

**<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 線으로 照射된 二軸延伸 폴리프로필렌 필름의 溫度 및 電壓에 따른 誘電特性**

**The Dielectric Properties due to the Temperature and Applied Voltage of Oriented Polypropylene Film Irradiated by <sup>60</sup>Co- $\gamma$  ray**

홍진웅\* · 이수원\*\* · 김왕곤\*\*\*  
Jin-Woong Hong · Soo-Won Lee · Wang-Kon Kim

**ABSTRACT**

In this paper, It is studied that the variation of the dielectric absorption of the specimen according to the change with <sup>60</sup>Co- $\gamma$  ray irradiation dose of the influence of temperature and applied voltage. In order to investigate the effect of irradiated oriented polypropylene film, we have observed dielectric properties within the temperature range of 30~130[ $^{\circ}$ C] and voltage range of 100~250[V].

As for the dependency of temperature by  $\tan \delta$ , the  $\alpha$  peak which appears at high temperature increases accordingly to the increment of irradiation dose which is contributed by the crystal region and moves towards the high temperature. The  $\beta$  peak which appears the orientation by dipoles and molecular motions in the amorphous region at low temperature. For the dependency of voltage by  $\tan \delta$  at low temperature, the peak of the  $\tan \delta$  shifts accordingly to the increment of irradiation dose towards the high temperature region.

**1. 서 론**

가공성과 내화학적 그리고 전기적 특성이 우수한 고분자 재료는 산업용 전기기기의 절연은 물론 능

동소자 재료 및 첨단 산업분야에서도 폭넓게 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>.

그런데 고분자 소재가 절연 및 유전재료로 산업계에서 사용될 때 여러가지의 열화원인으로 사용도중 본질적인 성능이 낮아져서 제특성을 발휘하지

---

\* 광운대학교 전기공학과  
\*\* 철도전문대학 전기신호과  
\*\*\* 서울산업대학 전기공학과

못하는 경우가 빈번하다. 또한 유기고분자 재료의 내방사선성에 대해서는 1950년대 이후 연구하기 시작하여, 최근 분자구조에 미치는 내방사선성에 대한 많은 연구가 보고되고 있다<sup>3,4)</sup>.

본 연구에서는 방사선에 대한 유전특성을 규명하기 위해,  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 선의 조사선량의 변화에 따른 시료의 고체구조변화가 유전적 특성( $\tan \delta$ )에 미치는 온도의존성과 전압의존성으로 연구하였다.

따라서 산업분야에서 유기고분자 재료가 방사선장과 같은 환경에 노출되어 전기·전자부품 재료로 사용될 경우, 전기적 특성중 시료내 carrier의 거동을 유전특성 방법으로 조사하기 위하여 capacitor의 절연 및 유전재료로 많이 사용되고 있는 무극성 고분자 재료인 이축연신 폴리프로필렌 필름을 시료로 선택 온도 30~130[ $^{\circ}\text{C}$ ], 전압 100~250[V]에서 손실 발생기구를 검토하였다.

## 2. 사용시료 및 실험장치

### 2.1 사용시료

실험에 사용된 시료의 단량체는  $-\text{[CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{)]}_n-$ 와 같으며 화학적으로 같은 종류의 고분자라도 입체배위에 따라 물리적, 화학적 그리고 전기적 특성을 다르게 나타내고 있다. 폴리프로필렌(이하 PP)는 전기전자 분야에서 뛰어난 유전특성을 이용 전력용 콘덴서의 유전재료나 절연용재료로 널리 사용되고 또한 통신용 전선의 피복재료등에도 사용되고 있다. 폴리프로필렌은 입체배위에 따라 물리적, 화학적 그리고 전기적 특성을 달리하기 때문에 tacticity를 알아보기 위해 적외선 스펙트럼(IR)법을 사용하였다<sup>5,6)</sup>. 일반적으로 Isotactic Polypropylene은 파수 1160, 1000, 970 및 840[ $\text{cm}^{-1}$ ]에서만 흡수 스펙트럼이 나타나는 것으로 보고되어 있는데, Fig. 1에서와 같이 적외선 스펙트럼을 분석한 결과 파수 1169, 999, 972 및 841[ $\text{cm}^{-1}$ ]에서 흡수 스펙트럼이 나타나므로 Isotactic Polypropylene임을 확인할 수 있었다.

