

# 열경화성 분석을 위한 가속열화 된 Chlorosulfonated Polyethylene의 경년특성 연구

## Study of Thermal Ageing Behavior of the Accelerated Thermally Aged Chlorosulfonated Polyethylene for Thermosetting Analysis

신 용 덕\*  
(Yong-Deok Shin)

**Abstract** - The accelerated thermal ageing of CSPE (chlorosulfonated polyethylene) was carried out for 16.82, 50.45, and 84.09 days at 110°C, equivalent to 20, 60, and 100 years of ageing at 50°C in nuclear power plants, respectively. As the accelerated thermally aged years increase, the insulation resistance and resistivity of the CSPE decrease, and the capacitance, relative permittivity and dissipation factor of those increase at the measured frequency, respectively. As the accelerated thermally aged years and the measured frequency increase, the phase degree of response voltage vs excitation voltage of the CSPE increase but the phase degree of response current vs excitation voltage decrease, respectively. As the accelerated thermally aged years increase, the apparent density, glass transition temperature and the melting temperature of the CSPE increase but the percent elongation and % crystallinity decrease, respectively. The differential temperatures of those are 0.013–0.037°C and, 0.034–0.061°C after the AC and DC voltages are applied to CSPE-0y and CSPE-20y, respectively; the differential temperatures of those are 0.011–0.038°C and 0.002–0.028°C after the AC and DC voltages are applied to CSPE-60y and CSPE-100y, respectively. The variations in temperature for the AC voltage are higher than those for the DC voltage when an AC voltage is applied to CSPE. It is found that the dielectric loss owing to the dissipation factor( $\tan\delta$ ) is related to the electric dipole conduction current. It is ascertained that the ionic (electron or hole) leakage current is increased by the partial separation of the branch chain of CSPE polymer as a result of thermal stress due to accelerated thermal ageing.

**Key Words** : CSPE, Leakage current with insulation resistance, Percent elongation, Dissipation factor, Melting temperature, Glass transition temperature, Phase degree, Differential temperature of the AC/DC voltage

### 1. 서 론

합성고무의 CSPE(chlorosulfonated polyethylene)는 Dupont Dow Elastomers사에서 제조된 CSM 종류의 하나로 Hypalon 상품명으로 등록되어 있다. 상업용은 25-45wt% Cl과 1.0-2.2 wt% S 가 결합되어 있고 평균적으로 1개의 Cl에 5-7개의 C 원자가 마주쳐 있다. CSM의 화학반응도 뿐만 아니라 공업기술, 성능과 접착력 특성은 Cl과 S의 결합 량에 의존한다[1]. 경질고무의 CSPE는 오존, 산소, 날씨, 기름, 열과 화학성에 약화되어지는 저항성이 아주 높다. 인장강도와 내마모성의 기계적 특성이 우수한 복합체로 전력케이블과 oil seal에 주로 응용되고 있다. 2011년 일본 후쿠시마 원자력 발전소의 방사능 누출 원인은 예상하지 못했던 대규모 쓰나미로 인한 전력 공급이 차단되어 발생한 문제로 전력 공급의 중요성이 상기되었다[2]. 원자력발전소에서 경년열화 설비 중 전력케이블은 각종 설비의 안전 운전과 송전을 위해

매우 중요하고 교체 시 많은 시간과 비용을 필요로 하기 때문에 적기 교체시기를 수립하는 등의 최적의 열화평가 기술개발이 꾸준히 요구되고 있다[3].

본 연구에서 가속열화 된 CSPE의 경년특성 변화를 조사하기 위해 절연저항 $R[\Omega]$ , 정전용량 $C[\text{farad}]$ , 비유전율 $\epsilon'[\text{F/m}]$ , 유전점 접 dissipation factor, 신장 백분율 %EL, 유리전이온도 $T_g[^\circ\text{C}]$ , 용융온도 $T_m[^\circ\text{C}]$ , 응답전압 대 인가전압의 위상차, 응답전류 대 인가전압의 위상차 그리고 절연저항에 의한 전도전류와 유전체 손과 관계있는 쌍극자전도전류에 의한 온도 $[^\circ\text{C}]$  측정 및 CSPE 유전체분석을 수행하였다.

