

철도차량 및 지하철 불연 내장재 페놀 SMC 개발

김영근* · 신동혁* · 김영민* · 박종욱* · 민재준*

Development of Phenolic SMC for The Rail

Young-keun Kim, Dong-hyok Shin, Young-min Kim, Joung-wuk Park, Jae-Jun Min

Key Words : Phenolic resin, Condensation polymerization, Toxicity, SMC

ABSTRACT

Phenolic resin, prepared from phenol and formaldehyde, is one of the oldest thermosetting resins available. Phenolic resins are cured via condensation polymerization with evolution of water, which in molding process is a big problem. The use of phenolic resins in glass fiber composites is growing, primarily due to their low flame spread, low smoke generation and low smoke toxicity properties. SMC of phenolics has been researched since the 1986. The technology challenge was to match resin viscosity, handling and cure with those for the polyester SMC to avoid any special processing for fabricators and end users. Phenolic SMC was chosen because of the ease of molding to the required shape with light-weight, thin wall structure and with excellent fire protection.

1. 서론

Phenol 수지란 phenol 류와 aldehyde 류를 부가축합 반응으로 얻어지는 수지로서 가장 오래된 역사를 가진 것 중 하나이다. 상업적으로는 1907년 최초로 phenol 수지 특허가 미국 Leo. H. Baekeland 에 의해 출원되었으며 국내는 1971년 일본에서 기술을 도입하여 생산하기 시작한 (주)강남화학이 최초라고 할 수 있다. 오래된 역사와 더불어 다양한 물성에 대한 연구가 수행되어 왔으나 70-80년대에 불포화폴리에스터(UP), epoxy, vinyl ester 수지 등의 비약적인 성형성 연구에 밀려나 최근까지 FRP 소재로서 잊혀지게 되었고 phenol 수지 성형성의 약점 보완이 연구대상으로 대두되었다. 1988년 영국 King's Cross 역사 화재로 31명 사망과 수백명의 부상 사고로 인해 규격강화 실시 계기가 되었으며 California 주 Bay Area Rapid Transit(BART) project 로 모든 운송수단의 내장재는 phenol 수지를

이용한 FRP 가 규격만족에 유리하게 되었다. 국내 역시 대구 지하철 참사로 인해 phenol 수지 복합재료가 차량내장재로서의 연구가 급부상하게 되었다. Phenol 수지를 이용한 복합재료 성형품의 몇 가지 시험결과를 살펴보면 fig. 1 과 같다.

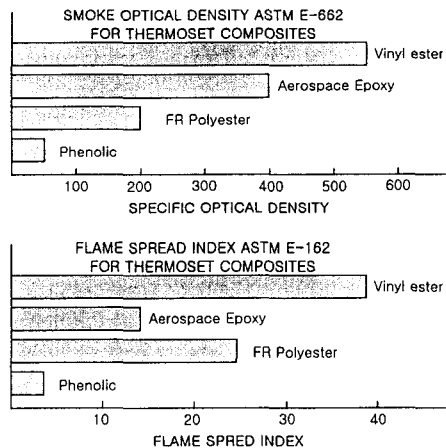


Fig. 1. Smoke density and flame spread index comparison of thermosetting resin.

* (주)케이피아이 기술연구소

Table 1. Toxicity results for composites

Test	Phenolic	FR Polyester	Modified Methacrylate	NewYork City Spec.
MIL-M-1411 Product of Combustion(ppm)				
Hydrogen Chloride	0	22	0	10
Hydrogen Bromide	0	2	0	10
Hydrogen Cyanide	2	0	2	10
Aldehyde	2	0	5	30
Ammonia	0	0	0	500
Carbon Monoxide	125	390	315	1,000
Carbon Dioxide	650	2,667	2,650	10,000
Oxides of Nitrogen as NO ₂	24	0	14	100

기계적 물성 또한 다른 수지에 비해 열악하지 않음을 알 수 있다.

Table 2. Mechanical properties of phenolic / polyester.

	Phenolic	Polyester
Tensile Strength (psi)	45,000	70,000
Flexural Strength (psi)	52,000	88,000
Flexural Modulus (msi)	1.80	1.40
Compressive Strength (psi)	51,000	45,000

뿐만 아니라 phenol 수지만이 가지는 특성으로서 ①고온에서 polyester(UP)보다 강도저하가 적고 150℃ 이상에서 장시간 가열시 열화가 적고, ②우수한 난연성을 가지며, ③다른 수지에 비하여 연소할 때 매연농도 및 유독가스의 발생이 적어 Honeycomb sandwich, Pultrusion, Filament winding, Hand lay-up, Resin transfer molding, SMC/BMC, Prepreg 등으로 광범위하게 이용되고 있다. 단점으로서 phenol 수지의 경화시에 축합반응으로 수분이 생성되어 성형이 곤란하다는 점과 phenol 수지의 type 에 따른 촉매의 이용으로 mold 의 부식 문제 등 다른 수지에 비하여 용도에 따른 수지가 변성이 크기 때문에 취급에 주의해야 한다.

