

방사선조사에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 유전특성

Dielectric Properties on Gamma Ray Irradiated Low Density Polyethylene

김기엽*, 류부형**, 강성화***, 이 청****, 임기조****

(Ki-Yup Kim*, Boo-Hyung Ryu**, Seong-Hwa Kang***, Chung Lee****, Kee-Joe Lim****)

Abstract

Radiation effects on dielectric properties of low density polyethylene (LDPE) were investigated using the various measurements of FT-IR, gel content and elongation at break. FT-IR spectra showed that polar groups were comprised in LDPE due to radiation treatment. It was also confirmed that the formation of polar groups on LDPE caused the increased dielectric properties such as permittivity and $\tan \delta$. However, in this study, any evidence of decreasing permittivity was not found although the morphological change of LDPE could be identified from the increasing gel content and the decreasing elongation.

Key Words : LDPE, radiation, permittivity, $\tan \delta$, elongation

1. 서 론

전력계통 및 전력기기의 대용량화에 따라 전력케이블과 기기의 절연재료로 유기고분자가 주로 사용되는 추세이나, 방사선 열화특성이 취약하다[1]. 특히, 방사선 장내에서 사용되어지는 소재들은 내방사선성을 필수적으로 가져야 하나, 아직 절연재의 방사선 열화에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 또한 전력케이블에 있어 유전율, $\tan \delta$ 및 기계적 특성에 관한 방사선 조사의 영향은 방사선 장내에서 피폭 뿐만 아니라 근접한 케이블 사이에서도 전자선의 집적에 의해 성능이 저하할 가능성이 높기 때문에 열화평가에서 중요한 요소라고 할 수 있다[2,3]. 특히 \tan

δ 는 절연저항과 같이 절연열화평가의 중요한 요소로 사용되어지고 있으며, 절연재료에 흐르는 누설전류가 증가하면 $\tan \delta$ 가 커지고 인가전압의 증가와 함께 내부온도의 상승을 일으켜 절연과피강도를 저하시킨다. 이와 같이 $\tan \delta$ 의 증가는 장기적으로 절연과피를 일으키는 원인이 되고 또한 흡습에 의해 급격히 증가되기 때문에 유전손실의 변화량은 절연열화를 진단하는 방법으로도 이용되고 있다[4].

따라서 본 연구에서는 저밀도 폴리에틸렌의 방사선 조사에 따른 절연재의 열화검증을 위해 유전특성으로 유전율 및 $\tan \delta$ 를 각각 측정하였고, 또 유전특성은 분자간 상호작용과 관계를 가져 고분자 재료의 기계적 특성에도 영향을 미치기 때문에 이들의 관계를 고찰하기 위해 파단시의 연신율을 측정하였으며, 유전특성과 연신율의 변화량에 기인하는 요인을 FT-IR 및 가교도의 측정을 통해 규명하였다.

2. 시편의 제작 및 실험

2.1 시편의 제작

* : 한국원자력연구소 방사선응용연구팀
(대전시 유성구 덕진동 150, Fax: 042-868-8058
E-mail : kykim2@nanum.kaeri.re.kr)

** : 동국대학교 안전공학과

*** : 충청대학 산업안전과

**** : 충북대학교 전기공학과

2000년 8월 29일 접수, 2000년 10월 5일 심사완료

본 시험에서는 펠렛형 저밀도 폴리에틸렌을 사용하였으며, hot press를 이용하여 120℃에서 15분간 가열, 용융하여 두께 0.2 mm와 2 mm의 시트형태로 제작하였다. 사용한 저밀도 폴리에틸렌의 여러 가지 특징을 표 1에 나타내었다. 저밀도 폴리에틸렌의 방사선 열화에 따른 유전특성 및 기계적 특성 변화의 비교실험을 수행하기 위하여 제작된 시트형태의 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co⁶⁰ γ-ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 5 kGy/hr의 선량율로 각각 400, 800, 1200, 1600, 2000 kGy의 선량으로 조사하였다. 조사된 시트형상의 시편을 각각의 측정기에 적합하게 가공하여 사용하였다.

