

비닐트리에톡시실란 함량에 따른 습식실리카로 충전된 실리콘 고무의 기계적 및 물리적 특성

진성훈 · 홍진호 · 김 일* · 윤주호** · 심상은†

인하대학교 화학공학과, *부산대학교 고분자공학과, **자동차부품연구원
(2011년 1월 30일 접수, 2011년 3월 5일 수정, 2011년 3월 16일 채택)

Effect of Vinyltriethoxysilane Content on Mechanical and Physical Properties of Precipitated Silica Reinforced Silicone Rubber

Sung-Hoon Jin, Jinho Hong, IL Kim*, Ju Ho Yun**, and Sang Eun Shim†

Department of Chemical Engineering, Inha University, 253, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

*The WCU Center for Synthetic Polymer Bioconjugate Hybrid Materials,

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

**Environmental Materials & Components R&D Center,

Korea Automotive Technology Institute, Chungnam 330-912, Korea

(Received January 30, 2011; Revised March 5, 2011; Accepted March 16, 2011)

초록: 실리카의 표면 개질제인 vinyltriethoxysilane(VTEOS)의 함량에 따른 실리카로 보강된 실리콘 고무의 기계적 특성 변화 및 내열성, 내유성, 압축 영구줄음률, 반발탄성 및 가교밀도 변화를 연구하였다. 결과로 VTEOS의 함량이 2.0 phr까지 증가함에 따라 경도는 상승하였으나 인장강도, 파단신율, 인열강도가 감소하였다. 내열시험에서는 VTEOS의 함량이 증가될수록 경도변화, 인장강도 변화율, 파단신율 변화율이 크게 감소하였다. VTEOS 2.0 phr에서 가장 우수한 내열특성을 나타내었다. 또한 VTEOS의 함량이 증가될수록 실리카 고무의 내유성이 증진되었으며, VTEOS 미첨가 시보다 경도 하락폭이 크게 낮았으며, 파단신율 변화율은 약 2배 이상 감소하였다. 반발탄성도 VTEOS의 함량이 증가될수록 우수하였으며, 압축 영구줄음률 역시 VTEOS가 증가될수록 감소였다. 가교시험 결과 VTEOS가 증가될수록 최대 토크값과 가교밀도가 크게 향상되었다.

Abstract: The effect of the amount of vinyltriethoxysilane (VTEOS) in precipitated silica filled silicone rubbers was extensively investigated in terms of the change of mechanical properties, heat resistance, oil resistance, compression set, resilience, and curing characteristics. As the content of VTEOS increased from 0 to 2.0 phr, the hardness of the silicone rubber increased, however, tensile strength, elongation at break, and tear strength decreased. From heat resistance test, the change of mechanical properties was pronounced for silicone rubber treated with more VTEOS. The best heat resistance was achieved at 2.0 phr VTEOS. In addition, oil resistance was proportionally improved with VTEOS content. From oil resistance test, it was found that the decrease in hardness and maximum elongation was reduced for VTEOS-added systems. Finally, resilience, compression set, degree of cure and crosslink density were significantly enhanced with the amount of VTEOS.

Keywords: silicone, rubber, precipitated silica, vinyltriethoxysilane, mechanical properties.

서 론

실리콘(silicone)은 좁은 의미에서 규소를 포함하고 있는 고분자 물질들만을 일컫는 말로 사용되고 있다. 넓은 의미로는 규소를 포함하고 있는 고분자뿐만 아니라 모든 규소화합물들을 총칭한다. 이러한 실리콘은 Friedel과 Crafts가 1896년 규소와 탄소의 결합을 갖는 $(C_2H_5)_2Si(C_2H_5)_2$ 분자에 대하여 “실리콘” 혹은 “실란올”로 처음 명

명되었다.¹

실리콘 고분자의 주사슬은 Si-O인 실록산(siloxane) 구조로 구성되어 있으며, 다른 C-C 고분자와 근본적인 차이를 나타낸다. 실리콘 고분자의 실록산 구조는 C-C 고분자와 달리 강한 결합 에너지를 가지며, 결합각이 크고 길기 때문에 유연성이 매우 크다.²⁻⁴ 또한 실리콘 고분자는 여러 종류의 유기 관능기를 치환하는 것이 용이하기 때문에 치환된 유기 관능기에 따라 다양한 특성을 부여할 수 있다. 뿐만 아니라 실리콘 고분자는 낮은 표면장력의 특성을 지니고 있어 발수용 제품에 널리 사용되고 있다. 이러한 실리콘 고분자의 분자적 고유 특성은 최종 실리콘 화합

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: seshim@inha.ac.kr

물에 동일한 고유 특성을 부여하게 된다.^{5,6}

이러한 실리콘 고무는 50여 년 동안 지속적이며, 눈부신 발전을 거듭하고 있으며, 실리콘 고무의 고유한 특성은 기술혁신의 높은 가능성을 지니고 있기 때문에 다른 탄성 중합체들과 비교해서 평균 이상의 성장을 이룩하였다.⁷ 실리콘 생고무(gum)가 실리콘 고무로 사용되기 위해서는 보강제가 필요하다. 실리콘 고무 합성에 있어서 실리카 보강제의 효과는 실리콘 생고무와 함께 다른 합성고무에서 볼 수 없을 정도로 가장 중요한 성분 중에 하나이다.⁸⁻¹¹ 그 이유는 실리콘 생고무는 본질적으로 분자간의 인력이 낮고 비결정 구조를 갖기 때문에 실리콘 순수 폴리머 자체만 경화시켰을 경우 인장강도가 10~14 kg/cm²로 매우 낮아 실용성이 떨어지기 때문이다.¹² 실리콘 고무의 경우 실리카 보강제에 의해 실리콘 생고무의 인장강도를 40배까지 높일 수 있다.¹³

실리카는 제조방법에 따라 건식실리카(fumed silica), 습식실리카(precipitated silica)로 구분할 수 있으며, 이 두 실리카는 SiO₂의 순도와 수분의 함량에 차이가 있어 사용되는 분야도 다르다. 실리카는 미세한 분말의 형태로 분자 표면에 많은 양의 실란올기가 있다.¹⁴ 실리카 표면에 있는 실란올기와 실리콘 생고무 분자 주끝의 사슬 양끝에 있는 하이드록실 그룹과의 수소결합을 하거나, 축합반응으로 화학적 결합을 형성하여 실리콘 고무를 보강하는 역할을 하게 된다. 실리카 표면에 존재하는 실란올(하이드록실) 그룹은 isolated, vicinal, geminal 세 가지 형태로 규정할 수 있다.¹⁵ 이러한 세 가지 형태의 실란올 그룹을 Figure 1에 나타내었다.

