

실리콘고무의 가교제 변화에 의한 유전특성

권병휘 · 이성일* · 홍진웅** · 이준웅*** · 이원재****

광운대학 대학원 전기공학과
광운대학 대학원 전기공학과*
광운대학 대학원 전기공학과**
광운대학 전기공학과***
홍익대학교 공과대학 전기공학과****
(1987年 2月 5日 接受)

Dielectric Properties Dependent on Cross-linking Agent in Silicone Rubber

B. H. Kwon, S. I. Lee*, J. W. Hong**, J. U. Lee***, W. J. Lee****

Dept. of Elect. Engin. Kwang Woon Graduate School
*Dept. of Elect. Engin. Kwang Woon Graduate School**
*Dept. of Elect. Engin. Kwang Woon Graduate School***
*Dept. of Elect. Engin. Kwang Woon University****
*Dept. of Elect. Engin. Hong-Ik University*****

(Received on February 5, 1987)

ABSTRACT

The characteristic of the dielectric relaxation in silicone rubbers were studied in the frequency range of $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^6$ Hz at the temperature range of $30^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$.

As the results of the study, it has been confirmed that the silicone rubber containing the cross-linking agents of 2, 5-bis(*tert*-butylperoxy)-2, 5-dimethyl hexane exhibit the dissipation spectra of two kind (α, β dissipation) due to the siloxane and methyl groups.

Particularly, the maximum value of dielectric loss spectra of silicone rubber combining the cross-linking agents of 0.7phr to 1.0phr are on the increasing in high frequency region, but the specimen of above 1.0phr become smaller again.

The energy and the entropy of activation on the molecular motion obtained 18.32kcal/mole and 1.48cal/mole·deg in measuring condition respectively.

1. 서 론

1943년 Columbus가 두번째 항해를 할 때 서 인도제도에서 토인들이 고무공을 갖고 노는 것을 발견한 때를 고무가 처음으로 세상에 알려진 것으로 되어 있으며, 이로부터 천연고무에 관심을 갖게 되어 많은 연구가 진행되고 있다.

한편 합성고무는 1차대전 중 독일에서 Methyl고무를 생산한 것이 처음이었으나 오늘날에는 석유화학 공업의 경이적인 발전으로 인하여 저렴하고 풍부한 합성고무용 원료를 얻을 수 있게 되어 그 종류와 생산량은 실로 많은 발전을 거듭하여 그 소비량은 현재 천연고무를 능가하고 있다¹⁾.

합성고분자의 일종인 실리콘 고분자는 우리나라 수출산업인 전기·전자 제품을 비롯한 각 산업분야에 널리 이용되고 있으며, 또 실리콘 고분자는 규소 원자와 산소 원자가 서로 결합한 Siloxane (Si-O-Si)를 주쇄로 한 고분자 물질로 축쇄의 종류에 따라 Oil, Grease, Vanish, Resin 및 Rubber 등으로 분류되며, 특히 시료로 선정된 실리콘 고무는 -70°C의 극히 낮은 저온에서도 유연성이 우수하고 200°C 정도의 고온에서도 장시간 사용이 가능하며 또한 내코로나성, 내오존성, 내수증기성, 내유성 및 전기절연성 등이 상당히 우수하여 광범위하게 이용되고 있다^{1,2,14)}.

실리콘 고무를 생산할 때 일반적으로 과산화물 가교제를 첨가 배합하는데 이를 증가 배합하였을때 극성기들이 주파수와 온도에 따라 유전

완화에 참여하는 거동을 살핀다는 것은 사용시료의 전기 절연 물성을 논하는데 효과적인 수단 이 될 것이므로^{5~11)} 본 연구에서는 실리콘고무의 가교제인 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane 양을 증가시켜 배합 성형한 시료의 유전완화 현상을 주파수 $10^2 \sim 3 \times 10^6$ Hz, 온도 30~170°C 사이 범위에서 고찰한 결과를 이용하여 전기물성적 해석을 시도했다^{6,12,15,16)}.

2. 사용시료와 측정기기

2-1. 사용시료

Table 1과 같이 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane을 증가 배합한 실리콘 고무를 선택하였다.

