



Mechanical and Thermal Properties of Environmentally Benign Silicone Foam Filled with Wollastonite

Yongha Kim, Hyeonwoo Joeng, Kyoung Won Lee, Sosan Hwang, and Sang Eun Shim[†]

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Education and Research Center for Smart Energy and Materials,
Inha University, 100 Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon 22212, Republic of Korea

(Received October 16, 2020, Revised November 3, 2020, Accepted November 11, 2020)

Abstract: In recent times, polymeric foams have been popularly used in various applications. To meet the demand for these applications, polymer foams with excellent mechanical and thermal properties are required. In particular, silicone foam has gained significant attention owing to its superior thermal properties and low density. In this study, the mechanical and thermal properties of silicone foams filled with wollastonite were investigated. A maximum tensile strength of 98.3 kPa was obtained by adding 15 phr of wollastonite. The specific gravity did not exhibit a marked difference up to 10 phr, but it increased substantially above 15 phr wollastonite. Thermogravimetric analysis indicated that adding wollastonite to the silicone foam increased both the amount of residue and the thermal decomposition temperature. The morphologies of the silicone foams filled with wollastonite were observed by scanning electron microscopy.

Keywords: silicone foam, self-foaming, wollastonite, mechanical properties, thermal properties

Introduction

최근 고분자 폼은 저 비중, 무게 대비 우수한 기계적 특성, 낮은 열 전도도 그리고 높은 충격 에너지를 분산시키는 특성들 때문에 자동차나 항공과 같은 수송 기기나 패키징 산업 그리고 건축 분야 등에서 다양하게 사용되고 있다.¹ 다양한 고분자 폼 중 특히 고무계 소재나 폴리우레탄이 많이 이용되고 있는데, 충격 흡수용 소재의 규제가 점차 심해져서 기존의 충격 흡수용 소재보다 더욱 우수한 기계적 및 열적 특성을 가지는 방염성 고분자 폼 소재가 더욱 요구되고 있다.²

실리콘 소재는 [Si-O] 결합으로 이루어져 있고 측쇄에 유기기를 갖고 있는 독특한 구조의 소재로써 이러한 구조적 특성에 기인하여 내열성, 내후성 및 우수한 전기적 특성을 가져 다양한 분야에 적용되고 있다.³ 실리콘 폼은 열 저항, 저밀도, 단열 등의 특성이 우수하기 때문에 전자 산업 뿐만 아니라 충격 흡수용 소재 등 다양한 산업군에서 주목받고 있다.⁴ 실리콘 폼 소재는 1950년대부터 개발이 이루어져왔는데, 미국 특허 US 2,857,343에서는 N₂ 또는 CO₂와 같은 기체를 발생하는 유기 발포제를 사용하여 실리콘 폼을 제조하거나,⁵ US 2,951,819의 경우에는 알칼리 금속 보로하라이드와 스테아린산을 이용하여 수소를 발생시켜 제조하였다.⁶ 하지만, 유기 발포제와 열분해물은 인체에 유해하며, 비교적 덜 유해한 디니

트로소펜타메틸렌을 사용한다고 해도 발포효과가 열악하며 불쾌한 냄새를 유발하기 때문에 점차 규제 대상물질로 분류되고 있는 추세이다.⁷ 따라서, 유기계 발포제를 별도로 사용하지 않고 Si-H기를 함유하는 hydride containing polysiloxane (H-polymer)과 Si-OH기를 함유하는 hydroxyl-containing polysiloxane (OH-polymer)를 사용하여 축합 및 가교 반응이 일어나도록 하는 self-foaming 방법이 더욱 주목을 받아왔다.⁷⁻¹⁰ 다우 코닝 사에서는 H-polymer, OH-polymer, 주석 촉매만을 사용하여 실리콘 폼을 제조하였으며,⁸ 또한 US 3,923,705에서는 난연성을 더욱 증가시키기 위해 주석 촉매 대신 백금 촉매를 사용하여 실리콘 폼을 제조하였다.⁹ 그 후의 특허에서는 주로 내화 필러를 혼합하여 실리콘 폼의 열적 특성을 증가시켰는데, 그 중 US 4,433,069에서 Harper 등은 적어도 하나의 비금속 섬유질 필러 0.1%와 백금을 첨가하여 더욱 우수한 내화성 실리콘 폼을 제조하였다.¹⁰

