

코로나 방전으로 인한 옥외용 실리콘 절연재료의 표면특성 변화

(Changes of Surface Properties of Silicone Rubber Used for Outdoor Insulators due to Corona Discharge)

연복희* · 이태호 · 허창수

(Bok-Hee Youn · Tae-Ho Lee · Chang-Su Huh)

요 약

본 논문은 옥외용 실리콘 절연재료가 코로나 방전에 노출 시 표면특성변화에 대한 연구 결과이다. 코로나 방전으로 인하여 HTV 실리콘 고무의 표면 접촉각과 표면저항율이 급격히 저하하였지만 방전처리가 정지된 회복 시간에서 짧은 시간 내에 완전히 회복되었다. 표면대전 후 측정된 표면전위의 감쇠효과에서 표면 결합체의 절단으로 다수의 라디칼이 발생되어 표면의 반응성이 상당히 증가한 것을 확인하였다. 화학적 분석결과, 실리콘 고무에서 C-H 결합과 Si-CH₃ 결합체가 절단되어 실리카유사층(SiO_x, x=3~4)이 형성되는 것을 확인하였다. 위와 같은 변화가 실리콘 고무의 표면발수성을 저하시킨 것으로 판단된다. 하지만, 코로나 방전으로 표면발수성 회복을 일으키는 유동성 저분자량을 증가시켰다. 본 연구결과를 바탕으로 코로나 방전으로 인한 실리콘 고무의 열화 및 회복 메커니즘을 고찰하였다.

Abstract

This paper presented the changes of surface properties of high-temperature-vulcanized (HTV) silicone rubber used for outdoor insulators due to corona discharge. It is found that the contact angle and surface resistivity of HTV silicone rubber dramatically decreased due to corona discharge, but completely recovered in a very short duration of recovery time. With measuring the surface voltage after corona charging, it was confirmed that the surface property became activated states due to the generation of excited radicals and reactive groups. The results of the chemical analysis showed that C-H bonds and Si-CH₃ bonds were broken due to corona discharge and silica-like bonds (SiO_x, x=3~4) increased. It is thought that the above changes lead to the loss of surface hydrophobicity of HTV silicone rubber. However, corona discharge induced the increase of diffusible low molecular weight(LMW) chains, which could lead to recover the surface hydrophobicity. The aging and the recovery mechanism due to corona discharge based on our results were discussed.

Key Words : Outdoor Insulator, corona discharge, hydrophobicity

* 주저자 : 인하대학교 전기공학과 · 박사과정
Tel : 032-860-7391, Fax : 032-863-5822
E-mail : g1991139@inhavision.inha.ac.kr
접수일자 : 2002년 2월 25일
1차심사 : 2002년 3월 4일
심사완료 : 2002년 4월 10일

1. 서 론

옥외용 절연체의 경량화와 내오손특성 및 설치비 절감, 반달리즘(vandalism) 저항성 등의 장점을 이용

하기 위한 외피 하우징재료의 고분자화는 점차 적용 사례가 증가하고 있는 실정이다. 하지만, 이러한 고분자 절연재료는 경시적으로 열화되는 현상이 기존의 자기 및 유리질 절연재료에 비해 뚜렷하고, 내트래킹성 및 내침식성에 약한 단점을 내재하고 있다. 이러한 이유로 절연재료 컴파운드 제조 시 각종 내환경성 충전재를 첨가할 뿐만 아니라 ATH(aluminium tri-hydrate) 같은 난연성 재료를 다량 첨가하여 특성 향상에 노력을 계속하고 있다[1~3]. 옥외용 폴리머 절연재료를 열화시키는 인자 중 자외선은 광에너지가 높아 고분자의 결합쇄를 절단시키거나 산화시켜 재료에 따라 균열이나 초킹(chalking)현상을 일으켜 기계적 특성과 열적 특성 및 전기절연성 등의 기능을 저하시킨다[4~5]. 또한 옥외용 고분자 절연재료가 수분에 노출되게 되면 화학적 가수분해를 일으켜 표면 발수성을 손상시킬 뿐만 아니라 온도의 변화에 따라 크랙의 원인되고, 각종 충전재가 용해되어 부서지기 쉽게 되 산소에 대한 저항성을 감소시킨다[6~7]. 또한, 전기적 특성을 저하시켜 누설전류를 증가시키고 트래킹 및 절연파괴의 원인이 된다. 이외에도 오손물에 의한 열화와 온도의 급격한 변화로 인한 특성 저하 등이 있다[8~9].

옥외용 고분자 절연재료 중에서 실리콘 고무가 여러 가지 우수한 특성으로 송배전 애자는 물론이고 피뢰기, 부싱 및 케이블 접속재 등에 널리 사용되고 있다. 옥외용 절연재료로 사용되는 실리콘 고무의 기본 화학구조는 PDMS (polydimethylsiloxane)이고, 주쇄는 실리콘과 산소의 반복결합 구조로 되어 있다. 이들 결합쇄는 높은 결합에너지를 가지고 있어서 내후성이 우수하며 측쇄의 메틸기(CH₃)가 발수성을 유지하는 역할을 한다. PDMS의 독특한 특징은 주쇄가 유연하게 움직일 수 있고 메틸기가 항상 분자의 표면에 위치하여 낮은 표면에너지를 유지할 수 있다는 점이다. PDMS에는 불활성이면서 환형인 저분자 실리콘 성분이 포함되어 있는데 반응할 수 있는 말단을 전혀 가지고 있지 않아서 경화반응을 일으키지 않는다. 컴파운드 상태에서 경화되면 탄성체가 되고 환형 실리콘 저분자량 성분이 표면으로 서서히 확산되어 나올 수 있다[4, 12~13]. 이것은 실리콘 고무 표면과 오손물을 감싸 표면발수성을 회복시키는 역할을 한다. 그러므로 벌크 내에 존재하는 저분자량 성분은 실리콘 고무의 회복현상에 있어서 상당히 중

요한 역할을 한다.

