

장기 코로나 처리에 따른 RTV 실리콘 절연재료의 특성변화

Effect of Long-term Corona-discharge on RTV Silicone Rubber

연복희, 안종식, 허창수

(Bok-Hee Youn, Jong-Sik Ahn, Chang-Su Huh)

Abstract

This paper investigated the aging characteristic under long-term corona discharge on room temperature vulcanized silicone rubber, which has been using as a protective coating material for solving the contaminant problem. The applied electrical field is 10kV/cm ac and corona discharge treatment was applied on RTV silicone rubber sheet for maximum 250 hours. With the duration of corona discharge, the diffusible low molecular weight species increased, which was determined the usage of n-hexane extraction method. In addition, the contaminant layer was formed on the treated surface, and then measured the contact angle. We investigated the relation of contact angle and diffusible low molecular weight species. It is found that scissor of main chain PDMS and side chains (CH_3) and the generation of LMW species were occurred by a corona discharge. The improvement of hydrophobicity rate is thought due to the increase of diffusible LMW species.

Key Words : RTV silicone rubber, Corona-discharge, Hydrophobicity, Recovery

1. 서 론¹⁾

육외에 사용되는 절연물은 염분, 먼지, 화학물질 및 대기 중의 오염물이 표면에 축적된 상태에서 비 또는 이슬 같은 수분이 존재할 경우, 절연물 표면에 수분층을 형성하게 된다. 이 수분층은 절연물 표면에 붙어 있는 오염물질이 용해되어 이온화되고, 이로 인하여 누설전류가 표면전체에 흐르게 된

다. 표면의 누설전류가 심해지면 국부적으로 건조시켜 전압불균형이 발생되고 건조대 아크를 유발하여 섬락으로 이어질수 있다. 이러한 열화현상 때문에 발생하는 여러 가지 절연물의 사고로 인하여 매년 막대한 경제적 손실이 발생하고 있다. 이러한 표면 오손에 따른 섬락을 방지하는 방법으로 정기적인 물청소가 광범위하게 사용되고 있지만, 인건비가 높고 청소주기를 판단하기 어렵다는 문제가 있다. 이외에도 실리콘 컴파운드를 도포하거나 절연체의 구조를 복잡하게 하여 누설거리를 길게 하는 방법, 반도체 박막을 만들어 절연물 표면을 지속적으로 건조한 상태로 하는 방법이 사용되고 있다. 또한 외피재의 고분자화로 오손문제를 줄이고

인하대학교 전기공학과
(인천시 용현3동 253번지,
Fax : 032-863-5822
E-mail : g1991139@inhavision.inha.ac.kr)

중량적인 이점을 이용하는 애자가 사용되고 있다. 하지만, 이 또한 오손문제를 무시할 수 없으며, 경시적인 열화현상이 크다는 문제가 여전히 존재한다. 국내에서는 아직도 고분자 절연체의 평가를 위한 기준이 부족한 상태이며, 열화 판정 및 수명에 측도 아직 미미한 상태이다. 본 논문은 위와 같은 오손문제를 절연체 표면에 발수성을 부여하여 해결하고자 사용중인 코팅형 상온경화형 실리콘고무의 장기 코로나 열화특성을 조사하였다. 이러한 실리콘 고무는 기본 화학구조가 PDMS로 주쇄는 실리콘과 산소의 반복구조로 되어있다. 이들 분자는 높은 결합에너지를 가지고 있어서 내후성이 우수하다. PDMS의 독특한 특징으로 주쇄가 유연하게 움직일 수 있어 메틸기가 항상 표면 쪽으로 위치하여 낮은 표면에너지를 유지시킨다. 또한 PDMS에는 불활성이면서 환형인 저분자 실리콘이 포함되어 있는데 반응할 수 있는 말단을 전혀 가지고 있지 않아서 경화 반응에 포함되지 않는다. 환형 실리콘 저분자가 컴파운드 상태에서 경화되면 탄성체가 되므로 경화된 표면으로 서서히 확산되어 나올 수 있다. 이것은 실리콘 고무 표면과 오손물을 감싸 발수성을 회복시키는 역할을 한다. 그러므로 벌크 내에 존재하는 저분자량 성분은 실리콘 고무의 발수성 회복력에 중요한 역할을 하게 된다. 본 논문에서는 장기 코로나 방전처리에 따른 RTV 실리콘 고무 체적내의 저분자량 성분의 양과 표면의 발수성 회복의 특성변화를 중심으로 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에 사용된 실리콘 고무는 각종 애자 및 부싱류에 코팅제로 사용되고 있는 상온경화형 실리콘 고무로 보강성 충전제 및 내트래킹 및 내침식성 향상을 위해 ATH가 첨가된 것이다. 시료 제작을 위해 2mm의 알루미늄 금형을 제작하여, 액상실리콘 고무를 부어 공기중에서 최대 50시간 이상 경화시켰다. 시료의 한쪽은 공기 중에 노출시켰으며, 다른 한쪽은 PET필름을 금형 위쪽에 놓아 경화 후 쉽게 분리되도록 하였다.

