

## 자외선 조사된 HTV 실리콘 고무의 표면열화 분석

### Analysis of the Surface Degradation in UV-irradiated High-Temperature Vulcanized Silicone Rubber

연복희\*, 이태호\*, 이종한\*\*, 허창수\*  
(Bok-Hee Youn, Tae-Ho Lee, Jong-Han Lee, Chang-Su Huh)

#### Abstract

In this paper, we have investigated the surface degradation by ultraviolet-irradiation in high-temperature vulcanized silicone rubber. Through the measurement of surface potential decay by corona-charging and of contact angle, it is found that the change of surface electrostatic properties and the decrease of contact angle under UV-radiation. For the changes in micro-morphological and chemical structure of the UV-treated silicone rubber, we utilized several analytical techniques such as SEM, ATR-FTIR, XPS. From this study, it is shown that the chemical reactions (scissoring of side chain(Si-CH<sub>3</sub>), cross-linking and branching) occur on the surface of silicone rubber during the UV-irradiation. Also, we obtained the results of the loss of low molecular weight chain by cross-linking and oxidation reaction.

**Key Words(중요용어)** : HTV(고온경화형), Surface potential decay(표면전위감쇠)  
Contact angle(접촉각), UV radiation(자외선조사)

#### 1. 서론

지금까지, 옥외용 고전압 절연재료로 사용되어 온 자기류는 자외선과 비 및 대기 오염 등의 자연환경에 대해 내후성이 우수하고, 내마모성, 내트래킹성 및 내열성이 우수할 뿐만 아니라 가격도 저렴하여 모든 옥외용 절연물에 사용되어 왔다.

그러나, 자기류는 중량이 무거워 유지 보수가 어렵고 충격으로 인한 파손으로 2차 재해가 크고, 또한 애자의 표면에너지가 커서 침수 특성을 가지고 있다. 따라서, 염해 오손 상태에서 절연물 표면에 물막이 형성되면 누설전류가 증가하고 부분 방전이

발생하게 된다. 이것으로 인하여 냉열이 반복되면 재료사이의 열 팽창 계수 차로 이하여 계면 탈리현상이 일어나거나 크랙이 발생하여 그 부위에 전계가 집중되어 절연 열화가 가속되고 최종 절연파괴에 이르게 되는 단점을 가지고 있다.

하지만 옥외용 고분자 절연물은 경량으로 유지 보수가 용이하고 깨지지 않는 성질로 인하여 취급이 용이하며, 전기절연성 및 성형 가공성이 용이한 점 등 많은 장점을 가지고 있어 현재 사용 중인 모든 옥외 절연물이 고분자 절연물로 대체되고 있는 실정이다.

고분자 옥외 절연물로는 실리콘 고무, EPDM, 에폭시 수지, 에틸렌계 수지 등이 사용되고 있다. 실리콘 고무는 다른 고분자 절연재료와는 달리 작은 표면에너지를 유지할 수 있어 발수성이 매우 뛰어나다. 이러한 특성은 습한조건(비나 농무)에서 애자 표면의 물막 형성을 어렵게 하여 누설전류의 진전을 억제하여 섬락과 전력계통의 고장을 억제한다.

이렇게, 옥외용 절연재료의 표면은 항상 대기 중의

\* 인하대학교 전기공학과

\*\* 디엔에스(더닝실리온) 주식회사

(인천시 남구 용현동 253, Fax: 032-860-7391

E-mail : g1991139@inhavision.inha.ac.kr)

2000년 1월 10일 접수, 2000년 3월 20일 심사완료

상황에 노출되어 있어 기후 조건에 좌우되기 때문에 표면의 특성은 전체적인 고분자 절연체의 성능에 막대한 영향을 미친다. 그러므로, 고분자 표면에 관한 연구는 화학적 분석을 토대로 재료의 설계 뿐만 아니라, 응용 분야를 포함하는 다양한 측면에서의 연구가 필요하며, 특히 옥외용 전기절연 계통에서의 고분자 표면연구는 더욱 중요 시 된다.

본 연구에서는 HTV 실리콘 고무의 각종 환경 인자 중 자외선 조사에 의한 표면열화특성에 대해 고찰하였다. 특유의 표면 발수성과 회복특성이 우수하여 옥외용 절연재료로 각광을 받고 있는 HTV 실리콘 고무를 대상으로 자외선 조사에 따른 표면열화 현상을 코로나 대전을 통한 표면전위 감소 및 정적 접촉각, 저분자량 추출법을 사용하였으며, 미세형태 및 화학적 특성 변화를 SEM, ATR-FTIR, ESCA등을 사용하여 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

본 연구에 사용된 시료는 HTV 실리콘 고무로 여러 가지 특성 향상을 위해 가교제와 ATH를 충전제로 첨가한 것이다. 또한 시료 제작 시 경화제로는 DHPB 2,5-dimethyl 2,5-di(t-butylperoxy)hexane을 사용하여 170°C에서 10분간 Hot press를 이용하여 경화를 한 후, 표면에 존재하는 이물질들을 제거하기 위해 초음파 세척기를 사용하여 2분 동안 처리하였다. 자외선에 의한 표면열화처리는 모두 2nm 두께의 시료를 사용하였고, 여러 가지 표면 특성 분석을 위하여 알맞은 크기로 잘라 사용하였다.

