

실리콘 고무의 소수성에 미치는 첨가된 실리콘 오일의 영향

Effects of Added Silicone Oils on the Surface Hydrophobicity of Silicone Rubber

한동희^{1,a}, 조한구¹, 강동필¹, 민경은²

(Dong-Hee Han^{1,a}, Han-Goo Cho¹, Dong-Pil Kang¹, and Kyung-Eun Min²)

Abstract

This paper reports on the effects of silicone oils, used as processing agents, on the recovery of hydrophobicity of silicone rubber. The recovery of hydrophobicity was evaluated by the measuring the contact angle, the surface electrical resistance and SEM. Here, we formed artificial contamination on the surface of samples, which scratched by sand papers and alumina powders. There was small recovery of hydrophobicity on the surface of SIR-A that silicone oil was not added. In both oil-added samples, SIR-B and SIR-C, recovery of hydrophobicity was achieved greatly. The surface of SIR-C showed that a lot of silicone oil was observed due to migration of oil, relatively in comparison with SIR-B. The tendency of recovery of hydrophobicity expressed by contact angle was in a good agreement with electrical property as determined by surface resistivity.

Key Words : Hydrophobicity, Contact angle, Contamination, Migration, Surface resistivity

1. 서론

소수성 및 소수성 회복, 화학적 안정성, 우수한 전기절연성 등의 장점을 가진 실리콘고무는 초고압 옥외용 절연물의 외피재료로서 부식, 애자, 파괴기 등에 널리 적용되고 있으며 그 우수성을 인정받고 있다[1-3].

절연물의 표면이 오손되고 물이 존재하는 상황에서 표면의 소수성은 수막이 형성되는 것을 방지하여, 불연속적인 물방울이 형성되게 함으로서 절연물 표면의 누설전류 및 부분방전을 감소시키는 역할을 한다[4-7]. 표면 소수성은 수분의 존재 하에서 옥외용 고분자 절연물의 절연 및 장기 성능에 영향을 미치는 가장 중요한 특성중의 하나이다. 이제까지 널리 사용되어 왔던 자기 애자 및 유리

애자는 일반적으로 그 표면이 친수성으로서 습한 조건에서의 전기적인 성능이 좋지 않았으나, 실리콘 애자는 소수성 표면을 가졌기 때문에 뛰어난 전기적 성능을 보인다. 그러나 이러한 소수성은 코로나 방전, 먼지, 오염, 건조대 아크 등에 의하여 일시적으로 상실될 수 있으며, 소수성 회복을 위한 회복기간(resting period)은 습윤한 주위 환경에서 애자의 전기적인 성능을 결정하는 중요한 역할을 한다.

실리콘 고무는 다른 고분자와는 달리 표면의 소수성이 장시간 열화 및 오손된 상태에서도 잘 유지된다. 이와 같은 현상은 분자량이 작은 실리콘 올리고머가 재질 내부로부터 표면으로 확산하여 표면의 오염 물질을 덮는 실리콘 고무 특유의 동적인 능력 때문이다[8-11].

초고압 옥외 절연용 실리콘 고무는 기계적인 강도를 향상시키기 위하여 표면이 실란으로 처리된 실리카를 첨가한다. 또한 난연성과 내트래킹성을 부여하기 위하여 50 wt% 이상의 수산화 알루미늄(ATH, alumina trihydrate)이 첨가된다. 이렇듯, 무기 충전제가 다량으로 첨가되는 실리콘 고무는 높은 점도로 인하여 혼합하기가 상당히 어렵다. 따라

1. 한국전기연구원 재료응용연구단

(경남 창원시 성주동 28-1)

