

실리카 충전된 실리콘 고무의 유전 특성에 관한 연구

이성일^{1,a}

¹ 한국교통대학교 안전공학과

A Study on the Dielectric Properties of Silicone Rubber Filled with Silica

Sung Ill Lee^{1,a}

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

(Received October 15, 2013; Revised October 22, 2013; Accepted October 24, 2013)

Abstract: In this study, the capacitance and dielectric loss tangent of the silicone rubber which is combined with filler (30 phr~50 phr) have been measured on the range of 100 Hz~100 kHz and 30~170°C. It was found that when the frequency is 0.1 kHz~100 kHz and the silicone rubber is combined with 30 phr to 50 phr of filler, the capacitance of silicone rubber has increased by about 28.6 pF to 33 pF in 30 phr of filler, about 20 pF to 46.1 pF in 40 phr of filler and about 36.4 pF to 44 pF in 50 phr of filler. It seems that the volume of dielectric loss has gradually increased due to the temperature rise and the rotating of dipole in electric field through the electric dipole generated by the Si-O group which is induced by adding of filler, or the carbonyl group which is caused by oxidation. It seems that the dielectric dispersion in 0.1 kHz is caused by molecular motion of Siloxane group in main chain, and the dielectric dispersion in 10 kHz is caused by molecular motion of Methyl group in side chain.

Keywords: Dielectric loss, Dielectric dispersion, Electric dipole

1. 서 론

실리콘 고무는 내열·내한성이 우수하며, 넓은 온도 범위에서 양호한 압축복원성을 나타내고, 내유성, 내수성, 내후성, 내코로나성이, 전기 특성이 우수하다. 이들 특성은 실리콘 생고무에 강도와 탄성을 충전시키기 위하여 충전제, 가류제, 첨가제를 넣은 후 가황

제로 가교반응을 일으켜서 만드는데 그 종류나 배합 방식에 따라 결정된다 [1-3]. 가교되기 전의 실리콘 생고무는 두 개의 유기기가 결합되어 있는 규소와 산소와의 결합이 반복된 직쇄형 고분자이며, 가교 시에는 유기과산화물을 사용하거나 특수 관능기를 도입시켜 열을 가하지 않고도 경화시킬 수 있다 [4~6]. 또한 원자력 발전의 증가, 송전선로의 고압화, 배전선로의 지중 및 수중화 등으로 인해 극한 환경에서도 사용 가능한 고풍성 고분자 절연재료의 수요가 점점되고 있다. 최근 절연내력과 내열성이 우수한 절연재료가 요구되고 있으며, 옥외 절연물에도 내후성 및 내자외선성이 우수한 재료가 요구되고 있다. 특히 실리

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

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

콘 고무는 전기용량의 크기와 아울러 경량화, 신뢰성이 요구되는 잠수함이나 인공위성에 쓰이는 절연 케이블에 사용이 가능하며, 실리콘 고무 절연 케이블의 전기용량을 증가할 수 있는 것은 고무의 뛰어난 내열성과 양호한 열전도성 때문에 가능하다 [7~9].

본 연구에서는 케이블의 유전 특성을 측정하기 위하여 충전제인 건식 실리카를 30~50 phr로 배합하여 두께 1 mm로 제작한 시료를 주전극의 지름을 38 mm로 하여 주파수 100 Hz~100 kHz, 온도 30~170°C의 범위에서 실리콘 고무의 정전용량 및 유전정접을 측정하여 물성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료

본 실험에서 표 1과 같이 충전제인 건식 실리카를 증가 배합하여 프레스 압력을 150 kg/cm² 상태로 두께 1 mm인 실리콘 고무 시료를 제작하였다. 측정 회로는 그림 1과 같으며, 유전특성을 측정하기 위하여 LCR 메타 (KC-605, KOKUYO Co, Japan)와 온도조절 장치를 내장한 오븐 (Jeil Co, TO-9B)을 사용하였다.

Table 1. Mixing ratio of specimen.

