

# 전기 안전을 위한 미라블형 실리콘 고무의 종류와 특성

李 聖 一  
池 源 泳\*

## 1. 서 론

최근 산업 현장에서 전기 에너지의 응용 분야의 개발, 송배전 전압의 승압시 감전, 누전 및 화재와 같은 각종 전기 안전적인 재해가 증가일로에 있다. 이러한 전기안전 재해를 근본적으로 예방하기 위해서 전기 설비의 안전화를 도모해야 하며, 송배전, 전기기기, 통신기기에서는 전기적 안전을 위해서 전류가 흐르는 금속 도체를 절연물로 피복해야 한다.

또한 활선 작업이나 근접 활선 작업시에도 고무, 플라스틱, 비닐 등의 전기 절연물으로써 작업자의 손이나 발을 보호해 주어야 하는데, 본 고에서는 영하 50도의 극저온에서도 유연성이 우수하며, 내코로나성, 내오존성, 내열성, 내수증기성, 내유성 및 전기 절연성이 대단히 우수하여 전기 안전을 위한 재해 방지에 광범위하게 이용되고 있는 미라블형 실리콘 고무의 종류와 특성 및 응용에 관하여 논하고자 한다.

## 2. 미라블형 실리콘 고무와 그 종류

전기적 안전을 위해 절연재료로 널리 사용되고 있는 실리콘 고무는 원료 폴리머의 중합도에 의해 미라블형 실리콘 고무와 액상 실리콘 고무로 대별된다. 미라블형 실리콘 고무는 직쇄상에서 고중합도(5000~10000실록산 단위)의 폴리오르가노 실록산(생고무)를 주원료로 하여 그것에 실리카계의 보강성 충전제와 또한 여러 종류의 특성을 부여하기 위하여 각종 첨가제를 배합하여 베이스 컴파운드(U-컴파운드)를 조제하며 다음에 가황제를 첨가하여 가열 경화하는 형태의 고무이다. 이런 형태의 실리콘 고무는 일반 유기고무와 동일하게 취급되는 제품이며 가소화, 가황제 배합, 시일딩 등 롤 작업의 공정을 거쳐서 성형 가공되기 때문에 미라블형이라 불려지고 있다. 종래의 실리콘 고무는 열을 가함으로써 탄성체로 되는 열가황형과 실온에 방치함으로써 탄성체로 되는 상온가황형(RTV, 액상 고무와 동의적으로 사용할 수 있다.)으로 구분할 수 있는데 부가반응을 이용한 액상 고무가 범용화되어 LIM과 같은 종래의 열가황형 실리콘 고무와 같은

光云大學校 大學院 電氣工學科

\* (주)해룡 실리콘 기술이사



표 1. 생고무의 종류와 분자구조

종류와 구조	적 요
디메틸계 $\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\   &   &   &   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   &   &   &   \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	고인열 고무, 스폰지 등 특수한 용도 이외에 사용되지 않는다.
메틸비닐계 $\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\   &   &   &   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   &   &   &   \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}=\text{CH}_2 & \text{CH}_3 \end{array}$	일반적 용도 영구압축줄음율, 고인열 고무(Tb -73°C, TR <sub>10</sub> -55°C)
메틸페닐비닐계 $\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 \\   &   &   &   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   &   &   &   \\ \text{CH}_3 & \text{CH}=\text{CH}_2 & \text{CH}_3 & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	내열성고무, 내한성고무, 고인열 고무, 난연성, 내방사선성 고무(Tb -118°C, TR <sub>10</sub> -116°C)
메틸플루오로알킬계 (플루오르실리콘) $\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\   &   &   &   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   &   &   &   \\ \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\   &   &   &   \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\   & &   &   \\ \text{CF}_3 & & \text{CF}_3 & \text{CF}_3 \end{array}$	내가솔린, 내유성(Tb -68°C, TR <sub>10</sub> -59°C)

양을 변화시킴으로써 표 2에 나타난 것과 같이 여러가지 특징을 지닌 실리콘 고무를 얻을 수 있다. 이러한 성질을 이용하여 용도에 적합한 실리콘 고무를 설계하고 있다. 메틸 페닐 비닐계 실리콘 생고무의 경우 페닐기를 5~10[mole · %] 도입함으로써 실리콘 고무의 결정화를 방해하며, 영하 90도에서도 고무상 탄성을 잃지 않는 제품인 것이다. 메틸 플루오르 알킬계 내가솔린성이 현격하게 상향하지만 전기특성, 내열성은 일반 실리콘 고무에 비해 약간 떨어진다. 플루오르 실리콘 고무의 내열 수명을 메틸 비닐 실리콘 고무와 비교하여 표 3에 나타내었다.<sup>1)</sup> 이와같이 실리콘 생고무의 종류를 적당히 선정함으로써 여러 종류의 실리콘 고무를 얻을 수 있다.

2.1.2 충전제

실리콘 고무의 강도를 향상시키는 재료가 실리카계 보강성 충전제이다.

실리콘 고무에 사용할 수 있는 충전제를 표 4에

표 2. 비닐기량과 실리콘 고무

비닐기량 물%	실리콘 고무의 종류
0.05~0.15	고신장고무(800% 이상), 저경도고무
0.15~0.35	일반고무, 저압축영구줄음율고무
0.35~1.0	고인열강도고무
1.0이상	자기접착성고무, Primer

표 3. 플루오르실리콘 고무의 내열수명

	150°C, h	175°C, h	200°C, h
플루오르실리콘 고무	20,000	5,000	4,000
메틸비닐실리콘 고무	30,000	15,000	10,000

나타내었다.

표 중에서 연무질 실리카와 침전 실리카가 대표적인 충전제이다. 이들 보강성 충전제는 입자의 지름이 작고 비표면적이 매우 큰 것이 특징이다. 이러한 충전제는 생고무에 배합하기 어렵기 때

표 4. 실리콘 고무에 사용할 수 있는 충전제

종 류	비 중	평균일차 입자경 nm	비표면적 m <sup>2</sup> /g	품 명
연무질실리카	2.1	7~15	200~300	Aerosil 200, 300 Cab-O-Sil, MS-7, HS-5
표면처리연무질실리카 침전실리카	2.0 1.95~2.0	~20 15~22	120~180 150~240	Aerosil R-972 니프실 VN3 카플렉스 80 특실 U Hisil 233 QUSO H40
규조토	2.15~2.3	3,000	5	Celite Super Floss Celite 350
석영분	2.65	1,000~5,000	<5	크리스타라이트 VX-S Minusil
탄산칼슘	2.6	500~3,000	<5	

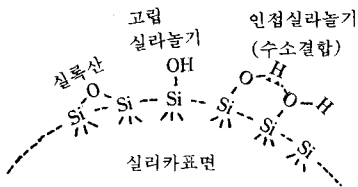


그림 2. 실리카 표면의 결합 모델

문에 가공조제를 첨가하기도 하고 실리카 표면을 처리하는 등의 손으로 두들기는 수가 있다. 실리카의 표면을 모델적으로 나타내면 그림 2와 같이 된다.

이 표면을 실리콘 처리하면 다음과 같은 특징이 나타난다.

- 1) 배합이 용이하게 된다.

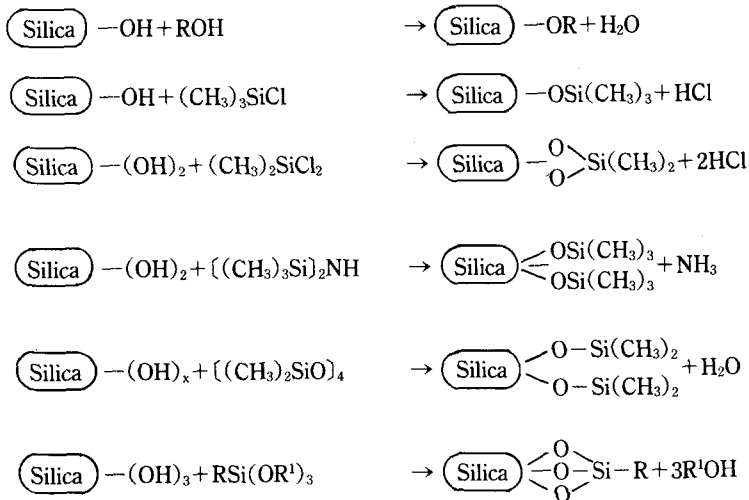


그림 3. 각종 표면처리제에 의한 표면처리

- 2) 숙성시간을 단축할 수 있다.
- 3) 전기 특성이 향상된다.
- 4) 컴파운드의 흐름(압출성)이 양호하게 된다.
- 5) 내밀봉성, 내수증기성 등 내가황복귀성이 양호하게 된다. 각종 표면처리제를 이용한 처리 방법을 그림 3에 나타내었다.

