Elastomers and Composites
Vol. 56, No. 4, pp. 209~216 (December 2021)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2021.56.4.209

Effect of Phenyl Vinyl Methyl Silicone (PVMQ) on Low Temperature Sealing Performance of Fluorosilicone Composites

Jin Hyok Lee[*,], Jong Woo Bae[**], Myoung Chan Choi[**], Yu-Mi Yun[**], and Nam-Ju Jo[*,†]**

[*]*Department of Polymer Engineering, Pusan National University, 2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-Gu, Busan 46241, Republic of Korea*
[**]*Rubber Research Division, Korea Institute of Footwear & Leather Technology, 152 Danggamseo-ro, Busanjin-gu, Busan 47154, Republic of Korea*

(Received October 19, 2021, Revised November 15, 2021, Accepted November 22, 2021)

Abstract: In this study, we observed the mechanical properties, thermal stability, and low temperature sealing performance of fluorosilicone elastic composites. When the blend ratio of Phenyl vinyl methyl silicone (PVMQ) was increased, the tensile strength, modulus at 100%, and compression set were decreased. The thermal stability of fluorosilicone elastic composites showed a similar tendency. These were caused by poorer green strength of PVMQ than Fluorosilicone rubber (FVMQ). The change in the tensile strength and elongation at -40°C showed a decreasing tendency with increasing PVMQ blend ratio. By increasing the PVMQ blend ratio, low-temperature performance was improved. The Dynamic mechanical analysis (DMA) results showed that T_g was decreased and low-temperature performance was improved with increasing PVMQ blend ratio. However tanδ was decreased becaused of the poor green strength and elasticity of PVMQ. From a hysteresis loss at -40°C, the hysteresis loss value was increased and fluorosilicone elastic composites showed the decreasing tendency of elasticity with increasing PVMQ blend ratio. From the TR test, TR10 was decreased with increasing PVMQ blend ratio. FS-4 (45% PVMQ blended composites) showed a TR10 of -68.0°C that was 5°C lower than that of FS-1 (100% FVMQ). The gas leakage temperature was decreased with increasing PVMQ blend ratio. The gas leakage temperature of FS-4 was -69.2°C that was 5°C lower than that of FS-1. Caused by the polymer chain started to transfer from a glassy state to a rubbery state and had a mobility of chain under Tg, the gas leakage temperature showed a lower value than T_g. The sealing performance at low temperature was dominated by T_g that directly affected the mobility of the polymer chain.

Keywords: fluorosilicone rubber, phenyl vinyl methyl silicone rubber, elastic composites, low temperature properties, sealing performance at low temperature, glass transition temperature

Introduction

탄성복합재로 구성된 씰링재(Seals)로는 오링, 가스켓, 다이아후램 등이 있으며, 이러한 씰링재는 작동 환경에서 가스 혹은 유체의 누설을 방지하는 역할을 하는 기밀용 부품 소재이다.[1,2] 씰링재는 파이프, 배관의 유체 누수 방지를 위하여 사용하는 범용 부품부터 추진기관, 항공우주, 방위산업 등 국가 핵심 전략 산업 등 다양한 분야에 사용되고 있다.[3]

자동차, 플랜트, 반도체, 항공우주, 방위산업 등 산업의 고도화로 인하여 씰링재에 대한 요구 성능이 증가하고 있는 실정이다. 씰링재에 대한 대표적인 요구 성능으로는 작동 한계 온도가 있다. 작동 한계 온도의 경우 일반적으로 고온에서의 사용을 위한 고내열성이 요구되었으나, 최근에는 저온에서의 기밀 유지 특성인 내한성의 요구도가 증가하고 있다. 일례로 항공우주, 방위산업 분야의 추진기관용 씰링재는 성층권인 고고도의 저온 환경에서 기밀력 유지와 이를 통한 추진력의 원활한 전달 및 성능 유지를 위하여 -66°C 이하의 저온에서의 기밀력 유지가 요구되는 실정이다.

씰링재의 작동 한계 온도는 기재(matrix)의 특성에 좌우되며, 내한성의 경우 기재의 종류에 따른 T_g와 이에 따른 저온에서의 고분자 사슬의 탄성 거동에 의한 기밀력 유지로 보고되고 있다.[4-6] 작동 환경에서의 온도가 씰링재 기재의 T_g 이하로 낮아지게 되면, 씰링재를 구성하는 기재의 고분자 사슬의 운동성이 감소하며 이로 인하여 탄성력과 기밀력(sealing force)이 감소하게 된다. 지속적인 온도의 저하 혹은 한계 이하의 작동온도에서는 씰링재 기재의 운동성이 감소하여 glassy state가 되어 씰링재로써의 기능을 상실하게 된다. 불소실리콘 고무는 내열성이 우수한 실리콘 고무를 불소화 반응을 통하여 합성한 고무로써, 실리콘 고무의 우수한 내열성과 함께 내화학성과 내한성을 개선한 탄성소재이다.[7,8] 하지만 이

