

방사선 열화에 따른 PEEK의 유전특성과 동적 기계적 특성

김기엽, 강현구, 류부형*, 이 청**, 임기조**

한국원자력연구소, 동국대학교 안전공학과*, 충북대학교 전기공학과**

Dielectric Analysis and Dynamic Mechanical Analysis of Radiation Degradation of PEEK

Ki-Yup Kim, Hyun-Koo Kang, Boo-Hyung Ryu*, Chung Lee**, and Kee-Joe Lim**

KAERI, Dongkuk Univ.*, Chungbuk National Univ.**

Abstract

Radiation degradation of Poly(ether ether ketone) (PEEK) has been studied by dielectric analysis and dynamic mechanical analysis. It has been observed that dielectric properties are influenced by radiation degradation of PEEK. For radiation degradation of PEEK, dynamic mechanical properties were insensible.

Key Words : PEEK, Radiation, Dielectric analysis, Dynamic mechanical analysis

1. 서 론

전력계통 및 전력기기의 대용량화에 따라 전력 케이블과 기기의 절연체로 유기 고분자 소재가 주로 사용되는 추세이나, 유기 고분자 소재는 방사선에 대해 취약한 단점을 가져 이로 인한 각종 기기의 오동작이나 절연성능의 저하는 실로 심각한 문제라고 할 수 있다. 특히 원자력 발전소와 같은 방사선 장내에서 사용되어지는 케이블의 절연 및 피복재료는 정상운전상태 뿐만 아니라 화재와 같은 사고 상황에서 방사선 피폭에 의한 오염 및 부식을 방지하기 위하여, 할로겐 계통의 첨가물을 지니고 있는 고분자 재료의 사용이 제한된다. 또 기존의 원전 계열에서 사용하고 있는 케이블 재료에 비하여, 경량화 및 치수의 소형화 등을 목적으로 Poly(ether ether ketone) (이하 PEEK), ATH (aluminium tri-hydroxide)를 첨가한 EVA copolymer 등으로 절연체 및 피복재료로 도입하고 있는 실정이다. 특히 PEEK는 반결정성 방향족 고분자로 우수한 기계적 특성 및 내열성 등을 지니는 엔지니어링 고분자 재료로 널리 알려져 있다.

또한 케이블 절연체에 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 절연 저항과 같이 절연열화평가의 중요한 요소로 사용되어지고 있으며, 절연체재료에 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]. 또 고분자에 있어서 유전적 성질(유전완화)과 역학적 성질(역학적 완화)의 기구해석은 동일하게 취급하고 있다[3].

따라서 본 연구에서는 케이블 절연체로 사용되는 PEEK의 방사선 열화에 따른 유전특성과 동적 기계적 특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제작

본 시험에 사용한 시편은 Victrex plc사의 중간 등급 점도(medium viscosity grade 450G)의 PEEK 필름(두께: 0.3 mm)을 사용하였다. 필름형태의 시편은 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co^{60} γ -ray 선원을 사용하여 실온, 대기 중에서 5 kGy/hr의 선량율로 각각 200, 400, 600, 1000 kGy의 선량으로 조사하였다. 조사된 필름형상의 시편으로 각각의 측정에 적합하게 가공하여 사용하였다.

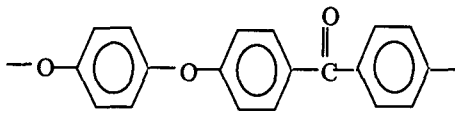


그림 1. PEEK의 반복단위.

2.2 측정

2.2.1 유전특성의 측정

방사선이 조사된 PEEK 시편의 유전특성의 측정은 유전측정장치 (TA instruments사, Type 2970)을 이용하였다. 두 금(gold) 전극 사이에 두께 0.2 mm의 시편을 장착하고, 100 Hz 주파수의 교류 1 V의 정현파 전압을 인가, 교류전계를 생성시켜 시편을 분극시키고, 이로 인해 나타나는 전압과 전류의 위상각 차이를 이용하여 유전율과 유전손실을 측정하여, $\tan \delta$ 를 구하였다. 상부전극은 가드, 링의 형상을 하고 있으며, 하부전극은 시편의 온도를 감지하기 위한 RTD (resistance temperature detector)를 내장하고 있다. 시편은 양 전극 사이에 300N의 압력으로 고정시켰으며, 질소가스 순환 후 2°C/min의 승온속도로 -50~300°C의 범위에서 측정하였다.