주로 분말 상태로 행하지만 특수한 것에는 생 고무에 충전제를 배합한 후에 실라겐 화합물등을 첨가하여 처리하는 경우도 있다. 이 방법에 의하면 투명 고무를 얻기 쉬운 이점이 있다.

표면처리한 실리카(주로 연무질 실리카)를 사용한 제품은 전선용, 압출성형용, 내밀봉용, 난연용, 투명용 등 무수하게 많이 있다. 연무질

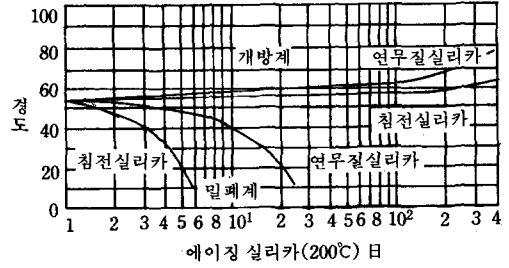


그림 4. 실리카의 종류와 실리콘 고무의 내열성

실리카와 침전 실리카의 구별은 요구되는 성능, 비용 등에 의해서 다르지만 아주 비슷하여 비용을 중시하는 경우에는 침전 실리카를 사용한다. 그 성능의 차이의 예를 그림 4<sup>2)</sup>에 나타내었다.

표 5. 표면처리도에 의한 특성으로서의 영향

시 료	1	2	3	4	5	6	충전제無
실리카표면							
표면처리율, %	0	27	47	61	83	100	
OH기수 개/mm <sup>2</sup>	3.87	3.05	2.63	2.42	1.96	2.05	
트리메틸시리루기수 개/mm <sup>2</sup>	0.0	0.50	0.89	1.15	1.57	1.88	
컴파운드물성							
배합시간, min	26	10	8	9	8.5	9	
닛트타임, min	15	2.5	0.75	0.5	0.5	0.25	
바운드라바, %	66.2	43.2	29.6	17.1	8.2	4.6	
ODR(96°C)							
L <sub>max</sub>	69.5	63.0	49.7	34.5	22.8	19.5	10.5
L <sub>min</sub>	50.3	35.5	24.0	12.5	5.3	4.0	2.4
ΔL	19.2	27.5	25.7	22.0	17.5	15.5	8.1
T <sub>90</sub> , min	14.3	8.0	7.0	7.0	6.0	6.0	6.0
가류물성							
경도	76	71	63	57	50	45	22
인장강도, kgf/cm <sup>2</sup> [MPa]	78 [7.6]	97 [9.5]	106 [10.4]	100 [9.8]	80 [7.8]	80 [7.8]	3.3 [0.32]
신장, %	280	320	370	410	430	490	100
모듈러스 50% kgf/cm <sup>2</sup> 100% [MPa] 200%	25 [2.5] 38 [3.7] 62 [6.1]	18 [1.8] 28 [2.7] 58 [5.7]	13 [1.3] 20 [2.0] 45 [4.4]	9.2 [0.90] 15 [1.5] 37 [3.6]	6.3 [0.62] 11 [1.1] 25 [2.5]	5.6 [0.55] 9.5 [0.93] 20 [2.0]	2.3 [0.22] 3.3 [0.32] -
인열강도, kgf/cm <sup>2</sup> [kN/n]	6.9 [6.8]	12.2 [11.9]	10.6 [10.4]	9.3 [9.1]	8.8 [8.6]	5.5 [5.9]	2.3 [2.3]
압축영구줄음율 % (아도가황후) %	79 30	62 29	62 28	56 29	49 21	46 18	3.6 2.5

(주) 생고무 : 폴리메틸비닐실록산, 충전제 : 연무질실리카 345m<sup>2</sup>/g, 40phr, 가류제 : 2,4-클로로벤졸 퍼옥사이드, ODR : Oscillation Disc Rheometer

표 6. 실리카 및 처리 실리카의 내밀봉성

	비처리실리카				실록산 처리실리카				
	경도	인장강도 kgf/cm <sup>2</sup> [MPa]	신장 %	200%모듈러스 kgf/cm <sup>2</sup> [MPa]	경도	인장강도 kgf/cm <sup>2</sup> [MPa]	신장 %	200%모듈러스 kgf/cm <sup>2</sup> [MPa]	
초기물성	49	70 [6.9]	290	41[4.0]	52	53[5.2]	460	23[2.3]	
200℃ 7일	드라이 펙트	21 4	28 [2.7] 3.2[0.31]	390 300	14[1.4] -	39 29	46[4.5] 18[1.8]	520 420	18[1.8] 11[1.1]

(주) 가황제 : 디큐밀퍼옥사이드

표 7. 가황제의 종류

과산화물가황용	TC-1	벤졸퍼옥사이드, 50%, 페스트상	
	TC-2	2,4-디클로로벤졸퍼옥사이드, 48%, 페스트상	
	TC-3	디큐밀퍼옥사이드, 20%, 파데상	
	TC-4	di(ter-부틸)퍼옥사이드, 20%, 파데상	
	TC-7	p-클로로벤졸 퍼옥사이드, 50%, 페스트상	
	TC-8	2,5-디메틸-2,5-di(ter-부틸퍼옥시)핵산 50%, 페스트상	
	TC-9	tert-부틸크머루 퍼옥사이드, 50%, 액상	
	TC-10	가황촉진제 50%, 액상	
	백금가황용	TC-20A	백금계 촉매, 파데상
		TC-20B	가교제, 파데상
TC-20C		가교제, 파데상, 肉厚成形用	
TC-23A		백금계 촉매, 페스트상	
TC-23B		가교제, 페스트상	

연무질 실리카의 표면처리에 의한 특성의 영향을 표 5<sup>3)</sup>에, 침전 실리카로 처리하지 않은 것의 내밀봉성을 표 6에 나타내었다.

기타의 실리카계 충전제로는 珪素土, 石英粉 등이 실리콘 고무의 硬度 조절 및 增量劑로써 사용된다. OA기기의 키보드, 전기접점 부분이나 전자파 시일드 재료, 대전방지용 부품에 도전성 실리콘 고무가 사용되고 있지만 이것에는 도전성을 부여하는 충전제로써 주로 카본블랙이 배합되어 있다. 그 종류와 배합량에 따라서 체적 저항율은 그림 5<sup>4)</sup>와 같이 변화한다.

이와같이 실리콘 고무의 고성능, 고기능화에 대하여 충전제의 역할은 매우 크다.

### 2.1.3 가황제

가황제의 종류를 표 7에 나타내었다.

