

주파수 변환에 따른 절연용 실리콘 고무의 유전 특성

이성일 · 주인규 · 이준웅 · 홍진웅
광운대학교 전기공학과

Dielectric Properties of Insulating Silicone Rubber due to Frequency Variation

Sung-Il Lee, In-Gue Joo, Joon-Ung Lee and Jin-Woong Hong
Department of Department of Electrical Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT

The dielectric properties of silicone rubbers are very important to investigate the polymer structure. The characteristics of the dielectric absorption in silicone rubbers were studied in the frequency range of 30Hz to 1×10^6 Hz at the temperature range of 30°C through 170°C. As the results of the study, dielectric constant, tangent δ were measured 2.8~4.5, 0.007~0.08.

I. 서 론

실리콘 고무는 규소 원자와 산소 원자가 서로 결합한 siloxane(-Si-O-)을 주쇄로 한 고분자 물질로 C-C 결합으로 이루어진 일반 고분자 물질과는 달리 -60°C에서 260°C의 넓은 온도 범위에서도 고무의 탄성은 유지되고 고무의 물성도 거의 변화되지 않는다.⁶⁾

또, 같은 온도범위에서 전기특성도 매우 안정하며 내후성, 내자외선성, 내유성, 내열성, 내수증기성, 내오존 특성도 매우 양호하다. 이와같이 우수한 성질을 갖는 실리콘 고무는 전선 및 cable, 전기·전자 산업, 건축, 토목, 자동차, 선박 및 일반가정용 전기기기 등으로 대단히 광범위하게 사용되고 있다.^{1,2)} 또, 실리콘 고무에 관한 많은 연구가 이루어지고 있으나 특히 전기·절연 특성에 관해 개선할 점이 많이

남아 있다.

본 연구에서는 실리콘 고무에 보강제인 SiO₂ 양을 0~140 phr로 증가 배합 성형한 각 시료를 온도 30~170°C, 주파수 30~ 1×10^6 Hz 범위에서 유전율과 유전손실^{3,4)}특성을 비교 검토한 결과를 소개하고자 한다.

II. 실 험

1. 시료제작

본 실험에 사용한 시료는 절연용 실리콘 고무[주(해룡)]이며 Table 1과 같이 보강제인 SiO₂를 배합한 실리콘 고무를 지름 38mm, 두께 3mm로 시편을 제작하였다.

Table 1. Basic compound of silicone rubber(phr)⁵⁾

Compound	Specimen No.								Reference
	1	2	3	4	5	6	7		
Silicone rubber(HR-1145)	100	100	100	100	100	100	100	100	Reinforcing agent
Silica(SiO ₂)	0	20	40	80	100	120	140		
Silicone oil	5	5	5	5	5	5	5	5	Coupling agent
HC-4*	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	Crosslinking agent

1st Molding temperature : 175°C×10min

2nd Molding temperature : 200°C×2hour

*HC-4 : 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane

2. 측정장치

유전체의 유전율이나 유전손실을 측정하기 위해서는 일반적으로 Q-Meter가 널리 사용되는데 본 실험에서는 ANDO제(日, Oscillator; WBG-9형, Null Detector; BDA-9형, Dielectric Loss Measuring Device; TR-10C형, Oven; TO-9B형)이며, 직경 70 mm, 두께 3mm인 시료를 지름 38mm의 구형 Al foil을 전극으로 사용하여 샌드위치형으로 제작한 후 이를 oven내의 표준 전극 사이에 넣고 일정 주파수에서 유전율과 tan δ를 측정하였으며 측정장치 및 블럭선도를 Photo. 1과 Fig. 1에 각각 나타내었다.

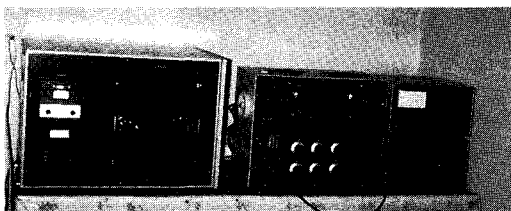


Photo. 1. Experimental device.

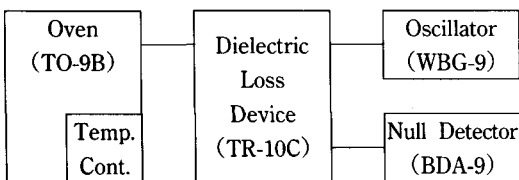


Fig. 1. Block diagram.

