

코로나 방전에 따른 실리콘 고무의 표면 특성

Surface Characteristics of Silicone Rubber Processed by Corona Discharges

한동희*, 조한구*, 강동필*, 민경은**

(Dong-Hee Han, Han-Goo Cho, Dong-Pil Kang, and Kyung-Eun Min)

Abstract

This paper aims to investigate the effect of silicone oils as processing agent affecting the loss and recovery of hydrophobicity. The recovery of hydrophobicity was evaluated by the measurement of the surface electrical resistivity and the contact angle on the SIR surface. Two kinds of silicone oils (1 and 2) having different molecular weight were selected under a consideration of hydrophobicity and processability. SIR specimens were exposed to corona discharges in air and the specimens were analyzed with contact angle and surface resistance measurements. It was observed that the contact angle and the surface resistivity of SIR increase gradually with testing time. The fast recovery of hydrophobicity of SIR, expressed by the increment of contact angle and surface resistivity, was shown in SIR2 containing silicone oil 2.

Key Words : Hydrophobicity, Surface electrical resistivity, Contact angle, Silicone oil, Corona discharge

1. 서 론

국민 소득 수준의 향상과 산업의 발달로 전기에너지의 수요가 크게 증가하여 송전전압의 승압이 불가피하고 삼면이 바다인 우리나라의 부하 밀집지역에서의 대기 환경은 오히려 나빠져 절연물의 사용환경이 열악해지고 있으므로 이에 수반한 전기절연재료의 개발과 성능개선이 요구되고 있다.

발수성 및 발수성 회복특성, 화학적 안정성, 우수한 전기절연성 등의 장점을 가진 실리콘고무는 초고압 옥외용 절연물의 외피재료로서 부상, 애자, 피뢰기 등에 널리 적용되고 있으며 그 우수성을 인정받고 있다[1,2]. 오염과 수분의 존재 하에서 표

면 발수성은 고분자 애자 재료의 가장 중요한 특성중의 하나이다. 실리콘 고무의 발수성 연구는 장시간 필드 열화 및 단시간 강제 열화 조건하에서 광범위하게 연구되어 왔다[3-12]. 열화는 재료의 요구특성을 감소시키는 되돌릴 수 없는 화학적, 형태학적 변화이다. 재료의 열화를 이해하는 것은 수명을 예상하고, 재료의 질을 향상시키는 가장 중요한 문제로 인식되고 있다[13,14]. 실리콘 고무는 주로 전기적 방전에 의해 약간의 재질 변화와 발수성 저하가 관찰되었지만 다른 고분자와는 달리 표면의 발수성이 장시간 열화 및 오손된 상태에서도 잘 유지되었다. 이와 같은 현상은 분자량이 작은 실리콘 올리고머가 재질 내부로부터 표면으로 확산하여(diffusion) 표면의 모든 오염 물질을 덮는(encapsulation) 실리콘 고무 특유의 동적인 능력 때문이다[3-12].

본 연구에서는 발수성 회복특성이 기대되는 두 가지 실리콘 오일을 실리콘 고무 컴파운드에 일정

* : 한국전기연구원 신소재응용연구그룹
(창원시 성주동 28-1,
Fax: 055-280-1673

E-mail : dhhan@keri.re.kr)

** : 경북대학교 고분자공학과
2001년 9월 26일 접수, 2001년 11월 23일 심사 완료.

량 첨가한 후 표면 저항을 및 접촉각으로서 발수성 회복특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편

본 실험에 사용한 시료는 고온 경화형(HTV, high temperature vulcanized) 실리콘 고무로서 조성이 다른 두 가지를 만들어 평가하였으며 일반적인 내용에 대하여 표 1에 나타내었다. 실리콘 고무에는 트래킹과 침식 특성을 강화시키기 위하여 50 wt%이상의 수산화 알루미늄(ATH, alumina trihydrate)이 첨가되었으며, 가공성을 향상시키기 위한 가공조제로서 발수성 회복특성을 고려한 저분자량(LMW, low molecular weight)의 실리콘 두 가지가 8 phr씩 첨가되었다. 또한, 기계적 강화 충전제로서 실란 처리된 폼 실리카가 다량 첨가되었다. 이들의 혼합에는 open roll을 사용하였으며, 170 °C에서 10분간 프레스를 이용하여 경화하였다.