### 2. 실험 방법 및 결과고찰

#### 2.1 시편준비

약 1[mm] 두께의 평판형태로 제작된 CSPE(T社)를 110°C에서 16.82, 50.45, 84.09days 동안 각각 가속열화 시킨 후 실온에서 1,100days이 경과되었다. 위와 같은 시편을 원자력발전소 운

\* Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering,  
Wonkwang University, Korea.  
E-mail: ydshin@wku.ac.kr  
Received : February 8, 2017; Accepted : April 19, 2017

전 주위온도 50°C에서의 등가 가속열화 년 수 20년 CSPE-20y, 60년 CSPE-60y과 100년 CSPE-100y로 명명하였고 가속열화 시 키지 않은 시편은 CSPE-0y이다.

### 2.2 저항, 정전용량 비유전율, 유전정접, 저항률 측정

열경화성 고분자는 접착, 코팅, 복합체로 이용되는 중요한 재료의 하나이다. 그 경화과정을 보면 1 단계는 monomers로 작은 분자들로 구성되고, 2단계는 촉매, 경화제, 열 또는 빛 에너지에 의해서 monomers가 서로 연결되어 점점 더 길다란 chains가 되어 polymer가 형성된다. 3단계는 하나의 polymer와 다른 polymer가 서로 link되고 crosslinking 되어 network가 형성되므로 고상의 열경화성 polymer CSPE-0y가 된다[4].

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[4]. 전극은 ASTM D150-98에 근거하여 폭 10.0[mm] guard 전극과 excitation 전극 및 response 전극을 갖는 3단자 전극으로 CSPE의 정전용량이 정확히 계산되도록 response 전극

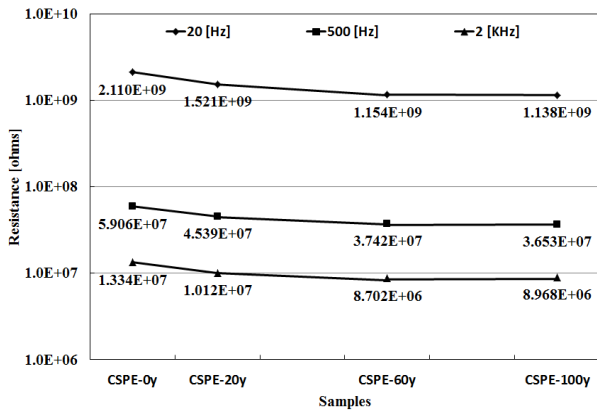


그림 1 CSPE의 저항  
Fig. 1 Variation in resistance of the sample

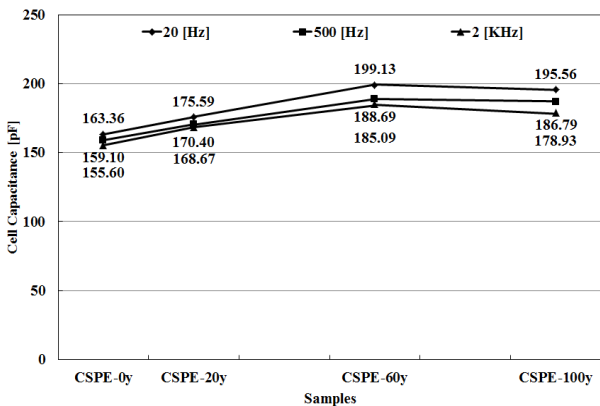


그림 2 CSPE의 정전용량  
Fig. 2 Variation in capacitance of the sample

주위의 fringing 전계를 제거 한다[5].

