



Study on Property Modification with Polymer Compositions in the Manufacture of Compounds for Cable Sheath

Xiang Xu Li*, Sang Bong Lee*, and Ur Ryong Cho**†

*School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan, Chungnam 31253, Republic of Korea

**Research Center of Eco-Friendly & High Performance Chemical Materials, Korea University of Technology and Education, Cheonan, Chungnam 31253, Republic of Korea

(Received July 12, 2019, Revised July 26, 2019, Accepted July 29, 2019)

Abstract: Herein, three polymer compounds were manufactured using three polymer combination methods, ethylene-vinyl acetate/ethylene-propylene-diene-copolymer (EPDM), ethylene-vinyl acetate (EVA)/polyethylene-A (PE-A; density: 0.870), and ethylene-vinyl acetate (EVA)/polyethylene-B (PE-B; density: 0.885), for making cable sheath for use in the shipping industry. In this study, EVA, EPDM, PE-A, and PE-B were used as matrix polymers, and EVA-grafted maleic anhydride was used as a coupling agent for compounding with various compounds such as a fire retardant, cross-linking agent, filler, and other additives, besides the plasticizer. ΔT , Mooney viscosity, and tensile strength increased in order of EPDM < PE-A < PE-B, the probable reason is due to the different crosslinking effect. The three compounds showed similar results for fire resistance and aging resistance after compounding process, but they showed excellent cold resistance owing to the non-polarity of the polymers and sufficient plasticizer content.

Keywords: cable sheath, EPDM, polyethylene, compounds, plasticizer, cold resistance

Introduction

세일가스의 사용증가에도 불구하고 석유 사용량은 앞으로도 계속 증가되리라 예상된다. 이에 따라 기존 연안에서 시추하던 석유 외에 극지방에서 해양플랜트를 설치하여 시추하려는 동향이 있다. 그러나 현재의 기술력으로는 극지방과 같은 혹한의 환경에서 사용할 수 있는 선박용 전선 케이블에 대한 연구가 부족하다. 기존에 사용되던 IEC 60092-360 SHF2 규격을 만족하면서 -50°C 수준의 내한성을 만족시키는 컴파운드 제조 기술을 위한 연구가 필요하다.¹⁻³

폴리머 수지는 단독으로 소재의 성능을 발휘하지 못하는 경우가 대부분이다. 소재의 성능을 발휘하고 소재마다 가지고 있는 단점을 보완하기 위해서 여러 첨가제를 혼용하여 특성에 맞는 최종 복합소재물을 만들게 된다. 이런 일련의 과정을 컴파운드 처방을 설계한다고 하며 처방 설계에 따라서 비슷한 소재를 사용한 컴파운드의 특성도 크게 변화할 수 있다. 전선 외피에 사용될 컴파운드를 설계함에 있어 그 용도에 맞게 선정해야 할 가장 중요한 요소는 Base polymer, 충전제, 가소제, 가교제 이다. 이외에 기능성 첨가제들을 통해서 가공성 및 UV 특성 등 추가적인 특성을 부여한다. 따라서 위 4가지 요소들

각각 목적 및 가공조건에 맞게 적합한 소재를 선정하는 것이 컴파운드 설계의 기본이며 가장 핵심적인 요소이다.^{4,6}

Base polymer는 컴파운드의 뼈대와 같은 역할로 가장 크게 컴파운드의 특성을 좌우하는 요소이다. 컴파운드의 특성은 base polymer가 가지는 특성을 크게 벗어나기 어렵기 때문에 서로 상반된 특성을 가진 폴리머들을 적절한 비율로 혼합하여 종합적으로 원하는 특성을 가지도록 설계한다. 2종에서 많게는 4~5종의 폴리머를 혼용하여 사용하기도 하며 각각의 폴리머의 비율을 조절하여 전체 컴파운드의 특성을 크게 변화시킬 수도 있다.⁷⁻⁹