앞에서 기술한 열화인자들 중 코로나 방전은 고전압 전극 끝단의 높은 전계에서 발생하며, 또한 습한 상황에서 절연체 표면에 맺힌 물방울 사이에서도 발생한다[10~11]. 이러한 코로나 방전은 고분자 절연체의 하우징재료를 단시간에 표면의 고분자 결합쇄를 절단하고 산화시켜 발수성을 손상시킨다[4,9,11]. 하지만, 이러한 코로나 방전에 따른 옥외용 폴리머 절연재료의 열화메카니즘에 대한 연구결과는 접촉각 및 화학적 분석에만 국한되어 아직 미비한 상태이다. 각종 열화인자에 의한 열화현상을 정확히 파악하는 것은 수명평가 및 교체주기를 결정하는데 매우 중요하다.

본 연구에서는 옥외용 고분자 절연재료로 우수한 특성을 인정받고 있는 실리콘 고무를 대상으로 코로나 방전 노출에 따른 표면 발수성 및 표면에너지의 변화, 재료의 저항률의 변화 및 코로나 대전 후 표면 전위 감쇠특성, 화학적 분석을 결과를 바탕으로 코로나 열화메카니즘과 회복특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 코로나 방전처리

본 연구에 사용된 시료는 D사의 상용 고온 경화형 실리콘 고무로 여러 가지 특성향상을 위해 충전재가 다량 포함된 것이다. 시료 제작 시 사용된 경화제로는 DHBP 2,5-dimethyl 2,5-di(t-butylperoxy) hexane이며, hot press를 사용하여 170°C에서 10분간 경화하여 시편을 제작하였다. 본 연구에 사용된 시편은 직경 5.4[cm]의 원형으로 준비하였고, 두께는 2[mm]로 하였다.

코로나 방전처리를 위해 침 대 평판구조의 전극사이에 시료를 놓고, 교류 전압 15[kVrms]를 인가해 침 전극 끝단에서 코로나 방전을 발생시켰다. 코로나 주전극의 끝단 곡률반경은 1[μm]이었으며, 평판전극은 끝단이 전계완화를 위한 곡률 반경을 가진 100[mm]의 원판상 평판전극을 사용하였다. 시료 표면과 침전극 끝단 사이의 거리를 15[mm]로 유지하였고, 모든 처리는 상온에서 수행하였다. 사용한 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 처리 후, 코로나 방전 처리된 부분은 변색되어 시료표면에서 쉽게 구분할 수 있었는데, 약 50[mm]정도의 원형으로 나타났으며, 모

든 열화평가를 이 부분에서 수행하였다.

2.2 발수성 평가

옥외용 절연물에서 급속한 열화를 일으키는 각종 전기방전은 오손과 흡습상태에서 발생하므로 외피재료의 표면 발수성은 절연성능 및 장기 신뢰성에 크게 영향을 주므로 대단히 중요하다. 보통 발수성의 정량적 평가를 위해 접촉각을 측정하는데, 간편하고 신속히 측정할 수 있는 장점이 있다. 이러한 접촉각은 재료 표면에서 자유에너지로 결정되는데 표면에너지 성분을 알고 있는 두 용액을 사용하여 접촉각을 측정하면 표면에너지의 분산성분과 극성성분을 분리해 낼 수 있다. 본 연구에서 접촉각 측정을 위해 탈이온수와 methylene iodide(MI, CH₂I₂)를 사용하였다. 처리된 재료에 각 용액을 액적하고, 정적접촉각 측정장치를 사용하여 접촉각을 측정하였으며, 측정결과는 임의의 5곳 이상에서 측정하여 평균값을 사용하였다.

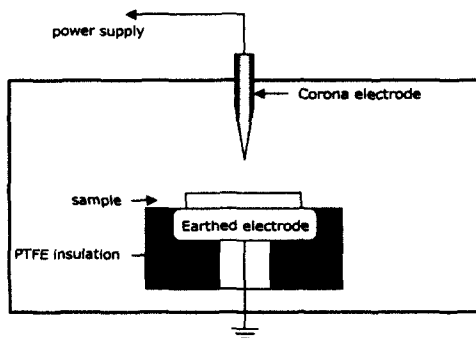


그림 1. 코로나 처리장치의 개략도
Fig. 1. Experimental schematic for corona discharge treatment

2.3 저분자량 추출

실리콘 고무의 발수성이 회복되는 것은 내부에 분자량이 작은 실리콘 고분자가 표면으로 확산하여 표면에 존재하는 오손물질 및 친수성 관능기들을 포괄하는 특유의 동적인 회복능력 때문임을 많은 연구결과 입증되었다. 이러한 저분자량 성분의 양적 조사를 위하여 시료를 용매에 침적하기 전 후의 중량변화를 측정하면, 벌크 내에 존재하는 가동성 저분자량 성분의 양을 측정할 수 있게 된다[4, 12~13]. 본 연구에서는 코로나 방전 처리된 시료를 처리된 부분을 중

심으로 직경 30[mm]의 원형으로 잘라 40℃의 핵산 중에 침적하여 용매추출 시험을 수행하였다. 침적시간은 초기시료의 침적 시 200시간 이상에서 중량변화가 없어, 이 시간으로 일정하게 침적시간으로 하였으며, 침적 후 침투한 핵산이 모두 증발하도록 공기 중에서 4일 이상 방치한 후 중량변화를 측정하였다.

