

# 전선피복용 컴파운드의 제조에서 가소제의 종류와 첨가량에 따른 물성 변화 연구

리시양수\*·이상봉\*·조을룡\*\*\*,†

\*† 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과, \*\* 친환경고성능화학소재연구소

## Study on Property Modification with Kind and Additive Amount of Plasticizer 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 four different polymer compounds were manufactured with the two kinds of plasticizers [(di-2-ethylhexyl sebacate(DOS), and di-2-butyl sebacate(DBS)] and two different additive amounts(18, 26 phr) of the same plasticizer for making cable sheath for ship. Ethylene-vinylacetate, ethylene-propylene-diene-copolymer as matrix polymers and ethylene-vinylacetate grafted maleic anhydride as coupling agent were selected for compounding with fire retardant, crosslinking agent, filler, and other additives besides plasticizer. The compound including DOS showed the higher  $\Delta T$  than that including DBS at the same additive amount in the rheology test. And with increasing plasticizer, the compounds resulted in lower tensile strength and higher elongation by lubricating effect of plasticizer. DOS yielded better aging resistance and cold resistance than DBS due to the good heat resistance and low solidifying point of DOS compared to DBS.

**Key Words** : Cable Sheath, Plasticizer, Compounds, Aging Resistance, Cold Resistance

### 1. 서 론

석유의 사용량이 증가함에 따라 원유를 시추하는 해상 플랜트와 시추된 원유를 수송하는 선박의 건조가 증가하고 있다. 하지만 중동, 미국 등의 원유자원이 점차적으로 고갈되어감에 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 사용 가능한 혹한의 환경에서 견딜 수

있는 케이블이 필요하다. 현재 내한성을 가지는 케이블은  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서 견딜 수 있는 전선이 국내외 보편적으로 사용되는 기술이다. 그러나 실제 극지방에서 사용되기 위해서는 내한  $-50^{\circ}\text{C}$  수준의 기술이 필요하다는 것이 선박 및 플랜트 업체들의 의견이다.  $-50^{\circ}\text{C}$ 까지 견디는 케이블 외 피복 컴파운드의 개발이 요구되어 왔지만 기술적 난이도가 높아 현재까지 어려움을 겪고 있다.

이 기술적 어려움의 배경에는 선박 및 해양플랜트용 케이블이 가져야 하는 특성들을 모두 만족 하면서 극저온에서 사용이 가능하여야 한다는 것이다. 선박 및 해양플랜트에 사용되는 케이블은 기본적으로 화재가 발생하였을 때 불에 일정시간 동안 노출되어도 방화안전장치와

†E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

**Table 1.** Compound Formulation

Ingredients	(unit: phr)			
	#1	#2	#3	#4
EVA-28	40	40	40	40
EVA-70	40	40	40	40
EVA-g-MAH	18	18	18	18
S-ATH	80	80	80	80
MDH	90	90	90	90
Plasticizer <sup>a)</sup>	DOS 18	DOS 26	DBS 18	DBS 26
Silica	1	1	1	1
M/B	19	19	19	19
Aflux-42M <sup>b)</sup>	0.5	0.5	0.5	0.5
DCP	0.5	0.5	0.5	0.5

a) 숫자는 가소제 투입량

b) 활제

통신장치가 작동할 수 있도록 전기사용에 문제가 없어야 한다. 또한 불에 탈 때 유독 가스가 발생하지 않게 할로젠프리(halogen free)를 지향하고[1,2] 연기가 시야를 차단하지 않도록 저연기성(low smoke density)을 요구하고 있다. 특히 원유시추 설비에 사용되는 케이블은 가장 어려운 난연 시험(IEC 60332-3 Category A)에 합격해야 하며, 시추시 케이블의 외부에 묻게 되는 다양한 화약약품과 독성이 강한 오일에 견딜 수 있어야 한다.