### 2.2 자외선 스트레스

자외선은 태양 빛의 약 5% 정도만을 차지하고 있지만 옥외에 노출된 재료의 광 화학적 손상은 대부분 여기에 기인한다. 이는 짧은 파장과 높은 에너지를 가지고 있어 고분자 물질에 대해 이들의 결합채를 절단하거나 산화 또는 분해에 의한 열화를 촉진시키는 역할을 하기 때문이다.

본 연구에서 자외선 조사의 광원으로 fluorescent 313nm UV lamp(Q-panel inc.,UVB type)를 사용하였다. UV lamp는 40W로 8개를 사용하였으며, 주파장 범위는 275nm~390nm이고, 방사에너지의 피크는 313nm에서 0.63W/m<sup>2</sup>로 유지하였다. 또한 시료가 놓여지는 위치의 온도는 60°C로 고정시켰다. 자

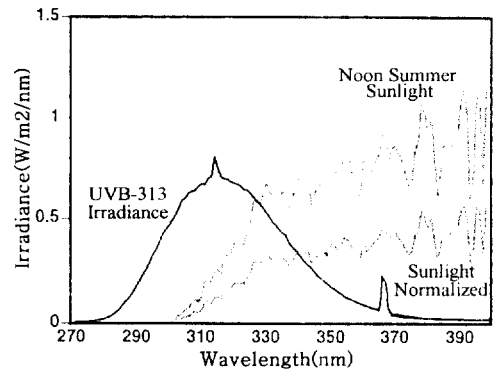


그림 1. 자외선 램프의 파장별 방사정도

Figure 1. Irradiance level of UV-lamp with wavelength

외선 조사시간 동안은 시료에는 어떠한 condensation 및 spray를 하지 않았고 전압도 인가하지 않았다. 자외선 조사시간은 최대 1000시간으로 일정시간마다 꺼내어 분석하였다. 그림 1은 본 실험장치에 부착한 UV 램프의 스펙트럼을 태양광과 비교하여 나타낸 것이다.

### 2.3 코로나 대전을 통한 표면전위 감쇠

코로나 방전은 오래 전부터 방전 특성 및 응용범위에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다. 또한 대전 및 감쇠특성을 측정하여 도전기구 및 이동도를 측정하는 것 외에, 방전으로 코로나 하전 입자의 에너지를 낮은 전압으로 유지된 그리드 전압을 통하여 재료 표면에 손상없이 표면에 주입시켜 전류 및 표면 전위의 감쇠 특성을 조사하기도 한다. 이러한 방법은 이미 절연재료의 열화 특성 및 성능평가에 사용된 바 있다.<sup>1),2),3)</sup>

본 연구에서는 자외선에 의한 표면의 전기적 특성 변화를 그림 2에 나타낸 바와 같이 코로나 대전 장치를 이용하여 시료 표면에 단일 극성의 전하를 주입시킨 후, 표면전위를 측정하여 전하의 시간에 따른 감쇠 특성을 조사하였다. 이와 같이 단일극성의 하전입자를 고분자 표면에 주입하게 되면, 여러 가지 화학적 상태변화로 하전입자의 유동 및 극성기와의 결합 용이성에 따라 전하감쇠정도를 파악하여 열화해석이 가능해진다.<sup>3)</sup> 이렇게 표면에 축적된 단일극성의 하전입자로 인해 표면전위 Vs가 생기고, 표면에서 일정한 거리에서 표면전위 측정기를 이용하면, 하전입자의 기동에 따라 표면의 전하축적상태

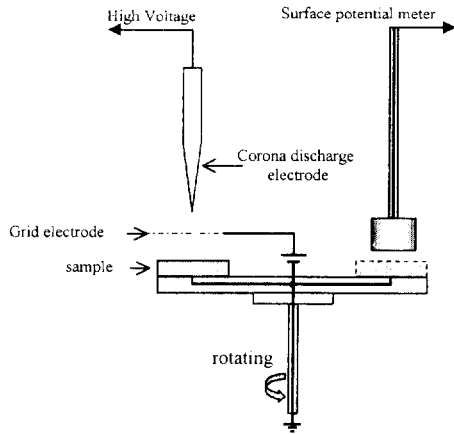


그림 2. 코로나 대전과 표면전위 감쇠 측정장치  
Figure 2. Measurement equipment of corona-charging and surface potential decay

빛 전하밀도를 계산할 수도 있다. 가해진 코로나 대전 전압은 극성에 따라  $\pm 10$ [kV], 그리드 전압은  $\pm 1$ [kV], 대전시간은 2분으로 정하였으며, 코로나 전극과 시료 표면 사이는 5cm의 간격을 두었고, 그리드 전극과 시료 사이는 1cm 간격으로 유지하였다. 대전 후, 표면전위측정기를 사용하여 표면으로부터 2mm 위에서 표면 전위 감쇠특성을 10분 동안 측정하였다.

