

자외선 가속열화에 따른 전력용 실리콘 절연재료의 열화평가

연복희, 배경무, 이상진, 백주흠, 김성욱, 전승의
LG 전선, 전력연구소

Degradation of Silicone Rubber Used as Outdoor Insulator Under Accelerated Weathering Condition

B. H. Youn, K. M. Bai, S. J. Lee, J. H. Paek, S. W. Kim S. I. Jeon
Electric Power Research Lab., LG Cable Ltd.

Abstract - 본 논문은 옥외용 고분자 절연물로 널리 사용되고 있는 실리콘 고무의 장기 자외선 가속열화에 따른 특성변화를 조사하였다. 이를 위해 전기적인 평가 방법 이외에 각종 화학적 분석기기를 사용하여 보다 정확히 재료의 열화를 판정하고자 하였다. 연구결과, 실리콘 고무는 내후성이 우수하지만, 가속열화가 진행되면서 표면의 전기적 저항률이 높아지고, 전하축적이 용이해지는 표면구조로 변하는 것을 확인하였다. 또한, 재료 내에서 발수성 회복역할을 하는 저분자량 성분이 감소하였고, 열적특성이 변화되는 것을 확인하였다. 이를 통하여, 최근 확산되고 있는 옥외용 고분자 절연물의 성능평가 및 수명예측에 도움이 되고자 하였다.

속시키기 위해 313 nm 파장에서 최대방사강도를 가지는 UVB type 형광램프가 8개 부착되어 있으며, 시료와 램프간 거리는 50 mm이었다. 자외선 처리는 최대 5000시간 동안 수행하였는데, 처리시간은 자외선 4시간과 시료에 물방울이 맺히는 응축시간 4시간을 한 사이클로 처리하는 ASTM G 154 규격을 따라 처리한 후 이의 변화를 살펴보았다. 최대 방사파장에서 자외선 조사강도와 분위기온도는 각각 0.63 W/m²/nm와 60℃로 자동조절하였으며, 응축주기는 온도를 50℃로 유지하였다. 또한, 자외선 조사의 균일성을 위해 제조사가 제공하는 원칙에 따라 자외선 램프의 위치를 서로 교환하며 실험을 수행하였다.

1. 서 론

옥외에서 사용되는 절연물은 장기 신뢰성이 무엇보다 중요한데 전기적, 기계적 스트레스가 항상 걸려있어 열화에 의한 성능저하가 문제 시 되고 있다. 따라서, 고분자 절연물은 우수한 특성을 가지고 있지만 다양한 환경요인에 의해 열화되는 단점이 있어 궁극적으로 절연재료로서의 기능저하 및 절연파괴 등의 사고를 유발할 수 있으므로 오염된 주변 환경에 견딜 수 있는 강한 내열화특성을 지녀야 한다. 또한, 고분자 절연물은 자기체에 비해 현장 적용경험이 짧기 때문에 장기신뢰성 측면에서 많은 연구가 진행되고 있고, 앞으로도 지속적인 연구가 필요한 상황이다.

옥외용 고분자 절연재료의 열화는 여러 단계를 거쳐 복잡하게 진행되며, 열화되는 대표적인 환경요인으로는 태양광 조사에 의한 자외선, 공기오염에 의한 산성비, 오존, 분진등이 있으며, 장기신뢰성 확보를 위해 이러한 열화요인에 의한 고분자 재료의 전기적, 화학적, 물리적 열화특성 규명과 원인 분석이 필요하다. 이와 같이 옥외용 고분자 절연물의 장기성능에 영향을 주는 소재열화는 아주 다양하고 열화요인별 내성정도가 재료에 따라 다르므로 적절한 평가방법이 요구된다.

본 연구에서는 옥외용 고분자 절연물로 대부분을 차지하고 있는 실리콘 고무를 대상으로 장기 자외선 가속열화 처리를 하여 표면특성변화 및 열적 특성변화를 조사하여 자외선 조사 요인으로 인한 실리콘 고무의 열화 평가를 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시료와 자외선 가속열화처리

본 연구에 사용한 실리콘 고무는 여러 가지 특성향상을 위해 가교제와 충전제가 첨가된 상용 실리콘 컴파운드(D社) 제품을 사용하였다. 사용된 경화제로는 DHBP (2,5 dimethyl 2,5 di(t-butylperoxy) hexane)이며, 170℃에서 10분간 hot press를 사용하여 경화한 후, 표면에 존재하는 이물질들을 제거하기 위해 초음파 세척기를 사용하여 2분간 세정하였다.

