

열 열화한 열전도성 실리콘 고무의 전기특성

이성일^a

한국교통대학교 안전공학과

Electric Properties of Thermal Conductive Silicone Rubber due to Thermally Degradation

Sung Ill Lee^a

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

(Received October 30, 2016; Revised November 11, 2016; Accepted November 15, 2016)

Abstract: In this study, the electrostatic capacity and dielectric loss tangent for 20 μm thick thermal conductivity silicone rubber which is heated at 80 degrees for 8 hours has been measured at temperature of 30°C~170°C, frequency of 0.1~1 MHz. The results of degradation evaluation by this study are as follows. In low frequency, it found that the electrostatic capacity decreased with increasing temperature. On the other hand, it confirmed that the range of the electrostatic capacity narrowed with increasing frequency. It confirmed that there are the carboxylic acid structure and C-O bonding at range of wave number 1,000cm⁻¹ to 1,300cm⁻¹.

Keywords: Electrostatic capacity, Dielectric loss tangent

1. 서 론

규소산소규소산소... 결합시킨 고분자 실록산을 골격으로 하는 실리콘 고무는 내열 및 내한성이 타 고분자 재료보다 매우 우수하며, 압축복원성은 약 -50~250°C의 범위에서도 양호하다 [1,2]. 또한 오일, 물, 기후, 오존(O₃), 고전압 상태에서 코로나에 잘 견뎌내는 아주 양호한 물질이다. 이러한 특성은 검(gum), 충전제, 가류제, 첨가제와 가열가류형의 등의 배합방식에 따라 결

정된다 [3,4].

상기의 특성에 의해 의료, 전기, 전자, 교통, 건설 및 식품 등의 산업에 사용되고 있으나 특히 전기전자 분야에서 절연용 재료로 많이 사용되고 있다. 실리콘 고무의 열전도성, 전기전도성 및 기계적 강도 보강용 기능성 재료의 절연성이 매우 요구되고 있는 현실이다 [5,6]. 실리콘 고무 절연재료는 장시간 열에 조사되면 절연열화가 진행되는데 그 결과가 감전이나 화재로 나타나게 된다 [7,8].

이 연구에서는, 두께 20 μm 로 성형하여 80°C에서 8시간 열화시킨 열전도성 실리콘 고무를 온도 30~170°C, 주파수 0.1~1 MHz 범위에서 정전용량을 측정하여 그 열화의 정도를 평가하였다.

a. Corresponding author; silee@ut.ac.kr

2. 시료 및 장치

2.1 시료

이 실험에서는, 실리콘 고무 시료를 표 1과 같이 배합하여 1차 가류 온도를 170°C에서 10분, 1차 가류 온도를 200°C에서 8시간 동안 인가하여 두께 20 μm로 제작하였다. 상부 주전극의 지름을 38 mm, 보호전극의 내경은 40 mm, 외경은 80 mm 및 하부전극은 80 mm의 Al Foil을 부착하였다.

2.2 측정

이 실험의 정전용량과 유전정접(tan δ) 측정에 사용한 장치도는 그림 1과 같으며, 측정에는 LCR 미터(Kokuyo Electric Co., kc-605)와 온도 조절 장치를 내장한 오븐(Daesan Scientific Co., Dring Oven)을 사용하였다. 또한 그 회로도에는 그림 2에 나타내었다.

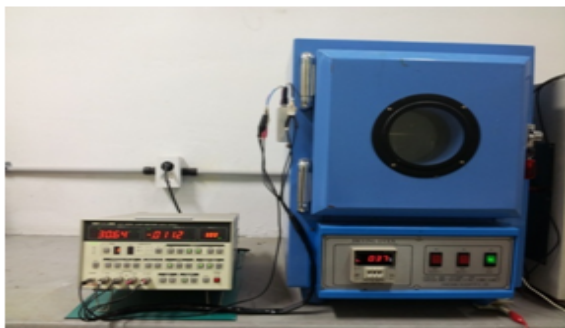


Fig. 1. Experimental device of LCRmeter.

