

절연용 실리콘 고무의 열자격 전류에 미치는 SiO₂의 영향

The Effect of SiO₂ Affect to Thermally Stimulated Current of Insulating Silicone Rubbers

이 성 일*

Sung-Il Lee

ABSTRACT

In order to look into the internal structure and electrical properties of insulating Silicone rubbers added reinforcing fillers; Silica(0~140 phr), and to examine the behavior of charged particles, and the properties of thermally stimulated current (TSC) are investigated, respectively.

From the TSC which are formed by applying the electric field of 2~5 kV/mm to specimen at temperature range from -150 to 270 °C, the results are as following.

In the case of non-filled specimen, four peaks of δ , γ , β and α 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 δ , α_2 and α_1 are observed at the temperature of of -120 °C, 80 °C and 130 °C, respectively. The origins of these peaks are that, the δ peak seems to the result from the contribution of side chain methyl radical, and the β peak from the depolarization of space charge polarization owing to added impurity during during manufacturing specimens, and the β peak from the orientation of Si-CH₃ dipole, and the α_2 near the temperature of 130 °C from carboxyl acid that is formed by the thermal oxidation of high temperature.

1. 서 론

실리콘 고무는 규소원자와 산소원자가 서로 결합한 siloxane(Si-O-Si)을 주쇄로 한 고분자인데 특징은 내열성, 내한성, 내산화 안정성, 내후성 및 우수한 전기 안전 특성을 가지고 있다. 특히 실

리콘 고무는 200 °C 이상의 고온에서는 다른 고무 재료에 비해 그 성질이 대단히 우수한 것으로 알려져 있다¹⁾.

전기·전자 산업에서는 주로 절연재료로써 사용되고 있으며, 카본 블랙을 첨가한 도전성 실리콘 고무는 최근 컴퓨터 산업의 발달과 함께 각광을 받

* 충주산업대학교 산업안전공학과

고 있다. 이외에도 화학, 자동차, 바이오 산업, 정보산업, 기계 의료산업, 건축 에너지 산업, 우주 산업 및 산업 각 분야에 광범위하게 사용되고 있다.

본 연구에서는 전기절연적 안전 특성과 기계적 강도를 향상시키기 위하여 보강성 충전제인 Silica (SiO₂)를 첨가·배합, 성형시킨 두께 200 μm의 시편에서의 캐리어 거동을 온도 -150~270 °C 범위에서 열자격 전류(Thermally Stimulated Current; TSC)를 측정·검토하였다. TSC측정은 고분자의 전기적 안전 특성에 있어서 분자체인 운동과 트랩과의 운동을 연구하는데 매우 유용한 방법인데 이것을 뒷받침하기 위해 내부 분자구조와 전이점 관측을 FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy), DSC(Differential Scanning Calorimetry)분석을 실시하였다.

2. 시 편

2.1 시편의 제작

본 실험에서는 RTV(room temperature Vulcanizing)방법이 아닌 HTV(High temperature Vulcanizing)방법을 이용하여 시편을 제조하였다. 즉 폴리디메틸실록산을 고중합한 생고무 100phr을 주원료로 하여 실리콘 오일 5phr을 넣고 강도와 탄력을 증진시키기 위하여 보강성 충전제인 SiO₂의 양을 0~140phr 첨가시켜 배합한 컴파운드에 가황제인 2,5-bit(test-butylperoxy)-2,5-dime-thyle-hexane을 1.4phr로 첨가 배합 200 °C 에서 8분동안

Table 1 Composition of silicone rubbers[phr]

시료명 \ 조성구분	A	B	C	비 고
Polydimethylsiloxane	100 [phr]	100 [phr]	100 [phr]	Main materials
Silica(SiO ₂)	0 [phr]	40 [phr]	120 [phr]	Reinforcing Agent
Silicon Oil	5 [phr]	5 [phr]	5 [phr]	Coupling Agent
2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane	1.4 [phr]	1.4 [phr]	1.4 [phr]	Crosslinking Agent

* 1차 성형 온도 : 200 °C ~8 min

2차 성형 온도 : 180 °C ~2 hour

1차와 2차의 성형 온도 인가간격 : 5~8 min

[phr] parts per Hundred Resin

제1차 성형한 후 5~8분 지난후에 180 °C 에서 2시간 동안 제2차 성형하여 시편을 제작하였다¹⁾.

