

고압절연용 실리콘고무의 전기특성 및 물성에 관한 연구

지 원 영* · 이 준 호

*(주) 해룡실리콘 호서대학교 전기공학과

(2002년 2월 8일 접수, 2002년 2월 26일 수정, 2002년 3월 13일 채택)

Electrical and Mechanical Properties of Silicone Rubber for High Voltage Insulation

W. Y. Ji*, J. H. Lee

*Hae Ryong Silicone Co., Ltd. Dept. of Electrical Eng., Hoseo Univ.

(Received February 8, 2002, Revised February 26, 2002, Accepted March 13, 2002)

요 약 : 고압에사용 실리콘 고무를 제조하기 위해 사용되는 polydimethylsiloxane(PDMS)의 vinyl 기 함량과 실리카의 종류가 전기특성 및 물성에 미치는 영향을 연구하였다. 실리콘 폴리머의 비닐함량이 증가함에 따라 가교밀도와 경도가 높아졌으며 이로 인해 인장강도, 체적저항 및 트래킹 특성이 증가하였다. 진식실리카로 보강된 실리콘 고무가 습식실리카로 보강된 실리콘 고무보다 전기적 특성 및 물성이 우수하였으며 이는 실리카에 존재하는 수분의 함량에 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT : This study was carried out to investigate the influences of the vinyl content of polydimethylsiloxane(PDMS) and type of silica on the electrical and mechanical properties of silicone rubber for high voltage insulation. When the content of vinyl group was increased, cross-linking density and hardness were increased, and tensile strength, volume resistivity and tracking resistance were improved. The mechanical and electrical properties of silicone rubber reinforced with fumed silica were higher than those of silicone rubber reinforced with precipitated silica. It was found that the electrical and mechanical properties of silicone rubber were influenced greatly by the water contents of silica.

Keywords : vinyl content of silicone rubber, electrical and mechanical properties, fumed silica

I. 서 론

유기 과산화물을 이용하여 경화하는 실리콘고무 제조방식은 가장 오래된 방식이면서 가장 많은 연구가 이루어진 분야이다. 1939년에 실리코이 산업 제품으로 등장한 이후 1944년에 열경화성 실리콘 고무(HTV-silicone)가 공업적으로 적용되었으며 현재까지 규소 원자의 유기 치환기를 변화시키거나 polydimethylsiloxane(PDMS)의 분자량을 변화시킴으

로써 실리콘 제품의 응용분야를 넓혀왔다. 최근에는 고전압용 절연재료로서 폴리에틸렌 계통의 재료를 대신하여 여러 가지 유기물 고분자를 절연재료로 사용하고 있으며, 이중에 실리코계 절연재가 가장 많이 응용되고 있다.^{1~3}

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 적

†대표저자(e-mail : wjji@hrsilicone.com)

용되고 있는데, 이는 polyvinylchloride(PVC)나 polyethylene(PE)과 같은 열가소성 물질이 광범위하게 사용되지만 IEC 216 에서 허용하는 사용온도는 PVC의 경우 70℃, PE의 경우 70℃, crosslinked-PE의 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.^{4,5}

대부분의 PDMS는 siloxane 결합의 silicone 원자에 alkyl기와 alkenyl기가 결합된 화합물이나 내한성, 절연성 및 내유성 등을 향상시키기 위해 phenyl, trifluoromethyl 및 nitrile 기들을 도입해주며^{6,7} 내트래킹 특성을 부여하기 위해 Al(OH)₃ 및 Mg(OH)₂와 같은 각종 충전제를 배합하여 사용하고 있다.^{8,9} 그러나 실리콘 고무의 주성분인 vinyl기를 함유한 PDMS나 보강성 실리카와 같은 기초 원재료에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 실리콘 폴리머의 vinyl 함량 및 보강성 실리카의 종류가 물성 및 전기특성(체적저항, 절연파괴강도, 트래킹 특성 등)에 미치는 영향을 실험하여 고압절연용 실리콘 고무제조에 대한 기초 소재의 특성을 이해하는데 목적을 두었다.