하지만 열적 특성을 강화하기 위한 미네랄 섬유(mineral fiber), 유리 섬유 등의 섬유 형태 필러의 경우에는 실리콘 조성물의 열적 특성은 증가시키지만 좋지 못한 분산 때문에 실리콘 소재의 기계적 강도가 크게 하락하는 결과를 종종 보여주었다.¹¹ 따라서, 이를 해결하기 위해 규회석을 첨가하여 실리콘 고무의 열적 안정성을 그대로 유지시키면서 필러와 매트릭스의 분산성을 증가시켜 기계적 강도를 향상시킨 논문이 보고되었다.¹²

규회석의 화학 조성은 CaSiO₃이며, 1000°C 이상에서도 화학

[†]Corresponding author E-mail: seshim@inha.ac.kr

적 조성의 큰 변화가 없어 실리콘 소재와 상호작용이 우수하다. 또한 규회석은 100 μm 이하의 크기로 가공성이 용이하여 충전제로 널리 사용되고 있다. 이러한 우수한 특성을 이용하여 실리콘 고무 복합체에 규회석을 첨가하여 우수한 기계적 성질을 보인 연구 들이 많이 보고되었다.^{12,13}

따라서 본 연구에서는 규회석을 실리콘 폼에 첨가하여 이에 대한 분산성 평가와 기계적 및 열적 특성의 연구를 수행하였다. 또한 규회석의 실리콘 폼의 첨가에 따른 비중의 영향 역시 확인하였다. 규회석의 함량은 실리콘 폼 조성물 100 phr 대비 5 phr씩 증량시켜 20 phr까지 첨가하였다. 기계적 특성의 평가는 실리콘 폼의 인장강도 및 최대 신장률 등의 특성을 확인하였고 열적 특성은 열 중량 분석이 실시하였다.

Experimental

1. 실험 재료

실험에 사용한 실리콘 MQ 레진은 한국바이오젠의 PR0500을 사용하였다. Figure 1에서 확인할 수 있듯이 본 실험에서는 실질적으로 경화 및 발포에 참여하는 3가지 종류의 실리콘 고분자를 사용하였다. 점도 10,000 cps의 vinyl-terminated polysiloxane (Vinyl-polymer)는 HRS에서 제조한 LSI B-300를 사용하였고, 점도 5,000 cps의 hydroxyl기가 말단에 있는 OH-polymer는 유창FC사의 YF70C-5000CS 제품을 사용하였다. 또한, 경화와 발포를 동시에 일으킬 수 있으며 hydride기가 사이드 체인 한 쪽에 달려있는 H-polymer는 Momentive의 TSF-484 제품을 사용하였으며, 점도는 15-25 cps를 가지고 있다. 경화 촉매인 백금 촉매는 신에츠사의 CAT-PL-56을 사용

하였으며, 경화 지연제로는 BASF사의 TMDO 제품을 사용하였다. 그리고, 이번 실험에서 기계적 물성 및 열적 특성 강화를 위한 충전제로 사용되는 규회석은 동양소재화학의 YW400을 사용하였고, 밀도는 2.2~2.9 g/cm^3 이고 입자 크기는 10~100 μm 를 가지고 있다.

2. 실리콘 폼 제조

Part A에는 실리콘 레진과 Vinyl polymer, OH-polymer, 백금 촉매, 충전제를 혼합하였고, Part B에는 H-polymer와 지연제를 혼합하여 Part A와 Part B를 다시 1:1의 무게비로 2분간 혼합하였다. 규회석 첨가 실리콘 폼 배합표는 Table 1에 나타나 있다. 그 뒤에 95 × 60 × 20 mm^3 크기의 polypropylene mold와 64 × 12 × 8 mm^3 크기의 금속 mold에 부어 오븐 70°C에서 20분 간 발포시켜 실리콘 폼을 제조하였다.

