

LCD 램프홀더용 실리콘고무재료의 후가교 조건

안원술^{1*}, 이준만¹
¹계명대학교 화학공학과

Post-cure Condition of a Silicone Rubber Material for a LCD Lamp Holder

Won-Sool Ahn^{1*} and Joon-Man Lee¹

¹Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

요 약 TGA 열분석법을 이용하여 LCD 백라이트 램프 홀더용으로 사용되는 실리콘 고무성형품샘플에 대하여 서로 다른 몇 가지 온도에서의 등온 후가교 특성을 연구하였다. 특히 실제 사용 환경에서의 내열조건과 관련된 후가교 특성 및 적정 후가교 조건에 대하여 초점을 맞추어 연구하였고 시간-온도중첩원리를 응용하는 촉진 실험법의 적용 가능성을 알아보았다. LCD 램프홀더용의 실리콘 재료의 실제 사용 환경을 고려할 때, 휘발성 물질의 배출에 의한 증량감소가 처음 시작되는 온도인 T_i 가 가장 중요한 고려 요인이며, 이를 고려하여 도출되는 후가교 조건은 250°C, 2시간이 적절한 것으로 생각되었다. 시간-온도 중첩원리와 실험적으로 결정된 이동인자는 Arrhenius식을 잘 만족함을 보여 주었으며 이로부터 후가교과정은 활성화에너지 108.25kJ/mol의 값을 가지는 단일 메커니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

Abstract Post-cure characteristics of a silicone rubber material which is widely used for a LCD lamp holder were investigated using thermogravimetric analysis (TGA). Research was especially focussed on searching for the optimum post-cure conditions in relation to the practical operation environments. The results showed that incipient volatile temperature(T_i) during the process was considered as the most important factor and, thereby, post-curing for 2hrs at 250°C seemed to be a reasonable condition in the practical view-point. Arrhenius plot of shift factors which were empirically determined from the time-temperature-superposition-principle showed good linearity, exhibiting the post-cure mechanism might be proceeded through single mechanism with activation energy of 108.25kJ/mol.

Key Words : Silicone rubber, LCD, Post-cure, TGA, TTSP

1. 서론

실리콘 고무는 일반적인 유기고분자와는 달리 고분자 주쇄가 실리콘과 산소원자의 연결쇄 (-Si-O-)로 이루어진 특수한 고분자이기 때문에 여타의 고무와는 달리 고온 및 특성, 내열성, 전기절연성, 내약품성, 발수성, 계면특성 등의 여러 가지 물리화학적 특성이 뛰어난 고분자로서 고온 내열환경에 대한 내구성이 요구되는 전선 피복 용어나 전자기기의 부품용, LCD(Liquid Crystal Display)의 백라이트 램프홀더용 등으로 활용분야가 넓다. 또한 냄새가 없고 인체에 무해하며 무색투명하기 때

문에 가스 마스크나 수술용 튜브의 제조 등 산업의 여러 분야에 걸쳐 골고루 많이 쓰이고 있다[1-5].

상업적으로 시판되고 있는 일반적인 실리콘 생고무(polydimethyl siloxane, PDMS) 원료는 $-(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}[_m]-[(\text{CH}_3\text{CHCH}_2)\text{SiO}]_n-$ 의 반복단위를 가지는 메칠비닐(methyl vinyl)계이며, siloxane 반복단위의 수에 따라 3,000~10,000까지의 고점도형(high-consistency), 50~2,000까지의 상온경화형(Room Temperature Vulcanizing, RTV), 및 200~1,500까지의 액상 실리콘 고무(Liquid Silicone Rubber, LSR)의 크게 3가지로 나뉜다. 이 중에서도 LSR은 일반적으로 RTV 고무로 불리기도

본 연구는 지식경제부-한국산업기술평가원 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 지원임.

*교신저자 : 안원술(wahn@kmu.ac.kr)

접수일 09년 06월 12일

수정일 09년 07월 10일

게재확정일 09년 07월 22일

했으나 현재는 고온 경화형 액상 원료고무도 많으므로 LSR은 좀 더 포괄적인 열경화형 실리콘 고무로 지칭한다 [4].

