

열화에 따른 Polyetheretherketone의 유전완화특성

Dielectric Relaxation Properties for following the Ageing of Polyetheretherketone

김기엽¹, 이 청^{1,a}, 류부형², 임기조³
(Ki-Yup Kim¹, Chung Lee^{1,a}, Boo-Hyung Ryu², and Kee-Joe Lim³)

Abstract

The dielectric properties of γ -ray irradiated and thermally aged polyetheretherketone (PEEK) have been investigated. Results of the temperature dependency of dielectric properties indicated that the glass transition temperature of aged PEEK increased as radiative and thermal ageing. The frequency dependency of dielectric properties implied that the magnitude of radiation and thermal induced dipoles, ions increased as radiative and thermal ageing. The values of relaxation intensity calculated using Cole-Cole's circular arc can be useful for evaluation of degradation level of PEEK.

Key Words : PEEK, Radiation, Thermal ageing, Dielectric relaxation

1. 서 론

전력계통 및 전력기기의 대용량화에 따라 전력 케이블과 기기의 절연재료로 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. 원자력 발전소의 방사선 장내에서 사용되는 케이블의 절연 및 피복재료는 정상운전상태 뿐만 아니라 냉각재 상실과 같은 사고 상황에서 방사선 피폭에 의한 오염 및 부식을 방지하기 위하여, 할로겐 계통의 첨가물을 함유한 고분자 재료의 사용이 제한된다. 또 기존의 원전에서 사용하고 있는 케이블 재료에 비하여 소형, 경량화하기 위한 목적으로 Polyetheretherketone (이

하 PEEK), ATH(Aluminium tri-hydroxide)를 첨가한 EVA copolymer 등을 절연재료 및 피복재료로 도입하고 있는 실정이다. 특히 PEEK는 준결정성 고분자로 우수한 기계적 특성, 내방사선성 및 내열성 등을 지니는 엔지니어링 고분자 재료로 널리 알려져 있으며, 이러한 우수한 내방사선 특성으로 고준위 방사성 폐기물 보관용기로도 사용되고 있다[1]. 또 PEEK는 극저온에서의 γ 선 조사에 대해서도 우수한 기계적 특성을 나타내고 있어 차세대 전기절연재료 각광받고 있지만, PEEK의 전기적 절연특성에 대해서는 아직 연구가 미흡한 상태이다. 또한 케이블 절연체에 있어 전력손실 뿐만 아니라 절연과피를 일으킬 수 있는 유전율, 유전손실 등의 유전특성에 관한 방사선 조사 영향의 분석은 방사선 장내에서의 고에너지 방사선 피폭 뿐만 아니라 근접한 케이블 사이의 전자과의 집적에 의한 성능 저하와 같은 열화평가에서도 중요한 요소라고 할 수 있다[2]. 특히 유전손실($\tan\delta$)은 절연저항과 같이 절연열화평가의 중요한 요소로 사용되고 있으며, 절연재료에 흐르는 누설전류가 증가하면 $\tan\delta$ 가 커지고 인가전압의 증가와 함께 내부 온도의 상승을 일으켜 절연과피강도를 저하시킨다.

1. 한국원자력연구소 방사선이용연구부
(대전시 유성구 덕진동 150)
2. 동국대학교 안전공학과
3. 충북대학교 전기전자공학부
a. Corresponding Author : ex-clee@kaeri.re.kr
접수일자 : 2003. 12. 2
1차 심사 : 2003. 12. 29
심사완료 : 2004. 2. 11

따라서, 유전손실의 증가는 장기적으로 절연과피를 일으키는 원인이 되고 또한 흡습에 의해 급격히 증가되기 때문에 유전손실의 변화량은 절연열화를 결정하는 중요한 수단으로 여겨져 현재 유전손실(tanδ)의 크기에 따라 절연재료의 교체여부를 평가하는 실정이다[3]. 그러나, 절연재료의 열화는 사용되는 환경에 따라 다르며, 원전과 같은 특수한 환경에서는 도체발열에 의한 열, 전계 뿐만 아니라 경우에 따라 누출될 수 있는 방사선 등이 주요열화인자로 작용할 수 있으며, 이러한 복합적인 열화인자의 작용으로 인해 열화의 진행과정이 복잡하게 된다. 또 진단시점에서의 유전손실(tanδ)의 크기만을 이용해서는 진행되고 있는 유전완화특성을 알 수 없으며, 절연재료 열화의 진행과정을 유추하기 위해서는 유전완화특성을 이용해야 한다.

