

HTV 실리콘 고무에서 열화인자에 따른 저분자량 성분과 표면 발수성의 변화

12-1-1

Effects of Ageing Factors on Low Molecular Weight Silicone Fluids Content and Surface Hydrophobicity in HTV Silicone Rubber

허창수*, 연복희*, 조한구**

(Chang-Su Huh, Bok-Hee Youn, Han-Goo Cho)

Abstract

In this paper, we have investigated the effects of the environmental factors on Low Molecular Weight (LMW) silicone fluid contents existing in high temperature vulcanized (HTV) silicone rubber sample, using hexane dipping method and contact angle, current measurement.

Artificial treatments such as immersion in water, elevated temperature, UV irradiation and dry band arcing under salt-fog condition are selected as the environmental factors.

This results will be helpful to investigate the degradation with time and to expect a life time, because the LMW silicone content, which is important to recovery the hydrophobicity of silicone rubber surface, show different results by each environmental factors.

Key words(중요어구) : LMW silicone fluid(저분자량 실리콘 유제), hexane dipping method(헥산 침적법), Artificial treatments(인공 처리)

1. 서 론

최근 산업의 고도화와 전력에너지 수요의 급격한 증가로 인하여 송전전압의 초고압화가 불가피하게 되고, 이에 따라 모든 계통상 기기들이 보다 열악한 환경에 놓임으로서 더욱 신뢰성을 갖춘 초고압 기기 개발이 요구되고 있다.

현재까지 사용되던 자기재 애자는 장기 사용에 따른 성능 변화가 적고 내후성은 우수하지만 일단 표면이 오염되면 누설전류를 억제하는 능력이 약해 이로 인한 아크현상 및 절연파괴를 유발할 수 있다. 따라서 최근에는 기존의 자기재를 대체하는 실리콘 고무, EVA, EPDM, 에폭시 수지 등과 같은 고분자

재료로 된 애자가 개발되거나 실선로에 사용되고 있다.

이렇게 고분자로 옥외절연물을 대체하는 이유는 경량이면서, 고강도, 고인장력의 절연체를 제조할 수 있기 때문에 주변설비의 소형화, 보관, 설치인력, 보수 등의 면에서 절감이 가능하기 때문이다. 특히 실리콘 고무는 내광성, 내열성, 산화안정성, 내후성이 우수하고, 특히 표면에너지가 낮아 발수성이 뛰어나므로 습기나 오염물질이 존재하는 경우도 누설전류를 제한하는 중요한 역할을 한다. 이로써 고분자 표면을 손상시켜 결국에는 절연파괴를 일으키는 건조대 아크의 발생확률이 줄어들게 된다. 그리하여 가공 선로용 애자, 케이블 접속재, 피뢰기, 부싱 등의 옥외용 절연재료로서의 응용이 크게 확대되고 있다.

하지만 어떠한 고분자 재료와 마찬가지로 각종 환경적인 요인에 따라 표면 저항율의 저하, 기계적 강도의 변화, 유전율과 유전정접이 증가하고 파괴전압을 떨어뜨리는 경시열화가 발생한다.

하지만 실리콘 고무는 열화 인자가 소멸되면 다른 고분자나 세라믹 절연체에 비하여 원래의 절연

* : 인하대학교 전기공학과
(인천 남구 용현4 253, Fax: 032-863-5822,
E-mail : cshuh@dragon.inha.ac.kr)

** : 한국전기연구소 절연재료연구부
1998년 10월 15일 접수, 1999년 1월 3일 심사완료

특성과 발수성을 회복한다. 이러한 발수성 회복특성은 절연체 내부로부터의 분자량이 작은 실리콘 고분자 성분의 확산에 기인하는 것으로 알려져 있다. 즉, 각종 오염물질이 표면에 부착되어 방전을 일으키고, 연속적인 환경에 따라 표면의 저분자량 성분이 없어지면 벌크에서 서서히 삼출되어 오손물을 포괄하기 때문에 발수성이 회복되는 것이다.^{1,2)}

이런 회복특성은 재료의 경시열화와 함께 저하하게 되며 이것이 실제 사용수명을 결정하는 요인으로 작용할 수 있다. 그러므로 이런 저분자량 실리콘 고분자 성분의 거동을 정확히 파악하게 되면 누설전류에 의한 장시간 노화를 촉진하는 가속열화 시험으로 경시변화 및 수명예측에 도움이 될 수 있다.

본 연구에서는 오손된 실리콘 고무의 발수성과 장시간 성능에 중대한 영향을 미치는 저분자량 성분의 양이 각종 열화 인자에 의해 어떻게 변화되어 가는지 조사하기 위해 여러 가지 환경 조건을 결정하고 열화특성을 조사했으며, 이와 함께 표면 발수성을 측정하여 회복특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법 및 장치

본 연구에 사용된 시료는 HTV 실리콘 고무로, 이 재료에는 여러 가지 특성 향상을 위해 가교제와 ATH를 충전제로 첨가한 것이다. 시료 제작과정 중에 사용된 경화제로서는 2,5-Bis(t-butylperoxy) 2,5-dimethylhexane(D사 상품명 : LS-4)을 0.4 phr 첨가하였으며, 150℃에서 4시간 동안 경화하였다. 시료의 크기는 열화 조건에 따라 열처리와 수분처리, 자외선 조사 시험에서는 30×30mm로 하였고, Salt-Fog 시험에서는 127×127mm 이었다. 시료의 두께는 동일하게 2mm를 사용하였다.

