실리콘 고분자 애자

강동필
한국전기연구소 신소재응용연구그룹 책임연구원

Ⅰ. 고분자 애자 개론

1. 서 론

기존의 초고압 옥외절연물은 세라믹을 소재로 한 porcelain이었지만 최근 신소재합성기술의 발달로 내열성, 내후성, 내트래킹성 등이 우수한 고분자재료들이 개발됨에 따라 구미 선진국을 중심으로 이들 소재를 이용한 고분자 애자의 개발과 현장적용이 크게 증가하고 있다.

내부절연과 기계적 응력을 감당하는 FRP(fiber reinforced plastic)봉은 유리섬유와 수지를 인발(pultrusion)방법에 의해 결합시켜 만든다. 고분자 애자는 이와 같은 절연봉을 core재로 하고 절연물의 표면전기특성을 만족하도록 고무로 된 갓을 씌워 만들이 지고 있다. Composite insulator(CI)라고 일컬어지는 이러한 형태의 고분자 애자는 여러 개의 shed를 한번에 진공사출하거나 shed를 금형에서 찍어 조립하여 제작할 수가 있다. 특성이 우수하고 많은 장점으로 상업적 가치를 인정받고 있어 옥외절연물의 대전환기를 맞고 있다.

고분자 애자에 사용되는 FRP봉의 소재가 유리섬유와 경화성수지로 되어 있기 때문에 장기적 장력부하에 따른 기계적 피로열화는 발생하지 않고 있다. 따라서 기계적 특성면에서는 오히려 파열파괴나 접속부 계면에서 방전열화가 FRP봉의 특성에 문제될 소지는 있지만, 고분자 애자에 있어서 장기성능이란 거의 갓 재료의 장기신뢰성에 지배되고 있다. 본 장에서는 갓 재료의 열화에 영향을 주는 환경적 요인과 성능저하 기구, 장기성능, 평가방법 등을 정리하고자 한다.

2. 애자의 성능과 섬락사고기구

대부분의 고분자 절연물은 옥외의 사용 환경에 노출되면 자외선, 산성비(acid rain), 오존 등에 의해 표면이 열화되고 오손물질의 부착으로 표면의 물에 대한 젖음성(wettability)이 좋아져 절연성능이 점점 나빠져 간다. 이때 방전이 발생하면 국부적인 탄화가 일어나고 이것이 진전하여 최종적으로 트래킹파괴에 이른다. 트래킹파괴는 표면의 습윤과 화학물질 등의 환경적인 열화요인에 의해 일어나지만 그 중에서 자외선(태양광)과 산성비는 절연물 표면을 열화시켜 절연성을 급격하게 저하시킬 수 있다.

절연물의 절연 성능에 영향을 주는 인자들은 절연물의 형상, 오손물질의 종류와 오손도, 갓 재질의 내

구성과 절연성, 표면에서 오손액(물)의 퍼짐성(또는 젖음성) 등 다양하다. 절연물의 표면을 통하여 흐르는 누설전류값은 표면이 건조할 때와 젖어 있을 때가 크게 다르므로 사용 중인 절연물의 섬락사고에는 오손물질과 물이 결정적으로 기여를 한다. 역으로 말하면 절연물이 오염되지 않거나 표면에 물이 존재하지 않으면 현재 사용 중인 크기의 절연물에서 절연사고는 거의 전무하다고 할 수 있다. 오손물질의 종류나 오손정도에 따라 다르지만 오손이 심할 수록 건조상태에서의 누설전류값에 비하여 젖은 상태에서의 누설전류값이 훨씬 크게 증가하므로 표면의 젖음성(wettability)이 매우 중요하다. 표면의 오염과 비나 안개에 의한 젖음은 환경적인 요인이기 때문에 어느 정도는 불가피하다. 그러나 물에 의한 젖음성은 소재의존적인 특성이므로 장기신뢰성 또한 소재에 의존하는 특성이라고 할 수 있다.

절연물 표면에서 물의 형상은 표면의 재질에 따라서 필름형태로 퍼지기도 하고 drop형태로 뭉치기도 한다. 물의 표면에너지는 73 dyne/㎝로서 porcelain이나 glass재질의 표면에너지보다는 작고 유기고분자의 표면에너지보다는 크다. 따라서 porcelain 표면에 있는 물은 얇게 퍼지며 고분자 표면에서의 물은 drop형태로 뭉친다. 자기제 애자에 비하여 고분자 애자의 오손성능이 우수한 것은 이와 같은 소재적인 특성에 기인한 것이다.

오손 물질이 표면에 축적된 후 가랑비나 안개(특히 농무) 등에 의해 습윤 상태로 바뀌면 오손물질 중에서 수용성인 것은 용해되어 도전성 용액을 만들기 때문에 표면누설 전류가 크게 증가하게 된다. 이럴 경우 도전성 유체인 물의 크기, 모양, 위치 등이 시시각각 변함으로써 절연물 표면에서의 전계변화가 심하고 그 분포가 일정하지 않으며 주울열에 의해 표면에 수많은 국부 건조대를 형성한다. 이 때 건조대의 짧은 양단에 큰 전압이 걸려 방전이 수반되므로 절연물 표면 재질의 열화와 더불어 절연 내력이 점점 저하된다. 방전 크기는 오손정도, 물의 기여 조건, 표면재

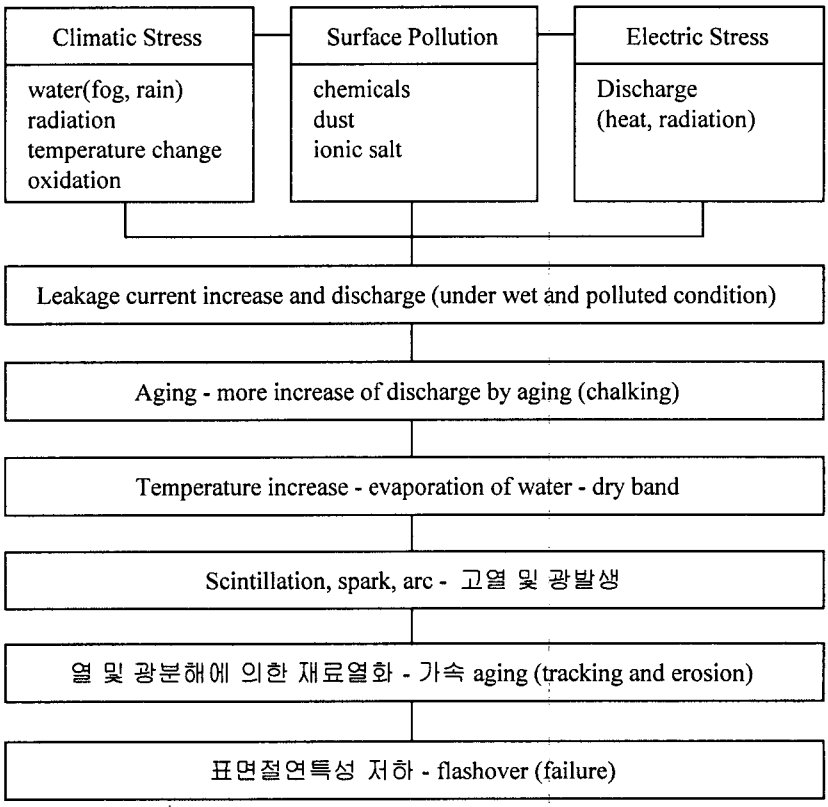


그림 1. 옥외 절연물의 열화 프로세스

질 등에도 영향을 받지만 건조대의 크기에 따라 부분방전, 미소불꽃방전, 아크방전 등으로 증가하는데 방전수나 방전크기의 증가로 절연물 표면의 절연내력이 양극간의 전위차를 견디지 못할 때 섬락(flashover)으로 이어진다. 건조대에 의한 방전의 발생은 전계강도, 절연물 형상, 오손 상태(오손 조건, 오손물질 종류) 등에 의존하지만 누설전류의 증가로부터 시작되는 일련의 과정은 절연물의 재료특성에 더욱 많이 의존하는 것으로 볼 수가 있다. 고분자 애자 갓소재의 열화는 그림 1과 같은 과정을 거쳐 진행되는 것으로 본다.

