

실리콘고무 제품 제조에 관한 이론과 실제(Ⅱ)

허 등 설*

V. 칼렌더 가공

칼렌더 가공은 길고 얇고 균일한 두께의 실리콘고무 제품을 제조 하는데 사용된다.

대부분의 silicone 고무는 이 방법으로 가공할 수 있으며 이하에 설명하는 바와 같이 섬유등으로 보강시킬 수도 있고 보강 시키지 않을 수도 있다.

1. 장 치

3 또는 4롤 calender가 주로 사용되는데 4롤은 공기를 완전히 제거시킬 수 있다.

Main drive는 속도를 조절할 수 있어서 중간 로울러의 속도를 61~305cm/min(표면속도)로 조절하여 top roll 속도의 1.2~1.4배가 될 수 있어야 하고 또 제일 밑에 있는 로울러의 속도는 중간 로울러의 속도와 같아야 한다.

실리콘고무는 항상 상온에서 칼렌더 가공되나 중간 롤에는 가열장치가 있어서 고무의 부착을 감소시키고 작업능율을 올릴 수 있어야 한다. 그러나 롤의 온도는 55°C를 넘지 않아야 스코오치를 방지할 수 있다.

제일 밑에 있는 로울러 이외의 로울러의 끝에는 나일론으로 만든 plow 및 end plate를 부착시켜서 고무가 롤 끝에서의 creep을 방지하고, 금속분말의 혼합을 방지하므로 오염이나 변색이 없다.

2. 고무의 준비

대부분의 실리콘고무는 칼렌더 가공전에 milling해

야 한다.

유연하고 끈적끈적한 고무는 milling후 24시간정도 방치, 숙성시켜야 하며 polyethylene film 등으로 덮어서 청결을 기해야 하고 칼렌더에 공급하기 용이하게 잘게 잘라야 한다.

3. 비보강 실리콘고무 시이트의 제조

비보강 실리콘고무 sheet는 release cloth(liner)에 고무 sheet를 겹쳐서 가공시킨후 벗겨내는것이 일반적인이

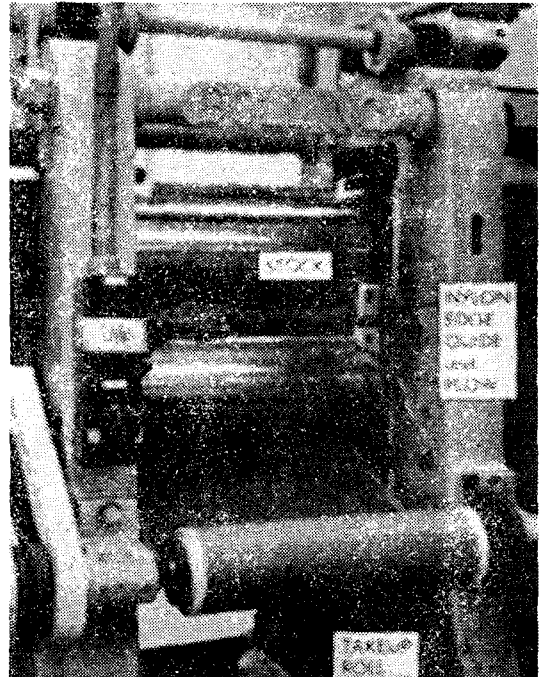


그림 35. Liner을 이용한 unsupported 고무의 calendering

*國立工業試驗院 高分子化學科長 理學博士

효과를 얻을 수 있다.

4. 직물보강 실리콘고무 시이트 제조

실리콘고무는 유리섬유, 나일론, 내열성 나일론(Nomex), orlon, dacron, rayon, 면, 석면 등으로 보강시킬 수 있다. 그러나 보강직물과 고무를 충분히 접착시키기 위해서는 동종의 실리콘 고무용액(10~15%)에 보강포를 담그어서(Ⅶ 참조) 가황시키거나, 직물에 primer를 처리하여 상온건조 시킨 후 calendering하는 것이 좋다.

고무를 직물의 양면에 calendering할 경우에는 먼저

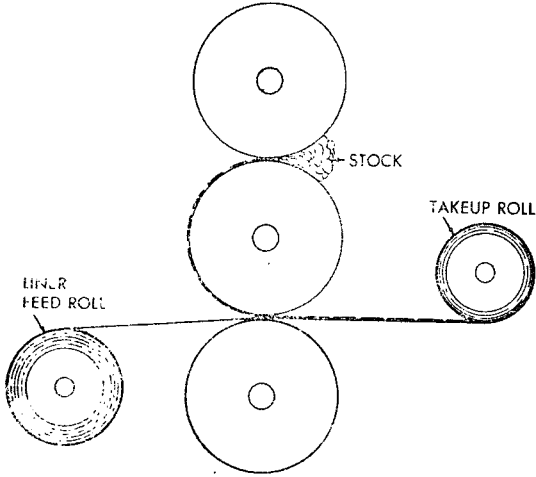


그림 36. Unsupported 고무의 calender 공정도

나 sheet가 짧은 경우에는 mill에서 직접 가황시킨다.

적당한 liner로서는 Holland cloth 면 또는 나일론 직물이 사용되는데 반드시 적당한 이형제 처리를 해 놓은 것이어야 한다.

얇고 긴 sheet를 만들 때에는 Kodacel liner 또는 적당한 liner를 사용 하는 것이 좋다.

그림 35 및 그림 36과 같이 고무를 칼렌더에 넣고 liner를 고무와 함께 아래 롤에 삽입한다.

원하는 두께의 sheet를 liner에 접쳐야 하며 금속제 또는 알루미늄 드럼에 감는다. 드럼에 감긴 두께가 13m 정도가 되면 감는작업을 중지하고 liner만을 몇회 전 감은 후 젖은 면직물이나 나일론 tape로 단단하게 싸다. 단단하게 싸야 내부의 공기를 제거할 수 있으며 가황 중 고무와 liner가 밀착하게 된다.

3.1 가 황

고무를 감은 드럼을 증기가황기 또는 가압솔안에 넣고 규정된 온도에서 가황시킨다(표 9 참조).

대개의 경우 두께 1/8"에 가황시간 10분이 소요되며 두께가 1/8" 두꺼워질 때마다 3분이 더 소요되는데 core가 두꺼울 경우에는 core가 가열되는 시간을 가산하여 가황이 끝난 후 liner에서 가황고무를 벗겨 내는 때는 liner의 특성에 따라 달라질 수 있다. 예로 Kodacel liner를 사용했을 경우에는 완전히 식기 전인 따뜻한 상태에서 고무를 벗겨내야 하며, Holland cloth를 사용했을 경우에는 따뜻한 물에 담그어야 쉽게 벗겨진다. 경우에 따라 2차가황이 필요하게 되는데 가황시간 및 온도는 개별 catalog를 참조하는 것이 좋다. 2차가황시에는 공기순환이 원활해야 최대의 가황

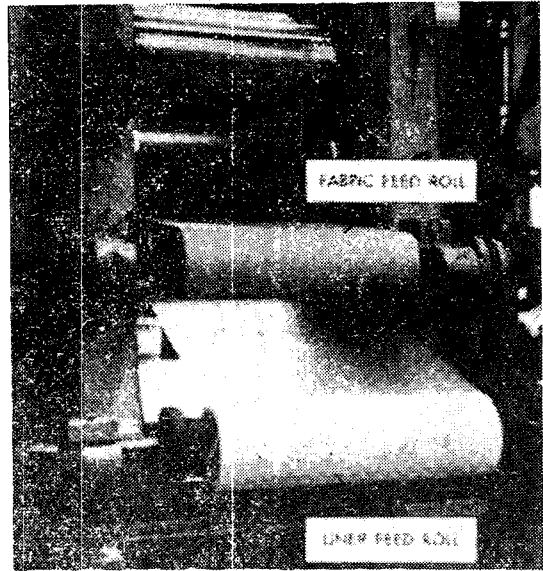


그림 37. 직물보강 고무의 calendering (뒷쪽에 liner 및 보강포가 보인다)

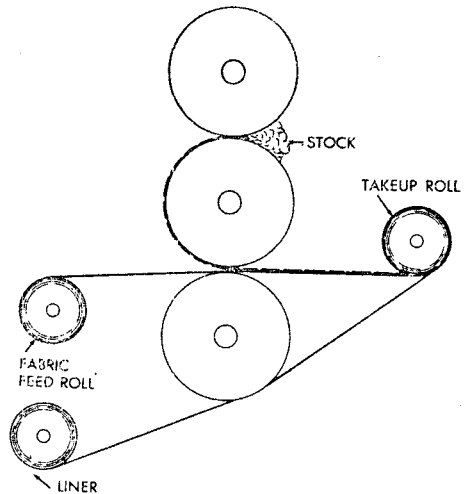


그림 38. 직물보강 고무의 calendering 공정도

한쪽을 calendering하여 부분 가황시킨후 다른 한쪽에 calendering을 행한다.

이 부분 가황방법은 뜨거운 드럼을 통과시키거나 HAV 장치를 통과시키면 된다.

만약 직물보강 고무 sheet를 저장 또는 가황시키기 위하여 core에 감을 경우에는 전항에 설명한 liner를 사용하여 고무끼리의 접촉을 방지한다(그림 37 및 38 참조).

2차가황이 필요할 경우에는 전항을 참조하기 바란다

Ⅶ. 유화 및 직물도포

실리콘 고무는 용매에 녹여서 유리섬유, 석면, 면직물, rayon, nylon, 내열성 나일론, dacron, orlon, 등의 직물에 coating할 수 있다.

이 제품은 굴곡성이 좋고 전기절연성이 우수하며, 또한 직물에 내수성을 부여할 뿐만 아니라 calender 가공시에 접착성을 증진시킨다.

1. 고무의 유화

1.1 가황제의 종류 및 유효첨가량

가황제로서는 benzoyl peroxide가 가장 우수하다. 그 이유로서는

가. 상온에서 휘발성이 없으며

나. 분해온도가 높아서 coating후 용매를 제거할 때 가열시킬 수 있기 때문이다.

다른 가황제는 용매 제거과정에서 효과가 저하되므로 용매중에서의 반감기가 비교적 짧다. 따라서 유효첨가량 이상을 사용해야 한다.

대개의 경우 4%의 benzoyl peroxide를 사용하나 매우 얇은 coating의 경우(1mil 정도)나 150°C 이상 가열할 수 없는 직물의 경우에는 10% 정도를 사용하는 경우도 있다.

