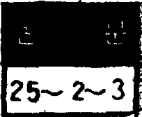


# 화학적방법과 방사선으로 가교된 저밀도 폴리에틸렌의 열적 기계적 및 유전적 특성의 비교연구



## A Comparative Study on Thermal, Mechanical and Dielectric Characteristics of Low Density Polyethylene Crosslinked by Radiation and Chemical Methodes

金 鳳 洽\* · 姜 道 烈\*\* · 金 正 洙\*\*\*

(Bong Heup Kim) (Dou Yol Kang) (Jung Soo Kim)

### Abstract

A comparative study on thermal, static mechanical and dielectric characteristics were made over a temperature range of ca. 20°C to 320°C and a frequency range of KHZ to MHZ band on low density polyethylene specimens crosslinked, respectively, by radiation and chemical method.

The thermal property of both specimens shows that softening point appears to unchange by crosslinking, however, melting and liquidizing temperatures attain rapid increase at the imitiation of crosslinking.

Mechanical properties show little difference to both specimens crosslinked by different method, further the behaviors were discussed in connection with the relaxation of molecular segments in amorphous phase.

Dose dependent dielectric charactreistics observed at ambient temperature under several fixed frequencies exhibit extremities at ca. 20 Mrad and the behaviors also were interpreted qualitatively by taking into consideration of dipole concentration change in amorphous phase together with the role of specimen geometry to the depth of oxidative layer.

Observing frequency dependent dielectric characteristics, it was also proved that ionic conduction loss is appreciably greater in the specimen prepared by chemical method than that by radiation.

### 1. 서론

고분자합성수지가 개발된 이후 전기, 화학 및 기계적 특성이 우수한 점이 높이 평가되어 각종 절연재료에서 종래의 유기절재료와 대치되어가고 있다. 그 중 저밀도 폴리에틸렌(이하 PE라 함)은 고압전력케이블 고주파기기(機器)의 절연재료로서 이용되고 있으나 110°C 부근의 낮은 온도에서 녹기 시작하는 것이 단점이다.

이 점을 개선하기 위하여 분자간에 가교(架橋)를 유발시켜 망상구조로 만들어 열특성을 향상시키는 방법이 개발되고 있으며, 과산화물(過酸化物)을 사용하는

화학적방법과 방사선조사(照射) 방법이 있다, 이 두 방법의 우열을 한 말로 비교하기는 어려운 일이나 화학적 방법에서는 종래<sup>1)</sup>의 증기가류법(蒸氣加硫法)에 의거하기 때문에 제조과정에서 절연체내에 고압수증기에 의한 수 많은 void가 생성됨으로 사용전압의 상승과 더불어 treeing에 의한 절연내력의 저하가 문제이다. 한편, 방사선조사방법에서는 제조속도의 관점에서 선원(線源)으로는  $\gamma$ 선보다 가속된 전자선을 사용하게 되며 전자선이 지나는 물질투과력의 한계 때문에 절연층이 얇은 저압케이블등에만 사용되고 있다.

이 연구에서는 두 가지 방법으로 자교된 시료에 대하여 열적, 기계적, 유전적특성을 비교하고 가능한 한 도에서 물성적해석을 시도하고자 한다.

원래 PE에 대한 연구는 1960년초의 Charlesby<sup>2)</sup>,

\* 正會員 · 漢陽大教授(工博) · 當學會編修委員  
\*\* 正會員 · 弘益大副教授  
\*\*\* 正會員 · 弘益大學院在  
接受日字 · 1976年 2月 6日

Chapiro<sup>3)</sup> 이후 많은 연구가 현재까지 계속되어 왔으며 근간에는 전력케이블에 사용할 목적으로 방사선가교 PE가 지니는 특성을 辻<sup>4)</sup> 등이 검토하였고 또 각각의 방법으로 가교된 시료의 특성 비교와 경제성의 검토에 대해서는 鳥井<sup>5)</sup> 등의 연구가 있다.

일반적으로 고분자수지가 지니는 특성에서 특히 완화현상이 참여하는 특성들은 동일학명의 시료일지라도 타인의 관측결과와 정량적으로는 일치하지 않는 것이 상례이다. 그 이유로서는 실험환경조건 등 외래적인 원인의에 분자량 및 그 분포, 분자쇄의 조적양상(morphology)의 차이 등 내재적인 원인에 의하여 완화시간의 분포특성이 다르기 때문이다. 현재로서는 한 시료에 대하여 이와 같은 내재적 요인을 낱알이 명기한다는 것은 불가능한 일이므로 여기에서도 종래의 관습에 따라 시료에 대한 학명, 상품명 및 실험환경조건만을 제시하기로 한다.

