

철도차량용 레졸계 페놀수지의 내열특성 비교
Fire Characteristics Comparison of Resol-type Phenolic Resin
for
Interior Materials of Passenger Train

이철규 이덕희* 정우성**
Lee, Cheul-kyu Lee, Duck Hee Jung, Woo Sung*

ABSTRACT

The time to ignition, heat release rate characteristics and carbon monoxide yield of fiber reinforced and sandwich phenol resin were investigated with cone calorimeter. The fire characteristics of unsaturated polyester, mostly being applied to the existing passenger train, and phenolic resin were compared. Thermal gravimetric analysis(TGA) was used to monitor the degree of thermal decomposition for the phenolic resin. According to the cone calorimeter data, the time to ignition, heat release rate and CO yield was faster and higher as the external heat flux increase. Under the same heat flux, the time to ignition of sandwich type phenolic resin was shorter than that of fiber reinforced. The result of comparison between unsaturated polyester and phenolic resin was that phenolic resin was shown to have better fire resistance than that of unsaturated polyester.

1. 서 론

현재 운행중인 도시철도차량의 내장재료로 사용되어 온 복합재료는 그 역사가 상당히 오래전부터 발전되어 성숙기에 접어든 기술이지만 국내 철도차량에 적용되어 온 복합재료의 화재 안전성은 상당히 낙후한 상태이다. 대부분의 국내 도시철도차량 내장재료로 사용된 고분자수지는 유리섬유강화플라스틱(F.R.P)으로 보강된 불포화폴리에스터 계열로 이는 낮은 내열성능에도 불구하고 우수한 경량성, 내식성, 내구성 및 경제성 등의 이유로 오랜 기간 동안 적용되었다.

최근 발생한 여러 대형화재사고에서 알 수 있듯이 화재는 불시에 장소를 가리지 않고 발생하여 대형참사로 이어지는데 이는 건물 및 교통수단의 내부 마감재로 사용된 가연성 물질과 이들의 연

* 한국철도기술연구원 철도환경연구그룹

** 한국철도기술연구원 교통핵심기술개발사업단

소로 방출되는 유독가스에 기인하였다. 이러한 이유 등으로 인하여 선진외국에서는 철도차량의 화재안전성 및 내장재료로 사용되는 고분자재료의 난연 및 내화성능 향상, 평가장비에 대한 연구가 상당히 이루어 졌으며, 재료의 화재특성을 평가하는 방법 및 기준 또한 개발하고 있는 실정이다.

국내 철도차량의 경우 내열성능이 뛰어난 난연물질에 대한 연구가 그 동안 충분히 이루어지지 못하였으나, 최근 재료의 화재특성에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁾ 현재 철도차량용 내장재료로 신뢰받고 있는 내열수지인 페놀계 poly(phenol-formaldehyde)resin은 페놀류(phenol)와 알데히드(aldehyde)류의 부가반응과 축합반응의 조합으로 생성되며 페놀과 포르말린(formalin)을 단순히 혼합하여 가열하는 것으로는 반응이 늦어 산 또는 알칼리 촉매를 첨가하여 반응을 시키게 된다. 이러한 페놀수지는 다른 유기화합물과 비교하였을 때 화재에 대한 저항성, 연기 및 유독가스발생량이 가장 양호한 것으로 연구되고 있다.²⁾ 하지만 이러한 페놀수지에도 몇 가지 결점이 있는데 수지자체로는 높은 내화성능을 얻지 못하며, 공기에 장시간 접촉하면 적갈색으로 변색하는 경향이 강하여 제품의 착색범위에 제한이 있으며 따라서 일반적으로 황갈색으로 착색되고 있다. 이러한 성질 등으로 인하여 철도차량용 내장판에 적용할 경우 대부분의 페놀수지의 표면에 도장 등의 방법으로 표면처리를 하여 적용되고 있다.

