실란접지폴리에틸렌의 가교화조건에 대한 연구

리경수, 현승일, 현상철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 현실에 튼튼히 발을 붙이고 사회주의건설의 실천이 제기하는 문제들을 연구대상으로 삼고 과학연구사업을 진행하여야 하며 연구성과를 생산에 도입하는데서 나서는 과학기술적문제들을 책임적으로 풀어야 합니다.》(《김정일선집》 중보판 제15권 492 폐지)

폴리에틸렌제품의 질을 개선하기 위하여서는 제품을 가교시켜야 한다. 폴리에틸렌의 가교화방법에는 복사(자외선, 방사선)가교법, 화학가교법(과산화물가교), 실란가교법 등이 있다. 여기서 복사선가교법과 화학가교법은 생산설비의 투자가 많이 든다.

실란접지폴리에틸렌의 가교화방법은 설비투자가 적고 생산원가가 낮으며 생산효률이 높다. 이 재료는 내열성, 내한성(-75℃에서도 안정), 화학시약에 대한 안정성이 좋으며[1] 복합재료로도 쓸수 있다.

우리는 실란접지폴리에틸렌의 가교화방법을 리용하여 절연케블에 리용할수 있는 세기 와 절연성을 가진 실란가교폴리에틸렌을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

실란가교폴리에틸렌은 실란접지폴리에틸렌을 물작용분해시켜 얻는다.[2-4]

$$^{\text{NCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2}$$
 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{C}}$ $\xrightarrow{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2}$ $\xrightarrow{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_2}}$ $\xrightarrow{\text{OH}}$ $\xrightarrow{\text{OH}}$ $\xrightarrow{\text{U}}$ $\xrightarrow{\text{$

실란접지폴리에틸렌시편은 다음과 같이 만들었다.

폴리에틸렌에 비닐트리에톡시실란, 과산화디쿠밀, 디부틸석디라우릴산염, 산화방지제 1010을 혼합하여 130~210℃의 압출기에서 압출하고 절단하여 알로 만들었다. 이것을 160~170℃에서 6min동안 예열하고 유압프레스에서 4min동안 15MPa로 압착하여 두께가 1mm인 판으로 성형하였다.

가교화조건이 실란가교폴리에틸렌에 미치는 영향을 평가하기 위하여 물속과 증기속, 물속과 공기속에서 가교한 시편들의 물리적특성들을 비교하였다.

실험결과 및 고찰

물 및 증기속에서 실란의 가교화 먼저 물속에서 가교화온도와 시간에 따르는 실란가교폴 리에틸렌의 가교도변화를 고찰하였다.(표 1)

		7	가교화시간 /	'n	<u> </u>
<u> </u>	2	4	6	8	10
65	27	31	35	41	47
75	33	36	40	56	61
85	43	46	49	64	70
95	51	54	57	71	72

표 1. 가교화온도와 시간에 따르는 실란가교폴리에틸렌의 가교도변화(%)

표 1에서 보는바와 같이 실란접지폴리에틸렌은 85℃의 더운물속에서 8h이면 충분히 가교된다는것을 알수 있다.

다음으로 실란접지폴리에틸렌을 85℃의 더운물속에서 8h동안 가교시킨것과 증기속에서 가교시킨것의 물리적특성을 비교하였다.(표 2)

물리적특성	물속		표준값			
돌티식국성 	至古	1	2	3	5	五七旬
당김세기/MPa	18	19	20	18.3	20	≥ 13.5
늘임 률/%	477	520	560	510	510	≥ 350
부하늘임률/%	40	55	52	50	50	≤ 175
저온(-15℃)늘임률/%	-2.5	-5	-5	-5	-10	≤ 15

표 2. 물속 및 증기속에서 가교시킨 실란접지폴리에틸렌의 물리적특성

표 2에서 보는바와 같이 85℃의 물속에서 8h동안 가교시킨것과 증기속에서 1h동안 가교시킨것의 물리적특성이 비슷하다는것을 알수 있다. 증기속에서 가교시키는것이 좋지만 제품마다 차이가 심하다. 즉 증기속에서 가교시키면 가교가 고르롭지 못한 현상이 나타난다. 따라서 가교는 증기속에서보다 물속에서 진행하는것이 더 좋다.

물 및 공기속에서 실란의 가교화 온도 (22 ± 3) °C, 상대습도 (75 ± 5) %인 공기속에서 7d동안 가교시킨것과 85°C의 물속에서 가교시킨 실란접지폴리에틸렌의 물리적특성은 표 3과 같다. 로화실험은 135°C에서 168h동안 진행하였다.

