전기절연재료로써의 EPM/EPDM

이태희
SK 대덕기술원 주임연구원

이규종
SK 대덕기술원 수석연구원

1. 서 론

1950년대 초반 ziggler와 natta에 의해 전이금속원소 중심의 할로겐화물과 유기금속화합물 촉매로부터 이중결합을 갖는 불포화 Hydrocarbon화합물들을 중합할 수 있는 기술이 개발된 이 후 1962년 미국에서의 최초 상업생산이 시작된[1] EPM/EPDM Elastomer는 싼 가격과 우수한 물리/화학적 성질을 가지고 있음에 힘입어 가장 급속하게 발전된 고무재료 중 하나이다. EPM/EPDM은 얻기 쉬운 Ethylene과 Propylene을 원재료로 하므로 가격이 저렴하고 분자내에 불포화기나 여타 관능기를 가지지 않으므로 화학적/전기화학적 안정성이 매우 높고 황이나 과산화물을 이용하여 가교시킴으로써 손쉽게 원하는 물리적 성질을 얻을 수 있어 개발된 이 후 지금까지 그 응용 영역을 꾸준히 넓혀 왔다. 본고에서는 EPM/EPDM의 전체 응용영역 중 그 규모면에서 두 번째를 차지하는 전기절연재료로써의 응용에 초점을 맞추어 EPM/EPDM의 역사 및 응용, 물리/화학적 성질과 전기절연재료로써의 응용에 관한 현재의 기술을 개략적으로 살펴보도록 하겠다.

2. 본 론

2.1 EPDM의 역사

1951년 Ziggler는 전이금속의 할로겐화물과 환원제로 작용하는 유기금속 화합물을 이용하여 Ethylene을 중합함으로써 불포화 탄화수소를 중합하는 새로운 방법을 제시하였다. 게다가 이와 유사한 촉매 System을 이용하여 중합체의 물리적 성질 및 구조를 조절할 수 있는 방법이 Natta에 의해 제시되었고 그로부터 무정형의 탄성체를 합성할 수 있는 가능성이 열렸다[2]. 이러한 공로로 두 사람은 1963년 노벨상을 수상하게 되고 그들의 촉매와 단량체로 불포화 탄화수소를 이용한 고분자의 시대가 열렸으며 1962년 미국에서의 제한된 상업생산을 시작으로 1963년부터 본격적인 상업생산의 길에 접어든 EPM/EPDM의 역사가 시작되었다. EPM/EPDM은 이 후 우수한 물리/화학적 성질에 힘입어 1980년대 후반까지 평균 연 6%정도의 놀라운 성장을 기록하였고 주요 제조업체로는 미국에 5개, 유럽에 4개, 일본에 3개가 있다[2].

2.2 EPDM의 응용

EPM/EPDM은 우수한 물리적 성질 및 내화학성, 내오존성, 내후성, 내열성, 전기절연성등에 힘입어 자동차내/외장재, 전기절연재료, 건자재용 방수재 및 각종 산업용 자재로 널리 이용되고 있다(표 1. 참조[3]). 표 1에서 보는 바와 같이 EPM/EPDM의 수요가 가장 큰 분야는 자동차용 부품재료로 주로 Weather Strip이나 절연재, 내/외장재 Compound 원료등으로 사용된다. 본고의 초점이 되고 있는 전기절연재료로써의 용도는 전체 용도중 그 규모가 두 번 째이며 이는 곧 EPM/EPDM의 우수한 전기 절연성(순수한 EPDM의 상대유전상수 2.4, tan δ 0.0006[3])을 대변한다고 할 수 있다. 특히 분자내에 불포화기가 없어 내화학성, 내오존성, 내열성이 좋다는 점과 매우 낮은 상대유전상수와 손실율을 가진다는 점에 힘입어 XLPE와 함께 전력 케이블 피복용 재료로도 널리 사용되고 있다.

