

ATH를 첨가한 실리콘 고무의 염무/열 반복열화 특성변화(I)

오태승 · 이 청 · 김기엽** · 박수길*** · 류부형

동국대학교 안전공학과 · *충북대학교 전기공학과,

한국원자력연구소 방사선응용연구팀 · *충북대학교 공업화학과

1. 서 론

송전전압의 대용량화에 따라 옥외용 절연재료 특히, 애자는 porcelain에서 소형화가 가능한 고분자 소재로 전환되고 있다. 이러한 고분자 소재는 소형화, 경량화뿐만 아니라 저가, 가공의 용이성, 우수한 절연성능을 가지지만, 옥외용 절연재료인 애자로서 갖춰야 할 내후성, 내산화성 등은 porcelain insulator에 비해 낙후된 상태이다. 하지만 애자 중 실리콘 고무는 비교적 내광성, 내열성, 산화안정성, 내후성 등이 우수한 특성을 나타내나 EPDM(ethylene propylene diene monomer)에 비해 가격이 비싸며 낮은 인열강도를 나타내는 등의 단점을 가지고 있다. 그리고 애자는 염분이나 열 등에 의해서 표면방전과 섬락을 일으켜 절연파괴를 일으키지만, 그것이 계속 반복열화함에 따라서는 기계적 강도가 급격히 저하함으로 적절한 평가가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 기계적 강도를 향상시키기 위해 ATH(alumina trihydrate, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) filler를 첨가한 실리콘고무의 염무-열의 반복열화에 따른 기계적, 화학적 특성변화를 관찰하기 위하여, 인장강도, 연신율측정과 TGA, FT-IR을 측정하였다.

2. 실 험

2.1 시편의 제작

시편은 mixing장치에서 base polymer($\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{Si} - \text{O} - \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \Bigg|_n$)와 ATH($\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} - \text{Al} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$) filler를 혼

합한 후, roller mill을 10분간 동작시키면서 peroxide를 첨가시킨 다음, hot press로 150 kg/cm², 175°C에서 10분간 경화시켜 ATH첨가량 0, 30, 60, 90, 120pph의 실리콘고무 시편을 제작하여 사용하였다.

표1. 시편의 사양

symbols	SR-0	SR-30	SR-60	SR-90	SR-120
Base polymer	100	100	100	100	100
ATH	0	30	60	90	120

단위 : pph(part per hundred resin)

본 실험에서 사용한 시편의 크기는 기계적 화학적 특성시험에 따라 다음과 같다.

표2. 시편의 크기

특성시험	시편의 크기	시험규격
인장강도 및 연신율	dumbbell specimen 두께 : 2mm 폭 : 3.2mm	JIS K6251
TGA	소량	
FT-IR	25×50×2mm	
SEM	소량	

2.2 실험방법

2.2.1 열화방법

반복열화에 따른 실리콘 고무의 열화특성을 조사하기 위하여, 인장강도 및 신율, FT-IR, TGA측정에 맞도록 적절히 가공한 시편에 염무-열을 반복적으로 가하여 열화 시키면서 측정하였다. 염무-열 반복열화를 시키지 않은 초기의 시편을 먼저 각각 측정 한 후(0cycle), 200℃에서 6시간 동안 열열화 시키고 나서 salt-fog 챔버 안에서 0.5kV/cm의 전계 인가와 3wt% NaCl의 염무분무를 동시에 가해주고 난 후 각각 측정 하였다(1cycle). 즉 1cycle = 200℃(6시간)+3wt% NaCl(6시간)로 하여 10cycle까지 반복 열화를 시키면서 각각 측정하였다.

2.2.2 인장강도 및 연신율측정

반복열화에 따른 기계적 특성변화를 관찰하기 위해 인장강도와 연신율 측정은 JIS K6251에 의거하여 pattern No.3 dumbbell형의 시편을 Die cutting edge로 절단한후 Universal testing instrument (Instron사, Model 101)를 이용하여 실온에서 측정하였다. 500mm/min의 속도로 길이 방향으로 힘을 가하면서 시료가 절단될 때까지 늘어난 길이를 각각 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

2.2.3 TGA측정

반복열화 시킨 시편의 중량손실을 관찰하기 위해 Thermogravimetric Analyzer (TA Instrument사, Model 2950)를 이용하여, 50~800℃까지 10℃/min의 속도로 상승시키면서 온도변화에 따른 중량변화를 측정하였다.

