



Effects of Inorganic Fillers on Mechanical Properties of Silicone Rubber

Gyu Tae Kim^{*,**}, Young Seok Lee^{**}, and KiRyong Ha^{*,†}

^{*}Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Republic of Korea

^{**}Jinyang Oilseal Co., Ltd. 17-24, Secheon-ro 7-gil, Dasa-eup, Dalseong-gun, Daegu 42921, Republic of Korea

(Received May 21, 2019, Revised May 23, 2019, Accepted June 4, 2019)

Abstract: In this study, the effects of filler particle size and shape on the physical properties of silicone rubber composites were investigated using inorganic fillers (Minusil 5, Celite 219, and Nyad 400) except silica, which was already present as a reinforcing filler of silicone rubber. Fillers with small particle sizes are known to facilitate the formation of the bound rubber by increasing the contact area with the polymer. However, in this experiment, the bound rubber content of Celite 219-added silicone composite was higher than that of Minusil 5-added silicone composite. This was attributed to the porous structure of Celite 219, which led to an increase in the internal surface area of the filler. When the inorganic fillers were added, both thermal decomposition temperature and thermal stability were improved. The bound rubber formed between the silicone rubber and inorganic filler affected the degree of crosslinking of the silicone composite. It is well-known that as the size of the reinforcing filler decreases, the reinforcing effect increases. However, in this experiment, the hardness of the composite material filled with Celite 219 was the highest compared to the other three composites. Furthermore, the highest value of 2.19 MPa was observed for 100% modulus, and the fracture elongation was the lowest at 469%. This was a result of excellent interaction between Celite 219 filler and silicone rubber.

Keywords: silicone rubber, inorganic fillers, mechanical properties, bound rubber, composite

Introduction

실리콘(silicone)은 유기기가 결합되어 있는 규소가 실록산 결합(Si-O-Si)에 의해 연결되어 인공적으로 합성된 중합체이다. 실리콘은 Si-O 결합을 반복 단위로 하는 폴리실록산(polysiloxane)을 골격으로 하고 측쇄에 유기기를 갖는 엘라스토머로서, 천연고무나 다른 합성고무의 탄소-탄소(C-C) 결합을 골격으로 하지 않는 특수한 엘라스토머이다.^{1,2}

1944년 실리콘 고무의 첫 특허 출원 이래 내열성, 내후성, 넓은 온도 범위에서 양호한 압축 복원성, 우수한 전기적 특성 및 인체 무해성과 안전성으로 인하여 성형 도구뿐만 아니라 의료용으로도 널리 사용되고 있다. 또한, 자동차용 에어백 기포지의 실리콘 코팅제로도 널리 사용되고 있다. 최근에는 디스플레이와 통신 기기들에 대한 소형화, 박막화 및 다기능화에 대한 요구에 따른 기기 내부 밀집도의 증가에 따라, 높은 내열성을 필요로 하는 실리콘 고무 재료에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 요구에 부응하여, 실리콘 고무는 지속적으로 눈부신 발전을 거듭하고 있으며, 현재는 고무산업의 중요한 축을 차지하고 있다. 이렇게 실리콘 고무는 그 특성을 개발 초기부터 인정받아 각 산업에서 용도에 맞추어 개

발되어 왔으며, 특히 안전과 환경을 중시하는 최근의 경향에 따라 중요한 다른 특성들도 계속 개발되고 있다.³⁻⁵

실리콘이 산업계의 다양한 요구에 맞게 많은 신제품을 생산해 갈 수 있는 배경에는 실리콘 제품설계에 자유도가 크다는 데 있다. 초기에는 미국에서 주로 군수용으로 발전하였으며, 현재는 특수한 성질을 인정받아 오일, 고무, 레진, 실란 등 다양한 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있다.⁶

이러한 실리콘 고무의 고유한 특성의 개발은 기술혁신의 높은 가능성을 지니고 있기 때문에 다른 탄소 중합체들과 비교하여 평균 이상의 성장을 달성하였다. 그러나, 일반 유기 고무와 비교하여 기계적 강도의 절대값이 떨어지고, 내 마모성에 취약하며, 산과 알칼리에 대한 안정성이 낮고 다른 고무와의 혼합이 어려운 단점들도 존재한다. 이러한, 단점을 최소화하고, 산업체에서 요구하는 기계적 물성을 만족시키기 위해서는 보강성 충전제(reinforcing filler)의 사용이 필수적으로 여겨지고 있다.⁷⁻⁹

실리콘의 배합은 실리콘 검, 충전제와 가교제의 세 가지 요소만 포함하며, 실리콘 중합체는 지속적인 유연성, 산화에 대한 안정성과 빠른 가교 속도를 보유하고 있다. 따라서, 가소제, 오존방지제 및 촉진제 등의 추가가 필요 없다는 장점이 있다.¹⁰ 그러나 지속적으로 복잡한 성능이 요구됨에 따라 특별한 물성을 향상시키기 위하여 여러 가지 다양한 보강제들이

