

2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Acrylonitrile butadiene rubber의 열적 열화에 따른 등가수명 예측

Equivalent Lifetime Prediction of Acrylonitrile Butadiene Rubber for Thermal Ageing

김기엽*, 강현구*, 류부형**, 이청***

* 한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150

** 동국대학교, 경북 경주시 석장동 707

*** 충북대학교, 충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48

요약

원전 O-ring 재료로 사용되어지는 Acrylonitrile butadiene rubber (NBR)의 열적 열화에 대한 평가를 수행하였다. 열적 열화는 열중량 분석을 통하여 구한 NBR의 활성화에너지를 이용하여 Arrhenius 외삽법에 의해 130°C에서 가속 열화시켰으며, 열화에 따른 중량감소온도, 유리전이온도의 변화를 확인하였으며, 동적 기계적 성질 및 파단시 연신율과의 관계를 검토하였다. 파단시 연신율의 변화에 따른 열가속 열화 NBR의 임계치는 10년으로 나타났다.

Abstract

Thermal degradation of Acrylonitrile butadiene rubber(NBR), which is used for O-ring material as elastomeric sealed diaphragm valve in the nuclear power plants, is examined. The thermal degradation is accelerated at 130°C by Arrhenius exploit method using the activation energy calculated by thermogravimetric analysis. The weight loss temperature and glass transition temperature are verified for thermally aged NBR. The relationship between dynamic mechanical properties and elongation at break are also investigated. The threshold value of thermally aged NBR is a ten year in the change of elongation at break.

1. 서 론

석유화학 및 정밀화학 장치 분야에 대한 첨단기술의 발전과 자동화 기술의 도입에 따른 고도의 산업화가 진행되면서 고온, 고압의 오일이나 액상 화학물질의 수송과 고온 수증기나 유압을 이용한 정밀 자동화가 필수적으로 대두되었다. 이런 장치 분야에 요구되는 자동화는 고도의 정밀성과 유연성 및 내열, 내압, 내부식성을 갖는 파이프 라인의 설계와 설치가 요구된다. 고도의 정밀성을 갖는 파이프 라인 설계에 부합하는 설치 방법은 이음 부위에서 허용오차를 인정해야 하기 때문에 동일 재료로 시공이 불가능하나, 고분자 복합체를 사용함으로써 해결할 수 있었다. 또한 자유로이 움직이는 자동화 호스 라인과 필요할 때마다 손쉽게 꺼내어 사용하는 오일이나 액상 화합물질의 이송 호스는 섬유코드나 철심코드로 보강된 고분자 복합체를 사용함으로써 이용이 편리하게 되었다. 이러한 고분자 복합체의 모체는 오일과 화학물질에 저항성이 우수한 NBR을 사용하는 것이 일반적이다[1]. 이러한 봉합재료는 사용온도가 유리전이온도 이상인 열가소성 수지이며, 유연성 있는 segment의 조합으로 자유운동을 가지게 되는데 이러한 구조는 비교적 낮은 방사선 선량에 대해 취약하며, 원전계통에서는 NBR 및 ethylene-propylene 계열의 높은 내방사선 특성을 가지는 O-ring이 주로 사용되어지며, 10년을 교체시기로 주기적으로 교체하는 실정이다[2]. 또 원전 계통에서는 gas circulator, fuel handling system 등에 수천여 개의 봉인(seal) 부위가 존재하며, 그 형상 또한 5 mm에서부터 600 mm로 다양하다. 이러한 seal 부위는 공정 전체에 걸쳐 다양한 열화요인에 노출되며, 최대 200°C의 온도, 압력 40 bar, 연간 1Gy~1MGy의 방사선에 노출된다. 다양한 열화인자들 중 O-ring과 같은 sealing 재료에 가장 취약하게 작용하는 것은 열과 방사선 열화를 들 수 있으며, 내열성 및 내방사선성에 관한 여러 실험들이 외삽법을 이용한 가속열화 시험으로 수행되고 있다[3].

