

자외선 조사에 따른 실리콘 고무에 존재하는 가동성 저분자량 성분의 거동

홍주일, 이기택, 서유진, 황선목, 허창수
인하대학교

The Behavior of Low Molecular Weight Silicone Fluids in Silicone Rubber

Joo-Il Hong, Ki-Taek Lee, Yu-Jin Seo, Sun-Mook Hwang and Chang-Su Huh
Inha Uni.

Abstract

In this paper we investigated the behavior of low molecular weight silicone fluids in silicone rubber by UV treatment with solvent-extraction and GPC. It was shown that LMW quantity which was extracted by solvent-extraction was decreased in UV treatment time. 200~450 g/mol distribution of LMW silicone fluid was contributed to recovery. It was similar to result from corona discharge. Morphological analysis was investigated by scanning electron microscope(SEM) and X-ray diffraction(XRD). The behavior of LMW silicone fluids in silicone rubber which was contributed to recovery was discussed.

Key Words : LMW silicone fluids, Silicone rubber, UV-treatment

2. 실험

1. 서 론

실리콘 고무는 어떠한 고분자 재료와 마찬가지로 각종 환경적인 요인에 따라 열화를 피할 수 없다. 하지만 실리콘 고무는 열화 인자가 소멸되면 다른 고분자나 세라믹 절연재에 비하여 원래의 절연 특성으로 회복한다. 이러한 회복 특성은 실리콘 고무 내에 존재하는 분자량이 작은 실리콘 고분자 성분의 확산에 기인하는 것으로 알려져 있다. 이러한 저분자량 실리콘 고분자 성분의 거동을 정확히 파악하는 것은 옥외용 절연물로서 가지는 특성변화 및 수명을 예측하는데 도움이 될 수 있어 중요하다.

본 연구에서는 옥외용 고분자 애자의 외피절연재로 사용되는 실리콘 고무를 대상으로 자외선에 노출시켜 이에 따른 회복 특성에 영향을 미치는 저분자량 성분의 거동을 GPC를 사용하여 알아보았다. 이와 더불어 SEM과 XRD를 사용하여 자외선조사에 따른 실리콘 고무의 표면상태를 조사하였다.

본 연구에 사용된 시료는 D사의 PDMS형 고온 경화(HTV, High Temperature Vulcanized) 실리콘 고무로서 내트래킹성 및 내침식성을 향상시키기 위하여 수산화 알루미늄(ATH, alumina trihydrate)을 첨가하였다. 시료 제작 과정 중에 사용된 경화제로서는 DHBP (2,5-dimethyl 2,5-di(t-butyl-peroxy) hexane)를 1.0 phr 첨가하였으며, 170 °C에서 10분 간 hot press를 사용하여 경화하였다. 시험에 사용한 시편은 판상형으로 준비하였고, 두께는 2 mm로서 모든 시험에 동일하게 적용하였다.

2.1 자외선 조사

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 램프간의 거리는 50 mm이었다. 자외선램프의 방사스펙트럼을 여름 정오의 태양 빛과 비교하여 그림 1에 나타내었다[1]. 자외

선 처리는 최대 5000시간 동안 수행하였으며, 시험 주기를 자외선 4시간과 시료에 물방울이 맷히는 응축(condensation) 4시간을 한 사이클로 두어 반복적으로 수행하였다. 최대방사파장 313 nm에서 방사 강도와 온도는 각각 $0.63 \text{ W/m}^2/\text{nm}$ 와 60°C 로 자동 조절 하였으며, 응축 동안의 챔버내 온도는 50°C 로 유지하였다.

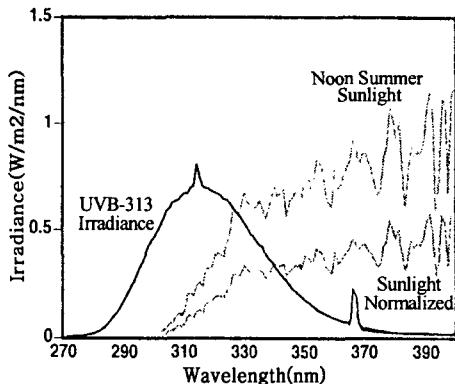


그림 1. 자외선 램프의 방사강도

2.2 저분자량 실리콘 성분의 변화

자외선 처리된 시료를 대상으로 유동성 저분자량 성분의 양적 변화를 노말 헥산에 이한 용매추출법으로 측정하였다. 이 방법은 실리콘 고무에 유체 형태로 존재하는 저분자량 실리콘 성분이 용매에 침적 시 추출되는 것을 이용하여 헥산에 침적 전후의 실리콘 고무 시료의 중량변화를 측정하여, 분자량이 작은 실리콘 유체 성분의 양적 변화를 관찰하는 방법이다[2-4].

