

자외선 가속열화에 따른 옥외용 폴리머 절연재료의 표면열화 분석

論 文

50C-10-1

Analysis of Surface Degradation on Accelerated UV-treated Polymeric Housing Materials for Outdoor Insulator

延福熙*·李相龍**·許昌洙***·沈大燮§·趙漢九§

(Bok-Hee Youn · Sang-Yong Lee · Chang-Su Huh · Dae-Sub Shim · Han-Gu Cho)

Abstract - The effects of accelerated Ultraviolet (UV) radiation on High temperature vulcanized (HTV), Room temperature vulcanized (RTV) silicone rubber and two types of ethylene propylene diene terpolymer (EPDM) used for composite insulator were investigated by hydrophobicity class (HC), surface voltage decay after corona charging, SEM-EDS, FTIR and XPS. The contact angle in two kinds of silicone rubber was scarcely change, but EPDM occurred to the loss of hydrophobicity followed by surface cracking and chalking. The surface voltage decay on UV-treated silicone rubber and EPDM showed a different decay trend with UV treatment. EDS and XPS analysis indicated that the oxygen content increased with UV treatment time in all samples. For silicone rubber, the oxidized groups of inorganic silica-like structure increased with UV treatment time. The oxidized carbon of C=O, O=C-O in EPDM increased. These oxidized surface for each material had different electrostatic characteristics, so deposited charges were expected to have different impacts on their surface hydrophobicity. The degradation mechanism based on our results was discussed.

Key Words : Composite insulator, UV-treatment, Silicone rubber, EPDM, Degradation

1. 서 론

폴리머 애자는 1970년대 초기에 도입된 이후로 자기 및 유리 애자를 대체하며 많은 전력회사로부터 사용이 점차 증대되고 있다. 이들 폴리머 애자는 에폭시, EPDM, 실리콘 고무, 그리고 EPDM과 실리콘 고무를 알로이(alloy) 제품이 외부 하우징 재료로 많이 사용되어 왔다. 옥외용 절연재료로 사용되는 폴리머는 대부분 유기물질로 이루어져 있어 장기간 옥외 노출 시에 열화되는 단점을 가지고 있기 때문에 많은 연구자들은 폴리머 재질 열화 및 수명평가에 많은 연구를 집중하고 있다. 하지만, 실리콘 고무는 주체의 강한 결합에너지와 유연성으로 내후성이 우수할 뿐만 아니라 극심한 온도의 변화에도 그 특성의 보유력이 뛰어나다. 하지만 다른 옥외용 절연재료에 비해 기계적 강도가 떨어지며, 가격이 비싼 단점이 있다. 이러한 이유로 내후성 및 발수성 유지 측면에서 실리콘 고무보다 못하지만 상대적으로 가격과 기계적 특성이 우수한 EPDM이 배전급과 경 오손지역에서 많이 이용되고 있다[1~3].

기존 연구에 따르면 폴리머의 표면이나 벌크에 축적된 전

하는 정전 및 기계적으로 고분자 결합쇄에 스트레스를 가하여 주쇄 결합을 끊을 수도 있으며, 표면에 축적된 전하는 발수성을 띤 폴리머 재료에서 발수성을 일시적으로 손실시킨다. 이러한 축적 전하량은 시간이 지남에 따라 감소하며, 이에 따라 발수성이 다시 회복하므로 빠른 시간 내에 감소하는 것이 발수성 유지 측면에서 유리하다[4~6]. 이러한 대전 현상은 옥외용 절연체의 경우에 금구, 하우징재료와 대기가 만나는 계면에서 각종 전기적 거동(코로나 방전 및 건조대 아크) 및 표면에 부착된 물방울 사이에서도 코로나 방전을 통하여 대전될 가능성이 있다[7,8]. 하지만 옥외용 절연 재료의 표면이 경시적으로 변화함에 따른 대전 특성의 영향에 대한 연구는 전무한 상태다. 대전특성은 옥외용 절연체의 오손 특성 및 누설전류 억제 효과에 중요한 역할을 하는 발수성에 영향을 미치므로 경시적 변화에 따른 대전특성의 변화는 그만큼 중요하다.

본 연구에서는 실리콘 고무와 EPDM을 대상으로 옥외사용으로 인한 태양광 노출을 모의한 가속 자외선 처리를 통하여 재료표면의 전기적 특성 변화와 함께 화학적 분석으로 이들 재료의 자외선 열화 메커니즘을 조사하였다.

2. 실 험

본 연구의 실험 대상으로 하우징재료로 사용되는 고온경화형 실리콘 고무(HTV SR)와 기존 자기질의 내오손 특성을 보완하고자 코팅재로 사용되는 상온경화형 실리콘 고무(RTV SR)를 선택하였으며, EPDM 시료의 경우는 충전재의 종류가

* 正 會 員 : 仁 荷 大 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

** 準 會 員 : 仁 荷 大 電 氣 工 學 科 碩 士 過 程

*** 正 會 員 : 仁 荷 大 電 氣 工 學 科 副 教 授 · 工 博

§ 正 會 員 : 韓 國 電 氣 研 究 團 · 工 博

接 受 日 字 : 2001 年 6 月 7 日

最 終 完 了 : 2001 年 9 月 4 日

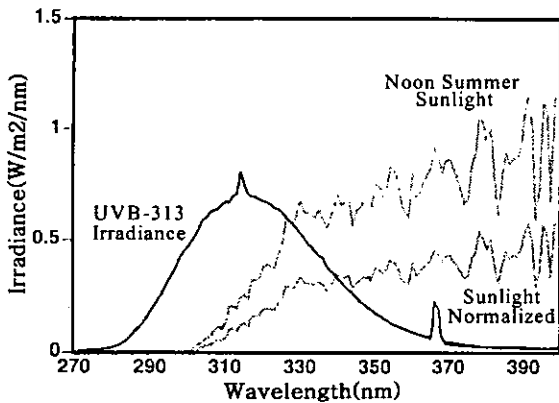


그림 1. 자외선 램프의 방사강도

Fig. 1. Irradiance level of UV-lamp with wavelength

다른 EPDM 1과 EPDM 2로 다른 조성의 시료를 대상으로 하였다. 각 시료에는 내트래킹성 및 내침식성 향상을 위해 각종 첨가제와 함께 50wt% 이상의 ATH(almumina tri-hydrate)가 첨가된 것이다. HTV 실리콘 고무와 EPDM 시료는 압축프레스를 이용하여 약 5 mm 두께의 판상시료로 경화시켰으며, RTV 실리콘 고무는 형뜨기로 같은 크기의 시료를 준비하였다.

자외선 조사처리는 Q-panel 사의 QUV-Accelerated Weathering Tester를 사용하였다. 이 장치에는 열화를 가속시키기 위해 313 nm파장에서 최대방사강도를 가지는 UVB type 형광램프가 8개 부착되어 있으며, 시료와 램프간 거리는 50 mm정도였다. 자외선램프의 방사스펙트럼을 여름 정오에 태양 빛과 비교하여 그림 1에 나타냈다. 자외선 처리는 최대 4000시간 동안 수행하였는데 처리기간 중 어떠한 휴지기간(rest time)이나 시료에 물방울이 맺히는 응축(condensation), 시료 표면에 물을 분사하는 spray를 사용하지 않고, 자외선만의 영향을 살펴보았다. 최대 방사파장에서 자외선 조사강도와 분위기 온도는 각각 0.67 W/m²/nm와 50℃로 자동조절 하였다.