따라서 본 연구에서는 케이블 절연재로 사용되는 PEEK의 방사선 장내 사용환경을 모의하기 위하여, 방사선 가속열화, 열 가속열화, 열-방사선 복합 가속열화에 따른 PEEK의 유전완화특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 원재료

본 시험에 사용한 시편은 영국 Victrex plc사의 중간 등급 점도(medium viscosity grade 450G)의 PEEK 필름(두께: 0.3mm)을 사용하였으며, 사용한 PEEK의 반복단위를 그림 1에 나타내었다. 사용한 PEEK의 일반적인 물성 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

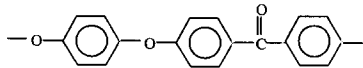


그림 1. PEEK의 반복단위.

Fig. 1. Repeating unit of PEEK.

2.2 열 가속열화

2.2.1 활성화에너지의 측정

열 가속열화 시간을 계산하기 위하여 필요한 PEEK의 활성화에너지를 TGA 측정을 통하여 계산하였다. TGA 측정을 통한 열분해 활성화에너지는 Flynn-Wall-Ozawa 방정식(식 (1))을 사용하여 구할 수 있다. 이는 여러 승온속도에서의 중량감소와 온도에 대해 직접적으로 반응차수에 관계없이 적분법으로 활성화에너지를 구하는 것이다[4].

표 1. PEEK의 기본물성.

Table 1. General properties of PEEK.

Property	Test method	Typical value
Density	ISO 1183	1.26 g/cm ³
Melting temperature	ASTM D 1238	340°C
Tensile strength	ISO 527	97 MPa
Elongation at break	ISO 527	60 %
Breakdown strength	IEC 243	190 kV/mm
Volume resistivity	IEC 93	4.9×10 ¹⁶ Ω · cm
Dielectric tanδ	IEC 112	0.003

$$\log F(\alpha) = \log \frac{AE_a}{R} - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

A : 지수변환인자, β: 승온속도 [K/min],

R : 이상기체상수 (=8.314 J · mol⁻¹K⁻¹)

E_a : 열분해 활성화에너지 [kJ/mol]

식 (1)을 이용하여 활성화에너지를 구하기 위하여 본 연구에서는 conversion level을 5%로 설정하여 1, 2, 5, 10°C/min의 승온속도로 측정한 열중량 감소 곡선을 이용하였다. 그림 2에 승온속도에 따른 PEEK의 열중량 분해 곡선을 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 승온속도가 증가할수록 열중량 분해 곡선은 우측으로 이동되며, 이것은 승온속도가 느릴수록 더욱 산화반응이 활발히 진행되기 때문이다[5].

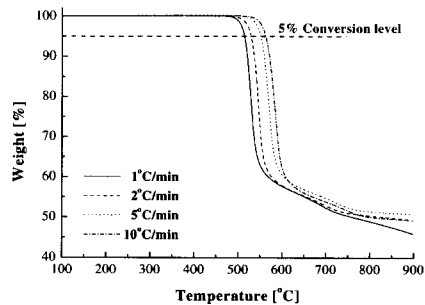


그림 2. 승온속도에 따른 PEEK의 열중량 분해 곡선.

Fig. 2. TG thermograms of PEEK at various heating rates.

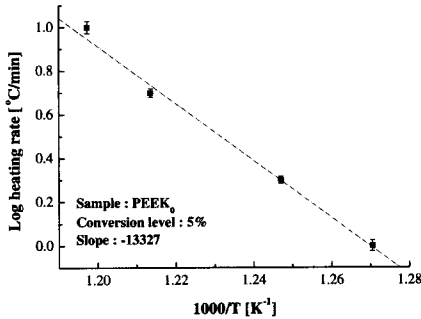


그림 3. PEEK의 아레니우스 곡선 (conversion level : 5%).

Fig. 3. Arrhenius plot of PEEK (conversion level : 5%).

2.2.2 활성화에너지에 의한 PEEK의 등가수명 예측

아레니우스 식은 사용온도에 따른 반응속도에 관련한 식으로 이에 의해 화학적 반응의 속도 예측에 사용되며, 활성화에너지의 측정, 사용온도와 시간에 따른 등가수명을 예측하는데 일반적으로 사용된다. 아레니우스 식은 식 (2)와 같이 반응계수 (reaction rate) k 와 온도 T 의 관계로 표현되어지며, 식(2)의 양변에 로그를 취해 식 (3)과 같이 전개할 수 있다.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (3)$$

k_1 : 가속열화시간 [hour], k_2 : 등가수명 [hour],
 T_1 : 가속열화온도 [K], T_2 : 사용온도 [K]

TGA 측정으로부터 구한 PEEK의 활성화에너지 241.87 kJ/mol를 이용하여, 허용연속 사용온도(T_2) 90°C를 기준으로 하는 등가수명 10~50년을 가속열화온도(T_1) 130°C에서의 등가 가속열화시간으로 환산하면 표 2와 같으며, 본 연구에서의 열 가속열화시간은 이를 기준으로 하였다.