일반적으로 가열가황 실리콘 고무에는 가황제로

- 가) 2,5-dichlorobenzoyl peroxide
- 나) Benzoyl peroxide
- 다) Dicumyl peroxide
- 라) *Tertiary*-butyl perbenzoate
- 마) 2,5-dimethyl-2,5-di(*t*-butylperoxy)hexane 또는 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane
- 바) *Tertiary*-butylperoxy isoprophyl carbonate 등의 과산화물이 사용되는데 이들의 특성은 서로 다르며, 이들을 고무에 배합하여 가교시킬때 분해되어 생성된 유리라디칼이 고무속의 유기그룹과 반응하여 가교결합 되는 것으로 생각된다.

Table 1. Basic compound of silicone rubber

(Unit : phr)

Compound	Specimen no	1	2	3	4	5	
Silicone rubber (RP31795-50)		100	100	100	100	100	
Silica (SiO ₂)		40	40	40	40	40	Reinforcing agent
Silicone oil		5	5	5	5	5	Coupling agent
2,5-bis(<i>tert</i> -butylperoxy)-2,5-dimethylhexane		0.7	0.86	1.0	1.2	1.4	Cross-linking agent
1 차 성형온도 200°C × 8 Min.							
2 차 성형온도 180°C × 120 Min.							
1 차와 2 차 성형온도 인가간격 5 ~ 8 Min.							

2-2. 측정기기

유전체의 유전율이나 유전손실을 측정하기 위해서는 일반적으로 Q-meter가 널리 사용되는데 본 실험에서는 Oscillator:WBG-9, Null detector:BDA-9, Dielectric loss measuring device:TR-10C, Oven:TO-9B로 구성된 ANDO (일본) 제품을 사용했으며, 시료는 두께 2.94mm, 주전주 38mm 가드링 전주(내경: 45mm 외경: 80mm) 구성을 Fig. 1과 같이 제작한 후 이를 Oven 내의 전극장치에 설치하고 일정한 온도에서 유전율과 $\tan \delta$ 를 측정하였으며 측정장치의 브룩선도는 Fig 2와 같다. 그리고 측정방법은 前報에 소개되었으므로 생략한다(15, 18).

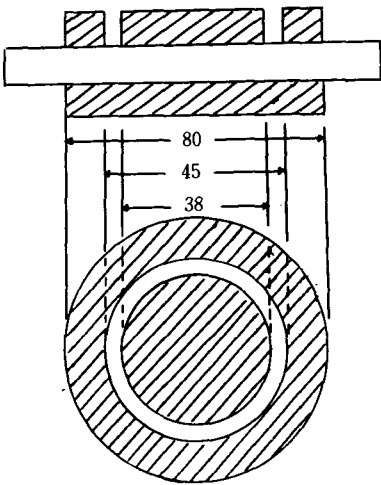


Fig. 1. Diagram of electrode.

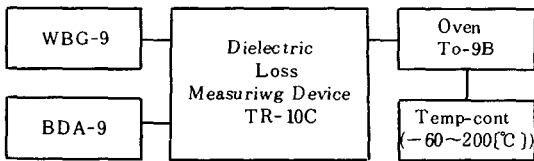


Fig. 2. Block diagram of experimental device

3. 실험결과

3-1. 유전율과 유전손실의 주파수 의존성

Fig. 3, 4, 5는 온도 30~170°C, 주파수 $10^2 \sim 3 \times 10^6$ Hz 사이에서 실리콘고무의 유전율과 유전

손실을 측정한 결과들이다. 측정온도와 주파수 범위에서 유전율은 2.9~3.5 사이에서 분산이 나타나며, 일반적으로 주파수가 증가하면 유전율은 완만하게 감소하여 분산이 일어나고 온도가 상승하면 유전율은 점점 감소한다. 또 가교제를 증가시켜 배합한 시료의 유전율은 증가하는 경향을 나타낸다. 다음에 동일조건에서 측정한 손실 Spectrum은 330Hz 부근(이하 α 손실이라 칭함)과 1×10^6 Hz 부근(이하 β 손실이라 칭함)에서 손실이 나타나며, 온도가 상승하면 β 손실은 점점 작아지는데 반해 α 손실은 점점 커진다. 이것은 측정주파수 범위에서 나타나는 주손실은 α 손실임이 명백하다. 또 가교제를 0.7 phr에서 1.0phr로 증가배합시키면 α 손실의 Spectrum은 점점 커지다가 1.0phr 이상에서는 작아진다. 다음절에서 α, β 손실에 관해 검토한다.