본 연구에서는 현재 케이블 업계에서 가장 많이 사용되고 있는 3종의 폴리머, ethylene-vinylacetate (EVA), ethylene-propylene-diene-copolymer (EPDM), polyethylene (PE)을 base polymer로 선정하였는데 EVA는 극성 폴리머로 난연성 향상을 위하여 그리고 EPDM과 PE는 비극성 폴리머로 내한성 향상을 위하여 선택하였다. 선행 연구¹⁰⁻¹³에서는 케이블의 제조를 위해 극성 폴리머를 다량으로 사용 시에는 내한성이 약화됨을 확인하였고 비극성 폴리머인 EPDM이나 PE로 이를 대체 시 양호한 내한성을 보여주었으나 난연성이 감소함을 확인하였다. 또한 결정성 폴리머인 PE류 폴리머를 사용하는 것이 인장강도 등 상온 물성에 유리함을 알았다.

†Corresponding author E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

후속되는 연구로서 케이블 제조에 최적인 base 폴리머 조합, 즉, 극성+비극성 폴리머 조합을 찾기 위하여 폴리머의 혼합은 EVA/EPDM와 EVA/PE 조합으로 설계하였고, 여기서 PE는 밀도 차이가 있는 2 가지 PE-A(밀도 0.870), PE-B(밀도 0.885)를 사용하여 3 가지 조합인, EVA/EPDM, EVA/PE-A, EVA/PE-B 를 설계하고 케이블용 컴파운드를 제조하여 난연성 및 내한성 등 물성을 평가하였다.

Experimental

1. 실험재료

본 연구를 위하여 ethylene-vinylacetate (EVA) 폴리머를 사용하였는데 28% vinylacetate 함량을 가진 EVA로 Lotte Chemical에서 공급 받았고 제품명은 VC-590 이었다. Ethylene-propylene-diene-copolymer (EPDM)은 ethylene 함량이 70%로 Kumho Polychem에서 공급받았고 제품명은 KEP-510 이었다. 또 다른 폴리머 물질로는 polyethylene-A (PE-A, MI 1.1, density 0.870, 제품명 LC170)와 polyethylene-B (PE-B, MI 1.2, density 0.885, 제품명 LC-180)를 LG 화학에서 공급받아 사용하였다. 또한 ethylene-vinylacetate-g-maleic anhydride (EVA-g-MAH)는 vinylacetate 함량이 15% 인 EVA (Lotte Chemical, VS-440)에 maleic anhydride를 1% 가지화(grafting) 시킨 것으로 coupling agent로 사용되었다. 난연제로는 silane coated aluminum tri-hydroxide (S-ATH, KH-101LC, p/s; 1.0 μm)를 KC사에서, magnesium di-hydroxide (MDH, Ultracarb LH15X, p/s; 1.5 μm)는 Likya Minerals에서 공급받았다. 가소제 di-2-ethylhexyl sebacate (DOS, 응고점 -69°C)와 di-2-butyl sebacate (DBS, 응고점 -12°C)는 Hallstar사에서 공급받았다. 충전제로 silica (K-200D, OCI)를, 노화방지제로 mercapto-benzothiazole (MB, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 또한, 활제로 Rheinchemie Additives 사의 Aflux-42M을 사용하였고, 가교제로 dicumyl peroxide (DCP, Sigma Aldrich)를 사용하였다.

2. 배합처방 설계

극성기가 많은 폴리머를 사용 시 내한성이 매우 좋지 않은 결과를 보였기 때문에 EVA외에 EPDM을 사용하였다. EPDM의 경우 amorphous한 특성이 강하기 때문에 저온에서도 유연성을 많이 잃지 않으리라 판단하였다. 또한 인장강도를 개선하고자 EPDM을 대체하여 PE를 사용하여 보강하기로 하였고 PE의 MI나 밀도에 따라서 컴파운드에 미치는 영향을 확인하기 위해 유사한 grade를 선정하여 2 종을 EPDM과 함께 비교하기 위해 선택하였다. 또한 앞선 연구¹⁰⁻¹³에서 동량 사용 시 가장 우수한 내한성 및 물성을 보여준 DOZ를 가소제로 선정