자외선 조사처리는 Q panel사의 QUV accelerated weathering tester를 사용하였다. 이 장치에는 열화를 가

2.2 분석장비

본 연구에서 자외선 가속열화에 따른 특성변화를 검출하기 위해 여러 가지 분석장비를 사용하였다. 우선, 표면의 전기적 특성변화를 알아보기 위해 코로나 대전 후의 표면전위감쇠 정도를 측정하였다[1]. 이를 측정하게 되면, 표면의 저항률 뿐만 아니라 표면의 활성화정도를 예측해 낼 수 있게 된다. 이 뿐만 아니라 자외선 처리가 진행되면서 접촉각을 측정하여 표면발수성 정도를 평가하였고, 시료내에 존재하는 저분자량 성분을 용매추출법으로 확인하여 발수성 회복정도의 영향을 예측하였다.

또한, 사용한 분석장비로는 ATR-FTIR, GPC, XRD 및 TG-DTA를 사용하여 표면특성변화로 나타나는 각종 분석장비의 분광학적 및 열적 특성변화를 알아보았다.

3. 결 과

3.1 표면전하 감쇠

표면에 축적된 전하들은 아무리 우수한 절연체라도 시간이 지남에 따라 감쇠되어 일정한 높이에서 측정된 표면전위도 점차 감소한다. 이러한 전하의 감쇠 속도가 절연체의 표면상태에 따라서 달라지므로 표면전위 측정으로 절연체 표면상태를 예측해 낼 수도 있다.

본 연구에서는 자외선 처리시간을 달리한 시료를 대상으로 인위적으로 코로나 방전으로 대전시킨 후, 시료 표면의 일정한 높이에서 표면전위를 측정하여 감쇠속도 측정하고 이를 바탕으로 표면저항율을 계산하였다. 그림 1은 자외선 조사시간에 따른 표면전위감쇠 특성을 나타낸 것으로 구성에 따라 분리하여 표시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 가속열화가 진행되면서 실리콘 고무에서는 표면전위 감쇠속도가 점차 천천히 진행되었으며, 이에 따라 계산된 표면저항율도 증가하였다. 그 이유는 고에너지의 자외선 파장영역의 광이 조사됨에 따라 표면이 산화되거나 새로운 재결합과정이 발생하면서 새로운 구조의 표면층이 생성되었고, 이러한 표면층이 전하를 축적하는 특성이 변화되었기 때문이다.

한편, 대전전하의 감쇠시간이 오래 걸리는 것은 절연성 측면에서 고려되었을 때 장점으로 판단할 수 있지만, 이렇게 계속 유지된 전하는 표면에 맺힌 물방울의 발수

성을 순간적으로 감소시킨다는 연구결과가 발표되었다 [2]. 즉, 표면이 대전된 상태에서 수분이 표면에 부착되면 수분과 표면 전하간에 상호 반응이 발생하고 이로 인해 물방울이 합쳐져서 표면에 긴 채널의 수막을 형성에 건조대 아크의 발생과 섬락을 증가시킬 가능성이 높아진다. 이러한 관점에서 표면전위 감쇠현상을 살펴보면, 발수성의 유지를 위해 전하가 빨리 빠져나가는 것이 유리하게 된다. 위의 시험에서 자외선 조사로 표면전위가 점차 천천히 감소하는 것은 대전이 용이해진다는 결과이므로 재료자체가 발수성을 유지하고 있다고 하더라도 표면 대전으로 인하여 충분히 표면발수성이 순간적으로 감소될 수 있다. 따라서, 실리콘 고무에 있어서 자외선 조사의 결과로 발생하는 발수성 손실 원인으로 작용할 수 있다고 판단된다.

