

전선피복용 컴파운드의 제조에서 난연제의 첨가량에 따른 물성 변화 연구

리시양수* · 이상봉* · 조을룡***

*† 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과, ** 친환경고성능화학소재연구소

Study on Property Modification with Fire Retardant Content in the Manufacture of Compounds for Cable Sheath

Xiangxu Li*, Sang Bong Lee* and Ur Ryong Cho***

*† School of Energy, Materials, Chemical Engineering,
Korea University of Technology and Education, Republic of Korea

** Research Center of Eco-friendly & High Performance Chemical Materials, Republic of Korea

ABSTRACT

The three different polymer compounds were manufactured with the three different fire retardant (silane coated magnesium dihydroxide) contents, 180, 200, 220 phr, for making cable sheath for ship industry. In the research, ethylene-vinylacetate, polyethylene as matrix polymers and ethylene-vinylacetate grafted maleic anhydride as coupling agent were selected for compounding with fire retardant, crosslinking agent, plasticizer, and other additives. In the evaluation, ΔT , Mooney viscosity, and tensile strength increased with the content of fire retardant. But it was found that too much fire retardant damaged aging resistance and cold resistance of the polymer compound.

Key Words : Cable Sheath, EVA, Polyethylene, Polymer Compounds, Fire Retardant

1. 서 론

석유의 사용량이 추후 증가할 것으로 예상됨에 따라 원유를 시추하는 해상플랜트와 시추된 원유를 수송하는 선박의 건조가 다시 증가하고 있다. 하지만 중동, 미국 등의 원유자원이 점차적으로 고갈 되어감에 따라 종전에는 기술력 부족으로 원유를 시추하기 어렵고 경제성을 이유로 고려하지 않았던 심해저 지역의 유전개발과 러시아, 알래스카와 같은 극지방의 유전 개발의 필요성이 증가하고 있다. 따라서 극지방의 플랜트와 선박에서 사용가능한 혹한의 환경에서 견딜 수 있는 케이블이 필요하다. 현재 내한성을 가지는 케이블의 기술력을 표현하자면 내한 -40°C 전선이 국내의 보편적으로 사용되는 기술이다. 하지만

실제 극지방에서 사용되기 위해서는 내한 -50°C 수준의 기술이 필요하다는 것이 선박 및 플랜트 업체들의 의견이다. -50°C 까지 견디는 케이블 외피용 컴파운드의 개발이 요구되어 왔지만 기술적 난이도가 높아 현재까지 어려움을 겪고 있다.

케이블의 외피에 사용되는 고분자 복합소재는 현재 자동차 및 산업용 케이블들이 주로 요구하는 난연성 및 고온내열성에 관한 연구가 주류를 이루고 있으며 극저온에서의 케이블의 유연성 및 안정성 유지에 관한 연구는 부족한 실정이다. 따라서 극지방에서 사용할 수 있는 고분자 복합소재에 관한 노력이 필요하다. 또한 고분자 수지는 단독으로 소재의 성능을 발휘하지 못하는 경우가 대부분이다. 소재의 성능을 발휘하고 소재마다 가지고 있는 단점을 보완하기 위해서 여러 첨가제를 혼용하여 특성에 맞는 최종 복합소재를 만들게 된다. 이런 일련의 과정을

†E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

컴파운드 처방을 설계한다고 하며 처방 설계에 따라서 비슷한 소재를 사용한 컴파운드의 특성도 크게 변화할 수 있다[1-5].

전선 외피에 사용될 컴파운드를 설계함에 있어 그 용도에 맞게 선정해야 할 가장 중요한 요소는 Base polymer, 충전제, 가소제, 가교제이다. 이외에 기능성 첨가제들을 통해서 가공성 및 UV특성 등 부가적인 특성을 부여한다. 따라서 위 4가지 요소들 각각 목적 및 가공조건에 맞게 적합한 소재를 선정하는 것이 컴파운드 설계의 기본이며 가장 핵심적인 요소이다[6-9].

