

팽창질석 첨가에 따른 전선용 실리콘 고무의 난연 및 트래킹 특성에 관한 연구

박승호, 이성일 

한국교통대학교 안전공학과

A Study on Flame Retardancy and Tracking Properties of Expanded Vermiculite Added Silicon Rubber for Wire

Seung Ho Park and Sung Ill Lee

Department of Safety Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received February 26, 2019; Revised March 25, 2019; Accepted April 8, 2019)

Abstract: In this study, a high-temperature vulcanizing (HTV) method was used to achieve a shore a hardness of 70. The basic base was composed of 60% silicon gum (GUM) which is a high-viscosity polymer, 30% fumed silica (FS), and 5% of plasticizer. The GUM and FS were mixed well with less than 1% silane to improve rubber strength. Expanded vermiculite was added as a filler at 10%, 15%, and 20%. The curing conditions were 170°C for 10 min and a molding method was applied. We report herein, the results of inorganic analysis and flame-retardant and tracking tests on the expanded vermiculite. The flame retardance and tracking test outcomes for a shore a hardness of 70 were found to be optimal when the expanded vermiculite content was 10%.

Keywords: Silicone rubber, HTV (high temperature vulcanizing), Expanded vermiculite, Flammability rating

1. 서론

오늘날 과학 기술의 급속한 진보로 각 산업의 많은 발전을 하게 되었고, 또 경제의 성장과 급속한 사회의 변화에 따른 소비자들의 각종 기기에 대한 신뢰성의 요구는 다양화되었다. 이에 따라 각종 가전제품을 비롯한 각종 기기에 사용되는 고무 부품에 대한 성능의 요구도 고도화 및 다양화되고 있다.

Silicon은 원소기호 Si로 표시되는 규소를 의미하며 무기재료이다. 실리콘(silicone)은 유기기를 함유한 규소와 산소 등이 화학결합으로 서로 연결된 모양으로 된

폴리머를 의미한다. 또한 그 특징은 내열성, 내한성, 내산화 안전성, 내후성 및 우수한 전기특성을 가지고 있으며 내수성, 이난성, 투명성, 무독성, 기체투과성 및 접착성 등도 다른 재료에 비하여 매우 우수하다 [1,8].

실리콘은 그 성상과 분자구조에 따라 분류해 보면 고무, 오일, 레진 3가지 기본형으로 분류되며 각각 실리콘 함유 100%의 폴리머로서뿐만 아니라 사용목적에 따라서 다른 재료를 배합한 복합물로 제품화되어 사용되고 있으며, 그 제품의 종류는 수천 가지에 이른다 [2,11].

실리콘 고무는 전기, 전자 산업에서는 주로 절연재료로서 사용되고 있으며 [3,9,12], 실리콘 절연 전선의 응용으로 항공용, 군함용, 원자력 발전소, 절연용 전선 등 고층건물에 사용되는 전선을 화재에 대비하여 대처하고 있다 [4]. 본 연구에서는 HTV (high temperature vulcanizing) 방법으로 shore A 경도 70으로 제작하였다. 기본 베이스는 고점도 폴리머인 실리콘 검(GUM)

✉ Sung Ill Lee; silee@ut.ac.kr

60%에 FS (fumed silica) 30% 그리고 GUM과 FS 혼합이 잘 되도록 가소제 5%와 고무 강도 증진을 위해 실란류 1% 미만으로 배합하였다. 그리고 팽창질석을 충전제로 각각 10%, 15%, 20% 첨가하여 제작하였고, 경화조건은 170°C로 10분, 성형방법은 몰딩 방법으로 제작하였다. 여기에 팽창질석의 무기분석 및 난연 시험과 내트래킹 시험을 통한 연구 결과를 보고한다.

2. 실험 방법

2.1 난연 시험

UL 94는 난연성을 평가하는 항목으로 난연성을 시험하는 방법으로는 크게 2가지로 나누어지는데, 그중에 하나는 시편을 수평방법으로 놓고 불을 붙여 측정하는 방법으로서 UL 94HB (horizontal burning test)라고 한다. 다른 하나는 시편을 수직으로 세워 놓고 시험하는 방법으로 UL 94V (vertical burning test)라고 하는데 난연 정도에 따라서 표 1과 같이 난연 등급은 V-0, V-1, V-2로 구분된다 [5,6,10]. 시료는 폭 13 mm, 두께는 3 mm, 길이는 125 mm로 제작하고 5개의 시료를 연소시험 후 표 1과 같이 조건에 따라 결과를 판정한다.

Table 1. Flammability rating standard.