표 1. 반도체 소재의 세대별 분류와 소자응용 분야

분야	%
자동차 부품	42
전기절연재료	15
건축용재료	10
Appliance	10
산업재	9
플라스틱 배합재	9
기타	5

2.3 EPDM의 화학적구조

EPM은 Ethylene과 Propylene 2종류의, 그리고 EPDM은 Ethylene, Propylene 및 제 3의 Diene[1,2] 3종류의 Monomer가 무질서하게 공중합된 무정형 고분자이다. 중합은 주로 Vanadium을 중심으로 하는 전이금속의 Halide와 Aluminum을 중심으로 하는 유기금속화합물들을 촉매로 하는 전형적인 Ziggler-Natta 중합에 의해 이루어 지며 그 구조는 그림 1과 같다[1,2]. 구조에서 알 수 있듯이 EPM (Ethylene-Propylene-Methylene Unit)이라는 이름의 "M"이 뜻하는 바는 고분자의 주쇄가 포화 탄소 사슬로 이루어져 있음을 일컫는 것이다(From ASTM D 1418, EPDM = Ethylene Propylene Diene Methylene Unit). 또는 EPM과 EPDM을 통칭하여 EPR(Ethylene Propylene Rubber)라 부르기도 한다. EPDM의 Diene으로는 ENB(5-Ethylene-2-Norbonene), DCPD(Dicyclopentadiene), HD(1, 4-Hexadiene)등을 주로 이용한다[3].

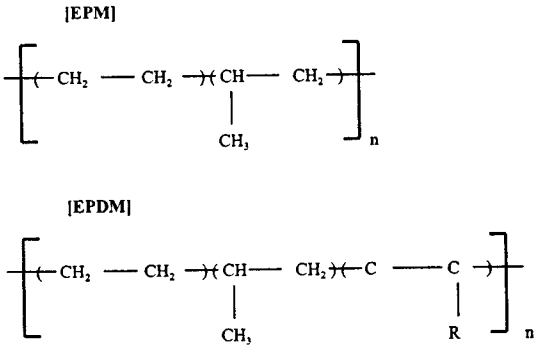


그림 1. EPM/EPDM의 구조

EPM과 EPDM은 그 구조에 있어 Diene이 있고 없음에 차이가 있으며 이는 화학적으로 분자내에 불포화기를 포함하는지 그렇지 않은지의 차이를 보이는 것이다. EPM에 불포화기를 도입하여 EPDM을 만든 이유는 EP고무의 가황을 손쉽게 하기 위하여 분자내에 가교 반응이 가능한 관능기를 도입하기 위함이다. 물론 분자내 사슬이 모두 포화 되어 있는 EPM의 경우에도 Radical을 전이 상태에 포함하는 Mechanism을 따라 Peroxide를 이용한 가교가 가능하지만 가교 반응 속도가 더디고 반응물의 가격이 높아 범용 제품의 가교법으로는 황가교에 비해 선호되지 않는다. 따라서 보다 반응속도가 빠르고 저렴한 반응인 유황을 이용한 가교 반응을 위해서는 분자내에 불포화기가 존재해야 하며 이를 위해 도입된 제3의 Monomer가 Diene인 것이다. 표 2는 황가교와 과산화물가교의 장단점을 비교한 것이다[4]. 물론 EPM은 황 가교반응을 일으킬 수 없다는 점을 유념하여야 한다.

유황이나 과산화물을 이용한 이러한 가교반응들은 모두 비가역 반응으로, 한 번 일어나면 돌이킬 수 없으며 따라서 EPM/EPDM은 한 번 만 가공이 가능한 열 경화성 수지에 속하는 것이다. 일단 가교가 끝난 EPM/EPDM은 분자들이 모두 연결되고 이제 분자내에 불포화기를 포함하고 있지 않게 되며 따라서 분자내에는 주로 C-C, C-H 결합만을 가지는 무정형 고분자가 된다. 최종 가공 후의 EPM/EPDM이 이렇듯 강한 원자간 단일결합들로 이루어진 단일분자라

는 점과 비극성이며 무정형이라는 점이 바로 EPM/EPDM의 우수한 내화학성, 내열성, 내오존성, 내후성, 전기절연성의 근거인 것이다.

