

고전압용 실리콘 고무의 전기적 특성

김왕곤* · 홍진웅†

*서울산업대학교 전기공학과 · 광운대학교 전기공학과
(2000. 7. 21. 접수 / 2000. 12. 26. 채택)

Electrical Properties of Silicone Rubber for High-Voltage

Wang-Kon Kim* · Jin-Woong Hong†

*Department of Electrical Engineering, Seoul National University of Technology
Department of Electrical Engineering, Kwangwoon University
(Received July 21, 2000 / Accepted December 26, 2000)

Abstract : Silicone rubbers are elastomeric materials and organic copolymers, of which backbone is siloxane with high bonding strength. Silicone rubbers have been used as an power insulator because they are well weather proof, ozone proof and have excellent electric characteristics, thermal stability, cold resistance and low surface energy. Especially, it is known that they have very excellent characteristics at 200[°C]. For this study, we made silicone rubbers as specimens and measured volume resistivity due to applied voltage and a variation of temperature 25[°C] to 180[°C]. Also we measured dielectric loss tangent due to applied voltage at temperature range 25[°C] to 180[°C] and frequency range 20[Hz] to 1×10^6 [Hz].

Key Words : silicone rubbers, dielectric loss tangent, volume resistivity, electrical properties

1. 서 론

실리콘 고무는 1863년 Friedel과 Cgraft가 4염화 규소에 디에틸 아연에서 테트라 에틸 실란 [$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$]를 합성한 것이 최초의 유기실리콘 화합물이었으며¹⁾, 그 후 1899년부터 1944년에 걸쳐 영국의 화학자 F. S. Kipping은 유기규소 화합물에서도 케톤과 비슷한 규소-산소 결합을 갖는 화합물이 존재함을 확인하여 Silicone이라 이름 붙였다.²⁾ Silicon 화합물을 Silicone이라고 말하며, 이들은 알킬크로로 실란 $\text{R}_n\text{SiCl}_{3-n}$ 을 가수 분해하여 얻어지고 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 에서 선상 및 환상 고분자를 만들 수 있다³⁾. 실리콘 고무는 결합력이 강한 siloxane을 주쇄로 하는 유기 공중합체로 Elastomeric material이다. 또한, 실리콘 고무는 우수한 전기적 특성 외에도 내후성, 내오존성, 내열성, 내한성 및 표면에 에너지가 낮아 발수성이 뛰어나 송전용 애자로 사용되고, 특히 200[°C]의 고

온에서도 다른 고무 재료에 비해 그 성질이 대단히 우수한 것으로 알려져 있다.³⁻⁶⁾

실리콘 고무는 전기, 전자 산업에서는 주로 절연 재료로서 사용되고 있으며, 카본블록을 첨가하면 도전성 실리콘 고무도 최근 컴퓨터산업의 발달과 함께 폭넓게 이용되고 있다. 이외에도 자동차산업 및 의료 · 생활용품 · 전선로의 실리콘 애자 등에도 다양하게 사용되고 있다.⁶⁻⁸⁾

본 논문에서는 실리콘 고무를 시편으로 제작하고, 온도범위 25[°C] ~ 180[°C]에서 인가전압에 따른 전기적 특성을 조사하기 위하여 체적고유저항 특성과 유전특성에 대하여 검토 고찰하였다.

2. 시료 및 실험

2.1. 시료

Silicone의 분자골격은 Si와 O로 되어 있으며, 이는 탄소 C가 골격으로 구성되어 있는 일반 합성고분자와는 본질적으로 다르다. 규소 Si는 C와는 주기율표 상에서 제4족 원소로 4개의 화학결합 수가