원전 계통에서 사용되어지는 고무계열 봉인(seals)재료의 선정 및 건전성에 관한 문제는 Barbarin에 의해 처음으로 제기되었다[4]. 1960년대 초반, Barbarin은 reactor 봉인(seal) 재료의 선정 조건에 대해 방사선 조사 환경에서의 인장실험을 첫 번째 항목으로 제기하였지만, 인장특성의 변화가 발생하기 이전에 다른 특성에 영향을 미칠 수 있는 중요한 변화가 발생할 수 있다는 근거로, 현재 O-ring, 개스킷과 같은 봉인부위의 기계적 탄성특성은 compression set을 사용하고 있다. 그러나, O-ring 재료의 건전성 평가에 있어서 compression set 뿐만 아니라 인장실험, 저온거동, 비중, 경도, 함침, 부식 실험 등과 같은 다양한 항목 또한 열화에 따른 특성 변화와 건전성에 막대한 영향을 미치게 되어 평가항목에 포함되고 있는 실정이다[5]. 본 연구에서는 열가속 열화에 따른 NBR의 열중량 분석, 시차주사열량 분석, 동적 기계적 특성과 기계적 특성변화로 인장실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 원재료

실험에 사용된 NBR은 acrylonitrile 함량이 35%인 KNB-0230(금호석유화학사)이 사용되었다. 보강제로는 카본블랙 종류 중에서 HAF Black (IRB#7)을 고무무게 100에 대하여 40, 활성제로는 산화아연을 5, 스테아린산은 1, 가교제와 가교촉진제로는 유황과 TBBS (N-tert-Butyl-2-benzothiazole sulfenamide, 금호본산토사)를 1.5와 0.7을 조성물로 사용하였으며, 그림 1은 NBR의 분자구조를 그림 1에 나타내었다.

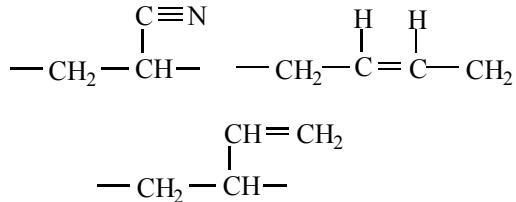


Figure 1. Chemical structure of NBR unit

2.2. 열역학

2.2.1. 활성화에너지의 측정

TGA 측정으로 Flynn-Wall-Ozawa 방정식을 이용한 열분해 반응의 활성화 에너지는 다음에 나타낸 식(1)을 통하여 구할 수 있다. 이는 여러 승온속도에서의 중량감소와 온도에 대해 직접적으로 반응차수에 관계없이 적분법으로 활성화에너지를 구하는 것이다[6].

$$\log F(\alpha) = \log \frac{AE_a}{R} - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

A : 지수변환인자, β : 승온속도 [K/min]

R : 이상기체상수 ($=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

E_a : 열분해 활성화에너지 [kJ/mol]

식(1)을 이용하여 활성화에너지를 구하기 위하여 본 연구에서는 conversion level을 5.0%로 설정하여 1, 2, 5, 10°C/min의 승온속도로 측정한 열중량 감소곡선을 이용하였다.

2.2.2. 활성화에너지에 의한 NBR의 등가수명예측

아레니우스 식은 사용온도에 따른 반응속도에 관련한 식으로 이에 의해 화학적 반응의 속도 예측에 사용되며, 활성화에너지의 측정, 사용온도와 기간에 따른 등가수명을 예측하

는데 일반적으로 사용된다. 아레니우스 식은 식(2)와 같이 비율상수 (reaction rate) k 와 온도 T 의 관계로 표현되어지며, 식(2)의 양변에 로그를 취해 식(3)과 같이 전개할 수 있다.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (3)$$

k_1 : 가속열화시간 [hour], k_2 : 등가수명 [hour]

T_1 : 가속열화온도 [K], T_2 : 사용온도 [K]

TGA 측정으로부터 구한 NBR의 활성화에너지 83.136 [kJ/mol]를 이용하여, 사용온도 40°C를 기준으로 가속열화온도 130°C에서 각각 2.5년에서 40년까지의 가속열화 등가수명을 계산하면 표 1과 같다.

Table 1. Equivalent lifetime of NBR at $T_1 : 130^{\circ}\text{C}$, $T_2 : 40^{\circ}\text{C}$

Sample No.	NBR ₀	NBR _{2.5}	NBR ₅	NBR _{7.5}	NBR ₁₀	NBR ₁₅	NBR ₂₀	NBR ₃₀	NBR ₄₀
가속열화시간 (시간, 분)	0	17, 45	35, 30	53, 15	71, 0	106, 30	142, 0	213, 0	284, 0
등가수명	초기	2.5년	5년	7.5년	10년	15년	20년	30년	40년

