

Carbon Black 첨가에 따른 액상 실리콘 고무(LSR)의 기계적 특성 및 경화 거동 분석

이범주¹.김선주².유형민[†]

한국기술교육대학교 기계공학과¹

Effects of Carbon Black on Mechanical Properties and Curing Behavior of Liquid Silicone Rubber (LSR)

Beom-Joo Lee¹.Seon-Ju Kim².Hyeong-Min Yoo[†]

Department of Mechanical Engineering, Korea University of Technology and Education¹

(Received June 20, 2023 / Revised June 27, 2023 / Accepted June 30, 2023)

Abstract: Liquid silicon rubber (LSR) has fine thermal compatibility and is widely used in various fields such as medical care and automobiles because it is easy to implement products with good fluidity. With the recent development of flexible sensors, the focus has been on manufacturing conductive elastomers, such as silicone as elastic materials, and carbon black, CNT, and graphene are mainly used as nanomaterials that impart conductive phases. In this study, mechanical behavior and curing behavior were measured and analyzed to manufacture a CB-LSR complex by adding Carbon Black to LSR and to identify properties. As a result of the compression test, the elastic modulus tended to increase as carbon black was added. When the swelling test and the compression set test were conducted, the swelling rate tended to decrease as the content of carbon black increased, and the compression set tended to increase. In addition, DSC measurements showed that the total amount of reaction heat increased slightly as the carbon black content increased. It is considered that carbon black was involved in the crosslinking of LSR to increase the crosslinking density and have a positive effect on oil resistance reinforcement.

Key Words: Carbon Black, Differential scanning calorimetry (DSC), Liquid Silicone Rubber (LSR), Mechanical behavior, Thermal behavior

1. 서론

실리콘 고무는 Si-O의 안정된 결합으로 인한 우수한 내열성과 내마모성, 변형 복구 성능, 높은 생체 적합성으로 인하여 자동차, 의료, 식품 등 다양한 산업 분야에서 사용되고 있다¹⁻³. 최근 고무 매트릭스와 전도성 필러로 구성된 전도성 고무 복합체가 웨어러블 전자 장치, 전자 피부 및 유연 센서 분야에서 활발히 연구되고 있으며²⁻⁹, 이 때 고무 매트릭스로는 뛰어난 내열성, 무독성 등의 특성으로 실리콘 고무가 주로 사용되고 있다. 실리콘 고

무의 기계적 물성은 타 고무 대비 열위에 있고, 이는 전도성 고무 복합체의 광범위한 적용을 제한하므로, 기계적 물성을 개선시킨 실리콘 고무 복합체 제조에 대한 연구가 요구되는 상황이다⁴⁻⁸.

전도성 상을 부여하는 필러로 금속 나노 와이어⁸, 액체 금속⁹ 등을 사용하면 복합체의 전기 전도도는 크게 향상시킬 수 있지만, 고무 매트릭스와의 약한 상호작용으로 인하여 기계적 특성을 저하시키며, 고비용으로 인한 재료의 가격이 증가한다. 따라서 카본블랙(Carbon Black), 탄소나노튜브(CNT), 그래핀(Graphene)과 같은 탄소 재료들이 전도성 고무 복합체 제조에 있어 이상적인 필러(Filler)로 채택되어 균일한 분산을 위해 주로 나노 형태로 첨가하여 사용되고 있다¹⁰. 필러 첨가 시 그 양이 과하다면 필러 간 뭉침 현상이 발생하여 재료의

[†]교신저자: yhm2010@koreatech.ac.kr

* 본 논문에 대한 저작권은 저자들에게 있으며 CC BY-NC-SA를 만족하는 조건으로 이용할 수 있습니다.

물성이 균일하지 않을 수 있으므로 분산도를 고려하여 필러의 양을 조절할 필요가 있다⁷⁾.

실리콘 고무 중 액상 실리콘 고무(LSR)는 양호한 유동성으로 인하여 나노 필러를 첨가하고 분산 시키기에 적합한 형태이고, 가황 속도 제어로 인한 제품 구현의 용이성으로 인하여 사출 성형을 통해 고품질 부품의 생산 또한 가능하다. 선행 연구에서는 이중 사출성형 시 온도에 따른 액상 실리콘 고무의 경화 특성을 파악한 바 있으며¹⁵⁾, 액상 실리콘 고무에 카본 블랙을 첨가한 유전체의 전기적 특성을 분석한 바 있다⁶⁾.

