

분말 및 섬유 내화 필러로 충전된 실리콘 고무의 특성 비교

류현준 · 황소산 · 김영선 · 진성훈* · 백성현 · 심상은†

인하대학교 화학공학과, *㈜그레이스 컨티넨탈 코리아

(2017년 3월 28일 접수, 2017년 6월 8일 수정, 2017년 6월 10일 채택)

Comparison of Properties of Silicone Rubber Containing Particulate and Fibrous Fire-proofing Fillers

Hyun Jun Ryu, Sosan Hwang, Yeongseon Kim, Sung-Hoon Jin*, Sung-Hyeon Baeck, and Sang Eun Shim†

Department of Chemistry & Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

*Technology Research and Laboratory, Grace Continental Korea Co Ltd, Bucheon 14501, Korea

(Received March 28, 2017; Revised June 8, 2017; Accepted June 10, 2017)

초록: 최근 건축물의 대형 화재사고로 인해 불연, 난연, 내화 등의 소재 개발에 대한 관심이 커지고 있다. 특히, 자체적으로 불연 및 난연 성능을 나타내는 필러와 열적 특성이 우수한 실리콘 고무를 혼합한 복합 내화재료의 가능성은 크다. 본 연구에서는 내화 필러로서 사용되고 있는 분말 형태의 알루미늄(AM), 운모(MC)와 섬유형의 미네랄 섬유, 유리섬유 총 4종류의 실리콘 복합체를 제작해 열적, 가교거동, 물리적 특성을 비교 분석하였다. 가스토치 화염 시험, TGA 분석을 통해 미네랄 섬유와 유리 섬유 2종을 혼합한 실리콘 복합체의 내화 성능이 분말 형태의 필러를 혼합한 2종의 실리콘 복합체보다 우수함을 확인하였다. 또한 TGA 분석 시 Horowitz-Metzger 방법을 이용하여 4종 필러 실리콘 복합체의 승온속도에 따른 열분해 활성화 에너지를 계산하였다. 만능재료시험기(UTM)를 통해 분말 형태의 필러 2종을 혼합한 실리콘고무 복합체는 인장, 인열, 신장률에서 우수한 특성을 나타내었고, 섬유 형태의 필러 2종을 혼합한 실리콘고무 복합체는 압축강도, 경도에서 우수한 특성을 보여 주었다.

Abstract: Recently, there has been a growing interest in the development of non-flammable, flame-retardant, and fire-proofing materials due to large-scale fires in buildings. Especially, there is a great possibility of researching non-flammable or flame-retardant fillers/silicone rubber composites having excellent thermal properties. In this study, four types of silicone rubber composites were analyzed for thermal, curing, and physical properties. It was confirmed that the fire-proofing performance of mineral fiber and glass fiber/silicone composites was superior to those of two powder type filler composites examined by gas-torch flame test and thermogravimetric analysis (TGA). Also, thermal decomposition activation energies were calculated by the Horowitz-Metzger method by TGA. Particulate fillers/silicone rubber composites show greater tensile, tear, and elongation properties and fibrous fillers/silicone rubber composites have improved properties in terms of compressive strength and hardness examined by universal material testing machine (UTM).

Keywords: silicone rubber, composites, thermal stability, mechanical property.

서론

세계의 고도의 경제발전과 삶의 질의 향상으로 고층건축물이 급증하고 있다. 우리나라는 도심의 이미지와 수직 공간 활용성 증대를 이유로 서울을 중심으로 다수의 초고층 건축물이 건설되었거나 공사 중에 있으며 그 수요도 꾸준히 증가할 것으로 예상된다. 하지만, 이러한 건축물에 사용되는 재료의

가연성 내·외장재로 인한 수많은 화재사고가 발생하고 있다. 국민안전처 2016년 국가 화재 현황 통계에 따르면 건축물(주거, 비주거)에 의한 화재발생건수는 27208건으로 전체 화재발생 건수의 62.7%를 차지하는 것으로 나타났다. 따라서 건축물 화재의 위험성에 대한 인식이 제고되고 화재 시 불길의 확산을 막는 내화, 난연 성능의 재료에 대한 연구의 필요성이 증대되고 있다.^{1,2}

건축재료에서 많이 사용되고 있는 재료는 탄소계 고분자에 난연 성능을 부여한 우레탄 및 스티로폼 등이 사용되고 있으나 이와 같은 재료는 연소 시 발생하는 다량의 연기 및 독성 가스가 초기 대피에 어려움을 주어 재산 및 인명피해를 키우고 있다.^{3,5}

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: seshim@inha.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

위의 문제를 해결할 수 있는 재료 중의 하나인 실리콘 고무는 300 °C 이상의 환경에서도 분해되지 않는 뛰어난 고내열성과 열안정성 및 절연특성으로 고온의 환경에 노출되어 있는 산업에서 활용성이 크다. 특히, 대표적 실리콘 고무로 사용되고 있는 예로서 polydimethylsiloxane(PDMS)는 강하고 유연한 고분자 기본결합인 $[-Si-O]_x$ 로 주로 이루어져 높은 분해 온도를 나타내고 있다.⁶⁻⁸ 더불어 1000 °C 이상에서도 SiO₂ 형태의 무정형실리카가 잔류하게 되어 내화재료의 바인더로서 각광받고 있다. PDMS 연소 시 발생하는 재(ash) 형태인 SiO₂가 내화재료의 표면에 생성되어 화염을 차단하고 산소의 유입을 막아 내화재료로 적합하다.⁹⁻¹²

하지만, 실리콘 고무는 우수한 내열성과 열안정성을 가지고 있지만 쉽게 불에 타는 성질을 가지고 있어 불연 및 난연성 필러를 충전하여 이러한 성질을 보완한 내화 실리콘 복합재료 연구가 필요하다. 실리콘 고무에 충전하여 내화성능을 부여하는 대표적인 내화필러는 aluminium trihydroxide(ATH), magnesium dihydroxide(MDH)로 독성이 없고 연기발생이 적다고 알려져 있다. 하지만, ATH, MDH로 충분한 내화성능을 부여하기 위해서는 60 wt% 이상의 고함량을 충전하여 사용해야 하는 한계가 있다. 따라서 이를 보완하는 첨가제 및 하이브리드 형태의 복합소재 연구가 진행되고 있다.¹³⁻¹⁷