2.2 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치의 블럭선도를 Fig.1에 나타내었다.

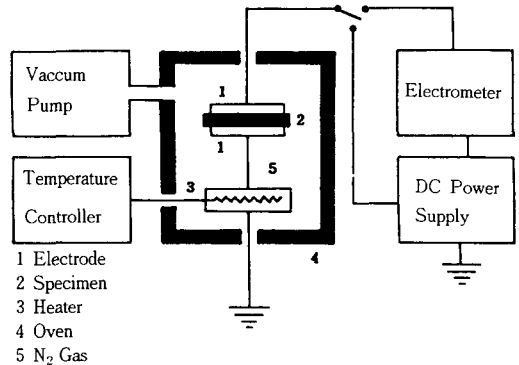


Fig. 1 Block diagram of thermally stimulated current

시편으로 사용된 silicon rubber는 두께가 200 μm 이고, 동전극을 직경 20 mm 의 원형으로 만들어 시편 양쪽에 부착시켰다. 그리고 시편이 장착된 실린더 안을 10⁻³ torr 정도로 진공시킨 후, N₂ 가스로 충전시켰다.

3. 결과 및 검토

3.1 FTIR^{2~5)}(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)는 미국 Nicolet(Instrument of Discovery)사제 Magna-FTIR로 1000~4000 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다.

FTIR 스펙트라로부터 물질의 분자구조를 알 수 있으며 보강성 충전제를 첨가한 실리콘 고분자의 분자결합상태등의 조직양상을 FT-IR 측정 결과로부터 알아낼 수 있다. Fig. 2는 무충진 실리콘고무의 FTIR 스펙트럼이다. 기본골격인 폴리디메틸실록산분자의 대칭적인 메틸기 [CH₃]의 진동은 파수 1447 cm⁻¹ 에서 Si-CH₃의 비대칭 벤딩으로 나타나며 파수 1410 cm⁻¹ 에서 Si-CH₃의 대칭벤딩진동으로 나타난다. 또 보강성 충전제 SiO₂ 첨가시 Fig. 3의 FTIR스펙트럼 변화로 부터 알

수 있는 바와 같이 SiO₂에 붙어있는 OH기의 진동이 파수 3200~3600 cm⁻¹에서 폭 넓게 나타나고 실록산 결합으로 인하여 파수 1700~1730 cm⁻¹에서 카르복실산(-COOH)와 파수 1880 cm⁻¹ 부근의 카르복실기(-COOH) 및 파수 1600cm⁻¹ 부근의 C-C결합이 충전제 첨가량 증가에 따라 증가함을 볼 수 있다.

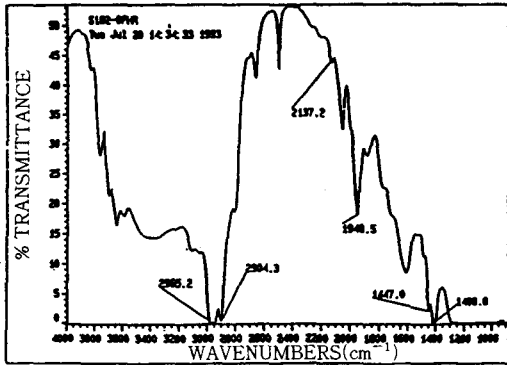


Fig. 2 FTIR Spectrum of the non-filled silicone rubber

3.2 시차 주사 열량계⁶⁾(Differential Scanning Calorimeter : DSC)

실리콘 고무에서 시간변화에 따른 열량변화를 DSC 측정을 통하여 알아 본 결과, 시료내부의 구

조가 크게 변화하는 상전이 온도와 TSC측정으로 얻은 피크온도는 매우 밀접한 상관성이 있음을 알 수 있다.

실리콘 고무의 DSC는 Fig. 4와 Fig. 5인데 시료 내부의 구조가 크게 변화하는 상전이 온도와 이 그림으로 부터 알 수 있다. Table 2는 Fig. 2로부터 무충진 시편 A와 충전 시편 B의 DSC측정에서 얻은 유리 전이온도 T_{g1}, T_{g2}로부터 무충진 시편 A와 충전 시편 B의 DSC측정에서 얻은 유리 전이온도 T_{g1}, T_{g2}와 용점 T_{m1}, T_{m2}를 수록하였다.