이에 본 연구에서는 카본블랙 나노 입자를 필러의 뭉침 현상 및 분산도를 고려하여, 액상 실리콘 고무에 각각 0, 0.5, 1.5, 3wt% 첨가하여 전도성 고무 복합체를 제작(CB-LSR), 기계적 거동 및 경화 거동을 측정하고 분석하고자 한다. 유연 압력 센서 및 개스킷(Gasket)의 적용을 고려하여 압축 시험, 영구압축줄음 시험, 오일 내의 팽윤 시험을 통한 전도성 고무 복합체의 기계적 특성 분석과, 시차주사열량 측정법을 사용하여 카본블랙 이 액체 실리콘 고무에 미친 영향을 파악하기 위한 승온 시 경화 거동을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료 및 장비

본 연구에서는 사용 재료로 액체 실리콘 고무는 KCC사의 SL7220 제품을 사용하였다. A용액과 B용액을 제공받아, B용액에 톨루엔(Toluene)용매를 이용하여 카본 블랙을 분산시킨 후, 톨루엔을 증발시켜 제작된 카본블랙-액상 실리콘 고무 B용액을, LSR A용액과 1:1의 배합비로 배합, 유압 자동가열레스(Automatic Heating Plate)인 Qmesys社의 QM900A를 이용하여 170°C의 온도에서 50bar로 25분간 가압하여 시편을 제작하였다. 카본블랙은 Sigma Aldrich社의 CAS 1333-86-4 제품을 사용하였다. 압축시험 시 Testone社의 Uni test MD 만능재료 시험기(UTM)를 이용하였고, LSR의 경화 거동 분석을 위해 TA Instruments社의 Discovery DSC 25 제품을 사용하여 동적 스캐닝(Dynamic Scanning)분석을 수행하였다.



Fig. 1 Liquid silicone rubber (SL 7220), Carbon Black sample (CAS 1333 86 4)



Fig. 2 Automatic heating plate (QM900A), Compression set test specimen

2.2. 압축 시험

ASTM D-695 규격에 따라 10kN 만능 재료 시험기(UTM)를 이용하여 압축시험을 진행하였다.

2.3. 팽윤 시험

ASTM D-471 규격에 따라 진행하였다. 70°C의 모터 오일 속에 30x5x2 mm크기의 시편을 24시간 위치하여 팽윤시켰고, 시편을 꺼낸 뒤 상온의 깨끗한 모터 오일에 30~60분간 식힌 후 여과지로 잔여 모터 오일을 닦은 뒤 무게를 처음과 비교하여 팽윤율을 구하였다. 팽윤율을 구하기 위한 계산식은 다음과 같다.

$$\text{팽윤율} : Q\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

(M_0, M_t : 시험 전 후의 중량)

2.4. 영구압축줄음 시험

ASTM D-397 규격에 따라 진행하였다. 직경 29mm, 두께 12.5mm의 샘플을 준비, 9.5mm 간격의 스페이서에 위치시킨 후 70°C의 온도로 24h 오븐에 압축을 가한 뒤, 스페이서 제거 후 30분 뒤에 최종 두께로 영구압축줄음을 통한 탄성 회복력을

측정하였다. 영구압축줄음율을 구하기 위한 계산식은 다음과 같다.

$$\text{영구압축줄음율} : C\% = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_s} \times 100 \quad (2)$$

(t_0, t_1, t_s : 시험 전 후 두께, 스페이서 간격)

2.5 시차주사열량 분석법

카본블랙 첨가량에 따른 액상 실리콘 고무의 완전 경화가 이루어졌을 때 총반응열량을 파악하기 위해 상온 (25°C)에서 200°C까지 액상 실리콘 고무의 열유속(heat flow) (W/g)를 나타내는 동적 스캐닝을 일정한 승온 속도 10°C/min으로 각각 수행하였다. 액상 실리콘 고무는 열경화성 수지로 경화 반응 중에 열을 방출하므로, 본 실험의 시차주사열량 측정 결과 그래프에서 반응 피크의 면적을 이용하여 아래와 같이 총반응열량을 구할 수 있다.

