

# 폴리염화비닐에 放射線 照射時 抵抗의 變化와 可塑劑의 영향

論 文  
30~10~1

## A Study for the Changer of Resistance and Influence of the Dioctylphthalate by Irradiation on the Polyvinyl Chloride

辛 宗 碩\* · 白 龍 鉉\*\*  
(Chong-Suk Shin · Yong-Hyun Paik)

### Abstract

PVC is a kind of electric insulation polymer. But we get some deteriorations in electrical characteristics of the PVC, when it is used on the radioactive field.

In order to find out the cause of the deterioration, we investigate the surface-resistance, volume-resistance, dielectric constant and dielectric loss angle of the soft and hard PVC which is irradiated by the Co<sup>60</sup>- $\gamma$  radioactivity.

From the experiment, we can conclude the followings ;

1. Radio-activity proof characteristic in the soft PVC is stronger than in the hard PVC.
2. The resistance of PVC which is irradiated by the radio-activity decrease exponentially.
3. The dielectric constant and the dielectric loss angle of PVC irradiated by Co<sup>60</sup>- $\gamma$ ray reach maximum value in first few time.

### 1. 序 論

有機化學 발달과 더불어 合成樹脂인 폴리염화비닐 (Polyvinyl Chloride; PVC)은 일상생활에 유용하게 사용되어 왔고 또 電氣絶緣特性이 우수하여 電氣, 電子裝置의 構成요소 및 케이블등의 絶緣에 크게 기여하고 있다.

특히 최근에는 우리나라에서도 火力發電方式에 의한 發電단가의 상승등을 고려하여 原子力 發電所의 建設이 促進되고 原子爐에 있어서 信賴性 向上과 安全性의 確保가 追求되고 있다.

일반적으로 高分子 絶緣材料가 放射線에 노출될 경우 電離되거나 誘起電氣 傳導現象등의 一時的 變化와 分子鎖 切斷, 結晶崩壞등 永久的인 化學的變化를 일으

켜 電氣의 性質을 變化시키고 또 材料의 形狀, 放射線의 線質, 線量率, 분위기 등에 따라서도 많이 變化한다.

따라서 電氣絶緣材料인 PVC가 原子爐 構成材料로 使用될 때 耐放射線은 극히 重要한 問題로 되어 있다.

PVC는 單量體중에 鹽素原子가 함유되어 親和力이 강한 有極性 分子에 속하고 이에 대한 최초의 放射學的의 고찰은 1953년 Charlesby와 Lawton에 의하여 수행되었으며<sup>(1)</sup> 그후 많은 연구자들에 의하여 放射線照射로 인한 여러狀態의 變化 즉 PVC를 大氣中에서 照射時 空氣中の 酸素와 結合하여 酸化에 의한 機械的 特性의 變化, 固有粘度의 變化, 重量變化등에 관하여 많은 보고가 되어져 있으나<sup>(2)</sup> 放射線 照射強度와 照射時間의 變化, 시편 두께의 變化가 抵抗率 및 誘電率에 미치는 영향에 對한 연구 보고는 찾아볼 수 없다.

本 研究에서는 絶緣전선, 케이블의 絶緣 絶緣 레이프 등에 많이 使用되는 軟質 PVC와 전기공사용 배관 및 기구 축전지 케이스등에 많이 사용되는 硬質 PVC를 Co<sup>60</sup>-

\* 正 會 員 : 水原工業專門大 電氣科 教授

\*\* 正 會 員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 教授 · 工博  
接受日字 : 1981年 3月 11日

$\gamma$ 線에 照射시켜 이들 材料가 照射한 時間, 照射線量, 材料의 두께에 따라서 電氣的特性(絶緣抵抗, 比誘電率, 誘電正接)이 어떻게 變化하는가를 해석하고자 한다.

### 2. 實驗方法

#### 2.1 試片

本 實驗에서 使用한 폴리鹽化비닐의 試片은 시판되고 있는 제품으로 Bm-20, BL-10, BC-102의 안정제와 윤활제로 ST산이 첨가된 연질과 경질 PVC를 두께 0.05(mm), 0.5(mm)를 각각  $4 \times 4$ (cm<sup>2</sup>)로 절단하여 한국 원자력 연구소(Korea Atomic Energy Research Institute) 소유 3682Ci의 Co<sup>60</sup>- $\gamma$ 선원에서 10<sup>5</sup>(rad/h), 10<sup>6</sup>(rad/h)로 각 試料마다 0, 1, 5, 15, 50, 100時間씩 大氣中에서 照射 시킨 후 測定하였다.

