

# 실리콘 고무 시트의 유전특성에 미치는 주파수 의존성에 관한 연구

이성일 

한국교통대학교 안전공학과

## A Study on Frequency Dependence on Dielectric Properties of Silicone Rubber Sheets

Sung Ill Lee

Department of Safety Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received June 25, 2020; Revised July 22, 2020; Accepted July 29, 2020)

**Abstract:** In this study, the following results were obtained by analysis of electric properties with FT-IR, DSC, XRD, and SEM, in the range of temperature 30~160°C and frequency 0.1~200 kHz, when filling agent (0~100 phr) and silicone oil (0~12 phr) were added to raw silicone rubber. In the case of 100 phr mixed samples, the relative dielectric constant  $\epsilon_r$  gradually decreased from 4.3 to 3.96 as frequency increased, and the dielectric loss  $\tan \delta$  decreased to 0.01 at 300 Hz, then increased to 0.022 at 30 kHz, then decreased to 200 kHz. The FT-IR analysis identified the same binding structure according to the chemical composition of added silica ( $\text{SiO}_2$ ). Through DSC analysis, we could determine the change of heat quantity and the glass transition temperature of each specimen. In the XRD analysis, it was found that the images  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  appeared for specimens with 0%, 50% and 100% filling agent. Finally, the SEM analysis confirmed that particles of 0.5 to 1.5  $\mu\text{m}$  size with silica ( $\text{SiO}_2$ ) mixing were dispersed evenly.

**Keywords:** FTIR, DSC, XRD, SEM, Frequency, The glass transition temperature

### 1. 서론

1947년에 General Electric(주)의 E. G. Rochow가 실란의 직접합성법을 발견한 이후 유기기를 소유한 규소가 실록산으로 결합된 고분자인 실리콘(silicone) 제품으로 오일과 와니스 및 고무 등으로써 산업에 널리 사용하게 되었다 [1,2]. 실리콘 고무는 영하 약 70°C에서도 영상 200°C 이상에서도 전기전자 절연 특성이 매우 우수하며, 유기와 무기의 중간 정도로 규소와 산소가 결합한 실록산(siloxine, Si-O-Si)을 주쇄를 형성하고, 전기·내한·내열·내산화·내후·내수·무독·이난·접착

성 등이 우수하다 [3,4]. 축쇄의 종류에 따라 수지·고무·바니쉬(vanish)·그리스(Grease)로 분류된다 [5,6]. 또한 실리콘 고무는 전기부품, 내열부품, 케이블, 식품이나 의료, 자동차 부품 등으로 널리 사용되나 물질 내부 분자구조, 조직 상태가 복잡하여 전선이나 케이블 등의 전기재료용으로 적용하기 위하여 물성과 전기 특성 규명이 대단히 요구된다 [7]. 이 연구에서는 보강성 충전제인  $\text{SiO}_2$  양을 0%, 50%, 100%로 첨가시켜 배합시킨 세 종류의 실리콘 고무 시편을 두께 1 mm로 제작하였다. 온도 30~160°C, 주파수 0.1~200 kHz 환경 범위에서 실리콘 고무의 유전특성에 보강성 충전제인 실리카(silica,  $\text{SiO}_2$ )와 실리콘 오일의 분산에 의해서 어떻게 영향을 미치는지 규명하기 위하여 정전용량을 측정하여 비유전율( $\epsilon_r$ )과 유전손실( $\tan\delta$ )의 값을 측정하였다. 또한 푸리에 변환 적외선 분석, 시차 주사 열량 분석, X-선 회절 분석, 주사전자 현미경 분석을 실시하였다.

✉ Sung Ill Lee; [silec5334@hanmail.net](mailto:silec5334@hanmail.net)

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료

이 연구에서는 폴리디메틸실록산을 고중합한 생고무 100 phr을 주원료로 하여 실리콘 오일을 0~12 phr을 넣고 강도(strength)와 탄력을 증진시키기 위하여 실리카계 보강성 충전제인 SiO<sub>2</sub>의 양을 0~100 phr을 첨가시켜 배합한 컴파운드에, 가황제인 2,5 bis (tert-butyl peroxy)-2,5-dimethylhexane을 0.5 phr로 첨가 배합하여 160°C에서 5분간 1차 성형한 후 6시간 지난 후에 200°C에서 4시간 동안 2차 성형하여 압력 14.0614 kgf/cm<sup>2</sup>으로 두께 1 mm인 실리콘 고무 시트 시편을 제작하였으며 표 1에 나타내었다.