절연물에서 요구되는 절연내력을 만족시키기 위해서는 기본적으로 충분한 누설거리가 필요하지만, 실제 사용 중에 열화와 오손으로 인하여 절연물의 절연내력이 크게 떨어지기 때문에 절연물의 설계와 전체적인 크기의 결정은 쉬운 일이 아니며, 실계통에서 이와 관련된 절연물의 사고는 자주 일어나고 있다.

3. 고분자 애자의 장기성능

고분자 애자는 자기재 애자에 비하여 다음과 같은 많은 장점들을 가지고 있다.

- 우수한 인장강도(자기애자의 2배정도)
- 우수한 충격강도(자기애자의 5배정도)
- 중량이 가볍기 때문에 운반 및 설치가 용이(자기질의 15%정도)
- 우수한 오손특성(low surface energy, water repulsion)
- 대량생산성(low cost)
- 설계의 가변성이 우수하기 때문에 표면누설거리의 확대용이(절연성능우수)
- 긴급제조가능
- 제품의 균일성으로 전력계통의 신뢰성 확보가 가능

고분자 애자에 있어서 우려되는 대표적인 단점 중에 하나는 고무로 된 shed소재의 화학적 안정성에 관한 문제이다. 재료의 종류나 복합처방에 따라 내열성과 내후성은 물론 누설전류 증가와 더불어 발생하는 방전에 대한 열화내성도 크게 다르다. 갓의 소재로 사용되는 고무재질은 대개 유기물질로 구성되어 있는데 고열이 발생하는 큰 방전이 재료표면에서 일어나면 내열성에 한계를 보일 수 밖에 없다. 따라서 고분자 애자에 있어서 고무재질의 내열성은 물론 오손 흡수조건에서도 큰 방전이 일어나지 않게 발수성을 유지하는 것은 대단히 중요하다. 이와 같은 복합적인 원인에 의해 표면의 재질변화가 수반되면 절연물의 절연성능이 떨어지게 되는데 20~30년 이후의 절연성능 저하가 어느 정도 될 것인가에 대한 확신이 적었기 때문에 그 동안 사용에 소극적인 것도 사실이었다. shed용 소재인 고무는 여러 가지 보강제나 첨가제를 혼합하여 기본수지의 단점을 크게 보완할 수 있지만, 현재 상업화된 많은 고무 중 화학적 안정성에서 옥외 절연물용 갓의 소재로 믿을 만한 것은 흔하지 않다. 그 동안 안정성면에서 신뢰성을 얻어가는 소재로는 silicone 고무, EPDM(EPR), EVA 등이 있다.

결론적으로 불가피한 사용환경적인 요인과 표면에서의 전기절연 특성을 고려하여 옥외용 초고압 절연물인 애자의 장기성능은 표면재질에 크게 의존하는 특성을 가지고 있다. 따라서 옥외 환경 조건에서 고전계 스트레스를 받는 애자에 있어서 표면재질의 장기 안전성과 절연성 유지가 가장 중요하다.

4. 고분자 애자의 평가

모든 중전기 제품은 시험규격에 준하여 성능시험을 받아야 된다. 고분자 애자와 관련된 시험규격은 1989년 제정된 ANSI C29.11-1989와 1992년 제정된 IEC 1109 등의 국제규격이 있고 한전의 구매사양도 배전급과 154kV 송전급까지는 제정되어 있다. 그러나 고분자 애자의 시험들이 대부분 단기시험이며 고분자 소재의 단기절연특성은 우수하여 고분자 애자는 이들 시험을 대체로 잘 만족시킨다.

고분자 애자는 장점도 많고 실사용 결과 장기성능이 우수하여 제품으로서의 신뢰성을 얻어가고는 있지만 소재 열화에 따른 절연성능저하와 관련된 문제점들이 가끔씩 발생하고 있다. 25년 이상동안 실제 사용되고 있으면서도 제품선정을 위한 규격은 물론 상업적 가치가 있는 평가 수단도 부족하다. 다만 이들 문제는 shed재료나 제품의 형상에 크게 의존하는 것인데 장기적으로 성능저하에 영향을 주는 여러 가지 인자들을 철저히 이해할 필요가 있다.

고분자 애자의 갓 소재들의 종류와 처방에 따라 내열성과 내후성 및 방전열화내성에 있어서 차이를 보일 수가 있는데 제품성능이 갓 소재의 특성에 크게 의존하기 때문에 사용자로서는 어느 회사의 제품이 장기적으로 우수할 것인가를 판단하는 것이 쉽지 않은 일이다. 그런가 하면 시간이 흐른 뒤에 나타나는 경년열화 특성을 초기의 규격 시험으로 규정하여 평가하는 것 또한 쉬운 일이 아니다. 그러므로 자연 환경과 전기적 스트레스하에서 고분자의 열화 mecha-

nism의 이해와 함께 단시간에 제품의 장기수명을 예측할 수 있는 가속열화 시험법의 개발이 필요하다. 통상적으로 재료에 대한 경년열화특성은 모의(simulation)를 통해 그 평가방법을 찾고 있는데 평가수단으로 허용될 수 있는 단기간에 믿을 만한 예측결과를 얻을 수 있는 평가 방법이 요구되고 있다. 평가를 위한 시험기간이 6개월이상을 초과해도 비현실적이고 열화조건이 지나치면 현장에서 30년이 지나도 일어나지 않을 변화를 유발시킬 수가 있기 때문에 세심한 주의가 요구된다.

사용 중에 성능저하에 영향을 주는 인자로는 자외선, 비(염수), 열, 과전, 하중 등이 있는데 이들 인자를 인위적으로 조작하여 빠른 시간에 열화가 일어나도록 해야 한다. 대개 하중과 과전은 항상 가해져 있고 자외선, 주수, 건조, 온도 등은 주기적으로 반복되도록 하고 있다. 세계적으로 미국의 EPRI와 스웨덴의 STRI가 이와 같은 복합가속열화설비를 갖추고 있는데 고가의 설비들이 이용되고 있다. 이것은 하중이나 온도 싸이클에 의한 기계적 열화, 오손과 염무 같은 환경적 분위기 조절과 동시에 송전급의 큰 절연물에 고전압을 인가하는 복합적인 열화실험 설비를 갖추고 있기 때문인데 실제로 문제가 되는 shed소재 열화와 기계적 성능저하의 환경조건이 거의 무관하므로 별도로 특성평가하는 방법을 택하는 것이 평가설비의 저가·소규모화할 수 있는 방안으로 보인다. 더욱이 고전압 절연물에서 단위길이당 소재에 걸리는 전계강도가 절연물의 크기에 따라 다소 다를 수 있지만 평가실험시 실사용시의 전압보다 높은 전압을 인가하므로 제품의 일부분을 피시품으로 선택하여 실험하여도 문제가 없을 것으로 본다.

