

일본의 고무관련 연구 동향

송한중·최성신

1. 전력 분야에의 고분자/고무 재료의 적용 상황과 향후의 과제

고분자/고무 재료의 전력 장치 및 전선에의 적용을 검토하였다. 고분자/고무 재료는 우수한 전기적/기계적 성질과 용이한 제조 특성 때문에 절연체나 구조재료로 널리 이용되어 왔다. 금번 반세기 동안 고성능 장치의 개발에도 중요한 역할을 해왔다. 오일 충전 (OF) 전선은 UHF AC와 DC를 제외하고는 가교된 폴리에틸렌 전선으로 교체되었다. 고분자 절연체는 외부 절연체 분야에서 광범위하게 이용되고있다. 고분자 재료는 또한 변압기, 회전체, GIS(Gas Insulated Switchgear) 등에도 긴요하게 이용되고 있다.

한편, 고분자/고무 재료는 내열성과 노화에 약한 편으로 최근의 간소하면서도 고성능인 전력 장치들에서는 고분자/고무 재료의 내열성의 개선과 장기 안정성 등이 강력하게 요구되고 있다.

2. 고분자 절연체의 소수성 과 복합 열화 현상

고분자 재료는 기존의 세라믹 절연체에 비해 경량화, 높은 강도/중량, 그리고 악의적인 손상에 대한 저항성이 높다는 이점이 있다. 또한, 용이한 취급성 및 설치, 그에 따른 경비 절감 때문에 더욱 효과적이고 노동 절감형 전력 공급에 기여할 수 있으리라 기대된다. 유발 노화는 고분자 절연체의 내구성 뿐아니라 전기적

성능의 감소를 가져올 수 있다. 이것은 고분자 절연체의 기본 특성으로 요즘은 알루미늄 트리하이드레이트(Al_2O_3) 충전체를 혼합시킨 실리콘 고무가 고분자 절연체의 대표적인 피복 재료로 이용되고 있다. 실리콘 고무 사용의 한가지 장점으로서는, 심지어 방전이나 오염 물질의 부착으로 인해 소수성을 잃게 되는 경우에도 쉽게 복원되어 절연체 표면에 안정된 소수성을 제공하게 된다. 그러한 안정적이고 회복이 잘되는 소수성은 수막 형성을 막아주어 축축하고 오염된 상황에서도 수막을 통과하는 누전을 방지하고 전기 절연체의 성능을 향상시켜 준다. 저 mole 질량의 싸이클릭 실리콘 올리고머의 형성, 실라놀 그룹의 형성, 메틸 그룹의 방향 등과 관련된 실리콘 고무의 소수성의 상실과 회복에 대한 기본적 이해에 대해 검토되었다. 또한, 소수성의 변화와 전기 절연성의 상관 관계도 검토되었다.

3. 고분자 절연체용 실리콘 고무

실리콘 고무는 열적 기후적 안정성, 물에 대한 반발성, 높은 표면 저항성, 그리고 경량성에 의해 고분자 절연체로서 매우 매력적인 재료가 되었다. 그러한 특징 들은 실리콘 폴리머 (polydimethylsiloxane)의 고유 특성에서 기인된다. 실리콘 고무는 1960년 대부터 고전압 절연체로 이용되어 왔고 그 후 계속해서 물리적·전기적 성질과 내구성 개선이 계속해서 이루어지고 있다. 실리콘의 또 다른 이점은 표면에서의

소수성의 회복성이며 심지어 매우 가혹한 환경에서도 이용되어지고 있다. 실리콘 고무는 세가지 다른 가황법 즉, 과산화 가황, 첩가 가황, 축합 가황이 있으며 그들에 관해 간략하게 설명하였다.

실리콘 고무의 내트래킹성과 내아크성 개선을 위해 많은 양의 알루미늄 트리하이드레이트(ATH)가 일반적으로 사용된다. 50 wt%의 ATH를 갖는 실리콘 고무는 4.5kv의 내크래킹성을 통과할 수있으며 동시에 내해풍성도 좋아지게 된다. 해풍의 영향이 크지 않는 곳에서는 ATH를 넣지 않은 실리콘 고무가 사용될 수 있다. 내트래킹성은 표면의 소수성을 개선함으로써 얻을 수 있다. 영구 줄음율이 낮은 실리콘 고무가 내/외부 전선 부품에 이용되고 있다. 이 분야에서 실리콘 고무의 또 다른 용도로는 절연체의 수 반발성을 주는 피복 재료이다.

