

전선용 실리콘 고무의 유전특성

The Dielectric Properties of the Wire for Silicon Rubber

이 성 일* · 박 승 호*
Sung-Ill Lee* · Seoung-Ho Park*

Abstract

This paper, the hardness of the silicone rubber wire for 50, 60 degrees, 70 degrees High Temperature Vulcanizing (HTV) method using specimens were fabricated.

In this paper, in order to investigate the dielectric properties of silicone rubber for wire specimens, the temperature range of 30°C ~ 170°C, the frequency range from 100Hz ~ 4.5MHz report surveyed about the frequency and temperature dependent properties.

Keywords: silicone rubber, dielectric properties

1. 서 론

산업적으로 사용되는 재료는 크게 무기 재료, 금속 재료 그리고 고분자 재료의 세 가지 형태이다. 이 중 고분자 재료는 그 제품의 종류가 가장 다양하며 새로운 합성 기술로 신제품이 끊임없이 개발되어지고 있다. 그 중에 실리콘 재료는 그 역사가 상대적으로 그리 길지는 않다. 1960년대에 꿈의 재료로 널리 알려지기 시작했다. 현재에는 거의 모든 산업에서 비중 있는 역할을 하는 재료로 사용되고 있다.

실리콘의 역사에 대해 정리를 하면 다음과 같다.

- .1824년: J.Berzelius가 Quartz으로부터 Si추출, Chlorine과 반응시켜 SiCl₄ 합성.
- .1863년: Fridel & Crafts가 Si-C결합을 최초로 합성.
- .1899-1944년: F.kipping이 Silicon에 대해 체계적으로 연구, 발표 "Silicone"이라 최초 명명.
- .1930년 : F. Hyde(corning Glass Co)는 Silicone을 상업적으로 연구.
- .1943년 : 최초의 실리콘 회사, Dow Corning Corp., 가 설립됨
- .1944년: GE Sililcone 설립됨.
- .최초의 Sililcone 제품은 DC-4 Grase이며, 세계 2차 대전 중 군사적 수요에 의해 급신장.

* 한국교통대학교 대학원 안전공학과

실리콘의 구성 원소 중 Si는 모래 즉, 이산화 규소 (SiO₂)로부터 얻어진다. si 원소는 주기율표에서 IVB족에 속하는 원소로서, 원소 번호: 14 질량은 28.0855인 무기 원소이다.

절연이라 함은 어떤 재료 또는 방법에 의하여 전류가 흐르지 않도록 하는 것을 말하며, 이때 사용하는 재료를 절연재료라고 한다. 전선의 절연은 전류의 흐르는 방향을 잡아 전선을 외부로부터 보호하는 역할을 한다. 그러므로 절연재료는 우선 전기저항이 커야 하고 외부의 환경이나 그 변화에 잘 견디어야 한다. 실리콘 고무의 기본 물질은 SiO(석영)이다. 석영은 실리카 또는 산화규소이면 지구 지각 성분의 60%를 차지하는 물질로 지구상에 가장 흔한 물질 중의 하나이다. 실리콘(Silicon)은 원소기호 Si로 표시되는 규소를 의미하며, 실리콘(Silicone)은 분자사슬이 규소와 산소로 되어 있고 그 규소원자에 수소나 탄소 등이 직접 화학적으로 결합한 유기규소 폴리머를 의미한다. 실리콘 고무는 실리콘 생고무에 강도와 탄성을 증진 시키기 위하여 충전제(주로 silica)와 기타 첨가제를 넣은 후 가황제로 가교반응을 일으켜서 만든다. Silicone은 무기성과 유기성을 겸비한 독특한 화학재료로서 여러 형태로 응용되지만, 대부분의 산업분야에서 필수적인 고기능재료로 내열성, 내후성, 내한성, 화학안전성, 전기 절연성능이 우수하고 복합재료화가 용이하며 기능재료로서의 무한한 응용가능성을 가지고 있다. 실리콘 고무로 절연한 전선의 응용은 항공용, 군함용, 원자력 발전소, 절연용 전선등 고층건물에 사용되는 전선을 화재에 대비하여 실리콘고무로 응용, 대처하고 있다.

실리콘 고무는 일반 유기고무와 달리 실리콘 메이커에서 모든 충전제를 첨가하여 공급하는 것이 일반적이며, 고무 가공업체에서는 단순히 가황제인 유기과산화물을 첨가하여 압축, 압출 등의 방법으로 가공하게 되므로 비교적 간단한 방법으로 가공할 수 있다.

따라서 실리콘고무의 물성은 이미 결정된 상태에서 공급되므로 실리콘고무의 일반적인 물성을 파악한 후 그 설계 및 응용에 임해야 한다

실리콘고무는 일반 유기고무가 갖지 못한 극한 상태에서의 물성이 탁월하다.

- 극히 낮은 온도에서도 그 유연성을 유지한다.
- 내코로나성 및 내 오존성이 탁월하다.
- 내수성, 내수증기성, 내유성이 우수하다
- 경도, 신장율, 인장강도, 인열강도, 영구압축줄임율등 물리적 성질이 다양하다
- 전기절연성이 우수하다
- 실리콘고무는 그 화학구조가 수정(水晶)과 비슷하므로(....-Si-O-Si-O-...) 특이한 물성을 나타낸다.

규소원자에는 메틸기, 페닐기, 비닐기, 트리후로로프로필기등을 도입시킬 수 있으므로 그 치환기의 종류 및 조합에 의하여 고유의 물성을 부여할 수 있다. 또한 가황제인 유기과산화물의 선택에 의해서도 물성을 달리할 수 있다.

실리콘 고무의 기계적 특성은 일반유기고무에 비하여 높은 편은 아니나 고온이나 저온에서 그 진가를 발휘한다.

