일반총설

Silicone Rubber의 가교 특성

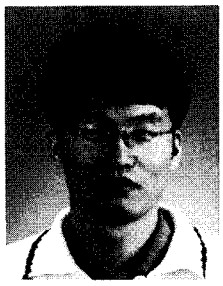
정 효 성·여 학 규

1. 서 론

영국의 F.S Kipping은 1899년에 규소화학의 연구를 시작하여 1904년에 $SiCl_4$를 사용하여 유기 규소 화합물을 합성하는 방법을 정립 하였으며 세계 제2차 대전 중에 미국에서 공업화 되어 우리 나라에도 1980년대에 실리콘 가공 공장이 설립 되었다.

실리콘은 일반적으로 내열성, 전기 절연성, 내약품성, 계면 특성 및 통기성 등이 우수하고 또한 분자 구조로부터 오는 특성으로서 발수성, 소포성 등의 특성도 갖추고 있기 때문에 오늘날 거의 모든 산업 분야에서 사용 되고 있다. 이중에서 실리콘 고무는 초고온에서 뛰어난 기계적 성질과 기술 혁신의 높은 가능성 때문에 다른 탄성 중합체들에 비해 평균 이상의 성장을 이룩하고 있다. 또한 실리콘 고무의 특성 중에 무색, 무미, 무취, 무독성의 특성을 가지고 있어 식품, 의료기기 및 레져용 등에 많이 이용 된다. 의료 기기에는 인공 신장용 팩킹, 혈액 도뇨관, 인공 심폐의 가스 교환기, 심장박동 조절장치 전극의 절연재, catheter 및 혈관으로부터 혈액을 유도 해주는 blood access용 AV 샨트등 다양하고 중요한곳에 사용 되고 있다. 식품용에는 압력 밥솥의 팩킹, 식품 용기의 팩킹 및 baby nipple 등에 사용되고 있다. 상기에 언급된 것처럼 실리콘 고무제품은 무독성의 특성 때문에 인체에 직접 접촉되거나 식품에 접촉되는 부분에 많이 사용된다. 그러나 대부분의 사람들은 통상적으로 실리콘 고무만 사용하면 문제가 없는 것으로 생각하고 있으나 실상은 다르다.

국내 한 메디칼 업체는 실리콘 고무를 의료용으로 사용하기 위해 200℃에서 12시간을 post cure한 후 사용 하고 있으며 일본에 수출을 하고 있는 국내의 압력 밥솥 팩킹 제조 업체는 끓는 물에 4시간을 끓인 후 200℃에 6시간을 post cure 하여 업체에 납품하고 있다. 또한 일본의 압력 밥솥으로 유명한 T사의 경우 실리콘 고무 제품의 post cure가 충분히 이루어졌는지를 확인하고 아울러 post cure의 중요성을 상기시키기 위해 납품된 실리콘 팩킹을 물에 넣고 끓인 후 그 물을 납품업자와 T사



정효성

1994~ 단국대 고분자공학과 (학사, 1996 석사) 졸업
1996~ (주)해룡실리콘 응용기술 현재 연구소 연구원

여학규

1991~ 단국대 화학공학과 (학사, 1993 석사) 졸업
1993~ (주)해룡실리콘 응용기술 현재 연구소 선임연구원

QC 사원이 같이 나누어 마시는 방법을 쓰기도 한다. 이처럼 post cure에 대한 중요성을 인식하고 있는 업체도 있지만 대부분의 업체에서는 생산성의 저하, 설비 투자비의 증가, 제조 원가의 상승등을 이유로 post cure를 생략하거나 post cure 시간이나 온도를 단축하고 있는 실정이다. 이와 같이 post cure에 대한 이해와 인식이 부족한 편이다. 이처럼 실리콘 고무의 내열성, 내한성, 난연성 및 전기 특성 등 실리콘 고무의 물리적, 화학적 특성은 원재료 메이커에서 꾸준한 연구 개발에 힘입어 계속적으로 발전되고 있으나 가공 부분에 있어서는 가공 생산 업체의 여러 가지 여건들 때문에 실리콘 고무에 대한 이해와 가공 방법 및 가공 설비가 있는 선두 업체를 제외하고는 대부분이 초보 단계에 머무르고 있는 실정이다.

따라서 본 총설에서는 실리콘 고무에 사용되는 가교제의 특성 및 가교 메카니즘에 대하여 언급하고 또한 post cure를 하는 목적과 중요성을 TGA 분석, GC 분석 및 전기 특성 등 몇 가지 실험을 통해 입증 하였으며 post cure를 적절하게 하는 방법 등에 대해 언급함으로서 국내 실리콘 고무의 올바른 사용에 대한 도움을 주고자 한다

2. 실리콘 고무의 원료

1) 실리콘 Polymer

Polymer는 분자량이 약 40만~70만이고 점도가 1000만cps를 넘는 고중합체이다. 이들 polymer는 실록산 단위가 3~6인 나선형 구조를 지니고 있다. 화학 구조에 따라 메틸 실리콘 고무 (MQ), 메틸 페닐 비닐 실리콘 고무 (PVMQ), 메틸 비닐 실리콘 고무 (VMQ), 불소 실리콘 고무 (FVMQ) 등으로 나눌 수 있다. 이 중에서 실리콘 고무에 주로 쓰이는 polymer는 메틸 비닐계 (VMQ) polymer이다. 메틸 비닐계 (VMQ) polymer를 사용하는 경우 계 내의 비닐기 양을 용도에 맞게 변화 시켜가며 사용하게 된다.

