

노화된 천연고무의 유전손실에 관한 전기안전특성

Properties of Electric Safety for Dielectric Loss of Aging Natural Rubber.

이 성 일* 권 호 영**
Lee Sung Ill Kwon Ho Young

ABSTRACT

The dielectric properties of natural rubbers for electric safety are very important to investigate the molecular structure.

The electric safety characteristics of the dielectric absorption in aging vulcanized natural rubber were studied in the range of frequency from 1×10^3 [Hz] to 3.2×10^7 [Hz] at the temperature of 23°C . As the results, it has been confirmed that in the case of aging natural rubber of above 2 phr the specimens exhibit two kinds of dielectric losses due to the dipole polarization by impurities and sulfurs, and of raw rubber exhibit the kind of losses due to the dipole polarization.

Rurthermore, dielectric loss maximum $\tan\delta$ spectrum in high frequency region for electric safety, which removed to the low frequency according to increasing sulfur, depends greatly on sulfur.

1. 서 론

최근 산업 현장에서 전기를 이용하는 각종 기계 기구 중 휴대용 전동 그라인더와 전기드릴, 이동식 벨트 콘베이어 (Belt Converyer) 등과 같은 전기 기계 기구는 사용 장소가 빈번히 변하고 그 빈도가 높기 때문에 부속코드(code), 접속단자, 권선부분

등의 전기적 안전에 미치는 절연 피복의 손상 또는 노화가 심하다. 이로 인하여 케이스(case), 프레임(frame) 등의 금속 부분에 누전되어 취급중 작업자가 감전 사고를 당할 위험성이 높다^{14,15)}

이렇게 누전에 의한 감전 재해를 근본적으로 방지하기 위한 절연 재료로 사용되는 천연고무는 합성고무보다 저온특성이 안정하고 인장특성이 높고 탄성이 높은 성능을 갖고 있으므로 천연고무의 소비량은 계속 증가 일로에 있다.^{1~5)}

천연고무나 합성고무는 고무가 놓여진 환경 조

* 正會員 : 충주공업전문대학

** 正會員 : 충남전문대학

전에 따라서 시일의 경과와 함께 균열이나 硬化 또는 軟化하는 등의 노화현상이 생겨 고무 본래의 성능이 저하하며 노화에 따라 생기는 고무의 상태 변화는 고무의 종류 및 노화의 조건에 따라 상이하 며 동일 시료라 하더라도 가황의 상태에 따라서 전기적 안전 특성에 미치는 그 결과는 현저하게 달라진다^{6~8)}

본 연구에서는 가황제인 황양의 증가에 따른 노화된 천연 및 원료 천연 고무의 시험편을 실내 자연상태 (실온 : 23[°C], 습도 60[%], 음지)에서 주파수 $1 \times 10^3 \sim 3.2 \times 10^7$ [Hz] 범위에서 측정 한 전기 안전에 관한 유전완화 현상에 관하여 고찰하기로 한다.

2. 시료, 실험장치 및 방법

2.1. 시료와 실험장치

내림(mastication)된 생고무에 가황촉진제(MBT), 촉진조제인 산화아연 및 스테아르산을 차례로 넣으면서 로울러로 잘 배합하고 마지막으로 가황제인 황(S)을 변량시키면서 첨가 배합한 후 140 [°C]에서 20분간 가황시킨 시료를 실내 자연 상태에서 24개월 방치한 시료를 지름 38[mm], 두께 4 [mm]로 잘라 실험하였다.

측정에 사용한 큐-미터(Q-meter)는 일본제 (Meguro MQ-161)형으로 시료 양면에 Al전극 (바세린으로 접합)을 MIM(금속-절연체-금속)형으

Table 1. Rubber Formation

							(unit : phr)
Sample NO	1	2	3	4	5	6	
Natural R	100	100	100	100	100	100	
M B T		1	1	1	1	1	Vulcanization accelerator
Zinc oxide		5	5	5	5	5	Activator
Stearic acid		4	4	4	4	4	"
Sulfur		2	4	7	15	25	Crosslinking agent
Vulcanized. condition : 140°C × 20min							
Aging times : 24 months							

