상수와 유전손을 증가시키는 역할을 할 수 있다. 중요한 것은 ATH 함량

이 약 150 phr 이상이면 유전상수의 증가율 및 유전손의 증가율이 문화되는 것으로 보아 이들 특성에 미치는 수산기의 영향은 한계를 갖는 것으로 생각된다. 이 수산기는 비록 자유롭게 움직일 수 있는 상태는 아니지만 결국 쌍극자를 형성하므로 전기장이 가해지면 전기장의 방향에 따라 배열하여 이종전하를 형성할 것으로 기대되며, 또한 이 수산기는 결국 전하이동을 돋는 호평자리로 작용할 가능성이 크므로 전하의 이동을 도와주는 역할을 할 가능성도 크다. 이와 같은 이유때문에 순수한 EPDM에 형성되는 동종전하가 ATH를 혼합함으로서 감소되는 것으로 보인다.

본 연구를 통하여 ATH에 들어있는 수산기가 EPDM 캠퍼운드의 전기적 특성에 큰 영향을 미치는 것이 확인되었다. 그러나 이러한 현상은 수산기나 결정수를 가지고 있는 다른 종류의 충전제에서도 나타나는 일반적인 현상인지 아니면 ATH에 국한한 현상인 지에 대한 확인이 필요하다. 또한 다른 종류의 충전제 일 경우에는 어떤 현상이 관찰될 지 등에 대한 깊은 연구가 있어야 할 것으로 생각된다. 본 연구에서 얻은 결과는 고분자에 무기질 충전제가 혼합되면 원하는 특성은 향상시킬 수 있으나 다른 특성은 오히려 저하될 수 있다는 일반적인 사항을 확인한다고 할 수 있다. 따라서 고분자 캠퍼운드 조성물의 개발 또는 재료 설계시 이러한 점을 고려해야 한다.

4. 결론

- (1) EPDM의 내트래킹성은 첨가제인 ATH의 함량 증가에 따라 급격히 향상되었으며 100 part 이상 첨가시 고전압(4.5kV)에서의 내트래킹성이 매우 우수한 것을 확인하였다.
- (2) ATH의 첨가에 따라 기계적 특성은 증가하다가 150 part 이상 함유되면 다시 감소되는 경향을 나타내었다.
- (3) 유전상수와 $\tan\delta$ 는 ATH 함량에 따라 증가하였고 체적저항율은 감소하였는데, 이는 ATH의 극성 때문인 것으로 생각된다.
- (4) 순수한 EPDM에는 동종전하가 형성되나 ATH가 첨가되면 ATH 함량이 증가할수록 동종전하량이 감소한다.

참고문헌

- [1] R. J. Arhart, IEEE Electr. Insul. Mag., Vol.7, p.31, 1993.
- [2] K. Kadokawa, 日東技報, Vol.32, p.63, 1994.
- [3] A. R. Blithe, "Electrical Properties of Polymers", p.38, Cambridge University Press, Cambridge, 1980.
- [4] K. Wefers et al., "Oxide and Hydroxides of Aluminum", Technical Paper No.19, Alcoa Research Lab., 1972.
- [5] Y. Li et al., Proc. 3rd ICPADM, Tokyo, Japan, p.1210, 1991.
- [6] K. S. Suh et al., IEEE Trans. DEIS, p.1077, 1994.