2.1 수분침투시험

수분침투시험은 시료를 증류수에 넣고 온도 controller (三陽理化學器機製作所 SYK-DSR Type, JAPAN)를 이용하여 50, 75, 95℃로 최대 300시간까지 유지하면서 일정한 시간마다 시료를 꺼내어 수분을 깨끗한 건포로 닦아낸 후, 실리카겔을 봉입한 데시케이터에서 최소한 24시간 동안 건조하였다. 건조과정 중 접촉각을 측정하여 탈수과정 중의 발수성 회복특성을 관찰하고 충분히 건조된 상태에서 저분자량 실리콘 성분의 양을 측정하였다.

2.2 자외선 조사시험

같은 크기의 시편을 자체 제작한 자외선 조사장치에 넣고 최대 1000시간 조사시켰다. 자외선 조사 장치는 저압수은등 (新光制 10W) 20개를 등 간격으로 배치하고 중심부근에 시료를 놓고 자외선이 조사되도록 제작하였다. 분광분포는 파장범위 250~500nm 사이에 있고 주로 254nm의 자외선이 방사되었으며, 강도는 45W/m² 이었다.

2.3 열처리 시험

열에 의한 시료의 열화시험은 온도를 50℃, 100℃, 150℃, 200℃로 변화시키며 최대 100시간까지 전기로(CS 5-12 조선과학 기계제작소) 내에서 처리한 후 핵산추출법을 이용하여 저분자량 실리콘 고분자 성분의 양적 변화를 살펴보았다.

2.4 Salt-Fog 시험

Salt-Fog 시험은 ASTM D2132에 따라³⁾ 제작한 chamber에서 전도도 2000μS/cm의 염수를 압축공기를 이용하여 분사시켰으며 전극간 거리 25.4mm에 1.5kV를 인가하였다. 전극은 상부 전극과 하부 전극으로 나눌 수 있는데 상부전극은 염소에 부식성이 없는 탄소를 사용하고 하부전극은 스테인레스로 만들어 시료와 같은 크기와 두께로 하였다. 또한 sensing 저항과 A/D converter로 데이터 취득 시스템을 구성하여 경시적으로 변화하는 누설전류를 관찰하였다. 그림 1과 그림 2에는 전극형태와 salt-fog chamber의 구성도를 나타낸 것이다. 싸이클 구성은 처음에 전압과 salt-fog를 동시에 인가한 후 8시간 동안 유지하였다. 그런 후 16시간 동안 전압과 salt-fog를 모두 제거한 상태로 회복시간을 두어 잃었던 발수성을 충분히 다시 찾을 수 있도록 하였다. 싸이클 반복 횟수에 따라 각기 시료를 얻어 접촉각 측정 및 저분자량 실리콘 성분의 양을 측정하였다.

2.5 접촉각 측정

옥외용 절연물에서 방전은 오손과 흡습상태에서 발생하므로 외피재료의 발수성은 절연 성능 및 장기성능에 크게 영향을 주므로 대단히 중요하다. 보통 발수성의 정량적 평가를 위해 접촉각을 측정하는데, 고체 표면에 물방울이 부착할 때 접촉하는 각도를 말하며 기체의 표면 자유 에너지가 일정하다

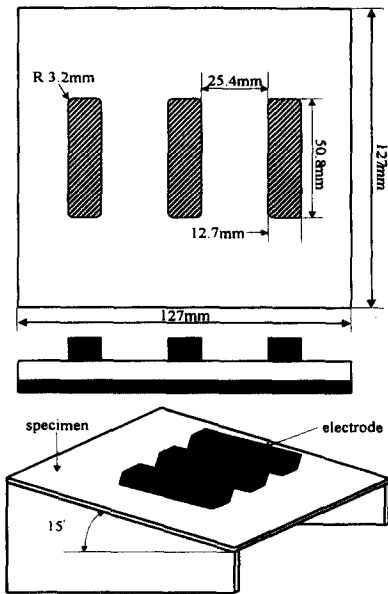


그림 1. 시료와 전극의 배치
Fig. 1. Arrange of specimen and electrodes

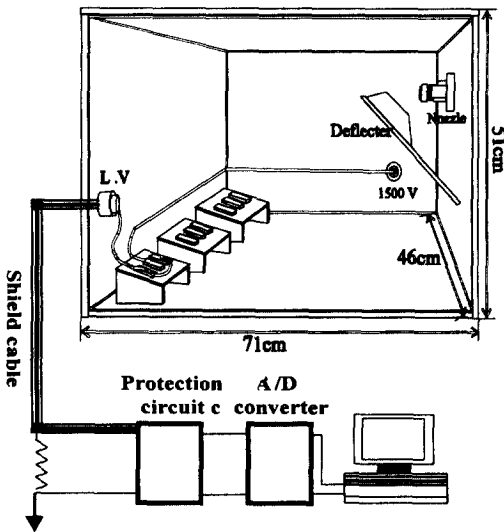


그림 2. 염수 분무시험 공간 및 데이터 취득 시스템
Fig. 2. Schematic of salt-fog test chamber and data acquisition system

고 하면 고체의 표면장력과 액체와의 계면장력으로 결정된다.