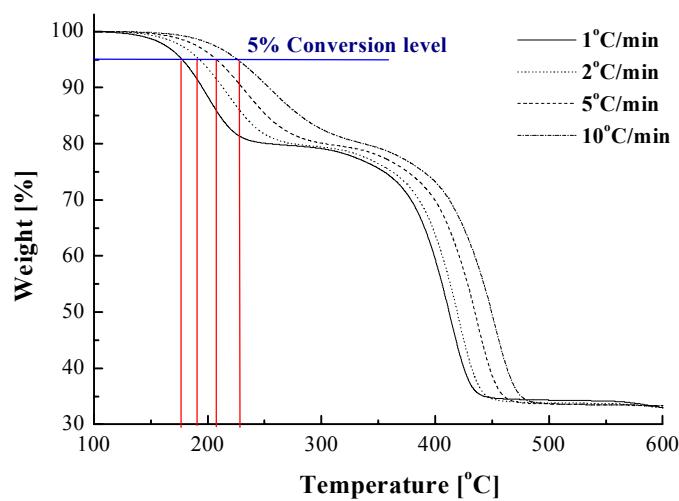


Figure 2. TG thermograms of NBR at various heating rates

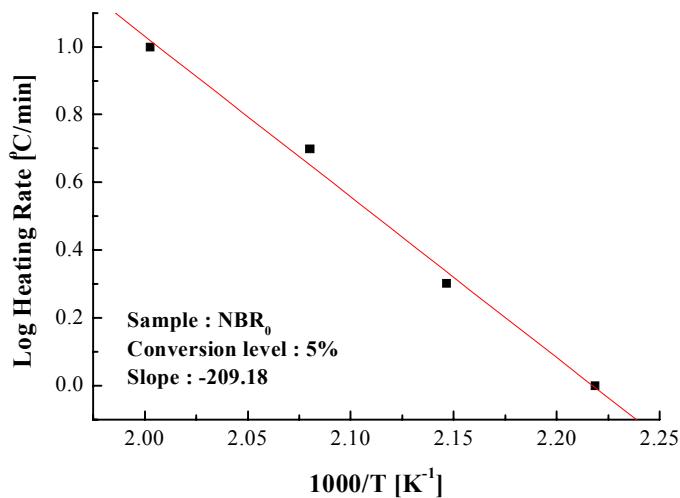


Figure 3. Arrhenius plot of heating rate, temperature of 5% conversion data

2.3. 측정

NBR의 활성화에너지를 이용하여 사용온도를 40°C로 모의한 후, 130°C의 oven에서 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40년의 수명에 해당하는 시간만큼 가속열화시켜, 각각의 열중량 분석, 시차주사열량 분석, 동적 기계적 특성, 파단시 연신율 및 겔화율을 측정하였다.

2.2.1. 열중량 분석

NBR의 열적 열화에 대한 화학적 변화를 분석하기 위하여 열중량 분석을 TA Instrument사의 Thermogravimetric Analyzer (Model. TGA 2950)를 사용하여 수행하였으며, 질소 분위기에서 100°C로 평형을 유지한 후, 5°C/min의 승온속도로 시료의 중량변화를 측정하였다. 열적 열화에 따른 NBR의 분해 정도를 열화에 따라 비교, 분석하기 위하여, 시료 중량의 5%, 10%, 15% 감소시점에서의 온도를 측정하였다.

2.2.2. 시차주사열량 분석

열적 열화에 대한 고분자 재료의 열화형태는 산화반응의 영향을 받으며, 시차주사열량 분석기 (TA instrument, Model Q1000)를 이용하여 열적 열화에 따른 유리전이온도의 변화를 측정하였다. 유리전이온도의 변화는 알루미늄 팬에 약 10 mg의 NBR을 두고 질소 분위기에서 -90°C로 평형을 유지한 후 5°C/min의 승온속도로 가열하여 나타난 피크점의 변화로 결정하였다.

2.2.3. 동적 기계적 특성

동적 기계적 특성의 측정은 Dynamic mechanical analyzer (TA instrument, Model 2980)를 이용하여 열화에 따른 NBR의 저장탄성율, 손실탄성율, $\tan\delta$ 를 온도 -100°C부터 50°C사이의 범위에서 3°C/min의 속도로 승온시키면서 주파수 1 Hz에서 측정하였다.