2. 실험 및 결과

2.1 제조방법

1) Phenol 수지 : 사용한 phenol 수지는 강남화학 K-90 인 저점도 type 의 resol 형 phenol 수지를 사용했으며 수지의 물성을 table 3 에 나타내었다.

Table 3. Properties of K-90 phenolic resin.

항 목	측정치
비중 (25℃)	1.215
점도 (μs)	9,000
Gel 화 시간 (150℃,sec)	105
불휘발분	76
pH	8.0

2) Phenol SMC 배합

1986 년 미국 Quantum composite 사가 개발했을 때 SMC 촉매제로서 산성촉매와 알칼리촉매를 사용하였는데 산성촉매를 사용했을 경우 성형 mold 의 부식이 심각해지기 때문에 중성 및 알칼리 촉매를 사용하게 되었으며 본 개발에서는 유기촉매를 사용하였으며 CaCO₃ 및 점증제로서 MgO 를 첨가하였다. 1inch 길이의 glass fiber 와 혼합하여 SMC 정용 성형기(Heing Schmidt/독일)에서 성형하였다. 배합비는 Table 4 와 같다.

Table 4. SMC mixing formulation.

Ingredients	Parts by weight
Phenolic resin	32.65
Release agent	0.16
Fillers	26.12
Catalyst	8.17
Thickening agent	4.36
Glass fiber	28.00
Total	100.00

3) Phenol SMC 성형

Chain band 압착식 SMC machine 에서 분당 10m 의 속도로 제조된 phenol SMC 를 40℃ 증온실에서 5 일간 aging 을 시킨 후 점도가 50,000 poise 가 되면 film 박리성 가장 양호하므로 불포화폴리에스터와 동일하게 포장된 채로 이동하거나 성형하게 된다. 이때 mold 의 온도는 140-160℃, 압력은 50-100kgf/cm² 로 하였으며 축합반응으로 생성되는 수분을 제거하는 성형방법을 사용하였다. 3 mm 두께의 성형공정은 다음과 같다.

- ① SMC charging / 5 초
- ② 1 차가압(0→40kgf/cm²) / 30 초
- ③ 개형(40→0kgf/cm²) / 15 초
- ④ 2 차가압(0→100kgf/cm²) / 15 초
- ⑤ 유지(100kgf/cm²) / 180 초
- ⑥ 탈형 / 15 초

[합계 : 260 초]

2.2 난연시험

1) 화염전파시험(Flammability/Fire propagation test)
BS 476 part 6 에 규정한 화염전파시험은 225×225 mm(두께 : 실제 제품두께)의 크기에 시편을 수직으

로 고정시킨 후 불꽃을 가해 발생하는 연소 가스의 온도 변화를 측정하여 연소성을 확인하였으며 5 개의 시편을 시험하였다.

Table 5. Temperature rise for calibration sheet and specimens.

Time t min	Temperature - °C			
	Calibration sheet	Specimens		
		a	b	c
0.5	13.9	11.6	12.3	12.3
1	21.0	16.3	17.7	17.7
1.5	27.1	23.2	22.9	23.2
2	31.6	28.0	28.0	26.9
2.5	35.1	33.1	31.8	30.6
3	38.1	36.9	35.1	34.7
4	64.1	57.8	57.7	54.9
5	93.9	83.1	84.2	81.5
6	121.6	104.2	111.4	103.9
7	142.6	125.1	134.8	124.8
8	159.8	143.5	152.0	143.3
9	173.3	166.9	171.7	161.8
10	182.0	189.1	189.0	182.7
12	201.7	238.3	227.1	239.3
14	215.2	251.8	239.4	294.6
16	221.3	257.9	246.7	312.5
18	226.2	266.5	167.6	305.3
20	231.2	283.6	300.5	302.8

t = time in minutes from the time at which the gas jets were ignited
a, b and c : represent individual specimens giving valid test results.

측정한 a, b, c 수치는 time interval 에 따라 table 5 와 같이 3 단계(0.5-3 분, 4-10 분, 12-20 분)으로 index of performance 값 S 를 구하고 여기서 fire propagation index I 값을 산출해 낸다.

2) 표면전파시험(Flammability/Surface spread of fire test)

이 시험방법은 불꽃이 수평으로 진행한 거리를 측정하며 BS 476 part 7 의 규정에 의한 280×925 mm (실제 제품두께) 크기, 10 개의 시편으로 시험한다. 수직복사열관에 수직으로 고정시킨 후 열을 가한 후 불에 탄 길이를 판정기준으로 한다.

Table 6. Observed spread of flame.

Specimen	Flame spread distance at 1.5min (mm)	Flame spread distance at 10min (mm)
1	40	40
2	40	40
3	40	40
4	40	40
5	40	40
6	40	40

5 분간 태운 후 연소길이가 165 mm 이하면 class 1, 215 mm 는 class 2, 265 mm 이상은 class 3 으로 표시

한다. 본 개발에서 성형한 시편의 시험결과는 table 6 과 같다.

