

# ATH 첨가에 의한 실리콘 고무의 염무/열 반복열화 특성 변화

이 청<sup>†</sup> · 김기엽 · 김규백<sup>\*</sup> · 류부형<sup>\*</sup>

한국원자력연구소 · 동국대학교 안전공학과  
(2005. 5. 30. 접수 / 2005. 8. 22. 채택)

## The Change of the Cyclic Aging Characteristics under Salt-fog/Heating on Silicone Rubber by ATH Additions

Chung LEE<sup>†</sup> · Ki-Yup KIM · Gyu-Baek KIM<sup>\*</sup> · Boo-Hyung RYU<sup>\*</sup>

Korea Atomic Energy Research Institute

<sup>†</sup>Department of Safety Engineering, Dongguk University

(Received May 30, 2005 / Accepted August 22, 2005)

**Abstract** : In this research, silicone rubber with additions of inorganic filler, alumina trihydrate( $Al(OH)_3$  : ATH), was aged acceleratedly and cyclically by the salt-fog and heating. The optimum amount of ATH addition to silicone rubber have been investigated by measurements of leakage current in the change of electrical properties and tensile strength, %elongation in mechanical properties and FT-IR, TG, SEM in the change of the chemical properties. With regard to un-aged silicone rubber, as the ATH addition amount increases, conductive path formation time was shortened in the electrical properties and tensile strength was increased, %elongation was decreased. In case of identical ATH addition amount, as cyclic aging increases, surface resistivity, tensile strength and %elongation were decreased. Considering the cyclic aging, the most effective amount of ATH addition was about 90phr.

**Key Words** : cyclic aging, silicone rubber, ATH, FT-IR, SEM

### 1. 서 론

고분자 신소재 옥외 절연물들은 경량이고, 취급이 용이하며, 전기 절연성 및 성형 가공성이 용이한 점 등 많은 장점을 가지고 있어 현재 사용 중인 전기 설비의 옥외 절연물들이 고분자(polymer) 절연물로 대체 되어 가고 있는 실정이다. 특히, 고분자 애자용 재료로 사용되는 실리콘 고무는 내후성, 내트래킹성, 내아크성, 내환경성, 발수성 등이 우수하고 우수한 전기적, 화학적 특성을 갖고 있어 옥외용 고분자 애자 재료로 널리 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 고분자 애자는 다양한 환경요인에 의해 열화되는 단점이 있다. 즉, 오손물질이 표면에 축적된 후 습윤상태가 되면 수용성염의 용해로 인하여 고전도성이 되므로 표면누설전류가 크게 증가하게 된다.

이런 상황이 되면 절연물 표면의 전계분포가 일정치 않고 저항이 높은 부위의 열발생이 많으므로 그 부분의 수분이 빨리 증발하여 건조대가 형성된다. 이때 그 양단에 견디기 어려운 큰 전압이 걸리게 되므로 아크방전과 더불어 많은 열과 단파장의 빛이 발생하게 된다. 더우기, 방전이 애자의 갓(shed)부분 표면에서 일어나기 때문에 표면재질의 열화를 일으키기에 충분할 수도 있다. 따라서 본 연구에서는 고분자 애자용 절연재료로 사용되고 있는 실리콘 고무의 표면 도전특성을 비롯한 전기, 기계적 특성을 향상시키기 위해 ATH( $Al(OH)_3$ ) filler를 첨가한 후 염무-열 반복열화에 따른 전기적, 기계적, 화학적 특성 변화를 관찰하였다.