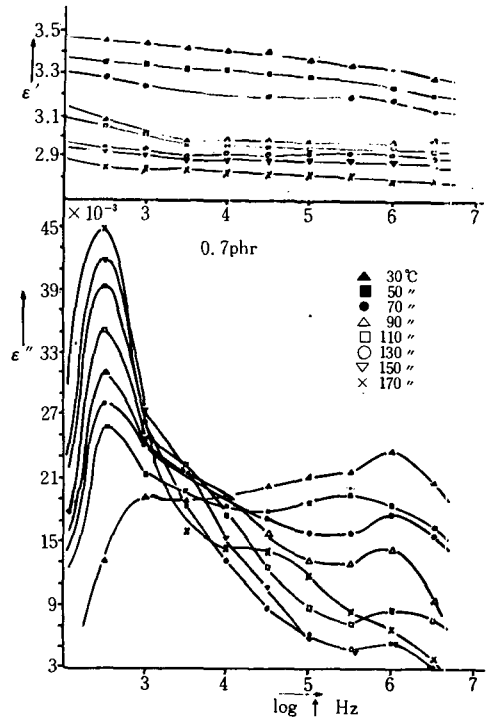


Fig. 3. Frequency dependence on dielectric constant and dielectric loss in silicone rubber vulcanized cross-linking agent of 0.7phr.

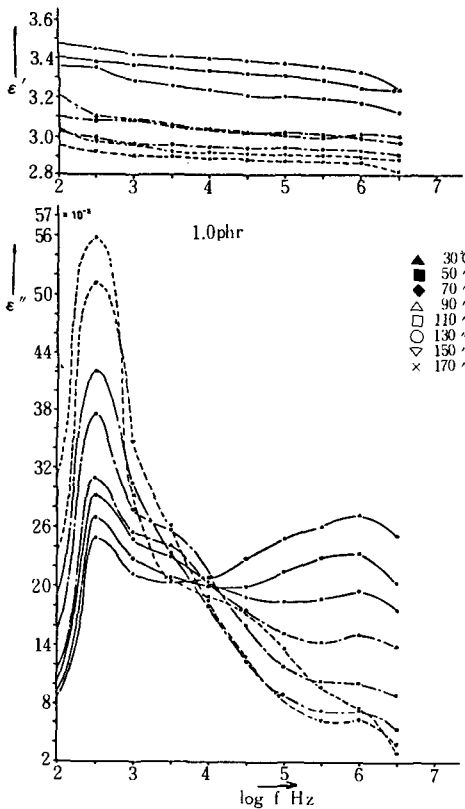


Fig. 4. Frequency dependence on dielectric constant and dielectric loss silicone rubber vulcanized cross-linking agent of 1.0phr.

3-2. 유전율과 유전손실의 온도 의존성

Fig. 6, 7, 8은 온도 30~170°C, 주파수 $10^2 \sim 3 \times 10^6$ Hz 사이에서 측정된 사용시료의 유전율과 유전손실의 실험 결과들이다.

0.7phr 때 측정온도 범위에서 유전율은 3.4~2.85로 감소하고, 온도에 크게 의존하여 분산이 일어난다. 이 현상은 가교제를 증가시켜 배합한 시료에서도 같은 경향을 나타낸다. 또 110Hz와 330Hz 때 유전흡수가 온도증가에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타내며, $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ Hz 사이에서는 80°C와 150°C에서 손실 스펙트럼의 최대치가 나타나며, $3 \times 10^4 \sim 3 \times 10^6$ Hz 사이에서는 30°C 이하나 170°C 이상에서 손실 스펙트럼의 최대치가 나타나는 것으로 예측할 수 있다.

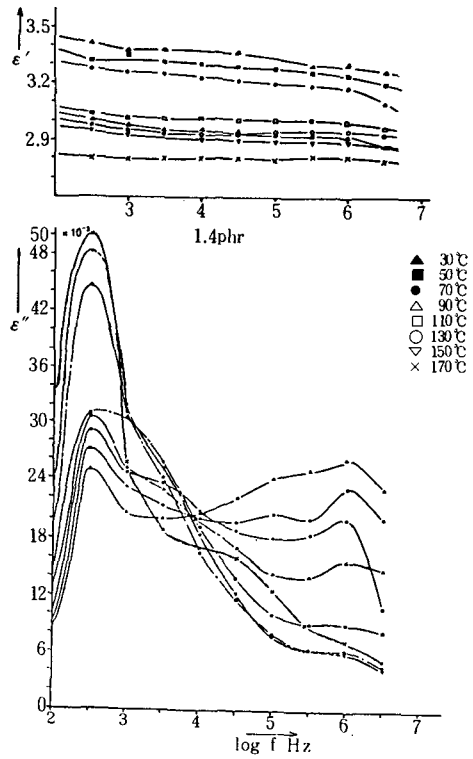


Fig. 5. Frequency dependence on dielectric constant and dielectric loss in silicone rubber vulcanized cross-linking agent of 1.4 phr.