2.2.4. 파단시 연신율 측정

열적 열화에 따른 NBR의 파단시 연신율의 측정은 인장시험기(Instron, Model 1130)를 사용하여 실온에서 측정하였다. ASTM D 638 규정에 의거하여[7] dumb-bell 형태의 시편 양끝을 지그에 3×10^5 MPa의 압력으로 고정시킨 후 시편이 파단할 때까지 인장시켜 식 (4)와 같이 시편의 초기길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다. NBR의 인장실험시 Load cell은 500 kg으로 하였으며, Crosshead speed는 50 mm/min으로 하여 시료의 파단시까지 인장시켰다.

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (4)$$

ε : 파단시 연신율 (%)

L : 파단 후의 길이, L_0 : 초기 길이

2.2.5. 겔화율

겔화율은 각각의 열화별로 준비된 시료를 0.2 g씩 5개로 나누어 무게를 측정한 후 톨루엔 추출법을 이용하여 측정하였다[8]. 톨루엔에 시료를 넣고 증발하지 않도록 냉각시키면서 톨루엔의 용점보다 높은 140°C에서 24시간 이상 끓이면서 미가교 성분이 추출되도록 하였다. 미가교 성분이 추출된 시료를 진공오븐에서 50°C의 온도로 2시간 동안 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후, 추출 전의 무게와 비교하여 겔화율을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열중량 분석

그림 4는 열가속 열화에 따른 NBR의 열중량 분해 곡선을 나타낸 것이다. NBR_0 의 열중량 변화는 그림 2에 나타난 것과 같이 2단계의 분해반응을 보이고 있으며, 300°C에서 약 20%의 중량감소가 발생하고 있으며, 이것은 acrylate monomer의 분해에 기인한 것으로 보인다[9]. 그림 4에서 보인 바와 같이 열화 정도의 증가에 따라 NBR의 분해개시온도는 5%, 10% 15% 중량감소시점에서 모두 증가하고 있다. 방사선에 의한 열화뿐만 아니라 열에 의한 열화가 산소의 존재 하에서 진행되는 경우, 고분자 재료의 열화는 산화반응에 의해 더욱 심각하게 나타나며 고분자의 주쇄가 절단되고 그 분해 생성물은 휘발성을 가

지게 되어 중량이 가벼워지게 된다[10]는 점을 감안하여 보면 본 연구에서 나타난 열화의 정도에 따른 분해개시온도의 증가 경향이 설명된다. 즉 열가속 열화가 진행됨에 따라 NBR에 함유된 acrylate monomer의 함량이 감소하게 되어, 열화를 많이 받은 시료일수록 더욱 높은 분해개시온도를 나타내고 있다. 특히 7.5년, 10년 상당의 열열화를 받은 NBR_{7.5} 와 NBR₁₀ 사이에서의 acrylate monomer의 감소는 현저하게 드러나고 있으며, 그 이후의 열화에 대해서는 미세한 차이를 보이고 있다. 또 열화의 진행에 따라 acrylate monomer의 함량 감소가 발생하였다는 점으로 NBR의 열적 열화에서 산화반응이 주된 열화 메커니즘으로 작용하고 있다는 것을 알 수 있다.

열중량 분석을 이용한 열적 열화에 따른 NBR의 열화 평가법은 건전한 상태의 NBR이 지니고 있는 acrylate monomer 성분 분석이 선행되어져야 할 것으로 보이며, 기존의 연구[11]에서 가교폴리에틸렌, ethylene-propylene rubber의 경우 열화에 따라 분해개시 온도가 감소하였던 것과는 달리, acrylate monomer의 감소로 인한 분해개시온도의 증가 정도로 열화의 정도가 평가되어야 할 것으로 생각된다.

