

Silicone Rubber의 安定性和 劣化防止對策

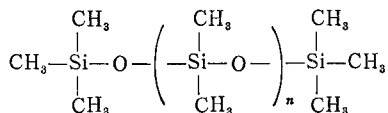
許 東 燮*

1. 序 言

실리콘 중합체는 기름, 樹脂, 고무 등 그 種類가 많으며 無機質인 Si—O를 基幹으로 하고 각종 有機基가 結合된 것으로 自然界에는 存在하지 않는 合成重合體이다.

Silicone polymer는 오늘날 우리나라의 主導産業인 電氣電子製品을 爲始하여 各 産業에 널리 利用되고 있으며 고무工業에서도 그 重要性이 크지만 大部分 中小企業에서 加工한다는 點이다. Silicon rubber에 對하여 論하기 前에 많은 研究가 이루어진 Silicone oil에 對한 基本을 이해하는 것이 효과적이겠으므로 oil과 rubber에 대한 劣化對策을 함께 살펴보고자 한다.

Silicone polymer의 代表品인 dimethyl silicone oil (dimethyl-poly-siloxane)을 보면 다음과 같은 構造로 되어 있다.



위에서 重合度 n 의 大小에 따라 分子量과 粘度가 결정되는데 물처럼 줄줄 흘러내리는 것에서부터 물엿처럼 粘稠한 것까지 合成되며 重合度 n 가 數千 以上인 고무도 合成된다. 위의 구조에서처럼 硅酸物質과 有機重合體와의 中間位로서 175°C에서는 1年間에도 性質의 變化는 거의 없으며 加熱時間이 짧으면 300~350°C에서도 견디는 우수한 耐酸化安定性을 지니고 있다.

Silicone polymer를 약 200°C 이상의 高溫으로 加熱하면 本質적으로 다음 2가지의 다른 劣化作用이 일어난다. 하나는 酸素에 의한 有機基의 劣化脫落으로 架橋數가 증가되는 酸化現象인바 silicone oil에서는 粘度가

증가되고 고무에서는 硬度가 증가된다. 또 하나는 熱에 의한 siloxane結合(Si—O—Si)의 파단인바 silicone oil에서는 粘度가 低下되고 고무에서는 柔軟해진다. 이와같은 作用 mechanism은 서로 다르므로 酸素에 對한 저항성을 酸化安定性, 熱에 對한 저항성을 熱安定性, 兩者의 作用을 함께 받을 때는 熱酸化安定性으로 區別하고 있다. Silicone polymer를 공기 중에서 가열하면 주로 산화작용이 일어나지만 高溫에서는 熱分解현상도 일어난다. 물론 산소가 없는 즉 질소가스 또는 진공 중에서 가열하면 熱分解作用만이 일어난다.

Silicone 製品에는 siloxane結合(—Si—O—Si—)을 主鎖로된 高分子物質로서 側鎖의 종류에 따라 oil, grease, varnish, resin, rubber 등으로 分類되며 통칭하여 Si-licone이라고 하는데 그 종류가 워낙 많아서 酸化나 熱에 의한 性狀의 變化나 그 防止對策을 全般적으로 설명하기에는 어렵다. 그래서 silicone oil과 充填劑를 既配合한 silicone rubber에 對하여 설명하고자 한다.

2. 酸化安定性

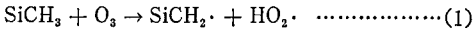
2.1 Dimethyl silicone oil

市販되고 있는 silicone oil의 大部分은 有機基가 methyl基로 된 dimethyl silicone oil(DMPS, dimethyl-poly-siloxane)이다.

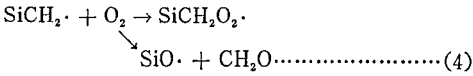
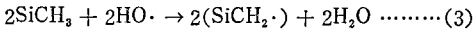
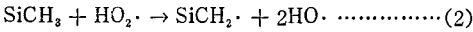
DMPS의 高溫 酸化 mechanism은 酸素가 methyl基를 공격하므로써 산화가 시작되고 methyl基가 점차 산화되어 formaldehyde, formic acid, 탄산가스, 일산화탄소, 수소 등이 발생되면서 고도로 가교된 gel狀 polymer로 變한다.

그 mechanism을 보면 먼저 methyl基의 산화로 methylene基로 되고

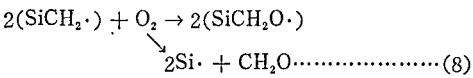
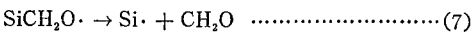
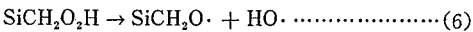
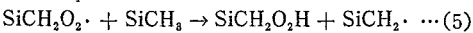
* 國立工業試驗院 高分子化學科長 理學博士



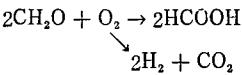
이어서 遊離基의 反應 또는 成長反應이 進行된다.¹⁾²⁾³⁾
Awe⁴⁾에 의하면 다음과 같은 mechanism으로 siloxy基 (SiO·)가 생성된다.



Silyl基(Si·)의 生成 mechanism은 다음과 같다.

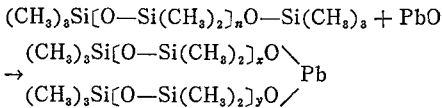


Formaldehyde는 산화되어 formic acid, H₂, CO₂로 된다.



