

## 코팅제의 가교 밀도에 따른 고무와 코팅원단의 물성 변화

# Properties of Rubbers and Coated Fabrics according to Different Cross-linking Density of Coating Agent

### \*Corresponding author

Doo Hyun Baik

(dhbaik@cnu.ac.kr)

김수홍<sup>1,2</sup>, 성기석<sup>1</sup>, 백두현<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>㈜자인폴리켄, <sup>2</sup>충남대학교 유기응용재료공학과

Suhong Kim<sup>1,2</sup>, Kisuk Sung<sup>1</sup>, and Doo Hyun Baik<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Jainpolychem Inc., Daejeon, Korea

<sup>2</sup>Department of Organic Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

Received February 13, 2023

Revised March 06, 2023

Accepted March 13, 2023

**Abstract** Silicone rubber is widely used in most industries due to diverse advantages like heat stability, UV stability, durability, chemical resistance, environment friendliness, inertness and so on. But there is limitation to expand applications due to relatively weak rubber strengths such as tensile strength and tear strength, especially in fabric coating applications. The purpose of this study is to find influence of coating agent on performances of rubber and coated fabrics and their correlation according to different crosslinking densities of silicone rubbers. Addition cure type of silicones were formulated using crosslinked MQ-type silicone resin consisting of M ( $R_3SiO_{1/2}$ ) and Q ( $SiO_{4/2}$ ) and linear polymers. Raw materials used were; 1) linear vinyl endblocked polymers and vinyl functional MQ resin as main polymers, 2) linear silicone hydride polymers as crosslinkers, 3) platinum catalyst and 4) inhibitor to control curing speed. Rubber specimens were prepared to check mechanical strength using universal testing machine (UTM). Crosslinking density was calculated using Flory-Rhener equation using solvent swelling method. Differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscope (SEM-EDS) were used to characterize rubbers. Consequently, it was found that physical properties of silicone rubbers and coated fabrics can be expected by crosslinking density of rubbers. Silicone rubber formulations that contain 20 ~ 30 wt% of vinyl MQ resin showed strongest balanced performances.

**Keywords** silicone rubber, mechanical strength, cross-linking density, solvent swelling, coated fabric

### Textile Coloration and Finishing

TCF 35-1/2023-03/8-19

© 2023 The Korean Society of Dyers and Finishers

## 1. 서 론

실리콘은 화학제품 중에 가장 환경 친화적이고 인체 친화적인 재료라고 알려져 있다<sup>1)</sup>. 그 중에 실리콘 고무는 열안정성, 내후성, 내구성, 내화학성, UV 안정성, 친환경성 및 인체 친화

성 등 여러 장점들을 가지고 있어서<sup>2)</sup>, 자동차, 조선, 전자, 식품, 의료, 화장품, 생활 등 다양한 산업<sup>2)</sup>에 사용되고 있다.

하지만 실리콘 고무의 단점 중의 하나인 타유기 고무들과 비교하여 기계적인 물성, 특히 인장강도와 인열강도가 약하여<sup>2)</sup>, 용도 확대에 한계가 있다. 특히 실리콘이 코팅된 원단의 경우, 우레탄이나 폴리비닐알코올 등의 수지로 코팅된 원단과 비교하

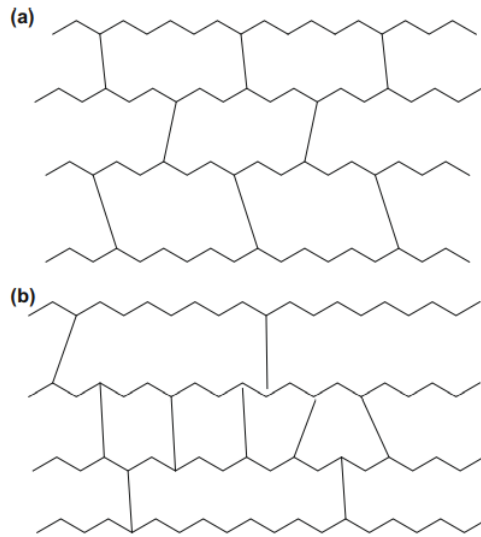


Figure 1. The scheme of crosslinking in silicone rubbers; (a) unimodal structure and (b) bimodal structure<sup>5)</sup>.

여, 유동성이나 열안정성과 코팅원단의 인열강도 등은 강하나, 내마모성이나 봉목피로도가 약하여 다양한 용도에 적용되지 못하고 있다<sup>3)</sup>. 그리하여 실리콘 고무의 강도를 향상시키기 위하여 지난 60여년간 지속적으로 연구가 진행되어 왔다.

Silica filler를 사용하여 고무의 강도를 향상시키는 기술<sup>4)</sup>, 분자량이 다른 두 가지 이상의 폴리머를 사용하여 가교 구조를 unimodal 형태가 아닌 bimodal 형태로 변형하여 인장강도와 인열강도를 향상시키는 기술<sup>5-8)</sup> 등을 통해서 실리콘 고무 물성이 향상되고 있지만 여전히 한계에 봉착해 있다. 또한 코팅 수지와 코팅 원단간의 상호관계에 대한 연구도 활발하지 않다.

Figure 1은 unimodal 가교 구조와 bimodal 가교 구조를 도식화한 것이다. 이 외에 고무의 기계적인 물성 향상 방법으로는 이미 가교가 된 resin을 사용하는 기술이 있다<sup>9-12)</sup>.

본 연구에서는 Linear polymer 뿐만 아니라, 이미 가교가 된 MQ resin을 사용하여, MQ resin의 함량에 따라 고무의 물성과 코팅된 원단의 물성이 어떻게 변화하는지를 조사하였다.

Figure 2에 다양한 실리콘 폴리머의 분자 구조를 예시하였다. 여기서 MQ resin은  $M(R_3SiO_{1/2})_m$ 과  $Q(SiO_{4/2})_n$  구조를 가지는 가교가 된 폴리머로서, 분말상인 실리카와 같이 고무의 물성을 강화시키는 역할을 한다. MQ resin은 액상을 사용할 수 있어 혼합물의 점도의 상승은 실리카에 비해 훨씬 적다<sup>9-12)</sup>.

하지만 너무 과량 사용하면 고무의 경도가 너무 높아서 딱딱해지고 신율이 낮고 인열강도 또한 낮아져서 용도에 제한이 있다<sup>9-12)</sup>. 따라서 적절한 함량의 MQ resin을 사용할 필요가 있다.