표 2. 황가교 및 과산화물가교의 특징비교

방 식	장 점	단 점
황	높은 인장강도, 인열강도 가황조건 Mild	습기, 열 안정성 저하 냄새
과산화물	전기적, 열적 안정성	가교조건 Severe 공기, 산 등에 의해 가교 반응 저해

2.4 EPDM의 물성

EPM/EPDM은 약 -60℃정도에서 유리전이 온도를 가지는 무정형 고분자이며 저온에서도 탄성이 매우 좋은 것으로 알려져 있다[5]. 특히 전술한 바와 같이 분자내에 불포화기가 없으므로 내열성이 매우 좋아 150℃이상 175℃에 이르기까지 사용할 수 있다[5]. 또한 비극성이므로 유전율이 매우 낮고 무정형이어서 전자의 전도가 매우 제한되는 우수한 절연체이다.

표 3에 EPM/EPDM의 일반적인 물리적 성질을 나타내었다[6]. EPM/EPDM의 물리적 성질을 좌우하는 주요한 변수는 분자량, 분자량분포, Ethylene Content, Diene Content등을 들 수 있는데[6] 특히 전기절연재료로써의 용도에 미치는 영향을 표 4에 나타내었다[4].

표 3. EPR의 일반적인 물리적 성질

항 목	수 치
Specific Gravity	0.87
Color	Translucent off-white
가교 후	
경도	30A~90A
인장강도, Mpa	6.9~20.7
신율, %	100~600
Compression Set B, %	20~60
가용온도, ℃	-50~150
Brittle Point, ℃	-50
체적저항, ohm-cm	10E16~10E17
유전상수	2.2~3.0

우수한 물리적 성질에 힘입어 EPM/EPDM은 표 1에 나타난 바와 같은 여러가지 용도를 가지지만 각각의 용도에 맞게 사용하기 위해서는 각각의 용도에서 요구하는 정도의 물리적 성질을 충족 시키고, 가교 반응을 위한 각종 화학물질들과 무기충진제, 가소제등과의 Compounding 작업이 필요하며 다음 절에서 EPM/EPDM의 Compounding에 대하여 알아 보기로 한다.

표 4. EPR의 물성 변수가 전기절연재료로써의 특성에 미치는 영향

변 수	이 익	손 실
분자량 상승	인장강도증가 충진제 함량 증가 가교공정 안정도 증가	Mixing어려움 압출 어려움 충진제 증량에 따른 전기적 특성 저하
Ethylene Content 상승	인장강도 증가 충진제 함량증가 pelletize가능 과산화물 가교 용이	경도증가 Set 성질 저하 탄성저하 저온굽힘성 저하
Diene Content 상승	Peroxide가교 용이 가교밀도 증가	열안정성 저하 신율 감소 Compound 비용증가
분자량분포 좁아짐	Die Swell 작아짐 가교속도 빨라짐 물리적 성질 향상 충진제/가소제 함량증가	Mixing어려워짐
분자량분포 넓어짐	가공성 향상	Die Swell높아짐 가교속도 저하

2.5 EPM/EPDM의 Compounding 기술

Compounding이란 충진제, 강화제, 안정제, 가공조제, 가교제, 안료등의 첨가제와 Raw Rubber를 혼합하여 유용한 물질로 만드는 기술을 말한다[4]. 이러한 Compounding 작업으로 만들어진 유용한 고무 물질을 Compound라고 하며 EPM/EPDM Compound에 포함되는 주요한 첨가제들은 :

EPM/EPDM Raw Rubber
Filler/Reinforcing Agent(s)
Plasticizer
Antioxidants/Stabilizers

Flame Retardants
Process Aids
Ion Scavenger
Coupling Agent
Curing Coagent
Curative

