

환경친화적 ATH - FILLED XLPE COMPOUND 특성 연구

정영섭, 김경룡*, 한신호**

(주) 위스컴 연구소, 한국산업기술대 화학공학과

ECO Characteristic of ATH - Filled XLPE Compound Composites

Young Seub Jung, Kyung Yong Kim*, and Sien Ho Han**

wiscom R &D*, Korea Polytechnic uni.**

Abstract

할로젠 난연재료 및 고분자의 연소시 Dioxine의 문제점이 대두되고 있어 유럽국가를 중심으로 할로젠 난연제 사용을 규제하고 있다. 환경과 인체에 대한 안정성을 고려해서 저 유해 가스화, 저 발연화, 저 부식성, 리사이클링 등을 겸비한 제품의 개발로 관심이 모아지고 있는 실정이다. 본 연구에서는 환경친화적인 금속화합(수산화 알루미늄)을 사용하여 연소시 발생할 수 있는 난연성, 무독성, 소연성 등을 함량별로 확인하고 난연제가 증가할수록 취약한 기계적 물성 보완을 위해 moisture cure crosslikable 기술로 케이블결연 및 자켓 피복층 특성을 증가 시켰다. 그러나 수산화알루미늄 함량이 증가할수록 기계적 물성과 기타 특성도 감소하는 경향을 보이고 있어 최적의 난연제 조성함량이 약 130~150 phr 정도에서 우수한 결과를 확인하였다. 또한 moisture cure agent는 전선압출 시 표면에 scorch 및 장기 압출에 영향을 주므로 약 1.5~2phr 범위에서 처방하는 것이 우수하다. 원료투입 후 mixing 공정 중에서는 온도관리가 매우 중요하므로 되도록 믹싱 온도를 130℃ 이하를 유지해야한다. 온도는 수산화알루미늄의 분산성과 케이블 피복압출 시 표면에도 영향을 주기 때문이다. 본 연구는 이런 작업방법을 통해 친환경 가교 난연콤파운드가 比 가교된 제품에 비해 특성이 증가되는 것을 입증할 수 있었다.

Key words : ECO , 난연제(ATH), XLPE , Moisture curing agent

1. 서 론

전선 케이블은 에너지 및 정보의 전송매체로 모든 분야에서 널리 사용되고 있다. 이들 전선케이블은 각각 포설환경에 따라 안전대책이 채용되고 있다.

그 일환으로 케이블 구성재료를 난연화한 각종 난연케이블이 개발되어 실용화되는 반면에 최근에는 케이블의 난연화만이 아니고 연소시 발생하는 연기, 유해가스등을 최소화는 목적외에 환경친화적(ECO Material)인 난연 콤파운드 개발을 위한 노력이 가속화 되고 있다.

본 연구에서는 난연재료의 선택에 있어서도 할

로겐계를 배제하고 non할로젠 난연제로서 수산화알루미늄을 고충전 하였고, 이 경우 물리적 특성(인장강도, 신장율)등이 저하되는 현상이 발생되기에 문제점 해결 방안으로 XLPE화 하여 보완하였다. 가교방법은 moisture cure crosslinking으로 타 가교방식(조사가교, 화학가교)비해 제조경비 및 생산방식이 편리하다는 장점도 있지만 설비적인 검토가 필요하다.

즉 압출기 스크류 type도 full flight 와 compression ratio (1.3 : 1)정도의 설비가 적당하며, motor용량도 기존 size보다 크면 유리하다.

이러한 이유는 환경친화적인 난연제 ATH (Alumina Trihydrate)가 고농축 되어 있어 케이블 압출 작업시 부하(A)가 상승되기 때문이다. 본 실

험에서는 가교된 제품과 비 가교된 제품의 물리적 및 열적특성 평가를 통해 케이블 수면 안정성을 가져올 수 있다는 사실과 외부충격이나 굽힘 현상도 강해지는 현상이 있다.

환경친화적이면서 moisture cure cross linking compound 제품개발을 통해 ECO(Environmentally Conscious Product) 전선을 실용화 하고자 한다.

