

Silicon 고무의 加黃

李 仁 圭*

序 言

Silicon 고무의 가황제로는 유기과산화물을 주로 사용하는데 benzoyl peroxide dichlorobenzoyl peroxide ditertiarybutyl peroxide dicumyl peroxide tertiary butyl perbenzoate 및 기타 여러가지의 가황제는 vinyl methylsiloxane copolymer 나 dimethylsiloxane polymer 나 공히 사용할 수 있는 것들이다.

그러나 이들 각종가황제는 각기 성질상 장단점이 있어서 hardness, tensile strength, elongation, compression set, tear strength 및 shrinkage 등 여러가지 성질에 서로 다른 효과를 주고 있는 것이다. 또한 silicone 고무에 vinyl group 의 유무도 각종 과산화물의 영향을 받고 있는 것이다.

따라서 어느 종류의 가황제를 얼마만큼 사용하느냐 하는 문제는 어느 용도에 어느종류의 silicone 고무를 쓰느냐에 따라서 결정되는 것이다.

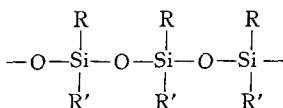
Molding 이나 curing 의 적합한 조건도 역시 마찬가지인 것이다.

근년에 제품업자에 의하여 silicone 고무의 배합기술에 있어서 많은 진보를 가져왔고 silicone polymer 의 활용도가 높아질수록 배합기술상의 많은 자료를 필요로 했고 이들에 관한 몇몇 보문이 이미 발행되어 있기도 하나 다만 여기에서는 현재까지 알려진 가장 효과적인 과산화물 가황제의 비교 평가만을 기술하기로 하였다.

“vulcanization mechanism”

Silicone polymer 는 silicone 과 oxygen 원자가 교대로 배열된 모양의 chain 으로 구성되어 있다.

Si 의 원자중 2 개는 hydrocarbon groups 로 결합되어 있는데 이들 hydrocarbon side chain groups 가 silicone polymer 를 가황하려 할 때의 상대적인 반응성을 좌우하는 것이다.



최초에는 Si-polymer 가 dimethyl siloxane 으로 구성되

어 있었는데 methyl group 은 그 반응도가 늦어서 고무에서도 잘 변화하지 않으므로 기본 축쇄로 아직도 사용하고 있다. 여기에 반응성이 높은 vinyl group 을 약간 도입시킨 결과 polymer 의 가황특성이 개량되었던 것이다.

1953 년초 methylvinyl type 의 polymer 가 소개된 이래 이 type 의 polymer 의 용도는 증가 일로에 서게 되었고 Si-polymer 의 brittle point 를 저하시키기 위하여 소량의 phenyl 기가 도입되었는데 이들 phenyl 기는 가황에 있어서 그 반응성이 극미하므로 이 phenyl 기의 존재는 가황제선택에 별로 영향을 주지 않는다.

Si-rubber 의 peroxide 가황은 free radical mechanism 에 의하여 일어나는데 모든 peroxide 가 동일한 mechanism 에서 가황되나 반응의 정도와 생성된 부산물의 성분에서 차이가 생길뿐이다.

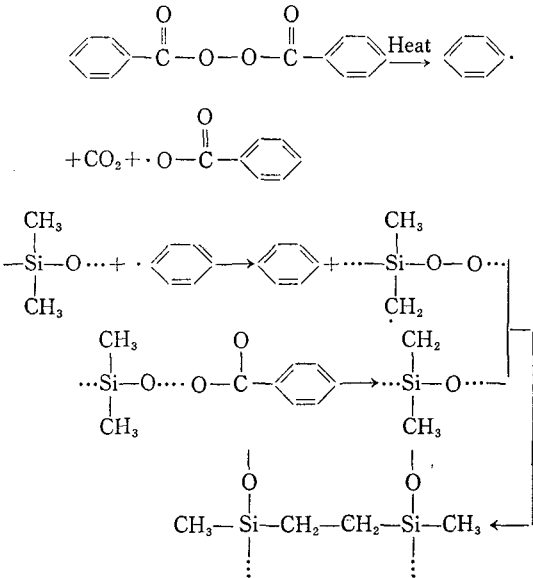
가황반응은 최초 peroxide 의 열분해가 일어나 free radical 을 생성시키는 것으로 이 free radical 의 Si-rubber 의 유기 축쇄의 수소원자를 추출한 후 활성화된 side group 을 서로 결합시켜 가교(架橋)를 형성토록 한다. Si-rubber 에 vinyl 기가 있으면 가황제선택에 있어서 폭을 넓혀주며 table 1. 에 각종 peroxide 의 효과를 비교하여 본다.