표 1. 본 실험에 사용한 시편의 조성.

Table 1. Description of silicone rubbers in this study.

Specimens	Process agent	Description
SIR1	silicone oil 1 MW=3500	HTV SIR Peroxide cured > 50 wt% ATH oil content : 8 phr
SIR2	silicone oil 2 MW=2700	

2.2 코로나 방전을 이용한 표면처리

실리콘 고무의 발수성 표면은 코로나 방전에 노출되었을 때 산화에 의하여 그 표면성질을 잃을 수 있다[15-17]. 실리콘 고무의 표면 열화 시험은 참고문헌 18에서 기술한 유사한 방법으로 시편의 양쪽 면을 번갈아 코로나로 처리하였으며 그림 1에 시험장면을 나타내었다. 시험에 사용한 시편은 판상으로서 크기는 100×100×2 mm³이었다. 코로나 방전장치(Tantec GmbH, Denmark)를 사용하여 인가전압이 10 kV이고 시험주파수는 25 kHz인 고주파를 이용하여 상온에서의 ac 코로나 시험을 행하였다. 세라믹 롤 전극과 시편 표면과의 거리는 2 mm로서 모든 시편에 동일하게 적용하였다.



그림 1. 코로나를 이용한 실리콘 고무의 표면처리.

Fig. 1. Corona treatment on the surface of SIR.
(a) ceramic roll electrode(corona electrode)
(b) specimen
(c) bottom electrode
(d) PTFE insulator.

2.3 전기 표면 저항을 측정

전기 표면 저항의 측정은 절연물의 표면 상태 및 전기적 성능에 대한 자료를 제공해 줄 수 있다 [19]. 전기 표면 저항은 비파괴 측정방법으로서 비교적 간단하다. 전기 표면 저항을(R_s , surface resistivity)은 단위 면적당 저항으로 정의되며, 휴렛 팩커드 사의 High Resistance Meter(HP 4339A)를 이용하여 측정하였다. 사용된 전극 및 회로 구성의 개략도는 그림 2와 같다.

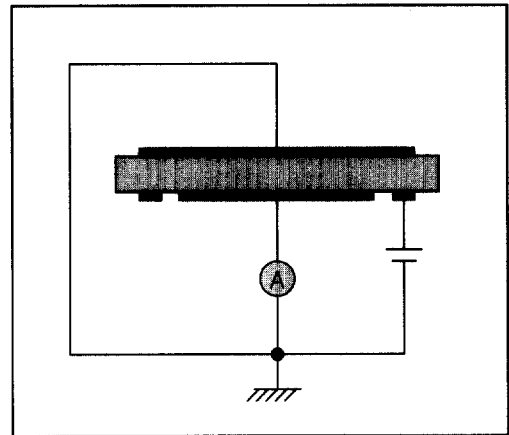


그림 2. 전기 표면 저항을 측정의 개략도.

Fig. 2. Typical experimental setup for the R_s -measurement.

2.4 접촉각 측정

표면 발수성은 옥외용 고분자 절연물의 절연 및 장기 성능에 영향을 미치는 가장 중요한 특성중의 하나이다. 접촉각 측정은 시간에 따른 실리콘 고무 표면의 발수성 변화를 모니터링 할 수 있는 가장 일반적인 분석방법이다[9-11].

본 실험에서는 접촉각의 측정에 Dynamic Contact Angle Meter를 사용하였으며, 이에 대한 개략도를 그림 3 에 나타내었다. 측정 방법으로는 Wilhelmy Plate Method를 이용하였다. 접촉각 측정기는 고정밀의 전자저울, 이동판, 액체를 담을 수 있는 용기 등으로 구성되어 있다. 시편을 증류수에 담그는 과정에서 전진 접촉각이 측정되고, 빼내는 과정에서 후진 접촉각이 측정된다. 실험에 사용된 시편의 크기는 10×30×2 mm³이었다. 실리콘 고무 시편의 접촉각은 다음 식에 의해서 계산되어진다.

$$\cos\theta = F / (L \cdot \sigma)$$

여기서 θ 는 접촉각, L은 시편의 젖음 길이, σ 는 액체의 표면장력이다.

