

고전압 절연용 EPDM 컴파운드의 특성

이 철 호 · 김 상 욱

1. 서 론

고분자 재료는 무게가 가볍고 내충격성이 우수하여 설치하기 쉬우며 내오손능력이 탁월하여 섬락, 정전사고의 가능성이 줄어들기 때문에 케이블의 절연체, 접속재 및 송배전용 애자 등의 절연물로 폭넓게 사용되고 있으며 사용량이 계속 증가하고 있다.

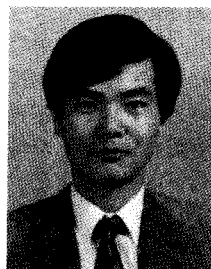
전기절연재료에 요구되는 일반적인 성능으로서는 절연 내력이 높아야 하는 것뿐 아니고 유전특성(비유전율과 $\tan \delta$), 내열성, 내수성, 내약품성, 기계적 특성, 내유성 등 종합적인 성능이 고려되어야 한다. 이러한 관점에서 EPDM(terpolymer of ethylene, propylene and diene)은 분자 구조 내에 불포화도가 낮아 산소나 오존에 대한 저항성이 매우 강하며 고온에서도 안정한 절연특성을 나타내고 비극성 구조로서 낮은 유전손실 값을 갖는 등 뛰어난 전기적 특성을 갖고 있어서 옥내외용 고전압 절연재료로 널리 사용되고 있다.¹

본고에서는 일반적인 EPDM의 특성 및 고전압 절연을 목적으로 하는 EPDM의 컴파운딩과 물성에 대하여 기술하고자 한다.

결합이 없어서 황가교가 불가능하며 EPDM은 과산화물 가교와 황가교가 가능하다. 일반적으로 EPM과 EPDM을 포함하여 EPR(ethylene propylene rubber) 또는 EP rubber라고 부른다.

EPDM은 삼원공중합체이므로 각 성분의 함량에 따라 물성이 달라지게 되며 다음과 같은 요인들에 의하여 최종 제품의 물성과 가공성이 다양하게 변화될 수 있다.

- 디엔의 종류
- 분자량 분포
- 에틸렌/프로필렌 비
- 분지도
- 평균분자량

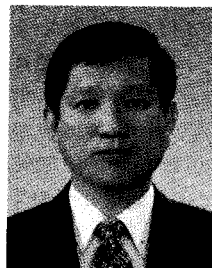


이철호

1982 인하대학교 고분자공학과(학사)
1994 서울시립대 화학공학과(석사)
1995 한국전기연구원
1997 평일산업 기술연구소 재료부장
1998~ 화인폴리머(주) 대표이사
현재

2. EPDM의 구조 및 특성

ASTM D 1418의 용어의 정의에 따르면 EPDM이란 ethylene("E")과 propylene("P") 및 가황을 위한 제 3 성분인 diene("D")이 불규칙적으로 결합된 무정형의 고무를 말하며, 여기서 "M"은 고분자 주쇄가 불포화기가 없는 methylene("M")으로 이루어진 것을 의미한다. EPM(copolymer of ethylene and propylene)은 이중



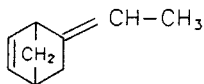
김상욱

1979 한양대학교 화학공학과
(공학박사)
1979~ 서울시립대학교 화학공학과
현재 교수

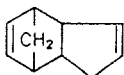
EPDM Compounds for Electrical Insulation Applications

화인폴리머(주)(Chul Ho Lee, Fine Polymer Co. Ltd., 629-7 Seongkok-dong, Ansan-city 425-110, Korea)

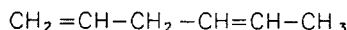
서울시립대학교 화학공학과(Sang Wook Kim, Dept. of Chemical Engineering, The University of Seoul, 90 Jeonnon-gong, Dongdaemoon-ku, Seoul 130-743, Korea)



5-ETHYLENE-2-NORBORNENE (ENB)



DICYCLOPENTADIENE (DCPD)



1,4-HEXADIENE (HD)

그림 1. Diene monomers for EPDMs.

