

고무와 전기적 성질(II)

허 동 섭

4. 加黃고무의 전기적 성질

전기용 고무제품은 생고무(원료)가 아니라 加黃고무로서 사용되고 있다. 특히 결합황이 전기적 성질에 미치는 영향 등은 물성적으로 보면 흥미있는 것이다. 導電고무나 磁性고무도 전기적 성질의 加成性(이론적인 표현으로는 무극성 물질의 분자분극은 加成性を 갖는다)으로부터 고무 배합 기술자는 알기 쉬운 것이다. 그러나 일차적으로는 생고무의 기본적인 전기적 성질에 대한 이해가 우선이고, 배합제는 2차적인 것이며 불순물이나 수분의 영향을 받는다는 정도에 불과하다. 물론 加黃조건, 노화, 기계적 변형도 무시할 수는 없다.

4.1. 加黃의 전기적 영향

加黃고무는 원료 고무와는 달라서 탄소와 황의 가교 결합으로 쌍극자化가 가능하기 때문에 미약하지만 일종의 극성 고무화되므로 원료 고무의 경우와 전기적 거동이 한층 복잡해진다. 그리고 결합황의 양이 증가하면 쌍극자의 수가 증가하고 동시에 쌍극자의 회전 자유도가 감소하므로 고무의 경도가 증가된다. 遊離黃은 단순한 充填劑 효과에 불과하나 blooming현상이 일어날 수 있고 특히 전선에서는 銅과의 반응으로 전기적 나쁜 영향을 일으키므로 억제하고 있다. 이것을 구체적으로 표시하고자 미국

국립공업시험원

표준국(NBS)의 Scott, Mc Pherson씨의 실험결과(그림 5)를 인용하면 유전률, 역률, 전도도(저항의 역수)의 3요소는 어느 것이나 결합황의 증가에 따라 증가하지만 모두 급격한 전이현상으로 어느 점에서 최고점을 이루었다가 점차 감소하면서 에보나이트가 되면 안정화 되는데 그 각각의 최고점을 보면

유전률은 결합황이 11.5%

역률은 결합황이 13.5%

전도도는 결합황이 18.0%

일 때이다.

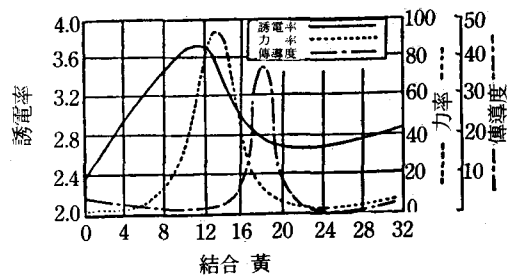


그림 5 結合黃에 의한 電氣의性質의 不連續性

그 이유로는 각 결합황에 상당하는 $(C_6H_8)_nS$ 내지는 $(C_6H_8)_2S$ 의 조성 구조물이 결합황의 증가와 함께 증가되어 그 결합점에서 급격한 전기 특성의 전이가 나타난다는 결과를 NBS에서 발표했다.

이에 대해 어떤 학자는 반론을 제기하면서 각 전기특성의 절정부분은 온도나 주파수를 일정하게

했을 경우에 비교되는 것이므로 가황 고무의 특정 구조에는 무관하다고 했다. 즉 온도와 주파수를 광범위하게 가감한다면 그 최대전이점은 각 결합황에 부응하여 무수하게 나타난다. 그래서 유전률도 역률도 다음과 같은 경향으로 연속적으로 변화한다고 했다(그림 6).

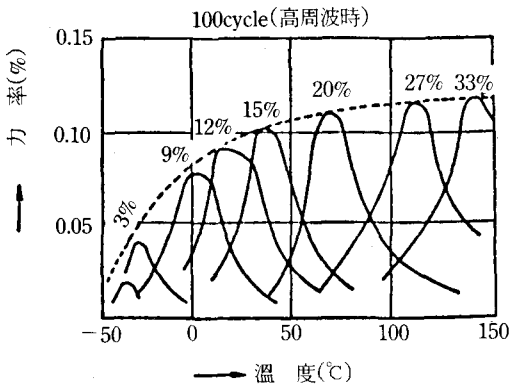


그림 6 結合黃에 의한 力率의 連續的變化(木材, 相沢)

- (1) 저주파일 수록 최대치는 낮은 온도 쪽으로 이동되고
- (2) 고주파일 수록 최대치는 높은 온도 쪽으로 이동된다.

따라서 고무와 황의 결합도 연속적인 변화로서 특정구조를 의미하지 않는다는 것이다. 더우기 이 이론을 강조하는 의미로 가황고무의 비중은 가열 온도의 변화에 따른 轉移現象으로 加黃의 연속성을 증명했다.

결합황이 많은 에보나이트의 전기적 성질을 살펴 보면 에보나이트는 플라스틱이 전성기인 지금도 전기 재료로서의 사용이 유지되고 있는 것은 웬일일까. 고온에서는 낙방이나 상온에서 고주파의 역률에 의하여 비교하면 (값이 적을수록 우수성을 나타냄)

60~3,000 사이클, 25°C 때에는 0.3~0.8%이고

300,000 사이클, 25°C 때에는 0.7~0.9%이다.

반면에 軟質加黃고무는 1,000~3,000 사이클일 때 역률이 7~8%로서 에보나이트의 10배에 가까운 높은 값이 되므로 전기 재료로서는 낙제다. 이 이유

로서 Kitchin의 “유전완화현상”(dielectric response theory)을 인용한다.

고무와 황이 포화에 가까운 결합을 형성한 에보나이트는 분자간 황에 의한 Van der Waals력이 이차적으로 증대하여 응집력이 매우 큰 단단한 물질이 된다. 따라서 交流周波의 변동에 기인한 쌍극자의 이동이 크게 완화된다고 표현한다면 유전완화 현상이 매우 느리게 된다. 그런데 고온으로 되면 軟化되기 때문에 응집력이 감소하고 쌍극자의 이동이 활발하게 되어 역률이 증대되므로 연질 가황고무와 똑같은 결과로 되어 버린다.