[†]Corresponding author E-mail: namjujo@pusan.ac.kr

러한 불소실리콘 고무의 T_g는 -55~60°C로 알려져 있으며, -66°C 이하의 극저온에서의 기밀력 유지에는 한계가 있는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 불소실리콘 탄성복합재에 대하여 내한성이 우수한 것으로 알려져 있는 페닐실리콘 고무(Phenyl vinyl methyl silicone; PVMQ)을 블렌드하고, 페닐실리콘 고무의 블렌드 비율에 따른 불소실리콘 탄성복합재의 내한 거동을 관찰하였다. 불소실리콘 탄성복합재의 내한 거동은 -40°C에서의 기계적 물성, 이력손실 분석, 동역학적 분석을 통한 T_g 분석, TR (Temperature retraction) test를 통한 저온 회복 거동 분석하였다. 그리고 low temperature sealing test를 통한 저온 기밀 한계 온도 분석을 통하여 관찰하였다.[9-11]

Experimental

1. 실험 재료

불소실리콘 고무는 ShinEtsu사(Japan)에서 판매하는 FE271를 주 기재로 사용하였다. 페닐실리콘 고무는 Wacker사(German)에서 생산 판매하는 경도 53A, 영구압축줄음율 28%인 Elastosil R490/55OH를 사용하였다. 퍼옥사이드 가교제는 Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene 구조이며, 가교 활성 온도가 175°C인 Akzo Nobel사(Netherlands)의 Perkadox 14S-FL을 사용하였다. 기타 첨가제는 일반적으로 사용하는 범용 제품을 사용하였다.

2. 배합 설계

페닐실리콘 고무 블렌드에 따른 불소실리콘 탄성복합재의 내한성 변화 관찰을 위한 설계 배합을 Table 1에 나타내었다. 페닐실리콘 고무의 함량은 0~45 wt%로 조절하여 설계하였다. 퍼옥사이드 가교제와 안료는 동일하게 설계하였다.

3. 샘플 제조

3.1. 컴파운딩

불소실리콘 고무와 페닐실리콘 고무의 블렌드 컴파운드를 8 inch open twin-roll에서 가공하였다. 불소실리콘 고무와 페닐실리콘 고무의 점착성과 가공성을 고려하여 open twin-roll의 온도는 60°C, 속도는 25 rpm으로 설정하였다. 컴파운딩은 1) 주기재인 불소실리콘 고무를 약 2분간 roll mixing을 통하여 연화시킨 후, 2) 페닐실리콘 고무를 투입하여 약 5분간 분산 가공하였다. 3) 배합 설계상의 안료를 첨가하여 3분간 분산 가공하였으며, 4) 마지막으로 퍼옥사이드 가교제를 첨가 분산시킴으로써 FMB (Final Mater Batch) 제조하였다.

Table 1. The Formulation of Fluorosilicone Elastic Composites

	FS-1	FS-2	FS-3	FS-4
FE 271U	100	85	70	55
ELASTOSIL R490/55 OH	0	15	30	45
KE-COLOR-BR	0.5	0.5	0.5	0.5
Perkadox 14S-FL	0.5	0.5	0.5	0.5

3.2. 시편 제조

불소실리콘 탄성복합재는 가압 프레스 성형을 통하여 제조하였다. 가압 프레스는 대경정밀(대한민국) 고무용 성형 프레스를 사용하였으며, 170°C에서 10분간 가압하여 시편을 제조하였다.

3.3. 후 가교(Post-cure)

시편 제조 시 미반응 잔류 가교제에 대한 후 가교를 위하여 대류오븐을 이용하여 열 처리하였다. A-Sung Tester (South Korea)의 AS-F0-05 모델의 대류오븐을 사용하였으며, 200°C에서 4시간 조건으로 열처리하였다. 대류오븐의 실제 온도와 게이지 온도를 비교한 결과, 온도 오차는 ±1°C 미만으로 나타났다.

4. 특성분석

기계적강도 쇼어 경도는 KS M 6518에 의거하여 2 mm 정도 두께의 평평한 시트 형태 가황물 3장을 적층하여 6 mm 이상 두께의 시험편을 제작하였다. A형 듀로미터 경도계를 사용하여 시험편 위의 다른 위치에서 5회 경도를 측정하고 최대/최소값을 제외한 평균값으로 구하였다. 인장시험은 KS M 6518에 의거하여 시트형태의 가황물을 아령(dumb-bell) 모양의 시편(평행부분의 너비: 5 mm, 평행부분의 길이: 20 mm, 평행부분의 두께: 2 mm, 신장율 게이지간의 길이: 20 mm)으로 제작하고, 만능시험기(Universal testing machine, model: DUT-500CM, Daekyung Engineering, Korea)를 사용하여 상온에서 500 mm/min의 속도로 모듈러스, 인장강도, 파단 신장률을 측정하였다. 이때 각 5개의 시험편에 대하여 시험을 하였으며 계산된 각각의 측정값은 최대/최소값을 제외한 평균값으로 분석하였다.

4.1. 내열성

열 노화에 따른 불소실리콘 탄성복합재의 인장강도와 신장율 변화를 관찰하여 내열성을 평가하였다. 열 노화 조건은 200°C에서 70시간이었으며, 열 노화 후의 인장강도와 신장율 측정은 기계적강도 측정법과 동일한 조건에서 측정하였다.

4.2. 내한성

저온에서의 불소실리콘 탄성복합재의 인장강도와 신장율

변화를 관찰하여 내한성을 평가하였다. 내한성 분석은 -40°C에서 분석하였으며, 시편 장착 후 온도 평형을 위하여 1시간 동안 보관 후 측정하여 저온 물성을 분석하였다. 저온에서의 인장강도와 신장율 측정은 기계적강도 측정법과 동일한 조건에서 측정하였다.

