

Silicone Elastomer 에 關하여 (其二)

李 鎮 范※

5. Silicone 고무의 一般의 性質

Silicone 고무의 特性은 高溫에서의 安全性, 低溫에서의 彈性保存 그리고 電氣의 性能이 매우 優秀하다는 것이다. 150°C 에서는 時間의 制限없이 아무런 物性的 變化가 없으며 250°C 에서도 얼마 동안은 彈性的 安全性을 維持한다.

또한 室溫에서는 天然고무 및 그外 다른 有機合成고무에 比하여 그 物性が 손색이 있지만 degree of inferiority 는 지난 10年동안 매우 개선되었으며 아직도 漸進的인 개선이 進行되고 있다.

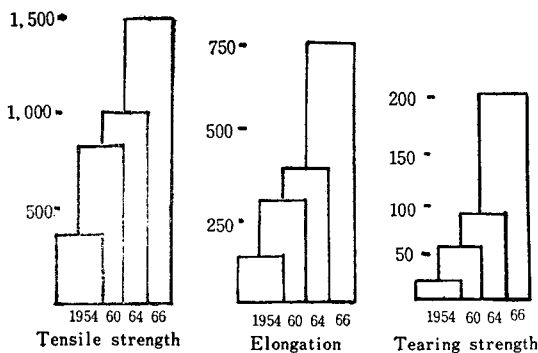


그림 4. 1954~1964 間의 物性的 漸進的인 增加

Meal 과 Lewis 에 依해서 보여 준 위 그림표에서 silicone 고무의 強度는 현저하게 개선 되었으며 인열강도 및 신장률 역시 현저하게 증가됨을 보여 주었다. 그의 室溫에서 측정할 수 있는 物性은 아래 Table 6에 요약하였다.

補強 및 半補強 filler 로 充填한 凡用 silicone 고무는 200°C 정도에서는 그 物性的 커다란 變化가 없지만 250°C 이상에서는 서서히 embrittle 현상을 일으킨다.

Table 6. 250°C 에서 24 時間 curing 시킨 후 20°C 에서 測定한 silicone 고무의 物性值

Tensile strength(1b/in ²)	500~1000
Elongation at break(%)	100~400
Hardness(B.S)	40~50
Compression set(% , after 24hr, at 150°C)	20~50
Minimum useful temperature(°C)	-55
Maximum useful temperature(°C)	250
Linear shrinkage(%)	2 ⁻⁶
Thermal conductivity(cal/cm ² ×t(set)×°C×cm ⁻¹)	7×10 ⁻⁴
Dielectric strength(V/mil at 50% R.H.)	500
Volume resistivity(Ohm-cm)	10 ¹⁶
Power factor(60c/s)	0.003
Dielectric constant(60c/s)	3~6

그러나 高溫添加劑 및 耐熱性 filler 를 포함할 때는 315°C 정도에서도 얼마간 自己의 수명을 유지시킨다. 그림 5 에 열처리제에 의한 silicone 고무와 다른 有機質 고무와의 程度 比較를 보여 주고 있다.

그림 5 에서 볼 수 있듯이 200°C 에서 다른 有機質 고무의 物性低下 現象에 比해 silicone 고무의 優秀性은 더욱 強調되고 있다. 有機質고무中的 acrylonitrile 고무만이 이 溫度에서 多少 저항하나 時間이 흐를 수록 굳어지는 現象을 이르키며 72 時間 後에는 表面龜裂을 일으키며 crack 이 增加한다. 高溫에서의 物性測定은 실제로 어렵기 때문에 實際 作動溫度와 부합하는 數個의 data 만이 有用된다.

Konkle, McIntyre 와 Fenner 등은 9 개의 有機質고무(天然고무, SBR, butyl rubber, Neoprene rubber, nitrile rubber, polyacrylic rubber, poly FBA, Acrylon BA-12 및 Hypalon)와 20~250°C 의 溫度範圍에서 silicone 고무와의 物性比較에 關해서 試驗 및 調査를 했다.