2. 경북대학교 고분자공학과

a. Corresponding Author : dhhan@keri.re.kr

접수일자 : 2005. 11. 30

1차 심사 : 2005. 12. 7

2차 심사 : 2005. 12. 20

심사완료 : 2005. 12. 21

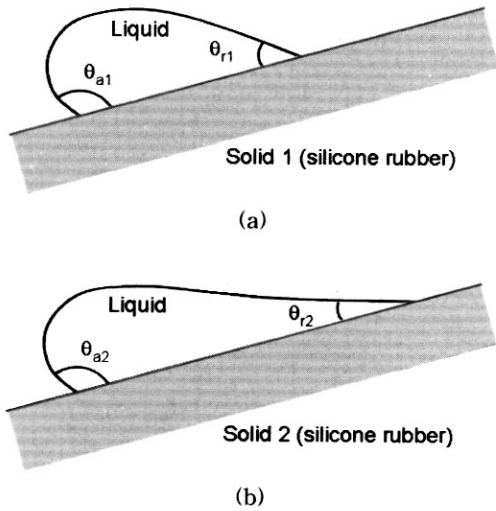


그림 1. 경사진 고체 표면에서의 접촉각.
 Fig. 1. Contact angle on an incline solid plane.
 θ_{a1}, θ_{a2} : advancing contact angle($\theta_{a1} = \theta_{a2}$)
 θ_{r1}, θ_{r2} : receding contact angle($\theta_{r1} \neq \theta_{r2}$)

서 실리콘 고무 컴파운드의 점도를 낮추고, 혼련성을 높이기 위하여 가공조제로서의 실리콘 오일을 적당량 첨가하는 것이 보편적이다.
 본 연구에서는 옥외용 고분자 절연물의 외피재료인 실리콘 고무에 가공조제로 첨가된 실리콘 오일의 화학구조가 소수성 회복을 위한 확산속도에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. 사포와 알루미늄으로 인공오손 시킨 후 주사전자현미경(SEM), 표면저항율(surface resistivity) 및 접촉각을 이용하여 고찰하였다.

2. 이론

접촉각 측정은 시간에 따른 고분자 절연재료 표면의 소수성 변화를 모니터링 할 수 있는 가장 보편적인 분석 방법이다. 접촉각이 크다는 것은 고분자 재료 표면이 보다 소수성이라는 것을 의미한다.
 물방울이 경사진 고체 표면에 놓였을 때를 가정하여 그 때의 접촉각에 대한 양상을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 전진 접촉각(θ_a)과 후진 접촉각(θ_r)의 두 개의 다른 접촉각이 존재하는 것을 볼 수 있다. 전진 접촉각은 고체재료의

표면자유에너지에 대한 정보를 제공해주며, 후진 접촉각은 고체 표면의 표면 거칠기의 척도로서 이용할 수 있다. 전진 접촉각과 후진 접촉각의 차이 즉, 이들의 히스테리시스($\theta_a - \theta_r$)는 젖는 과정에서 표면에서 분자그룹의 배향 과정뿐만 아니라 표면 구조, 흡착 등에 대한 정보를 제공해준다[12].

그림 1의 (a)와 (b)에서 보는 것처럼 조성이 다른 두 가지의 실리콘 고무에 있어서 전진 접촉각은 $\theta_{a1} = \theta_{a2}$ 로 같고, 후진 접촉각은 $\theta_{r1} \neq \theta_{r2}$ 로 다를 수 있다. 즉 두 실리콘 고무는 다른 히스테리시스를 가진다. 일반적으로 전진 접촉각이 후진 접촉각보다 큰 것을 고려할 때 후진 접촉각이 큰 실리콘 고무가 표면에서 물을 쉽게 방출시킬 수 있으므로 옥외 전기 절연 성능이 뛰어나다고 볼 수 있으며, 이는 전진 접촉각이 크고 접촉각의 히스테리시스가 작은 실리콘 고무가 옥외용 전기 절연 재료로서 유리하다고 말할 수 있다[9,12].

3. 실험

3.1 시편

본 실험에서는 Toshiba Silicone Co. (Japan)에서 제조한 중량 평균 분자량이 800,000 g/mol인 고온 경화형 실리콘 고무를 사용하였다. 기계적 특성을 강화하기 위한 충전제로서 실란으로 처리된 소성 실리카를, 내트래킹 특성을 강화하기 위한 충전제로서 수산화 알루미늄을 첨가하였다. 무기물 충전제가 다량으로 첨가되는 실리콘 고무는 높은 점도 때문에 혼합하기가 곤란하므로, 실리콘 고무 컴파운드의 점도를 낮추어 혼련성을 높이고, 적절한 소수성 회복특성을 부여하기 위하여 가공조제로서 저분자량의 실리콘 오일을 첨가하였다. 경화제로는 성형온도가 높고, 압축영구변형이 적게 일어나는 알킬계 과산화물인 2,5-dimethyl-2,5-(tert-butylperoxy) hexane을 사용하였다. 이들의 혼합에는 니더(kneader)와 open roll을 사용하였으며, 시편은 170℃에서 10분간 유압프레스를 사용하여 금형에서 제작하였다. 표 1은 본 실험에 사용된 시편의 조성을 나타내었다.

