ISSN 1975-8359(Print) / ISSN 2287-4364(Online)
The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers Vol. 65, No. 5, pp. 819～824, 2016
http://dx.doi.org/10.5370/KIEE.2016.65.5.819

가속열화 된 CSPE의 경화특성에 미치는 해수 담수 침지의 영향

Effects of Seawater & Freshwater Soaking on the Cure Properties of Accelerated Thermally Aged CSPE

신 용 덕† · 이 정 우*
(Yong-Deok Shin · Jeong-U Lee)

Abstract - The accelerated thermal aging of CSPE (chlorosulfonated polyethylene) was carried out for 33.64 and 67.27 days at 110[°C], equivalent to 40 and 80 years of aging at 50[°C], respectively. These samples were referred to as CSPE-0y, CSPE-40y and CSPE-80y, respectively. As the accelerated thermally aged years of the CSPE increase, the insulation resistance[Ω] at 20[Hz], 500[Hz], and 2[KHz], and the percent elongation [%EL] of the CSPE decrease. However, the dissipation factor(tanδ) at 20[Hz], 500[Hz], and 2[KHz], the apparent density[g/cm^3], the glass transition temperature and the melting temperature of the CSPE were increased. The period of time that the voltage has to be applied until electric breakdown of the CSPE-0y is longer than that of the CSPE-40y, and the CSPE-80y, but the dielectric strength of the CSPE-80y is lower than that of the CSPE-0y and the CSPE-40y. The differential temperatures after the AC and DC voltages are applied to CSPE-0y, CSPE-40y and CSPE-80y are 0.026～0.028[℃], 0.030～0.042[℃], 0.018～0.045[℃], respectively. The variations of temperature for the AC voltage are higher than those for the DC voltage when an AC voltage is applied to CSPE-0y, CSPE-40y and CSPE-80y. It is found that the dielectric loss owing to the dissipation factor[tanδ] is related to the electric dipole conduction current. It is ascertained that the ionic (electron or hole) leakage current is increased by the separation of the branch chain of CSPE polymer from the main chain of the polyethylene as a result of thermal stress due to accelerated thermal aging as well as by conducting ions such as Na^+, Cl^-, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, $Ca^{2+}$and K^+ after seawater soaking.

Key Words : CSPE, Seawater & freshwater soaking, Insulation resistance, Dissipation factor, Dielectric strength, Percent elongation, Variation in temperature, Glass transition temperature, Melting temperature.

1. 서 론

CSPE(chlorosulfonated polyethylene)의 가황물은 열화학 저항성이 높고 인장강도와 내마모성이 높으며, 다른 절연재료에 비해 난연성과 내 방사선성이 비교적 우수하고 가공성도 좋기 때문에 케이블이 한곳으로 집중되어 있는 지역과 특히 원자력 발전소 케이블의 피복 재료로 많이 사용 된다 [1]. 원자력발전소 케이블은 교체 시 많은 시간과 비용을 필요하기 때문에, 정확한 잔존수명을 예측하는 등 최적의 경화평가 기술개발이 꾸준히 요구되고 있다[2, 3].

CSPE는 동시에 폴리에틸렌의 chlorination와 chlorosulfonation에 의하여 얻어지는 폴리머로 chloro[Cl]와 sulfonyl chloride [SO_2Cl]의 side groups, 폴리에틸렌의 backbone의 단위체이다. CSPE는 고무로 원자력 발전소 전력케이블의 sheath, 자동화 전원공급기, 건물 그리고 잔류 수명 설비 등에 중요하고 광범위하게 사용 된다[4]. sulfur (S) peroxides[H_2O_2], maleimide [$H_2C_2(CO_2)NH$] 등의 경화 방법으로 CSPE 가교가 일어나고 하이파론(hypalon) [1]의 상표로 등록되어 있다. CSPE는 -SO_2Cl의 units로 chlorine[Cl]이 25～43[wt%] 그리고 sulfur [S]이 1～1.5[wt%] 함유되어 있다[5].

본 연구에서 가속열화 되지 않은 CSPE-0y, 50[°C]에서의 등가 가속열화 년 수 40년 CSPE-40y과 80년 CSPE-80y의 해수·담수침지 후 경화특성 변화를 조사하기 위해 겉보기밀도[g/cm^3], 유전체강도[KV/mm], 유전정접[tanδ], 절연저항 R[Ω], 정전용량 C[farad], 비유전율 ε'[F/m], 유리전이온도 Tg[℃], 용융온도 Tm[℃], 연신율[%EL] 그리고 절연저항에 의한 전도전류와 유전체 손과 관계있는 쌍극자전도전류에 의한 온도[℃]를 측정 및 분석하였다.

