



# 무기계 난연제를 첨가한 실리콘 고분자 내화재료의 제조 및 특성분석

윤창록·이종혁·방대석<sup>†</sup>·장일영\*·원종필\*\*·박우영\*\*\*

<sup>†</sup>금오공과대학교 고분자공학전공, \*금오공과대학교 토목공학전공,

\*\*건국대학교 사회환경시스템공학전공, \*\*\*동남이엔씨(주)

접수일(2010년 2월 24일), 수정일(1차: 2010년 3월 24일, 2차: 4월 19일), 게재확정일(2010년 6월 7일)

## Preparation and Characterization of Fire-Resistant Silicone Polymer Composites Containing Inorganic Flame Retardants

Changrok Yoon, Jonghyeok Lee, Daesuk Bang<sup>†</sup>, Jongpil Won\*,  
Ilyoung Jang\*\*, and Wooyoung Park\*\*\*

<sup>†</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,  
Yangho - dong, Gumi, Gyeongbuk, 730 - 701, Korea

\*Department of Civil Engineering, Kumoh National Institute of Technology,  
Yangho - dong, Gumi, Gyeongbuk, 730 - 701, Korea

\*\*Department of Civil and Environmental System Engineering, Konkuk University,  
1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul, 143-701, Korea

\*\*\*Dong-Nam E&C Co. Ltd., 4F Dukam Bldg., 107 - 11 Garak-dong,  
Songpa - gu, Seoul, 138 - 160, Korea

(Received February 24, 2010, Revised March 24, 2010, April 19, Accepted June 7, 2010)

**요약** : 내화재료는 건축물에서 화재사고로부터 화염을 차단하기 위해 사용된다. 본 연구에서는 실리콘 고무에 무기계 난연제인 aluminium trihydroxide(ATH, Al(OH)<sub>3</sub>)와 magnesium dihydroxide(MDH, Mg(OH)<sub>2</sub>)를 첨가한 복합체를 기계적 교반으로 제조한 후 내화성능향상에 관한 연구를 진행하였다. 내화재료의 열 특성분석을 위해 TGA를 사용하였고, rheometer를 이용해 유변학적 분석을 하였다. 내화특성을 분석하기 위해 gas torch를 이용하였다. 본 연구를 통하여 ATH와 MDH가 첨가되면 실리콘 고무의 내화성능이 향상됨을 알 수 있었다.

**ABSTRACT** : The fire resistive materials are used to resist from fire accidents in the building. In this study silicone rubber/inorganic flame retardant composites were prepared by mechanical stirring method, using aluminium trihydroxide(ATH, Al(OH)<sub>3</sub>) and magnesium dihydroxide(MDH, Mg(OH)<sub>2</sub>) as synergistic fire-resistant additives. The thermal properties of the fire resistant composites were characterized by thermogravimetric analysis(TGA). In addition, rheological properties were observed by rheometer and fire-resistant properties were tested by gas torch. Through this study, we realized that the silicone rubber containing ATH, MDH increased the performance of fire-resistance.

**Keywords** : Silicone, Flame retardant, ATH, MDH, Thermal property, Rheological property, Flame test

### I. 서 론

화재는 콘크리트 구조물의 역학적 특성에 치명적 손상을 유발함으로써 구조물의 안전성을 급격하게 감소시킬 수 있다. 고강도 콘크리트가 화재와 같은 고온에 노출되며 급속한 온도 상승이 일어날 때, 자주 발생하는 폭렬은 심각한 단면 결손을 유발할 뿐만 아니라, 폭렬이 발생한 부위에서 철근 노출로 인해 구조물의 구조적 안전성에 치명적인 영향을 끼친다.<sup>1</sup>

특히 구조물의 대형화에 따라 화재발생 시 막대한 인적 및 물적 피해가 예상되며 이에 대한 내화구조의 필요성이 날로

증대되고 있다.

내화재료는 일반적으로 고온에서의 내화성이 우수한 무기질계 재료를 통칭한다. 건설 분야에서는 구조물 및 시설물을 보호하기 위한 내화피복재료를 의미하며 여타의 산업분야에서는 내화물을 의미한다. 내화재료는 특성상 단열성이 우수하고 강도의 저하가 적어 주요 구조부의 내력저하 방지를 위해 피복재료로 사용되며 콘크리트와 같이 구조재로 동시에 사용되는 경우도 있다. 내화재료는 무기질 성형판(석고보드 등), 모르타르, 콘크리트 등으로 대별되며 정형, 부정형 재료로 구분할 수 있다.<sup>2</sup>

실리콘 고분자는 특유한 유연성, 내화학적, UV 저항성, 난연성, 환경친화성, 무독성, 넓은 온도범위에서의 가용성과 안

<sup>†</sup> 대표저자 E-mail: dsbang@kumoh.ac.kr

정성을 지니고 있다. 이 특성들은 실란트 (Sealants), 개스킷 (Gaskets), 고무성형(Rubber moldings), 방열기능을 하기 위한 첨단 소재로 응용이 되고 있다. 이 중 열안정성이 우수한 poly(dimethyl siloxane)(PDMS) 타입의 고분자는 건설, 전기, 운송 산업 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. PDMS가 열분해를 하게 되면 연소되는 고분자 표면에 무정형실리카(SiO<sub>2</sub>)가 형성되는데, 이 생성물 재는 고분자와 열원사이의 방어막 역할을 하여 이차 열원으로부터 공급되는 열을 차단하고, 산소의 유입을 막는다.<sup>3,4</sup>