위의 ATH, MDH를 대체할 필러로서 활발히 연구되고 있는 내화필러는 미네랄 섬유와 유리 섬유가 있다. 미네랄 섬유 및 유리 섬유는 자체적으로도 내열성, 불연성을 가지고 있어 실리콘 고무와 복합체를 형성했을 때 ATH, MDH에 비해 더욱 뛰어난 내화 성능을 나타낸다.^{18,19} 특히, 미네랄 및 유리 섬유/실리콘고무 복합체는 1200 °C 이상의 화염이 닿았을 때 실리콘고무 복합체 표면에 불가피하게 형성되는 재 층에 미네랄 및 유리 섬유필러와 실록산(Si-O) 결합으로 이루어진 세라믹층이 생성되어 실리콘 복합체 내부로의 화염의 확산을 효과적으로 막을 수 있어 우수한 내화 특성이 구현된다. 생성된 세라믹층은 외부의 충격에도 버틸 수 있는 기계적 강도를 나타내고 있어 화재 후 사고로 인해 발생할 수 있는 인명 피해를 최소화할 수 있다.²⁰⁻²²

본 연구에서는 ATH을 소성하여 제조한 결정성 분말 α -알루미나(alumina)와 육각판상 결정인 운모(mica)/실리콘 고무 복합소재와 미네랄 섬유와 유리 섬유/실리콘 고무 복합소재를 비교 분석하였다. 1시간 가스 토치 화염 시험 후의 4가지 시험편의 모양을 비교 분석하였다. 또한 가스토치화염 시험을 진행함과 동시에 시험편의 화염과 닿는 면인 하부(lower face), 반대편인 상부(upper face)의 온도를 측정하여 실리콘 고무 복합체의 단열성능을 분석했다.

또한 필러/실리콘 고무 복합체의 thermogravimetric analysis(TGA), scanning electron microscope(SEM), rubber process analysis(RPA), universal testing machine(UTM)을 통하여 4종류 내화 필러를 혼합한 실리콘 복합체의 열적특성, 표면특성,

가교거동, 기계적 특성을 분석하였다.

실 험

재료. 실리콘 고무는 Grace Continental Ltd.에서 제조된 실리콘 고무(TS 333/45)를 사용하였다. 충전된 필러는 입자 사이즈가 3~5 μm 인 alumina(AM)와 평균입경이 20 μm 인 mica(MC)가 사용되었고, 미네랄 섬유는 실리카 조성은 SiO₂, 62~68%이었다. 유리 섬유는 직경이 10 μm 인 것이 사용되었다. 경화제는 Akzo Nobel에서 제조된 2,4-dichlorobenzoyl-peroxide(DCBP)가 사용되었다.

시험편. 실리콘 고무 100 phr 기준으로 5 L sigma blade kneader를 이용하여 무기계 내화필러 40 phr을 상온조건에서 1시간 동안 혼합하였다. 이후 kneader에서 혼합된 컴파운드를 two roll mill을 통해 추가적으로 mixing 작업을 하였다. 이후 시험편의 함량별(10, 20, 30, 40 phr) 조건에 따라 희석 배합 및 경화제 DCBP 1.2 phr을 two roll mill을 이용하여 혼합하였다. 이후 DCBP가 혼합된 실리콘 고무 컴파운드를 자동프레스(10 ton)를 이용하여 120 °C 5분간 press molding을 통해서 150×150×2 mm 크기의 sheet 모양의 시험편을 제작하였다. 위의 시험편의 배합표는 Table 1에 나타내었다. 본 논문에서 사용하는 코드명은 필러와 실리콘 고무의 영문 이름 앞자리와 필러 함량을 표시하여 부여하였다. 예를 들어, AMS40의 경우 Alumina의 AM, Silicone rubber의 S, 필러 함량을 의미하는 40으로 코드를 부여하였다.

시험분석. 가스토치 화염시험: 시험두께 2 mm(2T)의 시험편에 가스토치불꽃(약 1300 °C)을 이용하여 1시간 동안 가혹하게 한 곳만을 집중해서 태우는 내화성능 시험 테스트를 진행하였다.

단열성능 평가 시험: 가스토치 화염시험 중에 시험편의 화염과 닿는 면(하부)과 반대편(상부)의 표면 온도를 적외선 온도계를 이용하여 1시간 동안 시간에 따라 측정하였다.

열적 특성. 경화된 실리콘 고무 복합체 시료 10-20 mg를 채취하여 열적 특성을 분석했다. 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA)는 Q50(TA Instruments, USA)를 이용하여 질소분위기와 산소분위기에서 승온속도 5, 10, 15, 20 °C/min로 40~900 °C 범위에서 열적 특성을 분석하였다. 활성화 에너지는 다음의 Horowitz-Metzger 방법에 의해 유도된 식 (1)을 이용하여 계산되었다.^{23,24}

$$\ln \left[\ln \frac{W_0 - W_f}{W_t - W_f} \right] = \frac{E_{ac} \theta}{RT_m^2} \quad (1)$$

W_0 , W_f , W_t , E_{ac} , R , T_m 각각은 샘플의 초기무게(g), 열분해 후의 최종무게(g), 현재무게(g), 활성화 에너지(kJ/mol), 기체상수, 열분해 속도(°C/min)가 가장 높을 때의 온도로 정의한다. Horowitz-Metzger 방법에서, θ 는 $T=T_m+\theta$ 로 정의한다.

Table 1. Formulations of Fire-proofing Silicone Rubber Composites

Sample code	Composition (phr)						
	Silicone rubber	Pt catalyst	Curing agent	Alumina	Mica	Mineral wool	Glass fiber
RAWSR	100	-	-	-	-	-	-
AMS10				10	-	-	-
AMS20				20	-	-	-
AMS30				30	-	-	-
AMS40				40	-	-	-
MCS10				-	10	-	-
MCS20				-	20	-	-
MCS30				-	30	-	-
MCS40				-	40	-	-
MWS10	100	0.2	1.2	-	-	10	-
MWS20				-	-	20	-
MWS30				-	-	30	-
MWS40				-	-	40	-
GFS10				-	-	-	10
GFS20				-	-	-	20
GFS30				-	-	-	30
GFS40				-	-	-	40

본 논문에서는 식 (1)에 의해 구해진 승온속도에 따른 활성화 에너지의 평균값을 복합체의 활성화 에너지로 정의하여 설명하고자 한다.

표면 특성. 전자주사현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300)을 이용하여 실리콘 복합체의 내화 테스트 전과 후의 표면 특성을 관찰하였다. 샘플 전처리에는 진공증착방식을 이용하여 백금 코팅을 한 후에 분석하였다.