첨가방법은 1,7에서 설명하겠다.

1.2 용 매

실리콘 고무는 톨루엔, 크실렌 등 방향족 용매에 잘 분산되며, 염소화 용매도 사용할 수는 있으나 가황제와의 반응이 빠르므로 용액의 sheet life가 짧아진다.

불소화실리콘 고무는 메틸이소부틸케톤이나 메틸에틸케톤을 사용한다.

1.3 혼합 장치

교반 날개가 있는 mixer가 가장 좋으며 剪斷力이 좋은것이 바람직하다.

모터는 반드시 방폭형이어야 한다.

1.4 단단한 고무 및 가황제를 첨가하지 않은 고

무의 분산유화

단단한 실리콘 고무는 다음 방법으로 분산시킨다.

가. I의 1에 따라 고무를 milling하여 부드럽게 한다.

나. 가황제를 넣고 I의 1.3에 따라 cross-blending 한다.

다. 고무 시이트를 뽑고 조그맣게 자른다.

라. 고무를 용기에 넣고 표면이 담길 정도의 용매를 첨가한 후 뚜껑을 덮어 하룻밤 방치한다.

마. 균일한 paste상이 될때까지 mixer로 교반한다. (1.8 참조)

바. 용매를 소량씩 첨가하면서 충분히 교반하여 적당한 농도로 만든다.

사. 다음 1.5에서와 같이 여과한다.

1.5 여 과

분산된 용액은 사용전에 반드시 여과하여 혼입된 이물질이나 미분산 물질을 제거해야 한다.

대개의 경우 고행분이 50% 이상일 때는 80 mesh 정도의 망으로 여과해야 하며 35% 정도일 때는 140 mesh 정도의 망으로 여과하나 농도에 따라 mesh를 선택한다.

여과된 용액은 사용전에 혼입된 공기를 방치 제거한다(약 하룻밤).

1.6 굳어진 분산용액의 연화

경우에 따라서는 고행분이 많은 용액을 장시간 방치하면 굳어지는 경우가 있는데 이때에는 사용전에 잠시 교반하면 된다.

1.7 분산액에 benzoyl peroxide 첨가

페이스트상 고무 이외의 경우에는 milling 단계에서 가황제를 첨가하는 것이 가장 좋으나, 대개의 경우 고무분산액에 대한 가황제의 유효첨가량을 예측할 수가 없으므로 실험에 의하여 결정한다. 또 가황제는 작업 중의 손실을 감안하여 작업시에 첨가해야 한다.

Benzoyl peroxide는 paste masterbatch의 형태나 분말로서 공급되는데 이하에 설명하는 방법으로 첨가하면 좋다.

1) Paste master batch의 첨가

일반적으로 50% benzoyl peroxide의 paste masterbatch로 공급된다.

① 필요량의 paste를 평량한다.

② 같은 양의 고무분산액과 혼합한다.

소량일 경우에는 polyethylene-coated kraft 종이에서 배합하는 것이 좋으며 대량일 경우에는 mixer 중에서 배합한다.

③ 여과할 필요는 없다. 그러나 모든 덩어리는 완전히 용해되어야 한다.

④ 이 masterbatch를 원 분산용액에 넣고 균일하게 혼합한다.

2) 분말의 첨가

① 필요량을 평량한다.

② 톨루엔 또는 크실렌 같은 방향족용매 95%와 benzoyl peroxide 5%를 혼합한다. 가급적 고무용 용해할때 사용한 용매를 사용하는 것이 좋다.

③ 교반하여 완전히 녹인다.

④ 이 용액을 원 분산용액에 넣고 균일하게 혼합한다.

1.8 작업상의 주의 사항

고무 유화용 용매는 대개 인화성이며 폭발성이다. 따라서 혼합은 밀폐용기 내에서 실시하거나 환기가 잘 되는 곳에서 해야하며, 화기 및 전기 spark를 멀리하고 방폭 모터를 사용해야 한다. Benzoyl peroxide의 master batch를 혼합할 때나 분말을 용해할 때에는 과열을 방지해야 한다. 온도가 조금만 올라가도 활성이 저하되어 불완전 가황의 원인이 된다. 그래서 모든 가공 공정 중에서는 55°C 이하를 유지하여야 한다.

B.P.O는 산화성 물질이며 용매 중에서 비교적 불안정하여 분해 및 활성이 감소되므로 사용직전에 조절하는 것이 좋다.

2. 직물 도포

고무용액의 coating은 매우 얇은 피막을 형성시킬 수 있으며 직물에 충분히 침투시킬 수 있다.

Coating된 직물은 calendering의 base가 될 수 있으며, 이것으로 가스켓, 격막(diaphragm), duct, 호오스 등을 만들수 있다. 고무용액의 침투가 균일하면 처리하지 않은 직물보다 우수하고 균일한 전기절연성을 발휘한다.

2.1 직물의 선택

고무 coating은 대개의 경우 내열성 및 우수한 전기적 성질이 필요할 경우에 실시하는바 유리섬유가 가장 우수하므로 많이 사용된다. 그러나 내열성이 별로 요구되지 않을 경우에는 nylon, dacron, orlon 등도 사용된다.

2.2 下塗(priming)

Coating 작업 전에 직물에 primer를 처리해야 최대의 접착효과를 얻을 수 있다. 예로 Dow Corning S-2260 primer 10%~25%를 VM&P naphtha에 혼합하여 처리하는 것은 아주 효과적이고 경우에 따라서는 5~15%의 실리콘 고무용액을 primer로서 사용하는 경우도 있다.

Primer의 유효농도는 직물에 따라 다르나 hard finish

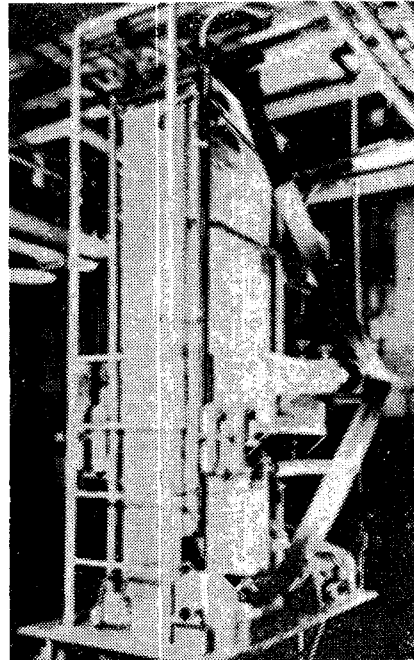


그림 39. 실리콘고무의 직물도포용 수직형 coating tower(집지, 건조, 가황등)

된 직물은 다공성 직물보다 용액의 흡수성이 적으므로 고농도의 primer를 사용하는 것이 좋다.

용매가 휘발하므로서 primer는 공기중의 수분과 반응하여 가수분해 되어 실리콘 고무와 균일하고 강력하게 접착할 수 있는 피막을 형성한다.

정상적인 상온 및 습도하에서 용매의 증발 및 primer의 가수분해는 dipping후 30분 이내에 완료되나 만약 coating fabric을 30분 동안 공기 중에 폭로시키지 못할 경우에는 용매가 증발할 동안 따뜻하게 한 후 150°C에서 5분 동안 건조시켜 가수분해를 완료시킨다.

이러한 목적에 coating tower가 이용될 수 있다(그림 40)

주의 사항 : 고무의 유화 또는 primer에 사용하는 용매는 대부분이 가연성이고 염소화 용매는 가연성이 아니더라도 특성증기를 방출하는 경우가 많다.

따라서 dip tank에는 충분한 용량의 배기시설을 갖추어야 하며 가열단계 특히 용매 제거단계에서는 용매의 폭발농도가 되지 않도록 충분한 배려가 있어야 한다. 공기중 크실렌의 최대 허용 농도는 200ppm인데, 기타 용매에 대한 허용농도를 고려하여야 한다. (American Council of Governmental Industrial Hygienists, 1014 Broadway Cincinnati, Ohio 45202 참고).

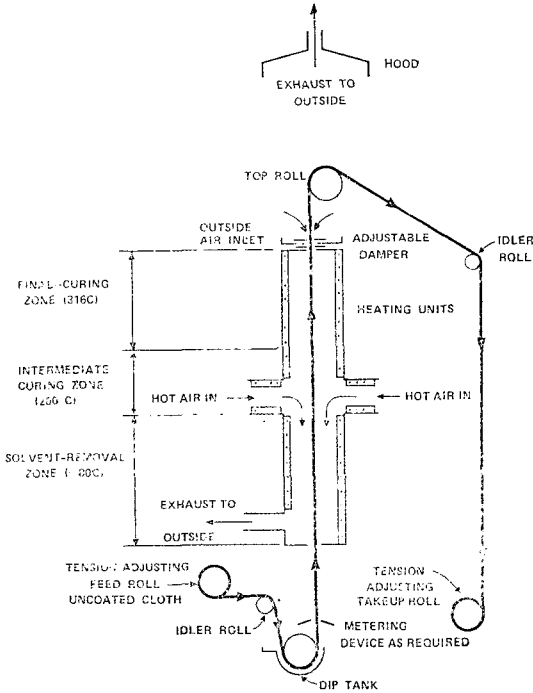


그림 40. 유화액의 coating용 tower의 기본 공정도

2.3 도포공정(Coating procedure)

고무유화액의 coating 공정에서는 그림 40과 같은 coating tower가 주로 사용된다.

직물이 롤러에서 풀리면서 고무유화액이 든 침지조를 통과하게 되며 수직형의 가열탑을 지나면서 가황된 후 권취롤에 감기게 된다.

직물이 유화액층을 들어갈 때의 각도는 45° 정도일 때가 가장 wetting이 잘되며 이 각도에서는 공기의 혼입도 별로 없다.

대부분의 경우 15~25% 농도의 고무 유화액이 사용되거나 적정농도는 비중, 점도 및 도포방법에 따라 달라진다.

대개의 경우 적당한 액침투, 균일성, 도포두께 등을 조절하기 위하여 다음과 같은 도포방법이 사용된다.

1) Dip-and-flow coating

이 방법은 size coating처럼 비교적 얇게 도포할 때 사용된다.

고무 유화액은 묽은 농도로 쉬 흘러지는 것이 사용되며 직물이 dip tank를 통과한 후에 과량으로 묻은액은 dip tank로 되 흘러 들어가게 된다. 도포 두께는 액의 농도, 도포속도 등으로 조절한다.

