

TGA와 가속열화를 이용한 전선 피복용 PVC의 열 열화평가

박형주 · 김기환* · 정기창 · 김 홍

호서대학교 안전시스템공학과 · *충남대학교 산업기술연구소

1. 서 론

일반적으로 저압 옥내 배선용의 절연재료로 주로 사용되는 PVC (Polyvinyl Chloride)는 강인하고, 난연성 및 내후성이 풍부하며 내습성이 좋고 가볍고 값이 싸며 경질에서부터 유연성이 풍부한 것에 이르기까지 다양한 제품을 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 열을 받게 되면 절연체로부터 염화수소(HCl)가 이탈하여 열화가 가속되고, 염화수소의 이탈 이후 순차적으로 탈 염화수소 반응이 진행되어 공기 중 산소가 존재할 때는 유리염화수소가 자기매체로 되어 심하게 열화를 촉진한다. 고분자 절연재료의 열화는 그 사용환경에 따라 전기적, 열적, 기계적, 화학적인 인자에 의해 영향을 받는다. 특히, 전기, 전자 기기 및 전선 등은 그 도체에 흐르는 전류에 의한 Joule 열 및 절연재료에 발생하는 유전손 등에 의한 발열로 절연재료의 온도가 상승하여 절연저항의 감소 및 고분자 물질 자체의 특성 저하를 촉진하게 되어 합선, 누전·절연 불량으로 인한 화재의 발생빈도가 높게된다¹⁾.

본 연구에서는 옥내배선용 비닐절연전선의 피복에 사용되는 PVC를 이용하여 TGA와 가속열화시험을 통해 수명도 평가의 기초자료로 활용하기 위한 활성화에너지를 구하였다.

2. 실 험

국내에서 옥내 배선재료로 많이 사용되고 있는 600V 비닐절연전선의 절연재료로 사용되는 PVC를 사용하였다. PVC의 열 열화에 따른 특성 변화를 측정하기 위하여 열중량분석(TGA)과 가속열화를 수행하였으며, 시료는 600V PVC 절연전선(IV : PVC Insulated wire)과 600V 내열 PVC 절연전선(HIV : Heat-resistant PVC Insulated wire)의 2.0mm에서 각각의 측정에 적합하게 시료를 가공하여 사용하였다.

2.1 열중량 분석(TGA)

전선 피복용 PVC의 열 열화에 대한 특성 변화를 분석하기 위해 TGA(TA instrument, Model 2950)을 이용하였다. 시료는 시판중인 600V PVC 절연전선과 600V

내열 PVC 절연전선의 2.0mm에서 절연체를 각각 10mg 씩 절단하여 공기분위기에서 100℃까지 등온을 유지한 후, 5, 10, 20, 50℃/min.의 승온속도로 열중량 분석을 관찰하였으며, 반응속도 차에 의한 열분해 활성화에너지를 Kinssinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method를 이용하여 계산하였다.

가) Kissinger method²⁾

Kissinger method의 방정식은 식(1)과 같다. T_m 은 각 승온속도 β 에서 측정된 열분해 곡선을 온도에 대해 미분한 DTG(Differential thermogravimetry) 곡선을 이용하여 측정하였으며, $\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 을 도시하고 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수 있다.

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_m} - \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad (1)$$

나) Flynn-Wall-Ozawa method³⁾

각 승온속도 β 에서의 중량감소와 온도에 대해 직접적으로 반응차수에 관계없이 적분법으로 활성화에너지를 구하는 Flynn-Wall-Ozawa method의 방정식은 식(2)와 같다. 식(2)을 이용하여 활성화에너지를 구하기 위하여 본 연구에서는 conversion level을 5, 10, 15, 20, 25, 30%로 설정하여 5, 10, 20, 50℃/min.의 승온속도로 측정된 열중량 감소곡선을 이용하였다.

$$\log\beta = \log\left(\frac{A E_a}{g(a)R}\right) - 2.315 - 0.457 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

2.2 가속열화⁴⁾

PVC의 열 열화에 대한 특성 변화를 분석하기 위해, 가속열화를 수행하였다. 시료는 시판중인 600V PVC 절연전선과 600V 내열 PVC 절연전선의 2.0mm에서 절연체를 각각 100mm의 길이로 600개씩 준비하였다. 가속열화 조건은 80, 90, 100℃로 설정된 3대의 Oven에 시료를 각각 200개씩 넣고, 일정한 간격으로 각각의 시료를 채취한 후 무게변화와 신율변화를 측정하였다. 신율변화는 ISO 527 part 2 규격에 따라 표점거리를 20mm로 하였으며, 노화전 신율을 기준으로 노화후 측정된 신율이 절반(50%)로 떨어지면 그 순간이 전선이 더 이상 사용되지 못하는 한계점으로 보고 그 동안의 시간을 측정하고 아레니우스 방정식을 이용하여 활성화에너지를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열중량 분석

