

ATH의 입도에 따른 실리콘 고무의 특성

박효열, 강동필, 안명상, 김대환, 이후범*, 오세호*

한국전기연구원, 동양실리콘(주)*

Properties of Silicone Rubber According to the Addition of Different Particle Size of ATH.

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

Korea Electrotechnology Research Institute, Dong Yang Silicone Co.*

Abstract

Much quantity of anti-tracking agent, ATH is added to the silicone rubber for the protection of silicone rubber against surface discharge. Hydrophobicity recovery properties of silicone rubber could be different by the content, surface treatment state and particle size of ATH. Because hydrophobicity of silicone rubber is depend much on the surface state of ATH.

In this paper, the properties of silicone rubber is investigated according to the addition of different particle size of ATH to the silicone rubber. Hydrophobicity recovery properties and arc resistance of silicone rubber were investigated according to the addition of different particle size of ATH. Hydrophobicity recovery properties of silicone rubber were evaluated by the measurement of contact angle.

Key Words : silicone rubber, ATH, particle size, hydrophobicity

1. 서 론

최근 보급이 확대되고 있는 폴리머 애자 Shed용 소재로 고무들이 사용되고 있는데 이들은 전기방전에 의한 화학적 내구성에 있어서 세라믹 소재에 비하여 취약한 특성을 가지고 있다. 그러나 실리콘 고무는 발수성이 우수할 뿐만 아니라 방전으로 발수성을 잃거나 친수성의 물질로 표면이 오손되어 발수성이 저하되었을 경우에도 발수성을 회복시킬 수 있는 동적 특성을 보이는 것으로 알려져 있다. 이는 실리콘 분자사슬의 유연성과 저분자성 오일의 migration에 기인되고 있다.

고무원료 속에 포함된 오일은 고무가 성형되는 동안 표면으로 나와 이형제 역할도 하고 가교된 후에도 공기와 접하고 있어 표면에너지가 낮은 표면 쪽으로 스며나올 수 있어 표면의 절연능력이 중요한

애자에 있어서 상당한 의미를 갖는다. 표면에너지가 17-18 dyne/cm 정도로 매우 낮으며 표면에 오염된 물질도 쉽게 적시는 특징을 가지고 있어 애자에 있어서 매우 중요하다.

실리콘 고무의 원료인 gum은 실록산 고분자들로 구성되어 있지만 분자량 분포가 매우 크며 오일에 가까운 저분자들도 상당히 포함되어 있는 것으로 알려져 있다. 옥외절연용 실리콘 고무에는 많은 양의 보강성 filler가 처방되고 혼합과 성형성을 만족시키기 위해서 저분자량의 프로세스 오일이 첨가되기도 한다. 또한 실리콘 gum 고분자와 상용성이 떨어지는 오일이 첨가되면 가열 성형시 표면으로 유출되어 취출시 이형성을 증가시키는 내부 이형제의 역할을 하기도 한다. 이렇듯 실리콘 고무표면의 발수성에 영향을 주는 오일들만 해도 고무처방에 따라 상당히 다를 수가 있다.

실리콘 고무는 옥외환경에서도 우수한 화학안정성을 가지고 있다. 열화된 표면은 물론이고 오손된 표면에서도 발수성이 장시간 잘 유지되는 것으로 밝혀져 있다. 이와 같은 현상은 저분자의 실리콘 오일이 내부로부터 확산되어(diffusion) 열화된 표면재료나 오염물질을 덮는(encapsulation) 실리콘 고무 특유의 동적 회복능력 때문이다[1-12].

· 무기물이 보강된 복합재료의 표면에너지는 무기물의 표면상태에 크게 의존한다. 폴리머 애자 shed용 실리콘 고무에는 내트래킹성 향상을 위해서 다량의 ATH가 첨가되어 있는데 입도에 따라서 재료의 표면상태도 크게 달라질 것이므로 입도가 다른 ATH를 첨가하였을 때 물성의 차이가 크게 나타날 것으로 예상된다.

본 논문에서는 입도가 다른 ATH를 첨가하여 실리콘 고무의 특성을 조사하였다. ATH의 입도 및 코로나 처리 후 경과시간에 따른 실리콘 고무의 발수성 회복특성을 접촉각의 측정을 통하여 조사하였고, ATH의 입도에 따른 실리콘 고무의 내아크성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 실리콘 고무시편의 제작

base gum은 일본의 도시바 실리콘, antitracking agent인 ATH 1.1 μ m는 Huber, ATH 0.5, 0.8, 1.6 μ m는 나노텍 세라믹스의 제품이고 ATH는 모두 실란으로 표면처리된 것을 사용하였다. 고무처방에 사용된 오일의 종류와 시편명은 표 1에 정리하였다.