3. 분석방법

실리콘 폼의 밀도는 electronic gravity meter (MD-300S, ALFAMIRAGE사, 일본)를 이용하여 수중 치환법으로 측정하였다. 폼의 인장강도와 연신율은 만능인장시험기(UTM, DUT-2TC, 대경 엔지니어링, 한국)을 이용하여 측정하였다. 인장 시험 시편은 64 × 12 × 8 mm^3 크기의 금속 mold에 발포한 직육면체 시편을 사용하였으며, 인장 시험은 로드 셀 20 kgf로 50 mm/min의 인장 속도 하에서 진행하였다. 실리콘 폼의 열 중량 분석은 열중량분석기(TGA, TGA 4000, Perkin Elmer, 미국)를 이용하여 40~900°C의 온도 범위에서 5°C/min의 승온 속도로 질소 분위기에서 실시되었다. 규회석 필러와

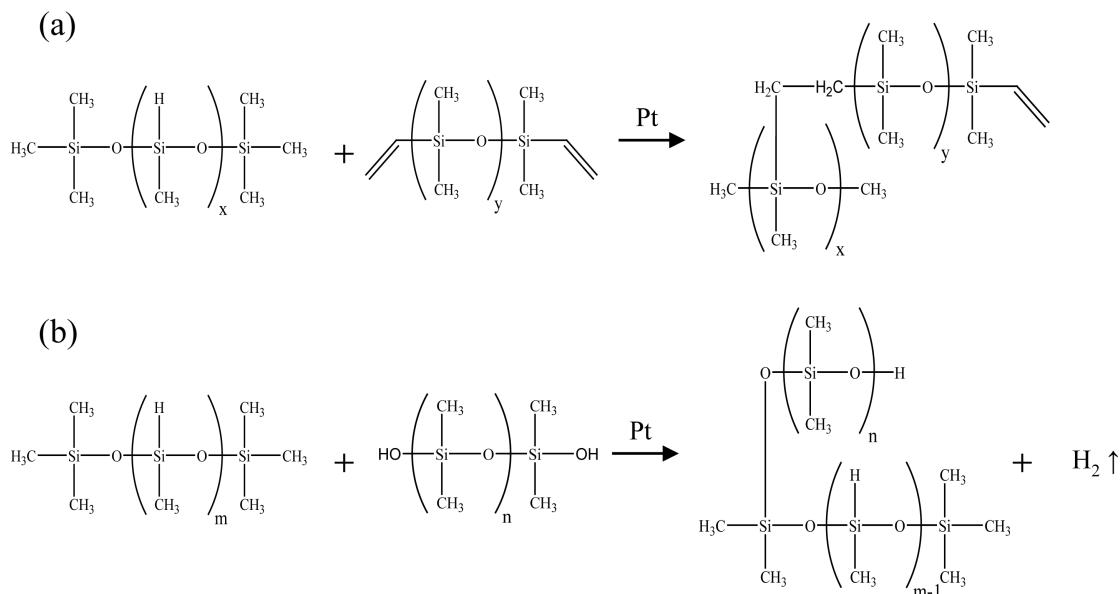


Figure 1. Platinum addition type crosslinking reaction between H-polymer and Vinyl polymer (a) and hydrogen generating self-foaming reaction between H-polymer and OH-polymer (b).

Table 1. Formulation of Silicone Foam Filled with Wollastonite

Ingredients (phr)		Samples				
		NF	W5	W10	W15	W20
Silicone foam Composition (phr)	Silicone resin	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4
	Vinyl polymer	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9
	OH-polymer	49.3	49.3	49.3	49.3	49.3
	H-polymer	11.99	11.99	11.99	11.99	11.99
	Pt catalyst	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
	Retardant	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Filler (phr)	Wollastonite	0	5	10	15	20

