

自動車 部品으로 使用되는 실리콘고무

金 鍾 爽※

序 言

새로운 拍車를 加하는 silicone 工業分野에서 고무製品으로 考案된 物質販賣를 촉진시키는데 cost-performance가 重要한 話題가 되었으며 이것은 여러 限定된 適用範圍 內에서 다른 物質(어느 特製品인 고무와 같은)들과 直接的으로 競爭할 수 있는 能力과 같은 뜻의 새로운 次元을 加味한 適應開發, 市場性, 商品 最近價格의 昂騰 및 工業의 代名詞처럼 오래전부터 생겨난 用語이고 이것은 값비싼 stop-gap 이나 material-of-last-resort 로 되는 silicone 의 인습적인 影像과 銳敏한 對照가 된다. 例를 들면 새로운 出現과 使用하기 쉬운 silicone base stocks 보다 싼 價格으로 미치는 影響은 처음부터 silicone 製品 製造者들로 하여금 說得시킬 수 있고 그들은 organic rubbers(automotive heater and coolant hose)로서 미리 販賣되는 市場을 開拓할 수 있는 確固한 機會를 갖게 된다.

Silicone 의 5 가지 重要한 種類로는 resins, heated-cured polymers, RTVs, fluids 및 emulsion 인데 價格面에 있어서는 12~18 個月 지난 후 35~50% 程度로 下落되어 앞맞는 適定價格으로 hit 했으며 silicone 供給處(Namely, General Electric, Union Carbide, Stauffer-Wacker, Dow Corning Rhodia 등)間的 競爭에 있어서는 mega-step up 은 價格을 내리는데 있어 가장 빈번한 理由가 된다. 그것은 어떤 業體의 한 商人(Midland Silicones U.S subsidiary, Midsil Corp.)을 키우는 協助로서 또는 有力한 다른 業體(Union Carbide)로 하여금 silicone rubbers(the phenyl siloxanes)의 全體量을 맡는 어느 生産者에게 아직도 어떤 定力이 된다는 것은 空想的인 杞憂에 不過하며 또한 Rhone-Poulenc's의

獨立된 U.S 支部 Rhodia Inc.를 比較해 보면 混合物 및 技術서비스 設置 또는 보다 큰 商店을 包含하는 silicone 市場組合이 擴大됨을 볼 때 이에 對해 積極적으로 考慮해 볼 만하다.

다음은 고무工業에 關係되는 術語, 製品, 適應 및 市場性에 對해 最近 좋은 結果를 가져온 Silicone 의 5 가지 種類에 對해 記述하여 보겠다.

1. 熱加黃體

熱加黃 silicone 이 고무製品業者 間에 또 다시 큰 關心거리가 되었다. 이러한 경우는 外國 뿐 아니라 끊임 없는 航空分野에 까지도 商關係가 되며 그들의 注意力과 智慧를 集中시키고 있는데 그 例로서 Gates Rubber's 와 Hewitt Robins 는 bus 에 使用될 silicone rubber hose 로 成長하고 있는 것이다. 2~3 年 前만 해도 政府 消費量에 큰 減小가 그다지 심하지 않아 silicone 生産者들은 單用 特히 航空關係로 부터 그들 收入의 40~60%의 예산을 얻었으나 이제와서는 silicone 販賣가 大幅的으로 줄어 들었기 때문에 1970 年에는 10,000,000lb 나 되는 많은 消費량이 눈에 띌 만큼 줄어 들었다. 그러나 1971 年에는 飛行機工業에서 점차 그 현상을 벗어나 部分的으로 回復되어 15,000,000~16,000,000lb 의 silicone rubber 量이 雨後竹筍과 같이 大量 販賣되도록 拍車를 加하게 되리라고 期待되며 1975 年頃에는 年間 35,000,000~50,000,000lb 나 예상되는 고무중에서 약 80%가 流通될 것이며 5 가지의 silicone rubber 種類가 約 150,000,000lb 나 되는 많은 量의 고무가 모든 工業分野에서 使用될 것이다.

그러나 silicone rubber 를 좀더 많이 使用하게 하려면 우선 價格引下라든가 一般目的(一部分 混合된 silicone rubber)으로도 利用하게끔 販賣擴大 또는 注文時 迅速하고 正確한 配達을 해야 하고 이미 成型된 混合物을 準備해야 하는 등 이에 따른 여러 가지 問題를 考慮치 않을 수 없다. 價格은 지난 12~18 個月 사이에

※ 國立工業研究所 고무研究室

約 40% 程度로 떨어지고 methyl silicone 混合物은 lb당 1.50~2.50 \$이며 phenyl-silicone 는 2.00~3.50 \$ 程度이나 fluoro-silicone 은 아직도 12~14 \$ 을 維持하고 있으나 消費量에 있어서는 오히려 航空關係 고무 40% 보다 20% 더 많은 60%의 販賣實績으로서 널리 使用되고 있는 實情이다.

