

옥외용 고분자 절연재료의 자외선 열화특성 연구

*김영성 *이상진 *박완기 **정순욱
*LG전선주식회사 **금오공과대학교

A Study on the Ultraviolet Aging characteristics of Outdoor Polymeric Insulating Materials

*Y.S.Kim, *S.J.Lee, *W.K.Park, **S.W.Jeong
*LG Cable & Machinery Ltd., **Kumoh National University of Technology

Abstract - The outdoor polymeric insulating materials such as silicone rubber, ethylene propylene diene monomer(EPDM), ethylene vinyl acetate(EVA) and epoxy are aged by various natural environment with the long-term performance in outdoor.

In this paper, the effects of UV-ray on surface of silicone rubber were investigated by using the weather-Ometer. The accelerated aging stresses were simulated by UV radiation, high temperature and humidity as well as water spray.

These the aging characteristics were examined through contact angle measurements, tracking resistance test, FT-IR and SEM/EDS analysis. The experimental results showed that tracking resistance decreases with increase in the UV-ray irradiation period. But the surface of silicone rubber kept hydrophobicity. It is found that the inorganic filler such as Al(OH)₃ improves tracking resistance and the TiO₂ is very effective in preventing degradation of silicone rubber surface from UV-ray.

1. 서 론

기존의 자기재 절연물은 전기절연성과 내후성이 우수한 장점을 지니고 있으나, 무거운 중량으로 인한 운반, 설치의 어려움과 인장강도 및 물리적 충격에 약한 단점을 지니고 있다. 또한 표면에너지가 커서 습윤상태에서의 오손특성이 좋지 않다. 따라서 기존의 자기재 절연물에 비해 절연내력, 내충격성, 내오손성 등이 우수할 뿐만 아니라 가벼워서 운반과 설치가 용이한 고분자 절연물의 사용이 급격히 증가하고 있다.

고분자 재료로는 실리콘 고무, EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer), EVA(Ethylene Vinyl Acetate), 에폭시 등이 사용되고 있으며, 이중 실리콘 고무는 다른 고분자 재료들에 비해 우수한 전기적 특성을 지니고 있어 옥외용 고분자 절연재료로서 가장 많이 사용되고 있다.⁽¹⁾ 그러나 이러한 옥외용 고분자 절연물도 장기간 사용하게 되면 주위환경에 의해 여러 단계를 거쳐 복잡하게 열화가 진행된다. 열화되는 대표적인 환경요인으로는 태양에 의한 자외선, 공기오염으로 인한 산성비, 오존, 분진 등이 있으며, 장기신뢰성 확보를 위해 이런 열화요인에 의한 고분자 재료의 전기적, 화학적, 물리적 열화특성 규명과 원인분석이 필요하다.⁽¹⁾ 그러나 옥외용 고분자의 수명과 직접적으로 관련이 있는 내후성에 대한 평가는 매우 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 고분자재료의 열화에 작용하는 천연열화 요소중 가장 가혹한 요소인 자외선이 실리콘재료에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

시료는 조성이 다른 3종류의 실리콘고무를 사용하여 프레스로 가로, 세로 각각 300mm, 두께 1mm, 3mm 및 6mm의 판상으로 성형하여 시료를 제작하였다. 이때 시료의 상태를 동일하게 하기 위해 가교도가 90%가 되는 가교온도와 가교시간을 성형조건으로 하였다.

표 1. 실리콘 고무의 성분 및 성형조건

시료명		Si-A	Si-B	Si-C
구 분	Si	72	65	71
	Al	27	35	29
	Ti	1	-	-
성형조건		165℃	170℃	170℃
(가교도 90%)		x 10min	x 10min	x 8min