4.3. 동역학적 분석

60 mm×12 mm×2.5 mm 크기의 시편을 dynamic mechanical analyzer (TA instrument, model: Q800, U.S.A)를 이용하여 동특성을 분석하였다. -100~60°C까지 5°C/min의 승온 속도로 1Hz의 frequency로 질소 분위기하에서 분석하였다.

4.4. TR test

불소실리콘 탄성복합재의 점탄성 특성을 분석하기 위하여 ASTM D 1329 규격에 준하여 TR (Temperature Retraction) 특성을 분석하였다. TR 측정은 EKT-TR100 (Ektron Tek Co., Ltd, U.S.A.)을 사용하였으며, 다음의 절차에 따라 측정하였다. 1) 시편을 50% 신장 변형 시킨 후, 2) -70°C로 냉각하였다. 3) 이후 승온에 따른 시편의 회복 거동을 측정 분석하였다.

4.5. 이력손실 test

아령(dumb-bell) 모양의 시편(평행부분의 너비: 5 mm, 평행부분의 길이: 20 mm, 평행부분의 두께: 2 mm, 신장율 게이지간의 거리: 20 mm)으로 제작하고, 만능시험기(Universal testing machine, model: DUT-500CM, Daekyung Engineering, Korea)를 사용하여 측정하였다. 저온에서의 이력손실 측정을 위하여 -40°C에서 500 mm/min의 속도로 측정하였다. Mullin's effect에 의한 stress decay를 고려하여 5회 반복 측정하였으며, 변형율은 25%로 고정 평가하였다.

4.6. 저온기밀성측정

불소실리콘 탄성복합재의 저온 기밀성을 저온 기밀 측정기를 이용하여 관찰하였다. 본 연구에서 자체 제작한 저온 기밀 측정기를 다음의 Figure 1에 나타내었다. 저온 기밀 시험은 다음의 절차에 따라 측정하였다. 1) 불소실리콘 탄성복합재를 기밀 측정 지그(Part 1)에 장착 한 후, 2) 1,800 psi 압력의 질소 가스를 Line 1에 공급하였다. 3) 이후, 기밀 측정 지그의 온도를 -2°C/min의 속도로 -70°C까지 냉각하였다. 4) 냉각 공정 중 저온 기밀성 저하에 의한 leak 발생시, 질소 가스는 Line 2를 통하여 배출된다. 이때 Line 2에 장착된 mass flow meter의 peak 변화를 통하여 leak 발생을 확인하고 해당 온도를 기록하였다.

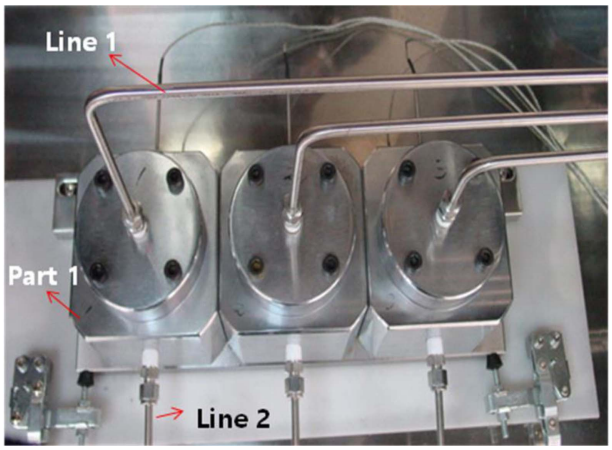

Figure 1. Low temperature sealing tester.

Result and Discussion

1. 기계적 강도

페닐실리콘 고무 블렌드에 따른 불소실리콘 탄성복합재의 기계적 강도분석 결과를 다음의 Table 2에 나타내었다. 불소실리콘 탄성복합재의 경도는 페닐실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 페닐실리콘 고무를 45% 첨가시 경도 감소는 2pts로 매우 작게 나타났다. 본 연구에서 성형한 페닐실리콘 고무 함량별 불소실리콘 탄성복합재는 경도가 71~73A로 유사한 범위의 값을 갖기 때문에 기계

Table 2. Mechanical Properties of Fluorosilicone Elastic Composites with Various PVMQ Lend Ratio

	FS-1	FS-2	FS-3	FS-4
Hardness (Shore A)	73	73	72	71
Sp. Gr. (-)	1.51	1.50	1.51	1.51
Tensile strength (kgf/cm^2)	91.1	85.9	77.3	76.3
Elongation (%)	203	207	213	220
Modulus at 100% (kgf/cm^2)	49.6	44.2	42.5	36.0
Tear strength (kgf/cm)	29.0	29.1	31.8	29.9
Compression set (%)	4.6	6.2	7.2	8.8
Change of hardness after thermal aging (pts)	0	+1	+2	+3
Change of tensile strength after thermal aging (%)	-8.0	-8.9	-10.2	-18.9
Change of elongation after thermal aging (%)	-14.7	-19.7	-22.9	-26.0