Specimen No	1	2	3
Compound			
Poly(dimethyl methyl vinyl siloxane)	100	100	100
Fumed silica(SiO ₂)	30	40	50
Process oil	4	4	4
The First Melting Temp. ⇨ 200°C × 8 min			
The Second Melting Temp. ⇨ 180°C × 8 min			
The First and Second Melting Temp. Gap 5~8 min			

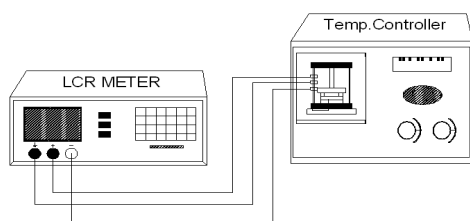


Fig. 1. Experimental setup for dielectric property.

2.2 실험

표 1과 같은 조건에서 충전제인 실리카를 30, 40, 50 phr인 세 종류의 시편들을 제작하여 하부전극은 모두 Al foil로 상부전극은 직경 38 mm인 Al foil를 부착하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정전용량의 주파수 의존성

일반적으로 실리콘 고무는 환상 siloxane인 옥타메틸 테트라 실록산에 소량의 황산을 첨가 중합하면 긴 직쇄분자로 된다. 고전압용 실리콘 고무는 열 산화안정성이 대단히 우수한데 250°C 이상의 고온에서 열 산화가 일어나 탄성체의 망상 구조가 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, CH₂, O, HCOOH, MeOH, H₂, CH₄ 및 (Me₂ SiO)_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 개열현상에는 보강제로 사용되는 silica에 흡착된 물의 영향도 크게 작용하기 때문에 케이블 및 보강제의 종류도 문제시 된다. 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 고무자체는 무극성이다. 쌍극자가 생기는 원인은 고무배합 시 들어가는 불순물 또는 실리콘 고무를 잘 배합 압착하는 과정에서 산화로 생기는 carbonyl (C=O)기나 silica에 흡착된 물의 영향으로 극성기가 생기는 것 같다.

그림 2~4는 실리콘 고무 시료의 정전용량인 C를 온도 30~170°C, 주파수 0.1~100 kHz의 범위에서 측정된 결과이다.

그림 2는 충전제 30 phr 배합된 시료의 주파수에 의한 정전용량을 측정된 결과이다. 30°C인 경우, 100 Hz일 때 약 33.04 pF 정도에서 100 kHz일 때 약 32.31 pF 정도로 값이 아주 작게 서서히 감소하였다. 170°C인 경우, 100 Hz일 때 약 30.04 pF 정도에서 1

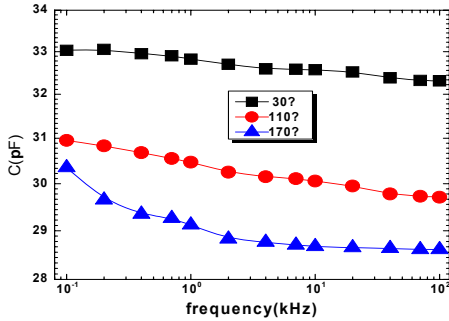


Fig. 2. Frequency dependence of Electrostatic capacity in silicone rubber added SiO₂ of 30 phr.

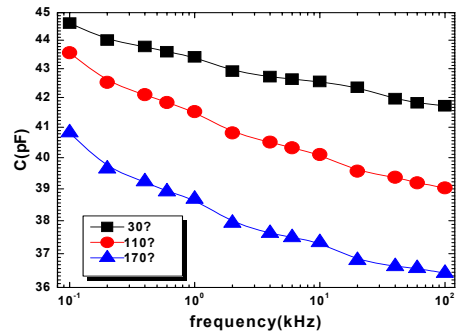


Fig. 4. Frequency dependence of Electrostatic capacity in silicone rubber added SiO₂ of 50 phr.

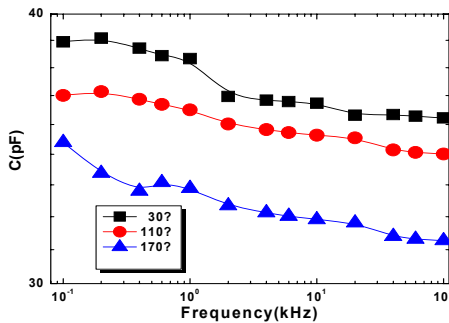


Fig. 3. Frequency dependence of Electrostatic capacity in silicone rubber added SiO₂ of 40 phr.