따라서 고체 표면의 에너지 상태를 알아낼 수 있다. 본 실험에서는 시료 표면에 $5\mu\text{l}$ 의 증류수를 일정한 높이에서 떨어뜨려 측정하였으며, 정적 접촉각 측정장치(ERMA INC. Contact Angle Meter)를 사용하였다. 접촉각은 임의의 10곳에서 측정하여 평균 값을 표시하였다.

2.6 저분자량의 실리콘 fluid 양 측정

여러 가지 처리된 실리콘 고무의 유동성 저분자량 실리콘 성분의 양은 노말 헥산에 의한 추출법으로 측정하였다.^{4,5)} 이 방법은 실리콘 고무에 유체 형태로 존재하는 저분자량 실리콘 고분자는 헥산에 추출되는 것을 이용하여 헥산에 담그기 전과 후의 실리콘 고무 시료의 중량변화를 측정하여, 분자량이 작은 실리콘 유체 성분의 양을 알아내는 방법이다. 여러 가지 방법으로 처리된 각 시료를 100시간 동안 헥산에 침적한 후 꺼내어 공기 중에서 12시간 건조시켰다. 그런 후 중량변화를 0.1mg까지 측정하여 시편에 존재하는 저분자량 실리콘 유체 성분을 구했다.

2.7 전기전도 측정

열화가 끝난 시료와 건전시료를 대상으로 전도전류를 측정하였다. 전도전류는 표면 누설전류성분과 시료 내부로 흐르는 전류로 나누어 측정하였는데 사용된 전극 및 회로 구성의 개략도는 그림 3과 같다. 측정용 전극 셀은 Keithley사의 Model 6105 어댑터를 사용하였고 잡음의 영향을 없애기 위해 차폐시켜 측정하였다. 또한 전류 성분에 따라 전압인가 후 1시간 이후의 정적인 전류 성분 값을 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 핵산침적에 따른 저분자량 성분 추출

실리콘 고무의 발수성이 회복되는 것은 내부에 분자량이 작은 실리콘 고분자가 표면으로 확산하여 이 물질이 표면에 존재하는 오손물질을 감싸는 실리콘 고무 특유의 동적인 능력 때문이다.^{1,2)}

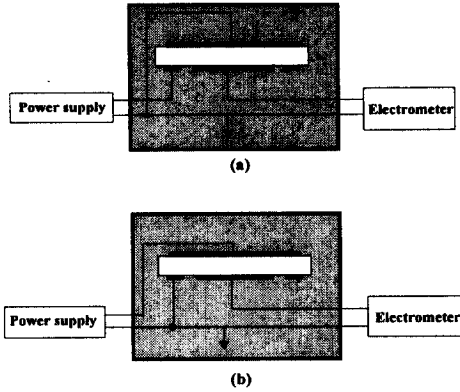


그림 3. 전도전류 측정을 위한 개략도
 (a) 표면으로 흐르는 전류 성분
 (b) 시료 내부로 흐르는 전류 성분

Fig. 3. Schematic of experiment for the conduction current
 (a) current on surface
 (b) current through volume

고체에서 물질의 확산 이론 식은 보통 다음과 같이 표시된다.¹⁾

$$\frac{\Delta M_t}{M_0} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}}$$

ΔM_t : t 초 후 중량 감소분
 M_0 : 초기 중량
 t : 시간 (Second)
 D : 확산계수 (m^2/S)
 l : 시료의 두께 (m)

여기서 헥산에 침적하였을 때의 중량변화를 적용해 침적시간에 따라 중량변화, 즉 저분자량 실리콘 fluid의 성분이 빠져나간 양을 측정하여 $t^{1/2}$ 의 함수로 나타내면 몇 시간까지는 직선이 되지만 이상의 시간에서는 포화된다.¹⁾ 이것은 시료에 존재하는 모든 저분자 물질이 빠져나갔기 때문이다. 두께 2mm, 크기 $30 \times 30mm^2$ 의 실리콘 고무를 헥산에 침적시킨 경우의 중량변화를 다음 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 보면 100시간까지 점차 중량변화가 증가하다가 이후 시간에서는 일정하게 유지되었다. 결과적으로 100시간 까지 모든 저분자량이 헥산으로 빠져나왔으며, 또한 시료 전체에 포함된 저분자량 성분

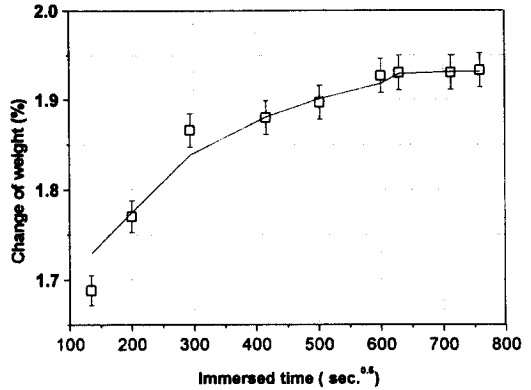


그림 4. 헥산 침적에 따른 중량변화
 Fig. 4. Weight loss by dipping in hexane

은 약 2% 정도임을 알 수 있다. 따라서 이후 열화시킨 시료의 전체 저분자량 측정에는 헥산에 100시간 정도 침적시킨 후 꺼내어 공기 중에 12시간 정도 둔 후 중량변화를 측정하는 것이 곧 그 시료의 총 저분자량 성분이라고 생각할 수 있겠다.

