

저밀도 폴리에틸렌 박막의 전기적 특성에 미치는 전자선의 영향

The Effect of Electron Beam Irradiation on the Electrical Characteristics of Low Density Polyethylene film (I)

조 돈찬, 신 종열, 차 광훈, 이 수원*, 홍 진웅
 Don-Chan Cho, Jong-Yeol Shin, Kwang-Hoon Cha, Soo-Won Lee*, Jin-Woong Hong

광운대학교 전기공학과
 Dept. of Electrical Engin., KwangWoon Univ.
 * : 국립철도전문대학 전기제어과
 * : Dept. of Electrical Control, Nat'l Railroad College

Abstract

It is considered that the effect of radiation aging, such as electron beam due to the ultra-high voltage for transmission, on the physical properties and electrical characteristics of electrical insulating materials.

Low-density polyethylene(thickness 100[μ m]) is selected as an experimental specimen. Fourier transform infra-red spectrum, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy is used so as to analysis the physical properties, the morphological changes and the crystallinity of LDPE.

And it is made an experiments of dielectric characteristics in the temperature range of 20[$^{\circ}$ C]~120[$^{\circ}$ C], in the frequency range of 30[Hz]~ 1.5×10^5 [Hz] and in the applied voltage range of 300[mV]~1500[mV].

I. 서 론

최근의 통계에 의하면, 재료를 금속재료, 합성재료 및 천연재료로 분류할 때 1985년에는 이들재료의 소비구성비가 각각 38[%], 54[%], 8[%]에서 2000년에는 각각 19[%], 78[%], 3[%]가 될 것으로 추정하고 있으며, 합성재료 중에서 대표적인 것이 고분자 재료라고 할 수 있다.

저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene ; 이하 LDPE)은 높은 저항율을 갖고 있으며 고주파 유전 손실이 작기 때문에 고주파용 성형 절연물, 전선과 케이블에서부터 고주파용 통신 케이블에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있고, 앞으로 초고압 송전선로용 케이블 절연재료나 초고주파수용 절연재료에 적합한 물질로 개발 될 수 있을 것으로 전망된다.

그러나 절연재료가 현장에서 사용될 경우 과부하나 주위의 영향으로 고체구조의 변화가 발생되므로 인해 제특성을 유지 및 발휘하지 못하여 사용 중 고장의 원인이 되고 있다.

II. 실험시료 제작 및 실험 방법

실험시료는 저밀도 폴리에틸렌(시료의 두께 100[μ m])을 선택 하였으며 원시료에 전자선 가속기(삼성 중공업)를 이용하여 전자선 조사량에 따라 전자선을 조사하여 미조사 원시료와 전자선 조사된 시료를 제작하였다.

Table 2-1. The classification of specimen due to the dose of electron beam

구분	인가전류 [mA]	인가속도 [m/min]	반복 회수	조사량 [Mrad]
NO. 1	Virgin specimen			
NO. 2	5	7	1	1
NO. 3	10			2
NO. 4		4		
NO. 5		3.5	2	8
NO. 6			4	16

전자선 조사량은 다음의 식을 이용하여 산출하였다.

$$D = k \frac{I}{v} \quad [\text{Mrad}]$$

실험에 사용된 측정장치의 개략도는 그림 2-1과 같으며, 유전 정접 측정장치(Electro Scientific Industries, Inc. Video Bridge 2150)와 온도조절 장치를 내장한 오븐(ANDO TO-9B)를 이용 하였다.

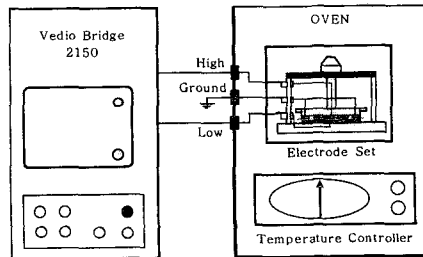


Fig 2-1. The schematic drawing of experimental device for the measuring dielectric characteristics

그리고 전극은 상부전극으로 주전극 38[mmΦ]과 가드링 전극 (내경 40[mmΦ], 외경 80[mmΦ])과 하부전극 80[mmΦ]으로 구성 되어 있으며 그림 2-2와 같다.

