

동적 접촉각 측정을 이용한 실리콘고무 블렌드의 발수성회복 검토

이창용^o·류성식·H. Homma*·K. Izumi*
(주) 현대중공업 기전연구소, *CRIEPI, Japan

Hydrophobisity Recovery of PDMS Blended with Fluorinated Silicone Rubber Using Dynamic Contact Angle Measurement

C. R. Lee^o, S. S. Ryu, H. Homma*, and K. Izumi*
(주) 현대중공업 기전연구소, *CRIEPI, Japan

Abstract - This report describes the effect of the blending of poly(trifluoropropylmethylvinylsiloxane) (PTFPMVS) with poly(dimethylsiloxane) (PDMS) on the surface properties such as water repellency using dynamic contact angle (DCA) measurement. We have investigated the surface molecular mobility of the PDMS/PTFPMVS blends via a DCA measurement and an adhesion tension relaxation. It could be shown that a flexible side-chain segment in PTFPMVS having higher surface energy, could be reoriented easily in water to decrease the interfacial tension of the polymer/water interface, which seems to play a major role at the decrease of the receding contact angle and the surface resistivity of PDMS/PTFPMVS blends.

PDMS의 표면에너지는 메틸기의 표면에너지에 의해 결정되며, 메틸기는 플로로메틸기 (-CF₃)의 다음으로 작은 임계표면에너지를 가지고 있기 때문에 PDMS 표면에 메틸기를 부여할 수 있다면 PDMS보다 좋은 발수성을 나타낼 수 있을 것으로 여겨진다.

또한, 다른 고분자재료와 구별되는 실리콘고무의 독특한 특징으로, 표면이 연속적인 강우나 오손, 부분방전의 발생에 병행해서 발수성이 일시적으로 상실되더라도, 건조시간의 경과에 따라서 발수성이 거의 원래대로 회복되는 현상이 알려져 있으며, 실리콘고무가 장기간 탁월한 오손특성을 발휘하는 하나의 요인이 된다. 실리콘 고무의 발수성 회복현상의 요인으로서의 친수성 성분의 재배열, 저분자성분의 표면으로의 확산, 휘발성분의 소실, 극성기의 재반응, 표면요철의 변화 등이 제안되고 있다. 이와 같이 제안된 요인들중 저분자성분의 확산과 극성기의 재배열이 주요 요인으로 주장되고 있다.

1. 서 론

실리콘고무 (Polydimethylsiloxane; PDMS)는 내후성, 내열성, 내약품성을 비롯하여 우수한 전기절연특성으로 인하여 옥외용 전력기기의 절연재료로 여러 부분에서 사용되고 있다. 고전압 시스템중에서 기존 자기애자의 코팅용으로 사용되고 있는 실온가교형 실리콘고무와, 고분자애자의 웨드재료로 사용되는 고온가교형 실리콘고무는 특히 오손지역에서 기존 자기애자보다 탁월한 실적을 나타내는 결과가 보고되고 있다 [1-4].

Sessile drop법, captive bubble, 경사판법 등을 이용한 접촉각측정을 통해서 재료의 표면이 물에 대해 얼마나 젖기 쉬운가를 판정가능하였으나 [2, 5], 고분자애자의 경우 표면에 수분의 막을 형성하는 것도 문제가 되지만, 동시에 형성된 수분의 막이나 물방울이 얼마나 용이하게 제거될 수 있는 가도 평가되어야 한다고 여겨진다. Sessile drop법을 이용하여 기존의 연구자들은 일단 물방울을 시료표면에 적하시키고 접촉각 (진진접촉각, advancing contact angle)을 측정후 주사기를 이용하여 소량의 수분을 빨아들인 후의 각도를 측정하여 이를 후퇴접촉각 (receding contact angle)으로 부르고 있다. 그러나, 이러한 방법은 진진접촉각과 후퇴접촉각에 있어서 측정자에 의한 오차와 시료의 측정위치에 의한 오차가 크며, 시간에 따른 변화를 측정하기 힘들다는 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 실리콘고무의 표면발수성을 증가시키기 위하여 PDMS와 불소기를 가지고 있는 poly(trifluoropropylmethylvinylsiloxane) (그림 1(b), 이하 PTFPMVS)과의 블렌드를 제조하였다. 그리고, 제조된 PDMS 블렌드에 대해서 Wilhelmy법을 사용한 동적 접촉각 측정을 이용하여 표면발수성의 시간변화특성을 측정하고, 표면근방에서의 극성기의 거동특성에 대해서도 조사하여 발수성 회복속도와 상관관계에 대해서 논하였다.