본 실험에서는 철도차량의 화재시 화원에 직접노출되는 내장판 재료에 따른 화재안전성 변화를 비교하기 위하여 기존 철도차량의 대부분에 적용되었던 유리섬유강화 불포화폴리에스터계열과 개선차량에 가장 많이 적용되고 있는 페놀수지와 내열특성을 비교하고자 하였다. 이들 페놀수지의 열분해능을 분석하기 위하여 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 온도상승에 따른 질량감소 및 고온경화 특성을 조사하였으며, 화재특성을 종합적으로 실험할 수 있는 실험방법인³⁾ cone calorimeter를 이용하여 일정한 heat flux하에 놓여진 시편의 발열량(Heat Release Rate, H.R.R) 및 유독가스인 일산화탄소(carbon monoxide, CO) 발생량의 차이를 분석하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 실험에서는 도시철도차량 내장판용 재료로 사용되는 유리섬유강화 불포화폴리에스터수지와 내열성능이 우수하여 가장 많이 적용되고 있는 열경화성 고분자재료인 레졸계 페놀수지를 비교하고자 하였다. 수지를 유리섬유직조에 함침한 후 autoclave를 이용하여 고온, 고압상태에서 압착과정을 거친 유리섬유강화 페놀수지와 아라미드 honeycomb core에 페놀수지를 함침하여 가공한 샌드위치 타입 페놀수지와 내열특성을 비교하였으며, 또한 이들 수지의 표면마감처리에 따른 특성변화를 알아보하고자 하였다. 페놀수지는 국내 철도차량용 내장재료를 공급하는 A기업에서 제작된 페놀수지를 사용하였으며, 수지표면은 copon제품으로 BS 6853규격에 적합한 재료를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 콘칼로리미터(Cone Calorimeter)

실험재료에 사용된 페놀수지의 재료별 발열량 및 발연량을 측정하기 위하여 영국 FTT사의 dual-Cone Calorimeter를 이용하여 ISO 5660 Part 1 및 Part 2의 시험방법에 따라 실험하였다. 콘

칼로리미터는 연소에 따른 시편의 질량감소율, 발열량, 독성가스 방출량 및 연소특성 등을 *in-situ* 상태로 측정할 수 있다. 실험은 시편별로 heat flux 35 kW 와 50 kW 복사열 조건하에서 수행하였으며 시편은 100 mm × 100 mm크기(두께: 시편두께)로 준비하였다. 발열량(H.R.R)은 연소시 소비되는 산소소비량을 측정하여 H.R.R을 역으로 산출하는 것으로 일반적으로 연소시 산소 1 kg당 약 13 MJ의 열방출을 한다고 가정하여 다음 식을 사용하여 계산한다.

$$\dot{q}(t) = \left(\frac{\Delta h_c}{r_0} \right) (110) C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e} \frac{x^0 O_2 - x O_2}{1.105 - 1.5x O_2}}$$

여기서,

$$\dot{q}(t) = \text{발열량(Heat Release Rate, H.R.R)}, \quad \frac{\Delta h_c}{r_0} = 13.1 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$$

Δh_c = 순연소열, r_0 = 양론적 산소/연료 질량비,

C = 오리피스 유량계 교정상수, $x^0 O_2$ = 산소분석기 초기값, $x O_2$ = 산소분석기 분석값

Fig. 1에 dual-Cone Calorimeter의 개략도를 나타내었으며, 이 장치는 콘 형태의 복사전기히터, 산소 및 CO, CO₂ 분석장치, 유량측정용 레이저가 부착된 ventilation시스템, 시편의 질량을 측정하기 위한 질량측정장치, 시편홀더, 스파크 점화회로, 열량 측정을 위한 heat flux meter, 메탄열량측정을 위한 버너 및 데이터 수집/분석시스템으로 구성되어있다.

본 실험에서는 시편홀더 및 pyrolysis gas에 점화하기위하여 spark igniter를 사용하였다.

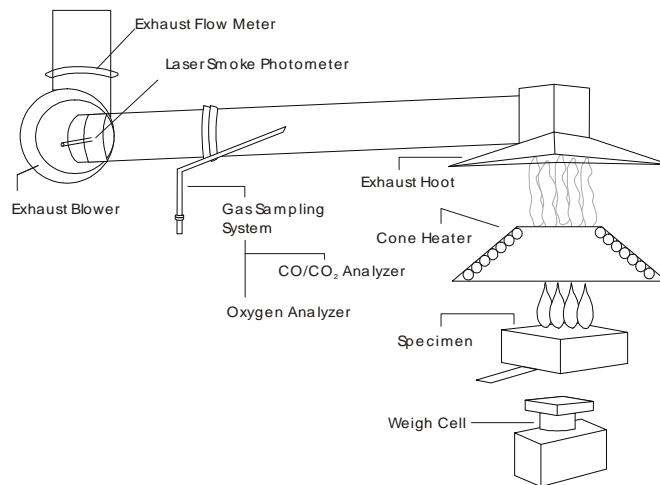


그림 1. Cone Calorimeter 개략도

2.1.2 D.S.C & T.G.A(Differential Scanning Calorimetry & Thermal Gravimetric Analysis)

온도상승에 따른 재료의 열분해에 따른 질량감소율 및 열적특성을 측정하기위하여 열분석기(모델명 PL-STA 1500H)를 사용하였다. 승온조건은 5 °C/min로 1000°C까지 상승하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 열 및 일산화탄소방출 특성(Heat & Smoke Release Rate)

