

## 용매추출에 의한 옥외용 RTV 실리콘고무의 분자량 변화와 발수성 회복속도

이창용, 김동현, 최영찬, 김종구, 本間 廣也, 泉 國邦  
현대중공업 기전연구소, \*(재) 일본전력중앙연구소

## Change in Molecular Weight Distribution of Diffusible Species on RTV Silicone Rubber Using Solvent Extraction and Recovery Rate of Hydrophobicity

Chang R. Lee, Dong H. Kim, Yong C. Choi, Jong G. Kim, H. Homma, and K. Izumi  
Hyundai Electro-Mechanical Research Institute, HHI, Korea. \*CRIEPI, Yokosuka, Japan

**Abstract** - We have investigated the relation between the molecular weight distribution (MWD) of diffusible species and the recovery rate of hydrophobicity of room-temperature vulcanizing (RTV) silicone rubber (SIR) using solvent extraction at various temperatures. It was observed that the extract had a MWD ranging from a few hundreds g/mol to hundreds of thousands g/mol. By measuring the migration of siloxane to the extracted SIR surface through a thin carbon coating, the aspect of migration of diffusible species was observed as a real time plot, and the time constant of the migration was also calculated. According to the time dependence of IR-absorbance, the time constant was increased with the increase of MW of the extracts.

## 1. 서 론

고분자 절연재료를 절연물로 사용한 고분자애자는, 경량성, 우수한 오손내전압특성, 경제성 등의 이유로 인해, 기존의 자기 및 유리아자를 대체하여 사용량이 점차 증가하고 있으며, 최근 국내에서도 배전급에서는 본선용 애자로서의 적용이 실시되고 있다. 고분자애자에서 FRP core를 보호하며 필요한 표면누설거리를 얻기 위한 외피 재료로서, 소수성의 화학구조, 낮은 밀도와 전기전도도, 파괴인성의 온도의존성이 크지 않다는 장점으로 인해 실리콘고무가 가장 많이 사용되고 있다. 실리콘고무의 독특한 특징으로 표면이 연속적인 강우나 오손, 부분방전의 발생에 병행해서 발수성이 일시적으로 상실되더라도, 건조시간의 경과에 따라 거의 원래의 발수성을 회복하는 현상이 알려져 있으며, 이것은 실리콘 고무가 장기간 탁월한 오손특성을 발휘하는 하나의 요인이 된다 [1-3].

발수성 회복현상의 요인으로는 친수성 성분의 재배열, 저분자량 성분의 표면에서의 확산, 극성기의 재반응, 표면요철의 변화 등이 제안되고 있다. 그 중에서 실리콘고무 내부에 존재하는, 확산할 수 있는 운동성을 가진 낮은 표면에너지의 저분자량 실리콘성분이, 시간경과에 따라서 실리콘고무 표면에 확산 및 분산되어 최종적으로는 막을 형성하는 메카니즘이 여러 연구자에 의해 실험적으로 증명된 바가 있다 [4, 5].

이와 같은 연구결과를 볼 때, 실리콘고무의 발수성 회복현상에 있어서 저분자량 성분의 표면에서의 확산현상은 상당히 중요한 위치를 점하고 있음을 알 수 있다. 일반적인 자유무피확산이론에서, t시간동안 확산하는 성분의 무게분율  $M_t/M_\infty$ 은,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left( \frac{Dt}{\pi L^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

로 표현되며, 여기에서 D는 확산상수, L은 시료의 두께이다 [6]. 위의 식에서 확산상수 D는 확산성분의 분자크기 즉, 분자량과 네트워크의 크기에 의존하며 온도에 의한 영향을 받는 특성을 가지고 있다. 상온에서 비결정성을 나타내는 실리콘고무의 내부에는 가류로 인해 움직일

수 없는 네트워크의 실리콘 성분과, 움직일 수 있는쇄상과 환상의 실리콘 성분이 혼합되어 있는 구조를 가지고 있다. 이러한 확산가능성분은 각기 서로 다른 크기의 에너지를 갖는 매트릭스 실리콘 성분과의 물리적인 속박을 하고 있으며, 온도의 증가에 의해 트랩에서 벗어날 수 있는 에너지를 얻어야 확산에 기여하게 된다. 그리고, 물리적인 트랩의 속박에너지는 확산가능한 실리콘 성분의 분자량에 영향을 받게 된다는 것을 고려하면, 단순히 저분자량 또는 가동성 실리콘 성분이라고 할 수 있는 실리콘 성분의 분자량에 따라서 발수성 회복속도에 차이를 나타내리라 사료된다. 그러나, 실리콘고무는 가류반응을 통하여 제조되므로 분자량을 조절하기에는 어려움이 있으며, 서로 다른 모체수지인 경우 네트워크 크기에 차이가 있게 되므로 정확한 결과를 얻기가 어렵다.