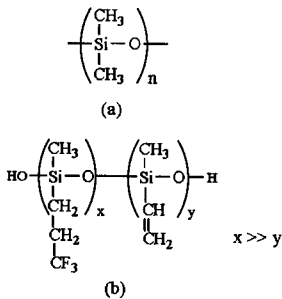


Figure 1. Chemical structure of parent polymers: (a) PDMS, (b) PTFPMVS.

PDMS는 그림 1(a)에 나타낸 바와 같이, 주사슬인 실록산기 (-Si-O-)와 결사슬인 두개의 메틸기 (-CH₃)의 반복단위가 n개 연속되는 화학구조를 가지고 있다.

2. 실험방법

2.1 시료의 제조

본 연구에서 사용한 모체수지는 일본 Toray Dow Corning사에서 제조된 고온가류형 PDMS와 고온가류형 PTFPMVS이며, 가교제로는 peroxide계의 가교제를 사용하였다. 블렌드는 상온의 open two-roll mill에서 제조하였으며, 제조 후 저온의 냉장고에 보관하였다.

동적접촉각측정을 위한 시료의 제조는 hot press를 이용하여 170°C에서 15분간 가교반응을 시켜 두께 2mm의 시료를 제조하였다. 성형후, 200°C의 오븐에서 4시간동안 후가교를 실시하였다. 제조된 시료들의 표면거칠기는 2-3 μ m정도로서, 시료들간의 차이는 관찰되지 않았다.

2.2 Wilhelmy법을 이용한 동적접촉각의 측정

2.2.1 측정원리

Wilhelmy법을 이용한 측정원리는 다른 연구자들에 의해 발표된 바가 있다 [6]. 이를 그림 2에 나타낸 동적접촉각 측정후 얻어진 대표적인 중량-변위 그래프를 이용하여 설명하면 다음과 같다. 공기중에 있던 시료가 하강 운동으로 액체중에 들어갈 때, 액체가 고체 표면을 넓게 적시는 것을 방해하는 힘이 부력으로 작용하고, 액체중에서 공기중으로 상승하는 경우에는 반대로 액체가 고체의 표면으로부터 이탈하는 것을 막으려고 하는 표면장력으로 작용하게 된다. 이러한 힘의 변화를 측정하여 간단한 수식의 계산으로 하강시에는 전진접촉각, 상승시에는 후퇴접촉각이 각각 계산된다. 또한 전진접촉각과 후퇴접촉각의 차를 이력 (hysteresis)이라고 하며, 표면부근의 분자의 운동성을 평가하는 지표로 사용된다.

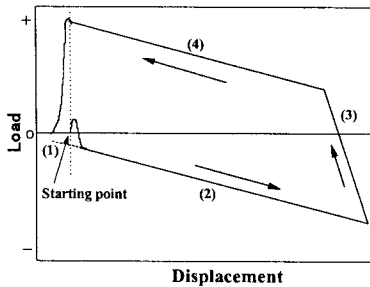


Figure 2. DCA measurement; Typical displacement-force plot.

2.2.2 동적접촉각 측정장치

본 연구에서 사용된 동적접촉각 측정장치 (일본 A&D사, DCA-100)는 (그림 3), 시료의 상하이동속도, 액체중 또는 공기중의 대기시간의 설정, 측정횟수, 측정온도 등이 컴퓨터에 의해 자동제어되는 방식이다. 또한 측정된 전자천칭의 정밀도는 0.001mN이었으며, 사용된 액체로는 탈이온 증류수를 사용하였다. 본 장치는 1회의 측정으로 전진접촉각과 후퇴접촉각이 산출가능하며, 인위적

인 오차가 발생할 가능성이 상당히 작다는 장점을 가지고 있다. 또한 이 방법은 고체와 액체의 접촉면에서의 젖음성을 평가하는 것이므로 비교적 재현성이 높은 결과를 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다.