**Table 1.** Mixing ratio of silicone rubber samples (phr).

Compound	Specimen			
	No.	1	2	
Polydimethyl siloxane	100	100	100	Main material
Silica (SiO <sub>2</sub> )	0	50	100	Reinforcing agent
Silicone oil	0	8	12	Coupling agent
RC-4	0.5	0.5	0.5	Crosslinking agent

RC-4: 2,5bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane

1<sup>st</sup>: Moulding temp.: 160°C × 5 Min

2<sup>nd</sup>: Moulding temp.: 200°C × 4 Hour

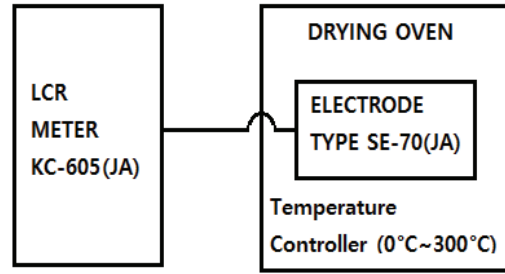
1<sup>st</sup> & 2<sup>nd</sup> Moulding temp. application range: 6 Hour

phr: Parts per Hundred Resin

## 2.2 측정 회로 및 분석 장치

### 2.2.1 비유전을 유전정접 측정장치

이 실험에 사용한 측정기기는 LCR메타(type KC-605, KDK Co9 Japan), 전극(type SE-70, ANDO Elect. Co., Japan)을 내장한 오븐(Jeil Co, Korea)을 사용하였으며, 그림 1에 측정 회로를 나타내었다. 이 실험에서 온도 30°C, 80°C, 120°C, 160°C일 때, 주파수 0.1~200 kHz의 환경의 항온조(hermostat) 내에 두께가 1 mm인



**Fig. 1.** Measuring circuit and device.

실리콘 고무 시트 시편의 측정을 위한 또한 시편을 벤젠(D. S. P GRReagent Benzene, 덕산약품(주), Korea)으로 세척하고 거즈로 닦아낸 후, 전극 규격은 상부전극으로 주 전극 내경의 지름 38 mmΦ와 보호전극(내경 40 mmΦ, 외경 54 mmΦ)과 하부전극은 가로 70 mm, 세로 70 mm로 알루미늄 호일(aluminum foil)을 전극으로 부착하여 시료를 내장한 후 정전용량과 유전정접을 측정하였다.

### 2.2.2 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분석

FTIR (fourier transform infrared) 분석 장치(Type Cary 660, Agilent Co., U.S.A)로부터 물질의 분자구조를 분석했다.

### 2.2.3 시차 주사 열량 분석

DSC (differential scanning calorimeter) 분석 장치(Type DSC 4000, Perkin Elmer Co., U.S.A)로부터 시편 내부의 구조를 분석했다.

### 2.2.4 X-선 회절 분석

XRD (X-Ray diffraction) 분석 장치(Type D2 PHASER, Bruker Co., German)로부터 시편 내부의 회절패턴을 분석했다.

### 2.2.5 주사전자 현미경 분석

SEM (scanning electron microscopy) 분석 장치(Type JSM-7610F, JEOL Co., Japan)로부터 물질의 분해 현상을 분석했다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1 비유전율의 주파수 의존성

그림 2~4는 표 1과 같은 조건에서 보강성 충전제인 SiO<sub>2</sub>를 0~100 phr, 분산제인 실리콘 오일을 0~12 phr 배합하여 200 psi의 압력으로 제작한 실리콘 고무 시트의 온도 30°C, 80°C, 120°C, 160°C인 경우, 주파수 0.1~200 kHz일 때 비유전율( $\epsilon_r$ )을 측정한 결과이다. 그림 2에서는 SiO<sub>2</sub>를 0 phr, 실리콘 오일을 0 phr를 배합한 주파수가  $1 \times 10^2$  Hz부터  $1 \times 10^3$  Hz까지,  $7 \times 10^4$  Hz부터  $2 \times 10^5$  Hz까지의 비유전율  $\epsilon_r$  값은 대략 30°C일 때는 3.53, 80°C일 때는 3.46, 120°C일 때는 3.38, 160°C일 때는 3.23 정도로 거의 일정하며,  $3 \times 10^4$  Hz일 때의 비유전율( $\epsilon_r$ ) 값은凸 형태로 30°C일 때는 3.62 정도, 80°C일 때는 3.52, 120°C일 때는 3.45, 160°C일 때는 3.29 정도를 나타내었다. 온도가 30°C에서 160°C로 높아졌을 때 비유전율의 값은 낮아져 있음을 확인했다.