자외선이 조사되는 동안 초기시료와 일정시간 단위로 꺼낸 시료를 대상으로 표면 발수성 및 표면전위 감쇠특성을 조사하였고, SEM을 이용한 미세구조 변화와 EDS, FTIR과 XPS 분석을 통하여 재료표면에서의 구성성분의 변화와 화학적 구조변화를 관찰하였다.

2.1 발수성

옥외용 절연물에서 열화와 밀접한 표면방전은 오손과 흡습 상태에서 발생하기 때문에 하우징재료의 표면 발수성은 절연 성능 및 장기성능에 대단히 중요하다. 보통 발수성의 정량적 평가를 위하여 접촉각을 측정하는데, 이러한 접촉각은 고체 표면에 물방울이 부착될 때 접촉하는 각도를 말하며, 고체의 표면에너지가 증가할수록 접촉각은 감소한다[1]. 하지만 이러한 접촉각 측정은 시료의 일부에서 발수성 상태를 나타내는 것으로 표면 전체의 특성을 판정하는 데는 부족하다. 그리하여, STRI(Swedish Transmission Research Institute)에서는 발수성 등급(HC, hydrophobicity classification)을 7단계로 나누

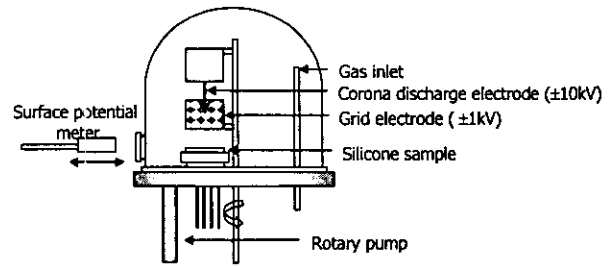


그림 2. 표면전위 감쇠측정을 위한 코로나 대전장치

Fig. 2. Schematic diagram of corona charging apparatus

고 측정하기 쉽게 등급화하여 제시하였다. 이 방법을 사용하게 되면 절연체 전체의 수분 발수성을 알아낼 수 있을 뿐만 아니라, 접촉각 측정을 위해 시료를 잘라 낼 필요가 없다.

본 실험에서는 시료 표면의 발수성 측정을 위해 시료 표면에 달이온수를 분사하고 표면을 관찰하였다. HC 1은 표면의 발수성이 가장 높은 상태이며, HC 7은 표면이 완전히 수막화된 상태를 말한다. 본 연구데이터는 분사 후 즉시 디지털 카메라로 측정된 결과를 나타내었다.

2.2 코로나 대전장치

코로나 방전은 고전압 전극 끝단의 높은 전계에서 발생하며, 또한 습한 상황에서 물방울 사이에서도 발생한다. 이러한 코로나 방전은 하우징 고분자 절연체의 표면을 산화시켜 발수성을 손상시킬 뿐만 아니라 고분자 결합체를 절단하기도 한다. 하지만, 실리콘 고무의 경우 코로나 방전으로 발수성 회복에 중요한 영향을 미치는 저분자량을 증가시킨다는 연구 결과도 있다.[8~9] 이러한 코로나 방전을 주 방전과 접지전극 사이에 그리드 전압을 삽입하여 하전입자의 에너지를 낮추면 표면의 도전상태를 관찰하는데 이용할 수 있으며, 축적된 전하가 발수성에 미치는 영향과 여러 가지 성능평가와 열화 메카니즘 해석에 사용될 수 있다[4],[10~11].

본 연구에서는 인위적 전하 주입은 침대 평균 구조의 코로나 대전 장비에 망상 그리드 전극을 삽입하여 사용하였다. 코로나 주 전극의 전압은 ±10 kV로 하였으며, 그리드 전극에는 ±1 kV의 전압을 인가하여 상온에서 정극성과 부극성 각각에 대해 시료표면을 인위적으로 대전시켰다. 대전시간은 10분으로 정해놓고, 이 후 코로나 전극을 돌려 제거한 후, 표면전위 프로브(probe)를 사용하여 대전으로 인한 표면 전위 감쇠특성을 측정하였다. 표면전위 프로브와 대전된 시료 간의 거리를 5 mm로 하였다. 시험장비의 개략도를 그림 2에 나타냈다.

2.3 표면분석

옥외용 고분자 절연재료의 열화특성을 밝히는데 있어서 모의 시험 및 옥외 실장 시험 시 누설전류 및 저항율, 유전 상수 및 내전압 같은 전기적 특성과 함께 여러 가지 분석기기를 사용하여 재료의 화학적 분석이 시도되고 있다[2~3],[12~14]. 그 중에서도 각종 열화인자로 인한 성능저하 현상이 표면에 국한되고, 열화된 표면이 전체적인 절연성능에 증대한 영향을 미치므로 표면의 열화과정을 관찰하는 것이 무엇보다

보다 중요하다.

본 연구에서는 표면의 미세구조 변화 관찰을 위해 SEM(Scanning electron microscope, Hitach S-4200)을 이용하였고, SEM 장비에 부착된 EDS(Energy dispersive spectrometer)를 이용하여 표면 성분비를 조사하였다. FTIR (Fourier transform infrared spectrometer, Bomem DA 8)와 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, Ariesarsc 10MCD 150, VSW)로는 표면 화학구조의 변화를 살펴봄으로써 발수성과 표면 정전적 표면전하 보유력의 변화와의 연관성을 고찰하였다. SEM 장비는 최대 2500배율로 관찰하였으며, FTIR은 시료가 불투명하여 ATR(Attenuated total reflection) 방법을 이용하였다. XPS는 X선 source로 Mg의 K_{α} (1253.6 eV)선을 사용하였고, 진공도는 최소 5×10^{-8} Torr이하로 유지하여 분석하였다. 측정범위는 전체적인 wide scan mode에서 0에서 1000 eV범위로 0.64 eV단위로 측정데이터를 얻었으며, 재료에 따른 특성피크 분석의 high resolution mode에서는 0.08 eV단위로 측정하였다.

3. 실험결과

3.1 표면 발수성 및 표면 상태

자외선 조사시간에 따른 HTV, RTV 실리콘 고무와 EPDM 1과 EPDM 2을 대상으로 STRI 발수성 결정법을 이용한 HC등급을 단위시간별로 측정하여 표 1과 그림 3에 나타냈다. HTV 실리콘 고무의 경우, 초기시료가 HC 1을 나타내었고, 자외선 조사시간이 최대 4000시간이 되어도 HC 1~HC 2로 거의 변화하지 않았으며, 표면에 변색이나 초킹(chalking)현상이 관측되지 않았다. RTV 실리콘 고무에서는 초기 매끄럽던 시료 표면 상태가 손상되었으며, 약간의 황색화 현상이 있었지만 발수성은 HC 1에서 HC 1~HC 2로 유지되었다. 위와 같은 폴리디메틸실록산(PDMS)을 기본 구조로 하는 실리콘 고무의 경우는 주쇄 결합력이 강하여 고에너지의 자외선에 의해서도 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다. 다른 조성의 EPDM 두 가지 시료에서는 자외선 처리시간이 길어지면서 발수성이 손상되었으며, 육안으로 표면에 흰색 가루형태의 초킹현상과 크랙을 볼 수 있었다. 초기 시료의 발수성이 HC 1를 보였던 EPDM 1과 EPDM 2는 1000시간 이상의 조사로 HC 2~HC 3로 저하하였으며, 4000시간 조사된 시료는 HC 4~HC 6이하의 발수성 등급을 나타내었다. EPDM이 고 에너지의 자외선 조사로 인해 발수성이 저하하는 것은 주쇄 구조가 C-C결합으로 결합력이 약해 절단되고, 산소기의 부착으로 표면에너지가 높아질 뿐만 아니라 친수성의 충전제가 표면에 노출되어 발수성이 저하된 것으로 생각된다[2],[12]. 하지만, 이러한 옥외용 고분자 절연재료는 열화인자가 없어지면 다시 발수성을 회복하는 특성이 있는데, 시료의 벌크 안에 있던 가동성 저분자량 성분이 표면으로 확산하여 표면 및 오손물을 포괄하기 때문이다[8~9].

