

## 실리콘 고무의 하전입자의 거동에 관한 연구

李 聖 一  
충주산업대 안전공학과

### A Study on the Behavior of Charged Particles of Silicone Rubbers

Lee, Sung Ill

#### ABSTRACT

In order to look into the internal structure and the properties in the silicone rubbers added reinforcing fillers; silica additives(0~140phr), and to examine the behavior of charged particles, the properties of thermally stimulated current(TSC) and X-Ray diffraction are investigated, respectively.

And then, from the TSC which are formed by applying the electric field of 2~5kV/mm to specimen at the temperature range from -150 to 260°C, the results are as following :

In the case of non-filled specimen, four peaks of  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  and  $\alpha$  are obtained at the temperature of -120°C, -60°C, 20°C and 130°C, respectively and the case of filled specimen, three peaks of  $\delta$ ,  $\alpha_2$  and  $\alpha_1$  are observed at the temperature of -120°C, 80°C and 130°C, respectively.

The origins of these peaks are that, the  $\delta$  peak seems to the result from the contribution of side chain methyl radical, and the  $\gamma$  peak from the depolarization of space charge polarization owing to be added impurity during manufacturing specimens, and the  $\beta$  peak from the orientation of Si-CH<sub>3</sub> dipole, and the  $\alpha_2$  near the temperature of 80°C from hydroxyl in carboxylic radical, and finally, the  $\alpha_1$  peak near the temperature of 130°C from carboxyl acid that is formed by the thermal oxidation of high temperature.

#### I. 서 론

실리콘 고무는 영하 70°C의 극저온에서도 유연성이 대단히 우수하며 200°C 이상의 고온에서도 내코로나성, 내오존성, 내후성, 내열성 및 전기절연 특성이 대단히 우수하여 전기·전자·통신분야에서는 절연재료로

그리고 자동차, 항공기, 의료 및 생활용품으로도 광범위하게 사용되며 또한 도전성 실리콘 고무는 최근 컴퓨터, 레이더 산업의 발달과 함께 각광을 받고 있다.

또한 내열성이 좋으므로 호텔 등 화재예방용으로 사용되고 있다.

실리콘 고무중에는 쌍극자, 이온, 전자 및 정공 등

여러종류의 하전입자가 존재하며<sup>2)</sup> 이들의 거동이 전기 절연특성은 물론 절연과괴특성에도 직·간접으로 영향을 미치게 되므로 실리콘 고무내에 포함된 하전입자들이 거동 연구는 절대적으로 필요한 연구과제이다.

본 논문에서는 보강성 충전제인 SiO<sub>2</sub>를 0, 40, 120phr로 증가 배합하여 직경 20mm, 두께 200 $\mu$ m로 성형시킨 실리콘 고무 시편에서의 하전입자들의 거동을 -150~200 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 열자격전류를 측정하여 규명하였으며,<sup>2)</sup> 이것은 전기특성에 있어서 체인운동과 트랩과의 관계를 연구하는데 대단히 중요하다.

또 열자격전류(TSC : thermally stimulated current)<sup>3)</sup>연구결과를 뒷받침하기 위해 X-Ray 회절(X-ray diffraction)<sup>4)</sup> 분석을 실시하였다.

## II. 실험

### 1. 시료제작

본 실험에서는 HTV(high temperature vulcanizing) 방법을 이용하여 폴리디메틸실록산을 주원료로 하고, 가교제로 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylsiloxane을 각각의 시료마다 1.4phr로 일정하게 혼합시킨 후 보강성 충전제인 SiO<sub>2</sub>양을 Table 1.과 같이 혼합하여 두께 200 $\mu$ m, 직경 20mm의 실리콘 시편을 제작하였다.

### 2. 실험장치

하전입자의 거동을 규명하기 위해서 온도 조절장치 및 항온조(Toyo Seiki Japan), Electrometer (Keithley 610C U.S.A.), D.C Power Supply (Harrison 6521A U.S.A.), X-Y Recorder(CR 503UK) 등의 기기를 사용하여 열자격전류를 측정하였으며 실험장치는 Photo 1과 같다.

