Elastomers and Composites
Vol. 54, No. 2, pp. 118~122 (June 2019)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2019.54.2.118

Study on Property Change with a Fire Retardant Content in the Manufacture of Polymer Composites 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 April 5, 2019, Revised April 16, 2019, Accepted April 19, 2019)

Abstract: Four different polymer compounds were manufactured to make cable sheaths for the shipping industry. Two kinds of ethylene vinyl acetate (EVA) as the main matrix polymers and EVA-grafted maleic anhydride (EVA-g-MAH) as the coupling agent were selected for compounding with fire retardant, crosslinking agent, filler, plasticizer, and other additives. The properties of the four compounded materials were investigated with different contents of the fire retardant, silane-coated magnesium dihydroxide (S-MDH). In the rheology evaluation, the t_{90} and ΔT values increased with increasing S-MDH contents. On the other hand, the tensile strength decreased with increasing S-MDH content due to a relative decrease in binder polymers. With increasing S-MDH content, fire resistance increased, but cold resistance showed no obvious enhancement due to the polar effect of vinyl acetate in EVA.

Keywords: cable sheath; ethylene-vinyl acetate; fire retardant; fire resistance; cold resistance

Introduction

원유개발 해양플랜트 설비가 시추지역의 한계로 점점 극지방으로 이동하려는 경향이 있으며 –40℃ 이하의 내한성에 대해서는 취약점을 가지고 있어 이를 개선하고자 하는 기술적 시도가 있어 왔다.[1-6] 해양플랜트 설비에 주로 사용되는 난연 전선용 고분자 소재는 가교 폴리올레핀(XLPO, crosslinked polyolefin) 계열인데 경제성과 안정성을 갖추고 있기 때문이다. 폴리비닐클로라이드(PVC)는 소재 자체로 할로겐프리(halogen free)가 될 수 없으며 폴리프로필렌(PP)의 경우 화학가교가 불가능하다. 더욱이 이러한 고분자 소재의 제조가 가능한 회사들도 현재 전선업체가 사용하고 있는 압출설비의 특성에 특성화 되어 있어 가장 많이 사용되고 있는 고분자 소재를 선택하여 기술을 개발할 필요가 있다.

현재 국내 컴파운드(compound) 기술력은 XLPO를 사용하여 내열성, 난연성, 내유성, 할로겐프리 특성 및 내한성 특성 각각에 대해서는 만족할 만한 수준에 도달해 있으나, CSA 22.2 NO. 38 시험규격에 따라 시험되는 내한성 특성은 –40℃에서 더 이상 발전하지 못하고 있다. 위와 같은 이유로 해양플랜트가 극지방으로 진출하게 될 때에 가장 필요한 기술로써 가교 폴리올레핀계열을 사용한 할로겐프리 난연 특성을 기존과 동등하게 가지면서 –50℃ 내한성을 가지는 고분자 복합소재를 제조하는 기술이 필요하다.

본 연구에서는 고분자 소재로서 vinylacetate 함량이 다른 2가지 ethylene-vinyl acetate (EVA)를 선택하였는데 극성기인 acetate기는 난연 시 char 를 형성하여 컴파운드에 난연성을 부여할 수 있다. 그러나 acetate기가 과다하면 내한성을 감소시키기 때문에 응고점이 낮은 가소제, di-2-ethylhexyl adipate를 다량 사용하여 내한성을 개선하고자 하였다. 전보[7]에서는 난연제로 silane이 코팅된 수산화알루미늄($Al_2(OH)_3$)을 사용하여 연구하였는데 난연성은 만족하였으나 내한성은 뚜렷한 개선이 없었다. 본 연구에서는 난연제를 silane이 코팅된 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)을 사용하여 컴파운드의 난연성과 내한성 등의 물성을 조사하였다.

Experimental

1. 실험재료

본 연구를 위하여 2 가지 ethylene-vinyl acetate (EVA) 고분자를 사용하였는데 하나는 28% vinyl acetate 함량을 가진 EVA로 Lotte Chemical에서 공급받았고 제품명은 VC-590 이었다. 또 하나의 EVA는 70% vinyl acetate 함량을 가졌고 제