본 연구에서는 전선 외피에 사용되는 대표적인 극성 고분자로 ethylene-vinylacetate와 비극성 고분자로 polyethylene를 선택하고 선행연구[10-13]에서 수산화알루미늄보다는 수산화마그네슘이 난연성이 더 우수하고 평균 입자 크기가 작을수록 인장강도에서 유리함을 확인하여 평균 입자 크기, 1.0 μm 를 가지는 silane coated 수산화마그네슘을 난연제로 선정하여 그 함량을 3 가지(180, 200, 220 phr) 변량하여 가공 물질인 내한성, 인장강도, 난연성 등의 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 연구를 위하여 ethylene-vinylacetate (EVA) 고분자를 사용하였는데 28% vinylacetate 함량을 가진 EVA로 Lotte Chemical에서 공급 받았고 제품명은 VC-590 이었다. 또 다른 고분자 물질로는 polyethylene (PE, 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 anhydride 를 1% 가지화 (grafting)시킨 것으로 coupling agent로 사용되었다. 난연제로는 silane coated magnesium di-hydroxide (MDH, Ultracarb LH15X, p/s:1.0 μm)을 Lykia Minerals 에서 공급받았다. 가소제 di-2-ethylhexyl azelate (DOZ)는 Hallstar사에서 공급받았다. 노화방지제로는 mercaptobenzothiazole (MB, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 또한, 활제로 Rheinchemie Additives 사의 Aflux-42M을 사용하였고, 가교제로 dicumyl peroxide (DCP, SigmaAldrich)를 사용하였다.

2.2 배합처방 설계

선행연구[10-13]에서 수산화알루미늄보다는 수산화마그네슘 (magnesium dihydroxide, MDH)이 난연성이 더 우수함을 확인하였고 평균 입자 크기가 작을수록 인장강도에서 유리함을 확인하였다. 따라서 평균 입자 크기, 1 μm 를 가지는 silane coated MDH를 선정하여 그 함량에 따라서 변화하

는 인장강도와 난연성을 확인하고자 하였다. 평균 입자 크기가 작은 MDH는 가공 공장에서 분산에 문제가 발생할 가능성이 높다. 따라서 Non-coating 제품을 사용하기에는 어려움이 따르기 때문에 silane coating 된 제품을 선정하여 분산성을 높였다. 또한 silane이 난연제를 통해 첨가되므로 인장강화 효과도 볼 수 있다고 판단하였다. 평균 입자 크기가 작은 난연제를 충전제로 사용할수록 점도가 증가하고 신장율이 감소할 수 있고 실란 코팅 제품을 사용했기 때문에 신장율은 더욱 감소하는 경향을 보일 것을 기존의 실험[10-13]을 통해서 예상할 수 있었기 때문에 EVA-g-MAH의 양을 줄여서 신장율 감소효과를 상쇄하였고 EVA-g-MAH을 줄인 만큼 EVA를 증가시켜 난연성을 손상시키지 않는 범위에서 첨가 비율을 맞추었다. 또한 인장강도는 충분히 증가할 것으로 예상되지만 점도와 신장율이 문제가 될 수 있고 난연제의 양이 증가할수록 내한성이 감소될 우려가 있기 때문에 충전제, silica를 제외하여 Mooney 점도 및 내한성 감소를 상쇄하려고 설계하였다. 배합표는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Compound Formulation

Ingredients	#1	#2	#3
EVA-28	46	46	46
PE-B ^{a)}	40	40	40
EVA-g-MAH	12	12	12
S-ATH	180	200	220
DOZ	26	26	26
M/B	19	19	19
Aflux-42M ^{b)}	0.5	0.5	0.5
DCP	3.5	3.5	3.5

a) Polyethylene, MI 1.2, Density 0.885

b) 활제

2.3 배합과 가교

고분자 복합소재의 가공은 two-open roll mill (쭈한도기공의 HDM-8-16, 8")로 진행하였다. 배합 소재들을 3 분류로 나누어 순서대로 투입하였다. 3 분류를 나누는 기준은 1. 고분자류, 2. 필러 및 첨가제, 3. 가교제로 나누었다. 또한 위의 순서대로 roll mill에 투입하게 되는데 먼저 고분자를 충분한 시간동안 roll mill에서 가공하여 열과 응력을 가해야 고분자가 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 스킬은 배합마다 7-8 회 동일한 횟수로 진행하였다. 물성 검사를 위해 2 mm 가교시트가 필요하므로 배합이 roll mill에서 완료된 고분자 복합소재는 약 3-3.5 mm 두께의 시트로 만들었다.

