

수소 축합 반응에 의한 폴리디메틸실록산 미세 발포체의 제조 및 물성분석 연구

이 수[†] · 문성진

[†]창원대학교 토목환경화학융합공학부
(2016년 10월 19일 접수; 2016년 12월 22일 수정; 2016년 12월 29일 채택)

Preparation and characterization of poly(dimethylsiloxane) foam prepared by hydrogen condensation reaction

Soo Lee[†] · Sung Jin Moon

[†]Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, 641-773, Korea
(Received October 19, 2016; Revised December 22, 2016; Accepted December 29, 2016)

요약 : 실리콘 폼은 고성능 가스켓, 열 차폐, 진동 마운트 및 Enter 키 패드로 많은 산업 분야에서 난연성 소재로서 매우 유용하다. 실리콘 발포체는 실온에서 백금 촉매 및 무기필러 존재하에서 비닐기를 함유한 폴리실록산 (V-silicone) 및 수산기를 함유한 폴리실록산 (OH-silicone)과 하이드라이드를 함유한 폴리실록산 (H-silicone)의 수소와의 수소축합반응에 의해 가교와 발포를 동시에 일으켜 제조하였다. 이러한 방법은 종래의 발포와 경화를 각각 실시한 공정보다 매우 편리한 방법이다. 이 실험에 사용된 기능성 실리콘수지들은 1.0 meq/g의 vinyl기를 가진 점도 20 Pa·s의 V-silicone과 0.4 meq/g의 수산기를 가진 점도 50 Pa·s의 OH-silicone 및 7.5 meq/g의 하이드라이드기를 함유한 점도 0.06 Pa·s의 H-silicone으로 구성되어 있다. 본 연구에서는 실리콘의 종류 및 함량, 촉매, 충전제 등의 변화에 따른 실리콘수지 발포체의 구조 및 기계적 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

백금 촉매는 실리콘 수지에 대하여 0.5 wt%이면 충분하였다. 낮은 점도의 OH-silicone의 첨가는 초기 발포 속도를 높이며 발포체 밀도는 감소시키지만, 낮은 점도의 V-silicone의 첨가는, 인장 강도뿐만 아니라 신율도 감소시킨다. SF-3 조건에서 얻은 실리콘수지 발포체의 밀도, 인장강도 및 신율을 각각 0.58 g/cm³, 3.51 kg/cm² 및 176 %를 얻을 수 있었다. 본 발포 시스템에서의 알루미늄 충전제 역시 실리콘수지 발포체의 기계적 특성을 향상시키는 중요한 역할을 하였다.

Abstract : Silicone foam is very useful as flame resistant material for many industrial areas such as high performance gasketing, thermal shielding, vibration mounts, and press pads. A silicone foam was prepared through simultaneous crosslinking and foaming by hydrogen condensation reaction of a vinyl-containing polysiloxane (V-silicone) and a hydroxyl-containing polysiloxane (OH-silicone)

[†]Corresponding author
(E-mail: slee@changwon.ac.kr)

with hydride containing polysiloxane (H-silicone) in the presence of platinum catalyst and inorganic filler at room temperature. This is more convenient process for silicone foam manufacturing than the conventional separated crosslinking and foaming systems. Functionalized silicones we used in this experiment were consisted with a V-silicone containing 1.0 meq/g of vinyl groups and a viscosity of 20 Pa-s, an OH-silicone with 0.4 meq/g of hydroxyl groups and a viscosity from 50 Pa-s, and an H-silicone containing 7.5 meq/g of hydride groups and a viscosity of 0.06 Pa.s. The effects of compositions of functionalized silicones and additives, such as catalyst and filler on the structure and mechanical properties of silicone foam were studied.

0.5 wt% of Pt catalyst was enough to accelerate the foaming rate of silicone resins. The addition of OH-silicone with lower viscosity accelerates the initial foaming rate and decreases the foam density, but the addition of V-silicone with lower viscosity reduces the tensile strength as well as the elongation. The final foam density, tensile strength, and elongation of silicone foam prepared under the SF-3 condition increase maximum to 0.58 g/cm³, 3.51 kg/cm², and 176 %, respectively. We found out the filler alumina also played an important role to improve the mechanical properties of silicone foams in our foaming system.

Keywords : PDMS, vinylsilicone, RTV, hydrogen, Silicone foam, alumina

1. 서론

일반적으로 충격 흡수용 소재로는 고무계 소재나, 고밀도 폴리우레탄 발포체를 사용하고 있다. 고밀도 폴리우레탄 발포체는 미국의 로저스(Rogers)사 또는 닛토 덴코(Nitto Denko)사의 제품이 주종을 이루고 있으며, 최근에는 일부 국산화가 이루어져 여러 산업에서 그 사용 범위를 넓혀 가고 있다. 그러나, 최근 충격 흡수용 소재에 대한 요구 사항이 까다로워져 현재 사용되고 있는 고밀도 폴리우레탄 발포체에 비해 보다 우수한 물성을 가진 새로운 발포 소재에 대한 요구가 커지고 있다. 이에, 실리콘 수지 발포체가 새로운 충격 흡수용 소재로 각광 받고 있다. 실리콘수지 발포체는 -70°C부터 200°C까지의 우수한 내한성과 내열성을 가지며, 다른 고분자 소재에 비하여 우수한 난연성과 실리콘 수지만의 독특한 방열성 및 우수한 화학안정성을 가진다[1].

