

## 철도차량 내장재료용 페놀수지의 내열특성

### Fire Characteristics of Phenolic Resin for Interior Materials of Passenger Train

이 철 규\* / 이 덕 희\*\* / 정 우 성\*\*\*

Cheul Kyu, Lee / Duck Hee, Lee / Woo Sung, Jung

#### 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. DSC & TGA was used to monitor the degree of thermal decomposition and weight loss for the phenolic resin. According to the cone calorimeter data, the time to ignition was shorter, heat release rate, and CO yield was higher as the external heat flux increased. Under the same heat flux, the time to ignition of sandwich type phenolic resin was shorter than that of laminated. The result of comparison between unsaturated polyester and phenolic resin was that phenolic resin was shown to have better fire resistance than unsaturated polyester.

**Key words** : Phenolic resin, Cone Calorimeter, Fire Characteristic, Heat Release Rate

#### 요 지

철도차량의 내장재료로 사용되는 페놀수지의 laminate panel과 sandwich panel의 화재특성을 콘칼로리미터를 이용하여 착화시간, 열방출율과 일산화탄소방출량을 비교, 조사하였다. 또한 기존 철도차량용 내장재료로 사용된 불포화 폴리에스터와 페놀수지와 비교하였다. 페놀수지의 중량감소 및 열분해능을 DSC & TGA를 이용하여 측정하였다. 콘칼로미터 실험결과 착화시간, 열방출율 및 일산화탄소 생성량은 50kW 복사조건에서 더 높게 나타남을 알 수 있었으며, 동일한 복사열조건 하에서는 sandwich-페놀수지가 laminate-페놀수지보다 더 빨리 착화되었다. 기존 철도차량에 적용되었던 불포화 폴리에스터와 페놀수지의 비교시험 결과 페놀수지의 화재성능이 발열량 및 일산화탄소 방출 모두에서 우수한 것으로 조사되었다.

**핵심용어** : 페놀수지, 콘칼로리미터, 화재특성, 발열량

#### 1. 서 론

현재 운행중인 도시철도차량의 내장재료로 가장 많이 사용되어온 복합재료는 유리섬유강화 불포화폴리에스테르(Unsaturated polyester)계열인데, 영국에서는 1978년 침대열차 화재사고, 1987년 킹스크로스 역구내 화재사고(31명 사망)이후 엄격한 철도 재료 시험기준(BS 6853 등)을 적용하여 사용을 금지하고 있는 실정이다.

불포화폴리에스테르 계열의 경우 화재시 연소로 인

하여 발생하는 열 및 연기, 특히 유독가스로 인하여 대규모 인명피해로 연결될 가능성이 높기 때문에 앞에서 밝힌 철도 화재사고 이후에 불포화 폴리에스테르와 같은 복합재료의 장점인 경량성, 가격경쟁성, 가공성 등을 갖고 있으면서 화재에 대한 저항성이 높은 페놀수지가 등장하였으며, 이미 선진국에서는 많은 분야에 적용되고 있다. 국내 철도재료의 경우 2003년 대구지하철 화재사고이후 내열성능이 향상된 MPAL(melamin panel laminated aluminum)과 페놀수지 등이 적용되고 있는 실정이다.

\* 정회원 · 한국철도기술연구원 철도환경연구그룹(cheul@krii.re.kr)

\*\* 한국철도기술연구원 철도환경연구그룹

\*\*\* 한국철도기술연구원 교통핵심기술개발사업단

본 실험에서는 철도차량의 화재시 화원에 직접노출되어 차량 화재에 가장 큰 영향을 미치는 내장판의 재료에 따른 화재안전성 변화를 비교하기 위하여 기존 철도차량에 대부분 적용되었던 유리섬유강화 불포화폴리에스테르계열과 개선차량에 적용되고 있는 페놀수지의 화재특성을 콘칼로리미터<sup>1)</sup>를 이용하여 일정한 heat flux 하에 놓여진 시편의 발열량(Heat Release Rate, H.R.R) 및 유독가스인 일산화탄소(carbon monoxide, CO) 발생량의 차이를 분석하였다 또한 이들 페놀수지의 외부 온도상승에 따른 질량감소 및 열방출특성을 DSC & TGA를 이용하여 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

실험재료로는 철도차량에 사용되는 내장판재료로 유리섬유강화 불포화폴리에스테르수지와 내열성능이 우수하여 가장 많이 적용되고 있는 열경화성 복합재료인 레졸형 페놀수지를 사용하였다. 이러한 페놀수지 제품 중에서 철도차량에 많이 적용되고 있는 유리섬유강화 페놀수지와 아라미드 honeycomb core에 페놀수지를 함침하여 가공한 샌드위치 타입 페놀수지와의 내열특성을 비교하였으며, 또한 이들 수지의 표면마감처리에 따른 특성변화를 알아보고자 하였다. 페놀수지는 국내 철도차량용 내장재료를 공급하는 A기업에서 제작된 페놀수지를 사용하였으며, 수지표면은 copon제품으로 BS 6853규격에 적합한 재료를 사용하였다.