UL 94V Test Rating	V-0	V-1	V-2
Individual after flame time, t_1 or t_2	$\leq 10s$	$\leq 30s$	$\leq 30s$
Total after flame time for any condition set, t_1+t_2 for the 5 specimen	≤ 50	≤ 250	≤ 250
After flame plus after glow Time for each individual specimen after the second flame application, t_2+t_3	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Burning up to the holding clamp 125 mm	No	No	No
Cotton ignition	No	No	Yes

2.2 내트래킹 시험

내트래킹의 대표적인 특정방법으로는 IEC-60587법, Dust & Fog법, Dip법 등 20종류 이상의 방법이 제안되어 왔다. 내트래킹성 시험법을 크게 나누면 오염 상태에서 시험하는 습식시험법, 가모형의 제작하여 시험하는 건식시험법 등이 있다. 이 중에서 습식시험법의

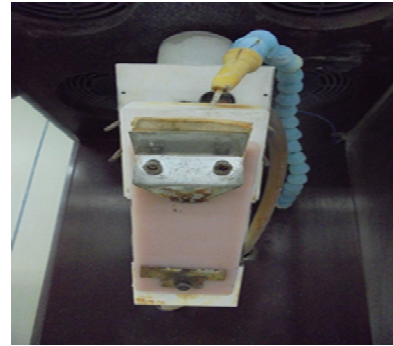


Fig. 1. Tracking test sample and electrode assembly method.

대표적인 것으로는 국제전기기술위원회가 제정한 고체 절연재료의 내트래킹 및 비교 트래킹 지수 측정 방법인 IEC-60112와 내트래킹성 및 내침식성 평가를 위한 시험 방법인 IEC-60587법이 있다 [7].

IEC-60587법은 오손액(액체 오염물질)을 그림 1과 같이 경사진 평면 시료에 일정 유속으로 흘려주는 상태에서 상하부 전극 간에 일정 전압을 인가했을 시 트래킹 또는 침식에 대한 저항을 측정하고 시험기준은 5개 시험편이 4.5 kV에서 6시간 동안 실패 없이 견디어야 한다. 시험의 실패는 60 mA 이상의 전류가 발생하거나, 심한 침식이나 발화에 의해 구멍이 생기는 경우이다. 시료는 최소 폭이 50 mm, 표준두께는 6 mm, 길이는 120 mm로 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 난연 시험 결과

팽창질석을 10% 첨가한 난연 시험 결과는 표 2와 같이 1차 10초간 접염 후 2개 시료는 10초 이내로 소화가 완료되었으나 나머지 3개는 30초 이내에 소화가 완료되었다. 2차 접염 후 시료 모두 30초 이내 소화가 완료되었고, 1, 2차 시료 5개의 합계 소화시간은 155초로 확인되었고, 250초 이내로 소화가 완료되었다. 2차 접염 후 소화되고 불꽃 잔진 시간은 대부분 평균 30초 이내에서 소화되었다.

시료를 고정하고 있는 클램프 125 mm까지 연소 유무에서는 초기 접염 후 더 이상 연소가 진행되지 않고 소화되었다. 1, 2차 초기 연소 후 소화되었으며, 불뚱 등 낙하물에 대한 커튼의 발화도 없었다. 난연 등급은 V-1로 결정되었다.

Table 2. Vermiculite (10%) flame retardant test result.

Flame retardant test book						
I. Individual after flame time, t_1 or t_2						
After flame time	①	②	③	④	⑤	Total
t_1	2	1	15	10	12	40
t_2	24	25	21	25	20	115
II. Total after flame time for any condition set, t_1+t_2 for the 5 specimen						
155						
III. After flame plus after glow time for each individual specimen after the second flame application, t_2+t_3						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Time (s)	12	10	8	7	9	
IV. Burning up to the holding clamp 125 mm						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Yes/No	No	No	No	No	No	
V. Cotton Ignition						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Yes/No	No	No	No	No	No	
VI. Judgment				V-1		

Table 3. Vermiculite (15%) flame retardant test result.

Flame retardant test book						
I. Individual after flame time, t_1 or t_2						
After flame time	①	②	③	④	⑤	Total
t_1	1	1	9	1	8	20
t_2	21	15	22	12	13	83
II. Total after flame time for any condition set, t_1+t_2 for the 5 specimen						
103						
III. After flame plus after glow time for each individual specimen after the second flame application, t_2+t_3						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Time (s)	8	7	8	10	9	
IV. Burning up to the holding clamp 125 mm						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Yes/No	No	No	No	No	No	
V. Cotton ignition						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Yes/No	No	No	No	No	No	
VI. Judgment				V-1		

표 3은 팽창질석을 15% 첨가한 난연특성 결과로 1차 10초간 접염 후 5개 시료 모두 10초 이내로 소화가 완료되었다. 2차 접염 후 시료 모두 30초 이내 소

Table 4. Vermiculite (20%) flame retardant test result.