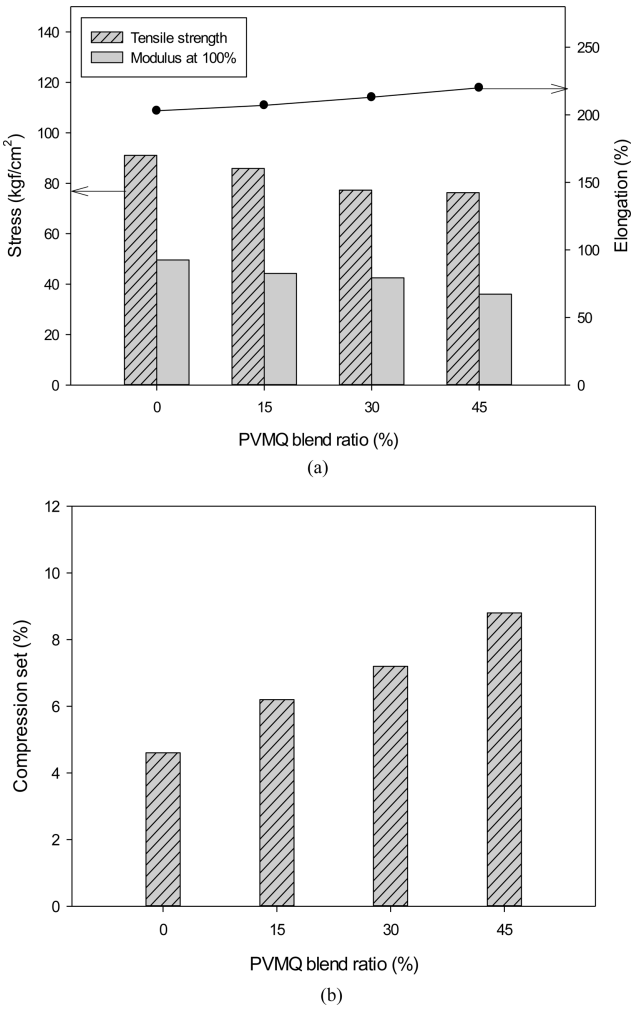

Figure 2. Change of mechanical properties of fluorosilicone elastic composites according to PVMQ blend ratio; (a) tensile strength, modulus at 100% and elongation, and (b) compression set.

적 물성, 영구압축줄음율, 내열성, 그리고 내한성 비교 분석에 적합한 것으로 사료된다. 페닐실리콘 고무 함량에 따른 불소실리콘 탄성복합재의 인장강도, 100% 모듈러스, 그리고 신장율 변화를 다음의 Figure 2(a)에 나타내었다. 인장강도와 모듈러스는 페닐실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 신장율은 증가하는 경향을 나타내었다. 페닐실리콘 고무가 45% 첨가된 FS-4의 인장강도와 100% 모듈러스는 각각 76.3 kgf/cm^{2}와 36.0 kgf/cm^{2}로 순수한 불소실리콘 탄성복합재인 FS-1와 비교하여 각각 14.8 kgf/cm^{2}과 13.6 kgf/cm^2 감소하였다. 이는 불소실리콘 고무와 비교하여 그린강도가 낮은 페닐실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 불소실리콘 복합소재의 강성이 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 페닐실리콘 고무 함량에 따른 영구압축줄음율 변화를 다음의 Figure 2(b)에 나타내었다. 그린강도가 낮은 페닐실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 영구압축줄음율은 감소하는 경

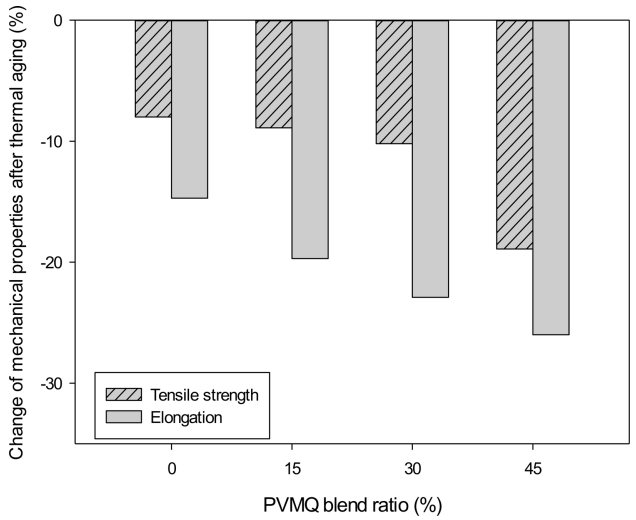

Figure 3. Change of mechanical properties of fluorosilicone elastic composites after thermal aging.

향을 나타내었으며, 페닐실리콘 고무가 45% 첨가된 FS-4의 영구압축줄음율은 8.8%로 순수한 불소실리콘 탄성복합재인 FS-1과 비교하여 4.2% 저하되었다.

2. 내열성

200°C, 70시간의 열 처리 후, 불소실리콘 탄성소재의 인장강도와 신장율 변화율 측정 결과를 다음의 Figure 3에 나타내었다. 페닐실리콘 고무의 블렌드 비율이 증가함에 따라 인장강도와 신장율의 변화율은 증가하는 경향을 나타내었다. 인장강도 변화율의 경우, 불소실리콘 고무 100%인 FS-1은 -8.0%의 변화율을 나타내었으나 페닐실리콘 고무 45% 블렌드한 FS-4는 -18.9%로 10.9% 증가하였다. 신장율의 경우, FS-1이 -14.7%의 변화를 나타내었으나, FS-4는 -26.0%의 변화율로 11.3% 증가하였다. 내열성이 우수한 불소실리콘 고무의 함량이 감소함에 따라 고온에서의 열 노화에 의한 chain scission phenomenon으로 인하여 기계적 강도와 내열성이 감소하는 것으로 사료된다.

