

코로나 대전을 통한 옥외용 고분자 절연재료의 자외선 열화특성 연구

Study on UV degradation in Polymeric Insulating Materials for Use in Outdoor Insulators by Corona-Charging

연복희* · 안종식* · 이상용* · 허창수*

(Youn Bok Hee* · An Jong Sik* · Lee Sang Yong* · Huh Chang Su*)

Abstract

In this paper, we have investigated the degradation of shed materials of outdoor insulators by UV-radiation by using corona-charging and XPS analysis. The accumulated charges on polymeric surface having intrinsic hydrophobic property have a negative impact on retaining its hydrophobicity. Therefore, shorter decay times of surface charges are preferred. The surface voltage decay on UV-treated silicone rubber and EPDM show a different decay trend with UV treated time. From the XPS analysis, the oxidized groups of silica-like structure in silicone rubber increase with UV treatment time. For EPDM, the oxidized carbon groups of C=O, O=C-O increase as elapse of UV radiation time. These oxidized surface for each material have different electrostatic characteristics, so deposited charges may be expected to have different impacts on their surface hydrophobicity. The degradation mechanism based on our results is discussed.

Key Words : Polymeric outdoor insulator, silicone rubber, EPDM, Surface charging

1. 서론

1970년대 이후, 폴리머 복합애자는 기존의 자기질 및 유리질 애자를 대체하며 널리 사용되어 왔다. 이러한 폴리머 복합애자는 경량으로 설치 및 유지비가 절감될 뿐만 아니라 내오손 특성이 우수하고 뛰어난 기계적 강도를 가지고 있다. 하지만 구성재료가 폴리머로 되어 있기 때문에 장시간 옥외에 노출되면서 서서히 성능이 저하하는 여러 가지 열화현상이 나타나게 된다. 그 중에서도 가장 큰 열화인자로 태양광증의 자외선은 높은 광량자 에너지를 가지고 있기 때문에 폴리머 표면을 자동산화 시켜 발수성을 손실시킬 뿐만 아니라 표면 화학적 구조자체를 변화시킨

다.

기존의 연구결과, 초기 발수성을 가지고 있던 폴리머 절연재료가 표면에 코로나 방전이나 각종 전기적 거동으로 표면이 대전이 되면 발수성을 일시적으로 저하시키는 역할을 한다는 사실은 잘알려져 있다.^{1),2)} 하지만 이러한 표면전하 영향이 경시적으로 변화되는 외피재료에 대한 평가는 아직 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 코로나 대전을 통하여 자외선 처리된 실리콘 고무와 EPDM 옥외용 절연재료를 대상으로 축적된 하전입자의 감쇠특성을 조사하였으며, 표면의 화학적 구조 분석을 위해 XPS를 사용하였다.

2. 실험

본 실험은 상용 HTV 실리콘 고무와 EPDM 고무를 대상으로 하였으며, 각 시료에는 내트래킹성 및

* 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 인하대학교,
Fax: 032-863-5822
E-mail : g1991139@inhavision.inha.ac.kr)

내침식성 향상을 ATH와 각종 첨가제가 충전된 것이다. 자외선 조사처리는 Q-panel사의 QUV-accelerated weathering tester를 사용하였다. 이 장치에는 자외선 열화를 가속시키기 위해 313nm의 단파장 영역에서 최대방사강도를 가지는 UVB type 형광램프가 8개 부착되어 있다. 자외선 처리는 최대 4000시간 동안 수행하였는데 처리기간 중 어떠한 휴지기간이나 응축, 스프레이를 사용하지 않아 자외선만의 영향을 살펴보았다. 최대 방사과장에서 자외선 조사강도와 분위기 온도는 각각 $0.67W/m^2/nm$ 와 $50^{\circ}C$ 로 자동조절하였다. 자외선이 조사되는 동안 초기시료와 일정시간 단위로 꺼낸 시료를 대상으로 코로나 대전을 통한 표면전위감쇠 특성과 XPS분석을 통하여 화학적 구조변화를 관찰하였다. 코로나 대전장치는 침대평판 구조에 망상 그리드 전극을 삽입하여 사용하였다. 코로나 주 전극의 전압은 $\pm 10kV$ 로 하였으며, 그리드 전극에는 $\pm 1kV$ 의 전압을 인가하여 상온에서 정극성과 부극성 각각에 대해 시료표면을 인위적으로 대전시켰다. 대전시간은 10분으로 하였으며, 코로나 전극을 돌려 제거한 후 정전하 프로브를 사용하여 대전으로 인한 표면 전위감쇠특성을 측정하였다. 화학적 구조분석에 사용된 XPS는 X선 source로 Mg의 K_{α} (1253.6eV)선을 사용하였고, 진공도는 최소 5×10^{-8} Torr이하로 유지하여 분석하였다. 측정범위는 전체적인 wide scan mode에서 0에서 1000eV범위로 0.64eV단위로 측정데이터를 얻었으며, 재료에 따른 관심피크에서는 high-resolution mode로 0.08eV단위로 추출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면전위 감쇠