또 가교제를 1.0phr 이상을 혼합한 시료에서 주파수 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ Hz 범위에서 손실 스펙트럼의 최대치는 온도 110°C와 150°C에서 나타나며, 그 나머지 주파수 영역에서는 가교제를 0.7phr 혼합한 시료의 손실 스펙트럼 변화경향과 거의 같다.

일반적으로 가교제를 0.7phr에서 1.0phr로 증가 혼합한 시료의 손실은 점점 증가하나 1.0 phr 이상에서는 다시 작아지는 것이 명백하다. 다음절에서 이들의 물성에 관해 알아보기로 한다.

4. 실험결과의 검토

4-1. 시료의 일반적 물성

우선 주파수 의존성을 논하기 전에 실리콘 고

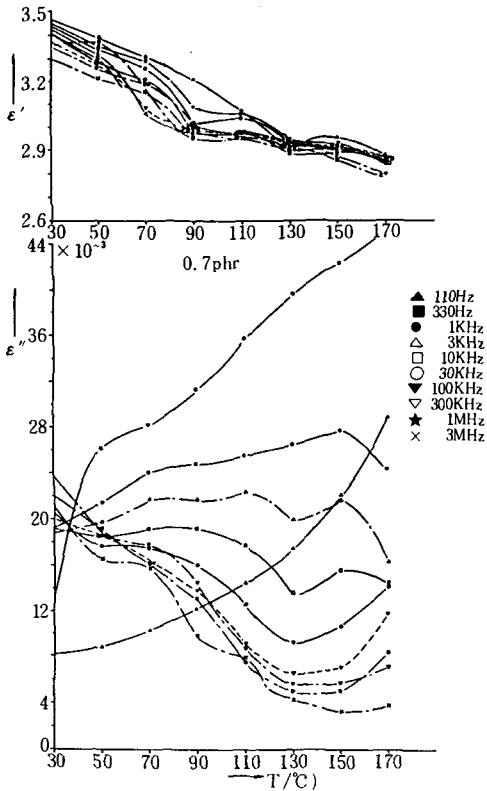


Fig. 6. Temperature dependence on dielectric constant and dielectric loss in silicone rubber vulcanized cross-linking agent of 0.7 phr.

무의 일반적인 물성에 대하여 알아보기로 한다. 실리콘고무는 내열, 내한, 내후, 내약품성 및 전기 절연성이 우수하며 특히 내열성이 우수한 것은 Siloxane 결합의 결합에너지(89.3 kcal/mole)가 보통의 유기화합물의 결합에너지(58.6 kcal/mole) 보다 크기 때문인 것으로 알려져 있으며, 또 실리콘 고무의 제조는 환상 Siloxane인 Octamethyl cyclotetra siloxane에 소량의 황산을 첨가 중합하면 긴 직쇄분자로 되는데 이 반응은 Fig.9와 같다.

다음에 실리콘고무의 가류방법에는 유기과산화물, 방사선에 의한 방법등 여러가지 방법이 있으나, 과산화물 di-tertiary butyl에 의한 methyl기와 vinyl기의 가류기구는 Fig. 10과 같이 생각된다. 일반적으로 실리콘 고무의 열산

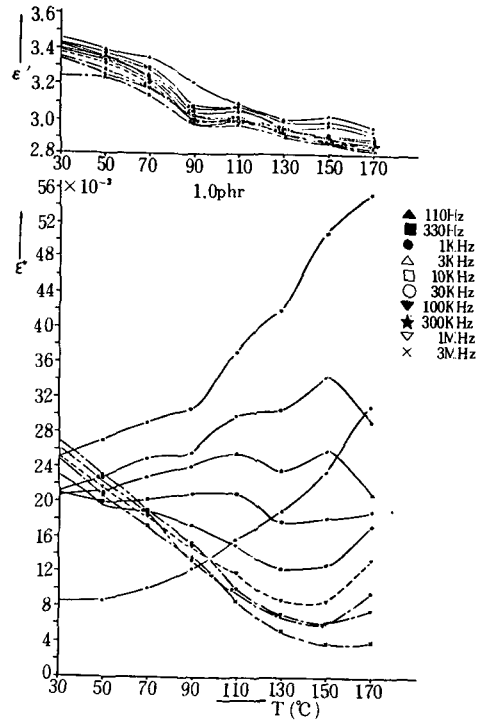


Fig. 7. Temperature dependence on dielectric constant and dielectric loss in silicone rubber vulcanized cross-linking agent of 1.0 phr.

