

실리콘 고무(Silicone Rubber)

白 南 哲[※]

<筆者註>

近來 실리콘고무의 需要가 增加됨에 따라서 이에 對한 關心이 높아지고 있어 于先 가장 基本的인 事項을 紹介하고 다음 機會에 보다 더 詳細한 技術的인 問題點에 對하여 記述하고자 한다.

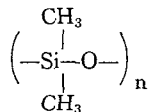
실리콘고무(Silicone Rubber)

이 고무는 여러 化學者들의 有機硅素化合物에 對한 오랜동안의 研究結果 이루어진 物質로서 特히 英國의 Nottingham 大學校 教授인 F.S. Kipping 의 貢獻이 큰 바가 있다. 炭素-炭素 鎖狀結合을 하고 있는 餘他의 고무들과 달리 실리콘고무는 硅素-酸素(-Si-O-) 主鎖를 이루고 있어 半有機化合物(semiorganic chemical compounds)에 속한다.

有機硅素化合物에는 여러 가지의 物質 즉 기름, 그리스, 고무 또는 樹脂 등이 있으며 이들을 利用한 商品으로는 화장품, 醫藥品, 電氣 및 電子製品, 윤활유, 페인트 및 塗料 또는 織物用 撒水劑 등이 있다.

1. 組成과 構造

실리콘고무의 가장 보편적인 type 는 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane)으로서 다음과 같은 구조를 가지고 있다.




여기서 n 는 4,000~1,000 이다. 즉, 高分子量의 重合體임을 알 수가 있다.

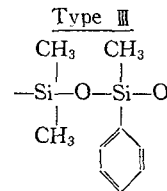
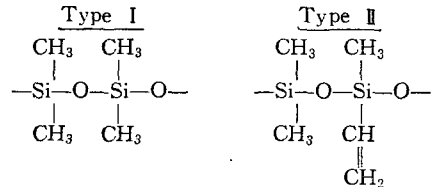
실리콘고무에는 세가지의 基本型이 있다.

첫째(Type I)가 前述한바 있는 polydimethylsiloxane 이며 一般의으로 가장 廣範圍하게 利用되고 있다.

둘째(Type II)는 polydimethylsiloxane 의 methyl group(CH₃-)의 일부가 vinyl group(CH₂=CH-)으로 代置된 것과 같은 型으로 되어 있다.

셋째(Type III)는 Type I 의 methyl group 代身에 phenyl Group()이 붙은 型이며 이들의 구조를

線狀鎖式으로 나타내면 다음과 같다.



Type II에서 보는 바와 같이 少量의 不飽和基를 가지고 있는 vinyl group 을 導入함으로써 加黃特性을 改良하여 用途를 보다 넓게 하였고 Type III에서 phenyl group 을 導入함으로써 低溫脆弱點을 低下시켜 耐寒性을 부여하였다. 이 세가지의 型體外에도 市販되고 있는 silicone 고무는 여러 가지가 있다.

다음에 現在 使用可能한 실리콘고무의 몇가지를 製造者와 함께 紹介하였다.

Producer	Silicone Gums		
	Dimethyl-Siloxane	Methylvinyl-Siloxane	Methylphenyl-Siloxane
1. Dow Corning Corporation	DC-400 DC-401	DC-410 DC-430	DC-440 DC-432
2. General Electric Company	SE-76 SE-30	SE-31 SE-33	SE-51 SE-52
3. Union Carbide and Carbon Corporation	W-95	W-96 X-960	W-97
4. 信越化學	KE-76	KE-77	
5. 東 芝	TSE-200	TSE-201	

2. 特 性

실리콘고무는 特殊고무이며 그의 特性을 다음의 몇가지로 要約할 수가 있다.

- (1) 使用溫度의 廣範圍(耐熱耐寒性)
- (2) 耐候, 耐오존 및 耐日光性

※ 慶熙大學校 工科大學

- (3) 良好한 電氣의 特性
- (4) 耐動植油性, 耐潤滑油性
- (5) 耐弱酸 및 耐弱알칼리性

실리콘고무의 廣範圍溫度에서의 使用可能特性에 對한 實驗例를 SBR 과 比較하여 引張強度, 伸長率 및 硬도를 測定한 것을 보던 다음과 같다. (그림 1)

여기서 실리콘고무는 404°F에서 48日間 老化시킬 때의 現象이며 SBR은 같은 溫度에서 16時間 老化시킬 때에 나타난 結果이다.