2.2 코로나 방전 처리장비

실리콘 고무의 코로나 방전처리를 위해 평판 대 평판 전극사이에 양쪽으로 유리를 삽입하고 RTV 실리콘고무를 유리사이에 두었다. 인가전압은 AC 20kV로 고정하였으며, 최대 250시간 처리하여 표

면특성 및 저분자량 추출시험에 사용하였다. 코로나 처리장비의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

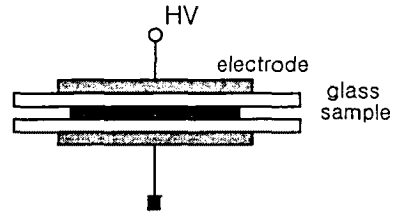


그림 1. 코로나 방전처리 개략도.

Fig. 2. Corona-discharge equipment.

2.3 접촉각 측정 및 저분자량 추출

시료표면 오손 후, 일정시간 경과 마다, 아래와 같은 방법으로 정적접촉각을 측정하였다. 우선 시료 표면에 2 μ l의 증류수를 micro syringe를 이용하여 일정한 높이에서 떨어뜨린 후, 시간이 경과하면서 접촉각이 감소하여 1분 후에 접촉각 측정기를 사용하여 측정하였다. 모든 시료에서 균일하게 10 지점 이상을 측정하였으며, 접촉각 측정으로 인해 표면에 존재하는 수분의 영향을 막기위해 한 번 사용한 시료는 사용하지 않았다. 또한, 표면 발수성에 중요한 역할을 하는 저분자량 성분은 각 시료를 20 \times 20mm로 잘라 헥산에 최대 300시간 침적하여 저분자량을 추출한 후, 중량변화를 측정하여 저분자량을 계산하였다. 본 실험결과는 초기시료 대비 중량비로 나타내었다.

2.4 오손물 제조 및 오손층 형성

오손액은 폴리머 애자의피 오손층 형성을 위해 IEC 507 규정에 따라 제조하였다. 카올린 40g과 NaCl 20g을 탈이온수 1l에 혼합 용해시켜, 항시 교반하여 사용하였다. 오손액 부착을 용이하게하기 위하여 30g의 카올린을 100ml의 탈이온수에 혼합하고, 붓을 이용하여 시료표면에 일정하게 도포하였다. 그 후, 건조기에서 수분을 증발시킨 후, 수돗물에 표면의 과도한 오손물질을 닦아내면 일정하게 남고, 그 위에 앞에서 기술한 오손액에 15초동안 침적시킨 후, 꺼내어 다시 20분 동안 건조시켰다. 사용한 오손액의 전도도는 35mS/cm를 나타내었으며, 초기시료의 염분등가 밀도가 약 0.03mg/cm² 정도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 코로나 처리에 따른 발수성 및 저분자량 성분의 변화

코로나 처리시간에 따른 RTV 실리콘 고무의 표면 발수성 저하와 저분자량 성분 추출로 인한 중량변화를 그림 2와 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 코로나 처리시간이 길어지면서 표면 발수성은 급격히 저하하였으며, 10시간 이후에는 접촉각을 측정할 수 없을 정도로 물막을 이루었다. 또한, 핵산 추출법에 의한 저분자량 성분의

