

# 가속 열화 후 해수 담수 침지된 Chlorosulfonated Polyethylene의 이온 점도와 압축 강도의 특성 변화

홍소영, 김민주, 정은미, 김진표, 신용덕 

(주)연진S-Tech 부설 재료물성분석기술연구소

## The Behavior Variation of the Ion Viscosity and the Compressive Strength of the Seawater and Freshwater Flooded Chlorosulfonated Polyethylene After Accelerated Thermally Ageing

So Young Hong, Min Ju Kim, Eun Mi Jeong, Jin Pyo Kim, and Yong Deok Shin  
 Research & Development Center, Yeon Jin S-Tech, Seoul 07782, Korea

(Received July 26, 2019; Revised August 15, 2019; Accepted August 22, 2019)

**Abstract:** This study performs the thermal aging of chlorosulfonated polyethylene (CSPE) for 807.36 and 1,614.48 hours at 110°C, which is equivalent to 40 and 80 years of aging at 50°C in nuclear power plants, respectively. Flat-type CSPEs were soaked in seawater for five days and then dried for five days at room temperature. Furthermore, the soaked CSPEs were cleaned for 5 days with fresh water and dried for 1,100 days at room temperature. Through this process, the log IV of the CSPEs decreases, whereas the dissipation factor of the CSPEs increases as thermally accelerated aged years increase at the measured frequency. Although the phase degree of the response voltage versus excitation voltage of the CSPEs increases, that of the response current versus excitation voltage decreases with the thermally accelerated aging. The thermal conductivity of the CSPEs increases slightly, but the thermal diffusivity does not vary with the thermally accelerated aged year increase. The displacement of the compressive strength of the CSPEs decreases gradually as the thermally accelerated aged years increase.

**Keywords:** CSPE, Log IV, Dissipation factor, Loss factor, Phase degree, Thermal conductivity, Thermal diffusivity, Displacement of compressive strength

### 1. 서론

CSPE (chlorosulfonated polyethylene)는 합성경질 고무의 Hypalon 상품명으로 Dupont Dow Elastomers 사 CSM 종류의 하나로 등록되어 있다. CSM의 성능,

✉ Yong Deok Shin; [ydshin@wku.ac.kr](mailto:ydshin@wku.ac.kr)

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

공업기술, 점착력 및 화학 반응도는 Cl과 S의 결합량에 의존한다. CSPE는 열화학적 저항성이 아주 높은 관계로 전력케이블에 주로 응용되고 그의 기계적 특성이 우수한 복합체이다 [1]. 예상하지 못한 쓰나미로 2011년 후쿠시마 원자력발전소의 방사능 방출이 전력 공급을 차단하게 되어 그의 중요성이 상기되기 시작하였다 [2]. 원자력발전소의 안전한 운전과 송전을 위하여 최적의 교체시기를 수립하는 등 시간과 비용 절약 등의 효과적인 측면에서 경년 열화 설비 중 전력케이블의 열화 평가와 수명예측진단기술 개발이 꾸준히 요구되고 있

다 [3]. 본 연구에서 원자력발전소의 전력케이블 자켓이 예상치 못한 쓰나미로 침수되었을 때를 가상하고 이를 담수에 침지 건조하였을 때의 전기적·기계적 및 열적 특성을 분석하고자 한다. 가속 열화와 해수 침지와 담수 침지 후 건조된 CSPE의 특성 변화를 조사하기 위해 이온점도의  $\log IV$  [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ], dissipation factor, loss factor [ $\epsilon''$ ] 인가전압에 대한 응답전압의 위상[deg], 인가전압에 대한 응답전류의 위상[deg], 열전도도[W/mK], 열 확산[ $\text{mm}^2/\text{s}$ ] 그리고 압축강도의 변위[mm] 분석을 수행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 CSPE 경화과정의 이온 점도와 critical points

복합체로 이용되는 열경화성 고분자는 중요한 재료의 하나이다. 그림 1에 나타난 바와 같이 첫 번째 단계는 단위체의 작은 분자들로 그 경화 과정을 나타내고, 두 번째 단계는 촉매, 경화제, 열에너지에 의해서 서로 단위체가 연결되어 커다란 체인이 되어 폴리머가 형성된다. 세 번째 단계는 서로 다른 폴리머끼리 링크되어 최종적으로 가교되고 네트워크가 형성되며 고체상의 열경화성 폴리머가 된다.