3.2 알루미늄 분말을 이용한 인공 오손

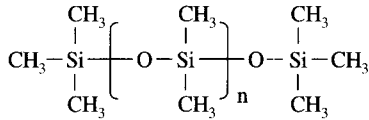
실 계통에 사용중인 절연물의 섬락(flashover) 사고에는 오손물질과 물이 결정적인 기여를 한다. 절연물의 표면을 통하여 흐르는 누설전류는 절연물 표면이 건조할 때와 젖어 있을 때에 상당한 차이를 나타내며, 오손물질의 종류나 오손정도에 따

표 1. 실리콘 고무의 조성.

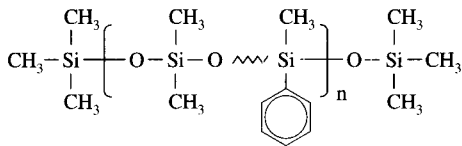
Table 1. Description of silicone rubbers in this study.

| Specimens | Types of added silicone oils | Remarks |
|-----------|---|--|
| SIR-A | not added | HTV SIR Peroxide cured > 50 wt% ATH |
| SIR-B | dimethyl silicone oil ⁽¹⁾ | |
| SIR-C | dimethyl phenyl silicone oil ⁽²⁾ | |

(1)



(2)



라 차이가 있다. 특히 오손이 심할수록 건조상태에서의 누설전류 값에 비하여 젖은 상태에서의 누설전류 값이 훨씬 크게 증가하므로 표면의 젖음성은 절연물의 장기특성과 관련하여 상당히 중요한 요소이다[4-7].

본 실험에서는 실리콘 고무 표면에 인공적인 오손을 주기 위하여 220번 사포로 고르게 문지른 후 알루미나(평균 입도 = 6 μm) 입자가 잘 분산된 수용액에 넣어 거칠어진 표면에 알루미나 입자가 고르게 분산되도록 한 후 건조시간을 달리하면서 소수성 회복특성을 조사하였다.

3.3 접촉각 측정

본 실험에서는 접촉각의 측정에 동적 접촉각 측정기(Dynamic Contact Angle Meter)를 사용하였으며, 이에 대한 개략도를 그림 2에 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.

$$\cos\theta = F / (L \cdot \sigma) \quad (1)$$

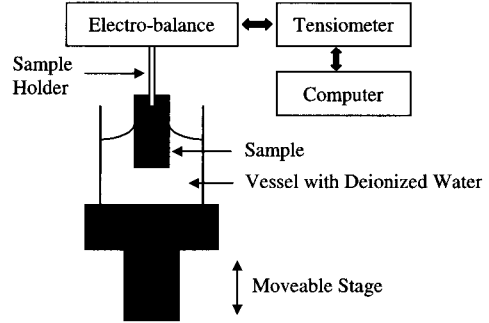


그림 2. 접촉각 측정의 개략도.

Fig. 2. Typical experimental setup for the contact angle.

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

4. 결과 및 고찰

그림 3은 실리콘 고무의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. (a)는 SIR-A 건전 시편의 표면을 나타낸 것이고, (b)는 SIR-A에 220번 사포로 고르게 문지른 직후의 표면을 나타낸 것이다. (c)는 (b)에 알루미나로 처리하고 바로 관찰한 표면이며, (d), (e) 및 (f)는 SIR-A, SIR-B 및 SIR-C를 (c)와 같은 조건으로 처리한 후 소수성 회복특성을 보기 위하여 10일간 방치한 후의 표면을 관찰한 것이다.

그림 3의 (b)에서 실리콘 고무의 표면이 사포에 의해 거친 홈이 파여져 있음을 관찰할 수 있고, (c)에서 알루미나 입자가 실리콘 고무 표면에 골고루 분산되어 있음을 볼 수 있다. (d)는 가공조제인 저분자량의 실리콘 오일이 첨가되지 않은 시편으로서 10일간의 회복시간에도 불구하고 표면에 큰 변화가 없음을 알 수 있으며, (e) 및 (f)는 회복시간이 주어짐에 따라 표면에 생성된 거친 홈이 줄어들고 표면이 편평해지고 있음을 볼 수 있다. 이는 저분자량의 실리콘 오일이 실리콘 고무의 내부에서 표면으로 확산됨으로서 일어나는 현상으로 알려져 있다[6-14]. 또한 (e) 및 (f)에서 저분자량의 실리콘 오일의 확산속도는 실리콘 고무와 유사한 분자구조를 가지는 실리콘 오일이 첨가된 SIR-B가 다른 분자구조를 가지는 실리콘 오일이 첨가된 SIR-C에 비하여 상대적으로 느린 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 SIR-C에 있어서 실리콘

