

EPDM/ATH/Clay 컴파운드의 절연특성

이철호, 이현주, 전영준, 김상욱
 화인폴리머(주), 서울시립대 화학공학과

Dielectric Properties of EPDM/ATH/Clay Compounds

Chul Ho Lee, Heon Ju Lee, Young Jun Jeon, Sang Wook Kim
 Finepolymer Co., Dept. of Chem. Eng. The Univ. of Seoul

Abstract - In the present study, we investigated the role of fillers, alumina trihydrate (ATH) and calcined clay, on the mechanical and electrical properties of EPDM compounds. Mechanical properties and tracking resistance improved with increasing ATH fillers, whereas volume resistivity, $\tan \delta$ and dielectric constant decreased when ATH was replaced by clay filler. Futhermore, it was more prominent in 90°C hot water test. This was explained with polarity of ATH, and the smaller particle size of ATH filler than clay filler.

2 mm, 유전특성 및 체적저항 시료는 1mm, 트래킹 시료는 6 mm 두께의 판상으로 각각 제조하였고, 전기적 특성 시료는 120°C에서 30분간 건조시킨 후 실험에 사용하였다.

Table 1. Formulations of EPDM/ATH/Clay compounds

| Designation | 200/0 | 150/50 | 100/100 | 50/150 | 0/200 |
|-------------|-------|--------|---------|--------|-------|
| EPDM | 100 | | | | |
| ATH | 200 | 150 | 100 | 50 | 0 |
| Clay | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 |
| DCP | 4 | | | | |

1. 서 론

Ethylene propylene diene terpolymer (EPDM) 은 밀도가 작고 (0.86 g/cm³) 비결정성 고분자이므로 여러 가지 첨가제를 다량 충전할 수 있는 장점이 있다 [1]. 전기 절연용 EPDM에 널리 사용되는 충전제로는 고전압 케이블에 주로 사용되는 클레이가 있으며, 종단 접속재 및 폴리머 애자 하우징용 등의 옥외 절연용으로는 alumina trihydrate (ATH)가 우수한 내트래킹성의 이유로 사용되고 있다 [2].

어떠한 고분자 재료도 단독으로 요구되는 모든 물성을 나타내지 못하고, 충전제와 첨가제가 전기적, 기계적 특성 및 성형 가공성 향상을 위해 사용되며, 그러한 첨가제들은 일부 특성을 만족하더라도 다른 특성을 저하시킬 수 있으므로 컴파운딩 설계시 주의를 요한다.

이러한 첨가제 효과에 대한 내용은 각 제조회사의 고유 기술로서 정확히 알려져 있지 않으며, 본 연구진에서는 고전압 절연용으로 사용되는 EPDM에 있어서 ATH와 클레이를 각각 첨가제로 사용하여 함량별 또는 입자 크기별로 절연특성을 평가하여 보고한 바 있다 [3, 4]. 지금까지의 결과는 ATH와 클레이를 각각 사용한 결과에 대한 평가였으며, 본 연구에서는 ATH와 클레이를 혼합하여 사용한 결과를 보고하였다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 시료

EPDM에 소량의 oil, wax, Zn/ST 등의 가소제를 배합하였으며 가교는 dicumyl peroxide (DCP)를 사용하여 peroxide curing하였다. 충전제는 EPDM 100을 기준으로 ATH와 클레이의 총량을 200 phr로 고정하고 ATH는 초기 200 phr에서 50씩 감량하고 클레이는 초기 0 phr에서 50씩 증량했다. 사용한 ATH는 평균 입자 크기가 1 μm이고 클레이는 평균 입자 크기가 1.4 μm인 calcined clay이다.

각 시료는 8" two-roll mill에서 ASTM D 3568에 준하여 충분히 혼련한 후 laboratory heating press로 170°C에서 10분간 가교하였으며, 기계적 특성 시료는

2.1.2 실험방법

유전특성인 유전상수와 $\tan \delta$ 는 Tettex사의 Precision $\tan \delta$ and C Bridge를 사용하여 0.5 kV의 전압을 인가하여 측정하였고 체적저항율은 HP사의 High Resistance meter를 사용하였다. 내트래킹 시험은 IEC 587의 경사평면법으로 60 mA이상의 전류가 2초 동안 흐르면 트래킹으로 판정하였다. 경도는 Shore A Hardness Tester를 사용하였고 인장시험은 ASTM D638에 준하여 Instron 4302를 사용하여 시험하였으며 인장속도는 500 mm/min이었다. SEM은 Jeol JSM-840 A를 사용하여 측정하였으며 인장 시험된 파 단면을 금으로 도금하여 15 kV의 전압을 인가하여 표면 구조를 분석하였다.