III. 실험결과

1. 유전율의 주파수 의존성

Fig. 2~8은 온도 30~170°C, 주파수 30~1×10⁶ Hz에서 SiO₂를 증가 배합한 실리콘 고무의 유전율을 측정된 결과이다.

측정 주파수 범위에서 유전율은 2.8~4.5 사이에서 변화하고, 일반적으로 주파수가 증가할수록 유전율은 완만하게 감소하며 분산이 일어나고, 온도가 높을수록 유전율은 점점 감소한다.⁸⁾ 또한, SiO₂량의 증가에 따라 유전율은 높아지고 있으며 저주파에 이룰수록 유전율은 더 커지고 있다. 유전율은 저주파 영역에서 3.3~4.5, 고주파 영역에서 2.8~4.4 정도이다.

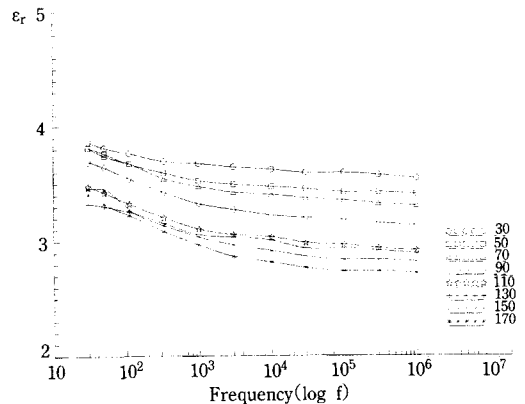


Fig. 2. Frequency dependence on dielectric constant in silicone rubber due to SiO₂ 0 phr.

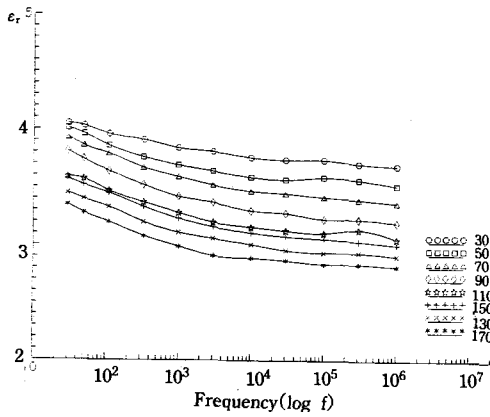


Fig. 3. Frequency dependence on dielectric constant in silicone rubber due to SiO₂ 20 phr.

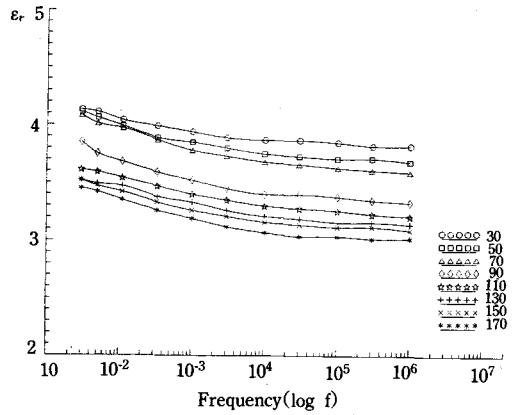


Fig. 6. Frequency dependence on dielectric constant in silicone rubber due to SiO₂ 100 phr.

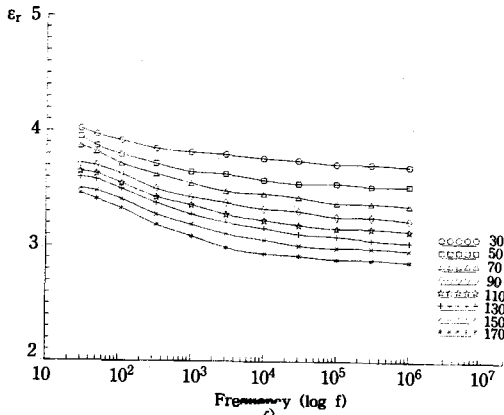


Fig. 4. Frequency dependence on dielectric constant in silicone rubber due to SiO₂ 40 phr.