4. 전기 절연용 고무의 침수 과전 열화 현상

EP(Ethylene Propylene) 고무는 대기 조건 하에서 우수한 전기적 특성 (방전압, 내용적성, 내트래킹성 등) 때문에 다양한 전선, 전선 접속 및 종단에 사용될 수 있다. 그러나, 수침 조건이나 드물기는 하지만 고습도 조건하의 지하 전력 배전에 사용되는 EP 고무는 수년 내에 파손되게 된다. 따라서 오랜 동안 후자 조건에서 사용되는 절연체는 우수한 전기적 성질이 필요하게 된다.

이 논문에서는 촉진 시험 방법을 소개하고 수침 조건에서 전기적 응력을 받는 고무 절연체의 열화 특성에 대한 시험 방법에 의해 얻어진 결과들을 보여준다. 시험 결과에 따르면 배합 처방에 따라 EP 고무의 내용적성과 상대 유전율이 단기간 내에 떨어지게 된다는 것을 알수있다. 선정된 재료는 고온과 고전압장에 노출된 경우에도 장기 수명을 보여주기 때문에 그들은 전선 및 열악한 조건에서도 안정한 절연체 등과 같은 관련 제품에도 이용될 수있다.

5. 상온 수축 튜브를 이용한 케이블 접속 재료

최근에 PST*(CST**) 가 전선용 접속 재료로 채택되었다. 그것은 PST에 의한 접속의 용이성, 균일성, 장기 신뢰성 등과 같은 발군의 특성이 있기 때문이다. 이 논문에서는 PST의 기본 구조와 PST로써 요구되는 재료의 특성 등을 설명한다. 더 나아가, PST가 전선의 접속 재료로 사용된 실례를 보여준다.

*PST : Pre Stretched Tube, **CST : Cold Shrink Tube

6. 케이블상 減壓 센서의 고무 재료의 응용

고무 재료의 우수한 특징이 減壓 케이블 센서에 이용되고 있다. 이들 코드 형태의 센서는 플러스, 마이너스 전극을 가진다. 減壓 케이블 센서가 외부 압력에 의해 충분히 변형되어 한 쌍의 전극이 서로 접촉되게할 때 이들은 ON 상태가 된다. 전도성 고무와 절연성 고무의 두 종류 고무가 이들 센서에 이용된다. 전도성 고무는 낮은 내용적성과 내구성이 요구되며 절연성 고무는 유연성과 내구성을 가져야 한다.

어떤 위치나 방향에서 가해지는 어떤 압력도 감지할 수 있는 유연한 코드 형태의 센서인 減壓 케이블 센서가 개발되었다. 이러한 탁월한 특성은 네 개의 전도성 와이어가 케이블에 나선형으로 구조된 특수 구조에 의해 얻어졌다. 뿐만 아니라 이 센서는 다양한 환경 조건 하에서도 좋은 내구성과 확실성을 보인다. 이 센서는 이미 자동차 도어 센서와 같은 여러 가지 용도에 적용되고있고 우수한 특성 때문에 다른 넓은 범위의 잠재적 용도를 찾을 수도 있다.

7. 반전도성 고무의 전자 사진 기구에 의 응용

용융 롤러, 매개물 처리용 롤러, 세척 브레이드와 같은 여러 종류의 고무 부품 들이 상업적 전자 사진 복사기와 인쇄기에 이용되고 있다.

최근에는 고무 재료로 만들어진 용융 롤러, 현상용 롤러, 그리고 토너 이송 롤러 혹은 벨트 제품들이 현저하게 향상되고있다. 그 이유는 고무 재료의 전기 저항을 106 - 1012 cm와 같은 반도체 영역에서 정확하게 조절할 수 있기 때문이다. 대전용 롤러는 전하를 광전도체에 제공하는데 이용되고있다. 광전도체는 마이크로 공간의 대전 방법, 즉, DC나 DC + AC 전압이 가해진 반도체 고무롤러를 광반도체에 접촉시켜 대전시킨다. 비자성 단성분 현상기를 이용하는 현상 과정에서는 대전된 토너 입자 들이 잠재 영상 전위에 의해 현상용 고무 롤러에서 광전도체로 이송된다. 이송 과정에서는 현상을 통해 만들어진 토너 영상이 전압이 가해진 이송 롤러와 광전도체 혹은 중간의 이송용 드럼/벨트 사이에서 발생하는 이송 전기장에 의해 기록지로 옮겨진다. 본 보고서는 반전도성 고무의 전자 사진 계통에의 적용에 초점을 맞추었고 요구되는 반전도성고무의 전기적·기계적 성질과 전자사진 과정에 이용되는 조건들에 대해 설명하였다.