본 연구에서는 MQ resin의 사용량에 따라 가교밀도가 어떻게 변하고 실리콘 고무와 코팅 원단의 물성이 어떻게 변하는지와 상관관계를 조사하고자 하였다.

실험 순서는 부가반응형 실리콘 고무에 사용되는 원재료들을 사용하여, 가교밀도를 고려하여 MQ resin의 함량에 따라 여러 조성으로 배합하였다. 실리콘 혼합물은 점도계, 레오미터, 용재

팽윤법<sup>5)</sup> 등을 이용하여 혼합물의 조성에 따른 특성과 가교 정도를 확인하였고, UTM을 통하여 경화된 실리콘 고무의 물성을 고찰하였다. 또한 DSC와 SEM-EDS를 이용하여 열적 특성을 확인하였다. 마지막으로 배합별 코팅제를 원단에 코팅하여 코팅 원단의 물성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 재료

실리콘 샘플을 제조하기 위해 vinylated polydimethyl siloxane(PDMS), vinylated MQ resin 및 silicone hydride PDMS는 JHFC사 제품을 사용하였고, 2-methyl-3-butyn-2-ol (MBO)를 Merck사에서 구하였다. 촉매로는 II-100C(백금 촉매)를 Jainpolychem Inc. 제품을 사용하였다.

혼합물 샘플은 vinylated MQ resin과 vinyl endblocked PDMS의 비율에 따라 배합을 설계하였다.

코팅 원단 시편을 제작하기 위하여 Binder와 Topcoat 제품은 Jainpolychem Inc.에서 제공받았다. 사용된 Vinyl 고분자와 가교제 및 코팅제의 종류는 Table 1에 정리하였다.

코팅원단 제작을 위하여 사용된 원단의 규격은 원사 종류 사양: POLY 75D/36 40%, POLY 30D/12 고수축사 10%, POLY 75D/144 50%, 두께 0.9mm, 중량 560g/LM이다.

### 2.2 실리콘 혼합물 제조

실리콘 혼합물의 제조는 Vinyl functional MQ resin인 VMQ-45에 Linear vinyl polymer인 VLP-65K를 Table 2와

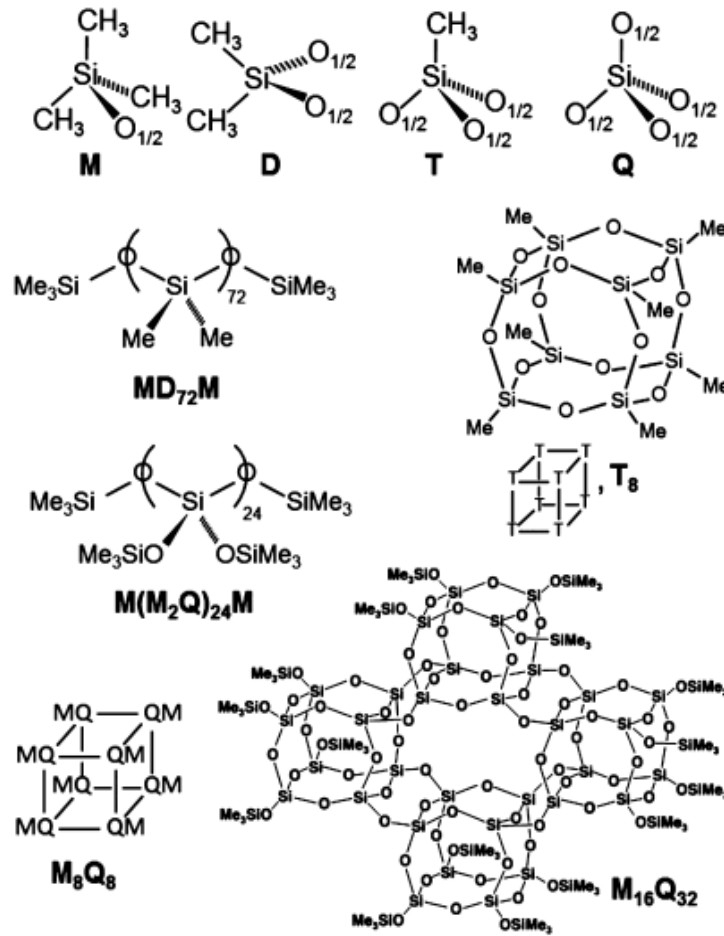


Figure 2. Nomenclature and examples of silicone<sup>9)</sup>.

같이 배합하였다.

가교제는 SiH/VI 반응 비율을 1.5에 맞추어 가교제를 첨가하였다. 각 배합에 백금 촉매와 반응지연제는 각각 24ppm, 500 ppm을 사용하였다. 가교밀도는 유사하지만 MQ resin을 포함하는 배합과 포함하지 않은 배합의 물성을 비교하기 위하여, 저분자량의 선형 실리콘 폴리머들을 원료로 하여, 가교밀도가 최대한 높게 조절한 배합들을 비교군으로 제조하였고, SiH/VI 비율은 1.5로 동일하게 고정하였다.

계량된 원료들은 planetary centrifugal mixer(Thinky mixer, ARE-310, Thinky Co., Japan)를 이용하여 2000rpm으로 1분간 교반 후 2200rpm으로 1분간 탈포 하였다. 실리콘 혼합물의 sample code는 Table 2에 정리하였다.

제조된 실리콘 혼합물은 hot-press를 이용하여 필름형태로 실리콘 고무 필름을 제조하였다. 실리콘 고무 필름은 두께 2mm, 지름 200mm의 원형 스테인레스 몰드에서 150°C의 온도로 5분간 경화하여 제조하였다. 혼합물로 제조된 고무의 시편명은 R-1 ~ 7로 표기하였다.

코팅 원단의 물성을 조사하기 위하여 시편을 준비하였다. 제조 공정은 다음과 같다.

- 1) 이형지(Release paper, RP)에 배합된 코팅제를 50micron 두께로 코팅 후, 150°C 1분에서 경화시켰다.
- 2) #1) 표면 위에 Binder를 250micron 두께로 코팅 후, 원단을 코팅 표면에 덮고, 1kg 무게의 롤러로 위에서 아래로 3회 pressing 후, 150°C 2분에서 경화시켰다.
- 3) 경화된 상태에서 RP 박리후, Gravure 인쇄기를 이용하여 코팅 표면에 Topcoat를 30micron 코팅 후, 150°C 3분에서 경화시켰다. 코팅된 원단의 시편명은 CF-1 ~ 7로 표기하였다.

