

극한 환경에 도전하는 실리콘 고분자

김 영 철

1. 서 론

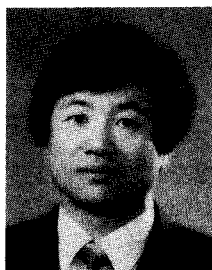
실리콘은 제2차 세계대전 중에 마법의 모래로 시장에 소개된 이래 60년 정도 경과하였지만, 그사이 많은 신기술·신제품·신용도가 개발되어 산업발전과 함께 급속한 성장을 이룩하였다. 실리콘은 분자사슬이 규소와 산소로 되어 있고, 규소원자에 수소나 탄소 등이 화학적으로 직접 결합한 유기규소 폴리머이다. 따라서 실리콘은 무기질과 유기질 양쪽의 특성을 겸비한 독특한 화학물질로서 여러 형태로 응용되어지며, 대부분의 산업분야에서 필수적인 고기능 재료로서의 위치를 점하고 있다. 뿐만 아니라 실리콘은 탄소계 화합물보다도 내열성, 내한성, 내후성, 난연성, 유전특성, 내방사선성, 화학안정성, 전기절연성 등이 우수하고 소포성, 이형성, 발수성, 점착성, 포말안정성 등 독특한 성질을 갖추며, 복합재료화가 용이하여 기능재료로서의 무한한 응용가능성을 가지고 있다. 이러한 우수하고 다양한 특성으로부터 현재에는 전기전자산업, 자동차·항공기·선박 등의 수송기기공업, 정밀기계공업, 고무·플라스틱·섬유·종이 등의 화학공업, 식품공업, 의약품공업, 토목·건축업 등 주요산업 분야에서 다양한 목적으로 사용되고 있다. 그러나 상기의 분야에서의 환경조건은 가혹하여, 예를 들면 산업기계·장치분야에서는 극저온, 고온, 고압 혹은 물리적인 응력, 건축·건설분야에서는 고온·저온, 대기 중에 포함된 오존이나 화학물질, 자동차분야의 경우는 엔진룸에서 사용되는 경우에 있어서는 고온에서 oil에 노출되게 된다. 그러므로 우리 주위에 있는 많은 소재들은 이러한 사용환경에

있어서 인내할 수 있는 내구성이 점차 중시되어 가고 있다. 따라서 본고에서는 옥외환경에서 사용되고 있는 실리콘 소재의 내구성과 환경적응에 접합하도록 높은 내구성이 부여된 실리콘재료를 선별하여, 성능·기능 및 사용법 등에 대해 간략하게 언급하고자 한다.

2. 실 링 재

실리콘 실링재는 탄성특성을 기초로 하여 산업장치·기계, 자동차·차량, 전기·전자, 건축·주택 등 넓은 산업분야에서 실용화되고 있다. 산업장치·기계 또는 자동차산업에서는 고온 고압의 사용환경에서 기체나 액체에 대한 실링이 되고 있고, 건축·건설분야에서는 건축물의 내장·외장에 있어서 접합면의 누수를 방지하는데 가혹한 환경에서 사용되고 있다.

건축외장용 실링재가 받는 환경조건으로 먼저 화학적 노화인자는 모든 건축재료에 공히 사용되는 인자로 비, 자외선, 오존, 태양광선, 기온, 온도 및 대



김영철

1974 인하대학교 고분자공학과(학사)
1976 한국생필품연구원
1979 인하대학교 고분자공학과(석사)
1990 충남대학교 화학공학과(박사)
1991 일본 동경공대(Post doc.)
1979~ 한국화학연구소 책임연구원
현재

Role of Silicone Resin in the Extreme Environment

한국화학연구소 신뢰성평가센터(Young-Chul Kim, Reliability Assessment Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea)

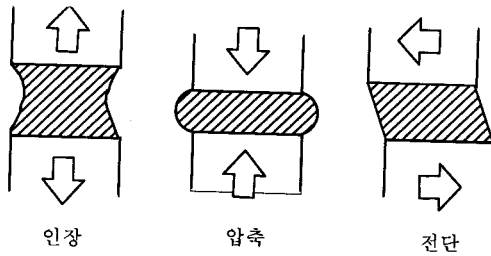


그림 1. 실링부위의 변형 모델.

기중의 SO_x , NO_x 등이 있으며, 물리적 인자로는 외력의 변위에 따라 그림 1과 같이 실링부위의 인장, 압축, 전단변형이 발생할 수 있는 풍압, 지진 등이 있다.

최근에는 실링재의 성능도 우수한 실링성 만이 아니고, 가혹한 사용조건에 견디는 우수한 내구성과, 작업성이나 시공성이 우수한 경화성능 등, 사용목적에 맞는 성능도 다양화되어 수준이 높아지고 있다. 재료의 평가기술이나 주변부재와 일체화하여 전개되지 않으면 안된다.

앞으로도 건축물에는 보다 효율적인 공간의 고도이용, 쾌적함이 요구되고 있어, 실리콘계 실링재는 다양한 평가기술의 발달과 함께 발전해 갈 것이다.

2.1 클린룸용 실링재

최첨단인 초대형집적회로 설계에서의 회로 선폴은 $0.25 \mu m$ 이하를 지나 $0.16 \mu m$ 의 실용화가 이루어지고 있다. Photomask로부터 패턴을 감광면에 전사하는 photolithography공정은 미세한 해상도를 요구하고 있기 때문에 광원은 g선($436 nm$), i선($365 nm$), KrF 엑시머레이저($248 nm$)로 단파장화, 고에너지화 하고 있다. 특히 KrF 엑시머레이저는 종래의 g선이나 i선에 비해 조사강도가 낮기 때문에 산 촉매를 이용 고감도인 화학증착 레지스트가 사용되고 있다. 그러면서 대기중의 암모니아 등 염기성 gas가 존재한다면 형상 불량 등의 원인이 된다. 따라서 씨브 마이크론 오더에서의 철저한 out gas의 관리가 요구되고 있고, 제조에는 최고급 수준의 클린룸을 필요로 하게 된다. 그러므로 클린룸에 사용하는 실리콘 실링재에도 저분자 실록산의 함량이 당연히 극한까지 감소시켜야 함은 물론 이 환경내에서 실링재 사용시 경화로 인하여 발생하는 gas(특히 염기성 gas)의 영향에 대해 검토를 하지 않으면 안된다.

2.2 고온용 실링재

제트기의 날개 내부에는 고온의 공기를 통과시켜 외관을 가온함으로써 방수효과를 극대화한다. 이와 같이 구조부의 공간이나 고온 탱크, 그외에 내열성

이 요구되는 부분에는 실리콘고무를 기재로한 실링재가 적용되고 있다. 실리콘 실링재로는 일액형과, 경화제(유기과산화물)를 가하여 상온경화시키는 RTV(room temperature vulcanized) 이액형이 있다. 일액형의 것은 탈초산축합형이라 부르는 것으로 공기 중의 습기에 의하여 가수분해되고 축합하여 초산을 발생하면서, 실록산 결합으로 가교되는 형이다. 작업성에서는 당연히 일액형이 우수하여 널리 이용되고 있다. 또한 고온용 실링재는 바람막이용 틈새 실링, 실리콘고무끼리의 접착에도 사용되고, 또 금속에 대한 접착력도 이액성 실링재보다 우수하다. 또한 실리콘 실링재는 스카이드롤에 대한 저항성을 가지기 때문에 유압계통, 랜딩기아 등에도 이용된다.

2.3 항균·곰팡이 실링재

쾌적한 삶의 지향으로 일상생활의 필수품인 부엌용품, 가정용 전화제품, 정밀공학제품, 의료용구, 완구, 의류, 건자재, 슬리퍼, 문방구 등, 타인과 공동 사용하는 것에서부터, 각종 패킹류, 목욕탕 순환기 등의 호스, 튜브, 각종 고무관에 이르기까지 항균사양이 요구되고 있다. 특히, 마재, 위생도기 등에도 항균사양 상품이 개발 판매되고 이에 사용하는 실링재에 대해서도 종래의 곰팡이 방지 성능의 추가 및 항균성능의 부여가 요구되고 있다. 또 다종다양한 건축물의 설계에 대응할 실링재의 외관(색, 바람막이)에도 중요한 인자로 되고 있다.

이들 항균성제품이 상품화된 것은 무기계 항균제, 특히 Ag계 항균제의 성능이 향상되었기 때문이다. Ag계 항균제의 특징은 내열성, 항균활성의 지속성, 적은 변색성과 소량의 첨가로 높은 항균활성을 발현시켜야 한다. 그래서 항균활성에 영향을 주는 분산기술을 통하여 compounding할 때 분산관리를 중요시하지 않으면 안된다.

Ag계 항균제가 실리콘고무 물성에 미치는 영향을 내열성, 내온수성, 내스팀성을 통하여 조사하여 보면 내구시험에서 항균제는 실리콘고무 물성에 영향을 미치지 않는 것으로 알려졌다. 또한 내구시험 후 항균활성도 변하지 않으며 성형방법에 따라 열 가황하는 경우도 있지만, $250^\circ C$ 의 고온에서 성형해도 항균활성에는 영향을 주지 않는 것으로 알려졌다.