실리콘 고무의 가황제는 일반적으로 유기 과

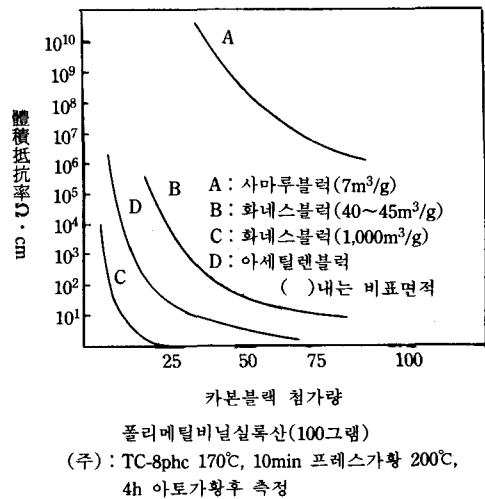
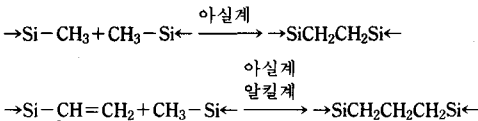


그림 5. 카본블랙 첨가량과 체적저항율과의 관계

표 8. 유기과산화물의 종류와 특징

과산화물의 종류	화합물	특징
아실계	2,4-디클로로벤졸퍼옥시드 벤졸퍼옥시드 p-클로로벤졸퍼옥시드	성형온도가 낮다(100~120℃) HAV가 가능(2,4-디클로로벤졸퍼옥시드가 일반적) 비닐기를 함유한 실리콘 생고무도 가황할 수 있다. 분해생성물이 발산하기 어렵다.(블루움, 후가황) 분해성생물(유기산)이 加黃?의 원인이 된다. 압축영구줄음율이 크다.
알킬계	디큐밀퍼옥시드 2,5-디메틸, 2,5-di(tert-부틸퍼옥시) hexan di(tert-부틸) 퍼옥사이드 tert-부틸큐밀퍼옥사이드	성형온도가 높다(160~180℃) 분해생성물이 발산하기 쉽다. 耐加黃? 양호. 압축영구줄음율이 작다. 肉厚製品, 카본블랙배합품에 사용가능, HAV불가

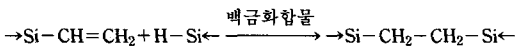
산화물이 사용되고 있으며 그 가교는 아래의 식과 같이 진행하며, 두 개의 실록산쇄



사이에 탄소쇄로부터 가교를 형성한다.

이 반응이 라디칼형이다. 유기 과산화물에는 아실계 퍼옥사이드와 알킬계 퍼옥사이드가 있다. 현재 熱風加黃(Hot Air Vulcanization : HAV) 이외에는 거의 알킬계가 사용되고 있다.

부가반응을 이용한 실리콘 고무로써 THE 740 씨리즈가 있다.<sup>5)</sup>



이 반응에서는

- ① 분해 생성물이 거의 남아 있지 않다.
- ② 백금 화합물은 소량 첨가(수ppm)로 유효하다.
- ③ 압축영구줄음율이 작다. 등의 장점이 있다. 그러나 가교 촉매로 백금 화합물을 사용하면

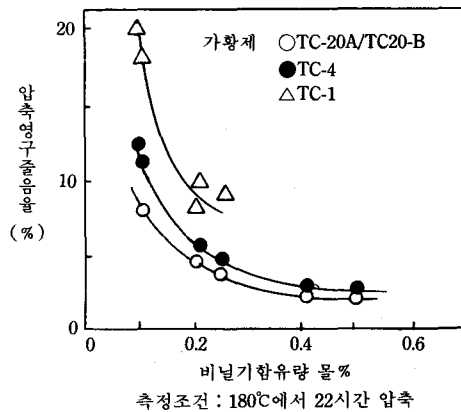


그림 6. 가황제의 종류와 압축영구줄음율

① 인, 황, 질소, 주석 등의 화합물에 의한 피해를 받기 쉬우며

② 백금이 산화 촉매로써 작용하기 때문에 내열성에 악영향을 미치는 등의 결점도 있다.

이러한 결점을 알고 주의하여 사용하면 안전성면에서 유리하게 되며, 의료, 식품 분야의 부품으로써 적합한 재료로 된다.

그림 6<sup>6)</sup>에 가황제에 따른 압축영구줄음율을

표 9. 내밀봉 수증기성

가 황 제	항 목	초 기	밀봉가열후
TC-20A/TC-20B	경 도	58	62
	인장강도 kgf/cm <sup>2</sup> [MPa]	90 [8.8]	58 [5.7]
	신 장 %	680	370
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	경 도	55	56
	인장강도 kgf/cm <sup>2</sup> [MPa]	87 [8.5]	15 [1.5]
	신 장 %	750	140
TC-2	경 도	59	49
	인장강도 kgf/cm <sup>2</sup> [MPa]	96 [9.4]	11 [1.1]
	신 장 %	440	140

(주)시험조건 : 순수한 물 10 $\mu$ l와 함께 20ml의 시험관에 봉하며, 20[ $^{\circ}$ C], 24h 가열

나타내었으며 표 9<sup>6)</sup>에 내밀봉수증기성을 나타내었다.

이들로부터 알 수 있듯이 백금 화합물을 가황제로 사용하면 고무의 압축 영구 줄임율이 작고 또 밀봉가열 후도 초기의 기계특성을 유지하고 있다. 또한 유기 과산화물 중에는 아실계 퍼옥사이드(예 : TC-1)보다 알킬계 퍼옥사이드(예 : TC-4)를 사용하는 편이 압축 영구 줄임율이 작다. 가황제의 선정, 아토가황의 조건 등은 신뢰성이 높은 고무 성형품을 얻는데 매우 중요하다.

#### 2.1.4 특성 향상제

실리콘 고무에 몇 개의 특성 향상제를 첨가함으로써 여러가지의 특징을 지닌 제품을 만들 수 있다.

##### (a) 가공조제

생고무에 보강성 충전제를 배합할 때 말단에 미라블기나 알콕시기를 가진 저점도 실리콘 오일이나 수지가 加工助劑로써 사용되고 있다. 이것에 의해서

- ① 충전제의 분산이 용이하게 된다.
- ② 충전제와 폴리머의 濡化速度를 증가시킨다. (熱成期間의 단축)
- ③ 크레이프(crepe)경화가 방지된다. nonmilling性)
- ④ 흐름성이 개량되며 物性이 향상된다.
- ⑤ 컴파운드의 可塑性가 조절되는 등의 이점이 일어난다. 이러한 성질을 이용하여 HAV용, non-

milling용 카렌다 가공용 등의 실리콘 고무가 만들어지고 있다.

##### (b) 耐熱向上劑

실리콘 고무에는 금속산화물, 금속의 유기산염이 내열향상제로써 사용되고 있는데 금속으로써는 주로 천이금속이 유효하다. 표 10에 각종 금속 화합물의 내열성에 미치는 효과를 나타내었다.

또한 생고무의 중합축매, 말단기의 종류 등에 의해서도 차이가 발생하는데 중합 축매에 의한 차이를 그림 7<sup>7)</sup>에 말단기의 차이를 그림 8<sup>8)</sup>과 표 11<sup>8)</sup>에 각각 나타내었다.

내열향상제의 효과는

- ① 有機基의 산화의 방지
- ② 폴리머간의 가교의 방지
- ③ 주쇄의 절단 등이 고려되고 있다.

①의 산화의 방지에서는 열의 작용에 의해서 예를들면 메틸기상에 라디칼이 발생했을 때, 천이금속이 라디칼을 포착하는 효과를 갖는다. 보통 천이금속 자신은 라디칼의 포착에 의해서 이온값을 잃으며, 그 때문에 산소와 작용하여 유기산의 산화를 방지한다. 그 결과로써 고무의 노화를 억제하는 것이 된다. ②의 가교 방지에서는 메틸기가 산소 분자에 의해서 산화를 하면 포름알데히드로 되며, 규소 원자에 결합된 수산기가 생산된다. 이렇게 만들어진 수산기가 탈수축합하면 폴리머 사이가 가교점이 될 수 있으며, 그



표 10. 각종 첨가제의 내열성에 미치는 효과(315[°C], 24[h] 공기중)

성분	첨가량, phr	경도변화, %	경도변화, 포인트	인장강도 변화율, %	신장변화율, %
첨가제 없음	-	33.3	+37	노화	노화
철옥토테트	0.01	21.2	+23	-27	-61
	0.02	20.4			
	0.04	26.7			
산화철	4	14.3	+ 8	-26	-19
Mn	0.015	20.4	+24	-15	-53
	0.3	19.3	+ 5	-22	-18
	0.1	19.8	+14	-40	-59
	10	18.6	+13	-27	-61
	0.06	12.2	+ 7	-43	-38
W	5	13.6	+ 5	-38	-18
연무질산화티탄	2.0	17.5	+ 9	-27	-20