### 2. 실 험

#### 2.1. 시편의 제작

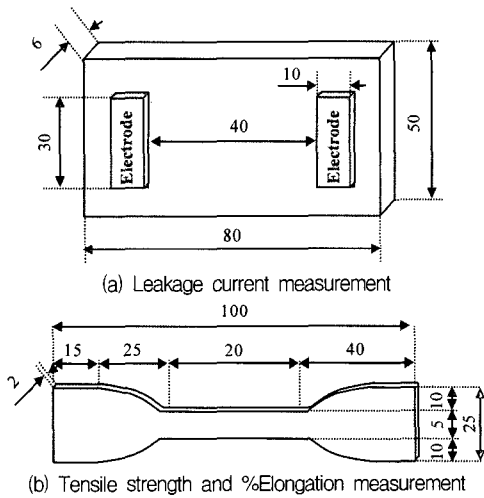
<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
cleee@kaeri.re.kr

본 실험에 사용한 시편은 Table 1의 조성으로 mixing 장치에서 base polymer와 ATH 충전제를 혼합한 후, roller mill을 10분간 동작시키면서 peroxide를 첨가시킨 다음, hot press로 150kg/cm<sup>2</sup>의 압력 하에서 175℃로 10분간 경화시켜 Fig. 1과 같이 두께 6mm와 2mm의 시트형태로 제작하였다.

Table 1. Nomenclature of specimen

Nomenclature	SR-0	SR-30	SR-60	SR-90	SR-120
Base polymer	100	100	100	100	100
ATH	0	30	60	90	120

단위 : phr(part per hundred resin)



단위 : mm

Fig. 1. Shapes of specimens in this experiment.

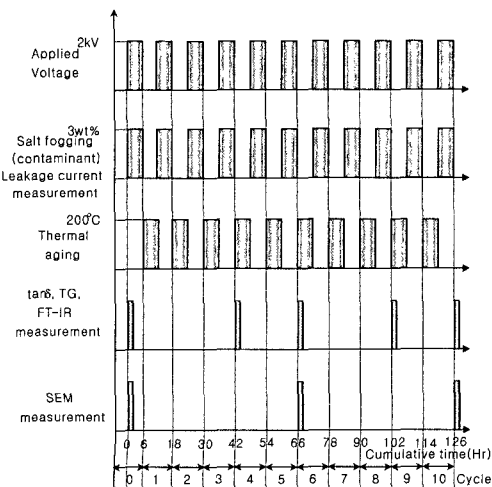


Fig. 2. Measurement and aging condition.

## 2.2. 염무, 열 열화

ATH를 첨가한 실리콘 고무에서 열화 전 특성 및 염무-열 반복열화시 ATH첨가량에 따른 특성개선 정도를 고찰하기 위해 Fig. 2의 열화전 및 반복열화 각 단계에서 전기·기계적 특성의 변화를 측정하였고 시편의 물성변화를 분석하였다.

### 1) 염무 열화

염무 열화는 ASTM D2132에 의거하여 제작한 염수분무(염무) 챔버에서 수행하였고, 염수분무는 NaCl의 농도를 3wt%로 일정하게 하였으며 시편에 부착되는 염무의 양은 6.5mL/m<sup>2</sup>·min이 되도록 조절하였다. 누설전류의 피크값은 시편에 전압 2kV(전계강도 0.5kV/cm)를 인가한 상태에서 6시간동안 10분간격으로 측정하였다.

### 2) 열 열화

염무열화가 끝난 시편은 공기 중에서 200℃로 가열하여 6시간동안 열 열화 시켰으며 염무-열 열화가 1회씩 진행된 경우를 1cycle(1주기)로 하여 염무-열 반복열화를 10cycle까지 진행시키면서 각 단계별로 측정과 분석을 진행하였다.

## 2.3. 측정 및 분석방법

Table 2에 각 항목별 시험의 조건, 규격 및 기준, 목적을 요약하였다. Table 2에서 보는바와 같이 전기, 기계적 특성은 ASTM 규격에 따른 표준시험법을 적용하여 측정을 수행하여 다른 연구에서도 비교가 가능하도록 하였다.

