

SI-93-08

방사선 열화에 따른 이축연신  
폴리프로필렌 필름의 유전특성

The Dielectric Properties of OPP film  
due to Irradiation Aging

오 세 원,\* 조 경 순,\*\* 김 용 주,\*\* 김 왕 곤,\* 홍 진 웅\*\*\*  
\*서울산업대학 \*\*충주산업대학 \*\*\*광운대학교

Oh Se Won,\* Cho Kyung Soon,\*\* Kim Yong Joo,\*\* Kim Wang Kon,\* Hong Jin Woong\*\*\*  
\*Seoul Nat'l Polytechnic Univ. \*\*Chungju Nat'l Univ. \*\*\*Kwangwoon Univ.

*Abstract* - In this research, we studied the variation of the dielectric loss absorption of the sample according with the change to <sup>60</sup>Co- $\gamma$ -ray irradiation dose of the influence of temperature and applied voltage. In order to investigate the effect of irradiation oriented polypropylene film, we have observed dissipation factor within the temperature range of 30~130 [°C] and voltage range of 100~250 [V]. As for the dependency of temperature by dissipation factor, the  $\alpha$ -peak which appears at high temperature increases accordingly to the increasement of irradiation dose which is contributed by the crystal region and moves towards the high temperature. The  $\beta$ -peak which appears at low temperature is originated from dipoles and molecular motions in the amorphous region. As for the dependency of voltage by  $\tan \delta$ , at low temperature the peak of the  $\tan \delta$  shifts accordingly to the increasement of irradiation dose towards the high temperature region.

I. 서 론

고분자 재료가 절연 및 유전체재료로 산업계에서 사용될 때 여러가지의 열화원인으로 사용도중 본질적인 성능이 낮아져 제특성을 발휘하지 못하는 경우가 빈번하다. 그러나 유기고분자 재료의 내방사선성에 대해서는 최근 급속하게

분자구조와 내방사선성에 대하여 연구 보고 되고 있다.

한편 열화가 발생하는 원인과 과정은 많이 있으나, 본 연구에서는 이들 열화 방법중 방사선 열화방법으로 <sup>60</sup>Co- $\gamma$ 선의 조사량을 변화시켜서 시료의 유전적 특성 ( $\tan \delta$ )의 변화를 조사하기 위해 온도의존성과 전압의존성으로 검토하여 유기고분자 재료가 방사선장과 같이 한층 엄한 환경에 노출되어 전기전자기기 및 산업분야에서 응용되어 사용할 경우, 전기적 특성중 시료내 carrier의 거동을 유전특성 방법으로 조사하기 위하여 절연파괴 전압도 높고, 주파수 특성도 우수한 이축연신 폴리프로필렌(이하 PP) 필름을 시료로 선택하여 온도 30 ~ 130 [°C], 전압 100, 200, 250 [V]범위에서 손실 발생기구를 검토하였다.

II. 사용 시료 및 실험장치

2-1. 사용시료

본 실험에 사용된 시료의 단량체는  $[-CH_2=CH-CH_3-]$ 와 같으며 화학적으로 같은 종류의 고분자라도 입체배위에 따라 다른 물리적, 화학적 그리고 전기적특성을 다르게 나타내고 있다.

PP는 전기전자 분야에서 뛰어난 유전특성을 이용 전력용콘덴서의 유전체로나 절연체재료로 널리 사용되고 고주파 영역의 우수한 성질로 통신용 전선의 피복재료등에도 사용되고 있다. 일반적으로 Isotactic Polypropylene은 파수 1160, 1000, 970 및 840 [cm<sup>-1</sup>]에서만 흡수 스펙트럼이 나타

나는것으로 보고하고 있는데, 사용시료에 대하여 적외선 스펙트럼을 분석한 결과 파수 1169, 999, 972 및 841 [cm<sup>-1</sup>]에서 흡수 스펙트럼이 나타나므로 Isotactic Polypropylene임을 확인하였다.