#### 2.2 測定方法

##### 2.2.1 體積 및 表面 抵抗率

高分子 絶緣材料의 누설 전류는  $10^{-8} \sim 10^{-13}$ [A]정도로 매우 적기 때문에 測定方法, 측정분위기, 상대 및 試片 처리 등에 세심한 주의를 하여야 함으로 모든 試

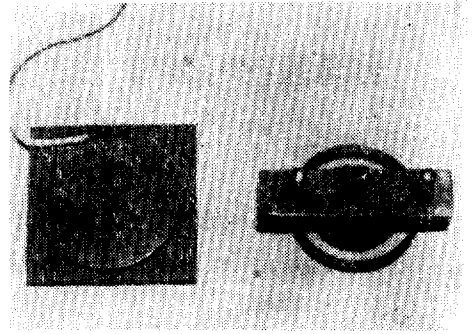


그림 2. 실제전극  
Fig. 2. Real electrode

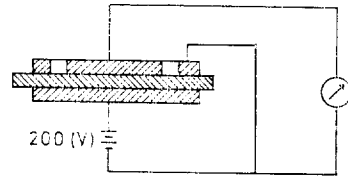
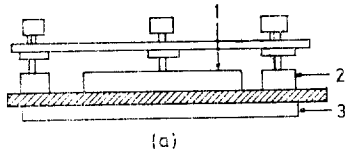


그림 3. 체적 저항을 측정회로  
Fig. 3. Measurement circuit of volume resistivity



- 1 주 전극
- 2 보호전극(체적저항을  
상 전극(표면저항을)
- 3 전 극(체적저항을)  
보호전극(표면저항을)

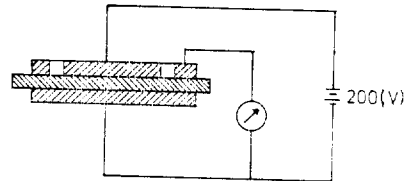
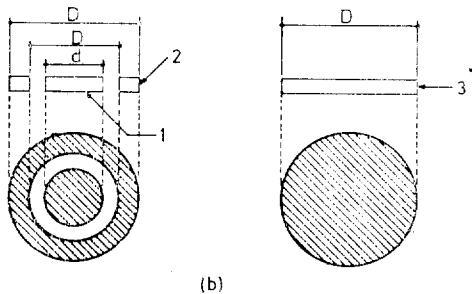


그림 4. 표면 저항을 측정회로  
Fig. 4. Measurement circuit of surface resistivity



단위(cm) D<sub>1</sub>: 48 D: 34 d: 36 D<sub>2</sub>: 42  
그림 1. 전극  
Fig. 1. Electrode

料은 데시케이터(desiccator)속에 보관하고 實驗은 항온조(40°C)속에서 행하였으며 放射線이 照射된 試料은 24時間이내에 測定을 완료하였다.

本 實驗에 使用한 電極으로는 試片취급의 간편성과 정확도등을 고려하여 表面이 잘 研磨된 電極을 그림 1, 2와 같은 형상과 치수로 製作한 후 그림 3, 4와 같은 회로도를 구성하여 體積 및 表面電流를 Digital Electrometer(Keithley Instruments 제품 615형)로 測定한 후 表面 및 體積 抵抗率로 환산하였고 測定 時間은 전원을 넣은 후 1분이 지난 값을 傳導電流로 하였다.<sup>(3), (4)</sup>

##### 2.2.2 比誘電率 및 誘電正接

放射線을 照射시켰을 경우 시료의 두께 및 照射時間의 變化에 따라 誘電特性이 어떻게 變化하는가를 관측하기 위하여 Q-Meter(Neguro Electronics corp에서 제작한 MQ-161형)를 使用하여 주파수 1MHz(오차 ± 5%)에서 誘電率 및 誘電正接을 測定하였다.<sup>(5)</sup>