※ 國防科學研究所

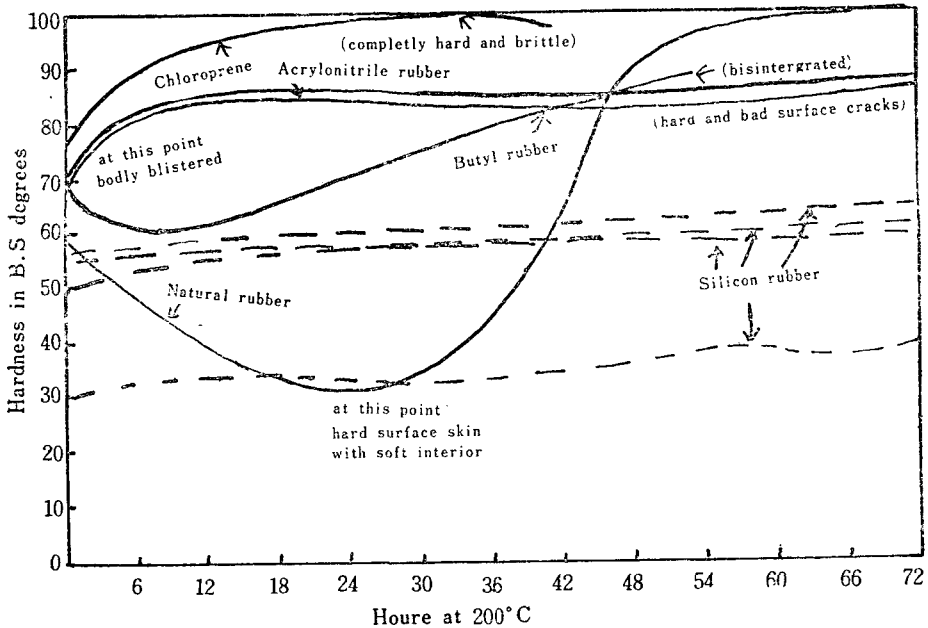


그림 5. 열처리제에 의한 silicone 고무와 다른 有機質고무와의 200°C 온도에서 경도의 比較

(그 specimens은 物性試驗을 하기 위한 溫度에서 15 分間 豫熱시킨 후에 만들어진다). 이 모든 고무는 試驗溫도의 增加에 따라 대체로 物性이 떨어지나 Acrylon BA-12와 silicone 고무만이 다소 elasticity를 유지하고 있다. 250°C의 熱老化試驗에서 다른 有機質고무는 4 時間만에 모든 고무성질을 잃지만 silicone 고무는 2 주 일 후까지도 引張強度 및 伸張率이 甚하게 떨어지지 않는 點으로 보아 試驗된 有機고무의 어떤 것들 보다는 silicone 고무가 250°C에서 적어도 80 時間 정도는 그 수명을 유지할 수 있다는 결론을 얻었다. 天然고무와

chloroprene 고무와의 比較에서 처럼 저온에서 silicone 고무에 의한 flexibility의 維持는 0°C에서 -87°C의 範圍에서 그의 torque의 比較로서 그림 6에 나타내고 있다.

Chloroprene은 -23°C에서 매우 stiff(torque above 5cm/sq·mm)하게 되고 天然고무는 -37°C에서 stiff하게 되나 반면에 silicone 고무(standard grade)는 -50°C 이상에서, 特別低溫級은 -83°C 이상까지도 그들의 flexibility를 維持시킨다.