2.2.2 동적 기계적 특성 측정

방사선이 조사된 PEEK 시편의 동적 기계적 특성의 측정은 Dynamic Mechanical Analyzer (TA instruments사, Type 2980)을 이용하였다. 시편의 형상은 25.00×5.00×0.30 mm의 직육면체로 하였으며, tension film clamp에 장착하여 50 μ m의 진폭으로 주파수 1 Hz로 인장-수축하중을 반복적으로 인가하면서 저장탄성을, 손실탄성을, 기계적 $\tan \delta$ 를 측정하였다. 측정 분위기는 공기 중에서 하였으며, 측정온도는 -50~300°C의 범위에서 3°C/min의 승온속도로 하였다.

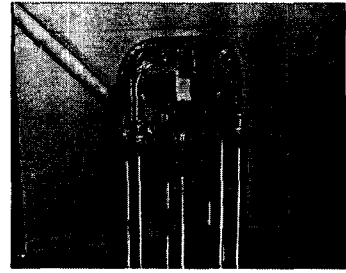


그림 2. 동적 기계적 특성 측정 장치.

3. 결과 및 고찰

3.1 유전특성

방사선 열화에 따른 PEEK의 온도에 대한 유전완화 결과를 그림 3~5에 나타내었다. 완화현상이 나타나기 이전까지 온도 범위에서 유전율은 거의 일정하게 나타났다. PEEK의 유리전이온도는 약 160°C 정도이며, 유전특성 측정에서는 약 150°C 부근에서 상변화에 의한 유전완화가 발생하기 시작하여, 약 160°C 부근에서 유전율, 유전손실계수, $\tan \delta$ 가 급격하게 증가하였다. 160°C 이상에서의 유전손실계수, $\tan \delta$ 의 일시적인 감소는 아몰퍼스 필름의 급격한 결정화로 기인한 것으로 생각된다 [4]. 유전손실계수와 $\tan \delta$ 의 온도의존성에서는 250°C 이상의 고온 영역에서 두 번째 피크가 나타나는데, 이것은 PEEK 시료의 결정화로 인해 더 높은 온도에서 완화가 발생한 것으로 생각된다.

200°C 이상에서 유전율, 유전손실계수의 급격한 증가가 발생하고 있으며, 이것은 온도의 증가에 따라 아몰퍼스 상의 이동도가 급격히 증가하기 때문인 것으로 보이며, 또 200°C 이상에서 소량의 미소 결정의 지속적으로 용융하는 것으로 생각할 수 있다. 또 M. J. Jenkins는 200°C 이상에서 발생하는 유전손실계수의 증가는 이온전도도에 기인하는 것으로 설명하였다[5].

방사선 조사선량 증가에 따른 유전율은 방사선이 조사된 PEEK는 미조사의 경우에 비하여 저온에서 큰 유전율을 나타내었다. 특히 250°C 이상의 고온에서는 조사선량이 증가될수록 유전율의 차이가 증가하는 경향이 확연히 드러났다. 유전손실계수와 $\tan \delta$ 곡선에서 유리전이온도 부근에서 나타나는 전이점은 조사선량이 증가함에 따라 미세하게 고온측으로 이동하여, 방사선 열화에 대한 평가가 가능할 것으로 생각된다.

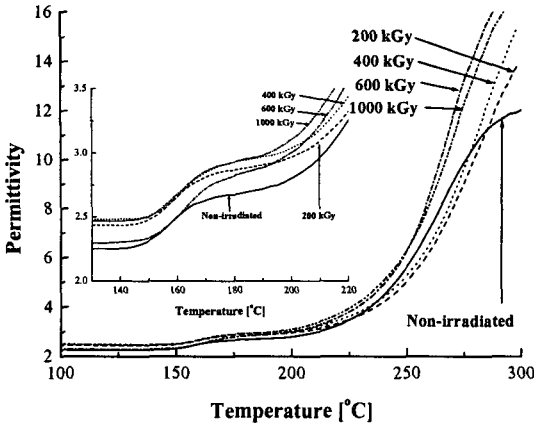


그림 3. 방사선 조사에 따른 PEEK의 유전율.