TV나 노트북 등의 전자기기의 디스플레이로 가장 많이 사용되고 있는 LCD는 백라이트 램프를 광원으로 사용하는데 전극 부위는 실리콘 고무로 된 램프 홀더에 의하여 밀폐되어 있다. 또한 램프를 포함한 부품들은 매우 콤팩트하게 구성되어 있으므로 사용 시의 전극부위는 일시적으로 150°C 이상의 고온으로 상승하는 경우가 있으므로 전자부품의 보호를 위하여 램프 홀더 재료는 고압 축성, 내충격성과 함께 고온 내열환경에 내구성을 가지는 고무재료를 사용하여야 한다. 이러한 요구 특성을 만족하는 재료로서 실리콘 고무는 가장 적절한 부품 재료로 활용되고 있다[4,8]. 특히, LCD 백라이트 램프는 고무명성의 poly methylmethacrylate (PMMA)로 만들어진 도광판과 직접 접촉하게 되므로, 실리콘 램프 홀더의 제조과정에서 생겨난 저분자 화합물(Low molecular weight compounds, LMWCs)이 외부로 스며 나올 경우 PMMA 투명 도광판 면의 부식이나 오염 등에 의한 얼룩점을 발생시키게 되어 제품의 불량률을 유발하게 되는 주요 원인이 된다. 따라서 이러한 특수용도의 경우에는 분해 과산화물이 많이 생기는 라디칼반응보다는 백금화합물을 사용하는 부가반응에 의해 1차가교 반응을 거치고 다시 2차의 후가교(post-cure) 반응에 의하여 제품 내의 잔존물을 제거하여 제품의 물리화학적 안정성을 꾀하게 된다[3].

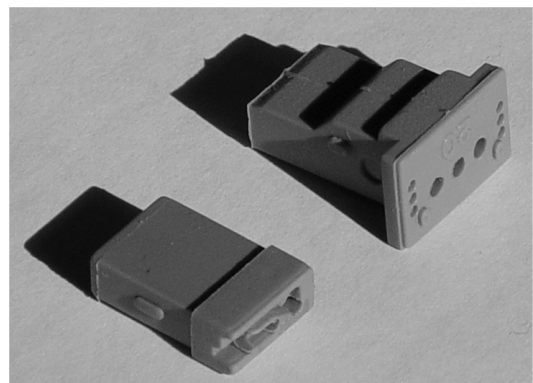
한편 2차 후가교의 경우 일반적으로는 200°C 정도의 온도에서 1~4시간 정도에 그치고 있는 데 이에 대한 합리적인 설명이나 후가교의 적정 온도 및 적정 시간에 대한 정보는 매우 부족한 실정이며, 열중량분석법(thermogravimetric Analysis, TGA)와 같은 정밀한 열분석기기를 사용하여 연구를 체계적으로 진행한 결과도 적다. 더욱이 실리콘 후가교는 실질적인 제품의 사용용도에 따라 후가교하는 조건이 매우 달라서 경우에 따라서는 같은 온도에서도 수십 시간을 더 처리해야하는 경우도 있다. 따라서 본 연구에서는 특히 현재 상업용의 LCD 램프 홀더용 재료로 사용되고 있는 실리콘 고무에 한정하여, TGA를 이용한 후가교 조건에 따른 재료의 열적 특성 변화를 실험실 규모에서 연구하고 이 결과를 상업화된 제품의 품질관리시스템과 연계하여 응용할 수 있는 방법에 대하여 집중적으로 살펴보았다.

LCD 램프홀더에 사용되는 실리콘 고무의 원료는 국내 (주)HRS에서 생산되는 액상의 polydimethyl siloxane(PDMS)계 실리콘 생고무 원료를 사용하고 충전제로서 표면처리된 Fumed silica를 사용하였다. 또한 충전제와 PDMS와의 계면접착력을 향상시키기 위하여 silanol 처리된 저분자량의 액상 PDMS를 가공조제와 함께 사용하였다. 표 1에 본 연구에 사용된 실리콘 고무 샘플의 재료와 조성비를 나타내었다.

