

전자선 조사가 저밀도 폴리에틸렌 필름의 전기 전도도특성에 미치는 영향

The Effect of Electron Beam Irradiation on the Electrical Conductivity Characteristics in Low Density Polyethylene Film

이 종 필* · 이 수 원** · 홍 진 응*

J.P. Lee · S.W. Lee · J.W. Hong

(1999년 2월 13일 접수, 1999년 5월 1일 채택)

ABSTRACT

In this paper, physical properties and electrical conductivity of electron beam irradiated low density polyethylene are studied. The specimens of thickness 100 μm irradiated as each 1 Mrad, 2 Mrad, 4 Mrad, 8 Mrad, 16 Mrad and virgin are used in this experiment. FTIR analysis shows strong absorptions by methyl groups in wavenumbers 720 cm⁻¹ and 1463 cm⁻¹, and did not show any evidences of the presence of residual carbonyl groups. From the DSC analysis, the crystalline melting point of electron beam irradiated specimen is lower than that of virgin specimen. 1 Mrad irradiated sample shows the stable electrical conductivity characteristics with both temperature and electric field.

1. 서 론

전력기술과 전자기술의 발달과 초고압·박막화로 관련 기기의 고전압화, 소형화와 신뢰성 향상 요구 등이 가속화 되고 있으며, 전력 케이블의 대용량화, 전력 변성기기의 콤팩트화, 고성능화, 전자소자의 고집적화 등으로 전기절연 및 유전재료는 고전계 절연재료가 사용되고 있다^{1,2)}.

저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene; 이하 LDPE)은 높은 저항율을 갖고 고주파 유전 손실이 작기 때문에 고주파용 성형 절연물, 전선과 케이블 절연재료로 부터 고주파용 통신 케이블에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있고, 앞으로 초고압화 송전선로용 케이블 절연재료나 초고주파수용 절연재료에 적합한 물질로 활용되고 있다^{3,4)}.

* 광운대학교 공대 전기공학과

** 국립 철도대학 전기제어과

그런데 절연재료가 현장에서 사용될 경우 과부하나 주위의 영향으로 고체구조의 변화가 발생되므로 제특성을 유지 및 발휘하지 못하여 사용 중 고장의 원인이 되고 있다. 현재 전력 케이블용 절연재료인 LDPE는 열이력이나 최고온도 범위에서 사용하면, 열노화나 전기적 노화 등으로 결정립의 분포나 결정구조의 변화가 발생되어 전력계통에 고장의 원인이 되고 있다^{1,5,6}.

한편 최근에는 과거 ⁶⁰Co- γ 선보다 전자선을 조사하여 폴리에틸렌중 LLDPE와 PMMA 등 고분자에 대한 개질 방법이 물성분야와 기계적분야에서 매우 활발히 연구되고 있으나^{7,8}, 전기절연 및 유전재료분야는 미흡한 상태이다. 특히, 전자선에 노출된 전기절연재료들은 방사선 열화가 진전되므로^{9,10} 전력 수요의 급증으로 초고압 송전을 시행하게 될 경우 초고압으로 인한 전자선 방출이 고려되어야 할 것으로 생각된다.

따라서 본 논문에서는 초고압화로 인한 송전선로와 switchyard의 변성기기 재료에 전자선 조사로 인한 방사선 열화¹¹가 전기절연재료의 물성 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 LDPE에 전자선을 조사하고 전자선 조사량이 분자구조 및 물성과 도전율에 미치는 영향을 연구 조사하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1 시료

미처리 시료 저밀도 폴리에틸렌에 전자선 가속기(SAMSUNG-INP E.B ACCELERATOR TYPE ELV-4)를 이용 대기 중에서 조사 시료를 제작하였고, 조사량은 인가전류, 인가속도 및 반복횟수를 조절하였으며, 시료의 구분은 Table 1과 같다.