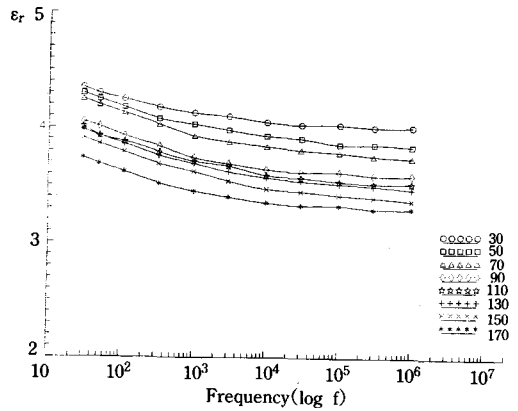


Fig. 7. Frequency dependence on dielectric constant in silicone rubber due to SiO₂ 120 phr.

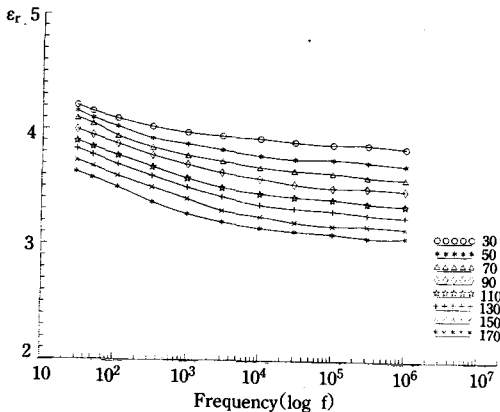


Fig. 5. Frequency dependence on dielectric constant in silicone rubber due to SiO₂ 80 phr.

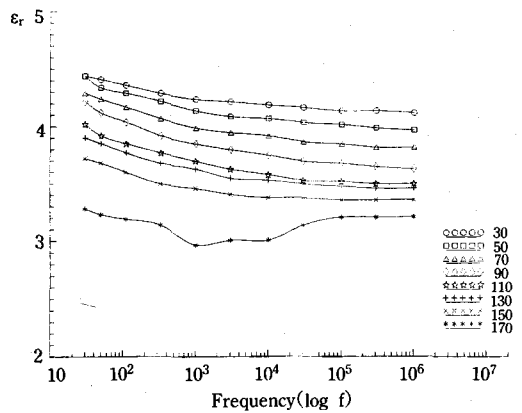


Fig. 8. Frequency dependence on dielectric constant in silicone rubber due to SiO₂ 140 phr.

2. 유전손실의 주파수 의존성

Fig. 9~15는 온도 30~170°C, 주파수 30~1×10⁶ Hz에서 SiO₂를 증가 배합한 실리콘 고무의 유전손실을 측정된 결과이다. 주파수가 증가함에 따라 330 Hz 부근에서 유전손실이 급격히 나타나며, 그 이상에서는 점점 감소하는 경향을 나타낸다. 또한 보강제를 0~80phr로 증가 배합시키면 330Hz일때의 손실 스펙트럼이 점점 좁아지다가 100phr 이상에서는 다시 넓어진다.

유전손실의 크기는 0.007~0.08정도이다.

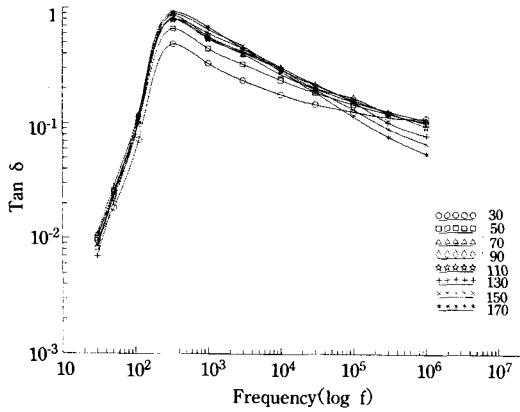


Fig. 9. Frequency dependence on dielectric loss factor in silicone rubber due to SiO₂ 0 phr.

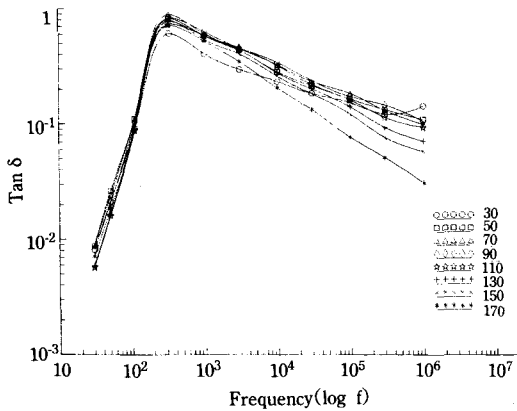


Fig. 10. Frequency dependence on dielectric loss factor in silicone rubber due to SiO₂ 20 phr.