[표 1] LCD 램프홀더용 재료 조성

순서	실험재료	Cas No.	wt%
1	Polydimethyl Siloxane (PDMS)	9016-00-6	50.0
2	Fumed Silica	112945-52-5	43.0
3	Polydimethyl Siloxane Oil (Silanol-terminated PDMS)	70131-67-8	6.0
4	가공조제		1.0

그림 1에 보이는 형상을 가진 LCD 램프홀더는 압축성형에 의하여 만들어진다. 본 실험에서 사용된 실리콘 샘플은 (주)창성정밀의 압축성형기를 사용하여 금형 상부 온도와 하부온도 각각 150 및 145°C, 압력 110±10kg/cm² 및 가교시간 120sec의 1차 가교성형조건으로 만들어 내었다. 2차 후가교는 반응기에 샘플을 넣은 다음에 온도 130±10°C에서 30분 정도 예열한 후에 다시 250±10 °C로 승온시킨 상태에서 강제 배기시키면서 각각 3시간, 4시간 동안 유지하여 만들었다.



[그림 1] 실리콘고무로 만들어진 LCD램프홀더

2. 실험

2.1 실험재료 및 샘플제조

2.2 TGA열분석 및 데이터 해석

후가교 공정까지 마친 재료는 Shimazu TGA-50 열중

량분석기 (Thermo-Gravimetric Analyzer, TGA)를 이용하여 상온에서부터 800°C까지 20°C/min의 승온 속도로 온도를 올리며 실험하여 각각의 시료에 대한 TGA thermogram을 얻었다. 본 연구에서의 경우에는 시료의 감량이 시작되는 온도가 중요하므로 얻어진 열분석 곡선으로부터 DTG 등의 분석방법을 이용하여 초기무게감량이 시작되는 온도(T_i)를 알아내었다. 한편 1차 가교 과정만 거친 샘플은 200, 220, 250, 및 280°C의 서로 다른 온도에서의 공기분위기 하에서 시간에 따른 무게 감량 곡선을 얻었다. 또한 강제배기 조건에서의 무게 감량 특성을 살펴보기 위하여 공기흐름 및 정지 상태에서의 등온 TGA 실험을 따로 행하였다. 시료 샘플의 무게는 약 15mg 되도록 정량하여 사용하였다. 서로 다른 온도에서 얻은 곡선들은 시간-온도중첩원리(Time-Temperature Superposition Principle, TTSP)를 이용하여 실험적으로 이동인자를 구하고 이로부터 200°C 기준온도에서의 마스터곡선을 작성하였다.

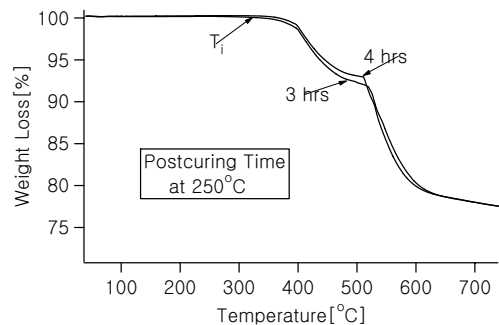
3. 결과 및 고찰

실리콘 고무는 앞에서 살펴본 대로 실리콘 생고무에 실리카 등의 보강용 충전제와 가소제를 혼련하여 만든 base polymer에 다시 증량제와 첨가제를 혼입하고, 여기에 가교제와 착색제를 섞은 뒤에 가열 성형하게 된다. 또한 대부분의 실리콘계 고무 성형품은 1차 가교 반응 후에 다시 2차 후가교 반응을 행하게 되는데 이의 주목적은 원재료 속에 남아 있는 가교제의 분해 잔류물의 제거와 성형품의 사용온도 이상의 열 이력을 부여하여 사용 온도에서의 열적 안정성을 피하고자 하는 데에 있다. 대개의 LSR을 사용하는 산업용 실리콘 제품의 경우 1차가교 반응은 150°C 전후의 온도와 몰드압력 하에서 2~3분 정도에 끝나게 되며 2차 후가교반응은 200°C 정도에서 1~4 시간 정도 강제 환기하면서 행하게 된다[3].

2차 후가교 과정에서 배출되는 휘발성가스 상의 물질은 크게 저분자량의 실리콘화합물인 LMWS와 1차가교 반응 시에 사용되는 개시제 부산물의 두 가지로 분류된다. LMWS은 미반응된 저분자 원료물질이나 열에 의한 해중합이나 열화에 의한 저분자화합물들이 주류를 이루고 개시제부산물은 퍼옥사이드에 의한 벤조산 등의 부산물이다[8]. 실제로 LCD 램프 홀더가 사용되는 램프의 전극부위는 전극과 외부전선의 접점을 중심으로 열수축튜브와 전선의 피복 플라스틱 등이 함께 밀봉되어 있는 구조이므로 전극 부위에서 일시적인 과열현상이 발생하면 이들 저분자화합물 들은 휘발에 의하여 외부로 누출되어

전기부품의 손상을 유발하거나 PMMA 도광판에 응축 침착됨으로서 얼룩점 등을 만들게 되므로 제품 불량률의 근원이 될 수 있다.

