방사선 조사에 따른 저밀도 폴리에틸렌의 유전특성에 관한 연구

A study on dielectric characteristics of gamma irradiated LDPE

김 기 엽*, 이 청**, 임 기 조**, 류 부 형§
Ki-Yup Kim*, Chung Lee**, Kee-Joe Lim**, Boo-Hyung Ryu§

Abstract

In this paper, we evaluated the mechanical and dielectric properties of LDPE depend on $Co^{60}\gamma$ -irradiation doses. The chemical analyses for FT-IR, gel content, the mechanical properties for elongation at break and the dielectric parameters for permittivity, $\tan\delta$ were discussed as a function of irradiation doses. Test result presented that elongation at break of irradiated LDPE was inversely proportional to gel content. For dielectric analyses, permittivity showed a salient characteristic for various irradiation doses, it was related to polar groups caused radiation degradation and $\tan\delta$ of irradiated LDPE increased with irradiation doses.

Key Wards(중요용어) : LDPE, Radiation, Dielectric properties(유전특성), Permittivity(유전율), Dielectric loss(유전손실), Elongation(연신율)

1. 서 론

최근 전력계통 및 전력기기의 대용량화에 따라 전력케이블과 기기의 절연재료로 유기고분자 소재가 주로 사용되는 추세이나, 유기고분자 소재는 방사선에 대해 취약한 단점을 가져 이로 인한 각종 기기의 오동작이나 절연성능의 저하는 실로 심각한 문제라고 할 수 있다. 특히, 방사선 장내에서 사용되어지는 소재들은 내방사선성을 필수적으로 가져야 하나, 아직 절연재의 방사선 열화에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 또한 전력케이블에 있어, 전력손실 뿐만 아니라 절연파괴를 일으킬 수 있는 유전율, 유전손실 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[1]. 특히 유전손실($\tan\delta$)은 절연저항과 같이 절연열화평가의 중요한 요소로 사용되어지고 있으며, 절연재료에 흐르는 누설전류가 증가하면 $\tan\delta$가 커지고 인가전압의 증가와 함께 내부온도의 상승을 일으켜 절연파괴강도를 저하시킨다. 이와 같이 유전손실의 증가는 장기적으로 절연파괴를 일으키는 원인이 되고 또한 흡습에 의해 급격히 증가되기 때문에 유전손실의 변화량은 절연열화를 진단하는 방법으로도 이용되고 있다[2].

따라서 본 연구에서는 저밀도폴리에틸렌의 방사선 조사에 따른 기계적 특성과 유전특성으로 연신율과 유전율 및 $\tan\delta$를 각각 측정하였으며, 이들의 변화량에 기인하는 요인을 FT-IR 및 가교도의 측정을 통해 규명하였다.

* 한국원자력연구소 방사선응용연구팀
(대전시 유성구 덕진동 150, Fax: 042-862-6980
E-mail : kykim2@nanum.kaeri.re.kr)
** 충북대학교 전기공학과
§ 동국대학교 안전공학과

2. 시편의 제작 및 실험

2.1 시편의 제작

본 시험에 사용한 시편은 밀도 0.92 g/㎤의 저밀도 폴리에틸렌에 2 phr의 dicumyl peroxide(DCP)가 함유된 펠렛형 LDPE (No.830, 한화종합화학)를 사용하였으며, hot press를 이용하여 120℃에서 15분간

가열, 용융하여 두께 0.2㎜와 2㎜의 시트형태로 제작하였다. 제작된 시트형태의 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co^{60} γ-ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 5 kGy/hr의 선량율로 각각 400, 800, 1200, 1600, 2000 kGy의 선량으로 조사하였다. 조사된 시트형상의 시편으로 각각의 측정에 적합하게 가공하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 FT-IR, 가교도 측정

방사선 조사에 따른 LDPE의 구조적 변화를 확인하기 위하여 ATR (Attenuated Total Reflection) 방식의 FT-IR (Fourier Transform Infra-Red) Spectrometer (Nicolet Co., Model. 205)를 사용하여 분석하였으며, 가교도는 ASTM D2765의 규정에 의해 xylene 추출법으로 측정하였다[3].

2.2.2 파단시 연신율 측정

방사선 조사에 따른 파단시 연신율은 ASTM D638에 의거하여 dumbell형의 시편으로, Instron universal mechanical tester (Model 1130)을 사용하여 실온에서 측정하였다. crosshead speed와 gauge length는 100㎜/min, 50㎜로 하여 각각 5회씩 측정하였다.

