

실리카 양 변화에 의한 난연성 실리콘 고무의 유전특성에 관한 연구

이성일 

한국교통대학교 안전공학과

A Study on Dielectric Properties of Flame-Retardant Silicone Rubber Due to Silica Amount Change

Sung Ill Lee

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

(Received July 19, 2021; Revised August 3, 2021; Accepted August 3, 2021)

Abstract: In this study, the dielectric properties of flame retardant silicone rubber mixed with the amount of silica 50~65 phr were measured at frequencies ranging from 1 to 2.7 MHz and temperature ranges from 30°C to 160°C. The permittivity decreased with higher frequencies and higher temperatures, and $\tan\delta$ are thought to have decreased due to the increased heat oxidation of the methyl group bound to Si, which increased the hardness of silicone rubber. FT-IR analysis of specimen mixed with SiO₂ of 50~65 phr showed oscillations of OH groups bound to SiO₂ between wavenumber 3,600 and 3,300. As a result of analyzing surface components by Energy Dispersive X-ray (EDX) on all specimens mixed with SiO₂ of 50 to 65 phr, all specimens contained Si, and the analysis by field emission scanning electron (FE-SEM) confirmed that about 1~5 μm particles were distributed regularly on the surface of the specimens.

Keywords: Permittivity, Energy dispersive X-ray (EDX), Field emission scanning electron (FE-SEM)

1. 서 론

규소와 산소가 교번(交番)하여 결합한 실록산(siloxine, Si-O-Si) 결합을 가지는 쇠상 고분자인 실리콘(silicone) 고무 자체는 생고무이며, 과산화벤젠 등의 과산화물로 처리하면 가교를 일으킨다 [1,2]. 생고무 자체로는 투명 무색이며, 분자량이 30만에서 60만 정도의 가소성 고체로서 탄성은 없는 상태이다. 타 합성 및 천연고무에 비해서 상온에서 내마모성은 조금 떨어지나 영하 70에서 250°C 사이에

서도 물리적 성질이 매우 우수하여 H중 절연재료로 사용된다 [3,4]. 또한 내한성·내열성, 내산성·알칼리성, 내유성·내노화성·내코로나성·전기절연성 등이 우수하여 고전압 용 전선, 오일콘덴서, 패킹(packaging), 기기코일 및 가스킷으로도 사용된다. 실리콘 고무는 불에 잘 타지는 않으나 불이 붙으면 잘 타며, 백금화합물을 첨가하여 만듦으로서 독성가스의 영향이 작다 [5,6].

고무 가류제의 전기특성을 배합기술로부터 검토한 문헌도 많이 있지만 고무의 가교(架橋)가 전기특성(電氣特性)에 어떻게 영향을 미치는지에 대해서 연구는 많지 않다. 이 연구에서는 보강성 충전제인 SiO₂ 양을 50%, 60%, 65%로 첨가시켜 배합시킨 두께 1 mm인 세 종류의 난연성 실리콘 고무 시편을 제작하였다. 온도 30~160°C, 주파수 1~2.7 MHz 범위에서 보강성 충전제인 실리카(silica, SiO₂)

✉ Lee SungIll; silee@ut.ac.kr

와 과산화물 및 실리콘 오일의 분산에 의해서 실리콘 고무의 유전특성에 어떻게 영향을 미치는지 규명하기 위하여 정전용량을 측정하여 비유전율(ϵ_r)을 계산하였으며, 유전손실($\tan\delta$)의 값을 측정하였다. 또한 적외선 흡수 분광 분석(FIR), 에너지 X선 분광 분석(EDX), 전계 방출형 주사현미경 분석(FE-SEM)을 실시하였다 [7].

2. 실험 방법

본 연구에서는 표 1과 같이 디메틸실록산(Si-O)을 고중합한 생고무 100 phr을 주원료로 하여 실리콘 오일을 6 phr, 6.25 phr을 넣고 세기(strength)와 탄력을 증진시키기 위하여 실리카계 보강성 충전제인 실리카량(SiO_2)의 양을 50, 60, 65 phr을 첨가시켜 배합한 컴파운드에, 가산화물인 2,5bis (tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane을 0.5 phr 첨가 배합하였다.