2.4 저항률과 표면전위 감쇠효과

코로나 방전처리가 끝난 시료를 대상으로 저항률을 측정하였다. 절연재료의 저항률을 측정하는 것은 표면상태 및 전기적 성능에 대한 정보를 얻을 수 있다. 저항률 측정에서는 표면 누설전류와 시료 내부로 관통하는 체적전류로 나누어 측정하였는데, 가드링이 포함된 저항률 어댑터로 단자의 스위치 만을 바꾸어 측정하였다. 측정용 전극 어댑터(6105, Keithley)는 주전극과 가드링 사이의 거리가 3.2[mm]이었으며, 직류 500[V]를 인가한 후 30분 후의 정상상태의 전류치를 electrometer(TR8651, TAKEDA RIKEN)를 사용하여 측정 후, 저항률을 계산하였다.

코로나 대전장치는 표면의 정전적 상태를 알 수 있을 뿐만 아니라 관능기의 도입유무도 확인할 수 있다[19]. 본 연구에 사용된 대전장치는 인위적 전하 주입으로 코로나 방전을 사용하여, 코로나 침전극에 10[kV]를 인가하였으며, 그리드 전극에는 1[kV]의 전압을 인가하여 상온에서 극성에 따라 시료 표면을 대전시켰다. 대전시간은 2분으로 정해놓고, 이후 코로나 전극을 돌려 제거한 후, 표면전위 프로브를 사용하여 표면대전으로 인한 표면전위 감쇠특성을 측정하였다. 표면전위 프로브와 시료표면사이의 거리는 5[mm]로 유지하였으며, 이에 자세한 개략도는 이전 발표논문에 나타내었다[5][19].

2.5 화학적 분석 (SEM, FTIR, ESCA)

옥외용 고분자 절연재료의 열화특성을 밝히는데 있어서 모의 시험 및 옥외 실장시험시 누설전류 및 저항률, 유전상수 및 섬락전압 같은 전기적 특성과 함께 여러 가지 화학적 분석기기를 사용하여 재료의 열화과정을 좀 더 정확하게 판정하고자 하는 노력들이 많이 시도되고 있다[1,4,5,9,10,12]. 이러한 경향들은 각종 열화인자로 인한 성능저하 현상이 표면에 국한되고, 열화된 표면이 전체적인 절연성능에 중대한 영향을 미치므로 표면의 열화과정을 최대한 빠른

시간 내에 판정할 수 있는 것이 무엇보다 중요하기 때문에 이러한 열화메카니즘 해석을 배제할 수 없다.

본 연구에서는 표면의 미세구조 변화 관찰을 위해 SEM(Scanning electron microscope, Hitach S-4200)을 이용하였다. 또한 FTIR(Fourier transform infra-red spectrometer, Bomem DA 8)과 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, Ariesarsc 10MCD 150m VSW)로는 표면 화학구조의 변화를 살펴봄으로써 발수성 손실과의 연관성을 고찰하였다. SEM 조사는 300배율로 관찰하는데, 정전기의 대전현상을 막기 위해 시료에 백금 코팅하여 조사하였다. FTIR 측정 시에는 시료가 불투명하여 ATR(KBr결정)방법을 이용하였고, XPS는 X선 source로 Mg의 $K\alpha$ (1253.6 eV) 선을 사용하였고, 진공도는 최대 5×10^{-8} Torr 이하로 유지하여 분석하였다. 측정범위는 전체적인 survey scan mode에서 0에서 1200 eV 범위로 0.64 eV단위로 측정데이터를 얻었으며, 재료에 따른 특성피크 분석의 high resolution mode분석에서는 0.08 eV단위로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 코로나 방전처리에 따른 접촉각과 표면에너지

발수성은 표면이 수분에 젖지 않는 정도를 나타내는 것으로 수분이 표면에 존재할 경우 수막을 이루기보다는 물방울을 맺히게 한다. 발수성은 옥외용 절연재료에서 매우 중요한 특성이므로, 열화평가 대상으로 많이 사용되어져 왔다. 발수성을 정량화하는 방법으로는 정적접촉각, STRI 제안 지수, 경사법 또는 침수법 등이 있지만, 각기 적용법에 따라 장점과 단점을 가지고 있다[17]. 정적접촉각은 측정을 위해 시료를 잘라 내어야 하므로 불편한 점이 있지만, 특정 부위의 정확한 접촉각 측정이 가능하다. 이에 반해 STRI 제안지수나 침수법 등은 시료 전체의 발수정도를 평가할 수 있으며, 특히 STRI 제안지수는 시료 채취가 불필요하여 여러 연구자들에 의해 사용되기 시작하였다[3][17~18].

그림 2는 코로나 방전처리에 따른 HTV 실리콘 고무의 접촉각을 탈이온수와 MI를 사용하여 측정한 결과를 나타낸 것이다. 초기시료의 접촉각은 탈이온수의 경우 114.6° , MI 용액 측정 시는 62.5° 로 나

