

Hydroxy Silicone Oil이 실리콘 고무의 절연특성에 미치는 영향

강동필, 박효열, 안명상, 김대환, 이추범*, 오세호*

한국전기연구원, 동양실리콘(주)*

Effects of Hydroxy Silicone Oil on Insulation Properties of Silicone Rubber

Dong-Pil Kang, Hoy-Yul Park, Myeong-Sang Ahn, Dae-Whan Kim, Hoo-Bum Lee*, Se-Ho Oh*

Korea Electrotechnology Research Institute, Dong Yang Silicone Co.*

abstract

폴리머 애자용 Shed 재료의 전기방전에 대한 열화내성과 표면발수성은 제품의 장기성능에 있어서 가장 중요한 물성들이다. 그러나 무기보강재의 첨가량이 많아 무결점 성형성을 만족하도록 하기 위해서 Process Oil의 사용이 불가피한데 사용하는 오일의 종류와 양에 따라 옥외절연물의 장기성능에 영향을 주는 표면발수성이나 방전내성은 크게 차이가 나는 것으로 밝혀져 있다.

본 논문에서는 화학적 구조와 점도가 다른 몇 종의 hydroxy silicone oil(HS 오일)을 혼련(kneading)하는 과정에 첨가하여 이들 오일의 종류와 양이 고무의 기본적인 물성, 발수성, 방전열화내성, 내트래킹성 등에 어떻게 영향을 주는가를 조사하였다. 코로나 처리시간에 따라서 접촉각의 저하정도와 코로나 처리 후 경과시간에 따른 발수성의 회복특성을 조사하였다. HS 오일의 점도에 따라 초기발수성, 발수성 회복특성의 차이가 많았다. 점도가 낮을수록 초기 발수성 저하는 크며 회복속도는 빠른 반면 점도가 높을수록 초기 발수성 저하는 작은 반면은 발수성 회복속도는 다소 느리게 나타났다. 내트래킹성 결과는 점도가 높을수록 우수한 특성을 보였다. 결론적으로 폴리머 애자용 실리콘고무의 컴파운드에서 실리콘오일의 선택은 성형작업성, 발수성회복 특성, 열화내성 외에 가격 등을 고려하여 최적화가 필요하다.

Key Words : Hydroxy silicone oil, silicone rubber, hydrophobicity, contact angle, corona

1. 서 론

최근 Shed용 소재로 고무를 사용한 폴리머 애자들의 보급이 확대되고 있지만 고무소재 종류 및 처방에 따른 성능차이가 나타나고 있어 장기신뢰성에 대한 불안감은 아직도 상존하고 있다. 폴리머 Shed 소재들이 자기재 소재에 비하여 내열성과 내후성이 부족한 것은 사실이지만 절연물 표면이 오염과 습윤된 조건에서 절연성능을 비교한다면 폴리머의 특성이 우수한 것으로 밝혀지고 있다. 문제는 장기간에 걸친 절연성능저하가 소재의 종류 및 소재의 처방에 따라 상당히 다르게 나타나고 있다는 점이다.

옥외절연물의 오염과 습윤의 불가피성을 고려해 볼 때 shed 재료의 발수성과 전기방전에 의한 열화내성은 대단히 중요하다.

실리콘 고무는 주사슬이 무기결합적 특성을 가지고 있어 내열성과 내후성이 우수하다. 낮은 표면에너지로 인하여 발수성과 발수성 회복특성이 우수할 뿐만 아니라 방전으로 발수성을 잃거나 친수성의 물질로 표면이 오손되어 발수성이 저하되었을 경우에도 1-2시간정도에 거의 초기 발수성까지 회복되는 동적 특성[1-6]을 보이고 있어 옥외절연물에서 요구되는 내오염성과 내트래킹성이 우수하여 실리콘 고무가 가장 전도유망한 소재로 인식되어 가고 있다.