Flame retardant test book						
I. Individual after flame time, t_1 or t_2						
After flame time	①	②	③	④	⑤	Total
t_1	1	1	1	1	4	8
t_2	1	1	9	1	1	13
II. Total after flame time for any condition set, t_1+t_2 for the 5 specimen						
21						
III. After flame plus after glow time for each individual specimen after the second flame application, t_2+t_3						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Time (s)	2	3	2	3	4	
IV. Burning up to the holding clamp 125 mm						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Yes/No	No	No	No	No	No	
V. Cotton ignition						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Yes/No	No	No	No	No	No	
VI. Judgment				V-0		

화가 완료되었고, 1, 2차 시료 5개의 합계 소화시간은 103초로 확인되었고, 표 2에서 10% 첨가한 시료보다 23초 빨리 소화된 것을 확인할 수 있었다. 2차 접염 후 소화되고 불꽃 잔진 시간은 대부분 평균 10초 이내에서 소화되었다. 시료를 고정하고 있는 클램프 125 mm까지 연소 진행은 없었고, 불뚱 등 낙하물에 대한 커튼의 발화도 없었다. 시험 결과 난연 등급은 V-1로 결정되었다.

표 4의 시험 결과 팽창질석을 20% 첨가한 난연 시험은 1차 10초간 접염 후 5개 시료 모두 10초 이내로 소화가 완료되어 난연 등급 V-0으로 결정되었다. 2차 접염 후 시료 모두 10초 이내 소화가 완료되었고, 1, 2차 시료 5개의 합계 소화시간은 21초로 확인되었고, 팽창질석의 첨가함량이 높을수록 난연 성능 및 난연 등급이 향상됨을 알 수 있었다. 표 3에서 15% 첨가한 시료보다 82초 빨리 소화된 것을 확인할 수 있었다. 2차 접염 후 소화되고 불꽃 잔진 시간은 대부분 평균 5초 이내에서 소화되었다.

시료를 고정하고 있는 클램프 125 mm까지 연소 진행은 없었고, 불뚱 등 낙하물에 대한 커튼의 발화도 없었다. 팽창질석의 함량이 10%, 15%인 시료는 난연 등급이 V-1로 결정되었고, 20% 첨가한 시료의 시험 결과 난연 등급은 V-0으로 결정되었다.

3.2 내트래킹 시험 결과

그림 2와 같이 팽창질석 10% 첨가한 내트래킹성 5개 시험 결과는 외관상 양호하며 모두 합격하였다. 과전류는 4.5 kV에서 6시간 동안 실패 없이 견디었고, 침식



Fig. 2. Vermiculite (10%) tracking test result.



Fig. 3. Vermiculite (15%) tracking test result.

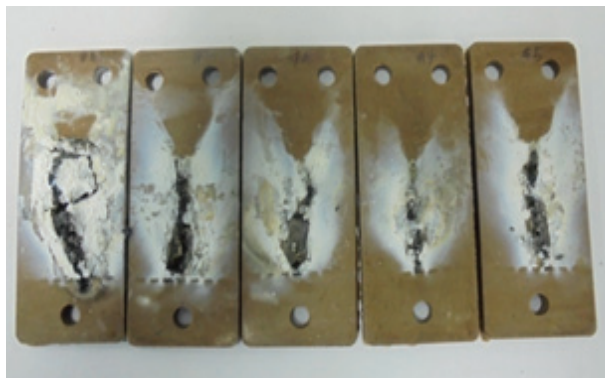


Fig. 4. Vermiculite (20%) tracking test result.

깊이는 평균 1 mm, 길이는 40 mm로 확인되었다.

시험 전 시료 평균 무게 43.67 g에서 시험 후 평균 무게는 43.19 g으로 평균 무게 손실률은 1.09%로 확인되었다. 시험시간 6시간 동안은 시험의 실패로 보는 60 mA 이상의 전류가 발생되지 않았으며 또한 심각한 침식이나 발화에 의한 구멍은 발생되지 않았다.