(4)式에서 생긴 Siloxane基는 (7) 또는 (8)式에서 생긴 Silyl基와 반응하여 分子間 架橋 또는 分子內 Siloxane結合을 생성시킨다. Иокоб⁵⁾도 같은 mechanism을 발표하였지만 酸化條件에 따라 連鎖反應의 정지는 SiCH₂·, SiCH₂O₂· 및 SiO·基間의 상호반응으로도 일어난다고 했다.

DMPS는 175°C 이하에서는 산화되지 않지만 200°C에서는 약간 산화되며 좀더 高溫에서는 산화가 명확하게 인정된다. 일반적으로 200°C 이하에서는 일반 鑛物油보다는 酸化安定성이 우수하여 酸化 sludge가 생성되지 않는다. DMPS를 金屬과 共存下에 200°C로 가열시키면 銅, 亞鉛, 錫, 銀은 oil의 酸化에 영향이 없지만 鉛은 DMPS의 점도증가와 분해를 촉진시켜 siloxane과 鉛의 반응으로



인 生成物은 熱의으로 不安定한데 이것은 低分子의 휘발성 siloxane이 生成되기 때문이다.⁴⁾

2.2 Phenyl基를 가진 Silicone oil

Phenyl基를 가진 phenyl silicone oil의 酸化安定성은 DMPS보다도 우수하며 phenyl基가 많을수록 酸化되기 어렵다. 酸化安定성은 高度로 酸化되어 gel狀으로 될 때까지의 時間으로 추정되는바 요약하면 表 1과 같다.

表 1. 가열온도에 따른 gel化時間

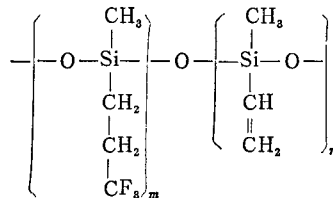
(silicone oil 40g을 150ml 비이커에 넣고 oven 中에서 加熱한다.)

Silicone oil 종류	phenyl/methyl 比	가 열 온 도 (°C)			
		200	250	288	388
Dimethyl (50cst)	0	270hr	24hr	<24hr	<1/4 hr
Phenyl methyl or low chlorophenyl	0.05	2,000	150~200	50~60	<1/4
Phenyl methyl or diphenyl methyl	0.20	—	800~1,000	120	1/4
Phenyl methyl	0.75	—	2,000~3,000	350	—
Phenyl methyl or diphenyl methyl	1.3	—	>3,000	500~600	3/4

Phenyl methyl silicone oil의 산화과정은 주로 methyl基의 산화로 生成된 siloxane基가 縮合되어 점도가 증가된다. 末端에 존재하는 trimethyl silyl基 中の methyl基는 산화가 극히 용이하다. methyl基의 농도는 酸化로 감소되지만 phenyl基의 농도는 거의 變化가 없으며 phenyl基는 遊離基의 捕集劑로 作用된다고 한다. 또 안티몬, 구리, 니켈, 은, 주석, 아연, 鋼과 같은 금속과는 달리 납, 셀렌, 텔루륨은 酸化反應을 촉진시킨다는 것이 IR 分析으로 확인된다.

2.3 Fluoro-silicone elastomer

이 elastomer는 poly(γ,γ',γ''-tri-fluoro propyl methyl) siloxane으로서 加黃點으로 될 수 있는 少量의 vinyl methyl siloxane(0.2~0.5wt.%)이 함유되어 있다.

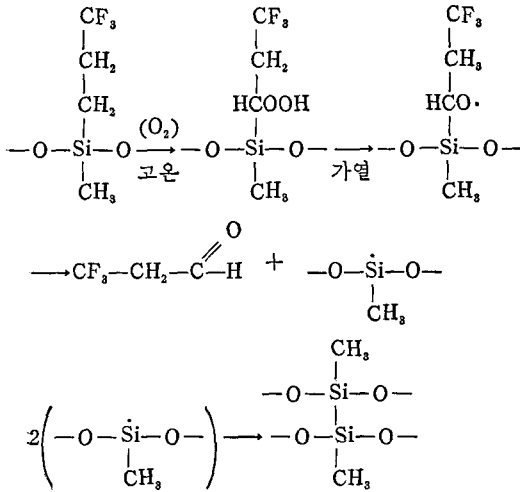


보통 고무와 마찬가지로 fluoro silicone 고무도 공기 중에서 가열하면 절단 및 가교가 일어난다. Ka-fayan⁶⁾은 공기 중에서 315°C까지 가열하면서 열분해시키면 γ,γ',γ''-tri-fluoro propyl methyl siloxane의 교리형 4量體가 증발되므로 증량감소가 현저함을 GPC로

확인하였다.

Elastomer를 중합할 때 사용된 촉매의 鹽基가 미량이라도 잔존하게 되면 열안정성에 영향을 미친다. 그러나 加黃 中에 촉매를 중화시킬 수 있는 가황제나 충전제를 선택 배합하면 이러한 영향을 방지할 수 있다.

Thomas⁶⁾는 fluoro propyl methyl silicone은 DMPS보다도 산소의 공격이 용이하므로 산화안정성은 다소 약하다고 했으며 methylene基가 많기 때문에 산화가 용이하여 다음과 같은 mechanism으로 加橋反應이 일어난다고 했다.



