

Polyvinylchloride에 있어 가소제의 첨가가 유기안정제의 내 방사성 및 유전, 기계적 특성에 미치는 영향

論 文
26~2~6

Effects of Plasticizer to Polyvinylchloride on Radio-resistance of Organic Stabilizer, Dielectric and Mechanical Characteristics under the Influence of Radiation

金 鳳 洽*, 姜 道 烈**, 李 載 仁***
(Bong Heup Kim, Dou Yol Kang, Jae In Lee)

Abstract

In order to investigate the properties of radiation resistance together with dielectric, and mechanical relaxation behaviors of polyvinylchloride exposed to several different doses under the γ -ray of Co⁶⁰ source, several observations were carried out on the exposed specimens prepared by mixing dibutyl-tin-dilaulate and dibutyl-tin-dimaleate as stabilizer with or without adding dioctyl-phthalate as plasticizer.

Conclusions obtained from the study are as follows:

The origin of the absorption band at 1,540-1,640cm⁻¹ on I.R. spectrum seems to be RCOO⁻ ion originated from ionization of the stabilizer, and this peak can be useful as a measure of radiation resistance on polyvinylchloride.

Addition of increasing plasticizer to polyvinylchloride exhibits increasing radiation resistance and the reason for this result may be attributed to aromatic resonance absorption of radiation energy by dioctylphthalate.

On dose dependent dielectric characteristics, nonplastized specimen shows a peak at about 10 Mrad and that this peak disappears on the plastification of specimens. Those phenomena may be explainable in considering the statistical distribution of scissored chain molecular segments as well as the plastification process of plasticizer to polyvinylchloride chain molecules.

1. 서 론

기존재료를 대체하기 위한 합성수지의 수요는 앞으로 한층 늘어날 것으로 보고 있다. Polyvinylchloride는 polystyrene, polyolefine류와 더불어 3대 기간수지중의 하나이며 또 전자, 전력기술분야에서도, 주지하는 바와같이, 각종 첨가제를 혼합하여 기기구조

재, 절연재료써 제일 많이 사용되고 있다.

근간 원자력발전이 실현단계에 들어섬과 더불어 전력계에서도 이와같은 재료를 사용한 기기가 강력한 방사능장에 노출될 기회가 앞으로 늘어 날 것이며 따라서 방사능이 PVC의 여러 기계적, 전기적 특성에 미치는 영향의 연구는 전기재료를 연구하는 사람들에게 관심의 대상으로 된다. 지금까지 PVC에 방사능이 미치는 영향의 연구⁽¹⁾는 방사화학적인 견지에서 조사로 인한 개스발생, 착색, 각종 분위기안에서 조사될 때 분자채상에 일어나는 가교나 붕괴, 또는 실용적 견지

* 正會員: 漢陽大 工大 電氣工學科教授(工博)當學會理事
** 正會員: 弘益大 理工大 電氣工學科副教授
*** 正會員: 漢陽大 工大 電氣工學科副教授
接受日字: 1977年 2月 1日

에서 몇가지의 기계적 특성의 변화등이 연구되어 왔으나 방사능이 전기적 특성에 미치는 연구는 드물다. 특히 방사능이 PVC의 고주파 유전특성에 미치는 연구나 가소제의 첨가량이 방사능조사로서 안정제의 소모 과정에 미치는 영향에 대한 연구등은 아직 찾아볼 수 없다. 본 연구에서는 안정제로서 강력한 열안정 효과가 있는 dibutyl tin dilaurate (이하 BL-20라함)와 dibutyl tin dimaleate (이하 BM-10라함)를 일정비율로 혼합사용한 시료에 가소제로서 dioctylphthalate (이하 DOP라함)를 첨가한 것을 Co^{60} γ 선으로 조사하여 그 직후에 유발된 기계적, 유전적 완화특성의 변화와 가소제의 첨가량의 변화에 따르는 안정제의 소모상태를 적외선 흡수특성으로 관측하였으며, 얻어진 결과에 대한 물성적 해석을 시도하였다.

