

실리콘 폴리머의 내전압 및 절연특성에 관한 연구

A Study on Dielectric Strength and Insulation Property of PDMS

지 원 영
(Won Yeong Ji)

Abstract

The fundamental study on HTV silicone for insulation material has been performed. In order to estimate the chemical behavior of siloxane under high voltage, H-NMR, GPC and vinyl contents measurement were used. As an experimental results, after high voltage stress, the molecular weight of siloxane are increased, the vinyl contents of siloxane are decreased. The dielectric strength of vinyl group containing siloxane was lower than only methyl containing siloxane.

Key Words : siloxane, H-NMR, GPC, vinyl contents, dielectric strength

1. 서 론

최근에 고전압용 절연재료로서 기존의 폴리에틸렌계통의 재료를 대신하여 여러 가지 유기물 고분자를 절연재료로 사용하고 있으며, 이중에 실리콘계 절연체가 가장 많이 응용되고 있다[1-4]. 현재까지는 절연 물질 및 완제품에 대한 여러 가지 초기실험으로서 물질의 내구성 및 안정성을 확인하고 있으나[5-7], 고분자 물질의 특성상 초기시험으로 물질의 기대수명인 30-50년 후의 상태를 보증하기는 극히 어려운 일이다. 왜냐하면 고분자 재료를 옥외에 사용하는 경우 대기의 여러 가지 요인들인, 온도 변화, 자외선 조사, 산성비, 해안가의 염분 등에 의해 계속적으로 열화 되며, 그 열화의 진행속도는 일반적으로 인가전압과 주변온도 등의 환경적 요인에 의해 가속되는 것으로 알려져 있기 때문이다[8-10]. 따라서, 초기 절연상태가 우수하다 하더라도 현장에 설치 후 수명이 다할 때까지 항상 우수할 것이라는 결과는 아직은 없다. 심한 경

우 열화의 진행에 따라 원래의 특성을 점차 잃게 되어 궁극적으로는 절연성능을 잃게 되기도 한다.

특히 태양광 중의 자외선 또한 고분자 재료의 열화에 영향을 미치는 것은 명백한 사실이다[11,12]. 하지만, 실리콘 고무는 자외선 조사만으로는 고분자 체인의 절단 등의 변형은 거의 발생되지 않는다고 보고되어 있으며[13-16], 대부분의 연구에서 이 부분에 대한 검토는 생략하고 있다. 그러나 주입된 에너지에 의해 일부 체인절단 등의 화학변화와 표면의 경화와 크랙 생성 등의 물리적 변화가 발생할 가능성은 존재한다. 고분자 체인이 절단되어 저분자로 되는 경우 물질의 특성이 변하므로 실리콘 고무의 발수 특성이 저하될 가능성이 매우 크며, 표면이 경화되어 미소 크랙이 발생하는 경우 크랙 주변에 오손물질이 퇴적되고 수분이 존재하면 이 부분에서 누설전류가 증가하여 방전이 발생하고 결과적으로 절연체에 손상이 발생할 가능성이 충분히 존재한다.

따라서, 본 연구에서는 고압용 실리콘 고무 컴파운드에 사용되는 주원료를 인자로 하여 이러한 것들이 전기적 특성에 미치는 영향을 면밀히 관찰하였다. 특히 실리콘 폴리머(silicone polymer)의 구조에 따른 특성, 실리콘 폴리머의 분자량에 따른

(주)해동실리콘부설 실리콘융용기술연구소

(천안시 염성동 624-2,

Fax : 041-622-9006

E-mail : jiw93@zaigen.co.kr)

2001년 8월 28일 접수, 2001년 9월 11일 1차심사완료

2001년 10월 8일 2차심사완료

특성을 연구하여 실리콘 절연재료의 기초를 다지고자 한다.

이러한 화학적 분석을 통해 실리콘 고무의 장기적인 안정성의 확인과 열화 매커니즘의 규명 및 절연파괴를 사전에 파악할 수 있는 방법을 제시함으로써, 실리콘 절연재의 사용에 예상되는 문제점을 사전에 파악할 수 있도록 함과 아울러 완제품의 설계 시에 이를 대비토록 함으로써 실리콘절연재의 신뢰성 증대와 기기의 손상 방지에 도움이 되도록 하고자 함이 이 연구의 목적이다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에서는 실리콘 폴리머의 절연 매커니즘을 규명하고 비닐기(vinyl group)가 실리콘 폴리머의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 그림 2와 같은 구조를 갖는 PDMS(polydimethyl siloxane)를 가지고 실험하였다. 이들 오일(oil)은 Bayer 사의 100[cSt]의 점도를 갖는 것을 사용하였다. 그리고 비닐기가 실리콘 폴리머의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 비닐기를 포함하고 있는 PDMS와 비닐기를 포함하지 않은 PDMS를 가지고 실험하였다.