3.2 저분자량 유제성분에 열처리의 영향

실리콘 고무는 다른 일반 합성고무에 비해 우수한 고온과 저온 특성을 지녔으며 산화방지제가 첨가되는 경우 고온특성이 320℃까지 변화하지 않는 것으로 알려져 있다.

분자량이 작은 실리콘 고분자 성분의 열적 특성을 알아보기 위해 50℃, 100℃, 150℃, 200℃로 처리된 실리콘 고무를 헥산에 100시간 침적하고 열처리로 인한 저분자량 성분의 양적 변화를 살펴보았으며, 실험결과를 그림 5에 나타내었다. 이런 열처리 는 절연물 표면에서의 방전이 발생할 때 상당히 높은 온도까지 올라가므로 소재의 열화측면에서 전기적 성능의 저하를 고려할 수도 있겠다. 실험 결과 온도가 올라갈수록 저분자량 성분이 상당히 감소했음을 알 수 있었다. 이런 경향이 시간이 지날수록 계속 이어졌으며, 50℃로 100시간 처리된 시료의 경우 초기시료의 저분자량 성분이 총 중량의 2% 라 했을 때 전체 저분자량의 60% 정도로 감소했으며 100℃ 경우는 각각 50%로 감소했음을 알 수 있었다. 이런 결과는 열처리에 의해 반응성이 없는 저분자량의 환형 고분자가 흡열에 의한 추가적인 반응을 일으켜 제거되기 때문이거나 기화되기 때문으로 판단되며 온도가 올라가고 시간이 길어지면서 이런

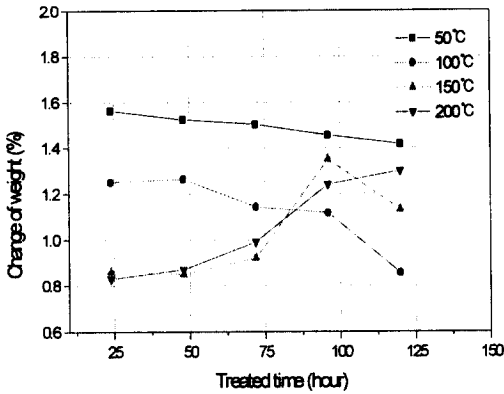


그림 5. 열처리 온도에 따른 저분자량 성분의 변화
 Fig. 5. Dependence of total content of LMW silicone fluid on high-temperature treatment

반응이 활발해 지는 것으로 생각된다.²⁾ 하지만 150°C, 200°C에서 처리된 시료의 경우, 처리시간에 따라 추출된 저분자량 성분이 증가했다. 이는 고온에서 시간이 지나면 내부에서 긴 고분자 체인의 단절에 의해 계속 형성되는 것으로 예측된다.¹⁾ 위와 같이 저분자량 성분이 변화하게 되면 저분자량 성분의 확산으로 인한 표면 발수성의 회복과 누설전류 억제 능력, 수명에 중대한 영향을 미치게 된다.

또한 저분자량 성분의 확산에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위해 우선 시료를 헥산에 1분간 침적하여 표면에 존재하던 저분자량 성분을 제거하고 각기 다른 온도 조건에 시료를 두어 24시간마다 다시 헥산에 1분간 넣어 표면에 확산된 저분자량을 추출했다. 그런 후 중량변화를 측정해 표면에 확산된 양을 결정하는데 이 같은 과정을 각 온도에서 10회 반복했다. 측정 결과를 그림 6에 나타내었다. 이렇게 표면에 확산하는 저분자 물질을 측정하여 저분자 물질이 포화에 이르는 시간을 조사하면 온도가 높아짐에 따라서 포화에 이르는 시간이 매우 짧아짐을 알 수 있었다.

3.3 저분자량 성분에 대한 수분처리의 영향

고분자 재료가 옥외의 다습한 조건에 노출되면 수분이 침투하여 표면과 벌크 내에 존재하게 된다. 이것이 원인이 되어 재료의 강도나 전기 절연성이 저하하게 된다. 이에 대한 방지책으로 표면을 소수성

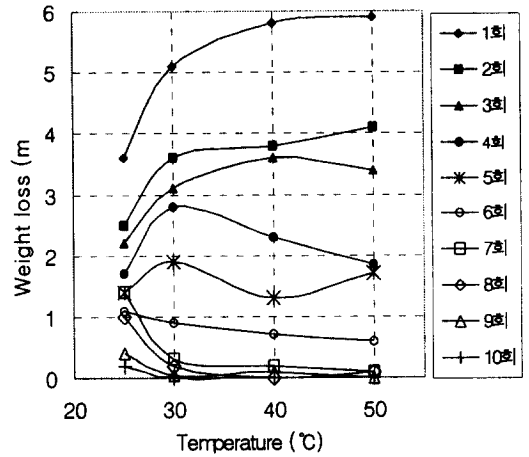


그림 6. 저분자량 성분의 확산에 미치는 온도의 영향
 Fig. 6. Effects of temperature on the diffusion of LMW silicone fluid

으로 개질함으로써 수분 흡수량을 감소시키는 방법을 사용하기도 하는데 실리콘 고무는 표면 발수성이 우수하여 다른 유기 재료와 달리 수분 흡수에 대한 영향을 덜 받는다.