가교거동 특성. ASTM D6204-99에 따라 실리콘 고무 복합체의 가교거동 특성을 측정하기 위하여 rubber process analyzer (RPA 2000, Alpha Technologies, USA)를 사용하여 120 °C 온도에서 10분간 가교거동 실험을 하였다.

기계적 특성. 기계적 특성은 인장강도, 파단신율, 인열강도, 압축강도, 경도, 비중을 바탕으로 분석을 진행하였다. 인장시험 규격은 KS M 6518에 따라 아령형 3호 시편을 제작하였다. 시험기기는 universal testing machine(DUT-2TC, 대경엔지니어링)을 사용하여 인장속도 500 mm/min로 인장강도, 파단신율을 측정했다. 인열강도 시험 규격은 KS M 6518의 B type형 시편을 제작하고 500 mm/min으로 시험을 진행하였다. 압축시험 규격은 KS M ISO 7743에 따라 원기둥 모양의 시편을 사용하여 시험을 진행하였다. 경도시험 규격은 압축시험 규격과 동일한 원기둥 모양의 시편을 제작하여 KS M 6518 시험 방법의 스프링 경도계(Shore A type)를 이용하여 시험을 진행하였다. 비중은 전자비중측정기(MD-300S,

ALFAMiRAGE)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

내화 테스트 및 전후 표면특성. Figure 1은 두께가 2 mm 인 시험편에 가스토치(약 1300 °C)를 이용하여 가혹하게 1시간 동안 중심부에 집중적으로 화염을 가한 후의 시험편의 모습이다. Figure 1(a)와 (b)에서, 시중에 내화 충전제로서 판매되고 있는 AM과 MC를 필러로 사용한 복합체의 내화 테스트 결과, AM/실리콘 고무 복합체의 경우 5분 전후로 시험편의 화염이 직접적으로 닿는 하부면, 닿지 않는 상부면 모두 관통되었다. 이는 가스토치 불꽃의 온도가 시험편에 전달되기도 전에 복합체의 시험편이 붕괴되기 시작했다고 여겨지며 AM 내화필러는 40 phr로는 실리콘 고무에 내화성능을 부여하기에는 함량이 부족하다고 생각된다. MC/실리콘 고무 복합체의 경우 42분 전후로 시험편이 관통되었다. 분말형태의 필러 중에서는 40 phr에서 양호한 내화성능을 나타내었다.

하지만, 무기계 섬유를 혼합한 Figure 1(c)와 (d)의 경우 고강도의 세라믹화가 진행되면서 1시간 이상의 불길에도 시험편이 전혀 관통되지 않고 본래의 형태를 그대로 유지하였다. 형성된 세라믹층은 외부의 강한 기계적 충격에 쉽게 부서지지 않는 특성을 나타내었다. Figure 1에서 공통적으로 보이는 백색 잔존물은 실리콘 고무의 기본 골격을 이루고 있

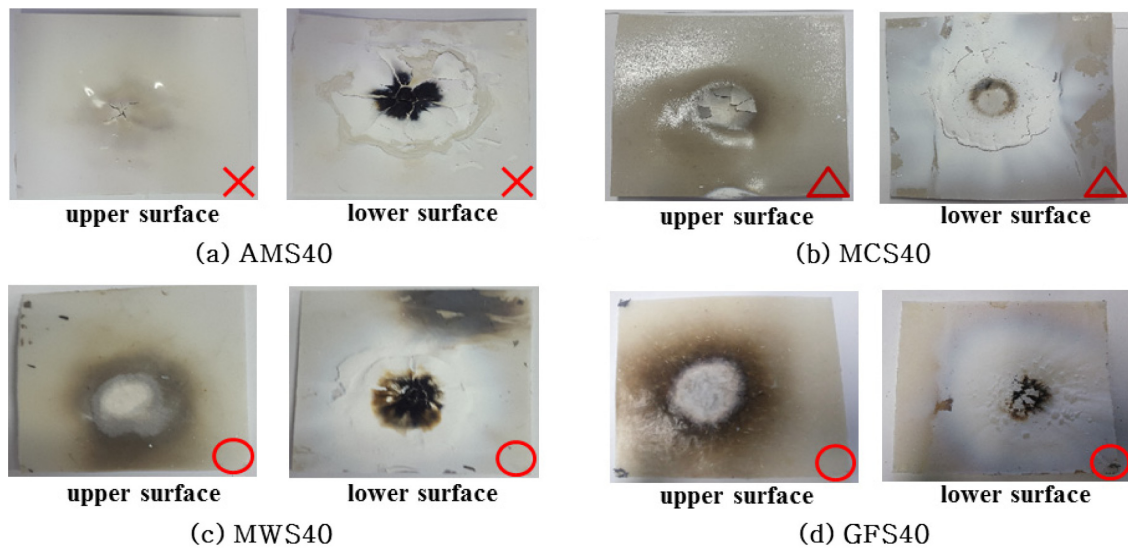


Figure 1. Digital images of silicone rubber composites containing fire-proofing filler residues after gas torch flame test.