그림 1의 CP1은 경화 시작점이고 CP2는 최소 ion viscosity로 기계적 점도의 최소 점에 일치하는 점이며 경화 재료계의 가속 가교 반응 시작점을 의미한다. CP3는 가교 반응이 늦어지는 변곡점으로 결화를 의미하는 점이다. CP4는 경화가 끝나는 점으로 기계적 점도가 측정되지 않을 때부터 경화 재료의 변화를 모니터링한다 [4].

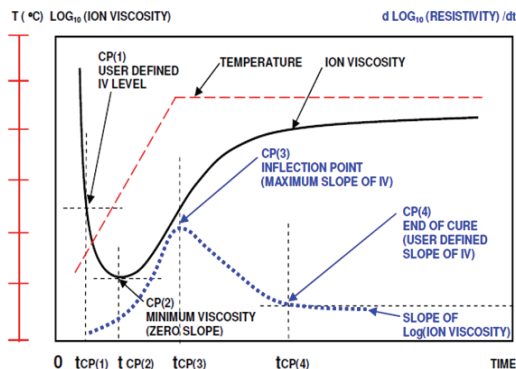


Fig. 1. Ion viscosity and critical points in a curing thermoset.

### 2.2 시편 준비

두께 약 1 mm의 평판형태로 제작된 CSPEs (T사)들을 110°C에서 807.36, 1,614.48 hours 동안 각각 가속 열화시켰다. 가속 열화된 CSPE를 한빛원자력발전소의 해수에 5일 동안 침지한 후 전주사업소 담수에 5일 동안 담수에 침지하였고 실온에서 1,100일 동안 건조되었다. 원자력발전소 운전 주의 온도 50°C에서 가속 열화 등가 연수 40년, 80년을 각각 CSPE-40y, CSPE-80y로 명명하였고 CSPE-0y은 가속 열화되지 않은 시편이다.

### 2.3 Log IV, dissipation factor와 loss factor 측정

LT-451는 Lambient Technologies L.L.C. 미국의 제조회사 제품으로 유전체 경화 특성 측정기이다. 평행판 시험장치의 센서(LT-4203)에 연결하여 사용되고 있으며 CSPE의 loss factor, dissipation factor등 유전 특성을 측정한다 [5]. LT-4203 센서는 ASTM D150-98에 근거하여 가드 전극(폭 10.0 mm), 여기 전극 및 응답 전극의 3-단자 전극으로 CSPE의 전기특성이 정확히 측정한다. 응답 전극 주위의 fringing electric field가 제거되도록 설계되어 있다 [5,6].

### 2.4 열전도도와 열확산 측정

전자와 결합된 열전도도를 설명하는 평면 센서 및 특수 수학적 모델을 활용하는 TPHS [transient plane heat source is developed by Professor Silas Gustafsson Sweden Chalmers University of Technology, ISO 22007-2:22008(E)]의 과도 평면 source 방법을 사용하여 열전달 특성이 측정되었다. 최소 0.01~500 W/mK (ISO 22007-2)의 열전도도 범위를 다루며 고체, 액체, paste, 박막 등과 같은 다양한 종류의 등방성 및 이방성 재료를 측정하는 데 사용할 수 있다. 2008년 11월에는 폴리머의 열 수송 특성측정을 위한 ISO 표준으로 승인되었다. 과도 평면 source 기술은 두 개의 샘플 사이에 평판 프르브가 놓인다. Heat source와 온도 센서의 평판 프르브를 활용하여 열저항이 형성되고 열 저항률-온도 혼합과 저항 선형 관계와의 관계들, 즉 샘플의 열전도도가 반사하고 열 손실을 알 수 있는 저항의 변화를 알 수 있다. 측정하는 동안 프르브의 전도 나선을 통하여 전류가 흘러 온도가 상승하고 샘플 양면으로 동시에 열이 방출된다. 열 확산율은 샘플의 열전달 특성에 의존하고 프

르브의 온도 대 시간 응답을 얻어지게 되며 수학적 모델에의 하여 열전도도, 열 확산이 계산된다 [6,7].