2.1 디엔의 종류

제 3성분인 디엔의 단량체는 황가교가 가능하도록 소량 첨가되어 있으며 일반적으로는 그림 1과 같은 3종류가 사용되고 있다.²

ENB는 가황속도가 빠르고 가격이 비싸며 DCPD는 가황속도가 늦으며 저가인 특징이 있다. HD는 가황속도가 ENB와 DCPD의 중간이며 DuPont사에서만 유일하게 생산되고 있지만 중합과정 중에 잔류촉매가 남지 않아서 전기절연재료로 주로 사용되고 있다.

2.2 분자량, 분자량 분포, 각 성분의 조성비

디엔의 종류 외에 각 성분의 조성비, 분자량 및 분자량 분포에 따른 EPDM의 가공성 및 물성을 표 1에 정리하였다. 시판되는 EPDM은 대략 50~75 wt%의 에틸렌 함량을 갖고 있으며 약 60 wt% 근처에서 결정성을 나타내고 디엔함량은 약 5% 내외이다.³

2.3 EPDM의 물성 및 적용

주쇄가 포화되어 있다는 것이 EPDM의 내오존성, 내열성, 내후성 등의 우수한 특성의 주요인이다. 배합에 따라 150~175 °C 범위에서까지도 사용할 수 있고 유리전이온도가 -60 °C 정도에 이르므로 저온에서의 탄성도 우수하다.⁴ 또한 분자구조가 탄소-수소, 탄소-탄소 결합으로만 이루어져 있어서 극성기가 없으므로 절연성능이 뛰어나며 XLPE에 근접한 특성을 나타낸다. 첨가제가 포함되지 않은 EPDM의 비유전율은 2.4이며 $\tan\delta$ 는 0.0006이다.⁵ 산, 알칼리, 물 등과 같은 극성용매에 대한 저항성은 강하지만 톨루엔, 가솔린, 광유, 절연유 등과 같은 비극성용매와는 용해도지수가 비슷하여 ($\delta=7\sim8$) 쉽게 팽윤되므로 실제제품 사용시 주의를 필요로 한다.⁶

표 2에서 볼 수 있는 바와 같이 EP고무의 수요는 타이어를 중심으로 한 자동차용이 가장 많으며 케이블을 위주로 한 전기절연용이 그 다음으로 많다.⁷

전기절연용으로서의 중, 저전압용 케이블이 주를 이루

표 1. Effects of EPDM Polymer Variables on Processing and Properties of Electrical Compounds

	장점	단점
분자량 증가	인장, 인열강도 증가 촉진제, 가스제 함량 증가 가교중 변형이나 처짐성 향상	분산이 곤란 압축이 어려움 촉진제 함량 증가하면 전기적 특성 감소
에틸렌 함량 증가	인장강도 증가 촉진제, 가스제 중량 팽겔으로 만들기 쉬움	높은 정도 영구줄음을 저하 탄성 회복력 저하 저온에서의 유연성 감소
디엔 함량 증가	효과적인 과산화물 가교 가교밀도 향상	내열성 감소 연신율 감소 가격 증가
좁은 분자량 분포	가교속도, 밀도 증가 물성 우수 인장, 탄성을 증가 → 충전제, 가스제 중량 낮은 die swell	일반적으로 분산이 어려움
넓은 분자량 분포	가공성 향상 사출성형에 최적	저분자량 성분때문에 가교속도, 가교밀도 저하 높은 die swell

표 2. Application Fields of EPR

Field of application	%
Automotive	42
Electrical insulation	15
Building	10
Appliance	10
Industrial	9
Blend with plastics	9
other	5
	100

며 최근에는 고전압 직선, 종단 접속재 및 절연카바와 현수애자, 피뢰기 하우징, 지지애자 등의 절연물로 각광받고 있다.

3. 전기절연용 EPDM 컴파운드의 배합

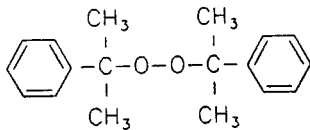
순수한 EPDM 고무만으로는 제품에 필요한 물성을 나타내지 못하므로 충전제, 산화금속, 가스제, 연화제, 산화방지제, 가교제, 촉진제, 계면결합제 등의 첨가제가 혼합되어야 하며, 따라서 사용하는 첨가제의 종류와 양이 최종 컴파운드의 성능을 결정하는 것이 된다. 이러한 첨가제의 선택시 고려사항으로서는 물성과 전기적 환경 특성, 가격, 혼련의 용이성, 화학적 안정성 및 가공성 등이 있다.