### 2.4 접촉각

유기용 절연물에서 방전은 오손과 흡습상태에서 발생하므로 외피재료의 표면 발수성은 절연 성능 및 장기성능에 크게 영향을 주므로 대단히 중요하다. 보통 발수성의 정량적 평가를 위해 접촉각을 측정하는데, 이 접촉각은 고체 표면에 물방울이 부착될 때 접촉하는 각도를 말하며 기체의 표면 자유에너지가 일정하다고 가정하면 고체의 표면에너지와 액체와의 계면장력으로 결정된다. 따라서 접촉각 측정을 통하여 고체 표면의 에너지 상태를 알아낼 수 있다.

본 실험에서는 시료 표면에  $5\mu\text{l}$ 의 증류수를 일정한 높이에서 떨어뜨려 측정하였으며, 정적 접촉각 측정장치(contact angle meter, ERMA INC)를 사용하였다. 측정결과는 임의의 10곳에서 측정하여 평균 값을 표시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

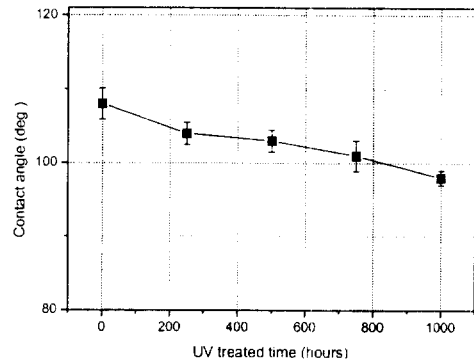


그림 3. 자외선 조사시간에 따른 표면 접촉각의 변화  
Figure 3. Contact angle on the UV-treated silicone rubber as a function of UV-radiation time

### 3.1 자외선 조사시간에 따른 표면 접촉각의 변화

그림 3은 sessile drop 방법을 사용하여 자외선 조사 시간에 따라 시료표면에서 측정된 접촉각을 나타낸 것이다. 미처리 시료의 초기 접촉각이  $108^\circ$  정도의 값을 나타냈고, 자외선 조사시간이 1000시간 이상되어도  $98^\circ$ 로 유지되었다. 자외선 조사시간이 길어지면서 접촉각은 약간 씩 감소하는 경향을 나타냈지만 큰 변화는 없었다. 이와 같은 표면 발수성의 변화는 실리콘 고무가 가지고 있는 결합쇄 중에서 발수성을 가진 메틸기가 고에너지의 자외선 조사로 손상이 되었기 때문인데, 본 실험에서 사용한 자외선 조사장치의 주파장이 313nm로 고려할 때 주쇄의 Si와 메틸기간의 결합에너지보다 충분히 큰 광에너지가 조사되므로 메틸기의 절단이 가능하다. 하지만 다른 고분자 재료에 비해 실리콘 고무의 실록산 결합이 결합에너지가 크므로 자외선에 대한 내후성이 우수할 뿐만 아니라 시료 내에 포함된 자외선 차단제 등으로 변화정도가 작은 것으로 생각된다.

접촉각은 재료의 발수정도를 나타내는데 간편하고 신속히 측정할 수 있는 장점이 있다. 이러한 접촉각은 표면에서 자유에너지로 결정되는데 표면에 존재하는 여러 가지 분자상호간의 힘에 지배된다. 고체(s)와 액체(l)에서 표면에너지( $\gamma$ )는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (2)$$

여기서  $d$ 와  $p$ 는 각각 dispersive non-polar van der Waals와 polar van der Waals를 나타낸다. 접촉각  $\theta$ 는 고체 표면에서 Young's equation과 Harmonic-mean approximation을 사용하면 다음과 같다.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (3)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (4)$$

위 (3)식과 (4)식을 결합하면

$$(1 + \cos \theta)\gamma_l = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (5)$$

가 된다. 위 식을 이용하여 표면 장력을 알고 있는 두 용액을 사용하여 접촉각을 측정하면 표면에너지의 dispersive 성분  $\gamma_s^d$  와 polar 성분  $\gamma_s^p$ 를 분리해 낼 수 있다. 보통 methylene iodide( $\text{CH}_2\text{I}_2$ )과 증류수를 사용한다.<sup>4),5),12)</sup> 실리콘 고무의 경우 dispersive 성분은 주로 발수성을 띤 메틸기 때문이고 polar 성분은 하이드록실(-OH)과 카르복실기(-COOH) 같은 극성기에서 기인된다.<sup>6)</sup> 이러한 하이드록실과 카르복실기는 자외선조사로 표면에 발생한다는 사실은 잘 알려져 있다. 실제적으로 하이드록실은 주쇄와 측쇄의 절단으로 메틸기가 떨어져나간  $\text{Si}^-$ 의 반응성 기가 존재하게 되고 이 부분에 하이드록실기가 부착된 실라놀( $\text{Si-OH}$ ) 형태로 존재하고, 카르복실기는 표면에 존재하는 메틸기의 C-H 결합이 절단되어 그 부분에 산소기를 포함하는 극성표면으로 존재하게 된다.<sup>8),11)</sup> 이러한 표면 극성기가 존재하면 표면에너지에 영향을 주어 발수성의 변화를 일으키게 된다.

