

## 고분자 애자 하우징용 HTV 실리콘 고무의 자외선 조사에 따른 표면열화

### Surface Degradation of HTV silicone Rubber used for a Polymeric Insulator by UV Irradiation

연복희\* · 이상용\* · 허창수\*

(Bok-Hee Youn · Sang-Yong Lee · Chang-Su Huh)

#### Abstract

요 In this paper, we investigated the surface degradation of HTV silicone rubber used for a polymeric insulator by UV irradiation. To study the surface ageing properties by UV irradiation, we used the corona discharge charging and contact angle. Therefore, we observed the change of surface charge retention and decrease of surface hydrophobicity. Also, we discussed the chemical change in the surface range using the analytic equipment such as SEM, ATR-FTIR, ESCA. Therefore, it is found that the scissor of characteristic bonding and the reattachment of oxidant bonding was developed by UV rays radiation. As discussing the corona discharge charging and the change of contact angle, it is found the effect of UV irradiation and the mechanism of chemical reaction

**Key Wards(중요용어)** : HTV (고온경화형), polymeric insulator (고분자 애자), contact angle (접촉각)

#### 1. 서론

옥외용 고분자 절연물은 경량으로 유지 보수가 용이하고 깨지지 안흔 성질로 인하여 취급이 쉽고, 전기절연성 및 성형가공성이 좋은 장점을 가지고 있어 현재 사용 중인 모든 옥외 절연물이 고분자 절연재로 대체되고 있는 실정이다. 고분자 옥외절연물로는 실리콘 고무, EPDM, 에폭시 수지, 에틸렌계 수지 등이 사용되고 있다.

실리콘 고무는 기존의 자기질 및 유리에 비해 경량이며, 우수한 전기적 특성과 표면 발수성이 높아 옥외용 전력기기의 절연재료로 널리 사용되고 있다. 하지만 옥외 사용에 따른 재료 표면의 화학적 변화

가 발생하고, 이에 재료 표면에서 발수성위 us화는 전체 절연체의 장기 수명과 신뢰성에 상당한 영향을 미친다. 본 연구에서는 HTV 실리콘 고무의 각종 환경 열화인자 중 자외선 조사에 의한 표면열화특성에 대해 고찰하였다. 특유의 표면발수성과 회복특성이 우수하여 옥외용 절연재료로 각광을 받고 있는 HTV 실리콘 고무를 대상으로 자외선 조사에 따른 표면열화현상을 코로나 대전을 통한 표면전위 감소 및 정적 접촉각, 저분자량 추출법을 사용하고, 또한 고에너지의 자외선 조사로 인한 미세형태 및 화학적 특성변화 고찰을 위해 SEM, ATR-FTIR, XPS 등을 사용하였다.

#### 2. 실험

본 연구에 사용된 시료는 고온경화형 실리콘 고무로 여러 가지 특성향상을 위해 가교제와 ATH를 충전재로 첨가한 것이다. 자외선에 의한 표면열화 처

\* 인하대학교 전기공학과

(인천광역시 남구 용현동 인하대학교,

Fax: 032-863-5822

E-mail : g1991139@inhavisioninha.ac.kr )

리는 모두 2mm 두께의 시료를 사용하였고, 표면 특성분석을 위해 적당한 크기로 잘라 사용하였다.

자외선 조사의 광원으로 fluorescent 313nm UV lamp(Q-panel INC. UVB)을 사용하였으며, 자외선 파장은 275~390nm이고, 방사에너지의 피크는 313nm에서  $0.63\text{W}/\text{m}^2$  이었다. 자외선 조사동안 온도는  $60^\circ\text{C}$ 로 고정하였고, 물분사 및 condensation 하지 않았다. 시료의 처리는 1000시간 단위로 최대 4000 시간까지 하였으며 단위시간 별로 꺼내어 분석하였다.