타났다. 위와 같이 높은 발수성을 지니고 있던 HTV 실리콘 고무는 코로나 방전처리 시간이 길어지면서 급격히 낮아지기 시작하여, 100시간 처리된 시료의 경우는 탈이온수와 MI 용액에서 각각 48.8° 와 22.0° 로 나타났다. 이 이상 처리시간에서는 접촉각 저하가 더 이상 나타나지 않았다. 방전처리 후, 상온 중에 회복 시간에 따른 접촉각 회복정도를 그림 2의 200시간 이후에 나타내었다. 접촉각의 회복정도는 단시간에 이루어져, 초기 접촉각인 114.6° 이상까지 회복하여 118° 까지 이루어 졌으며, 5시간 이내에 거의 초기 발수성까지 이루어져 포화되었다. 이러한 평균 접촉각 결과를 가지고 Harmonic-mean approximation식에 대입하여 표면에너지의 성분별 계산치 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 초기 시료의 경우, 총 표면에너지는 $27.32[\text{mJ}/\text{m}^2]$ 으로 이중 분산성 성분이 $27.13[\text{mJ}/\text{m}^2]$ 이었으며, 극성성분이 $0.19[\text{mJ}/\text{m}^2]$ 으로 나타났다. 이러한 표면에너지 성분은 다른 연구결과와 거의 일치하였다[14~15,18]. 이러한 표면에너지 성분은 100시간 코로나 방전처리 노출 후, 분산성 성분이 $47.17[\text{mJ}/\text{m}^2]$ 으로, 극성성분이 $15.7[\text{mJ}/\text{m}^2]$ 으로 증가하여 총 표면에너지는 $62.87[\text{mJ}/\text{m}^2]$ 로 나타났다. 200시간 방전처리 후 회복 시간이 되어 접촉각 측정에서도 나타낸 바와 같이 표면에너지가 급감하여, 5시간 회복시간을 주었을 경우에, 분산성분이 $21.64[\text{mJ}/\text{m}^2]$, 극성성분이 $0.06[\text{mJ}/\text{m}^2]$ 이 되었다.

실리콘 고무의 경우 분산성분은 주로 발수성을 띠는 메틸기 때문이며, 극성성분은 하이드록실기와 카르복실기 같은 관능기에서 기인된다. 이러한 하이드록실기와 카르복실기는 고에너지의 열화인자로 인하여 결합쇄가 절단되고 이 부분에 반응성 산소기들이 부착되어 생성된다[14]. 이러한 관능기가 표면에 존재하면 표면에너지에 영향을 주어 발수성 변화를 일으키게 된다. 위에서 살펴본 코로나 방전으로 인하여 발수성 저하 및 표면에너지의 증가도 이러한 관능기가 고에너지의 코로나 방전으로 생긴 것으로 판단되며, 회복시간이 되어서는 벌크 내에 존재하던 저분자량 성분이 표면으로 확산되어 표면을 포괄하였기 때문이다. 또한, 이러한 저분자량 성분의 표면에너지($19.8[\text{mJ}/\text{m}^2]$)가 초기시료 보다 낮아 초기시료에 비해 높은 접촉각까지 회복된 것으로 판단된다.

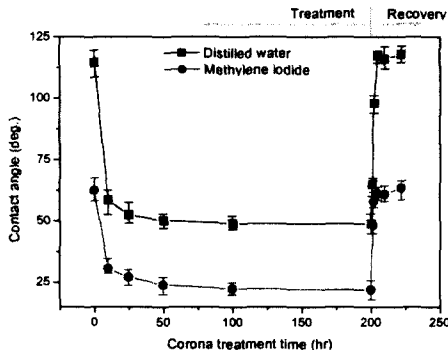


그림 2. 코로나 처리에 따른 접촉각의 변화
Fig. 2. Effect of corona-discharge treatment time on the contact angle

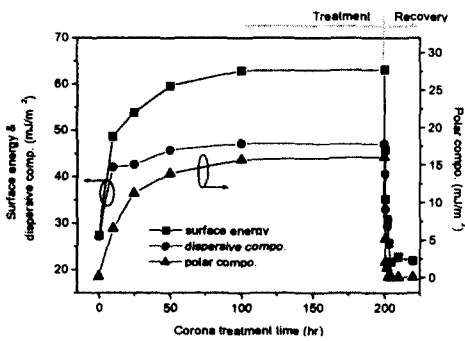


그림 3. 코로나 처리 시간에 따른 표면에너지
Fig. 3. Effect of corona-discharge treatment time on the surface energy

3.2 저분자량 추출

실리콘 고무의 발수성 회복현상은 실리콘고무 내부에 실리콘 오일의 형태로 함유되어 있고 경화된 실리콘 고무보다 낮은 표면에너지를 갖는 저분자량 성분이 표면으로 이동하여 분산되는 현상에 의한 것으로 주장되고 있다[4, 12~13]. 이러한 연구결과로 볼 때, 실리콘 고무 벌크 내에 존재하는 저분자량 성분의 양은 실리콘 고무의 발수성 회복능력에 상당히 중요하다.

그림 4는 코로나 방전처리시간에 따른 40℃의 hexan 중에서 200시간동안 추출하였을 경우의 추출량을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 코로나 방전 처리시간이 길어짐에 따라 실리콘 고무에서 추출되는 추출량은 증가하는 결과를 얻었다. 초기시료의 경우 저분자량 추출량은 초기시료 중량대비 약 4[%]정도였지만 최대 200시간 코로나 방전 처리된 시료는

약 6[%]까지 증가하였다. 이렇게 용매 추출된 저분자량이 증가하는 것은 실리콘 고분자의 결합쇄가 고에너지의 방전으로 인해 절단되어 유동성 저분자량이 증가하였기 때문으로 판단된다. 또한, 이렇게 증가된 저분자량 성분은 확산을 용이하게 하여 회복시간이 되어 빠른 시간 내에 발수성 회복이 이루어진 것으로 판단된다.