그림 1, 2에 나타난 바와 같이 CSPE의 저항과 정전용량은 측정 주파수가 낮을수록 높게 나타나고 가속열화 년 수가 증가할수록 각각 감소, 증가하고 있다. 그림 3에 나타난 바와 같이 CSPE의 비유전율은 가속열화 년 수가 증가할수록 증가하며 500 Hz와 2KHz 측정 주파수의 값은 아주 미세하게 차이가 나지만 20 Hz 측정주파수의 값보다는 낮게 나타나고 있다. 저항은  $R = \frac{1}{\omega C \tan \delta}$ 로 표현되고[6], 그림 4에 나타난 바와 같이 측정 주파수 높을수록, 가속열화 년 수가 증가할수록 유전정접이 더 높게 나타나고 있다. 교번전계에서는 복소유전율  $\epsilon' - j\epsilon''$ 로 나타나는데,  $\epsilon''$ 을 loss factor라 하고  $\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$  관계식에서 conductivity  $\sigma$  [ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]에 비례하고 주파수에 역 비례하지만[7], 그림 4, 5에 나타난 바와 같이 유전정접은 conductivity 의존성이 주파수 의존성보다 더 높게 나타나고 있다. 유전정접은 dissipation factor 또는 loss tangent을 의미한다[7]. CSPE는 동시에 폴리에틸렌의 chlorination와 chlorosulfonation에 의하여 얻어지는 폴리머로 chloro[Cl]와 sulfonyl chloride[SO<sub>2</sub>Cl]의 side groups, 폴리에틸렌의 backbone의 단위체이다[8]. 가속열화

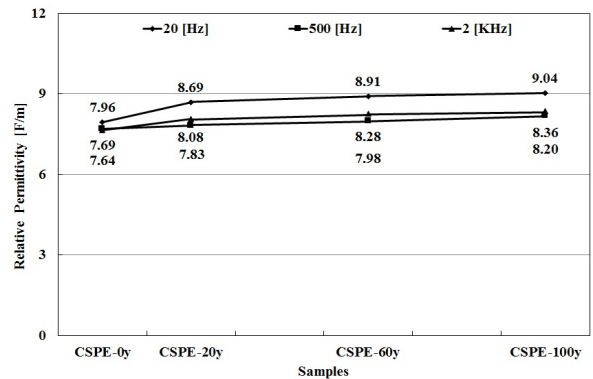


그림 3 CSPE의 비유전율  
Fig. 3 Variation in relative permittivity of the sample

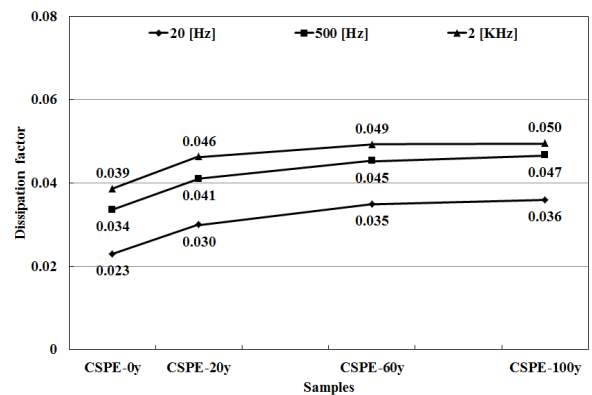


그림 4 CSPE의 dissipation factor  
Fig. 4 Variation in dissipation factor of the sample

년 수에 따라 CSPE의 절연저항이 낮아지는 이유는 가속열화가 증가할수록 CSPE의 측쇄의 일부가 끊어지거나 느슨하여 이온(전자 또는 정공)누설전류가 증가한 것으로 생각된다.

### 2.3 여기전압 대 응답전압의 비, 위상과 여기전압 대 응답전류의 위상 측정

LT-451(Lambient Technologies L.L.C., USA)와 LT-4203이 연결되어 있고, ASTM D150-98에 근거하여 폭 10.0[mm] guard 전극과 excitation 전극 및 response 전극을 갖는 3단자 전극으로 CSPE의 인가전압, 응답전압 및 응답전류의 위상이 측정된다 [4-5].