一部分 混合된 고무는 完全混合된 고무보다 더 싼값인 0.25~1.00 \$ 程度로 어느 곳에서나 팔리고 있으며 重荷된 methyl silicone rubber 는 1.25 \$ 또는 그보다 더 싼값으로 팔리고 있고 輕荷된 것은 1.80 \$ 또는 그보다 더 비싼 값으로 팔리고 있는 形편이다.

價格標準에 있어서 silicone 이 어떤 特製고무販賣에서는 競爭될 수 있고 特別 適用限界 分野에서는 더욱 두드러지게 나타나는데 그 例로서 organic rubbers 는 silicone 에 依해 必要치 않는 비싼 成分要素(flame, weather-resistant materials 등)로서 混合되어야 한다. 그

價格低落은 silicon's cost performance 率을 더 밀고 가는 形편인데 例를 들면 어느 都市의 bus-line 에 使用되는 radiator 와 heater hose 는 silicone 으로 된 것은 bus 臺當 50 \$ 以上の 값이 나간다고 Dow Corning 은 發表했으나 그 維持費는 bus 臺當 約 100 \$ 程度를 切減했던 것이다. 또 어느 特定 고무 使用者에게 silicone rubber 를 더 많이 利用하게 된 두번째 要因은 一般의인 目的에 도 널리 쓸 수 있을 정도로 熟練되도록 하는 것이다. 이미 加黃된 混合物을 多方面의 用途에 알맞는 物質로 轉換시킨다는 것은 어느 면에서 볼 때는 mill 의 使用, 混合物의 可能性(補強劑, 充填劑, 過酸化劑 加黃, 軟化劑 및 熱可塑劑 等과 같은 配合劑를 殘溜시키는 batching 을 爲한 것) 및 復雜하고 汚染된 곳으로 부터 모든 면에서 自由스러운 作業霧圍氣를 要하는 organic rubber 에 對한 것보다 더 簡單하다고 생각되며 또 그렇게 번거롭고 복잡한 절차는 아니라는 점도 있다.

Table 1. Part 1. Typical performance data for heated-cured silicone rubber compounds

(MeViSi=methyl vinyl polysiloxane; Meph ViSi=methylvinyl polysiloxane)*

	\$ 1.00~1.50/lb	\$ 1.50~2.00/lb	\$ 2.00~3.00/lb	\$ 3.00&up/lb
Type of silicone	MeViSi	MeViSi	MeViSi	MePhViSi
Typical application	General purpose, boots, gaskets, rollers.	General purpose: seals bushing gaskets.	High quality and strength: sheet stock	Low Temp. seals, boots
300% Modulus, psi	400~900	100~800
Tensile strength, psi	700~1100	800~1200	900~1300	900~1400
Elongation, %	100~500	100~500	140~600	180~600
Compression set, %				
22hr/350°F	35	20	15~30	35~55
22hr/-50°F	70	40
Durometer hardness (shore A)	25~80	25~80	30~80	20~80
Tear strength, Die B, psi	40~80	50~130	50~150	50~200
Use temp. limits, °F				
High	+500	+500	+500	480~600
Low	-90	-110	-130	-150
Linear shrinkage, %	2.5	2.5	1.5~5	1.5~6
Resilience, Ba Shore	50~75	20~50
Electricals:				
Dielectric constant, 100cps	2.7~3.0	2.7~3.0	2.7~3.5	3.1
Dissipation factor, 100cps	4.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³
Volume-resistivity, ohm-cm	1.0×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵
Dielectric strength, vpm	300~500	300~500	400~650	700

* Silicone rubbers also have the following characteristics: Sp gr. 1.08~1.70; Mooney viscosity, 10~50; shelf life 3~180 days, mostly 180days: excellent building tack; low nerve; excellent processing without heated mills; good filler acceptance; are easy to pigment; and good mill /calender release

Table 1. Part 2. Performance data for heated cured silicone rubber compounds of varying costs.

(E=excellent; G=good; F=fair; P=poor.)

	\$ 1.00~1.50 per lb	\$ 1.50~2.00 per lb	\$ 2.00~3.00 per lb	\$ & up per lb
Resistance to;				
Abrasion	P	G	F~G	F~G
Flame	P	P	P~F	G~E
Heat	E	E	E	E
Ozone	E	E	E	E
Sunlight	E	E	E	E
Weater	E	E	E	E
Solvent & Oil Resistance:				
ASTM No. 1	E	E	G~E	F~E
ASTM No. 2	G	P	P~G	P~F
ASTM No. 3	P	P	P~G	P~F
ASTM Ref. Fuel B	P	P	P	P
Brake fluids	P	P	P~G	P~F
Transmission fluids	E	E	G~E	F~G
Motor oils	E	E	G~E	F~G
Gasoline	P	P	P~F	P
Aircraft hydraulic fluids	P	P	P~G	F~G
Aircraft fuels	P	P	P~F	P
Jet-type fuels	P	P	P	P
Steam	G	G	G	G
Water	E	E	E	E
Acids	G	G	G	G
Alkalis	G	G	F~G	F~G
Chemicals, other	G	G	G	G
Permeability				
Gases	G	G	G~E	G~E
Liquids	P	P	P	P
Flexibility	G	E	E	E
Resilience	E	E	E	E
Energy absorption	G	G	F~G	G
Dynamic properties (in general)	G	G	F~G	G
Thermal conductivity	G	G	G	G
Electrical conductivity	P	P	P	P
Rebound qualities	G	G	G	P~F