2.2 결과 및 고찰

ATH는 원래 난연성 충전제로 널리 사용되고 있으나 최근 옥외 사용 절연재료의 트래킹성 향상을 위한 첨가제로 각광받고 있으며 트래킹 방지 작용 기구는 잘 알려져 있다 [5]. 클레이는 기계적인 보강성 역할과 내열성 향상 및 특히 케이블 절연용으로 트리 발생을 억제하는데 효과가 있는 것으로 알려져 있다 [6]. 본 연구에 사용된 클레이는 표면 처리된 소성 (calcined) 클레이로서 이는 함유 알루미늄 실리카 (Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O)인 일반 클레이의 구조 수분을 제거하여 전기적 특성 향상 목적으로 사용하는 것이며 상대적으로 보강 특성이 저하된다 [7].

2.2.1 기계적 특성

Fig. 1에서처럼 두 충전제를 혼합 사용하였을 경우 ATH 함량이 증가하고, 클레이가 감소할수록 인장강도와 신장율의 기계적 특성이 향상되는 현상이 나타난다. 이것은 두가지 원인으로 해석할 수 있다. 첫 번째로 ATH 충전제의 극성기가 EPDM 고분자와의 친화력에 도움을 주었을 것으로 판단된다. ATH는 결정성인 Al(OH)₃ 구조로서 분자구조 내의 수산기로 인하여 클레이보다 큰 극성을 갖고 있으므로, 고분자와의 계면에

서 상대적으로 우수한 분산성 및 혼화성을 나타내었을 것으로 생각된다. 이것은 ATH만 사용한 시료와 클레이만 사용한 시료의 SEM 사진 결과와 잘 일치한다. Fig. 2-3에 각각의 SEM 사진을 나타내었는데 ATH 사용 시료에서 충전제가 골고루 분산되어 있고 고분자와의 계면에서의 혼화성을 확인할 수 있다. 두 번째로는 첨가제 입자 크기를 생각할 수 있다. ATH (1.0 μm)의 평균 입자 크기가 클레이 (1.4 μm)보다 더 작으며, ATH가 충전된 컴파운드의 단면이 더욱 균일하여 기계적 파단 시 응력을 골고루 받을 수 있으므로 기계적 특성이 향상되는 것이다.

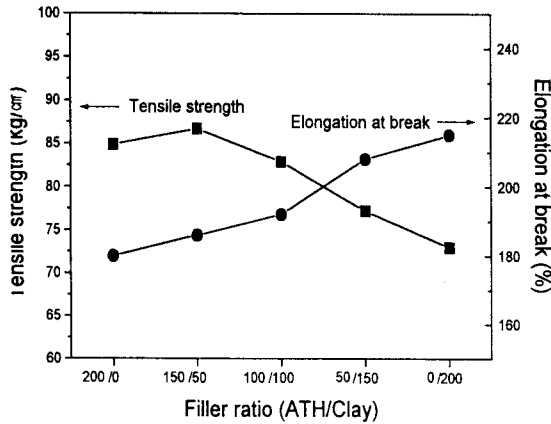


Fig. 1. Effects of filler ratio on mechanical properties of EPDM compounds

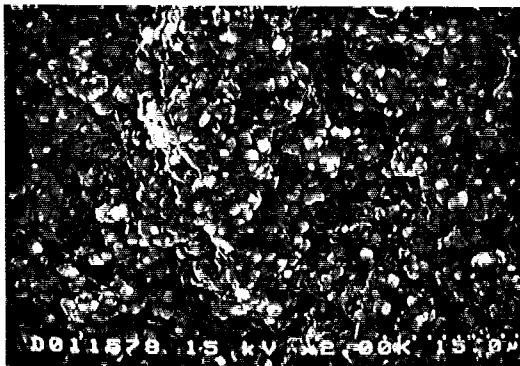


Fig. 2. SEM photograph of ATH filled EPDM



Fig. 3. SEM photograph of clay filled EPDM

Table 2에 각 시료별 경도와 비중의 변화를 나타내었다. 클레이의 함량이 높을수록 컴파운드의 경도가 높아졌으며 클레이의 비중 (2.63)이 ATH (2.42)보다 높으므로 인하여 컴파운드의 비중이 점차 증가하는 것을 확인하였다.