2. 실험

본 실험의 Compound 가공방법으로서는 가압 니더 (kneader), 밴버리믹서 (banbury mixer)의 배치 생산 방식 과 연속생산방식 Buss kneader 방식이 널리 사용되고 있다.

무기 수산화물 자체의 개질에 관해서는 각종 표면처리제를 사용함으로써 Filler와 polymer의 계면 상태에 따라 물성의 차이가 발생되며 또한 수산화알루미늄의 충전량이 많아질수록 물성은 현저하게 저하되는 것을 알 수 있다.

이런 문제점을 해결하고자 moisture cure agent를 첨가하면 물리적 및 열적특성이 향상 되지만 케이블 압출작업시 比 가교 난연컴파운드에 비해 smooth surface가 저하되는 경우가 있어 가공시 믹싱온도 관리가 매우 중요하다. 또한 ATH 난연 컴파운드에 맞는 coupling agent를 선택 하므로써 최적의 분산상태를 가져 올 수 있고 외관 및 물리적 특성도 향상된다.

아래와 같은 처방 (표 1),(표 2)를 통해 각 특성을 비교 평가하고자 한다.

표 1. 比 가교용 ATH 난연 Compound 처방표

(단위 PHR)

구 분	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	비 고
Ethylene vinyl acetate	80	80	80	80	VA18%
Linear Low Density Polyethylene	20	20	20	20	
ATH (Alumina Trihydrate)	140	160	180	200	
Antioxidant	0.2	0.2	0.2	0.2	
Additive	0.3	0.3	0.3	0.3	
Titanate coupling agent	0.15	0.15	0.15	0.15	
TOTAL	240.65	260.65	280.65	300.65	

표 1 Compound 블렌딩 방법은 HAAKE Record

300P에 Rheomix 3000P를 연결한 후에 Banbury rotor 사용 하였다.

이때 믹싱 수지온도는 135℃로 유지 하였으며 rotor RPM은 35 고정, 원료투입 방법은 ATH, 첨가제 (기타), 수지 순으로 투입하였다.

표 2. 가교용 ATH 난연 Compound 처방표

(단위 PHR)

구 분	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	비 고
Ethylene vinyl acetate	80	80	80	80	VA18%
Linear Low Density Polyethylene	20	20	20	20	
ATH (Alumina Trihydrate)	140	160	180	200	
Antioxidant	0.2	0.2	0.2	0.2	
Additive	0.3	0.3	0.3	0.3	
Titanate coupling agent	0.15	0.15	0.15	0.15	
silane	2	2	2	2	
Catalyst + peroxide	1.5	1.5	1.5	1.5	
TOTAL	244.15	264.15	284.15	304.15	

표 2 Compound 블렌딩 방법은 HAAKE Record 300P에 Rheomix 3000P를 연결한 후에 Banbury rotor 사용 하였다.

이때 믹싱 수지온도는 120℃로 유지 하였으며 rotor RPM은 35 고정, 원료투입 방법은 ATH, 첨가제 (기타), 수지 순으로 투입하고 믹싱 완료 후 Silane과 기타 첨가제를 소량씩 2차 투입하여 믹싱 한다. 이때 믹싱온도를 120℃로 유지하는 이유는 Compound 로 케이블 압출시 scorch (탄화현상)가 발생하는 것을 방지하고 케이블 장기압출 시 유리 하다. 이때 난연특성에 사용되는 시험장비 및 용도는 다음과 같다.

시험장비명	모델명	용도
산소지수시험기 (Limited Oxygen Index)	ON 1 / Suga Japan	난연재료 산소지수시험기
난연성시험기 (Horizontal Vertical Flame Chamber)	HVUL/ATLAS U. S. A	UL '94 수직불꽃 난연시험
연기밀도시험기 (Smoke Density Chamber)	Smoke-Box /Stanton U. K	난연컴파운드 비불꽃 연기밀도시험
만능재료시험기 (Universal Testing Machin)	469 / Instron U. S. A	플라스틱 인장강도 및 신장률 시험
컴파운드시험기 (HAAKE Record & Rheomix)	HAAKE/3000P Germany	컴파운드 블렌딩용
시편제작시험기 (Manual Compression Hot Press)		Flat sheet 시편 제작
가열변형시험기 (Heat deformation Testing Machin)		플라스틱 열변형 측정기

상기 표 1, 표 2를 통해 환경친화적 난연 컴파운드의 인장강도, 신장율, 산소지수, 내열시험, 연기밀도 등을 각각 비교분석 하고 최적의 환경친화적 난연컴파운드 개발이 주된 연구내용이다.