표 1. 실험시편의 재질 및 구조

구분	성분	구조	비고
A	페놀수지	FRP	
B		FRP+laminate	copon
C		Sandwich	
D		Sandwich+laminate	copon

### 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.2<sup>2)</sup>의 시험방법에 따라 실험하였다. 콘칼로리미터는 연소에 따른 시편의 질량감소율, 발열량, 독성가스 방출량 및 연소특성 등을 in-situ상태로 측정할 수 있다. 실험은 시편별로 35kW 와 50kW 복사열 조건하에서 수행하였

으며 시편은 100mm × 100mm크기(두께: 시편두께)로 준비하였다. 발열량(H.R.R)은 연소시 소비되는 산소소비량을 측정하여 발열량을 역으로 산출하는 것으로 일반적으로 연소시 산소 1kg당 약 13MJ의 열방출을 한다고 가정하여 다음 식을 사용하여 계산한다.<sup>2)</sup>

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

여기서,

$$\dot{q}(t) = \text{발열량(Heat Release Rate, H.R.R),}$$

$$\frac{\Delta h_c}{r_0} = 13.1 \times 103 \text{kJ/kg}$$

$\Delta h_c$  = 순연소열,

$r_0$  = 양론적 산소/연료 질량비,

$C$  = 오리피스 유량계 교정상수

$x^0 O_2$  = 산소분석기 초기값,

$x O_2$  = 산소분석기 분석값

그림. 1에 dual-Cone Calorimeter의 개략도를 나타내었으며, 이 장치는 콘 형태의 복사전기히터, 산소 및 CO, CO<sub>2</sub> 분석장치, 유량측정용 레이저가 부착된 ventilation 시스템, 시편의 질량을 측정하기 위한 질량 측정장치, 시편홀더, 스파크 점화회로, 열량 측정을 위한 heat flux meter, 메탄열량측정을 위한 버너 및 데이터 수집/분석시스템으로 구성되어있다.

본 실험에서는 시편홀더 및 pyrolysis gas에 점화하기 위하여 spark igniter를 사용하였다.

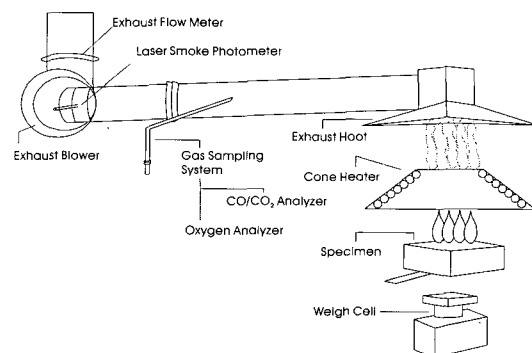


그림 1. Cone Calorimeter 개략도

#### 2.2.2 DSC & TGA

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

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 열 및 유독가스(CO) 방출특성

일정한 유속 및 heat flux하에서 재료가 연소될 때 소모되는 산소소비량을 측정하여 이로부터 발열량(H.R.R)을 계산할 수 있는데, 발열량은 화재시 초기크기 및 전과속도에 대한 중요한 정보로 이용되고 있다. 또한 재료의 연소시 발생하는 연기의 양을 Bougure's law에 의하여 extinction 상수 및 volume flow rate로부터 연기발생량을 측정할 수 있으며,3) 시편을 이용하여 실제화재와 유사한 방법으로 화재 위험성을 측정할 수 있는 콘칼로리미터는 발열량과 함께 연소시 발생하는 유독가스인 일산화탄소의 발생량 또한 측정할 수 있다. 그림 2~5에 페놀수지의 구조 및 표면처리에 따른 발열량 및 일산화탄소 발생량을 비교하였다.