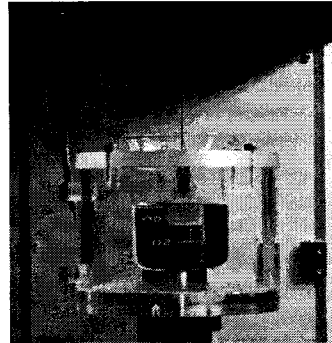


Figure 3. DCA measurement.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 실리콘고무 블렌드의 전진 및 후퇴접촉각

관상 시료 (20x50x2mm)를 동적접촉각 측정장치의 시료 홀더에 고정시킨 후, 20mm/min의 상하이동속도로 움직이면서 측정된 전진 및 후퇴접촉각의 결과를 그림 4에 나타내었다. 전진 및 후퇴접촉각은 한 종류의 블렌드에서 5개 시료를 측정한 평균값이다.

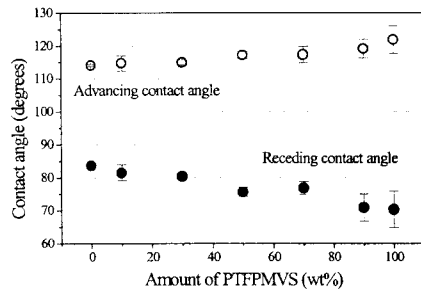


Figure 4. Advancing and receding contact angles of PDMS, PTFPMVS, and their blends.

그림에서 전진접촉각의 경우는 PTFPMVS의 첨가량의 증가에 따라서 증가하지만, 이와는 반대로 후퇴접촉각의 경우 감소하는 경향을 나타내었다. PTFPMVS는 전진접촉각이 123°정도로, 115°인 PDMS보다 큰 값을 보이지만, 후퇴접촉각이 70°정도로 작아서 일단 PTFPMVS의 표면이 액체 (물)과 접촉하면 상당히 떨어지기 어려운 성질을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

이와 같은 동적접촉각의 결과로부터 본 연구에서 제조된 블렌드는 고체 표면의 젖기 쉬움이라고 하는 면에서는 PDMS보다 좋은 물성을 나타내지만, 일단 표면이 젖은 후에는 그 상태가 계속된다고 하는 것을 시사하고 있다. 고분자 예자 등의 옥외용 전기절연기기의 표면성능

에 있어서는 특히 액체가 이탈하기 쉬운 정도가 중요하다고 생각되므로 후퇴접촉각이 작게 되는 것은 표면 누설전류의 억제 등에는 역효과인 것으로 여겨진다.

이와 같은 결과의 원인으로서는 PDMS와 PTFPMVS의 측쇄의 운동성의 차이에 기인하는 것으로 보인다. 즉, PTFPMVS의 측쇄에서 임계표면장력 (γ_c)이 6dyn/cm로 상당히 작은 $-CF_3$ 기가 표면에 배향되어 있을 시에는 높은 발수성을 나타낸다. 그러나, 극성기의 재배열에 의해 γ_c 가 31dyn/cm인 $-CH_2-$ 기가 표면에 배향된 경우에는, 메틸기 (γ_c 가 22-24dyn/cm)가 배향된 PDMS보다 낮은 발수성을 갖게 되는 것이다. 또한, 전진 및 후퇴접촉각의 히스테리시스가 큰 것은 PTFPMVS의 극성기에 의해 기인하는 것으로 각각의 분자구조로부터의 차이에 의해서도 추측되어진 것이었다.

3.2 습윤장력의 완화현상

전질의 전진접촉각과 후퇴접촉각이 상반되는 결과를 나타낸 원인을 조사하기 위하여 습윤장력의 완화현상을 측정하였다.

습윤장력의 완화현상의 측정방법 [2, 6]은 판상속도를 일정 속도로 액체층에 집어넣고, 일부분이 침적된 상태에서 시료의 이동을 정지하고 그 직후로부터 하중변동을 연속적으로 관측하는 것이다 (전진과정). 또한, 충분히 침적된 후에 시료를 들어올리다가 침적된 일부분이 액체층에 잠겨있는 상태로 정지시키고 다시 하중변동을 측정하는 것이다 (후퇴과정).

