

무기계 내화 필러 및 팽창재료로 충전된 실리콘 고무 복합체의 열적 안정성과 기계적 특성

황소산 · 류현준 · 김영선 · 소재일 · 진성훈 · 백성현 · 심상은[†] 

인하대학교 화학 및 화학공학 융합대학원

(2017년 8월 16일 접수, 2017년 9월 29일 수정, 2017년 11월 15일 채택)

Thermal Stability and Mechanical Properties of Silicone Rubber Composites Filled with Inorganic Fire-proof Fillers and Expandable Materials

Sosan Hwang, Hyun Jun Ryu, Youngseon Kim, Jae Il So, Sung Hoon Jin,
Sung-Hyeon Baek, and Sang Eun Shim[†] 

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

(Received August 16, 2017; Revised September 29, 2017; Accepted November 15, 2017)

초록: 본 연구에는 무기계 내화 필러와 팽창재료를 충전한 실리콘 고무 복합체의 내화 성능과 열적 안정성 및 기계적 강도를 분석하였다. 가스 토치 화염시험과 열 중량분석(TGA)을 통해 미네랄 섬유(mineral fiber)/실리콘 고무 복합체는 규회석(wollastonite)/실리콘 고무 복합체와 운모(mica)/실리콘 고무 복합체보다 내화 성능이 우수하다는 것을 확인하였다. 주사전자현미경(SEM)을 통해 규회석은 실리콘 고무에 분산성이 양호함을 확인하였고, 만능재료분석기(UTM)를 통해 분석한 결과 기계적 강도가 가장 우수했다. 팽창재료(팽창흑연 및 팽창질석) 2종은 가스 토치 화염시험 결과 내화 필러/실리콘 고무 복합체의 내화성능을 보다 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 특히, 팽창흑연이 충전된 실리콘 고무 복합체가 팽창질석이 충전된 실리콘 고무 복합체보다 내화성능이 더 우수함을 확인하였다. 하지만, 기계적 특성의 경우, 팽창질석이 충전된 실리콘 고무 복합체가 팽창흑연이 충전된 실리콘 고무 복합체보다 다소 우수하였다.

Abstract: In this study, mechanical properties and thermal stability of silicone rubber (SR) composites filled with various inorganic fire-proof fillers and expandable materials were evaluated. A fire resistance tested by gas torch flame tests and thermogravimetric analysis (TGA) of Mineral fiber/SR (F/SR) composites were superior to wollastonite/SR (W/SR) and Mica/SR (M/SR) composites. W was well dispersed in SR observed by scanning electron microscope (SEM) and the mechanical strength of W/SR composites was greatest analyzed by universal material analyzer (UTM). Expandable graphite (EG)/SR composites had improved a fire resistance than that of expanded vermiculite (EV)/SR composites. Especially, the fire resistance of EG/SR composite was superior to the EV/SR composite. However, the mechanical properties of EV/SR composites were only slightly higher than those of EG/SR composites.

Keywords: silicone rubber, thermal stability, inorganic fillers, expandable materials, flame retardant.

서론

현대사회는 산업혁명 이후 급격히 발전하여 구조물의 대형화 및 고층화를 이룩하였으며 수송 및 교통의 발전으로 전기와 가스의 공급이 용이해지면서 도시에 구조물들이 밀집하게 되었다. 이에 따라 여러 구조물에 화재가 발생하면 큰 피해

가 발생하며 이를 방지하기 위해 난연성과 불연성을 지닌 건축재료에 대한 관심이 높아지고 있다. 탄소계 고분자들은 난연 및 내열 성능을 보강하여도 화재가 발생하면 다량의 연기와 유독성 가스가 발생하기 때문에 탄소계 고분자에 비해 유독성 가스의 발생이 적고 난연 및 내열 성능이 더 좋은 실리콘 고무가 건축 재료 등으로 각광받고 있다. 실리콘 고무 산업은 1940년대 이후로 급격히 성장, 현대에 이르러 산업 규모가 10억 달러를 넘어섰으며 토목, 건축, 전기, 교통, 항공, 우주, 섬유, 화장품 등의 많은 응용 분야에서 널리 사용되고 있다.^{1,2}

[†]To whom correspondence should be addressed.
seshim@inha.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-3678-6856
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

Polydimethylsiloxane(PDMS)는 대표적인 실리콘 고무 중 하나로 300 °C 이상의 고온에서도 열 분해가 되지 않고 고분자 사슬의 기본결합이 $-\text{[Si-O]}_n-$ 으로 강하고 유연하면서 열적 안정성이 우수하다.^{3,5} 더불어 1000 °C 이상에서 SiO_2 의 결정성이 없는 실리카가 남아 내화재료의 바인더로써 주목받고 있다. PDMS는 고온에서 SiO_2 로 이루어진 재(ash)가 실리콘 고무 표면에 발생하여 공기의 유입을 차단하여 화염이 번지는 것을 막을 수 있어 내화재료로 적합하다.^{6,8}

하지만, 우수한 열적 안정성을 지닌 실리콘 고무는 쉽게 붙에 타기 때문에 내화 성능을 향상시킬 수 있는 필러를 충전할 필요가 있다. Aluminium trihydroxide(ATH)와 magnesium dihydroxide(MDH)는 유해하지 않고 실리콘 고무에 충전하면 내화 성능이 향상되며 실리콘 고무의 연소를 억제할 수 있다고 알려져 있다. 그러나 ATH, MDH는 60 wt% 이상의 고함량을 실리콘 고무에 충전해야 충분한 내화 성능을 보이는 문제가 있다. 그러므로 기존의 ATH, MDH를 대체할 수 있는 내화 필러 및 하이브리드 실리콘 고무 복합소재에 대한 연구가 진행되고 있다.⁹⁻¹³

규회석(wollastonite, W)의 조성은 CaSiO_3 이며 녹는점이 1500 °C 이상의 결정성 물질이다. 1000 °C 이상의 고온에서도 형태가 변하지 않고 실리콘 고무와 상호작용할 수 있어 무기계 내화 필러로 사용되고 있다.¹⁴ 실리콘 고무에 충전하면 분산이 잘 되기 때문에 규회석을 충전한 실리콘 고무 복합체는 기계적 강도가 우수하다.¹⁵⁻¹⁷ 육각형의 판상 구조결정의 운모(mica, M)는 녹는점이 700~1000 °C이며 조성의 80%가 SiO_2 와 Al_2O_3 로 되어 있다. 운모는 녹는점이 높고 SiO_2 로 이루어져 있어 실리콘 고무와 상호작용이 가능해 내화재료로 사용되고 있다.¹⁸ 미네랄 섬유(mineral fiber, F) 또한 조성의 80%가 SiO_2 와 Al_2O_3 로 되어 있다. 때문에 미네랄 섬유를 충전한 실리콘 고무는 산소 존재 하의 1000 °C 이상에서 실리카(SiO_2) 입자를 생성하며, 이 실리카 입자들이 백금의 촉매 작용에 의하여 미네랄 섬유와 결합하여 세라믹 층을 형성한다. 미네랄 섬유는 녹는점이 높아 고온의 화염에 타지 않으며 실리콘 고무에서 기인한 실리카와 결합하여 만들어진 세라믹 층이 실리콘 고무 복합체 내부로 화염의 확산을 막아주기 때문에 내화성능이 우수하여 무기계 내화재료로 사용할 수 있다.¹⁹ 표면의 세라믹 층은 우수한 기계적 강도를 나타내어 화재가 발생했을 때 건축물의 붕괴 등의 외부 충격에 의한 피해를 완화하여 화재로 인해 붕괴 사고가 발생했을 때 인명 피해를 줄일 수 있다.²⁰⁻²²

