Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 33, No. 5, pp. 405-410 September 2020
DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2020.33.5.405
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

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℃ 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 εr gradually decreased from 4.3 to 3.96 as frequency increased, and the dielectric loss tan δ 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 (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 SiO_2, TiO_2, and Fe_2O_3 appeared for specimens with 0%, 50% and 100% filling agent. Finally, the SEM analysis confirmed that particles of 0.5 to 1.5 μm size with silica (SiO_2) mixing were dispersed evenly.

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

1. 서 론

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℃에서도 영상 200℃ 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・접착성 등이 우수하다 [3,4]. 측쇄의 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 SiO_2 양을 0%, 50%, 100%로 첨가시켜 배합시킨 세 종류의 실리콘 고무 시편을 두께 1 mm로 제작하였다. 온도 30~160℃, 주파수 0.1~200 kHz 환경 범위에서 실리콘 고무의 유전특성에 보강성 충전제인 실리카(silica, SiO_2)와 실리콘 오일의 분산에 의해서 어떻게 영향을 미치는지 규명하기 위하여 정전용량을 측정하여 비유전율(εr)과 유전손실(tanδ)의 값을 측정하였다. 또한 푸리어 변환 적외선 분석, 시차 주사 열량 분석, X-선 회절 분석, 주사전자 현미경 분석을 실시하였다.

✉ **Sung Ill Lee; silee5334@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 폴리디메칠실록산을 고중합한 생고무 100 phr을 주원료로 하여 실리콘 오일을 0~12 phr을 넣고 강도(strength)와 탄력을 증진시키기 위하여 실리카계 보강성 충전제인 SiO_2의 양을 0~100 phr을 첨가시켜 배합한 컴파운드에, 가황제인 2,5 bis (tert-butyl peroxy)-2,5-dimethylhexane을 0.5 phr로 첨가 배합하여 160℃에서 5분간 1차 성형한 후 6시간 지난 후에 200℃에서 4시간 동안 2차 성형하여 압력 14.0614 kgf/cm^2으로 두께 1 mm인 실리콘 고무 시트 시편을 제작하였으며 표 1에 나타내었다.

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

Specimen No. / Compound	1	2	3	
Polydimethyl siloxane	100	100	100	Main material
Silica (SiO_2)	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
1st: Moulding temp.: 160℃ × 5 Min
2nd: Moulding temp.: 200℃ × 4 Hour
1st & 2nd Moulding temp. application range: 6 Hour
phr: Parts per Hundred Resin

2.2 측정 회로 및 분석 장치

2.2.1 비유전율 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℃, 80℃, 120℃, 160℃일 때, 주파수 0.1~200 kHz의 환경의 항온조(hermostat) 내에 두께가 1 mm인

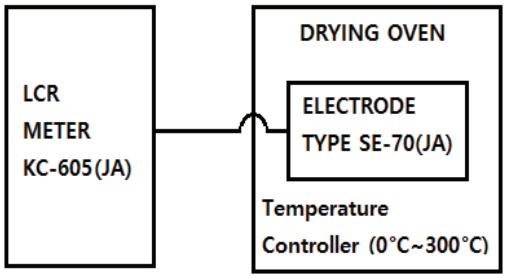

Fig. 1. Measuring circuit and device.

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 푸리어 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_2를 0~100 phr, 분산제인 실리콘 오일을 0~12 phr 배합하여 200 psi의 압력으로 제작한 실리콘 고무 시트의 온도 30℃, 80℃, 120℃, 160℃인 경우, 주파수 0.1~200 kHz일 때 비유전율(εr)을 측정한 결과이다. 그림 2에서는 SiO_2를 0 phr, 실리콘 오일을 0 phr를 배합한 주파수가 1×10^2 Hz부터 1×10^3 Hz까지, 7×10^4 Hz부터 2×10^5 Hz까지의 비유전율 εr 값은 대략 30℃일 때는 3.53, 80℃일 때는 3.46, 120℃일 때는 3.38, 160℃일 때는 3.23 정도로 거의 일정하며, 3×10^4 Hz일 때의 비유전율(εr) 값은 凸 형태로 30℃일 때는 3.62 정도, 80℃일 때는 3,52, 120℃일 때는 3.45, 160℃일 때는 3.29 정도를 나타내었다. 온도가 30℃에서 160℃로 높아졌을 때 비유전율의 값은 낮아져 있음을 확인했다.