표 1. 저밀도 폴리에틸렌의 특성표
Table 1. Physical properties for LDPE

Property	Test Method ¹⁾	Typical value
Density at 23℃	D 1505	0.92 g/cm ³
Melt index	D 1238	2.0 g/10min
Tensile strength	D 638	2400 psi
Elongation	D 638	550 %
Permittivity (1 MHz)	D 1531	2.28
Dissipation factor (1 MHz)	D 1531	0.0004
DC volume resistivity	D 257	1 × 10 ¹⁵ Ω · cm
Dielectric strength (short time)	D 149	2.17 × 10 ¹¹ V/m

1) ASTM

2.2 실험 방법

2.2.1 FT-IR 및 가교도 측정

방사선 조사에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 구조적 변화를 확인하기 위하여 ATR (Attenuated total reflection) 방식의 FT-IR (Fourier transform infrared) Spectrometer (Nicolet Co., Model. 205)를 사용하여 분석하였다. 이때 시편의 표면은 Co⁶⁰ γ-ray 조사시에 공기와의 접촉이 있었을 것이므로 시료 내부에 비해서 가교보다 산화가 더 많이 되었을 것으로 생각되어, 정확한 측정을 위해 두께 0.2 mm 시트형태 시편의 가장자리를 제거하였다.

가교도는 ASTM D2765의 규정에 의해 각각의 조사선량별로 준비된 시료를 0.2 g씩 5개로 나누어 무게를 측정한 후 자일렌(xylene) 추출법을 이용하여 측정하였다[5]. 우선 자일렌에 시료를 넣고 증발하지 않도록 냉각시키면서 자일렌의 용점보다 높은 140℃

에서 15시간 이상 끓이면서 추출하였다. 추출 후, 진공오븐에서 50℃의 온도로 2시간 동안 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후, 추출 전의 무게와 비교하였다. 가교도(gel content)는 다음의 식 (1)로 계산하였다.

$$\text{가교도}[\%] = \frac{\text{자일렌에 녹은 후 시료의 무게}}{\text{자일렌에 녹기 전 시료의 무게}} \times 100 \quad (1)$$

2.2.2 파단시 연신율 측정

방사선 조사에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 파단시 연신율의 측정은 인장시험기(Instron, Model 1130)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 그림 1과 같은 두께 2 mm인 담벨 형태의 시편 양끝을 지그에 3 × 10⁵ MPa의 압력으로 고정시킨 후 매분 100 mm ± 10%의 속도로 파단할 때까지 인장시켜 식 (2)와 같이 시편의 초기 길이와 파단 후 시편의 길이를 비교하여 파단시 연신율을 구하였다.

$$\text{연신율}[\%] = \frac{\text{파단 후의 길이} - \text{초기의 길이}}{\text{초기의 길이}} \times 100 \quad (2)$$

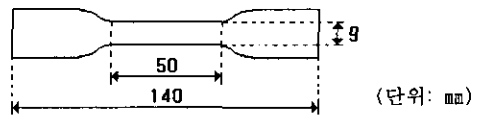


그림 1. 연신율 측정용 담벨형 시편
Fig. 1. Dumbell type test specimen for elongation experiment

2.2.3 유전특성 측정

시편의 유전율과 tan δ의 측정은 유전측정장치(TA instruments사, Type 2970)을 이용하였으며, 본

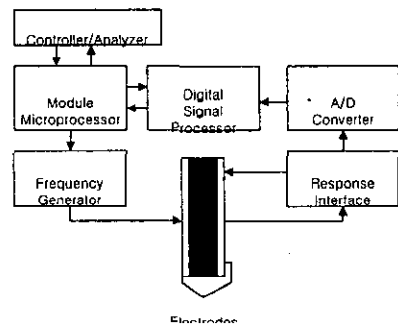


그림 2. 유전율 및 tan δ 측정장치의 개략도
Fig. 2. Block diagram of permittivity and tan δ measurement system

시스템은 1 kHz에서 유전율은 0.01, $\tan \delta$ 는 1×10^{-4} 의 측정이 가능하다. 두 금(gold) 전극 사이에 두께 0.2 mm의 시편을 장착하고, 30°C의 온도에서 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz 교류 1 V의 정현파 전압을 인가, 교류전계를 생성시켜 시편을 분극시키고, 이로 인해 나타나는 위상각의 차이를 이용하여 유전율과 $\tan \delta$ 를 측정하였다. 그림 2는 유전율 및 $\tan \delta$ 측정장치의 개략도를 나타내었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 FT-IR 및 가교도

방사선 조사량의 증가에 따른 FT-IR의 분석결과를 그림 3에 나타내었다. 저밀도 폴리에틸렌에 방사선이 조사될 경우 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 IR 스펙트럼의 1715 cm^{-1} 에서 카르보닐 피크가 증가하였다. 또한 400, 800 kGy의 조사선량에서는 3200~3313 cm^{-1} (히드록시) 피크를 보였으며, 1600, 2000 kGy의 고선량 영역에서는 1610 cm^{-1} (C=C) 피크를 나타내었다. 이는 산소 분위기 중의 조사에 의해 발생할 수 있는 저밀도 폴리에틸렌의 화학적 변화 중 산화반응으로 보여지고 있다.