Table 2 DSC Transition temperature and melting point

구분 시편	T _{g1}	T _{m1}	T _{M2}	T _{G2}
무충진시편	-114~-100.9 (-112.9)	-58~-37.8 (-42.9)	/	164.8~169.5 (166.5)
충진시편 B(40phr)	-90~-67.38	/	9.1~17.2 (13.4)	221.2~245.3 (228.9)

Fig. 4 및 Fig. 5의 DSC곡선과 Fig. 6의 TSC곡선으로부터 T_g근방의 자유체적 변화는 쌍극자나 트랩된 공간전하의 거동에 큰 영향을 미치며 T_g에서의 분자결합 분해과정은 이온성 캐리어 생성의 기원이 될 수 있으며, 또 T_g이상에서의 열산화는 새로운 극성기나 이온성 캐리어의 생성을 유발할 수 있음을 예상할 수 있다.

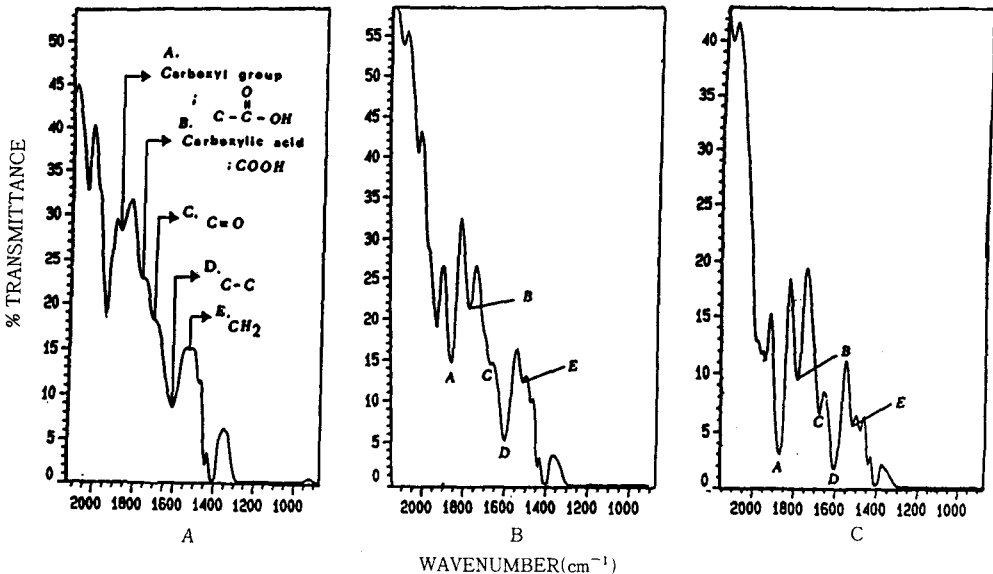


Fig. 3 FTIR Spectrum of silicone rubber due to addition of SiO₂(A, B, C)

3.3 열자극 전류 특성^{7~9)}

형성전계 3 kV/mm, 형성온도 200 °C, 형성시간 20 min 으로 분극시킨 무충전시편과 충전시편 (40phr, 120phr)의 TSC 스펙트럼을 Fig. 6에 나타냈다.

무충전시편의 경우, -120 °C 부근의 δ 피크, -60 °C 부근의 γ₂와 -40 °C 부근의 γ₁ 피크, 20 °C 부근의 β 피크와 130 °C 부근의 α 피크가 나타났다.

충전제 첨가시, -120 °C 부근의 δ 피크는 충전제의 영향을 거의 받지 않으며, -60 °C 와 -40 °C 부근의 γ₂와 γ₁ 피크는 충전제 첨가량 증가에 따라 소멸되고, α 피크는 충전제 첨가량 증가에 따라 80 °C 의 a₂와 130 °C 의 a₁인 두개의 피크로 분리할 수 있다.