3. 내한성

-40°C에서의 불소실리콘 탄성소재의 인장강도와 신장율 변화율 측정 결과를 다음의 Figure 4에 나타내었다. 페닐실리콘 고무의 블렌드 비율이 증가함에 따라 인장강도와 신장율의 변화율은 감소하는 경향을 나타내었다. 인장강도의 경우, 불소실리콘 고무 100%인 FS-1은 -20.6%의 변화율을 나타내었으나, 페닐실리콘 고무 45%인 FS-4는 -12.8%로 7.8% 감소하였다. 신장율은 FS-1이 -32.6%의 변화를 나타내었으나, FS-4는 -27.8%의 변화율로 4.8% 감소하였다. 내한성이 우수한 페닐

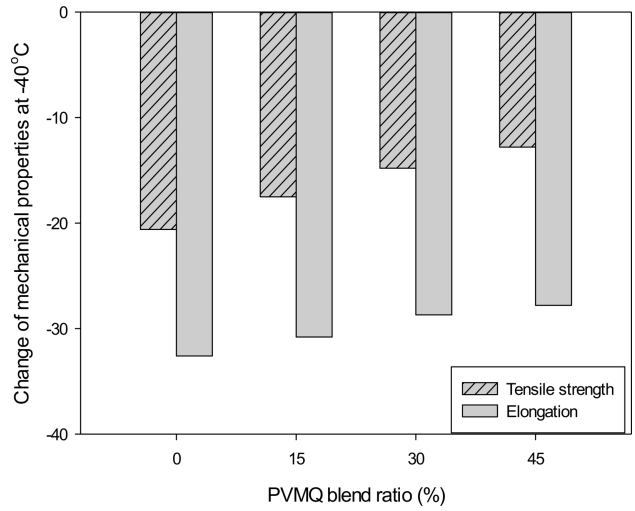

Figure 4. Change of mechanical properties of fluorosilicone elastic composites at -40°C.

실리콘 고무의 블렌드 비율이 증가함에 따라 저온에서의 고분자 사슬의 탄성 거동 저하가 감소됨에 따라 기계적 강도의 변화율이 감소하고 내한성이 향상되는 것으로 사료된다.

4. 동역학적 분석

불소실리콘 탄성복합재의 페닐실리콘 고무 블렌드 비율에 따른 동역학적 분석 결과를 다음의 Figure 5와 Table 3에 나타내었다. 페닐실리콘 고무 블렌드 비율이 증가함에 따라 T_g는 감소하는 경향을 나타내며, 페닐실리콘 고무 45%인 FS-4의 T_g는 -61.7°C로 FS-1과 비교하여 3.4°C 감소하였다. 페닐실리콘 고무의 T_g가 낮고 내한성이 불소실리콘 고무 보다 우수하여, 페닐실리콘 고무의 블렌드 비율이 증가함에 따라 불소실리콘 탄성복합재의 T_g가 감소하였다. 반면, tanδ에는 페

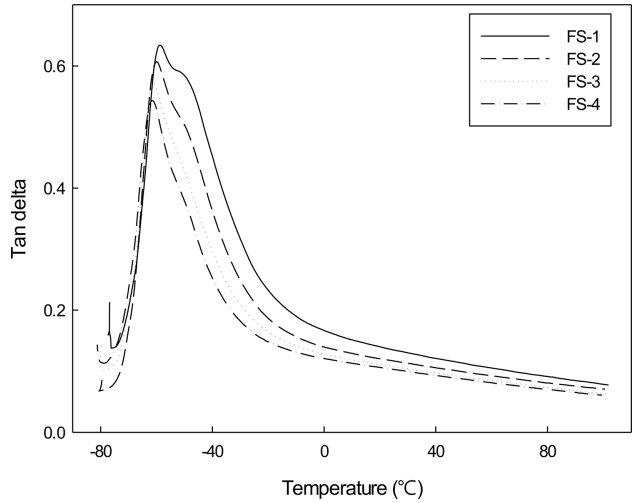

Figure 5. Temperature dependence of dynamic viscoelastic properties of fluorosilicone elastic composites with various PVMQ blend ratio.

Table 3. DMA Analysis Result of Fluorosilicone Elastic Composties with Various PVMQ Blend Ratio

	FS-1	FS-2	FS-3	FS-4
T_g (°C)	-58.3	-59.6	-60.9	-61.7
Tanδ (-)	0.63	0.60	0.58	0.54

닐실리콘 고무의 블렌드 비율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 페닐실리콘 고무의 불소실리콘 고무 대비 낮은 탄성 거동 특성에 기인하며, 100% 모듈러스, 영구압축줄음율 경향과 동일함을 알 수 있다.

