

# 방사선을 조사한 EPDM에서 전기적 특성의 경년열화 효과

류부형

동국대학교 자연과학대학 안전공학과  
(2000. 11. 8. 접수 / 2000. 12. 14. 채택)

## The Aging Effects on Electrical Properties for the Irradiated EPDM

Boo-Hyung Ryu

Department of Safety Engineering, Dongguk University  
(Received November 8, 2000 / Accepted December 14, 2000)

**Abstract :** The  $\gamma$ -ray irradiation and aging effects on electrical characteristics of  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiated ethylene-propylene-diene-terpolymer(EPDM) contained with 1 to 3phr phenolic and quinolinic antioxidants as antirads were investigated. The marked effects of type and amounts of the antioxidant on the volume resistivity and AC breakdown strength of the  $\gamma$ -ray irradiated EPDM are different. A phenolic antioxidant(IR 1010) contribute to improving the electrical insulation properties on the EPDM better than quinolinic antioxidant(Kumanox RD) during irradiation. In aging the irradiated EPDM specimens contained antioxidants at room temperature in air, it was shown a improvement of insulation properties due to radical scavenging and crosslinking of EPDM aged until 360 days.

**Key Words :** EPDM, antioxidants,  $\gamma$ -ray irradiation, electrical properties, aging effect

### 1. 서론

각종 충전제가 첨가된 에틸렌프로필렌고무(ethylene-propylene-diene-terpolymer; EPDM)는 diene을 함유하는 고분자(diene-containing terpolymer)가 갖는 내코로나성, 내습성, 수 트리에 대한 저항성, 우수한 온도 특성과 기계적 유연성 등과 같은 전기 절연체로서의 우수한 특성으로 인하여 방사선 환경 내에서 사용되는 전기절연용 소재로 폭넓게 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 그뿐만 아니라, EPDM 절연 케이블은 방사선 환경에서 운전되는 인공위성과 우주선 내에 탑재되는 고주파, 고전압 전력설비 및 신호계통 케이블의 절연체로도 사용되고 있다.<sup>3)</sup> 그러나, 원자력 시설이나 우주선과 같은 방사선 환경에서 사용되는 케이블은 자동산화(auto-oxidation)과정이 진행되는 방사선 열화에 직면하게 된다.

특히, 원자력 발전소의 주요 안전계통에 사용되는 전력 케이블과 전선은 정상적인 운전조건뿐만 아니라 원자로 수명말기에 냉각재 상실사고(loss of

coolant accident; LOCA)가 발생하는 경우에도 해당 계통의 기능을 유지하기 위해 높은 신뢰성이 요구되고 있다.<sup>4,5)</sup>

따라서, 원자력 발전소용 전력 케이블의 절연체 또는 외장재로 사용되는 EPDM의 경우 위의 사고와 같은 가혹한 환경에서도 방사선 조사에 따른 산화성 열화에 의해 전기적 특성이 저하되지 않도록 하기 위해서는 산화성 열화에 대한 안정화 효과인 내방사선성을 향상시켜야 한다. EPDM의 내방사선성 향상을 위한 산화방지제로는 열 안정제로 유용한 것으로 알려진 양자공여형 산화방지제(proton-donation antioxidant)인 퀴놀린계(quinolinic)의 Kumanox RD<sup>®</sup>와 페놀계(phenolic)의 Irganox(IR) 1010<sup>®</sup> 등의 사용이 고려되고 있으며, Irganox(IR) 1010<sup>®</sup> 등과 같은 페놀계 산화방지제는 비착색(non-staining)성에 대한 고려와 함께 폴리올레핀이나 폴리에틸렌 등의 열산화에 대한 효과적인 억제제의 하나로 유용하게 사용되고 있다.<sup>6)</sup>

그러나, EPDM의 방사선 안정성 향상을 위한 산화방지제의 종류와 최적 첨가량에 대한 연구,  $\gamma$ 선이 조사된 EPDM의 전기적 특성에 대한 산화방지

bhryu@dongguk.ac.kr

제의 영향 등에 대한 연구 등이 충분히 이루어지지 않은 실정이며 특히, 방사선 조사시의 물리적 열화 뿐만 아니라 조사후의 보관 및 사용조건에 따른 경년열화에 대한 연구는 매우 미흡한 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 산화방지제의 첨가로 EPDM의 내방사선성을 향상시킨 연구결과<sup>7)</sup>를 보완할 목적으로 시료를 방사선으로 조사한 후 실온, 공기 중에서 장시간 보관하면서 시료의 체적 저항 및 교류 절연파괴 강도(전계) 등 전기적 특성에 미치는 경년열화의 영향을 분석하였다.

## 2. 시편의 제작 및 실험

### 2.1. 시편의 제작 및 방사선 조사

#### 1) 시편의 제작

본 연구에서는 전력 케이블의 절연 및 외장재로 많이 사용되고 있는 EPDM의 내방사선성과 전기 특성의 조사후 경년열화에 미치는 산화방지제의 효과를 검토하기 위해, EPDM(상품명: Nordel 2722<sup>®</sup>, DuPont Co., USA)에 가교제(DCP)를 비롯한 충전제와 산화방지제를 각각 표 1의 조성비에 따라 첨가하여 롤러-밀을 사용해서 95℃에서 20분간 혼합하고 상온에서 약 6시간동안 안정시킨 후, 가교제의 분해와 가교반응이 충분히 일어나도록 하기 위해 170±2℃의 프레스에서 20분간 가황처리(vulcanization)하여 두께 1mm의 sheet 형태로 가공하였다.

산화방지제로는 양자공여형 산화방지제인 페놀계(phenolic)의 tetrakis[methylene-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane(상품명: IR 1010<sup>®</sup>)과 퀴놀린계(quinolinic)의 poly[2,2,4-tri-methyl-1,2-dihydroquinoline](상품명: Kumanox RD<sup>®</sup>)을 사용하였으며, EPDM의 물성과 산화방지제의 분자구

Table 1. Formulations of EPDM samples

Formulation*(No.)	IR-1	IR-2	IR-3	RD-1	RD-2	RD-3	W/O
EPDM**	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
DCP	3	3	3	3	3	3	3
IR 1010 <sup>®</sup>	1	2	3	-	-	-	-
Kumanox RD <sup>®</sup>	-	-	-	1	2	3	-

\* Concentration unit is parts per hundred, based on weight parts polymer resin[phr].