Table 1. Compound Formulation

(unit: phr)

	#1	#2	#3
EVA	0	40	0
EPDM	40	0	0
PE-A ^{a)}	0	40	0
PE-B ^{b)}	0	0	40
EVA-g-MAH	18	18	18
S-ATH	80	80	80
MDH	90	90	90
Silica	26	26	26
DOZ	26	26	26
M/B	19	19	19
Aflux-42M ^{c)}	0.5	0.5	0.5
DCP A	3.5	3.5	3.5

^{a)}Polyethylene, MI 1.1, Density 0.870

^{b)}Polyethylene, MI 1.2, Density 0.885

^{c)}Dispersant

하여 실험하였다. 배합표는 Table 1에 나타내었다.

3. 배합과 가교

폴리머 복합소재의 가공은 two-open roll mill (쥘한도기공의 HDM-8-16, 8")로 진행하였다. 배합 소재들을 3 분류로 나누어 순서대로 투입하였다. 3 분류를 나누는 기준은 1. 폴리머류, 2. 필러 및 첨가제, 3. 가교제로 나누었다. 또한 위의 순서대로 roll mill에 투입하게 되는데 먼저 폴리머를 충분한 시간동안 roll mill에서 가공하여 열과 응력을 가해야 폴리머가 가소화되고 필러 및 첨가제들의 분산을 양호하게 해주기 때문이며 가교제를 마지막에 넣는 이유는 빨리 투입할 경우 가공 중 발생하는 열에 의해서 가교가 일어남을 방지하기 위해 마지막에 투입하였다.

모든 배합은 roll mill에서 첫 폴리머를 투입 후 약 2 분간 소련시키고 그 후 필러를 투입하여 7 분가량 필러를 혼련시켰다. 가교제를 첨가 후 1~2 분가량 혼련하여 배합을 종료하였으며 모든 혼련 과정에서 삼각 접기 및 rolling 같은 혼련 스킴은 배합마다 7~8 회 동일한 횟수로 진행하였다. 물성 검사를 위해 2 mm 가교시트가 필요하므로 배합이 roll mill에서 완료된 폴리머 복합소재는 약 3~3.5 mm 두께의 시트로 만들었다.

가교는 hot press로 180 $^\circ\text{C}$ 에서 7 분간 하였으며 가교제의 양은 모든 컴파운드가 7 분 이내에 t_{90} 을 가지도록 설계하였다. 유기과산화물에 의한 가교는 아주 오랫동안 고온의 열을 가하지 않는 이상 가황가교처럼 reversion 현상에 의한 rheometer의 torque값의 감소가 일어나지 않으므로 충분한 가교가 이루어지도록 동일한 가교 시간을 주었다.

4. 분석 및 측정

4.1. Torque 측정

(주)대경엔지니어링의 rheometer (DRM-100)을 사용하여 배합 작업을 통하여 가공된 비 가교 시트 약 5~10 g을 잘라내어 rheometer의 torque rotor 위에 올려놓고 180°C 온도에서 0.5 MPa의 압력으로 720 초 동안 측정하였다.

4.2. Mooney 점도 측정

(주)대경엔지니어링 Mooney viscometer (DMV-200C)를 사용하여 가공된 비 가교 시트를 약 5~10 g을 2개 잘라내어 Mooney viscometer rotor 상하에 배치하고 130°C 온도에서 0.5 MPa의 압력으로 scorch time (t_5)을 측정하였다.

4.3. 인장강도, 신장율

덤벨(Dumbell)기로 시험편을 제작하여 인장강도와 신장율을 (주)큐머시스의 QM-100T-2T 모델의 UTM을 사용하여 IEC 60811-1-1에 준하여 측정하였다. 이 때 사용한 시험편은 5 개로 가장 높은 값의 시편과 가장 낮은 값의 시편 수치는 제외한 3 개 시편의 평균값을 사용하였다. 또한 UTM기로 인장할 때의 속력은 250 mm/min로 설정하였다.