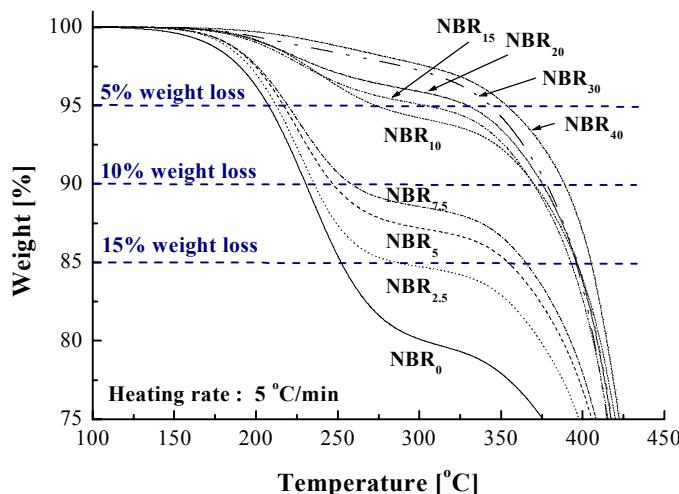


Figure 4. TG thermograms of thermally aged NBR

3.2. 시차주사열량 분석

그림 5는 열적 열화에 따른 NBR의 시차주사열량 분석 곡선을 나타낸 것이다. NBR은 -45°C 부근에서 유리전이온도를 가지는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서도 건전한 상태의 NBR의 유리전이온도는 -45.67°C로 나타났다. 열화의 진행에 따라 유리전이온도가 증가하였으며, 특히 40°C의 사용온도에서 2.5년, 10년, 20년의 열화에 상당하는 NBR_{2.5}, NBR₁₀, NBR₂₀의 유리전이온도는 크게 증가하였다. NBR₂₀ 이후의 열화에 대해서 유리전

이온도의 차이는 거의 나타나지 않았다. 열화에 따른 유리전이온도의 증가는 NBR의 분자 segment 운동이 더 높은 온도에서 활발하게 발생하기 때문에 내한성을 떨어뜨리게 된다. 이러한 분자 segment 운동의 변화는 산화반응과 밀접한 연관이 있으며, 열화에 따른 산화반응이 결정영역의 분해를 유발시킨 것으로 보인다. 산화반응은 열적 열화 중 또는 열화원의 제거 후에도 지속적으로 발생하여, 열화로 인해 생성된 peroxy 라디칼이 주로 주변의 산소와 반응하거나 다른 분자들의 수소와 결합할 경우 과산화물이 생성되어, 이러한 반응은 연쇄적으로 발생하는 것으로 알려져 있다[12].

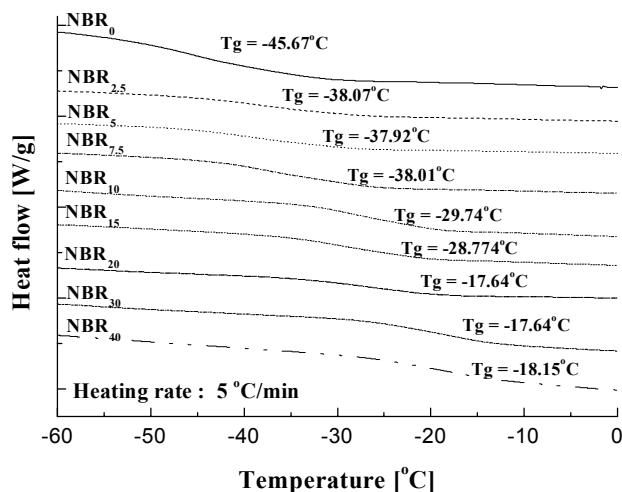


Figure 5. DSC thermograms of thermally aged NBR

3.3. 동적 기계적 특성

그림 6~9에는 열적 열화에 따른 NBR에 있어서 온도 변화에 따른 저장탄성율 E' , 손실탄성율 E'' 및 $\tan\delta$ 등의 동적 기계적 성질의 변화를 나타내었다. 이러한 동적 기계적 특성의 분석을 측정함으로써 열화에 따른 NBR의 점탄성 특성을 구할 수 있으며, 점탄성을 나타내는 척도로는 다음과 같은 매개변수가 정의된다. 즉 $E' = E^\circ \cos\delta$, $E'' = E^\circ \sin\delta$, $\tan\delta = E''/E'$ 으로 여기서 $\tan\delta$ 는 점성과 탄성의 비를 나타내며, $\tan\delta$ 값이 작을수록 고분자 유체의 탄성이 커짐을 의미한다.

일반적으로 고무를 포함한 고분자 재료는 온도 및 주파수에 따라 탄성율이 변화하는데 대표적인 선형, 비정형 고분자의 온도에 대한 탄성율의 변화를 관찰하면 낮은 온도에서는 유리상태의 단단한 고체의 특성을 나타내고, 고온에서는 고무상태의 특성을 나타낸다. 이러한 두 종류의 상태가 공존하는 온도영역, 즉 유리상태에서 고무상태로 전이하는 온도를 유리전이온도라고 부르며 고무의 저온특성을 나타내는 척도로 사용되고 있다. 즉