2.4 탄성 실링재

건물의 건축기준법이나 관련법규에 따라 내화구조가 의무적으로 부착되어야 하는 경우가 있다. 이 경우 구조중에 설계된 조인트부는 내화성능상 약점으로 되기 쉽기 때문에 내화 구조부의 실링부위에 사

용되는 실링재는 방화성능 및 내화성능이 요구되며, 건축부재의 조인트부의 방수, 기밀성의 확보에 널리 이용되고 있다.

건축용 실링재로 실리콘계는 성능면에서 우수성과 신뢰성이 가장 높게 평가되고 있어 확실한 성장을 거듭하고 있다.

실링재가 사용되는 건물의 부분은 주로 외벽과 간 이벽으로 실링재로는 적어도 2시간의 내화성능을 만족시키는 것이 필요하고 그 이하의 성능에서는 사용 범위가 크게 제한받고 있다. 일반적으로 가열에 따라 실링재가 발포되고, 실링부위에 불연성의 탄화층이 형성된다.

내화구조는 불에 강하고, 구조 내력상 성능이 높아야 하기 때문에 건축기준법으로 정의되고 있으며 기둥, 벽, 바닥 등, 건축물의 주요 구조부를 내화 구조로 하고 있다.

또 칸막이 벽에 있어서는 내화성능은 물론이지만, 높은 수준의 차음성과 층간 변위대응이 요구되고 있어 탄성실링재의 사용은 불가피하고 최근에는 옥내·외를 불문하고 일반 실링재와 동등한 시공으로 광범위한 내화구조부에 우수한 내화성과 방수성의 부여가 가능하게 되었다. 다만 실링부위를 설계할 때 폭이 협소하고, 깊이가 깊은 만큼 양호하게 되기 때문에 보다 좋은 내화성을 얻기 위해서는 적용 부위의 변위를 파악하고 나서 내구성에 영향이 없도록 가능한 한 실링부위의 폭을 협소하게 하고 깊이를 깊게 설정할 필요가 있다.

향후 실제의 건축물에서 기둥·벽, 기둥·들보의 복합부에서 15층 이상의 건물에서는 3시간 이상의 내화성능을 필요로 한다. 건축물의 방화 및 안전성의 관점으로부터 내화구조에 관한 법적인 규제는 강해질 것이라 생각되고, 이에 반해 시공면에서 간소화도 중요성이 증가할 것이라고 생각되어 앞으로 내화구조부 실링재의 성능 요구가 높아질 것이다.

2.5 방수성능 실링재

건물의 이음 및 틈새에 사용되는 방수재료로 불가피한 건축재료 중 하나가 실리콘 실링재로, 사용 전에는 고점성체이지만 틈새에 충전하면 틈의 형상대로 고무상 탄성체로 변하면서, 틈새 표면과 접착하여 방수효과를 발휘하게 된다. 따라서 실링재는 접착제의 일종이지만, 통상의 접착제가 서로의 부재 사이에서 응력을 전달해야 하는 높은 접착강도를 갖는 반면, 실링재는 틈새의 변위에 인내할 수 있도록 강도보다는 변형을 중시하고 있다.

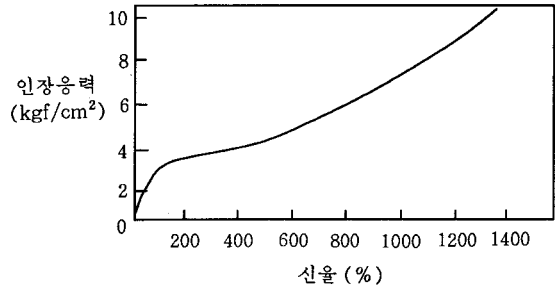


그림 2. 실리콘 실링재의 인장응력과 신율과의 관계.

건물 외장에 요구되는 수밀풍압은 건물의 높이가 높을수록 높기 때문에, 실링재는 실링부위와 충분히 접착되어야 하므로 primer(커플링제)를 사용하게 되며 따라서 최적인 primer를 선정하는 것은 실링재의 선정 이상으로 중요하다.

실링재의 품질로는 먼저 내구성이 100℃에서 실링부위의 폭으로 30% 압축하고 -10℃에서 30% 인장하는 반복운동을 2000회 부여해도 이상이 일어나지 않는 엄격한 환경조건에 견딜 수 있어야 하며, 인장변형 성능은 그림 2에 인장강도와 변형의 관계로 측정한 예를 보여 주었다. 이 그림에서 보면 실링부위의 폭으로 1,200% 까지도 변형하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 규격에서 변형율의 내구성 기준이 20%인 것과 비교하면 60배 정도의 안전성을 갖는다.

실링재의 불량현상은 실링부위가 표면으로부터 박리하든가, 또는 실링재 자신이 파단하여 방수기능을 잃어버리는 것이다. 실링재의 불량 현상 모델을 그림 3에, 또 실링부위의 실링재가 박리한 상황을 사진 1, 2에 보여 주었다. 사진 1은 실링재 자신의 노화에 의해 귀열, 파단된 예이고, 사진 2는 실링부위로부터 박리된 예이다.

3. 코팅제

무기질 표면에 실리콘을 처리하면 화학적으로 불활성인 실리콘 피막이 형성되어 여러 특성을 부여할 수 있다. 특성은 실리콘에 따라 다르지만, 일반적으로 발수성, 발유성, 친수성, 친유성, 윤활성, 이형성 등 실리콘이 갖고 있는 물성이다. 응용범위로는 유리나 세라믹의 발수처리, 콘크리트의 흡수방지, 플라스틱 렌즈의 오염방지, 분체의 유동성 개량 등 다양하다.

3.1 표면 개질제

실리콘 표면 개질제의 기본구조는, RaSiX_{4-a} 로 표

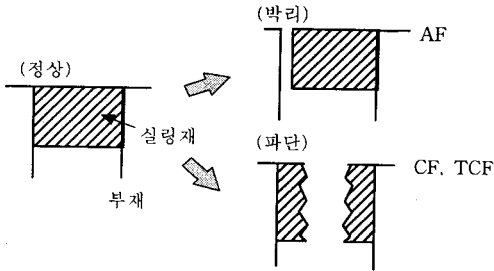


그림 3. 실링재의 고장/결합 모델.

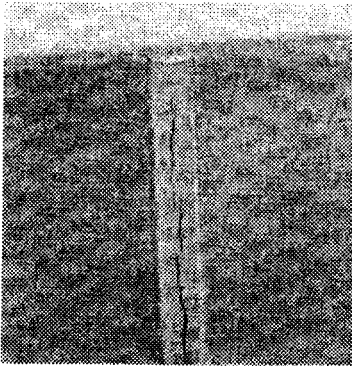


사진 1. 실링재의 파단상태.



사진 2. 실링재의 박리상태.

현되는 실란 모노머로 목적, 용도에 따라 올리고머화 하거나 다른 표면 개질제와 공중합하여 사용한다.

구조식 중, X는 가수분해성 기인 alkoxy기이고 기재표면의 OH기 혹은 수분과 반응해 실리콘 피막을 형성하는 중요한 작용기이다. R는 1가의 유기기로 구조에 따라 기재에 부여하는 특성을 변화시킬 수 있는 중요한 작용기이다. 예를 들면 R이 알킬기와 같은 소수성의 치환기이면 발수성을 부여할 수 있고, 더구나 알킬기 중의 수소를 불소로 치환한 perfluoroalkyl기이면, 낮은 표면에너지 피막으로 발수, 발유성 외에도 이형성까지 부여할 수 있다.

3.1.1 표면 발수제

유리나 세라믹 표면에 dimethylsilicone 피막을 만들면, 소수성의 메틸기가 표면에 배향하여 강한 발수성이 얻어지지만, 높은 온도에서 피막을 만들지 않으면 기재와의 결합이 약하다는 결점이 있다.

그러나 실리콘 표면 개질제는 상온(저온에서도 가능)에서도 경화 가능하여 기재와의 화학결합에 따라 내구성이 높은 피막을 형성하며 발수제로서 효용이 있다. 예를 들어 분자내에 perfluoroalkyl기 및 특수 가수분해성기를 갖고 유리, 금속, 세라믹, 플라스틱 등의 기재에 대해 강고한 발수, 발유 피막을 형성한다. 플라스틱 렌즈의 오염 방지제와 비이행성 이형제 등의 응용에도 적합하다. 또한 perfluoroalkylsilane의 강력한 발수성능과 dimethylsilicone의 표면평활성을 동시에 부여하면 유리발수제, 창유리의 오염방지에 응용이 기대된다.

장쇄의 알킬기 함유의 수용해성이 있는 특수한 실리콘 수지는 회석제로 물을 이용할 수가 있어 유리, 금속, 세라믹 등의 표면에 처리하여 우수한 발수성, 윤활성이 얻어지는 환경친화적 제품을 만들 수 있다.

3.1.2 침투형 흡수방지제

실란계 침투형 흡수방지제는, 콘크리트, 몰탈, 세라믹 등 무기질에 기공을 갖는 기재에 도포하는 것에 따라 내부에 깊이 침투해 내구성이 우수하고 강고한 흡수방지층을 형성한다. 이에 따라 염해, 빙해, 중성화에 따른 노화방지, 백화(알카리의 용출에 따른 표면의 백화)방지 등에 우수한 효과를 발휘한다.