에보나이트의 전기적 성질 3요소를 참고로 기록한다.

-25°C 건조시의 data (靑本, p. 652).로서

저항	1.0~3.0×10 ¹⁰	ohm·cm
유전률	1,000 사이클	2.8~2.9
	300,000 사이클	2.7~2.8
역률	1,000 사이클	0.3~0.8
	300,000 사이클	0.7~0.9

또 에보나이트가 전기적으로 우수한 점은 흡수성이 거의 없다는 것이다. 그 예를 들면(靑本, p. 652) 315일간 수중에 넣어 두었을 때, 고무:황(70:30)인 경우 흡수율이 약 0.23%, 전기적 3요소의 변화는 저항(×10¹⁰)이 2.0에서 1.0, 유전률의 2.9에서 3.0, 역률의 1.3에서 1.4%로 되는 결과를 나타내었다. 합성고무로된 에보나이트의 전기적 성질에 대해서는 Whitby 編 Synthetic Rubber(p. 586)에 약간 설명되어 있다. SBR로 만든 에보나이트는 함유 스티렌이 고주파 성능이 좋기 때문에 주파수가 증가(10³→10⁸ cycle/sec)하여도 유전률의 감소는 거의 변하지 않고 역률의 증가는 오히려 천연 고무보다 낮다. 여기에 反하여 NBR로 된 에보나이트는 주파수가 증가함에 따라 유전률의 감소가 두드러지며 역률의 증가는 특히 심한 정도다. 그러나 연질 加黃고무와 비교하면 매우 개량된 것이다. 극성 고무에서도 비극성인 황을 다량 混和하여 불포화성을 해소하면 전기적 성질이 加成的으로 개선된다는 점은 흥미깊은 문제이다.

4.2. 加黃촉진제의 영향

유기가황 촉진제의 첨가량은 소량이지만 성분

적으로는 극성이 강한 물질이므로 전기적 영향이 크다. 表 10은 고무 케이블에 사용한 가황촉진제의 절연 저항을 비교한 것이다. 즉 thiazol이나 thiuram계 산성 촉진제쪽이 염기성인 guanidine계보다도 저항치가 높다. 노화방지제의 영향은 Dawson책 (p. 420)의 data에 의하면 촉진제 만큼 현저한 변화는 없다.

表 10 加黃促進劑에 의한 抵抗(ohm·cm) 比較 (Dawson책, p. 577)

Vulcafor	MBT	3.3×10^{16}
	FN	1.5×10^{16}
	TMT	1.5×10^{16}
	ZDC	1.3×10^{16}
	HBS	6.0×10^{15}
	DPG	3.5×10^{14}
	DOTG	5.0×10^{13}

4.3. 각종 배합제의 첨가 영향

물성론적으로는 그다지 큰 의미를 갖지 않지만 각종 배합제의 첨가가 어느 정도로 전기적 성질에 변화를 미치는가를 참고로 표 11에 인용했다. (Dawson 책, p. 418)

表 11 代表的 配合劑 添加量의 誘電率에의 影響

配合劑 種類	添加量 (配合全量%)	誘電率
亞鉛華	1	2.50
	10	2.61
	20	2.70
	40	3.57
	60	5.01
Kaolin clay	0	2.68
	49	3.27
Gas black	0	2.68
	2	2.89
	10	4.11
	20	5.97

4.4. Carbon black의 전기특성

전기용 고무제품은 단순한 전기적 성질만으로 평가해서는 안된다. 즉 기계적 物性보강이나 加黃등을 고려하여 다소의 전기적 성질을 희생 하더라도 carbon black 이외의 배합제를 첨가할 필요가 있다. 또 carbon black은 물성상으로도 전기적 성질상으로도 고무에 있어서는 많은 영향을 미친다. 비금속 고체 중에 carbon black, 특히 黑鉛形은 가장 유전성이 큰(저항이 작다) 물질로서 그 값은 거의 금속에 가깝다. 온도변화에 있어서도 금속과 같이 고온으로 될수록 저항이 증가한다(고무의 경우는 고온으로 될수록 감소한다).

이러한 금속적 성질은 흑연의 탄소 원자는 綱平面內的 π 전자가 금속의 자유전자처럼 자유롭게 이동하기 때문이다. (고무처럼 공유결합으로 자유전자의 이동이 속박된 것은 원칙적으로 유전효과밖에 일어나지 않는다. 중합물의 절연성에 대한 전자적 설명이다)

Goldfinger 및 Smith의 최근 이론에 의하면 channel black의 경우 절연 저항은 평균 입자 직경의 立方根에 비례한다고 하는 발표가 있으나 (便覽 考-ポンブラツワ, p. 393) 입자 크기의 감소에 따라서 일정용적 中の 입자수가 증가하고, 連鎖 생성 가능성은 鎖의 단면의 감소로 급격히 증가한다. 알기 쉽게 말하면 입자가 굵은 카본은 굵고 짧은, 입자가 잔 카본은 그만큼 가늘고 긴 전선과 같은 것으로 되는 셈이다.

저항(R)은 길이(ℓ)에 비례하고 단면적(S)에 반 비례한다는 式을 보면

$$R = \rho(\ell/S) \text{이다} \quad \text{단 } \rho \text{는 比抵抗임.}$$

補強성이 큰 微粒子 카본블랙일수록 절연용으로는 적합하지만 導電用으로는 부적합함을 알 수 있다. 즉, 바꾸어 말하면 천연고무에 있어서 입자가 굵은 카본일수록 導電이 쉽다는 이론은 각종 합성고무에 대해서도 정도의 차이는 있으나 直線的으로 비례한다(그림 7).

