2003년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 2003.7.21-23

ATH 고충진 실리콘 고무의 절연특성 연구

강동필, 박효열, 안명상, 김대환, 명인혜, 이후범*, 오세호*
한국전기연구원, 동양실리콘(주)*

Study on the Insulation Properties of Silicone Rubber

Kang Dong Pil, Park Hoy Yul, Ahn Myeong Sang, Kim Dae Whan, Lee Hoo Bum*, Oh Se Ho*
Korea Electrotechnology Research Institute, Dong Yang Silicone Co.*

Abstract - 폴리머 애자용 shed 재료의 전기방전에 대한 열화내성과 표면이 오염된 조건하에서도 우수한 발수성 유지는 제품의 장기성능에 있어서 가장 중요한 인자들이다. 내트래킹성 확보를 위한 보강재로는 ATH가 주로 사용되고 있으며 ATH의 첨가량이 많을 수록 내트래킹성은 대체로 향상되는 것으로 되어 있다. 그러나 애자 제조시 무결점 성형성의 만족이 대단히 중요하기 때문에 ATH를 고충진하는 경우 사용하는 process oil들의 종류 및 첨가량을 고려한 ATH 첨가량의 최적화는 필요하다.

본 논문에서는 ATH를 170 part로 다량으로 첨가하면서 화학적 구조와 점도가 다른 몇 가지 실리콘 fliud들을 사용하여 무결점 성형에 적합한 가소도를 갖는 컴파운드를 제조하여 기본물성과 초고압 옥외절연물의 shed 재료로서 장기성능에 영향을 주는 방전열화내성과 표면발수성의 회복특성을 평가하였다. 컴파운드의 성형작업성과 관련이 큰 가소도는 fluid 점도에 따라 상당한 차이를 보이므로 실리콘 fluid 종류의 선택과 첨가량의 최적화에는 성형작업성, 발수성 회복특성, 열화내성 등의 고려가 필요하다. 무결점 애자성형을 위한 진공 사출에서 고무 컴파운드의 가소도가 중요한데 동일한 ATH 첨가조건에서 일정한 가소도를 갖게 하는데 필요한 양은 fluid들의 종류에 따라서 상당한 차이가 있었다. 코로나 처리후 발수성 회복특성은 fluid들의 분자크기와 반응기의 종류에 따라 상당히 영향을 받았으며 분자가 클수록 초기회복속도는 다소 느렸지만 평상시에 늘 유지되는 상시발수성은 다소 높게 유지되었다. 아크와 트래킹 방전에 의한 무게 감소는 ATH가 과량으로 첨가되어 상당히 적었으며 fluid의 분자가 크면서 페널기를 가진 fluid들이 첨가된 고무가 우수한 특성을 보였다.

1. 서 론

최근 국내외에서 신소재 폴리머 절연물들의 현장 적용이 보편화되기 시작하면서 이들의 기계적 특성, 내트래킹성 및 신뢰성을 예측하기 위한 열화평가기술에 대한 연구가 진행되고 있다[1]. 옥외절연물 표면이 오염되고 물에 젖으면 누설전류 상승, 국부적 건조대 형성, 전기방전의 발생 등의 과정을 거쳐 shed 재료의 열화가 진행된다[2]. 사용환경에 따라 정도 차이는 있지만 오염과 습윤의 불가피성을 고려해 볼 때 shed 재료의 발수성과 전기방전에 의한 열화내성은 대단히 중요하다[3, 4].

실리콘 고무 컴파운드 배합시 저분자성 실리콘 fluid의 처방은 발수성 회복특성, 가공성, 폴리머와 무기물 보강재의 계면특성 향상 등의 측면에서 검토되어야 하는데 특히 고무 bulk로부터 표면으로의 확산성과 표면오염물질의 wetting에 의한 소수성으로의 개질능력 외에 fluid자신의 방전환경에서의 열화내성을 고려하여야 한다. 특히 반응성 fluid들은 표면방전 시 첨가된 무기물 표면이 친수성 상태로 변하는 것을 저지하는 효과가 기대되므로 고무의 처방 시 저분자성 fluid들의 처방에 대한 연구가 필요하다.

본 논문에서는 내트래킹성 강화를 위해서 ATH를 170 part로 다량으로 첨가하였으며, 화학적 구조와 점도가 다른 몇 가지 실리콘 fliud들을 사용하여 일정한 가소도를 갖는 컴파운드를 제조하여 기본물성과 초고압 옥외절연물의 shed 재료로서 장기성능에 영향을 주는 방전열화내성과 표면발수성의 회복특성을 평가하였다. 컴파운드의 성형작업성에 크게 영향을 주는 가소도는 fluid 점도에 따라 상당한 차이를 보이므로 실리콘 fluid 종류의 선택과 첨가량의 최적화에는 성형작업성, 발수성 회복특성, 열화내성 등을 고려하여 가소도가 260-270정도가 되게 조절되어졌다. 제조된 실리콘 고무의 일반적 물성과 가공성을 평가하고 초고압 옥외절연물의 shed 재료로서 장기성능에 영향을 주는 방전열화내성과 표면발수성의 회복특성에 대해서 연구하였다.

