실란가교폴리에틸렌(SCPE)의 제조와 특성연구

리수범, 현승일

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학기술이 끊임없이 발전하는데 맞게 전력공업의 현대화수준을 높이기 위한 사업을 계속 심화시켜나가야 합니다.》

SCPE에 대한 연구는 오래전부터 진행되였으나 21세기에 들어서면서 많은 나라들에서 고압전력케블의 절연재료로 쓰이면서 심화되기 시작하였다.[2, 3, 5]

SCPE는 폴리염화비닐(PVC), 폴리에틸렌(PE)에 비하여 물리 및 기계적성질에서 매우 우수한 특성을 가진다. 례컨대 PVC, PE의 내열성은 55℃이지만 SCPE의 내열성은 90℃, 최고 185℃이다.[4] SCPE는 찬물, 더운물에서도 안정하므로 수도관, 난방관으로 쓰이며 원유제품, 천연가스수송관[1], 바킹류, 용기 등으로도 쓰인다.

SCPE는 절연성이 매우 좋다. 절연두께를 보면 PVC에서 1mm일 때 SCPE는 0.7mm이면 되므로 많은 자재를 절약하면서 전기선 및 케블절연에 쓰인다.[4]

우리는 PE로부터 SCPE를 생산하기 위한 원료의 합리적인 배합비률을 설정하고 만든 제품의 실란가교 및 물리 및 절연특성량들을 확증하였다.

실 험 방 법

실란가교폴리에틸렌은 실란가교접지재료와 실라놀축합촉매를 따로 만들고 혼합용융하여 전기선에 피복시키고 가교하였다.

실란가교접지재료는 혼합숙성기에 PE를 넣고 85℃에서 2h동안 교반하면서 비닐트리에톡시실란에 과산화디쿠밀을 용해시킨 실란용액을 조금씩 넣어주면서 적셔준 다음 건조시켜 만들었다.

실라놀축합촉매는 밀폐식혼련기에 PE와 디부틸석디라우릴산염을 130~135℃에서 가압용융혼련하여 제조하였다. 이렇게 만든 실란가교접지재료와 실란가교촉매를 95:5질량비로 골고루 혼합하고 130℃로 가열된 수지재료압출기(길이:직경=25:1)에서 압출하여 SCPE를 만드는데 이 과정에 실란접지반응이 진행된다.

PE로부터 SCPE를 만들기 위한 원료의 배합비률을 찾는 실험은 절연피복재료의 기준 지표인 가교도는 60%이상, 당김세기는 13.5MPa이상, 늘임률은 350%이상이 되는 범위를 찾는것과 같다.[3, 6-8]

실험결과 및 고찰

1) SCPE제조를 위한 원료배합비률결정

SCPE제조는 PE 100질량%에 대하여 가교제인 실란화합물(비닐트리에톡시실란), 라디칼개시제(과산화디쿠밀), 실라놀축합촉매(디부틸석디라우릴산염)의 합리적인 배합비률을 찾는데 있다.

(1) 실란과 라디칼개시제의 영향

PE 100질량%, 실라놀축합촉매 0.1질량%인 조건에서 실란은 0.5~4질량%, 라디칼개시 제는 0.02~0.14질량%로 변화시키면서 얻은 SCPE의 가교도, 당김세기, 늘임률값을 측정하였다.

실란과 라디칼개시제의 량에 따르는 가교도변화 실란과 라디칼개시제의 량에 따르는 가교 도변화를 표 1에 주었다.

라디칼개시제	가교도/%				
의 량/질량%	1	2	3	4	5
0.02	24.5	31.2	36.0	37.6	40.1
0.04	38.1	43.2	48.8	51.2	54.2
0.06	46.2	50.2	56.7	61.1	65.0
0.08	50.4	54.3	61.4	65.5	69.5
0.10	53.4	57.8	63.4	68.1	71.7
0.12	54.2	58.7	64.8	69.7	72.6
0.14	55.1	59.4	65.9	70.1	73.2

표 1. 실란과 라디칼개시제의 량에 따르는 가교도변화

1-5는 실란의 함량이 각각 0.5, 1, 2, 3, 4질량%인 경우

표 1에서 보는바와 같이 실란 3질량%, 라디칼개시제 0.06질량%이상일 때 가교도를 60%이상 보장할수 있으며 0.10질량%를 초과하여도 가교도에서는 현저한 차이가 없으므로 그이상 쓸 필요가 없다는것을 알수 있다.