그림 2에서는 250°C에서 3시간 및 4시간 동안 공기를 순환시키면서 후가교를 거친 샘플의 TGA thermogram을 나타낸다. 그림 2에서 보아 잘 알 수 있듯이 두 가지 시료 샘플의 중량감소가 처음 시작되는 온도 T_i 는 모두 약 320°C 부근이며 이후에는 450과 550°C를 중심으로 전형적인 실리콘 고무의 열분해 특성을 보이고 있다. 한편 T_i 는 앞에서 기술한 램프홀더 부위의 예상 최고 온도인 150°C 보다 훨씬 높기 때문에 보통의 일반적인 사용 조건에서의 시간에 따른 휘발성 물질의 배출량은 매우 미미할 것으로 생각된다. 또한 3시간 및 4시간을 각각 후가교 시킨 것의 T_i 값은 서로 크게 다르지 않은 값을 보이며 이러한 사실은 실제 생산현장에서는 제품의 생산원가에 영향을 미치는 경제성의 요인으로서 어떤 온도에서 얼마 동안 후가교를 시켜야 가장 적절할 것인가 하는 문제로 직결된다.

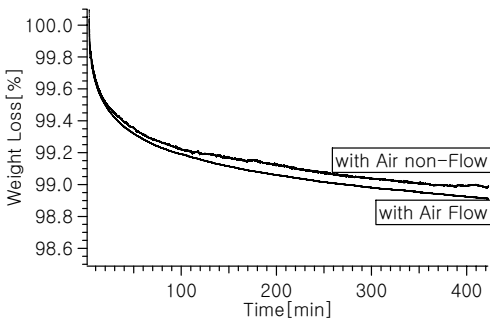


[그림 2] 250°C에서 3시간 및 4시간 후가교를 거친 샘플의 TGA곡선. T_i 는 초기휘발시작점 온도

과산화물로 가교된 범용 실리콘 고무의 경우 1차 가교 후에 200°C에서 4시간 정도 등온 TGA 실험을 진행하면 대개 2.5~4.0 % 정도의 무게 감량이 생기는데 이는 1차 가교 후에 생겨나는 저분자 화합물 들의 상당량이 제품 내에 잔존하고 있음을 나타낸다[3]. 그러나 본 연구에서와 같이 전자부품에 사용되는 실리콘 고무는 백금 촉매를 사용하므로 위에서와 같이 많은 양의 생성 부산물은 잔존하지 않는다. 그럼에도 불구하고 LCD 램프홀더로 사용되는 실리콘 고무는 상대적으로 밀폐된 상황에서 고온에서 열화되기 쉬운 열수축 튜브나 전선 피복물 등의 다른 고분자와 함께 사용되고 있기 때문에 반복적으로 고온에 노출될 경우 내부에 잔류하는 저분자화합물의 휘발 및 응축에 의해 제품 불량률을 유발시킬 수 있다. 따라

서 제품 내에 잔존하는 저분자 화합물의 양을 최대한 줄이는 것이 불량률을 줄이는 관건이라 할 것이다.