$$\text{총반응열량} : H_{total} = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{dQ(t)}{dt} \right) dt \quad (3)$$

위 식에서 t_1, t_2, t_n 는 각각 반응 피크의 시작 시간, 반응 피크의 종료 시간, 특정 시점의 시간을 나타내고, $\frac{dQ(t)}{dt}$ 특정 시간(t)에서의 열유속을 나타낸다. 위 식을 통해 각 DSC 결과 그래프에서 총반응열량을 계산하여 카본블랙이 액상 실리콘 고무의 경화에 미친 영향을 파악할 수 있다.

3. 실험 결과 및 분석

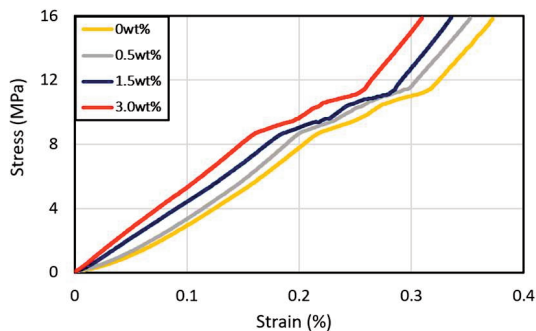


Fig. 3 Compression test results of UTM of LSR under different Carbon black content conditions

액상실리콘고무와 같은 탄성 중합체의 경우, 순간적으로 발생하는 초기 탄성 변형 및 시간에 따른 점성 변형을 모두 관찰하는 것이 중요하다¹⁴⁾. 그중 시간에 따른 점성 변형은 영구압축줄음 시험으로 진행하였고, 초기 탄성 변형 시험을 진행하기 위하여 압축시험을 진행했다. 데이터는 경향 파악을 위하여 세 번의 시험을 통한 중간 데이터를 선정하였다. 압축시험 결과는 Fig.3과 같다. 모든 시편이 선형-탄성영역을 지나 평균 8.5~8.7Mpa에서 11.4~11.6Mpa의 응력 구간에서 소성변형이 일어났고, 소성 변형 이전의 탄성 변형 구간 데이터를 통해 카본블랙의 첨가량이 증가할수록 탄성계수가 함께 증가함을 table 1에 보였다.

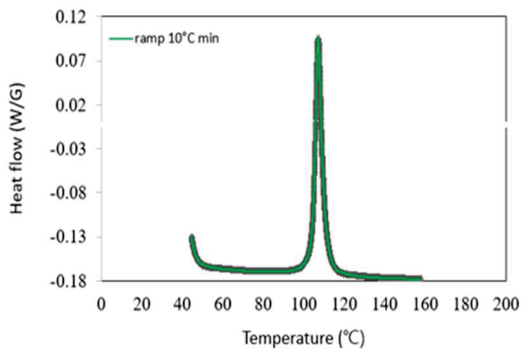
Table 1 Elastic modulus of the LSR under different Carbon black content conditions

Type	Young's Modulus (MPa)
CB 0wt%	39.8578
CB 0.5wt%	43.4170
CB 1.5wt%	48.7222
CB 3wt%	54.3125

모터 오일에서의 팽윤 시험과 영구압축줄음 시험 결과는 table 2와 같다. 데이터는 세 개의 시편 데이터의 평균값을 선정하였고, 카본블랙 첨가량이 증가할 수록, 팽윤율은 카본블랙 1.5wt%까지 감소하다가 3wt%에서 소폭 증가하는 것을 보였다. 이는 1.5wt%까지 카본블랙이 고무 분자 사이의 가교를 도와 내유성 향상에 도움을 주다가, 3wt%에서 뭉침현상 등의 특정한 이유로 내유성이 감소하였다고 볼 수 있다¹²⁾. 영구압축줄음율의 경우, 영구압축줄음율이 낮을수록 탄성 회복력이 좋다는 것을 의미하는데, 카본블랙 함량이 증가할수록 영구압축줄음율은 오히려 증가하는 것으로 보아, 카본블랙이 액상 실리콘 고무의 영구압축줄음율에 대한 보강 효과에는 영향을 미치지 않고, 오히려 탄성 회복력에 관한 기계적 물성을 저하시킬 수도 있다는 점을 파악할 수 있었다.¹¹⁻¹³⁾