Table 1. 각종 peroxide 가 가황에 미치는 영향

종 류	가 황 효 과	
	dimethyl polymer	methyl vinyl polymer
Benzoyl peroxide	good	good
Parachlorobenzoyl peroxide	good	good
Dichlorobenzoyl peroxide	good	good
Tertiarybutyl perbenzoate	fair to good	good
Dicumyl peroxide	fair	good
Tertiarybutyl perphthalic acid	poor	good
Lauroyl peroxide	poor	good
Ditertiarybutyl peroxide	fair to poor	good
Tertiarybutyl diperphthalate	poor	pair to good

* 大東化學 株式會社

Vinyl group 이 들어 있는 polymer 로는 carbon filler 를 사용하여 실제배합을 가능케하며 dicumyl peroxide 나 ditertiarybutyl peroxide 를 가황제로 사용했을 경우 도 carbon 충전으로 인한 성능의 저하가 없는 것이다



이 연구는 최근 다량으로 사용 되고 있는 다음 5종의 peroxide 를 대상으로 한것이다.

- ① Benzoyl peroxide (BP)
- ② 2,4-dichlorobenzoyl peroxide (Cl₂BP)
- ③ Tertiarybutyl perbenzoate (TBPB)
- ④ Ditertiarybutyl peroxide (DTBP)
- ⑤ Dicumyl peroxide (DCP)

Table 2. DCP 와 DTBP 로 가황한 dimethyl polymer 의 성능

condition	Peroxide Parts	D C P			D T B P		
		3	3	5	1	4	5
as molded	H (ShoreA)	15	42	47	Cracked in mold		
	TS (Psi)	120	692	927	-No Vulcanization		
	EL (%)	1100	720	680			
4hrs at 300°F	H	14	53	61	cracked in mold		
	TS	228	541	540	-No Vulcanization		
	EL	700	540	330			
24hrs at 480°F	H	16	52	62	-- --		
	TS	196	374	348			
	EL	520	410	310			

Table 2에 dimethyl polymer 를 dicumyl peroxide 와 ditertiarybutyl peroxide 로 가황시킨 결과를 보였는데 그

결과가 매우 좋지 않다. DTBP 를 사용하였을 때 거의 가황이 일어나지 않았고 DCP 를 사용하니까 가황은 되었으나 가황물의 성능이 빈약하고 보통의 가황온도 에 서도 순식간에 저하되어 버린다.

시 험 방 법

사용된 가황제는 table 3 에 표시한 표준 배합에 의 하고 molding 은 table 4 에 열거된 조건하에서 가황하 되 다음과 같은 주의가 필요하였다.

Scorching 을 방지하기 위하여 roll 온도를 충분히 냉 각시키고 molding pressure 를 높여서 배합물의 가황이 시작되기 전에 충분히 mold 를 충만시킬 수 있도록 했 으며 온도를 가황온도까지 신속히 상승시켜 표면가황 을 충분히 하므로써 peroxide 가 표면에 미치는 영향을 최소한으로 감소시켰다. 모든 test 는 가능한한 ASTM 법에 준했는데

- 1) Tensile strength 와 elongation 은 ASTM D 412-52T
- 2) Tear resistance 는 ASTM D 624-54 (B 형 Die)
- 3) Compression set 는 ASTM D 395-55 method B. (300°F 에서 22hrs 의 constant deflection) 등이며 ASTM 에 준하지 않고 실행한 test 는 다음과 같다.