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

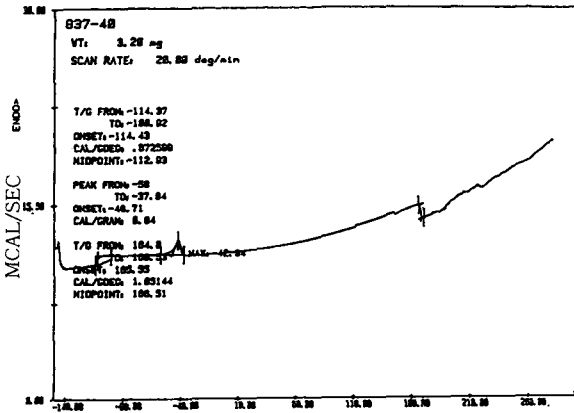


Fig. 4 Diagram of DSC for the non-filled silicone rubber

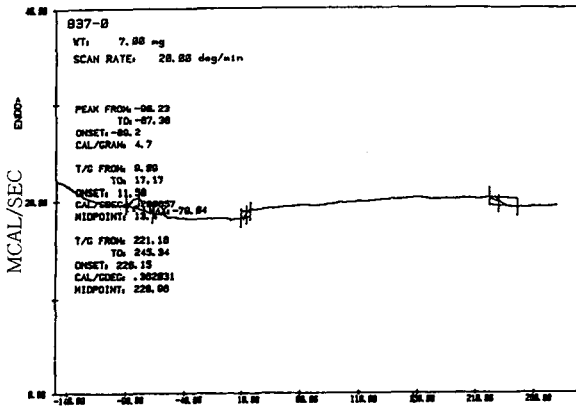


Fig. 5 Diagram of DSC for the silicone rubber filled the additives SiO₂ of 40 phr

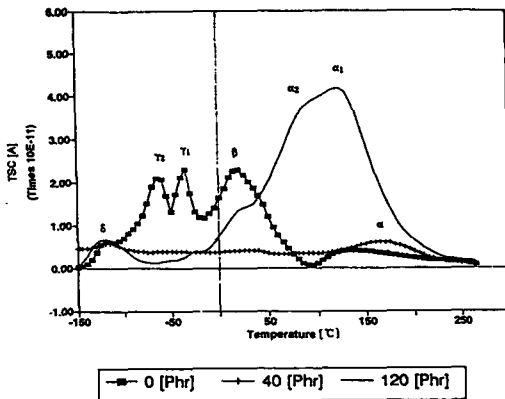


Fig. 6 I_{TSC} spectra for silicone rubber as function of the additives SiO₂ at electric field 3 kV/mm

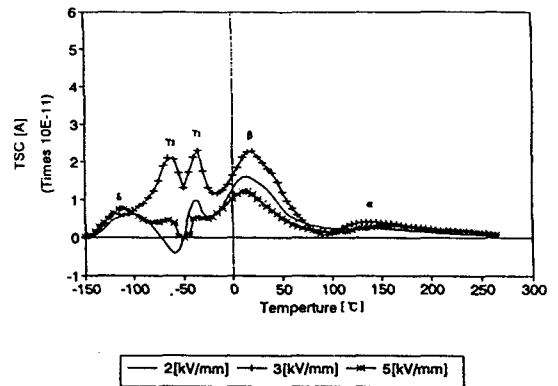


Fig. 7 I_{TSC} spectra for non-filled silicone rubber as function of various electric field

Fig. 7은 형성전계를 2, 3, 5 kV/mm 로 변화시킨 무충전 시편 A의 TSC 스펙트럼을 나타내고 있다. -120 °C 부근의 δ 피크는 전계증가의 영향을 받지 않고 일정하게 나타나며, -40 °C 부근의 γ 피크는 형성전계가 2 kV/mm 인 경우 -40 °C 의 단일 피크가 나타나지만, 형성전계가 3 kV/mm 로 되면 2개의 피크로 분리되어 -60 °C 의 γ₂ 피

크와 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 γ_1 피크가 나타나고, 전계가 더욱 증가하여 5 kV/mm 로 되면 γ_2 피크와 γ_1 피크의 크기는 크게 감소하여 나타난다.

한편, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근의 β 피크는 γ_1 피크와 마찬가지로 형성전계 3 kV/mm 에서 최대 TSC를 나타내고, 5 kV/mm 로 되면 오히려 감소하여 최저치로 된다. 그리고, 고온측의 α 피크는 전계증가에 따라 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 피크온도 T_m 이 이동되며, 그 크기는 β 피크와 같은 경향으로 3 kV/mm 에서 최대치를 나타내고 있다.