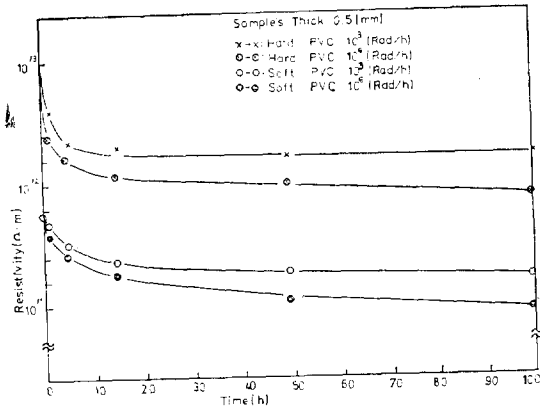


그림 5. 체적 저항을 대 조사 시간과의 관계  
Fig. 5. Volume resistivity Vs. irradiated time

3. 實驗結果 및 考察

3.1 體積抵抗率 및 表面抵抗率

그림 5는 방사선의 照射時間을 變化시켜 軟質과 硬質 PVC에 대하여 體積抵抗率의 測定結果를 표시한 것이다.

이 그림에서 알 수 있는 바와같이 방사선을 照射시킨 처음 數時間 동안은 體積抵抗率이 급속히 감소하는 경향을 보이고 있으나 그 이후 부터는 거의 일정한 값을 유지함을 알 수 있다.

또 단위시간당 방사선 吸收線량이 많으면 抵抗率은 더욱 감소하며 硬質은 동일한 量의 방사선을 吸收한 軟質보다 약 2배정도 抵抗率이 더 저하되고 있음을 알 수 있다.

一般的으로 高分子의 電氣傳導는 電子, 이온(正이온, 負이온) 및 正孔에 의존하지만 低電界下에서는 이들중 이온傳導가 支配的이다.

高分子의 이온은 周圍의 原子에 의하여 만들어지는 퍼텐셜의 安定位置에 存在하는데 熱的平衡狀態를 유지하면서 無秩序하게 安定位置間을 移動하고 있다.

이와같은 狀態에서 外部電界(E)가 加해지면 이온運動에 대한 電位障壁은  $\pm \frac{1}{2}eEa$ 만큼 差가 생겨 그 結果 電界方向으로 이온이 이동하는 確率이 커져서 이것이 電流로 되어 나타난다( $e$ ; 이온의 電荷,  $a$ ; 인접이온 平衡位置間의 거리)

전류밀도  $I$ 는

$$I = 2eNave^{-\frac{U}{kT}} \cdot \sinh \frac{eEa}{2kT} \quad (1)$$

단  $T$ ; 온도,  $k$ ; Boltzman定數,  $v$ ; 平均速度  $U$ ;

이온傳導의 활성화 에너지,  $E$ ; 電界

즉 이온電流  $I$ 는 電界  $E$ 에 대하여  $\sinh$ 의 의존성을 표시함을 알 수 있다. 따라서 이온電流는 低電界에서 近似的으로 다음과 같이 된다.

低電界;  $eEa \ll kT$ 에 대하여

$$I \approx eNave^{-\frac{U}{kT}} \cdot \frac{eEa}{kT} \quad (2)$$

즉 이온電流는 電界와 더불어 指數函數적으로 증가한다.

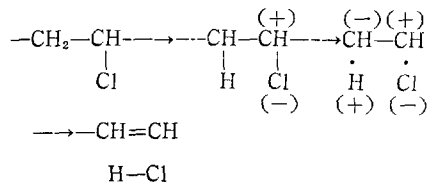
한편 高分子는 各種 製造, 加工工程을 걸쳐서 製品化됨으로 이들을 純粹化시키기는 곤란하다. 즉 不純物 이온 및 이온結合性物質의 混入으로 可動이온을 생각하게 된다. 이 可動이온의 大小는 전달한 이온電流의 크기 또는 電氣抵抗에 대하여 重要한 要素가 되고 똑같은 分子구조의 高分子 일찌라도 各製品마다 體積抵抗率의 크기를 다르게 하는 主要한 原因이 된다.

一般的으로 可動이온  $N$ 는 高分子中에 凍結된 遊離이온  $N_1$ 와 熱亂에 의하여 解離된 이온  $N_2$ 로 나누어지며 近似的으로

$$N \approx N_1 + N_2 = N_1 + N_{10}e^{-\frac{W_1}{2kT}} \quad (4)$$

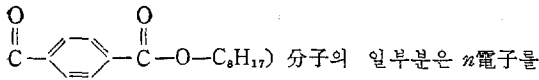
가 된다. 단  $W_1$ 는 熱解離이온 1쌍을 만드는데 요하는 에너지이다.