또한 실리카는 실란 커플링제에 의해 표면 개질될 수 있으며, 실란 커플링제들은 일반적으로 무기물질과 반응할 수 있는 메톡시, 에톡시, 아세톡시와 같은 세 개의 반응기를 포함하고 있는 특성으로 인해 대부분 무기물질 상의 금속-하이드록실 그룹과 잘 결합될 수 있다.¹⁶ 유기관능기를 가진 알콕시실란들은 유기 폴리머와 무기재료의 커플링제로 사용되며, 이러한 응용은 유리섬유와 각종 미네랄 충전제, 플라스틱과 고무의 혼합과 같은 보강효과에 사용된다.¹⁷ 실란 커플링제로 표면처리된 미네랄 충전제는 유기 폴리머 안에서 분산력을 향상시키고, 더 상호적으로 만들기 위하여 각종 미네랄 충전제의 보강 첨가제로 사용된다.¹⁸⁻²²

하지만 실리카의 표면처리에 의한 실리콘 고무의 다양한 물성 변화에 대한 문헌은 대부분 기계적 물성에 관한 것이며 내구성, 내열성, 반발탄성 등과 같은 그 외의 물성 변화에 대한 문헌은 예상과 다르게 그리 많지 않다. 따라서 본 연구에서는 반응성이 큰 하나의 비닐기와 알콕시 그룹인 세 개의 에톡시기를 가진 비닐트리에톡시실란(VTEOS)을 사용함으로써, Figure 1에 나타낸 실리카 표면에 존재하는 실란올 그룹을 VTEOS으로 표면 처리하여 실리콘 생고무와 상용성을 높였다. 이러한 VTEOS을 이용하여 실리카 표면 처리를 통해 실리콘 고무의 기계적 물성, 내열성, 내구성에 미치는 영향을 평가하였다.

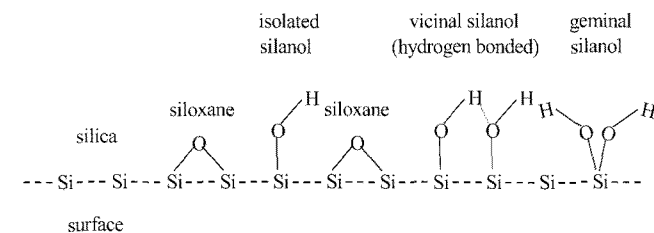


Figure 1. Silanol groups on silica surface.

실 험

재료. 실리콘 고무를 제조하기 위해 Grace Continental Ltd.에서 제조된 T5 TM(molecular weight, M_w : 6×10^6 g/mol, vinyl content 0.16 mol%) 실리콘 생고무(silicone gum)를 사용하였으며, 실리콘 고무 보강제로서는 Rhodia에서 제조된 습식실리카인 Zerosil 142를 사용하였다. 실리콘 고무의 가소제로 사용되는 양말단에 하이드록실 그룹을 가진 실리콘 오일은 Grace Continental Ltd.에서 제조된 A-89 실리콘 오일(OH content: 13 mol%, viscosity: 20 cPs)을 사용하였다. 유기 커플링제인 비닐트리에톡시실란(VTEOS)은 Evonik Degussa 제품을 사용하였다. 실리콘 고무 내부 이형제는 Grace Continental Ltd.에서 제조된 THP-10(zinc stearic acid)을 사용하였다. 마지막으로 본 연구에서 사용된 유기과산화물은 Akzo Nobel에서 제조된 2,5-bis(*t*-butylperoxy) 2,5-dimethylhexane (DBPMH, purity 92%)을 사용하였다. 비닐트리에톡시실란(VTEOS) 투입량을 제외한 각각의 재료의 투입량은 모두 동일하며, VTEOS의 투입량만을 0, 0.5, 1.0, 1.5, 및 2.0 phr으로 변량하여 본 연구에서 사용된 실리콘 고무를 배합하였다. 본 실험에 사용된 실리콘 고무의 재료와 실리콘 고무 제조 배합 조성은 Table 1에 나타내었다.

실리콘 고무 배합 공정. 본 연구에 사용된 실리콘 고무의 배합은 니더기(Hermann Linden사, 독일)를 이용하였다. 니더기를 이용한 혼합 공정은 믹싱, 가열, 진공·탈수, 냉각과 같이 총 네 개의 연속 공정 순으로 실시하였으며, 자세한 사항은 다음과 같다. 첫 번째 믹싱공정은 24 °C 상온 조건에서 실리콘 생고무(T 5TM) 100 phr을 기준으로 습식실리카(Zerosil 142) 40 phr을 투입하였으며, 혼합을 용이하게 하기 위하여 50, 30, 20 w/w% 순으로 3회 걸쳐 투입하였다. 또한 실리콘 생고무와 습식실리카의 혼합이 잘 이뤄지게 하기 위하여 가소제인 실리콘 오일(A-89)을 2.5 phr 투입하여 혼합을 실시하였다. 습식실리카와 실리콘 생고무의 상호 interaction을 증진시키기 위해 커플링제인 VTEOS을 Table 1에 나타낸 바와 같이 첨가량을 변량하여 첨가하였다. 마지막으로 혼합공정에서 내부이형제인 THP-10(zinc stearic acid)을 0.3 phr을 투입하였다. 각각의 재료의 투입이 모두 완료된 후 2시간동안 혼합을 실시하여 실리콘 고무 내부온도를 120 °C까지 상승시켰다. 두 번째 가열공정은 실리카의 혼합과 분산효과를 증진시키기 위한뿐만 아니라 습식실리카 표면에 존재하는 실란올 그룹과 실리콘 생고무의 하이드록실 그룹과의 축합반응을 촉진시키기 위해 실시하였다. 이차적인 목

Table 1. Formulation of Silicone Compounds

Ingredients	Mix symbol				
	VTEOS 0 phr	VTEOS 0.5 phr	VTEOS 1.0 phr	VTEOS 1.5 phr	VTEOS 2.0 phr
Silicone gum(T 5TM) ^a	100	100	100	100	100
Silica(Z-142) ^b	40	40	40	40	40
Silicone oil(A-89) ^c	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
VTEOS ^d	0	0.5	1	1.5	2
Zinc stearic acid(THP-10) ^e	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

^aVinyl content : 0.16 wt%, Molecular weight : 6×10^6 g/mol, Grace Continental Ltd. ^bParticle size : 50 μ m, Surface area(BET) : 200 m²/g, Loss on drying 2 h at 105 °C : 5.2%, Rhodia. ^cOH content : 13 wt%, Viscosity : 20 cPs, Grace Continental Ltd. ^dVinyltristhoxysilane, Evonik Degussa. ^eRelease Agent, Grace Continental Ltd.