표 1은 비닐기의 함량에 따라 이용되는 예를 열거한 것으로 비닐기의 함량이 적을수록 가교 밀도가 낮아 고 신장용에 이용되고 있으며 비닐기의 함량이 많은 경우 가교 밀도가 높아져 고인장/고인열 용으로 사용된다.

표 1. 비닐기 량과 실리콘 고무

비닐기량(몰%)	사용 분야
0.05~0.15	고신율 고무 (800%)이상, 저경도 고무
0.15~0.35	일반 고무, 저 압축 영구 변형 고무
0.35~1.0	고인열 강도 고무
1.0 이상	자기 접착성 고무, 프라이머

또한 메틸페닐비닐계 실리콘 polymer (PVMQ)는 내열성, 내한성, 내방성선성등이 필요한 곳에 사용 된다.

2) 보강제

실리콘 polymer는 자체적으로는 기계적 강도가 떨어져 단독으로 사용 할 수가 없어 실리카계 보강제를 혼합하여 사용한다. 실리카는 제조 방법에 따라 크게 건식 실리카(Fumed Silica)와 습식 실리카(Precipitated Silica)로 나누어 진다. 이 두 실리카는 SiO_2의 순도와 수분의 함량에 차이가 있어 사용 되는 분야도 각기 다르다. 인장 강도가 우수하고 압출 성형 및 전기 특성이 우수한 건식 실리카는 BET 표면적이 150~400 m^2/g 인 것이 주로 이용 되고 있다.

실리카는 무기 물질이므로 유기 폴리머와 결합력을 강하게 하기 위해 실리카 표면을 헥사알킬디실라잔과 같은 커플링제로 표면 처리하여 보다 우수한 물성을 갖게 하며 또한 특수한 물성을 향상 시켜 그 목적에 알맞게 사용 할 수 있다. 이런 표면처리 한 fumed 실리카는 전선용, 압출 성형용, 내밀봉용, 난연용, 고투명용 등에 사용 된다. 반면 습식 실리카는 작업성이 우수하고, 탄성 및 영구 압축 줄음율이 우수하여 키패드, OA용 roll 및 팩킹용으로 많이 사용되고 있다.

표 2. 가교제의 종류와 특징

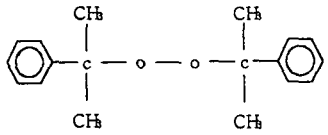
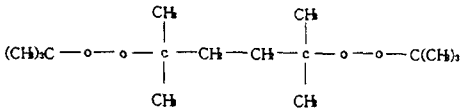
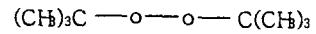
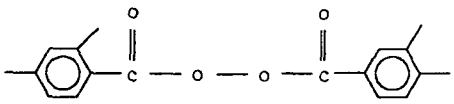
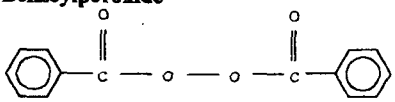
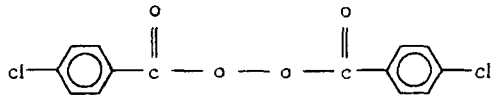
구 분	화 합 물 의 종 류	특 징
알킬계	**Dicumylperoxide (DCP)**  **2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxide)hexane**  **Di(tert-butyl)peroxide** 	- 성형온도가 높다(160~180℃) - 분해 생성물의 휘산이 쉽다. - 압축 영구 변형이 작다. - 두꺼운 제품, 카본 블랙의 배합에 사용가능하다. - 열풍 가교를 할 수 없다.
아실계	**2,4 - dichlorobenzoylperoxide**  **Benzoylperoxide**  **P-chlorobenzoylperoxide** 	- 성형온도가 높다(100~120℃) - 열풍 가교가 가능하다. - 비닐기를 함유한 실리콘 - 생고무도 가교 가능 - 분해 생성물이 휘산하기 어렵다. - 분해 생선물이 해중합의 원인이 된다. - 압축 영구 변형이 크다.

그림1은 실리카의 제조 방법이 다른 습식 실리카와 건식 실리카를 보강제로 사용한 실리콘 고무를 200℃에서 조건을 다르게 설정한 후 장기 내열성을 실험한 결과이다. 공기가 충분히 공급되는 open system의 경우 공기 중의 산소에 의해 모두 경도가 상승하는 형태로 진행 되었다. 그 중에서 건식 실리카를 사용 한 것이 습식 실리카를 사용한 것 보다 경도가 더 많이 상승 하였다. 산소 공급이 차단된 closed system의 경우 습식 실리카를 사용한 고무가 급격히 경도 하락이 일어났다. 이는 silica에 존재하는 수분이나 OH 그룹이 polymer를 해중합 시켰기 때문이다. 또한 그림에서 관심 있게 보아야 할 부분은 산소가 공급되느냐 공급되지 않는가에 따라 경도의 변화가 다른 경향을 나타낸다는 것이다. 이것은 산소를 공급하지 않고 post cure를 할 경우 오히려 해중합이 발생