Table 3. Base compounded.

polymer csilastic 43p or 401	100 parts
Hsil X-303	45 "
Valcanizing agent	Variable

1) Linear shrink 는 1/4'' x 1'' x 8'' 의 시험용 mold 에 서 가황된 specimen 을 사용하였는데 mold 의 8'' side 는 허용차가 ±0.002'' 이내의 것이었다.

Shrinkage 는 shrink bar 의 실제길이와 mold length (8'') 의 차이를 %로써 계산한다.

2) Hot air vulcanization 의 특성은 직경 5/16'' 의 rod 를 압출하여 길이 8'' 씩으로 잘라서 480°F 의 공기환 류식 oven 에 3분간 가황시키고 표면가황상태와 pinhole 의 유무를 관찰하였다.

3) 原肉物의 가황특성은 1'' x 2'' x 2'' 의 mold 로 가 황하여 그 결과를 보았다.

이들 moldings 은 480°F 의 공기환류식 oven 에 직접 넣고 24 시간 후 꺼내서 찌른후 molding 의 중심부분에 어떠한 변화 즉 softness discoloration 또는 porosity 등 을 관찰했다.

Table 4. Conditions for molding up to 1/4 slabs

vulconizing agent	molding time (min)	molding tp (°F)
BP	5	250
Cl ₂ BP	5	240
TBPB	10	300
DTBP	10	340
DCP	10	300

※ 1/4 이상의 molding은 가황시간을 적절히 연장해야 될 것임.

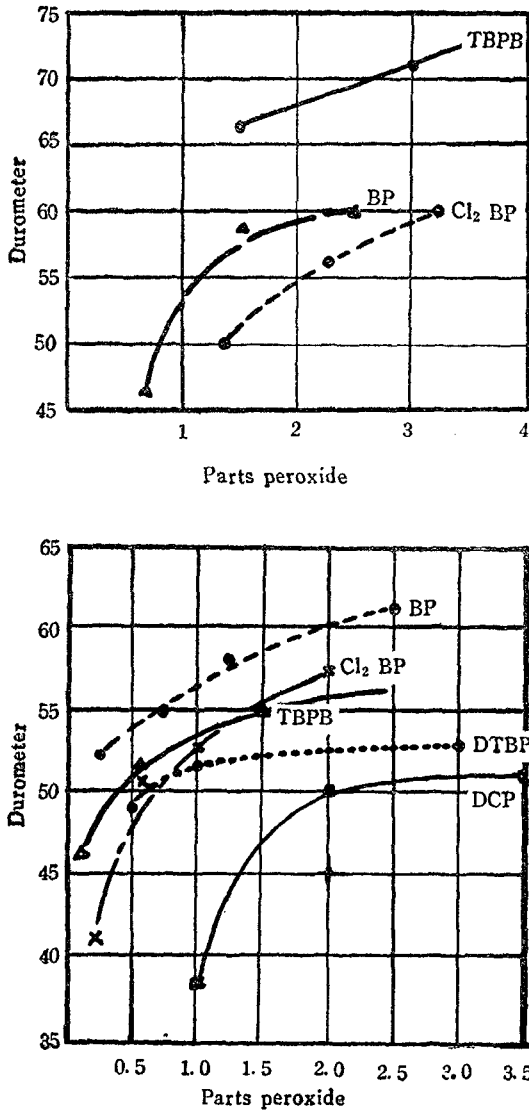


Fig. 1. Effect of type of peroxide on durometer hardness, upper graph for methylvinyl gum: lower graph for dimethyl gum: both polymer compounds cured 24 hours at 480°F.