II. 이 론

실리콘 고무란 비닐 그룹을 함유한 PDMS에 보강성 실리카를 보강하여 기계적 강도를 높인 것으로 실제 응용되는 분야에 따라 PDMS의 vinyl 함량과 보강성 실리카의 종류를 달리하여 사용하고 있다.

PDMS의 vinyl 함량에 따른 응용 분야를 Table 1에 정리하였다. 실리콘 고무에 사용되는 보강성 실리카는 제조 방법에 따라 건식실리카와 습식실리카로 분류되며 이들 제조 방법을 Scheme 1에 나타내었다.

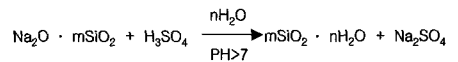
Scheme 1에서 보면 건식 실리카(Fumed silica)는 수소와 산소의 존재하에서 사염화 규소를 1000℃

Table 1. Application of Silicone Rubber According to the Vinyl Content of PDMS

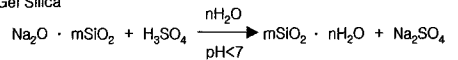
Vinyl content (mol %)	Application of silicone rubber
0.05 ~ 0.15	Low hardness, High elongation
0.15 ~ 0.35	Normal silicone rubber, Lower compression set
0.35 ~ 1.0	High tear strength
1.0 ~	Self bonding silicone rubber, Primer

(1) Wet method

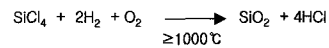
a) Precipitated Silica (PPT silica)



b) Gel Silica



(2) Fumed method



Scheme 1. Synthesis of silica.

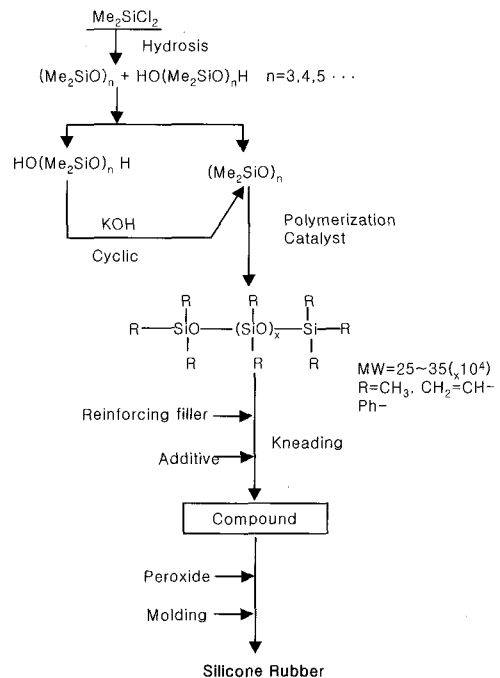


Figure 1. Compounding of silicone rubber.

이상의 고온으로 반응시켜 제조되며 이런 공정으로 얻어진 실리카는 7~40 nm의 작은 입자경을 갖고 있으며, 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 Figure 1과 같이 이루어지며 실리카의 표면에 존재하는 -OH기에 각종 silane coupling agent를 이용하여 가수분해 반응으로 실리카를 표면 처리함으로써 기계적 강도, 내열성, 및 전기적 특성 등을 높이고 컴파운딩을 장기 보관시 발생하는 crepe hardening을 방지시킨다.

III. 실험

1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 실리콘 폴리머는 다양한 vinyl기를 갖는 PDMS로 Bayer사의 제품을 사용하였고, 보강성 실리카로 사용된 silicon dioxide는 Deggusa사에서 건식법으로 제조한 A-200과 Nippon Silica사에서 습식법으로 제조한 LP를 사용하였으며 이들의 특성을 Table 2와 Table 3에 각각 나타내었다. 가교제로 사용한 과산화물은 Aldrich사에서 공급하는 2,5-dimethyl 2,5-t-butylperoxy hexane(DMBPH)를 사용하였으며 이들의 화학구조는 다음과 같다.