3.2 표면전위의 감쇠

기존 연구결과에 따르면 표면에 축적된 전하로 인하여 표면의 발수성은 감소되며, 시간이 지남에 따라 표면전하는 감쇠하고 이에 따라 발수성이 다시 회복한다는 사실이 알려져

표 1. 자외선 조사로 인한 표면발수성 변화

Table 1. Surface hydrophobicity on UV-treated samples

Materials	0 hour	4000 hour
HTV SR	HC 1	HC 1-2
RTV SR	HC 1	HC 1-2
EPDM 1	HC 1	HC 4-5
EPDM 2	HC 1	HC 5-6

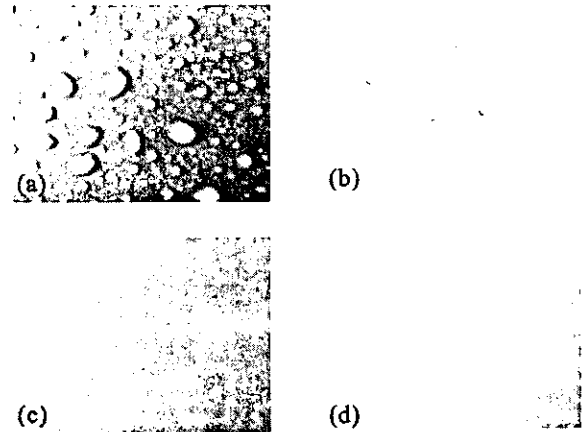


그림 3. 자외선 조사에 따른 표면 발수성의 변화 (4000시간)

- (a) HTV 실리콘 고무 (b) RTV 실리콘 고무
- (c) EPDM 1 (d) EPDM 2

Fig. 3. Surface hydrophobicity on UV-treated samples after UV-treatment for 4000 hours

- (a) HTV silicone rubber (b) RTV silicone rubber
- (c) EPDM 1 (d) EPDM 2

있었다[4],[6]. 이러한 현상은 실리콘 고무와 자기질, 유리질에서도 같은 경향을 나타내었다.

표면에 인위적으로 축적된 전하들은 아무리 절연체라도 시간이 지남에 따라 감쇠되어 표면전위도 점차 감소한다. 모든 시료에서 초기 대전전위는 그리드 유지전압으로 거의 일정하였고, 표면에서 측정된 표면전위는 시간에 따라 지수 함수적으로 감소하는 경향을 보인다. 그림 4는 각 시료별로 자외선 조사시간에 따른 표면전위감쇠특성을 나타낸 것으로, 정극성과 부극성을 분리하여 표시하였다. 그림 4 (a)의 HTV 실리콘 고무의 경우는 코로나 대전 후 표면전위가 지수 함수적으로 감쇠했으며, 조사시간이 길어질수록 표면전위 감쇠가 점차 천천히 일어났다. 자외선 처리하지 않은 시료의 초기 대전전압은 약 1000 V로 그리드 인가전압과 같았지만, 대전 후 10분이 지나서 500 V정도까지 감쇠했다. 2000시간 동안 조사된 시료의 경우는 600 V까지 표면전위가 천천히 떨어졌으며, 4000시간 조사된 시료의 경우는 약 700 V아래로 떨어지지 않았다. 그림 4 (b)의 RTV실리콘 고무에서도 위와 같은 경향을 보였다. 하지만 초기 표면전위 값이 상당히 낮게 나타났으며, 자외선조사로 인하여 표면전위 감쇠효과가 역시 천천히 나타났다. 그림 4 (c)와 (d)은 EPDM 1과 EPDM 2시료의 표면전위 감쇠를 나타낸 것이다. 자외선 조사시간이 길어지

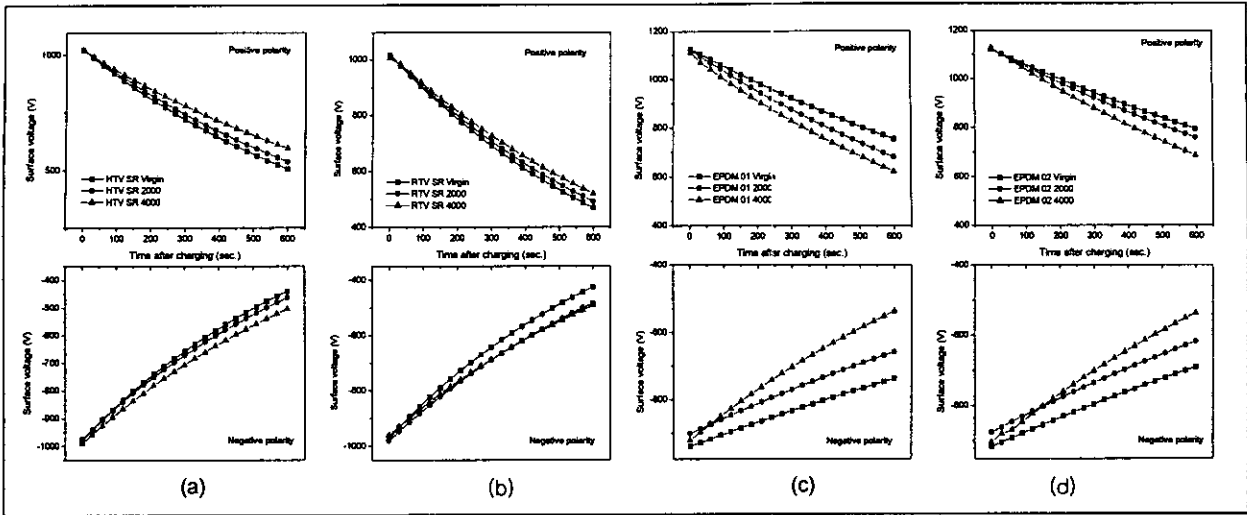


그림 4. 자외선 조사에 따른 각 시료에서의 표면전위 감쇠 특성
 (a) HTV 실리콘 고무 (b) RTV 실리콘 고무 (c) EPDM 1 (d) EPDM 2
Fig. 4. Surface voltage decay on samples as a function of UV treatment time
 (a) HTV silicone rubber (b) RTV silicone rubber (c) EPDM 1 (d) EPDM 2

면서 표면전위는 초기시료에 비해 빠른 속도로 감쇠했다. 위의 시료들에서 위와 같은 경향을 보이는 이유는 고에너지의 자외선이 조사됨에 따라 표면이 산화되거나 새로운 재결합과정이 발생하면서 새로운 구조의 표면이 생성되었고 이러한 표면층이 전하를 축적하는 능력이 변화되었기 때문이다. 이를 화학 분석기기를 이용하여 확인하였다.

