

## Silicon Elastomer 에 關하여 (其一)

李 鎭 范

### 1. 序 言

一般的으로 silicon 탄성체 또는 silicon 고무는 silicon 유동체와 매우 유사한 대단히 큰 고분자량을 가진 線狀重合物로부터 유도되어진 것이다. 그 silicon mechanical strength는 無機 充填劑들의 適合한 添加에 依해서 決定되고 있으며, 그 彈性은 oxidizing curing agent의 存在下에서 內部分子들의 cross-linking(架橋結合)에 依해서 얻어진다.

Silicon 고무는 天然 및 其他合成고무의 物性에 比해서 極端의 最高 및 最低溫度에서의 屈曲性이 越等하고 따라서 그 用途가 매우 廣範圍하다.

그러나 silicon 고무가 高溫에서의 耐熱性,  $-80^{\circ}\text{C}$ 와 같은 低溫에서의 屈曲性 등이 優秀한 反面에 正常溫度에서의 引張強度, 最大伸張率 및 引裂強度 같은 物性들은 다른 고무들에 比해서 보다 낮은 편이다.

어쨌든 아래의 direction은 gum, filler 및 curing agent의 조성의 調節로 지난 몇년동안 커다란 發展을 가져왔으며, 이런것들을 詳細히 記述하고자 한다.

### 2. Silicon elastomer의 製造

#### 2-1 Polysiloxane component.

Silicon 고무의 製造의 첫 段階로서 gum 또는 elastomeric polymer(彈性重合體)를 마련해야 하는데 이는 高分子량을 가진 線狀 polysiloxane이며 化學的으로는 silicon 流動體와 類似한 것이다. 架橋結合된것으로부터 遊離 高分子量重合體를 얻기 爲해서는 매우 純粹한 形態의 functional monomer가 必要하다. 이는 dimethyl tetramer (octamethyl cyclotetrasiloxane)와 같은 精製된(特級) cyclic siloxane의 形態로 얻어지고 있으며 그 dimethyl tetramer는 약  $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 數時間동안 알카리性 觸媒의 trace로도 平衡이 이루어지는 것이다.

이렇게해서 얻어지는 產物은 뜨거운 때는 잘흐르는

無色の 깨끗한 流動體이고 室溫 또는 冷溫에서는 매우 큰 粘性을 갖게된다. 얻으려는 物質이 高分子量이란 點에서 볼때 重合過程에서 매우 少量의 結合中止劑(chain stopper)가 添加될 뿐이다. 平衡觸媒로서 特許文獻에는 ferric chloride, sulphuric acid 및 alkali-metal hydroxide 같은것을 紹介하였다. 그러나 그中 ferric chloride를 使用하는 것은 이 目的을 爲해서는 事實上 舊式이다. 왜냐하면 그렇게해서 만들어진 gum은 딱딱한 고무처럼 굳은 황갈색의 고체이지만 대표적인 표준 silicon gum은 탄성으로부터 방해를 받지 않는 粘着性的 重合體이기 때문이다. 알카리性 觸媒의 境遇에는 이를 물론 洗滌하므로써 推出시키거나 또는 中性化 시킴으로써 불활성 시킬 수 있다. 重合體의 分子量은 이의 用途에 따라 數 10萬에서 數 100萬의 範圍內로 調節시킬 수 있다. 例컨대 1954年 "General Electric Company"의 Pfeifer, Savage 및 White氏가 發表한 SE-76 rubber gum은 그 平均分子量이 400,000—500,000이고 粘度는  $10\sim 12\times 10^6$  centistock이다.

最初의 silicon gum은 dimethylpolysiloxane이나 特別用途로서 要할때는 side chain에 다른 group을 도입시킨것으로 發展되었다. 아주 낮은 溫度에서 屈曲성을 갖는 이런 gum들은 dimethyl silicon과 소량의 diphenyl 또는 methylphenyl silicon과의 共重合에 依해서 만들어진다. Low compression set 및 其他 物性들은 重合過程에서 methylvinyl silicon의 少量을 도입하므로써 고무로서의 그 機能을 發揮할 수가 있다. 耐油性은 이와같은 方法으로 重合過程에서 side chain에 nitrile bearing 하거나 fluorinate하므로써 그 極性이 얻어진다.

初期 gum分子에 關한 修正事項에 對해서는 다음에 詳細히 說明하고자 한다.

#### 2-2 Silicon rubber compounds의 manufacture.

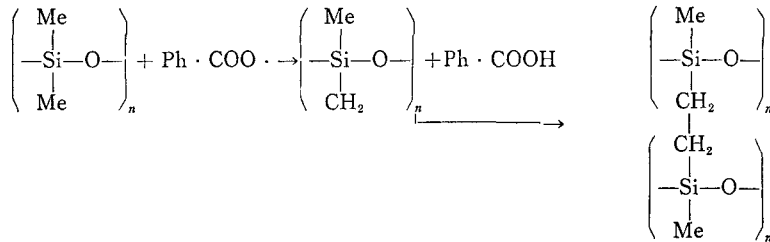
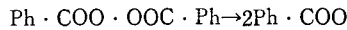
Silicon 고무 製造의 둘째 段階는 silicon gum에 filler, curing catalysts, 그리고 때로는 다른첨가제들을 混

※ 陸軍技術研究所

합하는 과정이다. Silicon 고무配合物로서 경제적인 것으로 알려져있는 "resultant plastic intermediate"는 탄성과 無關한것으로서 엄밀한 意味로서 rubber가 아니다. 그 mixing process는 2개의 roll로 고무를 配合시키는 rubber mill과 dough mixer 또는 고무 工業에서는 어디서나 볼수있는 Banbury mixer와 같은 裝備가 使用된다.

超特級 filler로서는 1000lb/sq. in 이상의 강한 引張強度를 提供해주는 粉末이 고운 silica 계통이 補強充塡劑로서 잘 알려져 있다. 알맹이가 크고 粉末狀態가 거치른 diatomaceous earth와 같은 低等級 silica, calcium carbonate, titanium dioxide 및 iron oxide 등은 引張強度에 약간의 影響을 미치며 半 또는 非補強充塡劑로서 알려져 있다. 배합과정은 silicon 製造者들에 依해서 正常的으로 수행되어지고 고무配合은 molding, extrusion 등의 過程에 依해서 製造에 대한 最終責任者에 依해서 수행되어 진다. 그러나 이는 어디까지나 silicon gum의 特性을 살리기 爲해서 目的한바의 範圍內에서 얻어지도록 하여야만 한다.