이와같은 電氣傳導特性을 갖는 PVC에 방사선을 照射시키면 PVC의 電氣傳導는 初期의 物理的過程에서 中間過程을 걸쳐 최종 生成物에 이르는 化學的過程으로 구분하여 생각해 볼 때(7) 初期의 物理的 過程에서는 高 에너지 電子가 生成되어 原子와 分子의 이온化, 勵起된 陽이온과 勵起原子를 生成시키고 中間過程에서는 親이온과 再給合한 電子는 自由電子가 되므로 初期와 中間過程에서 生成되는 이온機構의 反應過程은 다음과 같이 나타나 식(1)의 荷電粒子密度  $N$ 가 증가 될 것이고



化學的 過程에서는 側鎖가 절단되며 鹽素와 水素原子를 遊離하고 이들 原子는 다른 分子를 공격하여 鹽化水素나 水素分子를 형성하므로 電位障壁의 變化에 의한 이동도의 變化로 저항률이 감소하게 된다.

위에서 열거한 3가지 과정에 의하여 방사선을 照射받은 PVC는 처음 數時間동안은 抵抗率이 급격히 감소하지만 PVC에 포함되어 있는 可塑劑( $C_8H_{17}-O-$



分子的 일부분은  $\pi$ 電子를 갖는 共鳴混性體 構造인 Benzen환으로 되어 있어 放射線에너지를 共鳴吸收作用에 의하여 熱에너지로 變化시키기 때문에 붕괴과정 특히 脫 HCl을 防止하기 위하여 첨가된 安定劑의 소모를 억제시켜 分子鎖狀이 切斷된 확율이 적어져 더 이상 鹽素나 水素原子가 遊離되는 것을 방지하기 때문에 數時間 이후부터는 抵抗率 이 거의 일정한 값으로 유지된다고 생각된다.

따라서 可塑劑가 耐放射線 性質을 가지고 있음이 분명함으로 硬質이 放射線에 약한 것은 당연하다.

한편 PVC를 동일한 두께로 加工할 경우 硬質은 軟質보다 더욱 큰 압력을 加해야 함으로 自然히 micro-point에 의한 시료의 결합이 적어져 硬質은 軟質보다 抵抗率이 큰 것으로 생각된다.

실제 高分子 絶緣材料가 原子爐에 使用되고 있는 영역은 線量率이  $10^2$ R/h 정도이고 高速增殖爐일 경우  $10^5$  R/h 정도임을 고려할때 放射線 照射強度에 대한 電氣特性을 究明하는 것도 중요하다고 생각된다.

放射線 照射에 의한 高分子材料의 誘起電流  $I_x$ 와 照射強度  $R$ 과의 관계는

$$I_x \propto R^{\Delta} \quad (5)$$

이고  $\Delta$ 은 0.5~1의 값으로 高分子의 種類, 溫度, 高分子의 結晶化度, 放射線 照射등에 의하여 定해지는 상수<sup>(8)</sup>이므로 本實驗과 같이  $10^2$ R/h,  $10^3$ R/h인 경우  $10^4$ R/h의 抵抗率이 더 감소하고 있음을 알 수 있다.

다음 그림 6은 軟質과 硬質 PVC의 時間에 대한 表面 抵抗率의 測定結果를 표시한 것이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 表面抵抗率은 放射

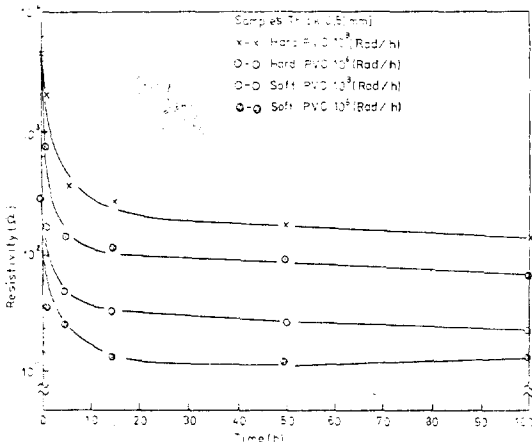


그림 6. 표면 저항률 대 조사 시간과의 관계  
Fig. 6. Surface resistivity Vs. irradiated time.

線 照射時間에 따라 거의 지수함수적으로 감소되고 軟質보다는 硬質이 약 2배정도 더 급속히 감소되는 것을 알 수 있으며 그림 5와 비교하여 볼 때 放射線 照射로 變化되는 과정은 거의 같으나 體積抵抗率에 비하여 表面抵抗率의 감소가 더욱 심하게 나타내고 있음을 알 수 있다.