실리콘 고무의 경우 자외선 조사로 인하여 측쇄기인 메틸기가 탈락하고, 그 자리에 산소가 및 라디칼이 형성되어 다른 부분과 다시 재결합하는 메카니즘이 알려져 있다[6]. 이러한 재결합 현상은 발수성 회복특성에 중요한 저분자량의 감소로 이어져 자외선 조사에 따른 발수성 회복속도에 영향을 미친다. 이 결과와 비교해보면 자외선 조사로 표면에 생성된 산화 물질은 전하 축적성질 뿐만 아니라 재결합과정으로 표면 구조를 변화시켜 대전된 전하의 이동을 어렵게 하는 구조인 것으로 판단된다. EPDM의 경우는 자외선 조사로 인하여 C-C 결합이 절단되고, 다수의 라디칼이 발생되어 표면이 활성화 상태로 변화되면서 다수의 산화된 탄소기가 증가하게 되는데 이러한 구조가 표면전위 감쇠에 영향을 주는 것으로 사료된다. 이러한 화학적 구조의 변화는 XPS 분석을 통하여 확인하였다.

결론적으로 이러한 대전 전하의 감쇠시간이 오래 걸리는 것은 절연성 측면에서 고려되었을 때 장점으로 판단할 수 있지만 이렇게 계속 유지된 전하는 표면에 수분이 존재하면 발수성 유지에 문제를 일으킨다. 표면이 대전된 상태에서 수분이 표면에 부착되면 수분과 표면 전하간에 상호 반응력이 발생하고 이로 인해 물방울이 합쳐지며 표면에 필라멘트형의 수분채널을 형성해 건조대 아크의 발생과 섬락을 증가시키게 된다. 이러한 관점에서 표면전위 감쇠현상을 살펴보면, 발수성의 유지측면에서 전하가 빨리 빠져나가는 것이 유리하게 된다. 위의 시험에서 자외선 조사로 표면전위가 천천히 감소하는 것은 수분 중이나 부분방전 중에 충분히 절연체 표면이

대전될 수 있고 이러한 대전현상이 열화요인으로 작용할 수 있다고 판단된다.

실리콘 고무와 EPDM의 대전경향은 상반된 결과로 EPDM의 경우는 결합에너지가 약해 광조사로 절단되고 라디칼의 형성과 산화를 통해 표면이 활성화되지만 실리콘 고무의 경우는 산화로 인해 생성된 무기질 실리카 상이 초기시료에 비해 절연성이 우수하여 트랩된 전하를 오랫동안 유지하는 상태로 변화되기 때문에 재료에 따라 광조사로 인한 열화메카니즘은 서로 상이하다는 것을 알 수 있다[8].

3.3 SEM-EDS 분석

가속 자외선 열화시킨 각 시료의 표면 미세구조를 SEM으로 관찰하였다. 그림 5는 4000시간 자외선 조사로 열화된 HTV와 RTV실리콘 고무, 그리고 EPDM 두 종류를 고배율과 저배율로 각기 측정된 SEM 사진이다. (a)~(c)의 HTV실리콘 고무에서는 표면에 큰 변화를 관찰하지 못했지만, 약간의 충전제 노출을 확인할 수 있었다. RTV실리콘 고무를 나타낸 (d)~(f)에서는 육안으로 약간의 황색화 현상을 볼 수 있었으며 미세구조에서는 충전제의 노출만 확인되었다. 하지만 실리콘 고무류는 자외선 조사로 인한 산화된 표면 층은 깨지기 쉬운 물질로 되어있는데, 본 연구는 시료 처리과정에서 하중이 가해지지 않아 미소 크랙이 관찰되지 않은 것으로 판단된다[8]. 두 종류의 EPDM은 자외선 조사시간이 길어지면서 표면에 크랙을 확인할 수 있었으며, 표면에 충전제의 노출도 심하였다. 하지만 두가지 조성의 차이를 확인할 수 없었다. 이러한 표면 형상은 실제 10년 이상 사용된 제품에서도 발견되었는데, 이러한 표면변화가 전체적인 전기적 특성에는 큰 영향이 없는 것으로 알려졌다[2]. 그 이유는 옥외 사용으로 인한 열화가 표면에 국한되기 때문이다.

표면의 구성성분을 알아내기 위해 SEM에 부착된 EDS로

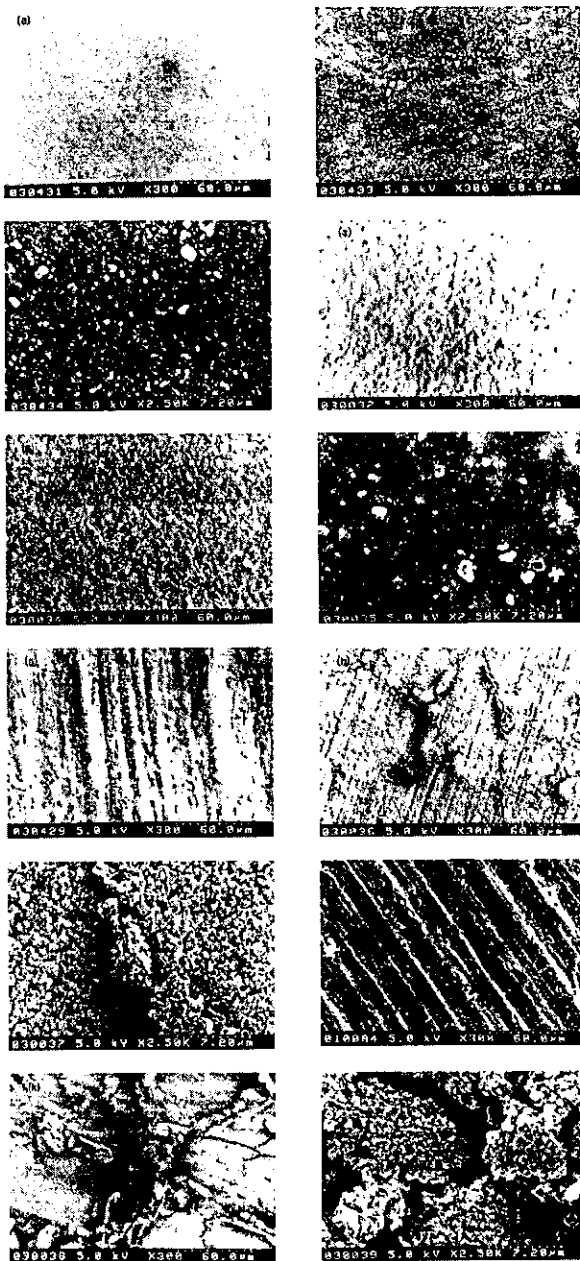


그림 5. 자외선 조사에 따른 각 시료의 SEM 사진
 (a) HTV 초기시료 (b) HTV 자외선 처리(×300)
 (c) HTV 자외선 처리(×2.5k) (d) RTV 초기시료
 (e) RTV 자외선 처리(×300) (f) RTV 자외선 처리(×2.5k)
 (g) EPDM1 초기시료 (h) EPDM1 자외선 처리(×300)
 (i) EPDM1 자외선 처리(×2.5k) (j) EPDM2 초기시료
 (k) EPDM2 자외선 처리(×300) (l) EPDM2 자외선 처리(×2.5k)

Fig. 5. SEM photographs of UV-treated samples
 (a) HTV SR virgin (b) HTV SR 4000 (×300)
 (c) HTV SR 4000 (×2.5k) (d) RTV SR virgin
 (e) RTV SR 4000 (×300) (f) RTV SR 4000 (×2.5k)
 (g) EPDM 1 virgin (h) EPDM 1 4000 (×300)
 (i) EPDM 1 4000 (×2.5k) (j) EPDM 2 virgin
 (k) EPDM 2 4000 (×300) (l) EPDM 2 4000 (×2.5k)

표 2. 자외선 조사에 따른 구성성분의 변화

Table 2. Atomic composition ratio on UV-treated samples as a function of radiation time