이러한 실리콘 수지 발포체의 제조는 1950년 말부터 진행되어 왔는데 미국특허 2,857,343에서와 같이 N₂ 또는 CO₂를 발생시키는 분해성 발포제를 사용하여 과산화물에 의해 가황된 실리콘 고무의 발포를 통하여 제조하거나[2] 알칼리금속 보로하이드라이드(alkali metal borohydride)와 스테아린산의 반응에 의해 생성된 H₂를 이용하여 제조하였다[3]. 그 후로 azobisisobutyronitrile

(AIBN), dinitrosopentamethylenetetramine, benzenesulphonyl hydrazide, N,N'-dimethyldinitrosoterephthalamide, p,p'-oxybis(benzenesulphonyl hydrazide), terephthalazide 또는 azodicarbonamide와 같은 열분해를 통하여 질소를 방출하는 발포제와 백금 촉매를 사용하여 섬유상 티탄산 칼륨 석면을 함유한 발포 실리콘을 얻었다[4-9].

미국특허 3,677,981은 섬유상 물질을 포함하지 않은 실리콘 발포체를 AIBN과 dinitrosopentamethylenetetramine, N,N'-dimethyldinitrosoterephthalamide 또는 diaminobenzene 등을 발포제로 사용하고 dibutyltin dilaurate를 촉매로 사용하기도 하였다[10-11]. 최근에는 azobisformamide을 발포제로 사용한 후 전자파 조사에 의하여 2단계로 경화시켜 우수한 물성의 실리콘 발포체를 얻기도 하였다[12].

다른 방법으로는 Si-H기를 함유한 실리콘 수지와 Si-OH를 가진 실리콘 수지의 축합반응으로 발생하는 수소 가스를 이용하여 발포시키는 많은 발포시스템에 대한 특허를 발표하였다. 이때 사용된 촉매는 dibutyltin laurate과 같은 금속염 촉매를 사용하여 상온에서 발포와 동시에 Si-OH를 가지고 있는 실리콘 수지와 Si-H기를 함유한 실리콘 수지의 축합 반응이 일어나 가교도 일어 나도록 하였다[13-16]. 또한, 이 반응에

는 백금 촉매가 비닐기를 함유한 실리콘수지와 Si-H기를 함유한 실리콘 수지의 축합을 통한 가교 반응의 배위결합을 통한 촉매 역할을 한다 [17-18].

말단에 Si-OH를 가진 실리콘수지 이외에도 수산기를 가진 알콜이나 물로도 발포가 가능하였다.[19]. 그러나 이러한 발포 반응은 인화성가스인 수소를 방출하기 때문에 매우 조심해야 하며 발포 공정에 많은 수소가 필요하기 때문에 경화 밀도가 커져 인열강도가 저하되는 단점을 가지고 있다. 그러나, 가황공정을 기존의 방법을 그대로 사용하며 고온용 발포제를 사용하여 발포공정을 독립적으로 수행하는 방법은 안전은 하나, 고온에서만 가능한 불편이 있으며[2, 20], 과산화물을 발포제로 이용하게 되면 분해 잔존물이 남게 되어 진공 후처리 과정을 거쳐야 하는 단점이 있다 [21]. 백금 촉매하에서 열경화성 오가노폴리실록산 조성물을 30 °C에서 150 °C에서 발포하여 경화를 동시에 일으켜서 제조하는 방법을 발표하기도 하였으나, 고온 발포라는 한계가 있다[22]. 그러나 이러한 모든 발포 방법이 특히로 한정되어 있으며, 각 조성물이 최종 발포체에 미치는 영향을 조사하여 발표한 내용이 거의 없으며 국내에서도 대한민국 등록특허 제0760002호는 실리콘 발포체 제조 장치에 대하여 밝히고 있으나, 실리콘 발포체가 공기 중에 노출될 경우 균일한 실리콘 폼을 제조하기 어려우며, 대한민국 등록특허 10-1187370호는 60 내지 130°C의 발포 개시 온도를 가지는 물리발포제를 이용하여 공기 중에 노출된 상태로 80 내지 140°C의 온도 조건에서 분당 4분 이내로 실리콘 폼을 형성하는 조건을 제시한 바 있으나[23] 발생 수소 가스를 이용한 미세 발포에 관한 내용은 전혀 없는 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 실리콘 수지 발포체를 얻기 위하여 필수적인 3가지 종류의 관능기를 가진 실리콘수지에 따른 발포 특성을 조사하였다. 즉 비닐기를 함유한 실리콘수지, 수산기를 가진 실리콘수지 및 Si-H를 함유한 실리콘 수지의 분자량 및 함량에 따른 발포배율과 탄성체의 인장강도 및 신율 등의 기계적 성질과 생성된 셀(cell)의 특성을 확인하였다. 이에 덧붙여 촉매 및 충전제의 영향도 비교 검토하였다,

