

Silicone Fluid들이 실리콘 고무의 절연특성에 미치는 영향(1)

강동필, 박효열, 안명상, 김대환, 이 후범*, 오세호*

한국전기연구원, 동양실리콘(주)*

Effects of Silicone Fluids on Insulation Properties of Silicone Rubber

Dong-Pil Kang, Hoy-Yul Park, Myeong-Sang Ahn, Dae-whan Kim, Hoo-Bum Lee*, Se-Ho Oh*

Korea Electrotechnology Research Institute, Dong Yang Silicone Co.*

Abstract

전기방전에 대한 shed 재료의 열화내성과 우수한 발수성의 장기간 유지특성은 폴리머 애자의 장기성능에 있어서 가장 중요한 인자들이다. 애자 제조시 무결점 성형성 또한 중요한데 열화내성을 확보하기 위해 다량의 ATH의 첨가가 수반되기 때문에 적절한 process oil의 사용이 불가피하다. 사용하는 오일의 종류와 량에 따라 옥외절연물의 장기성능에 영향을 주는 표면발수성이나 방전내성은 크게 차이가 나는 것으로 밝혀지고 있다.

본 논문에서는 화학적 구조와 점도가 다른 몇 가지 실리콘 fluid들을 실리콘 고무에 처방하여 기본물성과 초고압 옥외절연물의 shed 재료로서 장기성능에 영향을 주는 방전열화내성과 표면발수성의 회복특성을 평가하였다. 실리콘 고무의 무결점 사출성형에 가소도가 중요한데 동일한 무기물 첨가조건에서 유사한 가소도를 갖게 하는데 필요한 량은 fluid들의 종류에 따라서 상당한 차이가 있었다. 특히 PDMS는 점도는 낮지만 분자량이 커서 많은 량이 첨가되어 기계적 특성저하가 크게 일어났다. 코로나 처리후 발수성 회복특성은 fluid들의 분자크기와 반응기의 종류에 따라 상당히 영향을 받았으며 분자가 클수록 초기회복속도는 다소 느려도 최종의 상시발수성은 다소 높게 유지되었으며 2일 이내에 거의 초기 접촉각으로 회복되었다. 내아크성은 무게손실이 적을수록 오차범위도 작은 안정된 특성을 보였으며 fluid들의 종류에 따른 무게손실의 차이는 크지 않았다. 트레이킹 방전에 의한 무게 감소는 fluid의 분자가 크면서 페닐기를 가진 fluid들이 첨가된 고무가 우수한 특성을 보였다.

Key Words : Hydroxy silicone oil, silicone rubber, hydrophobicity, contact angle, corona treatment

1. 서 론

폴리머 애자용의 고무소재들이 자기재에 비하여 내열성과 내후성이 미약하지만 오염과 습윤조건 하에서 폴리머 애자는 우수한 절연성능을 보이는 것으로 밝혀지고 있다[1,2]. 폴리머 애자의 고무소재가 장기간의 전기방전으로 절연성능저하가 문제될 수도 있는데 이는 소재의 종류 및 소재의 처방에 따라 상당히 다르게 나타나고 있다[3,4]. 최근 shed 용 소재로 고무를 사용한 폴리머 애자들의 보급이 확대되면서 고무소재 종류의 선택과 더불어 고무소재의 최적배합처방을 개발하기 위한 노력이 진행되

고 있다.

옥외절연물 표면이 오염되고 물에 젖으면 누설전류 상승, 국부적 건조대 형성, 전기방전의 발생 등의 과정을 거쳐 shed 재료의 열화가 진행된다[5]. 사용환경에 따라 정도 차이는 있지만 오염과 습윤의 불가피성을 고려해 볼 때 shed 재료의 발수성과 전기방전에 의한 열화내성은 대단히 중요하다.

실리콘 고무의 배합조성에서 저분자성 실리콘 오일의 처방은 발수성 회복특성, 가공성, 폴리머와 무기물 보강재의 계면특성 향상 등의 측면에서 검토되어야 하는데 특히 고무내부로부터 표면으로의 확산성과 오염물질 표면에서의 wetting에 의한 소수성

으로의 개질능력 외에 오일자신의 방전환경에서의 열화내성을 고려하여야 한다. 특히 반응성 fluid들은 표면방전 시 첨가된 무기물 표면이 친수성 상태로 변하는 것을 저지하는 효과가 기대되므로 고무의 처방 시 저분자성 fluid들의 처방에 대한 연구가 필요하다.

본 논문에서는 화학적 구조와 분자량이 상당히 다른 몇 가지 실리콘 fluid들을 첨가하여 실리콘 고무로서의 일반적 물성과 가공성을 평가하고 초고압 옥외절연물의 shed 재료로서 장기성능에 영향을 주는 방전열화내성과 표면발수성의 회복특성에 대해서 연구하였다.