\*\* EPDM is Nordel 2722<sup>®</sup>(DuPont Co.)

Table 2. Properties of EPDM and chemical formula of antioxidants

<b>Polymer</b>	
Ethylene-propylene-terpolymer(EPDM) :	
Nordel 2722 <sup>®</sup> (DuPont Co.)	
*ML <sub>1+4</sub> 100(125)℃ : 35(27)	
Iodine Value : 6	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 77/23 by weight %	
<b>Antioxidant</b>	
IR 1010 <sup>®</sup> : tetrakis[methylene-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane	
Kumanox RD <sup>®</sup> : poly[2,2,4-tri-methyl-1,2-dihydroquinoline]	

\* ML<sub>1+4</sub> 100(125)℃: M is the Mooney viscosity number, L indicates the large rotor. 1 is the time in minutes that the specimen is preheated, 4 is the time in minutes after starting the motor at which the reading is taken, and 100(125)℃ is the temperature of the test.

조식은 표 2와 같다.

1mm 두께로 제작한 시료를 체적 저항률(volume resistivity; ρ<sub>v</sub>), 교류 절연파괴 강도(AC breakdown strength; E<sub>bd</sub>) 측정에 적당한 크기로 절단하여 전극을 형성하지 않은 상태로 측정에 사용하였다.

#### 2) 방사선 조사 및 경년열화

시편의 방사선 조사는 한국원자력연구소 대단위조사시설의 10,000 Ci <sup>60</sup>Co-γ 선원을 사용하였으며, 실온, 공기 중에서 5kGy/h의 일정한 선량률로 조사하면서 각각의 시편에 30~500kGy의 선량이 조사되도록 조사시간을 조절하였다. 조사선량을 500kGy로 제한한 것은 이 값이 원자력발전소에 사용하는 케이블의 방사선 열화에 대한 성능검증 기준인 IEEE Std. 383에서<sup>5)</sup> 원자력발전소 설계수명을 40년으로 하는 경우의 전선 및 케이블 절연체에 대한 방사선열화 검증기준치이므로 이 값을 적용

하였다.

방사선을 조사한 EPDM 시편을 전력 케이블의 일반적인 사용조건인 실온, 대기 중에서 방사선 조사 직후부터 540일 동안 경년열화를 진행시키면서 절연특성의 변화를 아래와 같은 방법으로 측정하였다.

### 2.2. 측정방법

산화방지제가 첨가된 EPDM의 방사선 조사 후 실온, 대기 중에서의 경년열화에 따른 전기적 특성의 변화를 검토하기 위해 열화를 진행시키는 동안 각각의 시편에 대하여, 조사직후(0일), 180일, 360일, 540일의 간격으로 4회씩 체적 저항률( $\rho_v$ ), 교류 절연파괴 강도( $E_{bd}$ )를 측정하였다.

체적 저항률( $\rho_v$ )은 지름 70mm로 절단한 시편을 resistivity test fixture(Keithley, Model 8009)의 상·하부 전극(직경=60mm) 사이에 장착하고 실온에서 electrometer & high resistance meter(Keithley, Model 6517A)를 사용해서 측정하였으며, 교류 절연파괴 강도( $E_{bd}$ )는 1차전압 : 100V, 2차전압 : 0~50kV, 60Hz 정격의 교류 내압시험장치(京南電氣(日), Model YPS-55M)를 사용하여 연면방전의 영향을 최소화하기 위해 실리콘유 중에 시편을 장치하고 절연 파괴전압과 두께를 측정하였으며, 각각의 시편에 대해 5회씩 측정하여 평균을 취하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산화방지제 첨가에 따른 내방사선 특성 변화

#### 1) 체적 저항률

그림 1은 가교제를 첨가하여 가황처리(vulcanization)한 순수 EPDM(기호: control)과 내방사선성 향상을 위해 페놀계 산화방지제 Irganox 1010<sup>®</sup>(기호: IR)와 퀴놀린계의 Kumanox RD<sup>®</sup>(기호: RD)를 각각 1~3phr 씩 첨가하여 가황처리한 EPDM 시편에 대하여 방사선 조사직후에 측정된 체적 저항률( $\rho_v$ )과 <sup>60</sup>Co- $\gamma$  선 조사선량의 관계를 표시한 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 Irganox 1010<sup>®</sup>을 첨가한 시편(기호: IR-1, 2, 3)들의 경우, 산화방지제를 첨가하지 않고 가황처리만을 한 EPDM시편에 비해 첨가량에 관계없이 전부 체적 저항률( $\rho_v$ )이 증가하였다. 본 연구에서 적용한 1~3phr의 범위에서는 첨가량이 증가함에 따라 체적 저항률이 증가

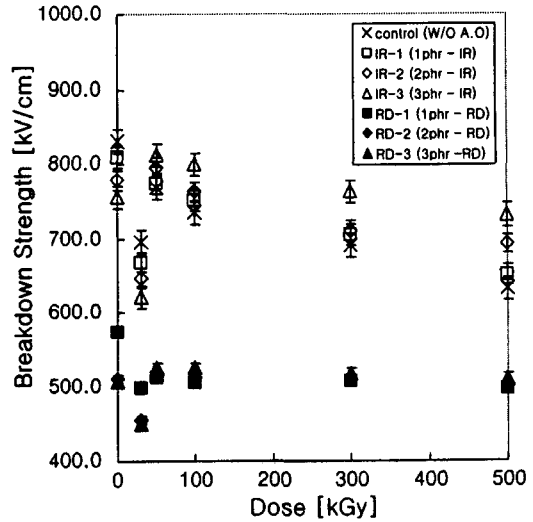


Fig. 1. Effects of antioxidants on volume resistivity of <sup>60</sup>Co- $\gamma$  ray irradiated EPDM containing antioxidants

하는 개선효과를 나타내었으며, 50kGy 이상의 고선량영역에서 조사선량의 증가에 따른 체적 저항률의 감소율도 Irganox 1010<sup>®</sup>의 첨가량이 많을수록 둔화되는 경향을 보였다.

또한, 방사선 조사선량의 증가에 따라 다음과 같이 3개의 선량영역별로 서로 다른 체적 저항률의 변화 양상을 보이고 있다. 30kGy까지의 저선량영역에서는 급격히 감소하지만 30~50kGy의 선량영역에서는 급격히 증가하였으며, 50kGy 이상의 고선량영역에서는 조사선량의 증가와 함께 체적 저항률이 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다.