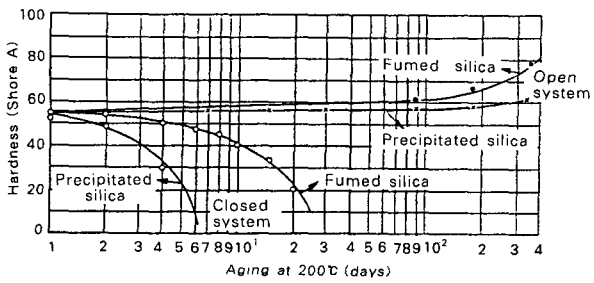


그림 1. 실리카의 종류에 따른 장기 내열성 비교

하여 고무의 물성을 저해하게 된다. 따라서 post cure시 공기가 충분히 공급 되도록 해야 한다.

3) 기 타

실리카와 gum의 배합을 용이하게 하고 가소도 조절을 위해 반응기를 가진 오일 타입의 가소제가 있다. 또한 특수 첨가제로 내열 보강제, 도전성을 부여 해주는 카본블랙, 실버등의 도전성제, 열전도성을 부여 해주는 알루미나, BN, MgO 등의 열전도성제 등이 있다. 그 외에 산화 방지제, 블루밍 방지제, 심선 부착 방지제, 해중합 방지제 등 다양한 특성 부여제가 있다.

3. 실리콘 고무의 가교

1) 가교제의 종류와 특징

실리콘 고무의 가교제는 일반적으로 유기 과산화물이 사용 되어지고 있고 아실계 과산화물과 알킬계 과산화물이 있다. 현재 열풍가교 이외에는 대부분 알킬계가 사용되고 있다.

2) 유기 과산화물의 선택

유기 과산화물은 다양한 구조를 가지고 있으며 다양한 온도에서 라디칼이 생성되어 분해된다. 목적에 맞는 적당한 유기 과산화물을 선택하여야 하기 때문에 과산화물의 특성을 알아야 할 필요가 있다. 분석 자료에는 과산화물의 반응 산소 함유량, 반감기, 활성화 에너지 같은 것이 매우 중요한 자료가 된다. 또한 유기 과산화물은 순도가 높은 상태와 안정성을 높이기 위해 농도가 낮게 희석된 두 가지 상태로 공급된다. 후자의 경우에는 가교를 할 경우 희석제의 영향을 고려해야 한다 .

a. 반응 산소 함유량

유기 과산화물을 공급하는 측에서는 통상적으로 과산화물에서 부터 생성되는 자유 라디칼의 양을 알려주지 않고 과산화물의 농도나 순도만을 알려준다. 따라서 반응 산소 함유량은 이론적으로 계산하여 적용 하여야 한다. 100% 순도의 과산화물의 이론적인 산소 함유량은 과산화물의 분자량에서 반응 산소의 원자량이 차지하는 백분율에 의해 구해진다.

이론적인 반응 산소 함유량

$$= \frac{16 \times \text{과산화물결합수}}{\text{분자량}} \times 100\%$$

b. 반감기와 활성화 에너지

반감기는 특정 온도에서 과산화물의 분해되는 양이 반이 될 때의 반응 산소 함유량으로 분해 속도를 나타낸 것이다. 반감기는 과산화물을 벤젠 같이 라디칼의 활성이 없는 용매에 넣고 0.1 mol/L의 용액을 만들어 유리 앰플병에 질소를 충진하여 넣고, 항온조를 원하는 온도에 맞춘 다음, 그 안에 앰플병을 가라 앉혀 측정한다.

통상적으로 유기과산화물의 분해는 다음의 식에 의해 대략적으로 표시된다.

$$dx/dt = k(a-x) \quad \cdots\cdots (1)$$

$$Lna/(a-x) = kt \quad \cdots\cdots (2)$$

a : 과산물의 초기 농도
b : 과산물의 분해 되는 양
k : 속도 상수
t : 반응 시간

반응기는 분해 되어 [a]에서 [a/2]가 될 때까지의 시간을 말한다. 또한 [$t_{1/2}$]에 의해 표시되며 [a/2]는 (2)식 안의 [x]로 대신한다.

$$kt_{1/2} = Ln2 \quad \cdots\cdots (3)$$

과산화물이 특정한 온도에서 분해되는 것으로부터 [Lna/(a-x)]와 시간 [t]는 직선의 기울기로부터 얻을 수 있다. 따라서 반감기 [$t_{1/2}$]는 식(3)으로 부터의 특정 온도에서 얻을 수 있다.

속도 상수[k]는 다음의 식에서 얻어진다.

$$k=Aexp[-\Delta E/RT] \quad \cdots\cdots (4)$$

$$Lnk = LnA - \Delta E/RT \quad \cdots\cdots (5)$$

A : 빈도율
ΔE : 활성화 에너지 (kcal/mol)
R : 가스 상수 (1.986cal/mol ° K)
T : 절대 온도 (° K)

[K]의 표시는 [Lnk]와 [1/T]사이의 관계에서 나오는 직선에서 얻을 수 있고 활성 에너지는 그 직선상의 기울기로부터 얻을 수 있다.