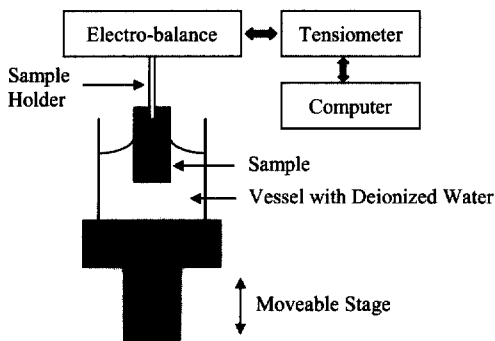


그림 3. 접촉각 측정의 개략도.

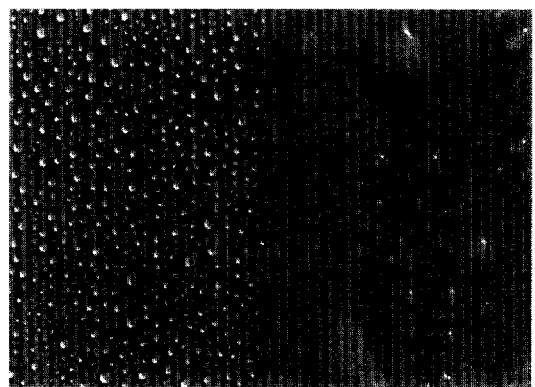
Fig. 3. Typical experimental setup for the contact angle.

3. 결과 및 고찰

발수성(hydrophobic) 표면을 지닌 애자가 친수성(hydrophilic) 표면의 애자보다 수분의 존재 하에서 내오손 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 일반적으로, 고분자 재료는 코로나와 같은 전기적인 방전

에 노출되었을 때 물리적 및 화학적으로 표면의 손상을 수반한다. 실리콘 고무의 고유한 표면은 원래 발수성을 지닌다. 대기중의 실리콘 고무를 상온에서 코로나 방전에 노출시켰을 때, 그 표면은 발수성을 상실하고 친수성 표면으로 바뀌게 된다. 이와 같은 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4의 (a)는 발수성을 지닌 건전 시편의 표면을 나타낸 것으로 불연속적인 물방울이 형성되어 있음을 알 수 있으며, (b)는 코로나에 노출된 실리콘 고무의 표면을 나타낸 것으로서 연속적인 수막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 발수성 상실에 기인한 고분자 표면의 수막 형성은 복합 고분자 애자(composite insulator)에 있어서 누설전류를 증가시키고 부분방전을 일으키는 원인을 제공하게 된다.

그림 5는 코로나 방전에 노출된 시간에 따른 실리콘 고무의 표면 저항율을 나타낸 것이다. 건전 시편의 경우 6×10^{14} 옴정도의 값을 가지지만, 실리콘 고무의 표면이 고주파 코로나 방전에 의해 열화 되면 표면 저항율이 저하하게 된다. 이러한 결과는 코로나 방전에 의해 열화 된 실리콘 고무의 표면을 분석한 결과 탄소의 농도는 감소하고 산소의 농도는 증가한 것으로 설명되고 있다[17, 20-22]. 이것은 친수성의 하이드록실 기(-OH)가



(a) (b)

그림 4. 실리콘 고무 표면에서의 물의 형태.

- (a) 건전시편의 표면(발수성)
- (b) 코로나에 열화된 표면(친수성)

Fig. 4. Water forms on the surface of SIR.

- (a) untreated part(hydrophobic surface)
- (b) corona-treated part(hydrophilic surface).

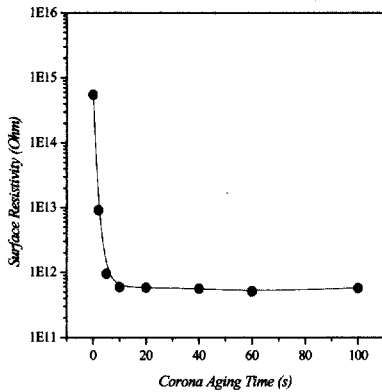


그림 5. 코로나 열화에 따른 절연저항.
 Fig. 5. Surface resistivity on corona aging time.