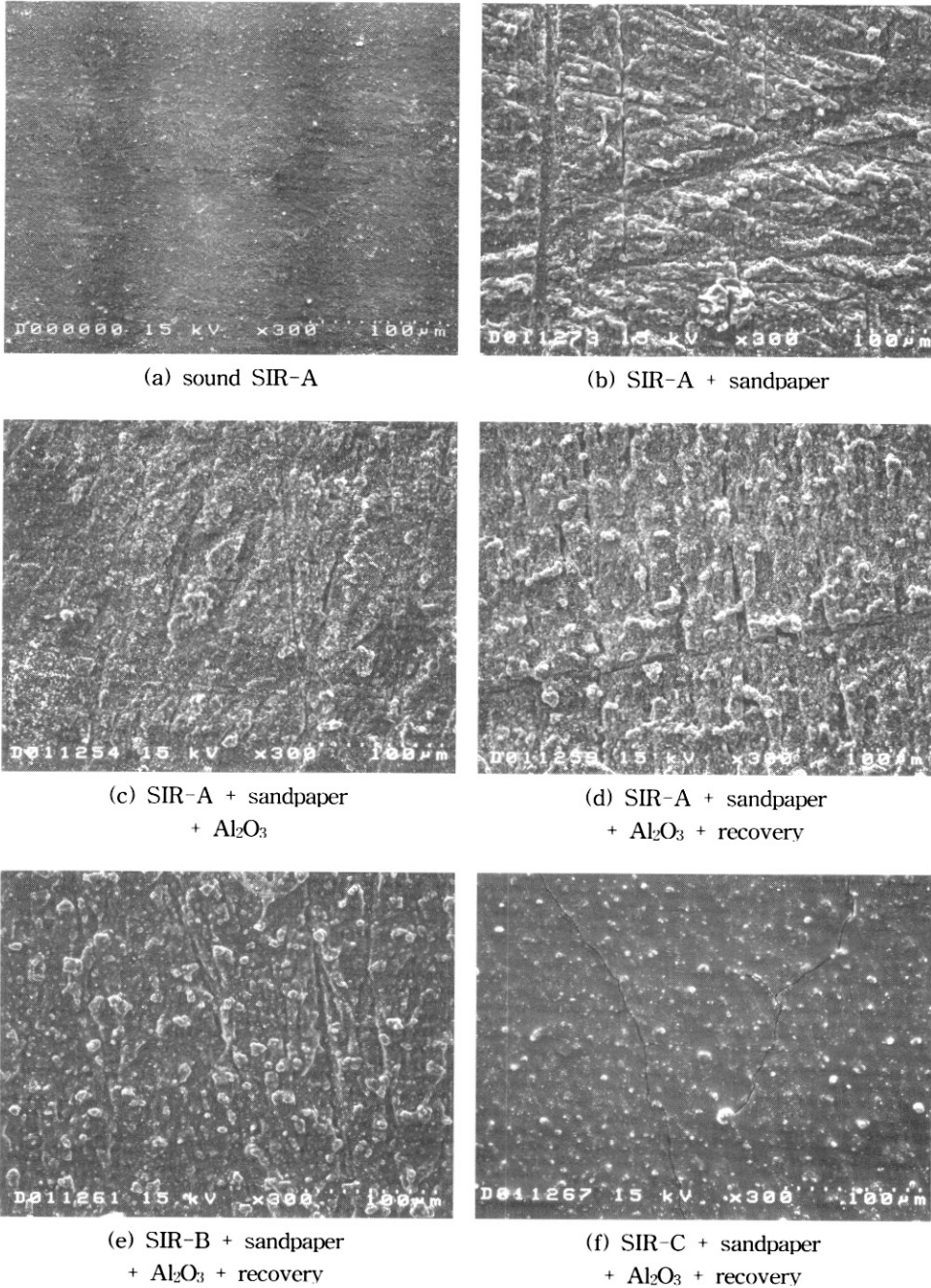


그림 3. 알루미늄으로 인공 오손된 실리콘 고무의 SEM 사진.

Fig. 3. SEM photographs showing the surfaces of SIR after Al₂O₃ contamination.

