

# ATH 표면처리에 따른 실리콘 고무의 전기적 특성 연구

정세영\*, 김병규\*, 박춘현\*\*, 여학규\*\*\*

부산대학교 고분자공학과, (주)에이피케이\*\*, (주)해룡실리콘\*\*\*

## A Study on electrical properties of silicone rubber for ATH of coupling agent

Jung se-young\*, Kim byung-kyu\*, Park choon-hyun\*\*, Yeo hak-gue\*\*\*

Dept. of Polymer Sci. Eng. and Pusan National university\*, APK Co. Ltd\*\*, Hae Ryong Silicone Co. Ltd.\*\*\*

### Abstract

The purpose of this research was to find influence of compounding materials on electrical properties of silicone rubber such as tracking characteristic. The tracking characteristic was tested through controlling the ATH, a widely use anti-tracking agent. Regarding the particle size and coupling agent of ATH, compound silicone rubber with ATH of coupling agent and larger diameter showed better anti-tracking properties. It can be included that ATH of coupling agent use vinyl silane, dispose of tracking characteristic was achieve excellant results.

**Key Words** : ATH, Tracking, Silicone rubber, Coupling agent, Vinyl silane

### 1. 서 론

C. Friendel과 J. M. Crafts가 1863년에 분자 내에 규소와 탄소의 결합을 갖는  $(C_2H_6)_2Si(C_2H_5)_2$ 에 대하여 "실리콘(silicone)" 혹은 "실라놀(silanol)"로 명명한 것에서 시작된 실리콘은 20세기에 들어서 F. Kipping과 W. Diltthey의 광범위한 연구와 1930년대 부터 1940년대에 걸쳐 미국과 소련의 J. F. Hyde, W. I. Patnode, K. A. Andrianov, B. N. Dolgow의 그룹에 의해 실용화연구가 행해졌다. 1941년에 E. G. Rochow가 직접법으로 칭하는 우수한 방법으로 메틸(methyl) 및 페닐 클로로실란(phenylchlorosilane)의 합성에 성공하여 상업 생산이 개시되었다. 80년대 이후 우리나라의 전력수요는 양적인 면에서 급성장 하였을 뿐 아니라 부하의 성격도 집중화되는 추세에 있다. 따라서 이런 수요에 대응하기 위한 방법으로 한국전력에서는 송·배전 전압을 꾸준히 높이는 작업을 추진하고 있다. 따라서 전력 기기의 수명을 결정짓는 중요한 요소인 절연성능이 우수한 절연재의 개발이 시급한 실정이다.

실리콘 고무는 규소원자와 산소원자가 서로 결합한 siloxane (Si-O-Si)을 주성분으로 한 고분자로 유기 화학과 무기화학의 중간이다. 따라서 그 특징은 내열성, 내한성, 산화 안정성, 내후성 및 전기특성을 가지고 있으며 내수성, 난연성, 무독성, 기체투과성 및 접착성 등도 다른 재료에 비해 우수하다. 특히 일반 절연물질들은 고온에서 사용할 수 없으나 실리콘 고무는  $-40\sim 200^\circ C$ 의 넓은 온도범위에서도 절연특성의 변화가 거의 없어 우수한 절연특성을 갖는다. 이러한 특성 때문에 실리콘 고무의 전기·전자분야로의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 고압절연재료로 이용하기 위한 전기 특성의 연구가 많이 수행되고 있다.

고압절연재자의 경우 실리콘 고무에 트래킹 특성을 보강하기 위하여 ATH를 첨가하여 제조되고 있으나 ATH를 다량 첨가함에 따라 내트래킹 특성은 향상되나 체적저항 및 물리적 특성이 저하되고 작업성이 현저하게 떨어져 생산성을 저하시키고 있다. 따라서 본 연구에서는 ATH를 실리콘 고무에 컴파운딩하는

과정에서 각종 커플링제(Coupling Agent)에 따른 전기적·기계적 특성을 연구하였다.

## 2. 시료 제작 및 시험

### 2.1 시료

#### 2.1.1 시료

표면처리에 따른 실리콘 고무의 전기특성 및 본 연구에 사용된 실리콘 고무는 해룡실리콘사제 Base-500을 그대로 사용하였으며 Aluminate trihydrate(ATH)는 Smitom사의 H-42M을 사용하였다. 각종 표면처리제는 시약급을 구매하여 그대로 사용하였으며 경화제인 2,5-dimethyl-2,5-di-t-butyl peroxy hexane은 AKZO사의 순도 99%를 사용하였다.