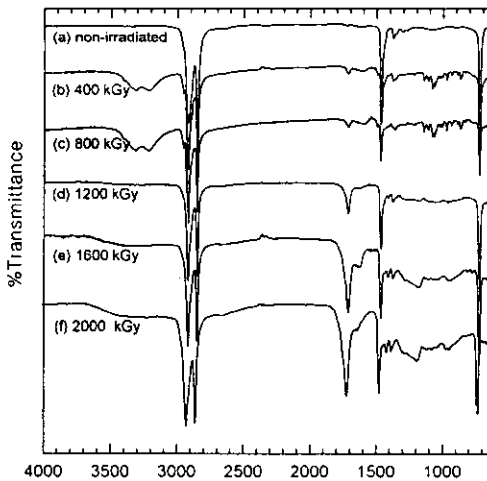


그림 3. γ 선이 조사된 저밀도 폴리에틸렌의 FTIR-ATR 스펙트럼
Fig. 3. FTIR-ATR spectra of γ -ray irradiated LDPE

방사선 조사에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 가교도 변화를 그림 4에 나타내었다. 400 kGy 이하의 선량 영역에서 방사선 가교가 시작되어 800 kGy 이후 가

교도의 포화를 나타내고 있으며 이는 기존의 연구 결과와도 잘 일치한다[6]. 이러한 800 kGy 이후의 고선량 영역에서 나타나는 가교도의 포화는, 이 선량 영역에서 FT-IR 스펙트럼에서 나타났듯이 카르보닐 피크와 탄소의 이중결합 피크의 크기가 증가하는 것으로 보아 가교반응과 산화반응이 동시에 발생하는 것으로 추론된다.

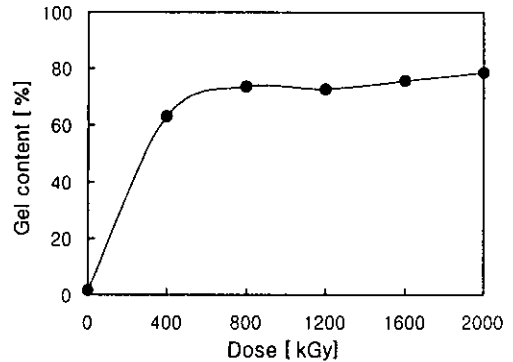


그림 4. 저밀도 폴리에틸렌의 가교도에 대한 방사선 조사 효과

Fig. 4. Radiation effects on gel content of LDPE

3.2 파단시 연신율

저밀도 폴리에틸렌의 방사선 조사에 따른 파단시 연신율의 변화를 그림 5에 나타내었다. 방사선 조사선량의 증가에 따라 파단시 연신율은 800 kGy의 선량까지는 급격히 감소하였으나, 그 후의 고선량 영역에서는 포화하는 경향을 나타내고 있다.

800 kGy 이전 영역에서는 그림 4에서 확인한 바와 같이 방사선 조사에 따라 발생한 측쇄의 절단으로 인해 가교반응이 우세하게 작용하여 선형구조에