상기에 언급한 난연 효과의 상승을 위해 고분자를 개질시키거나 난연 기능을 하는 첨가물을 혼합하는 연구도 각광을 받고 있다.<sup>5,6</sup>

난연제란 연소하기 쉬운 성질을 가진 재료에 할로젠, 인, 질소, 수산화금속화합물 등의 난연성부여 효과가 큰 화합물을 첨가함으로써 발화를 지연시키고, 연소의 확대를 막아주는 물질이다. 1960년대부터 일부 선진국을 중심으로 연구가 시작되었는데, 최근에는 단순한 난연효과 이상으로 환경과 인체에 대한 안정성을 고려하여 연구 및 개발이 이뤄지고 있다.<sup>7</sup>

내화재료의 내화성능 향상에 관한 연구를 위해 위와 같은 자료에 근거하여 재료를 선정하였으며, 건축 및 토목구조 분야에서 사용되는 내화재료로 적용하기 위해 콘크리트의 폭발 현상을 예방하기 위한 재료의 열분해 특성, 화염에 의한 연소 특성, 유연학적 특성을 중심으로 연구하였다.

## II. 실험

### 1. 재료

#### 1.1 실리콘 고무

실리콘 고무는 methylhydrosilane(Part A)과 hydrosilane(Part B)이 1:1 중량비로 구성되어 있으며 실리카가 30 wt%가 함유된 국내 HRS사의 HR-PS-120 제품을 구입하여 사용하였다. 주재인 Part A는 비닐 그룹을 가진 PDMS이고, 경화제인 Part B는 활성수소기를 가진 PDMS 가교제로 구성되어 있다. Silicone의 가교반응은 경화제의 활성수소가 주재의 vinyl group을 공격하는 부가반응(Hydrosilylation)에 의해 이루어진다.

#### 1.2 난연제

ATH(Aluminium trihydroxides)는 순도 99.8% 이상, 평균입자경이 8 μm인 케미존사의 제품을 사용하였고, MDH(Magnesium dihydroxides)는 순도 97% 이상, 평균입자경이 0.9~1.0 μm인 신원화학사의 FLAMDANT<sup>TM</sup>을 사용하였다.

Table 1. Experimental Formulations

	Silicone rubber(wt%)	ATH(wt%)	MDH(wt%)
Silicone rubber	100	-	-
Silicone rubber/ATH(5)	95	5	-
Silicone rubber/ATH(10)	90	10	-
Silicone rubber/ATH(15)	85	15	-
Silicone rubber/ATH(20)	80	20	-
Silicone rubber/MDH(5)	95	-	5
Silicone rubber/MDH(10)	90	-	10
Silicone rubber/MDH(15)	85	-	15
Silicone rubber/MDH(20)	80	-	20

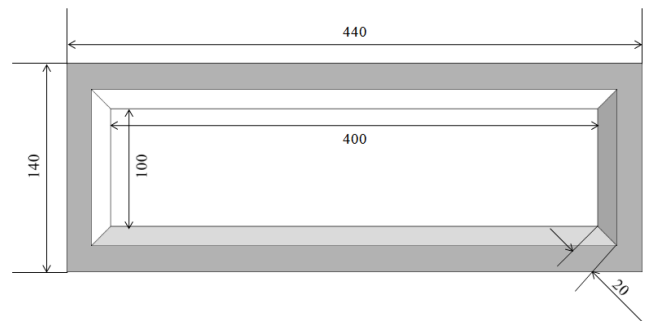


Figure 1. Shape of specimen used in this experiment.

### 2. 시편의 제조

본 실험에 사용한 시편은 Table 1의 조성으로 고분자와 난연제를 첨가한 후, mechanical stirrer를 사용하여 혼합하였다. 그 후 Figure 1에 보이는 것과 같은 400×100×20 mm 크기의 금형을 이용하여 상온에서 24시간 동안 경화시켰다.

### 3. 특성분석

#### 3.1 열 특성 분석

각각의 경화된 시료들을 20~30 mg 씩 채취하여 열분석을 실시하였다. 열 중량 분석기(TGA, Auto-TGA Q500, TA Instruments, United States)를 이용하여 질소분위기하에서 30 ~ 900 °C의 범위 내 20 °C/min의 승온 속도로 하여 열 특성을 분석하였다.

### 3.2 유변학적 특성 분석

유변학적 특성의 분석을 위해 레오미터(Stresstech rheometer, REOLOGICA Instrument AB, Sweden)를 사용하였다. Parallel plate mode(25 mm diameter, 1mm thick)에서 실온의 조건으로 시간에 따른 전단 탄성률 (G')을 분석하기 위하여 1 Pa의 stress를 가하면서 600초 동안 측정하였다.