방사선 조사선량 30kGy까지의 초기 단계와 30~50kGy의 선량영역에서 체적 저항률의 변화가 서로 다른 특성을 나타내는 것은 방사선 조사시 30kGy를 경계로 하여 산화방지제로 사용한 Irganox 1010<sup>®</sup>가 각각 다르게 반응하기 때문이다<sup>8,9)</sup>.

30kGy까지의 초기 단계에서는 EPDM 내부에서 <sup>60</sup>Co- $\gamma$  선 조사로 인한 분자쇄 절단과 이에 따르는 산화열화가 선행하고 이때 생성된 산화생성물이 축적되며, 축적된 산화생성물이 극성기를 형성하여 EPDM의 전기전도에 기여하게 되므로 산화생성물의 존재로 전기전도 특성을 나타내는 체적 저항률의 변화를 설명할 수 있다.

제 2단계인 30~50kGy의 저선량 영역에서는 가교효과가 우세하여 본질적으로 EPDM의 산화열화에 기인하는 분자쇄 절단을 상쇄하고 이와 함께 첨가된 산화방지제에 의해 EPDM의 산화가 어느 정

도 억제되기 때문에 가교도가 더욱 증가하여 절연 특성이 향상되며<sup>10)</sup>, 50kGy 이상의 고 선량영역에서는 조사선량의 증가와 더불어 측쇄 및 주쇄의 절단에 의해 생성되는 라디칼이 서서히 증가하기 때문에 체적 저항률이 감소하는 것으로 이해된다.

퀴놀린계 산화방지제인 Kumanox RD<sup>®</sup>(기호: RD)를 각각 1~3phr 씩 첨가하여 가황처리한 EPDM 시편의 체적 저항률( $\rho_v$ )은 조사선량이 증가함에 따라 50kGy 까지는 서서히 감소하지만 50kGy 이후부터는 조사선량이 증가하여도 거의 감소하지 않는 경향을 보이고 있다. 그러나, Kumanox RD<sup>®</sup>를 첨가한 EPDM 시편들은 가황처리만을 한 순수 EPDM시편 및 IR 1010을 첨가한 시편에 비해 첨가량에 따라 각각 1/1.5~1/2정도씩 체적 저항률( $\rho_v$ )이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향을 나타내는 것은 EPDM의 가황처리 과정에서 Kumanox RD<sup>®</sup>가 DCP의 가교반응을 방해하였으며, 방사선 조사시 산화열화에 따르는 분자쇄 절단을 억제하는 산화방지제로서의 역할을 하지 못하기 때문에 체적 저항률이 낮은 값을 나타내는 것으로 판단된다.

따라서, 페놀계 산화방지제 Irganox 1010<sup>®</sup>를 첨가한 경우가 퀴놀린계 Kumanox RD<sup>®</sup>를 각각 1~3phr 씩 첨가하는 경우에 비해 EPDM 시편의 체적 저항률( $\rho_v$ )값을 증가시키며 방사선 조사시에도 우수한 내방사선 특성을 나타내는 것으로 확인되었다.

2) 교류 절연파괴강도

페놀계 산화방지제 Irganox 1010<sup>®</sup>(기호: IR)를 첨가한 EPDM시편들의 경우 그림 2에 나타난 것과 같이 30kGy까지의 초기단계에서는 산화방지제의 첨가량이 많을수록 조사선량의 증가에 따라 교류 절연파괴강도( $E_{bd}$ ) 값이 감소하지만 이와 같은 경향이 50kGy이후부터 반전되기 시작하여 300~500 kGy 범위에서는 산화방지제의 첨가량 증가에 따라 교류 절연파괴강도( $E_{bd}$ ) 값이 증가하는 경향을 보이고 있다.

한편, 방사선 조사의 초기단계인 30kGy까지는 절연파괴강도가 선량증가에 따라 급격히 감소하여 최저 값을 나타내고 중간단계인 50~100kGy 범위에서는 다시 급격히 증가하여 최고 값을 나타낸 후, 그 이후부터는 선량의 증가와 함께 서서히 감소하는 모양을 보이고 있다. 50~100kGy까지의 선량영역에서 방사선 조사선량에 따른 교류 절연파괴강도의 변화가 위와 같이 서로 다른 특성을 나타내

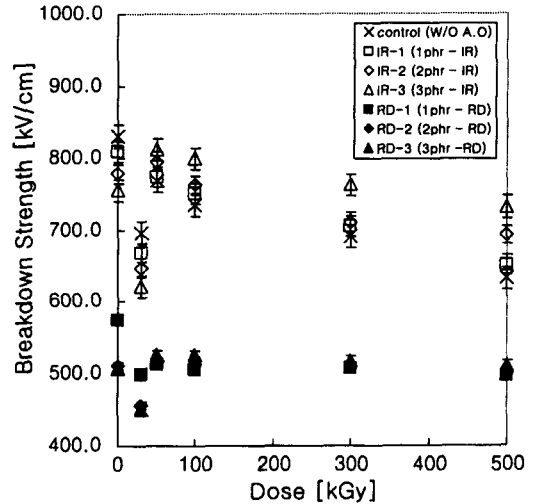


Fig. 2. AC Breakdown strengths of irradiated EPDM containing antioxidants(at 60Hz)

는 것은 체적 저항률 특성에서 언급한 바와 같이 방사선 조사시 산화방지제로 사용한 Irganox 1010<sup>®</sup>이 30kGy를 경계로 하여 선량영역에 따라 각각 다르게 반응하기 때문이다.<sup>9)</sup>

30kGy까지의 저선량 영역에서는 분자쇄 절단이 주도적으로 일어나서 이것이 극성기로 작용하기 때문에 절연파괴강도( $E_{bd}$ )를 급격히 감소시켰으며, 30~50kGy 범위에서 선량증가에 따라  $E_{bd}$ 가 급증하는 것은 이 범위에서는 분자쇄 절단에 비해 가교반응과 Irganox 1010<sup>®</sup>의 산화억제 작용이 우세하여 극성기의 생성이 현저히 제한되기 때문이며<sup>10)</sup> 이와 같은 작용은 산화방지제의 첨가량이 증가할수록 커질 것으로 생각된다.