표면방전 시 고무소재의 열화를 막기 위하여 다량

의 ATH가 첨가되고 있는데 ATH의 첨가량, 표면처리상태, 입도 등에 의해 실리콘 고무의 발수성과 그의 회복특성은 다르게 나타날 수가 있다. 이것은 실리콘고무의 발수성이 ATH의 표면상태에 상당히 의존적임을 암시해 주고 있다. 그런가 하면 무기보강재의 첨가량이 많아 성형작업성 만족을 위해서 Process Oil의 사용이 불가피한데 사용하는 오일의 종류와 양에 따라 표면발수성이나 방전내성은 크게 다르게 나타난다.

본 논문에서는 화학적 구조가 다른 HS 오일을 첨가하여 실리콘고무로서의 일반적 물성 외에 초고압옥외절연물의 shed 재료로서 장기성능에 영향을 주는 방전열화내성과 표면발수성의 회복특성에 대해서 연구하였다.

2. 실험

2.1 실리콘 고무 컴파운드의 제작

일본 도시바 실리콘의 base gum과 antitracking agent로 실란으로 표면 처리된 Huber(1.1 μ m)사 ATH를 사용하였다. 고무처방에 사용된 오일의 종류와 시편명은 표 1에 정리하였다. 처방된 구성성분들을 계량하고 kneader를 사용하여 혼합하였으며, 평가용 실험시편은 프레스를 사용하여 175 $^{\circ}$ C에서 15분간 경화시켜 제작하였다.

표 1. 실리콘 고무 컴파운드의 구성성분

Ingredients(phr) \ Name	SC	SC	SC	SC	SC
	1	2	3	4	5
Base Gum	100	100	100	100	100
ATH Content	140	140	140	140	140
PDMS(50 cPs)	1	1	1	1	1
OH-t-PDMS(40 cPs)	6				
OH-t-PDMS(50 cPs)		6			
OH-t-PDMS(60 cPs)			6		
OH-t-PDMS(70 cPs)				6	
OH-t-PMPS(1040 cPs)					6
OH-t-cyclosiloxane(70 cPs)	1	1	1	1	1

2.2 코로나 방전에 의한 실리콘 고무표면의 열화

코로나방전 처리장치(Tantec GmbH, Denmark)는 10 cm의 진폭을 가지고 초당 1회식 scan(왕복운동)을 하도록 제작되어 있으며(그림 1), 상압에서 균일

한 코로나 방전을 발생시키기 위하여 25 kHz, 10 kV의 전원을 사용하였다. 세라믹 롤전극과 시편 표면과의 거리는 2 mm로서 모든 시편에 동일하게 적용하였다. 실험에 사용한 판상시편의 크기는 100 \times 100 \times 2 mm³이었으며 각 시편별로 100회, 1000회로 나누어 코로나 방전열화실험을 하였다. 방전열화된 시편으로 SEM을 사용하여 표면열화정도를 비교하였으며 발수성 회복특성을 평가하였다.

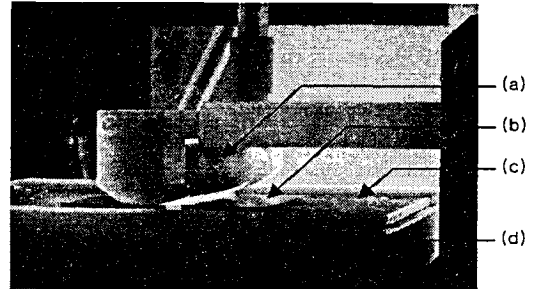


그림 1. 코로나를 이용한 실리콘 고무의 표면처리

- (a) ceramic roll electrode(corona electrode)
- (b) specimen
- (c) bottom electrode
- (d) PTFE insulator

2.3 발수성 측정

코로나 방전 처리된 실리콘 고무표면의 열화에 따른 발수성 감소와 방치시간에 따른 발수성 회복특성을 조사하기 위하여 Surface and Electro- Optics사의 Dynamic Contact Angle Meter를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 적가한 물의 양은 10 μ l이었으며 적가 10초 후에 값을 측정하였다.

2.4 SEM 측정

실리콘 고무의 표면을 코로나로 방전처리 후 표면의 열화상태를 Hitachi사의 전자현미경(S-2700)을 사용하여 관찰하였다. 측정을 위하여 코로나 처리는 100회 및 1000회 하였고 1000배의 배율로 측정하였다.