“가황제가 경도에 미치는 영향”

Fig. 1의 curve에서 보는바와 같이 사용한 peroxide의 type과 양에 따라 durometer 경도에 영향을 주고 있음이 분명하다. fig. 1의 위 graph methylvinyl polymer를 사용했을 때 각 peroxide가 주는 효과를 표시했는데 benzoyl peroxide (BP) dichlorobenzoyl peroxide (Cl₂BP) 및 tertiarybutyl perbenzoate (TBPB)가 가장 높은 durometer hardness를 나타내었고 peroxide의 양은 증가시킴에 따라 배합량이 극히 적은 범위에서는 제외하고 점차적인 정도상승을 보여주고 있다. 그러나 DTBP와 DCP는 모두 사용량에 관계없이 극히 안정된 durometer hardness를 보였는데 이점이 vinyl group에 대한 이들의 특성이라 하겠다. 역시 fig. 1의 아래 graph에는 TBPB가 dimethyl polymer를 사용하였을 때는 BP Cl₂ BP보다도 더 높은 durometer hardness를 보여주고 있다.

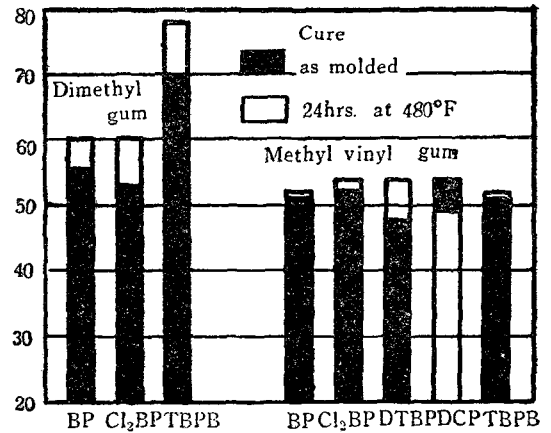


Fig. 2. Effect of curing conditions on durometer hardness, using the amount of peroxide to give maximum tensile strength.

후가황 시간과 온도는 fig. 2에서 보는 바와 같이 methylvinyl polymer 배합 가황물보다 dimethyl polymer에 최종 hardness에 더 크게 영향을 주고 있다.

Ditertiarybutyl peroxide methylvinyl 가황물은 dimethyl polymer의 경우와 유사하게 정도 상승을 보이지만 DCP는 가황시간과 온도를 증가 시킴에 따라 경도가 하강하는 결과를 나타냈다.

“Tensile Strength”

Methylvinyl polymer를 사용하면 peroxide의 양이 적어야 tensile strength가 높아진다. 반면에 그양이 증

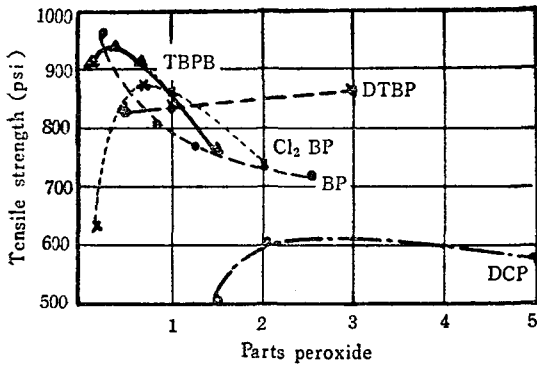


Fig. 3. Effect of type of peroxide on tensile strength. Upper graph for methyl gum: lower graph for dimethyl gum: both polymer compounds cured 24 hrs. at 480°F.

가하면 점차적으로 하강해 된다 fig. 3의 두 graph가 두가지 type의 polymer가 이런 현상에서 나타나는 상이점을 보였다. 아래 graph는 peroxide 양을 증가시키면 tensile strength가 급격히 상승하여 maximum에 이르렀다가 계속 양을 증가시키면 또한 급격히 감소하는 결과를 보였다.

Fig. 4에는 사용된 peroxide 보다 오히려 vinyl group

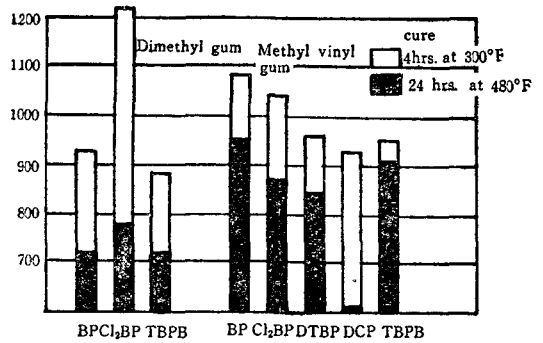


Fig. 4. Tensile strength of dimethyl and methyl vinyl gum compounds at various cures, using the amount of peroxide to give maximum tensile strength.

