

옥외용 고분자 절연재료의 자외선 열화특성 연구

김 영 성 · 정 순 옥*

LG 전선 전력연구소

*금오공과대학교 재료금속공학부

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

Young-Seong Kim and Soon-Wook Jeong*

Electric Power Research & Technology Center, LG Cable & Machinery Ltd., Kumi, Kyungbuk 730-701

*School of Materials & Metallurgical Engineering, Kum-Oh National University of Technology, Kumi, Kyungbuk 730-701

(1998년 10월 20일 받음, 1999년 2월 18일 최종수정본 받음)

초 록 기존의 초고압 옥외용 절연물인 자기재물 대체하여 최근에는 소형화, 경량화가 가능하고, 내취성과 내오손특성이 우수한 고분자 절연물의 사용이 증가추세에 있다. 실리콘고무, EPDM, EVA, epoxy 등과 같은 고분자 절연재료는 옥외에서 장기간 사용하게 되면 다양한 환경요인으로 인해 열화가 일어나며, 이러한 열화는 고분자 내부의 화학적, 물리적 변화를 수반하게 되어 절연재료로서의 기능이 저하된다. 본 연구는 실리콘 고무의 자외선에 의한 영향을 평가하기 위해 내후성 시험기로 가속열화 시킨 후 트래킹 시험, 접촉각 측정, 인장강도 및 인장율 측정, FT-IR 및 SEM/EDS 분석 등을 실시하여 열화특성을 연구하였다. 그 결과 자외선 열화 기간이 길어질수록 내트래킹 특성과 인장강도가 저하하였으나 실리콘 고무 표면의 발수성은 계속 유지하였다. 특히 무기 충전재인 Al(OH)₃ 함유량이 증가할수록 내트래킹 특성이 우수하였고, 자외선 보호용 TiO₂를 첨가한 시료가 자외선에 의한 열화를 적게 받는 경향을 보였다.

Abstract Recently, the polymeric insulators have been accepted in several countries for the outdoor high voltage applications. In comparison with the conventional porcelain, polymeric insulators offer various advantages such as light weight, superior vandal resistance and better contamination performance. The outdoor polymeric insulating materials such as silicone rubber, ethylene propylene diene monomer(EPDM), ethylene vinyl acetate(EVA) and epoxy are aged under the various natural environment with the long-term performance in outdoor. In this paper, the effects of UV-ray on the 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 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 및 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.

고분자재료로는 실리콘고무, 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⁾ 그러

나 이러한 옥외용 고분자 절연물도 장기간 사용하게 되면 주위환경에 의해 여러 단계를 거쳐 복잡하게 열화가 진행된다.²⁾ 열화의 대표적인 환경요인으로는 태양광의 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 요소 중 가장 가혹한 요소인 자외선이 실리콘재료에 미치는 영향을 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

시편제작

시료는 Table 1에 나타난 바와 같이 조성이 다른 3종류

의 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.

Table 1. Chemical composition of the used specimen.

Symbols		Si-A	Si-B	Si-C
Ingredient (wt%)	Si	72	65	71
	Al	27	35	29
	Ti	1	-	-
Curing condition		165°C x 10min	170°C x 10min	170°C x 8min

자외선 열화

자외선 열화를 모의해석하기 위해 본 연구의 가속열화에는 ASTM G53의 시험방법에 따라 제작된 Xenon Lamp를 사용한 Weather-Ometer (Atlas사, 모델명 CI65A)를 사용하였으며, Fig. 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 하였고, 자외선이 102분간 조사되는 동안에 18분간은 자외선과 물을 동시에 시료에 뿌려주었다. Table 2에 본 연구의 실험을 위해 적용된 조건을 나타내었다.

Table 2. Test conditions.

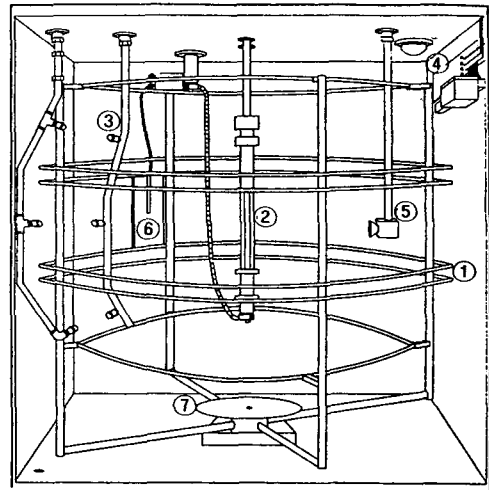
Type	Conditions
Duration	max. 2880hours
Lamp type	3.5kW Xenon Arc Lamp
Filter	Inner/Outer Borosilicate glass
Irradiance	0.35 W/m ² @340nm
Temperature	63±2°C
Humidity	dry-50%, wet-80%
Light&Spray	102min Light, 18min Light&Spray