2.5 내아크성 측정

ASTM D495의 규정에 의하여 시료의 내아크성을 측정하였는데 실리콘 고무는 아크에 의하여 탄화가 되지 않으므로 본 연구에서는 시편에 420초의 아크를 발생시킨 후 그 때까지의 무게손실을 측정의 기준으로 삼았다.

2.6 내트래킹성 측정

IEC 60587의 규정에 의하여 시료의 내트래킹성을 측정하였다. 그러나 규정에 의한 트래킹 파괴는 실리콘 고무에서 거의 발생되지 않으므로 본 연구에서는 4.5 kV의 전압을 6시간 동안 인가 후 발생한 무게손실을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

실리콘 고무의 발수성이 잘 유지되는 것은 실리콘 고분자의 낮은 분자간력, 확산된 저분자에 의한 오염물질의 encapsulation, 오염물질에 의한 표면 porosity 변화 등에 기인하고 있다. 실리콘 고무의 process oil로 사용할 수 있는 fluid로는 비반응성인 PDMS와 터미널에 반응성기를 가진 다양한 오일들이 있는데 HS 오일은 분자크기에 비해 점도가 높고 보강재 무기를 표면과의 반응성이 기대되고 표면으로 migration 속도가 느리고 오염물질의 종류에 따른 wetting성이 우수한 것으로 예상되지만 점도에 따라서 이들 거동과 밀접한 관련성이 있는 표면의 질연특성 차이를 비교분석하는 것은 중요한 의미를 가지고 있다.

3.1 발수성

시료 SC1, SC2, SC3, SC4 및 SC5에 대하여 코로나를 100회 처리 후 발수성의 회복특성을 측정하여 결과를 그림 2에 나타내었다.

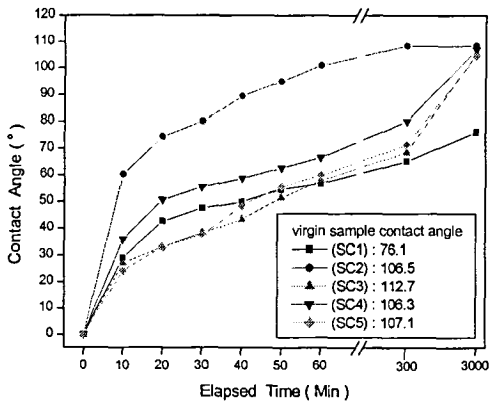
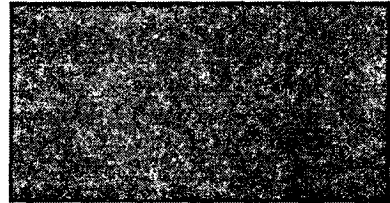


그림 2. 코로나 처리 후 시간에 따른 실리콘 고무 시료의 접촉각 회복특성

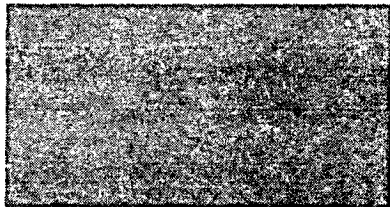
경과시간이 0으로 표기된 것은 코로나 처리 후 곧바로 접촉각을 측정한 것이고 3,000시간이 경과한 시편의 접촉각은 코로나 처리하기 전의 접촉각과 거의 유사한 값을 보였으며 이것은 2일 정도 경과하면 원래 상태로 발수성이 회복되고 있음을 의미한다. 40 cPs인 HS 오일은 초기 접촉각은 낮고 발수성 회복도 다소 느리다. 여기에 비해 50 cPs인 HS 오일은 발수성 회복속도가 매우 빠름을 알 수 있다. 그러나 점도가 높아지면 발수성 회복속도가 느려져 1040 cPs인 HS 오일의 경우는 회복속도가 아주 느림을 알 수 있다. HS 오일의 점도에 따라 발수성 회복속도는 크게 영향을 받으며 적당한 점도의 선택이 필요한 것으로 보인다.