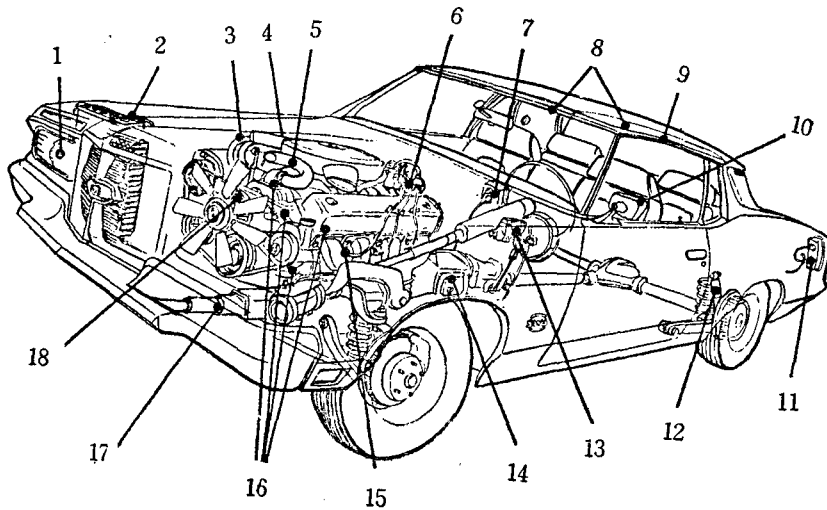
現在 美國 內에는 silicone 供給處로 5 個 會社(GE, Carbide, Dow Corning, Stauffer-Wacker 및 Rhodia)가 있는데 이들 會社들은 各 會社別로 自己會社 側만이 가지고 있는 技術로 silicone type 을 약간 變化시켜 4~6 군데의 一般의인 目的에 使用할 수 있도록 하는 그 어떤 秘決이 있다고 하며 그 變化시킨 것이란 polymer 의 type, 充填劑 또는 軟化劑가 添加된 type, 혹은 post-cure 가 不必要한 것 등으로 된 다른 여러 가지로 變

화된 것을 말한다.

加黃體의 工業의 販賣量은 現在 正確히 15~20%의 實績을 이루고 있으나 앞으로 크고 새로운 販路를 개척하게 되면 몇 年 後에는 더 많은 量으로 期待되며 이 중에서 有望되는 것은 Detroit 에 GE가 세운 效能있고 눈에 띄는 特殊販賣와 技術奉仕業이란 自動車販賣인 것이다. GE에 依할 것 같으면 5年 前만 해도 silicone type 販賣가 各 自動車마다 0.10 \$ 정도로 팔린데

比하여 現實情으로는 熱加黃體와 RTVs가 各車마다 거의 100\$에 가깝도록 消費되는 形편이므로 1975年 頃에는 silicone rubber의 販賣量은 約 4倍가 增加되리 라고 期待된다. 熱加黃體는 單獨으로 이미 自動車工業 에서 4,000,000lb의 販賣를 確保하고 있으며 自動造作 溫度計에서는 이미 350°F까지 熱을 加할 수 있고 그 보다 더 높은 450°F로도 可能하여 silicone rubber는

다른 어느 고무 보다도 強한 면이 있는 것이다. 여기 Detroit에서 使用한 silicone의 適用一覽表가 있는데 彼스에 使用되는 heater와 radiator hose의 代置라든 가 truck과 自動車の 部品(실제로 20,000,000ft의 hose 販賣) 即 spark plug boot 및 seal과 gasket와 같이 廣 範圍한 여러 곳에 使用하는데 그림으로 대략 表示해 보 면 다음과 같다.



그림에서 ① connector potting ② battery terminal sealing ③ silicone rubber heater hose ④ starter lubricant ⑤ silicone rubber radiator hose ⑥ ignition harness ⑦ instrument lubes & damping fluids ⑧ stationary glass sealant ⑨ drip rail sealants ⑩ mirror adhesive ⑪ connector potting ⑫ shock fluid ⑬ brake fluid ⑭ transmission seals ⑮ spark plug boots ⑯ formed-in-place gaskets ⑰ energy-absorbing bumper system ⑱ silicone fluid fanclutch

이와 같이 silicone製品이 自動車部品으로 大量 利用 價値가 있는 것이다. 아직도 silicone rubber를 더욱 더 開發시킬 수 있는 要因은 混合物에 있어 完全히 混合된 stock의 販賣가 工業收入의 80%를 차지하고 있는 實情이며 이것의 절반 이상이 적게 또는 극소수의 再製造에 必要한 配合의 使用이며 그 나머지는 生産者의 규격대로 注文되어진 새로운 混合物로 나타나 있다.