대기로부터 실리콘 고무의 표면에 부착된 것이 하나의 원인으로 보고되고 있다[22]. 코로나 방전에 의한 실리콘 고무의 표면 열화 시간이 길어짐에 따라 표면 저항율이 급격히 감소하기 시작하여 약 10초를 전후로 일정한 값($\sim 10^{11}$ Ω)을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

그림 6은 코로나 방전에 노출된 시간에 따른 실리콘 고무의 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 코로나 처리 10초까지는 표면의 모폴러지(morphology)에 있어서 큰 변화가 없다가 20초부터 열화가 일어나기 시작하여 시편 제작시 생성된 무늬가 점점 사라지면서 100초에서는 거의 없어져 내부의 무기물이 서서히 드러나는 것을 볼 수 있다.

그림 5와 6의 결과로부터 실리콘 고무 표면의 발수성 회복거동을 조사하기 위한 전처리로서 20초간 코로나 방전처리를 하였다.

절연물에 있어서 시간에 따른 전기적인 표면 저항의 변화를 모니터링 하는 것은 절연물의 수명과 관련된 자료를 얻는 데 도움이 된다. 고분자 절연물에 있어서 표면이 높은 저항을 유지할 수 있다면, 건조밴드 아크와 같은 유해한 표면 활동은 일어나지 않을 것이다. 일반적으로 젖은 조건에서 표면저항이 적으면 적을수록 더 큰 누전이 일어나고 고분자 절연물의 수명은 짧아진다. 그림 5에서 실리콘 고무의 표면 저항율이 건전 시편의 경우 6×10^{14} Ω정도의 값을 가짐을 알았다. 그림 7은 실리콘 고무를 코로나로 처리한 후 회복시간에 따른

표면 저항율의 변화를 나타낸 것이다. 코로나 처리 직후 표면 저항율이 $\sim 10^{11}$ Ω정도로 떨어졌다가 회복시간에 따라 초기에 급격히 증가하여 점차적으로 증가하는 양상을 보임을 알 수 있었으며, 24시간에서 SIR1은 7×10^{13} Ω, SIR2는 5×10^{14} Ω에 도달함을 알 수 있었다.

그림 7의 결과로부터 회복속도는 가공조제로 첨가된 실리콘 오일의 종류 및 분자량에 영향을 받음을 알 수 있다.

표면 발수성은 오손과 흡수된 상태에서도 절연물 표면에 수막이 형성되는 것을 방지하여 절연물 표면의 누설전류 및 부분방전을 감소시키는 역할을 한다[23-26]. 표면 발수성은 옥외용 고분자 절연물의 절연 및 장기 성능에 영향을 미치는 가장 중요한 특성중의 하나이다. 접촉각 측정은 시간에 따른 실리콘 고무 표면의 발수성 변화를 모니터링 할 수 있는 가장 보편적인 분석 방법이다. 접촉각이 크다는 것은 실리콘 고무 표면이 보다 발수성이라는 것을 의미한다. 전진 접촉각은 고체재료의 표면자유에너지에 대한 정보를 제공해주며, 후진 접촉각은 고체 표면의 표면 거칠기의 척도로서 이용할 수 있다. 전진 접촉각과 후진 접촉각의 차이 즉, 이들의 히스테리시스라는 것은 과정에서의 표면에서 분자그룹의 배향 과정뿐만 아니라 표면 구조, 흡착 등에 대한 정보를 제공해준다.

표 2는 건전 시편의 접촉각을 나타낸 것으로 표로부터 전진 접촉각(θ_a)이 후진 접촉각(θ_r)보다 큰

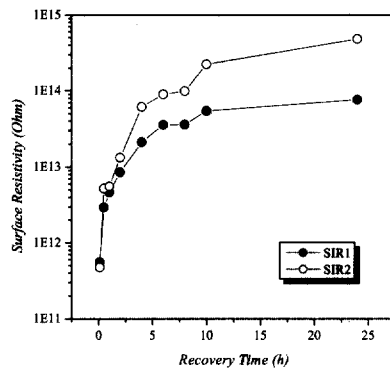


그림 7. 코로나 열화된 시료의 표면 저항율 회복 특성.
 Fig. 7. Recovery of the surface resistivity on SIR after exposure to corona.