Samples	C	O	Si	Al
Virgin HTV SR	47.8	24.6	19.5	8.1
UV-treated HTV SR for 2000 hours	25.1	40.9	21.7	12.3
UV-treated HTV SR for 4000 hours	14.1	49.6	21.6	14.7
Virgin RTV SR	45.1	26.6	21.1	7.2
UV-treated RTV SR for 2000 hours	32.1	33.8	22.8	11.3
UV-treated RTV SR for 4000 hours	20.1	41.3	23.0	15.6
Virgin EPDM 1	51.7	28.6	1.9	17.8
UV-treated EPDM 1 for 2000 hours	23.3	53.3	1.3	22.1
UV-treated EPDM 1 for 4000 hours	14.1	60.7	1.5	23.7
Virgin EPDM 2	49.3	30.2	1.4	19.1
UV-treated EPDM 2 for 2000 hours	8.0	59.7	1.7	30.5
UV-treated EPDM 2 for 4000 hours	6.5	63.1	1.9	28.5

시료를 관찰하였다. 표 2에는 각 시료의 원자 성분비를 자외선 조사시간에 따라 나타냈다. 실리콘 고무 재료에서는 모두 Al성분과 O 성분비가 상당히 증가하였고, C성분이 감소하였다. 하지만 Si성분은 약간 증가하였다. EPDM의 경우는 C성분의 급격한 감소와 Al과 O가 모두 증가하는 경향을 나타내었다. Si성분은 충전제 표면처리제로 사용된 실란 성분 때문으로 판단된다. Al이 증가한 것은 SEM사진에서도 확인하였듯이 충전제가 외부로 노출되었기 때문이며, 모든 시료에서 산화반응으로 인해 산소성분이 급증한 결과를 얻었다.

3.4 ATR-FTIR 분석

그림 6와 7은 ATR-FTIR결과를 나타낸 것이다. 이 결과는 HTV 실리콘 고무와 EPDM 1시료에 대한 것으로 같은 종류의 재질에서 유사한 결과를 얻어, RTV 실리콘 고무와 EPDM 2는 본 논문에는 나타내지 않았다. HTV 실리콘 고무의 경우에 ATH 충전제에서 나타나는 OH기, 메탈기에서의 C-H, 측쇄의 Si-CH₃, 그리고 주쇄인 Si-O-Si결합이 처리되지 않은 시료에서 나타났다. EPDM 1 시료에서는 충전제에 포함된 OH, 그리고 C-H결합체의 stretching과 bending이 스펙트럼에 나타났다. 이 모든 피크는 자외선 조사시간이 길어지면서 피크의 크기가 감소하였다. HTV 실리콘 고무에서는 주쇄보다는 C-H와 Si-CH₃기의 피크가 크게 감소하였으며, EPDM 1에서도 C-H 결합체가 모두 감소하여 4000시간 처리된 시료에서는 충전제에 의한 피크만이 관찰되었다. 특히,

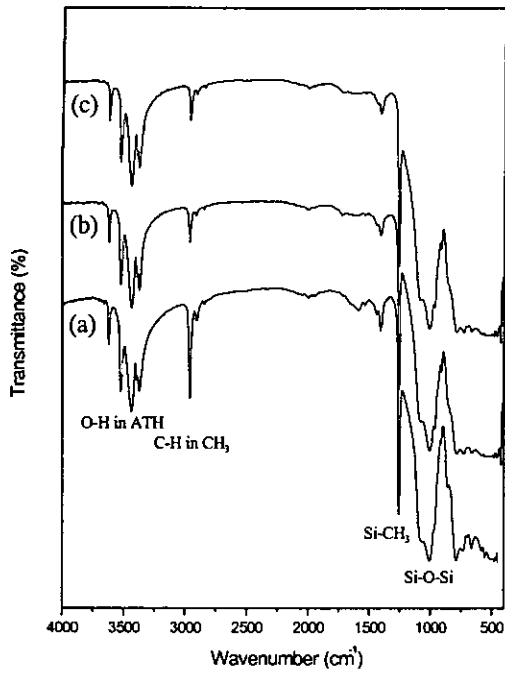


그림 6. 자외선 조사에 따른 HTV 실리콘 고무의 FTIR 스펙트럼의 변화

(a) HTV SR 초기시료 (b) HTV SR 2000시간 처리 (c) HTV SR 4000시간 처리

Fig. 6. FTIR spectra on UV-treated HTV SR (a) HTV SR virgin (b) HTV SR treated for 2000 hours (c) HTV SR treated for 4000 hours

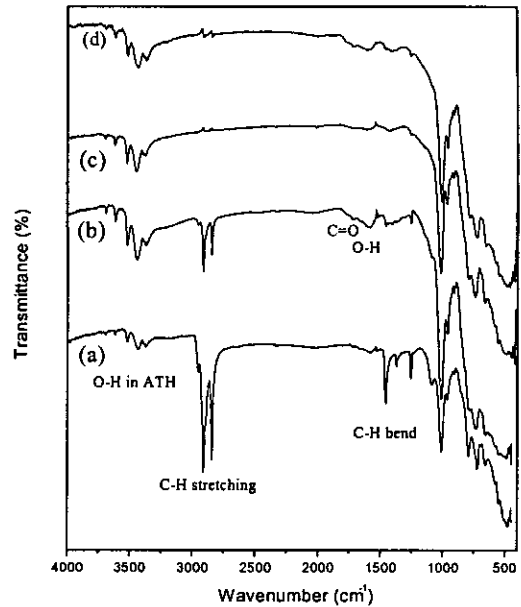


그림 7. 자외선 조사에 따른 EPDM 1의 FTIR 스펙트럼의 변화

(a) EPDM 1 초기시료 (b) EPDM 1 2000시간 처리 (c) EPDM 1 4000시간 처리 (d) 초킹물질 제거시료

Fig. 7. FTIR spectra on UV-treated EPDM 1 (a) EPDM 1 virgin (b) EPDM 1 treated for 2000 hours (c) EPDM 1 treated for 4000 hours (d) sample scratched chalking materials

2000시간 처리된 EPDM 1에서 카르보닐기(C=O)와 하이드록실기(OH)피크가 관찰되었는데, 4000시간 처리된 시료에서는 관찰되지 않았다. 하지만, 4000시간 조사된 시료에서 카르보닐기와 수산기가 사라졌다고 보기는 힘들다. 원칙적으로, ATR-FTIR 방법은 ATR결정과 시료간의 접촉이 매우 중요한데, 자외선 조사로 인하여 충전제 노출 및 크랙으로 표면이 상당히 거칠어 진 사실을 SEM으로 확인하였다. 이로 인하여 ATR 결정과 시료간의 접촉이 좋지 않아 피크가 사라진 것으로 판단된다. 그리하여, 초킹되어 표면에 흰색 분말가루가 생긴 표면을 브러쉬로 긁어내어 측정한 결과를 그림 7 (d)에 나타냈는데, 그림에서 보는 바와 같이 다시 카르보닐기와 수산기가 나타나는 것으로 보아 표면에 초킹 물질이 적외선 분광 스펙트럼을 방해한 것으로 판단된다. 이렇게 각 결합체들이 변화되는 것은 고에너지의 자외선 광량자로 인하여 결합체가 절단되고 새로운 산화된 특성기들이 생겨났기 때문이다.