2. 실험 방법 및 결과

2.1 시편준비

약 1[mm] 두께의 평판형태로 제작된 CSPE(T 社)를 5일 동안 해수에 침지한 후 자연 건조하였고, 5일간 담수로 침지한 후 자연건조 하였다[6].

† Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering, Wonkwang University, Korea.
E-mail: ydshin@wonkwang.ac.kr
* Dept. of Electrical Engineering, Wonkwang University, Korea
Received : January 26, 2016; Accepted : March 31, 2016

Copyright ⓒ The Korean Institute of Electrical Engineers

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.

2.2 겉보기 밀도 측정

CSPE의 겉보기 밀도 측정은 증류수를 이용한 아르키메데스의 원리를 이용하여 각각 3회 측정하였다. 물의 밀도를 보정하기 위하여 물의 온도(SDT8A, Summit Co., Ltd., Korea)를 측정하였고, 전자저울(AR3130, Ohaus, China)을 사용 하였다. 그림 1에 나타난 바와 같이 가속열화 년 수에 따라 CSPE의 평균 겉보기 밀도가 증가하고 있다.

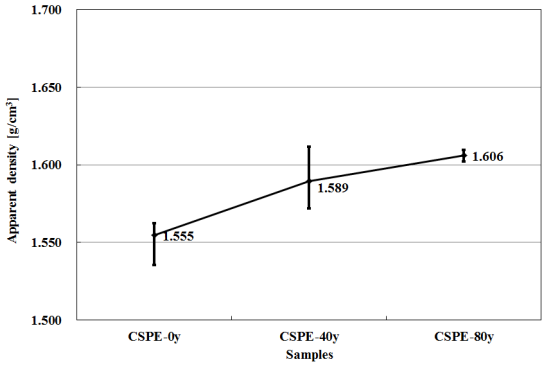


그림 1 가속열화에 따른 CSPE의 겉보기밀도

Fig. 1 Variation in the apparent density of CSPE as accelerated thermal aged year

2.3 유전체 강도 측정

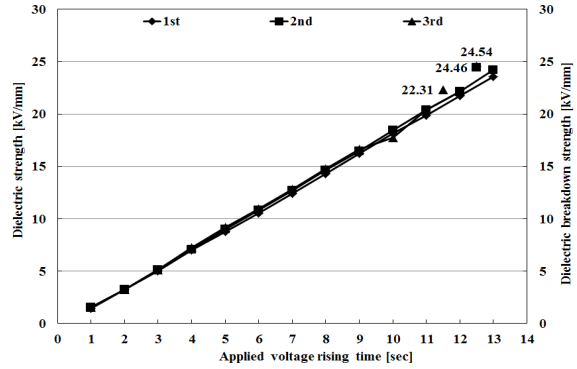
전극의 평등전계가 균일 한 것을 찾아보기 위하여 구[12.5mm ϕ], 평판[12.1×11.3mm^2] 그리고 침 전극을 사용하여 PET Film의 유전체 강도 측정을 6가지 방법으로 총 18회 실험하였다. 이 중 구 대 구 전극을 사용하여 CSPE의 절연파괴 시험기(SM-60BDV, Sung Min Instruments, Korea)로 유전체강도를 각각 측정하였다 [7].

그림 2, 3에 나타난바와 같이 가속열화 되지 않은 CSPE-0y의 절연파괴 될 때까지 인가전압 상승시간과과 절연파괴 시간이 각각 12～13[sec], 11～13[sec]로 가속 열화 된 CSPE-40y와 CSPE-80y의 11～12[sec], 9～12[sec] 보다는 각각 더 길게 전압이 인가된 후에 절연이 파괴가 일어나고 있다.

