

가교방식에 따른 EPDM 절연재료의 열화특성

이철호^a, 전영준^b, 김상욱^c
서울시립대학교 화학공학과, ^b 평일산업 기술연구소

Aging Characteristics of EPDM based Insulating Materials Depending on Curing Systems

C. H. Lee^a, Y. J. Jeon^b, S. W. Kim^c
Dept. of Chem. Eng., Seoul City University, Pyung-Il Industrial Co.LTD.

ABSTRACT

EPDM compound can be cured with either the sulfur and peroxide based systems. In this study, heat resistance and weatherability of EPDM compounds depending on curing systems were investigated.

The test results showed that the peroxide-cured EPDM was more resistant to heat ageing and UV photo-degradation than the sulfur-cured EPDM and it is due to C-C bond is more stable than C-S, S-S bond.

1. 서론

고분자 재료는 절연특성이 뛰어나고 가벼우며 쉽게 부서지지 않고 설치하기가 쉽기 때문에 전기 절연재료로 크게 각광받고 있으며 기존의 세라믹 절연물을 급속히 대체해 가고있는 실정이다.

Ethylene propylene diene terpolymer(EPDM), 폴리에틸렌, 에폭시, 실리콘 고무 등이 위와 같은 제 특성들을 만족하는 고분자 절연재료로서 부각되고 있으며, 그 중에서 EPDM은 우수한 절연특성, 기계적 특성, 내오존성, 내환경성을 갖고 있으므로 사용이 지속적으로 증가되고 있다[1].

Ethylene propylene copolymer(EPM)는 주쇄에 이중결합이 없으므로 sulfur 가황은 불가능하고 peroxide 가교만이 가능하며 EPDM은 에틸렌과 프로필렌 외에 제 3성분으로 포함된 non-conjugated diene 때문에 peroxide 가황뿐 아니고 sulfur 가황이 가능하다.

고무는 가교구조에 따라 가교 site의 C-S와 C-C 결합에너지의 차이로 인해 전기적, 물리적 특성이 크게 달라진다. 본 연구에서는 EPDM 컴파운드를 각각 sulfur와 peroxide 가교시킨 후 가열 및 자외선 촉진 열화시켜 가교방식에 따른 열화특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료

EPDM은 open two-roll mill에서 ASTM D 3568에 준하여 충분

히 혼련하고 laboratory heating press로 두께 1 mm의 판으로 압축 성형하여 시료를 제작하였다. 다음 표 1에 각 컴파운드의 조성을 나타내었다.

표 1. 시료의 조성

	Peroxide	Sulfur
EPDM	100	100
White filler (ATH)	100	100
Zinc Oxide	5	5
Stearic Acid	1.5	1.5
Oil	15	15
DCP	4	-
Sulfur	-	1.5
MBT	-	1.0
TMTM	-	0.5

2.2. 실험

열화의 정도를 파악하기 위하여 가열에 의한 열화와 자외선 열화 방법을 사용하였다. 가열열화는 Toyoseki의 열풍순환 장치를 이용하여 120℃에서 500시간까지 가열하면서 100시간 단위로 시료를 꺼내어 기계적 특성 및 유전손을 측정하였으며, 옥외열화 특성을 살펴보기 위한 자외선 열화는 Q-Panel사의 형광 UV B 램프를 이용하여 500시간 단위로 2,000시간 동안 촉진 열화 시킨 후 같은 방법으로 열화의 정도를 평가하였다. 기계적 특성은 Instron 4302를 이용하여 인장강도와 신장율을 구하였으며 유전특성은 Tettex사의 Precision Tanδ and C Bridge를 사용하였고, 체적저항율은 HP사의 절연저항계를 이용하여 측정하였다. 다음 표 2에 자외선 촉진열화 조건을 나타내었다.

표 2. 자외선 촉진열화 시험조건

Lamp	Fluorescent UV B-313
Cycle	4 h UV/60℃, 4 h CON/50℃
Exposure time	2,000 Hrs

3. 결과 및 검토

3.1. Sulfur와 peroxide curing

EPR을 원료로 하는 절연재료는 그 base polymer와 사용되는 첨가제들의 다양성 때문에 배합처방이나 방법에 따라 단기간, 장기간의 물성과 전기적 특성이 크게 다른 것으로 알려져 있다.

Sulfur를 기본으로 하는 curing 시스템은 뛰어난 인장, 신율 특성과 인열강도를 갖고 비교적 낮은 가격이지만 스코치 안정성과 열안정성을 갖게 하기 위하여는 가격이 비싸지고 표면 blooming을 일으킨다는 단점이 있다.

