

# 天然고무의 誘電特性에 미치는 加黃의 영향

論 文

33~3~4

## Influence of the Vulcanization on the Dielectric Properties of Natural Rubber

李 準 雄\*·延 大 欽\*\*  
(Joon-Ung Lee · Dae-Heum Yon)

### Abstract

The dielectric properties of polymers are very important to investigate the molecular structure of polymer. The characteristics of the dielectric absorption in vulcanized natural rubber were studied in the range of frequency from 10[KHz] to 32[MHz] at the temperature of 25[°C].

As the results, it has been confirmed that in the case of natural rubber vulcanized between 2 and 4phr the specimens exhibit two kind of dielectric losses due to the dipole polarization by impurities and sulfure, and of above 7phr was only a loss due to the dipole polarization by sulfure and of natural rubber exhibit two kind of losses due to the interfacial and the dipole polarization. Furthermore, dielectric loss maximum  $\tan \delta$  spectrum, which removed to the low frequency according to increasing sulfure, depends greatly on sulfure. The volume resistivity of  $10^7 \sim 10^{11} [\Omega \cdot \text{cm}]$ , regardless whether the crosslinking of rubber are tired by sulfure or, was observed.

### 1. 緒 論

1839년 Charles Goodyear 가 천연고무에 硫黃을 넣어 硫黃의 녹는점 이상으로 加熱하여 熱安定성이있는 고무를 처음으로 만들었는데 이 加黃法의 發明은 근대고무공업의 기초가 되었으며 그후 1906년 George Oenslayer 가 아닐린系 有機化合物이 加黃을 촉진시킨다는것을 처음으로 發見하였는데<sup>1),2)</sup> 우리나라에서도 일상생활필수품을 비롯하여 현재 사용되고있는 고무제품의 종류는 1만종류가 넘는다. 이들 제품중 자동차타이어, 신발, 튜우부 및 電線類等은 우리나라 수출품의 주종을 이루고 있다.

고무의 종류로는 천연고무인 NR을 비롯하여 합성고무인 SBR, IIR 및 IR 등 여러가지가 있으나 여기서는 고무의 기본이 되는 NR을 시료로 선정하였다. 무극성인 NR의 주성분은 단위체 ISOPRENE의 重合體인데 여기에 硫黃을 첨가 배합하면 有極性으로

되어 생고무에 比하여 誘電損失이 增加하는 것으로 알려져 있는데<sup>1),2)</sup> 加黃에 의해 나타난 雙極子들이 周波數에 따라서 誘電緩和에 참여하는 거동을 살펴보는 것은 사용시료의 전기절연물성연구에 효과적인 수단이 될 수 있다. 본 연구에서는 천연고무에 硫黃의 첨가량을 변화시켜 配合成型한 試料를 온도 25[°C], 주파수범위  $10 \sim 3.2 \times 10^7$  [Hz] 사이에서 관찰한 誘電緩和特性을 소개하고 物性的인 解析을 試圖하였다.

### 2. 使用試料와 測定裝置

#### 2.1 使用試料

먼저 素練 (mastigation) 작업한 생고무에 표 1과 같은 가황촉진제, 가황촉진조제 및 가소제를 차례로 넣어 로울러로 잘 배합한 후 마지막으로 로울러에서 원하는 두께의 板狀으로 뽑아서 틀에 필요한 양의 배합고무를 넣고 140[°C]에서 20분동안 프레스로 가압 가열하여 성형시켜 지름 38[mm]로 잘라 시편으로 사용하였다.

\* 正 會 員 : 光云大 電氣工學科 教授 · 工博  
\*\* 正 會 員 : 光云大 大学院 電氣工學科 卒  
接受日字 : 1984年 1月 17日

표 1. 천연고무의 기초배합

Table 1. Basic compound of natural rubber

sample No	1	2	3	4	5	6	비 고
NR	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	
MBT		1	1	1	1	1	Vulcanization accelerators
ZINC Oxide		5	5	5	5	5	Fillers
stearic acid		4	4	4	4	4	Dispersing agents
S		2	4	7	15	25	Crosslinking agents
Vulcanized condition	140 °C × 20 MIN,						

\* MBT; Mereaptobenzothiazole 의 약자임.