주성분이 실란모노머 또는 저분자량의 올리고머이기 때문에, 두꺼운 피막을 형성하는 코팅재와는 달리, 기재의 외관을 손상하지 않고 장기에 걸쳐 흡수방지층을 형성한다. 또 이 흡수방지층은 통기성을 유지하고 있어 공기나 수증기를 통과시키기 때문에 기재의 호흡작용을 방해할 염려는 없다. 특히 장쇄의 알킬기로 변성되어 있기 때문에, dimethylsilicone에 흔히 있는 도료의 배척도 볼 수 없다.

그리고, 무기질 구조물에 흔히 수초류가 발생해 건물의 외관을 손상시키는 물론 노면을 미끄럽게 하기 때문에 이를 억제하기 위하여 단순히 흡수방지를 실시하는 데 이것 만으로는 한계가 있다. 따라서 흡수방지성능에 방조기능을 가미하면 기재의 노화방지 뿐만 아니라 외관유지에 최적의 될 것이다.

3.1.3 분체 처리제

실리콘 표면 개질제는, 무기분체의 표면처리에도 응용할 수 있다. 분체처리라고 하면 실란 커플링제

가 흔히 사용되지만, 실란 커플링제는 아미노기, 에폭시기 등의 반응성기를 갖는 가수분해성 실란인 것에 대해, 실리콘 표면 개질제는 반응성기가 없다. 따라서 발수성, 윤활성, 이형성의 특성을 보유한 dimethylpolysiloxane기를 갖고, 또 기재와 결합력이 강한 표면 개질제를 각종 분체에 처리함에 따라, 수지에 대한 분체의 분산성 향상, 혼합한 수지의 점성 저하 등의 기능성을 부여할 수 있다. 예를 들면, 친수성의 무기 충전제 표면을 불활성인 친유성으로 개질하면, 유기수지와와의 분산성 및 유동성을 향상시킬 수 있다.

실리콘 표면 개질제는, 기재와 강하게 결합한 실리콘 피막을 중개해 소재에 새로운 부가 가치를 부여하는 제품이라 할 수 있다.

3.2 하드 코팅제

실리콘 하드 코팅제는 주로 3관능 단위와 4관능 단위의 실록산 분자구조로 구성되어 있어, 유리 골격구조와 유사하기 때문에 표면경도나 내마모성이 우수하다.

일반적으로 실리콘 하드 코팅제는 콜로이드금속산화물 또는 4관능 알콕시실란과 3관능 알콕시실란, 필요에 따라서 2관능 알콕시실란을 이용하여 제조되고, 알콕시실란의 가수분해로 생성한 실란올기를 촉매 존재하에 저온에서 축합하여 경질 피막을 제조하고 있다. 콜로이드금속산화물은 실리콘 수지의 경도를 부여하면서 소성을 갖는 피막을 만들 수 있기 때문에 실리콘계 하드 코팅제의 기본원료로 사용하고 있으며, 피막경도는 주로 콜로이드금속산화물 등의 4관능 단위로 달성되고, 가소성은 3관능 단위에 의해 부여된다.

화학적으로 안정한 실록산 결합을 기본 골격으로 하는 실리콘 하드코팅 피막은, 내열성, 내후성이 우수하고, 광에 대해서도 노화를 받는 일이 없이 투과시키는 성질을 갖고 있다. 이 때문에 옥외에서 사용되는 경우에는 광이 그대로 고분자 기재에 도달되기 때문에 기재의 노화를 고려하여야 한다. 따라서 옥외용도의 경우에는 자외선 흡수제를 함유시키는 것이 바람직하다.

3.2.1 폴리카보네이트 수지의 하드코팅

실리콘 하드코팅된 제품으로 내충격성, 고투명성, 경량성이 중시되는 용도에는 폴리카보네이트 수지나 폴리메틸메타아크릴레이트 수지가 있고, 안전성이나 경량성을 갖는 용도에는 diethylene-glycolbisaryl-carbonate 수지나 thiolurethane 수지가 있다. 아크

릴 수지에는 일반적으로 하드 코팅제를 직접 처리하지만, 폴리카보네이트 수지는 밀착성을 주기 위하여 프라이머를 처리한 후에 하드 코팅제를 처리한다.

폴리카보네이트 수지는 내충격성이 높아, 미국에서는 이전부터 수송기용 창재로 사용되고 있다. 일본에서도 경량화를 목적으로 유리 대체화가 진행되고 있어, 향후 신장이 기대된다.

3.2.2 고굴절 렌즈용 하드코팅

플라스틱 렌즈는 경박화를 위해 고굴절율계의 하드 코팅용 수지가 사용되고 있다. 종래의 실리콘 하드 코팅제(저굴절율계)를 경박 플라스틱 렌즈에 사용하면 굴절율의 차이로 인해 간섭 줄무늬 현상이 발생한다. 이를 해결하려면, 기재의 굴절율에 적합한 고굴절율의 실리콘 하드 코팅제를 사용하지 않으면 안된다. 고굴절율 렌즈용 하드 코팅제는 열경화성 수지이며, 생산성 향상을 위해 최근에는 자외선 경화형으로도 개발되고 있다.

3.3 고내후성 코팅제

실리콘 수지를 개질함으로써 고내후성 코팅제로 피막형성이 가능하다.

3.3.1 실리콘 알콕시 올리고머

분자말단이 alkoxysilyl기($\equiv\text{Si-OR}$)로 이루어진 수지를 총칭해서 alkoxypolymer라 한다. 이러한 수지는 유효성분 100%에서도 액상이며 수분(습기)이 없으면 안정하게 존재하나 수분이 있으면 가수분해해서 경화하는 종류이기 때문에, 무용제화에는 아주 유효한 수지이다. 또한 촉매를 병용하면 실온경화도 가능하다(그림 4).

유기 치환기를 methyl기로 하는 실리콘 수지는 유기물질이 분해되는 자외선영역의 에너지 흡수를 하지 않아 내광성이 좋기 때문에 노화하지 않는다. 그리고 3차원 가교 실록산 골격은 산성비에 대해서도 강하다. 경화피막에 (친수)방오성을 부여하기 위하여, 에폭시기나 mercapto기 등의 유기관능기를 함유하는 올리고머에 alkoxysilyl기를 도입하여 습기경화

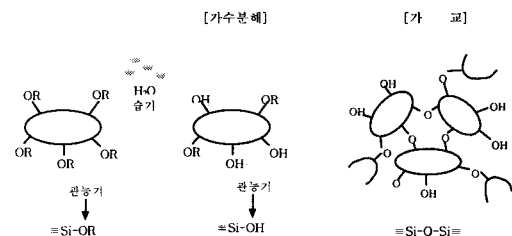


그림 4. Alkoxyoligomer의 가교반응 개념도.

형 수지로 변성하므로써 가능하며 alkoxysilyl기가 가수분해해서 생성하는 실란올기($\equiv\text{Si}-\text{OH}$)가 친수성을 보여준다.

최근에 산화티탄 등의 광산화 촉매를 응용한 방오도로도 유지보수 관점에서 주목되고 있다. 일반적인 유기수지는 산화티탄에 의해 광분해되기 때문에 광촉매를 고정화하기 위한 수지로는 적용이 어렵다. 따라서 분해성과 가공성 및 비용을 고려하면 실리콘계가 유망하다고 할 수 있으며 특히 현장시공이라는 관점에서 methyl계 올리고머에 광촉매를 배합하는 연구가 활발히 검토되고 있다. 이와 같이 alkoxyoligomer를 이용하면 무용제화가 가능하여 환경친화 기능 부여가 가능한 신규 응용분야로의 확대를 기대할 수 있다.

3.3.2 아크릴 실리콘 에멀전

Alkoxyoligomer로 무용제화는 이룰 수 있지만, 가수분해에 의해 알코올 성분이 유리되는 문제점이 있다. 따라서 무용제화를 추진할 목적으로 발전되어 온 에멀전 기술을 이용하여 아크릴 수지의 측쇄에 alkoxysilyl기를 graft한 아크릴 에멀전이 많이 사용되었으나 내후성, 방수성에 한계가 있어 다음과 같은 특징을 갖는 아크릴 실리콘 에멀전이 개발되게 되었다.

첫 번째 특징으로는 유효성분 중의 실리콘 수지 성분량이 50%로 대단히 높다. 일반적으로 실리콘 수지에서 변성한 유기수지의 내후성은 실리콘 수지의 함량에 비례한다. 그 때문에 실리콘 수지 함유율이 높은 것은 고내후성을 지향하는 경우 아주 유리하다. 사실 **그림 5**에 보여준 것처럼 에멀전 도료로 형성된 피막은 우수한 내후성을 보여준다.

두 번째 특징은 유기용제를 전혀 포함하지 않는 것이다. 미량의 피막형성 조제를 함유하는 것 외에 유기용제를 포함하지 않으며, 분자말단이 실란올기로 되어 있기 때문에 알코올의 부생도 없다. 환경에 안전한 제품으로의 위치를 지킬 수 있다.