적으로는 실리콘 고무 최종 제품의 가스도 하락 및 제품 가공성을 향상시키는 목적으로 120~170 °C 온도 구간에서 2시간동안 실시하였다. 세 번째 공정은 진공·탈수 공정으로서, 가열공정에서 축합반응으로 생성된 수분 및 반응에 참여하지 못한 저분자 실록산을 제거하기 위해 170 °C 온도를 유지하면서 400 mmHg 압력조건으로 1시간 30분동안 진공·탈수를 실시하였다. 마지막으로 네 번째 혼합공정은 냉각공정으로서, 진공·탈수 공정에서 제조된 고온의 실리콘 고무 내부에 잔존하는 vapour의 방출을 위하여 니더기 외부벽에 냉각수를 흘려 보내면서 혼합공정을 실시하였다. 실리콘 고무 내부 온도를 80 °C까지 낮추었으며, 1시간 30분동안 냉각 공정을 실시하였다. 상기 네 가지 공정으로 제조된 미경화 실리콘 고무 컴파운드는 24시간 숙성과정을 거쳐 본 연구에 사용되었다.

시험편 제조. 실리콘 고무 100 phr 기준에 DBPMH 0.5 phr을 8인치 실험용 투롤 밀을 이용하여 혼합하였다. 이후 DBPMH이 혼합된 실리콘 고무를 시험편 프리폼 형태로 제작하였으며, 24 °C 상온에서 24시간 숙성시켰다. 유압프레스(대양유압, 100 ton)를 이용하여 5 MPa 압력 조건에서 170 °C에서 10분간 press molding을 실시하여 25×150×150 mm 크기의 시험편을 제작하였다. 또한 같은 조건으로 press molding을 실시하여 두께는 12.7 mm이며, 지름이 29 mm인 경도 시험편과 내유테스트의 체적변화율을 측정하기 위하여 20×100×100 mm 크기의 시험편을 제작하였다. 각각의 실리콘 고무 경화 시험편은 24 °C 상온에서 방치하여 24시간이 경과한 후 공기 가열 오븐기 GPHH-101(Tabai사, Japan)을 이용하여 200 °C에서 4시간동안 2차 가교(post cure)를 실시하였다.

시험 분석. 경도 시험은 M 6518 가황고무 물리 시험방법에서 제시한 경도 시험 방법에 따라 스프링 경도계(Shore A 타입)를 이용하여 실험하였다. 기계적 물성은 KS M 6518 인장시험 규격에 따라 아령형 3호형으로 시험편을 제작하였으며, tensometer universal testing machine(Tensometer 2000, 명지테크)을 사용하여 인장속도 500 mm/min의 속도로 인장을 가하여 인장강도와 파단신율을 측정하였다. 인열강도는 KS M 6518 인열시험 규격에 따라 B type으로 제작하여 인장속도와 동일한 속도로 인장을 가하여 인열강도를 측정하였다. 공기 가열에 의한 실리콘 고무의 내열성 측정을 위해 KS M 6518에서 제시한 공기 가열 노화 시험방법을 이용하였다. 250 °C에서 70시간동안 열풍 가열 후, 시험편을 24시간 실온에 방치한 후 앞에서 거론한 경도 및 기계적 물성 방법과 동일하게 실시하여 실리콘 고무의 내열성을 측정하였다. 내유성을 평가하기 위해 ASTM 시험유를 이용하여 침지 전후의 기계적 물성과 체적변화율을 비교 측정하였다. KS M 6518에서 제시한 오일 침지 시험 방법에 따라 기계적 물성인 인장강도 및 파단신율 변화율을 평가하였으며, 아령형 3호 시험편과 체적변화 시험편을 침지시켜 TWB-020(태원테크) 내유 시험기를 이용하여 150 °C에서 70시간 열풍 가열 후 내유 테스트를 실시하였다. 시험유는 미창석유에서 제조된 ASTM 시험유를 사용하였다. 압축 영구줄음률은 정적 압축이나 전단력을 받는 부분에 실리콘 고무의 가열 압축에 의하여 잔류되는 줄음률을 측정하는 방법으로, KS M 6518에서 제시한 압축 영구줄음률 시험 방법에 따라 실시하였다. 반발탄성 시험을 위해 KS M 6518에서 제시한 반발탄성 시험 방법에 따라, 실온 조건에서 대경엔지니어링에서 제조된 반발탄성 시험기를 이용하여 측정하였다. 실리콘 고무의 가교 특성을 측정하기 위해 KS M 6687에서 제시한 가황 측정기에 의한 배합 고무의 가

황 특성 시험 방법에 따라 실시하였다. 8인치 시험용 투롤밀에서 DBPMH를 첨가하여 제조한 후, 24시간 숙성된 실리콘 고무를 die moving rheometer(DMR2000, 명지테크) 시험기를 이용하여 측정하였다. 진동각은 Arc 1°이며, 시험조건은 170 °C에서 10분간 측정하였다. 가교된 실리콘 고무의 가교밀도는 팽윤실험을 통하여 잘 알려진 Flory-Rehner 식을²³ 이용하였으며 용매로는 벤젠을 사용하였다. 특히 충전된 고무 시스템에서 가교밀도는 Flory-Rehner식에 의하여 곧장 구해질 수 없기 때문에 Kraus가 제안한 보정법을²⁴ 사용하였다. 이때 본 연구에 사용된 실리콘의 실리콘과의 보정인자(C)는 문헌에 보고된 값인 1.83을²⁵ 사용하였다.