### 2.5 압축 강도의 변위 측정

Multi-axis Micro-Texture Analyzer (TXA™-Standard, YEONJIN S-Tech, <http://www.yeonjin.com>, Korea) [6] 를 사용하여 10 kgf 로드셀과 10 mm 원통형 프르브로 1.1~1.26 mm × 1.1~1.26 mm인 CSPE 3개씩 길이에 대한 준 정적 변형률 속도 0.001 mm/sec를 적용하고 회복력을 고려하여 15% 압축한 후 60 sec 동안 유지하면서 공기 중에서 압축강도의 변위를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Log IV, dissipation factor와 loss factor 측정 결과

그림 2와 같이 CSPE의 AC log IV는 측정 주파수가 낮으면 높게 나타나고 가속 열화 연수가 증가하면 감소한다. 측정 주파수 5 Hz에서 CSPE-40y의 log IV는 가속 열화되지 않은 CSPE-0y의 것보다 2.5286% 감소하였고, CSPE-80y의 log IV는 2.4914%밖에 절연 저항률이 떨어지지 않았다. 그림 3에 나타난 CSPE의 DC log IV는 그림 2의 AC log IV의 경향이지만 그림 2의 측정 주파수가 높을수록 data 차이는 약간 크지만 5 Hz data와는 유사하게 나타나고 있다. DC log IV에서 CSPE-40y의 측정치는 가속 열화되지 않은 CSPE-0y의 것보다 1.0646% 감소하였고, CSPE-80y의 log IV는 1.2125%밖에 절연 저항률이 떨어지지 않았다. Log IV의 AC와 DC 모두 처음 가속 열화 연수 40년보다는 두 번째 가속 열화 연수 40년이 경과된 80년의 절연 저항률 감소율이 덜 낮아진바, 가속 열화 연수가 증가하면 어느 임계 연수까지는 절연 저항률이 완만하게 감소가 예상된다. 그림 4와 같이 측정 주파수와 가속 열화 연수가 증가하면 dissipation factor가 더 높게 나타나고 있다. 교번 전계에서는 복소 유전율로  $\epsilon' - j\epsilon''$ 와 같이 유도 표현된다.  $\epsilon''$ 의 loss factor는  $\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$  관계식으로 유도되며 전도도  $\sigma$  [ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]에 비례하고 주파수에 반비례한다 [6].

그림 5와 같이 dissipation factor가  $D = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ 의 관

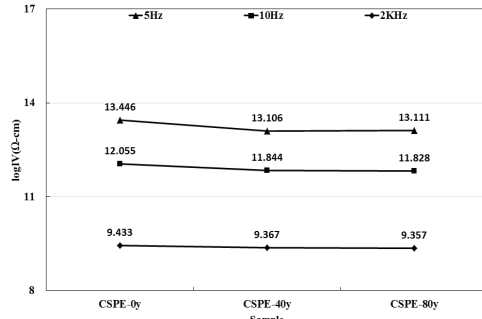


Fig. 2. Log IV of specimen (AC).

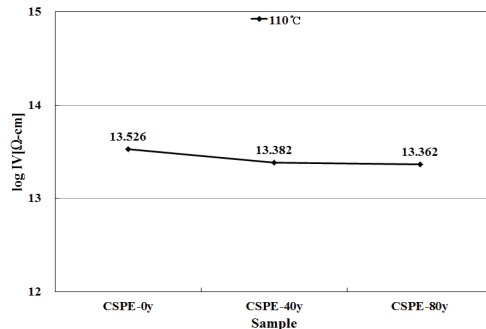


Fig. 3. Log IV of specimen (DC).