본 논문에서는 실리콘 고무 복합체의 내화성능을 향상시키기 위해 팽창질석(expanded vermiculite, EV)과 팽창흑연(expandable graphite, EG)을 추가로 충전하였다. 질석은 다공성 물질로 800 °C에서 8~30배로 팽창하며 이렇게 팽창한 질석을 팽창질석이라 한다. 팽창질석은 생체에 무해하고 저렴하여 건축재료로 널리 사용된다. 본 논문에서는 고온에서 팽

창된 질석을 파우더로 만들어 실리콘 고무에 충전하였다. 팽창흑연은 저렴하고 내화 성능이 우수하여 차세대의 팽창 첨가제로 각광받고 있다. 팽창흑연은 흑연을 산 처리하여 만드는데 산 처리된 흑연의 결정구조에 질산이나 황산 등이 첨가된다. 첨가된 물질은 열을 받아 부피가 증가하며 이로 인해 팽창흑연이 수직으로 팽창할 수 있게 된다. 이렇게 수직으로 팽창한 팽창흑연은 부피가 커지면서 화염을 막아주며 팽창하면서 생긴 공극이 단일 성능을 향상시킨다. 또한 팽창흑연이 팽창하면서 외부의 공기를 차단하여 실리콘 고무 복합체 표면에 재를 형성한다. 이렇게 만들어진 공극과 재 층은 실리콘 고무 복합체 내부의 연소를 억제하므로 팽창흑연은 내화 및 단일 재료로 널리 사용된다.²³⁻²⁵

본 연구에서는 규회석, 운모, 미네랄 섬유를 실리콘 고무에 40 phr, 팽창흑연 또는 팽창질석을 5 phr 충전하여 90분간 가스 토치 화염 시험을 진행하여 시험편의 화염이 직접적으로 닿는 하부(lower face), 하부의 반대편인 상부(upper face)의 온도를 측정하여 실리콘 고무 복합체의 내화 성능을 비교하였다.

또한 실리콘 고무 복합체의 thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction (XRD), rubber process analyzer(RPA), universal testing machine(UTM)을 통하여 3 종류의 내화 필러와 2 종류의 팽창재료를 충전한 실리콘 고무 복합체의 내화 성능, 열적 안정성, 표면특성, 결정성, 가교거동, 기계적 특성을 분석하였다.

실 험

재료. 실리콘 고무는 Grace Continental Korea Ltd.에서 제조한 TS333/45를 사용하였으며, 이는 분자량 600000 g/mol의 비닐계 실리콘(PDMS) 검이다. 무기 내화 필러는 Dongyang M&M Industry Co., Ltd.의 규회석, RexM의 운모, KCC의 미네랄 섬유를 사용하였다. 규회석은 밀도가 2.2~2.9 g/cm³이며 입자 크기는 6~10 μm이었으며, 운모의 밀도는 2.75~3.2 g/cm³이며 입자 크기는 10~20 μm이다. 미네랄 섬유의 밀도는 2.5~2.6 g/cm³이다. 팽창재료로 Sinsung Mineral의 팽창질석과 Samjung C&G의 팽창흑연을 사용하였다. 팽창질석의 밀도는 3.8~4.3 g/cm³이며 입자 크기는 10~20 μm, 팽창흑연의 밀도는 2.0~2.4 g/cm³이며 입자 크기는 150~200 μm이다. Akzo Nobel의 2,4-dichlorobenzoylperoxide(DCBP)가 경화제로 사용되었다.

시험편. 실리콘 고무 100 phr, 경화제 1.2 phr, 산화방지제 0.5 phr, 무기계 필러 및 미네랄 섬유 필러는 40 phr을 two roll mill을 이용하여 배합하였고 추가로 팽창재료를 5 phr 첨가하였다. 무기계 필러 및 미네랄 섬유 필러, 팽창재료의 배합은 Table 1에 나타나 있다. 이후 배합된 실리콘 고무를 자동프레스(10 ton)로 120 °C, 5분 동안 press molding을 이용해 150 mm×150 mm×2 mm의 sheet를 제작하였다.

Table 1. Formulations of Fire-proof Silicone Rubber Composites

Sample code	Composition (phr)							
	Silicone rubber	Pt catalyst	Curing agent	Wollastonite	Mica	Mineral fiber	Expandable materials	
							Expanded vermiculite	Expandable graphite
W1				40	-	-	-	-
W2				40	-	-	5	-
W3				40	-	-	-	5
M1				-	40	-	-	-
M2	100	0.2	1.2	-	40	-	5	-
M3				-	40	-	-	5
F1				-	-	40	-	-
F2				-	-	40	5	-
F3				-	-	40	-	5

시험분석. 가스 토치 화염시험: 시편 두께 2 mm의 시험편 sheet를 1300 °C의 가스 토치 화염으로 중앙 부분을 태우고 일정 시간 마다 상부와 하부의 온도를 측정하여 내화 성능을 테스트하였다.

표면 특성: 전자주사현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300SE)으로 실리콘 복합체의 내화 성능 테스트 전후의 단면을 비교하였다. 샘플은 진공증착방식으로 백금을 코팅하여 전처리를 하였다.

결정성 분석: 실리콘 복합체의 내화테스트 후 결정성을 X-ray diffraction(XRD, Rigaku D'MAX-2500)을 사용하여 분석하였다.