添加量에 대한 영향은 그림 8에서 처럼 20~30

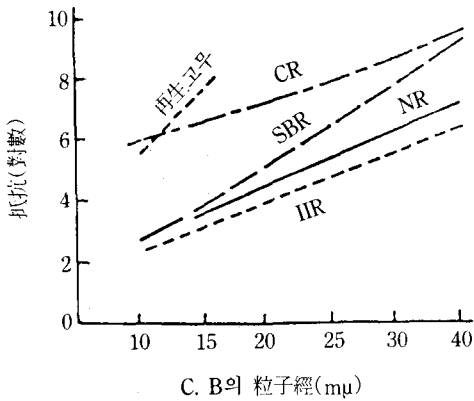


그림 7 各種 고무에 대한 C. B.의 粒子徑과 絶緣抵抗關係(Cohan)

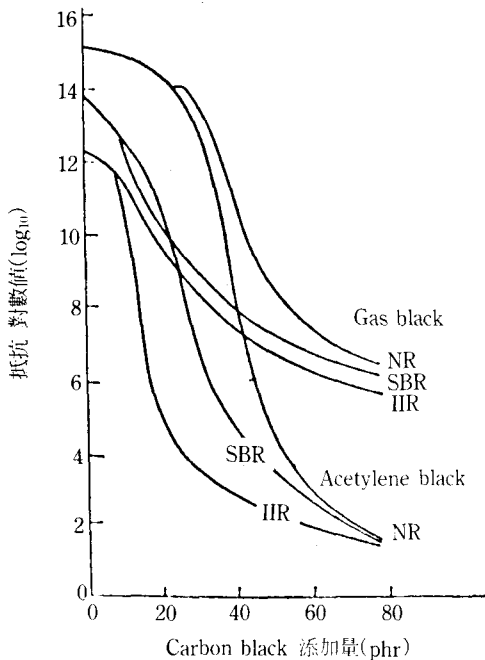


그림 8 各種 고무에 대한 C.B 添加量과 絶緣抵抗의 關係(McPherson : Engineering Use of Rubber, p. 281)

phr 정도에서 급격한 抵抗低下가 나타나며 절연성인 gas black보다 도전성인 acetylene black이 특히 급격한 경향을 나타낸다.

여기에서 천연고무 보다는 합성고무가 그 저항율이 완만하여 전기적으로 안정함을 알 수 있다.

앞에서 설명한 Roelig 문헌에서도 천연고무 電線配合에서는 약 4phr배합하여도 절연성이 나쁘게 반하여 SBR 電線配合에서는 10phr까지 배합하여도 별로 저하되지 않는 흥미있는 보고가 있다.

앞으로는 합성고무에 대한 carbon black(C. B) 연구에서도 補強性에만 그치지 말고 전기적인 물성도 고려하여야 할 것이며 오존균열의 대책 등도 전기적 특성을 추구한다면 새로운 개척분야가 열릴듯한 분위기도 있다.

각종 著書에서 발표한 각종 C. B의 특성 수치 비교를 보면 어느것이나 고무배합물의 시험 data이지 본질적인 물성 data는 적다.

C원소로 된 다이아몬드와 흑연과의 절연저항을 비교하면 다이아몬드는 5×10^{20} (15°C), 흑연은 1,400 (20°C)이라는 기초 data를 "Lange의 Handbook of Chemistry"에서도 볼 수 있다. 즉 같은 C로 구성되어 있으면서도 투명한 다이아몬드는 이상적인 고 절연저항을 가지고 불투명한 흑연은 금속에 가까운 저항밖에 나타내지 않는다. 즉 전기적 성질이란 원소 그 자체의 본질이 아니라 構造性에 좌우된다는 것을 알았다.

無定形 고무용 C. B의 절연저항치를 United Carbon社의 handbook에서 인용한다(表 12).

우리들은 흔히 전기적 성질의 영향이라고 하면 수분이나 pH를 생각하기 쉽지만 이들과는 큰 관계가 없고 절연저항은 表 12에서 볼 수 있듯이 粒子徑이나 鎖狀構造性에 관계되는 吸油量에 직접 관계있음을 알 수 있다. 즉 절연성 C. B은

① EPC. MPC. CK-4, FT가 좋다.

② 粒子의 영향은 제조방법에 따라 꼭 비례하지 않는다.

③ 吸油量이 작을(構造性이 낮은)수록 좋다.

④ 수분이나 pH의 영향은 2次的 조건에 불과하다.

4.5. 加黃고무의 乾濕에 대한 영향

고무는 전기적 성질이나 물성상에서 가장 성가신 것은 수분의 영향이다. 특히 합성고무의 대부분은

表 12 各種 carbon black의 電氣的性質

形	商品名	平均粒子經(μ)	電氣抵抗(ohm)	吸油量	水分(%)	pH
EPC	Kosmobile 77	30	173.0	112	1.41	4.3
MPC	Kosmobile HM	26	52.0	116	2.30	4.2
RF	Dixie 60	38	1.1	187	0.18	8.8
RF	Statex-K	48	3.0	122	0.63	8.9
RF	Sterling 105	33	1.0	119	1.05	8.6
RF	Philblack-O	45	1.2	150	0.93	8.6
	CK-4 獨逸製 P-1250	37	42.0	127	2.68	3.4
		42	1.3	176	0.27	5.4
CF	Acethylene	56	0.5	290	0.14	5.1
CF	Statex-A	50	1.5	109	0.87	8.1
FF	Kosmos 80	72	1.8	84	0.21	8.9
FF	Sterling 99	45	1.5	95	0.50	10.2
FF	Statex-B	41	2.5	107	0.33	9.2
FF	Continex FF	89	3.0	90	0.16	8.6
HMF	Kosmos 40	95	3.0	83	0.20	9.0
HMF	Kosmos 50	93	1.0	170	0.20	8.9
HMF	Philblack-A	80	1.8	172	0.54	8.5
HMF	Statex-93	81	2.0	123	0.26	8.7
HMF	Sterling K	43	1.0	80	1.18	9.3
SRF	Kosmos 20	160	2.9	87	0.13	9.4
SRF	Lamp black	194	0.9	169	0.17	6.3
MT	Thermax	473	2.7	39	0.13	7.4
FT	P-33	172	950.0	59	0.26	7.2