2.2.4 FT-IR측정

반복열화 시료에 대한 유기물 성분의 정성분석과 구조적 변화를 관찰하기 위해 SenIR Technologies사의 Potable micro ATR TraveIR™장비를 이용하여 ATR (Attenuated Total Reflectance)방법으로 FT-IR분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 기계적 특성

그림 1은 ATH첨가량이 다른 각각의 시편에 대하여 반복열화에 따른 기계적 특성변

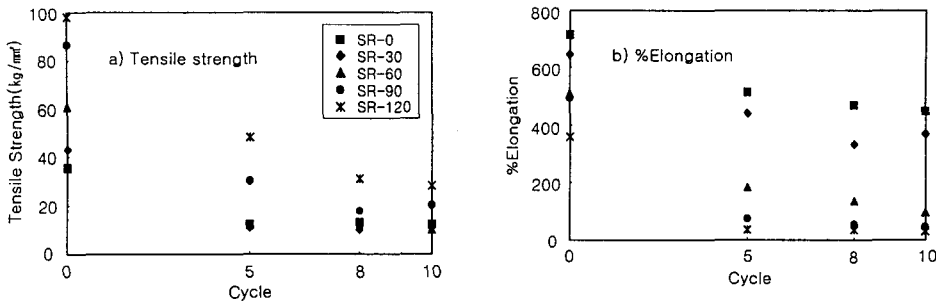


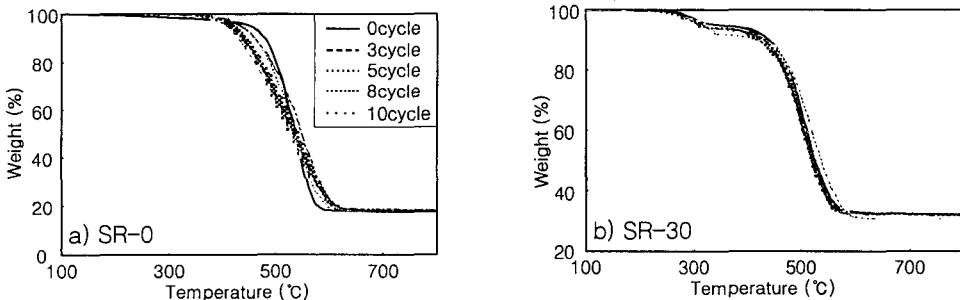
그림1. 반복열화에 따른 인장강도와 연신율의 변화
(a)Tensile strength b)%Elongation)

반복열화횟수(시간)에 따른 인장강도 및 연신율의 변화는 각각 그림1 a), b)와 같이 감소하는 특성을 나타내는데, 이러한 결과는 열화가 반복됨에 따라 ATH가 표면으로부터 유출하는 양이 매우 증가하고 주쇄에서도 분리가 일어나 화학적구조가 변하여 기계적 강도가 약해져서 인장강도와 연신율이 감소하는 것으로 사료된다. 이것은 그림2의 TG곡선에서 반복열화에 따른 중량감소변화와 그림3의 IR스펙트럼에서 반복열화에 따른 CH₃그룹 중 CH의 피크감소변화에서도 확인 할 수 있다. 한편, ATH첨가량이 증가할수록 인장강도는 증가하나 연신율은 감소하는 특성을 나타내는데 이러한 결과는 ATH가 무기물 충전제이므로 탄성 및 유연성이 감소하는 성질을 갖기 때문에 ATH첨가량이 많을수록 실리콘 고무의 인장강도는 증가하나 연신율은 감소하는 것으로 사료된다[1].