한편 최근에는 고분자 재료의 우수한 가공특성을 이용 전기적 특성을 향상시키기 위해 이축방향으로(machine direction :450 [%], transverse direction ; 800 [%])연신을 하여 유전재료로 사용하고 있다. 한편 시료 두께는 15[μm]이고 용점은 166.2[°C], 결정화도는 52.5[%]임을 확인하였다. 그리고 방사선 조사는 공기중에서 <sup>60</sup>Co-γ선(10,000 [Ci])을 선량을 2.1x 10<sup>4</sup> [rad/h]의 시간 변화로 흡수선량 2.5, 5.0 [Mrad]로 조사하여 시료를 제작하였다. 조사된 시료의 결정화도는 조사량 증가에따라 52[%]에서 59[%]로 증가함을 확인 하였다.

### 2-2. 실험장치

실험에 사용된 측정장치는 TETTEX Co. 제품으로 전극장치(Test cell Type 2914), 유전을 측정장치(Measuring Bridge Type 2809a)및 온도조절장치(Temperature Control Unit Type 2966)로 구성되었으며, 전극의 구성은 주전극의 직경 49.5 [mm] 및 가드링 겹 1.0 [mm]및 내경 51.5 [mm], 외경 71.5 [mm]인 가드링 전극으로 되어있는 test cell (Type 2914)를 이용하였으며 측정시 전극간의 압력은 1.5[N/cm<sup>2</sup>]으로 일정하게 한 후, 일정한 온도에서 일정시간을 유지한 다음 필요한 전압을 인가하여 유전특성의 측정값을 프린터(C, tan δ, f, V)로부터 출력을 얻으며 실험하였다. 측정장치의 블럭선도는 그림 1과 같다.

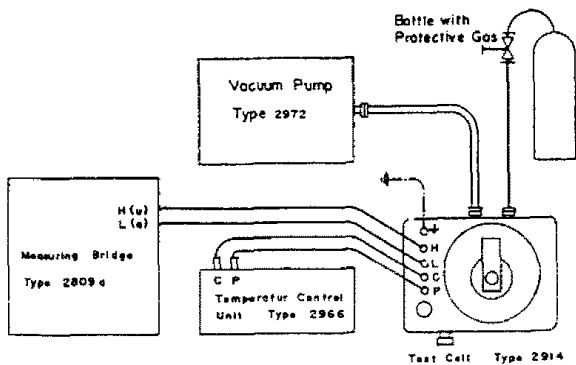


그림 1. 측정장치의 블럭선도

### III. 실험결과 및 검토

#### 3- 1. 유전특성의 온도의존성

그림 2는 미조사 시료의 유전특성중 유전정접(tan δ)의 온도의존성을 인가전압 파라미터로 도시한 것이다.

그림 3, 4는 <sup>60</sup>Co-γ선을 2.5, 5.0 [Mrad] 조사된 이축

연신 시료의 유전특성중 온도의존성을 조사하기 위하여 온도 30~130 [°C]범위에서 전압 100, 200, 250 [V]를 인가하여 얻은 tan δ 특성을 온도의 함수로 도시한 그림들이다.