그림 3에서는 SiO_2를 50 phr, 실리콘 오일을 8 phr 배합한 시편의 주파수가 1×10^2 Hz부터 1×10^3 Hz까지는 7×10^4 Hz부터 2×10^5 Hz까지의 비유전율(εr) 값은 30℃일 때는 대략 3.95 정도의 크기에서 서서히 감소하며, 80・120・160℃일 경우도 거의 같은 경향을 나타내고 있다. 3×10^4 Hz일 때의 유전율(εr) 값은 凸 형태의 산 모양을 하고 있다. 30℃에서 160℃일 때가 되었을 때는 비유전율은 3.62 정도를 나타내었다.

그림 4에서는 SiO_2를 100 phr, 실리콘 오일을 12 phr 배합한 시편의 주파수가 1×10^2 Hz부터 2×10^5 Hz까지의 비유전율(εr) 값은 30℃일 때는 대략 4.3 정도의 크기에서 4.19 정도로 서서히 감소하며, 80, 120, 160℃일 경우도 거의 같은 기울기로 감소해 있다. 3×10^4 Hz일 때의 유전율(εr) 값은 凸 형태의 피크를 나타내고 있다. 30℃에서 160℃일 때가 되었을 때는 비유전율은 4.3~3.96 정도를 나타내고 있다.

그림 2~4에서 비유전율은 시료의 두께 ta, 전극 사이즈 d, LCR 메타로 정전용량 C값을 측정하여 다음 식으로 비유전율을 측정하였다. 여기서 ϵ_0=8.855×10^{-12}이다.

$$\varepsilon_r = \frac{t_a \times C_p}{A \times \epsilon_0} = \frac{t_a \times C_p}{\pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \epsilon_0} \quad (1)$$

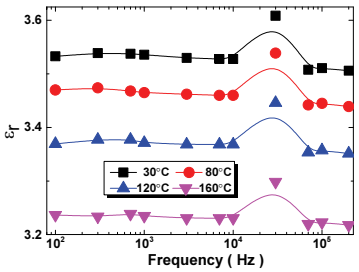

Fig. 2. Frequency dependency of the relative dielectric constant ε_r of silicone rubber specimen mixed SiO_2, 0 phr.

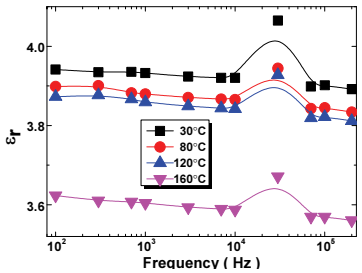

Fig. 3. Frequency dependency of the relative dielectric constant ε_r of silicone rubber specimen mixed SiO_2, 50 phr.

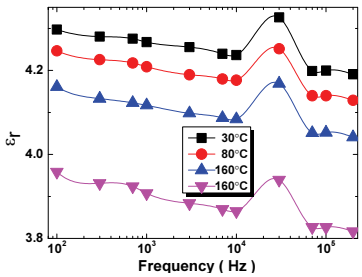

Fig. 4. Frequency dependency of the relative dielectric constant ε_r of silicone rubber specimen mixed SiO_2, 100 phr.

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_2를 0 phr, 실리콘 오일을 0 phr을 배합한 실리콘 고무 시트의 온도가 30℃, 80℃, 120℃, 160℃인 경우 주파수 0.1~200 kHz 범위에서 유전손실 tan δ 값을 측정한 결과

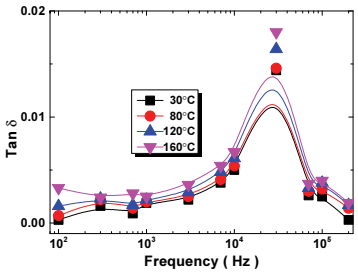

Fig. 5. Frequency dependency of the dielectric loss tanδ of silicone rubber specimen mixed SiO_2, 0 phr.

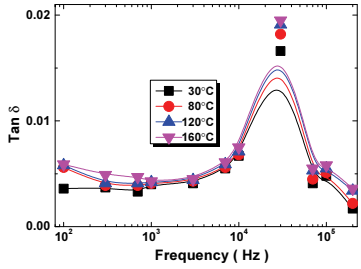

Fig. 6. Frequency dependency of the dielectric loss tanδ of silicone rubber specimen mixed SiO_2, 50 phr.

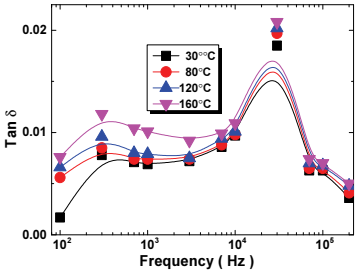

Fig. 7. Frequency dependency of the dielectric loss tanδ of silicone rubber specimen mixed SiO_2, 100 phr.