그림 6에 나타난 바와 같이 CSPE의 여기전압에 대한 응답전압의 비는 측정 주파수가 높을수록 낮아지고 가속열화 년 수가 증가할수록 증가하고 있다. 그림 7과 8은 CSPE의 여기전압에 대한 응답전압의 위상으로 측정 값과 계산 값으로 같게 나타나고 응답전압이 여기전압보다 위상이 늦음을 의미하며 측정 주파수가 높을수록 가속열화 년 수가 증가할수록 증가하고 있다. 이것은 측정 주파수가 증가할수록 쌍극자 전도 전류가 증가하기 때문이며 가

속열화가 증가할수록 절연저항은 감소하지만 정전용량은 미세하게 증가한 것으로 생각된다. 그림 9에 나타난 바와 같이 CSPE의 여기전압에 대한 응답전류의 위상은 측정주파수와 가속열화 년 수가 증가할수록 감소하고 있다. 이것은 절연저항의 누설전류와 쌍극자 전도전류가 커지는 반면 용량 성 전류는 작아지는 것으로 생각된다.

### 2.4 유리전이온도 및 용융온도 측정

CSPE를 가열하여 CSPE와 reference의 온도를 변화시키면서 에너지 입력차를 온도의 함수로서 측정되는 원리에 근거한 DSC (Differential Scanning Calorimeter, DSC 822e, Mettler-Toledo AG, ME-51724556, Printed in Switzerland, MarCom Analytical)를 이용하여 유리전이온도  $T_g$ (°C)와 용융온도  $T_m$ (°C)를 측정하였다[9]. 질소가스 분위기에서 알루미늄 샘플 도가니를 사용하여 10[°C]/1[min.] 로 승온하고 -50~100[°C] 온도범위에서 측정하였다[9].

유리전이는 비정질 또는 반결정질 고분자에서 발생하는데, 온

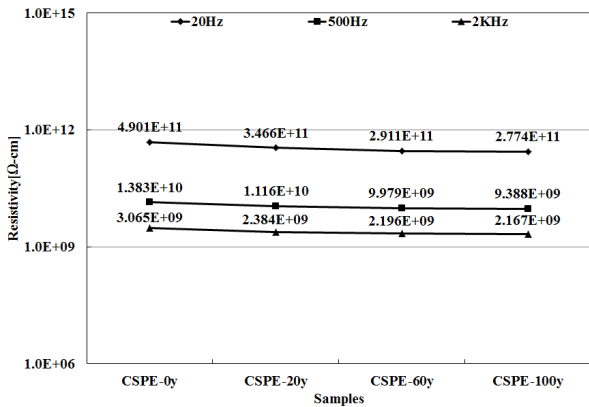


그림 5 CSPE의 저항률  
Fig. 5 Variation in resistivity of the sample

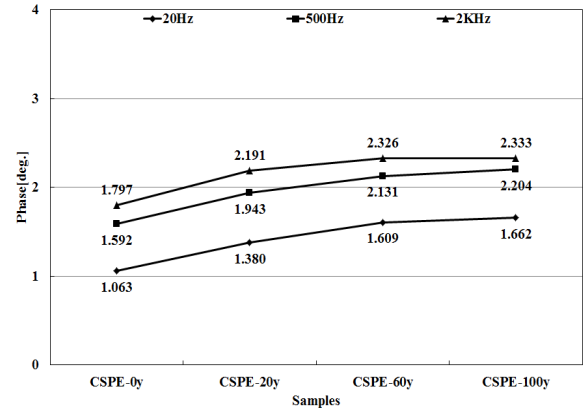


그림 7 CSPE의 여기전압에 대한 응답전압의 위상(Measured)  
Fig. 7 Phase of Vres vs Vexc of the sample(Measured)