3.5 XPS

그림 8과 그림 9는 초기시료와 4000시간 처리된 시료의 XPS분석 결과 중 wide scan mode로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그림 8의 (a)와 (b)는 HTV 실리콘 고무의 결과인데 자외선 조사시간에 따라 시료 표면에 산소의 피크가 증가된

것을 볼 수 있다. 이는 고에너지의 광에너지가 고분자 사슬에 조사됨에 따라 분자쇄의 절단과 이에 따른 라디칼의 발생, 그리고 산소기의 부착으로 표면에 산소가 존재하는 양이 증가하는 것으로 생각된다. 그림 (c), (d)는 RTV 실리콘 고무에서의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이러한 피크는 앞에서의 HTV 실리콘 고무에서와 같은 경향을 보였으며, 자외선 처리로 산소피크의 증가를 볼 수 있다. 그림 9 (a)~(d)는 EPDM 1시료와 EPDM 2에서 초기시료를 포함한 자외선 처리된 시료의 C_{1s}와 O_{1s}피크를 나타낸 것이다. 그림에서 소량의 Al과 Si피크가 관찰되었는데 충전제와 표면 실란처리로 인해 발생한 피크로 생각된다. 그림에서 나타냈듯이 자외선 조사시간이 길어지면서 C성분 피크는 감소하고 O와 Al성분이 증가하였다. EPDM 고무 고분자는 C와 H로 구성되어 있는데, 초기시료와 열화된 EPDM에서 관찰되는 O피크는 자동산화 반응으로 발생된 것이다. 이것은 EPDM의 산화로 인해 O성분이 증가하고 C성분이 감소하였으며, 표면에 노출된 ATH 충전제로 Al성분이 증가한 것은 SEM 사진 결과와 일치하는 것이다.

그림 10에서 그림 13까지는 각 시료에서의 XPS 피크를 high resolution scan mode로 측정된 결과이다. HTV와 RTV 실리콘 고무의 경우는 실리콘 결합체 중 세 개 이상의 산소와 결합된 규소원자 성분인 무기질 실리카 유사 상을 나타내

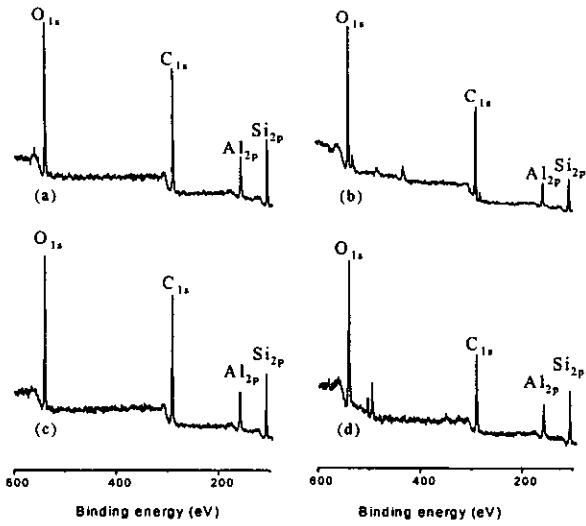


그림 8. 자외선 조사에 따른 HTV SR과 RTV SR의 XPS 스펙트라 (survey mode)
 (a) HTV SR 초기시료 (b) 4000시간 처리된 HTV SR
 (c) RTV SR 초기시료 (d) 4000시간 처리된 RTV SR
Fig. 8. XPS spectra on UV-treated HTV SR and RTV SR in survey scan mode
 (a) HTV SR virgin (b) HTV SR treated for 4000 hours
 (c) RTV SR virgin (d) RTV SR treated for 4000 hours

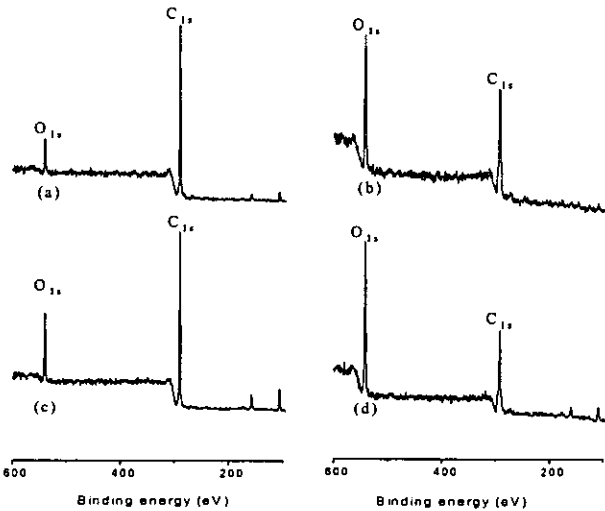


그림 9. 자외선 조사에 따른 EPDM 1과 EPDM 2의 XPS 스펙트라 (survey mode)
 (a) EPDM 1 초기시료 (b) 4000시간 처리된 EPDM 1
 (c) EPDM 2 초기시료 (d) 4000시간 처리된 EPDM 2
Fig. 9. XPS spectra on UV-treated EPDM 1 and EPDM 2 in survey scan mode
 (a) EPDM 1 virgin (b) EPDM 1 treated for 4000 hours
 (c) EPDM 2 virgin (d) EPDM 2 treated for 4000 hours

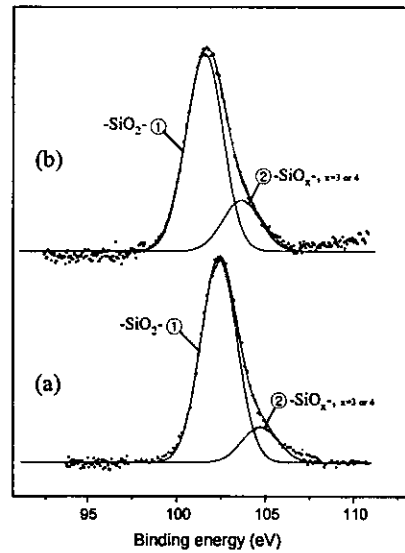


그림 10. 자외선 조사에 따른 HTV 실리콘 고무의 Si_{2p} XPS high resolution mode spectra
 (a) 초기시료 (b) 4000시간 처리시료
Fig. 10. Si_{2p} XPS spectra on UV-treated HTV silicone rubber in high resolution mode
 (a) virgin (b) treatment for 4000 hours

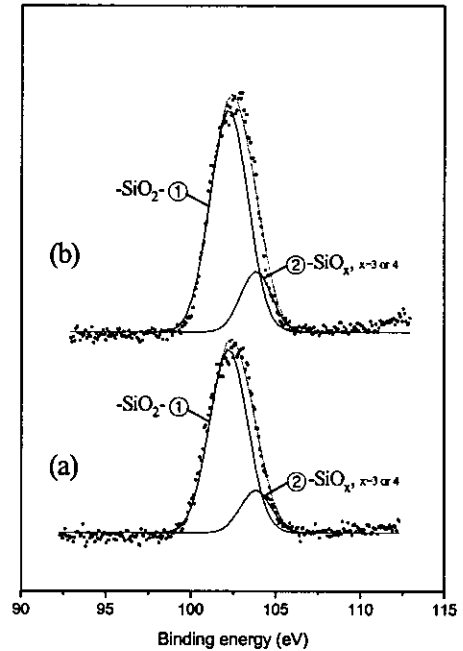


그림 11. 자외선 조사에 따른 RTV 실리콘 고무의 Si_{2p} XPS high resolution mode spectra
 (a) 초기시료 (b) 4000시간 처리시료
Fig. 11. Si_{2p} XPS spectra on UV-treated RTV silicone rubber in high resolution mode
 (a) virgin (b) treatment for 4000 hours