또한 최근에는 고분자 재료의 우수한 가공특성을 이용 전기적 제특성을 향상시키고 박막화를 위해 이축연신(machine direction; 450[%] transverse direction; 800[%])을 하여 유전재료로 사용되고 있다.

이축연신된 원시료의 두께는 15[ $\mu\text{m}$ ]이고 용점

은 166.2[ $^{\circ}\text{C}$ ], 결정화도는 52.5[%]였으며, 방사선 조사는 공기중에서  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 선(10,000[Ci])을 선량을 2.1 $\times 10^4$ [rad/h]의 시간 변화로 조사하여 시료를 제작하였다.

조사된 시료의 결정화도는 IR 스펙트럼을 이용 Natta 방법과 X-ray diffraction 방법에 의해 얻은 결과, 조사량 증가에 따라 52[%]에서 59[%]로 증가함을 확인 하였다<sup>4)</sup>.

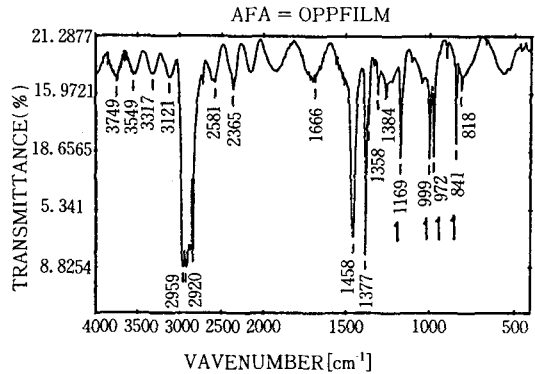


Fig. 1 Infra-rad spectra of original specimen

### 2.2 실험장치

실험에 사용된 측정장치는 TETTEX Co. 제품으로 Test cell(Type 2914), Measuring Bridge(Type 2809a) 및 Temperature Control Unit(Type 2966)로 구성되었으며, 전극의 구성은 주전극 직경 49.5[mm] 및 가드링 전극(gap 1.0[mm], 내경 51.5[mm], 외경 71.5[mm])으로 구성된 test cell(Type 2914)를 사용하였으며, 측정시 전극간의 압력은 1.5[N/cm<sup>2</sup>]으로 일정하게 한 후 실험을 행하였다.

온도는 heater를 사용 20[ $^{\circ}\text{C}$ ]~250[ $^{\circ}\text{C}$ ]까지 온도 조절이 가능한 장치를 이용하여, 측정온도에서 약 20분 경과후 전압을 인가하고 유전특성의 측정값을 얻으면서 실험하였다.

## 3. 실험결과 및 검토

### 3.1 유전특성의 온도 의존성

Fig. 2는 미조사 시료를 온도 30~130[ $^{\circ}\text{C}$ ] 전압 100~250[V] 범위에서 유전특성중 유전정접( $\tan$