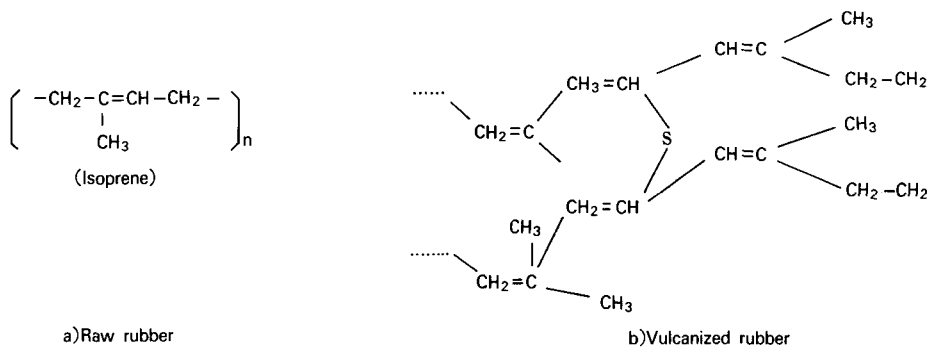


Fig.1 The monomer of natural rubber.

전정점 특성을 나타낸 것이다.

이 시료의 전기 안전적 비유전율과 유전정점 특성은 그림에서와 같이 상온에서 주파수 $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ [Hz] 범위에서는 유전율이 4.5정도로 일정하나 $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ [Hz] 범위에서는 분산이 일어나며 10^5 [Hz] 이상에서는 비유전율은 3.75로 거의 일정하다. 측정주파수 범위에서는 계면분극보다 쌍극자 분극이 나타나는 영역으로 생각되는데 생고무에서 쌍극자 분극이 나타나는 원인으로서는 다음과 같이 추정된다.

생고무는 원래 무극성으로 알려져 있으나 라텍스를 채집하여 생고무를 내림한 후 $140[^\circ\text{C}]$ 로 20분 동안 가압 가열한 가황체가 노화 과정에서 산화로

생기는 카보닐기나 에폭시드기, 수산화기, 함유된 단백질등으로 쌍극자 분극이 생기는 것 같다. 즉 노화되지 않은 시료¹⁰⁾에서 나타나는 전기 안전에 관한 유전완화 현상은 생고무 자체에 내포된 쌍극자에 의해 나타나는 것 같으며, 측정주파수 범위에서 유전정점의 크기는 10^2 order 정도인데, 이 수치는 일반 고분자 물질보다는 대단히 큰 편이다.

Fig5에서의 전기 안전에 관한 유전율이나 유전정점의 크기는 노화시키지 않은 시료 보다 대단히 큰데 이 현상은 열, 오존 및 자외선으로 C-H 결합이 끊어지거나 또는 시간의 경과와 함께 사슬이 길게 결합되어 결국 전기 안전에 관한 유전율이나 유전정점이 커지는 것으로 사료된다.

이 현상은 가황된 시료에서도 같은 결과가 나타나는 것으로 사료된다. 또한 원시료는¹⁰⁾ 상온에서 생고무의 쌍극자에 의해 나타나는 손실곡선은 약 $50[\text{MHz}]$ 부근에서 피크의 최대가 됨을 예측할 수 있으나 노화된 시료는 $50[\text{KHz}]$ 에서 완화현상이 일어나는 것이 명백한데, 이 현상은 시료를 제작한 직후에는 결합이 완전하지 않으나 자연상태에서 방치하면 미결합된 사슬이 서서히 결합되어 결국 저주파 쪽으로 분산이 이동되고 또한 유전 손실도 커지는 것으로 사료된다.

4.3. 황 2pht 가황고무의 비유전율과 유전정점의 주파수 의존특성

Fig6은 24개월 실내 자연상태에서 노화시킨 생고무시료를 상온, 주파수 $10^3 \sim 3.2 \times 10^7$ [Hz] 범위에서 측정된 전기 안전에 관한 비유전율과 유전정점 특성을 나타낸 것이다.