본 연구에서는 저분자량 성분의 추출을 위해 노말 헥산(C_6H_{14} , Oriental Chemical Co.)에 자외선 처리된 시료를 100시간 침적시켰다. 사용한 시료의 크기는 $30 \times 30 \times 2 \text{ mm}^3$ 였고, 추출 전 시료의 무게는 $3.1 \pm 0.2 \text{ [g]}$ 이었다. 사용한 용매의 양은 300 mL 로 일정하게 하였고, 침적 후의 중량 변화 측정을 위해 상온에서 100시간 건조하였다. 건조 후 전자저울(Ohaus, AP201S, U. S. A.)로 10^{-4} 까지 측정하여 중량 변화를 관찰하였다.

실리콘 고무내의 유동성 실리콘 성분의 분자량 분포를 알기 위해 용매추출 후 노말 헥산을 완전히 증발 시키고, THF(Tetrahydrofuran) 용매로 용기내에 남아있는 유동성 실리콘 성분을 용해시켜 겔

투과 크로마토그래프 장치(GPC : Waters Viscotex, 510 T50)를 이용하여 분자량 분포를 알아보았다. 측정에 사용한 장치는 시차 추출을 검출기와 PL gel $10\mu\text{m}$ MIXED-B 컬럼이 장착된 고속 GPC 장치로 1 mL/min 의 유속으로 측정하였다. Polystyrene standard 10개를 사용한 검량 데이터에서, 추출 성분의 분자량과 분자량 분포를 산출했다.

2.3 화학적 분석

표면 미세구조 관찰에는 Hitachi사의 SEM (SEM, Scanning Electron Microscope : S-4200, Japan)을 이용하였다. 일반적으로 고분자는 전기전도성이 매우 낮기 때문에 SEM으로는 표면구조의 관찰이 불가능하다. 이러한 고분자의 표면을 금 또는 백금으로 코팅하여 전도성을 부여한 다음 SEM으로 표면구조를 관찰한다. 본 연구에서는 실리콘 고무의 전기전도성을 부여하기 위해 표면을 백금(Pt) 코팅한 후 관찰하였다. 여기서 측정배율은 300 및 2500 배이고, 가속전압은 5 kV 로 측정하였다.

본 연구에서는 X-Ray 데이터 수집을 위해 그래파이트 크리스탈 monochromater가 회절빔 커브를 가지는 자동화된 파우더 회절 시스템인 Rigaku사의 DMAX-2500을 사용하였다. $40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ 로 동작되도록 X-Ray tube로 밀봉된 구리전극이 X-Ray 스스로 제공되었다. 각각의 시편에 대한 회절데이터는 $10 \sim 90^\circ$ 2-theta에서 0.02° 샘플링 간격으로 분당 10° 의 scan rate로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 저분자량 추출 및 분자량 분포

실리콘 고무의 우수한 특성으로는 표면이 연속적인 강우나 오순, 부분방전의 발생으로 인하여 일시적으로 발수성이 상실되더라도 휴지시간의 경과에 따라 거의 원래의 발수성까지 회복되는 현상이 알려져 있으며, 이것은 실리콘 고무가 장기간 턱월한 오순특성을 발휘하는 요인이 된다. 실리콘 고무의 발수성 회복현상의 요인으로는 극성기의 재배열(reorientation), 저분자량 성분의 표면으로의 확산(migration), 휘발성분의 손실, 극성기의 재반응, 외부 이물질의 부착, 표면 거칠기의 변화 등의 메커니즘이 제안되고 있으며, 그 중에서 실리콘 고무내에 존재하며 확산할 수 있는 운동성을 가진 저분자량 실리콘 유체성분이 시간 경과에 따라서 실리콘

고무 표면으로 확산되어 발수성이 회복된다는 사실이 실험적으로 증명된 바가 있다[2, 5-6].