2) Knife 또는 rod coating

이 방법은 위의 방법과 같은 방법이나 dipping후 직

물이 knife 또는 rod를 통과하면서 과량의 분산액을 긁어내리는 점 만이 다르다.

일반적으로 dip-and-flow coating 보다 고농도의 유화액이 사용되며 도포 두께를 조절할 수 있다. 도포 두께는 유화액의 농도, 직물과 knife 또는 rod의 간격으로 조절한다.

홀이 파진 rod나 나선진 rod를 사용하면 도포의 균일성 및 두께를 조절하기 용이하며(나사 깊이가 깊으면 두께는 두꺼워 진다) 만약 나선진 rod를 사용할 경우 표면에 줄이 지는 경우에는 rod를 자유 회전 시키면 균일한 도포층을 얻을 수 있다. 나선진 rod를 사용할 경우에 분산액의 농도는 knife 또는 나선지지 않은 rod를 사용할 경우보다 별 문제시 되지 않는다.

3) Reverse-roll coating

이 경우에는 rod 또는 knife 대신에 직물방향과 반대방향으로 회전하는 롤러를 사용한다. 경우에 따라 이 방법을 사용하면 용액의 완전한 침투를 기할 수 있다.

2.4 건조 및 가황

어느 경우에 있어서나 coating tower(그림 40)는 ① 건조 또는 용매 제거단계 ② 반 가황단계 ③ 최종 가황단계의 3가지 구획으로 나누어 진다.

용매 제거단계의 온도는 80°C 이하로 유지하여 가황제의 활성상실 및 화제의 위험성은 방지해야 하며 이 단계의 온도 및 길이는 충분하게 하여 직물이 다음 단계로 진입하기 전에 용매가 완전히 제거되어야 한다.

유리섬유의 경우 반가황 단계의 온도는 일반적으로 200°C 정도이며 최종 가황단계의 온도는 316°C 정도이다.

이 두 단계에 있어서의 온도는 직물도포에 기포(blisters) 현상이 나타나지 않도록 충분히 높아야 하며 특히 도포두께가 얇을 경우 고무가 가황되기전에 가황제의 활성상실이 없도록 하여야 한다.

예를 들어 4mil의 유리섬유에 전체의 두께가 10mil 되게 도포할 경우 용매제거단계에서의 시간은 약 4.5분, 가황단계에서의 시간은 약 2분, 최종단계에서의 시간은 약 3분이다. 이 보다 얇은 두께의 경우는 시간이 짧아지고 두꺼운 경우는 길어진다.

유기질 섬유 경우에는 섬유의 분해온도 이하로 낮추어 작업해야 한다.

고무는 top-roll에 도달하기전에 완전히 가황시켜 roll에의 접촉을 방지해야 한다. 만약 완전히 가황되지 않을 경우에는 top-roll을 가열하여 가황을 완결시키고 roll에 접촉을 방지해야 한다.

가황되지 않은 상태일 경우에는 직물이 top-roll에

도달하기 전에 폴리에틸렌 필름 또는 다른 물질을 끼워주어 미가황고무가 top roll 또는 idler-roll에 접촉되는 것을 방지함은 물론 coating몰이 서로 붙는 것을 방지해야 한다.

VII. 접착

실리콘 고무는 금속, 유리, 도자기, 대부분의 플라스틱, 실리콘-유리 적층판, 직물, 실리콘 고무 상호간을 접착시킬수 있다.

접착방법에는 다음의 두가지 경우가 있다. ① 미가황고무를 사용하여 고무가 가황되면서 접착되는 방법과 ② 가황된 고무를 접착제를 사용하여 접착시키는 방법이다. 내개의 경우 primer를 사용하여 완전한 접착을 얻는 경우가 많다.

1.3 유기수지 및 실리콘수지 적층판, 실리콘 고무가황체

- 1) 연마제를 사용하여 표면을 거칠게 한다.
- 2) 아세톤을 적신 헝겊으로 닦거나 아세톤 또는 Chlorothene NU로 씻는다.
- 3) 표면을 완전히 건조시킨다. 이때 가온하면 아세톤의 완전 건조가 더욱 용이하다.
- 4) 필요한 primer를 도포한다. (표 11 참조)

1.4 설유

이미 설명한 바와 같이 필요한 primer 또는 고무분산액을 도포한다.

2. Primer

Primer는 미가황 실리콘고무 또는 미가황 실리콘 접착제와 피착면 간에 강력하고도 균일한 접착력을 얻기

표 11. 실리콘고무의 접착에 사용하는 primer

primer	사용 고무	경화시간*
Dow Corning S-2260 primer	Unvulcanized silicone rubber	30 minutes
Dow Corning A-4040 primer**	Silastic fluorosilicone rubber	60 to 90 minutes
Dow Corning A-4094 primer and	Silastic 140 silicone rubber adhesive	15 to 30 minutes
Dow Corning 1200 RTV primer	Silastic 142 fluorosilicone rubber adhesive	

* 상대습도 30%이상에서의 건조 및 가수분해 시간

** VM & P Naphta로 50/50으로 희석하면 우수한 접착을 얻을 수 있다.

1. 표면의 전처리

어떤 경우이나 피착체의 표면은 완전히 닦아서 깨끗해야 하는데 경우에 따라서는 다음과 같은 전처리가 더 필요하게 된다.

1.1 금속

1) 사염화에틸렌, Chlorothene NU(Dow Chemical의 상품명) 또는 다른 강력용매로 닦아서 기름성분을 제거한다.

2) 아세톤을 적신 헝겊으로 닦거나 아세톤으로 씻는다(Chlorothene NU는 필요치 않음. 아세톤은 매우 가연성이므로 환기를 잘 해 주고 스파크 같은 불꽃에 주의할 것).

3) 표면을 완전히 건조시킨다.

4) 필요한 primer를 도포한다(표 11 참조).

1.2 유리 및 도자기

1) 아세톤을 적신 헝겊으로 닦거나 아세톤 또는 Chlorothene NU로 씻는다.

2) 표면을 완전히 건조시킨다.

3) 필요한 primer를 도포한다. (표 11 참조)

위하여 처리되는 약품이다.

Primer는 접착제 또는 미가황 실리콘 고무를 접착시키기 전에 모든 피착면에 처리한다.

속건성(速乾性)용매의 희석용액으로 공급되며 스프레이, 칩지, 솔등의 방법으로 도포하며 용매가 증발하면서 primer 중의 활성성분은 공기중의 수분과 반응하여 가수분해 된다. 이 primer 표면은 미가황 실리콘고무 또는 접착제와 강력하고 균일한 접착력을 형성한다.

상온 및 상대습도 30% 이상에서 가수분해는 30분이내에 완료되나 primer를 도포한 후 잠시 방치하여 용매를 증발시킨후 150°C로 가열하면 용매의 제거 및 가수분해는 5분이내에 완료된다.

3. 접착제와 접착 방법

3.1 접착제

접착제는 가황된 실리콘고무를 피착체의 표면에 접착시킬 때 사용된다.

Dow Corning에서 생산되는 다음 3가지 형태의 접착제를 살펴보면

- 1) 가열가황형 실리콘고무 접착제

이에는 Silastic 6128U 및 Silastic S-2288 Dispersion 등이 있다.

Silastic 6128U는 주로 가황된 실리콘고무 끼리 또는 가황된 실리콘고무-금속의 접착에 사용되며 Silastic S-2288 Dispersion은 미가황 실리콘고무와 가황 실리콘고무 상호간 또는 금속과의 접착에 사용된다.

Silastic 6128U는 퍼짐성이 좋은 무용매의 페이스트로서 사용직전에 Cadox BS 3.8부를 촉매로 사용하며 121°C 정도에서 가황된다. Silastic 6128U는 프레스 물딩시 단순한 평판 및 돌출도형에 쓰아 붙일 때에 가장 적합하다.

Silastic S-2288 Dispersion은 primer의 필요없이 가황된 실리콘고무, 금속 또는 기타의 피착체 표면에 사용하며 칩지 또는 솔로 도포한다. 도포한 후에는 30분 내지 1시간 동안 공기 건조시키나 60°C 정도로 가열하면 건조가 촉진된다. 가황은 204°C에서 30초~150°C에서 2분사이에 완료되며 150°C에서 2분동안 최종 가황시켜야 최적의 물성을 얻을수 있다. Silastic S-2288 Dispersion에는 무독성, 불연성의 Chlorothene NU를 용매로 사용한 것이다.

2) 상온 가황형(RTV) 실리콘고무 접착제

Silastic 140 Silicone Rubber Adhesive 및 Silastic 142 Fluorosilicone Rubber Adhesive 등이 상품화 되고 있으며 공기중의 수분과 반응하여 가황된다.

이들은 특히 보수용으로 편리하며 또 가열 및 가압 하기가 곤란한 경우의 소형제품에 편리하다.

Silastic 140은 튜브 포장으로 공급되며 실리콘 고무, 금속, 유리, 도자기, 종이, 나무, 대리석, 표면 처리한 테플론, 네오프렌등에 접착시킬 경우에 유효하고 사용온도 범위는 -56~200°C이다.

Silastic 142는 통으로 공급되며 플루오르실리콘고무를 위에서 열거한 피착재료에 접착시키는데 유효하고 -65~200°C의 온도 범위에서 사용할 수 있다.

3) 용매 함유형 실리콘 접착제

Dow Corning A-4000 Adhesive가 넓은 표면적의 실리콘고무-금속 또는 기타 단단한 피착-표면에 접착시키는 제품으로서 함께 공급되는 촉매를 사용직전에 첨가시킨다. 상온에서 경화된 후에는 강력한 peel strength 및 creep strength를 나타내며 -56~230°C의 범위에서 사용할 수 있다.

3.2 접착 방법

1) 가열가황형 미가황실리콘 고무의 접착

1과 같이 피착체 표면을 전처리하고 다음과 같이 조작한다.

① 미가황 고무를 피착체 표면에 놓는다.

② 적당한 압력을 가하면서 표 9의 규정 온도로 가황시킨다.

③ 가황된 고무는 2차 가황(IX항 참조)이 필요한데 고무, 금속, 유리, 도자기, 기타 다른 불침투성 물질의 한 면에 접착시킨 경우에는 2차가황 조건으로서 실제의 두께 보다 2배 두꺼운 경우의 시간 및 온도를 적용한다. 2차가황의 최고온도는 실제로 완제품이 사용되는 온도보다 최소한 14°C 높아야 한다.

Primer를 사용하지 않고 Silastic S-2288 Dispersion을 사용하여 고무금속을 접착시킬 경우에는 다음과 같이 한다.