laminite-페놀수지의 발열량 및 일산화탄소 발생량 실험 결과 외부복사열 35, 50kW 모두에서 수지 표면에 처리된 copon의 열분해가 먼저 일어남을 관찰할 수 있었으며, 상대적으로 발열량 및 일산화탄소 발생량이

낮게 나타나는 것을 그림 2 및 4에서 확인할 수 있었다. 복사열은 35kW보다 50kW하에서 더 높은 발열량 및 일산화탄소가 발생함을 알 수 있었다. 이러한 경향은 sandwich-페놀수지에서도 동일하게 나타났는데 특이한 사항으로는 좀 더 넓은 구역에서 연소가 진행되면서 발열량 및 일산화탄소 peak가 broad하게 나타났다. 이는 honeycomb형 구조에 기인한 것으로 성형체 공간에 존재하는 pore로 인하여 연소가 다소 지연되면서 진행됨을 그림 3과 5에서 확인할 수 있다.

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

콘칼로리미터를 이용하여 페놀수지의 성형 및 표면 처리에 따른 실험결과를 표 1과 2에 정리하였다.

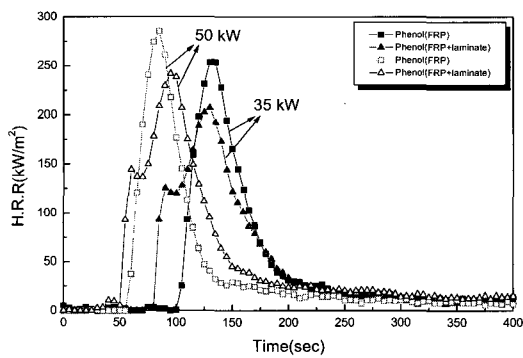


그림 2. Laminite-phenol수지의 H.R.R 비교 (heat flux 35, 50kW)

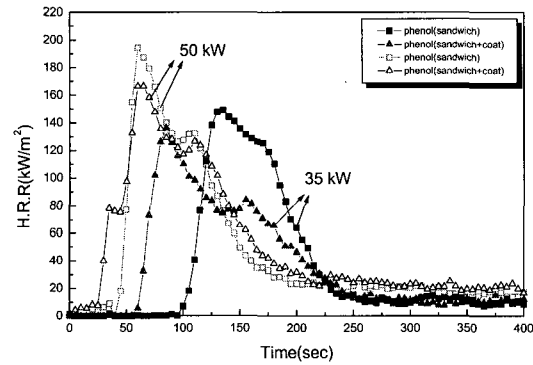


그림 3. Sandwich-phenol수지의 H.R.R 비교 (heat flux 35, 50kW)

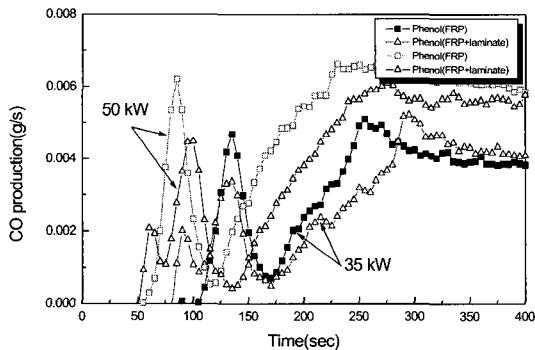


그림 4. Laminite-phenol수지의 CO production 비교 (heat flux 35, 50kW)

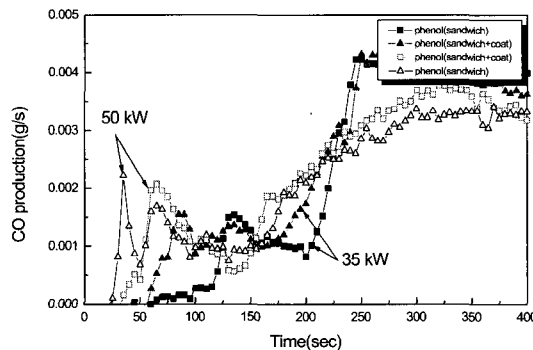


그림 5. Sandwich-phenol수지의 CO production 비교 (heat flux 35, 50kW)

표 1. Cone calorimeter 결과(35 kW)