### 3.3 화염시험

화염시험은 시중에서 일반적으로 구할 수 있는 gas torch를 이용하여 제조된 실리콘 고무 시편에 직접 화염을 가하는 방식으로 진행하였다. 이러한 실험방법은 시편을 실제 화재발생 시와 동일한 온도조건의 화염에 노출시켜 후면의 온도를 측정함으로써 콘크리트에 전달되는 온도를 분석하여 폭발현상의 발생 유·무를 예측할 수 있다. 200×100×20 mm의 시편에 gas torch를 10 cm의 거리에 위치시킨 후 뒷면에 온도센서를 설치하여 화염시험을 실시하였다(Figure 2). 이 때 뒷면으로 전달되는 최대온도와 평균온도를 1시간 동안 측정하였고 불꽃의 온도는 평균 1200 °C를 유지하였다. 실험에 사용한 gas torch의 분화구에서 10 cm 이격된 구간의 온도는 평균 약 1200 °C이며, 이것은 실제 화재발생시의 화염온도를 시뮬레이션 한 건축 및 토목구조물들의 내화시험용 RABT(Richtlinien für die Ausstattung und den Betrieb von Straßentunneln, 최대온도 1200 °C), ISO 834(최대온도 1030 °C)등의 온도-시간 곡선과 최대온도측면에서 대등한 가열조건이다.<sup>8</sup>

## III. 결과 및 고찰

### 1. 열 특성 분석

ATH와 실리콘 고무, 실리콘 고무 복합체의 열 중량 변화곡선을 Figure 3에 나타내었다. ATH의 경우 303 °C에서 열분해가 시작되어 371 °C에서 중량변화곡선의 기울기가 가장 큰 것을 볼 수 있다. 이 현상은 ATH가 열분해를 하면서 물 분자가

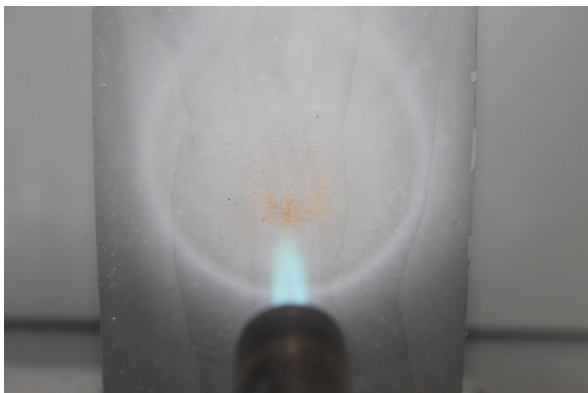


Figure 2. Flame test on the specimen.

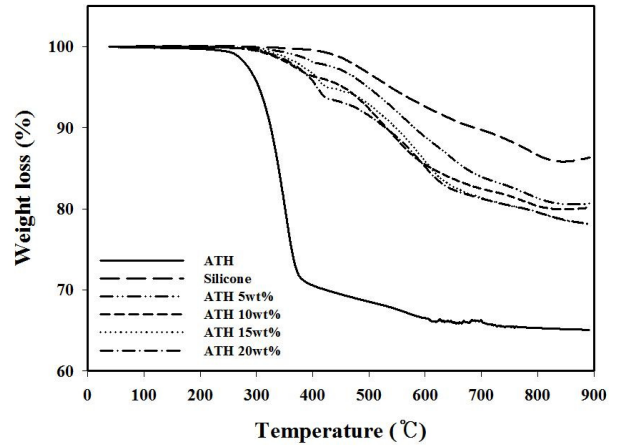
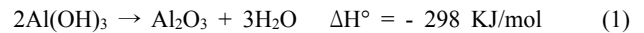


Figure 3. TGA curve of the aluminium trihydroxides, silicone rubber and silicone rubber/ATH composites under a nitrogen flow.

이탈하는 과정을 거치기 때문이며 ATH의 탈수반응경로는 아래의 식과 같다.



물 분자의 이탈로 인해 약 30%의 중량손실이 발생하게 된다.

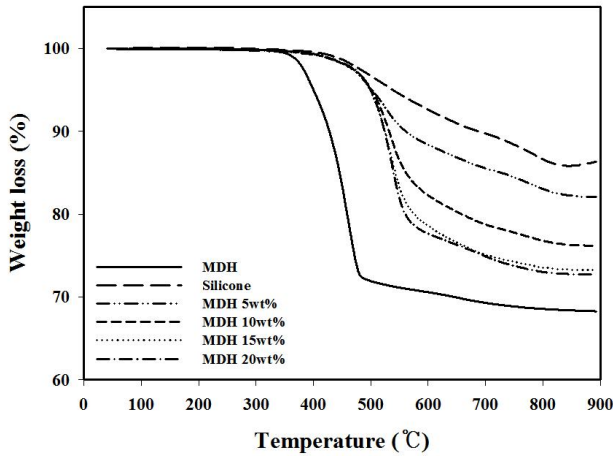
실리콘 고무의 열 특성을 보면 곡선이 세 가지 단계로 나타난다(Figure 3). 첫 번째 단계는 약 300 °C에서 나타나는데 실리콘 내부에 존재하는 저분자량의 올리고머가 분해되는 것이다. 약 530 °C 부근에서 발생하는 두 번째 단계의 중량손실곡선은 실리콘 고무의 휘발성분이 빠져나감으로서 생기는 것이고<sup>10,11</sup> 세 번째 단계는 750 °C 부근에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 세 단계로 질량 감소가 일어나는 것은 PDMS가 열적으로 활성화된 분해 메커니즘을 통해 cyclic oligomeric species가 형성되기 때문이다. 이 cyclic oligomeric species는 사슬이 아주 짧아 지거나 저분자들이 가스 흐름에 의해 운반될 때까지 PDMS 사슬을 따라 연속적으로 분자 내 재배열 반응 메커니즘에 의해 형성된다.<sup>3,9,10</sup>

