

보강성 충전제를 첨가한 실리콘 고무의 난연 및 화재안전 특성에 관한 연구

박승호, 이성일 

한국교통대학교 안전공학과

A Study on the Properties of Flame Retardant and Fire Safety of Silicone Rubbers Added Reinforcing Fillers

Seung Ho Park and Sung Ill Lee

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

(Received March 27, 2019; Revised April 4, 2019; Accepted April 9, 2019)

Abstract: A fire, be it caused intentionally or unintentionally, leads to economic loss and physical damage, and requires digestion. The number of fires is increasing yearly, and electrical fires account for more than 30% among the main causes of fires. Electric wires that catch fire typically employ silicone coatings; silicone has organic as well as inorganic properties. Silicon is a natural, nonexistent, synthetic product with numerous applications. In this study, a silicon rubber for application in wires was prepared by high-temperature vulcanization (HTV) with a Shore A hardness of 70. We report results for the flame retardancy test and the fire safety characteristics via inorganic analysis. For this, a quartz inorganic material was added to the wire specimen, and 18% powdered extinguishing agent ammonium phosphate and expanded vermiculite respectively. Thus, expanded vermiculite showed the best flame retardancy and fire safety characteristics.

Keywords: Silicone rubber, HTV (high temperature vulcanizing), Flammability test, UL 94 V (vertical burning test)

1. 서론

화재란 사람의 의도에 반하거나 고의에 발생하는 연소현상으로 경제적 손실과 신체의 피해를 주고 소화가 필요한 불을 말한다. 화재의 건수는 매년 증가하고 있으며 화재 발생 주요 원인에 전기화재가 30% 이상으로 가장 많은 비중을 차지하고 있다 [1].

2008~2017년(10년)까지 평균 화재건수는 44,103건, 인명피해 2,181(사망 325명, 부상 1,856명), 재산피해 364,808백만 원으로 나타났다.

발화요인은 발화열원과 최초 착화물이 결합하여 화재가 발생하게 된 요인을 말한다. 방화와 미상인 경우를 제외하고 화재의 원인은 인적(부주의), 물적(전기, 기계·화학적 원인 등), 자연적 요인에 따라 구분된다. 발화요인을 통해 개별화재의 발생원인을 알 수 있고 화재예방 정책의 기초 자료로서 활용할 수 있다.

2008~2017년(10년)까지 전체 화재 중 발화요인은 부주의가 215,249건(49%)으로 가장 높으며, 그다음으로 전기적 요인 100,831건(23%), 기계적 요인 41,909건(10%), 방화 의심 15,052건(3%) 방화 5,321건(1%) 순으로 나타났다 [2].

전기적 원인에 의한 화재 중 미확인단락으로 분류된 화재가 2,291건(26.1%)으로 가장 많았으며, 다음으로 절연열화에 의한 단락 화재가 1,995건(24.9) 순으로 발생한 것으로 나타났다.

✉ Sung Ill Lee; silee@ut.ac.kr

전기화재로 인한 최초 착화물은 전기, 전자제품에서 절대다수인 6,156건이 발생하여 전체 전기화재의 76.8%를 점유하였다. 다음으로 플라스틱, 비닐, 스티로폼 등 합성수지에 1,077건이 착화하여 13.4%를 점유한 것으로 나타났으며, 불이 붙기 쉬운 종이, 목재, 건초 등에 착화한 경우도 238건(3.0%)으로 나타났다.

전기적 요인에 의한 화재의 특징으로 최초 착화물별 분포는 전기, 전자제품에 착화한 경우가 거의 대부분으로 이를 세부 분석하면 전선피복에 4,672건이 착화하여 전체 전기화재의 절반이 넘는 58.3%를 보였으며 전기, 전자기기의 콘센트나 스위치류에 착화한 경우도 419건(5.2%)으로 분석되었다.

전기화재로 발화하더라도 착화물의 대부분을 차지하는 전선피복이 난연성 및 불연성 재료로 구성되었다면 자연 소화되거나 대형 화재로 확대되는 것을 줄일 수 있을 것으로 예상된다 [3,6].

전기설비 전선재료의 절연재료로서 폴리에틸렌 계통을 대신하여 여러 가지 유기물 고분자를 절연재료로 사용하고 있는데 이 중에서도 실리콘계 절연체가 가장 많이 사용되고 있다.

