

코로나 방전에 노출된 고분자 애자용 실리콘 고무의 표면열화

Investigation of Surface Degradation in Silicone Rubber Due to Corona Exposure

홍주일^{1,a}, 허창수¹, 이기택¹, 황선목¹, 연복희²

(Joo-Il Hong^{1,a}, Chang-Su Huh¹, Ki-Taek Lee¹, Sun-Mook Hwang¹, and Bok-Hee Youn²)

Abstract

In this paper we investigated the characteristics of surface degradation in silicone rubber due to corona exposure and recovery mechanism. It was shown that surface free energy was 22.42 mJ/m² on initial sample but surface free energy was approximately increased to 71.14 mJ/m² after 45 minutes. However, surface free energy on silicone rubber after corona discharge treatment was completely recovered within a short time due to diffusion of low molecular weight(LMW) silicone fluid. It was shown that corona discharge insured the increase of diffusible LMW chains, which could lead to recover the surface hydrophobicity. 200~370 g/mol distribution of LMW silicone fluid which was extracted by solvent-extraction with gel permeation chromatography(GPC) was contributed to recovery. The surface degradation characteristics on silicone rubbers and the recovery mechanism based on our results were discussed.

Key Words : Corona discharge, Hydrophobicity, LMW, Silicone rubber

1. 서론

모든 옥외용 고분자 절연재료는 태양광(자외선), 수분(눈, 비, 안개 등), 각종 오손물질(염분, 매연, 분진 등) 뿐 아니라, 전기적 스트레스에 항상 노출되어 있어서 장기간 사용 시 열화는 피할 수 없다. 이러한 열화 요인들에 의해 절연이 파괴되어 절연체 본연의 성질을 상실하게 되므로 열화 평가는 중요하다. 여러 열화인자 중 각종 전기적 방전은 다른 열화 인자에 비해 열화정도를 가속화시키기 때문에 무엇보다 열화 평가는 중요하다. 코로나 방전은 고전압 전극 끝단의 전계 집중부에서 일어나

며, 특히 습한 상황에서는 더욱 쉽게 일어난다. 이러한 코로나 방전은 고분자 절연체의 결합쇄를 절단하고 산화시켜 발수성을 손상시킨다[1-5]. 그러나 코로나 방전은 발수성 회복에 영향을 미치는 저분자량 성분을 증가시킨다는 연구 결과가 있다 [1,4,5]. 코로나 방전에 따른 절연재료의 열화현상을 정확히 파악하는 것은 옥외에 사용 시 수명을 예측하고 교체주기를 결정하는 것에 도움이 될 것이다.

본 연구에서는 옥외용 고분자 애자에 널리 사용되는 실리콘 고무를 대상으로 코로나 방전에 노출시켜 이에 따른 표면 특성 변화와 회복 특성을 조사하였다. 이와 더불어 회복 특성에 영향을 미치는 저분자량 성분의 거동을 GPC를 사용하여 알아보았다. 이를 바탕으로 코로나 방전에 의한 실리콘 고무의 표면열화 메커니즘을 밝히고 열화형태를 보고하여 열화인자 파악에 도움을 주고자 하였다.

1. 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 253)

2. LG 전선, 전력연구소

a. Corresponding Author : g2031090@inhavision.inha.ac.kr

접수일자 : 2004. 7. 6

1차 심사 : 2004. 8. 31

심사완료 : 2004. 9. 17

2. 실험

2.1 시편제작

본 연구에 사용된 시료는 D사의 PDMS형 고온경화(HTV, high temperature vulcanized) 실리콘 고무로서 내트래킹성 및 내침식성을 향상시키기 위하여 수산화 알루미늄(ATH, alumina trihydrate)을 첨가하였다. 시료 제작 과정 중에 사용된 경화제로서는 DHP (2,5-dimethyl 2,5-di(t-butyl-peroxy)hexane)를 1.0 phr 첨가하였으며, 170 °C에서 10분간 hot press를 사용하여 경화하였다. 시험에 사용한 시편은 직경 9.0 cm의 원형으로 준비하였고, 두께는 2 mm로서 모든 시험에 동일하게 적용하였다.

2.2 코로나 방전처리

본 연구에서는 실리콘 고무의 코로나 방전처리를 위해 평판 대 평판 구조의 전극을 사용하였다. 전극 사이에 유리(유전체)를 삽입하고, 유리 사이의 갭에서 코로나 방전이 유도되도록 하였다. 코로나 발생을 위한 인가전압은 20 kV_{rms}로 하였고, 시료와 유리 사이의 방전 갭을 2 mm로 하여 시험하였다. 방전 갭에서의 공기 절연이 파괴되도록 충분한 전압을 인가하면, 전계와 평행한 방향으로 무수히 많은 가느다란 광 줄기가 한결같이 발생하는데, 이 광 줄기는 스트리머(streamer)에 의한 것이다. 유리는 두 전극 사이에 고전압을 인가할 때 스파크가 발생할 수 있는 가능성을 줄여 스파크보다 부드러운 glow discharge가 일어나도록 유도하는 역할을 한다. 연구에 사용한 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다[6-8].

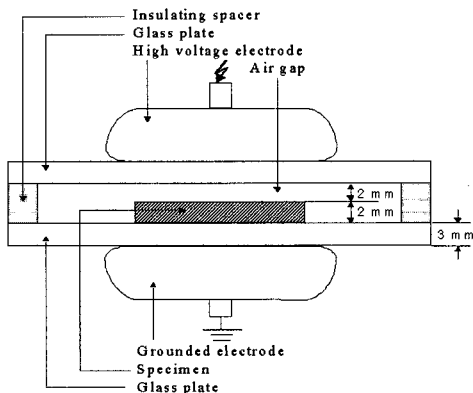


그림 1. 코로나 처리 장치의 개략도.
Fig. 1. Experimental schematic for corona discharge treatment.

위와 같은 평판 대 평판 전극 구조의 처리구형에서 전계분포를 알아보기 위해, Flux 2D 프로그램을 이용하여 전계해석을 수행하였고, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 전계는 시료와 유리 사이의 갭인 공기층에 집중되며 전극간에 균일하게 분포됨을 알 수 있었다.