2. 시료의 성형 및 방사선 조사

시료로서는 한국 플라스틱회사 제품중 중합도 1,000

의 PVC분말에 안정제로서 BL-20과 BM-10을 3:1의 비율로 혼합하였으며 DOP를 각각 0, 13, 30 및 50 phr 첨가한 후 150°C~190°C의 온도로 가열하여 소정의 각 실험에 적합하도록 압착성형하였다.

다음 이 시료편들을 필요한 조사량별로 일괄하여 1, 2, 5, 10, 13, 17, 20, 30, 60, 100Mrad의 선량으로 각각 조사 하였으며 특히 인장강도 실험용은 별도로 DOP의 첨가량을 0, 35, 45, 60, 80, 100phr로 변화시켜 0~100Mrad 사이에서 여러 선량으로 조사하였다.

3. 실험 및 결과

적외선 흡수특성은 Perkin-Elmer 700형으로 관측하였으며 시료는 40 μ m 전후의 박막으로 성형하였다. 순수한 PVC의 I.R.특성은 Fig 1⁽²⁾과 같으며 본 시료에서 안정제만 들어있고, 방사선을 조사받지 않은 것의 I.R.특성은 Fig 2에 표시하였다. 이 두 특성의 비교

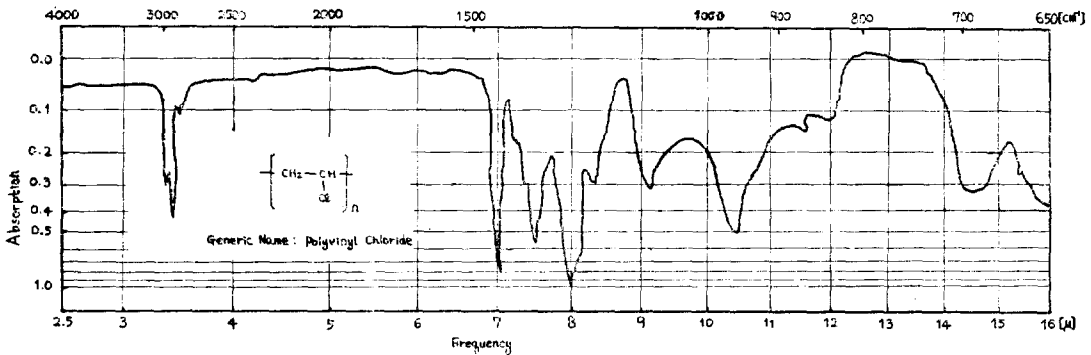


그림 1. 순수한 PVC의 I.R.특성
Fig. 1. Infra-red spectrum of pure polyvinylchloride

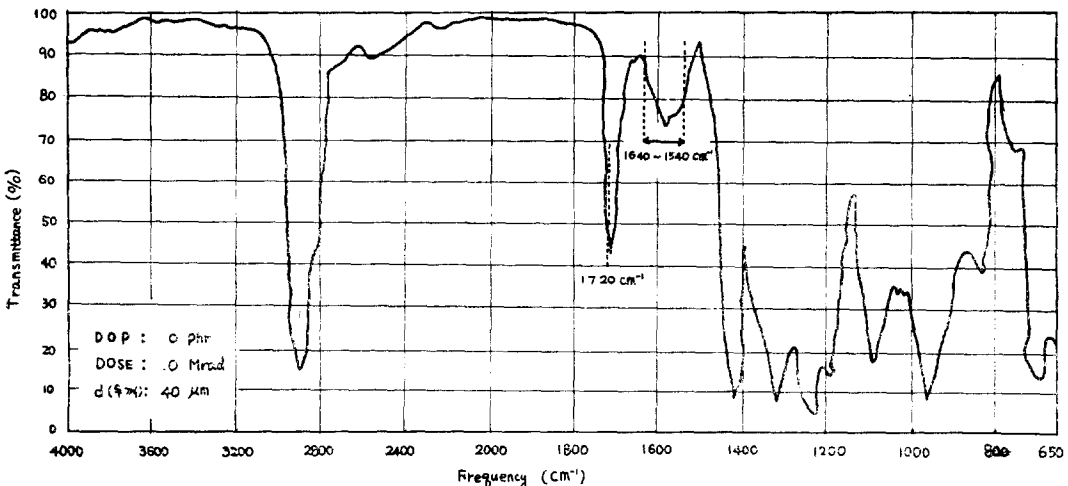


그림 2. 안정제로서 BL-20 및 BM-10을 첨가한 I.R. 특성
Fig. 2. Infra-red spectrum of polyvinylchloride added BL-20 and BM-10 as stabilizer