소재자체의 열화 중 자외선 및 산소(수분)에 기인한 열화는 weather-ometer를 사용하고, 흡습된 오손조건에서의 전기적 스트레스에 기인한 열화는 트래킹 방법을 사용한다. 규격화된 트래킹 방법은 IEC 112 와 IEC 587(경사평면법)이 있는데, 전자는 열화조건이 약하여 주로 옥내용 절연물평가에 사용되며, 후자는 옥외용 절연재료의 열화시험법으로 많이 이용되고 있다. 그 외에도 옥외용 절연물의 열화시험법으로 RWDT(rotating wheel dip test : 일명 MGR이라고도 함)가 장기특성을 예측할 수 있는 우수한 방법인 것으로 인정받고 있다.

기계적인 문제는 이종재질간의 접합기술과 기계적 열적 피로에 의한 열화에 기인된다. 본 제품은 금속과 절연체사이에 가장 큰 전계가 걸리고 소재특성상 접합계면이 취약할 수 밖에 없는데 기계적 하중이 걸려 있는 상태에서 온도 cycle시험을 하면 장기특성예측이 가능하므로 주로 사용되고 있는 평가방법이다.

야외시험장에 다수의 고분자 애자를 설치하여 제품의 design 및 shed소재, 설치시간, 계절, 기후 등의 조건에 따라 누설전류값이 어떻게 변하는가를 추적하는데 실험기간을 줄이기 위하여 인공적으로 염수분무시설을 갖추어 오손정도에 따른 누설전류값 변화와 열화정도를 추적하기도 한다. 보통 2년이상을 시험기간으로 하며 이렇게 열화된 고분자 애자의 성능상태를 평가하기 위해 섬락시험을 행하기도 한다. 그런가 하면 현장에서 오염 및 열화된 제품을 염수분무환경에서 섬락시험을 행하면 제품의 장단기특성을 평가할 수가 있다.

실리콘 고분자 애자의 본질적인 특성들을 파악하기 위하여 실리콘의 화학적·물리적 특성과 실리콘 고무의 원료구성은 물론 대형절연물의 제조에 중요한 성형성에 영향을 주는 요소들을 이해할 필요가 있다.

Ⅱ. 실리콘 고분자

1. 실리콘 고분자의 개요

실리콘(silicone)은 유기기가 결합되어 있는 규소가 실록산 결합(Si-O-Si)에 의해 연결되어 형성된 유기규소화합물이나 그 고분자들을 칭하는데 자연에는 존재하지 않으며 인위적으로 합성된 물질이다. 즉 규소는 자연중에 금속이나 무기화합물로 존재하지만 인위적으로 합성하여 유기기가 붙어 있는 실리콘은 유기화합물과 똑같은 분자적 특징을 가지고 있다. 예를 들면 저분자화합물의 경우 증류가 가능하고 또한 성형, 도포, 접착 등이 용이한 고분자화합물로 합성할 수도 있다.

실리콘 화합물도 탄화수소계 유기화학물질과 유사하게 화학구조적 전개가 가능하지만 원자레벨의 원자적·입체적 성질의 차이 때문에 규소화합물의 특성과 기능이 탄소화합물과는 상당히 다르다. 규소는 산소와의 결합이 안정하기 때문에 주사슬이 실록산으로 된 다양한 실리콘 화합물이 가능하고 규소원자에 유기기가 결합되어 있어 무기성과 유기성을 겸비한 독특한 화학재로서 여러 형태로 응용되어지며, 대부분의 산업분야에서 필수적인 고기능재료로서의 위치를 점하고 있다. 뿐만 아니라 실리콘은 탄소계화합물보다도 내열성, 내후성, 화학안정성, 전기절연성 등이 우수하고 복합재료화가 용이하여 기능재료로서의 무한한 응용가능성을 가지고 있다. 실리콘 고분자의 화학구조적 특징과 물성들을 아래에 정리하였다.

□ Characteristics of PDMS(polydimethylsiloxane)

- Si-O-Si bond의 p-d conjugation : short bond length(1.64), large bond angle, high bond energy
- Low polar backbone : low intermolecular forces, low surface energy, high contact angle, hydrophobic, high surface mobility
- High backbone flexibility : flexible to low temperatures(low Tg), small temperature variation of physical properties
- Good chemical stability : high thermal and oxidative stability, excellent weathering resistance
- Wide molecular weight distribution of PDMS commercialized : containing some quantity of low molecular weight polymers

2. 실리콘 고무

실리콘 고무는 분자량이 아주 큰 선상고분자끼리를 가교시켜 망상구조로 된 고분자인데 그물 결합점(가교점)의 수는 통상 수백 개의 R_2SiO마다 한 개정도로 느슨한 구조로 되어 있다. 이와 같은 구조에서는 실리콘오일과는 달리 분자사슬이 상호 이동할 수 없게 되기 때문에 유동성은 없어지지만 가교 unit의 길이가 길며 분자사슬이 유연하고 무질서하게 존재하여 탄성을 보이는 고무가 된다.

고무는 원료분자와 가교 방식에 따라 크게 두 종류로 나눈다. 첫째는 앞에 설명한 실리콘 오일의 분자를 아주 길게 한 Putty모양의 폴리머(중합도 5000-1만으로 실리콘 생고무라 함)에 유기 과산화물 등을 배합하여 가열가교시키는 미라블(millable)형 실리콘 고무(열가류형 실리콘 고무)이고, 또 하나는 말단에 활성기를 갖고 있는 실리콘 오일(액상실리콘 고무용 폴리머)에 가교제를 넣어 열이나 자외선의 자극에 의하여 가교시키는 액상실리콘 고무이다(이전에는 RTV실리콘 고무라고 총칭했음). 실리콘 고무는 거의 대부분이 실리카 등의 충전제를 배합한 복합물(컴파운드)로써 최종 사용자에게 공급되고 있다.

실리콘 고분자가 옥외절연재로서 우수한 물성을 가지고 있지만 고무로서의 기계적 물성과 강한 방전에

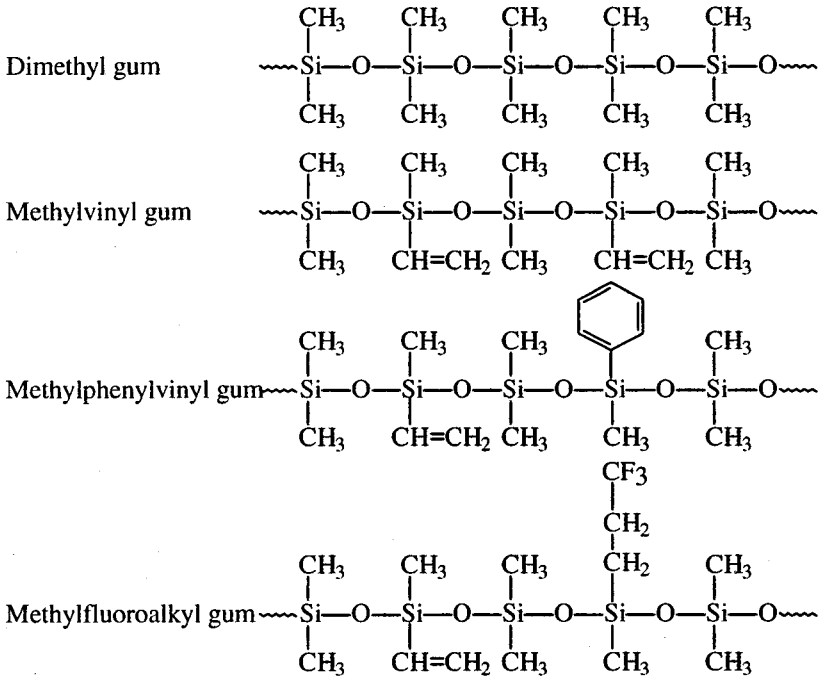


그림 2. 실리콘 gum의 종류와 분자구조

대한 열화내성을 향상시키기 위하여 최적의 처방이 요구되는데 개략적인 성분은 다음과 같다.