세 번째 특징은 실란올기의 가교에 의해 내용제성이 우수한 경화 피막을 형성하는 것이다. 무촉매로 가열($150^\circ\text{C} \times 20\text{ min}$)하든가, 혹은 촉매를 첨가해 실온 방치하면 경화한다. 내후성이 양호한 methyl계 수지와 유기수지와와의 블렌드계는 상용성이 좋지 않기 때문에 투명한 피막이 얻어지지 않지만, 본 계에서는 수지가 특수 구조를 갖는 IPN형(**그림 6**)의 균일한 경화를 한다. 그 결과, 직쇄상의 아크릴 수지에서 가소성이 부여되기 때문에 두꺼운 막도 가능하

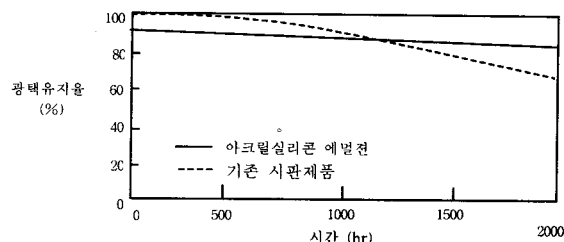


그림 5. Weather-o-meter에 의한 촉진내후성 시험.

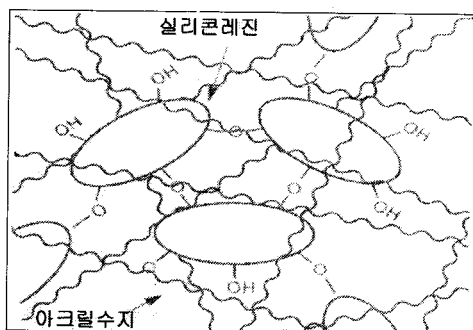


그림 6. 아크릴실리콘 에멀전 IPN 구조.

여 적당한 하도제를 선택하면 고내후성 코팅도 기대할 수 있다.

4. 개 질 제

항공분야에 있어 재료의 탐구는 가볍고 강한 고강도, 고강성 재료가 요구되고 엔진에는 고내열성을 필요로 하고 있으며 우주분야에서는 여기에 더해 방열성, 치수안정성, 내식성 등이 새롭게 요구되고 있다. 또한 산업 응용면에서는 고성능 고기능화로 인한 용도가 확대됨에 따라 옥외에서 사용되는 경우가 점차 증가하고 있어 이러한 옥외 환경에서 열, 광, 물, 화학물질, 미생물로 된 노화요인에 노출되기 때문에 재료로는 이들에 대한 내구성이 필요하게 된다. 더구나 최근에는 대기 중에 포함된 화학물질의 다양하나 오존층의 파괴에 따른 강력한 자외선의 영향으로 재료를 사용하는 환경은 점점 가혹하게 되고 있어 노화요인도 복잡·심화하게 되어 이에 대한 대응책을 강구해야만 한다.

4.1 수지 개질제

실리콘 수지는 내열성, 내한성, 내후성, 전기절연성이 우수하고 소포성, 이형성, 윤활성, 발수성 등 특이한 계면특성을 갖고 있기 때문에 이들의 성질을

표 1. 수지 개질용 실리콘 수지

용용 수지	실리콘 제품	특 징
열가소성 수지	dimethyl silicone(oil, 생고무) vinyl silicone(oil, 생고무) phenyl silicone(oil, 생고무) silicone powder, master pellet(oil, 생고무)	유동성, 내충격성 이형성, 생산성 난연, blocking성
열경화성 수지	반응성 silicone(oil) 실리콘 파우더	저응력, 이형성 내후성
변성수지 (acryl, urethane, polyimide)	양말단 반응성 실리콘 편말단 반응성 실리콘	내열성, 윤활성 접착성, 가소성

이용해 열가소성 수지 또는 열경화성 수지의 개질에 이용된다(표 1).

일반적으로 수지 개질제의 사용은 성형시의 작업성을 개량하기도 하고, 성형품의 품질을 향상시킬 수도 있다. 수지 성형시에는 수지의 유동성 향상, 이형성 개량 등 효과를 발휘하고 성형품에 윤활성을 부여할 수 있다. 이 효과에 따라 생산성이 향상되어 비용이 저감되며 성형품의 품질향상이 이루어지는 등 실리콘의 특성을 성형품에 부여하는 것이 가능하다.

열가소성 수지를 개질할 목적으로 성형기에 열가소성 수지와 함께 실리콘 수지를 직접 투입하면 분산성의 문제가 발생하게 되어 실리콘 50% 정도의 고농도 마스터 펠렛으로 제조하여 사용하고 있으며 에폭시 수지나 페놀 수지 등의 열경화성 수지의 기계적 특성이나 전기적 특성을 개량할 목적으로 실란 커플링제가 사용되고 있다. 그 예로서 반도체 봉지제로서 사용되고 있는 에폭시 수지의 열응력 완화제(가소성 부여제)로서 아미노 변성실리콘 오일, 에폭시 변성실리콘 오일, 실리콘 파우더 등이 사용되고 있으며, 합성피혁이나 성형재료 등에 사용되고 있는 폴리우레탄 수지의 내한성, 표면발수성, 윤활성 등의 개질제로 카빈오일 변성실리콘 수지가 사용되고 있다. 개질은 열경화성 수지의 관능기와 반응할 수 있

는 관능기를 실리콘 수지에 부여하고, 가소성의 부여 관점에서 반응시키는 실리콘 수지의 중합도는 60 이상의 것으로 한다. 중합도가 크게 되면 수지중의 관능기와 반응성 실리콘의 관능기 사이의 반응성이 떨어지게 된다. 이외에도 개질 수지와와의 상용성을 좋게 하기 위하여 실리콘 수지에 개질 수지와 친화력이 우수한 치환기를 도입하는 등의 노력이 필요하다. 흔히 phenyl기, polyether기가 치환기로서 도입되지만, polyether기는 내습성을 저하시키기 때문에 EMC에 응용하는 경우 EMC의 한계 내습성을 고려할 필요가 있다.

최근에 실리콘 화합물을 수지에 첨가 혹은 반응시켜 폴리머 골격에 조합함으로 수지를 보다 고부가가 치화하는 기술이 실용화되고 있다. 예를 들면 전선 피복재와 전기제품의 캐비넷 등 난연성이 요구되는 성형재료에 비할로겐계 실리콘 첨가제를 사용하고 있다. 개질형태는 그림 7에 보여주었다.

4.2 변성수지

최근, 폴리머 열로이가 점 확대되면서, 실리콘에 의한 수지 개질도 중요한 검토과제의 하나가 되었다. 실리콘 수지는 특이한 성질에 의해 유기계 수지와 공중합하면 micro한 상분리를 통하여 실리콘 변성수지 표면으로 이행되어 농축하기 때문에 변성수지에 대해서는 경사재료적 검토가 필요하다. 더구나 공중합 조건에 따라 상분리 구조가 변하게 되고 그 결과 변성수지의 특성도 변화하기 때문에 특수 환경에 적합한 실리콘 수지의 개발이 가능할 것이다. 이와는 달리 수지와 실리콘을 상용시키는 상용화제의 개발에 의해서도 고성능 수지의 제조가 기대된다.

4.2.1 실리콘 변성수지(오일)

실리콘과 유기반응성 모노머(올리고머)를 공중합시킨 실리콘 변성수지가 다양하게 개발되고 있다. 이러한 수지로는 실리콘을 공중합한 아크릴 수지, 우레탄 수지, 폴리에스터 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리이미드 수지가 알려져 있다. 아크릴 수지에서는 아크릴기, 우레탄 수지에서는 수산기, 폴리에스

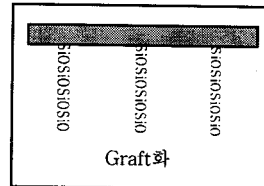
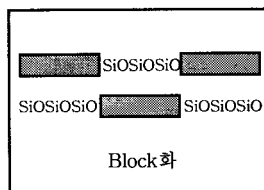
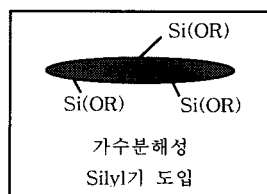


그림 7. 실리콘에 의한 수지 개질 모델.

터 수지에서는 에폭시기, 카르복실기, 수산기, 폴리 카보네이트 수지에서는 페놀기, 폴리이미드 수지에서는 아미노기를 함유하는 반응성 실리콘이 사용된다. 특히 양말단 또는 편말단에 관능기를 갖는 반응성 실리콘 오일은 한 분자 중에 관능기수가 규정되어 있기 때문에 변성수지를 겔화 없이 제조하는데 아주 적격이다. 반응시키는 실리콘 수지의 중합도는 20~60 정도가 일반적이지만, 반응성 모노머(올리고머)에 따라서는 실리콘 수지와 공중합하기 어려운 경우가 있어, 반응성 모노머와 상용성이 있는 치환기를 실리콘 수지에 도입하여 공중합시키는 경우도 있다.

① 실리콘 변성 아크릴 수지

실리콘과 아크릴을 공중합한 변성수지 파우더로 유기수지에 상용성이 있기 때문에 수지 분산성이 좋다. 본 파우더는 실리콘으로 아크릴을 변성하고 있기 때문에 유동성, 내마모성, 이형성, 가공성의 향상을 기대된다.

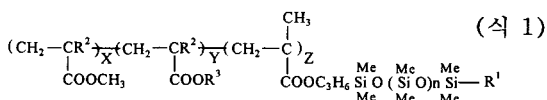
② 실리콘 변성 폴리이미드 수지

실리콘 변성 폴리이미드는 폴리이미드의 내열성과 실리콘의 가스성, 밀착성을 병합한 재료로 이미드화로도 용제 가용인 실리콘 변성 수지이다. 반면에 내용제성을 향상시킨 열경화성계도 있다.