表 13 各種 고무의 電氣的性質의 乾濕 影響

고무加黃物 種類	抵抗(ohm)		誘電率		力率(%)	
	乾	濕	乾	濕	乾	濕
天然고무	$>2.0 \times 10^{12}$	8.2×10^{11}	3.35	4.24	0.31	4.46
天然고무 50% Bistannex M	$>2.0 \times 10^{12}$	6.7×10^{11}	3.51	4.66	0.19	7.28
Neoprene GN	1.5×10^8	1.1×10^8	7.33	7.74	1.77	2.04
Hycar OR	2.0×10^8	1.0×10^7	14.7	20.2	7.29	22.7
벨브난 (獨)	8.6×10^7	1.0×10^7	11.6	17.0	4.54	15.5

注: 乾...乾燥狀態 濕...96% 相對濕度, 극단으로 濕할 경우 水中浸漬의 影響은 물론 보다 큰 變化를 나타낸다

에멀젼 중합법으로 제조되기 때문에 殘存하는 乳化劑로 인하여 건조시에는 전기적 성질이 우수하더라도 濕潤時에는 악화되는 경우가 많다.

耐油性 極性고무도 非極性고무에 비교하면 그 차이가 대단하다. 이런 점에서 butyl고무는 용액이므로 이온 중합법으로 제조되기 때문에 그 영향이 매우

적이다. Strero고무도 이러한 점에서는 이론적으로는 바람직한 전기적 특성을 갖고 있을 것이다(단 유기 금속 촉매를 除去한 경우라면)

表 13은 McGray(Ind. Rubber World, 107, 271, (1942)의 data인데 앞에서 말한 경향을 구체적으로 나타낸다. 이 경우 유전율이나 전도도는 증가되는데 비해 역율은 臨界點을 나타내는 최고점을 중심으로 감소된다는 것은 물성적으로 흥미있는 문제이다.

고무전선에서 충전제를 선택할 경우에도 수분이 함유되어 있거나 결정수가 있는 것을 피하는 이유나 전기 절연용 고무장갑으로 latex제품이 응용될 수 없는 것 등이다(단백질의 함존으로 제조 후 吸濕에 의한 절연성 저하).

4.6. 加黃고무의 溫度 및 周波數變化에 의한 전기적 성질의 영향

원료고무의 경우보다도 큰 변화를 일으키는 것은 원료고무가 加黃으로 極性化되는 物性論으로 부터도 쉽게 이해할 수 있다. 表 14는 그 一例이며 결과만을 요약하면

① 유전율은 온도나 주파수에는 그다지 변화되지 않는다.

② 역율은 꽤 큰 변화를 나타내며 더우기 복잡한 轉移現象을 나타낸다.

여기에서 역율이라는 전기적 성질의 불가사의한 거동을 다른 물리적 성질과 비교해 보자.

역율(Power factor)이란 일명 power loss 또는 dissipation factor 즉 손실율이라고도 하는데 도대체 무엇이 손실된다는 것인가? 고무는 진공이나 공기와는 달라서 미약하지만 誘電을 저지하는 성질을 갖고 있으므로 電場에 있어서 전기 에너지의 손실이 고무로 흡수되기 때문이다. 지금 전기에너지를 P라 하고 전장에 걸리는 전압을 E, 전류를 I라 하면 그 손실 F와는 다음 식이 성립한다.

$$P = FEI$$

다음에 交流電場에 있어서(어려운 理論은 다른 책에서 읽기로 하고) 보통 우리가 100V라고 하는 것은 실제로는 최대 전압 141V의 전류가 50~60 cycle의 상태에 있는 것이다. 즉 교류라는 이름의 진동전장에서는 그것만의 손실이 있다. 따라서 앞식의 전기에너지 손실은 교류파에서는 일종의 최고점이 생길 것이라고 어슴프레하나마 생각할 것이다. 그래도 알기 어려운 것은 고무가 변형할 때의 完化현상 즉 stress와 strain간의 시간적 차이를 생각해 보자. 이것이야말로 tan θ 라는 역율 損失角과 비슷한 물성이다. 반복 변형되는 고무에 있어서 tan θ 가 적

表 14 NR (結合 S 2%) 基本 加黃物의 電氣的性質 (Burton, Engineering with Rubber, p. 39)

Kilocycle (kc)	30°C		50°C		75°C		100°C	
	P.F	D.C.	P.F	D.C.	P.F	D.C.	P.F	D.C.
0.600	0.272	2.82	0.370	2.79	0.612	2.73	1.030	2.68
0.960	—	—	0.397	2.79	0.523	2.74	0.930	2.67
2.160	0.353	2.78	0.296	2.79	0.477	2.73	0.743	2.68
13.5	0.147	2.82	0.290	2.77	0.399	2.70	0.570	2.68
30	0.298	2.84	0.296	2.83	0.346	2.73	0.557	2.71
60	0.412	2.82	0.321	2.76	0.338	2.70	0.470	2.66
100	0.488	2.83	0.356	2.76	0.355	2.74	0.687	2.66
300	0.872	2.84	0.440	2.78	0.370	2.71	0.389	2.64
600	1.200	2.82	0.516	2.78	0.369	2.73	0.378	2.66
1,000	1.710	2.78	0.650	2.74	0.450	2.70	0.352	2.61
2,000	2.030	2.78	0.849	2.76	0.518	2.70	0.238	2.63

注 P. F. : 力率

D. C. : 誘電恒數

을수록 고무의 발열도 적게 되는 것이다. 마찬가지로 $\tan\theta$ 가 작음(역율이 작다) 고무는 그 만큼 고무와 교류 때 발열이 적고 전기적 특성이 양호하다고 할 수 있다.

전류의 작용으로 물질에는 다음과 같은 현상이 일어난다는 것을 물리학에서 배웠다.

- ① 熱作用 ② 發光作用 ③ 磁氣作用
- ④ 機械作用 ⑤ 化學作用 ⑥ 輻射作用

그러나 현재까지도 고무에 대한 發熱磁氣化學現象研究 이외는 거의 연구되지 않고 있는 실정이다.