열적 특성: 실리콘 고무 복합체를 경화한 후 10~20 mg으로 열적 특성을 분석하였다. 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하여 질소분위기에서 40~900 °C까지 승온 속도 10, 15, 20 °C/min로 열적 특성을 분석하였다. 활성화 에너지는 Horowitz-Metzger equation을 이용하여 계산하였다.¹⁵

$$\ln \left[\ln \frac{w_0 - w_f}{w_t - w_f} \right] = \frac{E_{ac} \theta}{RT_m^2} \quad (1)$$

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

기계적 특성: 기계적 특성으로 인장강도, 파단신율, 인열강도, 경도, 비중을 분석하였다. 인장강도, 파단신율, 인열강도는 universal testing machine(UTM, DUT-2TC, 대경엔지니어링)을 사용하여 인장속도 500 mm/min으로 측정하였다. 인장강도 시험은 KS M 651B의 아령형 3호 규격으로 시편을 제

작하였고 인열강도 시험은 KS M 651B의 B type 규격으로 시편을 제작하였다. 경도시험은 KS M ISO 7743에 의해 원기둥 모양으로 시편을 제작하여 KS M 651 B에 의한 시험 방법으로 스프링 경도계(Shore A type)를 사용하여 경도를 측정하였다. 비중은 전자비중측정기(MD-300S, ALFAMIRAGE)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 토론

내화 성능 테스트. Figure 1은 2 mm 두께의 150 mm×150 mm sheet에 가스 토치로 중앙에 화염(약 1300 °C)을 가하고 난 후 sheet를 촬영한 것이다. Figure 2는 Figure 1의 가스 토치 화염시험을 하면서 sheet의 상단과 하단의 온도를 측정한 것이며 Table 2는 Figure 1의 실험 결과와 Figure 2의 상부와 하부의 온도차이인 ΔT 를 표로 정리한 것이다.

Figure 1과 Table 2를 보면 규회석, 운모, 미네랄 섬유 모두 실리콘 고무와 세라믹화가 진행되었음을 확인할 수 있었다. 또한 실리콘 고무 복합체는 가스 토치 화염 테스트 이후 갈라짐과 균열이 발생하는데 팽창후연을 첨가한 실리콘 고무 복합체는 갈라짐과 균열이 발생하지 않았다. 이는 팽창후연이 첨가된 실리콘 고무 복합체의 경우, 복합체의 표면에서 1차적으로 300 °C 부근의 팽창후연의 팽창 특성으로 인해 열과 공기가 내부로 전도되는 것을 효과적으로 차단하여 복합체 내부 연소를 억제하여 균열이 발생하지 않았다고 여겨진다. 따라서 팽창후연을 첨가한 3종의 복합체에서 내화 성능이 향상되어 90분간의 가스 토치 내화 테스트를 모두 통과하였다. 한편, 미네랄 섬유를 첨가한 실리콘 고무 복합체의 경우 표면에 세라믹화가 효과적으로 진행되면서 팽창 재료의 첨가와 상관없이 90분간의 내화테스트를 통과하였다.

Table 2의 상부와 하부의 온도차이 ΔT 를 비교하면 팽창질

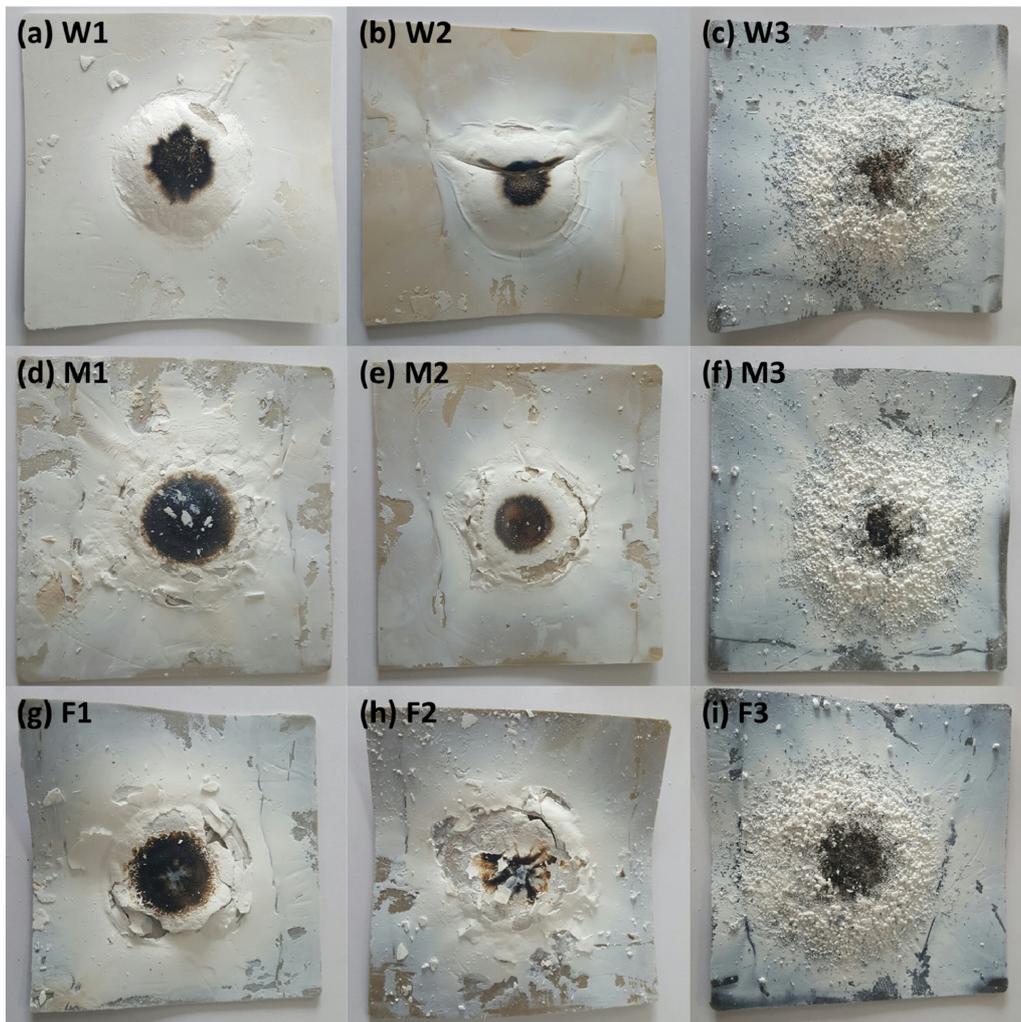


Figure 1. Digital images of silicone rubber composites containing fire-proof fillers and expandable materials after gas torch flame test.

Table 2. Results of Silicone Rubber Composites Containing Fire-proof Fillers and Expandable Materials after Gas Torch Flame Test

Pro.	Sam.	W1	W2	W3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
Ceramization		O	O	O	O	O	O	O	O	O
Crack		O	O	X	O	X	X	O	O	X
Ash of expandable materials		X	X	O	X	X	O	X	X	O
ΔT (°C)		452	411	454	437	425	503	360	374	434
Results		X	X	O	X	O	O	O	O	O

석을 첨가한 W2, M2, F2는 다른 비교군들에 비해 ΔT 가 41~153 °C 낮았으며 복합체의 단일 특성을 다소 낮추는 효과를 주었다. 하지만, 팽창후연을 첨가한 실리콘 고무 복합체는 다른 비교군들에 비해 ΔT 가 최대 74 °C 더 높아 단일 성능이 다른 비교군들에 비해 가장 우수하였다. 따라서 팽창후연을

첨가한 실리콘 고무 복합체의 단일 성능이 팽창질석을 첨가한 실리콘 고무 복합체보다 우수하다는 것을 확인하였다.