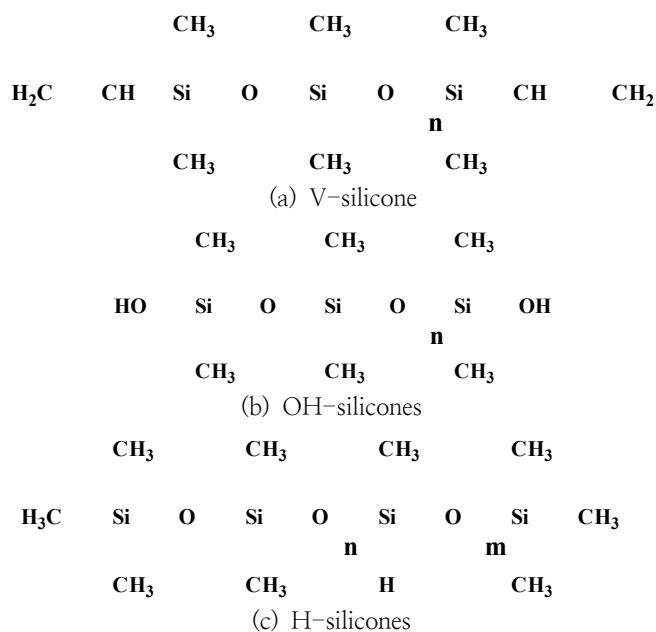
2. 실험

2.1. 실험 재료

다음 Scheme 1에 나타낸 바와 같은 3가지 종류의 실리콘수지를 사용하였다. vinyl기가 말단에 있는 실리콘수지(V-silicone)는 점도가 20 Pa.s이며 vinyl 함량은 1.0 meq/g이 되도록 3가지 분자량이 다른 실리콘수지로 조제된 HRS사의 것이며, hydroxyl기가 말단에 있는 실리콘수지(OH-silicone) 역시 점도가 50 Pa.s이며 hydroxyl 함량은 0.4 meq/g가 되도록 2가지의 서로 다른 분자량의 실리콘수지로 조제된 HRS사의 것이며, 경화와 발포를 일으킬 수 있는 hydride 함유 실리콘수지(H-silicone) 역시 점도가 0.06 Pa.s이며 hydride 함량은 7.5 meq/g을 가지는 HRS사의 제품을 사용하였다. 또한, 경화 촉매인 Platinum(0)-1,3-divinyl- 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution과 지연제인 cyclohexylthiophthalimide도 Aldrich Chemical사의 시약을 그대로 사용하였으며, 충전제로는 powder 상태의 Al₂O₃ (2-3 μm)와 안료인 carbon black (2-3 μm)은 국산 덕산시약의 약품을 그대로 사용하였다. Table 1에 밝힌 바와 같이 반응성 실리콘수지와 경화 및 발포제인 H-silicone과 여러 첨가제를 배합하여 발포체 제조를 위한 Part A와 Part B의 기본 조성물을 제조하여 발포를 실시하였다.

Table 1. Basic compositions for silicone foams preparation

	Component	Composition (g)
Part A	V-silicone	20.0
	OH-silicone	60.0
	silicone resin	20.0
	Filler	25
	Catalyst	0.1
	Pigment	1.0
Part B	V-silicone	10.0
	OH-silicone	70.0
	silicone resin	20.0
	Filler	25
	H-silicone	10
	Retarder	0.3



Scheme 1. Chemical structures of funalized silicones.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 실리콘 발포체 제조

Part A에는 실리콘수지와, 안료, 촉매제를 혼합하고, Part B에는 실리콘수지, 경화제, 지연제를 혼합하여 Part A와 Part B를 1 : 1의 무게비로 상온에서 2분간 혼합한 후 상온에서 2시간, 30 °C의 오븐에서 30분 동안 발포시켰다. 이 때 polystyrene 재질의 지름 8.5 cm인 Petridish을 사용하여 개방된 상태에서 발포시켰다.

2.2.2. 분석방법

기본 실리콘수지의 농도는 Brookfield 점도계 (LVDVE, Brookfield사, 미국)를 이용하여, spindle #64를 사용하여 25 °C에서 측정하였다. 실리콘수지 발포체의 밀도는 electronic densimeter(MD-300S, Alfa Mirage사, 일본)를 이용하여 ASTM D297-93-16에 의거한 수중치환법으로 측정하였으며, 발포체의 기계적 물성인 인장강도와 연신율은 UTM(Universal Testing Machine, AR-6000, Daesung사, 한국)을 사용하여 측정하였다. 시편절단기를 이용하여 폭 3.5 mm로 잘라서 두께 측정기로 발포체의 두께를 측

정하여 단면적을 구하였다. 시료의 길이를 25 mm로 하고 초기하중은 5 kg, 인장속도는 20 mm/min로 측정하였다.