폴리머의 구조별 전기적 특성을 파악하기 위하여 사용한 폴리머는 비닐기를 갖는 VMQ형의 PDMS를 사용하였다.

2.2 폴리머의 전압인가

실리콘 폴리머에 전계를 인가하기 위해 그림 1과 같은 장치를 제작하여 실험하였다. 실리콘 폴리머에 일정한 전계를 인가하여 각각의 전압 하에서의 순수 실록산(siloxane)의 거동을 관찰함으로써, 고전압 하에서의 실록산의 열화 및 절연파괴 매커니즘을 연구, 규명하기 위한 시험장치이다. 전극의 재료는 스테인레스스틸(stainless steel)을 사용하였으며, 전계의 집중을 막기 위하여 가드링(Guard ring)을 설치하였다. 전압인가는 6, 10 [kV_{ac}]에서 2, 4, 8[Hrs] 동안 인가하여 인가시간에 따른 폴리머의 특성변화를 관찰하였다.

2.3 비닐기 함량 측정

Iodine 플라스크에 2.0~5.0[g]의 시료를 넣은 다음 CCl₄ 40[mL]를 가하고, 그 플라스크를 3 시간 동안 흔들어서 준다. 피펫으로 IBr 용액 10[mL]를 가

하고 흔들어 주어 50[mL] 증류수와 5[mL] KI 용액을 가하여 1 시간 동안 어두운 곳에 방치한 후 2~3 분 정도 흔들어서 준다. Na₂S₂O₃ 표준용액을 가지고 흔들어 주면서 적정한다. 노란색으로 상부용액의 색이 바뀌고 핑크색으로 하층용액이 바뀌었을 때, 2[mL] 전분 지시약을 가하고 Na₂S₂O₃ 표준용액이 사라질 때까지 적정하고 소모된 Na₂S₂O₃ 표준용액의 부피를 읽는다.

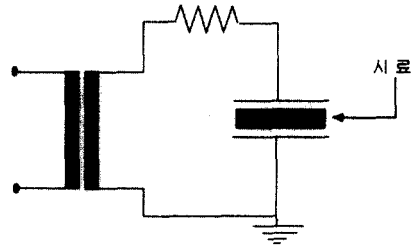


그림 1. 전압인가장치의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram for supplying voltage to polymer.

2.4 분자량 측정

분자량은 TOSOH 사제 GPC model HLC-8020을 이용하여 측정하였다. 용매는 HPLC용 THF를 사용하였고, 분자량 측정시 사용된 volume은 μ -styragel column을 10³Å, 10⁴Å, 10⁵Å,의 것을 연결하여 측정하였다. 표준시료는 폴리스티렌(polystyrene)을 사용하였다.

2.5 NMR 측정

NMR은 Varan 사제 200MHz를 사용하였고, 시료를 TMS가 0.01% 함유된 CDCl₃-d₆ 용액에 용해시켜 ¹H-NMR로 측정하였다.

2.6 교류전압 파괴 시험(AC breakdown test)

실리콘 폴리머의 절연파괴 강도를 측정하기 위해 교류전압 파괴 시험을 ASTM D149[17] 사양에 준하여 시행하였다. 실록산을 용기에 담고 1[mm] 간격을 유지하여 전압을 인가하여 절연파괴 강도를 측정하였다. 측정하기 전 실록산 속의 기포를 제거하기 위하여 진공처리를 하였다. 시험 방법은 0[V]에서 시작하여 파괴가 발생할 때까지 시험전극에 일정하게 전압을 인가시키는 단시간 시험법

(short time test)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PDMS의 전기적 특성

그림 2는 실리콘 고무에 사용되는 가장 일반적인 두 가지의 폴리머의 화학구조이다. 구조에서 나타나 있듯이 실리콘폴리머에 비닐기가 존재하는 경우와 존재하지 않을 경우가 있으며, 이에 따른 특성의 차이가 존재한다. 그러나 일반적으로 다른 유기고분자에 비해 내열성, 내한성, 내방사선성 및 절연특성이 뛰어난 특성을 지니고 있다.

