

김 봉 읍
김 왕 근
류 부 영
김 응 조

한양대학교
경기 계방대
한양대 대학원
한양대 대학원

1. 서 론

폴리프로필렌은 무극성재료로서 합성과정이 비교적 용이하며, 비중이 0.91, 용점이 170°C, 유리전이온도가 -18°C 이며 표면경도와 인장강도가 크고, 투명성도 우수한 특성이 있어 화학공업용 용. 필름 및 의표기기에 많이 쓰이고 있으며, 전기적 구조재료 및 절연재료로서도 잠재성이 밝다.

본 연구에서는 30°C 이상에서 나타나는 TSC의 α 피이크에 대하여 그 발생인원을 검토 고찰하였으며, 활성화에너지를 구하는데 있어서 오차가 많은 초기상승법보다 정확도가 높은 자형분리법을 이용하여 검토하고자 한다.

2. 본 론

본 실험에서는 조직양상을 I.R.로 검토한 두께 45 μ m의 아이소택틱 P.P 필름을 시료로 사용했으며, 직경 2cm의 원형으로 Silver paint를 도포하여 진극으로 이용했고, 1×10^3 Torr의 진공중에서 바이어스 온도, 바이어스 전압, 승온속도등을 변화시키면서 특성을 관찰하였다.

Reuven Chen에 의한 활성화에너지를 구하는 법의 개요는 다음의 같다.

최대피이크의 온도를 T_m , $T_m/2$ 되는 부분에서 낮은 온도 부분을 T_1 , 높은 온도 부분을 T_2 라고 하면, 활성화에너지를 구하는 경우, τ, δ, ω 의 변수를 이용하여 구할 수 있으며 각 조건에 따라 first order kinetics와 second order kinetics로 구분이 된다.

(a) ω 를 이용하는 경우

ω 가 온도에 독립:

$$\text{First order kinetics: } E_{\omega} = 2kT_m(1.25T_m/\omega - 1) \dots (1)$$

$$\text{Second order kinetics: } E_{\omega} = 2kT_m(2C_{\omega}T_m/\omega - 1) \dots (2)$$

ω 가 온도에 종속 ($S = S''T^a$)

$$\text{First order kinetics: } E = 2kT_m[\frac{1}{2}C_{\omega}T_m/\omega - (1 + \frac{1}{2}a)] \dots (3)$$

$$\text{Second order kinetics: } E = 2kT_m[2C_{\omega}T_m/\omega - (1 + \frac{1}{2}a)] \dots (4)$$

T_m = 최대 피이크 온도

k = Boltzman 상수

$\omega = T_1$ 에서 T_2 까지의 폭

$s = \text{Pre-exponential factor}$

$$C_{\omega} = \frac{W T_m}{\theta T_0}$$

τ_0 = 초기농도

θ = 승온속도

a = 상수 (-2 ~ 2)

(b) δ 을 이용하는 경우

δ 가 온도에 독립:

$$\text{First order kinetics: } E = C_{\delta} k T_m^2 / \delta \dots (5)$$

$$\text{Second order kinetics: } E = C_{\delta} (2k T_m^2 / \delta) \dots (6)$$

δ 가 온도에 종속 ($S = S''T^2$):

$$\text{First order kinetics: } E = C_{\delta} k T_m^2 / \delta - 2k T_m \dots (7)$$

$$\text{Second order kinetics: } E = C_{\delta} (2k T_m^2 / \delta) - 2k T_m \dots (8)$$

$\delta = T_m$ 에서 T_2 까지의 폭

$$C_{\delta} = \frac{\delta I_m}{\theta T_m}$$

$N_m = T_m$ 에서 트랩된 캐리어의 농도

(c) τ 을 이용하는 경우

τ 가 온도에 독립

$$\text{First order kinetics: } E = 1.52kT_m^2/\tau - 1.58(2kT_m) \dots (9)$$

$$\text{Second order kinetics: } E = 1.813kT_m^2/\tau - 2(2kT_m) \dots (10)$$

τ 가 온도에 종속 ($S = S''T^a$)

$$\text{First order kinetics: } E = 1.515kT_m^2/\tau - 2.58(2kT_m) \dots (11)$$

$$\text{Second order kinetics: } E = 1.81kT_m^2/\tau - (2 + \frac{1}{2}a)(2kT_m) \dots (12)$$

$\tau = T_1$ 에서 T_m 까지의 폭

위의 식들에 대해 일반식은 다음과 같이 쓰며

$$E = AC_{\tau} (kT_m^2/\tau) - b(2kT_m) \dots (13)$$

식 (13)에서 활성화에너지를 구하기 위한 여러 공식의 상수는 다음과 같다.