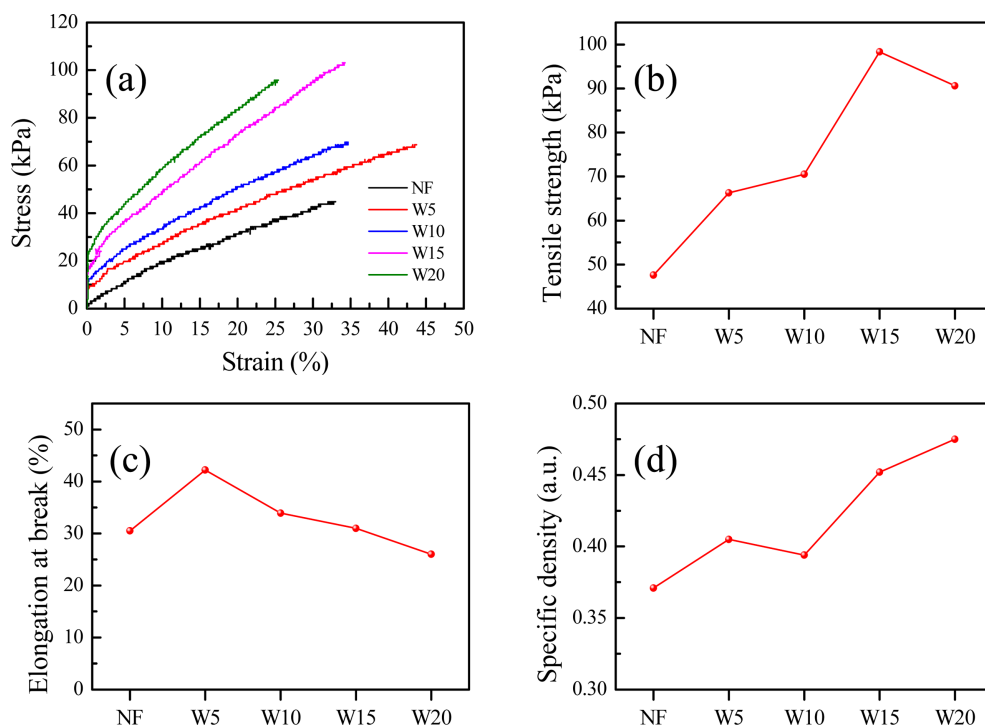
실리콘 폼의 표면 특성은 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4300, Hitachi High-Technologies GLOBAL, Japan)에 의해 확인되었다. 샘플들은 진공 증착 방식을 사용하여 미리 백금이 코팅된 후에 분석이 실시되었다.

Results and Discussion

1. 실리콘 폼의 기계적 특성

무기 규회석 충전제를 5 phr씩 증량하여 첨가한 실리콘 폼의 응력-변형률 곡선(stress-strain curve), 인장강도, 신장률, 그리고 비중을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)를 통해서 규회석을 5 phr씩 점점 증량할수록 Stress-strain curve의 기울기가 점점 증가한 것을 알 수 있다. 이는 충전제의 첨가로 인

해 실리콘 폼의 stiffness가 더욱 증가하는 것을 의미한다. Figure 2(b)를 보면, 인장 강도는 규회석을 점점 증량할수록 더욱 증가하는데 W15에서 가장 큰 값을 보여주고 그 뒤로는 하락하는 결과를 보여준다. 규회석은 CaSiO_3 성분으로 Si의 실리콘과의 상호작용으로 인해 분산성이 우수하기 때문에 규회석 필러를 증량할수록 인장강도가 증가하지만,¹² W20 같은 경우에는 필러의 양이 너무 충전 되어 필러와 매트릭스 간의 상호작용이 나빠져서 오히려 인장 강도가 하락한 것으로 보인다. Figure 2(c)에서는 각 실리콘 복합체의 최대 신장률을 확인할 수 있는데, W5에서 가장 큰 값을 보여주고 점점 규회석을 첨가할수록 하락하는 경향을 보여준다. 마찬가지로 보강 충전제를 첨가함에 따라 최대 신장률이 증가하지만 어느 한계를 넘어서 충전되면 필러와 매트릭스 간의 상호작용의 하락에 의해 감소하는 경향을 나타내기 때문에 적정 충전량이

**Figure 2.** Stress-strain curves (a), tensile strength (b), elongation at break (c), and specific density (d) of NF, W5, W10, W15, and W20.

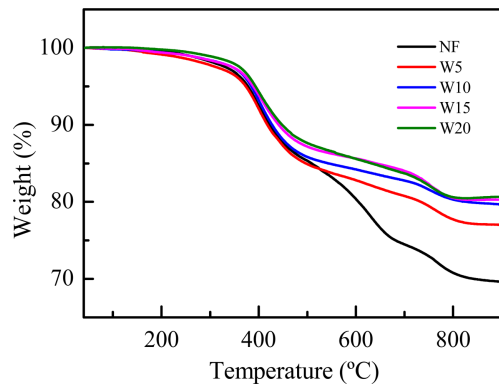


Figure 3. TGA thermograms of NF, W5, W10, W15, and W20 at a heating rate of 5°C/min under a nitrogen atmosphere.