[†]Corresponding author E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

사용되고 있다. 실제로 실리카 보강제를 사용하면 전기적 특성, 기계적 성질과 흐름 특성을 향상시키고, 인장강도는 40배까지 높일 수 있는 것으로 알려져 있다.¹¹ 또한 내화 충전제로 사용되는 결정성 분말 알루미나(alumina), 육각판상 결정인 운모(mica), 섬유탄의 미네랄 섬유와 유리섬유 등을 충전제로 사용한 실리콘 복합소재를 제작하여 물리적 특성을 향상 시키기도 한다.¹²⁻¹⁵

본 연구에서는 실리콘 고무의 보강성 충전제인 실리카, 규조토 및 wollastonite(규회석)과 같은 무기 충전제를 사용하여 복합체를 제조 한 후, 이러한 충전제들이 실리콘 고무 복합체의 가교 거동, 열 안정성 및 결합 고무(bound rubber)의 함량을 측정하여, 이들이 실리콘 고무의 기계적 물성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

Experimental

1. 실험재료

충전제는 입자크기, 입자 표면적, 입자 형상 및 입자 표면의 활성도에 따른 매트릭스 중합체와의 상용성 혹은 상호작용이 복합소재의 물성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 충전제의 이러한 특징들이 실리콘 고무 복합소재의 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 사용된 무기 충전제는 Minusil 5(입자크기: $\sim 1.6 \mu\text{m}$, 평균 흡유량(oil absorption) = 44, 천연 실리카 분말, US-Silica), Celite 219(입자크기: $\sim 6.8 \mu\text{m}$, 평균 흡유량 = 185, Celite Corporation) 및 Nyad 400(입자크기: $\sim 8.0 \mu\text{m}$, 평균 흡유량 = 22, 규회석, NYCO Co.)을 사용하였다. 각 충전제의 입자 형태는 Minusil 5는 각형 구조,¹⁶ Celite 219는 다공성 구조,¹⁷ Nyad 400은 침상형 구조¹⁸의 형태를 보이는 것으로 알려져 있다. 실리콘 중합체는 KCC사에서 제조되는 일반 산업용 HTV (High temperature vulcanized) type의 SH0830U grade를 사용하였으며, 가교제는 과산화물 가교제인 Varox사의 DBPH 50 (2,5-dimethyl-2,5-di (t-butylperoxy) hexane)을 사용하였다. 사용된 SH0830U 실리콘 중합체는 methyl vinyl silicone으로서, 기본적으로 입자크기 $11 \mu\text{m}$ 의 습식 실리카 충전제가 15% 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. Figure 1에 methyl vinyl silicone의 분자구조를 나타내었다. Figure 1에서, m는 0~400, n는 4600~5000 사이의 값을 가지는 것으로 알려져 있다.

2. 컴파운드 제조

실리콘 복합소재의 제조는 Mirae Rubber & Plastic Machinery사의 3 l kneader를 사용하여 실리콘 중합체를 2 min간 배합 후 무기 충전제를 투입하여 5 min간 배합하고 과산화물 가교제를 투입하여 3 min간 배합시켜 제조하였다. 배합 시 fill

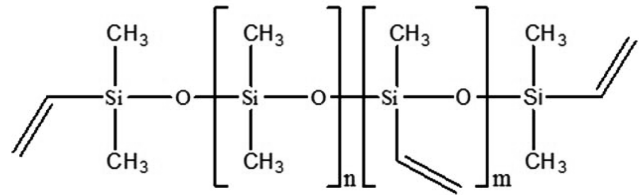


Figure 1. Chemical structure of silicone rubber used in this study. ($n + m = 5,000$, $m = 0 \sim 400$).

Table 1. Formulation of Silicone Compounds (unit: phr)

	Silicone	Silicone + M	Silicone + C	Silicone + N
SH0830U	100	100	100	100
Minusil 5		30		
Celite 219			30	
Nyad 400				30
DBPH-50	1.0	1.0	1.0	1.0

factor 및 rotor speed는 0.7 및 30 rpm으로 모두 동일하게 적용하여 배합조건에 따른 영향을 최소화하여 제작하였다. 본 연구에서 별도의 무기 충전제를 첨가하지 않은 실리콘 복합소재는 Silicone, Minusil 5 충전제를 첨가하여 제조한 복합소재는 Silicone + M, Celite 219를 첨가하여 제조한 복합소재는 Silicone + C, 그리고, Nyad 400을 첨가하여 제조한 복합소재는 Silicone + N으로 각각 나타내었다. Table 1에 실리콘 복합소재의 배합 조성을 나타내었다.

3. 시험편 제작

기계적 물성 측정을 위한 실리콘 복합소재의 가교 시험편은 80 ton 유압프레스를 사용하여 170°C에서 ODR (Oscillatory disk rheometer) 측정을 통하여 얻어진 최적 가황시간(tc90)으로 2 mm 두께의 가교시트를 제작하였다. 이렇게 제작된 가교시트를, ASTM D412 Die C형 cutter(절단기)를 사용하여 인장 시편으로 제작하였다. 시편들의 인장강도 및 연신율은 UTM (Universal testing machine, Kunhaw engineering)을 사용하여 응력-변형률 곡선을 측정하였다.