결론적으로 미네랄 섬유는 규회석과 운모보다 실리콘 고무에 우수한 내화 성능을 부여하였으며 Table 2의 ΔT 의 실험 결과를 통해서 실리콘 고무에 팽창후연을 첨가하는 것이 팽

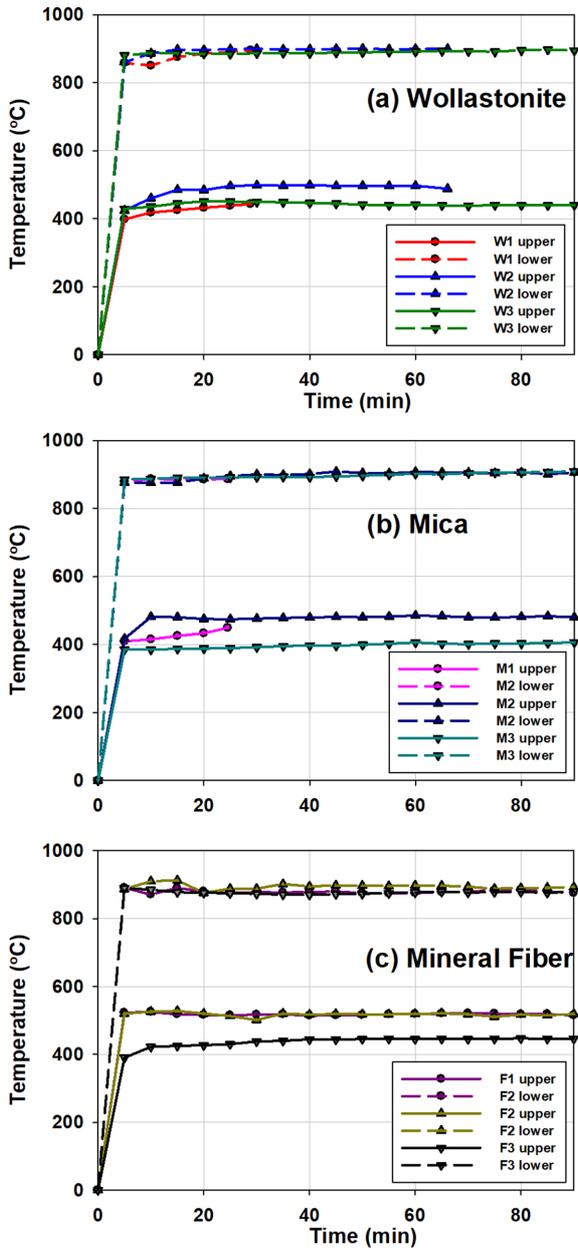


Figure 2. Heat insulation properties of fire-proof fillers/silicone rubber composites.

창질석을 첨가하는 것보다 내화 성능과 단열 성능을 더 향상시킨다는 것을 알 수 있었다. 이는 팽창흑연이 고온의 열에 의해 팽창하면서 표면에 1차적으로 재 층을 형성하여 복합체 내부로 화염의 확산을 억제하고 단열층으로서 역할도 해주기 때문에 내화 성능을 향상시키는 첨가재료로 적합하다는 것을 알 수 있다.

열적 특성 및 열 분해 활성화 에너지. Figure 3은 실리콘 고무 복합체에 내화 필러 및 팽창재료의 첨가에 따른 TGA curve의 변화를 나타낸 것이다. 팽창흑연을 첨가한 W3, M3,

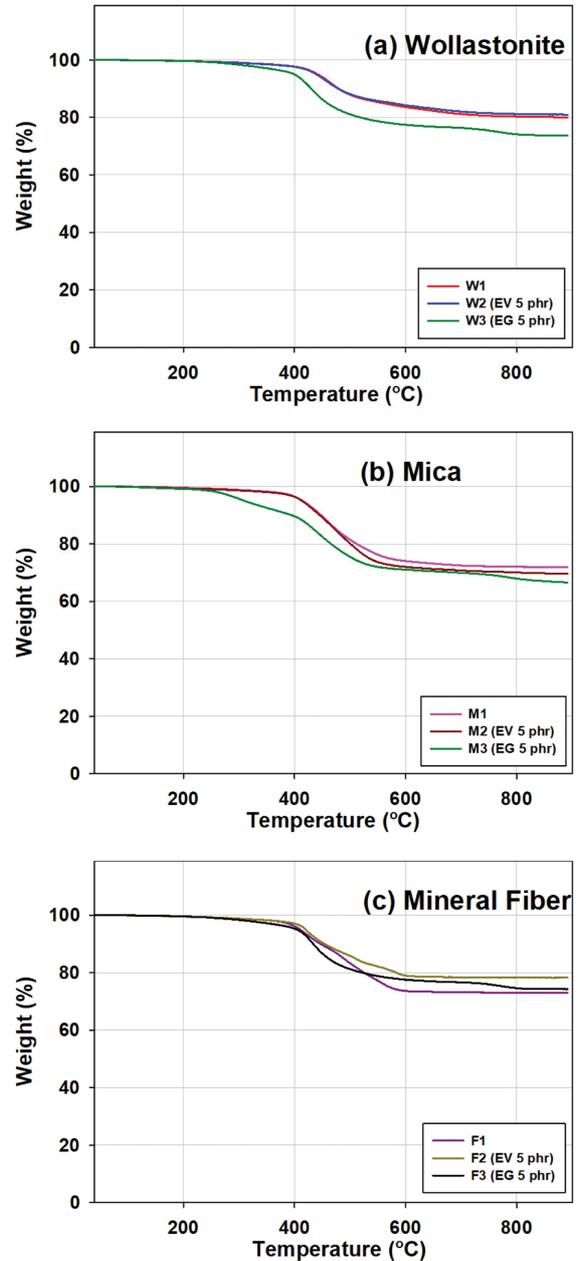


Figure 3. TGA curves of fire-proof fillers/silicone rubber composites analyzed in nitrogen.

F3 3종의 복합체의 경우 200~400 °C에서 팽창흑연의 분해 및 팽창이 일어났음을 확인할 수 있다. 이는 팽창흑연이 복합체 표면에 1차적으로 단열층을 형성하는 내용과 일치하고 있다. 팽창질석의 경우 800 °C 온도 범위에서 팽창된 상태로 내화 성능을 부여하는 필러로 작용한다. 그러므로 W2, M2, F2 복합체의 TGA 그래프 상에서 팽창질석의 열 팽창 여부를 확인할 수 없었다.