† To whom correspondence should be addressed.
ealab@daisy.gwu.ac.kr

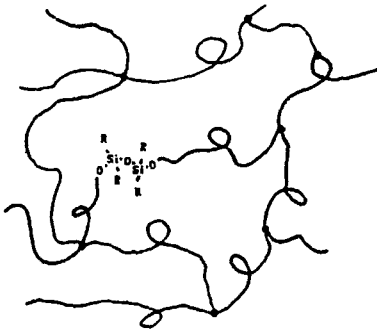


Fig. 1. Structure of silicone rubber

원자를 중심으로 정사면체로 되어 있다. 이와 같이 Silicone과 Silicon은 엄밀히 그 뜻이 다르며, C의 공유결합반경은 0.77[Å]이고 Si는 1.17[Å]으로 C의 약 1.5배이고, Si의 전기 음성도는 C에 비하여 작다^{1,3)}. 그리고 Silicone은 Si-O-Si로 결합된 폴리머로 유기 및 무기기의 두 성질을 갖고, 그 응용분야는 대단히 넓다. 한편, Silicone 고무는 원료 폴리머의 중합도에 따라 Milable Type과 액상 실리콘 고무로 구별되는데, 실험은 밀라블형 고무를 시료로 사용하였고, 이 고무의 중합도는 5,000~10,000정도로 직쇄상 실리콘을 고중합(高重合)한 생고무를 주원료로 여기에 실리카계 보강성 충전제와 각종 첨가제를 배합한 컴파운드에 마지막으로 가황제를 첨가 배합 가열 경화한 고무로 Fig. 1은 실리콘 고무의 분자구조이다.

실리콘 고무의 물성이 우수한 것은 주쇄의 실록산기 결합과 측쇄의 라디칼 R의 변화에 따라 그 특성이 결정되는데, 라디칼 R은 주로 메틸기, 비닐기, 페닐기, 알킬기 등으로 되어 있으며, 또한 고무의 말단기는 메틸기, 비닐기 등으로 되어 있고, 이 생고무는 실록산(Siloxane)인 단량체가 3~6번의 코일 모양으로 꼬인 구조를 이루고 있다.

실리콘 고무는 다른 고분자 물질과 달리 밴드에 너지가 커서 -60[°C]에서 260[°C]의 넓은 온도범위에 걸쳐 탄성을 유지하고 물성의 변화가 거의 없다. 또한 분자량이 30만~60만 정도이고, 가교제는 유기 과산화물을 첨가하여 고무상을 만들고 강도와 탄력을 목적으로 실리카 충전제가 첨가된다. 실리콘 고무의 장점은 내열성과 내산화성을 들 수 있는데, 이것은 [(CH₃)₂SiO]_n으로 구성되어 있기 때문이다. Si-O의 결합에너지 101[kcal/mol]은 다른 원자의 결합에너지 보다 대단히 크고 이온결합과 비슷하게 결합되어 매우 안정하고, 내열성도 우수하다.⁹⁾

2.2. 시료 제작

실험에서 시료는 Room Temperature Vulcanizing (RTV)방법이 아닌 High Temperature Vulcanizing (HTV)방법을 이용하여 시편을 제작하였다^{2,6)}. 즉 폴리디메틸실록산을 고중합한 생고무를 주원료로 하여 보강성 충전제와 가황제인 2.5-dimethyl 2.5-di(t-butylperoxy)hexane을 1.0[phr]로 첨가 배합한 D사 고전압용 절연재료로 쓰이고 있는 실리콘 컴파운드를 핫-프레스를 이용 압력 50~60[ton]으로 170[°C]에서 10분간 압축 성형한 시편을 제작하였고, Table 1에 시료의 시험방법과 물성을 나타낸다.

2.3. 실험

체적고유저항특성을 실험하기 위하여 전극구성은 상부전극으로 주전극 38[mmφ]과 가드링 전극(내경 40[mmφ], 외경 70[mmφ])과 하부전극 70[mmφ]으로 구성되어 있으며, Fig. 2와 같다.

체적고유저항의 측정은 Highmegaohm meter(VMG-1000)에 내장된 미소전류계와 전압원을 이용하였으며, 측정온도는 온도조절 장치가 내장된 오븐을

Table 1. The typical properties of specimen

시험방식	특성	단위	결과
DIN 53479	Specific Gravity		1.62
DIN 53505	Hardness	Shore A	75
DIN 53504	Tensile Strength	MPa	4.2
DIN 53504	Elongation at Break	%	170
ASTM D 624B	Tear Resistance	kN/m	13