□ Ingredients in silicone rubber compound

- Base polymer(PDMS)
- Reinforcing filler(fumed silica)
- Crosslinking agent
- Fillers for improving tracking and erosion resistance(ATH)
- Coupling agents for improving polymer filler bonding
- Coloring agents
- Oils and plasticizers for processing and hydrophobicity
- Other fillers for improving UV and oxidation resistances

처방시 성분들의 종류, 배합비, 혼합공정 등도 중요하지만 복합성분계에서 각 계면의 특성은 장기열화성능과 직결되어 있어 정밀계면화학인 이 부분에 세심한 주의가 요구된다.

가. 미러블형 실리콘 고무

실리콘의 주원료인 gum은 분자량이 약 50만~80만이고 점도가 1,000만 cp를 넘는 끈적끈적한 고중합체이다. 그 종류와 분자구조를 그림 2에 나타내었다. 이들 폴리머는 실록산 단위가 3~6인 나선형 구조를 지니고 있다. 실리콘 고무에 주로 쓰이는 gum은 dimethylvinyl계이며 methylphenylvinyl gum은 내열성, 내한성, 내방사선성 등이 요구되는 곳에 사용되고 methylfluoroalkyl gum은 내유성이 요구되는 곳에 사용된다. dimethylvinyl gum을 사용하는 경우 계내의 비닐기 양을 변화시킴에 따라 여러 가지 특성을 지닌 실리콘 고무가 얻어진다. 이러한 성질을 이용하여 용도에 맞는 실리콘 고무가 설계되며, 적절한 보강제 및 기타 첨가제로 복합화하여 사용되어 진다. 실리콘 고무의 제조공정을 그림 3에 나타내었다.

미러블형 실리콘 고무는 기계적 강도와 컴파운딩성이 우수하며 사출기로 대량제조가 용이하고 원료 값이 저렴하고 다량의 첨가제 투입이 가능하여 전기적 특성에서는 유리하여 초고압 절연용으로 대부분 사용되고 있다. 그러나 초고압 부싱같은 대형 절연물의 성형에는 한계를 보이고 있다.

일반적으로 미러블형의 HTV(high temperature vulcanized) silicone 고무는 유기 과산화물을 주로 사용한다. 유기 과산화물을 가열하면 두 개의 반응기로 분해되는데 이것이 중합체 측쇄(side chain)의

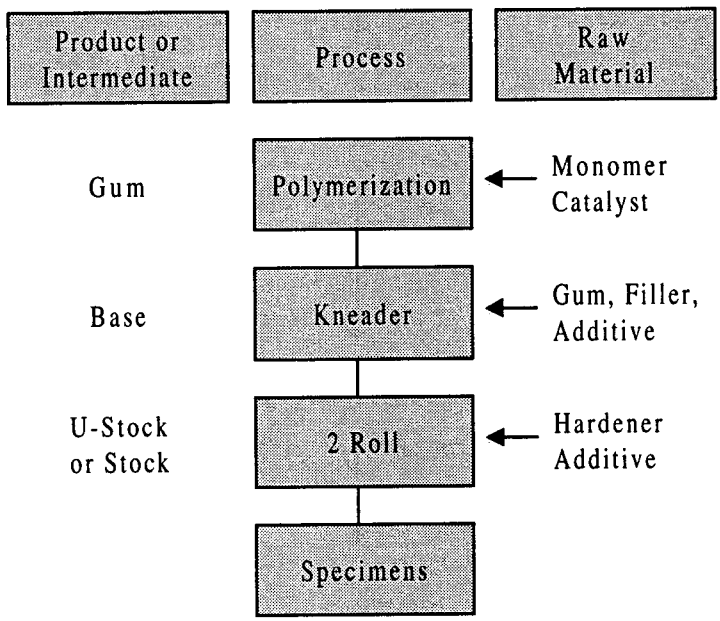


그림 3. 실리콘 고무 시편의 제조공정

수소기를 떼어내고 자신은 산으로 되면서 측쇄로 하여금 반응기를 보유하도록 한다. 중합체 측쇄의 반응기가 서로 결합하여 탄소와 탄소사이의 결합을 이루게 되는데 이것이 실리콘 고무의 경화이다. 경화제는 실리콘 고무의 종류, 가공조건, 제품의 두께에 따라서 적절히 선택되어 사용된다.

나. 액상 실리콘 고무

최근 송전전압이 높아지고 초고압 분야에 고분자 절연물의 사용이 증가하면서 애자와 붓과 같은 대형 절연물의 수요가 늘고 있는데 성형성이 우수한 액상 실리콘 고무가 적용되고 있다.

액상 실리콘 고무의 조성은 축합형과 부가형 및 1성분형과 다성분형으로 대별된다. 축합형은 말단이 폴리실록산을 주원료로 하고, 부가형은 말단기가 비닐기인 폴리실록산을 사용한다. 표 1에 분류별 주요 원료를 표시하였으며 제품에 따라서는 다시 여러 가지가 조합된다.

● 축합형 액상 실리콘 고무

축합형 액상 실리콘 고무는 1성분과 다성분형이 있으며 어느 것이든 실온에서 경화되기 때문에 RTV(room temperature vulcanizing)라고 부른다. 실리콘 고무 중에서 150℃ 이상으로 가열하여야 화학적으로 가교반응이 일어나는 것이 있는가 하면, 액상 고무는 규소원자에 결합된 각종의 관능기들간의 화학반응에 의해서 가교되는데 상온에서도 활성화되는 촉매의 역할에 의해 상업적인 의미를 갖는 속도로 경화반응이 진행된다.

축합 1성분형 액상 실리콘 고무는 한 개의 용기에 가교제나 촉매까지도 함유한 반죽형태내지 유동성의 액상조성물이며 튜브나 카트리지 등의 밀폐용기에 충전한 형태로 공급되어진다. 사용시 용기로부터 압출하여 공기중에 방치하면 그 수분에 의하여 가교반응이 진행되어 고무탄성체가 얻어진다. 일반적으로 탄성접착제, 코팅제로 사용된다. 축합 2성분형 액상 실리콘 고무는 주로 주제와 경화제의 2성분으로 공급되며 사용직전에 양자를 혼합하면 자체의 수분과 공기중의 수분에 의하여 경화가 진행되어 고무상 탄성체를 부여하는 것이다. 이것은 일반적으로 형틀뜨기나 폿팅, 성형용 등에 사용된다.