따라서, 본 고에서는 확산성분의 분자량에 차이가 있으며 동일 네트워크 크기를 갖는 시료를 제조하기 위하여, 동일한 RTV 실리콘고무를 가류시킨 후, 서로 다른 온도에서 톨루엔을 이용한 용매추출을 실시하여, 실리콘고무로부터 확산가능한 성분을 추출해서 이들 성분의 분자량분포를 측정하였다. 그리고, 추출시킨 실리콘고무에 탄소증착을 시켜 인위적인 오손막을 형성하고, 증착표면에 대한 전반사법을 이용한 퓨리에적외분광분석 (FTIR-ATR) 측정을 통해, 확산가능성분이 탄소증착면을 이동하여 표면에 확산되는 속도를 실시간으로 측정하였다. 그리고, 내부에서 추출된 성분의 분자량분포와 발수성 회복속도와와의 상관관계를 조사하고, 역으로 실리콘 내부에 존재하는 확산성분의 분자량과 양을 유추하여, 발수성회복에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 본 론

## 2.1 실험방법

## 2.1.1 용매추출

본 연구에서 사용한 실리콘수지는 RTV 실리콘고무 (Toray Dow-Corning Co. Ltd., Japan: SE9140)로, 상온에서 72시간 가류시켜서 실험용 실리콘시료(20×150×2 mm)를 제조하였다. 추출용 용매인 톨루엔은 HPLC급 (Wako Chemical Co.)을 사용하였다.

저분자량 성분의 추출은 EYELA Rotary Evaporator (Tokyo Rigakugido Co.)를 사용하여 10, 40, 그리고 70°C로 설정된 온도에서 각각 용매추출 처리를 하였다. 사용된 시료의 무게는 약 2g이며, 사용한 용매의 양은 300ml로 일정하게 하였다. 추출시간을 결정하기 위하여 40°C에서 추출시간에 따른 시료의 무게변화를 측정하여 약 96시간 이후에는 추출량이 포화되는 경향이 있음을 얻어 본 연구에서 추출시간은 100시간으로 고정하였다.

각 추출온도에서 100시간동안 추출하였을 경우의 추출량을 표 1에 나타내었다. 표에서 용매추출하지 않은 실리콘고무를 virgin, 그리고 10, 40, 70°C에서 추출시킨 시료의 시료명을 각각 EXT10, EXT450, EXT70으로 나타내었다. 표에 나타낸 바와 같이, 추출온도가 증가함에 따

라 실리코 고무에서 추출되어지는 추출량은 증가하는 결과를 얻었다. 추출 후, 상온에서 100시간이상 충분히 건조시키고, 측정전까지 건조용 데시케이터에 보관하였다.

Table 1. Extraction temperature of silicone rubber and amount of extract

Sample	Extraction temperature (°C)	Amount of extract (wt%)
Virgin	-	0
EXT10	10	6.67
EXT40	40	7.93
EXT70	70	8.91

### 2.1.2 추출물의 분자량 측정

톨루엔을 이용한 용매추출 후, 톨루엔내에 존재하는 추출성분의 분자량과 분자량분포는 겔투과크로마토그래피 (gel permeation chromatography; GPC)를 사용하여 측정하였다. 분자량측정시 사용한 용매로는 톨루엔을 사용하였으며, 검정을 위해서는 폴리스티렌을 이용하였다.

GPC를 이용하여 측정된 추출성분의 분자량분포를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 분자량의 증가에 따라서 3개의 피크가 관찰되며, 낮은 분자량에서부터 I 영역, II 영역, III영역으로 명명하였다.