4. 물성평가

4.1. 결합 고무(bound rubber) 함량 측정

결합 고무의 함량 측정은, 제조된 미 가교 실리콘 복합체를 0.5 g 칭량하여 여과지에 싼 다음 톨루엔(toluene) 100 mL에 침지하여 상온에서 6일간 유지하였다. 용매는 2일 마다 교환하였으며, 6일 후 샘플을 아세톤 100 mL에 3일간 침지하여 톨루엔 및 용해물질을 완전히 제거하고 샘플을 50°C에서 12 시간 건조시켜 샘플의 무게를 측정하였다. 결합 고무 함량은 아래 식 (1)로 계산하였다.

$$BR (\%) = [(M_B - M_F - M_D) / M_B] \times 100 \quad (1)$$

여기서 M_B 는 침지 전 샘플 무게, M_F 는 샘플에 함유된 충전제의 무게, M_D 는 시험 후 유기용매에 용해된 무게를 각각 나타내며, 사용된 실리콘 중합체에 기본적으로 함유된 실리카 함량 15%를 반영하여 계산하였다.

4.2. FTIR-ATR 스펙트럼 측정

Thermo Fisher Scientific사의 Nicolet 5700 FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) 기기를 사용하여 무기 충전제 첨가에 따른 실리콘 고무 복합소재의 스펙트럼 변화를 확인하였다. Germanium 결정을 사용하여 감쇠 전반사(attenuated total reflection, ATR) 법으로 $4,000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 파수(wave number)에서 32회 측정하여 스펙트럼을 측정하였다.

4.3. 가교 특성(curing characteristic) 측정

무기 충전제에 따른 실리콘 복합소재의 가교 특성 변화를 측정하기 위하여 ODR 측정 규격인 ASTM D 2084를 따라, 170°C 에서 시간에 따른 토크(torque) 변화를 측정하였다. 측정 시간은 12 min으로 모두 동일하게 적용하였으며, 실리콘 복합소재의 가교 밀도(cross-linking density)는 아래의 식 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$\text{Cross-linking density} = M_H - M_L \quad (2)$$

여기서 M_H 는 ODR에서 측정된 가교 curve의 최대 토크 값을 나타내고, M_L 는 최저 토크 값을 나타낸다.

4.4. 기계적 물성(mechanical properties) 측정

복합소재의 경도 측정은 Shore A 경도측정 방법인 ASTM D676에 따라 진행하였으며, 각 시편당 5개를 측정하여 산술 평균값을 나타내었다. 인장강도, 연신율 및 100% 신장 시의 인장응력을 나타내는 100% 탄성률(modulus)은 UTM을 이용하여 cross head speed 500 mm/min 으로 ASTM D412에 따라 측정하고, 배합물 당 3개의 시편을 사용하여 산술 평균값을 구하였다.

4.5. 열 안정성(thermal stability) 측정

신코사의 열 중량분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA N-100)를 사용하여 온도에 따른 실리콘 복합소재의 열 안정성을 측정하였다. 측정은 30°C 에서 600°C 까지 질소 분위기에서 유기물의 열분해 특성을 측정하고 600°C 에서 800°C 측정 구간에서는 산소 분위기로 전환시켜 산화성 물질을 제거하여 잔류량을 측정하였다. 승온 속도는 10°C/min 로 동일하게 하였다.

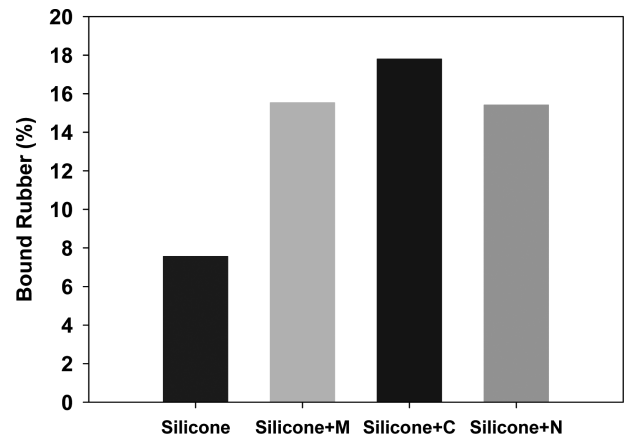


Figure 2. Contents of bound rubber for the silicone compound with different inorganic fillers.

