Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 27, No. 12, pp. 847-851 December 2014
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.12.847
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

중합도에 따른 저점도 실리콘유의 유전 특성

조경순[1,a]
[1] 서일대학교 컴퓨터전자과

Dielectric Properties of Low Viscosity Silicone Oils with Degree of Polymerization

Kyung-Soon Cho[1,a]
[1] Department of Computer Electronics, Seoil University, Seoul 131-702, Korea

(Received November 7, 2014; Revised November 19, 2014; Accepted November 21, 2014)

Abstract: The characteristics of dielectric constant and $tan\delta$ of low viscosity silicone oils with changing degree of polymerization were investigated. The result shows dipole loss mechanism at low temperature range. The dielectric loss in the range of low frequencies are predominantly of ionic nature with temperature increase. The peak of dielectric loss is the detrapping of the electrons which is were trapped in the localized level of the silicone oils at the frequency of 30 kHz. The increase of ionic conduction is attributed to the presence of ionizable oxidation products and their increased dissociation feature. The activation energy $\triangle H$ and dipole moment μ_d were increased whit increasing degree of polymerization.

Keywords: Silicone oil, Delecric loss, Degree of polymerization, Activation energy, Dipole moment

1. 서 론

액체 유전체는 반도체 소자와 전력용 전기기기의 절연 및 냉각 재료로 폭넓게 사용되고 있다. 액체 유전체로는 보통 광유가 사용되지만, 광유는 열적·화학적 특성이 나쁘기 때문에 고급 기기나 높은 신뢰성이 요구되는 경우 합성유인 실리콘유가 사용되고 있다. 실리콘은 고기능성, 고신뢰성의 재료로 거의 전 산업 분야에서 사용되며 그 용도도 다양화되어 현재 높은 성장률을 지속하고 있다. 특히 최근 전력 수요의 증가로 전압의 초고압화, 기기의 대용량화 및 기기의 소형화가 요구되기 때문에 전기절연성, 내 방사선성, 윤활성, 내열성, 내한성 등이 우수한 실리콘유의 사용이 증가하고 있지만 이들의 물성에 관한 연구는 미미한 실정이다. 본 연구에서는 실리콘유의 분자 간 결합 상태 및 열운동 상태의 변화를 파악하기 위하여 구조가 간단한 저점도 실리콘유를 주파수 범위 30 Hz~1 MHz, 온도 범위 -70℃~65℃에서 중합도 변화에 따른 유전 특성을 실험하였고, 적외선 흡수 스펙트럼을 파수 4,000~400 cm^{-1}에서 측정하였다. 이들 결과로부터 분자 구조 변화가 실리콘유의 유전 특성에 미치는 영향을 이해하고, 실리콘유의 유전 손실에 기여하는 하전입자의 기원 및 거동을 조사하고자 각각의 분자분극을 구하였고 활성화 에너지와 쌍극자 모멘트를 계산하여 중합도와의 상관관계를 평가하였다.

a. Corresponding author: kscho@seoil.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2. 실험 방법

ShinEtsu Japan KF-96L 1, 2, 5 cSt (Poly)methyl Siloxane을 시료로 사용하였다. 분자 구조에서 Si$(CH_3)_2SiO$ 부분을 D, $Si(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 부분을 M으로 표현하고, 분자 전체를 M_2D_{X-2}로 정의하였다. 여기서 X는 분자 하나가 가지고 있는 Si 원자의 개수이며 X-2는 중합도이다. 시료의 물리적 정수는 표 1과 같다.

Table 1. Physical properties.