실리콘수지 발포체의 표면 상태와 cell 구조는 SEM(scanning electron microscope, (SEM, JSM-5610, Joel사, 일본)을 이용하여 30 kV, Resolution 3.5 nm의 조건으로 측정하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매량에 따른 실리콘수지 발포 영향

촉매의 첨가량에 따라 발포 속도를 Table 1의 조성에서 Part A에 촉매의 함량을 0.05 g, 0.10 g 및 0.20 g으로 늘여가며 배합한 후 Part A와 Part B를 1:1의 비율로 200 rpm으로 2분간 mix한 후 상온에서 발포하였다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 촉매 함량이 낮은 SC-1의 경우 240분까지 발포가 서서히 진행되다가 그 후에 발포가 급격히 진행되어 최종 230 % 까지 발포되었다. SC-2와 SC-3의 경우에는 60 분 이내의 초기 발포 속도가 매우 빨랐으며, 그

Table. 2. Silicone foams Composition with various H-silicone concentrations

Part B	Component	SH-1	SH-2	SH-3
	H-silicone (g)	5	10	20
Density		0.428	0.429	0.418
Tensile strength (kg_f/cm^2)		1.75	2.08	1.62
Elongation (%)		168	185	138

후로 420분까지는 크게 변하지 않았다. 결론적으로, Table 1에 제시한 배합비인 실리콘수지에 대해 0.05 %의 촉매량이면 발포속도를 높이는데 충분함을 확인하였다.

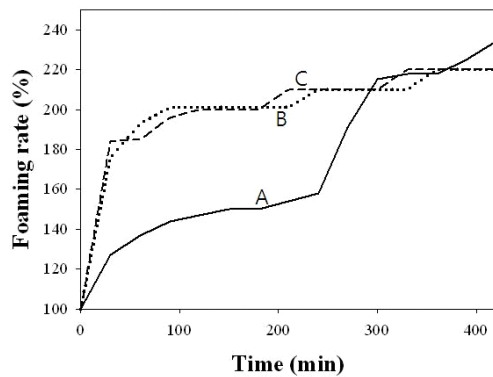


Fig. 1. Foaming rates of silicone foams with different amounts of catalyst: A; SC-1(0.05 g), B; SC-2(0.1 g), C; SC-3(0.2 g).

촉매 함량에 따른 실리콘수지 발포체의 stress-strain curve는 Fig. 2에 나타난 바와 같으며, SC-1, SC-2, SC-3 샘플의 최대 인장강도가

2.50, 2.08, 2.37 kg_f/cm^2 이고, 연신율은 150%, 185%, 163%를 나타내었다. 결론적으로 촉매 변화량에 따라서는 인장강도와 연신율이 크게 변화하지는 않았다.

촉매 함량에 따른 실리콘수지 발포체 표면의 전자현미경 사진은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 촉매의 양이 적은 SC-1의 기포 크기가 촉매함량이 높은 SC-2와 SC-3에 비해 상당히 큰 closed cell을 형성하고 있었다.

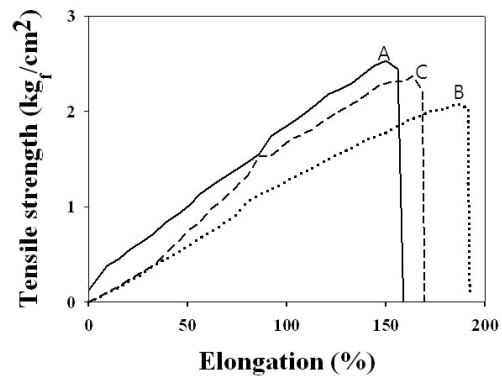


Fig. 2. S-S curves of different silicone foams with different amounts of catalyst: A; SC-1, B; SC-2, C; SC-3.

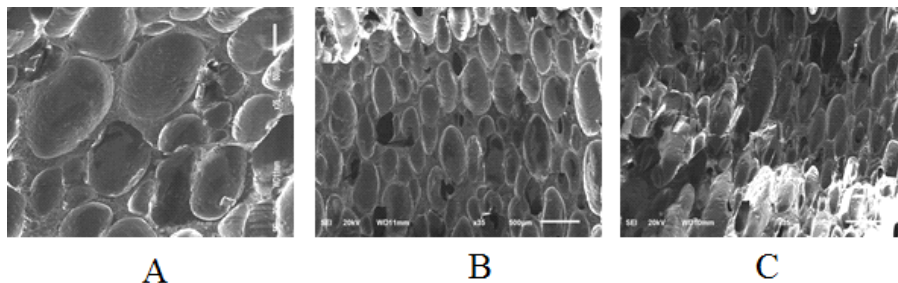


Fig. 3. SEM images of silicone foams prepared with different amounts of catalyst: A; SC-1, B; SC-2, C; SC-3.

3.2. H-silicone의 변화에 따른 실리콘수지

발포 영향

발포제이며 경화제인 H-silicone이 발포 속도와 인장강도에 미치는 영향을 알기 위하여 Table 2에 나타난 바와 같은 조성으로 Part B를 제조하여 Part A와 1:1로 혼합한 후 발포를 실시하였다.

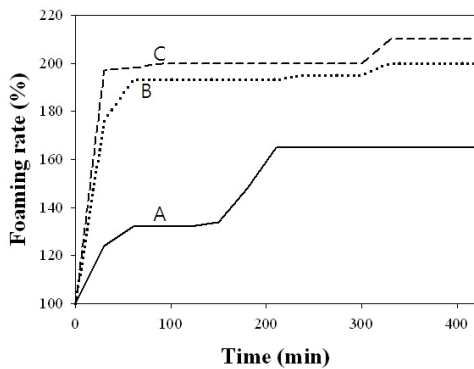


Fig. 4. Foaming rates of silicone foams with different amounts of H-silicone: A; SH-1, B; SH-2, C; SH-3.

