

## 사이클로알리파틱 에폭시 절연재료의 옥외 성능에 미치는 충전제 및 첨가물의 영향

### Effect of Filler and Additive on Performance of Cycloaliphatic Epoxy used for Outdoor Insulators

허창수, 연복희, 서유진, 이기택, 김남렬, 황명근, 김완태

(Chang-Su Huh, Bok-Hee Youn, Yu-Jin Suh, Ki-Taek Lee, Nam-Ryul Kim, Myung-Kun Hwang, Wan-Tae Kim)

#### Abstract

This paper reports on the evaluation of weathering resistance, tracking test and salt-fog of various kinds of cycloaliphatic epoxy systems. It was found that UV irradiation induced the loss of hydrophobic level due to the chain scission attack at the surface. It could be seen that samples containing an UV absorbent/antioxidant and a silicone oil additive have a good performance in weathering ageing, whereas ATH filled ones have high resistance against tracking failure than others. Under salt-fog test, specimens mixed with silicone oil could suppress leakage current development. It was thought that silicone oil mixed into cycloaliphatic epoxy system could lead to lower the surface energy and to retain hydrophobic properties for a long time, which are desirable for outdoor performances.

**Key Words** : Outdoor insulator, cycloaliphatic epoxy, weathering, tracking, salt-fog

#### 1. 서 론<sup>1)</sup>

고분자 절연재료는 기존의 자기 및 유리 절연재료에 비해 사용환경, 즉 전기 및 환경스트레스에 따라 경시적인 변화가 뚜렷하게 나타난다. 환경스트레스로는 자외선, 열, 산성비 및 오염물 등이 있으며, 이러한 영향에 따라 전기적 스트레스가 인가되어 성능이 저하하는 열화특성을 조사하는 것은 절연파괴사고 방지의 관점에서 매우 중요하다[1].

또한, 옥외에 사용되는 고분자 절연재료의 장기신뢰성 확보에는 환경스트레스와 내트래킹성 및 내후성에 관한 많은 연구가 필요하다. 옥외용으로 사용하는 고분자절연재료에는 실리콘 고무, EPDM, EVA 및 각종 블랜드가 있으며, 그 중에서도 에폭시 수지는 다른 유기재료에 비해 절연성이 좋고, 성형 후의 내부결합이 적으며, 조성에 있어서도 균일하기 때문에 옥내·외 및 고·저전압에 폭넓게 사용되는 전기절연재료 중의 하나이다. 최근 많이 사용되고 있는 기존 고무절연재료의 경우 원하는 기계적 강도를 얻기 힘들기 때문에 옥외에 적합한 에폭시 수지를 사용하면 절연체 신뢰성 향상 및 설비 안정성 확보에 기여할 것이다. 에폭시 수지는

---

인하대학교 전기공학과  
(인천시 용현4동 253,  
Fax: 032-863-5822  
E-mail : bbokki@hanmail.net

그 자체의 화학적 구조, 경화제와 무기 충전재의 종류, 충전재와 수지의 계면처리방법 등으로 많은 종류가 있으며, 사용환경에 따라 최적의 재료를 선정하여야 한다. 우수한 내환경성, 내트래킹성이 요구되는 옥외용 고전압절연의 분야에서는 실리카가 다량 충전된 싸이클로알리파틱계 에폭시가 사용되고 있다. 현재까지, 매트릭스 수지로써의 싸이클로알리파틱계 에폭시 수지의 여러 가지 환경스트레스에 의한 열화특성 평가가 이루어져 왔지만, 정확한 첨가제 및 충전재에 따른 성능평가가 이루어지지 않아 옥외절연재료에 적합한 컴파운드의 확립이 필요한 실정이다[1~3]. 그리하여 본 논문에서는 에폭시 재료의 첨가제와 충전재에 따라 내후성, 내트래킹성 및 salt-fog 시험을 통하여 옥외에 적합한 최적 배합조건의 선택과 고성능화에 기여하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

본 연구에서 사용한 에폭시 시료는 각종 충전재 및 첨가제가 포함된 글리시딜에스테르(glycidyl ester)계 에폭시수지이다. 이의 분자 구조를 그림 1에 나타내었다. 이 분자구조는 경화전이며, 실제의 시료는 경화제로 에폭시기가 개환반응하게 된다. 배합에 따른 시료종류를 표 1과 표 2에 나타내었다. 시료들은 에폭시 수지의 종류, 충전재 표면 처리방법, 실리콘 오일첨가, 충전재 첨가정도를 달리 하여 준비하였는데, 상용 제품인 EP02 시료를 모든 시험평가의 기준으로 삼았다.