2.1 측정회로 및 분석장치

2.1.1 비유전율 및 유전정접 측정장치

이 연구에서 유전율 및 유전정접을 측정하기 위해 사용한 측정기기는 LCR메타(Type KC-605, KDK Co., Japan)와 전극(Type SE-70, ANDO Elect. Co Japan)을 내장한 오븐(Jeil Co., Korea)을 사용하였으며, 측정 회로를 그림 1에 나타냈다. 두께가 1 mm인 실리콘 고무 시편을 벤젠

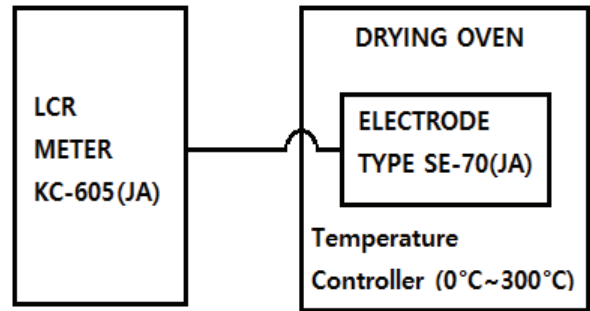


Fig. 1. Circuit of measuring unit.

[D. S. P GRReagent Benzene, 덕산약품(주), Korea]으로 세척하고 거즈로 닦아낸 후, 상부전극으로 주 전극 내경의 지름 38 mm Φ 와 보호전극(내경 40 mm Φ , 외경 54 mm Φ)과 하부전극은 가로 70 mm, 세로 70 mm로 알루미늄 호일(aluminum foil)의 부착 없이 시료를 내장한 후 항온조(hermostat) 내의 온도를 30°C, 80°C에서 160°C까지 20°C씩 증가시키면서 주파수 (1, 3, 10, 30, 100, 300, 1,000, 2,700) kHz일 때의 정전용량(C)을 측정하여 유전율을 계산하였으며, 유전정접($\tan \delta$)을 측정하였다.

2.1.2 적외선 흡수 분광분석

적외선 흡수 분광장치(fourier transform infra-red spectroscopy, FTIR, Type Cary 660, Agilent Co., USA)를 사용하여 시료의 분자구조를 분석 및 검토하였다.

Table 1. Mixing ratio of silicone rubber specimen (phr).

Compound \ Specimen No.	1	2	3	
Polydimethyl siloxane	100	100	100	Main material
Silica (SiO_2)	50	60	65	Reinforcing agent
Silicone oil	6	6	6.25	Coupling agent
RC-4	0.5	0.5	0.5	Crosslinking agent
RC-4: 2,5bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane 1 st : Moulding temp.: 160°C × 5 Min 2 nd : Moulding temp.: 200°C × 4 Hour 1 st & 2 nd Moulding temp. application range: 6 Hour phr: Parts per hundred Resin				

2.1.3 에너지 분산형 X-선 분광분석

에너지 분산형 X-선 분광분석기(energy dispersive X-ray spectrometer, EDX, Type 51-Max 1034, Oxford co., USA)를 사용하여 시료내부의 미소구조에 대한 화학성분을 분석 및 검토하였다.

2.1.4 전계 방출형 주사현미경 분석

주사전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Type JSM-7610F, JEOL Co., Japan)을 사용하여 전자빔(electron beam)을 실리콘 고무 시료에 조사하여 미세조직을 분석 및 검토하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 비유전율의 온도 특성

난연성 실리콘 고무 시료의 주파수 변화에 따른 비유전율의 온도 특성을 측정하기 위해서 그 조성을 표 1에 나타내었다. 그림 2~4는 실리콘 고무 100 phr에 보강성 실리카(SiO₂) 양을 50 phr, 60 phr, 65 phr, 과산화물을 0.5 phr, 실리콘 오일을 6~6.25 phr 배합하여 분산시켜 200 psi의 압력으로 성형시켰다. 이때 오븐 내의 주파수를 1~

2.7 MHz일 때 정전용량을 C를 측정하여 온도 30°C, 80°C 부터 160°C까지 20°C씩 증가시켰을 때의 비유전율(ϵ_r)을 계산하여 그 특성을 나타낸 결과이다. 그림 2는 보강성 실리카(SiO₂) 양을 50 phr 실리콘 오일 6 phr 배합시켜서 주파수를 1 kHz부터 2.7 MHz까지의 범위에서 비유전율(ϵ_r) 크기의 온도특성을 나타낸 것이다.