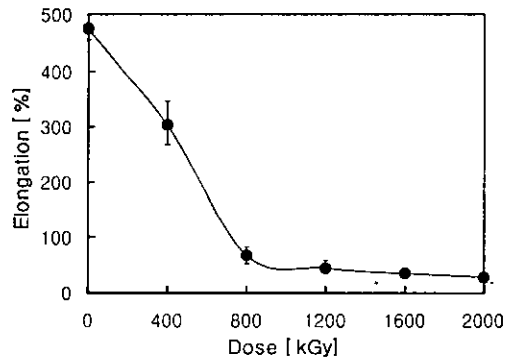


그림 5. 방사선 조사에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 연신율 변화

Fig. 5. Radiation effects on elongation of LDPE

서 3차원적 망상구조를 형성하였으며, 이로 인해 탄성을 잃기 때문에 파단시 연신율이 급격히 감소한 것으로 사료된다. 800 kGy 이후의 고선량 영역에서는 가교도와 FT-IR 분석에서 입증된 바와 같이 가교반응과 산화반응이 경쟁적으로 발생하기 때문에, 조사선량이 증가하더라도 저밀도 폴리에틸렌의 구조적인 변화는 발생하지 않아 파단시 연신율은 포화하는 경향을 나타낸 것으로 사료된다. 전반적으로 방사선 조사에 따른 연신율의 변화는 가교도의 변화에 기인하는 것으로 나타났다.

3.3 유전율 및 tan δ

절연재료의 유전율과 유전손실은 물질 고유의 특징으로 전압, 온도 및 주파수에 의존한다[7].

방사선 조사에 따른 유전율의 주파수 의존성을 그림 6에 나타내었다. 모든 선량의 영역에서 인가전압의 주파수 증가에 따라 유전율은 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 10 kHz의 주파수 인가시에는 급격한 감소를 보인다. 이는 식 (3)에 나타낸 것과 같이 유전율에 관한 Debye 방정식으로 설명된다[8].

$$\epsilon' = \epsilon_u + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)}{1 + (\omega\tau)^2} \tag{3}$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \tag{4}$$

ϵ_u : 분극형성 전 순시전하에 대한 비유전율

ϵ_r : 분극형성 후 진전하에 대한 비유전율

τ : 완화시간 (sec), σ : 이온전도도 (1/ohm · m)

조사선량에 따라서는 대체적으로 선량의 증가에 따라 유전율은 증가하는 경향을 보이지만, 800~1600 kGy의 범위에서는 다소 불규칙적인 유전율의 변화를 보이고 있다. 가교도가 증가하면 분자간의 동결로 인해 전계에 의한 쌍극자의 이동이 어려워져 유전율은 감소하는 것이 일반적인 경향이지만, 본 연구에서 나타낸 유전율의 불규칙적인 변화는 그림 3에서 나타낸 바와 같이 방사선 조사로 인해 저밀도 폴리에틸렌의 산화, 가교반응 중 생성된 카르보닐, 하이드록시, 탄소의 이중결합의 영향으로 사료된다. 이러한 극성기는 일반적으로 전기전도에 기여하는 것으로 알려져 있으며[9], 유전율은 IR 스펙트럼상에서 나타난 이들 극성기의 피크 크기의 합에 비례하는 것으로 나타났다.

또한 방사선이 조사되면 각각의 조사선량에 따라 서 고분자의 화학적 구조변화가 발생하게 되며, 반

응에 따라 시편 내부에서 열이 발생하므로 저밀도 폴리에틸렌의 구조결합이 무질서하게 될 것이고 그 중간에 비교적 체적이 큰 공극이 생기게 되면, 공극 주위의 결합쇄끼리의 간격이 좁아져 응집된 구조로 된다[10]. 1600, 2000 kGy 조사된 시편에서 유전율의 증가는 탄소의 이중결합이 나타나므로(그림 3), 공극 내의 기체로 인해 유전율이 낮아지는 정도보다 공극 주변의 응집으로 인한 유전율의 증가가 전체적인 유전율에 더 큰 영향을 미치기 때문인 것으로 해석 가능하다.

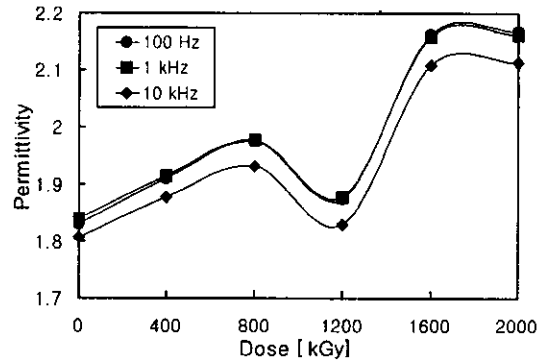


그림 6. 저밀도 폴리에틸렌의 유전율의 조사선량 및 주파수 의존성

Fig. 6. Frequency and dose dependency of permittivity on γ -ray irradiated LDPE

그림 7은 각 시편에 대하여 일정온도에서 각각의 방사선 조사에 따른 tan δ의 주파수 의존성을 조사한 결과이다. 주파수의 증가에 따라 tan δ는 대체적으로 증가하는 경향을 보였으며, 이는 식 (3)과 (4)에 표시한 유전율 및 유전손실에 관한 Debye 방정식으로 설명된다. 주파수의 증가에 따라 유전손실은 감소하지만, ϵ'' 의 감소분보다 ϵ' 의 감소분이 더 커지게 되어 tan δ는 주파수의 증가에 따라 증가하게 된다.