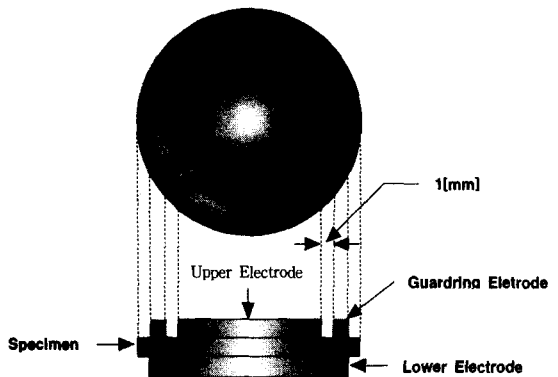


Fig. 2. The configuration of electrode

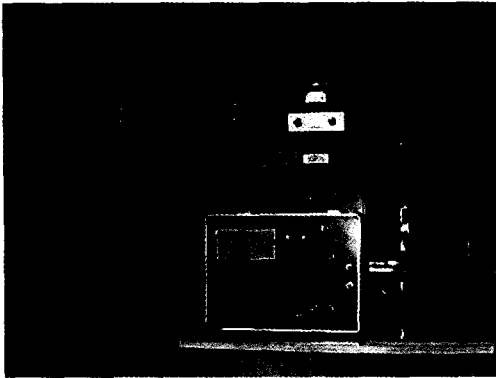


Photo. 1. Experimental device of volume resistivity



Fig. 3. Schematic diagram of dielectric characteristics

이용하였고, 전압은 Step 인가법에 따라서 전압을 인가 후, 10분이 경과한 다음 시료의 전도 전류를 측정하였고, 체적고유저항을 측정하기 위한 실험 장치는 Photo. 1과 같다.

유전특성 실험에 사용된 측정장치의 개략도는 Fig. 3과 같으며, 유전정점 측정장치(HP LCR METER 4284A)와 온도조절 장치를 내장한 오븐을 이용하였다.

그리고, 전극은 체적고유저항 실험과 동일한 조건으로 설치하였고 오븐의 온도조절 범위는 -100 [°C]에서 200[°C]까지 일정한 온도를 유지 (100[°C] 이하 ± 1 [°C], 100[°C] 초과 ± 2 [°C]) 할 수 있는 것을 이용하여 측정온도 범위 25[°C]~180[°C], 주파수 범위 20[Hz]~ 1×10^6 [Hz], 인가전압 1[V]~20 [V]에서 유전특성을 실험하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3.1. 물성 분석

1) 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR spectrum)

실리콘 고무분자는 다른 유기고분자와 마찬가지로

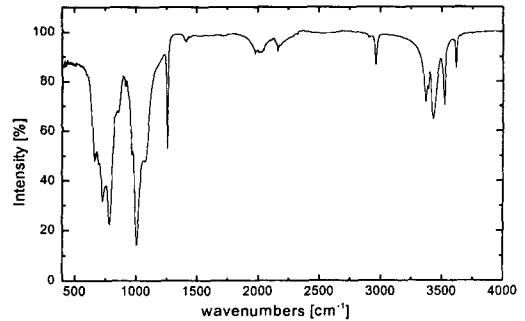


Fig. 4. FT-IR spectra of specimens

로 공유결합을 하고 있어, 관능기는 스펙트럼 중 적외선 영역에서 흡수를 일으킨다. 실리콘 고무분자는 파수 1000~1200[cm⁻¹]영역에서 실록산기의 Stretching vibrations에 의한 강한 흡수, 파수 2900[cm⁻¹]에서 C-H₃의 신장에 의한 흡수를, 파수 1250~1270 [cm⁻¹]에서 날카로운 밴드는 대칭성 C-H₃의 결합에 의한 흡수, 파수 874~740[cm⁻¹]에서 C-H₃의 흔들림(rocking)에 의한 IR 흡수가 나타난다고 보고되어 있다.^{7,10)}

Fig. 4는 시료의 적외선 분광으로 파수 2905 [cm⁻¹]에서 나타난 날카로운 피크는 메틸기의 기여로 나타나고, 파수1000[cm⁻¹] 및 1259[cm⁻¹]에서 피크는 실록산기의 신장 진동의 기여로 피크가 나타나며, 파수 3619[cm⁻¹]과 3391[cm⁻¹]에서 피크는 가교제로 과산화물이 첨가되어 메틸기에서 탈락된 수소의 작용으로 수산기가 생성되어 나타나는 피크로 사료된다.