30°C일 때는 1 kHz일 때 약 4.20 정도이나 300 kHz일 때 약 4.13 정도로 서서히 감소하다가 2.7 MHz일 때는 3.95 정도의 비유전율 크기로 감소하고 있다. 80~160°C일 때의 특성 모두 30°C일 때 비유전율 특성과 같은 경향을 나타내고 있다. 측정주파수 및 온도에서 비유전율의 크기는 3.61~4.20 정도에서 변화하는데 주파수가 증가하면 비유전율은 완만하게 감소하면서 분산이 일어나며, 온도가 높아질수록 비유전율은 감소하고 있다.

그림 3은 60 phr의 보강성 실리카(SiO₂) 양을 그림 2와 같은 조건에서 비유전율(ϵ_r) 크기를 나타낸 것이다. 그림 3에서 30°C일 때, 비유전율 크기는 1 kHz일 때 약 4.81 정도, 300 kHz일 때 약 4.67 정도로 완만하게 감소하다가 2.7 MHz일 때는 4.35 정도로 감소하고 있다. 80~160°C일 때의 특성 모두 30°C일 때와 같은 경향을 나타내고 있다. 30~160°C인 경우 1 kHz일 때 비유전율의 크기는 4.65~4.81 정도이며, 300 kHz일 때는 4.37~4.67 정도로 주파수 크기의 폭이 넓어졌다가 2.7 MHz일 때는 4.05~4.35 정도로 감소하고 있다. 비유전율의 크기는 주파수의 증가와 더불어 감소하면서 분산이 일어났으며, 온도가 높아질수록 감소하고 있다.

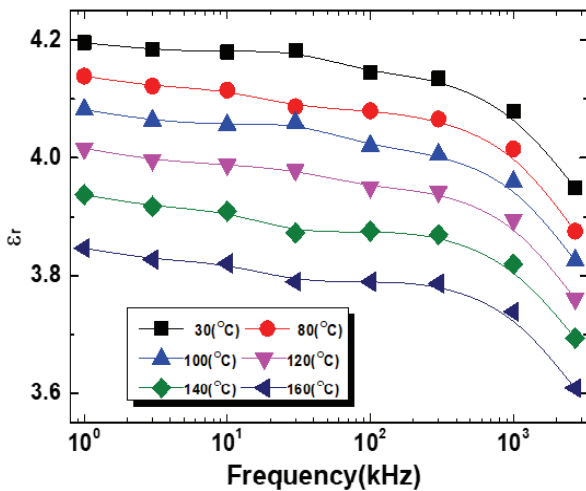


Fig. 2. Temperature properties on dielectric constant due to frequency changes in the flame-retardant silicone rubber specimen add to silica amount, 50 phr.

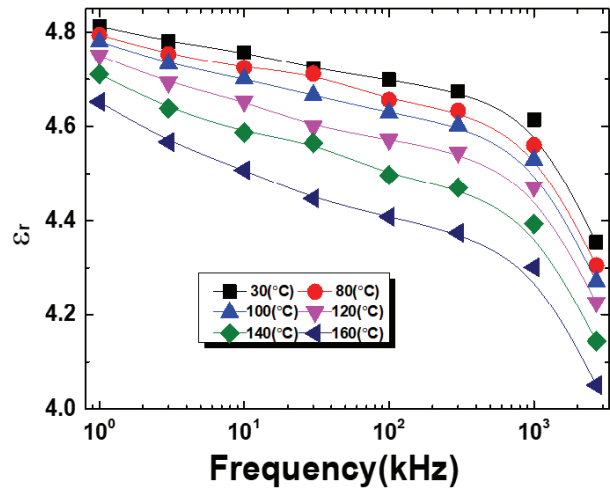


Fig. 3. Temperature properties on dielectric constant due to frequency changes in the flame-retardant silicone rubber specimen add to silica amount, 60 phr.

