■ 總 說 ■

Engage® 고무와 Nordel® IP 고무의 특성 전선용/기타 고무용

변 장 현

1. 개 요

열경화성 고무(Thermoset elastomers)는 75년 이상 전선업계에서 널리 사용되었다.

합성고무가 개발되기 전까지 천연고무가 열경화성 절연체와 jacket으로 널리 쓰였었다. 이러한 열경화용 절연체와 jacket은 합성고무를 사용하여 양질의 초기 전기 물성과 우수한 기계적, 물리적 물성을 얻었다.

그러나 온도가 상승함에 따라 불안정한 1) 전기적 안정성, 2) 내오존, 코로나성, 3) 열적 안정성은 전선용 insulation과 jacket에 열경화성 천연고무가 널리 활용되지 못하게 되었다. 고분자 화합물의 까다로운 선택과 초기의 제조기술은 케이블의 독창적인 디자인들 즉 고무와 석면, 고무와 유리섬유, 제지와 납을 사용하는 전선을 개발하기도 했으나 보다 더욱 개선된 제품을 요구하는 소비자들의 욕구에 직면하게 되었다. Wrapping insulations의 압착이나 pan curing은 열경화성 케이블 생산을 위해 도입된 초기 제조 방법 들이다.

1930년대에는 듀폰사가 네오프렌을, 제네랄 일렉트릭사가 실리콘 고무를 개발했다. 이들 새로운 합성 고무들로 인해 케이블의 물성은 상당히 개선되었고 공정 기술이 향상됨으로써 가전제품, 자동차, 광공업 및 기타 산업 공장의 기계들에 쓰이는 보다 개선된 전선을 개발하기에 이른다. SBR과 부틸고무는 1940년에 도입되자마자 다양한 케이블 구조에 적용되었다. 1950년대 이르러서 부틸고무는 중 전압용 케이블 절연체로 사용되었다. 이와 비슷한 시점인 1953년에 하이팔론(Hypalon®) chlorosulfonated PE가 개발되었으나 1960년대 후기와 1970년 초기까지도 이를 활용하지 못했다. NBR/PVC 블렌드는 꽤 오래 전에 개발되었으나 이 또한 1970년대 초기까지도 활용되지 않았다. 에틸렌 프로필렌 고무(EPM)와 에틸렌 프로필렌 디이엔 고무(EPDM)는 1960년대에 개발되었다.

EPDM고무는 아주 저가이면서도 우수한 전기적 물성, 물속에서의 안정된 전기성, 내오존-크로나성, 낮은 온도에서도 유연한 성질등을 갖고 있어서 산업전력 케이블, 광업용 케이블, 서비스 코드, 자동 점화 케이블 및 유틸리티 케이블에 필요한 우수한 절연체로 이용되었다.

염소화고무는 1970년에 개발되었다. 1980년대초기까지 Tyrin®CM은 다양한 케이블에 쓰이는 열경화성 jacket으로서 만들어졌다. 에틸렌아크릴고무(Vamac®,

듀폰다우엘라스토머스 코리아, 기술부장

ethylene acrylic elastomer)와 비닐 아세테이트 에틸렌 수지 또한 1970년에 이 분야에 쓰이기 시작했으나 현재는 다양하게 쓰이지는 않고 있다.

에틸렌 프로필렌 고무제조시 사용되는 지글러-나타 촉매는 30여년 동안 일반적으로 쓰였다. 새 에틸렌 옥텐, 폴리올레핀 고무, Entgage® 및 EPDM은 인사이트 기술(insite technology)에 의해 개발되었다. 인사이트 기술이란 다우의 독특한 콘스트레인 지오메트리 싱글사이트(constrained geometry single site catayst) 촉매를 이용하는 새로운 공정 기술이다. Engage POE와 EPDM의 개발로 인해 전선제품의 진보된 물성을 얻을 수 있게 되었다.

"인사이트" 기술에 의해 제조된 EPEM과 에틸렌 옥텐 고무는 다음면에서 기존 EPDM고무와 차이가 있다.