● 부가형 액상 실리콘 고무

부가형 액상 실리콘 고무는 비닐기를 함유하는 폴리실록산과 Si-H결합을 갖는 폴리실록산을 부가반응시킴에 따라 실록산 사슬을 가교시키는 방식을 이용한 것으로 이의 경화기구를 그림 4에 나타내었다. 이때 촉매로는 백금 화합물이 이용되며 경화 반응시 부산물(byproduct)이 생기지 않는다.

부가형 액상 실리콘 고무의 경화에는 수분이 필요없고 오히려 수분의 존재는 반응에 악영향을 끼칠 뿐이다. 경화반응은 표면, 내부 다같이 균일하게 진행하며 경화속도는 온도 의존성이 크고 온도를 올릴 수

표 1. 액상 실리콘 고무의 주요 원료

	축합형 액상 실리콘 고무		부가형 액상 실리콘 고무	
	1성분형	다성분형	1성분형	다성분형
폴리머	dihydroxy polydimethylsiloxane		divinyl polydimethylsiloxane	
경화제	$(CH_3)Si(X)_3$ X : methoxy, acetoxy oxime, amine	$Si(OR)_4$ R : methyl, ethyl, propyl	SiH 화합물	
경화촉매	유기주석 화합물 유기티타늄 화합물 아민계 화합물	유기주석 화합물	백금 화합물	
충진제	실리카	실리카, 탄산칼슘분 석영분말, 규조토분	실리카 석영분말	실리카, 석영분말 규조토분
첨가제	접착향상제	(접착향상제)	보존안정화제 접착향상제	경화속도조절제 접착향상제
희석제	dimethyl silicone oil			

록 아주 단시간에 경화가 일어난다.

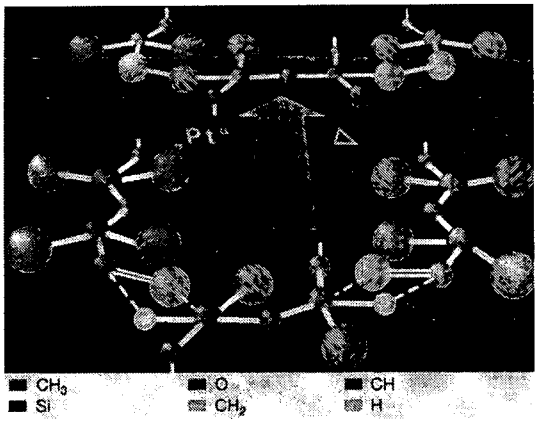


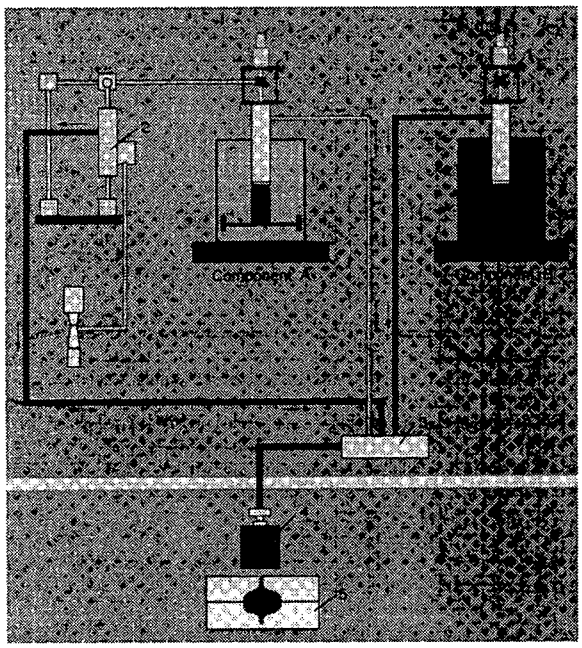
그림 4. 부가형 액상 실리콘 고무의 경화기구

LIM(liquid injection molding)용 실리콘 고무는 부가형 2성분 액상 실리콘 고무 중의 하나로서 이를 사출 성형기에 연속 공급하여 자동성형함에 따라 생산성의 향상, 노동력의 절감 등을 도모할 수 있는 제품이다. LIM 장비를 그림 5에 나타내었다.

LIM용 실리콘 고무원료의 특성을 잘 이용하면 성형시 아주 유리한데 이와 같은 성형 공정상의 장점을 요약하면 아래와 같다.

- ㅇ 재료의 펌프 이송이 용이하기 때문에 계량, 혼합, 사출 등의 공정을 연속으로 자동화할 수 있다(경화전 공정의 단순화).
- ㅇ 경화시간이 짧기 때문에 성형 싸이클이 단축되고 생산성이 향상된다.
- ㅇ 경화시 부산물 발생이 없어 2차 경화가 불필요하다.
- ㅇ 경화가 빨라 잔여물이 생기지 않으며 잔여물 제거공정이 불필요하다.
- ㅇ 저압성형이 가능하고 플라스틱의 삽입성형도 가능하다.
- ㅇ 밀봉 시스템이기 때문에 먼지 등의 이물질 침입의 방지가 가능하다.
- ㅇ 소형설비가 가능하므로 노동력 및 에너지 절감의 효과가 크다.
- ㅇ 성형시에 다른 냄새가 발생하지 않고 환경오염에 문제가 없다.

다. 실리콘 고무용 무기물 충진재



1. Metering device for components A and B of the LSR
2. Metering device for pigment
3. Mixing device
4. Mold
5. Heated injection mould with injection molding part

그림 5. LIM(liquid injection molding) machine

초고압 절연용 고무충진재는 실리콘고분자만으로는 부족한 특성을 보강화기 위하여 첨가하는 것으로 충진재 입자의 표면적과 입도 분포, 충진재 입자의 표면처리상태 등이 잘 고려되어야 한다. 또한 고분자와 충진재의 체적분율, 충진재의 형상, 크기 등도 고무의 최종 물성에 크게 영향을 준다. 대개 무기물 충진재의 표면상태는 친수특성을 가지고 있어 고분자에의 함침성이 나쁘므로 가공성이 좋지 않는데 표면을 처리함으로써 기계적 강도, 접착성, 전기적 특성, 내수성, 내후성 등을 개선할 수 있다.

실리콘 고분자간의 분자간력이 낮아 특별한 보강처리를 하지 않으면 용도가 없을 정도로 강도가 없다. 실리콘 고무의 기계적 보강충진재로는 실리카가 사용되는데 표면적인 아주 큰 fumed silica가 사용되며 계면특성 향상을 위해 특별한 유무기계 표면처리제와 hot compounding이라는 아주 중요한 공정을 통해 표면처리효율을 극대화할 수 있다. 실리콘 고무는 이 공정에서 고무로서의 기본적인 물성을 90%이상 갖추게 되며 제조조건에 따른 물성변화의 폭이 상당히 큰 know-how가 많은 공정이라 할 수 있다. 표면처리를 하게 되면 다음과 같은 효과를 기대할 수 있다.

- ○ 배합이 용이하게 된다.
- ○ 숙성 시간이 단축이 가능하다.
- ○ 전기특성이 향상 된다.
- ○ compound의 흐름(압출성)이 양호하게 된다.
- ○ 내밀봉성, 내수증기성 내가류회복성 등이 양호하게 된다.