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

조사는 Lanxess 이며 제품명은 Levapren-700 이었다. 또 다른 고분자 물질로 ethylene-vinyl acetate-g-maleic anhydride (EVA-g-MAH) 인데 이 고분자는 vinyl acetate 함량이 15%인 EVA (Lotte Chemical, VS-440)에 maleic anhydride를 1% 가지화(grafting) 시킨 것이다. 난연제로 사용된 silane coated magnesium di-hydroxide (S-MDH)는 Martinwerk사에서 공급받았고 제품명은 Magnifin H10A 이었다. Magnesium di-hydroxide (MDH, Ultracarb LH15X, p/s; 1.5 μm)는 Likya Minerals 에서 공급받았다. 가소제로 di-2-ethylhexyl adipate (DOA, BASF)를 사용하였고, 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

내한성의 향상을 위하여 응고점이 –67℃인 가소제 DOA를 처방하였고 일반적으로 사용되는 가소제의 양보다 많이 사용하였다. 가소제의 사용량이 많으면 난연성이 감소할 것을 예상하여 난연 시 char를 잘 잡아줄 수 있도록 극성기를 많이 가지고 있는 VA 함량 70% EVA를 사용하였다. VA 함량 70% EVA를 전량 사용 시 물성 및 내열성이 약화되기 때문에 VA 함량 28% EVA를 혼합하였다. 또한 난연성을 위해서 실란 코팅된 MDH를 다량 첨가하였고 다량의 난연제가 분산이 잘 될 수 있도록 고분자와 난연제의 coupling agent로 EVA-g-MAH을 소량 사용하였다. 가교제는 DCP를 사용하였다. 배합표는 Table 1에 나타내었다.

3. 배합과 가교

Table 1. Compound Formulation (unit: phr)

	#1	#2	#3	#4
EVA-28[a)]	67.5	67.5	67.5	67.5
EVA-70[b)]	15.5	15.5	15.5	15.5
EVA-g-MAH	16.5	16.5	16.5	16.5
S-MDH	130	145	155	170
MDH	15	15	15	15
DOA	12	12	12	12
Silica	0.6	0.6	0.6	0.6
M/B	22	22	22	22
Aflux-42M[c)]	0.7	0.7	0.7	0.7
DCP A	8	8	8	8
DCP B	1.5	1.5	1.5	1.5

[a)]Vinyl acetate ratio 28% EVA
[b)]Vinyl acetate ratio 40% EVA
[c)]Lubricant

고분자 복합소재의 가공은 two-open roll mill (㈜한도기공의 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 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 분 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℃에서 7 분간 하였으며 가교제의 양과 종류를 배합 설계할 때 모두 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. Rheology 측정

(주)대경엔지니링의 rheometer (DRM-100)을 사용하여 배합 작업을 통하여 가공된 비 가교 시트 약 5~10 g을 잘라내어 rheometer의 torque rotor 위에 올려놓고 18℃ 온도에서 5 bar 의 압력으로 720 초 동안 측정하였다.

4.2. Mooney 점도 측정

(주)대경엔지니링 Mooney viscometer (DMV-200C)를 사용하여 가공된 비 가교 시트를 약 5~10 g을 2개 잘라내어 Mooney viscometer rotor 상하에 배치하고 130℃ 온도에서 5 bar 의 압력으로 scorch time (t_5)의 시간까지 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 수치를 제외한 3 개 시편의 측정 수치의 평균값을 사용하였다. 또한 UTM기로 인장할 때의 속력은 250 mm/min로 설정하였다.

4.4. 노화 시험

제조된 가교시트를 덤벨기로 시험편을 제작한 후 120℃로 열풍 가열하는 노화 시험기에 일주일간 두어 노화시킨 후 IEC60811-1-2에 준하여 인장강도 및 신장율을 측정할 때와 동일한 장비 및 방법으로 측정하였다. 상온상태에서 측정한 값과 노화 후 측정한 값의 차이가 IEC 60092-360에서 규정하는 잔율% 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 ㈜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 ± 1의 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℃에서 약 4 시간 후에 굴곡 시험을 진행하여 3 개의 시편에서 crack이 생기는지를 조사하였다.

Results and Discussion

1. Rheology

Figure 1과 Table 2는 난연제인 실란 코팅 MDH의 양의 증가에 따른 rheology 그래프와 그 데이터 값을 각각 나타내고 있다. 고분자 컴파운드에 실란 코팅 MDH의 함유량이 증가하면서 t_{90}과 ΔT가 다소 증가하는 경향을 보여 주고 있다.