Table 2. Evaluation tests and analysis

	시험항목	시험조건	시편크기 [mm]	시험 규격	분석내용
전기적 특성 시험	누설 전류 시험	상온 salt-fog 챔버 안	50×80×6	ASTM D2132	표면누설 전류 측정
	인장강도 연신율	인장속도 : 500mm/min	dumbell specimen 두께 : 2 폭 : 3.2	ASTM D638	기계적 강도 측정
분석 시험	FT-IR	상온 ATR법	25×50×2		표면 유기물 성분 분석
	TGA	50~800℃ 10℃/min	소량		온도에 따른 무게변화
	SEM	gold 코팅 2000배 확대	소량		시편의 표면상태 촬영

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 표면누설전류 특성

Fig. 3과 4는 반복열화에 따른 표면저항률과 표면 누설전류의 변화를 ATH 첨가량별로 나타낸 것이다. Fig. 4에서 ATH 첨가량과 염무-열 반복열화 횟수가 증가함에 따라 누설전류 피크값은 증가하고, 도전로 형성시간이 길어짐을 볼 수 있다. 방전개시 시간 이전의 누설전류 피크값은 반복열화가 진행됨에 따라, 그리고 ATH 첨가량이 많을수록 증가하였다. 이것은 Fig. 3에서와 같이 동일한ATH 첨가량인 경우 반복열화 횟수가 많아짐에 따라 실리콘 고무의 표면저항률이 낮게 나타나기 때문이다.

동일한 반복열화 조건에서 ATH 첨가량이 증가할수록 표면 저항률이 낮게 나타나므로 누설전류 피크값이 상승하며, 이처럼 표면저항률이 낮은 이유는 건조대 아크에 의해 실리콘 고무의 표면 위에 분자량이 낮은 고분자 체인이 형성되기 때문이다<sup>2)</sup>. 또한 동일한 ATH 첨가량일 경우 반복열화횟수가 증가함에 따라 도전로 형성시간이 길어졌으며, 열화 횟수가 동일한 경우에는 ATH 첨가량이 증가됨에 따라 도전로 형성시간이 길어짐을 볼 수 있다<sup>3)</sup>. 이것은 ATH 충전제가 표면으로 유출되면서 도전로가 제한적으로 형성되고 ATH의 자기세정작용으로 방전열이 감소하기 때문이다<sup>4)</sup>. 이와 같은 현상은 Fig. 6에서 동일한 ATH 첨가량에 대해 반복열화횟

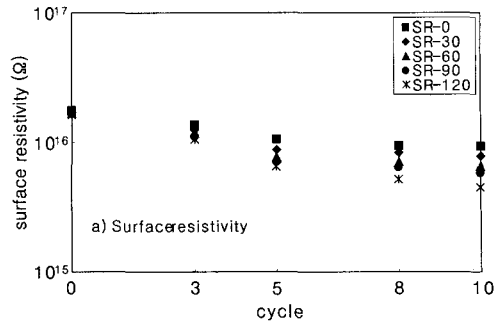


Fig. 3. The change of surface resistivity.

수가 증가할수록 a피크가 감소하여 ATH 충전제의 표면유출 증가를 확인할 수 있고 Fig. 8의 SEM 사진에서 관측되는 바와 같이 반복열화가 증가할수록 표면의 가스분출공과 ATH 성분의 표면 노출이 증가하는 결과로부터 확인할 수 있다.

#### 3.2. 기계적 특성 변화

반복열화의 횟수에 따른 인장강도 및 연신율의 변화를 ATH첨가량별로 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 ATH첨가량에 관계없이 열화가 반복됨에 따라 인장강도 및 연신율이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 반복열화를 증가함에 따라 ATH가 열분해하여 표면으로 유출하는 양이 증가하고 또한 실리콘고무의 주쇄에서도 분리가 일어나 화학적구조가 변하여 기계적 강도가 약해져

