

오손액에 의한 EPDM rubber의 표면열화 현상 Surface Aging Phenomena of EPDM rubber by Contaminant

이철호 평일산업(주) 기술연구소
김상욱 서울시립대학교 화학공학과

Chul-Ho Lee Pyung-II Industrial Co.
Sang-Wook Kim Dept. of Chem. Eng., The Univ. of Seoul

Abstract

The paper reports on a study of the influence of the size of the particles of alumina trihydrate(ATH) filler on the surface aging characteristics of ethylene propylene diene terpolymer(EPDM). A fixed 100pph concentration of the filler of ATH was used for all particle sizes from 0.7 to 20 μ m. It is shown that hysteresis of contact angle and leakage current increase with increasing particle size, whereas tracking resistance decrease with increasing particle size.

1. 서 론

옥외에서 사용되는 애자나 부싱 등의 절연물의 표면이 염분 또는 공해물질 등에 의해 오손되고 습윤조건하에서 도전성의 막이 형성되면 섬락이 발생하기 쉽게 된다. 이와 같은 오손면에 대한 섬락의 기구는 절연물 표면에 형성되는 도전성의 수막과 밀접하게 관련되어 있는 것이라고 알려져 있다[1]. 이것에 대하여 유기절연물 재료를 사용하여 젖기 어려운 성질을 갖는 표면, 즉, 발수성 표면을 만들어 젖음에 의한 도전성의 막이 형성되는 것을 방지하는 방법이 non ceramic 애자 등을 사용하는 것이다.

이러한 유기절연재료의 발수성은 재료의 종류에 따라 다르게 되고 또한 각종 열화요인의 영향에 따라 변화한다.

이와 같은 애자류 표면에서의 열화정도를 평가하는 방법으로는 인공오손시험 이외에 실제 옥외에서 장기간 통전하면서 누설전류나 섬락의 발생을 기록하기도 하고 표면의 상태를 관찰하는 것과 weather-ometer에 의해 가속열화시키는 방법이 일반적이다.

본 연구에서는 인장강도, 인열강도, 내후성, 내열성 및 절연특성이 우수하고 가격이 silicone에 비해 저렴하여 폴리머 애자 등의 절연재료로

널리 사용되는 EPDM rubber의 오손액에 의한 표면열화 현상을 고찰하였다.

2. 실험

EPDM은 Dupont사의 Nordel 1040을 사용하였고 여기에 소량의 oil, wax, Zn/ST 등의 가소제와 경화제로 DCP를 넣고 alumina trihydrate(ATH)를 입자크기별로 각각 100 pph 첨가하여 two-roll mill에서 충분히 혼련한 후 laboratory hot press로 175 $^{\circ}$ C에서 10분간 압축성형하여 시료를 제작하였다. 접촉각은 Cahn사의 dynamic contact angle 측정기인 DCA 315를 사용하여 측정하였으며 내트래킹성은 IEC 587의 경사평면법으로 4.5 kV의 일정한 전압을 인가하면서 NH₄Cl 0.1%와 Triton X-100 0.02%의 오손액을 0.9 ml/min의 속도로 흘려주고 6시간 동안 실험하여 erosion 양을 무게감소율로 측정하거나 60 mA 이상의 전류가 흐르는 트래킹이 발생할 때까지의 시간을 측정하였다. 또한 오손환경하에서의 절연성을 평가하기 위하여 인공염무장치를 제작하였다(Fig. 1).

인공오손액은 시약소금을 증류수에 용해하여 250 μ S/cm의 전도도를 갖도록 하였으며 시료의 크기는 가로 127 mm, 세로 127 mm, 두께 1 mm

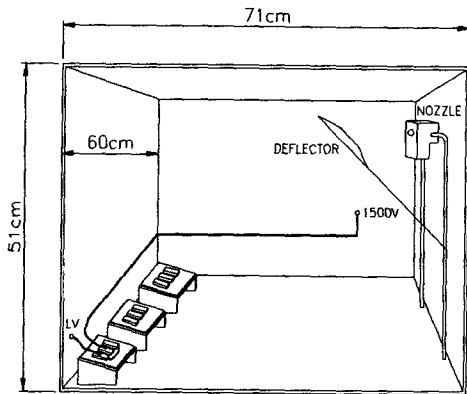


Fig. 1. Schematic diagram of salt fog chamber

로 하였다. 전극배치 및 구조는 ASTM D-2132를 참고로 하여 제작하였는데 chamber의 크기는 가로 710 mm, 세로 600 mm, 높이 510 mm로 하였고 분무되는 염수의 양은 0.6 kg/m²/h로 조절하였으며 1,500 V의 전압을 인가하였다. 8 channel A/D converter와 586PC를 연결하였으며 일정한 주기로 표면에 흐르는 누설전류치를 검출하였다.