실리콘의 구성 원소 중 Si는 모래, 즉 이산화규소(SiO_2)로부터 얻어진다. Si 원소는 주기율표에서 IVB쪽에 속하는 원자번호 14, 질량은 28.0855인 무기 원소이다.

실리콘 고무의 기본 물질은 SiO (석영)이다. 석영은 실리카 또는 산화규소이며 지구 지각 성분의 60%를 차지하는 물질로 지구상에 가장 흔한 물질 중의 하나이다. 실리콘(silicon)은 원소기호 Si로 표시되는 규소를 의미하며, 실리콘(silicone)은 분자사슬이 규소와 산소로 되어 있고 그 규소원자에 수소나 탄소 등이 직접 화학적으로 결합된 유기규소 폴리머를 의미한다. 실리콘 고무는 실리콘 생고무에 강도와 탄성을 증진시키기 위하여 충전제(주로 silica)와 기타 첨가제를 넣은 후 가황제로 가교반응을 일으켜서 만든다.

실리콘은 무기성과 유기성을 겸비한 독특한 화학재료로서 여러 형태로 응용되지만, 대부분의 산업 분야에서 필수적인 고성능재료로 내열성, 내후성, 내한성, 화학안전성, 전기 절연능이 우수하고 복합재료화가 용이하며 기능재료로서의 무한한 응용 가능성을 가지고 있다 [4,7-9].

본 논문에서는 전선용 실리콘 고무를 shore A 경도 70으로 HTV (high temperature vulcanizing) 방법을 이용하여 시료를 만들었다. 전선용 실리콘 고무시편에 무기재료인 석영과 소화약제인 분말 소화제 인산암모늄과 팽창질석을 충전제로 첨가하고 안전케이블용으

로 시편을 제작하여 무기 분석 및 난연시험 과 시료 연소를 통하여 시료의 형태를 분석하였고 이에 난연 및 화재안전 특성에 대하여 조사한 결과를 보고한다.

2. 실험 방법

2.1 난연시험

난연시험 방법에는 산소지수 측정, 연소속도, 연소시간 및 연기 발생 정도를 측정하는 방법이 있다. 각국은 자국의 규격을 가지고 있거나 전 세계적으로 통용되는 UL (underwriters laboratories) 방법을 사용하고 있다. UL은 독립적이고 비영리단체로서 안전에 대한 표준을 제정하거나 시험을 하는 기관이다.

UL 94는 난연성을 평가하는 항목으로 난연성을 시험하는 방법으로는 크게 2가지로 나누어지는데, 그중에 하나는 시편을 수평으로 놓고 불을 붙여 측정하는 방법으로서 UL 94HB (horizontal burning test)라고 한다. 다른 하나는 시편을 수직으로 세워놓고 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].

난연시험은 UL94-V은 시편을 세로로 놓고 불꽃이 방향으로 번지는 것에 연소시간을 측정한다. 시료는 $125 \pm 5 \text{ mm} \times 13 \pm 0.5 \text{ mm}$ 로 두께는 3 mm로 제작하고 석영, 인산암모늄, 팽창질석을 첨가한 각각 5개 시료를 준비하였다.

시료를 그림 1과 같이 수직 방향으로 불꽃을 가했을 때, 제품의 연소 양상 및 주위로의 화염 전파 정도를 평가, 20 mm 길이의 불꽃을 10초간 시편에 접염 후, 시편의 연소시간 t_1 을 측정하는 동시에 연소 양상을 기록하고, 1차 접염 후 연소가 종료되면, 다시 10초간 접

Table 1. Flammability rating standard.

UL 94V test rating	V-0	V-1	V-2
Individual after flame time, t_1 or t_2	$\leq 10\text{s}$	$\leq 30\text{s}$	$\leq 30\text{s}$
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

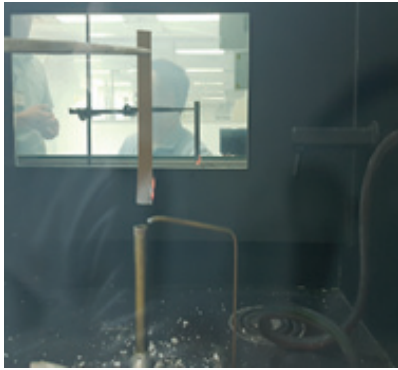


Fig. 1. Flame retardation test system.