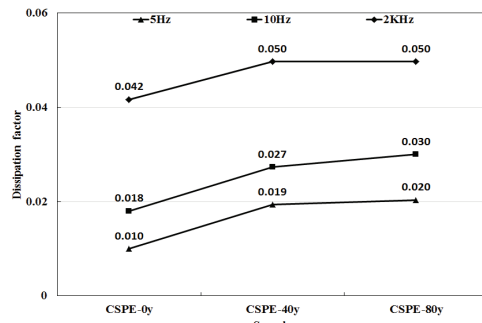


Fig. 4. Dissipation factor of specimen.

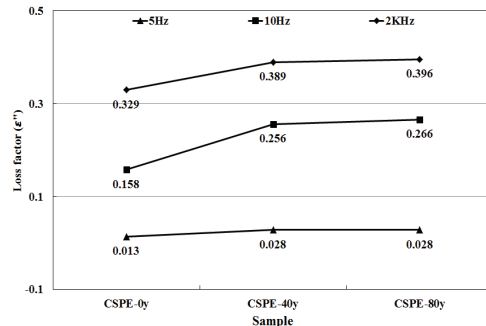


Fig. 5. Loss factor of specimen.

계식과 같이 전도도와 주파수 의존성이 함께 나타나고 있다. Dissipation factor는 loss tangent을 의미한다 [6]. 전력케이블 자켓의 CSPE는 폴리에틸렌의 염소화와 솔폰화가 동시에 발생하여 얻어지는 폴리머로 chloro [Cl]와 sulfonyl chloride [SO<sub>2</sub>Cl]의 side groups, 폴리에틸렌의 backbone의 단위체이다 [8,9]. 가속 열화 연수에 따라 CSPE의 log IV가 낮아지는 이유는 가속 열화가 증가하면 CSPE의 branch chains가 느슨하거나 일부 끊어지고, 또 해수 담수 침지에 따른 전도성 누설전류가 증가한 것으로 사료된다.

### 3.2 여기전압 대 응답전압의 위상과 여기전압 대 응답전류의 위상 측정 결과

CSPE의 여기전압에 대한 응답전압의 위상은 그림 6, 7과 같이 측정, 계산 값이 거의 같다. 이것은 응답전압의 위상이 여기전압보다 늦음을 의미하며 측정 주파수가 높고, 가속 열화 연수가 증가하면 시편의 여기전압에 대한 응답전압의 위상이 증가한다. 이것은 측정 주파수가 증가하면 쌍극자의 전도성 전류가 증가하기 때문이며 가속 열화가 증가하면 절연저항은 감소하는 반면에 정전용량은 미세하게 증가한 것으로 생각된다. 그림 8

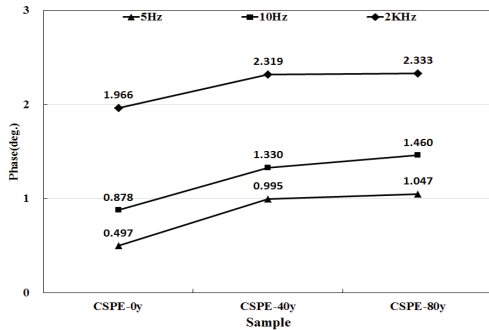


Fig. 6. Vres/Vexc phase of specimen (measured).

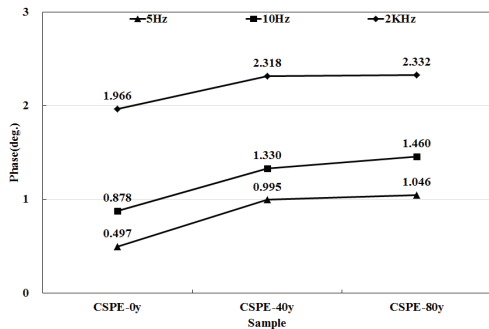


Fig. 7. Vres/Vexc phase of specimen (calculated).