퀴놀린계인 Kumanox RD<sup>®</sup>(기호: RD)를 각각 1~3phr 씩 첨가한 EPDM 시편의 절연파괴 강도( $E_{bd}$ )는 가황처리만을 한 순수 EPDM시편과 Irganox 1010<sup>®</sup>를 첨가한 시편에 비해 상대적으로 낮은 값을 나타내고 있으며, 저 선량영역을 제외하고는 첨가량이 적을수록 절연파괴 강도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 Kumanox RD<sup>®</sup>를 첨가한 시편의 체적 저항률 특성에서 고찰한 것과 같이, Kumanox RD의 첨가로 인해 DCP의 가교반응이 충분치 못했고 분자쇄의 절단이 Irganox 1010<sup>®</sup>를 첨가한 시편에 비해 증가하여 도전도가 증가하였기 때문에 상대적으로 낮은 전계에서 절연파괴가 일어나는 것으로 생각할 수 있다.

이상과 같이 방사선 조사직후에 측정된 EPDM

시편의 체적 저항률과 교류 절연파괴강도의 조사선량에 따른 변화를 종합해볼 때, Kumanox RD<sup>®</sup>에 비해 Irganox 1010<sup>®</sup>를 첨가하는 것이 시편의 가황처리 중 또는 방사선 조사중에 DCP의 가교반응을 향상시킴과 함께 방사선 조사시 분자쇄 절단을 억제하는 산화방지 작용이 효과적으로 나타나므로 EPDM의 절연특성의 조사열화를 감소시키는 효과가 우수한 것으로 확인되었다.

### 3.2. 전기적 특성의 경년열화 효과

#### 1) 체적 저항률

산화방지제가 첨가된 EPDM 시편을 방사선을 조사한 후, 실제 사용 및 보관 조건에서의 절연특성에 대한 경년열화 효과를 확인하기 위하여, 전력 케이블의 일반적인 사용 또는 보관 조건인 실온(20±5℃), 대기 중에서 방사선 조사 후 540일 동안 경년열화를 진행시키면서 180일 간격으로 측정된 체적 저항률의 변화를 그림 3~5에 나타내었다.

그림 3은 산화방지제를 첨가하지 않은 EPDM 시편(control samples)에 대한 체적 저항률의 변화를 방사선 조사선량별, 열화기간별로 표시한 것이고 그림 4와 그림 5는 EPDM에 산화방지제 Irganox 1010<sup>®</sup>와 Kumanox RD<sup>®</sup>를 각각 1~3phr씩 첨가한 시편의 체적 저항률에 대한 선량별, 열화기간별 변화를 나타낸 것이다.

산화방지제를 첨가하지 않은 EPDM 시편의 경우, 그림 3에서 보는 바와 같이 대체로 경년열화기간이 증가함에 따라 체적 저항률이 감소하고 특히, 360일 이후에는 급격히 감소하였으며, 시편에 조

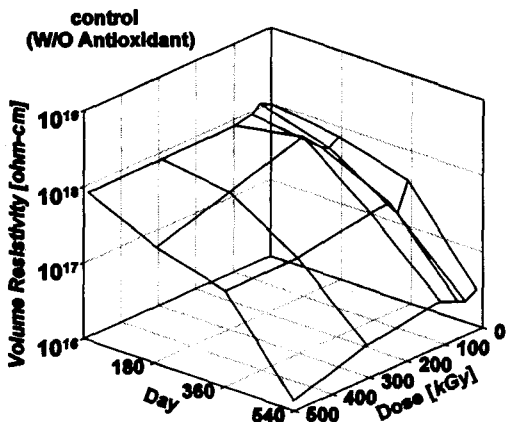


Fig. 3. Effects of aging on volume resistivity of EPDM control sample(without containing antioxidants)

사된 방사선량이 클수록 체적 저항률이 감소하는 경향을 보이고 그 변화 양상은 방사선 조사직후에 측정된 그림 1의 조사선량의 증가에 따른 체적 저항률의 변화와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 그러나, 50kGy와 100kGy의 <sup>60</sup>Co-γ 선이 조사된 시편에서는 열화기간이 180일 경과했을 때 체적 저항률이 약간 증가한 후 다시 감소하는 것이 확인되었다.

그림 4의 a)~c)에서 보는 바와 같이 페놀계 산화방지제인 Irganox 1010<sup>®</sup>(기호: IR)를 첨가한 EPDM 시편들의 경우, 경년열화 기간이 증가함에 따라 180일까지는 방사선 조사직후에 비해 체적 저항률이 증가하지만 180일 이후부터 서서히 감소하기 시작하여 360일 이후에는 급격히 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이와 같은 열화 기간에 따른 체적 저항률의 변화는 산화방지제(IR 1010)의 첨가량이 증가할수록 크게 나타나고 있어 그림 3의 산화방지제를 첨가하지 않은 시편의 체적 저항률에 비해 대체로 큰 값을 보이고 있다.

그러나, 540일 동안 열화된 경우에는 IR 1010이 첨가된 시편들의 열화가 급속히 진전하여 체적 저항률이 산화방지제를 첨가하지 않은 시편의 경우와 비슷하거나 낮은 값을 나타내는 것이 확인되었다.

이와 같이 IR 1010이 첨가된 시편들의 체적 저항률의 변화가 열화기간의 경과와 더불어 다르게 나타나는 것은 다음과 같이 이해할 수 있다. 즉, 방사선 조사에 의해 생성된 자유전자 및 이온 등 라디칼들이 트랩되면서<sup>11)</sup> EPDM의 배치변화를 가져오게 되어 조사직후의 체적 저항률이 낮은 값을 나타내고 있지만 시편들을 실온중에서 열화시킬 때 시간의 경과에 따라 트랩된 라디칼들이 재결합·소멸하거나<sup>11-13)</sup> EPDM의 주쇄와 반응하여 가교도를 증진시키기 때문에<sup>14)</sup> 체적 저항률이 증가하며, 열화가 장시간 진행된 360일 이후부터는 라디칼의 재결합 또는 가교반응이 감소·종결되고<sup>12)</sup> 이와 함께 잔존하는 라디칼이 카르보닐기(C=O)로 변화하여 산화를 촉진시키거나 산소와 반응하여 생성된 과산화 EPDM(ROOR)이 다시 분해하여 주쇄가 산화·절단되기 때문에<sup>15)</sup> 체적 저항률이 급격히 감소하는 것으로 생각된다.