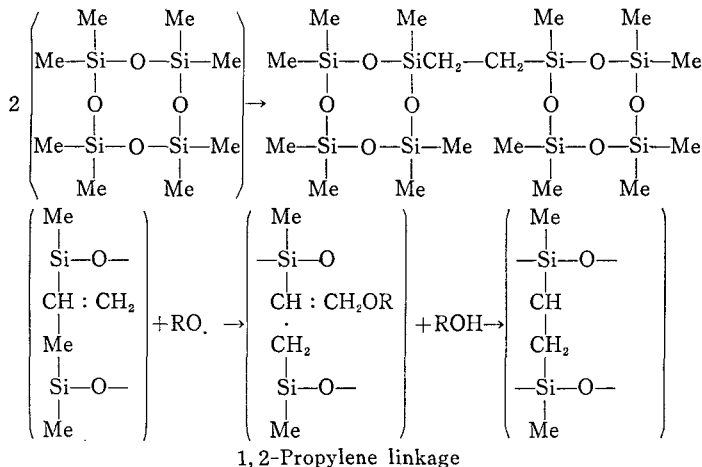
2-3. Curing에 依한 고무의 Cross-linking.

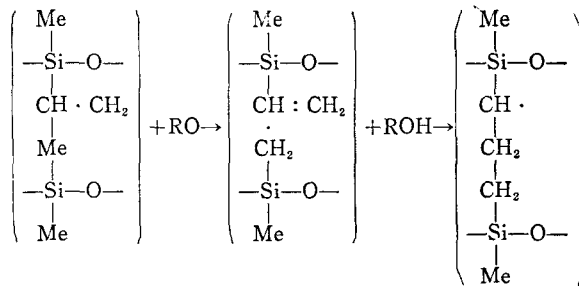


Phenyl基에 benzoate 遊離基의 분리가 多少 일어나 이는 加橋反應을 하는것이다. ethylene 結合(-Si·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·Si-)에 關하여 附加의인 說明을 하면 curing 과정에서 silcarbane 결합(-Si·CH<sub>2</sub>·Si-)이

고무의 性質이 생기고 強性이 생길때 까지 架橋現象이 進行함과 아울러 上昇된 一定溫度에서 最終적으로 加黃過程을 끝맺는다. 이는 壓出 및 成形시킨 配合物을 115~170°C의 溫度로 뜨거운 空氣나 뜨거운 蒸氣로 5~20分間 適當한 壓力을 주어 加黃을 시키는 것이다. 그 以上の 加黃은 catalyst로부터 揮發性 또는 分解되는 物質들을 除去키 爲하여 고무를 200~250°C程度의 뜨거운 oven 속에서 약간 熱을 쏘인다. 이런 後 加黃이 完了된 고무는 그의 compression-set 처럼 電氣의 性質 및 機械的 性質이 最高值에 到達된다. 有機過酸化物은 silicon 고무의 正常加黃劑이다. benzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide 또 t-butyl perbenzoate 같은 반응성이 높은 過酸化物들은 포화된 polysiloxane을 加黃시키는데 必要한 것이며 또한 非活性 過酸化物들은 고무에 있어서 methyl이나 vinyl group이 存在할때 滿足스런 加黃을 가져다 준다. Catalyst의 그다음 等級으로는 di-t-butyl peroxide와 dicumyl peroxide 등을 들수있다. benzoyl peroxide로서 dimethyl polysiloxane을 加黃시키는데 다음과 같은 mechanism을 갖는다.

형성되고 이는 formaldehyde의 生成으로서 立證된다. ethylene 結合의 形態으로 架橋結合 mechanism은 octamethyl cyclotetra siloxane 이 benzoyl peroxide와 1,2-bis (heptamethylcyclotetrasiloxanyl) ethane 으





### Trimethylene linkage

로 處理되어지는 것으로서 이를 標準으로 한다.

고무에 vinyl group의 0.1% molar 濃度 정도만 포함되어도 약한 過酸化物觸媒에 依해서 即時 架橋現象이 이루어지는데 이는 vinyl-to-vinyl 結合이 이어나는 것처럼 보이며 그 mechanism은 다음과 같이 추측된다.

### 3. Silicon 고무의 物性

#### 3-1. Low compression-set.

지금까지 낮은 壓縮줄음성은 dimethyl gum에 根據를 둔 고무에 mercurous oxide, cadmium oxide, 2,5-di-t-butyl benzoquinone의 附加로서 얻어졌었다. 그러나 mercurous oxide나 cadmium oxide는 매우 큰 毒性을 가진 관계로 좋지 못하다.

이 고무는 methylvinylsiloxane을 0.1% molar 濃度程度 포함하고 있기 때문에 다른 添加劑의 使用없이 좋은 結果를 얻는다(compression-set는 一定重量의 壓縮下에서 一定時間 維持시킨 후 건디는 그 고무의 줄음을 測定하는 것이다).

표준 壓縮줄음을(150°C에서 25% 壓縮하여 24時間 維持시킨다) 試驗은 代表的으로 dimethyl rubber가 50% 이상의 壓縮줄음률을 가지며 gum에 根據를 둔 고무는 不飽和 group의 0.1% molar 濃度の 條件下에서 5~30%의 壓縮줄음률을 갖는다. 그 重合體에 들어있는 vinyl group들이 加黃狀態를 調整하며 最終적으로 彈性을 갖도록 해준다.

萬一 加黃劑가 飽和된 group에 反應치 않으면 그 架橋結合數는 有用한 不飽和 group의 數에 달려있다는 利點이 이 壓縮줄음을 說明해준다. 加黃時 餘分の 加黃劑는 어떤 有害한 作用없이 揮發이나 分解되어 없어질 수 있으며 또한 benzoyl peroxide와 이의 유도체로부터 생기는 遊離基를 除去하여 carbon black과 함께 보강 역할을 돕는다. 그래서 어떤 非活性過酸化物로 vinylsiloxane의 架橋結合은 別 장해가 없다.

2,4-dichlorobenzoyl peroxide 같은 강한 活性 觸媒로의 加黃은 大氣壓下에서 이루어 질 수 있고 比較的

vinyl의 含量이 많은 silicon 고무(4~5% molar 濃度)는 sulfur로 加黃되며 어떤 有機고무와 함께 共加黃(co-vulcanised)이 이루어 질 수 있다.

#### 3-2 可溶性

少量의 Boron을 含有하며 分子量이 350,000~500,000인 彈性을 갖는 gum은 室溫에서 弱한 壓力으로 서로 接觸 두었을 때 均일한 한덩어리로 서로 強하게 들러붙는데 이에 適當量의 過酸化物로서 끈적끈적 하지 않는 고무로 cross-linking 시킬 수 있다. 이런 物質들은 可溶性고무(fusible rubber)로서 알려져 있다.

100 Silicon 원자에 1 Boron 원자 以上含有되면 加黃이 困難하며 또 500 Silicon 원자에 Boron 원자가 1個보다 적게있을 때 그 可溶性은 別로 좋지 못하다. 이 重合體들은 첫째 結合의 끝부분들이 silanol group이 이거나 boric acid로 되어있는 dialkylpolysiloxane을 縮合시키므로서 만들어지고(分子量이 1000~10,000의 範圍內에서) 둘째 boron siloxane이 ethyl acetate를 放出하며 形成되는 경우 結合의 끝부분이 ethoxyl group으로 된 diorganopolysiloxane을 boron triacetate와 반응시키므로서 만들어진다. 이는 接着力이 아주 좋으며 Silicon 원자 300~400個當 Boron 원자 1個의 比率로 되어있다. 이런 고무를 赤外線分光分析을 해보면 B—O 結合의 存在로 band가 鮮明하게 나타난다. Boron을 包含하는 可溶性고무는 優秀한 電氣的性質을 가지고 있기 때문에 電動機의 coil 싸개로 대부분 쓰여지고 있으며 또한 어떤 應力下에서 싸여지는 초자테프의 기계적 손실을 防止키 위하여 이를 堅持시키는 用途 및 그 밖의 다른 電氣의 用途로 그 使用範圍가 增加하고 있다.