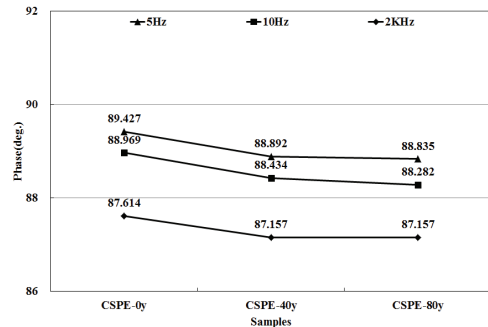


Fig. 8. Ires/Vexc phase of specimen (calculated).

과 같이 CSPE의 여기전압에 대한 응답전류의 위상은 측정 주파수와 가속 열화 연수가 증가하면 감소한다. 이것은 절연저항의 쌍극자 전도성 누설전류가 증가하는 반면에 용량성 전류는 감소하는 것으로 사료된다.

### 3.3 열전도도와 열 확산 측정 결과

그림 9, 10과 같이 CSPE의 열전도도는 가속 열화 연수가 증가하면 미세하게 증가하지만 열 확산은 변화가 없다. CSPE의 겉보기 밀도 측정은 전자저울(AR3130,

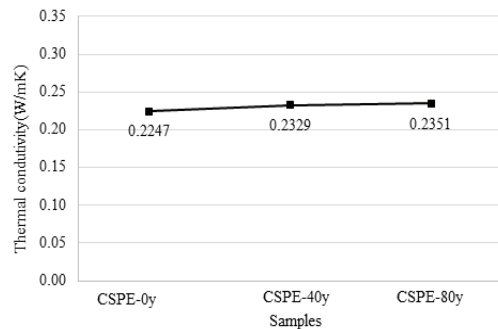


Fig. 9. Thermal conductivity of specimen.

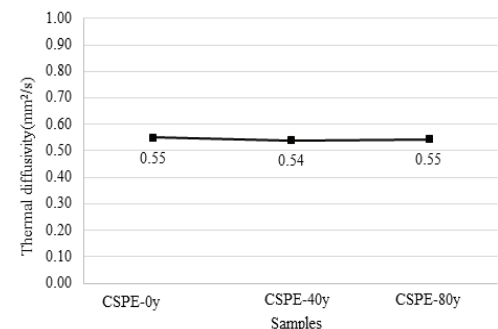


Fig. 10. Thermal diffusivity of specimen.

Ohaus, China)과 증류수를 이용한 아르키메데스 원리에 근거하여 3회씩 각각 측정하였다. 물의 온도(SDT8A, Sum mit Co., Ltd., Korea)를 측정하여 보정된 물의 밀도를 이용하였다. CSPE-0y, CSPE-40y와 CSPE-80y의 겔보기 밀도는 1.555, 1.589와 1.606 g/cm<sup>3</sup>와 같이 측정되었다. 밀도가 클수록 원자의 치밀도가 높아지므로 전달되는 열에너지의 손실이 낮아지게 되어 열전도성이 크게 된다. 샘플의 밀도가 높으면 입자의 열적 진동이 바로바로 이어지기 때문으로 생각된다.

### 3.4 압축 강도의 변위 측정 결과

압축 강도(compressive strength)  $\sigma$  [N/m<sup>2</sup>]는 재료가 파괴되기까지 저항  $\sigma = \frac{F}{A}$  ( $F$ : force,  $A$ : area)로 단위면적당 힘의 양을 나타내고, 강성(rigidity)  $k$  [N/m]는 재료가 변형하는 정도  $k = \frac{F}{\delta}$  ( $\delta$ : displacement)로 표현된다. 그림 11과 같이 가속 열화 연수에 따라 열경화가 증가되면 CSPE의 압축강도의 변위는 감소하여 강성이 높음을 의미한다. 이것은 가속 열화 연수가 증가함에 따라 샘플의 겔보기 밀도가 증가하고 연신율 [%EL]이 감소하는 물성 현상과 일치하는 의미이다.