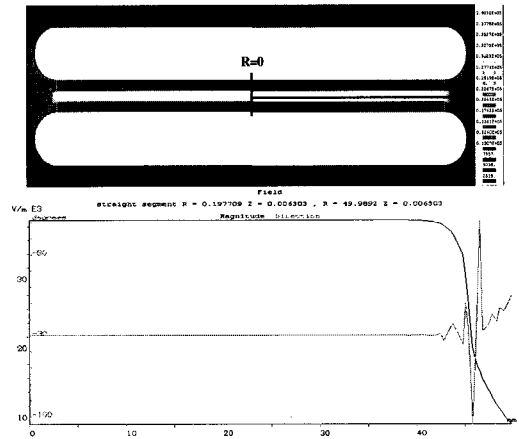


그림 2. 코로나 방전처리에 사용된 전극 배치의 전계해석.
Fig. 2. Electrical field calculation of electrodes set up used for corona discharge treatment.

2.3 발수성

발수성은 옥외용 절연재료에서 매우 중요한 특성으로 지금까지 성능 평가 방법으로 많이 사용되어 왔다. 발수성은 보통 접촉각을 측정하여 정량화하는데, 시간에 따른 실리콘 고무 표면의 발수성 변화를 모니터링 할 수 있는 가장 일반적인 분석 방법이다[9].

본 연구에서의 접촉각 측정은 표면의 열화정도 및 표면 활성화도를 알기 위한 것이며, 정적 접촉각 측정 장치(ERMA INC. Contact Angle Meter)를 이용하여 상온에서 시료 표면에 탈 이온 증류수(2.7 $\mu\text{s}/\text{cm}$) 5 μl 를 sessile drop 형태로 하적하여 1분 이내에 임의의 5곳에서 측정하여 평균값을 표시하였다.

접촉각은 재료 표면에서 자유에너지로 결정되는데 표면에너지 성분을 알고 있는 두 용액을 사용하여 접촉각을 측정하면 표면에너지의 분산성분(D)과 극성성분(P)을 분리해 낼 수 있다. 고체(S)와 액체(L)에서 표면에너지(γ)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_{SP} \quad (1)$$

$$\gamma_L = \gamma_{LD} + \gamma_{LP} \quad (2)$$

여기서, D와 P첨자는 각각 분산형 무극성 (dispersive non-polar) 반데르발스 성분과 극성 (polar) 반데르발스 성분을 나타낸다.

접촉각 θ 는 고체에 대한 Young식과 Harmonic-mean approximation에 의해 표면에너지와 다음과 같은 관계가 있다.

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (3)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_{SD}\gamma_{LD}}{\gamma_{SD} + \gamma_{LD}} - \frac{4\gamma_{SP}\gamma_{LP}}{\gamma_{SP} + \gamma_{LP}} \quad (4)$$

위, (3)과 (4)식으로부터

$$(1 + \cos\theta) \gamma_L = \frac{4\gamma_{SD}\gamma_{LD}}{\gamma_{SD} + \gamma_{LD}} + \frac{4\gamma_{SP}\gamma_{LP}}{\gamma_{SP} + \gamma_{LP}} \quad (5)$$

가 된다. 위 (5)식으로부터 γ_{SD} 와 γ_{SP} 를 계산하여 알 수 있다[3].

본 연구에서는 표면에너지 계산을 위해 탈 이온 증류수와 methylene iodide(CH₂I₂)를 사용하였다. 표 1은 사용된 액체의 표면에너지를 성분별로 나타낸 값이다.

표 1. 접촉각 측정용액의 표면에너지(mJ/m²).

Table 1. Surface energy of liquid used for contact angle.

Liquid	γ_L	γ_{LD}	γ_{LP}
methylene iodide	50.8	49.5	1.3
water	72.8	21.8	51

2.4 절연저항측정

절연재료라 하더라도 완전한 절연물은 없고 실 재료는 미소전류가 흐른다. 이 전기전도에 의한 전류를 누설 전류라 하고, 누설전류에 대한 전기저항을 절연저항이라 한다. 절연저항 측정 방법은 체적 저항률과 표면저항률 측정 방법이 있다. 이 저항률 측정에서는 표면 누설전류와 시료 내부로 관통하는 체적전류로 나누어 측정하는데, 가드링이 포함된 저항률 어댑터로 단자의 스위치만 바꾸어 측정하였다. 측정용 어댑터(Keithley 6105, USA)는 주 전극과 가드링 사이의 거리가 3.2 mm이었으며, 측

정 시스템에서 순시 흡수전류 및 충전전류를 제외한 순수한 누설전류 측정을 위해 직류 500 V를 인가한 후 약 30분이 지난 정상상태의 전류치를 electrometer (TR8651, TAKEDA RIKEN)로 측정 한 다음 저항률을 표 2의 식에 따라 계산하였다. 저항률 측정을 위한 전극 배치와 회로도를 그림 3에 나타내었다.

표 2. 저항률 계산 식.

Table 2. Equations of surface and volume resistivity.

표면저항률	체적저항률
$\rho_s = \frac{P}{g} R_s$	$\rho_v = \frac{A}{t} R_v$
R_s : 측정된 표면저항 [Ω]	R_v : 측정된 체적저항 [Ω]
g : 전극 간 거리 [cm]	t : 시료의 평균 두께 [cm]
P : 가드 전극의 유효 원주 [cm]= $D_0\pi$	A : 가드 전극의 유효 면적 [cm ²]= $D_0^2 \frac{\pi}{4}$,
$D_0=5.40$ cm	$D_0=5.40$ cm

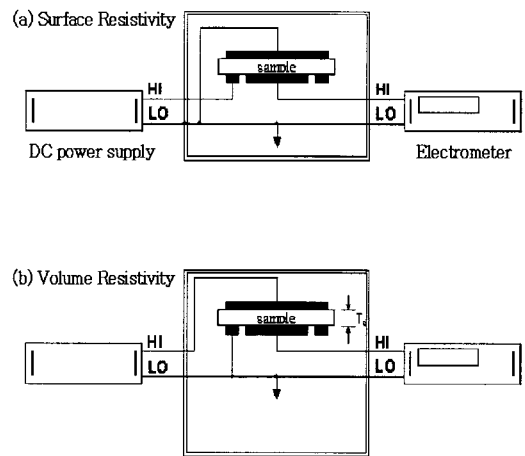


그림 3. 저항률 측정용 전극 구조 및 결선도.