### 2.3 특성 분석

실리콘 혼합물의 점도를 조사하기 위하여 점도계(Viscometer, model DV2T, Brookfield, Canada)를 이용하였다. Cone and plate type의 모듈을 이용하였고, cone 각도는 25°이다. 스피들 회전속도는 0.5rpm, 5rpm 저속과 고속 두 가지 속도로 측정하였고, 이는 낮은 Shear rate와 높은 Shear rate에서의 점도차이로 Shear thinning 여부를 확인하기 위해서이다.

실리콘 혼합물의 경화속도는 레오미터(rheometer, QDR-

**Table 1.** Materials used for formulation of experimental to make silicone rubber

Criteria	Material name	Characteristics
Vinyl polymer	VMQ-45	Vinyl MQ resin 45%, Vi mmol/g: 0.50
	VLP-65K	Vinyl terminated PDMS, Vi mmol/g: 0.03, 65000 cs
	VLP-200	Vinyl terminated PDMS, Vi mmol/g: 0.3, 200 cs
Cross-linker	SiH-73	Methylhydrogen PDMS, SiH mmol/g: 7.0, 40 cs
	SiH-110	Methylhydrogen PDMS, SiH mmol/g: 11.0, 40 cs
Binder	OS-1000	Blend of vinyl polymer, silicone hydride and silica (14%) Viscosity (cP): 110,000, Hardness, Shore A: 30, Elongation (%): 750
Topcoat	T100 Base	Blend of vinyl polymers, silicone hydride Viscosity (cP): 170, Solid: 40%
Catalyst	JI-100C	Platinum content: 1200 ppm
Inhibitor	2-Methyl-3-butyn-2-ol	Cas No. 37365-71-2, Mw 84.12

2020, Qmesys, Korea)를 이용하여 분석하였다. 레오미터 온도를 120°C, 시간을 10분으로 설정하고, 로터 및 다이로 구성된 경화 조에 시료 5g을 넣고 장비를 작동시켰다. 로터디스크가 작은 각도로 진동하며 시료에 전단력을 가하면서, 다이를 진동시키기 위해 필요한 힘을 측정하였다. 경화시키는 동안 가

교가 진행되면 시료의 강도는 증가하고, 가교가 100% 완료되면 다이를 진동시키기 위한 힘은 더 이상 증가하지 않고 일정해진다. 여기서 T10(특정온도에서 10% 경화되는데 걸리는 시간), T50, T90 결과를 얻을 수 있었다.

가교밀도 조사를 위해 Flory-Rehner 방정식<sup>5)</sup>을 이용하였는

**Table 2.** Sample codes of silicone mixtures

Sample code	Vinyl polymer			Cross-linker	
	VMQ-45	VLP-65K	VLP-200	SiH-73	SiH-110
M-1	100	0		11.40	
M-2	75	25		8.85	
M-3	50	50		6.30	
M-4	25	75		3.80	
M-5	0	100		1.26	
M-6		100			0.64
M-7			100		4.32

**Table 3.** Viscosity of each formulation and cure profile of silicone rubber

Sample code	Viscosity-0.5r (cP)	Viscosity-5r (cP)	T10 @ 120C (sec)	T50 @ 120C (sec)	T90 @ 120C (sec)
M-1	44,450	44,610	82	90	130
M-2	42,860	42,550	72	81	113
M-3	46,040	46,830	67	76	90
M-4	53,980	54,450	56	65	79
M-5	61,910	62,870	51	59	68
M-6	9,525	9,208	18	24	30
M-7	1,588	318		NA	

데, 이는 고분자와 액체 분자의 혼합을 설명하는 방정식이다. 가교된 고분자는 용제에 의해 팽윤이 잘 안되는 경향이 있다. 가교가 많이 형성되어 있을수록 용제에 의한 팽윤은 적다.

Flory-Rehner 방정식은 가교밀도 및 용매의 품질 측면에서 가교 고분자의 평형 팽윤을 설명하는 이론인데, 이를 통해 고분자의 가교 정도를 파악할 수 있다. 실험은 핫프레스로 준비한 실리콘 고무 시편(약 0.5g)에 대해 팽윤 전·후 그리고 팽윤 후 건조 상태에서의 무게와 밀도를 측정하여, Flory-Rhener 방정식에 대입하여 가교밀도를 계산하였다. 실리콘 고무 시료의 팽윤 및 건조는 25°C x 72h 동안 밀봉된 용제에 침적 후, 팽윤된 시편을 50°C x 72h 동안 건조하였다. 용제는 톨루엔(105.91cc/mol)을 사용하였다.

실리콘 고무 필름의 기계적 물성은 만능시험기(Universal testing machine, model QM100S, Qmesys, Korea)를 이용하여 분석하였다. 인장강도, 신도, 탄성율은 dog-bone 형태로 시편을 제조하여 crosshead speed는 300mm/min으로 측정하였다. 인열강도는 ISO 34-1 type angle without nick 규격에 의한 실리콘 고무 필름 시편을 제조하고 crosshead speed는 300mm/min으로 측정하였다.

실리콘 고무 필름의 가교에 의한 유리전이 온도 변화를 확인하기 위하여 시차주사열량계(Differential scanning calorimeter, DSC 214 Polyma, Netzsch, Germany)를 이용하였다. DSC 분석은 -150~25°C 범위에서 승온, 냉각 속도 5°C/min으로 질소 분위기 하에서 측정을 실시하였다. 배합별 실리콘 고무를 형태학적 특징은 5, 10kV의 가속 전압에서 작동하는 주사 전자 현미경(SEM, TESCAN, CLARA, USA)을 사용하여 특성화되었다. 고무 시편을 빠르게 칼로 절단한 다음, 절단된 표면을 진공 스퍼터링 챔버에서 60초 동안 백금으로 코팅하였다. 또한 고무의 가교 구조를 에너지 분산 X선 분광법(EDS, OXFORD, ULTIM MAX)의 Mapping을 이용하여 확인하였다.