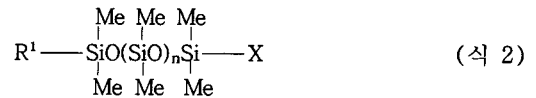
4.2.2 실리콘 그라프트 아크릴 수지

고분자재료에 요구 특성이 다양화하는 지금, 종래의 기계적 강도나 내열성, 가공성이라는 성능에 덧붙여 보다 높은 부가가치까지 필요로 하고 있다. 따라서 단일 폴리머로서는 요구 성능을 만족시키는 것이 어렵고, 폴리머 엘로이로부터 성능발현을 시키고 있다. 그 중에서도 graft 공중합체는 주쇄의 특성과 측쇄의 특성을 동일 고분자중에 도입하는 것이 가능하기 때문에 광범위하게 응용된다.

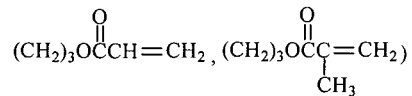
Dimethylsiloxane은 발수성, 윤활성, 이형성, 기체투과성이 우수하다. 한편 아크릴 수지는 막 제조성, 내후성, 피막경도 등이 우수한 수지이다. 그러므로 이들을 공중합한 실리콘 그라프트 아크릴 수지(식 1)는 각각의 두 특성을 합친 독특한 성질을 갖고 있으며, 식 2의 silicone macromer와 다른 아크릴계 단량체를 공중합시켜 제조할 수 있다.



(R¹: Me, n-Bu, R²: H, Me, R³: R¹나 R²가 아닌 알킬기 또는 관능기 함유 알킬기)



(R¹: Me, n-Bu X: CH=CH₂--CH=CH₂),



4.3 실리콘 파우더

특수한 응용의 예로서 최근에 실리콘 파우더가 사용되고 있다. 이는 실리콘의 우수한 특성인 내열성, 내한성, 내충격성, 발수성, 윤활성 등을 갖는 분체로 특히 구상 실리콘 파우더는 비중이 가볍고, 내열성, 윤활성, 발수성 등 실리콘이 갖고 있는 우수한 성능을 그대로 가지고 있기 때문에 플라스틱 필름의 윤활성 향상, blocking 방지, 플라스틱 성형품의 성능 향상 등을 목적으로 응용분야가 넓어지고 있다.

실리콘이 갖는 특성을 발현하는 파우더는 실리콘 고무, 실리콘레진 그리고 새로 개발한 소수화 실리카 파우더, 실리콘 복합 파우더 등이 있다.

4.3.1 실리콘고무 파우더

실리콘고무 파우더는 직쇄상의 dimethylpolysiloxane을 가교한 구조를 갖는 실리콘고무의 미분말로(사진 3) 일반적 고무와 비교해 내열성 및 내한성이 좋고, -70℃~250℃의 넓은 범위에서 고무탄성을 가진다.

합성고무에 첨가해 윤활성, 내마모성, 이형성이 향상되고, 특히 유연성이 풍부하기 때문에 내충격성의 향상이 가능하다.

4.3.2 실리콘레진 파우더

실리콘레진 파우더는 실록산 결합이 (CH₃SiO_{3/2})_n으로 표현되는 3차원 가교상으로 유기계 폴리머와 비교해서 내열성이 좋고 400℃에서도 중량변화는 거의 없으며 열용융하지 않는다. 이는 구조가 고도로 3차원 가교하고 있기 때문이고 특히 많은 유기용제, 예를 들면 알콜류, 케톤류, 에스테르류, 석유유분 등에 침식되지 않는 것도 이러한 이유 때문이다.

실리콘고무 파우더와 비교해서 보다 경질의 재질이기 때문에 활성이 우수해, 플라스틱 필름, 도료, 잉크, 코팅제, 고무 등에 첨가하여 활성을 향상시킬

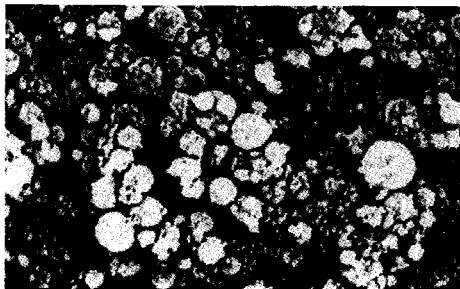


사진 3. 실리콘고무 파우더.

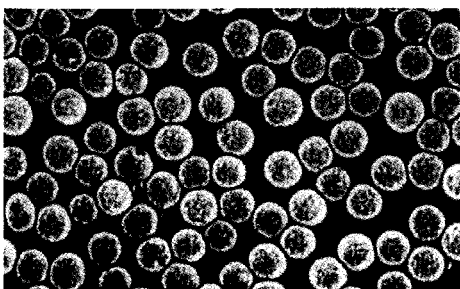


사진 4. 실리콘레진 파우더.

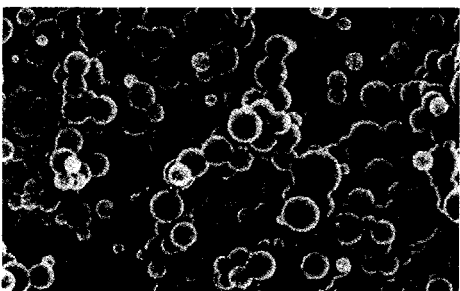


사진 5. 소수화 실리카 파우더.

수 있으며, 구상형(사진 4)은 입도분포가 균일한 것이 또하나의 특징이다.

4.3.3 소수화 실리카 파우더

소수화 실리카 파우더(사진 5)는 구상의 무정형 실리카 표면을 실리콘 처리한 합성실리카 미분말이다. 실리콘레진 파우더와 비교해서, 표면에 많은 유기기가 극대화되고 있기 때문에 발수성이 우수하다. 또 합성수지 필름에 첨가할 때 blocking 방지성이 우수한 만큼 실리콘레진 파우더에 비교해서 투명성을 높게 유지할 수 있다.

4.3.4 실리콘 복합파우더

실리콘 복합파우더는 구상 실리콘고무 파우더 표면을 실리콘레진으로 피복한 것이다. 사진 6의 전자

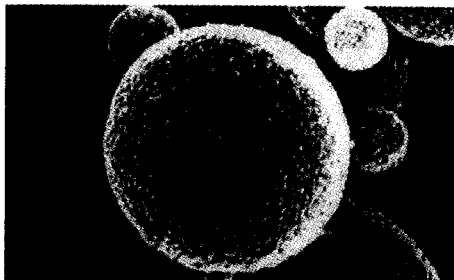


사진 6. 복합 파우더.

현미경 사진에서 실리콘고무 입자 표면에 구상의 실리콘레진이 피복되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

실리콘고무 파우더는 응집이 강하고, 예를 들면 합성수지에 첨가하는 경우, 1차 입자까지 분산시키는데는 높은 에너지로 혼련해야 할 필요가 있기 때문에 도료, 화장품 등에 배합은 곤란하며 합성수지에서도 다소의 분산을 위하여 충분히 혼련한다 하여도 분산성이 충분하지 않는 경우가 많이 있다. 한편 실리콘레진 파우더는 입자가 딱딱하기 때문에 플라스틱 필름내에 첨가하였을 때, 필름끼리의 마찰에 따라 필름 표면이 손상되기 쉬우며 또 도료나 화장품에 첨가하는 경우, 표면의 손촉감이 좋지 않다는 결점이 있다. 그러므로 실리콘 복합파우더는 실리콘고무 파우더와 실리콘레진 파우더 각각의 결점이 보완되었기 때문에 응집이 어려워 기재에 분산이 우수하고 유연하면서 윤활성이 좋으며 촉감이 부드러운 성질을 갖는다. 특히 이것은 실리콘고무 파우더에 따른 합성수지의 내충격성 상승효과와 실리콘레진 파우더에 따른 윤활성 상승효과를 겸비하였다. 따라서 합성수지 및 고무만이 아니고 도료, 화장품 등에 응용이 기대된다.

앞으로, 많은 산업분야에서 고기능성 충전제의 요구는 날로 높아갈 것이라고 예상되며 이에 맞추어 실리콘 파우더의 설계 용이성은 신제품 대응능력이 우수하여 향후 극한 환경에서 응용이 어떤 다른 수지보다도 월등히 확대될 것이라고 기대된다.

5. 접 착 제

5.1 LCD, IC 패키징

전기·전자 관련에서는 기능 소자에 나쁜 영향을 주는 이물질의 혼입을 방지하기 위하여 외부와의 차단을 목적으로 패키징하는 경우가 많으며 특히 대기중

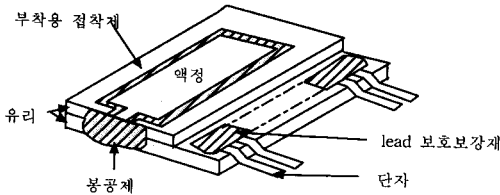


그림 8. LCD개략도 및 필요 seal.

에 포함된 산소, 수분은 전자기기에 커다란 위협 요소로 작용한다.