8. 새로운 보강제 분산 지수 (filler dispersion index)에 대한 연구

보강제 분산에 영향을 주는 배합은 배합물의 특성에 영향을 미친다. 보강제의 분산을 측정하는 많은 방법들이 개발되어 왔다. 그러나 이들 중 배합 공정을 조절하는 가장 좋은 방법을 제시하는 보강제 분산 지수 (filler dispersion index, FDI)를 논의한 것은 없다. 우리는 EPDM, 카본블랙, 오일로 이루어진 배합물의 배합 상태를 개관적으로 평가하기 위해 FDI를 측정하는 새로운 방법을 개발하였다. FDI는 1% 인장에서의 복합 모듈러스 (complex modulus) G^* 과 0.01% 인장에서의 G^* 과의 백분을 비로 정의된다. FDI 값은 배합시간이 길어질수록 증가한다. 가황 EPDM의 FDI 값은 미가황 EPDM의 FDI 값에 비례한다. 결론적으로 FDI는 광학 현미경 방법인 ASTM 2663-69에 비해 카본 분

산을 측정하는 데 더 우수한 방법으로 밝혀졌다. 펄스 NMR의 자유 유도 감쇠 곡선 (free induction decay curve)은 짧은 스핀-스핀 완화 시간 (spin-spin relaxation time, T_2)을 갖는 단단한 부분 (hard segment)이 존재한다는 것을 의미한다. 펄스 NMR로 측정된 짧은 T_2 값은 배합 시간이 길어질수록 증가하는데, 이는 FDI와 유사한 경향이다.

9. 가교반응 동안 고분자로 도금된 금속과 고무와의 직접 접착, 4장. 가교반응 동안 고분자로 씌어진 철과 과산화물로 가교된 EPDM과의 직접 접착

최근에 과산화물과 배합된 EPDM은 6-diallylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium(DAN)/sodium carbonate 수용액에서 고분자 도금된 철과 가교반응 동안에 직접 접착될 수 있다고 알려졌다. 여기서는 고분자로 도금된 철의 고무와의 접착은 고분자 도금의 두께의 영향과 HAF 카본블랙이나 공정 오일 혹은 과산화물과 같은 배합조성물의 함량의 영향에 대해 중점적으로 연구하였다. 배합조성물의 영향을 평가하기 위해, Box-Wilson 응답 표면 방법론 (response surface methodology)에 기초한 방법으로 설계된 3 인자 중앙 복합체를 사용하였다. 결과는 충분한 접착 강도를 유지하기 위해서는 고분자 도금의 두께를 20 - 200 nm의 범위내에서 조절해야 한다는 것을 보여주었다. 이외는 달리, 접착 강도는 카본블랙, 공정 오일, 과산화물의 함량에 영향을 받았으며 이들 간의 강한 상호작용이 관찰되었다. 이들 조성물은 상호 연관된 최적 함량이 존재하였고 이는 가교반응 동안 접착면에서 일어나는 과산화물과 고무 또는 과산화물과 도금된 고분자와의 반응의 균형으로 설명된다. 접착물은 최적배합에서 우수한 열노화 안정성과 수분 노화 안정성, 그리고 물 노화 안정성을 보인다.

10. 진동 레오미터 (oscillating rheometer)를 이용한 고무의 가황 공정 분석, 2장. 고무의 과산화물 가교 공정의 반응속도 연구

다양한 과산화물과 EPDM, NBR, SBR, BR과의 가교 공정을 진동 레오미터를 이용하여 평가하였다. 고무의 가황공정에 대한 반응의 도입 시기가 존재하기 때문에 전 반응과정을 다루기는 어렵다. 이 논문에서는 이 문제를 극복하기 위해 고무의 활성 상태를 반응 모델로 하였다. 결론적으로 임의의 시간에서 상대 가교 상태를 충분한 정밀도를 갖고 가정하였다. 게다가 외관 반응상수 (apparent rate constant)의 온도 의존성을 아레니우스 식으로 타당하게 표현할 수 있었고 얻어진 관계로부터 임의의 온도에서 반응상수와 라디칼 생성 반응의 활성화 에너지를 구할 수 있음을 증명하였다. 따라서 과산화물과의 가교 과정의 반응상수를 임의의 온도에서 구할 수 있으며 가교 과정은 실제 고무 제품의 비균일한 온도 분포에서도 분석되어질 수 있다.