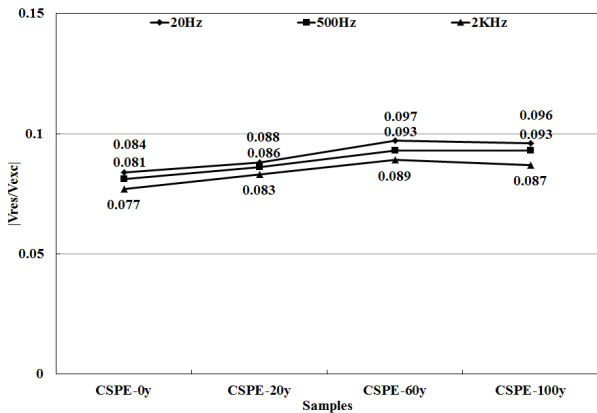


그림 6 CSPE의 여기전압에 대한 응답전압의 비  
Fig. 6 Vres vs Vexc of the sample

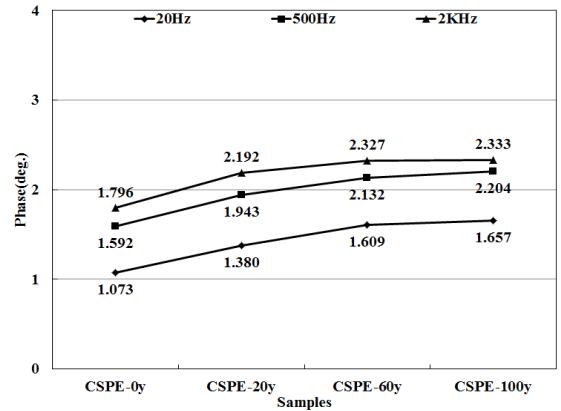


그림 8 CSPE의 여기전압에 대한 응답전압의 위상(Calculated)  
Fig. 8 Phase of Vres vs Vexc of the sample(Calculated)

도가 감소함에 따라 분자사슬의 큰 부위의 운동이 감소하는데 기인된다. 냉각됨에 따라 유리전이는 액상에서 고무질(rubbery)로, 마지막으로 강한 고체로 점진적인 변환을 의미한다[10]. 고분자

는 분자사슬중의 어느 segment의 회전에 의한 열운동(micro-Browian motion)이 일어나기 시작하는 온도가 유리전이온도이다 [10]. 분자 결정의 용융은 배열된 분자사슬의 규칙적인 구조를 갖는 고체 재료의 변태에 대응하며 매우 불규칙적인 구조를 갖는 점성액체로 변환하는 현상은 용융온도이상으로 가열하였을 때 발생한다[10]. 그림 10, 11에 나타난 바와 같이 가속열화 년 수에 따라 열 경화가 증가되면서 CSPE의 유리전이온도와 용융온도가 증가하고 있다.