Fig. 3. Schematic diagram and configuration of electrodes for measuring surface and volume resistivity.

2.5 저분자량 실리콘 성분의 변화

코로나 방전 처리된 시료를 대상으로 유동성 저분자량 성분의 양적 변화를 노말 핵산에 의한 용매추출법으로 측정하였다. 이 방법은 실리콘 고무

에 유제 형태로 존재하는 저분자량 실리콘 성분이 용매에 침적 시 추출되는 것을 이용하여 핵산에 침적 전·후의 실리콘 고무 시료의 중량변화를 측정하여, 분자량이 작은 실리콘 유제 성분의 양적 변화를 관찰하는 방법이다[2,3,9].

본 연구에서는 저분자량 성분의 추출을 위해 노말헥산(C₆H₁₄, Oriental Chemical Co.)에 코로나 방전 처리된 시료를 100 시간 침적시켰다. 사용한 시료의 크기는 30×30×2 mm³이고, 추출 전 시료의 무게는 3±0.2 g이었다. 사용한 용매의 양은 300 ml로 일정하게 하였고, 추출 시간에 따른 시료의 무게변화를 측정할 결과 약 100 시간 이후에는 추출량이 포화되어 이 시간을 침적시간으로 정하였다. 침적 후의 중량 변화 측정을 측정할 결과 약 96 시간 이상에서는 중량에 변화가 측정되지 않았으므로, 충분한 건조를 위해 건조용 데시케이터에서 100 시간 보관하여 건조 후 전자 저울(Ohaus, AP201S)로 10⁻⁴ [g]까지 측정하여 중량 변화를 관찰하였다.

실리콘 고무내의 유동성 실리콘 성분의 분자량 분포를 알기 위해 용매추출 후 노말 헥산을 완전히 증발 시키고, THF(Tetrahydrofuran) 용매로 용기 내에 남아있는 유동성 실리콘 성분을 용해시켜 겔 투과 크로마토그래프 장치(GPC: Waters Viscotex, 510 T50)를 이용하여 분자량 분포를 알아 보았다. 측정에 사용한 장치는 시차 추출을 검출기와 PL gel 10 μm MIXED-B 겔럼이 장착된 고속 GPC 장치로 1 ml/min의 유속으로 측정하였다. Polystyrene standard 10개를 사용한 검량 데이터에서, 추출 성분의 분자량과 분자량 분포를 산출했다.

2.6 화학적 분석

표면 미세구조 관찰에는 SEM(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 100 및 500 배이고, 가속전압은 각각 3 kV 와 7 kV로 측정하였다.

재료의 화학 특성이 여러 가지 환경적인 인자로 인하여 절단 및 재결합하는 과정의 조사를 위해 전반사 적외선 분광기(ATR-FTIR, galaxy 6020)와 X-선 광전자 분광기(XPS, ARIESARSC 10MCD 150)를 사용하였다. IR 조사 스펙트럼 범위는 700~4000 cm⁻¹로 하였으며, 사용한 ATR 결

정은 KBR-5(refractive index=2.38)에 45°의 입사광을 사용하였다. 시료 표면과 결정의 균일한 접촉을 위해 토크미터로 조정하여 시료마다 일정한 압력으로 조정하였다. XPS는 X선 source로 Mg의 K_a(1253.6 eV)선을 사용하였고, X선 출력은 200 W (10 kV, 20 mA), 진공도는 최대 5×10⁻⁸ hPa 이하로 유지하여 분석하였다. 측정범위는 전체적인 survey scan mode에서 0에서 1200 eV 범위로 0.64 eV 단위로 측정데이터를 얻었으며, 재료에 따른 특성피크 분석의 high resolution mode 분석에서는 0.08 eV단위로 측정하였다. 모든 분석은 45°의 광전자 take-off 각에서 수행되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 발수성

그림 4는 코로나 방전 처리에 따른 실리콘 고무의 접촉각을 탈 이온수와 MI를 사용하여 측정할 결과이다. 초기시료는 탈 이온수의 경우 110.5°, MI 용액의 경우 71.3°를 나타냈으나, 코로나 방전이 진행되면서 접촉각은 단 시간에 낮아져 처리 30분에는 탈 이온수와 MI 용액은 각각 42.8°와 56.5°로 감소하였다. 처리 45분 후의 접촉각은 더욱 감소되어 탈 이온수의 경우 12.5°, MI용액 경우 46.32°로 나타났다. 이 후 처리시간에서는 탈 이온수와 MI용액의 접촉각은 각각 10°, 45° 부근의 값을 유지하였다.

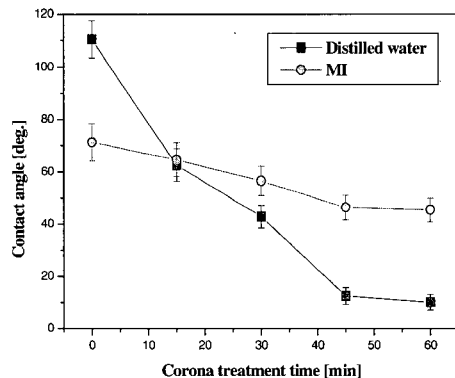


그림 4. 코로나 처리에 따른 실리콘 고무에서 탈 이온수와 MI용액의 접촉각.

Fig. 4. Contact angle measured with distilled water and MI on silicone rubber with increasing corona treatment time.