[Lnt]와 [1/T]의 상관관계 직선은 어떤 온도에서 과산화물의 반감기를 찾는데 이용되거나 특정한 반감기가 요구되는 분해 온도를 찾는데 이용된다. 표 3에 유기 과산화물의 특성치를 나타내었다.

활성화 에너지는 과산화물의 결합의 끊음과 자유 라디칼의 생성에 필요하다. 높은 활성화 에너지를 갖은 유기 과산화물의 온도 범위는 낮은 활성화 에너지를 갖는 과산화물 보다 범위가 좁다. 이 이유는 높은 활성화 에너지를 갖고 있는 과산화물이 낮은 활성화 에너지를 갖고 있는 과산화물 보다 분해 온도 범위 안에서 더욱 더 많은 자유 라디칼을 생성하기 때문이다.

표 3. 유기 과산화물의 특성치

과산화물 화학명	분자량	주어진 반감기 값에서 분해온도			활성화 에너지 (kcal/mol)
		$t_{1/2}$=1min	$t_{1/2}$=1h	$t_{1/2}$=10h	
Isobutyl peroxide	174.20	85.1	49.7	32.7	26.6
Di-n-propyl peroxy dicabonate	206.20	94.0	57.7	40.3	27.2
1,1,3,3,-Tetramethylbutyl peroxyneodecanoate	300.49	92.4	57.5	40.7	28.2
Bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxy dicarbonate	298.55	92.1	57.5	40.8	28.4
1-Cyclohexyl-1-methylethyl peroxyneodecanoate	312.50	94.2	58.6	41.4	27.8
Di-2-ethylhexyl peroxy dicarbonate	346.47	90.6	59.1	43.6	31.1
Dimethoxybutyl peroxy dicarbonate	294.31	101.6	63.9	45.8	27.2
Bis(emethyl-3-methoxybutyl)peroxy dicarbonate	322.36	103.1	64.9	46.7	27.1
t-Butyl peroxyneodecanoate	244.38	103.5	64.8	46.4	26.8
1,1,3,3,-Tetramethylbutyl peroxy -2-ethylhexanoate	272.43	124.3	84.4	65.3	29.0
2,5-Dimethyl-2,5-bis(2-ethyhexanoylperoxy)hexane	430.63	118.8	83.4	66.2	32.1
1-Cyclohexyl-1-methyethylperoxy-2-ethlhexanoate	284.44	137.7	89.8	67.5	25.3
t-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate	216.32	134.0	92.1	72.1	28.8
Benzoyl peroxide	242.23	130.0	92.0	73.6	31.5
t-Buthyl peroxyisobutyrate	160.22	136.1	96.4	77.3	31.0
1,1-Bis(t-butylperoxy)2-methylcyclohexane	274.4	142.1	102.4	83.2	31.9
1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane	302.46	149.0	109.2	90.0	33.0
Dicumy peroxide	270.38	175.2	135.7	116.4	37.7
2,5-Dimethyl-2,5-bis(t-butyperoxy) *hexane*	290.45	179.8	138.1	117.9	36.3
Di-t-butyl peroxide	146.23	185.9	144.1	123.7	37.2

고분자 합성 개시제로 쓸 때나 비교적 좁은 온도 범위에서 분해되는 과산화물이 요구 될 때는 높은 활성화 에너지를 갖는 과산화물이 바람직하고 느린 반응과 점진적인 분해가 필요할 때는 낮은 활성화 에너지 과산화물이 필요하다.

모노머의 고분자 중합의 적합한 개시제를 찾는 첫 번째 단계는 중합 반응의 조건을 최적화할 수 있는 반감기 값을 갖고 있는 과산화물을 선택하는 것이다.

c. 분해 생성물

모노머의 중합이나 고분자 가교, 과산화물이 분해하는 동안 부산물이 생김으로해서 고분자의 물리적 특성에 나쁜 영향을 미친다. 따라서 과산화물을 선택할 때 생성되는 분해 생성물을 고려하여 선택하여야 한다.

3) 가교제의 반응 Mechanism

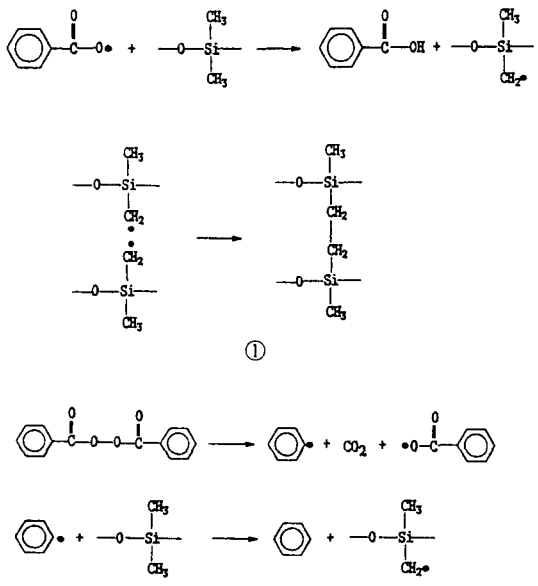
유기 과산화물의 R-O-O-R 결합은 통상 열 또는 빛에 의해 해리가 되어 두 개의 라디칼이 형성되면서 연쇄 반응이 개시 된다.

$$R\text{-}O\text{-}O\text{-}R \rightarrow R\text{-}O\cdot + \cdot O\text{-}R$$

이러한 라디칼 들이 siloxane의 methyl기에 붙어 있는 H를 공격하여 자기 자신은 R-OH가 되어 안정화되고 methyl기에 라디칼을 생성 시킨다.

