

Co⁶⁰-γ 선으로 조사된 이축 연신된 폴리프로필렌 필름의 열자격 특성에 관한 연구

° 송강영*, 박승협**, 류부형**, 홍진웅***, 이준웅***, 김봉흡****
광운대학교 대학원*, 한국원자력연구소**, 한국원자력 안전기술원**, 광운대학교 교수***,
한양대학교 교수****

A Study on the Characteristics of TSC for BOPP Irradiated by Co⁶⁰-γ ray

° K.Y.Song*, S.H.Park**, B.H.Ryu**, J.W.Hong***, J.U.Lee***, B.H.Kim****

Abstract

In order to investigate the radiation effects induced to electrical properties of Biaxially-Oriented Polypropylen Film, several observations were carried out to the sample irradiated to various dose by Co⁶⁰-γ ray, on the characteristics of TSC spectra measured as a function of electric field applied to a sample of 15[μm] thick.

The TSC spectra observed in the temperature range of 153~403[K] with the electric field of intensity 10~60 [MV/m], have shown two of the distinguished peak such as β, α, each of which appeared at -5~20 [°C] and 90 [°C] respectively.

As the conclusions, obtained from the studies, the origin of α peak in TSC seems to be attributed by thermal excitation of ions trapped with 0.4~0.8[eV] deep, at the defects formed by Co⁶⁰-γ irradiation in a crystalline region. The origin of β peak was regarded as the depolarization process of "OH" or "CO" dipole with the activation energy of 0.4~0.6[eV] in an amorphous region.

1. 서론

고분자물질은 고분자 구조와 조직양상이 매우

복잡하여 이들의 성질을 규명한다는 것은 쉬운일이 아니나 실용면에서는 전기적 성질이 우수하고, 가공이 용이하며 또한 가격이 저렴하다는 장점 때문에 절연재료 및 전기전자 제품 등의 주형재료로도 각광을 받고있다 [1].

특히 최근에는 원자력발전설비를 위시하여 기타 방사선 시설내에 고분자물질을 전기.전자 장치의 구성요소 및 절연 피복재 등으로 사용하게 됨에 따라 방사능이 고분자 물질의 여러 기계적, 전기적 특성 등에 미치는 연구는 전기 재료를 연구하는 연구자들에게 관심의 대상이 된다. 일반적으로 고분자 절연재료가 방사선장에 노출되는 경우 방사선의 종류와 환경조건 등에 따라 이온(ion) 이나 라디칼(radical) 및 가스(gas)가 발생되며, 2차적으로 분자쇄에 가교(crosslinking)나 붕괴(degration) 또는 불포화(unsaturation)를 유발시켜서 이로인해 유기질 재료의 물리, 화학적 및 전기적 특성변화가 일어나 기기의 수명이나 성능에 지장을 초래하게 되는 바 [2-4], 방사선 조사시 고분자 절연재료 내에 주입된 각 하전입자들의 거동상황을 추적 하는 것은 절연재료의 특성을 개선하는데 매우 중요한 정보를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 무극성 탄화수소계에서 polyethylene보다 내열성이 우수한 수지인 폴리프로필렌(polypropylene)에서 두께 15[μm]의 이축연신된 폴리프로필렌 (Biaxially-Oriented

Polypropylene, 이하 BOPP라 한다) 필름을 시료로 선정하여 방사선 조사후, 열자극전류 측정법 [5-6]으로 물성을 규명하고, 물리적 제정수를 결정하였으며 이 결과들은 장차 이 재료를 사용한 동등소자 개발연구에도 도움이 될 것으로 사료된다.

2. 사용시료 및 방사선 조사

본 연구에 사용된 시료는 두께 15[μ m]의 이축연신된 폴리프로필렌 필름 {서통화학 <주> 제품, MD (machine direction) : 450[%], TD (transverse direction) : 800[%], 밀도:0.93}을 사용하였으며, 한국원자력연구소의 Co⁶⁰ - r 선원 (10,000 Ci)을 이용하여 선량율이 2.1×10^4 rad/hr가 되는 일정거리 (26 cm)에 시료를 부착한 T형 기관을 r 선원 beam 중앙부와 수직으로 고정하고 실온 공기중에서 흡수선량 (absorbed dose)을 각각 0.5, 1, 2.5 및 5 [Mrad]가 되도록 시간을 변화시켜가며 조사하였다. 그리고 조사된 시편은 양면에 직경 20 [mm] 실버페이스트 (silver paste)를 도포하여 전극으로 사용하였다.

3. 측정장치

실험에 사용된 TSC 측정장치는 그림 1 및 사진 1에서 나타난 바와같이 액체질소를 사용하여 온도 -200[$^{\circ}$ C] ~ 300[$^{\circ}$ C] 범위까지 제어 할 수 있는 항온조 (Toyo Seiki사), Thermo Controller (Toyo Seiki사, UTP-137-340) 및 직류 전압발생장치 (Peschel Instrument Model #H50 <U.S.A>) 등으로 구성하였고, 열자극전류 측정은 전위계 (Keithly Electrometer 610 C <U.S.A>)와 기록계 (J.J.Lloyd Instrument Ltd. Recorder CR 503 <U.K>)를 사용하여 기록하였다.