염 후 시편의 연소시간 t2 및 불뚱이 멎은 시간(glowing time)인 잔존시간 t3을 측정하고, 연소 양상을 기록한 다음, t1, t2, t3의 연소시간 및 연소 양상인 적하에 의한 탈지면 발화 유무 및 클램프까지의 연소 유무 등을 판단하여, UL 94-V의 난연 등급 기준인 V-0, V-1, V-2로 산출했다.

2.2 시료 제작

실리콘의 주요 생산 제품은 크게 고온 경화형 실리콘 고무(HTV), 액상 실리콘 고무(LSR), 상온 경화성 실리콘 고무(RTV)와 충전제로 사용하는 흄드 실리카(FS)로 나눌 수 있다.

HTV는 비닐(vinyl)기를 가지고 있는 고중합도(5,000~10,000 siloxane unit)인 고점도 폴리머인 실리콘 검(GUM)을 주원료로 하여 여기에 FS (fumed silica) 등의 보강성 첨가제를 배합하여 제조하고, 다음에 경화제를 첨가하여 혼합한 후, 경화조건은 170°C, 10분으로 제작하였다.


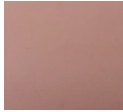

본 시료 제작은 HTV로 GUM 60%, FS 30%에 보강성 충전제 무기재료인 석영, 분말 소화약제인 인산암모늄과 팽창질석을 각각 18%를 첨가하여 시험 시편을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 외관 및 기본 물성

실리콘의 기본 물성표는 딱딱한 정도를 나타내는 경도, 고무의 무르기 또는 퍼짐성 정도를 나타내는 가소

Table 2. Appearance and basic properties.

Properties	Quartz	Ammonium phosphate	Vermiculite
Plasticity	230	244	243
The tensile strength	70	71	72
Elongation	8.1	5.2	5.6
Phosphorus	365	262	267
Phosphorus-C	29.4	18.9	25.3
Phosphorus-B	23.0	18.6	19.9
Importance	1.30	1.26	1.31
Appearance and color			

도이다.

고무가 사용 환경에서 사소한 흠집이나 충격으로 인해 조금 찢어졌을 때 얼마나 견디는가 하는 것을 수치로 나타낸 것을 인열강도라 한다.

시편의 단위면적당 최대 응력의 힘을 수치로 나타내는 인장강도, 원래의 길이가 몇 배로 늘어나는가 하는 정도를 시험하는 신율을 측정하였다.

표 2에서 기본물성 측정 결과 기존 안전케이블용으로 제작되는 석영 제품기준으로 가소도, 경도, 비중은 비슷한 수준으로 기계적 특성이 나타났으며, 인장강도, 신율, 인열강도는 석영, 팽창질석, 인산암모늄 순으로 낮게 나타났다.

3.2 무기 분석 결과

3.2.1 EDS

시편의 성분과 함량을 측정하기 위해 인산암모늄과 팽창질석을 충전제로 첨가한 시료 대상으로 EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석을 실시하였다.

표 3에서 인산암모늄을 충전한 시료의 경우 O, P, N, Si, Al, Fe, K 7종의 원소가 검출되었고, 함량순으로는 O > P > N > Si > Al > Fe > K 되었다. 인산암모늄의 경우 O, P, N, Si는 다량으로, Al, Fe, K은 미량으로 검출되었다.

표 4는 팽창질석을 충전한 시료의 경우 인산암모늄과 공통성분으로 O, Si, Al, Fe, K 5종의 원소가 검출되었다. 팽창질석의 경우 O, Si, Fe, Al, Mg, K, Ca, Ti, Na 9종이 검출되었고, 함량순의 경우 O > Si >

Table 3. Ammonium phosphate EDS analysis.

EDS (%)	Ingredient	Content
		N
	O	56.86
	Al	0.62
	Si	8.36
	P	20.56
	K	0.35
	Fe	0.46

Table 4. Vermiculite EDS analysis.

EDS (%)	Ingredient	Content
		O
	Na	0.95
	Mg	6.66
	Al	8.17
	Si	21.31
	K	4.73
	Ca	1.14
	Ti	0.98
	Fe	13.67

Fe > Al > Mg > K > Ca > Ti > Na 9종이 검출되었다. 또한 O, Si, Fe, Al, Mg, K, Ca은 다량으로 검출되었고 Ti, Na은 1% 미만으로 미량으로 검출되었다.