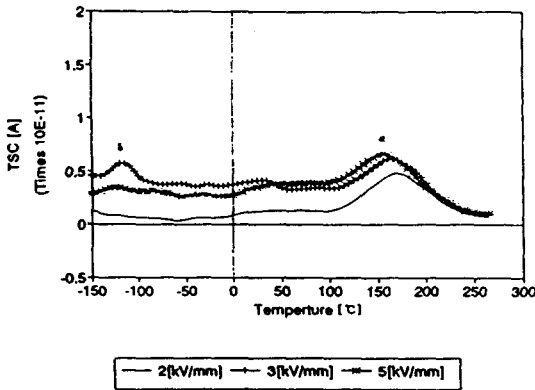


Fig. 8 I_{TSC} spectra for silicone rubber filled the SiO_2 of 40 phr as a function of various electric field

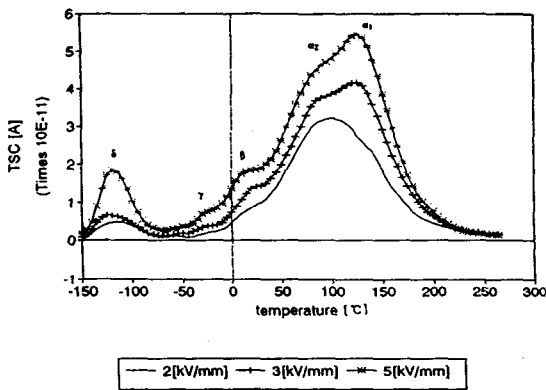


Fig. 9 I_{TSC} spectra for silicone rubber filled the SiO_2 of 120 phr as a function of various electric field

Fig. 8은 형성전계를 $2, 3, 5\text{ kV/mm}$ 로 변화시킨 SiO_2 40 phr을 충전시킨 시편 B의 TSC 스펙트라를 나타내고 있다. $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근의 δ 피크는 전계증가에 따라 3 kV/mm 에서 최대의 TSC를 나

타낸다. 무충진 시편에서 2개의 피크로 분리되어 나타났던 γ 피크는 충전제 첨가로 인해 피크가 사라졌으며, 형성전계가 3 kV/mm 일 때 가장 큰 TSC가 나타났다. β 피크 또한 충전제의 첨가로 전류의 크기는 크게 감소하면서 피크온도 T_m 이 약간 고온측으로 이동하였다. 고온측의 α 피크는 전계증가에 따라 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 피크온도 T_m 이 이동되며, 그 크기도 전계 증가와 함께 증가하였다.

Fig. 9는 형성전계를 $2, 3, 5\text{ kV/mm}$ 로 변화시킨 SiO_2 120 phr을 충전시킨 시편 C의 TSC 스펙트라를 나타내고 있는데, $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근의 δ 피크는 전계증가에 따라 피크치가 증가하여 5 [kV/mm] 에서 최대의 TSC를 나타낸다. γ_2 피크 ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)는 충전제 첨가로 인해 피크가 완전히 사라졌으며, γ_1 피크는 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에 나타나 형성전계 증가에 따라 TSC도 증가하고 있다. β 피크는 충전제의 첨가량이 증가하면 전류의 크기는 증가하면서 형성전계의 증가시에도 TSC가 증가하여 나타나고 있다.

α 피크는 충전제 첨가량 120 phr인 경우 2개의 피크가 중첩되어 나타나는데, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근의 α_2 피크는 전계증가에 따라 T_m 은 일정하고 TSC의 I_m 은 증가되고 있으며, α_1 피크는 전계증가에 따라 40 phr인 경우 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 나타났던 피크온도 T_m 이 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 이동하면서 최대전류 I_m 은 형성전계에 비례하여 증가되고 있다.

이상의 TSC 관찰로부터,

TSC의 δ 피크가 나타난 온도는 DSC의 T_{g1} 온도범위 ($-114\sim-100\text{ }^{\circ}\text{C}$)와 일치하며, γ 피크가 나타난 온도는 DSC의 T_{m1} 온도범위 ($-58\sim-37.8\text{ }^{\circ}\text{C}$)와 일치하고, β 피크가 나타난 온도는 DSC의 T_{m2} 온도범위 ($9\sim17.2\text{ }^{\circ}\text{C}$)와 일치하며, 또한 α 피크의 온도는 DSC의 T_{g2} 온도범위 ($164.4\sim169.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)와 거의 일치하고 있다.