3.2 화학적 특성

3.2.1 TGA

그림2는 반복열화에 따른 실리콘 고무의 TG곡선을 나타내었다. 각 실리콘 고무의 중량변화가 안정된 상태를 나타내는 시편의 온도범위를 보면 a)SR-0는 400℃이하에서, b)SR-30~e)SR-120은 약 300℃이하에서는 중량변화가 거의 일어나지 않는다. 그리고 반복열화횟수의 증가에 따라 분해개시온도(5%의 중량손실일 때 온도, 즉 95%중량일 때의 온도)는 저하하고 중량손실이 증가하는 경향을 보이고 있다.



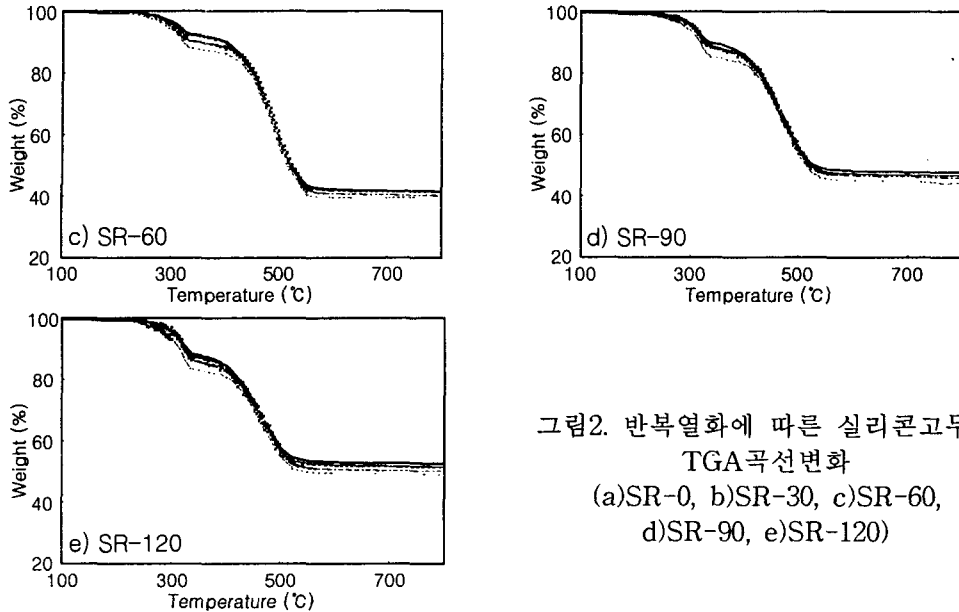
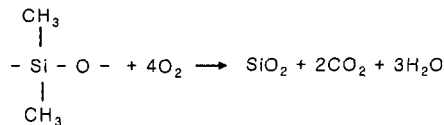


그림2. 반복열화에 따른 실리콘고무의 TGA곡선변화
(a)SR-0, b)SR-30, c)SR-60, d)SR-90, e)SR-120)

이와 같은 경향은 그림3의 IR스펙트럼에서 보는 바와 같이 반복열화횟수의 증가에 따라 a,b,c,d피크가 감소 즉, ATH충진제인 $Al(OH)_3$ 와 CH_3 그룹 중 CH , $Si-CH_3$ 그룹 중 CH , $Si-O-Si$ 결합 중 $Si-O$ 등이 분해됨으로써 잔류량 또한 감소하는 것으로 사료된다.

그리고 ATH첨가량이 증가함에 따라 분해개시온도는 감소하고, 실리콘 고무의 잔류량은 증가하는 경향을 보인다. ATH첨가량 증가에 따른 중량손실의 감소 경향은 그림3의 IR스펙트럼 b)SR-60과 c)SR-120에서 ATH충진제인 $Al(OH)_3$ 피크의 증가하는 변화에서 보여주고 있다.

그림 b)SR-30~e)SR-120에서 보면, 두 개의 변곡점이 나타나고 있다. 첫 번째 변곡점은 ATH($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)로부터 물(H_2O)의 중량손실을 나타내고, 두 번째 변곡점은 실리콘($Si-O-Si$)의 측쇄(CH_3)가 고온에 의해서 연소되어 중량손실이 발생한다[2].