Fig. 4.에 나타난 바와 같이 H-silicone의 함량이 낮은 SH-1의 경우 60분까지 발포가 진행되다가 180분까지 변화가 없었으며 그 후에 240분까지 다시 증가하다가 최종 발포 배율 160 % 정도로 종료되었다. SH-2 및 SH-3의 경우 120분 정도에서 발포가 완료되었으며 발포배율은 약 200 % 정도였다. 발포와 경화제로 사용되는 H-silicone의 양을 반으로 줄일 시에는 발포속도가 매우 느렸으며 최종 발포배율도 낮았다. 그리고 경화제의 양이 Table 1에 제시된 기준치 보다

2배로 증가시켜도 발포 속도와 최대 발포율에는 큰 영향을 끼치지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 본 실험의 축합 반응에 대한 반응물들의 당량 계산이 매우 적절하였음을 보여 주는 결과이다.

H-silicone의 함량 변화에 따른 실리콘수지 발포체의 S-S curve를 Fig. 5에 나타내었다. SF6-1, 6-2, 6-3 각각 최대 인장강도가 1.75, 2.08, 1.62 kg/cm² 이고, 연신율이 168, 185, 138 %를 나타내었다. 결론적으로 H-silicone 변화량에 따라 인장강도와 연신율도 Table 1에 제시된 기준치일 때가 가장 높았음을 확인할 수 있었다.

경화제 변화에 따른 silicone foam의 표면 모습을 Fig. 6에 나타내었다. SH-1과 SH-3의 경우 경화제를 당량에 맞지 않게 변화시켜 발포한 결과로 변화된 조건에서의 기포의 모양이 일정하지 않았다.

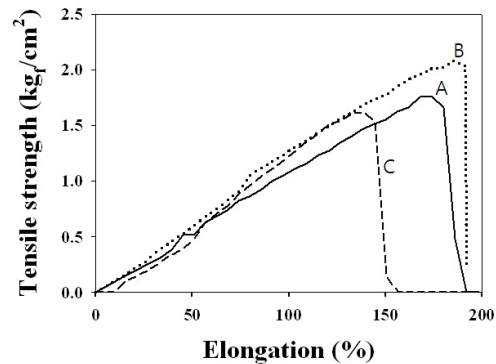


Fig. 5. S-S curves of different silicone foams with different amounts of H-silicone: A; SH-1, B; SH-2, C; SH-3.

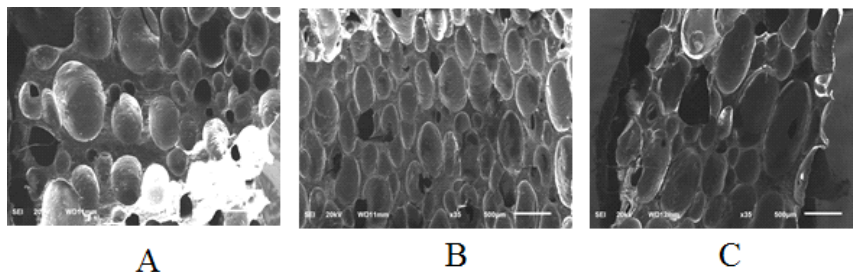


Fig. 6. SEM images of silicone foams prepared with different amounts of catalyst: A; SH-1, B; SH-2(SC-2), C; SH-3.

3.3. Part A와 Part B의 함량 변화에 따른

실리콘수지 발포 영향

Table 1의 기본 배합에서 충전제인 알루미늄을 넣지 않고 배합한 Part A와 Part B의 혼합비의 변화에 따른 발포 실리콘 수지의 물성 변화를 측정하여 Table 3에 나타내었다.

Part A에 대하여 Part B의 함량이 가장 적었던 SS-1의 초기 발포속도가 가장 빨랐고 Part B의 함량이 증가할수록 발포배율은 감소하고 인장강도와 연신율은 증가하는 모습을 보였다. Part B에는 경화제인 H-silicone이 들어 있어, 이의 함량이 상대적으로 큰 경우 H-silicone 함량도 증가하여 보다 많은 경화반응이 일어 났기 때문에 판단되며, 또한, Part B의 점도가 Part A에 비해 높고 분자량이 큰 V-silicone의 함량도 높아 이것도 발포 실리콘수지의 강도의 증가에 영향을 미치는 것으로 생각 할 수 있다.

3.4. OH-silicone의 실리콘수지 발포 영향

점도가 25 Pa·s의 저분자량의 OH-silicone 1을 이용하여 Table 4에 나타낸 바와 같이 Part A의 Base 함량에 변화를 주어 -OH기의 함량이 발포에 미치는 영향을 비교해 보았다.