조 성	Ignition (sec)	Heat release(kW/m <sup>2</sup> )					CO yield(kg/kg)	
		Peak (Time)	Average	Total (MJ/m <sup>2</sup> )	180초	300초	Peak	Average
phenol(laminate)	106	253.69 (135)	99.37	13.9	78.5	51.8	0.3499	0.0598
phenol (laminate+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 <sup>2</sup> )					CO yield(kg/kg)	
		Peak (sec)	Average	Total (MJ/m <sup>2</sup> )	180초	300초	Peak	Average
phenol(laminate)	58	285.68 (85)	65.49	14.1	76.0	49.7	6.0109	0.1395
phenol (laminate+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

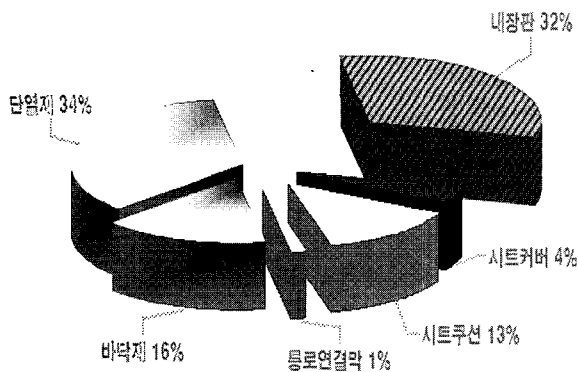


그림 6. 기존도시철도차량 내장재별 발열량비교 (유리섬유강화 불포화폴리에스테르 적용시)

그림 6은 기존철도차량에 적용되었던 내장재료의 재료별 발열량 결과를 나타낸 것으로 단열재(34%) > 내장판(32%) > 바닥재(16%) > 시트쿠션(13%)의 순으로 나타났으며, 실험에 적용된 내장판은 유리섬유강화 불포화폴리에스테르였다. 그림 7에서와 같이 기존에 사용된 불포화 폴리에스테르의 경우 페놀수지와 비교하였을 때, 초기 발열 및 일산화탄소의 발생이 크게 나타남을 확인하였다.

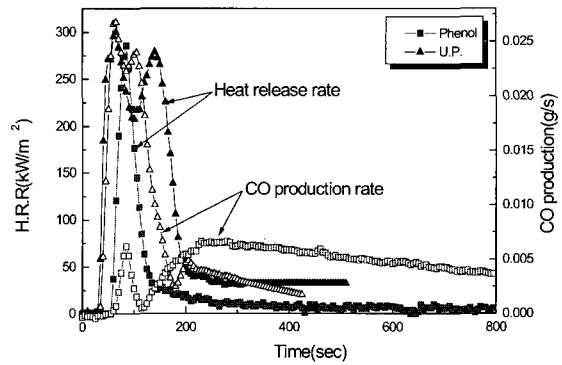


그림 7. Phenol과 U.P수지의 발열 및 CO production 비교

이와 같이 철도차량의 내장판으로 기존에 적용되었던 불포화폴리에스테르를 페놀수지로 교체하였을 경우 화재 초기 화재규모 및 유독가스발생량이 상당량 감소할 것으로 판단된다.

### 3.2 열분해특성(DSC & TGA)

온도상승에 따른 재료의 열분해특성을 그림 8, 9에 비교하였다.

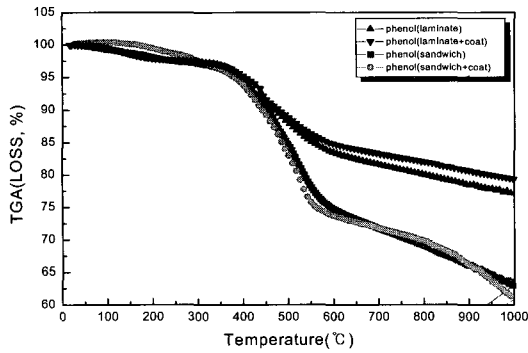


그림 8. Phenol계 복합재 TGA 비교

외부온도 상승에 따른 재료의 질량변화 및 열분해온도와 발열특성을 알 수 있으며, 연소시 발생하는 열량을 상대적으로 비교하여 볼 수 있다. 실험결과로부터 laminate 및 sandwich-페놀수지 모두 450°C 부근에서 열분해가 이루어졌으며, 질량감소는 상대적으로 밀도가 낮은 sandwich 타입 페놀수지가 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, CO<sub>2</sub>, benzaldehyde, phenol, CH<sub>4</sub> 와 H<sub>2</sub>로 인한 것이다.<sup>4)</sup>

### 3.3 Flashover 특성 비교

콘칼로리미터의 결과로 재료의 연소시 flashover에 기여하는 정도를 예상하는 방법으로 Petrella<sup>5)</sup>가 적용한 방법을 사용할 수 있는데 아래 계산식을 이용하여,

$$x = \frac{pkH.R.R}{TTI}$$

여기서,

pk H.R.R : 최대발열량(peak Heat Release Rate)

TTI : 착화시간(Time to Ignition)

$x$  값을 구한다. 계산된  $x$  값의 범위가 0.1~1.0이면 낮음(low), 1.0~10이면 중간(intermediate), 10~100이면 높음(high)으로 flashover 가능성을 분류하였다. 표 3에 실험결과를 이용하여 나타내었다.