- 소비자가 요구하는 물성의 고무를 생산할 수 있는 능력
- 향상된 제품의 균일성
- 향상된 제품포장 및 공급
- 생산원가 절감

● 에틸렌 옥텐 폴리올레핀 수지(POE)

Engage POE계 고무는 에틸렌 알파 올레핀 공중합체(ethylene alpha olefin copolymers)로 인사이트 기술로 만들어진다. 이 수지들은 0.864부터 0.880까지 밀도가 다양하고 다른 단체량의 함량이 28%까지 달해 다양한 고무의 물성을 갖고 있다. 그러나 이것은 일반적으로 Mooney점도와 물리적 물성사이에 있는 상호 관련성이 없다. 예컨대, 5부터 35까지 Mooney 점도를 가진 Engage POE 고무는 낮은 점도를 가진 고무처럼 작용할 수도 있으나 높은 점도를 가진 고무처럼 작용한다.

적절히 배합된 케이블 제품용 Engage® POE는 다음과 같은 주된 특성을 갖는다.

- 우수한 유전체 물성들 ; 즉, 우수한 전도성
- 높은 내오존-코로나성
- 우수한 내열성 ; EPEM보다 우수하다.
- 저온에서 탁월한 유연성
- 우수한 내후성
- 경제성

Engage POE 고무는 기존 사용되는 배합기와 연속 가류공정을 통해 다양한 케이블을 제조할 수 있다. Engage POE 고무는 쉽게 가공되며 또한 소비자의 요구를 만족시키는 물성을 지녔으며 다음과 같은 용도에 사용되고 있다.

- 중전압용 케이블
- 반도체성 도체 부분
- 공업용 제어 케이블용 절연체
- 자동 점화 케이블용 절연체-낮은 정전용량
- 가전제품과 모터리드 전선
- 유연한 코드의 절연체

2. 인사이트 기술(insite technology)을 통한 신 EPDM

Engage POE계는 인사이트 기술로 개발된 Ethylene Alpha Olefin copolymers이다. 이 고무들은 0.864에서 0.880까지 밀도가 다양하고 commoner content가 28%나 달해 다양한 기능의 고무물성을 가진다.

전형적인 전선용 고무들은 에틸렌 함량이 50-70%, ENB함량이 3-5%이고 Mooney점도는 121℃, 20-370, ML 1+4이다.

이들 고무는 베일형태 무정형 폴리머이기도 하고 반결정성 펠렛형 고무로 공급된다.

3. 신소재고무의 전선용 고무로서의 용도개발

현재 광범위 하게 합성고무가 전선제품에 사용되고 있다.

이 두가지 새로운 탄화수소계 합성고무를 비롯한 이들 elastomer의 용도개발이란 많은 다양한 케이블 제품

들에 이들을 적절히 선택하여 쓰이도록 하는 것이다.

인사이트 기술공정을 통해 얻은 싱글 사이트 콘스트레인 촉매(The Single Site constrained Geometry)로 EPDM을 생산한다. EPDM은 아래와 같은 기존의 고무가 가진 장점들을 가지면서 이전의 고무가 갖지 못한 전선 제품 생산을 위한 우수한 물성을 가지고 있다.

4. 인사이트 기술에 의해 제조된 EPDM

● 일반적인 특징

- 우수한 내오존성
- 우수한 전기적 물성과 전기적 안정성
- 저온도에서도 탁월한 유연성
- 우수한 내코로나성
- 간단한 제조공정

● 추가적인 특징

- 소비자가 요구하는 물성의 고무를 생산할 수 있는 능력
- 향상된 제품의 균일성
- 무수공정
- 효율적 촉매 사용-상당히 감소된 촉매 찌꺼기

중전압용 케이블에서 절연체에 함유된 수분 함유량과 절연체로 사용되는 수지에 남아있는 촉매 찌꺼기의 양이 케이블의 장기적인 성능과 신뢰도에 아주 나쁜 영향을 미칠 수 있다.

실험실적들을 통해서 "인사이트"기술에 의해 제조된 NORDEL IP는 물리적 물성, 전기적 물성, 90도 온수에서 수분전기적 안정성, 내열노화성이 기존 NORDEL® CONTROL과 유사하다.

"인사이트"기술에 의해 제조된 EPDM을 다음과 같은 케이블 제품에 최고의 전열체로서 추천하고자 한다.