코팅 원단은 만능시험기(Universal testing machine, model QM100S, Qmesys, Korea)를 이용하여, ISO 13934- 1:2013 시험법에 따라서 인장강도를 조사하였고, ASTM D1938에 따라서 인열강도를 조사하였다. 또한 MS300-31, 4-19항에 의거하여 Taber법으로 내마모성을 조사하였고, MS300-31, 4-28항에 따라서 봉목 피로도를 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 실리콘 혼합물의 점도 및 경화속도 분석

각 배합별 실리콘 혼합물의 점도와 경화속도에 대한 결과를 Table 3에 정리하였다.

각 실리콘 혼합물의 점성은 원료물질의 점도와 혼합비에 비례하여 일정하게 변화하였다. 점도변화는 VMQ-45나 VLP-65K에 의한 영향보다는 점도가 현저히 낮은 SiH-73의 양이 적을수록 증가하였다. VMQ-45의 양이 감소할수록 SiH/Vi 비율을 맞추기 위해 SiH-73의 양이 감소했기 때문에 점도가 상승하였다. 또한 VMQ와 이는 Silica 등의 Filler의 영향으로 인한 점도 상승이나, 수소결합 등이 발생하지 않았기 때문에 Shear rate가 낮을 때와 높을 때의 점도가 거의 유사한 것으로 판단된다. 이는 모든 실리콘 혼합물이 흐름성에 있어서 Newtonian behavior를 보인다고 볼 수 있다.

실리콘 혼합물의 경화속도는 동일한 농도의 Pt 촉매와 반응 지연제를 포함하지만, 배합되는 원료물질 내 Vinyl기 함량이나 SiH 함량에 따라 경화속도의 차이가 발생한다.

혼합물 M-1부터 M-5의 5가지 샘플들의 경화속도(T90)를 비교해보면 M-1이 가장 느리고 M-5이 가장 빠르다. 이는 VMQ-45의 함량이 많을수록 Vi기의 양이 많아서, Pt/Vi 비율이 낮아

**Table 4.** Weight, density and volume of silicone rubber film

Sample code	W <sub>1</sub>	V <sub>1</sub>	ρ <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	V <sub>2</sub>	ρ <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	V <sub>3</sub>	ρ <sub>3</sub>
M-1	0.82	0.77	1.06	1.31	1.33	0.99	0.8	0.74	1.08
M-2	1.77	1.69	1.05	3.1	3.24	0.96	1.71	1.63	1.05
M-3	1.74	1.69	1.03	3.52	3.77	0.93	1.67	1.63	1.02
M-4	1.78	1.78	1.00	5.07	5.59	0.91	1.71	1.71	1.00
M-5	1.77	1.81	0.98	6.85	7.69	0.89	1.69	1.74	0.99
M-6	4.33	4.42	0.98	15.12	16.93	0.89	4.17	4.28	0.97
M-7	3.54	3.63	0.98	9.19	10.29	0.89	3.43	3.63	0.94

\*W<sub>1</sub>: Weight of sample before swelling, W<sub>2</sub>: Weight of sample after swelling, W<sub>3</sub>: Weight of sample after drying  
 V: Volume, ρ: Density of sample

저서 경화속도를 늦추기 때문이다.

$$\phi = (W_0/\rho) / [(W_s - W_0)/\rho + W_0/\rho] \tag{2}$$

### 3.2 실리콘 고무 필름의 가교밀도 분석

경화된 실리콘 고무 필름의 가교밀도를 확인하기 위하여 용제팽윤법을 이용하였다<sup>5)</sup>. 조사에 사용된 실리콘 고무 필름의 무게와 밀도는 Flory-Rehner 공식을 통해 계산되었고 식(1), 식(2)에 나타내었다. L. H. Sperling에 의하면 실리콘과 톨루엔의 Interaction parameter는 0.45이다<sup>5,16)</sup>.

$$v_e = \rho / M_c = -[\ln(1-\phi) + \phi + \chi_1 \phi^2] / (V_0 \phi^{1/3}) \tag{1}$$

where,

M<sub>c</sub>: The average molecular weight(g/mol)

between crosslinking points in vulcanizate

ρ: The density of the vulcanizate(g/cm<sup>3</sup>)

V<sub>0</sub>: The molar volume of the solvent  
 (106.54 x 10<sup>-3</sup> L/mol, toluene)

φ: Calculated by equation (2), is the volume fraction of polymer in the swollen molded-cured vulcanizate, and χ<sub>1</sub>(here 0.465) is the interaction parameter of polymer and solvent<sup>5,16)</sup>

**Table 5.** Crosslink density and average molecular weight of silicone rubber film

Sample code	Swelling change (%)	Weight change (%)	Volume change (%)	XL density, v <sub>e</sub> (mol/cc)	M <sub>c</sub> (=ρ/v <sub>e</sub> )
M-1	59.8	-2.44	72	1.99E-01	793.19
M-2	75	-2.5	87	1.40E-01	989.9
M-3	101.4	-2.74	117	8.36E-02	1697.34
M-4	186.6	-2.99	216	2.82E-02	5916.5
M-5	288.6	-2.86	334	1.03E-02	16044.37
M-6	249.2	-3.7	283	1.02E-04	9555.66
M-7	159.6	-3.11	183	2.39E-04	4076.5

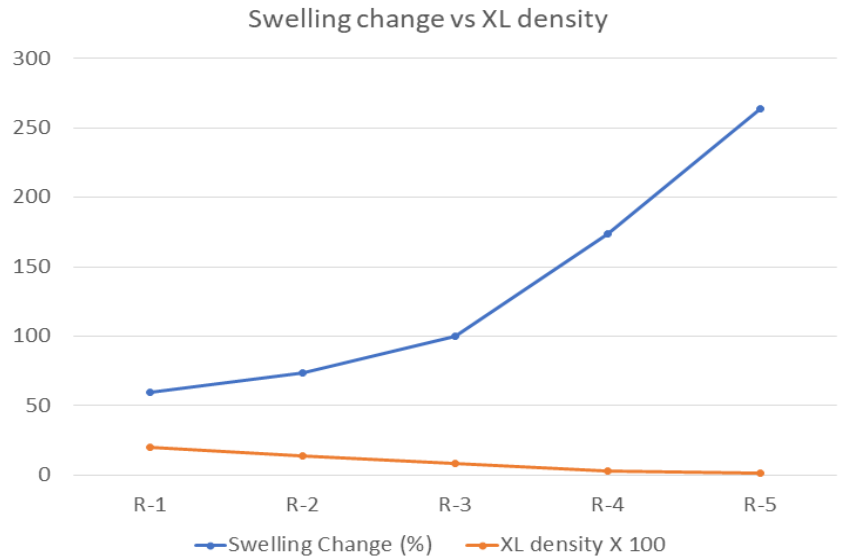


Figure 3. Relationship between swelling change and crosslinking density of rubber specimens.

