

보강제 변화에 따른 실리콘 고무의 전기 특성

- Electric Properties of Silicone Rubber on Reinforcing Agent Dependence -

이 성 일 *
Lee Sung Ill

Abstract

An inorganic filling agent, ATH (alumina trihydrate) was used to induce inorganic-organic coupling by mixing with stearic acid, acryl silane, vinyl silane as surface treatment agents in order to apply as a high voltage insulating material. Volumetric resistivity was shown to vary with surface treatment agents, and the highest value was obtained in case of the mixture with vinyl silane. The dielectric breakdown intensity was shown to decrease gradually and saturate to a stable value, possibly due to the increase of cross link density in the vinyl radicals introduced to silica surface, resulting in stable dielectric breakdown intensity in the final stages. Tracking and flame retardant properties were also shown to be the best among the samples investigated in this study.

**Keyword : ATH(alumina trihydrate), Volumetric resistivity,
Dielectric breakdown intensity**

1. 서 론

산업의 발달에 따라 전력의 수요도 급증하고 있고, 부하의 성격도 집중화의 추세에 있으므로 이런 수요에 대응하기 위해 각종 전력계통에 연결되어 있는 각종 전력기기의 조건도 보다 높은 전압에도 견딜 수 있게 설계되어야 한다. 그러므로 전력기기의 수명과 안전성을 결정짓는 전기 절연과 난연 특성이 보다 우수한 고전압용 절연재료 폴리에틸렌 대신 실리콘계 절연재의 개발이 요구되고 있다.

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 있었

* 충주대학교 전기공학과 교수

으며, 1930년대부터 1940년대에 걸쳐 미국에서 Corning Glass사의 J. F. Hyde와 GE사에 의해 실용화 연구가 행해졌다[1~3]. 1941년에 E. G. Rochow가 직접법이라고 하는 우수한 방법으로 메틸(methyl) 및 페닐클로로실란(phenylchlorosilane)을 합성하는데 성공하여 상업화가 시작되었다[4~5].

실리콘 고무 시료는 내한성, 내열성, 내코로나성, 내오존성, 내후성 및 전기 특성이 대단히 우수하여 전기전자산업에서는 절연재료로, 그리고 자동차, 항공기, 의료 및 생활용품 등에서도 광범위하게 사용되며, 또한 도전성 실리콘 고무는 최근 컴퓨터 산업의 발달과 함께 각광을 받고 있다[6~7]. 실리콘 고무는 충전제, 가황제 및 첨가제의 종류나 배합 방식에 따라 그 특성이 다양하게 변화한다. 고전압 절연재료용 실리콘 고무의 내트랙킹 특성을 부여하기 위해서 Aluminium trihydrate(ATH)를 사용하고 있으나 ATH를 첨가함에 따라 기계적 특성이 급격히 하락하는 문제가 제기되고 있다[8~10].

따라서 본 논문에서는 내화 및 난연 특성을 부여하기 위해서 난연제인 ATH의 증가 배합할 때 표면처리제의 종류에 따라 컴파운딩하여 고전압절연용 실리콘 고무 시편을 제작하여 전기적 특성, 난연 특성 및 내트랙킹 특성에 대하여 고찰하였다.

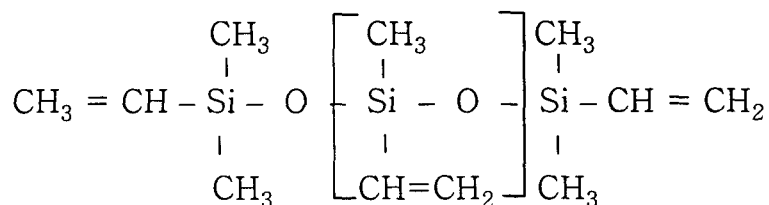
2. 측정시료 및 방법

2.1 측정시료

실리콘 고무는 실리콘 폴리머 산업 분야에 사용된다.

본 실험에서는 Fig. 1과 같은 구조의 VMQ형 실리콘 폴리머(독일 Bayer사제)에 건식법으로 제조된 보강성 실리카를 이용하여 기계적 강도를 증가시켰다. 즉, 수소와 산소의 존재하에서 사염화 규소를 고온으로 반응시켜 제조하는 방식으로 이런 제조공정으로 얻어진 실리카는 7~40 nm의 작은 입자경을 갖고 있으며, SiO₂의 순도가 99.9%의 고순도인 건식실리카를 Degusa에서 공급받아 그대로 사용하였다.

