

고압절연용 EPDM rubber의 내열수명 예측

이철호, 전영준, 김상욱*
 평일산업(주) 기술연구소, *서울시립대 화학공학과

Thermal Insulation Life Prediction of EPDM rubber Used for Electrical Insulation

Chul Ho Lee, Young Jun Jeon, Sang Wook Kim*
 Pyung-II Industrial Co., *Dept. of Chem. Eng., Seoul City University

(Abstract)

Arrhenius plots are useful in predicting long-term use temperatures of organic materials and in choosing parameters for accelerated aging. The effects of antioxidant on the heat resistance and temperature index of EPDM rubber used for electrical insulation were investigated. The short-time points were obtained by 50% retention of elongation at break.

1. 서 론

Ethylene propylene diene terpolymer(EPDM) rubber는 분자 구조내에 불포화도가 적음으로 내후성, 내오존성, 내열성 등이 뛰어나고 절연성능이 우수하여 케이블의 절연체, 접속재, 폴리머 애자 등의 절연재료로 널리 사용되고 있다[1].

케이블, 접속재, 폴리머 애자의 절연재료로 사용될 때 계속적인 전기적 스트레스와 재료의 유전손이 기후조건과 복합되어 열이 발생함으로 장기간의 내열성능을 예측하여 재료의 수명을 결정하는 것은 전력기기의 절연수명과 관계되며 절연재료 배합설계시 우선적으로 고려해야 할 중요한 사항이다.

유기재료의 장기간 내열성 예측에는 Arrhenius plot과 내열 온도지수 등이 잘 알려져 있으며 실제로 여러 연구자들의 실험결과 이 식이 잘 맞다는 것이 확인되었다.

본 연구에서는 EPDM rubber의 열적 장기신뢰성을 평가하기 위하여 서로 다른 산화방지제 처방을 한 4가지 시료를 제작하고 Arrhenius plot 방법으로 내열절연수명과 온도지수를 구하였다.

2. 본 론

2.1 열열화와 열화방지

고분자 재료를 가열하면 변형, 열화, 유동 등의 물리적 변화와 주쇄의 절단, 가교반응, 산화반응 등의 화학적 변화가 일어난다. 열열화에서는 온도가 중요한 인자이며 고온영역에서는 산소가 없어도 주쇄의 절단반응이 일어난다. 또한 산소 존재하에서는 자동산화(autoxidation) 반응이 일어나기 때문에 비교적 저온영역에서도 열화반응이 진행되며 Fig. 1에 이와같은 자동산화 반응기구를 나타내었다[2].

고분자 재료의 열분해는 random 분해와 해중합으로 발생하는 주쇄의 절단반응과 측쇄의 탈리와 가교반응으로 발생하는 측쇄의 반응으로 분류된다. 열화반응의 개시에 있어서는 고분자 중의 미량의 이종구조나 불순물이 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

고분자 재료가 본래의 특성을 잃어버리지 않고 사용목적에 맞게 오랫동안 특성을 유지하도록 하는 것을 열화방지라 하며 다음 Table 1에 방지 mechanism 및 안정제를 정리하였다 [3]. 이러한 안정제의 효과는 고분자의 종류, 열화현상 등에 따라 달라지기 때문에 사용조건에 적합한 선택, 배합 등이 필요하며 그 기능뿐 아니고 상용성, 지속성, 다른 안정제와의 상호작용, 오염성, 독성 및 경제성 등 고려되어야 할 점이 많다.

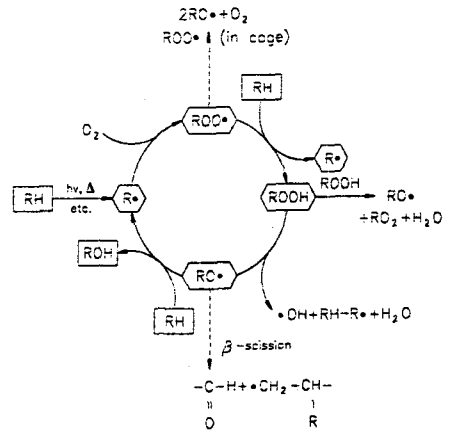


Fig. 1. Autoxidation reaction

Table 1. Classification of stabilizers

Stabilizers	Principal function	Chemical class
Antioxidants		
Primary antioxidants	Free-radical scavenging	Hindered phenols, aryl amines
Secondary antioxidants	Hydroperoxide decomposition	Thiopropionates, phosphites
UV stabilizers		
UV absorbers	UV absorption	Benzophenones, carbon blacks, benzotriazoles etc.
Quenchers	Excited-state deactivation	Nickel organics
HALS	Free-radical scavenging	Hindered piperidines
Metal deactivators	Metal chelating	Hydrazides oxamides, etc.