2) XRD 분석

시료의 결정성을 평가하기 위하여 X선 회절법을 이용하여 물성을 분석하였는데 물질의 구조가 규칙적인 배열이나 격자를 이루고 있으면 예리한 피크가 나타난다. Fig. 5는 시료의 XRD 분석결과로

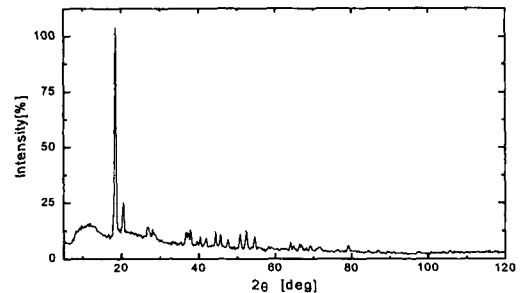


Fig. 5. X-ray Diffraction

$2\theta = 18[^\circ]$ 에서 예리한 피크가 나타나는데, 이것은 고무의 탄성과 강도를 위해 넣는 충전제의 기여로 사료된다.¹⁰⁾

3.2. 전기 전도 특성

1) 체적고유저항

실리콘 고무의 전기적 특성을 조사하기 위하여 두께 150[μm]인 시료의 체적고유저항 특성을 Fig. 6에 인가전압에 따른 온도 의존성을 나타낸 것이다. 같은 온도에서 인가전압이 높아짐에 따라 체적고유저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 인가전압이 높아지면 시료내 존재하는 캐리어 밀도가 저전계에서는 거의 선형적으로 증가하기 때문에 체적고유저항 ρ 가 낮아지는 것으로 사료된다. 그리고 Fig. 6에서 측정 온도가 증가할수록 체적고유저항이 감소하는 것을 확인할 수 있고, 60[$^\circ\text{C}$]영역까지는 체적고유저항이 크게 감소하는 것을 볼 수 있으며, 140[$^\circ\text{C}$]까지 감소율은 다소 둔화하지만, 140[$^\circ\text{C}$]보다 높은 영역에서는 다시 급격히 체적고유저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

이 온도영역을 세 부분으로 구분하여 고찰하면 저온영역에서는 불순물이나 이온이 온도증가에 따라 여기되어 전기전도에 기여하고, 중온영역에서는 캐리어 밀도의 감소와 벌크내 트랩 등으로 저항율의 증가가 다소 둔화되지만, 고온영역에 이르면 벌크내 이온뿐만 아니라 전극으로부터 전자주입이나 트랩전자의 열여기로 인하여 캐리어의 밀도가 상승되어 체적고유저항이 다시 급격히 감소한다.^{11,12)}

2) 전기 전도 특성

시료의 전기전도 특성을 조사하기 위하여 두께 150[μm]인 시료의 인가전압에 따른 전류밀도의 온도 의존성을 나타낸 것이 Fig. 7이다.

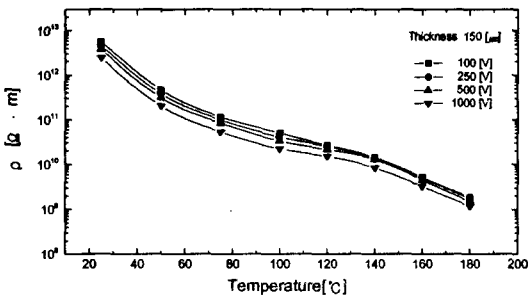


Fig. 6. Temperature dependence of volume resistivity (150[μm])

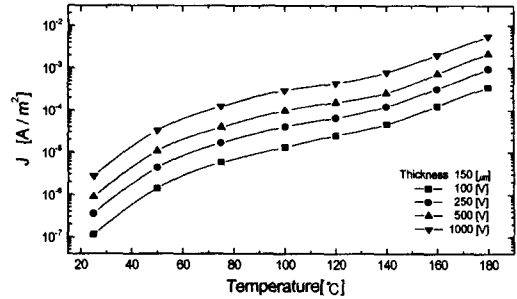


Fig. 7. Temperature dependence of current density (150[μm])

그림에서 온도의 증가에 따라 전류밀도는 증가하지만, 측정온도영역에 따라 전도 mechanism은 다르다. 상온에서 60[$^\circ\text{C}$]까지는 전류밀도가 매우 급하게 증가하고, 140[$^\circ\text{C}$]의 구간까지는 다소 완만하게 증가하여 140[$^\circ\text{C}$] 이상의 고온영역에서는 다시 증가하는 것을 볼 수 있다.