그림 3에서는 SiO<sub>2</sub>를 50 phr, 실리콘 오일을 8 phr 배합한 시편의 주파수가  $1 \times 10^2$  Hz부터  $1 \times 10^3$  Hz까지는  $7 \times 10^4$  Hz부터  $2 \times 10^5$  Hz까지의 비유전율( $\epsilon_r$ ) 값은 30°C일 때는 대략 3.95 정도의 크기에서 서서히 감소하며, 80·120·160°C일 경우도 거의 같은 경향을 나타내고 있다.  $3 \times 10^4$  Hz일 때의 유전율( $\epsilon_r$ ) 값은凸 형태의 산 모양을 하고 있다. 30°C에서 160°C일 때가 되었을 때는 비유전율은 3.62 정도를 나타내었다.

그림 4에서는 SiO<sub>2</sub>를 100 phr, 실리콘 오일을 12 phr 배합한 시편의 주파수가  $1 \times 10^2$  Hz부터  $2 \times 10^5$  Hz까지의 비유전율( $\epsilon_r$ ) 값은 30°C일 때는 대략 4.3 정도의 크기에서 4.19 정도로 서서히 감소하며, 80, 120, 160°C일 경우도 거의 같은 기울기로 감소해 있다.  $3 \times 10^4$  Hz일 때의 유전율( $\epsilon_r$ ) 값은凸 형태의 피크를 나타내고 있다. 30°C에서 160°C일 때가 되었을 때는 비유전율은 4.3~3.96 정도를 나타내고 있다.

그림 2~4에서 비유전율은 시료의 두께  $t_a$ , 전극 사이즈  $d$ , LCR 메타로 정전용량  $C$ 값을 측정하여 다음 식으로 비유전율을 측정하였다. 여기서  $\epsilon_0 = 8.855 \times 10^{-12}$ 이다.

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{t_a \times C_p}{A \times \epsilon_0} \\ &= \frac{t_a \times C_p}{\pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \epsilon_0} \end{aligned} \quad (1)$$

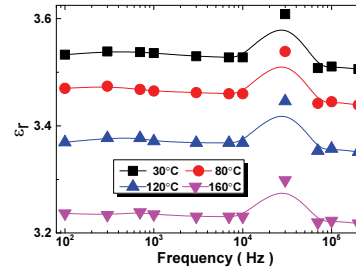


Fig. 2. Frequency dependency of the relative dielectric constant  $\epsilon_r$  of silicone rubber specimen mixed SiO<sub>2</sub>, 0 phr.

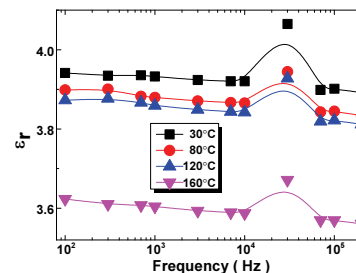


Fig. 3. Frequency dependency of the relative dielectric constant  $\epsilon_r$  of silicone rubber specimen mixed SiO<sub>2</sub>, 50 phr.

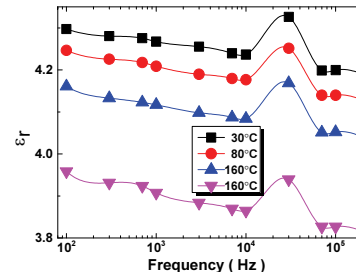


Fig. 4. Frequency dependency of the relative dielectric constant  $\epsilon_r$  of silicone rubber specimen mixed SiO<sub>2</sub>, 100 phr.

충전제와 실리콘 오일이 증가 배합되었을 때 비유전율이 커졌으며 주파수가 높아짐에 따라서 유전손실이 서서히 감소했는데 이는 Si에 결합된 메틸기의 열산화가 실리콘 고무의 망상구조를 치밀화시켜 경도를 증가시켰기 때문이라 생각된다.