따라서 본 연구는 AHT 첨가량 변화에 따라 아래에 표시된 난연 컴파운드 주요시험 선정 및 난연특성 규정을 자체규격으로정하여 이를 만족하는 formulation을 도출 하고자 하였다.

구분	시험방법	난연특성비교
난연성	UL94	V-0 난연등급
	ASTM D2863	LOI≥30%
무독성	IEC 754 - 2	PH≥4.3
		Conductivity<100μs/cm
소연성	ASTM E662	S.I<150
물성	ASTM D638	인장강도≥1Kg/mm ²
		신장률≥150%

3. 결과 및 고찰

3.1 Compound 압출 변화 및 가교도 (gel content)비교

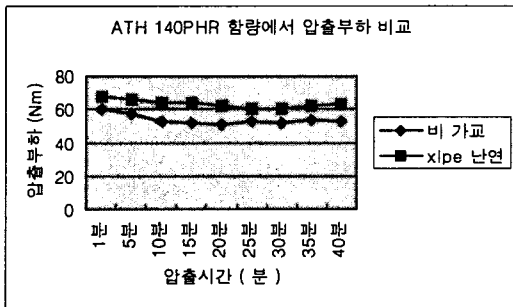


그림 1

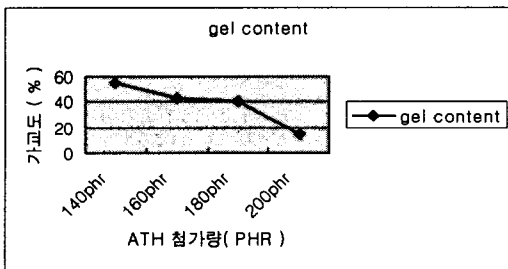


그림 2

그림 1은 HAAKE Single extruder에서 ATH함량이 140phr 일 때 난연 xlpe와 비가교 컴파운드의

압출 부하를 check 해 보았다. 이때의 압출 온도는 실린더 1:150℃, 실린더 2:160℃, 실린더 3:165℃, 다이 :160℃이고 압출선속 35rpm 으로 일하였다. 이때 난연 가교 type은 평균 12%이상 부하가 상승하는 것으로 보아 일부 polymer안에 mixing되어 있는 가교제가 결합하여 압출부하를 상승시키는 것으로 판단된다.

압출되는 시편을 이용 하여 물리적 특성을 체크 할 경우도 비가 교 type보다 우수하지만 압출기 motor 용량이 고려 되어야 할 것으로 보인다. 그림 2는 ATH함량이 증가될 수록 가교 효율이 저하되고 있다.

이 이유는 filler 와 polymer간의 결합력이 작아져 gel content도 낮아지고 있다.

3.2 인장강도 및 신장율 비교

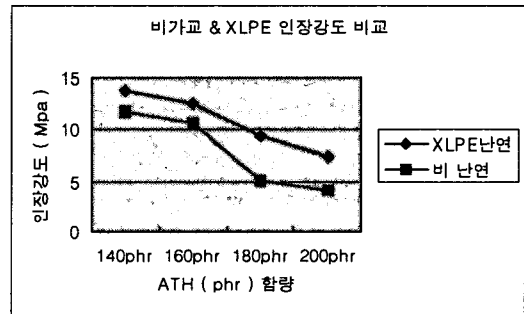


그림 3

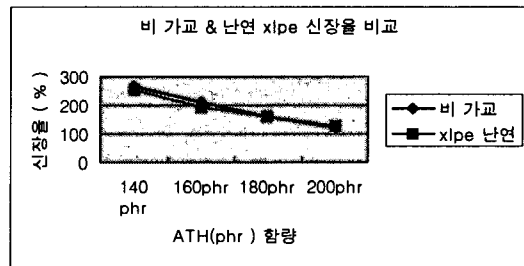


그림 4

그림 3, 4에서 보듯이 인장강도 및 신장율 비교 시 가교용 ATH 난연 Compound가 ATH 첨가량과 관계없이 비 가교 ATH 난연 컴파운드 대비 물성이 우수한 것으로 나타나고 있다.