시료에 자외선을 30일(720hr), 60일(1440hr), 90일(2160hr), 120일(2880hr)동안 각각 조사하였으며, 이와 같이 자외선에 의해 가속 열화된 시료로 내트래킹성, 발수성 평가 및 화학분석 등을 통해 열화특성을 연구하였다.

트래킹 실험

트래킹 실험은 Hitachi(日)사의 HAT-520을 이용하여 IEC Publ. 587 규정에 따라 실시하였다. 이때 실험 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 평가하였으며, 이를 Fig. 2 및 Table 3에 나타내었다.

또한, Table 4와 같은 오손액을 시료의 상부전극에서 하



- 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

Fig. 1. The scheme of the UV-ray irradiation equipment.

Table 3. The tracking test conditions.

Items	Standards	Specifications
Specimen configuration		50 × 120 (mm)
Electrode material		SUS 316 stainless steel
Specimen thickness		6 mm
Inclination		45°
Electrode gap		50±0.5 mm
Temperature		23±2 °C
Applied voltage		4.5 kV

Table 4. The composition of test solutions.

Ingredients	Contaminant
Electrolyte	NH ₄ Cl (0.1 %)
Surfactant(nonionic)	Iso-octylphenoxy polyethoxyethanol (0.02%)
Resistivity	395±5 (Ω.cm)

부전극으로 0.6ml/min으로 일정하게 공급하기 위하여 상부전극과 시료사이에 8장의 여과지를 겹쳐서 삼입한 후 실험을 실시하였다.

접촉각 측정^{3,4)}

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 떨어뜨리고 1분 후에 5점을 측정하였다.

인장강도 및 인장율

인장강도 (tensile strength) 및 인장율 (breaking

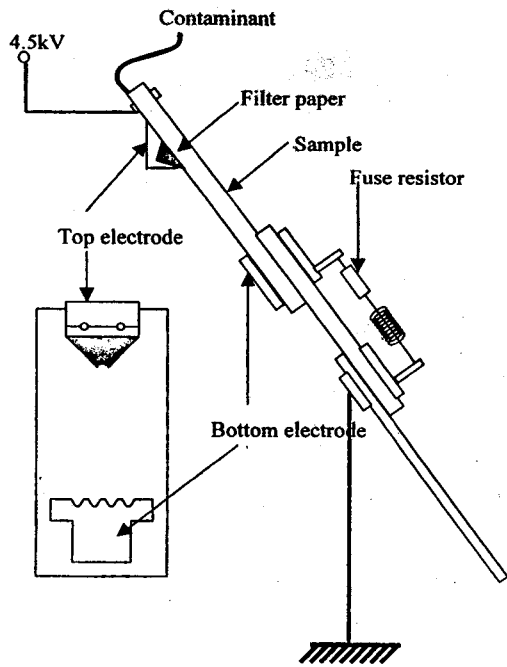


Fig. 2. The scheme of the electrode and specimen for the tracking test.

strain)은 UTM (UNITEL사, Model STM-10E)을 사용하여 ASTM D412의 Method A에 따라 실시하였다.

FT-IR 및 SEM 관찰

FT-IR (Nicolet(美)사, Model Magna560)의 ATR법을 이용하여 시료종류 및 열화시간별 시료에 대한 성분을 분석하였으며, SEM (PHILIPS사, Model XL-30)을 사용하여 시료표면 열화상태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

내트래킹특성 평가

Table 1에 나타낸 각 시료의 내트래킹 특성을 평가하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 충전재의 양이 상대적으로 적은 Si-A 시료는 열화전부터 트래킹이 발생하여 열화기간이 길어질수록 파괴시간이 짧아짐을 알 수 있었다. 그러나 충전재의 양이 Si-A에 비해 많은 Si-B와 Si-C는 UV 열화 30일까지는 트래킹 특성 변화가 거의 없었으며, 60일 이후 열화시료에 대해서는 특성이 저하되는 경향을 나타내었다. 또한 트래킹 파괴시 모든 시료의 표면에 침식(erosion) 현상이 두드러지게 일어남을 시료의 표면 관찰로 확인할 수 있었다. 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 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 실리콘 고무는 자외선에 의한 열화기간이 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 생