4.7. 加黃고무의 伸張에 의한 電氣의 性質의 變化

고무의 變形은 물성상으로도 중요하지만 전기적 성질에도 변화를 일으킨다.

伸張變形에 의한 靜電發生은 앞에서 설명하였으나 誘電率도 신장되는 방향에 따라 다른 값을 나타내므로 고무의 異方性과 관계있음을 19세기 경부터 알려져 왔다.

1922년 英國 Lamapa씨는 加黃고무를 약 20%로 신장시켰을 때 유전율은 2.26에서 2.73으로 증가한다고 하였다. 또 Schiller씨의 미국 특허(1,443,149 및 1,682,857)에 의하면 表 15와 같이 평균 30%의 신장으로 유전율이 4%나 증가한다고 보고하고 있다 (Davis, 靑本, p. 585).

力率도 신장되면 감소하다가 원래대로 수축되면

表 15 伸張에 따른 誘電率의 變化率

伸張率(%)	誘電率의 變化率(%)
6.5~36.8	+3.655~3.525
7.8~43.9	+3.675~3.485

表 16 伸張에 따른 力率의 變化

伸張率(%)	力率(5 Megacycle)
未伸張 試料	0.0680
150% 伸張	0.0605
곧 수축時	0.0677
30分後 수축時	0.0681

다시 증가한다. 放置狀態에서 일종의 hysteresis 현상이 나타나는 것은 기계적 변형의 경우와 비슷하게 된다(表 16).

表 16에서와 같이 力率은 근소한 변화에 불과하

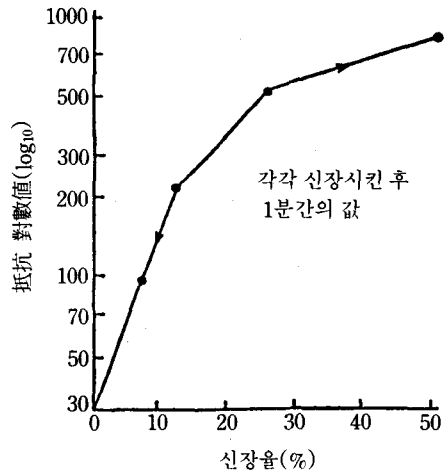


그림 10 導電性고무의 신장율에 따른 抵抗의 증가와 수축에 의한 감소

지만 물성론에서는 무시할 수 없는 중요한 data이다.

실제로 전기용 고무제품은 靜置狀態보다 振動 또는 伸縮등 stress를 받는 상태로 사용되는 경우가 많고 이 때의 전기적 물성의 거동은 앞으로 큰 문제가 될 것이다.

그림 10은 導電性 고무를 伸張시킬 때 抵抗이 증가(導電性的 低下)되는 예를 나타낸 것이다.

5. 導電性 고무

운동화(고무 걸창포화)를 신고 롤 작업을 하거나, 나일론제 카펫트 위를 걸으면 接地面에 정전기 속크가 전해지는데 가죽 걸창 구두를 신었을 때는 안전하다. 저항 수치로 말하면 걸창고무는 10^{10} , 가죽은 10^7 의 order라는 발표가 있다. 타이어도 리어카 타이어에서의 전위차(정전압)는 100~1,000V에 불과하지만 주행자동차 타이어에서는 6,000V에 달한다.

고무제품은 배합에서 만이 아니라 사용시의 온도

나 습도, 속도 등의 조건에서 전기적 성질이 현저하게 변화하는 것을 우선 주의해야 한다. 보통 도전성 고무의 배합 상식으로서는 되도록 절연 저항이 적고, 유전률이 가능한 한 큰 고무와 充填劑를

표면의 이온화 효과는 지속성이 없다. 도전성 고무란 한마디로 그림 11에서 처럼 저항치로 $10^7 \sim 1$ ohm 범위로 넓게 분포하고 있기 때문에 사용 목적에 맞는 ohm 값으로 결정할 필요가 있다. 최근에는 半導性 고무라는 이론적으로는 대단한 운치가 깊은 연구가 유행될 조짐을 보여왔기 때문이다. 즉, 사용시의 조건에 따라 도체로 되기도 하고, 절연체로 되기도 하는, 정류(整流)트랜지스터로 볼수 있는 고무를 만들자고 하는 꿈같은 말도 있다. 도전 고무에 대해서는 R. Norman 著의 Conductive Rubber & Plastics(1970, Elsevier社 출판) 이라는 전문서를 추천한다.

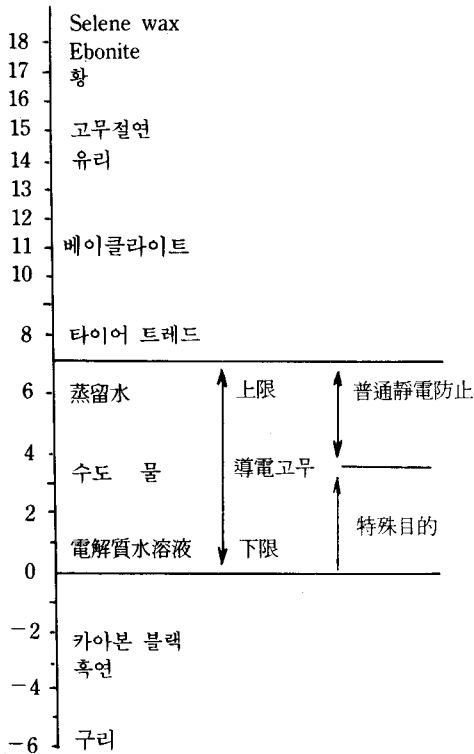


그림 11 導電性고무와 다른 物質과의 비교 (Crowdes, 1956)

선정하고, 황을 많게, 강력하지 않은 촉진제로, 고온 장시간, 즉 過加黃인듯한 가황이 바람직하다. 보통 다량의 도전성 카본을 배합하는 것이 어느 정도의 보강성도 겸할 수 있으므로 바람직하다고 할 수 있다. 백색 고무의 경우에는 극성 습윤성 充填劑로서 含水硅酸 caly나 산화아연, 다량의 black pitch의 可塑劑를 혼합하면 어느 정도의 효과가 있지만 앞에서 말한 것처럼 이차적이고, 일차적으로 어떤 극성 고무를 사용하느냐가 지배적이다.