Results and Discussion

1. 결합 고무(bound rubber) 함량

무기 충전제와 실리콘 중합체 간의 상호작용을 확인하기 위해서 결합고무 함량을 측정한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 무기 충전제에 따른 결합 고무의 함량은 Celite 219가 첨가된 Silicone + C가 17.8%로 가장 높게 나타났으며, 무기 첨가제를 추가적으로 함유하지 않은 Silicone이 7.6%로 가장 낮게 나타났다. Minusil 5와 Nyad 400이 함유된 실리콘 복합소재인 Silicone + M 및 Silicone + N의 경우에는 각각 15.5% 및 15.4%를 나타내었다. 결합 고무의 형성은 충전제 입자 표면과 고무 사슬 사이의 친화력, 충전제 입자의 표면 구조 및 형상에 따라 결합 고무의 상태와 분율이 달라지는 것으로 알려져 있다. 결합 고무의 함량은 충전된 충전제의 입자크기가 작을수록 고무 사슬과 접촉할 수 있는 면적이 넓어져서 결합체가 많이 생성되고, 또한, 고무 사슬과 충전제간 상호작용이 높을수록 보강 효과가 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁹ Figure 2의 측정 결과를 보면 Celite 219의 평균 입자크기는 $\sim 6.8 \mu\text{m}$ 로써 Minusil 5의 평균 입자크기인 $\sim 1.6 \mu\text{m}$ 보다 입자크기가 크어도 불구하고 더 높은 결합 고무 함량을 나타내고 있다. 이는 Celite 219의 다공성 구조로 인한 오일 흡유량이 185로써 Minusil 5의 오일 흡유량 44보다 4배 이상 크다. 즉 다공성 구조로 인한 충전제의 표면적 증가에 따른 실리콘 중합체 사슬의 흡착력 향상에서 기인한 것으로 판단된다. 본 실험을 통하여 충전제의 입자크기보다 충전제의 입자 형상에 따른 표면적 증가가 충전제-고분자 상호작용에 영향을 미쳐 결합 고무 형성에 기여함을 알 수 있었다.

2. FTIR-ATR 스펙트럼

무기 충전제 첨가에 따른 실리콘 복합소재의 화학적 변화

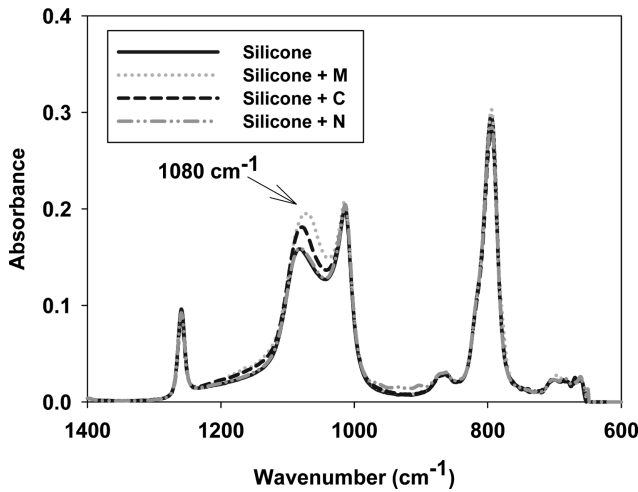


Figure 3. FTIR-ATR spectra of the silicone compound with different inorganic fillers.

를 알아보기 위하여 FTIR-ATR 스펙트럼을 측정하고 측정 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서는 795 cm^{-1} 피크를 기준으로 하여, 각 시료들의 스펙트럼을 나타내었다.

Figure 3에서 보면, 1259 cm^{-1} 에서 Si-CH_3 , 1080 과 1018 cm^{-1} 에서 Si-O-Si , 795 cm^{-1} 에서 Si-CH_3 에 의한 피크들이 나타남을 확인하였다. 또한, Figure 3의 스펙트럼에서 보면, 무기 충전제 종류에 따라 1080 cm^{-1} 파수에서의 피크 크기의 차이가 크게 나타남을 알 수 있었다. 이는 사용된 무기 충전제의 Si-O 기의 함량에 기인한 것으로 판단된다. Figure 3의 스펙트럼에서 보면, 실리콘 복합소재의 Si-O 작용기의 함량은 $\text{Silicone} + \text{M} > \text{Silicone} + \text{C} > \text{Silicone} + \text{N} \approx \text{Silicone}$ 의 순으로 측정되었다. 습식 실리카 입자들의 적외선 스펙트럼에서는 $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 broad하면서 강한 Si-O-Si 의 비대칭 연선에 의한 피크를 나타내는 것으로 알려져 있다.²⁰ 따라서, 1080 cm^{-1} 에서의 피크 세기 변화는 시료 중의 Si-O-Si 의 함량 변화를 나타내는 것으로 판단된다.

본 실험에 사용된 무기 충전제의 조성을 보면, Minusil 5는 98.3% SiO_2 와 나머지는 Al_2O_3 와 Fe_2O_3 조성,²¹ Celite 219는 89.5% SiO_2 와 나머지는 Al_2O_3 와 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, Fe_2O_3 등의 조성²²이며, Nyad 400은 51.60% SiO_2 와 46.36% CaO , 나머지는 Fe_2O_3 등의 조성²³으로 알려져 있다. 따라서, 위 4가지 실리콘 복합소재의 FTIR-ATR 스펙트럼의 1080 cm^{-1} 에서의 피크 세기 변화는 무기 충전제 중의 SiO_2 함량 변화 결과와 일치함을 알 수 있었다.