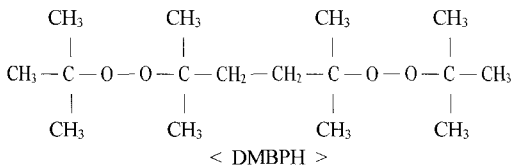
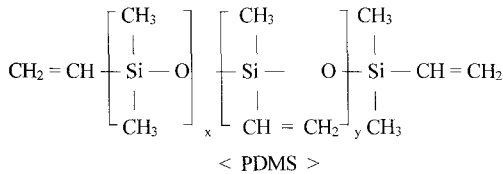


Table 2. Specification of Polymer

	A Type	B Type	C Type
Vinyl content (mol %)	0.05	0.10	0.20
Molecular weight (Mw)	7 x 10 ⁵	7 x 10 ⁵	7 x 10 ⁵
Molecular weight distribution (Mw/Mn)	1.41	1.42	1.41

Table 3. Properties of Silica

	Fumed Silica (Fumed Silica)	Precipitated Silica (PPT Silica)
BET surface area (m ² /g)	200	200
SiO ₂ content (%)	99.7	99.0
pH Value	5	6.5
Specific gravity (g/cm ³)	2.0	2.0
Water content (%)	0.5	2.5

Table 4. Composition of Specimen Used for Testing

Specimen	A1	B1	C1
Polymer	A type	B type	C type
Polymer type	A type	B type	C type
Polymer	100[PHR]		
Fumed silica	0~50[PHR]		
Coupling agent	2[PHR]		

Specimen	A2	B2	C2
Polymer	A type	B type	C type
Polymer type	A type	B type	C type
Polymer	100[PHR]		
PPT silica	0~50[PHR]		
Coupling agent	2[PHR]		

2. 컴파운딩

실리콘 고무의 물리적 특성 및 전기특성을 파악하기 위해 Table 4와 같은 조성으로 컴파운딩 하였다. 즉, 보강성 실리카의 함량을 0 phr에서 50 phr 까지 10 phr 단위로 변량시키면서 컴파운딩하였다.

컴파운딩 기계는 Haake사제 Kneader(Model : KL 10)을 사용하였고 초기 2시간 동안은 25℃에서 25 rpm으로 실리카를 분산시킨 후 180℃에서 8시간 동안 40 rpm으로 kneading 하였으며 150℃에서 1시간 동안 진공으로 미반응된 불순물들을 제거한 후 실온 (20~30℃)에서 24시간 숙성시켜 실리곤 고무 컴파운드를 제조하였다.

3. 시험편의 제작

숙성된 실리곤 컴파운드 1 kg을 open roll에 투입한 후 5분동안 연질화 시켰으며 연질화된 컴파운드에 과산화물(DMBPH) 0.5 phr을 투입하여 15분 동안 혼련하여 2 mm의 두께로 프리폼하였다. 150 MPa의 압력을 가하는 유압프레스로 175℃에서 10분 동안 가교시켜 시험편을 제조하였다. 절연파괴, 체적저항 및 트래킹 시험을 위한 시험편의 규격을 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Size of Test Specimen

	Thickness (mm)	Length (mm)	Width (mm)
Dielectric strength	1	60	60
Volume resistivity	2	40	40
Tracking resistance	6	50	120

4. 물성 측정

ASTM 시험법에 의거하여 제조된 실리곤 고무의 가교 밀도는 Monsanto사제 Oscillation Rheometer (Model : ODR 100)를 사용하여 175℃에서 측정하였으며 경도는 Shore A 정도계를 사용하였다. 인장장도, 신장율 및 인열장도 등의 물성은 Instron 사제 만능재료 시험기(Model : 4411)를 사용하여 측정하였다.

5. 절연 파괴시험(Dielectric Breakdown Test)

실리곤 폴리머의 절연파괴 강도를 측정하기 위해 교류전압 파괴 시험을 ASTM D149 사양에 준하여 시행하였다. 전극의 형태는 구 대 구(sphere-sphere)로써 구의 직경은 12.7 mm 이며 옆면으로의

파괴를 방지하기 위하여 실리곤 오일속에서 실험하였으며 온도는 상온을 유지하였다. 또한 실리곤 컴파운드를 상기에 서술한 방법으로 제작하여 슈트상으로 절연파괴강도를 측정하였다. 실험 방법은 0 V 에서 시작하여 파괴가 발생할 때까지 시험전극에 일정하게 전압을 인가시키는 단시간 시험법(short time test)을 사용하였으며 시료의 두께는 1mm로 하여 측정하였다.