LCD는 그림 8에서 볼 수 있는 바와 같이 투명전극과 스위치 소자를 유리판에 배열하고 이들 유리판을 겹쳐 그사이에 액정을 주입한 본체 cell에 구동용 전기신호를 전하기 위하여 lead선이 부착되어 있는 구조를 갖고 있다. LCD구조에는 내부유체의 유출 방지와 외부로부터 오염물질의 침입을 방지할 목적으로 사용되는 유리부착용 수지(접착제, gasket)와 액정주입구의 봉지수지(봉공제)가 있으며, 외부 배선부분이라 할 수 있는 외기에 폭로된 부착용 접착제로부터 lead까지의 투명전극의 보호와 보강을 겸비한 패키징재가 있다. 또 구동용 IC를 유리기판 위에 탑재한 COG(chip on glass) 구조에 있어서는 IC 칩과 투명전극 전체를 코팅하는 패키징재가 사용된다.

5.1.1 액정의 패키징

부착용 접착제와 봉공제는 액정과 외기(습기)에 대한 분리장벽 외에도 직접 액정과 접촉하기 때문에 액정에 악영향을 주는 물질을 용출시키지 않는 것이 무엇보다도 중요하다. LCD는 유리 기판상의 액정에 부가된 전압에 의해 액정분자의 배향이 일어나고 배향 변화에 따라 on/off 제어로 화상표시를 나타낸다. 결국 외부로부터의 이물질(이온성 불순물), 수분(습기)의 침입은 물론, 패키징재 자신으로부터 이행물질이 완벽하게 차폐되어야 한다. 이 때문에 이전부터 알칼리금속(Na^+ , K^+), 할로젠(C^- , F^-)의 함유량이 엄격히 다루어져 왔으며 이행물질의 평가는 PCT(pressure cooker tester) 시험 등에 따른 용출 이온양으로 시험되고 있다.

사용되는 부착용 접착제는 열경화형 에폭시계 수지 그리고 봉공제는 자외선 경화형 아크릴계 수지가 대부분이며 이중 액정 배향 불량률 유발시킬 것으로 생각되는 물질은 접착성을 높이기 위하여 첨가하는 유기이온성 화합물 또는 분극성이 강한 화합물들이다.

5.1.2 외부 배선부분의 패키징

유리기판의 투명전극(ITO: indium tin oxide),

표 2. LCD에 사용되는 자외선경화형 수지의 물성비교

용도	봉공제	Lead 보호제	COG 코팅제
신율(%)	20	220	80
인장강도(MPa)	35	25	7.5
영율(MPa)	890	195	6.5

알루미늄전극, 구동 IC(COG), lead, TCP(tape carrier package) 등 접속부의 패키징재는 외기, 이물로부터 보호하기 위한 것이고, 이보다 패키징재 자체로부터의 투습성, 이행이온성 물질이 문제로 되지만 이중 이행이온성 물질에 관해서는 직접 액정에 액상상태로 접촉하는 봉공제에 비해 규제 정도가 크지 않다.

패키징재의 사용에 있어서는 도포면적, 도포량이 크기 때문에 수지물성이 문제로 되는 경우가 많다. 이는 특히 COG의 overcoat 같은 대면적에서는 현저히 볼 수 있다. 결국 패키징재의 경화수축에 동반한 응력과 유리기판과의 열팽창율의 차이에 따른 열응력에 기인하는 문제이다. 유리기판은 1 mm 이하로 얇고, 원래 굴곡이 용이하기 때문에 이들 응력에 따라 cell내의 간격 변동에 의한 표시이상, 열충격에 의한 패키징재용 수지 파괴 박리를 일으키게 되고, 최악의 경우 기판유리의 파손에 까지 이르게 된다. 이 때문에 일액성 가열경화형 실리콘 수지가 주로 사용되고 있다. 최근에는 투습성과 생산성의 문제로 부착용 접착제를 제외하고 봉공제, lead부 보호보강재, COG overcoat제에는 자외선 경화형 수지가 사용되고 있다(표 2).

5.2 구조용 접착제

축합용 실리콘 RTV 고무는 경화 전에는 액상 또는 페이스트상으로 보존되며 개봉 후 실온에서 공기 중의 수분과 반응해서 가교하고, 경화 후에는 3차원 구조를 갖는 고무 탄성체로 된다. 이 축합형 실리콘 RTV 고무는 내후성이 우수하기 때문에 건축용 방수 실링재로 오랜동안 사용되어 왔으며 이를 접착제로 창유리와 지지재에 접착 고정하는 SSG(structure sealant glazing)구성법용으로도 사용하고 있다. 그 예로서 습기경화 일성분형 탈초산 접착제(축합형 실리콘 접착제)는 weather-o-meter 20,000시간 후에도 접착강도가 거의 저하하지 않아 내구성능을 약 50년 이상 유지할 수 있다. 또 현재 유리 제조회사에서 대부분이 가장 엄격하다고 하여 채용하고 있는 80 °C 온수시험에서도 100일 후 접착강도의 저하 및 계면박리의 발생 등은 일어나지 않는다.

현재 SSG구성법용 접착제로서는 초기경화성이 우수한 이성분형 탈 알콜계의 제품도 수요가 늘어나고 있으며, 또 양생기간을 특히 단축한 가열경화형 실리콘고무를 사용한 새로운 시스템도 검토되고 있다.

6. 면진재

지하구조물은 건물이나 교량, 고가도로와 같은 지상구조물보다도 일반적으로 내진성이 우수해야 한다. 지진시 일어나는 지하변형에 따른 작은 진동이 지하구조물에 전달되지 않도록 최근 지하 구조물의 내진 대책이 주목되고 있다.

지금까지 지하구조물의 지진대책으로는 지하구조물의 결보기 강성을 작게 하여 지반변형에 적응하기 쉽게 하는 방법이나 지반변형이 구조물에 전달되기 어렵게 하는 방법들이 제안되어 왔다. 실리콘 면진재의 이용은 후자에 해당되는 것으로 지하구조물 주위에 면진층을 형성시켜 변형을 차단하는 것이다.

면진층에 의한 면진구조(그림 9)는 지하구조물 외주에 주변지반보다 유연한(작은 전단탄성계수) 실리콘 고무층을 형성하여, 지진시 지반변형을 면진층에서 흡수하도록 하므로써, 터널에 전달되는 변위를 차단하거나 터널의 변형을 분산시켜 면진화를 이루는 구조이다(그림 10).

실리콘 면진층에 따른 면진구조는 구조물의 접합부(보호터널과 터널입구의 접합부), 지반조건의 급변부(연질지반과 경질지반과의 경계부), 공동구(개삭터널 또는 보호터널) 등, 종래 면진 대책이 곤란하고 혹은 비용이 비싸 적용할 수 없는 곳도 가능하다. 이러한 이유로는 실리콘 RTV 면진재(경화물)는 ① 전단탄성계수가 적고($G=0.3\sim0.5\text{ N/mm}^2$)



그림 9. 면진층의 면진구조.

② 체적변화가 일어나지 않고(Poisson ratio가 0.5 근처의 고무탄성체). ③ 변형성능, 방수성, 내구성이 우수하고, 전단탄성계수가 지진주파수에 의존하지 않고 ④ 이성분계의 액상재료로 수중에서도 경화하며 작업성, 시공특성이 우수하다는 특성을 갖고있기 때문이다.

7. 방열재

전자기기의 고집적화, 고출력화와 더불어 소형화로 인한 실장부품의 발열 때문에 기기내에 열이 쉽게 축적되므로 인해 액정이나 반도체 디바이스 등의 동작이나 성능에 영향을 주게 되어 오작동의 요인으로 된다. 따라서 기기내의 열을 어떻게 외부로 방출할 것인가를 찾는 것이 소형화, 고밀도화를 촉진하기 위한 열쇠라 할 수 있다.

방열재료로서는 현재 내열성에 우수한 실리콘 방열 그리스 또는 실리콘 방열시트가 사용되고 있으나, 보다 우수한 방열을 위해서는 재료의 열전도율을 높이는 것은 물론이거니와 발열체와 방열판 사이에 삽입하는 방열재료의 밀착성이 좋아야 한다. 열저항은 밀착 계면에 존재하는 공기층의 저항에 따라 크게 영향받고 있기 때문에 어떻게 하면 공기를 끼지 않도록 할 것인가가 과제이다. 하나의 방법으로 paste상 그리스를 도포하는 방법이 있지만 그리스는

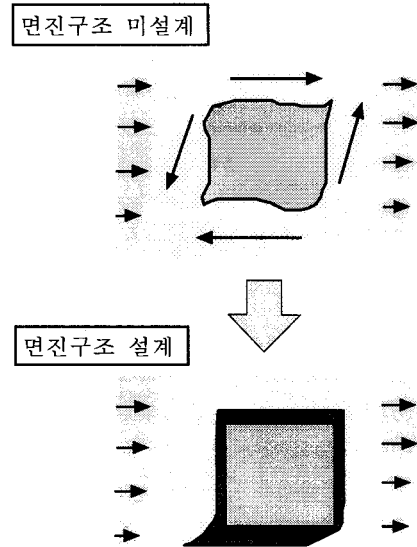


그림 10. 터널 횡단면면.

공기를 끼지 않게 도포하는 것이 가능하나, 냉열 cycle이 격렬해지고 열팽창율이 클 때에는 그리스가 이동할 가능성이 있고, 경우에 따라서는 공기층의 발생이 일어나 사용 중에 열저항이 상승해 버리는 일이 있다. 특히 최근에는 소결세라믹 부품이 사용되고 있어 공차가 꽤 크기 때문에 그리스가 적합치 않는 경우도 사례로 발생하고 있다.

또 다른 방법으로 방열용 고무시트를 끼우는 방법이 있지만 방열용 고무시트에서도 가소성이 부족하면 밀착성이 떨어져 공기가 끼게 된다.