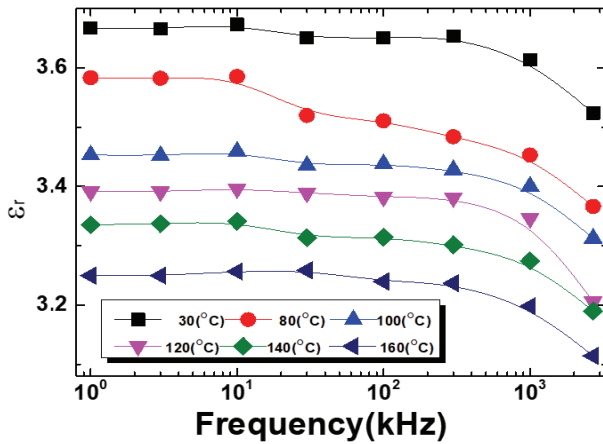


Fig. 4. Temperature properties on dielectric constant due to frequency changes in the flame-retardant silicone rubber specimen add to silica amount, 65 phr.

그림 4는 65 phr의 보강성 실리카(SiO₂) 양을, 실리콘 오일을 6.25 phr을 그림 2와 같은 조건에서 배합한 시료의 비유전율(ϵ_r) 크기를 나타낸 것이다. 30~160°C인 경우 비유전율의 크기는 1 kHz일 때 약 3.25~3.67 정도이며, 300 kHz일 때는 3.24~3.65 정도로 아주 완만하게 감소하다가 2.7 MHz일 때는 3.11~3.52 정도로 감소하였다. 비유전율의 크기는 그림 2와 3의 결과보다 작으며, 같은 경향을 나타내고 있다.

그림 2~4에서 실리카 양이 증가 배합했을 때 비유전율은 주파수가 증가할수록 감소하였으며, 온도가 상승할수록 감소함을 확인하였다. 또한 실리카 양을 65 phr 배합시 실리콘 오일도 6.25 phr로 증가시켰기 때문에 비유전율의 크기가 작아졌다. 이는 실리카 고무를 배합 압착하는 과정에서 실리카에 흡착된 물 때문에 쌍극자가 발생했기 때문으로 생각된다.

3.2 유전 손실의 온도특성

그림 5는 그림 2와 같은 조건에서 50 phr의 보강성 실리카(SiO₂) 양을 배합한 시료의 유전정점($\tan\delta$)을 나타낸 것이다. $\tan\delta$ 가 주파수가 1 kHz에서 약 0.007~0.01, 10 kHz에서 약 0.012~0.013 정도의 피크를 나타내다가 100 kHz일 때 0.0014~0.006 범위에서 변화하고 있으며, 2.7 MHz일 때 약 0.01 정도로 증가하였다.

그림 6은 그림 5와 같은 조건에서 60 phr의 보강성 실리

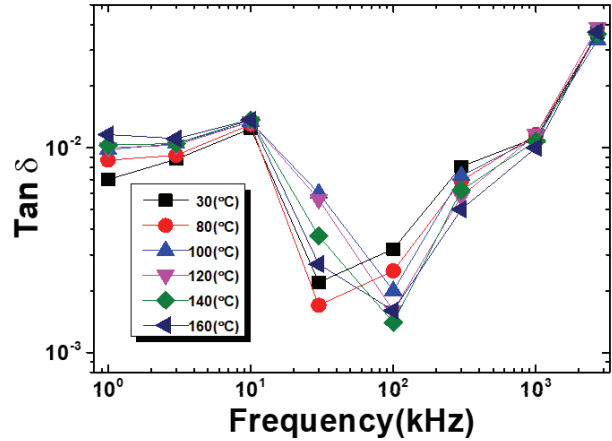


Fig. 5. Frequency properties on $\tan\delta$ due to temperature changes in the flame-retardant silicone rubber specimen add to silica amount, 50 phr.