실란과 라디칼개시제의 량에 따르는 당김세기변화 표 1과 같은 조건에서 시편의 당김세기를 측정하였다.(표 2)

라디칼개시제	당김세기/MPa				
의 량/질량%	1	2	3	4	5
0.02	7.5	8.9	10.3	11.7	13.1
0.04	9.6	11.0	12.4	13.8	15.2
0.06	11.7	13.1	14.5	15.9	17.3
0.08	13.8	15.2	16.6	18.0	19.4
0.10	16.9	18.3	19.7	21.1	22.5
0.12	17.6	19.0	20.4	21.8	23.2
0.14	18.1	19.5	20.9	22.3	23.7

표 2. 실란과 라디칼개시제의 량에 따르는 당김세기변화

1-5는 표 1에서와 같음.

표 2에서 보는바와 같이 실란 2질량%, 라디칼개시제 0.06질량%이상일 때 당김세기를 13.5MPa이상으로 보장할수 있다. 라디칼개시제의 량이 0.10질량%를 초과하여도 당김세기에서는 현저한 차이가 없으므로 그이상 쓰지 말아야 한다.

실란과 라디칼개시제의 량에 따르는 늘임률변화 표 1과 같은 조건에서 시편에 대한 늘임률을 측정하였다.(표 3)

표 3에서 보는바와 같이 늘임률은 실란 3질량%이상, 라디칼개시제 0.12질량%이상이면 350%이하로 떨어진다.

라디칼개시제	늘임률/%				
의 량/질량%	1	2	3	4	5
0.02	97.5	93.7	902	866	825
0.04	789	749	709	669	629
0.06	654	617	586	545	504
0.08	580	543	506	469	430
0.10	529	492	455	418	379
0.12	435	398	361	324	285
0.14	329	291	254	216	179

표 3. 실란과 라디칼개시제의 량에 따르는 늘임률변화

1-5는 표 1에서와 같음.

(2) 실라놀축합촉매량의 영향

PE 100질량%, 실란 2.5질량%, 라디칼개시제 0.10질량%인 조건에서 촉매량을 0.06~0.14질량%로 변화시키면서 제조한 SCPE절연재료의 가교도, 당김세기, 늘임률을 측정하였다.(표 4와 그림 1)

표 4. 실라놀축합촉매의 량에 따르는 SCPE절연재료의 가교도와 당김세기 및 늘임률변화

실라놀축합촉매량/질량%	가교도/%	당김세기/MPa	늘임률/%
0.06	58.9	15.9	570
0.08	63.4	17.3	488
0.10	65.9	20.4	437
0.12	67.3	21.1	343
0.14	68.0	21.6	235

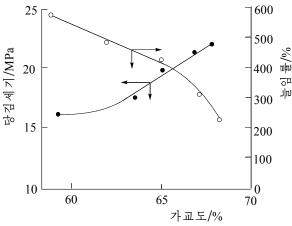


그림 1. SCPE절연재료의 가교도와 당김세기 및 늘임률과의 관계

표 4와 그림 1에서 보는바와 같이 SCPE절연재료의 가교도가 커지면 당김세기는 세지지만 늘임률은 떨어진다. 때문에 실라놀축합촉매를 0.1질량%이상 쓰면 당김세기는 세지나늘임률이 떨어지므로 0.1질량%이상 쓸 필요가 없다는것을 알수 있다.

실험을 통하여 SCPE절연재료의 합리적인 배합비률을 보면 PE 100질량%, 비닐트리에 톡시실란 2~3질량%, 과산화디쿠밀 0.06~0.1질량%, 디부틸석디라우릴산염 0.06~0.10질량% 이다.

2) 폴리에틸렌의 실란가교에 대한 확증

(1) SCPE의 실란가교에 대한 확증

SCPE의 적외선흡수스펙트르는 다음과 같다.(그림 2와 표 5)

그림 2와 표 5에서 보는바와 같이 $v_{\text{Si-O}}$ 의 신축진동은 PE에서는 없지만 SCPE에서는 $v_{\text{si-o-si}}$ 와 $v_{\text{si-o-c}}$ 의 신축진동은 각각 1 104, 1 080cm⁻¹에서, $v_{\text{Si-C}}$ 의 신축진동은 720cm⁻¹에서 나타났다. 적외선스펙트르에 의하여 PE에 규소가 결합되여 새로운 결합으로 Si-O, Si-C결합이 형성되였다는것을 알수 있다. Si-O는 Si-O-C, Si-O-Si, Si-OH결합으로 나타나며 Si-C는 실란에서 형성된것이다. 결합에네르기를 보면 Si-C(435kJ/mol)>C-C(335KJ/mol), Si-O(798KJ/mol)>C-O(386KJ/mol)이다.