2.2.3 유전율, 유전손실 측정

시편의 유전율과 유전손실의 측정은 Dielectric Analyzer (TA instruments사, Type 2970)을 이용하였다. 본 실험에서는 주파수 : 100Hz~10㎑, 교류 1V의 전압을 인가하여 50℃의 온도에서 유전율과 tan δ를 측정하였다. 본 시스템의 측정범위는 주파수: 100Hz~10㎑, 유전율: $1\sim10^5$, tan δ: $1\times10^{-4}\sim10$이며, 인가교류전압은 1V로 고정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 FT-IR, 가교도

그림1은 방사선 조사량의 증가에 따른 FT-IR의 분석결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 LDPE가 조사될 경우 IR 스펙트럼 상에서 1715 cm^{-1}(carbonyl)의 피크가 증가하는 것으로 알려져 있다[4,5]. 본 연구에서도 그림1에서 알 수 있는 바와 같이 조사선량이 증가할수록 carbonyl 피크가 증가하였다. 또한 400, 800 kGy의 조사선량에서는 3200~3313 cm^{-1} (hydroxy) 피크를 보였으며, 1600, 2000 kGy의 고선량 영역에서는 1610 cm^{-1}(C=C) 피크를 나타내었다. 이는 산소 분위기 중의 조사에 의해 발생할 수 있는 LDPE의 화학적 변화 중 산화와 가교의 경쟁적인 반응으로 인한 것으로 생각된다. 가교도 측정 결과에 따르면(그림2) 800 kGy의 선량 이후에서 가교도는 포화하는데, FT-IR 스펙트럼과 비교하여 볼 때 800 kGy 이후의 고선량 영역에서는 산화반응만이 지속적으로 계속되는 것으로 생각된다.

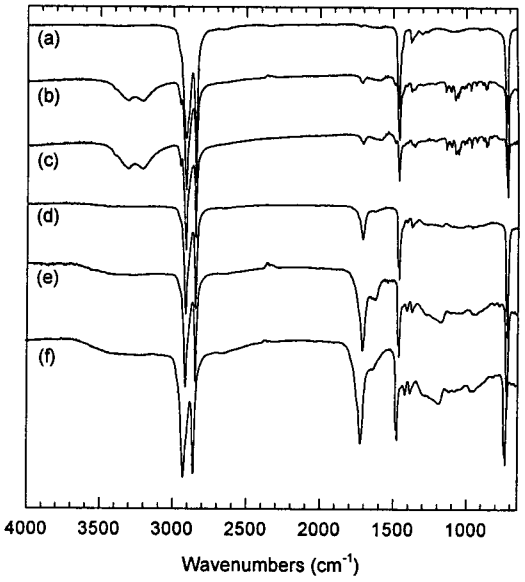

Fig. 1 FTIR-ATR spectra of γ-irradiated LDPE (a) non-irradiated (b) 400 kGy (c) 800 kGy (d) 1200 kGy (e) 1600 kGy (f) 2000 kGy

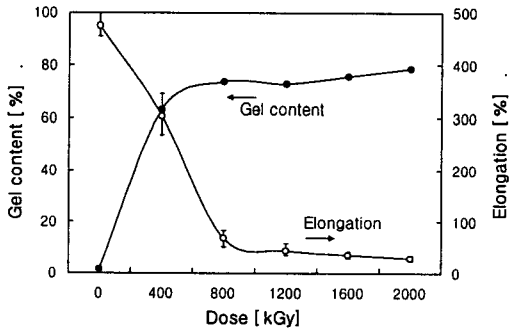

Fig. 2 Gel content and elongation at break versus irradiated doses

3.2 파단시 연신율 측정

방사선 조사에 따른 가교도와 파단시 연신율의 변

화를 그림2에 나타내었다. 방사선 조사선량의 증가에 따라 파단시 연신율은 800 kGy의 선량까지는 급격히 감소하였으나, 그 후의 고선량 영역에서는 포화하였으며 이는 이전의 연구와도 잘 일치한다[5,6]. 조사선량의 증가에 따른 연신율의 감소는 가교도의 증가에 반비례하고 있으며, 이는 분자쇄의 절단으로 인해 선형에서 3차원적 망목구조를 형성하여 탄성을 잃기 때문인 것으로 사료된다.

3.3 유전율, 유전손실

절연재료의 유전율과 유전손실은 물질 고유의 양으로 전압, 온도 및 주파수에 의해 의존하며, 유전손실은 tanδ에 비례한다[7]. 본 연구에서는 방사선을 조사한 LDPE의 유전특성과 함께 각각의 다른 주파수하에서의 의존성을 평가하였다.

방사선 조사에 따른 유전율의 주파수 의존성을 그림3에 나타내었다. 인가전압의 주파수 증가에 따라 모든 선량의 영역에서 유전율은 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 10㎑의 주파수 인가시에는 급격한 감소를 보인다. 이는 쌍극자분극과 계면분극의 결과로 볼 수 있으며, 주파수가 증가하면 쌍극자의 배향이 어려워져 유전율의 감소를 나타낸 것으로 생각된다.