결과 및 토론

VTEOS 함량에 따른 1차, 2차 가교 기계적 물성 비교. 비닐트리에톡시실란(VTEOS)을 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 phr로 변량하여 제조된 각각의 실리콘 고무의 1차 가교 기계적 물성과 2차 가교의 기계적 물성은 Table 2에 나타내었다. VTEOS 변량 투입에 따른 1차 가교 경도는 VTEOS 투입량이 증가될수록 실리콘 고무의 경도가 상승하였으며, VTEOS 2.0 phr일 때의 경도가 가장 높게 측정되었다. 그러나 VTEOS 1.0 phr부터 경도 상승폭이 크게 감소하였다. 1차 가교 시 인장강도와 파단신율은 VTEOS 투입량이 증가될수록 일정하게 감소하였다. 역시 VTEOS 1.0 phr부터 인장강도에 비하여 파단신율의 하락폭이 크게 감소하였다. 1차 가교 경도상승 결과는 VTEOS 투입량 증가에 따라 반응성이 큰 비닐 관능기 함량의 증가로 사료된다. 또한 습식실리카 표면에 존재하는 실란올 그룹과 VTEOS의 에폭시기와의 반응으로 에탄올이 제거되면서 수소결합이 형성되고 다시 물이 제거되면서 축합반응을 통해 강한 공유 결합이 이뤄진 것에 기인되었을 것으로 사료된다. 이러한 VTEOS의 첨가로 인해 습식실리카와 실리콘 생고무 사이에서 커플링제로 작용하여 강력한 실록산 네트워크가 형성되었으며, 그 결과 VTEOS의 투입량이 증가될수록 경도상승과 인장강도, 파단신율, 인열강도의 하락 현상이 조래되었다고 사료된다.

2차 가교 시험 결과를 살펴보면 1차 가교와 유사한 거동을 나타내었다. VTEOS 미첨가 실리콘 고무에 비해 VTEOS의 함량이 증가될수록 경도는 상승하였으며, 인장강도, 파단신율은 감소하였다. 습식실리카와 실리콘 생고무 사이에서 VTEOS의 커플링제로 작용하여 강

Table 2. Comparison of Mechanical Properties of Silicone Rubbers after 1st Cure and Post Cure

1 st Cure test results	VTEOS Loading (phr)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Hardness(Shore A)	48	50	53	54	55
Tensile strength(Kgf/cm ²)	93	91	86	80	77
Elongation at break(%)	492	411	358	321	302
Tear strength(Kgf/cm)	29	25	24	23	22
Post cure test results	VTEOS Loading (phr)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Hardness(Shore A)	51	52	54	55	55
Tensile strength(Kgf/cm ²)	95	90	84	82	80
Elongation at break(%)	402	353	322	291	282
Tear strength(Kgf/cm)	28	27	25	23	21

한 실록산 결합 네트워크 형성 메커니즘을 Figure 2에 나타내었다.

내열성 시험 결과. 실리콘 고무의 내열특성을 평가하기 위해 250 °C 온도 조건에서 70시간동안 열풍 가열을 통해 내열시험을 실시하였다. 내열시험 결과는 Table 3에 나타내었으며, 그 결과를 Figures 3, 4, 및 5에 도식화하였다. 2차기교 후 기계적 물성을 기준으로 내열시험 후 기계적 물성의 변화를 살펴보았다. VTEOS 변량에 다른 실리콘 고무의 내열시험 결과는 VTEOS의 함량이 1.0 phr 이상 증가할수록 정도의 변화는 매우 적었으며, 인장강도, 파단신율의 변화율(%)은 VTEOS 함량에 따라 선형적으로 감소하였다. 내열시험 결과 VTEOS 투입량이 증가될수록 내열성이 향상되었으며, 또한 소량의 VTEOS 첨가만으로도 내열성이 증진됨을 알 수 있었다. VTEOS 2.0 phr이 투입된 실리콘 고무의 경우 가장 우수한 내열시험 결과를 얻을 수 있었다. VTEOS 미첨가 실리콘 고무와 비교하면 정도의 하락폭이 매우 작음을 알 수 있었으며, 인장변화율은 약 3배, 파단신율 변화율은 약 3배 이상 감소됨을

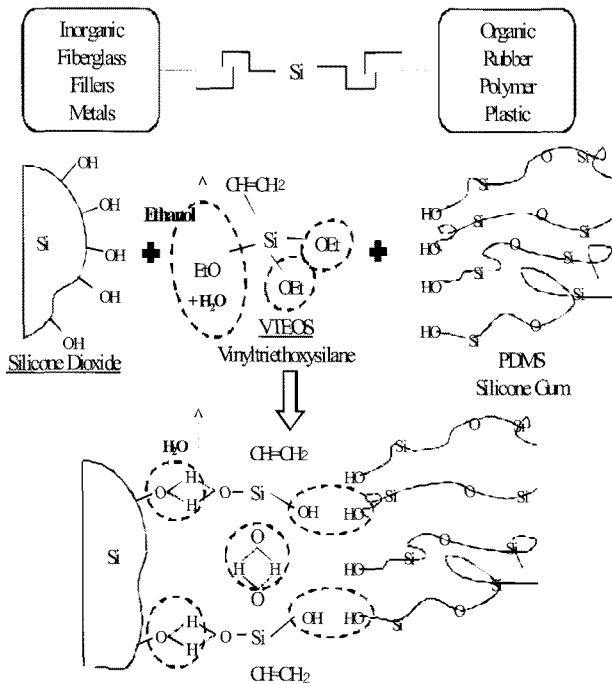


Figure 2. Bonding silicone rubber to silica with VTEOS.

Table 3. Physical Properties before and after Heat Resistance Test

Post cure test results	VTEOS Loading (phr)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Hardness(Shore A)	51	52	54	55	55
Tensile strength(Kgf/cm ²)	95	90	84	82	80
Elongation at break(%)	402	353	322	291	282
Heat resistance test results	VTEOS Loading (phr)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Hardness(Shore A)	47(-4)	49(-3)	51(-3)	53(-2)	54(-1)
Tensile strength(Kgf/cm ²)	66(-31%)	68(-24%)	67(-20%)	69(-16%)	71(-11%)
Elongation at break(%)	301(-25%)	289(-18%)	276(-14%)	268(-8%)	257(-9%)

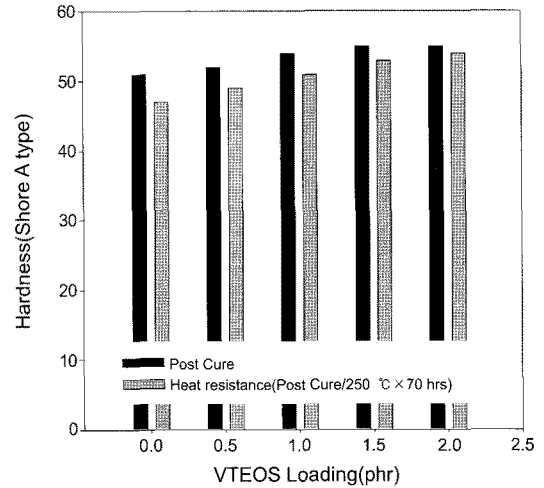


Figure 3. Hardness as a function of VTEOS content before and after heat aging resistance test.