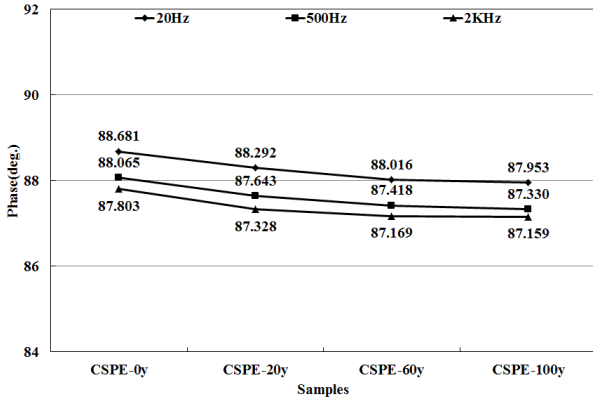


그림 9 CSPE의 여기전압에 대한 응답전류의 위상

Fig. 9 Phase of Ires vs Vexc of the sample

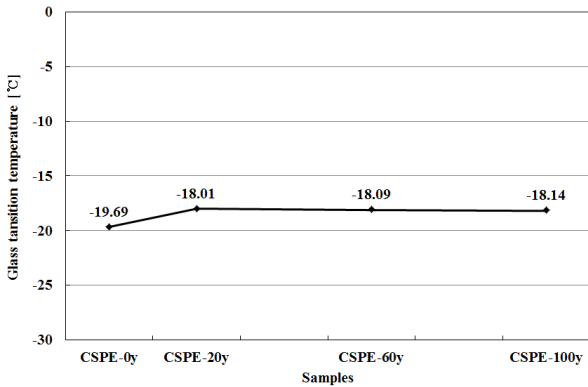


그림 10 CSPE의 유리전이온도

Fig. 10 Variation in glass transition temperature of the sample

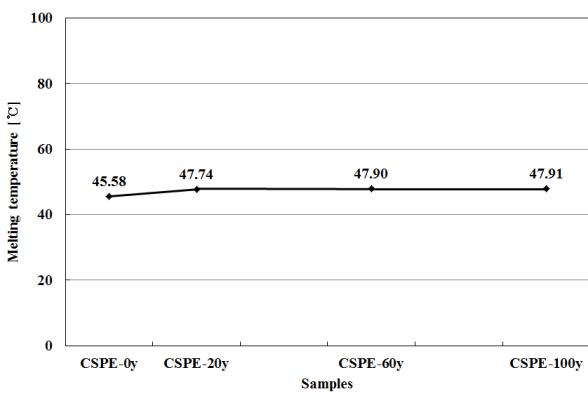


그림 11 CSPE의 용융온도

Fig. 11 Variation in melting temperature of the sample

### 2.5 % crystallinity

폴리머의 결정화 도는 사슬 배열뿐 만 아니라 고형 화 되는 중에 냉각속도에 의존한다. 용융 온도로부터 냉각되면서 결정화되는 중에 점액 내에 매우 무질서하게 엉켜있는 사슬들은 규칙적인 배열이 된다고 가정한다. 이런 상황이 발생하기 위해서는 사슬들이 스스로 움직여서 일렬로 자리를 잡기위한 충분한 시간이 요구된다. 결정화도는 다음 식에 따라 결정될 수 있다.

$$\%crystallinity = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

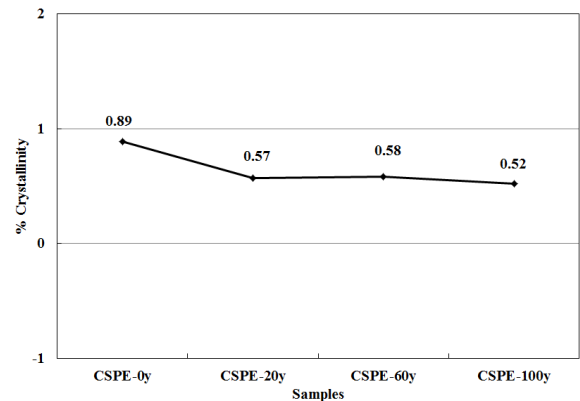


그림 12 CSPE의 결정화

Fig. 12 Variation in % crystallinity of the sample

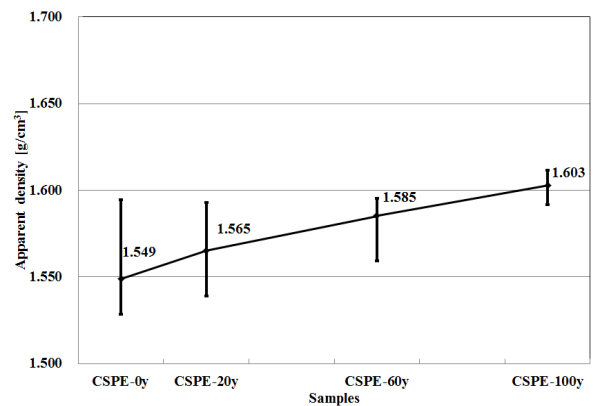


그림 13 CSPE의 겉보기밀도

Fig. 13 Variation in the apparent density of the sample

여기서  $\rho_s$ 는 백분율 결정화(percent crystallinity)를 계산하고자 하는 시편의 밀도이며,  $\rho_a$ 는 전체가 비정질인 폴리머의 밀도이고,  $\rho_c$ 는 완벽한 결정질 폴리머의 밀도이다[10].  $\rho_a$ ,  $\rho_c$ 는 다른 실험 방법에 의하여 측정되어야 한다. % crystallinity는 100% 결정성 폴리머의 융합의 이론 열과 DSC 분석의 융합의 측정 열과 비교 함으로 계산되기도 한다[9]. 그림 12에 나타난 바와 같이 % 결정화는 CSPE의 가속열화 년 수가 증가할수록 감소하고 있다. 가속열화 년 수가 증가할수록 열 경화가 증가되면서 그림 13에 나타난 바와 같이 겔보기밀도가 증가하므로  $\rho_s$ 가 증가되고, 그림 11에 나타난 바와 같이 용융온도가  $T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )가 증가하므로 % 결정화는 감소된 것으로 생각된다.