이런 이유는 Polymer와 ATH 계면 정도에 따라 분산의 역할도 중요하지만 가교정도에 의해 물성

이 증가되는 것을 알 수 있고, ATH 첨가량이 증가될수록 가교효율도 떨어져 물성이 취약해지는 것을 알 수 있었다. 비 가교 ATH 난연 콤파운드에서는 ATH 첨가량이 증가될수록 인장강도 및 신장율이 매우 취약한 상태로 나타났고, 그것은 ATH 첨가량 증가시 분산성 및 polymer계면과의 활성이 떨어져 인장강도와 신장율을 저하시키는 것으로 예측된다.

3.3 산소지수 비교

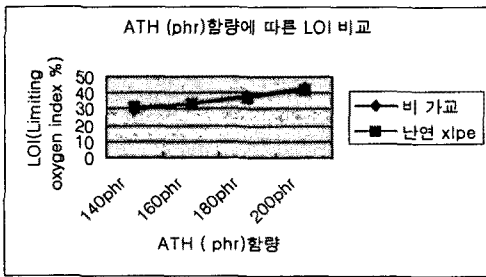


그림 5

그림 5의 산소지수 결과 2 type 보다 유사한 결과를 보이고 있지만 연소상태 육안 확인시 난연 xlpe 콤파운드에서는 dripping 방지효과가 우수하게 나타나고 있는 것을 발견할 수 있었다. 이런 현상은 가교로 인해 얻어지는 효과라고 예측된다. ATH 첨가량이 많을 수록 산소지수는 모두 증가되는 경향을 보였다.

3.4 연기밀도 비교

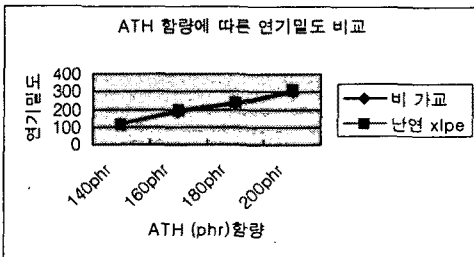


그림 6

그림 6의 연기밀도에서는 ATH 첨가량이 증가할 수록 밀도가 상승하고 있는 것을 보여주고 있으며 140,160 phr에서는 가교 및 비 가교 type 모두 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이런 이유는 ATH 함

량이 증가할 수록 산소지수는 우수하나 순간적으로 불연소되는 시점에서는 과량의 연기가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 국내 전력 및 통신 재료규격을 만족하기 위해서는 ATH 함량이 140, 160 PHR 범위에서 결정하는 것이 연기밀도를 낮추는 좋은 방법이다. 특히 연기밀도는 화재 시 가시 거리를 짧게하여 인명피해를 가져올 수 있는 주 인이므로 난연 Compound의 formulation에서 반드시 고려해야할 주요 항목이다.

3.5 가열변형 비교

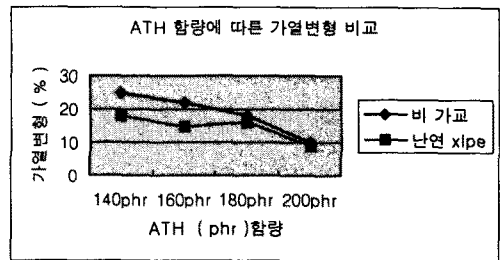


그림 7

그림 7는 ATH 함량과 가교정도에 따라 가열변형의 변화를 비교하였다.