2.2 Arrhenius식

유기절연재료의 열적 열화는 다음 반응식과 같이 표현될 수 있다.

$$dR/dt = A \exp(-E/KT) \quad (1)$$

이 식에서 dR/dt는 시간에 따른 특성의 감소이고, A는 상수이며, K는 기체상수, T는 절대온도, E는 노화반응의 활성화

에너지이다. 이 식은 본래 전기절연체로 한정되어 사용되었으나 그 후 대부분의 유기재료에 적용될 수 있는 일반식이라고 알려져 있다[4][5].

속도식을 적분하고 log를 취하면 위 (1)식은 다음과 같이 된다.

$$\ln t = (E/K)1/T + B \quad (2)$$

ln t를 X축, 1/T를 Y축으로 하여 그래프를 그리면 기울기가 E/K인 직선이 되고, 이것은 Arrhenius plot으로 잘 알려져 있다. 고온에서의 촉진시험 즉, 단기간의 실험 data를 이용하여 그래프를 그리면 직선이 얻어지고 이 그래프를 외삽하여 실제사용온도에 대한 장기간의 절연수명을 예측할 수 있다.

단기간의 point는 어느 정도의 열화, 예를 들면 굴곡강도가 50%되는 점 또는 절연과피강도가 75% 되는 점 등으로 얻을 수 있으며 IEC 216-2에 자세한 내용이 나와 있다.

2.3 실험

사용된 산화방지제는 polymerized 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline(ARD)과 zinc-2-mercapto-toluimidazole(ZMTI) 및 zinc-methylmercaptobenzimidazole(ZMMBI)이었다.

시료는 Table 2와 같은 조성으로 하여 ASTM D 3568의 방법으로 two-roll mill에서 혼련한 후 hot press로 170°C에서 10분간 압축성형하여 두께 2mm의 판상으로 제조하였다.

EPDM은 Dupont社 제품인 Nordel 1040을 사용하였으며 모든 첨가제는 200°C에서 2시간 동안 oven에서 건조한 후 배합하였다. 신장율 측정은 Instron社의 Model 4302(1ton)를 이용하였으며 각각 125, 136, 150°C로 조절된 convection oven에서 가열하면서 일정시간 간격으로 시료를 꺼내어 신장율이 처음 값의 50% 되는 시간을 구하였다.

Table 2. Composition of EPDM rubber(pph)

Sample No.	EPDM	White filler	Oil	Plasticizer	DCP	ARD	ZMMBI	ZMTI
1	100	100	10	3	4	0.5	-	-
2	100	100	10	3	4	1.0	1.0	-
3	100	100	10	3	4	1.0	-	1.0
4	100	100	10	3	4	-	2.0	-

2.4 가교상태에 대한 산화방지제의 영향

산화방지제는 free radical 포착제로서 peroxide 가교에서 가교반응의 억제제로 작용할 수 있으므로 가교상태 등을 판

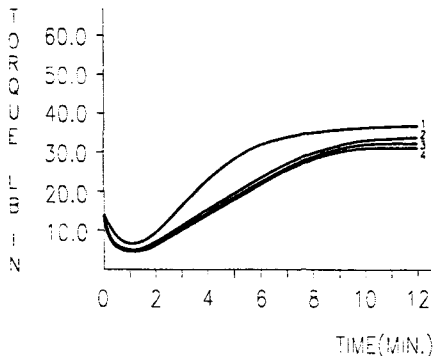


Fig. 2. Effects of anti-oxidant on O.D.R. curves of EPDM rubber

단하여 종류와 사용량이 잘 선택되어야 하며 이런 의미에서 Oscillating Disk Rheometer(O.D.R.)을 이용하여 graph를 구하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다

ARD 0.5pph 첨가된 시료는 나머지 시료보다 약간 높은 torque 값을 보였으며 산화방지제의 첨가로 가교가 약간씩 지연되는 것을 확인하였다.

2.5 절연수명 예측

절연재료의 열화예측에 있어서 단기간의 수명 즉, 종지점을 결정하는 항목으로서 IEC Pub. 216-2에 절연과피강도 50%, 신장율 50% 등이 규정되어 있으며 본 연구에서는 고무절연재료의 특성을 감안하여 신장율이 처음값의 50%가 되는 점을 종지점으로 설정하였다.