6. 체적저항 시험(Volume Resistivity Test)

실리곤 폴리머종류 및 실리카의 종류에 따른 전기특성의 상관관계를 알아보기 위하여 체적저항을 측정하였다. 체적저항기는 TOA Electronics 사의 모델 SM-10E 였으며, 시료는 2 mm 두께로 가교된 시험편을 사용하였다. 체적저항기의 구조는 Figure 2와 같다. 실리곤 폴리머에 각각 0~50 phr 까지 10 phr 단위로 실리카 컴파운딩 한 것을 가지고 체적저항을 측정하였다.

7. 트래킹 시험

트래킹 시험용 오손액은 증류수에 도전성 첨가제 $\text{NH}_4\text{Cl}(0.200 \pm 0.004 \text{ wt}\%)$ 와 계면활성제 Triton X-100($0.020 \pm 0.002 \text{ wt}\%$)를 첨가하여 준비하였다. 시험시에 오손액을 8장의 거름종이 위에 떨어뜨려 거름종이를 거쳐 시료의 표면을 타고 흘러내리도록 하였으며 오손액의 유량은 시험에 앞서 연동펌프를 동작하여 유량을 측정한 후 원하는 유속에 맞도록 펌프속도를 조정하였다. 오손액의 유속은 IEC 기준에 의해 0.6 ml/min로 하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 실리곤 고무의 물성

DMBPH에 의한 실리곤 고무의 가교 메카니즘은 scheme 2 와 같다.¹⁰ Scheme 2에서 보면 DMBPH에 의해 vinyl 기가 가교점으로 작용하여 망상 구조를 형성하여 고무의 성질을 나타내고 있다. 따라서 vinyl 기의 함량에 따라 물리적 특성 및 전기적 특성에 많은 영향을 미친다. PDMS의 vinyl 기의 함량에 따른 물리적 특성을 Table 6에 정리하였다.

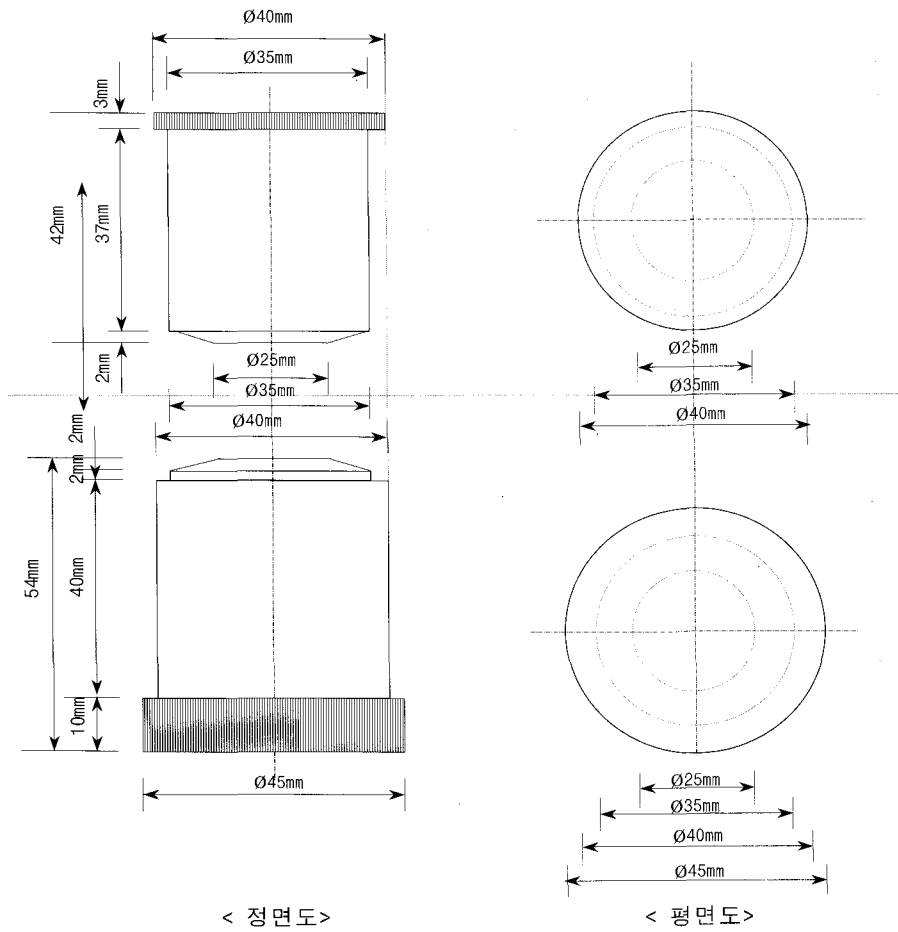
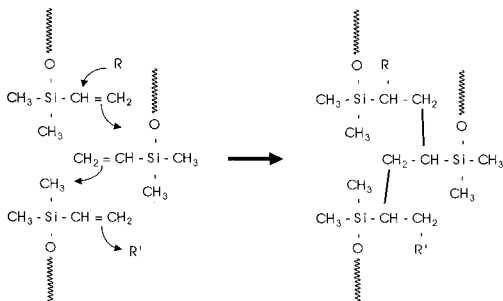


