

## 코로나 방전처리에 따른 실리콘 고무의 표면특성 변화

홍주일, 서유진, 이기택, 황선목, 허창수  
인하대학교

### Surface Characterization of Silicone Rubbers by Corona Discharge

Joo-Il Hong, Yu-Jin Seo, Ki-Taek Lee, Sun-Mook Hwang and Chang-Su Huh  
Inha Uni.

#### Abstract

In this paper we investigated the changes of surface hydrophobic characteristics on silicone rubbers by corona discharge treatment and also investigated the distribution and the behavior of low molecular weight(LMW) silicone fluid which was extracted by solvent-extraction with gel permeation chromatography(GPC). It was shown that contact angle was 110.5 ° on initial sample but contact angle was approximately decreased to 10 ° after 45 minutes. However the surface hydrophobic characteristic on silicone rubbers which were removed from corona discharge was recovered within 5 hours. It was shown that corona discharge insured the increase of diffusible LMW chains, which could lead to recover the surface hydrophobicity. The surface hydrophobic characteristics on silicone rubbers and the recovery mechanism based on our results were discussed.

**Key words :** Corona discharge, Hydrophobic, LMW, Silicone rubber

### 1. 서 론

옥외용 고분자 절연재 중 실리콘 고무는 다른 고분자 절연재와는 달리 낮은 표면에너지로 우수한 발수성을 지니고 있다. 이러한 실리콘 고무의 표면 특성은 비, 눈, 안개 등에 의한 수분으로 절연재 표면이 완전히 젖음을 방지하고, 이러한 수분은 절연재 표면에서 물방울 형태로 형성되어 쉽게 표면에서 제거되도록 도와준다. 이러한 발수성은 표면으로 진전되는 누설전류를 억제하여 절연재의 절연 특성을 높이는 데 영향을 미치므로 중요하다[1-4].

모든 옥외용 고분자 절연재료는 태양광(자외선), 수분(눈, 비, 안개 등), 각종 오손물질(염분, 매연, 분진 등) 뿐 아니라, 전기적 스트레스에 항상 노출되어 있어서 장기간 사용 시 열화는 피할 수 없다. 이러한 열화 요인들에 의해 절연이 파괴되어 절연재 본연의 성질을 상실하게 되므로 열화 평가는 중요하다. 여러 열화인자 중 각종 전기적 방전은 다른 열화 인자에 비해 열화정도를 가속화시키기 때문에 무엇보다 중요하다. 코로나 방전은 고전압 전극 끝단의 전계 집중부에서 일어나며, 특히 습한 상황에서는 더욱 쉽게 일어난다. 이러한 코로나 방전은 고분자 절연재의 결합쇄를 절단하고 산화시켜

발수성을 손상시킨다[1-4]. 그러나 코로나 방전은 발수성 회복에 영향을 미치는 저분자량 성분을 증가시킨다는 연구결과가 있다[1, 4-5]. 코로나 방전에 따른 절연재료의 열화현상을 정확히 파악하는 것은 옥외에 사용 시 수명을 예측하고 교체주기를 결정하는 것에 도움이 될 것이다.

본 연구에서는 옥외용 고분자 절연재로 사용되는 실리콘 고무를 코로나 방전 처리하여 이에 따른 표면 발수성 변화를 조사하였다. 이와 더불어 회복 특성에 영향을 미치는 저분자량 성분의 거동을 GPC를 사용하여 알아보았다.

### 2. 실험방법 및 장치

본 연구에 사용된 시료는 D사의 PDMS형 고온 경화(HTV, high temperature vulcanized) 실리콘 고무로서 내트래킹성 및 내침식성을 향상시키기 위하여 수산화 알루미늄(ATH, alumina trihydrate)을 첨가하였다. 시료 제작 과정 중에 사용된 경화제로서는 DHPB(2,5-dimethyl 2,5-di(t-butyl)-peroxy) hexane)를 1.0 phr 첨가하였으며, 170 °C에서 10분간 hot press를 사용하여 경화하였다. 시험에 사용한 시편은 직경 9.0 cm의 원형으로 준비하였고, 두

계는 2 mm로서 모든 시험에 동일하게 적용하였다.