- 개선된 중전압용 케이블-전기, 가스, 상하수도용
- 개선된 중전압산압용 케이블
- 산업용 제어 케이블
- 자동차 점화 케이블
- 가전제품 및 모터리드 전선
- 광업용 케이블

5. 요 약

이 두가지 탄화수소계 합성고무들이 합성수지에 포함되어 있다.

본문에서 이들 합성고무를 이용한 전선 제품들의 주요한 장점들을 언급했었다. 이제 이 탄화수소계 합성고무와 주된 케이블 구조에 쓰이는 기타 합성수지에 대한 선택이 필요하고 또한 이들 물질들이 소비자들의 케이블 제품에 대한 신뢰성을 높일 수 있기를 기대해 본다.

Power cable-utility & portable

Polymer	Semicon	Insulation	Jacket	Cure Flexibility
Ethylene octene POE	Cond, Shield	Portable		
Insite™ EPDM		Utility-portable		
EPDM		Utility-portable		
CR			Black	CV or mold
CSM			Black or colored	CV or mold
CM	Ins. shield		TP or TS	CV
NBRPVC			Colored	CV or mold

전선용 고무/Service and heater cords

Polymer	Insulation	Jacket	Cure flexibility
Ethylene octene POE	Gen. purp.	-	-
Insite™ EPDM	Gen. purp.	Gen. purp.	
EPDM	Gen. purp.	Gen. purp.	
CR	Oil resist	-	-
CSM	Oil resist	-	-
CM	-	Oil resist	HPN
NBRPVC	-	-	-

전선용 고무/Industrial cabbles-600V

Polymer	Insulation	Jacket	Cure Flexibility
Ethylene octene POE	Yes	-	-
Insite™ EPDM	Yes	-	-
EPDM	Yes	-	-
CR	-	Black	CV or mold
CSM	Yes	Black or colored	CV or mold
CM	-	TP or TS	CV

전선용 고무/Automotive

Polymer	Insulation	Jacket
Ethylene octene POE	Ignition-low capacittance	-
Insite™ EPDM	Ignition	Ignition
EPDM	Ignition	Ignition
Silicone rubber	Ignition-high temp.	Ignition
CM	-	Ignition-low cost
CSM	Specialty	-
Fluorolastomer	Specialty	-

전선용 고무/Specialty cables

Construction	EO-POE	Insite™ EPDM	CSM	CM	Silicone Rubber
Appliance wire	125-150℃	125℃	105	-	200-250℃
Fixture wire	125℃	-	-	-	200-250℃
Irradiated	Insulation	-	-	Insulation jacket	-
RHH-RHW Gen. Purp.	-	Yes	Yes		-
RHH-RHW Oil Res.	-	-	Yes		-

인사이트 기술

● 촉매기술, 제품 및 공정 제어 가능
- 메탈로세인(Metallocene)
- 단일 반응기의 촉매를 통한 단량체가 균일하게 조합된 고분자 생산가능

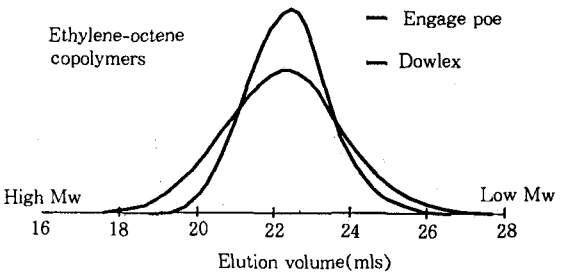
인사이트 기술-촉매

Metallocenes
- Organometallic compounds-Unsupported, single site catalysts.

인사이트 기술 촉매

- 긴분량의 단량체가 결합할 수 있는 넓은 각도의 반응기
- 분자량 분포가 좁고 짧은 측쇄를 가진 고분자 합성
- 반응기구의 이해로 단량체의 조합이 가능

ENGAGE* POEs : 분자량 분포곡선



촉매기술비교

특 성	기존촉매	인사이트 촉매
촉 매	V-based, Zeigler-Natta	Ti-based, metallocene
성 능 (kg 제품/g 촉매)	0.5-1	>1000
촉매기술의 이해	실험적	정확한 예측