Figure 2. Schematic diagram of volume resistivity test.



Scheme 2. Cross-linking of silicone rubber by peroxide.

Table 6. Mechanical Properties of Silicone Rubber Reinforced with Fumed Silica(40 phr) According to Vinyl Contents of PDMS

	A polymer	B polymer	C polymer
Hardness (Shore A)	46	52	59
Tensile strength (N/mm ²)	9.2	10	10.4
Elongation at break (%)	360	270	210
Tear strength (N/mm)	23.5	21.5	18.6
T ₉₀	3.14	3.21	3.43
Maximum torque (N-m)	2.38	2.70	3.14

Table 6에서 보면 vinyl 함량이 증가함에 따라 경도 및 인장강도가 높아졌다. 즉, 건식실리카를 40 phr 보강시킨 경우 A type의 PDMS를 사용한 실리콘 고무는 경도가 46(Shore A)에서 C type은 59(Shore A)로 높아졌으며, 인장강도는 A type의 PDMS를 사용한 경우 9.2 N/mm²에서 C type의 PDMS를 사용한 경우 10.4 N/mm²으로 증가하였다. 반면 신장율은 A 폴리머의 경우 360%에서 C type의 PDMS의 경우 210%로 감소하였다. 이는 가교밀도가 높아져 경도가 증가하고 신장율이 감소하였음을 나타낸다.

Vinyl 함량이 0.05 mol%를 함유한 A type의 PDMS에 습식실리카와 건식실리카를 0에서 50 phr 까지 10 phr씩 변량하여 제조한 실리콘 고무의 경도 및 인장 강도를 Figure 3과 Figure 4에 나타내었는데 두 경우 모두 실리카의 함량이 증가함에 따라 경도 및 인장강도가 증가하였으며 건식실리카가 습식실리카보다 경도가 높고 인장강도가 우수하였다. 이는 실리콘 컴파운딩시 Figure 5와 같이 전단응력에 의해 agglomerated particles의 3차원 구조(tertiary structure)가 secondary particle(agglomerated particle)로 되어 실리콘 폴리머에 분산됨으로서 물리적 특성을 향상시켜주는데¹¹ 건식법으로 제조된 실리카는 표면에 -OH기의 함량이 상대적으로 적기 때문에 실리카 입자간의 interaction이 약하여 니딩공정에서 silica가 tertiary structure에서 secondary particle 상태로 쉽게 된다. 반면 습식실리카는 silica의 표면에 있는 -OH기에 의해 실리카 입자간의 hydrogen bond에 의해 3차원구조를 형성하고 있기 때문에 니딩공정에서 완전한 secondary particle 화가 이루어지지 않았으므로 기계적 강도가 약하고 가교밀도가 낮은 것으로 추정된다.