그 이유는 表面 抵抗率은 體積 抵抗率에서 논란 傳導理論이 그대로 適用되므로 近似的인 結果를 나타내고 있으나 表面 抵抗率은 특히 대기중의 濕氣의 영향이나 表面의 청결상태등에 따라 크게 영향을 받고 또 放射線 照射時 발생된  $NO_2$ 는 空氣中の 水分과 結合하면 질산이 되어 PVC表面을 부식시키는 등의 이유로 體積 抵抗率 보다는 表面 抵抗率이 감소가 더 심하게 나타난다고 생각된다.

### 3.2 比誘電率 및 誘電正接

그림 7, 8은 硬質과 軟質 PVC에 放射線을 照射시켰을 경우 時間에 대한 比誘電率을 두께 0.5[mm], 0.05[mm]에 대하여 각각 표시한 것이다. 이 그림에 의하면 放射線을 照射시켰을 경우 數時間 이내에 최대치

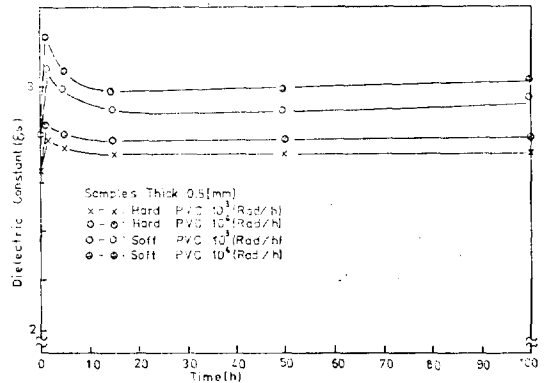


그림 7. 비유전율 대 조사 시간과의 관계  
Fig. 7. Dielectric constant Vs. irradiated time

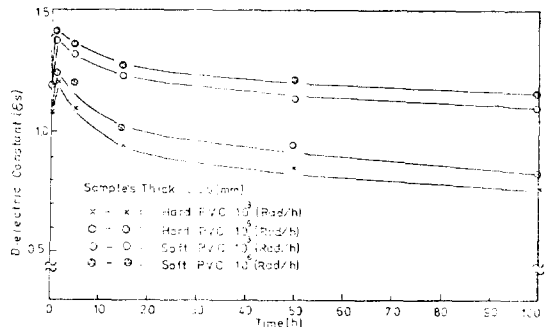


그림 8. 비유전율 대 조사 시간과의 관계  
Fig. 8. Dielectric constant Vs. irradiated time

가 나타난후 서서히 평형 상태가 되는 경향을 보이며 抵抗率 경우와는 반대로 軟質이 硬質보다 比誘電率값이 크고 또 두께가 두꺼운 것이 얇은 것보다 比誘電率값이 크다는 것을 알 수 있다.

또 단위 시간당 放射線 흡수선량이 많으면 比誘電率이크다는 것을 알 수 있다.

이 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다.

一般的으로 交流電界  $E_0 \cos \omega t$ 에 놓여진 誘電體는 單位時間에 單位體積當

$$W = \frac{\omega E_0}{8\pi} \epsilon'' \quad (6)$$

인 에너지를 消費하는데  $\epsilon''$ 는 誘電損率으로써 誘電率  $\epsilon'$ 와 誘電正接  $\tan \delta$ 와의 積  $\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta$ 이며  $\epsilon''$  또는  $\tan \delta$ 가 誘電體損을 支配한다.

한편 高分子의 誘電損失  $\epsilon''$ 는

$$\epsilon'' = \epsilon''_P + \epsilon''_{D,C} = \epsilon''_E + \epsilon''_D + \epsilon''_{D,C} \quad (7)$$

단  $\epsilon_P'' = \epsilon_E'' + \epsilon_D''$ 이며

$\epsilon_P''$ ; 分極損失,  $\epsilon''_{D,C}$ ; 傳導損失

$\epsilon_E''$ ; 電子分極 損失

$\epsilon_D''$ ; 雙極子의 配向分極 損失

특히

$$\epsilon_{D,C}'' = \frac{3.6\pi \times 10^{12}}{\omega \rho} \quad (8)$$

이므로 體積固有抵抗  $\rho$ 가 放射線 照射로 低下되면  $\epsilon''_{D,C}$ 는 增대되어 誘電率  $\epsilon'$ 가 증가하고 抵抗率의 경우와는 반대로 軟質이 硬質보다 誘電率값이 크게됨을 알 수 있다.