ATH를 첨가한 실리콘 고무 복합체의 열 중량 변화 곡선에서 ATH의 함량이 증가할수록 열분해 개시온도가 감소한다는 것을 알 수 있는데(Table 2) 이러한 현상이 관찰되는 이유는 실리콘 고무의 표면에 노출되는 ATH의 양이 많아지기 때문이다.

Table 2. 5% Weight Loss Temperatures of Silicone Rubber/ATH and MDH Composites from TGA

Contents(wt%)	0	5	10	15	20
ATH(°C)	538.26	498.17	454.26	427.16	407.61
MDH(°C)		502.32	501.31	498.44	499.67

\* 5% weight loss temperatures of ATH : 304.08 °C  
5% weight loss temperatures of MDH : 399.91 °C



**Figure 4.** TGA curve of the magnesium dihydroxides, silicone rubber and silicone rubber/MDH composites under a nitrogen flow.

한편 700 °C의 고온의 조건하에서도 80% 이상의 최종 잔류량이 관찰되는데 이는 사용된 실리콘 고무 재료(raw material)의 기계적 특성과 내열성을 향상시키기 위해 첨가된 실리카(30 wt%)로 인해 실리콘 고무 재료가 분해 시 실리카 입자들이 남게 되어 900 °C의 온도에서도 높은 잔류량이 관찰되는 것이다. 이 실리카 입자는 실리콘 고무가 열분해 됨에 따른 분자들의 segmental motion과 주 사슬의 이동성을 제한시키고 실리콘 고무의 내부로 열전달속도를 늦춰주는 역할을 한다.

MDH(Figure 4)의 경우는 약 400 °C에서 478 °C까지 중량감소가 크게 나타나는데 이 과정에서 magnesium oxide(MgO)와 물로 분해가 된다.



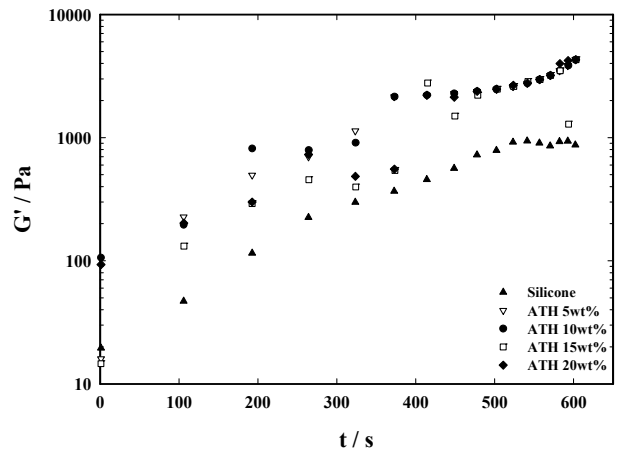
MDH를 첨가한 실리콘 고무 복합체에서도 MDH의 함량이 증가할수록 열분해 개시온도가 감소하는 것을 볼 수 있는데 (Figure 4) 이 현상은 ATH를 첨가했을 때와 마찬가지로 MDH가 열에 노출되는 표면적이 증가하기 때문이다. 또한 MDH를 첨가한 실리콘 고무 복합체들의 분해 개시온도를 보면 ATH를 첨가한 실리콘 고무 복합체보다 높은 것을 알 수 있는데, 이는 MDH가 ATH보다 더 높은 열 분해온도와 흡열량을 가지고 있기 때문이다(Table 2).

상기 결과로부터 실리콘 고무보다 난연제를 첨가한 실리콘 고무 복합체 시편들의 열분해 개시온도가 낮은 것으로 보아 열에 의해 난연제가 실리콘 고무보다 먼저 분해가 시작되어 외부열원으로부터 실리콘 고무를 보호하는 난연 역할을 할 수 있고 실리콘 고무 복합체의 내화성능을 향상시킬 수 있다는 것을 간접적으로 추측할 수 있다.