4. 실험결과

4.1 형성전계 변화에 의해 관측한 열자극전류의 성질

그림 2는 OPP 필름에 Co⁶⁰ - r 선원을 5 [Mrad]로 조사한 다음, 형성온도 60 [$^{\circ}$ C]에서 5분동안

150~900 [V]의 전압을 인가한 후 계속 전압을 인가한 상태에서 액체질소 온도까지 급냉한 뒤 승온속도 5 [$^{\circ}$ C/min]로 측정한 열자극 전류 스펙트라이이다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 20[$^{\circ}$ C]부근 저온측에서 β 피크, 90 [$^{\circ}$ C]부근 고온측에서 α 피크가 관측 되었다[7]. 그리고 β , α 피크의 최대온도 T_m 은 각각 인가 전계에 관계없이 일정함을 알 수 있다.

4.2 조사선량 변화에 의해 관측한 열자극전류의 성질

그림 3은 조사선량별로 형성온도 60 [$^{\circ}$ C]에서 5분간 900 [V]로 인가한 후 -120~-130 [$^{\circ}$ C] 범위까지 승온속도 5 [$^{\circ}$ C/min]로 측정한 열자극전류 스펙트라이인데 저온측에서 나타난 β 피크의 최대온도 T_m 은 조사선량이 증가하면서 고온측으로 이동하는 경향이 있으나 α 피크의 최대온도 T_m 은 조사선량에 관계없이 약 90 [$^{\circ}$ C]로 일정함을 나타내고 있음을 알 수 있다.

5. 검토

그림 4는 그림 2에서 전하량 Q 를 계산하여 전계의 함수로 도시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 β peak의 전하량과 형성전계 E_x 는 서로 직선적인 비례관계를 나타내고 있다.

이 결과는 관계이론식 [7,9]과 잘 일치함에 따라

$$P_0 = \frac{n \mu \alpha^2}{3kT} E_x$$

쌍극자의 기여임을 추측할 수 있다. 그러나 α peak의 전하량은 지수함수적으로 증가하다가 포화하는 경향을 나타내고 있는데 이는 β peak의 성질과는 다르다는 것을 암시해주는 듯하다. 따라서 상기 peak들의 성질을 비교검토해 볼때 α peak는 Co⁶⁰-r선의 조사에 의해 생긴 결합속에 쌍극자 분극 특성과는 다른 결정의 내부 또는 계면에 trap된 이온들이 고온에서 열여기되어 열자극전류로 나타나는 것 같다.

6. 결론

실은, 공기중에서 BOPP 필름에 $Co^{60-\gamma}$ 선원을 0.5~5 [Mrad] 로 조사한 다음, 형성온도 60 [°C], 5분간 형성전계 10~60 [MV/m] 를 인가하여 제작한 Electret의 TSC를 측정할 결과, 2개의 Peak 를 얻었으며,

- (1) 고온측에서 나타난 α peak 는 $Co^{60-\gamma}$ 선의 조사에 의해 생긴 결함에 트랩된 이온들이 고온에서 열여기되어 나타남을 확인할 수 있었다.
- (2) 저온측에서 나타난 β peak 는 쌍극자 또는 비정질내에 트랩된 carrier가 수년 기여로 나타나기 때문에 쉽게 탈분극 되는것 같다.
- (3) β peak 와 α peak 의 활성화에너지는 여러가지 방법을 이용 해서 구한결과 [8-9], 0.4~0.6 [eV]와 0.4~0.8 [eV]를 각각 얻었다.
- (4) β peak 와 α peak 의 완화시간은 $5.8 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-5}$ [sec] 와 $1.9 \times 10^{-5} \sim 9.5 \times 10^{-4}$ [sec]를 각각 얻었다.
- (5) 쌍극자 모멘트는 0.7~1.7[debye] 정도로 계산되었다.
- (6) α peak 에서 carrier 의 호핑거리 (Hopping's Length) 2a 는 약 80[Å]정도이다.

References

- [1] 高木謙行, 佐木平三, "ポリプロピレン樹脂" 日刊工業新聞社, PP. 242, (1974).
- [2] 김봉흡, 합성수지에 대한 방사능의 조사효과, 전기학회지, <23>, 4, 28-31, (1971).
- [3] A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers London Pergamon Press (1963).
- [4] Chapiro Radiation Chemistry of Polymeric Systems New York/London, John Wiley & Sons (1962).
- [5] R. A. Cresswell et M. M. Perlman, Thermal Current from Corona Charged Mylar, J.App.Phys., 41, PP.2365-2375, (1970).
- [6] J.Van Turnhout, "Thermally Stimulated

Discharge of Polymer Electrets" Elsevier Sci.Pub.Co. (1976).