3. 가교 특성(curing characteristics)

무기 보강 충전제의 종류에 따른 실리콘 복합소재의 가교 특성을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. ODR 측정으로 얻어진 Rheo-curve에서 가장 높은 토크 값을 의미하는 M_H 의 경

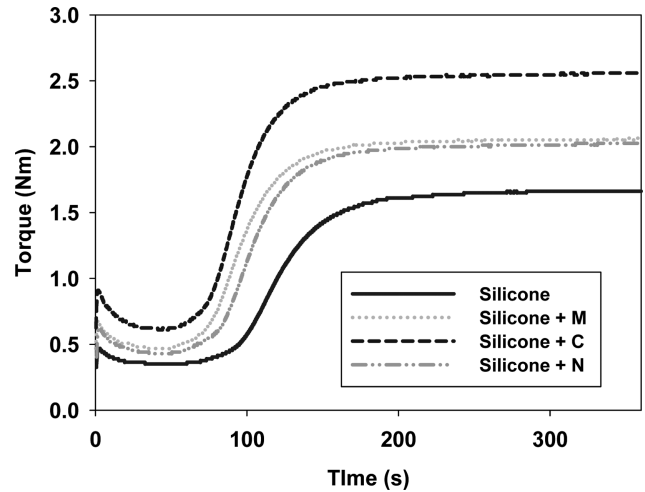


Figure 4. Rheo-curves for the silicone compound with different inorganic fillers.

Table 2. Curing Characteristics of Silicone Compounds

	Silicone	Silicone + M	Silicone + C	Silicone + N
M_H	1.66	2.06	2.55	2.03
M_L	0.35	0.46	0.61	0.43
$M_H - M_L$	1.31	1.60	1.94	1.60

우 Celite 219가 첨가된 Silicone + C가 가장 높은 토크 값인 2.55 Nm 을 나타내었으며, 무기 충전제가 추가적으로 첨가되지 않은 Silicone의 경우 가장 낮은 M_H 값인 1.66 Nm 을 나타내었다. Minusil 5와 Nyad 400이 첨가된 Silicone + M 및 Silicone + N 복합체는 2.06 Nm 및 2.03 Nm 로 유사 수준의 토크 값을 나타내었다. 고무 복합소재의 가교도를 나타내는 $M_H - M_L$ 의 경우 Silicone + C가 가장 높은 값인 1.94 Nm 을 나타내고 무기 충전제가 첨가되지 않은 Silicone의 경우 1.31 Nm 로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 Celite 219와 실리콘 중합체 사이에 형성된 결합 고무가 실리콘 복합소재의 가교도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. Table 2에 실리콘 복합소재별 M_H , M_L 및 $M_H - M_L$ 값을 각각 나타내었다.

4. 기계적 물성(mechanical properties)

보강 충전제 첨가에 따른 실리콘 복합소재의 Shore A 정도, 100% 탄성률, 파단 연신율 및 인장 강도를 각각 측정하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)에 나타낸 실리콘 복합소재의 Shore A 정도를 보면 Celite 219가 첨가된 Silicone + C 복합소재의 경우 55 Hs를 나타내는 반면 Minusil 5와 Nyad 400이 첨가된 복합소재들인 Silicone + M 및 Silicone + N 들은 둘 다 44 Hs, 그리고 무기 충전제가 추가 투입되지 않은 Silicone은 35 Hs를 나타내었다.