#### 3.2 유전손실의 주파수 의존성

그림 5는 그림 2와 같은 조건에서 SiO<sub>2</sub>를 0 phr, 실리콘 오일을 0 phr를 배합한 실리콘 고무 시트의 온도가 30°C, 80°C, 120°C, 160°C인 경우 주파수 0.1~200 kHz 범위에서 유전손실  $\tan \delta$  값을 측정한 결과

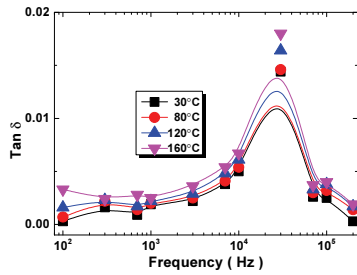


Fig. 5. Frequency dependency of the dielectric loss  $\tan\delta$  of silicone rubber specimen mixed  $\text{SiO}_2$ , 0 phr.

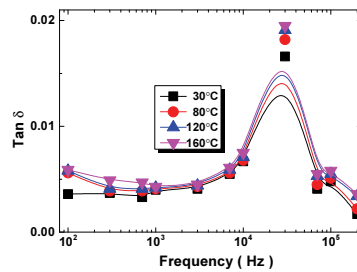


Fig. 6. Frequency dependency of the dielectric loss  $\tan\delta$  of silicone rubber specimen mixed  $\text{SiO}_2$ , 50 phr.

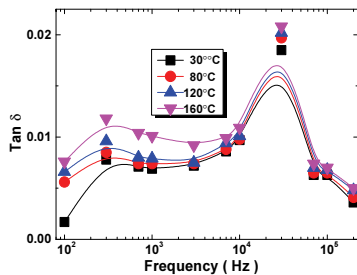


Fig. 7. Frequency dependency of the dielectric loss  $\tan\delta$  of silicone rubber specimen mixed  $\text{SiO}_2$ , 100 phr.

이다. 4가지 온도 모두에서 300 Hz에서 약간의 손실 피크를 나타내다가 700 Hz까지 감소하다가 다시 상승하기 시작하여 30 kHz에서 최대 손실의 피크를 나타내었고 이후 200 kHz까지 주파수가 증가할수록 유전손실  $\tan\delta$ 는 기울기가 급격하게 감소했다.

그림 5와 같은 조건에서 그림 6은 충전제 50 phr과 분산제를 8 phr, 그림 7은 충전제 100 phr과 분산제를 12 phr 배합했을 때의 유전손실을 측정한 결과이다.

그림 6에서 300 Hz에서의 30°C인 경우 작은 손실을 나타내다가 30 kHz일 때 더 크게 유전손실이 발생했다. 그림 7에서는 그림 6과 같은 주파수대에서 더 큰 유전손실이 발생했는데 이는 폴리디메틸 실리콘 생고

무와 충전제를 배합할 때  $\text{CH}_3$ 가 외측에 병렬로 결합되어 실리콘 오일의 분산작용에 영향을 미쳐서 인력이 감소되었기 때문이라 생각된다.

### 3.3 푸리에 변환 적외선 (fourier transform infrared, FTIR) 분석

실리콘고무(polydimethyl-siloxane) 결합구조를 분석하기 위하여 FT-IR을 분석한 결과 첨가된 실리카( $\text{SiO}_2$ )의 화학조성에 따라 특이한 점이 발견되지는 않았으며 동일한 구조의 실리콘고무(polydimethyl siloxane)의 결합구조만 확인되었다.

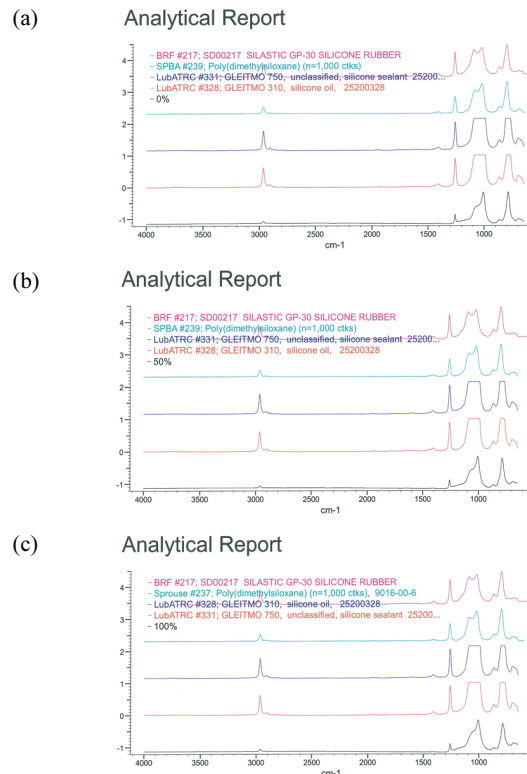


Fig. 8. FTIR analysis of the dielectric loss  $\tan\delta$  of silicone rubber specimen mixed  $\text{SiO}_2$ , (a) 0 phr, (b) 50 phr, and (c) 100 phr.