Fig. 1은 승온속도에 따른 600V PVC 절연전선의 열중량 분해 곡선을 나타낸 것이다. 승온속도가 느릴수록 더욱 산화반응이 활발히 진행됨을 알 수 있으며, 승온속도가 증가할수록 열중량 분해 곡선은 우측으로 이동되어 같은 Conversion level에서 분해온도가 높음을 알 수 있다. Fig. 2은 승온속도에 따른 600V 내열 PVC 절연전선의 열중량 분해 곡선을 나타낸 것으로 Fig. 1과 유사함을 알 수 있다. Fig. 1과 2를 비교할 때 승온속도 증가에 따른 중량변화 개시 온도에서는 큰 차이점이 없으나, 최대 중량변화율을 나타내는 온도와 각 conversion level에 있어서의 온도는 600V 내열 PVC 절연전선이 600V PVC 절연전선에 비해 높음을 알 수 있다. 또한, 열중량 분해 곡선에서 중량 변화율이 같은 온도에 있어 600V PVC 절연전선이 높음을 알 수 있다. 이 결과로부터 600V 내열 PVC 절연전선이 열적인 안정성이 우수함을 실험적으로 확인할 수 있었다.

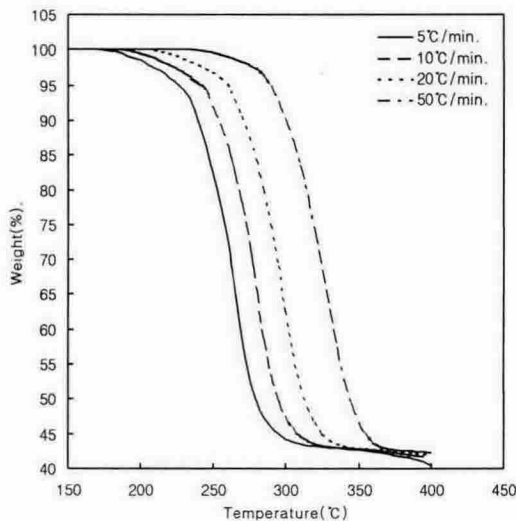


Fig. 1 TG curves of 600V IV thermal degradation at different heating rates

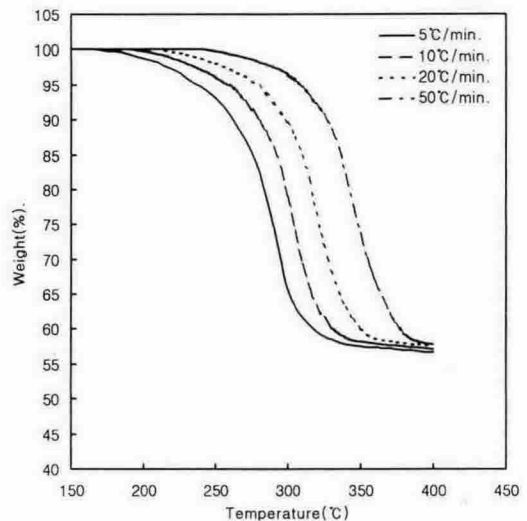


Fig. 2 TG curves of 600V HIV thermal degradation at different heating rates

3.2 열중량 분석을 통한 활성화에너지

Fig. 3은 600V PVC 절연전선과 600V 내열 PVC 절연전선에 대한 열중량 분석을 통해 승온속도와 최대 중량변화율을 나타내는 온도를 Kissinger method에 적용하여 $\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 의 관계를 도식한 것으로 이 기울기로부터 활성화에너지는 계산할 수 있다. Fig. 3의 기울기로부터 계산된 활성화에너지는 600V PVC 절연전선의 경우 111.39 kJ/mol, 600V 내열 PVC 절연전선의 경우 119.25 kJ/mol이다. Fig. 4와 5는 600V PVC 절연전선과 600V 내열 PVC 절연전선에 대한 열중량 분석을 통해 승온속도와 5, 10, 15, 20, 25, 30%의 conversion level에서의 온도를 Flynn-Wall-Ozawa method에 적용하여 $\log(\beta)$ 와 $1/T_m$ 의 관계를 도식한 것으로 이 기울기들로부터 활

성화에너지는 계산할 수 있다. Fig. 4와 5의 각 기울기로부터 계산된 평균 활성화에너지는 600V PVC 절연전선의 경우 89.29 kJ/mol, 600V 내열 PVC 절연전선의 경우 97.80 kJ/mol이다.

Kissinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method를 이용하여 활성화에너지를 계산할 결과 600V 내열 PVC 절연전선이 600V PVC 절연전선에 비해 활성화에너지가 높음을 알 수 있었다. 이는 열적인 안정성이 열중량 분석결과와 마찬가지로 600V 내열 PVC 절연전선이 높음을 알 수 있다.