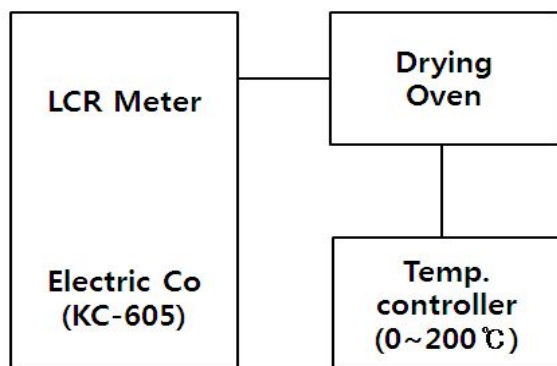


Fig. 2. Measured circuit.

오븐 내의 시료 장착 온도 30~170°C, 주파수 0.1~700 kHz의 범위에서 온도를 20°C 상승시킨 후 정전용량과 유전정접을 측정하였다.

이 실험에서 사용한 절연용 실리콘 고무 시료 A, B, C의 물성을 측정하기 위하여 푸리에 적외선 변환 분광기(FT-IR : fourier transform-infrared spectrometer-4600, jasco, USA)를 사용하였다 [9].

Table 1. Compounding ratio of silicone rubber specimen (Phr).

Materials	Specimens		
	A	B	C
LSR	100	100	100
Carbon black	20	0	0
Alumina	0	80	0
Fiber glass	0	10	0

LSR : liquid silicone rubber
 1st vulcanize temp.: 10 min at 170°C
 2nd vulcanize temp.: 4 hour at 200°C

3. 결과 및 고찰

3.1 주파수의 영향

그림 3~그림 5는 주파수 0.1~1,000 kHz의 범위에서 온도 70°C, 90°C, 110°C, 130°C인 경우 실리콘 고무 시료의 정전용량을 측정한 결과이다.

그림 3에서 70°C, 90°C, 110°C, 130°C인 경우 모두, 정전용량은 주파수가 0.1 kHz에서 1 kHz까지 급격히 감소하다가 7 kHz부터 700 kHz까지 거의 일정한 값을 나타내었다. 주파수가 0.1 kHz일 때의 정전용량 값은 70°C일 때 4.24×10^{-10} , 90°C일 때 3.89×10^{-10} , 110°C일 때 3.6×10^{-10} , 130°C일 때 3.5×10^{-10} 로 $4.24 \sim 3.5 \times 10^{-10}$ 의 범위에 있으나 700 kHz가 되었을 때는 $2.85 \sim 2.69 \times 10^{-10}$ 이 되었다. 또한 온도가 70°C에서 130°C로 증가할수록 정전용량의 값은 작아졌고, 7 kHz부터 온도별 정전용량의 폭이 좁아짐을 확인하였다.

그림 4에서 70°C, 90°C, 110°C, 130°C인 경우 모두, 정전용량은 주파수가 0.1 kHz에서 1 kHz까지 급격히 감소하다가 7 kHz부터 700 kHz까지 거의 일정한 값을 나타내었다. 주파수가 0.1 kHz일 때의 정전용량 값은 70°C일 때 3.88×10^{-10} , 90°C일 때 3.55×10^{-10} , 110°C일 때 3.22×10^{-10} , 130°C일 때 2.96×10^{-10} 로

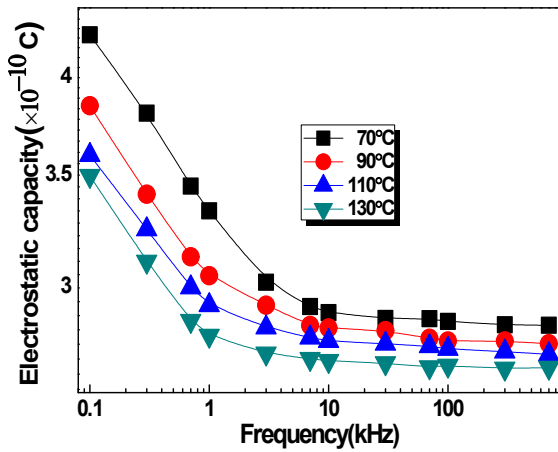


Fig. 3. Properties of electrostatic capacity VS frequency in 70~130°C of specimen A.

