

EPDM/Carbon black 컴파운드의 절연특성

이철호, 김상욱*
 평일산업 기술연구소, *서울시립대 화학공학과

Dielectric properties of EPDM/Carbon black compounds

Chul Ho Lee, Sang Wook Kim
 Pyung-Il Industrial Co., *Dept. of Chem. Eng., The Univ. of Seoul

Abstract - Influences of carbon black contents on the tracking resistance, $\tan \delta$ and dielectric constant volume resistivity and dielectric strength of EPDM compounds before and after a exposure to UV radiation were investigated. Carbon black content up to 1.5 phr have a positive effect to improve the resistance to tracking and erosion, since carbon black diminish the leakage current. Results from the study reveal that both $\tan \delta$ and dielectric constant volume resistivity and dielectric strength are unaffected by adding of carbon black up to 2.0 phr and carbon black have a significant effect to suppress the photo-degradation of EPDM compounds.

1. 서 론

우수한 생산성, 경량성, 내충격성, 내오손성 등의 장점을 가진 절연재료로서 ethylene propylene diene terpolymer (EPDM), silicone rubber, epoxy 등이 각광을 받고 있으나 여러 가지 뛰어난 특성에도 불구하고 무기재료에 비교하여 내후성, 내트래킹성이 취약하다는 단점을 가지고 있으며 계속 연구해야 할 과제로 남아 있다.

카본블랙은 가장 효과적인 광안정제 중의 하나로 잘 알려져 있으며 유기고분자 재료의 내후성에 대한 카본블랙 첨가효과는 여러 문헌에 잘 나타나 있다[1-3]. 그러나 카본블랙의 전도성 때문에 절연재료에 사용시는 세심한 주의가 필요로 하며 내후성 및 절연특성이 종합적으로 고려되어야 한다[4].

본 연구에서는 고전압 옥외절연용 EPDM 컴파운드에 대하여 카본블랙 함량에 따른 내후성, 물성 및 절연특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

EPDM은 Dupont사의 Nordel 1040을 사용하였고 여기에 주첨가제인 alumina trihydrate (ATH) 100 phr과 소량의 oil, wax, zinc-stearate 등의 가소제와 카본블랙을 배합하였으며 dicumyl peroxide (DCP)를 사용하여 과산화물 경화하였다. 카본블랙은 SRF N774 black을 사용하였으며 0, 0.5, 1.0, 2.0 phr을 각각 첨가하여 시료를 제조하였다.

각 시료는 8 inch two-roll mill에서 ASTM D 3568에 준하여 충분히 혼련한 후 laboratory heating press로 170°C에서 10분간 경화하였으며, 기계적 특성 시료는 2 mm, 유전특성 및 체적저항 시료는 1 mm, 트래킹 시료는 6 mm 두께의 판상으로 각각 제조하여 실험에 사용하였다.

2.2 기계적, 전기적 특성

인장강도와 신장율은 Instron model 4302를 사용하여 ASTM D 638에 준하여 측정하였으며 트래킹성은 IEC 587의 경사평면법으로서 4.5 kV의 일정한 전압을 인가하면서 NH₄Cl 0.1%와 Triton X-100 0.02%의 오손액을 0.6 ml/min의 속도로 흘려주고 실험하였다.

트래킹 실험시 60 mA 이상의 전류가 2초 이상 흐르면 회로가 차단되도록 하여 트래킹 발생여부의 기준으로 하였으며 8 channel A/D converter와 586PC를 연결하여 실험 시작 후 3시간 후의 누설전류를 검출하였다. $\tan \delta$ 와 비유전율은 Tettex사의 schering bridge, 체적저항율은 Hewlett-Packard사의 절연저항계를 사용하여 ASTM D 150에 준하여 측정하였다.

2.3 가속열화

자외선 열화에 대한 내후성을 평가하기 위하여 Q-Panel사의 Q-UV를 사용하여 ASTM G 53에 준한 가속열화를 하였다. 광원으로는 형광 UV-B lamp를 사용하였으며 60°C UV/6시간, 50°C condensation/2시간을 1 cycle로 하여 연속으로 2,000시간 가속열화하였다.

Table 1. Sample identification of the presented EPDM compounds

Carbon black content (phr)	Sample identification	
	Virgin	2,000 h weathered
0	CB-0	WCB-0
0.5	CB-0.5	WCB-0.5
1.0	CB-1.0	WCB-1.0
1.5	CB-1.5	WCB-1.5
2.0	CB-2.0	WCB-2.0

3. 결과 및 고찰

일반적으로 카본블랙 입자크기가 작으면 자외선 차단

에 효과적으로 작용하여 내후성을 향상시킨다고 잘 알려져 있으나[1] 전도성 또한 커져서 절연특성에 부정적 영향을 미치므로 본 실험에서는 입자크기가 비교적 큰 SRF N774 black을 선택하였다.