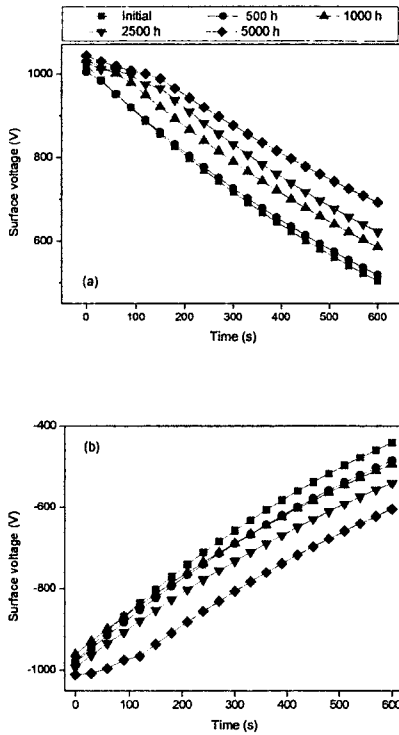


그림 1 가속열화에 따른 HTV 실리콘 고무의 표면전위감쇠

3.2 ATR-FTIR, XRD 및 저분자량

실리콘 고무의 FTIR 측정결과 ATH 충전제에서 나타나는 OH기, 메틸기에서의 C-H기, 측쇄의 Si-CH₃, 그리고 주쇄인 Si-O-Si 결합이 처리되지 않은 초기시료에서 나타났다. 자외선 처리가 장기화되면서 표면의 유기성분이 공기 중의 산소와 반응하여 산화물로 변화되었거나 휘발하였기 때문에 메틸기가 약해졌고, 열화가 진행되면서 무기물 충전제들이 노출되어 수산기 피크가 뚜렷해졌다. 이는 XRD 측정을 통하여서도 확인할 수 있었다. 그림 3은 자외선 처리 유무에 따른 XRD 피크 변화를 측정된 결과인데, 그림에서 보는 바와 같이 무기질 충전제에서 나타나는 피크가 선평해지는 것은 밖으로 노출된 충전제 때문이다. 이러한 현상은 최종적으로 쇼킹 현상으로 이어져 표면의 발수성 및 전기적 특성에 영향을 미치게 된다.

3.3 저분자량 및 분포

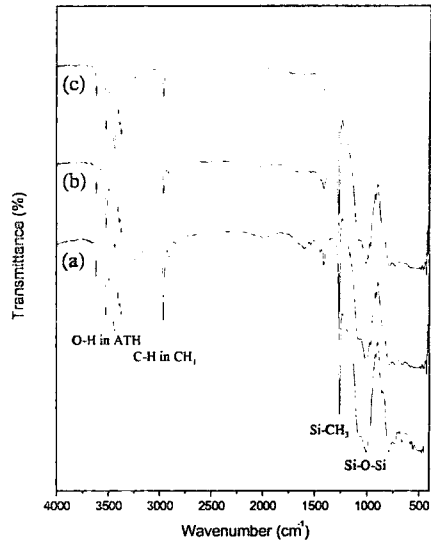
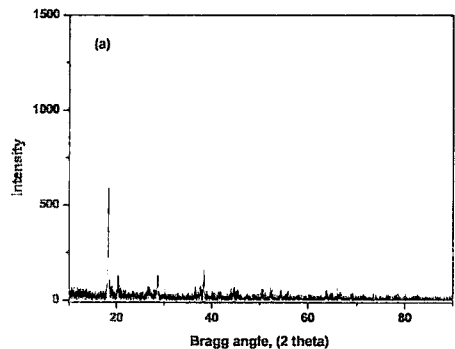


그림 2 가속열화에 따른 HTV 실리콘 고무의 FTIR 스펙트럼의 변화 (a) 초기시료 (b) 2500시간 처리 (c) 5000시간 처리

옥외용 절연물에서 실리콘 고무가 우수한 내오손특성을 나타내는 것은 동적 발수성 회복현상 때문인데, 이는 경화된 실리콘 고무 내에 저분자량 성분의 유체가 포함되어 있어 표면으로 확산되면서 발수성을 회복하는 특징적인 성질이 있기 때문이다. 장기 가속열화로 이러한 저분자량의 거동을 살펴보는 것은 장기 사용에 따른 발수성회복정도를 예측할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 처리된 시료를 용매 중에 침적하여 저분자량 성분을 추출하여 정량화하였다. 연구결과 장시간 가속열화로 인하여 초기 시료의 중량대비 약 2% 정도였던 저분자량 성분이 0.5%까지 감소하였다. 이러한 용매추출물을 GPC분석을 통하여 그 분자량 분포를 확인하였다. 자외선조사로 가속열화 처리가 진행되면서 저분자량 성분이 약간 증가하였다. 따라서, 자외선 조사로 인하여 상대적인 저분자량 성분 분포가 증가하였지만, 추출가능한 저분자량이 감소한 것으로 판단할 때, 자외선 조사로 인하여 재결합 반응이 발생하는 것으로 판단된다.