본 실험에서 자외선 처리시간마다 위 두 용액으로 접촉각을 측정한 후, 분산력과 극성기의 힘을 나누어 계산하여 그림 4에 나타내었다. 초기시료의 경우  $\gamma_s^d$  와  $\gamma_s^p$  측정결과, 각각  $19.1\text{mJ/m}^2$ 와  $2.02\text{mJ/m}^2$ 로 문헌에서의 PDMS (Polydimethylsiloxane)와 유사한 값을 나타냈다.<sup>5)</sup> 자외선 조사로 인하여 극성을 나타내는  $\gamma_s^p$ 가 초기  $2.02\text{mJ/m}^2$ 에서  $5.7\text{mJ/m}^2$ 까지 증가한 것을 알 수 있었으며, 이에 반해  $\gamma_s^d$ 의 표면에너지에는  $19\sim 20\text{mJ/m}^2$ 으로 변화가 거의 없었다. 그러므로 실리콘 고무 표면에 자외선이 조사되면 메틸기가 탈락하고 반응성이 우수한 산소가 재결합하여 하이드록실(-OH)과 카르복실기(-COOH)의 생성이 표면에너지의 상승으로 표면의 접촉각 감소로 이어진 것으로 생각된다.<sup>1)</sup> 여기서 발수성의 감소의 원인을 위에서 볼 충전제의 노출도

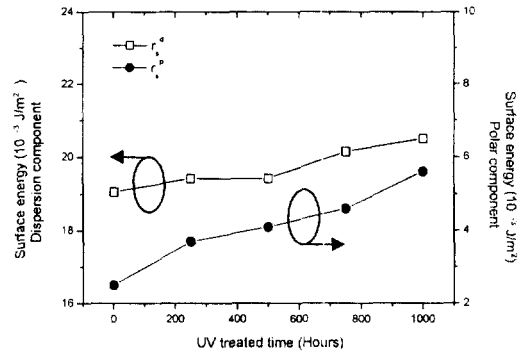


그림 4. 자외선 처리시간에 따른 표면에너지 성분별 변화

Figure 4. Surface energy density of UV-treated silicone rubber as a function of UV-irradiation time

생각할 수 있지만, 충전제의 노출로 보기에는 접촉각의 감소가 작고, 저분자량의 충전제 포괄(encapsulation)로 발수성을 유지하는 요소가 큰 것으로 생각한다.

### 3.2 표면 전위 감쇠특성

코로나 대전에 따른 감쇠특성을 자기 다른 시간동안 자외선 조사된 시료에서 측정하였다. 이러한 코로나 전을 이용하여 표면에 하전입자를 축적시켜 표면전위의 감쇠 및 거동을 살펴보게 되면, 표면 결합상태에 따라 시간 경과에 따른 잔존하전입자가 표면전위에 영향을 주므로, 표면에 하전입자의 이동과 극성기와 결합의 용이성에 대한 정보를 제공하므로 정전적 특성변화가 가능해진다. 그림 5는 전위 감쇠특성을 나타낸 것으로 초기 대전 값을  $\pm 1,000$  [V]하고 감쇠 정수를 비교하여 나타내었으며, 그림 6은 자기 처리시간에 따른 시료에 코로나 정(+)·부(-)극성에 따라 분리하여 나타낸 것이다. 자외선 조사가 진행되면서 표면전위는 완만한 감소율을 나타내었으며, 초기시료의 경우 부극성보다 정극성의 코로나 대전의 경우가 빠른 감소율을 보였지만 자외선 조사시간이 길어지면서 차츰 음극성 대전이 감쇠 정도가 크게 나타냈다. 이는 선형 및 환형 저분자량 성분 및 고분자량 성분도 측쇄인 메틸기가 떨어져나감에 따라 이웃하는 성분과 가교결합이 되기 때문에 표면의 정전적 특성은 향상되는 것으로 생각된다. 그러므로 저분자량의 감소로 이어졌는데 자

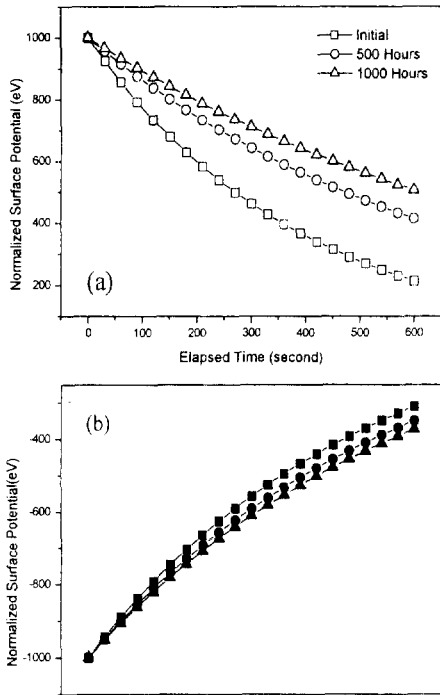


그림 5. 자외선 조사시간에 따른 표면 전위 감쇠특성 (정극성 & 부극성)