실리콘수지에 있는 OH기의 함량이 증가할수록 인장강도와 연신율이 증가하는 모습을 보였다. OH-silicone 1의 함량이 크게 차이가 없는 SO1-5와 SO1-10의 경우 인장강도와 연신율에 크게 차이를 보이지 않았고, 밀도가 약간 감소하며 발포율이 증가하는 경향을 보였으며, 인장강도도 증가하였다. 이는 경화제인 H-silicone이 추가된 OH-silicone의 수소와는 빠른 반응을 보이지 않고 V-silicone과의 가교 반응에 먼저 사용되어 인장강도를 약간 증가시켰기 때문에 판단된다.

또한, OH-silicone의 분자량에 따른 영향을 알기 위하여 Table 5에 나타낸 바와 같이 점도가

Table 3. Mechanical properties of SS series silicone foams

Sample	Part A : Part B	Density (g/cm ³)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
SS-1	1.0 : 0.5	0.48	1.19	145
SS-2	1.0 : 1.0	0.47	1.33	148
SS-3	1.0 : 1.5	0.48	1.55	176
SS-4	1.0 : 2.0	0.45	1.58	176
SS-5	1.0 : 3.0	0.56	1.67	187

Table 4. Mechanical properties of SO1 series silicone foams

Part A	Component	SO1-0	SO1-5	SO1-10	SO1-20
	OH-silicone	60	57	54	48
	OH-silicone 1	0	3	6	12
Density		0.429	0.429	0.418	0.414
Tensile strength(kg/cm ²)		2.08	2.56	2.49	2.64
Elongation (%)		185	193	192	222

Table. 5. Mechanical properties of silicone foams with various OH-silicones

	Component	Viscosity (Pa·s)	Control	SO1-5	SO2-5
Part A	OH-silicone	50	60	57	57
	OH-silicone 1	25	0	3	0
	OH-silicone 2	11	0	0	3
density (g/cm ³)			0.429	0.429	0.418
Tensile strength (kg/cm ²)			2.08	2.56	1.71
Elongation (%)			185	193	123

다른 OH-silicone를 Part A에 섞어 그 차이에 따른 물성의 변화를 비교하였다.

점도가 가장 낮은 OH-silicone 2를 섞은 실리콘수지 발포체의 초기 발포 속도가 가장 빨랐으며 최종 발포배율은 비슷하였다. 이는 OH-silicone 2가 OH-silicone 1보다 점도가 낮은 만큼 체인의 분자량이 낮아 무게당 -OH기의 당량수가 높기 때문으로 판단된다. 즉 V-silicone과의 가교 보다는 OH-silicone과의 발포가 보다 많이 진행되어 인장강도가 감소하는 결과를 보인다고 생각된다. 결과적으로 발포배율도 높이며 동시에 최종 발포체의 인장강도를 높이려면 OH기를 가진 실리콘 수지의 적절한 배합이 필수적이다.

3.5. V-silicone의 분자량 따른 실리콘수지 발포 영향

Table 6에 제시한 바와 같이 평균점도가 각각 25 Pa·s, 10 Pa·s 및 0.25 Pa·s인 세 종류의

V-silicone 1, V-silicone 2, V-silicone 3을 Part A에 추가로 배합하여 이들이 실리콘수지 발포에 미치는 영향을 조사하였다.

그 결과 vinyl기를 함유한 실리콘 수지의 점도가 낮을수록 발포에는 큰 영향이 없었으며 최종 발포 배율은 점도가 가장 높은 V-silicone 1을 배합한 경우가 가장 높았는데 점도가 높은 만큼 체인의 길이가 길어 상대적으로 vinyl기와의 반응에 필요한 경화제의 양이 다른 V-silicone에 비해 적기 때문에 -OH기와 반응할 수 있는 경화제의 양이 많기 때문으로 생각된다. 또한 Vinyl의 점도가 작아질수록 인장강도와 연신율이 감소하는 모습을 보였는데 체인의 길이가 짧아지면서 강도가 감소하는 것으로 보이며, 서로 짧은 체인으로 결합이 많아져 연신율도 급격히 감소하는 것으로 판단된다.

다음으로 Table 7에 제시한 바와 같이 평균점도가 10 Pa·s인 V-silicone 2를 이용해서 vinyl기의 함량에 따른 발포율, 인장강도를 비교하였다.

Table 6. Silicone foams Composition with various V-silicone types

	Component	SV-0	SV-1	SV-2	SV-3
Part A	V-silicone	20	16	16	16
	OH-silicone	60	48	48	48
	silicone resin	20	16	16	16
	V-silicone 1	0	20	0	0
	V-silicone 12	0	0	20	0
	V-silicone 3	0	0	0	20
Density (g/cm ³)		0.429	0.423	0.423	0.475
Tensile strength (kgf/cm ²)		2.08	1.99	1.94	1.53
Elongation (%)		185	130	110	68

Table 7. Silicone foams Composition with various Vinyl concentration

	Component	SV-2	SV-2-5	SV-2-10	SV-2-20
Part A	V-silicone	20	19	18	16
	OH-silicone	60	57	54	48
	silicone resin	20	19	18	16
	V-silicone 2	0	5	10	20
density		0.429	0.423	0.417	0.423
Tensile strength (kgf/cm ²)		2.08	2.12	2.28	1.87
Elongation (%)		185	160	161	143

실리콘수지 발포체의 인장강도는 일정한 경향을 보이지 않았으나, SV-2-10의 경우가 가장 높게 나타났다. 연실율은 V-silicone 2의 함량에 따라 조금 감소하는 경향을 보였다.