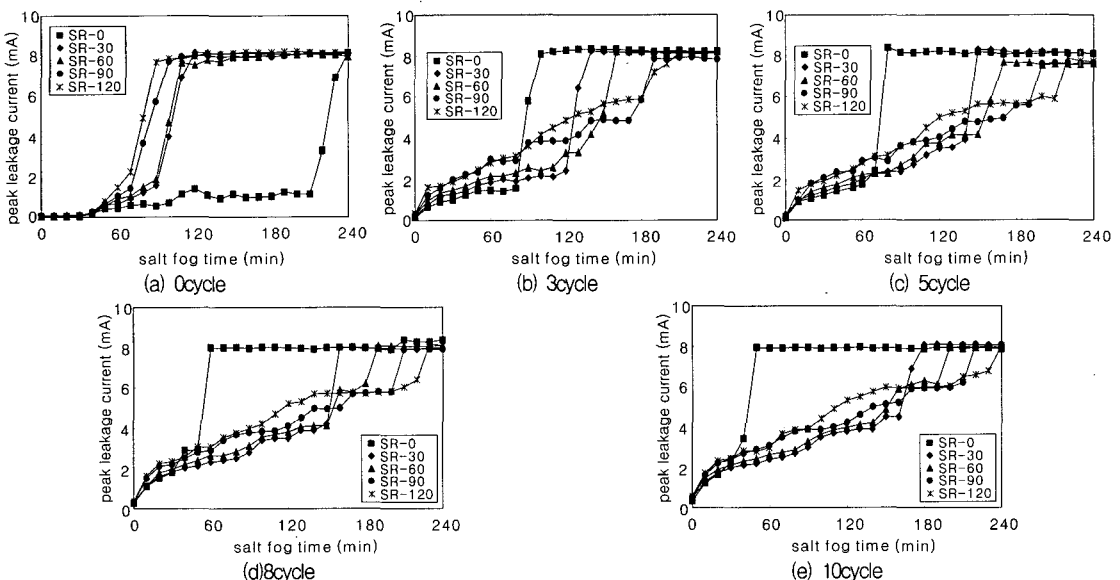


Fig. 4. Change of peak leakage current(Ip) under cumulative aging.

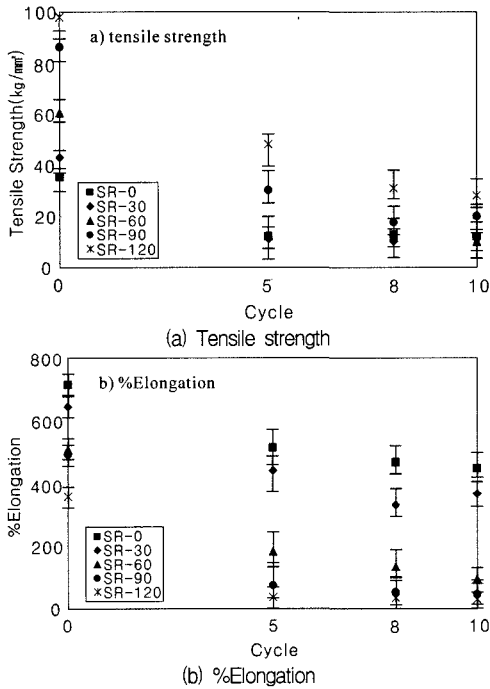


Fig. 5. The change of tensile strength and %elongation under aging.

서 인장강도와 연신율이 감소하는 것으로 이해할 수 있다.<sup>6)</sup> 즉, ATH의 잔류량 감소와 증량손실의 증가율이 열화의 반복에 따라 증가하기 때문에 인장강도 및 연신율과 같은 기계적 특성이 저하하는 경향을 보이는 것으로 생각된다. 그러나 ATH의 잔류량이 클수록 기계적 특성 저하가 적으므로 열화횟수가 동일한 경우라면 ATH첨가량이 큰 시편이 상대적으로 양호한 기계적 특성을 나타내고 있다.

### 3.3. 물성분석

#### 3.3.1. 적외선 분광특성

Fig. 6은 반복열화에 따른 실리콘 고무의 IR 스펙트럼을 보여주고 있다. 밴드 a( $3450\text{cm}^{-1}$ )는 ATH 피크로 열화가 반복됨에 따라 조금씩 감소함을 나타내는데 이것은 ATH 충전제가 시료 표면으로 빠져나가기 때문인 것으로 사료된다. 한편, ATH 첨가량이 증가함에 따라 열화 횟수가 증가하여도 잔류하는 ATH 양이 많음을 보여주고 있다.