Table 2 Swelling Ratio and Compression Set results of the LSR under different Carbon black content conditions

Type	24h Swelling ratio Q%	24h Compression Set C%
CB 0wt%	4.51	4.04
CB 0.5wt%	3.14	4.71
CB 1.5wt%	2.96	5.05
CB 3wt%	3.05	5.72

**Fig.4** LSR Dynamic scanning results of DSC (10°C/min)

시차주사열량계의 동적 스캐닝 결과는 Fig.4와 같다. 그래프에서 볼 수 있듯이 반응 피크는 90°C 부근에서 시작하여 107°C 부근에서 최대 열유속 값을 가지는 것을 알 수 있다. 카본블랙의 함량에 따른 반응 피크값의 변화가 크게 관찰되지 않았기에 가시성을 위하여 10°C/min의 카본블랙을 첨가하지 않은 LSR의 결과를 대표로 나타내었다. 세 번의 시차주사열량 동적 스캐닝을 진행 후 중간 데이터를 이용, 경향을 파악하였다. 식 (3)을 이용하여 총반응열량을 구하였고 그 값은 카본블랙 함량이 증가함에 따라 소폭 증가한다는 것을 알 수 있었다. 이는 카본블랙이 액상 실리콘 고무의 가교에 관여하여 총 반응 열량에 차이가 난 것으로 사료되며²⁾, 구체적인 데이터 값은 table 2에 나타내었다.

Table 3 Total heat of reaction of the LSR under different Carbon black content conditions

Type	Total heat of reaction (J/g)
CB 0wt%	8.0554

CB 0.5wt%	8.1021
CB 1.5wt%	8.2844
CB 3wt%	8.4540

4. 결론

본 연구에서는 실리콘 고무의 기계적 물성 보강 및 전도성 부여를 목적으로 액상 실리콘 고무에 카본블랙을 첨가하였을 때, 변화하는 기계적 특성과 경화 거동을 분석하였다.

카본블랙 첨가량이 증가할수록, 영구압축율은 상승, 즉 탄성 회복력은 감소하였으나, 압축강도 시험 시 탄성계수가 증가하는 경향을 보였고, 팽윤 시험 시 팽윤율이 저하되며 내유성이 상승하는 것으로 나타났다. 시차주사열량계 측정을 통해서 총반응열량이 소폭 상승하는 경향을 보임을 확인했다. 이는 카본블랙의 첨가가 액상 실리콘 고무의 가교 시에 관여하여 가교 밀도가 증가되어 용매가 고무 사이로 침투하는 것을 방해하며, 실리콘의 부족한 내유성과 기계적인 강도를 상승시킨 것으로 보인다.

후기

본 연구는 중소벤처기업부의 2022년도 중소기업 기술혁신개발사업 (과제번호 : S3269454) 지원을 받아 수행 된 연구결과 입니다.

참고문헌

- 1) Thomas S, Stephen R. Rubber nanocomposites: preparation, properties, and applications. Singapore: John Wiley; 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470823477>
- 2) István Muka, Antal Huba, "The Comparison of Solid Silicone Rubber Types Manufactured by Diverse Technologies", Materials Science Forum, Vol. 589, No. 23, pp.123-129,2008. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.589.123>
- 3) Chen Y, Wang L, Wu Z, et al. Super-hydrophobic, durable and cost-effective carbon black/rubber composites for high performance strain sensors. Compos B Eng 2019;

