

경도 변화에 따른 실리콘 고무의 유전 특성에 관한 연구

이성일^{1,a}

¹ 한국교통대학교 안전공학과

A Study on the Dielectric Properties of Silicone Rubber due to Hardness Variation

Sung-Il Lee¹

¹ Department of Safety Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received October 12, 2012; Revised October 22, 2012; Accepted October 24, 2012)

Abstract: This research measured the dielectric properties of silicone rubber with various hardness in 100 Hz~3 MHz, 30~170°C conditions. When the hardness increases from 65 degree to 75 degree, the dielectric loss increased within frequency range of 100 kHz~3 MHz and was a little change in dielectric loss within temperature range of 90°C~170°C. Thermogravimetric Analysis (TGA) showed the weight change rate increased a little while heated until 800°C. Scanning Electron Microscope (SEM) measurement showed that Aluminium Trihydroxide(Al(OH)₃) which acts as a reinforcement agent reduced the size of the particles as the hardness increased.

Keywords: Dielectric properties, Scanning electron microscope, Thermogravimetric analysis

1. 서 론

최근 유기 재료의 배합과 합성 및 성형 기술의 급격한 발달로 실리콘 고분자는 Si-O로부터 얻어지는 무기물의 주쇄 특성과 CH₃ 등의 유기 부분으로부터 얻어지는 유기물의 측쇄 특성을 동시에 가지고 있어 그 특성이 대단히 특이하며, 타 유기 고분자에 비해서 내열성, 내한성, 내오존성, 내후성, 내산화성, 내방사선성, 내자외선성, 내아크성, 내코로나성, 절연과괴 내성이 대단히 우수하여 그 이용률이 점증하고 있다 [1-3].

실리콘 고무는 각종 전기·전자와 통신 관련 설비, 교통·우주·의료·생필품, 피뢰기·부싱 및 자기 애자에 비해 중량이 가볍고, 가격이 저렴하며, 작업이 양호하여 옥외용 애자 등에 널리 사용되고 있다 [4-6].

고분자 애자는 인발 (pultrusion) 공법으로 만든 고강도 FRP 절연봉, 고분자 절연물로 된 sheath층과 shed를 씌우고 양쪽 끝에 지지를 위한 금구류가 부착된 형태의 구조로 되어 있다. 고압애자용 실리콘 고무를 옥외에 설치한 경우 온도, 자외선, 산성비, 염분 등의 환경적 요인에 의해 기계적, 화학적, 전기적 특성이 열화해 간다. 자외선 등의 조사에 의해 체인의 절단 및 표면의 경화와 크랙이 발생되어 저분자로 되면 실리콘고무의 발수 특성도 저하되며, 표면에 크랙이 발생하면 그 주위에 오손 물질이 쌓이고, 수분이 존재하는 부분에서 방전이 발생하여 절연체에 손상이 발생한다 [5,6].

본 연구에서는 송배전용으로 사용되고 있는 고압 애자용 실리콘 고무의 절연 특성을 조사하기 위해 두께 1 mm, 경도 (shore A)를 65, 70, 75도로 배합시킨

a. Corresponding author: silee@ut.ac.kr

시료의 유전정접 특성을 주파수 100 Hz~3 MHz, 온도 30~170°C의 범위에서 측정하였으며, 또한 TGA 및 SEM 분석을 실시하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 제작

본 실험에서 사용한 실리콘 고무 시료는 표 1과 같다. 폴리머를 투입 후 170°C에서 8시간 동안 전믹싱 (premixing)을 하였다. 베이스 (base)는 냉각 후 카본을 투입 후 70°C에서 1시간 동안 혼련하였다. 카본이 투입된 CMB (carbon master batch)를 170°C에서 8분 동안 고온 경화시킨 후 프레스 압력을 150 kg/cm² 상태로 두께 1 mm, 경도가 65, 70, 75도인 세 종류의 시료를 제작하였다.

Table 1. Mixing ratio of specimen.