5 phr에 해당하는 것을 확인할 수 있다. Figure 2(d)에서는 각 실리콘 복합체의 비중을 보여주는데, 필러의 첨가에 따라 점차 증가하는 비중의 경향을 보여준다. 이는 필러의 함량이 높아짐에 따라 발포에 참여하는 실리콘 조성물의 함량이 줄어들어서 나타나는 결과로 보인다.

2. 실리콘 폼의 열적 특성

규회석을 첨가한 실리콘 폼의 열적 특성은 TGA를 통해 확인되었다. TGA는 질소 분위기에서 5°C/min의 승온 속도에서 측정되었고 그 그래프는 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에

서 확인할 수 있듯이, 규회석을 5 phr씩 증량할수록 잔류량이 90%인 지점의 온도가 더욱 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 고분자 사슬이 충전제의 표면으로 흡착되어 segmental mobility가 줄어들고, 또한 고분자의 분해반응의 redistribution과 chain transfer 반응을 막아 열 분해를 더욱 지연시키는 것으로 생각된다.¹⁴ 또한 규회석이 첨가될수록 열적 특성이 더욱 우수한 무기 필러의 양이 증가하여 잔류량이 점차 증가되는 것으로 보인다. 따라서 규회석 첨가에 따라 열 분해온도가 증가하고 잔류량이 증가하는 것을 통해, 규회석의 첨가가 결론적으로 실리콘 폼의 열적 특성을 향상시켰다는 것을 확인할 수 있다.

3. 규회석 및 실리콘 폼의 morphology 분석

규회석 필러의 SEM microphotographs와 SEM-EDX는 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)에서 필러의 크기는 100 µm 이하의 크기를 가지며, 섬유상 형태의 모습을 확인할 수 있었다. 또한 SEM-EDX를 통해 규회석 필러가 Ca, Si, O의 성분으로 구성되어 있는 것을 확인하였다. Figure 5는 규회석을 첨가한 실리콘 폼의 SEM의 microphotographs를 보여준다. Figure 5(a)는 규회석을 첨가하지 않은 NF의 SEM microphotograph인데, 충전제를 첨가한 실리콘 폼에 비해 더욱 깨끗한 표면으로 되어있는 것을 확인할 수 있다. Figure 5(b-e)를 보면 충전제의 함량이 증가할수록 표면에 충전제의