팽창질석을 15% 첨가한 시료의 내트래킹성 시험 결과는 그림 3과 같다. 5개 시료 중 4개는 합격이고 1개는 불합격으로 나타났다. 합격품 4개는 과전류는 4.5 kV에서 6시간 동안 실패 없이 견디었고, 침식 깊이는 평균 1 mm, 길이는 50 mm로 확인되었다. 불합격 1개는 시료 과전류 6시간 동안 실패로 보는 60 mA 이상의 전류가 발생되었고 심각한 침식으로 구멍이 발생되었다. 시험 전 시료 평균 무게 합격 4개는 44.55 g에서 시험 후 평균 무게는 44.38 g으로 평균 무게 손실률은 0.38%로 확인되었다. 불합격 1개는 시험 전 44.55 g에서 시험 후 무게는 34.23 g으로 무게 손실률은 23.16%로 확인되었다.

그림 4에 팽창질석을 20% 첨가한 내트래킹성 시험 결과이다. 결과는 5개 시료 모두 다 불합격으로 나타내었다. 과전류는 4.5 kV에서 인가 시간으로 확인 결과, 시료 1개는 2시간 30분, 2개는 30분, 나머지 2개는 15분 순으로 시험의 실패로 보는 60 mA 이상의 전류가 발생되었다. 침식 깊이는 평균 2~3 mm, 길이는 50~60 mm로 확인되었다. 시험 전 시료 평균 무게 45.88 g에서 시험 후 평균 무게는 44.95 g으로 평균 무게 손실률은 2.03%로 확인되었다. 시료 5개 모두 심각한 침식이 발생하였고 발화에 의해 구멍은 발생되지 않았다. 시험 후 침식 발생 부분에 흰색은 FS (fumed silica)임을 확인할 수 있었다.

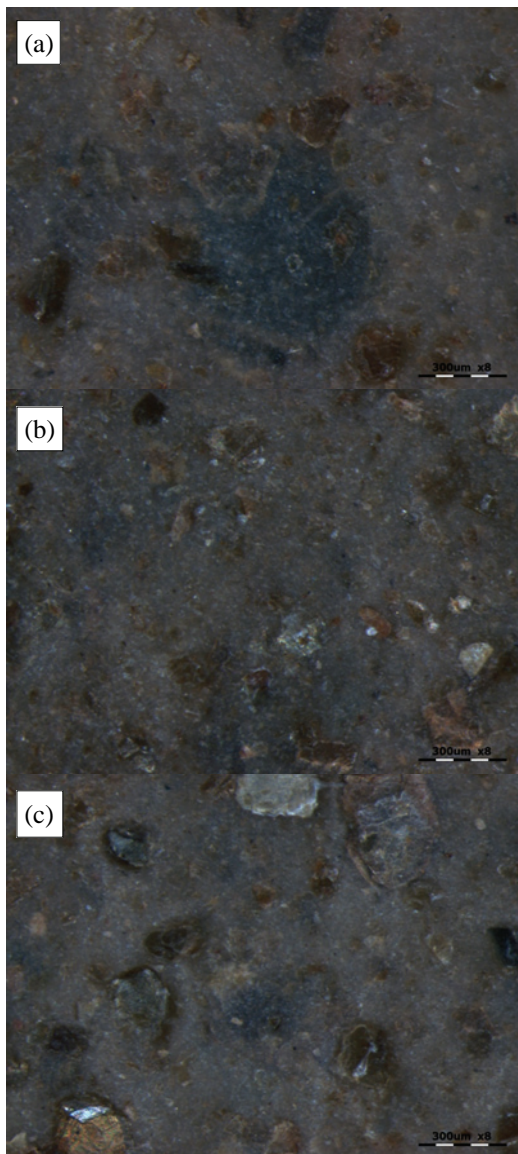
3.3 EDS 및 광학현미경

EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석 결과 표 5에서는 팽창질석의 경우 O, Si, Fe, Al, Mg, K, Ca, Ti, Na 9종이 검출되었고, 함량이 큰 순으로 검출 결과는 $O > Si > Fe > Al > Mg > K > Ca > Ti > Na$ 9종이 검출되었다. O, Si, Fe, Al, Mg, K, Ca은 다량으로 검출되었고 Ti, Na 1% 미만으로 미량으로 검출되었다.

그림 5에서는 광학현미경으로(SZX 16, Olympus) 배율 80배로 확대하여 시료의 표면 상태를 확인하였다. 팽창질석의 분말은 육안 검사에서는 갈색으로 나타났으나, 확대 관찰 결과 표면은 회색바탕에 갈색으로 형성된 것을 확인할 수 있었다. 팽창질석의 함량이 높

Table 5. Vermiculite EDS analysis.

Ingredient	Content
O	42.4
Si	21.31
Fe	13.67
Al	8.17
Mg	6.66
K	4.73
Ca	1.14
Ti	0.98
Na	0.95

**Fig. 5.** Optical microscope photograph vermiculite (a) 10%, (b) 15%, and (c) 20%.

을수록 갈색 분포에서 흰점을 수반한 광택 분야가 커짐을 확인할 수 있었다.