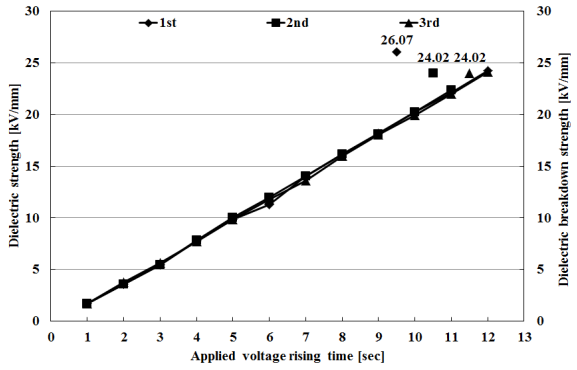
2.4 저항, 정전용량, 비유전율, 유전정접 측정

LT-451(Lambient Technologies L.L.C., USA)유전체 경화의 특성 측정기는 평행 판 시험장치의 전극(LT-4203)과 연결되어 있으며 CSPE의 AC 손실 특성과 유전율을 측정할 수 있도록 설계되어 있다[8]. 전극은 ASTM D150-98에 근거하여 폭 10.0 [mm] 가드전극과 excitation 전극 및 response 전극을 갖는 3단자 전극으로 CSPE의 정전용량이 정확히 계산되도록 response 전극 주위의 fringing 전계를 제거 한다[8].

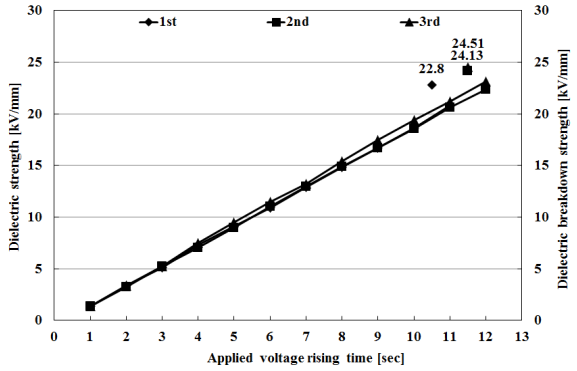
그림 3에 나타난 바와 같이 측정 주파수에서 CSPE의 저항은 가속열화 년 수에 따라 감소하고 있다. 그림 4와 5에 나타난 바와 같이 CSPE의 정전용량과 비유전율은 가속열화가 되지 않은 것 보다는 가속열화 된 시편들이 더 높게 나타나는 경향은 있지만, 가속 열화 년 수에 의존한다고는 볼 수 없다. 절연저항은 R=1/ωCtanδ로 표현되고[9, 10], 그림 6에 나타난 바와 같이 측정 주파수 높을수록, 가속열화 년 수가 증가 할수록 유전정접이 더 높게 나타나고 있다. 교번전계에서는 복소 유전율 ε'-jε"로 나타나는데 유전정접은 dssipation factor 또는 loss tangent을 의



(a) CSPE-0y



(b) CSPE-40y



(c) CSPE-80y

그림 2 가속열화에 따른 CSPE의 유전체강도

Fig. 2 Variation in the dielectric strength of CSPE as accelerated thermal aged year

미하며 유전체손이 일정할 경우 비유전율에 반비례 한다[9, 10].

그림 5에 나타난 바와 같이 측정주파수가 20[Hz]의 비유전율은 측정주파수 500[Hz]와 2[KHz] 보다는 높게 나타나지만, 측정주파수 500[Hz]와 2[KHz]의 비유전율은 비슷하게 나타나고 있다.