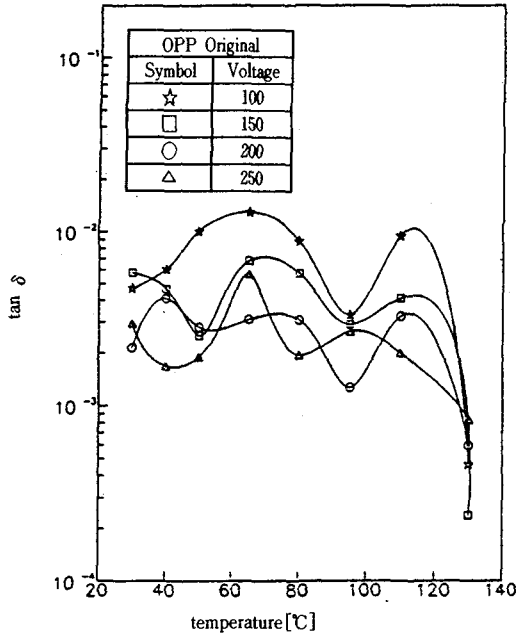


Fig. 2 Temperature dependence of original specimens

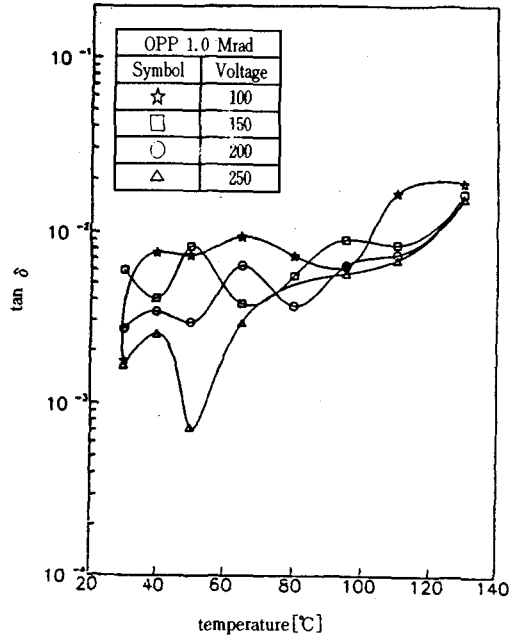


Fig. 3 Temperature dependence of 1.0 [Mrad] irradiated specimens

$\delta$ )의 온도의존성을 인가전압 파라미터로 도시한 것이다.

그리고 Fig. 3, 4는  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  선을 1.0, 5.0 [Mrad] 조사된 시료의 유전특성을 같은 범위에서  $\tan \delta$  특성을 온도의 함수로 도시한 그림들이다.

그림에서 고온에 나타난 피크를  $\alpha$  피크, 낮은 온도에서 나타난 것을  $\beta$  피크라 칭한다. Fig. 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. 이상과 같은 결과는 McCrum<sup>7)</sup>도 기계적 완화실험에서 시료를 열처리하여 밀도의 변화를 유발시켜 연구한 결과,  $\alpha$  피크는 온도 110~130[°C] 범위에서 결정질의 기여로 유전흡수 현상이 나타나는 것으로 보고하고 있다.

또한 Kramer와 Helf도 같은 시료의 유전완화 특성을 연구하였는데  $\alpha$  피크는 온도 110~140[°C],  $\beta$  피크는 약 60[°C]에서 확인하였는데, 온도영역은 본 실험에서 피크 온도와 거의 일치하였고, 연

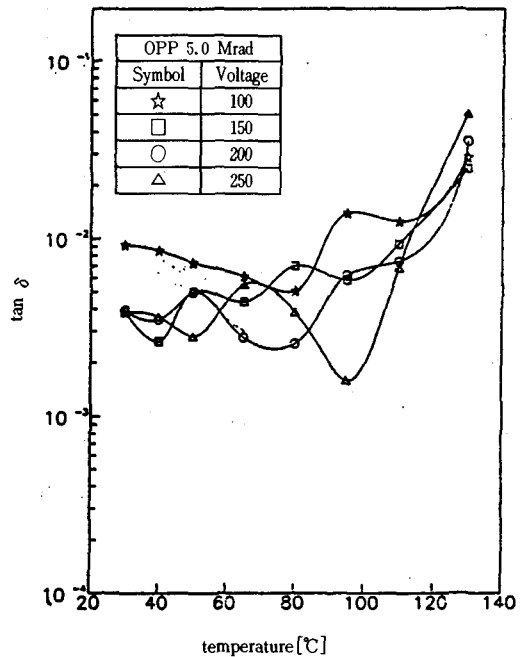


Fig. 4 Temperature dependence of 5.0 [Mrad] irradiated specimens

구자들은 피크의 크기는 시료의 결정도에 따라 변한다고 보고하고 있으며, Iwayanagi에 의하면 α 피크의 기원을 lamellar slip mechanism이라고 보고하고 있다<sup>1)</sup>.