3. 熱安定性

3.1 Dimethyl silicone oil(DMPS)

DMPS를 熱劣化시키면 低分子量의 環狀 siloxane이 多量 생성된다는 것은 확인되었지만 環狀 siloxane의 종류, 량, methane 生成의 有無 등은 각각 다를 뿐 아니라 熱劣化 mechanism도 일치되지 않고 있다.

DMPS의 高溫 熱劣化에는 중합촉매(황, 알칼리, 실리콘네이트 등), 이온성 물질, 물 등 불순물의 유무, 중합방법, 熱劣化조건 的 차이 등이 영향을 미치는 것으로 불순물이 微量 존재할지라도 高溫에서는 열분해의 촉매로 작용하며 DMPS의 分子量分布에 변화를 일으킨다.

結合에너지만으로 추정한다면(表 2 참조) 가열하면 Si—C結合 보다 Si—O結合이 강하다. 그러나 실제로 熱劣化時의 分解生成物로 판단한다면 예측한 理論과는 반대로 Si—C보다 Si—O結合의 開裂이 일어나고 있다.

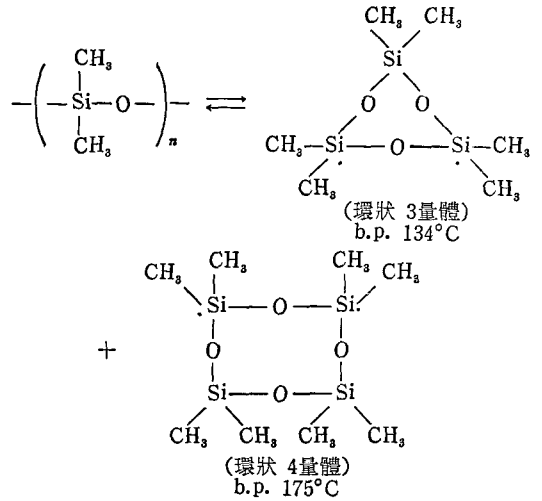
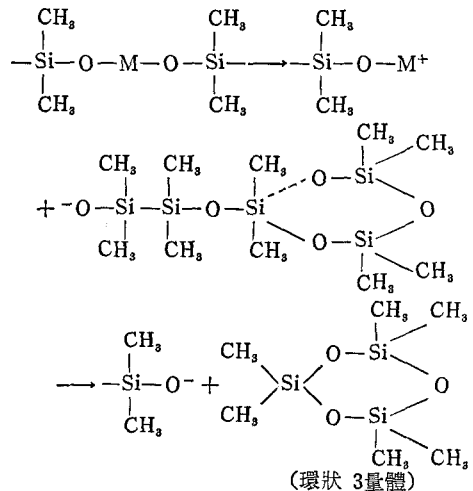


表 2. Siloxane 中の 各 結合에너지

結 合	結合에너지(Kcal/mol)
Si—O	106
Si—C	75
C—H	98
C—C	85
Si—Si	51

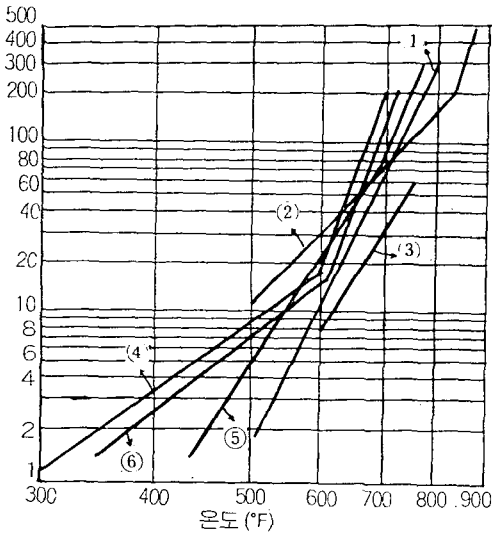
열분해의 活性化에너지와 結合에너지로 보면 DMPS의 열안정성 한계온도는 약 538°C(1,000°F)로 추정하는 자⁷⁾도 있지만 실제로는 약 315°C(600°F)에서 열분해가 인정되는바 이는 Si—O 결합이 強이온성으로 미량의 極性物質의 존재로 인하여 열분해 온도가 저하되는 것으로 생각된다.

Lewis⁸⁾의 보고에 의하면 polymer chain 中에 불순물의 原子 M가 존재하면 이온 解離가 일어나서 分子內 置換에 의한 휘발성 環狀 siloxane이 生成된다고 했다.



Silicone oil의 加熱溫度別 蒸氣壓 測定(Fig. 1)을 보면 DMPS로 약 315°C 이상의 온도에서 증발량이 급격하게 變化된다. 이 온도는 전이온도 또는 初期 熱分解 溫度에 상당하는데 이 온도 이상에서는 열분해에 의한 휘발성 低分子量 環狀 siloxane의 3量體(hexamethyl cyclo-tri-siloxane)나 4量體(octamethyl cyclo-tetra-siloxane)등이 생성되기 때문이다.

少量의 phenyl基를 함유한 silicone oil은 轉位溫度가 318°C(605°F) 高phenyl基를 함유한 silicone油는 371°C(700°F)로서 phenyl 含有量이 많을수록 열분해온도가 높아진다. 따라서 $\left(-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5-\right)_n$ 인 silphenylene 의 열분해온도는 427°C(800°F)로 상당히 높다.