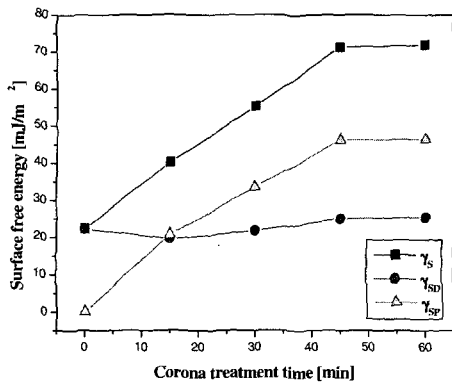


그림 5. 코로나 방전처리에 따른 실리콘 고무의 표면에너지.

Fig. 5. Surface energy on silicone rubber with increasing corona treatment time.

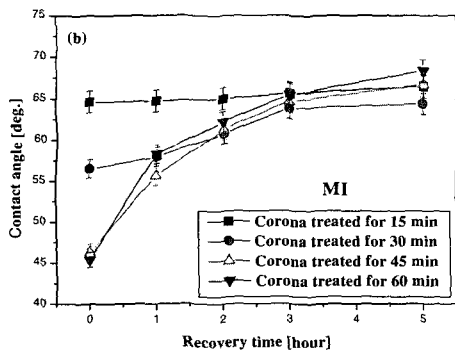
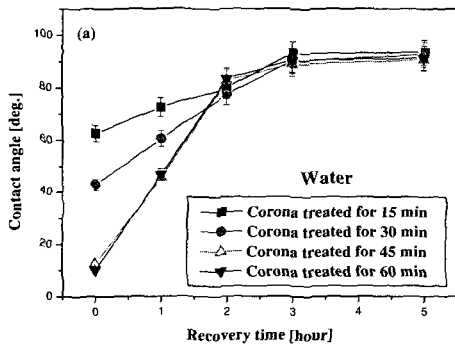


그림 6. 코로나 방전에 의해 열화된 시료의 접촉각 회복특성.

Fig. 6. Recovery of contact angle on sample treated corona discharge.

이러한 평균 접촉각 결과를 가지고 Harmonic-mean approximation식에 대입하여 표면에너지의 성분별 계산치 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 초기시료의 경우 이중분산성 성분(γ_{SD})은 22.373 mJ/m²이었으며, 극성성분(γ_{SP})은 0.0484 mJ/m²으로, 총 표면에너지(γ_s)는 22.4214 mJ/m²로 나타났다. 이러한 표면에너지 성분은 다른 연구결과와 거의 일치하는 것으로, 코로나 방전 처리 1시간 후 표면에너지 성분은 분산성 성분 25.4 mJ/m², 극성성분 46.51 mJ/m²으로 총 표면에너지는 71.91 mJ/m²로 증가하였다. 방전처리 후, 상온 중에서 회복 시간에 따른 접촉각 회복정도를 그림 6에 나타내었다. 접촉각 회복 정도는 단시간에 이루어졌으며, 모든 시료는 5 시간 이내에 초기 접촉각의 90 %이상으로 회복되었다[2-4].

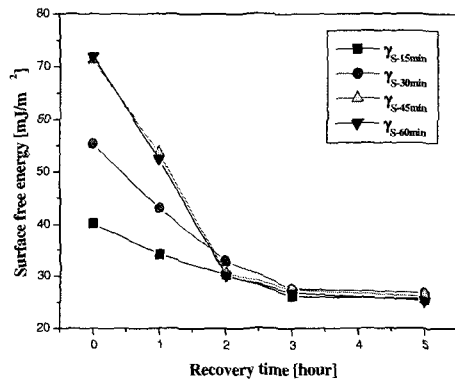


그림 7. 코로나 처리 시간에 따른 표면에너지의 회복특성.

Fig. 7. Recovery of surface energy on sample-treated corona discharge with increasing in duration of recovery time.

실리콘 고무의 기본 화학구조는 PDMS(polydimethylsiloxane)로 실리콘과 산소의 반복결합 구조(Si-O)로 되어있으며, 측쇄인 메틸기(CH₃)가 실리콘 고무 표면으로 배향된 형태로 결합 되어있다. 실리콘 고무의 경우 분산성분은 주로 발수성을 띠는 메틸기 때문이며, 극성성분은 하이드록실기(-OH)와 카르복실기(-C=O)와 같은 관능기에서 기인된다. 코로나 방전과 같은 고에너지의 열화인자로 인하여 결합쇄가 절단되고, 이 부분에 반응성 산소기들이 부착되면 극성성분의 관능기들이 생성 된다.

이러한 관능기가 표면에 존재하면 표면에너지를 높여 발수성을 저하시키게 된다. 특히, 그림에서 분산성분에 반해 극성성분의 증가 폭이 크게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 회복시간이 되어 표면에너지가 다시 낮아지는 것은 벌크내에 존재하던 저분자량 성분이 표면으로 확산되어 표면을 포괄하였기 때문으로 이를 그림 7에 나타내었다.

3.2 저항률측정

코로나 방전처리 시간에 따른 실리콘 고무의 표면저항률의 변화를 그림 8에 나타내었다. 초기 시료의 경우 표면 저항률은 1.02×10^{16} ohm/square 이었으며, 체적저항률은 4.775×10^{14} ohm·cm 이었다. 코로나 방전 처리 시간이 길어지면서 표면 저항률은 감소하여 60분 처리 시료의 경우 1.233×10^{13} ohm/square로 감소하였지만 체적저항률은 거의 일정하였다. 이것은 실리콘 고무 표면이 코로나 방전에 노출되면서 주쇄 및 측쇄가 절단되고, 여기에 산소기의 재결합으로 인하여 하이드록실기와 카르보닐기 같은 극성성분의 발달로 표면이 산화되어 실리콘 고무 본연의 우수한 표면절연 특성을 저하 시킨 것으로 판단된다. 회복시간에서 이르러 감소하였던 표면저항률은 접촉각 회복속도와 유사하게 짧은 시간내에 회복되는 것을 확인하였고, 이를 그림 9에 나타내었다.