실리콘 복합체의 승온 속도별 데이터와 Horowitz-Metzger

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

Pro.	Sam.	W1	W2	W3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
T_m (°C)		465.7	439.6	436.7	459.1	448.2	440.8	443.9	444.3	427.3
Slope (10^{-2})		1.114	1.082	1.043	1.116	1.120	0.998	1.282	1.080	1.069
E_{ac} (kJ/mol)		50.6	46.3	43.0	49.7	48.5	42.4	54.8	46.0	43.7

Table 4. Average Vulcanization Properties and Modulus of Fire-proof Fillers/Silicone Rubber Composites

Sample	W1	W2	W3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
ML (dNm)	0.554	0.517	0.508	0.518	0.600	0.580	0.689	0.745	0.686
MH (dNm)	5.104	4.912	4.542	4.161	4.344	4.119	5.191	5.206	5.077
ΔM	4.55	4.395	4.034	3.643	3.744	3.539	4.502	4.461	4.391
t_{90} (sec)	51.0	50.4	48.6	46.8	45.0	43.2	51.0	54.0	48.6
Tensile strength (MPa)	6.28	6.43	4.72	5.63	5.30	4.14	4.06	3.93	3.63

equation을 이용하여 활성화 에너지를 계산하였다. W_0 , W_i , W_f , E_{ac} , R , T_m 각각은 샘플의 초기 무게(g), 열 분해 후의 최종 무게(g), 각 온도별 무게(g), 활성화 에너지(kJ/mol), 기체상수 (8.31 J/mol·K), 열 분해 속도(°C/min)가 가장 높을 때의 온도로 정의한다. Horowitz-Metzger equation에서, θ 는 $\theta = T_m - T$ 로 정의한다. Table 4의 T_m 데이터를 이용하여 9종의 실리콘 고무 복합체의 $\ln[\ln(W_0 - W_f/W_i - W_f)]$ 값을 Y축으로, θ 를 X축으로 단순선형회기분석법(simple linear regression analysis)을 이용하여 활성화 에너지 E_a 를 구한 평균을 Table 3에 수록하였다.

활성화 에너지는 열 분해 시 필러와 고분자와의 상호작용이 클수록 크게 나타난다. Table 3에서 W1, M1, F1 3종의 복합체를 비교했을 때, F1 복합체의 활성화 에너지가 54.8 kJ/mol로 가장 높았다. 이는 F1이 팽창재료가 첨가되지 않은 복합체 중에서 가장 좋은 내화 성능을 보여준 Figure 1의 실험 결과와 일치하고 있다. 그러나 실리콘 고무에 팽창 재료가 충전되면 열 분해 온도 T_m 과 활성화 에너지 E_a 가 모두 하락하였다. 팽창재료는 열을 받아 팽창하면서 에너지를 소모하기 때문에 팽창후연이 충전된 실리콘 고무를 활성화 에너지는 감소하게 된다. 또한 표면이 개질되지 않은 팽창후연은 고분자와 상호작용하기 어렵기 때문에 실리콘 고무를 열 분해 온도 T_m 및 활성화 에너지 E_a 가 감소하게 된다.²⁶

표면 특성 및 결정성 분석. Figure 4(a)의 가스 토치 내화 테스트 이후(오른쪽) SEM 이미지에서 규회석은 녹는점이 1300 °C 이상이므로 그 형태나 결정성을 확인할 수 있다. 또한 Figure 6(a)에서도 내화 성능 테스트를 한 후의 W1, W2, W3 시편 모두 규회석의 결정성을 확인할 수 있고 세라믹화가 진행되었음을 알 수 있었다.

Figure 4(b)에서 내화 성능 테스트 전후를 비교하면 규회석과는 달리 테스트 후에는 운모 입자를 확인하기 어려우며

Figure 6(b)에서도 M1, M2, M3 모두 운모의 결정성이 미약하게 나타나 세라믹화는 진행하지만 규회석과 미네랄 첨가에 비해 그 정도가 덜하다는 것을 알 수 있었다.

미네랄 첨가는 녹는점이 1000 °C 이하이며 Figure 4(c)를 보면 내화 성능 테스트 전에는 미네랄 첨가의 모습이 확연히 보이지만 테스트 후에는 첨가의 모습이 전혀 보이지 않았다. 대신에 실리콘 고무 복합체 단면에 공극을 관찰할 수 있어 이 공극들이 내화 성능과 단열 성능을 향상시켰다고 할 수 있다. Figure 6(c)의 XRD 분석에서도 본래 미네랄 첨가에서는 결정성을 찾을 수 없지만 내화 성능 테스트를 거친 F1, F2, F3에서는 미네랄 첨가에서는 볼 수 없던 결정성을 보여 주며 이를 통해 실리콘 고무에 첨가한 미네랄 첨가가 내화 테스트 이후 복합체를 형성하면서 결정성이 변형 및 세라믹화가 진행되었음을 알 수 있다.

Figure 4(d), (e)를 비교해보면 내화 성능 테스트 이후 팽창 재료에 의해 실리콘 고무 복합체 단면에 공극이 생겼음을 알 수 있다. 실리콘 고무에 첨가한 팽창후연이 1300 °C가 넘는 화염에 의해 실리콘 고무 복합체에서 공극을 만들었고 이것이 내화 성능을 향상시켰다고 할 수 있다. 다만, 팽창재료가 실리콘 고무 대비 5 phr의 소량만 첨가하였기 때문에 Figure 6(a)~(c) 모두 내화 성능 테스트 이후에는 팽창질석과 팽창후연의 결정성을 확인할 수 없었다. XRD 분석을 통해서 내화 테스트 전과 후의 결정성화로 세라믹화를 확인하였고 표면과 SEM 분석을 통해 내화테스트 후 생성된 공극을 확인하였다. 내화능력이 좋은 실리콘 고무는 내화 테스트 전후에 결정성 변화가 있고 표면에 재 층이 형성되며, 단면에 공극이 형성되었다.