Table 4는 용제팽윤법을 이용하여 톨루엔에 팽윤 전·후의 무게와 밀도를 조사한 값이다. VMQ-45와 VLP-65K 혼합물을 비교하였을 때 MQ resin의 양이 적을수록 더 많이 팽윤되어 부피변화가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

Table 4의 결과를 Flory-Rehner식에 팽윤 전·후 및 건조 후의 무게, 부피 및 밀도를 대입하여 가교밀도(Cross-linking density,  $\nu_e$ )를 계산하여 Table 5에 정리하였다.

Figure 3은 VMQ-45와 VLP-65K 실리콘 고무 혼합물의 팽윤도와 가교밀도 계산값 간의 상관관계를 나타낸 것으로 팽윤도와 가교밀도가 반비례 관계인 것을 확인할 수 있다. 이는 가교밀도가 높아질수록 팽윤도가 낮아지는 것을 의미하며, MQ resin의 양이 많아질수록 가교밀도가 증가하는 것을 알 수 있다.

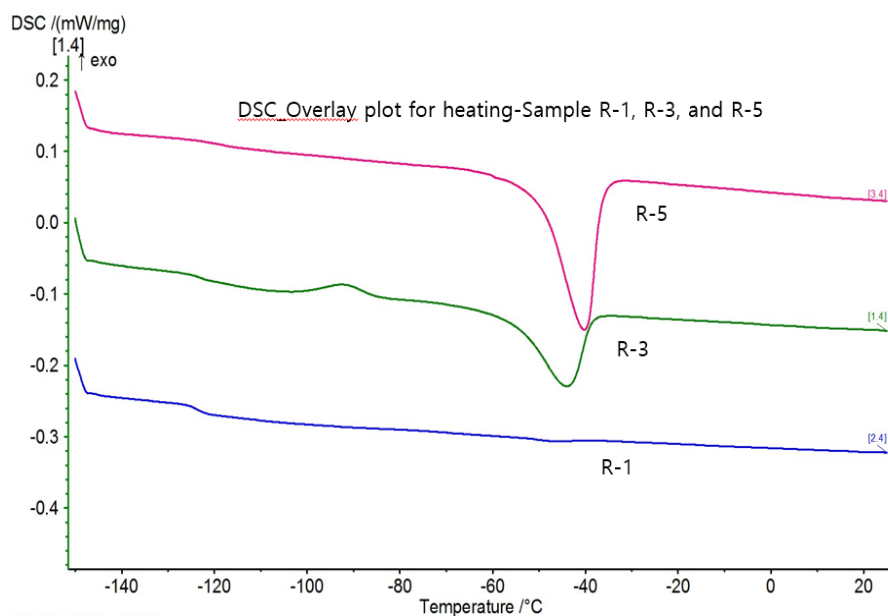


Figure 4. Overlay plot for heating using DSC for R-1, R-3 and R-5 samples.

**Table 6.** SEM-EDS map sum spectrum of rubber specimen, R-1 and R-5

	Element	Line type	k Ratio	wt%	wt% Sigma	Atomic %
Specimen R-1	C	K series	0.00114	39.67	0.13	53.25
	O	K series	0.00141	27.91	0.10	28.13
	Si	K series	0.00490	32.43	0.09	18.62
	Total			100.00		100.00
Specimen R-5	C	K series	0.00111	43.53	0.14	57.99
	O	K series	0.00098	22.85	0.10	22.85
	Si	K series	0.00457	33.62	0.10	19.16
	Total			100.00		100.00

### 3.3 열분석과 원소 분포 및 양 측정

실리콘 고무의 열적 특성을 조사하기 위한 방법으로 DSC가 이용되고 있다<sup>15)</sup>. 일반적으로 고무 사슬의 이동성이 작을수록 Tg가 높아진다. 실리콘 고무의 가교는 분자 사슬의 이동성을 제한하고 Tg를 더 높게 만든다. 배합별 실리콘 고무의 가교밀도에 따른 유리전이 온도(Tg)의 변화를 확인한 결과 Figure 4와 같은 결과를 얻었다.

실리콘 고무의 Tg가 약 (-)123 ~ 128°C인데<sup>15)</sup>, R-1, R-3 및 R-5를 비교했을 때, 결과가 뚜렷하게 나오지는 않았다. 실리콘의 Tg가 너무 낮아서 가교밀도에 따른 Tg나 Tm의 값이 큰 영향을 받지 않은 것으로 추측된다.

SEM-EDS Mapping 분석을 통해 가교밀도에 따른 원소 분

포를 확인하였다. Table 6에서 볼 수 있듯이, 가교밀도가 높은 R-1과 낮은 R-5 시편을 비교하였을 때, R-1에 O원소가 많고, C원소가 적게 측정되는 것으로 보아, MQ resin이 많이 함유되어 있기 때문이다. 따라서 SEM-EDS의 원소 함량 조사로도 가교 밀도 비교가 가능함을 알 수 있다.

### 3.4 실리콘 고무 필름의 기계적 물성

MQ 함량에 따른 실리콘 고무의 가교밀도 변화를 확인하였고, 조성에 따른 실리콘 고무 필름의 물성시험 결과는 Table 7에 정리하였다.