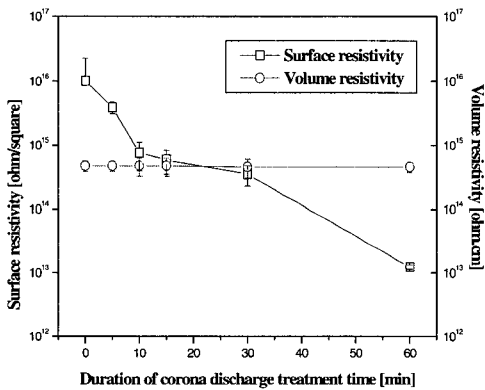


그림 8. 코로나 처리 시간에 따른 실리콘 고무의 표면/체적 저항률.

Fig. 8. Surface and volume resistivity of silicone rubber with increasing corona treatment time.

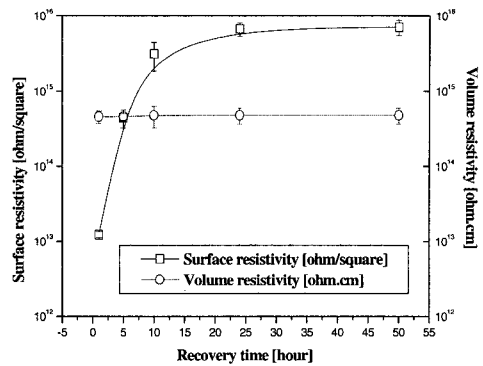


그림 9. 1시간 코로나 처리된 실리콘 고무의 표면/체적 저항률 회복특성.

Fig. 9. Surface and volume resistivity of silicone rubber corona discharge treated by 1 hour with recovery time.

이는 발수성 회복처럼 표면으로 확산된 저분자량 성분에 의한 것으로, 양적 증가로 인해 빠른 시간내에 회복되는 것으로 판단된다[10]. 또한, 코로나 방전으로 전기적 특성 변화가 표면에 국한되어 체적 특성의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

3.3 저분자량 추출 및 분자량 분포

실리콘 고무가 옥외용 고분자 재료 중 다른 여러 가지 재료에 비하여 우수한 특성을 인정받는 것은 실리콘 고무 특유의 발수성 자기회복력으로 인한 우수한 오손 특성 때문이다. 이에 대하여 많은 연구자들이 연구결과를 발표하고 있지만 벌크 내에 존재하고 있던 저분자량 실리콘 유제성분이 표면으로 확산되어 다시 발수성을 회복한다는 사실이 실험적으로 증명되어 왔다[3-5]. 발수성 회복 메카니즘 해명에 있어서는 실제로 표면으로 확산하는 저분자량의 성분의 분포나 그의 거동을 알아보는 것은 중요하다. 코로나 노출 시간에 따른 핵산 추출법에 의해 추출되어진 저분자량 성분의 양을 표 3에 나타내었다. 초기 시료의 경우 저분자량 추출량은 추출 전 시료 중량대비 2.08 % 정도였지만, 코로나 처리시간이 길어지면서 증가하여 최대 100 시간 코로나 방전 처리된 시료는 약 3.53 %로 증가하였다. 이러한 코로나 방전에 따른 저분자량 추출량의 증가는 여러 연구결과와 거의 일치하였다[3-5]. 이는 고에너지의 방전에너지가 재료표면에 충돌하면서 표면특성기 및 주쇄의 단절을 일으켜 선형 및 환형 저분자량 성분을 새로이 생성시켜 용매 내에 추출될 수 있는 저분자량 성분이 점차 증가했기 때문이다.

표 3. 코로나 처리 시간에 따른 실리콘 고무의 용매 추출에 의한 추출량 변화.

Table 3. Weight loss of silicone rubber treated by corona discharge into n-hexane solvent.

처리시간 [h]	초기	1	10	24	50	100
추출량변화 [wt%]	2.08	2.15	2.44	2.66	3.15	3.53

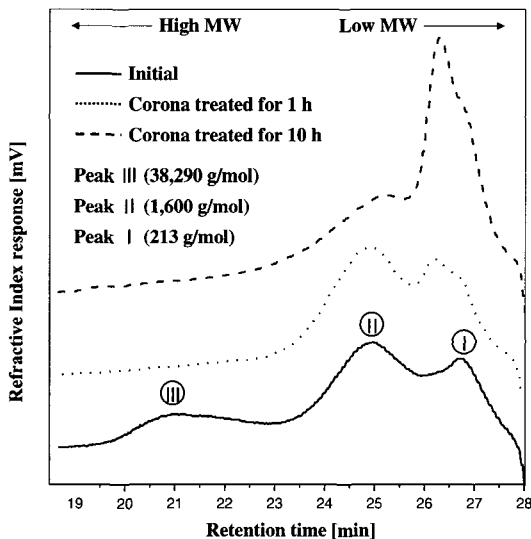


그림 10. GPC로 측정된 확산중의 분자량 분포.
Fig. 10. Cumulative molecular weight distribution curve by GPC.

코로나 방전 처리에 따른 실리콘 고무 내의 저분자량 성분의 분포와 변화를 알기 위해 GPC를 사용하여 측정된 결과를 그림 10에 나타내었다. X축은 분자량 성분이 검출기에 검출되는 시간을 나타내고, Y축은 분자량 성분이 검출기에 검출되는 양을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 수백에서 수만 g/mol 정도의 분자량을 가지는 저분자량 성분이 추출되었으며, 분자량의 증가에 따라 크게 3개의 피크가 관찰되었다. 피크 I은 200~250 g/mol 정도의 분자량을 가지며, 피크 II는 1,550~1,650 g/mol 정도, 피크 III은 38,000~39,000 [g/mol] 정도의 분자량을 가졌다. 코로나 방전에 노출되는 시간이 증가하면서 분자량이 크고 분포가 넓은 피크 III이 사라지고, 상대적으로 매우 분

자량이 작은 피크 I과 피크 II가 증가하였으며, 특히 피크 I의 변화가 가장 컸다. 또한 피크의 이동이 분자량이 작은 쪽(200~250 g/mol)에서 큰 쪽(330~370 g/mol)으로 이동하는 것을 관찰 할 수 있었다.