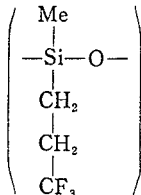
#### 3-3 Silicon 고무의 耐油性

Silicon 고무는 航空燃料과 같은 非極性 流動體 石油系의 engine oil其他 어떤 溶劑들과 接觸시켰을 때 약간 swelling을 하는데 다른 大多數의 合成고무에 比해서 耐油性이 상당히 좋은 便이다. 分子重合體에 極性 group의 導入은 위와같은 流動溶劑의 存在下에서 sw-

elling에 대한 抵抗이 優秀하다. 例로서 polar group 들은 fluorinated alkyl group, nitrile (cyanoalkyl) group 들이다.

### 3-3-1 Fluorine 이 포함된 silicon 고무

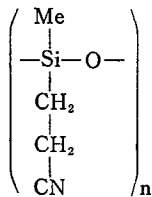
于先 耐油性 silicon 고무로서 數年前 부터 “Silastic LS-53”이란 商品名으로 Dow Corning Corporation 에 서 市販했었다. 이는  $\gamma$ -trifluoropropyl-methylsiloxane 으로 되어있다.



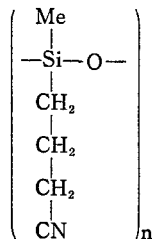
이와 類似할 chlorosilane monomer 는 直接反應에 依해서 만들 수 없으나 SiH-를 含有하는 monomer 에 fluorinated olefine 들을 附加시켜 여러 過程을 거쳐 fluoroalkylsilane 이 만들어진다. 本來의 弗化 silicon 고무는 變化시키지 않은 silicon 고무에 比해서 製造過程도 매우 復雜하고 어려우며 또 값도 매우 비싸다. 그러나 지금 有用되고 있는 LS-63 같은 弗化 silicon 고무는 그 加工性이 從來의 silicon 고무처럼 간편하며, 그 상세한 mechanism 과 그 고무의 膨潤性에 對해서 Konkle 氏가 發表한바도 있다. LS-53은 보통 silicon 고무보다 脂肪族, 芳香族 및 鹽素化한 非極性溶劑에 若干 swelling 된다. (25°C에서 7일간 침적시킨후 15~21%). 두가지 type 卽 conventional silicon 및 general purpose silicon 모두다 ethanol 에서는 비슷한 結果를 갖는다. Acetone 에서는 一般目的用 silicon 고무보다(15%) fluorosilicon 고무가 상당히 많이(180%) 영향을 받는다. 이런관계로 이는 航空機의 燃料 및 水硬性流動體들의 接觸을 防止시키는 seals 로서 使用된다.

### 3-3-2 Nitrile (cyanoalkyl) Silicon 고무

耐油性고무에 關해서 General Electric Company 와 Union Carbide Corporation 이 1958年에 처음소개 했지만 1961年 중엽까지는 그 物質이 市場化되지 못했다. 이 고무는 siloxane 鎖에 少量의 methyl group 이



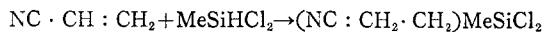
$\beta$ -cyanoethylmethyl siloxane



$\gamma$ -cyanopropylmethyl siloxane

置換되므로서 또는  $\beta$ -cyanoethyl 과  $\gamma$ -cyanopropyl 과 같은 cyanoalkyl group 에 依해서 特性화된 것이다.

이와 같은 方法으로 chlorosilane monomer 도 methyl-dichlorosilane 에 acrylonitrile 을 附加反應시켜 만들 수도 있다.



이 nitrile 고무의 性質에 關해서 Savage, Williams, Pike, Fekete 같은 여러 사람들이 發表한바 있거니와 cyanoethyl 置換重合體가 가장 좋은 結果를 提供해 주었다. 航空機燃料로서 nitrile silicon 고무의 swelling 은 有機 nitril 고무(Buna N)와 Neoprene 의 그것과 비슷하다.

Nitrile silicon 고무의 代表的인 用途는 自動車의 動力傳達裝置를 封蠟시키는 데 주로 쓰이나 다른 한편으로는 항공기체의 燃料 및 油類가 接觸되기 쉬운 gasket 및 그 외 다른곳을 sealing 시키는 데 흔히 쓰인다. Cyanoalkyl group 의 構造가 silicon 重合物의 酸化熱安定性에 影響력이 크다.

Table 1. Oxidative thermal stability of organosiloxanes containing cyanoalkyl groups.

| Organosiloxane       | Organic carbon retained % |
|----------------------|---------------------------|
| Methyl               | 96.7                      |
| Ethyl                | 6.7                       |
| $\alpha$ -Cyanoethyl | <1                        |
| $\beta$ - "          | 88.3                      |
| Propyl               | 6.9                       |
| $\beta$ -Cyanopropyl | 75.6                      |
| $\gamma$ - "         | 94.4                      |

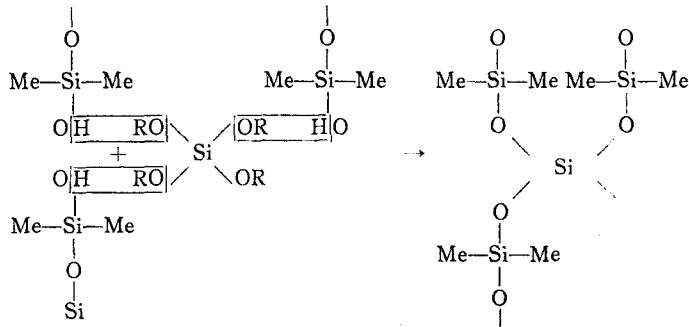
(※ Organosiloxane 은 250°C 의 空氣中에서 100 시간 가열되었다)

위 table 에서 silicon 原子에 붙은 炭素鎖에서 極性置換體의 影響에 關한 一般原理를 興味롭게 나타내었다.

