

<論 文>

放射線으로 照射된 Polyvinylchloride의 耐放射線性 電氣傳導度에 可塑劑가 미치는 影響

金 鳳 洽

(1978年 5月 30日 接受)

要 約

有機錫系 安定劑를 포함하고 있는 polyvinylchloride (PVC)의 耐放射線性은 可塑劑로서 첨가된 dioctylphthalate (DOP)의 양의 증가와 더불어 증가하며 이와 같은 耐放射線性의 평가는 시료의 IR 특성 상에서 안정제의 解離에 起因하고 있는 $1,540 \sim 1,640\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수대가 선량과 더불어 변화하는 거동으로 살필 수 있다.

가소화된 PVC에서의 내방사성의 증가는 DOP 분자구조의 일부를 형성하는 benzen 環에서 방사 에너지가 공명흡수 되기 때문이라 思料되며 이와 같은 見解는 방사선량에 대한 導電率變化特性의 고찰 결과와도 잘 일치 한다.

實用的面에서 0~100Mrad 사이의 선량에 대한 充分한 耐放射線性을 얻기 위하여는 30phr 전후의 DOP 첨가량이 필요하다.

性이 현저하게 변하는 합성수지이다.

필자는 이미 방사선으로 조사된 PVC의 誘電的 機械的特性에 가소제로서 dioctylphthalate (DOP)의 첨가량이 미치는 영향에 대하여 研究²⁾하여 발표한 바가 있거니와 이 논문에서는 계속 연구의 一環으로서 前論文中에서 언급한 바 있는 PVC에서의 赤外線吸收特性에 의한 내방사성의 평가 방법과 전기전도도의 相關關係를 DOP의 첨가량을 변화하여 가면서 검토하고자 한다.

1. 서 론

원자력 발전을 위시하여 기타 원자력 설비에서 사용되는 전기기기 및 장치 또는 制御用이나 전력용 케이블 등에서 방사선 조사에 의한 材質의 변화로서 기기 자체의 특성이나 耐久性에 변화가 일어난다. 이런 견지에서 외국에서는^{1,2)} 원자력 발전소에서 사용하는 전력 케이블의 시험 방법은 일반적 경우보다 한층 엄격하게 규정하는 것이 상례이다. 즉 미리 일정량의 방사선에 조사된 試料에 대하여 일차적인 내전압 시험을 시행하고 비상시의 苛酷條件으로서 규정된 冷却水喪失事故(LOCA—Loss. of Coolant Accident)試驗에 합격한 후 다시 일차적인 내전압 시험에 통과하도록 되어 있다.

Polyvinylchloride (PVC)는 전기기기의 구조재, 저압전선의 절연재, 또는 고압 및 통신 케이블의 보호 피복재로서 널리 쓰이므로 방사선에 노출될 기회가 앞으로 늘어날 뿐더러 소량의 방사선량의 피폭으로 그物

2. 시료의 준비 및 실험장치

시료로서는 한국 프라스틱회사 제품중 重合度 1,000 정도의 것에 안정제로서 dibutyl tin dilaurate (BL-20)와 dibutyl tin maleate (BM-10)을 3:1의 비율로 혼합한 것을 基材로 하였으며 여기에 DOP를 0~100phr 사이의 여러 가지 비율로 첨가한 후 150~190°C의 온도로 가열하면서 소정의 각각 실험에 적합하게 표준시료편을 압착 성형하였다.