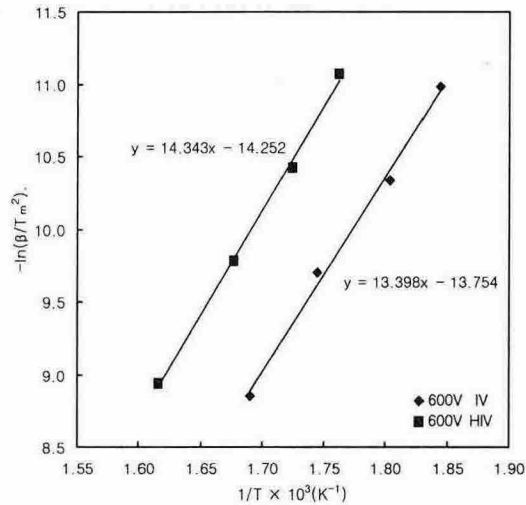


Fig. 3. Plots of $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$ at different heating rates according to Kissinger method

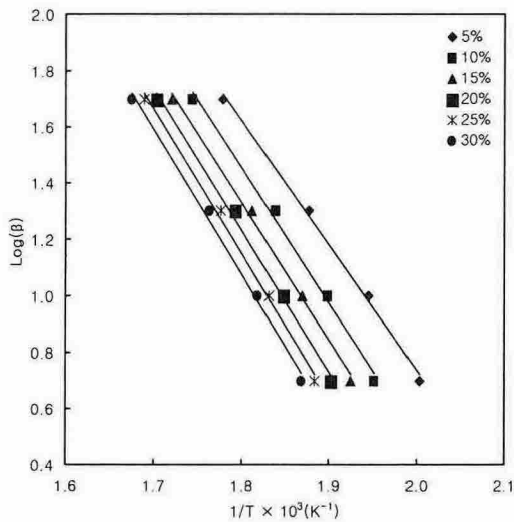


Fig. 4. Plots of $\log(\beta)$ versus $1/T_m$ with

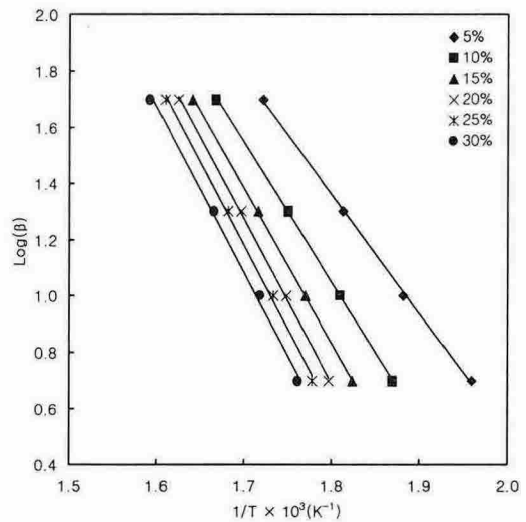


Fig. 5 Plots of $\log(\beta)$ versus $1/T_m$ with

weight loss from 5% to 30% in steps of 5% according to Flynn-Wall-Ozawa method (600V IV)

weight loss from 5% to 30% in steps of 5% according to Flynn-Wall-Ozawa method (600V HIV)

3.3 가속열화

Fig. 6과 7은 공기 분위기에서 장기 가속열화를 통한 600V PVC 절연전선과 600V 내열 PVC 절연전선의 신율변화 곡선을 나타낸 것이다. 초기 신율의 50%에 도달할 때까지의 신율변화를 나타낸 것으로 600V PVC 절연전선이 같은 노화온도에서 신율변화가 작음을 알 수 있다. 또한 50%에 도달하는 시간에 있어서도 길어짐을 알 수 있다. 이는 600V 내열 PVC 절연전선의 경우 내열성을 좋게 하기 위해 첨가되는 약제의 양이 600V PVC 절연전선에 비해 상대적으로 많기 때문에 신율 변화에 있어 더 빠른 것으로 판단된다.

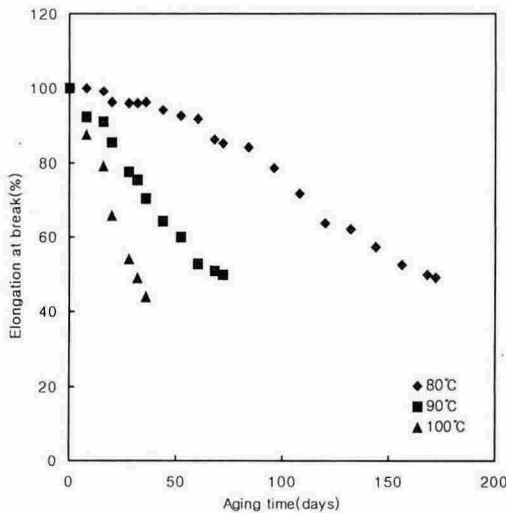


Fig. 6 Elongation at break of the 600V IV after ageing in air at various temperatures