- ① 170 Cs very high phenyl fluid
- ② 250 Cs silphenylene fluid
- ③ 600 Cs very high phenyl fluid
- ④ Dimethyl
- ⑤ High phenyl methyl
- ⑥ Medium phenyl methyl

Fig. 1. Silicone oil의 蒸氣壓과 溫度關係

最近 Grassie와 Macfarlane⁹⁾은 DMPS의 열안정성에는 이온성 不純物의 영향이 크다는 것을 알고 不純物을 充分히 정제·제거시킨 DMPS로 熱重量分析과 生成物의 IR分析 등으로 열분해현상을 연구한 결과도 Fig. 2 및 表 2와 같다.

末端 tri-methyl silyl基(-Si(CH₃)₃)의 DMPS는 末端 silanol基(-SiOH)의 DMPS 보다 열안정성은 좋지

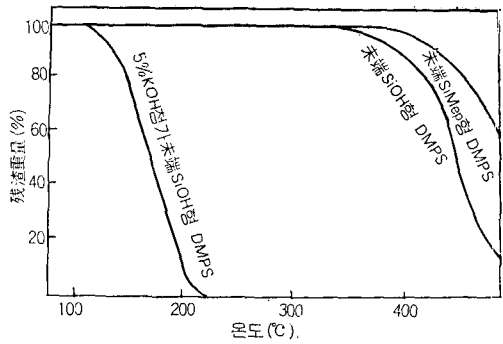


Fig. 2. 精製 DMPS의 熱重量分析

만 343°C에서 443°C까지의 열분해 생성물은 거의 같고 (表 2) 수소나 메탄 가스는 생성되지 않았다. Thomas와 Kendrick¹⁰⁾의 分解 mechanism은 다음과 같다.

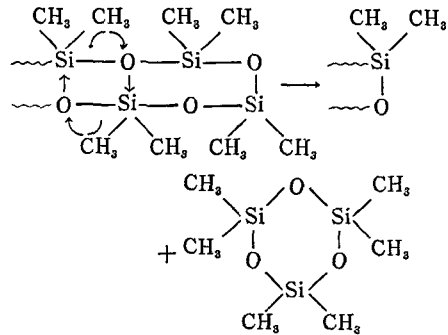


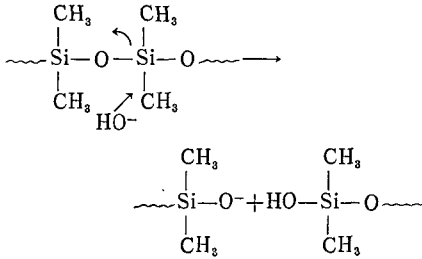
表 2. 末端 Silanol基含有 DMPS의 熱分解 生成物

環狀 3量體	73%
" 4 "	13
" 5 "	4
" 6 "	6
" 7 "	1
" 8 "	0.9
" 9 "	0.3
" 10 "	0.2

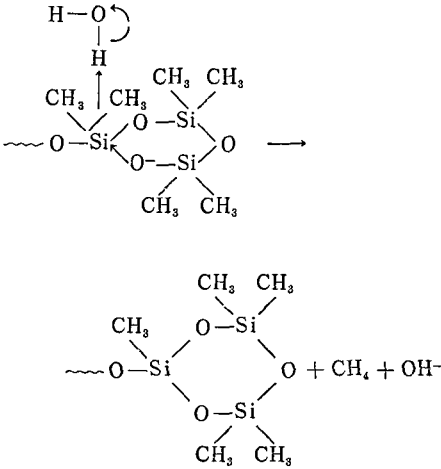
이와같이 巨大分子가 열분해 되어 작은 分子와 環狀 3量體가 생성되면서 巨大分子의 중합도도 저하되고 점도도 저하된다. 그런데 열분해 생성물의 組成은 연구자들마다 다르게 나타나고 있으며 420°C의 진공 속에서 5시간 가열하였을 경우는 環狀 3量體가 43.7%, 環狀 4量體가 23.5%가 생성된다고 Thomas¹⁰⁾가 발표했다.

Fig. 2에서처럼 DMPS에 알칼리를 첨가하고 가열하면 열분해온도는 현저하게 저하되고 메탄 가스가 많이 발생되면서 Si-C結合의 절단이 인정된다.

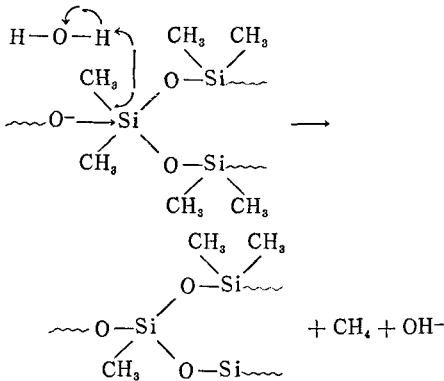
Grassie와 Macfarlane⁹⁾은 다음과 같은 mechanism을 발표했다.



위에서 生成 siloxy ion은 分子內反應으로 메탄이 生成된다.



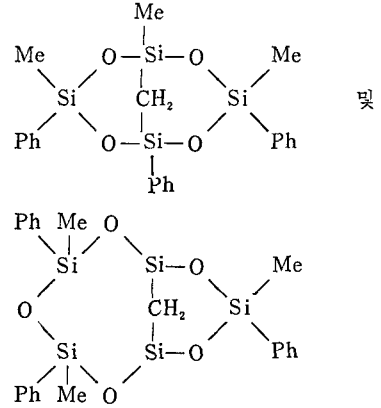
分子間反應에서도 메탄이 生成된다.