화 안정성은 일반 고무보다 대단히 우수하나 250°C 이상의 고온에서는 열산화도 일어나 탄성체의 망상구조가 변하는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾ 즉 Si에 결합된 유리radical의 산화로 가교수가 증가하므로 경도는 증가되는데 이같은 현상은 200°C 이하에서는 무시되나 이보다 고온에서는 H₂O, CO₂, CO, CH₂O, HCOOH, H₂, CH₄ 및 (Me₂SiO)_n 등이 생성된다.

Siloxane 결합은 이온성이 51% 되기 때문에 물, 알콜, 산 및 알칼리 등의 극성물질에 의해 開裂이 일어난다. 특히 물에 의한 Siloxane 결합의 개열현상에는 보강제로 사용되는 Silica에 흡착된 물의 영향도 크게 작용하기 때문에 전기법솔 등 팽킹에는 보강제의 종류가 무시되고 있다. 또 Silica는 Siloxane polymer의 말단기 SiOH와 반응하는 것은 물론 Siloxane 결합을 개열시켜 표면에 강한 흡착이 일어나는데,

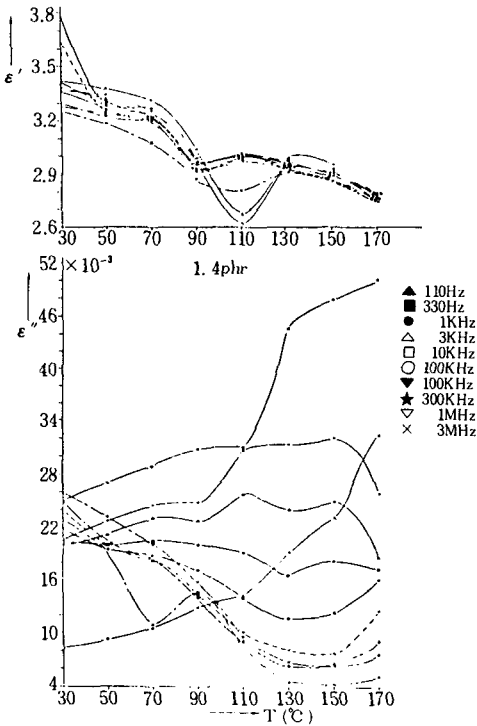


Fig. 8. Temperature dependence on dielectric constant and dielectric loss in silicone rubber vulcanized cross-linking agent of 1.4 phr.

이같은 점을 개선키 위해서 반응성이 풍부한 Silica 표면에 산성 Silanol (SiOH) 의 불활성화가 필요하다.

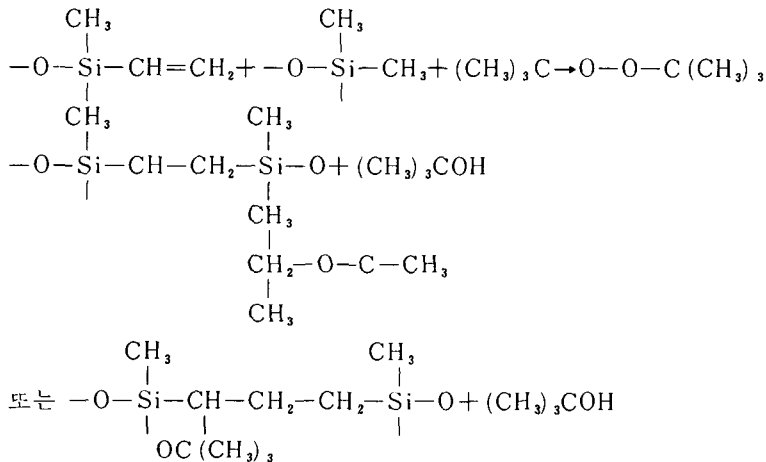


Fig. 10. The cross-linking processing of silicone rubber by di-tertiary butyl.