기능성 무기물로서 내트래킹성을 향상시키기 위하여 $Al(OH)_3$(이하 ATH)가 사용되며 이들 입자의 평균 크기는 약 1~3㎛ 정도이며, 첨가량은 100~160phr 정도이다.

ATH는 방전시에 국부적으로 발생하는 열에 의하여 약 220℃에서부터 결정수를 방출하기 시작하며 이 때 많은 열을 흡수하여 수지가 열에 의해 분해되는 것을 차폐하거나 지연시켜 준다. 그런가 하면 ATH의 열분해로 얻어지는 알루미나는이와 같은 기구(그림 6)에 의하여 트래킹이 억제되며 표면의 상태를 깨끗하게 유지시킨다.

옥외용 고분자 절연물이 요구하는 특성중 가장 중요한 것이 내후성과 내트랙킹성이므로 이들의 제조시에 적절한 ATH의 첨가는 필수적이다. ATH는 실란으로 처리된 것과 처리되지 않은 것이 있으며 일반적으로 vinyl계 실란으로 처리된 것이 최적이고, 처리된 ATH만을 사용하면 고무를 무르게 하여 성형성을 용이하게 하고, 가교밀도 및 발수성을 향상시키는 등의 우수한 특성이 있는 반면 금형에서의 이형성이 다소 떨어지는 특성을 가지고 있다. 그러나 초고압 전기절연재료로서 사용되기 위해서는 계면의 미세한 흠도 전기적 성능에 상당한 영향을 미치므로 반드시 표면 처리된 ATH를 사용하는 것이 유리하다.

3. 실리콘 고무의 발수성

표면장력은 동종분자끼리 끌어당기는 힘(분자간

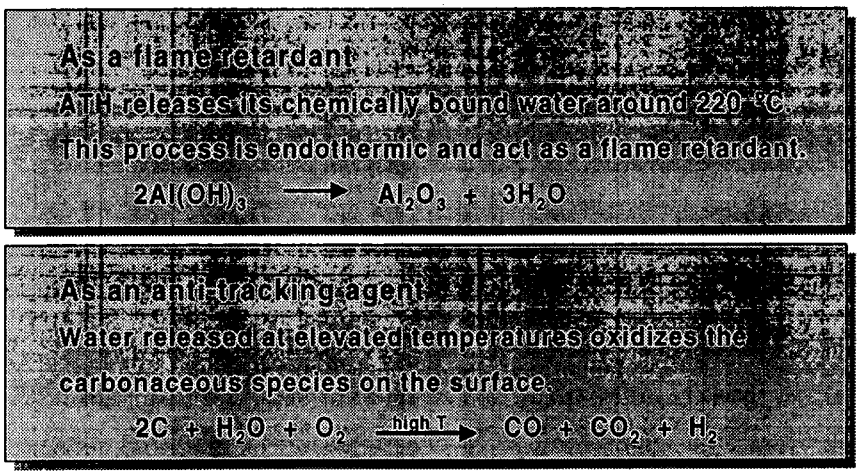


그림 6. ATH의 내트래킹 기구

력)의 크기에 대한 척도로서 각종 고체와 액체들의 표면장력이 그림 7에 비교되어져 있다. 공기보다 표면장력이 작은 액체는 없기 때문에 공기중에서 모든 액체는 표면적이 작은 방울의 모양을 갖게 된다.

공기와 접하고 있는 고체표면에서의 액체의 형상은 고체의 표면장력에 따라서 달라지게 되는데 애자의 성능과 관계되는 물은 매우 큰 표면장력을 가지고 있다. 그러나 금속이나 무기물(세라믹-자기재 애자)의 표면장력은 물보다도 더욱 크므로 이들 표면에서의 물은 물자체의 응집력보다 이들 재료표면과의 인력이 크므로 물은 펴져서 막을 이루게 된다. 한편 대부분의 고분자물질들의 표면에너지는 물보다 작기 때문에 이들 표면에서의 물은 방울을 형성한다.

그림 7에 의하면 고체 중에서는 실리콘 고무분자인 PDMS의 표면에너지가 불소수지 다음으로 작은데 실리콘고무가 낮은 표면장력을 가지면서 우수한 발수성을 보이게 하는 화학구조적 특징은 다음과 같다.

- orientation of methyl groups in suface (air direction)
- low intermolecular force
- flexibility of siloxane bond
- high free volume of PDMS
- easy reorientation of methyl groups

일반적으로 분자간의 평균거리가 멀어질수록 분자간 인력은 거리에 따라 급격히 감소하는데 Si의 큰 원자반경과 methyl기의 지그재그 구조 때문에 PDMS의 분자간 인력은 크게 될 수가 없다. 더욱이 PDMS의 methyl기는 주쇄가 매우 유연하면서도 helical 모양의 구조를 하고 있으므로 항상 고분자사슬의 표면으로 향하도록 배향되는데 이것이 낮은 표면장력을 갖게 해준다. 바깥쪽으로 향해 있고 C-H의 극성이 Si-O의 영향으로 파라핀의 C-H의 극성보다 적게 되어 있는 것도 분자간 인력이 작은 원인 중의 하나이다. 더욱이 공기와 접하고 있는 표면에 있는 실리콘분자는 동종분자의 매질에 의해 영향을 안 받는 자유로운 상태에 있기 때문에 methyl기만이 표면으로 노출되어 있는 상태라고 할 수 있다. 그리하여 실리콘고무는 우수한 발수특성을 가지고 있다.

실리콘고무는 실리콘 고분자 이외에 많은 성분들이 혼합되어 있는데 이들 첨가제들이 고무의 발수성에 어떤 영향을 주느냐가 중요한 요소가 된다. 실제로 첨가제의 대부분의 량이 무기물이고 이것의 표면은 아주 큰 표면에너지를 가지고 있다. 이들 무기물 첨가제의 표면에너지가 큰 상태이면(표면에너지가 낮은 유기물질로 표면처리되어 있지 않을 경우) 대부분 보관중에 수분이 흡착되기 때문에 컴파운딩할때 작업도 어렵고 고무의 기계적 특성은 물론 발수성이 나빠 장기적으로 절연성 유지가 어렵다.

재료의 표면에너지는 물질고유의 물리적 상수이다. 그러나 물질표면에 존재하는 물의 접촉각은 물질표면이 요철없이 균질할 때 표면에너지에 따라 크기가 결정된다. 그러나 모든 재료의 표면은 균질하기가 어려

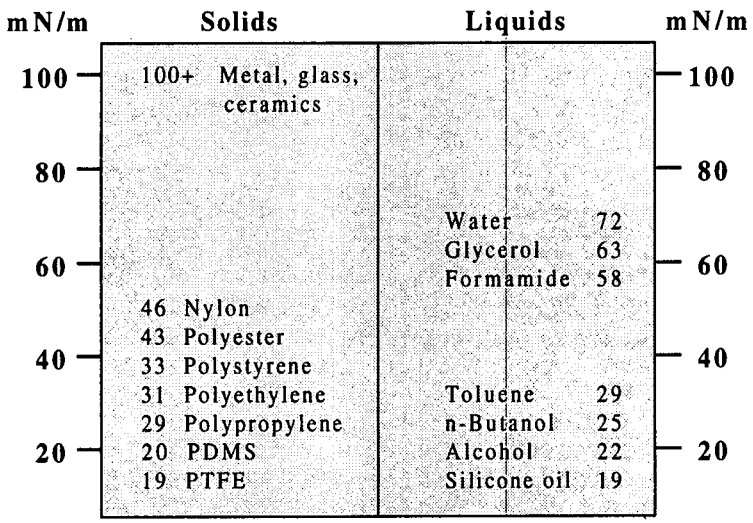


그림 7. 고체의 표면에너지 및 액체의 표면장력

운데 요철이 크질 경우 물질자체의 표면에너지가 물보다 작을 경우는 접촉각이 크지는 특징을 가지고 있다.