- [7] N.G. McCrum, B.E. Read et G. Williams, "An elastic and Dielectric effects in polymeric solids, John Wiley et Sons, pp. 377-387,(1967).
- [8] C.Bucci, R. Fiesh et G. Guide, "Ionic Thermocurrents in Dielectrics"; Phys.Rev.148, PP.816-823, (1966).
- [9] Joon-Ung Lee, Analysis of Carrier Properties and Trap Energy Depth in the LDPE Electret: JKIEE, 28, PP.511, (1980).

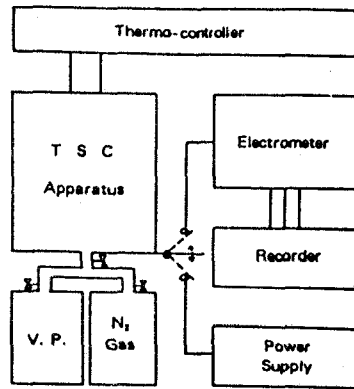


그림 1. TSC 측정장치 블록선도
Fig. 1. Block diagram of experimental devices for TSC

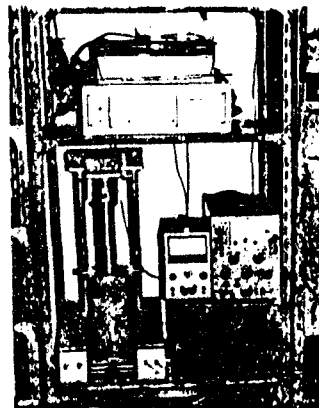


사진 1. 측정장치
Phot. 1. Measuring Devices

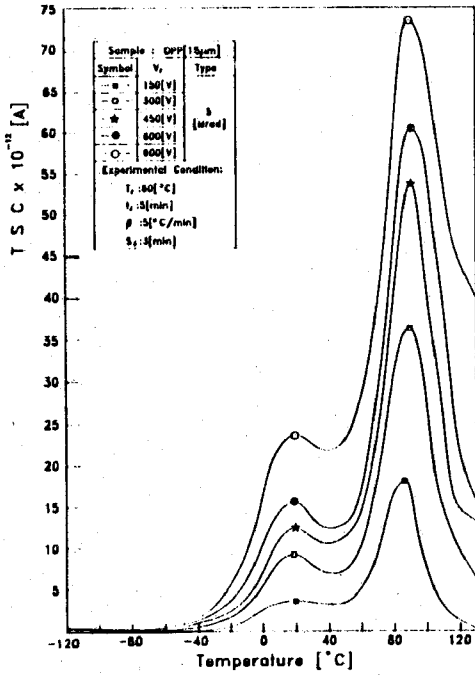


그림 2. 형성전계에 의한 열자력 전류
Fig. 2. TSC spectra vs forming field

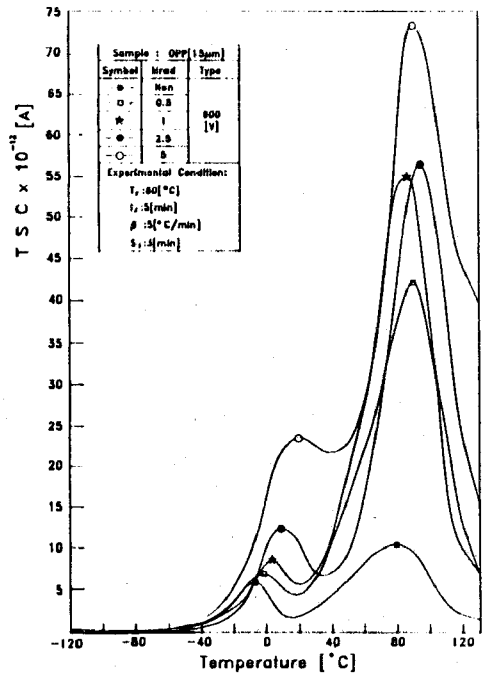


그림 3. 조사선량에 의한 열자력 전류
Fig. 3. TSC spectra vs γ -absorbed dose

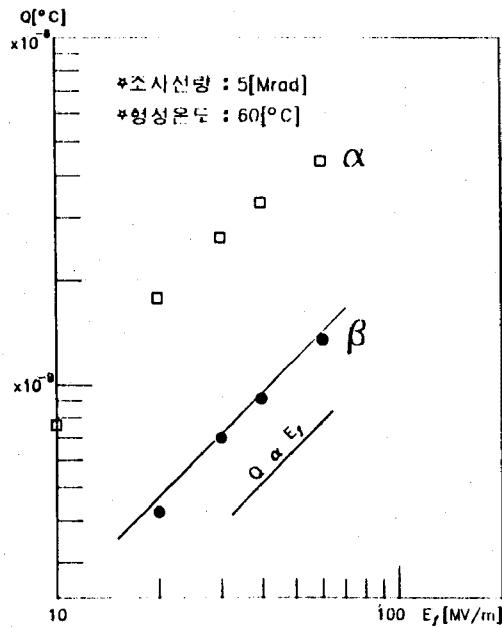


그림 4. TSC의 형성전계 의존성
Fig. 4. The dependance of the maximum current in the TSC peaks on the forming field