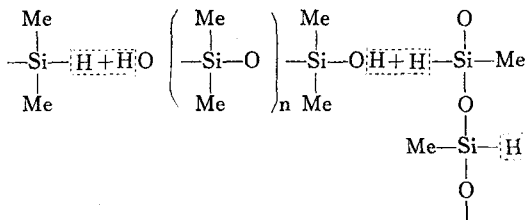
### 3-4 低溫性

Dimethylpolysiloxane 의 methyl group 의 약 5~15%가 phenyl group 에 依해서 置換되었을때 耐寒性에 特히 좋은 silicon 고무가 얻어진다. dimethyl polysiloxane gum 으로부터 加黃된 고무는 -50°C 에서 부서지는 形態로되며 彈性을 잃는데 반면에 methylphenylpolysiloxane 을 根據로하는 고무들은 -100°C 정도의 低溫에서도 彈性을 維持하며, Young's modulus 가 10,000lb/sq. in 이상의 數値를 나타낸다. 이러한 特性은 溫度가 낮을 때 重合體가 굳어지는 傾向을 停止시키고 分子間의 잡아당기는 引力을 減少시키는 phenyl group 이 不規則하게 polymer chain 에 分布되

어 있는데 起因되는 것이다. 어쨌든 正常溫度에서 많은 phenyl 基를 갖고 많은 分子量을 가질수록 polysiloxane 은 固體狀態에 가깝고 따라서 Ph/Me의 比를 증가시키는 것은 分子에 있어서 유연성을 감소시키는 原因이 되는 것이다. Phenyl group의 導入은 Silicon 原子에 phenyl group이 한개가 붙어 있든지 또는 두개가 붙어있든지 간에 그런고무의 brittle point(脆弱點)을 낮게 해준다.  $\beta$ -cyanoethyl,  $\gamma$ -cyanopropyl group에 의한 phenyl group의 置換은 低溫柔軟性を 주며, 이는  $-120^{\circ}\text{C}$ 에서의 最低 stiffening point(頑固點)가 dimethyl-diphenyl 또는 dimethyl-phenylmethyl silicone의 그것과 比較될 만하다.  $\gamma$ -trifluoropropylmethyl



이런 고무를 만드는 mechanism은 위에서 보는바와 같이 dibutyltin dilaurate와 같은 有機錫化合物과 酸, 鹽基, 金屬鹽과 같은 觸媒의 存在하에서 tetrafunctional silicon ester로 重合體를 凝縮시켜서 만드는 方法과 類似하며 이에 대해서 Nitzsche와 Wick氏가 詳細히 記述해 놓았다. 또 다른 方法으로는 차거운 狀態下에서 SiH 原子와 silanol group을 反應시켜 加黃시킬 수도 있다. 萬一 아래 式에서 dimethylpolysiloxane의 n가



室溫에서 加黃된 silicon 고무는 다른 silicon 고무에 比하여 電氣의 性質 및 耐熱性이 特히 優秀하나, 그의 mechanical properties가 若干 復雜한 便이다. 이는 電氣分野에서 potting, encapsulating, caulking 등으로 많이 쓰이며 伸縮성이 좋은 耐熱 mold를 만드는 데도 사용된다.

#### 4. 고무의 物性に 關係되는 各成分의 影響

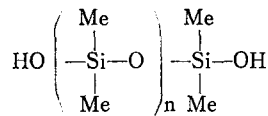
前項에서 記述한 몇 가지 特殊製品들에 關해서 合成 고무(fabricated rubber)의 性能에 對한 고무 重合物의

siloxane 단위를 포함하는 LS-53의 低溫性은 이의 脆弱點이  $-68^{\circ}\text{C}$  頑固點溫度가  $-61^{\circ}\text{C}$ 로서 밝혀졌다.

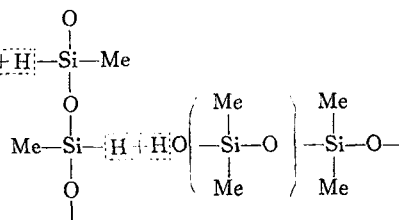
3-5 室溫加黃고무(R. T. V. 고무)

Polysiloxane rubber gum의 末端 group을 trimethylsilyl로 置換시켜 그 end group이  $-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{OH}$ 로 되는 重合體는 실온에서 10分~1時間內에 適當한 觸媒에 依해서 고무로 加黃되며 그 反應性은 添加되는 觸媒의 量에 따라 增加된다. 이런 物質들은 重合體와 充填劑를 합쳐서 한 묶음, 그의 다른 觸媒로 2個의 묶음으로 分類해서 市販되고 있다. 重合體들을 적당량의 크기로 잘라서 加黃되기前에 열고 流動性이 있고 높은 粘度를 갖는 고무풀을 만들어 사용한다.

1,000에서 10,000 사이라면 흔히쓰는 充填劑들과 약간



의 methylpolysiloxane(methyl-hydrogen polysiloxane)과 觸媒의 存在下에서 차거운 條件으로 混合配合를 하면 그 架橋結合은 silicon 고무처럼 이루어진다.



側鎖置換效果를 說明했고 다음은 다른 成分 卽 fillers, curing catalysts, additives와 그 量의 變化가 고무의 物性に 어떤 影響을 주는가에 對하여 記述하고자 한다. 充填劑와 加黃觸媒의 기능에 對해서는 彈性體 理論의 概念에 依해서 잘 알려져 있다.

고무같은 性質의 必須條件은 重合分子性분이 單量體 單位의 매우 긴 사슬을 가지며 그 사슬은 加黃되거나 架橋結合하기 前에 실제로 가지가 없는 直線狀態이다. 架橋結合 과정에서 分子鎖는 化學結合에 依해서 걸려 있는데 이는 重合鎖에서 分離點이 넓게 配列되 있기때

문에 隣接한 架橋物 사이에는 數百個의 單量體가 있을 수도 있다. 그 사슬은 3個의 크기로 불규칙하게 꼬여 있으나 架橋結合이 取해지는 位置를 分離시키는 外的 힘을 利用하여 이를 直線化 시킬 수 있다. 架橋結合된 集合體들은 원 energy 狀態로 되돌아가려고 하는 伸縮力(retractive force)과 結合鎖를 直線化시키려는 힘으로부터 생기는 Entorpy의 減少를 妨害시킨다. 이런 理想的인 고무에서 이는 內包하고 있는 에너지만이 要求되지만 實際로는, 內部分子力이 역시 使用되어진다. 이런 고무는 높은 伸張率을 갖는 天然고무처럼 環狀結晶性의 形態로 되어 그 고무의 靱靱도를 크게 해준다. 한편 Silicon 고무의 경우에는 內部分子力은 매우 弱하며 引張強度는 겨우 50 lb/sq. in 을 약간 상회하는 정도이다. 一般的으로 고무의 引張強度는 그 system에 粉末狀態가 고운 充填劑의 添加에 依해서 增加 시킬 수 있다. 이런 充填劑는 補強充填劑라고하며 이들은 分子鎖를 움직이도록 하는 일을 增加 시키므로서 補強役活을 하는 것으로 알려졌다.

이 理論에 依하면 充填劑와 密着된 重合分子들의 움직임은 이 分子들의 stretching force 下에 system이 流動性을 가질때 充填劑 알맹이에 重合鎖의 繼續의 接着作用 및 落着作用을 하는 것이다.