Figure 5. Surface potential decay on UV-treated silicone rubber as a function of UV-irradiation time (positive & negative)

분자량 추출량을 측정하여 확인할 수 있었다. 표면의 극성은 표면에 존재하는 화학적 조성, 분자내의 배치, 분자의 공간적 배치에 따라 정해지는데, 초기 실리콘 고무의 표면은 표면 배치된 메틸기로 인하여 부극성 표면을 띠고 있어서 정극성의 코로나 대전상태에서 빠른 감소율을 보이다가, 고에너지의 자외선 조사로 인하여 표면에 정(+)극성의 대전경향을 띠고 있는 -OH, -COOH 관능성기가 다수 존재함에 따라 부극성 코로나 대전으로의 감소율이 정극성 대전 후 감쇠율 보다 더욱 크게 나타난 것으로 생각된다.<sup>3), 7)</sup>

### 3.3 잔류 저분자량의 추출

여러 가지 환경인자에 의한 저분자량의 거동변화에 대해서는 연구결과를 발표한 적이 있다. 이러한

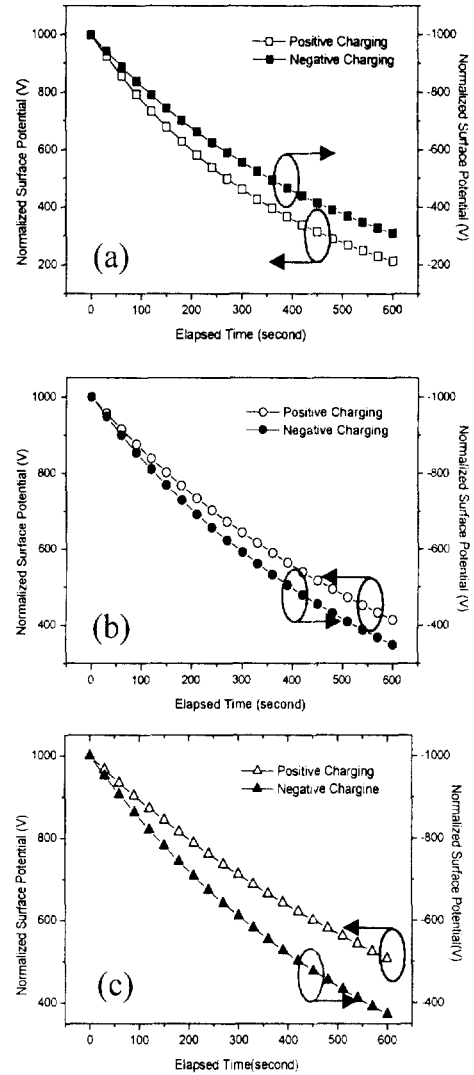


그림 6. 자외선 조사시간에 따른 표면전위 감쇠의 극성효과

Figure 6. Polarity effect on surface potential decay as a function of UV-treated time (a) initial (b) 500 hours (c) 1000 hours

저분자량은 옥외 절연용 실리콘 고무의 발수성 회복특성에 중요한 역할을 하기 때문에 상당히 중요한 인자로 생각되고 있다.<sup>8), 9)</sup>

고체에서 물질의 확산 이론 식은 보통 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\Delta M_t}{M_0} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi L^2}} \quad (6)$$

- $\Delta M_t$  : t 초후 중량 감소분
- $M_0$  : 초기 중량
- t : 시간 (second)
- D : 확산계수 ( $m^2/s$ )
- L : 시료의 두께 (m)

여기에 확산에 침적시켰을 때의 중량변화를 적용하여 침적시간에 따른 중량변화, 즉 저분자량 실리콘 유제성분이 빠져나갈 양을 측정하여 시간  $t^{1/2}$ 의 함수로 나타내면 확산되어져 나오는 속도를 알 수 있다.<sup>4)</sup>

본 연구에서는 자외선으로 처리된 시료를 30×30mm로 잘라 확산에 침적 후 꺼내어 최대 100시간까지 진공오븐(40℃)에서 건조시켜 중량변화를 살펴보았다. 침적시간은 이후의 중량변화 없는 100시간으로 정했다.<sup>9)</sup> 이는 일정시간에 확산되어 나온 저분자량 성분, 즉 시료에 남아 있던 저분자량 성분의 양을 측정할 수 있는 방법이다. 측정결과를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 자외선 조사시간이 길어지면서 확산으로 추출되어 나오는 양이 상당히 감소함을 알 수 있다. 초기 시료가 시료 중량비 1.9% 정도의 저분자량 성분을 가지고 있었지만 자외선 조사시간이 500시간, 1000시간이 되면서 각각 1.3 wt%, 0.9 wt%로 감소하였다. 이는 실록산 결합을 하고 있는 실리콘 고무의 주쇄 이외 측쇄인 메틸기가 절단되고 이 부분에 공기중의 산소가 재결합하고, 다른 곳의 메틸기가 절단된 고분자체인이 결합하는 가교 및 분기반응이 일어나 저분자량이 상당히 감소하는 것으로 생각된다. 그리고 환형 저분자량 체인도 자외선 조사로 인하여 환형상태가 풀리게 되고 이 부분이 다른 고분자 체인과 가교 및 분기 반응에 기여하면서 감소하는 것으로 생각된다.<sup>10)</sup>