Fig. 2의 고온(110[°C])에서 나타난 α 피크의 크기는 인가 전압의 증가에 따라 tan δ의 피크값은 줄어들고, 또한 약 60[°C]에서 나타난 β 피크도 같은 경향을 나타내며, 이때 α 피크값이 β 피크 값보다 적은 것을 확인할 수 있었다. 이것은 tan δ의 전계의존성을 나타내는 특성식  $\tan \delta = \tan \delta_{PF} + \sigma / \omega \epsilon$ 에서 tan δ의 온도의존성은 주로 식의 두번째 항에 의해 지배되기 때문에 전압증가에 따라 tan δ의 감소는 전극에서 주입되는 전하량에 의해 유전율이 증가되기 때문으로 사료되며, 저온에서 나타나는 β 피크도 같은 결과로 생각된다(단, σ : 도전율, ω : 2πf, ε : 유전율).

그리고 β 피크의 값이 α 피크의 크기보다 큰 것은 β 피크의 기여는 비정질 영역에서 나타나므로 같은 전압에서 온도가 낮으면 주입되는 전하량이 적고 또한 비정질내 존재하는 캐리어가 결정질에 존재하는 것보다 쉽게 변위되기 때문이다.

또한 Fig. 3, 4에서 α 피크는 조사선량의 증가에 따라 손실진폭은 매우 커지는데 고체구조의 변화를 알아보기 위해 조사선량에 따른 결정화도를 차동 열량계법(DSC), 적외선(IR)분광법, X선 회절법(XRD) 등을 이용 측정된 결과 결정질영역이 증가되는 것을 확인하였다<sup>3)4)8)</sup>. 따라서 α 피크의 기원은 결정질의 기여임을 확인하였다.

같은 조건에서 미조사 시료보다 방사선 조사량의 증가에 따라 α 피크는 커지고 고온영역에서 원시료의 경우 tan δ는 감소하였으나, 조사된 시료는 조사량 증가에 따라 커지고 그러나 β 피크는 약간 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 많은 연구자들은 polyethylene과 같은 고분자는 산화에 의해 유전완화가 나타난다고 보고하고 있는데, 본 연구에서도 시료는 조사선량의 변화에 따라 조직의 변화가 발생되었기 때문에 확실한 2개의 피크가 관측되었고, 이들 피크의 기원을 보다 정확히 이해하기 위하여 DSC 및 IR법에 의한 물성분석을 한 결과 결정도는 미조사의 경우 52.2[%]에서 조사량 증가에 따라 59.2[%]까지 증가함을 확인하였다<sup>4)</sup>. 따라서 α 피크가 조사선량의 증가에 따라 β 피크의 진폭보다 커지는 것은 각 피크의 기원이 서로 다르고, 시료

의 물성중 결정화도의 변화에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

특히 미조사 고온 영역 시료의 tan δ 특성은 감소했으나 조사량 증가에 따라 급하게 증가되는 것도 부분적으로 끊겨진 주쇄가 방사선 조사에 의하여 일부 가교되어 결정도가 증가되기 때문에 사료된다.

Fig. 5, 6은 온도 30~130[°C] 범위에서 같은 전압하에서 조사선량 변화에 따른 tan δ의 온도특성으로 고온에서 나타나는 α 피크는 방사선 조사량의 증가에 따라 증가하고 피크의 진폭도 매우 커진다. 그리고 Fig. 5에서 피크가 나타나는 온도는 110[°C]에서 130[°C]로 높아짐을 확인할 수 있다.

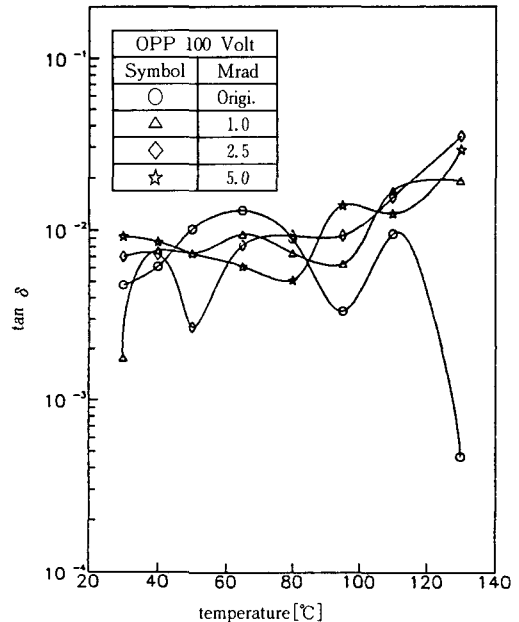


Fig. 5 Dielectric properties of applying voltage 100[V]