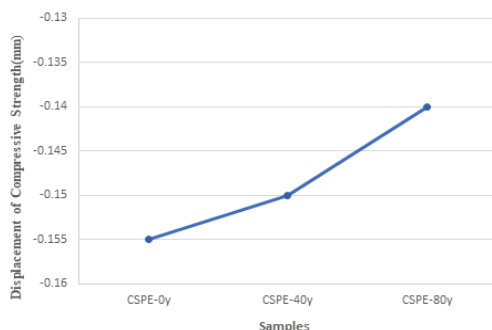


Fig. 11. Displacement of compressive strength of specimen.

## 4. 결론

두께 약 1 mm의 평판형태로 제작된 CSPE (T사)를 110°C에서 807.36, 1,614.48 시간 동안 각각 가속 열화시켰다. 가속 열화된 CSPE를 한빛원자력발전소의 해수에 5일 동안 침지한 후 전주사업소 담수에 5일 동안 담수에 침지하였고 실온에서 1,100일 동안 건조되었다. CSPE-0y, CSPE-40y과 CSPE-80y 시편의 특성

변화는 다음과 같이 가속 열화 연수에 따라 CSPE의 연구 결과를 얻었다.

- 1) 측정 주파수가 높고 가속 열화 연수가 증가하면 CSPE의 dissipation factor는 전도도와 주파수의존성을 갖고 높게 나타나고 있으며, CSPE의 여기전압에 대한 응답전압과 응답전류는 각각 증가, 감소하고 있다.
- 2) CSPE의 열전도도는 가속 열화 연수가 증가하면 미세하게 증가하지만 열 확산은 변화가 없다.
- 3) 가속 열화 연수가 증가하면 열 경화가 증가되면서 CSPE의 압축강도의 변위는 감소하고 있다.

CSPE의 log IV, 압축강도의 변위 등 여러 가지 특성을 분석한 결과, 처음 가속 열화 연수 40년보다는 두 번째 가속 열화 연수 40년이 경과된 80년의 특성 변화의 폭이 크지 않아 어느 임계 연수에 이르기까지는 계속 완만한 특성 변화가 예상된다. 현재 원자력발전소 케이블의 설계 수명 연한에 대한 연장 가능성이 보이지만 연속적인 연구로 많은 근거 준비에 노력해야 한다.

## ORCID

Yong Deok Shin

<https://orcid.org/0000-0002-5707-1980>

## 감사의 글

이 논문은 2019년 한국 여성 과학 기술인 센터(WISET) R&D 경력복귀지원사업에 의해 수행됨.

## REFERENCES

- [1] G. Janowska, A. Kucharska, W. M. Rzymiski, and A. Kasiczak, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **102**, 1019 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0622-2>]
- [2] Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Nuclear and Quantum Engineering, "Accident of Fukushima NPPs in Japan: Outcomes and impact, and lessons learned", (Interim Report), 2011.
- [3] U.S. Nuclear Regulatory Commission / Regulatory Guide 1.218 "Condition Monitoring Techniques for Electric Cables used in Nuclear Power Plants", Office of Nuclear Regulatory Research, Apr. 2012.

- [4] H. L. Lee, *The Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring*, Lambient Technologies L.L.C., (2014) pp. 13-16, pp. 31-32.
- [5] Lambient Technologies L.L.C., *AN11-LT-451 and LCR Meter Comparison and LT-4203 Parallel Plate Test Fixture, Version 1.0*, <http://www.lambient.com> (2014).
- [6] <http://www.yeonjin.com>
- [7] INTERNATIONAL STANDARD ISO 22007-2, "Plastics- Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity- Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method", First edition 8. December. 2008.
- [8] V. Tanrattanakul and A. Petchkaew, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 127 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1002/app.22500>]
- [9] A. Roychoudhury and P. P. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1761 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970328\)63:13<1761::AID-APP8>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970328)63:13<1761::AID-APP8>3.0.CO;2-E)]