3) 연기밀도와 불투명성측정(smoke Emission test)

FRP 가 연소 혹은 열분해 될 때 발생하는 연기의 투명성을 수치화하는 것을 목적으로 하며 BS 6853 D 8.4 의 규정에 의해 500×1000 mm(실제 제품두께) 의 크기로서 4 개의 시편으로 측정한다. 시편을 60 °로 고정시킨 후 알코올로 가열하여 발생하는 연기밀도를 빛의 투과율로 측정한다.

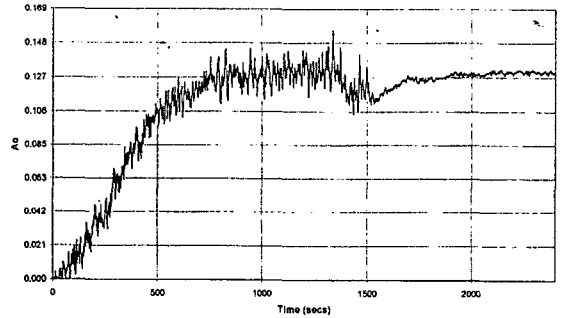


Fig. 2. A graph depicting the relationship of Ao values against time.

본 개발에서 제조한 시편의 시험결과는 fig 2, table 7 과 같다.

Table 7. Individual smoke test results and observations.

Test	Ao (on)	Ao (off)	Flame out (min:secs)	Observations
1	0.16	0.18	26.50	Flaming observed between 3 to 7min, no unusual or unsatisfactory phenomenon were observed during the test
2	0.23	0.31	27.10	Flaming observed between 3 to 7min, no unusual or unsatisfactory phenomenon were observed during the test
3	0.18	0.23	26.10	Flaming observed between 3 to 7min, no unusual or unsatisfactory phenomenon were observed during the test

* A variance greater than 20% between the first two tests was observed. Therefore a further test was carried out in accordance with the standard.

4) 독성(Toxicity test)

현재까지 국내 시험결과를 외국에서 인정하지 않는 항목 중에 하나지만 여러 연구소에서 기자재를 구입하여 준비 중이므로 인증문제는 조만간 해결 될 전망이다. BS 6853 Annex B 에 따르면 연소 중에 발생하는 가스의 성분을 정량분석하여 규정된 가

참고문헌

- (1) Shipp DA, Solomon DH. (1997) *Polymer* 38(16): 4229
- (2) Astarlon-Aierbe G, Echevarria JM, Egiburu JL, Ormatexea M. (1998) *Polymer* 39(14): 3147
- (3) Dargaville TR, Guerzoni FN, Looney MG, Shipp DA, Solomon DH, Zhang X (1997) *J Poly Sci Part A Poly Chem* 35:1399
- (4) Chem Abs. (1997) 127:66360
- (5) Knop A, Pilato LA (1985) *Phenolic resins*. Springer, Berlin Heidelberg New York
- (6) *Plastics Technology* (1993) July, p30
- (7) *High-Performance Composites* (1997) 5(1):23
- (8) Technical information related to liquid resins for prepreg, ballistics, filament winding, pultrusion (1998) Bakelite AG Dusiburg, Germany

스 농도로서 독성을 평가하는 것으로서 모든 유해 가스 농도의 합으로 나타낸다. 76×76 mm 크기 9개의 시편으로 시험한다. 특히 이 시험은 23±2℃의 온도와 50±5%의 상대습도를 유지하고 적어도 24시간 전에 시편을 conditioning 해야 한다. 본 개발에서 제조한 시편의 시험결과는 table 8 과 같다.

Table 8. Test result of toxicity

Species	r Values
CO ₂	0.071
CO	0.102
HF	0
HCl	0
HBr	0
HCN	0.009
NO ₂	0.080
SO ₂	0
Summation of r values R = 0.262	

3. 결론

대구 참사 후 모든 수송용 차량, 특히 지하철 내 장치는 BS 규격을 요구하게 되어 honeycomb, prepreg, pultrusion 용 등 모든 phenol FRP 에 대하여 규격획득을 준비하고 있다. 1993년 미국 Kaiser composite 사가 air scoops in inner fan duct를 phenol SMC로 성공한 이래 항공용도 급격히 phenol 계로 확산되고 있으며 기술진보가 빠르게 진행되어 당사뿐만 아니라 여러 곳에서도 관심을 가져야 할 때라고 사료된다. 당사는 국내 최초로 phenol SMC 개발에 성공하여 BS 규격을 획득하였다. BS 규격과 당사에서 개발한 제품의 시험결과를 table 9 에 나타내었다.

Table 9. BS spec. and test results.

Test item		BS Spec.	Phenolic resin SMC panel
Fire propagation	if	≤ 6	0
	I	≤ 12	1.6
Surface spread of flame		Class 1	Class 1
Smoke density	Ao(on)	< 2.6	0.19
	Ao(off)	< 3.9	0.23
Toxic fume		R < 1	0.262