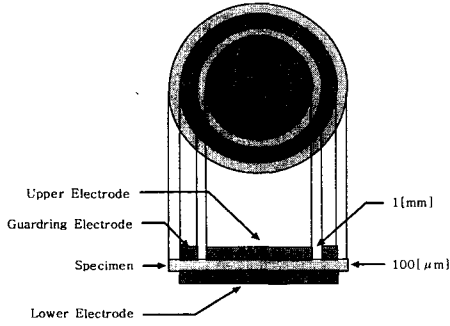


Fig 2-2. The configuration of electrode

III. 실험결과 및 고찰

1. 물성 분석

실험시료의 분자구조 및 물성을 분석하기 위하여 FT-IR을 이용하였으며, 각 시료에 대한 FT-IR spectrum을 그림 3-1에 나타내었다.

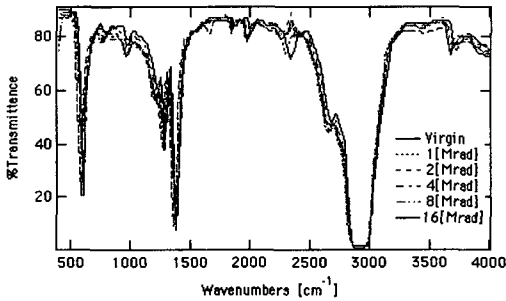


Fig. 3-1. FT-IR spectra of specimen

파수 720[cm⁻¹], 1463[cm⁻¹]에서 확인된 강한 흡수는 methyl 기(CH₂)에 의해 나타나는 것으로 생각된다. 그리고 파수 1715[cm⁻¹]에서 나타나는 것으로 보고되어 있는 잔류 Carbonyl 기(C=O)는 나타나지 않는 것으로 보아 잔류 Carbonyl 기의 함량은 고려의 대상이 되지 못하는 것으로 생각된다. 이러한 methyl 기나 잔류 Carbonyl 기 등의 극성기는 공기 중에서 LDPE를 제작하거나 가공하는 과정에서 발생될 수 있으며, 본 연구에서와 같이 공기 중에서의 전자선 조사 등에 의해서도 불순 구조로 포함될 수 있다. 파수 1303[cm⁻¹]에서의 피크가 전자선 조사량의 변화에 따라 흡수의 크기가 변화되는 것을 확인할 수 있다.

2. 유전특성

절연체재료에 대한 유전정점의 주파수 및 온도 의존성에 대한 연구는 절연체재료의 절연성을 평가하는 비파괴 검사의 한가지 방법으로 전도기구의 해석에 유용한 정보를 제공해 준다.

본 연구에서는 전자선 조사에 의해 발생된 LDPE의 물성 구조 변화가 전기전도 기구에 주는 영향을 고찰하기 위하여 주파수 범위 30[Hz]~1×10⁶[Hz], 온도 범위 실온~120[°C], 인가전압 범위 300[mV]~1500[mV]에서 미조사된 100[μm] LDPE 원시료와 전자선 조사된 100[μm] LDPE 시료에 대해 유전정점의 주파수 의존성 및 온도 의존성에 대하여 고찰하였다.

그림 3-2는 인가전압 750[mV], 온도 35[°C]에서 제작된 각 실험시료들의 유전정점의 주파수 의존성을 나타낸 그림이다.

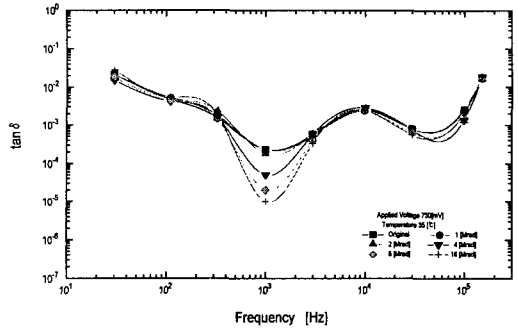


Fig. 3-2. Frequency dependence of dielectric characteristics in the applied voltage 750[mV], at 35[°C]

저주파수 영역에서 나타나는 피크를 β피크, 고주파수 영역에서 나타나는 α피크를 피크라고 칭하기로 한다. 주파수 10²[Hz]~3×10²[Hz]에서 약한 β피크를 확인할 수 있으며 1×10⁴[Hz]에서 넓은 폭의 α피크를 볼 수 있다. 저주파수 영역의 β피크는 시료인 LDPE의 구조 중의 Side-branch의 기여에 따른 피크로 생각되며, 일반적으로 결정화도가 낮으면 물질 구조 내에 Side-branch의 양이 많아지고 Side-branch의 양이 많으면 유전정점의 피크는 커지며 유전정점도 크게 나타나서 절연성을 저하시키는 것으로 보고되고 있다. 또한 원래 LDPE는 무극성 재료이므로 유전특성에 기여하는 부분은 주쇄에 붙은 잔류 Carbonyl 기나 methyl 기(CH₂) 등의 Side-branch의 기여로 보고되고 있는데, 공기 중에서 시료 제작 및 전자선을 조사했기 때문에 잔류 Carbonyl 기나 methyl 기(CH₂) 등이 작용하므로써 저주파수 영역에서의 피크가 나타나며, 온도가 저온 영역이므로 약한 피크가 확인되는 것으로 생각된다. 그러나 FT-IR을 통한 물성 분석에서 확인된 바와 같이 잔류 Carbonyl 기 등의 극성기는 그다지 강하게 관측되지 않는 것으로 보아 methyl 기에 의한 Side-branch와 쌍극자 등의 공동 기여에 의한 피크로 압축하여 고려해 볼 수 있을 것으로 생각된다.