경도의 경우 일반적으로 충전된 보강제의 입자가 작을수록

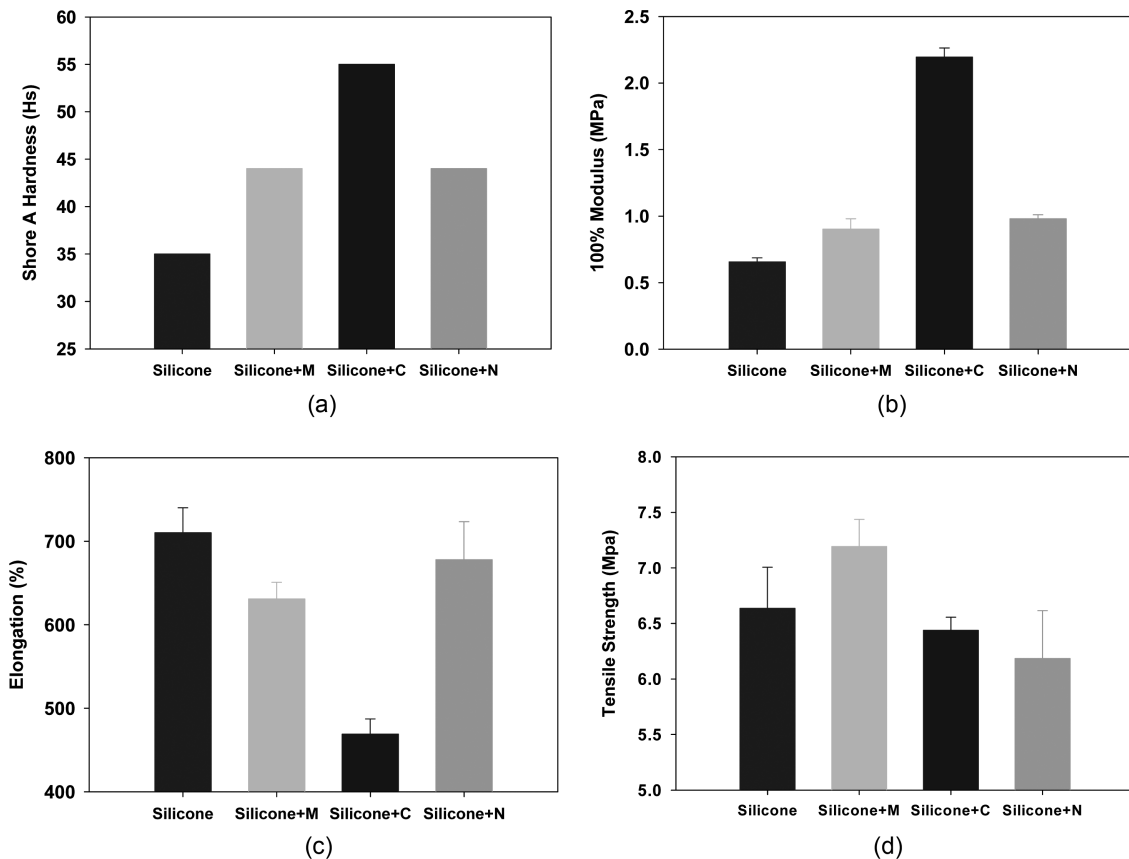


Figure 5. Mechanical properties of silicone compound (a) Shore A hardness, (b) 100% modulus, (c) elongation at break, and (d) tensile strength.

보강 효과가 크게 나타난다고 알려져 있다. 하지만 본 실험에서는 Minusil 5 보다 입자가 큰 Celite 219가 충전된 Silicone + C의 경도가 55 Hs로 가장 높게 나타났다. 이는 Celite 219가 Minusil 5 및 Nyad 400보다 실리콘 폴리머와 상호작용이 우수하여 충전제의 분산성이 향상되어 나타난 결과로 판단된다.

Figure 5(b)의 고무복합소재가 100% 신장되었을 때의 응력을 나타내는 100% 탄성률의 경우 경도와 동일하게 Silicone + C 복합소재가 2.19 MPa로 가장 높게 나타났으며, Silicone + M과 Silicone + N 복합체의 탄성율은 각각 0.90와 0.98 MPa로, 무기 충전제가 추가 투입되지 않은 Silicone은 0.65 MPa를 나타내었다.

Figure 5(c)에 나타난 연신율의 경우 Silicone + C 복합소재가 가장 낮은 469%, Silicone + M 및 Silicone + N 복합소재는 631 및 678%를 나타내었다. 별도의 무기 충전제를 첨가하지 않아서, 결합고무의 함량이 가장 낮은 Silicone의 연신율은 710%로 가장 높게 나타났다. 이는 Celite 219가 실리콘 고무와 상용성 및 분산성이 우수하여 보강성이 향상되어 나타난 결과로 판단된다.

Figure 5(d)의 실리콘 복합소재의 인장 강도의 경우 Minusil 5가 함유된 Silicone + M 복합체가 7.2 MPa로 가장 높게 나

타나고 Nyad 400이 충전된 Silicone + N 복합체가 6.2 MPa로 가장 낮은 결과 값을 나타내었다. Silicone와 Silicone + C의 인장 강도는 각각 6.6과 6.4 MPa를 나타내었으며, 1.6 μm 의 Minusil 5, 6.8 μm 의 Celite 219 및 8.0 μm 의 Nyad 400 무기 충전제의 입자크기가 커질수록 위 결과에서 보는 바와 같이 인장 강도는 감소하였다. 이것은 무기 충전제의 크기가 클수록 실리콘과의 상호작용 할 수 있는 표면적이 줄어서, 인장 강도가 하락하는 것으로 판단된다.

5. 열 안정성(thermal stability)

TGA는 온도변화에 따른 시료의 무게 변화를 측정하여 시료의 열 안정성을 분석하는 방법으로서 온도에 따른 무게 변화량의 곡선으로부터, 열 안정성에 대한 정성 및 정량분석을 가능하게 한다. 온도에 따른 무게 변화량의 곡선은 시료의 열 안정성 및 물질의 구성비 등을 나타내며, 가열 종료 시에 남아있는 잔류체의 무게비도 알 수 있다.²⁴ 본 시험에서는 무기 충전제의 첨가에 따른 실리콘 복합체의 내열성 변화를 측정하기 위하여 TGA를 사용하여 측정한 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6의 TGA 측정 결과를 보면 무기 충전제를 추가적으로 함유하지 않은 실리콘 복합소재의 경우 열분해 개

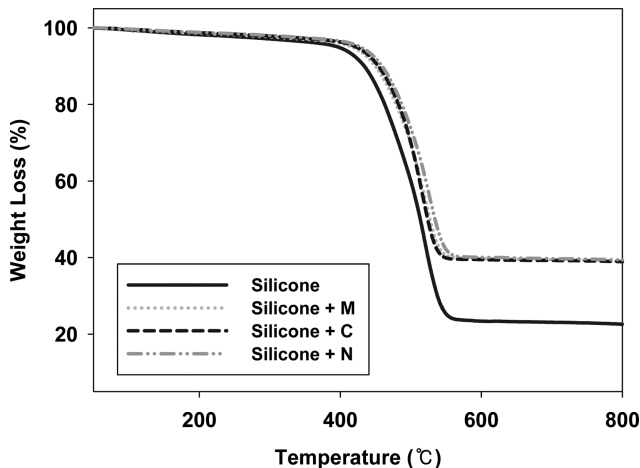


Figure 6. TGA thermograms of the silicone compounds with different inorganic fillers.