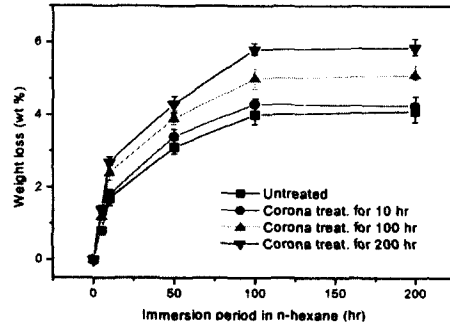


그림 4. 코로나 처리시간에 따른 저분자량 추출량
Fig. 4. Effect of corona-discharge treatment time on the LMW content

3.3 저항률 및 표면전위 감소

실리콘 고무 특유의 발수성 동적 회복능력은 주로 표면의 발수성으로 평가되어, 표면의 전기적 특성의 회복에 대한 연구결과가 미진하다. 코로나 방전으로 HTV 실리콘 고무의 저항률의 변화를 관찰하기 위해 처리시간을 달리한 시료의 표면 및 체적저항률을 측정하였으며, 상온에서 회복시간에 따른 저항률의 변화도 측정하였다. 측정결과는 5개 시료를 평균화하여 나타내었으며, 오차막대는 시료에 따른 최대-최소값을 나타내었다. 측정결과를 그림 5에 나타내었는데, 초기시료의 표면저항률은 $1.36 \times 10^{16} [\Omega]$ 이었으며, 체적저항률은 $6.77 \times 10^{14} [\Omega \cdot cm]$ 이었다. 코로나 방전이 200시간 지속되면서 표면저항률은 $1.1 \times 10^7 [\Omega]$ 까지 저하하였지만 체적저항률의 변화는 약 $10^{14} [\Omega \cdot cm]$ 정도로 거의 일정하였다. 회복시간에 이르러 저하하였던 표면저항률이 5시간 이내에 $10^{12} [\Omega]$ 정도까지 회복한 것을 알 수 있었다. 이는 표면으로 확산된 저분자량이 기여한 것으로 보여지며, 발수성 회복처럼 초기값까지 완전히 회복되지 못한 것은 표면으로 확산된 층이 상당히 표면에 국한되었기 때문에 누설전류 측정 시의 도전로가 이 확산층 범위를 벗어나는 것으로 판단된다.

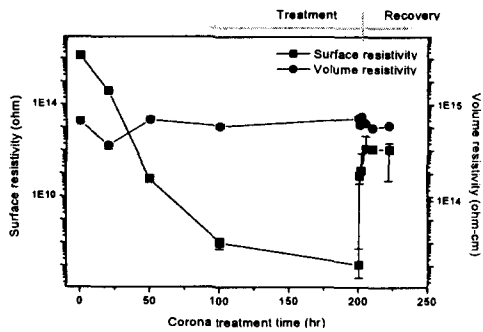


그림 5. 코로나 처리에 따른 저항률의 변화
Fig. 5. Effect of corona-discharge treatment time on the resistivity

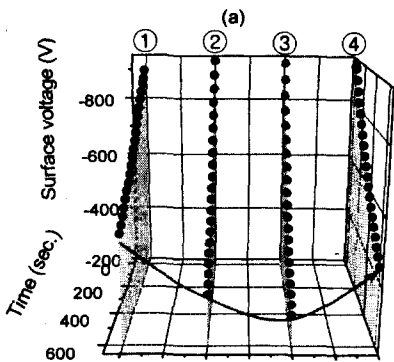
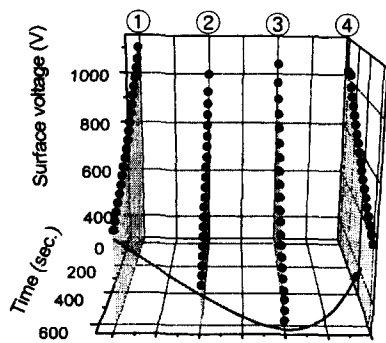


그림 6. 코로나 처리에 따른 표면전위 감쇠의 변화
Fig. 6. Change of surface potential decay as a function of corona-discharge treatment time
(a) 정극성 (positive charging)
(b) 부극성 (negative charging)
① 초기시료
② 10시간 코로나 처리시료
③ 200시간 코로나 처리시료
④ 5시간 회복시간을 가진 시료

표면에 발생한 전하축적현상은 아무리 절연체라도 시간이 지남에 따라 감소되어 표면전위도 점차 감소한다. 코로나 방전 처리에 따른 표면전위는 점차 감소속도가 빨라졌다. 이에 대한 결과를 그림 6에 나타내었다. 코로나 대전 후 초기 표면전위 값은 그리드 인가전압과 같은 전압에서 시작하여, 시간이 지남에 따라 점차 표면전위가 감소하는데, 초기시료의 경우 10분 후까지 측정된 표면전위 값이 약 500[V]이었지만, 10시간 코로나 방전 처리한 시료는 약 400[V], 200시간 처리된 시료는 10분 이내에 400[V]미만까지 감소하였다. 하지만, 이러한 표면전위 감소특성도 코로나 방전 종료 후 다시 회복되어 5시간 회복시간을 가진 시료는 거의 초기시료의 전위감쇠 속도를 나타내었다. 이러한 경향은 극성에 관계없이 같았다. 이렇게 표면전위 감소효과의 변화를 가져오는 것은 코로나 방전에 노출되면서 표면성분이 다수의 산소와 재결합을 일으켜 라디칼 및 산소기가 형성된 극성표면으로 변화되어 코로나 방전으로 생긴 전하의 유동 및 극성기와의 결합이 용이해졌기 때문으로 판단된다.

3.4 표면상태 및 화학적 분석

코로나 방전 노출에 따른 표면의 미세형태 변화 관찰을 위해 SEM을 사용하였다. 이를 그림 7에 나타내었는데, (a)는 초기시료를 (b)는 10시간 방전처리 시료, (c)는 200시간 방전처리 시료를 나타낸 것이다. 그림에 나타낸 바와 같이 방전 노출시간이 길어지면 표면이 거칠어지고, 크랙이 심해진 것을 알 수 있었다. 위와 같은 거칠기의 변화는 옥외 사용에 따라 수분이 축적될 수 있으며, 표면 발수성에도 영향을 줄 수 있게 된다.