밴드 b( $2960\text{cm}^{-1}$ )는  $\text{CH}_3$  그룹중 CH 피크를 나타내는 것으로<sup>7,8)</sup> 반복열화가 증가함에 따라 조금씩 감소함을 나타내고 이러한 CH 측쇄의 감소에 의해 표

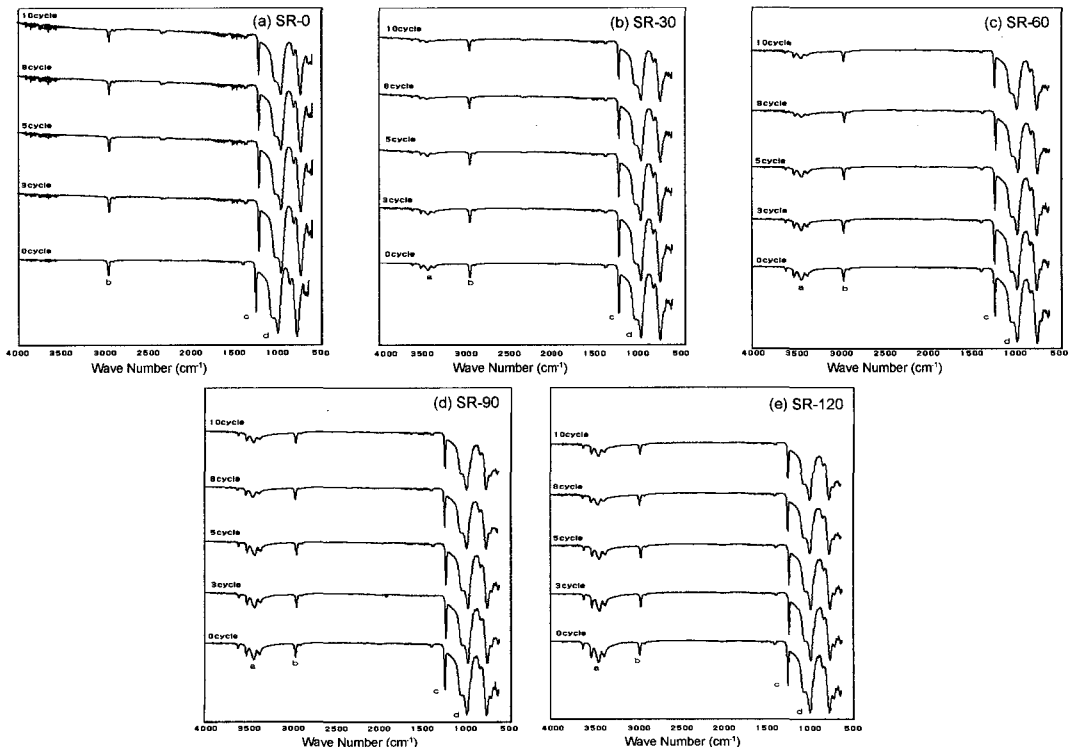


Fig. 6. IR spectrum of silicone rubber.

면 발수성이 감소하고 따라서 수막형성이 가속되어 누설전류 증가의 원인이 되는 것으로 이해할 수 있다.<sup>4)</sup> 밴드 c와 d는 Si-CH<sub>3</sub> 그룹 중 CH 변형과 Si-O-Si 결합 중 Si-O 결합에 의한 피크이며<sup>4,5)</sup> 반복열화가 증가됨에 따라 조금씩 감소함을 나타낸다. 즉, 반복 열화에 따른 표면방전에 의한 열에 의해 분자구조를 절단하고 열화의 진전이 계속되며, 실리콘 고무의 CH<sub>3</sub>기가 표면방전에 의해 감소하게 되고 산화반응과 가교반응에 의해 Si-O결합에 있어서 산소의 증가를 일으킨다. 이러한 과정은 실리콘 고무와 수분사이의 수소결합을 더 강하게 하여 표면 수막 형성 촉진의 원인이 되고 누설전류를 증가시키게 된다.