실리콘화합물은 그의 특이한 화학구조로 인하여 전기절연성이 우수하며 전기적 성질이 각각 다른 제품들이 공급되고 있다. 일반 유기고무에 비하여 실리콘고무는 고온, 저온, 다습, 오일, 오존등의 조건하에서도 전기적 성질에 큰 변화가 없다.

또한 실리콘 고무는 일반 유기고무의 경우와는 달리 내후성 및 내산화성이 매우 우수한 화학적 특성을 가지고 있다.

본 논문에서는 전선용 실리콘 고무를 경도별 50도,60도,70도를 High Temperature Vulcanizing(HTV)방법을 이용하여 시편을 제작하였다.

본 논문에서는 전선용 실리콘 고무를 시편으로 제작하여 유전특성을 고찰하기 위해 온도 범위는 30℃~170℃로, 주파수 범위는 100Hz~4.5MHz에서 온도와 주파수 의존 특성에 대하여 조사한 결과를 보고 한다.

2. 시료 및 실험

2.1 시료

유기 과산화물을 이용하여 경화하는 실리콘고무 제조방식은 가장 오래된 방식이면서 가장 많은 연구가 이루어진 분야이다. 1939년에 실리콘이 산업제품으로 등장한 이후 1944년에 열경화성 실리콘고무 (HTV-silicone)가 공업적으로 적용되었으며 현재까지 구조 원자의 유기치환기변화시키거나 polydimethylsiloxane의 분자량을 변화시킴으로써 실리콘 제품의 응용분야를 넓혀왔다. 최근에는 고전압용 절연재료로서 폴리에틸렌 계통의 재료를 대신하여 여러 가지 유기물 고분자를 절연재료로 사용하고 있으며, 이중에 실리콘계 절연재가 가장 많이 응용되고 있다.

순수한 실리콘 폴리머를 경화한 경우 물리적 강도가 너무 약하기 때문에 보강성 실리카가 사용되었으며 몇몇 학자들은 여러 가지 특성을 갖는 보강성 실리카를 이용한 실리콘 고무의 제조기술 및 특성에 관한 연구를 하였다. 전세계적으로 고온경화성 실리콘고무의 약 30%가 전기산업분야에 적용되고 있는데 이는 Polyvinylchloride(PVC)나 polyethylene(PE)과 같은 열 가소성 물질이 광범위하게 사용되지만 IEC 216에서 허용하는 사용온도는 PVC의 경우 70℃, PE의 경우 70℃, XLPE의 경우 90℃이기 때문에 이들의 사용분야는 비교적 낮은 온도에 국한되어 있다. 반면 실리콘고무는 230℃의 고온에서도 내열안정성을 갖으며 거의 반영구적으로 사용할 수 있고 더욱이 저온에서도 유연성을 유지하기 때문에 전기절연재료로의 연구가 활발히 진행되고 있다.

대부분의 PDMS는 siloxane 결합의 silicone 원자에 alkyl기와 alkenyl 기가 결합된 화합물이나 내한성, 절연성 및 내유성등을 향상시키기 위해 phenyl, trifluoromethyl 및 nitrile 기들을 도입해주며, 내트래킹 특성을 부여하기 위해 Al(OH)₃ 및 Mg(OH)₂와 같은 각종 filler를 배합하여 사용하고 있다. 그러나 실리콘 고무의 주성분인 vinyl기를 함유한 polydimethyl siloxane이나 보강성 실리카와 같은 기초 원재료에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

실리콘 폴리머의 vinyl 함량 및 보강성 실리카의 종류가 물성 및 전기특성(체적저항, 절연과피강도, 트래킹 특성 등) 고압절연용 실리콘 고무제조에 대한 기초 소재의 특성에 목적을 두었다.

실리콘고무란 비닐 그룹을함유한(polydimethyl siloxane(PDMS))에 보강성 실리카를 보강하여 기계적 강도를 높인 것으로 실제로 응용되는 분야에 따라 PDMS의 vinyl 함량과 보강성 실리카의 종류를 달리하여 사용하고 있다.

PDMS의 vinyl 함량에 따라 다르다. 실리콘 고무에 사용되는 보강성 실리카는 제조 방법에 따라 건식실리카와 습식실리카로 분류된다. 건식 실리카(Fumed silica)는 수소와 산소의 존재하에서 사염화 규소를 1000℃ 이상의 고온으로 반응시켜 제조되며 이런 공정으로 얻어진 실리카는 7~40nm의 작은 입자경을 갖고 있으며 SiO₂의 습도가 99.9%의 고순도로 고온에서 제조되었기 때문에 수분을 거의 함유하지 않는다. 반면 습식실리카(Precipitated silica)는 sodium waterglass와 황산을 화학적으로 반응시키는 습식법(침강법)을 이용하여 제조되며 2~5%의 수분을 함유하고 있다.

실리콘 고무의 컴파운딩 공정은 실리카의 표면에 존재하는 -OH기에 각종 silane coupling agent를 이용하여 가수분해 반응으로 실리카를 표면 처리함으로써 기계적 강도, 내열성, 및 전기적 특성 등을 높이고 컴파운드를 장기 보관시 발생하는 crepe hardening을 방지시킨다.

1) 케이블 전선용 실리콘고무의 조건

- * 225℃/96hr에서 인장변화율 25%범위내, 신장 30%범위내

2) 애자용 실리콘고무의 조건

- * 내트레킹 4.5kv/6hr 만족할 것.
- * 난연성 V0급이상의 조건만족.

실리콘고무는 일반 유기고무에 비하여 고온이나 저온에서도 그 본래의 물성에 변화가 적다.