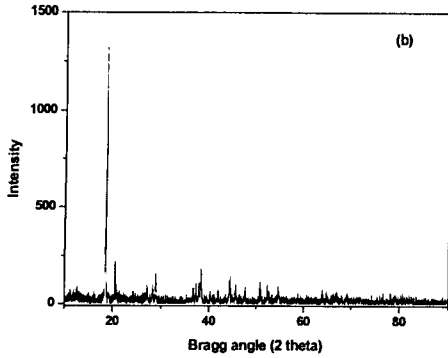
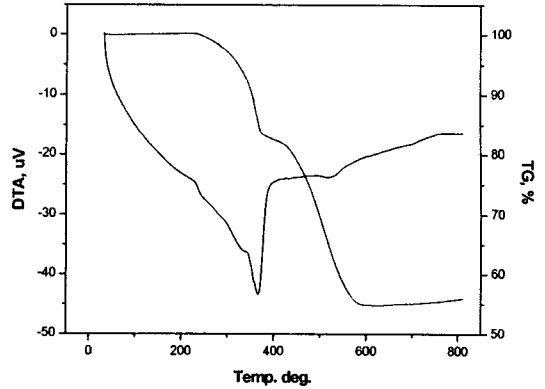


그림 3 가속열화에 따른 HTV 실리콘 고무의 XRD
(a) 초기시료 (b) 열화처리된 시료



3.3 TG-DTA

그림 4는 열화처리의 유무에 따른 TG-DTA분석 결과를 나타낸 것이다. TG-DTA 분석으로 최대 열화가 발생하는 지점의 온도와 열화된 시편에서 열화정도를 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이, TG분석 결과를 보면 크게 두 차례의 중량감소 지점이 발생하였다. 첫 번째는 약 250 °C에서 350 °C 지점과 두 번째는 420 °C에서 570 °C 간에 발생하였다. 특히나, 첫 번째 중량 감소 분은 컴파운드 내에 포함되어 있는 ATH가 탈수화반응으로 생기는 중량감소 분으로 생각된다.

DTA 분석결과를 살펴보면, 360 °C 부근과 520 °C 부근에서 발열피크가 나타났다. 열화처리된 시료의 경우 첫 번째 피크가 저온에서 발생함을 확인하였다. 일반적으로 발열피크는 연소, 결정화 및 산화와 같은 화학적 반응으로 나타나면, 흡열 피크는 재료의 분해 또는 탈수반응으로 발생한다. 따라서, 재료의 열적특성의 변화를 확인할 수 있었다.

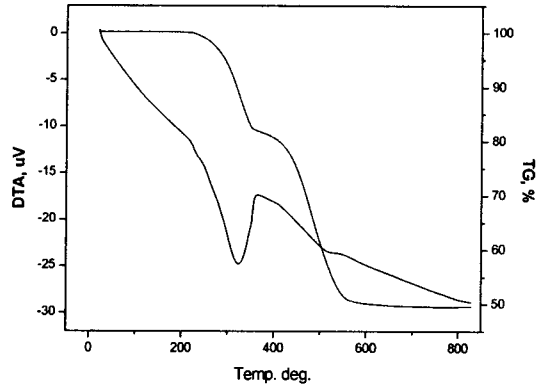


그림 4 가속열화에 따른 HTV 실리콘 고무의 TG-DTA 특성

4. 결 론

본 연구는 옥외용 실리콘 절연재료의 장기 가속열화를 통하여 표면 및 재료의 열적 특성변화를 관찰하여 옥외장시간 노출시 나타날 수 있는 특성변화를 알아보고자 하였다. 따라서, 다음과 같은 연구결과를 얻을 수 있었다. 이러한 연구결과는 복합열화장치나 내후성 평가 시 표면의 가시적인 상태 이외의 평가방법으로 도움이 될 것으로 판단된다.

1. 자외선 가속열화로 표면에 산화층이 형성되는데, 이는 표면저항률 및 표면발수성의 변화는 적었지만 표면에 전하를 축적하는 성질이 변화되어 순간적인 발수성 손실 원인으로 작용할 수 있다.
2. 옥외용 실리콘 절연재가 장시간 자외선 및 수분의 반복적 열화에 노출되면 발수성 회복역할에 중요한 역할을 하는 저분자량 성분이 감소되는데, 이는 광산화과정 중 재결합에 의한 화학반응 때문으로 판단된다.

3. 장시간 가속열화로 실리콘 절연재료 표면에는 컴파운드 시 첨가하였던 충전제의 노출현상과 온도에 따른 화학반응이 저온쪽으로 편위되는 것을 확인하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] B.H Youn, "Surface characterization of silicone polymer used as an outdoor insulator by the measurement of surface voltage decay", Surface and Interface analysis, 33, 954 959, 2002
- [2] R. Sarathi, "Investigation of surface modification in EPDM rubber due to tracking", Polymer Testing, 21, 463 471, 2002