① 1과 같이 피착체 표면의 전처리를 행하되 primer는 도포하지 않는다.

② 솔 또는 칩지방법으로 접착제를 5mil의 두께로 도포한다.

③ 30분~1시간 동안 공기 건조시키거나 60°C에서 5분동안 가열하여 용매를 제거한다.

④ 위의 표면에 미가황고무를 놓고 적당한 압력을 가하면서 표 9의 규정 온도로 가황시킨다.

2) 실리콘고무 가황체의 접착

1)과 같이 고무 및 피착체를 표면처리 한 후 다음과 같이 조작한다.

① 촉매를 첨가한 Silastic 6128U를 10~31mil의 두께로 실리콘고무 표면에 도포한다.

② Silastic 6128U의 경우 121°C, 50~150 psi 보다 약간 높은 압력에서 가황시킨다.

③ Silastic S-2288 Dispersion을 사용할 경우, 실리콘고무를 Silastic S-2288을 이미 도포되어 있는 피착체의 표면에 놓고 적당한 압력을 가하면서 150°C에서 2~10분동안 가열한다.

150°C에서 1시간 동안 다시 가황시켜야 최대의 접착효과가 나타난다.

④ 가황된 고무는 2차가황(IX 참조)이 필요한바 고무, 금속, 유리, 도자기, 기타 다른 불침투성물질의 한면에 접착시킬 경우에는 2차가황 조건으로서 실제의 두께 보다 2배 두꺼운 경우의 시간 및 온도를 사용한다. 2차가황의 최고온도는 실제로 완제품이 사용되는 온도보다 최소한 14°C 높아야 한다.

접착제의 경우에는 250°C에서 4시간의 2차가황이면 적당하다.

3) 일액형 상온 가황형(RTV) 실리콘고무 접착제를 사용한 실리콘고무 가황체의 접착

일액형 RTV 실리콘고무는 실리콘고무 가황제 끼리 실리콘고무 가황제, 기타 여러가지 물질의 접착에 널리 사용된다. 일반 실리콘고무에는 Silastic 140 Silicone

Rubber Adhesive가 좋으며 플루오르 실리콘고무에는 Silastic 142 Fluorosilicone Rubber Adhesive를 사용해야 한다. 이미 1에서 설명한 바와 같이 고무 및 피착체 표면을 처리하고 다음과 같이 조작한다.

① 접착제를 한쪽 표면에 20~40mil의 두께로 각각 도포한다.

② 두 표면을 겹쳐놓고 두 표면에 적당한 압력을 가한다.

③ 상온에서 24~72시간 동안 가황시킨다.

가황시간은 고무의 넓이 및 두께와 피착면의 칩투성에 따라 달라진다.

4) 이액형 Dow Corning A-4000 Adhesive를 사용한 실리콘고무 가황체의 접착

이미 1)에서 설명한 바와 같이 고무 및 피착체 표면을 처리하고 다음과 같이 조작한다.

① 접착제 100부에 A-4000촉매 5.3부를 넣고 충분히 혼합한다. (무게비, 촉매는 접착제와 함께 공급된다.) 주의사항: 접착제에 촉매를 첨가하면 수소가 발생하므로 용기내에 압력이 걸리지 않도록 해 주어야 하며, 또한 수소가스 및 접착제 중의 용매에 의한 화재발생에 유의하여 환기를 잘 시키고 화기에 주의해야한다. 촉매를 첨가하지 않은 경우에도 소량의 수소가 발생하므로 저장중이라도 한달에 한번쯤은 뚜껑을 열어 압력을 제거해야 한다.

② 위의 접착제를 고무 표면 및 피착체 표면에 10~15mil의 두께로 도포한다.

주의사항: 촉매를 첨가한 후 이 접착제의 가사시간(可使時間)은 4~8시간 정도이므로 촉매첨가후 곧 용해야 한다.

③ 약 30분동안 방치 건조시킨후(이 상태가 되면 표면은 끈적끈적해 진다) 두 표면을 함께 압착시킨다.

④ 상온에서 24~72시간 동안 가황 시킨다.

경우에 따라서는 발생된 수소 가스가 접착면을 팽창시킬 염려가 있으므로 약간의 압력을 가할 필요가 있다.

완제품의 사용온도에서 최대 성능을 보장하기 위해서는 단계적으로 완제품을 2차가황시켜야 한다.

일반적으로 상온에서 7일동안 가황시킨후 55°C씩 온도를 상승시키면서 각 온도에서 8시간 가황시키고 이 조작을 완제품의 사용온도까지 계속한다. 이 결과의 접착력은 250°C에서 2주일동안 heat aging시켜도 큰 변화가 없다.

5) 플루오르 실리콘고무 가황체의 접착

가황된 플루오르 실리콘고무는 Silastic 142 Fluorosilicone Rubber Adhesive를 사용하면 플루오르 실리콘고무 끼리, 플루오르 실리콘고무-금속 또는 다른 물

질에 접착시킬 수 있다.

접착 작업은 3)의 "일액형 상온 가황형(RTV) 실리콘고무 접착제를 사용한 실리콘고무 가황체의 접착"에 따라 작업한다.

6) 미가황 플루오르 실리콘고무의 접착

1)과 같이 피착체 표면을 처리하고 Dow Corning A-4040 primer를 도포한 후 다음과 같이 조작한다(이 primer는 V&P Naphtha로 1:1의 비율로 희석하여 사용해야 효과가 좋다).

① 미가황된 고무를 피착체 표면에 놓는다.

② 적당한 압력을 가하면서 표 9의 규정 온도에서 가황시킨다(미가황 플루오르 실리콘고무의 접착에는 가황제로서 Varox를 사용하는 것이 좋다).

③ 가황된 고무는 2차가황(IX 참조)이 필요한 바 고무를 금속, 유리, 도자기, 기타 다른 불칩투성물질의 한 면에 접착시킨 경우에는 2차가황 조건으로서 실제의 두께보다 2배 두꺼운 경우의 시간 및 온도를 사용해야 한다.

2차가황의 최고 온도는 실제로 완제품이 사용되는 온도보다 최소한 14°C 높아야 한다.

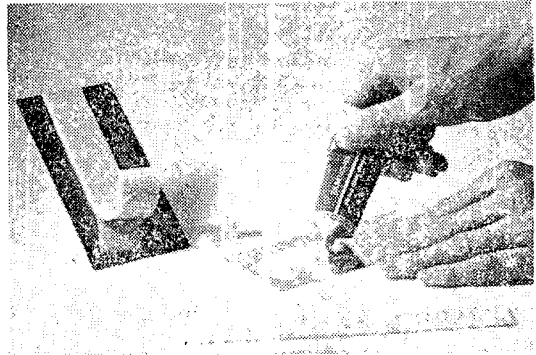


그림 41. (a) Silastic 140 접착제로 접착시키는 방법

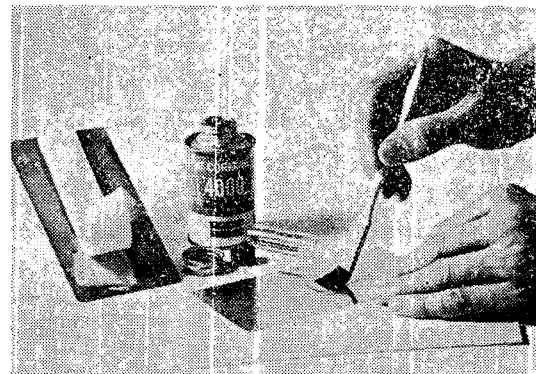


그림 41. (b) 가열가황형 접착



그림 41. (c) Dow Corning A-4000 접착제

VIII. 각종 제품제조

1. Mandrel-wrapping에 의한 호오스, duct, 튜브의 제조

호오스, duct, 대형 튜브등은 mandrel-wrapping법으로 제조하는데, 이 방법에서는 1) 비보강 미가황고무 시이트 또는 2) 미가황 또는 반가황된 고무 도포적물의 시이트 또는 테이프를 사용한다. 테이프는 직물의 결 방향과 평행되게 자르거나 45° 정도의 bias로 자르는데 호오스 및 duct의 경우에는 45° 정도의 bias로 자른것이 결 방향으로 자른것 보다 더 유연하다.

대개의 경우 mandrel은 stainless steel 또는 알루미늄과 같은 부식성이 적은 금속으로 만든 튜브 또는 파이프이며, 불규칙적인 모양을 만들 경우에는 mandrel을 몇개의 부분으로 나누어 조립 및 제거가 용이하게 하거나 응집이 낮은 금속합금으로 만든다.

1.1 Mandrel에의 wrapping 방법

Duct, 호오스, 튜브를 만들 경우에는 다음과 같이 조작한다.

① Mandrel에 이형재로서 Duponol WAQ의 2~5% 수용액, IPA용액, 또는 가정용 합성세제 2~5% 수용액을 도포한 후 건조시킨다.

② 시이트일 경우에는 mandrel에 직각 방향으로 감싸서 원하는 두께가 되게하고 테이프일 경우에는 나선 방향으로 감싸서 원하는 두께가 되게한다. Wrapping 작업을 빠르고 단단하고 균일하게 하려면 mandrel을 선반에 끼워서 회전시킨다.

③ 표면이 평활하여야 하는 제품에는 고온용 셀로판 테이프로 감아주거나, 그렇지 않으면 2~5% 합성세제 용액에 적신 면형질 또는 나일론 형질으로 감아준다.

혼입공기의 탈기를 목적으로 mandrel의 중간에서 wrapping하되 양 가장자리를 일부 남기면서 감은후 반

대로 중간 쪽으로 남은 부분을 감아 오는 방법이 좋다

1.2 가 황

감긴 mandrel을 steam vulcanizer 또는 autoclave에 넣되 이때 mandrel의 양단은 바닥에 닿지 않도록 받쳐 놓는다. 표 9에 규정된 온도의 증기를 주입하여 가황시킨다. 어느 경우나 가황시간은 1/8" 두께의 경우 10분으로 하되 1/8" 만큼 두꺼워 질때마다 3분간씩 더 가황시킨다.

두꺼운 mandrel일 경우에는 mandrel이 가열되는 시간만큼 가황 시간을 가산한다. 적당한 가황시간은 사용한 고무의 종류, wrapping 한 고무의 두께, mandrel의 두께 및 온도에 따라 달라진다. 두께가 얇은 mandrel을 사용하여 얇은 duct를 만들 경우에는 circulating-hot-air oven을 사용하여 가황시킬 수 있다. 즉 1/8" 두께의 mandrel을 사용하여 1/8" 두께의 duct를 만들 경우 177~200°C에서 약 15분이면 가황이 완료되나 이보다 두꺼운 duct 또는 이보다 두꺼운 mandrel을 사용할 경우에는 열전도가 나쁘므로 열풍 가황은 되지 않는다.