2.3 방사선 가속열화 및 열-방사선 가속열화

필름형태의 PEEK 시편을 한국원자력연구소 방사선 조사시설의 Co^{60} - γ -ray 선원을 사용하여 실

은, 대기 중에서 5 kGy/hr의 선량율로 각각 1000, 2000, 3000 kGy의 선량으로 조사하였다. 또 열 열화 후 방사선 열화가 중첩되는 복합열화(multi-aging)에 대한 PEEK의 물성변화를 관측하기 위하여, 열 가속열화시킨 PEEK₁₀, PEEK₃₀, PEEK₅₀ 시편을 400 kGy과 1000 kGy씩 조사하였다. 시편의 명명은 열 열화 시편과 구별하기 위하여 방사선 조사선량에 해당하는 수를 위 첨자로 표현하였으며, 열 열화 후 방사선 열화 시편은 열 열화는 아래 첨자로, 방사선 열화는 위 첨자로 나타내었다.

표 2. PEEK의 등가수명과 가속열화시간.
 (T_1 : 130°C, T_2 : 90°C)

Table 2. Equivalent lifetime and accelerated thermal ageing period of PEEK at T_1 : 130°C, T_2 : 90°C.

Sample No.	Accelerated thermal ageing period, k_1 (hr)	Equivalent lifetime, k_2 (year)
PEEK ₀	0	Virgin
PEEK ₁₀	193	10
PEEK ₂₀	386	20
PEEK ₃₀	579	30
PEEK ₄₀	772	40
PEEK ₅₀	965	50

2.4 유전특성의 측정

2.2절, 2.3절과 같이 PEEK를 열 가속열화, 방사선 가속열화 및 열-방사선 가속열화를 수행하여, 각각의 조건에 따라 열화 된 PEEK 시편의 유전특성을 유전측정장치(Dielectric Analyzer, TA instruments사, Type 2970)를 이용하여 측정하였다. 두 금(gold) 전극 사이에 두께 0.3mm의 시편을 장착하고, 1Hz~100kHz 범위(1Hz, 3Hz, 10Hz, 30Hz, 100Hz, 300Hz, 1kHz, 3kHz, 10kHz, 30kHz, 100kHz)의 교류 1 V의 정현파 전압을 인가, 교류전계를 형성시켜 시료를 분극시키고, 이로 인해 나타나는 전압과 전류의 위상차 차이를 이용하여 ϵ' 과 ϵ'' 을 측정하였다. 상부전극은 가드-링의 형상을 하고 있으며, 하부전극은 시편의 온도를 감지하기 위한 RTD (resistance temperature detector)를 내장하고 있다. 시편은 양전극 사이에 300 N의 압력으로 고정시켰으며, 질소가스 순환 후 2°C/min의 승온속도로 50~250°C의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ϵ' 과 ϵ'' 의 온도 의존성

방사선 및 열 열화된 PEEK의 ϵ' 과 ϵ'' 에 대한 온도의존성을 그림 4에 나타내었다. 우선, 1 Hz에서 미조사 PEEK 시편인 PEEK₀의 ϵ' 은 145°C 부근에서 급격히 증가한 후 150°C 이후 서서히 증가하였다. 이는 PEEK의 유리전이온도(약 150°C) 부근에서 발생하는 것으로 보아 PEEK 주쇄의 segment 운동에 관련된 쌍극자 배향에 의한 분산(α 분산)으로 보여진다[6]. 실제 사용되는 고분자 재료의 온도에 따른 흡수 및 분산은 유리전이온도 이상에서 2종류가 나타나며, 일정 주파수에 대한 온도 변화형으로 도시하면 저주파측, 고주파측의 흡수에 대응하여 각각 고온측 및 저온측으로 분산 및 흡수가 나타나는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 저주파측(고온측)의 흡수는 고주파측(저온측)의 흡수에 비해 큰 활성화에너지를 가지며, PEEK의 방사선 열화에 대해서 유리전이온도 이상인 약 150°C와 300°C 부근에서 2종류의 분산 및 흡수가

나타나는 것을 기존의 연구에서 확인하였다[7].