(주) 생고무 : 폴리메틸폴리실록산 100그램

충전제 : 실록산처리 Cab-o-Sil 45그램 : 가공조제 : 5그램

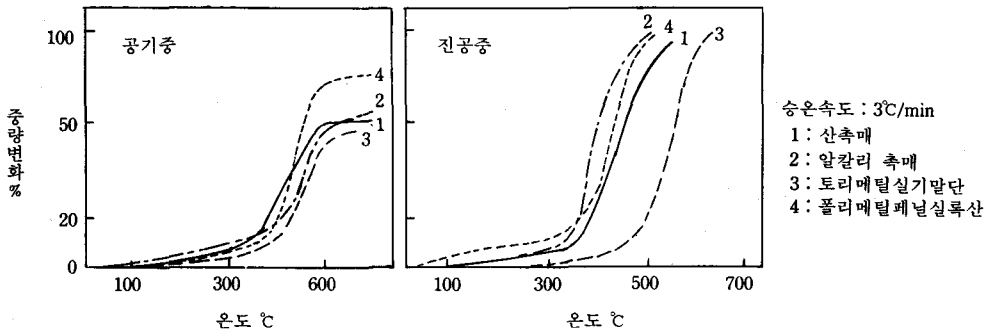
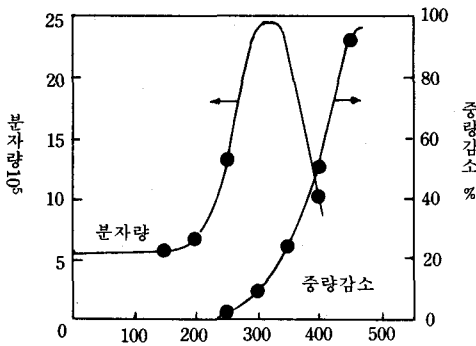


그림 7. 생고무의 중합촉매 및 말단기와 내열성



(주) 시료의 분자말단 : 토리메틸실기  
진공중, 4h

그림 8. 열분해에 의한 분자량과 중량의 변화

것이 증가함에 따라 고무가 경화하며, 깨지기 쉽다. 이것을 방지하기 위해서는 실라놀기와 결합하여 가교의 진행을 방지하는 것이 필요한데 표 11에 나타난 것과 같이 금속 화합물이 유효하게 작용한다.

③의 주쇄의 절단은 가교의 진행과 같은 정도로 폴리머의 주쇄를 절단하면 고무중의 가교점의 수가 변하지 않게 된다. 따라서 외관상의 고무의 노화는 저감된다. 이와같이 주쇄의 절단을 알맞게 일으키는 금속 화합물도 내열첨가제로써는 유효한 것이다.

표 11. 폴리디메틸 실록산의 내열성에 미치는 말단기의 효과

말단기	중량변화%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim\text{OSi}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	84.8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim\text{OSi}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	32.3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim\text{OSi}-\text{O}-\text{Cu}(\text{acac}) \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	11.7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim\text{OSi}-\text{O}-\text{Fe}(\text{acac})_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	14.8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim\text{OSi}-\text{OZr}(\text{acac}) \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	8.2

(주) acac : 아세틸아세토나트기

(c) 가황 복귀 방지제

실리콘 고무의 난연화는 일반 유기 재료의 난연화제(할로겐 화합물)를 사용하는 방법과 다르며, 미량의 백금 화합물을 첨가하는 것만으로도 난연성이 향상된다. 이것은 백금이 실리콘 고무를 수산화하기 때문이라고 사료된다.

그림 9에 백금이 함유되어 있는 것과 함유되어 있지 않은 것의 加熱減量 곡선을 나타내었다.

그림 9에서 알 수 있는 바와같이 백금만으로는 충분한 난연성을 얻을 수 없는 경우는 효과를 높이기 위해 산화철, 산화티탄, 카본블랙, 인화합물, 질소화합물 등을 병용한다.

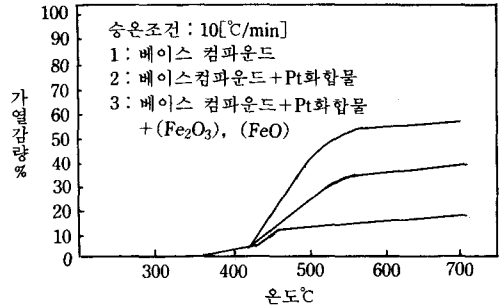


그림 9. 백금화합물 첨가에 의한 첨가량의 변화

2.2 실리콘 고무의 成形法

실리콘 고무는 성형법에 따라서 분류할 수 있는데 그 개략을 그림 10에 나타내었다.

2.2.1 型成形

형성형에는 일반적으로 유기고무와 같은 모양으로 가압성형(프레스), 사출성형, 이송성형을 적용할 수 있다. 성형온도 및 시간은 가황제의 종류나 제품의 寸法에 의하여 결정한다.

형성형을 끝마친 중간 제품은 이미 충분히 고무로써의 성질을 갖고 있으며, 용도에 따라서 그대로 사용할 수도 있지만 보통은 2차가황(아토가황)에 의해서 가황제의 분해 생성물을 제거하여 성질을 안정화하여 최종 제품으로 한다.

2차가황의 조건은 제품의 사용 조건에 의해서 결정되지만 적어도 그 보다 10[°C] 높은 온도에서 수 시간의 가황이 필요하고 일반적으로는 200 [°C], 4시간이 표준으로 되어 있다. 이 방법으로 O-ring, 가스켓, 오일시일, 다이아프람, 부우즈 등 많은 성형품이 만들어져 있다. 실리콘 고무 제품은 거의 대부분이 이 방법에 의한 성형이 가능하다.

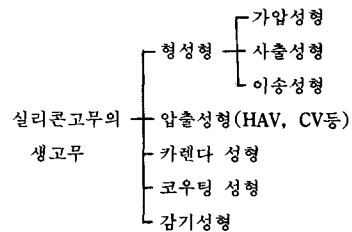


그림 10. 실리콘 고무의 성형법

### 2.2.2 押出成形

전선이나 튜브 등의 연속 형상의 것은 압출기를 사용하여 성형시킨다. 가황은 常壓의 HAV로 행하는 것이 보통이며 型成形用에 비해 가공할 때 유동성이 우수하며, HAV중에 發泡하지 않는 것을 필요조건으로 한다. 실리콘 고무는 보통의 압출기를 사용해도 가공할 수 있지만 컴파운드가 유기고무에 비해 부드럽기 때문에 피이드롤을 붙여서 채우는 것이 양호하며, 脫泡를 완전히 하기 위해서 압축비가 큰(1:2~1:20) 스크류를 사용하고 있다.

압출 성형된 컴파운드는 연속적으로 熱風중 또는 가압 수증기 중에서 1차 가류를 행한다. HAV의 경우에 가황제로써 유기과산화물을 사용할 때에는 TC-2를 사용하며 백금 가황계에서는 TC-20A와 TC-20B를 병용한다.

HAV는 250~300[°C]의 온도에서 40~180초간 가열하는 것만으로 능률좋은 연속 가류를 할 수 있다. 수증기 가류의 경우에는 型加黃의 경우에 준하여 온도(증기 압력) 및 시간을 결정한다.

### 2.2.3 카렌다 심형

실리콘 고무는 카렌다 롤에 의한 보통의 방법에 의해 긴 薄板을 제조할 수가 있다. 다만 실리콘 고무 컴파운드의 그리인 강도는 일반 유기고무에 비해 매우 약하므로 이것에 대한 배려를 해야 한다.