2. 실 험

2.1 ATH의 입도 및 형상분석

Antitracking agent로 사용한 ATH의 입도분포 측정에는 Seishin Enterprise사의 Micron Photo Sizer SKC-2000을 사용하였고 입자의 형상을 조사하기 위하여 IPA에 분산시킨 슬러리 액체를 mount 위에 적가하여 건조시킨 뒤 SEM으로 조사하였다.

2.2 실리콘 고무 컴파운드의 제작

일본 도시바 실리콘의 base gum과 Huber(1.1㎛)사 ATH를 사용하였다. 고무처방에 사용된 fluid의 종류와 시편명은 표 1에 정리하였는데 컴파운드의 성형작업성을 고려하여 가소도가 270-280 정도가 되게 첨가한 fluid량을 조절하였다. 처방된 구성성분들을 계량하고 kneader를 사용하여 혼합하였으며, 평가용 실험시편은 프레스를 사용하여 175℃에서 15분간 경화시켜 제작하였다.

표 1. 실리콘 고무 컴파운드의 구성성분

Ingredients(phr)\Name	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Base Gum	100	100	100	100	100	100
ATH Content	170	170	170	170	170	170
PDMS(50 cPs)	25					
OH-t-PDMS(50 cPs)		6.3				
OH-t-PDMS(70 cPs)			11.5			
MeO-t-PDMS(10 cPs)				10.8		
MeO-t-PDMS(40 cPs)					9	
OH-t-cyclosiloxane(70 cPs)						10

2.3 실리콘 고무 컴파운드의 일반물성 평가

고무의 사출성형성과 기계적 특성을 조사하기 위하여 가소도, 경도, 인장강도, 인열강도, 신율, 선수축율 등을 평가하였다. 가소도는 William Plasticity Test Machine(Ueshima-Japan, No. 891517), 경도는 shore A 경도계(GS-710 JIS 정압 하중기), 그리고

인열강도, 인장강도, 신율은 Shimadzu AG-1 Test Machine으로 측정하였다.

2.4 코로나 방전에 의한 실리콘 고무 표면 열화

코로나방전 처리장치(Tantec GmbH, Denmark)는 10 cm의 진폭을 가지고 초당 1회식 scan(왕복운동)을 하도록 제작되었으며, 상압에서 균일한 코로나 방전을 발생시키기 위하여 25 kHz, 10 kV의 전원을 사용하였다. 세라믹 롤전극과 시편 표면과의 거리는 2 mm로서 모든 시편에 동일하게 적용되었다. 실험에 사용한 판상 시편의 크기는 100×100 ×2mm^{3}이었으며 각 시편별로 100, 200, 1,000 회로 나누어 코로나 방전열화실험을 행하였다. 방전열화된 시편으로 발수성 회복특성을 평가하였다.

2.5 발수성 측정

코로나 방전 처리된 실리콘 고무표면의 열화에 따른 발수성 감소와 경과시간에 따른 발수성 회복특성을 조사하기 위하여 Surface and Electro- Optics사의 Dynamic Contact Angle Meter를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 적가한 물의 량은 10㎕이었다.

2.6 내아크성 측정

ASTM D495의 규정에 의하여 시료의 내아크성을 측정하였다. 실리콘 고무는 아크에 의하여 탄화가 되지 않으므로 본 연구에서는 시편에 420초의 아크를 발생시킨 후 그 때까지의 무게손실을 측정하여 열화정도의 기준으로 삼았다. 지름 2.4 mm의 텅스텐 재질로 된 1쌍의 전극을 서로 6.35 mm의 간격으로 시료의 면상에 배치하고 전극 간 전압은 12,500 V로 설정하였으며 CEAST사의 Arc vis를 사용하여 측정하였다.