그러므로 고온에서도 고무상을 유지하며 저온에서도 그 유연성을 잃지 않는다. 그렇다고 고온 특성을 실린다 하더라도 저온특성에 영향을 주는 것은 아니다

실리콘고무의 일반적인 특성은 다음과 같다

- 고온에서도 인장강도가 우수하다. 실리콘고무의 상온에서의 강도는 일반 유기 고무 보다는 낮으나 고온에서의 강도 보지율이 우수하므로 일반 유기고무보다 높은 강도를 나타낸다
- 최대 1000%까지의 신장율을 갖고 있다.
- 경도의 범위가 30~80으로 다양하다.
- 경도 및 물리적 성질이 서로 다른 제품을 적당히 배합하여 중간 경도 및 중간 물리적 성질을 갖는 제품을 만들수가 있다.
- 최고 300ppi까지의 인열강도를 갖고 있다.
- 250℃의 고온에서도 영구 압축줄임율이 우수하다.
- 탄성 및 복원력이 우수하다

이외에도 실리콘고무는 고온에서 장기간 보관해도 전기적 성질의 변화가 극히 적다.

주파수 및 온도의 급변에 의하여 전기적 안정성에 크게 영향을 받지 않는다. 또한 실리콘고무는 연소된다 하더라도 잔유물은 실리카(SiO_2)가 남게 되므로 전기절연성을 잃지 않는다.

이외에도 실리콘고무는 내후성, 내오존성, 내코로나성, 내유성, 내약품성, 내곰팡이성, 내수증기성, 내수성, 내방사선등이 우수하다.

본 실험에서 시료는 H사 제품의 전선용 실리콘 고무로 사용되는 경도 50도, 60도, 70도 각각 1,2t인 실리콘 고무를 사용하였다.

2.2 실험

실험에 사용된 측정장치의 개략도는 그림 1과 같으며, 유전정접 측정장치(kokuyo electric co kc-605 LCR METER)와 온도 조절 장치를 내장한 오븐(DAESAN SCIENTIFIC Co DRING OVEN)을 이용하였다.

전극장치에 온도를 일정한 온도가 유지하고 수십분이 경과한 후에 측정 주파수를 인가하여 유전특성을 실험하였다.

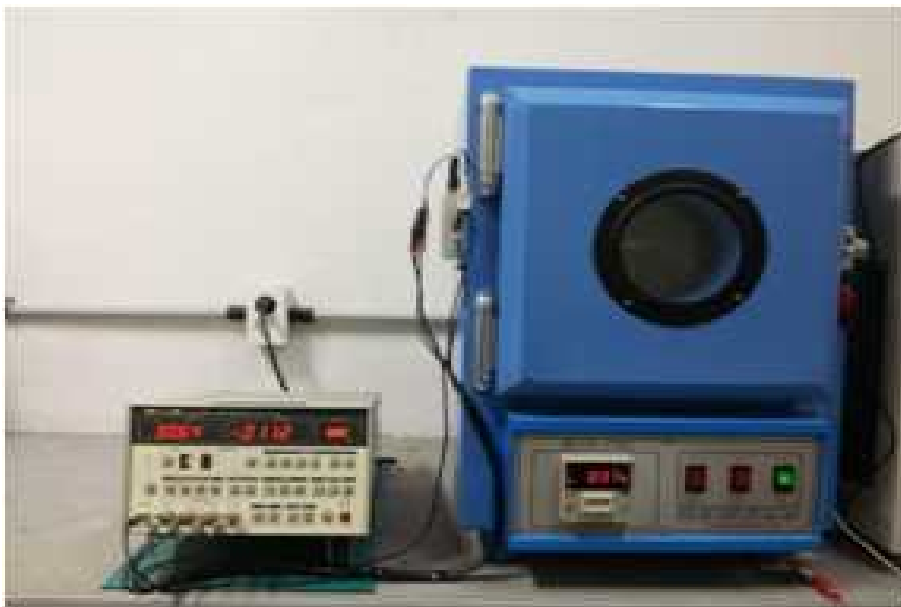


Fig. 1. Experimental device of dielectric properties

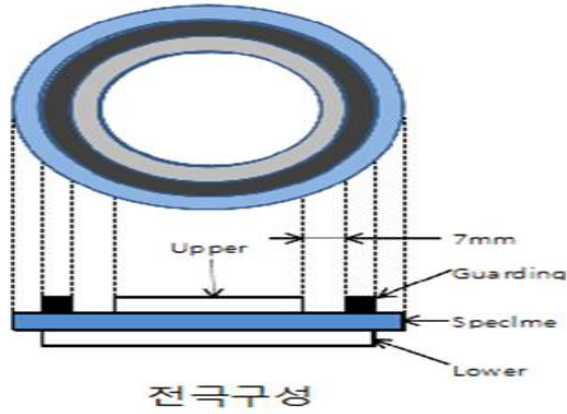


Fig. 2. Electrode configuration

상부전극은 주전극 38mm과 가드링 전극 내경 40mm, 외경 80mm 및 하부전극은 80mm 구성되어 있는 전극모양으로 그림 2와 같다.

3. 실험 결과 및 검토

본 실험에서는 시편인 전선용 실리콘 고무의 유전특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 온도 범위 30℃~170℃를 20℃단위로 상승하고, 주파수 범위는 100Hz~4.5MHz에서 유전정접을 실험하였다.

