

저점도 실리콘유의 쌍극자 배향과 중합도의 관계

조 경 순, 김 경 환,** 김 왕 곤,*** 홍 진 웅*

* 광운대학교 ** 경원대학교 *** 서울산업대학

Relation between the Dipole Orientation and the Degree of Polymerization in Low Viscous Silicone Oils

Cho Kyung Soon, Kim Kyung Hwan, Kim Wang Kon, Hong Jin Woong

* Kwangwoon Univ. ** Kyungwon Univ. *** Seoul Nat'l Polytechnic Univ.

Abstract - Dielectric properties of low viscous silicone oils have been investigated as a function of frequency and temperature. The increase of polymerization degree was attributed to presence of Si-O-Si bonds and their increased dissociation factor. The application of the Clausius-Mosotti equation on the low viscous silicone oils, it has been previously assumed that the oils were dilute solutions of polar molecules. In the silicone oil the Si-O and O-Si bonds give dipole polarization. Simple relations have been found which dipole moment and activation energy as a function of number of Si atoms in the low viscous silicone oils.

1. 서 론

전기기기의 액체절연 재료로는 오래전 부터 광유가 사용되었으나, 광유는 열적·화학적 특성이 나쁘기 때문에 22.9 [kV] 이하의 배전용 기기에 주로 쓰이고 있다. 대용량 기기에는 Poly-Chlorinated Biphenyl(PCB)가 사용되었으나 독성때문에 거의 제조가 중지 되었으며 PCB의 대체품으로 여러 가지 합성유가 개발되고 있다.

실리콘유는 다른 절연유에 비하여 내열성과 냉각효율이 좋으며 화학적으로 안정하고 온도에 의한 점도 변화가 적은등 우수한 성질을 가지고 있을뿐 아니라 전기적으로도 안정된 유전율, 낮은 유전손실율및 높은 절연파괴 강도를 갖고있기 때문에 이미 Electric Multiple Unit Train 변압기의 절연유로 사용되고 있으며, 앞으로 그 이용이 증가하리라 생각된다.

본 연구에서는 저점도 실리콘유의 저온 영역에서 나타나는 유전특성 결과를 측정 하였으며 유전손실의 기구및 중합도와의 관계에 대하여 검토해 보았다.

2. 실 험

본 연구에서는 Linear Methylpolysiloxane중 저점도의 실리콘유(KF96L, Shin Etsu Japan)를 시료로 사용하였다. 시료의 분자구조에서 $(CH_3)_2SiO$ 부분을 D, $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 부분을 M 으로 표현하고, 분자 전체를 M_2D_X -2로 약칭한다. 여기서 X는 한 분자가 가지고 있는 Si 원자의 갯수이며 X-2는 중합도이다. 물리적 성질은 표 1과 같다.

Table 1. Physical Properties

Designation	M_2D	M_2D_3	M_2D_7
Molecular weight	236.6	384.86	681.50
Viscosity [cSt]	1	2	5
Polymerization Degree	3	5	7
Thermal Conductivity [cal/cm s °C]	2.5×10^{-4}	2.6×10^{-4}	2.7×10^{-4}
Refractive index	1.382	1.390	1.395
Specific Gravity	0.816	0.870	0.915
Pour Point [°C]	- 86	- 84	- 70

측정에는 전극간격 1.5 [mm], 기하학적 정전용량 16 [pF] 인 동축원통형 전극을 이용하였다. 비유전율과 유전손실은 주파수 30 [Hz] ~ 30 [KHz], 온도 -70 ~ -10 [°C]범위에서 측정하였다. 측정온도는 액체 CO₂를 냉매로한 항온조와 PID temperature controller를 이용하여 조정하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. 유전특성

그림 1은 -70 ~ -25 [°C]에서 측정한 시료의 비유전율과 유전손실의 주파수 특성을 나타낸 것이다. 비유전율은 온도가 올라감에 따라 감소하였으며, 시료의 중합도에 비례하여 비유전율