일정한 유속 및 heat flux하에서 재료가 연소될 때 소모되는 산소소비량을 측정하여 이로부터 발열량(H.R.R)을 계산할 수 있는데, 발열량은 화재의 초기크기 및 전파속도에 대하여 중요한 정보를 제공하는 데이터이다. 또한 재료의 연소시 발생하는 연기의 양을 Bougure's law에 의하여 extinction 상수 및 volume flow rate로부터 연기발생량을 측정할 수 있다.⁴⁾ 시편을 이용하여 실제 화재와 유사한 방법으로 화재위험성을 측정할 수 있는 콘칼로리미터는 발열량과 함께 연소시 발생하는 유독가스인 일산화탄소(carbon monoxide, CO)의 발생량 또한 측정할 수 있다. 그림 2~5에 페놀수지의 성형구조 및 표면처리에 따른 발열량 및 CO yield를 비교하였다.

laminated 페놀수지의 발열량 및 일산화탄소(Carbon monoxide)발생량 실험 결과 외부복사열 35, 50 kW 모두에서 수지 표면에 처리된 copon의 열분해가 먼저 일어남을 관찰할 수 있었으며, 상대적으로 발열량 및 일산화탄소 발생량이 수지 자체보다 낮게 나타남을 그림 2 및 4에서 확인할 수 있었다. 복사열 조건은 35 kW보다 50 kW하에서 더 높은 발열량 및 일산화탄소가 발생하였다. 이러한 경향은 샌드위치 타입 페놀수지에서도 동일하게 나타났는데 특이한 사항으로는 좀 더 넓은 구역에서 연소가 지속되어 발열량 및 일산화탄소의 peak가 broad하게 나타났다. 이는 honeycomb형 구조에 기인한 것으로 성형체 공간에 존재하는 pore의 존재로 연소가 지속적으로 발생하였음을 그림 3과 5에서 확인할 수 있다.

그림 2~5에서와 같이 발열량 및 일산화탄소 발생량의 경우 laminated 페놀수지가 샌드위치 타입보다 높은 초기 peak값과 많은 발열 및 일산화탄소가 발생되었으나, 최고 발열량까지 도달하는 시간은 laminated 페놀수지가 복사열 50 kW하에서 90초 가량 더 지연되었다. 이는 autoclave를 이용하여 높은 밀도의 페놀수지를 고온, 고압과정을 거쳐 만든 공정에 기인한 것이라 판단된다.

콘칼로리미터를 이용하여 페놀수지의 가공 및 표면처리에 따른 실험결과를 표1과 2에 정리하였다.

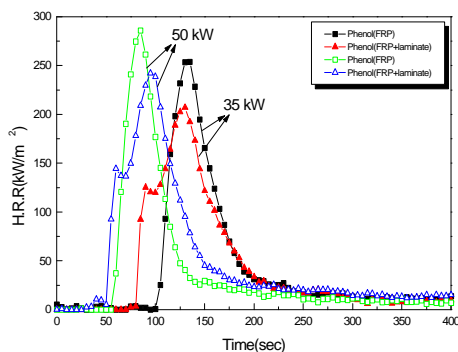


그림 2. Laminate-페놀수지의 H.R.R 비교
(heat flux 35, 50kw)

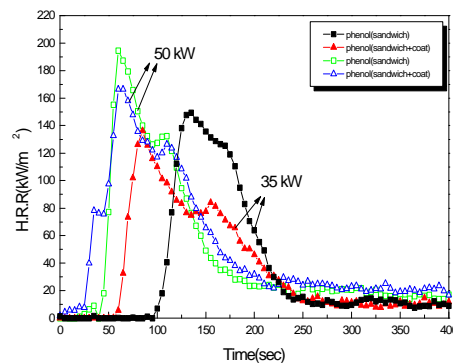


그림 3. Sandwich-페놀수지의 H.R.R 비교
(heat flux 35, 50kW)

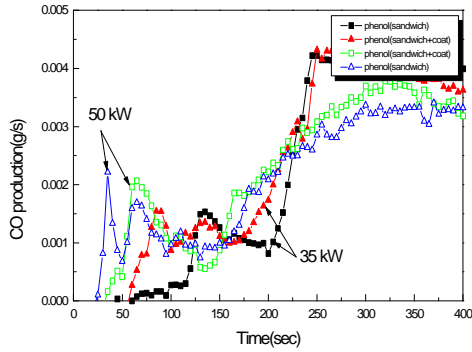


그림 4. Sandwich-페놀수지의 CO production 비교 (heat flux 35, 50kW)