이 같은 현상은 온도가 상승함에 따라 외부에서 공급되는 열에너지가 전류밀도의 변화에 영향을 주고 있음을 확인할 수 있고, 이것은 온도가 상승되면 전극으로부터의 도전성 캐리어의 주입이 용이해져 전류밀도가 증가하기 때문으로 사료된다.¹¹⁾

온도 영역을 저온, 중온, 고온영역으로 나누어 고찰하면 저온영역에서는 시료내 첨가제 등 이온과 불순물에 의한 이온성 전도로 생각되고, 또한 온도와 인가 전계가 커지면 불순물에 의한 이온성 전도의 영향보다는 전극으로부터의 전자주입에 의해 전류밀도가 증가하는 것으로 생각되어진다.

3) 활성화 에너지

전기전도 특성에 미치는 요소를 조사하기 위하여 Arrhenius식을 이용하여 전기 전도 특성의 활성화 에너지를 유전체 전도전류 밀도는 $J \propto \exp(-U_a/kT)$ 의 관계이므로 이식으로부터 양변에 자연로그를 취하고 $\ln J$ 와 $(1/T)$ 로 도시하면 직선의 기울기를 얻을 수 있는데, 이 기울기로부터 온도 영역별로 활성화 에너지를 얻을 수 있는데, Fig. 8은 저온영역에서 활성화 에너지로 전압에 관계없이 약 0.69[eV]를 얻었고, 같은 영역에서 전압이 증가하면 활성화에너지가 약간씩 감소함을 확인할 수 있는데, 이는 인가전압이 증가할수록 시료내 캐리어의 여기가 쉬어져 더욱 가속됨을 알 수 있다[12]. Fig. 9는 중온영역으로 활성화 에너지는 0.37[eV], Fig. 10은 고온영역으로 0.81[eV]를 각각 얻었는데, 고온영역에서 활성화에너지가 저온영역에서 보다

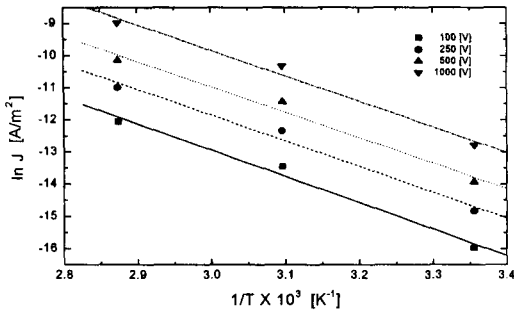


Fig. 8. Arrhenius plots (25 ~ 60[°C])

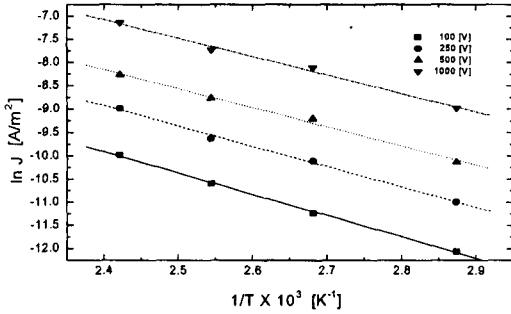


Fig. 9. Arrhenius plots (60 ~ 140[°C])

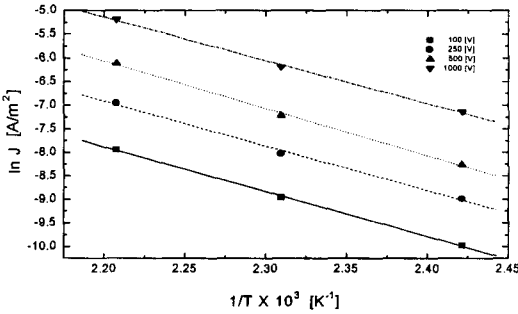


Fig. 10. Arrhenius plots (140 ~ 180[°C])

증가한 것으로 벌크내 캐리어가 이온성 보다 전자성의 주 기여로 사료된다.