Ⅲ. 실리콘 고분자 애자

1. 실리콘 고분자 애자 특성

지금까지 실리콘 고분자의 화학적·물리적 특성이 자세히 소개되었는데 실리콘 고무의 열화내성에 있어서 유기계의 일반 고분자와 크게 다르다. 내후내광성과 산화안정성이 우수하여 옥외에서 열화는 거의 문제되지 않는다. 옥외절연물에서 가장 강한 열화는 방전 및 아크로 인한 열과 빛에 의한 것이다. 오손흡습조건에서 이와 같은 전기적 열화정도는 재료의 발수성과 내열성에 기인하며 장기성능은 전기적 열화에 의한 표면의 절연성 저하와 밀접하게 관련이 되어 있다. 실리콘은 이들 열화 특성이 다른 고분자와 크게 다르므로 장기성능예측을 위한 가속열화방법의 선정에 신중을 기해야 할 필요가 있다.

실리콘 고무는 오염되고 물이 기여하는 조건이 되어도 현재 밝혀진 어떤 소재보다 누설전류치가 낮아(같은 조건에서 porcelain의 10%이하) 방전량이 적으며 방전이 발생하여도 우수한 내열성으로 분해가 잘 일어나지 않는다. 만약 분해가 일어나도 유기고무(올레핀계 고무는 전도성을 가진 물지로 탄화됨)와는 다르게 절연 무기분말인 SiO_2가 남기 때문에 절연특성 저하가 일어나지 않는다.

애자표면이 오손물질과 더불어 수용성 염(NaCl, $CaCl_2$ 등)이나 바닷물에 직접 노출되면 방전이 일어날 수도 있는데 이러한 환경에서도 실리콘고무는 수십년간 우수한 발수성을 잘 유지하는데 이것은 실리콘 고분자의 사슬이 유연하여 저분자성 실리콘 fluid가 유동성을 가지며 (실리콘 fluid의 분자량은 수백에서 수천정도임) 상온은 물론 고온에서도 쉽게 휘발되지 않는 특성을 가지고 있기 때문이다. 즉 실리콘 고무가 절연재료로서의 우수한 특성을 잘 유지한다는 것은 실리콘 고무의 특이한 여러 가지 물성이 절연물의 열악한 사용 환경에 대한 내성으로 잘 조화를 이루고 있기 때문이다.

실리콘 고무가 기본적으로 우수한 발수성을 보일 수 있는 분자구조적 특징은 앞에서 기술되었다. 그러면 실리콘고무로 만든 애자인 경우 발수성에 영향을 줄 수 있는 인자들이 어떤 것이 있는지 살펴볼 필요가 있다.

실리콘 애자의 발수성 연구는 장단기 열화 조건하에서 광범위하게 연구되어 왔다. 강한 전기적 방전에 의해 약간의 재질변화와 발수성저하가 관찰되었지만 다른 고분자와는 달리 실리콘 고무의 표면발수성은 장시간 열화 및 오손된 상태에서도 잘 유지되었다. 이와 같은 현상은 분자량이 작은 실리콘 고분자가 재질 내부로부터 표면으로 이동하여 나와서(이것을 diffusion 또는 migration 이라고 하며 실리콘 고무보다 표면에너지가 낮은 실리콘 fluid가 공기와 접하는 계면으로 이동하는 자발적 현상) 표면의 모든 물질을 embeding(wetting 또는 encapsulation) 하므로 물에 직접 노출되는 오염물질 표면이 실리콘 fluid(실리콘 고무보다 표면에너지가 더 낮음 : 18 dyne/㎝)로 코팅되어 있는 것과 유사한 조건이 되므로 겉보기로 오손되어 있어도 접촉각은 더 큰 값을 보인다. 즉 실리콘 고무는 발수성의 동적 회복능력(recovery of hydrophobicity)이 우수하다고 말할 수 있다.

절연물표면은 자체열화이든 오염물질 때문이든 표면거칠기가 심한데 이런한 표면에 존재하는 물의 접촉각은 변화가 아주 심하다. 고무가 열화될 경우 고무에 포함되어 있던 많은 무기물이 표면에 노출되는데 방전열화시 무기물 표면은 친수성 상태로 바뀐다. 공기중에 날아 다니는 오염물질의 표면도 대개 친수특성을 가진다. 이와 같은 친수성표면을 가진 물질로 표면이 거칠어져 있으면 접촉각이 크게 떨어지지만, 소수성 표면을 가진 물질의 표면이 거칠어지면 접촉각은 크진다. 실제로 사용 중인 실리콘고무 절연물의 표면접촉각이 140도로 아주 큰 것도 이와 같은 이유에 기인한다. 실리콘 애자가 우수한 발수성 회복특성을 보이는 근본적인 이유는 아래와 같다.

- ◆ easy reorientation of methyl groups in surface : low intermolecular force, flexibility and high free volume of PDMS
- ◆ migration of low MW components from bulk : contaminant encapsulation
- ◆ formation of (cyclic)oil on the rubber surface by degradation

사용 중에 재질의 화학적 변화가 수반되는 상황에서 발수성이 어떻게 변할 것인가하는 것은 절연물의 장기적인 신뢰성과 밀접한 관계가 있다. 실리콘 애자는 심한 오손상태에서도 표면발수성을 잘 유지하며, 강한방전으로 표면발수성의 저하가 일어난다 하더라도 쉽게 발수성을 회복하는 독특한 성질을 가지고 있다. 표면의 발수성이 나빠질 수 있는 상황에서도 항상 실리콘 애자는 우수한 발수성을 유지하며 발

수성의 동적회복능력(dynamic recovery ability)이 우수하다. 결론적으로 실리콘 애자의 특성을 요약하면 다음과 같다.

- ◆ 고분자 애자에서 내후성과 방전열화내성이 가장 중요한 물성이며 실리콘 애자는 이들 특성이 우수하다.
- ◆ 오염된 절연물표면에 물이 존재하면 누설전류의 급격한 증가와 더불어 표명에서 방전이 발생되는데 실리콘 애자는 낮은 표면에너지 때문에 발수성이 잘 유지되어 누설전류가 적게 흘러 방전열화가 적게 일어난다.
- ◆ 설령 표면방전으로 열이 발생되어도 실리콘 고무는 주사슬이 무기 결합으로 내열성이 우수하므로 열화가 거의 일어나지 않는다.
- ◆ 열화가 진행되어 화학결합의 분해가 수반된다하여도 생성된 부산물의 대부분이 절연성이 우수한 SiO_2이므로 표면절연성능 저하는 일어나지 않는다.
- ◆ 사용중인 절연물 표면이 오염 또는 열화가 되어 SiO_2가 노출되어도 실리콘 오일에 의해 표면이 encapsulation되므로 항상 발수성이 좋은 상태로 유지된다.
- ◆ 만약에 부분방전이나 flashover로 표면이 hydrophilic하게 되더라도 곧 발수성 회복이 일어난다.
- ◆ 이와 같은 발수성 회복의 동적 특성은 수십년간 유지되므로 실리콘 애자는 우수한 장기 절연특성을 유지한다.