또한, 조사된 방사선량이 증가함에 따라 체적 저항률이 저선량 영역에서는 급격히 감소후 증가, 고선량 영역에서는 서서히 감소하여 방사선 조사직후에 측정된 그림 1, 산화방지제 미첨가 시편에 대한 체적 저항률의 열화 결과인 그림 3의 결과와 비

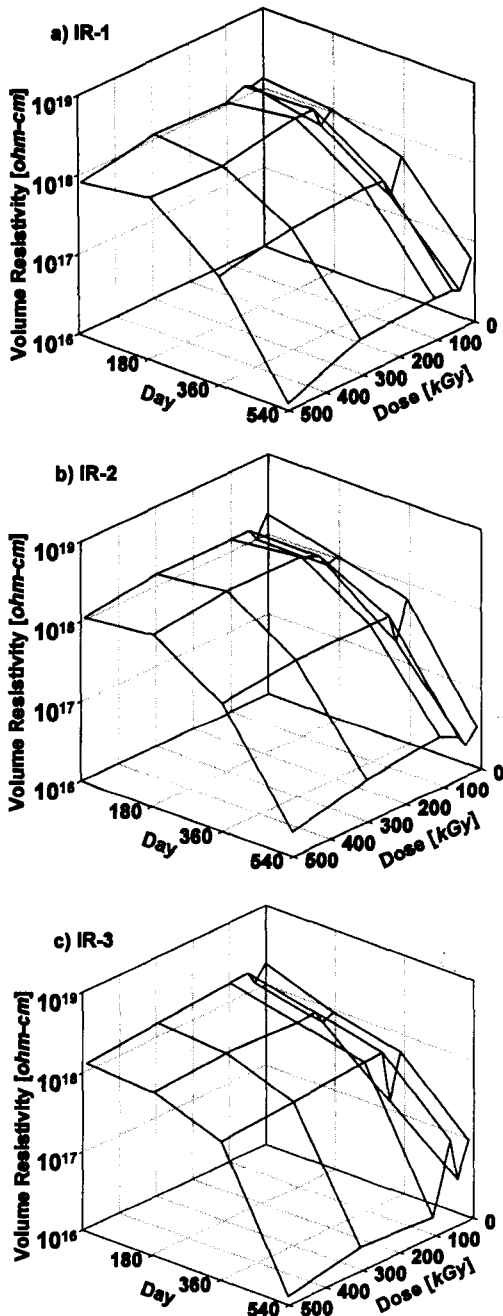


Fig. 4. Effects of aging on volume resistivity of EPDM containing Irganox 1010<sup>®</sup>

슷한 양상을 보이고 있지만 조사선량 증가에 따른 체적 저항률의 감소율은 조사직후의 결과와 산화방지제 미첨가 시편에 비해 작아지는 경향을 나타내어 IR 1010을 EPDM에 첨가하면 방사선 조사후

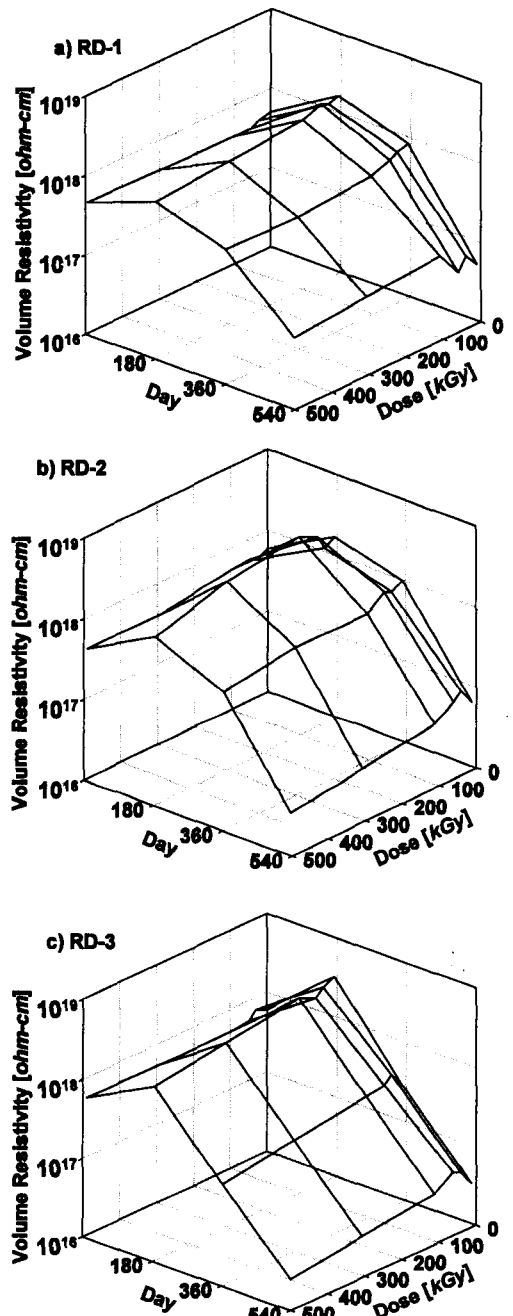


Fig. 5. Effects of aging on volume resistivity of EPDM containing Kumanox RD<sup>®</sup>

의 경년열화 과정에서 산화에 의한 체적 저항률의 열화를 억제하는 효과가 있음이 확인되었다.

퀴놀린계 산화방지제 Kumanox RD<sup>®</sup>(기호: RD)를 각각 1~3phr 씩 첨가한 EPDM 시편의 방사선

조사후 경년열화에 따른 체적 저항률의 변화를 나타낸 그림 5의 a)~c)의 결과를 방사선 조사직후의 측정결과인 그림 1과 비교해 보면 방사선 조사직후에는 Kumanox RD를 첨가한 시편들의 체적 저항률이 Irganox 1010을 첨가한 시편이나 산화방지제 미첨가 시편에 비해 1/3~1/2정도의 낮은 값을 나타내었으나 열화기간이 경과함에 따라 증가하여 열화기간 전체에 걸쳐 대체로 산화방지제 미첨가 시편 또는 Irganox 1010 첨가 시편의 1.2~2.0배로 증가하였으며, 특히, 180일이 경과한 경우에 급격히 증가한 후 360일이 경과할 때까지는 서서히 감소하다가 360일 이후부터 감소율이 증가하는 경향을 보였다. 산화방지제 미첨가 시편의 경년열화 결과인 그림 3과 비교해 볼 때에도 열화기간에 관계없이 Kumanox RD 첨가 시편의 체적 저항률이 큰 값을 보이고 있으며 특히, 열화기간이 540일이 경과했을 때에는 산화방지제 미첨가 시편 및 Irganox 1010 첨가 시편의 체적 저항률  $1 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$ 에 비해 Kumanox RD 첨가 시편의 경우는 2~4배 이상의 큰 값을 나타내고 있다.