수분흡수로 인한 재료 내 분자량이 작은 실리콘 고분자의 영향을 관찰하기 위해 온도(상온에서 95°C까지)에 따라 24~300시간 침수 후에 얻은 실리콘 고무의 유동성 고분자 체인의 양을 측정했으며, 측정결과를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 침수시간이 길어지면서 실리콘 고무에 남아 있는 저분자량 성분이 점차 감소하며, 온도에 따라 이 같은 경향이 가속되었다. 95°C에서 최대 300시간 처리된 시료의 저분자량 성분은 초기시료의 70%까지 감소했으며 온도가 낮아질수록 잃어버린 저분자량 성분은 줄어들어, 70°C인 경우는 80% 정도였으며 50°C와 25°C인 경우는 90%와 95%로 변화가 거의 없었다.

이렇게 수분 침투로 처리된 시료를 대기 중에 두어 회복시간에 따른 접촉각을 측정하여, 그림 8에 나타냈다. 발수성은 표면에서 약 10nm의 범위의 층에 의해 결정되는데 이 층에서 수분이 존재한다면 수소결합으로 극성분자끼리 액적수와 시료 표면에 존재하는 수분과 결합하고 서로 끌어당긴다.⁶⁾ 이로 인해 접촉각 측정을 위한 액적수는 표면에 빨아 당겨져서 발수성이 저하하게 된다. 이는 표면에 흡수량이 많아지면서 더욱 심화되며, 표면에 수분의 양이 충분하여 더 이상 흡수되지 않기 않으면 발수성

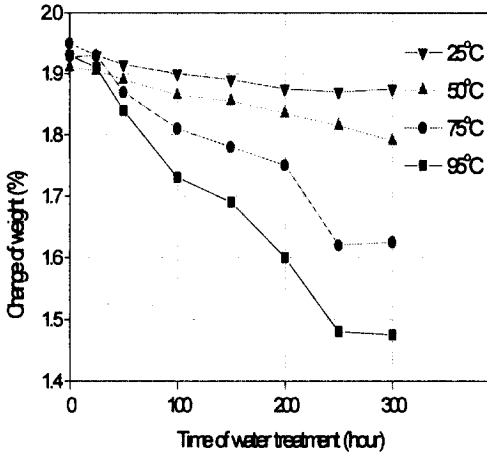


그림 7. 수분침투로 인한 저분자량 성분의 변화
Fig. 7. Variation of LMW silicone content in sample for immersion in water

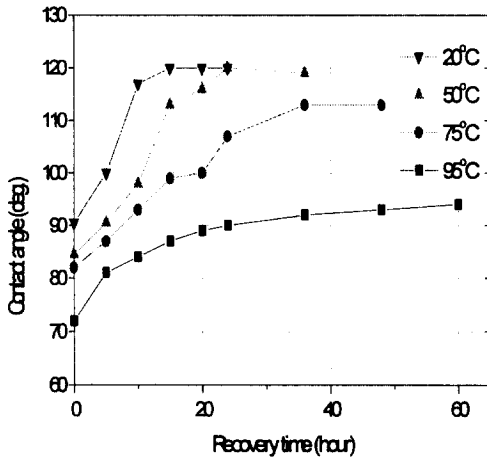


그림 8. 수분침투로 열화된 시료의 접촉각 회복특성
Fig. 8. Recovery of contact angle on sample immersed in water

도 일정한 수준에 머무른다. 회복시간에서 점점 수분이 빠져 나가면서 접촉각 측정을 위한 액적수와 표면에 존재하는 침투 수간의 결합력이 약해지면서 다시 발수성을 회복한다. 하지만 초기시료의 수준까지 회복하지 못하는데 수분침투에 의한 저분자량

성분의 감소와 함께 생각할 때 저분자량 성분은 수증에 차차 확산되어져 그 총량이 감소하고 발수성을 회복시키기에 충분한 저분자량 성분이 표면으로 공급되어지지 않기 때문으로 생각된다.

또한 수분 침투로 열화된 시료를 SEM으로 관찰한 결과를 그림 9에 나타내었다. 온도가 높아지고 시간이 길어지면서 충전제의 분포가 더욱 증가하여 표면이 거칠어진 것을 확인 할 수 있었다. 이런 현상은 수분 침투로 인해 표면이 침식되고 표면부근의 충전제가 노출되어 점점 거칠어져 접촉각의 회복에 영향을 끼친 것으로 생각할 수 있다.

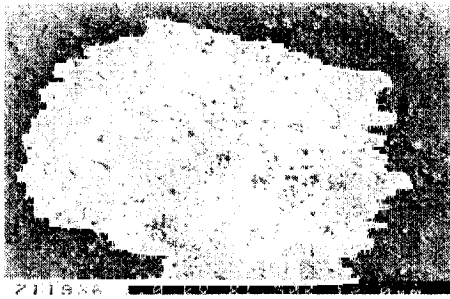
3.4 저분자량 성분의 자외선 조사의 영향

실리콘 고무는 (-Si-O-)n 의 실록산 결합으로 결합에너지가 커서 광이나 열적 분해가 쉽게 일어나지 않아 내후성이 우수하다.