그러나 β 피크의 진폭은 줄어들면서 유전흡수현상을 나타내는 것을 알 수 있다. 이상의 실험결과로부터 α 피크의 기원은 결정질에서 나타나는 것으로 조사선량의 증가에 따라 시료의 결정질이 증가됨으로 인하여 피크의 값도 커진다. 또한 최대온도 T<sub>m</sub>이 고온측으로 이동하는 것은 방사선 조사로 인하여 결정질이 증가되어 주쇄나 측쇄가 인가전압에 의하여 공명 흡수되기 위해서는 이들 영역이 연화

되어야 하기 때문에 결정도가 높을수록 연화점은 높은 온도로 이동되어야만 한다.

그리고  $\beta$  피크의 유전정점은 비정질영역에서 쌍극자등의 기여로 나타난다. 따라서 결정화도가 높아지면 상대적으로 비정질 영역은 줄어들다<sup>7)</sup>. 그런데 시료제작시 공기중에서 방사선 조사로 인하여  $\text{CH}_2$ 기가 생성되기 쉽고 또한 산소와 결합, 비정질 영역내 산화기(oxide radical)가 생성되어, 많은 부분이 산화 붕괴로 인하여 카보닐기( $\text{C}=\text{O}$ 기) 등 극성기가 나타나는 것을 IR도의 2250~1500  $[\text{cm}^{-1}]$ 에서 확인되었다<sup>4)</sup>. 또한 시료의 hardness의 증가와 극성기의 생성으로 유전특성이 나타나는 온도가 약간 고온으로 이동된 것으로 사료된다. 특히 전압이 높아지면 낮은 온도( $\beta$  피크)에서는  $\tan \delta$ 의 크기는 거의 일정하고, 높은 온도에서는 매우 큰 범위에서 흡수현상이 나타나는데, 이것은  $\tan \delta$ 의 교류 도전율( $\sigma$ ) 및 유전율( $\epsilon$ )의 관계와 잘 일치됨을 알 수 있었다.

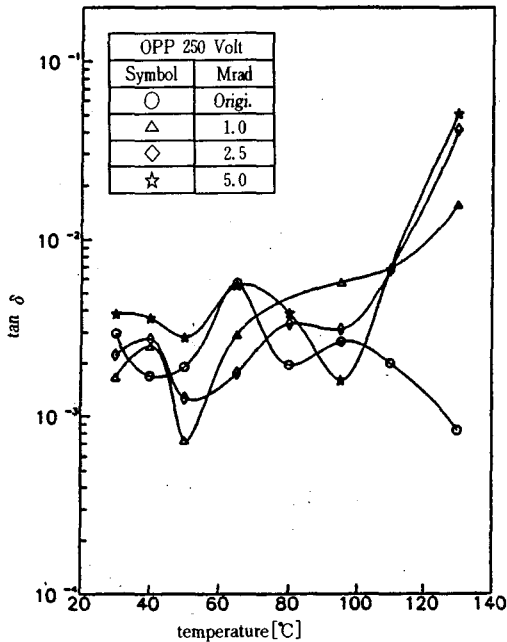


Fig. 6 Dielectric properties of applying voltage 250[V]

### 3.2 유전특성의 전압의존성

Fig. 7은 미조사 시료의 유전정점의 전압의존 특

성을 측정 온도 파라미터로 도시한 그림이고, Fig. 8, 9는 방사선 조사량에 따라  $\tan \delta$ 의 전압의존성으로 조사선량이 1에서 5[Mrad]로 증가함에 따라  $\tan \delta$ 의 크기는 증가되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7에서 미조사의 경우 유전정점  $\tan \delta$ 는 측정온도가 유리전이온도 부근인 경우 측정전압 150 [V]에서 유전흡수는 나타나지만, 피크의 폭은 매우 작게 나타난다. 그러나 Fig. 8에서 측정온도 30  $[\text{C}]$  경우 조사된 시료의  $\tan \delta$ 는 측정전압 150 [V]에서 최대값을 나타내고 흡수 에너지 폭은 미조사시료의 약 2배 정도 커지는 것을 알 수 있다.