引張強度面에서는 有機고무는 2,000 psi에서 150 psi로 減少되었고 伸長率は 300%에서 實際로 憵으로 떨어졌다. 이것은 400°F, 8時間 老化에서 벌써 硬도가 거의 100에 到達하였기 때문이다.

다음의 그림 2는 -100에서 500°F 사이의 실리콘고무와 有機고무와의 比較表이다. 여기서 실리콘고무는 壓縮永久늘음率面에서 -50~450°F 사이에 50% 이하를 보여주고 있는데 反하여 유기고무는 0~300°F 사이에서 同一한 結果를 보이고 있다.

실리콘고무는 有機고무보다 거의 倍의 使用度範圍를 보이고 있다.

또한 그림 2의 쇼아 硬도를 보던 실리콘고무는 -100°F에서 70이며 500°F에서 50을 보이고 있어 20의 變化를 나타내고 있는데 反하여 SBR은 -100°F에서 90이고 330°F에서 45를 보이나 이 點에서 表面에 龜裂이 생기며 硬化되고 있다.

Konkle¹⁾과 그의 共同研究者들의 引張強度에 對한 실

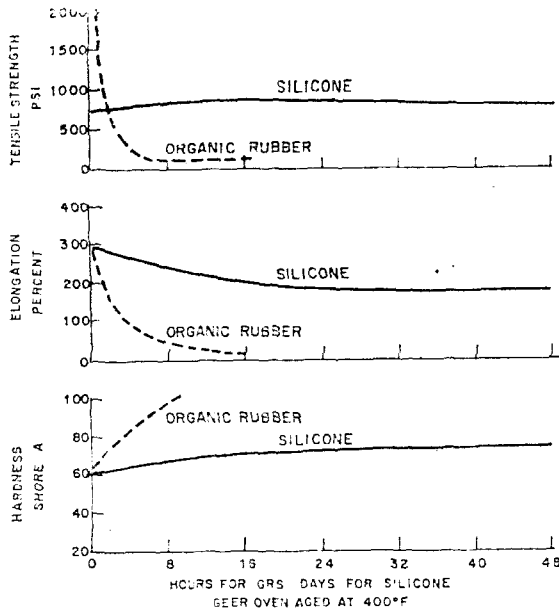


Fig. 1. High temperature properties GR-S vs. silicone.

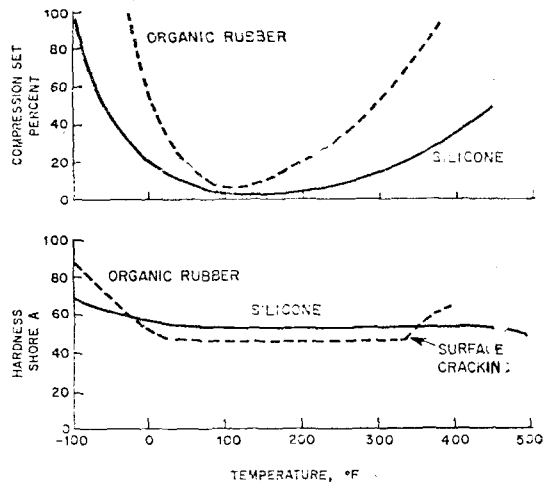


Fig. 2. Extremes of temperature properties GR-S vs. silicones.

리콘고무 및 여러 有機고무들간의 性質을 比較實驗한 結果, 넓은 溫度範圍內에서 Silicone 고무의 變化率이 가장 적었다는 事實을 볼 수가 있다.

이 實驗에서는 다음의 각각의 온도에서 引張強度를 測定한 것이다. 즉, 70°C(158°F), 125°C(257°F), 150°C(302°F), 200°C(392°F) 및 250°C(482°F)

老化後의 引張強度를 比較하면 250°C에서 2週間 老化後의 실리콘고무는 800 psi에서 400 psi로 變하였는데 對하여 Acrylon은 4時間 老化後, 1,300에서 125psi로 減少하였고 가장 熱의으로 下安定한 天然고무는 15分後에 完全히 低下되어 버렸다.