다음 이와 같이 성형된 시료편들을 韓國原子力研究所 所藏의 10,050Ci의 ⁶⁰Co γ 선원에서 1~100Mrad 사

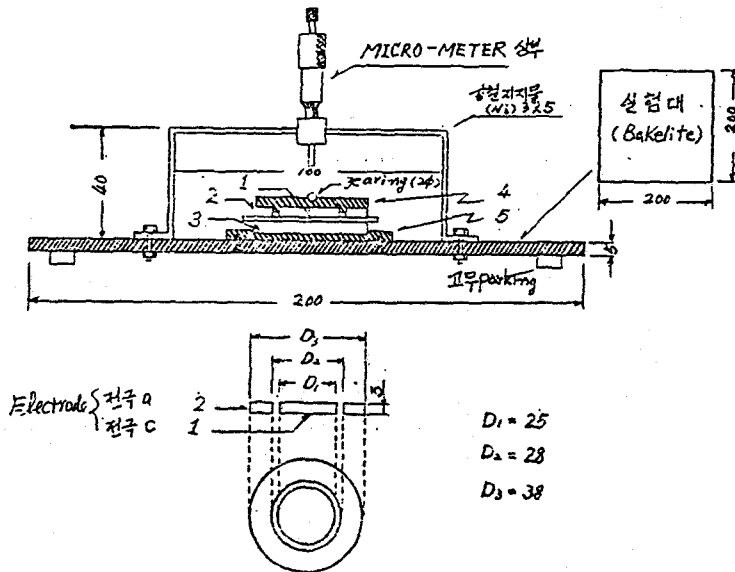


Fig. 1. Arrangement of Auxiliary Electrode

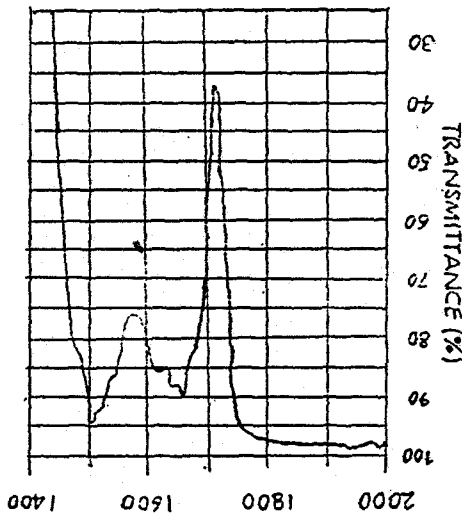


Fig. 2. Infrared absorption characteristics in the range of 1,400~2,000 cm^{-1} of PVC blend BL-20 and BM-1,000 Stabilizer.

이의 각종 선량으로 조사하여 각 시료에 대한 적외선 흡수 특성과 도전율을 측정하였다.

적외선 흡수 특성은 40 μ 전 후의 薄膜으로 성형된 시료를 Perkin-Elmer 700형으로 관측하였으며 도전율은 두께 1mm, 지름이 약 40mm 정도의 원판으로 성형된 시료를 Yokogawa-Packard 제 High Resistance Meter 4327H 형을 사용하여 측정하였다.

周知하는 바와 같이 방사선으로 조사된 PVC에서는 脫鹽酸반응이 일어나 시간의 경과와 더불어 서서히 염

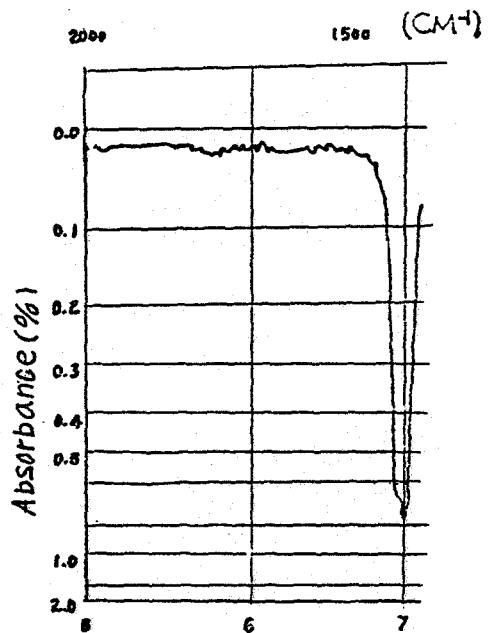


Fig. 3. Infrared absorption characteristics in the range of 1,400~2,000 cm^{-1} of the pure PVC.

산개스가 방출된다. 이와 같은 사실은 도전율을 측정하기 위하여 시료의 표면에 전극의 증착작업을 곤란하게 할뿐만 아니라 증착용 금속의 선택에도 제한을 받게 된다. 따라서 이 실험에서는 그림 1에 圖示된 바와 같은 補助電極을 제작한 후 정전 차폐하여 사용함으로써 측정치에 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다.