### 2.1 코로나 방전처리

코로나 방전 처리를 위해 평판 대 평판 구조의 전극 사이에 유리(유전체)를 삽입하고, 유리 사이의 갭에서 코로나 방전이 유도되도록 하였다. 코로나 발생을 위한 인가전압은 20 kV로 하였고, 시료와 방전 갭 사이를 2 mm로 하여 시험하였다. 방전 갭에서의 공기 절연이 파괴되도록 충분한 전압을 인가하면, 전계와 평행한 방향으로 무수히 매우 가느다란 광 줄기가 한결같이 발생하는데, 이 광 줄기는 스트리머(streamer)에 의한 것이다. 유리는 두 전극 사이에 고전압을 인가 할 때 스파크가 발생할 수 있는 가능성을 줄여 스파크보다 부드러운 glow discharge가 일어나도록 유도하는 역할을 한다. 연구에 사용한 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다 [6-7].

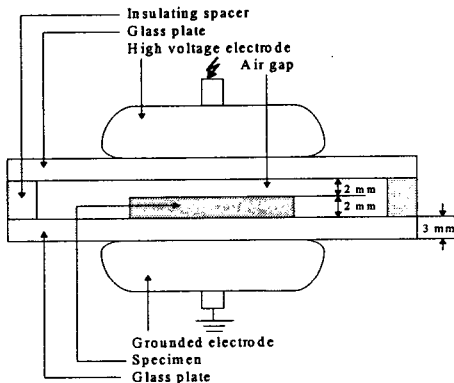


그림 1. 코로나 처리 장치의 개략도  
Fig.1. Experimental schematic for corona discharge treatment

### 2.2 접촉각 측정

본 연구에서의 접촉각 측정은 표면의 열화정도 및 표면 활성화도를 알기 위한 것이며, 정적 접촉각 측정 장치(ERMA INC. Contact Angle Meter)를 이용하여 25 °C의 실온에서 시료 표면에 탈 이온 증류수(2.7  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) 5  $\mu\text{l}$ 를 sessile drop 형태로 하적하여 1분 이내에 임의의 5곳에서 측정하여 평균값을 표시하였다.

### 2.3 저분자량 실리콘 성분의 변화

#### 2.3.1 용매추출시험

본 연구에서는 저분자량 성분의 추출을 위해 노말 헥산( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , Oriental Chemical Co.)에 코로나 방전

처리된 시료를 100시간 침적시켰다. 사용한 시료의 크기는  $30 \times 30 \times 2 \text{ mm}^3$ 으로 추출 전 시료의 무게는  $3 \pm 0.2 \text{ [g]}$ 이었다. 사용한 용매의 양은 300 ml로 일정하게 하였고, 침적 후의 중량 변화 측정을 위해 상온에서 100시간 건조하였다. 건조 후 전자 저울(Ohaus, AP201S, U. S. A.)로  $10^{-4} \text{ [g]}$ 까지 측정하여 중량 변화를 관찰하였다.

#### 2.3.2 유동성 실리콘 성분의 분자량 분포

실리콘 고무내의 유동성 실리콘 성분의 분자량 분포를 알기 위해 용매추출 후 노말 헥산을 진공 건조기에 넣고, 100 °C분위기에서 24시간 건조하였다. 완전히 노말 헥산을 제거 후 THF(Tetrahydrofuran) 용매로 용기 내에 남아있는 유동성 실리콘 성분을 용해시켜 겔 투과 크로마토그래프 장치(GPC : Waters Viscotex, 510 T50)를 이용하여 분자량 분포를 알아 보았다. 측정에 사용한 장치는 시차 추출을 검출기와 PL gel  $10 \mu\text{m}$  MIXED-B 컬럼이 장착된 고속 GPC 장치이며 1 ml/min의 유속으로 측정하였다. Polystyrene standard 10개를 사용한 검량 데이터에서, 추출 성분의 분자량과 분자량 분포를 산출했다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 표면 발수성