Table 2. Variation of hardness and specific gravity as a function of filler ratio (ATH/clay)

| Sample | 200/0 | 150/50 | 100/100 | 50/150 | 0/200 |
|--------------------|-------|--------|---------|--------|-------|
| Hardness (Shore A) | 75 | 77 | 77 | 78 | 79 |
| Specific gravity | 1.491 | 1.504 | 1.510 | 1.519 | 1.547 |

2.2.2 전기적 특성

IEC 587의 경사 평면법으로 내트래킹성을 확인한 결과 4.5 kV 전압에서 ATH가 150 phr 함유된 시료까지는 6시간 이상 견딤으로서 우수한 결과를 나타내었으나 ATH/clay (100/100) 시료는 약 3시간 후에 트래킹이 발생하였으며 50/150 시료부터는 내트래킹성이 급격히 저하되어 클레이는 내트래킹성의 향상에 큰 효과를 주지 못하는 것을 알았다 (Table 3).

Table 3. Tracking resistance of ATH/clay filled EPDM (4.5 kV)

| Sample | 200/0 | 150/50 | 100/100 | 50/150 | 0/200 |
|------------------------|-------|--------|---------|--------|-------|
| Time-to-tracking (min) | >360 | >360 | 210 | 40 | 7 |

충전제의 종류에 따라 90°C 증류수에 동일 시료를 200 시간 담가 열화시킨 후 유전손실과 체적저항을 측정하여 담그기 전과 비교한 결과를 Fig. 4-6에 나타내었다. 고온에 침수를 하지 않은 시료의 경우, ATH 함량이 증가하고 클레이가 감소할수록 $\tan \delta$ 및 비유전율은 증가하고 체적저항율은 감소하였는데 이는 ATH의 극성 때문이라고 판단된다. 물론 클레이만 단독 사용하는 경우도 클레이의 함량이 증가할수록 EPDM 컴파운드의 절연성이 저하되는 현상은 여러 연구자들에 의해 밝혀져 있으며 [8, 9] 이 결과에 의하면 EPDM에서 클레이의 충전 함량이 증가할수록 컴파운드의 전도도가 증가하였으며 이들은 이런 현상을 주로 클레이와 고분자와의 계면에서의 현상이라고 설명하고 있다. 즉, 고분자와 클레이의 계면에서 전하의 trap 밀도가 증가하여 컴파운드의 절연성능이 저하되는 것이다. 그러나, 본 연구에서는 ATH와 클레이를 혼합 사용하였으므로 ATH의 극성이 클레이/고분자 계면에서의 영향보다는 상대적으로 크게 영향을 미친다고 생각된다.

고분자 절연재료는 실제 사용 시 고온에서 각종 습기의 영향을 받고 전기적인 스트레스와 결합되어 재료가 열화되거나 절연성능이 저하될 수 있다. 따라서 90°C의 증류수에 시료를 200 시간 동안 담근 후 유전특성과 체적저항을 측정하므로써 고온에서의 내수성을 평가하였다. ATH 함량이 높은 시료에서는 고온 침수 시 유전손실은 높아지고 체적저항율은 낮아지는 절연특성의 저하가 매우 크게 나타났으며, 이 또한 ATH의 극성과 입자 크기의 차이 때문이라고 판단된다. 즉, ATH는 분자 구조내의 수산기의 극성으로 물과의 친화력이 강하여 물을 흡수하는 성질이 있으므로 내수성에 부정적인 영향을 미치고, 한편 상대적으로 입자 크기가 작은 ATH의 비표면적이 커지므로 물을 흡수할 수 있는 기회가 증가하여 절연특성이 저하되는 것이다.