3.1 유전특성

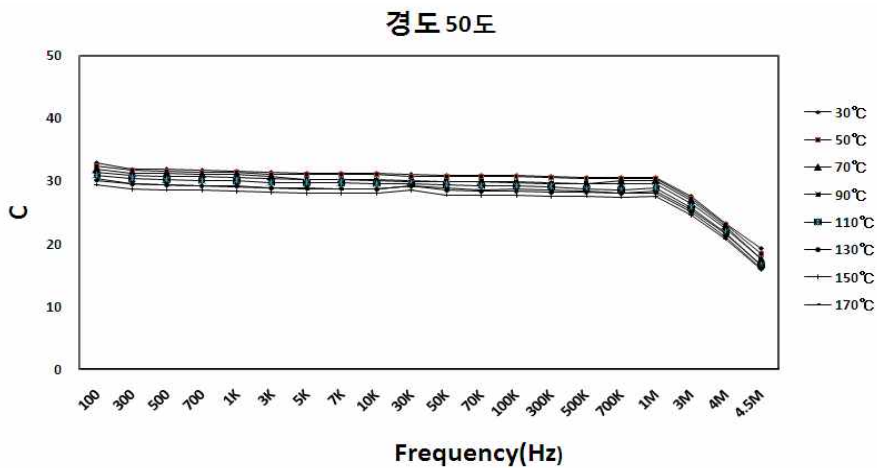


Fig. 3. Frequency dependence of c

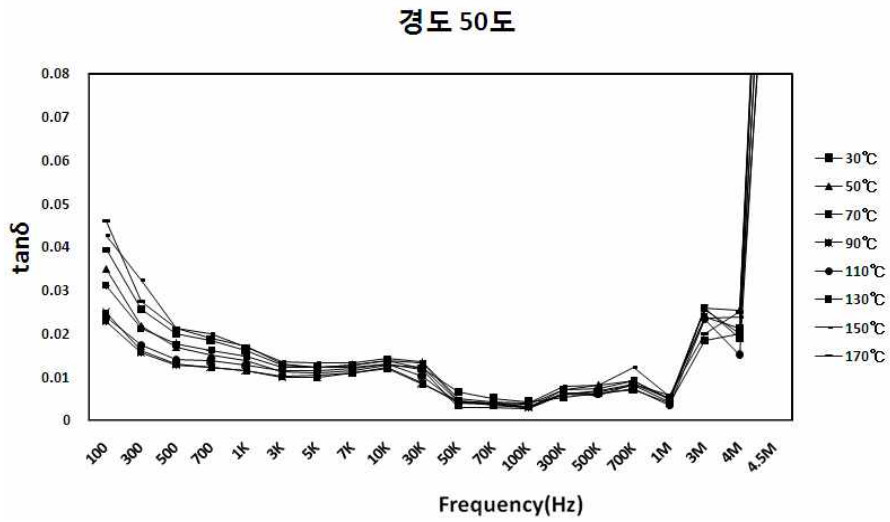


Fig. 4. Frequency dependence of $\tan\delta$

그림 3은 경도 50도 시료에 주파수의존 특성으로 정전용량 C값으로 온도가 상승할수록 감소되면 고주파 영역에서는 1MHz기준으로 급격히 감소됨을 확인할수 있다.

그림 4는 유전손실로 온도가 상승할수록 증가되면 저주파에서는 유전분산이 넓게 나타나고, 고주파 영역에서는 좁게, 감소폭이 나타나고, 그리고 1MHz기준으로 급격히 증가함을 확인할수 있다.

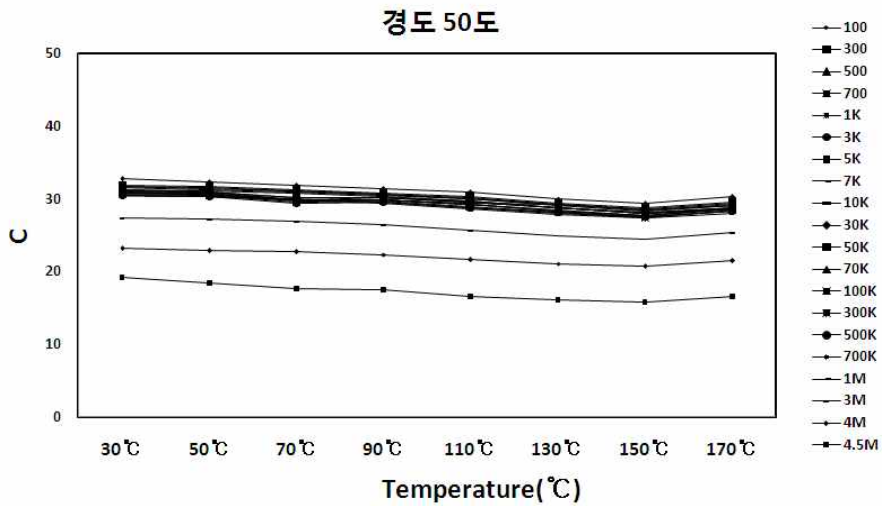


Fig. 5. Temperature dependence of c

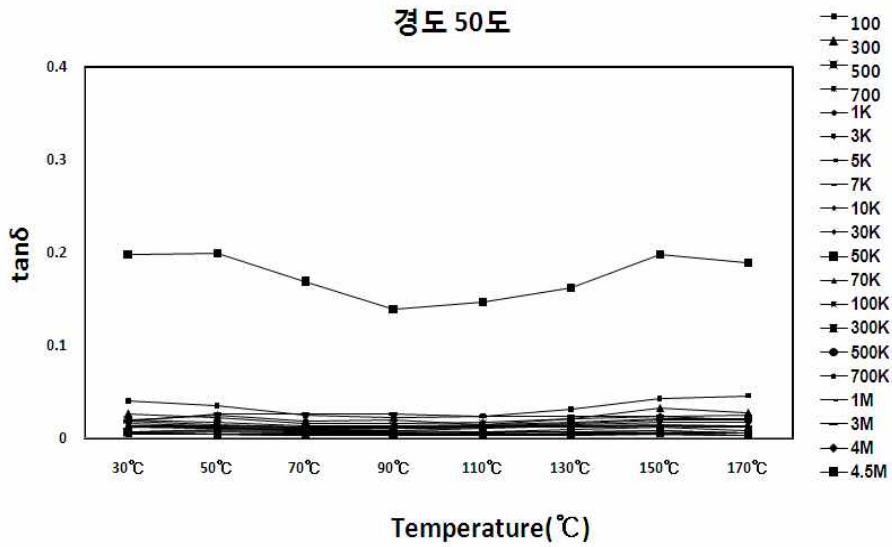


Fig. 6. Temperature dependence of $\tan\delta$

그림 5은 경도 50도 시료에 온도의존 특성으로 정전용량 C값으로 주파수가 고주파로 감소되면 고주파 영역에서는 1MHz기준으로 급격이 감소됨을 확인할수 있다.