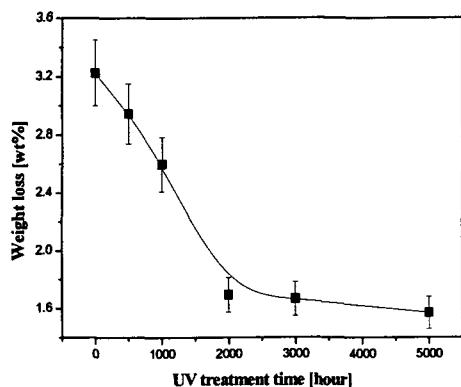


그림 2. 자외선 조사에 따른 실리콘 고무의 용매추출량의 변화

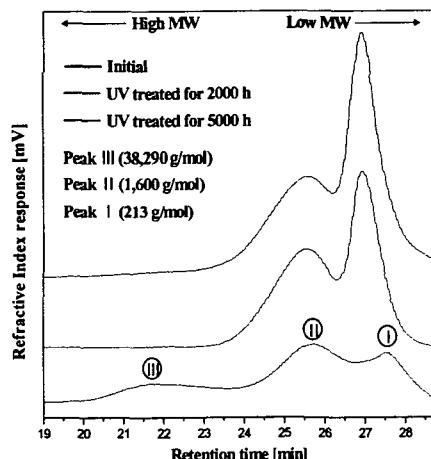


그림 3. GPC로 측정된 확산종의 분자량 분포

자외선 조사 시간에 따른 혼산 추출법에 의해 추출되어진 저분자량 성분의 변화를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 자외선 조사 시간이 길어지면서 혼산에 추출되어 나오는 양이 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 초기 시료의 경우 저분자량 추출량은 추출전 시료 중량 대비 3.22 % 정도였지만, 자외선 조사 시간이 길어지면서 추출되는 양은 감소하여 최대 5000 시간 자외선 조사 처리된 시료는 약 1.57 %로 감소하였다. 이는 실리콘 고무의 주체 이외 측쇄인 메틸기가 절단되고 이 부분에

공기 중의 산소가 재결합하여 가교 역할을 하는 재결합과정이 주로 발생함에 따라 저분자량 성분이 감소하는 것으로 판단된다[6-7]. 또한 반응성이 없던 환형 저분자량 체인도 자외선 조사로 인하여 환형 상태가 풀리게 되고, 이 부분이 다른 고분자 체인과 결합하여 가동성 저분자량 성분의 감소에 기여하는 것으로 판단된다.

자외선 조사에 따른 실리콘 고무 내의 저분자량 성분의 분포 변화를 알기 위해 GPC를 사용하여 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. 초기 시료에서 검출 시간에 따라서 약 38,000 g/mol 정도의 비교적 분자량이 큰 성분들을 가지는 피크 III이 검출되고, 약 1,600 g/mol의 분자량을 가지는 피크 II 성분과 약 200 g/mol의 비교적 분자량이 작은 성분들을 가지는 피크 I이 검출되었다. 자외선에 노출되는 시간이 증가함에 따라서 분자량이 크고 분포가 넓은 피크 III이 사라지고, 상대적으로 분자량이 작은 피크 I과 II가 증가하였다. 특히 피크 I의 변화가 가장 커졌으며, 이는 분자량이 큰 고분자 물질을 절단하여 분자량이 작은 물질을 생성시킨 결과로 생각된다. 따라서 회복 특성에 기여하는 저분자량 성분은 수백 g/mol 정도의 분포를 가지는 분자량이 아주 작은 성분들에 의한 것이라 판단되며, 이러한 결과는 코로나 방전에 의한 저분자량 성분의 분포를 알아본 결과와 일치하는 것이다[8].

3.2 화학적 분석

자외선 조사에 따른 실리콘 고무 표면의 미세형태 변화를 SEM을 사용하여 관찰하였고, 이를 그림 4에 나타내었다. 초기 시료(a)와 최대 5000 시간 자외선 조사 처리되어진 시료(c) 사이에서 크랙과 같은 커다란 변화는 관찰하지 못하였지만, 충전재의 노출을 확인할 수 있었다.

특외용 고분자 절연물에 사용되는 재료들은 대부분 고무로 결정상을 가지고 있지 않기 때문에 특별한 XRD 피크는 나타나지 않고, 단지 혼련 시 포함된 무기질 충진제로 인한 피크가 나타난다. 이를 통하여 표면에서의 충전재 상태를 조사하기도 하는데, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 무기질 충전재에서 나타나는 피크가 선명하게 나타나는 것은 표면으로 노출된 충전재 때문으로 자외선 조사 시간이 길어짐에 따라서 피크의 크기가 증가함을 관찰 할 수 있었다. 따라서 자

외선 조사 시간이 길어짐에 따라 표면으로 노출되는 충전재의 양이 많아졌음을 알 수 있다.