가교제로 사용한 과산화물은 Aldrich에서 공급하는 2,5-dimethyl 2,5-t-buty peroxy hexane(DMTBPH)을 사용하였다.



< Fig 1 > A Chemical Structure of Silicone Polymer of VMQ Type

실리콘 고무시편은 Table 1과 같이 배합하여 컴파운딩 하였으며, 각각의 폴리머에 실리카의 함량을 달리하여 첨가하여 상온 25℃에서 2시간동안 믹싱한 후 180℃에서 8시간 동안 반응시켰으며, 마지막 공정에 150℃에서 1시간 동안 진공으로 미반응된 불순물들을 제거한 후 실온(20~30℃)에서 24시간 숙성시켜 실리콘 고무 컴파운드를 제조하였다.

<Table 1. Formulation of Compound>

(단위:phr)

Sample Composition	SO	SS	SA	SV
Silicone Base	100	100	100	100
ATH	20 ~ 100	20 ~ 100	20 ~ 100	20 ~ 100
Surface Treatment	0	2 Stearic Acid	2 Acryl Silane	2 Vinyl Silane
Process oil	2	2	2	2

* 표면처리제의 량은 ATH 100[phr]에 대한 [phr]임.

숙성된 실리콘 컴파운드 1 kg을 open roll에 투입한 후 5분 동안 연질화시킨다. 연질화된 컴파운드에 과산화물(DMTBPH) 0.5 phr를 투입하여 15분 동안 혼합하여 2 mm의 두께로 프리폼했다. 150 kgf/cm²의 압력을 가하는 유압프레스에 일정한 금형에 놓고 175 °C에 10분 동안 가교시켜 시험편을 제조했다.

2.2 측정방법

2.2.1 체적저항

실리콘 고무의 보강제의 함량과 표면처리제의 폴리머의 종류에 따른 전기특성의 상관 관계를 알아보기 위하여 TOA Electronics 사의 모델 SM-10E의 체적저항기를 사용하여 체적저항을 측정하였다. 이때 ATH의 함량을 20~100[phr]까지 20[phr] 단위로 컴파운드한 1 mm 두께로 가교된 시험편을 사용하여 체적저항을 측정하였으며, ATH의 표면처리에 따른 체적저항을 측정하였다.

2.2.2 절연파괴 강도

실리콘 고무의 시편에 ASTM D149 사양에 준하여 1 mm 두께의 시험편을 구대구 전극에 삽입한 후 교류전압을 인가하여 절연파괴 세기를 측정했다. 0 V로부터 절연파괴가 일어날 때까지 시험전극에 일정하게 전압을 인가시키는 단시간 시험법을 사용하였다.

2.2.3 트래킹 측정

트래킹(Tracking) 시험용 오손액은 증류수에 도전성 첨가제 NH₄Cl (0.2 ± 0.004

wt%)와 계면 활성제 Triton X-100 (0.02 ± 0.002 wt%)를 첨가했다.

시험 시에 오손액을 8장의 거름종이 위에 떨어뜨려 거름종이를 거쳐 시료의 표면을 타고 흘러내리도록 하였으며, 오손액의 유량은 시험에 앞서 연동펌프를 동작하여 유량을 측정된 후 원하는 유속에 맞도록 펌프속도를 조정하였다. 오손액의 유속은 IEC 기준에서는 0.6 ml/min 이지만, 본 실험에서는 시험시간의 단축과 시료간의 상대 비교를 원활히 하기 위해 0.9 ml/min 로 하였다. 또한 트랙킹 측정시 인가전압은 AC 4.5kV , 시편의 크기와 설치각도는 각각 $50 \times 120 \times 6 \text{ mm}$ 와 45° , 직렬저항은 $33 \text{ k}\Omega$ 에서 6시간동안 시험하였다.