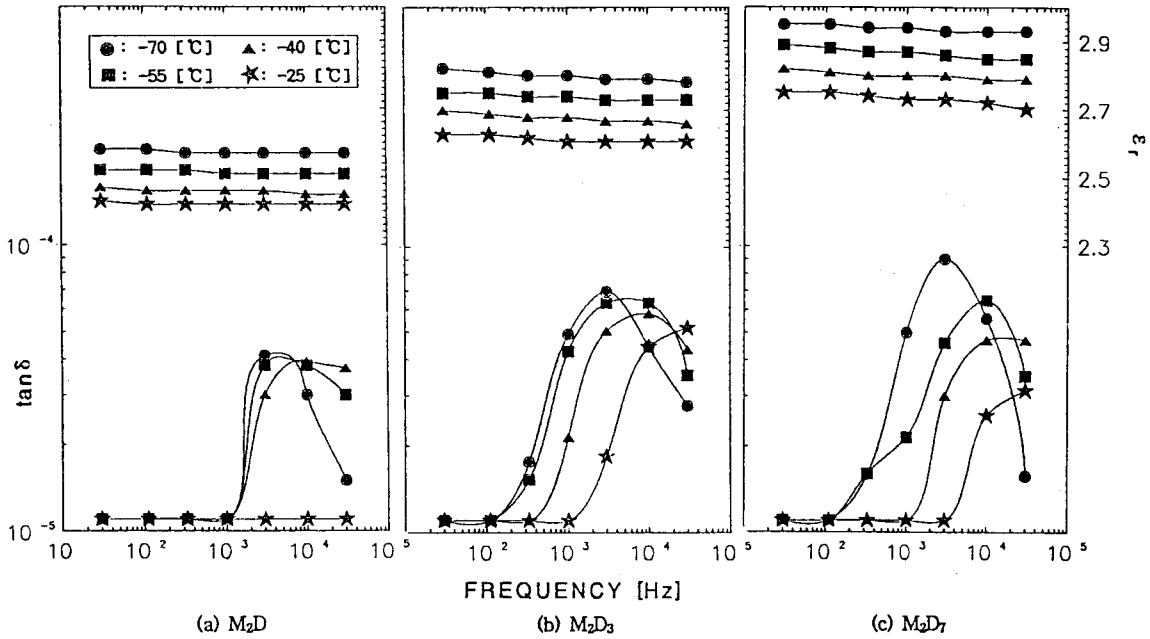


Fig. 1. Frequency Dependence of ϵ_r and $\tan\delta$ of Low Viscous Silicone Oils

이 증가 하였다.

유전손실의 피크는 3 [kHz]~10 [kHz] 부근에서 나타나고 온도를 상승시키에 따라 손실의 주파수 영역은 고주파측으로 옮겨 가고 그 크기가 작아지며 형태가 완만해지는 경향이 나타났다. 측정된 시료 모두가 같은 변화를 보이고 있다.

3-2. 쌍극자 능률의 평가

그림 2는 저점도 실리콘유류의 분자분극 P_M 을 절대온도 $1/T$ 을 함수로 하여 나타낸 것이다. 유극성분자의 ϵ_r 을 온도의 함수로 측정하면 Clausius-Mosotti식에 의해 P_M 과 $1/T$ 의 관계로부터 쌍극자 능률 μ_d 를 구할 수 있다. 여기서 기울기는 $N_0\mu_d^2/9\epsilon_0kT$ 와 같다. 이 기울기로 부터 쌍극자 능률을 구한 결과 μ_d 는 M_2D 에서 0.97 [debye], M_2D_3 에서 1.43 [debye], M_2D_7 에서 1.98 [debye]를 얻었다. 기체와 같이 분자사이의 거리가 대단히 커서 분자사이의 상호작용이 무시되는 경우에는 내부전계가 인가전계와 같게 생각할 수 있다. 액체의 경우에도 분자간 거리는 분자의 크기 이상이며, 분자사이의 힘은 고체에 비하여 약하여 고체 결정과 같이 원자가 정연하게 배치되어 상호작용력으로 구속되어 있는 것이 아니므로 분자는 규칙성이 비교적 자유롭게 움직일 수 있다.

한편 무극성 액체일 경우에 이 기울기는 0이 되며, $1/T=0$ 일 때의 P_M 에서 전자분극율과 원자분극율의 합이 산출될 수 있다. 전자분극과 원자분극은 모두 광학적 주파수의 영역에서 나타나므로 본 실험의 측정 주파수 범위에서 이들의 분극은 항상 존재한다고 생각할 수 있다.

3-3. 활성화 에너지

그림 3은 시료의 $\ln f_{max}$ 와 T^{-1} 의 관계를 나타낸 것이다. 쌍극자 배향의 활성화 에너지 ΔH 는 온도에 의해서 변하지 않는 값이므로 직선적인 관계가 나타난다. Eyring의 완화식에 따라서 이 기울기로 부터 활성화 에너지를 구할 수 있으며 그 결과, M_2D 인 경우 2.57 [kcal/mol], M_2D_3 에서 3.11 [kcal/mol], M_2D_7 에