코로나 대전은 침대 평판형의 코로나 대전장치를 이용하여 시료 표면에 단일 극성의 전하를 주입시킨 후, 표면 전위를 측정하여 전하의 시간에 따른 감쇠 특성을 조사하였다. 가해진 코로나 대전전압은 극성에 따라  $\pm 10\text{kV}$ , 그리드 전압은  $\pm 1\text{kV}$ , 대전시간은 2분으로 정하였으며, 코로나 전극과 시료 표면사이는 5cm의 간격을 두었고, 그리드 전극과 시료사이는 1cm 간격으로 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 접촉각의 변화

그림 1은 sessile drop 방법을 사용하여 자외선 조사시간에 따라 시료표면에서 측정한 접촉각을 나타낸 것이다. 초기시료의 접촉각이  $108^\circ$  정도의 값을 나타내었고, 자외선조사 시간이 길어짐에 따라 1000시간 조사의 경우  $108^\circ$ , 2000시간  $104^\circ$ , 4000시간  $102^\circ$ 로 큰 변화는 없었지만, 차츰 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 다른 문헌에서와 같이 실리콘 고무에서 발수성을 유지하는 역할을 하는 표면에 메틸기가 단파장의 고에너지에 의해 손상되었기 때문이다. 자외선 조사 장치의 파장범위를 고려할 때 주체인의 Si와 메틸기 사이의 결합에너지 보다 큰 자외선이 조사되면서 절단되었을 것이다. 하지만 실리콘 고무 특유의 유연성과 실리콘 고무 컴파운드 내에 포함된 자외선 차단제 때문에 자외선의 영향은 그리 크지 않은 것으로 나타났다.

또한 표면에너지는 비극성 분산력과 극성 비분산력의 합으로 결정된다. 그 중에 극성 성분은 극성기, 즉 표면에 하이드록실기와 카르복실기 때문에 생겨난다. 그래서 본 연구에서는 표면에너지를 증류수와 메틸렌 요오드를 사용하여 각각의 에너지를 분리하여 측정하였다.

그림 2는 분산력과 비분산력을 자외선 조사시간에 따라 각각 분리 측정하여 나타낸 것이다. 그림에서

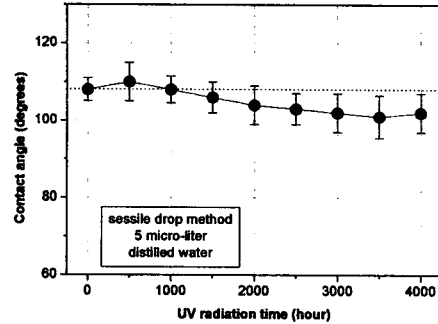


그림 1. 자외선 조사시간에 따른 접촉각의 변화

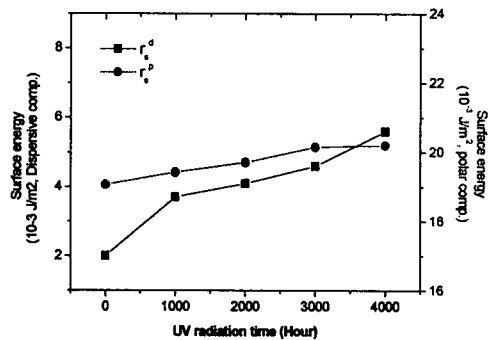


그림 2 자외선 조사시간에 따른 표면에너지 성분별 변화

보는 바와같이 분산력 성분은 자외선 조사에 따라 거의 변화가 없지만, 극성 비분산력은 자외선 조사가 길어지면서 상당히 증가하였다. 이는 자외선 조사로 실리콘 고무 표면에서 산화반응으로 인하여 하이드록실기(Si-OH)와 카르복실기(Si-COOH)가 생성되었기 때문인데, 앞에서 살펴본 바와 같이 접촉각 감소도 이에 기인한다.

#### 3.2 표면 전위의 감소

자외선 조사시간이 각기 다른 시료에 대해 코로나 대전장치를 이용하여 표면전위 감쇠특성을 조사하였다. 그림 3이 대전 후 10분 동안 측정한 표면전위감쇠를 나타낸 것이다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 초기시료에 비하여 자외선 조사시간이 길어지면서 표면전위가 보다 천천히 감쇠하는 것을 알 수 있었다. 이는 선형이나 원형 실리콘 단량체가 자외선 조사를 통하여 재결합하고 이는 정전적인 특성을 향상시키기 때문이다. 위 사항은 핵산 추출법으로 확인하였다. 또한 표면의 전하축적은 표면의 발수성에 좋지

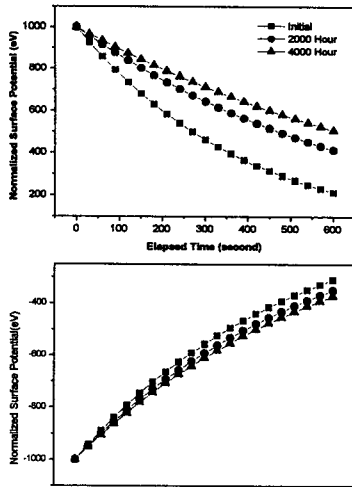


그림 3. 자외선 조사시간에 따른 표면전위 감쇠 특성 (정극성 & 부극성)

않은 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이는 내트래킹성과 내침식특성 시험에서 확인하였다.