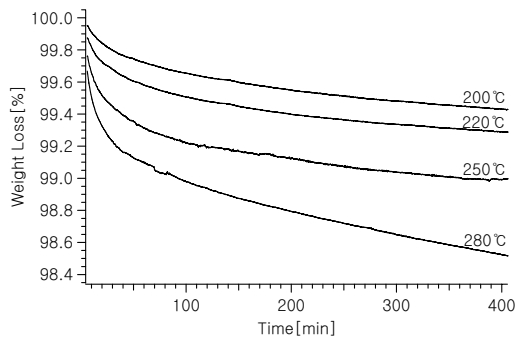
그림 3에서는 1차가교만 시킨 샘플재료를 사용하여 250°C의 온도에서 공기흐름 및 정지 상태에서의 시간에 따른 등온 TGA 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 초기의 급격한 중량 감소 후에 공기흐름이 없는 조건에서는 감소량이 상대적으로 더 적음을 알 수 있다. 이는 샘플로부터 휘발성물질이 빠져나오는 것이 원활하지 않음을 나타낸다. 본 실험에서의 경우에는 15mg 정도의 미량 시험 샘플 량에 비하여 TGA 샘플홀더를 포함한 주위의 공간이 상대적으로 매우 크기 때문에 두 경우에 크게 차이가 나지 않으나, 실제 공정에서의 경우에는 후가교 반응기의 내부 공간에 비하여 재료의 부피가 상대적으로 매우 크므로 공기흐름 즉, 강제 환기 조건은 매우 중요하다. 왜냐하면 환기가 이루어지지않는 상태에서 후가교가 진행되면 휘발되는 유기물들이 실리콘 고무 제품 내에 계속 갇혀 있게 되고 이는 역으로 재료의 해중합에 의한 재료의 열화를 촉진시킬 수 있기 때문이다[9,10].



[그림 3] 250°C 등온 후가교 시의 강제 환기 및 환기정지 조건에 따른 TGA 곡선

그림 4는 1차가교만 시킨 샘플을 사용하여 200, 220, 250, 및 280°C의 서로 다른 각각의 온도에서 공기 분위기에서 시간에 따른 무게 감량 변화를 실험한 TGA thermogram들이다. 실험 시작 시에 정해진 온도까지는 약 100°C/min 정도의 빠른 속도로 승온시킨 후에 시간에 따른 무게 감량을 측정하였다. 이 그림으로부터 살펴볼 때 몇 가지 특징적인 것을 알아낼 수 있다. 첫 째로는 정해진 각각의 온도에서 시간에 따른 샘플의 무게 감소현상은 지수적이며 또한 후가교시의 초기에는 약 20~30분에 걸쳐 급격한 중량 감소가 일어나며 그 이후에는 서서히 감소하는 이중모드로 진행된다는 사실이다. 이러한 사실은 후가교 시의 초기에는 1차가교 된 재료의 내부에 잔류하는 미반응 LMWS 및 개시제의 부반응에 의한 저분자량 화합물의 휘발 현상이 우세하며 그 이후에는 추가

적으로 일어나는 샘플내부로 부터의 확산에 의한 잔존화합물의 휘발과 고분자의 해중합에 의해 생성되는 고리형 저분자량 실리콘 화합물 등의 휘발에 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

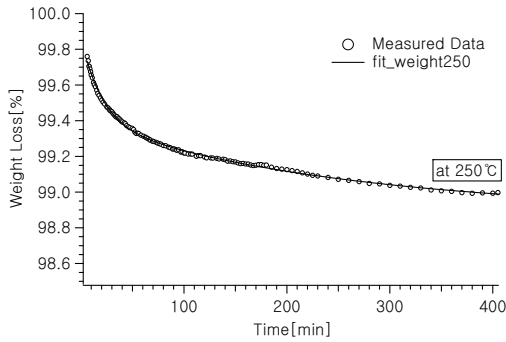


[그림 4] 200, 220, 250, 및 280°C의 서로 다른 온도에서 후가교 시킬 때의 시간에 따른 등온 TGA 곡선

두 번째의 특징적인 사실로서는 초기의 급격한 무게 감소 이후에는 시간에 따른 무게의 감소율이 각각의 온도에서 모두 약 0.034 wt%/hr로서 거의 일정함을 알 수 있다. 이것은 1차반응에서 생성된 휘발성 저분자화합물들이 초기에 거의 모두 휘발하고 나면 확산 및 추가로 생성되는 저분자 화합물들의 양은 매우 미미한 것임을 알 수 있게 한다. 그러나 280°C의 경우에는 0.086 wt%/hr로서 2배 이상 더 큰 감소율을 보이는 데, 이는 지나치게 높은 후가교 온도의 설정으로 인하여 초기의 급격한 무게 감소 이후에도 열화에 의한 저분자량화합물의 생성이 많아진다는 것을 의미한다. 따라서 본 연구에서의 실리콘 샘플에 대한 후가교의 적정온도는 250°C 정도가 한계 온도일 것으로 판단할 수 있다.