Material	Mixing ratio[phr]
Vinyl terminated polydimethyl siloxane	20
Polydimethyl siloxane hydroxy terminated (Coupling Agent)	3
Silicone dioxide (Coupling Agent)	50
Aluminium Trihydroxide(Al(OH) ₃) (Reinforcing Agent)	26
Carbon Black (Pigment Agent)	1

2.2 실험

2.2.1 유전 특성

표 1과 같은 조건에서 경도 65, 70, 75도인 세 종류의 시료들을 제작하여 하부전극은 모두 Al Foil로 상부전극은 직경 38 mm Al Foil를 부착하였다.

유전 특성을 측정하기 위하여 그림 1의 LCR meter (KC-605, KOKUYO Co, Japan)와 온도조절 장치를 내장한 오븐 (Jeil Co, TO-9B)을 사용하였다.

2.2.2 TGA 특성

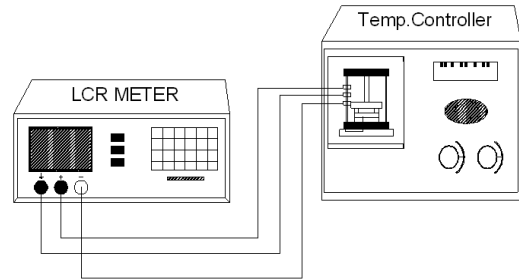


Fig. 1. Experimental setup for dielectric property.

열중량 분석은 TGA/DSC 측정장치 (모델명: TGA/DSC 1, 제조사: METTLER-TOLEDO AG, switzerland)로 Air 환경에서 28~800°C, 승온 속도 20°C/min의 조건에서 측정하였다.

2.2.3 SEM 특성

시차주사현미경 분석에 이용된 장비는 제조사 FEI (Netherland), 모델명 Quanta 400을 사용하였으며, 이때 가속전압은 20 kV, 배율은 3,000배로 하여 각 시료에 대한 파단면의 고차구조를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유전손실 측정

그림 2~4는 실리콘 고무 시료의 유전 정접인 tan δ 를 온도 30~170°C, 주파수 100 Hz~3 MHz의 범위에서 측정된 결과이다. 그림 2는 경도 65도일 때 주파수 의존성을 나타낸 것이며, 저주파영역에서는 유전분산의 폭이 비교적 좁게 나타나다가, 10 kHz 이상에서 110°C까지는 급격하게 감소하면서 약간 좁게 나타나며 130°C 이상에서는 비교적 혼란스럽고 크게 감소하고 있다. 또한 tan δ 는 10 kHz까지는 약 3.0×10⁻¹ 정도이나 3 MHz에서는 2.1~9×10⁻² 정도의 범위로 감소하고 있다. 또한 130°C, 150°C, 170°C의 경우 주파수 3 MHz영역에서 손실성분이 감소하고 있음을 확인할 수 있는데, 실리카 함량이 증가됨에 따라 경도변화에 영향을 주었기 때문이다.

그림 3은 경도 70도일 때 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 저주파 영역에서는 유전분산의 폭이 비교적 완만하게 나타나다가 10 kHz부터 100 kHz 사이에서

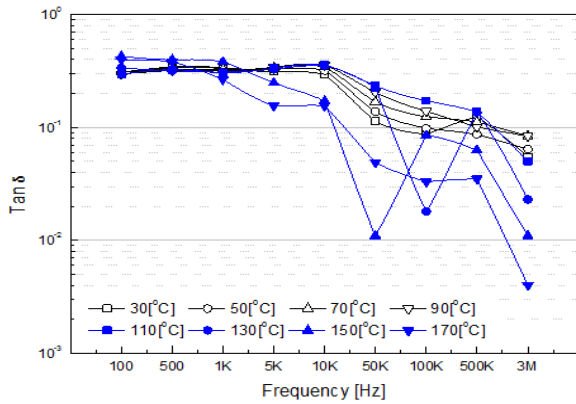


Fig. 2. Frequency dependence of tan δ in hardness 65 degree specimen.