HTV 실리콘 고무의 코로나 방전 처리에 따른 표면의 화학적 특성기의 변화 관찰을 위해 전반사 적외선 분광법(ATR-FTIR)을 사용하였다. 그림 8은 코로나 방전 노출시간을 달리한 실리콘 고무의 IR 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 초기시료를 나타낸 (a) 스펙트럼에는 첨가된 ATH 충전제에서 나타나는 OH기($3200\sim3400[\text{cm}^{-1}]$), 메틸기에서의 C-H($2960[\text{cm}^{-1}]$), 측쇄의 Si-CH₃($1270[\text{cm}^{-1}]$), 그리고 주쇄인 Si-O-Si 결합쇄(1020 cm^{-1})가 나타났다. 그림에서 보는 바와 같이 코로나 방전 노출시간이 길어지면서

특성피크의 변화가 발생하였는데, 특히 메틸기의 C-H 결합쇄의 피크가 다른 피크의 변화보다 크게 나타났으며, Si-CH₃의 피크크기가 감소하였다. 하지만 200시간 장시간 처리된 시료에서는 피크 검출이 어려웠는데, 이는 ATR-FTIR 측정 상, 결정과 시료 간의 접촉이 좋아야 하는데 방전처리에 따른 거칠기의 변화로 입사빔이 방해받았기 때문이다. 또한, 회복시간을 10시간 가진 시료는 다시 C-H 결합쇄와 Si-CH₃의 특성피크가 다시 나타났다.

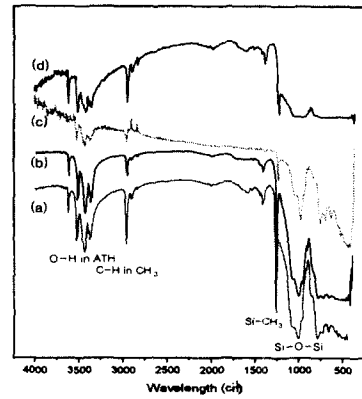


그림 8. 코로나 처리에 따른 ATR-FTIR 스펙트라의 변화

Fig. 8. ATR-FTIR spectra at corona-discharge treated samples

- (a) 초기시료
- (b) 10시간 코로나 방전처리시료
- (c) 200시간 코로나 방전처리시료
- (d) 5시간 회복시간을 둔 시료

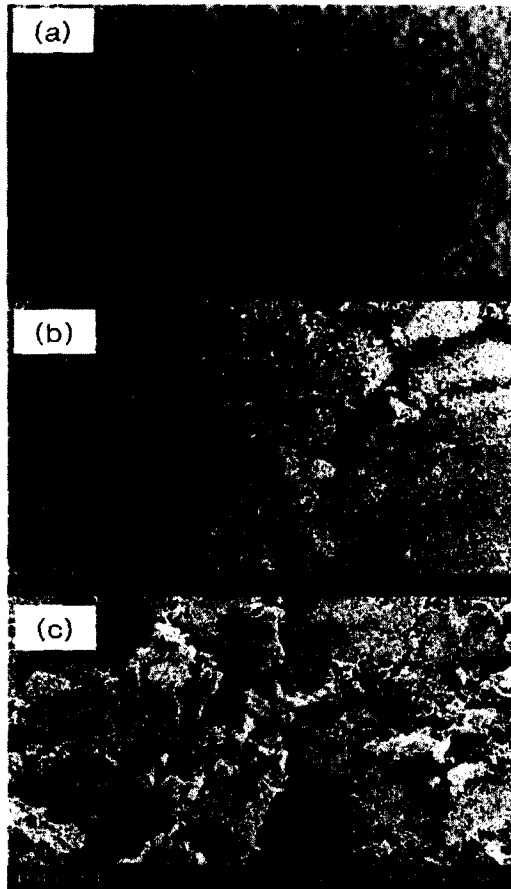


그림 7. 코로나 처리에 따른 표면 미세구조의 변화

Fig. 7. Change of microscope appearance as a function of duration of corona treatment

- (a) 초기시료
- (b) 10시간 코로나 처리시료
- (c) 200시간 코로나 처리시료



그림 9. 코로나 방전처리에 따른 wide scan mode XPS 스펙트라

Fig. 9. XPS spectra in wide scan mode at corona treated samples

- (a) 초기시료
- (b) 10시간 코로나 처리시료
- (c) 100시간 코로나 처리시료
- (d) 10시간 회복시간을 준 시료

그림 9는 0에서 1200[eV] 범위에서 0.64[eV] 단위로 측정된 survey scan mode XPS 스펙트라를 나타낸 것이다. XPS 스펙트럼에서 산소(O_{1s} , 531.6[eV])와 탄소(C_{1s} , 284.6[eV]), 실리콘 및 알루미늄 피크를 확인할 수 있었으며, (b)와 (c)의 코로나 방전 처리된 시료에서 탄소와 실리콘에 비해 산소피크가 상당히 증가한 것을 확인하였다. 그림 (d)에 나타낸 것은 코