인산암모늄과 팽창질석의 EDS 분석 결과 공통성분을 제외하여 비교하며 인산암모늄은 인(P) 성분이 가장 높게 함량되었고, 팽창질석은 마그네슘(Mg)이 주성분으로 함량됨을 볼 수 있다.

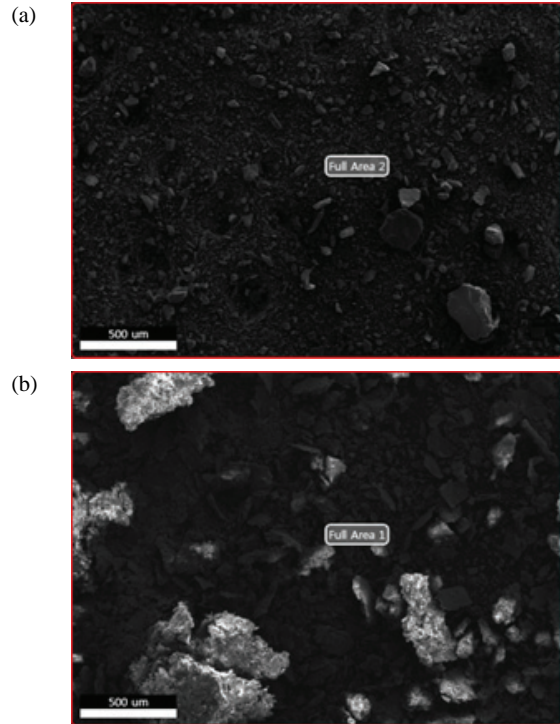
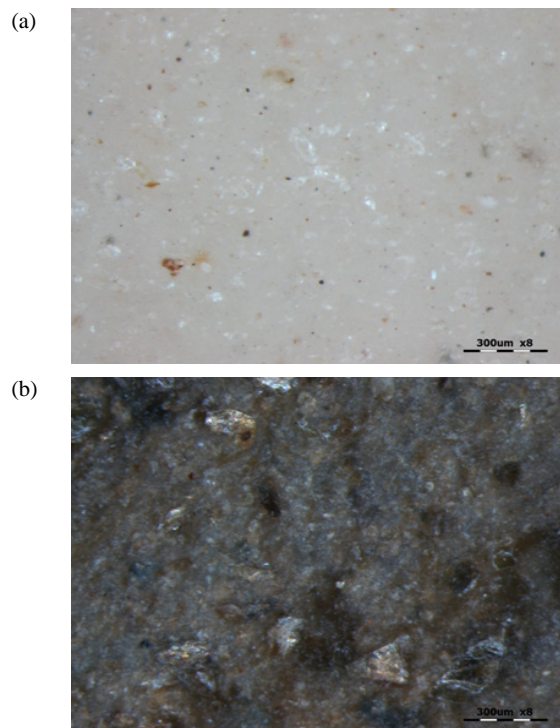
3.2.2 SEM 및 광학현미경 결과

인산암모늄과 팽창질석 시료의 미세 관찰을 위해서 SEM (scanning electron microscopy)을 통해 50배와 광학현미경(SZX 16, Olympus) 배율 80배로 확인하였다.

SEM 분석 결과 그림 2(a)에서 인산암모늄은 팽창질석에 비해 결정이 작고 조밀하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그림 2(b)에서 팽창질석은 결정이 크게 형성되고 색상은 흰색으로 형성되어 인산암모늄과는 다르게 뚜렷하게 결정성 표면이 조직되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

광학현미경 미세 관찰 결과 표 2에서 기본물성 측정 결과처럼 시료의 육안 검사 결과는 인산암모늄 경우 연분홍색임을 확인할 수 있었다.

그림 3(a)에서 인산암모늄 결과는 회색 바탕에 갈색,

**Fig. 2.** SEM photograph for (a) ammonium phosphate and (b) vermiculite.**Fig. 3.** Optical microscope photograph for (a) ammonium phosphate and (b) vermiculite.

흰색, 흑색 반점으로 표면은 매끄럽게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 반면 팽창질석 그림 3(b)에서 시료는 육안 검사 시 짙은 갈색으로 나타났으며, 광학 현미경 관찰 결과, 표면은 거칠고 회색 바탕에 갈색 결정구조로 형성된 것을 확인할 수 있었다.

3.3 난연시험 결과

인산암모늄 난연시험은 표 5와 같이 시험 결과를 확인하였다.