2. 실리콘 고무의 전기특성

절연파괴시험(dielectric breakdown test)은 유전체의 절연성을 평가하는 가장 기본적이며 직접적인 방법의 하나로써 인가전압의 형태에 따라 직류, 교류, 충격파(impulse)시험으로 대별된다. 본 연구에서 채택한 ASTM D149 시험법은 서로 다른 종류의 절연체들간의 상대적 절연강도를 비교하는데

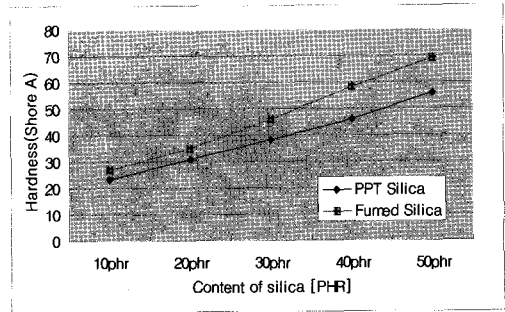


Figure 3. Hardness of silicone rubber according to the vinyl contents of PDMS.

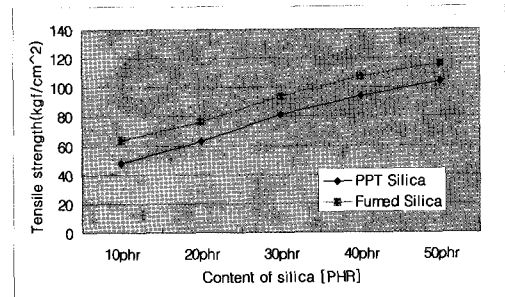


Figure 4. Tensile strength of silicone rubber according to the vinyl contents of PDMS.

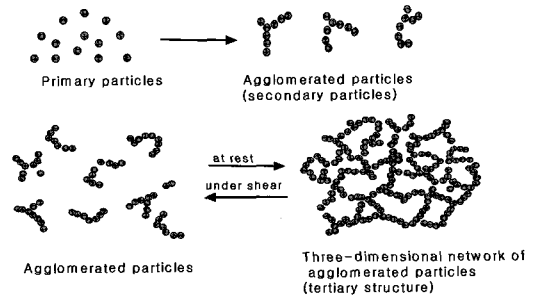


Figure 5. Interaction between silica particles.

이용되며 그 결과치가 바로 절연체의 고유절연강도(intrinsic dielectric strength)를 뜻하지는 않는다.

본 연구에서는 현재 가정용 운전 주파수인 60 Hz의 교류전압을 인가하여 절연파괴시험을 행했으며 시료 당 10개의 시험편을 준비하여 각 두께를 측정후 시험하였고, 그 결과로부터 최대치와 최소치를 제외한 8개 시험편의 평균치로 시료의 절연 파괴강도를 결정하였다.

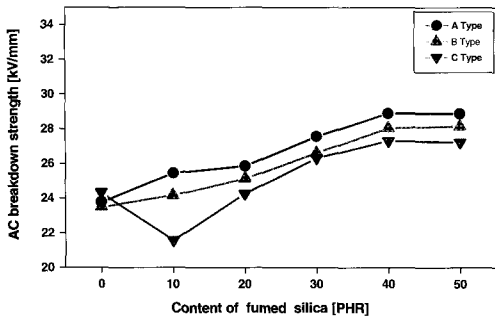


Figure 6. Dielectric strength of silicone rubber with the content of fumed silica.

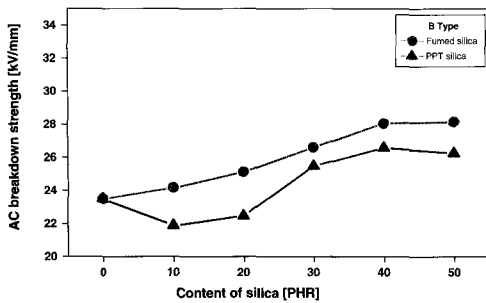


Figure 7. Dielectric strength of silicone rubber with the type of silica.

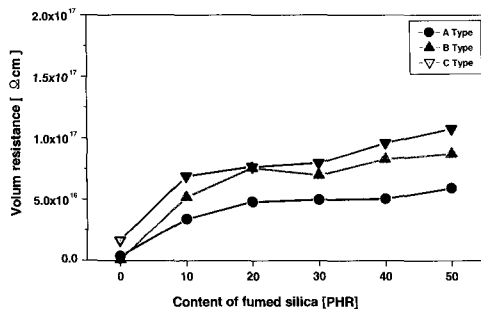


Figure 8. Volume resistivity of silicone rubber reinforced by fumed silica according to the vinyl content of PDMS.