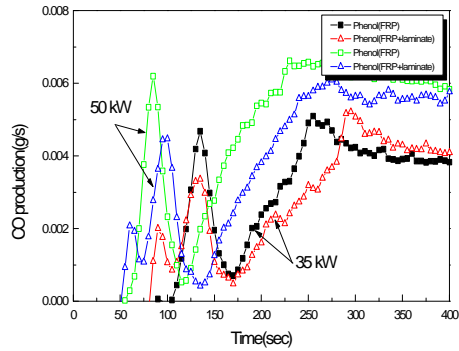


그림 5. Laminate-페놀수지의 CO production 비교 (heat flux 35, 50kW)

도표 1. Cone calorimeter 결과(35 kW)

| 조 성 | Ignition (sec) | Heat release(kW/m ²) | | | | | CO yield(kg/kg) | |
|-------------------------|----------------|----------------------------------|---------|----------------------------|------|------|-----------------|---------|
| | | Peak (Time) | Average | Total (MJ/m ²) | 180초 | 300초 | Peak | Average |
| phenol(laminale) | 106 | 253.69 (135) | 99.37 | 13.9 | 78.5 | 51.8 | 0.3499 | 0.0598 |
| phenol (laminale+coat) | 81 | 206.97 (130) | 77.37 | 15.7 | 83.9 | 54.9 | 2.1801 | 0.0615 |
| phenol (sandwich) | 100 | 149.23 (135) | 88.37 | 12.0 | 69.4 | 46.0 | 0.271 | 0.027 |
| phenol (sandwich+ coat) | 61 | 136.20 (85) | 68.82 | 12.8 | 70.4 | 46.6 | 0.3107 | 0.0451 |

표 2. Cone calorimeter 결과(50 kW)

| 조 성 | Ignition (sec) | Heat release(kW/m ²) | | | | | CO yield(kg/kg) | |
|-------------------------|----------------|----------------------------------|---------|----------------------------|------|------|-----------------|---------|
| | | Peak (sec) | Average | Total (MJ/m ²) | 180초 | 300초 | Peak | Average |
| phenol(laminale) | 58 | 285.68 (85) | 65.49 | 14.1 | 76.0 | 49.7 | 6.0109 | 0.1395 |
| phenol (laminale+coat) | 51 | 241.95 (95) | 77.16 | 17.7 | 91.4 | 61.7 | 4.2804 | 0.0981 |
| phenol (sandwich) | 44 | 194.49 (60) | 55.93 | 17.7 | 83.3 | 58.0 | 2.9063 | 0.0935 |
| phenol (sandwich+ coat) | 27 | 166.42 (65) | 57.08 | 20.1 | 89.4 | 63.1 | 2.7622 | 0.0829 |

기존의 철도차량에 적용된 불포화 폴리에스터와 페놀수지의 발열량 및 CO 발생량을 비교한 결과, 불포화 폴리에스터계열 수지의 초기 발열 및 일산화탄소의 발생이 크게 나타남을 확인하였다. 이와 같이 철도차량의 내장판으로 적용되었던 불포화폴리에스터를 페놀수지로 교체하였을 경우 화재시 초기 화재성장 및 유독가스 발생의 측면에서 상당히 저감되는 것을 그림 6의 결과로부터

확인할 수 있었다.

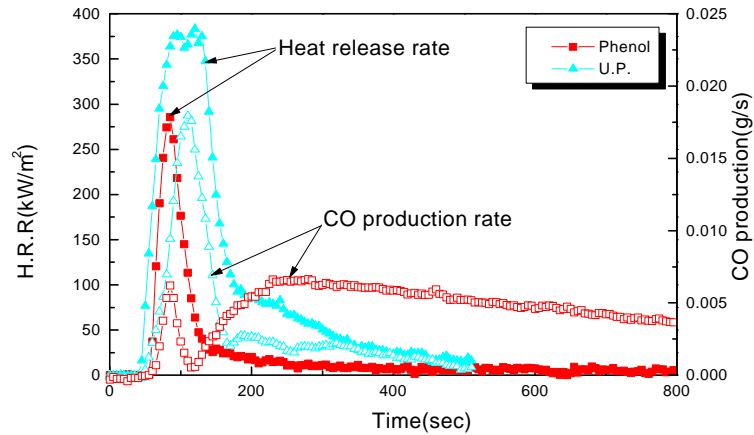


그림 6. Phenol과 UP수지의 발열 및 CO발생 비교(heat flux 50 kW)