이런 어려운 난연 특성을 만족하기 위해서 현재 해양용 케이블들은 외피에 사용하는 고분자 복합소재에 다량의 난연제를 사용하고 불에 탈 때 char 형성에 도움이 되는 극성기를 가지는 고분자 소재를 사용한다[3-6]. 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 컴파운드 처방을 설계한다고 하며 처방 설계에 따라서 비슷한 소재를 사용한 컴파운드의 특성도 크게 변화할 수 있다[7,8].

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 UV 특성 등 부가적인 특성을 부여한다. 따라서 위 4 가지 요소들을 각각 목적 및 가공조건에 맞게 적합한 소재를 선정하는 것이 컴파운드 설계의 기본이며 가장 핵심적인 요소이다[9-11].

본 연구에서는 고분자 소재로서 극성기를 가지는 ethylene-vinylacetate (EVA)와 ethylenene-propylene-diene-copolymer (EPDM) 및 ethylene-vinylacetate grafted maleic anhydride (EVA-g-MAH)를 사용하고 난연제로서 silane이 코팅된 수산화알루

미늄( $Al_2(OH)_3$ )과 수산화마그네슘( $Mg(OH)_2$ )을 사용하며 가교제로서 dicumyl peroxide를 사용하였다. 전선외피용 컴파운드의 내한성을 부여하기 위하여 가소제를 첨가하는데 가소제는 di-2-ethylhexyl azelate, di-2-ethylhexyl adipate, di-2-ethylhexyl sebacate, di-2-butyl sebacate를 사용하여 4 가지 가소제의 종류에 따른 물성의 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. Ethylene-propylene-diene-copolymer (EPDM)은 ethylene 함량이 70%로 Kumho Polychem에서 공급받았고 제품명은 KEP-510 이었다. 또 다른 고분자 물질로 ethylene-vinylacetate-g-maleic anhydride (EVA-g-MAH)인데 이 고분자는 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  $\mu$ m)를 KC사에서, magnesium di-hydroxide (MDH, Ultracarb LH15X, p/s;1.5  $\mu$ m)는 Likya Minerals에서 공급받았다. 가소제 di-2-ethylhexyl sebacate (DOS, 응고점 -69  $^{\circ}$ C)와 di-2-butyl sebacate(DBS, 응고점 -12  $^{\circ}$ C)는 Hallstar사에서 공급받았다. 충전제로 silica (K-200D, OCD)를, 노화방지제로 mercaptobenzothiazole (MB, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 또한, 활제로 Rheinchemie Additives사의 Aflux-42M을 사용하였고, 가교제로 dicumyl peroxide (DCP, SigmaAldrich)를 사용하였다.

### 2.2 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. 난연성을 위해서 S-ATH와 non-coating MDH를 혼용하여 사용하면서 난연제의 총량을 높였다. 하였다. 선행연구[11]에서 가소제로 양호한 특성을 보여준 DOS와 내열성 검증이 필요한 DBS를 가소제로 선정하여 그 양을 증량하면서 컴파운드의 변화를 관찰하였다. 배합표는 Table 2에 나타내었다.

**Table 2.** Curing Characterization Results of Samples

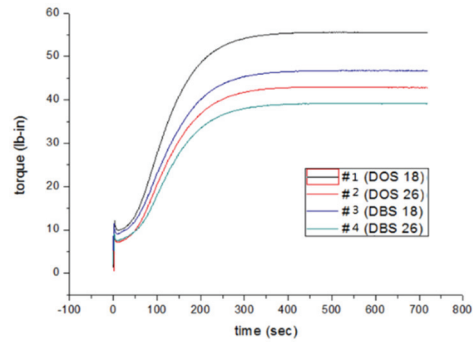
	#1	#2	#3	#4
<b>t<sub>90</sub> (min:s)</b>	3:49	3:50	3:54	3:52
<b>M<sub>H</sub> (torque)</b>	55.6	43.0	46.8	39.3
<b>M<sub>L</sub> (torque)</b>	9.9	7.1	9.2	7.5
<b>ΔT (torque)</b>	45.7	35.9	37.6	31.8