이 그림에서 보는 바와 같이 상온에서 확실히 $30[\text{KHz}]$ 와 $5[\text{MHz}]$ 에서 두개의 분산이 나타나는데 이 시료의 유전율이나 유전 정점의 크기가 노화시키지 않은 시료 보다 대단히 큰데 이들 현상은 열, 오존 및 자외선 등으로 극성기가 많아져서 결국 전기 안전에 관한 유전율이나 유전 손실이 커지는 것으로 사료되는데, 일반적으로 전기 절연 고무에서는 황의 첨가로 $\text{--}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{--}\text{S}\text{--}$ 나 산화로 인한 카보닐기 및 수산화기 등으로 쌍극자가 생성되는데 이들이 전체내

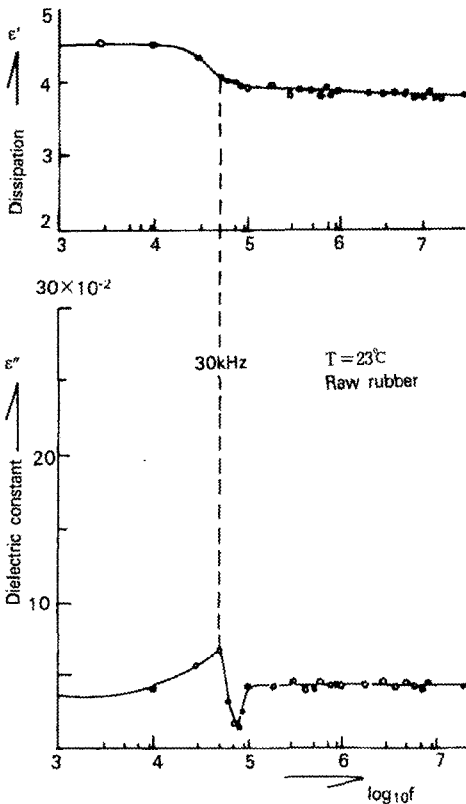


Fig.5 Relation of ϵ' and ϵ'' frequency for raw rubber at 23°C

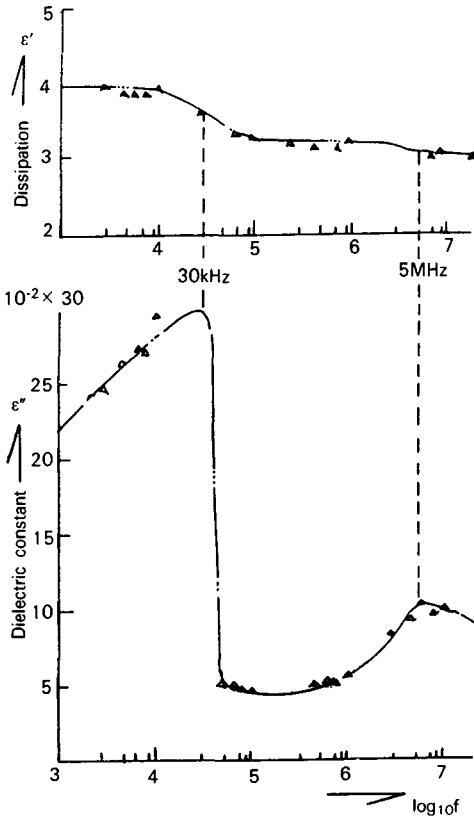


Fig.6 Relation of ϵ' and ϵ'' to frequency for Vulcanizates with contained 2phr sulfur at 23°C

에서 회전하여 손실로 나타나며 황의 비율이 많아지면 커질 것으로 예상된다. 또한 전기 안전을 위한 원시료⁽¹⁰⁾의 분산은 660[KHz]와 8[MHz], 노화된 시료의 분산은 30[KHz]와 5[MHz]에서 각각 일어나는데 이 사실은 앞에서 설명한 바와 같이 시료를 제작한 후 시간의 경과와 함께 가교가 원만하게 이루어지기 때문인 것으로 사료된다.