옥외 절연재료에 있어서 표면에 축적된 전하로 인하여 표면의 발수성은 상당히 감쇠되며, 시간이 지남에 따라 표면전하는 감소하고 이에 따라 발수성도 다시 회복한다. 이러한 현상은 실리콘 고무와 자기질, 유지질에서도 같은 경향을 나타낸다. 이러한 대전현상은 교류 고전압 인가 중 분극현상이나 표면 전기적 거동으로 표면은 충분히 대전될 수 있다.^{1),2)}

표면에 인위적으로 축적된 전하들은 아무리 절연체라도 시간이 지남에 따라 감쇠되어 표면으로부터 일정한 높이에서 표면전위를 측정하면 점차 감소한다. 모든 시료에서 초기 대전 값은 그리드 유지전압으로 거의 일정하였고, 표면에서 측정된 표면전위의 감쇠현상은 시간에 따라 지수함수적으로 감소하는 경향을 보였다. 그림 1에서 그림 2는 각 시료에서 자외

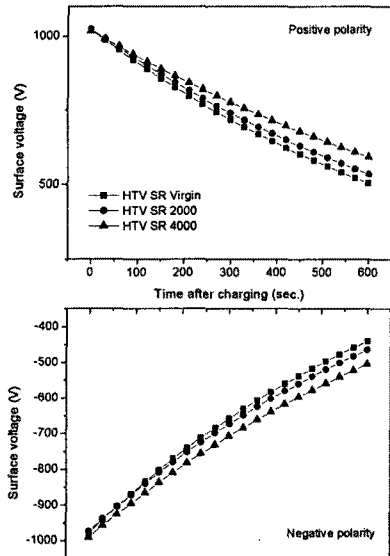


그림 1. 실리콘 고무에서 자외선 처리로 인한 표면전위 감쇠특성 변화

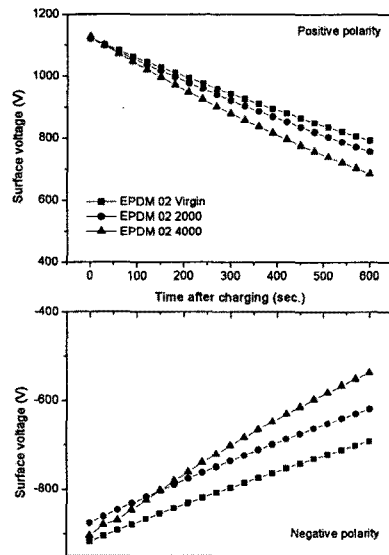


그림 2. EPDM 고무의 자외선 처리로 인한 표면전위 감쇠특성 변화

선 조사시간에 따른 표면전위감쇠특성을 나타낸 것

으로, 정극성과 부극성을 분리하여 표시하였다. 그림 1의 HTV 실리콘 고무의 경우는 자외선 시간에 따라 코로나 대전 후 표면 전위가 점차 감소했으며, 자외선 조사시간이 길어질수록 표면전위 감쇠가 점차 천천히 일어났다. 초기 대전전압은 약 1000V로 그리드 인가전압과 같았지만, 초기시료는 대전 10분 후 500V정도까지 감쇠했다. 2000시간 조사된 시료의 경우는 약 600V로, 4000시간 처리된 시료는 대전 후 10분이 경과하여도 700V아래로 떨어지지 않았다. 그림 2의 EPDM의 경우는 실리콘 고무와는 달리 자외선 조사시간이 길어지면서 표면 대전전위는 초기시료에 비해 빠른 속도로 감쇠했다. 위의 시료들에서 위와 같은 경향을 보이는 이유는 고에너지의 자외선이 조사됨에 따라 표면이 산화되거나 새로운 재결합 과정이 발생하면서 새로운 구조의 표면이 생성되었고 이 생성물이 전하를 축적하는 능력이 상이하기 때문이다.