5. 이력손실

-40°C에서 불소실리콘 탄성복합재의 이력손실 측정 결과를 다음의 Figure 6에 나타내었다. 불소실리콘 100%인 FS-1의 5회 반복 측정 결과를 Figure 6(a)에 나타내었다. 1회 측정시 strain 50%에서의 stress는 23.2 kgf/cm^{2}을 나타내었다. 2회와

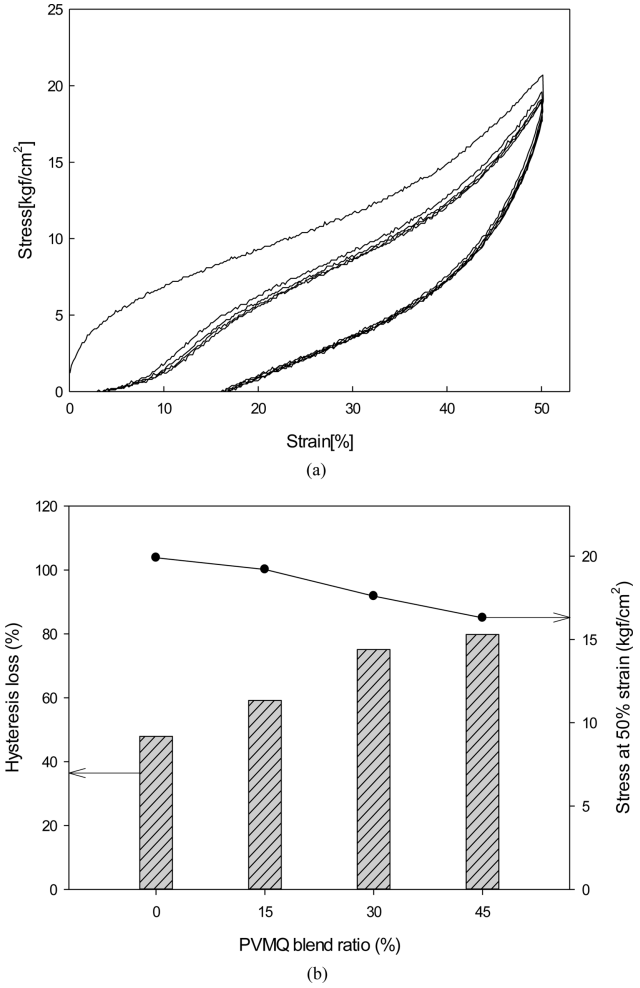

Figure 6. Temperature dependence of dynamic viscoelastic properties of fluorosilicone elastic composites with various PVMQ blend ratio.

3회 측정시의 strain 50%에서의 stress는 각각 21.3 kgf/cm^2, 20.4 kgf/cm^{2}으로 나타났다. 이러한 반복 측정에 따른 stress decay phenomenon은 외력 및 변형에 의한 불소실리콘 고무 사슬의 재배열에 의한 것으로 Mullin's effect에 기인한 것으로 사료된다. 이러한 stress decay phenomenon은 반복 측정 횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 3회 측정 이후에는 0.8 kgf/cm^2 이하로 미미한 영향을 나타내었다. 따라서 각 불소실리콘 탄성복합재의 이력손실은 3회 측정 결과를 기준으로 비교 분석하였다. -40°C에서의 불소실리콘 탄성소재의 이력손실 측정 결과를 Figure 6(b)에 나타내었다. 불소실리콘 탄성복합재의 페닐실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 strain 50%에서의 stress는 감소하는 경향을 나타내었다. 불소실리콘 100%인 FS-1은 19.9 kgf/cm^{2}을 나타내었으며, 페닐실리콘 고무 블렌드 비율이 45%인 FS-4의 stress는 16.3 kgf/cm^{2}으로 FS-1 대비 18.1% 감소하였다. 기계적 강도 측정 결과에서의 페닐실리콘 고무의 함량 증가에 따른 인장강도와 100% 모듈러스 감소 결과와 동일한 경향으로, 페닐실리콘 고무의 그린강도가 불소실리콘 고무 보다 낮기 때문으로 사료된다. 페닐실리콘의 함량이 증가함에 따라 이력손실은 증가하는 경향을 나타내었다. 페닐실리콘 고무 45%인 FS-4는 FS-1 보다 64.6% 증가한 이력손실 값을 나타내었다. 이는 페닐실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 저온 탄성이 감소하기 때문으로 사료된다. 따라서, 페닐실리콘 고무 블렌드를 통한 불소실리콘 탄성복합재 설계는 페닐실리콘 고무의 낮은 T_g와 내한성을 통하여 저온에서의 기밀을 향상시키지만, 저온 회복 속도와 탄성은 상대적으로 감소하는 것으로 사료된다.

6. TR Test

불소실리콘 탄성복합재의 TR test를 통한 저온 탄성 회복 결과를 다음의 Figure 7에 나타내었다. 초기 저온 탄성 회복을 나타내는 TR10은 페닐실리콘 고무 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 페닐실리콘 고무를 45% 첨가한 FS-4의 TR10은 -68.0°C로, 순수한 불소실리콘 탄성복합재(FS-1)와 비교하여 6.1°C 낮은 온도에서 탄성 회복이 이루어졌다. 탄성 회복 70%인 TR70 역시 TR10과 동일한 경향을 나타내었으며, FS-4의 TR70은 -32.4°C로 FS-1과 비교하여 7.8°C 낮은 온도에서 탄성 회복 거동을 나타내었다. 이는 T_g가 낮고 내한성이 우수한 페닐실리콘 고무 첨가량이 증가함에 따라 저온 특성이 개선되기 때문인 것으로 사료된다. 불소실리콘 탄성복합재의 저온 회복 거동은 -38.0°C를 기점으로 서로 다른 회복 거동을 나타내었다. -38°C 이하의 Region 1에서는 balleric한 형태의 회복 거동을 나타내며, 이러한 회복 거동은 페닐실리콘 고무의 함량이 증가할수록 뚜렷하게 나타났다. -38°C 이상의 Region 2에서는 concave한 형태의 회복 거동을 나타내며, 페닐실리콘 고무의 함량이 감소할수록 뚜렷하게 나타났다. 불소실리콘 탄성복합재의 TR test 결과와 온도 영역별 회복속도를 계산하여 다음의 Table 4에 나타내었다. Region 1(-38°C) 이하에서 FS-1의 회복 속도는 1.13%/°C인 반면, FS-4의 회복 속도는 1.72%/°C로 52.2% 향상된 회복 속도를 나타내었다. Region 2(-38°C 이상)에서는 FS-1의 회복 속도는 2.70%/°C로 페닐실리콘 고무 45%인 FS-4와 비교하여 114.3% 향상된 회복 속도를 나타내었다. 따라서, -38°C 이하에서는 페닐실리콘 고무의 낮은 T_g와 우수한 내한성에 의하여 저온 회복 거동이 나타나며, -38°C 이상에서는 불소실리콘 고무의 저온 회복 거동과 우수한 탄성에 의한 회복 거동이 지배적임을 알 수 있다.

