난연성이 내트래킹 특성에 미치는 영향에 관한 연구

정세영*, 김병규*, 여학규**, 강두환***
부산대학교 고분자공학과, (주)해룡실리콘**, 단국대학교 고분자공학과***

A study on influence of flame retardant on tracking resistance

Jung se-young*, Kim byung-kyu*, Yeo hak-gue**, Kang doo-Whan***
Pusan National university*, Hae Ryong Silicone Co. Ltd**., Dankook university***

Abstract

Electrical characteristic of tracking resistance, volume resistance, insulation breaking strength etc. and mechanical characteristic are required to high voltage insulation insulator silicone rubber. Tracking resistance is adding much ATH to improve tracking resistance as the most important factor among them. But, there is problem that mechanical strength grows worse rapidly adding much ATH. Therefore, this research studied effect that flame retardant gets to tracking resistance during factor that influence to tracking resistance.

Key Words : Silicone rubber, Tracking resistance, Flame retardant, ATH(Aluminium Trihydrate)

1. 서 론

산업이 발전하면서 우리나라의 전력수요는 양적인 면에서 급성장하였을 뿐만 아니라 부하의 성격도 집중화되는 추세에 있다. 따라서 이런 수요에 대응하기 위해 송배전 전압을 꾸준히 높이는 작업을 추진하고 있으며 각종 전력계통에 연결되어 있는 각종 전력기기의 조건도 보다 높은 전압에 견딜 수 있게 설계될 것이다.

이중에서도 절연제의 절연 및 난연은 전력기기의 수명과 안정성을 결정짓는 중요한 요소이고 따라서 보다 절연성능과 난연 특성이 뛰어난 절연재의 개발이 시급한 실정이다.

실리콘은 C. Friendel과 J. M. Craqts가 1863년에 분자 내에 규소와 탄소의 결합을 갖는 $(C_2H_5)_2Si(C_2H_5)_2$에 대하여 "실리콘(silicone)" 혹은 실라놀(silanol)"로 명명된 것에서 시작된 실리콘은 20세기에 들어서 F. Kipping과 W. Dilthey의 광범위한 연구가 있었으며 1930년대부터 1940년대에 걸쳐 미국에서 Corning Glass사의 J. F. Hyde와 GE사에 의해 실용화 연구가 행해졌다[1~3]. 1941년에 E. G. Rochow가 직접법이라 칭하는 우수한 방법으로 메틸(methyl) 및 페닐클로로실란(phenylchlorosilane)을 합성하는데 성공하여 상업화가 시작되었다[4~5].

실리콘 고무는 우리나라 수출 주도산업인 전기, 전자산업을 위시하여 화학, 바이오산업, 정보산업, 자동차, 기계, 의료산업, 건축, 에너지산업, 우주산업 및 산업 각 분야에 광범위하게 이용되고 있으며 앞으로 다방면에서 연구 개발되어 적극적으로 활용할 것은 의심의 여지가 없으며 또 산업의 각 분야에 대한 새로운 기능을 갖는 신소재의 개발은 중요한 과제중의 하나이다.

실리콘 고분자는 측쇄의 종류에 Oil, Resin 및 Rubber 등으로 분류되는데, 특히 시료로 선정된 실리콘 고무는 -70[℃]의 대단히 낮은 저온에서도 유연성이 우수하며 200[℃] 이상의 고온에서도 내 코로나성, 내 오존성, 내후성, 내열성 및 전기 특성이 대단히 우수하여 전기 전자산업에서는 절연재료로 그리고 자동차, 항공기, 의료 및 생활용품 등에서도 광범위하게 사용되며 또한 도전성 실리콘 고무는 최근 컴퓨터 산업의 발달과 함께 각광을 받고 있다. 이러한 실리콘 고무의 특성은 충진제, 가황제 및 첨가제의 종류나 배합 방식에 따라 그 특성이 다양하게 변화한다.

그러나 이 실리콘 고무의 전기적 성질을 물성론 적으로 연구함에 있어서는 분자 구조, 조직양상이 매우 복잡할 뿐 만 아니라 제조과정에서 많은 불순물

이 포함하게 됨으로서 물질내부의 본래의 특성을 규명한다는 것은 쉬운 일이 아니다.

일반적으로 전기 절연 재료로서의 실리콘 고무에 요구되는 성질은 여러 가지가 있으나 체적고유저항이 높고 절연 파괴 전압이 큰 것이 기본적인 요구사항이다[6~9].