Polybutadiene 과 Buna S 와 같은 非結晶性 有機質고무들은 그들의 引張強度가 200~300lb/sq. in 程度이지만 充填劑로 補強된 고무는 그 10 倍로 2,000~3,000 lb/sq. in 의 強度를 갖는다. 天然고무 및 Neoprene 같은 結晶性고무들의 이와 相應하는 增加는 약 1.6~1.7 倍로서 天然고무의 경우 補強後에는 2,900 lb/sq. in 미 단에서 4,600 lb/sq. in 가 된다.

한편 silicon 고무에 關해서 약 2,000 lb/sq. in 에 가까운 強度로 補強기 爲해서 Unfilled gum의 強度를 factor 가 40 까지 올리려는데 그 補強의 重要性이 있다. 이런 고무 重合物은 모두 數 10 萬의 分子量을 갖고 있다. silicon 고무는 分子量이 50 萬의 單位를 갖는 線上重合物인데 單一重合鎖는 5 萬~10 萬 單位別로 구성되어있고 過酸化物的 適當量으로 加黃했을 때 各 架橋結合 사이에 平均 200~500 單量別로 各 사슬 當 20~50 個의 架橋結合體를 가지고 있다.

#### 4-1 充填劑

Silicon 고무의 充填劑로는 2個의 중요한 기준이 있다. 첫째로, 사용될 때 고무와 혼합 시키는 狀態에서의 安全性과 둘째로는 다른 고무 配合物에 對한 化學的 活性度 이런 問題에 대한 基準은 어떤 無機酸化物和 그 鹽 및 여러가지 type의 silica에 適合한 充填劑에 限定한다. 왜냐하면 이는 free radical의 acceptor로서

強하게 作用하기 때문에 carbon black이 不包和 elastomer와 고운 過酸化物과는 加黃作用을 妨害받지 않지만 benzoyl이나 이와 類似한 type의 過酸化物들과는 加黃作用을 制限받는다. 따라서 carbon black이 아닌 充填劑는 一般的으로 電氣的傳導性이 必要없는 用途로 쓰이고 carbon black은 이에 제한을 받지않고 強力한 補強役割을 할 수 있다.

充填劑의 主機能은 充填되지 않은 silicon gum이 若干의 粘性을 가지며 別로 대수롭지 못한 物性을 갖는데 이를 加黃시키므로서 物性的 커다란 補強을 나타낸다. 補強에 關한 어떤 뚜렷한 理論은 아직 밝혀지지 않았지만 어쨌든 補強作用을 하는 모든 充填劑는 specific surface가 높다는것이 常識화된 要因이다.

充填劑의 알맹이의 크기가 500Å 이하로 떨어질때 補強力이 빠르게 上昇하는 silicon 고무에 대해서 이에 關한 理論이 確立되어 졌다. 普遍的으로 흔히 使用되고 있는 좋은 充填劑는 그 알맹이의 크기가 30~300Å의 範圍로 人爲적으로 만든 silica group들로 specific surface는 400sq. m/g 이상이나된다 代表的인 例로서 silicon tetrachloride (Aerosil, Cab-o-Sil)를 연소시켜 만든 發煙 Silica와 沈澱 Silica (Hi-Sil) 그리고 Aerogels (Santocel) 등이 있다. 또한  $\gamma$ -alumina 같은 無機酸化物도 이 部類에 屬한다. 이는 最大로 伸張된 重合鎖의 길이에 對해서 充填되는 filler의 알맹이 크기가 10,000Å으로 半補強性充填劑이다. 充填劑는 物性 補強外에 mould의 수축, 熱膨脹 및 공정상의기능 등 고무의 物性을 조정시키기도 하며 특히 고무의 價格이 올라가지 않도록 하는데 큰 중요성이 있다. 이런 充填劑의 type은 알맹이의 크기에 따라 大體 補強, 半 또는 非補強形으로 分類했다.

이런 充填劑들 중에서 가장 좋은 것은 silica로 補強되는 充填劑이다. 이들이 siloxane gum과 섞여질수 있는 範圍는 그들의 表面積과 表面水化度(degree of surface hydration)에 달려있다. 그래서 水性媒介體(aquous medium)로부터 沈澱에 依해서 만드는 Hi-Sil은 gum 100에 對하여 最大로 70~80%의 範圍로 配合 시킬수 있고 無色の Aerosil, Santocel C 등은 60% 정도 配合시킬 수 있다. 그런 데 한가지 困難한 點은 이 充填劑가 濕氣에 露出되면 表面水化를 若干하브로 이때는 40% 밖에 섞여지질 않는다. 또 silicon gum은 몇대로 주무를수 있는 유연성 물질이 되어버리고 發煙 silica는 構造조절없는 고무配合物이 mill上에서 비교적 깨어지지 않는 고무와같은 상태로 빨리 變化되는 문제가 생긴다. 이에 對照的으로 水화된 silica는 쉽게 원상태로 된다. Gum 重合物에 表面疎水性을 나타내는 粉末狀態가 고운 silica 補強充填劑의 配合는 이것이

Table 2. Silicon 고무에 관한 各充填劑의 物性

|   | Filler                  | Type                          | Manufacturer                       | Surfacearea (Sqm/g) | Particle diameter ( $\mu$ ) |
|---|-------------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Rein-forcing filler                         | Aerosil FK <sub>3</sub> | Fume Silica                   | Degussa                            | 175                 | 0.010~0.040                 |
|   | " 2491                  | "                             | "                                  | 300                 | 0.005~0.020                 |
|   | " 2491/380              | "                             | "                                  | 380                 | 0.003~0.015                 |
|   | Santocel C              | Silica aerogel                | Monsanto Chemical Co.              | 150                 | 0.030                       |
|   | Hi-Sil X <sub>303</sub> | Precipitated Silica           | Columbia Southern Chemical Co.     | 160                 | 0.022                       |
| Semi-reinforcing and non-reinforcing filler | Celite Supertloss       | Diatomaceous silica           | Johns Manville                     | —                   | 2~4                         |
|   | Winnofil                | Coated calcium carbonate      | Imperial Chemical Industries       | —                   | 0.05~0.10                   |
|   | Zircosil 5              | Zirconium silicate            | Associated Lead Manufacturers Ltd. | —                   | —                           |
|   | Witcarb R               | Calcium carbonate             | Witco chemical Co. Ltd.            | 32                  | 0.050                       |
|   | Calsil                  | Precipitated calcium Silicate | Degussa                            | 40~50               | 0.050                       |
|   | Neo Noracite            | Quartz                        | Malvern Minerals Co.               | —                   | 0.7                         |