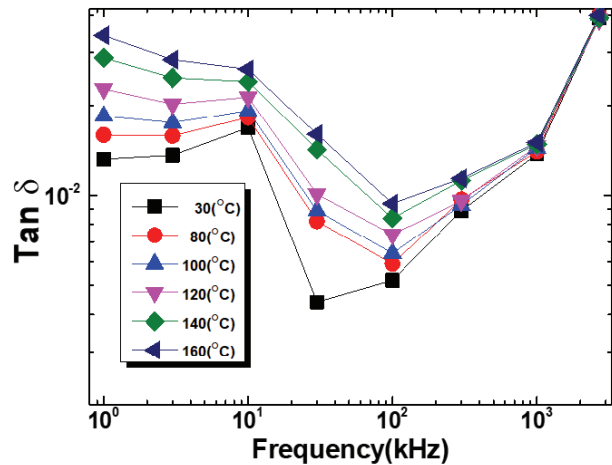


Fig. 6. Frequency properties on $\tan\delta$ due to temperature changes in the flame-retardant silicone rubber specimen add to silica amount, 60 phr.

카(SiO₂)양을 배합한 시료의 유전 손실($\tan\delta$)을 나타낸 것이다. $\tan\delta$ 는 주파수가 10 kHz일 때 30~120°C인 경우는 산형 피크를 나타내며, 2.7 MHz의 고주파에서 피크를 나타내고 있다.

그림 5와 같은 조건에서 그림 6은 충전제 50 phr과 분산제를 8 phr, 그림 7은 충전제 100 phr과 분산제를 12 phr 배합했을 때의 유전 손실을 측정된 결과를 나타내었다.

그림 7은 그림 5와 같은 조건에서 보강성 실리카(SiO₂) 양을 65 phr, 결합제인 실리콘 오일을 6.25 phr을 배합한 시료의 $\tan\delta$ 를 나타낸 것이다. $\tan\delta$ 는 주파수가 10 kHz

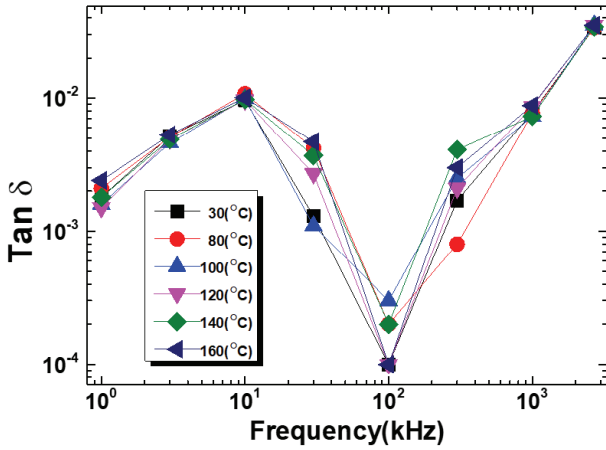


Fig. 7. Frequency properties on tan δ due to temperature changes in the flame-retardant silicone rubber specimen add to silica amount, 65 phr.

일때 30~160°C인 경우 모두는 산형 피크를 나타내며, 2.7 MHz의 고주파에서 피크를 나타내고 있다. 여기서 무극성인 실리콘 고무는 배합 및 성형 과정에서 실리카에 흡착된 H₂O 등에 의해 극성기가 생성되어 유전 손실이 2.7 MHz에서 나타났다고 생각된다. 또한 시료의 유기과산화물 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane과 실리콘 오일을 배합할 때 고온에서 분산작용에 의해 열산화가 일어나 유전 손실에 영향을 미쳤다고 생각된다.

3.3 적외선 흡수 분광 분석

그림 8은 실리콘 고무의 결합구조를 분석하기 위하여 FT-IR을 분석한 결과이다. SiO₂를 (a) 50 phr과 (b) 60 phr, (c) 65 phr 배합한 시료 모두 wavenumber 3,300~3,600 사이에서 SiO₂에 붙어 있는 OH기의 진동이 나타남을 확인하였다.