또한 고압 절연재료로 응용되기 위해서는 절연특성뿐 만 아니라 난연 특성 및 내 트래킹 특성이 필수적이다.

고압 절연재료용 실리콘 composite의 경우 내 트래킹 특성을 부여하기 위해 많은 량의 Aluminium trihydrate(ATH)를 사용하고 있으나 ATH의 첨가에 따른 기계적 특성이 급격히 하락하는 문제가 제기되고 있다. 따라서 본 논문에서는 ATH이외의 다른 난연제를 이용하여 컴파운딩한 실리콘고무의 내트래킹 특성과 난연 특성을 비교 실험하여 난연성이 내트래킹 특성에 미치는 영향을 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. 난연 보조제는 Ammonium octamolybdate은 PAG사의 AOM을 구매하여 그대로 사용하였으며 경화제인 2,5-dimethyl-2,5-di-t-butyl peroxy hexane은 AKZO사의 순도 99% 짜리를 사용하였다.

2.1.2 컴파운딩

실리콘 베이스(Base-500)을 100phr에 대해 ATH를 70phr 투입하고 난연 보조제를 0, 10, 20 phr 투입하여 고압절연애자용 실리콘 고무를 컴파운딩 하였다. Kneader를 이용하여 130℃에 3시간 동안 컴파운딩 하였으며 3일동안 숙성시킨 후 6인치 롤에서 가교제를 첨가하였다. 배합비는 표 1에 나타내었다.

표 1. 시료의 배합.

	A	B	C	D
Base	100	100	100	100
ATH	60	60	60	60
난연보조제	0	10	20	30

2.1.3 시험편의 제조

실리콘 컴파운드의 시험편 제조는 6인치 Open Roll에서 10분 동안 가교 시켰다. 시료 제조시 사용한 가교제는 2,5-dimethyl-2,5-di-t-butyl hexane을 0.5phr 첨가하였으며 시험편의 규격은 표 2와 같다.

표 2. 시험편의 규격.

항 목	시료의 규격 (mm)
물리적 특성 시험	130×130×2
난연시험	125×12.5×2
체적 저항 시험	40×40×2
절연 파괴 강도	50×50×1
내트래킹 특성	70×40×5

2.2 시험 방법

2.2.1 난연시험

난연 시험은 UL 94의 vertical test method에 준하여 시험하였다. 이를테면 불꽃의 높이를 3㎝로 되게 한 후 시험편을 불꽃에 10초간 붙인 후 꺼질 때까지의 연소시간을 측정하였다(t_1). 꺼진 후 다시 불꽃을 붙이고 꺼지는 시간을 측정한다(t_2).

$$\text{총 연소시간 } (T) = t_1 + t_2$$

여기서 t_1은 1차 점화후의 연소시간, t_2는 2차 점화후의 연소시간이다.

2.2.2 물리적 특성

경화된 실리콘 고무의 물리적 특성은 ASTM D 412의 규격에 준하여 Instron사의 UTM 4411로 시험하였다. 시험편은 ASTM D 412의 Dumbell 3호를 사용하였다.

2.3 전기 특성 실험

2.3.1 체적저항

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

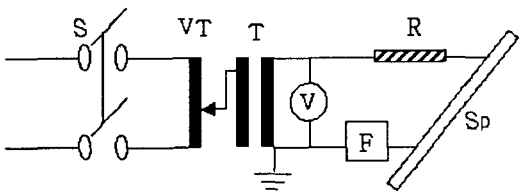
2.3.2 절연파괴 강도

실리콘 폴리머의 절연파괴 강도를 측정하기 위해 교류전압 파괴 시험을 ASTM D149 사양에 준하여 시행하였다. 이를테면 1㎜ 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_4Cl(0.2±0.004 wt%)와 계면 활성제 Triton X-100 (0.02±0.002 wt%)를 첨가하여 준비하였다.

여기서 도전성 물질인 NH_4Cl의 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 유량을 측정한 후 원하는 유속에 맞도록 펌프속도를 조정하였다. 오손액의 유속은 IEC 기준에서는 0.6 ㎖/min이지만, 이 실험에서는 시험시간의 단축과 시료간의 상대 비교를 원활히 하기 위해 0.9 ㎖/min로 하였다.