#### 2.1.2 컴파운딩

실리콘 베이스(Base-500)를 100phr에 대해 ATH를 100phr를 첨가하였으며 표면 처리제는 ATH의 1.5wt%를 첨가하였다. Kneader를 이용하여 130℃에 3시간 동안 컴파운딩하였으며 3일동안 숙성시킨 후 6인치 롤에서 가교제를 첨가하였다. 배합비는 Table 1에 나타내었다.

표 1. 시료의 배합

	A	B	C	D
Base	100	100	100	100
ATH	100	100	100	100
표면처리제	미처리	Stearic acid	Acryl Silane	Vinyl Silane

#### 2.1.3 시험편의 제조

실리콘 컴파운드의 시험편 제조는 6인치 Open Roll에서 10분동안 가교시켰다. 시료 제조시 사용한 가교제는 2, 5-dimethyl-2, 5-di-t-butyl hexane을 0.5phr 첨가하였으며 시험편의 규격은 표 2과 같다.

표 2. 시험편의 규격

항 목	시료의 규격 (mm)
물리적 특성 시험	130×130×2
체적 저항 시험	40×40×2
절연 파괴 강도	50×50×1
내트래킹 특성	70×40×5

## 2.2 시험 방법

### 2.2.1 Bound Rubber 측정

Bound Rubber의 형성은 화학적인 결합과 물리적

인 결합으로 이루어진다. 가교전의 액상 실리콘 고무에 존재하는 Bound Rubber의 함량은 extraction method를 이용하였다. 즉, 가교전의 액상실리콘 고무를 100cm<sup>3</sup>의 유기용매(순수 톨루엔)에 상온에서 7일 동안 침전시킨 전후의 무게 변화를 측정하였다. Bound Rubber 함량은 식 (1)에 따라 계산하였다.

$$BR = \frac{(M_B - M_F - M_D)}{M_B} \times 100\% \quad (1)$$

여기서, M<sub>B</sub>는 침전전의 무게, M<sub>F</sub>는 액상실리콘의 filler의 무게, M<sub>D</sub>는 유기용매에 녹은 고무의 무게이다.

### 2.2.2 가교 특성 실험

LSR의 가교밀도는 Monsanto사제 Oscillation Rheometer(Model : ODR 100)를 사용하여 측정하였다. 측정온도는 171℃, 회전각도는 1도로 하였다.

## 2.3 전기 특성 실험

### 2.3.1 체적저항

실리콘 폴리머의 종류 및 실리콘의 종류에 따르는 전기특성의 상관관계를 알아보기 위하여 체적저항 시험을 행하였다. 체적저항기는 TOA Electronics 사의 모델 SM-10E를 사용하였다. 시료는 2 mm 두께로 가교된 시험편을 사용하였다.

### 2.3.2 절연파괴 강도

실리콘 폴리머의 절연파괴 강도를 측정하기 위해 교류전압 파괴 시험을 ASTM D149 사양에 준하여 시행하였다. 이를테면 1mm 두께의 시험편을 구대구 전극에 삽입한 후 전압을 인가하여 절연파괴 강도를 측정하였다. 시험 방법은 0V에서 시작하여 파괴가 발생할 때까지 시험전극에 일정하게 전압을 인가시키는 단시간 시험법을 사용하였다.

### 2.3.3 트래킹 실험

트래킹 시험용 오손액은 증류수에 도전성 첨가제 NH<sub>4</sub>Cl(0.2±0.004 wt%)와 계면 활성제 Triton X-100(0.02±0.002 wt%)를 첨가하여 준비하였다.

여기서 도전성 물질인 NH<sub>4</sub>Cl의 농도는 IEC 기준의 2배이다. 이는 기준대로 실험할 경우 트래킹 파괴가 거의 일어나지 않아 상대적인 비교가 곤란하기 때문에 트래킹 파괴시간을 단축하여 시료간의 상대적인 비교가 가능하도록 하기 위함이었다. 시험시에 오손액을 8장의 거름종이 위에 떨어뜨려 거름종이를 거쳐 시료의 표면을 타고 흘러내리도록 하였으며 오손액의 유량은 시험에 앞서 연동펌프를 동작하여 유량

을 측정 한 후 원하는 유속에 맞도록 펌프속도를 조정하였다. 오손액의 유속은 IEC 기준에서는 0.6 ml/min이지만, 이 실험에서는 시험시간의 단축과 시료간의 상대 비교를 원활히 하기 위해 0.9 ml/min로 하였다.