炭水化合物 coating 이 되어 물을 튀기는 親有機性 物質과 쉽게 섞어진다. 이 coating compound 는 液體相이나 蒸氣相에서나 充填劑표면과 化學反應을 하게되며 例로서 "Valron estersil"은 butyl ester 로서 coating 한 silica 充填劑이다. 이런것들은 silicone gum 에 즉시 분산되고 重合體의 줄기에 모여지는 것을 감소시키기 爲해서 調節된 溫度로서 物性的 變化를 改善시킨다. 여하간 200°C 以上에서 그 coating 은 고무의 部分的 脫色現象 및 物性的 顯格한 減少를 가져온다. 液體 또는 蒸氣相 에서든지間에 methylchlorosilane 은 水化된 silica 의 表面 hydroxyl group 과 即時反應하여 그들의 有機 group 이 siloxane 結合을 통해서 filler 表面에 永久히 附着하게 된다. 지금까지 이의 適合한 取扱方法에 對해서 모든 研究가 이바지되어왔지만 filler 가 gum 에 쉽게 wetting 하는것은 改善되었으나 不幸히도 이에 대신하여 filler 의 凝固現象을 가져왔으며, 加黃된 고무의 物性的 改善은 失望的이었다. 卽 Aerosil 같은 特級發煙 silica 와 silica aerogel, fume silica, precipitated silica 같은 補強充填劑로 配合된 未加黃 silicon 고무配合物은 室溫에서 1日程度의 放置로서 그 配合物은 딱딱해지고 절겨진다. 이런 變化는 development of structure 로서 說明되는데 이는 構造上에 어떤 snap (放害物)의 存在로서 配合物의 유연성을 저해시키며, milling 에 依해서도 이를 회복시킬수가 없게 한다. 이런 問題가 고무配合時 充填劑를 于先的으로 添加시키는 方法으로서 多少解決되어졌고, 特許集에는 疎水性 filler 로서 ether 용액으로 室溫에서 처리한 dimethyl-

polysiloxane 과 같은 流動 silicone 과 또는 250°C 에서 octamethylcyclotetrasiloxane 과 配合處理 시키는 方法에 對해서 수록되어 있다.

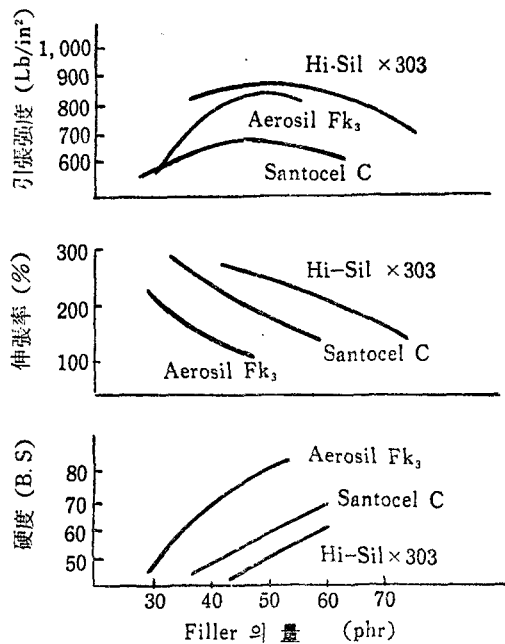


그림 1. 加黃고무 物性에 對한 充填劑의 效果  
Silicon gum 100, filler 30~70, benzoyl peroxide 1.5

加黃된 고무의 mechanical properties(最高引張強度, 伸張率, 強度)에 對한 充填劑의(Aerosil FK<sub>3</sub>, Santocel C, Hi-Sil X<sub>303</sub>) 凝縮效果에 關해에 그림 1에서 잘 나타내고 있다.

3가지 充填劑의 경우에 있어서 filler의 增加에 따라 硬度는 漸進的으로 增加하고 伸張率은 이와 反對로 減少한다. 引張強度는 filler의 增加에 따라 比例的으로 漸漸增加되다가 filler의 添加量이 50phr을 超過하기 如作하면서 부터 떨어지기 如作한다. 이런 것들은 單一充填劑를 添加 시키므로서 多樣한 硬度 및 物性的 變化를 抑制 시킬수는 없으나 半 또는 非補強充填劑를 附加의量混合 시키므로서 滿足할만한 物性を 調整시킬 수 있으며 또한 充填劑의 形態가 加黃時間과 溫度關係로 Silicon 고무의 物性變化에 影響을 미칠수 있다.

모든 加黃劑가 低溫加黃만이 주어진다면 配合이 끝난 後의 配合物속의 固形殘渣物이 이를 分解 시킬수도 있기 때문에 實際로 고무의 加黃形態는 加黃觸媒의 種類 및 製品의 必要에 依한 用途에 따라 몇 가지 factor를 가지고 있다.

이에 對한 한 例로서 電氣의性能, 藥品調劑用 및 적당한 伸縮性を 必要로 하는 用途에 이런 殘渣物들의 存在는 크게 害가 될수 있으며 따라서 이는 높은 溫度에서 再加黃시켜 分解物을 가능한만큼 많이 除去시킬 必要가 있다. 附加하면 이는 物性的 平準을 爲해서 operating temperature를 可能한 限度로 올려서 後加黃을 시키는것은 흔히 있는 일인데 200~250°C에서 6~24時間 露出시키는 것이 正常이나 加黃劑의 性質에 따라 若干 다를 수도 있다. 이런 後加黃을 하며 3가지 基本 補強充塡를 含有하는 고무는 경도(B.S)가 20° 이상을 上廻한다. Hi-Sil과 Santocel을 含有하는 고무는 이의 少量만으로도 引張強度가 變化하며 軟性を 若干 喪失하는 反面에 重荷重에는 견디는 힘이 多少 增加되지만 이런 境遇에는 伸張率은 減少된다.

그러나 Aerosil을 含有한 고무는 引張強度가 1,500 lb/in<sup>2</sup> 이상을 나타내고 伸張率도 750%를 나타낼때 150°C에서 짧은 時間의 after cure後에 그 物性的 最高值에 도달하게된다. 그 以上의 溫度에서는 老化現象을 가지며 그림 2에서 보여주듯이 어떤 특질적인 모양으로 기울어지고 있다. 이 變化율은 after cure의 첫번 몇 時間동안은 매우빠르나 그 後는 aging이 오래 繼續될 때 느린 變化를 나타내는 것과 같이 그 物性は 점차 떨어진다. 낮은 온도에서 物性は 漸次로 기울어지다가 最終에는 上昇하기 때문에 이의 適切한 利用을 爲해서 加黃의 最低狀態를 取하는 데는 항상 注意가 要된다.