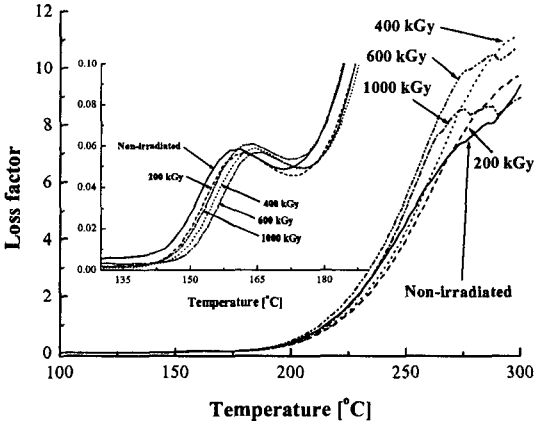


그림 4. 방사선 조사에 따른 PEEK의 유전손실계수.

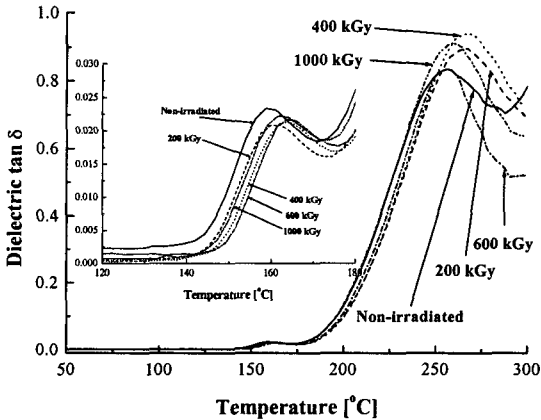


그림 5. 방사선 조사에 따른 PEEK의 유전정접 하계 고온측으로 이동하여, 방사선 열화에 대한 평가가 가능할 것으로 생각된다.

3.2 동적 기계적 특성

방사선 열화에 따른 PEEK에 있어서 온도 변화에 따른 저장탄성을 E' , 손실탄성을 E'' 및 $\tan \delta$ 등의 동적 기계적 성질의 변화를 그림 6~8에 나타내었다. 이러한 동적 기계적 특성의 분석을 통하여 열화에 따른 PEEK의 점탄성 특성을 구할 수 있으며, 점탄성을 나타내는 척도로는 다음과 같은 매개변수가 정의된다. 즉 $E' = E^0 \cos \delta$, $E'' = E^0 \sin \delta$, $\tan \delta = E''/E'$ 으로 여기서 $\tan \delta$ 는 점성과 탄성의 비를 나타내며, $\tan \delta$ 의 값이 작을수록 고분자 유체의 탄성이 커짐을 의미한다.

일반적으로 고무를 포함한 고분자 재료는 온도 및 주파수에 따라 탄성율이 변화하는 데 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 저온 특성을 나타내는 척도로 사용되고 있다. 즉 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[6]. $\tan \delta$ 의 피크는 항상 손실탄성율의 피크보다 높은 온도에서 나타나며, 이것은 유전체의 유전특성에 있어서 온도, 주파수에 따라 발생하는 유전율의 분산과 유전손실계수의 에너지 흡수와도 같이 취급되고 있다[3].

방사선 열화에 따른 PEEK의 동적 기계적 특성으로 저장탄성율, 손실탄성율 및 $\tan \delta$ 를 온도에 대하여 그림 6~8에 나타내었다. 유전특성의 결과와 마찬가지로 유리전이온도 부근에서 하나의 전이점을 보이고 있으며, 이는 상변화에 관련된 Brown 운동과 segment 운동에 기인하는 것이다. PEEK의 유리전이 개시는 그림 6에 나타난 것과 같이 약 150°C 부근에서 저장탄성율의 급격한 감소로 나타났다. 본 실험에서 나타난 결과에서, 방사선 조사에 대한 PEEK의 동적 기계적 특성은 어떤 일정한 경향을 나타내지는 않았다, 미조사 PEEK에서 조사된 경우보다 저장탄성율 및 손실탄