또한 고주파수 영역에서의 α피크는 결정성분에 따른 기여에 의해 나타나는 것으로 생각되며 결정과 비정질 계면의 기여에 의해 피크의 폭이 넓게 분포되는 것으로 생각된다.

그림 3-3은 인가전압 750[mV], 온도 50[°C]에서 제작된 각 실험시료들의 유전정점의 주파수 의존성을 나타낸 그림이다.

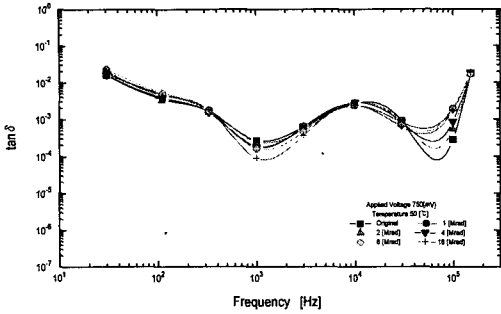


Fig. 3-3. Frequency dependence of dielectric characteristics in the applied voltage 750[mV], at 50[°C]

저주파수 영역에서의 주파수 의존성은 온도 35[°C]인 경우와 유사한 경향을 나타내며 주파수 1×10^3 [Hz] 영역에서의 유전정접의 크기가 커진 것을 확인할 수 있다. 또한 고주파수 영역에서도 주파수 3×10^5 [Hz] 이상이 되면 전자선 조사량이 1[Mrad], 8[Mrad], 16[Mrad]인 시료가 나머지 시료들에 비해 유전정접이 크게 나타나는데 전자선 조사량이 1[Mrad]인 시료는 결정성이 높아 결정에 의한 기여가 다른 시료에 비해 넓게 분포하기 때문으로 생각되며, 전자선 조사량이 8[Mrad], 16[Mrad]인 시료는 높은 전자선 조사 에너지에 의해 발생된 분자구조의 결합으로 인해 유전정접이 크게 나타나는 것으로 생각된다.

그림 3-4는 인가전압 750[mV], 온도 80[°C]에서 제작된 각 실험시료들의 유전정접의 주파수 의존성을 나타낸 그림이다.

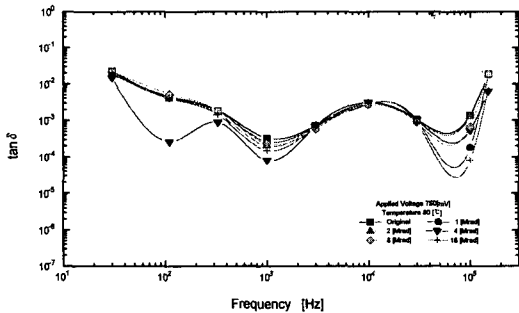


Fig. 3-4. Frequency dependence of dielectric characteristics in the applied voltage 750[mV], at 80[°C]

저주파수 영역에서는 전자선 조사량이 4[Mrad]인 시료의 유전 특성이 다른 시료에 비해 우수하게 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 고주파수 영역에서는 약 1×10^4 [Hz]에서 결정의 기여에 의한 α 피크를 볼 수 있다.

저주파수 영역에서 전자선 조사량 4[Mrad]인 시료는 DSC를 통한 분석에서 고찰해 본 바와 같이 결정의 용점이 다른 시료에 비해 낮으므로 저주파수 영역에서도 뚜렷한 β 피크를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 고주파수 영역에서는 저온에서와는 달리 전자선 조사량 1[Mrad], 16[Mrad]인 시료의 유전특성이 우수하게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 전자선 조사량 1[Mrad]인 시료의 경우는 물성 분석에서 이미 확인된 바와

같이 결정성이 가장 높으므로 결정의 용점에 가까워질수록 결정성의 변화가 다른 시료에 비해 월등히 크게 나타나기 때문으로 생각되며 전자선 조사량 16[Mrad]인 시료의 경우는 결정과 비정질 계면에 의한 기여가 상대적으로 작아져 유전정접의 크기가 작게 나타나는 것으로 생각된다.