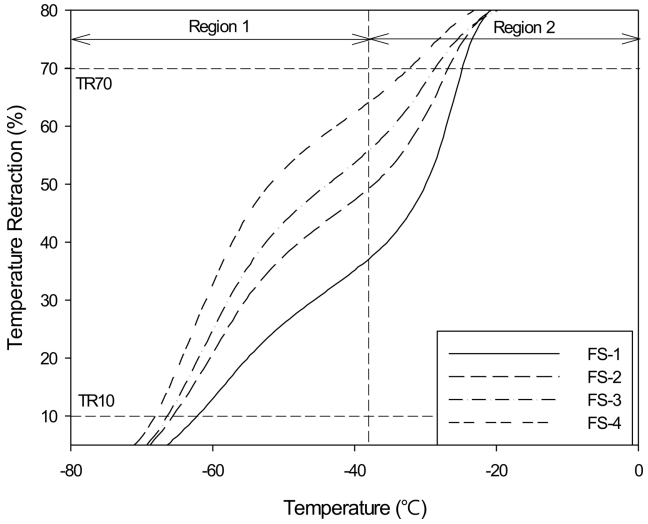

Figure 7. Temperature retraction of fluorosilicone elastic composites with various PVMQ blend ratio.

Table 4. Result of temperature retraction of fluorosilicone elastic composites with various PVMQ blend ratio

	TR10 (°C)	TR70 (°C)	Recovery velocity at region 1 (%/°C)	Recovery velocity at region 2 (%/°C)
FS-1	-62.5	-24.6	1.13	2.70
FS-2	-65.6	-26.4	1.40	1.94
FS-3	-66.5	-28.4	1.58	1.55
FS-4	-68.2	-32.4	1.72	1.26

7. 저온기밀성측정

불소실리콘 탄성복합재의 저온 기밀 특성을 gas leakage tester를 이용하여 평가하였으며, 그 결과를 다음의 Figure 8에 나타내었다. Leak 발생 온도는 페닐실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타내었다. 불소실리콘 고무 100%인 FS-1의 leak 발생온도는 -64.2°C였으며, 페닐실리콘 고무 45% 블렌드한 FS-4의 leak 발생온도는 -69.2°C로 나타났다. 페닐실리콘 고무 45% 첨가시 불소실리콘 탄성복합재의

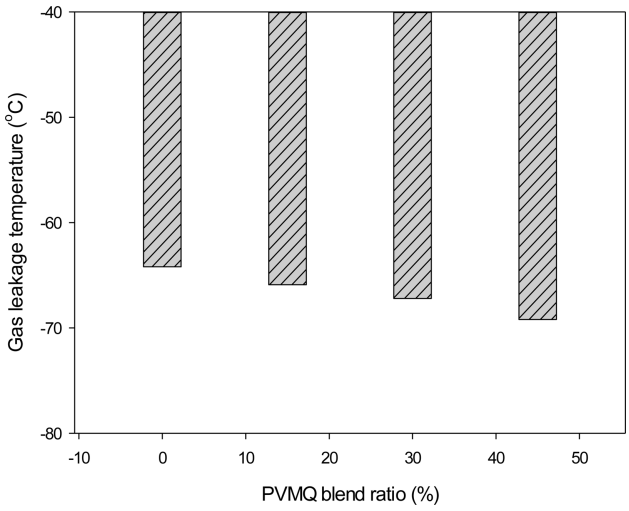

Figure 8. Gas leakage temperature of fluorosilicone elastic composites with various PVMQ blend ratio.

leak 발생 온도는 5.0°C 저하되었다. 불소실리콘 탄성복합재의 leak는 TR10과 T_g 측정값 대비 저온에서 발생하였다. 저온에서 불소실리콘 탄성복합재의 고분자 사슬의 운동성은 T_g 이하의 온도에서 점진적으로 증가하기 시작하며, 이러한 운동성의 증가는 저온에서의 회복 거동으로 나타났다. T_g와 TR10 이하의 온도에서 불소실리콘 탄성복합재의 기밀 특성이 나타나며, T_g와 TR10 이하 온도에서의 고분자 사슬의 운동성 발생과 이로 인한 탄성에 의하여 기밀이 유지되는 것으로 사료된다. 페닐실리콘 고무 블렌드 시 탄성복합재의 저온 회복 속도가 불소실리콘 고무와 비교하여 느린 점을 고려하였을 때, 저온에서의 기밀 특성은 탄성 회복 속도 보다는 T_g에 대한 의존성이 높은 것으로 나타났다. 또한, 페닐실리콘 고무 블렌드를 통하여 불소실리콘 탄성복합재의 내한성 향상과 페닐실리콘 고무 30% 이상 블렌드 시 -66°C 이하에서의 기밀력 유지가 가능함을 확인하였다.