실리콘 고무의 경우 자외선 조사로 인하여 측쇄기인 메틸기가 탈락하고, 그 자리에 산소가 및 재결합 현상은 발수성 회복특성을 나타내는 저분자량의 감소와 관련되어 자외선 조사에 따른 저분자량의 감소로 나타난다. 이 결과와 비교해보면 자외선 조사로 표면에 생성된 산화물은 전하 축적성질 뿐만 아니라 재결합과정으로 구조를 변화시켜 대전된 전하의 이동을 어렵게 하는 구조인 것으로 판단된다. EPDM의 경우는 결합쇄가 약한 주쇄의 C-C결합이 절단되고 그 자리에 반응성 산소기가 부착된 C-O, C=O 같은 결합쇄가 증가하게 되는데 이러한 반응성 산소 그룹들이 표면전위에 영향을 주는 것으로 판단된다.

3.2 XPS

그림 3와 4는 초기시료와 4000시간 자외선 처리된 시료의 XPS 분석결과 중 survey mode 측정결과이다. 그림 3의 (a)와 (b)는 HTV 실리콘 고무의 결과인데 자외선 처리된 시료에서 산소의 피크가 증가된 것을 볼 수 있었다. 이는 고에너지의 광에너지가 고분자 사슬에 조사됨에 따라 분자쇄의 절단과 이에 따른 라디칼의 발생, 그리고 반응성 산소기의 부착으로 표면에 산소의 양이 증가하는 것으로 판단된다. 그림 4의 (a)와 (b)는 EPDM시료의 경우를 나타낸 것이다. 그림에서 소량의 Al과 Si 피크가 관찰되었는데 포함된 충전제와 표면 실란처리로 인해 발생한 피크로 생각된다. 그림에서 나타났듯이 자외선 조사시간이 길어지면서 C성분 피크는 감소하고 O와 Al성분이 증가하였다. EPDM 시료의 경우도 자동산화반응으로 인하여 산화반응이 일어났음을 알 수 있

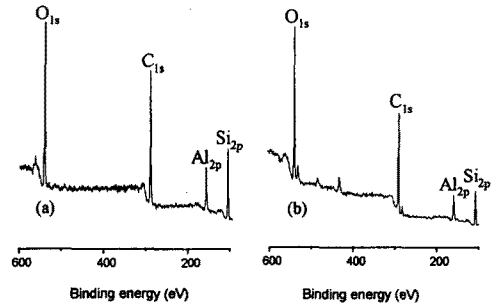


그림 3 실리콘 고무의 XPS wide scan mode 스펙트라
(a) 초기시료 (b) 4000시간 자외선 처리시료

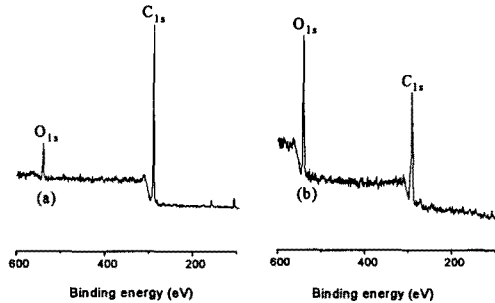


그림 4 EPDM의 XPS wide scan mode 스펙트라
(a) 초기시료 (b) 4000시간 자외선 처리시료

다.

그림 5와 6은 각 시료에서의 XPS 피크를 high-resolution mode로 측정된 결과이다. 실리콘 고무의 경우는 Si2p 피크를 측정하였는데 실리콘 결합쇄 중 세 개 이상의 산소와 결합된 규소원자 성분인 무기질 실리카 유사 구조 상을 나타내는 103.7eV(②, SiO_x, x=3~4)와 102.1eV에서의 SiO₂ 실록산 결합상(①)으로 분리하였다. EPDM의 경우는 대표적으로 C-C결합과 C-H결합을 나타내는 284.6eV의 피크(①)와 C-O기는 286.2eV(②), O=C기의 287.8eV(③), O=C=O를 나타내는 289.3eV(④)의 4개의 피크로 분리하였다. 실리콘 고무의 경우 자외선 조사로 무기질 실리카 상의 피크(②)의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 초기시료의 ①피크가 점차감소 하였다. 이는 표면 실록산 결합의 측쇄에 다수의 산소기가 부착되어 높은 결합에너지 쪽의 피크가 점차 증가했기 때문이다. 이러한 실리카 상 구조의 표면 층은 앞에서 코로나 대전을 통한 표면전위 감쇠효과에서 보았듯이 절연특성이 우수한 절연물질로 하전입