이러한 결점을 줄여 개발되는 방열재료로는 열전도성이 좋은 저경도 실리콘고무와 유리섬유 보강 실리콘고무를 복합화한 시트구조로 만들어진다. 이들은 열전도성, 난연성, 전기절연성, 탄력성, 밀착성, 조립작업성 등이 우수한 재료로 PC 등의 전자기기에 사용되고 있는 power transistor, diode, power-MOS FET 등의 냉각용으로 응용되고 있다. 또한 CMOS 등의 발열부의 냉각용, 고주파에 따른 발열부의 냉각용, 크기가 다른 소자의 동시 냉각용과 가열 전열용으로, 식기 세척기의 가열 히터로부터 용기로 전열시키는 데에 응용되고 있다.

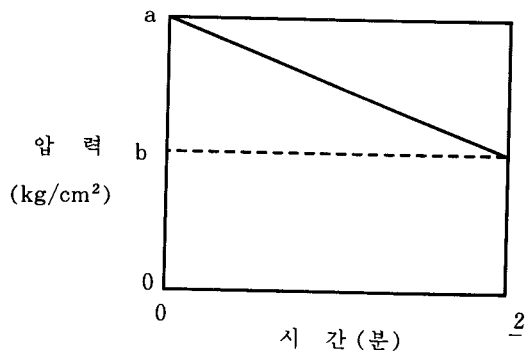
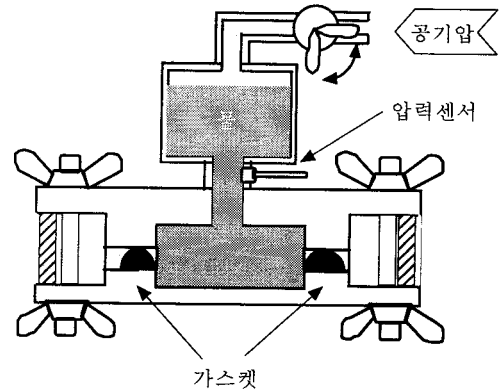
8. 성형품

실리콘 폼은 비교적 저점도인 액상의 2성분형으로 양액을 혼합하면 반응이 개시되어, 이로 인해 생성하는 수소 gas에 의해 cell이 형성됨과 동시에 경화가 진행하여 발포체를 이루게 된다. 따라서 재료에 유해물질을 포함하지 않고 발포시에도 유해물질을 발생하지 않아 작업환경을 오염하지 않는 일이나 불쾌한 냄새가 없는 것이 특징이다. 다만, 실리콘 폼은 2액을 혼합하면 실온에서도 1~2분내에 경화·발포가 완료되기 때문에 혼합·도출의 기계화가 어렵고, 응용이 현저히 제한되고 있다.

8.1 부품상에 직접 폼을 형성

발포체(폼)는 gasket나 cushion재와 같이 외측에서는 볼 수 없는 부분에 없어서는 안되는 재료이나 사람의 손이 많이 가는 작업으로 자동화가 가장 늦어지고 있는 분야이다.

2액의 액상 실리콘 재료를 믹서로 혼합하여, 로봇에 탑재된 도출 벌브로부터 부품실부에 bead상으로 도포하고 발포·경화시킴에 따라 직접 부품상에 발포 gasket을 형성시키는 방법이다. 발포·경화 후의 3차



$$\text{압축율}(\%) = \frac{a-b}{a} \times 100$$

그림 11. 압축손실을 측정장치.

원 망목구조는 100% 실리콘 폴리머이기 때문에 실리콘 특징인 내열성, 내한성, 내후성, 내약품성이 우수하다. 또 얻어진 발포 bead는 표면에 skin 층을 갖고 반발탄성이 크기 때문에 우수한 실링성을 나타낸다.

8.2 압축율이 작고 우수한 실링성

실리콘 폼은 유기폼 재료에 비해 탄성이 있기 때문에 압축하는데 큰 힘이 필요하다. 이러한 비교는 그림 11과 같이 실링성 척도로서 압축손실율(규정 압력을 부하한 후, bulb를 닫고 1분 후의 압력 저하를 읽어 초기압력을 기준으로 백분율화) 실험을 통하여 알 수 있다.

또한 실리콘 폼은 유기폼 재료에 비해 압축하는데 따라 반발탄성이 커서 작은 압축율로 실링이 유지되는 것이 특징이다. 이것은 gasket의 체결에 큰 힘을 필요로 하지 않아 체결 볼트 수를 줄이기도 하고 더 나아가 복잡한 형상의 부품 실링에도 용이하게 하는 잇점이 있다.

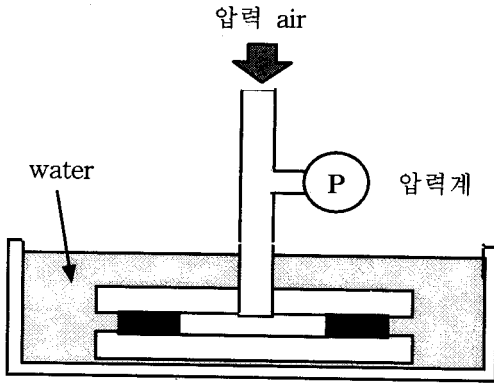


그림 12. 실링성 측정장치.

실링성능은 그림 12와 같은 장치를 이용하여 조사한다.

8.3 내열성, 내한성, 내약품성이 우수

실리콘 폼을 100, 130, 150 °C로 70, 140, 280 시간 일정기간 가열하였을 때의 특성변화는 우수하며, 내열성 시험중에서 엄격한 시험인 영구압축변형(압축율 50%)율이 상온에서는 거의 없으며 150 °C에서 700시간시 50% 정도로 아주 우수하다. 또한 열전대를 몰입한 실리콘 폼 시트를 dry ice/acetone 중에 충분한 시간동안 침적한 후, 꺼내어 이를 2번 접고, 접은 부분을 햄머로 때려도 crack이 보이지 않는다. 오일에 100, 130, 150 °C로 70, 140, 280시간 침적한 경우 특성변화도 우수하다.

용도로는 자동차의 엔진 타이밍벨트 커버의 gasket에 채용되고 있고, 특히 자동차 램프, 전기 자동차에 응용이 검토되고 있으며, 또 OA기기, 급탕기, 가정 전화제품에 사용이 검토되고 있어 금후 용도가 확대될 것이 기대된다.

9. 난 연 제

전자기기에 이용되고 있는 플라스틱 소재에는 전기로 인한 화재를 방지하기 위하여 높은 난연성을 필요로 한다. 더불어 요사이 환경에 대한 관심이 높아지면서 소재의 안전성 뿐만 아니라 환경조화성까지도 요구가 높아지고 있다.

지금까지의 난연제 개발은 소량의 첨가량으로 높은 난연성을 발휘하고 고분자소재 본래의 특성에 거의 영향을 끼치지 않도록 하는 이유 때문에 할로젠

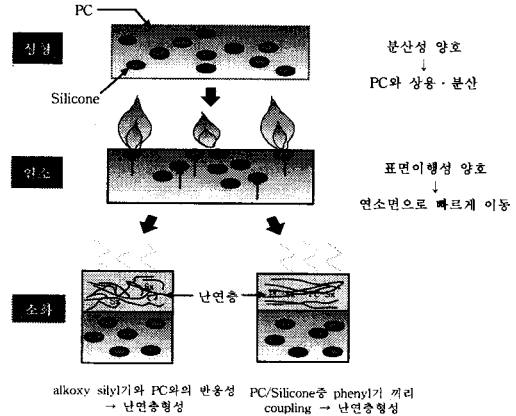


그림 13. 난연화 기구.

계 난연제가 사용되어 왔다. 그러나 지금부터 10여년 전 유럽에서는 할로젠계 난연제의 연소시 유독가스의 발생이 쉽다는 것이 문제시되어 환경보호를 고려한 제품임을 인증하지 않고는 판매가 어렵도록 Eco level 환경제도를 만들어 시행하고 있다. Eco level을 취득하기 위하여는 할로젠계의 난연제를 외장용 고분자소재에는 사용할 수 없기 때문에 현재 non-halogen계의 난연제 개발이 한창 진행 중이며, 현재 가장 많이 연구되고 있는 것으로는 적린이나 인산에스테르 등의 인계 화합물 난연제가 있다. 다만 이들은 유독가스의 발생이 어렵지만 화합물 자체의 안전성이 충분하지 않는 등의 문제가 제기되고 있다. 이외에 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘 등의 금속 수화물이 검토되고 있다. 이들은 안전성은 확실하지만 난연 효과가 그다지 높지 않기 때문에 대량 사용으로 인한 제품의 물성 저하가 문제시 되고 있다.