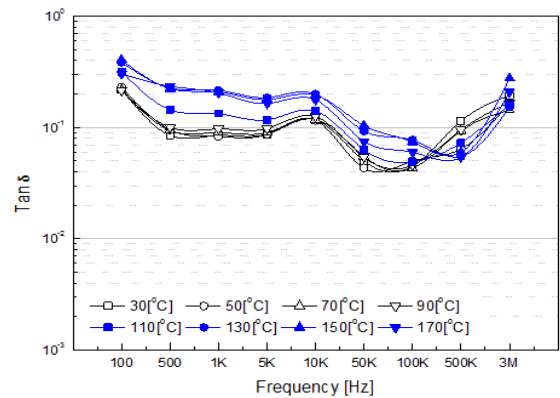


Fig. 4. Frequency dependence of tan δ in hardness 75 degree specimen.

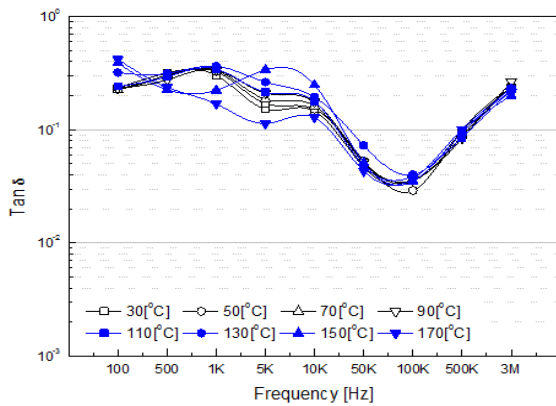


Fig. 3. Frequency dependence of tan δ in hardness 70 degree specimen.

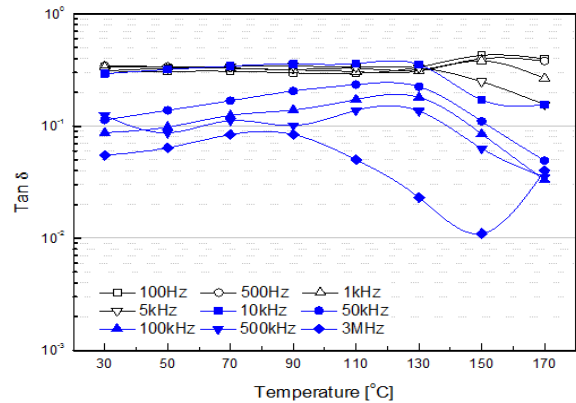


Fig. 5. Temperature dependence of tan δ in hardness 65 degree specimen.

폭이 좁게 감소하고 100 kHz에서 3 MHz 사이에서 온도의존성은 적게 나타나는 경향을 보이고 있다. 150°C, 170°C인 경우 대략 500 Hz의 주파수 영역부터 손실 폭의 차를 보이다가 10 kHz부터 폭이 좁아졌으며 이때 tanδ는 10 kHz에서 약 $1.5\sim 2.5\times 10^{-1}$ 정도, 100 kHz에서 약 $3\sim 5\times 10^{-2}$ 정도로 감소하다가 3 MHz에서는 $1.9\sim 2.7\times 10^{-2}$ 정도의 크기로 증가하고 있다. 또한 150°C, 170°C의 경우를 제외하곤 주파수에 의한 손실성분이 비교적 일치를 하고 있으므로 경도 70도 첨가한 시료가 가장 이상적이라고 생각된다.

그림 4는 경도 75도일 때 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 1 kHz 정도까지는 완만하게 감소하다가 10 kHz 정도에서 피크를 나타내며, 100 kHz 정도까지

유전분산의 폭이 비교적 완만하게 나타나다가 3 MHz까지 상승했으며, 150°C, 170°C는 500 kHz까지 감소했다가 다시 3 MHz까지 상승했다. 또한 10 kHz에서는 $1.3\sim 2.0\times 10^{-1}$ 정도 범위에서 유전손실 피크값을 나타내다가 100 kHz에서 3 MHz 사이에서 130°C까지는 $4.1\sim 5\times 10^{-2}$ 까지 정도로 감소했다가 3 MHz에서는 $1.7\sim 2.8\times 10^{-1}$ 정도의 범위로 증가하고 있다. 또한 150°C, 170°C의 경우는 500 kHz때 약 $5.5\sim 6\times 10^{-2}$ 정도까지 감소했다가 3 MHz에서 2.5×10^{-1} 정도로 유전손실 값이 증가했음을 알 수 있다.