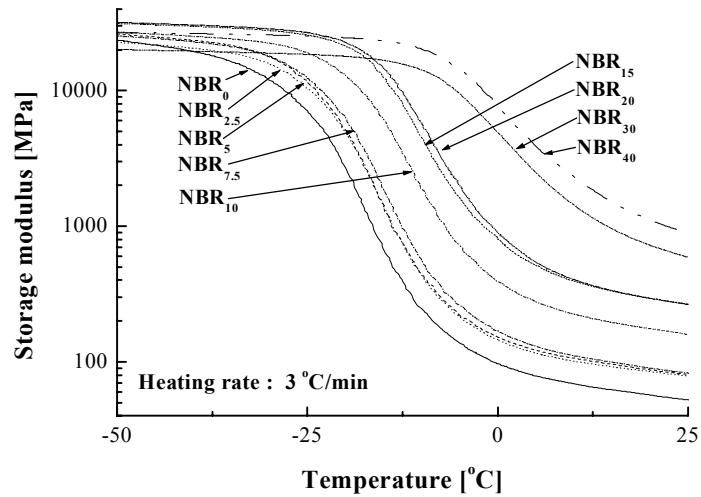


Figure 6. Storage modulus of thermally aged NBR

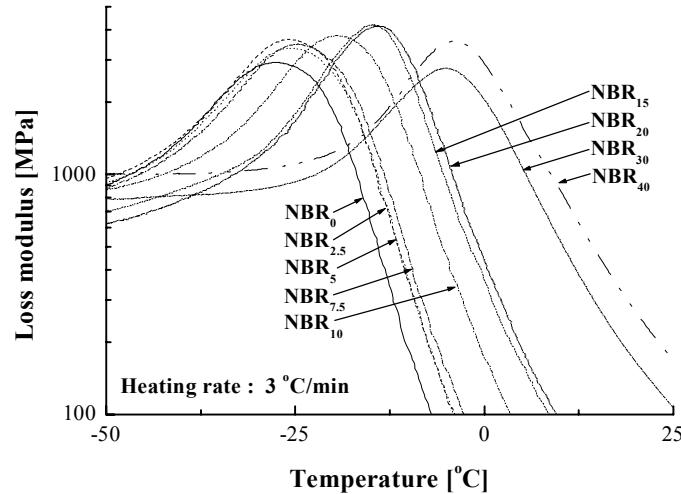


Figure 7. Loss modulus of thermally aged NBR

유리전이온도가 낮을수록 고무 자체의 내한성이 우수함을 의미한다.

그리고 유리전이온도는 고분자 재료의 화학적, 물리적 구조에 영향을 받는다. 저장탄성율은 온도가 증가함에 따라 감소하는데 유리전이온도 전후에서 급격히 감소하여 재료의 기계적 특성이 크게 변화된다. 이때 손실탄성율의 변화도 수반되며, 손실탄성율은 유리전이온도 부근에서 최대값을 나타내며 $\tan\delta$ 값도 유리전이온도 부근에서 피크를 나타낸다. $\tan\delta$ 의 피크는 항상 손실탄성율의 피크보다 높은 온도에서 나타나며, 이것은 유전체의

유전특성에 있어서 온도, 주파수에 따라 발생하는 유전율의 분산과 유전손실계수의 에너지 흡수와도 같이 취급되고 있다[13]. 일반적인 선형, 비정형 고분자 재료의 손실탄성을-온도 곡선에서 최대점에 해당하는 온도는 체적변화로 측정한 유리전이온도 값과 유사한 값을 가지게 되며, 이 온도에서는 외부 힘의 주기와 고분자 사슬의 운동에 의한 이완이 거의 동일한 시간에 나타나는 것으로 알려져 있다[14]. 즉 손실탄성을-온도 곡선의 최대점은 측정시 의존성을 가지게 되어 인가하는 하중의 주파수에 따라 주파수에 따른 값을 나타내게 되며, 특정 주파수에서의 나타내는 손실탄성을의 최대점이 재료의 유리전이온도에 해당하는 것은 아니다.