오늘날 모든 silicone rubber 供給者들은 製品의 特殊性에 알맞게끔 混合物를 加黃케 하고 製造할 수 있도록 配合品을 섞고 있으며 製造者들이 特殊製品 要求에 알맞는 開發混合을 할 수 있는 data를 大量 算出해 내고 있고 廣範圍한 混合物과 原材를 豫備成型(겉고 두

껍고 둥글게 하는 것 등)과 技術 service center를 精巧하게 建立해 놓았으며 自動車販賣에 더 添加해서 silicone rubber는 電氣 및 電子工業에서 絶緣物 研究와 같이 機器(seal, gasket 등)工業의 裝備 및 工程(hose, seal, molds for casting zinc aluminum alloys 등) 醫藥 製品(人體를 爲한 身體의 部分), 消費材(水泳時 使用되는 眼鏡), 軍用으로 航空機의 適用에 使用되는 것, 8-track stereo 탄약통, pinch rollers와 같은 製品의 使用를 增加시키므로서 期待하는 바 자못 큰 것이다.

Silicone에 있어서 여러 가지 進歩는 대부분 混合物에 속하지만 역시 inorganic polymers의 適用範圍를 넓히는데 있으며 새로운 siloperoxy coupling agent는 organic rubber로 silicone rubber를 共同加黃하는데 有效하도록 配合品으로서 곧 使用하게 될 것이고 單獨加黃混合物의 開發은 除去되는 形편에 놓여 있으며 그 예로서 post-curing이 必要한 것이다. 그러나 高溫度 使用範圍(約 400°F)에서는 낮게 되고 compression set를 가볍게 變化시키는 傾向이 있고 flame 遲延을 爲한 Boein's spec.를 可能케 하는 새로운 silicone 混合物로 生産된다.

Peroxide curing agents for silicone rubber compounds

Peroxide	Commercial Grade	Form	Active Conc	Recommended Use	General Cure Temp °F
Benzoyl Peroxide	Cadox BSG	Paste	50%	Molding, Steam, CV	240~260
	Luperco AST	Paste	50%	Molding, Steam, CV	
	Cadox 99 (200 Mesh)	**Powder	99%	Molding, Steam, CV Solution Coating	
2,4-Cl ₂ Benzylperoxide	Cadox TS(50)	Paste	50%	Hot Air	220~240
*Ditertiary butylperoxide	Luperco CST	Paste	50%	Valcanization	340~360
	same	Liquid	100%	Thick Section and	
*Dicumyl Peroxide	CW-2015	Powder	15%	Carbon Black	300~320
	Dicup 40c	Powder	40%	Thick Section and Carbon Black Stocks, CV	
*T-Butyl perbenzoate	Same	Liquid	100%	General for High Activation Temperatures	290~310
*2.5 Bis (T-butyl peroxy)	Varox	Powder	50%	For Slow Curing	330~350
	Luperco 101XL	Powder	50%	Bonding	
2.0 dimethyl hexane	Lupersol 101	Liquid	95%		
	Varox(Liquid)	Liquid	95%		

* Normally limited to use with vinyl-containing base polymers.

** Use powder, not paste, for self-bonding stocks.

Other useful peroxide curing agents

Peroxide	Commercial Grade	Form	Active Conc	Recommended Use	General Cure Temp. °F
*Cumyl, T-Butyl Peroxide	Trigonox	Liquid	95%	Molding, Steam, CV	300~340
*α, α' bis (T-Butyl Peroxy) diisopropyl benzene	Vul-Cap 40TKE	Powder	40%	Molding, Steam, CV	340
*1,1 di-t-butylperoxy 3,3,5 trimethyl cyclohexane	Perkadox 14/40	Powder	40%	Molding, Steam, CV	340
*T-Butyl peroxy isopropyl carbonate	Trigonox 29/40	Powder	40%	Molding, Steam, CV	275~325
	B.P.I.C	Liquid	100%	Molding and CV	280~300

* Normally limited to use with vinyl-containing base polymers.

이 工業은 oil 과 solvent 에 對한 抵抗은 勿論 引裂 強度, 引張強度 및 磨耗抵抗을 向上시키기 爲해서 大氣中의 100% O₂ 에서 燃燒하는 것으로 부터 silicone 을 豫防하는 方法이 R&D program 에 說明돼 있다.