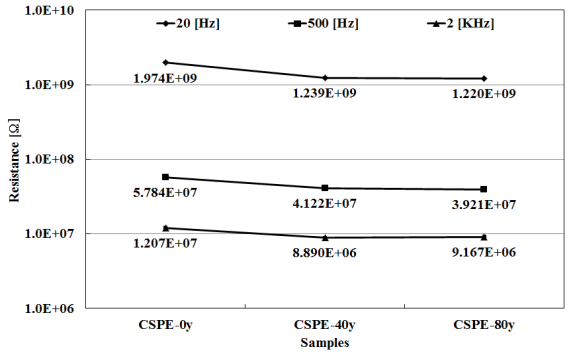


그림 3 가속열화에 따른 CSPE의 저항

Fig. 3 Variation in the resistance of CSPE as accelerated thermal aged year

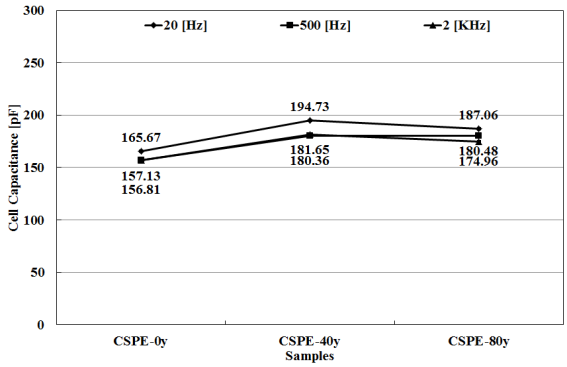


그림 4 가속열화에 따른 CSPE의 정전용량

Fig. 4 Variation in capacitance of the CSPE as accelerated thermal aged year

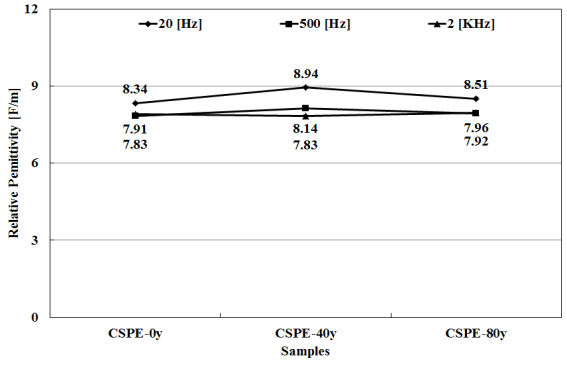


그림 5 가속열화에 따른 CSPE의 비유전율

Fig. 5 Variation in the relative permittivity of CSPE as accelerated thermal aged year

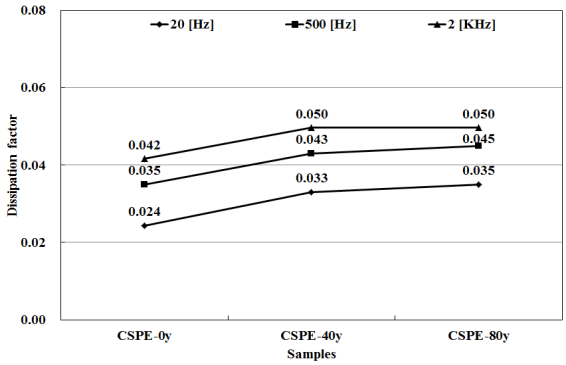


그림 6 가속열화에 따른 CSPE의 유전정접

Fig. 6 Variation in the dissipation factor of CSPE as accelerated thermal aged year

2.5 유리전이온도 및 용융온도측정

CSPE를 가열하여 CSPE와 reference의 온도를 변화시키면서 에너지 입력차를 온도의 함수로서 측정되는 원리에 근거한 DSC(Differential Scannning Calorimeter, DSC 822e, Mettler-Toledo AG, ME-51724556, Printed in Switzerland, MarCom Analytical)를 이용하여 유리전이온도와 용융온도를 측정하였다[11]. 질소가스 분위기에서 알루미나 샘플 도가니를 사용하여 10[℃]/1[min.]로 승온하고 -50～100[℃] 온도범위에서 측정하였다[11]. 유리전이는 비정질 또는 반결정질 고분자에서 발생하는데, 온도가 감소함에 따라 분자사슬의 큰 부위의 운동이 감소하는데 기인된다. 냉각됨에 따라 유리전이는 액상에서 고무질(rubbery)로, 마지막으로 강한 고체로 점진적인 변환을 의미 한다[12]. 고분자는 분자사슬중의 어느 segment의 회전에 의한 열운동(micro-Browian motion)이 일어나기 시작하는 온도가 유리전이온도이다 [12]. 분자 결정의 용융은 배열된 분자사슬의 규칙적인 구조를 갖는 고체 재료의 변태에 대응하며 매우 불규칙적인 구조를 갖는 점성액체로 변환하는 현상은 용융온도이상으로 가열하였을 때 발생한다[12].

그림 7, 8에 나타난 바와 같이 가속열화 년 수에 따라 CSPE의 유리전이온도와 용융온도가 증가하고 있다.

2.6 연신율 측정

TXA^{TM} *Texture Analyzer*(http://www.yeonjin.com)을[13] 사용하여 사각 폭10[mm], 사각 두께 1.18～1.28[mm] 초기의 표점길이 40[mm]인 CSPE의 최대 인장강도 및 연신율을 공기 중에서 1[mm/sec]로 속도로 인장하면서 측정하였다[13]. 연성(ductility)은 재료의 또 다른 중요한 기계적 성질로서 파괴가 일어날 때까지의 소성변형의 정도를 나타낸다. 연성을 정량적으로 표시하기 위하여 신장백분율(percent elongation)은 파괴 시 소성 변형률을 백분율로 나타낸 것이다 [12].