silicone 고무는 peroxide catalyst로 架橋結合 後에 實

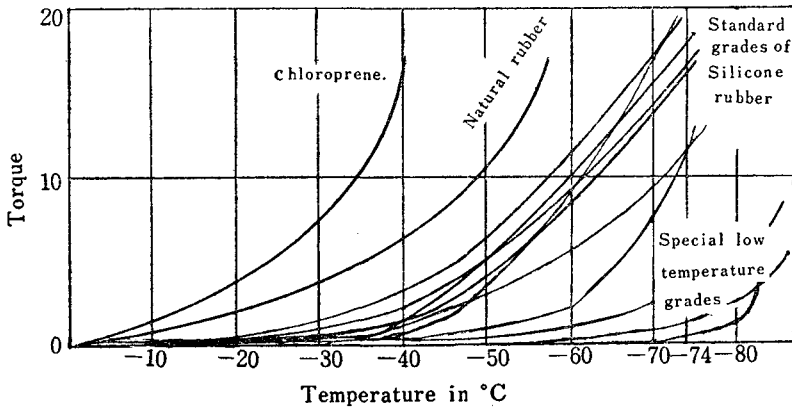


그림 6. 低溫에 對한 silicone 고무와 다른 有機質고무와의 廻轉偶力(Torque) 比較

際로 하전을 띄지 않는 狀態로 남아 있는 high-viscosity fluid의 그것과 類似한 電氣의 性質을 가지며 catalyst의 decomposition products는 적당한 after curing에 依해서 除去되어 진다. 이는 높은 位置에 多量 濃縮되어 있는 ozone, 그리고 높은 電壓下에서의 corona discharge에서 發生하는 ozone에 對해서 그 抵抗性이 特히 優秀하다. 天然고무와 chloroprene 고무를 짧은 期間 ozone에 露出시켰을 때 表面分解(surface degradation) 現象이 일어나나 silicone 고무는 이와 같은 條件下에서 數千時間 露出시킬 지라도 뚜렷한 變化를 보여주지 않는다. arcing時에도 silicone 고무의 抵抗性은 많은 有機絶緣物質에 比해서 매우 優秀하다.

corona discharge時 silicone 고무의 抵抗性은 mica(운모)에 가깝고 이에 flexibility를 동반하는 利點을 갖고 있다. Reynold는 silicone 고무가 corona-resistance를 갖는 어떤 flexible 物質中에서 唯一한 것이며 高溫에서 장시간 동안의 ozone 露出에서도 그 耐 ozone 性이 매우 우수함을 結論했었다.

汎用 silicone 고무의 電氣의 性質에 關해서 Table 6에서 보여준 바와 같이 그들의 防水性 때문에 酸, 鹽, 鹽基와 같은 대부분의 化學試藥의 水溶液에 依해서 그리 甚한 影響을 받지 않는다. 그러나 強酸과 強알카리의 濃縮된 溶液과 接觸시키므로서 depolymerize된 다 이런 現象은 可逆現象으로서 silicone 고무가 酸 또는 알카리 促進劑 殘餘物과 水分의 存在下에서 熱을 加했을 때 환원 또는 전환하는 現象을 의미한다. 酸, 鹽基性 觸媒가 含有된 고무를 sealed tube 속에 넣고 250°C에서 24時間 熱을 加한다면 부드러운 모양으로 表面이 弱해지며 공기가 환류되는 oven 속에서 같은 열처리를 하면 딱딱한 상태로 된다. 그러나 中性混合物과의 反應은 아주 천천히 進行한다.

비록 silicone 고무의 practical application에서 可逆反應이 때때로 問題가 惹起되어지고 있으나 裝置의 設計 및 調節에 依해서 滿足스럽게 調整될 수 있다. 普編의 으로 고무들은 기름類, silicon을 含有하는 fluids, 그리고 aromatic과 chlorinated aliphatic solvent에 露出시켰을 때 swell이 되지만 前章에서 記述한 바와 같이 hydrocarbon fuel이나 윤활유등에 抵抗性이 큰 고무들이 요즈음 紹介되어지고 있다.

이 彈性體의 gas 透過性에 對해서 工夫해 보는 것은 매우 興味있다. silicone 고무는 gasket라든가 또는 耐熱性 seal材로서 흔히 쓰이며 공기透過性이 다른 고무들의 境遇보다 덜하기 때문에 25°C에서는 1~10배, 100°C에서는 10~20배의 효과가 있다.

25°C에서 silicone 고무의 空氣透過도는 $800 \sim 2,000 \times 10^{-9} \text{cm}^3/\text{sec}/\text{atm}$ 로서 다른 고무들은 $10 \sim 100 \times 10^{-9}$

$\text{cm}^3/\text{sec}/\text{atm}$ 정도이다. silicone 고무의 열전도도는 天然고무의 2배로서 매우 높으며 전기 cable에서 처럼 熱이 傳導體로부터 除去되어야 하는 電氣의 絶緣體에 아주 중요하게 使用된다.

6. 其他 粘彈性 製品

“Bouncing putty”라고 하는 接着用 풀의 組成과 性質은 silicone 接着풀로서 silicone 彈性體와 密接한 關係가 있다.