2.2.4 난연 측정

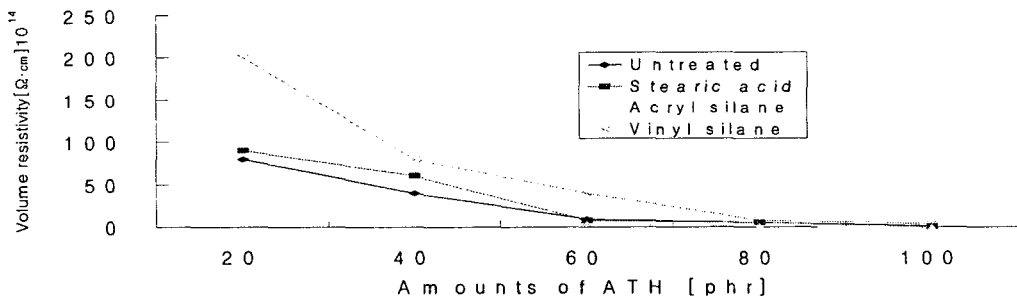
UL94의 시험방법에 준하여 난연 및 내트랙킹 보강제인 ATH의 양을 20~100 phr까지 20 phr씩 점증·충진·컴파운딩한 시료를 시험편으로 제작하여 10초간 불꽃을 점화시키고, 제거한 후 불꽃이 완전히 소화되는데 걸리는 시간을 측정하였다. 이때, 신뢰성을 높이기 위해 5회 시험한 평균값을 결과로 하였고, 컴파운딩중에 ATH의 표면처리제로 acryl silane, vinyl silane 및 stearic acid를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기적 특성

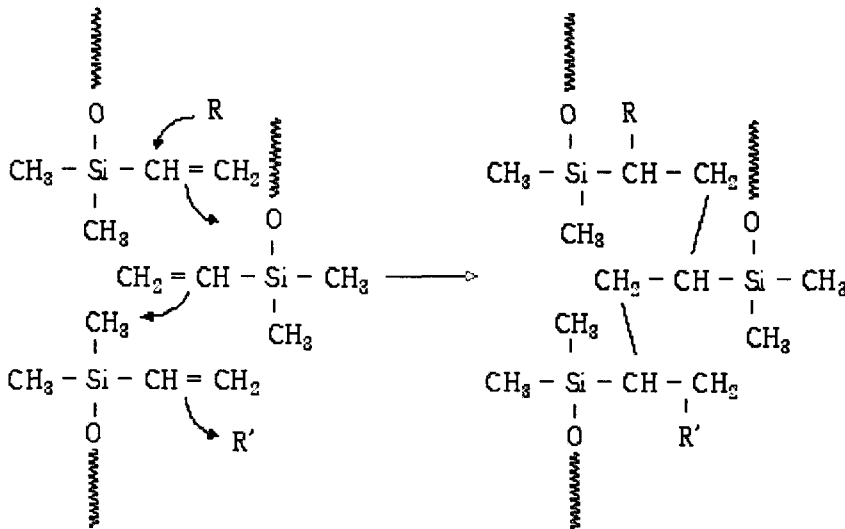
Fig. 2는 stearic acid(SS), acryl silane(SA), vinyl silane(SV) 등의 종류에 따른, 보강제인 ATH의 함량을 20~100 phr의 범위에서 점증시켜 충진한 실리콘 고무의 체적저항 값의 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 2는 표면처리를 하지 않고(SO), ATH를 20 phr, 40 phr, 60 phr, 80 phr, 100 phr로 충진하였을 때 체적저항은 각각 8×10^{15} , 4×10^{15} , 9×10^{14} , 5×10^{14} , $18 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하고 있다.

stearic acid(SS), acryl silane(SA), vinyl silane(SV)의 표면처리제로 충진한 경우 체적저항값의 차가 있었으나 거의 비슷한 경향을 나타내었다. 또한 vinyl silane으로 표면을 처리했을 때가 2×10^{16} , 8×10^{15} , 4×10^{15} , 8×10^{14} , $4 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 높은 체적저항을 나타내어, 절연특성이 우수함을 알 수 있었다.



< Fig. 2 > Volume Resistivity of Silicone Rubbers with Vinyl Silane (Stearic Acid, Acryl Silane, Untreated) Treated ATH.