PEEK의 방사선 열화와 열적 열화가 진행됨에 따라, ϵ' 의 증가가 시작하는 온도는 더 높은 쪽으로 이동되고 있으며, 이것은 열화에 의한 자유체적의 변화에 따라 양전자가 소멸되는 것으로 설명된다. 기존의 연구에 의하면, 유리전이온도로부터 PEEK의 평균 자유체적량은 급격히 증가하며, 이러한 증가는 전자선 조사 등에 의해 억제되는 것으로 밝혀진 바 있다. 특히 유리전이온도 이상에서 약 60 MGy 이하의 방사선 조사 및 전자선 조사에 의해 분자 간 가교반응이 발생하게 된다[8,9]. 그러나 조사선량이 증가함에 따라 PEEK의 C-C 결합은 감소하는 반면 C-O 및 C=O 결합은 증가하며, 이들 결합이 형성되는 것을 기존의 연구에서 XPS(X-ray photoelectron spectrometer) 측정의 의해 밝혀진 바 있다[10]. 이러한 이유들로부터 방사선 및 열적 열화는 PEEK 내부 분자들을 붕괴시키며 동시에 가교반응을 촉진시키고, 이로 인해 쌍극자의 수가 증가하여 방사선 조사된 PEEK의 ϵ' 이 건전 상태의 PEEK의 ϵ' 보다 크게 나타난 것으로

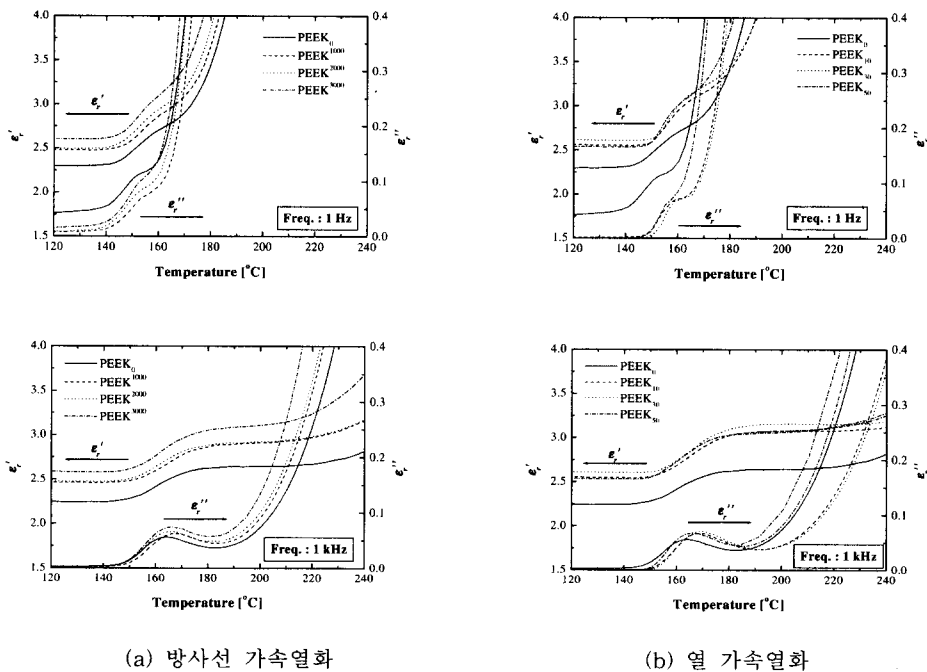


그림 4. 열화된 PEEK의 ϵ' 과 ϵ'' 의 온도의존성 (주파수 : 1 Hz, 1 kHz).

Fig. 4. Temperature dependence of ϵ' and ϵ'' of aged PEEK (measured at 1 Hz and 1 kHz).

보인다. 또 방사선 조사선량의 증가에 따라 동일한 온도에서 ϵ' 이 증가하고 있으며, 이것은 배향분극을 발생시키는 쌍극자의 수가 조사선량의 증가에 따라 증가한 것으로 해석된다. 180°C 이후 ϵ'' 은 다시 급격히 증가하고 있으며, 이온 전도와 불순물 이온 등의 운동에 의한 공간전하 분극에 기인하는 것으로 사료된다.