6-1 Bonding pastes

풀과 같은 狀態로서 高溫電氣絶緣物質의 纖維나 glass fiber에 coating用으로 最適品으로 널리 알려져 있다. 또한 金屬 또는 硝子類의 接着 및 silicone 고무를 接着시키는 데 使用된다. 이는 一般의 彈性체 elastomeric gum으로 되어 있으며 filler로서 CaCO_3 , benzoyl peroxide를 흔히 쓴다. 製品의 mechanical strength는 rubber보다 오히려 補助媒介物에 依存되며 補強 充填劑의 多量使用이 必要치 않고 이런 type의 풀은 半 또는 非補強物質들로 重量만을 더하게 할 뿐이다.

接着풀은 다른 elastomer보다 比較的 많은 比率의 curing catalyst를 要하게 되는데 그것은 적당량의 有機溶劑로 用途에 適合하게 還元시켜 使用하게 된다. 金屬接着用은 接着劑로 coating하기 前에 silicone primer로 金屬表面을 前處理해야 한다.

6-2 Bouncing putty

이 plastic putty-like 物質은 特殊配合物로서 silicone rubber와 silicone fluids 사이의 中間化合物이며

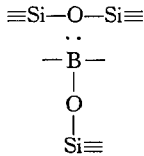
- i) 容器에 저장時 強한 粘液과 같이 流動性이 있으며
- ii) hard surface에 떨어졌을 때 높은 反撥彈性(80%)을 가지며
- iii) 急激한 打擊의 administration에 脆弱性을 가지며
- iv) 調整된 tension의 應用으로 실과 같이 plastic flow한다.

이런 興味로운 性質에도 不拘하고 歐州에서 아직 物質에 對한 工業의 使用이 確立되지 못했고 다만 장난감등의 玩具 정도로만 사용되고 있을 뿐이다.

그러나 美國 및 日本에서는 水準測量 裝置에 대한 分力으로서, 또는 golf공의 core로서 약간의 市場을 갖고 있다.

特許集에는 “Bouncing putty”라고 하면 dimethyl silicon을 ferric chloride와 boric oxide 또는 다른 boron compound와 適當한 filler, softening agents와 pigments의 添加로 熱을 加해서 만들어진다고 되어 있고 品質이 좋지 못한 wick 狀態의 putties는 dimethyl polysiloxane이 Si—O—B 結合으로 그 chain을 따라 interval

를 가지며 linear 하게 되어 있다. 어쨌든 매우 큰 粘性을 가지며 매우 높은 彈性을 가지면서 比較的 낮은 分子量(Ca. 660)을 가지고 있다는 點에서 놀랄만한 일이다. 이 低分子量이란 點에서 生覺해 볼 때 boron 원자의 不完全한 octet 에 siloxane 의 oxygen 이 그 電子의 遷移에 依해서 一時的인 架橋結合을 이루어지게 한다는 것으로 說明될 수 있을 뿐이다.



7. 彈性體의 工業的 用途

工業的 用途에 依한 silicone elastomer 의 特性은 아래와 같이 要約할 수 있다.

- i) $-80 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 의 溫度範圍에서 그 性質의 比較的 變치 않으며(例컨대 다른 고무들은 사용할 수 없는데 silicone 고무는 滿足스러운 기능을 발휘한다)
- ii) 좋은 電氣的 性質이 있으며
- iii) 生理學的인 不活性을 가지고 있으며
- iv) 非接着性을 가진다.

航空工業分野에서 silicone 고무는 航空機의 高度 및 速度를 左右할 程度로 가장 큰 消費處의 하나이다.

普通 旅客機 및 軍用 航空機들은 電氣絶緣性이 아주 좋고 高溫과 低溫에서 耐久性이 있는 silicone 고무가 약 1,000 lb씩 소요된다. 이는 Jet engine 의 ring sealing 과 gasket 을 포함하여 cabin 에 뜨거운 熱空氣를 環流시키는데 대한 ducting, 또 表面에 必要되는 de-icing, cowling 의 strip 을 sealing 하기 위하여 또 door 나 window 및 타랩, boot cover 의 switch 制動裝置인 damper 의 진동기 등에 使用된다. 送水管인 ducting 은 silicone 고무폴로 硝子纖維에 coating 한 것으로 耐熱 및 耐寒性을 維持키 爲한 것이다.