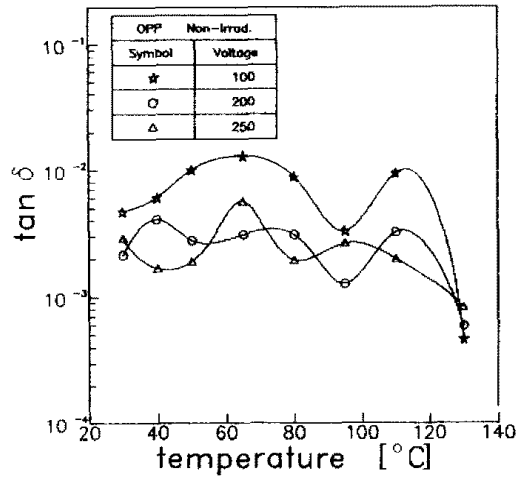


그림 2 미조사 시료의 온도의존성

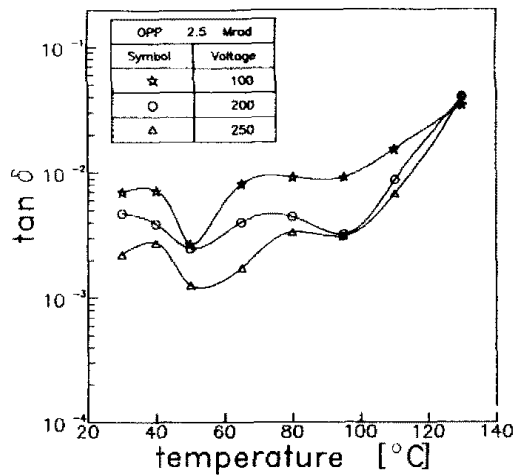


그림 3 2.5 [Mrad] 조사된 시료의 온도의존성

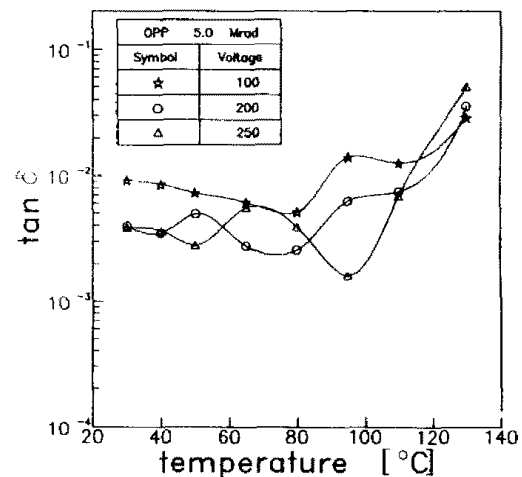


그림 4 5.0 [Mrad] 조사된 시료의 온도의존성

온도의존성 그림에서 고온에서 나타난 피크를  $\alpha$ 피크, 낮은 온도에서 나타난 것을  $\beta$ 피크라 칭한다. 그림 2에서  $\alpha$ 피크의 유전손실 진폭은 인가 전압이 높아짐에 따라 줄어드는 것을 알 수 있다. 또한 저온에서 나타나는  $\beta$ 피크도  $\alpha$ 피크와 같은 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서  $\alpha$ 피크는 약 110 [°C] 부근,  $\beta$ 피크는 60 [°C] 부근에서 나타났으며 각 피크의 크기는 일정하게 관측되었다. McCrum도 기계적 완화실험에서 시료를 열처리 하여 밀도의 변화를 강제로 유발시켜 연구한 결과  $\alpha$ 피크는 온도 110 ~ 130 [°C] 범위에서 결정질의 기여로 유전흡수 현상이 나타나는 것으로 보고하고 있다.

그림 2의 고온(110 [°C])에서 나타난  $\alpha$ 피크의 크기는 인가 전압의 증가에 따라  $\tan \delta$ 의 피크값은 줄어들고, 또한 약 60 [°C]에서 나타난  $\beta$ 피크도 같은 경향을 나타내고 있다. 이것은  $\tan \delta$ 의 전계의존성을 나타내는 특성식  $\tan \delta = \tan \delta_{pp} + \sigma/\omega\epsilon$  에서  $\tan \delta$ 의 온도의존성은 주로 식의 두 번째 항에 의해 지배되는데, 전압증가에 따라  $\tan \delta$ 의 감소는 전극에서 주입되는 전하량에 의해 유전율이 증가되기 때문으로 사료되며, 저온에서 나타나는  $\beta$ 피크도 같은 결과로 생각된다.

또한 그림 3, 4에서  $\alpha$ 피크는 조사선량의 증가에 따라 손실진폭은 매우 커지는데, 이것을 알아보기 위해 조사선량 증가에 따라 결정화도를 차등 열량계법(DSC), 적외선(IR) 분광법, X선 회절법(XRD)등을 이용하여 측정한 결과 결정질영역이 증가되는 것을 확인 하였다. 따라서  $\alpha$ 피크의 기원은 결정질의 기여로 확인되었다.