방사선 조사한 PEEK에서는 선량의 증가에 따라 ϵ' 의 변화가 명확히 나타나고 있지만, 열 열화된 PEEK의 경우, 초기 열 열화된 PEEK₁₀은 건전 상태의 PEEK₀와 큰 차이를 나타내고 있지만 열화 시간의 증가에 따른 PEEK₁₀, PEEK₃₀, PEEK₅₀ 간 ϵ' 의 변화는 미소한 차이를 나타내고 있다. 이로 PEEK의 열적 열화는 열화 초기에 많은 쌍극자를 유발시키지만, 시간의 경과에 따라 생성된 전하들의 발생과 소멸이 경쟁적으로 발생하는 것으로 사료된다.

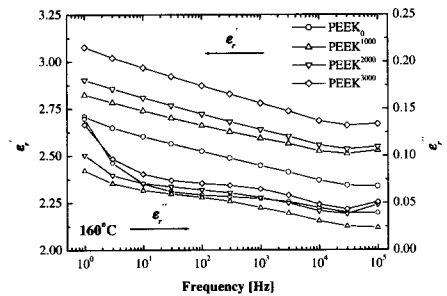
1 kHz에서 측정된 PEEK의 ϵ' 은, 건전 상태, 방사선 열화, 열적 열화 된 경우 유리전이온도 이상의 영역에서 모두 1 Hz에서보다 낮게 나타났으며, ϵ'' 의 급격한 증가가 발생하는 온도 또한 더욱 고온측으로 이동하였다. 또 1Hz와 1 kHz의 주파수에서 측정된 ϵ' 과 ϵ'' 에서는 같은 종류의 피크를 나타내고 있으므로 PEEK의 방사선 및 열 열화에 있어 발생한 배향분극은 교류전계에 크게 의존하지 않는 것으로 보인다.

ϵ'' 의 온도 의존성에서는 1 kHz에서 건전 상태의 PEEK는 약 163°C 부근에서 흡수피크를 보이고 있으며, 유리전이온도 이상에서 나타나는 것으로 α 분산의 경우와 같이 α 흡수로 여겨진다. 이러한 흡수가 나타나는 온도, 방사선 조사선량의 증가와 열적 열화의 진행에 따라 더욱 고온측에서 나타나고 있으며, 열적 열화에 있어서 그 이동 정도가 방사선 조사에 비해 현저히 증가하였다. 최대흡수점에서의 값 ϵ''_m (ϵ''_{max})은 건전 상태의 PEEK에서보다 방사선 및 열적 열화가 진행된 PEEK에서 더욱 큰 값을 나타내었다. 이것은 열화에 인한 분자 붕괴에 의해 쌍극자의 수가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

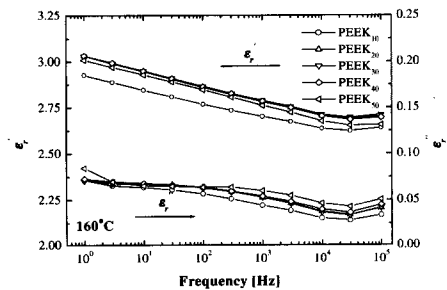
3.2 ϵ'' 과 ϵ''_m 의 주파수 의존성

열화된 PEEK의 160°C에서 ϵ' 과 ϵ'' 의 주파수 의존성을 그림 5에 나타내었다. 건전 상태의

PEEK 및 열화된 PEEK 시편 두 경우 모두, 주파수 증가에 따라 ϵ' 은 감소하는 경향을 나타내고 있으며, ϵ'' 은 150~190°C 사이에서 흡수 피크를 나타내었다. 이러한 현상은 유리전이온도 이상의 영역에서 발생한 것으로, 주체의 segment 운동에 관련된 쌍극자 배향에 기인한 것으로 보인다. 그림 5에서 방사선 및 열 열화된 PEEK의 ϵ' 은 열화가 진행에 따라 증가하고 있으며, 이것은 ϵ' 과 ϵ'' 의 온도 의존성에서 언급한 바와 같이 열화에 따른 PEEK의 구조변화에 기인하는 것으로 생각된다 [10]. 주파수 증가에 따른 ϵ' 및 ϵ'' 의 감소는 저주파 영역에서 발생하는 전자, 원자 분극 등의 소멸에 기인한 것으로 나타나며, 일정 주파수 영역 이후의 감소는 배향분극 및 공간전하 분극에 기인하는 것으로 이것은 Debye 방정식(식 (4), 식 (5))과 일치하는 것으로 잘 설명된다.



(a) 방사선 가속열화



(b) 열 가속열화

그림 5. 열화된 PEEK의 ϵ' 과 ϵ'' 의 주파수 의존성 (160°C).

Fig. 5. Frequency dependence of ϵ' and ϵ'' of aged PEEK at 160°C.