3.3. 유전 특성

절연재료에 대한 유전정점의 주파수 및 온도의존성에 대한 연구는 절연재료의 절연성을 평가하는 비파괴 검사의 한가지 방법으로 절연성능의 해석에 유용한 정보를 제공해 준다.

그리고 관련이론에서 언급했을 때 일반적으로 유전정점은 저항과 반비례 관계를 보이므로 $\tan \delta$ 의 증가는 특주파수 또는 온도에서 시료의 절연성이 감소함을 의미하고 있다.¹²⁾

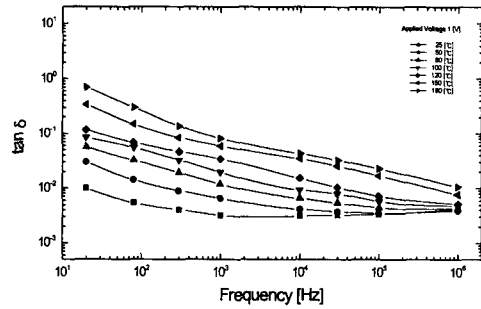


Fig. 11. Dielectric loss (1[V])

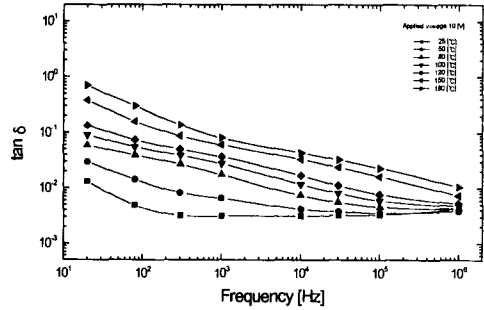


Fig. 12. Dielectric loss (10[V])

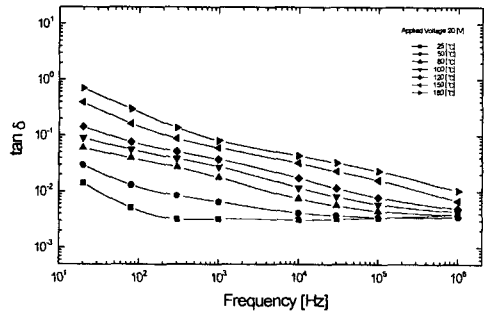


Fig. 13. Dielectric loss (20[V])

본 연구에서는 시편으로 제작된 실리콘 고무의 물성 구조 변화가 전기전도 기구에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 주파수 범위 20[Hz]~ 1×10^6 [Hz]와 온도 범위 25[°C]~180[°C]에서 인가전압에 따른 유전정점 특성을 실험하였다. Fig. 11, 12, 13은 인가전압 1[V], 10[V], 20[V]일 때 온도에 따른 유전정점의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 주파수가 증가하면 유전정점은 감소하는데, 저온에서는 서서히 감소하지만, 온도가 높아지면 감소의 기울기가 약간 급하게 되는 것을 확인할 수 있다.¹³⁾

그리고 그림에서 알 수 있듯이 저주파 영역에서

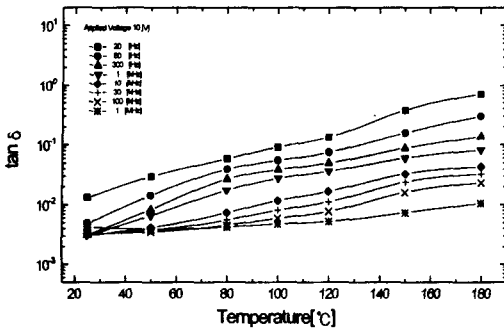


Fig. 14. Dielectric loss (10[V])