### 2.6 겔보기 밀도 측정

CSPE의 겔보기 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 사용하였다. 그림 13에 나타난 바와 같이 가속열화 년 수에 따라 열 경화가 증가되면서 CSPE의 평균 겔보기 밀도가 증가하고 있다.

### 2.7 연신율 측정

TXA<sup>TM</sup> Texture Analyzer(<http://www.yeonjin.com>)을 [11] 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[10]. 그림 14에 나타난 바와 같이 가속열화 년 수에 따라 열 경화가 증가되면서 CSPE의 연신율은 감소하고 있다.

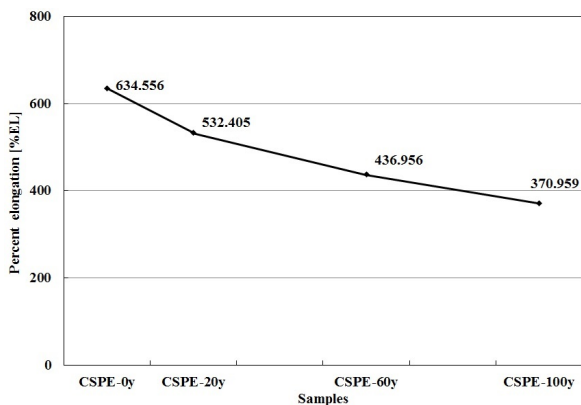


그림 14 CSPE의 연신율

Fig. 14 Variation in the percent elongation of the sample

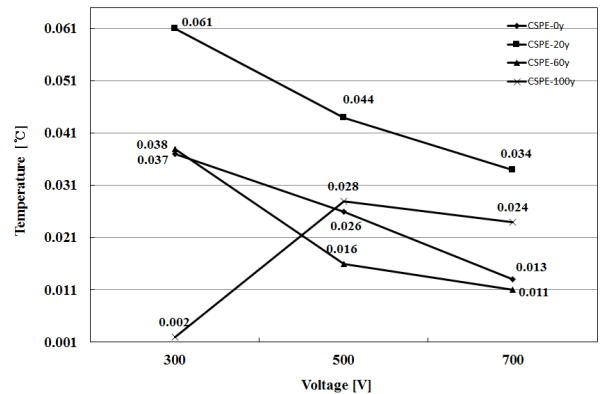


그림 15 CSPE의 AC/DC 인가전압에 따른 온도차

Fig. 15 Variation in the differential temperature depends on AC or DC applied voltage of CSPE

### 2.8 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 손은 공급하기 위한 전류가 흐른다. 이 경우 유전체 손은 흡수현상에 기인한다[6]. 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 발생한다[6]. 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 쌍극자전도전류이다[6]. DC/AC 전압을 CSPE에 각각 300, 500와 700[V]를 인가한 후 AC-DC 인가 때의 온도차를 초정밀 온도계(CTH7000, WIKA, UK)로 측정하였다[12]. 그림 15에 나타난 바와 같이 CSPE-0y, CSPE-20y, CSPE-60y와 CSPE-100y에 AC전압을 인가할 때의 온도가 DC 전압 인가할 때보다 각각 0.013~0.037 $^{\circ}\text{C}$ , 0.034~0.061 $^{\circ}\text{C}$ , 0.011~0.038 $^{\circ}\text{C}$ 과 0.002~0.028 $^{\circ}\text{C}$  높게 나타나고 있다.

## 3. 결 론

약 1[mm] 두께의 평판형태로 제작된 CSPE(T社)를 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 16.82, 50.45, 84.09 days 동안 각각 가속열화 시킨 후 실온에서 1,100 days이 경과 되었다. 가속열화 년 수에 따른 CSPE-0y, CSPE-20y, CSPE-60y와 CSPE-100y의 경년특성 변화에 대하여 연구 조사한 결과는 다음과 같다.