에서 알 수 있는 차이점은 Fig 2에 나타난 $1,720\text{cm}^{-1}$ 부근에서의 Carbonyl기군에 의한 강력한 흡수피크와 $1,540\sim 1,640\text{cm}^{-1}$ 사이에서 일어나는 중간세기의 넓은 흡수대이다. 이 피크들은 피폭된 선량과 더불어 변화한다. 지금 I.R.특성에서 background선까지를 "의부기준"으로 삼고 계산한 피크의 세기의 변화양상은 Fig. 3 및 Fig. 4와 같으며 가소제의 첨가량이 각각 다른 시료에서 $1,540\sim 1,640\text{cm}^{-1}$ 흡수대의 변화하는 양상만을 별도로 도시한 것은 Fig. 5와 같다.

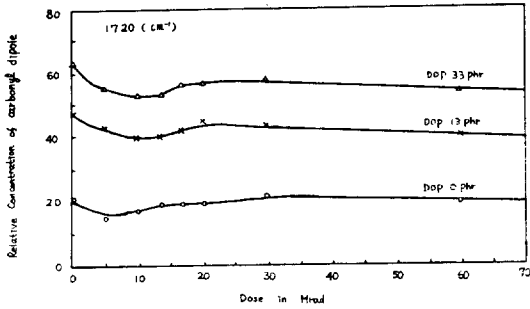


그림 3. 1720cm^{-1} 에서 계산한 선량에 대한 Carbonyl 쌍극자 농도 변화특성

Fig. 3. Dose dependent characteristics of carbonyl dipole concentration estimated from 1720cm^{-1} peaks on I.R. spectra

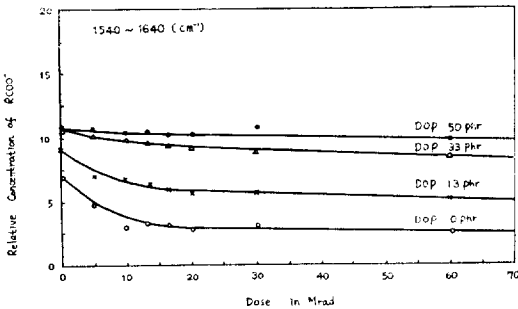


그림 4. $1,540\sim 1,640\text{cm}^{-1}$ 에서 계산된 선량에 대한 RCOO-농도

Fig. 4. Dose dependent characteristics of RCOO- concentration estimated from $1,540\sim 1,640\text{cm}^{-1}$ peaks on I.R. spectra

유전특성은 Yokogawa제 QM-10213형 Q meter로 측정하였다. 각 시료는 직경 약 30mm 두께 2mm 정도의 원판으로 성형하고 양면은 도전성 도료로 도포한 후 도선을 접촉하고 실온에서 관측하였다. 각 구분의 시료에 있어 방사선량에 대한 유전특성을 몇개의