2.6 내트래킹성 측정

IEC 60587의 규정에 따라 내트래킹성을 측정하였으며 인가전압은 AC 4.5 kV이었다. 이비온성 wetting agent가 첨가된 0.2 g/ℓ의 암모니움 크로라이드 수용액을 전해액으로 사용하였으며 전도도는 2,400 μS이었고 전해액의 유입속도는 0.6 ㎖/min이었다. 그러나 규정에 의한 트래킹 파괴는 실리콘 고무에서 거의 발생되지 않으므로 본 연구에서는 4.5 kV의 전압을 6시간 동안 인가 후 발생한 무게손실을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

ATH의 입도분포 spectrum과 SEM 사진이 그림 1에 주어졌다. 초고압 고무절연재로서의 적절한 입도분포(0.1-10 ㎛)와 적합한 표면형상을 갖고 있다. 나노입자의 미세한 분말들은 파쇄, 표면처리, 건조 등의 과정에서 입자간 뭉침이 발생할 가능성이 높은데 그런 현상은 전혀 나타나지 않았다. 그러나 입자형상은 고무보강재로서 유리하게 표면요철이 잘 발달되어 있음을 알 수 있다.

전기방전에 의한 고무재료의 열화내성을 향상시키기 위하여 ATH가 첨가되고 있는데 ATH 첨가량의 증가로 인하여 발생하는 성형상의 어려움을 해소시켜 주는 역할을 실리콘 fluid들이 담당하게 된다. 더욱이 고무분자에 비해 훨씬 저분자성 유체이기 때문에 표면에너지가 18-21 dyne/cm정도로 매우 낮아 활동도가 크며 표면에 오염된 물질도 쉽게 적시는 특징도 가지고 있다. 또한 오염된 물질이 실리콘 fluid에 의해 encapsulation되면 오염물의 표면에너지가 매우 낮게 유지되어 그 위에 누적되는 오염물질은 쉽게 바람에 날아가거나 세척이 되는 특성을 보여 오염을 방지하는 효과도 있다.

고무원료 속에 포함된 fluid은 고무로 가교되는 동안 표면으로 나와 이형제 역할도 하며 대부분은 고무내부에 잘 분산되어 있다가 표면의 fluid농도가 낮아지면 공기하고 접하고 있어 표면에너지가 낮은 표면 쪽으로 스며나와 발수성에 영향을 주므로 표면의 절연성능이 중요한 애자에 있어서 상당한 의미를 갖는다.

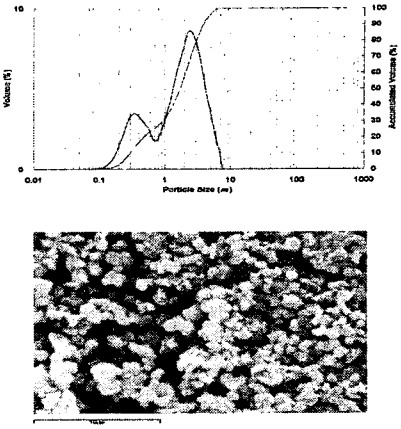

그림 1. ATH 입자의 입도분포와 형상사진

실리콘 고무의 표면발수성이 잘 유지되는 것은 저분자성 실리콘 fluid들이 재료표면에 일정량 존재함으로서 고무자체의 표면에너지가 낮을 뿐만 아니라 친수성 오염물질로 표면이 오염되었을 때도 실리콘 fluid들이 이들을 encapsulation하여 소수성 표면이 되게 하며 고무표면은 오염물질에 의해 표면 porosity가 증가하게 되므로 접촉각이 커지는 원인이 된다.

표 2. 실리콘 고무 컴파운드의 일반물성

Properties \ Name	S1	S2	S3	S4	S5	S6
가소도	280	270	270	270	280	265
경도	59	73	68	68	74	71
인장강도	47	48	45	44	39	46
인열강도	9	10	10	9	10	9
신율	224	202	208	237	254	223

실리콘 고무의 제반물성에 관하여 표 2에 정리하였다. 실리콘 고무의 무결점 사출성형에 가소도가 중요한데 동일한 무기물 첨가조건에서 일정한 가소도를 갖게 하는데 필요한 량은 fluid들의 종류에 따라서 상당한 차이가 있었다. 반응성기가 없는 PDMS가 점도에 비하여 분자가 클 것으로 보이며 일정한 가소도를 갖게 하는데 필요한 첨가량도 매우 많았다. 반응성기를 가진 fluid들은 점도가 높을 수록 첨가량이 많아지고 있음을 보여주고 있다(표 1). PDMS의 경우 첨가량이 많아 경도와 인열강도는 낮게 나타나고 있으며 MeO-t-PDMS들의 경우 인장강도가 좋지 않은 것으로 나타나고 있다.

시료 S1, S2, S3, S4, S5 및 S6에 대하여 코로나를 100회 처리한 후 발수성의 회복특성을 측정한 결과를 그림 2에 나타내었다. 코로나 처리한 시편은 표면열화가 어느 정도 진행되었고 방전처리동안 상당히 가열되는 상태이며 표면이 전기적으로 charge되어 있을 가능성도 있으며 실리콘 분자사슬들이 유연하고 자유공간이 커 메칠기들이 코로나 방전시 재배열될 가능성 등도 예상되는데 코로나 처리 후 즉시는 물이 완전히 퍼져 접촉각의 측정이 불가능하였다.