한편 이러한 이중 모드의 무게 감소현상은 그림 5의 250°C의 thermogram에 대한 예에서 보이는 바와 같이 각각의 thermogram에 대하여 이중모드 지수함수로 curve fitting할 경우 거의 실험치와 유사하게 fitting할 수 있음을 알 수 있다. 각각의 후가교 온도에 대하여 이러한 과정을 반복하여 fitting parameter를 계산하였고 이를표 2에 정리하여 나타내었다. 따라서 각각 온도에서의 fitting parameter를 사용하면 각 온도에서의 장시간에 걸친 샘플의 무게 감량은 주어진 계수 값을 가지는 이중모드 지수함수로 예측할 수 있다. 수식 중에서 초기의 fast-motion에 해당하는 τ_1 이 20min 전후이며 이 후의 slow-motion에 해당하는 값은 약 230 ± 15 min임을 알 수 있고 이것은 초기 20분 전후의 급격한 중량감소 이후 4시간 정도 지나면 샘플이 거의 안정화 된다는 것을 의미한다. 그러나

이후에도 샘플의 중량 감소는 느리지만 계속하여 진행되고 이로부터 각 온도에서의 최대 무게 감량도 후가교 온도가 높을수록 커지며 250°C의 경우 약 1.13wt%가 됨을 알 수 있다.



[그림 5] 250°C 등온 후가교 샘플의 TGA 곡선에 대하여 수식 $w = w_0 + k_1 e^{-t/\tau_1} + k_2 e^{-t/\tau_2}$ 에 의한 이중모드 Arrhenius 플롯

[표 2] 이중모드 Arrhenius 플롯에서의 후가교 온도와 curve-fitting parameter

Post-cure temperature [°C]	$w = w_0 + k_1 e^{-t/\tau_1} + k_2 e^{-t/\tau_2}$					
	w_0	k_1	τ_1	k_2	τ_2	τ_2/τ_1
200	99.30	0.20	19.13	0.48	253.52	13.25
220	99.20	0.26	19.90	0.46	216.03	10.86
250	98.87	0.47	20.17	0.51	250.38	12.81
280	98.11	0.62	14.78	1.12	411.37	27.83

한편 후가교의 적정온도와 시간은 제품의 사용분야 및 재료특성과 관련되어 각각의 제품마다 일정하지 않다. 본 연구에서 사용된 LCD 램프홀더 재료의 경우, 250°C에서 2시간 정도의 2차 후가교반응을 행하여 완제품으로 사용하는 데 현재까지 이 조건은 사용 환경에서의 제품불량을 일으키지 않는 후가교 조건으로 알려져 있다[10]. 가장 중요하게 생각되는 안정성 판단 요인으로는 사용온도에서의 휘발성 물질의 양이며 실제로 그림 5에서 계산되는 fitting parameter들을 이용하여 250°C에서 후가교 시간을 한 시간 씩 더 증가시킬 때마다의 무게 감량율을 계산해보면 2시간 후에는 0.80%의 무게감량이 생기고 그 이후에는 0.034%/hr 정도로 서서히 감량이 일어난다. 따라서 본 연구에서 사용된 샘플의 경우, 적정 후가교의 조건을 위한 판단인자로는 샘플의 무게 감량으로 택할 수 있고, 정량적으로는 0.80%의 무게감량이 일어나는 온도 및 시간으로 책정하는 것이 적절한 후가교 조건으로 생

각된다. 즉, 이 조건으로 후가교 과정을 거친 LCD 램프홀더용의 실리콘제품은 150°C 정도의 일시적인 온도 상승을 포함하는 실제의 낮은 동작온도에서는 사용시간 동안 발생하는 휘발물질들의 양이 극히 미량에 불과하고 따라서 이로 인한 불량은 유발되지 않을 것으로 생각된다. 그러나 250°C에서 보다 더 낮은 온도에서의 후가교처리에는 훨씬 더 오랜 시간이 걸릴 수 있다. 즉, 표 2에서 보듯이 220°C에서는 최종적으로 0.8wt%의 무게 감량에 이르지만 200°C의 후가교 온도에서는 후가교시간을 매우 오래 하더라도 거의 0.8wt%에 이르지 못한다는 사실을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서의 실리콘 재료 샘플의 경우 적정 후가교 온도로서 220~250°C의 범위로 정하는 것이 합리적인 것이라고 생각할 수 있다.