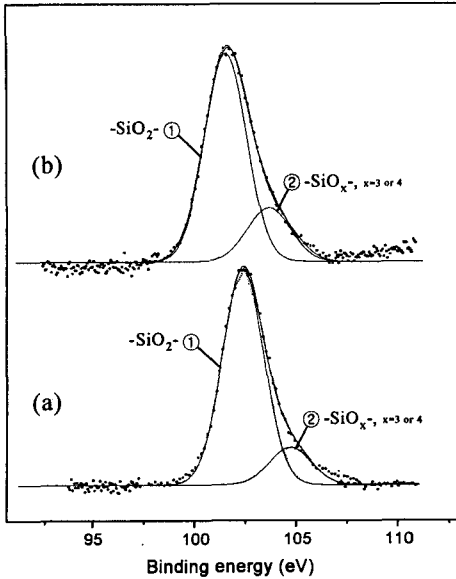


그림 5 실리콘 고무의 XPS high-resolution scan mode 스펙트라
(a) 초기시료 (b) 4000시간 자외선 처리시료

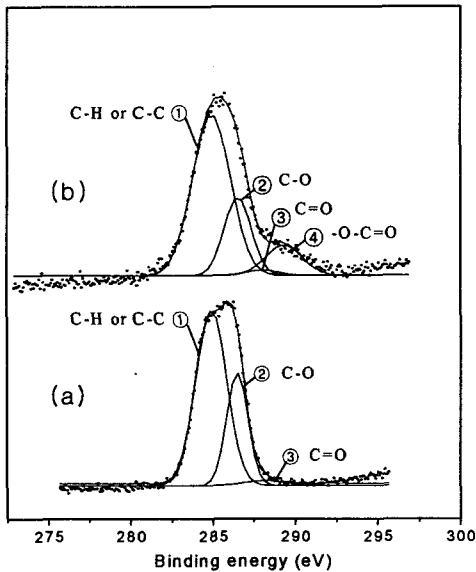


그림 6 EPDM의 XPS high-resolution scan mode 스펙트라
(a) 초기시료 (b) 4000시간 자외선 처리시료

자를 장시간 유지하는 능력을 가지고 있으며, 또한 재결합과정으로 인한 표면 free volume 자체의 변화 때문이라 판단된다. EPDM 시료의 경우는 C-C와

C-H (②) 피크가 감소되었으며, 다른 산소기가 부착된 C=O, O-C=O 피크가 증가하였다. 특히 O-C=O 피크는 자외선 조사로 새로이 나타났다. 이는 비교적 결합에너지가 약한 C-C 결합이 고에너지의 자외선 조사로 절단되고 반응성이 강한 산소기가 그 위치에 부착되는 자동산화반응이 가속화되었기 때문이다.

결론적으로 표면전위 감쇠현상은 절연성 측면에서 고려되었을 때 장점으로 판단되지만 장시간 유지된 전하는 표면에 수분이 존재할 때 발수성 유지에 문제를 일으킨다. 표면이 대전된 상태에서 수분이 표면에 부착되면 수분과 표면 전하 간에 상호반응력이 발생하고 이로 인해 물방울이 합쳐지며 표면에 필라멘트형의 수분채널을 형성해 건조대 아크의 발생과 섬락을 증가시킬 확률을 높게한다. 이러한 관점에서 표면전위 감쇠현상을 고찰하면 발수성 유지측면에서 전하가 빨리 빠져나가는 것이 바람직하게 된다. 위의 실험에서 자외선 조사로 표면전위가 천천히 감소하는 것은 수분 중이나 부분방전 중에 충분히 절연체 표면이 대전될 수 있으며, 이러한 대전현상이 열화용인으로 작용할 수 있는 가능성이 있다.

4. 결론

옥외용 폴리머 재료로 많이 사용되는 실리콘 고무와 EPDM시료를 대상으로 자외선 처리하여 표면전위 감쇠특성과 XPS 표면분석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

실록산 결합을 주축로 하는 실리콘 고무는 자외선 조사로 인하여 코로나 방전으로 대전된 표면의 전위 감쇠 속도가 점차 늦어지는 현상을 나타낸 반면, EPDM의 경우는 표면전위 감쇠가 점차 빠르게 나타났다. 이는 자외선 조사로 표면에 발생한 자동산화반응으로 표면에 생성된 새로운 화학결합 구조에 기인한 것으로 실리콘 고무의 경우는 무기질 실리카상이 EPDM의 경우는 다수의 산소기가 부착된 산화층이 확인되었다. 이로써 재료에 따른 광조사로 인한 열화에 표면전하의 발수성 영향이 상이하다는 것을 알 수 있다.

참고 문헌

- [1]. V. M. Moreno, "Ac and dc Performance of Polymeric Housing Materials for HV Outdoor Insulator", IEEE Die. El., 6(3), 1999
- [2]. V. Moreno, "Effects of surface charge in the hydrophobicity levels of insulating materials", IEE Gen. Trans. and Dist., 145(6), 1998