경과시간이 1로 표기된 것은 코로나 처리한 후 바로 접촉각을 측정한 것이고 10,000시간은 너무 길어 3,000 시간이 경과한 시편의 접촉각을 측정하여 비교하

였다.

OH-t-PDMS들은 상시접촉각이 낮았고 코로나 처리 후 발수성 회복속도도 느린 것으로 분석되었는데 이것은 분자량이 작은 실록산 분자 양단에 hydroxy기가 붙어 있어 친수성이 높은 것에 기인한 것으로 보인다. ATH 첨가량이 적은 컴파운드에 비해 고충진 컴파운드에서 분자량이 큰 fluid들이 첨가되었을 경우 회복속도가 오히려 빠른 특징을 보였다.

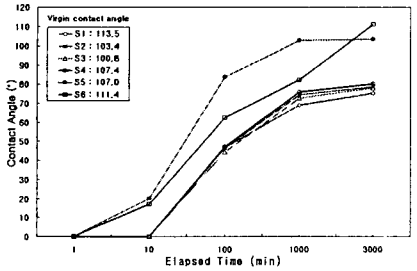

그림 2. 코로나 처리 후 경과시간에 따른 실리콘 고무표면의 접촉각 회복특성

6종의 고무시료들에 대하여 내아크성을 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. 점도가 높고 페닐기를 가진 fluid를 첨가한 고무가 아크에 대한 무게손실이 적어 내아크성이 우수한 것으로 나타나고 있는데 fluid들의 내열성에 기인하는 것으로 보인다.

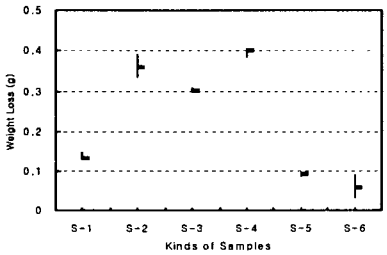

그림 3. 샘플의 종류에 따른 내아크성

고무시료들의 트래킹 방전을 시킨 후 발생한 무게손실을 측정한 결과를 그림 4에 나타내었다.

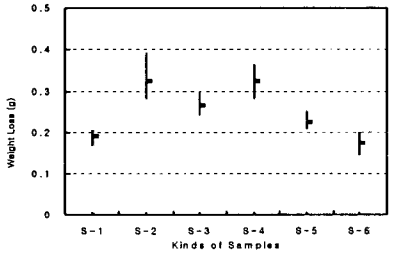

그림 4. 샘플의 종류에 따른 내트래킹성

반응성기를 가진 fluid들을 첨가한 경우 fluid의 점도가 높아질수록 트래킹에 의한 무게손실은 감소하는 것으로 나타났으며 PDMS와 OH-t- cyclosiloxane의 경우 가장 우수한 내트래킹성을 보였다.

3. 결 론

ATH를 170 part로 다량으로 첨가하면서 화학적 구조와 점도가 다른 몇 가지 실리콘 fliud들을 사용한 실리콘고무의 특성을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 일정한 가소도를 갖도록 하는데 첨가된 fluid의 양은 비반응성 PDMS가 많았으며 반응성 fluid 중에서는 점도증가와 더불어 증가하였다.
2. OH-t-PDMS들은 상시 접촉각이 낮았고 코로나 처리후 발수성 회복속도도 느렸다.
3. 내아크성은 fluid의 점도가 높거나 페닐기를 포함한 경우가 우수하였다.
4. 트래킹 방전에 의한 무게 감소는 fluid 점도가 높을수록 작아지는 결과를 보였다.

ATH가 과량으로 첨가된 고무에서 fluid의 분자가 크면서 페닐기를 가진 fluid들이 첨가된 고무가 우수한 특성을 보였다.

[참 고 문 헌]

[1] N. Dhahbi-Megriche and A. Beroual, "Flashover dynamic model of polluted insulators under ac voltage", IEEE Trans. on D. E. Insulation, Vol. 7, No. 2, p. 283, 2000

[2] 박영국, 이운석, 정수현, 장동욱, 임기조, "옥외 애자용 재료의 표면 전기전도 특성", 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 758, 1998.

[3] D. H. Han, H. Y. Park, D. P. Kang, H. G. Cho, "Effects of Added Silicone Oils on the Surface Characteristics of SIR", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 9, No. 2, p. 323, 2002

[4] 한동희, 조한구, 강동필, 민경은, "코로나 방전에 따른 실리콘 고무의 표면특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p. 133, 2002