시편으로 사용된 silicone rubber는 두께가 200 $\mu$ m 이고, 동전극을 직경 20mm의 원형으로 만들어 시편 양쪽에 부착시켰다.

그리고 시편이 장착된 실린더 안을 10<sup>-3</sup>torr 정도로

Table 1. Silicone Rubbers phr

시료명	조성구분	A	B	C
Polydimethyl siloxane		100	100	100
Silica(SiO <sub>2</sub> )		0	40	120
Silicone oil		5	5	5
2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane		1.4	1.4	1.4

1차 성형온도 200 $^{\circ}$ C  $\times$  8min

2차 성형온도 180 $^{\circ}$ C  $\times$  2hour

1차와 2차 성형온도 인가간격 5~8min

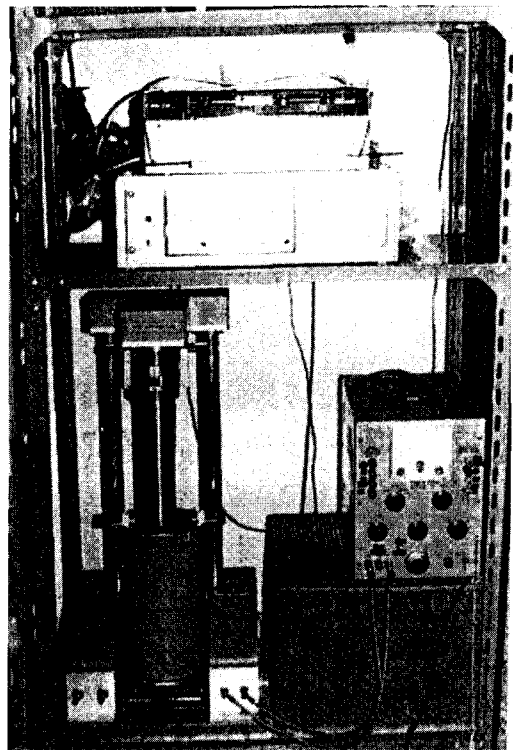


Photo 1. 열자격 전류의 실험장치

진공시킨후, N<sub>2</sub> 가스로 충전시켰다.

## III. 결과 및 검토

### 1. 열자격 전류 특성<sup>6~8)</sup>

형성전계 3kV/mm, 형성온도 200 $^{\circ}$ C으로 분극시킨

실리콘 고무(0phr, 40phr, 120phr)의 TSC 스펙트럼을 Fig. 1에 나타냈다.

무충전 시편의 경우, -120°C 부근의  $\delta$  피크, -60°C 부근의  $\gamma_2$ 와 -40°C 부근의  $\gamma_1$  피크, 20°C 부근의  $\beta$  피크와 130°C 부근의  $\alpha$  피크가 나타났다.

충전제 첨가시, -120°C 부근의  $\delta$  피크는 충전제의 영향을 거의 받지 않으며, -60°C와 -40°C 부근의  $\gamma_2$ 와  $\gamma_1$  피크는 충전제 첨가량 증가에 따라 소멸되고,  $\alpha$  피크는 충전제 첨가량 증가에 따라 80°C의  $\alpha_2$ 와 130°C의  $\alpha_1$ 인 두 개의 피크로 분리할 수 있다.