또 열화에 따른 PEEK의 화학적 구조변화가 발생하면서 반응에 따라 고분자 내부에서 열이 발생하므로 PEEK의 구조결합이 무질서하게 될 것이고 그 중간에 비교적 체적이 큰 공극이 생기게 되면 공극 주위의 결합쇄끼리의 간격이 좁아져 응집된 구조로 된다[11]. 열화의 진행에 따라 공극 내의 기체로 인해 ϵ_r' 을 감소시키는 정도보다 공극 주변의 응집으로 인한 국부적인 ϵ_r' 의 증가가 전체적인 유전율에 더 큰 영향을 미친 것으로 해석 가능하다.

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty} + \frac{(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})}{1 + (\omega\tau_0)^2} \quad (4)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau_0}{1 + (\omega\tau_0)^2} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_{r0}} \quad (5)$$

$\epsilon_{r\infty}$: 분극형성 전 순시전하에 대한 비유전율
 ϵ_{r0} : 분극형성 후 진전하에 대한 비유전율
 τ : 완화시간 (sec), σ : 이온전도도 (1/ohm · m)

3.3 Cole-Cole의 원호

대부분의 유전체에서 복소비유전율(ϵ_r^*)의 주파수 특성은 Cole-Cole의 원호법칙을 따른다. Cole-Cole의 원호법칙은 다음 식 (6)과 같다.

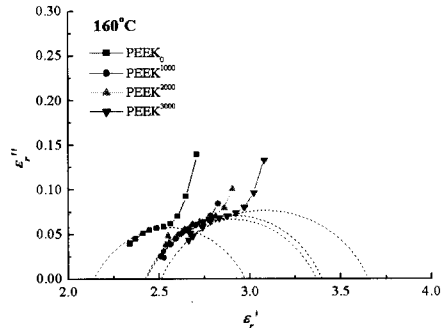
$$\epsilon_r^* = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^\beta} \quad (6)$$

여기서 β 는 완화시간분포를 나타내는 파라미터이며 ($0 < \beta \leq 1$), 완화강도 (relaxation intensity) $\Delta\epsilon_r$ 은 다음 식 (7)과 같이 표현된다.

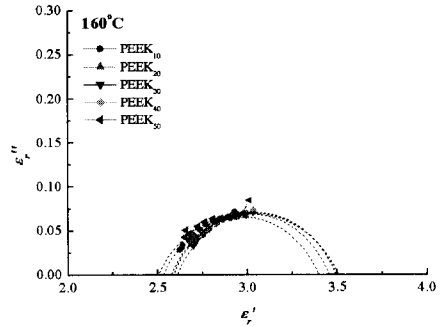
$$\Delta\epsilon_r = \epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty} \quad (7)$$

160°C에서 ϵ_r' 과 ϵ_r'' 의 열화의 형식 및 정도에 따른 PEEK의 변화를 표시한 Cole-Cole 원호 곡선을 그림 6에 나타내었다. Cole-Cole의 원호는 열화의 진행에 따라 원의 형상이 증가하는 형태로 나타났다. ϵ_r' 의 증가에 따라 원호가 시작되면서 ϵ_r'' 이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 열화의 종류 및 열화에 따른 PEEK의 $\Delta\epsilon_r$ 변화를 표 3에 나타내었으며 $\Delta\epsilon_r$ 은 방사선 조사선량과 열 가속 열화 시간의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. A. M Jeffery와 D. H. Damon은 Ethylene pro-

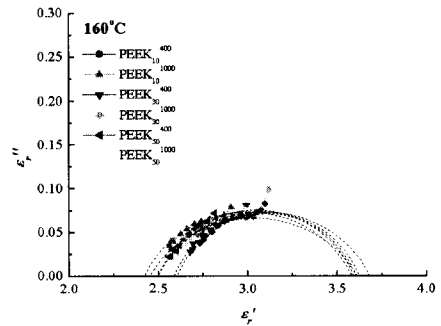
pylene rubber 시료로 이러한 유전완화특성을 이온전도에 기인한 것으로 밝힌 바 있으며[12], PEEK의 경우도 유사한 것으로 사료된다. ϵ_r' 과 ϵ_r'' 의 온도 의존성에서 언급한 바와 같이 방사선 및 열적 열화의 진행에 따라 생성된 쌍극자, 불순물 이온 등의 영향으로 $\Delta\epsilon_r$ 의 증가는 배향분극 및 공간전하분극에 기인한 것으로 보인다.