가교는 hot press로 180 °C에서 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.

2.4 분석 및 측정

2.4.1 Rheology 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 5 bar의 압력으로 720 초 동안 측정하였다.

2.4.2 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 5 bar의 압력으로 scorch time (s)의 시간까지 측정하였다.

2.4.3 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 개의 시편의 측정 수치의 평균값을 사용하였다. 또한 UTM기로 인장할 때의 속력은 250 mm/min로 설정하였다.

2.4.4 노화 시험

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

2.4.5 Limited oxygen index (LOI)

가교시트를 약 3 mm의 두께와 넓이 6 mm인 형태로 시

험편을 만들어 ASTM 2863에 준하여 측정하였다. 측정은 쥘페스텍의 LIMITED OXYGEN INDEX 2005 모델 기기를 사용하였다. 산소와 질소를 켜고 조절 valve를 2.5 bar 정도로 맞추고 농도를 45-55% 사이로 설정하여 측정하였다. 산소지수는 ±1의 범위까지 측정하여 그 중간 값으로 산소지수를 결정하였다. (ex 산소농도 35%에서 타고 33%에서 타지 않는다면 34%로 산소지수를 결정하였다.)

2.4.6 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.

3. 결과 및 고찰

3.1 Rheology

Fig 1과 Table 2는 rheology 그래프와 그 데이터 값을 보여 주고 있다. 앞선 연구[10-13]에서와 마찬가지로 silane-coating 된 난연제의 함량이 증가할수록 rheology의 M_H 와 ΔT 값이 증가함을 확인할 수 있었다.

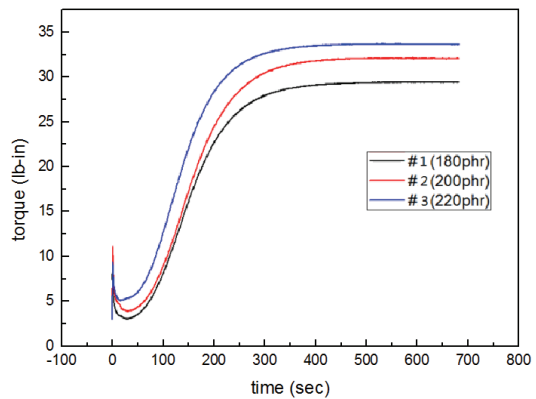


Fig. 1. Curing curves of test samples.

Table 2. Curing Characterization Results of Samples

	#1	#2	#3
t_{90} (min.s)	4:35	4:39	4:14
M_H (torgue)	30.5	33.3	34.9
M_L (torgue)	2.8	3.7	5.0
ΔT (torgue)	27.7	29.6	29.9

3.2 Mooney 점도

Table 3에서 Mooney 점도와 scorch time은 난연제의 증가에 따라 소폭 증가함을 보였다. 충전제를 포함하지 않은

컴파운드에서 S-MDH가 약한 보강 효과를 나타냄을 알 수 있었다.

Table 3. Mooney Viscosity Results of Samples

	#1	#2	#3
Initial (Pa·s)	44.6	55.8	60.0
Mooney viscosity (Pa·s)	24.1	27.2	29.4
Scorch mooney (Pa·s)	29.1	32.2	34.4
Scorch time (t ₅)	31:30	38:58	28:03

3.3 인장강도와 신장율

Fig 2는 인장강도와 신장율의 변화를 보여 주고 있는데, S-MDH가 증가함에 따라 인장강도가 증가하고 신장율이 감소하는 전형적인 그래프를 보여 주면서 난연제가 컴파운드에 충전체처럼 보강 효과를 나타냄을 알 수 있었다.