인사이트 기술의 장점

□ 균일성
- 분자의 배열 상태 조절
- 점도 조절

□ 불순물이 적다
- 불순물이 적은 고무
- 촉매의 잔류량이 적다
- 휘발물질이 적다
- 냄새가 적다

□ 제품 형상
- 펠렛형태, 베일형태

ENGAGE*POEs
긴 측쇄를 가진 균일한 고분자

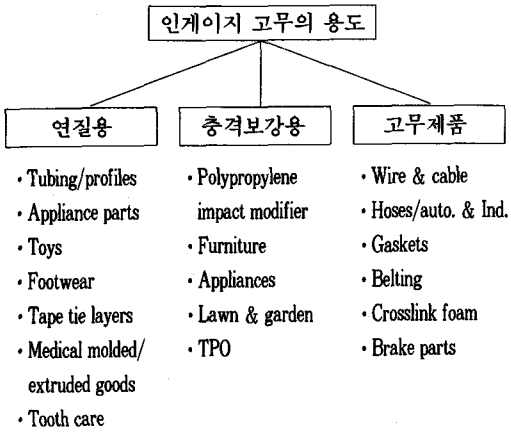
기존 LLDPE

듀폰다우 에틸렌-옥텐 고분자

인사이트 기술 혁신이란?

* .86g/cc 이상의 밀도를 가진 에틸렌 옥텐 공중합체
* 용융지수가 100 이상
* 새로운 종류의 공중합체
* 유연성 고분자

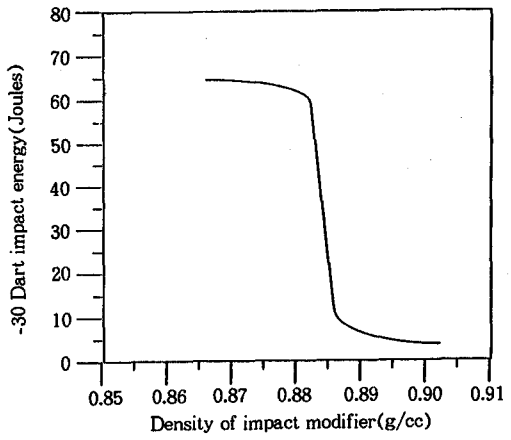
Engage 고무의 용도



충격 보강용

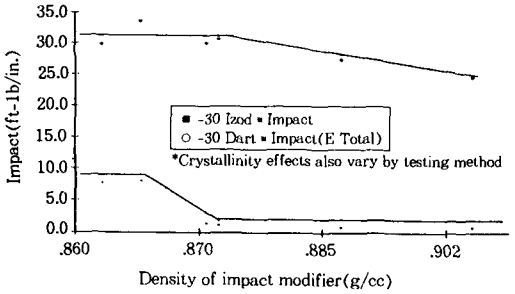
- Key modifier variable
  - 함량
  - 결정성(비중)
  - 분자량
  - 두 고분자의 점도차
  - 분포상태 및 입자크기
  - 상용성

결정성의 효과 : -30 DART IMPACT
(70% 12 MFR h-PP+30% Modifier)



결정성의 효과 : -30 Impasct strength

(60% 30 MF Co-PP, 25% POE, 15% TALC)



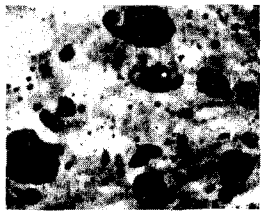
ENGAGE*POE

(Dispersion vs. EPDM)

ENGAGE POE

(4.5mm=1)

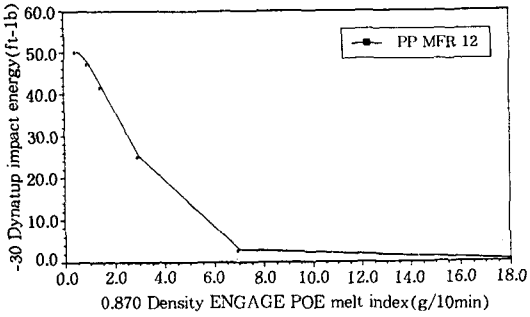
EPDM



(4.5mm=1)

분자량의 효과 : -30 Dart impact

(70% H-PP+30% POE)