그림 1과 같은 장치를 이용하여 실리콘 폴리머에 고전압을 인가하였으며, 인가 후 폴리머의 변화를 관찰하였다. 모든 실리콘 고무에는 비닐기를 갖는 PDMS가 사용되기 때문에 본 실험에서도 그림 2의 (a)와 같은 구조를 갖는 실록산을 선택하였다. 측정의 오차를 줄이기 위해 5회 실험 평균값을 데이터화하였다.

폴리머의 전압인가 시간이 길어질 수록 비닐기의 함량(Vinyl contents)이 감소하였다. 또한 인가한 전압이 높을 수록 비닐기의 감소속도가 높게 나타났다. 초기에 비닐기의 함량이 2.10 [wt %] 인 것이 6[kV_{ac}]를 8시간 인가한 후 측정된 결과 1.72 [wt%]까지 감소하였으며, 10[kV_{ac}]에 8시간 전압을 인가한 경우 1.5[wt%]까지 감소하였다. 이는 고전

압에 노출 된 PDMS가 전기에너지에 의해 분해되었음을 나타내고 있다. 분자구조 중에서 결합 에너지가 상대적으로 약한 비닐기에 전계가 집중되어, 분해가 먼저 진행되는 것으로 추정할 수 있다. 인가전압에 따른 비닐 함량의 변화를 그림 3에 정리하였다.

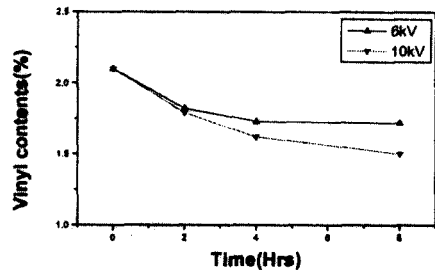


그림 3. 인가전압에 따른 비닐 함량의 변화.

Fig. 3. Change of vinyl contents according to electric stress.

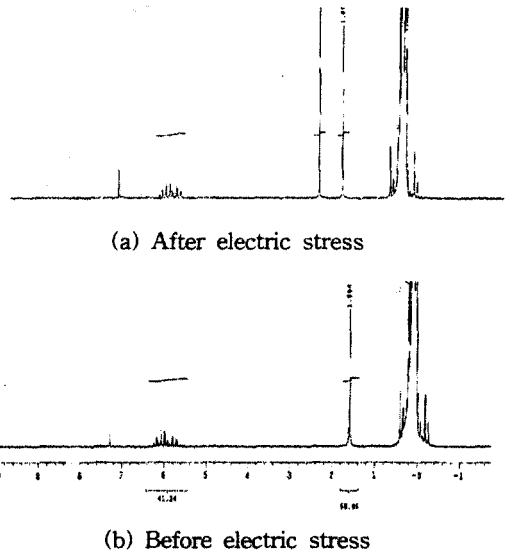
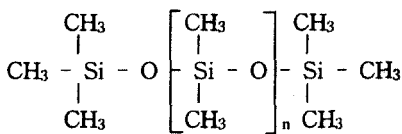


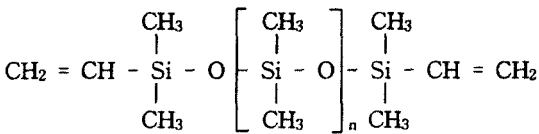
그림 4. 6kV_{ac} 전압 인가 후 PDMS의 NMR.

Fig. 4. NMR of PDMS after electric stress (6 kV_{ac})

또한 전압을 인가한 PDMS의 NMR을 측정된 결과, 비닐기가 말단에 치환된 경우 비닐기에 해당하는 6 ppm부근의 피크면적이 전압을 인가한 시간이 길수록 감소되는 것이 확인되었으며, 특히



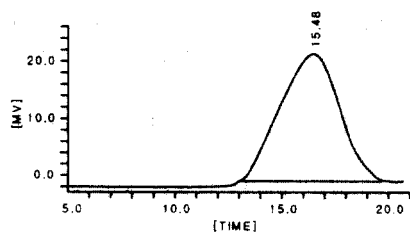
(a) Methyl terminated PDMS



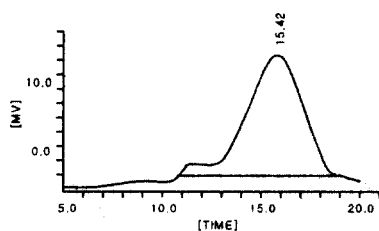
(b) Vinyl terminated PDMS

그림 2. PDMS의 화학적 구조.

Fig. 2. Chemical structure of PDMS.