(a) 방사선 가속열화



(b) 열 가속열화



(c) 열 가속열화 후 방사선 가속열화

그림 6. PEEK의 열화에 따른 Cole-Cole 원호 (160°C).

Fig. 6. Cole-Cole's circular arc plots of aged PEEK at 160°C.

방사선 가속열화에 따른 PEEK의 Cole-Cole 원호로 구한 $\Delta\epsilon_r$ 은 조사선량의 증가에 따라 증가하였다. 특히 1000 kGy 조사한 PEEK¹⁰⁰⁰의 $\Delta\epsilon_r$ 은 급격한 증가를 나타내고 있으며, 이후 PEEK²⁰⁰⁰, PEEK³⁰⁰⁰에서는 상대적으로 증가분이 적게 나타났다. 이것은 1000 kGy의 방사선 조사에서 생성된 쌍극자와 불순물 이온 등의 수가 급격히 증가한 것으로 볼 수 있으며, 2000 kGy와 3000 kGy의 고선량 조사한 경우는 생성된 하전입자의 소멸 및 재결합 등으로 인하여 $\Delta\epsilon_r$ 증가의 정도가 적게 나타난 것으로 생각된다.

반면 열 가속열화시킨 경우의 $\Delta\epsilon_r$ 는 PEEK₀에 비해 PEEK₁₀에서 미세한 증가를 보이다가 PEEK₃₀, PEEK₅₀에서의 증가폭이 크게 상승하였다. 그림 4에서 나타낸 바와 같이 열 가속열화시킨 PEEK의 ϵ' 과 ϵ'' 의 160℃에서의 수치 및 경향에서는 큰 차이를 나타내지 않았지만, $\Delta\epsilon_r$ 의 변화로 PEEK₁₀ 이후, 생성된 쌍극자의 발생 및 소멸이 경쟁적으로 발생하며, 불순물 이온 등의 급격한 증가로 인한 공간전하 분극의 양이 증가하기 때문에 PEEK₂₀ 및 PEEK₃₀에서의 $\Delta\epsilon_r$ 값이 급증한 것으로 사료된다.

㉞ 3. 열화된 PEEK 시료의 유전완화강도.

($\Delta\epsilon_r$) (160℃)

Table 3. Dielectric relaxation intensity($\Delta\epsilon_r$) of aged PEEK at 160℃.

Sample		$\Delta\epsilon_r$
Ageing	No.	
Virgin	PEEK ₀	0.784
1000 kGy	PEEK ¹⁰⁰⁰	0.9353
2000 kGy	PEEK ²⁰⁰⁰	0.9543
3000 kGy	PEEK ³⁰⁰⁰	1.0398
10 yr	PEEK ₁₀	0.7983
30 yr	PEEK ₃₀	0.9009
50 yr	PEEK ₅₀	0.9828
10yr + 400kGy	PEEK ₁₀ ⁴⁰⁰	1.0173
10yr + 1000kGy	PEEK ₁₀ ¹⁰⁰⁰	1.1466
30yr + 400kGy	PEEK ₃₀ ⁴⁰⁰	1.0578
30yr + 1000kGy	PEEK ₃₀ ¹⁰⁰⁰	1.1853
50yr + 400kGy	PEEK ₅₀ ⁴⁰⁰	1.1035
50yr + 1000kGy	PEEK ₅₀ ¹⁰⁰⁰	1.2017

열 가속열화 후 방사선 가속열화를 한 PEEK에서 $\Delta\epsilon_r$ 의 크기는 PEEK₁₀⁴⁰⁰, PEEK₃₀⁴⁰⁰, PEEK₅₀⁴⁰⁰, PEEK₁₀¹⁰⁰⁰, PEEK₃₀¹⁰⁰⁰, PEEK₅₀¹⁰⁰⁰의 순서로 증가하였으며, 이와 같은 결과로부터 PEEK의 열화는 방사선 열화에 크게 의존하며, 동시에 열적 열화에 의해서도 영향을 받음을 알 수 있다. 열 가속 열화 후 방사선 가속 열화에 대한 PEEK의 열화의 정도를 확인하기 위하여 TGA 분석을 통하여 분해가 개시되는 시점을 관측하였으며(그림 7), 열화의 정도가 증가함에 따라 분해개시시점이 더 낮은 온도에서 나타났으며 이것은 $\Delta\epsilon_r$ 의 크기로 비교한 결과와도 잘 일치하였다.