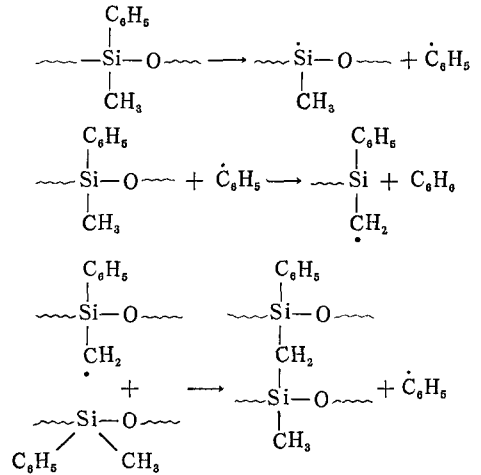
3.2 Phenyl基含有 silicone oil

Phenyl methyl polysiloxane은 DMPS보다 熱安定性이 우수하다. 즉 高溫에서 重量損失이 적다. 이러한 열안정성은 分子量이 클수록 안정하다. DMPS와도 달리 末端基가 trimethyl silyl基인 것보다 silanol基인

쪽이 보다 安定하다. 이것은 Si-OH基가 解重合을 촉진시키지 않으므로 Si-C₆H₅의 開裂을 조장시키지 않는 것이라 생각된다. DMPS와 마찬가지로 環狀 3量體나 4量體의 각종 異性體 外에 다음 化合物도 生成된다.¹¹⁾



또 열분해 때 벤젠도 발생되는데 그 발생량은 말단 silanol基가 많은 silicone oil일수록 많이 生成된다. 벤젠의 生成 mechanism은 다음과 같다.¹¹⁾



4. 熱酸化安定性 改良

4.1 Silicone oil

Silicone oil의 熱酸化安定性 改良에는 일반적으로 有機 금속 化合物類의 첨가방법이 많이 이용된다. 鑛物油에 주로 사용되는 酸化防止劑를 silicone oil에 첨가하면 難溶解되어 低溫에서도 析出되며 silicone oil의 劣化開始 溫度보다도 훨씬 낮은 온도에서 劣化되므로 첨가제의 효과가 없는 예가 많다.

DMPS의 酸化安定性 改良의 目的으로는 di-phenyl

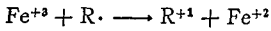
amine類¹²⁾, catechol類¹³⁾, 重金屬의 acetoacetate類¹⁴⁾, 金屬의 有機酸鹽¹⁵⁾, ferrcene 유도체¹⁶⁾ 등의 특허가 출원되어 있다. 철(Fe), 세리움(Ce) 등의 유기화합물이 산화방지제로 첨가되고 있다.

유기철화합물은 200°C 이상에서 DMPS를 안정화시켜(表 3) 사용수명을 현저히 연장시킨다.

表 3. 공기순환 건조기 중에서의 gel化 時間

溫 度 °C	Gel化 時間(hr.)	
	DMPS (100)	DMPS (100)+0.012%鐵
204	270	≥2,000
260	36	>2,000
288	14	>800
316	5	>100
330	3	19
343	2	10
370	~1	~1~2

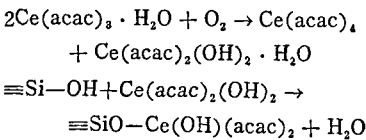
이와같은 作用은 연쇄성장반응의 유리기와 제이철이온(Fe²⁺)의 반응에 의한다.



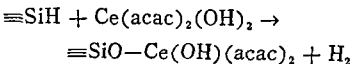
제이철이온(Fe²⁺)이 공기산화로 제이철이온(Fe³⁺)으로 變하여 재생된다면 위의 산화방지 작용은 계속 유지되고 사용온도에서의 철화합물의 최적농도는 유지된다. 그러나 150°C 이하의 온도에서는 철화합물(옥칠산철 등)의 첨가량이 많으면 산화안정성은 나빠진다.¹⁷⁾

Cerous acetyl acetate monohydrate(Ce(acac)₃·H₂O) 錯鹽과 Si-H結合을 가진 methyl hydrodiene siloxane과의 反應重合物을 silicone oil에 첨가하면 高溫(280°C)에서도 열산화안정성이 현저하게 향상된다. 이때 세리움(Ce)의 농도는 0.025 wt. %로도 충분한 효과를 나타낸다. 이 첨가제를 dimethyl silicone oil이나 低 phenyl methyl silicone oil이 첨가하면 無添加油에 비해 gel化 시간이 수백 배로 길어지지만 高 phenyl silicone oil에 첨가하면 첨가제의 효과는 弱해진다.

反應式으로 보면 대략



또는



에 따라 生成된 付加物 ≡SiOCe(OH)(acac)₂ 등이 silicone oil의 열화방지에 작용되고 300~400°C에서

gel化 방지 및 열분해방지에 작용되는 것으로 생각된다(表 4)¹⁸⁾.