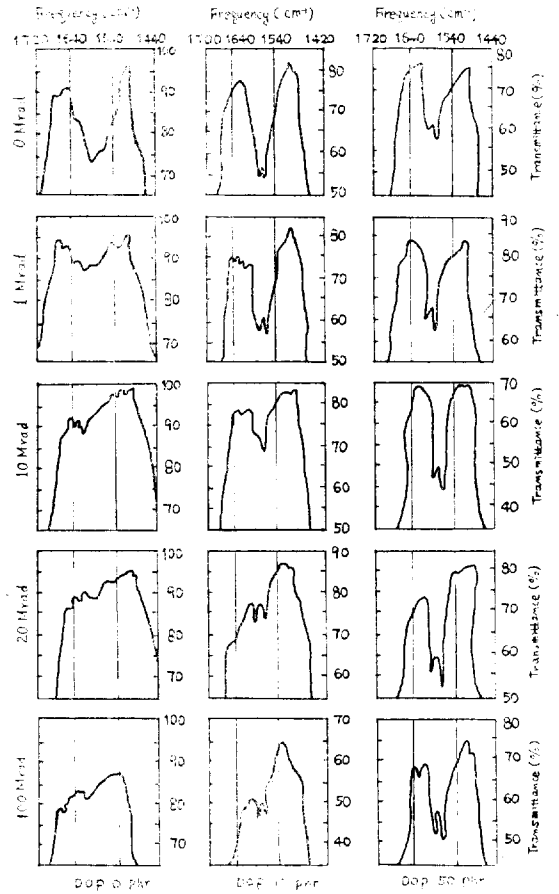


그림 5. 상이한 DOP의 첨가량에서 선량에 따라 변화하는 RCOO-의 적외선 흡수대의 거동
Fig. 5. Dose dependent behaviors of RCOO- absorption band on I.R. spectrum in cause of different addition of DOP amount

고정된 주파수에서 측정된 결과중 비유전율에 관한 것은 Fig. 6, $\tan \delta$ 에 관한 것은 Fig. 7에 표시하였다. 이 특성들의 특징은 가소제가 전혀 첨가되지 않은 시료에 있어서 10Mrad부근에서 피크가 나타나 있으나, 가소제의 첨가와 더불어 이것은 소멸되어 버리는 것이다.

방사능이 기계적 특성에 미치는 영향의 일부를 관측하기 위하여 실용적 견지에서 인장강도 시험을 택하였다. 측정은 SHIMAZU 500형 인장강도 시험기를 사용하였으며 시료는 2mm두께의 표준 "아령형"으로 성형하였다. 방사선량에 대한 인장강도의 변화는 Fig. 8과 같으며 가소제가 첨가된 시료에서는 방사선량의 증가와 더불어 인장강도의 변화가 억제되어 있는 것이 특징이다.

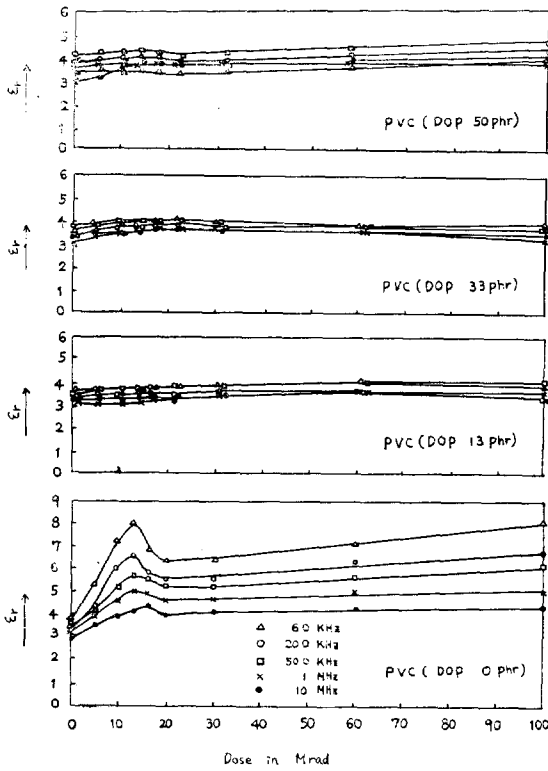
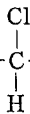


그림 6. 상이한 량의 DOP를 포함하는 PVC에 있어서 실온과 몇개의 고정주파수에서 측정된 비유전율 ϵ_r 의 선량에 대한 특성

Fig. 6. Dose dependent characteristics of dielectric constant, ϵ_r , measured at room temperature and several fixed frequencies for PVC added different amount of DOP.