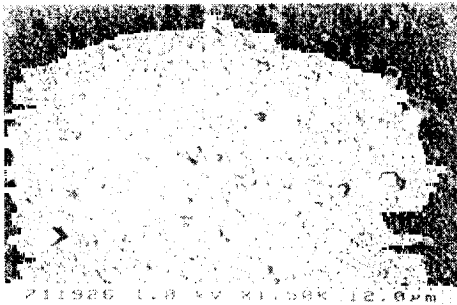
실리콘 고무의 자외선 조사에 따른 저분자량 성분의 변화를 관찰하기 위해 최대 1000시간까지 자외선을 조사시키면서 100시간을 단위로 시료를 꺼내어 저분자량 성분의 양을 측정하였다. 측정결과를 그림 10에 나타내었는데 초기 시료의 저분자량 성분의 양에 비해 상당히 감소해 1000시간 이상이 되면 헥산에 추출된 실리콘 고무 성분은 0.1% 이하 정도에 불과했으며, 이후 조사시간에는 변화가 거의 없었다.

또한 초기시료와 500시간, 1000시간 처리된 시료에 표면 누설전류와 시료 내부로 관통하는 전류 성분으로 나누어, 인가한 전압에 따라 각각 측정하였다. 실험결과 표면누설전류는 자외선 조사에 상당히 증가했으나, 시료 내부로 흐르는 전류 성분에는 거의 변화가 없었다. 그러므로 자외선 조사에 의한 영향은 표면에 국한되어지는 것으로 생각된다.

자외선에 의한 고분자 재료는 그에 대한 자동산화반응이 가속화되는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 실리콘 고무의 경우 메틸기의 C-H 결합, Si-C 결합, 주쇄의 Si-O 결합이 절단되고 그 부분에 수산기가 부착되는 반응이 일어나지만 곧 다른 절단 부분과 반응을 일으켜 일부 가교 및 분기 반응이 일어나는 것으로 보고되었다.⁷⁾ 위 실험결과와 비교하면 자외선 조사시간이 길어지면서 가교 및 분기 반응으로 저분자량 실리콘 성분이 감소해 그 만큼 헥산으로 추출된 양이 감소한 것으로 생각된다. 또한 자외선 조사로 인하여 시료가 유연성을 잃고 딱딱해 지는 것도 위의 저분자량 실리콘 성분이 손실된 결과라 판단된다.



(a)



(b)



(c)

그림 9. 수분침투로 열화된 시료의 SEM 사진비교
(a) 초기시료 (b) 150 시간 처리된 시료
(c) 300 시간 처리된 시료

Fig. 9. SEM pictures of sample aged by immersing in water
(a) unaged sample (b) treated for 150 hour (c) treated for 300 hour

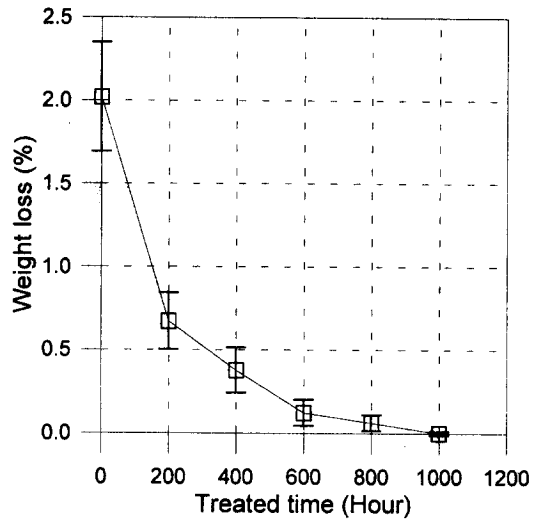


그림 10. 자외선 조사에 따른 실리콘 고무 내 저분자량 성분의 변화

Fig. 10. Variation of LMW silicone content in sample for time of UV-irradiation

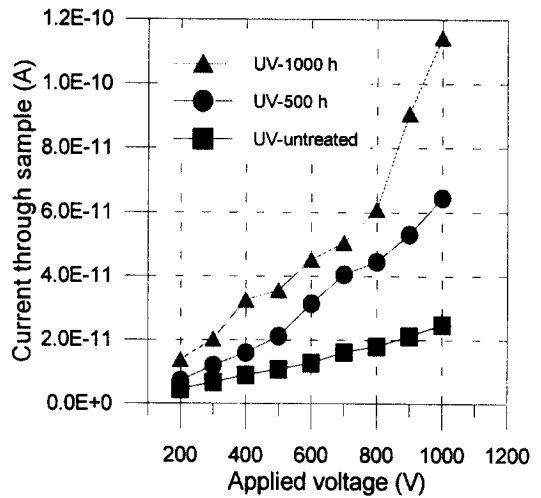


그림 11. 자외선 조사에 따른 표면전류의 변화
(전극 간 거리 : 6mm)

Fig. 11. Variation of leakage current for UV-irradiation
(distance between electrodes : 6mm)