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 (㎜)	50×120×6
시편 설치 각도 (°)	45
오손액 유속량 (㎖/min)	0.9
직렬 저항 (kΩ)	33

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 스테인레스 스틸로 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 난연성 시험

난연 보조제의 첨가에 따른 난연성 시험결과를 표 4에 나타내었다. AOM이 20phr이상 첨가함에 따라 난연성이 급격히 증가하였으며 30phr이 투입된 Sample D의 경우 연소시간이 6초 이내로 나타났다.

표 4. 난연 보조제의 첨가에 따른 난연성.

시 료	A	B	C	D
난연성 (SEC)	자기소화성 없음	120	30	6

3.2 물리적 특성

ATH와 난연 보조제를 첨가하여 컴파운딩한 시료의 물리적 특성을 측정한 결과 표 5와 같다. 특히 인장강도의 경우 ATH를 60phr 첨가한 시료 Adm lruddn 72[kgf/㎠]이었으며 ATH 60phr에 난연 보조제를 30phr 투입한 시료 D의 경우 68[kgf/㎠]으로 거의 변화가 없었다. 또한 신장율도 난연 보조제가 투입되어도 크게 변화하지 않았다.

표 5. 난연 보조제의 첨가에 따른 기계특성 비교.

Silane의 종류	A	B	C	D
가소도(㎜) (William's)	320	220	260	270
경 도 (Shore A)	65	64	65	66
인장강도 (kgf/㎠)	72	70	68	68
신 장 율 (%)	360	370	400	430
인열강도 (kgf/㎝)	20	20	22	25

3.3 Electrical properties

난연 보조제의 첨가에 따른 고압용 실리콘 고무의 전기특성을 표 6에 나타내었다. 표 6에서 보면 난

연 보조제의 첨가에 따른 체적저항 및 절연파괴강도는 거의 변화가 없었다. 반면 내트래킹 특성에는 상당히 차이가 있었다. ATH를 60phr 투입한 경우에는 내트래킹 특성이 180[min]을 나타내었으나 AOM이 투입되면서 내트래킹 특성이 향상되었다. 특히 AOM이 30phr 투입된 시료D의 경우 4.5kV의 내트래킹 실험에서 파괴가 일어나지 않았다. 이는 난연 보조제인 AOM이 증가되면서 난연성이 증가하여 내트래킹 특성이 향상되었다.

표 6. 난연 보조제의 처리에 따른 전기특성.

시료	A	B	C	D
체적저항 (Ω · cm)	1.0×10^{15}	1.6×10^{15}	1.2×10^{15}	2×10^{15}
절연파괴강도 (kV/㎜)	25	26	25	25
내트래킹성 (minutes)	180	240	480	비파괴

4. 결 론

고압 애자용 실리콘 고무를 제조하는데 있어서 실리콘 고무의 난연성이 내트래킹 특성에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 특히 ATH를 일부 다른 난연제로 바꾸어 줌으로서 내트래킹 특성이 우수한 고압절연재를 제조할 수 있는 가능성을 얻게 되었으며 향후 다른 난연제를 이용하여 보장 실험할 계획이다.

참고 문헌

[1] J.Turnhout, "Thermally stimulated discharge of polymer electrets" Polym. J., Vol. 2, No. 2, pp. 173-191, 1971

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

[3] W. Lynch, Handbook of Silicone Rubber Fabrication, Litton Educational Publishing Inc., pp. 1-6, 1978.

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

[5] M. F. Lewis, "The science and technology of silicone rubber", Rubber Chemistry and Technology, Vol. XXXV, pp. 5-14, 196

[6] D. H. Han, H, Y, Park, D. P. Kang and K. E. Min, "Tracking and erosion resistance and hydrophobicity of HTV silicone rubber for outdoor insulators", Proceedings of 6th ICPADM, pp.354-357, 2000.

[7] R. S. Gorur, J. Montesinos, L. Varadadesikan, S. Simmons and M. Shah, "A Laboratory test for tracking and erosion resistance of HV outdoor insulation", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrica Insulation, Vol. 4, No. 6, pp. 767-770. 1997.

[8] J. G. Wankowicz, S. M. Gubanski and W. D. Lampe, "Loss and recovery of surfaces hydrophobicity on RTV coating surface", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 1, No. 4, pp. 604-608, 1994.

[9] W. Wang and N. Yoshimura, "Fractal phenomena dependence of hydrophobicity on surface appearance and structural features of SIR insulators", IEEE Trans. on Dielectric and Electrical insulation, Vol. 6, No. 6, pp. 781-788, 1999.