가교거동 특성 분석. 내화 필러가 실리콘 고무에 충전되면 실리콘 고무를 가공이 어려워진다. 이는 실리콘 고무와 내화 필러간의 상호작용과 가교특성 때문이며 이를 확인하기 위해

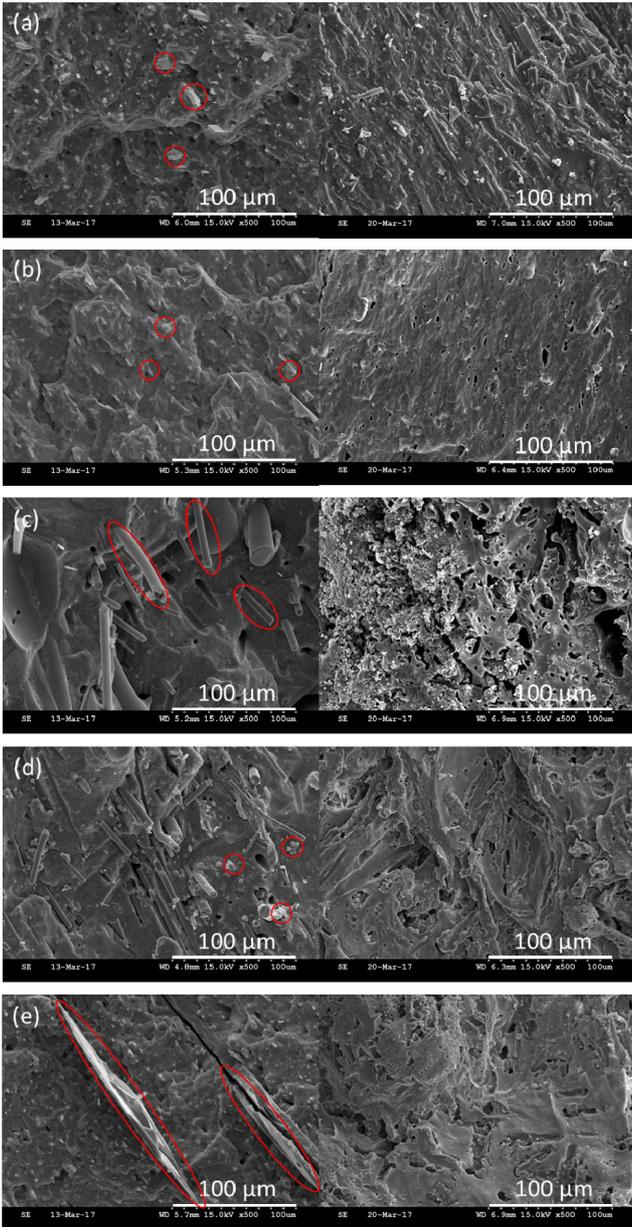


Figure 4. SEM images of fire-proof fillers/silicone rubber composites (left) and after gas torch flame test (right): (a) W1; (b) M1; (c) F1; (d) F2; (e) F3.

실리콘 고무 복합체를 RPA를 이용해 120 °C에서 6분간 가교 특성을 분석하였다. Figure 5와 Table 4에 그 결과를 정리하였다. 9종의 실리콘 복합체들은 가교 초기에 경화제 DCBP로 인해서 실리콘 고무의 미끄러짐(slip)이 발생, 초기 점도가 낮아지며 ML값이 나타나고 있다. 가장 높은 Torque를 나타낸 복합체는 F2이며 미네랄 함유가 함유된 F1, F2, F3 실리콘 고무 복합체는 인장강도 시험편이 파단될 때 힘의 크기는 상대적으로 낮지만 MH가 가장 컸다.

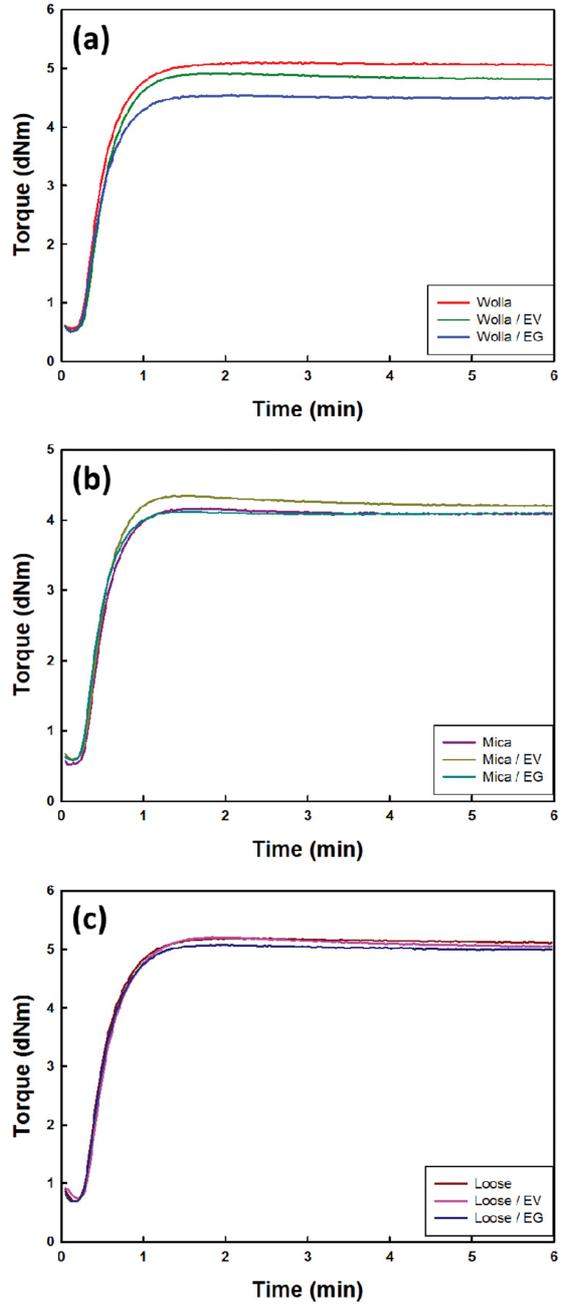


Figure 5. Rheographic curves of fire-proof fillers/silicone rubber composites.

팽창후연이 충전되면 MH와 ΔM 이 낮아진 것을 확인하였고 이는 팽창후연의 입자크기가 내화 필러에 비해 10-15배 커서 팽창후연이 실리콘 고무와 상호작용을 못 하기 때문이다. 또한 최적의 경화시간을 보여주는 t_{90} 은 팽창후연을 충전하면 더 빨라지는 것으로 나타났다. 팽창후연이 충전된 복합체는 열전도율이 증가하기 때문에 팽창후연이 충전된 실리콘 고무는 가교를 위해 가하는 열의 전달이 증가하여 최적 경화