- 176:107358
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107358>
- 4) Chortos A, Liu J, Bao Z. Pursuing prosthetic electronic skin. *Nat. Mater.*, 2016; 15:937–50
<https://doi.org/10.1038/nmat4671>
 - 5) Min SH, Lee GY, Ahn SH. Direct printing of highly sensitive, stretchable, and durable strain sensor based on silver nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes composites. *Compos B Eng* 2019;161:395–401
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.107>
 - 6) Yun YJ, Ju J, Lee JH, Moon SH, Park SJ, Kim YH, Hong WG, Ha DH, Jang H, Lee GH. Highly elastic graphene-based electronics toward electronic skin. *Adv Funct Mater.*, 2017; 27:1701513.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201701513>
 - 7) Liu S, Wang S, Xuan S, Zhang S, Fan X, Jiang H, et al. Highly flexible multilayered e-skins for thermal-magnetic-mechanical triple sensors and intelligent grippers. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(13):15675–85
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b23547.s001>
 - 8) Min SH, Lee GY, Ahn SH. Direct printing of highly sensitive, stretchable, and durable strain sensor based on silver nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes composites. *Compos B Eng* 2019;161:395–401
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.107>
 - 9) Yan J, Malakooti MH, Lu Z, Wang Z, Kazem N, Pan C, Bockstaller MR, Majidi C, Matyjaszewski K. Solution processable liquid metal nanodroplets by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Nat Nanotechnol.*, 2019; 14:684–90.
<https://doi.org/10.1038/s41565-019-0454-6>
 - 10) Kim Y, Zhu J, Yeom B, Di Prima M, Su X, Kim J-G, Yoo SJ, Uher C, Kotov NA. Stretchable nanoparticle conductors with self-organized conductive pathways. *Nature*, 2013; 500:59–63
<https://doi.org/10.1038/nature12401>
 - 11) Mostafa, Ahmed, et al. Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds. *Materials & Design*, 2009, 30.5:1561-1568
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.07.043>
 - 12) Witt, N., Tang, Y., Ye, L. and Fang, L., 2013. Silicone rubber nanocomposites containing a small amount of hybrid fillers with enhanced electrical sensitivity. *Materials & Design*, 45, pp.548-554.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.029>
 - 13) Tchoudakov, R., Breuer, O., Narkis, M., & Siegmann, A. (1996). Conductive polymer blends with low carbon black loading: Polypropylene/polyamide. *Polymer Engineering & Science*, 36(10), 1336-1346.
<https://doi.org/10.1002/pen.10528>
 - 14) “Introduction to Polymer Viscoelasticity”, Montgomery T. Shaw and William J. MacKnight, Wiley-Interscience, 3rd edition (2005)
<https://doi.org/10.1002/0471741833.ch2>
 - 15) Yoo HM, " Analysis of cure behavior of low temperature curing liquid silicone rubber (LSR) for multi-material injection molding", *Design & Manufacturing*, vol.17, no. 1pp.1-6, 2023
[doi:10.22847/ksdme.17.1.202303.001](https://doi.org/10.22847/ksdme.17.1.202303.001)
 - 16) R. Hussain, J. Moxter and V. Hinrichsen, "Influence of temperature and electric field strength on the space charge behavior of liquid silicone rubber with carbon black nanofillers," in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 27, no. 2, pp. 427-432, April 2020
<https://doi.org/10.1109/tdei.2020.008431>
 - 17) Kumar V, Alam MN, Manikkavel A, Song M, Lee DJ, Park SS. Silicone Rubber Composites Reinforced by Carbon Nanofillers and Their Hybrids for Various Applications: A Review. *Polymers (Basel)*. 2021 Jul 15
<https://doi.org/10.3390/polym13142322>

저자 소개

이 범 주(Beom-Joo Lee) [학생회원]



- 2023년 2월: 한국기술교육대학교 기계공학부 (공학학사)
- 2023년 2월~: 한국기술교육대학교 일관대학원 기계공학과 석사과정

< 관심분야 >

복합재료, 복합재료 액상성형 공정 재료 거동 분석

김 선 주(Seon-Ju Kim) [학생회원]



- 2023년 2월: 한국기술교육대학교 기계공학부 (공학학사)
- 2023년 2월~: 한국기술교육대학교 일관대학원 기계공학과 석사과정

< 관심분야 >

항공재료, 복합재료 액상성형 공정

유 형 민(Hyeong-Min Yoo) [정회원]



- 2017년 2월 : 서울대학교 기계항공공학부 (공학박사)
- 2017년 3월~2019년 6월 : 삼성전자 생산 기술연구소 책임연구원(CL3)
- 2019년 7월~2020년 8월 : 한국기계연구원 부설 재료연구소, 선임연구원
- 2020년 9월~현재 한국기술교육대학교 기계공학부, 조교수

< 관심분야 >

복합재료, 복합재료 액상형공정 시뮬레이션 및 금형