그림 3-5는 인가전압 750[mV], 온도 100[°C]에서 제작된 각 실험시료들의 유전정접의 주파수 의존성을 나타낸 그림이다.

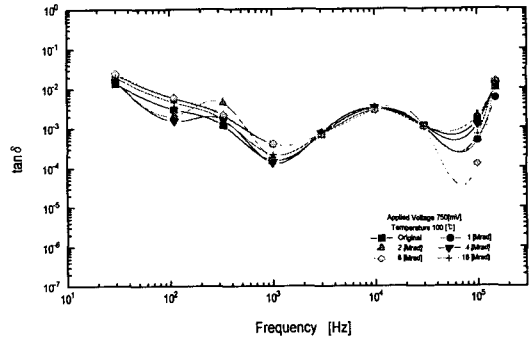


Fig. 3-5. Frequency dependence of dielectric characteristics in the applied voltage 750[mV], at 100[°C]

저주파수 영역에서는 온도 80[°C]인 경우와 같이 전자선 조사량 4[Mrad]인 시료가 약 3×10^2 [Hz]에서 피크를 나타내며 이와 더불어 전자선 조사량 2[Mrad]인 시료도 같은 주파수 영역에서 뚜렷한 β 피크를 나타내고 있으며 고주파수 영역에서는 1×10^4 [Hz]에서 결정과 비정질간의 계면에 의해 폭넓은 α 피크를 확인할 수 있다.

그림 3-6은 인가전압 750[mV], 온도 120[°C]에서 제작된 각 실험시료들의 유전정접의 주파수 의존성을 나타낸 그림이다.

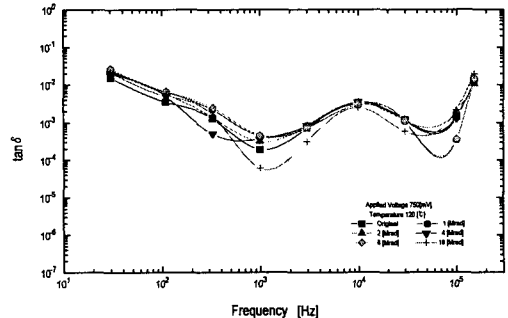


Fig. 3-6. Frequency dependence of dielectric characteristics in the applied voltage 750[mV], at 120[°C]

실험시료로 선택된 두께 100[μ m] LDPE의 결정 용점은 약 110[°C] 부근으로 실험온도가 120[°C]로 되면 이미 시료로 선택된 LDPE는 결정이 용해되어 결정을 이루고 있던 부분들이 Vibration 운동이나 Reorientation 운동을 하므로써 유전특성에 기여하는 것으로 생각된다.

인가전압 1500[mV]인 경우에 온도 35[°C], 65[°C], 120[°C]일 때, 각 실험시료들의 유전특성의 주파수 의존성을 각각 그림 3-7, 그림 3-8, 그림 3-9에 나타내었다.

인가전압이 높아지면서 저주파수 영역에서는 전자선 조사된 LDPE의 유전정점의 크기가 미조사된 LDPE의 유전정점의 크기보다 커진 것을 볼 수 있으며, 결정의 기여에 의한 고주파수 영역에서의 α 피크는 변화없이 동일한 경향을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다.

저주파수 영역에서의 전자선 조사에 따른 유전정점의 상승은 실험시료의 비정질 영역에서 쌍극자 분극의 기여가 강하게 나타나기 때문으로 생각되며, 저주파수 영역에서의 β 피크가 나타나는 주파수도 점차 고주파수 영역으로 이동되어 나타나는 것을 확인할 수 있다.

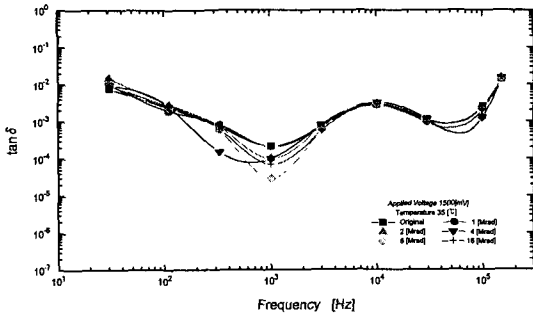


Fig. 3-7. Frequency dependence of dielectric characteristics in the applied voltage 1500[mV], at 35[°C]

