방전열화에 의한 실리콘 고무의 표면특성 연구

강동필, 박효열, 안명상, 이희웅, 김대환, 하민자
한국전기연구원

The Surface Characteristics of Silicone Rubber by Discharge Aging

Kang Dong Pil, Park Hoy Yul, Ahn Myeong Sang, Lee Hee Woong, Kim Dae whan, Ha Min Ja
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract - 실리콘 고무는 내열성, 내후성, 발수성, 내오염성, 내트래킹성 등이 우수하여 옥외절연물용의 외피재료로 널리 사용되고 있다. 폴리머 애자에서 전기방전(코로나, 트래킹 등)에 의한 외피표면의 발수성 저하가 절연물의 장기성능에 있어서 가장 중요한 인자들 중에 하나이다. 실리콘 고무에는 ATH가 다량 첨가되는데 ATH의 첨가량, 표면처리상태, 입도 등에 의해 실리콘 고무의 발수성과 발수성회복 특성은 다르게 나타난다.

본 논문에서는 입도가 다른 2종의 ATH를 선택하여 실리콘 폴리머 대비 ATH의 첨가량을 달리하여 실리콘 고무의 발수성에 관련한 특성을 조사하였다. ATH의 입도 및 코로나 처리시간에 따라서 접촉각의 변화를 관찰하였으며, 코로나 처리 후 경과시간에 따른 발수성의 회복특성을 접촉각의 측정을 통하여 조사하였다.

1. 서 론

상시 전계가 걸려 있는 옥외절연물의 표면절연저항은 오손흡습조건이 되면 크게 떨어진다. 이는 전해질 수용액이 표면에 존재하여 누설전류가 상승하게 되기 때문인데 누설전류의 상승은 건조대 형성과 전기방전을 유발시켜 절연물 Shed재료가 열화되게 만든다. 옥외절연물의 오염물과 수분에 의한 오손은 불가피한데 동일한 흡습오염조건이라도 Shed재료의 발수성에 따라 누설전류의 상승정도가 크게 다르다. Shed재료의 재료열화는 대부분 전기방전에 기인하는 것으로 알려져 있기 때문에 발수성은 제품의 장기성능에 있어서 대단히 중요하다.

최근 보급이 확대되고 있는 폴리머 애자 Shed용 소재로 고무들이 사용되고 있는데 이들은 전기방전에 의한 화학적 내구성에 있어서 무기세라믹 소재에 비하여 취약한 특성을 가지고 있다. 실리콘 고무는 발수성이 우수할 뿐만 아니라 방전으로 발수성을 잃거나 친수성의 물질로 표면이 오손되어 발수성이 저하되었을 경우에도 발수성을 회복시킬 수 있는 동적 특성을 보이는 것으로 알려져 있다. 이는 실리콘 분자사슬의 유연성과 저분자성 오일의 migration에 기인되고 있다.

실리콘 고무의 발수성 연구는 고무원료의 조성, 장단기 필드 열화, 단시간 강제 열화 등을 변수로 하여 광범위하게 연구되어 왔다[1-12]. 전기방전은 재료표면에서 단파장의 전자기파와 고온의 열을 발생시키므로 내열성과 내광성이 우수하다고 알려져 있는 실리콘 고무에서도 발수성 저하와 열화가 동반되고 있다.

실리콘 고무의 배합조성에서 저분자성 실리콘 오일은 발수성 회복특성, 가공성, 폴리머와 보강재의 계면특성 향상 등을 고려하여 적절한 처방이 요구되고 있다. 흡습된 표면에서의 방전시 고무소재의 열화를 막기 위하여 다량의 ATH가 첨가되고 있는데 ATH의 첨가량, 표면처리상태, 입도 등에 의해 실리콘 고무의 발수성과 그의 회복특성은 다르게 나타날 수가 있다. 발수성이 이들 인자에 의해 영향을 받는 것은 ATH의 표면상태에 의존적이기 때문이다.