이와 같은 경향을 나타내는 것은 Irganox 1010 첨가 시편의 체적 저항률에 대한 경년열화 특성에서 고찰한 바와 같이 실온의 공기중에서 열화가 진행될 때, 180일까지의 열화 초기에는 방사선 조사시 생성된 라디칼들의 재결합·소멸과 가교도의 증진이 주도적으로 작용하고 180일 이후의 열화기간 중에는 가교반응의 감소와 함께 산화가 촉진되어 EPDM의 주쇄 절단이 증가하기 때문으로 이해할 수 있다.

그러나, 첨가된 Kumanox RD가 시편 제작시의 가황처리 과정이나 방사선 조사과정에서 DCP의 가교반응에 충분히 기여하지 못하였기 때문에 방사선 조사직후의 체적 저항률은 산화방지제 미첨가 시편이나 Irganox 1010 첨가 시편의 체적 저항률에 비해 낮은 값을 나타내었지만 실온 공기중에서 열화가 진행되는 동안 Kumanox RD가 Irganox 1010에 비해 높은 값의 활성화 에너지를 얻게되어 라디칼 포획반응이 증가하여<sup>12,14,16)</sup> 상대적으로 가교효과가 증가하므로 Irganox 1010 첨가 시편에 비해 Kumanox RD 첨가 시편의 체적 저항률이 월등하게 큰 값을 나타내는 것으로 생각된다.

2) 교류 절연파괴강도

방사선이 조사된 EPDM 시편을 실온( $20 \pm 5^\circ \text{C}$ ),

대기 중에서 방사선 조사 후 540일 동안 경년 열화를 진행시키면서 180일 간격으로 측정된 교류 절연파괴강도의 변화를 그림 6~8에 나타내었다.

그림 6은 산화방지제를 첨가하지 않은 EPDM 시편(control samples)에 대한 교류 절연파괴강도의 변화를 방사선 조사선량별, 열화기간별로 표시한 것이고 그림 7은 EPDM에 Irganox 1010<sup>®</sup>를, 그림 8은 Kumanox RD<sup>®</sup>를 각각 1~3phr씩 첨가한 시편의 교류 절연파괴강도에 대한 선량별, 열화기간별 변화를 나타낸 것이다.

산화방지제를 첨가하지 않은 EPDM 시편의 경우, 그림 6에서 보는 바와 같이 절연파괴강도 값이 경년열화 기간이 증가함에 따라 대체로 감소하고 특히, 360일 이후에는 급격히 감소하였으며, 시편에 조사된 방사선량이 클수록 열화기간의 경과와 더불어 감소율이 증가하는 경향을 보이고 있다.

이러한 변화는 방사선 조사직후에 측정된 그림 1의 조사선량의 증가에 따른 체적 저항률의 변화와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 그러나, 열화기간이 360일 경과했을 때에는 절연파괴강도의 세기가 약간 증가한 후 다시 감소하는 것이 확인되었다. 이와 같이 열화기간 중반기에 절연파괴강도가 증가하는 것은 체적 저항률의 경년열화 특성에서 검토한 바와 같이 얇은 에너지 준위에 트랩되었던 라디칼들이 재결합·소멸되고<sup>12)</sup> EPDM주쇄의 산화·절단이 일어나기 시작하는 시점이므로<sup>15)</sup> 캐리어의 수가 일시적으로 감소하였기 때문으로 생각할 수 있다.

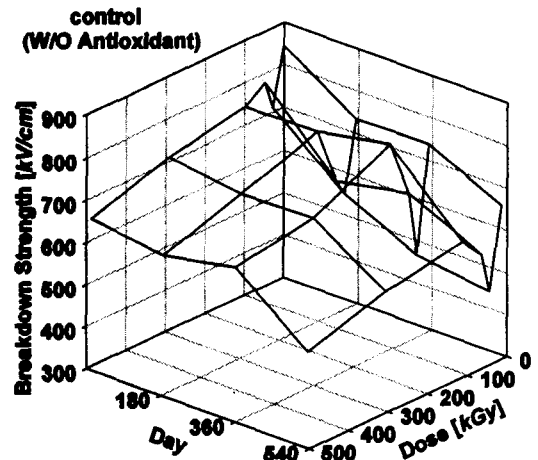


Fig. 6. Aging effects on AC breakdown strengths of EPDM without containing antioxidants(at 60Hz)