물리적 특성	공기속			물속/h		
돌디식국성 	중기록	2	4	6	8	10
당김세기/MPa	13.25	12.37	12.99	15.45	17.84	17.99
늘임 률/%	616	500	500	496	476	415
로화실험후 당김세기/MPa	12.08	12.30	12.23	13.27	14.16	14.27
로화실험후 늘임률/%	464	470	456	424	414	384

표 3. 공기속 및 물속에서 가교시킨 실란접지폴리에틸렌의 물리적특성

표 3에서 보는바와 같이 실란가교폴리에틸렌은 로화실험후에도 매우 안정하다는것을 알수 있다.

실란접지폴리에틸렌을 공기속 및 물속에서 가교시키고 늘임률변화를 고찰하였다.(표 4) 열늘임률은 온도 200℃, 부하 20N/cm², 15min인 조건에서, 로화실험은 135℃에서 168h동안 진행하였다.

	T " ECTALETONEEL COECA					
실험조건	늘임률/%	열늘임률/%	로화실험후 늘임률/%	늘임률변화률/%		
22℃의 공기속, 3d	650	110	460	-29		
22℃의 공기속, 7d	560	60	420	-25		
85℃의 물속, 4h	500	50	410	-18		
135℃의 공기속, 4h	470	45	450	-4		

표 4. 실란가교폴리에틸렌이 늘임률변화

표 4에서 보는바와 같이 실란가교폴리에틸렌의 늘임률은 실험조건에 크게 의존한다. 실 란접지폴리에틸렌을 22℃에서 7d동안 가교시킬 때보다 85℃에서 4h동안 가교시킬 때 늘임 률변화률이 더 작다.

공기속에서 가교시간에 따르는 실란가교폴리에틸렌의 열늘임률변화는 표 5와 같다.

丑 5. フ	旧교시간	에 따르	르는 실턴	라가교를	폴리에를	실렌의	열늘임률	룰변화	
가교시간/d	1	2	3	4	5	6	7	8	9
열늘임률/%	188	127	108	94	86	72	56	48	38

표 5에서 보는바와 같이 가교시간이 길어집에 따라 실란가교폴리에틸렌의 열늘임률이 작아진다.

실란접지폴리에틸렌을 85℃의 물속에서 가교시킬 때 가교시간에 따르는 실란가교폴리 에틸렌의 열늘임률과 가교도변화는 표 6과 같다.

가교시간/h	2	4	6	8	10
열늘임률/%	60	57	53	50	47
가교도/%	43	46	49	64	70

표 6. 가교시간에 따르는 실란가교폴리에틸렌이 열늘임률과 가교도변화

표 6에서 보는바와 같이 가교시간이 길어짐에 따라 열늘임률은 작아지고 가교도는 높 아진다.

절연케블의 규격설정에서 가교시간과 절연층의 두께를 정확히 확정하는것이 중요하다. 특히 공기속에서 가교시키면 생산원가를 낮출수 있지만 실험값들이 기준에 도달하였다고 하 더라도 시간이 지남에 따라 계속 가교화가 진행되면서 가교도가 높아지고 열늘임률이 낮 아지는 경향이 생긴다.

따라서 공기속에서 가교시키는것보다 더운물속에서 가교시켜 절연케블의 기술지표들 이 변화되지 않도록 하여야 한다.

실란가교폴리에틸렌이 전기기계적특성 실란가교폴리에틸렌을 절연케블재료로 쓰기 위하 여 (80±5)℃의 더운물속에서 8h동안 가교시킨 실란가교폴리에틸렌의 전기기계적특성을 고 찰한 결과는 표 7과 같다.

표 7에서 보는바와 같이 실란가교폴리에틸렌의 가교도는 68.5%. 열늘임률은 80%. 랭 각후 소성변형률은 3.5%이며 전기기계적특성들이 기준값에 도달하였다.

3kV 실란가교폴리에틸렌절연케블의 전기기계적특성은 표 8과 같다.

	특성	특성값	기준값			
당긴]세기/MPa	14.5	13.5이상			
<u></u>	들임률/%	410	350이상			
기여버처르기처	열 늘임 <i>률/</i> %	80	175이 ক			
가열변형률시험	랭각후 소성변형률/%	3.5	15이 ক			
フ	F교도/%	68.5	60이상			
	유전률	2.3	2.4০] কী			
	$ an\delta$	3.2×10^{-4}	5×10 ^{−4} ০] ই⊦			
체적비	저 항/(Ω·m)	3×10^{15}	13×10 ¹⁴ 이상			
절연파괴.	세기/(MV·m ⁻¹)	38	25이상			