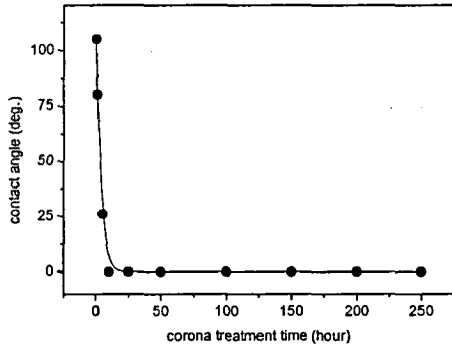


그림 2. 코로나 방전처리에 따른 접촉각변화.
Fig. 2. contact angle with Corona-discharge.

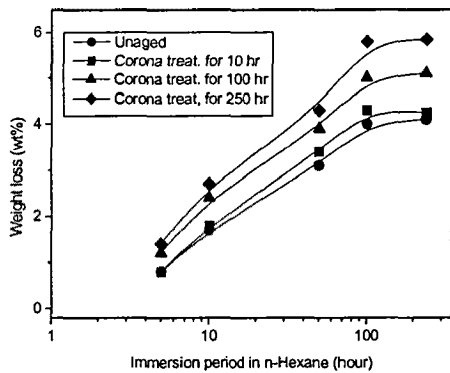


그림 3. 코로나 방전처리에 따른 저분자량 추출량.
Fig. 3. Weight loss with Corona-discharge.

추출 결과 코로나 방전시간이 길어지면서 점차 핵산 중으로 추출되어 나온 저분자량 성분이 증가하였다. 이러한 결과로 볼 때, 코로나 방전처리로 인

하여 표면의 발수성 메틸기들이 절단되고 산화되어 표면에너지가 증가한 것으로 판단되며, 또한 주쇄 또한 절단되어 저분자량 성분이 증가한 것으로 판단된다. 다른 연구결과에 따르면, 코로나 방전처리에 의해 표면에 생성된 산화층으로 벌크에 존재하던 저분자량 성분의 확산을 저해하는 것으로 발표되었지만, 본 실험결과 양적인 증가가 나타났다.

그리하여, 코로나 방전처리 시료와 비교를 위한 초기시료 표면에 오손층 형성 후, 각기 다른 온도 분위기에서 발수성 회복 특성을 조사하였다. 25°C에서 75°C의 범위에서 처리한 시료를 최대 100시간 회복시간을 두며 접촉각 측정결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가하면서 회복속도는 빠른 시간에 나타났으며, 5시간 이내에 모두 회복되어 포화되었다.

3.2 코로나 처리에 따른 발수성 회복

자외선 처리시간을 달리한 시료를 실험방법에 따른 오손층을 형성하여 휴지시간에 따른 발수성 회복특성을 살펴보았다. 이러한 실험으로, 실제 사용중에서 코로나 방전에 의해 표면 발수성이 저하하고 오손층이 형성된 후의 발수성 회복특성을 고찰할 수 있다. 그림 5에 측정결과를 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이, 초기시료의 오손층 형성 후와 비교해 볼 때, 코로나 방전처리가 10시간 된

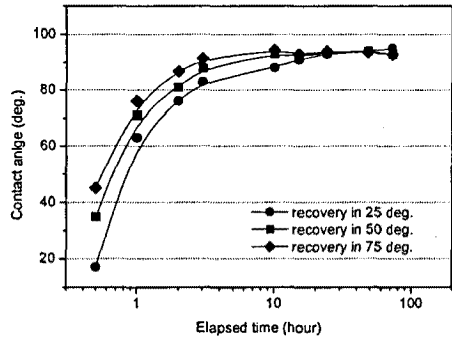


그림 4. 오손층 형성 후 초기시료의 발수성 회복.
Fig. 4. Hydrophobic recovery after treating with corona discharge.