이것은 실리콘 고무의 가교반응시 유기과산화물인 benzoyl peroxide을 사용한 경우에 메커니즘은 열을 받으면 두 개의 자유기를 내고 분해된다. 이 자유기는 규소에 붙어있는 메틸기에서 수소를 떼어내며, 자신은 benzoic acid로 되고, 폴리머에 자유기를 생성시킨다. 폴리머의 자유기들이 결합하면 탄소와 탄소로 이루어지는 다리결합이 생기는데 이 반응은 Fig. 3과 같다. 실리콘 고무를 가교시키는데 주로 benzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, 2,5-dimethyl 2,5 di-t-butylperoxyhexane, dicumyl peroxide 등이 있다.



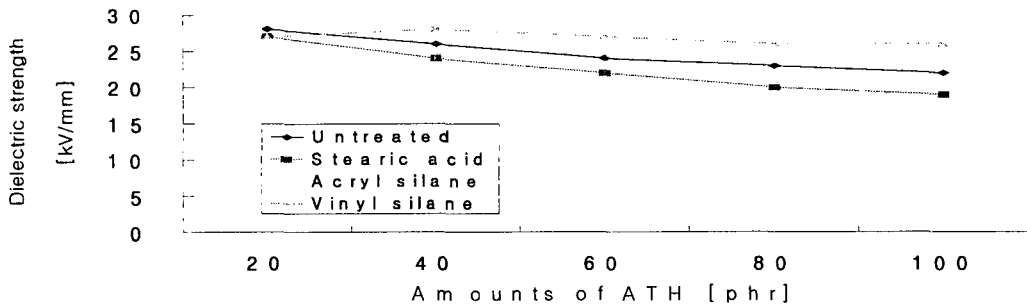
< Fig. 3 > G. Mechanism of Peroxide Curing.

이들이 분해하는 온도가 다르고, 분해하여 생성되는 유기 자유기도 다르며, 반응하고 전환되는 물질 등도 다르다. 따라서 규소에 결합된 유기기와 반응성도 다른데 di-t-butyl peroxide나 dicumyl peroxide는 규소에 결합된 메틸기보다도 비닐기에 대한 반응성이 월등하게 높기 때문이며, 또한 반응 후에 유기산을 남기지 않고 휘발성이 있는 케톤을 내므로 쉽게 제거되며, 폴리머의 물성을 해치지 않는 것으로 생각된다

3.2 절연파괴 세기 특성

Fig. 4는 stearic acid(SS), acryl silane(SA), vinyl silane(SV) 등의 종류에 따른, 보강제인 ATH의 함량을 20~100phr의 범위에서 점증시켜 충전한 실리콘 고무의 절연파괴값의 측정결과를 나타낸 것이다. 표면처리를 하지 않고, ATH 함량을 20, 60, 100 phr로 충전하였을 때 절연파괴 세기는 28, 24, 22[kV/mm]로 감소하였다. ATH 함량을 20, 60, 100로 충전하였을 때 stearic acid로 표면처리한 고무시편의 절연파괴 세기는 27, 22,

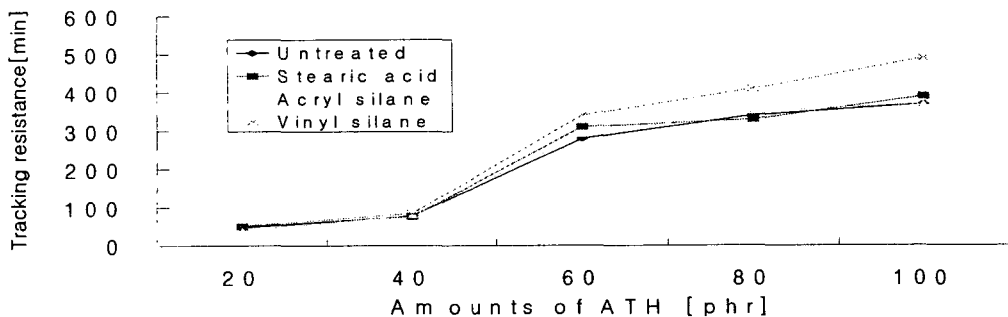
19[kV/mm]로 감소하였고, acryl silane으로 표면처리한 경우는 27, 23, 18kV/mm로 감소하였다. 반면에 vinyl silane으로 표면처리한 고무시편의 절연파괴 세기는 27, 26.5, 26 kV/mm로 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 silica 표면에 도입된 vinyl기에 가교밀도가 증가하였으며 이로 인해 절연파괴강도가 하락하지 않은 것으로 생각된다.