4. 결론

이 연구에서는 전선용 실리콘 고무의 팽창질석을 10%, 15%, 20% 첨가하고 무기분석 및 난연 시험과 트래킹 시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 팽창질석을 10% 첨가한 시료의 경우 난연 시험 결과, 난연 등급은 UL-94V 시험에서 5개 시료 모두 V-1 등급이 결정되었고, 절연특성 시험인 내트래킹 시험에서는 5개 시료 모두 다 합격으로 판정되었다. 15%를 첨가한 시료에서는 난연 시험 결과 5개 모두 난연 등급은 V-1로 내트래킹 시험에서는 5개 중 4개는 합격, 1개는 불합격으로 판정되었다. 20%를 첨가한 시료에서는 난연 등급은 최급등급인 V-0으로 나타났다. 하지만 내트래킹 시험에서는 5개 시료 모두 불합격으로 판정되었다. 이는 팽창질석의 가열 시 결정 속에서 발생하는 수분의 압력으로 박리, 팽창, 다공성 특성과 무기분석 시 산소(O) 42.4%를 제외하면 규소(Si)가 21.3%, 알루미늄(Al) 8.17%, 마그네슘(Mg) 6.66%로 주성분이 전도성 금속 물질로 확인되었다.

팽창질석의 함량이 증가할수록 난연 성능이 우수한 것은 표면의 팽창으로 공기(산소) 차단과 무기물질 증가로 질식 소화에 의한 영향으로 사료된다. 반대로 트래킹 시험에서는 실험 특성상 오손액과 전압 인가 시 금속성분(도전성 물질)의 증가로 도전로가 형성되고 누설 전류가 흐르고, 방전에 의해 표면이 탄화 또는 열화 됨에 따라 트랙이 성장한 것으로 사료된다. 온도 상승으로 인한 팽창질석의 부피 증가로 고무의 가교밀도가 감소 및 파괴되면서 폴리머 결합력이 떨어져 트래킹성이 저하된 것으로 사료된다.

HTV (high temperature vulcanizing) shore A 경도 70에서 난연성과 내트래킹성 실험 결과는 팽창질석을 첨가한 함유량이 10%일 때 가장 우수한 것으로 확인할 수 있었다. 본 연구는 팽창질석 적용 가능성을 판단하기 위한 연구이므로 향후 경도별 제작과 전기적 특성을 확보하기 위한 절연 파괴 및 유전특성 시험 등 다양한 시험 연구가 필요할 것으로 사료된다.

ORCID

Sung Ill Lee

<https://orcid.org/0000-0001-9349-8183>

REFERENCES

- [1] S. I. Lee, Ph. D. *Thesis, A Study on the Properties of Dielectric and Thermally Stimulated Current of Silicone Rubbers Added Reinforcing Fillers*, p. 1-4, Kwang-woon University, Seoul (1993).
- [2] S. M. Lee, H. T. Shin, D. G. Byun, J. Y. Shin, C. H. Lee, C. H. Lee, and J. W. Hong, *Proc. KIEEME Annual Summer Conference 2002* (The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Jeju, Korea, 2002) p. 451.
- [3] S. P. Kim, J. W. Song, J. P. Lee, S. W. Lee, W. G. Kim, and J. W. Hong, *Proc. KIEEME Annual Summer Conference 2000* (The Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Pyeongchang, Korea, 2000) p. 779.
- [4] S. H. Park, M. S. Ph. D. *Thesis, A Study on Dielectric Properties of the Wire Silicone Rubber*, p. 2-4, Korea National University of Transportation, Chungju (2012).
- [5] H. M. Lim, J. H. Yoon, S. O. Jeong, D. J. Lee, and S. H. Lee, *Korean J. Mater. Res.*, **20**, 691 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2010.20.12.691>]
- [6] UL 94 Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances.
- [7] *Electrical insulating materials used under severe ambient conditions*, **KSC IEC 60587** (2007).
- [8] S. I. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 916 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.11.916>]
- [9] C. H. Lee, K. J. Ok, S. K. Kim, and S. W. Jee, *J. Korea Inst. Fire Sci. & Eng.*, **22**, 67 (2008).
- [10] I. K. Sung, Ph. D. *Thesis, Studies on Physical Properties and Flame Retardance of Rubber Blend Mixtures Containing Flame Retardant*, p. 6-10, Pukyong National University, Busan (2017).
- [11] M. S. Kang, S. J. Joo, and S. M. Koo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 345 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.5.345>]
- [12] W. Y. Ji, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **14**, 941 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2001.14.11.941>]