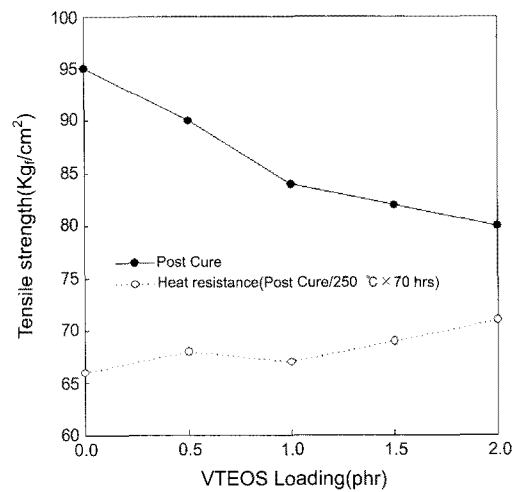


Figure 4. Tensile strength as a function of VTEOS content before and after heat aging resistance test.

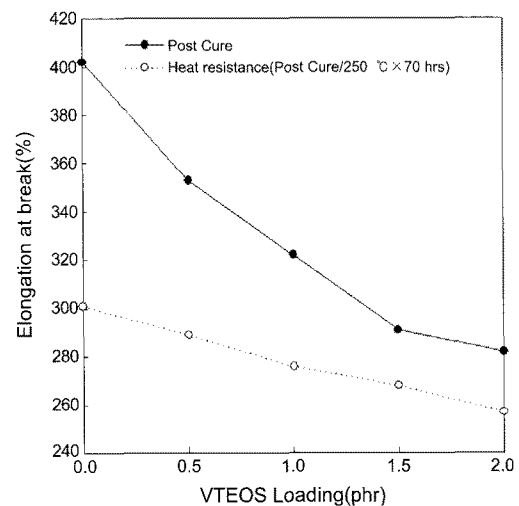


Figure 5. Elongation at break as a function of VTEOS content before and after heat aging resistance test.

확인할 수 있었다. 이는 습식실리카 표면에 존재하는 실란을 그룹과 실리 콘 생고무의 하이드록실 그룹의 반응 사이트에서 VTEOS의 함량이 증가될수록 축합반응에 참여하는 에톡시 그룹이 충분히 공급되어 졌기 때문으로 사료되며, 역시 VTEOS의 함량의 증가는 습식실리카와 실리 콘 생고무 사이의 강한 실록산 결합 형성을 가능케함으로써 실리 콘 고무 내열성을 증진시켰을 것으로 사료된다. 또한 이러한 습식실리카에 존재하는 실란올기를 충분히 표면처리함으로써 실리 콘 고무의 내열 요인인 실란올기의 감소로 인하여 실리 콘 고무 내열성이 개선되었을 것으로 사료된다.

내유성 시험 결과, 기계적 물성 변화율: VTEOS 함량에 따른 실리 콘 고무의 내유특성을 평가하기 위해 ASTM NO. 1, ASTM NO. 3 시험 유에 아령형 3호 시편, 경도 시편 및 체적변화 시편을 침지시켜 150 °C 온도 조건에서 70시간동안 열풍 가열을 통해 내유시험을 실시하였다. 결과는 Table 4에 정리하였으며, 기계적 물성 변화는 Figures 6, 7, 및 8에 나타내었다. ASTM NO. 1 시험유 시험 결과를 살펴보면, VTEOS의 함량이 증가할수록 경도 변화는 크게 감소함을 확인할 수 있었다. 인장강도의 경우 VTEOS 함량이 1.0 phr일 때 가장 좋은 결과치를 얻었으며, 1.0 phr 이상 변량 투입하였을 때 인장강도 변화율은 거의 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 파단신율의 경우 VTEOS의 함량이 증가할수록 파단신율의 변화율은 크게 감소함을 알 수 있었으며, VTEOS을 미첨가하였을 때보다 VTEOS 2.0 phr의 경우 약 2배정도 변화율이 감소함을 확인할 수 있었다. ASTM NO. 3 시험유 시험 결과 VTEOS 미첨가 시 경도의 변화폭은 -16도로 매우 크게 나타났으나, VTEOS의 함량이 2.0 phr일 때 -10도의 작은 경도 하락폭을 나타내었다. 또한 VTEOS의 투입량이 증가할수록 경도 변화폭은 선형적으로 감소함을 확인할 수 있었다. 인장강도의 경우 VTEOS을 변량 투입하였을 때 인장강도 변화율이 크게 감소함을 확인할 수 있었으며, 1.0 phr 이상 변량 투입하였을 때 인장강도 변화율 결과는 거의 유사함을 확인할 수 있었다. 파단신율의 경우 VTEOS이 변량 투입될수록 파단신율 변화율을 크게 감소함을 확인할 수 있었으며, VTEOS 2.0 phr 첨가 시, VTEOS 미첨가 시보다 약 2배정도 변화율이 감소함을 확인할 수 있었다.

체적 변화율: ASTM NO. 1 시험유과 ASTM NO. 3 시험유에 내

Table 4. Physical Properties before and after Oil Resistance Test

Post cure test results	VTEOS Loading(phr)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Hardness(Shore A)	51	52	54	55	55
Tensile strength(Kg/cm ²)	95	90	84	82	80
Elongation at break(%)	402	353	322	291	282
Test results of resistance to fluid					
ASTM NO. 1 Oil	VTEOS Loading(phr)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Hardness(Shore A)	44(-7)	47(-5)	49(-5)	51(-4)	52(-3)
Tensile strength(Kg/cm ²)	86(-9%)	86(-4%)	85(+1%)	81(-1%)	80(0%)
Elongation at break(%)	305(-24%)	275(-22%)	267(-17%)	257(-12%)	246(-13%)
ASTM NO. 3 Oil	VTEOS Loading(phr)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Hardness(Shore A)	35(-16)	39(-13)	40(-14)	42(-13)	45(-10)
Tensile strength(Kg/cm ²)	54(-43%)	39(-34%)	40(-30%)	42(-29%)	45(-30%)
Elongation at break(%)	246(-39%)	226(-36%)	228(-29%)	223(-23%)	219(-22%)

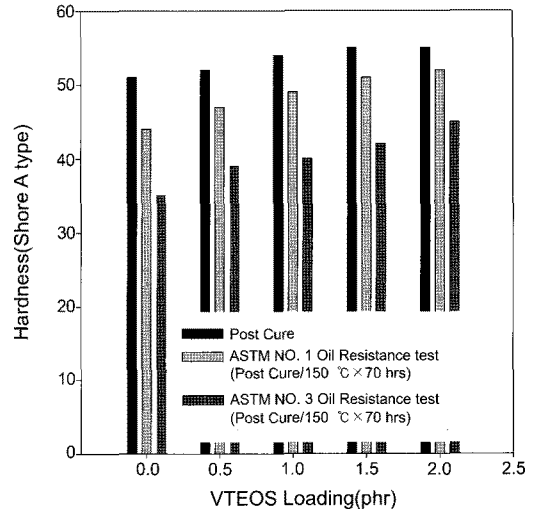


Figure 6. Hardness as a function of VTEOS content before and after oil resistance test.