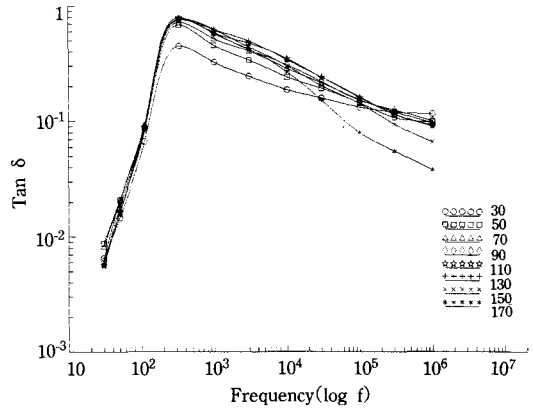


Fig. 11. Frequency dependence on dielectric loss factor in silicone rubber due to SiO₂ 40 phr.

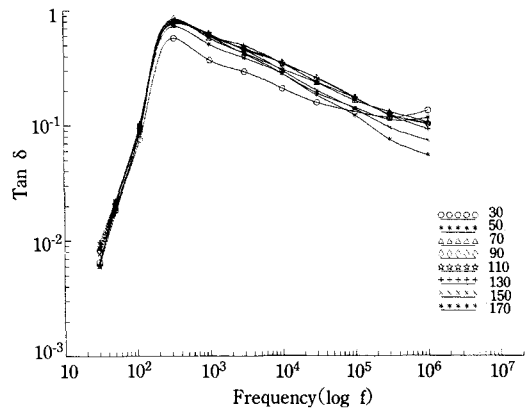


Fig. 12. Frequency dependence on dielectric loss factor in silicone rubber due to SiO₂ 80 phr.

IV. 검토 및 고찰

실리콘 고무의 일반적인 물성을 알아보기로 한다. 일반적으로 실리콘 고무는 내열, 내한, 내후, 내약품성, 전기절연성, 내오존성 및 내유성이 우수한다. 특히 내열성이 우수한 것은 siloxane 결합의 결합에너지(89.3[kcal/mole])가 보통의 유기화합물의 결합에너지(58.6[kcal/mole])보다 크기 때문인 것으로 알려져 있으며, 또 실리콘 고무의 제조는 환상 siloxane인 옥타메틸 시크로 테트라 실록산(octamethyl

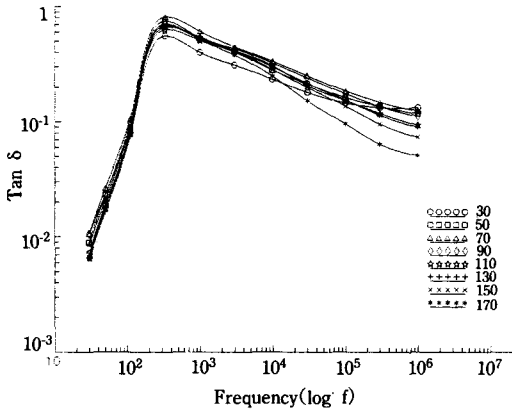


Fig. 13. Frequency dependence on dielectric loss factor in silicone rubber due to SiO₂ 100 phr.

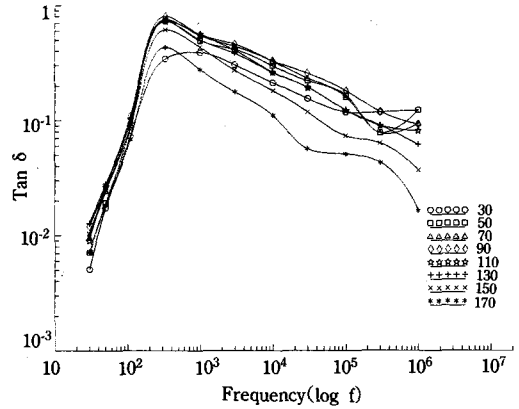


Fig. 15. Frequency dependence on dielectric loss factor in silicone rubber due to SiO₂ 140 phr.