표 1. 배합선정재료

	재료명	기호	재료명
A	Resin 1	I	Silanated ATH (WET, 1%)
B	Resin 2	J	Silanated SILICA(DRY, 1.2%)
C	Resin 3	K	Silanated SILICA(WET, 2%)
D	Hardener	L	Silanated SILICA&ATH(DRY, 1%)
E	TINUVIN-P, IRGANOX-1010		
F	Silicone oil 1	X	Filler content = 60%
G	Silicone oil 2	Y	Filler content = 74%
H	Silanated SILICA (WET, 1%)		

표 2. 시료별 첨가제 및 충전재 배합비

시료	선정재료 및 배합비 (phr)	시료	선정재료 및 배합비 (phr)
EP01	ADKY 100/90/341	EP07	ADGHX 100/90/0.25/262
EP02	Commercial Product	EP08	ADFHX 100/90/0.5/262
EP03	ADHX 100/90/262	EP09	ADJX 100/90/262
EP04	BDHX 100/80/249	EP10	ADELX 100/90/0.6,0.6/105,135
EP05	ACDHX 85/15/92/166	EP11	ADKX 100/90/265
EP06	ADEHX 100/90/0.6,0.6/265		

### 2.2 자외선 처리

본 연구에서는 형광 UV-B type lamp가 장착된 내후성 시험기(QUV-accelerated weathering tester, Q-panel 社)에 시료를 노출시켰다. 자외선 처리는 최대 1000시간 동안 수행하였는데, 처리기간을 6시간은 자외선 조사, 2시간은 시료에 물방울이 맺히는 응축(condensation)주기로 하여 8시간을 한 싸이클로 하고, 이를 반복 수행하였다[5]. 자외선 조사 주기 중, 최대 방사과장에서 자외선 조사강도와 분위기 온도는 각각 0.65 W/m<sup>2</sup>/nm와 50 ℃로 자동조절하였으며, 응축주기는 수돗물이 필터를 통해 자외선 램프 아래 수조에 채워지고, 챔버온도가 40℃로 유지됨에 따라 수분이 시료에 응축되게 하였다. 이렇게 처리된 시료의 내후성 평가를 위해 처리표면에서 접촉각을 측정하였는데, 탈이온수 2 μl를 마이크로 적하장치를 이용하여 원하는 위치에 떨어뜨린 후, 10초 이내에 측정하였다. 정적접촉각을 동일 시료에서 5회이상 측정하여 평균값을 나타내었다.

### 2.3 내트래킹성

시료의 내트래킹성은 IEC Publication 587에 따라 시험하여 판정하였다. 시험전압은 교류 4.5 kV로 일정하게 하였고 최대시험시간은 6시간으로 정했으며, 60 mA이상의 전류가 2초간 연속적으로 흐를 때의 시간과 시료가 완전히 아래 방향으로 침식되어 관통된 시간을 파괴시점으로 정의하였다. 시험

후, 트래킹 파괴시간을 측정하여 시료의 내트래킹성을 평가하였다.

## 2.4 Salt-fog 시험

본 연구에서 사용한 salt-fog 챔버에는 가슴 용도의 압축 공기 분무식으로 최대한 자연상태의 안개를 구현할 수 있도록 입경 10  $\mu\text{m}$ 의 노즐을 설치하였고, 아크릴로 설치하여 시료의 방전형태를 관찰할 수 있도록 하였다. 또한, 챔버 자체를 3 °기울여, 분사된 물을 드레인시켰으며, 전향판을 설치하여 분사된 fog가 직접적으로 시료에 미치지 않도록 하였다. 시료 표면에 50 mm 간격을 띤 전극사이에서 3 kV전압을 인가하여 60 V/mm의 평균전계로 조절하였다. 표면을 따라 흐르는 누설전류 측정을 위해 데이터 취득 시스템을 구성하였는데, 전류 10 mA가 흐를 때, 1 V이하의 전압이 인가될 수 있도록 100  $\Omega$ 의 저항을 shunt 저항으로 사용하였으며, 취득 시스템 보호를 위해 제너다이오드를 사용하여 회로를 보호하였다. 분무된 염수는 수돗물에 화학용 NaCl을 첨가하여, 용액의 전도도를 1000  $\mu\text{S/cm}$ 로 조절하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 자외선 조사