3.2 SEM

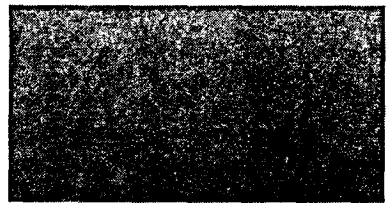
시료 SC4에 대하여 코로나 처리를 하지 않은 건전시료와 코로나 처리를 각각 100회 및 1000회한 시료를 SEM으로 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다.



건전시료



코로나를 100회 처리한 시료



코로나를 1000회 처리한 시료 SC4

그림 3. 시료 SC4의 SEM 사진

SEM 관찰결과 코로나 처리를 각각 100회 및 1000회한 시료에서 표면열화가 진행되어 요철정도가 커진 것을 관찰할 수 있다.

3.3 내트래킹성

시료 SC1, SC2, SC3, SC4 및 SC5에 대하여 4.5 kV의 전압을 6시간 동안 인가 후 발생한 무게손실을 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다.

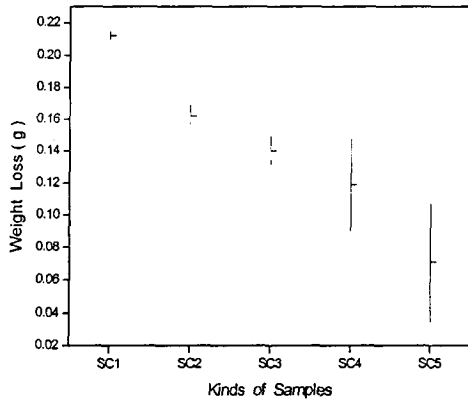


그림 4. 샘플의 종류에 따른 내트래킹성

HS 오일은 점도가 낮을수록 터미널의 OH기의 영향이 크게 나타날 것으로 예상되는데 트래킹 특성은 표면에 물이 존재하고 전기방전에 의한 열과 광이 발생하는 환경이라고 본다면 분자가 적어 열화속도가 빠를 수도 있지만 고온에서 오일의 물에 대한 용해도가 커서 쉽게 용해되어 없어질 수도 있다. 첨가한 오일의 점도가 높아질수록 트래킹에 의한 무게손실은 감소함을 보이고 있지만 점도가 높아질수록 무게감소의 오차 폭이 점점 커짐을 알 수 있다. 이것은 첨가된 오일이 무기물의 표면에 효과적으로 작용하지 못하고 최적의 양이 되지 못한다기 때문이다.

4. 결론

1. 40 cPs HS 오일 첨가 고무는 초기 접촉각도 낮고 접촉각 회복속도도 느렸으나 50 cPs HS 오일 첨가 고무는 초기 접촉각도 우수하고 접촉각 회복특성도 양호하였다. 그러나 60 cPs 이상인 HS 오일의 경우는 점도 증가와 더불어 접촉각 회복속도가 느려지는 것을 알 수 있다.

2. 코로나 방전에 의한 표면 열화는 SEM으로 관찰한 결과 HS 오일의 종류에 따라 표면 크랙이 발생하는 정도가 크게 다르게 나타났다.
3. 트래킹 방전에 의한 무게감소는 오일 점도가 높을수록 적어지지만 무게감소 오차폭이 점점 커지는 특징을 보였다.

애자의 장기성능과 관련성이 큰 표면 발수성 및 발수성 회복특성, 방전열화내성(내트래킹성, 내코로나성), 진공사출성형 등을 고려하여 적절한 점도의 오일 선택이 중요하며 최적의 오일량의 선택도 필요할 것으로 예측된다.

참고 문헌

- [1] D. H. Han, H. Y. Park, D. P. Kang, H. G. Cho, "Effects of Added Silicone Oils on the Surface Characteristics of SIR", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 9, No. 2, p. 323, 2002
- [2] 한동희, 조한구, 강동필, 민경은, "코로나 방전에 따른 실리콘 고무의 표면특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p. 133, 2002
- [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 ICPADM, 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.