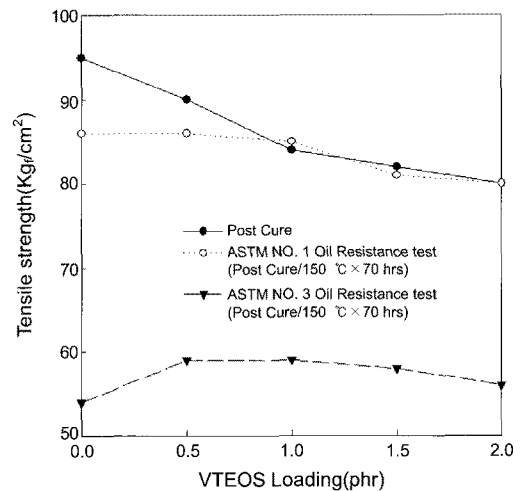


Figure 7. Tensile strength as a function of VTEOS content before and after oil resistance test.

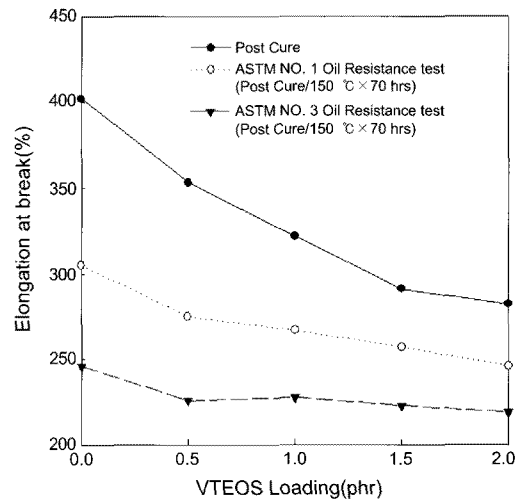


Figure 8. Elongation at break as a function of VTEOS content before and after oil resistance test.

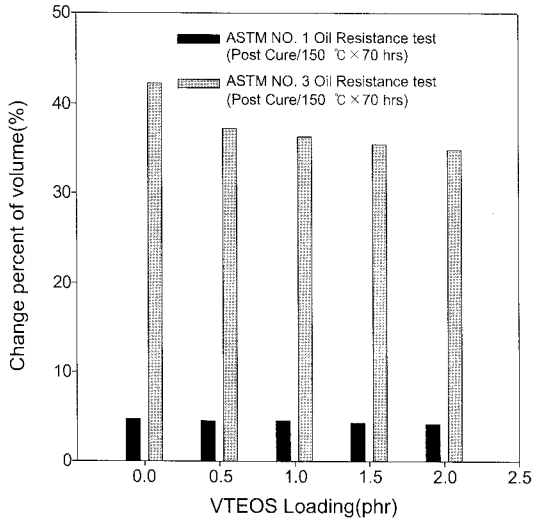


Figure 9. Volume change (%) as a function of VTEOS content before and after oil resistance test.

유시험과 같은 조건으로 침지시켜 체적변화율을 조사한 결과 모두 VTEOS의 함량이 증가할수록 체적변화율이 선형적으로 감소함을 알 수 있었다(Figure 9). ASTM NO. 1 시험유의 체적변화율 테스트 결과 VTEOS 2.0 phr을 투입하였을 경우 VTEOS 미첨가 시보다 약 23% 감소함을 알 수 있었으며, ASTM NO. 3 시험유에서는 약 18% 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 역시 VTEOS 커플링제에 의해 습식실리카와 실리콘 생고무 사이에 강한 실록산 결합의 형성으로 인하여 상호 interaction이 증진되었기 때문으로 사료된다. 이러한 강한 실록산 결합의 증진은 ASTM 시험유에 의한 팽윤현상 및 실리콘 고무 사슬 내부로 침투하여 실리콘 고무의 사슬 결합의 저하현상을 최소화하여 발생되었을 것으로 판단된다.

압축 영구줄임률 결과. 압축 영구줄임률은 아래와 같은 수식으로 표현되어진다.

$$C = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100$$

C : Compression set (%)
 t_0 : Original thickness of specimen (mm)
 t_1 : Final thickness of specimen (mm)
 t_2 : Thickness of space bar : 9.52 mm

압축 영구줄임률 결과는 Figure 10에 나타내었다. 결과를 살펴보면, VTEOS의 함량이 증가할수록 선형적으로 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 VTEOS 미첨가와 VTEOS 1.0 phr, VTEOS 2.0 phr을 첨가하였을 때의 결과를 비교하면, VTEOS 2.0 phr 첨가하였을 때 약 2.5배 이상 감소하였으며, VTEOS 1.0 phr 첨가 시는 약 2배 감소하였다. 이는 VTEOS의 증량에 따른 비닐 관능기의 증가와 습식실리카에 존재하는 실란올 그룹의 감소로 인해 압축 영구줄임률이 크게 향상되었을 것으로 사료된다. 또한 VTEOS 커플링제로 인한 실리콘 생고무와 습식실리카와의 강한 interaction 형성과도 연관될 수 있을 것이다. 가열 정적 압축을 받는 실리콘 고무의 잔류되는 줄임률의 반대는 곧 복원률을 의미하기 때문에 VTEOS의 함량이 증가될수록 복원률이 크게 증가됨을 확인할 수 있었다.