表 4. 세리움 付加物을 첨가한 Silicone oil의 薄層 필름 시험(gel化 時間)

Silicone oil			加 熱 溫 度			
種 類	Phen-yl/meth-yl 比	初 期 粘 度 Cst, 25°C	300°C		400°C	
			첨 가	무첨가	첨 가	무첨가
Dimethyl silicone oil	—	50	(hr) 475	(hr) 1	(hr) 0.1	(hr) 0.1
Phenyl methyl silicone oil	0.05	50	800	2	21	0.2
同 上	0.2	75	1,056	7	66	<0.5
同 上	0.3	100	932	30	92	1.0
同 上	0.75	300	258	44	20	1.5

4.2 Silicon Rubber

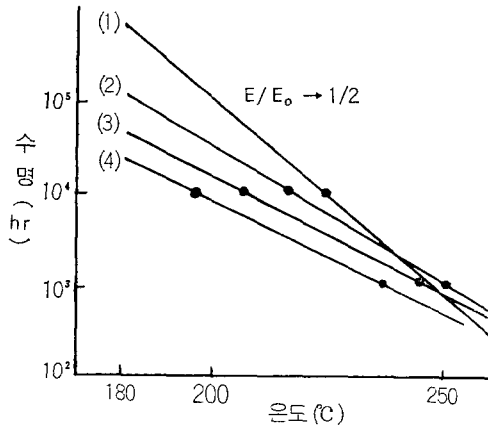


Fig. 3. 실리콘 고무의 내열성

실리콘 고무의 열산화안정성은 Fig. 3과 같이 일반 범용 고무보다 우수하며 250°C 이상의 高溫에서는 열산화열화가 나타나 여러가지 화학변화가 일어나고 彈性體의 綱目構造가 變化한다. 即

- ① Si에 結合된 有機基의 酸化(methyl基가 많음)
- ② Siloxane結合이 熱 및 極性物質에 依한 開裂
- ③ 再結合 등이 主가 된다.

①에서는 架橋數가 증대되므로 高硬度로 변하고 ②에서는 架橋數가 감소되므로 硬度低下에 의한 軟化현상이 일어난다.

①의 酸化현상은 200°C 이하에서는 무시될 수도 있으나 250~300°C에서는 H₂O, CO₂, CO, CH₂O, HCOOH,

MeOH, H₂, CH₄ 및 (Me₂SiO)_n 등이 생성된다.

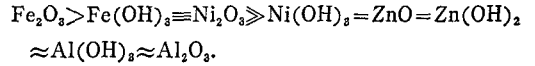
Siloxane結合은 이온성이 51%나 되기 때문에 물, 알코올, 酸 및 알칼리 등의 極性物質에 의한 ②의 開裂現象도 일어난다. 특히 물에 의한 siloxane結合의 開裂現象에는 補強劑로 사용되는 silica에 吸着된 물의 영향도 무시할 수가 없으므로 전기발촉 등의 靑킹에는 補強劑의 종류가 문제시된다. 이와같이 高溫에서의 變化는 고무의 物性에 영향을 끼쳐 硬度가 증가되거나 伸張率이 低下되는 등 여러가지 원인은 위와 같이 각종 反應이 복잡하게 併行됨으로써 일어나는 結果라고 하겠다. 이러한 反應의 주원인은 劣化조건, 配合의 組成, 架橋劑 등에 따라 달라지므로 각각의 용도에 맞는 劣化防止策을 강구하여야 한다.

실리콘 고무에 사용되는 주요 補強劑인 실리카는 위와 같이 劣化에 큰 영향을 끼친다. 실리카는 siloxane polymer의 末端基 SiOH와 反應하는 點 뿐만 아니라 Siloxane結合(Si—O—Si)을 開裂시켜 表面에 강한 吸着이 일어난다. 이와같은 點을 개선하기 위하여서는 反應성이 풍부한 silica 表面의 酸性 silanol(SiOH)의 不活性化다. 따라서 organo chlorosilane, silicic acid, 環狀 siloxane이나 silylamine 등과 容易하게 反應시켜 不活性化시킨다. 이렇게 表面處理된 silica는 siloxane의 반응성이 弱하게 되고 고무에의 分散성이 좋고 투명성이나 強度가 向上되는 등 有效한 點이 많다. 또 酸化硅素 中에서 石英은 위와 같은 作用이 없다.

실리콘 고무의 열산화안정성의 改良에도 각종 첨가제가 이용되고 있는바 그 대부분이 金屬化合物로서 鐵, 티탄, 망간, 세리움 등의 氧化物, 炭酸鹽, 脂肪酸鹽 등이다. 3價 鐵化合物이 가장 널리 사용되고 있으며 酸化第2鐵은 少量 첨가로도 현저한 효과를 나타낸다.¹¹⁾ 또 酸化第2세리움, 탄산암모늄²⁰⁾, 酸化티탄²¹⁾ 등도 주로 사용된다. 이와같은 첨가제의 作用 mechanism은 究明된바 없지만 遊離基中間體를 포집하는 Redox System, 充填劑의 表面活性을 弱하게 하는 Siloxane 劣化的 촉매로 쓰여지는 산이나 알칼리의 殘渣를 포집하는 兩性化合物과 같은 作用을 가진 것이라 생각하고 있다.²²⁾

물류으로 실리콘 고무는 일반 실리콘 고무보다는 열산화안정성은 다소 떨어지며 알칼리 중합촉매가 미량이라도 殘存하게 되면 加黃退化(reversion)가 촉진된다. 劣化防止策으로는 2,4-dichlorobenzoyl peroxide가 有效하다. 이것은 生成된 2,4-dichlorobenzoic acid가 殘存하는 鹽基를 中和시키기 때문이다.¹³⁾ 250°C 이하에서는 兩性金屬氧化物를 첨가하면 熱劣化特性은 현저하게 개선된다. 이들 氧化物의 효과는 다음 順으로

감소된다.²²⁾



5. Silicone Rubber의 難燃化

실리콘 고무는 잘 타지않고, 타더라도 發煙物의 毒性이 낮으므로 電氣用品 등에 널리 實用化되고 있다.