표 7. 실란가교폴리에틸렌의 전기기계적특성

표 8. 3kV 실란가교폴리에틸렌절연케블의 전기기계적특성

특성 특성값 기준값 가교도/% 63.8 과산화물가교 75이상, 실란가교 55이상 당김세기/MPa 13.5 12.5이상 늘임률/% 519.4 200이상 체적비저항/(Ω⋅m) 1.3×10 ¹³ 10 ¹² 이상 절연수축률/% 1.2 4이하 전압시험 11kV에서 5min 유지 11kV에서 5min 유지 4h 전압시험 4U₀에서 4h 유지 4U₀에서 4h 유지 저온시험 −15℃에서 16h 유지후 깨지지 않음 설치후 전압시험 계통전압에서 24h 유지 계통전압에서 24h 유지			
자교도/% 63.8 실란가교 55이상 당김세기/MPa 13.5 12.5이상 늘임률/% 519.4 200이상 체적비저항/(Ω·m) 1.3×10 ¹³ 10 ¹² 이상 절연수축률/% 1.2 4이하 전압시험 11kV에서 5min 유지 11kV에서 5min 유지 4h 전압시험 4U ₀ 에서 4h 유지 4U ₀ 에서 4h 유지 저온시험 -15°C에서 16h 유지후 깨지지 않음 -	특성	특성값	기 준값
당김세기/MPa 13.5 12.5이상 늘임률/% 519.4 200이상 체적비저항/(Ω·m) 1.3×10 ¹³ 10 ¹² 이상 절연수축률/% 1.2 4이하 전압시험 11kV에서 5min 유지 11kV에서 5min 유지 4h 전압시험 4U₀에서 4h 유지 4U₀에서 4h 유지 저온시험 −15°С에서 16h 유지후 깨지지 않음 −	가교도 /%	63.8	· ·
체적비저항/(Ω·m) 1.3×10 ¹³ 10 ¹² 이상 절연수축률/% 1.2 4이하 전압시험 11kV에서 5min 유지 11kV에서 5min 유지 4h 전압시험 4U₀에서 4h 유지 4U₀에서 4h 유지 저온시험 −15℃에서 16h 유지후 깨지지 않음 −	당김세기/MPa	13.5	
절연수축률/% 1.2 4이하 전압시험 11kV에서 5min 유지 11kV에서 5min 유지 4h 전압시험 4U₀에서 4h 유지 4U₀에서 4h 유지 저온시험 −15℃에서 16h 유지후 깨지지 않음 −	늘임률/%	519.4	200이상
전압시험 11kV에서 5min 유지 11kV에서 5min 유지 4h 전압시험 4U₀에서 4h 유지 4U₀에서 4h 유지 저온시험 −15℃에서 16h 유지후 깨지지 않음 −	체적비저항/(Ω·m)	1.3×10^{13}	10 ¹² 이상
4h 전압시험4U₀에서 4h 유지4U₀에서 4h 유지저온시험-15℃에서 16h 유지후 깨지지 않음-	절연수축률/%	1.2	4০] চঁ}-
저온시험 -15℃에서 16h 유지후 깨지지 않음 -	전압시험	11kV에서 5min 유지	11kV에서 5min 유지
	4h 전압시험	$4U_0$ 에서 $4\mathrm{h}$ 유지	$4U_0$ 에서 $4h$ 유지
설치후 전압시험 계통전압에서 24h 유지 계통전압에서 24h 유지	저 온시 험	-15℃에서 16h 유지후 깨지지 않음	_
	설치후 전압시험	계통전압에서 24h 유지	계통전압에서 24h 유지

표 7, 8에서 보는바와 같이 실란가교폴리에틸렌은 절연케블의 전기기계적특성들을 모두 잘 만족시킨다는것을 알수 있다.

실란가교폴리에틸렌절연케블의 전기기계적특성은 가교도가 75%인 과산화물가교절연 케블의 전기기계적특성보다 우월하다.

맺 는 말

실란접지폴리에틸렌의 가교화는 공기, 증기속에서보다 더운물속에서 진행하는것이 좋다. 실란가교폴리에틸렌의 전기기계적특성은 과산화물가교폴리에틸렌보다 우월하다.

참 고 문 헌

- [1] 刘伯元; 现代塑料加工应用, 9, 4, 57, 1997.
- [2] 项健; 电线电缆, 6, 35, 2007.
- [3] 青井恒夫; JP 平20-56945, 2008.
- [4] 弁理士 他; JP 平23-11497, 2011.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

On the Crosslinking Conditions of Silane Grafted Polyethylene

Ri Kyong Su, Hyon Sung Il and Hyon Sang Chol

To crosslink silane grafted polyethylene in warm water is better than to do in air or steam. The electromechanical characteristics of silane crosslinked polyethylene are more excellent than that of peroxide crosslinked polyethylene.

Keywords: crosslinking, polyethylene