그림 1은 각 시료에서 자외선 조사에 따른 표면 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 표면 접촉각은 표면에너지로 결정되는데 표면의 극성에 따라 크게 변화한다. 그러므로 접촉각을 측정하면 표면의 극성 및 산화정도를 예측할 수 있어, 옥외용 폴리머 절연재료의 평가 인자로 많이 사용하고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 접촉각이 유사했던 초기시료들이 자외선 조사시간이 500에서 1000시간에 이르면서 대부분 감소하였음을 알 수 있었다. 이처럼 고에너지의 자외선 조사로 표면 발수성이 저하하는 것은 에폭시 절연재의 주쇄가 C-C 결합인데, 본 실험에서 사용한 자외선 램프의 주파장이 270 nm에서 313 nm까지에 이르기 때문에 에너지로 환산하면 443 kJ/mol에서부터 382 kJ/mol에 이른다. 이러한 에너지는 에폭시 주쇄의 C-C (348 kJ/mol)와 C-H (414 kJ/mol)의 평균 결합에너지를 고려하였을 때, 주쇄 및 측쇄가 절단되고, 그 절단된 부분에 반응성 산소기의 부착으로 표면에너지가 높아졌기 때문이다.

### 3.2 내트래킹성

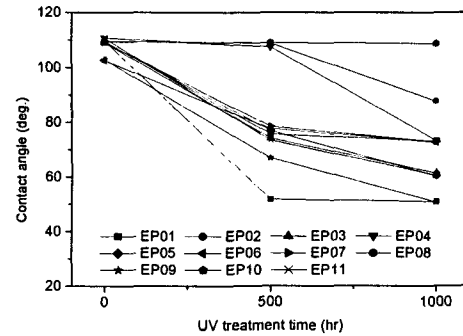
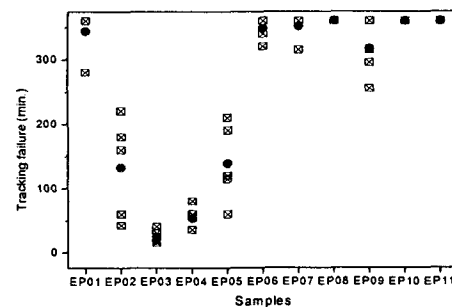


그림 1. 자외선 조사에 따른 표면 접촉각의 변화

그림 2 시료에 따른 트래킹 파괴시간을 나타낸 것으로, 시료별로 5개씩 파괴시간과 평균시간을 표시하였다. 트래킹 시험기준을 통과 시료의 혼합비를 살펴보면, 실리콘 오일성분이 포함되어 있거나, ATH가 제 2의 충전재로 다량 사용된 시료 및 산화안정제가 포함된 것들이었다. EP01(74 wt%)과 EP11(60 wt%)은 충전재의 첨가량을 달리한 시료로 내트래킹성에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 하지만, 점도의 변화로 시료제작과정에서 고려되어야 하였다. EP09시료는 EP06시료에서 자외선 흡수제와 산화안정제가 포함되지 않은 시료로 트래킹 파괴시간이 약간 단축되었다. 실리콘 오일이 첨가된 EP07시료과 EP08시료는 대부분 트래킹 파괴기준을 통과하여 내트래킹성이 우수한 것으로 나타났다.