Table 1에 내트래킹성을 향상시키기 위해 사용한 ATH의 크기 및 표면적을 나타내었다.

Table 1. Median particle size and surface area of ATH

Median particle size (μm)	0.7	1.0	1.4	2.0	7	10	13	20
Surface area (m ² /g)	11	7	4	2	1.1	0.8	0.6	0.5

3. 결과 및 고찰

고체표면에 액체를 떨어뜨리면 많은 경우 액적은 곡면을 형성하고, 고체표면과의 접점에서 액적과 고체표면이 이루는 각으로서 접촉각이 측정된다.

표면이 젖어서 액체가 액적을 형성하지 않고 완전히 넓게 퍼지는 경우는 접촉각이 0이 된다.

접촉각에는 액적이 퍼질 때의 전진접촉각과 액적이 줄어들때의 후퇴접촉각이 있다. 전진접촉각과 후퇴접촉각의 차, 즉, hysteresis가 생기는 원인의 한가지로서 유기재료 표면의 분자회전이라고 하는 mechanism이라고 생각할 수 있다. 유기재료 표면에 물 등의 극성 액체가 부착하면 그 부분의 표면 근방의 분자쇄 중의 극성기가 액체에 끌려 회전하고 표면을 향하게 된다. 따라서 액적을 강하게 끌어 잡아당기게 되고 이것이 후퇴접촉각을 감소시키는 원인이 되는 것으로 알려져 있다[2].

열화에 의해 절연재료 표면에 수산기 등의 극성기가 생기면 접촉각의 저하와 함께 큰 hysteresis를 나타낸다.

접촉각의 생성기구는 계면의 자유에너지에 의해 설명된다. 고체의 표면자유에너지를 γ_s , 액체의 표면자유에너지를 γ_L , 고체와 액체계면 자유에너지를 γ_i 라고 하면 Young식

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_L \cos \theta \quad (1)$$

θ 는 접촉각

으로 되어 평형상태로 된다. 또한, 표면자유에너지 γ 는 분산항 γ^d 와 극성항 γ^p 로 나뉘지고 첨자 d는 London 분산력에 의한 자유에너지, 첨자 P는 극성인력에 의한 에너지를 나타내는

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

로 표시된다. 여기서 고체표면을 첨자 S, 액체표면을 첨자 L, 고체와 액체계면을 첨자 i로 표시하면 다음의 관계식에 따라 γ_L^d 와 γ_L^p 가 이미 알고있는 그 종류의 액체를 사용하여 고체표면 자유에너지 γ_s^d 와 γ_s^p 를 얻을 수 있다[3].

$$\gamma_i = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (3)$$

고분자 재료가 발수성을 잃는 것은 부분방전에 의해 고분자 표면의 분자사슬이 파괴되면서 발생한 자유라디칼이 습기와 반응하여 생성하는 OH group 때문이라고 알려져 있으며[4] 이러한 OH group은 큰 표면에너지를 갖고 있어서 물과 친화력을 갖게 되고 결국 표면을 젖게 하는

것이다[5].

ATH의 입자크기가 크면 표면적이 작아지기 때문에 컴파운드의 분산은 잘 되지만 표면이 거칠어지고 내트래킹성이 저하되는 단점이 있다. ATH 크기에 따른 발수성의 차이를 살펴보기 위해 접촉각을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

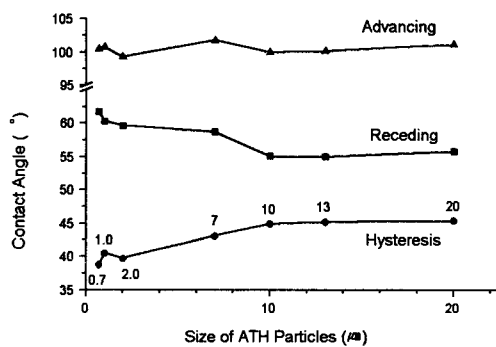


Fig. 2. The effects of particle size of ATH on the dynamic contact angle of EPDM rubber

전진각(advancing)은 입자크기에 따라 큰 변화를 나타내지 않았으나 후퇴각(receding) 및 전진각에서 후퇴각을 뺀 값인 hysteresis는 입자크기가 커질수록 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 표면의 거칠기가 증가하였기 때문에 일어난 현상인 것으로 판단된다.

이와 같은 접촉각의 변화와 실제로 절연재료가 오손되었을 경우에 전압의 인가에 대한 내오손성을 비교하기 위하여 내트래킹성을 측정하였으며 염무장치에서의 누설전류 변화를 측정하였다.