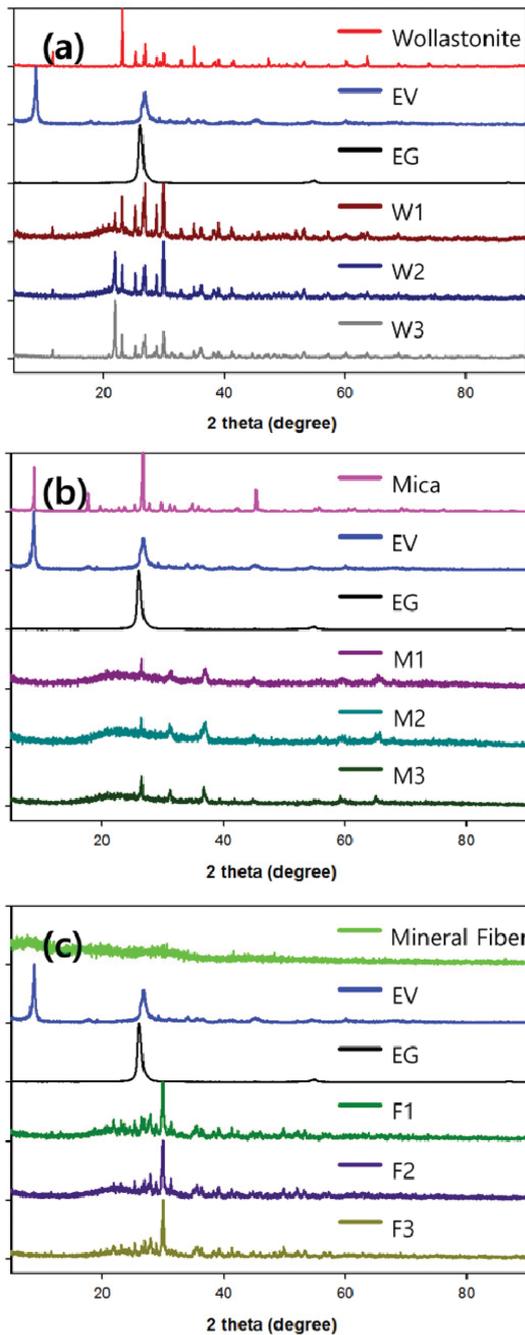


Figure 6. XRD analysis of silicone rubber composites after gas torch flame test.

시간이 감소되었다고 할 수 있다.²⁷

실리콘 고무 복합체의 기계적 특성. Figure 7은 무기계 내화 필러의 인장, 인열, 신장률을 보여주며 규회석을 첨가한 실리콘 고무 복합체는 운모, 미네랄 섬유를 첨가한 실리콘 고무 복합체보다 인장강도와 인열강도가 가장 높았다. 그리고 실리콘 고무에 팽창질석을 첨가하면 인장강도와 인열강도 등

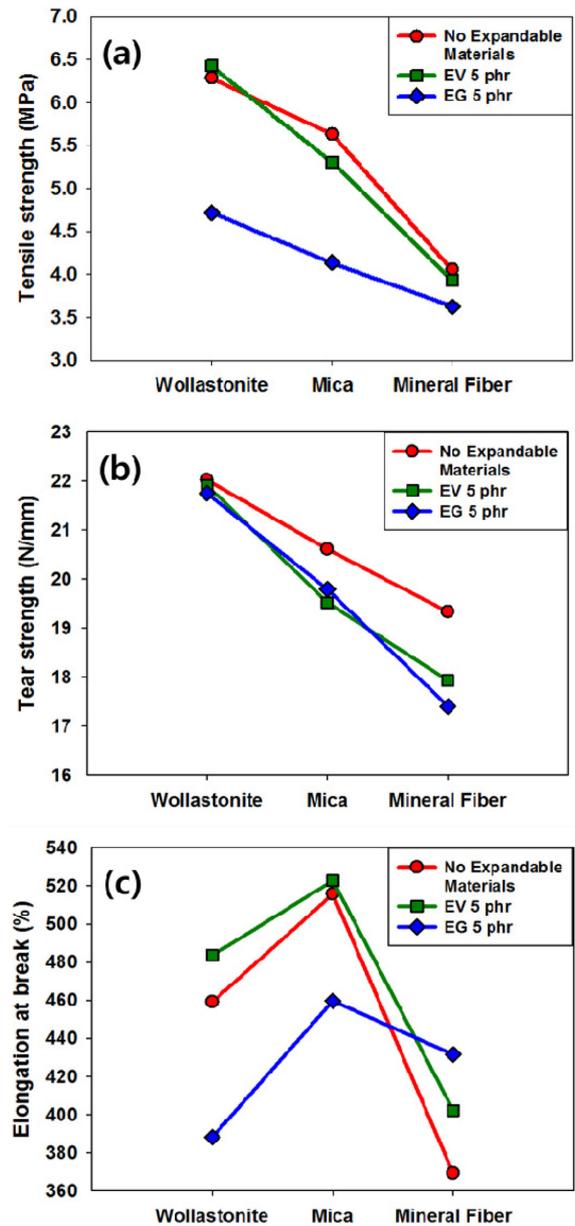


Figure 7. (a) Tensile strength; (b) tear strength; (c) elongation at break of silicone rubber composites containing fire-proof fillers.

의 기계적 강도에 큰 변화를 주지 않았다. 반면에, 실리콘 고무에 팽창흑연을 첨가하면 다른 비교군들에 비해서 기계적 강도가 다소 하락하였다. Figure 7(a)를 보면 인장강도의 경우 팽창흑연을 첨가한 경우에 다른 비교군들보다 소폭 떨어지며 Figure 7(b)에서 인열강도는 팽창재료를 첨가하면 소폭 하락하였다.

규회석은 CaSiO₃의 조성으로 Si가 실리콘 고무와 상호작용을 할 수 있기 때문에 규회석을 첨가한 실리콘 고무의 기계적 강도가 다른 무기 필러를 첨가한 실리콘 고무에 비해

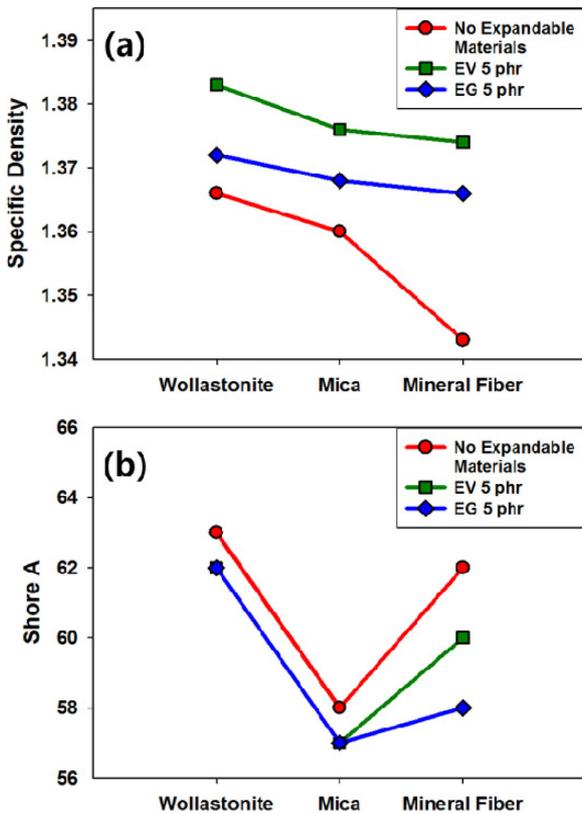


Figure 8. (a) Specific densities; (b) hardness of silicone rubber composites containing fire-proof fillers.