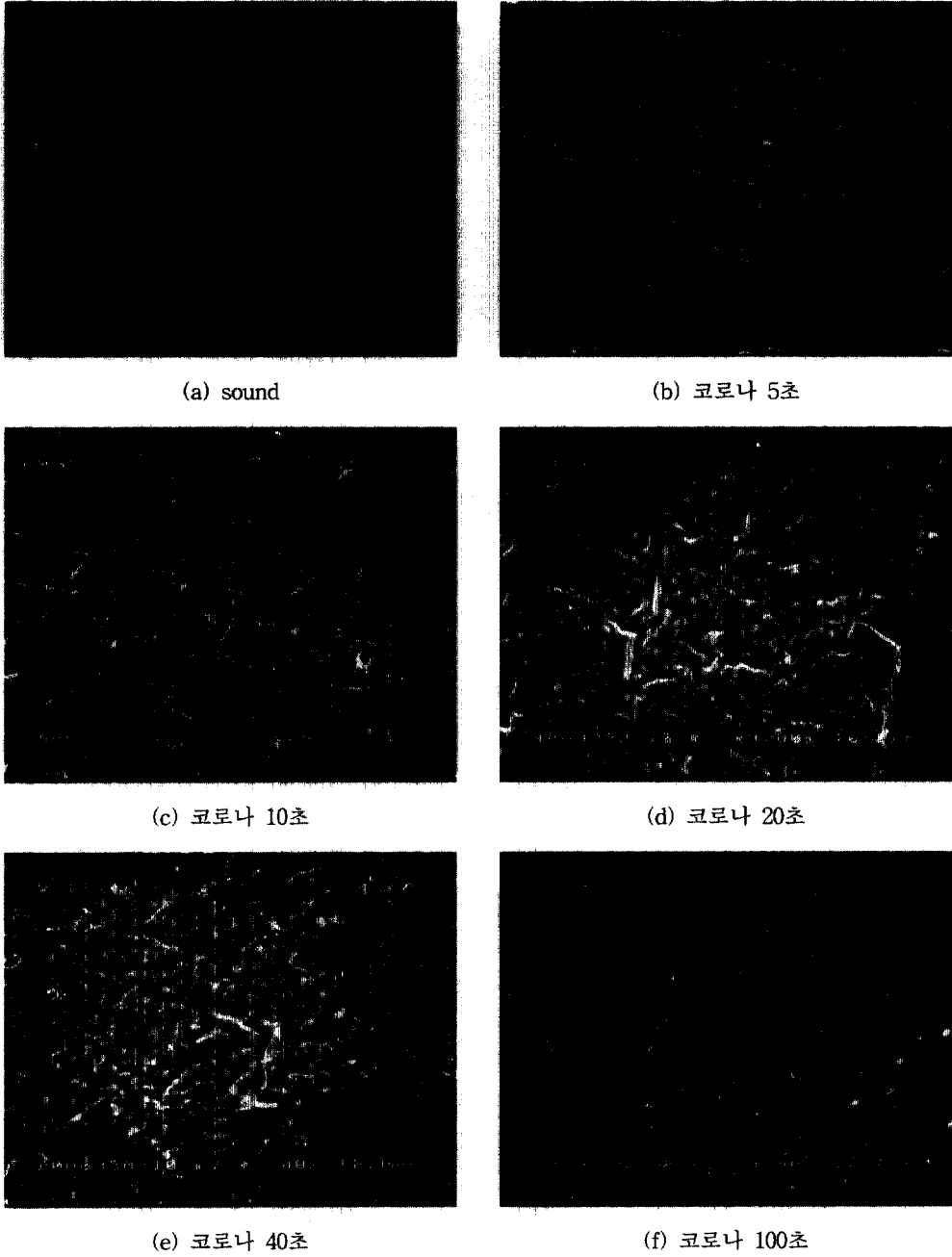


그림 6. 코로나 방전으로 열화된 시료의 SEM 사진.

Fig. 6. SEM photographs showing the surfaces of sound and corona aged SIR.

(a) sound (b) aged for 5 s (c) aged for 10 s

(d) aged for 20 s (e) aged for 40 s (f) aged for 100 s.

표 2. 건전시편의 접촉각.