전자선 조사량은 다음의 식(1)을 이용하여 산출하고, D는 전자선 조사량으로

$$D = k \frac{I}{\nu} \text{ (Mrad)} \dots\dots\dots (1)$$

I는 인가전류(mA), ν 는 컨베어 벨트 속도(m/min), k는 CTA 선량계를 이용한 상수이다⁵.

따라서 전자선을 조사하는 시료에 동일선량을 조사하려면, 전자류가 많은 만큼 피조사물의

반응속도를 크게 할 필요가 있고 처리량은 반응 속도에 비례하여 많아지는 것으로 전자선 조사량은 주어진 식에 따라 인가전류와 컨베어 속도를 제어하여 변화시킬 수 있다.

Table 1 The classification of specimen

구분	인가전류 (mA)	인가속도 (m/min)	반복횟수	조사량 (Mrad)
NO. 1	Virgin			
NO. 2	5	7	1	1
NO. 3	10			3.5
NO. 4		4		
NO. 5		2	8	
NO. 6		4	16	

2.2 실험 방법

조사된 시료와 원시료의 물성을 분석하기 위해 적외선 흡수 스펙트럼(Fourier transform infra-red absorption spectrum; 이하 FT-IR), 시차주사열량계(Differential scanning calorimetry; 이하 DSC)법을 이용하여 시료의 고체 구조의 변

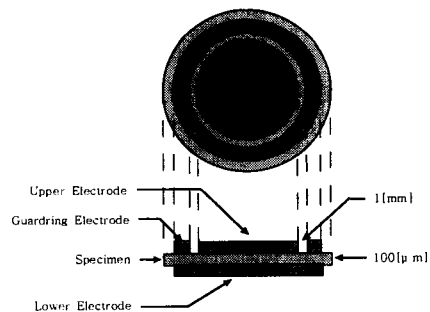
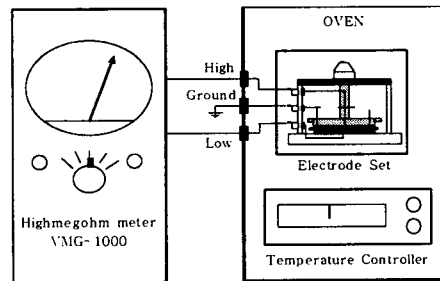


Fig. 1 The schematic drawing of the experimental device and electrodes

화 및 결정성을 평가하였다¹⁹⁾. 전기 전도도의 측정에는 Highmegohm meter(ANDO Co. Model VMG-1000)을 이용하였으며, 온도는 -100~200℃까지 조절이 가능한 전기오븐을 이용하여 조사하였다. 측정 방법은 Step 인가법에 따라서 전압을 인가한 후, 5분이 경과한 다음 시료의 도전율을 측정하였다. 전극은 상부전극으로 주전극 38 mm ϕ 과 가드링 전극(내경 40 mm ϕ , 외경 80 mm ϕ)과 하부전극 80 mm ϕ 으로 구성되어 있으며 Fig.1과 같다.

3. 실험결과 및 검토

3.1 물성 분석

3.1.1 적외선 흡수 스펙트럼

시료의 분자구조 및 물성을 분석하기 위하여 FT-IR(NICOLET CO. Magna-IR 550)을 이용하였으며, 각 시료에 대한 FT-IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다.

시료 내의 methyl기의 진동에 의한 적외선 흡수에 대해서는 Krimm이나 Nielson 등의 논문에서 CH₂에 의한 강한 흡수가 나타나는 파수는 720 cm⁻¹, 731 cm⁻¹, 1463 cm⁻¹, 1473 cm⁻¹ 등으로 보고하고 있으며⁹⁾, 이를 고려해 볼 때 파수 720 cm⁻¹, 1463 cm⁻¹에서 확인된 강한 흡수는 methyl기에 의해 나타나는 것으로 생각된다. 그리고 파수 1715 cm⁻¹에서 나타나는 잔류 carbonyl기는 나타나지 않음을 확인하였다.

Methyl기나 잔류 carbonyl기 등의 극성기는 LDPE를 제작하거나 가공하는 과정에서 발생될 수 있고, 또 공기 중에서 전자선 조사 등에 의해서 포함될 수 있다.