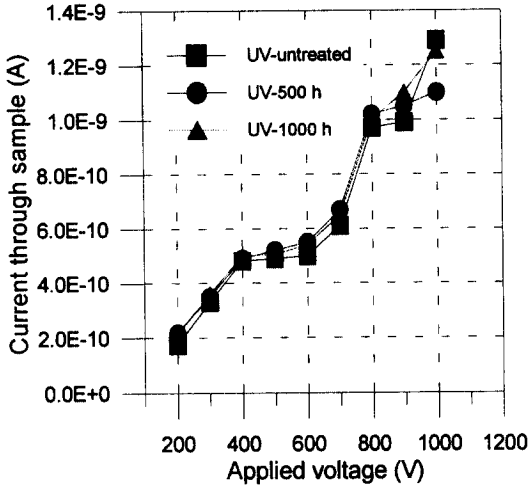


그림 12. 자외선 조사에 따른 시료 내부로 흐르는 전류의 변화 (시료 두께 : 2mm)

Fig. 12. Variation of current through volume for UV-irradiation (sample thickness : 2mm)

3.5 Salt-fog 중의 건조대 아크에 의한 저분자량 성분의 변화

보통 전도성 물질에 오염되어 있는 시료 표면에 흐르는 누설전류 평균치의 변화는 시료 표면 위의 건조대 아크에 관련되어 있다. 건조대가 형성되면 전계가 그곳에 집중되고 아크가 발생한다. 표면에서 아크방전이 반복되게 되면 재료 표면이 열화되어 표면 절연성능이 저하되고 절연물 전체의 성능을 떨어뜨려 섬락사고로 이어진다. 따라서 표면 누설전류를 장단기 적으로 측정하여 절연재 표면의 열화 진행도와 잔류 수명을 평가할 수 있는 시도되고 있다.^{8,9,10)}

본 Salt-fog 시험에서는 전압과 salt-fog 스트레스가 사이클 식으로 인가해 최대한 분자량 성분의 확산을 유도하는 회복시간을 두었다. 실험결과 시료 표면에서 미소발광방전이 형성되는 시간이 점차 줄어들었으며 시험시간에 따른 누설전류의 평균치도 그림 13에서 보는 것과 같이 점차 증가하였다.

그림 14에서는 회복시간 마다 측정된 접촉각 데이터를 표면의 트래킹으로 일정하지 못하여 범위를 지정하고 카운트하여 나타내었다.

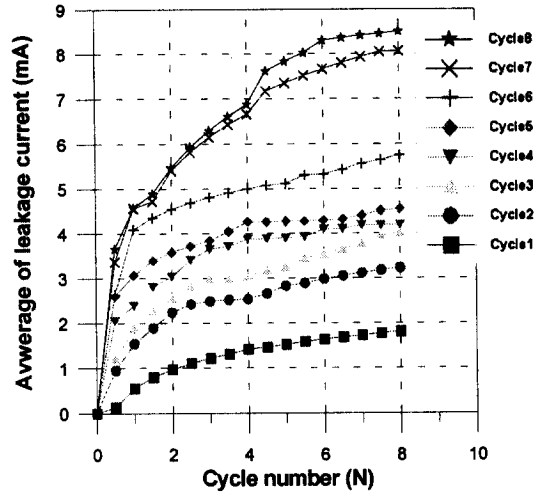


그림 13. Salt-Fog 8-사이클 반복 열화에 따른 누설전류의 변화

Fig. 13. Average leakage current for 8 successive cycle

사이클이 지나면서 낮은 접촉각을 나타내는 지점이 많았다. 이것은 사이클이 반복되면서 습윤 조건에서 건조대 아크에 의한 열과 표면의 수분이 반응하여 표면이 친수적으로 변화하기 때문이다. 일반적으로 접촉각이 작으면 더욱 더 각종 오손 물질이 부착되게 되고 열화를 가속시켜 절연파괴에 이르게 된다.

이렇게 열화된 시료가 회복시간이 되면 다시 벌크에서 저분자 물질이 확산되어 발수성을 회복한다. 이 같은 과정은 사이클 마다 반복되면서 재료 내 분자량이 작은 실리콘 고분자 성분이 없어져 더 이상 회복현상이 없을 수도 있다. 이를 조사하기 위해 각 사이클로 처리된 시료를 얻어 가장 심하게 손상된 부위(고전압 전극 주변)를 30×30mm 크기로 잘라 핵산에 침적시키고 저분자량 성분의 양을 측정하였다.

실험 결과를 그림 15에 나타내었다. 위의 결과, 점차적으로 저분자량 성분은 감소하여 마지막 7~8 사이클 후에는 전체 저분자량의 50%이하로 저하된 것을 알 수 있었다. 이것은 표면으로 확산된 저분자 물질이 표면 방전과 수분에 점차 없어지기 때문이라 생각된다. 이런 저분자량 성분의 저감이 표면의

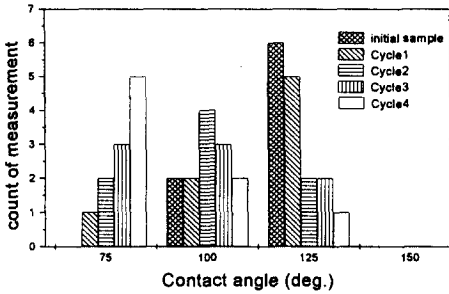


그림 14. Salt-Fog 싸이클식 반복 열화에 따른 표면 접촉각의 변화

Fig. 14. Contact angle histograms on sample aged for 8 successive cycle under Salt-Fog condition.