3.1 가교제와 가교조제 (Curing Agents and Coagents)

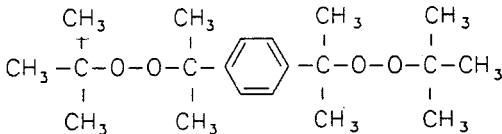
제 3성분으로 포함된 디엔의 종류와 양에 따라 가교속도 및 가교밀도가 달라지게 되며 가교방식은 황가교와 과산화물 가교로 구분할 수 있다. 황가교는 탄소-황의 결합 에너지가 과산화물 가교의 탄소-탄소간 결합에너지보다

표 3. Characteristics of Sulfur and Peroxide Cure System

가교방식	장점	단점
황	높은 인장강도와 인열강도 공기 존재해도 가황됨 낮은 온도와 압력에서 성형	습기 및 열에 대한 전기적 안정성 저하 냄새
과산화물	전기적 안정성 열적 안정성	성형시 고온, 고압 필요 가교조제 배합 필요 공기나 산성첨가제에 의해 방해됨



Dicumyl Peroxide



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

그림 2. Peroxides for curing agents.

작기 때문에⁸ 습기와 고온조건 하에서의 전기적 안정성이 떨어지며 고온열화 특성이 저하되는 단점이 있어 저압절연, 케이블 자켓 및 일부 사출 전기절연재료로 사용된다. 과산화물 가교는 황가교에 비하여 첨가제의 가격이 비싸며 성형조건이 떨어지는 단점이 있으나 성형 후 열화에 대한 안정성이 뛰어나 대부분의 전기절연재료에 사용되고 있다.

표 3에 황가교와 과산화물 가교의 장단점을 요약하였다.⁹ EPDM에서 가장 널리 사용되는 과산화물은 dicumyl peroxide(DCP)로서 150 °C 이상의 모든 가교에 사용될 수 있으며 가교시 열적 부산물인 아세토페논의 특이한 냄새가 있으며 일반적으로 클레이나 규조토 등에 40~90% 분산된 제품이 사용되고 있다. 1,4-bis(*t*-butylperoxy-isopropyl)benzene은 부산물로 인한 냄새가 없으며 다관능성으로 DCP보다 훨씬 적은 양을 사용할 수 있으나 반응성이 약간 떨어지므로 얇은 저압 제품이나 반전도 재료에 사용되고 있다.¹⁰

가교조제는 다관능성을 가진 불포화 유기화합물로서 주로 과산화물과 함께 사용하여 가교속도와 가교밀도를 향상시키는 효과를 가지며 acrylates, methacrylates, vinylsters와 triallyl cyanurate(TAC) 등이 사용된다.¹¹

3.2 충전제(Fillers)

충전제의 선정시 물성, 전기적 안정성, 절연파괴강도, 수분흡수성, 산성(과산화물 가교의 경우) 등을 고려하여야 하며 전압등급 증가에 따라서도 충전제의 종류, 양,

표 4. Effects of Increasing Clay Filler Level in Semicrystalline EPDM

Compound	A	B	C	D
Parts filler/100 parts EPDM	0	30	60	90
Density, g/cc	0.90	1.04	1.20	1.31
Tensile strength, psi	750	1200	1500	1700
Elongation, %	450	400	320	260
Dielectric constant	2.4	2.4	2.5	3.0
Power factor, %	0.06	0.20	0.25	0.60
AC breakdown, Volts/mil	850-1000	750-850	700-800	550-650
After 26 weeks in 90 °C water				
Dielectric constant	2.4	2.5	2.75	3.1
Power factor, %	0.40	0.65	0.80	1.5

순도 등이 제한받는다.

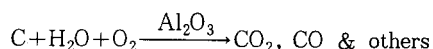
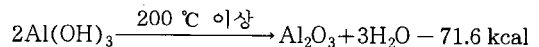
3.2.1 클레이(Clays)

클레이는 고무산업에서 카본블랙 다음으로 널리 사용되는 첨가제로서 전기절연용 EPDM 컴파운드 케이블 등의 첨가제로 활용되고 있다. 고무에 배합하여 보강효과가 큰 것을 하드 클레이, 효과가 작은 것을 소프트 클레이로 구분하며 일반적으로 입자가 작은 카올린계 클레이를 하드 클레이라 부른다. 고분자와 상용성이 좋도록 표면처리된 클레이가 유전특성, 전기적 안정성 및 내수성 등에 효과적이다.