4.4. 노화 시험

제조된 가교시트를 덤벨기로 시험편을 제작한 후 120°C로 열풍 가열하는 노화 시험기에 일주일간 두어 노화시킨 후 IEC60811-1-2에 준하여 시인장강도 및 신장율을 측정할 때와 동일한 장비 및 방법으로 측정하였다. 상온상태에서 측정된 값과 노화 후 측정된 값의 차이가 IEC 60092-360에서 규정하는 잔율(70~130%) 이내에 들어야 한다.

4.5. Limited oxygen index (LOI)

가교시트를 약 3 mm의 두께와 넓이 6 mm인 형태로 시험편을 만들어 ASTM 2863에 준하여 측정하였다. 측정은 (주)페스텍의 LIMITED OXYGEN INDEX 2005 모델 기기를 사용하였다. 산소와 질소의 조절 valve를 2.0.5 MPa 정도로 맞추고 농도를 45~55% 사이로 설정하여 측정하였다. 산소지수는 ± 1 의 범위까지 측정하여 그 중간 값으로 산소지수를 결정하였다(ex 산소농도 35%에서 타고 33%에서 타지 않는다면 34%로 산소지수를 결정하였다.).

4.6. 내한 시험

가교시트를 저온냉동고(NIHON FREEZER사의 VI-16)에 넣고 -60°C에서 약 4 시간 후에 굴곡 시험을 진행하여 3 개의 시편에서 crack이 생기는지를 조사하였다.

Results and Discussion

1. 가교특성

Figure 1과 Table 2는 rheology 그래프와 그 데이터 값을 보여주고 있다. 이론상으로 비결정성 폴리머가 결정성 폴리머보다 가교의 효율이 높다 따라서 PE와 비교하여 좋은 가교점인 diene monomer, ENB (ethylidene norbonene)를 가지고 있는 EPDM의 경우 가교도가 더 높아야 하나 결과는 반대로 나왔다. 비결정성 폴리머의 가교가 결정성 폴리머보다 가교 효율이 높은 이유는 결정성 폴리머의 경우 폴리머들 간에 거리가 상대적으로 일정한 반면 비결정성인 경우에는 폴리머들 간에 거리가 상대적으로 random하기 때문에 아주 밀접해 있는 폴리머들끼리 라디칼 반응이 쉽게 일어나기 때문이다. 따라서 ΔT 값은 PE가 EPDM보다 큰 값을 보여 주었다.

또한 본 연구에서는 내한성과 난연성을 동시에 부여하기 위해서 컴파운드의 한계치에 가까운 난연제와 가소제를 첨가하였다. 다량의 가소제는 폴리머들 사이에 들어가 free volume을 형성하게 되고 비결정성 폴리머가 가지고 있던 밀접한 폴리머의 숫자가 줄어들며 본래 낮은 밀도를 가진 EPDM이 더 크게 팽윤 되었을 것이다. 따라서 결정성이라서 덜 팽윤되는 PE가 더 높은 가교도를 가지게 된 것으로 판단된다. 밀도가 더 높은 PE B쪽의 점탄성(viscoelasticity) 더 높게 나타난 것도 같은 원인으로 판단되었다.

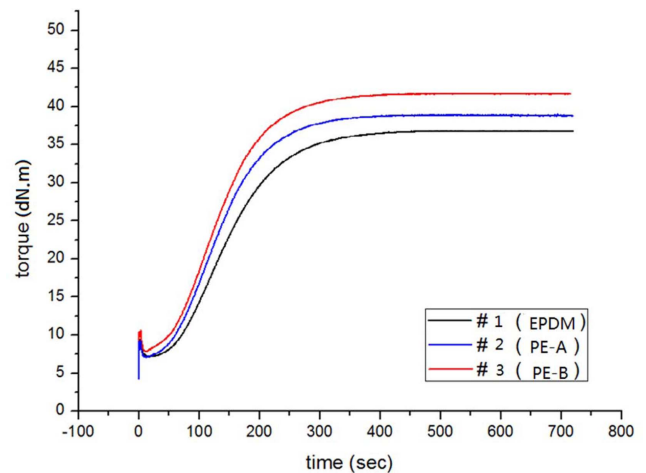


Figure 1. Curing curves of test samples.