3.4 에너지 분산형 X-선 분광 분석

그림 9는 실리콘 고무에 SiO₂ 50~65 phr을 배합한 시료의 표면 성분을 분석(EDX)을 실시한 결과이다. SiO₂를 (a) 50 phr과 (b) 60 phr, (c) 65 phr 배합한 시료 모두 Si를 함유하고 있으며, 또한 (a)와 (c) 시료는 Al 원소를 다량 함유하고 있음을 확인했다. (a)에서 Ti와 Fe의 원소가 소량 검출되거나 물성에 영향을 줄 정도의 함량이 아니라고 판단했다.

3.5 전계 방출형 주사현미경 분석

그림 10은 실리콘 고무에 SiO₂ 50~65 phr을 배합한 시료의 전계 방출형 주사현미경 분석(FE-SEM)을 실시한 결과이다. SiO₂ 50 phr을 배합한 (a) 시료 표면에는 약 2~5 μm 의 입자가, SiO₂ 60 phr을 배합한 (b) 시료 표면에는 1 μm 이하의 입자가, SiO₂ 65 phr을 배합한 (c) 시료 표면에는 약 1~2 μm 의 입자들이 표면에 일정하게 분포되어 있음을 확인하였다.

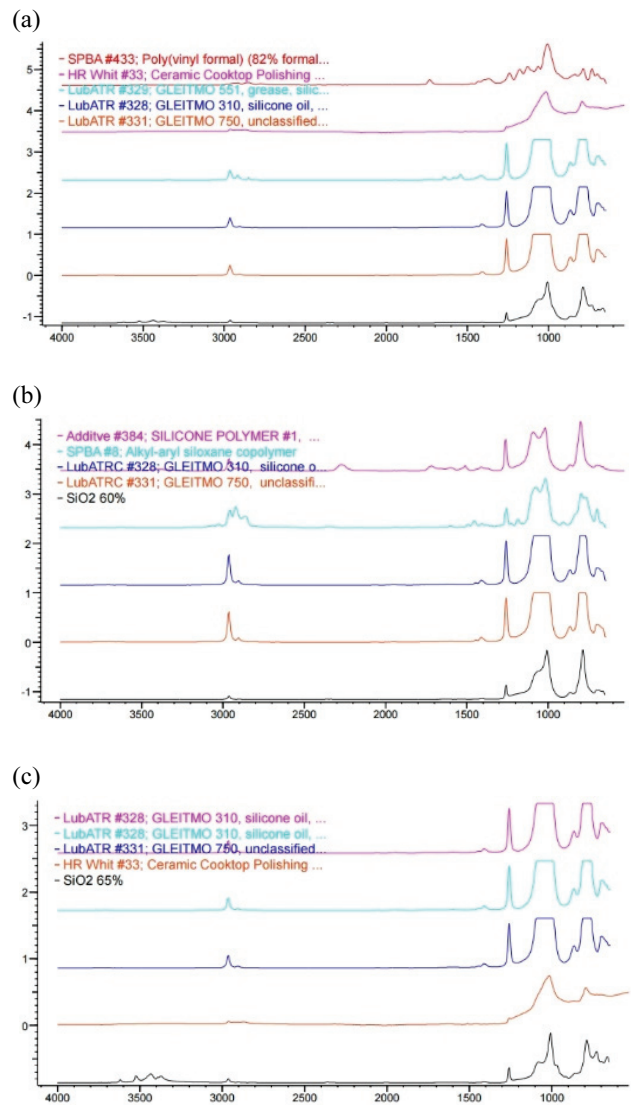


Fig. 8. Spectrum of Fourier transform infra-red spectroscopy in the flame-retardant silicone rubber specimen add to silica 50~65 phr. (a) SiO₂ 50 phr, (b) SiO₂ 60 phr, and (c) SiO₂ 65 phr.