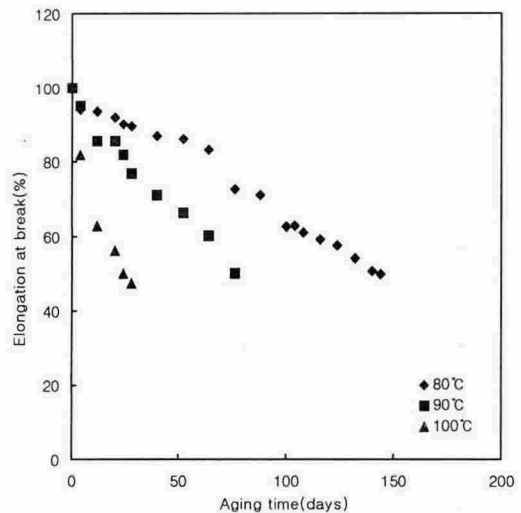


Fig. 7 Elongation at break of the 600V HIV after ageing in air at various temperatures

3.4 장기 가속열화를 통한 활성화에너지

Fig. 8은 600V PVC 절연전선과 600V 내열 PVC 절연전선에 대한 장기 가속열화를 통해 노화조건과 초기 신율의 50%에 해당하는 시간과의 관계를 아레니우스 방정식에 적용하여 $\log(\text{life})$ 와 $1/T$ 의 관계를 도시한 것으로 이 기울기로부터 활성화에너지는 계산할 수 있다. Fig. 8의 기울기로부터 계산된 활성화에너지는 600V PVC 절연전선의 경우 92.16 kJ/mol, 600V 내열 PVC 절연전선의 경우 97.52 kJ/mol이다. 장기 가속열화를 통한 신율변화에 있어 측정결과는 600V PVC 절연전선이 그 변화의 폭이 작았으나 아레니우스 방정식을 이용하여 활성화에너지를 계산한 결과 600V 내열 PVC 절연전선이 더 우수함을 알 수 있었다.

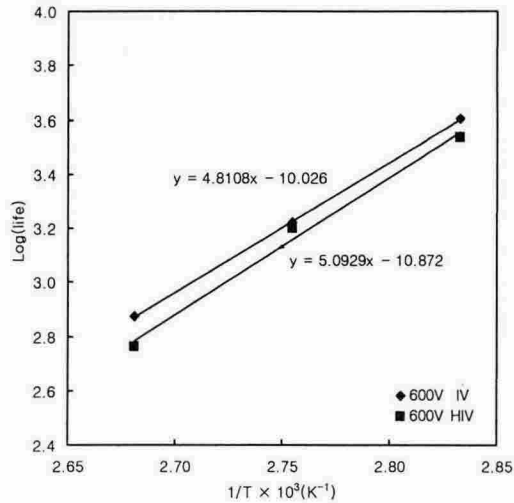


Fig. 8 Arrhenius Line Based on long-term thermal aging

4. 결론

600V 비닐절연전선에 사용되는 PVC를 이용하여 TGA와 가속열화시험을 통한 Data를 Kissinger method, Flynn-Wall-Ozawa method 및 가속 열노화 이론에 적용하여 수명도 평가를 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Kissinger method와 Flynn-Wall-Ozawa method를 이용하여 600V 비닐절연전선의 피복용 PVC의 활성화에너지를 계산한 결과 PVC 절연전선은 113.39 kJ/mol, 89.29 kJ/mol, 내열 PVC 절연전선은 119.25 kJ/mol, 97.80 kJ/mol로 나타났다.
2. 상대적으로 저온인 80℃, 90℃, 100℃에서 장기 가속열화를 통한 600V 비닐절연전선의 피복용 PVC의 활성화에너지를 아레이누스 수명도 곡선을 이용하여 계산한 결과 PVC 절연전선은 92.16 kJ/mol, 내열 PVC 절연전선은 97.52 kJ/mol로 나타났다.
3. 연구결과에 있어 600V 내열 PVC 절연전선이 PVC 절연전선에 비해 활성화에너지가 큼을 알 수 있었으며, 사용 수명을 예측함에 있어서도 장기적으로 안정함을 예측할 수 있다.

참고문헌

1. 산업자원부, “배선용 및 기기용 전선의 화재위험성에 관한 연구”, 2001. 12.
2. Kissinger H. E., Anal Chem, 1957, 29, 1702.
3. Flynn J. H., Wall L. A. J Res Nat Bur Stand A Phys Chem, 1966, 70A:487.
4. CIGRE-KOREA 한국케이블연구회, “2001년 전력케이블 심포지움”, 2001. 4.