충전제 40phr 첨가시, TSC 곡선은 측정온도 전반에 걸쳐 거의 일정한 전류치를 나타내고 있는데, 이는 보강성 충전제로서 최적첨가비율이 40phr이며, 과잉 첨가시에는 0°C 이상의 TSC가 크게 나타나 특성을 저하하는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2는 형성전계를 2, 3, 5kV/mm로 변화 시킨 후 무충전 시편 A의 TSC스펙트럼을 나타내고 있다. -120°C 부근의  $\delta$  피크는 전계증가의 영향을 받지 않고 일정하게 나타나며, -40°C 부근의  $\gamma$  피크는 형성전계가 2kV/mm인 경우 -40°C의 단일 피크가 나타나지만, 형성전계가 3kV/mm로 되면 2개의 피크로 분리되어 -60°C의  $\gamma_2$  피크와 -40°C  $\gamma_1$  피크가 나타나고, 전계가 더욱 증가하여 5kV/mm로 되면  $\gamma_2$  피

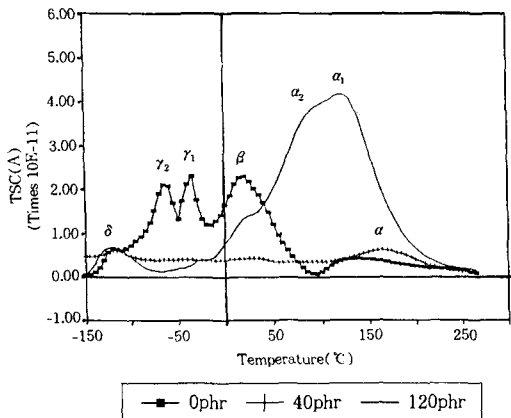


Fig. 1. SiO<sub>2</sub> 변화에 의한 시편의 열자적전류 스펙트럼 (전계 3kV/mm)

크와  $\gamma_1$  피크의 크기는 크게 감소하여 나타난다.

한편, 20°C 부근의  $\beta$  피크는  $\gamma_1$  피크와 마찬가지로 형성전계 3kV/mm에서 최대 TSC를 나타내고, 5kV/mm로 되면 오히려 감소하여 최저치로 된다. 그리고, 고온측의  $\alpha$  피크는 전계 증가에 따라 150°C에서 130°C로 피크온도  $T_m$ 이 이동되며, 크기는  $\beta$  피크와 같은 경향으로 3kV/mm에서 최대치를 나타내고 있다.

Fig. 3은 형성전계를 2, 3, 5kV/mm로 변화시킨 SiO<sub>2</sub> 40phr을 충전시킨 시편 B의 TSC 스펙트럼을 나타내고 있다. -120°C 부근의  $\delta$  피크는 전계증가에 따라 3kV/mm에서 최대의 TSC를 나타낸다. 무충전 시편에서 2개의 피크로 분리되어 나타났던  $\gamma$  피크는 충전제 첨가로 인해 피크가 사라졌으며, 형성전계가

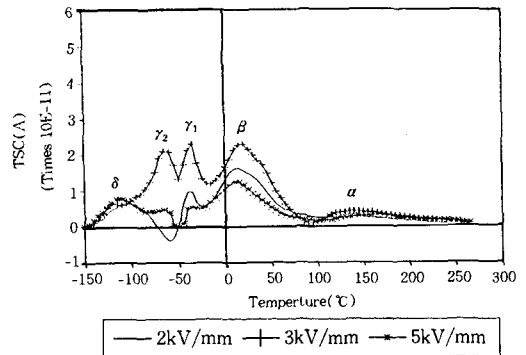


Fig. 2. 전계변화에 의한 시편의 열자적전류 스펙트럼 (SiO<sub>2</sub> : 0phr)

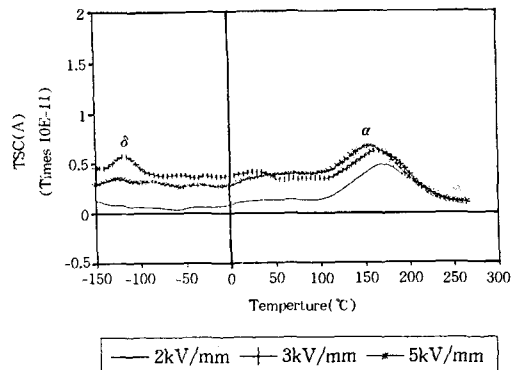


Fig. 3. 전계변화에 의한 시편의 열자적 전류 스펙트럼 (SiO<sub>2</sub> : 40phr)

3kV/mm일 때 가장 큰 TSC가 나타났다.  $\beta$  피크 또한 충전제의 첨가로 전류의 크기는 크게 감소하면서 피크 온도  $T_m$ 이 고온측으로 이동하였다. 고온측의  $\alpha$  피크는 전계증가에 따라 160°C에서 150°C로 피크 온도  $T_m$ 이 이동되며, 그 크기도 전계증가와 함께 증가하였다.