### 2.2.4 코우팅 성형

코우팅 성형은 가스화한 컴파운드를 톨루엔, 크실렌 등이 용해된 액을 사용하며, 유리크로스, 테트롱布, 石線 등의 布에 둘러싸인 도포라든지 나이프 塗布를 행하여 고무에 천을 입히는 방법이다. 이 용도에 사용하는 실리콘 고무는 일반적인 것에 비해서 용해성이 개량되어 있는데 이 방법으로 얻은 제품에는 큐어타입, 세미큐어타입, 自己融着타입 등의 크로스나 테이프가 있다.

### 2.2.5 감기성형

실리콘 고무롤, 호우스류는 감기법으로써 성형되어 있다. 이것은 心金 또는 만도레루에 미가황 실리콘 고무의 시이트나 布入 테이프 등을 감고 스팀釜 등에서 가황하는 방법이다.

### 2.2.6 실리콘 고무의 접착

미가황 실리콘 고무를 사용하여 금속, 플라스틱, 천 등과 접착시킬 경우 被着體 表面을 깨끗이 한 후 접착용 프라이머를 塗布風乾하며, 이것에 실리콘 컴파운드를 압착, 가황과 동시에 접착을 완료한다. 가황 고무와 접착하기 위해서 같은 종류의 미가황 고무를 사이에 끼워둔지 액상 실리콘 고무를 사용한다. 가황 실리콘 고무끼리의 접착에는 접착면에 같은 종류의 미가황 실리콘 고무를 끼워넣든지 그 용액을 도포하여 압착, 加熱加黃한 후 아토가황을 행한다. 또한 실리콘 고무로써 프라이머를 필요로 하지 않는 自己接着性 실리콘 고무도 개발되어 있다.

## 3. 미라블형 실리콘 고무의 성질

### 3.1 耐熱性

실리콘 고무는 내열성이 우수한 것이 가장 중요한 특징이다. 그림 11에 나타낸 것과 같이 실리콘 고무는 200[°C]의 공기중에서 두드러진 물성의 저하는 없으며 오랜 시간동안 사용할 때도 견뎌낼 수가 있다. 전기용품 取締法의 절연물의 상한 온도에서도 실리콘 고무를 고온 환경하에서 사용할 때는 그 수명을 몇 년으로 하는가 설계상 중요하다. 만약 破斷時 신장의 절대값이 50[°C]로 저하했을 때를 사용의 한계로 했을 때의 수명

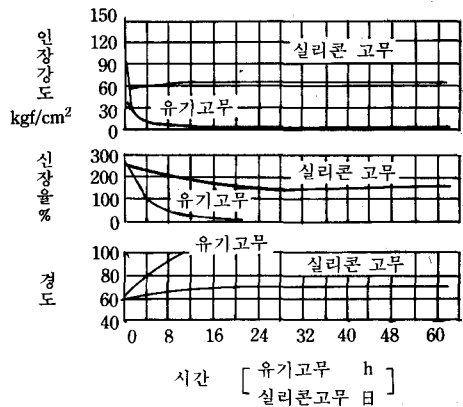


그림 11. 200[°C]의 공기중에서의 내열성

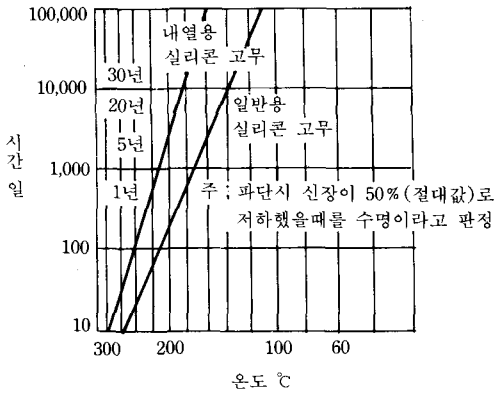


그림 12. 실리콘 고무의 내열수명(공기중)

곡선을 그림 12에 나타내었다.

공기중의 가열에서는 일반적으로 경도가 높게 되고 신장이 저하하는 방향으로 노화하지만 密封條件下의 가열에서는 반대로 軟化하는 방향으로 劣化가 일어나며 내열수명은 개방 공기중의 것 보다도 짧아지는 경우가 많으므로 주의를 요한다. 이 軟化現象은 과산화물의 분해물이 촉매로 작용하여 물로 가수 분해되어 실록산 폴리머를 절단하기 위해서 일어나는 것이라고 생각된다. 이 연화현상은 실리콘 고무의 처방, 사용하는 가황제의 종류, 아도가황 조건 등으로 상당히 개선된다.

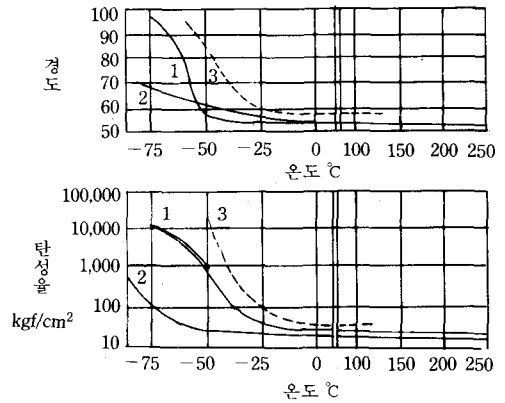
### 3.2 耐寒性

천연고무나 일반적인 합성고무는 온도로 말미암아 형상이 변화하며 고온에서는 연화, 저온에서는 경화하여 결국에는 취화해 버리지만 실리콘 고무는 변화가 매우 작고 저온측에서는 일반적인 것으로써  $-50[^\circ\text{C}]$ 의 저온용 그레이드에서  $-90[^\circ\text{C}]$ 까지 유연성을 유지한다.

그림 13과 그림 14에 나타내었다.

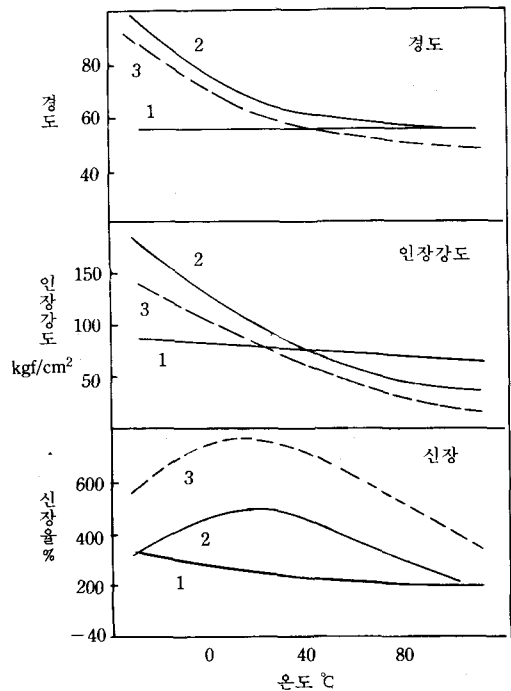
### 3.3 기계특성

평상 온도에 있어서 실리콘 고무는 기계적 특성이 약하다는 것은 어느 정도 본질적인 것이다. 현재 매매되고 있는 실리콘 고무는 표 12에 나타난 범위의 물성으로 되어 있다.



(주) 1: 일반실리콘 고무  
2: 저온용실리콘 고무 3: 유기고무

그림 13. 고무의 경도 및 탄성율의 온도에 의한 변화



1: 실리콘 고무 2: 열소화폴리에틸렌 3: EPDM

그림 14. 각종 고무의 물성의 온도에 의한 변화

그러나 그림 15<sup>9)</sup>와 그림 16<sup>10)</sup>에 나타난 것과 같이 常溫에서는 실리콘 고무보다 우수한 기계적 성질을 지닌 합성고무도 대부분이 고온에서 물성이 저하하며 그 優劣이 반대로 된다.