본 논문에서는 입도가 다른 2종(1.5, 0.6㎛)의 표면처리된 ATH를 선택하여 실리콘 폴리머 대비 ATH의 첨가량(155, 120phr)을 달리하여 실리콘 고무의 발수성에 관련한 특성을 조사하였다. ATH의 입도 및 코로나 처리시간에 따라서 접촉각의 변화를 관찰하였으며, 코로나 처리 후 경과시간에 따른 발수성의 회복특성을 접촉각의 측정을 통하여 조사하였다.

2. 실 험

2.1 실리콘 고무시편의 제작

실험에 사용된 실리콘 고무는 적절한 프로세스오일이 처방된 동양실리콘의 HTV base gum에 입도가 다른 2종의 ATH(Huber, NanoTech)를 함량이 다르게 첨가하여 4종의 실리콘 고무 컴파운드를 아래의 표 1과 같이 제작하였다. kneader를 사용하여 혼합하였으며, 프레스를 사용하여 175℃에서 10분간 경화하였다.

표 1. 실리콘 고무재료의 조성
Table 1. The composition of SIR samples

Sample Name	ATH 입도	ATH 첨가량(base gum 대비 phr)
Sample A	1.5㎛	155
Sample B	1.5㎛	120
Sample C	0.6㎛	155
Sample D	0.6㎛	120

2.2 코로나 방전에 의한 실리콘 고무표면의 열화

코로나방전 처리장치(Tantec GmbH, Denmark)는 10cm의 진폭을 가지고 초당 1회식 scan(왕복운동)을 하도록 제작되어 있으며, 상압에서 균일한 코로나 방전을 발생시키기 위하여 25㎑, 10kV의 전원을 사용하였다. 세라믹 롤전극과 시편 표면과의 거리는 2㎜로서 모

든 시편에 동일하게 적용하였다. 시험에 사용한 판상시편의 크기는 100×100×2㎜^{3}이었으며 각 시편별로 10회, 100회, 1000회로 나누어 코로나 방전열화실험을 행하였다.

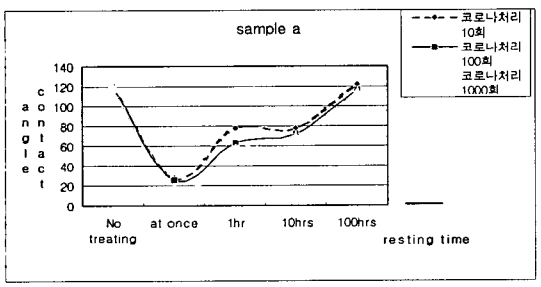
2.3 발수성 측정

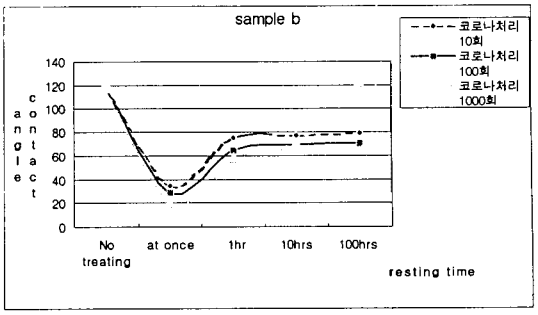
코로나 방전처리된 실리콘 고무표면의 열화에 따른 발수성 감소와 방치시간에 따른 발수성 회복특성을 조사하기 위하여 장치 (Surface and Electro-Optics의 SEO300A)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 적가한 물의 량은 10㎕이었으며 적가 10초후에 값을 측정하였다. 10회 방전처리한 시편은 바로 측정이 가능하였으나 100회와 1000회 시편은 상당히 가열상태이고 표면이 charge된 상태여서 즉시 측정은 불가능하였다.

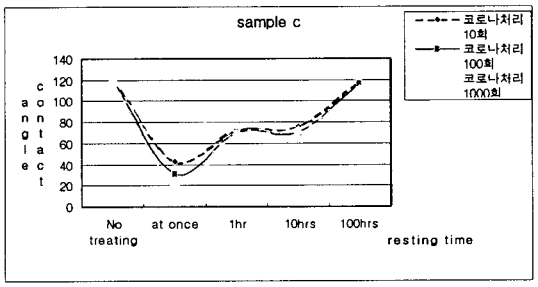
3. 결과 및 토의

실리콘 고무는 옥외환경에서도 우수한 화학안정성을 가지고 있다. 그러나 강한 전기방전에 의해 어느 정도의 재질 변화와 발수성 저하가 관찰되고 있으며 열화된 표면은 물론이고 오손된 표면에서도 발수성이 장시간 잘 유지되는 것으로 밝혀져 있다. 이와 같은 현상은 저분자의 실리콘 오일이 내부로부터 확산되어(diffusion) 열화된 표면재료나 오염물질을 덮는(encapsulation) 실리콘 고무 특유의 동적 회복능력 때문이다[1-12].