Figure 5는 MQ resin 함량에 따른 실리콘 고무의 S-S curve를 도식화한 것으로 VMQ resin 함량이 많을수록 가교밀

**Table 7.** Crosslink density and average molecular weight of silicone rubber film

Sample code	Calculated MQ resin (wt%)	Hardness (Shore A)	Tensile (MPa)	Elongation (%)	Tear (kN/m)
R-1	40	77	9.12	79.67	14.197
R-2	30.7	65	6.12	135.23	31.296
R-3	20.95	50	4.03	161.63	22.013
R-4	10.72	32	2.55	239.05	12.143
R-5	0	21	0.32	91.42	2.913
R-6	0	25	0.44	99.23	2.658
R-7	0	35	0.48	47.07	2.821



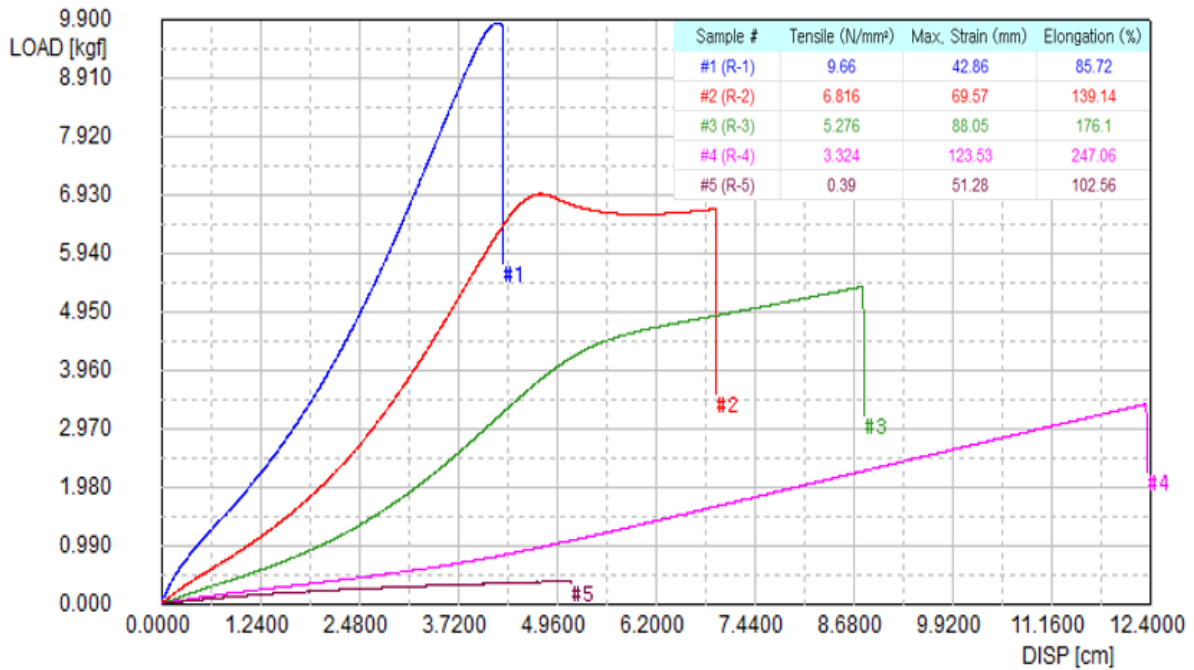


Figure 5. S-S curve for blend of cured rubbers, sample R-1 ~ R-5.

도가 높아져 실리콘 고무 필름의 인장강도는 상승하였다. 신율은 VMQ resin 함량이 낮아질수록 높아졌고, resin양이 0일 때는 고무의 강도가 너무 낮아서 고무의 절단이 빨라서 신율이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 특히 Vinyl MQ resin 함량의 계산값이 30wt% 정도인 R-2 그래프에서 항복점을 보이는 Curve를 확인할 수 있는데, 이는 가교밀도가 높은 영역이 인장강도 또는 탄성을 발현에 기여하고, 이후 선형 고분자가 신율에 기여했다고 해석할 수 있다.

MQ resin을 포함하지 않으면서 가교 밀도는 MQ resin을 포함하는 고무의 가교밀도와 유사한 배합에 대해 알아볼 필요가 있어, MQ resin을 포함하지 않고 가교밀도가 높은 조성들의

기계적 물성을 Table 7의 R-6, R-7에서 볼 수 있는데, 다른 Sample들과 비교했을 때 모든 부분에서 기계적 물성이 매우 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 MQ resin을 포함하지 않는 Linear polymer들 간 가교된 실리콘 고무의 경우 상대적으로 Unimodal 구조를 가지고 있어서, 경도, 인장강도, 신율 및 인열강도가 약한 결과를 초래했다고 볼 수 있다.

### 3.5 코팅 원단의 물성

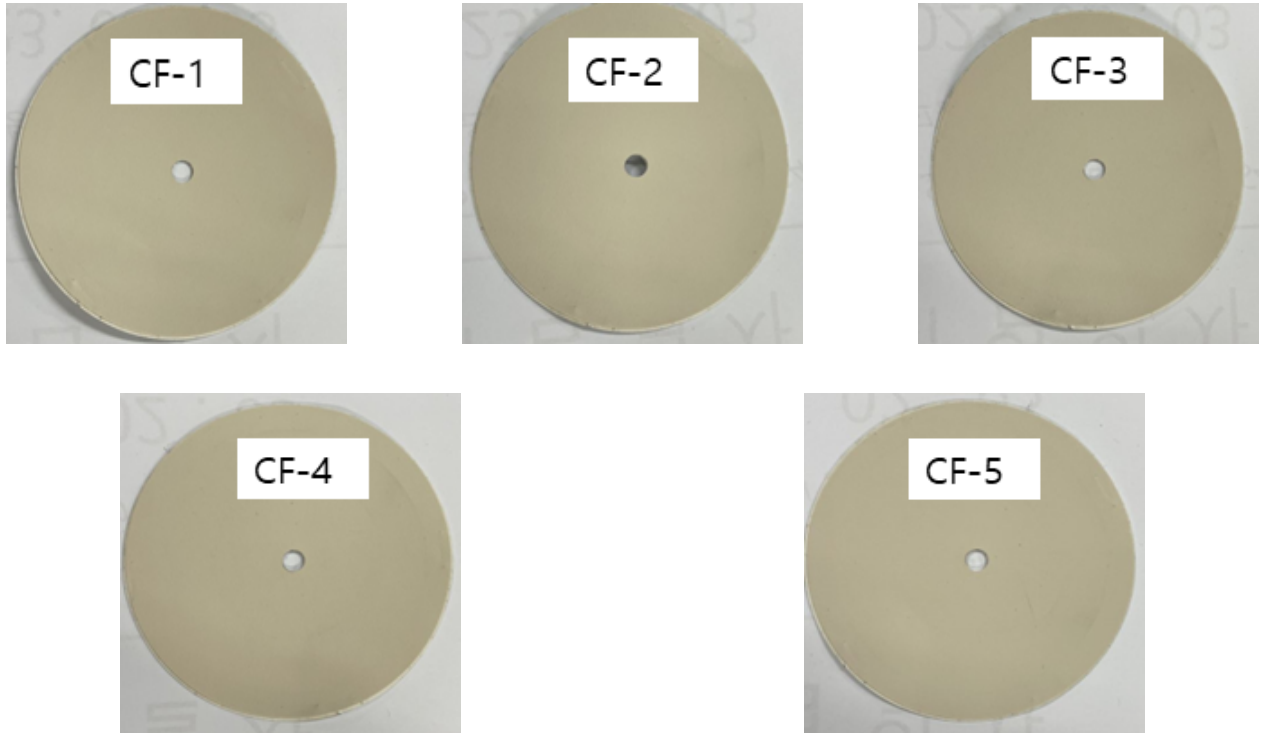
코팅 원단의 물성은 인열강도, 인장강도, 내마모성 및 봉목 피로도를 조사하였다. Table 8은 코팅 원단의 인장강도와 인열