Silicon 고무에 있어서 Aerosil과 Silica系 다른 充填劑

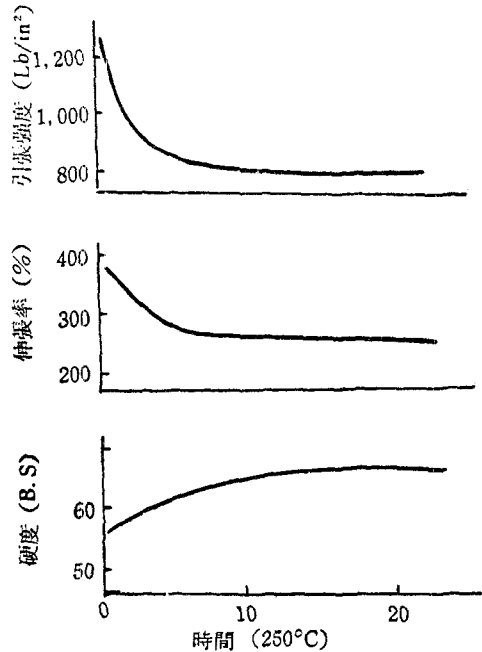


그림 2. Aerosil로 補強된 고무의 物性에 關한 熱老 化效果

Silicon gum 100, Aersil FK<sub>3</sub>, 400, benzoyl peroxide 1.5,

와의 또 다른 差異點은 水分吸着性이다. 室溫에서 물속에 浸水시킨 Santosil, Aerosil, Hi-Sil을 各各 含有한 Silicon 고무의 물의 吸水는 그림 3에서 보여주듯이 30日間の 浸水後에 Santocel-filled 고무는 重量이 約 10%까지 增加되고 Hi-Sil-filled 고무는 約 20%, 반면에 Aerosil-filled 고무는 0.5% 이하로 增加되었음을 보여준다. 따라서 Aerosil을 含有한 고무는 水分과 接觸이 많은 곳의 電氣用品의 附屬으로서 추천되고 있다.

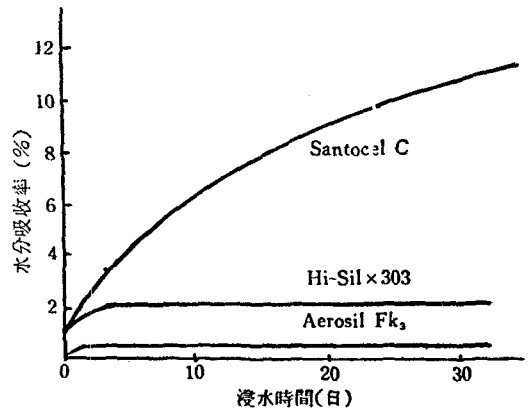


그림 3. Santocel, Aerosil, Hi-Sil로 補強된 고무를 室溫에서 浸水시켰을 때의 水分吸收率.



그러나 Hi-Sil 을 함유한 고무도 高溫에서 吸收된 물이 氣泡를 만들어 나중에 氣化 gas 로서 遊離되는 利點이 있다.

#### 4-2 加黃劑

위에서 說明한바와 같이 silicon 고무는 有機過酸化物的 作用으로 正常的인 加黃이 이루어 지지만 vulcanisation 은 高 energy 를 가진  $\gamma$ -radiation 에 依해서 또한 影響을 받을 수 있다. 不包和된 polysiloxane 은 이 目的을 爲해서 매우 活潑한 過酸化물이 要求된다. 過酸化物的 2 가지 group 의 例로서 Table 3 에 열거했다.

Table 3.

| Highly active peroxide for saturated siloxanes | Less active peroxide for vinyl siloxane |
|--|---|
| Benzoyl peroxide                               | Di-t-butyl peroxide                     |
| 2,4-Dichlorobenzoyl peroxide                   | Dicumyl peroxide                        |
| t-Butyl perbenzoate                            | t-Butyl peracetate                      |

上記 過酸化물은 normal 溫度에서 數個月間 silicon 고무配合物中에서 安定하다. 그 고무가 熱이 加해졌을 때는 加黃觸媒인 free radical 의 存在로 過酸化물은 崩壞된다. Table 4 에서 豫備加黃溫度를 나타냈는데 이는 過酸化物的 critical temperature 에 依存되는 것으로서 一般的으로 活性이 적은 過酸化物的 効果의인 加黃을 爲해서 150°~170°C 의 範圍의 比較의 높은 溫度를 必要로하는 것이다.

Table 4. Silicon 고무의 前加黃 溫度

| Catalyst                     | Critical Temperature (°C) | Set-Cure temperature (°C) |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 2,4-Dichlorobenzoyl peroxide | 60-70                     | 115                       |
| Benzoyl peroxide             | 70                        | 125                       |
| t-Butyl peracetate           | 90                        | 140                       |
| Dicumyl peroxide             | 100                       | 150                       |
| t-Butyl perbenzoate          | 90                        | 150                       |
| Di-t-butyl peroxide          | 100                       | 160                       |

한편 2,4-dichlorobenzoyl peroxide 는 80°C 以上の 溫度에서 순식간에 分解된다. 이런 加黃 system 에서 活性이 적은 過酸化물이 갖는 利點이 더러 있다.

i) 精巧한 加黃 cycle 의 使用없이 고무를 2 inch 以上の 두께로도 加黃시킬 수 있으며

ii) 이런 過酸化物的 分解物은 酸性도가 弱하며 活性 過酸化물보다 揮發性이 더 좋으며 加黃된 고무는 再重合을 하려하지 않는다.

iii) 加黃된 고무는 toxic 添加劑를 加하지 않고도

compression-set 를 좋게할 수 있으며

iv) 그리고 carbon black 을 filler 로서 많이 使用할 수가 있다.

Benzoyl peroxide 같은 過酸化물은 乾燥狀態에서 熱과 摩擦에 매우 敏感하기 때문에 暴發의 危險이 있으므로 이를 항시 溶液속에서 넣어 分散狀態로서 使用한다. 流動 silicon 은 고무와의 兩立성과 그자체의 安全性때문에 이 目的을 爲해서 아주 適合하다. Silicon 고무에 配合되는 加黃劑의 量은 고무 100 에 對하여 0.3~3 part 範圍가 정상이나 一般的으로 1% 미만이 가장 좋은 結果值를 갖는다. 이는 加黃된 고무의 物性에 基準을 둔것이다.

加黃된 고무에서 그속에 配合된 加黃劑가 增加하면 硬度的 上昇을 가졌오고 또 引張強度도 若干 上昇되나 伸張率은 떨어진다.

여러 重合物中에서 silicon 彈性體는 높은 energy 放熱을 하며 架橋結合을 하는데 methyl siloxane 은 Si-CH<sub>2</sub>-Si 와 Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si 結合을 가지며 于先의 으로 結合을 한다. Silicon 의 경우 이 方法은 特別한 技術의 應用이 要求되며 設備가 매우 비싸기 때문에 아직 普遍化되진 않았으나 이 方法의 利點은 加黃된 고무가 分解物인 酸性過酸化물로 아무런 影響을 받지 않기 때문에 더욱 安定하리라고 기대되고 다른 過酸化물이 使用될때 보다 더 越等한 電氣의 性能을 갖는다. 高 energy 放熱의 몇 가지 原因으로서는 高分子量인 流動 polysiloxane 으로 elastic gel 을 만듦으로서 생기고 또 이와 類似한 非加黃고무 配合物로부터 silicon 고무가 gum 이 만들어질때라고 생각된다. 이런것들은 高 energy 電子(—높은 電壓의 靜電氣의 根原 卽 Vander Graaf 發電機로부터 생기는—)를 包含하고, 둘째로 Harwell 에서의 原子堆 B. E. P. O 의 放熱 및 放射線元素 Co<sup>60</sup> 에서 나오는 純粹한  $\gamma$ -放射線, conventional target 에서의 X線, 加速裝置 卽 Cyclotron-accelerated 에서 重水素(D)를 만들때 생기는 中性子 放熱을 포함하고있다. 原子堆 個當 放熱이 dimethyl polysiloxane 의 單量體單位로 約 2.2%를 架橋結合시킴을 알아냈다. 放射線에 依해서 黃화된 silicon 고무는 過酸化물로 加黃시킨 고무와 같이 높은 溫度에서의 優秀한 物性を 갖는다. 그 架橋의 量은 放射線投與에 正比例한다. 酸化에 依한 경우처럼 分子當 1個의 架橋는 流動 silicon 이 gelation 하기 充分하다.  $\gamma$ -放射線에 露出시킨 silicon 고무의 使用에 對해서 繼續 조사하고 있다.