본 연구에서는 1 Hz의 주파수로 하중을 인가하여 열가속 열화에 따른 NBR의 저장탄성을, 손실탄성을 및 $\tan\delta$ 의 변화를 측정하였다. 시차주사열량 분석에서 열화가 진행될수록 NBR의 유리전이온도는 증가하였으며, 동적 기계적 특성에서도 같은 경향을 나타내었다. 저장탄성을은 온도의 증가에 따라 NBR_0 부터 NBR_{40} 까지 모두 감소하는 경향을 나타내고 있으며 -25°C 에서 0°C 의 범위에서 저장탄성을의 분산(dispersion) 특성을 보였다. 열가속 열화시간의 증가에 따라 저장탄성을의 값은 대체적으로 증가하였으며, 분산이 발생하는 온도 또한 증가하는 경향을 나타내고 있다. 저장탄성을의 분산이 발생하는 시점에서는 또한 에너지 흡수가 발생하기 때문에 손실탄성을-온도 곡선에서 최대점으로 표시되며, 이 온도의 증가는 유리전이온도의 열화에 따른 변화와 유사한 경향을 나타내게 된다. 건전한 상태의 NBR_0 의 시차주사열량 분석을 통한 유리전이온도는 -45.67°C 로 나타났으며 동적 기계적 특성에서 에너지 흡수가 발생한 점은 약 -25°C 로 상이한 값을 나타내지만, 열화의 증가에 따른 증가 경향은 동일하게 나타났다.

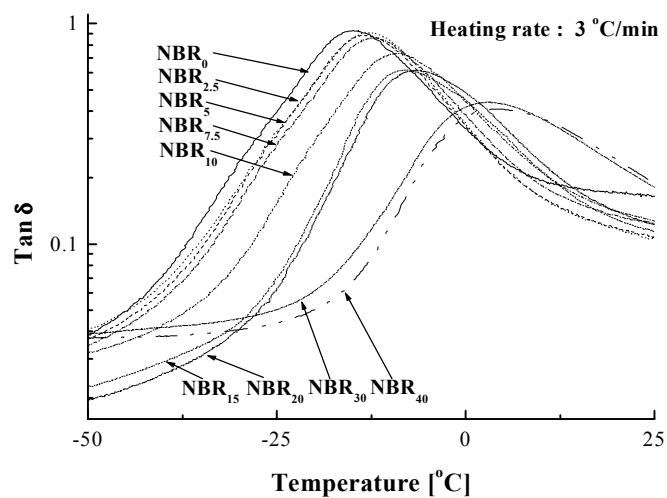


Figure 8. Mechanical $\tan\delta$ of thermally aged NBR

3.4. 파단시 연신율 및 겔화율

열적 열화에 따른 NBR의 파단시 연신율과 겔화율의 변화를 그림 9에 나타내었다. 열화에 따른 파단시 연신율은 2.5년 상당의 열열화를 받은 NBR_{2.5}에서 급격한 감소가 발생하였으며, 이후 서서히 감소하다 10년 상당의 열화 시편 NBR₁₀에서 초기치의 50% 값에 해당하는 연신율의 감소를 나타내었다. 20년 이상의 열화 시편은 형상 유지가 어려워 연신율의 측정에는 적합하지 않았다. NBR의 열화에 따른 연신율의 감소는 동적 기계적 성질인 저장탄성율의 열화에 따른 감소와 유사한 경향을 나타내고 있으며, 재료의 저장탄성율의 증가로 자체의 탄성을 잃기 때문인 것으로 생각된다. 또 이러한 연신율의 감소는 열적 열화에 따라 발생한 층쇄의 절단으로 인해 가교반응이 작용하여 망상구조를 형성하였으며, 이로 인해 탄성을 잃었기 때문인 것으로 사료된다. 10년 상당 이상의 열화 영역에서는 가교반응과 산화반응이 경쟁적으로 발생하기 때문에[15], 열적 열화의 정도가 증가하더라도 NBR의 구조적인 변화는 현저하게 발생하지 않아 파단시 연신율은 포화하는 경향을 나타낼 것으로 사료된다. 파단시 연신율을 이용한 재료의 수명 한계 평가법인 50% 감소치를 적용하면 본 연구에 사용한 NBR의 열적 열화에 대한 한계 수명은 10년인 것으로 나타났다.