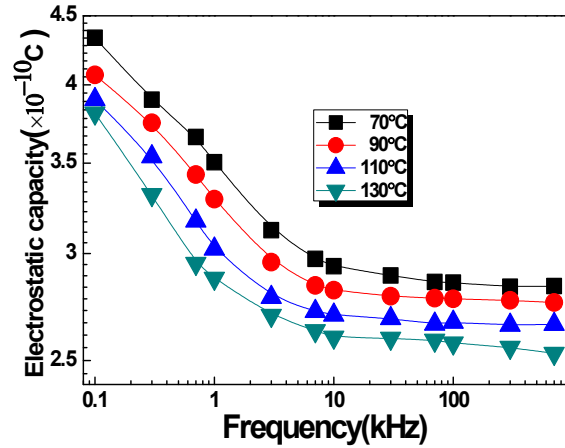


Fig. 5. Properties of electrostatic capacity VS frequency in 70~130°C of specimen C.

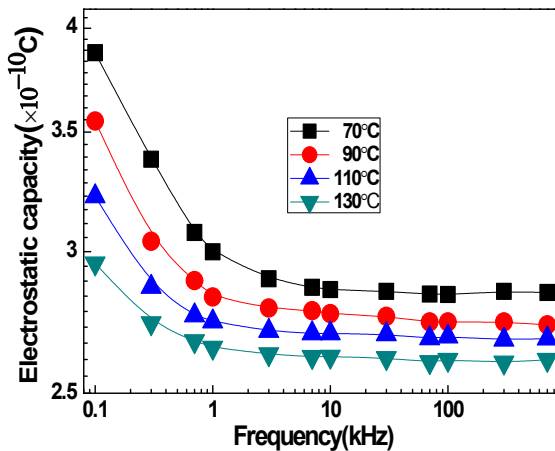


Fig. 4. Properties of electrostatic capacity VS frequency in 70~130°C of specimen B.

3.88~2.96×10⁻¹⁰C의 범위에 있으나 700 kHz가 되었을 때는 3.85~2.61×10⁻¹⁰C이 되었다. 또한 온도가 70°C에서 130°C로 증가할수록 정전용량의 값은 작아짐을 확인하였다.

그림 5에서 70°C, 90°C, 110°C, 130°C인 경우 모두, 정전용량은 주파수가 0.1 kHz에서 10 kHz까지 감소하다가 30 kHz부터 700 kHz까지 거의 완만한 값을 나타내었다. 주파수가 0.1 kHz일 때의 정전용량 값은 70°C일 때 4.36×10⁻¹⁰, 90°C일 때 4.07×10⁻¹⁰, 110°C일 때 3.90×10⁻¹⁰, 130°C일 때 3.81×10⁻¹⁰C로 4.34~3.81×10⁻¹⁰C의 범위에 있으나 700 kHz가 되었을 때는

2.84~2.53×10⁻¹⁰C이 되었다. 또한 온도가 70°C에서 130°C로 증가할수록 정전용량의 값은 작아짐을 확인하였다.

그림 6~그림 8은 주파수 0.1~700 kHz의 범위에서 온도 70°C, 90°C, 110°C, 130°C인 경우 실리콘 고무 시료의 유전정접(tanδ)을 측정한 결과이다.

그림 6에서 70°C, 90°C, 110°C, 130°C인 경우 모두, tanδ의 값은 주파수가 0.1 kHz에서 30 kHz까지 감소하다가 30 kHz부터 70 kHz까지 거의 일정하다가 300 kHz까지 상승 후 700 kHz가 되었을 때 감소하는 경향을 나타내었다. 주파수가 0.1 kHz일 때의 tanδ의 값은 70°C일 때 0.19, 90°C일 때 0.19, 110°C일 때 0.166, 130°C일 때 0.147 정도였으나 30~70 kHz 범위에서는 0.0052~0.0017 정도, 700 kHz일 때는 0.0076~0.0032 정도였다. 온도가 70°C에서 130°C로 증가할수록 tanδ의 값은 작아짐을 확인하였다.

그림 7에서 70°C, 90°C, 110°C, 130°C인 경우 모두, tanδ의 값은 주파수가 0.1 kHz에서 700 kHz까지 거의 같은 기울기로 감소하였다. 주파수가 0.1 kHz일 때의 tanδ의 값은 70°C일 때 0.45, 90°C일 때 0.3, 110°C일 때 0.21, 130°C일 때 0.18 정도였으나 700 kHz일 때는 0.008~0.0016 정도였다. 온도가 70°C에서 130°C로 증가할수록 tanδ의 값은 작아짐을 확인하였다.