### 3.4 화학적 및 구조적인 변화

#### 3.4.1 SEM

자외선 조사로 인한 표면의 미세형태 변화관찰을 위해 SEM을 사용하여 관찰하였다. 관찰결과 자외선 조사로 인하여 충전제의 노출이 관찰되었으며, 이는 시간이 지남에 따라 심하게 나타났다. 하지만 집축각 측정결과에서 살펴본 바와 같이 충전제의

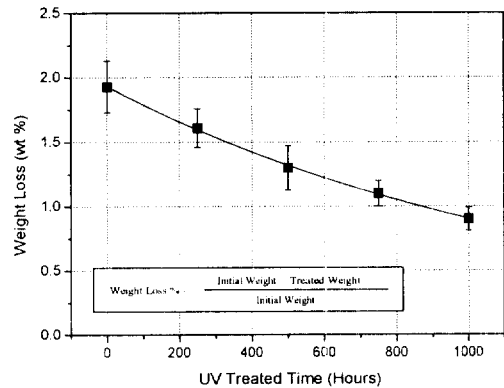


그림 7. 자외선 조사시간에 따른 잔유 저분자량의 양적 변화

Figure 7. Residual amount of LMW in UV-treated silicone rubber as a function of UV-irradiation time

노출이 표면 발수성의 저하로 이어지진 않았다. 이는 고분자 특유의 저분자량 확산으로 충전제 주변을 감싸고 있기 때문으로 생각된다.

#### 3.4.2 ATR-FTIR

재료의 화학특성기가 자외선 조사로 인하여 절단 및 재결합하는 과정을 전반사 적외선 분광법(ATR-FTIR)을 사용하였다. 이와 같은 전반사 적외선 분광법은 실리콘 고무가 불투명하여 투과로 측정하기 어렵고 반사로 측정하게 되면 정보량이 작다. 이에 반하여 ATR 방법은 여러 번 시료와 결정 사이를 반사시켜 많은 양의 정보를 얻을 수 있다. 표 1에는 실리콘 고무 스펙트라에서 나타나는 특성 IR 흡수대를 나타내었다. 그림 9는 자외선 조사로 열화된 HTV 실리콘 고무의 ATR FTIR 스펙트라를 나타낸 것이다. 초기시료의 경우 재료에 충전된 ATH( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ )의 OH 결합, 그리고 측쇄인 메틸기의 C-H 결합, Si와 측쇄인 메틸기 사이의 결합, 그리고 주쇄인 실록산 결합이 나타났다. 자외선 조사된 경우 모든 흡수피크가 점차 감소했는데 이는 SEM으로 확인한 바와 같이 충전제의 노출로 스펙트라의 방해로 피크가 점차 감소하는 것으로 알려져 있다. 하지만 주쇄의 결합에 비해 측쇄인 메틸기 및 메틸기 내부에 C-H 결합이 상당히 감소한 것을 확인할 수 있었다.

표 1. 실리콘 고무에서 나타나는 특성 IR 흡수대  
Table 1. Characteristic IR absorption bands for Silicone Rubber

Wavenumber( $\text{cm}^{-1}$ )	Bond
3700~3200	OH
2960	C-H in methyl groups
1680~1740	C=O
1270	Si-CH <sub>3</sub> (side chain)
1020	Si-O-Si (main chain)

표 2. 실리콘 고무의 주요 결합체의 결합에너지  
Table 2. Values of average bond energies E of chemical bonds in Silicone Rubber

Bond	Binding Energy(kj/mol)
C-H	414
Si-C	301
Si-O	447
O-H	463
Sun light	
300nm	398

그림 8. 자외선 처리에 따른 표면 구조 변화  
Figure 8. Surface appearance on UV-treated silicone rubber (a) Initial sample (b) 500 hours (c) 1000 hours

이는 표 2에 나타난 결합체 간의 결합에너지를 비교해 볼 때 주쇄보다 측쇄인 메틸기(CH<sub>3</sub>)와 Si 결합간이 약하여 고에너지의 단파장 자외선으로 측쇄가 떨어져 나가며 또한 메틸기(CH<sub>3</sub>)에서 C-H 결합이 절단되기 때문이다.

### 3.4.3 XPS

자외선으로 조사된 실리콘 고무의 표면 화학적 변화를 분석하기 위하여 X-선광전자분광법(XPS)을 이용하였다. X선 source로는 Mg-K<sub>α</sub>(1253.6eV)선을 이용하고, X선 출력은 200W(10kV, 20mA), 진공도는 10<sup>-9</sup>(Torr)이하에서 자외선 처리된 시료를 분석하였다. 보통 XPS는 표면의 10nm이내의 표면을 분석하는데 유용한 기법으로 알려져 있다.