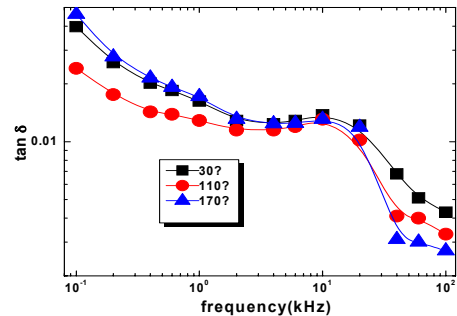


Fig. 5. Frequency dependence of tan δ in silicone rubber added SiO₂ of 30 phr.

kHz일 때 약 29.1 pF 정도로 서서히 감소하다가 3kHz일 때부터 약 28.8 pF 정도로 변화가 거의 없이 일정하게 감소한 후 100 kHz일 때 약 28.8 pF 정도로 값이 변동이 아주 작게 서서히 감소하였다. 30°C, 110°C, 170°C인 경우 모두, 저주파수 100 Hz일 때 약 30.04~33.0 pF 정도이며, 100 kHz일 때 약 28.6~32.3 정도로 값이 변동이 서서히 감소하였다. 온도가 30°C, 110°C, 170°C로 증가할수록 정전용량 값은 작아져 있음을 확인했다.

그림 3은 충전제 40 phr 배합된 시료의 주파수에 의한 정전용량을 측정한 결과이다. 30°C인 경우, 100 Hz일 때 약 38.83 pF 정도에서 1 kHz일 때 약 38.14 pF 정도로 서서히 감소하다가 3 kHz일 때 약 36.63 pF 정도로 감소한 후 100 kHz일 때 약 35.8 pF 정도로 값이 변동이 아주 작게 서서히 감소하였다. 30°C, 110°C, 170°C인 경우 모두, 같은 경향으로 저주파수 100 Hz일 때 약 35.8~38.83 pF 정도이며, 100 kHz일 때 약 31.41~34.88 정도로 값이 변동이 서서히 감소

하였다. 온도가 30°C, 110°C, 170°C로 증가할수록 정전용량 값은 작아져 있음을 확인했다.

그림 4는 충전제 50 phr 배합된 시료의 주파수에 의한 정전용량을 측정한 결과이다. 30°C인 경우, 100 Hz일 때 약 44.62 pF 정도에서 100 kHz일 때 약 41.72 pF 정도로 정전용량의 값이 감소하였다. 30°C, 110°C, 170°C인 경우 모두, 같은 경향으로 저주파수 100 Hz일 때 약 40.82~44.62pF 정도이며, 100 kHz일 때 약 36.42~41.72 정도로 값의 변동의 폭이 넓어지면서 감소하였다. 온도가 30°C, 110°C, 170°C로 증가할수록 정전용량 값은 작아져 있음을 확인했다. 그림 5~7은 충전제를 30~50 phr 배합한 실리콘 고무 시료의 유전 정접 (=tan δ)을 온도 30~170°C, 주파수 100 Hz~100 kHz의 범위에서 측정한 결과이다.

그림 5는 충전제 30 phr 배합한 시료의 주파수에 의한 tan δ 를 측정한 결과이다. 30°C인 경우, 100 Hz일 때 약 0.039 정도에서 4 kHz일 때 약 0.0124 정도로 감소하였다가 10 kHz일 때 약 0.0138 정도까지 상

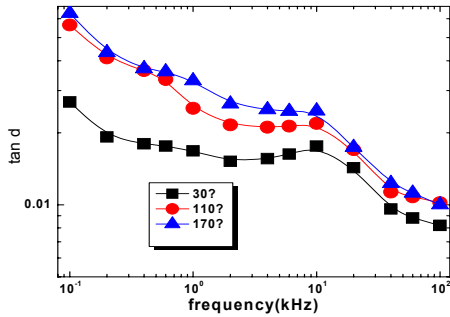


Fig. 6. Frequency dependence of $\tan \delta$ in silicone rubber added SiO_2 of 40 phr.

