

고온 열처리에 의한 EPDM의 열화 특성에 대한 연구

최남호¹, 한상일¹, 한상옥¹, 윤진열², 박강식³, 김종석⁴
충남대학교¹, 전력연구원², 충남전문대³, 대전사업대⁴

A Study of Aging Characteristic of EPDM by High-temperature Treatment

N.H. Choi¹, S.I. Han¹, S.O. Han¹, J.Y. Yoon², K.S. Park³, J.S. Kim⁴
Chungnam Nat'l Univ.¹, KEPRI², Chungnam Jnr. College³, Taejon Nat'l Univ. of Tech.⁴

Abstract - In this study we investigated the aging characteristic such as leakage current, dielectric loss, contact angle, of EPDM for outdoor use by thermal treatment. And also observed the color change of surface, changing of chemical ingredient of the marterials by optical microscope, SEM, FTIR and EDX at the section and surface. The test result show that leakage current is increased with thermal aging time, contact angle and dielectric loss is slightly decreased. Moreover, micro-void or crack in bulk is severely increased with aging time. However, the result affect to the $\tan \delta$ at bulk of EPDM. It seems that carrier sources are removed by degasing with heat treatment.

Copolymer)이 고려되고 있다.

이중 EPDM은 분자구조내에 불포화결합이 거의 존재하지 않아 화학적으로 안정하고 비교적 우수한 절연특성, 내후성 등을 지니고 있어 옥외용 애자의 housing재료, 전력기기의 부싱, 케이블 접속부등에 널리 사용되고 있다. 그러나 EPDM이 옥외의 자연환경하에 장기간에 걸쳐 노출될 경우 이들의 특성은 불분명한 점이 많기 때문에 이 분야에 대한 많은 연구가 수행되고 있다. 본 논문에서는 여러 가지 열화 요인중에서 기본적 요인인 열에의해 발생할 수 열화 현상을 조사하고 이러한 특성이 EPDM의 전기적특성에 어떠한 영향을 미치는가를 평가하기 위하여 장시간에 걸친 열처리를 통하여 이에 따른 전반적인 열화현상을 광학현미경, SEM, FTIR, EDX 등을 통하여 관측하고 Dielectric loss, Surface leakage current 등을 통하여 평가하였다.

1. 서 론

2. 시편의 제작 및 측정

최근 고분자 화학의 발달에 따라 우수한 고분자 절연재료의 개발이 급속도로 이루어 지고 있으며 이에 따라 외국에서는 옥외용 절연재료인 애자가 점차 pocelain 애자에서 polymer 애자로 바뀌어 가고 있는 추세이다. 그러나 고분자 절연재료는 옥외의 자연환경에 노출될 경우 경년열화가 우려되기 때문에 우리의 기후조건에 맞는 열화특성과 제품의 성능개선을 위한 메카니즘 규명이 요구된다.

2.1 시편의 제작

옥외용 고분자 애자는 대부분 무기재료와 유기재료의 복합 구조로 이루어져 있으며 다시 주로 기계적 하중을 담당하는 FRP rod와 주로 전기적 절연을 담당하는 외피절연재료로 나뉘어 진다. 외피 절연재료는 일반적으로 내후성과 내열성이 우수한 실리콘 러버(silicone rubber;SR)가 주로 사용되고 있으나 일부 회사를 중심으로 EPDM(Ethylene Propylene Dine Monomer)등이 이용되고 있으며 이외에도 EVA(Ethylene Vinylacetate

본실험에 사용된 시료는 국내의 평일산업에서 씨트로 제작된 EPDM 시료를 이용하였다. 이 EPDM은 base polymer에 filler와 계면활성제, 가교제 등의 각종 additive 들이 첨가된 것이다.

씨트형 시료는 4cm × 4cm × 2mm 크기로 절단하여 사용하였다. 열처리는 전기오븐을 이용하여 대기압 상태에서 일정온도(100 ± 5 °C)를 유지하면서 실시하였으며 일정간격(72 hr)으로 시료를 꺼내어 전기적·화학적 특성 변화를 측정하였다.