### 2. 시료준비 및 방사선조사

화학적으로 가교된 사료는 大韓電線株式會社의 PE-CRO CABLE의 절연용으로 사용된 저밀도 가교 PE이며 가교도는 85%, 89%(안정제 첨가), 90%, 95%의 네 종류이다. 이미 가교된 시료는 가열성형이 곤란하였으나, 90°C 부근에서 압착하여 소정의 형태로 성형할 수 있었다. 방사선으로 가교시킨 시료는 漢陽化學株式會社 저밀도 PE301호(밀도 0.919)이며, 유전특성의 비교검토 목적으로 Philips화사제 고밀도 PE Manolene 6040(밀도 0.965)를 택하였으며 이 시료는 Marlex와 맞먹는 최고의 밀도를 가진 시료이다. 이상의 시료를 연화점 이상에서 각각의 실험에 적합하도록 소정의 형태로 성형한 후 고밀도시료는 서서히 냉각하여 재결정을 성숙시켰고, 저밀도시료는 빙수(氷水)에 급냉하여 재결정을 가급적 방지하였다. 이와 같이 준비된 시료들은 필요한 조사선량별로 일괄하여 Co<sup>60</sup>γ선원으로 5~100Mrad의 범위내에서 각각 필요한 일정선량씩 조사하였다.

### 3. 실험결과 및 검토

#### 3-1 열 특성

각추(角錐)모양의 시료를 항온조에 넣고 온도의 변화에 따라 형태의 변화하는 양상을 관측하였다. 온도의 상승과 더불어 시료내에 분산되어 있는 대소결정입(粒)들이 녹기 시작하면 시료는 연화(軟化)되고 동시에 투명하여지는데 여기서는 이 점을 연화점으로 보고 관측하였다. 온도를 더 상승시키면 각추시료의 상부는 자중(自重)에 의하여 녹아 흐르기 시작할것인데

이 커는 시험을 용융점(熔融點)으로 정의한다. 이보다 더 상승된 온도에서 시료는 급작히 유동적인 액체로 변하며 바로 증발 또는 연소해 버린다. 이 점을 액화점(液化點)으로 보기로 한다.

γ선으로 가교된 시료에서 이와 같은 변태온도의 선량에 대한 변화를 측정된 결과는 Fig.1과 같으며 연화점은 115°C 부근이고 조사선량에 따라 별로 변동을 받지 아니한다.

용융점은 비조사시료에서는 220°C 부근이나 25Mrad 부근에서 290°C 부근으로 포화되기 시작하며, 그 이상의 선량에서는 용융온도의 상승이 일어나지 아니한다. 액화점은 비조사시료에서는 270°C 부근으로 관측되며, 15Mrad의 선량에서 320°C 부근으로 급격히 상승하고 그 이상의 선량 증가와 더불어 액화속도의 상승은 일어나지 않는다.

화학적으로 가교한 시료에 대한 결과는 다음 Table 1과 같다.

Table 1. Softening and melting point dependent on degree of crosslinking to the specimens crosslinked by chemical method.

종 별 \ 가교도	85%	89% (안정제)	90%	95%
연 화 점(°C)	120	120	120	120
용 융 점(°C)	275	310	310	325

연화점이 가교 정도에 따라 변동하지 않는 점은 방사선으로 가교시킨 경우와 같으며 용융점도 거의 동일한 값이나 95% 가교도에서는 325°C 정도로 상승되어 있다. 이와 같은 사실은 25~100Mrad 정도의 방사선량으로는 화학적 방법에 의한 95% 정도의 높은 가교는 실현시키기 곤란함을 의미하며 실용적인 견지에서는 25Mrad 정도의 소량의 방사선조사로서 열 특성 향상의 목적이 간편하게 달성할 수 있음을 알 수 있다.

#### 3-2. 기계적 특성

가교된 PE의 열특성은 현저하게 개선되나 유발되는 기계적 특성의 변화에 대한 고려 없이는 전기기기의 부분구조 재료로서 사용할 수 없다. 한 예로서 전력케이블절연에 사용하는 경우, 케블부설시에 받는 기계적응력에 견디기 위한 항장력 및 그 신장율(伸張率), 비틀림에 대한 강성(剛性) 또는 구열(龜裂) 등에 대한 특

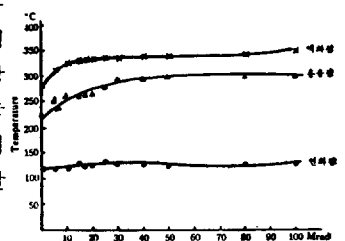


Fig.1. Dose dependent characteristics of temperature on softening, melting and liquidizing points on a low density polyethylene.