2.2 測定裝置

본 실험에 사용된 Q-meter 는 HEWLETT PACKARD 4342 형이며 지름 38[mm]의 試料兩面に 알루미늄 蒸着하여 샌드위치형으로 한후 이시료를 16451 A의 표준전극 사이에 삽입하여 誘電率과 誘電損失을 측정하였다.

3. 實驗結果

3.1 周波數變化에 따른 比誘電率과 誘電正接

그림 1은 25 [°C], 주파수범위 10<sup>4</sup> ~ 3.2 × 10<sup>7</sup> [Hz] 사이에서 加黃天然고무의 比誘電率과 誘電正接을 測定한 結果이다.

硫黃의 比率 phr (parts per hundred part Rubber) 이 增加함에 따라 比誘電率이 增加하고 分散의 크기도 점점커짐을 알수 있다. 또 誘電正接特性은 硫黃의 含量이 많아질수록 誘電正接은 增加하며 硫黃을 첨가하지 않는 천연고무인 경우는 界面分極과 雙極子分極中 界面分極이 주된역할을 하는 것 같으나 硫黃을 2phr, 7phr 이상 첨가한 加黃고무에서는 雙極子分極만이 존재하는것 같다. 주파수 변화에 대한 比誘電率과 誘電正接特性을 천연고무, 硫黃을 2 ~ 4 phr 넣은 加黃고무 및 硫黃을 7 ~ 25 phr 넣은 加黃고무로 나누어 다음절에서 檢討한다.

3.2 周波數變化에 의한 體積固有抵抗

그림 2는 온도 25 [°C], 周波數範圍 10<sup>4</sup> ~ 3.2 × 10<sup>7</sup> [Hz] 사이에서 加黃變化에 의한 천연고무의 體積고유저항을 測定한 結果이다. 測定周波數에서 體積固有抵抗의 變化는 10<sup>7</sup> ~ 10<sup>11</sup> [Ω · cm]로 이수치는 다른연구자들이<sup>1)</sup>의 測定한 수치와 잘 일치하며

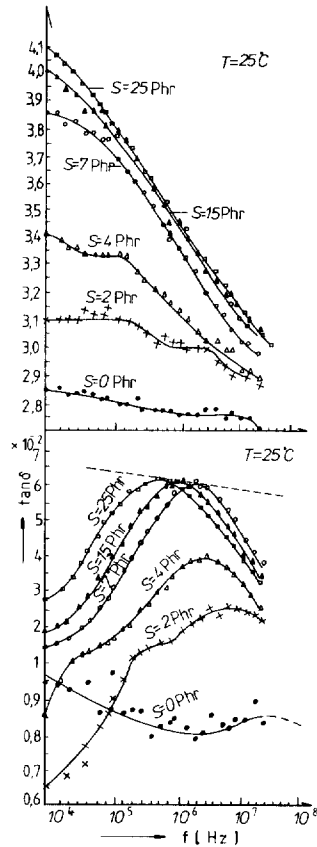


그림 1. 加黃天然고무의 주파수 변화에 대한 유전율과 유전정접의 변화 (25 °C).

Fig. 1. The characteristics of the frequency dependent dielectric constant and dissipation factor for the natural rubbers vulcanized at 25 °C.

일반적으로 물질의 체적고유 저항은 주파수 증가에 따라 감소하는데 측정결과도 이와같은 결과와 동일하며 硫黃의 첨가량과 체적고유 저항과는 무관함을 알 수 있다.