각 시료는 가속열화 전, 후로 각각 인장강도, 신장율, 내트래킹성, $\tan \delta$, 비유전율, SEM 사진을 구하여 카본블랙 함량에 따른 EPDM 컴파운드의 절연특성 및 내후성을 평가하였다.

3.1 기계적 특성

고분자 재료의 내후성을 예측하는 평가항목으로 가장 널리 사용되는 인장강도 및 신장율의 변화를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 카본블랙의 첨가에 따라 인장강도 및 신장율은 큰 차이를 보이지 않았으나 2,000시간 열화 후 카본블랙 함량 증가에 따라 유지율이 증가하여 2.0 phr 함유시료는 기계적 특성으로 보아 거의 열화되지 않는 양상을 보임으로서 카본블랙의 첨가로 내후성이 크게 향상되는 것을 알았다.

Table 2. Mechanical properties of EPDM before and after weathering of 2,000 h

Carbon black content (phr)	Tensile strength (kg/cm ²)		Elongation at break (%)	
	Virgin (CB)	Weathered (WCB)	Virgin (CB)	Weathered (WCB)
0	77.0	60.8 (79%)	270	216 (80%)
0.5	77.0	60.8 (79%)	276	229 (83%)
1.0	80.6	68.5 (85%)	262	238 (91%)
1.5	78.2	73.5 (94%)	263	252 (96%)
2.0	80.4	84.4 (105%)	260	255 (98%)

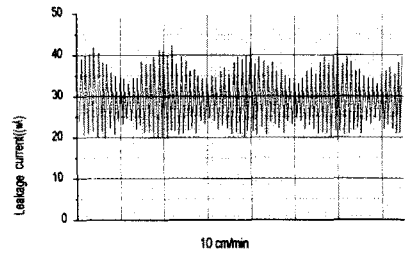
3.2 내트래킹성

고분자 절연재료가 옥외에서 사용될 때 오손물의 부착으로 발생하는 트래킹 현상을 억제하는 것이 중요하다. 따라서 카본블랙의 첨가로 전도성이 증가됨에 따른 내트래킹성을 평가하기 위하여 IEC 587에 준하여 4.5 kV 전압에서 6시간 동안 실험하였다. 트래킹이 발생하기까지의 시간 측정과 함께 내트래킹성을 정량적으로 확인하기 위하여 실험 전, 후의 무게감소율로 침식 (erosion) 되는 양을 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

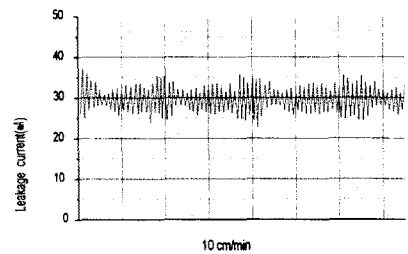
Table 3. Resistance to tracking and erosion before and after 2,000 h weathering in fluorescent UV-B lamp

Sample	Before weathering		Sample	After weathering	
	Tracking	Erosion (weight loss, %)		Tracking	Erosion (weight loss, %)
CB-0	no tracking	2.2	WCB-0	no tracking	2.1
CB-0.5	"	1.3	WCB-0.5	"	1.4
CB-1.0	"	0.8	WCB-1.0	"	0.9
CB-1.5	"	0.3	WCB-1.5	"	0.3
CB-2.0	tracking	-	WCB-2.0	tracking	-

실험결과 카본블랙 1.5 phr 첨가까지는 6시간 동안 트래킹이 발생하지 않았으며 2.0 phr 시료는 실험시작 후 약 1시간만에 트래킹이 발생하여 실험을 중단하였다. 가속열화한 시료도 동일한 현상을 나타내었으며 2,000시간까지의 가속열화는 내트래킹성에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알았다. 본 연구결과 흥미로운 것은 1.5 phr까지의 카본블랙의 첨가로 오히려 erosion은 적게 발생한다는 것이다. 이 현상을 규명하기 위하여 트래킹 실험 중의 누설전류를 측정하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.



(a) CB-0

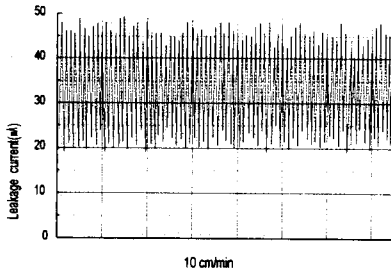


(b) CB-1.5

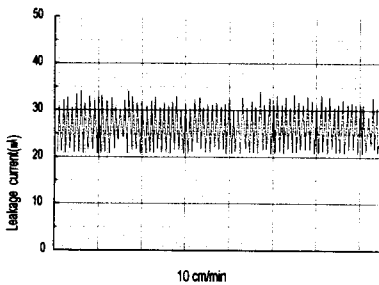
Fig. 1. Leakage current record of the samples during tracking test (after 3 h) before weathering

그림에서 카본블랙이 첨가되지 않은 CB-0 시료의 경우 30 mA를 중심으로 40 mA까지의 누설전류가 검출되었으며 약 20 mA의 변화폭을 갖는 불규칙적인 누설전류가 흐르고 있었다. 반면에 카본블랙이 1.5 phr 첨가된 CB-1.5 시료는 30 mA를 중심으로 최대 35 mA까지의 누설전류가 검출되었으며 변화폭도 작아 누설전류가 균일하게 흐름으로서 트래킹 실험시 불꽃방전의 양이 CB-0 보다 훨씬 적음을 알았다.