실제상황에서는 발생할 가능성이 거의 없지만 상당히 가혹한 조건을 모의하기 위하여 50 mm의 양 전극 사이에 4500 V의 전압을 인가하면서 오손액에 의한 트래킹성을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다.

0.7, 1.0, 1.4, 2.0, 7 μm 크기의 ATH 사용시료는 4.5 kV에서 6시간 동안 트래킹이 발생하지 않았으며 내트래킹성의 정밀한 평가를 위해 트

래킹 실험 전후의 무게변화로 erosion의 정도를 측정한 결과 미세한 차이이지만 입자크기가 작을수록 erosion 양이 적은 것을 확인하였다. 반면에 10 μm 이상의 ATH 사용시료는 4.5 kV의 전압에서 5시간 이내에 탄화되어 트랙에 이르게 됨으로 내트래킹성이 급격히 저하됨을 알았다.

Table 2. The effects of particles size of ATH on the tracking resistance of EPDM rubber

Median particle size (μm)	Tracking (4.5kV, 6hrs)	Amount of weight loss (%)
0.7	non-tracking	0.20
1.0	non-tracking	0.26
1.4	non-tracking	0.40
2.0	non-tracking	0.40
7	non-tracking	1.6
10	track(290 mins)	-
13	track(230 mins)	-
20	track(70 mins)	-

또한, 실제사용현장에서 발생할 수 있는 내오손성을 평가하기 위하여 단기간의 가혹한 조건으로 실험하는 경사평면법의 내트래킹성에 비하여 가혹하지는 않지만 실제환경에 더 유사하다고 생각되는 염무장치를 사용하였다.

시료에는 1,500 V의 전압을 계속 인가하였으며 표면에 흐르는 누설전류를 500시간까지 주기적으로 측정하였다(Fig. 3).

250 μs/cm의 전도도를 가지는 염수를 fog 상태로 분무하면서 1,500 V의 전압을 인가함에 따라 초기에는 모든 시료가 약 2 mA의 누설전류값을 나타내었으나 시간의 경과에 따라 표면에 재료가 침식되는 erosion 현상이 발생하면서 누설전류가 증가하였다. ATH 입자크기가 가장 큰 20 μm 시료가 가장 큰 증가율을 보였으며 약 350시간이 지나면서 erosion이 심하게 발생하여 10 mA 이상의 누설전류가 흐르는 반면에 가장 작은 입자크기를 가진 0.7 μm 시료는 약 350시간

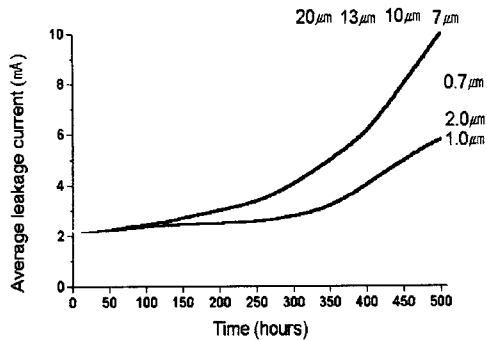


Fig. 3. Average leakage current of EPDM rubber having different size of particles as a function of time

까지도 일정하게 2 mA의 작은 누설전류값을 보이다가

그 후 증가하여 500시간 후에 약 6 mA의 값을 나타내었다. 1.0 μm 시료의 경우 초기에는 0.7 μm보다 약간 더 큰 누설전류가 흐르다가 450시간 이후에는 오히려 증가율이 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 0.7 μm 시료가 입자표면적이 너무 커서 계속되는 염수의 흡수에 의해 누설전류 값이 증가하였기 때문이라고 판단된다.

연구결과 입자크기가 큰 시료일수록 후진접촉각과 hysteresis가 감소하였으며 IEC 587 경사평면법에 의한 내트래킹성은 저하되었는데 이는 염무시험에 의한 누설전류량의 증가와 잘 일치하며 발수성의 감소가 곧 절연재료의 오손성 즉, 옥외에서의 절연성과 깊은 관계가 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. E. M. Sherif and A. E. Vlastos, "Influence of Aging on the Electrical Properties of Composite Insulators", *5th ISH*, **51**, 1(1988).
2. H. Yasuda and A. K. Sharma, "Effect of Orientation and Mobility of Polymer Molecules at Surface on Contact Angles and Its Hysteresis", *J. Polymer Science Physics Edition*, **19**, 1285(1981).

3. S. Wu, "Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems", *J. Polymer Science, Part C*, **3**, 19(1971).

4. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 3rd Edition, Wiley John and Sons(1976).

5. R. S. Gorur, et al, *IEEE Trans. Power Delivery*, **5**, 1925(1990).