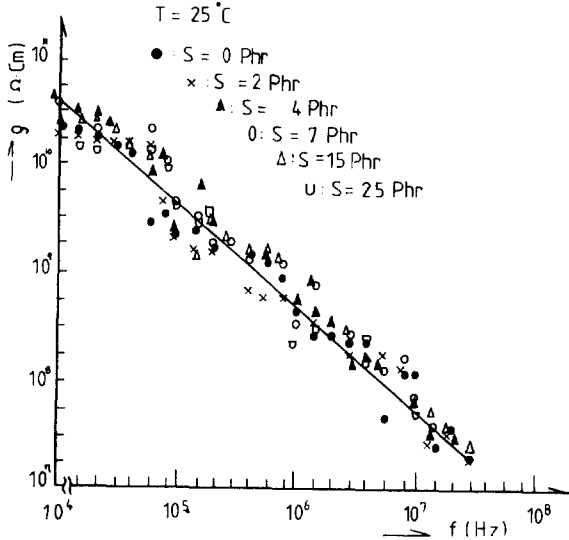


그림 2. 加黃천연고무의 周波數變化에 대한 體積고유저항의 變化 (25°C).

Fig. 2. The characteristics of the frequency dependent volume resistivity for the natural rubbers vulcanized at 25°C.

#### 4. 實驗結果의 檢討

##### 4.1 比誘電率과 誘電正接의 周波數依存性

###### (1) 천연고무인 경우

주파수범위  $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$  [Hz] 사이에서 測定한 천연고무(표 1. 시료 1번)의 比誘電率과 誘電正接特性曲線이 그림 3이다.

25 [°C]에서 周波數가  $10^4$  [Hz]에서부터 점점 증가함에 따라 誘電率은 2.85에서부터 서서히 감소하다가  $2 \times 10^6$  [Hz]부터  $10^7$  [Hz] 사이에서는 2.75로 거의 변화가 일어나지 않으며  $10^7$  [Hz] 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 또 이에 대응한 유전정접특성은  $10^4$  [Hz]때  $9.5 \times 10^{-3}$ 에서부터  $2 \times 10^6$  [Hz]때는  $8 \times 10^{-3}$ 으로 점점 감소하다가 그 이상의 주파수에서는 완만하게 증가하는 경향이 있다. 그런데 측정주파수 범위에서는 界面分極과 雙極子分極이 발생하는 영역으로 알려져 있다<sup>1),2)</sup>

즉 複素誘電率  $\epsilon_s^* = \epsilon_{s1} - j\frac{\sigma}{\omega}$  인 誘電體內에  $\epsilon_{s2}^* = \epsilon_{s2} - j\frac{\sigma_2}{\omega}$  인 半徑a인 球形誘電體N個가 半徑R內에 分布되어 있을때 WAGNER의 혼합유전체 이론에 의한 혼합복소유전율  $\epsilon_s^*$ 는<sup>4)</sup>

$$\epsilon_s^* = \epsilon_{s\infty} + \frac{\epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} + j \left\{ \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} + \frac{(\epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \right\}$$

로 된다. 여기서

$$\epsilon_{s\infty} = \epsilon_{s1} \left\{ 1 + \frac{3r(\epsilon_{s2} - \epsilon_{s1})}{2\epsilon_{s1} + \epsilon_{s2}} \right\}$$

$$\epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty} = \frac{9r\{2\epsilon_{s1} + \epsilon_{s2} + 3r(\epsilon_{s2} - \epsilon_{s1})\}(\epsilon_{s1}\sigma_2 - \epsilon_{s2}\sigma_1)^2}{(2\epsilon_{s1} + \epsilon_{s2})^2(2\sigma_1 + \sigma_2)^2}$$

$$\sigma = \sigma_1$$

$$\tau = \frac{2\epsilon_0\epsilon_1 + \epsilon_0\epsilon_2}{2\sigma_1 + \sigma_2}$$

$$r = \frac{Na^3}{R^3}; \text{구형입자의 체적분율을 각각 나타낸다.}$$

이 식에서 실수부와 허수부의 제 2항은 DEBYE의 雙極子理論과 같으나 허수부의 제 1항  $\frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$ 는 周波