실리콘 고무에 市販 難燃劑를 첨가하거나 또는 siloxane 自體의 有機基에 할로겐 등을 導入(例로 CCl₄, CH₂, CH₃, Si)하는 등의 방법으로도 難燃化는 되지만 이와같은 方法으로는 실리콘 고무 自體의 物性低下도 생길뿐 아니라 또 할로겐계의 毒性가스를 발생시키기 때문에 나쁘다. 실리콘 고무의 열분해 mechanism은 앞에서 (4.1)처럼 열분해로 생긴 휘발성 저분자環狀體의 연소에 기인되는 것이다.

실리콘 고무의 難燃化, 自己消炎性은 白金化合物의 첨가로서도 이룩할 수 있다. 그 mechanism과 定說의 確立은 없지만 Lagarde와 Lahaye²³⁾에 의하면 白金化合物은 siloxane側鎖 Si—R의 切斷에는 영향을 끼치지 않고 siloxane 解重合을 조장하는 遷移複合體의 生成을 防止시키기 때문에 첨가물 또는 酸化物을 첨가하여 휘발성 環狀低分子 siloxane의 발생을 억제시킨다고 했다.

白金化合物에 의한 難燃化에는 充填劑가 필요한데 그 종류는 산화티탄, 산화철, 탄산망간, 아조화합물, 탄산아연과 산화세리움의 병용, 실리콘 수지, H—Si含有 Siloxane의 共存 등 상당한 특허가 출원되어 있다. 이 방법은 環狀體의 生成抑制나 공기차단 皮膜의 強化로 인해 有效하게 된다.

加黃劑(過氧化物)의 종류, 비닐기의 量, 即 彈性有效架橋密度, 또는 silica의 表面處理도 실리콘 고무의 難燃化에 영향을 준다.²⁴⁾

이와같이 하여 生産된 難燃性 실리콘 고무는 보통의 실리콘 고무에 비하면 기계적 특성이나 전기적 특성은 모두 같고 내열성은 다소 低下되는 정도이다.

有機磷이나 할로겐화합물, 산화안티몬 등의 난연제를 전연 첨가하지 않고 難燃化시키는 방법은 실리콘 고무에만 적용되는 것으로서 0.8mm 두께로 UL規格 94V—0에 합격되는 제품도 시판되고 있다.

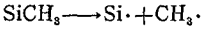
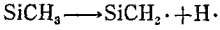
6. 其他 安定性

放射線, 紫外線, 臭 등도 실리콘의 劣化를 촉진하므로 이들에 대해 간략하고자 한다.

6.1 放射線에 의한 영향

실리콘 고무의 耐放射線性은 酸化劣化와 마찬가지로 phenyl基보다는 methyl基가 공격되기 쉽다. DMPS나 phenyl methyl silicone은 methane과 수소를 발생시키면서 架橋 polymer로 變한다.

放射線 照射로 다음 反應이 일어난다.



위에서 重要한 2가지 現象은 silicone oil의 점도 증가와 실리콘 고무의 신장을 저하 그리고 가스가 발생한다.

Silicone oil에 照射하면 점도 변하는 Fig. 4와 같다.⁴⁾

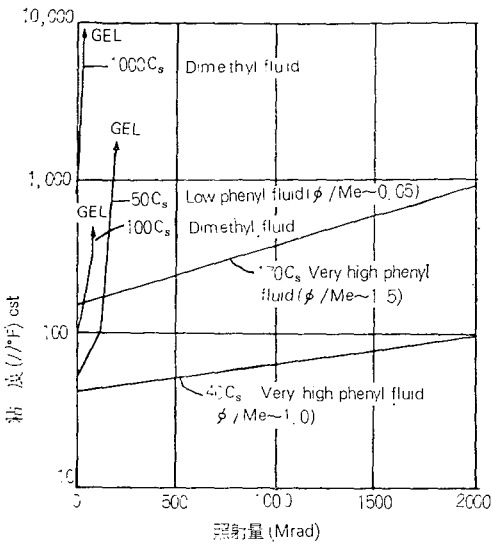
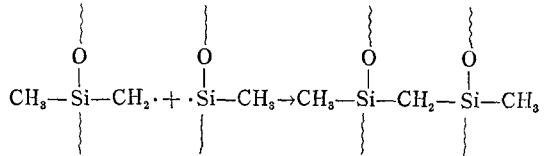
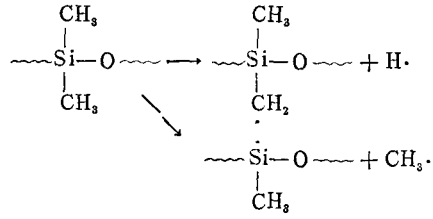


Fig. 4. γ 線照射 Silicone oil의 점도변화 ^{60}Co 照射, 0.3Mrad/hr., 75°F

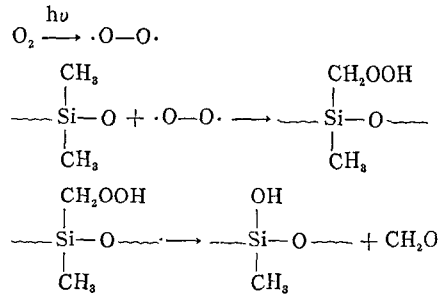
실리콘 고무도 마찬가지로 高 phenyl silicone 고무에 100 Mrad를 照射하여도 신장율의 저하는 2%에 불과한데 비하여 일반 silicon 고무에서는 70~90%로 저하한다.