Fig. 4는 형성전계를 2, 3, 5kV/mm로 변화시킨후  $\text{SiO}_2$  120Phr을 충전시킨 시편 C의 스펙트라를 나타내고 있는데, -120°C 부근의  $\beta$  피크는 전계증가에 따라 피크치가 증가하여 5kV/mm에서 최대의 TSC를 나타낸다.  $\gamma_2$  피크(-60°C)는 충전제 첨가로 인해 피크가 완전히 사라졌으며,  $\gamma_1$  피크는 -30°C 부근에 나타나 형성전계증가에 따라 TSC도 증가하고 있다.  $\beta$  피크는 충전제의 첨가량이 증가하면 전류의 크기는 증가하면서 형성전계의 증가시에도 TSC가 증가하여 나타나고 있다.

$\alpha$  피크는 충전제 첨가량 120Phr인 경우 2개의 피크가 중첩되어 나타나는데, 80°C 부근의  $\alpha_2$  피크는 전계증가에 따라  $T_m$ 은 일정하고 TSC의  $I_m$ 은 증가되고 있으며,  $\alpha_1$  피크는 전계증가에 따라 40phr인 경우 160°C에 나타났던 피크 온도  $T_m$ 이 120°C로 이동하며서 최대전류  $I_m$ 은 형성전계에 비례하여 증가되고 있다.

이상의 TSC 관찰로부터  $\gamma$  피크는 고무매트릭스 자

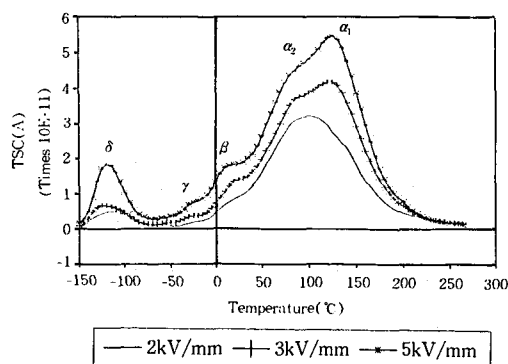


Fig. 4. 전계변화에 의한 시편의 열자격 전류 스펙트라 ( $\text{SiO}_2$  : 120phr)

체에 혼입된 불순물 양이온에 의한 기여로 여겨지는데, 형성전계가 5kV/mm로 되면 전극으로부터 주입된 전하가 내부이온과 반응하여, TSC 전류는 감소하여 나타나는 것으로 사료된다. 한편, 충전제 첨가비율 40phr에서  $\gamma$  피크가 감소하는 것은 고무 매트릭스 자체의 양이온이  $\text{SiO}_2$ 와 결합하여 소멸되는 것으로 볼 수 있는데, 충전제 첨가비율을 120Phr로 높이면 전류치는 더욱 감소하여 나타나고 있다.

그리고 무충전시료에서 가장 큰 값은 나타내는  $\beta$  피크는  $\text{Si-CH}_3$ 의 쌍극자에 기인된 것으로 생각되는데, 이는 수산화기를 다량 흡수하고 있는  $\text{SiO}_2$ 가 실록산 내부에 첨가되면 측쇄인  $\text{CH}_3$ 가 다수  $\text{CH}_2$ 로 변환하기 때문이다.

한편,  $\text{SiO}_2$ 가 40phr 첨가된 시료 B는  $\gamma$ 와  $\beta$  피크의 겹침으로부터 제조시 내부에 다량의 양이온이 포함되어 있어 전체적인 TSC값이 저하된 것을 알 수 있다.