실리콘고무의 耐候性 및 耐오존性도 가장 뛰어난 特性中의 하나이며 屋外에서 5年間 日光에 露出시키며 鹽水로 噴霧하여도 物理的인 變化는 全然 찾아 볼 수 없을 정도이다. 이와 같은 실리콘고무의 耐酸化性은 첫째 組成中에 Si를 含有하고 있다는 것과 둘째 不飽化되어있지 않으며 셋째 可塑劑와 같은 揮發性物質이 包含되어 있지 않다는데 基因하는 것으로 생각된다.

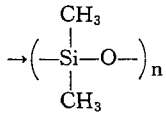
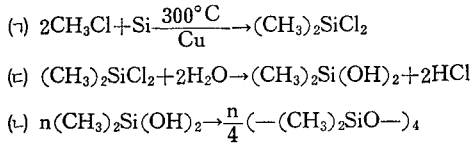
이 외에도 電氣의 特性이 우수하며, 耐油 및 耐溶劑性, 또는 耐酸, 耐알칼리性이 매우 良好하다.

3. 실리콘고무의 製法

보통 세가지지의 製法, 即 로오고우法²⁾(Rochow Process), 그리니아法(Gripnard Process)³⁾ 및 부르취-펫티히法⁴⁾(Wurz-Fittig Process)이 있으며 그중 가장 보편적이고 새로운 方法은 銅粉末을 Si元素와 함께 管속에서 加熱하며 알킬鹽化合物을 透過시키므로써 Si에 알킬基를 導入시키는 方法인 것이다. 이 方法은 直接法이라고도 한다.

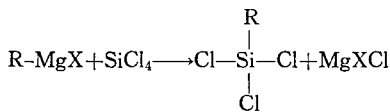
(1) Rochow Process

이 방법에서는銅촉매와元素狀態의 Si를 管속에 넣고 約 300°C에 加熱하면서 이 管에 메틸클로라이드(methylchloride, CH₃Cl) 가스를 通하면 反應生成물이 트리메틸클로르실레인(trimethylchlorosilane, (CH₃)₃SiCl₂), 디메틸디클로르실레인(dimethyldichlorosilane, (CH₃)₂SiCl₂), 및 메틸트리클로르실레인(methyltrichlorosilane, CH₃SiCl₃)의 混合物로 된다. 이들은 종류에 依하여 分離시킬 수가 있으나 이 세가지中 dimethyldichlorosilane 만이 必要한 成分이다. 이 silane을 加水分解하여 silanol로 하여 이것을 縮合시켜 실리콘고무를 만든다. 即,



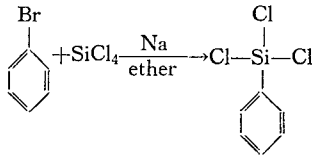
(2) Grignard Process

이 방법은 Kipping 等에 依하여 研究開發된 것으로서 Grignard 試藥인 알킬마그네슘할라이드(alkyl magnesiumhalide, RMgX)에 4 鹽化硅素를 反應시켜 알킬클로르실레인을 만드는 방법이다.



(3) Wurz-Fittig Process

이 방법은 19世紀末 독일의 Polis 等에 依하여 開發된 工程으로 브로모벤젠(bromobenzene)을 에테르中에서 金屬 Na의 存在하에 4 鹽化硅素와 反應시키면 페닐클로르실레인(phenylchlorosilane)이 生成된다.



4. 실리콘고무의 加工

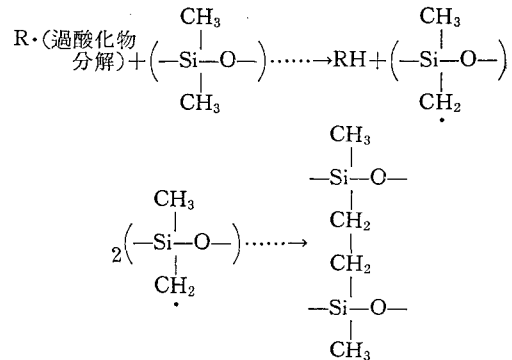
(1) 混練 및 加黃

실리콘고무의 配合는 보통의 有機고무 또는 炭化水素고무와 恰似하며 一般用 고무 밀이나 밤바리믹사로 混練할 수가 있다. 一般의으로 실리콘고무의 配合는 SBR에 比하면 보다 簡單하다. 왜냐하면 실리콘고무는 고무와 補強充塡劑와 加黃劑를 混合하면 되며 다른 고무