Designation	Octamethyl trisiloxane (M_2D)	Dodecamethyl pentasiloxane (M_2D_3)	Eicosamethyl enneasiloxane (M_2D_7)
Viscosity cSt	1	2	5
Number of Si atoms	3	5	9
Degree of polymerization	1	3	7
Specific gravity	0.816~0.820	0.870~0.875	0.915~0.919
Pour point ℃	-86	-84	-70
Flash point ℃	153	229	198.8
Molecular weight	236.6	384.86	681.50

시료의 구조를 알아보기 위해서 적외선 스펙트럼을 파수 4,000~400 cm^{-1}범위에서 측정하였다. 측정 결과 파수 2,962 cm^{-1}에서 CH_3;C-H의 asymmetric stretching vibration, 파수 2,890 cm^{-1}에서 CH_3; C-H의 symmetric stretching vibration, 파수 1,475~1,375 cm^{-1}에서 CH_3의 banding, 파수 1,300~1,225 cm^{-1}에서 $Si(CH_3)_2$의 vibration, 파수 900~770 cm^{-1}에서 $Si(CH_3)_2$의 banding을 확인할 수 있었으며 파수 755 cm^{-1}에서 말단기 $-Si(CH_3)_3$의 흡수를 관측하였고, 주흡수는 파수 1,200~950 cm^{-1}의 Si-O-Si stretching vibration임을 알았다. 실리콘유의 유전 특성을 측정하기 위하여 용량 8 ml 동축원통형의 액체 전극을 사용했으며, 기하학적 정전용량은 16 pF임을 확인하였다.

측정 장치는 *tanδ*를 10^{-5}~10^{-1}까지 측정이 가능한 본체 TR-10C와 Oscillator WBG-9, 평형검출기 BDA-9 및 온도 -70~200℃ 범위에서 일정한 온도 유지가 가능한 TO-9B oven으로 구성하였다. 냉매로는 liquid CO_2를 사용하였으며, 측정 시 인가한 전압은 약 5 V_{pp}/mm이다.

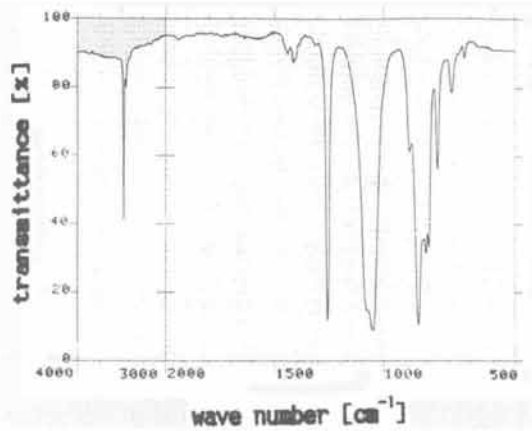

Fig. 1. Infrared spectra of M_2D.

3. 결과 및 고찰

그림 2~4는 온도와 주파수를 달리하며 측정한 유전 특성이다. 주파수 1 kHz 이하의 영역에서 유전 손실은 5℃ 부근부터 급격히 증가하였다. 측정 온도를 변화시킴에 따라 30 kHz 부근에서 두 개의 유전 손실 피크가 발생하였는데 저온영역의 유전 손실은 온도의 상승에 따라 피크가 주파수가 증가하는 방향으로 이동하는데 비하여, 고온영역에서 측정된 유전 손실은 피크의 이동 없이 피크의 크기만 증가하였다가 감소하는 모습을 보이고 있다. 시료의 비유전율은 저온에서는 온도에 의존하여 증가하다가 온도 상승에 따라 감소하였고, 유전율의 주파수 특성은 저온영역에서는 주파수에 의존하여 증가하는 경향을 나타내지만 고온으로 이동 할수록 같은 온도 조건에서 인가 주파수와 관계없이 일정한 값을 갖는다.

한편 저주파 고온영역에서 나타나는 유전 손실의 크기는 점도의 증가에 따라 그 크기가 감소하였다. -25℃ 이하의 저주파 영역에서 나타난 유전 손실 피크의 크기는 점도의 증가에 비례하였다. -70℃에서 유전 완화는 3 kHz 부근에서 손실의 피크가 나타나고 측정 온도를 -55℃, -40℃로 상승시킴에 따라, 피크가 10 kHz로 이동하였으며, 이때 유전 손실은 주파수가 증가할수록 손실 값이 작아지는데 이것은 Debye 식의 주파수 의존성과 잘 일치하고 있다.