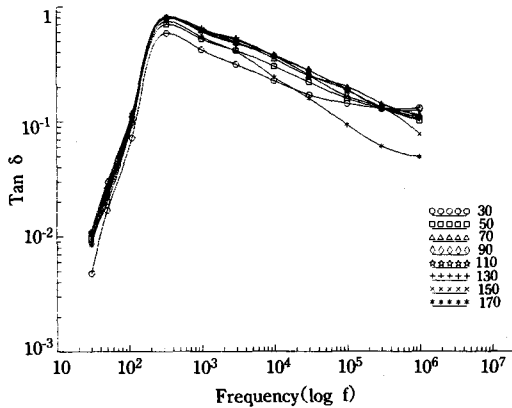


Fig. 14. Frequency dependence on dielectric loss factor in silicone rubber due to SiO₂ 120 phr.

cyclotetra siloxane)에 소량의 황산을 첨가 중합하면 긴 직쇄분자로 되는데 이의 반응은 Fig. 16과 같다.

다음에 실리콘 고무의 가황방법에는 유기과산화물, 방사선에 의한 방법 등 여러가지 방법이 있으나 과산화물 ditertiary butyl에 의한 methyl기와 vinyl기의 가황메카니즘은 Fig. 17과 같은 것으로 생각된다.

일반적으로 실리콘 고무의 열산화 안정성은 일반 고무보다 대단히 우수하나 250°C 이상의 고온에서는 열산화가 일어나 탄성체의 망상구조가 변화하는 것

으로 알려져 있다. 즉 Si에 결합된 유기기의 산화도가 고수가 증가하므로 경도가 증가하는데 이같은 현상은 200°C 이하에서는 무시될 수 있으나 이보다 높은 온도에서는 H₂O, CO₂, CO, CH₂O, HCOOH, MeOH, H₂, CH₄ 및 (Me₂SiO)_n 등이 생성된다.

Siloxane 결합은 이온성이 51%나 되기 때문에 물, 알콜, 산 및 알칼리 등의 극성 물질에 의한 개열(開裂)이 일어난다.

특히 물에 의한 siloxane 결합의 개열 현상에는 보강제로 사용되는 silica에 흡착된 물의 영향도 작용하기 때문에 전기배설 등의 팽킹에는 보강제의 종류가 문제시된다.

또 silica는 siloxane polymer의 말단기 SiOH와 반응하는 것은 물론 siloxane 결합을 개열시켜 표면에 강한 흡착이 일어나는데 이같은 점을 개선기 위해서는 반응성이 풍부한 실리카 표면의 산성 silanol(SiOH)의 불활성화가 필요하다.

실리콘 고무자체는 무극성이다. 쌍극자가 생기는 원인은 고무배합시 들어가는 불순물 또는 실리콘 고무를 잘 배합 압착하는 과정에서 산화로 생기는 carbonyl(C=O)기나 silica에 흡착된 물의 영향으로 극성기가 생기는 것으로 생각된다.

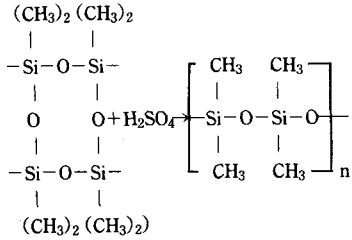


Fig. 16. Producing processing of silicone rubber.

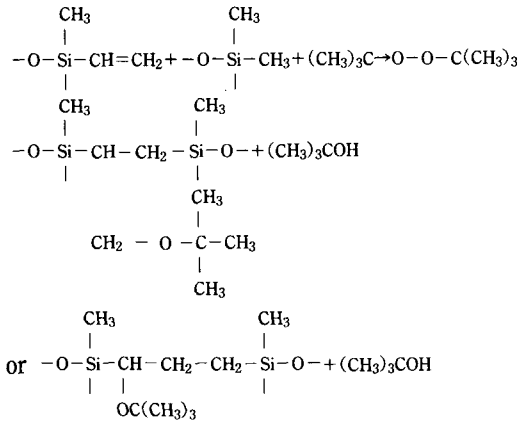


Fig. 17. The crosslinking processing of silicone rubber by di tertiary butyl.

1. 유전율의 주파수 의존성

Fig. 2~8은 온도 30~170°C, 주파수 30~1×10⁶ Hz 사이에서 SiO₂를 0~140phr을 첨가시킨 절연용 실리콘 고무의 주파수 변화에 따른 유전율을 측정된 결과이다.⁷⁾

충전제의 함량이 증가함에 따라 유전율이 증가하고 있는데 이는 계면분극의 증가에 의한 현상으로 설명할 수 있다. 즉 서로 다른 유전율과 도전율(실리콘과 SiO₂)를 갖는 두 물질이 계면에서 전하의 축적에 의한 분극 효과인 Maxwell-Wagner-Sillars(MWS) 분극 현상으로 설명할 수 있는데 이 효과로 복합 재료는 순수한 실리콘의 유전율(100Hz, 2.45~3.05)보다 크게(100Hz, 2.8~4.5) 나타난다.