1.3 Wrapping 및 mandrel의 제거

먼저 100°C 정도로 냉각시킨후 wrapping을 제거한다. 그리고 완전히 냉각되기전에 mandrel을 뽑고 mandrel을 끌로 씻어 이형제를 완전히 제거한다.

1.4 2차가황

IX에 따라 2차가황 시킨다.

만약 유기질섬유로 고무를 보강시켰을 경우 가황온도는 150°C 이하이어야 좋고, 무기질섬유의 경우에는 각 고무의 catalog에 지시한 온도 및 시간에 따라 가황시킨다.



그림 42. Bias-cut tape의 wrapping에 의한 duct의 제조

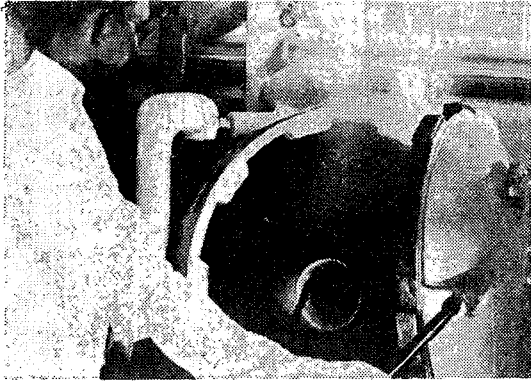


그림 43. 가황용 고압 솔안에 wrapped mandrel 또는 covered roll을 걸쳐 놓는 방법

2. 고무 로울러의 피복

실리콘 고무로 로울러를 피복하면 내약품성이 접촉성 물질에 대한 이형성, 탄성이 우수하며 $-50\sim 260^{\circ}\text{C}$ 의 넓은 온도 범위에서 사용할 수 있다.

다음과 같은 방법으로 조작한다.

2.1 Core의 전처리

① 만약 유기고무로 피복된 core일 경우에는 이를 완전히 제거한다.

표면이 매우 지지분할 경우에는 sand-blast하여 core를 완전히 깨끗하게 해야 한다.

② 사염화에틸렌, Chlorothene NU 또는 다른 강력용매를 사용하여 기름성분을 제거한다.

③ 아세톤을 적신 헝겊으로 core를 닦아내고 건조시킨다.

Chlorothene NU를 사용했을 때는 닦아낼 필요는

표 12. VMQ고무로 로울러를 제조할 때의 가황조건

가황제 : 0.5% Varox 또는 Luperco 101XL

core : 두께 1/8"의 hollow steel core

Steam Pressure, psi	Temp., C (F)	Time in Minutes for Specified Thickness of Rubber				
		1/8"	1/4"	1/2"	3/4"	1"
60	153(307)	25	25	30	30	40
70	158(316)	20	20	25	25	35
80	163(324)	18	18	20	20	30
90	166(331)	15	15	20	20	30

표 13. VMQ 고무로 로울러를 제조할 때의 가황조건

가황제 : 1.7% Luperco CST 또는 Cadox TS-50

core : 두께 1/8"의 hollow steel core

Steam Pressure, psi	Temp., C(F)	Time in Minutes for Specified Thickness of Rubber				
		1/8"	1/4"	1/2"	3/4"	1"
20-30	127-135(260-275)	15	20	25	30	35

없다.

④ 이미 설명한 방법으로 primer(S-2260, S-2288 Dispersion 등)를 core에 도포한다. Primer를 도포하기 전후에는 도포표면을 멘슨으로 만지거나 더러운 형질 조각이 묻어서는 안된다.

⑤ Wrapping 및 가황공정에서 고무가 core 양쪽으로 빠져나오는 것을 방지하기 위하여 core의 양단을 둥글고 평평한 철판으로 지지해 준다.

이 지지판은 wrapping을 포함한 로울러 두께를 충분히 지지할 수 있는 크기이어야 한다(그림 44의 D 참조).

2.2 Covering 및 wrapping

1) 고무에 가황제를 넣고 충분히 milling한다(표 6 참조).

2) 1/8"~1/4" 두께의 고무 시이트를 만들어 core에 원하는 두께가 될때까지 감아준다. 이 경우 연마 가공 과정에서 어느 정도 갈아내야 하므로 그만큼 두껍게 해 주어야 한다.

3) 2~5%의 합성세제 수용액으로 적신 면 헝겊 또는 나일론 헝겊으로 튼튼하게 감아준다. 휘발성이 심한 가황제를 사용했을 경우에는 고온용 셀로판 테이프 등으로 감아준다.

2.3 가 황

피복된 로울러를 steam vulcanizer 또는 autoclave에 넣되 제품이 서로 닿지 않게 core의 양단은 받쳐 놓는다.

가황제의 종류 및 core에 따라 필요한 압력의 수준기를 필요한 시간 동안 가하여 가황시킨다.

표 12 및 표 13은 이에 대한 하나의 참고자료이다.

2.4 Wrapping의 제거

가황후 100°C 정도로 냉각시키고 외부의 wrapping 을 제거한다.

2차가황이 필요한 때에는 연마하기 전에 2차가황 시켜야 한다.

No-post-cure형 Silastic고무 이외의 methylvinyl 고무의 경우에는 항상 2차가황이 필요하다.

2.5 2차가황

IX의 2차가황 방법에서 제시한 장치, 공정, data에 의하여 core의 양단을 받쳐서 오븐에 넣는다. 고무는 core에 접촉되어 있고 외부만이 노출되어 있는 상태이므로 고무의 두께보다 2배 두꺼운 경우의 가황 시간 및 온도를 사용하고 2차가황의 최고온도는 실제로 완제품이 사용되는 온도보다 최소한 14°C 높아야 한다.

Varox 또는 Di-cup을 사용하여 no-post-cure형 Silastic 고무로 로울러를 피복한 경우에는 2차가황은 필요없이 260°C에서 가황시키면 되므로 제조시간을 단축시킬 수 있다.

2.6 연 마

로울러 표면은 입도 40~60의 연마석을 사용하여 규정된 크기가 될때까지 갈아내야 한다. 로울러는 선반에 걸쳐 12~25m/min의 표면 속도로서 회전 시켜야 하며 지름 6' 연마석을 로울러 회전방향과 반대방향으로 3500~4500rpm의 속도로 회전해야 좋다.

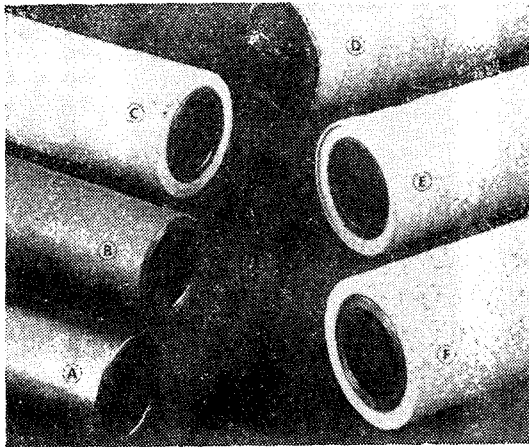


그림 44. 로울러 피복의 여러 단계

- Ⓐ 깨끗이 닦은 steel core
- Ⓑ core에 primer를 도포한 것.
- Ⓒ 고무를 감은 것.
- Ⓓ end-plate를 부착시키고 wrapping한 것.
- Ⓔ 가황후 tape를 제거한 것.
- Ⓕ 연마한 것.

3. 스폰지 제조

실리콘고무 스폰지는 미가황고무에 발포제를 첨가하고 발포제가 분해되도록 가열 가황시키면 제조 되는데 free-blowing법과 press-blowing법이 있다. 가열에 의하여 발포제가 분해하면서 발생하는 가스로 스폰지의 cell이 형성되는 것이다. 이 발포 공정에 의하여 길이, 두께등이 2~3배로 증가 되는데, 발포제의 양, 온도, 작업방법 등에 따라 달라진다.

대부분의 실리콘고무로 스폰지를 만들 수 있으나 특수고무를 사용하면 좋은 결과를 얻을 수 있다. 예로 Silastic 59U Silicone Rubber, Silastic 69U Silicone Rubber, Silastic 445 Sponge Base 및 Silastic LS-63U Fluorosilicone Rubber 등이 있다. Silastic 59U와 69U를 적당히 배합하므로써 원하는 경도의 스폰지를 제조할 수가 있는데 전자는 유연한 스폰지를 형성하고 후자는 좀더 단단한 스폰지를 형성한다.

배합의 한 예를 들면

(a) Silastic 59 Sponge Rubber

Silastic 59U	100부
Nitrcsan(50%)	9.3부
Dicup R	1.0부 또는
Dicup C	2.5부
Cadox TS-50	1.0부

(b) Silastic 69 Sponge Rubber

Silastic 69U	100부
Nitrosan(50%)	3부
Dicup R	0.9부 또는
Dicup C	2.5부
Cadox TS-50	0.7부

Silastic 445 Sponge Base 또는 Silastic LS-63U Fluorosilicone Rubber를 사용하여 발포시킬 경우에는 가황제, 발포제 및 첨가제를 필요로하며 이 배합에 대한 자세한 배합은 표에 별도로 나타내었다.

3.1 발포제

실리콘고무 스폰지용 발포제에는 Unicel ND 및 Nitrosan(양자 모두 Du Pont 제품)이 주로 사용되는데 발포제의 종류 및 가황제의 종류는 발포방법, 가황방법에 따라 선택한다.

가. Unicel ND의 첨가

일반적으로 무게비로 1~3% 첨가하며 milling하여 고무가 유연하게 된후 milling을 계속하면서 첨가한다.

나. Nitrcsan의 첨가

두께비로 3~5%를 일반적으로 첨가하는데 milling 하여 고무가 유연하게 된후 masterbatch의 형태로서 첨가한다. Masterbatch는 고무를 milling하면서 발포제를 서서히 첨가하여 1:1의 비율이 되게 하면 된다.

다. 혼합 발포제의 첨가

두가지의 발포제를 혼용하는 경우가 가끔 있는데 위에 설명한 바와 같이 masterbatch를 만든후 첨가한다.

3.2 Free-blowing법 스폰지의 제조

이름 그대로 고무를 밀폐되지 않은 상태에서 발포시켜 스폰지를 만드는 방법이다.