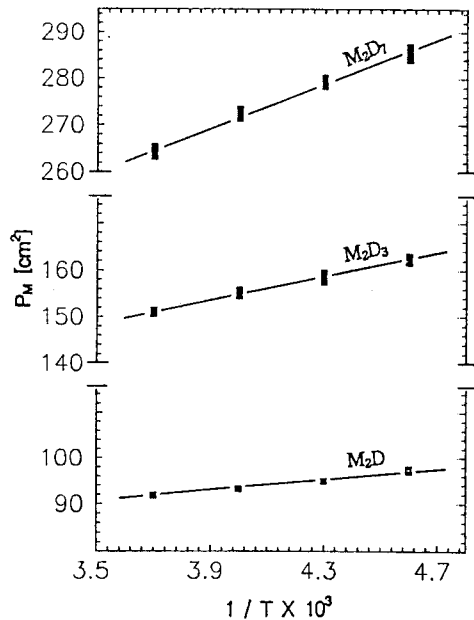


Fig. 2. Relation between Molar Polarization and Reciprocal of Absolute Temperature

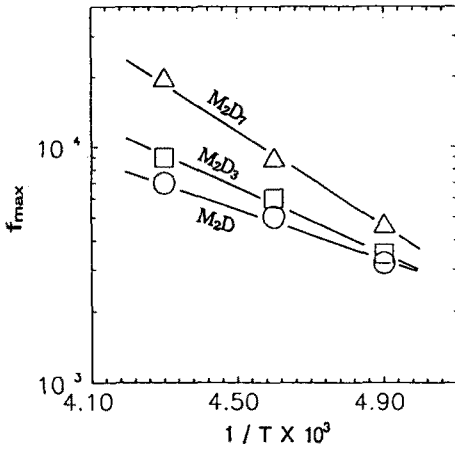


Fig. 3. Relation between $\ln f_{max}$ and Reciprocal of Absolute Temperature

서 4.75 [kcal/mol]을 얻었다.

3-4. 중합도와의 관계

그림 4는 쌍극자 능률, 활성화 에너지와 중합도의 관계를 나타낸 것이다. X 축은 분자 1개당의 Si 원자수이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 쌍극자 능률과 활성화 에너지는 중합도에 비례하여 증가하였고 그 관계가 거의 직선적인 것으로 보아 저점도 실리콘유는 저온 영역에서 나타나는 흡수의 대부분은 극성분자에 기인한 동일한 기구에 의한 것으로 생각된다. Si분자는 Si-O 결합이온성이 아주 크며 Si-O-Si는 그 결합각이 약 143°로 유극성이기 때문에 실리콘유내의 Si-O와 O-Si 결합이 쌍극자 분극을 발생시키는 것이다.

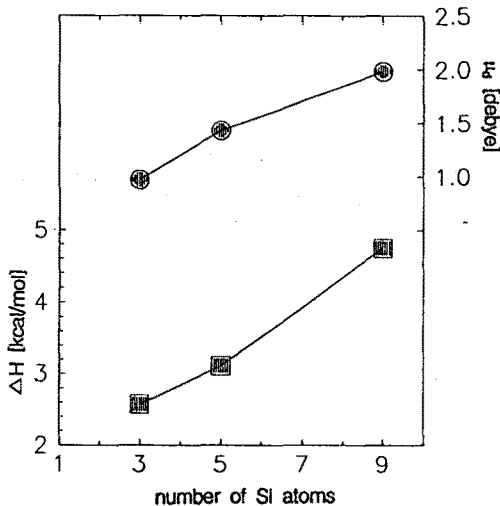


Fig. 4. Relation between μ_d , ΔH and number of Si atoms — 236 —

4. 결 론

저점도 실리콘유의 유전특성을 측정하고 그 결과를 검토한 결과 저온에서 나타나는 저점도 실리콘유의 유전손실은 Si-O-Si 분자의 점성화전에 의한 것이며, 중합도가 증가함에 따라 쌍극자 분극에 의한 유전손실의 주파수 의존성이 뚜렷하게 나타났고, 쌍극자 능률과 배향의 활성화에너지는 중합도에 비례하는 것을 알았다.

References

- [1] Y.Kamata, "New Liquid Insulating Materials", IEEE Trans. vol. EI-21, no. 6, pp. 929 - 931, 1986.
- [2] J.P.Crine, R.Grob, J.Casanovas and H.Garbay, "Influence of Water and Silanol Contents on Some Electrical Properties of Silicone Oil", IEEE Trans. vol. EI-21, no. 2, pp. 233 - 237, 1986.
- [3] H.Borsi, "Dielectric Behavior of Silicone and Ester Fluids for Use in Distribution Transformers", IEEE Trans. vol. EI-26, no. 4, pp. 755 - 762, 1991.
- [4] K.Petrovic and D.Vitorovic, "Examination of Insulating Oils for Transformers by Instrumental Methods", IEEE Trans. vol. EI-18, no. 6, pp. 591 - 598, 1983.