기존의 연구에서 여러 고분자 재료에 있어 $\Delta\epsilon_r$ 의 증가는 결정화도의 감소에 비례하는 것으로 나타났다[13], 방사선 열화의 진행에 따라 고분자 재료의 결정화도가 감소하는 것은 기존의 연구에서 밝혀져 있다[14].

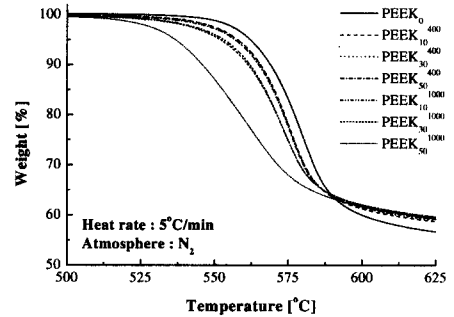


그림 7. 열 가속 열화 후 방사선 가속열화 PEEK의 열중량 곡선.

Fig. 7. TG thermograms of thermal and radiative sequentially aged PEEK.

4. 결론

방사선 가속열화, 열 가속열화, 열-방사선 가속 열화에 따른 PEEK의 유전완화특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 유전특성의 주파수 의존성 측정결과로 PEEK의 방사선 열화는 1000 kGy 조사시 쌍극자 및 불순물 이온이 급격히 증가되며, 이후의 선량에서는 쌍극자의 증가와 함께 소멸되는 것을 확인하

였다. 열 열화의 경우 PEEK₁₀ 이후의 경우에도 하전입자의 생성이 지속되었다.

· 건전 상태와 열화된 상태의 PEEK의 유전완화 특성을 이용하여 작성한 Cole-Cole의 원호에서 $\Delta\epsilon_r$ 의 크기를 구할 수 있으며, $\Delta\epsilon_r$ 의 비교로 열화의 정도를 판단할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업 지원을 받았기에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] H. W. Bonin, V. T. Bui, J. F. Legault, A. R. Davey, T. D. Douglas, C. C. S. Duriez, and G. B. Macgregor, "High polymer composites for containers for the long-term stage of spent nuclear fuel and high level radioactive waste", Proc. Annu. Conf. Can. Nucl. Soc., Vol. 1977, No. 1, p. 326, 1997.

[2] S. P. Carfagno and R. J. Gibson, "A review of equipment aging theory and technology", EPRI Report, No. NP-1558, p. 7-1, 1980.

[3] 박대희, "XLPE/EPDM의 유전특성과 그의 온도, 전계, 압력의존성", 전기전자재료학회 논문지, 12권, 3호, p. 248, 1993.

[4] Annual book of ASTM standards, E1641, "Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry", p. 1041, 1994.

[5] 이 청, 김기엽, 류부형, 임기조, "TGA를 이용한 가교폴리에틸렌의 방사선 열화 평가", 한국산업안전학회지, Vol. 18, No. 2, p. 50, 2003.

[6] C. J. Pratt and M. J. A. Smith, "Extended range dielectric spectroscopy of polyetheretherketone (PEEK)", 7th Int'l. Conf. Dielectr. Materi. Measure. Applic. p. 64, 1996.

[7] 김기엽, 강현구, 류부형, 이 청, 임기조, "방사선 열화에 따른 PEEK의 유전특성과 동적 기계적 특성", 한국전기전자재료학회 2003년도 하계학술대회논문집, 4권, 1호, p. 485, 2003.

[8] S. Fujita, K. Shinyama, and M. Baba,

"Dielectric properties of electron beam irradiated PEEK", 10th Intn'l Symp. on Electrets, p. 115, 1999.

[9] A. S. Vaughan and G. C. Stevens, "On crystallization, morphology and radiation effects in poly(ether ether ketone)", Polymer, Vol. 36, No. 8, p. 1531, 1995.

[10] K. Shinyama, M. Baba, and S. Fujita, "Surface analysis of electron beam irradiated polyetheretherketone", Prep. Int. Conf. on Materials Engineering for Resources, p. 55, 1998.

[11] 전춘생, "고분자 절연재료내의 Tree 성장과 유전손 특성에 미치는 초음파의 영향", 대한전기학회 논문지, 40권, 12호, p. 1242, 1991.

[12] A. M. Jeffery and D. H. Damon, "Dielectric relaxation properties of filled ethylene propylene rubber", IEEE Trans. DEI, Vol. 2, No. 3, p. 394, 1995.

[13] 太石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之, "誘電體現象論", 日本電氣學會, p. 83, 1975.

[14] D. W. Clegg and A. A. Collyer, "Irradiation Effects on Polymers", Elsevier applied science, p. 39, 1991.