한편 本實驗과 같이 可塑劑가 첨가된 硬質, 軟質 PVC는  $T_g$ (Glass transition temp)이하에서는 側鎖 또는 未端基의 回轉이  $\beta$ 완화의 原因이 되지만 側鎖는 主鎖에 직접 給合되어 있으므로 主鎖과 독립하여 回轉할 수 없고 또 二次轉移點이 모두 低溫이므로 內部回轉을 할 수 없다.

이런 상태에 放射線을 照射하면 PVC자신은 抵抗率에서 兪급한 바와 같이 활성 radical은 산소와 反應하여 영구적인 쇄절단 또는 산화를 일으켜 內部回轉 퍼텐셜은 極小點을 中心으로 往復運動을 하고 이와같은 往復運動이 周圍로부터 큰 마찰저항을 받으며 일어날 때 完화현상이 나타날 가능성이 있어 최대치가 생긴다고 생각되며 또 주위의 마찰저항 때문에 數時間이 후부터는 서서히 평형 상태를 유지한다고 생각된다.

그림 9, 10은 時間에 대한 誘電正接을 두께 0.5[mm]와 0.05[mm]에 대하여 표시한 것이다. 이 그림에서는 放射線을 照射시켰을 경우 數時間內에 최대치가 나타난 후 서서히 평형상태를 유지하는 경향을 보이며 軟質이 硬質보다 誘電正接값이 크고 두께가 두꺼운 것

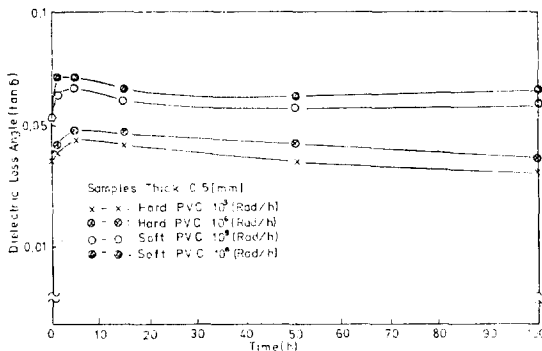


그림 9. 유전 정접대 조사 시간과의 관계  
Fig. 9. Dielectric loss angle Vs. irradiated time

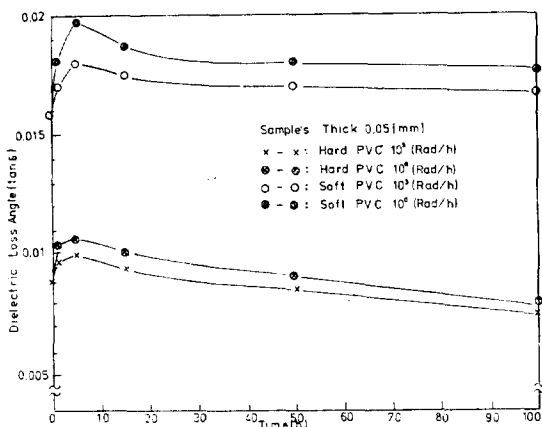


그림 10. 유전 정접대 조사 시간과의 관계  
Fig. 10. Dielectric loss angle Vs. irradiated time

이 얇은 것보다 誘電正接이 크며 단위시간당 放射線 吸收線量이 많으면 誘電正接값이 커지는 현상을 나타내고 있다. 이것은 比誘電率의 경우와 같은 현상인데 다음과 같이 설명할 수 있다.

一般的으로 有極性 高分子의 誘電體損失 ( $\tan \delta$ )은

$$\tan \delta = \frac{(\epsilon' + 2)^2}{\epsilon'} \cdot \frac{4\pi N \mu^2}{27kT} \int_0^\infty \frac{\omega \tau G(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (9)$$

여기서

$N$ ; 단위체적당 쌍극자의 수

$\mu$ ; 雙極子의 能率

$\tau$ ; 完화시간

$G(\tau)$ ; 完화시간의 分布함수

$k$ ; Boltzman의 定數

$T$ ; 絕對溫度

이므로 전술한 바와같은 이유로  $\epsilon'$ 가 증가하면  $\tan\delta$ 도 증가되어 抵抗率의 경우와는 반대로 軟質이 硬質보다 誘電率값이 크게 된다.