표 12. 실리콘 고무의 기계적 성질(상온)

경도	25~90
인장강도 kgf/cm <sup>2</sup> [MPa]	40~110[3.9~10.8]
신장율 %	100~700
인열강도 kgf/cm[kN/m]	6~40[6~39]

표 13. 전기용 실리콘 고무의 전기특성(상태)

체적저항율 Ω·cm	1×10 <sup>15</sup> ~2×10 <sup>16</sup>
절연파괴강도 kV(1mm當)	20~25
유전율 (50Hz)	2.9~3.3
유전정접(50Hz)	0.001~0.01

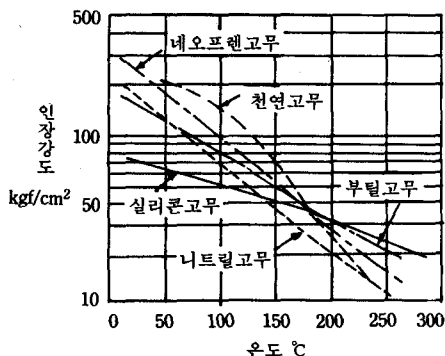


그림 15. 고무의 인장강도의 온도특성

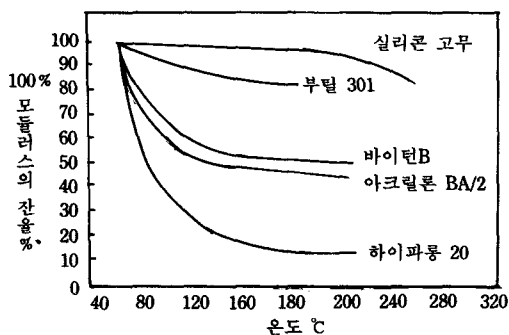


그림 16. 온도에 의한 모듈러스의 변화

특성을 갖는 고무 재료는 아직 없는 실정이다.

그림 17과 그림 19<sup>9)</sup>에 각각 체적저항율 및 유전특성의 온도에 의한 변화를 나타내었다. 또 고주파 영역에서 사용하기 위해서는 절연물의誘電特性이 대단히 중요한데 실리콘 고무는 주파수의 변화에 따른 유전율, 유전정접의 변화가 매우 적은 특징이 있다.(그림 19<sup>9)</sup>)

흔히 실리콘 고무는 고전압하에서의 코로나, 아아크(arc) 등의 氣中放電에 대해 매우 耐性이

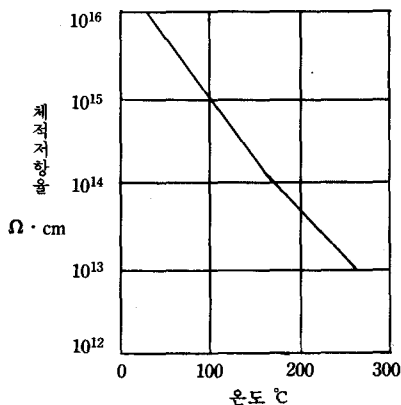


그림 17. 실리콘 고무의 체적저항율의 온도에 의한 변화

### 3.4 전기특성

실리콘 고무의 전기 특성은 배합하는 충전제나 첨가제의 종류에 의해서 크게 변화한다. 전기용 그레이드는 특히 이 점을 고려하여 전기용 그레이드를 규정하였으며 대개 표 13을 표준으로 하고 있다.

실리콘 고무의 전기 특성은 이들의 성질이 온도의 변화에 의해 그다지 좌우되지 않으며 200[°C] 이상의 온도에서 실리콘 고무에 필적하는 전기

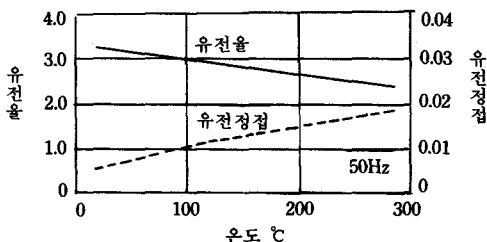


그림 18. 실리콘 고무의 유전특성의 온도에 의한 변화

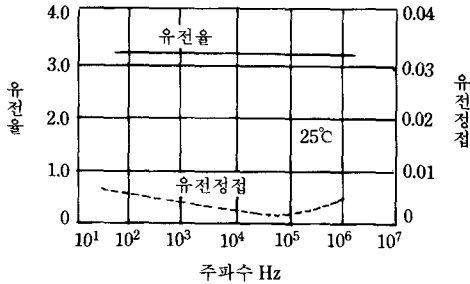


그림 19. 실리콘 고무의 유전특성의 온도에 의한 변화

큰 것으로서 고전압 인가부의 절연체에 많이 사용되고 있다.(그림 20, 그림 21)

또한 텔레비전 수상기용의 고전압에 의한 발화의 위험성을 시험하기 위해 대전류 아크 시험, IEC 트래킹 시험을 부과하고 있다. 이들의 제품에 적합하고 인정을 받은 품종으로써 예를들어 일본의 경우 東芝 실리콘 주식회사의 TSE 2181 $\mu$ , TSE 2184 $\mu$  등이 있다.

이와같이 실리콘 고무는 일반적으로 고절연물 이지만 특수 배합에 의해서 10[ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] 이하의 도전성을 갖게 하는 것도 가능하다. 도전성 실리콘 고무는 耐熱性, 耐候性, 柔軟性, 저압축 영구

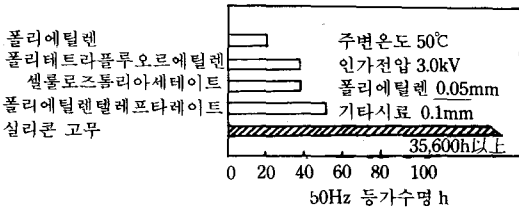


그림 20. 절연재료의 내코로나성

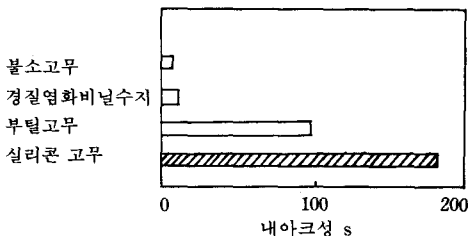


그림 21. 각종재료의 내아크성

줄음율 등의 특성을 지니고 있으며 각종 접점재료 고압 케이블의 코로나 방지 피복, 자동차용 이그니션 케이블의 전파 장애 방지용 도체 등에 사용되고 있다.

### 3.5 내오존·내후성

고압 전기기기의 내부에는 각종 방전에 의한 오존 농도가 높아질 가능성이 있다. 많은 유기 고무는 오존에 의해 노화가 촉진되지만 실리콘 고무는 우수한 耐性을 나타낸다. 오존 농도가 200 pphm의 강제 촉진 시험의 경우 유기 고무는 수 초~수시간에서 노화하여 표면에 작은 틈새가 발생하지만 실리콘 고무는 4주간 후에도 얼마 안되는 강도의 저하가 있을 뿐으로 작은 틈새는 발생하지 않는다.(표 14)

표 14. 실리콘 고무의 내오존성

폭로시간 일	경도변화	인장강도 변화율%	경도 변화율%
7	+3	- 5	0
14	+4	-15	-5
28	+7	-15	-5

(주) 상온, 오존농도 200pphm, 고무에 50%의 신장을 부여한 상태에서 폭로, 28일 후에도 금이 없음

대기중에서 자연노화는 오존 그 밖에 옥시탄트, 산성가스 등이 종합적으로 작용하여 발생하지만 실리콘 고무는 특히 黃酸系 가스가 많은 화산 지역을 제외하고는 큰 노화는 일어나지 않는다. 표 15<sup>11)</sup>은 각종 가황 고무의 장시간 옥외 폭로 실험 결과의 예이다.