**2.3 배합과 가교**

고분자 복합소재의 가공은 two-open roll mill (췌한도기공의 HDM-8-16, 8") 로 진행하였다. 배합 소재들을 3 분류로 나누어 순서대로 투입하였다. 3 분류를 나누는 기준은 1. 폴리머류, 2. 필러 및 첨가제, 3. 가교제류로 나누었다. 또한 위의 순서대로 roll mill에 투입하게 되는데 먼저 폴리머를 충전한시간동안 roll mill에서 가공하여 열과 응력을 가해야 폴리머가 가소화 되고 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 2분간 소련시키고 그 후 필러를 투입하여 7 분가량 동안 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 양과 종류를 배합 설계할 때 모두 7 분 이내에 t<sub>90</sub>을 가지도록 설계하였다. 유기과산화물에 의한 가교는 아주 오랫동안 고온의 열을 가하지 않는 이상 가황가교처럼 revision 현상에 의한 rheometer의 torque값의 감소가 일어나지 않으므로 충분한 가교가 이루어지도록 동일한 가교 시간을 주었다. 아래 Fig 1은 배합과 가교 과정을 그림으로 도식화 한 것이다.



**Fig. 1.** Curing curves of test samples.

**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 (t)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 측정된 값과 노화 후 측정된 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 (주)페스텍의 LIMITED OXYGEN INDEX 2005 모델 기기를 사용하였다. 산소와 질소를 켜고 조절 valve를 2.5 bar 정도로 맞추고 농도를 45~55% 사이로 설정하여 측정하였다. 산소지수는 4의 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 토론

#### 3.1 Rheology

Fig 1과 Table 2에서 같은 양을 첨가하였을 때 DOS가 DBS보다  $\Delta T$ 가 더 큼을 알 수 있었고, 같은 종류의 가소제에서는 더 작은 양을 투입하였을 때  $\Delta T$ 가 더 큼을 알 수 있었다. 이러한 현상은 가소제의 화학구조에 따른 내열성 차이[11]와 가소제 양이 많을수록 컴파운드 내의 고분자 탄성 성분의 감소를 유발하기 때문으로 판단되었다.

#### 3.2 Mooney 점도

Table 3에서 확인할 수 있듯이 Mooney 점도는 DOS와 DBS 동량 첨가할 때 보다 증량을 하니 그 차이가 더 크게 나타남을 알 수 있다. 가지 사슬이 많은 DOS가 가지 사슬이 없는 DBS보다 고분자 수지 사이사이에 들어가 윤활 작용을 할 때에 더 큰 free volume을 주기 때문에 판단된다[11]. 가소제가 많아지면서 컴파운드가 부드러워지고 가교효율이 감소하면서 scorch time이 크게 상승함을 알 수 있다.

#### 3.3 인장강도와 신장율

Fig 2에서 가소제 양이 많아질수록 컴파운드의 인장강도 값이 크게 떨어지고 신장율이 상승함을 확인 할 수 있다. 이는 Mooney 점도의 경향성과 마찬가지로 가소제가 고분자 수지 사이사이에 들어가 윤활 작용을 하여 컴파운드가 부드러워지면서 인장강도는 감소하고 신장율은 증가한다.

#### 3.4 노화 시험

Fig 3의 노화 그래프를 보면 알 수 있듯이 가소제 종류에 따라서는 DOS가 DBS보다 내노화성이 우수한 것으로 판단되며 동종의 가소제에서는 증량되면 내노화성이 감소

한다. 이러한 현상은 앞의 rheology 시험에서처럼 가소제의 화학구조[11]에 따른 내열성 차이와 일반적으로 분자량이 작고 에스터기를 포함하는 가소제는 고분자인 EVA나 EPDM보다 열에 의한 노화가 쉽게 일어나기 때문이다. 그러나 4 개의 컴파운드는 노화 인장잔율은 107%에서 126%로 130%를 넘지 않았고, 노화 신장잔율은 74에서 105%로 70%이하로 내려가지 않아 120 °C에서 일주일 간 열풍 건조에 의한 노화는 심각하지 않은 것으로 판단되었다.