이 oven cure에 의한 tensile strength에 더욱 큰 변화를 주는 것으로 되어있다. graph에서와 같이 methyl vinyl polymer를 계속 가황시키게 되면 tensile strength 감소율이 현저하게 적은 것이다. 다만 DCP로 가황시킨 methyl vinyl polymer만이 예외로 되어 있다.

“Elongation (%) at break”

각종 peroxide에 따라 methyl vinyl polymer의 절단시 상대적 신장율을 fig. 5에 표시하였다.

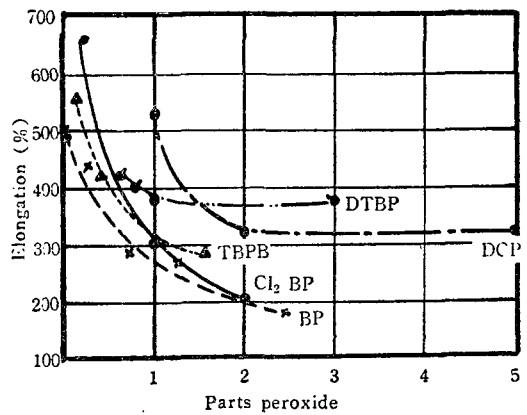


Fig. 5. Effect of type of peroxide on elongation at break for methyl vinyl gum stocks cured 24hrs. at 480°F

여기서 두가지의 양상을 알 수 있는데 benzoyl peroxide dichlorobenzoyl peroxide 및 tertiary butyl perbenzoate의 반응성이 강한 3개 peroxide는 그 양이 증가됨에 따라 급속히 저하하는 비슷한 elongation curve를 갖고 있으며 이들보다 반응성이 약한 DTBP와 DCP는 elongation이 현저히 높으며 양이 증가되어도 그 변화가 비교적 적다는 것이다.

이는 vinyl group의 특성을 재삼 지적해 주는 점이라 하겠다.

Elongation이 급속히 저하함은 methyl polymer를 peroxide량을 증가시켜가며 가황했을 때 일어나는 것이다.

Dimethyl 및 methyl vinyl polymer의 배합물의 elongation이 가황조건 즉 시간과 온도에 따라 어떻게 변화하는가를 fig. 6에 표시하였다.

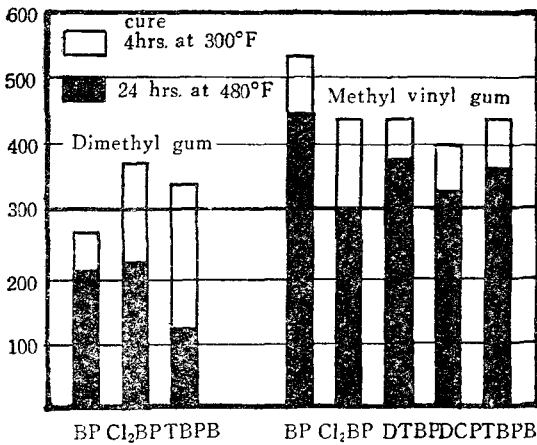


Fig. 6. Elongation at break for dimethyl and methyl vinyl gum stocks for various cures, using the amount of peroxide to give maximum tensile strength.

Tensile strength의 경우와 같이 oven cure를 계속시킬 때의 elongation의 저하는 methylvinyl polymer를 사용하였을 때 현저히 작으며 사용한 peroxide의 type에는 거의 영향을 받지 않는다.

“Compression set”

Dimethyl polymer와 methylvinyl polymer간의 차이라고 하면 compression set에서 커다란 차이가 있음을 알게 된다.