3.2 열분해특성(DSC & TGA)

온도상승에 따른 시편의 DSC & TGA 특성을 그림 7, 8에 나타내었다. 외부온도에 따른 재료의 연소시 발생하는 질량변화로 재료의 열분해온도와 내열특성을 알 수 있으며, 연소시 발생하는 열량을 상대적으로 비교하여 볼 수 있다. 실험결과로부터 laminated 수지 및 sandwich 타입 페놀수지 모두 450 °C 부근에서 열분해가 이루어졌음을 알 수 있으며, 질량감소는 상대적으로 밀도가 낮은 sandwich 타입 페놀수지가 더 크게 나타났다. 페놀수지의 경우 400 °C 이전에서는 약 4%의 질량감소가 나타남을 알 수 있는데 이는 수분의 증발로 인한 것이며, 400 ~ 600 °C에서의 감소는 주로 CO, CO₂, benzaldehyde, phenol, CH₄ 와 H₂로 인한 것이다.⁵⁾

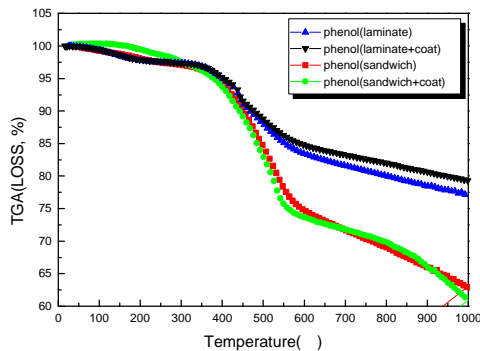


그림 7. Phenol계 복합재 TGA 비교

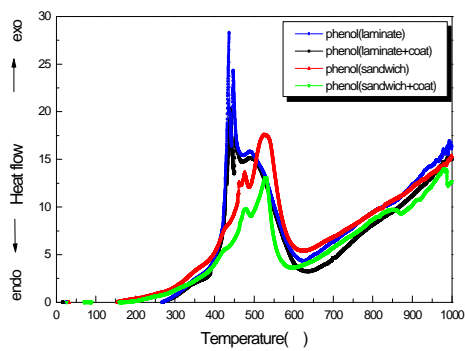


그림 8. Phenol계 복합재 DSC 비교

4. 결론

철도차량용 내장재료로 적용되고 있는 고분자 재료 중 페놀수지의 가공방법에 따른 열적특성 및 기준에 가장 많이 적용되었던 불포화폴리에스터계열과의 내화성능을 콘칼로리미터 와 열분석

기를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 페놀수지는 성형 및 가공방법에 따라 착화시간 및 유독가스 발생등과 같은 화재특성에서 다소 차이를 나타냄을 알 수 있었다. 수지 표면에 코팅되는 재질의 내화성능에 따라 페놀수지 본래의 성능에 영향을 미치고 있음을 확인하였다.
2. 동일한 heat flux하에서는 밀도가 상대적으로 높은 laminated-페놀 수지의 화재에 대한 초기저항성이 sandwich 타입보다 다소 우수한 것으로 나타났으나, 총발열량 및 일산화탄소 발생량은 높게 나타났다.
3. DSC & TGA측정결과 콘칼로리미터의 결과와 같이 온도상승에 따른 시편의 열분해는 honeycomb형태인 sandwich 페놀수지가 상대적으로 크게 나타남을 확인하였다.
4. 기존철도차량의 내장관용 재료로 가장 많이 적용되었던 불포화폴리에스터계열과 실험에 사용된 페놀수지와 내열성능을 비교한 결과, 화재발생시 초기지연성, 연기 및 유독가스(Carbon monoxide)발생량, 총발열량 등 화재성능이 상당수준 향상되는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 공형건, 이두현(2003년), “경질 폴리우레탄폼의 착화성 및 열방출특성 연구”, 한국화재·소방학회 논문지, 제 17권 제 4호, pp. 117-123
2. J. S. Brown and P. D. Fawell(1994) Mathys Z., *Fire Mater*, Vol. 18, pp. 167
3. Babrauskas and S. J. Grayson(1992) Heat Release in Fires, *Elsevier Science Publishing Co.*, New York
4. ISO 5660-2, reaction-to-fire tests-Heat release, smoke production and mass loss rate-Part 2. Smoke production rate(dynamic measurement)
5. G. P. Shulman and H. W. Lochte(1966) *J. Polym. Sci*, Vol. 10, pp. 619