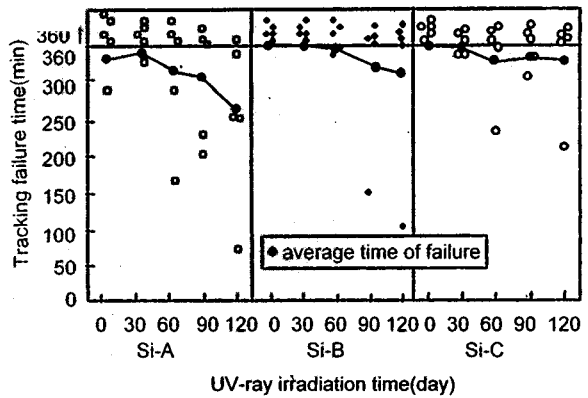


Fig. 3. The relationship between the UV- irradiation time and tracking failure time.

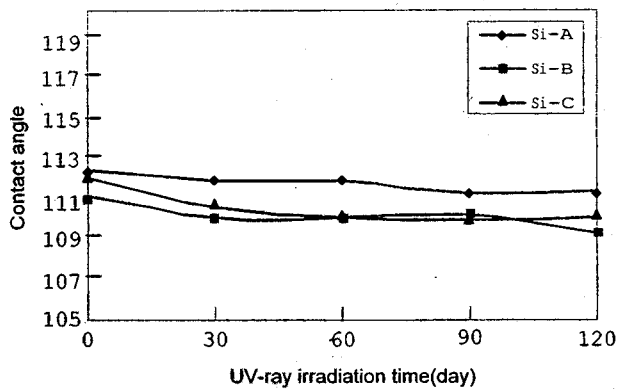


Fig. 4. The change of contact angle as a function of UV-irradiation time.

각된다.⁵⁾ 따라서 내트래킹 특성은 자외선의 영향과 아울러 충전재의 양에 따라서도 크게 좌우되는 것을 알 수 있었다.

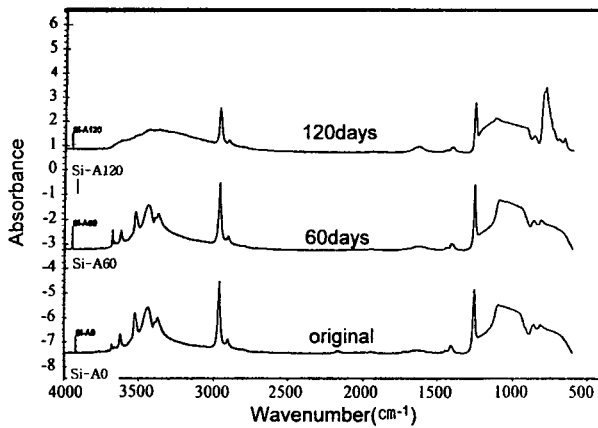
표면발수성 변화

실리콘 고무의 자외선 열화에 따른 접촉각 특성을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 접촉각 특성은 열화기간에 따라 큰 변화는 없었으나 서서히 저하되는 경향을 나타내었으며, 충전재의 양이 많은 시료가 적은 시료보다 초기 특성치와 열화후의 특성치가 모두 낮은 결과를 나타내었다. 이로부터 충전재가 접촉각 특성에는 좋지 않은 영향을 미침을 알 수 있었으며, 비슷한 양의 충전재를 함유한 시료중 TiO₂가 포함된 Si-A 시료가 자외선에 의한 영향을 적게 받는 것을 알 수 있었다.

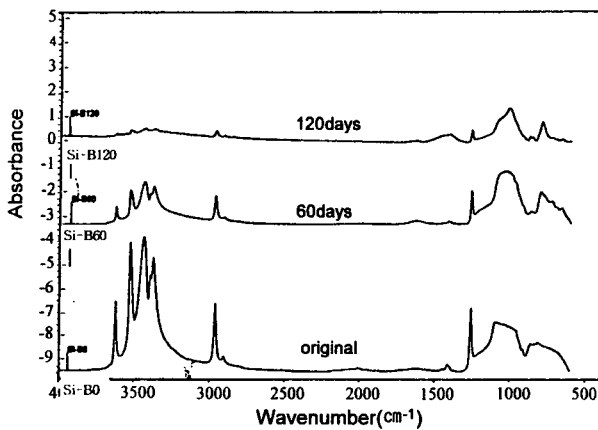
표면의 화학구조 변화

시료표면의 화학구조변화를 FT-IR로 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 3400cm⁻¹ 부근의 수산기(-OH)가 자외선 열화기간에 따라 현저하게 감소하였으며, 2900cm⁻¹ 부근의 메틸기(-CH₃) 중의 C-H 결합과 1250cm⁻¹ 부근의 C-H 결합 역시 현저하게 감소하였음을 알 수 있었다. 또한 1100cm⁻¹ 부근의 실록산결합(Si-O-Si)도 일부 감소하였음을 볼 수 있었다.