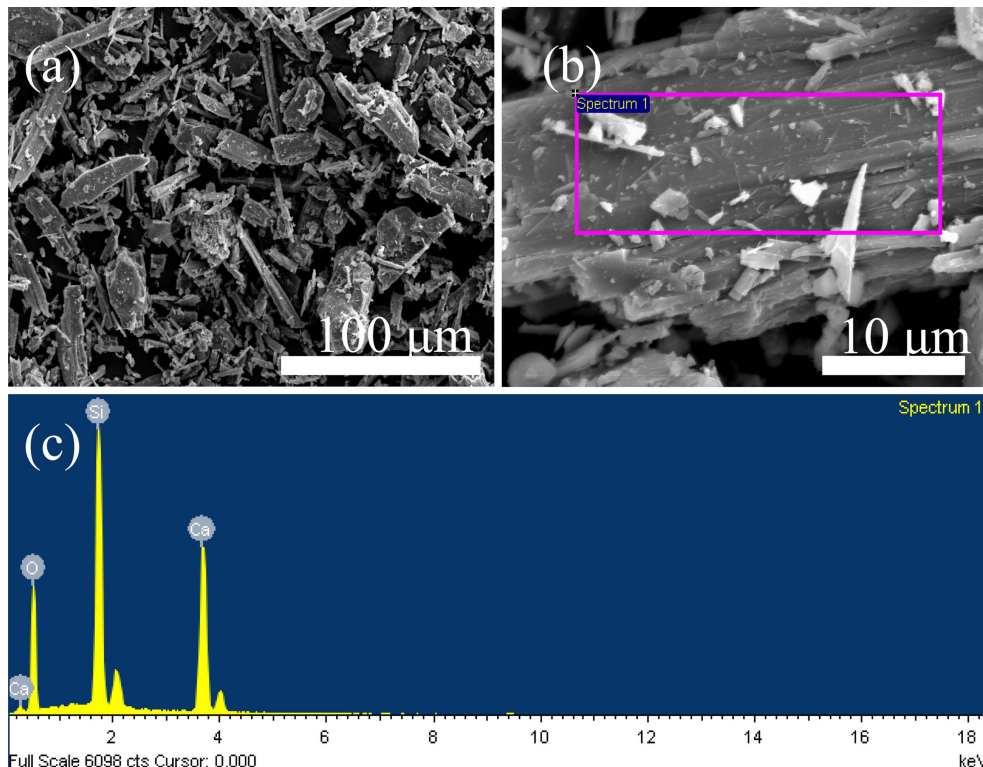


Figure 4. SEM microphotographs (a and b) of wollastonite under different magnifications and corresponding SEM-EDX data for (b) is in (c).

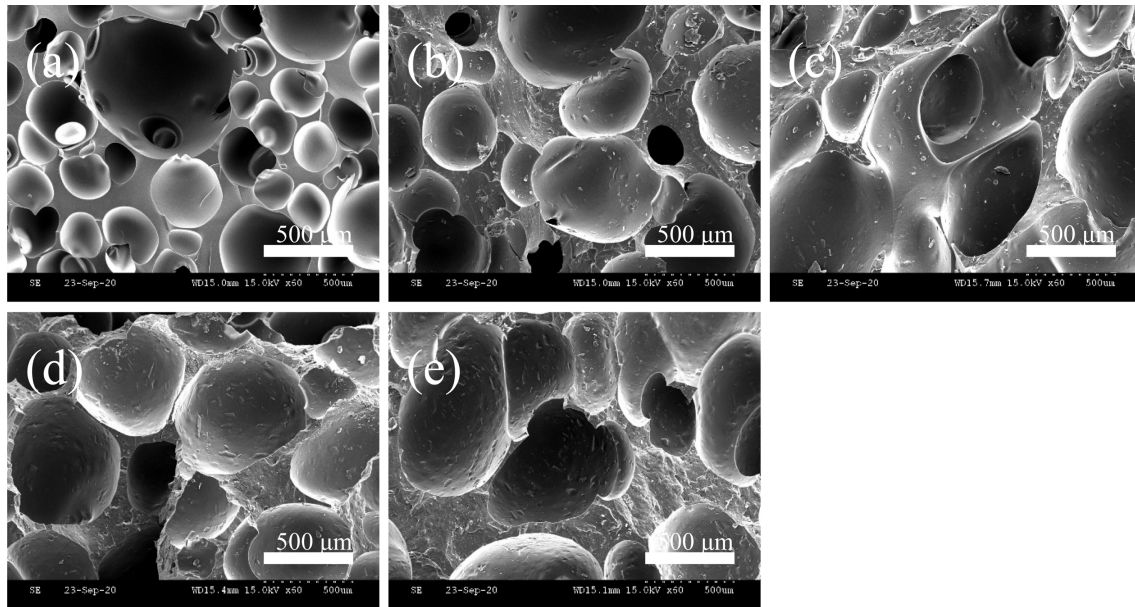


Figure 5. SEM microphotographs of NF (a), W5 (b), W10 (c), W15 (d), and W20 (e).

양이 점차 증가하는 것을 육안으로 확인할 수 있다. 또한 대부분의 실리콘 폼의 SEM의 microphotographs에서 확인할 수 있듯이 필러의 대부분이 매트릭스 바깥으로 드러나지 않는 것으로 보아 규회석과 실리콘 폼의 상호작용이 전체적으로 우수한 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 현상이 기계적 및 열적 특성의 향상에 작용했다고 생각된다. 필러를 점차 첨가할수록 실리콘 폼의 open pore가 점차 보이지 않으며 pore의 크기가 점차 커지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 필러의 함량이 높아짐에 따라 실리콘 폼의 발포에 참여하는 성분이 점차 줄어들어 나타나는 결과로 생각할 수 있다. 따라서 이러한 결과가 비중의 증가에 크게 영향을 주었을 것으로 생각된다.