아교나 표면 활성제를 첨가한다는 특허(예를 들면 Armstrong 社의 도전성 고무 롤)도 있으나 단순한

6. 磁性 고무(Ferro 고무)

이것 또한 전기적 성질을 응용하는 고무에 대한 신기술이다(ゴム, 7, 415, 1960). 그 원리는 분말상의 亞鐵酸鹽($BaO \cdot 6Fe_2O_3$, ferrite)를 고무에 다량 混練하여 成形加黃후, 강전장에서 ferrite에 자력을 주어 영구 자석을 고무속에 성형시키는 방법이다.

고무의 전기적 성질의 하나인 자성에 대해서는 생각하지만 쌍극자라는 \oplus 와 \ominus 의 극 사이에는 일종의 자석과 같은 吸引작용이 있다. 그러나 유감스럽게도 Debye단위, 10^{18} coulomb로서 첫가락에도 막대기에도 걸리지 않는 듯한 약한 힘으로 자석이라고 하기는 힘들기 때문이다. 그러나 과학자로서는 상상력이 풍부한 사람이, 고무가 자석이 될지도 모른다고 연구해 온 것은 옛부터 있었다. 1898년 Wills는 에보나이트는 \oplus 극에서 1.08×10^6 의 대자성(帶磁性)이 있음을 보고했고, 1910년부터 12년에 걸쳐 佛人 Pascal은 대자성이 加成性 이론에서 고무나 가황고무에 대자성의 가능성을 보고했으나 일반적으로는 고무 배합중의 열 화합물(예 Bengala)의 불순물적 영향이라고 일소에 붙였다 한다. 그후 독일의 유명한 고무 물리학자 Hock는 고무를 신장하는 실험으로 이 대자성에 이방성이나 圓化현상의 존재가 實証될 것이라고 예보했으나 유감스럽게도 인과응보였다(Memmler, Science of Rubber, 1934, p. 472).

表 17 각종 고무의 電氣的性質 綜合 採點表(100點 滿點)

NR	80點	NBR	20點
SBR	80〃	Hypalon	60〃
CR	40〃	Urethane	40〃
IIR	100~80〃	Viton	40〃

表 18 고무절연배합 가황물의 전기적 성질

原料고무	抵抗 (ohm·cm)	誘電率 力率	
		50cycle, 20°C 濕度 75%	50cycle, 20°C 濕度 75%
天然고무	10 ¹⁷	2.8	0.96
SBR	10 ¹⁵	2.85	0.22
IIR	10 ¹⁶	2.6	0.26
Hycar EP	10 ¹⁶	3.0	0.95
Neoprene G	10 ¹⁰	8.7	66.0
Perbunan	10 ¹⁰	13.4	45.4
Vulcaprene A	10 ⁸	—	—
Thiokol A	10 ¹⁵	4.5~5.5	1.5
Thiokol F	10 ¹⁰	12.2	21.7

表 19 고무절연의 溫度條件(Crowdes)

	最高電壓	最高溫度 (°C)	使用고무
U. L. New code	5,000	60	NR, SBR
U. L. RW	8,000	60	NR, SBR
U. L. RHW	600	75	NR, SBR, IIR
耐荷重(Performance)	8,000	60	NR, SBR
耐熱	8,000	75	NR, SBR
耐오존	0~8,000	75	NR, SBR
低吸수	17,000	70	NR
低吸수	0~8,000	75	SBR
	8,001~17,000	70	SBR
耐오존+低吸수	0~8,000	75	SBR
	8,001~17,000	70	SBR
低吸수+耐오존+耐熱	0~5,000	90	IIR
	5,001~17,000	85	
	17,000以上	80	

결국 고무가 자성화를 실용시킨 것은 1952년 Holland의 Phillip의 특허가 최초이다. 물성적으로는 고무보다도 ferrite의 첨가량(거의 고무와 같은 용량)이 지배적이므로 흥미롭지는 않다. 하여튼 NR, IIR, CR, NBR에서도 가능한 것이다. 단, 제조시에 주목해야 할 사항은

- (1) 가능한 한 異方性이어야 한다.
- (2) 着磁性이 어려울만큼 減磁性도 되지 않아야 한다. (ferrite를 될수록 미분화시켜 多磁區를 단일 磁區 구조로 해야 한다)

마지막으로 각종 고무 가황물의 전기적 성질을 表 17~19에 종합적으로 비교하였으니 용도별로 판단하여 주기 바란다.

7. 고분자 중합물의 전기 특성

고무의 전기적 성질은 원료 고무의 구조나 성분에 따라 1차적으로 크게 변화하고 배합이나 가황등의 조건에서도 2차적으로는 꽤 변화하고 게다가 3차원적으로는 사용시의 온도, 습도, 주파수에서도 변화하므로 매우 연구하기 어렵다.

表 20 Polymer의 電氣的性質(Handbook of Chemistry and Physics, 32 版 p. 2111)

種 類	抵抗(ohm·cm) Megacycle	誘電率 (25°C)	高周波力率 (%)Megacycle
天然고무	—	2.0~3.5	—
硬質고무	10 ¹² ~10 ¹⁵	3	0.3~0.8
Silicone고무	1.5×10 ⁵	3.1~7.4	0.07~0.5
Teflon	10 ¹⁶	2.0	<0.02
Neoprene	10 ¹¹	4.1	4.0
Styrene copolymer	>5×10 ¹⁰	2.4~3.0	0.025
〃 elastomer	10 ⁹ ~10 ¹⁰	2.5	0.1
Polyethylene	10 ¹⁰ ~10 ¹¹	2.25~2.3	0.02~0.05
Polystyrene	10 ⁹ ~10 ¹³	2.4~2.75	0.01~0.1
PVC(可塑化)	10 ² ~10 ⁸	3.3~3.5	9~10
PVC×PVAc Copolymer	5×10 ⁶	4.02	10
MMA	10 ⁸ ~10 ⁹	3.0~3.5	3~4
Phenol resin	10 ⁵	5.0	3
Nylon	10 ⁷ ~10 ⁸	3.4~3.5	3~4