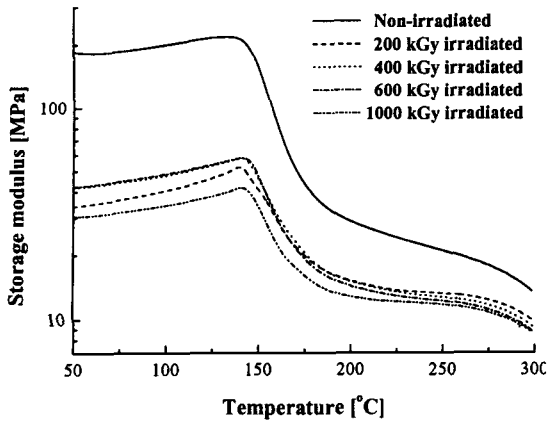


그림 6. 방사선 조사에 따른 PEEK의 저장탄성율.

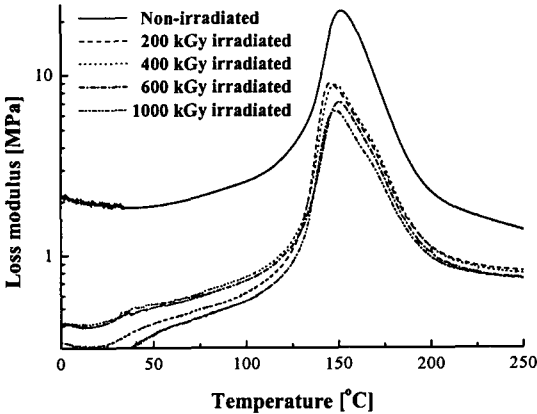


그림 7. 방사선 조사에 따른 PEEK의 손실탄성율.

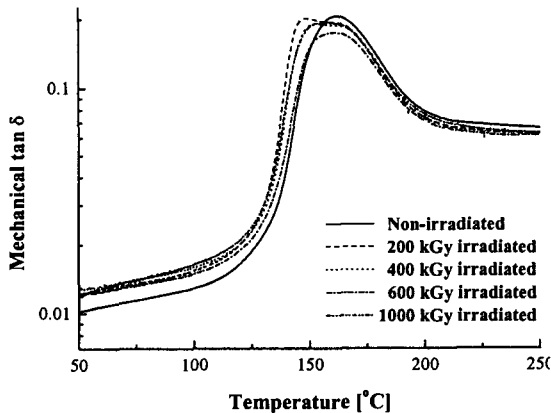


그림 8. 방사선 조사에 따른 PEEK의 $\tan \delta$.

성율에서 더 큰 값을 나타내고 있지만, $\tan \delta$ 는 조사시료와 유사한 값을 보이고 있다. 또 유전특성에서와 같이, 조사선량에 따른 유리전이온도에서의 피크의 이동경향은 나타나지 않았다.

4. 결론

원전 케이블 절연재로 사용되는 PEEK의 방사선 열화에 대해서 유전특성과 동적 기계적 특성 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 방사선 조사선량의 증가에 따라 PEEK의 유전손실계수, $\tan \delta$ 의 피크온도는 증가하였다.
- 2) PEEK의 동적 기계적 특성은 1000 kGy까지의 방사선 조사에 대해 열화평가의 방법으로는 적절한 특성 변화를 나타내지 않았다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업 지원을 받았기에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] Rex W. Gould *et al*, "Practical Aspects of Polymer Stabilisation", British Polymer Journal, Vol.16, 1984.
- [2] 박대회, "XLPE/EPDM의 유전특성과 그의 온도, 전계, 압력의존성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 3호, pp.248-253, 1999. 3.
- [3] 家田正之 外 3人, "誘電體現象論", 日本電氣學會, pp. 83-101, 1975.
- [4] B. Nandan *et al*, "Glass transition behaviour of poly(ether ether ketone)/poly(aryl ether sulphone) blends: dynamic mechanical and dielectric relaxation studies", *Polymer*, Vol.44, pp.1267-1279, 2003.
- [5] M. J. Jenkins, "Relaxation behaviour in blends of PEEK and PEI", *Polymer*, Vol.41, pp.6803-6812, 2000.
- [6] 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.