이러한 결과 저분자량 성분이 시료 표면으로 확산되어 발수성이 회복되는데, 이러한 회복 특성에 기여하는 것은 수백 g/mol 정도의 분포를 가지는 아주 작은 성분들에 의한 것이라고 판단된다. 그러나 고에너지의 코로나 방전에 노출되는 시간이 길어짐에 따라 특성기 및 주쇄의 절단으로 인해 생성되는 저분자량 성분은 증가하나, 절단되어진 부분에 산소기의 재결합으로 극성기들의 발달로 실리콘 고무의 표면 특성은 점차 손상되어 열화를 피할 수 없게 된다.

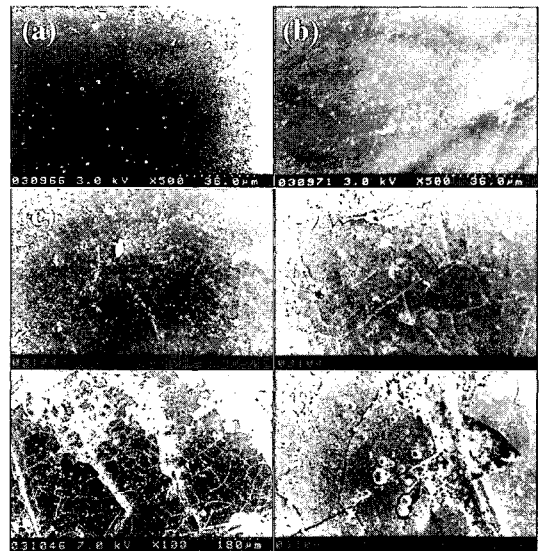


그림 11. 코로나 방전 처리에 따른 실리콘 고무 표면의 미세구조 변화.
Fig. 11. Change of microscope appearances on corona discharge treated of silicone rubber.

- (a) Initial (x500) (b) 10h (x500)
- (c) 50h (x100) (d) 50h (x500)
- (e) 100h (x100) (f) 100h (x500)

3.4 화학적 분석

코로나 방전 처리에 따른 표면의 미세형태 변화

관찰을 위해 SEM을 사용하였고, 이를 그림 11에 나타내었다. 코로나 방전 처리 50 시간 전까지는 표면의 모폴로지(morphology)에 있어서 큰 변화가 없었으나, 50 시간 처리된 시료 표면에서는 열화가 시작되어 크랙이 관찰되었다. 코로나 방전 처리 100 시간에서는 이러한 크랙이 더욱 발달하여 표면 전체로 크랙이 발달한 것을 관찰할 수 있었으며, 표면이 떨어져 나가 내부의 충전제가 노출된 것이 관찰 되었다. 이는 코로나 방전에 의해 실리콘 고무의 결합쇄가 절단되고, 곧 산소기와 재결합하여 하이드록실기와 카르복실기와 같은 극성기를 표면에 형성시킨다. 이러한 극성기의 발달로 표면을 변화시켜 발수성 및 전기적 특성을 저하시킨다. 지속적인 전기적 스트레스에 의해 표면 성질을 상실한 실리콘 고무 표면에 미세한 갈라짐이 생기고, 이는 더욱 진전되어 크랙과 침식이 표면 전체에 이르게 된 것으로 판단된다[11-14]. 위와 같은 변화는 옥의 사용시 오손물이 축적되거나 수분의 흡수를 용이하게 만들어 실리콘 고무의 전기적 성질을 저하시켜 누설전류를 증가시키고, 트래킹 및 절연 파괴의 원인이 된다.

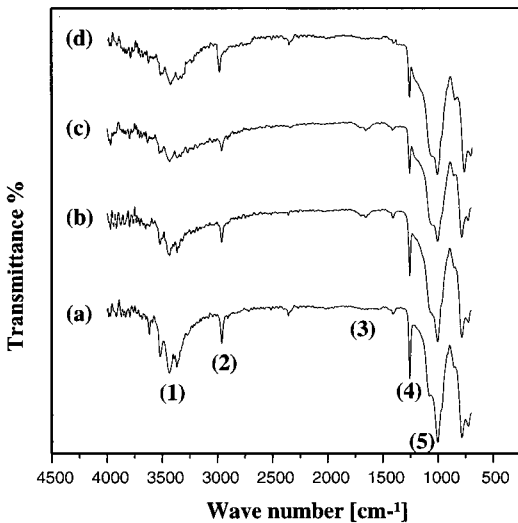


그림 12. 코로나 방전 처리에 따른 ATR-FTIR 스펙트라의 변화.

Fig. 12. ATR-FTIR spectra at corona discharge treatment of samples.

- (a) Initial (b) 50 h
- (c) 100h (d) 5 h recovery time

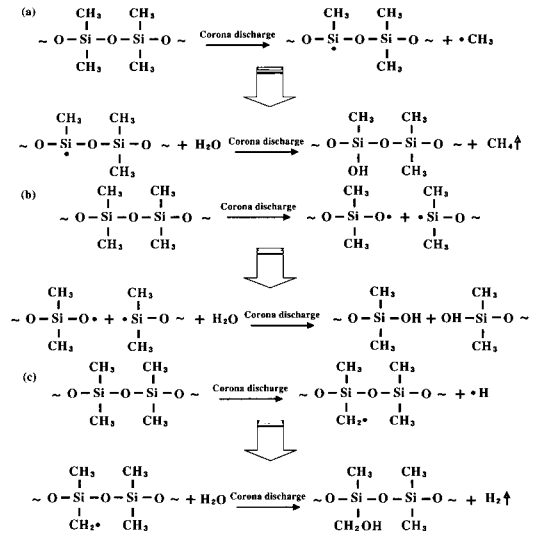


그림 13. 코로나 방전에 의한 결합쇄의 절단과 쇄교.

Fig. 13. Scission and interchange by corona discharge treatment.