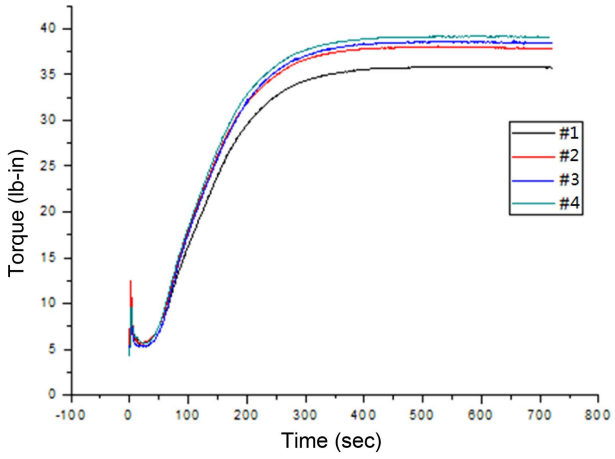

Figure 1. Curing curves of test samples.

Table 2. The Results of Curing Test

	#1	#2	#3	#4
t_{90} (min:s)	4:08	4:04	4:11	4:04
M_H (torgue)	35.8	38.1	38.7	39.2
M_L (torgue)	5.3	5.6	5.2	5.2
ΔT (torgue)	30.5	32.5	33.5	34

Table 3. The Results of Mooney Viscosity

	#1	#2	#3	#4
Initial	47.5	49.8	50.5	50.6
Mooney Viscosity	27.1	28.7	30.1	31.4
Scorch Viscosity	32.1	33.7	35.1	36.4
Scorch Time (t_5)	13:51	13:31	13:48	12:59

2. Mooney 점도

Table 3은 필러인 난연제의 함량이 증가함에 따라 컴파운드의 점도가 소폭 증가함을 알 수 있다. 130℃에서 측정한 4 가지 scorch time은 모두 10분을 상회하여 130℃ 보다 더 낮은 온도에서도 작업이 가능할 것으로 판단되었다.

3. 인장강도와 신장율

Figure 2는 난연제인 실란 코팅 MDH 양의 증가에 따른 인장강도 - 신장율 그래프를 나타내고 있다. 난연제의 증가에 따라 인장강도는 조금씩 감소하였고 신장율도 감소하였다. 이는 S-MDH의 첨가량이 증가함에 따라 상대적으로 컴파운드의 바인더 역할을 하는 매트릭스 고분자의 함량이 줄어들면서 인장강도가 감소하는 것으로 해석되나 그 경향성이 뚜렷하지는 않았다. 또한 필러인 난연제의 평균 입자 사이즈가 커짐에 따라 인장강도가 ATH를 사용하였을 때보다 떨어졌다. ATH와 MDH 모두 실란 코팅된 제품이지만 MDH가 입자사이즈가 더 크므로(ATH : MDH = 1.0 : 1.5 μm) 컴파운드에 포함되어 있는 실란 량이 더 적어진 영향도 있다[7]. 따라서

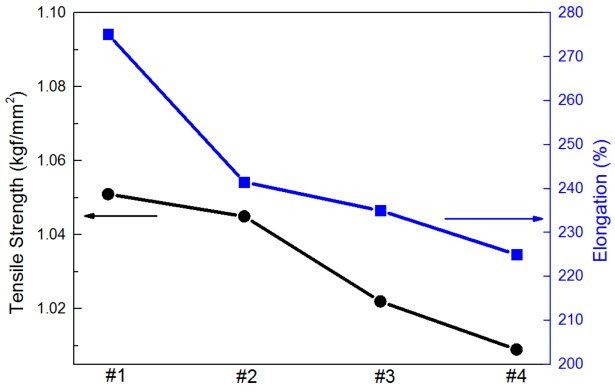

Figure 2. The results of tensile test under room temperature.

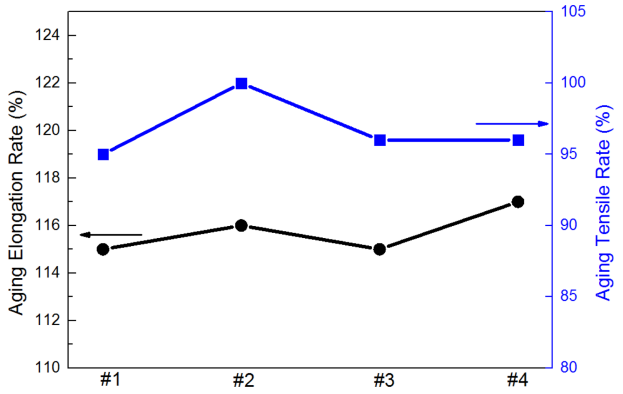

Figure 3. The results of aging test.

ATH와 비교하였을 때 보다 신장율의 감소 폭은 더 적은 것을 확인할 수 있었다.