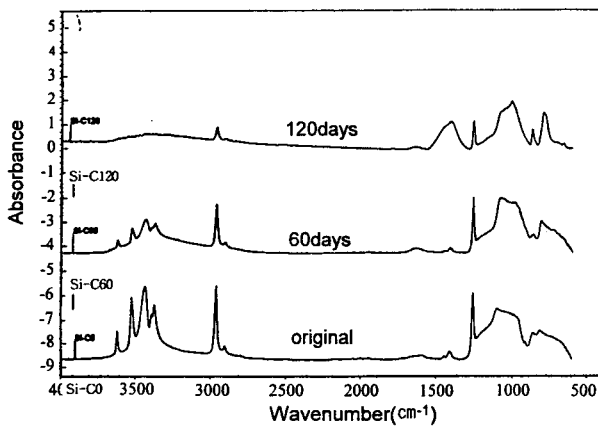
이로부터 수산기는 공기중의 산소에 의한 자동산화반응⁶⁾으로 생성되지만 다시 다른 절단부분과 라디칼 반응을 일으켜 감소되는 것으로 생각되며, 주쇄인 실록산 결합의 절단



a) Si-A



b) Si-B



c) Si-C

Fig. 5. FT-IR analysis of Si specimens as a function of UV-irradiation time. a) Si-A b) Si-B c) Si-C

은 자외선 열화에 의해 국부적으로 가교 또는 분지반응이 일어난 것 때문으로 생각되었다. 따라서 자외선 열화에 의해 친수성인 수산기와 발수성인 메틸기가 모두 감소함으로써 접촉각에는 큰 변화가 없으며, 주쇄인 실록산 결합이 절단되어 실리콘 고무의 표면이 망상구조화 되고, 그 결과 표

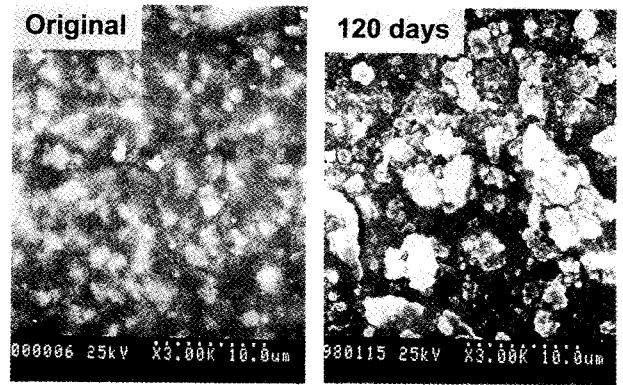


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the silicone surface.

면은 탄소, 실리콘과 같은 도전성 물질이 석출되어 결국 내트래킹 특성이 저하되는 것으로 생각되었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 초기의 열화전 시료에 비해서 열화가 진행될수록 표면의 입자가 굵어지고, 거칠어짐을 알 수 있었다. 이것은 실리콘 고무표면이 자외선에 의해 열화되면서 고리의 절단과 같은 화학결합구조의 변화에 따라 유기물이 침식되어 무기물이 노출된 것으로 생각되었다. 그러나 표면이 거칠어지고 무기물이 많이 노출되었음에도 불구하고 발수성을 유지할 수 있었던 것은 시료내부의 저분자 실리콘 fluid가 표면으로 확산되었기 때문인 것으로 생각되었다.⁷⁾

인장강도 및 인장을 측정

Fig. 7과 Fig. 8에 자외선 열화에 따른 인장강도의 변화와 인장율의 변화를 각각 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 자외선 열화기간이 길어질수록 모든 시료의 인장강도는 감소함을 알 수 있으며, 특히 충전재가 많이 함유된 Si-B의 인장강도는 다른 시료에 비해 자외선 조사시간이 길어질수록 현저하게 감소하였다.