또한 LDPE의 결정에 의해 흡수가 나타나는 파수는 730 cm⁻¹, 1901 cm⁻¹, 그리고 비정질에 의해 흡수가 나타나는 파수는 720 cm⁻¹, 1303 cm⁻¹로 보고되고 있으며⁹⁾, 본 실험에서 선택된 시료에 대해서는 파수 1303 cm⁻¹에서의 피크가 전자선 조사량에 따라 비정질의 변화로 흡수의 크기가 변화되는 것을 확인할 수 있다.

3.1.2 시차주사열량계

시료의 열적특성을 조사하기 위해 시차주사

열량계(TA Instrument CO. MDCS 2910)법을 이용하여 두께 100 μ m LDPE 원시료 및 전자선 조사량 1 Mrad, 2 Mrad, 4 Mrad, 8 Mrad, 16 Mrad인 시료의 결정립 크기와 분산을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

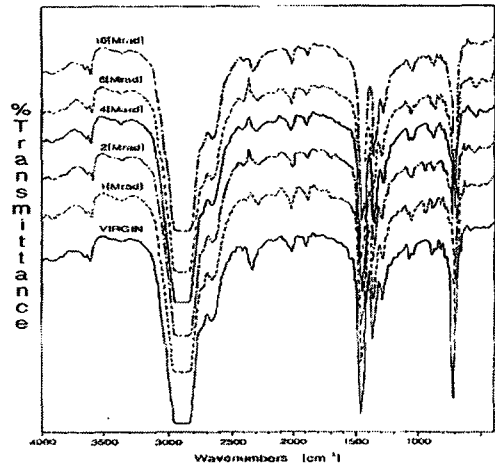


Fig. 2 FT-IR spectra of specimen

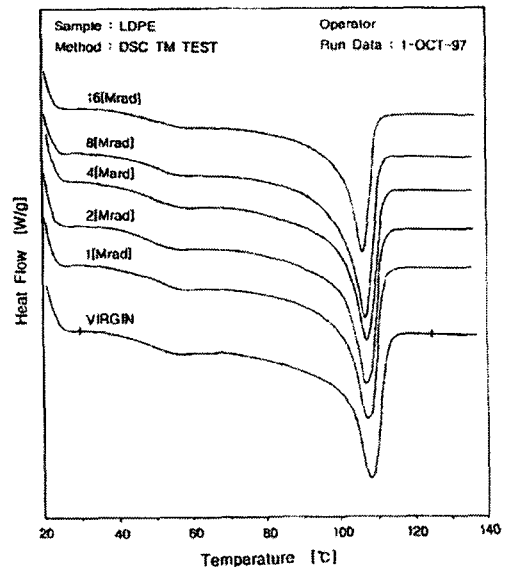


Fig. 3 Differential scanning calorimetry of specimen

DSC의 흡수 피크는 결정 라멜라(Lamellae)가

온도상승에 따라 크기가 작은 것부터 용해되어 나타난다. 실험시료의 DSC 분석결과를 통해 결정이 용해되기 시작하는 온도는 전자선 조사된 시료가 원시료에 비해서는 낮으며, 전자선 조사된 시료중 4Mrad 조사된 시료의 결정 용점이 가장 높다.

또 시료의 결정 용점은 Table 2와 같이 결정이 용해되기 시작하는 온도와 마찬가지로 미조사 원시료보다는 전자선 조사된 시료가 낮으며, 조사량의 증가에 따라서는 불안정하다가 전자선 조사량이 4 Mrad이상 되면 전자선 조사량 증가에 따라 결정 용점은 낮아짐을 확인할 수 있다.

그리고 시료의 전자선 조사를 대기중에서 실시했으므로 표면 산화의 영향도 크게 작용하지만, 시료의 두께가 매우 얇아 구조변화가 상당히 일어났음을 이상의 물성분석에서 확인하였다.