2. 실리콘 고분자 애자 설계

고분자 애자는 내부절연과 기계적 응력을 감당하는 FRP 봉, 봉을 보호하고 외부 절연누설거리를 확보하는 기능을 가진 외피부로 되어 있고 양단에 연결을 목적으로 금구를 접속한 형태이다.

초고압 절연물은 상시 고전압이 걸려 있고 기계적 하중을 받고 있으면서 뇌 및 개폐서지 등과 같은 충격적인 전압에도 견디어야 되며 오손흡습조건에서 수십년 절연을 유지해야 하는 엄격함이 요구되는 제품이다.

가. 외피 절연갓

외피 절연부를 설계하는데 있어서는 우선 오손섬락전압에 영향을 주는 요소들에 대해 검토할 필요가 있다. 즉, 고분자 애자의 표면전도도, 사용환경에 따른 등가염분 부착밀도(Equivalent Salt Deposit Density, ESDD), 애자의 길이, 애자의 누설거리 및 애자의 직경, 갓의 형상 등이 고려되어야 한다. 상용주파수에 대한 내전압 특성은 갓의 발수성에 크게 의존함으로 발수성이 장기간 잘 유지되는 실리콘 고무애자는 가장 소형화가 가능하다. 또한 절연부 형상 성형시의 작업성은 애자의 단가를 결정하는 중요한 요소가 되므로 절연부 성형을 위한 사출용 금형 설계시 사출 simulation 등의 해석 기법을 통해 최적의 작업성을 설정하는 방법이 이용된다. 갓의 형상이 제조시 성형방법이나 설비에 영향을 주므로 실리콘 고무 외에 고분자 애자에 사용되는 EPDM (EPR), EVA의 각 재료별 특징을 비교하여 표 2에 나타내었다.

나. 코아부(FRP)

고분자 애자I의 내부심재로 사용되는 FRP는 열경화성 수지를 유리섬유와 같은 강화재로 보강한 복합

표 2. 외피소재별 비교

외피재	특 징	제 조 방 식	비 고
Silicone rubber	◦ 우수한 발수성, 내트래킹성, 내후성 ◦ 찢어짐 특성 다소 열세 ◦ 상대적 고가	◦ Injection Molding ◦ Press Molding ◦ Transfer Molding ◦ Molding(액상실리콘)	◦ 전세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 외피재료 ◦ 대부분의 송전급 애자에서 적용되고 있는 재질
EPDM (EPR)	◦ 기계적 강도, 성형성 우수 ◦ 발수성, 내후성, 내트래킹성 상대적 열세	◦ Injection Molding ◦ Press Molding ◦ Transfer Molding	◦ 주로 배전급, 경오손용 애자로 사용
EVA	◦ 전기적, 기계적, 내후성 양호 ◦ 장기 사용시 발수성 저하	◦ 열수축 방식	◦ 단일회사가 skirt 독점 공급 ◦ 특허로 인해 기술접근 곤란

재료를 통칭하는 것이며 매트릭스 수지로는 에폭시 및 불포화폴리에스테르가 주로 사용된다. 이때 매트릭스 수지와 유리섬유 혹은 무기물 첨가재들과의 계면결합성은 수분 흡습성과 관련이 되므로 애자의 신뢰성을 평가하는 중요한 지표가 되며 요구되는 중요한 특성으로는 기계적 강도, 전기절연성 및 열적특성(열팽창계수) 등이 있다. 특히 금구와의 접합부 계면에 전계도 집중되고 이종재질의 팽창계수 차이에 기인되는 기계적 스트레스도 크며 흡습과 더불어 방전에 노출되면 강산조건이 되는데 복합재료 봉의 내산성이 특별히 요구된다. 그러나 전력내력도 좋고 기계적 강도도 우수하여 몸통부 직경을 아주 소형화가 가능하여 어떤 재료로 만든 절연물보다 설계상 유리하고 소형으로 설계할 수가 있다.

다. 금구부(metal)

양단에 고전압이 걸리는 고분자 애자에 있어서 전계밀도는 위치에 따라서 크게 다르다. 실제로 금구부의 양끝부분의 전계밀도가 아주 높게 걸리는데 금구의 모양에 따라서 전계밀도는 상당히 변할 수가 있다. 양단에 전계가 지나치게 높게 걸리면 그 부위의 갓재료가 빨리 열화될 수가 있으므로 수명을 단축시키고 낮은 전압에서 섬락사고가 일어나게 만들기도 한다. 그러므로 금구부에 전계가 가급적 완화될 수 있도록 설계되어야 한다. 한편, 송전전압의 초고압용 애자의 경우 금구끝단부위의 설계만으로 충분한 전계완화가 어렵기 때문에 아킹혼과 같은 별도의 구조물을 부착하여야 한다. 애자의 전계분포를 고려한 형상설계는 전계해석기법, 전하장해시험, 코로나 시험 등을 통하여 최적화할 수가 있다.

금구재질로는 압연강, 기계구조용 탄소강, 알루미늄 합금 등이 사용되고 있다. 또한 금구는 수분과 오염에 의한 부식을 방지하기 위하여 금구 표면에 용융아연도금을 한다.

Ⅳ. 결 론

가공선로용 절연물에 있어서 기존 자기재 애자에 비하여 많은 장점을 가지고 있는 고분자 애자로의 시장전환은 세계적인 추세이고 필연적이라 할 수 있다. 사용환경적인 요인과 표면에서의 전기절연 특성을 고려하면 옥외용 초고압 절연물인 애자의 장기성능은 표면재질에 크게 의존하는 특성을 가지고 있다. 따라서 고전계 스트레스를 받는 애자에 있어서 갓재질의 장기 안전성과 절연성 유지가 가장 중요하다.

실리콘 고무는 애자의 실사용환경에서도 장기간 아주 우수한 특성을 유지할 수 있는 조건을 두루 갖추고 있으며 20년정도의 현장 적용결과도 우수한 장기성능을 보이는 것으로 밝혀지고 있다. 따라서 배전급의 저전압 고분자 애자보다는 초고압 대형절연물의 개발과 적용확대를 위해서 관련자 모두가 노력해야 할 것이며 앞으로 새로운 개념의 초고압 실리콘 고분자 애자들이 출현하면서 전통적 송전설비기술에도 큰 변화가 올 것으로 기대되고 있다. 현재 한전에서는 실리콘 소재로 된 800kV급 고분자 붓싱을 이미 사용하는 것으로 결정하였고 호주, 이태리, 미국, 캐나다, 일본 등의 선진국에서는 실리콘 고무 arm insulator를 적용한 설비를 계통에 적용하여 운전 중이거나 모의 선로를 건설하여 성능과 경제적 효과가 막대함을 확인하고 본격적인 상업화 개발을 진행 중에 있다. 본 글이 실리콘 고분자 애자를 개발하고 있는 기업의 연구자나 사용자 모두에게 고분자 애자의 이해를 높이는데 도움이 되길 기대합니다.