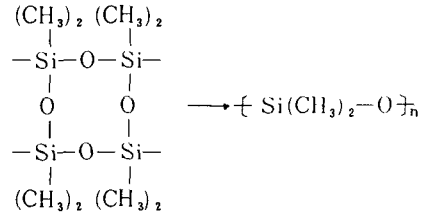


Fig. 9. Producing processing of silicone rubber.

실리콘 고무 자체는 무극성이다. 그러나 쌍극자가 생기는 원인은 고무배합시 들어가는 불순물 또는 실리콘 고무를 잘 배합 압착하는 과정에서 산화로 생기는 Carbonyl 基 (C=O) 나 Silica에 흡착된 물의 영향으로 극성기가 생기는 것 같다.

4-2. 주파수 의존성

측정 온도 30~170°C, 측정 주파수 110~3 x 10⁶ Hz 사이에서 유전율 ε'와 유전손실 ε''의 실측치는 Fig. 3, 4, 5에 나타냈는데, ε''의 최대치 ε''_m로 되는 주파수를 f_m이라 하면 f_m은 온도 상승에 관계없이 같은 주파수 330Hz와 1 x 10⁶ Hz 사이에서 각각 나타난다.

이 현상은 가교제의 증가비율에 관계없이 동일경향을 나타낸다. 30°C 이하온도 영역에서는 1 x 10⁶Hz에서 나타나는 손실 β의 진폭이 손실 α

의 진폭보다 크나, 50°C 이상에서는 손실 α 의 진폭이 손실 β 의 진폭보다 커지고 온도가 점점 높아지면 손실 β 는 손실 α 쪽으로 이동된다.

즉 Fig. 3에서 30°C 때 손실곡선 β 의 진폭은 손실 α 의 진폭 보다 큰데 이같은 낮은 측정온도에서는 긴 주쇄부분의 손실은 작을 것으로 사료되며, 짧은 부분은 손실이 비교적 큰 것으로 사료되기 때문이다.

그러나 긴 주쇄에 의해 나타나는 α 손실은 50°C 이상 온도에서는 열에 의한 활성화로 온도의 상승과 더불어 진폭은 커지는데 이는 가류제의 첨가로 SiO₂ 기반 산화로 인한 카보닐기등 극성기가 생성되어, 이들이 인가주파수에서 진동하여 에너지 손실로 나타나고, 온도의 상승으로 손실 α 의 진폭은 점점 커지는 것으로 사료되며, β 손실 진폭은 온도가 상승하면 점점 적어지는데 이는 Silica에 존재하는 수산화기가 온도의 증가로 그 수가 감소하기 때문으로 사료된다.

이들의 관계를 명확하게 하기 위하여 $\Delta\epsilon$ 을 고찰하여 보면 지금 Fig. 11에 의해 분산의 크기를 구한 것이 Fig. 12인데 이 그림에 의하면 $\Delta\epsilon$ 은 과산화물의 함량(phr)이 증가함에 따라 증가하

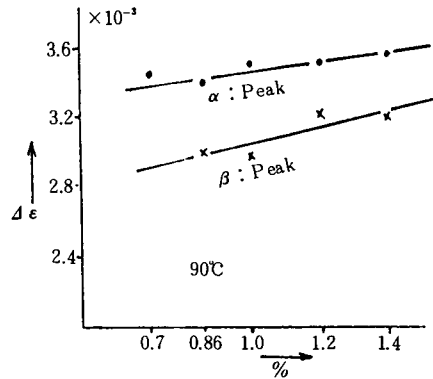


Fig. 12. Relation between magnitude of dispersion and variation of cross-linking agent

므로 손실 α 는 시료의 주쇄 분자운동과 관계되는 것으로 활성화에너지 및 W. REDDISH의 연구결과를 고려하면 주쇄의 Siloxane 기의 운동에 대응하는 것으로 사료된다. 또 Fig. 12에 의하면 손실 β 도 측쇄의 분자운동 원인과 관계되는 것으로 사료된다. $\Delta\epsilon$ 의 크기는 α 손실보다 작은데 W. REDDISH의 연구결과를 고려하면 손실 β 는 측쇄의 분자운동에 대응하는 것으로 사료된다.