4. 검토

PVC에 있어 고주파 전계에서 유전완화에 참여하는 것



은 주쇄상의 극성기

BM-10이나 가소제, DOP 등의 분자구조에서 기인되는 쌍극자의 영향도 고려하여 보아야 한다. 이 첨가물들의 화학적 구조에서 알 수 있는 바와같이 염려되는

것은⁽³⁾ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 의 Carbonyl 쌍극자이다. Carbonyl 쌍극자의 농도변화를 표시한 Fig. 3에서 DOP의 첨가량의 증가와 더불어 쌍극자농도의 값이 평균적으로 높아져 있는 것은 DOP의 화학구조상 당연한 일이었으나 10Mrad 전후에서 꺾힌 골짜기를 이루고 있다.

원래 PVC는 산소 분위기내에서 자외선이나 γ 선의 조사를 받으면 주쇄상에서 peroxide를 거쳐 Carbonyl

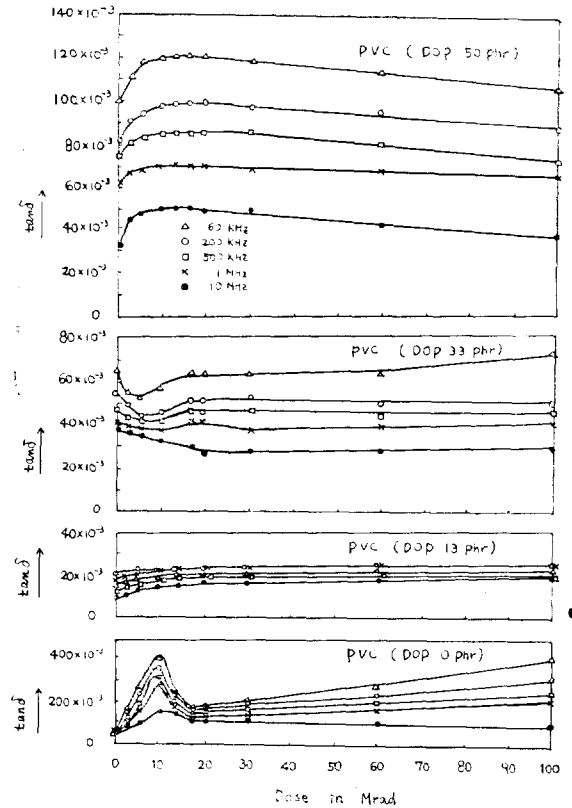


그림 7. 상이한 량의 DOP를 포함하는 PVC에 있어서 실온과 몇개의 고정주파수에서 측정된 $\tan \delta$ 의 선량에 대한 특성

Fig. 7. Dose dependent characteristics of loss angle, $\tan \delta$ measured at room temperature and several fixed frequencies for PVC added different amount of DOP.

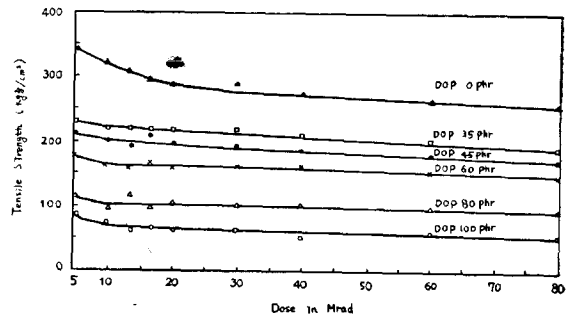


그림 8. DOP의 첨가량이 상이한 PVC에서 인장강도의 선량에 대한 특성

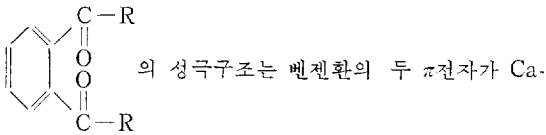
Fig. 8. Dose dependent characteristics of tensile strength on PVC specimens added different amount of DOP.