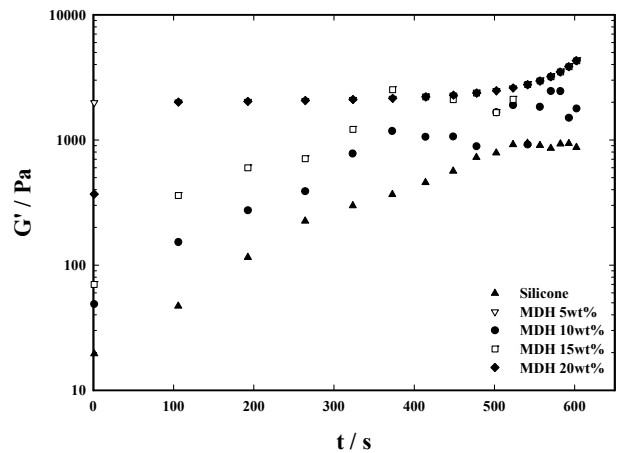
## 2. 유연학적 특성

고분자 수지 내에 충전제를 첨가하면 고분자 재료의 가공성을 어렵게 할 수 있다. 실리콘 고무 복합체에서 입자들이 응집되거나 cluster structure를 형성하여 점도와 modulus를 증가시킬 수 있기 때문이다. 복합체의 흐름 특성은 고분자 matrix의 rheological behavior, 충전제의 특성(크기, 모양, 분산, 농도), 분산상태, 고분자 matrix와 충전제사이의 상호작용 등 다양한 요소들에 의해서 영향을 받게 된다. 따라서 복합체에 대한 dynamic rheological measurement는 입자 - 입자, 고분자 - 입자 사이의 상호작용 분석에 가장 적합한 실험요소라고 할 수 있다.<sup>12</sup>

Figure 5와 Figure 6은 ATH과 MDH을 함량별로 첨가하였을



**Figure 5.** Dynamic storage modulus ( $G'$ ) as a function of time for silicone rubber and silicone rubber/ATH composites filled with different ATH concentrations.



**Figure 6.** Dynamic storage modulus ( $G'$ ) as a function of time for silicone rubber and silicone rubber/MDH composites filled with different MDH concentrations.

때 시간에 따른 G'의 변화를 나타낸 그래프이다. 대체적으로 함량이 증가할수록 G'이 증가하는 경향을 보였고 ATH를 첨가한 시편보다 MDH를 첨가한 시편에서 G'이 더 큰 것을 볼 수 있다. 그 이유는 첨가된 충전제와 실리콘 고무 사이의 작용은 충전제의 표면적에 의존하는데 충전제의 입자가 작아질수록 전체표면적이 증가하게 되어 실리콘 고무 복합체의 망상구조가 더욱 견고해지기 때문이다. 그리고 충전제의 함량이 높아질수록 상대적으로 충전제 입자의 표면적이 증가하게 되며, 충전제의 분포 상태도 G'이 상승하게 되는 요인이다. 또 rheological parameter의 recovery는 복합체 내 충전제의 응집된 정도와 충전제 network의 재정립과 관련되어 있다고 알려져 있다.<sup>12</sup>

한편, MDH 5 wt%와 20 wt%가 첨가된 실리콘 고무 복합체에서 평탄한 영역(plateau region)이 확인되는데, 이 현상은 가교 망상구조에서 주로 나타난다. 이는 상온 경화형 실리콘 고무가 경화되기 시작하면서 충전제와 고분자 사이의 결합이 형성되는데 망상구조가 이루어지면 외부로부터 가해지는 stress에 대한 재료의 반응이 늦어지기 때문이다.<sup>13</sup>

### 3. 화염 특성

Figure 7과 Figure 8에 화염 시험을 진행하는 동안 시간경과에 따른 각 실리콘 고무 복합체의 외형을 나타내었다.

실리콘 고무 복합체 전체 시편에서 화염 시험 초기에는 별다른 양상은 보이지는 않는다. 그러나 시간이 경과됨에 따라 실리콘 고무와 난연제가 첨가된 시편이 각각 다른 현상을 보이고 있다. 실리콘 고무의 경우 시간이 경과함에 따라 균열이 심하게 발생하였고 충전제가 첨가된 시편의 경우 상대적으로 균열이 적게 발생하였다. 또한 모든 시편의 가열부위에서 재(ash)가 생성되는 것을 볼 수 있는데 난연제가 첨가된 시편의 경우 실리콘 고무에서 발생하는 재와 ATH, MDH의 열분해로 인한 잔류물이 공존함으로써 백색의 재가 더 많이 생성됨을 볼 수 있었다. 또한 Figure 7의 ATH를 첨가한 복합체가 Figure 8의 MDH를 첨가한 복합체보다 화염에 노출된 부위의 주위로 백색의 재가 더 많이 생성되었음을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과가 나타나는 이유는 상대적으로 낮은 흡열에너지를 갖는 ATH가 MDH보다 낮은 온도에서부터 열분해를 하여 화염에 복합체가 직접 노출되는 시간이 많아져 실리콘 고무가 분해되며 생성되는 실리카 입자가 많아지기 때문이라고 판단된다. 또 갈라짐(cracks)이 발생하는 이유는 실리콘 고무가 화염에 노출될 경우 실리콘 고무에서 CH<sub>4</sub>가 소실되며 실리콘 고무의 유연성(flexibility)이 떨어짐과 동시에 강성(rigidity)과 취성(brittleness)이 상승하는 결과가 나타나고, 또한 실리콘 고무가 연소되며 발생하는 가스(CH<sub>4</sub>)가 실리콘 고무의 내부에 stress를 가하기 때문에 실리콘 고무의 내부로부터 균열이 발생하는 것이다. 따라서 난연제를 첨가 시 재료의 밀도가 증가하게 되