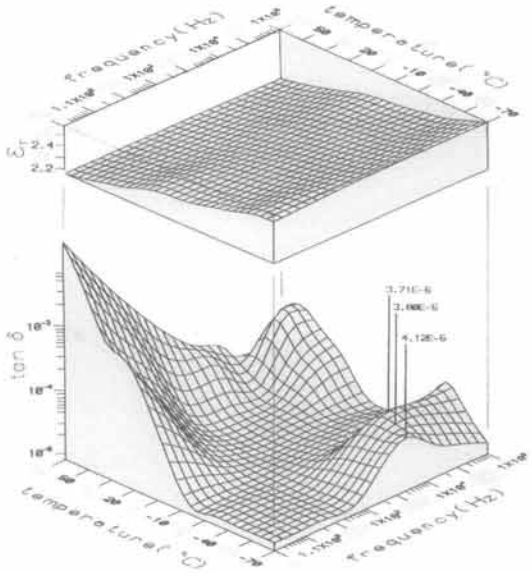

Fig. 2. Dielectric properties of M_2D.

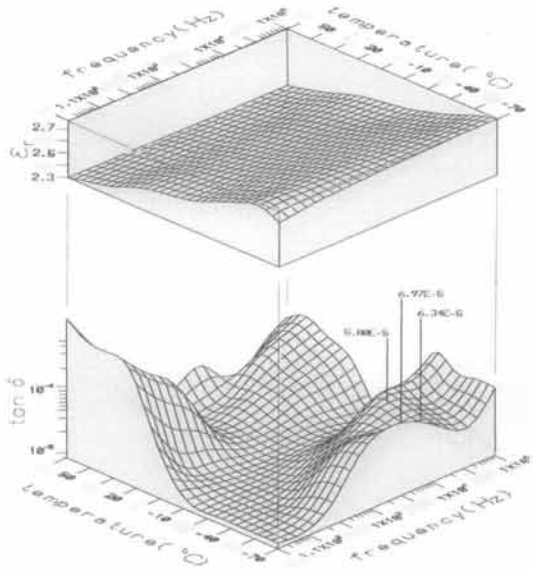

Fig. 3. Dielectric properties of M_2D_3.

실리콘유의 분자 구조에서 주쇄를 이루고 있는 Si-O-Si는 그 결합각이 약 143°로 유극성이지만 Si-O의 결합거리가 약 1.64 Å으로 비교적 길기 때문에 각 결합이 자유 회전성을 가지고 있으며 분자의 굴곡성이 좋기 때문에 분자 전체가 강체로서 운동하는 것이 아니라 일정 길이의 세그먼트를 단위로 해서 운동하는 것으로 생각된다.