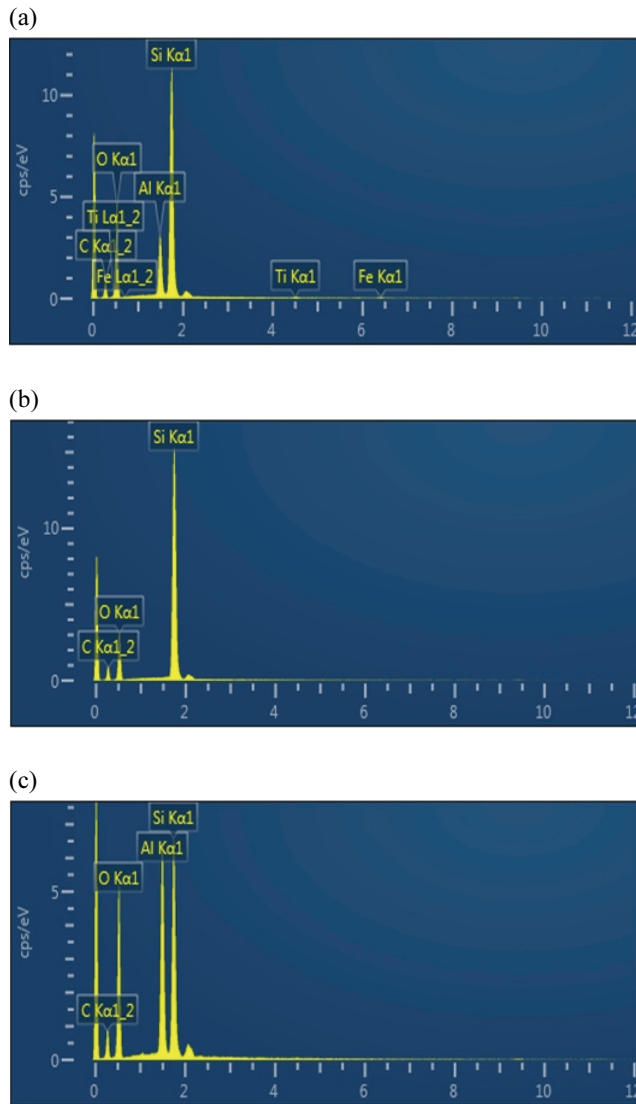


Fig. 9. Spectrum of energy dispersive X-ray spectroscopy in the flame-retardant silicone rubber specimen add to silica 50~65 phr. (a) SiO₂ 50 phr, map sum spectrum for element, (b) SiO₂ 60 phr, map sum spectrum for element, and (c) SiO₂ 65 phr, map sum spectrum for element.

4. 결론

실리카(SiO₂) 양을 50~65 phr 첨가 배합한 난연성 실리콘 고무의 유전특성을 1~2,700 kHz의 주파수, 30~160°C의 온도 범위에서 측정하였으며, 적외선 흡수 분광분석, 에너지 분산형 X-선 회절 분석, 전계 방출형 현미경 분석을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 실리카의 배합량이 증가했을 때 비유전율은 주파수가 증가할수록 감소하였으며, 온도가 상승할수록 감소함을