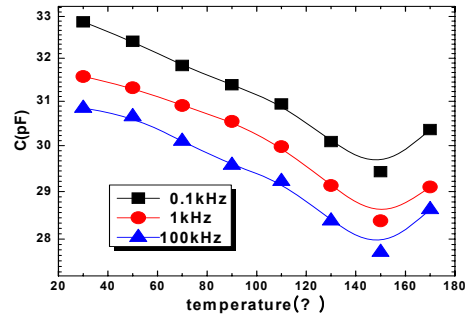


Fig. 8. Temperature dependence of electrostatic capacity in silicone rubber added SiO_2 of 30 phr.

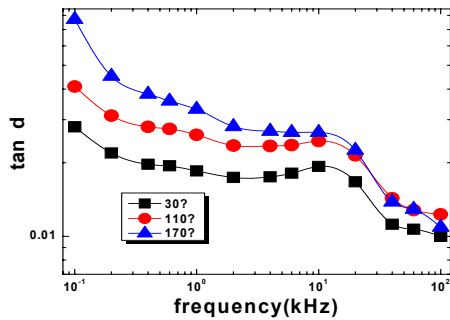


Fig. 7. Frequency dependence of $\tan \delta$ in silicone rubber added SiO_2 of 50 phr.

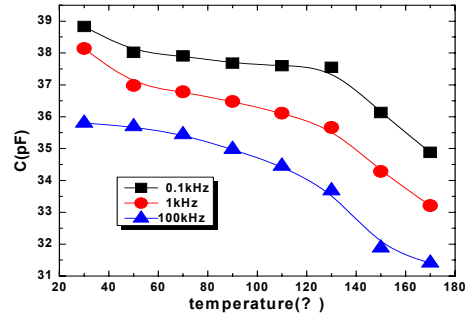


Fig. 9. Temperature dependence of electrostatic capacity in silicone rubber added SiO_2 of 40 phr.

승한 후에 100 kHz일 때 약 0.0043 정도로 감소하였다. 30°C, 110°C, 170°C인 경우 모두, 같은 경향으로 100 Hz일 때 0.039~0.046 정도이며, 4 kHz일 때 0.012~0.013 정도로 감소하였다가 10 kHz일 때를 피크로 100 kHz일 때 약 0.0027~0.0043 정도로 감소하였다. 온도가 30°C, 110°C, 170°C로 커지는 경우 유전 손실 진폭은 점점 작아져 있는데 이는 실리카에 의해 존재하는 수산화기 등이 온도의 증가로 그 수가 줄어들기 때문이라 생각된다.

그림 6은 충전제 40phr 배합된 시료의 주파수에 의한 $\tan \delta$ 를 측정된 결과이다. 30°C인 경우, 100 Hz일 때 약 0.0269 정도에서 4 kHz일 때 약 0.0156 정도로 감소하였다가 10 kHz일 때 약 0.0176 정도까지 상승한 후에 100 kHz일 때 약 0.0082 정도로 감소하였다. 30°C, 110°C, 170°C인 경우 모두, 같은 경향으로 100 Hz일 때 0.0082~0.0269 정도이며, 4 kHz일 때 0.0156~0.025 정도로 감소하였다가 10 kHz일 때를 피크로 100 kHz일 때 약 0.001~0.0082 정도로 감소하였다.

온도가 170°C, 110°C인 경우 $\tan \delta$ 값은 혼조를 보이며 같은 경향으로 감소했으며, 30°C인 경우 주파수가 증가함에 따라서 $\tan \delta$ 값은 감소했음을 확인했다.

그림 7은 충전제 50 phr 배합된 시료의 주파수에 의한 $\tan \delta$ 를 측정된 결과이다. 30°C인 경우, 100 Hz일 때 약 0.028 정도에서 2 kHz일 때 약 0.0174 정도로 감소하였다가 10 kHz일 때 약 0.0193 정도까지 상승한 후에 100 kHz일 때 약 0.01 정도로 감소하였다. 30°C, 110°C, 170°C인 경우 모두, 같은 경향으로 감소하였다가 10 kHz일 때를 피크로 100 kHz일 때 약 0.01 정도로 감소하였다. 온도가 30°C, 110°C, 170°C로 높아질수록, 주파수가 증가할수록 $\tan \delta$ 값은 감소했음을 확인했다. 그림 8~10은 실리콘 고무 시료의 정전용량인 C를 온도 30~170°C, 주파수 100 Hz~100 kHz의 범위에서 측정된 결과이다.