Peroxide는 뛰어난 열안정성과 습기하에서 우수한 전기적 안정성을 갖고 peroxide가 분해되는 온도가 약 120°C 이상이므로 스코치 안정성이 좋지만 가격이 sulfur보다 비싸고 filler나 oil 등이 peroxide의 효율을 저하시킬수 있으므로 첨가제 선정에서 주의가 요망된다. 이렇게 peroxide가 sulfur보다 더 우수한 열적 안정성을 갖는 것은 결합에너지의 차이 때문이라고 알려져 있으며 다음 표 3에 각각의 결합에너지를 나타내었다[2].

표 3. 가교 구조의 결합에너지

Bond	Bonding energy (kcal/mol)
-C-C-	62.7
-C-S-	54.5
-S-S-	27.5

EPDM은 원래 주쇄에 이중결합의 불포화도가 낮음으로 열이나 오존, 자외선 등에 뛰어난 저항성을 갖고 있기 때문에 본 연구에서는 산화방지제 등의 배합처방을 특별히 하지 않고 가교 system에 따른 순수한 polymer만의 특성을 평가하고자 하였다.

3.2. 가열열화

120°C에서 가열 열화시킨 후 인장강도와 신장을 유지율을 측정한 결과를 표 4에 나타내었다. Sulfur 가교 시료의 경우 재료의 열화에 따라 인장강도는 급격히 증가하고 신장은 감소하는 모습을 보였으며, 이것은 첫째로 미처 가황에 참여하지 못한 sulfur가 고온에서 계속 가교반응을 일으키었고, 둘째로는 열화의 영향으로 가교반응이 진행되었기 때문이다. 즉 전형적인 과가황 현상이 발생하여 인장강도는 증가하고 신장은 감소하여 재료가 딱딱해지며 경도가 증가하는 양상을 나타내었다.

Peroxide의 경우에도 이런 경향을 보였으나 그 정도가 sulfur에 비하여 크게 작아서 약간의 변화만 있었으며, 이것은 처음에 생성된 가교구조가 안정되어서 열에 의해 크게 영향을 받지 않았기 때문으로 판단되었다.

표 4. 가열열화 시간에 따른 기계적 특성 비교 (120°C)

측정항목 및 열화시간		Sulfur 가교	Peroxide 가교
인장강도 유지율 (%)	0 시간	100	100
	100 시간	145	105
	200 시간	166	110
	300 시간	188	118
	400 시간	193	122
	500 시간	213	127
신장을 유지율 (%)	0 시간	100	100
	100 시간	41	97
	200 시간	39	95
	300 시간	27	91
	400 시간	30	88
	500 시간	26	86

다음에 가열열화시킨 시료의 유전특성의 변화를 살펴보기 위해 같은 시료를 120°C에서 500시간까지 열화시키며 100시간 단위로 꺼내어 상온으로부터 150°C까지 $\tan \delta$ 를 측정하였다. EPDM 등의 고분자 재료는 열화의 진행에 따라 carbonyl group 등의 산화물이 생성되며, 이러한 산화물은 극성을 갖고 있으므로 $\tan \delta$ 값이 증가하며 따라서 유전특성의 측정으로 열화의 정도를 파악하는 것이 유용한 방법으로 알려져 있다[3].

두 시료 모두 열화가 진행됨에 따라 $\tan \delta$ 값이 증가하였는데 sulfur 가교시료(그림 1)가 peroxide(그림 2)보다 증가폭이 훨씬 더 심하여 크게 열화되고 있음을 알 수 있었다.

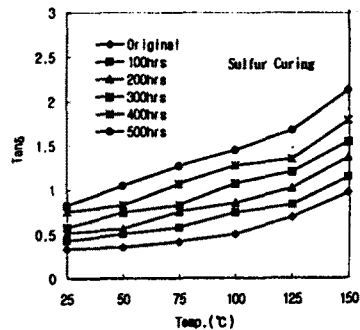


그림 1. 가열열화 시료의 온도증가에 따른 $\tan \delta$ 변화 (sulfur 가교시료)

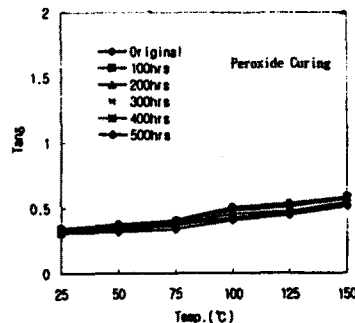


그림 2. 가열열화 시료의 온도증가에 따른 $\tan \delta$ 변화 (peroxide 가교시료)

3.3. 내후성

지상에 도달하는 햇빛중 290 nm 이하의 자외선은 대기권의 오존층에 의해 흡수되고 실제로 고분자 재료의 내후성에 영향을 주는 것은 290~380 nm의 자외선이다. 가속열화에 널리 사용되는 xenon lamp는 실제의 태양광과 유사한 파장을 갖는 반면 UV B lamp는 280 nm 영역부터 발생되고 짧은 파장의 자외선이 열화에 훨씬 더 영향을 미치므로 본 연구에서 사용된 UV B lamp가 xenon lamp보다는 더 가혹한 조건이라고 알려져 있다 [4].