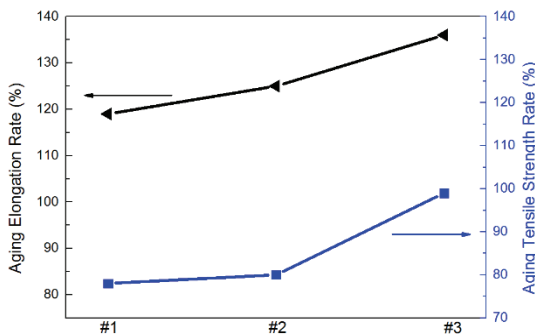


Fig. 2. The results of tensile test in room temperature.

3.4 노화 시험

Fig 3의 그래프에서 S-MDH의 증량에 따라 노화 인장잔율과 노화 신장잔율 값이 같이 증가함을 보였다. 3 개의 컴파운드에서 노화 신장잔율은 78에서 99%로 70%이하를

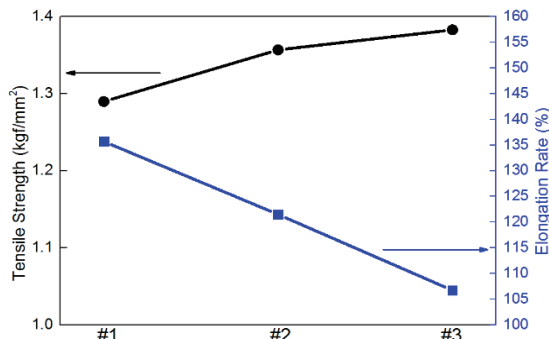


Fig. 3. The results of aging test (180 °C).

넘지 않았으나, 노화 인장잔율의 경우에는 #3가 잔율이 136%로 130%를 넘어서 난연제의 다량 사용이 노화를 심각하게 발생시킴을 알았고, 난연제 투입량의 한계치를 파악할 수 있었다.

3.5 난연성(LOI)

Fig 4에서 3 가지 컴파운드의 난연성은 난연제의 증량에 따라 증가하였으며 자기소화성 (self-extinguishing) 을 나타내는 LOI 값, 27 이상[14]을 훨씬 넘는 값을 나타내어 우수한 난연성을 가지는 것으로 판단되었다.

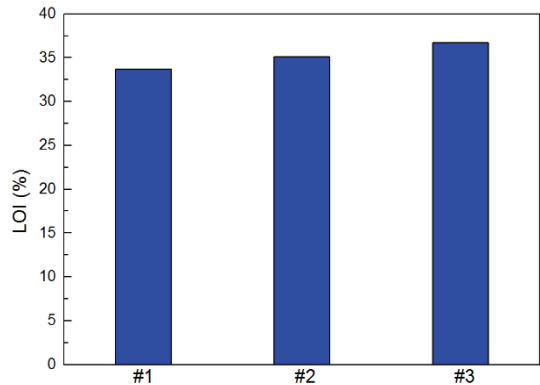


Fig. 4. The results of limited oxygen index test.

3.6 내한성

Table 4의 내한성 결과에서 컴파운드 #1과 #2는 우수한 내한성을 보여 주었다. 그러나 #3의 결과에서 과다한 난연제의 투입은 내한성을 감소시킴을 확인할 수 있었다.

Table 4. The Results of Cold Resistance Test

	#1	#2	#3
Crack at -60 °C	No crack	No crack	1/3

4. 결 론

선박에 사용되는 전선피복용 고분자 컴파운드를 제조하기 위하여 EVA와 PE를 매트릭스 고분자로 사용하고, EVA-g-MAH를 coupling agent로 사용하여 난연제, 가소제, 노화방지제, 활제, 가교제를 넣고 배합하였다. 여기서 난연성과 인장강도를 개선하기 위하여 입자크기가 작은 1.0 μm 실란 코팅된 수산화마그네슘(S-MDH)을 난연제로 사용하였다. 난연제는 #1(180 phr), #2(200 phr), #3(220 phr)로 증량하면서 물성의 변화를 조사하였다. Rheology 평가에서 난연제의 함량이 증가할수록 M_H와 ΔT값이 증가함을 확