그림 6은 유전손실로 고주파수일수록 증가되면 저주파,고주파 영역에서 유전손실은 소폭으로 감소하다 90°C기준으로 소폭상승하는 것을 확인할 수 있다.

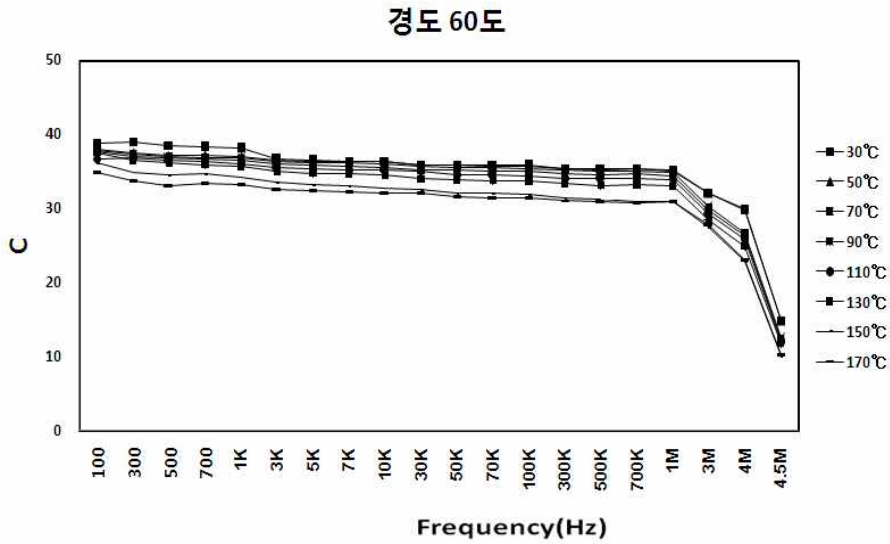


Fig. 7. Frequency dependence of c

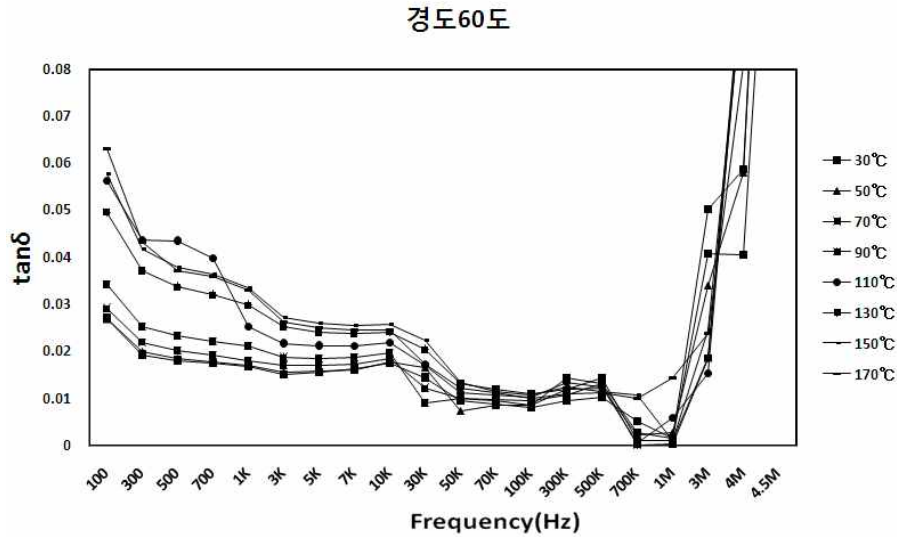


Fig. 8. Frequency dependence of $\tan\delta$

그림 7은 경도 60도는 50도 시료와 마찬가지로 주파수의존 특성으로 정전용량 C값으로 온도가 상승할수록 감소되면 고주파 영역에서는 1MHz기준으로 급격히 감소됨을 확인할수 있다. 또한 C값은 경도 50도에 비해 높게 나타남을 확인할수 있다.

그림 8은 유전손실도 경도 50도와 동일하게 온도가 상승할수록 증가되면 저주파에서는 유전분산이 넓게 나타나고, 고주파 영역에서는 좁게, 감소폭이 나타나고, 그리고 1MHz기준으로 급격히 증가함을 확인할 수 있다