기가 형성된 후 주쇄의 절단과정에서 CO⁽⁴⁾,⁽⁵⁾를 유리한다. 전술한 꺾힌 골짜기들은 주쇄상에서의 Carbonyl

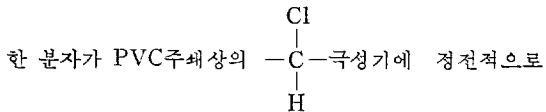
기의 생성과 주쇄절단시의 CO개스방출의 경합에서 일어나는 과정으로 볼 수 있으며 이와같은 두 반응의 균형관계는 조사선량과 가소제 첨가량에 따라 달리 할 것이다. 상술한 바와같이 DOP의 첨가량의 증가와 더불어 Carbonyl기의 농도가 증가하고 있음에도 불구하고 Fig. 6, Fig. 7을 보면 O, Mrad시의 유전율 ϵ ,의 값에는 가소제 첨가량에 상관없이 별 변동이 없다. 이와같은 사실은 DOP상의 Carbonyl기는 유전완화에 기여하지 않는다는 것을 의미하며 이 사실을 이해하기 위하여 다음의 두가지 점을 참고해 보고자 한다.

가) I.R. Spectra에 나타나는 흡수피크는 $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{matrix}$ 에서 C=O사이의 Streching vibration이나 상온 및 KHz ~MHz대에서 관측되는 PVC의 유전완화현상은 유리전이온도 Tg이하에서 일어나는 β 피크 즉 C=O보다는 큰 질량을 갖는 짧은 분자쇄편의 twist진동인 소위 local⁽⁶⁾ mode vibration이다.

나) DOP분자의 성분극(成分極) 상태 및 가소화 기능의 미세과정⁽⁷⁾을 고려할 필요가 있다. DOP 즉



rbonyl극성기 $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{matrix}$ 로 이동하므로서 phenyl분극성 기로 변하며 결과적으로 DOP분자는 $\begin{matrix} + & - \\ | & / \\ \text{R} & \\ | & \backslash \\ - & + \\ | & / \\ \text{R} & \end{matrix}$ 과 같은 거대한, 하나의 쌍극자로 성극되고, 여기서 R은 비극성인 장쇄(長鎖) alkyl기를 표시한다. 이와같은 거대



강하게 결합되어 인접한 분자쇄간에 끼어 들어서 분자쇄간의 거리를 멀리하므로 가소성과 활성이 부여된다. 이와같은 상태에서 DOP의 성극기가 주위의 PVC분자쇄편을 이끌고 고주파 전계에 응동하여 twist진동을 하기에는 운동에 부대되는 질량이 너무나 커진다. 이와같은 이유로 DOP상의 Carbonyl기는 유전완화에는 참여하지 못하게 되는 것으로 본다. 다만 시료표면층에 근접한 영역내에서 대기 분위기중의 방사선 조사

결과로써 PVC 주쇄상에 형성된 $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{matrix}$ 는 유전완화에 참여할 수 있을 것으로 사료된다.

다음 1,540~1,640cm⁻¹에 나타나는 흡수대의 거동이

다. 안정제만 들어있는 PVC에서 이것의 원인이 될만한 것은 Carbonyl기의 Chelation과 유기산 음이온 RCOO⁻뿐⁽⁸⁾이다. 그러나 BL-20, BM-10의 분자구조에서 이와같은 Chelation을 고려하는 것은 일반적이 아니며 다른 분자구조의 예를 참조하면 Carbonyl기가 Chelate된 경우 대개 1,680cm⁻¹부근에서 그 흡수피크가 관측⁽⁹⁾된다. 따라서 이 피크는 안정제가 Sn⁴⁺와 RCOO⁻로 전리된 상태에서의 음이온에 기인하는 것이라 추정된다. 지금 방사선 조사로써 탈(脫)염산반응이 일어나면 이 이온들은 재빨리 염산과 결합하여 소위 장쇄공역(長鎖共軛) polyene구조의 성장을 억제하므로써 안정제의 역할을 하는 것으로 알려져 있다⁽¹⁰⁾. 따라서 RCOO⁻피크의 방사선량에 따른 소모과정을 관찰하면 PVC의 내방사성의 정도를 짐작할 수 있다. 이와같은 견지에서 Fig. 5를 보면 DOP첨가량 변화에 따르는 내방사성의 변화를 명료하게 이해할 것으로 본다. DOP의 첨가량의 증가와 더불어 내방사성이 늘어나는 이유는 간단하다. DOP의 분자의 일부를 형성하고 있는 벤젠환은 공명흡수로서 방사선에너지를 열에너지로 변환하기 때문에 분자쇄상의 결합이 절단될 확률은 줄어들게 된다. 이 견지에서 Fig. 4에 있는 특성의 변화를 보면 DOP가 0, 13, phr첨가된 시료에서는 10Mrad까지에서 RCOO⁻의 소모가 심하게 나타나 있으나, 33, 50 phr첨가된 시료에서는 소모가 상당히 억제되어 있는데 그 이유도 쉽게 이해된다.