4.4 황 4phr 가황고무의 비유전율과 유전정점의 주파수 의존특성

Table 1의 NO.3으로 만든 시료를 24개월 실내에서 방치한 후 23[°C], $10^3 \sim 3.2 \times 10^7$ [Hz]의 주파수 범위에서 측정된 전기 안전에 관한 비유전율과 유

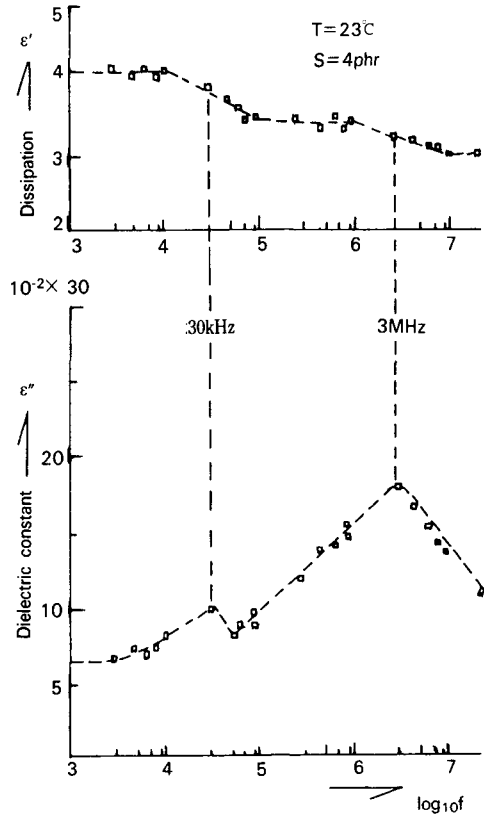


Fig.7 Relation of ϵ' and ϵ'' to frequency for agin natural rubber of 4phr at 23°C

전정점 특성은 Fig7과 같다. 이 시료도 30[KHz]와 3[MHz]에서 두개의 분산이 나타났는데 후자의 분산 주파수는 황을 2phr 가황한 시료보다 저주파수에서 나타났는데 이것은 황을 증가 배합하면 가교의 수가 점점 증가하기 때문인 것으로 추정되며 또한 30[KHz]에서 나타나는 손실 스펙트럼이 2phr 시료보다 대단히 적어진 것도 가교밀도가 증가하기 때문으로 생각된다.

또 3[MHz]에서 나타난 손실은 황은 2phr 가황한 시료보다 손실이 큰 것은 황에 의한 쌍극자수가 증가하기 때문으로 생각되는데 이는 2phr때 5[MHz]에서 나타난 손실스펙트럼의 최대치가 4phr때는 3[MHz]로 이동하는 것으로 이를 잘 뒷받

침하고 있다.

4.5 황7~25phr 가황고무의 비유전율과 유전 정점의 주파수 의존특성

Fig8은 각각 7phr, 15phr 및 25phr 가황고무에 관한 전기 안전에 관한 비유전율과 유전정점 스펙트럼인데 두개의 서로 다른 쌍극자 분산이 나타나는 것이 확실한데 낮은 주파수 영역에서 나타나는 분산은 황에 의한 쌍극자 ($\overset{-}{C} > S$) 기여로 생기는 것 같다. 7phr 가황된 시료는 30[KHz]에서 유전 분산이 나타나는데 황을 15phr이상 가황한 고무의 분산은 50[KHz]로 이동되어 분산이 일어나는데 이 현상은 가황으로 고무에 포함된 첨가제나 절연용 고무 자체에 불순물들이 국부적으로 결합되어 이들이 부분적인 결정영역을 만드는 때문이라 생각