기존 철도차량에 적용되었던 불포화폴리에스테르계열의 경우 flashover에 기여하는 정도가 높게 나타났으며, 페놀수지를 적용할 경우 이러한 화재위험성이 낮아질 수 있음을 확인할 수 있다.

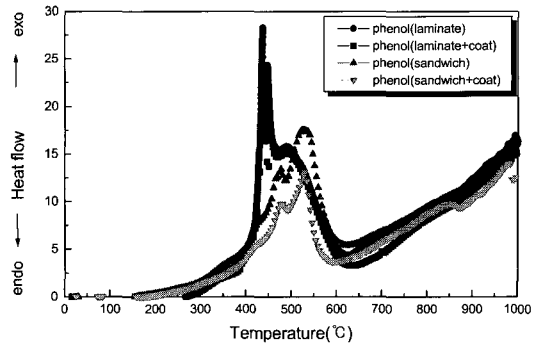


그림 9. Phenol계 복합재 DSC 비교

표 3. 재료의 flashover 특성비교(50 kW)

구분	pk H.R.R	T.T.I	$x$	$x$ 분류
	kW/m <sup>2</sup>	sec	-	-
U.P.	296.2	29	10.2	High
laminated-phenol	285.68	58	4.9	Intermediate
sandwich-phenol	194.49	44	4.4	Intermediate

## 4. 결 론

철도차량용 내장재료로 적용되고 있는 복합재료 중 페놀수지의 성형방법에 따른 열적특성 및 기준에 가장 많이 적용되었던 불포화폴리에스테르계열과의 내화성능을 콘칼로리미터와 열분석기를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 페놀수지는 성형 및 가공방법에 따라 착화시간 및 일산화탄소발생 등과 같은 화재특성에서 다소 차이를 나타냄을 알 수 있었다. 수지 표면에 코팅되는 재료의 내화성능에 따라 페놀수지 본래의 내열성능에 영향을 미치고 있음을 확인하였다.
2. 동일한 복사열 조건하에서는 밀도가 상대적으로 높은 laminated-페놀수지의 화재에 대한 초기저항성이 sandwich 타입보다 다소 우수한 것으로 나타났으나, 총발열량 및 일산화탄소 발생량은 높게 나타났다.
3. DSC & TGA 측정결과 콘칼로리미터의 결과와 같이 온도상승에 따른 시편의 질량감소는 honey-comb 형태인 sandwich 페놀수지가 상대적으로 크게 나타남을 확인하였다.
4. 기존철도차량의 내장판용 재료로 가장 많이 적용되었던 불포화폴리에스테르수지와 페놀수지와의 내열성능을 비교한 결과 페놀수지를 적용할 경우 철

도차량 화재발생시 초기지연성, 연기 및 일산화탄소 (Carbon monoxide, CO)발생량, 총발열량 등 화재 성능이 상당수준 향상될 것으로 판단된다.

### 참 고 문 헌

Babrauskas, V. and Grayson, S. J. (1992) "Heat Release in Fires", Elsevier Science Publishing Co., New York

ISO 5660-1, 2(2001) "reaction-to-fire tests-Heat release, smoke production and mass loss rate-Part 2. Smoke production rate(dynamic measurement)".

Foley, M. and Drysdale, D.(1994) "Smoke Measurement and the Cone Calorimeter", Fire and Materials, Vol. 18, 385~387.

Shulman, G. P. and Lochte, H. W. (1966) J. Polym. Sci, Vol. 10, pp. 619

R. V. Petrella.(1994) "The Assessment of Full- Scale Fire Hazards from Cone Calorimeter Data", J. of fire sci., Vol. 12, pp. 14~43.

◎ 논문접수일 : 2004년 5월 25일

◎ 심사의뢰일 : 2004년 5월 27일

◎ 심사완료일 : 2004년 6월 11일