1. CSPE의 저항과 정전용량은 측정 주파수가 낮을수록 높게 나타나고 가속열화 년 수가 증가할수록 각각 감소, 증가하고 있다. CSPE의 비유전율은 가속열화 년수가 증가할수록 증가하며 500 Hz와 2 KHz 측정 주파수의 값은 아주 미세하게 차이가 나지만 20 Hz 측정 주파수의 값보다는 낮게 나타나고 있다. 측정 주파수 높을수록, 가속열화 년 수가 증가할수록 CSPE의 dissipation factor 또는 loss tangent을 의미하는 유전정점은 더 높게 나타나고 있는데, conductivity 의존성이 주파수 의존성보다 더 높게 나타나고 있다.
2. CSPE의 여기전압에 대한 응답전압의 비는 측정 주파수가 높을수록 낮아지고 가속열화 년 수가 증가할수록 증가하고 있다. CSPE의 여기전압에 대한 응답전압의 위상은 측정값과 계산값으로 같게 나타나고 응답전압이 여기전압보다 위상이 늦음을 의미하며 측정 주파수가 높을수록, 가속열화 년 수가 증가할수록 증가하고 있다. CSPE의 여기전압에 대한 응답전압의 위상은 측정주파수와 가속열화 년 수가 증가할수록 감소하고 있다.
3. 가속열화 년 수에 따라 열 경화가 증가되면서 CSPE의 유리전이온도와 용융온도가 증가하고 있다. %결정화는 CSPE의 가속열화 년 수가 증가할수록 감소하고 있다.
4. 가속열화 년 수에 따라 열 경화가 증가되면서 CSPE의 평균 겉보기 밀도가 증가하고 연신율은 감소하고 있다.
5. CSPE-0y, CSPE-20y, CSPE-60y와 CSPE-100y에 AC 전압을 인가할 때의 온도가 DC 전압 인가할 때보다 각각 0.013 – 0.037°C, 0.034 – 0.061°C, 0.011 – 0.038°C 과 0.002 – 0.028°C 높게 나타나고 있다.

### 감사의 글

이 논문은 2017년도 원광대학교의 교비지원에 의해 수행됨.

### References

- [1] G. Janowska, A. Kucharska, W.M. Rzymiski and A. Kasiczak, "DSC study of Chlorosulphonated Polyethylene", J Therm Anal Calorim, Vol. 102, pp. 1019-1024, 2010.
- [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] V. Tanrattanakul and A. Petchkaew, "Mechanical Properties and Blend Compatibility of Natural Rubber-Chlorosulfonated Polyethylene Blends," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 99, pp. 127-140, 2006.
- [4] Huan L. Lee " The Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring", pp. 13-16, Lambient Technologies

L.L.C., 2014.

- [5] <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.
- [6] Jong-IL Kim, Myeung-Ye Lee "High Voltage Electric Discharge Oasma & Application", 1<sup>st</sup> Edition, pp. 251-276. KyoBobook. 2012.
- [7] Huan L. Lee " The Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring", pp. 31-32, Lambient Technologies L.L.C., 2014.
- [8] 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.
- [9] [http://kor.mt.com/kr/ko/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/TA\\_Family\\_Browse.html](http://kor.mt.com/kr/ko/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse.html)
- [10] William D. Callister, JR. "Materials Science and Engineering - An Introduction", Fifth Edition, pp. 473-519. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [11] <http://www.heonjin.com>,  
*TXA™ Texture Analyzer*
- [12] <http://www.aslltd.co.uk> "CTH7000, hand-hand thermometer, WIKA, UK

### 저 자 소 개



#### 신 용 덕(Yong-Deok Shin)

1953년 11월 15일생. 1983년 원광대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동대 연구조교 및 강사. 1988년-1990년 계양전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대학교 대학원 전기공학과(공학). 1998년, 2005년 Pennsylvania Univ. Visiting Scholar. 현재 원광대학교 창의공과대학 전기공학과 교수/공업기술개발연구소 연구위원.  
Tel:063-850-6736  
E-mail:ydshin@wku.ac.kr