시 온도(5% 중량감소 온도)가 396°C이고, 무기 충전제를 함유한 Silicone + M, Silicone + C 및 Silicone + N의 경우에는 417°C, 422°C 및 428°C로 각각 측정되었다. 별도의 무기 충전제를 함유하지 않은 실리콘 복합소재와 비교하여 무기 충전제인 Minusil 5, Celite 219, Nyad 400이 배합된 실리콘 복합소재는 열분해 개시 온도가 21°C, 26°C 및 32°C 증가하였다. 이는 무기 충전제의 첨가로 인하여 실리콘 내부 및 외부에서 실리콘고무로 전달되는 열을 대신 흡수하여 실리콘고무의 분해를 저해한 결과로 판단되며,²⁵ FTIR-ATR 측정 결과의 Si-O-Si 작용기의 피크 세기의 증가와 일치한다. 하지만, 실리콘 복합소재 내의 Si-O group 피크 세기의 증가 순(order)과 열분해 개시 온도 증가 순은 일치하지 않았다. 또한 Figure 6의 잔류 회분량 결과를 보면 별도의 무기 충전제를 함유하지 않은 Silicone은 21%, Minusil 5, Celite 219, Nyad 400 무기 충전제가 첨가된 Silicone + M, Silicone + C와 Silicone + N은 모두 40%를 나타내었다. Silicone의 경우 약 15%의 실리카 충전제가 기본적으로 함유되어 있으며, TGA 측정 결과 잔류량이 21%로, 6% 증가하여 나타남을 알 수 있다. 이는 기본적으로 존재하는 실리카 충전제와 본 실험에서 사용된 methyl vinyl silicone에 존재하는 Si와 O 성분에 의해 생성되는 char 때문에 잔류량이 증가하는 것으로 판단된다. 또한, Silicone + M, Silicone + N과 Silicone + C의 경우 실리콘 중합체에 함유된 15%의 실리카 및 별도의 무기 충전제의 함량을 고려할 때, 함량 비율 상 34%의 잔류량을 나타내어야 하지만, TGA 측정 결과 Silicone의 측정 결과와 동일하게 3가지 복합소재 모두 약 6% 증가한 40% 잔류량을 나타내었다. 따라서, 본 실험에서 실리콘 중합체에 추가적으로 첨가한 충전제의 경우 silicone 복합소재의 열분해 개시 온도에는 영향을 미치지 않지만, 실리콘 중합체에 사용된 실리카와 동일하게 복합소재의 열분해 개시 온도 이후의 열 특성 변화에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

Conclusions

실리카, 규조토 및 규회석과 같은 무기 충전제가 실리콘 고무의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하여 아래와 같은 결과들을 얻었다. 결합 고무의 함량은 충전된 충전제의 입자크기, 입자 형상 및 중합체와의 상호작용에 영향을 받는다. 충전제의 입자크기는 작을수록 중합체와의 접촉할 수 있는 면적이 증가하여 결합 고무 형성에 유리한 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서 입자크기가 작은 Minusil 5에 비해 Celite 219가 첨가된 실리콘 복합소재의 결합 고무의 함량이 15.5%에서 17.8%로 높게 나타났다. 이는 Celite 219의 다공성 구조로 인한 충전제의 내부 표면적 증가로 인해 실리콘 중합체 사슬의 흡착력 향상 때문으로 판단된다. 본 실험을 통하여 충전제의 입자크기 보다 충전제의 입자 형상에 따른 표면적 증가가 충전제-고분자 상호작용에 영향을 미쳐, 결합 고무의 형성에 기여함을 알 수 있었다.

무기 충전제의 첨가에 따른 실리콘 복합소재의 가교도는 Celite 219를 첨가한 Silicone + C의 가교도가 1.94 Nm로 가장 높게 나타났다. 이는 형성된 결합 고무의 영향으로 판단된다.

TGA실험을 통하여 무기 충전제가 첨가된 실리콘 복합소재의 열 안정성 분석 결과, Silicone + M, Silicone + C 및 Silicone + N의 실리콘 복합소재들은 무기 충전제를 추가로 첨가하지 않은 Silicone보다 각각 21°C, 26°C 및 32°C 증가한 열분해 온도를 나타내었다. 이는 실리콘 중합체에 충전된 무기 충전제가 실리콘 내부 및 외부에서 실리콘고무로 전달되는 열을 대신 흡수하여 실리콘고무의 분해를 저해하여 나타난 현상으로 판단된다.

일반적으로 충전된 보강제의 입자가 작을수록 보강 효과가 크게 나타나는 것으로 알려져 있다. 하지만 본 실험에서는 Minusil 5 보다 입자가 큰 Celite 219가 충전된 Silicone + C 복합소재의 Shore A경도는 55 Hs, 100% 탄성률은 2.19 MPa로 가장 높고, 파단 신율은 469%로 가장 낮게 나타났다. 이는 Celite 219의 다공성 구조로 인하여 실리콘 폴리머와 상호작용이 우수하여 나타난 결과임을 알 수 있었다.