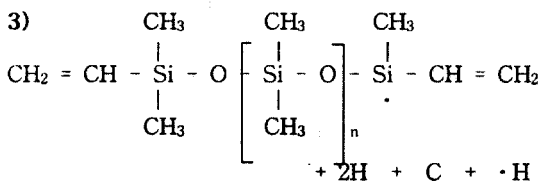
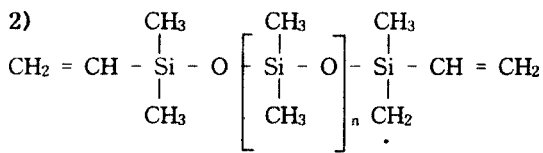
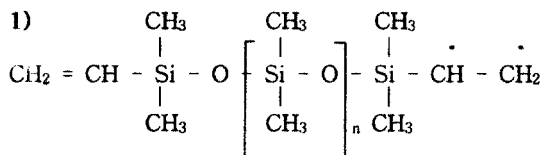
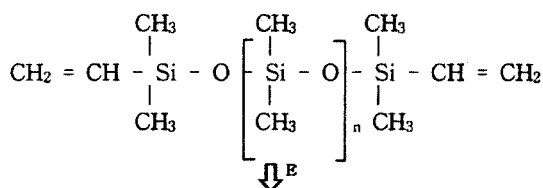
(a) VMQ untreated by electric stress



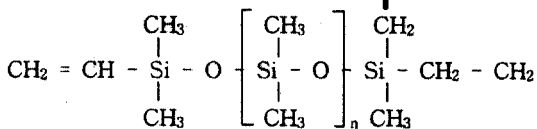
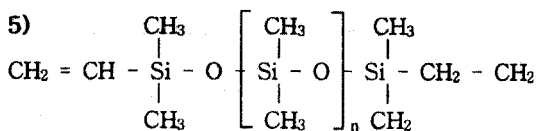
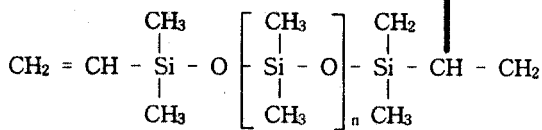
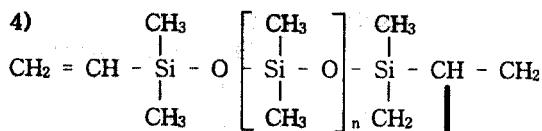
(b) VMQ treated by electric stress

그림 5. VMQ의 GPC.

Fig. 5. GPC of VMQ.



(a) Depolymerization of PDMS by electric stress



(b) Polymerization of PDMS by electric stress

그림 6. 전기적 열화에 의한 PDMS의 화학적 반응 메커니즘.

Fig. 6. Mechanism of PDMS by electric stress.

6[kV_{ac}]에서 4시간을 인가한 것과 8시간 인가한 NMR에서 2.2ppm부근의 피크가 생성되었으며, 10[kV_{ac}]의 전압에서도 4시간 및 8시간동안 전압을 인가한 경우 2.2 ppm부근에 새로운 피크가 생성되었다. 이 피크는 전기에너지에 의해 분해된 라디칼이 반응하여 copolymerization의 현상으로 진행되었음을 보여준다. 그림 4에 정리하였다.

그림 5는 VMQ를 전압을 인가하지 않은 상태에서의 GPC 그래프와 8[kV_{ac}]의 전압을 10시간동안 인가한 후의 GPC그래프이다. 이들 그래프에서 나타나있듯이 전압을 인가한 후의 VMQ의 분자량이 증가한 것을 보여주고 있다. 이는 전기에너지에 의해 라디칼이 형성되고 이 라디칼이 다른 반응라디칼과 반응하여 고분자로 변화하였음을 의미한다. 따라서 위의 분석결과 전압 인가시 PDMS는 그림 6과 같이 반응함을 알 수 있다.

3.2 PDMS의 절연파괴 시험

비닐기의 유무에 따른 절연파괴강도를 ASTM D149 에 의해 시험한 결과, 비닐그룹을 포함한

VMQ가 22[kV/mm]의 절연파괴강도를 나타내었으며, 반면 메틸기(methyl group)만을 가지고 있는 PDMS는 39[kV/mm]의 높은 절연파괴 강도를 나타내었다. 이는 비닐기에 의해 절연파괴강도가 영향을 받는다는 것을 의미하며, 메틸기에 비해 결합력이 약한 비닐기가 고전압 인가시 분해가 먼저 일어나고, 이 부분에 전계가 집중되어 절연파괴로 진행되기 때문에 비닐기를 갖는 PDMS가 낮은 절연파괴강도를 나타내었다.