반발탄성시험 결과. 장수명 실리콘 고무의 평가 항목인 반발탄성을

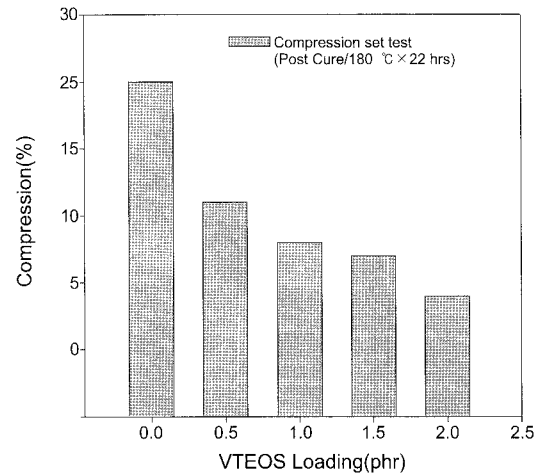


Figure 10. Compression set as a function of VTEOS content.

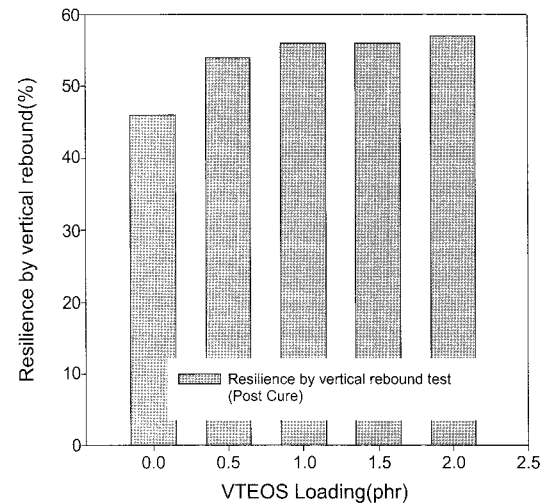


Figure 11. Effect of VTEOS loading on resilience of silicone rubber tested using rebound pendulum.

측정한 결과는 Figure 11에 도식화하였으며 VTEOS가 첨가된 실리콘 고무의 반발탄성이 VTEOS가 미첨가된 실리콘 고무보다 크게 향상되어짐을 확인할 수 있었다. VTEOS 미첨가와 비교하였을 때 VTEOS 2.0 phr 첨가 시 약 24% 반발탄성이 증가됨을 확인할 수 있었다. 반면 VTEOS의 함량이 1.0 phr일 때의 결과값과 1.5, 2.0 phr로 증량되었을 때의 측정치가 크게 차이가 없음을 알 수 있었다. 이러한 반발탄성 결과는 1차 가교 및 2차 가교 정도 변화와 유사하게 나타났다. 이러한 이유는 다음과 같이 2가지로 해석될 수 있다. 첫 번째는 VTEOS의 함량 증가는 곧 가교밀도와 탄성을 부여하는 비닐 관능기의 함량의 증가를 의미하지만, 또 다른 면으로 낮은 점도의 VTEOS의 함량이 증가되는 것을 의미하기도 한다. 다시 말해 가교제의 역할을 하는 실리콘 오일의 역할도 동반될 수 있으며, VTEOS의 함량이 증가될수록 실리콘 오일의 투입량이 증가되는 효과와 유사하게 발생되었을 것으로 사료된다. 이로 인해 비닐 관능기 함량의 증가에 따라 정도 및 반발탄성이 일정하게 상승하지 않고 실리콘 오일 함량의 증가와 같은 작용을 하여 정도 및 반발탄성의 하락 현상이 동시에 작용하였을 것으로 사료된다. 두 번째로

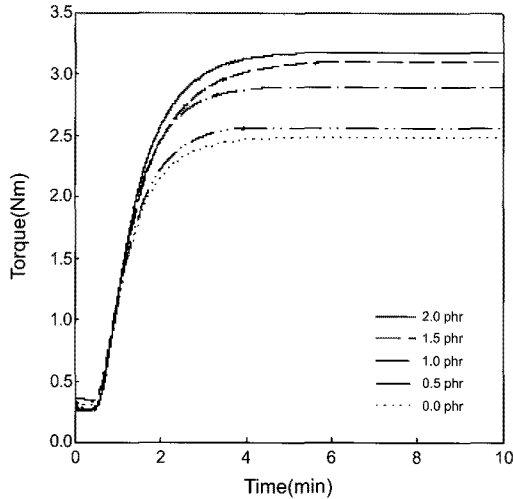


Figure 12. Effect of VTEOS content on curing characteristics of silicone rubbers.

Table 5. Test Results of Curing Characteristics of Silicone Rubber Using DMR

Items	VTEOS Loading (phr)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
ML(N · m)	0.32	0.27	0.28	0.34	0.26
MH(N · m)	2.49	2.56	2.89	3.10	3.17
$\Delta T(MH-ML)$ (N · m)	2.17	2.29	2.61	2.76	2.91

ML: Minimum torque. MH: Maximum torque. ΔT : MH-ML.

는 습식실리카 표면에 존재하는 실란올기와 VTEOS에 존재하는 에폭시 그룹 반응기가 VTEOS 함량이 증가될수록 반응 임계점에 도달하여 큰 물성 향상이 이뤄지지 않았을 것으로 사료된다. 이러한 두 가지 이유로 VTEOS 함량에 따른 경도 및 반발탄성은 일정 범위인 VTEOS 1.0 phr 이후부터 선형적으로 크게 상승하지 않았을 것으로 사료된다.

가교시험 및 가교밀도 측정 결과. VTEOS 함량에 따른 경화특성을 측정된 결과는 Table 5 및 Figure 12에 나타내었다. 경화특성을 살펴보면 VTEOS의 함량의 증가로 인해 최대 토크값(MH)은 선형적으로 증가하였다. 또한 가교밀도와 연관된 $\Delta T(MH-ML)$ 역시 VTEOS의 함량이 증가될수록 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었다. VTEOS 미첨가와 VTEOS 2.0 phr 첨가 시의 결과를 비교하면 가교밀도 ΔT 는 약 34% 증가되었으며, 최대 토크값(MH)은 약 23% 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 VTEOS 증량에 따른 비닐기의 증가가 유기과산화물의 라디칼 경화 시 높은 가교밀도를 이룰 수 있는 반응 장소로 작용되었으며, VTEOS 함량의 증가로 인하여 습식실리카의 실란올 그룹과 실리콘 생고무 사이의 강한 실록산 결합 형성 역시 주된 원인으로 사료된다. 실제로 팽윤법에 의하여 측정된 실리콘 고무의 가교밀도의 측정결과(Figure 13)는 VTEOS 첨가 시 급격히 증가하며 VTEOS 함량 증가에 따라 선형적으로 증가하지만 2.0 phr 이상에서는 증가폭이 둔화되었다. 이러한 가교밀도 증가의 실험 결과는 Figure 2의 반응 메커니즘에 의해 실리카와 실리콘과의 결합이 형성되었으며, 앞에서 관찰된 모든 실험 결과들과 잘 부합한다.