고무와 첨가된 실리콘 오일의 상용성이(compatibility) 상대적으로 부족하기 때문인 것으로 판단

되며 상당량의 실리콘 오일이 내부에서 표면으로 이동한 것을 쉽게 관찰할 수 있다.

표 2. 건전시편의 접촉각.

Table 2. Contact angle of sound specimens.

| Contact angle | Specimens | | |
|---------------------------------------|-----------|-------|-------|
| | SIR-A | SIR-B | SIR-C |
| Advancing contact angle(θ_a) | 103° | 103° | 104° |
| Receding contact angle(θ_r) | 75° | 77° | 77° |

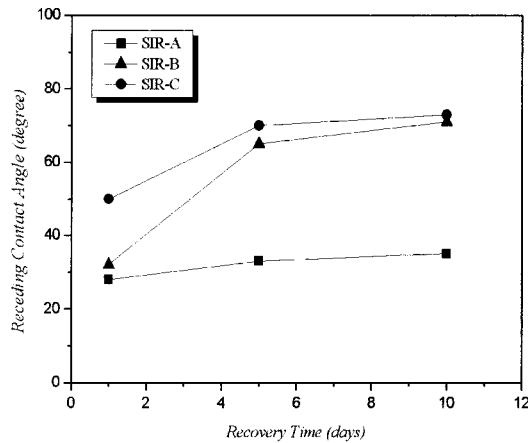


그림 4. 인공 오손된 시편의 접촉각 회복특성.

Fig. 4. Changes of contact angle on SIR during recovery after Al_2O_3 contamination.

표 2는 건전 시편의 접촉각을 나타낸 것으로서 3가지 시편의 접촉각이 서로 비슷함을 알 수 있고 건전 접촉각이 후진 접촉각보다 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

실험에서 언급한 바와 같이 실리콘 고무의 표면을 사포와 알루미늄을 이용하여 인공오손 시킨 후 그 표면의 변화를 소수성 회복이라는 관점에서 접촉각 측정기를 이용하여 측정한 접촉각의 변화를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 SIR-A는 10일의 회복기간이 주어졌음에도 후진 접촉각의 회복이 크게 일어나지 않았음을 알 수 있고, 이는 표면의 소수성 회복이 거의 일어나지 않았음을 의미한다. SIR-B는 하루의 회복기간이 지난 후 SIR-C보다 상대적으로 작은 후진 접촉각을 보였음에도 불구하고 회복시간이 경과함에 따라 5일 까지 가장 빠른 속도로 접촉각이 회복되었으며 10일 까지 서서히 증가되어 SIR-C와 근사한 값을 가지는 것을 알 수 있다. SIR-C는 하루의 회복기간이 지난 후 가장 높은 접촉각을 보이고 5일 까지 빠른 속도로 접촉각이 회복되었으나 그 이후

표 3. 건전시편의 절연저항.

Table 3. Surface resistivity of sound specimens.

| Specimens | Surface Resistivity [Ω] |
|-----------|----------------------------------|
| SIR-A | 5.2×10^{14} |
| SIR-B | 5.4×10^{14} |
| SIR-C | 5.4×10^{14} |

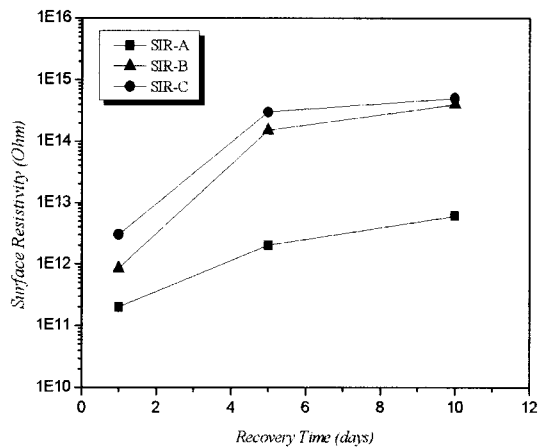


그림 5. 인공 오손된 시편의 표면 저항을 회복특성.

Fig. 5. Changes of surface resistivity on SIR during recovery after Al_2O_3 contamination.

거의 포화된 결과를 보이며 이는 가공제로 첨가된 실리콘 오일이 초기에 실리콘 고무의 내부에서 표면으로 상당량 확산된 것으로 판단된다.