### 3.6 難燃性

실리콘 고무는 불에 갖다 대어도 간단히 타지 않지만 한 번 착화하면 계속 타지 않지만 한 번 착화하면 계속 타는 성질이 있다. 전기용품의 규제에 대처하여 이것을 개량한 難燃自己消化性의 실리콘 고무가 있는데 예를들면 TSE 2185 $\mu$ 는 두께 0.36[mm]에서 UL-O으로 인정되고 있다. 또

표 15. 각종가황 고무의 장기간 옥외 폭로 실험 결과

고무의 종류	주요배합내용				최초에 표면에 껍질이 확인될 때까지의 시간		일광폭로에서 신장이 초기값의 50%로 될때 까지의 시간		일광폭로에서 신장이 초기값의 25%의 될때 까지의 시간	
	가황제	카본phr	노방phr	왁스phr	Panama	Rock Island	Panama	Rock Island	Panama	Rock Island
폴리이소프렌	TMTD	FEF(50)	무	무	6월이내	1주이내	10년	10년이상	10년이상	-
폴리부타디엔	S	HAF(50)	무	무	6월이내	1주이내	1.5년	2년	脆化	6년
SBR 1500	S	FEF(50)	*1(3)	(1)	33~40월	10년이상	4년	10년	10년	10년이상
NBR(저니트릴)	S	FEF(50)	*1(5)	(1)	6~12월	-	7년	10년	10년	-
폴리클로로프렌	NA-22	ISAF(40)	무	(3)	-	-	8.5년	10년	10년	10년이상
실리콘 고무										
메틸비닐	PO		무	무	10년이상	10년이상	10년이상	10년이상 <sup>3)</sup>	-	-
메틸페닐비닐	PO		무	무	-	-	1년	2년	5.5년	10년
메틸페닐비닐	PO	FT(1)	무	무	-	-	10년이상	10년이상	-	-
플루오르 실리콘	PO		무	무	-	-	6월	4년	10년이상	10년이상
EPM	PO	EPC(60)	무	무	6~12월	30월	10년이상	-	-	-
EPDM(A)	TMTD/M	FEF(60)	*2(1)	무	-	-	10년이상	8.5년 <sup>3)</sup>	-	-
EPDM(B)	TMTD/M	FEF(60)	무	무	6~14월	20월	10년이상	10년이상	-	-
불소고무 (바이톤)	MgO/ Dak #2	MT(20)	무	무	10년이상	10년이상	10년이상 <sup>4)</sup>	10년이상 <sup>4)</sup>		
EPDM(B)/ 하이파롱 5	PO	SAF(50)	무	무	7년이상	7년이상	10년이상	10년이상		

(주) 가황제: PO란 유기과산화물 가황제를 나타낸다.

노화방지제의 종류: \*1...N,N-di-3-(5-메틸헥스릴)-p-페닐렌디아민

\*2...톨리에타놀아민

\*3...초기값의 75%에 이를때까지의 시간

\*4...초기값의 90%에 이를때까지의 시간

전선용에도 UL 758의 전기용품의 수직 연소 시험에 적합한 것으로써 TSE 2502U가 있다. 실리콘 이외의 유기고무나 플라스틱으로도 난연화한 것이 있지만 이들의 상당수는 유기 할로젠 화합물인 난연화제를 다량으로 배합한 것으로써, 연소시에 유독성 가스를 발생하는 것이 많다. 이에 대해서 실리콘 고무는 특유의 난연화 기구(백금 화합물 첨가)에 의한 유독가스에 발생이 적은데 이것이 큰 특징으로 되어 있다.

### 3.7 압축 영구 줄임율

실리콘 고무는 -50[°C]부터 250[°C]에 걸친 넓은 온도 범위에서 압축이나 변형에 대해 우수한 복원성을 나타낸다. 각 온도에 있어서 압축 영구

줄임율의 값을 유기고무와 비교한 예를 그림 22에 나타내었다.

### 3.8 耐藥品性

일반 실리콘 고무는 濃厚한 강산, 강알칼리에는 침해되지만 일반적인 각종 산, 염기, 염류 등의 무기약품, 알콜, 動植物油와 같은 극성 유기 화합물에는 우수한 耐性을 지니고 있다.

또한 가솔린, 톨루엔, 사염화탄소 등의 무극성 용제에 의해 팽창하지만 용제가 발산하면 본래로 복귀된다. 용제에 의한 고무의 팽윤 현상은 꽤 복잡하며 많은 요인이 있다고 알려져 있지만 화학적으로 아주 비슷한 용제에 팽윤되기 쉽다.

용제의 용해작용의 경향을 나타내는 척도로서

표 16. 연소시의 발생가스

재료의 종류	최대 눈금 ppm				
	CO	HCl	HCN	HF	SO <sub>2</sub>
실리콘 고무	60	-	-	-	-
불소수지	480	-	2	80	-
폴리염화비닐	500	450	1	-	-
클로로수폰화 폴리에틸렌	750	400	-	-	50
클로로푸렌 고무	550	200	5	-	-
허용농도	50	5	10	3	5
위험농도	10,000	10,000	200	50	500

(주) 미국 National Bureau of Standards의 방법에 따라 실시

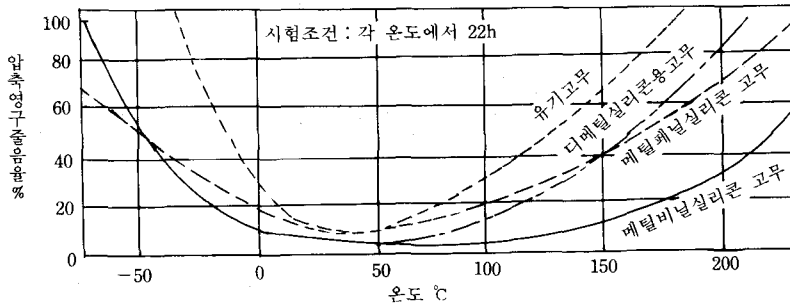


그림 22. 고무의 각 온도에 있어서 압축영구줄임률

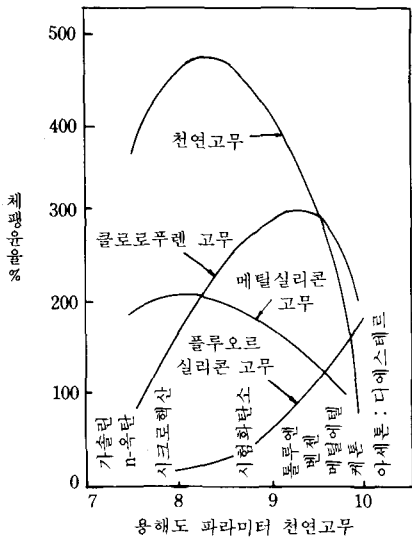


그림 23. 용제의 용해도 파라미터와 고무의 팽윤율의 관계

용해도 파라미터가 있지만 그것과 각종 고무의 팽윤율의 관계(체적증가율)를 나타낸 것이 그림 23<sup>9)</sup>

이다. 플루오르 실리콘 고무는 이 관계가 반대이며 무극성 용제에는 매우 우수한 耐性을 나타내지만 극성용제에 의해서는 팽윤한다. 그림 24<sup>12)</sup>에 각종 고무의 耐油性과 耐熱性的의 관계를 나타내었다.