References

1. S. H. Jin, J. H. Hong, I. Kim, J. H. Yon, and S. E. Shin, "Effect of Vinyltriethoxysilane Content on Mechanical and Physical Properties of Precipitated Silica Reinforced Silicone Rubber", *Polymer(Korea)*, **35**, 342 (2011).
2. S. Lee and J. S. Song, "Silicone Rubbers in Medical Engineering for Rehabilitation", *Elast. Compos.*, **44**, 2 (2009).
3. J. W. Hwang, "실리콘 고무의 특성과 응용", *Rubber Technology*, **8**, 108 (2007).

4. J. K. Kim, "Elastomeric High Barrier Materials for Vehicle", *Elast. Compos.*, **46**, 2 (2011).
5. L. S. Ill, "A Study on the Dielectric Properties of Silicone Rubber Filled with Silica", *J. KIEEME*, **26**, 810 (2013).
6. H. K. Choi and T. S. Yoon, "Trends and Prospective of Silicon Industry", *Prospective of Industrial Chemistry*, **2**, 41 (1999).
7. S. I. Lee, "A Study on Electrostatic Degradation Properties of Silicone Rubber due to Reinforcing Agent", *J. KIEEME*, **28**, 120 (2015).
8. S. K. Kang and K. H. Chung, "Effect of Filler on the Physical Properties of Silicone Rubber Impression Material", *Elastomer*, **41**, 157 (2006).
9. D. W. Kang, K. S. Lee, and H. G. Yeo, "Preparation and Characteristics of Liquid Silicone Rubber Nanocomposite", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 569 (2003).
10. J. K. Kim, "Silicone Elastomer", *Rubber Technology*, **19**, 94 (2018).
11. C. H. Lim, M. K. Kim, Y. C. Kim, N. C. Park, H. J. Song, and Y. J. Park, "Effects of Silicone Polymer Blends on Physical Properties of Dental Polyvinylsiloxane Impression Materials", *Elast. Compos.*, **44**, 76 (2009).
12. L. S. Ill, "Estimation of Electric Properties of Insulation Silicon Rubbers Added Reinforcing Fillers", *Journal of the Korea Institute of Rubber Industry*, **32**, 309 (1997).
13. H. J. Ryu, S. Hwang, Y. Kim, S. H. Jin, S. H. Back, and S. E. Shim, "Comparison of Properties of Silicon Rubber Containing Particulate and Fibrous Fire-Proofing Fillers", *Polymer(Korea)*, **41**, 935 (2017).
14. E. S. Kim, E. J. Kim, T. H. Lee, and J. S. Yoon, "Physical Properties of Silicone Rubber/clay Composites According to the Clay Type and Modification", *Elast. Compos.*, **44**, 260 (2009).
15. S. Hwang, H. J. Ryu, Y. Kim, J. I. So, S. H. Jin, S. H. Back, and S. E. Shim, "Thermal Stability and Mechanical Properties of Silicone Rubber Composites Filled With Inorganic Fire-proof Fillers and Expandable Materials", *Polymer(Korea)*, **42**, 354 (2018).
16. J. Kim and D. F. Lawler, "Characteristics of Zeta Potential Distribution in Silica Particles", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **26**, 1083 (2005).
17. Y. C. Chung, B. C. Chun, S. D. Lee, and J. S. Park, "Celite-Mediated Linking of Polyurethane Black Copolymers and the Impact on the Shape Memory Effect", *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 3568 (2010).
18. K. H. Seo, K. S. Cho, I. S. Yun, W. H. Choi, B. K. Hur, and D. G. Kang, "The Effect of Fillers on Rubber Characteristics for Gasket to Lithium Ion Battery", *Polymer(Korea)*, **34**, 430 (2010).
19. G. Seo, D. I. Kim, S. J. Kim, C. Ryu, J. K. Yang, and Y. G. Kang, "Reinforcement of Rubber Properties by Carbon Black and Silica Fillers: A Review", *Elast. Compos.*, **52**, 114 (2017).
20. S. Musić, N. Filipović-Vinceković, and L. Sekovanić, "Precipitation of Amorphous SiO₂ Particles and Their Properties", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **28**, 89 (2011).
21. https://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product_data_sheets/material_science/us_silica/ground_silica_pds.pdf.
22. https://imerys-filtration.com/north-america/wp-content/uploads/site/10/2019/04/FF622_Celite-Functional-Filler-Grades_Apr2016.pdf.
23. <http://www.imerys-additivesformetallurgy.com/wp-content/uploads/Wollastonite-NYAD-400-technical-data-sheet.pdf>.
24. Y. B. Hwang, W. K. Lee, and C. Y. Park, "Mechanical Property, Thermal Conductivity, Resilience and Thermal Property of Chloro Isobutylene Isoprene Rubber/Ethylene Propylene Diene Monomer Blend", *Elast. Compos.*, **53**, 80 (2018).
25. B. Lee, J. Lee, D. Bang, J. Won, I. Jang, W. Park, and K. H. Jhee, "A Study on Improvement of Fire-resistant and Flame-retardant Properties of Silicone Rubber Composites Containing Perlite", *Elast. Compos.*, **46**, 164 (2011).