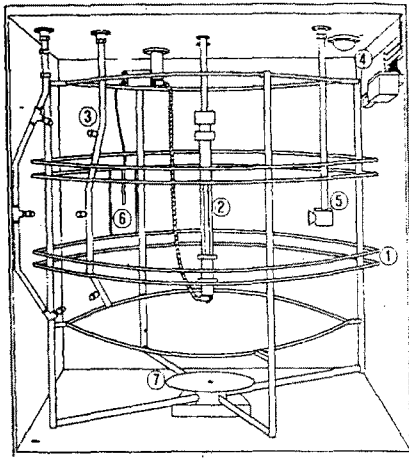
2.1.1 자외선 열화

자외선을 모의하기 위해 본 연구의 가속열화에는 ASTM G53의 시험방법에 알맞게 제작된 Xenon Lamp를 사용한 Weather-Ometer(Atlas사, 모델명 CI65A)를 사용하였으며, 그림 1에 그 개략도를 나타내었다. Chamber의 중앙에 Xenon Lamp가 위치하고, Lamp로부터 반경 60cm에 시료를 설치하였으며, 습기와 자외선이 시료에 고루 분포되게 하기 위해 Specimen Rack을 1rpm 속도로 회전이 되도록 하였으며, 자외선이 102분간 조사되는 동안에 18분간은 자외선과 물을 동시에 시료에 뿌려주었다. 표 2에 본 연구의 실험을 위해 적용된 조건을 나타내었다.

시료에 자외선을 30일(약720hr), 60일(440hr), 90일(2160hr), 120일(2880hr)동안 각각 조사하였으며, 이와 같이 자외선에 의해 가속 열화된 시료로 내트래킹성, 발수성 평가, 화학분석 등을 통해 열화특성을 연구하였다

표 2. 자외선 열화조건

구 분	조 건
설비명	Weather-Ometer(Atlas사, CI65A)
열화시간	2880h(약 720h 마다 시료채취)
Lamp type	3.5kW Xenon Arc Lamp
Filter 종류	Inner/Outer Borosilicate glass
광량	0.35 W/m ² @340nm
온도	63±2℃
습도	dry-50%, wet-80%
Light&Spray	102min Light, 18min Light&Spray



- ① Specimen rack, ② Xenon lamp
- ③ Specimen spray tube
- ④ Air valve, ⑤ Light (Monitor) rod
- ⑥ Black panel temperature sensor
- ⑦ Air deflector

그림 1. 자외선 가속열화 설비의 개략도

2.1.2 트래킹 실험

트래킹 실험은 Hitachi(日)사의 HAT-520을 이용하여 IEC Publ. 587 규정에 따라 실시하였다. 이때 실험의 주파수는 60 Hz, 정격전류는 600 mA, 출력전압은 트래킹 파괴를 확인하기 위해 4.5kV를 인가하였으며, 시료두께는 6mm, 전극간 거리는 50mm로 하였다. 트래킹 파괴시간의 평가기준은 6시간동안 전압을 인가하는 도중에 도전로가 하부전극으로부터 25mm 지점에 도달했을 때의 시간으로 평가하였다.

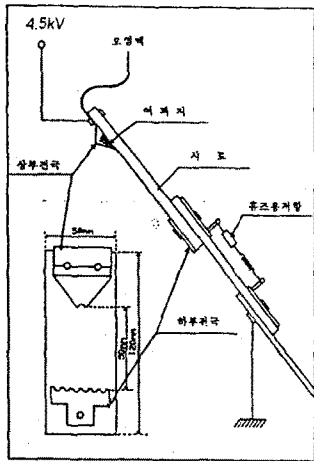


그림 2. 트래킹 시험의 전극 구성도

2.1.3 접촉각 측정

자외선열화에 따른 접촉각은 Contact Angle Meter(FACE사(日), CA-DT)를 사용하여 액적법(sessile drop)으로 측정하였다. 이때 사용된 액체는 탈이온 증류수를 사용하였으며, 23±2°C에서 시료위에 직경 0.5~1.0mm의 액체 방울 2mm³(3~5μl)를 떨어뜨린 1분 후에 5점을 측정하였다.

2.1.4 FT-IR 및 SEM/EDS 분석

FT-IR(Nicolet(美)사, Model Magna560)의 ATR 법을 이용하여 시료종류 및 열화시간별 시료에 대한 성분분석을 실시하였으며, SEM(PHILIPS사, Model XL-30) 및 EDS(EDAX PHILIPS, Model PV-9900)를 사용하여 시료표면 열화상태를 분석하였다.