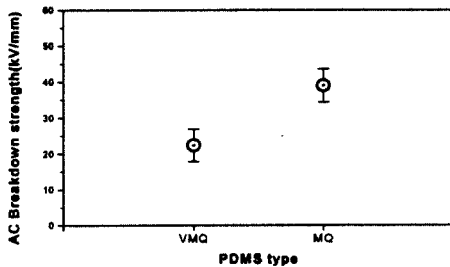


그림 7. PDMS의 절연파괴강도.

Fig. 7. Dielectric strength of PDMS.

4. 결 론

본 연구에서는 고전압 절연재료 이용되고 있는 실리콘 고무의 절연특성을 높이기 위해 실리콘 고무의 원재료와 같은 구조를 갖는 두 가지 실리콘 오일에 고전압을 인가하여 폴리머의 화학적 변화와 절연파괴강도 등을 조사하였으며, 그 결과로부터 폴리머의 구조에 따른 전기적 특성과의 관계를 규명하였다.

실리콘 폴리머(PDMS)에 고전압을 인가한 경우 전기에너지에 의해 폴리머가 분해되었으며, 이 분해된 라디칼끼리 반응하여 분자량이 증가되었다. 또한 PDMS에 존재하는 비닐그룹의 함량이 감소하였다. 절연파괴강도도 비닐그룹을 포함하지 않은 것이 이를 포함하는 것보다 높게 나타났다. 이는 높은 전계 하에서 결합에너지가 약한 비닐기가 먼저 절연파괴가 일어난 것으로 사료된다. 따라서 높은 절연강도를 갖기 위해서는 최소의 비닐기를 함유하는 실리콘고무를 사용해야 할 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] J. Mort and G. Pfister, "Electronic properties of Polymers", John Wiley and Sons (New York), 1982.
- [2] J.H. Karfaman, A.F. Heeget, E.T. Mele, R. Kaner, A.G. Mac Diarmid, "Int. conference on physics and chemistry of conducting polymers", Les Arcs, France, Dec, 1982.
- [3] K.S. Cole and R.H.Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics", J. Chem. phys., Vol. 9, pp. 341, 1941.
- [4] Vanderschueren, J., "General properties of secondary relaxations in polymers as determined by the thermally stimulated current method", J. Polym. Sci., Vol. 15, pp. 873, 1977.
- [5] Y. Wada, R. Hayakawa, "Pyroelectricity of polymers", J.J. Appl. Phys., Vol. 15, pp. 2041, 1976.
- [6] A. Toureille and J.P. Rebol, "High-field conduction phenomena in polymers", Ann. Soc. Sci., Bruxelles, Vol. 89, pp. 190, 1975.
- [7] R. Gottanx, "On the nature of dielectrical loss in high-voltage insulation", IEEE Trans. Insul., Vol. EI-13, pp. 1, 1978.
- [8] Han-Goo Cho, Yong Kwan Park, "The Effect of Contaminants on Tracking Aging in Polymer Insulating Materials", KIEEME, Vol. 10, No. 8, pp. 770-777, 1997.
- [9] Yeong-Sik Yoo, et al., "The relation between Erosion Process and Leakage Current Change of Silicone Rubber by Inclined-Plane Method", KIEEME, Vol. 12, No. 11, pp. 1052-1063, 1999.
- [10] Huh Chang Su, et al., "The Influence of Filler for Silicone Rubber Tracking", KIEEME, Vol. 9, No. 4, pp. 344-350, 1996.
- [11] H. C. Karner, "Evaluation of Polymeric Insulating Materials for HV Outdoor Application", 6th ISH, 30.02, pp. 1-4, 1989.
- [12] T. Tanaka, K. Naito, " A Basic Study on Outdoor Insulator of Organic Materials", IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. EI-13, No. 3, pp. 184-193, 1978.

- [13] 日野太郎, “絶縁膜中の 荷電粒子の 暴動”, 應用物理 Vol. 63, pp. 720, 1974.
- [14] Wilfred Lynch, “ Handbook of Silicone Rubber Fabrication” Litton Educational Publishing, Inc. 1987.
- [15] L.J. Bellamy “The Infrared Spectra of Complex Molecules”, John Wiley & Sons (New York), 1966.
- [16] W. Noll, “Chemistry and Technology of Silicones”, pp. 469, 1968.
- [17] Annual Book of ASTM Standards, Electrical Insulation, Vol. 10.01, D149, pp. 19-26, 1993.