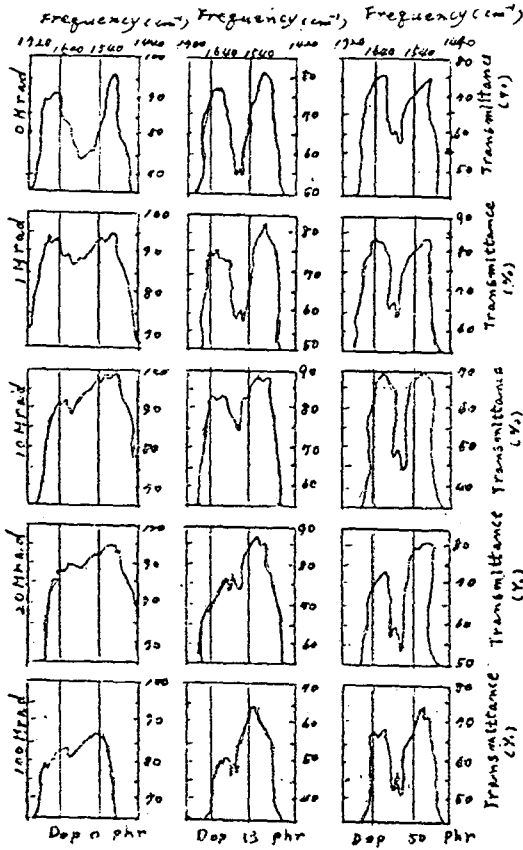


Fig. 4. Dose dependent behaviors of peaks in the range of $1,540 \sim 1,640 \text{ cm}^{-1}$ for the specimens added different contents of DOP.

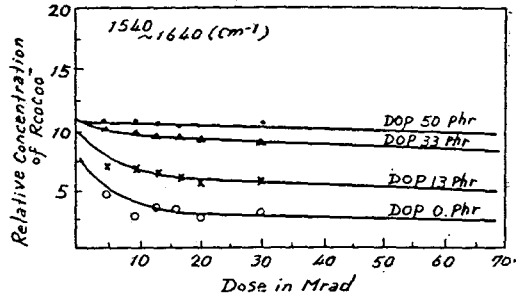


Fig. 5. Dose dependent characteristic of peak intensity in the range of $1,540 \sim 1,640 \text{ cm}^{-1}$ for the specimens added different Content of DOP

3. 측정 결과

그림 2는 안정제인 BL-20 및 BM-10만을 첨가한 시료에 대한 I.R. 흡수 특성중 $1,400 \sim 2,000 \text{ cm}^{-1}$ 사이의 흡수를 나타낸 것이며 그림 3은 순수한 PVC에 대하여 같은 영역내의 흡수 특성⁵⁾을 참고로 도시하였다. 순수한 시료에서는 이 영역내에서 아무 피이크도 존재하지 않으나 안정제의 첨가로서 $1,720 \text{ cm}^{-1}$ 의 강력한 흡수피이크와 $1,540 \sim 1,640 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에 걸쳐 중간 세기를 갖는 흡수 대가 나타나 있다.

그림 4는 DOP가 첨가되지 않는 시료와 13phr.