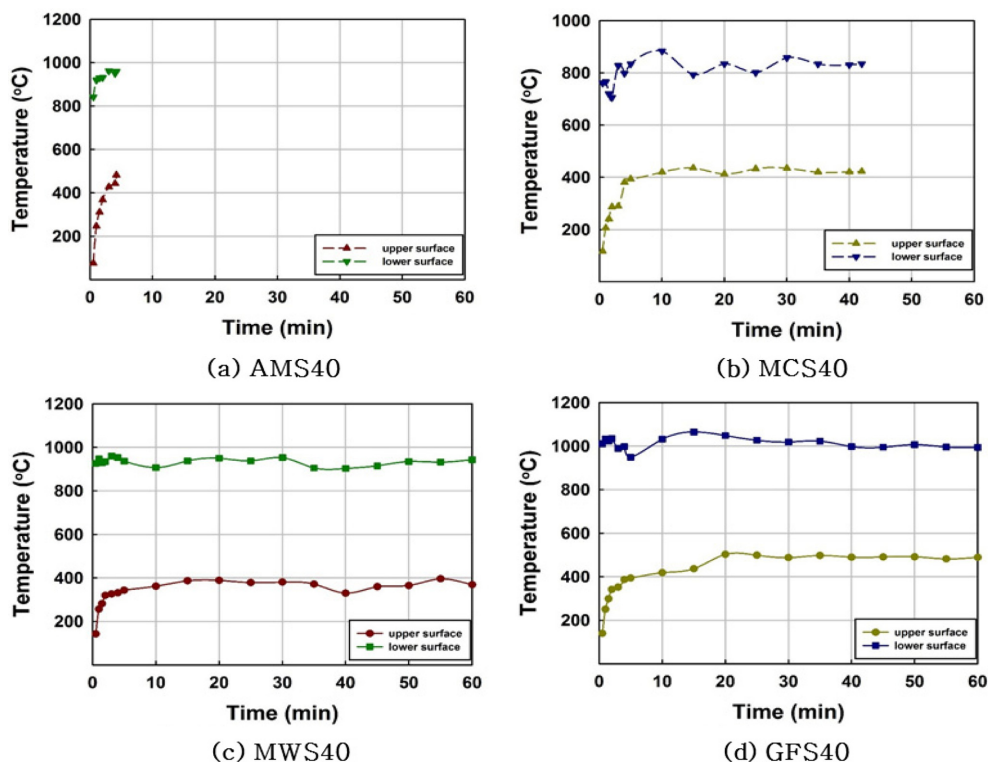


Figure 2. Heat insulation properties of fire-proofing fillers/silicone rubber composites.

는 $-(\text{SiO})_x-$ 열분해로 인해 생긴 SiO_2 잔존물이며, 가스토치 불꽃의 복합체 내부로의 확산과 산소의 유입을 차단하여 내화성능을 부여하고 있다. Figure 2는 가스 토치 내화시험 시 시험편의 상부면 및 하부면의 온도를 측정해 실리콘 복합체의 단열 성능을 확인한 실험 결과이다. Figure 2(a), (b)의 경우 시험편이 관통되기 직전의 상부면과 하부면의 온도차이가

각각 480, 410 °C로 측정되었고 관통된 이후로는 온도를 더 이상 측정할 수 없었다. Figure 2(c), (d)의 경우 시험편의 상부면과 하부면의 온도차이는 각각 557, 537 °C로 측정되었다.

즉, 실리콘 고무에 미세알 및 유리 섬유 필러를 혼합한 MWS40, GFS40의 경우 시험편은 약 500~560 °C의 단열 특성을 나타내었고, 분말 형태의 필러인 AM, MC를 혼합한

AMS40, MCS40 보다 더 우수한 내화성능 및 단열성능을 나타내었다. 4종 내화필러 복합체 중에서 가장 우수한 단열 성능을 나타낸 시험편은 MW40로 확인되었다.

Figure 3은 내화 필러/실리콘 고무 복합체의 내화 테스트 전의 시험편의 모폴로지와 가스토치 불꽃이 가해진 후 시험편에 세라믹화가 진행된 표면 특성을 나타낸 SEM 이미지를 비교분석하였다. 실리콘 복합체에 불꽃이 가해지면서 내화필러와 실록산(Si-O) 결합으로 인해 세라믹층이 복합체 내부로의 화염의 확산과 산소의 흐름을 차단하여 가스토치 시험에서 1시간 이상의 가혹한 환경에서도 시험편의 모양이 유지될 수 있었다. 내화테스트 전(before)의 Figure 3(a), (b)를 보면 입자 사이가 3~5 μm AM과, 평균 입경이 20 μm 인 판상 형태의 MC 내화필러가 실리콘 고무 매트릭스에 고루 분산되

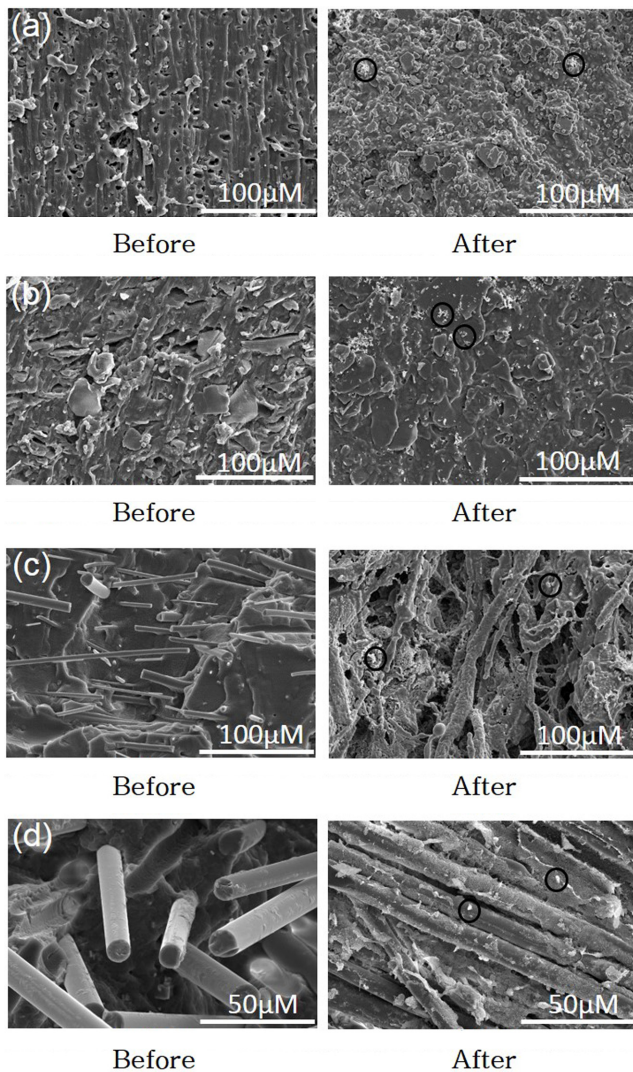


Figure 3. SEM microphotographs of silicone rubber composites: (a) AMS40; (b) MCS40; (c) MWS40; (d) GFS40.

어 있음을 확인할 수 있다. 내화테스트 후(after)의 Figure 3(a), (b)에서는 구형 및 판상 형태의 내화필러가 결합한 형태의 세라믹 표면 특성을 볼 수 있었다.

Figure 3(c), (d)에서 미세한 및 유리 섬유를 충전한 MWS40, GFS40 복합체의 경우 직경 2~10 μm 의 섬유 형상의 필러가 실리콘 고무 매트릭스에 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 분말 형태의 필러의 세라믹화와 마찬가지로 섬유 형상으로 세라믹이 형성되었음을 확인할 수 있었다. Figure 3에 내화테스트 후 실리콘 고무의 기본 골격인 $-\text{SiO}_2-$ 가 분해되면서 내화 필러와 결합하지 못하고 생성된 SiO_2 잔존물을 검은색 동그라미로 표시해 두었다.