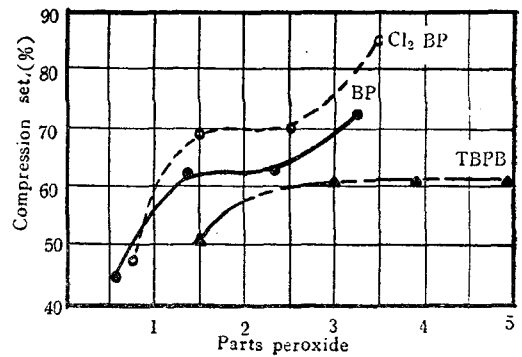
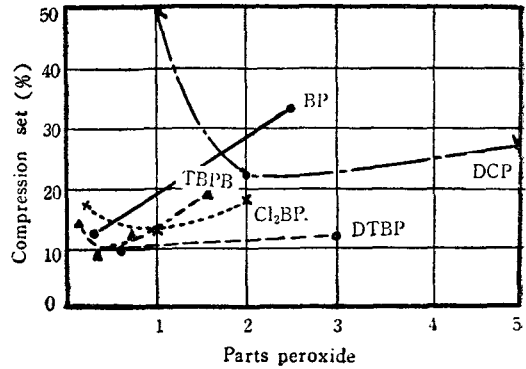


Fig. 7. Effect of type of peroxide on compression set, upper graph methyl vinyl gum stocks: lower graph, dimethyl gum stocks: both stocks cured 24 hrs. at 480°F

만일 compression set가 낮은 것을 원하면 methyl vinyl polymer를 사용해야 할 것이며 높은 compression set를 필요로 한다면 dimethyl polymer를 사용하면 되나 산화제 2수는 같은 유독성 첨가제를 사용해야 하는 단점이 있다.

Fig. 7의 윗 graph에서 보는바와 같이 methylvinyl polymer에 각종 peroxide를 사용하였을 때 소량인 경우 거의 비슷한 compression set를 갖지만 그 양이 증가되면 따라서 상승하게 되고 각 peroxide들간에 많은 차이를 나타내게 된다. BP가 최고치, DTBP가 최저치를 각각 보이고 DTBP는 역시 상당량을 증가시켰

는데도 별로 변화가 없음을 알 수 있다

그 아래 graph에서 보면 dimethyl polymer가 처음은 methylvinyl polymer보다 높은 compression set 값을 갖으나 TBPB를 사용하였을 때를 제외하고는 peroxide 양을 증가시키에 따라 급격히 상승하여 버리는 경향이 있는 것이다

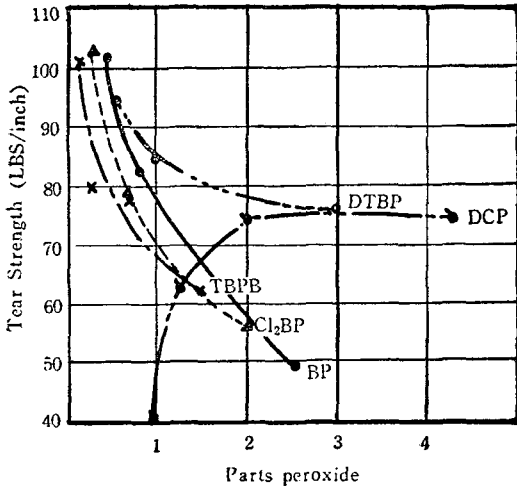


Fig. 8. Effect of type of peroxide on tear strength methyl vinyl gum stocks cured 24hrs. at 480°F.

“Tear Resistance”

각종 peroxide를 변량시켜가며 만든 가황물의 인열 저항을 fig. 8에 보였다. peroxide 양이 적을 때는 거의 비슷한 저항치를 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 BP Cl₂BP 및 TBPB를 사용했을 때 그 량의 증가에 따라 tear strength가 급속히 감소되며 DTBP만은 그 저항율이 제일 적게 나타났다. DCP는 배합량이 적었을 때는 tear resistance도 적지만 2 parts 이상 사용하게 되면 DTBP와 비슷한 인열저항치를 갖게된다.

“Linear Shrinkage”

가황후 Si-polymer의 shrinkage와 관련있는 factor는 여러가지가 있다.