3.2.2 FT-IR

그림3은 반복열화에 따른 실리콘 고무의 IR 투과스펙트럼을 보여주고 있다. 가로축은 파수(cm^{-1})이며, 세로축은 투과도를 나타낸다. 투과와 흡수는 반비례 관계에 있으며, 특정한 파수에서 투과도가 적다는 것은 그 파수에 나타나는 결합 성분이 많다는 것을 의미한다[3].

밴드 a ($3450cm^{-1}$ 부근)는 ATH충진제인 $Al(OH)_3$ 의 피크를 나타내며, 그림3의 b)SR-60과 c)SR-120에서 보면 반복열화가 증가됨에 따라 피크가 조금씩 감소하는 즉 투과도가 증가하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 반복열화에 의해 ATH충진제가 서

서히 시료 표면으로부터 빠져나간 것으로 사료된다. 그리고 ATH첨가량이 증가함에 따라 피크가 증가함을 나타내어 ATH잔류량이 많이 남아 있음을 보여주고 있다.

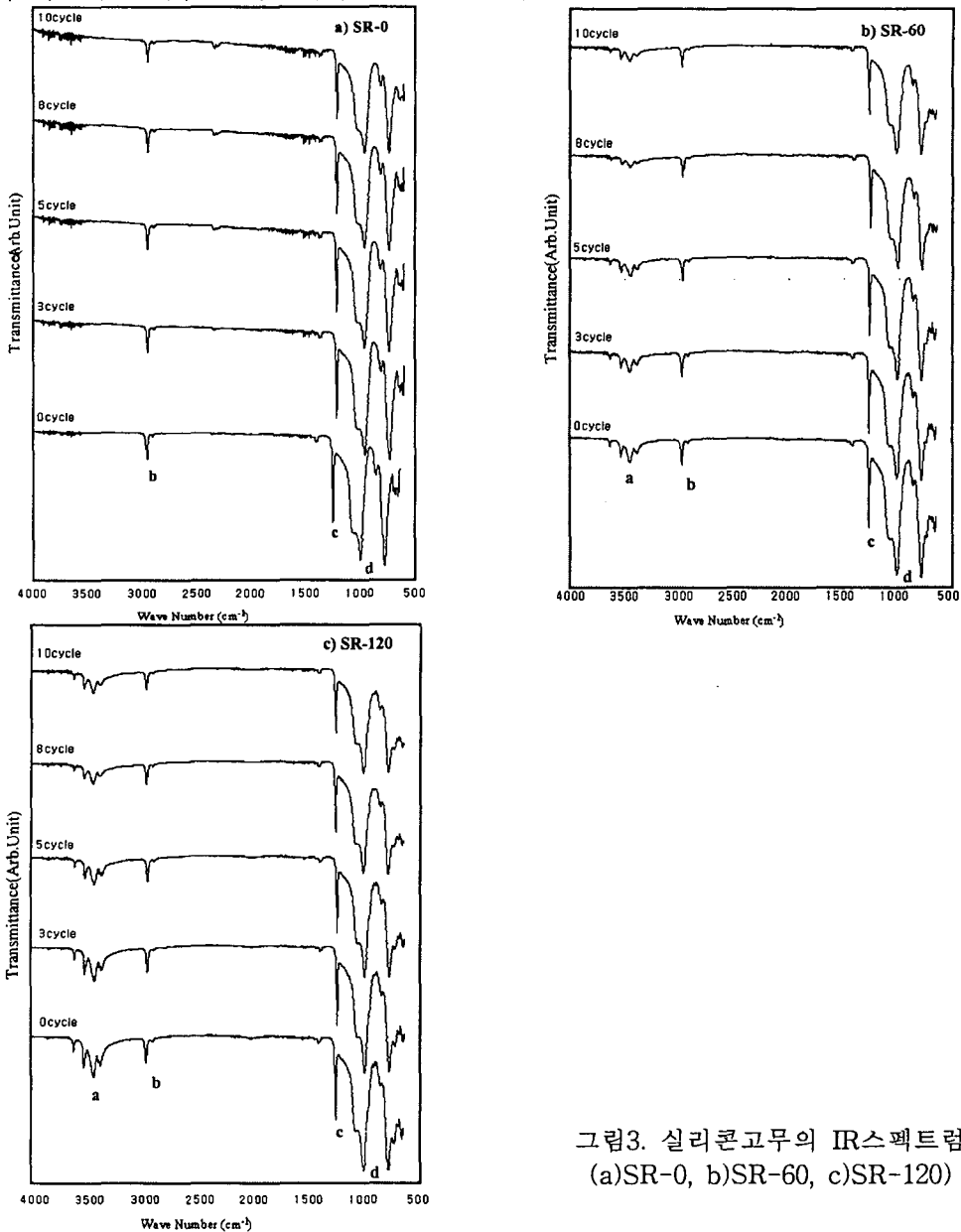


그림3. 실리콘고무의 IR스펙트럼
(a)SR-0, b)SR-60, c)SR-120)

밴드 b (2960cm^{-1} 부근)는 CH_3 그룹 중 CH의 피크를 나타내는 것으로 시편의 기본 수지와 가교제의 성분중 CH에 대한 피크이다. 그림3에서 보면 반복열화가 증가됨에 따라 피크가 조금씩 감소함을 나타낸다. 이러한 결과는 반복열화에 따라 기본수지의 CH 측쇄(side chain)가 감소함은 기계적 특성의 저하를 일으켜서 인장강도와 연신율이 감소하는 것으로 사료된다.

밴드 c (1260cm^{-1} 부근)와 d (1000cm^{-1} 부근)는 Si- CH_3 그룹 중 CH변형과 Si-O-Si결합

중 Si-O결합에 의한 피크에 해당되며, 그림3에서 보면 반복열화가 증가됨에 따라 피크가 조금씩 감소함을 나타낸다. 즉, 반복열화에 따라 실리콘 고무의 분자구조가 절단되어 기계적 특성이 저하하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

ATH를 0~120phr범위에서 첨가한 실리콘 고무의 염무-열 반복열화에 따른 기계·화학적 특성변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기계적 특성