Table 2. The Results of Curing Test

	#1	#2	#3
t_{90} (min:s)	4:21	3:58	3:58
M_H (dN.m)	36.4	38.7	41.4
M_L (dN.m)	6.8	6.7	7.5
ΔT (dN.m)	29.6	32	33.9

2. Mooney 점도

Figure 2에서 Mooney 점도는 비결정성 폴리머인 EPDM과 결정성 폴리머인 PEs의 그래프가 상이하게 나타나는데 EPDM의 경우 가교가 일어나기 전에는 부드러운 성질 때문에 점도가 크게 감소하였다가 가장 빠르게 가교반응이 일어나서 점도 그래프가 상승한 후 일정 가교도 수준을 넘어서면 천천히 상승하는 곡선을 보이고 PEs는 완만한 형태로 유지되다가 점도가 더 높은 PE-B쪽이 컴파운드 내부의 자체 열의 발생으로 인해 더 빠르게 스코치가 일어난다. 이는 EPDM의 경우 컴파운드 전체의 가교효율은 PE에 비해 떨어지지만 초기 반응 속도는 PE보다 더 빠르다는 것을 알 수 있다. Table 3에서 Mooney 점도 값은 PEs가 EPDM보다 높고 같은 PE에서는 밀도에 비례하는 것으로 판단되었다.

3. 인장강도와 신장율

Figure 3은 사용한 폴리머에 따른 인장강도와 신장율의 변화를 보여 주고 있는데, EPDM보다는 PE가, 또 PE 간의 비교에서는 밀도가 낮은 PE-A 보다는 높은 PE-B가 더 높은 상온 물성을 보여주는 것을 확인할 수 있었다.

4. 노화시험

Figure 4의 노화 그래프를 보면 알 수 있듯이 사용한 폴리

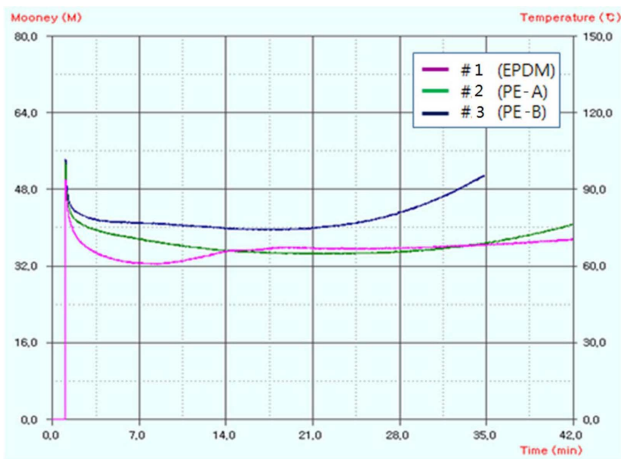


Figure 2. Mooney viscosity curves of test samples.

Table 3. The Results of Mooney Viscosity of Compounds

	#1	#2	#3
Initial	50.1	53.6	54.2
Mooney Viscosity	32.4	34.4	39.5
Scorch Viscosity	37.4	39.4	44.5
Scorch Time (t ₅ :s)	2445	2397	1766
Crack at -60°C	No crack	No crack	No crack

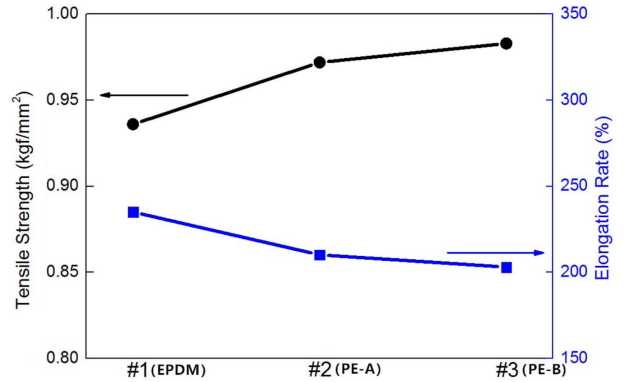


Figure 3. The results of tensile test under room temperature.