그림 8에서 70°C, 90°C, 110°C, 130°C인 경우 모두, tanδ의 값은 주파수가 0.1 kHz에서 0.23~0.19 정도로 값의 차이가 작으면서 0.7 kHz까지 0.16 정도로

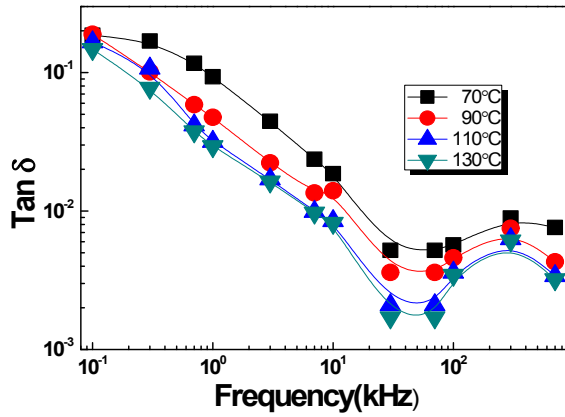


Fig. 6. Properties of $\tan\delta$ VS frequency in 70~130°C of specimen A.

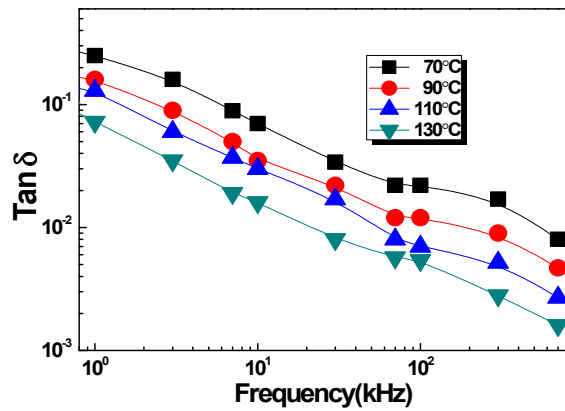


Fig. 7. Properties of $\tan\delta$ VS frequency in 70~130°C of specimen B.

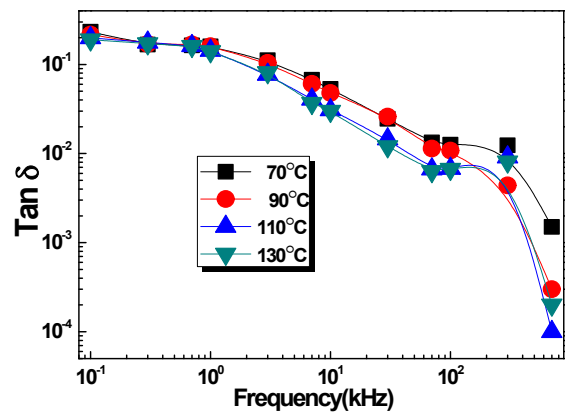


Fig. 8. Properties of $\tan\delta$ VS frequency in 70~130°C of specimen C.

서서히 감소하다가 30 kHz까지 0.025~0.012 정도로 유전정점의 차가 커지면서 감소하다가 700 kHz일 때는 0.0015~0.0001 정도로 감소하였다. 온도가 70°C에서 130°C로 증가할수록 $\tan\delta$ 의 값은 작아짐을 확인하였다.

그림 3~5는 오븐 내부의 전극에 실리콘 고무 시료를 장착하고, 온도가 70°C, 90°C, 110°C, 130°C로 유지시킨 상태에서 주파수를 0.1 kHz부터 700 kHz까지 가했을 때 정전용량을 측정된 결과인데 시료 A는 전기전도를 기능을 우수하게 하기 위해 카본블랙(carbon black)을 배합하였다. 시료 B는 열전도 기능을 좋게 하기 위해 알루미늄(aluminium)을, 기계적 강도를 보강하기 위해서 파이버 글라스(fiber glass)를 배합하였다. 70°C, 90°C, 110°C, 130°C일 때 실리콘 고무의 측정 주파수 범위에서 카본블랙과 알루미늄, 파이버 글라스의 배합에 의해서 온도가 높아질수록 정전용량은 작아지는데 이는 가류제가 작용에 의해서 시료가 주쇄의 실록산과 측쇄의 메틸기(CH₃)와 비닐기(Vinyl)의 작용에 의해서 망상구조가 제대로 형성되지 않았기 때문이라 생각된다.