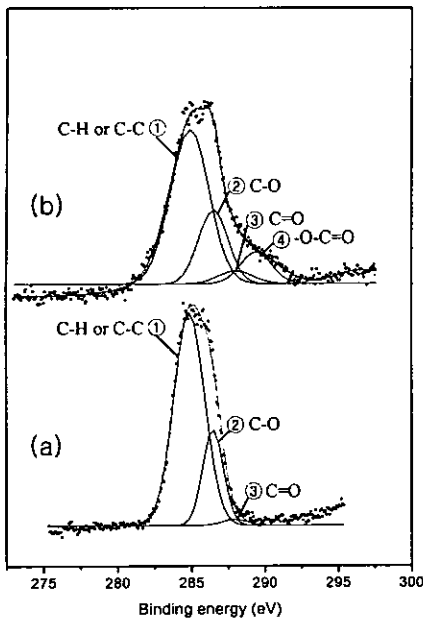


그림 12. 자외선 조사에 따른 EPDM 1의 XPS C_{1s} high resolution mode spectra
 (a) 초기시료 (b) 4000시간 처리시료
 Fig. 12. C_{1s} XPS spectra on UV-treated EPDM 1 in high resolution mode
 (a) virgin (b) treatment for 4000 hours

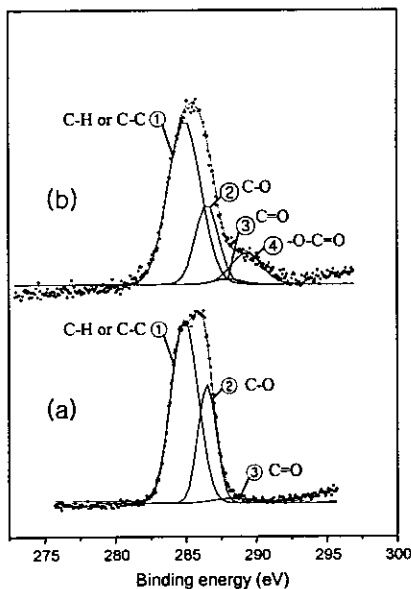


그림 13. 자외선 조사에 따른 EPDM 2의 XPS C_{1s} high resolution mode spectra
 (a) 초기시료 (b) 4000시간 처리시료
 Fig. 13. C_{1s} XPS spectra on UV-treated EPDM 2 in high resolution mode
 (a) virgin (b) treatment for 4000 hours

는 103.7 eV 피크(②, SiO_x, x=3~4)와 102.1 eV(①)에서의 -SiO₂- 실록산 결합상으로 분리하였다[3],[8],[13],[15]. EPDM의 경우는 대표적으로 C-C 결합과 C-H 결합을 나타내는 284.6 eV의 피크(①)와 C=O기는 286.2 eV(②), O-C-O기의 287.8 eV(③), O=C=O를 나타내는 289.3 eV(④)의 4개의 피크를 분리하였다[12]. 그림 10과 그림 11에서 자외선 조사로 무기질 실리카 상의 피크(②)의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 초기시료의 실록산 결합인 -SiO₂- 피크(①)가 점차 감소한 것을 알 수 있다. 이는 다른 연구자들의 연구결과와 일치하는 것이다. 이는 표면 실록산 결합의 측정에 다수의 산소기가 부착되어 높은 결합에너지 쪽의 피크가 점차 증가했기 때문이다. 이러한 실리카 상 구조의 표면 층은 앞에서 코로나 대전을 통한 표면전위 감쇠효과에서 보았듯이 절연특성이 우수한 절연물질로 하전입자를 장시간 유지하는 능력을 가지고 있다. EPDM 시료의 경우는 C-C와 C-H(①) 피크가 감소되었으며 다른 산소기가 부착된 O=C=O, C=O 피크가 증가하였다. 특히 O=C=O 피크는 자외선 조사시간이 길어지면서 새로 나타나서 증가하였다. 이는 비교적 결합에너지가 약한 C-C 결합이 고 에너지의 자외선 조사로 절단되고 반응성이 강한 산소기가 그 위치에 부착되는 자동산화반응이 가속화되었기 때문이다[12]. 이러한 표면의 다수의 산소기는 발수성 측정에서 살펴본 바와 같이 표면을 친수화시킨다.

4. 고찰

실리콘 고무의 경우 자외선 조사로 인하여 기본 폴리디메틸실록산 결합의 C-H와 Si-CH₃ 결합체가 절단되어 반응성 산소기가 부착되어 수산기나 실라놀기가 형성된다. 또한 산소기의 재결합과정으로 인해 가동성 저분자량 성분이 점차 사라지고 표면에 다수의 산소기와 결합된 무기질 실리카 층이 형성된다. 이러한 실리카 유사층은 절연성이 우수하여 하전입자를 오랫동안 보유하는 특성을 가질 뿐만 아니라 깨지기 쉬운 특성이 있어 약간의 기계적 스트레스 만으로도 크랙이 생긴다. 이러한 특성으로 인해 자외선 열화된 실리콘 고무의 표면은 여러 가지 전기적 표면방전으로 인해 표면이 대전상태가 되면 표면이 대전된 전하의 영향으로 일시적으로 친수화되는 현상이 발생하게 된다. 실제 사용 조건을 고려해 보면, 폴리머 애자가 물방울 사이나 전계집중된 금구부에서 방전으로 인해 하전 입자에 노출된다. 오랫동안 옥외에 노출되게 되면 축적된 전하가 천천히 감쇠하게 되고, 이로 인해 표면 탈수성이 일시적으로 손상된다. 이렇게 되면 누설전류가 증가하게 되고 건조대 아크의 발생과 섬락이 이어져 열화될 가능성이 있다. 이러한 자외선 열화과정은 기존의 발수성 손실로 인한 누설전류 증가로 이어지는 열화과정보다 타당하다고 판단된다. 왜냐하면, 장시간 옥외에 사용된 절연재료에서도 여전히 높은 발수성이 유지되는 것이 관측되기 때문이다.

이에 반해 EPDM에서는 자외선 조사로 인해 주쇄인 C-C 결합체가 절단되고, 산화된 C=O와 O=C-O 특성기들이 표면에 나타난다. 특히 O=C-O 특성기는 열화검출 방법으로 사용된 바가 있다[12]. EPDM 고무는 자외선 조사가 장기화 됨에 따라 코로나 대전 후 표면전위 감쇠 속도가 점차 빠르게 나타났다. 대전 후 표면전위 감쇠 속도는 표면의 활성화 상태

에 따라 정해진다. 이러한 측면에서, EPDM은 표면에 축적된 전하에 의한 발수성의 영향을 받지 않을 것으로 판단된다. 하지만 EPDM고무는 자외선 조사로 인해 발수성이 손실되었으며, 주쇄 및 측쇄의 절단과 표면 활성화 상태로 인해 표면 에너지가 증가되어 발수성이 손상되었다. 이로 인해 누설전류의 증가, 건조대 아크의 발생, 섬락의 순으로 열화되게 된다.

결론적으로, 실리콘 고무와 EPDM 고무의 자외선 열화과정은 서로 상이하어 실리콘 고무는 자외선 조사로 인해 재결합 반응이 주가 되어 표면이 실리카 유사 구조 층으로 변화되어 옥외에 사용 시 축적 전하에 의한 발수성 손실의 영향이 크게될 것으로 판단되며, EPDM고무의 경우는 결합체의 절단이 주반응으로 발생하여 표면 활성화로 인한 발수성 손실로 이어지는 열화 프로세스를 따르는 것으로 생각된다.