실리콘 고무의 코로나 방전 처리에 따른 표면의 화학적 특성기의 변화 관찰을 위해 전반사 적외선 분광법(ATR-FTIR)을 사용하였다. 그림 12는 코로나 방전 노출시간을 달리한 실리콘 고무의 IR 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 초기 시료를 나타낸 (a)스펙트라는 첨가된 ATH 충전제에서 나타나는 (1) O-H(3350-3550 cm^{-1}), (2) 메틸기에서의 C-H(2960 cm^{-1}), (3) H₂O로부터 생긴 O-H(1650 cm^{-1}), (4) 측쇄기의 Si-CH₃ (1270 cm^{-1}), 그리고 (5) 주쇄인 Si-O-Si(1020 cm^{-1})가 나타났다. 코로나 방전에 의하여 충전제의 노출이 심하여 (1) 피크는 감소했고, (2), (4), (5) 피크의 감소는 주쇄와 측쇄의 절단을 보여준다. 그러나 대기중의 H₂O가 코로나 방전으로 -OH와 -H로 단절되고, 절단되어진 주쇄 및 측쇄부와 상호 교환하여 (3) 피크의 크기가 증가한 것으로 판단된다[2, 13].

실리콘 고무의 발수성을 유지하는 것은 측쇄의 메틸기(CH₃) 때문인데, 고에너지의 코로나 방전에 의하여 실리콘 고무의 주쇄(Si-O) 및 측쇄(Si-CH₃)가 절단되어 활성 자유 라디칼 $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{Si}$, $\cdot\text{CH}_3$ 가 나타난다. 한편, 대기 중의 H₂O가 분해되어 -OH와 -H가 발생되고, 자유 라디칼과 상호 교환반응을 하게 된다. 절단되어진 주쇄 및 측쇄 부분에 자유 라디칼들이 결합되어 그림 13의 (a), (b)

에서 나타난 것과 같이 Si-OH를 형성하고 CH₄는 가스형태로 나타난다. 또한 그림 13의 (c)에서는 -Si-CH₂OH가 생성되는 것을 볼 수 있다. 이러한 반응에 의하여 표면에 극성관능기들이 존재하게 되고, 관능기들이 표면에너지를 높여 접촉각이 저하된 것으로 판단된다. 그러나 처리 후 5시간 이내에 초기 상태 정도로 회복되었다. 이것은 고에너지의 코로나 방전이 주쇄 및 측쇄를 절단하지만, 동시에 분자량이 작은 유동성 결합체들을 많이 생성시켜 이러한 저분자량 성분이 표면으로 확산되어 표면을 포괄하였기 때문에 빠른 시간에 발수성이 회복된 것으로 판단된다[1,4,5].

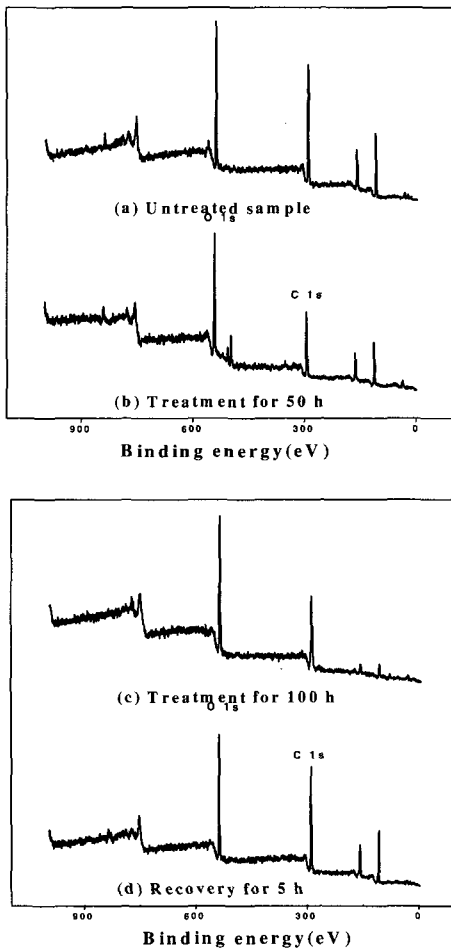


그림 14. 코로나 방전 처리에 따른 wide scan mode XPS 스펙트라.

Fig. 14. XPS spectra in wide scan mode at corona treated sample.

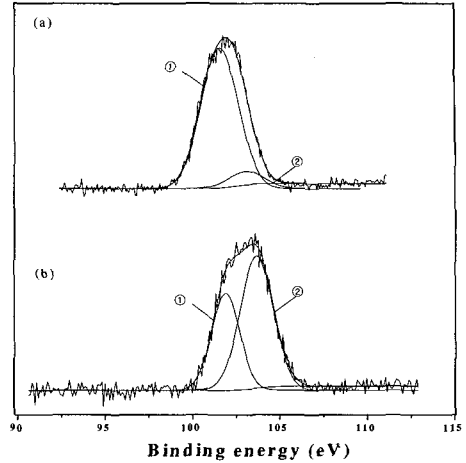


그림 15. 초기 및 코로나 방전 처리된 시료의 XPS Si 2p 스펙트라.

(a) 초기시료, (b) 100 시간 처리 시료

Fig. 15. XPS Si 2p spectra of silicone rubber by corona discharge

(a) untreated, and (b) treated for 100 h

그림 14는 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) 피크를 확인할 수 있었으며, 그림 (b)와 (c)의 스펙트라를 비교해보면 코로나 방전 처리된 시료에서 탄소와 실리콘에 비해 산소피크가 상당히 증가한 것을 확인하였다. 그림 15는 92 eV에서 113 eV 범위에서 0.06 eV의 단위로 측정된 high resolution scan mode의 Si_{2p} 피크이다. 코로나 방전 처리시간이 길어지면서 실리카상 피크(②)가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 용매추출양과 FTIR 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 결합체로 이루어진 저분자량 성분이 표면을 포괄하여 초기시료의 화학적 상태로 회복되는 것을 볼 수 있었다. 코로나 방전에 의한 열화과정은 주쇄의 단절반응이 주로 발생하는 표면 산화과정으로 저분자량이 생성되어 표면으로 확산되는 저분자량이 많이지므로 표면의 발수성 회복에 영향을 미칠 것으로 판단 된다.