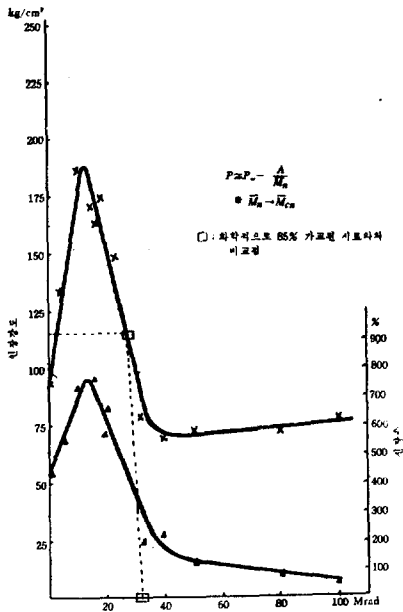


Fig. 2. Dose dependent tensile strength and elongation at break point of low density polyethylene.

성의 검토가 필요하다.

7. 실험결과

인장력에 의한 파단시의 항장력 및 그 신장율은 SHIMAZU SH-500형의 인장강도시험기로 측정하였으며 방사선으로 가교된 시료에 있어 조사선량별 특성은 Fig. 2와 같고 화학적으로 가교된 시료에 대한 값은 Table. 2와 같다.

Table. 2. Tensile strength and elongation at break point dependent on degree of crosslinking on low density polyethylene crosslinked by chemical method.

가교도(%)	85%	89% (안정제)	90%	95%
인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	121	118	106	116
신장율 (%)	300	350	303	293

“비틀림”에 대한 열변형시험은 일정한 회전력 밑에서 온도의 상승과 더불어 시료가 회전하는 각도를 관측하였으며, 특성은 SHIMAU CLASH BORG형 Torsion stiffness 측정기로 측정하였다. 방사선 및 화학적으로 가교된 시료에 대한 관측결과는 각각 Fig. 3과 Fig. 4와 같다.

또 일정한 하중 밑에서 탄성적으로 일어나는 변형으로부터 계산된 압축율의 조사량에 대한 변화는 Fig. 5와 같다.

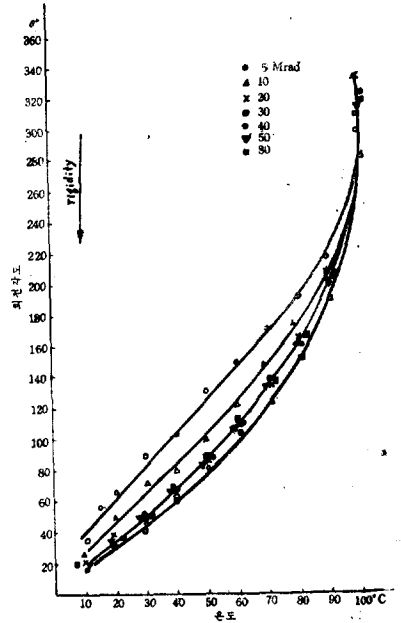


Fig. 3. Temperature dependent characteristics on rigidity of low density polyethylene specimens irradiated to different dose.

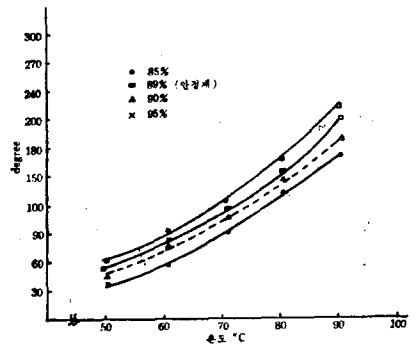


Fig. 4. Temperature dependent characteristics on rigidity of low density polyethylene specimens crosslinked to different degree by chemical method.

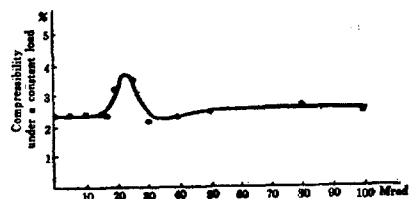


Fig. 5. Dose dependent compressibility under constant load of low density polyethylene.