또한 방사선 조사량이 증가한 Fig. 9에서 온도 30  $[\text{C}]$ 의  $\tan \delta$  값은 커지면서 높은 전압에서 피크가 나타나고, 온도 110  $[\text{C}]$ 의 경우 미조사 시료 (Fig. 7)에서는 전압 증가시 유전정점은  $10^2$ 에서  $10^3$ 으로 감소하는데, 조사된 시료(Fig. 8, 9)에서 유전정점의 크기는  $10^2$ 정도로 전압이 증가함에 따라 거의 일정함을 확인할 수 있다. 이같은 현상은 미조사의 경우 측정온도 30  $[\text{C}]$ 는 시료의 유리전이 온도 부근이므로 물성의 변화가 내부에 존재하는 주쇄 및 측쇄의 분자 운동의 기여로 낮은 전압에서 유전정점의 피크가 나타날 것으로 사료된다.

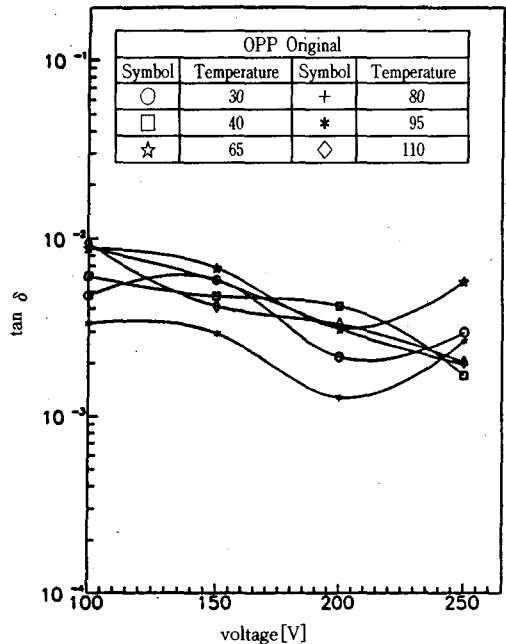


Fig. 7 Voltage dependence of original specimens

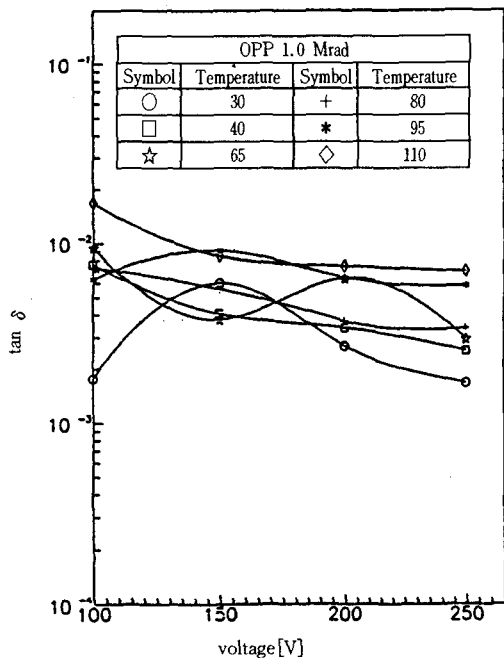


Fig. 8 Voltage dependence of 1.0 [Mrad] irradiated specimens

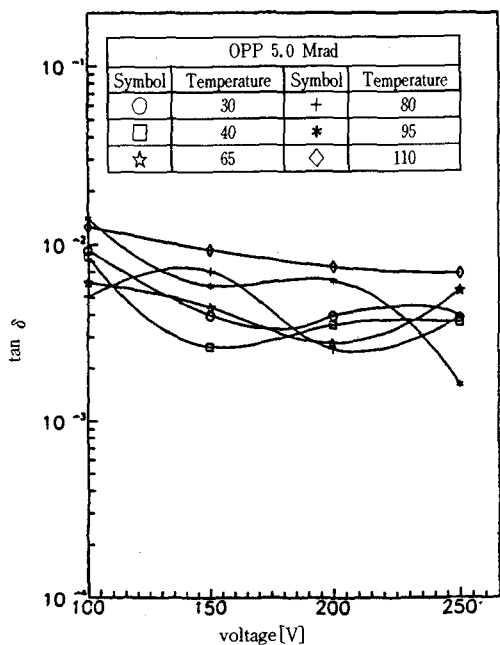


Fig. 9 Voltage dependence of 5.0 [Mrad] irradiated specimens

그러나 조사된 시료의  $\tan \delta$  증가는 주로 교류 전계하에서 도전을  $\sigma$ 의 증가에 의하기 때문에 온도에 따라 시료의 주쇄와 측쇄의 분자운동으로 해석될 것으로 사료된다. 특히 Fig. 7에서 낮은 온도에서 측정 전압의 범위내에서 유전정점의 변화폭은 적으나, 높은 온도 영역에서는 이 변화폭이 커지는데 이것은 교류전계하에서 특수한 carrier에 의한 손실 성분으로 해석할 수 있다. 