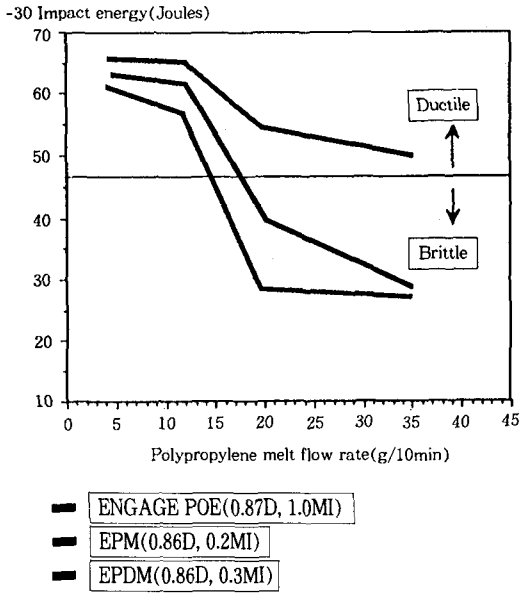
인게이지 고무의 물성

무니점도(ML 1+4 @250)	<5 to 35
에틸렌 함량 %	65 to>80
밀도	.865 to >0.88
결정성, %	<10 to>30

Not To Be construed as Sales Specifications

저온 충격

(Blend=70% PP+30% Elastomer)



ENGAGE™ POEs Crosslinking

- Can not use sulphur
- Peroxide
- Irradiation
- Moisture cure(if silane grafted)

가류된 인게이지 고무의 특성

유기과산물로 가류된 인게이지 고무와 EPM/EPDM 고무의 비교

- 내열성 향상
- 같거나 향상된 compression set
- 같거나 높은 인장강도
- 향상된 흐름성
- 높은 경도
- 높은 100% 모듈러스
- 펠렛형태에 의한 연속 혼합성 가능

Engage* polylefin elastomers for wire and cable applications

Engage CL 8003 polyolefin elastomer
- Crosslinkable low voltage insulation or jacketing
- Halogen free alternative to PVC
  - Low corrosivity
  - Low smoke
  - Retains flexibility

Benefits of engage* POEs

- Compound on existing rubber equipment
  - Batch or continuous
- Excellent peroxide cure capability
- High filler and oil loading capability
- Superior heat aging/weatherability

Nordel® IP의 소개

듀폰다우 에라스토머스에서 생산되는 Nordel® IP는 인사이트 기술로 제조된 EPDM이다.
- 1997년 5월 부터 생산
- 가류반응기로서 ENB함유
- 다양한 종류의 EPDM 생산 가능

Nordel® IP의 소개

- 예측 가능한 고무의 성능
- 정확하게 재현가능한 중합기술
- 품질이 우수한 제품 생산가능(균일성, 잔유물 극소량)
- 단량체의; 배열 및 분자구조 조절 가능
- 다양한 제품
- 미래 지향적 제품

Nordel IP 제품특성

특 성	Nordel® IP
구성성분	E/P/ENB
제품종류	13종
Diene level, Wt%	0.5~9.0
Mooney viscosity (ML1+4, 125C)	15~75
MWD	Narrow to broad
Ethylene content, wt.%	40~75
Architecture	Bi-modal capability

Nordel® IP 명명법

First identifier	Second identifier
Cure rate index 3000 <=3.0% ENB 4000 3.0% < ENB<8.0% 5000 >=8.0% ENB	Ethylene level(%) Rounded to nearest 10 units

Nordel® IP 3725P

Third identifier	Fourth identifier
Polymer mooney viscosity, ML(1+4) @125 ℃ Rounded to nearest 5 units (±2.5)	Product form P=Pellets No letter=Massed bale

Nordel® IP제품 종류

Nordel IP polymer	Target market application	Mooney visc. ML@125℃	C2/C3 ratio (%/%)	ENB level (%)
3430	Plastics modification	30	42.5/57	0.5
3445	Plastics modification	45	42.5/57	0.5
3660	Roofing	60	58.2/40	1.8
3725	Wire & cable	25	71/26.5	2.5
3720 P	Plastics modification/ wire & cable	20	69/30.5	0.5
3745 P	Plastics modification	45	69/30.5	0.5