다음의 화학식 ②에 나타낸 것은 과산화물의 종류에 따라서 부수적으로 일어날 수 있는 라디칼 생성 mechanism을 나타내었다. 이렇게 해서 생긴 methyl기에 있는 라디칼들은 서로 결합하여 안정화된다. 여기서 나오는 부가물은 CO_2, C_6H_6, 등으로 가교된 제품속에 남아 있게 된다.

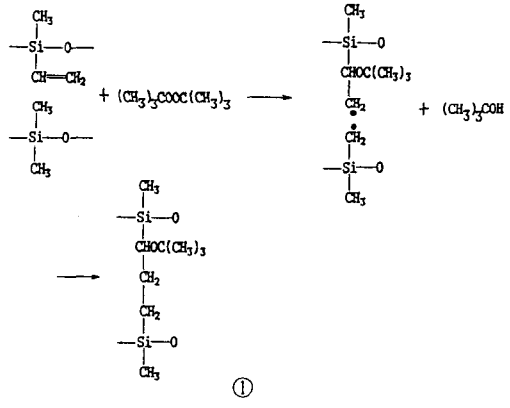
a. Dimethyl Silicone Rubber 의 과산화물 가교



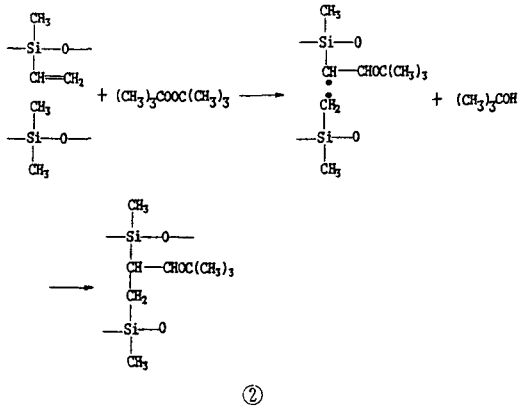
①

②

b. 비닐기를 포함한 실리콘 고무의 가교



①



②

비닐기를 포함한 실리콘 고무의 가교를 ①, ②에 나타내었는데 이것도 앞에서 언급한 것과 같이 과산화물의 해리에 의해 라디칼이 생성되어 실리콘의 비닐기에 잇는 CH나 CH_2를 공격하여 라디칼을 생성하는 mechanism 이다. ①이 주반응이 되고 ②가 부반응으로 일어난다. 여기서 나오는 부가물은 $(CH_3)_3COH$이다.

4) 실리콘 고무의 1차 가교

실리콘 고무의 1차 가교는 성형법에 따라 분류가 된다.

a. 형성형

유기 고무와 같이 가압성형, 사출성형, 전이성형이 적용 된다. 성형 온도 및 시간은 가교제의 종류나 제품의 치수에 의해서 결정한다. 이 방법으로 O-ring, 가스켓, 오일씰, 부츠 등의 많은 성형품이 만들어지고 있다. 실리콘 고무의 거의 대부분의 제품은 이 방법에 의한 성형이 가능한다.

b. 압출 성형

전선이나 튜브 등의 연속 형상의 것은 압출기를 사용하여 성형되어 진다. 가교는 상압의 열풍가교에서 행하여지는 것이 보통이다. 형성형용에 비하여 가공시의 유동성이 좋고 더우기 열풍가교 중에 발포하지 않는 것이 필요하다. 압출 성형된 컴파운드는 계속하여 열풍속 또는 가압 수증기 속에서 1차 가교가 행하여진다. 열풍가교의 경우에는 가교제로 보통 2,4-di-chloro benzoly peroxide (HC-2)를 사용한다. 열풍 가교는 250~300 ℃의 온도에서 40~180초간 가열하는 것만으로도 능률이 좋아 연속 가교가 가능하다. 수증기 가교의 경우에는 형가교의 경우에 준한 온도 및 시간을 결정한다.

c. Calendering

실리콘 고무롤, 호스류는 calendering 방법으로 성형되어 지고 있다. 이것은 롤의 내부 금속 또는 만들 롤에 미가교 실리콘 고무의 시트나 천에 놓은 테이프 등을 말아 수증기 탱크 등에서 가교 하는 방법이다. 또한 이 성형 방법을 이용하는 경우는 산업용 roll과 같은 press 가교를 하지 못하는 큰 제품을 성형 할 때 많이 사용되고 있다.

5) 실리콘 고무의 Post Cure

Post cure는 2가지 목적이 있다. 첫 번째는 1차 가교를 진행하는 동안 분해 되어 생긴 과산화물의 제거이다. 두 번째는 가교 후에 물리적 성질이나 화학적 특성의 변화가 없는 안정된 상태를 만들기 위해서이다.