11. 고분자와 hindered phenol로 이루어진 유기 혼성체의 동적 점탄성 특성

Hindered phenol 화합물인 3,9-bis{1,1-dimethyl-2[-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy]ethyl}-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]-undecane (AO-80)은 다른 물리적 구조들을 갖는 다중형태 (polymorphous) 물질이다. 초기 AO-80은 고결정 상태인 반면, 용융상태에서 식혀 얻은 AO-80은 무정형 물질이다. AO-80을 녹는점 이하에서 열처리하면 구조가 발달한다. 유리상 AO-80 입자와 chlorinated polyethylene (CPE)와의 혼합물은 130°C 이하에서 열처리하는 동안에 극적인 변화를 보인다. 그 변화는 유리상 AO-80 입자의 분해와 두 성분의 혼성화에 기인한다고 할 수 있다. 유리상 AO-80 입자는 100°C에서 CPE 내에서 다시 결정화될 수 있으나 이 결정의 미세구조는 초기 결정 구조와는

다르다. 더구나 CPE의 도입은 모듈러스를 극적으로 증가시켰다. 결과적으로 CPE 사슬이 포함된 AO-80 결정 입자는 다기능 가교제로 역할을 하고 CPE/AO-80 혼성화 물질은 새로운 형태의 유기탄성체라 할 수 있다.

12. 펄스 NMR에 의한 가교 고무의 최근 연구

펄스 NMR은 스핀-스핀 완화 시간 (spin-spin relaxation time, T_2)과 스핀-격자 완화 시간 (spin-lattice relaxation time, T_1)을 측정하는 데 사용하는 방법으로, 이 방법은 복합체에서 각 성분의 부피비와 분자 운동에 대한 정보를 바로 제공하기 때문에 다른 방법에 비해 독특한 장점을 지니고 있다. 고무-카본블랙간의 상호작용은 고무의 보강성을 연구하는 데 매우 중요하다. 결합 고무 (bound rubber)의 T_2 신호를 짧은 T_2 성분과 긴 T_2 성분으로 분해하였다. 보강성을 해석하기 위한 2상 모델에서 하나는 카본블랙 주위에 있는 움직이지 않는 고무층이고 다른 하나는 보강제 표면에서 멀리 떨어져 있는 고무이다. 이와는 달리, Folland와 동료 연구자들은 전자조사 (irradiation)에 의해 가교된 비충진 polyisoprene (IR)은 그물 구조와 비그물 구조 2가지로 이루어졌다고 제안했다. 최근에 Noguchi와 동료 연구자들은 EPDM 시료에 대해 Hahn echo method를 이용한 펄스 NMR의 분석 결과와 동적 피로 거동과의 상관관계를 보고하였다. 카본블랙이나 실리카 혹은 석회로 보강된 과산화물로 가교된 EPDM에 대해 피로 하에서의 스트레스의 유지는 그물 구조의 T_2 가 길어질수록 또는 비그물 구조 영역이 커질수록 감소하는 경향이 있다. 이 결과는 그물 구조의 분자 유동성은 물론이고 피로 거동과 비그물 구조 영역간의 상관관계를 제시한다.

13. 가교된 PTFE와 응용 제품

앞에서 polytetrafluoroethylene (PTFE)는 이온화 조사에 의해 분해되는 전형적인 고분자임을

언급하였다. 그러나 PTFE가 녹는점 부근까지 가열되고 비활성 기체 분위기에서 이온화 조사에 당하게 되면 원자들 간에 가교반응이 일어나는 것으로 밝혀졌다. 이 발견에 기초한 기술은 일본에서 개발되었다. 이 가교 기술과 특징들을 조사하였다. 가교된 PTFE는 내마모성과 크립 저항성 (creep resistance)이 극적으로 향상되었음을 알 수 있었다. 우리는 가교에 기초한 실험적 기술을 확립하였다. 현재 우리는 다양한

용도를 위한 기본 물질의 선택 범위를 넓히고 있으며 응용 제품의 개발에 박차를 가하고 있다.

고무기술 제4권제1호 부터는 일본고무협회의 허락을 득하여 일본고무협회지에 수록된 논문의 초록 부분을 번역하여 수록하기로 하였습니다. 1~7과 8~13의 초록은 각각 일본고무협회지 2003년도 4월호와 5월호에 수록된 내용입니다.