무기물이 보강된 복합재료의 표면에너지는 무기물의 표면상태에 크게 의존한다. 폴리머 애자 shed용 실리콘 고무에는 내트래킹성 향상을 위해서 다량의 ATH가 첨가되어 지는데 무기분말의 나노입자화가 진행되고 있어 기존입자 대비 나노입자의 ATH를 첨가하였을 때 어떤 물성차이가 있는지를 관찰하였다. 2종 모두 표면처리된 ATH를 사용하였지만 1.5㎛에 비해 0.6㎛인 무기물의 surface area는 수배가 증가하게 되는데 이와 같은 입도에 따른 무기물과 폴리머의 계면상태차이가 크게 날 수 있음을 전제로 실험이 진행되었다.







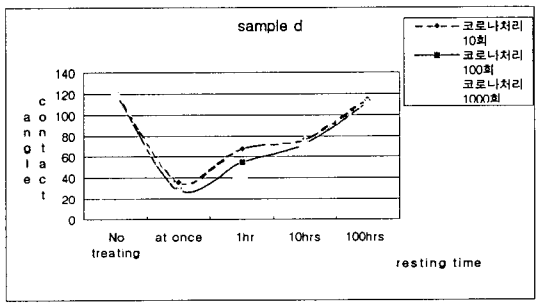


그림 1. 방전열화후 접촉각 및 방치시간별 회복특성
Fig. 1. Recovery characteristics of contact angle after discharge aging

방전횟수에 따른 접촉각 변화를 조사하였는데 방전직후는 방전횟수에 따라 열화정도, 시편의 열적상태, 표면전하정도 등이 발수성에 크게 영향을 주어 열화에 의한 접촉각 특성이라고 주장하기는 어려워 보인다. 모든 시편에서 공통적으로 방전횟수가 증가할수록 접촉각 저하가 크게 일어났고(그림 1) 시편 A, B에 비해 시편 C, D의 접촉각 저하가 적었으며 시편 C의 접촉각 저하가 가장 적었다. 방전열화 후 1시간 후의 접촉각은 시편 C가 가장 우수하며 특히 열화횟수에 따른 접촉각 차이도 거의 없어 나노분말을 사용한 것이 방전열화에 대한 내성이 우수한 것으로 보이며 첨가함량에 따른 계면상에의 문제는 발생하지 않는 것으로 보인다. 시편 B는 접촉각 저하도 제일 크며 회복특성도 열화횟수에 따라 차이가 크며 접촉각의 값이 불안정한 특성을 보였다. 나노분말의 경우 접촉각의 회복속도는 다소 느린 것으로 밝혀지고 있는데 이는 실리콘 오일의 migration이동거리가 길어지는 것에 기인하는 것으로 보인다. 실리콘 폴리머는

22dyne/cm의 표면에너지를 가지고 있어 우수한 발수성을 가지고 있다. 실리콘 고무를 코로나 방전에 노출시켰을 때, 그 표면은 발수성을 상실하고 친수성 표면으로 바뀌게 된다. 이와 같은 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 (1)는 코로나에 노출된 실리콘 고무의 표면을 나타낸 것으로서 연속적인 수막이 형성되어 있음을 알 수 있고,(2)는 발수성을 지닌 건전 시편의 표면을 나타낸 것으로 불연속적인 물방울이 형성되어 있음을 알 수 있다. 10회 방전시 표면의 재료적 변화는 전혀 관찰되지 않고, 순간적인 발수성의 상실은 코로나방전으로 표면전하가 형성되었기 때문으로 보인다.

