

## 자외선 조사된 폴리프로필렌의 쌍극자분극의 평가

A Estimation of Dipole Polarization in Polypropylene  
Irradiated with Ultra-Violet Rays

김상걸\*, 정동회\*, 이호식\*\*, 김명호\*\*\*, 이원재\*\*\*, 이준웅\*\*\*\*

(Sang-Keol Kim\*, Dong-Hoe Jeong\*, Ho-Sik Lee\*\*, Myong-Ho Kim\*, Won-Jae Lee\*\*\*, Joon-Ung Lee\*\*\*\*)

## Abstract

In this paper, Thermally Stimulated Current(TSC) spectrum has been measured in oriented polypropylene of thickness of  $40\mu\text{m}$  which was irradiated by Ultraviolet Ray. As a result of the investigation, four peaks have been observed—two peaks( $A_1, A_2$ ) were appeared in low temperature region( $-20\sim 20^\circ\text{C}$ ) and other two peaks( $B_1, B_2$ ) in high temperature region( $80\sim 120^\circ\text{C}$ ). Among four peaks  $A_1$ , and  $A_2$  have been observed in detail. These peaks are shown to be created due to the polarization of dipoles from the experimental results which were measured as a function forming voltage, forming time, collecting voltage and heating rate. As the increase of irradiated-time by Ultraviolet ray, the number of dipoles was increased.

Key Words(중요용어) : TSC(열자극전류), Polarization, Dipole Moment

## 1. 서 론

고분자 재료의 발달로 근래 국내에서도 우수한 전기절연재료가 다양하게 개발되고 있으며, 이들의 이용범위도 날로 확대되어가고 있다. 이러한 절연재료의 전기적 특성을 개량한다는 점에서 재료의 열화과정에서 생성되는 캐리어의 종류 및 그 생성기구와 거동현상 등의 미시적 물성연구는 계속되어야 할 과제이다.

최근 절연재료에 자외선을 조사하였을 때 화학적인 변화 연구가 많이 보고되고 있다.<sup>1)~2)</sup> 또한 자외선 조사시 여기된 전자의 트랩 현상에 대해서도 보고되고 있다. 그러나 재료내부의 쌍극자나 이온성 공간전하 등에 관한 변화 연구는 별로 보고되어 있지 않은 실정이다.

이러한 점에 착안하여 본 연구에서는 캐리어 종류의 판별 및 캐리어의 거동 외에 재료내의 하전입자와 관련된 기본적 물리량 등을 비교적 용이하게 얻을 수 있는 TSC 측정법을 이용하여 이측연신 폴리프로필렌 필름에 자외선(파장 252nm)을 조사하여 열화시켰을 때 저온에 나타나는 두 개의 TSC 피크( $-20^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ )가 쌍극자 분

극현상에 의한 것임을 평가하였다. 그리고 자외선 조사 시간을 변화시킨 시료에서 IR spectra 분석을 통하여 시료내 쌍극자 분극현상에 기여하는 캐리어가 무엇인가를 추정하였다.

## 2. 관계이론

TSC란 분극 또는 트랩된 하전입자들이 저온으로 동결되었다가 온도가 일정한 속도로 승온하여 가는 과정에서 흐르는 외부의 단락전류를 말하는데, 쌍극자 분극에 기인하는 TSC의 식은 다음과 같다.<sup>3)</sup>

$$TSC = I(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp(-H/KT) \exp\left\{-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{\tau_0}^{\tau} \exp(-H/KT) dT\right\} \quad (1)$$

여기서  $P_0$ 는 초기분극이며 T는 쌍극자 초기 완화시간, H는 활성화에너지, T는 절대온도, K는 Boltzmann 상수,  $\beta$ 는 승온속도이다. 또한 온도  $T_b$ 에서 분극에 피룡한 형성전계  $E_b$ 를 인가할 때의 초기 분극값  $P_0$ 는 Debye 모델을 적용하면

$$P_0 = \frac{N\mu^2}{3KT_b} E_b \quad (2)$$

가 되며,<sup>4)</sup> 여기서 N은 쌍극자 밀도,  $\mu$ 는 쌍극자 능률이다.