그림 5~7은 실리콘 고무 시료의 유전 정점인 tanδ를 온도 30~170°C, 주파수 100 Hz~3 MHz의 범위에서 측정된 결과이다. 그림 5는 경도 65도일 때 온도

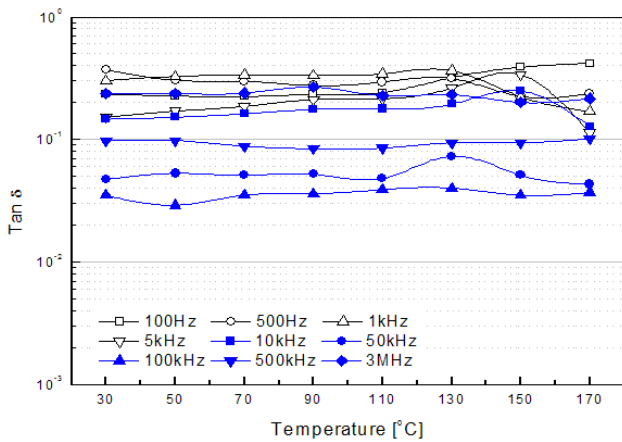


Fig. 6. Temperature dependence of tan δ in hardness 70 degree specimen.

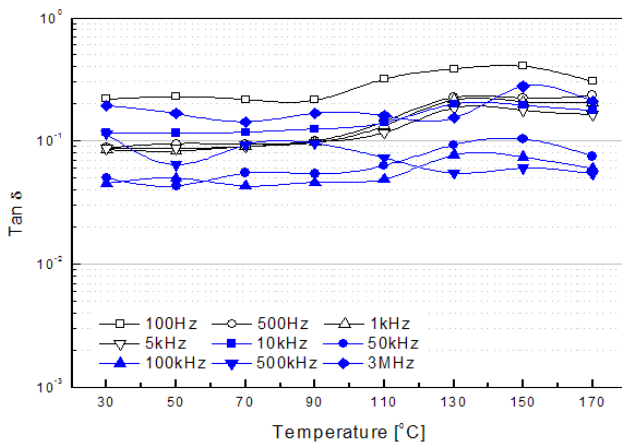


Fig. 7. Temperature dependence of tan δ in hardness 75 degree specimen.

의존성을 나타낸 것인데, 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz인 경우 30°C부터 130°C까지는 유전손실 값이 약 3.0×10^{-1} 정도로 일정하나 150°C, 170°C로 온도가 상승할수록 점점 감소하는 경향을 나타내었다.

50 kHz, 100 kHz, 500 kHz인 경우 90°C부터 유전손실 값이 상승하기 시작하여 130°C를 피크로 감소하고 있으며, 3 MHz는 90°C부터 감소하기 시작하여 150°C에서 약 1.2×10^{-2} 정도로 감소하다가 170°C에서 4.0×10^{-2} 로 증가하였다.

그림 6은 경도 70도일 때 온도 의존성을 나타낸 것인데, 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz인 경우 경도 65도일 때 보다 30°C부터 130°C까지는 유전손실 값이 약 3.0×10^{-1} 정도로 일정하면서 유전손실 값의 폭이 약간 넓어져 있으며, 150°C, 170°C로 온도가 상

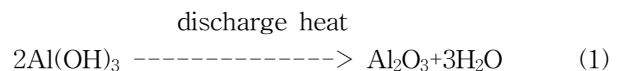
승할수록 점점 감소하는 경향을 나타내었다.

50 kHz, 100 kHz, 500 kHz인 경우 30~170°C의 범위에서 일정한 양상을 나타내고 있으며, 90°C부터 유전손실 값이 거의 일정하며, 3 MHz에서는 110°C부터 상승하기 시작하여 150°C일때 약 7.0×10^{-2} 정도로 감소하고 있다.