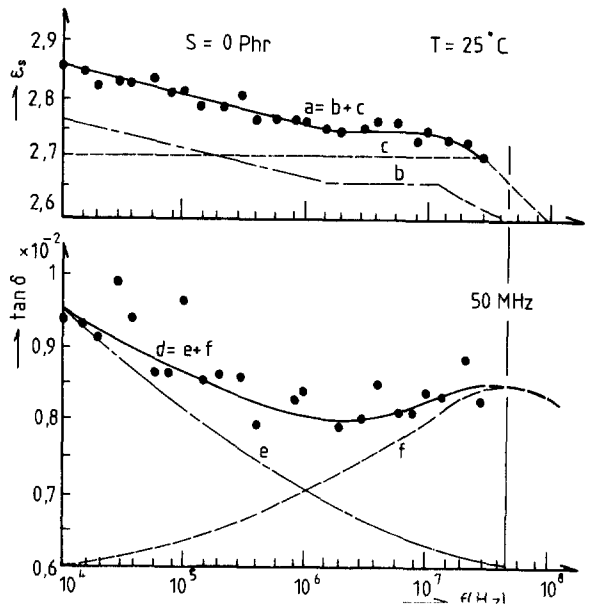


그림 3. 천연고무의 주파수변화에 대한 유전율과 유전정접 관계 (25°C)

Fig. 3. The characteristics of the frequency dependent dielectric constant and dissipation factor for the natural rubbers vulcanized at 25°C.



(a) 천연고무의 표면 (b) 가황고무 (4 phr)의 표면 (c) 가황고무 (7 phr)의 표면  
 (a) Surface of natural rubber (b) Surface of vulcanized rubber (4phr) (c) Surface of vulcanized rubber (7phr)

사 진 1. 시료의 표면.

photo.1. Surface of specimen [Olympus SZ-III, camera PM-10M, total magnification :60(object lens ×2, camera eye lens ×10, fine magnification control ×3)]

數에 역비례하여 주파수가 낮을수록 증가하는데 그림 3의 e 곡선은 이를 잘 뒷받침하고 있으며 본실험에서 界面分極이 나타나는 이유는 다음과 같이 이해할 수 있다. 즉 성형가공을 용이하게 하기 위하여 천연고무를 素練하여 생고무에 가소성을 부여, 압축, 가열하여 시료를 만드는데 素練과정에서 기포가 포함되었던가 또는 불충분한 素練과정으로 부터 생긴 시료 조각들의 계면으로 부터 계면분극이 생기는 것으로 생각되나 본실험에서는 前者의 경우가 주된 기여를 하는 것으로 생각된다. [ 사진 1 (a) 참조 ]

또 천연고무는 無極性으로 알려져 있으나 라텍스를 채집하여 생고무를 생산하는 과정에서 들어가는 불순물이나 또는 천연고무를 素練한후 압축, 가열하여 시료를 만드는 과정에서 산화로 생기는 카보닐기나 수산화기로 쌍극자분극이 생기는것 같다 (그림 3의 f 곡선). 그러나 상온에서 천연고무로 부터 나타나는 쌍극자에 의한 유전정점스펙트럼은 界面分極에 의해 나타나는 스펙트럼보다 적으며 또 높은 주파수 영역에서 유전정점스펙트럼의 최대점이 나타나는 것 같다.

그림 3에서 界面分極에 의한 e 스펙트럼의 합이 천연고무의 誘電正接스펙트럼 (d 곡선) 으로 생각된다. 상온에서 생고무의 雙極子에 의해 나타나는 損失曲線은 약 50 [ MHz ] 부근에서 피크의 최대값을 예측할 수 있으며, 온도가 높아지면 雙極子에 의한 유전정점스펙트럼의 피크점은 저주파수 쪽으로 점점 이동함을 예측할 수 있다.

測定周波數領域  $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$  [ Hz ] 사이에서 유전정점의 크기는 0.008 ~ 0.0095 인데 이 수치는 여러 연구자에 의해 측정된 수치와 잘 일치한다<sup>5)8)</sup>. 그런데 계면분극에 의해 나타나는 유전정점스펙트럼

은 저주파 쪽으로 내려갈수록 증가하는 것이 명백한데 따라서 본 천연고무의 유전분산은 계면분극에 의한 분산이 주된 기여를 하는 것이 명백한 것 같다.