그림 8은 충전제 30 phr 배합된 시료의 온도에 의한 정전용량을 측정된 결과이다. 100 Hz인 경우, 30°C일 때 약 32.9 pF 정도에서 150°C일 때 29.4 pF로

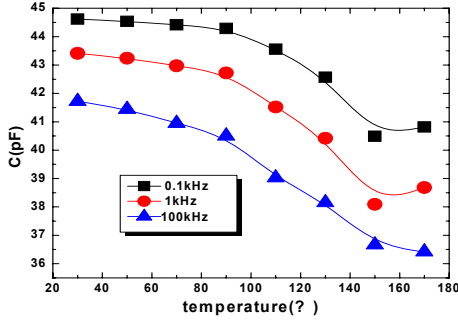


Fig. 10. Temperature dependence of electrostatic capacity in silicone rubber added SiO₂ of 30 phr.

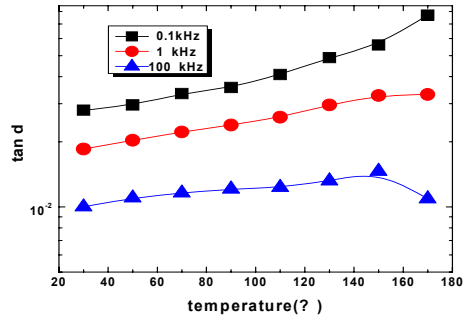


Fig. 12. Temperature dependence of tan δ in silicone rubber added SiO₂ of 40 phr.

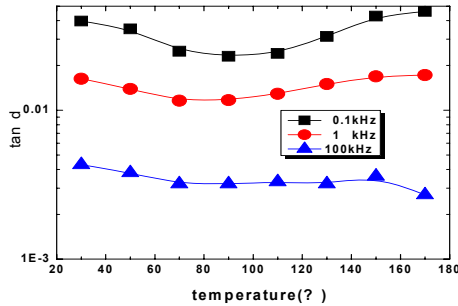


Fig. 11. Temperature dependence of tan δ in silicone rubber added SiO₂ of 30 phr.

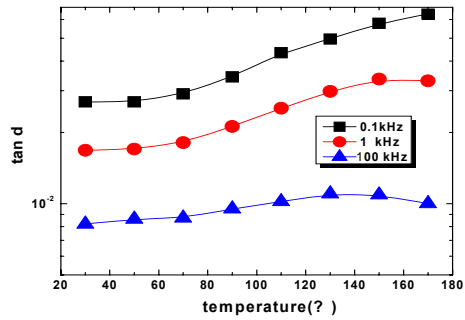


Fig. 13. Temperature dependence of tan δ in silicone rubber added SiO₂ of 50 phr.

감소하다가 170°C일 때 약 30.4 pF 정도로 값이 증가하였다. 1 kHz, 100 kHz인 경우 100 Hz인 경우와 같은 경향이며, 30°C일 때 약 30.8~31.6 pF 정도에서 150°C일 때 27.7~28.4 pF로 감소하다가 170°C일 때 약 28.8~29 pF 정도로 값이 증가하였음을 확인했다.

그림 9는 충전제 40 phr 배합된 시료의 온도에 의한 정전용량을 측정된 결과이다. 100 Hz인 경우, 30°C일 때 약 38.8 pF 정도에서 170°C일 때 약 35 pF 정도로 값이 감소하였다. 1 kHz, 100 kHz인 경우도 100 Hz인 경우와 같은 경향으로 값이 증가하였음을 확인했다.

그림 10은 충전제 30 phr 배합된 시료의 온도에 의한 정전용량을 측정된 결과이다. 100 Hz인 경우, 30°C일 때 약 34.6 pF 정도에서 150°C일 때 40.5 pF로 감소하다가 170°C일 때 약 40.8 pF 정도로 값이 증가하였다. 1 kHz, 100 kHz인 경우 100 Hz인 경우와 같은 경향으로 감소하였음을 확인했다.