쌍극자의 탈분극 과정에서 흐르는 TSC에 대한 특징

\* 광운대학교 전기공학과

\*\* 홍익대학교 전기제어공학과

\*\*\* 경원전문대학교

\*\*\*\* 한국전기전자재료학회

은 다음과 같다.

(1) TSC의 전하량  $Q_{TSC}$ 와 흡수전하량  $Q_a$ , 방전전하량  $Q_d$ 와의 관계

일반적으로 탈분극만을 고려할 때 TSC는 동결된 분극전하량  $Q_a$ 가 일정속도로 승온되는 과정에서 모두 탈분극되는 전류이므로 TSC 스펙트럼으로부터 계산된 탈분극 전하량  $Q_{TSC}$ 는  $Q_a$ ,  $Q_d$ 와 같아야 한다.<sup>3)</sup>

(2) TSC의 승온속도  $\beta$ 의존성

식 (1)에서  $dI(T)/dT = 0$ 의 최대조건으로부터

$$\frac{\beta}{T_m^2} = \frac{K}{\tau_0 H} \exp(-H/KT_m) \quad (3)$$

관계를 얻을 수 있는데<sup>4)</sup> 여기서  $T_m$ 은 최대 피크의 온도이다. 식 (3)으로부터  $\ln(\beta/T_m^2) \propto 1/T_m$ 의 비례하는 관계로 된다. 이는 쌍극자 분극 특성중의 하나라고 생각해 볼 수 있을 것이다.

(3) TSC의 형성시간  $t_b$ 의존성<sup>6)</sup>

분극은 형성전압  $V_b$ 를 인가하는 시간 즉 형성시간  $t_b$ 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$P(t) = P_0 \left( \frac{1 - e^{-t/\tau}}{\tau} \right) \quad (4)$$

즉 분극  $P(t)$ 는  $t_b$ 에 따라 증가하여  $t_b > \tau (T_b)$ 로 될 때 포화하게 되는 데, 쌍극자의 경우 수십초 이내에 포화가 이루어지는 현상이 하나의 특징이 된다.

(4) TSC의 형성전압  $V_b$ 의존성

식 (2)에서 분극량  $P_0$ 는 형성전계  $E_b$ (형성전압  $V_b$ )에 비례함을 알 수 있다. 따라서 쌍극자 분극의 경우  $Q_{TSC} \propto V_b$ 의 비례관계를 갖는다.<sup>3)</sup>

(5) TSC의 컬렉팅전압  $V_c$ 의존성

이 경우는 형성전압  $V_b$ 로 분극한 후 탈분극 과정에서 컬렉팅전압  $V_c$ 을 인가하면서 측정하는 것을 말한다. 쌍극자의 경우  $V_c (E_c: 전계)$ 에 의해서  $n\mu^2 E_c / 3KT_e$  만큼의 분극은 탈분극되지 않아 다음과 같은 식이 된다.<sup>6)</sup>

$$Q_{TSC} = \frac{N\mu^2 E_b}{3KT_b} - \frac{N\mu^2 E_c}{3KT_e} \approx \frac{N\mu^2}{3KT_b} (E_b - E_c) \\ = \frac{N\mu^2 E_b}{3KT_b} \left( 1 - \frac{V_c}{V_b} \right) \quad (5)$$

여기서  $T_e$ 는 TSC에서 나타난 최대온도부근이라고 보아서  $T_b \approx T_e$ 로 하였다. 식 (5)에서  $Q_{TSC}$ 는  $V_c/V_b$ 와 비례관계를 가지며  $V_c/V_b = 1$ 에서  $Q_{TSC} = 0$ 으로 된다.