우선, $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 나타났던 δ 피크는 충전제 첨가에 영향을 받지 않고 피크온도 T_m 이 거의 일정하게 나타났으며, 형성전계 증가시에도 T_m 은 변하지 않고 그 크기만 증가하였기 때문에, 쌍극자 기여에 의한 피크인 것으로 여겨지는데, 무충진 시편의 DSC 측정에서 T_{g1} 이 δ 피크 온도에 해당되며, 유리전이온도 이상에서는 무충진 시편의 기본 구조를 이루는 측쇄 메틸기(CH_3)의 온

동이 개시되기 때문에 이로 인한 쌍극자 피크인 것으로 사료된다. 또한 이것은 FTIR 스펙트럼에서 알 수 있는 바와 같이, 파수 1,400 cm⁻¹ 부근의 CH₃에 의한 투과율의 변화가 충전제 첨가시에든 큰 변화없이 일정하게 나타난 것으로 볼 때, δ 피크를 메칠기에 의한 기여로 보는 것이 타당하다.

γ 피크와 β 피크는 DSC의 T_m(무충진 시편)에 해당되며, γ 피크는 고무 매트릭스 자체에 혼입된 불순물 양이온에 의한 기여로 여겨지는데, 형성전계가 5 kV/mm 로 되면 전극으로부터 주입된 전하가 내부이온과 반응하여, TSC전류는 감소하여 나타나는 것으로 사료된다. 한편, 충전제 첨가비를 40 phr 에서 γ 피크가 감소하는 것은 고무 매트릭스 자체의 양이온이 SiO₂와 결합하여 소멸되는 것으로 볼 수 있는데, 충전제 첨가비율을 120 phr 로 높이면 전류치는 더욱 감소하여 나타나고 있다.

그리고 무충진시료에서 가장 큰 값을 나타내는 β 피크는 Si-CH₃의 쌍극자에 기인된 것으로 생각되는데, 이는 수산화기를 다량 흡수하고 있는 SiO₂가 실록산 내부에 첨가되면 측쇄인 CH₃가 다수 CH₂으로 변환하기 때문이다.

한편, SiO₂가 40 phr 첨가된 시료 B는 γ 와 β 피크의 검토로부터, 제조시 내부에 다량의 양이온이 포함되어 있어, 전체적인 TSC값이 저하된 것을 알 수 있다.

고온영역의 α 피크는 무충진 시편의 경우 160 °C 부근에서 나타나 전계증가에 따라 I_m이 증가하면서 T_m은 저온측으로 이동되는데 충전제 첨가시 피크가 2개로 분리되어 α₁ 피크는 전계증가에 따라 T_m이 저온측으로 이동하여 120 °C 부근에 나타나고, I_m은 전계에 비례하여 증가하고 있다. 또한 무충진시에는 나타나지 않았던 α₂ 피크가 80 °C 에서 충전제만의 기여로 나타났다. α₁ 피크는 전계증가에 따라 T_m이 저온측으로 약간 이동하고 I_m이 증가하여 서서히 포화되는 경향을 나타내는 것으로 볼 때, 열산화로 생성된 카르복실산(COOH)의 기여로 여겨지며, α₂ 피크는 T_m이 일정하고 I_m이 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.