2. 유전손실의 주파수 의존성

Fig. 9~15는 절연용 실리콘 고무의 주파수 변환에 따른 유전손실의 측정 결과이다. Fig. 9에서 무충전 시료인 경우 30~50°C 사이의 범위에서는 tan δ 곡선은 주파수가 증가함에 따라 서서히 증가하나 온도가 70~170°C로 상승할 때 tan δ 곡선은 30Hz에서 330 Hz까지는 급격히 상승하다가 그 이상의 주파수 범위에서는 서서히 감소함을 알 수 있다.

이 사실은 주쇄의 siloxane기(Si-O)기는 100Hz 이하의 저주파수 band에서 유전손실이 나타날 것으로 생각되며, 10⁶Hz 이상의 주파수 band에서는 methyl(CH₃)기의 운동에 기인하여 유전손실이 나타날 것으로 생각된다.

온도가 30~170°C로 증가시켜 관측된 tan δ 곡선이 현저하게 증가하는 것은 시료 제작시 첨가된 경화제, 가교제, 보강제, 충전제 등에 의한 불순물 이온의 증가와 더불어 온도 상승에 따라 이온 전도도가 증가하는 현상이 크게 작용하기 때문으로 생각되는데 Debye이론($\epsilon_r^* = \epsilon_r - j \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$),

도전율 $\sigma(T) = \left(\frac{A}{T}\right) \exp(-\beta/T)$ 가 온도 증가에 따라 증가하는 사실로부터 잘 설명할 수 있다. 또 주파수가 낮으면 손실이 커지는데 손실항 $\sigma/\omega \epsilon_0$ 에서 그 원인을 예측할 수 있다.

또 100Hz 이하의 주파수 영역에서 나타나는 tan δ 곡선은 실록산기(-Si-O-)기에 의해 그리고 1×10⁶Hz 사이에서 나타나는 tan δ 곡선은 methyl(-CH₃)기에 의해 나타날 것으로 사료된다.

V. 결 론

경화제인 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane이 첨가된 실리콘 고무에 보강제인 SiO₂를 증가 배합시킨 시료로부터 온도 30~170°C, 주파수 30~1×10⁶Hz 사이에서 관측한 유전특성은

1. 가교제 1.2phr 가황한 실리콘 고무의 유전손실

스펙트럼 중 330Hz에서 나타난 분산은 실록산기의 분자 운동에서 1×10^6 Hz 부근에서 나타난 유전분산은 methyl기의 분자 운동에 기인한 것으로 판단된다.

2. SiO_2 를 20~40phr로 첨가 배합한 시료의 $\tan \delta$ 는 주파수가 증가함에 따라 서서히 감소하였다.

3. 경화제 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane과 보강제인 SiO_2 를 첨가 배합한 시료는 1×10^3 Hz 이하의 저주파수에 사용하는 것보다 1×10^3 Hz 이상의 고주파 특성에 적합하다.

4. 고주파에서 사용하는 절연재료에는 충전제 80 phr을 혼합하는 것이 적합하다.

5. 측정 주파수 및 온도 범위에서 유전율은 2.8~4.

5. 유전정점은 0.007~0.08 정도로 보고된 수치와 거의 일치한다.

참 고 문 헌

1. Wrlfred Lynch ; "Handbook of Silicone Rubber Fabrication(VNR Company)", pp. 1~42 (1978).
2. W. Reddish : The Dielectric Properties.
3. 犬石嘉雄의 3명 ; 誘電体现象論, 日電氣學會, pp. 83~150 (1973).
4. 田中哲郎의 1명 ; 電氣材料科學, 誠文堂新光社, pp. 75~96 (1973).
5. 이성일 ; 실리콘 고무의 가교제 변화에 의한 유전 특성에 관한 연구, 광운대학교 석사학위논문 (1986).
6. F. M. Lewis ; Rubber Chem. Technol., 35, 1222 (1962).
7. 藤本邦彦의 1인 ; ゴムの 誘電分散, 日本ゴム協會誌, 37, 12, 985~990 (1962).
8. T. Yokoyama의 2인 ; The Effects of Heat of Heat Treatment on Dissipation Factors of Silicone Rubber, IEEE Transactions on Electrical Insulation, EI-15, 5, 373~381 (1980).