다음 Fig. 6 및 Fig. 7의 유전특성에 있어 문제점은 “실험 및 결과”에서 이미 지적한 바와같이 가소제가 첨가되지 않은 시료에서 10Mrad부근에 나타나 있는 피크이다. 또 이 시료에 있어서는 대략 $\epsilon_s \cong 7$, $\tan \delta \cong 0.3$ 정도의 값이나 가소제를 첨가하면 $\epsilon_s \cong 3$, $\tan \delta \cong 0.02 \sim 0.1$ 정도로 떨어지고 있다. PVC의 유전특성에 관한 Ishida^{(11), (12)}의 관측에 의하면 T_g이상에서 일어나는 α 완화에서 $\epsilon_s \cong 7$, $\tan \delta \cong 0.2$ (Ca. 100KHz, 120°C)정도이며, T_g이하에서 일어나는 β 완화에서는 $\epsilon_s \cong 2.7$, $\tan \delta \cong 0.02$ (Ca. 100KHz, 25°C)의 값이다. 이점을 참조하면 DOP 0, phr의 경우 주쇄상에서 비교적 긴 분자쇄상의 운동에 기인하는 α 완화의 영향이 많이 반영되어 있고 DOP가 첨가되면 짧은 분자쇄편의 운동에 기인하는 β 완화만이 관측된다고 볼 수 있다. 다만 T_g이하인 상온에서 α 가 관측된다는 사실은 불합리한 것 같으나 방사선의 조사로서 분자쇄가 절단되어 쇄단의 밀도가 늘어나면 자유체적의 분량도 늘어나 T_g는 저하되므로 그와같은 극부영역에서는 α 완화가 일어날 수 있다. 피크의 원인에 대해서는 방사선 조사로서 절단될 분자쇄편의 통계적 분포상태에서 설명될 수 있

다. 주쇄분열의 통계적 고탈에 관한 櫻田⁽¹²⁾, 岡村의 이론결과에 의하면 N 개의 결합으로된 $(N+1)$ 양체에 서 S 개의 결합이 동일한 확률로 절단됐을 때 분열도 $\delta = \frac{S}{N}$ 로 정의하고 δ 의 값의 변동에 따라 n 양체의 생성을 m_n 의 분포를 계산하여 도시한 것은 Fig. 9⁽¹³⁾와 같다. 여기서 방사선량의 값이 많아 진다는 것은 δ 의

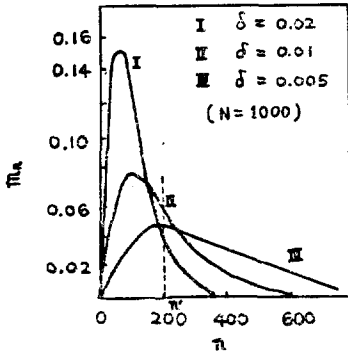
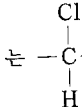


그림 9. 분열도 δ 별로 표시된 n 양체의 생성율, m_n 의 분포

Fig. 9. Distribution of yielding fraction. m_n merous molecular segment dependent on scission fraction δ