고온영역의  $\alpha$  피크는 무충전 시편의 경우 160°C 부근에서 나타나 전계증가에 따라  $I_m$ 이 증가하면서  $T_m$ 은 저온 측으로 이동되는데 충전제 첨가시 피크가 2개로 분리되어  $\alpha_1$  피크는 전계증가에 따라  $T_m$ 이 저온측으로 이동하여 120°C 부근에 나타나고,  $I_m$ 은 전계에 비례하여 증가하고 있다. 또한 무충전시에는 나타나지 않았던  $\alpha_2$  피크가 80°C에서 충전제만의 기여로 나타났다.  $\alpha_1$  피크는 전계증가에 따라  $T_m$ 이 저온측으로 약간 이동하고  $I_m$ 이 증가하여 서서히 포화되는 경향을 나타내는 것으로 볼 때, 열산화로 생성된 카르복실산(COOH)의 기여로 여겨지며,  $\alpha_2$  피크는  $T_m$ 이 일정하고  $I_m$ 이 형성전계에 비례하는 것으로 볼 때, 카르복실기중 수산기(OH)의 기여로 나타나는 쌍극자 피크로 볼 수 있다. 또한 150°C 이상의 고온에서는 시편의 열분해로 생성된 이온성 캐리어에 의한 TSC가 나타나는 것으로 여겨진다.

## 2. X-선 회절 분석<sup>4)</sup>

X-선 회절은 전자파와 그 파장 정도의 크기를 갖는 구조와의 상호작용에서 생기는 간섭효과에 의한 것으

로 원자나 분자의 규칙적 배열을 연구하는데 강력한 수단이 된다.

만일 물질의 구조가 규칙적 배열이나 격자를 이루고 있을 때는 간섭은 예리하게 되므로 특정 실험조건하에서만 방사선은 산란되거나 회절하게 된다. 이러한 조건을 알아냄으로써 산란구조에 관한 기하학적 정보를 얻게 된다. X-선 파장은 결정내의 원자 거리와 같은 정도이므로 광각(廣角)산란에서는 원자의 공간적 배열에 관한 정보를 얻게 된다. X-선 소각(小角)산란은 비교적 큰 주기성의 검출에 유용한데 이런 주기성은 라멜라 결정자나 격자결함에 기인하는 것으로 알려져 있다.

X-선은 보통 고압 전자빔을 타겟트에 충돌시켜 발생한다.