압출 및 칼렌더 시이트는 이 방법으로 발포시킨후 열풍가황(HAV), 고압술(autoclave)가황 또는 오븐 가황시키는데 표 14에 압출한 후 각 방법으로 가황시킨 제품의 물성을 나타내었다. 압출에 의한 HAV 가황방법으로 스폰지를 제조할 경우 압출기 출구에서 약간의 장력을 유지해야 발포시 팽창에 의한 비틀림(kinking)을 방지할 수 있으며, 이 방법으로 제조한 스폰지는 cell 구조의 변화가 심한 편이다.

크고 얇은 칼렌더 시이트(발포전의 두께가 1/16" 또는 그 이하)의 경우 이를 그대로 오븐 또는 HAV 장치에서 발포시키면 발포도중 심한 변형이 나타난다. 이를 방지하기 위해서는 sheet를 편직물, 유리섬유 또는

dacron 같은 직물 사이에 끼워서 발포시켜야 한다.

즉, 먼저 직물을 운분탈로 도포하거나 또는 Duponol WAG의 5~10% 수용액 또는 이소프로필 알코올에 적신후 sheet를 이 직물 사이에 끼우고 압력을 가하여 공기를 제거함은 물론 고무가 직물의 홀에 박혀서 발포시 가로 또는 세로 방향으로 팽창함을 방지해야 한다. 이렇게 하면 고무는 두께 방향으로만 팽창하게 되므로 평탄한 스폰지 sheet를 제조할 수가 있다.

만약 위의 방법을 실시하기가 어려울 경우에는 오븐 내에서의 규정된 발포시간중 약 1/3이 경과 되었을때 sheet를 뒤집어 놓으면 균일한 가열이 되므로 균일한 발포를 시킬 수 있다. 그래도 sheet가 뒤플릴 경우에는 1~2회 더 뒤집어 놓으면 된다.

두꺼운 스폰지를 제조할 경우에는 먼저 원하는 두께의 고무 sheet를 만들어 Holland cloth 사이에 끼워 압력을 가하여 공기를 제거하고 Holland cloth를 벗겨낸 후 고압술 또는 오븐에서 발포시킨다. 오븐에서 발포시킬 경우에는 규정된 발포시간중 약 1/3이 경과되었을때 sheet를 뒤집어 놓으면 더 균일한 발포를 시킬 수 있으며, 그래도 sheet가 뒤플릴 경우에는 1~2회 더 뒤집어 놓으면 된다.

표 14. Free-blown법 압출 sponge 제조시 가황조건 변화에 따른 물성 변화

Rubber Formulation, parts by weight:			Extruded Preform: 0.330' diameter.		
	100 parts Silastic 445 base	1.0 parts TEPB			
	7.5 parts Cab-O-Sil MS-7	1.0 parts Cadox TS-50			
	3.5 parts Nitrosan				
Vulcanizing Conditions			Properties After Curing*		
	Time in Minutes	Temperature, C(F)	Density lb./in. ³	Compression Deflection, psi	Compression Set, %**
Vulcanized in HAV	2½	275(527)	0.0065	6.0	...
Unit	1½	325(617)	0.0085	6.0	...
	1½	350(662)	0.0085	6.0	...
	5/6	390(734)	0.0085	6.0	...
Oven Vulcanized	10	150(302)	0.0094	4.5	32.0
	10	200(392)	0.0076	4.5	32.0
	10	250(482)	0.0060	3.0	32.0
Vulcanized in Autoclave	10	135(274)	0.013	6.0	16.0
	10	150(302)	0.014	6.0	16.0
	10	166(330)	0.016	7.5	16.0

*Curing schedule: 4hr. at 150C(302F), plus 8hr. at 200C(392F), plus 12 hr. at 250C(482F).

**After 22hr. at 100C(212F), ASTM D 1056.

3.3 Press-blowing법 스폰지의 제조

이 방법은 일정 크기의 밀폐 용기 내에서 스폰지를 제조하는 방법이며 free-blowing법 보다 밀도가 큰 스폰지를 제조할 수 있다. 또한 이 방법에 의하면 free-blowing법 보다 더 두껍고 피막이 단단한 스폰지를 제조할 수 있다.

이 방법에는 1단법과 2단법이 있는데 어느 경우이나 preform을 만들어 사용하며, 밀폐된 형에서 발포시키거나 frame 또는 chase를 hot press에 놓고 발포시킨다

cotton duck, nylon cloth 또는 두꺼운 dacron을 갖춘 1/8' 두께의 hardboard liner 사이에서 press하게 된다 (그림 45 참조). 이 방법을 사용하므로서 강인하고 균일한 skin을 형성 시킬수 있으며 균일한 cell 구조를 얻을 수 있다.

2단 몰딩에서는 넓은 두께 범위에 걸쳐 일정한 밀도의 제품을 얻을 수가 있다. 또한 직물들은 표면에 공기가 침투함을 방지하므로서 표면에 구멍이 생기는 것을 방지한다. Teflon의 경우에는 이 형성이 우수하며

표 15. 1-step-blowing법에 의한 sponge 제조시 preform의 두께에 따른 제품물성의 변화

Stock Formulation, parts by weight:		Thickness of Chase:3/8'			
100 parts Silastic 445 base	1.0 parts Nitrosan	1.5 parts TBPB			
7.5 parts Cab-O-Sil MS-7	3.0 parts Unicel ND	0.3 parts Cadox TS-50			
Production Conditions		Properties After Curing*			
Preform Thickness, Inches	Final Thickness, Inches	Density lb./in. ³	Compression-Deflection, psi	Compression Set, %**	
10 min. at 154C (310F) press temperature	0.187	0.483	0.015	7.5	55
	0.250	0.538	0.015	8.5	58
	0.311	0.611	0.017	8.5	58

*Curing schedule: 4hr. at 150C(302F), plus 8hr. at 200C (392F), plus 12 hr. at 250C(482F).

**After 22 hr. at 100C(212F) ASTM D 1056.

*Made by E.I. du Pont de Nemours and Co., Inc.

가. 1단법

이 방법에서는 preform이 press에서 원하는 크기만큼 발포가 되어 완전히 가황된다(preform 두께의 약 2배) Unicel ND를 사용할 때의 press 온도는 150~171°C이며 Nitrosan을 사용할 때에는 116~150°C 정도인데, press 내에서의 시간은 온도, 가황제의 종류, 제품의 두께 등에 따라 달라진다.

표 15에 1단법으로 스폰지를 제조하였을 경우의 예를 나타냈다.

나. 2단법

이 방법에서는 preform을 hot press에서 부분 가황시킨후 열풍순환 오븐내에서 free-blowing 시키거나 또는 press에 일정 두께의 공간을 설치하고 그 안에서 발포시키는 것이다.

표 16에는 발포제의 종류에 따른 필요온도를 표시하였고 표 17에서는 Unicel ND 3%를 사용하였을 경우 여러가지 두께에 따른 스폰지제조 조건을 표시하였다.

표 18에는 Silastic 445 Ease를 사용하여 스폰지를 제조하였을 경우 프레스 시간 및 발포온도에 따른 물리적 성질의 변화를 나타내었다.

몰딩시에는 preform은 teflon-coated glass cloth,

다른 직물을 사용할 경우에는 이형제를 발라야 한다. 비중의 범위는 0.2~0.5이며 고온에서 오븐발포시킬 경우에는 더 낮은 비중의 제품이 생성된다.

각 maker의 제조조건(고무의 종류, 두께, 크기, 장치등)에 따라 표에 나타낸 것과는 다른 결과가 나타나므로 표에 나타난 결과는 온도, 시간 등을 결정하는데 필요한 하나의 참고로 밖에 사용할 수 없다.

그러나 어느 경우에 있어서도 (a) 오븐발포 하기전에 가장자리의 지지분한 것을 잘라 버려야 하며 (b) 발포도중 뒤틀림현상이 나타나면 가끔 뒤집어 주어 이를 방지해야 하며 (c) 사용함에 따라 hardboard의 열전달속도가 커지므로 그에 따라 press-molding 시간을 단축시켜야 한다.

표 16. 2-step press-blowing시의 온도 조건

Blowing Agent	Press Temp.	Oven Temp.
Unicel ND	150C (302F)**	150-250C (302-482F)**
Nitrosan	121C (250F)**	150-200C (302-392F)**

**Depending on thickness and vulcanizing agent.

표 17. 3% Unicel ND를 사용하여 Silastic 445로 스폰지를 제조할 경우 flat sponge의 두께에 따른 작업 조건 및 그 결과

Chase Thickness, Inches	Press Time, Minutes, at 150C (302F)	Oven Blow Time, Minutes	Oven Temp., C(F)	Finished Thickness, Inches
1/16	2 3/4	10	250(482)	1/8
1/8	3 1/2	10	250(482)	1/4
1/4	4 1/2	10	200(392)	1/2
1/2	8	10	200(392)	1 1/16
3/4	15	30	177(350)	1 9/16
1	21	30	177(350)	2 3/32
1 1/2	25	60	150(302)	3 3/8
2	43	60	150(302)	4 3/4

표 18. 2-step-blowing법에 의하여 sponge를 제조할 경우 가압시간 및 오븐의 온도에 따른 제품물성의 변화

Stock Formulation, parts by weight:

100 parts Silastic 445 base 1.0 parts Nitrosan 1.5 parts TBPB
 7.5 parts Cab-O-Sil MS-7 3.0 parts Unicel ND 0.3 parts Cadox TS-50

Production Conditions		Properties After Curing*			
Press Time, Minutes	Oven Temp., C(F)	Density, lb./in. ³	Compression-Deflection, psi	Compression Set, %**	
Press temp.,	3	150(302)	0.016	9.0	38
150C(302F)	3	200(392)	0.011	4.5	...
Oven time,	4	200(392)	0.011	5.0	...
10min.	5	200(392)	0.011	5.5	...

*Curing schedule: 4hr. at 150C(302F), plus 8hr. at 200C(392F), plus 12hr. at 250C(482F).