Nordel® IP 제품종류

Nordel IP polymer	Target market application	Mooney visc. ML@125℃	C2/C3 ratio (%/%)	ENB level (%)
4520	Molding	20	55/44	5
4570	General purpose/ extursions	70	53/42	5
4640	General purpose	40	55/40	5
4725P	Molding	25	70/25	5
4770P	General purpose	70	70/25	5
5560	Sponge/ extrusions	60	52/39	9
5750P	Extrusions/ molding	50	69/22	9

Nordel® IP의 잔유물

• 인사이트 촉매 및 공정기술로 불순물이 적은 EPDM 제조가 가능하게 되었다.
- ○ 가장 낮은 금속 잔유량
- ○ 고무의 색상(낮은 Yellow Index)
- ○ 극소량의 휘발물질

Nordel® IP의 균일성

• 고무의 물성조절
- ○ 분자량, 분자량 분포
- ○ 생산설비에 부착된 계측기를 무니점도 자동조절
- ○ 특수 분석장치에 의한 고무의 조성 조절

요 약

○ 다음과 같은 면에서 Nordel® IP EPDM 고무가 새로운 기준을 설정
- • 고무내 불순물이 극히 적다.
- • 제품의 균일성
- • 가공성

○ 듀폰 다우 엘라스토머스는 새로운 제품개발을 돕기 위해 양질의 제품과 기술을 제공함.

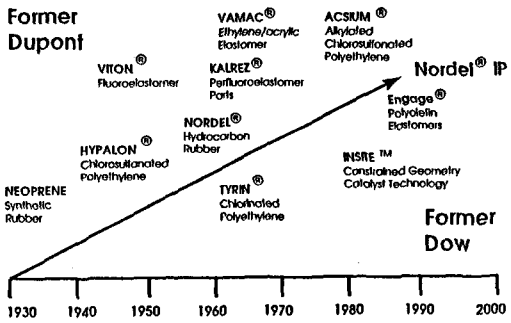
○ 인사이트 기술과 새로운 촉매기술로 제조된 Nordel® IP는 고객으로 하여금 경쟁력을 향상시키는 제3의 고무라 할 수 있다.

절연체의 주요 물성 비교표

Polymer	Nordel IP	Nordel	EPDM
Total ASH;PPM	<20	380	560
Total residue, PPM	<27.5	<78.82	186.94
70℃ Water bath, Mgms/IN2			
1 week	2.3	3.0	3.56
5 weeks	2.42	3.32	4.12
10 weeks	2.76	4.83	5.75

Compound	Conventional nordel®		Nordel IP®	
16hrs., 60°F, Water;	40V/mil	80V/mil	40V/mil	80V/mil
Specific inductive capacitance(SIC)	2.2	2.26	2.15	2.16
Power factor, %	0.41	0.42	0.42	0.42
Insulation resistance, MegaOhms/1000ft	16000		17100	
90℃ water				
SIC				
1 day	2.17	2.18	2.04	2.05
1 week	2.21	2.21	2.06	2.06
2 week	2.27	2.29	2.1	2.1
1 month	2.35	2.35	2.11	2.12
2 months	2.49	2.49	2.25	2.25
3 months	2.58	2.59	2.34	2.34
4 months	2.69	2.7	2.4	2.42
5 months	2.73	2.76	2.49	2.53
Power factor, %				
1day	0.65	0.71	0.53	0.58
1 week	0.44	0.46	0.41	0.44
2 week	0.41	0.46	0.37	0.39
1 month	0.38	0.42	0.4	0.45
2 months	0.41	0.48	0.33	0.33
3 months	0.38	0.4	0.31	0.35
4 months	0.4	0.42	0.29	0.32
5 months	0.46	0.49	0.34	0.37
Insulation resistance, MegaOhms/1000ft				
1 day	835		1320	
2 week	950		1810	
2 week	1020		1028	
1 months	1310		1316	
2 months	1370		1405	
3 months	1400		1415	
4 months	1505		1500	
5 months	1490		1500	

Dupont Dow Elastomers

- 1996년 4월 1일 창립
- Dupont Dow 50:50 J/V
- 2500여명의 종업원
- 세계에서 가장 큰 고무생산 업체
- 1996년 1억불 매출액 달성

Dupont Dow Elastomers