2.2 측 정

열화 현상을 관측하기위하여 72 시간 간격으로 전면과 단면을 SEM과 광학 현미경을 통하여 열화현상을 조사하였으며 열에의한 화학적인 반응여부나

열화에 의한 성분변화를 조사하기 위하여 EDX와 FT-IR을 이용하였다. 또한 표면의 소수성 변화를 조사하기 위하여 contact angle meter를 이용하였으며 화학적 또는 구조적인 변화가 전기적인 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 표면 누설전류와 $\tan \delta$ 를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 열화 현상

그림 1은 열처리 전후의 열화현상을 나타내기 위해 조사하기 위하여 표면에 대한 광학 현미경 사진으로서 표면에서의 열화 현상은 뚜렷하지는 않으나 표면에 노출되는 filler의 량이 약간 증가하는 것으로 나타나고 있다.

가교결합을 하지 않은 EPDM 원시료의 경우 melting 상태를 시험한 결과 60 °C 보다 약간 높은 온도에서 melting 상태를 보이는것과는 대조적으로 가교결합을 시킴으로서 내열특성이 많이 개선되었기 때문에 100 °C 의 온도에서 filler와의 뚜렷한 상분리 현상이나 imigration은 일어나지 않는 것으로 생각된다.

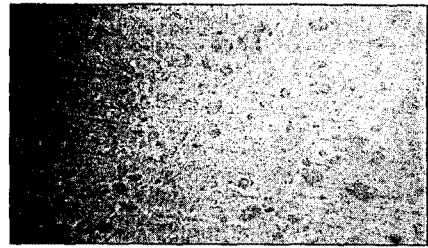
그러나 표면에는 열처리 전에 비해 열처리 후의 시료에서 많은 보이드나 hole이 관측되었다 이와같은 표면의 hole등은 벌크에 잔류된 각종 첨가제들이 열에 의해 반응하여 가스를 발생시키고 이들이 내부 압력에 의해 외부로 방출되는 과정에서 생긴 것이다.

그림 2는 열화시간 진행에 따른 표면의 소수성을 평가하기 위하여 contact angle을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

contact angle 은 처리시간이 길어짐에 따라 감소하고 있으며 특히 열처리 후 10일만에 비교적 급격히 감소하고 있으며 그 이후에는 contact angle의 변화가 완만해지는 것을 알 수 있었다. 이때 열화 개시 후 contact angle 변화상의 critical point에 도달하는 시간과의 열적에이징이나 실제 사용수명과의 직접적인 매칭을 시키기에는 가속열화를 위해 실제 사용조건 온도보다 높기 때문에 실제 다소 어려운 점이 있다.

그러나 열처리에 의해 표면에 filler의 노출심화되고 또한 마이크로홀의 증가에 의해 contact angle이 증가되는 현상은 실제 옥외환경에 사용할 때 물방울의 흡착을 용이하게 하기 때문에 전기적인 방전이나 트래킹의 가능성 2차적인 열화요인을 야기시킬 가능성을 배제할 수는 없을 것으로 생각된다. 또한 반대로 전기방전이나 표면누설전류에 의해 고온의 열이 절연재료 표면에 가해질 경우 이와같은 결과를 가져올 수 있는 가능성도 고려해 볼 필요가 있다.

표면의 열화현상이 실제 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 누설전류를 측정하였으며 누설전류의 측정은 시료위에 원형 판 전극과 가드링 전극을 설치하고 공기층에서의 방전에 의한 영향을 배제하기 위하여 두 전극의 사이에 테프론 층으로 일정 간격이 유지되도록 하였다. 공기층에서 실시