인할 수 있었다. Mooney 점도와 scorch time도 난연제의 증가에 따라 소폭 증가함을 보였다. S-MDH가 증가함에 따라 인장강도가 증가하고 신장율이 감소하는 전형적인 그래프를 보여 주면서 난연제가 컴파운드에 충전제처럼 보강 효과를 나타냄을 알 수 있었다. 노화 시험에서는 #3가 노화 인장잔율이 136%로 130%를 넘어서 난연제의 다량 사용이 노화를 심각하게 발생시킴을 알았다. 3 가지 컴파운드의 난연성은 난연제의 증량에 따라 증가하였으며 자기소화성 (self-extinguishing)을 나타내는 LOI 값 27을 훨씬 넘는 값을 나타내어 우수한 난연성을 가지는 것으로 판단되었다. 내한성 결과에서는 컴파운드 #1과 #2는 우수한 내한성을 보여 주었다. 그러나 #3의 결과에서 과다한 난연제의 투입은 내한성을 감소시킴을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Beekman, G.F., Hastbacka, M.A., "Magnesium-oxide and Magnesium-hydroxide in Chloro sulfonated Polyethylene for roofing Membranes," Rubber Chemistry and Technology, Rubber Div. Univ. Akron Po. Box 499, Akron, OH: Amer. Chemical Soc. Inc., vol. 59, pp. 673-673, (1986).
2. Lee, Y.J., Lee, S.B., Jung, J.Y., Lee, D.H., and Cho, U. R., "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(2), pp. 93-98, (2016).
3. Rychlý J., Pavlinec J., "Thermal degradation of free radically prepared poly (methyl methacrylate). A nonisothermal weight loss study," POLYM. DEGRAD. STABIL., 28(1), pp. 1-15, (1990).
4. Rychlý, J., Rychla, L., "Non-isothermal thermogravimetry of polymer," J. THERM. ANAL. CALORIM., 35(1), pp. 77-90, (1989).
5. Lee, D.H., Lee, K.H., Cho, U.R., "Property Comparison of Bio-Polyurethane and Petroleum based Polyurethane," J. SEMICONDUCT. DISPLAY. TECH., 17(2), pp. 47-52, (2018).
6. Jang, S.H., Li, X.X., Cho, U.R., "A Study on Graphene Oxide and Carboxylated Styrene-Butadiene Rubber (XSBR) Nanocomposites," J. Semiconduct. Display. Tech., 16(1), pp. 52-58, (2017).
7. Chung, Y.J., "Combustive Properties of Low Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate Composites Including Magnesium Hydroxide," Fire Science and Engineering, 25(5), pp. 69-75, (2011).
8. Korea Intellectual Properties Office, "Report of New Technology Trend: Polymer Additives," Daejeon, vol. 1, pp. 54, (2001).
9. Lee, M., Yu. D., Kim, Y., Lee, S., Kim, J.H., Lee, Y.C., "Flame Retardancy and Physical Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Aluminum Trihydroxide Composites," Polymer (Korea), 39(3), pp. 433-440, (2015).
10. Li, X.X., Lee, S.B., Cho, U.R., "Study on Property Change with a Fire Retardant Content in the Manufacture of Polymer Composites for Cable Sheath," Elastomers and Composites, 54(2), pp. 118~122, (2019).
11. Chen, X., Li, X.X., Cho, U.R., "Preparation of Hydroxyethyl Cellulose-Bamboo Charcoal (HxBy) Hybrid and Its Application to Reinforcement of Natural Rubber," Polymer (Korea), 43(3), pp. 351-358, (2019).
12. Li, X.X., Jeong, S.Y., Choi, E.J., Cho, U.R., "Study on Properties of Epoxidized Natural Rubber/Solution Styrene Butadiene Rubber Blend with Silica and Carbon Black in Different Filling Ratio," Polymer (Korea), 43(2), pp. 321-326, (2019).
13. Li, X.X., Lee, S.B., Cho, U.R., "Study on Manufacture and Properties of Polymer Compounds for Cable Sheath," J. SEMICONDUCT. DISPLAY. TECH., 18(1), pp. 1-6, (2019).
14. Stevens, M. P., Polymer Chemistry, 3rd Ed., Oxford University Press: New York, pp. 156 (1999).

접수일: 2019년 9월 2일, 심사일: 2019년 9월 18일,

게재확정일: 2019년 9월 23일