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 tanδ는 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℃인 경우 작은 손실을 나타내다가 30 kHz일 때 더 크게 유전손실이 발생했다. 그림 7에서는 그림 6과 같은 주파수대에서 더 큰 유전손실이 발생했는데 이는 폴리디메칠 실리콘 생고무와 충전제를 배합할 때 CH_3가 외측에 병렬로 결합되어 실리콘 오일의 분산작용에 영향을 미쳐서 인력이 감소되었기 때문이라 생각된다.

3.3 푸리어 변환 적외선 (fourier transform infrared, FTIR) 분석

실리콘고무(polydimethy-siloxane) 결합구조를 분석하기 위하여 FT-IR을 분석한 결과 첨가된 실리카(SiO_2)의 화학조성에 따라 특이한 점이 발견되지는 않았으며 동일한 구조의 실리콘고무(polydimethyl siloxane)의 결합구조만 확인되었다.

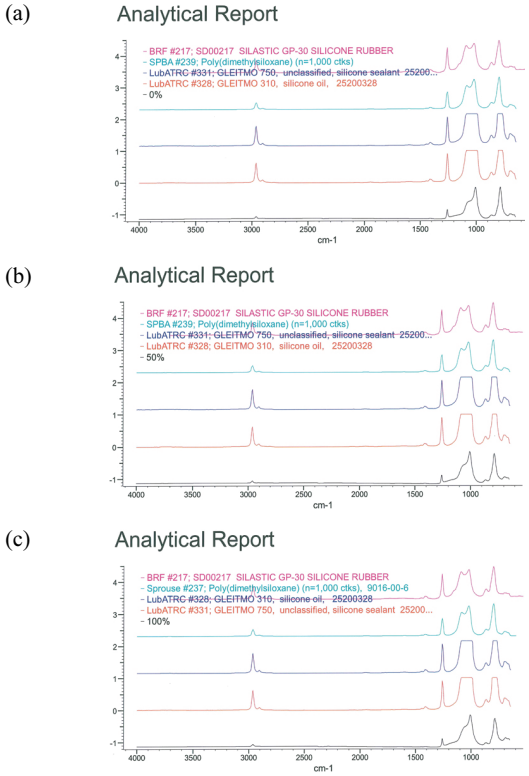

Fig. 8. FTIR analysis of the dielectric loss tanδ of silicone rubber specimen mixed SiO_2, (a) 0 phr, (b) 50 phr, and (c) 100 phr.

3.4 시차 주사 열량 분석(DSC)

실리콘고무(polydimethyl siloxane)의 열적 특성을 평가하기 위하여 상온에 450℃까지 승온시키면서 열량 변화를 분석한 결과, 실리카(SiO_2)를 각각 0%, 50%, 100% 첨가한 시편으로부터 열량 변화, 유리전이온도

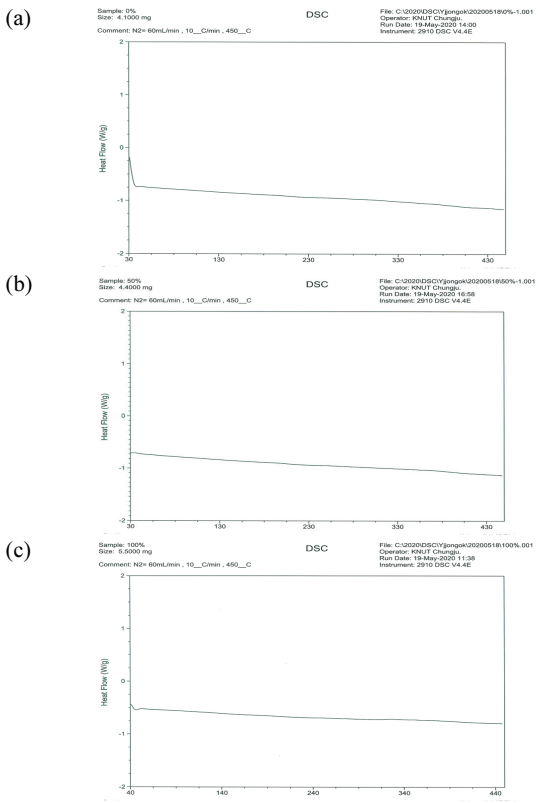

Fig. 9. DSC of silicone rubber specimen mixed SiO_2, (a) 0 phr, (b) 50 phr, and (c) 100 phr.

등을 확인할 수 있었다.