L. 검토

일반으로 고분자물질에서 완화현상이 참여하는 물성적 특성  $P$ 는 수평균 분자량이  $\bar{M}_n$ 일 때

$$P \approx P_{\infty} - \frac{A}{\bar{M}_n} \quad (1)^6$$

로서 표시된다.

여기서  $A$ 는 물질에 따라 결정되는 상수이며  $P_{\infty}$ 는  $\bar{M}_n \rightarrow \infty$ 시의 특성이다. 방사선조사로서 분자쇄간에 가교가 시작되면  $\bar{M}_n$ 는 급속히 느려나 (1)식에서  $P$ 의 값도 늘어날 것이나 가교밀도가 늘어남에 따라 거대한 망상구조가 형성되며는 실질적으로 완화과정에 참여할 수 있는 부분은 가교점 사이의 분자쇄편만이 될 것이다. 이 부분의 수평균분자량을  $\bar{M}_{cn}$ 라 하면 (1)식에서  $\bar{M}_n$ 는  $\bar{M}_{cn}$ 로 대체되어야 된다. 또 선량의 증가와 더불어 가교 밀도가 늘어나면  $\bar{M}_{cn}$ 의 값은 줄어들 것이므로  $P$ 는 도리어 감소하게 된다. 항장력이 17Mrad 부근에서 피크를 이루고 있는 사실은 이와 같이 선량의 증가와 더불어 가교밀도의 급속히 변화하는 과정으로 설명이 가능하다. 본인<sup>7)</sup>들은 이미 PE에 대한 X선 회절특성과 내부마찰에 관한 피크 완화에 대한 고찰 결과로부터 결정상내에서는 60Mrad 부근, 비정질상내에서는 20Mrad 부근의 선량에서 부터 분자쇄간의 가교가 붕괴보다 활발하게 일어난다는 사실을 지적한 바 있다. 이와 같은 사실을 감안할 때 인장력에 대한 기계적완화는 주로 비정질부에서 일어나는 과정으로 결론을 지을 수 있다. 여기서 좀 더 상세하게 인장응력에 대한 완화과정을 모형화하여 고찰해 보고자 한다. 시료내에는 크기가 따른 대소간의 결정입들이 분산되어 있으며 그 사이는 섬유상의 분자쇄편들이 결정입들을 연결하면서 일종의 비정질부를 형성하고 있다. 지금 인장응력이 작용하면, 이 부분의 분자쇄편들은 인장방향으로 배향되며 응력의 증가와 더불어 여기에 연결된 결정들은 Peterlin<sup>8)</sup> 모델 모양으로 부분적파열을 일으켜 이 파편들도 인장방향으로 재배열되므로 결과적으로 시료의 길이는 늘어나게 된다. 따라서 “응력은 비정질부의 분자쇄완화과정을 통해 결정상이 담당한다”고 가정해 볼 수 있다. 지금 가교가 일어나면 분자쇄간의 힘의 전달이 용이하게 되어 더 많은 결정입들이 고르게 응력을 분담할 수 있게 됨으로 파단시의 항장력도 늘어나며 파열되는 결정입자편의 수도 늘어나 신장율도 커진다. 그러나 가교밀도가 과대하게 되어 더 많은 결정입들이 응력분담에 참여하게 되면 결정입이 파열되기전에 비정질부의 제한된 수의 분자쇄섬유가 끊기게 되므로 낮은 응력에서 파단은 일어나고 신장율도 줄어들 것이다. 따라서 항장력과 신장율의 조사량에 대한 변화양상은 대체로 같은 경향을 가져야 된다. 이와 같은 해석방법에