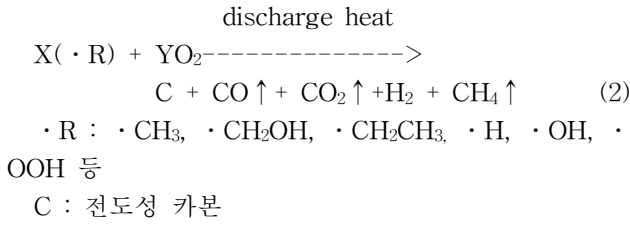
그림 7은 경도 75도일 때 온도 의존성을 나타낸 것인데, 100 Hz에서 3 MHz인 경우 경도 70도일 때 경우와 거의 같은 경향을 보이고 있으나 유전손실 변화 폭은 좁게 나타나고 있다. 온도가 30°C부터 90°C까지는 유전손실 값이 일정하며 그 온도 이후 서서히 상승하다가 130°C를 피크로 완만하게 감소하고 있다.

고전압용 실리콘 고무는 열 산화 안정성이 대단히 우수한데 250°C 이상의 고온에서 열 산화가 일어나 탄성체의 망상구조가 변화한다. 즉 Si에 결합된 유기기의 산화로 가교수가 증가하므로 경도가 증가하는데 이와 같은 현상은 200[°C] 이하에서는 무시될 수 있으나 이보다 높은 온도에서는 H₂O, CO₂, CO, CH₂O, HCOOH, MeOH, H, CH₄ 및 (Me₂SiO)_n 등이 생성된다. Siloxane 결합은 이온성이 51%나 되기 때문에 물, 알코올, 산 및 알칼리 등의 극성 물질에 의한 개열(開裂)이 일어난다. 특히 물에 의한 siloxane 결합의 개열현상에는 보강제로 사용되는 silica에 흡착된 물의 영향도 크게 작용하기 때문에 케이블 및 보강재의 종류도 문제시된다.

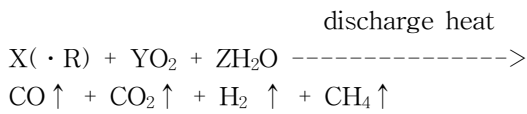
또 silica는 siloxane polymer의 말단기 SiOH와 반응하는 것은 물론 siloxane 결합을 개열시켜 표면에 강한 흡착이 일어나는데 이와 같은 점을 개선시키기 위해서는 반응성이 풍부한 실리카 표면의 산성 silanol (SiOH)의 불활성화가 필요하다. 실리콘 고무 자체는 무극성이다. 쌍극자가 생기는 원인은 고무배합 시 들어가는 불순물 또는 실리콘 고무를 배합·압착하는 과정에서 산화로 생기는 carbonyl(C=O)기나 silica에 흡착된 물의 영향으로 극성기가 생기는 것으로 사료된다.



반응식 (1)과 같이 ATH는 전계나 코로나와 같은 열을 받으면 분해하여 결정수를 만들어 낸다. 폴리머 절연체는 극부전계집중이나 코로나 방전에 기인한 스트레스를 받으면 반응식 (2)와 같이 탄화를 일으켜 전도성 카본을 생성한다.



그러나 ATH가 포함되어 있는 폴리머 절연체는 결정수에 의하여 반응식(3)과 같은 현상이 나타난다.



이와 같이 ATH 26 Phr 첨가는 도전성 카본의 생성을 억제하여 절연성이 우수하게 된다.

3.2 열중량 분석 (TGA) 결과

그림 8~10은 승온 속도에 따른 절연용 실리콘 고무의 열 중량 분석을 나타낸 것이다. 경도가 65, 70, 75도인 시료 모두 220℃ 정도까지 가열하는 동안에 중량 손실율은 거의 변화가 없었으며, 열중량 손실율은 220℃ 이하의 온도에서는 유전손실에 미치는 영향은 미약하다고 생각된다.