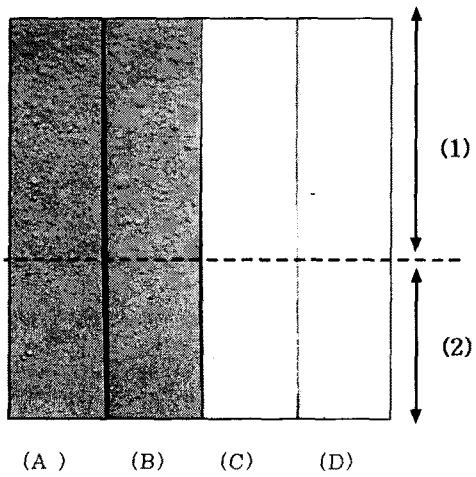


그림 2. 각 실리콘 고무의 표면에서의 물의 형상
(1) 코로나(1000회)에 열화된 표면(친수성)
(2) 건전시편의 표면(발수성)

Fig. 2. Water forms on the surface of SIR.
(1) corona-treated part(hydrophilic surface)
(2) untreated part(hydrophobic surface)

코로나 방전에 노출된 시간에 따른 실리콘 고무의 표면을 SEM으로 관찰한 결과가 10회까지는 표면의 재료적 변화가 생기지 않았으나 100회에서는 내부의 무기물이 서서히 드러나는 것을 볼 수 있다는 것을 확인 한 바 있다.

4. 결 론

1. 입도가 작은 나노분말을 첨가한 실리콘 고무 및 ATH 첨가량이 많은 실리콘 고무의 열화내성이 우수하였다.
2. 입도가 크고 첨가량이 작을수록 접촉각 저하도 크며 시간경과에 따른 회복특성이 불안정한 특징을 보였다.

이와 같은 결과는 실리콘 폴리머의 유연성과 프로세스 오일 등의 영향도 클 것으로 예상되며 표면처리가 잘 된 ATH이라면 입자크기가 작을수록 우수한 특성을 보일 것으로 예상된다.

[참 고 문 헌]

[1] D. H. Han, H. Y. Park, D. P. Kang, H. G. Cho, "Effects of Added Silicone Oils on the Surface Characteristics of SIR", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 9, No. 2, p. 323, 2002

[2] 한동희, 조한구, 강동필, 민경은, "코로나 방전에 따른 실리콘 고무의 표면특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p. 133, 2002

[3] Y. Hirano, T. Inohara, M. Toyoda, H. Murase, and M. Kosakada, "Accelerated weatherability of shed materials for composite insulators", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8, No. 1, p. 97, 2001.

[4] D. H. Han, H. Y. Park, D. P. Kang, and K. E. Min, "Tracking and erosion resistance and hydrophobicity of HTV silicone rubber for outdoor insulators", Proceedings of 6th ICPADM, p. 354, 2000.

[5] H. Deng and R. Hackam, "Low molecular weight silicone fluid in RTV silicone rubber coatings", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 5, No. 1, p. 84, 1998.

[6] J. W. Chang and R. S. Gorur, "Surface recovery of silicone rubber used for HV outdoor insulation", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 1, No. 6, p. 1039, 1994.

[7] H. Homma, T. Kuroyagi, and K. Izumi, "Diffusion of low molecular weight siloxane from bulk to surface", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 3, p. 370, 1999

[8] X. Wang and N. Yoshimura, "Fractal phenomena dependence of hydrophobicity on surface appearance and structural features of SIR insulators", IEEE Trans. on Dielec- trics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 6, p. 781, 1999.

[9] R. S. Gorur, J. W. Chang, and O. G. Amburgey, "Surface hydrophobicity of polymer used for outdoor insulation", IEEE Trans. on Power Delivery, Vol. 5, No. 4, p. 1923, 1990.

[10] 허창수, 연복희, 조한구, "HTV 실리콘 고무에서 열화인자에 따른 저분자량 성분과 표면 발수성의 변화", 전기전자재료학회논문지, 12권, 1호, p. 1, 1999.

[11] 박영국, 이운석, 정수현, 장동욱, 임기조, "옥외 애자용 재료의 표면 전기전도 특성", 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 758, 1998.

[12] H. Hillborg and U. W. Gedde, "Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges", Polymer, Vol. 39, No. 10, p. 1991, 1998.