유전정접의 크기는 온도가 높아지면 수십배 커지는데 이것은 절연성이 우수한 실리콘 고무라도 측정온도가 높아지면 쉽게 캐리어들이 전기 전도에 기여하기 때문에 도전성이 증가되고, 또 시료내 쌍극자 등이 쉽게 손실에 기여하여 유전손실이 증가하게 된다. 그러나 측정주파수가 1[MHz]로 높아지면 실리콘 고무의 안정한 특성으로 유전정접이 열에너지의 영향을 크게 받지 않고 있음을 확인할 수 있다.^{6,8)}

또 시료의 온도 의존성을 조사하기 위하여 인가 전압 10[V]때의 유전정접을 Fig. 14에 도시한 것이다. 저온영역에서는 주파수 증가에 따른 유전정접의 변화가 작지만, 고온영역으로 갈수록 유전정접의 흡수변화가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 저온에서는 유전손실에 기여하는 쌍극자나 캐리어 등이 적고, 고온이 되면 이들이 쉽게 유전손실에 기여하기 때문에 커지면서 손실의 흡수분산도 커진다.

4. 결론

고전압용 실리콘 고무의 전기 절연성을 조사하기 위하여 체적 고유저항 실험과 유전정접에 대하여 연구한 결과 적외선 분광에서 가교제의 첨가로 수산기와의 생성을 확인하였고, X선 회절에서는 층진제에 의한 결정 피크를 확인하였다.

체적고유저항의 크기는 온도가 증가할수록 $10^{12}[\Omega \cdot m]$ 에서 $10^9[\Omega \cdot m]$ 로 크게 감소하고, 전도전류밀도는 온도에 따라 저온, 중온, 고온 3개의 영역으로 나누어지고, 활성화 에너지는 0.69

[eV], 0.37[eV], 0.81[eV]를 각각 얻었다. 그리고 유전정접의 크기는 주파수가 증가할수록 감소하고, 저온영역에서는 주파수 변화에 대해 안정하며, 온도변화에 따른 유전정접은 온도가 증가할수록 커지고, 고온일수록 주파수 변화에 따라 변화가 큰 것을 확인하였다.

참고문헌

- 1) Wilfred Lynch, "Silicone Rubber fabrication", Van Nostrand Reinhold Com., pp. 6~9, 1978.
- 2) H. Deng, R. Hackam, "Electrical performance of RTV silicone rubber coating of different thicknesses on porcelain", IEEE Trans. PE., Vol. 12, No. 2, pp. 857~866, 1997.
- 3) 日本ゴム協會, "ゴム用語辭典", 日本ゴム協會, pp. 80~82, pp. 354~365, 1978.
- 4) 龍谷誠治, 王新生, 吉村昇, "水酸化アルミニウム充てんシリコンゴムの吸脱水特性とはっ水性", 日本電氣學會誌 A, 118, 8, 1998
- 5) Suwarno, P. M. Pakpahan, E. Jauhari, Wahyun, "Aging of silicone Compound Coatings on Ceramic Insulators under Artificial Tropical Climate", 1999 CEIDP, pp. 678~681, 1999.
- 6) J. P. Reynders, I. R. Jandrell, "Review of Aging and Recovery of Silicone Rubber Insulation for Outdoor Use", IEEE Trans. on DEI., Vol. 6, No. 5, Oct., pp. 620~631, 1999.
- 7) ASTM D 2132-91, "Standard test method for dust-and-fog tracking and erosion resistance of electrical insulation materials", 1991.
- 8) J. Mort and G. Pfister, "Electronic properties of polymers", John wiley and sons, New York, pp. 140~186, 1984.
- 9) R. S. Gorur, "Stats Assessment of Composite Insulators for Outdoor HV Application," Proc. the 5th ICPDM, Seoul, Korea, May 25~30, 1997.
- 10) 日本分析化學會, "高分子分析 ハンドブック", 朝倉書店, pp. 39~120, 1989.
- 11) M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, "Fast ion transport in solids", Elsevier North Holland, pp. 131~137, 1979.
- 12) 犬石嘉雄 外 3人: "誘電體現象論", 日本電氣學會, pp. 203~242, 1975.
- 13) H. Fröhlich, "Theory of Dielectrics", Oxford, pp. 130~159, 1970.