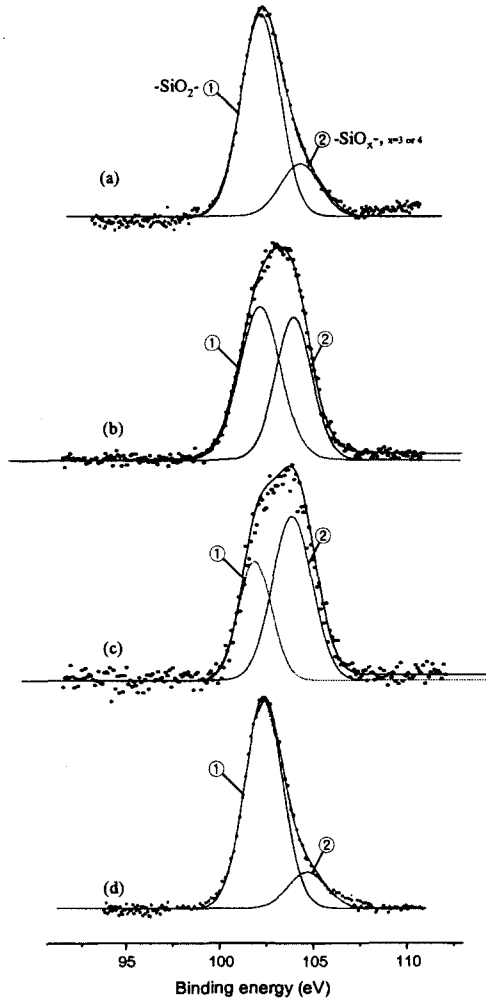


그림 10. 코로나 처리에 따른 Si2p의 XPS 스펙트라의 변화
 Fig. 10. XPS spectra of Si2p core level at corona treated samples
 (a) 초기시료
 (b) 10시간 코로나 처리된 시료
 (c) 200시간 코로나 처리된 시료
 (d) 10시간 회복시간을 둔 시료

로나 방전처리 후 10시간 이상의 회복시간을 가진 시료의 스펙트라이다. 그림에서 보는 바와 같이 다시 초기상태와 유사한 형태의 스펙트라로 회복된 것을 알 수 있다. 그림 10은 92[eV]에서 113[eV] 범위에서 0.06[eV]의 단위로 측정된 high resolution scan mode의 Si_{2p} 피크이다. 보통 피크 분리를 위해 여러 가지가 사용되고 있지만, 여기서는 102.1[eV](Si-C)의 유기질 실리콘 결합과 103.7[eV]($-SiO_x$)의 실리카상 피크로 피크분리하였다[17]. 코로나 방전 처리시간이 길어지면서 실리카상 피크(②)가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. (d)에 나타낸 회복시간을 가진 Si_{2p} 피크에서는 다시 유기질 실리콘 결합쇄 피크가 증가하여 회복된 것을 알 수 있었다. IR 결과와 함께 고려해보면 코로나 방전처리로 인하여 표면 측쇄기의 절단 후, 다수의 반응성 산소기의 부착으로 표면이 산화되면서 표면이 실리카 상으로 변화되는 것을 알 수 있었으며, 회복시간에 이르게 되면 다시 유기질 실리콘 결합으로 이루어진 저분자량 성분이 표면을 포괄하여 초기시료의 화학적 상태로 회복되는 것을 볼 수 있었다.

4. 고찰

본 연구를 통하여 코로나 방전은 옥외용 실리콘 절연재료에 우선 결합쇄가 약한 측쇄기를 절단하거나 탈락시켜고, 다수의 관능성기를 도입시켜 표면을 산화시키고, 표면에너지를 증가시켜 발수성의 급격한 변화와 빠른 표면전하 감쇠를 초래하는 것을 알 수 있었다. 하지만, 다른 연구결과와 달리 이러한 표면산화층이 발수성 회복을 방해하지는 않았다[17]. 이는 표면에 크랙이 저분자량 성분의 확산통로로 작용했을 수도 있으며, 실리콘 고무의 산화과정이 주로 결합쇄의 절단과정에 주로 발생하는 것으로 판단된다[9]. 이는 용매추출법에 의한 저분자량 성분이 코로나 방전처리로 증가한 결과가 이를 증명한다. 이러한 결과를 토대로 코로나 방전처리에 따른 열화과정을 살펴보면 다음과 같다. 초기에 측쇄기의 C-H 결합쇄나 Si-CH₃ 결합쇄가 절단되어, Si·이나 CH₂· 라디칼 등이 생기지만, 이는 곧 산소기와 재결합하여 극성 표면이 형성된다. 이로 인하여 표면 에너지가 증가하고 발수성이 저하한다. 또한 주쇄 실록산 결합쇄가 절단되어 자체적으로 결합하여 분자량이 작은

실리콘 올리고머 상들이 다량 발생하게 된다. 이는 곧 방전처리가 종료되면 유동성을 지니고 있어 표면으로 확산되게 되며, 친수성의 표면을 포괄하여 단시간 내에 표면의 발수성 회복을 이루게 된다. 이는 발수성 뿐만 아니라 표면 저항률의 회복에도 기여하게 된다.

이와 같이 옥외용 실리콘 절연재료를 외피 애관재료로 사용한 절연물의 경우 옥외사용에 따라 고전압전계 집중부나 표면에 맺힌 물방울 사이에서 발생한 코로나 방전으로 인해 표면은 단시간에 발수성이 손실되어 누설전류가 증가하고, 섬락으로 이어질 가능성이 커진다. 하지만, 이러한 코로나 발생 인자가 제거되면, 곧 저분자량 확산에 따른 발수성 및 표면저항률의 회복으로 다시 기능을 되찾게 되어 장기신뢰성을 가지고 있는 것으로 판단된다.

5. 결 론

옥외용 실리콘 절연재료의 코로나 방전 노출에 따른 표면특성 변화를 조사한 본 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 코로나 방전처리에 따른 접촉각 및 표면에너지 계산에서 표면이 급격히 친수화되었으나, 단시간의 회복시간으로도 초기의 발수성 이상으로 다시 회복되었다. 이는 표면에 고에너지의 코로나 방전으로 표면 발수성기의 절단과 산화로 표면에너지가 높아져 접촉각을 저하시켰기 때문이며, 방전처리 종료 후 벌크 내에 존재하던 저분자량 성분이 표면을 포괄하여 다시 발수성을 회복한 것이다.