### 3. 실험방법

시료는 서통화학 제품인 두께  $40\mu m$ 의 이축연신 폴리프로필렌(Oriented-Polypropylene : 이하 OPP라 함) 필름을 선택하였다. 자외선 조사는 시료와 자외선의 광원( $\lambda = 252nm$ ,  $20W \times 2$ )과의 거리를  $14cm$ 로 유지하고, 실온 공기 중에서 각각 48, 72, 96, 120,

240시간씩 조사하여 열자격전류를 측정하였다. 그리고 이들의 각 시료에서 IR스펙트라를 관측하여 쌍극자 분극에 기여하는 생성기구를 규명하고자 하였다.

## 4. 실험결과 및 검토

### 4.1 열적 열화

그림 1은 자외선을 실온에서 48시간 동안 조사시킨 시료에 대하여 TSC를 측정할 스펙트럼이다.

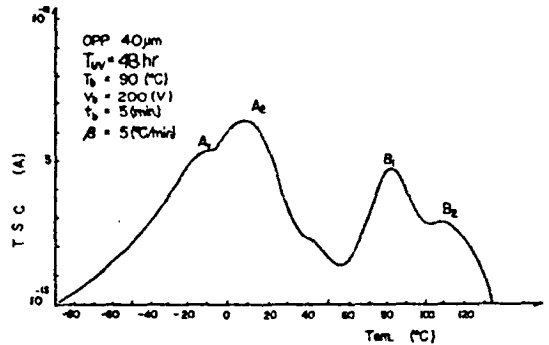


그림 1. 이축연신 폴리프로필렌의 열자격전류 스펙트럼

그림에서 알 수 있는 바와 같이 저온측에서 2개의 피크( $A_1, A_2$ )와 고온측에서 2개의 피크( $B_1, B_2$ ) 모두 4개의 TSC 피크를 얻었는데, 본 연구에서는 자외선 조사시 알킬기 등의 절단 등에 의해 쌍극자 분극에 변화가 있으리라 예상되고 저온측의 피크  $A_1$ 과  $A_2$ 에 중점을 두었다.

(1)  $Q_{TSC}$ 와  $Q_a, Q_d$ 의 관계

그림 2(a)는 48시간 동안 자외선을 조사시킨 시료로서 피크  $A_1$ 과  $A_2$ 가 관측되는 온도 부근인  $20^\circ C$ 에서 온도를 일정하게 유지시키고,  $V_b = 200V$ 를 인가하여 측정된 흡수전류와 방전전류의 시간특성이다. 그림 2(b)는 시료를 10분 동안 분극시킨 후 TSC를 측정할 것이다.

그림 2(a)에서 보면 흡수전류는 약 6분 정도에서 포화되고 있는 것과 비교하여, 그 보다 긴 10분동안  $V_b$ 를 인가하였으므로 분극이 충분히 포화되었을 것으로 생각된다. 또한 측정 결과로부터 계산된 흡수전하량  $Q_a$ 와 방전전하량  $Q_d$ 는 각각  $3.15 \times 10^{-11}C$ ,  $3.11 \times 10^{-11}C$ 로서 TSC 전하량  $Q_{TSC} = 3.21 \times 10^{-11}C$ 과 거의 같은 정도의 값을 갖고 있다. 일반적으로  $Q_{TSC}$ 는  $Q_a, Q_d$ 와 같아야 하며, 본 실험의 결과는 관계이론 (1)항에 잘 일치하고 있다.

(2) TSC의  $\beta$ 의존성

그림 3(a)는 TSC의 승온속도  $\beta$ 를 변화시켜 측정할 것이다. 그림 (b)는 그림 (a)를  $\ln(\beta/T_m^2) - 1/T_m$ 의 관계로서 나타낸 것인데 이들의 직선비례 관계로부터 관계이론 (2)항에 일치한다.