그림 2는 코로나 방전 처리에 따른 실리콘 고무의 정적 접촉각을 측정한 결과이다. 초기시료의 경우 110.5 °의 높은 값을 나타냈으나, 코로나 방전에 노출된 시간이 길어지면서 접촉각은 단 시간에 낮아져 처리 45분에는 10 ° 전후의 아주 낮은 값을 나타냈다. 그러나 코로나 방전이 제거된 실리콘 고무는 회복특성을 보이며, 5시간 이 후부터는 초기 값에 가깝게 90 ° 이상으로 다시 회복되었다. 그 결과를 그림 3에 나타내었다.

실리콘 고무의 발수성을 유지하는 것은 측쇄의 메틸기( $\text{CH}_3$ ) 때문인데, 고에너지의 코로나 방전에 의하여 실리콘 고무의 주쇄( $\text{Si-O}$ ) 및 측쇄( $\text{Si-CH}_3$ )가 절단되어 활성 자유 라디칼  $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{Si}$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ 가 나타난다. 한편, 대기 중의  $\text{H}_2\text{O}$ 가 분해되어  $-\text{OH}$ 와  $-\text{H}$ 가 발생되고, 자유 라디칼과 상호 교환반응을 하게 된다. 절단되어진 주쇄 및 측쇄 부분에 자유 라디칼들이 결합되어 그림 4의 (a), (b)에서 나타낸 것과 같이  $\text{Si-OH}$ 를 형성하고  $\text{CH}_4$ 는 가스형태로 나타난다. 또한 그림 4의 (c)에서는  $-\text{Si-CH}_2\text{OH}$ 가 생성되는 것을 볼 수 있다. 이러한 반응에 의하여 표면에 극성관능기들이 존재하게 되고, 관능기들이

표면에너지를 높여 접촉각이 저하된 것으로 판단된다[1-5].

그러나 처리 후 5시간 이내에 초기 상태 정도로 다시 회복되었다. 이것은 고에너지의 코로나 방전이 주쇄 및 측쇄를 절단하지만, 동시에 분자량이 작은 유동성 결합쇄들을 많이 생성한다. 이러한 저분자량 성분이 표면으로 확산되어 표면을 포괄하였기 때문에 빠른 시간에 발수성이 회복된 것으로 판단된다[1, 4-5].

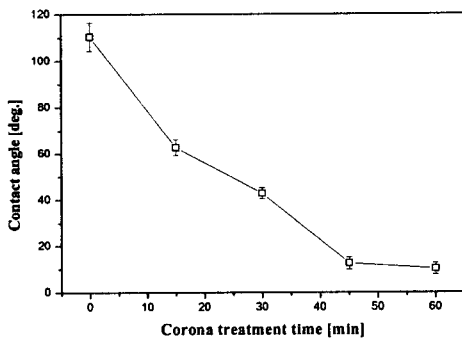


그림2. 코로나 처리에 따른 접촉각의 변화  
Fig.2. Effect of corona discharge treatment time on the contact angle

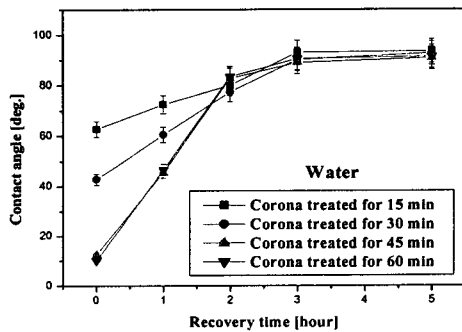


그림3. 실리콘 고무의 시간에 따른 접촉각 회복특성  
Fig.3. Recovery of contact angle as function of time on silicone rubber