(가) 활성화 에너지

에너지 완화과정 이론을 적용하면 온도의존성은 손실의 원인으로 되는 활성화에너지를 ΔH , R를 기체정수, T를 절대온도라 하면

$$\ln f_{\max} = \text{const} - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (1)$$

로 표시된다. 따라서 f_{\max} 와 $1/T$ 의 관계에서 ΔH 는 18.32 kcal/mole, 엔트로피 ΔS 는 1.48 cal/mole·deg를 얻었다(Fig. 13).

(나) 분산의 크기

단일완화의 경우 유전손실 ϵ'' 의 debye 식은

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta = \frac{4\pi}{27RT} (\epsilon_0 + 2)^2 \mu^2 n \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots (2)$$

로 되며, 여기서 $\epsilon_0 = 8.855 \times 10^{-12}$ F/m, μ 는 쌍극자 모멘트, n는 단위체적당 쌍극자수, R는 1.38×10^{-16} erg/deg이다.

그런데 ϵ'' 의 최대치는 $\omega\tau = 1$ 에서 나타나

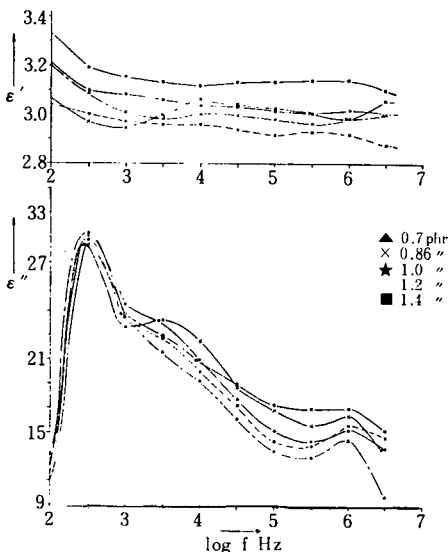


Fig. 11. Frequency dependence on dielectric constant and dielectric loss with variation of cross-linking agent at 90°C

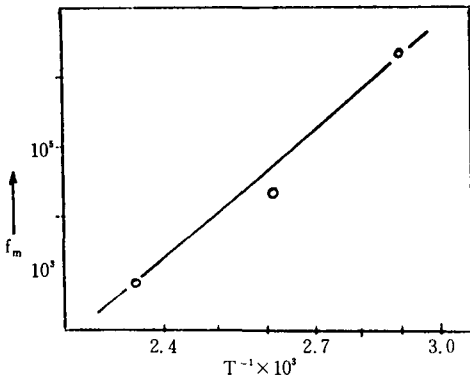


Fig. 13. Activation energy

로 식(2)는

$$\epsilon''_m = \frac{2\pi}{27RT} (\epsilon_0 + 2)^2 \mu^2 n \dots\dots\dots (3)$$

로 되며 $\epsilon''(f) \sim \ln f$ 곡선으로 이루어진 면적은 Sillars에 의해

$$\text{Area} = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon''(f) d(\ln f) = \frac{2\pi^2}{27RT} (\epsilon_0 + 2)^2 \mu^2 n \dots\dots\dots (4)$$

로 되어 분산의 크기 $\Delta\epsilon$ 은

$$\Delta\epsilon = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon''(f) d(\ln f) = \frac{2}{\pi} A \dots\dots\dots (5)$$

로 된다.

Fig. 11을 근거로 하여 손실의 크기 $\Delta\epsilon$ 과 가류제의 함량(phr)과의 관계를 나타낸 것이 Fig. 12이다. 측정주파수 및 측정온도 영역에서 유전손실의 크기는 $3 \times 10^{-3} \sim 4.7 \times 10^{-2}$ 의 범위인데 이 수치는 수궁할 수 있는 것으로 생각된다. 이상과 같은 물성해석은 가류제 1.0~1.4phr까지 혼합한 시료에서도 동일하게 해석할 수 있으나 가류제 1.0phr 혼합한 시료의 ϵ'' 가 가장 크다는 것을 알 수 있는데, 이것은 $\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta$ 로 $\tan \delta$ 의 역수가 절연저항을 의미하므로 전기절연재료의 측면에서는 0.7phr를 혼합한 것이 바람직한 것으로 사료된다.