또한 Fig. 8, 9에서 방사선량의 증가에 따라 나타나는 유전 특성은 미조사의 경우와 다르게 높은 온도 110[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서 매우 큰 손실을 나타내면서 거의 일정한 크기를 갖는데 이것은 결정도의 증가로 인하여 전기적으로 안정됐으나 결정질의 기여이므로 유전손실이 크게 된다.

Fig. 10은 측정온도 30[ $^{\circ}\text{C}$ ]때 조사선량에 따른 전압 의존성을 도시한 것이다.

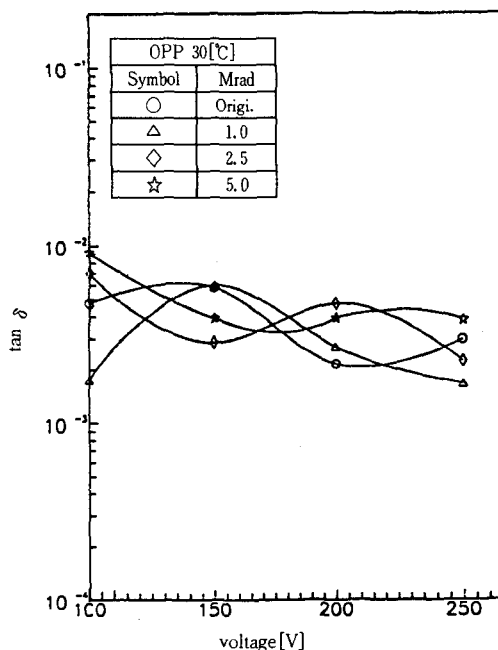


Fig. 10 Dielectric properties at Temp. 30[ $^{\circ}\text{C}$ ]

Fig. 10에서 유전특성은 조사량 증가에 따라 손실의 피크는 줄어들면서 고전계측으로 이동한다. 이것은 시료의 측정온도가 유리전이온도 부근이므로 비정질 영역의 분자운동과 쌍극자등이 유전손실에 기여하기 때문에 방사선 조사량 증가로 시료의

비정질 영역이 감소되므로 따라서 손실의 크기는 감소되지만 손실에 기여하기 위해서는 고체구조의 변화로 높은 전계에너지를 필요로 하므로 전압이 높아진다.

Fig. 11은 측정온도 130[°C]때 유전정점의 전압 의존성으로 미조사 시료의 유전특성과 방사선 조사된 시료의 유전특성이 크게 차이가 난다. 이들 온도는  $\alpha$  피크의 영역으로 결정질에 의한 주쇄와 측쇄의 기여로, 측정온도가 130[°C]로 되면 미조사 시료와 조사된 시료에서 유전정점의 크기는 약 15배 정도 크게 나타나는데, 이것은 측정 온도가 130[°C]로 되면 시료의 결정질 일부가 연화되기 시작하므로 인가된 전계에 의해 큰 유전손실을 나타내기 때문이다.