**After 22 hr. at 100C (212F), ASTM D 1056.

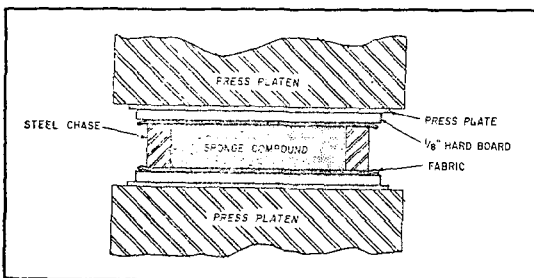


그림 45. 직물을 씌운 hardboard liner를 사용하여 스폰지를 제조할 경우 press setup

3.4 2차가황

발포공정이 끝난후의 제품을 2차가황시켜 휘발성 부

산물을 제거하고 압축 영구줄임율을 좋게하여야 한다.】

일반적으로 2차가황 시간 및 온도는 스폰지 두께의 3/4에 해당하는 실리콘고무 두께의 2차가황 조건과 같게 하면 된다. 2차가황 최고온도는 완제품의 실제사용 온도보다 최소한 14°C 높아야 한다.

3.5 플루오르 실리콘고무 스폰지의 제조

일 예로 Silastic LS-63U·Fluorosilicone Rubber에 Nitrosan 발포제를 사용하면 용이하게 제조할 수 있으며, 제조공정은 2단프레스법에 오븐발포법을 사용하면 된다.

표 19에 이 방법으로 제조한 여러가지 조건을 나타내었다.

표 19. 플루오르실리콘고무 스폰지의 제조 조건

Production Conditions	100parts Silastic LS-63U Fluorosilicone Rubber		
	5% Nitrosan	3% Nitrosan	3% Nitrosan
Preform thickness.....	0.260"	0.260"	0.260"
Press time at 116C(240F)	2 min	2 min	3 min
Oven blowing conditions.....	10 min. at 200C (392F)	10 min. at 177C (350F)	10 min. at 177C (350F)
Properties Final thickness.....	0.465"	0.450"	0.410"
Specific gravity.....	0.400	0.415	0.522
Compression-Deflection, psi			
As blown	4.9	9.2	16.3
After 16 hours at 150C(302F).....	8.0	12.0	>25

표 20. 실리콘고무의 혼합비에 따른 molded 스폰지의 물성변화

Blend of Silastic 59/ Silastic 69 Rubbers, %	Sp. Gr.	Compression Deflection, psi After Oven Cure, hr/C				Compression Set, %*
		1/150	1/250	4/250	12/250	
100/0	0.389	3.4	5.1	5.7	6.9	20.7
80/20	0.385	5.0	7.0	7.6	8.2	17.9
50/50	0.485	7.9	11.7	12.5	14.0	8.4
40/60	0.506	8.4	13.0	14.3	16.3	9.0
20/80	0.514	12.3	16.3	19.5	23.0	10.0
0/100	0.525	20.0	25.0+	25.0+	25.0+	10.0

*After oven cure of 4 hours at 250C(482F) and conditioning for 22 hours at 100C(212F), ASTM D 1056.

3.6 실리콘고무의 혼합에 의한 스폰지의 경도변화
예로서 Silastic 59 및 Silastic 66 고무의 배합비율을 바꾸므로써 매우 유연한 스폰지로 부터 매우 단단한 스폰지에 이르기까지 다양한 제품을 얻을 수 있는데 표 20에 배합비에 따른 물성변화를 나타내었다. 본 표에서 스폰지는 2단법, 공간프레스법을 채택하였다.

3.7 압출에 의한 스폰지의 제조
예로서 Silastic 59 및 Silastic 69의 배합물은 압출성이 우수하다.

일반적으로 압출할 경우에는 몰딩할 때 보다도 Silastic 69의 배합비를 높여야 하며 2,4-dichlorobenzoyl peroxide를 0.2~1.5% 첨가하면 가황속도가 빨라지고 더 단단한 피막을 얻을 수 있다.

표 21에 배합고무의 compression-deflection 특성을 나타내었다.

어느 경우에도 $\frac{7}{32} \times 1 \frac{3}{4}$ 의 die를 사용하고 250°C에서 50초 동안 가황시킨 것이다.

표 21. Silastic 59 및 69의 배합비에 따른 압출 스폰지의 compression-deflection 특성

Blend	Compression-Deflection, psi	
	As Vulcanized	After Oven Cure, 4hours, 250C(482F)
66% Silastic 59		
33.3% Silastic 69	2.6	4.6
0.7% Cadox TS-50		
49.4% Silastic 59		
49.4% Silastic 69	6.2	8.5
1.2% Cadox TS-50		
99.5% Silastic 69		
0.5% Cadox TS-50	14.4	>25

표 22. Silastic 59 80%, 69 20%로 배합하여 2-step press and shim method로 soft sponge sheet를 제조할 경우의 시간 및 두께

Final Thickness, Inches	Preform Thickness, Inches	Frame Thickness, Inches	Shim Thickness, Inches	Initial Press Time, min., 150C(302F)	Sponging Time, min., 150C(302F)	Oven Cure, 4hours, C(F)
1/16	0.030	none	0.070	none	5	250(482)
1/8	0.050	none	0.135	none	5	250(482)
1/4	0.110	0.105	0.190	1	11	250(482)
3/8	0.130	0.125	0.315	1 1/2	15	250(482)
1/2	0.175	0.165	0.435	2	15	250(482)
3/4	0.220	0.210	0.715	2 1/2	25	250(482)
1	0.290	0.270	1.000	8	30	250(482)

IX. 2차가황(Oven cure, post cure)

대부분의 실리콘고무는 다음과 같은 두가지 이유로서 가황한 후 2차가황을 행하여야 한다.

① 고무 중의 휘발성 물질을 제거하기 위함이다. 그렇지 않으면 사용중 가열될 경우에 휘발성 물질로 인하여 제품이 유연해지거나 기포가 생기게 된다.

② 고온에서 사용할 경우 고무의 물성을 안정화 시키기 위함이다.

2차가황은 제품을 열풍순환 오븐에서 일정온도, 일정시간 동안 가열시키면 된다.

1. 오븐

안전성 및 완전한 가황을 행하기 위하여서는 다음과 같은 오븐이어야 한다.

① 원하는 온도를 큰 오차없이 균일하게 조절할 수 있어야 한다.

② 내부 공기 순환이 적절하여야 한다.

③ 충분한 용량의 배기 시설이 있어서 휘발성 물질로 인한 폭발을 방지할 수 있어야 한다.

1.1 열원

전열장치 또는 가스 버너 어느 것이나 사용할 수 있는데 이 열원들은 오븐내에 칸막이로 분리되어 있어야 한다. 그 이유는 복사열에 의한 hot spot를 방지하고 외부로부터의 신선한 공기로 가열하기 위한 것이다.

가스 버너를 사용할 때에는 신선한 공기 주입구가 있어서 불꽃이 신선한 공기와 함께 공급될 수 있어야 한다. 만일 휘발성 실리콘 화합물을 함유한 공기가 연소될 때에는 미세한 실리카 분말이 생성되어 오븐 표면 및 제품의 표면에 쌓이게 된다.

1.2 온도 조절

오븐내의 온도는 필요온도의 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 로 자동조절 되어야 하며 온도 기록계가 있으면 더욱 편리하다.

과열에 의한 화재 및 제품의 손실을 막기 위해서 자동 온도조절장치가 고장 났을 경우에는 자동적으로 열원 차단시킬 수 있는 장치가 있어야 한다.

특히 플루오르실리콘고무를 가황시킬 경우 288°C 이상에서는 독 가스를 발생하므로 이 시설이 필요하다.

2차가황에서는 일반적으로 250°C 가 최대 온도인데, Thermocouple이 온도 측정에 적합하며 오븐내의 온도를 정확히 측정하려면 순환기류중에 설치되어 있어야 한다.

1.3 공기의 순환

최대의 가황효과를 얻기 위해서는 오븐내의 공기순환이 잘 되어야 한다.

① 공기의 순환방향은 수직방향보다는 수평방향이 바람직하다.

따라서 "Load Capacity"에서 설명하는 적당한 속도의 강제 공기순환 시설이 필요하다.

② 오븐의 선반은 expanded metal로 되어 있어야 하며, 선반은 openweave glass cloth로 라이닝 되어 있어서 제품에 marking이 생기는 것을 방지할 수 있어야 한다.

③ 제품을 겹쳐 쌓아서 오븐에 넣으면 안된다. 그렇게 되면 서로 달라붙게 된다. 또한 제품을 비틀어지게 놓으면 가황시키는 동안 영구히 비틀어진 모양이 된다

④ 두께 1/16inch 이상의 긴 튜우브를 2차가황시킬 경우에는 순환공기의 속도를 느리게 하여 튜우브안으로 주입시켜 내부의 휘발성 물질을 제거하는 것이 좋다

⑤ 만약 공기 주입장치가 고장났을 때를 대비하여 스웬치로서 열원을 자동으로 차단시킬 수 있어야 한다

1.4 Load capacity

오븐의 load capacity는 공기순환 송풍기의 용량에 따라 일부 결정된다. 그림 46에 나타낸 바와 같이 오븐내의 일정 공간당 규정된 무게의 고무를 넣었을 경우 송풍기는 규정된 양의 공기를 주입시켜야 한다. 이 그림은 일정용량의 오븐내에서 고무를 250°C에서 경화시킬 경우 폭발한계를 근거로 하여 작성된 것이다. 따라서 각 오븐에 대한 안전도를 측정하여 놓는 것이 필요하다.

1.5 주의 사항

오븐은 가열 전에 종이, 목재, 플라스틱, 유기고무등의 모든 가연성물질을 제거해야 한다. 가황중에 실리콘고무에서 발생하는 휘발성물질은 자극성이고 가연성이며 제품에 해를 끼치므로 배기가스는 건물의부로 배출시켜야 한다.

2. 가황 순서

일반적으로 주어진 온도에서의 가황시간은 제품에서 발생하는 휘발성물질의 방출속도, 제품의 두께 및 표면적에 따라 달라진다.

예를 들어 1/2" 두께의 고무판을 유리 또는 다른 불침투성물질에 접촉시켰을 경우 양면이 다 노출되어 있는 1" 두께의 고무판과 같은 가황시간을 요한다.

2.1 두꺼운 제품

두께가 전체적으로 균일한 제품일 경우에는 표 13 및 표 14에 따라 2차가황시키면 되고 부분적으로 두께가 다른 경우에는 가장 두꺼운 부분의 두께에 맞추어 가황시켜야 한다.

이를 위하여 다음의 4가지 고무(ASTM)를 선택하여

- ① VMQ—일반목적용
- ② PVMQ—고강도 및 극저온용
- ③ MQ 및 PMQ—비닐기를 함유하지 않는 특수 목적용
- ④ FVMQ—플루오르실리콘 고무

몰딩하여 2차가황하는 동안 제품은 전체 또는 거의 전체를 공기중에 노출시킨다.