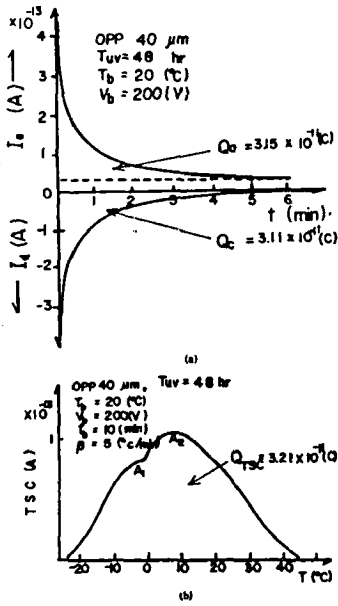


그림 2. 흡수·방전전류와 열자격전류

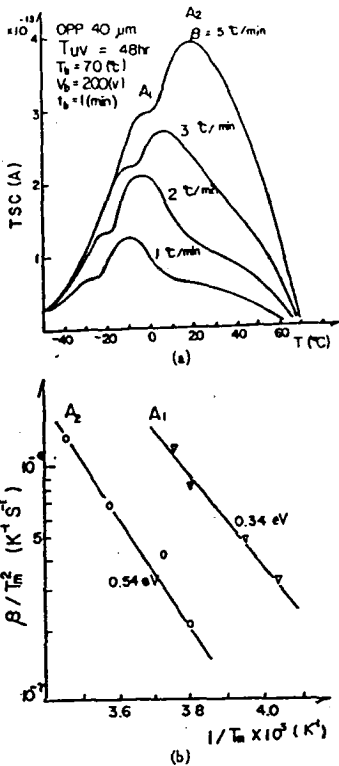


그림 3. A<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub> 피크의 승온속도 의존성

(3) TSC의  $t_b$ 의존성

그림 4(a)는 48시간 동안 자외선으로 산화시킨 시료에서 분극 형성시간  $t_b$ 를 변화시키면서 관측한 TSC 특성으로, 피크 A<sub>2</sub>만을 분리해서 관측하기 위하여 Thermal Cleaning법<sup>6)</sup>을 이용하여 피크 A<sub>1</sub>을 제거한 후 측정된 결과이다. 그림 (b)는 (a)의 결과로부터 구한  $Q_{TSC}$ 와  $t_b$ 의 관계를 나타내었고, 동시에 A<sub>1</sub>+A<sub>2</sub>의 복합으로 나타나는 TSC의 전하량  $Q_{TSC}$ 의  $t_b$ 의존성도 함께 나타내었다. 단일 피크 A<sub>2</sub>에서나 A<sub>1</sub>+A<sub>2</sub>에서 모두 60sec 정도의 짧은 시간에서 포화특성을 보이고 있는데 이는 쌍극자 분극에서 나타나는 하나의 특징이며 관계이론 (3)항을 만족한다.