또한 R.T.V(Room Temperature Vulcanization) silicone 고무도 航空機의 凹部(cavity) 및 接合部(Junction) 를 sealing 하는데 아주 適合하다. silicone 의 液狀고무는 使用上 便利하고 또 熱없이 加黃되기 때문에 Douglas DC-8 및 Convair 880 Jet 航空機에서 silicone 고무의 特殊用途로 美國 고무工業雜誌에서 크게 다루어 있다. R.T.V. 고무는 耐 ozone 性, 耐候性, 耐濕性 및 航空機燃料 및 其他 solvent 에 對한 耐溶劑性이 優秀한 것으로 알려져 있다.

General electric rubber SE-555 는 보통 silicone 고무의 거의 2 倍의 強度를 지니고 있으며 door 나 hatches 의 gasket 로서 그 기능을 발휘하고 있다. 그리고 生理

的인 不活性, 無毒性, 耐熱性 때문에 醫學用 및 醫藥用으로 그 市場性이 增加하고 있다.

血液의 輸血管, 排瀉管, 아기用 우유병, 젓꼭지 등에도 많이 使用되며 高壓술에서 消毒할 때 더욱 消毒 효과가 좋다. 또한 抗生劑 및 其他 다른 藥品을 저장하는데 유리병 폐쇄用으로도 使用된다. 이런 用途로서 silicone 고무는 유리병속의 內容物을 汚染시키지 않고 고무로 부터 걸러 낼 수 있는 antioxidant, stabilizer, plasticizer 등의 添加劑를 포함하는 다른 有機고무보다 利點이 있는 것이다.

silicone 고무의 電氣絶緣性과 耐高溫性은 電氣모타등 電氣絶緣體에 用途가 있는 다른 類似한 機械에 많이 쓰인다. 即 船舶電線의 cover 로서 特別히 海軍에서의 需要가 크다. 이는 불꽃에 대해서도 그 低抗性이(비록 불꽃을 내며 오래 탈지라도 이 燃燒는 스스로를 蔓延시키지 않는다.) 優秀하며 비록 燃燒될지라도 燃燒된 silicone 의 堆積物은 非傳導性 silica 의 殘餘物이므로 傳導性 炭素質의 殘餘物을 내놓는 다른 有機質고무 보다 배에서 compartments 의 수리時 效果的인 作業을 기할 수 있다. 絶緣 cover 로서 silicone 고무의 商業的 用途로는 電氣담요의 heat elements 들 싸우며, heavy duty 電線이나 field-coil 의 硝子 tape 를 堅持시키도록 하는데도 그 용도가 있다. silicone 고무로 싸워진 roller 와 conveyer 벨트(어떤 適當한 纖維에 silicone 고무가 coating 된 것)의 非接着性은 接着 cellulose tape 나 과자製造用이나 밀가루반죽과 같은 끈적끈적한 物質을 다루는데 그 價値가 認定되고 있다. 이런 物質들은 다른 고무보다도 silicone 表面에 훨씬 덜 달라 붙으며 그 取扱도 이에 부합하게 되어 있다. 航空機工業에서 cold-curing silicone 고무의 代表的인 用途가 이미 言及되었듯이 이 풀과 같은 物質은 加黃劑의 添加後에도 고무와 같은 恒久性을 갖추고 있으며 고무 roller 나 press, oven 등의 別다른 設備없이도 silicone 고무폴을 만들 수 있는 것이다.

耐電氣性 및 耐熱傳導性이 優秀한 R.T.V. 고무는 potting 및 sealing, 電子理論的 電氣裝置의 encapsulation 에 있어서 그들의 用途가 광범위하고 vibration 에 依한 機械的 損傷 및 먼지, 濕氣 등에 對해서도 保護役割이 크다. 또한 損傷된 silicone 고무의 repairing, patching 및 cable 등에서도 약간 쓰이나 치과용 impression (보철제조용 본뜨기)로서는 그의 빠른 setting, elasticity 와 無毒性으로 많이 使用된다.