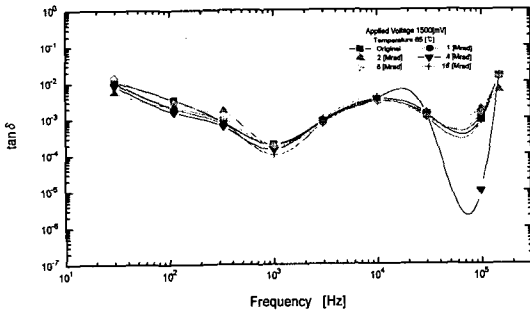


Fig. 3-8. Frequency dependence of dielectric characteristics in the applied voltage 1500[mV], at 65[°C]

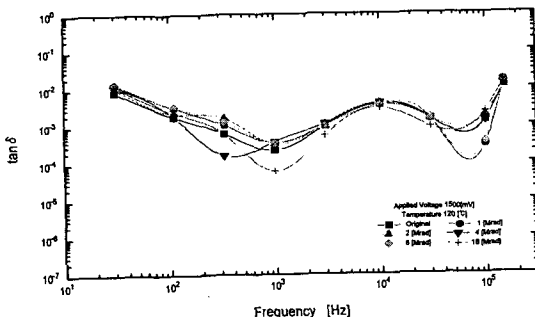


Fig. 3-9. Frequency dependence of dielectric characteristics in the applied voltage 1500[mV], at 120[°C]

IV. 결론

저밀도 폴리에틸렌 시료에 대하여 방사선의 일종인 전자선 조사에 따른 물성 및 전기적 특성의 변화를 연구하기 위하여 두께 100[μ m]인 저밀도 폴리에틸렌 원시료와 전자선 조사량 1[Mrad], 2[Mrad], 4[Mrad], 8[Mrad] 및 16[Mrad]인 시료에 대해 물성분석 및 전기적 특성 실험으로 유전특성 실험을 하였으며, 그 실험 결과는 다음과 같다.

시료의 고체 구조 변화를 조사하기 위한 물성분석으로 FT-IR spectrum으로부터 methyl 기 (CH_2)에 의한 파수 720[cm^{-1}], 1463[cm^{-1}]에서 강한 흡수를 볼 수 있으며, 잔류 Carbonyl 기($\text{C}=\text{O}$)의 영향은 거의 없음을 확인하였다. 또한 전자선 조사에 의해 파수 1820[cm^{-1}]에서의 피크가 사라짐을 알 수 있었고, 전자선 조사량의 증가에 따라 비정질의 기여에 의해 나타나는 파수 1300[cm^{-1}]에서의 흡수 피크가 커지는 것을 확인하였다.

시료의 전기적 특성을 연구하기 위한 유전특성 실험결과로 $1 \times 10^2[\text{Hz}] \sim 3 \times 10^2[\text{Hz}]$ 의 저주파수 영역에서 Side-branch와 쌍극자의 기여에 의해 나타나는 것으로 생각되는 β 피크는 실험온도가 결정용점에 근접할수록 뚜렷하게 나타나며, $1 \times 10^4[\text{Hz}]$ 부근의 고주파수 영역에서 결정의 기여에 의해 나타나는 것으로 생각되는 α 피크는 결정과 비정질 계면의 기여에 의해 피크의 폭이 넓게 분포되며 전자선 조사와 관계없이 거의 일정하게 나타남을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] A. R. Blythe ; Electrical Properties of Polymers, Cambridge Uni. Press, New York, pp. 88-140 (1982)
- [2] 家田 正之 ; 高分子の電氣物性とその應用, 日本電氣學會, pp. 27-52 (1972)
- [3] K. Yahagi ; Dielectric Properties and Morphology in Polyethylene, IEEE. Trans. on Elect. Insul., EI-15., 3, pp. 241~250 (1980)
- [4] 坂木 良憲 ; 實務者のための電子線加工, 高分子刊行會, pp. 39-120 (1989)
- [5] F. W. Billmeyer ; Textbook of Polymer Science, Inter. Sci. Pub., John Wiley and Son, New York, pp. 141~184 (1980)
- [6] D. I. Bower, W.F. Madams ; The Vibrational Spectroscopy of Polymers, CAMBRIDGE UNIV. Press, New York, pp. 200~203 (1989)
- [7] M. Kawahigashi, Y. Miyashita and H. Kato ; The Importance of Mophology on Electrical Strength of LDPE/XLPE Insulators, IEEE ANNUAL REPORT, pp. 561~566 (1992)