실록산 구조의 실리콘 고무가 가교될 때 불완전 망상 구조가 되는데 이는 가류제가 가교점마다 측쇄로 작용하게 되기 때문에 측쇄의 라디칼 운동에 기인하여 정전용량의 값이 작아졌다고 생각된다.

그림 6~8은 오븐 내부의 전극에 실리콘 고무 시료를 장착하고, 온도가 70°C, 90°C, 110°C, 130°C로 유지시킨 상태에서 주파수를 0.1 kHz부터 700 kHz까지 가했을 때 유전정점($\tan\delta$)을 측정된 결과이다. 유전정점의 주파수 의존성은 온도가 70°C 이하의 주파수가 700 kHz로 높아질수록 모든 온도의 경우 유전정점은 작아지는데 이는 측쇄의 methyl기나 vinyl기의 작용에 기인된다고 생각된다.

그림 8에서 70°C~130°C 범위에서 일정한 기울기의 최대 분산을 나타내는데 이는 실리콘 고무의 주골격을 이루는 실록산 결합에 기인한다고 생각된다. 온도가 70°C에서 130°C로 높아지면 카본블랙, 알루미늄, 파이버 글라스 등 가류제의 가교반응에 의해서 가교수가 증가하게 되면 망목의 구조가 되므로 유전정점은 감소하게 된다. 주파수 증가와 온도상승에 따른 정전용량 및 유전정점의 감소는 Debye식 [10,11]에서 유전율(ϵ_r')은 주파수(ω) 증가에 따른 감소와 온도가 상승하면 완화 시간 τ 의 증가로 유전율이 감소하게 된다.

$$\begin{aligned} \epsilon_r' - \epsilon_\infty &= \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \tau = \tau_0 e^{H/kT} \\ \epsilon_r'' &= \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \\ \tan \delta &= \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \quad (1)$$

그림 8에서 나타난 유전정점은 70°C ~ 130°C 범위의 유전분산에 대응하는 실리콘 고무의 주골격인 실록산 결합에 기인한다고 생각된다. 저주파측(0.1 kHz)의 메틸기(CH₃)나 비닐기(CH₂=CH) 등의 열 산화로 카르복실(COOH)기 및 수산화기(OH)가 형성되며, 그 이상의 주파수로 되면 주파수 변화에 대응치 못하기 때문에 유전정점은 감소한다. 70°C 이하 저온에서의 유전정점은 메틸기나 비닐기 등의 운동단위가 작은 측쇄에 기인된다고 생각된다.

3.2 온도의 영향

시료 A, B, C의 온도가 30 ~ 170°C일 때 주파수가 1 kHz인 경우의 정전용량과 유전정점(tanδ)의 값을 표 2와 표 3에 나타내었다. 표 2와 표 3에서 온도가 증가할수록 정전용량과 유전정점은 증가하였는데 이는 가류제의 배합에 의해 주쇄인 실록산과 측쇄인 메틸기와 비닐기에 기인된다고 생각된다.

Table 2. Electrostatic capacity VS temperature in 1 kHz of specimen A, B, and C (×10⁻¹⁰).

Temp. (°C)	Specimens		
	A	B	C
30	3.20	3.70	3.68
90	3.33	2.98	3.29
130	2.81	2.65	2.87
170	2.67	2.65	2.77

Table 3. Tan δ VS temperature in 1 kHz of specimen A, B, and C.

tan δ	Specimens		
	A	B	C
30	0.04	0.07	0.15
90	0.15	0.05	0.16
130	0.07	0.03	0.14
170	0.01	0.03	0.13