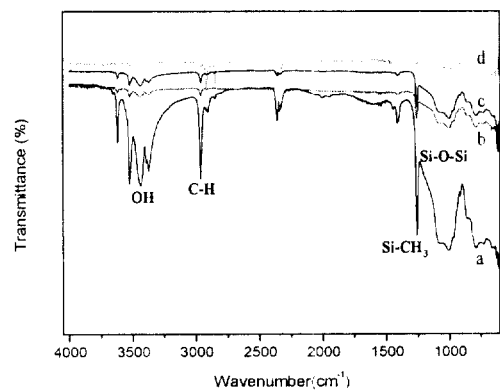


그림 9. 자외선 처리에 따른 실리콘 고무의 ATR-FTIR 스펙트라  
Figure 9. ATR-FTIR of UV-treated silicone rubber (a)initial sample (b) 250 hours (c) 500 hours (d) 1000 hours

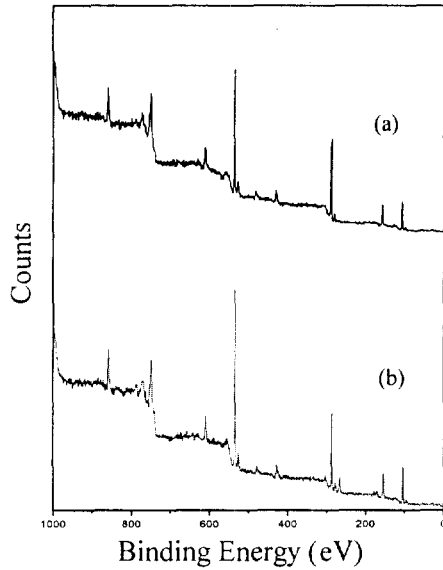


그림 10. 자외선 처리에 따른 XPS 스펙트라 (Wide scan mode)  
 Figure 10. XPS spectra using a wide scan on the UV-treated silicone rubber  
 (a) initial sample (b) sample treated for 1000 hour

그림 10에는 0부터 1000eV 범위에서 wide scan mode로 측정된 시료표면의 화학상태 변화를 나타내었다. XPS 스펙트럼에서 산소( $O_{1s}$ , 531.6eV)와 탄소( $C_{1s}$ , 284.6eV), 실리콘( $Si_{2p}$ , 102.1eV) 피크를 확인할 수 있었으며, (b)에서 나타낸 1000시간 자외선 조사된 시료의 경우 탄소와 실리콘에 비해 산소피크에 상대적으로 상당히 증가한 것을 확인하였다. 그리고  $Si_{2p}$  피크를 survey mode로 측정된 결과를 그림 11에 나타내었다. 그림에서 (a)는 초기시료를 (b)는 자외선 처리된 시료를 나타낸 것이다. 98eV에서 108eV 범위에서 0.1eV의 단위로 측정된 스펙트라를 102.1eV(Si-C)의 ①번 피크와 103.7eV(-SiOx)의 ②번 피크로 분리하였다.<sup>11)</sup> 초기시료에 비하여 자외선 처리된 시료의 ②피크(103.7eV)가 증가한 것을 확인할 수 있는데, 이 피크는 실리콘과 결합된 산소가 증가함으로써 결합에너지가 높은 쪽으로 이동되었음을 나타낸다.<sup>11)</sup> 즉, IR 결과와 표 2에서 나타낸 기본 결합상태들의 결합에너지를 함께 고려할 때 자외선 조사로 인하여 표면의 측쇄인 메틸기가 우선 떨어져나가고 이 부분에 산소가 부착된 것으로 생각

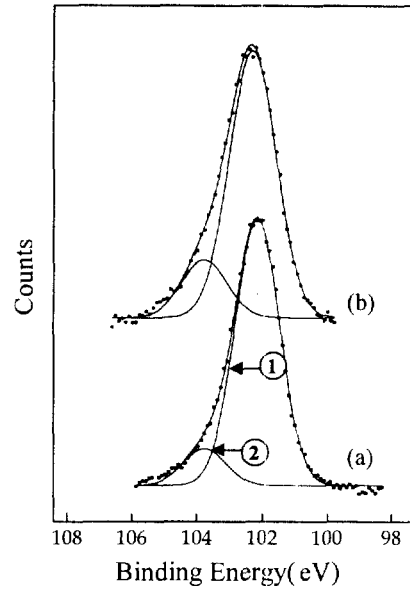


그림 11. 자외선 처리에 따른  $Si_{2p}$  결합에너지의 XPS 스펙트라 (Survey scan mode)  
 Figure 11. XPS spectra of  $Si_{2p}$  binding energy using a survey scan mode on the UV-treated silicone rubber  
 (a) initial sample (b) sample treated for 1000 hour

할 수 있다.