사용한 filler의 종류와 량, 휘발물질로써 손실된양, 기타 배합재료의 열팽창계수, polymer의 종류에 따라 다른 것이다. 각종 peroxide에 의한 shrinkage 정도를 fig. 9에 표시하여 보았다.

Shrinkage는 peroxide종류보다도 오히려 가황온도에 밀접하게 관련되어 있는 것으로 되어있다. 배합물을 가황온도까지 가열해주면 우선 열 팽창이 일어나고 이 팽창된 상태에서 가황반응이 일어나게 된다. 다시 실온

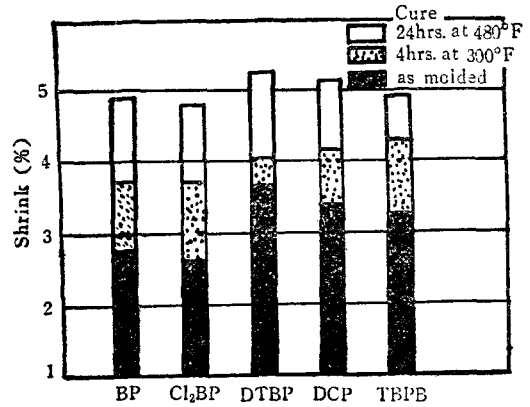


Fig. 9. Effect of curing conditions on shrinkage for methyl vinyl gum stocks, using the amount of peroxide to give maximum tensile strength.

까지 생각하면 가황물은 최초의 미 가황물보다는 shrinkage가 적게 된다. 다시 실온까지 생각하면 가황물은 최초의 미 가황물보다는 shrinkage가 적게된다. 휘발물질이 날아가게 되면 계속해서 shrinkage가 생기게 되나 각종 peroxide 모두 거의 비슷한 정도이다.

peroxide의 양을 변화시켜봐도 이렇다 할 차이가 없다.

“Curing of thick section”

Silicone rubber를 oven-cure할 때 그 단면 두께가 통상 1/2" 이상의 것일 때는 480°F에서 최후 가황을 하기 전에 온도를 점차적으로 상승시켜 주면서 precure를 해야 한다. 만일 이렇게 하지않으면 blowing되고 molding의 중심부에 변색이 일어나게 된다. 이것은 dimethyl polymer를 두꺼운 sample을 만들어 실험한 결과 모두가 그러 했었다. 그러나 methylvinyl polymer 들 썼을 때는 peroxide를 DTBP DCP 어느 것이나 우수한 결과를 얻었다. 위의 peroxide로는 1" 두께까지의 molding도 480°F에서 직접 가황이 가능하였다. 다만 그 molding의 중심부와 표면의 경도가 DTBP의 경우는 7°, DCP의 경우는 3° 정도의 차이 (durometer hardness)가 있었으나 모두 blowing이나 discoloration이 없었다. peroxide의 양도 단 1회 가황하면 아무런 영향을 주지 않았다.

Polymer 100부에 대하여 peroxide 0.6—0.8부의 적은 양만 쓴다면 Cl₂BP로도 상당히 두터운 것을 가황시킬 수도 있다. 이 경우 눈에 띄게 심한 blowing

은 없으나 표면과 molding 중심부와의 경도차이가 약 7° 정도나 되고 중심부의 변화가 일어나게 된다. Cl₂BP 양을 증가시켜 주어도 결과는 악화될 뿐이다.

“Hot Air Vulcanization”

Hot air vulcanization 은 압출제품의 연속 가황방법이고 이는 보통의 연속 가황공정은 달리 insulated wire 나 cable 같이 steam 으로 heating 한 closed tube 보다 오히려 가열된 open tube 에서 가황을 하게된다. 이같은 연속적인 열공기 가황공정은 가황 chamber 내에 압력이 없이 상압하에 진행이 된다.

이 hot air vulcanization 은 모든 종류의 silicone polymer 에 적합하지는 않은 것으로 일반적으로 말하면 methylvinyl polymer 는 보강성 충전제와 보다 강한 peroxide 를 사용했다면 hot air vulcanization 으로 아주 우수한 결과를 낼 수 있다. 이연구의 결과 dimethyl polymer 는 Cl₂BP 를 사용할 때 잔혹 pinhole 의 현상이 잇기는 하나 가장 좋은 결과를 얻었다.