< Fig. 4 > Dielectric Breakdown Intensity Strength of Silicone Rubbers with Vinyl Silane(Stearic Acid, Acryl Silane, Untreated) Treated ATH.

3.3 트랙킹 특성

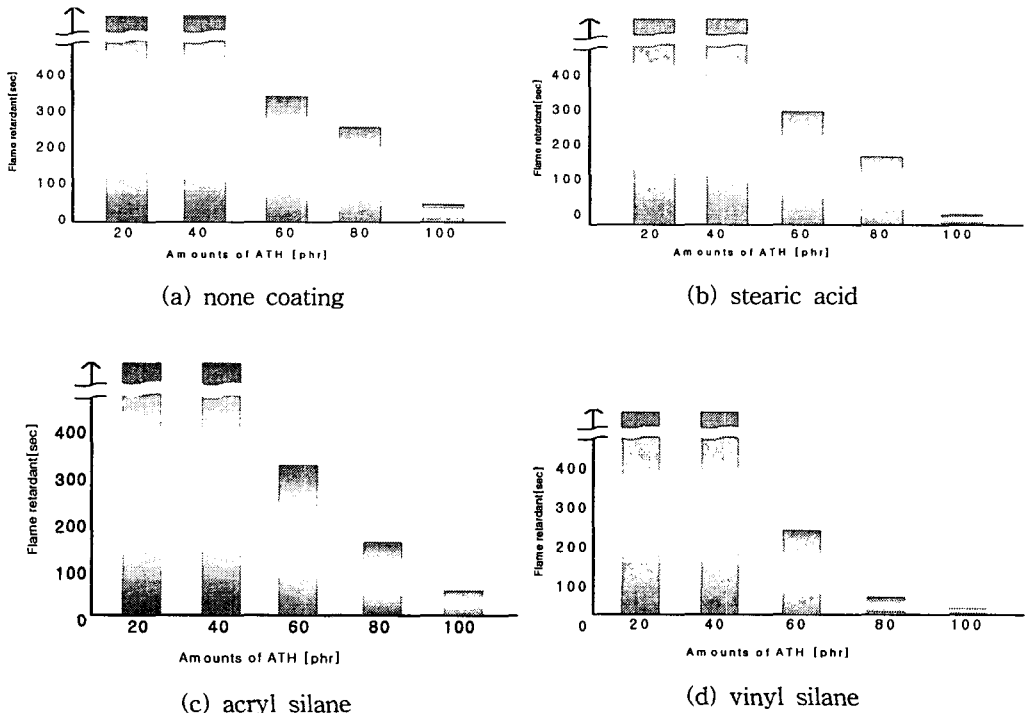
Fig.5 는 stearic acid, acryl silane, vinyl silane 등의 종류에 따른, 보강제인 ATH의 함량을 20~100phr의 범위에서 점증시켜 충전한 실리콘 고무의 트랙킹 특성을 나타낸 것이다. 표면처리를 하지 않은경우; ATH 함량을 20, 60, 100 로 충전하였을 때 트랙킹 특성은 48, 280, 370 으로 현격히 증가하였고, ATH 함량을 20, 60, 100 로 충전하였을 때 지방산(stearic acid)으로 표면처리한 고무시편의 내트랙킹 특성은 51, 310, 390 으로 향상되었다. 또한 Acryl silane으로 표면처리한 경우는 40, 290, 370 이었고, vinyl silane으로 표면처리한 경우에 80 phr의 ATH를 충전한 고무 시편의 내트랙킹 특성은 410 min을 나타내어 IEC-587 규격을 만족시켰으며, 100 phr의 ATH를 충전시킨 경우는 490 min을 나타내어 내트랙킹 특성이 우수함을 알 수 있었다. 이것은 표면처리제로 사용한 vinyl기에 의해 가류밀도가 증가되었기 때문으로 생각된다.