4. 노화시험

Figure 3는 난연제 양의 증가에 따른 노화 인장잔율 - 노화 신장잔율 그래프를 나타내고 있다. 노화 인장잔율은 115%에서 117%로 130%를 넘지 않았고, 노화 신장잔율은 95에서 100%로 70% 이하로 내려가지 않아 120℃에서 일주일 간 열풍 건조에 의한 노화는 심각하지 않은 것으로 판단되었다.

5. 난연성

Figure 4에서 LOI 값은 29.4에서 33.1로 난연제인 S-MDH의 증가에 따라 증가하였다. 이는 난연제의 증가에 따라 컴파운드의 난연성이 증가하는 당연한 결과로 해석된다. 자기소화성(self-extinguishing)을 나타내는 LOI 값이 27 이상[8]으로 4종류의 컴파운드는 자기소화성을 발현하는 난연성을 가지는 것으로 판단되었다. 또한 MDH의 경우 ATH보다 우수한 난연성을 가지고 있는데 동량의 ATH를 사용하였을 때보다 더

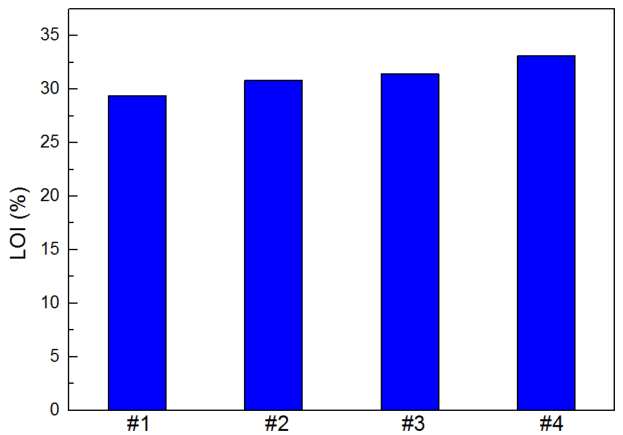

Figure 4. The results of limited oxygen index test.

Table 4. The Results of Cold Resistance

	#1	#2	#3	#4
Crack at −60°C	2/3	2/3	3/3	3/3

높은 LOI 값을 보이며 동일한 양의 증량 대비 증가 폭도 더 큰 것을 확인할 수 있었다.[7]

6. 내한성

Table 4의 내한성의 경우 난연제의 증가에 따라 별다른 변화를 보여 주지 못하였다. 이러한 결과는 EVA의 VA 유니트의 극성기인 아세테이트기가 고분자 복합체의 내한성을 낮추는 효과를 일으켜 가소제를 다량 첨가하였음에도 내한성이 좋지 못한 결과를 보였다.

Conclusions

선박에 사용되는 전선피복용 고분자 컴파운드를 제조하기 위하여 2 가지 EVA를 매트릭스 고분자로 사용하고 EVA-g-MAH를 coupling agent로 사용하면서 난연제, 가소제, 충전제, 노화방지제, 활제, 가교제를 넣고 배합하였다. 난연제로 실리콘 코팅된 수산화마그네슘(S-MDH)의 함량을 증가시키면서 물성을 조사하였다. Rheology는 S-MDH의 증가에 따라 t_{90}과 ΔT가 다소 증가하는 경향을 보여 주었다. Mooney 점도도 난연제의 함량이 증가함에 따라 소폭 증가하였다. 인장강도와 신장율은 난연제의 증가에 따른 바인더 고분자 함량 감소로 인장강도는 소폭 감소하고 신장율은 반비례하면서 증가하였다. 노화 인장잔율은 난연제의 4 가지 변량 컴파운드 모두가 130%를 넘지 않았고, 노화 신장잔율도 70% 이하로 내려가지 않아 주어진 조건에서 노화가 심각하게 발생하지 않았다. 난연제의 증가에 따라 난연성은 증가하였으나 내한성은 EVA의 극성기인 아세테이트기가 고분자 복합체의 내한성을 낮추는 효과에 의하여 가소제를 다량 첨가하였음에도 내한성의 향상을 얻을 수 없었다.

Acknowledgements

이 논문은 한국기술교육대학교 교육연구진흥비지원 프로그램(2019)의 지원에 의하여 수행되었음.

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. Rychlý 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. Rychlý 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. X. X. Li, S. B. Lee, and U. R. Cho, "Study on Manufacture and Properties of Polymer Compounds for Cable Sheath", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, **18**, 42 (2019).
8. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", 3rd Ed., *Oxford University Press. Oxford New York*, 156 (1999).