값이 커지는 것을 의미한다. 지금 10Mrad는 대략 6×10^{20} eV, $N=1,000$ 인 본시료의 단위체적당 분자수는 분자당 자유체적을 $10\text{\AA} \times 10\text{\AA} \times (1,000 \times 5\text{\AA}) = 5 \times 10^{-18}$ cm³라 하면 약 2×10^{17} 개 정도로 추정되고 또 C-C 결합에너지는 100kcal/mol ≈ 4 eV/bond정도이므로 분자하나가 받은 방사에너지를 C-C 결합 절단에 $\frac{1}{30}$ 만 소비한다면 $S=25$, 즉 $\delta=0.025$ 가 되므로 Fig. 9에서 I의 곡선의 상태에 이를 수 있다. 지금 그림에서 점선으로 표시된 n' 양체의 분자쇄 길이에서 α 완화가 제일 일어나기 쉽다고 가정하면 $m_n'(III) < m_n'(II) > m_n'(I)$ 가 되므로 조사선량이 10Mrad까지에 이르는 동안 피크가 나타날 가능성이 있게 된다. 가소화된 경우에



는 -C-극성기에 부착된 DOP분자의 질량효과 때문에 짧은 분자쇄의 운동인 β 완화만이 지배적으로 나타난다.

다음 기계적 특성인 Fig. 8에서 가소제첨가량의 증가와 더불어 인장강도가 저하 하는 것은 당연한 일이다. 또 가소화 되지 않은 시료에서는 20Mrad선량까지에서 인장강도는 급속히 저하하고 있으나 기타의 시료에서는 이런 경향이 대단히 억제되어 있다. 그 원인은 전술한 바와같이 벤젠환의 공명흡수에 기인한 내방

사성을 상기하면 바로 수긍할 수 있는 점이다.

5. 결 론

BL-20, BM-10의 안정제가 첨가된 PVC의 I.R.특성에서 $1,540 \sim 1,640\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 RCOO⁻에 기인하며 이 피크가 조사량과 더불어 변화하는 거동으로 PVC의 내방사성을 추정할 수 있다. 관찰 결과로 DOP로 가소화된 시료의 내방사성은 증대하고 있으며 그 이유로서는 DOP내에서 방사선에너지가 벤젠환의 공명흡수로 소모되기 때문으로 사료된다. 또 유전특성에서 DOP상의 Carbonyl기는 완화과정에는 참여하지 못하는 것으로 보이며 가소화되지 않은 시료에서 관측되는 10Mrad부근의 피크의 원인은 절단된 분자쇄편의 통계적 분포로부터 설명할 수 있다. 또 가소화되는 경우 이 피크가 소멸되는 것은 PVC 주쇄에 정전적으로 부착된 DOP분자의 질량효과 때문에 분자쇄의 전 길이에 관계되지 않는 β 완화만이 가능하기 때문으로 본다. 실용적인 견지에서 방사능장에서 사용되는 절연용 PVC의 가소제 첨가량은 30phr이상이 권장되며 구조재의 용도에 있어서도 허용범위내에서 DOP의 첨가량이 많을수록 이롭다.

끝으로 본 연구는 76년도 문교부 연구 조성비로 이루어 졌으며 관제되는 실험에 적극협조해 주신 유재명군에게 감사드린다.

참 고 문 헌

- (1) G. Elestroem, "Bestrahlungs verhalten von kun-ststoffen," Kern forsch ungsanlage, Jülich (Oct. 1970)
- (2) R.A. Nyquist, "Infra-red spectra of plastics and Resins." Dow chemical Co., Midland Michigan (Dec. 1960)
- (3) 김봉홍, 강도열, 김정수, 대한전기학회지 25, No. 2 pp.100~106, (1976)
- (4) D.E. Winkler, J. polymer sci. 35, 3 (1959)
- (5) 古谷正雄, 鹽化ビニル樹脂, pp.117 日刊工業新聞社, 日本(1973)
- (6) N.G. McCrum, Anelastic and dielectric effects in polymeric solids, pp.182-185, John Wiley & Sons (1967)
- (7) (5)에서 pp.115~117
- (8) L.J. Bellamy, The infrared spectra of complex molecules, chart. No. 3, John Wiley & Sons (1966)
- (9) (8)에서 pp.168
- (10) 井本稔, 高分子工學概論, pp.126~127 日刊工業新聞社, 日本 (1974)
- (11) Ishida, Kolloid Z., 168, 29 (1960)
- (12) (6)에서 pp.423, pp.435
- (13) (10)에서 pp.198~202