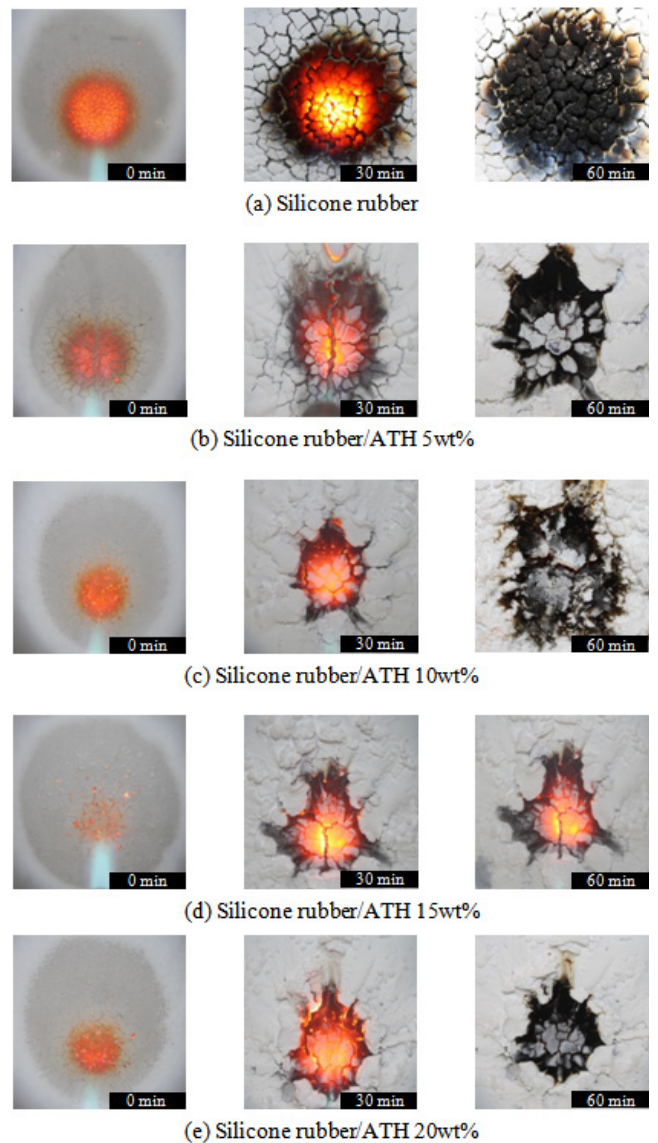


Figure 7. Photographs of the silicone rubber and the silicone rubber/ATH composites during the flame test.

며, 가스로 소실되는 CH<sub>4</sub>의 양이 줄어들기 때문에 충전제의 함량이 높아질수록 발생하는 균열이 작아지게 된다.<sup>10</sup>

Gas torch로 가열한 시편의 시간경과에 따른 후면온도 변화를 Figure 9와 Figure 10에 나타내었다. 그래프에서 알 수 있듯이 실리콘 고무 시편의 경우 다른 모든 시험편의 경우에 비해 가장 높은 후면온도를 나타내었으며, 가열 후 34분경과시 가장 높은 온도인 348.7 °C를 나타내었다. 또한 여러 번의 반복시험에서 실리콘 고무 시편의 경우 가열 약 10분경과 후 가열부위 측면에서 균열현상이 발생하는 빈도가 높았으며, 그로 인해 화염이 후면까지 확산되어 후면의 온도가 급격히 상승하는 현상이 관찰되었다. 이러한 결과들은 콘크리트 구조물의 폭발현상 발생온도가 190~250 °C인 것을 감안할 때 화재 시 폭발현

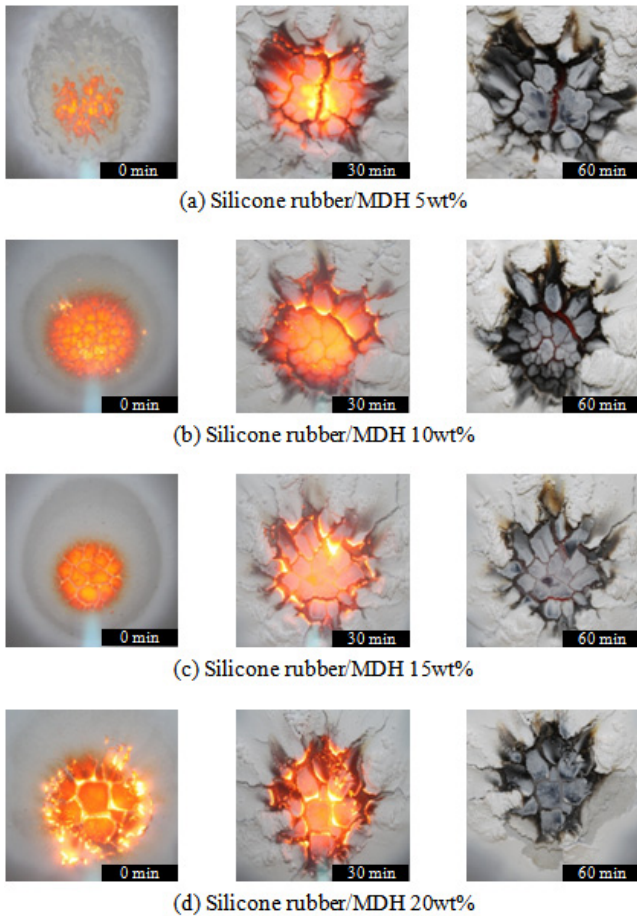


Figure 8. Photographs of the silicone rubber/MDH composites during the flame test.