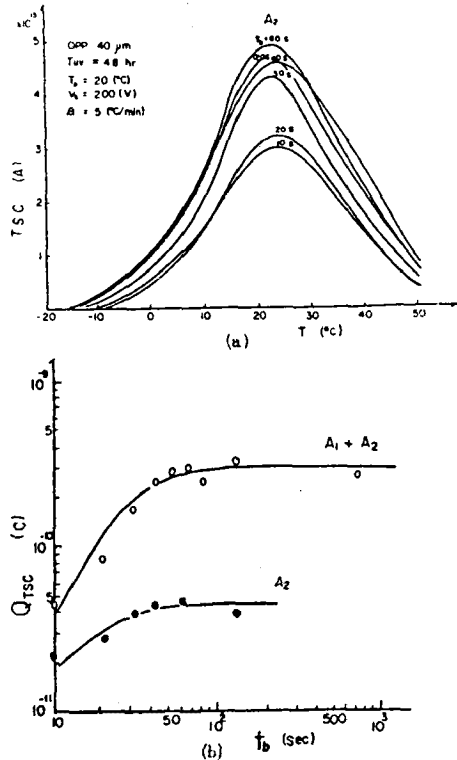


그림 4. A<sub>2</sub>와 A<sub>1</sub>+A<sub>2</sub> 피크의 형성시간  $t_b$ 의존성

(4) TSC의  $V_b$ 의존성

그림 5(a)는  $T_b = -20$ °C에서 형성전압을 -200~200V까지 변화시키면서 피크 A<sub>1</sub>에 대한 TSC를 관측한 것이다. 이 결과로부터 계산된  $Q_{TSC}$ 와  $V_b$  관계를 그림 (b)에 그렸으며 동시에 A<sub>2</sub>피크에 대해서도 그렸다. 그 결과 피크 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>는 모두  $Q_{TSC}$ 가  $V_b$ 와 직선적인 비례 관계를 가지며,  $V_b = \pm 100$ V에서  $Q_{TSC}$ 의 절대값은  $\pm 1.83 \times 10^{-11} C$ 으로 같은 값을 갖고 있다. 이는 관계이론 (4)항에 잘 만족하고 있다. 또한 쌍극자 분극에 의한 TSC가 단일완화로 흐르게 될 경우 최대피크는 온도  $T_m$ 은  $V_b$ ,  $t_b$  등에 관계없이 같은 위치에서 나타나야 하는데

본 실험에서도  $V_b$  와  $t_b$ 에 관계없이 피크의 온도가  $-20, 20^\circ\text{C}$  부근의 일정한 위치에서 나타나고 있음을 그림 4(a)와 5(a)에서 알 수 있다.

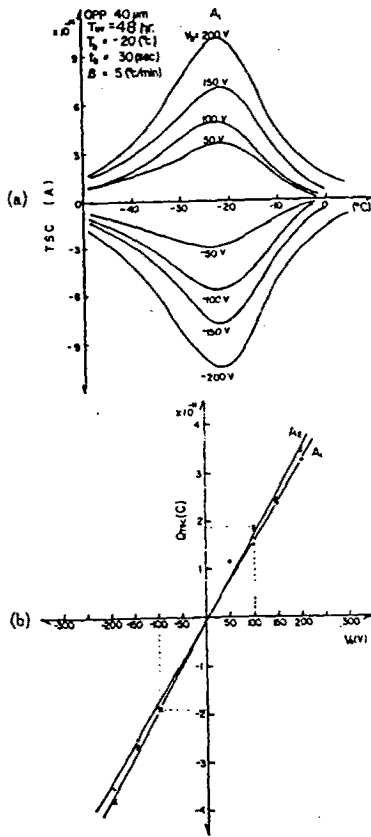


그림 5. (a)  $A_1$  피크에서 TSC의  $V_b$ 의존성  
(b)  $A_1, A_2$  피크에서  $Q_{TSC}$ 의  $V_b$ 의존성

(5) TSC의  $V_c$ 의존성

그림 6(a)는  $T_b=30^\circ\text{C}$ ,  $V_b=200\text{V}$ ,  $t_b=1\text{min}$ 의 조건에서 분극을 형성시킨 후, 승온과정에서 콜렉팅전압  $V_c$ 를 변화시키면서 관측한 피크  $A_2$ 에 대한 TSC를 그린 것이다.

그림 6(a)로부터 구한  $Q_{TSC}$ 와  $V_c/V_b$ 의 관계를 그림 (b)에, 그리고 동시에 피크  $A_1+A_2$ 에 대해서도 그 결과를 함께 그렸다. 그림(b)에서 알 수 있는 바와 같이  $Q_{TSC}$ 는  $V_c/V_b$ 에 비례하는 관계를 보이고 있어 쌍극자 분극의 특징으로 나타나는 관계이론 (5)항과 잘 일치하고 있다.

이상의 실험결과 (1)에서 (5)항까지의 특성들을 고찰하여 볼 때 TSC로 관측된 피크  $A_1, A_2$ 가 쌍극자의 완화과정에서 나타나는 것을 쉽게 평가할 수 있다.