절연물에 있어서 시간에 따른 전기적인 표면 저항의 변화를 모니터링 하는 것은 절연물의 수명과 관련된 자료를 얻는 데 도움이 된다[3]. 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. 건전 시편의 표면 저항율을 표 3에 나타내었으며, 대체로 5×10^{14} Ω 정도로 비슷한 값을 가지고 표면저항 특성이 우수함을 알 수 있다.

그림 5는 실리콘 고무를 인공오손 시킨 후 회복 시간에 따른 표면 저항율의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 모든 시편의 표면 저항율이 회복시간에 따라 접촉각과 비슷한 경향으로 증가하는 양상을 보임을 알 수 있으며, SIR-B와 SIR-C는 건전시편과 비슷한 높은 저항율로 회복

되었음을 알 수 있다. 이것으로부터 표면 저항율의 회복속도는 가공조제로 첨가된 실리콘 오일의 종류에 영향을 받음을 알 수 있으며, 표면 저항율의 변화는 접촉각의 변화와 유사한 경향을 가짐을 알 수 있다. 또한 절연물에 있어서 시간에 따른 전기적인 표면 저항의 변화를 관찰하는 것은 옥외 초고압 절연재료의 표면 상태에 관한 좋은 암시를 준다는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결론

본 연구에서는 옥외용 절연물의 외피재료인 실리콘 고무에 화학구조가 다른 두 가지 실리콘 오일을 가공조제로 각각 첨가하여 이들이 고무표면의 소수성에 미치는 영향에 관하여 사포와 알루미늄 나로 인공오손 시킨 후 SEM, 접촉각 및 절연저항율을 이용하여 고찰하였다. 실리콘 오일이 첨가되지 SIR-A는 10일이 경과하여도 소수성의 회복이 거의 이루어지지 않았으나, 실리콘 오일이 첨가된 SIR-B 및 SIR-C는 빠른 회복능력을 보였다. SIR-C는 SIR-B에 비하여 표면으로 실리콘 오일의 이동이 많은 것을 확인할 수 있었으며 이는 첨가된 오일의 상용성이 상대적으로 부족하기 때문인 것으로 판단된다. 접촉각 및 절연저항율은 유사한 경향을 보이고, 이는 절연물에 있어서 시간에 따른 표면 저항율의 변화를 관찰하는 것이 옥외 초고압 절연재료의 표면 상태에 관한 좋은 암시를 준다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 저분자량의 실리콘 오일이 실리콘 고무 내부에서 표면으로 확산됨으로서 소수성이 회복되며, 첨가된 실리콘 오일의 화학구조가 확산속도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] J. L. Goudiè, "Silicones for outdoor insulator maintenance", IEEE International Sym. on Electrical Insulation, p. 256, 2002.
- [2] CIGRE WG 22.03, "Worldwide service experience with HV composite insulators", Electra, No. 191, p. 26, 2000.
- [3] Hackam, "Outdoor HV Polymeric Insulators", Proceedings of 1998 ISEIM, p. 1, 1998.
- [4] H. Liu, G. Cash, D. Birtwhistle, and G. George, "Characterization of a severely degraded silicone elastomer HV insulator—an aid to development of lifetime assessment techniques", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, p. 478, 2005.
- [5] H. Hillborg and U. W. Gedde, "Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges", Polymer, Vol. 39, No. 10, p. 1991, 1998.
- [6] 박영국, 이운석, 정수현, 장동욱, 임기조, "옥외 애자용 재료의 표면 전기전도 특성", 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 758, 1998.
- [7] X. Wang, X. Liang, and Y. Zhou, "Aging effect of UV radiation on SIR insulators' hydrophobicity property", CEIDP Annual Report, p. 241, 2004.
- [8] 허창수, 연복희, 조한구, "HTV 실리콘 고무에서 열화인자에 따른 저분자량 성분과 표면 발수성의 변화", 전기전자재료학회논문지, 12권, 1호, p. 1, 1999.
- [9] D. H. Han, H. Y. Park, D. P. Kang, H. G. Cho, K. E. Min, K. Takasu, and T. Kuroyagi, "Effects of added silicone oils on the surface characteristics of silicone rubber", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 9, No. 2, p. 323, 2002.
- [10] K. Iida and R. Hackam, "Low molecular weight of fluid in an alloy of EPDM/SIR", CEIDP Annual Report, p. 607, 2004.
- [11] 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.
- [12] F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, "Polymer Surfaces from Physics to Technology", John Wiley & Sons Ltd., 1994.