	First order			Second order		
	τ	δ	ω	τ	δ	ω
A	$e-1$	1	e	2	2	4
C_c	0.885	0.978	0.923	0.907	0.853	0.878
AC_c	1.52	0.978	2.52	1.813	1.70	3.54
b	$1.58+1/a$	$1/a$	$1+1/a$	$2+1/a$	$1/a$	$1+1/a$

온도에 독립이고 τ, δ, ω 중 2율이용할경우 식 (9) 또는 식 (10) 중 선택할때에 재트랩하는 확률과 재결합하는 확률이 같을때 나 재트랩하는 확률이 재결합하는 확률보다 클 경우 식 (10)을 이용할 수 있다.

그림 (1)은 바이어스 온도 100°C, 바이어스 시간 40분, 바이어스 전압 300V, 승온속도 5°C/min의 조건에서 관측된 TSC 지이크이며, 따라서 식 (10)에 따라 활성화에너지를 구하면 1.0 eV를 얻게 된다.

$$\mu_2 = \frac{m_m}{m_o} = \frac{1+\Delta}{2} \dots (14)$$

$$\Delta = \frac{2kT_m}{E}$$

식 (14)에 의하여 μ_2 를 구하면 $\mu_2 = 0.529$ 가 나오므로 second order kinetics에 적용된다. 그러므로 그림 (1)은 second order kinetics에 적용해서 정확한 활성화에너지를 구할 수 있다.

3. 결 론

본 연구에서는 바이어스 전압, 바이어스 온도, 바이어스 시간을 변화시켜가면서 TSC의 발생원인을 고찰했다.

67°C 근방에서 발생하는 지이크는 분자쇄의 운동에 기인하며, 110°C 에서 융점 근방까지 발생하는 지이크들은 결정질과 무정질사이에 트랩된 전하들이 완화되면서 나타나는 것으로 사료된다.

P. Po에 대한 열자극전류의 지이크는 여러개의 크고 작은 지이크가 존재하므로 파형분리법에 의해서 각각의 지이크에 해당하는 활성화에너지를 비교적 정확하게 구할 수 있었다.

4. 참고문헌

- 1) Reuven Chen; J. Appl. Phy. 40.570, (1969).
- 2) R. Chen, Y. Kirsh; Analysis of Thermally Stimulated Process, Pergamon Press, (1981).
- 3) P. K. C. Pillai, G. K. Narula, A. K. Tripathi and R. G. Mendiratta; Phy. stat. sol. (a), 87.849, (1981)
- 4) Chapiro; A Radiation Chemistry of Polymeric Systems, New York, (1962).

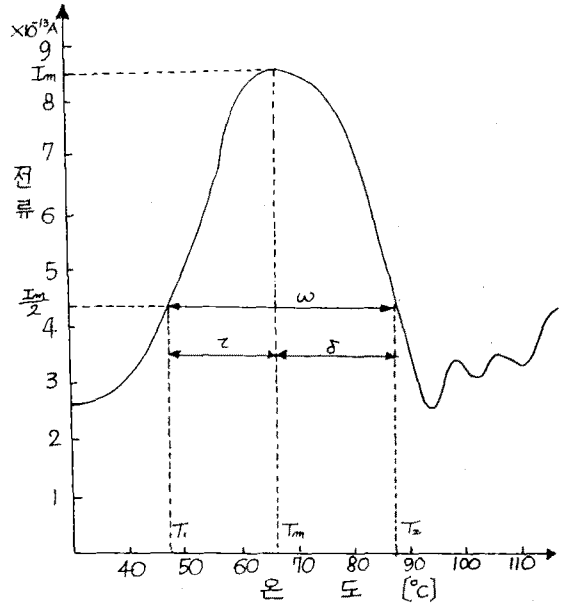


그림 [1]