그리고 Takayanagi 등 여러 연구자들은  $\alpha$ 피크를 결정질 내의 주쇄와 측쇄의 기여로,  $\beta$ 피크는 비정질 영역에서 쌍극자 및 이온등의 기여로 나타난다고 보고하고 있다. 본 실험에서도 미조사 시료보다 방사선 조사량의 증가에 따라 같은 조건에서의  $\alpha$ 피크는 커지고 고온영역에서 원시료의 경우  $\tan \delta$ 는 감소 하였으나 방사선이 조사된 시료는 조사량 증가에 따라 커지고  $\beta$ 피크는 약간 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 특히 미조사 시료의 고온 영역  $\tan \delta$  특성은 감소 했으나 조사량 증가에 따라 급하게 증가되는 것도 부분적으로 끊겨진 주쇄가 방사선 조사에 의하여 일부 가교되어 결정도가 증가되기 때문으로 사료된다.

그림 5, 6, 7은 온도 30~130 [°C] 범위에서 같은 전압하에서 조사량을 0에서 5.0 [Mrad]로 증가시켰을 때  $\tan \delta$ 의 온도특성으로 고온에서 나타나는  $\alpha$ 피크는 방사선 조사량의 증가에 따라 증가하고 피크의 진폭도 매우 커진다. 그리고 피크가 나타나는 온도는 110 [°C]에서 130 [°C] 고온

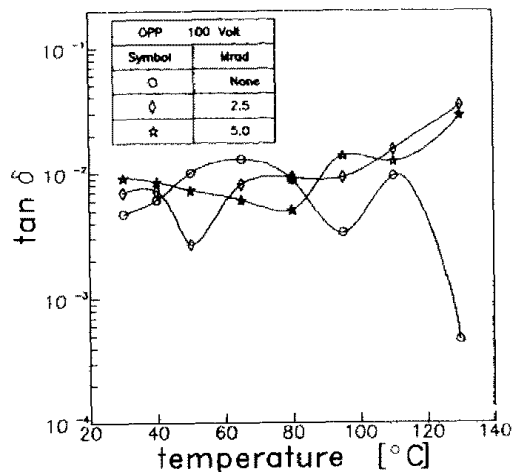


그림5 100 [V] 인가시의 유전특성

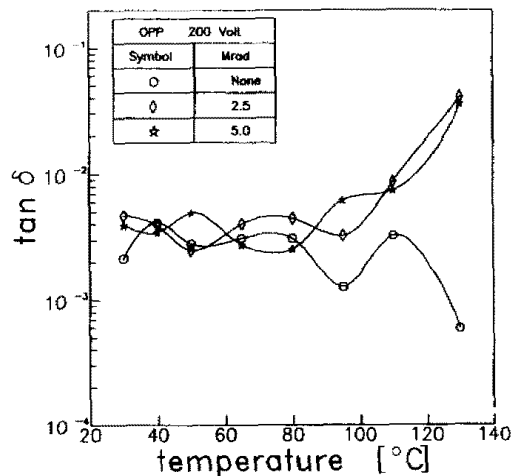


그림6 200 [V] 인가시의 유전특성

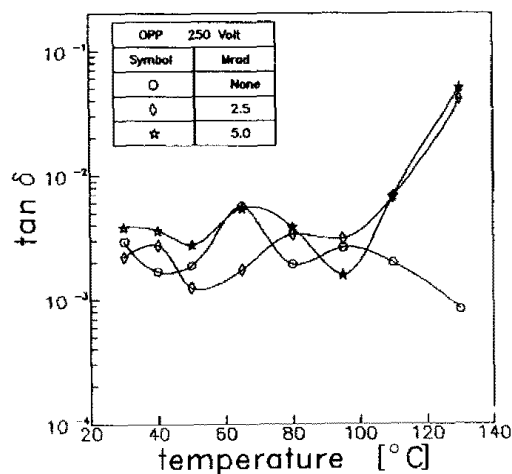


그림7 250 [V] 인가시의 유전특성

측으로 이동함을 확인할 수 있다. 그러나 낮은 온도에서 나타나는  $\beta$ 피크의 진폭은 줄어들면서 유전흡수현상을 나타내는 것을 알 수 있다.