Figure 6은 건식 실리카를 0~50 phr 보강시킨 실리콘 고무의 vinyl 기의 함량에 따른 절연파괴강도를 실험한 결과이다. 건식실리카에서는 비닐기의 함량이 적은 A type의 PDMS가 가장 우수한 절연 파괴 강도를 나타내었으며 실리카의 함량이 40 phr

이상에서는 포화현상이 발생하였다. 이는 실리콘 고무에 잔존한 vinyl 기가 고압의 전계가 인가될 때 vinyl group이 분해되면서 절연파괴가 일어나기 때문으로 추정된다.

Figure 7은 B type의 PDMS에 대한 실리카의 종류별 절연파괴강도를 실험한 결과로서 제조 방법이 서로 다른 두 실리카를 비교한 경우 건식법에 의해 만들어진 실리카가 습식법으로 만들어진 실리카에 비해 절연파괴강도가 높게 나타났다. 이는 -OH기가 적은 건식실리카가 실리카 입자간의 interaction이 약하기 때문에 니딩과정에서 분산이 잘 이루어 졌으며 이로 인해 가교밀도가 높아졌기 때문이라 사료된다.

Figure 8은 건식실리카가 보강된 실리콘 고무에서 PDMS의 vinyl 함량에 따른 체적저항 값을 측정 한 것으로 건식실리카의 경우 vinyl 기의 함량이 많을수록 높은 체적저항 값을 나타내었다. 즉, 50 phr의 건식실리카로 보강된 경우 A type이 $4.9 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 반면 C type의 PDMS를 사용한 실리콘 고무의 체적저항은 $1.1 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 이는 vinyl 기의 함량이 많은 PDMS일수록 가교점이 많아 가교밀도가 높아졌기 때문이다. Figure 9는 습식실리카가 보강된 실리콘 고무에서 PDMS의 vinyl기 함량에 따른 체적저항 값을 측정한 것으로 10 phr까지는 PDMS의 vinyl기의 함량에 영향을 받았으나 20 phr 이상의 실리카가 보강되었을 경우 vinyl 기의 함량에 거의 영향이 없었다. 이는 습식실리카를

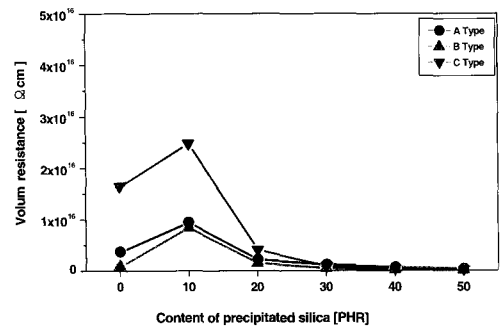


Figure 9. Volume resistivity of silicone rubber reinforced by PPT silica according to the vinyl content of PDMS.

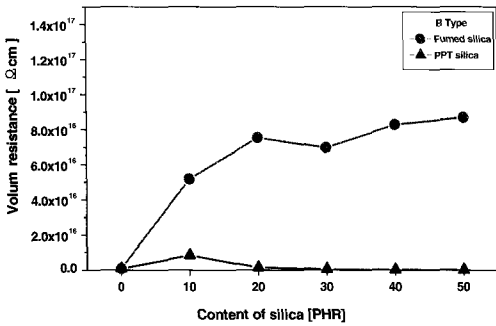


Figure 10. Volume resistivity of silicone rubber with the type of silica.

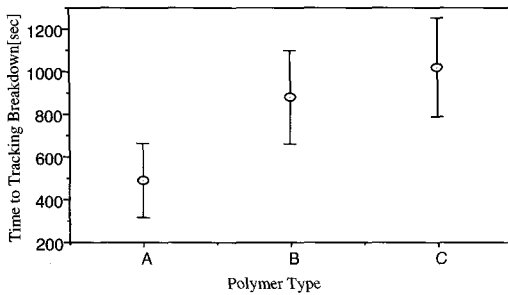


Figure 11. Tracking property of silicone rubber with the vinyl content of PDMS.