Phenyl group 을 包含하고 있는 silicon 들은 방향족 ring 을 가진 다른것들 보다도 더 低抗性이 크며 이는 分子構造의 崩壞없이 더욱 放射性 energy 를 吸收할 수 있다.

Dimethyl polysiloxane 은 放射線에 若干 反發하지만 methyl vinylsiloxane 을 포함하고 있는 고무는 phenyl 과 dimethyl 형 사이의 中間化合物을 形成하게 된다.

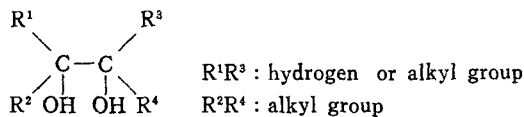
#### 4-3 其他 添加劑

Silicon 고무에 別로 重要치않은 그 外의 配合物들은 熱老化性を 改善시키는 物質, 顏料, 또 貯藏時 構造形成을 遲延 시키거나 妨害하기 爲한 物質들, 그리고 지금은 쓰지않는 cadmium, mercuric 및 mercurous 化合物이 compression-set 를 줄이기위해 쓰여졌다. 이런 成分들은 添加劑 또는 補助配合劑로서 알려졌다.

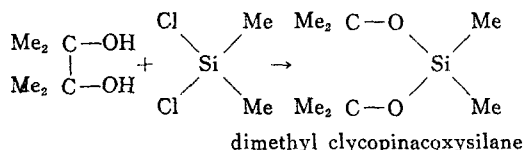
Silicon 고무를 250°C~300°C에서 露出했을 때 徐徐히 彈性減少를 가져오며 그 수명을 짧게 한다. 이런脆弱성은 어떤 熱老化防止劑의 添加로서 遲延시킬 수 있으며 가장 効果의인 것으로서 ferric oxid (red iron oxide)가 있으며 이 酸化物 數%의 添加로서 最少限 고무의 壽命을 300°C에서 7日間 延長시킬 수 있다. 색이 있는 成分을 使用하는 것은 別로 좋지 못하기 때문에 barium zirconate, zirconium silicate, ferricoctoate (2-ethyl hexoate) titanium dioxide 등이 가장 좋다. 물론 顏料들도 같은 條件下에서 다른 成分들과 같이 安定하고 無機酸化合物들은 高溫에서도 正常的으로 使用된다. Aerosil 充填劑를 含有한 配合고무는 短時間동안 plastic 性質을 가지나 即時 彈性狀態로 돌아가고 數日後에는 그의 plastic 性質은 milling에 依해서도 다시 회복 시킬 수 없다. 이 非可逆構造는 配合과정에서 그 stock의 構造調整劑(structure-control agent)數%를 添加시키므로서 調節시킬 수 있으며 이의 構造는 hydroxylated silane, siloxane 으로서 R'O · (R<sub>2</sub>SiO)<sub>z</sub> · R'의 유도체를 含有하는 添加劑 들이다. 여기에서 R 은 hydrocarbon group 이고 R' 는 hydrogen 또는 hydrocarbon group 이며 Z 는 1에서 5까지의 정수이다.

Diphenyldimethoxysilane 은 이의 代表的인 部類로서 쓰여지고 있다.

構造調整劑의 다른 type 으로 alkoxy 또는 chlorosilane 을 아래와 같이 dihydric alcohol 과 함께 縮合作用에 依해서 얻어지는 것이 있다.



dimethyl silane(dimethyl cyclopinacoxysilane)은 이 type의 한 例이다.



이런 種類의 添加劑들은 silicon gum 과 作用을 하는데 于先의으로 充填劑表面에서 hydroxyl group 과 反應해서 重合物的 combination 을 防止시킨다. 附加的으로 phenyl group 을 갖는 添加劑들은 加黃된 고무에서 伸張率의 增加를 가져오게 한다.

Silicon 고무에 polytetrafluoroethylene (Teflon, Fluon)의 添加는 引裂強度, 耐油性 및 壓縮늘음率을 좋게 해준다.

Polytetrafluoroethylene 을 未加黃고무와 milling에 依해서 실험같은 particle 들이 계속적인 網狀을 形成하며 結合되어 加黃된 고무와같은 狀態로된다. 이는 引裂強度에 效果가 아주 좋으며 引張強度도 若干 좋게 해준다. polytetrafluoroethylene 과 silicon 고무는 plastic 性質의 差異때문에 結合이 잘 안되며 歪曲現象이 일어나며 moulding 및 押出時 型에 들러붙는 傾向을 갖는다. Silicon 고무에 Fluon 을 4/100 加했을 때의 物性を 보면 Table 5 와 같다.

Table 5. Fluon 을 含有한 고무의 物性

| Property                     | Parts by weight of Fluon C. D. 1 per 100 part of E 340/70 (I. C. I. Ltd) |     |     |     |
|------------------------------|--|-----|-----|-----|
|                              | 0  | 1   | 2   | 3   |
| Hardness(°B. S.)             | 70   | 72  | 74  | 76  |
| Tensile strength(lb/sq. in.) | 850  | 900 | 950 | 100 |
| Elongation(%)                | 90   | 90  | 100 | 100 |
| Tear strength(lb)            | 13   | 16  | 21  | 39  |
| Comperession set(%)          | 6.0  | 6.8 | 7.2 | 7.2 |

#### 參 考 文 獻

1. Dunham, M. L., Bailey, D. L., & Mixer, R. Y., *Indu. Eng. Chem.*, **49**, 1373. (1957)
2. G. G. Freeman, *Silicones*, **4**, 68. (1962)
3. Williams, T. C., Pike, R. A & Fekete, F., *Indu. Eng. Chem.* **51**, 939. (1959)
4. Gehman, S. D., Woodford, D. E., Wilkinson, C. S., *Indu. Eng. Chem.* **39**, 1108. (1947)
5. Gate, P. A. J., *Trans, F. Plastics Inst.* **28**, 194 (1960)
6. Fisher, D. J., Chaffee, R. G., and Warrick, E. L., *Rubber Age*, **88**, 77. (1960)
7. 李仁圭: 고무技術協會誌 **3**, 49 (1968)