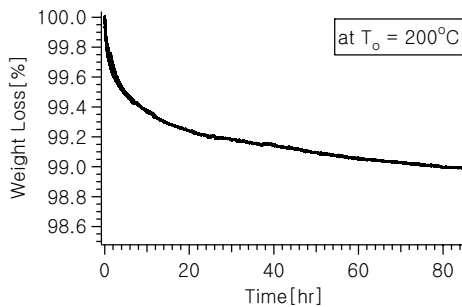
고무제품의 사용온도에서의 수명을 측정하는 일은 보통의 경우 제품 수명이 매우 길기 때문에 실시간 측정이 힘든 경우가 많다. 따라서 고분자 제품의 경우에는 고온 촉진 실험에 의하여 수명을 예측하게 되는데 여기에는 시간-온도 중첩원리 (Time-Temperature Superposition Principle, TTSP)가 이용된다. TTSP의 기본적인 원리는 ‘고온에서의 짧은 시간에 걸친 시험결과와 저온에서의 장시간에 걸친 시험 결과와 같다’라는 것이다. 따라서 여러 가지 서로 다른 고온에서 얻은 곡선은 실험적으로 결정되는 이동인자(shift factor, a_T)에 의해 기준온도로 이동하게 되면 master curve가 작성된다. 이동인자 a_T 는 기준온도에서의 물성변화에 대한 사용온도에서의 변화에 대한 시간비로 나타내며 Arrhenius 식의 형태를 따를 경우 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$a_T = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (1)$$

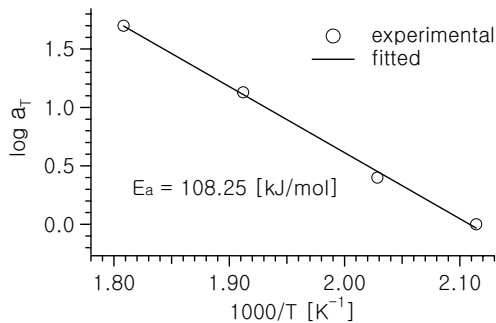
따라서 master curve를 작성하는 데 필요한 a_T 를 실험적으로 구하면 이의 로그 플롯에 의해 활성화에너지 E_a 를 구할 수 있고 식(1)로부터 시간-온도의 관계식을 구할 수 있다. 일반적으로 a_T 는 온도가 높아질수록 지수적으로 감소하는 경향이 있으므로 이 방법을 사용할 경우에는 실험온도 범위에서 직선성을 보이면 열화기구의 변화가 없는 것으로 생각된다.

그림 6은 기준온도를 200°C로 할 때, 그림 4의 데이터로부터 TTSP를 이용하여 작성한 master curve이다. 실험적으로 구한 이동인자를 적용할 경우 $\log t = \log a_T + \log t_0$ 가 되므로 기준온도의 시간에 대하여 이동인자 만큼 이동하면 서로 다른 온도의 모든 데이터들이 시간축을

조정된 한 개의 곡선으로 통일됨을 보여 준다. 이로부터 실제로는 수 십시간에 이르는 긴 실험을 거치지 않고도 장시간에 걸친 무게감량선의 변화를 예측할 수 있다. 한편 그림 7은 이동인자 a_T 의 Arrhenius plot을 보여주고 있다. 실험온도의 구간에서는 직선식에 잘 맞고 있으므로 따라서 200~280°C 구간에서의 후가교 과정은 직선의 기울기로부터 계산되는 활성화에너지 108.25kJ/mol을 가지는 한 가지 메커니즘에 의해 진행된다고 말 할 수 있다. 그러나 이러한 고온축진실험의 저온으로의 외삽에 의한 예측은 활성화에너지가 변하지 않는다는 전제하에 이루어지는 것이므로 응용에 있어서는 상당한 주의가 요구된다[11,12].



[그림 6] 기준온도 200°C에서의 마스터곡선



[그림 7] 이동인자 a_T 의 Arrhenius plot

4. 결 론

LCD 백라이트 램프 홀더에 사용되는 실리콘 고무제품의 TGA 열분석을 이용하여 1차 및 2차의 가교공정을 거친 완제품과 1차 가교공정만 거친 시료 샘플의 각각에 대하여 서로 다른 몇 가지 온도에서의 등온 후가교 특성을 연구한 결과 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 실리콘 고무로 만들어 지는 LCD 램프 홀더용 재료

는 사용되는 램프의 전극부위 어셈블리 구조와 실제 동작온도 및 사용 환경에서 발생하는 불량 유발과 관련지어 생각할 때, 1차가교 성형 후에 반드시 2차적인 후가교 공정을 거쳐야만 휘발성 저분자합물의 휘발에 의한 불량 유발을 방지할 수 있다.