따르면 가교가 극도로 진전되어 조밀한 삼차원적 망상구조가 형성되어감에 따라 다시 항장력이나 신장율도 서서히 늘어날 것이나 신장율에 대하여는 이와 같은 경향을 본실험의 범위내에서는 관측되지 못하였다. 화학적으로 가교된 시료에 대한 관측치 Table.2에서 85% 가교도의 시료 특성은 대체로 25~30Mrad 조사된 시료의 특성과 일치하고 있으나 90%, 95% 가교도에 대한 특성은 Fig.2의 특성과 대조할 수 없다. 이 값은 40 Mrad 부근에 나타난 항장력의 극소치를 지나 우측으로 서서히 증가해 가는 특성에서 외삽(外插)된 부분에 해당하는 것으로 생각된다. 또한 안정계의 첨가는 항장력과 신장율을 증대시키는데 약간 도움이 되고 있음을 알 수 있다. 다음 강성율의 온도특성에서 온도상승과 더불어 강성율의 감소(회절각도의 증가)하는 사실은 당연히 추정되는 바이나, Fig.3에서 조사된 선량의 다소를 막론하고 결정입들이 거의 용융되는 100°C 부근에서 특성들은 수직상승하고 있다. 이와 같은 사실은 “비틀림”에 대한 회전력도 비정질부의 완화과정을 통해 결정입들이 주로 분담하고 있으며 비정질부는 하중을 결정상에 적당히 분담시키는 데는 유효하지만 비정질부분의 망상구조자체만으로는 강성(剛性)을 유지하지 못함을 뜻하고 있다. 다만 Fig.4를 참조하면 화학적으로 가교된 시료의 특성이 같은 온도에서 약간 커져 있으나 그 이유에 대한 물성적 해석은 여기서 관측한 자료만으로 결론을 내기에 부족하다. 또 Fig.5는 일정한 압축하중에 대한 resilience의 선량의존 특성인 바 20~30Mrad 사이에서 근소하나마 압축율의 피크가 관측된다. 이와 같은 특성도 이 선량 부근에서 비정질부에 유발되는 가교의 급격한 진전과 더불어 나타나는 고무탄성(rubber elasticity)이라 보면 쉽게 이해될 수 있다. 다음 PE는 용점 이하 70°C 이상의 고온에서 장시간 방치하면 결정화도(結晶化産)가 진전되어 구열이 발생함은 알려진 사실이다. 방사선으로 조사된 시료는 구열 방지에 유효하며 PE의 밀도가 높을수록 이 효과는 크다는 것이 보고 되어 있다.<sup>4)</sup> 이와 같은 시료에서는 방사선 조사로서 결정화도가 심하게 저하될 수 있기 때문이다.

3-3 유전특성

일반으로 화학적가교 과정에서는 지방족알골, 방사선가교 과정에서는 산화로 인한 carbonyl기들이 생성되며 이것들이 지니는 쌍극자는 고무과영역에서 분산적으로 완화하여 유전손실을 발생한다. 또 동시에 생성되는 ion들은 저주파 또는 높은 온도에서 ion전도손실(傳導損失)을 일으키므로 가교 PE의 유전특성을 비교 검토해 볼 필요가 있다.

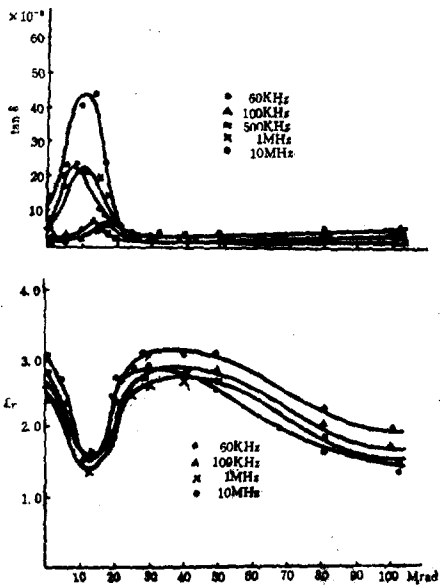


Fig.6. Dose dependent characteristics of dielectric constant and  $\tan\delta$  with respect to several constant frequency of the low density polyethylene, No.301.

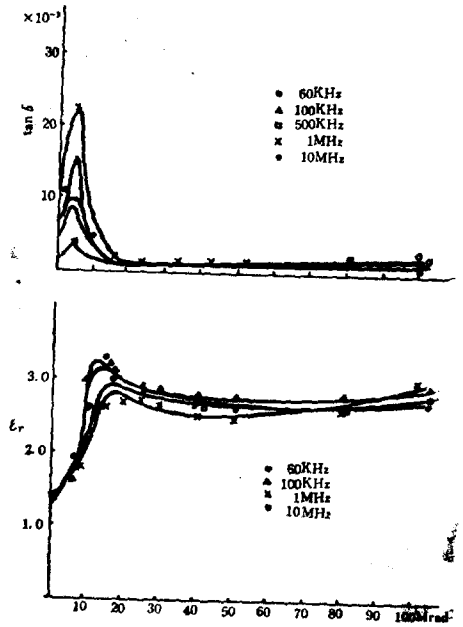


Fig.7. Dose dependent characteristics of dielectric constant and  $\tan\delta$  with respect to several frequency for the high density polyethylene, Manolene 6040.