대개의 경우 post cure는 200 ℃에서 1~3 시간 정도면 분해 잔존물들을 충분히 제거 할 수 있다. 그러나 물성이나 화학적 특성의 안정화에는 충분하지 않은 시간으로 여러 실험 결과를 보면, 대부분의 경우 post cure는 200 ℃에서 12~18 시간 정도 필요하다. 1차 가교는 산소에 의해 불안정하게 된 과산화물의 반응으로부터 가교가 시작되어지지만 그에 비해 post cure는 과산화물에 의한 것이 아니라 산소의 존재에 의존하여 행하여진다. 따라서 post cure가 진행되는 동안 충분한 양의 산소가 공급 되어져야 한다. 만약에 산소 공급이 충분하지 않다면 가공중의 물성, 제품의 경도가 큰 차이로 낮아질 수 있다. 더욱 심한 상태에서는 제품의 해중합이 일어난다. 실험적으로 보았을 때 제품의 물성을 안정화하려면 실리콘 고무 1kg 당 분당 125L의 신선한 공기를 공급해 주어야 하는 것으로 나타났고 더 많은 공기를 공급해 주어도 약간의 영향만 있다는 것을 실험적으로 알 수 있었다. 또한 그림 1에 나타난 바와 같이 post cure시 산소가 부족한 경우 polymer의 해중합이 발생하여 고무의 물성을 저해하여 post cure의 목적을 달성하지 못하게 된다. 또한 많은 양의 실리콘 고무를 오븐에 넣을 경우 고무가 겹치는 부분에 공기가 공급 되지 않기 때문에 이런 부분을 최소화 하여 물성에 악영향을 미치지 않게 해야 한다.

신선한 공기를 공급하는 능력과 공간의 크기는 post cure에는 상관이 없으며 다만 오븐 안

의 제품의 양이 많은가 혹은 적은가에 영향을 받는다. 여기에 계산 값으로 산정된 오븐의 모델링과 오븐 안에서 최적의 상태로 post cure 할 수 있는 고무제품의 양을 표 4에 나타내었다. 다음 식에 의해 3개의 환류 오븐을 제작할 수 있다.

- Maximum charge weight (kg)

$$= \frac{\text{Fresh air input (litres} \times \text{minute}^{-1})}{125\ (\text{litres} \times \text{kg}^{-1} \times \text{minute}^{-1})}$$

- Oven capacity factor ($kg \times m^{-3}$)

$$= \frac{\text{Maximum charge weight (kg)}}{\text{Capacity } (m^3)}$$

여러 개의 오븐 중에 적당한 것을 선택하려면 그들의 capacity factor를 계산하는 것이 유용하다. 보기에서 든 두 번째 오븐과 첫 번째 오븐을 비교 해보면 두 번째 오븐이 3배의 용량을 가지고 있지만 maximum charge weight는 33% 증가에 미치고 있어 효율이 떨어지고 있다.

표 4. 오븐의 모델링

Type of hot Air Oven	LTU1	LTU2	LTU3
Oven space dimension			
Width (mm)	750	1000	1250
Height(mm)	1000	1500	2000
Depth (mm)	500	750	1000
Capacity(m^{-3})	0.37	1.12	2.5
Total Hot Air Space (m^3)	0.56	1.46	2.87
Fesh air input ($litres \times min^{-1}$)			
with fresh air setting	4500	6000	8500
with air circulation setting	1125	1500	2125
Maxium charge weigtht(kg)			
with fresh air setting	36	48	68
with air circulation setting	9	12	17
Capacity factor ($kg \times m^{-3}$)			
with fresh air setting	97.5	40.0	27.2
with air circulation setting	24.4	10.7	6.8

표 5. 실리콘 고무의 Post cure조건

성형품의 두께 (mm)	Post cure시간 (hrs)			
	150℃	175℃	230℃	250℃
1이하	1	-	-	1 ~ 24
1~5	1 ~ 2	-	-	1 ~ 24
5~10	2 ~ 4	-	2 ~ 4	1 ~ 24
10~25	4 ~ 8	-	4 ~ 8	4 ~ 24
25~50	8 ~ 16	8	8 ~ 16	4 ~ 24

많은 보고서에 의하면 하나의 큰 오븐이 있는 것보다 똑같은 크기로 여러 대 있는 것이 더 좋은 결과를 나타내고 있다.

표 5는 실리콘 고무 제품의 두께에 대한 postcure조건을 예시 한 것이다.

6) 1차 가교후의 잔존물 분석 및 Post Cure의 응용

a. TGA

그림 2에 나타낸 것은 고무의 post cure후의 질량 변화를 비교하여 고무안에 있는 잔존물을 간접적으로 알아보기 위해 TGA로 분석한 것이다.

3개사의 범용 Grade 제품을 1차 가교후 시편을 잘라내어 sample을 채취하였다. Post cure와 같은 분위기를 만들기 위해 200 ℃ 까지 승온하여 4시간 동안 질량 변화를 관찰 하였다. 이들의 결과는 거의 같은 경향을 보이고 있으며 질량 감량이 2.5~4%가 되고 있다. 이것으로 보아 상당한 양의 저분자 물질과 과산화물 분해 생성물이 남아 있는 것을 추측 할 수 있다.

b. GC

그림 3은 1차 가교후의 시편을 GC를 사용하여 얻은 결과이다. 측정 방법은 1차 가교한 시편을 톨루엔에 담가 두었다가 녹아 나온 용액을 채취하여 측정 하였다. 측정 결과로 보아 다양한 저분자 물질이 포함되어 있다는 것을 알 수 있었다. 이를 post cure를 통해 충분히 제거해야 실리콘 고무의 장기사용 안정성에 문

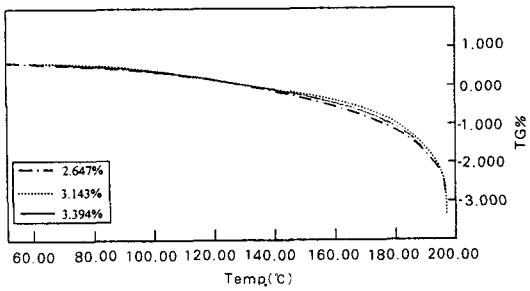


그림 2. TAG를 이용한 1차 가교후의 중량 변화 관찰.