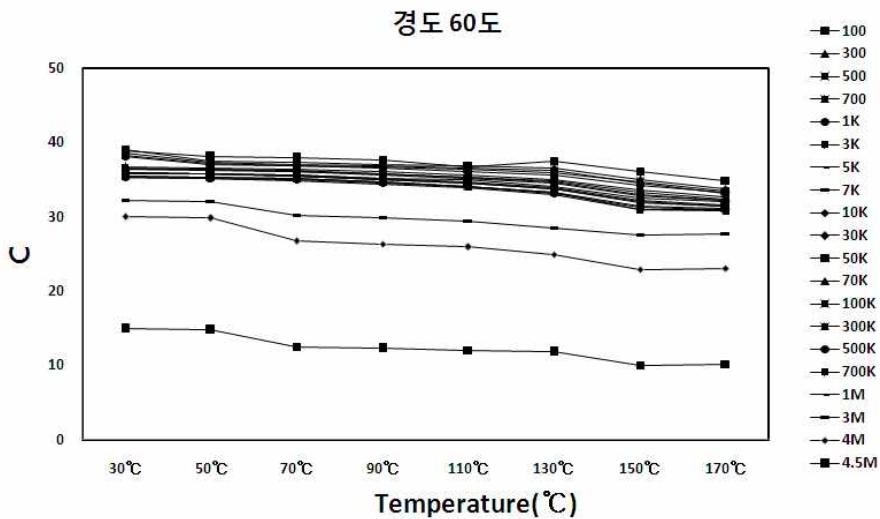


Fig. 9. Temperature dependence of c

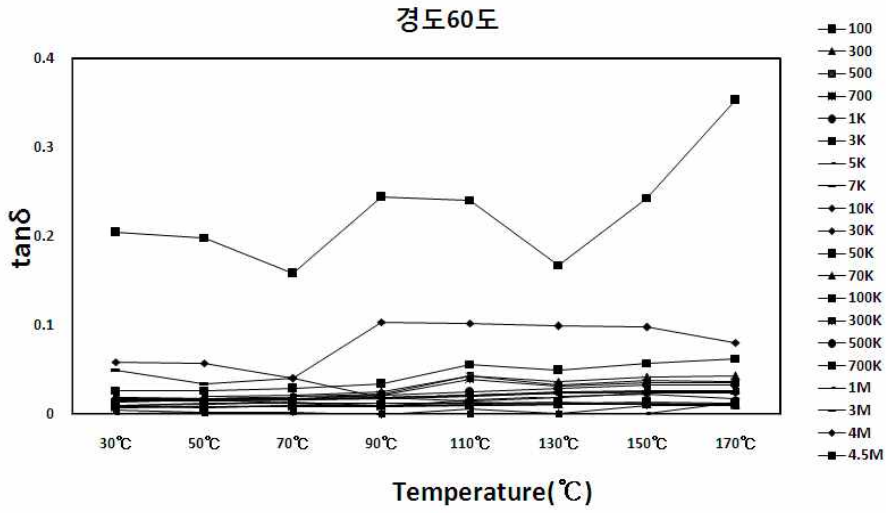


Fig. 10. Temperature dependence of $\tan\delta$

그림 9은 경도 60도 시료에 온도의존 특성으로 정전용량 C값으로 주파수가 고주파로 갈수록 감소되면 고주파 영역에서는 1MHz기준으로 급격히 감소됨을 확인할 수 있다.

그림 10은 유전손실로 고주파수일수록 증가되면 저주파, 고주파 영역에서 유전손실은 소폭으로 감소하다 90°C기준으로 소폭상승하는 것을 확인할 수 있다

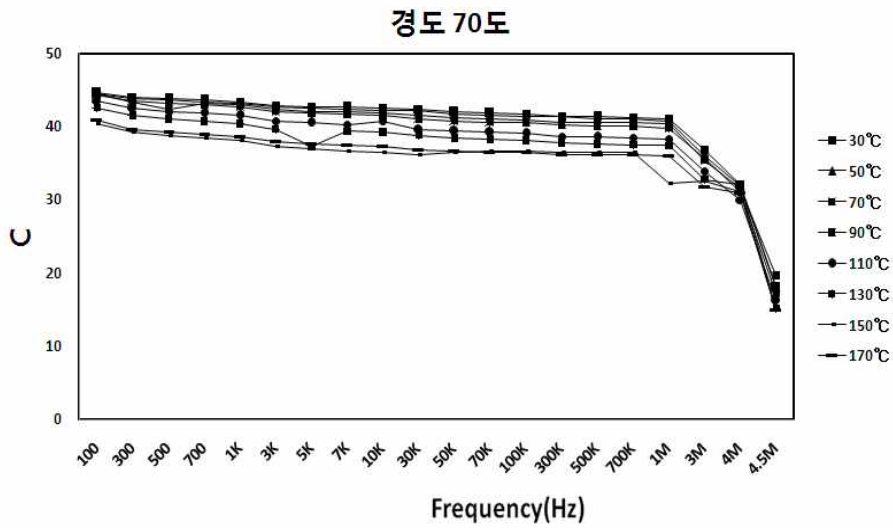


Fig. 11. Frequency dependence of c

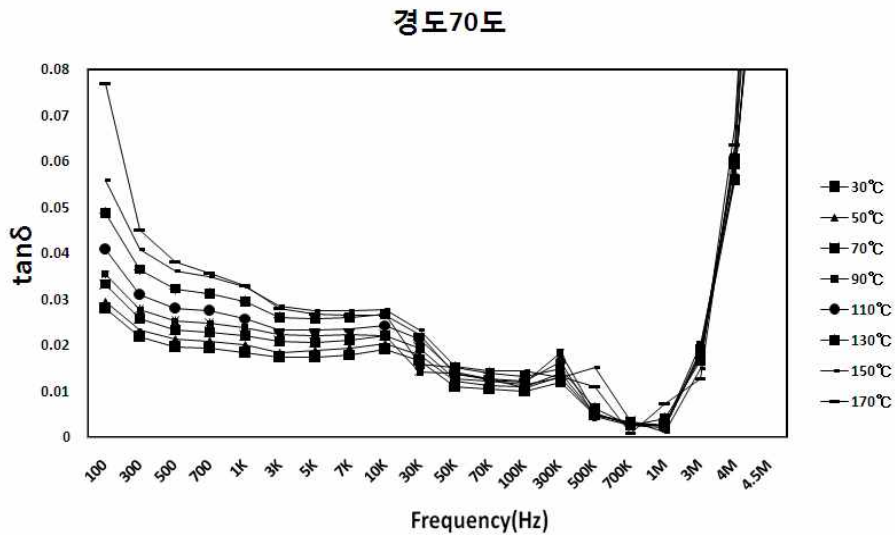


Fig. 12. Frequency dependence of $\tan\delta$

그림 11은 경도 50도,60도,70도 경도가 큰 시료일수록 C값은 커지고, 주파수의존 특성으로 정전용량 C값으로 온도가 상승할수록 감소되면 고주파 영역에서는 1MHz기준으로 급격히 감소됨을 확인할수 있다.