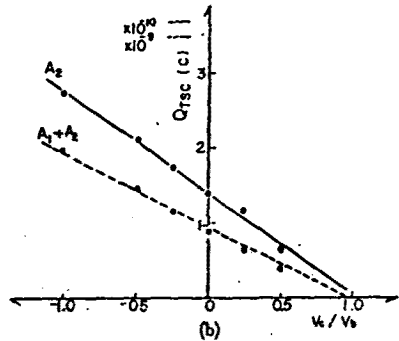
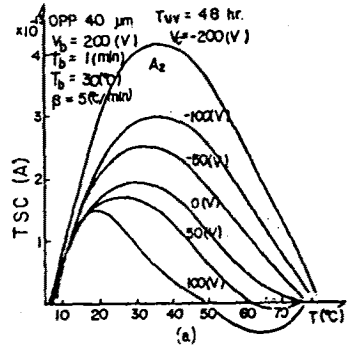


그림 6. (a)  $A_2$  피크에서 TSC의  $V_c$ 의존성  
(b)  $A_2$ 와  $A_1+A_2$  피크에서  $Q_{TSC}$ 의  $V_c$ 의존성

4.2 쌍극자 분극의 자외선 조사시간 관계

자외선 조사시간의 증가가 쌍극자 분극에 미치는 영향을 검토하기 위하여 그림 7(a)에서와 같이 자외선 조사시간의 증가와 더불어 변화하는 TSC 특성을 관측하였다. 그림 7(b)는 그림 7(a)의 특성중 48시간 조사시킨 시료에서 관측한 피크에 대해  $V_b$ 를 변화시키면서 관측한 TSC 특성이다.

그림 8는 그림 7을 근거로 하여  $Q_{TSC}$ 와 조사시간  $T_{UV}$ 의 관계를 나타낸 것으로서 그림 8(a)에서 알 수 있는 바와 같이 각 조사시간별로  $Q_{TSC}$ 는  $V_b$ 의 증가에 따라 기울기 값은 각각 달라도 모두 직선적인 비례관계를 보이고 있어, 이로부터 피크  $A_1, A_2$ 가 쌍극자 분극에 의한 것임을 뒷받침해주고 있다. 그림 8(b)는  $Q_{TSC}$ 와  $T_{UV}$ 의 관계를 그린 것인데,  $Q_{TSC}$ 는 각각 같은 전압하에서는  $T_{UV}$ 에 따라 증가함을 보인다. 이는  $T_{UV}$ 가 증가함으로써 쌍극자의 수가 증가함을 나타내고 있다. 그런데  $T_{UV}=48\text{hr}$ 되는 시료에서는  $V_b \approx 250\text{V}$  이상에서부터  $T_{UV}=0\text{hr}$ 의 것보다 약간씩 감소하고 있는 경향을 보이고 있다. 이는 전압상승으로 인한 캐리어들의 상호작용에 기인하는 것인지, 아니면  $T_{UV}$  변화로 인한 시료의 구조적인 변화에 의한 것인지는 앞으로 별도의 연구과제가 될 것이다.