절연케이블용 EPDM 컴파운드의 클레이의 첨가량에 따른 기계적, 전기적 특성의 변화를 표 4에 소개하였다.¹² 클레이 첨가량이 적을수록 전기적 특성은 우수하지만 기계적 특성은 저하되는 것을 알 수 있으며 압출성형시 표면이 매끈하지 않으므로 적정 배합량을 선정할 필요가 있다.

3.2.2 수산화알루미늄(Alumina Trihydrate, ATH)

수산화알루미늄은 원래 무독성 난연제로 널리 사용되고 있으나 1950년대 후반에 내트래킹성에 효과적이라는 사실이 알려지면서 폴리머 애자의 하우징, 옥외절연물인 중단점속재 등의 트래킹 방지제로 유용하게 사용되고 있다. 트래킹이란 고분자 절연재료가 옥외에서 사용될 때 오손물과 습기의 영향으로 누설전류가 흐르고 이 누설전류의 영향으로 불꽃방전이 발생하여 재료가 탄화되어 전도성이 되는 현상이다. 수산화알루미늄은 205 °C와 220 °C 사이에서 서서히 분해반응이 일어나기 시작하여 220 °C 이상에서는 분해반응이 빠르게 진행된다. 이 과정에서 흡열반응으로 트래킹 현상의 초기단계인 발열반응을 억제하며 이 때 생성된 Al₂O₃가 촉매의 역할을 하여 재료 표면의 전도성 유리카본을 날려보냄으로서 내트래킹성에 효과적으로 작용한다.¹³



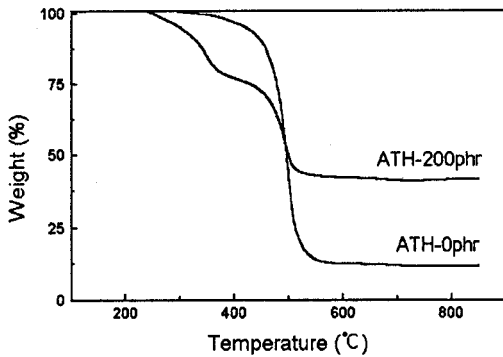


그림 3. TGA curves of unfilled and ATH filled EPDM.

이 단계에서 고분자 재료의 트래킹 발생은 유리카본 생성 및 휘발속도에 따라 영향을 받는다. 만약 휘발되는 속도가 유리카본이 생성되는 속도보다 크면 전도성 카본이 표면에 남지 않기 때문에 트래킹 현상이 발생하지 않는다. 한편, 수산화알루미늄은 수산기의 극성으로 물을 흡수하는 성질이 있어 재료의 절연과파괴강도, 유전특성 및 저항율을 감소시키므로 절연재료에 사용할 경우 크기 및 사용량이 면밀히 검토되어야 한다.

트래킹성에 대한 수산화알루미늄의 효과를 알아보기 위해 0~200 phr까지 50 phr 단위로 첨가하여 기계적, 전기적 특성을 측정하였다. 우선, 수산화알루미늄이 첨가되지 않은 시료와 200 phr 첨가된 시료를 열중량분석한 결과 220 °C 부근에서 수산화알루미늄이 분해하여 물을 방출하는 중량감소가 시작되었으며 EPDM 고분자는 약 300 °C에서 분해가 시작되어 약 500 °C에서 완전히 분해되는 것을 확인하였다(그림 3). IEC 587의 경사평면법에 준하여 4.5 kV의 전압을 인가하면서 트래킹 시험 결과 수산화알루미늄이 전혀 함유되지 않은 시료에서는 단시간 내에 트래킹이 발생하였고 100 phr 이상 첨가된 시료는 6 시간 이상 트래킹이 발생하지 않음으로서 수산화알루미늄이 100 phr 이상 첨가되어야 트래킹성이 우수한 것을 알았다(표 5). 기계적 특성 또한 수산화알루미늄 첨가에 따라 향상되었으나 비유전율과 $\tan \delta$ 는 증가하여 유전손실이 높아졌으며(그림 4) 배합 설계시 이러한 기계적, 전기적 특성이 종합적으로 고려되어야 할 것으로 판단된다.