(a) before aging



(b) after aging

Fig. 1. Optical microphotograph of EPDM before after thermal aging

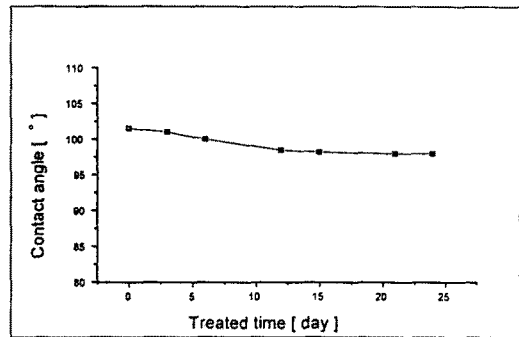
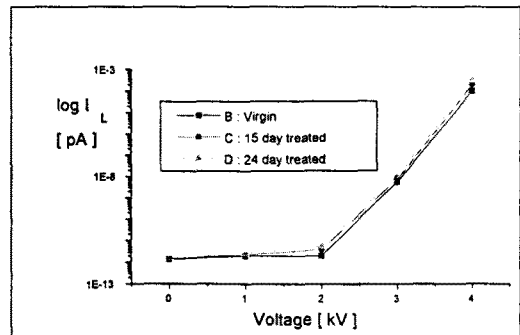


Fig. 2. Contact angle of EPDM with aging time



(T: 100 °C)

Fig. 3 Leakage current with aging time

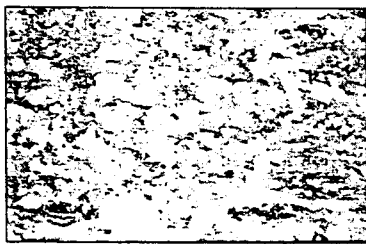
한 이유는 시료를 열화시킬 경우 표면의 거칠기 증가나 마이크로보이드 등에 의해 수분의 흡착 증가의 가능성이 있고 이들이 실제 전기적특성이 미치는 영향을 측정하기위해서 이다.

누설전류는 각각의 시료에 대해 4 kV까지 전압을 증가시켜 가며 측정한 것으로 열화 시간에 따른 누설전류의 증가는 거의 무시 할 수 있을 정도로 매우 미소한 증가를 나타내고 있다.

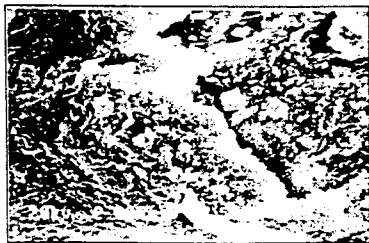
이것은 비록 100 °C에서의 열처리에 의해 표면상태 변화에 따른 접촉각의 감소가 나타나지만 건조상태에서는 전기적인 특성에 직접적인 영향은 없는 것으로 추정된다.

3.2 벌크의 열화 현상

그림 4는 (a)는 열처리전, (b)는 열처리 개시 24 일째 시료에 대한 SEM 사진이다. 열처리 전에는 filler가 polymer matrix에 고르게 분산되어 있는 것을 관측할 수 있다. 그러나 열처리 후의 시료에서는 보이드나 크랙이 많이 잔전되어 있는 것을 알 수 있다. 이와같은 내부 구조의 변화는 EPDM 제작시 첨가된 각종 첨가제가 잔류되어 있다 장기적인 고온의 열처리에 의해 반응을 일으켜 개스를 발생시키고 이들이 압력에 의해 외부로 분출되면서 생기는 것으로 추정된다.



(a) before aging



(b) after aging

Fig. 4 Scanning micrograph of EPDM before and after aging

그림 5는 벌크에서의 형상 변화가 전기적 특성 변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 30 Hz에서 30 KHz범위에서 $\tan \delta$ 측정하여 나타낸 것이다. $\tan \delta$ 는 열처리 시간이 증가함에 따라 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같이 $\tan \delta$ 가 감소하는 것은 열처리 시간이 증가함에 따라 내부에 잔류해 있던 첨가제들이나 저분자량 성분들이 점차 외부로 방출됨에 따라 전류원 성분이 제거되기 때문으로 생각된다.

특히 저주파 측에서 $\tan \delta$ 변화가 관측되는 반면 고주파 측에서는 관측되지않는 것은 이들 잔류 첨가물들이 이온성 캐리어의 근원으로 작용하고 있음을 보여 준다.

그림 6은 FT-IR을 이용하여 구조적인 변화를 조사한 것이다. 열처리 하지않은 FT-IR 에서는 2940, 2373, 1686, 1477, 1088 등 파수에서 미약한 피크를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이중에서 2940은 C-H 스트레칭, 2373은 공기중의 CO₂, 1686 는 C=C, 1477은 C-H밴딩에 의한 것으로 나타나고 있다.