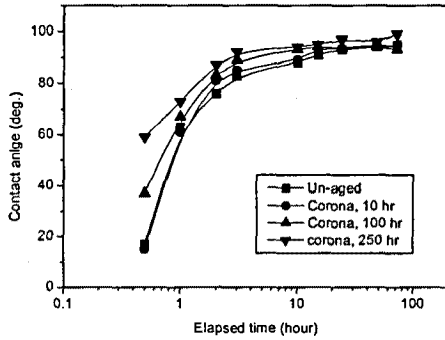


그림 5. 코로나 방전처리 된 시료의 오손층 형성 후 발수성 회복.

Fig. 5. Hydrophobic recovery after forming contaminant layer on corona-treated samples.

것은 발수성회복에 차이가 나타나지 않았지만, 100 시간과 250시간 처리된 시료는 단시간 내에 발수성을 회복하였다. 이는 저분자량 추출 결과와 함께 고려해 볼 때, 벌크내에 존재하는 유동성 저분자량 성분이 양적으로 증가하여 표면으로 빠른 시간 내에 회복하는 것으로 판단된다.

위 결과와 앞서의 연구결과로 판단해 볼 때, RTV 실리콘 고무에서 코로나 방전으로 인해 고에너지의 방전으로 순간적인 열적 스트레스가 가해지고, 이로 인해 PDMS 주쇄 및 측쇄가 절단되어 $\cdot Si$, $\cdot CH_2$ 및 $\cdot O$ 라디칼 등이 발생한다. 이 곳에 산소기나 수산기가 부착하여 실라놀기 및 카르복실기가 부착된 하나의 결합쇄를 만들거나 자체가 결합하여 환형 실리콘 올리고머를 만든다. 이렇게 되면 점차 유동성 저분자량 성분이 증가하게 되어 표면에 형성된 오손물을 빠른 시간 내에 포괄하여 표면의 발수성을 회복시킬 수 있는 상태가 된다. 실 선로 중에 사용되었을 때, 여러 가지 환경인자가 스트레스를 가하며, 이러한 저분자량이 계속 확산하여 발수성 유지를 하면서 점차 감소하지만 발수성 유지가 계속되는 것은 이러한 코로나 방전으로 인해 지속적으로 저분자량이 생성되기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

최대 250 시간의 장시간 코로나 방전을 옥외용 RTV 실리콘 고무 코팅재에 처리를 가하여 실험하

여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- [1] 코로나 방전처리로 인하여 표면 발수성은 단 시간에 저하하였지만, 단시간의 회복시간이라도 발수성이 초기상태까지 회복하였다.
- [2] 방전처리된 시료에 오손층을 형성하고, 그 후의 발수성 회복특성을 조사한 결과, 방전처리 시간이 길어지면서 벌크내에 존재하는 저분자량이 증가하였고, 이로 인하여 발수성 회복속도가 빠르게 나타났다.

지금까지의 여러 가지 화학적 메카니즘과 본 연구결과를 고려하여 볼 때, RTV 실리콘 고무에 코로나 방전으로 인하여 국부적인 고온이 발생하고 이로 인하여 주쇄 및 측쇄가 절단되어, 표면에는 친수성기가 나타날 뿐만 아니라 주쇄가 절단되어 환형 실리콘 결합쇄를 만들게 된다. 이는 방전처리 시간이 길어지면서 점차 증가하여 유동성 저분자량 성분이 증가한 것으로 보인다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] H. Hillborg, U. W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone rubbers", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 5, pp. 703-717
- [2] N. Yoshimura, S. Kumagai, "Electrical and Environmental aging of Silicone Rubber Used in Outdoor Insulation", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 5, pp. 632-650, October 1999
- [3] A. Toth, I. Bertoti, M. Blazso, G. Banhegyi, A. Bogнар, P. Szaplanczay, "Oxidative Damage and Recovery of Silicone Rubber Surface. I. X-ray Photoelectron Spectroscopic Study", J. of Applied Polymer Science, Vol. 52, pp. 1293-1307, 1999
- [4] H. Hillborg, U. W. Gedde, "Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges", Polymer, Vol. 39, No. 10, pp. 1991-1998, 1998