### 3.2 저분자량 추출 및 분자량 분포

실리콘 고무의 발수성 회복 메카니즘은 여러 연구에서 제시되었다. 그 중에서 경화된 실리콘 고무보다 낮은 표면에너지를 갖는 실리콘 벌크 내의 저분자량 성분이 표면으로 이동하여 분산되는 현상에 의한 것으로 주장되고 있다[1]. 발수성 회복 메카니즘 해명에 있어서는 실제로 표면에 확산하는 저분

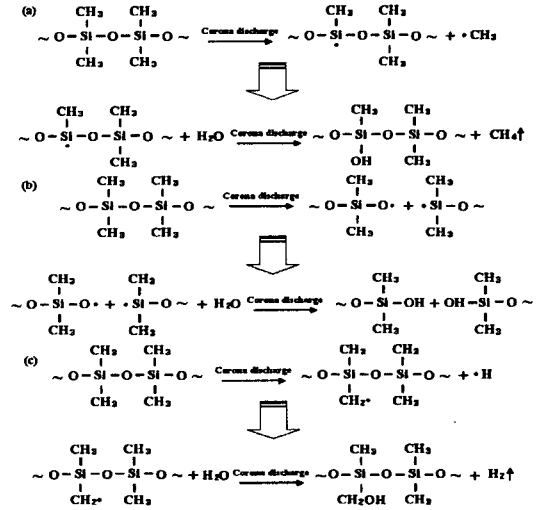


그림 4. 코로나 방전에 의한 결합쇄의 절단과 쇄교  
Fig. 4. Scission and interchange by corona discharge treatment

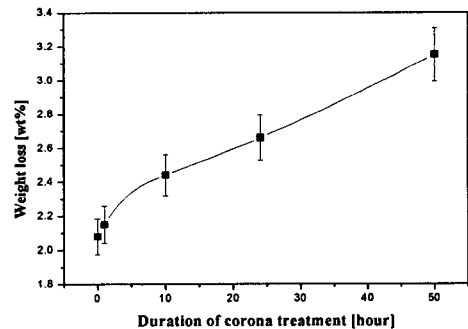


그림5. 코로나 처리 시간에 따른 저분자량 추출량  
Fig.5. Effect of corona discharge treatment time on the LMW content

자량의 성분의 분포나 그의 거동을 알아보는 것은 중요하다.

코로나 노출 시간에 따른 노말렉산 추출법에 의해 추출되어진 저분자량의 변화를 그림 5에 나타내었다. 초기 시료의 경우 저분자량 추출량은 추출 전 시료 중량대비 2.08 wt% 정도였지만, 1시간 처리되어진 시료의 경우 2.15 wt%로 약간 증가하였다. 10시간 처리되어진 경우 2.44 wt%로 증가하였고, 코로나 방전 시간이 증가함에 따라 24시간 50시간 시료의 경우 추출량은 각각 2.66, 3.143 wt%로 증가하였다. 이러한 코로나 방전에 따른 저분자량 추출량의 증가는 여러 연구결과와 거의 일치하였다[4-5].

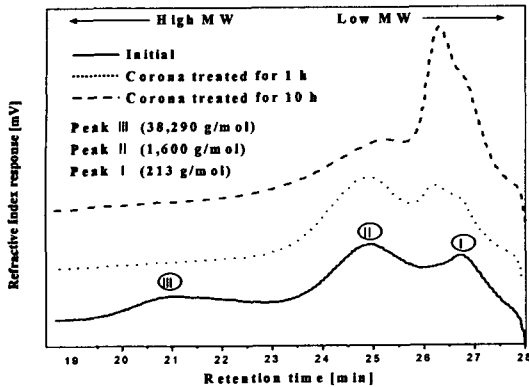


그림6. GPC로 측정된 확산종의 분자량 분포  
Fig.6. Cumulative molecular weight distribution curve by GPC