### 3.3.2. 열중량 분석

Fig. 7은 온도에 따른 실리콘 고무의 중량변화곡선을 반복열화 횟수에 따라 나타내었다. 반복열화가 증가함에 따라 분해개시 온도(5%의 중량손실일 때 온도)와 실리콘 고무의 잔류량이 감소하고 ATH 첨가량이 증가함에 따라 분해개시온도는 감소하고 잔류량은 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 b) SR-30~e) SR-120에서 보면, 두 개의 변화곡선을 보인다. 첫 번째 변화곡선은 ATH로부터 물의 중량손실을 나타내고, 두 번째 변화곡선은 실리콘(Si-O-Si)의 축쇄(CH<sub>3</sub>)가 고온에 의해서 연소되어 중량손실이 발생함을 나타낸다. 이러한 결과는 FT-IR 측정 결과에 나타난 바와 같이 밴드 b의 피크가 반복열화 횟수가 많아짐에 따라 감소하는 것에서 알 수 있다.

### 3.3.2. 표면상태의 변화

Fig. 8은 실리콘 고무 표면의 SEM 사진을 촬영한 것이다. 열화횟수가 증가함에 따라 가스분출공과 ATH 성분 노출이 확인되는데 이러한 ATH 충전제의 시료표면 유출은 누설전류 증가의 요인이기도 하다. 동일한 열화조건에서 ATH 첨가량이 증가하면 표면 상태가 거칠어짐을 확인할 수 있다. 이는 동일한 열화 횟수에서는 ATH 첨가량이 많은 시편에서 표면에 유출되는 ATH 성분이 증가함을 의미하는 것이며 이로 인해 표면에너지가 증가하여 결국 누설전류의 증가를 야기시키게 되는 것이다.

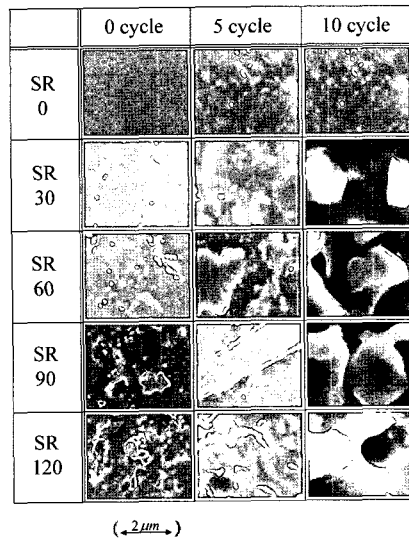


Fig. 8. SEM photographs of silicone rubber.

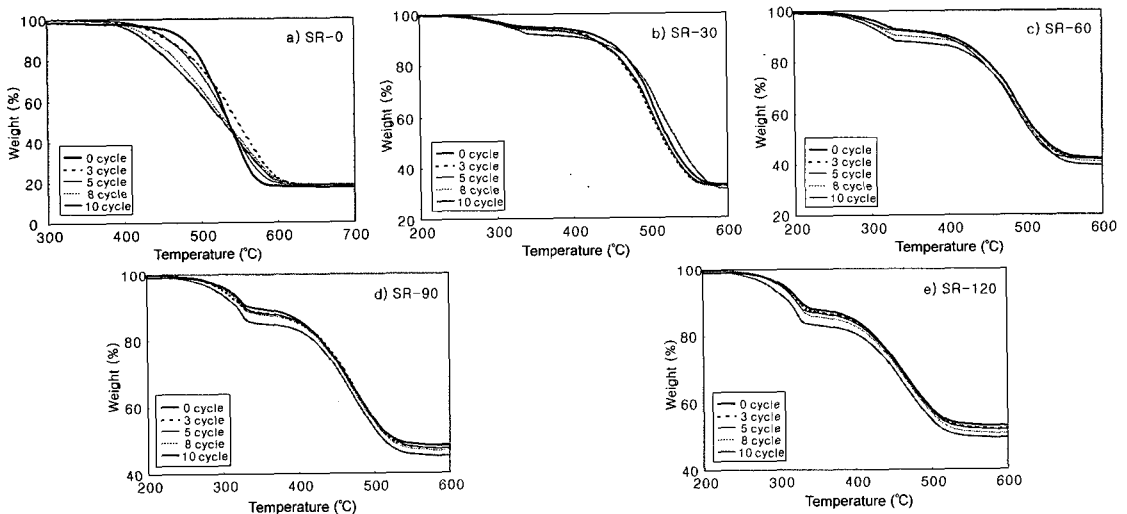


Fig. 7. TG curve of silicone rubber.