3.3 FT-IR 특성

열전도율, 기계적 그리고 물리적 특성이 우수한 실리콘 고무 시료 A, B, C의 분자결합 상태 등의 조직 양상을 확인하기 위해서 푸리에 적외선 변환 분광기(FT-IR : fourier transform-infrared spectrometer -4600, jasco, USA)로 측정된 FT-IR 스펙트럼을 그림 9에 나타내었다. 시료 B는 탄소와 산소로 이루어진 물질이다. 파수 2,960 cm⁻¹에서 시료 A, B는 탄소와 산소로 이루어진 물질로서 sp³ 카본 결합(C-C) 결합이 나타난다. 파수 1,700 cm⁻¹에서 시료 C는 C=O 이중 결합, 카르복실기(-COOH) 구조가 나타난다. 파수 1,000 cm⁻¹ ~ 1,300 cm⁻¹에서 C-O 결합, 및 카르복실산(-COOH) 구조가 존재한다.

파수 1,300 cm⁻¹에서 시료 C는 황(S=O) 결합이 나타난다. 파수 720 cm⁻¹에서 Cl, I, Br, F 와 같은 원소가 있을 수 있으며, 황이나 산소로 이루어진 물질이다. 할-O 결합 및 카르복실산(-COOH) 구조가 존재했다.

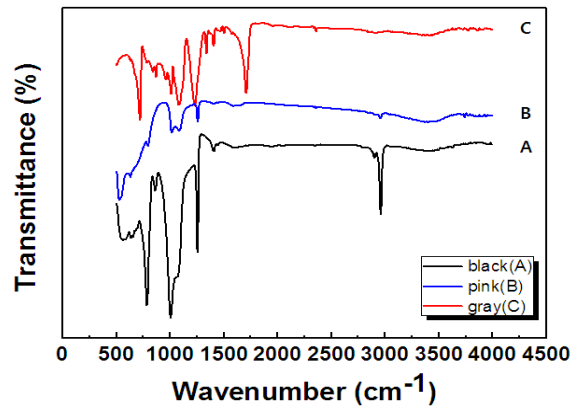


Fig. 9. FT-IR spectrum of silicone rubber specimen A, B, and C.

4. 결론

이 연구에서는, 두께 20 μm로 성형하여 80°C에서 8시간 열화시킨 열전도성 실리콘 고무를 온도 30 ~ 170°C, 주파수 0.1 ~ 1 MHz 범위에서 정전용량과 유전정점을 측정하여 열화의 정도를 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 온도 70°C, 90°C, 110°C, 130°C인 경우 정전용량은 주파수가 증가할수록 작아짐을 확인했다.
- 2) 주파수가 낮을 때 온도가 높을수록 정전용량은 작아지며, 주파수가 높아졌을 때 정전용량 값의 폭이 좁아짐을 확인했다.
- 3) 가류제의 가교반응에 의해서 가교수가 증가하게 되면 시료내부의 망목은 치밀한 구조가 되므로 유전정접은 감소하게 된다.
- 4) 파수 1,000 cm^{-1} ~ 1,300 cm^{-1} 에서 C-O 결합 및 카르복실산(-COOH)구조가 존재함을 확인했다.

감사의 글

2016년 한국교통대학교 지원을 받아 수행하였음.

REFERENCES

- [1] W. Noll, *Chemistry and Technology of silicones*, 496 (1968).
- [2] W. H. Hayt Jr., *Engineering Electromagnetics* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1989).
- [3] Y. S. Yoo, J. H. Kim, K. S. Seo, H. G. Cho, and Y. K. Park *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **12**, 1052 (1999).
- [4] S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 841 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.12.841>]
- [5] W. Lynch, *Handbook of Silicone Rubber Fabrication* (Litton Educational Publishing, Inc., USA, 1987).
- [6] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (John Wiley & Sons, New York, 1966).
- [7] J. H. Mason, *Proc. the IEE-Part I: General*, **98** (1951) p. 44.
- [8] *Annual Book of ASTM Standards*, **10.01**, 19 (Electrical Insulation, 1993).
- [9] P. Paul and C. N. Reddy, *IEE Trans on Elect. Insol.*, **EI-15**, 43 (1980).
- [10] Lee Sungill, *Ph. D. A study on the Properties of Dielectric and Thermally Stimulated Current of Silicone Rubbers Added Reinforcing Fillers*, Kwangwoon University, Seoul (1994).
- [11] A.R.V. Hippel, *Dielectric Materials And Applications* (The Massachusetts Institute of Technology, USA, 1954).