7. 실험결과

방사선으로 가교된 시료에 있어 선량의 변화에 대한 유전특성 중 Fig.6은 저밀도 No.301호에 대한 것이며 Fig.7은 고밀도 Manolene 6040에 대한 것이다.

다음 화학적으로 가교된 시료에 있어 80KHz에서 측정된 유전온도 특성 및 상온에서의 유전주파수 특성은 Fig.8, Fig.9와 같으며 또 비교 교찰의 목적으로 방사선으로 가교한 시료에 대한 상온에서의 유전주파수 특성은 Fig.10과 같다.

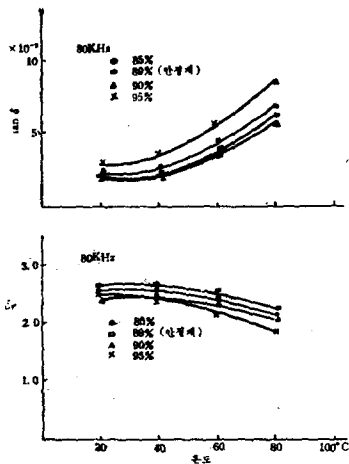


Fig.8. Temperature dependent dielectric characteristics at 80 KHz for Low density polyethylene crosslinked by chemical method.

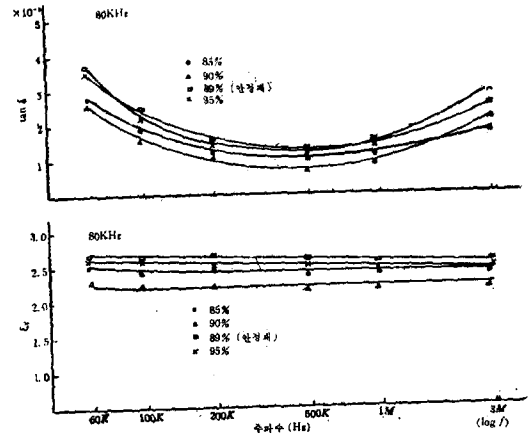


Fig.9. Frequency dependent dielectric characteristics at room temperature for low density polyethylene crosslinked by chemical method.

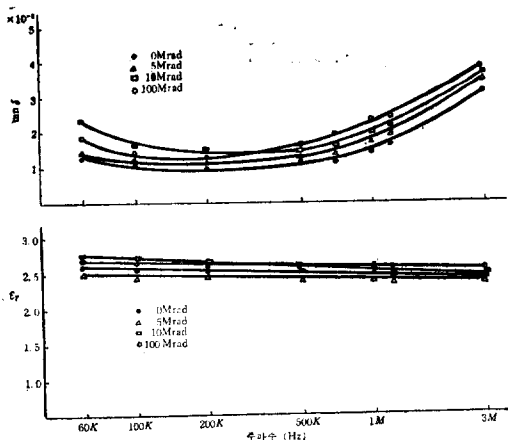


Fig.10. Frequency dependent dielectric characteristics at room temperature for low density polyethylene irradiated to several different dose.

L. 결 토

방사선으로 가교된 시료에서 유전율은 17Mrad 부근에서 저밀도 시료에서는 극소치, 고밀도시료에서는 극대치를 이루고 있다. 일반적으로 일정온도, 일정주파수에서의 유전특성은 완화에 참여하는 쌍극자밀도의 변화로 고찰할 수 있다. 또 본 실험에서 사용한 시료의 두께는 약 3mm 정도이고 이런 시료의 유전 특성은 산소의 확산깊이가 용이하여 carbonyl쌍극자 농도가 큰 표면의 얇은 산화층 (1)과 쌍극자농도가 비교적 적은 내부층 (2)로 구분하여 생각할 수 있다. 전기적으로는 산화층을 표시하는 큰 용량 C<sub>1</sub>과 내부층을 표시하는 적은 C<sub>2</sub>의 직렬회로로 볼 수 있으며, 합성용량, 따라서 유전율의 변화는 내부층의 C<sub>2</sub>에 의하여 지배적으로 결정된다. 한편 유전정절은,

$$\tan \delta \approx \tan \delta_2 + \left( \frac{d_1}{d_2} \right) \tan \delta_1 \quad (3)^{10}$$

으로 표시되며, 여기서  $\tan \delta_1$ ,  $\tan \delta_2$ 는 산화층 및 내부층의 유전정절이고,  $d_1$ ,  $d_2$ 는 산화층 및 시료전체의 두께이다. 지금 산소가 내부층 깊이 확산해 드러가기 어려움으로 여기서 쌍극자농도는 선량에 따라 변동이 없으며  $\tan \delta_2 \approx \text{const}$  라 하면  $\tan \delta$ 의 선량에 대한 변화는 산화층의 두께  $d_1$ 에 지배된다고 볼 수 있다.