제를 일으키지 않는다. 특히 전기 전자 부품에 사용 할 경우 이들 저분자에 의해 절연 파괴 및 용량성 전자파 장애 등 치명적인 에러를 발생시킬 수 있다.

c. 체적 저항

그림 4와 5는 각종 보강성 실리카를 사용한 실리콘 고무의 post cure 유무에 따라 온도 변화에 따른 체적저항 값의 차이를 비교한 것이다. 그림 4는 여러 종류의 건식 실리카와 습식

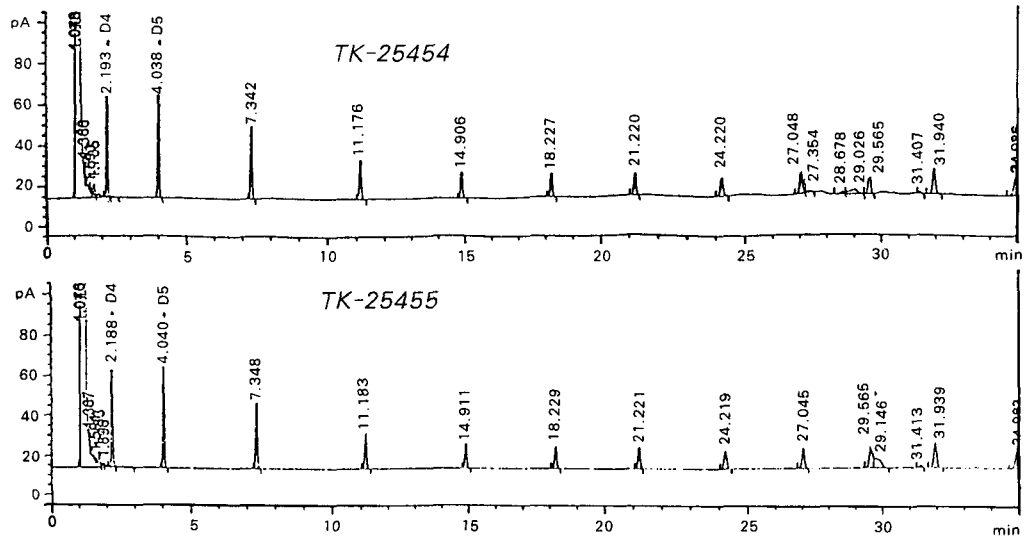
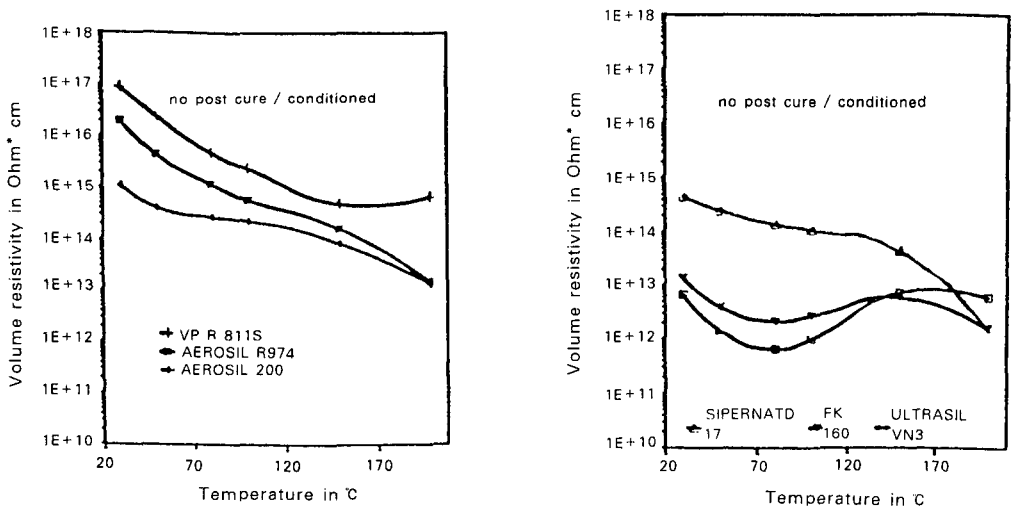


그림 3. GC를 이용한 1차 가교후의 저분자 물질 관찰.



A: 건식 실리카 B: 습식 실리카

그림 4. 실리카에 따른 실리콘 고무의 체적 저항.