<p. 31 에 계속>

bloom 層의 두께는 5~10 μ 이 된다. 以上の 方法을 “순프”法이라고 하며 또 한가지는 “베스트”氏에 의한 方法으로 弱한 heater 를 고무의 表面에 接近시키어 wax 層을 溶解시키고 hole 을 만들어 그 깊이를 顯微鏡으로 側定하는 것이다. 이와 같이 하여 側定한 wax 層의 두께를 그림 3에 나타내었다. 그 外의 側定法으로서 石油 ether 을 使用하는 方法으로 고무表面을 ether 液으로 洗滌하고 이를 蒸發시킨 후 남아 있는 wax 의 量을 側定하여 두께를 求하는 方法이 있다.

29. 熟成과 bloom

Bloom 과 關係되는 事項은 매우 많아서 그 原因을 糾明하기가 困難할 때가 많다. 熟成時間과 bloom 과의 關係는 特別한 關係는 없지만 熟成시키는 方法에 따라 例를 들면 roll 混練後 즉시 차거운 地面에 直換 放置하면 急冷되어 bloom 이 붙어난다. bloom 이 일어나지 않는 熟成方法의 하나로 roll 의 溫度를 漸次 낮추면서 batch 를 내리면 bloom 이 생기지 않는다. 最近에 많이 使用하는 熟成의 方法을 簡略化하는 方法의 하나로 고무를 加溫하는 方法이 있다. 加熱溫度가 너무 높아 70°C 程度가 되면 고무가 酸化할 念慮가 있으며 黃의

溶解度가 增加하여 bloom 의 chance 가 또한 增加할 憂慮가 있으므로 약간 低溫인 50~60°C 에서 放置하는 것이 좋다. 低溫인 常溫에서 一晝夜放置할 때는 10°C 上昇할 때마다 熟成時間이 半으로 줄어진다는 法則이 있으며 常溫에서 一晝夜放置하는 것보다 50°C 에서 放置하면 熟成時間을 數時間으로 短縮할 수 있는 效果를 얻을 수 있으며 實在로 各工場에서 흔히 採擇하고 있다. 黃이나 促進劑를 넣은 carbon master batch 나 bunbury mixing 과 같은 強力한 破壞應力을 加한 고무에 對하여는 bloom 에 관계없이 疲勞回復을 賦與하기 위하여서 熟成은 絕對로 必要하다. 未加黃고무의 生地를 貯藏하여 둔 場所에 따라 bloom 問題가 아닌 熟成의 問題가 생길 때가 있다.

窓을 通하여 들어오는 日光에 接觸되는 生地는 햇빛으로 因하여 加溫되어지므로 그 部分이 熟成되어지며 陰地에 放置하여 있는 것은 熟成되지 못하므로 同一條件으로 加黃을 하였을 경우에는 物性に 差異가 생긴다.

參考文獻：日本고무協會誌, 43, 599 (1970)

<p. 24에서 계속>

그리고 epoxy resin 의 casting 에 對한 簡單한 伸縮性的 mould 를 만드는데 아주 適合하다. 主原型은 液體고무와 硬化後의 狀態로 각각 포장되어 있고 그 shell 은 casting 의 targe number 를 만드는데 使用될 수 있도록 두 part 로 나누어져 있다. silicone 고무의 反接着性은 casting 이나 master pattern 들로부터 mold 를 分離시키는데 도움을 준다. 또한 전기 아이롱의 gasket, baking, 300°C 정도의 高溫의 drying oven, 가정용 냉장고 등 家庭用 및 工業的 面에서 그 範圍와 用途가 아주 넓어지고 있다.

參 考 文 獻

1. Dunham, M.L., Bailey, D.L. & Mixer, R.Y.,

Ind. Eng. Chem., 49, 1373 (1957)

2. G.G. Freeman, *silicones*, 4, 68 (1962)

3. Williams, T.C., Pike, R.A. & Fekete, F., *Ind. Eng. Chem.*, 51, 939 (1959)

4. Gehman, S.D., Woodford, D.E., Wilkinson, C. S., *Ind. 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)

8. 李鎮范, *ibid.*, 5, 171 (1970)