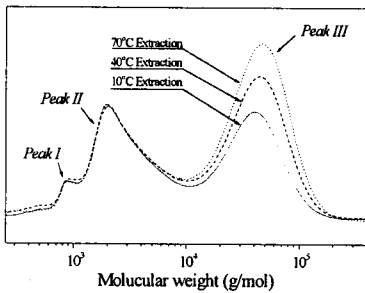


Fig. 1. Molecular weight distribution of extracts

그림에서, 용매를 이용한 추출에서 추출온도차에 관계없이 300정도의 분자량의 성분부터 약 10<sup>3</sup>정도의 고분자 성분까지의 넓은 분자량영역의 성분이 동시에 추출되는 것으로 관찰되었다. I 영역의 경우에는 분자량이 약 800 부근에서 최대값을 나타내고, 이는 중합도 (Degree of polymerization; n)로 약 10~12에 해당된다. I 영역에서는 추출온도에 따라서 차이를 나타내지 않는 것으로 보인다. II영역에서는 최대값이 약 2400 (n=30~35), III영역의 경우에는 추출온도에 따라서 차이가 있으나 약 30000~40000 (n=300~500)의 범위에서 최대값을 나타내는 것으로 측정되었다. II영역의 강도는 I영역과 동일하게 추출온도에 관계없이 동일한 것으로 측정되었으므로, I영역과 II영역의 분자량을 갖는 성분의 추출현상은 추출온도의 영향을 받지 않는 결과를 얻었다. 다만, II영역의 높은 분자량 성분의 경우에는 추출온도에 따라서 약간 증가하는 경향을 나타내었다. III영역의 경우에는 이보다 낮은 분자량의 피크들과는 달리 추출온도의 증가에 따라서 피크강도가 현저히 증가하며 III영역의 위치가 점점 분자량이 큰 영역으로 이동하는 현상이 관찰되었다. 해당 분자량에서 피크의 높이는 각 분자량을 갖는 성분의 추출량을 의미하므로, 추출온도의 증가에 따라서 III영역의 분자량에 해당되는 추출량과 최대점의 분자량은 증가하는 결과를 얻었다. 이와 같은 결과로 미루어, 동일 100시간 추출에서 추출온도를 증가시키는 경우, 수천 정도의 낮은 분자량 성분의 추출량과 추출성분의

분자량은 변화가 없으나, 10<sup>4</sup>정도의 분자량을 갖는 성분의 추출은 크게 증가하며 온도증가에 따라서 보다 높은 분자량 성분이 추출되는 결과를 얻었다.

## 2.2 발수성 회복속도의 측정

### 2.2.1 탄소증착면 위로의 저분자 성분의 이동

용매추출된 실리코 고무의 발수성 회복속도는 탄소를 증착시킨 시료의 표면에 확산되어 증가하는 실리코 수지의 화학그룹들을 FTIR-ATR (Nicolet)을 이용하여 측정하였다. 진공증착시킨 탄소막의 두께는 약 100 $\mu$ m로, 탄소막으로 인해 최초에는 보이지 않던 화학그룹이 시간의 경과에 따라서 이 층을 통하여 확산되어 분광기에 측정되는 것이다. 전반사법에 사용된 광학결정은 Ge이며, 45°의 입사각도를 갖는 것을 사용하였다. 동시에 진공증착시킨 2장의 시료는 Ge결정의 양면에 각 시료당 동일한 압력이 가해지도록 주의하여 고정시킨 후, 24시간동안 측정하였다. Beer 법칙으로부터 각 파수에 대응하는 화학그룹의 농도와 흡광도는 직접적인 비례관계를 가지고 있으므로 흡광도의 증가는 시간의 증가에 따라서 표면에 이동하는 저분자성분의 농도가 증가하는 것을 나타낸다 (Fig. 2) [6].

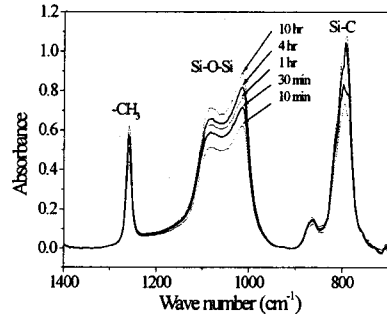


Fig. 2. Time variance of ATR-FTIR spectra of silicone rubber extracted at 40°C for 100hrs.