그림 11~13은 실리콘 고무 시료의 유전 정점 (= tan δ)을 온도 30~170°C, 주파수 0.1~100 kHz의 범위에서 측정된 결과이다.

그림 11은 충전제 30 phr 배합된 시료의 온도에 의한 정전용량을 측정된 결과이다. 100 Hz인 경우, 30°C일 때 약 0.0397 정도이며, 90°C일 때 약 0.023 정도까지 감소한 후에 170°C일 때 약 0.046 정도로 유전손실 값이 증가하였다. 1 kHz, 100 kHz인 경우 100 Hz인 경우와 같은 경향이며, 90°C일 때까지 감소한 후에 170°C일 때 유전손실 진폭은 증가하였음을 확인했다.

그림 12는 충전제 40 phr 배합된 실리콘 고무 시료의 온도에 의한 tan δ 를 측정된 결과이다. 100 Hz인 경우, 30°C일 때 약 0.027 정도에서 170°C일 때 약 0.063 정도로 값이 증가하였다. 1 kHz, 100 kHz인 경우도 100 Hz인 경우와 같은 경향으로 50°C 이상에서는 온도에 의한 활성화로 온도의 상승과 더불어 그 진폭은 커지는데 이는 충전제의 첨가로 Si-O기나 산화로 인한 카보닐기 등으로 쌍극자가 생성되어, 이들의 전계 내에서 회전하여 손실로 나타나 온도의 상승으로 손실의 진폭은 점점 커지는 것으로 생각된다.

그림 13은 충전제 50 phr 배합된 실리콘 고무 시료

의 온도에 의한 $\tan\delta$ 를 측정한 결과이다. 100 Hz인 경우, 30℃일 때 약 0.028 정도에서 170℃일 때 약 0.077 정도로 값이 증가하였다. 1 kHz, 100 kHz인 경우도 100 Hz인 경우와 같은 경향으로 50℃ 이상에서는 유전손실의 진폭은 점점 커짐을 확인했다.

4. 결론

이 연구에서는, 실리콘 고무에 30~50 phr의 충전제를 배합하여 0.1~100 kHz, 30~170℃의 범위에서 정전용량 및 유전정점을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주파수가 0.1 kHz~100 kHz일 때 충전제를 30 phr에서 50 phr로 배합했을 때 정전용량은 30 phr에서 약 28.6~33 pF, 40 phr에서 약 20~46.1 pF, 50 phr에서 약 36.4~44 pF로 증가함을 확인했다.

2. 충전제의 첨가로 Si-O기나 산화로 인한 카보닐기 등으로 쌍극자가 생성되어, 이들이 전계 내에서 회전하여 손실로 나타나 온도의 상승으로 유전손실은 점점 커지는 것으로 생각된다.

3. 0.1 kHz와 10 kHz에서 나타난 유전분산의 결과로 40 phr을 배합했을 때가 가장 최적이라 생각된다.

REFERENCES

- [1] R. Sarathi, R. K. Sahu, and P. Rajeshkumar, *Mater. Sci. Eng.*, **A445**, 567 (2007)
- [2] N. Hayakawa, H. Maeda, S. Chigusa, and H. Okubo, *Cryogenics*, **40**, 167 (2000).
- [3] G. Iyer, R. S. Gorur, R. Richert, A. Krivda, and L. E. Schmidt, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **18**, 659 (2011).
- [4] T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, T. Shimizu, S. Kuge, M. Kozako, and T. Tanaka, *IEEJ Trans. FM*, **126**, 1136 (2006).
- [5] R. J. Morgan, L. T. Mones, and W. J. Steele, *Polymer*, **23**, 295 (1982).
- [6] J. J. Park, C. H. Lee, J. Y. Lee, and H. D. Kim, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **18**, 667 (2011).
- [7] T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, T. Shimizu, R. Kido, M. Kozako, and T. Tanaka, *Proc. of International Symposium on Electrical Insulating Materials*, 5-9 (Kitakyushu, Japan, 2005) p. 239.
- [8] P. Gonon, A. Sylvestre, J. Teyseyre, and C. Prior, *J. Mater. Sci: Mater. in Electro.*, **12**, 81 (2001).
- [9] G. Chen, J. Zhao, S. Li, and L. Zhong, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 222904 (2012).