5. 결 론

옥외용 절연재료로의 적용 사례가 점차 증가하고 있는 HTV 실리콘 고무와 RTV 실리콘 고무, 그리고 EPDM 시료를 대상으로 가속 자외선 처리하여 표면의 발수성, 표면 전위 감쇠특성, 표면구조 및 화학적 성분변화를 살펴본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) HTV와 RTV 실리콘 고무는 고에너지의 자외선이 장시간 조사되어도 발수성의 손실이 작게 나타났으나, EPDM은 자외선 조사시간이 길어지면서 발수성이 저하하였다. 이는 자외선 조사로 표면에 발수성을 띠는 특성기의 절단, 반응성 산소기의 부착 및 친수성 충전제의 노출로 표면에너지가 증가했기 때문이다.
- 2) 실록산 결합을 주쇄로 하는 HTV와 RTV실리콘 고무는 자외선 조사에 따라 코로나 방전으로 대전된 표면의 전위 감쇠 속도가 점차 늦어지는 현상을 나타낸 반면, EPDM의 경우는 표면전위 감쇠가 점차 빠르게 나타났다. 이는 자외선 조사로 표면에 발생한 자동산화 반응으로 표면에 생성된 새로운 화학결합에 기인한 것으로 실리콘 고무의 경우는 절연성이 우수한 무기질 실리카 유사층이 생성되어 하전입자의 보유력이 상승된 것으로 판단된다. EPDM은 고에너지의 자외선 조사로 결합에너지가 약한 결합체가 절단되어 라디칼 형성과 활성화되었기 때문에 전위감쇠 속도가 빠르게 나타났다. 이러한 전하가 표면에 축적되면 발수성을 일시적으로 손실시키는 역할을 하므로, 실리콘 고무의 경우 자외선 열화 메카니즘의 하나로 판단된다.
- 3) 자외선 처리된 옥외용 고분자 절연재료의 표면을 SEM으로 관찰한 결과, HTV와 RTV 실리콘 고무의 경우는 약간의 충전제 노출이 관측되었지만, EPDM시료에서는 육안으로 초경현상과 함께 크래킹현상이 관찰되어 표면이 거칠어진 것을 확인하였다. 또한 성분 분석을 통하여 실리콘 고무의 경우, 탄소의 감소와 산소성분의 증가에 반해 실리온 성분은 큰 변화가 없었으며, EPDM은 탄소성분이 감소되고 산소와 Al성분이 증가된 것을 확인하였다.
- 4) 자외선 처리된 실리콘 고무와 EPDM을 XPS 분석결과, 자외선조사로 인하여 모든 시료에서 자동산화 반응으로 산소포크이 급증한 것을 확인하였으며, 실리콘 고무는 표면에 무기질 실리카 상(-SiO_x, x=3 or 4) 구조를 가진 표

면층이 형성되었으며, EPDM의 표면은 C-C 및 C-H 결합 구조가 C=O, O=C-O피크 구조로 변화된 것을 확인하였다. 이러한 새로이 형성된 표면 층이 표면의 발수성과 표면전위 감쇠특성의 변화를 가져온 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-1-30200-011-3)지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] R. S. Gorur, E. A. Cherney, J. T. Burnham, Outdoor Insulator, Ravi S. Gorur, Inc., Phoenix, Arizona, pp. 16-32
- [2] 한재홍, 이병성, 김상준, 이철호, 김상욱, 김영애, "배전용 케이블 종단접속재의 경년특성", 대한전기학회논문지, 제48권, 8호, pp. 580-586, 1999
- [3] S. H. Kim, E. A. Cherney, R. Hackam, K. G. Rutherford, "Chemical Changes at the Surface of RTV Silicone Rubber Coatings on Insulators During Dry-band Arcing", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 1, No. 1, pp.106-123, 1994
- [4] V. M. Moreno, R. S. Gorur, "Ac and dc Performance of Polymeric Housing Materials for HV Outdoor Insulator", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 3, pp. 342-350, June 1999
- [5] L. Dissado, G. Mazzanti and G. Montanari, "The role of trapped charges in the electrical aging of insulating materials", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, No. 5, pp. 496-506, October 1997
- [6] V. Moreno, M. Ponce, E. Valle and J. Fierro, "Effects of surface charge in the hydrophobicity levels of insulating materials", IEE Proceedings Generation, Transmission and Distribution, Vol. 145, No. 6, pp. 675-681, November 1998
- [7] A. J. Philips, D. J. Childs and H. M. Schneider, "Water drop corona effects on full scale 500kV non-ceramic insulators", IEEE Trans. on Power Delivery, Vol. 14, No. 1, pp. 258-265, January 1999
- [8] H. Hillborg, U. W. Gedde, "Hydrophobicity Chages in Silicone rubbers", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 5, pp. 703-717
- [9] N. Yoshimura, S. Kumagai, "Electrical and Environmental aging of Silicone Rubber Used in Outdoor Insulation", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 5, pp. 632-650, October 1999
- [10] B. S. Lee, T. Motoyama, K. Ichikawa, Y. Tabata, D. C. Lee, "The analysis of surface degradation on UV-treated epoxy/glass fiber by corona-charging properties", Polymer Degradation and Stability, Vol.

- 66, pp. 271-278, 1999
- [11] 임경범, 이백수, 정무영, 이덕출, "열처리에 따른 Epoxy 복합재료의 표면 소수성 증가에 관한 해석", 대한전기학회논문지, 제50권, 4호, pp. 153-160, 2001
- [12] Y. Xu, Y. He, F. Zeng, R. Zhang, "Aging in EPDM used for Outdoor Insulation", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 1, pp. 60-65, February 1999
- [13] A. Toth, I. Bertoti, M. Blazso, G. Banhegyi, A. Bogнар, P. Szaplanczay, "Oxidative Damage and Recovery of Silicone Rubber Surface. I. X-ray Photoelectron Spectroscopic Study", J. of Applied Polymer Science, Vol. 52, pp. 1293-1307, 1999
- [14] 김정호, 송우창, 조한구, 박용관, "누설전류 모니터링에 의한 옥외용 실리콘 고무의 열화 특성 평가", 대한전기학회논문지, 제50권, 2호, pp. 60-64, 2001
- [15] H. Hillborg, U. W. Gedde, "Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges", Polymer, Vol. 39, No. 10, pp. 1991-1998, 1998

저 자 소 개



연복희 (延福熙)

1974년 12월 15일 생. 1997년 인하대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2001년 동 대학원 전기공학과 박사수료.

Tel : 032-860-7391, Fax : 032-863-5822

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



심대섭 (沈大燮)

1951년 1월 15일 생. 1976년 인하대 고분자공학과 졸업. 1989년 한양대 대학원 졸업(석사). 2000년 단국대 대학원 졸업(공학박). 현재 한국전기연구원 전기시험연구소 책임연구원

Tel : 031-420-6057 Fax: 031-420-6059

E-mail : dsshim@keri.re.kr



이상용 (李相龍)

1976년 11월 3일 생. 2000년 호남대 전기공학과 졸업. 2001년 인하대 전기공학과 석사과정

Tel : 032-860-7391, Fax : 032-863-5822

E-mail : g2001092@inhavision.inha.ac.kr



조한구 (趙漢九)

1959년 4월 14일 생. 1984년 성균관대 공대 전기공학과 졸업. 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1996년 동 대학원 졸업(공학박). 1999-2000 동서대 전자기계공학부 겸임교수. 현재 한국전기연구원 책임연구원. 전기기기 기술사.

Tel : 055-280-1670 Fax : 055-280-1673

E-mail : hgcho@keri.re.kr



허창수 (許昌洙)

1955년 1월 27일 생. 1981년 인하대 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 동 대학원 졸업(공학박). 1983~1993년 한국 전기연구소 기능재료연구실 실장. 1997~1998 커패시터대 방

문교수. 1993~현재 인하대 전기공학과 부교수

Tel : 032-860-7399, Fax : 032-863-5822

E-mail : cshuh@inha.ac.kr