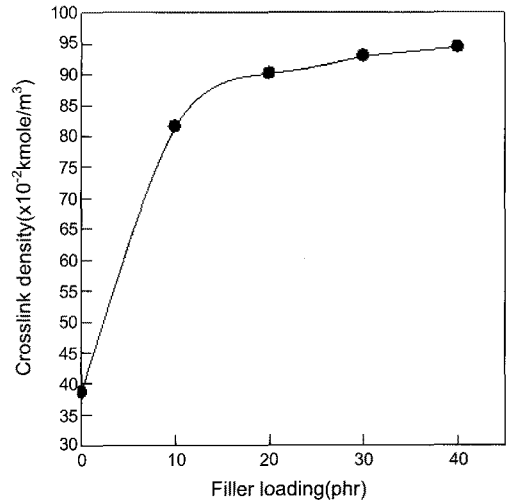


Figure 13. Crosslink density of silicone rubber filled with silica treated with different amounts of VTEOS.

결론

본 연구에서 VTEOS의 투입량에 따른 습식실리카로 보강된 실리콘 고무의 기계적 물성 변화 및 내열성, 내유성, 압축 영구줄임률, 반발탄성, 가교밀도 등을 통해 비교실험을 실시하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1차, 2차 가교를 통하여 VTEOS의 함량이 증가될수록 습식실리카로 제조된 실리콘 고무의 경도는 상승하였으며 반면 인장강도, 파단신율, 인열강도가 하락됨을 확인할 수 있었다.
- 내열시험을 통하여 VTEOS의 함량이 증가될수록 경도변화, 인장강도 변화율, 파단신율 변화율이 크게 감소함을 확인할 수 있었다. VTEOS 2.0 phr에서 가장 우수한 내열특성을 나타내었다. VTEOS 미첨가 실리콘 고무와 비교 시 인장변화율은 약 3배, 파단신율 변화율은 약 3배 이상 감소됨을 확인할 수 있었다.
- VTEOS의 함량이 증가될수록 실리콘 고무의 내유성이 증진됨을 확인할 수 있었으며, VTEOS 2.0 phr에서 가장 우수한 내유성을 나타내었다. VTEOS 미첨가 시보다 경도 하락폭이 크게 낮았으며, 파단신율 변화율은 약 2배 이상 감소하였다. 체적변화율 역시 ASTM NO. 1 오일에서 약 23% 감소하였으며, ASTM NO. 3 오일에서 약 18% 감소하였다.
- 반발탄성 역시 VTEOS의 함량이 증가될수록 우수하였으며, VTEOS 1.0 phr 이상부터는 크게 증가하지 않았다. 그러나 VTEOS 미첨가와 비교하였을 때 VTEOS 2.0 phr 첨가 시 약 24% 증가됨을 확인할 수 있었다.
- 압축 영구줄임률은 VTEOS가 증가될수록 낮은 측정값을 확인할 수 있었다. VTEOS가 2.0 phr일 때 가장 우수한 저압축 영구줄임률이 측정되었다. VTEOS 미첨가와 비교하면 약 2.5배 이상 감소하였으며, VTEOS 1.0 phr 첨가 때는 약 2배 감소하였다.
- 가교시험 결과 역시 VTEOS가 증가될수록 최대토크값(MH)과 가교밀도가 크게 향상되었다. VTEOS 미첨가와 VTEOS 2.0 phr 첨가 시의 결과를 비교하면 가교밀도 증가에 따른 ΔT 는 약 34% 증가되었으며, 최대토크값(MH)은 약 23% 증가함을 확인할 수 있었다. 팽

윤법에 의한 가교밀도는 VTEOS 0.5 phr 첨가 시 급격하게 증가하여 2.5 phr까지 계속 증가하였으나 2.0 phr 이상에서는 증가폭이 낮았다.

감사의 글: 이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업 (10037176)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. C. Caprino and R. F. Macander, *Rubber Technology*, 3rd Ed., M. Morton, Editor, Van Nostrand Reinhold, New York, Ch. 13 (1987)
2. E. L. Warrick, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 909 (1976).
3. F. M. Lewis, *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 1222 (1962).
4. W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, 2nd Ed., Academic Press, New York, p. 305 (1968).
5. K. E. Polmanteer, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 1051 (1981).
6. K. E. Polmanteer, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 470 (1988).
7. S. Lee and J. S. Song, *Elastom. Compos.*, **44**, 2 (2009).
8. B. Boonstra, H. Cochrane, and E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 558 (1975).
9. D. W. Southwart, *Polymer*, **17**, 147 (1976).
10. D. S. Bang, H. S. Kye, U. R. Cho, B. G. Min, and K. C. Shin, *Elastom. Compos.*, **44**, 1 (2009).
11. A. S. Patole, S. P. Patole, M. H. Song, J. Y. Yoon, J. Kim, and T. H. Kim, *Elastom. Compos.*, **44**, 34 (2009).
12. A. Yim, R. S. Chahal, and L. E. St. Pierre, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 583 (1973).
13. J. P. Allen, *Elastomerics*, **115**, 35 (1983).
14. R. K. Iler, *The Colloid Chemistry and Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, New York, p. 234 (1955).
15. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
16. P. Vondracek and M. Schatz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3211 (1977).
17. G. L. Wituchi, *J. Coat. Technol.*, **65**, 57 (1993).
18. B. M. Vogel, D. M. DeLongchamp, C. M. Mahoney, L. A. Lucas, D. A. Fischer, and E. K. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 1789 (2008).
19. H. Kim, H.-G. Kim, S. Kim, and S. S. Ki, *J. Membrane Sci.*, **344**, 211 (2009).
20. K. T. Love, B. K. Nicholson, J. A. Lloyd, R. A. Franich, R. P. Kibblewhite, and S. D. Mansfield, *Compos. Part A*, **39**, 1815 (2008).
21. C. Yoon, J. Lee, D. Bang, J. Won, I. Jang, and W. Park, *Elastom. Compos.*, **45**, 87 (2010).
22. E. S. Kim, E. J. Kim, T. H. Lee, and J. S. Yoon, *Elastom. Compos.*, **45**, 260 (2009).
23. P. J. Flory and J. Rehner, Jr., *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
24. G. Kraus, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 861 (1963).
25. S. E. Shim and A. I. Isayev, *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 303 (2001).