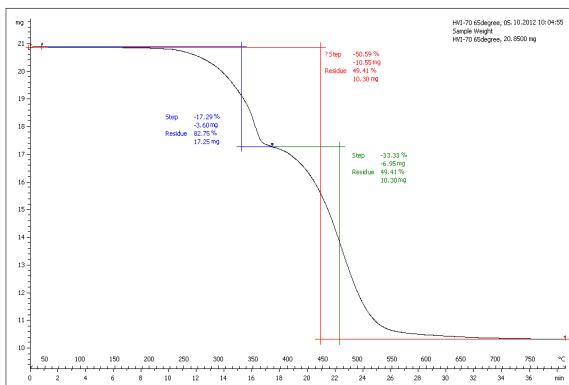


Fig. 8. Thermogravimetric analysis of silicone rubber at hardness 65 degree.

열중량 특성 변화가 두 단계로 나타나는데 열분해의 1차 개시온도는 경도 65, 70, 75도에서 약 200℃, 190℃, 188℃ 부근에서 일어났다.

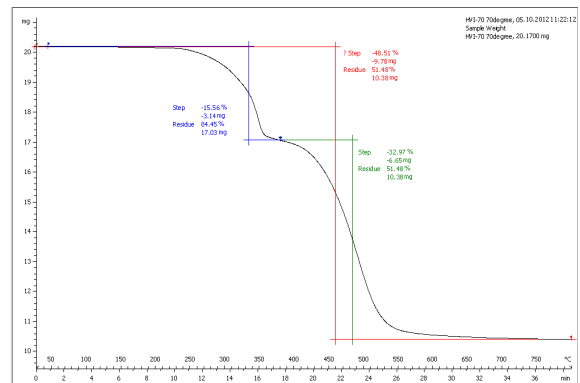


Fig. 9. Thermogravimetric analysis of silicone rubber at hardness 70 degree.

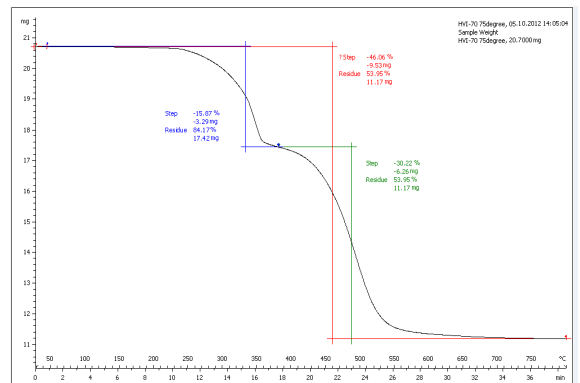


Fig. 10. Thermogravimetric analysis of silicone rubber at hardness 75 degree.

또한 2차 열분해 개시온도는 경도 65, 70, 75도인 시료에서 각각 약 375℃, 385℃, 387℃ 부근에서 나타났는데 열중량 손실율은 49.4%, 51.48%, 53.95%로 증가하였다. 이는 열에 강한 Si-O-Si 결합을 통한 가교밀도 증가 때문에 경도가 높을수록 고온에서 물성변화가 없으며, 열중량 손실이 증가할수록 유전손실이 감소한다고 생각된다.

3.3 전자주사현미경(SEM) 분석

Photo 1~3은 보강성 충전제인 ATH를 26 phr 배합한 실리콘 고무의 경도가 각각 65, 70, 75도인 시료의 파단면을 가속전압 20 kV, 배율 3,000배로 확대한 SEM 사진을 나타낸 것이다.

망상 구조에 보강성 충전제가 50 phr 배합된 실리콘 고무 시료는 경도가 65, 70, 75도로 증가할수록 고

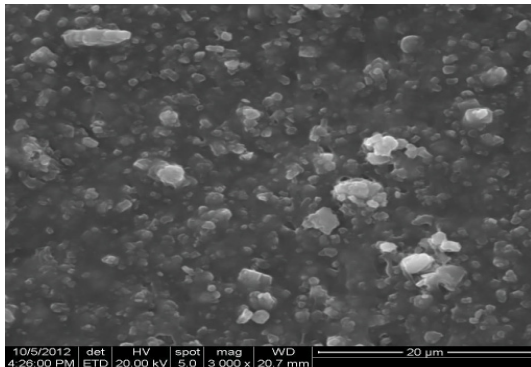


Photo 1. Morphology of specimen in hardness 65 degree.