시료는 5개 중 1차 접염 후, 시료 1개는 30초 이내, 나머지 4개는 모두 10초 이내로 소화되었다.

2차 접염 후 1개 시료는 소화되었고, 4개는 2차 접염 후 소화되지 않고 60초 이상 연소되어 전소되었다. 2차 접염 후 잔염이 사라지고 계속되는 작열연소, 즉 잔진시간은 1개 시료는 1초 이후 소화되었고, 4개 시료는 125 mm까지 완전 연소되었다.

전소된 시료는 형태를 유지하였고, 낙하물은 발생하지 않았으며, 불뚱에 의한 발화는 모두 없었다.

팽창질석의 시료는 표 6과 같이 1차 10초간 접염 후 5개 시료 모두 다 10초 이내로 소화가 완료되었다. 2차 접염 후 시료 모두 30초 이내 소화가 완료되었고, 1, 2차 시료 5개의 합계 접염시간은 112초로 확인되었고, 250초 이내로 소화가 완료되었다. 2차 접염 후 소화되고 불꽃 잔진 시간은 대부분 평균 1초, 2초 이내

에서 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.

석영을 첨가한 시료는 표 7과 같이 1차 10초간 접

Table 5. Ammonium phosphate 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	22	2	1	1	1	27
t_2	60>	60>	60>	60>	60>	241>
II. Total after flame time for any condition set, t_1+t_2 for the 5 specimen						
250>						
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)	24	60>	60>	60>	60>	
IV. Burning up to the holding clamp 125 mm						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Yes/No	No	Yes	Yes	Yes	Yes	
V. Cotton ignition						
Sample	①	②	③	④	⑤	Remarks
Yes/No	No	No	No	No	No	
VI. Judgment						
Failure						

Table 6. Vermiculite 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	1	1	1	6
t_2	22	22	21	21	20	106
II. Total after flame time for any condition set, t_1+t_2 for the 5 specimen						
112						
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)	23	24	23	22	21	
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 7. Quartz 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	25	23	9	1	2	60
t_2	2	1	41	43	47	134
II. Total after flame time for any condition set, t_1+t_2 for the 5 specimen						
194						
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)	3	2	42	44	49	
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						
Failure						

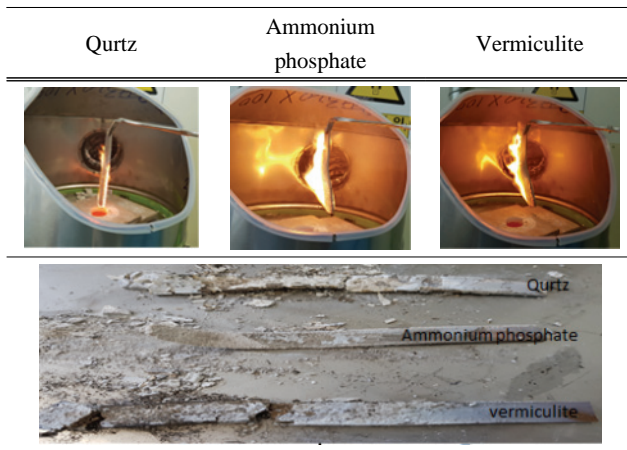
염 후 2개의 시료는 25초, 23초로 소화되었고, 3개 시료는 10초 이내에 소화가 완료되었다. 2차 접염 후 시료 2개는 10초 이내 소화가 완료되었고, 3개의 시료는 30초 넘어 소화가 완료되었다. 1, 2차 시료 5개의 합계 접염시간은 194초로 확인되었고, 250초 이내로 소화가 완료되었다. 2차 접염 후 소화되고 불꽃 잔진 시간은 대부분 평균 1초, 2초 이내에서 소화되었다. 시료를 고정하고 있는 클램프 125 mm까지 연소 및 불뚱 등 낙하물에 대한 커튼의 발화는 없었다.

3.4 열을 가한 후 시편 상태 확인

표 8에서는 석영, 인산암모늄, 팽창질석을 난연시험에 동일한 시료를 실리콘 HTV 압출 성형기기 있는 연소 시험기에서 온도 800°C로 설정하여 10초 가열 후 시료의 발화 유무 및 시료의 연소 상태 및 전소 상태를 확인하였다.