(2) 2~4 Phr 加黃에 의한 천연고무인 경우. 그림 4는 표 1의 시료 2.3을 선정하여 25 [ °C ], 주파수범위  $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$  [ Hz ]에서 比誘電率과 誘電正接特性을 測定한 結果이다. 試料 2~6 (表 1)에 넣은 가황촉진제 MBT 1Phr, 酸化亞鉛 5 Phr 및 분산제 스테아린산 4Phr 는 천연고무에 대해서는 불순물로 절연내력을 저하시키는 작용을 한다.

그림 4에서 알수있는 바와같이 2Phr 加黃고무의 周波數變化에 대한 比誘電率 스펙트럼 d 는 확실히 600 [ KHz ] 와 8 [ MHz ] 에서 두개의 分散이 나타나며 이에 대응한 誘電正接 스펙트럼 d'도 두개의 피크가 나타나 있다. 誘電正接 스펙트럼 d'를 분리하면 e', f' 스펙트럼 으로 되는데 e' 스펙트럼은 MBT 충전제 및 스테아린산의 첨가로 생긴 제 1 쌍극자 분극에 의한 손실곡선 으로, f' 스펙트럼은 硫黃의 첨가로 생긴 제 2 쌍극자 분극에 의한 손실곡선 으로 사료 된다.

일반적으로 界面分極은 商用 周波數에서 부터 수백 Hz 범위에서 나타나는 것으로 알려져 있는데 그림 3의 e 스펙트럼은 이를 잘 뒷받침 하고 있으나 硫黃을 2 Phr 첨가 하였을때 나타난 손실 곡선 e' 는 界面分極 보다는 고무 배합시 첨가된 혼합제로 인한 불순물에 의한 雙極子 分極으로 보는 것이 타당할 것 같다. 또 8 MHz 에서 나타난 f' 스펙트럼은 硫黃의 첨가로  $\text{--C--S}$  나 酸化로 困한 카보닐기 및 수산화기 등으로 쌍극자가 생성 되는데 이들이 電界內에서 回轉하여 損失로 나타나 硫黃의 比率가 많아지면 쌍극자의 수가 점점 증가하여 쌍극자 分極이 커짐을 예측

할 수 있다. 또 그림 4의 4Phr 加黃 고무에서도 30 [KHz]와 4 [MHz]에서 두개의 유전분산이 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 확실히 硫黃의 첨가로 생긴 雙極子分極에 의한 損失曲線 c'는 2 Phr 加黃고무보다 커지고 硫黃以外的 불순물 첨가로 생긴 雙極子 損失曲線 b'는 2 Phr 加黃고무 보다 적어졌다. 이 實驗結果로 부터 硫黃 첨가량의 증가로 架橋는 점점 증가되어 硫黃外的 불순물로 생긴 雙極子分極은 점차 줄어들고 硫黃에 의한 雙極子分極은 서서히 커짐이 명백하며 또 界面分極에 의한 誘電正接 特性은 순고무 일때는 저주파 쪽에서 대단히 큰데 硫黃을 2 Phr, 4Phr 增加하면 界面分極은 나타나지 않으며 硫黃以外的 첨가제에 의한 유전정점 스펙트럼의 피크점은 600 [KHz]를 거쳐 다시 30 [KHz]로 내려 간다. 이는 순고무 일때는 van der Waals 結合力 만으로 結合되어 있는 것으로 알려져 있는데 이것으로 結合된 대단히 긴 고무 분자쇄는 낮은 주파수에서 움직이나 硫黃을 2 Phr 넣을때는 이소프렌 분자 100개에 6~7개의 硫黃 原子가 드물게 架橋 되어 있어서 600 [KHz]인 높은 주파수에서 誘電正接 스펙트럼의 피크점은 나타나나 4 Phr의 硫黃을 넣을때는 이소프렌 분자 100개에 대하여 약 30개 이상이 架橋되어 결국 分子鎖의 밀도가 2 Phr 때 보다 많아져서 유전정점 스펙트럼의 피크점은 30 [KHz]의 낮은 주파수로 이동하는 것으로 생각 된다. 반면에 硫黃의 첨가량이 많아짐에 따라 架橋密度가 많아져서 損失은 점점 커짐을 알 수 있다.