그림 9에 나타난 바와 같이 가속열화 년 수에 따라 CSPE의 연신율은 감소하고 있다.

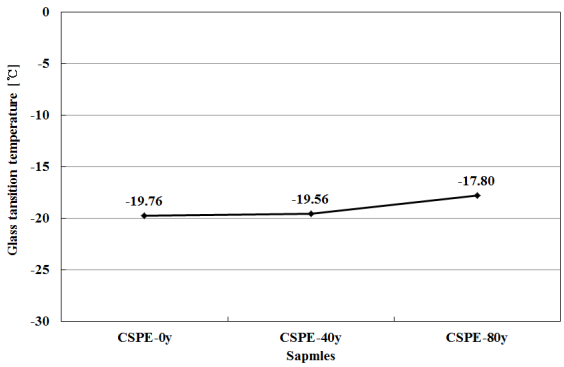


그림 7 가속열화에 따른 CSPE의 유리전이온도

Fig. 7 Variation in the glass transition temperature of CSPE as accelerated thermal aged year

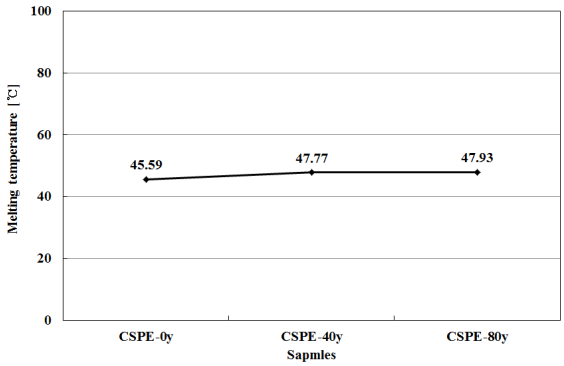


그림 8 가속열화에 따른 CSPE의 용융온도

Fig. 8 Variation in the melting temperature of CSPE as accelerated thermal aged year

2.7 쌍극자전도전류에 의한 CSPE의 온도측정

CSPE에 직류전압을 인가하면 그의 정전용량으로 인한 충전전류와 절연저항에 의한 누설전류 그리고 흡수현상으로 인한 충전전류가 흐른다. CSPE에 교류전압을 인가하면 그의 정전용량으로 인한 충전전류와 절연저항에 의한 누설전류 및 유전체 손을 공급하기 위한 전류가 흐른다. 이 경우 유전체 손은 흡수현상에 기인한다[9]. 흡수현상으로 인한 흡수전류는 쌍극자 분자가 전계의 방향으로 전향하려고 하는 현상으로 인하여 생기는 교류의 주파수에 상당하는 주기로 그 방향으로 전향해야 하며 따라서 CSPE 내에 전도전류가 흐르게 되고, 이 쌍극자 분자가 진동을 하게 되므로 인접한 분자와의 마찰에 의하여 열이 생겨 여기에 손실이 발생 한다[9]. 따라서 직류전압에 대해서는 쌍극자 분자가 전계의 방향으로 그 방향을 전향해 버리면 이 흡수전류는 흐르지 않는다. CSPE의 전도현상에 있어서 중요한 것은 전도전류인 누설전류에 관계가 있는 절연저항과 유전체 손과 관계가 있는 쌍극자 전도전류이다[3. 9, 14].

DC/AC 전압을 CSPE에 각각 300, 500와 700[V]를 인가한 후 AC-DC 인가 때의 온도차를 초정밀 온도계(CTH7000, WIKA, UK)로 측정하였다 [15]. 그림10에 나타난 바와 같이 CSPE-0y, CSPE-40y와 CSPE-80y에 AC전압을 인가할 때의 온도가 DC 전압 인가할 때보다 각각 0.026～0.028[℃], 0.030～0.042[℃], 0.018～0.045[℃] 높게 나타나고 있다.