### 3.4 시차 주사 열량 분석(DSC)

실리콘고무(polydimethyl siloxane)의 열적 특성을 평가하기 위하여 상온에 450°C까지 승온시키면서 열량 변화를 분석한 결과, 실리카( $\text{SiO}_2$ )를 각각 0%, 50%, 100% 첨가한 시편으로부터 열량 변화, 유리전이온도

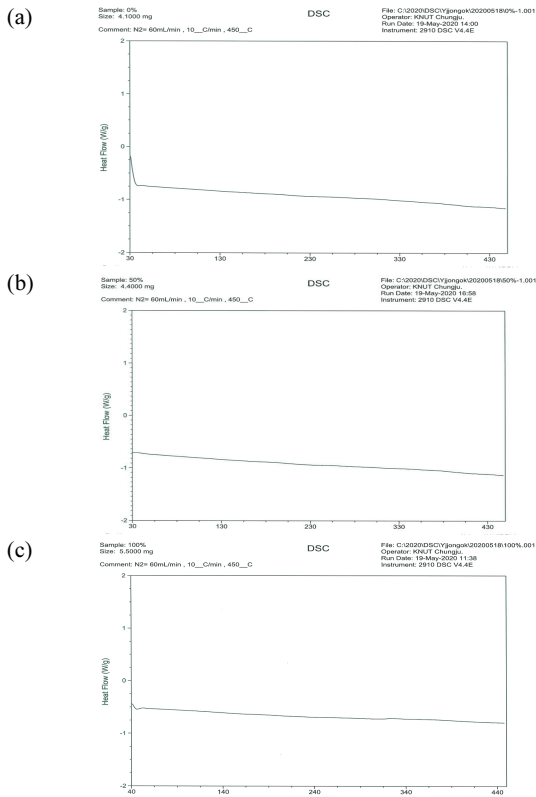


Fig. 9. DSC of silicone rubber specimen mixed SiO<sub>2</sub>, (a) 0 phr, (b) 50 phr, and (c) 100 phr.

등을 확인할 수 있었다.

### 3.5 X-선 회절 분석

실리콘고무(polydimethyl siloxane) 첨가된 실리카(SiO<sub>2</sub>)의 화학 조성을 확인하기 위하여 XRD를 측정한 결과, 50%, 100% 각각 첨가한 소재의 경우 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 출현하는 것을 확인할 수 있었다.

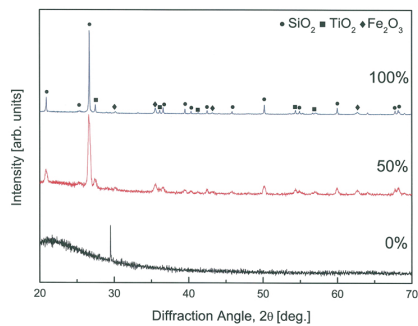


Fig. 10. XRD analysis of the dielectric loss tanδ of silicone rubber specimen mixed SiO<sub>2</sub>.

### 3.6 주사전자 현미경 분석

실리콘고무(polydimethyl siloxane) 유전특성을 향상시키기 위하여 실리카(SiO<sub>2</sub>)를 각각 0%, 50%, 100% 비로 혼합하여 1차 성형온도 160°C에서 5시간, 2차 성형온도 200°C에서 4시간에서 성형을 실시한 결과, 그림에서와 같이 실리카(SiO<sub>2</sub>) 혼합에 따른 0.5~1.5 μm 크기의 입자가 고르게 분산되어 산포되어 있음을 확인할 수 있었다.