[ 사진 (b) 참조 ]

(3) 7~25Phr 加黃에 의한 天然고무인 경우 硫黃을 7Phr 이상 첨가하면 불순물 첨가에 의한 제 1 雙極子 分極은 나타나지 않고 硫黃의 雙極子에 의한 雙極子 分極만이 나타난다. 그림 5는 각각 7 Phr, 15Phr 및 25Phr 加黃고무에 대한 比誘電率과 誘電正接 스펙트럼 인데 2.4 [MHz], 14 [MHz] 및 650 [KHz]에서 각각 雙極子 分極에 의한 誘電分散이 나타난다. 即 硫黃의 增加로  $\tan \delta$  스펙트럼의 피크점은 저주파수 쪽으로 점점 이동하는데 이는 硫黃의 增加로 架橋密度가 많아지기 때문인것 같다. [ 사진 1 (c) 참조 ] 일반적으로 硬質고무에서는 이소프렌분자 100개에 대하여 硫黃의 架橋數는 6 ~ 70 개로 알려져 있는데 硫黃의 첨가량을 25 Phr로 증가 시킬때는 가교수는 70개 이상으로 증가할 것이며 또 그림 1에서 보면  $\tan \delta$  스펙트럼의 크기도 硫黃의 증가로 점차 커짐을 알 수 있다. 이와 같은 사실도 가교밀도가 증가하기 때문이며 천연고무인

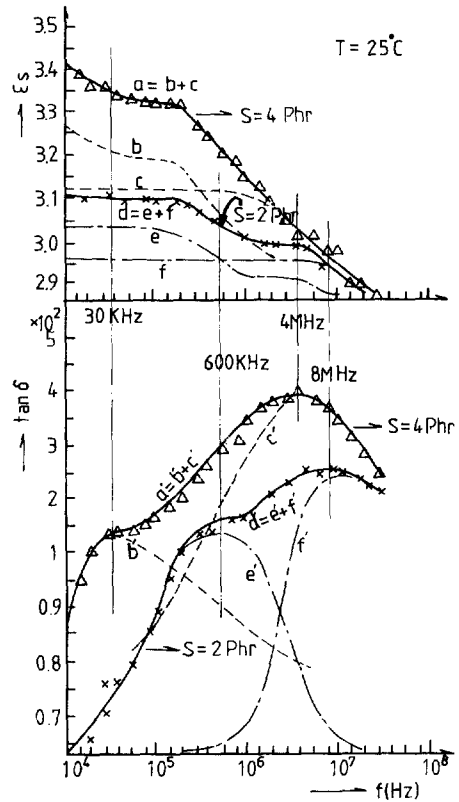


그림 4. 加黃고무 (2~4 Phr)의 주파수 변화에 대한 유전율과 유전정점 관계 (25°C)

Fig. 5. The characteristics of the frequency dependent dielectric constant and dissipation factor for the natural rubber vulcanized (2~4Phr) at 25°C

경우의  $\tan \delta$ 의 값은 0.008에서 7 Phr 이상의 加黃고무인 경우 0.06으로 급격히 증가하므로 고주파 전기절연의 관점에서는 硫黃의 比率을 가급적 낮추는 것이 바람직 하다.

#### 4.2 周波數變化에 대한 體積固有抵抗

그림 2는 온도 25 [°C],  $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$  [Hz] 사이의 주파수를 변화시켜 얻은 體積固有抵抗이다. 주파수 증가에 따라 體積固有抵抗은 점점 감소하며 硫黃의 增加比率에 따라 體積固有抵抗은 변화하지 않는다. 體積固有抵抗과 주파수와 的 相關性은 다음 과 같이 생각할 수 있다. 체적고유저항을 지배하는 可動이온의 移動度는 粘性係數에 逆比例하며 이 점성 계수는 영구 雙極子 배향의 완화시간을 지배하는 점