조사선량에 따라서는 800~1600 kGy의 범위에서 다소 불규칙적인 유전율의 변화를 보이고 있다. 이는 그림1에서 나타낸 바와 같이, 방사선 조사로 인해 LDPE의 산화, 가교반응 중 생성된 카르보닐, 하이드록시, 탄소의 이중결합의 영향으로 해석되어진다. 이러한 극성기는 일반적으로 전기전도에 기여하는 것으로 알려져 있으며[8], 유전율은 IR 스펙트럼상에서 나타난 이들 극성기의 피크깊이의 합에 비례하는 것으로 나타났다. 또한, 방사선이 조사되면, 각각의 조사선량에 따라서 고분자의 화학적 구조변화가 발생하게 되며, 반응에 따라 시편 내부에서 열이 발생하므로 LDPE의 구조결합이 무질서하게 될 것이고 그 중간 비교적 체적이 큰 공극이 생기게 되면, 공극 주위의 결합쇄끼리의 간격이 좁아져 응집된 구조로 된다[9]. 1600, 2000 kGy 조사된 시편에서 유전율의 증가는 탄소의 이중결합이 나타나므로(그림1), 공극 내의 기체로 인해 유전율이 낮아지는 정도보다 공극 주변의 응집으로 인한 유전율의 증가가 전체적인 유전율에 더 큰 영향을 미치기 때문인 것으로 해석되어진다.

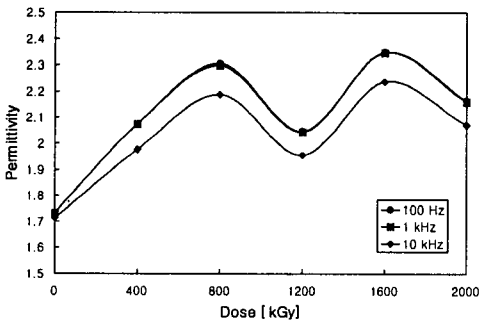

Fig. 3 Frequency dependency of permittivity of irradiated LDPE

그림4는 각 시편에 대하여 일정온도에서 각각의 방사선 조사에 따른 tanδ의 주파수 의존성을 조사한 결과이다. 주파수의 증가에 따라 tanδ는 대체적으로 증가하는 경향을 보였으며, 이것은 주파수의 증가에 따라서 시편 내부에서의 crack, 미소공극 등이 더 많이 존재하게 되어, 이내에서 방전에 의한 열손실이 발생하기 때문인 것으로 사료된다[9].

방사선 조사선량의 증가에 따라 tanδ는 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 이는 방사선 조사에 따라 생성된 극성기로 인해 순수한 폴리에틸렌의 쌍극자 분극이 증대하기 때문인 것으로 생각된다.

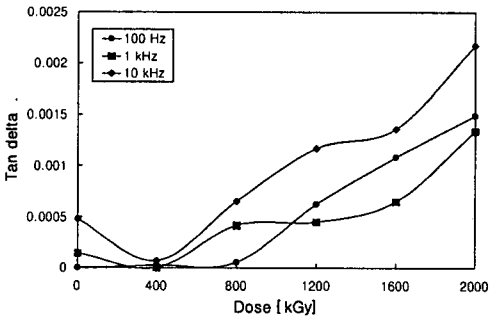

Fig. 4 Frequency dependency of tanδ of irradiated LDPE

4. 결 론

본 연구에서는 방사선이 조사된 LDPE의 기계적 특성인 연신율과 유전율 및 tanδ 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) LDPE에 저선량의 방사선 조사시 가교반응이 우세하며, 800 kGy 이상의 선량에서는 산화반응이 우세하였다.
2) 방사선 조사에 따른 LDPE의 연신율은, 방사선 조사선량의 증가에 따라서 감소하였다.
3) 방사선 조사된 LDPE의 유전율은 주파수 증가에

따라 감소하였으며, tanδ는 증가하였다.

4) 방사선 조사에 따른 LDPE의 유전율은 조사로 인한 화학적 구조의 변화에 의존하였으며, tanδ는 조사선량의 증가에 따라 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업지원을 받았기에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] Rex W. Gould *et al*, "Practical Aspects of Polymer Stabilisation", British Polymer Journal, Vol.16, 1984

[2] 박대희, "XLPE/EPDM의 유전특성과 그의 온도, 전계, 압력의존성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 3호, pp.248-253, 1999. 3.

[3] Annual book of ASTM standards, D 2765, 8.02, "Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics", 1992.

[4] D. L. Tabb *et al*, "Fourier Transform Infra-red Study of the Effects of Irradiation on Polyethylene", Journ. of Polym. Sci., Vol.13, pp.815-824, 1975.

[5] Radu Setnescu *et al*, "Chemiluminescence Study on the Oxidation of Several Polyloefins : Ⅱ.Chemiluminescence from γ-irradiated Poly mers", Polym. degrad. and stabi., Vol.61, pp.109-117, 1998.

[6] K. Y. Kim *et al*, "Radiation degradation on the fire retardant and tensile properties of CSPE containing inorganic additives", Proc. Intern. Confer. on Electr. Engg. 1999 (ICEE'99), Hong Kong, August 1999, Vol.3, pp.80-82, 1999.

[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] 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.

[9] 전춘생, "고분자 절연재료내의 Tree 성장과 유전손 특성에 미치는 초음파의 영향", 대한전기학회 논문지, 40권 12호, pp.1242-1251, 1991. 12.