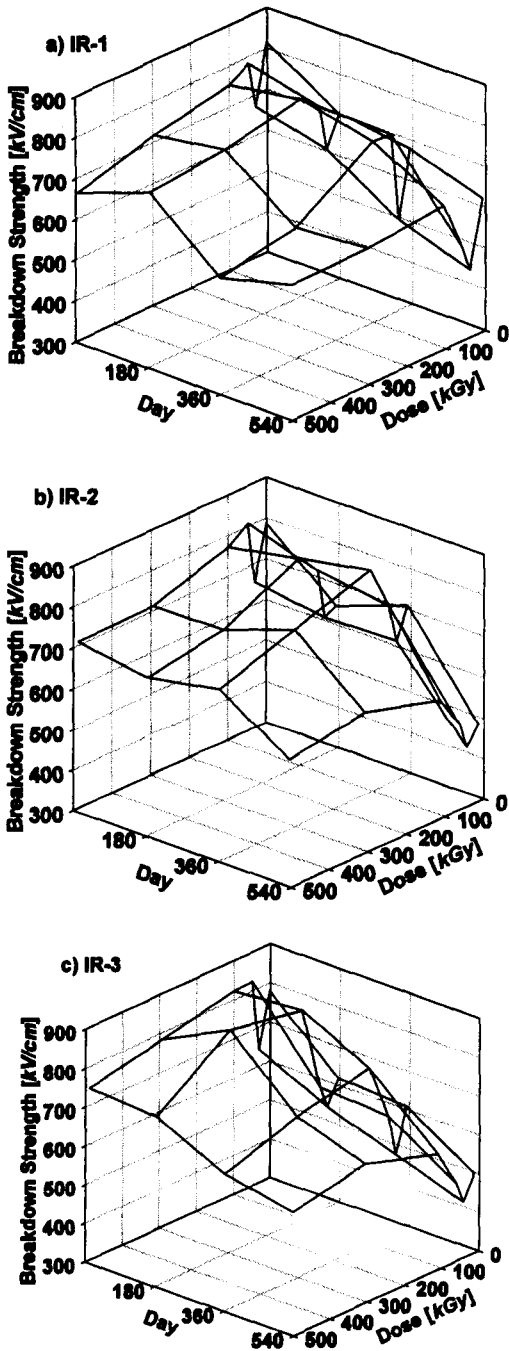


Fig. 7. Aging effects on AC breakdown strengths of EPDM containing Irganox 1010<sup>®</sup> (at 60Hz)

페놀계 산화방지제인 Irganox 1010<sup>®</sup>(기호: IR)를 첨가한 EPDM 시편들의 경우, 그림 7의 a)~c)에서 보는 바와 같이 경년열화 기간이 증가함에 따라

360일까지는 절연파괴강도가 방사선 조사직후에 비해 대체로 증가하지만 360일 이후에는 감소하는 경향을 보이고 있으며, IR 1010의 첨가량이 증가할수록 절연파괴강도 값이 크게 나타나고 있어 그림 6의 산화방지제를 첨가하지 않은 시편에 비해 대체로 크거나 비슷한 값을 보이고 있다.

이와 같이 IR 1010이 첨가된 시편들의 절연파괴강도의 변화가 열화기간의 경과와 더불어 다르게 나타나는 것은 IR 1010 첨가 시편의 체적 저항률에 대한 경년열화 특성에서 고찰한 바와 같이 트랩된 라디칼들이 실온, 공기중에서의 열화과정에서 재결합·소멸하거나 EPDM의 가교도가 증가하므로 캐리어 또는 이온의 수가 감소하기 때문에 360일 경과시까지의 절연파괴강도가 증가하지만 360일 이후부터는 라디칼이 카르보닐기로 변화하여 극성기로 작용하고 이와 함께 과산화물의 분해에 따른 EPDM 주쇄의 산화·절단시 생성되는 산화생성물이 증가하여 결과적으로 극성기의 수가 증가하기 때문에 절연파괴강도의 세기 즉, 절연파괴강도가 낮아지는 것으로 이해된다.

또한, 조사된 방사선량이 증가함에 따라 열화된 시편의 절연파괴강도가 저선량 영역에서는 급격히 감소후 증가하고 고선량 영역에서는 서서히 감소하여 방사선 조사직후의 측정결과 또는 산화방지제 미첨가 시편의 열화 결과와 비슷한 경향을 보이고 있어 열화가 진행되어도 전기전도에 기여하는 캐리어 및 이온의 변화율은 거의 비슷한 것으로 생각된다<sup>17)</sup>.

퀴놀린계 산화방지제 Kumanox RD<sup>®</sup>(기호: RD)를 각각 1~3phr 씩 첨가한 EPDM 시편의 방사선 조사후 경년열화에 따른 절연파괴강도의 변화를 나타낸 그림 8의 a)~c)에 의하면, Kumanox RD를 첨가한 시편의 절연파괴강도가 Irganox 1010을 첨가한 시편이나 산화방지제 미첨가 시편에 비해 약 2/3~4/5정도의 낮은 값을 나타내고 있으나 방사선 조사선량의 증가 또는 열화기간 경과에 따른 절연파괴강도의 감소율은 상대적으로 작은 것으로 확인되었다. 또한, 열화기간이 180일 경우에는 라디칼의 재결합<sup>11,13)</sup>과 가교반응의 증가<sup>14)</sup>로 방사선 조사직후에 비해 절연파괴강도가 증가하였으며, Kumanox RD의 첨가량이 증가할수록 개선되는 것으로 확인되었다.

이와 같은 경향을 나타내는 것은 Kumanox RD 첨가 시편의 경우, 가황처리 과정이나 방사선 조사



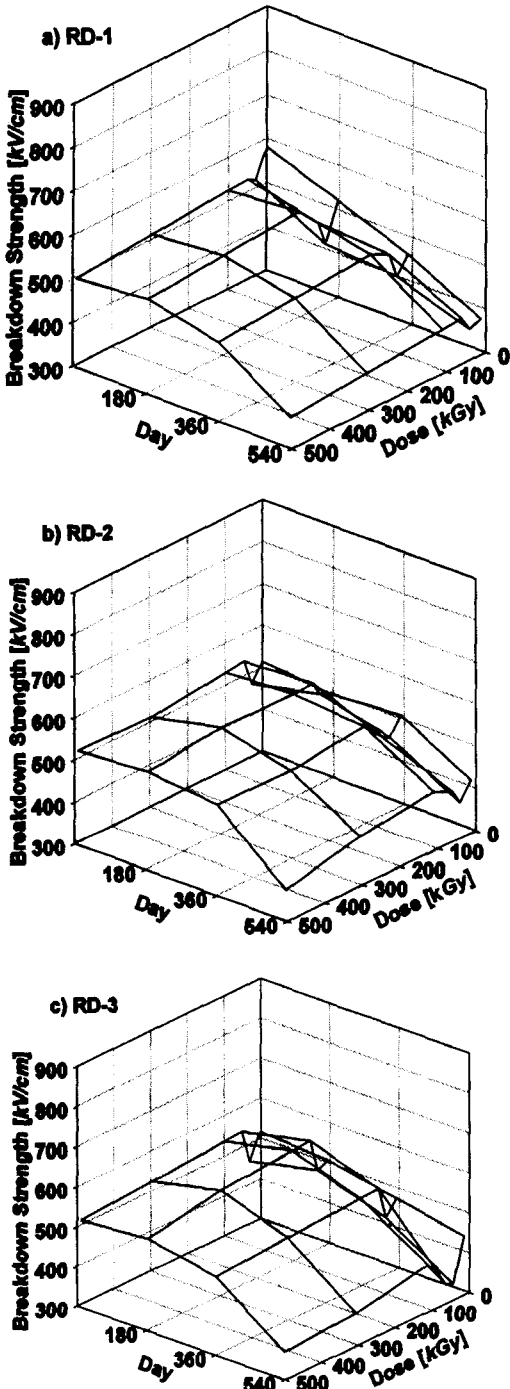


Fig. 8. Aging effects on AC breakdown strengths of EPDM containing Kumanox RD<sup>®</sup> (at 60Hz)