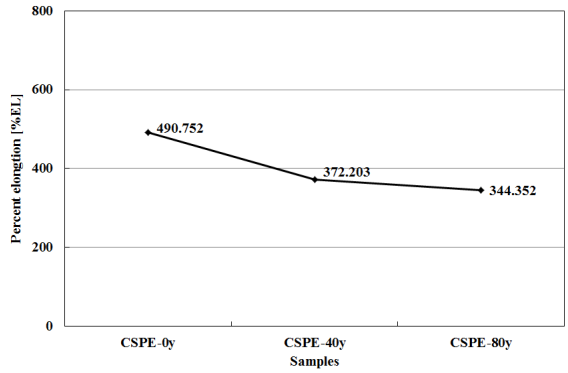


그림 9 가속열화에 따른 CSPE의 연신율

Fig. 9 Variation in the percent elongation of CSPE as accelerated thermal aged year

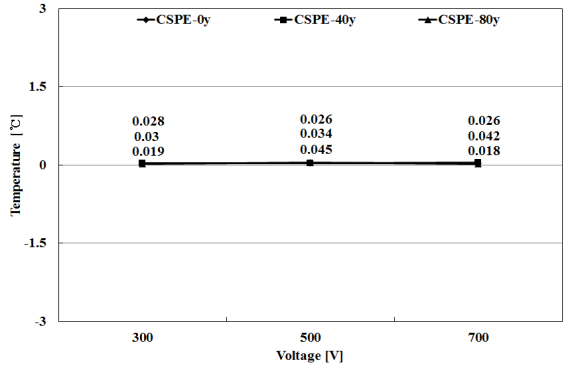


그림 10 CSPE의 AC/DC 인가전압에 따른 온도차

Fig. 10 Variationin in the differential temperature depends on AC or DC applied voltage of CSPE

3. 결과 고찰 및 결론

약 1[mm] 두께의 평판형태로 제작된 CSPE(T 社)를 5일 동안 해수 [6]에 침지한 후 자연 건조하였고, 5일간 담수 [6]로 침지한 후 자연건조 하였다. 가속열화 년 수 따른 해수·담수 침지된 CSPE-0y, CSPE-40y, CSPE-80y의 경화특성을 연구 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 가속열화 년 수에 따라 CSPE의 평균 겉보기 밀도 값이 증가하는 이유는 염분에 의해 산소의 경우에만 peak binding energy값이 1.0 이상 shift하였고 [16], 산화작용과 경화가 미

세하게 발생된 것으로 생각된다.

2. 가속열화 년 수에 따라 CSPE의 유리전이온도와 용융온도가 미세하게 높은 이유는 액상 점성 분과 고무질(rubbery) 분이 점점 줄어들고 강체 성분이 증가되어 경화가 미세하게 발생되었기 때문으로 생각된다.
3. 가속열화 되지 않은 CSPE의 절연파괴 될 때까지 인가전압 상승시간과 절연파괴 시간이 가속 열화된 것보다는 각각 1[sec] 더 길게 나타난 이유는 해수 오염의 이온 등의 원인이라고 생각된다.
4. 가속열화 년 수에 따라 CSPE의 절연저항이 낮아지는 이유는 가속열화가 증가 할수록 CSPE의 주쇄 또는 측쇄의 일부가 끊어지거나 느슨하여 이온(전자 또는 정공)누설전류가 증가하거나 해수오염에 따른 이온 Na^{+}, Cl^{-}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, K^{+}등에 [17] 의하여 체적전도전류가 증가한 것으로 생각된다.
5. 절연저항은 $R=1/\omega C\tan\delta$로 표현되고[9, 10], CSPE의 유전정접이 측정 주파수가 클수록, 가속열화 년 수가 증가 할수록 더 높게 나타나는 이유는 정전용량의 변화가 거의 없는가 하면 주파수 의존성을 갖고 절연저항이 낮기 때문이다.
6. 가속열화 년 수에 따라 CSPE의 연신율이 떨어지는 이유는 경화가 미세하게 발생되었기 때문으로 생각된다.
7. CSPE에 AC전압을 인가할 때의 온도가 DC 전압 인가할 때보다 각각 높게 나타나는 이유는 경화현상에 기인한 유전체 손을 의미하는 유전정접과 쌍극자전도전류에 의한 온도차와 상호관계가 나타남 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 원광대학교의 교비지원에 의해 수행됨

References

[1] Varapon Tanrattanakul and Anida Petchkaew, "Mechanical Properties and Blend Compatibility of Natural Rubber-Chlorosulfonated Polyethylene Blends", Journal of Applied Polymer Science, Vol.99, pp. 127-140, 2006.