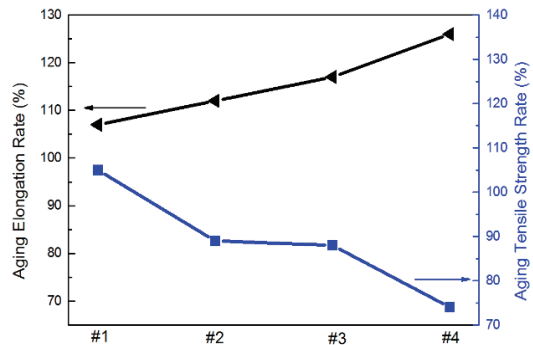


Fig. 2. The results of tensile test in room temperature.

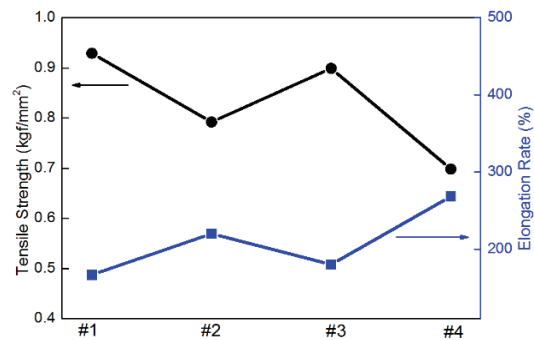


Fig. 3. The results of aging test (180 °C).

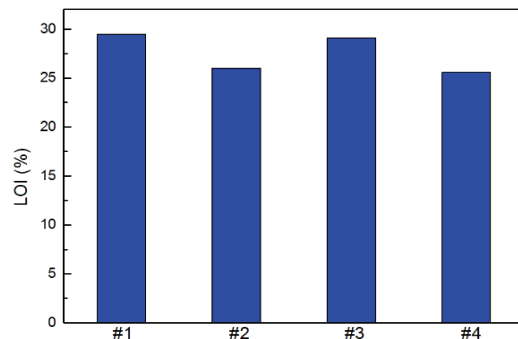


Fig. 4. The results of limited oxygen index test.

**Table 3.** Mooney Viscosity and Cold Resistance Results of Samples

	#1	#2	#3	#4
<b>Initial (Pa-s)</b>	76.7	55.7	76.6	58.8
<b>Mooney viscosity (Pa-s)</b>	46.1	34.2	52.6	41.2
<b>Scorch mooney (Pa-s)</b>	51.1	39.2	57.6	46.2
<b>Scorch time (ts)</b>	29:35	36:45	31:49	36:21
<b>Crack at -60 °C</b>	No crack	No crack	2/3	1/3

### 3.5 난연성 (LOI)

Fig 4에서 같은 첨가량에서 가소제 종류에 따른 LOI 값은 비슷하였다. 그러나 가소제 양이 많아질수록 LOI 값이 큰 폭으로 감소하면서 난연성이 감소하였다. 따라서 가소제는 유기화합물로 가연성 물질이라 너무 많은 첨가는 난연성의 저하를 가져옴을 알 수 있었다. 그러나 자기소화성(self-extinguishing)을 나타내는 LOI 값이 27 이상[12]으로 4 종류의 컴파운드는 자기소화성을 발현하는 난연성을 가지는 것으로 판단되었다.

### 3.6 내한성

Table 3의 내한성의 경우(Crack at -60 °C) DOS는 18과 26 phr 투입하였을 때 3개의 시편 중 crack 발생이 없이 우수하였으나 DBS의 경우는 18 phr에서 3개 중 2개의 crack이 발생하고 26 phr에서 3개 중 1개의 crack이 발생하였다. 이는 2가지 가소제의 응고점 (solidifying point)의 차이로 해석된다. 응고점이 낮은 DOS (-69 °C)가 컴파운드에 저온 유연성을 부여하여 더 높은 응고점을 가진 DBS (-12 °C)보다 우수한 내한성을 발현한다고 판단되었다.