실리콘 복합체의 열적 특성. Figure 4는 내화 필러/실리콘 복합체의 열적 특성을 TGA를 통해 열분석한 그래프이다. Figure 4(a)는 N_2 분위기에서 분석을 진행하였다. Table 2에서 initial decomposing temperature(IDT)의 의미는 복합체의 열분해가 시작되는 지점의 온도이고 TGA 그래프의 미분형 그래프 derivative TGA(%/°C)의 초기 값이 0.05일 때의 온도로 정의했다. N_2 분위기에서는 AMS40, MCS40 복합체가 분

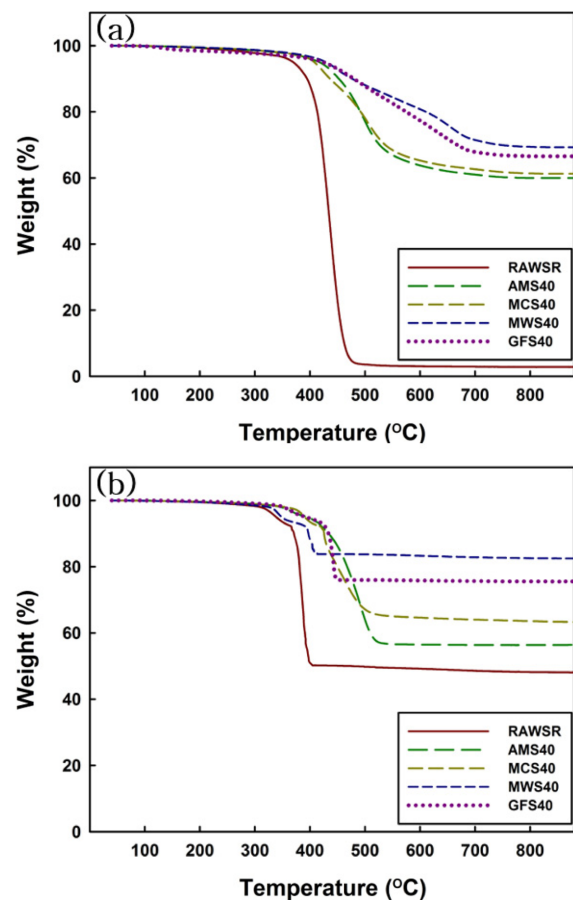


Figure 4. TGA thermograms of fire-proofing fillers/silicone rubber composites analyzed in (a) nitrogen; (b) air.

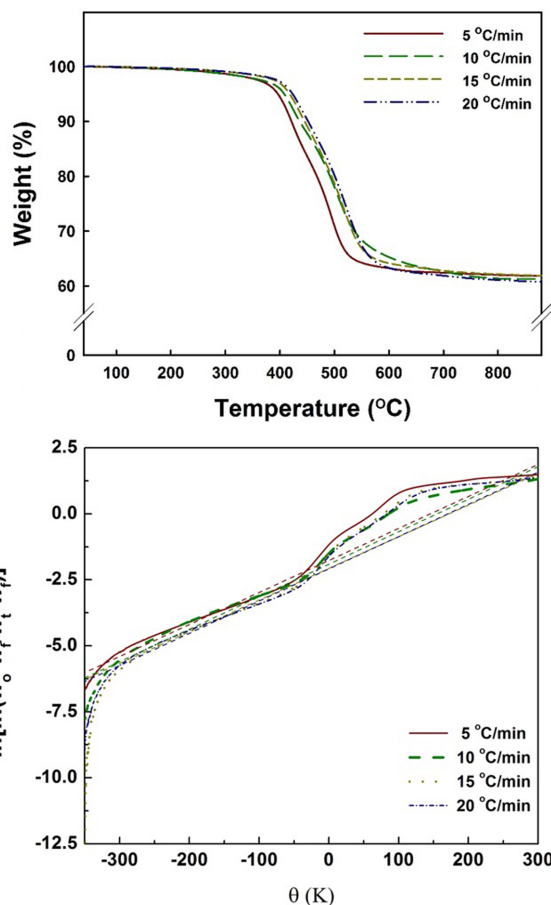
Table 2. TGA Results of Fire-proofing Fillers/Silicone Rubber Composite

Sample	IDT ^a (°C)		T_{10}		Char yield (wt%)	
	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂
RAWSR	351	311	394	370	2.9	48
AMS40	396	349	452	433	60	56
MCS40	388	369	436	425	61	63
MWS40	411	327	476	396	69	82
GFS40	417	329	479	390	66	75

^aIDT: Initial decomposing temperature.

해되기 시작되는 온도는 RAWSR과 비교해서 약 37~45 °C 정도 향상되었음을 확인할 수 있었고, MWS40, GFS40 복합체의 경우는 60~66 °C 정도 향상되었다. 이는 4종 내화 필러 전부 실리콘 고무의 분해속도를 늦추는 효과를 주었다고 여겨진다. 복합체의 질량감소율이 10% 되었을 때 온도를 나타내는 T_{10} 에서 가장 높은 온도를 나타낸 복합체는 479.5 °C로 GFS40에서 나타났고 MWS40 복합체가 900 °C에서 82.5%로 가장 많은 잔류량을 보이고 있다. 4종 내화 필러 중에서 2종 (MWS, GFS) 섬유계 내화필러의 열적 특성이 우수한 것으로 나타났다.

또한 O₂ 분위기에서 실리콘 복합체의 열중량 변화를 관찰한 그래프를 Figure 4(b)에 나타내었다. N₂ 분위기와 O₂ 분위기에서의 세라믹 잔류량을 보면 각각 2.9%와 48%로 나타났다. 이는 O₂ 분위기에서 실리콘 고무의 기본골격인 $[\text{SiO}_2]_x$ -열분해 시 생성되는 SiO₂ 잔존물이 더 잘 생성된다고 여겨진다. 열적특성이 우수한 MWS40, GFS40 실리콘 복합체의 경우 세라믹 잔류량이 약 80%로 AMS40, MCS40의 약 60%와 비교했을 때 더 많았다. 이는 MWS40, GFS40 복합체의 경우 공기 중에서 연소될 때 더욱 많은 세라믹화가 일어나 우수한 내화 특성을 구현했다고 여겨지며 Figure 1의 가스토티치 내화시험의 결과와 일치하고 있다. Figure 4(b)의 그래프를 보았을 때 세라믹 형성이 시작되는 구간도 MWS40, GFS40의 경우 327~330 °C 정도로 AMS40, MCS40의 349~370 °C에 비해 30 °C 정도 빠르게 실리콘 복합체 표면에 세라믹층이

**Figure 5.** TGA thermograms and plot of $\ln[\ln(W_0-W_f/W_i-W_f)]$ vs. θ for calculating the activation energy of MCS40 composites heated in nitrogen at different rates.