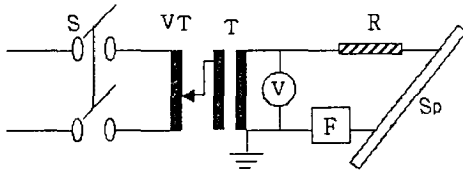
시험에 사용된 IEC 60587 기준의 시험회로의 개략도와 실험 조건을 그림 1과 표 3에 나타내었다. 여기서 회로의 직렬저항은 33 kΩ, 2차회로인 고압회로의 시험전압은 4.5 kV를 인가하였다. 전극은 스테인레스스틸로 제작하였으며 약 5회의 시험 후에는 새 전극으로 교환하여 사용하였다.

이 회로에는 과전류계전기와 타이머를 부착하였으며 과전류전기는 기준치인 60 mA로 설정하여 이 이상의 전류가 2초 이상 계속 흐르는 경우에 차단기가 동작하여 시험이 종료되도록 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 표면처리에 따른 Bound Rubber

각종 silane의 종류에 따른 Polymer-filler Interaction 정도를 Bound Rubber를 측정하여 Table 4에 나타내었다. RubberATH 표면과 실리콘 폴리머와의 결합의 정도를 알 수 있는 Bound Rubber를 측정 한 결과 표면처리하지 않은 경우 7[%]의 Bound



- F : overcurrent device, fuse or relay
- V : voltmeter, S : power supply switch
- Sp : specimen, VT : variable ratio transformer
- R : series resistor, T : highvoltage transformer

그림 1. 트래킹 시험 장치의 회로도

표 3. 트래킹 파괴 시험조건

항 목	내 용
인가전압 (kV)	AC 4.5
시료 크기 (mm)	50×120×6
시편 설치 각도 (°)	45
오손액 유속량 (ml/min)	0.9
직렬 저항 (kΩ)	33

표 4. ATH의 표면처리에 따른 Bound

시 료	A	B	C	D
Bound Rubber	7	11	14	15

Rubber를 형성하였으며 아크릴 실란은 14[%], 비닐 실란은 15[%]의 Bound Rubber를 형성하였다. 이는 아크릴 실란과 비닐 실란이 표면처리효과가 우수함을 나타낸 것이다.

#### 3.2 ATH의 표면처리 효과

ATH의 각종 silane을 표면처리하여 컴파운딩한 결과 기계적 특성과 전기적 특성이 많은 차이가 있었다. 특히, 인장강도의 경우 ATH를 처리하지 않은 경우 인장강도가 56[kgf/m<sup>2</sup>]인 반면 ATH를 vinyl silane으로 표면처리한 경우 98[kgf/m<sup>2</sup>]으로 표면 처리하지 않은 것에 비해 약 1.75배 증가하였다. 이는 silica 표면에 도입된 vinyl 그룹이 과산화물에 의한 가교시에 반응기로 작용하여 가교밀도가 높아졌기 때문이다. 또한 경도도 표면처리하지 않은 ATH의 경우 70인 반면 지방산으로 표면처리한 경우 61로 하락하였으며 vinyl silane으로 표면처리한 경우 76으로 증가하였다. 특히 사출 성형시 금형 흐름성에 영향을 미치는 생지 고무의 가소도는 표면처리하지 않은 320mm인 반면 지방산을 표면처리한 경우 220, acryl silane으로 표면처리한 경우 260, vinyl silane으로 표면처리한 경우 270으로 표면처리한 경우 가소도가 낮게 나타났다. 이는 ATH 표면에 존재하는 -OH기가 각종 실란에 의해 표면처리되어 컴파운딩 과정에서 분산성이 증가하였기 때문으로 추정된다. ATH의 표면처리에 따른 기계적 특성을 Table 5에 정리하였다.