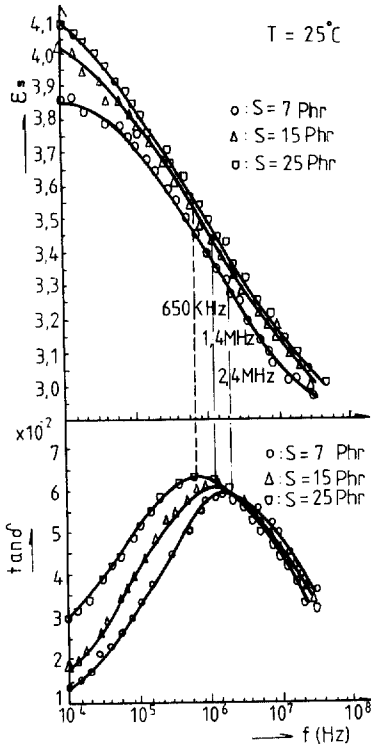


그림 5. 加黃 고무 (7~25 Phr) 주파수 변화에 대한 유전률과 유전정점 관계 (25°C)

Fig. 5. The characteristics of the frequency dependent dielectric constant and dissipation factor for the natural rubber vulcanized (7~25 Phr) at 25°C.

성 계수와 동일한 것으로 생각하면 주파수가 증가함에 따라 체적고유저항은 감소하는 사실을 수긍할 수 있다.

### 5. 結 論

周波數範圍  $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$  [Hz], 온도 25[°C]에서 加黃變化에 따른 천연고무의 誘電緩和現象을 연구한 結果

(1) 천연고무에서는 저주파 영역과 고주파 영역에서 각각 나타나는 계면 분극과 雙極子 분극을 확인하였다.

(2) 硫黃을 2Phr, 4Phr로 증가 배합하면 硫黃以外的 불순물에 의한 제 1 쌍극자 분극과 硫黃에 의한 제 2 쌍극자 분극이 나타나는데 7 Phr 이상에서는 제 1 쌍극자 분극은 나타나지 않고 제 2 쌍극자 분극만이 存在하였으며 또  $\tan \delta$  스펙트럼의 피크 점은 고주파쪽에서 저주파쪽으로 점점 이동하며 分散의 크기도 硫黃의 比率이 많아짐에 따라 점점 증가함을 확인 하였다.

(3)  $\tan \delta$ 는 천연고무인 경우 0.008 이지만 7 Phr 이상의 加黃고무에서는 0.06으로 급격히 증가하는데 고주파 전기결연의 관점에서는 황을 적게 넣는 것이 바람직 하다.

### References

- 1) C. M. BLOW; Rubber Technology and Manufacture, NEWNES-BUTTERWORTHS, LONDON, pp. 1~70, 147~172 (1971)
- 2) J. A. BRYDSON; RUBBER CHEMISTRY, APPLIED SCIENCE PUBLISHER LTD., LONDON, pp. 1~10, 194~247 (1978).
- 3) R. Von HIPPER; DIELECTRICS and WAVES, MIT PRESS, pp. 3~63 (1954).
- 4) 岡崎 清; 電氣材料工学演習, 学獻社, pp. 38~113 (1968).
- 5) A. ALEXANDROWN et al; Studies of the Amorphous state, XVII. DIELECTRIC LOSSES in SWOLLEN RUBBERS, RUBBUR Chem-Tech-nol., vol. 14, pp. 877~882 (1941).
- 6) P. H. ROBERT; TEST of the Applicability of Dielectric Loss Measurements to the study of the Aging of pur-Gum Rubber Mixtures, Rubber chem. Technol., vol. 28, pp. 420~428 (1955).
- 7) B. Dogadkin et al; Structure and Dielectric Properties of Rubber Mixtures Containing carbon Black, vol. 28, pp. 891~894 (1955).
- 8) A. I. Luckomskaya et al; Structure and Properties of Loaded Rubber Mixtures III. Dielectric Properties of NR-Carbon Black Mixtures, Rubber chem. Technol., vol. 28, pp. 84~91 (1955).
- 9) ASTM D 15~71 Table 3.