거칠기 증가와 함께 발수성 회복에 영향을 주어 접촉각이 떨어지고 평균누설전류의 급증을 초래했다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 옥외용 고분자 절연재로 응용 범위를 넓혀가고 있는 실리콘 고무를 여러 가지 환경 열화 인자로 처리한 후 초기시료와 열화된 시료간의 저분자량 실리콘 성분을 핵산 침투를 이용한 추출법과 접촉각 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HTV 실리콘 고무를 핵산에 침적하여 중량변화를 측정된 결과, 100시간 이내에 저분자량 성분이 모두 빠져 나왔으며 총 시료 중량의 2% 정도가

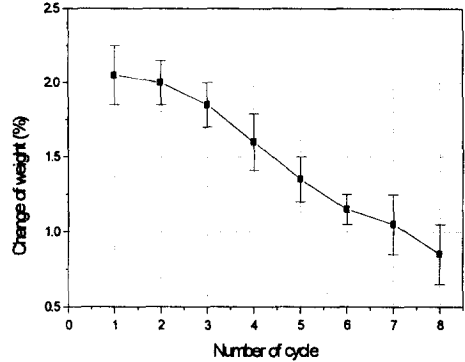


그림 15. Salt-Fog 싸이클식 반복 열화에 따른 잔류 저분자량 성분의 변화

Fig. 15. Variation of residual LMW silicone content on sample aged for 8 successive cycle under Salt-Fog condition

저분자량 실리콘 고분자 성분으로 나타났다.

2. 열처리에 의해 HTV 실리콘 고무 내의 저분자량 성분은 50℃, 100℃의 경우 초기 시료전체 저분자량의 60%, 50%로 감소했으며, 150℃, 200℃의 경우는 처리 시간에 따라 핵산에 추출된 저분자량 성분은 증가하였다. 또한 주위 온도가 높을수록 저분자량 성분의 확산이 빠르게 이루어 졌다.

3. 수분처리 중에 저분자량 성분이 수증기로 빠져 나갔는데 95℃에서 300시간 처리한 경우 저분자량 성분이 70% 가량 손실되었다. 이로 인해 탈수과정 중 접촉각 회복성능에 영향을 미친다는 사실을 알아내었다.

4. 실리콘 고무 내의 저분자량 성분은 자외선 조사에 따라 크게 감소했으며 최대 1000시간 까지 조사하면 핵산으로 추출되는 저분자량 성분은 거의 없었다.

5. Salt-Fog 중에서 건조대 아크에 의한 HTV 실리콘 고무 내의 저분자량 성분은 스트레스 싸이클이 반복되면서 점차 감소했으며, 이는 발수성 회복에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 인하대학교 교내 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J.W. Chang, R.S. Gorur, "Surface Recovery of Silicone Rubber Used for HV Outdoor Insulation", IEEE Trans. Die. and E.I., Vol.1, No.6, Dec., 1994
2. G.G. Karady, M. Shah, R.L. Brown, "FLASHOVER MECHANISM OF SILICONE RUBBER INSULATORS USED FOR OUTDOOR INSULATION - I", IEEE Trans. on PD, Vol. 10, No. 4, Oct., 1995
3. ASTM D 2132-91 "Standard Test Method For Dust-and-Fog Tracking and Erosion Resistance of Electrical Insulation Materials"
4. H. Deng, R. Hackam, E. A. Cherney, "LOW MOLECULAR WEIGHT SILICONE FLUID CONTENT AND DIFFUSION IN RTV SILICONE RUBBER COATING", 1995 International symposium on Electrical Insulating Materials, 9/17/1995
5. H. Deng, R. Hackam, "Electrical Performance of RTV Silicone Rubber Coating of Different Thicknesses on Porcelain", IEEE Trans. PD, Vol. 12, No. 2, pp. 857-866, 1997
6. 態谷誠治, 王 新生, 吉村 昇, "水酸化アルミニウム充てんシリコンゴムの吸脱水特性とはっ水性", 日本電氣學會誌 A, 118卷 7/8号, 平成 10年
7. 態谷誠治, 王 新生, 吉村 昇, "紫外線が屋外用高分子絶縁材料の耐トラッキング性に及ぼす影響", 日本電氣學會誌 A, 117卷, 3号, pp. 289-298, 平成 9年
8. R.S. Gurur, G.G. Karadt, A. Jagato, M. Shah, and A.M. Yates, "Ageing in Silicone Rubber Used for Outdoor Insulation", IEEE Trans. PD, Vol.7, No. 2, pp. 525, Apr., 1992
9. R.S. Gorur, J.W. Chang, O.G. Amburgey, "SURFACE HYDROPHOBICITY OF POLYMERS USED FOR OUTDOOR INSULATION", IEEE Trans. PD, Vol. 5, No. 4, Nov., 1990
10. R.S. Gorur, J. Mishra, R. Tay and R. Mc Afee, "Electrical performance of RTV Silicone Rubber Coatings", IEEE Trans. on EI. Vol. 3, No. 2, Apr., 1996