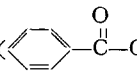
配合에서 必要로 되는 加黃促進劑, 軟化劑 或은 可塑劑, 오존防止劑 또는 기타의 配合藥品은 不必要한 것이다. 配合時에 汚物이 들어가면 加黃體의 物性이 惡化됨으로 特別히 注意하여야 한다. 例를 들면 極少量의 오존防止劑, 潤滑油 또는 롤러의 汚物일지라도 加黃時에 결함을 招來하게 된다.

롤러溫度는 50°C前後, 回轉比는 1.2~13.5 程度가 좋으며 回轉速度가 큰쪽에서 行한다. 藥品配合順序는 充塡劑를 添加한 後 加黃劑를 加하면 되나 充塡劑는 고무가 롤러에 드러붙으면 添加하여도 좋다. 加黃劑는 有機過酸化物中에서 벤조일퍼옥사이드(benzoylperoxide, BPO)가 標準物質이며 粉末狀 그대로 또는 실리콘오일糊狀으로 해서 添加한다. 溫度는 50°C를 넘지 말도록 하여야 한다.

앞서 말한 바와 같이 실리콘고무의 加黃劑는 BPO가 標準物質이며 이는 天然고무 또는 SBR의 加黃劑가 黃인 것과 마찬가지로다. 실리콘고무의 加黃機構는 BPO가 그의 分解溫度인 158°F(70°C)에서 유리基(free radical)를 發生하여 이것이 실리콘고무分子의 메틸基(methyl group, CH⁻)와 反應하여 水素原子를 빼앗고 活性인 메틸렌基(methylene group, -CH₂⁻)를 만들어 이것이 結局에 가서 다른 메틸렌基와 結合하여 架橋結合을 形成하는 것이다. 이것을 式으로 나타내면 다음과 같다.



加黃은 보통 2 段階로 이루어진다. 첫 段階는 約 260°F에서 press cure로 約 5~10分 행하며 여기서 나온 型物을 通風이 잘되는 오븐(oven)에 옮겨 約 480°F에서 여러 時間동안 加黃을 繼續한다. 이것이 둘째 段階이다. 이때에는 “Clean-up cure”라고 하여 過酸化物의

分解生成物인 Benzoic acid() 등이 除去된다.

(2) 充塡劑

실리콘고무配合에 있어서는 充塡劑의 選擇이 가장 重要한 일이다. 充塡劑없이 加黃한 이 고무의 引張強度는 150 psi에 不過하며 伸長率도 50~80%의 極히 낮은

強度를 나타내고 있으나 Valron(Estersil, dupoint 社製)을 添加하여 만든 加黃體는 1,000~2,000 psi 및 400~800%의 物理的性質을 보이고 있다.

充填劑에 左右되는 性質에는 (1) 色調 (2) 比重 (3) 引張強度 (4) 伸長率 (5) 硬度 (6) 引裂抵抗 (7) 永久壓縮율 (8) 電氣絕緣性 (9) 膨脹係數 (10) 熱傳導性 (11) 耐溫性 (12) 耐化學藥品性 등이 있다.

실리콘고무配合에 使用되는 充填劑는 (1) 耐熱性 (2) 不活性 (3) 均一한 分散 (4) 補強性이 要求된다. 왜냐하면 加黃條件이 一般的으로 高溫이기 때문에 2次加黃溫度인 220~250°C 程度에서 耐熱性이 必要하며 少量의 氣發生도 있어서는 안된다. 또한 加黃時 BPO의 라디칼分解를 阻害하지 말아야 하며 溫度에 關係없

이 siloxane 結合(-Si-O-)을 파괴하는 일이 없어야

한다. 電氣絕緣性인 點에서 물에 不溶解性, 吸濕性이 적어야 하며 中性임이 바람직하다.

從來에 使用되어 온 실리콘고무의 充填劑는 亞鉛華, 티탄화이트, 酸化鐵, 矽藻土, 炭酸칼슘, 실리카, 실리카겔 등이다. TiO₂나 ZnO는 初期의 실리콘고무에는 적 많이 使用되었고 耐熱성이나 吸水性인 면에서도 良好한 편이나 誘電率이 크고 比重이 큰 缺點이 있다.