형성되기 시작하여 우수한 내화성능을 나타내는데 기여했다고 여겨진다.

열분해 활성화 에너지. Figure 5에 MCS40 복합체의 TGA 승온속도별 열분해 그래프를 나타내었다. 실리콘 복합체의 승온속도별 데이터와 Horowitz-Metzger 방법에 의해 유도된 식 (1)을 이용하여 활성화 에너지를 계산하였고, 4종 복합체 중에서 MCS40 복합체를 선정해 그 과정의 일부를 Figure 5에

Table 3. Activation Energy of Fire-proofing Fillers/Silicone Rubber Composites by Horowitz-Metzger Method

Sample	AMS40			MCS40			MWS40			GFS40		
	T_m	Slop (10^{-3})	E_{ac} (kJ/mol)	T_m	Slop (10^{-3})	E_{ac} (kJ/mol)	T_m	Slop (10^{-3})	E_{ac} (kJ/mol)	T_m	Slop (10^{-3})	E_{ac} (kJ/mol)
5 °C	378.3	1.703	60.1	422.0	1.214	48.8	421.8	1.369	55.0	428.1	1.586	64.9
10 °C	390.2	1.635	59.9	424.3	1.231	49.8	437.8	1.309	55.0	435.1	1.713	70.0
15 °C	397.3	1.554	58.1	433.0	1.2	49.7	436.8	1.232	51.6	459.8	1.237	55.3
20 °C	410.0	1.471	57.1	436.0	1.221	51.1	450.7	1.237	53.9	478.5	1.244	58.4
Avg.	393.9	1.591	58.8	428.8	1.217	49.8	436.7	1.287	53.9	450.4	1.445	62.1

나타내었다. 또한 4종 복합체의 승온속도에 따른 활성화 에너지를 정리하여 Table 3에 나타내었다. TGA 분석 시 복합체의 승온속도가 5~20 °C/min로 증가할수록 최고 열분해 속도 T_m 도 점차 증가하게 된다. 위의 T_m 데이터를 이용하여 4종 복합체의 $\ln[\ln(W_0 - W_f/W_t - W_f)]$ vs. θ 를 도시한 후 단순선형회기분석법(simple linear regression analysis)을 이용하여 활성화 에너지(E_{ac})를 구한 후 정리하여 Table 3에 수록하였다. 가장 높은 온도에서 열분해 온도 T_m 이 나타난 복합체는 GFS40으로 나타났다. 복합체의 활성화 에너지는 열분해 시 필러와 고분자와의 상호작용이 클수록 크게 나타나며 본 논문에서 좋은 열적 특성과 내화 특성을 나타내고 있는 GFS40에서 62.1 kJ/mol로 가장 높은 값을 나타내었다. 즉, GFS40 복합체는 열분해 시 다른 복합체에 비해 상대적으로 더 많은 에너지를 필요로 하게 되고 가스토키 내화시험과 TGA 열적 특성에서 상대적으로 우수한 성능을 보이고 있다. 또한 활성화 에너지는 고분자 AMS40의 경우 4종 복합체 중에서 가장 낮은 내열성과 내화 성능을 보였지만 활성화 에너지는 58.8 kJ/mol로 두번째로 높게 나타났다. 이는 Figure 3의 4종 복합체의 SEM 이미지로 설명할 수 있다. AMS40 복합체의 필러로 사용된 알루미나(AM)의 입자 사이즈가 3~5 μm 이고 실리콘

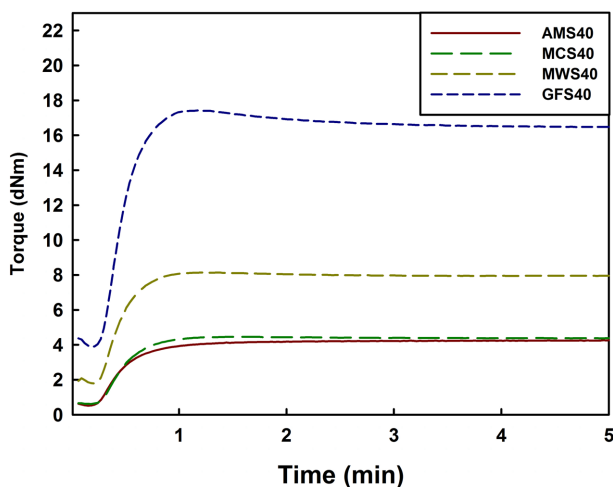


Figure 6. Rheographic curves of fire-proofing fillers/silicone rubber composites.

Table 4. Curing Properties and 100% Modulus of Fire-proofing Fillers/Silicone Rubber Composites

Sample	ML (dNm)	MH (dNm)	ΔM	t_{90} (sec)	100% (MPa)
AMS40	0.52	4.27	3.75	0.96	1.43
MCS40	0.62	4.46	3.84	0.81	1.91
MWS40	1.79	8.14	6.35	0.72	2.00
GFS40	3.87	17.42	13.55	0.75	3.32

고무 매트릭스에서의 분산성이 우수하여 활성화 에너지를 높이는 결정적인 요인으로 작용한 것으로 여겨진다.

가교거동 특성 분석. 실리콘 고무에 내화 특성을 부여하기 위하여 충전제를 첨가하게 되면 재료의 가공성을 어렵게 할 수 있는 요인이 된다. 따라서 실리콘 고무와 내화필러간의 상호작용 및 가교 특성을 확인하기 위하여 RPA를 통하여 120 °C 온도 조건에서 가교특성 분석을 실시하였다. 그 결과는 Figure 6과 Table 4에 정리하였다. 4종 복합체 모두 가교 초기에 온도 상승에 따른 점도 하락으로 인한 토크 감소에서 기인하는 ML값이 나타나고 있다. 가장 높은 토크를 나타낸 복합체는 GFS40으로 나타났다. 또한 우수한 내화특성을 나타낸 2종 복합체 MWS40, GFS40의 최대토크(MH) 값이 크게 나타났다. 최대토크(MH) 값은 실리콘 고무 복합체의 인장강도 측정 시 시험편의 길이가 100% 늘어났을 때의 강도를 의미하는 100% modulus 값과 비례하고 있다. 4종 복합체의 100% modulus 순서는 인장강도 순서와 반대로 GFS > MWS > MCS > AMS로 나타났다. 즉, GFS40 복합체의 경우 시험편이 파단될 때의 힘의 크기는 상대적으로 낮지만 시험 초기의 강도 및 최대토크(MH)가 가장 크게 나타났다. 고분자 재료의 탄성률을 나타내는 최대토크(MH) 값과 최소 토크(ML) 값의 차이인 ΔM 도 GFS40이 13.547 dNm으로 가장 높게 나타났고 AMS40 복합체에 비해 360% 큰 값을 나타내었다. 또한 최적 경화시간을 나타내는 값인 t_{90} 은 AMS40 > MCS40 > GFS40 > MWS40 순서로 나타났다. 섬유계 내화 필러를 충전한 복합체에서 더 빠른 경화시간을 보여주었다. 이는 섬유형태의 필러의 경우, 가교를 위하여 가해지는 열의 전달이 입자형 충전제보다 연속적으로 일어나기 때문으로 여겨진다.