2) 코로나 방전처리에 따라 결합쇄들의 산화현상과 함께 주쇄의 절단으로 초기시료 이상의 저분자량이 생성되는 것을 용매추출법으로 확인하였는데, 초기시료의 경우, 처리 전 중량대비 4[%]에서 200시간 처리된 시료가 6[%]로 나타났다. 이러한 유동성 저분자량 성분이 발수성 회복의 정도에 영향을 주는 것으로 판단된다.

3) 코로나 방전 노출에 따른 표면전위 감쇠속도를 측정된 결과, 처리시간이 장기화되면서 감쇠속도가 점차 빨라진 후, 회복시간이 되어 다시 천천히 감쇠하였다. 이러한 표면전위 감쇠효과의 변화를 가져오는 것은 코로나 방전에 노출되면서 표면성분이 다수의 산소와 재결합을 일으켜 라디칼 및 산소기가 형

성된 극성표면으로 변화되어 코로나 방전으로 생긴 전하의 유동 및 극성기와의 결합이 용이해졌기 때문이며, 회복시간이 되어 저분자량 성분이 표면층을 덮고 있었기 때문에 특성이 회복된 것으로 생각된다.

4) 화학적 분석기기를 통한 열화과정 조사에서 코로나 방전에 따라 표면에 C-H결합쇄와 Si-CH₃ 결합쇄가 절단되어 다수의 산소기가 부착된 실리카 상구조가 표면에 형성되는 것을 확인하였다. 이 또한 짧은 회복시간으로도 저분자량 성분이 표면을 포괄하여 초기상태로 표면에 발수성기들이 다시 나타나고, 산화된 실리카 상이 표면에서 점차 감소하였다.

감사의 글

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

References

- [1] Han-Gu Cho, A Study on the Tracking Resistance and Its Related Factors in Outdoor Polymer Materials, Thesis of P.D., 1995.
- [2] R.S. Corur, E.A. Chermey, R. Hackam, T. Orbeck, "The Electrical Performance of Polymeric Insulating Materials under Accelerated Aging in a Fog Chamber", IEEE Trans. on Power Delivery, Vol. 3, No. 3, pp. 1157-1163, July 1988.
- [3] Y. Hirano, T. Inohara, M. Toyoda, H. Murase, M. Kosakada, "Accelerated Weatherability of Shed Materials for Composite Insulators", IEEE Trans. on DEI, Vol. 8, No. 1, February 2001.
- [4] N. Yoshimura, S. Kumagai, "Electrical and Environmental aging of Silicone Rubber Used in Outdoor Insulation", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, pp. 632-650, October 1999.
- [5] B.H. Youn, S.Y. Lee, C.S. Huh, D.S. Shim, H.G. Cho, "Analysis of Surface Degradation on Accelerated UV-treated Polymeric Housing Materials for Outdoor Insulator, Trans. KIEE, Vol. 50C, No. 10, pp.479-488, October 2001.
- [6] T. Tokoro, R. Hackam, "Recovery of Hydrophobicity of Ethylene Propylene Diene Monomer Aged by Heat and Saline Water", Proceedings of 5th ICPADM, pp. 82-85, 1997.
- [7] T. Tokoro, M. Nagao, M. Kosaki, "Effect of Water Absorption on the High-field Dielectric Property of Silicone Rubber", Proceeding of 1998 ISBM, pp. 461-464, 1998.
- [8] H. Matsuo, T. Fujishima, T. Yamashita, "Relation between Leakage Impedance and Equivalent Salt Deposit Density

- on an Insulator under a Saltwater", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 1, February 1999.
- [9] S. Kumagai, N. Yoshimura, "Influence of Single and Multiple Environmental Stresses on Tracking and Erosion of RTV Silicone Rubber", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 2, April 1999.
- [10] V.M. Moreno, R.S. Gorur, "Ac and dc Performance of Polymeric Housing Materials for HV Outdoor Insulators", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, June 1999.
- [11] A.J. Phillips, D.J. Childs, H.M. Schneider, "Aging of Non-ceramic Insulators due to Corona from Water Drops" IEEE Trans. on Power Delivery, Vol. 14, No. 3, July 1999.
- [12] H. Homma, T. Kuroyagi, K. Izumi, C. L. Mirley, J. Ronzello, S.A. Noggs, "Diffusion of Low Molecular Weight Siloxane from Bulk to Surface", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 3, pp. 370-375, 1999.
- [13] C.S. Huh, B.H. Youn, H.G. Cho, "Effects of Ageing Factors on Low Molecular Weight Silicone Fluids Content and Surface Hydrophobicity in HTV Silicone Rubber", Journal KIEEME, Vol. 12, No. 1, pp. 1-10, 1999.
- [14] R. Hackam, "Outdoor HV Composite Polymeric Insulators", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, pp. 557-585, 1999.
- [15] D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers, 3rd Edition, KREVELEN, pp. 227-241, 1989.
- [16] T. Tokoro, R. Hackam, "Loss and Recovery of Hydrophobicity and Surface Energy of HTV Silicone Rubber", IEEE Trans. on DEI, Vol. 8, No. 6, pp. 1088-1097, 2001.
- [17] H. Hillborg, U.W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, pp. 703-717, 1999.
- [18] M. Beng, R. Thottappillil, V. Scuka, "Hydrophobicity Estimation of HV Polymeric Insulating Materials-Development of a Digital Image Processing Method", IEEE Trans. on DEI, Vol. 8, No. 6, pp. 1098-1107, 2001.
- [19] 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, No. 66, pp. 271-278, 1999.

◇ 저자소개 ◇

연 복 희 (延福熙)

1974년 12월 15일생. 1997년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.

이 태 호 (李泰浩)

1972년 6월 19일생. 1997년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.

허 창 수 (許昌洙)

1955년 1월 27일생. 1981년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1983~1993년 한국 전기연구소 기능재료연구실장. 현재 인하대학교 전기공학과 교수.