2.2 실험결과

2.2.1 내트래킹특성 평가

실험결과 충전재의 양이 상대적으로 적은 Si-A 시료는 열화전부터 트래킹이 발생하여 열화시간이 길어질수록 파괴시간이 짧아짐을 알 수 있었다. 그러나 충전재의 양이 Si-A에 비해 많은 Si-B와 Si-C는 UV열화 30일까지는 트래킹 특성 변화가 거의 없었으나, 60일 이후 열화시료에 대해서는 특성이 저하되는 경향을 보였다. 또한 트래킹 파괴시 모든 시료의 표면에 침식(erosion) 현상이 두드러지게 일어남을 시료표면 관찰로 알게 되었다. 특히 충전재의 양이 적은 시료의 경우, 하부전극 측에서 좁고 빠르게 트래킹이 일어났으며, 충전재의 양이 많은 시료는 넓고 느리게 트래킹이 진행되어 충전재의 양이 많을수록 내트래킹 특성이 좋음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 부터 실리콘 고무는 자외선에 의한 열화시간이 길어질수록 내트래킹 특성이 저하되며, 열화된 표면은 누설전류를 증가시키게 되므로 건조대(dry band)의 형성과 방전이 활발하게 되어 탄화점이 쉽게 발생하고, 결국 트래킹 파괴시간이 짧아지는 것으로 생각된다.⁽²⁾ 따라서 내트래킹 특성은 자외선의 영향과 아울러 충전재의 양에 따라서도 크게 좌우되는 것을 알 수 있었다.

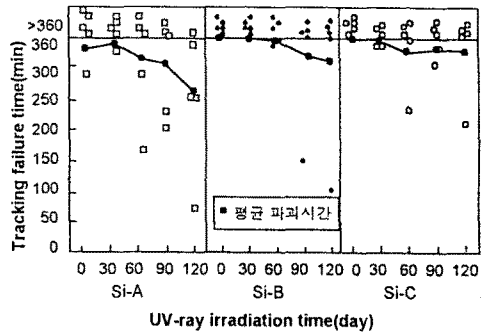


그림 3. 자외선 조사시간에 따른 트래킹 파괴시간과의 관계

2.2.2 표면발수성 변화

실리콘 고무의 자외선 열화에 따른 접촉각 특성은 열화시간에 따라 큰 변화는 없었으나 서서히 저하되는 경향을 보였다. 충전재의 양이 많은 시료가 적은 시료보다 초기 특성치와 열화후의 특성치가 모두 낮은 결과를 보였다. 이것은 충전재가 접촉각 특성에는 좋지 않은 영향을 미침을 알 수 있다. 또한 비슷한 양의 충전재를 함유한 시료중 TiO₂가 포함된 Si-A시료가 자외선에 의한 영향을 적게 받는 것을 알 수 있다.

2.2.3 표면의 화학구조 변화

FT-IR 분석결과 3400cm⁻¹ 부근의 수산기(-OH)가 자외선 열화시간에 따라 현저하게 감소하였으며, 2900cm⁻¹ 부근의 메틸기(-CH₃)중의 C-H결합과 1250cm⁻¹ 부근의 C-H결합이 현저하게 감소하였음을 알 수 있다. 또한 1100cm⁻¹ 부근의 실록산결합(Si-O-Si)도 일부 감소하였음을 볼 수 있다.

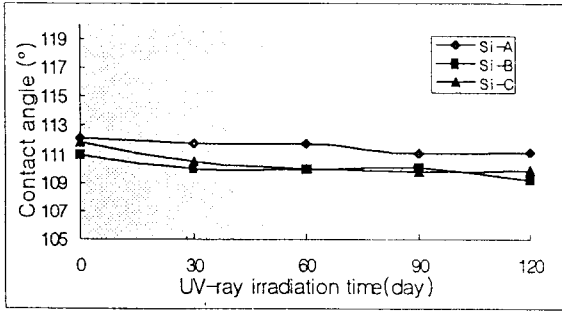


그림 4. 자외선 조사시간에 따른 접촉각 특성변화

수산기의 감소는 공기중의 산소에 의해 자동산화반응이 일어나 수산기가 생성되었지만 다시 다른 절단부분과 라디칼 반응을 일으켜 감소되는 것으로 생각되며, 주쇄로 된 실록산 결합의 절단은 자외선 열화에 의해 일부 가교, 분지반응이 일어난 것으로 생각된다. 따라서 이러한 분석결과를 통해서 자외선의 열화에 의해 친수성을 가진 수산기와 발수성을 가진 메틸기가 모두 감소함으로써 접촉각에는 큰 변화가 없음을 알 수 있고, 주쇄인 실록산 결합의 절단으로 인해 실리콘 고무의 표면이 망상구조로 변하고, 그 결과 표면은 탄소, 실리콘과 같은 도전성 물질이 석출되어 결국 내트래킹 특성이 저하되는 것으로 생각된다.