머 EPDM, PE-A, PE-B에 따른 노화 인장잔율과 노화 신장잔율 값은 큰 차이가 없었다. EPDM이나 PE는 둘 다 주쇄에 이중결합이 없는 단일결합만 보유하고 있어 노화에서는 비슷한 결과를 보여 주는 것으로 해석된다. 그리고 3 개의 컴파운드는 노화 인장잔율이 119%에서 124%로 130%를 넘지 않았고, 노화 신장잔율은 셋 다 84%로 70% 이하로 내려가지 않아 120°C에서 일주일 간 열풍 건조에 의한 노화는 심각하지 않은 것으로 판단되었다.

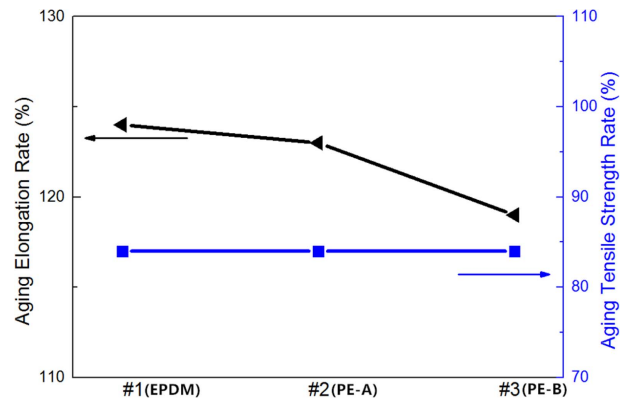


Figure 4. The results of aging test.

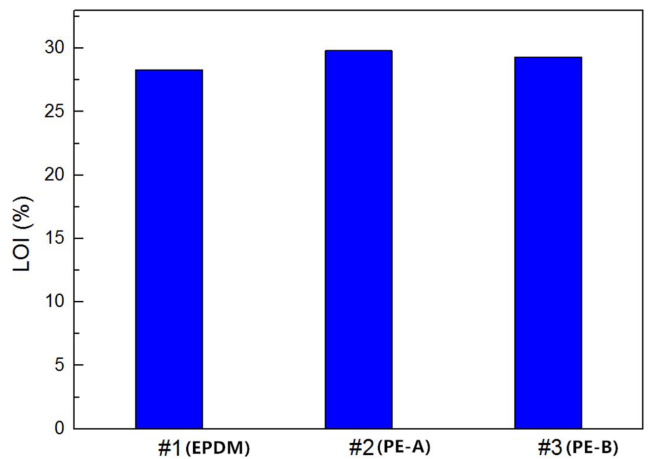


Figure 5. The results of limited oxygen index test.

5. 난연성

Figure 5에서 3 가지 컴파운드의 난연성은 폴리머에 큰 차이가 없었다. 그러나 자기소화성(self-extinguishing)을 나타내는 LOI 값이 27 이상¹⁴으로 3 종류의 컴파운드는 자기소화성을 발현하는 난연성을 가지는 것으로 판단되었다.

6. 내한성

Table 3의 내한성 결과에서 EPDM과 PE와 같은 비극성 폴리머를 포함하는 컴파운드는 극성기를 가진 폴리머를 포함한 컴파운드보다 내한성은 개선되었다.¹⁴ 또한 많은 가소제의 투입으로 내한성은 양호하여 3 가지 컴파운드에서 crack 발생이 없었다.