### 2.2.2 발수성 회복의 시정수의 계산

FTIR-ATR에 의하여 측정된 스펙트럼으로부터 얻어 진 각 화학그룹의 흡광도가 시간에 따라서 변화하는 곡선을 다음의 식으로 fitting하여 각 시료에서의 상수, a를 구하였다.

$$A = K(1 - \exp[-a(t+B)]) \quad (2)$$

위의 식에서 A는 흡광도, K는 포화시의 흡광도, a는 시간의 역수를 단위로 갖는 상수, t는 측정시간이고, B는 측정의 종료시간이다 [7]. 측정시간의 시작점은 탄소증착 직후이고, 본 연구에서 확산에 대한 시상수는 측정된 a의 역수이다. Fig. 3에 기준시료와 추출시료에 있어서 측정된 상수, a를 대입하여, K=1, B=0로 normalize시킨 결과를 나타내었다. 그림에서 추출온도의 증가에 따라서 시정수가 증가한 후 포화되는 경향을 보이며, 추출온도의 증가에 따라서 포화되는 속도 즉, 회복속도가 감소함을 확인할 수 있다. 그러므로, 용매추출시킨 시료들의 경우, 기준시료보다 시정수가 증가하는 즉, 발수성의 회복이 상대적으로 감소하는 것으로 얻어졌다. 발수성의 회복속도가 감소하는 현상은 기준시료와 EXT10의 감소율이 EXT40과 EXT70에서의 감소율보다 더 큰 감소율로 감소하며, 추출온도의 증가에 따라서 감소율이 작아지는 것으로 측정되었다.

FTIR-ATR에 의하여 측정된 시간상수와 추출된 성분의 III영역의 중량평균분자량과의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 추출물의 수평균분자량이 증가함에 따

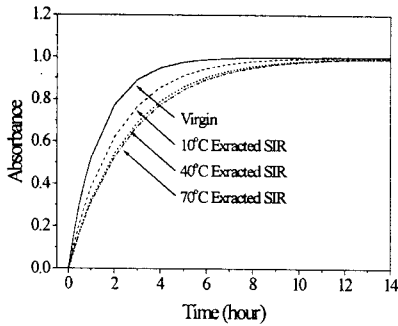


Fig. 3. Normalization of time dependence of diffusion of silicone species through a carbon coating.

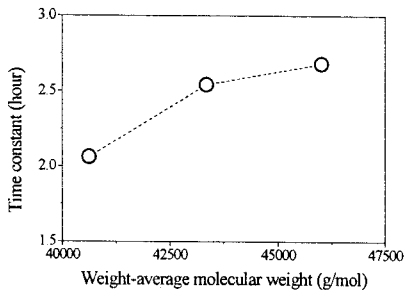


Fig. 4. Effect of weight-average MW extracts (Peak III) on the time constant of extracted silicone rubber.

라서 시간정수는 증가하며, 추출량의 증가에 대해서도 동일한 결과를 얻었다. 앞 절에서 언급한 바와 같이 시간상수가 발수성이 회복되는데 필요로 하는 시간을 의미하기 때문에 발수성의 회복속도는 III영역의 변화에 의해 영향을 받는 것으로 보인다. 그러나 30000~40000 정도의 거대분자가 확산되는 것은 시간적으로 어려울 것으로 여겨지므로, 본 연구의 차이는 III영역중 낮은 분자량 부분 즉, 수천 정도의 실리콘 분자의 영향에 기인한 것으로 보인다. 기존의 연구에 의하면 분자량이 4300인 환상의 실리콘과 4700인 채상의 실리콘도  $4 \sim 8 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 의 확산상수를 가지고 상온에서 실리콘 내부를 확산하는 결과가 보고된 바가 있다 [8]. 이는 단순히 분자량이 적은 성분만이 확산가능한 것이 아니라 실리콘고무의 사슬의 유연성과 큰 자유부피를 이용하여 분자량이 5000 이상인 채상과 환상의 실리콘이 내부로부터 표면으로 확산가능한 것으로 여겨진다. 따라서 실리콘 고무 내부에 존재하는 수천의 분자량을 갖는 실리콘의 양의 차이가 발수성 회복속도에 영향을 미치는 것으로 보인다.

### 2.3. 추출된 실리콘고무의 접촉각변화

실리콘 수지의 발수성 회복현상을 조사하기 위하여 접촉각 측정기 (Kyowa Kaimenkagaku Co.)를 이용하여 Sessile drop 방법에 의해 접촉각을 측정하였다. 동일조건에서 측정 전에 시료의 표면에 탄소를 증착시킨 후 측정하였다. 접촉각의 측정은 주사기를 이용하여  $20 \mu\text{l}$ 의 탈이온증류수를 시료 표면에 얹은 후 각도를 측정하였다. 각 측정시간당 5회 측정하여 평균값을 측정치로 결정하였다.