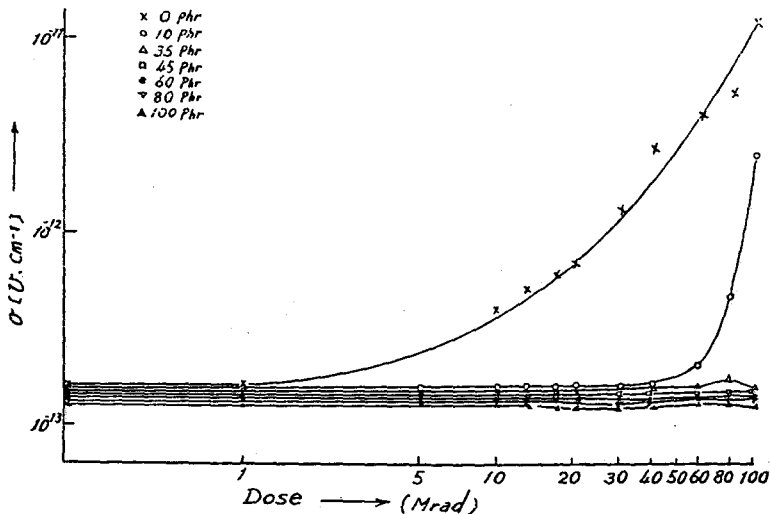


Fig. 6. Characteristic of dose dependent conductivity for the specimens added different Content of DOP

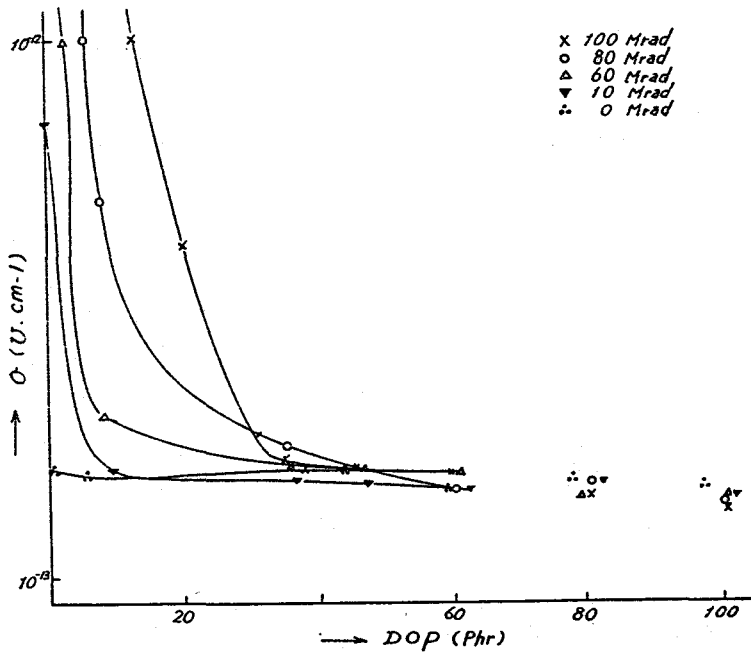


Fig. 7. Characteristics of Conductivity dependent on contents of DOP at Constant doses

50phr가 첨가된 시료에 있어 $1,540 \sim 1,640 \text{cm}^{-1}$ 에서의 피이크가 각각 방사선 피폭선량과 더불어 변화하는 거동을 도시한 것이며 그림 5는 이 피이크들의 세기를 각각의 Spectra에서 background를 기준으로 보고 계산된 값을 도시한 것이다.

다음 그림 6은 DOP의 첨가량이 0~100phr 사이에서 각각 다른 7종의 시료에 대하여 각 방사선량에서의 도전율을 측정된 값을 곡선으로 표시한 것이며 그림 7은 같은 자료를 정리하여 일정한 선량별로 DOP의 첨가량의 변화에 따라 도전율의 변화하는 양상을 도표로 나타낸 것이다.

4. 결 토

그림 1과 그림 2의 비교에서 알 수 있는 바와 같이 $1,720 \text{cm}^{-1}$ 와 $1,540 \sim 1,640 \text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 흡수는 안

정제에 기인하고 있다. 前者는 Carbonyl 기, 즉 $\begin{matrix} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ 의 stretching vibration에起因하고 있음은 周知의 사실이며 안정제 BL-20이나 BM-10의 분자구조로 보아 당연한 사실이나 後者에 대해서는 약간의 검토가 필요하다. 지금 주어진 시료에서 후자의 위치에 흡수가 일