Table 2 Melting point in specimen

Dose (Mrad)	Virgin	1	2	4	8	16
TM (°C)	108.11	107.51	107.39	107.79	107.09	106.66

3.2 전기전도 특성

시료의 조사량의 변화에 따른 전기전도특성을 조사하기 위해 일정한 전압을 인가하고 도전율의 온도 의존성을 실험하였다.

전압 100 V 인가시 도전율의 온도 의존성은 Fig. 4와 같다.

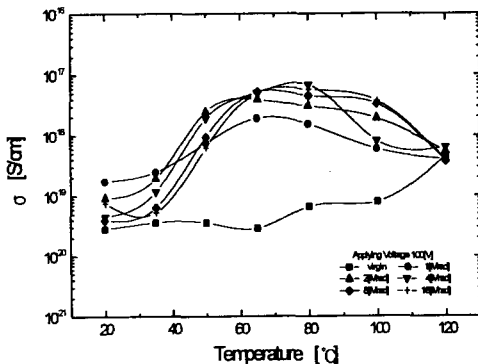


Fig. 4 Temperature dependence of conductivity in 100 V

도전율의 온도의존성에서 80°C이하 영역에서는 원시료의 도전율 변화폭은 조사된 시료에 비해 매우 작으므로 온도변화에 대해 도전특성이 안정적인 특성을 나타내며, 80°C를 넘어서면 온도 증가에 따라 도전율이 서서히 상승하는 것을 확인할 수 있다.

그러나 전자선 조사된 시료의 경우 온도 40°C 부근에서 급격히 증가한 후 온도 100°C까지 일정하다가 온도 100°C를 넘어서면 서서히 감소하여 원시료와 같은 수준으로 회복되는 것을 확인할 수 있다.

원시료의 도전율은 LDPE의 도전특성을 고려하면 온도변화에 대해 큰 변화가 나타나지 않으므로 절연성이 우수하며, 시료의 결정 용점은 Fig. 3의 DSC에서 확인된 것과 같이 110°C부근이므로 결정의 용해에 따라 도전성 캐리어들의 이동이 쉬워져 도전율이 증가된다.

그러나 전자선 조사된 시료의 도전율은 전자선 조사로 이온 및 radical의 생성과 트랩의 영향으로 캐리어의 이동을 방해하다가 온도가 높아지면 이들이 해방되어 전기전도에 기여하기 때문에 도전성이 급하게 증가된 후, 용점 이상에서 도전율은 전자선 조사로 인해 형성된 다수의 트랩의 영향과 각 시료의 작은 결정들의 용융으로 각 시료들의 도전성이 조사량에 무관하게 원시료와 같은 수준으로 근접하는 것으로 사료된다.

전자선 조사된 시료의 경우는 전자선 조사로 인해 도전성에 기여하는 정이온의 생성 뿐만 아니라 다수의 트랩이 형성되어 도전율에 영향을 주는 것으로 생각된다⁴⁾.

Fig. 5는 전압 250 V 인가시 각 시료들에 대한 도전율의 온도 의존성을 나타낸 그림이다.

인가전압 100V인 경우와 유사한 경향을 볼 수 있으며 인가전압이 상승되면서 원시료는 온도 변화에 따라 도전율이 서서히 증가하다가 시료의 결정 용점 부근인 110°C를 넘어서면 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다.

그리고 전자선 조사된 시료중 1 Mrad 조사된 시료의 도전율이 상대적으로 온도변화에 대해 안정한 경향을 나타내지만, 다른 시료는 온도 40°C 영역에서 급격히 증가하는 것을 확인할 수

있다. 또한 저온영역에서는 전자선 조사량이 증가할수록 도전율은 감소하지만, 온도 50~80℃ 영역에서는 4 Mrad까지 도전율이 증가하다가 전자선 조사량이 4 Mrad를 초과하면 반대로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 40℃이하 저온영역에서는 전자선 조사량이 증가할수록 시료 제작시 생성된 이온과 radical 등이 캐리어의 이동을 방해하다가 온도가 높아지면, 전극으로부터 주입된 캐리어와 이들이 전기전도에 기여하기 때문에 도전성이 급하게 증가된다.