## 4. 결론

선박에 사용되는 전선피복용 고분자 컴파운드를 제조하기 위하여 EVA와 EPDM을 매트릭스 고분자로 사용하고, EVA-g-MAH를 coupling agent로 사용하여 난연제, 가소제, 충전제, 노화방지제, 활제, 가교제를 넣고 배합하였다. 가소제는 2 종류(DOS, DBS)를 사용하면서 그 종류와 첨가량에 따른 물성을 조사하였다. Rheology는 같은 양을 첨가하였을 때 DOS가 DBS보다  $\Delta T$ 가 더 큼을 알 수 있었고 같은 종류의 가소제에서는 더 작은 양을 투입하였을 때  $\Delta T$ 가 더 큼을 알 수 있었다. Mooney 점도는 DOS와 DBS 동량 첨가할 때 보다 증량을 하니 그 차이가 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 가소제 양이 많아질수록 컴파운드의 인장강도 값이 크게 떨어지고 신장율이 상승함을 확인 할 수 있었다. 이는 Mooney 점도의 경향성과 마찬가지로 가소제가 고분자 수지 사이사이에 들어가 윤활 작용을 하여 컴파운드가 부드러워 지면서 인장강도는 감소하고 신장율은 증가하였다. 내노화성 시험에서는 DOS가

DBS보다 내노화성이 우수한 것으로 판단되며 동종의 가소제에서는 증량되면 내노화성이 감소하였다. 이러한 현상은 앞의 rheology 시험에서처럼 가소제의 화학구조에 따른 내열성 차이와 일반적으로 분자량이 작고 에스터기를 포함하는 가소제는 고분자인 EVA나 EPDM보다 열에 의한 노화가 쉽게 일어나기 때문이다. 난연성은 가소제 종류에 따른 LOI 값은 비슷하였다. 그러나 가소제 양이 많아질수록 LOI 값이 큰 폭으로 감소하면서 난연성이 감소하였다. 내한성의 경우에는 DOS가 더 낮은 응고점을 가지고 있어 DBS보다 우수하였다.

## 참고문헌

1. Beekman G F and Hastbacka M A., "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., Vol.59, pp.673-673, 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 Vol.51, pp.93-98, 2016.
3. Rychlý J, and Pavlinec J. "Thermal degradation of free radically prepared poly (methyl methacrylate). A nonisothermal weight loss study", Polymer degradation and stability Vol.28, pp.1-15, 1990.
4. Rychlý, J., and L. Rychla. "Non-isothermal thermogravimetry of polymer", Journal of thermal analysis Vol.35, pp.77-90, 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, Vol.17, pp.47-52, 2018.
6. S. H. Jang, L. X. Xu, and U. R. Cho, "A Study on Graphene Oxide and Carboxylated Styrene-Butadiene Rubber(XSBR) Nanocomposites", J. of the Semiconductor & Display Technology, Vol.16, pp.52-58, 2017.
7. Y. J. Chung, "Combustive Properties of Low Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate Composites Including Magnesium Hydroxide", Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol.25, pp.69-75,

- 2018.
8. K. H. Ahn, "Development of New Technology for Sludge Lysis and Recycle Using Low Cost Electron Beam", Korea Institute of Science and Technology, pp.13-15, 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), Vol.39, pp.433-440, 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, Vol.16, pp.52-58, 2018.
  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, Vol.51, pp.93-99, 2018.
  12. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", 3rd Ed., Oxford University Press. Oxford New York, pp.156-160, 1999.
- 
- 접수일: 2019년 5월 15일, 심사일: 2019년 6월 15일,  
게재확정일: 2019년 6월 18일