Methylvinyl polymer 를 Cl₂BP 로 가황 시키면 그 결과는 대단히 좋으며 이 배합으로 발포되지 않도록 완전히 가황되었던 것이다. BP 와 TBPB 는 모두 가황상태는 좋으나 약간의 pinhole 이 형성되었다. DTBP 나 DCP 는 모두 이 hot air 방법으로 만족할만한 결과를 내지 못했는데 이는 peroxide 가 가황되기전에 소산(消散)하는 등의 공기에 의한 장애라고 추측된다.

“Carbon Black 充填한 半導性 Silicone rubber”

반도성 silicone rubber 는 carbon black 으로 충전하면 되는데 carbon black 은 Shawingan 100% compressed (Acetylene) black, Stalex R, Vulcan C 및 Vulcan Se 등이 사용된다.

체적고유저항은 500—5,000 Ohm-cm, 표면 고유저항은 150—1,000 Ohm-cm 까지 얻을 수 있으며 정확한 고유저항치는 사용한 충전제가 어느 정도 충전되었는가에에도 의존한다. 전도성 silicone rubber 는 dimethyl polymer 에 excess 의 BP 나 Cl₂BP 를 사용해서 만들수 있지만 실용가치가 없으며 이들 두 peroxide 는 carbon

black 이 존재하면 실온정도에서도 그 효력이 약화되어 버리는 것이다.

오히려 이보다 methyl vinyl polymer 를 사용하면 DCP 나 DTBP 로서도 훨씬 좋은 결과를 얻을 수 있는 것이다. DCP 는 두께가 얇으면 480°F 에서 hot air vulcanization 을 할 수 있다는 점에서 주목할만한 점이라 하겠다.

결 론

이 연구에서 얻은 결과로 보면 현재까지 연구된 어떤 가황제도 silicone rubber 를 어느 목적에나 적합하도록 만족하게 가황시켜 줄 수 없음을 알 수 있다.

Benzoyl peroxide, dichlorobenzoyl peroxide 및 tertiarybutyl perbenzoate 은 모든 기능이 dimethyl 이나 methyl vinyl polymer 에 모두 양호하고 이들 3종 peroxide 로 가황한 제품의 물리적 성질이 적정량만 사용하면 양호하다.

Dichlorobenzoyl peroxide 는 양 type polymer 모두 가황할 수 있고 각종의 응용시험에서 우수하게나 보통이상의 결과를 보이며 저온에서도 최단시간내에 가황되는 등 여러면에서 가장 우수한 성능을 나타내고 다만 Cl₂BP 로 가황할 때는 scorching 을 주의하여야 한다.

Ditertiarybutyl peroxide 는 methylvinyl polymer 에 사용하면 아주 우수한 가황 특성을 나타내는데 특히 厚肉物의 가황 carbon black 충전물의 가황 및 compression set 가 적은 제품을 요할때는 현저하게 나타난다.

그러나 DTBP 는 휘발성이 크고 배합물에서 쉽게 증발해 버리는 것이 결점이다. DCP 는 厚肉物이나 carbon black 충전 제품의 가황을 중요시 할 때 methylvinyl polymer 에만 사용하는 제약을 받고 있다.

이와 같은 peroxide 들의 적정량은 용도 목적에 따라 DCP 와 DTBP 를 제외한 것은 대단히 정확해야 하고 이양은 가황제 종류나 제품의 용도에 따라 결정해야 한다.

Topics No. 2

Recovery of nylon from rubber tire scrap 타이어의屑을 細片狀으로 破碎하여 60~75%의 oxalic acid 의 수용액에 浸漬시키면 polyamide 가 溶解되고 57% 以下の formic acid 의 수용액에서는 polyamide 가

沈澱함으로 回收할 수 있다.

U. S Rubber Reclaiming Co., Inc. (by T. U. Hall and P. A. Plarse)
C. A., 64, 2259 (1966)