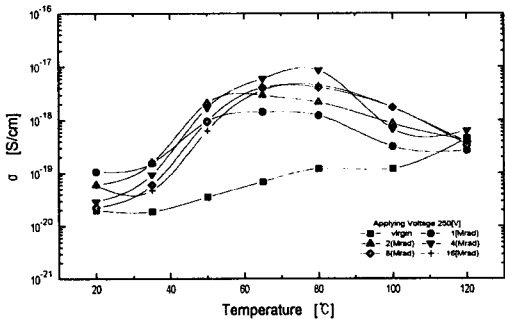


Fig. 5 Temperature dependence of conductivity in 250V

그리고 온도 100℃이상 영역에서는 시료의 결정 융점에 근접한 온도로 인해 시료의 결정 융해가 도전성에 크게 기여하여 각 시료들의 도전성이 조사량에 무관하게 동일한 수준이 되는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 500 V 인가시 각 시료들에 대한 도전율의 온도 의존성을 도시한 것이다.

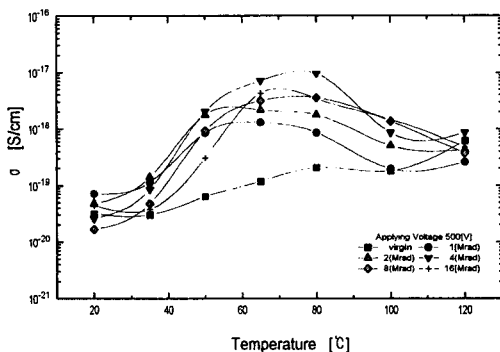


Fig. 6 Temperature dependence of conductivity in 500V

인가전압이 상승되면 원시료의 도전율은 온도변화에 대해 도전율 증가 경향이 두드러지게 나타나는 것을 볼 수 있으며, 조사된 시료중 16 Mrad 조사된 시료의 경우 이미 SEM 사진에서 확인한 바와 같이 전자선 조사에 따른 구조적인 붕괴의 영향으로 온도 변화에 대해 도전율이 심하게 변동하였고, 1 Mrad 조사 시료의 온도변화에 대한 도전율 변화폭이 가장 적으므로 안정적인 것을 확인하였다¹²⁾.

인가전압이 상승되면서 저온에서도 전극으로부터의 캐리어 주입이 도전성에 영향을 주어 온도 변화에 따른 도전율의 변화가 저전압에서와 달리 확연히 나타나는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 1000 V 인가시 각 시료들에 대한 도전율의 온도 의존성을 도시한 그림이다.

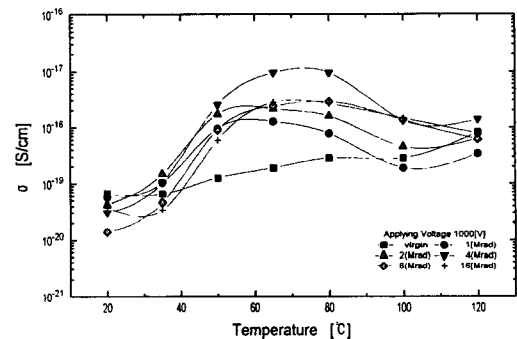


Fig. 7 Temperature dependence of conductivity in 1000V

원시료의 경우는 인가전압이 상승함으로 인해 저온에서도 전극으로부터의 외부 캐리어 주입이 가능하게 되어 다소 높은 도전율을 나타내며 온도변화에 따라 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 전자선이 조사된 시료의 경우, 1 Mrad 조사된 시료에서는 전자선 조사로 시료의 적은 부분이 가교를 유발시켜 온도 변화에 따른 도전율의 변화가 다른 시료에 비해 작게 나타나므로 안정하고⁵⁾, 전자선 조사량 4 Mrad까지는 조사시 생성된 이온 등 도전성에 기여하는 많은 캐리어들의 영향으로 도전율이 상승하나, 전자선 조사량이 4 Mrad를 초과하면 높은 조사 에너지로 인해 시료내의 과도한 radical 생성과 트랩 때문에 캐리어의 이동을 방해하고, 또 시