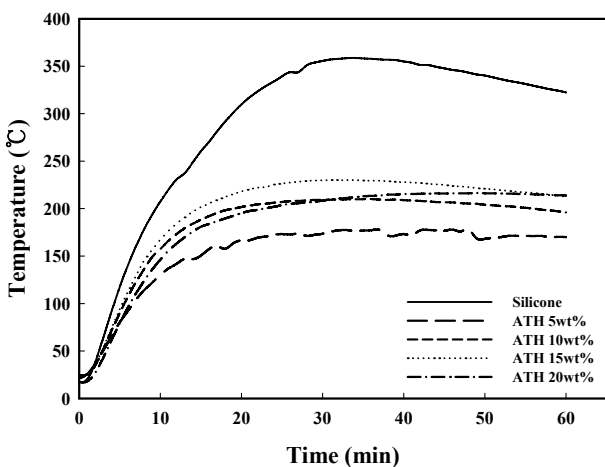


Figure 9. Flame test of the silicone rubber and the silicone rubber/ATH composites.

상을 방지하기 위한 내화성능을 만족할 수 없다는 것을 보여 준다.<sup>14</sup>

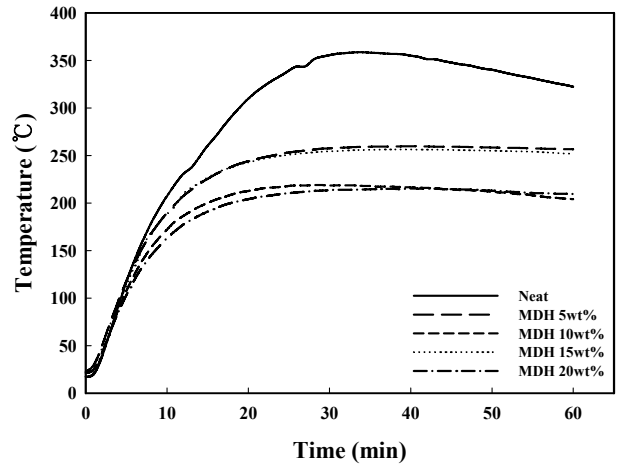


Figure 10. Flame test of the silicone rubber and the silicone rubber/MDH composites.

반면 ATH와 MDH를 첨가한 시편들의 경우 실리콘 고무에 비해 확연히 낮은 후면온도를 나타냈다. ATH를 5 wt% 첨가하였을 때 가장 낮은 후면온도의 상승을 나타냈으며, 최고온도는 실험 후 36분경과시에 나타난 210.1 °C 이다. 이러한 결과는 ATH의 가열 시 발생하는 탈수반응에 의한 것이라고 설명될 수 있다.<sup>11</sup> ATH는 약 250 °C에서 분해가 시작되고, 분해 시 발생하는 H<sub>2</sub>O가 흡열작용을 하여 실리콘의 연소가 지연·저지되었다고 볼 수 있으며 이로 인해 후면의 온도가 상승되는 것을 억제하는 효과를 가져왔다고 볼 수 있다. 그리고 가열 10분 이후부터 가열부위 주변에 재가 생성되었으며 화염에 노출되는 부위가 감소하는 것을 육안으로 확인할 수 있었다.

MDH를 첨가한 시편에서도 ATH를 첨가하였을 때와 유사한 경향을 나타내었다. MDH 20 wt%를 첨가한 시편의 경우 가열초기 4분까지는 실리콘 고무와 유사한 후면온도의 상승을 나타냈지만 실험 20분경과 이후부터는 후면온도의 상승이 거의 나타나지 않았으며 최고온도는 가열 42분경과 시 215.2 °C 로 MDH를 첨가한 시편들 중 가장 낮은 후면온도를 나타냈다. 이 현상은 ATH를 첨가한 경우와 마찬가지로 MDH의 높은 흡열에너지를 요구하는 탈수반응에 의해 실리콘의 연소가 지연·저지되었다고 볼 수 있으며, MDH는 약 332 °C 이후부터 탈수반응에 의해 분해가 시작되고 H<sub>2</sub>O가 발생된다.<sup>11</sup> MDH를 첨가한 시편에서도 ATH를 첨가한 시편과 동일하게 가열 10분 이후부터 가열부위 주변에 재가 형성되었으며, 이로 인해 화염에 노출되는 부위의 감소와 화염의 확산이 저하되는 것을 육안으로 확인할 수 있었다.