열처리 후의 시료에서는 이와같은 피크들이 거의 사라지고 있는 것으로 관측되었다. 이와같은 결과는 열처리에 의해 미반응 상태의 소량의 잔류첨가물들이나 가교결합에 참여하지 못하고 있던 불포화 결합의 분자들이 흡열에 의한 추가적인 반응을 일으켜 잔류 첨가물들이 제거되기 때문인 것으로 추정된다.

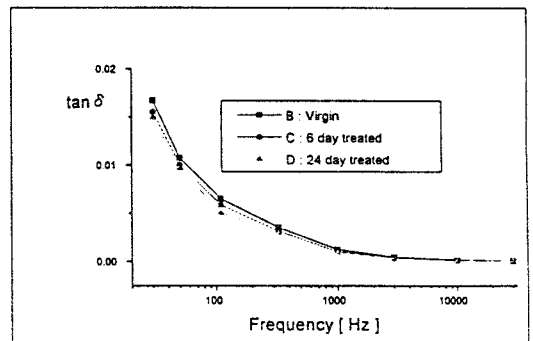
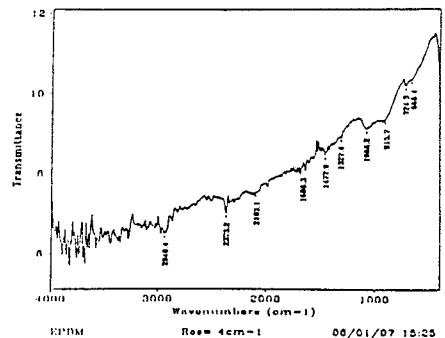
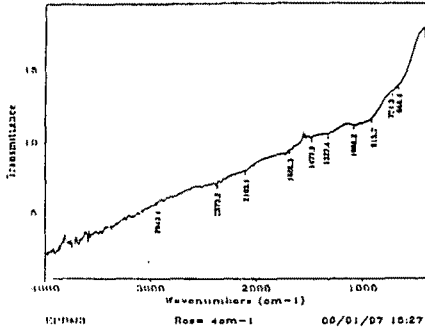


Fig. 5 $\tan \delta$ of EPDM with aging time



(a) before aging



(b) after aging

Fig. 6 FTIR of EPDM before and after aging

3. 결 론

옥외용 절연재료인 EPDM의 내열특성 및 열적 열화 특성을 평가하기 위하여 열처리 후 그에 따른 전기적·화학적 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EPDM은 100 ℃에서 장시간의 열처리에 의해 filler 노출이 증가하였다.
2. EPDM은 열처리에 의해 내부에 잔류된 각종 첨가물들이 반응을 일으켜 가스를 분출시킴에 따라 공동이 증가하였다.
3. 열화시간 경과에 따른 contact angle은 열처리 개시 후 약 10일만에 걸쳐 급격히 진전되다가 비교적 완만해지며 누설전류 변화는 표면의 소수성 감소에도 불구하고 그 변화는 매우 미소한 것으로 나타났다.
4. 열처리에 의해 내부 잔류 첨가물 감소에 따라 $\tan \delta$ 는 감소하는 것으로 나타났다.
5. 열처리에 의해 잔류물의 감소효과와 가교등 분자의 구조적 안정성 증가에 따라 FT-IR의 흡수 피크들은 감소하였다.

(참 고 문 헌)

- [1] I. Urushihara, "A Method of Artificial Contamination Test on Composite Insulators", ISH, 47.10, 209 - 212, 1993
- [2] George G. Karady, "Flashover Mechanism of Silicone Rubber Insulators Used for Outdoor Insulation - I", IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 10, No 4, 165 -171, 1995
- [3] George G. Karady, "Flashover Mechanism of Silicone Rubber Insulators Used for Outdoor

Insulation - II", IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 10, No 4, 165 -171, 1995

[4] Tetsuro Tokoro, " Effect of Water Salinity and Temperature on the Hydrophobicity of Ethylene· Propylene Dine Monomer Insulator", IEEE Annual Report, 424-427, 1996

[5] J.W Chang, " The Role of Backbone Chain Rotation of Polymeric Materials for Outdoor Insulation" 270 -274, 1992