료의 경화 영향 등으로 도전율의 변화폭은 적으나, 결정 융점 이상에서는 조사량에 무관하게 도전특성은 동일한 수준의 크기로 되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

케이블의 절연재료로 사용되는 저밀도 폴리에틸렌에 대하여 전자선 조사에 따른 전기적 특성의 변화를 구명하기 위하여 두께 100 μm 인 미처리 시료와 조사량 1 Mrad~16 Mrad인 시료에 대해 물성분석 및 전기전도 특성을 실험한 결과 다음과 같다.

시료의 물성분석은 FT-IR spectrum으로부터 methyl기에 의한 파수 720 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} 에서 강한 흡수를 확인하였고, 대기중에서 시료를 조사했으므로 표면의 산화 영향도 크게 작용하지만, 구조변화도 상당히 발생한 것을 시차주사 열량계 분석으로 확인하였다.

그리고 도전율의 연구에서 원시료는 인가전압의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가됨을 확인할 수 있으며, 조사된 시료의 도전율은 저온영역에서 전자선 조사로 생성된 이온과 radical 그리고 트랩의 영향으로 캐리어의 이동을 방해하다가 온도가 높아지면 이들과 주입된 캐리어의 공동 기여로 매우 급하게 증가된 후, 융점이 상이 되면 인가전압과 조사량에 무관하게 모든 시료의 도전성 크기는 근접하는 것을 확인하였다.

특히 1 Mrad 조사된 시료가 온도변화에 대하여 도전율 폭이 가장 적으므로 안정적인 것을 확인하였다.

이 논문은 1998년도 광운대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1) K. Yahagi, Dielectric Properties and Morphology in Polyethylene, IEEE. Trans. on Elect. Insul., EI-15, 3, pp. 241~250, 1980.
 2) 紫山 恭一, 電力技術における高分子, 高分子,

Vol. 25, No. 4, pp. 200~203, 1989.
 3) A.R. Blythe, Electrical Properties of Polymers, Cambridge Univ. Press, New York, pp. 88~140, 1982.
 4) 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.
 5) 坂本 良憲, 實務者のための電子線加工, 高分子刊行會, pp. 39~120, 1989.
 6) M. Nagao et al, Intrinsic AC Breakdown of Low-Density Polyethylene film in high Temperature region, IEEE ANNUAL REPORT, pp. 217~222, 1992.
 7) A. WIRSEN and A.C. ALBERTSSON, Graft Polymerization of Acrylamide onto LLDPE Film by Electron Beam Pre-Irradiation in Air and Argon, J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem., Vol. 33, No. 12, pp. 2049~2055, 1995.
 8) M. Iring, Zs. Fodor, M. Bödy, P. Baranovics, T. Kelen, F. Tüdös, The effect of processing steps on the oxidative stability of polyethylene tubing crosslinked by irradiation, Angewante Makromolekulare Chemie, Vol. 247, pp. 225~238, 1997.
 9) 寺西 清, 菅原 活二, 赤外線吸収によるポリエチレンの分枝と結晶性に關する検討, 高分子化學, Vol. 23, No. 255, pp. 512~520, 1966.
 10) 遠山 和之, 所 哲郎, 長尾 雅行, 高温領域における電子線照射架橋高ポリエチレンフィルムの電界誘電特性, 電學論A, 115卷, 6号, pp. 521~526, 1995.
 11) L.A. Dissado, J.C. Fothergill, Electrical Degradation and Breakdown in Polymer, Peter Peregrinus, London, pp. 49~74, 1992.
 12) S.W. Lee et al, The Effect of Energy Irradiation on the Volume Resistivity Properties of Low Density Polyethylene Film, Proc. of the 1998 IEEE ISEI, Vol. 1, pp. 194~197, 1998.