또한, vinyl기의 함량이 증가할수록 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 초기 발포속도는 증가하였고 최종 발포율에는 크게 영향을 미치지 않았다.

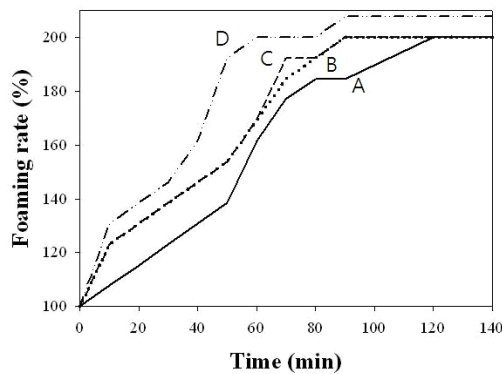


Fig. 7. Foaming rates of silicone foams with different amounts of V-silicone 2: A; SV-2, B; SV-2-5, C; SV-2-10, D; SV-2-20.

3.5. 충전재의 함량에 따른 실리콘수지 발포 영향

실리콘 고무를 위한 충전재에 관한 연구 결과는 비교적 잘 알려져 있다[24]. 본 연구에서는 일반적으로 많이 사용되는 실리카 충전재 대신 알루미늄 충전재가 실리콘수지 발포에 미치는 영향을 조사하였다. Table 1에 나타낸 바와 같은 조성에서 Part A와 Part B에서 각각 알루미늄 충전재를 첨가하고 발포시킨 것(SF-2)과 첨가하지 않은 것(SF-0)의 특성을 확인하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 SF-2는 20분에서 30분 사이에 발

포가 많이 진행되었고, SF-0는 60분에서 70분 사이에 발포가 많이 진행되었다. 발포가 많이 진행된 후 조금 더 발포하다가 두 조건 모두 80분이 되는 시점에서 더 발포하지 않았다. 충전재 유무에 따라 발포속도와 최종발포율에 영향을 끼치는 것을 알 수 있다.

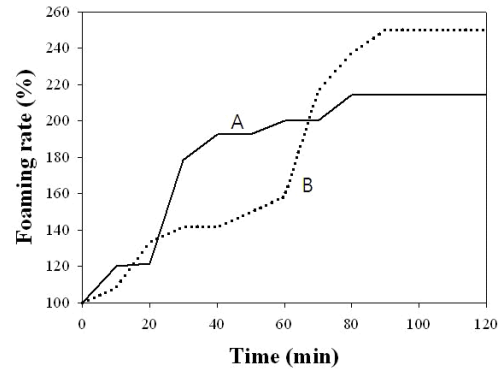


Fig. 8. Effect of filler on the foaming rates of silicone foams: A; (SF-2) with and B; (SF-0) without filler(Al_2O_3).

다음으로, Table 1에 나타낸 기본 배합에서 충전재인 알루미늄의 양을 Part A와 Part B에 각각 12.5 g, 25 g 및 50 g으로 변화시켜 실리콘 수지 발포체를 얻어 그 특성을 비교한 결과 충전재인 알루미늄의 함량이 증가할수록 Table 8에 나타낸 바와 같이 밀도가 증가하였으며 인장강도와 연실율이 증가하는 모습을 보였는데 이는 알루미늄이 발포 실리콘 수지에서 보강재 역할을 하며 또한 알루미늄 표면에 존재하는 hydroxyl기가 H-silicone과의 가교반응도 일으켜 인장강도를 증가시키는 것으로 판단된다. 그러나 신장율도 증가하는 결과는 일반적인 현상과는 반대이나, 본 연구에서의 제시된 조성에서는 고분자량의 실리콘 분자 체인이 충전재에 의한 약한 가교를 통해

Table. 8. Properties of silicone foams with various amounts of filler

	Al_2O_3 Part A	Al_2O_3 Part B	Density (g/cm^3)	Tensile strength (kgf/cm^2)	Elongation (%)
SF-0	0.0 g	0.0 g	-	-	-
SF-1	12.5 g	12.5 g	0.427	1.98	146
SF-2	25.0 g	25.0 g	0.429	2.08	163
SF-3	50.0 g	50.0 g	0.580	3.51	176

신장율의 변화에는 크게 영향을 미치지 않은 결과로 생각된다.