Table 8. Tensile strength and tear strength of coated fabrics

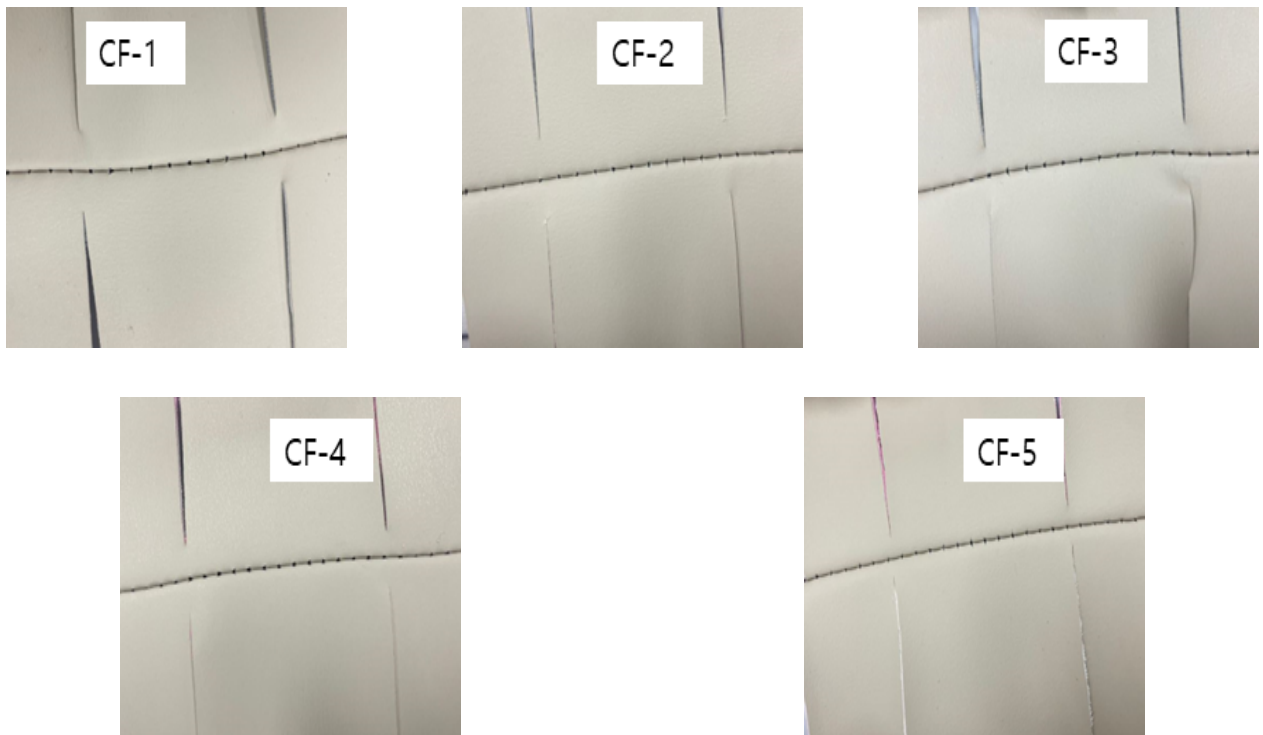
Category	Tensile strength	Tear strength
	N/mm <sup>2</sup>	kgf/cm
CF-1	134.478	59.365
CF-2	163.535	61.459
CF-3	167.349	50.024
CF-4	165.987	58.471
CF-5	143.649	59.765

Table 9. Abrasion resistance and seam fatigue of coated fabrics

Category	Abrasion resistance (Class)	Seam fatigue-weft, 500 cycles (mm)
CF-1	4	NA
CF-2	4	1.9
CF-3	4	1.5
CF-4	4	1.5
CF-5	4	1.2



(a) Specimens after taber abrasion test



(b) Specimens after seam fatigue test

**Figure 6.** Specimens after testing of (a) Taber abrasion test and (b) Seam fatigue test.

강도를 조사한 결과이다.

코팅 원단의 인장강도는 CF-2~4가 가장 우수하였는데, MQ resin 함량이 10~30%일 때이다. MQ resin 함량이 가장 많을 때와 0일 때 코팅 원단의 인장강도가 가장 저조하였다. 인열강도는 CF-3가 가장 저조하였고, 나머지는 유사한 결과를 보였다.

본 연구에서의 결과로는 고무의 물성보다 원단의 물성이 훨씬 더 강하여, 코팅제가 코팅 원단의 인장강도와 인열강도에 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 이에 대해서는 추후 더 상세한 연구가 필요할 것으로 보인다.

Table 9는 코팅 원단의 내마모성과 봉목 피로도를 조사한 결과이다. 내마모성은 전체 4급이어서 분별력이 없었다. 따라서 이 부분은 더 분별력이 있는 시험방법으로 조사가 필요하다고 본다. 봉목 피로도는 실리콘 고무의 경도와 관련이 있는 것으로 결과가 나왔다. 경도가 낮을수록 즉 고무가 유연할수록 봉목 피로도 결과가 좋았다. 이는 경도가 높을수록 봉제부위의 바늘 자국의 손상이 더 쉽게 생기는 것으로 추정된다.

Figure 6은 코팅 원단 시편들의 Taber abrasion 시험과 Seam fatigue 시험 후의 사진들이다.