아울러 조사된 시료는 결정도가 매우 높아지고 또한 산화, 붕괴 등으로 생성된 많은 캐리어들이 인가 전압에 의해 유전특성에 기여하고, 동시에 방사선 조사시 시료 내부에 많은 결함(defect)이 발생하여 도전율이 증가되기 때문에 조사된 시료가 미조사 시료보다 매우 큰 에너지 손실이 나타나는 것으로 사료된다.

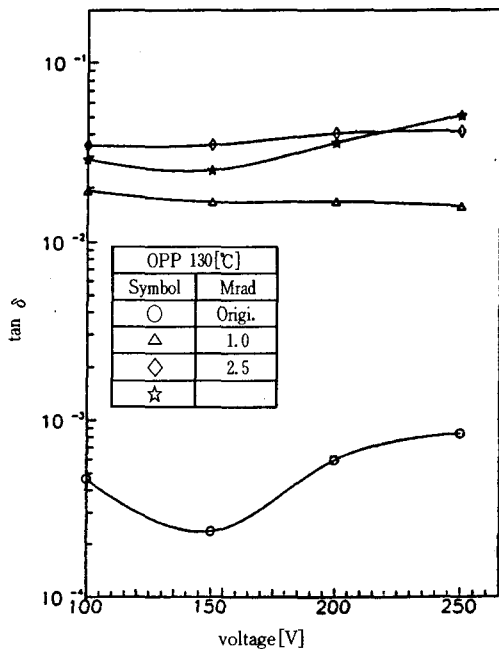


Fig. 11 Dielectric properties at Temp. 130[°C]

#### 4. 결 론

방사선량 0~5[Mrad]에서 열화된 이축연신 폴리프로필렌 박막의 유전특성을 온도범위 30~130[°C], 전압범위 100~250[V]에서 연구한 결과

온도의존성에 있어 고온 영역에서 나타난  $\alpha$  피크의 기원은 결정질의 기여로 방사선 조사량의 증가에 따라 커지고 고온으로 이동함을 확인하였고,

저온 영역에서 나타난  $\beta$  피크는 비정질 영역에서 쌍극자 및 분자의 운동의 기여임을 확인하였다.

그리고 유전정점( $\tan \delta$ )의 전압의존성에서 낮은 온도의 경우 유전정점의 피크는 조사량 증가에 따라 고온측으로 이동하고, 고온에서 유전정점의 크기는 조사된 시료가 미조사 시료보다 약 15배 정도 큰데, 이것은 결정질내 주쇄의 기여와 방사선 조사시 시료내부의 많은 결함이 발생되어 도전율이 증가되었기 때문이다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Fred W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, Inter. Sci. Pub., John Wiley and Sons, New York, 1980, pp.141~188.
- 2) K. Yahagi; Dielectric Properties and Morphology in Polyethylene, IEEE Trans. Elect. Insul., EI-15, 3, pp.241~250, June, 1980.
- 3) T. Sakai and Y. Toriyama; Thermalelectron Irradiation of Polyethylene Film, Jap. I. E. E. J., 39, 10, pp.42~49, 1964.
- 4) Jin-Woong Hong et al; The Thermally Stimulated Current of Oriented Polypropylene Irradiated by  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  Rays, IEEE(ICPADM), B-6, pp. 85~88, 1991.
- 5) T. Unomura; Morphology and Electrical Properties of Biaxially-Oriented Polymeric Films, IEEE Trans. Elect. Insul., EI-21, 2, pp.137~144, April, 1986.
- 6) R. Zbinden; Infrared Spectroscopy of High Polymers, Academic Press, 1964, pp.1~30.
- 7) N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams; Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, John Wiley and Sons, 1984, pp.287~377.

- 8) L. E. ALEXANDER; X-Ray Diffraction Methods in polymer Science, John Wiley & Sons, Toronto, 1990, pp. 20~30, 168~176, 440~451.
-