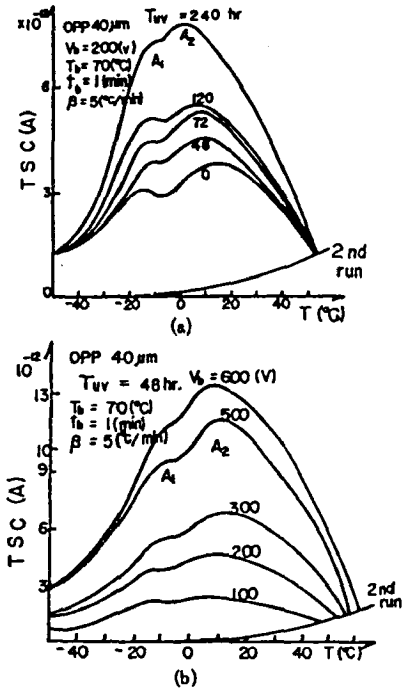


그림 7. (a) TSC의 자외선 조사시간 의존성  
(b) 48시간 조사된 시료에서 TSC의  $V_b$ 의존성

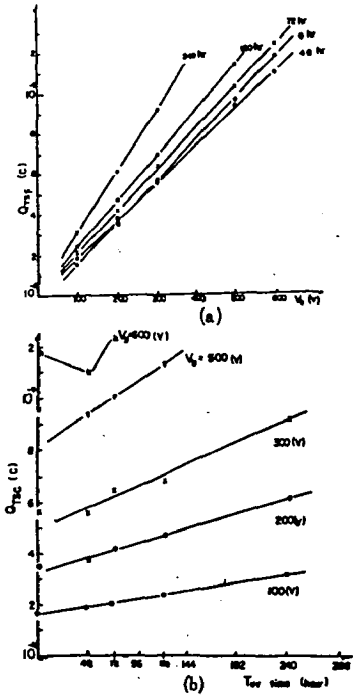


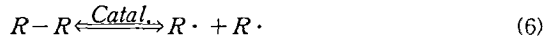
그림 8. (a) 조사시간 변화에 대한  $Q_{TSC}$ 의  $V_b$ 의존성  
(b)  $V_b$ 변화에 대한  $Q_{TSC}$ 의 조사시간  $T_{UV}$ 의존성

### 4.3 쌍극자 분극에 기여하는 기구

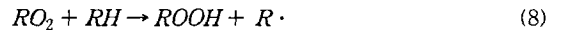
그림 9는 쌍극자의 발생기구를 구명하기 위하여 각기 다른 일정시간 동안 자외선을 조사한 OPP 시료에서 관측한 IR 스펙트라로서, 자외선 조사시간의 증가에 따라 파수  $1715\text{cm}^{-1}$ ,  $3400\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수크기가 점점 증가하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로  $1715\text{cm}^{-1}$ 와  $3400\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대는 각각 C=O기와 -OH기인 것으로 보고되고 있다.<sup>2)-7)</sup>

한편, BARABAN에 의하면 OPP는 공기중에서 자외선을 조사하면 다음과 같은 반응이 일어난다고 보고하고 있다.<sup>8)</sup>

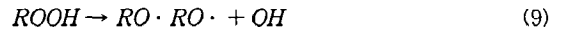
<개시반응>



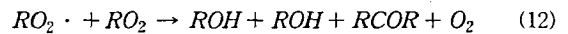
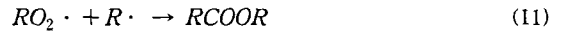
<성장반응 I>



<성장반응 II>



<정지반응>



이와 같이 정지반응의 식 (11), (12)에서 생성된 HO-기와 C=O기는, IR 흡수 스펙트럼에서 관측된 결과와 잘 일치하고 있으며 또한 Umemura는 가열 열화된 OPP에서  $\tan \delta$  측정시  $20^\circ\text{C}$  부근에서 나타나는 피크가 카르보닐기(C=O)를 포함한 케톤기에 기인한 것이라 하였고, 구조가 비슷한 폴리에틸렌에서  $10^\circ\text{C}$  부근에 나타난  $\tan \delta$  피크도 C=O기인 것으로 판정하였다. 이러한 연구보고에 따르면 본 연구에서  $+20^\circ\text{C}$ 에 나타난 피크는 C=O기에 의한 것이라 추정된다.  $-20^\circ\text{C}$ 에 나타난 피크가 -OH기에 기인하는 것인가에 대하여는 보다 더 연구가 필요하다.

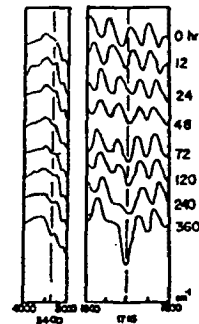


그림 9. 자외선 조사시간  $T_{UV}$ 에 대한 IR 스펙트라 변화

[참 고 문 헌]

5. 활성화 에너지의 평가

$V_b=200V$ 일 때 TSC의 피크  $A_1$ 과  $A_2$ 에 대하여 초기 상승법을 이용하여  $\ln(T) \sim 1/T$ 의 Arrhenius 플롯을 하면 그림 10과 같다. 그 기울기로부터 활성화에너지를 구하면 피크  $A_1$ 에서  $0.35eV$ , 피크  $A_2$ 에서  $0.58eV$ 를 얻었는데 그림 3(b)에서  $\ln \beta / T_m^2 \sim 1/T$ 의 기울기로부터 얻은 활성화에너지도 이와 비슷함을 알 수 있다.