1) 최종 가황온도

본 가황방법은 오븐에서 사용되는 제품에 적합하며 사용온도가 232°C 이하 제품인 경우에는 표에 지시된 최대온도보다 낮은 온도에서 가황시켜도 되는 경우가 종종 있다. 일반적으로 제품의 실사용 최고온도 보다 적어도 14°C 높은 온도에서 가황시켜야 되며 낮은 온

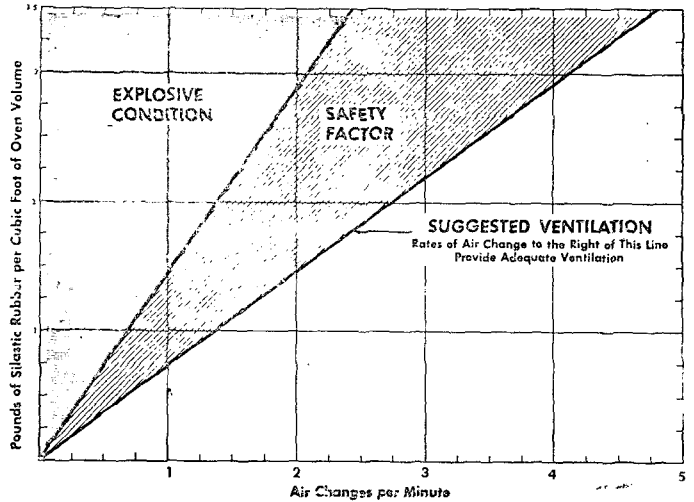


그림 46. 실리콘고무의 2차가황용 오븐의 적체 허용의 안전성 측정

도에서의 가황 시간은 표에 표시되어 있다.

예외 : Compression set가 가장 중요한 제품 및 거의 또는 완전히 밀폐된 상태에서 사용되는 제품일 때는 완전히 가황시켜야 한다.

2) 가황순서

표 23 및 표 24에 표시된 가황방법은 몰딩하여 만든 고무판을 사용하여 일정조건에서 2차가황 시켰을 경우이다. 그러나 경우에 따라서는 제조조건(제품의 크기 또는 제품의 모양)에 따라 이 조건이 달라지는 경우도 있으므로 이 표들은 하나의 예로 하여 각 조건에 맞는 2차가황 방법을 설정해야 한다.

3) 가황의 확인

두꺼운 제품을 가황시킬 경우 내부의 가황상태를 확인하기 위해서는 제품의 중간을 잘라서 확인하는 것이 실질적이다. 특별한 조건에 맞는 가황방법을 설정함에 있어서는 여러개의 샘플로 같은 조건에서 여러번 시험하는 것이다.

어느 온도에서 가황을 진행시킬 경우 처음에는 제품의 내부 경도가 어느정도 낮은 경우가 있으나 점차 굳은 상태가 된다.

만약 샘플의 내부 경도가 적당하게 되었을 때에는 다음 높은온도로 오븐을 조절하여 위와 같은 방법을 반복한다.

4) 가황제

두께 1/2" 이상의 제품을 제조할 경우에는 Varox 또는 dicumyl peroxide와 같은 vinyl-specific peroxide를 가황제로서 사용하는 것이 좋다.

표 23. 두께가 균일한 제품을 Varox, Luperco 101 XL 또는 CW 2015를 사용하여 171°C에서 몰딩한후 가황시킬 때의 2차가황 순서

	VMQ	FVMQ, PVMQ
For 1/8' thickness.		
molded 10 minutes		
Hours at 200C (392F).....	0	24
Hours at 250C (482F).....	24	0
For 1/4' thickness,		
molded 15 minutes		
Hours at 150C (302F).....	1	I
plus hours at 200C (392F).....	0	24
plus hours at 250C (482F).....	24	0
For 1/2' thickness,		
molded 20 minutes		
Hours at 150C (302F).....	4	4
plus hours at 250C (482F).....	24	4
For 3/4' thickness,		
molded 30 minutes		
Hours at 150C (302F).....	4	4
plus hours at 200C (392F).....	8	8
plus hours at 232C (450F).....	8	8
plus hours at 250C (482F).....	24	4
For 1' thickness,		
molded 40 minutes		
Hours at 150C (302F).....	4	4
plus hours at 200C (392F).....	16	16
plus hours at 232C (450F).....	24	24
plus hours at 250C (482F).....	24	4
For 1/4' thickness,		
molded 50 minutes		
Hours at 150C (302F).....	8	8
plus hours at 200C (392F).....	24	24
plus hours at 232C (450F).....	24	24
plus hours at 250C (482F).....	24	4
For 1/2' thickness,		
molded 60 minutes		
Hours at 150C (302F).....	8	8
plus hours at 200C (392F).....	24	24
plus hours at 232C (450F).....	24	24
plus hours at 250C (482F).....	24	4

*150C (302F) when vulcanized with dicumyl peroxide.

표 24. 두께가 균일한 제품을 2,4-dichlorobenzoyl peroxide를 사용하여 116°C에서 몰딩한후 가황시킬 때의 2차가황 순서

	VMQ	FVMQ, PVMQ	MQ; PMQ
For 1/8" thickness, molded 5 minutes			
Hours at 250C (482F)	24	4	24
For 1/4" thickness, molded 15 minutes			
Hours at 150C (302F)	4	4	4
plus hours at 200C (392F)	0	4	4
plus hours at 250C (482F)	24	4	24
For 1/2" thickness, molded 20 minutes			
Hours at 150C (302F)	4	4	4
plus hours at 200C (392F)	16	24	16
plus hours at 250C (482F)	24	4	24
For 3/4" thickness, molded 30 minutes			
Hours at 150C (302F)	8	16	24
plus hours at 200C (392F)	24	24	24
plus hours at 232C (450F)	24	32	32
plus hours at 250C (482F)	24	4	24
For 1" thickness, molded 40 minutes			
Hours at 121C (250F)	4	8	8
plus hours at 150C (302F)	24	32	24
plus hours at 177C (350F)	0	32	32
plus hours at 200C (392F)	32	32	32
plus hours at 232C (450F)	32	48	48
plus hours at 250C (482F)	24	4	24

*127C (260F) when vulcanized with benzoyl peroxide.

**These ASTM designations are characterized by function on page 46 under "Thick Sections." In the polymer classification described in ASTM D 1418, MQ indicates a silicon-oxygen chain with only methyl side groups; V indicates vinyl groups; and P indicates phenyl groups.

X. 제품에의 표시(Marking)

실리콘고무의 marking에 사용하는 ink는 사용하기 쉽고, 건조가 빨라야 하며 또한 대부분의 경우 내열성

이 좋아야 한다. 다음 표 25의 잉크들은 사용하기에 만족할 만한 제품들이다. 내열성 또는 내약품성 때문에 marking용 ink를 사용할 수 없는 경우에는 실리콘 고무의 paste 또는 유화액을 사용하는 경우도 있다.

표 25

Digraph-Bradley S-1 (Digraph,Bradely Inc. Detroit, Michigan)	Marsh T-Grade (Marsh Co., Belleville, Illinois)	Gemwire Silicone Marking Ink (Gem Gravure Co., Inc West Hanover, Mass)
고무스탬프 또는 Stencil로 처리 할 수 있음.	고무스탬프 또는 Stencil로 처리 할 수 있으나 스탬프의 경우에는 잘 처리되지 않음.	연속 Marking Wheel 또는 Ink Pot 로 처리할 수 있음.
흑색, 녹색, 황색, 청색, 적색, 오렌지색이 있음(적색, 오렌지색 의 경우에는 Silastic 고무에 Sett- ing이 잘 되지 않음)	흑색, 녹색, 황색, 청색, 적색, 오렌지색, 보라색, 갈색이 있음.	흑색, 백색, 황색, 적색, 녹색, 청 색, 오렌지색, 갈색, 보라색, 회색 분홍색, Slate색, Aqua색, 은색, 금색이 있음.
스탬프 Pad에서 건조속도가 빠름		
상온에서 2~5분내에 Smear-Free 상태로 건조됨.	상온에서 1~2분내에 Smear-Free 상태로 건조됨.	상온에서 약 30초 이내에 건조됨.
흑색 및 황색은 250°C에서 24시 간후에도 내열성이 좋으나 녹색 및 청색은 250°C에서 24시간이 내에 갈색으로 변함.	250°C에서 1시간정도 밖에 내열 성이 없음. 이 잉크는 2차가황이 필요없는 제품 또는 205°C 또는 그 이하에서 잠시 강화시키는 제 품에 적합함.	
이 잉크들은 250°C에서 24시간후 아세톤으로 적신 헝겊으로 지워 지지 않으나, 공기 건조후에는 지워짐.		

※ 前卷 (15卷 2號) p. 94.95에 있는 그림 23과 29, 그림 30과 31, 그림 33과 34는 (끝)
그림의 位置가 잘못 되었으므로 다음과 같이 바로 잡습니다. (그림 33과 그림 34는 그림의 위치가 서로 바뀌었음)

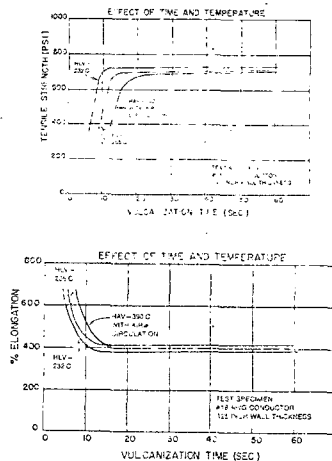
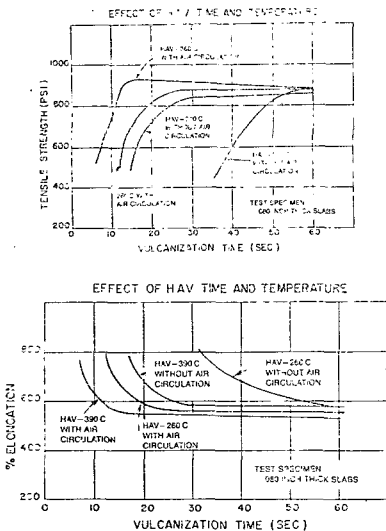


그림 28과 29. 공기의 순환 및 비순환시의 열풍가황시간 및 온도가 실리콘고무의 인장강도와 신장율에 미치는 영향.

그림 30과 31. 열풍가황 및 열매가황의 가황시간과 온도가 실리콘고무의 인장강도 및 신장율에 미치는 영향.