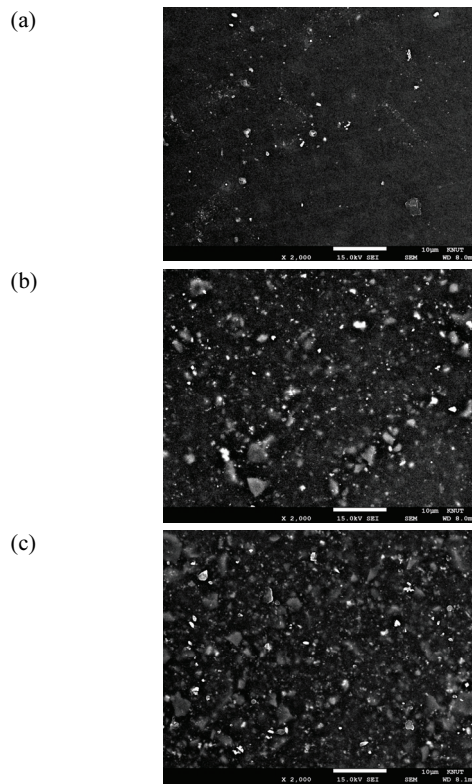


Fig. 11. SEM analysis of the dielectric loss tanδ of silicone rubber specimen mixed SiO<sub>2</sub>, (a) 0 phr, (b) 50 phr, and (c) 100 phr.

## 4. 결론

이 연구에서는 실리콘 생고무에 충전제(0~100 phr)와 실리콘 오일(0~12 phr)을 증가 배합하였을 때, 온도 30~160°C, 주파수 0.1~200 kHz 범위에서 유전특성, 푸리에 변환 적외선 분석, 시차 주사 열량 분석, X-선 회절 분석, 주사전자 현미경 분석을 실시한 같은 결과를 얻었다.

- 1) 충전제와 실리콘 오일이 증가 배합될수록 비유전율이 커졌으며 주파수가 높아짐에 따라서 유전손실이 서서히 감소했다. 이는 Si에 결합된 메틸기의 열 산화가 실리콘 고무의 경도를 증가시켰기 때문이라 생각된다.
- 2) 유전손실  $\tan\delta$ 는 300 Hz일 때 작게, 30 kHz일 때 크게 발생했는데 이는 배합할 때  $\text{CH}_3$ 가 실리콘 오일의 분산작용에 영향을 미쳐서 인력이 감소되었기 때문이라 생각된다.
- 3) 실리콘고무(polydimethyl-siloxane)의 FT-IR을 분석한 결과 첨가된 실리카( $\text{SiO}_2$ )의 화학조성에 따라 동일한 결합구조만 확인되었다.
- 4) 상온에서 450°C까지 승온시키면서 열량변화를 분석한 결과, 실리카( $\text{SiO}_2$ )를 각각 0%, 50%, 100% 첨가한 시편으로부터 열량변화, 유리전이온도 등을 확인할 수 있었다.
- 5) 실리콘고무(polydimethyl siloxane) 첨가된 실리카( $\text{SiO}_2$ )의 화학조성을 확인하기 위하여 XRD를 측정된 결과, 50%, 100% 각각 첨가한 소재의 경우  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 상이 출현하는 것을 확인할 수 있었다.
- 6) SEM 분석 결과, 실리카( $\text{SiO}_2$ )를 각각 0%, 50%, 100% 비로 혼합하여 1차 성형온도 160°C에서 5시간, 2차 성형온도 200°C에서 4시간에서 성형을 실시한 결과, 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 혼합에 따른 0.5~1.5

$\mu\text{m}$  크기의 입자가 고르게 분산되어 산포되어 있음을 확인할 수 있었다.

#### ORCID

Sung Ill Lee

<https://orcid.org/0000-0002-0814-6958>

#### REFERENCES

- [1] J. M. Zeigler and F.W.G. Fearon, *Silicone-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource* (American Chemical Society, Washington, 1990) p. 47.
- [2] W. D. Greason and S. Bulach, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **33**, 286 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1109/28.567133>]
- [3] J. J. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 565 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.9.565>]
- [4] J. Montesinos, R. S. Gorur, L. Zimmer, and N. F. Hubele, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **7**, 408 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1109/94.848927>]
- [5] S. Kumagal and N. Yoshimura, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **7**, 424 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1109/94.848931>]
- [6] K. Lee, J. Yoo, J. Hong, S. Lee, Y. Kim, and H. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **20**, 25 (2007).
- [7] J. K. Park, W. S. Lee, and J. H. Han, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **14**, 397 (2001).