또 식(9)에서 雙極子 能率은 誘電特性的 基本이 되며 C—C給合은 內部回轉에 의하여 여러가지 分子形態를 갖이므로 分子全體의 雙極子 能率도 이에 따라 여러값을 갖게되어 平均雙極子 能率의 크기가 중요한 의미를 갖는다고 생각된다.

지금 雙極子 能率  $\mu_0$ 를 갖는 segment가  $N$ 個 鎖狀에 連結되어 1個의 高分子를 形成할 경우 分子全體의 雙極子 能率을 Vector  $\mu$ (絶對值  $\mu$ )라 하면 分子全體의 雙極子 能率의 자승의 평균치  $\langle\mu^2\rangle$ 는

$$\langle\mu^2\rangle = N\mu_0^2(1 + \frac{2}{N} \sum_{i \neq j} \langle\cos(i \cdot j)\rangle) \tag{10}$$

로 표현되고

$$\mu = g\mu_0$$

$$g = \left\{ 1 + \frac{2}{N} \sum_{i \neq j} \langle\cos(i \cdot j)\rangle \right\}^{(10)} \tag{11}$$

이다.

$g$ 는 分子內 segment間 方向의 相關을 나타내는 因子이다.

또  $g$ 는 分子의 立體構造와 內部回轉퍼텐셜에 의하여 지배되므로  $g$ 를 알면 分子構造나 內部回轉의 모양에 대한 정보를 얻을 수 있고 Debye氏에 의하면<sup>(11)</sup> PVC에서  $g=0.87$ 인 값이 보고되어 있다. 그러나 放射線을 照射하면 比誘電率에서와 같은 완화현상이 나타나  $g$ 의 값이 증가 한후 서서히 평형될 것으로 생각한다.

또 比誘電率, 誘電正接에서 두께가 두꺼운 것이 얇은 것 보다 誘電特性값이 큰 것은  $\epsilon' = cd/s$ 와 식(9)을 참조할 때 당연 하다고 생각한다.

$c$ ; 정전용량

$d$ ; 두께

$s$ ; 넓이

이상으로 抵抗率이나 誘電特性的 變化는 放射線 照射強度 보다는 照射時間에 더 의존한다고 생각된다.

### 4. 結 論

1. 같은 두께에서 硬質은 軟質보다 抵抗率 값이 크고 放射線에 민감하다.

2. 單位時間當 線量率이 크면 抵抗率은 감소되나 照射強度 보다는 照射時間에 더 의존한다.

3. 體積抵抗率 보다는 表面抵抗率이 放射線에 더 민감하다.

4. 誘電特性的 變化는 放射線을 照射시켰을 경우 數時間 이내에 최대치를 나타내고 그 후 서서히 평형상태를 유지한다.

5. 같은 두께에서 誘電率 및 誘電正接값은 抵抗率 경우와 반대로 軟質이 硬質 보다 크다.

끝으로 本 研究은 1980年度 文敎部 學術研究 造成費에 의하여 이루어진 것으로 문교부 당국에 深甚한 謝意를 표합니다.

### 參 考 文 獻

- [1] Chales, Wert, Robb M. Thomson; "Physic of solids (Second Edition)", Mc Graw-Hill Book Company INC, pp. 456~466, 1973.
- [2] 荷井節; 日本電氣學會雜誌, Vol 95, 5, pp. 382~383, 1973.
- [3] 平井의 五人; 大學課程 電氣材料, 共立出版社, p. 173, 1975.
- [4] 3에서 pp. 232~234.
- [5] 慶應義塾大學工學部; 基礎工學實驗 1, pp. 76~83, 1973.
- [6] 篠原卯吉, 家田正之; 高分子, Vol. 10.
- [7] 絕緣材料의 放射線劣化와 耐放射性 試驗法의 現狀: 電氣學會技術報告(Ⅱ部)第86號, pp. 2~21, 1980.
- [8] 廣田澄夫; "高分子 材料의 導電性", 電氣試驗所調查報告, 第166號, pp. 80~81, 1960.
- [9] 岡本重晴; 高分子 第113號 pp. 674~679, 1961.
- [10] 中田修; "高分子" 高分子의 構造와 誘電性, Vol.10, pp. 689~692, 1961.
- [11] P. Debye and. Bueche; J. Chem. Phys., 19, 589, 1951.