상대적으로 우수할 수 있었다. 팽창질석은 입자가 작고 SiO_2 (38~46%)를 함유하고 있기 때문에 실리콘 고무와 상호작용을 할 수 있어 기계적 강도가 유지된다. 반면에, 팽창흑연은 입자 크기가 150~200 μm 로 다른 무기계 필러와 비교해 10배 이상 크고 작용기가 없어 실리콘 고무와 상호작용을 할 수 없다. 그 결과로 실리콘 고무와의 상호작용이 약해 기계적 강도가 소폭 하락한다.

Figure 8(a)에서 팽창질석을 첨가한 실리콘 고무 복합체가 팽창흑연을 첨가한 것보다 비중이 크며 Figure 8(b)에서 규회석, 미네랄 섬유, 운모 순으로 경도가 높고 팽창재료를 첨가한 실리콘 고무 복합체는 팽창재료를 넣지 않은 실리콘 고무에 비해 경도가 낮았다.

결과적으로 무기 필러 중에서는 규회석이, 팽창재료 중에서는 팽창질석을 첨가하는 것이 실리콘 고무와 상호작용할 수 있어 실리콘 고무 복합체의 기계적 강도가 우수하였다.

결 론

이번 연구에서는 실리콘 고무의 내화 성능을 부여하기 위해 3가지 무기계 내화 필러와 2종의 팽창재료를 충전하였다. 9가지 복합체의 열적 안정성 및 물리적 특성을 가스 토

치 화염시험, TGA, 만능재료시험기를 이용해 비교 및 분석을 하였고 이를 통해 몇 가지 결론을 낼 수 있었다.

첫 번째, 3가지 무기계 내화 필러 중 미네랄 섬유는 비교군인 규회석, 운모와 달리 팽창재료의 첨가없이도 90분간의 가스 토치 화염시험에서 중앙부가 화염에 의해 관통되지 않았다. 이를 통해 미네랄 섬유가 충전된 실리콘 고무 복합체의 우수한 내화 성능과 열적 안정성을 확인하였다. 또한 팽창흑연은 가스 토치 화염시험에서 화염이 닿는 부분에 두꺼운 재 층을 형성하여 단일 및 내화성능을 향상시켰다.

두 번째, SEM에 의한 표면 특성 분석을 통해서 미네랄 섬유와 팽창재료는 내화테스트 이후 단면에 단일 성능과 내화 성능을 향상시켜주는 공극이 생성되었음을 확인하였다. 또한 XRD를 이용한 결정성 분석에서 1300 °C의 화염에 의해서 규회석과 미네랄 섬유는 내화 테스트 전후 결정성의 변화가 뚜렷하게 나타나 무기 내화 필러와 실리콘 고무가 상호작용을 통해 세라믹화가 진행되었음을 확인하였다. 결론적으로 재 층과 공극의 형성 및 결정성의 변화(세라믹화)와 3가지 조건을 모두 충족해야 내화성능이 우수한 실리콘 고무 복합체라고 할 수 있다.

세 번째, 규회석과 팽창질석은 실리콘 고무와 상호작용을 할 수 있어 규회석과 팽창질석이 충전된 실리콘 고무 복합체의 기계적 강도가 우수하였다. 팽창흑연은 입자의 크기가 매우 크고 표면에 작용기가 없어 실리콘 고무와의 상호작용이 약해 팽창흑연이 충전된 실리콘 고무 복합체는 기계적 특성이 소폭 하락하였다.

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

참 고 문 헌

1. Y. J. Kwon, *J. Korea. Concrete Inst.*, **17**, 3 (2005).
2. H. J. Seo, S. M. Kim, D. W. Son, and S. B. Park, *J. Korean Soc. Living Environ. Sys.*, **20**, 4 (2013).
3. S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J. Lopez-cuesta, and F. Ganachaud, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 465 (2009).
4. R. Jana, G. Nando, and D. Khastgir, *Plast. Rubber Compos.*, **32**, 1 (2003).
5. J. L. Zhuo, J. Dong, C. M. Jiao, and X. L. Chen, *Plast. Rubber Compos.*, **42**, 239 (2013).
6. A. Genovese and R. A. Shanks, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 2 (2007).
7. C. R. Yoon, J. H. Lee, D. S. Bang, I. Y. Jang, J. P. Won, and W. Y. Park, *Elastom. Compos.*, **45**, 87 (2010).
8. Y. Xiong, Q. Shen, F. Chen, G. Luo, K. Yu, and L. Zhang, *Fire. Mater.*, **36**, 4 (2012).
9. J. Liang, *Polym. Bull.*, **68**, 3 (2012).

10. L. Haurie, A. I. Fernández, J. I. Velasco, J. M. Chimenos, J. M. L. Cuesta, and F. Espiell, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 6 (2007).
11. G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. de Lazzaro, and M. Zammarano, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 00 (2001).
12. B. Schartel, U. Knoll, A. Hartwig, and D. Pütz, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 4 (2006).
13. M. Lewin, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 3 (2001).
14. D. Oh, G. Lee, and B. Cho, *Proceeding of Korea Concrete Inst.*, **5**, 175 (2012).
15. K. Mallikarjun, *J. Chem.*, **1**, 2 (2004).
16. T. Yokoshima and T. Kitamura, US Patent 5326806 (1994).
17. W. George, *Handbook of fillers*, 3rd Edition, ChemTec Publishing, Toronto, 2010.
18. S. Park, H. Song, S. Kang, and S. Shin, *Proceeding of Korea Concrete Inst.*, **5**, 243 (2015).
19. H. Ryu, S. Cho, Y. Kim, S. Baeck, S. Jin, and S. Shim, *Polym. Korea*, **41**, 3 (2017).
20. K. Hayashida, S. Tsuge, and H. Ohtani, *Polymer*, **44**, 19 (2003).
21. L. Hanu, G. Simon, J. Mansouri, R. Burford, and Y. Cheng, *J. Mater. Process. Tech.*, **153**, 401 (2004).
22. G. Marosi, A. Marton, P. Anna, G. Bertalan, B. Marosfői, and A. Szép, *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 2 (2002).
23. B. Dittrich, K. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, and B. Schartel, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 8 (2013).
24. Z. Wang, E. Han, and W. Ke, *Corros. Sci.*, **49**, 5 (2007).
25. A. Karaipekli and A. Sari, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 5 (2010).
26. C. Kuan, W. Yen, C. Chen, S. Yuen, H. Kuan, and C. Chiang, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 7 (2008).
27. Q. Mu and S. Feng, *Thermochim. Acta*, **462**, 1 (2007).