액체층에 시료가 들어가는 전진과정에 있어서 하중 F_A 는,

$$F_A = P \gamma_L \cos \theta_A - F_B$$

$$= P [\gamma_{S,A} - \gamma_{SL,A}(t)] - F_B$$

로 나타내어진다. P 는 시료의 둘레길이, γ_L 은 액체의 표면장력, γ_S 는 시료의 표면장력, γ_{SL} 은 시료와 액체간의 계면장력, F_B 는 부력이다. 시료의 이동이 정지한 경우, 정지후로부터 시료가 수중에 침적되어 있는 부분에서 물과의 계면장력 γ_{SL} 이 작아지도록 친수성 성분이 재배열되기 때문에 γ_{SL} 은 시간의 함수가 되며 $\gamma_{SL,A}$ 는 감소한다. 따라서 $F_A(t)$ 는 시간에 따라서 증가하게 된다. 반대로 후퇴과정에 있어서 하중 $F_R(t)$ 는,

$$F_R = P \gamma_L \cos \theta_B - F_B$$

$$= P [\gamma_{S,R}(t) - \gamma_{SL,R}] - F_B$$

이다. 후퇴과정에서는 공기중으로 끌어올려진 시료표면이 초기에는 수중에 있었기 때문에 높은 표면장력을 가지지만, 서서히 소수성 성분이 재배향되기 때문에 시간과 함께 $\gamma_{S,R}$ 은 감소한다. 따라서 $F_R(t)$ 는 시간에 따라서 감소하게 된다. 이러한 평가에 의해 표면에 존재하는 극성기의 운동성에 대해서 평가하는 것이 가능하다. 본 연구에서 시료의 이동속도는 20mm/min, 정지시간은 30분으로 하였다.

그림 5에 블렌드시료의 후퇴과정에서 정지시간중에 측정된 하중의 경시변화를 나타내었다. 그림으로부터 전체

의 시료에서 습윤장력의 완화현상이 관찰되었고, 완화시간은 PTFPMVS의 중량비의 증가에 따라서 증가하는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 PTFPMVS의 trifluoropropyl기가 PDMS의 메틸기보다 길고, 두 개의 메틸기로 인한 운동성이 커서 시정수가 큰 완화현상이 PTFPMVS에서 나타나는 것으로 여겨진다.

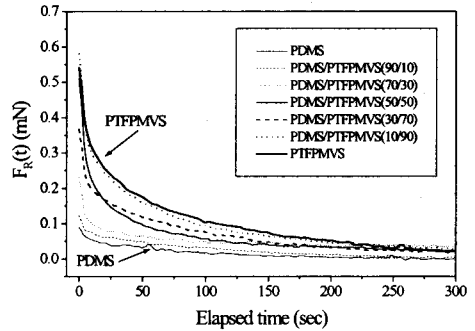


Figure 5. Adhesion tension for PDMS/PTFPMVS blends as a function of elapsed time in receding process.

4. 결론

본 연구에서는 기존의 실리콘고무보다 발수성이 항상 된 고전압용 옥외절연재료의 적용을 검토하기 위하여 불소변성 실리콘고무와의 블렌드를 제조하였다. 시료의 발수성을 평가하기 위해서 동적접촉각측정을 이용하여 전진 및 후퇴 접촉각을 측정하였다. 실리콘고무 블렌드의 연구결과, PDMS에 도입된 $-CF_3$ 성분은 전진접촉각을 증가시키지만, 운동성이 큰 PTFPMVS 측쇄의 분자 구조로 인한 친수성 성분의 재배열에 의해 후퇴접촉각은 감소하는 결과를 얻었다. 동적접촉각 측정을 통하여 고체 표면의 분자 운동을 실시간으로 평가하는 것이 가능한 결과를 얻었으며, 특히 습윤장력의 완화현상을 검토하여 전진 및 후퇴접촉각의 상이성의 원인을 분석하였다.

[참고 문헌]

- [1] J. Kim, M. K. Chaudhury and M. J. Owen, IEEE Trans. on Dielectr. Electr. Insul., Vol. DEI-6, No. 5, pp. 703-717, 1999.
- [2] H. Hillborg and U. W. Gedde, IEEE Trans. on Dielectr. Electr. Insul., Vol. DEI-6, No. 5, pp. 703-717, 1999.
- [3] K. Izumi and K. Kadotani, IEEE Trans. on Dielectr. Electr. Insul., Vol. DEI-6, No. 5, pp. 595-604, 1999.
- [4] E. G. Shafrin and W. A. Zisman, J. Phys. Chem., Vol. 64, pp. 519-524, 1960.
- [5] A. E. Vlastos and S. M. Gubanski, IEEE Trans. on Power Delivery, Vol. 6, pp. 888-900, 1991.
- [6] H. Homma, C. R. Lee, T. Kuroyagi, and K. Izumi, IEEJ, Vol. 121-A, pp. 157-162, 2001.