표 1. 실리콘 고무 컴파운드의 구성성분

Ingredients \ Name	S1	S2	S3	S4
Base Gum	100	100	100	100
ATH particle size(μ m)	1.6	1.1	0.8	0.5
ATH Content (phr)	155	155	155	155
OH-t-PDMS(70cPs, phr)	8	8	8	8

2.2 코로나 방전에 의한 실리콘 고무표면의 열화

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

한 코로나 방전을 발생시키기 위하여 25 kHz, 10 kV의 전원을 사용하였다. 세라믹 물전극과 시편 표면과의 거리는 2 mm로서 모든 시편에 동일하게 적용하였다. 각 시편별로 100회, 1000회로 나누어 코로나 방전열화실험을 하였다. 방전열화된 시편으로 SEM을 사용하여 표면열화 정도를 비교하였으며 발수성 회복특성을 평가하였다.

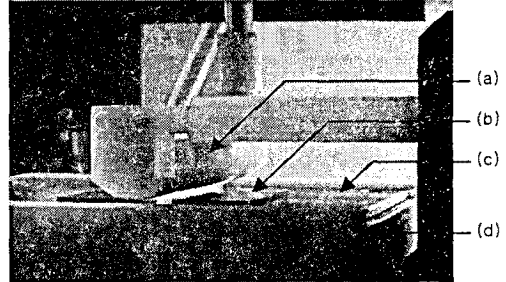


그림 1. 코로나를 이용한 실리콘 고무의 표면처리
(a) ceramic roll electrode(corona electrode)
(b) specimen
(c) bottom electrode
(d) PTFE insulator

2.3 발수성 측정

코로나 방전 처리된 실리콘 고무표면의 열화에 따른 발수성 감소와 방치시간에 따른 발수성 회복특성을 조사하기 위하여 Surface and Electro-Optics의 Dynamic Contact Angle Meter를 사용하여 접촉각을 측정하였다.

2.4 SEM 측정

실리콘 고무의 표면을 코로나로 방전처리 후 열화된 표면을 Hitachi사의 전자현미경(S-2700)을 사용하여 관찰하였다.

2.5 내아크성 측정

ASTM D495의 규정에 의하여 시료의 내아크성을 측정하였다. 아크에 의하여 재료에 도전로가 형성되면 아크가 소멸되므로 그 때까지의 시간으로 내아크성을 정의한다. 그러나 실리콘 고무는 아크에 의하여 탄화가 되지 않으므로 본 연구에서는 420초의 아크를 시편의 표면에 발생시킨 후 그 때까지의 무게 감소를 측정의 기준으로 삼았다.

3. 결과 및 토의

3.1 발수성

시료 S1, S2, S3 및 S4에 대하여 코로나를 100회 처리 후 발수성의 회복특성을 측정된 결과를 그림 2에 나타내었다. 경과시간이 -10으로 표기된 것은 코로나 처리 직전의 건전시료의 접촉각을 측정된 것이고, 경과시간이 0으로 표기된 것은 코로나 처리 후 곧 바로 접촉각을 측정된 것이다.

실리콘 고무에 첨가한 ATH의 입도가 작을수록 발수성 회복속도는 느리게 나타났고 시료 S4의 경우에는 3,000분을 방치하여도 코로나 처리 전의 접촉각을 회복하지 못하였다. ATH의 입도가 작을수록 비표면적은 크게 되므로 코로나에 의한 열화는 작을 수 있지만 발수성에 영향을 미치는 실리콘 오일의 저분자 성분이 표면에 스며나오는데 많은 시간이 걸리기 때문에 ATH의 입도가 작을수록 발수성 회복속도는 느린 것으로 생각된다.