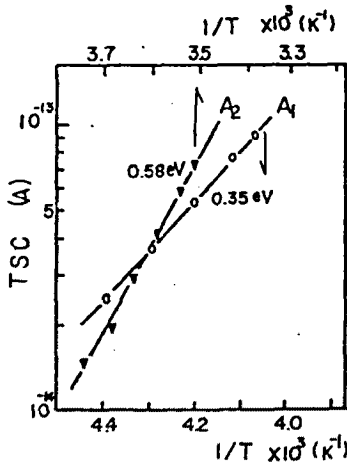


그림 10.  $A_1$ 과  $A_2$  피크에 대한 아레니우스 플롯

6. 결 론

본 연구에서는 자외선을 조사한 이축연신 폴리프로필렌에서 TSC 측정법으로 쌍극자 분극을 평가하고자 하였다. 자외선 조사시간의 증가로 변화되는 쌍극자 분극의 TSC와 IR 스펙트라 분석을 통한 쌍극자 기구를 알아내고자 하였는데 그 결과는 다음과 같다.

1. 저온영역 ( $-20 \sim -20^\circ C$  부근)에서 관측되는 두 개의 TSC 피크  $A_1, A_2$ 가 쌍극자 분극에 의한 것으로 평가하였고, IR 흡수 스펙트라를 관측한 결과로부터  $A_2$ 피크의 쌍극자가 C=O기에 기인함을 확인하였다.
2. 자외선 조사시간이 길어짐에 따라 쌍극자의 수도 비례적으로 증가함을 관측하였다.
3. 승온속도법과 초기상승법을 이용하여 활성화에너지를 구한 결과  $A_1$  피크에서 약  $0.35eV$ ,  $A_2$  피크에서 약  $0.56eV$ 를 얻었다.

끝으로 IR 스펙트라의 분석결과로 나타난  $-OH$ 기가 TSC의  $A_1$  피크에 대응되는가에 대해서는 앞으로 계속된 연구가 필요하다고 사료된다.

- [1] Norman C. Billingham et al, "Applications of Ultra - Violet Microscopy to Studies of the Oxidation and Stabilization of Polymers", Pure and Appl. 초드., Vol. 57, No. 11, PP. 1727~1736, 1985
- [2] T. M. KOLLMANN et al, "The Effect of Variation in Light Intensity on the photo-oxidation of Polypropylene", Poly. Eng. and Sci., Vol. 20, No. 10, PP. 684~687, 1980
- [3] C. Bucci et al, "Tonic Thermo Current in Dielectrics", Phys. Rev., Vol. 148, PP. 816~823, 1996
- [4] 日野太郎 外: 電氣絶縁材料の刺激電流, 日本 電氣學會, 電氣學會 技術報告, II部, 194號, PP. 81, 1985
- [5] 이준용 외: "폴리에틸렌 테레프탈레이트의 활성화 에너지와 쌍극자 모우먼트의 평가", Vol. 31, No. 9, PP. 61~66, 1982
- [6] 日野太郎, 전기재료물성공학, 조창서점, 동경, PP. 121~127, PP. 145~152, 1985
- [7] Kozo Tsuji et al., "Electron Spin Resonance Study of Polypropylene Irradiated with Ultra-Violet Light : Mechanism of radical Formation", Polymer Letters, Vol. 10, PP. 139~144, 1972
- [8] L. BARABAN et al., "Photo-oxidative Degradation of Polypropylene", J. Polym. Sci., Part C., No. 22, PP. 1059~1071, 1969