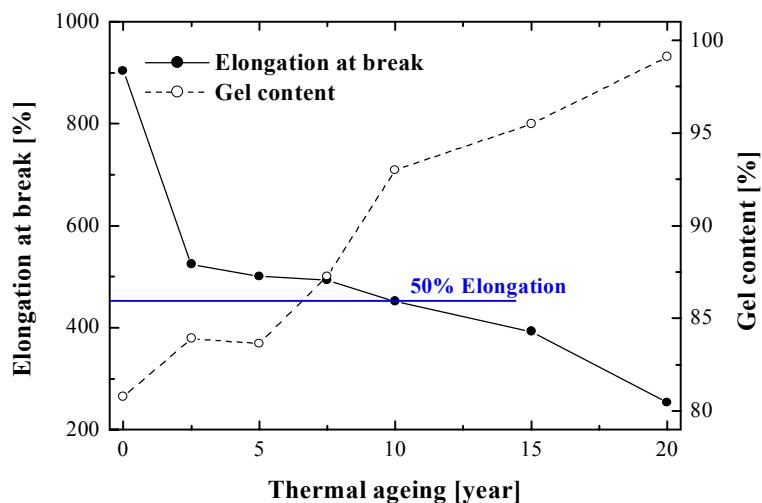


Figure 9. Elongation at break and gel content of NBR as a function of thermally aged year

4. 결 론

O-ring 재료로 사용되어지는 NBR의 열가속 열화를 열중량분석, 시차주사열량분석, 동적 기계적 특성, 파단시 연신율, 겔화율 등의 측정을 통하여 검토하였으며, 열적 열화와의 관계를 검토한 결과 다음과 같았다.

- 열중량 분석을 이용하여 계산한 NBR의 활성화에너지는 83.136 [kJ/mol]로 나타났다.
- 열가속 열화에 따른 NBR의 5%, 10%, 15% 중량감소온도와 유리전이온도는 열화의 진행에 따라 증가하였다.
- 열적 열화의 증가에 따른 NBR의 저장탄성율의 분산과 순실탄성율로 측정한 에너지의 흡수가 발생하는 온도는 증가하였으며, 유리전이온도의 변화와 같은 경향을 나타내었다.
- 열화에 따른 파단시 연신율의 변화는 10년 상당의 열화된 NBR에서 초기치의 50% 값을 나타내어, 열적 열화에 따른 NBR 수명의 임계치는 10년인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업지원을 받았기에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] B. Y. Sohn *et al*, "Adhesion Properties of Interfacial Layers between NBR Compound and Different Rubber Compound", *Polymer(Korea)*, Vol.22, No.5, pp.793-801, 1998
- [2] F. Bouquet *et al*, "Radiation Data for Design and Qualification of Nuclear Plant Equipment", EPRI Report, NP-4172SP, 1985
- [3] D. W. Clegg and A. A. Collyer, "Irradiation Effects on Polymers", ISBN 1-85166-563-3, pp.360-370, Elsevier Science Publishers, 1991
- [4] R. Barbarian, "Selecting Elastomeric Seals for Nuclear Service", *Power Engineering*, pp.58-61, December 1977
- [5] S. P. Carfagno *et al*, "A Review of Equipment Aging Theory and Technology", EPRI Report, NP-1558, 1980
- [6] Annual book of ASTM standards, E1641, "Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry", pp.1041-1045, 1994
- [7] Annual book of ASTM standards, D 638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics", Vol.8.02, pp. 52-64, 1998
- [8] Annual book of ASTM standards, D 2765, 8.02, "Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics", 1992
- [9] S. Ray *et al*, "Characterization of electron-beam-modified surface coated clay fillers and their influence on physical properties of rubbers", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 65, pp. 627-640, 2002
- [10] Y. S. Cho *et al*, "Thermal Degradation Kinetics of PE by the Kissinger Equation", *Material Chemistry and Physics*, Vol. 52, pp. 94-97, 1998
- [11] K. Y. Kim *et al*, "Radiation Effects of Oxidative Process on Cross-linked Polyethylene", *Proc. of Int. Conf. on Elect. Engg.*, Vol. III, pp. 1143-1147, 2002

- [12] M. Al-Sheikhly and A. Christou, "Tutorial – How Radiation Affects Polymeric Materials", *IEEE Trans. on Reliability*, Vol. 43, No. 4, 1994
- [13] 家田正之 外 3人, “誘電體現象論”, 日本電氣學會, pp. 83–101, 1975
- [14] C. Y. Park, "Cure Behaviour, Compression set and Dynamic Mechanical Properties of EPDM/NBR Blend Vulcanizates", *Polymer (Korea)*, Vol.25, No.2, pp.233–239, 2001
- [15] K. Y. Kim *et al*, "Dielectric Properties on Gamma Ray Irradiated Low Density Polyethylene", *J. of Korean Insti. of Electric. and Electron. Mater. Engg.*, Vol. 13, No. 11, pp. 938–942, 2000