이와 같은 가정밑에 관측결과를 다음과 같은 방법으로 해석해 보고자 한다. 일정한 산소농도에서 단위선량당 생성되는 쌍극자수를 K<sub>1</sub>이라하고 또 쌍극자 단위농도당 단위선량에 의해 가교되므로서 완화시간이 늘어나 실험주파수에서 완화할 수 없게 되는 쌍극자수를 K<sub>2</sub>라 하면 선량 R일 때 실험주파수에서 완화할 수 있는 쌍극자밀도 n는 다음의 식(9와 비교)으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dn}{dR} = K_1 R - K_2 R n \quad (4)$$

우선 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>를 상수라 가정하고 R=0, n=n<sub>0</sub>의 조건 밑에 해를 구하면,

$$n = \left( \frac{K_1}{K_2} \right) \left( 1 - e^{-\frac{K_2 R^2}{2}} \right) + n_0 e^{-\frac{K_2 R^2}{2}} \quad (5)$$

로 된다. 이 식은 R→∞에서  $\frac{K_1}{K_2}$ 로 접근하는 확률곡선의 모양이 되며 저밀도 PE에서 R=50Mrad 이상의 부분이 이와 비슷한 모양을 하고 있다. 다음 일정한 R(17Mrad 부근)에서 가교율의 급격한 변동에 의하여 K<sub>2</sub>도 급격히 변화한다고 가정하고 이것에 대한 n의 변화를 살펴보고자 한다.  $\frac{dn}{dR_2} = 0$ 를 만족하는 K<sub>2</sub>=K<sub>20</sub>라 하면,

$$K_{20} < \left( \frac{K_1}{n_0} + \frac{4}{R^2} \right) \quad (6)$$

$$K_{20} > \left( \frac{K_1}{n_0} + \frac{4}{R^2} \right) \quad (7)$$

등의 관계에 따라 n에 극대치 또는 극소치가 나타남을 알 수 있다. 한편 Fig.6 및 Fig.7에서 R=0일 때  $\epsilon_r(\text{Low density}) > \epsilon_r(\text{high density})$ 이므로  $n_0(\text{Low density}) > n_0(\text{high density})$ 이다.

따라서 저밀도 PE에서는 (7)식이 만족되어 극소치가 나타나고 고밀도 PE에서는 (6)식으로부터 극대치가 나타난다. 이와 같은 극치가 20Mrad 전후에서 일어난다는 사실은 유전특성도 비정질상에서 일어나는 완화과정이라는 것을 암시하고 있다. 또 유전정절 특성은 10~15Mrad 사이에서 각각 극대치를 이루고 있는데 이 특성도 유전율 특성에서와 같이 완화에 참여하는 쌍극자농도의 변화로 해명할 수 있다. 그러나 이것은 산소농도가 큰 표면층에 관한 현상이므로 저밀도시료에서 K<sub>1</sub>(inside) < K<sub>1</sub>(surface)가 되어, 부등식 관계가 (7)식으로부터 (6)식으로 전환되어 극대치가 나타났다고 보면 된다.

화학적으로 가교된 시료에 관한 본실험에 있어 유전온도 특성의 온도범위는 Morgan,<sup>10)</sup> 沼倉<sup>11)</sup> 등의 Holowax, 천연수지 등에 관한 관측 data를 참조하던 분산적완화가 종료된 직후의 영역이며 온도상승과 더불어 유전율의 근소한 감소경향은 점도(粘度)의 감소에 기인하는 것을 알 수 있다. 따라서 유전정절이 온도의 하강과 더불어 좌측끝부분에서 상승하는 경향은 쌍극자 완화에 기인하고 고온측, 즉 우측 끝이 상승하는 것은 ion전도손실각

$$\tan \delta = \frac{K}{\omega C \tau} \quad (8)^{11}$$

의 영향이다. 여기서 K는 ion의 전하 및 농도에 따라

결정되는 상수이며  $\zeta$ 는 ion이 유전체내를 전계에 따라 이동할 때의 마찰계수이다. 주지하는 바와 같이  $\zeta$ 는 점성계수  $\eta$ 에 비례하며  $\eta \propto \frac{E}{KT}$ 의 관계가 있으므로  $\tan\delta$ 는  $\zeta$ 를 통하여 온도  $T$ 와 활성화에너지  $E$ 에 관련지어진다. 따라서 (8)식으로부터 온도상승과 더불어 ion전도의 영향은  $\tan\delta$ 를 급속히 상승시킴을 알 수 있다. 또 Fig.8에서 전압안정계가 들어 있는 시료(89%)의 특성에 ion전도에 의한 영향이 현저하게 나타난 사실도 이런 전지에서 이해할 수 있다.