2-1 RTV rubbers

가장 빠른 成長(10~15%/yr.)과 가장 마음을 이끌게 하는 silicone 種目은 room-temperature-vulcanizing(RTV) polymers 에 依해서 再現됐으며 빌딩과 같은 建築 gasket 의 모든 type, polyurethane 이나 polyester 家具

등을 成型하는 mold 等等에 使用하는 RTVs 는 지금만 35,000,000 \$ 이나 되는 놀라운 販賣量을 가지고 있는 것이다.

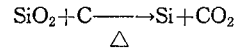
그러나 이것은 값이 비싸므로(lb 당 3.25~7.00 \$) 고무외관에 配合劑를 結合시킨다든가 織物 coating 이 라든가 또는 限定된 部分에만 사용되는 고무공업에서는 使用이 制限돼 있으며 urethane elastomer 의 成型에 使用되며 水分加黃體의 한 成分인 RTVs(Rhone Poulenc 에 依해 처음으로 開發됨)는 年間 22,000,000 \$ 의 賣上高로서 販賣의 大部分을 차지 했으며 이들은

水族館과 같은 고상한分野를 포함하여 수많은用途에서 高級印型物과 槓皮를 채우는 고무로서 使用되고 두成分의 RTVs는 silicone mold 또는 potting 이나 電氣被覆體를 만드는데 거의 利用되고 있는 것이다.

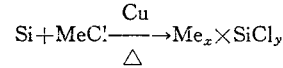
2-2 RTV silicone

RTV silicone rubber는 印型物, 接着劑, coating, 成型物質과 電氣 및 電子被覆體로서 使用되는데 大部分의 RTVs는 當밀 濃度에서 thio tropic에 속하는 낮은 粘度的 物質이며 使用上 便利한 점은 거의 모든用途에 있어 共通으로 命名되어 있는 것이고 流動性 있고 낮은 粘度的 物質低表面應力은 家具 및 벽에서 脫박을 再生하는 mold에 使用하는데 달려 있고 다른 重要用途는 建物印型, 金屬, 유리, silicone rubber의 接着, 電氣 및 電子品에 被覆體로서 利用되고 있고 이에 關聯된 더 次要 높은 用途는 engines gear boxes, cover plates, 出入門, 管 및 여러 種類의 鐵이나 壓縮된 鋼鐵板에 gasket를 만드는데 이 物質을 使用하고 있고 고무工場은 간단한 플라스틱 機器에서 결핍된 제품부품이나 표준부품을 만드는데 이런 多方面의 物질을 쓰고 있고 이와 같이 시간과 비용의 節約은 萬一 organic rubbers가 使用된다면 金屬 molds를 必要로 하는 것이다.

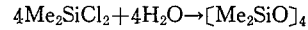
RTVs는 다른 silicone polymer와 같이 같은 基本工程에 依해서 製造되며 그 工程은 silicone 元素를 만들기 爲해 電弧爐에서 炭素로 還元된 珪岩(SiO₂)으로서 始作된다.



이에 silicone 元素는 chloro-silane의 混合物로 變하며 표준공정은 solid-gas 反應으로 된다.



Dimethyl silanes는 中間化合物인 dimethyl siloxane을 만들기 爲해 分離되어 加水分解 되어진다.



이들은 選定된 分子量으로 이루어진 物質을 形成하도록 重合되고 phenyl이나 methyl group의 置換과 같은 polymer 加減은 마지막 加黃體에서 바랄 수 있는 特別한 性質을 갖게 되며 反應 group 역시 加黃反應의 形態로 되어진다. phenyl로 調節된 polymer는 표준 dimethyl siloxane polymer보다 더 낮은 耐寒點(氷點)을 가졌고 phenyl을 包含하는 polymer의 代表的 耐寒點은 -180°F인데 이는 dimethyl type의 -100°F와 比較가 되며 다른 性質들은 가벼운 程度에서 變하지 않거나 變할 뿐이다.

Trifluoropropyl siloxanes(fluorosilicones)는 아주 낮은 溫度(-70°F나 그보다 더 낮은 溫度)進行에 따라서 기름 및 용제에 對한 優秀한 抵抗性을 갖게 되는 것이다.

RTV silicone rubber에 있어서 가장 두드러진 差異는 加黃反應에 있으며 elastomer에 有用하게 해 주는 이 差異는 다음 表에 記載된 바와 같다.