Wilcook는 실리콘유의 증발열과 점성유동의 활성화 에너지를 비교하여 세그먼트 단위를 분자에 속해 있는 Si의 원자수를 기준으로 6~7개로 추정하였다. 유전율의 변화를 살펴보면 온도 -70℃에서는 주파수가 커짐에 따라 유전율이 오히려 증가하는 현상이 나타났는데 이 온도는 M_2D의 유동점인 -86℃에 근접한 온도로서 시료 내 분자들의 결정화가 시작되는 점이다. 만일 온도를 더욱 내리면 분자운동의 동결로 인하여 결정화가 이루어질 것이다. 그러나 측정 온도를 상승시킴에 따라 인가 주파수의 변화에 따른 비유전율의 변화는 관측되지 않았다. M_2D_3, M_2D_7 유전 특성의 주파수 의존성을 비교할 때 유전 손실의 크기는 점도에 비례하여 증가하였고, -70℃에서 측정한 유전율의 기울기 역시 증가하였다. 이상의 사실들을 종합할 때 저온 영역에서 측정할 때 발생하는 유전 손실은 실리콘유를 구성하고 있는 Si-O-Si 유극성 분자의 점성회전에 의한 것으로 생각된다. 저온영역 유전특성의 온도 의존성을 살펴보면 주파수의 증가에 따라 손실곡선의 최대점이 고온 측으로 이동하고 있다. 이것은 WLF (Williams-Landel-Ferry) 식으로 설명되는데, 온도가 상승하면 최대 손실점이 나타나는 주파수는 커지게 된다. 또한, 같은 주파수를 인가하였을 때 나타나는 유전 손실 곡선은 실리콘유의 점도에 비례하여 넓어지는데, 이것은 점도의 증가가 완화시간의 분포를 넓게 하기 때문이다. 쌍극자를 형성하는 분자를 반경 a의 구체라 하고 이것이 점성률이 η인 물질 내에서 일정한 각 속도로 회전 운동한다고 하면 Stokes' law에 따라, $\zeta = 8\pi a^3\eta$, 즉 ζ는 η에 비례하는 값이기 때문에 완화 시간은 점도에 비례한다. 전기전도의 원인으로는 크게 시료 내부에서 생성된 캐리어와 시료 외부로부터 주입되는 캐리어로 구별할 수 있는데 손실의 크기는 인가 전계의 크기에 비례하며, 이동도는 점도에 의해 영향을 받기 때문에 온도에 의한 영향을 크게 받는다. 캐리어가 이동한다는 것은 $|I_R|$의 크기가 커지는 것을 의미하며 결국 $tan\delta$가 증가하게 된다.

5℃ 이상 고온영역에서의 손실 곡선은 온도의 증가와 함께 그 값이 커지고 있는데 Bartnikas는 실리콘유의 유전 특성 중에서 고온에서 발생하는 유전 손실은 이온성 전도에 의한 것이라고 밝히고 있다. 유전체 내의 전류밀도 J는

$$J = \sum_i n_i e_i \mu_i E' = \sigma E$$

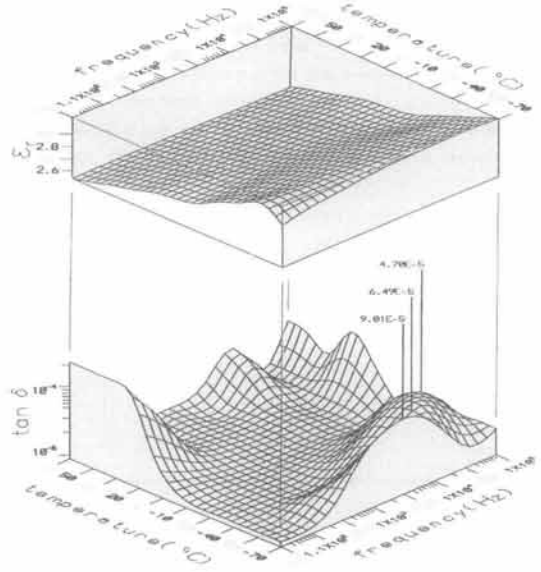

Fig. 4. Dielectric properties of M_2D_7.

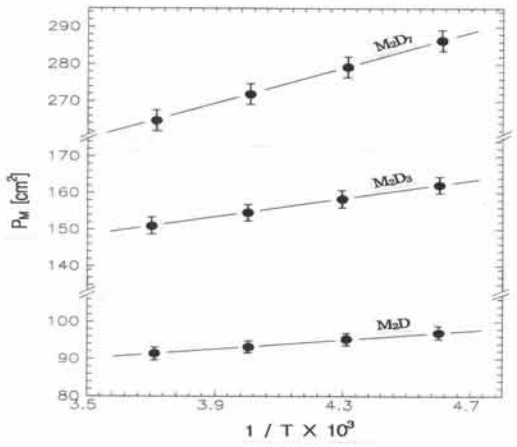

Fig. 5. P_M vs absolute temperature.

이며, 이 식에서 알 수 있는 것과 같이 액체유전체의 전류밀도는 이동도 μ_i 그리고 전계의 세기 E에 비례한다. E가 일정할 때 J는 도전율 σ에 비례하는 관계가 된다.