오손물과 습기에 의한 누설전류의 발생으로 절연재료 표면이 국부적으로 건조되어 전기적 스트레스가 집중되어 불꽃방전이 재료를 침식시키고 탄화되는 것이 트래킹 발생기구라는 것을 고려하면[5] 카본블랙의 첨가로 재료표면이 약간의 전도성을 띄게 되고 이러한 전도성이 트래킹 실험시 전기적 집중을 완화하여 비교적 일정한 누설전류가 흐른다고 생각할 수 있다. 이는 트래킹 실험 후의 erosion양의 측정결과 (Table 1)와도 잘 일치된다. 즉, 1.5 phr까지의 카본블랙을 첨가함으로써 적고 균일한 양의 누설전류가 흐르고 불꽃방전이 억제되며 재료 표면의 침식이 감소하는 것을 알았다.



(a) WCB-0



(b) WCB-1.5

Fig. 2. Leakage current record of the samples during tracking test (after 3 h) after weathering of 2,000 h

또한 같은 시료에 대한 가속열화 후의 트래킹 현상을 Fig. 2에 나타내었다. 카본블랙이 첨가되지 않은 WCB-0의 경우 열화전보다 최대 누설전류는 약간 증가하였으며 최대치와 최소치 사이에서 계속 균일한 폭을 갖는 모습을 보였다. 이는 재료표면이 열화에 의해 산화되어 친수성기 (-OH)를 갖음으로 젖음성이 증가하였기 때문으로 판단된다(6). WCB-1.5 시료의 경우 가속열화 후에도 WCB-0보다 적은 누설전류가 검출되었다. 2.0 phr 첨가한 CB-2.0 시료가 4.5 kV 전압에서 견디지 못하고 1시간만에 트래킹이 발생한 것은 카본블랙의 전도성으로 너무 많은 양의 누설전류가 흘러 불꽃방전으로 재료가 탄화되었기 때문이다. 따라서 어느정도까지의 카본블랙의 첨가(본 연구에 사용된 컴파운드는 1.5 phr)는 내트래킹성 및 내 erosion 향상에 크게 도움이 되는 것을 알았다.

3.4 절연특성

절연재료에서 기본적으로 요구되는 특성인 체적저항율, 절연파괴강도, $\tan \delta$ 및 비유전율에 미치는 카본블랙 첨가효과를 알기 위하여 각 시료에 대하여 가속열화 전, 후의 측정을 실시하였다. Table 3에 체적저항율 및 절연파괴강도 결과를 나타내었다.

표에서처럼 본 연구에서 사용된 EPDM compound에서는 카본블랙 2.0 phr까지의 첨가는 체적저항율 및 절연파괴강도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 또한 카본블랙의 첨가가 내후성을 향상시킨다는 기계적 특성평가와는 달리 2,000시간 가속열화 후에도 모두 비슷한 결과를 나타내었다.

Table 3. Volume resistivity and dielectric strength of EPDM before and after 2,000 h weathering in fluorescent UV-B lamp

Sample	Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Dielectric strength (kV/mm)
CB-0	2.1×10^{15}	27.2
CB-0.5	3.4×10^{15}	27.6
CB-1.0	3.9×10^{15}	26.1
CB-1.5	2.4×10^{15}	26.3
CB-2.0	2.8×10^{15}	26.2
WCB-0	1.9×10^{16}	26.8
WCB-0.5	5.2×10^{15}	27.1
WCB-1.0	3.8×10^{15}	26.4
WCB-1.5	6.3×10^{15}	26.6
WCB-2.0	3.1×10^{15}	26.2

이는 자외선 가속열화가 EPDM 표면만 열화시키며 시료 두께 전체 (1 mm)에는 크게 영향을 미치지 않기 때문이라고 생각된다. 즉, 인장강도 및 신장율은 열화에 따른 가교의 진행과 표면의 미세크랙 때문에 감소되었지만 체적저항율 및 절연파괴강도는 열화에 의해 영향을 받지 않은 시료내부의 특성이 나타나는 것이다.

유전손실 값의 변화는 측정한 data를 Table 4에 나타내었다.