다음으로 使用되어 온 것은 炭酸칼슘과 矽藻土이다. 矽藻土는 거의 純粹한 실리카(SiO₂)로 되어 있고 產地 또는 精製方法에 따라 粒度, 吸濕性 등에 若干의 差異가 있다.

그後 보다 더 純粹한 실리카를 使用하기 위한 研究가 이루어져서 Fumed silica, Precipitated silica 또는 Aerogel silica 등이 出現하였다.

아에로겔실리카(Aerogel silica)는 強靱性(toughness) 機械的 強度가 改善된다. 그러나 이 充填劑는 無機鹽類를 不純物로 含有하고 있고 또한 吸水性이 큰 것이 缺點이다. 物理的 性質, 電氣的 性質이 모다 濕度의 影響을 받기 쉬우며 高溫에서는 더욱 促進된다.

Fumed silica란 4 鹽化矽素(SiCl₄)를 酸素-水素분꽃

속을 通過시켜 얻은 微細粉末狀의 純粹실리카이다. 이것은 矽藻土, 아에로겔실리카 등 一連의 실리카가 실리콘고무의 充填劑로서 優秀하다는 事實로 因하여 研究開發된 것이다.

미국에서는 이 fumed silica가 실리콘重合體와 同一하거나 또는 보다 좋은 電氣的 性質을 가지고 있기 때문에 케이블工業에 큰 興味를 보이고 있다. 실리콘고무의 電氣的 性質은 이제는 充填劑에 의하여 制限을 받지 않게 되었다.

Fumed Silica 配合物은 現在 市販되고 있으며 Dow Corning 社가 Silastic 50, 80으로 出荷하고 있다. 다음 表에서 세가지 실리카의 物理的 性質을 比較하였다.

表 1.

	Fumed Silica	Precipitated Silica	Aerogel Silica
引張強度 (psi)	770	800	740
伸長率 (%)	280	300	280
硬 度	65	51	65
吸水70°C×7日 (mg/in ²)	3.7	34	120
力 率 (%)	0.39	0.54	0.55
誘電率	3.0	3.3	2.8
20°C, 7日 浸水後의			
力 率 (%)	0.60	5.9	28.5
誘電率 (%)	3.5	5.4	45.8

註: 試料配合量, 20 phr, 加黃 150°C×2 hr

參 考 文 獻

- 1) Konkle, McIntyre, and Fenner, Rubber Age, June, 1956
- 2) E.G. Rochow; J. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945)
- 3) F.S. Kipping; Proc. Chem. SSc., 20, 15 (1904)
- 4) M.Morton, Introduction to Rubber Techeology, Reinhold Publishing Co., (1966)
- 5) W.Hofmann, Vulcanization and Vulcanizing Agents, Maclaren and Sons Ltd. (1967)
- 6) 建林賢司著, 合成ゴム, 日刊工業新聞社發刊(1966)

<TOPICS>

단카에 우레탄폼의 內張

단카-에 포리우레탄폼의 內張을 하여 液化石油가스의 海上運送費를 10% 切下한 會社가 있다. 美國의 셀·캐미칼社의 Thornton(England) Transport & Storage Div 은 二重壁의 단카-의 안의 탱크의 內面에 포리우레탄·폼을 被覆하여 斷熱層을 만들고 그 안에 폼프로 液化가스를 直接으로 보내는 方法을 採用하였다. 그 結果 斷熱된 100t의 小型 컨테이너에 넣어서 실을 必要가 없어지고 液化가스의 海上運送費가 切下되었다 한다.

셀은 實際의 배로서의 試驗을 包含하여 이 技術의 開發에 5年이나 걸렸으나 가장 高心한 것은 船中の 密閉 탱크의 內面에 附着하여 風波에 배가 흔들려도 폼이 생기지 않고 버겨지지 않는 「吹付가 되는 폼」의 配合의 決定이었다.

셀이 開發한 폼의 內容은 發表되어 있지 않지만 이 우레탄·폼의 斷熱內張은 新한 應力을 받아도 液化가스가 새(漏)지 않고 液化가스의 極低溫을 保存한다고 한다.

—모던 프라스트디—美—1972年 5月에서—