1 kHz 이하의 저주파 영역에서의 손실은 공기의 주입으로 인한 산화의 영향으로 생각되는데 이것은 인가 온도가 상승됨에 따라 Si-C결합이 끊어지고, 공기 중의 O_2와 반응하여 Si-0의 함량이 늘어나면서 이온성 분자가 생성되었기 때문이다. 이것을 분자의 화학구조와 연결 지어 생각해 보면 더욱 명확해지는데 주입된 산소의 일부가 CH_3와 반응하여 RH + O_2 -> ROOH 즉 수산화물을 생성하게 되는 것이다. 이로 인해 실리콘유의 도전율이 커져서 유전 손실의 피크가 커진 것으로 생각된다. Si-C가 열에 의해 해리되는 것은 그 결합거리가 1.90 Å으로 가장 취약하기 때문이다. 원시료와 65℃에서 10시간 동안 열화 시킨 M_2D의 적외선 스펙트럼을 비교하면, Si-O-Si의 흡수도 (absorbance)는 1.008에서 1.616으로 증가하지만 -Si(CH3)$_3$는 0.169에서 0.134로 감소하였다. 이로 부터 산화에 영향으로 말단기 (terminating group)가 끊어지고 Si-O-Si 가교의 밀도가 증가한 것을 확인할 수 있다. 그러나 M_2D_3, M_2D_7에서는 원시료와 열화된 시료의 Si-O-Si 흡수율 변화를 비교하면, 그 변화가 M_2D보다 적음을 알 수 있다. 따라서 1 kHz 이하 저주파수 영역에서 온도 상승에 따른 손실 증가의 비율 또한 낮다. 이렇듯 점도의 변화에 따른 실리콘유의 열적·화학적 특성이 다른 것은 결합력의 차이에 의한 것으로 생각된다. 인접한 분자 사이에 작용되는 힘은 분자량이 증가함에 따라 커지게 되며 화학적인 해리와 노화는 결합길이와 결합력에 관계되어 있다. 한편 반응속도론에 의하면 액체의 점도 η는 $\mu\eta$=*Constant* 로 유도되므로 점도 η의 증가는 이동도 μ의 감소를 가져오고, 결국 전류밀도 J가 감소하게 된다. 30 kHz 부근에서 나타나는 유전 손실의 피크는 온도의 상승에 따라 그 진폭이 커지다가 65℃에서는 감소하였는데 주파수 30 kHz에서의 손실은 실리콘유 내부의 트랩준위에 포획되어 있던 전자들이 열에너지에 의해 활성화되어 탈트랩된 것으로 보이며, 65℃의 경우 유전 손실의 크기가 급격히 감소한 것은 전자들이 모두 탈트랩되었기 때문으로 생각된다.

그림 5는 분자분극 P_M을 절대온도의 역수인 $1/T$를 함수로 하여 나타낸 것이다. 유극성 분자의 비유전율 ε_r을 온도의 함수로 측정하면 Clausius-Mosotti 식에 의해 분자분극 P_M과 $1/T$의 관계로부터 쌍극자 능률 μ_d를 구할 수 있다. 이 기울기로부터 쌍극자 능률을 구한 결과 M_2D에서 0.97 debey, M_2D_3에서 1.43 debey, M_2D_7에서 1.98 debye를 얻었다.

한편 유전 손실이 최대치가 되는 주파수에 대한 온도 의존성은 $\triangle H$를 활성화 에너지, R을 기체정수, T를 절대온도라 할 때,

$$f_{max} = A \exp\left(-\frac{\triangle H}{RT}\right)$$

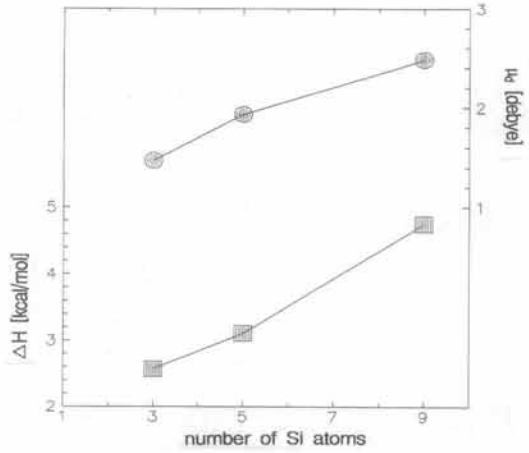

Fig. 6. $\triangle H$ and μ_d vs degree of polymerization.