Gas torch를 이용한 가열실험을 한 결과 ATH와 MDH를 첨가한 시편의 경우 실리콘 고무에 비해 후면의 온도상승을 보다 효과적으로 억제할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 상기 결과로 수화금속 난연제를 첨가함으로써 첨가제에 의해 연소과정에서 유지되어야 하는 열에너지를 소비시키면서 연소를 억제

하고, 불연성 가스를 생성시켜 연소를 진행시키는 가스들끼리의 반응을 억제시킴으로써 소화작용(자기소화성)을 하는 메커니즘을 이해할 수 있다. 콘크리트의 폭발현상은 190~250 °C 사이에서 시작되며, 이에 따라 화재발생 시 콘크리트의 폭발을 방지하기 위해 콘크리트에 피복되는 내화재료로 사용하기 위해서는 화염에 의한 내화재료의 가열부위 후면의 온도가 190~250 °C 보다 낮아야 한다. 따라서 실리콘 고무 시편에 비해 ATH와 MDH를 첨가한 시편의 경우 내화재료로 적용 시 더욱 우수한 내화성능을 발휘할 수 있을 것이라고 볼 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 실리콘 고무에 무기계 난연제인 ATH과 MDH를 첨가하여 내화성능 향상에 관한 연구를 진행하였다. 실리콘 고무에 ATH, MDH를 5~20 wt%의 함량별로 첨가하여 시편을 제조하였으며, 열분해특성, 유변학적 특성, 화염연소 특성을 분석하였다. TGA를 이용한 열분해특성 분석에서 실리콘 고무를 열분해는 크게 세 단계로 나뉘는 것이 관찰되었으며, ATH와 MDH를 첨가한 모든 시편에서 열분해로 인한 탈수반응으로 초기분해온도가 저하되는 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 난연제가 먼저 분해가 되면서 외부 열원으로부터 실리콘 고무를 보호하는 난연 기능을 함으로서 실리콘 고무 복합체의 내화성능을 향상시킬 수 있다는 것을 의미하는 것이다. 레오미터를 이용한 유변학적 특성분석에서는 ATH와 MDH를 첨가한 모든 시편에서 함량증가와 비례하여 G'이 증가하는 것을 관찰되었으며, 충전제의 크기로 인해 MDH를 첨가한 시편의 G'이 ATH를 첨가한 시편에 비해 더 크게 나타나는 것을 볼 수 있었다. Gas torch를 이용한 화염연소특성 분석 실험에서는 실리콘 고무보다 난연제가 첨가된 시편들이 실리콘의 열분해로 인해 소실되는 가스의 양이 작기 때문에 균열이 작게 발생하는 것을 알 수 있었으며 가열부위에 생성된 재의 양이 증가함을 볼 수 있었다. 또한 실리콘 고무에 비해 난연제 첨가 시 후면에 전달되는 온도가 더 낮게 나타났으며, 재에 의해 화염에 노출되는 부위의 감소와 화염의 확산이 저하되는 것을 관찰할 수 있었다.

본 연구를 통해 실리콘 고무가 ATH와 MDH를 첨가한 시편에 비해 열안정성은 높게 나타났으나 화염에 의한 연소 시 ATH와 MDH의 자체적인 난연 특성으로 인해 실리콘 고무를 연소를 효과적으로 억제할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 실리콘 고무에 비해 ATH와 MDH를 첨가한 실리콘 고무 복합체의 경우 건축 및 토목 구조물의 내화재료로 적용 시 더욱 우수한 내화성능을 발휘할 수 있을 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 2009년 국토해양부가 주관하는 국토해양기술연구개발사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 이재승, 정경수, “고강도 콘크리트의 폭발발생 원인조사에 관한 실험적 연구”, *대한건축학회 논문집-구조계*, **24**, 101 (2008).
2. 이세현, 송 훈, “방·내화재료 설계 시 고려사항”, *건축*, **51**, 65 (2007).
3. A. Genovese and R. A. Shanks, “Fire performance of poly(dimethyl siloxane) composites evaluated by cone calorimetry”, *Composites: Part A*, **39**, 398 (2008).
4. A. Genovese and R. A. Shanks, “Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium hydroxide and zinc borate”, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 2 (2007).
5. 황택성, 이범재, 양윤규, 최재훈, 김현중, “난연성 고분자 재료의 기술개발 동향”, *공업화학 전망*, **8**, 36 (2005).
6. S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J. Lopez-cuesta, and F. Ganachaud, “Flame retardancy of silicone-based materials”, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 465 (2009).
7. 최신 국내·세계의 난연제 시장 및 환경규제 현황 보고서 (2005).
8. I. Haukur and L. Anders, “Recent Achievements Regarding Measuring of Time-Heat and Time-Temperature development in Tunnel”, *Safe & Tunnels, First International Symposium. Prague* (2004), pp. 87~96.
9. G. Camino, S. M. Iomakin, and M. Lazzari, “Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects”, *Polymer*, **42**, 2395 (2001).
10. G. Camino, S. M. Iomakin, and M. Lazzari, “Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 2. The degradation mechanisms”, *Polymer*, **43**, 2011 (2002).
11. H. Homma, T. Kuroyagi, K. Izumi, C. L. Mirley, J. Ronzello, and S. A. Boggs, “Evaluation on surface degradation of silicone rubber using thermogravimetric analysis”, *Electrical Insulating Materials, 1998. Proceedings of 1998 International Symposium on*, 27-30 Sept. 1998 Page(s):631-634.
12. X. Xu, C. Gao, and Q. Zheng, “Rheological characterization of room temperature vulcanized silicone sealant: Effect of filler particle size”, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 656 (2008).
13. 심상은, “Structure and properties of precipitated silica filled silicone rubber”, *Rubber Technology*, Vol. 7, No. 1, 2006.
14. K. Pirre, C. Gregoire, and G. Christophe, “High-temperature behavior of HPC with polypropylene fiber from spalling to microstructure”, *Cement and Concrete Research*, **31**, 1487 (2001).