실리콘 복합체의 기계적 특성. 4종 내화 필러를 충전한 실리콘 복합체의 필러 함량별 인장, 인열, 신장률 특성 그래프를 Figure 7에 나타내었다. 인장, 인열, 신장률 특성은 필러의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 분말 형태의 필러를 혼합한 복합체 AMS, MCS에 비해 섬유 형태의 필러를 혼합한 복합체 MWS, GFS의 인장, 인열, 신장률 값이 낮게 나타났다. 이는 분말 형태의 표면적이 섬유 형태의 표면적보다 커 실리콘 고무 매트릭스에서 분산성이 우수하여 상대적으로 물리적 특성 값이 높게 측정된 것으로 해석된다. 4종의 복합체 중에서 인장, 신율 값에서 가장 우수한 성능을 보여주는 복합체는 AMS로 나타났다. SEM 이미지 상에서 확인한 것과 같이 AMS 복합체가 4가지 필러 종류 중에서 입자 사이즈가 3~5 μm 로 가장 작아 실리콘 고무 매트릭스와의 상호작용이 가장 크고 인장, 신율 특성이 우수한 것으로 설명된다. 하지만, GFS 복합체의 경우 유리 섬유 필러의 자체 물성의 영향으로 인열강도가 필러함량에 따라 증가했다고 여겨진다.

반면, Figure 8에서 실리콘 복합체의 압축강도, 경도, 비중 값은 필러 함량에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 압축강

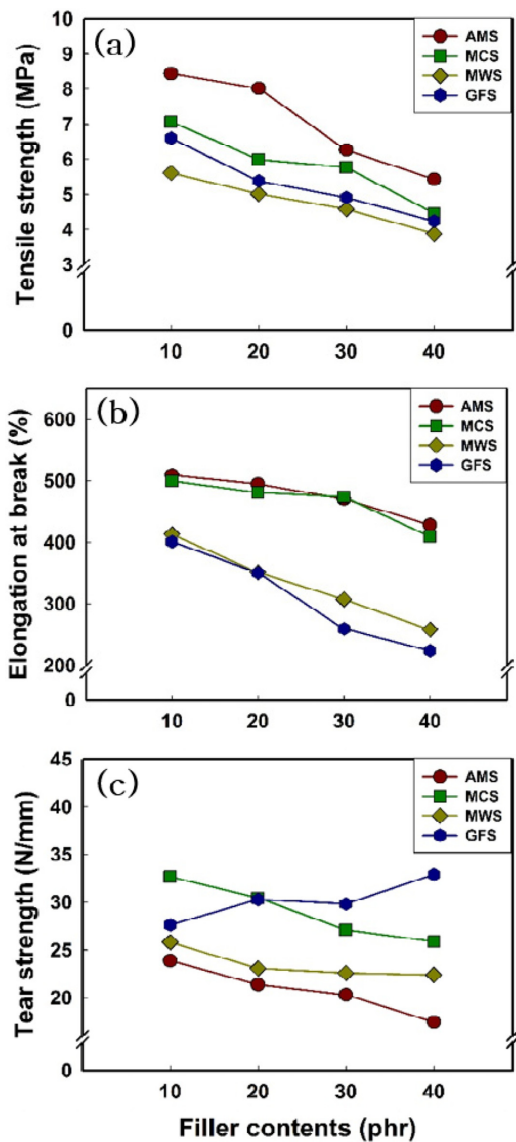


Figure 7. Tear strength, elongation at break, and tensile strength of silicone rubber composites containing fire-proofing fillers.

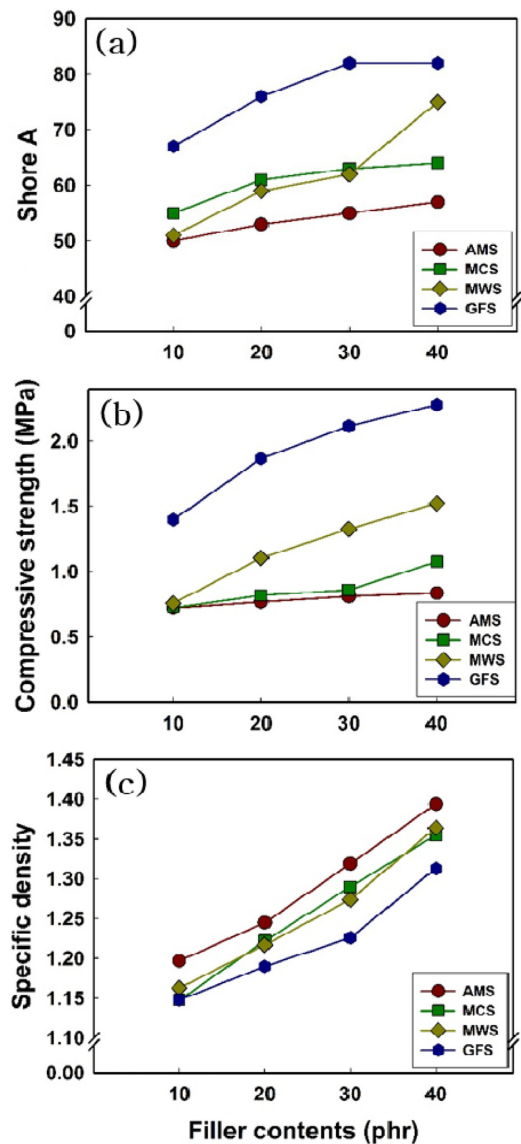


Figure 8. Compressive strength, hardness, and specific densities of silicone rubber composites containing fire-proofing fillers.