2. 실험

2.1 ATH의 입도 및 형상분석

Antitracking agent로 사용한 ATH의 입도분포 측정에는 Seishin Enterprise사의 Micron Photo Sizer SKC-2000을 사용하였고 입자의 형상을 조사하기 위하여 IPA에 분산시킨 슬러리 액체를 mount 위에 적가하여 건조시킨 뒤 SEM으로 조사하였다.

2.2 실리콘 고무 컴파운드의 제작

일본 도시바 실리콘의 base gum과 Huber(1.1 μ m)사 ATH를 사용하였다. 고무처방에 사용된 fluid의 종류, 270정도의 가소도를 갖게 하는데 사용된 fluid들의 량, 컴파운드명을 표 1에 정리하였다. 처방에 사용된 Fluid들의 함량은 예비 컴파운드 과정을 거쳐 결정되어졌다. 처방된 구성성분들을 계량하여 투입하고 kneader를 사용하여 혼합하였으며, 평가용 실험시편은 프레스를 사용하여 180 $^{\circ}$ C에서 10분간 경화시켜 제작하였다.

표 1. 실리콘 고무 컴파운드의 구성성분

Ingredients(phr) \ Name	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Base Gum	100	100	100	100	100	100
ATH Content	150	150	150	150	150	150
PDMS(50 cPs)	21					
OH-t-PDMS(50 cPs)		3				
OH-t-PDMS(70 cPs)			6.5			
MeO-t-PDMS(10 cPs)				6		
MeO-t-PDMS(40 cPs)					7	
Methylphenylsilsesquioxane(70 cPs)						8

2.3 실리콘 고무 컴파운드의 일반물성 평가

고무의 사출성형성과 기계적 특성을 조사하기 위하여 가소도, 경도, 인장강도, 인열강도, 신율 등을 평가하였다. 가소도는 William Plasticity Test Machine(Ueshima-Japan, No. 891517), 경도는 shore A 경도계(GS-710 JIS 정압 하중기), 그리고 인열강도, 인장강도, 신율은 Shimadzu AG-1 Test Machine으로 측정하였다.

2.4 코로나 방전에 의한 실리콘 고무표면의 열화

코로나방전 처리장치(Tantec GmbH, Denmark)는 10 cm의 진폭을 가지고 초당 1회씩 scan(왕복운동)을 하도록 제작되어 있으며, 상압에서 균일한 코로나 방전을 발생시키기 위하여 25 kHz, 10 kV의 전원을 사용하였다. 실험에 사용한 판상시편의 크기는 100 \times 100 \times 2 mm³이었으며 각 시편별로 100, 200, 1,000 회로 나누어 코로나 방전열화실험을 행하였다. 방전열화된 시편으로 SEM을 사용하여 표면열화정도를 비교하였으며 발수성 회복특성을 평가하였다.

2.5 발수성 측정

코로나 방전 처리된 실리콘 고무표면의 열화에 따른 발수성 감소와 경과시간에 따른 발수성 회복특성을 조사하기 위하여 Surface and Electro-Optics사의 Dynamic Contact Angle Meter를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 적가한 물의 량은 10 μ l이었으며 적가 10초 후에 값을 측정하였다.

2.6 내아크성 측정

실리콘 고무는 아크에 의하여 탄화가 되지 않으므로 본 연구에서는 시편에 420초의 아크를 발생시킨 후 그 때까지의 무게손실을 측정하여 열화정도의 기준으로 삼았다. 지름 2.4 mm의 텅스텐 제질로 된 1쌍의 전극을 서로 6.35 mm의 간격으로 시료의 면상에 배치하고 전극 간 전압은 12,500 V로 설정하여 측정하였다. CEAST사의 Arc vis를 사용하여 측정하였다.

2.7 내트래킹성 측정

IEC 60587의 규정에 따라 내트래킹성을 측정하였으며 AC 4.5 kV 전압을 인가하였다. 이비온성 wetting agent가 첨가된 0.2g/l의 암모늄 크로라

이드 수용액을 전해액으로 사용하였으며 전도도는 2,400 μS 이었고 전해액의 유입속도는 0.6 ml/min이었다. 4.5 kV의 전압을 6시간 동안 인가 후 발생한 무게손실을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