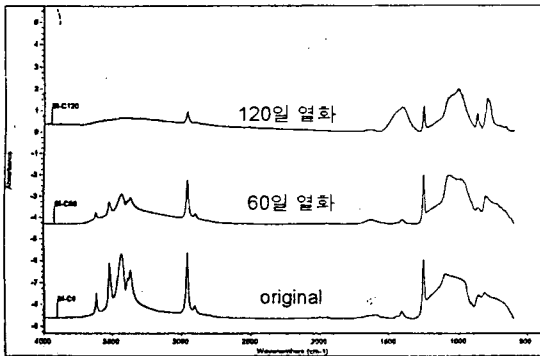


그림 5. 자외선 조사시간에 따른 표면의 FT-IR 스펙트럼(Si-C)

초기의 열화전 시료에 비해서 열화가 진행될수록 표면의 입자가 굵어지고, 거칠어짐을 알 수 있었다. 이것은 실리콘 고무표면이 자외선에 의해 열화가 되면서 base resin이 chain scission을 일으켜 유기물이 일부 없어지고 무기물이 노출된 것으로 생각된다. 그러나 표면이 거칠어지고 무기물이 많이 노출되었음에도 불구하고 발수성을 유지할 수 있었던 것은 시료내부의 저분자 실리콘 fluid가 표면으로 확산되었기 때문인 것으로 생각된다.⁽³⁾

EDS분석을 통해 자외선 열화에 따른 Al/Si비를 비교한 결과는 충전재의 함유량에 상관없이 열화가 진행됨에 따라 Al/Si의 비가 커지는 것을 알 수 있다. 자외선 보호용 첨가물인 TiO₂가 들어있는 Si-A 시료는 타시료에 비해 변화가 적었으며, Si-B, Si-C의 경우는 Al의 증가현상이 두드러지게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 유기물이 분해되어 무기물인 충전재가 표면에 노출됨으로써 나타나는 결과라고 생각된다.

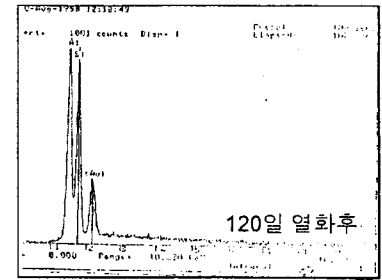
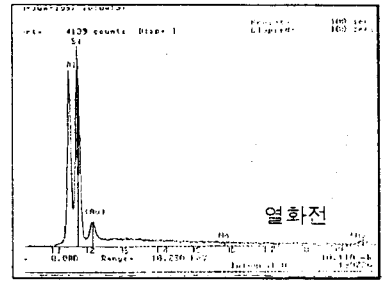


그림 6. 자외선 열화 전후의 EDS분석 비교(Si-C)

3. 결 론

1. 옥외 절연용 실리콘 고무는 자외선에 장기간 노출될 경우 내트래킹 특성은 저하한다. 충전재를 많이 함유하면 내트래킹 특성은 더욱 개선되어 자외선에 의한 영향도 적어진다.
2. 실리콘 고무는 자외선 열화에 의해 친수성의 수산기와 발수성의 메틸기가 동시에 감소하며, 충전재 함유량이 적을수록, 자외선 보호재를 첨가할수록 발수성 유지는 우수하다.
3. 실리콘 고무는 자외선에 장기간 노출되면 표면의 유기물이 분해되어 일부 없어지고 무기물이 노출됨으로써 표면이 거칠어지며 내트래킹 특성이 감소하고 erosion이 일어날 수 있다.

따라서 실리콘 고무는 자외선 보호용 무기안료를 첨가하고, 내트래킹성과 기계적 강도를 향상시키기 위한 무기충진재를 적당한 양을 첨가하면 오염 및 열화된 표면에서도 우수한 발수성을 지닌 옥외용 절연재료로서 안정적으로 사용할 수 있다.

본 연구는 한국전력공사 지원과제인 "송전용 고분자 애자의 제조기술 및 열화시험기술 개발"로 수행한 연구결과입니다.

(참 고 문 헌)

- [1] H.Dietz, G.Schenk, "Latest developments and experience with composite longrod insulators", Cigre. 15-09, 1986.
- [2] N.E.Frost, P.B.McGrath, C.W.Burns, "Effect of fillers on the Dielectric properties of Polymers", IEEE ISEMI, 300-303, 1996.
- [3] L.Xidong, Z.Renyu, "On the surface hydrophobicity of Insulation Materials", 8th International Symposium on High voltage Engineering, 47.03, 1993