3.2.3 기타 충전제

전기절연 컴파운드에서 특정한 목적으로 소량 첨가되는 충전제들이 있다. 20 phr까지의 ZnO는 내열성을 향상시키지만 비중이 높아지므로 컴파운드 가격을 상승시킨다. TiO₂를 2 phr까지 첨가하면 유색 컴파운드의 색상을 중화시키지만 비유전율이 높아지는 단점이 있다. 카본블랙은 반전도성 컴파운드의 전도성 부여제로 사용되며 절연용 컴파운드에서는 2 phr까지의 첨가로 색상조절 및 보강용으로 다른 전기적 특성의 저하없이 사용될 수 있다. 탈크는 표면처리해도 클레이보다 전기적 특성이 저하

표 5. The Comparison of ATH Content on Electrical and Mechanical Properties of EPDM Compounds

ATH content(phr)	0	50	100	150	200
Time to tracking(min)	125	76	>360	>360	>360
Volume resistivity($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{18}$	1.9×10^{16}	1.1×10^{16}	5.5×10^{15}	3.3×10^{15}
Tensile strength(kg/cm ²)	-	43	60	66	64
Elongation(%)	-	435	482	392	275

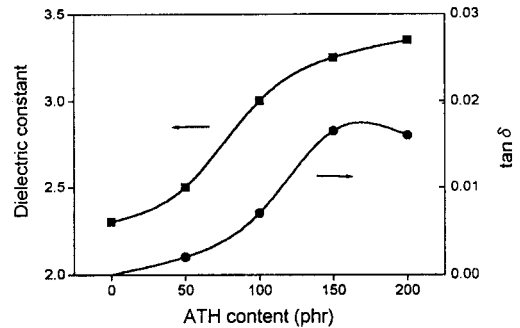


그림 4. The effects of ATH content on dielectric constant and $\tan \delta$ of EPDM compounds.

되므로 저압용으로만 사용되고 있다.

3.3 가소제(Plasticizers)

충전제 함량이 높아지거나 EPDM의 분자량이 크면 압출, 사출성형에서 고온, 고압이 필요하게 되고 성형품 표면이 거칠게 되므로 컴파운드의 점도를 낮추고 가공성을 향상시키기 위해 가소제를 사용하게 된다. 가소제의 첨가에 따라 강도는 저하되고 신장율이 증가하며 전기적 특성은 저하되므로 고전압 절연에서는 가능하면 사용량을 줄이는 것이 바람직하다. 저압절연에서는 가소제의 첨가로 충전제의 사용량을 늘릴 수 있으므로 가격저하의 목적으로 사용되며 과산화물 가교에 사용시 라디칼 반응을 지연시킬 수 있으므로 주의가 요구된다.

파트로락탐, 파라핀 왁스, 고순도의 파라핀 오일, 저분자량의 폴리에틸렌 등이 사용되며 액상의 폴리부타디엔이 과산화물 가교에 첨가되면 성형품의 기계적 특성을 향상시키는 가교조제로서의 역할을 하기도 한다.¹⁴

긴 사슬의 지방산과 에스테르, 폴리에틸렌 왁스, 폴리글리콜 등은 컴파운드 표면과 기계설비간의 윤활제의 역할을 하여 표면이 매끄럽게 되며 흐름성, 탈형성 등을 도와주지만 역시 전기적 성질 및 상용성이 떨어지므로 소량 사용해야 한다.

3.4 산화방지제 및 안정제(Antioxidants and Stabilizers)

고분자의 산화열화과정 중 발생하는 라디칼을 흡수하여 산화를 억제시키는 기능을 하는 산화방지제는 또한 과산화물 가교에서 발생하는 과산화물의 라디칼도 흡수하여 가교반응을 지연시킨다. 무기충전제가 함유된 EPDM

컴파운드는 일반적으로 약산성을 띠고 있으며 이러한 산성 또한 과산화물을 가교시 발생시키는 라디칼과 반응하여 가교 반응을 지연시킬 수 있는데 이 때 poly-dehydroquinoline 계 산화방지제가 약알칼리성이므로 컴파운드를 중화시키고 분산이 용이하므로 2 phr까지 처방하여 사용하면 큰 효과를 볼 수 있다. 방향족 아민계는 대체로 시간이 지나며 황갈색으로 변색되므로 주의를 요한다. 과산화물 가교에서 ZnO를 20 phr까지 사용하면 산성중화제로 안정화 효과가 있으며 황가교에서도 촉진제 및 활성화제로 작용하여 필수적으로 사용되고 있다.