● : 평균파괴시간

그림 2. 시료에 따른 트래킹 파괴시간

### 3.3. Salt-fog 시험

시험 중 Salt-fog 중에 노출된 시료의 방전 형태

를 관찰한 결과, 초기시료가 발수성을 유지한 경우는 물방울이 표면에 맺혀 누설전류가 흐르지 않게 되지만, 물방울 사이에 미소방전이 발생하게 되고 방전이 발생한 부분에 물방울이 퍼져 표면에는 점점 젖는 부분이 증가하게 된다. 어느 정도 젖는 부분이 생기게 되면 건조대가 위 전극에서 시작되고, 수막은 아래 방향으로 흐르게 되며, 건조대 아크는 흐르는 물을 계속해서 건조시키게 된다. 하지만, 이는 점점 아래 전극부분으로 옮겨져 시간이 지남에 따라, 아래전극 바로 위 부분으로 방전이 집중된다. 이렇게 극부적인 방전으로 아래 부분부터 탄화되기 시작하며, 탄화부분에서 건조대 아크는 상부전극 쪽으로 점차 진전한다. 그리하여, 점차 표면에서 탄화 도전로가 길어지게 되며, 이로 인해 누설전류가 증가하게 된다. 시료마다 이러한 누설전류 증가 프로세스의 차이점은 없었지만, 수막이 형성되어 건조대가 형성되는 시간과 아크가 급진전하는 시간의 차이가 발생했다. 이는 재료에 따른 표면 발수성 유지력의 차이 때문으로 판단된다. 그림 3은 100시간 단위로 측정된 평균누설전류의 값을 나타낸 것이다. 시료는 내후성 시험에서 우수한 EP08과 EP02를 대상으로 하였으며, 비교적 내트래킹성이 우수한 EP06, EP07, EP10번을 선정하여 500시간동안 salt-fog 분위기에서 누설전류를 측정하였다. 대체적으로, 내트래킹성이 우수한 시료에서 누설전류가 작게 나타났으며, 특히 내후성 평가 후 발수성 유지에 우수한 특성을 보인 EP08시료가 1 mA ~ 2mA 사이의 작은 누설전류로 유지하였다. 이 시료는 실리콘 오일이 첨가된 것으로 발수성 유지력이 뛰어나 누설전류 억제효과가 나타났으므로 판단된다.

#### 4. 결론

충전재나 첨가제의 정도에 따른 싸이클로알리파틱 절연재료의 옥외평가시험 결과, 기저폴리머가 동일한데도 불구하고, 첨가제에 따라 큰 성능차이를 나타내었다. 가속된 자외선 열화시험에서 대부분 에폭시 시료는 발수성이 저하하였으며, 이는 유기 에폭시수지의 주쇄결합이 비교적 약하여 표면 결합쇄가 절단된 후, 다수의 관능기가 발생되어 표면에너지가 높아졌기 때문이다. 또한, 내트래킹 시험에서는 실리콘 오일을 첨가한 시료와 ATH 충전재가 사용된 시료가 다른 시료보다 저항성이 우수하게 나타났다. Salt-fog시험에서는 표면의 발수성 유지력에 따라 누설전류의 크기가 좌우되었다.

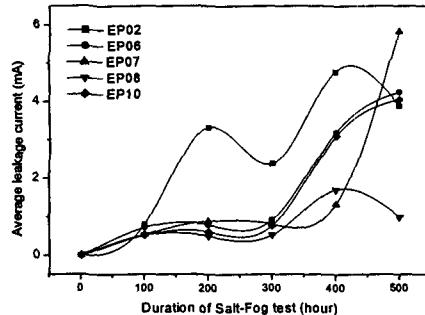


그림 3. salt-fog 시험 중 100시간 단위로 측정된 평균누설전류 변화

일반적으로, 에폭시 수지에 저분자량 실리콘 유제를 소량 첨가함으로써 고에너지의 자외선 조사에도 높은 발수성 유지를 관찰할 수 있었으며, salt-fog 시험 시 발수성 유지력이 뛰어나 장시간 누설전류 억제효과를 나타내었다. 저분자량 실리콘 오일은 옥외 사용하는 폴리머 절연재료에 첨가하여, 실리콘 고무에서 볼 수 있는 발수성 회복력과 자외선 열화 억제효과를 볼 수 있을 것으로 보인다. 결론적으로, 옥외 절연물에 폴리머 절연재료를 적용할 경우, 기저 폴리머 재료 뿐 만 아니라 이에 포함되는 충전재 및 첨가제에 따라 성능차이가 크므로 재료의 최적배합 설정에 주의해야 한다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-1-30200-011-3)지원으로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] 조한구, 옥외용 고분자 재료의 내트래킹성과 그 요인에 관한 연구, 박사학위논문, 1995
- [2] S. Kumagai, W. Xinsheng, N. Yoshimura, "Thermal Ageing, Water Absorption and Their Multiple Effects on Tracking Resistance of Epoxy for Outdoor Use", T. IEE Japan, Vol. 118-A, No. 11. pp. 1255, 1998
- [3] R.S. Gorur, J. Montesinos, "Electrical Performance of Cycloaliphatic Epoxy Materials and Insulators for Outdoor Use", IEEE Trans. Power Delivery, Vol. 15, No. 4, pp. 1274-1278, 2000