- 2) LCD 램프홀더용의 실리콘 재료에 대해서는 휘발성 물질의 배출에 의한 증량감소가 처음 시작되는 온도 T_i 가 매우 중요하며 이온도는 실제 사용온도 보다 훨씬 높아야 한다.
- 3) 후가교 시에는 반드시 환기를 해 주어야만 휘발 물질의 entrapping에 의한 해중합 유발 등의 역효과를 방지할 수 있다.
- 4) 2차 후가교 시의 휘발성 저분자화합물은 초기 20~30분 사이에 지수적으로 급격하게 감소하며 그 이후에는 약 0.034 wt%/hr로서 일정한 속도로 계속하여 서서히 무게감량이 진행되는 이중모드로 진행된다. 그러나 250°C 이상의 온도에서는 열화의 진행속도가 촉진된다.
- 5) 실제 적용되고 있는 LCD 램프홀더 재료의 동작온도 환경을 고려할 때, 250°C, 2시간의 후가교 조건은 적절한 것으로 생각된다.
- 6) 시간-온도 중첩원리와 실험적으로 결정된 이동인자 값을 적용하여 기준온도 200°C에서의 master curve를 작성할 수 있었으며, 이동인자는 실험온도구간에서 Arrhenius식을 잘 만족함을 보여 주었으며 이로부터 후가교 과정은 활성화에너지 108.25kJ/mol의 값을 가지는 단일 메커니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Noll, W., *Chemistry and Technology of Silicones*, 2nd ed., Academic Press, N. Y., pp. 305-309, 1968.
- [2] Butts, M. et al, "Silicones", *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed. edited by Mark, H. F., John Wiley & Sons, Inc., vol. 11, pp. 765-841, 2004.
- [3] 정효성, 여학규, "Silicone Rubber의 가교특성", 고무기술, 제1권 제 1호, pp. 103-113, 2000.
- [4] 황장원, "실리콘 고무의 특성과 응용", 고무기술, 제8권 제2호, pp. 108-115, 2007.
- [5] 황선일, "실리콘 고무의 개발동향", 산업연구원 신기술동향, 제4권 제11호, pp. 20-27, 1990.
- [6] Hatakeyama, T., Liu Z., "Thermal Analysis of Silicone Rubber", *Handbook of Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, pp. 126-128, 1998.

- [7] Caprino, J. C., Macander, R. F., "Silicone Rubber", *Rubber Technology*, 3rd ed., edited by Morton, M., Van Nostrand Reinhold Co., N. Y., pp. 375-409, 1987.
- [8] Loganathan, K. S., "Synthetic Rubbers", *Rubber Engineering*, McGraw-Hill, New Delhi, pp. 445-512, 2000.
- [9] Aron Technical Report, "Outgassing of Silicone Heater Compounds", <http://www.arlon-std.com>, 2004
- [10] Rothka, J., Studd, R., Tate, K. and Timpe, D., "Outgassing of Silicone Elastomers", <http://www.arlon-std.com>, 2002.
- [11] Patel, M., Skinner, A. R., "Thermal ageing studies on room-temperature vulcanized polysiloxane rubbers", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 73, pp. 399-402, 2001.
- [12] Patel, M., Soames, M., Skinner, A. R., Stephens, T. S., "Stress relaxation and thermogravimetric studies on room temperature vulcanized polysiloxane rubbers", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 83, pp. 111-116. 2004.

안 원 술(WonSool Ahn)

[정회원]



- 1979년 2월 : 서울대학교 화학공학(공학사)
- 1981년 2월 : 서울대학교 화학공학(공학석사)
- 1992년 8월 : KAIST 화학공학과(공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 기능화, 고분자복합재료, 고무재료 등

이 준 만(JoonMan Lee)

[정회원]



- 2004년 8월 : 계명대학교 화학공학과(공학박사)
- 2007년 3월 : 나고야공대 화학공학과(PostDoc)
- 2007년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 산업기술연구소 선임연구원

<관심분야>

분리공정, 고분자복합재료, 고무재료 등