#### 4. 결 론

ATH를 첨가한 실리콘 고무의 염무-열 반복열화에 따른 특성 변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

##### 4.1. 전기적 특성

실리콘 고무에 반복 열화 횟수와, ATH 첨가량을 증가시키기에 따라 누설전류 피크값이 증가하였다. 이것은 건조대 아크에 의한 표면에 저분자량의 고분자 체인이 형성되어 표면 저항율이 감소하기 때문이다. 그러나 ATH 첨가량을 증가시키고 반복열화 횟수를 늘릴 경우 도전로 형성시간이 길어짐을 볼 수 있었고 이러한 현상은 ATH의 표면 유출에 의해 도전로가 제한적으로 형성되고 ATH의 자기세정작용으로 인해 방전열이 감소되었기 때문이다.

##### 4.2. 기계적 특성

반복열화 횟수와 ATH 첨가량을 증가함에 따라 인장강도와 연신율이 감소하는 특성을 나타내었다. 그러나 ATH의 잔류량이 클수록 기계적 특성 저하가 적으므로 ATH 첨가량이 큰 시편이 상대적으로 우수한 인장 특성을 나타내었다.

##### 4.3. 물성 분석

적외선 분광 시험과 SEM에서 반복열화가 증가함에 따라 ATH 성분의 노출을 확인할 수 있었고 이로 인하여 표면 에너지가 증가하고 누설전류가 증가됨을 알 수 있었다. 또한, 반복열화 횟수가 증가함에 따라 실리콘의 측쇄가 감소하는 결과를 나타내고 이러한 결과로 발수성이 감소하고 수막형성이 가속되어서 누설전류가 증가함을 알 수 있었다. 따라서, ATH 첨가량이 증가함에 따라 도전로 형성시간은 길어지지만 반복열화가 증가할수록 표

면 상태가 거칠어지고 발수성이 감소되어 표면저항율의 감소와 누설전류 피크값의 증가를 야기 시키므로 적절한 ATH 첨가량 선정이 요구됨을 알 수 있다.

**감사의 글 :** 본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업지원을 받았기에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 1) Y. Higashimori, et. al, "Studies on salt contamination and leakage current of silicone rubber insulator", *proce. of ICEE '96*, pp. 744~748, August 12-15, 1996.
- 2) 허창수 외, "실리콘 고무의 트래킹에 미치는 충전제의 영향", *전기전자재료학회지*, 제9권, 제4호, May, 1996.
- 3) 이정현, "육외용 실리콘 고무 애자의 환경 열화 특성에 관한 연구", *한양대학교, 박사학위논문*, pp. 1~20, 1999.
- 4) 장동욱 외, "Salt-fog 분무에 따른 실리콘 고무 애자의 표면 열화", *한국전기전자재료학회 99추계 학술대회논문집*, pp. 509~512, 1997. 7.
- 5) 박노신 역, "실리콘과 그 응용", *동양실리콘주식회사*, 1992.
- 6) H. Steinberger, "Bayer silicones for high voltage engineering", *Symposium on Non Ceramic Insulator Technology*, Singapore, June 12-14, pp. 1~4, 1996.
- 7) R. S. Gorur, et. al, "Electrical performance of RTV silicone rubber coatings", *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 3, No. 2, pp. 299~306, April, 1996.
- 8) Seog-Hyeon Kim, et. al, "Hydrophobic behavior of insulators coated with RTV silicone rubber", *IEEE Trans. on Electrical Insulation*, Vol. 27, No. 3, pp. 610~622, June 1992.