따라서 쓸데없이 이것을 추구하는 것은 전기 특성의 본질을 잃게 할 걱정도 있으므로 고무를 고분자 전체의 일원이라는 입장에서 생각하여야 한다. 많은 고무나 플라스틱은 넓게 전기 절연재료로 이용되고 있다. 대표적 원료인 폴리머를 고무와 비교한다는 의미에서 전기적 데이터를 (表 20)에 나타내었다. 表에서는 천연고무에 대한 고주파시의 데이터는 없지만 저주파시에 비해 역률이 증가한다. 즉, 고주파가 열에서 보다 절연성이 저하한다. 이것에 비해서 경질 에보나이트는 고주파시의 전기적 특성이 그다지 좋지 않기 때문에 고전적 제품에 관계없이 지금까지 실용적으로 사용되고 있다.

일반적으로 비극성의 포화 폴리머가 온도나 주파수에 영향받지 않고 網狀化가 발달될수록 바람직한 전기적 성질을 부여한다. 따라서 이들을 원료로서 양호한 전기 재료를 만들 경우는 극성 또는 이온성 불순물을 완전히 제거하는 일이 바람직하다. 한편 극성 분자의 유전 성질도 온도나 주파수에 현저한 영향을 준다. 그 관계는 Debye의 쌍극자이론의 결과와 일치한다.

7.1. Polymer blend의 전기적 성질

폴리머blend는 본질적으로 혼합한다는 의미이지만 단순히 폴리머와 충전제의 혼합 이상으로 중요한 것이다. 즉 일차적인 변화를 주는 것이다.

表 21은 Neoprene과 천연 고무의 블랜드에 의한 전선 배합의 전기적 성질의 변화이다. (佐竹, 建林, 합성고무, p. 313) 즉, Neoprene의 欠點인 낮은

表 21 Neoprene / 천연고무 blend에 의한 電氣的性質

고무 量		저 항 (ohm · cm)	誘電率	力率(%)
Neoprene GN	天然고무			
29.3	—	6.6×10^{12}	8.2	1.3
28.0	1.6	8.0×10^{12}	8.14	1.2
22.0	8	9.0×10^{12}	7.36	1.3
14.8	16	2.9×10^{13}	6.41	1.2
7.3	24	2.4×10^{14}	5.94	0.9
1.5	30.4	9.4×10^{14}	5.05	0.5
—	32	9.4×10^{14}	5.03	0.5

절연저항을 천연고무의 블랜드로 다소 개선되었으나 유전률이 저하되기 때문에 고압시의 corona 방전때의 대전을 증가시켜 Neoprene용 전선등에는 부적합하고 발생 오존에 의한 龜裂도 촉진된다.

따라서 전기적 성질로 본 폴리머 블랜드는 매우 복잡한 기술이다. 기계적 성질이 불충분한 합성고무일지라도 carbon black 등으로 보강하여 어떻게든 실용될 수 있도록 하는데는 용이하지만 전기적 성질, 특히 절연성화 하는데는 carbon black의 다량 배합은 부적합하다

7.2. 전기적 성질과 다른 물성과의 관계

현대 과학에서 물질의 화학적 성질은 원자의 바깥껍질에 있는 자유 전자의 이동 현상 때문이다. 광학적 성질도 거의 모든 物質內的 전자거동 특히

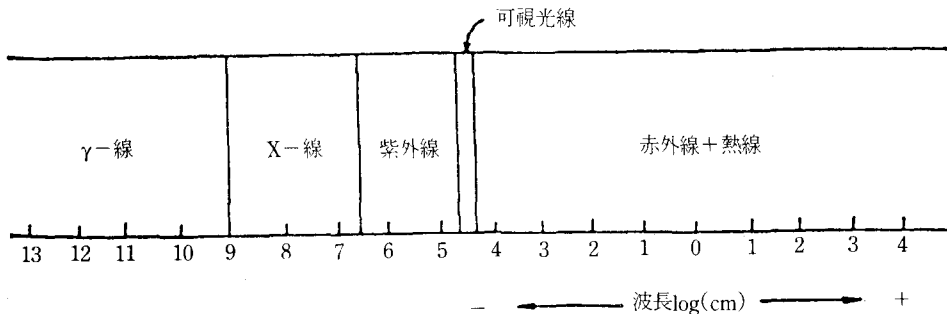


그림 12 電磁波의 波長領域으로 分 物性

빛의 파장에 상당하는 주파수 때의 진동특성이다.

전자파란 광범위한 주파수에서 볼 때는 그림 12에서와 같이 전기→빛→열과 파장의 증가로 인한 진동시의 전자거동의 변화에 불과하다.

그래서 전기적 성질과 빛과 열의 성질은 無關하지 않다고 설명했던 것도 이 이론에 근거한 것이다.

알기 쉽게 실례를 들어보자.

(1) 천연 고무의 유전률 ϵ 과 굴절률 n 과의 관계식

$$\epsilon = n^2$$

도 엄밀하게 보면 n 은 파장이 ∞ 인 주파수일 경우의 굴절률로서 광학적 D광선(파장 5893Å)의 굴절률은 아니다. 그러나 실용적으로는 윗 식이 성립하는데는 천연 고무의 비극성 구조 때문에 전자파의 진동에 영향을 받지 않는 전기적 성질과 일치한다.

(2) 다음에 ϵ 의 온도 변화를 보기 위해 식(1)을 T로 미분하면

$$\frac{d\epsilon}{dT} = (2n \frac{dn}{dT}) / dT.$$

생고무의 경우는

오른쪽의 실측값 $-1 \times 10^3 \text{ deg}^{-1}$ 과

왼 쪽의 $\sim -1.06 \times 10^3 \text{ deg}^{-1}$ 은 일치한다.