실리콘계의 난연제는 실리콘 자체의 안전성이 대단히 높으며 구조에 따라서는 내열성이 높다는 커다란 특징을 갖고 있어 20여년 전부터 유럽과 미국을 중심으로 시작되었으나 기대할 만큼 좋은 결과는 얻지 못하여 다른 난연제와 조합사용하거나 조제에만 사용하였다. 그러나 최근 새로운 난연 메카니즘을 착안하여 이에 적합한 최적의 구조를 갖는 실리콘 수지를 개발하게 되었다. 이 난연 메카니즘은 그림 13과 같이 일반적인 상태에서는 실리콘이 매트릭스 수지에 균일 분산하고 있지만 연소온도가 되면 실리콘이 수지 표면으로 빠르게 이행하여 균질의 난연층을 형성하므로써 화재를 제어하는 것이다. 상기 메카니즘을 따라 난연성을 발현시키기 위해서는 실리콘 구조를 바꾸어야 한다. 예를 들어 폴리카보네이트 수지의 난연화는 폴리카보네이트 수지에 실리콘 수지의 균

일 분산을 위하여 분산이 어려운 실리콘 수지에 벤젠구조를 대량으로 첨가함과 동시에 열분해를 어렵게 하기위해 분기구조로 도입하는 개질을 하거나 실리콘에 반응성이 높은 관능기를 부여하고 이를 수지와 반응시킴으로써 난연성을 높이는 방법이 검토되고 있지만, 후자의 경우 반응성이 지나치게 좋으면 서로 과다하게 반응해 겔(가교)화되어 연소할 때 표면으로 이행하지 않게 된다. 그리고 더욱 중요한 것은 난연제로 실리콘 수지를 사용하므로써 제품은 난연성 만이 아니라 충격강도나 내열성도 종래 제품보다 우수하고 특히 리사이클성도 우수하여 환경조화형으로 확실한 자리바꿈을 할 수 있다는 것이다. 플라스틱의 리사이클은 분쇄, 용해, 성형하는 과정을 거칠 때 특성저하를 일으키지만 이 경우에 있어서는 난연성을 비롯한 여러 특성이 거의 저하하지 않는다.

10. 자외선 경화

최근 공정합리화의 일환으로 생산효율의 향상이 요구되고 있어 단시간 경화에 적용 가능한 자외선 경화형 경화방법 및 재료에 관심이 고조되고 있다.

10.1 자외선 경화 가교반응

종래 이용되고 있는 축합 및 부가 경화반응과, 자외선 경화반응과를 비교해 보면, 자외선 경화반응에는 라디칼 중합반응(아크릴형, mercapto형)과 이온 중합반응(에폭시형)이 있지만 실용화되고 있는 것은 광중합 개시제를 사용한 라디칼 중합반응이 주류이다(그림 14).

여기에 보여준 비닐기 등의 alkenylsilyl기와 thiol의 라디칼 부가반응은 통상 널리 알려진 기술이고 optical fiber coating 등의 용도에 실용화되고 있다. 그렇지만 아크릴기의 라디칼 중합반응처럼 산소에 의한 경화 저해가 일어나고, 또 자외선이 쏘이지 않는 부분은 경화하지 않는다는 결점을 갖고 있다.

10.2 자외선 경화형 실리콘고무

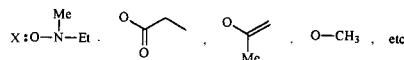
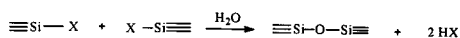
자외선 경화형 실리콘고무의 경화 후 기본적인 특성은 다른 고무와 같다. 그러나 자외선에 의해 경화하기 때문에 종래의 경화형이나 부가형의 실리콘고무와는 다른 다음과 같은 특징이 있다.

① 경화속도

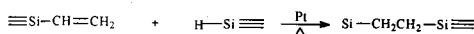
자외선을 조사하는 것에 따라 수 초에서 수십 초에 경화한다.

② 보존성, 작업성

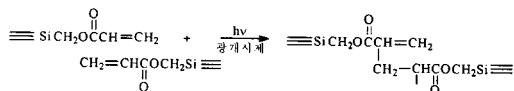
1) 축합형



2) 부가형



3) UV(아크릴형)



4) UV(mercapto 형)

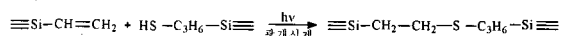


그림 14. 실리콘고무의 가교반응.

경화시간이 짧고 가열할 필요가 없다. 자외선을 차단하면 경화하지 않기 때문에 가사시간이 길다.

③ 비부식성(아크릴형)

금속(동, 철 등)에 대해서 산화반응이나 부식을 일으키는 물질을 포함하고 있지 않다.

이러한 일반적인 특징외에 고투명성, 사용에 편리한 점도, 접착성 비접착성 등의 특징을 제품에 부여할 수 있다. 실제로 전기전자부품의 potting, sealing, masking 등의 용도에 사용되고 있다.

10.3 자외선 미조사부분의 경화방법(복합경화형 재료의 개발)

자외선의 미조사로 인해 경화하지 않으면 실제로 사용하는 경우 제한을 받는다. 이 결점을 극복하기 위하여 자외선의 미조사부를 경화시키는 방법에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과 기존의 실리콘 수지 경화방식(축합, 부가, 혐기)을 자외선 경화와 병용시킴으로써 어느 정도 해결할 수 있었으며, 이들 기술에 따라 자외선 경화형 실리콘고무는 다른 유기계의 광경화형 재료에서 발견할 수 없는 특징을 갖는 것으로 확인되었다. 여기에서는 축합경화 기능을 병용한 두 종류를 소개한다.

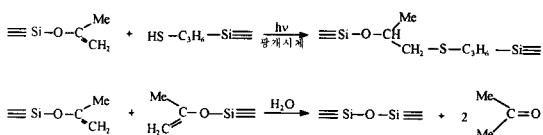
10.3.1 Mercapto/탈아세톤계

탈아세톤형 실은 경화성 액상 실리콘고무는 가교제의 반응기인 isopropenylphenoxy기와 thiol의 광부가반응으로 경화한다. 이 반응은 산소에 따른 경화저해가 적다는 특징을 갖고며 또 자외선 미조사부분은 탈아세톤형 RTV로 경화된다.

10.3.2 아크릴/탈알콜계

신규의 아크릴기 함유 실란화합물의 개발에 따라 siloxane polymer에 아크릴기의 정량적인 도입을

(A) Mercapto/탈아세톤계



(B) 아크릴 / 달알릴계

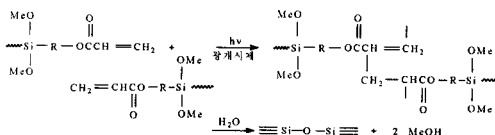


그림 15. 복합경화계의 가교반응.

통하여 비부식성계의 복합경화형 재료를 만들 수 있다(그림 15).

11. 결 론

이상에서 가혹한 환경에서 사용 가능한 실리콘 수지를 용도별로 기술하여 보았다. 실리콘 수지는 자신이 소유한 독특한 특성으로 인하여 가혹환경에서 어떤 다른 수지보다도 높은 고기능성, 고신뢰성 및 내구성을 발휘하기 때문에 산업의 발달과 더불어 수요가 증가하고 있다. 이러한 현상은 향후 첨단산업으로 예상되는 정보통신, 생명공학, 항공우주, 원자력 산업에도 이어질 것이며, 특히 이들 분야에서 초고온, 극저온, 내약품성 등 가혹한 환경에서 내구성을 필요로 하는 재료의 수요를 급격히 증가시킬 것이다. 더구나 최근에는 대기중에 포함된 화학물질의 다양화나 오존층의 파괴에 따른 강력한 자외선의 영향으로 노화요인도 복잡·심화되어 항균성, 고기밀성, 고단열화까지도 요구되고 있다. 따라서 가혹한 환경에 대응 가능한 실리콘 소재의 개질, 배합 및 가공술을 확립하여 기술집약적이고 고부가가치 산업

이면서 환경친화적 산업인 실리콘 산업의 체계적인 연구기반을 구축하여 대기업과 중소기업간의 균형있는 발전을 도모해 내수시장의 한계를 극복하고 수출 산업화를 모색하여야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. R. M. Austin and B. S. Nau, "The Seal Users Handbook".
2. 官入裕夫, 工業材料, **42**(15), 18 (1994).
3. 日本シリング工業會, "Sealing Handbook", 1973.
4. R&Dトピックス, "抗菌劑 製品", 다이iamond社.
5. 日本シーリング工業會, 建築用シーリング材.
6. 松井 亨, 耐火構造用シーリング材, 日本接着學會誌, **31**, 95 (1995).
7. K. Matssuwaka and H. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **28**, 13 (1990).
8. T. C. Hilty, A. Revis, and D. P. Jones, EP 424,000 (1990).
9. P. Horlacher, *et al.*, EP 411,370 (1990).
10. P. J. Madec and E. J. Marechal, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3165(1978).
11. J. Zhao, S. R. Rojstaczer, J. Chen, M. Xu, and J. A. Gardella, *Macromolecules*, **32**, 455 (1999).
12. A. Noshay and J. E. McGrath, "Block Copolymers", Academic, New York, 1977.
13. B. Arkles and C. Carreno, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **51**, 488 (1984).
14. S. Maudgal and S. Clair, *J. Adhesion and Adhesives*, **4**, 1984 (1984).
15. 大石不二夫 外, "工業材料の耐候性", 日刊工業新聞社, 1985.
16. 大澤善次郎, "高分子の劣化と安定化", 武蔵野クリエイト, 1992.
17. R. Gachter and H. Muller, "Plastics Additives Handbook", 3rd Edition, Hansaer Publishers, 1990.
18. 小林力夫, "高分子材料の壽命とその豫測", アイピー社.
19. 田中丈之, "コティング膜の物性と評價法", 理工出版社, 1995.
20. P. Dole *et al.*, *Polym. Degradation and Stability*, **47**, 441 (1995).