과정에서 Kumanox RD가 DCP의 가교반응에 충분히 기여하지 못하였지만 실온의 공기중에서 열화

가 진행되는 동안 첨가된 Kumanox RD가 높은 활성화 에너지를 얻게되어 라디칼 포획반응이 증가하여<sup>12,14,16)</sup> 상대적으로 가교효과가 증가하고 극성기로 작용하는 분해생성물의 발생률이 낮기 때문에 조사선량 또는 열화 기간이 증가하여도 절연 파괴 강도가 Irganox 1010 첨가 시편에 비해 비교적 안정적인 변화를 하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

전력 케이블의 절연 및 외장재로 사용하는 EPDM에 페놀계(Irganox 1010)<sup>®</sup>와 퀴놀린계(Kumanox RD)<sup>®</sup> 산화방지제를 첨가하여 제작한 시편에 방사선을 조사하고 경년열화 현상을 고찰하기 위하여 내방사선성과 전기적 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1) Irganox 1010을 첨가한 시편은 저선량 영역에서는 극성기 형성이 우세하여 체적 저항률과 절연 파괴강도가 급격히 감소하지만 조사선량의 증가에 따라 가교도와 산화억제작용의 증가로 50~100 kGy까지 급증한 후, 서서히 감소하였다.

2) Kumanox RD를 첨가한 시편은 Kumanox RD가 가교반응과 분자쇄 산화·절단의 억제에 기여하지 못하여 체적 저항률과 절연 파괴강도가 Irganox 1010 첨가 시편에 비해 낮은 값을 나타냈다.

3) Kumanox RD를 첨가한 시편은 열화과정에서 라디칼 포획과 가교작용이 Irganox 1010 첨가 시편에 비해 상대적으로 우세하여 열화과정 중의 체적 저항률이 Irganox 1010 첨가 시편의 1.2~2.0배의 값으로 증가하였다.

4) Kumanox RD를 첨가 시편의 열화 후 절연 파괴 강도는 Irganox 1010 첨가 시편에 비해 2/3~4/5 정도의 값을 갖지만 조사선량 또는 열화기간이 증가해도 비교적 안정적인 변화를 하며, 첨가량이 증가할수록 특성이 개선되었다.

5) 따라서, 일정한 집적선량이 조사되는 것을 기준으로 하면 저 선량률로 장시간 피폭되는 환경에서는 Irganox 1010을 고 선량률로 단시간 피폭된 후 장기간 열화가 진행되는 환경에서는 Kumanox RD를 첨가한 EPDM을 사용하는 것이 안정적인 내방사선 특성을 유지할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글 : 본 연구는 동국대학교 전문학술지 논문게재 연구비 지원으로 수행되었음.

## 참고문헌

- 1) H. Danielsson et al., "Estimation of lifetime of cables in the radiation environment of LEP 200", CERN/TIS-CFM/91-13, CERN, 1991.
- 2) R. J. Arhart, "The Chemistry of Ethylene Propylene Insulation-Part II", *IEEE Electr. Insul. Mag.*, 9(6), pp. 11 ~ 14, 1993.
- 3) Kurida et al., "Evaluation of Insulating Materials on the High-frequency Transformer Equipped in Satellites", *Report of IEEJ Study Meeting on Electr. Insul. Materials*, EIM-87-154, IEE Japan, 1987 (in Japanese).
- 4) IEEE Std. 323-1983, "IEEE Std. for Qualifying Class 1E Equipment for NPGS", IEEE, 1983.
- 5) IEEE Std. 383-1974, "IEEE Std. for Type Test of Class 1E Electrical Cables, Field Splices, and Connections for NPGS", IEEE, 1974.
- 6) G. Scott, "Atmospheric Oxidation and Antioxidants", Elsevier, New York, 1965, p. 453.
- 7) B. H. Ryu, K. Y. Kim, "Effects of Antioxidants on Mechanical and Electrical Properties of  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  Ray Irradiated EPDM", *Trans. KIEE*, 47(8), pp. 1215 ~ 1220, 1998.
- 8) D. W. Clegg et al., *Irradiation Effects on Polymers*, Elsevier, London, 1991, pp. 92 ~ 107.
- 9) R. L. Clough et al., "Heterogeneous Oxidative Degradation in Irradiated Polymers", *J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23, p. 359, 1985.
- 10) I. Kuriyama et al., "Effect of Dose Rate on Degradation Behavior of Insulating Polymer Materials", *IEEE Trans. on Electr. Insul.*, 14, pp. 272 ~ 277, 1979.
- 11) S. K. Youssef et al., "Induced Effects of  $\gamma$ -Rays and Fast Neutrons on the DC Electric Resistivity of Polyethylene for High Level Dosimetry", *Polymer Degrad. & Stab.*, 24, pp. 7 ~ 15, 1989.
- 12) Y. Ikada et al., "Characterization of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Irradiated with  $\gamma$ -Rays and Electron Beams to High Doses", *J. of Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.*, 37, pp. 159 ~ 168, 1999
- 13) 류부형, 김기엽, "Polytetrafluoroethylene의 열자격전류 특성에 미치는  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -선 조사효과", *한국산업안전학회지*, 13(4), pp.172 ~ 179, 1998.
- 14) P. Wünsche, "Generation of Free Radicals by Increasing the Temperature after  $\gamma$ -Irradiation of Polyethylene", *J. of Macromol. Sci.-Phys.*, B23(1), pp. 65 ~ 84, 1984.
- 15) 中村修平 外, "熱・放射線環境下におけるポリエチレンの電気絶縁劣化", *電気學會論文誌 A*, 103(4), pp. 217 ~ 221, 昭和 58 (1983).
- 16) S. Nakamura et al., "Carrier Traps above Room Temperature in  $\gamma$ -Irradiated Polyethylene", *Japan J. of Appl. Phys.*, 16, p. 2165, 1977
- 17) Y. Nakase et al., "Studies on radiation-induced current in polymeric insulating materials and their fine structure", *J. of Materials Sci.*, 17, pp. 3052 ~ 3056, 1982.