이렇게 표면이 산화되면서 발수성을 띤 메틸기가 점차 감소하고 접촉각이 저하되었으며 앞에서 살펴본 표면전위 감쇠특성이 자외선 처리로 열화된 시료가 표면에 -OH 및 -COOH가 생겨서 음극성 코로나 전하 주입하였을 때가 보다 빠르게 감소하였다. 하지만 서로 결합체 간의 가고 결합으로 정전적인 표면전하유지 능력은 향상되었다. 이처럼 옥외용 실리콘 고무에 자외선이 조사하게 되면 표면 산화가 가속되어 일어나고 표면에 존재하는 다수 산소기 결합으로 인하여 표면특성이 변화하는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 옥외용 고분자 절연재료 응용 범위를 넓혀가고 있는 실리콘 고무에 자외선 처리하여 코로나 대전을 통한 표면전위 감쇠특성, 접촉각,

저분자량 용매 추출법 그리고 화학분석장치를 이용하여 표면의 열화현상을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 자외선 처리된 시료의 표면 접촉각의 변화에서 자외선에 의한 친수화 현상을 관찰할 수 있었지만 그 효과는 작게 나타났다. 이는 표면에 하이드록실기나 카르복실기 같은 극성기의 생성 때문임을 알 수 있었다.
2. 코로나 대전을 통한 표면전위 감쇠는 자외선 조사가 진행되면서 표면전위는 완만한 감소율을 나타내어 초기시료보다 표면의 전하유지능력의 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한 초기시료의 경우 부극성보다 정극성의 코로나 대전의 경우가 빠른 감소율을 보였지만 자외선 조사시간이 길어지면서 차츰 음극성 대전이 감쇠 정도가 크게 나타났다. 이는 표면 산화로 인하여 표면에 정(+)/극성의 대전경향을 띠고 있는 -OH, -COOH 관능성기가 다수 존재함에 따라 부극성 코로나 대전으로의 감쇠율이 더욱 크게 나타난 것으로 생각된다.
3. 저분자량 용매 추출법을 사용하여 자외선 조사된 시료의 잔유 저분자량을 조사한 결과 초기시료의 경우 1.9 wt%에서 0.9 wt%까지 감소하는 것을 확인하였다. 이는 표면 산화 반응과정 중 반응성의 산소기가 가교반응을 일으켜 저분자량을 감소시키는 것으로 생각된다.
4. 화학적 특성 조사 결과 표면의 충전제의 노출과 표면의 메틸기 및 메틸기 내의 C-H 절단을 확인할 수 있었으며, 표면의 산소가 급증한 것과 결합상태 중 내부 피크(-SiOx)의 증가는 표면에 결합체의 분해 및 산소분자의 재결합으로 표면에 가교 및 하이드록실기나 카르복실기의 생성 때문으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 결과는 정보통신부 정보통신 우수시범학교 (대학원) 지원사업에 의하여 1999년 인하대학교 교내 지원으로 수행하였음사의 글 내용이 들어가는 부분입니다.

#### 참고 문헌

- [1]. J.A. Giacometti, O.N. Oliveira Jr., "Corona Charging of Polymers", IEEE Trans. Die. and EL., 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 Trans. Die. and EL., vol. 6, no. 3, pp. 342-350, Jun. 1999.
- [3]. B.S. Lee, T. Motoyama, K. Ichikawa, Y. Tabata and D.C. 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.
- [4]. T. Tokoro, R. Hackam, "Loss and Recovery of Hydrophobicity, Surface Energies, Diffusion Coefficients and Activation Energy of Nylon", IEEE Trans. on Die. and EL., vol.6 no. 5, pp.754-762, Oct 1999.
- [5]. D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers, pp.227-241, 1990.
- [6]. H. Hillborg, U. W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubber", IEEE Trans. Die. and EL., vol.6, no.5, pp. 703-717, Oct. 1999.
- [7]. 村田雄司, 表面・高分子と静電氣, 共立出版, pp. 61-74, 1990.
- [8]. N. Yoshimura, S. Kumagai and S. Nishimura, "Electrical and Environmental Aging of Silicone Rubber Used in Outdoor Insulation", IEEE Trans. Die. and EL., vol. 6, no. 5, pp.632-650, Oct. 1999.
- [9]. 허창수, 연복희, 조한규, "HTV 실리콘 고무에서 열화인자에 따른 저분자량과 표면 발수성의 변화", 전기전자재료학회논문지, vol. 12, no. pp. 1-10, Jan. 1999.
- [10]. H. Hillog, U.W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubber", Polymer, vol. 6, no. 5, pp. 703-717, October 1999.
- [11]. S.H. Kim, E.A. Cherney, R. Hackam and K.G. Rutherford, "Chemical Changes at the Surface of RTV Silicone Rubber Coatings on Insulators During Dry-band Arcing", IEEE Trans. Die and EL., vol. 1, no. 1, pp. 106-123, Feb. 1994.
- [12]. S. WU, Polymer Interface and Adhesion, MARCEL DEKKER, pp.169-213, 1982.