## 4. 결 론

본 연구는 액상 실리콘 고무의 가교밀도 조절로 경화된 고무의 물성과 코팅 원단에 미치는 영향을 조사하고 그 상관 관계를 알아보기 위한 것이었다. 이미 가교가 된 MQ resin을 사용함으로써, 혼합물의 점도 상승은 최대한 조절하면서 경화된 고무의 인장강도, 인열강도 및 신율은 조절할 수 있다는 것을 확인하였다. 코팅제의 코팅 원단에 대한 영향은 인장강도와 인열강도에는 불규칙적이었고, 봉목 피로도에는 일관성 있는 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

실리콘 고무의 원료로 사용되는 비닐기(Si-C=C)와 실리콘 하이드라이드(SiH)를 가지는 실리콘 중에 MQ resin과 Linear polymer의 비율 조절로 가교 밀도를 다양하게 변화시켰고, 그에 따른 고무의 물성 조사 및 열특성을 분석하였다.

MQ resin의 비율이 많을수록 가교밀도가 높아져 경도는 높아지고, 신율은 낮아지며, 인장강도는 높아지고, 인열강도는 어느 정도까지는 상승하다가 가교밀도가 너무 높으면 다시 감소하였다.

인열강도와 신율은 Vinyl MQ resin의 함량이 20~30wt%일 때 가장 높았다. 또한 S-S curve에서 보면 항복점을 보이는 고무의 경우 Vinyl MQ resin의 함량이 30% 정도일 때 가장 높았다. 이는 가교밀도가 높은 부분과 낮은 부분을 동시에 가지는 Bimodal 구조를 가지므로서 이런 결과를 얻을 수 있다고 예측된다. 코팅된 원단의 경우 MQ resin 함량에 따라 인장강도, 인열강도, 내마모성에 일관성 있는 결과를 얻지 못하였다. 봉목피로도의 경우 MQ resin의 함량이 적을수록 우수한 결과를 보였는데, 이는 고무의 경도와 관련 있어 보인다.

본 연구의 결과는 MQ resin을 사용하여 가교밀도를 조절함으로써 가교밀도 확인 방법, 경화된 고무와 코팅 원단의 물성

에 대한 영향 조사이며, MQ resin의 함량에 따른 코팅 원단의 물성 조사는 추가적으로 상세한 연구가 필요하다고 사료되고, 혁신적인 성능 향상을 위해서는 실리콘 단독이 아닌 물성이 더 우수하고 실리콘과 상용성이 있는 타 유기고무와의 Hybrid 사 용에 대한 연구<sup>17)</sup>도 필요할 것으로 본다.

## References

1. D. Graiver, K. W. Farminer, and R. Narayan, A Review of the Fate and Effects of Silicones in the Environment, *Journal of Polymers and the Environment*, **11**, 129(2003).
2. S. C. Shit and P. Shah, A Review on Silicone Rubber, *National Academy Science Letters*, **36**(4), 355(2013).
3. S. Joanne and J. Müller, High Performance Silicone-coated Textiles: Developments and Applications, *Journal of Coated Fabrics*, **26**(1), 65(1996).
4. M. J. Wang, Effect of Fumed Silica Surface Area on Silicone Rubber Reinforcement, *Kautsch, Gummi Kunstst*, **61**, 107(2008).
5. Q. Xu, M. Pang, L. Zhu, Y. Zhang, and S. Feng, Mechanical Properties of Silicone Rubber Composed of Diverse Vinyl Content Silicone Gums Blending, *Materials and Design*, **31**(9), 4083(2010).
6. J. Shen, X. Lin, J. Liu, and X. Li, Effects of Cross-link Density and Distribution on Static and Dynamic Properties of Chemically Cross-linked Polymers, *Macromolecules*, **52**(1), 121(2018).
7. C. H. Lim, M. K. Kim, Y. C. Kim, and N. C. Park, Effects of Silicone Polymer Blends on Physical Properties of Dental Polyvinylsiloxane Impression Materials, *Elastomers and Composites*, **44**(1), 76(2009).
8. D. H. Ju, Y. H. Jeong, H. J. Song, and C. N. Choi, Effects of the Variation of Silyl Hydride-to-Vinyl Ratios in Dental Polyvinylsiloxane Impression Materials, *Elastomers and Composites*, **44**(2), 150(2009).
9. D. H. Flagg and J. M. Thomas, Rediscovering Silicones: MQ Copolymers, *Macromolecules*, **49**(22), 8581(2016).
10. K. Yoshii, T. Yamashita, S. Machida, and K. Horie, Photo-probe Study of Siloxane Polymers I, Local Free Volume of an MQ-type Silicone Resin Containing Crosslinked Nanoparticles Probed by Photoisomerization of Azobenzene, *Journal of Non-crystalline Solids*, **246**(1-2), 90(1999).
11. J. Ji, X. Ge, X. Pang, R. Liu, S. Wen, J. Sun, W. Liang, and J. Ge, Synthesis and Characterization of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber using Methoxyl-capped MQ Silicone Resin as Self-reinforced Cross-linker, *Polymers*, **11**(7), 1142(2019).

12. A. M. Sawvel, J. C. Crowhurst, and H. E. Mason, Spectroscopic Signatures of MQ-resins in Silicone Elastomers, *Macromolecules*, **54**(9), 4300(2021).
13. J. Zhao, P. Yu, and S. Dong, The Influence of Crosslink Density on the Failure Behavior in Amorphous Polymers by Molecular Dynamics Simulations, *Materials*, **9**(4), 234(2016).
14. J. Schweitzer, S. Merad, and G. Schrodj, Determination of the Crosslinking Density of a Silicone Elastomer, *Journal of Chemical Education*, **96**(7), 1472(2019).
15. S. S. Choe, Analysis Method of Rubber Materials using DSC, *Rubber Technology*, **22**(1), 15(2021).
16. A. J. Marzocca, Evaluation of the Polymer-solvent Interaction Parameter  $\chi$  for the System Cured Styrene Butadiene Rubber and Toluene, *European Polymer Journal*, **43**(6), 2682(2007).
17. Q. Han, L. Zhang, and Y. Wu, Relationship between Dynamic Fatigue Crack Propagation Properties and Viscoelasticity of Natural Rubber/silicone Rubber Composites, *RSC Advances*, **9**(51), 29813(2019).

### Authors

- 
- 김수홍** (주)자인폴리캠 대표이사  
충남대학교 유기응용재료공학과 박사과정수료
- 성기석** (주)자인폴리캠 선임연구원
- 백두현** 충남대학교 유기응용재료공학과 교수