Conclusions

선박에 사용되는 전선피복용 폴리머 컴파운드를 제조하기 위하여 EVA와 EPDM 및 밀도가 다른 2 가지 PE (PE-A, PE-B)을 매트릭스 폴리머로 사용하고, EVA-g-MAH를 coupling agent로 사용하여 난연제, 가소제, 충전제, 노화방지제, 활제, 가교제를 넣고 배합하였다. 여기서 물성의 개선을 위하여 난연제와 가소제를 최대한 많이 투입하였다. Rheology 평가에서 PE가 EPDM보다 ΔT 가 더 큼을 알 수 있었고, 같은 PE에서는 밀도가 더 높은 PE-B의 rheology가 더 높게 나타났다. Mooney 점도와 인장강도 값도 PEs가 EPDM보다 높고 같은 PE에서는 밀도에 비례하는 것으로 나타났다. 노화 시험에서 폴리머 EPDM, PE-A, PE-B에 따른 노화 인장잔율과 노화 신장잔율 값은 큰 차이가 없었다. 또한 3 가지 컴파운드의 난연성도 폴리머에 따라 큰 차이가 없었다. 내한성의 시험에서는 3 가지 컴파운드가 양호한 결과를 보였는데 이는 EPDM과 PE는 같은 비극성 폴리머며, 가소제가 다량 투입된 결과로 해석되었다.

References

1. G. F. Beekman and M. A. Hastbacka, "Magnesium-oxide and Magnesium-hydroxide in Chlorosulfonated Polyethylene for roofing Membranes", *Rubber Chemistry and Technology. Rubber Div. Univ. Akron Po. Box 499, Akron, OH 44309-0499: Amer. Chemical Soc. Inc.*, **59**, 673 (1986).
2. Y. J. Lee, S. B. Lee, J. Y. Jung, D. H. Lee, and U. R. Cho, "A Study on Composites of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer and Ethylene-Propylene-Diene Rubber with Aluminum Hydroxide as a Fire Retardant", *Elastomers and Composites*, **51**, 93 (2016).
3. J. Rychl and J. Pavlinec, "Thermal degradation of free radically prepared poly (methyl methacrylate). A nonisothermal weight loss study", *Polym. Degrad. Stabil.*, **28**, 1 (1990).
4. J. Rychl and L. Rychla, "Non-isothermal thermogravimetry of polymer", *J. Therm Anal.*, **35**, 77 (1989).
5. D. H. Lee, K. H. Lee, and U. R. Cho, "Property Comparison of Bio-Polyurethane and Petroleum based Polyurethane", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, **17**, 47 (2018).
6. S. H. Jang, X. X. Li, and U. R. Cho, "A Study on Graphene Oxide and Carboxylated Styrene-Butadiene Rubber (XSBR) Nanocomposites", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, **16**, 52 (2017).
7. Y. J. Chung, "Combustive Properties of Low Density Polyethylene and EthyleneVinyl Acetate Composites Including Magnesium Hydroxide", *Journal of Korean Institute of Fire Science and Engineering*, **25**, 67 (2011).
8. Korea Intellectual Properties Office, "Report of New Technology Trend: Polymer Additives", *Daejeon*, **1**, 54 (2001).
9. M. Lee, D. Yu, T. Kim, S. Lee, J. H. Kim, and Y. C. Lee, "Flame Retardancy and Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Aluminum Trihydroxide Composites", *Polymer (Korea)*, **39**, 433 (2015).
10. S. B. Lee, X. X. Li, and U. R. Cho, "Study on Manufacture and Properties of Polymer Compounds for Cable Sheath", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, **18**, 42 (2019).
11. S. B. Lee, X. X. Li, and U. R. Cho, "Study on Properties Modify with Different Plasticizers in the Manufacture of Polymer Compounds for Cable Sheath", *Elastomers and Composites*, **54**, 35 (2019).
12. S. B. Lee, X. X. Li, and U. R. Cho, "Study on Properties Modification with the Fire Retardant Content in the Manufacture of Polymer Compounds for Cable Sheath", *Elastomers and Composites*, **54**, 118 (2019).
13. S. B. Lee, X. X. Li, and U. R. Cho, "Study on Property Modification with Kind and Additive Amount of Plasticizer in the Manufacture of Compounds for Cable Sheath", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, **18**, 11 (2019).
14. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry, 3rd Ed., Oxford University Press. Oxford New York, 156 (1999).