추출하지 않은 기준시료와 추출한 세가지 시료에 탄소 박막을 진공증착시킨 후, 접촉각 측정기를 이용하여 시간의 경과에 따른 전전접촉각을 Fig. 5에 나타내었다. 시간의 경과에는 진공증착완료시간을 기준점 ( $t=0$ )으로 하였으며, 네 가지 시료 모두 진공증착 직후에는 접촉각이

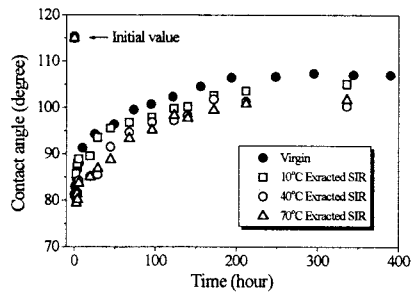


Fig. 5. Water contact angle on a carbon coating of extracted SIR.

크게 감소한 후, 시간의 경과 따라서 회복되는 경향을 나타내었다. 접촉각의 회복속도는 추출하지 않은 기준시료가 가장 빠르고, EXT40과 EXT70의 경우가 가장 느리며 거의 유사한 크기를 보이는 것으로 측정되었다. EXT10의 경우에는 초기에는 기준시료와 유사한 속도를 나타내었으나 시간의 경과에 따라서 증가속도가 감소하는 것으로 측정되었다.

### 3. 결론

실리콘 고무의 발수성회복에 미치는 실리콘 고무의 확산가능성분의 분자량의 영향을 측정하기 위하여, 세 온도에서 각각 용매추출시킨 추출물의 분자량분포 측정결과, 추출온도의 차이에 의하여 3000 정도의 분자량까지의 추출경향은 동일하나, 온도가 증가하면 보다 큰 분자량 성분의 추출량이 증가하였다. 추출 실리콘 고무 표면에 탄소박막을 진공증착한 후, 탄소표면에 있어서 적외선 흡수의 경시변화를 측정된 결과, 발수성 회복의 시정수는 추출온도의 증가에 따라서 감소하였다. 그리고, 추출물의 평균분자량의 증가에 따라서 시정수가 증가하여 포화되는 경향을 나타내며, 이는 추출물 중 저분자량의 성분뿐만이 아닌 수 천 정도의 분자량을 갖는 실리콘 성분에 의해서도 발수성 회복속도가 큰 영향을 받는 것을 확인하였다.

### (참고 문헌)

- [1] J. Kim, M. K. Chaudhury and M. J. Owen, "Hydrophobicity Loss and Recovery of Silicone HV Insulation", IEEE Trans. on Dielectr. Electr. Insul., Vol. DEI-6, No. 5, pp. 703-717, 1999.
- [2] H. Hillborg and U. W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers", IEEE Trans. on Dielectr. Electr. Insul., Vol. DEI-6, No. 5, pp. 703-717, 1999.
- [3] K. Izumi and K. Kadotani, "Applications of Polymeric Outdoor Insulator in Japan", IEEE Trans. on Dielectr. Electr. Insul., Vol. DEI-6, No. 5, pp. 595-604, 1999.
- [4] J. W. Chang and R. S. Gorur, "Surface Recovery of Silicone Rubber Used for HV Outdoor Insulation", IEEE Trans. on Dielectr. Electr. Insul., Vol. DEI-1, No. 6, pp. 1039-1046, 1994.
- [5] S. H. Kim, E. A. Cherney and R. Hackam, "The Loss and Recovery of Hydrophobicity of RTV Silicone Rubber Insulator Coating", IEEE PES 90 WM 024-OPWRD, 1990. [13] J. M. Watson, G. S. Zhang and P. A. Payne, "The Diffusion Mechanism in Silicone Rubber", J. Membrane Sci., Vol. 73, pp. 55-71, 1992.
- [6] H. Homma, T. Kuroyagi, K. Izumi, C. L. Mirley, J. Ronzello and S. A. Boggs, "Diffusion of Low Molecular Weight Siloxane from Bulk to Surface", IEEE Trans. on Dielectr. Electr. Insul., Vol. DEI-6, No. 3, pp. 370-375, 1999.
- [7] L. Garrido, J. E. Mark, S. J. Clarson and J. A. Semlyen, "Studies of Cyclic and Linear Poly(dimethylsiloxanes). 15. Diffusion Coefficient from Network Sorption Measurements", Polym. Commun., Vol. 25, No. 7, pp. 218-220, 1984.