RTV Silicone Elastomers Classed by Curing Reaction

General Type	Type of cure Reaction	By-product of Cure	Advantages of system	Limitations	Where Used
one-part	A. Hydroze on contact with water vapor in air	(1) Acetic acid	Good un-primed adhesion to most substrates	Small amount of acid by-product may corrode metal or attack calcite-containing building materials	General purpose adhesive for silicone rubber, glass-to-metal bonding, sealant for many different purpose
		(2) Ketoxime	No corrosive effects on limestone or fresh concret	Requires primer for best adhesium	Building seal ant for general use
		(3) Alcohol	Non-corrosive on metals; better long-term heat stability than previous systems	Requires primer for best adhesion	Sealant and adhesive for electrical and electronic equipment
		(4) None	Long pot life; fast cure		High volume automated applications

Two-part	Cure when catalyst is added	(1) Alcohol	Wide range of formulations available	Some formulations susceptible to reversion when heated in close confinement	Mold-making materials, electrical/electronic encapsulants, aerospace applications
		(2) None	No reversion below 200C; readily heat accelerable; good strength even in low viscosity versions; most formulations are selfextinguishing; optically clear versions are available	cure inhibited by sulfur and tin compounds and certain other chemicals, corrodes paladium	Electrical/electronic encapsulants and sealants, mold-making materials

3-1 Emulsion과 流動體

고무工業에 屬하고 있는 새로운 것이며 價格은 lb 當 0.94~0.99 \$ 과 0.40~0.45 \$ 로 現在 販賣되고 있는 流動體와 emulsion 으로서 價格이 下落되어 가고 있으나 그 反面에 1968年에는 이것들이 各各 1.70 \$ 과 0.60 \$ 이었으며 고무工業에서 mold 放出과 發泡劑 用途는 流動體와 emulsion 賣上高의 10,000,000 \$ 의 95% 以上을 超過했으며 오늘날 mold 放出에 있어 그 傾向은 solvent system 에서 10,000 과 60,000 및 100,000 centistokes 의 non-inflammable emulsion 에 이르기 까지 떨어져 가고 있는 形편이다(보통 목적으로 使用되는 放出은 1~3%의 silicone 을 包含한다).

그러나 tire sector 에서는 solvent system 이 계속 使用되고 있으며 emulsion 은 un-attractive(육안으로 볼 때)한 tires 를 탈회시킨다고 말해지고 있고 band-ply 潤滑作業은 약간 변경시켜 역시 행해지고 있으며 거의 대부분의 tire 製造者들은 그들 자신의 潤滑유를 준비하고 있으며 silicone 流動體, 雲母, talc 및 solvent 混合은 "Green" tires 內側 表面에 利用되고 있으며 物質의 潤滑作用은 bladder, 擴散 deflates 또는 release 를 할 때 일어나는 hang-up 을 예방한다. 그러나 silicone 生産者들은 使用하기에 좀더 能率적이고 값싼 潤滑油를 예상하고 있으며 그 例로서 어떤 供給者가 그가 예상하는 高粘度 潤滑유(10% silicone, 60% solids, 가격은 lb 當 0.55 \$)는 各 tire 마다 使用되는 12~13g 에서 한 tire 에서 0.005 \$ 가량의 製品을 아낄 수 있다고 주장하고 있다(現在 큰 tire 製造者들은 年間 潤滑유 사용계획이 100,000lb 以上 쓸 수 있다고 생각된다)

기포를 제거하는 用途를 爲하여 流動體와 emulsions 을 둘 다 使用하는데 보통 流動體는 silica 를 포함하고 있으며 물이 아닌 상태에서 使用되고 emulsions(가장 이상적인 것은 10% 및 30% emulsions)은 수용상태

에서 使用되며 기포를 제거하는 이 작업은 자그만치 6,000,000~7,000,000 \$ 정도에 달하며 이것의 大部分이 Georgia 洲에서 latex 를 使用하는 belt 에 使用된다 (Stauffer-Wacker 氏는 최근 latex system 에서 試驗한 새로운 solid 發泡劑를 紹介했다).

Silicone surfactants 는 몇 년간 urethane 과 rubber latex foams 에서 使用했고 carpet backing 에 vinyl foam 으로 vinyl plastisols 의 物理的인 거품을 일으킨다 해서 새로운 販賣가 始作했다.

고무工業을 포함하는 또 다른 silicone 의 用途는 그릇 및 slip-sheets 를 coating 한다든가 또는 고무混合等等에 使用되며 organic rubber 를 가루로 된 것과 같이 가루로 coating 할 수 있도록 流動體의 使用도 可能하다.

3-2 Silicone 流動體와 emulsion

고무工業에서 silicone oils 의 重要한 使用은 離型劑 및 潤滑油로서 使用되는 것인데 silicone oil 과 emulsion 은 쉽게 適應하고 効力있는 離型과 潤滑유이며 高溫度에서 좋은 安定性을 가지며 腐蝕性이 없고 毒이 없고 可燃性이 아니고 냄새가 없으며 상당히 經濟的인 것이다.

Silicone 流動體와 emulsions 및 solutions 은 100% solids basis 에 對해 그 가격이 lb 當 0.96 에서 3.00 \$ 가 된다.