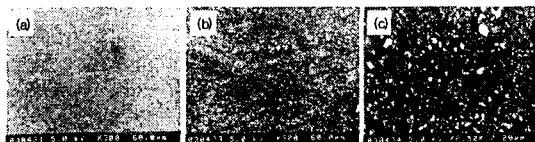


그림 4. 자외선 조사에 따른 실리콘 고무의 표면 미세구조의 변화

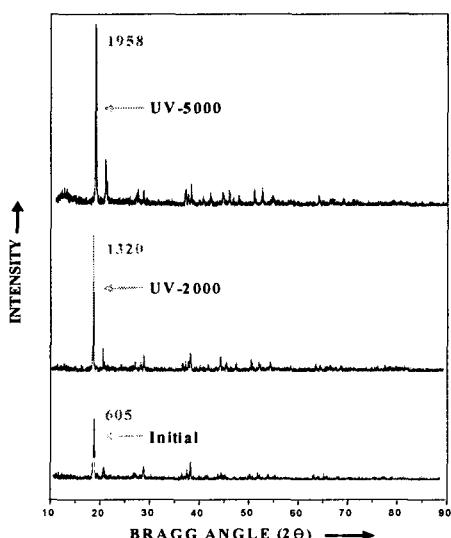


그림 5. 자외선 조사에 따른 실리콘 고무의 XRD

4. 결론

옥외용 절연재로 널리 사용되는 실리콘 고무를 대상으로 자외선 조사에 의해 열화 후 회복에 기여하는 저분자량 성분의 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자외선 조사에 의해 실리콘 고무의 주쇄 및 층쇄가 단절되고 이 부분에 공기 중의 산소가 재결합하여 가교 역할을 하는 재결합과정이 주로 발생함에 따라 용매 내에 추출되는 저분자량 성분은 초기 3.22 wt%에서 최대 5000시간 처리 후 1.57 wt%로 감소하였다.
2. GPC로부터 자외선 조사에 따른 실리콘 고무내 존재하는 가동성 저분자량 성분의 분포를 알아 본 결과 200~450 g/mol 정도의 분자량을 가지는 실리콘 성분이 회복에 기여하는 것을 알 수 있었으

며, 이는 코로나 방전에 의한 저분자량 성분의 분포를 알아본 결과와 일치하는 것이였다.

3. 자외선 처리된 실리콘 고무의 표면을 SEM으로 관찰한 결과 약간의 충전재 노출이 관측되었으며, XRD 분석을 통하여 자외선에 노출되는 시간이 길어짐에 따라 노출되는 충전재의 양이 증가하는 것을 확인하였다.

참고문헌

- [1] Accelerated Weathering Tester Operating Manual, Q-panel LAB PRODUCTS, 1998.
- [2] R. Hackam, "Outdoor HV Composite Polymeric Insulators", IEEE Trans. on DEI., Vol. 6, No. 5, p. 557, 1999.
- [3] N. Yoshimura, S. Kumagai, "Electrical and Environmental Aging of Silicone Rubber Used in Outdoor Insulation", IEEE Trans. on DEI., Vol. 6, No. 5, p. 632, 1999.
- [4] R. S. Gorur, J.W. Chang, and O.G. Amburgey, "Surface Hydrophobicity of Polymer Used for Outdoor Insulation", IEEE Trans. on PD, Vol. 5, No. 4, 1923, 1990.
- [5] B. H. Youn, T. H. Lee, and C. S. Huh, "Changes of surface properties of silicone rubber used for outdoor insulators due to corona discharge", J. of KIEE(in Korea), Vol. 16, No. 3, p. 37, 2002.
- [6] B. H. Youn, T. H. Lee, J. H. Han, and C. S. Huh, "Analysis of the Surface Degradation in UV-irradiated High-Temperature Vulcanized Silicone Rubber", J. of KIEEME(in Korea), Vol. 13, No. 5, p. 411, 2000.
- [7] H. Hillborg, and U. W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubber", IEEE Trans. on DEI., Vol. 6, No. 5, p. 703, 1999.
- [8] J. I. Hong, Y. J. Seo, K. T. Lee, S. M. Hwang, and C. S. Huh, "Surface Characterization of Silicone Rubbers by Corona Discharge", Proc. 2004 Summer Conf. KIEEME, p. 503, 2004.