- 1) 동일한 ATH첨가량인 경우, 반복열화를 증가시키기에 따라 인장강도와 연신율은 감소하였다.
- 2) 동일한 반복열화조건에서는, ATH첨가량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하나 연신율은 감소하였다.

즉, 열화가 반복되더라도 ATH첨가량이 증가함에 따라 인장강도의 감소는 비교적 작지만 연신율은 현저하게 감소하였다.

2. 화학적 특성

- 1) 동일한 ATH첨가량인 경우, 반복열화를 증가시키기에 따라 분해개시온도의 감소와 ATH충진제인 $Al(OH)_3$ 와 CH_3 그룹 중 CH , Si- CH_3 그룹 중 CH , Si-O-Si결합 중 Si-O 등이 분해됨으로써 실리콘 고무의 잔류량이 감소하였고, ATH충진제인 $Al(OH)_3$ 의 피크 밴드($3450cm^{-1}$ 부근)와 CH_3 그룹 중 CH 의 피크 밴드($2960cm^{-1}$)도 감소하였다.
- 2) 동일한 반복열화에서는 ATH첨가량이 증가함에 따라 분해개시온도는 감소하나 실리콘 고무의 잔류량은 증가하였다.

즉, 반복열화가 계속됨에 따라 분해개시온도와 실리콘 고무의 잔류량 감소 등 열화가 가속되지만 ATH첨가량을 증가시킬수록 중량손실이 감소함을 알 수 있었다.

따라서, ATH첨가량이 증가함에 따라 반복열화에 대한 화학적 안정성은 향상되지만 기계적 특성 중 연신율은 감소하는 경향을 나타내므로 적절한 ATH첨가량의 확인이 요구된다.

참고문헌

- [1] 이정현, "옥외용 실리콘 고무 애자의 환경 열화특성에 관한 연구", 한양대학교 대학원, 1999
- [2] H. Steinberger, "Bayer silicones for high voltage engineering", Symposium on Non Ceramic Insulator Technology, Singapore, June12-14, pp.1-4, 1996
- [3] 서광석의 "발수성 회복에 따른 실리콘 고무의 누설전류 특성", '99추계학술대회는문집, pp.501-504, 한국전기전자재료학회, 1999.7