즉 ATH 함량이 180,200PHR 에서는 가교 및 비 가교 type 모두 열에 견디는 특성이 좋아 가열변형율이 낮게 나온다. 이런 이유는 무기 filler자체에 내열특성이 있기 때문이다. 그러나 ATH 함량이 140 PHR에서 살펴보면 난연 xlpe의 가열변형율이 상대적으로 낮게 나오는 이유는 Polymer간의 Closslinking으로 열적특성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

3.6 내열성 시험 비교

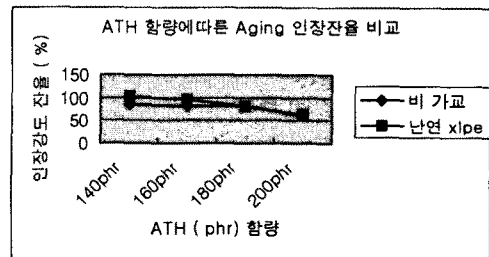


그림 8

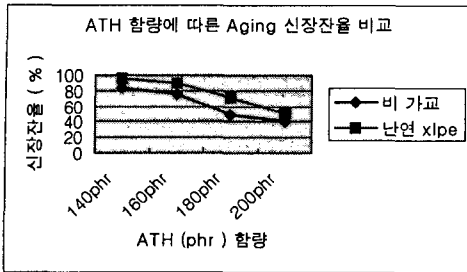


그림 9

그림 8, 9는 ATH 난연 Compound의 내열 특성을 확인하는 실험으로 90℃ × 48시간 Dry oven에서 인장강도 잔율, 신장잔율 변화를 측정하였다.

역시 가교도 (gel content)가 증가할수록 잔율 값은 증가되는 것을 볼 수 있었다. ATH 와 Polymer 간의 Mixing 중 산화방지제(antioxidant) 처리로 내열 특성이 향상되는 경우도 있지만 고온 내열 특성에는 한계가 있다.

난연 XLPE Compound에서는 ATH 함량이 140, 160 PHR 범위에서는 가교도 증가로 인해 인장강도 잔율, 신장 잔율 모두 증가 되었고 비 가교 Type보다는 내열 특성이 증가 되는 것을 입증할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 환경 친화적 난연제인 ATH 소재를 사용하여 전력통신 케이블 피복재료로 사용할 경우 화재시 발생될 수 있는 연기나 유해가스의 문제를 최소화하고, 재생화에 따른 지구환경을 해결할 수 있는 난연 콤파운드 이지만, ATH고충전화 시 기본적인 물성들이 취약하여 장기안정성이 떨어 질 수 있다.

이런 단점을 보완하기 위해 moisture cure agent를 첨가하여 특성을 알아 본 결과 비 가교 Type보다 전물성이 우수한 것으로 나타났다. ATH 첨가량이 많아지면 dispersion 효과 및 가교 효율이 저하되어 물리적 특성들이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 또한 케이블 가공시 가공성의 개량이 필요하기 때문에 140 ~ 160 phr 정도에서 선택해야 할 것 같다. 이 범위 안에서는 비 가교 type 역시 모든 물성을 만족하는 동시에 리사이클이 가능 한다는 잇점이 있다. 그러나 환경 친화적이면서 moisture cure crosslinking compound를 케이블 피복재료로 사용할 경우 인장강도, 신장율,

가열변형, Aging 등이 향상되어 케이블 장기 안정성으로 케이블 수명을 지속화 할 수 있는 장점이 있다.

그러나 moisture cure agent가 첨가된 환경친화적 난연 콤파운드는 가공온도 조건 및 ATH첨가량에 따라 케이블 피복 시 외관 상태가 불량해지는 Scorch 현상 및 부하상승 요인이 발생할 수 있다. 환경친화적 ATH Filled XLPE COMPOUND는 유해가스 및 연기밀도를 감소시킬 뿐만 아니라 물리적 특성에서도 우수하다는 것을 실험적으로 규명하였다.

참고 문헌

- [1] Joseph A.Snellor, Modern Plastic Internationl, Dec. 1984,pp. 38-40
- [2] Trade Publication of Akzo Chemine, Noury Initiators, Delivery Programme for the thermoplastic Industry, D, 1, 01, 4 / 983
- [3] Chemical Abstracts 99, No.26,1983,p.48, No .2135756y
- [4] Chemical Abstracts Abstracts 101,No.16, Oct.15,1984,p.51,No.131816x
- [5] Chemical Abstracts Abstracts 02,No.16, Apr.22,1985,p.36,No.132968f