화학적 분석기기를 통한 열화과정 조사에서 코로나 방전에 따라 표면에 C-H 결합체와 Si-CH₃ 결합체가 절단되어 다수의 산소기가 부착된 실리카 상 구조의 산화

층이 표면에 형성되는 것을 XPS 분석으로 확인하였다. 이는 저분자량 추출 실험 결과를 바탕으로 단절반응이 주된 열화과정임을 알 수 있었다.

4. 결론

옥외용 애자의 외피절연재로 사용되는 실리콘 고무를 대상으로 코로나 방전처리에 따른 표면열화 및 발수성 회복특성을 알아보고, 발수성 회복에 영향을 미치는 저분자량 성분의 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 표면 에너지가 낮은 메틸기(-CH₃)가 초기 실리콘 고무 표면에 많이 배향되어 코로나 방전 처리 전 시료의 탈이온수와 MI용액의 접촉각은 각각 110.5°, 71.3°의 높은 발수성을 지니고 있었으나, 코로나 방전에 노출되는 시간이 증가하면서 하이드록실기나 카르보닐기와 같은 극성 관능기들의 도입으로 인하여 발수성은 단 시간에 감소하여 처리 45분 이후에는 탈이온수 및 MI용액의 접촉각은 각각 10°, 45° 전후의 낮은 값을 나타내었다.

2. 코로나 방전이 제거되어진 실리콘 고무의 표면은 벌크 내에 존재하던 저분자량 실리콘 성분이 표면으로 확산되면서 빠르게 회복되었고, 5시간 이후에서의 접촉각은 탈이온수와 MI용액이 각각 90°, 65°이상으로 초기 값에 가깝게 회복된 것을 확인할 수 있었다.

3. 코로나 방전처리 시간에 따른 실리콘 고무의 표면/체적저항률의 변화는 초기 시료의 경우 각각 1.02×10^{16} [ohm/square] / 4.775×10^{14} [ohm·cm]이었다. 코로나 방전 처리 시간이 길어지면서 표면 저항률은 감소하여 60분 처리 시료의 경우 1.233×10^{13} [ohm/square]로 감소하였지만 체적 저항률은 거의 일정하였다. 회복시간에서 이르러 감소하였던 표면저항률은 접촉각 회복속도와 유사하게 짧은 시간내에 회복되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 코로나 방전으로 전기적 특성 변화가 표면에 국한되어 체적 특성의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

4. 고에너지의 방전에너지가 재료표면에 충돌하면서 표면특성기 및 주쇄의 단절을 일으켜 선형 및 환형 저분자량 성분을 새로이 생성시켜 용매 내에

추출될 수 있는 저분자량 성분은 초기 2.08 wt%에서 100시간 처리 후에는 3.53 wt%로 증가하였다. 이를 GPC로부터 코로나 방전 시간에 따른 분자량 분포를 알아 본 결과 200~370 [g/mol] 정도의 분자량을 가지는 저분자량 실리콘 성분이 고에너지의 코로나 방전으로 많이 생겨 발수성 회복에 기여하는 것을 알 수 있었다.

5. SEM을 이용하여 코로나 방전으로 인하여 실리콘 고무 표면의 열화를 관찰하였다. 특히, 코로나 방전에 100 시간 노출된 시료 표면에서는 극심한 크랙과 심한 충전제의 노출을 확인할 수 있었으며, 이러한 크랙은 실리콘 고무의 전기적 성질을 저하시키는 요인이 된다.

6. ART-FTIR 및 XPS 분석으로부터, 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.

감사의 글

본 결과는 교수연구진흥비 지원사업에 의거하여 2003년 인하대학교 교내 연구비 지원으로 수행하였음.

참고 문헌

- [1] H. Hillborg and U. W. Gedde, "Hydrophobicity changes in silicone rubber", IEEE Trans. on DEI., Vol. 6, No. 5, p. 703, 1999.
- [2] N. Yoshimura and S. Kumagai, "Electrical and environmental aging of silicone rubber used in outdoor insulation", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, p. 632, 1999.
- [3] R. Hackam, "Outdoor HV Composite Polymeric Insulators", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, p. 557, 1999.
- [4] 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 KIIEE(in Korea). Vol. 16, No. 3, p. 37, 2002.
- [5] C. S. Huh, B. H. Youn, and H. G. Cho, “Effects of ageing factors on low molecular weight silicone fluids contact and surface hydrophobicity in htv silicone rubber”, J. of KIEEME(in Korea), Vol. 12, No. 1, p. 1, 1999.
- [6] B. Eliasson and U. Kogelschatz, “Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas”, IEEE Trans. on Plasma Science, Vol. 19, No. 2, p. 309, 1991.
- [7] W. J. M. Samaranayake, Y. Miyahara, T. Namihira, S. Katsuki, R. Hackam, and H. Akiyama, “Ozone Production Using Pulsed Dielectric Barrier Discharge in Oxygen”, IEEE Trans. on DEI, Vol. 7, No. 6, p. 849, 2000.
- [8] J. Heiko, R. Brsch, and E. Wendt, “The Influence of Temperature on the Recovery of the Hydrophobicity on Silicone Rubber Surfaces”, 2000 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. p. 242, 2000.
- [9] 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, p. 1923, 1990.
- [10] B. H. Youn, C. Y. Park, and C. S. Huh, “Effect of surface charges in hydrophobicity and surface potential decay with various surface states of silicone rubber for outdoor insulator”, J. of KIEEME(in Korea), Vol. 15, No. 8, p. 678, 2002..
- [11] S. Kumagai and 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, p. 211, 1999.
- [12] 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. on DEI, Vol. 1, Issue 1, p. 106, 1994.
- [13] A. E. Vlasts, and S. M. Gubanski, “Surface structural. changes of naturally aged silicone and EPDM composite insulators”, IEEE Trans. on PD, Vol. 6, No. 2, p. 888, 1991.
- [14] D. H. Han, H. G. Cho, D. P. Kang, and K. E. Min, “Surface characteristics of silicone rubber processed by corona discharges”, J. of KIEEME(in Korea), Vol. 15, No. 2, p. 133, 2002.