방사선 조사선량의 증가에 따라 tan δ는 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 이는 그림 3에서 확인한 바와 같이 방사선 조사에 따라 생성된 전기전도에 기여하는 극성기가 Debye 방정식 (4)의 2항에 나타낸 이온 전도도를 증가시켜 유전손실이 증가되기 때문인 것으로 사료된다. 또한 조사선량의 증가에 따라 시편 내부에서의 크랙, 미소공극 등이 더 많이 존재하게 되어, 크랙 또는 미소공극 내에서 방전에 의한 열손실이 발생하기 때문인 것으로 해석된다 [10].

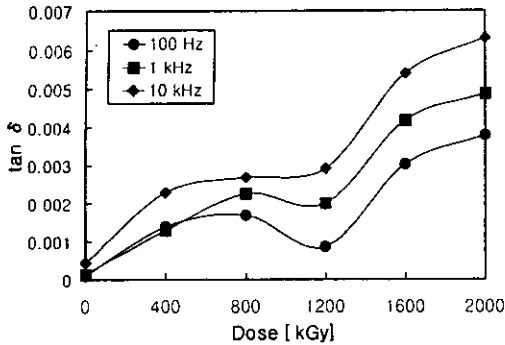


그림 7. 저밀도 폴리에틸렌의 tan δ의 조사선량 및 주파수 의존성

Fig. 7. Frequency and dose dependency of tan δ on γ-ray irradiated LDPE

4. 결 론

방사선 조사에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 방사선 조사선량의 증가에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 가교도는 800 kGy의 선량까지는 증가, 그 이후의 고선량 영역에서는 포화하였으며, 연신율은 가교도에 반비례하였다.
- 2) 방사선 조사선량의 증가에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 유전율과 tan δ는 극성기 생성에 의존하여 전기 전도도에 영향을 미쳐 증가하였다.
- 3) 유전율과 tan δ는 조사선량의 증가에 따라 전반적으로 증가하는 특성을 나타내고 있으며 방사선 열화 검증에 유용한 수단으로 활용할 수 있음을 나타내고 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업지원금을 받았기에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] 박승협, "Co⁶⁰-γ선으로 조사된 이축 연신 폴리프로필렌 필름의 전기전도 현상", 전기전자재료학회지, 4권, 2호, 132-142, 1991. 6.
- [2] Rex W. Gould *et al*, "Practical Aspects of Polymer Stabilisation", British Polymer Journal, Vol.16, 1984
- [3] 김영일, "절연유의 전기전도 현상에 미치는 방사선 영향", 전기전자재료학회지, 1권, 3호, pp.

235-242, 1988. 9.

- [4] 박대희, "XLPE/EPDM의 유전특성과 그의 온도, 전계, 압력의존성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 3호, pp.248-253, 1999. 3.
- [5] Annual book of ASTM standards, D 2765, 8.02, "Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics", 1992.
- [6]金正泰 博士學位論文, "수트리 現象과 폴리에틸렌의 酸化 및 構造的 變化와의 관련성에 대한 研究", 漢陽大學校, 1991
- [7] 家田正之 外 3人, "誘電體現象論", 日本電氣學會, pp. 83-101, 1975
- [8] D. R. Day, "Dielectric Properties of Polymeric Materials", Micromet Instrument. Inc.(1989)
- [9] M. Ikeda *et al*, "Relationship between Electrical Conduction and Distribution of Polar Groups in Low Density Polyethylene", 1993 25th Intern. worksp. on Electr. Insula. Materi., Nagoya, Japan, Sept. 6-8, pp.297-300, 1993.
- [10] 전춘생, "고분자 절연재료내의 Tree 성장과 유전손 특성에 미치는 초음파의 영향", 대한전기학회 논문지, 40권 12호, pp.1242-1251, 1991. 12.