실리콘 고무 컴파운드 시 process oil로 사용할 수 있는 fluid로는 비반응성인 PDMS와 터미널에 반응성기를 가진 것들이 있다. OH-t-PDMS들은 분자크기에 비해 점도가 높고 보강재 무기물 표면과의 화학반응이 기대될 뿐만 아니라 표면으로 migration 속도가 느리지만 오염물질에 대한 wetting성이 우수한 것으로 예상되며 점도에 따라서 이들 거동과 밀접한 관련성이 있을 것으로 예상된다. MeO-t-PDMS들은 유사한 분자량을 가진 OH-t-PDMS들 보다 점도는 낮지만 무기물 표면과의 반응성은 매우 크며 유동성도 상당히 다르다. 페닐기를 가진 fluid들은 실리콘 고무의 gum과 상용성이 부족하여 성형시 표면으로 심하게 스며 나오기 때문에 주로 이형제로 사용되어 왔는데 페닐기를 가진 silsesquioxane은 migration 속도와 절연 특성에 어떤 영향을 줄 것인가를 평가하는 것도 의미가 있을 것으로 보인다.

실리콘 고무의 제반물성들이 표 2에 정리되었는데 고무원료를 이용하여 무결점 폴리머 애자로 사출성형하기 위해서는 적절한 유연학적 특성이 요구된다. 가소도가 대체로 210~300 범위에 있어야 하는데 사출 성형에 적합한 270정도의 가소도를 맞추는데 사용된 fluid들의 첨가량은 fluid 종류에 따라 크게 차이가 났다(표 1).

표 2. 실리콘 고무 컴파운드의 일반물성

Properties \ Name	F1	F2	F3	F4	F5	F6
가소도	275	280	270	270	280	270
2차 경도	60	75	71	68	69	69
인장강도	50	59	50	48	54	57
인열강도	7	9	11	11	11	9
신율	235	155	195	221	253	247
비중	1.547	1.617	1.59	1.59	1.60	1.60

시료 F1, F2, F3, F4, F5 및 F6에 대하여 코로나를 100회 처리한 후 발수성의 회복특성을 측정한다.

결과가 그림 1에 주어졌다. 코로나 처리한 시편은 방전시 발생하는 열과 광에 의해 표면열화가 어느 정도 진행되었고, 표면이 전기적으로 charge되어 있을 가능성도 있으며 실리콘 분자사슬들이 유연하고 자유공간이 커 메칠기들이 코로나 방전처리하는 동안 내부로 향하도록 재배열되었을 가능성 등이 예상되는데 코로나 처리 직후에는 물이 완전히 퍼져 접촉각의 측정이 불가능하였다.

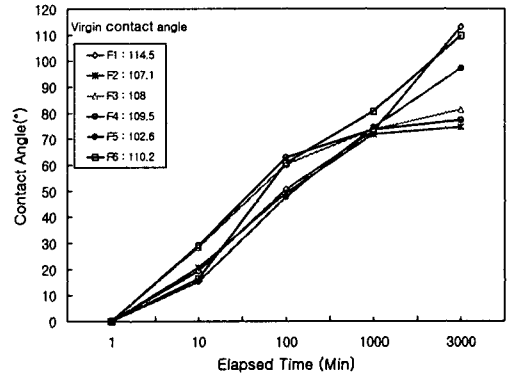


그림 1. 코로나 처리 후 경과시간에 따른 실리콘 고무표면의 접촉각 회복특성

경과시간이 1로 표기된 것은 코로나 처리한 후 바로 접촉각을 측정한 것이고 3,000 시간이 경과한 시편의 접촉각은 모든 시편에서 코로나 처리하기 전의 접촉각과 거의 유사한 값을 보였으며 이것은 2일 정도이면 원래 상태로 발수성이 회복되고 있음을 의미한다. PDMS와 페닐기를 가진 fluid들이 첨가된 고무들은 코로나 처리후 초기회복속도는 느렸으나 하루이상 경과된 후에는 발수성이 더 높게 회복되었다. PDMS는 분자가 상당히 커서 확산의 유동성이 낮아 회복이 느리고 페닐기를 가진 fluid는 페닐기의 부피가 커서 아주 짧은 시간에 민감하게 회복되지는 못 하지만 실리콘 gum과의 상용성도 낮고 무기물 표면과의 인력도 약하여 1-2시간이후의 회복속도는 아주 빠른 것으로 확인되고 있다. 그리고 이들은 친수성 화학기를 가지고 있지 않기 때문에 초기의 접촉각도 높은 특징을 가지고 있다. OH-t-PDMS들은 초기 접촉각이 낮았으며 방전처리후 초기회복특성은 우수하였으나 하루가 경과된 이후의 발수성은 낮게 유지되었다. 이것은 분자크기가 작아 초기 발수성 회복은 빠르지만 실록산 분자 양단에 친수성의 hydroxy기가 붙어 있어 일

정 이상으로 접촉각이 증가하지는 않는 것으로 보인다.