[2] US NRC NUREG/CR-7000, “Essential Elements of an Electric Cable Condition Monitoring Program", Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, 2010.

[3] Jeong-U Lee, In-Yong Kim, Seong-Hyun Ji, Hwang-Hyun Jeon and Yong-Deok Shin " Variation in Properties of Seawater Flooded Non-Flooded CSPE" The Transaction of the Korean Institute of Electrical Engineers, Vol. 64, No. 12, PP. 1724-1729, 2015.

[4] Zheng Gu, Guojun Song, Weisheng Liu, Jianming Gan, Wei Dou and Ping Lu "Preparation and Properties of Chlorosulfonated Polyethylene / Organomontmorillonite Nanocomposite" Journal of Applied Polymer Science, Vol.115, pp. 3365-3368, 2010.

[5] A. ROYCHOUDHURY and P. P. DE " Studies on Chemical Interactions Between Chlorosulphonated Polyethylene and Carboxylated Nitrile Rubber", Journal of Applied Polymer Science, Vol.63, pp. 1761-1768, 1997.

[6] Myueong-Kyun Kang, Jung-Hoon Lee, Seung-Hoon Lee, Jun-Soo Jeon, Young Park, Ki-Yub Park, Kyu-Won Jeong and Yong-Deok Shin. "Effects of Freshwater Flooding on Properties of CSPE with Number of Dried-Days", J. KIEEME, Vol.26, No.8, pp.597-601, 2013.

[7] Yong-Deok Shin and Jeong-U Lee " A Study on Physical, Chemical and Electrical Thermal Ageing of Seawater Soaked CSPE" KIEE Society of Electrophysics & Applications Autumn Annual Conference, PP. 116-117, 2015.

[8] http://www.lambient.com. "AN11-LT-451 and LCR Meter Comparison and LT-4203 Parallel Plate Test Fixture", Version 1.0, Lambient Technologies L.L.C., 2014.

[9] Jong-IL Kim, Myeung-Ye Lee "High Voltage Electric Discharge Olasma & Application", 1st Edition, P.251-276. KyoBobook. 2012.

[10] Adrianus J. Dekker "Electrical Engineering Materials", 3rd Edition, P.62-78. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs.. 1973.

[11] http://kor.mt.com/kr/ko/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse.html

[12] William D. Callister, JR. "Materials Science and Engineering -An Introduction", Fifth Edition, P.473-519. John Wiley & Sons, Inc.. 2000.

[13] http://www.heonjin.com "*TXA*^{TM} *Texture Analyzer*"

[14] Jun-Soo Jeon, Seung-Hoon Lee, Jeong-U Lee, In-Yong Kim, Seong-Hyun Ji, Hwang-Hyun Jeon and Yong-Deok Shin. "Effects of Seawater Flooding on Electrical and Physical Properties of EPR for Cable in NPPs", Proceeding of the KIEEME Annual Autumn Conference 2014, pp.153. 2014.

[15] http://www.aslltd.c.uk "CTH7000, hand-hand thermometer, WIKA, UK

[16] Yongdeok Shin, Junsoo Jeon, Seunghoon Lee, Jeongu Lee, Inyong Kim and Heeseung Lee "Effects of Seawater and Freshwater Flooding of the Accelerated Thermally Aged CSPE according to Drying Day", pp.108-110, KIEE Spring Conference 2014.

[17] Yong-Deok Shin and Jeong-U Lee "Effects of Seawater and Freshwater Flooding on Conduction Current of CSPE" KIEE Society of Electrophysics & Applications Autumn Annual Conference, PP. 118-119, 2015.

저 자 소 개

신 용 덕 (Yong-Deok Shin)

1953년 11월 18일 생. 1983년 원광대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동대 연구 조교 및 강사. 1988년~1990년 계양전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대학교 대학원 전기공학과(공박). 1998년, 2005년 Pennsylvania State Univ. Visiting Professor. 현재 원광대학교 공과대학 전기공학과 교수/공업기술개발연구소 연구위원

Tel : 063-850-6736

E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr

이 정 우 (Jeong-U Lee)

1989년 6월 19일 생. 2014년 원광대학교 공과대학 전기공학과 졸업, 2016년 2월 19일 원광대학교 대학원 전기공학과 공학석사

Tel : 010-3185-1560

E-mail : lojix990@naver.com