### 3.3 저분자량 성분의 양적변화

실리콘 고무에서 벌크나 표면에서 저분자량 체인은 회복특성에 중요한 역할을 하기 때문에 양적인 변화는 중요한 인자로 생각된다. 저분자량 실리콘 유제의 확산현상은 핵산 침적법을 사용하여 간단히 증명할 수 있다.

본 실험에서는 각기 다른 시간동안 자외선처리된 시료를 최대 100시간 핵산에 침적한 후 건조하여 침적전후의 중량변화를 측정하여 시료 내 존재하던 저분자량 성분의 양을 계산하였다. 그림 4는 최대 4000시간까지 처리된 시료의 저분자량 성분의 양적 변화를 나타낸 것이다. 초기시료의 저분자량 성분은 중량대비 1.9 wt% 정도였지만, 자외선 조사시간이 길어지면서 차츰 감소하여 4000시간 조사된 시료는 0.9 wt%까지 감소하였다. 이는 유동성의 저분자량 성분이 측쇄 및 주쇄와 재결합하여 핵산 침적시 밖으로 확산되어져 나오는 저분자량 성분이 줄어들었기 때문이다.

### 3.4 내트래킹 측정

위와 같이 4000시간까지 자외선 조사된 시료를 IEC 587 규격에 따라 내트래킹 시험하여, 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 자외선 조사

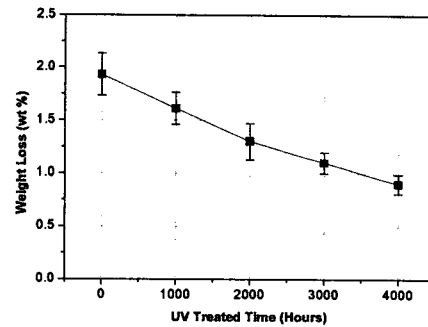


그림 4. 자외선 조사시간에 따른 잔류 저분자량의 양적 변화

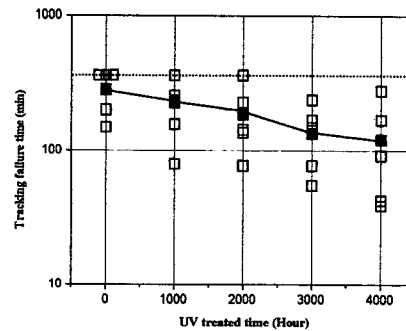


그림 5. 자외선 조사에 의한 트래킹 파괴시간

시간이 길어지면서 트래킹 파괴에 견디는 시간이 상당히 단축되었다. 이는 앞서 기술한 접촉각의 저하도 영향을 주었지만, 건조대 아크로 발생한 표면에 전하축적으로 표면에 전하가 축적되고, 이러한 전하축적현상이 자외선 조사로 심해서 접촉각에 영향을 준 것으로 생각된다.

### 3.5 미세구조적 및 화학적 분석

**SEM** : 자외선 처리된 시료의 표면구조는 충전제 노출현상이 있었지만 발수성에는 별 영향이 없는 것을 SEM 표면사진으로 확인하였다.

**ATR-FTIR** : 감쇄전반사-프리에 변환 IR을 자외선 조사에 따른 화학적 특성기의 변화관찰을 위해 사용하였다. 그림 6은 자외선 처리된 실리콘 고무의 IR 스펙트라를 나타낸 것이다. 그림 6에서 나타낸 바와 같이 자외선 노출로 C-H 결합, Si-CH<sub>3</sub> 결합 피크파수대에서 상당한 피크 감소가 있었지만, 주쇄인 실록산 결합에는 별 영향이 없었다. 이러한 현상은 앞서 설명한 접촉각의 저하현상과 극성기의 증가

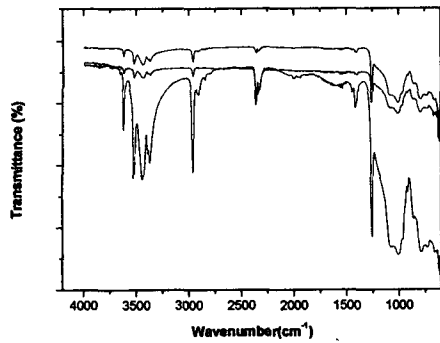


그림 6. 자외선 처리에 따른 ATR-FTIR 스펙트라

현상과 일치하는 것이다.