Table 2. Contact angle of sound specimens.

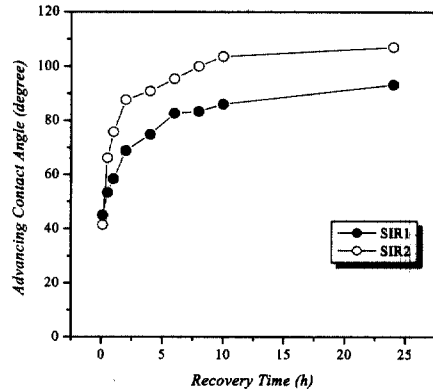
시편 \ 접촉각	SIR1	SIR2
θ_a	103°	104°
θ_r	76°	81°

값을 가짐을 알 수 있고, 전진 접촉각의 경우 두 시편이 거의 같은 값을 가짐을 알 수 있다. 그러나 후진 접촉각의 경우 SIR1보다 SIR2가 다소 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

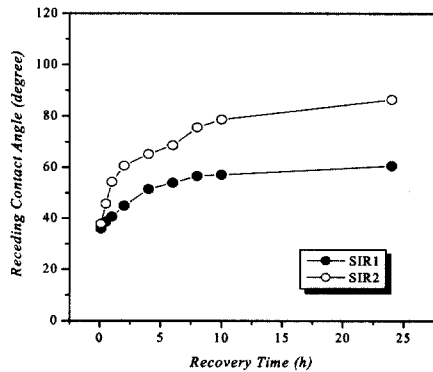
실리콘 고무를 코로나 방전으로 처리한 후 그 표면의 변화를 발수성 회복이라는 측면에서 연구한 결과를 그림 8에 나타내었다. 건전 시편의 전진 접촉각과 후진 접촉각이 코로나 열화에 의해서 35°~45°로 급격히 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 두 시편에 있어서 코로나 처리후의 회복시간(방치 시간)이 증가함에 따라 접촉각이 증가하는 것으로 발수성 회복이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이러한 발수성 회복의 원인은 실리콘 고무 내부에 존재하는 저분자량의 실리콘 올리고머(oligomer)가 표면으로 확산하는 것과 표면에서 소수성 메틸기(-CH₃)가 재배열하기 때문으로 보고되고 있다 [3-12]. 발수성의 회복 속도와 정도는 SIR1보다 SIR2가 큰 것으로 나타나고 있으며, SIR2는 10시간 내에 초기 접촉각의 95% 이상이 회복되었으나 SIR1은 24시간이 지나도 상당부분 회복되지 않았음을 알 수 있다.

4. 결론

가공조제로 사용되는 종류가 다른 두 가지 실리콘 오일을 실리콘 고무를 배합 시에 각각 첨가하여 코로나 방전에 노출시킨 후 시료의 표면 발수성 회복 거동을 살펴보았다. 코로나 방전 처리에 의하여 실리콘 고무를 표면 저항율과 접촉각이 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 실리콘 고무 표면의 발수성이 일시적으로 상실되었기 때문이다. 표면 저항율은 초기에 급격히 감소하다가 안정된 값을 보였고 또한 SEM으로 확인할



(a)



(b)

그림 8. 코로나 열화된 시료의 접촉각 회복특성 (a) 전진 접촉각 (b) 후진 접촉각.

Fig. 8. Recovery of the contact angle on SIR after exposure to corona (a) advancing contact angle (b) receding contact angle.

수 있었으며, 코로나 처리 시간을 20초로 설정하였다. 접촉각 및 표면 저항율의 증가로 설명될 수 있는 실리콘 고무 표면의 발수성 회복 특성은 첨가된 실리콘 오일의 분자량에 영향을 받으며 분자량이 상대적으로 작은 실리콘 오일 2가 실리콘 고무 내부에서 표면으로 확산이 더 잘 이루어지기 때문이다. 따라서 혼련성과 이형성을 고려하여 첨가된 가공조제가 실리콘 고무를 발수성에 영향을 미침