시료 F1, F2, F3, F4, F5 및 F6에 대하여 아크를 420초 동안 가한 후 나타난 무게손실을 측정한 결과를 그림 2에 나타내었다. 점도가 높고 페닐기를 가진 실리콘 fluid들을 첨가한 고무가 아크에 대한 무게손실의 절대량이 적고 동일 시편별 감소량의 오차도 적었다.

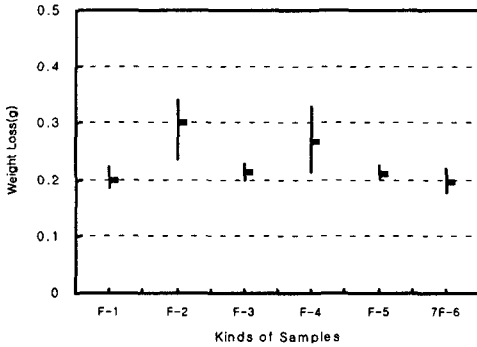


그림 2. 샘플의 종류에 따른 내아크성

시료 F1, F2, F3, F4, F5 및 F6에 대하여 4.5 kV의 전압을 인가하여 6시간 동안 트래킹방전을 시킨 후 발생한 무게손실을 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다.

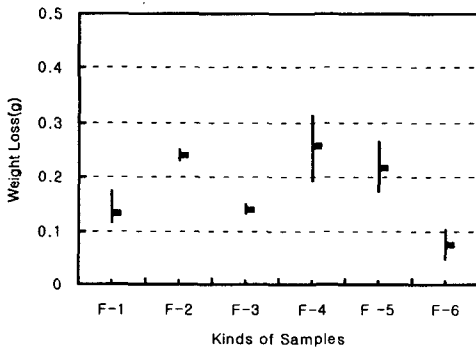


그림 3. 샘플의 종류에 따른 내트래킹성

메톡시기를 가진 실리콘 fluid들의 내트래킹성이 다소 불안정하며 무게 손실이 많으며 hydroxy기를 가진 fluid들은 점도가 낮은 것이 무게손실이 많았는데 트래킹 방전시 수분과 수증기에 대한 내수성은 분자량이 적을수록 나빠지는데 기인하는 것으로 보인다. 즉 트래킹 방전 시 표면에 물이 존재하고 전기방전에 의한 열과 광이 발생하는 조건에서 오

일분자가 적어 열화속도가 빠를 수도 있지만 방전 열이 발생하여 고온이 되면 터미널에 두개의 OH기를 가진 오일의 물에 대한 용해도가 커서 쉽게 용해되어 없어질 수도 있다. 첨가한 오일의 점도가 높아질수록 트래킹에 의한 무게손실은 감소함을 보이는 것으로 보아 fluid들의 내열성이 내트래킹성에 크게 영향을 주고 있는 것으로 보인다.

4. 결론

1. 실리콘 고무의 무결점 사출성형에 가소도가 중요한데 동일한 무기물 첨가조건에서 유사한 가소도를 갖게 하는데 필요한 양은 실리콘 fluid들의 종류에 따라서 상당한 차이가 있었다. 특히 PDMS는 점도는 낮지만 분자량이 커서 많은 양이 첨가되어 기계적 특성저하가 크게 일어났다.
2. 코로나 처리후 발수성 회복특성은 fluid들의 분자크기와 반응기의 종류에 따라 상당히 영향을 받았으며 분자가 클수록 초기회복속도는 다소 느려도 최종의 상시발수성은 다소 높게 유지되었으며 2일 이내에 거의 초기 접촉각으로 회복되었다.
3. 내아크성은 무게손실이 적을수록 오차범위도 작은 안정된 특성을 보였으며 fluid들의 종류에 따른 무게손실의 차이는 크지 않았다.
4. 트래킹 방전에 의한 무게 감소는 fluid의 분자크면서 페닐기를 가진 fluid들이 첨가된 고무가 우수한 특성을 보였다.

참고 문헌

- [1] N. Dhabhi-Megrache and A. Beroual, "Flashover dynamic model of polluted insulators under ac voltage", IEEE Trans. on D. E. Insulation, Vol. 7, No. 2, p. 283, 2000
- [2] 박영국, 이운석, 정수현, 장동욱, 임기조, "옥외 애자용 재료의 표면 전기전도 특성", 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 758, 1998.
- [3] D. H. Han, H. Y. Park, D. P. Kang, H. G. Cho, "Effects of Added Silicone Oils on the Surface Characteristics of SIR", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 9, No. 2, p. 323, 2002
- [4] 한동희, 조한구, 강동필, 민경은, "코로나 방전에 따른 실리콘 고무의 표면특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p. 133, 2002