그림 12은 70도 또한 유전손실로 온도가 상승할수록 증가되면 저주파에서는 유전분산이 넓게 나타나고, 고주파 영역에서는 좁게, 감소폭이 나타나고, 그리고 1MHz기준으로 급격히 증가함을 확인할수 있다

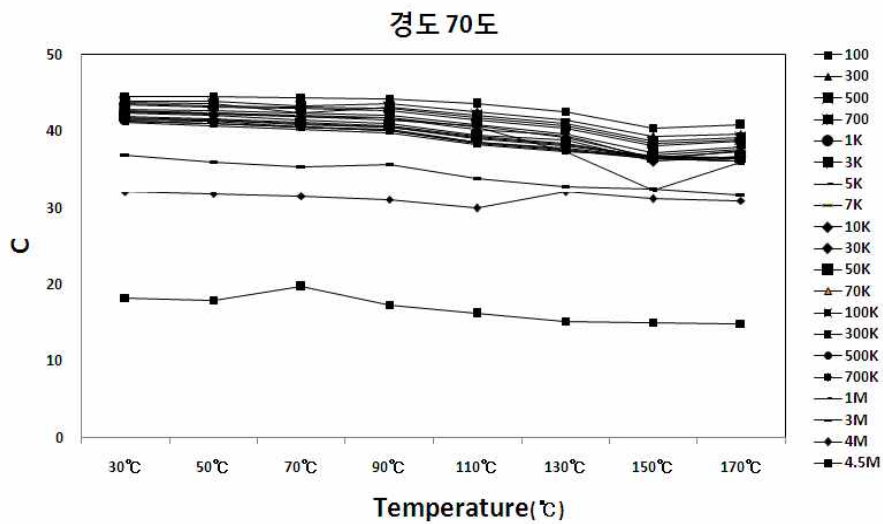


Fig. 13. Temperature dependence of c

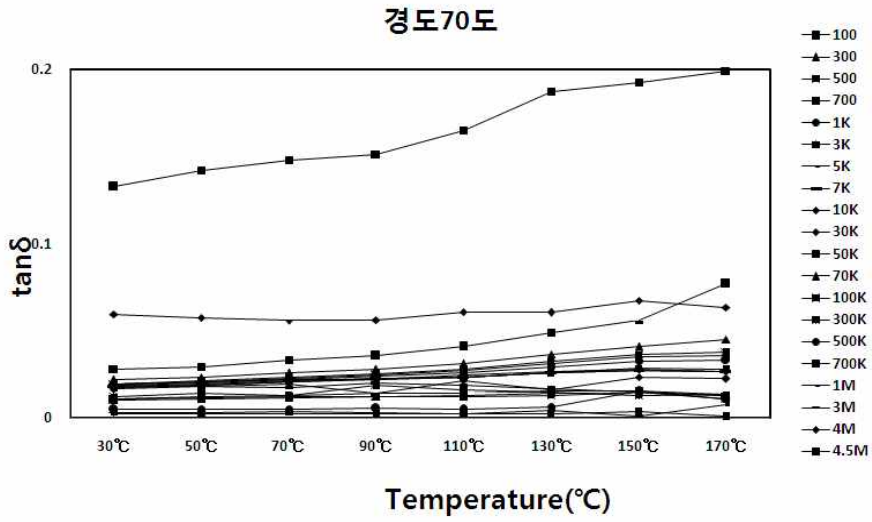


Fig. 14. Temperature dependence of $\tan\delta$

그림 13은 경도 70도도 50도,60도 시료에 비해 C값은 커지고,온도의존 특성으로 정전용량 C값으로 주파수가 고주파로 감소되면 고주파 영역에서는 1MHz기준으로 급격이 감소됨을 확인할수 있다.

그림 14은 유전손실로 고주파수일수록 증가되면 저주파에서 고주파 영역 갈수록 유전손실은 소폭으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