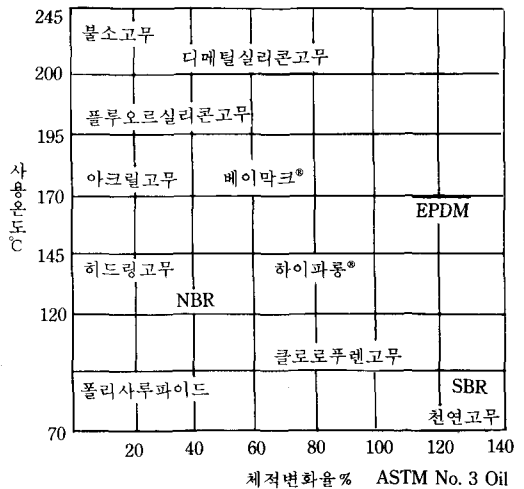


그림 24. 각종 고무의 내유성과 내열성의 비교



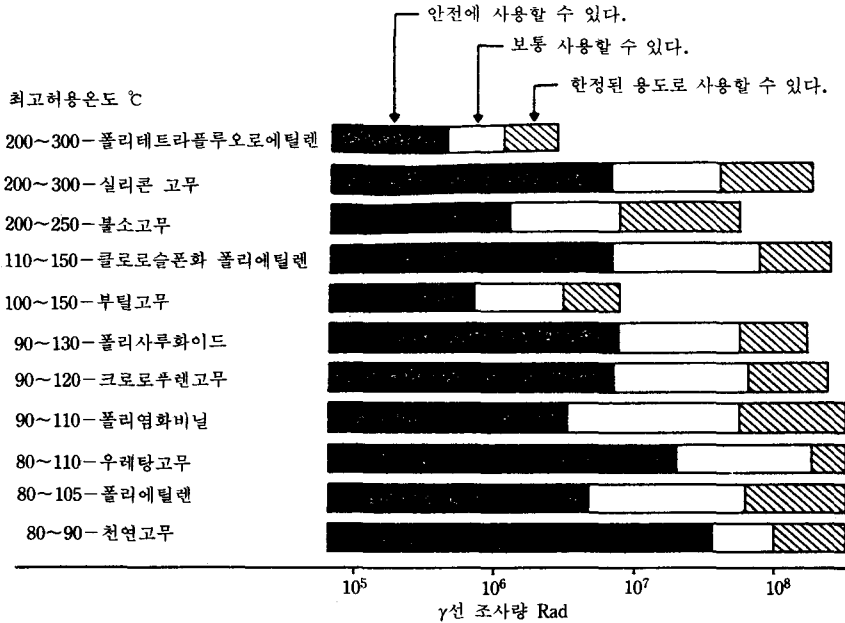


그림 25. 각종 재료의 내방사선성

### 3.9 耐放射線性

실리콘 고무는 그림 25에 나타난 것과 같이 내방사선성 만을 취하면 유기재료와 비교해 볼 때 특히 우수하다고는 말할 수 없지만 내열성, 내화재성 등을 가미한 종합 특성이 가장 우수하기 때문에 원자력의 컨트롤 케이블에 실리콘 고무를 사용하고 있다.

실리콘 고무는 방사선성을 받으면 차츰차츰 변질하여 딱딱하게 되지만 특히 고도의 방사선성이 요구되는 용도에는 메틸 페닐 실리콘 고무가 적용되고 있다.

### 3.10 가스투과성

실리콘 고무의 가스 투과성이 유기고무나 플라스틱류에 비해 큰 것(표 17), 또 실리콘 막이 가스에 대해 우수한 선택적 투과성을 나타낸 것(표 18)은 잘 알려져 있다. 이 성질을 이용하여 人工心肺, 酸素富化 장치 등으로의 응용에 대한 연구가 진행되고 있다.

표 17. 각종재료의 산소투과율

재료명	투과율 $\frac{\text{ml} \cdot \text{cm}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}} \left\{ \frac{\text{ml}}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}} \right\}$
디메틸실리콘고무	$60 \times 10^{-9} \{4.5 \times 10^{-9}\}$
천연고무	$2.4 \times 10^{-9} \{0.18 \times 10^{-9}\}$
폴리에틸렌(저밀도)	$0.8 \times 10^{-9} \{0.060 \times 10^{-9}\}$
부틸고무	$0.14 \times 10^{-9} \{0.111 \times 10^{-9}\}$
폴리스티렌	$0.12 \times 10^{-9} \{0.0090 \times 10^{-9}\}$
폴리에틸렌(고)	$0.10 \times 10^{-9} \{0.0075 \times 10^{-9}\}$
초산셀룰로오즈	$0.08 \times 10^{-9} \{0.0060 \times 10^{-9}\}$
폴리염화비닐	$0.014 \times 10^{-9} \{0.0011 \times 10^{-9}\}$
폴리아미드(나일론6)	$0.004 \times 10^{-9} \{0.00030 \times 10^{-9}\}$
폴리에스테르	$0.0019 \times 10^{-9} \{0.00014 \times 10^{-9}\}$
4불화에틸렌수지	$0.0004 \times 10^{-9} \{0.000030 \times 10^{-9}\}$

### 3.11 열적성질

실리콘 고무의 열팽창은 유기고무에 비해 약간 크며 그 선팽창 계수는  $2 \sim 3 \times 10^{-4} / [^{\circ}\text{C}]$ 의 범위이다. 또 실리콘 고무의 열전도율은 대략  $7 \times 10^{-4}$

표 18. 실리콘고무의 각종기체투과성

기체의 종류	투과율 $\frac{\text{ml} \cdot \text{cm}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}} \left\{ \frac{\text{ml}}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}} \right\}$
H <sub>2</sub>	65×10 <sup>-9</sup> {49×10 <sup>-9</sup> }
He	35×10 <sup>-9</sup> {2.6×10 <sup>-9</sup> }
NH <sub>3</sub>	590×10 <sup>-9</sup> {44×10 <sup>-9</sup> }
H <sub>2</sub> O	3600×10 <sup>-9</sup> {270×10 <sup>-9</sup> }
CO	34×10 <sup>-9</sup> {2.6×10 <sup>-9</sup> }
N <sub>2</sub>	28×10 <sup>-9</sup> {2.1×10 <sup>-9</sup> }
NO	60×10 <sup>-9</sup> {4.5×10 <sup>-9</sup> }
O <sub>2</sub>	60×10 <sup>-9</sup> {4.5×10 <sup>-9</sup> }
H <sub>2</sub> S	1000×10 <sup>-9</sup> {75×10 <sup>-9</sup> }
CO <sub>2</sub>	325×10 <sup>-9</sup> {24×10 <sup>-9</sup> }
NO <sub>2</sub>	1500×10 <sup>-9</sup> {1.1×10 <sup>-9</sup> }
CS <sub>2</sub>	9000×10 <sup>-9</sup> {680×10 <sup>-9</sup> }
CH <sub>4</sub>	95×10 <sup>-9</sup> {7.1×10 <sup>-9</sup> }
톨루엔	913×10 <sup>-9</sup> {69×10 <sup>-9</sup> }

[cal/cm · sec · °C]이며 보통 유기고무의 약 2배이다. 역시 무기 충전제의 고배합에 의해 1~4×10<sup>-3</sup>정도의 것도 얻을 수 있으며 放熱用으로써 사용되고 있다.

비열은 0.28~0.35[cal/g · °C]의 범위이며 일반적으로 비중이 높은 것 만큼 낮아진다.

### 3.1.2 耐飽和水蒸氣性

실리콘 고무는 가압 수증기 아래서는 급속히 실록산 결합의 가수분해가 일어난다. 5[kg · f/cm] 이상의 증기압하에서는 수명이 짧게 된다. 그것을 개량하기 위해서 생고무, 충전제의 표면 처리, 가황제의 선택 등이 필요하다.

## 4. 미라블형 실리콘 고무의 응용

내열성, 내후성, 전기안전특성을 살린 전력용 케이블, 원자력 발전소의 컨트롤 케이블, 전기기기 내부배선 등에 전기 안전성의 척도인 전선 피복재료로 가장 많이 사용된다. 그 밖에 자동차 공업, 전기기기, 식품 · 의약품 등으로 많이 사용되고 있다.

## 참 고 문 헌

1. D. K. Thomas ; Polymer, **13** (10), 497 (1972)
2. W. Noll ; Chemistry and Technology of Silicones, pp. 496 (1968)
3. B. B. Boonstra外 ; Rubber Chem. Tech., **48**, 558 (1975)
4. 松本允外 ; 東芝レビュー, **34**, 547 (1979)
5. 栗田温, 畑中正行 ; 東芝レビュー, **36**, 269 (1981)
6. 松本允, 畑中正行 ; 東芝レビュー, **33**, 100 (1978)
7. S. M. Mezhevikovskii ; Ysokomol. Soed. **A15**, [6] 1416~1420 (1973)
8. V. V. Rodé外 ; Eur. Polymer J., **1969**, 401~416
9. 鹿目彰 ; シリコン樹脂, (1971, 工業調査會)
10. D. K. Thomas外 ; J. IRI, **1969**, August
11. ポリマーの友; **1981** (5), 296
12. G. C. Sweet ; "Speciel Purpose Elastomers", Dev. Rubber technol., **1**, 45 (1979)