구체적인 수명을 정하기 위해 125, 136, 150°C의 3온도에서 신장율이 처음 값의 50% 될 때까지 실험을 계속하여 Fig. 3과 같은 그래프를 그려 정확히 50% 되는 시간을 구하였다.

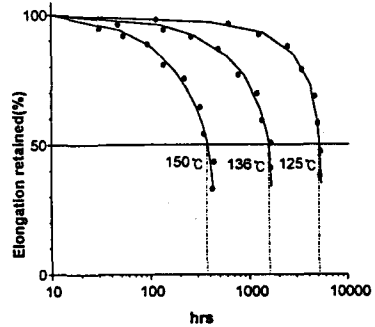


Fig. 3. Determination of time to reach end-point of the sample having ZMMBI 2pph

동일한 방법으로 하여 1~4번 시료의 각 온도에서의 절연수명 즉, 신장율이 처음 값의 50% 되는 시간을 구한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Measurements of insulation life for aged samples at various temperatures(Hrs).

Sample No.	125°C	136°C	150°C
1	112	27	5
2	687	270	88
3	3,318	1,000	238
4	5,326	1,617	388

여기에서 (2)식과 같이 각 절대온도를 역수로 취한 값을 X축으로, 절연수명(종지점)에 log를 취한 값을 Y축으로 놓고 plot한 결과 Fig. 4와 같은 graph를 얻었으며 그림으로부터 graph를 외삽하여 전력케이블의 도체허용온도인 90°C에 해당하는 절연수명과 종지점이 20,000시간 되는 온도 즉, 절연재료의 내열온도지수를 구한 결과를 Table 4에 나타내었다.

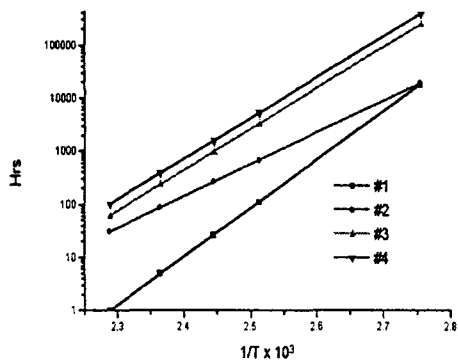


Fig. 4. Thermal endurance graph of EPDM rubber

Table 4. Calculations of insulation life at 90°C and temperature index

Sample No.	Insulation life at 90°C(Hrs)	Temperature Index(°C)
1	18,192	89
2	19,519	90
3	244,548	110
4	382,196	113

3. 결 론

축전열화 시험결과를 가지고 실제 사용수명을 결정하는 것은 우선 같은 종류의 재료라 하더라도 제조, 가공조건 등이 다르고 사용환경이 천차만별이며 수명의 판정기준이 통일되어 있지 않은 등의 이유로 매우 어려운 작업이다. 따라서 고분자 절연재료의 신뢰기간을 구하기 위해서는 가능한한 신뢰성 있는 수명예측 시험을 행할 필요가 있으며 이에 대한 연구가 계속 이루어져야 한다고 생각된다.

본 연구에서 사용된 4가지 시료에 대하여 Arrhenius식을 사용하여 내열절연수명을 예측한 결과 ZMMBI 2pph를 사용한 시료의 내열성이 가장 우수한 것으로 나타나 90°C에서 40년 이상의 수명을 갖는 것으로 예측되었으며 ARD 1.0pph + ZMTI 1.0pph 사용한 시료도 90°C에서 28년의 수명을 갖는 우수한 내열성을 나타내었으나 ARD 1.0pph + ZMTI 1.0pph와 ARD 0.5pph만을 첨가한 시료는 비교적 낮은 온도지수를 나타내었다. 또한 amine계 산화방지제인 ARD와 mercapto-benzimidazole 유도체인 ZMTI를 동시에 첨가한 경우 병용효과(synergistic effect)를 나타내었으나 ARD와 ZMMBI를 혼합 사용한 경우는 큰 효과가 없음을 알았다.

(참 고 문 헌)

[1] R. J. Arhart, "The chemistry of ethylene propylene insulation", IEEE Electr. Insul. Magazine, Vol. 7, PP. 31, 1993
 [2] 大澤善次郎, 高分子の劣化と安定化, PP. 7, 武蔵野クリエイト, 1992
 [3] J. F. Rabek, Photostabilization of Polymers, PP. 80, Elsevier Applied Science, 1990
 [4] R. R. Dixon, "IEEE Trans. Electr. Insul.", Vol. EI-15, PP. 331, 1980