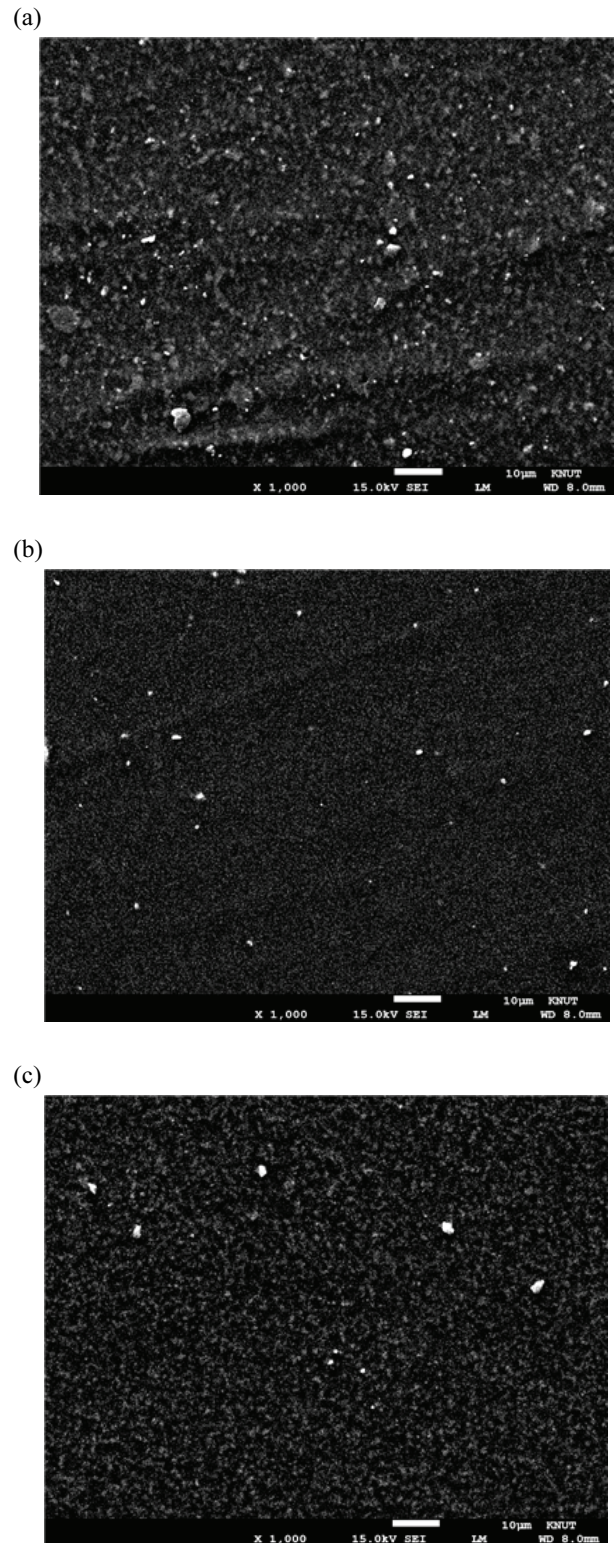


Fig. 10. Spectrum of field emission scanning electron microscope in the flame-retardant silicone rubber specimen add to silica 50~65 phr. (a) 50 phr, (b) 60 phr, and (c) 65 phr.

확인하였다. 또한 실리카 양을 65 phr 배합 시 비유전율의 크기가 작아졌는데 이는 결합제가 0.25 phr 증가시켰기 때문이라 생각된다.

충전제와 실리콘 오일이 증가 배합될수록 비유전율이 커졌으며 주파수가 높아짐에 따라서 유전 손실이 서서히 감소했다. 이는 Si에 결합된 메틸기의 열산화가 실리콘 고무의 경도를 증가시켰기 때문이라 생각된다.

2) 50~65 phr의 SiO₂를 배합한 시료의 FT-IR 분석한 결과 wavenumber 3,300~3,600 사이에서 SiO₂에 결합되어 있는 OH기의 진동이 나타남을 확인하였다.

3) SiO₂를 50~65 phr을 배합한 시료의 표면 성분을 분석(EDX)한 결과 시료 모두 Si를 함유하고 있음을 확인했다.

4) SiO₂ 50~65 phr을 배합한 시료의 전계 방출형 주사 현미경 분석(FE-SEM)을 실시한 결과 시료 표면에 약 1~5 μm의 입자가 일정하게 분포되어 있는 것을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] J. M. Zeigler and F. W. Gordon Fearon, *Am. J. Hosp. Pharm.*, **47**, (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1093/ajhp/47.11.2426b>]
- [2] W. D. Greason and S. Bulach, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **33**, 286 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1109/28.567133>]
- [3] T. Seçkin, A. Gültek, M. G. Içduygu, and Y. Önal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 164 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1002/app.10289>]
- [4] F. Lin, G. S. Bhatia, and J. D. Ford, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1901 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1993.070491105>]
- [5] J. Y. Lee and H. K. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **85**, 410 (2004). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.01.032>]
- [6] K. S. Lee, J. H. Yoo, J. I. Hong, S. T. Lee, Y. W. Kim, and H. S. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **20**, 25 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2007.20.1.025>]
- [7] J. J. Park, Y. B. Park, and J. Y. Lee, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **12**, 93 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2011.12.3.93>]

ORCID

Sung Ill Lee

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