증가시킴에 따라 실리콘 고무에 존재하는 -OH 기의 함량이 증가하였기 때문에 체적저항은 -OH기와 같은 극성물질의 함량에 많은 영향을 받을 것을 알 수 있다. Figure 10은 B type의 PDMS에 실리카의 종류에 따른 체적저항값을 비교한 것으로 건식실리카가 습식실리카보다 높은 값을 나타내었으며 이는 실리카에 존재하는 극성물질인 -OH기의 함량에 기인한 것이다.

3. 트래킹 특성

일반적으로 실리콘 고무에 트래킹 특성을 향상시키기 위해 Al(OH)₃와 Mg(OH)₂ 등의 금속수산화물을 사용하고 있다. 그러나 본 실험에서는 이런 트래킹 특성 향상제를 사용하지 않은 상태에서 순수한 폴리머의 종류에 따른 트래킹 특성을 이해함으로써 기초배합 설계시 폴리머의 선택에 도움을 주고자 하였다. Figure 11과 같이 실리콘 폴리머의 종류에 따른 트래킹 실험 결과 비닐함량이 높을수

록 내트래킹 특성이 우수하였다. 즉, A type의 PDMS를 사용한 실리콘 고무의 경우 약 500 sec에서 breakdown이 되었으나 비닐기의 함량이 많은 C type의 PDMS를 사용한 경우 약 1010 sec에 breakdown되었다. 이는 비닐함량이 증가하여 가교밀도가 높아졌으며 이로 인해 내열 및 난연 특성이 증가하였기 때문이다.

V. 결 론

실리콘 고무에서 PDMS의 비닐기의 함량과 실리카의 종류에 따른 전기 특성 및 물성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Vinyl기의 함량이 증가함에 따라 경도 및 레오메터의 최대토크가 증가하였으며 이는 비닐기의 함량이 많을수록 가교밀도가 높아짐을 알 수 있었다.
- 2) 절연 파괴 강도는 비닐기의 함량이 적은 A-type의 폴리머를 사용한 것이 가장 높았으며 실리카의 함량이 증가할수록 절연파괴 강도도 증가하였다.
- 3) 내트래킹 특성은 PDMS의 비닐기 함량이 증가할수록 우수하였다.
- 4) 습식 실리카보다 건식실리카가 높은 절연파괴 강도를 나타내었으며 이는 습식실리카보다 건식실리카로 보강한 것이 가교밀도가 높기 때문이다.
- 5) 습식실리카보다 건식실리카를 사용한 것이 높은 체적저항을 보여주었으며 습식실리카의 경우 실리카의 함량이 증가할수록 감소하였다. 반면 건식실리카의 경우 실리카의 함량이 증가할수록 체적저항을 증가하였으며 보강성 실리카의 -OH 함량이 전기특성에 많은 영향을 미쳤다.

참 고 문 헌

1. A. R. Blythe, "Electronic properties of Polymers", ed. by J. Mort and G. Pfister, John Wiley and Sons, New York, 1982.
2. K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. phys.*, **9**, 341 (1941).

3. J. Vanderschueren, *J. Polym. Sci.*, **15**, 873 (1977).
4. Y. Wada and R. Hayakawa, *J. Appl. Phys.*, **15**, 2041 (1976).
5. A. Toureille and J. P. Reboul, *Ann. Soc. Sci.*, **89**, 190 (1975).
6. S. Kole, T. K. Chaki, A. K. Bhowmick, and D. K. Tripathy, *Poly. Degradation Stability*, **41**, 109 (1993).
7. L. A. Duel and M. J. Owen, *J. Adhes.*, **16**, 49 (1983).
8. R. Gottaux, *IEEE Trans. Insul.*, **EI-13**, 1 (1978).
9. H. G. Cho and Y. K. Park, *KIEEME*, **10**, 8, 770 (1997).
10. W. Noll, "Chemistry and Technology of Silicone", ed. by B. Hazzard and M. Landau, p. 392, Academic press, New York, 1968.
11. G. Koerner, M. Schulze, and J. Weis, "Silicones Chemistry and Technology", p. 65, Vulkan Publishing, Germany, 1991.