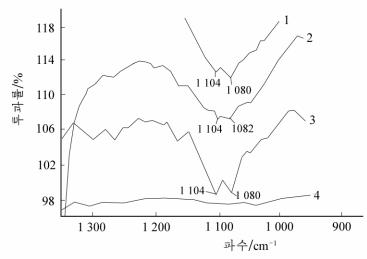


그림 2. SCPE의 적외선흡수스펙트르 1-6h가교, 2-4h가교, 3-2h가교, 4-폴리에틸렌

표 5. SCPE의 적외선흡수스펙트르

결합원자단	측정값	선행연구자료값[9-11]
$v_{\mathrm{si-o-si}}$	1 104cm ⁻¹	1 100∼1 000cm ⁻¹
$v_{ m si-o-c}$	1 080cm ⁻¹	1 100∼900cm ⁻¹
$v_{ m si-c}$	720cm ⁻¹	890~690cm ⁻¹

SCPE의 적외선흡수스펙트르는 PE수지에 규소화합물이 접지결합되여 그물모양의 구조를 이루며 당김세기, 내열성, 절연성 등 기계적특성을 높여준다는것을 보여준다.

(2) SCPE절연재료의 전기기계적특성

SCPE절연재료의 전기기계적특성은 표 6과 같다.

열늘임률은 시편의 두께 1mm, 공기온도 (200±3)℃, 압력 20N/cm²인 조건에서 15min 동안 유지하였을 때 늘어난것이 175%이하이면 합격으로 평가한다.[12−14]

영구변위는 시편을 식힌 다음 15%이하이면 합격으로 평가한다.[3]

No.	시험항목	시험값	기준값
1	가교도/%	68.5	60이상
2	당김세기/MPa	14.5	13.5이상
3	늘임률/%	410	350이상
	열늘임시험(200℃, 열늘임률/% 0.2MPa, 15min)	80	175 া ৳
4	랭각후 소성변형률/%	3.5	15이하
5	유전률	2.3	2.35 া কী
6	$ an\delta$	3.2×10^{-4}	5×10 ⁻⁴ ০] উ}
7	체적비저 항/(Ω·m)	3×10^{15}	13×10 ¹⁴ 이상
8	절연파괴세기/(MV·m ⁻¹)	38	25이상

표 6. SCPE절연재료의 전기기계적특성

맺 는 말

SCPE절연재료를 합성하고 실란의 결합구조를 적외선흡수스펙트르에 의하여 확증하였으며 절연특성실험을 통하여 케블의 절연재료로 쓸수 있다는것을 밝혔다.

참고문 헌

- [1] Джакобби Эмманузле; RUP 2365597, 2009.
- [2] 刘伯元; 現代塑料加工应用, 9, 4, 57, 1997.
- [3] 江日洪; 交联聚乙烯电力电缆线路, 中国电力出版社, 4~15, 1997.
- [4] 張建耀; 弹性本, 17, 439, 2007.
- [5] 谢侃; 高分子材料科學工, 22, 1, 127, 2006.
- [6] 周新华; 化工新型材料, 35, 4, 66, 2007.
- [7] 段春来; 电线电缆, 6, 15, 2014.
- [8] 杨非; 工程塑料应用, 31, 5, 31, 2003.
- [9] 張建耀; 塑料科技, 6, 24, 2005.
- [10] 杉田敬祜; JPA 平24-21146, 2012.
- [11] 弁理士浅村皓; JPA 平23-11497, 2011.
- [12] 山本室; JPA 平22-116438, 2010.
- [13] 浅村皓; JPA 平23-12208, 2011.
- [14] 中司撤; JPA 平18-348240, 2006.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

On the Manufacture and Characteristics of Silane Crosslinking Polyethylene(SCPE)

Ri Su Bom, Hyon Sung Il

The rational mixing ratio of the SCPE insulating material is PE 100wt%, the vinyl triethyoxysilane $2\sim3$ wt%, dicumyl peroxide $0.06\sim0.10$ wt% and dibutyl tindilaurate $0.06\sim0.10$ wt%.

Keywords: silane crosslinking polyetfylene, crosslinking degree