유전주파수 특성은 상온에서 측정된 것인바, 이와 같은 온도에서의 시험주파수 범위는 분산완화가 시작되는 직후의 영역으로 간주된다. 따라서 유전정질특성의 우측끝의 상승하는 부분은 쌍극자완화에 의한 부분이며 좌측끝의 상승한 부분은 (8)식으로부터 ion전도에 의한 영향이라 볼 수 있다. 이와 같은 근거밑에 Fig.9와 방사선으로 가교된 시료의 유전주파수 특성인 Fig.10과 비교하여 보면 화학적으로 가교된 시료에서 ion전도손실이 더 크며, 이 경향은 사용온도 상승과 더불어 더 현저할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

방사선 및 화학적방법으로 가교된 폴리에틸렌의 연화점은 가교도에 따라 별변동이 없으며 용융점 및 액화점은 소량의 가교로서 급격히 상승하나 그 이상 가교가 진전함에 따라 변태온도의 상승은 서서히 일어난다. 따라서 열특성 향상을 목적으로 하는 한 20~25 Mrad 정도의 선량으로 방사선조사방법에 의거하는 것이 편리하고 경제적이다. 기계적 특성도 가교방법에 따라 큰 차이는 없으나, 방사선가교시료가 지니는 특성을 morphology모델에 따라 검토함으로써 가교는 주로 비정질상내의 분자쇄간에 일어나고 인가된 하중은 이 분자쇄의 완화과정을 통하여 결정상에서 담당하는 것으로 결론할 수 있다.

일정온도, 일정주파수에서의 방사선량에 대한 유전 특성은 완화과정에 참여하는 쌍극자농도변화로 해명할 수 있다. 방사선량에 대한 각 시료의 유전특성은 10~

20Mrad 범위에서 극치를 이루고 있는 바 이와 같은 사실도 동특성이 비정질상내에 있는 분자쇄상에서 carbonyl기를 포함한 분자쇄편의 완화과정으로 설명될 수 있다고 있다. 다만 저밀도와 고밀도시료의 비유전율 특성 및 저밀도시료의 비유전율과 유전정질 특성은 각각 상반되는 극치를 이루고 있으나 이런 사실은 선량과 쌍극자농도 사이에 적절한 관계식 및 시료의 기하학적 형태로 표면산화층과 내부층으로 구분검토함으로써 합리적 설명이 가능하다. 또 방사선과 화학적 방법으로 가교된 시료의 유전온도 및 유전주파수 특성의 비교검토로서 화학적으로 가교된 시료에서의 ion전도 손실이 더 현저함을 알 수 있었다. 끝으로 이 연구는 1975년도 산학협동재단의 연구지원으로 이루어졌으며 동재단과 실험연구에 적극 협력하여 주신 金在煥교수에게 심심한 감사를 드리는 바이다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Y. Okata, "Plastics", 25 No.5 p.p.83~91(May, 1974)
- 2) A.Charlesby, "Atomic Radiation and Polymer", Pergamon Press(1960)
- 3) A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Interscience Publishers(1961)
- 4) Y. Tsuji, et al, Sumitomo Denki 92, 65(1966)
- 5) T. Torii, et al, Fujikura Denki Giho, No. 20 p.p.55~71(May 1961)
- 6) H.W, McCormick, et al, J. Polymer Sci. 39 p.p.87~100(1959)
- 7) B.H. Kim, et al, J.K.I.E.E 23. No.5 p.p.54~60 (1974)
- 8) U. Shinohara, et al, J.I.E.E 80 No. 862 pp46~53(July 1960)
- 9) H. Akimune, et al, J.I.E.E 85-4 No.919, p.p. 164-171(April 1965)
- 10) S.O. Morgan, Tr, Electro Chem, S.O.C. 65 No. 109(1934)
- 11) 沼倉秀穂, 誘電體論 p.71 Ohm社(日本, 1936)