Dimethyl polysiloxanes 의 特殊한 化學的性質은 여러 가지로 變하는 粘度나 分子量을 가진 流動體의 계열인데 이들은 대단이 낮은 表面 energy 와 熱과 酸化에 對해 좋은 安定性을 갖고 있으며 oil 은 보통 emulsion 이나 hydrocarbon 으로부터 얻어지고 基本分子量 配置 $[(CH_3)_2SiO_{3/2}]_n$ 는 어떤 有機藥品으로서 適合하도록 더 높은 alkyl, phenyl, 또는 phenylakyl group 으로서 methyl group 의 位置를 약간 바꿔 놓으므로서 調節할

수 있고 그것들을 바꿀 수 있는 離型劑로서 만들 수 있다.

Dimethyl polysiloxane 는 silicon 金屬과 methyl chloride 를서 合成反應 시작의 系列에서 얻어지며 높은 溫度와 구리를 觸媒로 使用하는 이 直接合成法은 1941 年 E.G. Rochow 에 依해서 行해졌으며(U.S. 特許 2, 390, 995) 그 原理로서는 silicone 金屬과 methyl chloride 는 methyl 과 chloro 를 置換시킨 silanes 의 系列을 이 루도록 反應하며 重要な 建物 block 은 dimethyl dichl-

oro silane 으로 되 있고 이것은 混合된 環狀 siloxanes 을 構成토록 나중에 加水分解되며 siloxane 은 silicone oil 系統의 混合物 特性을 나타내는 $-Si-O-Si-$ 와 같은 連鎖性이 있고 環狀 siloxanes 는 線과 같은 polymers 를 형성하도록 보편적으로 酸 촉매를 써서 정제하고 또 응축되거나 평형을 이루며 分子量은 polymer 連鎖의 길 이에 依해서 定해지며 hexamethyl disiloxane 과 같이 endblocker 를 使用하므로써 調節되며 Table 2는 이들 oil 의 性質을 簡略하게 나타낸 것이다.

Table 2.

	Viscosity at 25°C, cs	Flash point	Pour point	Specific gravity at 77F	Vis-Temp coef-ficient	Coefficient of expansion cc/cc/°c	Refr-active index at 77°F	Surface tension at 77°F dyne/cm	Thermal conductivity at 77°F	Volatility weight loss after 48 hours at temp.
Dimethyl-polysiloxanes	100	575F	-67F	0.968	0.60	0.00096	1.4030	20.9	0.00037	at 392F: <2%
	200	600F	-63F	0.971	0.62	0.00096	1.4031	21.0	0.00037	at 392F: >2%
	350	600F	-58F	0.972	0.62	0.00096	1.4032	21.1	0.00038	at 392F: >2%
	500	600F	-58F	0.972	0.62	0.00096	1.4033	21.1	0.00038	at 392F: <2%
	1,000	600F	-58F	0.972	0.62	0.00096	1.4035	21.2	0.00038	at 392F: <2%
	12,500	600F	-51F	0.973	0.61	0.00096	1.4035	21.5	0.00038	at 392F: <2%
	30,000	600F	-47F	0.973	0.61	0.00096	1.4035	21.5	0.00038	at 392F: <2%
60,000	600F	-42F	0.973	0.61	0.00096	1.4035	21.5	0.00038	at 392F: <2%	
Phenyl-ethyl modified polysiloxane	400	260F	-83F	1.03	0.70	0.00083	1.471	22.0

Silicone oil 에 屬하는 範圍은 0.65 에서 50,000 centistoke 인데 이들은 대단히 廣範圍한 用途에 쓰이며 보통 silicone 은 매우 적은 量으로 使用되기 때문에 이들은 一般적으로 emulsion 또는 solution system 으로 適用되고 工業에 實際應用은 適用應力에 1~2% 희석한 35% silicone 인 emulsion 을 使用하며 高粘度的 oil 은 取扱 및 使用하기 쉽도록 hydrocarbon solvent system 에서 40~50% 程度의 것도 있다.

Tire 을 製造하는 데는 고무離型劑 및 潤滑油로서 대단히 많이 使用하는데 보통 silicone oil 은 tread 와 side wall mold 表面에 이르기까지 tire 에 좋은 離型을 주기 爲하여 mold 에 spray 하거나 바를 수 있도록 emulsion 으로서 잘 混合되어 있으나 tubeless tire 를 製造하는 데 潤滑 및 離型하기에 가장 困難한 問題는 inner tire 나 green band ply 潤滑이며, tire 를 만들기 위해서는 mold 에 tire 형태를 이루도록 bladder 나 bag 이 使用되며 bladder 가 green tire 에서 팽창될 때는 tire 의 inner wall 에 對해 bag wall slides 와 같이 좋은 潤滑油를 갖는 것이 必要하며 이 두개의 wall 사이에 스며든 gas 를 역시 放出하도록 해야 한다. 이것을 成就하기 위해서는 mica 와 talc 및 soaptane 이 成型品에 包含되어야 한다.