시험 결과 인산암모늄 > 팽창질석 > 석영 순으로 발화 및 연소가 빠르게 진행되었다. 팽창질석 연소 시에는 일정 온도에서 팽창특성으로 소음을 동반한 연소 상태를 확인할 수 있었다. 인산암모늄은 빠르게 연소되고 전소 시간이 짧은 것은 주성분인 인(P)의 영향으로 사료된다.

Table 8. After applying heat, the result.



4. 결론

전선용 실리콘 고무의 무기재료인 소화약제에 대한 난연 및 화재안전 특성의 연구 결과는 다음과 같다.

외관 및 기본물성에서는 가소도 및 경도, 비중에서

는 석영, 인산암모늄, 팽창질석은 차이는 없으나, 인산암모늄과 팽창질석을 포함한 시료에서는 인장강도, 신율, 인열강도가 열세로 나타났다. 육안 검사에서는 분말 원료의 유사한 색상으로 석영은 흰색, 인산암모늄은 분홍색, 팽창질석은 갈색으로 성형이 되었다.

소화약제의 무기 분석 결과 일반분말 소화약제인 인산암모늄은 주성분이 산소(O) 51%와 인(P) 21%임을 확인하였다. 팽창질석의 주성분은 산소(O) 42%와 규소(Si) 21%가 포함된 것을 확인할 수 있었다.

난연시험 결과 인산암모늄은 UL94-V 난연 등급 결정에 적합하지 않고, 석영은 5개 시료 중 2개는 난연 등급 94V-1등급으로, 3개 시료는 난연 등급 결정에 부적합한 것으로 나타났다. 팽창질석은 5개 시료 모두 난연 등급 94V-0, 94V-1, 94V-2 등급 중 94V-1등급으로 판정되었다. 난연 성능은 팽창질석이 가장 우수하고 다음으로 석영 그리고 인산암모늄은 난연 성능이 낮은 것을 확인하였다.

시편에 열을 가한 후 시편 형태는, 인산암모늄은 기존 석영과 팽창질석에 원료 대비 불이 잘 붙으며 소화되기까지 시간이 오래 걸렸고 가열 중 시편이 부서지고 시편이 다소 폭신하였다.

팽창질석은 석영, 인산암모늄과 비교해서 연소는 잘 되지 않으며, 소화 후 부스러짐은 모두 유사한 수준이었다. 또한 팽창질석 특성상 일정 온도 가열 중 기포 터지는 소리가 나며, 시편이 팽창하는 것을 확인할 수 있었다.

이는 무기 분석을 통해 확인된 주성분에 따라 인산암모늄의 경우 주성분인 인과 암모늄의 영향으로 난연 성능 및 연소성에서 떨어지며, 팽창질석은 주성분인 규소로 인하여 난연성능이 우수한 것으로 나타났다. 또한 연소성 및 전소상태 확인 결과에서도 팽창질석이 난연 성능이 양호한 것으로 나타났다.

이러한 시험 결과를 활용하여 기존 전선용 실리콘 고무의 난연 성능을 향상시킬 경우, 안전케이블용으로 사용 가능할 것으로 사료된다. 다만, 본 연구는 소화약제의 적용 가능성을 판단하기 위한 기초 연구이므로 향후 실리콘 고무의 전기안전성 확보를 위해서는 전기 절연성 및 내트래킹성 등 다양한 시험 연구가 필요할 것으로 사료된다.

ORCID

Sung Ill Lee

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

REFERENCES

- [1] National University Fire Fighting Department Professor, Introduction of New Small School Vacation (Donghwae Technology, Korea, 2013) p. 155.
- [2] National Fire Service 119, 2017 Fire Statistical Yearbook (Cho Jong-Mook, Korea, 2018), p. 19.
- [3] Korea Electrical Safety Corporation, A Statistical Analysis on the Electrical Accident (Lee Sang-Kwon, Korea, 2018) p. 26.
- [4] S. H. Park, *Thesis, A Study on Dielectric Properties of the Wire Silicone Rubber*, p. 1-3, Korea National University of Transportation, Chungbuk (2012).
- [5] H. M. Lim, J. H. Yoon, S. O. Jeong, D. J. Lee, and S. H. Lee, *Korean J. Mater. Res.*, **20**, 693 (2010).
- [6] S. M. Choi, *Thesis, A Study on Cause of Electric fire According to the Statistical Analysis*, p. 1-50, Korea National University of Transportation, Chungbuk (2006).
- [7] S. I. Lee, *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).
- [8] 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>]
- [9] W. Y. Ji, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **14**, 941 (2001).