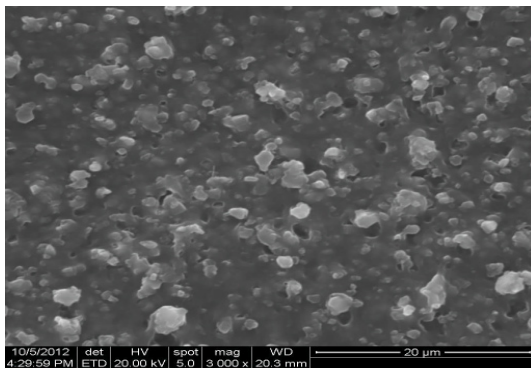


Photo 2. Morphology of specimen in hardness 70 degree.

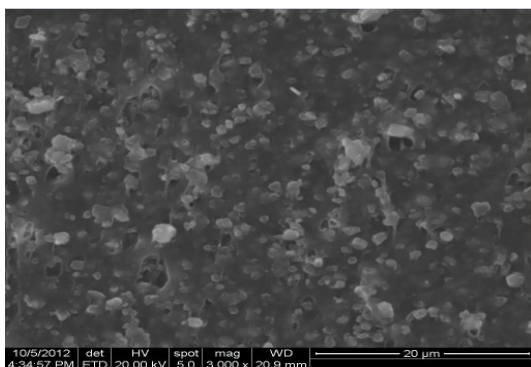


Photo 3. Morphology of specimen in hardness 75 degree.

온에서 실리카의 입자가 망목 상에 침투되어 고온에서 망목운동을 방해하여 유전손실이 감소하는데 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고전압용 실리콘 고무의 유전정접 특성에 경도가 미치는 영향을 알아보기 위하여 경도가 65, 70, 75도인 시료를 100 Hz~3 MHz, 30~170°C의 범위에서 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 경도가 65도에서 75도로 증가할수록 유전손실(dielectric loss)은 10 kHz에서 약 $1.3\sim 3.0\times 10^{-1}$ 정도, 100 kHz에서 약 $3\sim 5\times 10^{-2}$ 정도로 감소하다가 3 MHz에서는 $1.7\sim 2.8\times 10^{-2}$ 정도의 크기로 증가하고 있다.

온도가 90°C까지는 유전손실의 변화가 없이 일정한 경도를 유지하다가 130°C 정도, 1 MHz 고주파 영역에서 유전분산과 흡수가 나타났는데 이는 페틸기와 비닐기가 열산화되어 카르보닐기, 수산화기, 카르복실기 등에 의한 분산에 기인한 것으로 생각된다.

2. 열 중량 분석에서 800°C까지 가열되는 동안 중량 손실율은 경도가 65, 70, 75도로 증가할수록 약간 증가하였는데 이는 Si-O-Si 결합을 통한 가교밀도의 영향이라 생각된다.

3. 고온에서 경도가 높아질수록 유전손실은 감소하였는데 SEM 사진으로부터 충전제 입자가 망목 상에 침투되어 고온이 될수록 망목 운동을 방해했기 때문으로 생각된다.

감사의 글

The research was supported by a grant from the Academic Research Program of Korea National University of Transportation in 2012.

REFERENCES

- [1] J. Mort and G. Pfister, *Electronic properties of Polymers* (John Wiley and Sons, New York, 1982).
- [2] J. H. Karfaman, A. F. Heeget, E. T. Mele, R. Kaner, A. G. Mac Diarmid, *Int. Conf. on Phys. Chem. of Cond. Polymers* (Les Arcs, France, 1982)
- [3] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
- [4] Y. S. Yoo, *J. KIEEME*, **12**, 1052 (1999).
- [5] J. Mort and G. Pfister, *Electronic Properties of Polymers* (John Wiley and Sons, New York, 1984) p. 140.
- [6] H. Frohlich, *Theory of Dielectrics* (Oxford, U.K., 1990) p. 130.
- [7] C. S. Huh *J. KIEEME*, **9**, 344 (1996).
- [8] T. Tanaka, K. Naito, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **13**, 184 (1978).