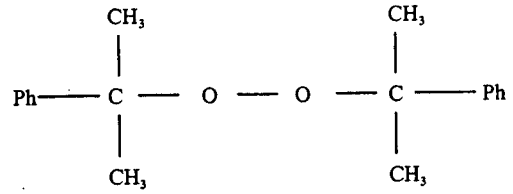
등이 있다[4]. 용도와 적절한 가격을 고려하여 위의 첨가제들을 적절히 선택하여 원하는 물리적 또는 전기적 성질을 얻어야 한다. 특히 전기절연재료에서는 표 2에 나타낸 바와 같이 젖음이나 고온 열화등의 이유로 황가교가 주로 저전압용으로 사용되는 반면 중/고전압용 전기 절연재료로써의 응용에서는 주로 과산화물 가교를 사용하게 된다. 이 때 가교 반응의 속도가 중요한데 표 5는 각각의 첨가제에 따른 과산화물 가교반응의 속도 및 상태를 정리한 것이다[4]. 가교를 위한 과산화물로는 Dicumyl Peroxide, 1, 4-bis(t-Butylperoxy-isopropyl)benzene등을 많이 이용한다(그림 2 참조).

표 5. 각종 첨가제에 따른 과산화물 가교반응의 속도 및 상태

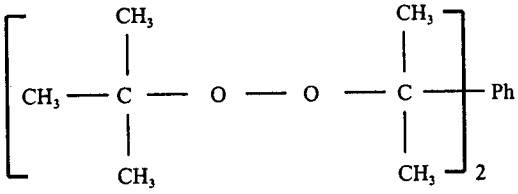
첨가제	가교속도	Cure State
Peroxide Type	증가 또는 감소	증가 또는 감소
Peroxide Amount	-	증가 또는 감소
가소제	-	감소
산화안정제	-	감소
충진제	약간 감소	감소
Coupling Agent	-	현저히 증가
Sulfur	-	감소

Compound에 포함되는 첨가제 중 Filler는, EPM/EPDM을 자동차용 부품이나 건자재용, 또는 산업용 재료로 사용하는 경우와 달리 전기 절연 재료로 사용하는 경우에는 가장 흔히 사용하는 Carbon Black 대신 저전압용으로는 Water-Washed Hard Clay, Calcium Carbonate, Barium Sulfate, 여러가지 종류의 합성 silica등을 사용하고, 고전압용으로는 Calcined Caly 또는 Untreated clay, Talc등을 사용한다. 전기절연재료에서 Filler를 중심으로 한 첨가제의 역할은 장기 내열안정성에 가장 중요한 역할을 하는 요소이므로 신중히 선택하여 사용해야 할 것이다[7].

특히 Treated Calcined Clay는 Untereated Clacined Clay에 비해 초기 및 Aging 후 물성이 우수하고 전기적 안정성이 뛰어나서 많이 사용된다 (표 6)[4]. Talc의 경우는 처리된 상태이더라도 Clay



Dicumyl Peroxide



1,4-bis(t-Butylperoxy-isopropyl)benzene

그림 2. Dicumyl Peroxide, 1, 4-bis(t-Butylperoxy-isopropyl)benzene

표 6. Clay 종류에 따른 EPR Compound의 물성

물 성	With Untreated Calcined Clay	With treated Calcined Clay
100% Modulus, Mpa	3.9	5.4
200% Modulus, Mpa	4.4	8.3
Tensile Strength, Mpa	4.8	8.3
Elongation, %	370	200
After Oven Aging, 150℃에서 7일		
Tensile Strength, Mpa	143	98
Elongation, % of Orig.	54	95
Dielectric Constant, 1kHz in 90℃ Water		
Original	3.45	3.41
1주일 후	4.30	3.48
2½주일 후	4.09	3.52
% Power Factor, 90℃ Water at 1kHz		
Original	0.52	0.50
1주일 후	8.98	0.44
2½주일 후	6.12	0.37

에 비해 전기적으로 불안정한 Compound를 만들며 Clay에 비해 훨씬 낮은 전압용 응용에서 이용된다[4].