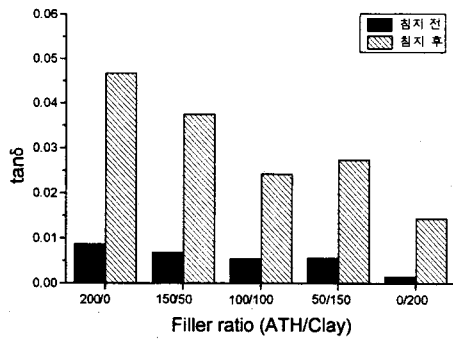


Fig. 4 Variation of $\tan \delta$ before and after immersion in 90°C hot water

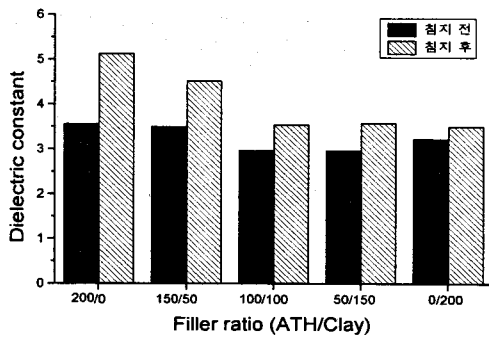


Fig. 5 Variation of dielectric constant before an immersion in 90°C hot water

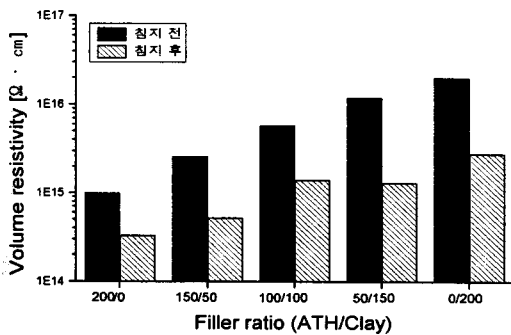


Fig. 6 Variation of volume resistivity before and after immersion in 90°C hot water

3. 결 론

ATH와 클레이를 총량 200 phr로 고정하고 50 phr 씩 변화시키며 컴파운딩한 EPDM의 기계적, 전기적 특성을 고찰한 결과 ATH의 함량이 증가하고 클레이 함량이 감소할수록 기계적인 특성은 향상되며 유전손실

과 체적저항율의 절연특성은 저하되었다. 또한 고온 침수에서의 내수성은 더욱 큰 차이를 나타내었다. 이것은 ATH의 극성과 클레이의 우수한 절연특성 및 두 충전제의 입자 크기의 차이 때문이라고 판단되며, 반면에 내트래킹성은 ATH 함량 증가에 따라 급격히 향상되어 ATH의 내트래킹성에 대한 효과를 확인하였다. 향후 두 충전제의 EPDM 고분자 계면에서의 역할에 대한 연구를 계속 진행하여 ATH와 클레이를 동시에 사용한 EPDM 컴파운드의 절연성능에 미치는 여러 요인들을 구체적으로 밝힐 예정이다.

(참 고 문 헌)

- [1] R. J. Arhart, IEEE Electr. Insul. Magazine, Vol. 9, pp. 31-34, 1993
- [2] M. Brown, IEEE Electr. Insul. Magazine, vol. 10, pp. 16-22, 1994
- [3] K. S. Suh et al., IEEE Trans. Dielectrics and EI, Vol. 4, pp. 725-731, 1997
- [4] C. H. Lee et al., Trans. KIEE, Vol. 46, pp. 230-234, 1997
- [5] R. S. Gorur et al., IEEE Trans. Power Delivery, Vol. 2, pp. 486-492, 1987
- [6] S. Yamanaka et al., IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 27, pp. 1073-1082, 1992
- [7] H. S. Katz, "Handbook of Fillers for Plastics", Van Nostrand Reinhold Co., New York, pp. 143-155, 1987
- [8] S. Yamanaka et al., IEEE Trans. Dielectrics EI, Vol. 2, pp. 54-61, 1995
- [9] A. M. Jeffery et al., IEEE Dielectrics EI, Vol. 2, pp. 394-408, 1995