코로나 방전 처리에 따른 실리콘 고무 내의 저분자량 성분의 분포와 변화를 알기 위해 GPC를 사용하여 측정한 결과를 그림 6에 나타내었다. X축은 분자량 성분이 검출기에 검출되는 시간을 나타내고, Y축은 분자량 성분이 검출기에 검출되는 양을 나타낸다. 그림 6에서 분자량의 증가에 따라 3개의 피크가 관찰되었다. 피크 I은 150~250 정도의 분자량을 가지며, 피크 II는 1,550~1,650 정도, 피크 III은 38,000~39,000 정도의 분자량을 가졌다. 피크 I은 피크II와 달리 크게 증가하였고, 피크 III은 코로나 방전 시간이 증가하면서 없어지는 것을 확인하였다. 이것은 고에너지의 코로나 방전이 분자량이 큰 결합쇄를 절단하여 분자량이 작은 결합쇄로 만들어 상대적으로 분자량이 큰 성분 보다 작은 성분들이 많이 핵산에 추출되었고, 그 결과 분자량이 큰 피크III이 없어진 것으로 판단된다. 또한 피크II에 비해 상대적으로 피크 I의 증가가 컸다. 저분자량 성분이 시료 표면으로 확산되어 발수성이 회복되는데 영향을 주는 것은 분자량이 아주 작은 성분들에 의한 것이라고 판단된다.

#### 4. 결론

옥외용 외피절연재료 이용되는 실리콘 고무를 대상으로 코로나 방전에 따른 표면 발수성 변화 및 발수성 회복에 영향을 미치는 저분자량 성분을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 메틸기(-CH<sub>3</sub>)가 표면에 배향되어 110.5 °의 높은 발수성을 지니고 있던 실리콘 고무의 표면은 코로나 방전에 노출되는 시간이 증가하면서 극성 관능기들의 도입으로 인하여 발수성은 단 시간에 감소하여 처리 45분 이 후에는 10 ° 전후의 낮은 값을 나타내었다.

2. 코로나 방전이 제거되어진 실리콘 고무의 표면은 벌크내에 존재하던 저분자량 실리콘 성분이 표면으로 확산되면서 빠르게 회복되었고, 방전이 제거된 5시간 이후에는 90 °이상으로 회복된 것을 확인할 수 있었다.

3. 고에너지의 코로나 방전에 의하여 분자량이 큰 결합쇄들이 절단되어 분자량이 작은 저분자 물질을 생성하여 초기 2.08 wt%였던 저분자량 성분이 50시간 처리 후에는 3.143 wt%로 증가하였다.

4. 코로나 방전 시간에 따른 분자량 분포를 알아본 결과 150~250 정도의 분자량을 가지는 저분자량 실리콘 성분이 발수성 회복에 기여하는 것을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] H. Hillborg, and U. W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubber", IEEE Trans. on DEI., Vol. 6, No. 5, p. 703, 1999.
- [2] N. Yoshimura, and S. Kumagai, "Electrical and Environmental Aging of Silicone Rubber Used in Outdoor Insulation", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, p. 632, 1999.
- [3] R. Hackam, "Outdoor HV Composite Polymeric Insulators", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, p. 557, 1999.
- [4] B. H. Youn, T. H. Lee, and C. S. Huh, "Changes of surface properties of silicone rubber used for outdoor insulators due to corona discharge", J. of KIEE(in Korea). Vol. 16, No. 3, p. 37, 2002.
- [5] C. S. Huh, B. H. Youn, and H. G. Cho, "Effects of Ageing Factors on Low Molecular Weight Silicone Fluids Contact and Surface Hydrophobicity in HTV Silicone Rubber", J. of KIEEME(in Korea), Vol. 12, No. 1, p. 1, 1999.
- [6] J. Heiko, R. Brsch, and E. Wendt, "The Influence of Temperature on the Recovery of the Hydrophobicity on Silicone Rubber Surfaces," 2000 Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. p. 242, 2000.
- [7] B. Eliasson, and U. Kogelschatz, "Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas", IEEE Trans. on Plasma Sci., Vol. 19, No. 2, p. 309, 1991.