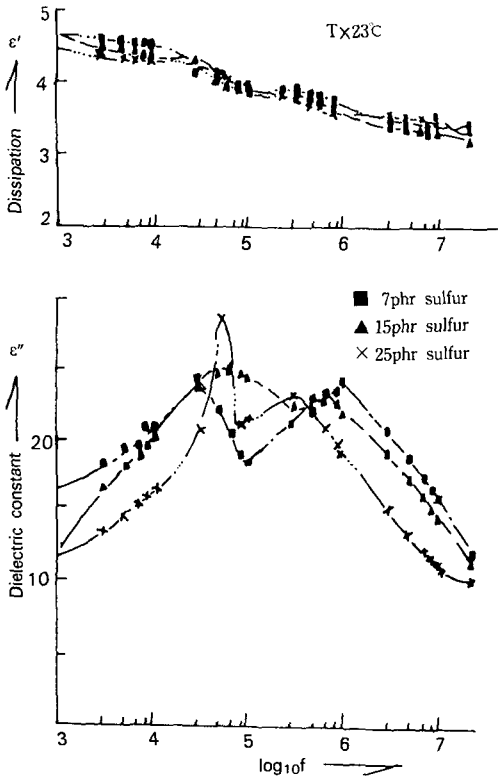


Fig.8 Relation of ϵ' and ϵ'' to frequency for aging natural rubber

되며 이들 분산도 황을 증가시키면 손실도 커짐을 알 수 있다.

또 황을 7phr 가황한 시료는 850[KHz]에서 손실스펙트럼이 최대가 되었는데 황을 15,25phr로 증가시키면 각각 600,300[KHz]에서 손실 스펙트럼의 최대가 나타는데 이는 가황으로 점점 가교가 잘 이루어짐을 알 수 있으며, 결국 황을 증가시키면 두개의 분산이 하나의 분산으로 나타날 수 있음을 예측할 수 있다.

5. 결 론

주파수 범위 $10^3 \sim 3.2 \times 10^7$ [Hz], $23[^\circ C]$ 에서 가황변화에 따른 노화된 천연고무의 유전손실에 관한 전기안전 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 전기안전에 관한 전기 절연성 사고무인 경우 분극의 주된 기여로 50[KHz]부근에서 완화 현상이 관측되었다.
- (2) 전기안전에 관한 절연성 사고무에 MBT, zinc oxide 및 stearic acid를 첨가한 시료는 약 30[KHz]부근에서 사고무보다 큰 손실 스펙트럼이 나타났는데 이는 첨가제에 의한 쌍극자 분극으로 생각된다.
- (3) 황은 2,4,7,15phr 배합한 가황고무의 분산은 서로 다른 쌍극자의 기여로 주파수 20[KHz] - 5[MHz]범위에서 2개의 분산이 나타남을 확인하였는데 이 두 주파수는 황의 비율을 증가시키면 점점 가까워짐을 확인하였다.
- (4) 노화된 시료의 전기 안전에 관한 유전율과 유전손실은 노화되지 않은 시료보다 매우 컸으며 또한 내절연성은 매우 저하된다.

참 고 문 헌

- 1) C.F.Rubensa et al : Rubber and Plastics Age, 49,913(1968)
- 2) W.Copper et al : Progress Polymer science,

- 1,91(1967)
- 3) G.Grespi et al : Hydrocarbon Processing, 48 (2), 103(1969).
 - 4) C.M.Blow : "Rubber Technology and Manufacture", Newness Butterworths, London, P.P 1-70, P.P147-172(1971)
 - 5) J.A.Brydson "Rubber (hemistry", Applied Science Publishers Ltd, London., PP1-10, PP 194-247(1978)
 - 6) 대한 화학 금속 협 검사손편 : "고무기술", PP 1-19(1979)
 - 7) 小室經治外 : イソフレンゴム", 大成社, PP33-109(1975)
 - 8) 浅井治海 : 合ゴム成概説, 朝倉書店, PP1-22 (1971)
 - 9) 犬石喜雄외 : "誘電體現象論" 電氣学会, PP85-150(1973)
 - 10) 이준웅 외1인, 대한전기학회, 33, PP. 112-117 (1984년)
 - 11) Von Hippel : DIELECTRICS and WAVES", MIT Rress;PP1-137(1954)
 - 12) A.T.Dekker : Electrical Engineering Materials", Printics-Hall, INC. PP23-78(1959)
 - 13) 한국고무학회편 : "기초고무기술", 사문화사 PP1-106(1983)
 - 14) 이신재외 2人 : "누전 차단기의 사용안전"국립노동과학연구소, PP3-49(1987)
 - 15) 윤양배외 2人 : "고압·특별고압전기의 안전" 국립노동과학연구소, PP3-17(1986)