이상의 실험 결과로부터  $\alpha$ 피크의 기원은 결정질에서 나타나는 것으로 조사선량의 증가에 따라 시료의 결정영역이 증가됨으로 인하여 피크의 값도 커진다. 또한 최대온도  $T_m$ 이 고온 측으로 이동하는 것은 방사선 조사로 인하여 결정질이 증가되어 주쇄나 측쇄가 인가전압에 의하여 공명 흡수되기 위해서는 이들 영역이 연화되어야 하기때문에 결정도가 높을수록 연화점은 높은 온도로 이동되어야만 한다.

$\beta$ 피크의 유전정점은 비정질영역에서 쌍극자등의 기여로 나타난다. 따라서 결정도가 높아지면 상대적으로 비정질 영역은 줄어든다. 그런데 시료제작시 공기중에서 방사선 조사로 인하여  $CH_2$ 기가 생성되기 쉽고 또한 산소와 결합, 비정질영역내 산화기(Deroxide radical)가 생성되어, 많은 부분이 산화 붕괴로 인하여 카보닐기(C=O기)등 극성기가 나타나는것을 IR도의 파수 2250~1500  $[cm^{-1}]$ 에서 확인 하였다.

### 3-2 유전특성의 전압의존성

그림 8은 미조사 시료의 유전정점( $\tan \delta$ )의 전압의존특성을 측정 온도 파라미터로 도시한 그림이다.

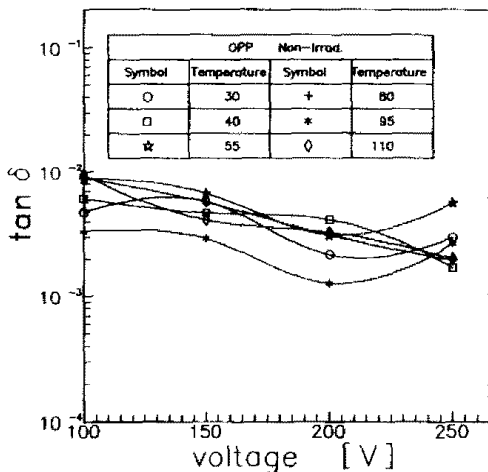


그림 8 미조사 시료의 전압의존성

그림 9, 10은 방사선 조사량에 따라  $\tan \delta$ 의 전압 의존성을 온도 30~110  $[^{\circ}C]$ 에서 유전특성을 연구한 것으로 조사선량이 2.5에서 5  $[Mrad]$ 로 증가함에 따라  $\tan \delta$ 의 크기는 미조사 시료 보다 증가된 것을 확인할 수 있다.

그림 8에서 미조사의 경우 유전정점  $\tan \delta$ 는 측정온도가 유리전이온도 부근인 경우 측정전압 150  $[V]$ 에서 유전 흡수는 나타나지만, 피크의 크기는 매우 작게 나타난다. 한편 방사선 조사량이 증가한 그림 9, 10에서 온도 30  $[^{\circ}C]$ 의  $\tan \delta$  값은 적어지면서 높은 전압에서 피크가 나타난다. 그런데 온도 110  $[^{\circ}C]$ 의 경우 미조사 시료(그림 8)에서는 전압

증가시 유전정점은  $10^{-2}$ 에서  $10^{-3}$ 으로 감소하는데 비하여 조사된 시료(그림 9, 10)에서 유전정점은  $10^{-2}$ 정도로 인가전압이 증가함에 따라 약간 감소하나 거의 분산이 없이 일정함을 확인할 수 있다. 이 같은 현상은 미조사의 경우 측정온도 30  $[^{\circ}C]$ 는 시료의 유리전이온도 부근이므로 물성의 변화가 내부에 존재하는 주쇄 및 측쇄의 분자 운동의 기여로 낮은 전압에서 유전정점의 피크가 나타날 것으로 사료된다.