3.5 X-선 회절 분석

실리콘고무(polydimethyl siloxane) 첨가된 실리카(SiO_2)의 화학 조성을 확인하기 위하여 XRD를 측정한 결과, 50%, 100% 각각 첨가한 소재의 경우 SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3상이 출현하는 것을 확인할 수 있었다.

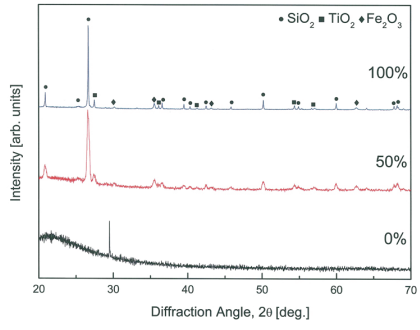

Fig. 10. XRD analysis of the dielectric loss tanδ of silicone rubber specimen mixed SiO_2.

3.6 주사전자 현미경 분석

실리콘고무(polydimethyl siloxane) 유전특성을 향상시키기 위하여 실리카(SiO_2)를 각각 0%, 50%, 100% 비로 혼합하여 1차 성형온도 160℃에서 5시간, 2차 성형온도 200℃에서 4시간에서 성형을 실시한 결과, 그림에서와 같이 실리카(SiO_2) 혼합에 따른 0.5~1.5 ㎛ 크기의 입자가 고르게 분산되어 산포되어 있음을 확인할 수 있었다.

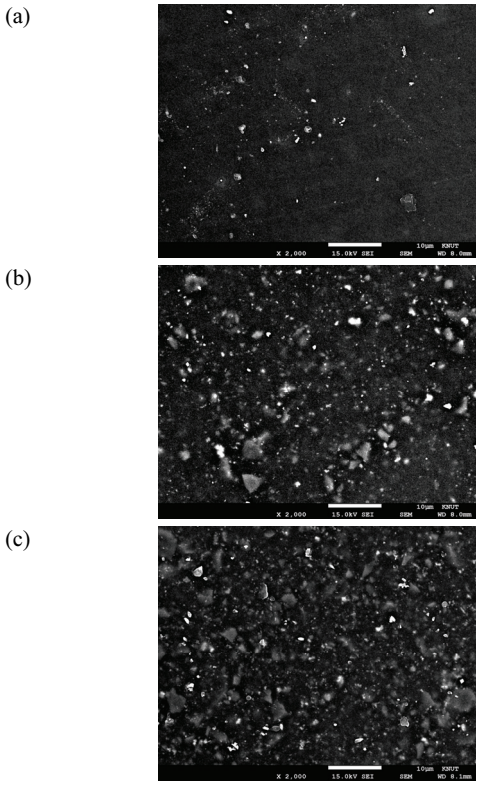

Fig. 11. SEM analysis of the dielectric loss tanδ of silicone rubber specimen mixed SiO_2, (a) 0 phr, (b) 50 phr, and (c) 100 phr.

4. 결 론

이 연구에서는 실리콘 생고무에 충전제(0~100 phr)와 실리콘 오일(0~12 phr)을 증가 배합하였을 때, 온도 30~160℃, 주파수 0.1~200 kHz 범위에서 유전특성, 푸리어 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 tanδ는 300 Hz일 때 작게, 30 kHz일 때 크게 발생했는데 이는 배합할 때 CH_3가 실리콘 오일의 분산작용에 영향을 미쳐서 인력이 감소되었기 때문이라 생각된다.
3) 실리콘고무(polydimethy-siloxane)의 FT-IR을 분석한 결과 첨가된 실리카(SiO_2)의 화학조성에 따라 동일한 결합구조만 확인되었다.
4) 상온에서 450℃까지 승온시키면서 열량변화를 분석한 결과, 실리카(SiO_2)를 각각 0%, 50%, 100% 첨가한 시편으로부터 열량변화, 유리전이온도 등을 확인할 수 있었다.
5) 실리콘고무(polydimethyl siloxane) 첨가된 실리카(SiO_2)의 화학조성을 확인하기 위하여 XRD를 측정한 결과, 50%, 100% 각각 첨가한 소재의 경우 SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3상이 출현하는 것을 확인할 수 있었다.
6) SEM 분석 결과, 실리카(SiO_2)를 각각 0%, 50%, 100% 비로 혼합하여 1차 성형온도 160℃에서 5시간, 2차 성형온도 200℃에서 4시간에서 성형을 실시한 결과, 실리카(SiO_2) 혼합에 따른 0.5~1.5 ㎛ 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).