Conclusion

본 연구에서는 페닐실리콘 고무의 블렌드에 따른 불소실리콘 탄성복합재의 기계적 강도, 내열성, 그리고 내한성 변화를 관찰하였다. 페닐실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 인장강도, 100% 모듈러스, 그리고 영구압축줄음율이 저하되는 경향을 나타내었다. 불소실리콘 탄성복합재의 내열성 역시 페닐실리콘 고무의 블렌드 비율이 증가함에 따라 저하되는 경향을 나타내었다. 이러한 기계적 강도와 내열성 저하는 페닐실리콘 고무의 그린강도가 불소실리콘 고무 보다 낮기 때문인 것으로 사료된다. -40°C에서의 인장강도와 신장율 변화는 페닐실리콘 고무의 블렌드 비율이 증가함에 따라 감소하며, 내한성이 향상되었다. 동역학적 분석 결과, 페닐실리콘 고무의 블렌드 비율이 증가함에 따라 T_g가 감소하여 내한성이 개선되는 결과를 나타내었다. 다만 tanδ 값은 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 페닐실리콘 고무의 낮은 탄성에 기인한 것으로 사료된다. -40°C에서의 이력손실 분석 결과, 페닐실리콘 고무의 블렌드 비율이 증가함에 따라 이력손실 값은 증가하며, 불소실리콘 탄성복합재의 탄성은 감소하는 것으로 나타났다. TR test 결과, TR10은 페닐실리콘 고무 블렌드 비율이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 페닐실리콘 고무를 45% 블렌드한 FS-4의 TR10은 -68.0°C로 나타났다. 온도에 따른 불소실리콘 탄성복합재의 회복 거동을 관찰한 결과, -38°C 이하에서는 페닐실리콘 고무의 낮은 T_g와 우수한 내한성에 의하여 저온 회복 거동이 나타나며, -38°C 이상에서는 불소실리콘 고무의 저온 회복 거동과 우수한 탄성에 의한 회복 거동이 지배적으로 나타났다. 저온 가스 기밀 평가 결과, 페닐실리콘 고무의 블렌드 비율이 증가함에 따라 leak 발생 온도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 페닐실리콘 고무 45% 블렌드한 FS-4의 leak 발생 온도는 -69.2°C로 FS-1 대비 5°C 낮게 나타났다. Leak 발생 온도는 TR10과 T_g 보다 낮은 온도에서 발생하는 것으로 나타났다. T_g와 TR10 이하 온도에서의 고분자 사슬의 운동성 발생과 이로 인한 탄성 회복에 의하여 기밀이 유지되는 것으로 사료된다. 페닐실리콘 고무 블렌드 시 탄성복합재의 저온 회복 속도가 불소실리콘 고무와 비교하여 느린 점을 고려하였을 때, 저온에서의 기밀 특성은 탄성 회복 속도 보다는 고분자 사슬의 운동성 증가와 밀접한 T_g에 대한 의존성이 높은 것으로 나타났다.

Acknowledgments

본 연구는 한국산업기술평가관리원의 지원을 받는 산업기술혁신사업(과제번호 20011150)을 통해 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

References

1. P. Warren, A. Douglas, and P. Embury, “Low temperature sealing capability of O-rings: the relationship between laboratory tests and service performance”, Conference on High Performance and Speciality Elastomers (2007).
2. B. Flitney, “How should we rate the temperature capabilities of elastomers”, Sealing Technology, RAPRA (2007).
3. P. Warren, “Low temperature sealing capability of elastomer O-rings”, Head of Materials Engineering (2008).
4. P. Farrow and F. Merli, “New low temperature perfluoroelastomer for effective sealing within the chemical process industries”, 20th International Conference on Fluid Sealing, BHR Group, 189 (2009).
5. D. R. Bronowski, “Performance testing of elastomeric seal materials under low and high temperature conditions”, Sandia

National Laboratories (2000).
6. G. Gee, "The thermodynamic analysis of the effect of pressure on the glass temperature of polystyrene", *Polymers*, **7**, 177 (1966).
7. E. L. Warrick, O. R. Pierce, K. E. Polmanteer, and J. C. Saam, "Current Perspectives on Silicone Rubber Technology", *Rubber Chemistry and Technology*, **52**, 442 (1979).
8. K. E. Polmanteer, "Current Perspectives on Silicone Rubber Technology", *Rubber Chemistry and Technology*, **54**, 1051 (1981).
9. M. Cellina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, "Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behavior due to two competing processes", *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 3, 395 (2005).
10. K. T. Gillen, J. Wise, and R. L. Clough, "General solution for the basic autoxidation scheme", *Polymer Degradation and Stability*, **47**, 1, 149 (1995).
11. K. T. Gillen and R. L. Clough, "Oxygen diffusion effects in thermally aged elastomers", *Polymer Degradation and Stability*, **38**, 47 (1992).