다음 표 5에 2,000 시간까지 가속열화한 시료의 인장강도와 신장율의 유지율의 차이를 나타내었으며 peroxide로 가교시킨 시료가 훨씬 더 우수한 내후성을 갖고 있는 것을 알았다.

표 5. 가속열화 시간에 따른 기계적 특성 비교

측정항목 및 열화시간		Sulfur 가교	Peroxide 가교
인장강도 유지율 (%)	500 시간	65	92
	1,000 시간	58	88
	1,500 시간	53	84
	2,000 시간	50	80
신장율 유지율 (%)	500 시간	48	82
	1,000 시간	44	75
	1,500 시간	40	72
	2,000 시간	41	70

다음에는 2,000시간 까지 가속열화시킨 시료를 각각 상온(25℃)에서 25℃ 단위로 150℃ 까지 상승시키며 유전특성인 $\tan \delta$ 를 측정하여 결과를 그림 3과 4에 각각 나타내었다. 측정 온도가 증가함에 따라 또한 열화가 진행될수록 $\tan \delta$ 값이 증가하는 모습을 볼 수 있으며 sulfur 보다 peroxide의 증가폭이 더 작으므로 열화된 peroxide 시료의 고온 유전특성이 훨씬 더 안정되어 있음을 알았다.

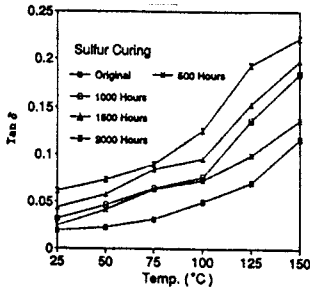


그림 3. 가속열화 시료의 온도증가에 따른 $\tan \delta$ 변화 (sulfur 가교시료)

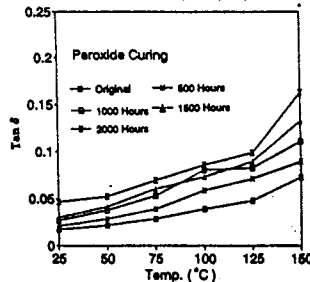
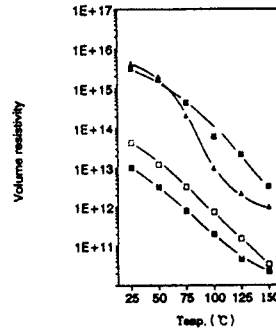


그림 4. 가속열화 시료의 온도증가에 따른 $\tan \delta$ 변화 (peroxide 가교시료)

또한 열화되지 않은 시료와 2,000시간 가속열화시킨 시료를 상온에서 150℃까지에서 체적저항을 측정한 결과를 그림 5에 나타내었다. 열화되지 않은 상태에서의 체적저항 값은 sulfur와 peroxide가 상온에서 비슷한 값을 보이다가 측정온도의 증가에 따라 급격히 감소하는 모습을 나타내었으며 sulfur의 감소폭이 더 심하였고, 2,000시간 가속열화된 시료는 상온에서 체적저항 값이 10^2 정도 낮은 값을 나타내었으며 이것은 열화로 인한 사슬의 절단과 공액이중결합의 생성으로 π 전자의 이동이 활발해졌기 때문이라고 판단되며 온도증가에 따라 체적저항이 감소되는 것은 전자운동이 활발해졌기 때문이라고 생각된다 [5].



(●) peroxide-cured EPDM, unweathered
(▲) sulfur-cured EPDM, unweathered
(□) peroxide-cured EPDM, 2000hr weathered
(⊠) sulfur-cured EPDM, 2000hr weathered

그림 5. 가속열화 시료의 온도증가에 따른 체적저항을 변화

4. 결론

- (1) EPDM compound의 유전손은 온도증가에 따라 증가하였으며, peroxide curing이 sulfur보다 고온에서 안정성을 갖는 것을 알았다.
- (2) 가열열화와 자외선 가속열화 모두 peroxide가 sulfur보다 훨씬 더 우수한 내열화성을 나타내었다.
- (3) 온도증가에 따라 체적저항은 감소되었고, 2,000시간 가속열화된 시료는 10^2 정도 낮은 값을 나타내었다.

참고문헌

- [1] M. Brown, IEEE Electr. Insul. Mag., Vol.4, p.17, 1988.
- [2] R. D. Allen, J. of Elastomers and Plastics, Vol.15 p.23, 1983.
- [3] C. H. Lee and S. W. Kim, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol.5, p.728, 1994
- [4] D. Kockott, Polym. Degradation Stab., Vol.25 p.189, 1989.
- [5] C. H. Lee and S. W. Kim, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol.6, p.26, 1995