그림 9, 10에서 방사선량의 증가에 따라 나타나는 유전 특성은 미조사의 경우와 다르게 높은 온도 110  $[^{\circ}C]$ 에서 매우 큰 손실을 나타나면서 거의 일정한 크기를 갖는데, 이것은 결정도의 증가로 인하여 전기적으로는 안정됐으나 결정질의 기여이므로 유전손실이 크게 되기 때문으로 사료된다. 미조사 시료의 경우 110  $[^{\circ}C]$ 에서의 유전정점은 전압증가에 따라  $10^{-2}$ 에서  $10^{-3}$ 으로 감소하였다.

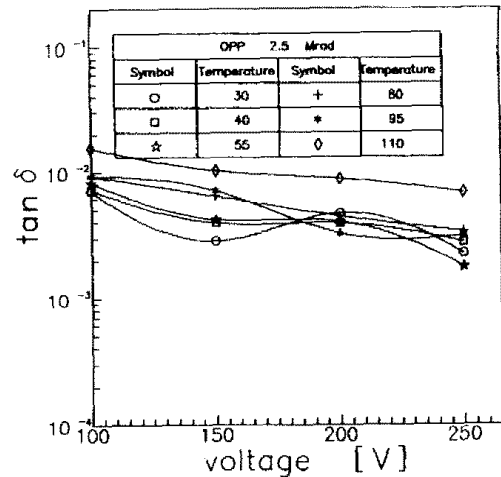


그림9 2.5  $[Mrad]$  조사된 시료의 전압의존성

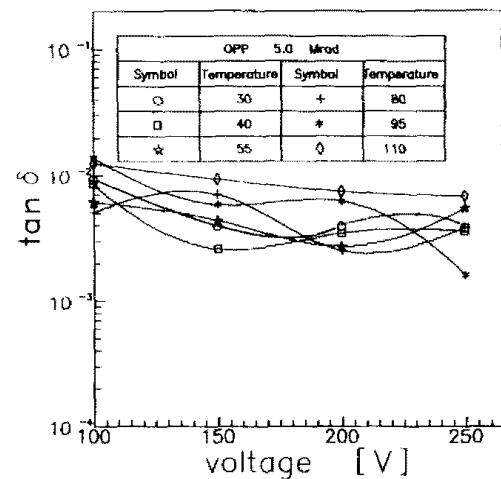


그림10 5.0  $[Mrad]$  조사된 시료의 전압의존성

그림 11은 측정온도 30 [°C]에서 측정 전압 의존성을 방사선 조사량 파라미터로 유전특성을 도시한 것이다.

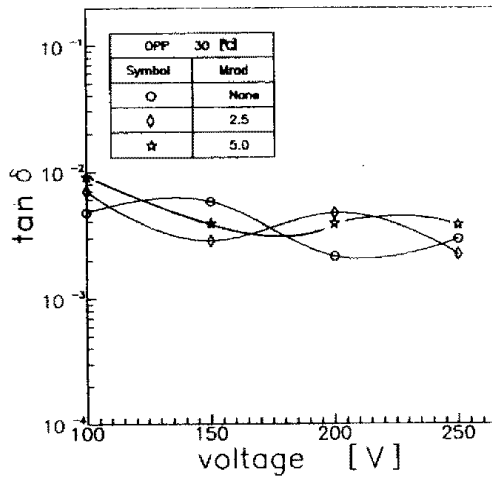


그림 11 온도 30 [°C] 에서 유전특성

그리고 그림 12는 온도 130 [°C]에서 조사량 변화에 따른 유전특성을 알아보기 위한 것으로 조사선량이 증가함에 따라 유전정점의 크기는 증가함을 알수있다.