어날 수 있는 가능성은 I.R. spectra 표에서 Carbonyl 기의 chelation 효과와 유기산의 이온화에 의한 RCCO^- 뿐이다. 주어진 안정제에서 Carbonyl 기의 chelation을 고려하는 것은 일반적 전제가 되지 못할 뿐더러 다음과 같은 안정제의 作用機能을 고려하여 보면 $1,540 \sim 1,640 \text{cm}^{-1}$ 의 피이크는 RCCO^- 에 기인하고 있음을 추정할 수 있다. 즉 PVC에 안정제를 첨가하는 목적은 자외선등의 照射를 받아 脫鹽酸반응이 일어날 때 分子鎖上에 連鎖적으로 일어나는 長鎖의 소위 共軛 Polyene의 생성을 억제하여 着色을 방지하는데 그 목적이 있다. 이때 작용기능은 안정제가 Sn^{4+} 와 RCCO^- 로 해리되어 있다가 방사선등의 조사로 발생하는 수소이온 및 염소이온과 바로 결합하며 또 Sn^{4+} 이온은 $-\text{C}=\text{C}-$ 부근에 머물어 π 전자를 局在化(localization)시키므로서 長鎖共軛 polyene의 성장을 억제한다. 안정제의 작용기능에 대한 이와 같은 해석은 시료안에 RCCO^- 의 존재를 뒷받침한다.

이 피이크는 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 방사능 조사량의 증가와 더불어 감소하고 있으며 이와 같은 현상은 방사능 조사로서 생성된 수소이온이 RCCO^- 와 결합됨으로써 RCCO^- 이온 농도의 감소를 의미하고 따라서 안정제의 소모를 나타내고 있다. 그림 5의 DOP

의 첨가량 0phr에 대한 곡선을 보면 약 20Mrad의 선량에서 안정제는 거의 소모되어 버림을 알 수 있다. 그러나 그림의 (b)(c)나 또는 그림 5에서 DOP가 첨가된 경우를 살펴 보면 첨가량이 13phr 정도에서 이와 같은 감쇄경향은 상당히 완화되어 있고 33phr이나 50phr 첨가된 시료에서는 100Mrad에 이르기까지 안정제의 소모는 근소한 값에 머물고 있다. 이와 같이 DOP의 첨가가 안정제의 소모를 억제한다는 사실은 PVC의 耐放射性의 증대를 뜻하므로 이런 意味에서 1,540~1,640 cm^{-1} 의 흡수 피이크는 PVC의 내방사성을 평가하는 자료로 이용할 수 있다.

DOP의 첨가가 PVC의 내방사성을 증대하는 이유에 대해서는 그 분자구조에 起因하는 것으로 思料된다. 원래 벤젠環은 방사선 에너지의 일부를 共鳴에너지로 흡수하여 서서히 열로 발산¹⁰⁾한다.

따라서 DOP가 들어 있는 시료에서는 일정선량의 방사선 조사에서 PVC 분자쇄상의 bond를 절단 하는데 소비될 에너지량은 줄어들어 脫鹽酸반응이 일어날 확률이 적어 진다.

이와 같은 견해에 따르면 방사능장에서 DOP의 영향을 받는 RCOO^- 피이크의 거동과, 같은 條件 밑에서 준비된 시료가 지니는 도전을 사이에는 一聯의 相關性을 예상할 수 있다. 즉 PVC에 있어서의 전기전도는 ion 전도임을 잘 알려진 사실이며 DOP 첨가가 방사능장에서 PVC로부터 ion의 생성을 억제한다면 일정 방사선량에서의 도전율은 DOP의 첨가량의 증가와 더불어 감소되어야 할 것이며 또는 DOP의 첨가량이 많은 시료에서는 더 높은 방사선량에 이르기까지 도전율의 증가는 억제될 것이다.

상온에서 측정된 도전율의 방사선 농도를 나타낸 그림 8과 그림 7의 판측 결과는 이와 같은 사실을 잘 뒷받침하고 있다. 즉 10phr의 첨가량에서는 30Mrad 부근까지 내방사성의 增加효과가 있으며 35phr 이상에서는 100Mrad까지 도전율의 값에 방사선 조사의 영향이 미치지 못하고 있다. DOP가 PVC의 耐放射性에 미치는 이와 같은 사실은 같은 방법으로 처리된 시료에 대하여 유전, 기계적특성들을 고찰한 전번의 논문²⁾에서 얻어진 결과와도 정량적으로 잘 일치하고 있다.