4. 결 론

본 논문에서는 SiO₂가 실리콘 고무의 전기적 특성에 미치는 영향을 연구하기 위해서 SiO₂의 첨가량을 변화시킨 두께 200 μm 의 실리콘 고무에 대해 형성온도 200 °C , 형성전계 2~5 kV/mm , 온도범위 -150~270 °C 사이에서 열자격전류특성을 조사하였고, FTIR 스펙트럼과 DSC관측을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 무충진시편의 경우, -120 °C 부근의 δ 피크, -60 °C 부근의 γ₂와 -40 °C 부근의 γ₁ 피크, 20 °C 부근의 β 피크와 130 °C 부근의 α 피크가 나타났다.
- 2) 충전제 첨가시, -120 °C 부근의 δ 피크는 충전제의 영향을 거의 받지 않으며, -60 °C 와 -40 °C 부근의 γ₂와 γ₁ 피크는 충전제 첨가량 증가에 따라 소멸되고, 피크는 충전제 첨가량 증가에 따라 80 °C 의 α₂와 130 °C 의 α₁인 두개의 피크로 분리되었다.
- 3) 각 피크의 기원을 살펴보면,
 - ① δ 피크는 DSC의 T_{g1}온도범위와 일치하고, FTIR 스펙트럼의 파수 1,400 cm⁻¹ 인 CH₃에 의한 투과율의 변화가 일정한 것으로 볼 때, 기본 구조를 이루는 측쇄메칠기(CH₃)에 의한 쌍극자 피크인 것으로 사료된다.
 - ② γ 피크는 DSC의 T_{m1}온도범위와 일치하고, 형성전계 5 kV/mm 에서 최소치를 나타내며, 충전제 첨가비중에 따라 피크가 감소하는 것을 볼 때, 시편 내부의 공간전하의 탈분극에 의한 기여로 여겨진다.
 - ③ β 피크는 DSC의 T_{m2}온도범위와 일치하고, FTIR 스펙트럼상에서 1,410 cm⁻¹ 에서 나타나는 Si-CH₃쌍극자 거동에 의해 나타나는 것으로 생각된다. 이 피크는 충전제를 첨가하지 않은 시료에서 가장 크게 나타났다. 즉 SiO₂의 첨가가 Si-CH₃ 쌍극자의 배향에 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 즉 SiO₂의 첨가가 Si-CH₃ 쌍극자의 배향에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.
 - ④ α 피크의 온도는 DSC의 T_{g2}온도범위와 일치하는데, α₂ 피크는 80 °C 에서 충전제만의 기여로 나타나는 카르복실기중 수산기(OH)에 의한 쌍극자 피크로 볼 수 있다. 또한, α₁

피크는 고온의 열산화로 생성된 카르복실산 전체(COOH)의 기여로 여겨진다. 이를 IR 측정에서 SiO₂ 첨가량의 증가에 파수 1,880 과 1,760 cm⁻¹ 의 카르복실기 흡수 증가에서 확인할 수 있었다.

- 4) 충전제 40 phr 첨가시, TSC 곡선은 측정온도 전반에 걸쳐 거의 일정한 전류치를 나타내고 있는데, 이는 전기적으로 내부 분자구조가 가장 안정한 시료임이 확인되었다.

참 고 문 헌

- 1) M. L. Dunham, D. L. Bailey, New Curing system for silicone rubber, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 49, No. 9, pp. 1373~1376, 1957.
- 2) Eun Deock Seo, The Interaction at Polymer/silica Interface and Mass Effect, *Polymer (korea)*, Vol. 11, No. 2, pp. 139~147, 1987. 147, 1987.
- 3) Norman Wreghit and Melvin J. Hunter, Organosilicon polymer, *Infrared Spectra of the Methylpolysiloxanes*, pp. 803~809, 1947.
- 4) Yosinori Kamiya and Yasutoshi Naito, Sorption and partial molar volume of gases in Poly (dimethylsiloxane), *J. Polymer Sci, part B*, Vol. 28, pp. 1297~1308, 1990.
- 5) A. V. Kiselev and V. I. Lygin, *Infrared Spectra of surface Compounds*, John Wiley New York, 1975.
- 6) L. H. Sperling, *Physical Polymer Science*, pp. 239~242, 1985.
- 7) T. Yokama, H. Suzuki, and J. Muksi, The effects of heat treatment on dissipation factors of silicon rubber, *IEEE Tran. Elec. Ins.*, Vol. EI-15, No. 5, pp. 373~381, 1980.
- 8) J. Vanderschueren, The effect of thermal expansion on thermally stimulated currents in polymers, *IEEE Trans. Elec. Ins.*, Vol. EI-22, No. 1, pp. 19~22, 1987.
- 9) Toshimasa Hashimoto, Masao Shiraki, and Tet Suya Sakai, Current reversal in the thermally stimulated current spectra 4 polyethylene, *J. Polymer Sci.*, Vol. 13, pp. 2401~2410, 1975.