도(compressive strength)는 지름 3 cm, 높이 1.2 cm 원기둥 모양의 시험편이 25% 만큼 수축되었을 때 힘의 크기를 단면적으로 나눈 값으로 측정하였다. 압축강도는 필러 함량에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다. 4가지 복합체 중에서 압축강도가 가장 우수한 복합체는 GFS로 나타났다. GFS 복합체의 경우 유리 섬유 필러의 자체의 딱딱한 물리적 특성의 영향으로 압축강도, 경도에서 가장 높은 값을 나타냈다. 따라서 경도, 압축강도 특성에서 가장 높은 값을 나타낸 복합체는 GFS40으로 나타났다. 그리고 차례로 MWS, MCS, AMS 순으로 경도 및 압축강도 특성이 나타났다. 또한 비중의 경우 4종 복합체 모두 필러함량에 따라 증가하는 모습을

보였으며 GFS 복합체가 가장 낮은 비중 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 GFS 복합체가 비교적 가볍고 경도 및 압축강도 특성에서는 우수한 특성을 보이는 것으로 분석된다.

결론

본 연구에서는 실리콘 고무에 내화 성능을 부여하기 위해 무기 분말 및 섬유 형태의 내화 필러 4종을 선별하여 실리콘 고무에 충전하였다. 4가지 종류의 복합체의 내화 특성, 열적, 기계적, 물리적 특성을 가스토키 내화시험, TGA, RPA, UTM 등을 이용하여 비교분석을 실시하였고 다음의 결론을 얻었다.

1) 시중에 내화 재료로서 판매되고 있는 분말 형태의 필러를 혼합한 복합체 AMS40, MCS40에 비해 섬유 형태의 내화 필러를 혼합한 복합체 MWS40, GFS40의 내화 성능 및 단열 성능이 가스 토치 내화시험으로부터 더 우수하였다.

2) TGA 분석 결과, 복합체 MWS40, GFS40의 열적 특성이 AMS40, MCS40에 비해 우수하고, 특히 산소 분위기에서 복합체 MWS40, GFS40의 세라믹 잔류량이 AMS40, MCS40에 비해 약 20% 정도 더 많았고 세라믹이 형성되기 시작되는 온도도 30~40 °C 낮았다. 이는 MWS40, GFS40 복합체의 경우 화염을 가할 때 생성되는 세라믹층이 빠르고 두껍게 형성되어 효과적으로 불길을 차단할 수 있었던 것으로 분석된다.

3) TGA 분석 시, 승온속도(5~20 °C/min)의 변화에 따른 T_m 와 Horowitz-Metzger 방법을 이용하여 실리콘 복합체의 활성화 에너지를 구한 결과 내화 특성과 열적 특성이 우수한 GFS40에서 가장 높은 활성화 에너지 값을 나타내었다. 또한 AMS40 복합체를 통해 활성화 에너지는 복합체의 열적 특성 뿐만 아니라 매트릭스의 분산성도 주요한 요인으로 작용한다고 분석되었다.

4) 인장강도, 인열강도, 신장률 특성은 분말 형태의 필러가 포함된 AMS, MCS 복합체에서 우수한 특성을 나타냈고, 경도 및 압축강도 특성은 섬유 형태의 필러를 혼합한 MWS, GFS 복합체에서 우수한 특성을 나타내었다.

감사의 글: 이 연구는 2016년도 한국산업기술진흥협회(KOITA) 연구지원을 받아 수행 되었기에 감사드립니다 (1711048189/KOITA-2016-7).

참 고 문 헌

- H. J. Seo, S. M. Kim, D. W. Son, and S. B. Park, *J. Korean Soc. Living Environ. Sys.*, **20**, 4 (2013).
- Y. J. Kwon, *J. Korea Concrete Inst.*, **17**, 8 (2005).
- P. R. Hornsby, *Int. Mater. Rev.*, **46**, 4 (2001).
- J. Troitzsch, *Plastics Flammability Handbook*, Hanser, Munich, 1983.
- N. S. Allen and M. Edge, *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*, Elsevier Science, London, 1992.
- S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J. Lopez-cuesta, and F. Ganachaud, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 465 (2009).
- P. R. Dvornic, R. G. Jones, W. Ando, and J. Chojnowski, *Thermal Stability of Polysiloxanes: Silicone-Containing Polymers*, Kluwer Academic, Dordrecht, 2000.
- J. L. Zhuo, J. Dong, C. M. Jiao, and X. L. Chen, *Plast. Rubber Compos.*, **42**, 239 (2013).
- A. Genovese and R. A. Shanks, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 2 (2007).
- C. R. Yoon, J. H. Lee, D. S. Bang, I. Y. Jang, J. P. Won, and W. Y. Park, *Elastom. Compos.*, **45**, 87 (2010).
- Y. Xiong, Q. Shen, F. Chen, G. Luo, K. Yu, and L. Zhang, *Fire Mater.*, **36**, 4 (2012).
- J. Mansouri, R. P. Burford, and Y. B. Cheng, *Mater. Sci. Eng.*, **425**, 7 (2006).
- S. A. Ahmad Ramazani, A. Rahimi, M. Frounchi, and S. Radman, *Mater. Des.*, **29**, 5 (2008).
- L. Haurie, A. I. Ferná'ndez, J. I. Velasco, J. M. Chimenos, J. M. L. Cuesta, and F. Espiell, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 6 (2007).
- G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. de Lazzaro, and M. Zammarano, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 457 (2001).
- B. Schartel, U. Knoll, A. Hartwig, and D. Pütz, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 4 (2006).
- M. Lewin, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 3 (2001).
- S. Fang, Y. Hu, L. Song, J. Zhan, and Q. He, *J. Mater. Sci.*, **43**, 1057 (2008).
- M. Sain, S. H. Park, F. Suhara, and S. Law, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 2 (2004).
- K. Hayashida, S. Tsuge, and H. Ohtani, *Polymer*, **44**, 19 (2003).
- L. G. Hanu, G. P. Simon, and Y. B. Cheng, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 6 (2006).
- L. Hanu, G. Simon, J. Mansouri, R. Burford, and Y. Cheng, *J. Mater. Process. Tech.*, **153**, 401 (2004).
- J. U. Ha, J. H. Hong, M. J. Kim, J. K. Choi, D. W. Park, and S. E. Shim, *Polym. Korea*, **37**, 6 (2013).
- H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).