#### 3.3 Electrical properties

ATH의 표면처리에 따른 고압용 실리콘 고무의 전기특성을 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보면 silane으로 처리하지 않은 경우 체적저항이 1.6×10<sup>14</sup>[Ω·cm]인 반면 아크릴 실란을 표면처리한 경우 4×10<sup>12</sup>[Ω·cm]로 감소하였으며 비닐실란으로 표면처리한 경우 2.2×10<sup>14</sup>[Ω·cm]로 증가하였다. 또한 절연파괴강도에서 표면처리하지 않은 경우 23[kV/mm]에서 비닐실란을 표면처리한 경우 [28kV/mm]로 증가하였다. 이는 vinyl silane으로 표면처리한 경우 silica 표면에 도입된 vinyl기가 가교시 망상구조를 형성함으로써 가교밀도가 증가하였으며 이로

표 5. ATH의 표면처리에 따른 기계특성 비교

Silane의 종류	미처리	지방산	Acryl silane	Vinyl silane
가소도(mm) (William's)	320	220	260	270
경도 (Shore A)	70	61	68	76
인장강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )	56	48	71	98
신장율 (%)	370	400	280	210
인열강도 (kgf/cm)	20	19	22	25
T <sub>90</sub>	1:29	1:37	1:57	1:27
T <sub>50</sub>	2:29	3:31	3:15	2:19
Max Torque (lb-in)	35.7	26.7	30.9	41.1

표 6. ATH의 표면처리에 따른 전기특성

시료	A	B	C	D
체적저항 (Ω · cm)	1.8×10 <sup>14</sup>	1.43×10 <sup>14</sup>	4×10 <sup>12</sup>	1.7×10 <sup>14</sup>
절연파괴강도 (kV/mm)	23	24	24	28
내트래킹성 (minutes)	420	430	480	540

인해 전기특성이 향상되었다.

Silane의 표면처리 정도에 따른 내트래킹 특성에서도 ATH를 표면처리하지 않은 경우 420[min]의 내트래킹 특성을 나타내는 반면, 비닐실란으로 표면처리한 경우 내트래킹 특성이 540[min]으로 향상되었다. 이는 vinyl 그룹에 의해 가교밀도가 증가하였기 때문에 내트래킹 특성이 향상되었다.

#### 4. 결론

고압 애자용 실리콘 고무를 제조하는데 있어서 ATH의 표면처리에 따라 물리적 특성 및 전기특성이 많은 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 미처리한 경우, 지방산, 아크릴 실란 및 비닐실란으로 처리한 경우 전기특성 및 기계적 특성에서 비닐실란으로 처리한 경우 가장 우수한 특성을 나타내었다.

#### 참고 문헌

[1] W. Lynch, handbook of Silicone Rubber Fabrication, Litton Educational Publishing Inc.,

pp. 1~6, 1978.

[2] S. Kobayashi and Yahagi, "Thermally stimulated current in elongated low density polyethylene films", J. Appl. Phys., Vol. 18, pp. 261~268, 1979.

[3] J. Turnhout, "Thermally stimulated discharge of polymer electrets" Polym. J., Vol. 2, pp. 173~191, 1971.

[4] M. F. Lewis, "The science and technology of silicone rubber", Rubber Chemistry and Technology, Vol. XXXV, pp. 5~14, 1962.

[5] J. M. Zeigler and F. W. Gordon Fearon, Silicon-Based polymer Science A Comprehensive Resource, American Chemical Society, Washington, pp. 47~62, 1990.

[6] H. Deng and R. Hackam, "Low-molecular weight silicone fluid in RTV silicone rubber coatings", IEEE Trans. on Dielectric and Electrical Insulation, Vol. 5, No. 1, pp. 84~92, 1998.

[7] J. W. Chang and R. S. Gorur, "Surface recovery of silicone rubber used for HV outdoor insulation", IEEE Trans. on Dielectric and Electrical Insulation, Vol. 1, No. 6. pp. 1039~1045, 1994.

[8] H. Homma, T. Kuroyagi and K. Izumi, "Diffusion of low molecular weight siloxane from bulk to surface", IEEE Trans. on Dielectric and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 3, pp. 370~372, 1999.

[9] 조한구, 박용관, "고분자 절연재료의 트래킹 열화에 미치는 오손액의 영향", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 10, No. 10, pp. 770~775, 1997.

[10] IEC standard, Publ. 60857, 2nd edition, 1984.

[11] T. Hino, "Measurement of dipolar relaxation times and dielectric constants using thermally stimulated current", J. Appl. Phys., Vol. 46, pp. 1956~1959, 1975.

[12] R. J. Heits and H. Szwarc, "Thermocourants de depolarisation et distribution de temps de relaxation dielectrique", Review Phys. Appl., Vol. 43, pp. 687~692, 1980.

[13] 박창엽, 전기물성공학, 반도출판사, pp.267~270, 1991.