납화합물은 충전제나 비, 지하수 등으로부터의 음이온을 포획하여 비유전율, $\tan \delta$ 의 증가를 방지하는 역할을 함으로써 EPDM 절연재료의 습기안정제로 탁월한 효과를 나타낸다. Pb_3O_4 가 가장 널리 사용되며(<5 phr) 색상이 붉은색이므로 연노랑색의 PbO 나 흰색의 dibasic lead phthalate로 대체되어 사용되기도 한다. 이러한 납화합물은 독성때문에 파라핀 왁스, 바세린, 광유 등에 분산시킨 제품을 사용한다.

이외에 자외선에 대한 내후성을 향상시키기 위해서는 고분자량의 EPDM을 사용하고 고순도의 파라핀 오일 및 15~30 phr의 TiO_2 가 효과적으로 알려져 있다.

4. 결 론

EPDM 컴파운드의 일반적인 구조와 물성 및 고전압 절연용 EPDM의 배합과 특성에 대하여 간략히 서술하였다. EPDM은 절연재료에서 요구되는 절연특성, 열적 안정성, 내오존성, 내후성, 내수성 등을 만족하면서 고무 특유의 유연성으로 현장설치가 용이하고 실리콘 고무에 비하여 가격이 저렴하여 고전압절연재료로서 중요한 위치를 차지하고 있다. 일반적으로 고무재료는 배합설계에 있어서 첨가제의 함량이 고무 모재보다 더 많이 사용되므로 EPDM 고유의 특성에도 불구하고 컴파운딩에 따라 물성이 크게 달라지게 되며, 따라서 사용하는 배합제의

종류와 사용량 및 가공기술이 매우 중요하다. 더구나 고무는 이론적으로 설명할 수 없는 현상들이 실제로 많이 발생하므로 끊임없이 반복적인 배합과정과 실험을 통해서 제반물성과 가공성을 향상시켜야 하며 그 현상을 이해하여야 한다.

향후 EPDM 컴파운드의 고전압 현상과 연결된 꾸준한 기술개발이 지속적으로 이루어져야 하고 특히 장기 신뢰성 측면에서 믿을 만한 제품이 생산되어 안정적인 전력공급에 기여하기를 기대한다.

참 고 문 헌

1. J. C. Chan, M. D. Hartley, and L. J. Hiivala, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **9**, 8 (1993).
2. I. Franta, "Elastomers and Rubber Compounding Materials", p. 133, Elsevier, Amsterdam, 1989.
3. F. W. Barlow, "Rubber Compounding", p. 68, Marcel Dekker Inc. New York, 1988.
4. F. P. Baldwin and G. Ver Strate, *Rubber Chemistry and Technology*, **45**, 739 (1972).
5. R. J. Arhart, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **9**, 34 (1993).
6. R. S. Gorur et al., *International J. Energy Systems*, **11**, 122 (1991).
7. L. Corbelli, "Developments in Rubber Technology", eds. by A. Whelan and K. S. Lee, vol. 2, p. 120, Applied Science Publishers, London, 1985.
8. F. P. Baldwin and G. Ver Strate, *Rubber Chemistry and Technology*, **45**, 811 (1972).
9. M. Brown, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **10**, 17 (1994).
10. J. A. Bradson, "Rubbery Materials and Their Compounds", p. 161, Elsevier Applied Science, London, 1998.
11. Endstra and Wreesmann, "Elastomer Technology Handbook", ed. by N. P. Cheremisinoff, p. 506, CRC Press, London, 1993.
12. R. J. Arhart, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **9**, 12 (1993).
13. Kim et al., *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **5**, 292 (1992).
14. J. A. Riedel and R. V. Laan, "The Vanderbilt Rubber Handbook", ed. by R. F. Ohm, p. 136, R. T. Vanderbilt Co. Inc., 1990.