5. 결 론

Dibutyl tin dilaurate 및 dibutyl tin maleate의 錫系안정제가 들어있는 Polyvinylchloride의 적외선 흡수 특성에서 나타나는 1,540~1,640 cm^{-1} 부근의 흡수

대는 안정제의 解離에 의한 RCOO^- 이온에 의한 것으로 생각되며 이 흡수대의 방사선장에서의 거동은 PVC의 내방사선 평가자료로 사용할 수 있다. 가소제 diocetylphthalate의 첨가는 시료의 내방사성을 증대시키며 가소제의 첨가량의 증가와 더불어 PVC의 내방사성도 증가하고 있다. 이와 같은 사실은 같은 방법으로 처리된 시료들에 대하여 방사선장에서의 도전율 특성의 고찰결과나 또는 전 논문에서 이미 발표된 유전 및 기계적특성의 고찰 결과와도 정량적으로 잘 일치한다. 가소제 DOP가 PVC의 내방사성 증대에 유효한 것은 가소제의 분자구조의 일부를 형성하는 벤젠環이 방사선 에너지를 공명 흡수하는데 起因하는 것으로 생각된다. 실용적인 견지에서 방사능장에서 사용되는 PVC에 대한 DOP의 적정 첨가량은 30%정도이다.

끝으로 이 논문은 77년도 한양 대학교 연구 조성비로 이루어졌으며 관계되는 실험에 적극 협력하여 주신 유재명군, 이홍표군에게 감사할 드린다.

References

- 1) IEEE standard 323-1974 IEEE Standard for Qualifying Class IE Equipment for Nuclear Power Generating System.
- 2) 矢作古之助, 電氣學會誌 (日本) Vol. 97 No. 1 (1977) 耐放射線 絶緣材料의 性能評價
- 3) 김봉흡, 기타, 大韓電氣學會誌 Vol. 26, No. 2 (1977)
- 4) 한국공업규격, KSC 6481, pp.8~13 (1971)
- 5) R. A. Nyquist, Infrared Spectra of plastics and resins Dow Chemical Co., Mid land (Dec. 1960)
- 6) L. J. Bellamy, The infrared spectra of Complex molecules, John Wiley & Sons (1966)
- 7) 井本稔 高分子工學概論 p.126. 日刊 工業新聞社 (1974)
- 8) M. H. Van de Voorde "Effects of Radiation on Materials and Components" CERN Geneva (1970)
- 9) 김봉흡 "해설, 합성수지에 대한 방사능 조사효과" 大韓電氣學會 Vol. 23, No. 4 (1974)

ABSTRACT

Effects of Plasticizer to Radioresistance and Electrical Conductivity of Irradiated Polyvinylchloride

Bong Heup Kim

Dept. of Electrical Engineering, Hanyang
University Seoul, Korea.

(Received May30, 1978)

In order to investigate correlation between contents of dioctylphthalate in polyvinylchloride blent dibutyl tin dilaurate with dibutyl tin maleate as stabilizer and the behaviors of radiation resistance as well as electrical conductivity on irradiated specimens, several observations were carried out.

A characteristic peak observed in the range of $1,540-1,640\text{cm}^{-1}$ on infrared spectra shows such

a sensitive response to radiation as the intensity decreases with increasing doses and that this tendency strongly depressed in the presence of plasticizer.

It is seemingly attributed for origin of the peak to the existence of RCOO^- ion resulting from dissociation of stabilizer, further the depressive effect of decreasing peak intensity influenced by radiation seems to be caused by resonance absorption in benzen ring being a constituent of plasticizer.

It is also suggestive to be use the peak behavior influenced by radiation as a criterion for the evaluation of radiation resistance of PVC.

Further the results obtained from electrical conductivity measurement also exhibit reasonable characteristics explainable with views used for the interpretation of the peak behavior mentioned previously.