軟質加黃고무의 경우에는 가황시의 黃架橋結合으로 인한 극성화로

오른쪽은 $-2.6 \times 10^3 \text{ deg}^{-1}$

왼 쪽은 $-1.06 \times 10^3 \text{ deg}^{-1}$

로 되어 편차를 나타낸다.

(3) 가황 thioether 架橋說의 전기적 증명

(水島三一郎: 電波と物質, p. 153)

가황 고무의 유전률 크기에 따라 thioether($-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$)의 쌍극자 능률값 1.40×10^{-18} 과 일치한다.

(4) 폴리머의 내수성 구조

폴리머의 절연성질은 비극성과 결부시켜 추론이 가능하다. 즉 Mark 교수의 내수성 증가 구조를 생각하면 된다(表 22)

表 22 Polymer의 絶緣改善構造(耐水性)

	增	大	低	下
原子團	$-\text{CH}_3$	$-\text{OH}$		
	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{NH}_2$		
	$-\text{COOR}$	$-\text{HSO}_3$		$-\text{COOH}$
鎖狀	X			X
分子可燒性	小			大
網狀結合數	多			小

7.3. 전기적 성질에 대한 연구의 의의

물질의 전기적 성질에 대한 연구는 고무에 한정되지 않고 구조를 탐구하는 물성 연구에서 더욱 중요하며 유기화학의 반응 해석에 전자론적 해석이 잘 사용되고 있는 것과 같다.

고분자의 역학 모형과 전기 회로의 유사성에 있어서 역학 모형은 假想的인데 반해서 전기회로는 실존적이기 때문에 이 연구는 실제적으로도 지극히 중요하다. 즉 기계적 성질에 대한 연구란 분자의 외부구조로부터 어떤 힘을 가하여 간접적으로 물성 변화를 얻기 위한 것이나 전기적 성질에 대한 연구는 전장下에서 그 분자 자체에 직접 구속을 가하면서 분자 내부의 전자 거동을 일으켜 쌍극자의 배향과정을 추적할 수 있는 것이다.

알기 쉽게 설명하면 고무를 인장하거나 硬度를 측정하는 것은 고무의 외부적으로 어루만지는 방법이고 전기적 성질의 연구는 고무 내부를 파헤치는 식의 방법이다. 따라서 고도의 과학적 태도가 요구되므로 고무 기술자에게는 아주 힘들다. 그래서 어려운 전기 계산이나 전자 이론을 쓰지 않아도 저항, 유전률, 역률이라는 다시 말하면 전기적 성질 3요소만 충분히 이용해도 응용전기 물성을 이해하게 될 수 있다고 생각한다.

그래도 전기는 취향에 맞지 않는다고 敬遠하는 분도 있겠지만 이 때에는 유전률이라는 용어가 마음에 안들면 전기적 밀도라는 불가사의한 용어를 사용해도 좋다. 전기적 밀도가 큰 것은 전기를 전하기 쉽고 작은 것은 전기를 전하기 어렵기 때문이라는 생각을 갖는다. 고무의 비중이란 중량적 밀

(47page에 계속 이어짐)

- F (1985)
- 15) S. Cartasegna, *Am. Chem. Soc. Rubber Div. MT.* 722 (1986)
- 16) P. Bajaj, T. K. Mandel, *J. Appl. Polym. Sci.* 22, 511 (1978)
- 17) H. R. Bylana, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 7, 234 (1968)
- 18) 山下普三, 金子東助, “架橋劑 Hand Book” 大成社, p 68, 東京 (1984)
- 19) F. P. Baldwin & G. Ver Strate, *Rubber Chem. Tech.* 45, 709 (1972)
- 20) 古川淳二, *日本ゴム* 29, 475 (1972)
- 21) T. Matsuo, M. Kakai, S. Iketa, T. Matsumoto & S. Yamashita Int. *Polym. Sci. Tech.* 12, T/68 (1985)
- 22) T. Matsuo, M. Kakai, S. Iketa, T. Matsumoto & S. Yamashita Int, *Polym. Sci. Tech.* 12 T/69 (1985)
- 23) S. Yamashita, A. Yamata, M. Ohata & Kohjiya, *Macromol. Chem.*, 186, 2269 (1985)
- 24) S. Yamashita, M. Shigaraki, M. Orita, J. Nishimura, K. Sato, Caout, *et. Plast.*, 606, 126 Dec. (1980)
- 25) 田中太郎 “物理化學” 東京化學同人 p. 331 (1985)
- 26) 柳涼善, 博士學位論文, 慶熙大學校, 서울 (1987)
- 27) 岡本那男 “有機反應機構 求核置換反應” 東京化學同人, p 23 (1969)
- 28) 朴永秀, 碩士學位論文, 慶熙大學校, 서울 (1988)

〈30page에서 이어짐〉

도이고, 굴절률이란 광학적 밀도이며 유전률이란 전기적 밀도라고 생각하면 질량과 굴절률과 유전률의 상호관계가 그다지 멀지 않은 친밀감이 올 것이다.

쓸데없이 전기에 관한 지식을 너무 넓게 외우는 것보다 전기적인 감각을 가지고 고무를 보거나 얻는 것이 더 중요하다. 즉, 유전률이라면 유전률의 정의 따듯가 수치를 그대로 암기해도 시험에 합격했지만, 물성 연구가로서는 낙제이다. 유전률의 본질은 自己流에 맞춰 생각하는 것이다. 최근 石館, 嘉村 교수는 「유전률이란 그 물질의 實 體積이다」라는 간단한 일원 3차 방정식으로 유전률에 대한 안목을

열었다.

$$E = \frac{X^3}{1-X} + 1$$

E= 유전률, X= 1cc中的 實體積

유전률이란 전기적 밀도라는 金子秀男씨의 이론과는 다소 차이가 있기 때문에 고무에 대해 早速試算 응용해 보아야 할 것이다.

이리하여 전기학의 난해 복잡한 이론을 하지 않아도 여러분이 갖고 있는 고무의 전기적 감각을 이 기회에 강화시키면 어떨겠는가?