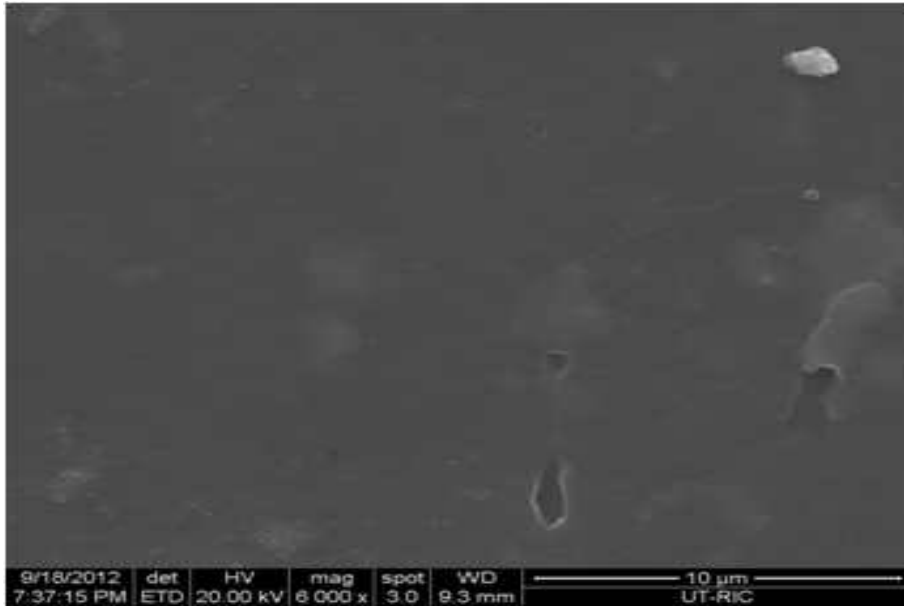


Fig. 15. sem 50degrees

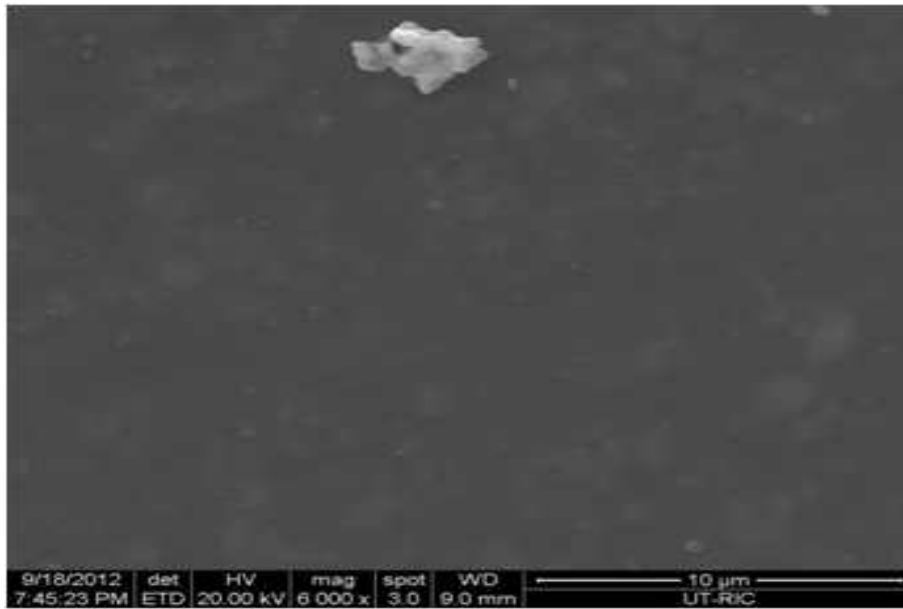


Fig. 16. sem 60degrees

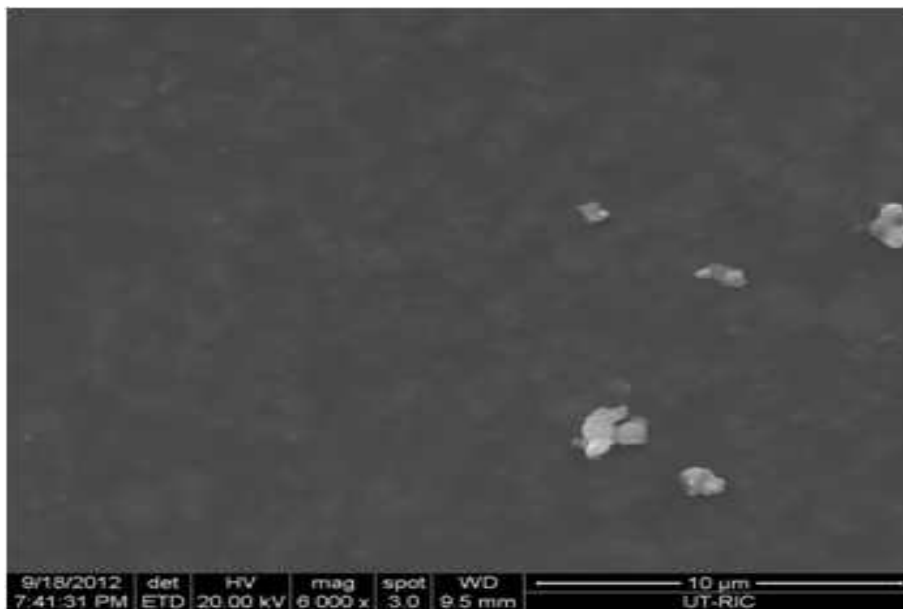


Fig. 17. sem 70degrees

사진15, 16, 17은 시료각각을 6000배 확대한 사진으로 경도가 증가할수록 흰색 조밀함을 알 수 있다.

4. 결 론

전선용 실리콘고무의 전기 절연성을 조사하기 위한 유전특성의 연구 결과는 다음과 같다

1. 전선용 실리콘 유전정접 특성은 저온영역에서 보다 고온영역에서 유저분산이 넓고, 유전손실은 커짐을 알수 있다.
2. 주파수의존성 실험에서는 저주파에서 유전분산이 넓고, 주파수가 고주파일수록 유전분산 폭이 좁고, 유전손실이 작게 나타났으나 어느 일정 고주파 1MHz에서는 유전손실이 크게 증가하는 것을 알수 있었다
3. 경도 50도,60도,70도 경도가 큰 시료일수록 C값은 커지고, 주파수의존 특성으로 정전용량 C값으로 온도가 상승할수록 감소되면 고주파 영역에서는 1MHz기준으로 급격히 감소됨을 확인할수 있다.
4. 경도가 클수록 50도,60도,70도 또한 유전손실로 온도가 상승할수록 증가되면 저주파에서는 유전분산이 넓게 나타나고, 고주파 영역에서는 좁게, 감소폭이 나타나고, 그리고 1MHz기준으로 급격히 증가함을 확인할수 있다
5. 이에 전선용 실리콘 유전특성은 경도가 증가할수록, 온도가 고온일수록 유전손실이 크게 증가한다.
6. 또한 특정고주파 1MHz기준이상 영역에서는 유전손실이 크게 증가함을 알수 있었다.

5. 참 고 문 헌

- [1] Tim A. Osswald. Georg Menges,(1998) "Polymeric Materials Science and Engineering" pp.385~408
- [2] H. K. Yeo and H.S. Jeoung(1999) "Synthesis and Properties of Silicone Rubber Compound" Industrial and Engineering Chemistry outlook 2, Issue 4 pp.30~40
- [3] Geun Mook Choi(2003) "Silicone as the Advanced Materials of 21st Century " Industrial and Engineering Chemistry outlook 6, Issue 1 pp.4~11