Tire 製品에는 高速性質이 있는 關係로 bladder 는 tire 형태를 이루어야 하고 또 그것을 빨리 放出시켜야만 하며 그것들이 200 이나 1,000 tire 를 만들기 위해 使用했을 때와 같이 이 bladder 로 부터 오랜 壽命을 維持하도록 하는 것이 重要な 것이다. inner tire 放出에 있어 必要한 것은 肉重한 truck tires 와 radical tire 의 製造에 있어 더 절실하게 됐으며 過去 몇년 동안에 tire 製造는 飛躍의으로 向上되었고 高粘度的 oil 과 現在는 50% solution 과 같은 500,000 centistoke oil 을 使用하고 있으며 高粘度和 低粘度的 oil 混合은 좀 더 좋은 放出을 取得하려고 역시 使用되고 있다.

Silicone oil 은 보통 emulsion 의 형태로서 fan-belt, O-ring, shoes sole 과 heel, floor mats, hose 및 toys 등 等과 같은 製品에서 離型 및 潤滑油로서 使用되고 있으며 그 特徵에서 이런 離型劑는 0.1%에서 0.3%의 silicon 으로 농축되어 사용되고 mold 溫度가 충분히 물을 튀겨 없앨 정도로 뜨겁지 않을 때는 emulsion 보다는 오히려 solvent system 을 使用해야 할 것이다.

모든 고무에서 고무目的이 바르든지 型으로 만들든지, 硬化시킨다든지 또는 결합시킨다든지 혹은 바를수 있는 離型劑로서 되는 때는 離型適應이 使用되며 더 오래 持續하거나 더 좋은 效能있는 放出을 하기 위해서

Table 3. Rubber Release Lubricants

	TIRE		GENERAL				
	Molding	Band Ply Lube	Fan Belts	O-Rings	Soles and Heels	Wire and Cable	Calend-ered Hose stock
Fluids: dimethyl							
350 cs.	×			×		×	
1,000 cs.	×			×		×	
10,000 cs.	×						
60,000 cs.		×					
Phenylethyl	×			×		×	
Polyalkylene oxide				×			×
Emulsions: of dimethyl fluid							
350 cs.	×		×	×	×	×	×
1,000 cs.							×
10,000 cs.	×		×	×	×	×	
60,000 cs.	×						
of phenylethylfluid	×		×	×	×	×	
Solutions: of dimethylfluid							
60,000 cs.						×	
100,000 cs.	×	×	×	×			
500,000 cs.	×						

는 고분자량 polymer 에依存하는 傾向이 있으며 새로운 elastomer system 에 對하여 最近에 開發된 것은 새로운 문제에 對한 것인데 이에 가장 좋은 例로서는 優秀한 接着性質에 注目된 polyurethane elastomer 일 것이며 앞으로 고무離型劑에 對해 이에 도전하는자와 기회를 노리는 사람이 계속 늘어날 것으로 보이며 고무 제품에 더 效力있는 製造는 더 效能있고 오래 持續되는 離型劑로서 좀 더 빠른 作業을 해야 할 것이며 그 價格은 向上된 製品에 對해서 現實적으로 알맞게 측정해야지 製品의 lb 당에 대해서 그저 간단히 측정해서는 안된다.

오늘날 活動인 研究 範圍는 새로운 elastomer 를 爲해 더 效能있는 離型 system 의 開發, 不潔한 關係, 優秀한 潤滑性質이 있는 polyalkyleneoxy 를 置換시킨 polysiloxane copolymer 의 使用의 擴大 및 몇몇의 silicone 供給者에 依해 完全히 형태를 갖춘 國際의인 green tire band ply 潤滑油라 할 수 있겠다.

4. 樹 脂

Silicone resin 은 mono-, [di- tri- 및 tetra-func-

tionality 를 가진 反應 또는 無反應의 semi-solid 이며 때로는 polyester 와 같이 organic polymer 로서 共重合도 하는데 그 價格은 lb 당 1.50~6.00 \$ 이고 고무工業에서 一次使用은 接着力을 촉진시키는데 있으며 結合部分(고무와 金屬의 結合)에 있어 多產的인 것을 바라는 製造者들은 함께 딱 달라 붙을 수 있는 表面에 이 resin 의 solvent solution 을 바르거나 spray 해 줄 수 있으나 이러한 목적으로 使用할지라도 金屬과 silicone 의 接着力을 向上시킨다는 것은 一般적으로 制限되어 있는 形편이다.

以上 silicone rubber 에 對해 大略적으로 記述했는데 앞으로도 계속적으로 研究家들은 fluorosilicones 보다 더 값싸고 溶劑 및 流體에 抵抗性이 강한 nitrile 및 cyano-silicone, 또한 1000°F 가가운 溫度에서 使用할 수 있는 polycarborane siloxane 를 포함하는 새로운 silicone polymer 에 對해 쉬지 않고 熱心히 研究하고 있어 이에 對한 좋은 結果가 있을 것을 바라는 마음 간절하다.

引 用 文 獻

Joseph V. Del. Gatto, Rubber World, April, 43(1971)