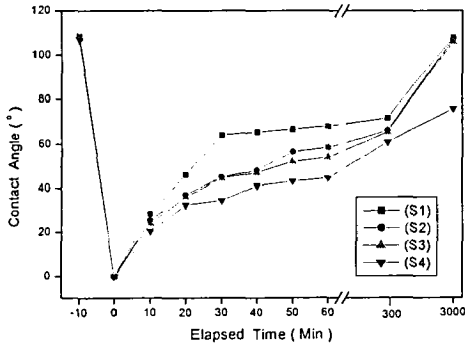
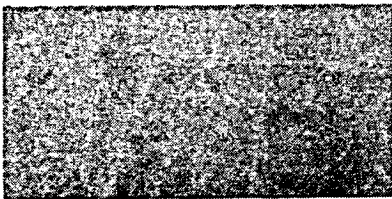


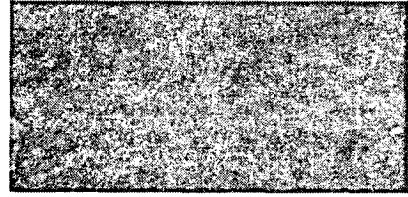
그림 2. 코로나 처리 후 방치시간에 따른 실리콘 고무 시료의 접촉각 회복특성

3.2 SEM

시료 S1 및 S4에 대하여 각각 코로나 처리를 1000회한 시료를 SEM으로 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다.



시료 S1



시료 S4

그림 3. 코로나를 1000회 처리한 시료 S1 및 S4

SEM 관찰결과 실리콘 고무에 첨가한 ATH의 입도가 작은 시료 S4에 비하여 ATH의 입도가 큰 시료 S1의 표면에서 좀 더 많은 열화현상이 관찰되었다. 코로나에 의한 열화는 ATH보다는 실리콘 고무에서 발생되는데, 입도가 작은 ATH를 첨가할수록 상대적으로 ATH의 비표면적이 크므로 코로나에 의한 열화는 첨가한 ATH의 입도가 작을수록 더 작게 나타나는 것으로 생각이 된다.

3.3 내아크성

시료 S1, S2, S3 및 S4에 대하여 아크를 420초 동안 가한 후 나타난 무게손실을 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다.

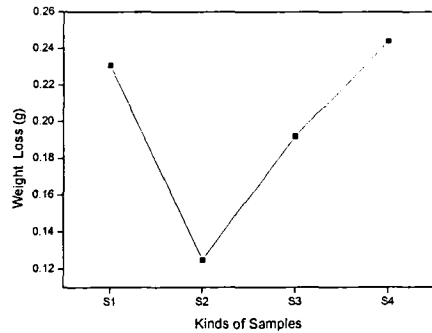


그림 4. 샘플의 종류에 따른 내아크성

내아크성은 시료의 표면에 발생시킨 아크에 견디는 성질이므로 내아크성이 우수한 ATH의 함량이 많거나 비표면적이 넓으면 내아크성이 우수할 것으로 예상된다. S1 시료에 비하여 S2 시료의 무게손실이 작은 것은 S1 시료에 비하여 S2 시료에 첨가한 ATH의 비표면적이 넓기 때문인 것으로 보인다. 그러나 S3 및 S4 시료에서는 첨가한 ATH의 양이

지나치게 많아지면서 시료의 표면상태가 나빠져서 내아크성이 나빠지게 된 것으로 보인다.

4. 결 론

1. 실리콘 고무 시편의 표면을 코로나로 처리하였을 경우 접촉각 회복속도는 입도가 작은 ATH 분말을 첨가한 실리콘 고무에 비하여 입도가 큰 ATH 분말을 첨가한 실리콘 고무에서 더 빠르게 나타났다.
2. 코로나 처리에 의한 실리콘 고무 표면의 열화는 입도가 작은 ATH를 첨가한 실리콘 고무에 비하여 입도가 큰 ATH를 첨가한 실리콘 고무에서 더 많이 나타났다.
3. 실리콘 고무를의 내아크성은 첨가한 ATH의 입도가 작을 경우 우수하게 나타났지만 입도가 일정 크기 이하로 작아질 경우 표면특성의 저하로 내아크성이 더 나빠게 나타났다.

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.
- [7] 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
- [8] 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.
- [9] R. S. Gorur, J. W. Chang, and O. G. Amburgey, "Surface hydrophobicity of polymer used for outdoor insulation", IEEE Trans. on Power Delivery, Vol. 5, No. 4, p. 1923, 1990.
- [10] 허창수, 연복희, 조한구, "HTV 실리콘 고무에서 열화인자에 따른 저분자량 성분과 표면 발수성의 변화", 전기전자재료학회논문지, 12권, 1호, p. 1, 1999.
- [11] 박영국, 이운석, 정수현, 장동욱, 임기조, "옥외 애자용 재료의 표면 전기전도 특성", 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 758, 1998.
- [12] H.Hillborg and U.W.Gedde, "Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges", Polymer, Vol. 39, No. 10, p. 1991, 1998.