4. 결론

1. 200 g의 실리콘수지에 대해 0.1 g의 백금 촉매량이면 발포속도를 높이는데 충분하였으며, 촉매 변화량에 따라서는 인장강도와 연신율이 크게 변화하지는 않았다. 그러나 촉매의 양이 적은 경우 상당히 큰 closed cell을 형성하였다.
2. H-silicone의 변화에 따른 발포 실리콘수지의 인장강도와 연신율은 당량으로 잘 계산된 경우 가장 우수하였으며 cell의 모양도 가장 일정하였다.
3. Part A에 대하여 H-silicone을 함유한 Part B의 함량이 상대적으로 많게 혼합하면 발포 배율은 감소하고 인장강도와 연신율은 증가하였다.
4. 실리콘수지에 있는 OH기의 함량이 증가할수록 인장강도와 연신율이 증가하였으며 최종 발포배율은 크게 변하지 않았다. 또한, 점도가 가장 낮은 OH-silicone 2를 첨가한 실리콘수지 발포체의 초기 발포 속도가 가장 빨랐으며 최종 발포배율도 높았다. 점도가 낮은 OH-silicone은 분자량이 낮아 단위 무게당 OH기의 당량수가 높기 때문에 기인한 것이다.
5. Vinyl기를 함유한 실리콘 수지의 점도는 발포에는 큰 영향이 없었으며 vinyl의 점도가 작아질수록 인장강도와 연신율이 감소하는 모습을 보였는데 이는 짧은 체인간에 결합이 많아져 연신율도 급격히 감소하는 것으로 판단된다.
6. 충전제인 알루미늄의 함량이 증가할수록 밀도, 인장강도와 연신율이 증가하였다. 이는 알루미늄이 발포 실리콘 수지에서 보강재 역할을 하며 동시에 가교에도 영향을 미쳐 발포도는 감소하고 인장강도는 증가하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2015년 중소기업청에서 시행하는 중소기업기술개발지원사업(구매조건부신제품개발사업, No. S2335633)의 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. M. Zeigher, F. W. G. Fearon, Silicon based polymer science: a comprehensive resource. *Adv Chem.* ACS Press; Washington, 1990. p.224.
2. C. A. Berridge, U. S. Pat. 2,857,343(1958) Spongeable polysiloxane composition and progress of producing sponged therefrom.
3. Metal Hydrides Incorporated, U. S. Pat. 2,951,819(1960) Polymer compositions comprising an alkali metal borohydride and stearic acid and preparation of cellular rubber-like articles therefrom.
4. General electric Co., U. S. Pat. 3,425,967 (1969), Foamable organopolysiloxane composition and foamed product obtained therefrom.
5. P. Liu, D. Liu, H. Zou, P. Fan, and W. Xu, Structure and properties of closed-cell foam prepared from irradiation crosslinked silicone rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**(6), 3590-3595 (2009).
6. C. Zhang, K. Pal, J.-U. Byeon, S.-M. Han, and J. K. Kim, A study on mechanical and thermal properties of silicone rubber/EPDM damping materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**(5), 2737-2741 (2011).
7. J. Heinera, B. Stenberg, and M. Persson, Crosslinking of siloxane elastomers, *Polym. Test*, **22**, 253-257 (2003).
8. R. L. Warley, D. L. Feke, and I. J. Manas-Zloczower, Effect of peroxide crosslinking on the dynamic modulus of silicone rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1504-1512 (2005).

9. G. Baquey, L. Moine, O. Babot, M. Degueil, and B. Maillard, Model study of the crosslinking of polydimethylsiloxanes by peroxides, *Polymer*, **46**, 6283–6292 (2005).
10. Shinetsu Chemical Co., U. S. Pat. 3,677,981(1972), Silicone elastomeric compositions and a method for preparing silicone sponge rubber therefrom.
11. H.-B. Chen, B. Liu, W. Huang, and W.-H.o Wu, Gamma radiation induced effects of compressed silicone foam, *Polymer Degradation and Stability*, **114**, 89–93 (2015).
12. P. Liu, D. Liu, H. Zou, P. Fan, and W. Xu, Structure and Properties of Closed-Cell Foam Prepared from Irradiation Crosslinked Silicone Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3590–3595 (2009).
13. Dow Corning Co., U. S. Pat. 3,070,555 (1962), Method of preparing organosiloxane elastomer foams.
14. Minnesota Mining and Manufacturin Co., U. S. Pat. 3,271,332(1966) Siloxane foam.
15. Wacker-Chemie GmbH, U. S. Pat. 3,428,580(1969), Self extinguishing organosiloxane foams.
16. H. R. Hersh and C. Hill, U. S. Pat. 3,429,838(1969), Elastomeric foamable abalation composition.
17. Dow Corning Co., U. S. Pat. 3,923,705 (1975), Method of preparing fire retardant siloxane foams and foams prepared therefrom.
18. General Electric Co., U. S. Pat. 4,189,545 (1980), Silicone foam composition which has burn resistant properties.
19. Dow Corning Co., U. S. Pat. No. 4,026,843(1977), Foamable silicone gum stock having less skin thickness.
20. Shinetsu Chemical Co., U. S. Pat. 3,677,981(1972), Silicone elastomeric compositions and a method for preparing silicone sponge rubbers therefrom.
21. General Electric Co., U. S. Pat. No. 4,368,279(1983) Method for mechanically foaming silicone compositions.
22. Bayer Aktiengesellschaft. U. S. Pat. 4,704,408(1987) Process for the manufacture of a silicone foam.
23. Yonwoo Co., Kor. Pat. 10-1187370 (2012).
24. D. R. Paul, J. E. Mark, Fillers for polysiloxane (“silicone”) elastomers, *Progress in Polymer Science*, **35**, 893–901 (2010).