Conclusions

본 연구에서는 경화 및 발포에 참여하는 실리콘 고분자 3종과 백금 촉매, 경화 지연제, 그리고 규회석을 사용하여 실리콘 폼을 제조하였다. 제조한 실리콘 폼은 별도의 발포제를 사용하지 않고 실리콘 고분자 3종 내에서 수소 기체를 발생하는 친환경적인 self-foaming 방식으로 실리콘 폼을 제조하였다. 기계적 물성을 분석한 결과 규회석을 첨가할수록 인장강도 및 최대 신장률이 증가하였으며 특정 수준을 넘어서는 충전제의 함량은 매트릭스와의 상호작용이 나빠져 오히려 하락하는 결과를 나타내었다. 비중은 규회석을 첨가할수록 점차 증가하였지만 10 phr까지는 크게 증가폭을 보이지 않았다. 또한 규회석을 첨가할수록 열분해 온도와 잔류량이 증가하여 결국 열적 안정성이 전체적으로 향상하였음을 확인하였고, 실리콘 폼의 SEM 분석을 통해 충전제와 매트릭스 간의 상호작용이 우수함을 확인하였다. 결론적으로 실리콘과의 상

용성이 우수한 규회석을 폼에 적용한 결과 비중 증가를 최소화하며 기계적 및 열적 특성이 우수한 실리콘 폼을 제조할 수 있었고 이를 통해 실리콘 폼의 산업적 활용을 더욱 확장시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgements

이 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20010265).

References

1. C. Okolieocha, D. Raps, K. Subramaniam, and V. Altstadt, "Microcellular to nanocellular polymer foams: progress (2004-2015) and future directions – a review", *Eur. Polym. J.*, **73**, 500 (2015).
2. S. Lee and S. J. Moon, "Preparation and characterization of poly(dimethylsiloxane) foam prepared by hydrogen condensation reaction", *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **33**, 802 (2016).
3. G. T. Kim, Y. S. Lee, and K. R. Ha, "Effects of inorganic fillers of mechanical properties of silicone rubber", *Elastom. Compos.*, **54**, 142 (2019).
4. Y. L. Zhang, C. G. Zang, and Q. J. Jiao, "Electrical, thermal, and mechanical properties of silicone foam composites filled with carbon-based nanofillers", *J. App. Polym. Sci.*, **137**, 1 (2020).
5. C. A. Berridge, "Spongeable polysiloxane composition and progress of producing sponge therefrom", U.S. Patent 2857343 (1958).

6. R. C. Wade and P. L. Blanchard, "Polymer compositions comprising an alkali metal borohydride and stearic acid and preparation of cellular rubber-like articles therefrom", U.S. Patent 2951819 (1960).
7. S. Y. Song, S. R. Lee, S. J. Cho, and H. Nam, "Heat-vulcanizable silicone sponge rubber composition having uniform and closed cell, process for the preparation thereof and sponge rubber product produced therefrom", K.R. Patent 10-172993 (2017).
8. L. B. Bruner, "Method of preparing organosiloxane elastomer foams", U.S. Patent 3070555 (1962).
9. S. B. Smith, "Method of preparing fire retardant siloxane foams and foams prepared therefrom", U.S. Patent 3923705 (1975).
10. J. R. Harper, "Method for preparing flame resistant polysiloxane foams and foams prepared thereby", U.S. Patent 4433069 (1984).
11. H. J. Ryu, S. T. Cho, Y. S. Kim, S. H. Baeck, S. H. Jin, and S. E. Shim, "Thermal and physical properties of silicone rubber composites filled with inorganic fire-proof fillers", *Polymer(Korea)*, **41**, 425 (2017).
12. S. Hwang, Y. Kim, K. Choi, S. H. Jin, S. H. Baeck, and S. E. Shim, "Thermal and mechanical properties of silicone rubber composites filled with wollastonite/mineral fiber hybrid fire-proof fillers", *Polymer(Korea)*, **43**, 965 (2019).
13. S. Hwang, H. J. Ryu, Y. Kim, J. I. So, S. H. Jin, S. H. Baeck, 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).
14. L. G. Hanu, G. P. Simon, and Y. Cheng, "Thermal stability and flammability of silicone polymer composites", *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1373 (2006).