을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2000-00265)자원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] T. Kikuchi, S. Nishimura, M. Nagao, K. Izumi, Y. Kubota, and M. Sakata, "Survey on the use of non-ceramic composite insulators", *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 6, No. 5, p. 548, 1999.
- [2] CIGRE WG 22.03, "Worldwide service experience with HV composite insulators", *Electra*, No. 191, p. 26, Aug 2000.
- [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 ICPA DM*, 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] J. G. Wankowicz, S. M. Gubanski, and W. D. Lampe, "Loss and recovery of surfaces hydrophobicity on RTV coating surface", *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 1, No. 4, p. 604, 1994.
- [8] S. H. Kim, E. A. Cherney, and R. Hackam, "The loss and recovery of hydrophobicity of RTV silicone rubber insulator coatings", *IEEE Trans. on Power Delivery*, Vol. 5, No. 3, p. 1491, 1990.
- [9] 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.
- [10] X. Wang and N. Yoshimura, "Fractal phenomena dependence of hydrophobicity on surface appearance and structural features of SIR insulators", *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 6, No. 6, p. 781, 1999.
- [11] R. S. Gorur, J. W. Chang, and O. G. Amburgey, "Surface hydrophobicity of polymers used for outdoor insulation", *IEEE Trans. on Power Delivery*, Vol. 5, No. 4, p. 1923, 1990.
- [12] 허창수, 연복희, 조한구, "HTV 실리콘 고무에서 열화인자에 따른 저분자량 성분과 표면 발수성의 변화", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 12, No. 1, p. 1, 1999.
- [13] 조한구, 박용관, "고분자 절연재료의 트래킹 열화에 미치는 오손액의 영향", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 10, No. 8, p. 770, 1997.
- [14] 박영국, 이운석, 정수현, 장동욱, 임기조, "옥외 애자용 재료의 표면 전기전도 특성", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 11, No. 10, p. 758, 1998.
- [15] H. Hillborg and U. W. Gedde, "Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges", *Polymer*, Vol. 39, No. 10, p. 1991, 1998.
- [16] A. Tóth, I. Bertóti, M. Blazl6, G. Bánhegyi, A. Bognar, and P. Szaplanczay, "Oxidative damage and recovery of silicone rubber surfaces. 1. X-ray photoelectron spectroscopic study", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 52, p. 1293, 1994.
- [17] P. J. Smith, M. J. Owen, P. H. Holm, and G. A. Toskey, "Silicone studies of corona treated silicone rubber HV insulation", 1992 *IEEE Conf. on Electrical Insulation and*

Dielectric Phenomena, Victoria, Canada, p. 829, 1992.

1, p. 577, 1989.

- [18] V. M. Moreno and R. S. Gorur, "AC and DC performance of polymeric housing materials for HV outdoor insulators", *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 6, No. 3, p. 342, 1999.
- [19] A. E. Vlastos and J. Hulten, "Insulator surface conduction and surface flashover voltage", *Annual Report: CEIDP*, p. 463, 1995.
- [20] N. Yoshimura, S. Kumagai, and S. Nishimura, "Electrical and environmental aging of silicone rubber used in outdoor insulation", *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 6, No. 5, p. 632, 1999.
- [21] S. Kumagai and N. Yoshimura, "Influence of single and multiple environmental stresses on tracking and erosion of RTV silicone rubber", *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 6, No. 2, p. 211, 1999.
- [22] T. Sörqvist and A. E. Vlastós, "Performance and aging of polymeric insulators", *IEEE Trans. on Power Delivery*, Vol. 12, No. 4, p. 1657, 1997.
- [23] A. E. Vlastós and S. M. Gubanski, "Surface structural changes of naturally aged silicone and EPDM composite insulators", *IEEE Trans. on Power Delivery*, Vol. 6, No. 2, p. 888, 1991.
- [24] S. M. Gubanski and A. E. Vlastos, "Wettability of naturally aged silicone and EPDM composite insulators", *IEEE Trans. on Power Delivery*, Vol. 5, No. 4, p. 2030, 1990.
- [25] H. M. Schneider, J. F. Hall, G. Karady, and J. Rendowden, "Nonceramic insulators for transmission lines", *IEEE PES 89 WM 118-1 PWRD*, 1989.
- [26] R. E. Carberry and H. M. Schneider, "Evaluation of RTV coating for station insulators subjected to coastal contamination", *IEEE Trans. on Power Delivery*, Vol. 4, No.