< Fig. 5 > Tracking Resistance of Silicone Rubbers with Vinyl Silane (stearic acid, acryl silane, untreated) Treated ATH

3.4 난연 특성

Fig. 6은 stearic acid, acryl silane, vinyl silane 등의 종류에 따라, 보강제인 ATH의 함량을 20~100 phr의 범위에서 점증시켜 충전한 실리콘 고무시편의 난연특성을 나타낸 것이다. 표면처리를 하지 않은 실리콘 고무시편의 경우는 ATH의 함량이 40 phr까지는 자기 소화성을 갖지 못하였으며, 100 phr의 ATH를 충전하여도 37초 후에 불꽃이 꺼진 것을 알 수 있다. 지방산으로 ATH를 표면처리한 실리콘 고무시편의 난연 특성은 역시 ATH의 함량이 40 phr까지는 자기 소화성이 없었으며, 100 phr의 ATH가 충전 되었을 때 24초의 난연성을 나타내었다. Acryl silane으로 ATH를 표면처리한 실리콘 고무시편의 경우 40 phr의 ATH가 충전되어도 자기소화성은 없었으며, 100 phr을 충전된 경우는 29초 후 소화되었다. 또한 vinyl silane으로 표면처리된 실리콘 고무시편의 경우는 ATH가 40 phr까지 자기소화성이 없었으며, ATH가 100 phr 충전된 경우 12초로 난연성이 크게 향상되었다. 따라서 ATH가 40 phr 이상 충전되어야 ATH의 분해에 의한 흡열반응이 난연성에 효과가 있었으며, 또한 vinyl silane으로 표면 처리한 경우 가교밀도의 증가로 난연성이 가장 우수하였다.



< Fig. 6 > Flame Retardant of Silicone Rubbers According to Amount of ATH Treated With Vinyl Silane(Stearic Acid, Acryl Silane, Untreated)

4. 결 론

고전압 절연용 전기재료로 사용하기 위한 실리콘 고무의 표면처리제의 종류를 변화시키면서, ATH의 함량을 증가·배합시켜 전기특성을 측정된 결과, 체적저항 및 절연 파괴 세기는 vinyl silane의 표면처리제를 사용하여 ATH를 충전한 실리콘 고무가 가장 높았으며, 보강제인 ATH의 함량이 증가됨에 따라 체적저항 및 절연 파괴 세기는 감소하였다. 또한, 표면처리제를 사용하지 않은 것, stearic acid, acryl silane, vinyl silane 등의 표면 처리제의 종류에 따라 보강제인 ATH의 함량을 20~100 phr의 범위에서 점증시켜 충전한 실리콘 고무시편의 내트랙킹 및 난연특성은 vinyl silane으로 표면처리한 것이 가장 우수하였다. 따라서, ATH의 표면 처리제에 의해 전기특성에 가장 영향을 받으며 vinyl silane으로 표면 처리한 경우가 모든 특성에서 가장 우수하였다.

5. 참 고 문 헌

- [1] Wrlfred Lynch, "Handbook of Silicone Rubber Fabrication", Litton Educational Publishing Inc., pp. 1-42, 1978.
- [2] 지원영, "실리콘 폴리머의 내전압 및 절연특성에 관한 연구", KIEEME, Vol. 8, No. 11, pp. 941-946, 2001.
- [3] J. M. Zeigler and F. W. Gordon Fearon, "Silicon-Based Polymer Science A Comprehensive Resource", American Chemical Society, Washington, pp. 47-62, 1990.
- [4] M. F. Lewis, "The science and technology of silicone rubber", Rubber Chemistry and Technology, Vol. XXXV, pp. 5-14, 1962.
- [5] Han-Goo Cho, and Yong Kwan Park, "The effect of Contaminants on Tracking Aging in Polymer Insulating Materials", KIEEME, Vol. 10, No. 8 pp. 770-777, 1997.
- [6] H. C. Karmner, "Evaluation of polymeric Insulating Materials for HV Outdoor Application", 6th ISH, 30.02, pp. 1-4, 1989
- [7] T. Tanaka, K. Naito, "A Basic Study on Outdoor Insulator of Organic Materials", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. EI-13, NO.3, pp. 184-193, 1978.
- [8] 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.
- [9] 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 Electrical Insulation, Vol. 4, No. 6, pp. 767-770, 1997.

- [10] 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.

저 자 소 개

이 성 일 : 광운대학교 전기공학과, 동대학원에서 석사 박사학위 취득.
일본 메이조대학 객원연구원(1997-1998)
현재 충주대학교 부교수 재직중.
관심분야 : 전기설비 절연열화진단, 소방전기안전.