6.2 紫外線에 의한 영향

DMPS에 자외선을 조사할 경우 照射에너지의 多小에 따라 反應이 달라진다. Delman과 Landy에 의하면²⁵⁾ xenon arc lamp에 의한 波長 281m μ 이상인 자외선을 조사하면 C-H結合과 Si-C結合이 開裂되어 Si-CH₂-Si結合이 생성되는 其 mechanism은 다음과 같다.



한편 수증기 lamp로 얻어지는 低波長領域의 자외선을 조사하면 에너지가 강하여 polymer 주변의 산소를 야기시켜 Si-C結合을 破斷시켜 Si-OH가 생성된다.



照射에너지가 다르므로 生成物이 달라지고 Si-CH₂-CH₂-Si結合은 2次反應에 의하여 生成되고 있다.

6.3 흡에 의한 DMPS의 分解

Buch와 Ingebrigtsen²⁶⁾은 DMPS를 여러가지 종류의 흡에 접촉시켰을 때 흡의 촉매작용으로 siloxane의 再分配와 加水分解를 일으켜 低分子量의 環狀 및 直鎖狀 origomer가 생성된다고 한다. 低分子量의 OH含有 加水分解物은 수용성이고 環狀 및 末端 tri-methyl Origomer는 휘발성으로서 흡에서 물 또는 대기 증으로 옮겨진다. 흡 중에서 montmorillonite는 (CH₃)₃Si에 작용되어 末端OH siloxane을 생성시키고 kaolinite는 주로 環狀 origomer를 生成시키기 쉽다고 한다.

7. 展 望

실리콘의 劣化對策에 대한 간단한 기술이지만 각 반응메커니즘에는 약간의 모순이 있기도 하다. 자세한 내용은 인용문헌을 참고하시기 바란다.

Si-O結合을 가진 실리콘의 耐熱酸化性에는 限界가

있는 것 같아 Siloxane 主鎖를 變化시킨 carbon siloxane polymer, silphenylene含有 siloxane polymer, polycarbosilane을 原料로한 炭化硅素등의 發展이 기대된다.

인 용 문 헌

- 1) R.C. Gunderson & A.W. Hart: Synthetic Lubricants, Chapman & Hall (1963) p.302.
- 2) L.C. Scala & W.W. Hickam: Ind. Eng. Chem., 50, (10), 1583 (1958)
- 3) B.C. Παγκob, A.Φ. Bylkuπ etc., Bb Cokomol, Coenu HeHuy, 19, (4), 830 (1977)
- 4) D.C. Atkins, C.M. Murphy & C.E. Saunders: Ind. Eng. Chem., 39 (11), 1395 (1947)
- 5) S.H. Kalfayan, R.H. Silver & A.A. Mazzeo; Rubber Chem. Tech., 48, (5), 944 (1975)
- 6) D.K. Thomas; Polymer, 13, (10), 479 (1972)
- 7) R.N. Meals & F.M. Lewis; Silicone, Reinhold, (1959), p.234.
- 8) C.W. Lewis; J. Polymer, Sci., 33, 153 (1958)
- 9) N. Grassie & I.G. Macfarlane; Eur. Polymer J., 14, 875 (1978)
- 10) T.H. Thomas & T.C. Kendrick; J. Polymer Sci., A-2, 7, 537 (1969)
- 11) N. Grassie, I.G. Macfarlane & K.F. Francy Eur. Polymer J., 15, 415 (1979)
- 12) R.R. McGregor USP 2389802 (Corning)
- 13) R.R. McGregor etc.; USP 2389804 (Corning)
- 14) J. Swiss; USP 2465296 (Westinghouse)
- 15) J.R. Elliott; USP 2445567 (G.E)
- 16) R. W. Awe etc.; USP 3002989.
- 17) J.M. Nielsen; J. Polymer Sci., 40, 189 (1973)
- 18) H.R. Baker, R.E. Kazarise etc.; J. Chem. Eng Data, 11, (1), (1966)
- 19) W.J. Bobear; USP 3261802 (G.E.)
- 20) 和田正, 등; J.P. 47-47238(信越化學)
- 21) W.H. Hutchison; USP 3647741(Stawffer Wacker)
- 22) E.L. Warrick, O.R. Pierce, K.E. Polmanteer & J.C. Saam; Rubber Chem. Tech, 52, 437 (1979)
- 23) R. Lagarde & J. Lahaye; Eup. Polymer J., 13, (10), 769 (1977)
- 24) M.L. MacLaury; J. Fire Flammability, 10, (1), 175 (1979)
- 25) A.D. Delman & M. Landy ; J. Polymer Sci., A-1, 7, 3375 (1969)
- 26) R.R. Buch & D.N. Ingebrigtson; Environmental Sci. Technol., 13, (6), 676 (1979)