Fig. 5는 보강성 충전제를 0~120phr 첨가한 시편

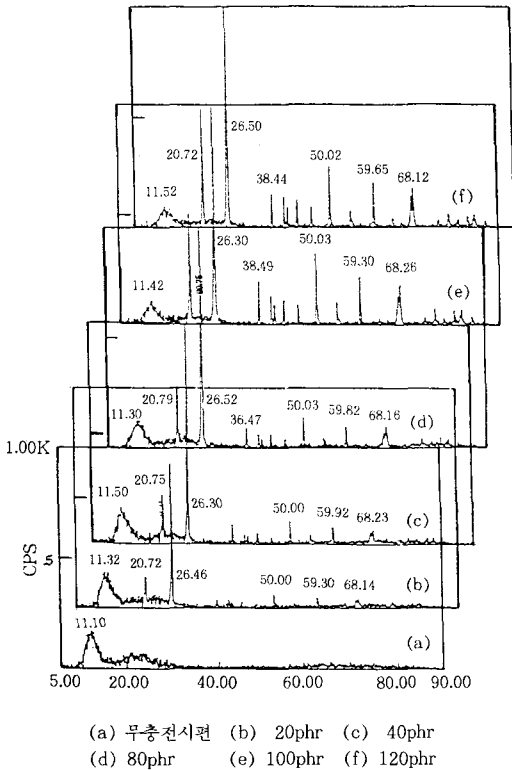


Fig. 5. 실리콘 고무 시편의 X-Ray 회절패턴

을 회절 각  $2\theta=2\sim 60^\circ$  사이에서 측정한 X-선 회절 패턴으로  $2\theta=10.22^\circ$ 와  $2\theta=20^\circ$  부분에서 실리콘 고무의 고유한 산형의 XRD 회절 패턴을 관찰하였으며 보강성 충전제의 증가에 따라  $2\theta=20.72^\circ$  및  $2\theta=28.5^\circ$ 에서 날카로운 XRD 회절 패턴이 나타남을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본 문에서는  $\text{SiO}_2$ 가 절연용 실리콘 고무의 전기적 특성에 미치는 영향을 연구하기 위해서  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량을 변화시킨 두께  $200\mu\text{m}$ 의 실리콘 고무에 대해 형성온도  $200^\circ\text{C}$ , 형성전계  $2\sim 5\text{kV/mm}$ , 온도범위  $-150\sim 270^\circ\text{C}$  사이에서 하전입자의 거동을 규명하기 위해서 열자격전류 특성을 조사하였고, X-Ray 회절 분석을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 보강성 충전제인  $\text{SiO}_2$ 를 0phr 충전했을 경우,  $-120^\circ\text{C}$  부근의  $\delta$  피크,  $-60^\circ\text{C}$  부근의  $\gamma_2$ 와  $-40^\circ\text{C}$  부근의  $\gamma_1$  피크,  $20^\circ\text{C}$  부근의  $\beta$  피크와  $130^\circ\text{C}$  부근의  $\alpha$  피크가 나타났다.
2. 충전제 첨가시,  $-120^\circ\text{C}$  부근의  $\delta$  피크는 충전제의 영향을 거의 받지 않으며,  $-60^\circ\text{C}$ 와  $-40^\circ\text{C}$  부근의  $\gamma_2$ 와  $\gamma_1$  피크는 충전제 첨가량 증가에 따라 소멸되고, 피크는 충전제 첨가량 증가에 따라  $80^\circ\text{C}$ 의  $\alpha_2$ 와  $130^\circ\text{C}$ 의  $\alpha_1$ 인 두 개의 피크로 분리되었다.
3. 형성전계  $5\text{kV/mm}$ 에서 최소치를 나타내며, 충전제 첨가비중에 따라 피크가 감소하는 것을 볼 때, 시편 내부의 공간전하의 탈분극에 의한 기여로 여겨진다.
4. XRD 측정으로부터  $2\theta=10.22^\circ$  및  $2\theta=20^\circ$ 에서 실리콘 고무의 고유한 산형의 회절 패턴이 나타났으며, 보강성 충전제의 증가에 따라  $2\theta=20.72^\circ$  및  $2\theta=28.5^\circ$ 에서 날카로운 XRD 회절 패턴이 나타났다.

참 고 문 헌

1. Hofmann, "Rubber Technology" pp. 129~136 (1989).
2. F. A. Bovey, "High resolution NMR spectroscopy of polymers", *Polymer*, **19**, 886 (1970).
3. Chen C. Ku and Raimond Liepins, "Electrical Properties of Polymers" pp. 210~213 (1985)
4. 日本分析化學會：高分子分析 handbook 朝倉書店, pp. 742~748 (1985).
5. M. L. Dunham, D. L. Bailey, "New Curing System for silicone rubber", *Industrial and Engineering Chemistry*, **49**, 1373~1376 (1957).
6. T. Yokama, H. Suzuki and J. Muksi, "The effects of heat treatment on dissipation factors of silicone rubber", *IEEE Tran. Ins*, **EI-15**(5), 373~381 (1980).
7. J. Vanderschueren, "The effect of thermal expansion on thermally stimulated currents in polymers", *IEEE Trans. Ins*, **ET-22**(1), 19~22 (1987).
8. Toshimasa Hashimoto, Masao Shiraki and Tet Suya Sakai, "Current reversal in the thermally Stimulated current spectra 4 polyethylene", *J. Polymer Sci.*, **13**, 2401~2410 (1975).