Clay나 Talc와 같이 물성을 보강하기 위한 충진제 이외에 EPR을 전기절연재료로 응용할 때 트랙킹을 방지하기 위한 무기 첨가제로 수산화 알루미늄이 있다. 수산화 알루미늄은 원래 무독난연성 컴파운드의 첨가제로 많이 이용되고 있으나 1950년대 후반에 내 트랙킹성에 효과적이라는 사실이 알려지면서 폴리머 애자의 하우징, 옥외절연물인 종단접속재 등의 트랙킹방지제로 사용되고 있다[3]. 수산화 알루미늄의 트랙킹 방지는 트랙킹 초기의 발열반응을 억제하고 이 때 형성되는 Al_2O_3가 재료 표면의 전도성카본을 분해하는 촉매역할을 함으로써 이루어 진다(아래 반응식 참조)[3].

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{>200℃} Al_2O_3+3H_2O\ -71.7\ kcal$$

$$C+H_2O+O_2 \xrightarrow{Al_2O_3} CO_2+CO+\cdots$$

한 편, Rubber의 분자량이 높아 Filler의 충진량을 높일 수 있는 경우에는 높은 분자량 및 충진량으로 인하여 저하된 가공성을 좋게 하기 위하여 Plasticizer를 처방한다. 그러나 Plasticizer의 사용은 전기절연특성을 크게 저하시키므로 고품질의 전기절연재료에는 사용하지 않는 것이 바람직하다[3, 4].

2.6 EPM/EPDM의 전기적 응용

EPM/EPDM의 Electrical Application은 EPM/EPDM의 낮은 유전율과 손실율, 그리고 높은 체적저항을 이용한 절연재료분야이며 주로 ;

Power Cable
Flexible Cords
Control and Instrument Wire
Automotive Ignition Wire
Appliance Wire
Motor Lead Wire
Mining Cable
Molded Electrical Accessories

등의 용도로 사용되고 전술한 바와 같이 각각의 용도별로 요구 하는 성질을 만족시키는 Compound를 개발하여 적용하게 된다[4].

EPM/EPDM은 전력용 Cable의 경우 5~35 kV, 애자의 경우 765kV까지 사용이 가능한[8, 9] 우수한 전기 절연 재료(순수한 EPDM의 상대유전상수 2.4, tan δ 0.0006[3])이며 고분자재료 중 가장 우수한 절연재료 중 하나로 알려진 XLPE와 비교하여 다음과 같은 특징을 가진다.

- 전기적 파괴강도가 XLPE와 동등함.
- 내트랙킹성, 내코로나성이 우수함.
- 내열성은 XLPE와 같이 연속 사용시 최고허용온도 90℃임.
- XLPE에 비하여 굴곡특성이 우수함.

특히 열적 안정성이 뛰어나 150℃에서도 1000시간 이상 Electric Strength가 50% 유지된다는 보고도 있다[10].

전술한 바와 같이 EPM/EPDM의 우수한 전기 절연성은 XLPE와 함께 전력용 케이블 피복으로 가장 널리 사용되는 고분자중의 하나가 되게 하였으며 EPDM의 가장 중요한 전기 절연재료 응용 분야이다 (표 7. 참조). EPR의 비결정성은 전기절연성과 함께 장기 내열 안정성을 가지게 하는 중요한 이유인데, 내열성은 특히 전력용 케이블 용도에서 중요하다. 그것은 전력용 케이블 피복재가 고압에서의 전기저항에 의한 발열을 견딜 수 있는 우수한 내열성을 가져야 하기 때문이다[11, 12]. 전력용 케이블을 설계할 때에는 사용할 케이블의 송전용량, 부하조건, 포설조건과 경제적 기술적측면을 고려하여야 하는데 그 중에서 표 7에 나타낸 바와 같이 EP고무의 경우 주로 중/저압용 Cable에 사용된다.