Table 4. $\tan \delta$ and dielectric constant of EPDM before and after 2,000 h weathering in fluorescent UV-B lamp

Sample	$\tan \delta$	Dielectric constant
CB-0	0.0030	3.201
CB-0.5	0.0031	3.174
CB-1.0	0.0030	3.247
CB-1.5	0.0031	3.314
CB-2.0	0.0032	3.268
WCB-0	0.0051	3.224
WCB-0.5	0.0048	3.210
WCB-1.0	0.0050	3.245
WCB-1.5	0.0055	3.305
WCB-2.0	0.0042	3.296

열화전 시료에서는 카본블랙의 첨가에 따라 $\tan \delta$ 및 비유전율은 거의 영향을 받지 않았다. 가속열화한 시료의 경우 $\tan \delta$ 값은 약간의 증가를 나타내었으며 비유전율은 큰 변화가 없었다. $\tan \delta$ 값이 증가한 것은 가속열화의 humidity cycle 동안 주첨가제로 사용한 ATH의 흡습 및 자외선과 산소의 영향으로 시료표면이 산화되면서 시료의 극성이 증가하였기 때문이라고 판단된다(7).

3.5 SEM 관찰

카본블랙 함량에 따른 가속열화 후의 표면관찰을 위해 SEM을 사용하였으며 카본블랙이 첨가되지 않은 시료와 1.5 phr 첨가된 시료의 SEM 사진을 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. 2,000시간 열화 후 어느 시료에 대해서도 표면균열은 관찰되지 않았으며 WCB-0 시료는 표면에 열화가 진행되어 미소한 기공이 관찰되었으나 WCB-1.5 시료는 거의 열화되지 않은 것을 알 수 있었다.



Fig. 3. SEM photograph of the WCB-0 sample

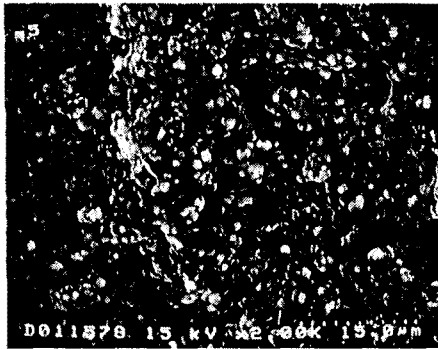


Fig. 4. SEM photograph of the WCB-1.5 sample

4. 결 론

1.5 phr까지의 카본블랙 (SRF N774)의 첨가로 EPDM 컴파운드의 내트래킹성과 내erosion성이 크게 향상되었으며 이는 시료표면이 적당량의 전도성을 갖게 되어 오손물에 의한 누설전류의 발생시 전계의 집중현상이 완화되었기 때문으로 밝혀졌다. 또한 2.0 phr까지의 카본블랙 첨가로는 유전특성과 체적저항을 및 절연파괴 강도에는 큰 영향을 미치지 않으며 카본블랙의 첨가량 증가에 따라 내후성이 크게 향상되었다.

본 연구에서는 내오손성 성능평가를 위해 실제 사용조건에서 발생하기 어려운 가혹한 단시간 내트래킹 시험방법 (IEC 587)을 사용하였으므로 카본블랙이 첨가된 EPDM 컴파운드의 내오손 성능을 정밀하게 평가하기 위해서는 장기간의 오손시험방법인 염무시험 (ASTM D 2132) 등의 방법으로 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 판단된다.

- [1] J. B. Howard and H. M. Gilroy, "Natural and artificial weathering of polyethylene plastics", *Polymer Eng. Sci.*, Vol. 9, No. 4, pp. 286-294, 1969.
- [2] C. Aubin, C. Houdret, RM. Mailfert and L. Pargamin, "Natural and artificial weathering of EPDM compounds used in outdoor high voltage insulation", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 16, No. 4, pp. 290-296, 1981.
- [3] J. F. Rabek, *Photostabilization of Polymers*, Elsevier Applied Sci., 1990, pp. 196-201.
- [4] R. J. T Clabburn, R. J. Penneck, C. J. Swinmurn, "The outdoor performance of plastic material used as cable accessories", *Proc. IEEE Trans. PAS*, pp. 1833-1841, 1973
- [5] R. S. Gorur et al., "A laboratory test for tracking and erosion resistance of HV outdoor insulation", *IEEE Trans. Dielectrics and Electr. Insul.*, Vol. 4, No. 6, pp. 767-774, 1997
- [6] A. E. Vlastos and S. M. Gubanski, "Surface structural changes of naturally aged silicone and EPDM composite insulators", *IEEE Trans. Power Delivery*, Vol. 6, No. 2, pp. 888-900, 1991
- [7] 이철호, 김상욱, "가교폴리에틸렌의 촉진내후성", *공업 화학*, 제5권 4호, pp. 722-730, 1994.