이러한 결과 역시 실리콘 고무표면이 열화되면서 고리의 절단과 같은 화학적 구조변화를 일으켜 무기물 충전재와 resin과의 결합력 감소로 인하여 인장강도가 감소되는 것으로 생각되었다. 또한 Fig. 8에서 보는바와 같이 인장율은 충전재의 양이 적을수록 열화전후 특성치가 모두 높게 나타

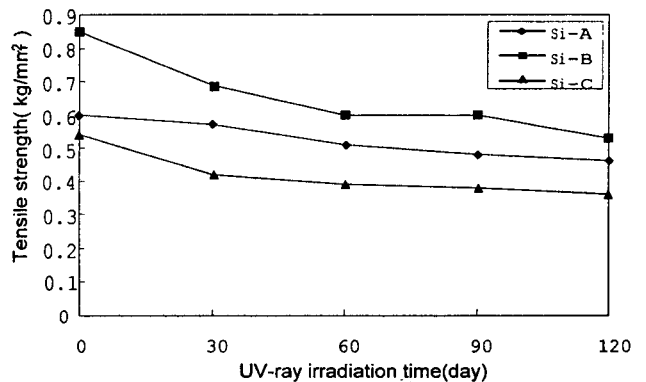


Fig. 7. The change of the tensile strength as a function of UV-irradiation time.

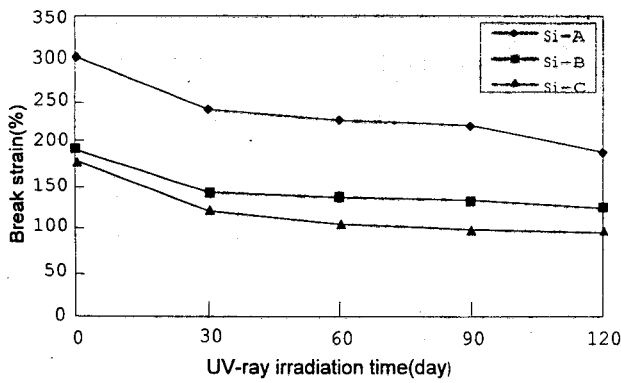


Fig. 8. The change of the break strain as a function of UV-irradiation time.

났으며, 충전재의 함유량과 상관없이 열화가 진행될수록 인장율은 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 인장강도 결과와 마찬가지로 자외선 열화에 의한 화학결합구조의 변화로 인해 외피재에 충전된 무기물이 재료의 표면에 분말상으로 노출되거나 표면을 거칠게 하는 chalking 현상 때문인 것으로 생각되었다.

4. 결 론

옥외용 고분자 절연재료의 자외선 열화특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 옥외 절연용 실리콘 고무는 자외선에 장기간 노출됨에 따라 내트래킹 특성은 저하되지만, 충전재의 도입으로 자외선에 의한 내 트래킹성은 강화된다.
- 2) 실리콘 고무는 자외선 열화에 의해 친수성의 수산 기

함유량의 메틸기가 동시에 감소하며, 충전재 함 유량이 적을수록, 자외선 보호재를 첨가할수록 발수 성 유지는 우수하다.

3) 실리콘 고무는 자외선에 장기간 노출되면 표면의 유기물이 침식되어 무기물이 노출됨으로써 표면이 거칠어지며 내트래킹 특성이 감소된다.

따라서 실리콘 고무는 자외선 보호용 무기안료를 첨가하고, 내트래킹성과 기계적 강도를 향상시키기 위한 무기충전재를 적당량 첨가하면 오염 및 열화된 표면에서도 우수한 발수성을 지닌 옥외용 절연재료로서 안정적으로 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. H.Dietz, K.Patrunky, K.H.Muller, G.Schenk, H. Karner, Cigre, 27, 15-09 (1986).
2. G.Xu, P.B.McGrath, C.W.Burns, IEEE ISEIM, 291 (1996).
3. A.E.Vlastos, CIGRE, 26, 15/33-05(1990).
4. L.Xidong, Z.Renyu, 8th International Symposium on High Voltage Engineering, 47.03, 181 (1993).
5. N. E. Frost, P.B.McGrath, C.W.Burns, IEEE ISEIM, 300 (1996).
6. R.Matsuoka, K.Kondo, K.Naito, Y.Mizuno, H. Shinokubo, T.Fujimura, T.Terada, IEEE Transactions on Power Delivery, 11 (4), 1895 (1996).
7. S.Kumagai, W.Xinsheng, N.Yoshimura, T.IEE Japan, 116-A (12), 1121 (1996).