4-3. 온도 의존성

Fig. 3, 4, 5를 기초로 하여 plot한 온도분산 그림이 Fig. 6, 7, 8이다. 시료를 MIM(도체-유전

체-도체) 형으로 제작시 직렬저항과 정전용량을 각각 R(Ω), C(pF) 라면 $\tan \delta$ 와 ϵ'' 은

$$\tan \delta = \frac{10^{12}}{\omega CR}, \quad \epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \dots\dots\dots (6)$$

로 주어진다. 여기서 예측할 수 있듯이 30°C, 110Hz 나 330Hz에서는 주쇄의 Siloxane기 측쇄의 Methyl기의 활성화가 잘 이루어지므로 90°C 때와 150°C 에서 Spectrum의 ϵ'' 피크치가 나타나며 3×10^4 Hz 이상에서는 극성기의 활성화가 한계를 벗어나 30°C 이하 또는 170°C 이상에서 ϵ'' Spectrum의 최대점이 나타남을 예측할 수 있다. 과산화물 1.0phr을 혼합한 시료에서도 이 같이 해석할 수 있다.

5. 결 론

실리콘고무의 유전특성을 파악키 위해 주파수 110~ 3×10^6 Hz 온도 30~170°C 범위에서 연구한 결과

- 1) 2 개의 유전손실 Spectrum이 나타나는데 330Hz에서 나타난 α 분산은 주쇄의 Siloxane의 분자운동에 기인한 것 같으며, β 분산을 측쇄 Methyl기의 분자운동의 기인한 것 같다.
- 2) 측정온도와 측정주파수 범위에서 유전율과 유전손실의 크기는 2.8~3.5 및 $3 \times 10^{-3} \sim 4.7 \times 10^{-2}$ 을 각각 얻었다.
- 3) 활성화 에너지와 엔트로피는 18.32kcal/mole과 1.48cal/mole·deg를 각각 얻었다.
- 4) 고주파에서 사용되는 실리콘고무(절연재료)는 가교제 0.7phr를 혼합하는 것이 가장 이상적이다.

참 고 문 헌

1. Wrlfred Lynch; "Handbook of silicone Rubber Fabrication(VNR company)," pp.2~42(1978).
2. W. Reddish; "The Dielectric Properties of Polyethylene Terephthalate", Trans, Faraday Soc, pp. 459~475 (1977).

3. 田中哲郎; “電氣材料科學” 誠文堂光社, pp. 75~81 (1974)
4. 犬石嘉雄; 誘電體 現象論, 電氣學會, pp. 89~127 (1980)
5. B. L. Treherne; “Thermal Analysis as a Quality Control Method for Elastomer”, *Elastomerics*, pp. 25~28 (1982).
6. Detroit. Mich; “Studies in the Vulcanization of Rubber”, *Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 549~555 (1932).
7. Suat Hong Goh; “Thermoanalytical Studies of Rubber Oxidation”, *J. Elastomers and Plastics*, 9, pp. 186~192 (1977).
8. Karl Kammermeyer; “Silicone Rubber as a Selective Barrier”, *Industrial and Engineering Chemistry*, 49, 10, 1685~1686 (1957).
9. P. J. Phillips; “Morphology-Electrical Property Relaxation in Polymer”, *IEEE Trans, Electr. Insul*, EI-13, 2 pp. 69~81 (1978).
10. Robert C. Smith; “Calorimetric Studies of Rubber Oxidation” *J. of Elastomers and Hastics*, 7, pp. 156~172 (1975).
11. S. Adamek; *New Sulfar-Curable Poly-alkylene Sulfide Elastomers*, “*Rubber Age*, January. pp. 581~585 (1965).
12. 秋宗秀夫; 放射線 照射を受けたパラフィンワックスの誘電的 性質”, *日本 電氣學會誌* 85, pp. 714~721 (1965)
13. 和田正; “RTVシリコンゴム”, *日本ゴム協會誌*, 46 (4) pp. 314~335 (1973)
14. 堺孝夫; “ポリエチレンフィルムの熱電子線照射”, *日本 電氣學會誌*, 10, pp. 1600~1607 (1964)
15. 이준웅 외 1 명; “천연고무의 유전특성에 미치는 가황의 영향”, *대한 전기학회지*, 33, pp. 112~117 (1984)
16. 稻垣米一; “ポリエチレンの誘電的 性質その他におよぼす放射線 照射の効果”, *日本電氣學會誌*, 80, 7 (1960)
17. 豊田實; “電氣材料” オーム社, pp. 13~15 (1980)
18. 이준웅 외 2 명; “노화된 천연고무의 유전 특성에 미치는 가황의 영향” *한국고무학회지*, 21 (3) pp. 205~212 (1986)
19. 허동섭; “Diene 고무의 酸化反應”, *한국고무학회지*, 21 (3) 255 (1986)