실리카를 사용한 실리콘 고무의 1차 가교 후 체적 저항 값을 측정하여 그림으로 나타낸 것이다. 일반적으로 온도가 증가함에 따라 체적 저항이 감소함을 나타내고 있으며 또한 건식 실리카가 습식 실리카 보다 우수한 체적 저항 값을 나타내고 있다. 그림 5는 각종 습식 실리카와 건식 실리카가 투입된 실리콘 고무의 post cure 후의 체적 저항 값을 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 체적 저항이 감소함을 나타낸다. 그림 2와 3을 토대로 보면 습식 실리카보다 건식 실리카를 사용한 것이 체적 저항 값이 우수하며 post cure를 함으로서 실리콘에 남아 있는 분해 잔해물들이 제거되어 체적 저항값이 높아짐을 보이고 있다.

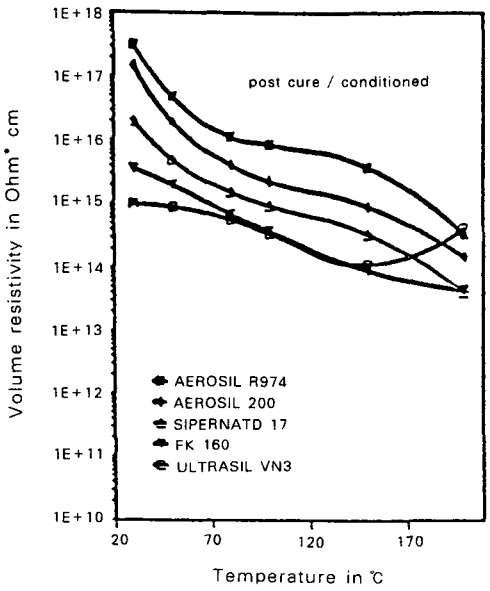


그림 5. 실리카 종류에 따른 2차 가교후의 실리콘 고무의 체적 저항.

d. 트랙킹 시험

그림 6은 전기 절연 재료로 사용 하는 실리콘 고무를 post cure 유·무에 따라 전기 특성을 비교 하기 위해 IEC 587 규격에 따른 시험 방법에 준하여 실험 하였으며 단 시료의 가속 열화를 시키기 위해 오손액의 유량과 농도를 기준치 보다 악조건으로 하여 tracking 실험을 하였다. post cure를 하지 않은 시편의 경우 파괴하는데 까지 걸리는 시간의 분포가 상당히 넓게 존재하고 있는 반면 post cure를 한 시험편의 경우 편차가 상당히 좁게 분포함을 보여주고 있다. 이는 Post cure를 실시함으로써 실리콘 고무의 물리적 특성이 안정화 되었음을 보여 주고 있다.

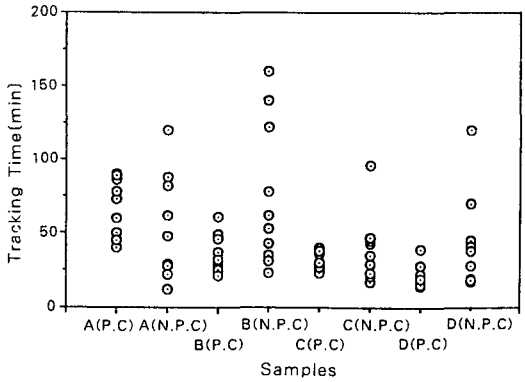


그림 6. Post cure 유·무에 따른 트랙킹 특성 비교.

4. 결 론

이상에서 실리콘 고무의 원료, 가교제의 종류, 가교 조건, 반응 mechanism, 1차 가교 후의 불순물 등에 관하여 간략히 소개 하였으나 아직도 이 분야에 대해서는 더 많은 관심을 가져야 한다.

특히 1차 가교 후에 남는 몸에 해로운 분해된 과산화 생성물과 미반응 과산화물 제거에 관한 연구는 더 많이 진행되어야 하며 가공 생산 업체에서도 인체에 대한 심각성과 물성 안정화에 대한 깊은 관심을 갖고 post cure에 충실해야 한다. 또한 post cure시 불충분한 공기가 공급될 경우 실리콘 고무는 해중합이 발생되어 물성에 치명적인 악영향을 끼치기 때문에 post cure의 조건에 대해서도 신경을 많이 써야 한다. post cure가 정착 되었을 때 실리콘 고무 산업도 더욱 더 발전 하리라고 사료 된다.

참 고 문 헌

1. K. K. Thomas, Polymer, **13**(10), 497 (1972).
2. W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, 469 (1968).
3. B. B. Boonstra, Rubber Chem. Tech. **48**, 558 (1975).
4. V. V. Roe, Eur. Polymer J.. 401 (1969).
5. R. Bode, H. Ferch and H. Fratzscher, Kautsch. Gummi. Kunstst., **20**, 699 (1967).
6. R. Bode, and A. Reisert, Kautsch. Gummi. Kunstst., **32**, 89 (1979).
7. B. B. Boonstra, H. Cochrare and E.M. Dannenberg, **48**, 558 (1975).
8. V. M. Litvinov, M. Wobst, Dr. Reichert, M, Schneider, and A. A. Zdanov, Acta Poly, Merica 39, No. 5, 243 (1988).
9. H. Cochrane, and C. S. Lin, Rubber Chem. Technol., **66**, 48 (1993).
10. Ullmanns's Encycl . Indùst. Chem., **A 23**, 310 (1993).