**XPS** : 자외선으로 조사된 실리콘 고무의 표면 화학적 변화를 분석하기 위하여 X선 광전자분광법을 이용하였다. 0부터 1000 eV 범위에서 wide scan mode로 측정된 시료표면의 화학상태 변화를 살펴보면 처리시간이 길어지면서 531.6eV의 산소피크가 상당히 증가하고 있는 것을 알 수 있었다. 그림 7은 초기시료, 2000시간 조사된 시료와 4000시간조사된 시료의 survey mode로 측정된 XPS 스펙트라를 나타내었다. 98eV에서 108eV 범위에서 0.1eV의 단위로 측정된 스펙트라를 102.1eV(Si-C)의 ①번 피크와 103.7eV(SiO<sub>x</sub>)의 ②번 피크로 분리하였다. 초기시료에 비하여 자외선 처리된 시료의 ②번 피크가 자외선 조사시간이 길어지면서 증가한 것을 확인 할 수 있는데, 이 피크는 실리콘과 결합된 산소가 증가함으로써 결합에너지가 높은 쪽으로 이동되었음을 나타낸다.

이렇게 표면이 산화되면서 발수성을 띤 메틸기가 점차 감소하고 접촉각이 저하되면서 앞에서 살펴본 표면 전위감쇠특성이 자외선 처리로 열화된 시료가 천천히 감소하고 이로 인해 표면에 부착된 물방울의 접촉각에 영향을 주어 내트래킹성에 영향을 준 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 옥외용 고분자 절연재로 응용범위를 넓혀가고 있는 실리콘 고무의 자외선 조사처리로 인한 열화특성을 조사하였다. 연구결과 자외선 처리된 시료의 표면 접촉각의 저감과 극성기의 증가를 확인하여 표면에 극성기의 생성을 확인할 수 있었다. 또한 코로나 대전 장치로 표면대전 후 표면전위 감쇠 현상을 관찰한 결과 자외선 조사가 되면 정전

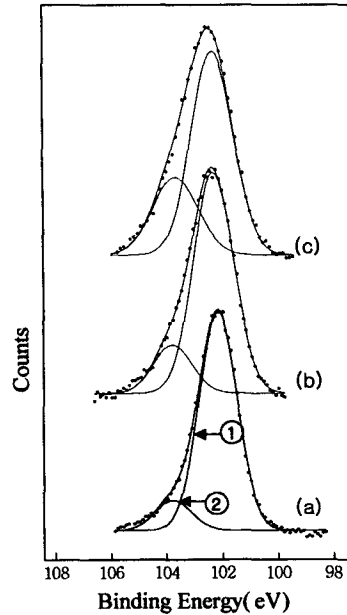


그림 7. 자외선 처리에 따른 Si2p 결합에너지 변화 (XPS survey mode spectra)

하의 보유력이 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한 계산 추출법을 이용하여 시료 내 존재하는 저분자량 성분의 양이 상당히 감소하며, 이는 재결합 반응에 기인하는 것으로 생각된다. 이렇게 자외선 처리되면서 화학적 변화를 FTIR과 X선 광전자분광법으로 확인한 결과 산화반응이 가속화되고 표면에 발수성을 유지하는 메틸기의 탈락과 산화기의 부착을 확인할 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] J.A. Giacometti, O.N. Oliveira Jr., "Corona Charging of Polymers", IEEE Die. and EI., vol. 27, no. 5, pp. 924-943, Oct 1992
- [2] V.M. Moreno, R.S. Gorur, "AC and DC Performance of polymeric Housing Materials for HV Outdoor Insulators", IEEE Die and EI., vol. 6, no. 3, pp. 342-350, Jun 1999
- [3] B.S. Lee, "The analysis of surface degradation in UV-treated epoxy/glass fiber by corona-charging properties", Polymer degradation and stability, vol. 66, pp. 271-278, 1999