표 7. 전력용 케이블의 피복재료

공칭전압	전압구분	적용재료
187kV이상	초고압	OF케이블, POF케이블, XLPE케이블
66~154kV	특고압	OF케이블, XLPE케이블
11~33kV	특고압	XLPE케이블
3.3~6.6kV	고압	XLPE케이블, EPR케이블
600V	저압	XLPE케이블, PVC케이블, PE케이블, EPR케이블

전력용 케이블을 비롯한 전기절연재료써의 용도를 고려할 때 반드시 고려되는 부분이 트래킹 및 Water Treeing인데 트래킹이란 절연체 표면에 도전로가 형성되어 비가역적인 고분자 재료의 열화가 생기는 것을 말하며 이에 의해 재료는 전도성이 되는 현상을 말한다. 이는 표면이 오염되고 젖었을 때 전기적 아크에 의해 재료의 국부적인 열화가 일어나 발생하는 것이며 트래킹은 모든 절연이 연결될 때까지 나무모양으로 진행되어 결국 파괴를 일으키는데 이를 Water-Treeing이라고 한다[8, 9].

Water Tree는 재료 외부로부터 발생하는 경우와 재료 내부에서 발생하는 경우가 있는데 그 발생은 첫 째, 불규칙한 전기장 하에서 절연체로 물분자의 침투가 일어나고 둘 째, 침투한 물분자의 전기분해로 생성된 반응성 산소가 절연체를 열화시키는 산화반응을 따라 일어나게 된다[8]. 이러한 Water-Treeing을 억제하기 위해서는 전력용 케이블의 반도전층을 보다 평평하게 하거나 절연체의 경우에는 이물질, Void등의 foreign body와 수분의 유입을 최소화하도록 해야 한다. 또는 극성을 띠는 EVA를 소량 첨가하거나 VLDPE를 첨가해 주는 방법도 있다[8]. 그러나 기본적으로 Water Tree는 그 발생기구에 Weather Oxidation, Stress Cracking, Supersaturation, Diffusion등이 함께 포함되는 매우 복잡한 현상이므로 보다 복합적인 연구가 필요한 분야이다[13, 14].

3. 결 론

살펴본 바와 같이 EPM/EPDM의 우수한 전기절연성에 내열성 및 내코로나성등을 가지므로 전기절연재료로써 널리 사용되고 있다. 그러나 XLPE에 비해 고압용 응용에서는 사용되지 못하는 단점을 가지고 있으므로 향후에는 우수한 Compound기술을 바탕으로 한 초고압용 절연재료로써의 응용을 기대해 본다.

참 고 문 헌

1. John A. Riedel, Robert Vander Laan, "THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK" 13th Edition, 123-124, R. T. Vanderbilt Company Inc., 1990.
2. E. K. EASTERBOOK and R. D. ALLEN, "RUBBER TECHNOLOGY" 3rd Edition, 260-262, Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1987.
3. 이철호, 김상욱, 고분자과학과기술, **9**, 389(1998).
4. Morton Brown, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **10**, 16(1994).
5. Richard J. Arhart, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **9**, 31(1993).
6. John A. Riedel, Robert Vander Laan, "THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK" 13th Edition, 130-131, R. T. Vanderbilt Company Inc., 1990.
7. Torbjorn Sorqvist, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **12**, 1657(1997).
8. 유태준, 고분자과학과기술, **9**, 381(1998).
9. 한재성, 조성수, 고분자과학과기술, **9**, 389(1998).
10. J. C. Chan, M. D. Hartley and L. J. Hiivala, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **9**, 8(1993).
11. Morton Brown, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **7**, 21(1991).
12. Mazzanti G. et al., Journal of Physics D. Applied Physics : **27**, 2601(1994).
13. R. Ross, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **9**, 7(1993).
14. I. Alexeff, T. V. Blalock, M. O. Pace, and B. E. Williams, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **9**, 14(1993).