그림 11에서 유전특성은 조사량 증가에 따라 손실의 크기는 줄어들면서 고전계 측으로 이동한다. 이것은 시료의 측정온도가 유리전이온도 부근이므로 비정질 영역의 분자

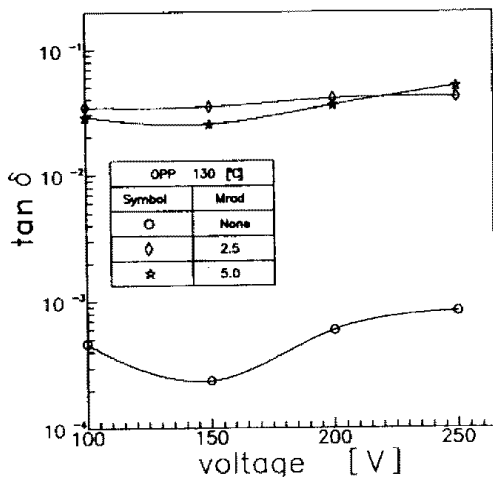


그림 12 온도 130 [°C] 에서 유전특성

운동과 쌍극자등이 기여하여 유전손실로 되기 때문에 방사선 조사량 증가로 시료의 비정질 영역이 감소되므로 따라서 손실의 크기는 감소되지만 손실에 기여하기 위해서는 물성의 변화로 높은 전계에너지를 필요로 하므로 전압이 높아진다. 그림 12에서 측정온도가 130 [°C]로 된 경우 측정온도가 높아지면 유전손실의 크기는 증가하는데 미조사와 방사선 조사된 시료에서 큰 차이가 나타난다.

측정온도 130 [°C]에서 유전정점의 전압의존성으로 미조

사 시료의 유전특성(그림 11)과 방사선 조사된 시료의 유전특성이 다르게 나타나고 있다. 측정온도가 130 [°C]로 되면 미조사 시료와 조사된 시료에서 유전정점의 크기는 약 15 배 정도 크게 나타나는데, 이것은 측정 온도가 130 [°C]로 되면 시료의 결정질 일부가 연화되기 시작하므로 인가된 전계에 의해 큰 유전손실에 기여하기 때문으로 사료된다. 한편 방사선 조사된 시료는 결정도가 매우 높아지고 또한 산화, 붕괴등으로 생성된 많은 캐리어들이 인가 전압에 의해 유전 특성에 기여하며, 동시에 방사선 조사시 시료 내부에 많은 결함(defect)이 발생하여 도전율이 증가되기 때문에 미조사 시료보다 매우 큰 에너지 손실이 나타나는 것으로 사료된다.

#### IV. 결론

방사선으로 노화시킨 이축연신 폴리프로필렌 박막의 유전특성을 온도 30~130 [°C], 전압 100~250 [V]범위에서 연구한 결과 tan δ의 온도의존성에 있어 고온 영역에서 나타난 α 피크의 기원은 결정질의 기여로 방사선 조사량의 증가에 따라 커지고 고온으로 이동함을 확인하였고, 저온 영역에서 나타난 β 피크는 비정질 영역에서 쌍극자 및 분자의 운동의 기여로 사료된다. 시료의 결정화도는 조사량 증가에 따라 커짐을 확인 하였다.

#### REFERENCES

1. J. H. Karfman, A. J. Heegar, E.T. Mele, R. Kaner, A. G. Mac Diarmid, "Int. Conference on Physics and Chemistry of conducting Polymers", Les Arcs, France, Dec., 1982.
2. Fred W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", Inter. Sci. Pub., John Wiley and Sons, New York, pp 141 - 1884, 1980.
3. Y. Imuishi et al ; "Electrical Conduction of Polymers", Jap. J. Appl. Phys, 49, 3, pp 212 - 227, 1980.
4. Jin-Woong Hong et al; Negative Resistance and Oscillation Phenomena in Oriented Polyethylene, IEEE(EIDP), 1990 Annual Report, pp 152 - 158, 1990.
5. 高木謙行,佐木平三 ; "ホ`リフ`ロヒ`レン樹脂" 日刊工業新聞社, pp 11 - 94, 1980.
6. N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams ; "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", John Wiley and Sons, pp 287 - 377, 1984.