로 되는데 f_{max}와 $1 / T$의 관계로부터 쌍극자 모멘트의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 완화시간 τ의 온도 의존성은 Eyring의 이론

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{T} \exp\left(\frac{\triangle S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\triangle H}{RT}\right)$$

으로 표시되는데, 일반적으로 Erying의 이론에 따르면 주위 분자와의 상호 작용이 큰 경우에 활성화 에너지의 크기는 대단히 크며, 배향할 때 분자의 배위상태가 현저하게 일어나는 경우에는 활성화 엔트로피 △S가 큰 것으로 알려져 있다. 실리콘유의 실험 결과로부터 f_{max}일 때의 온도 T를, $ln\ f_{max}$와 $1/T$의 관계에서 기울기를 구해 이것으로 부터 M_2D에서 2.57 kcal/mol, M_2D_3에서 3.11 kcal/mol, M_2D_7에서 4.75 kcal/mol을 얻었다.

그림 6은 쌍극자 능률 및 활성화 에너지와 중합도의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 쌍극자 능률과 활성화 에너지는 중합도에 비례하여 증가하였고 그 관계가 거의 직선적인 것으로 보아 저점도 실리콘유의 저온영역에서 나타나는 흡수의 대부분은 Si-O-Si 유극성 분자의 회전에 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

저점도 실리콘유의 중합도에 따른 유전 특성을 측정한 결과, 저온에서 발생하는 $tan\delta$는 Si-O-Si 유극성 분자의 점성회전에 의한 것이며 측정 온도의 상승에 따라 주파수 1 kHz 이하에서 발생하는 손실은 주입된 산소와 결합하여 생성된 이온성 산화물에 의한 것으로, 고온영역 주파수 30 kHz에서 나타나는 손실은 시료 내 국재준위에 포획되어 있던 하전입자들이 열에너지에 의해 활성화되어 탈트랩되고 전계인가 방향에 따라 이동하기 때문으로 판단되었다. 유동점 부근을 제외한 나머지 온도영역에서 측정된 비유전율은 동일 온도에서 인가 주파수의 변화에 관계없이 그 크기가 일정하였는데, 이는 온도의 상승으로 인하여 쌍극자의 완화시간이 매우 짧아졌기 때문이다. 쌍극자 능률 μ_d, 활성화 에너지 $\triangle H$는 중합도에 비례하여 증가하였다.

REFERENCES

[1] Suwarno, T. Widyanugraha, P.C.H.S. Didit, and Suharto, *Proc. IEEE Int. Conf. on Condition Monitoring and Diagnosis(CMD)* (Bali, 2012) p. 1139.
[2] S. Arazoe, D. Saruhashi, and Y. Sato, *IEEE Trans. Dielectrics, Elect. Insul.*, 18, 506 (2011).
[3] Y. Kamata, *IEEE Trans. Elect. Insul.*, 21, 929 (1986).
[4] D. Saruhashi, S. Arazoe, and S. Yanabu, *Proc. of IEEE Int. Conf. on Dielectric Liquids(ICDL)* (Tokyo, 2011) p. 1.
[5] R. Hakim, R. G. Olivier, and H. S. Onge, *IEEE Trans. Elect. Insul.*, 12, 360 (1977).
[6] S. I. Lee, *J. KIEEME*, 25, 916 (2012).
[7] K. Katsumi, O. Hitoshi, and E. Fumihiro, *IEEE Trans. Dielectrics, Elect. Insul.*, 17, 1224 (2010).