

열처리가 폴리프로필렌의 결정화도와 유전특성에 미치는 영향
 The Influence of the Degree of Crystallinity and Dielectric
 Characteristics due to Thermal Aging of Polypropylene.

이 상 석* 광운대 대학원 박사과정
 김 귀 기 광운대 대학원 박사과정
 김 준 한국 에너지 연구소
 김 준 삼척 공업 전기과
 이 광운대 공대 전기공학과

Sang Seuk Lee* Dep. of Elect. Eng. Kwang Woon Gradu.
 Gwi Yeol Kim Dep. of Elect. Eng. Kwang Woon Gradu.
 Ki Joon Kim K A E R I
 Yong Ju Kim Dep. of Elect. Eng. Sam Ch'ock Tec. Coll.
 Joon Ung Lee Dep. of Elect. Eng. Kwang Woon Univ.

Abstract.

This paper was a study on dielectric characteristics of polypropylene film which were annealed in air and quenched in nitrogen after aging for 5 [Hr]. Dielectric characteristics of specimen were measured in temperature of the range of 15-120[°C], and in frequency of the range of 30-1x10⁶[Hz].

As the result, for dielectric relaxation β -peak was observed in 20[°C], and α -peak was observed in 90[°C].

Also, it was explained that α -peak attributed due to amorphous region and β -peak attributed due to crystalline region and activation energy from dielectric loss spectra was obtained 34.5 [Kcal/mole] for α -peak and 80.5 [Kcal/mole] for β -peak, respectively.

1. 서 론

최근 전기 및 전자 장치의 소형화, 경량화 추세에 따라 고분자 박막의 이용이 급격히 증가하고 있다. 특히 무극성 탄화 수소계 수지인 폴리프로필렌은 기계적, 화학적인 특성이 양호하며 비유전율과 유전손실이 작아 고주파에서도 유전특성이 양호하여 전력용 분전서의 유전체 및 각종 절연 재료로 이용되고 있다.

본 논문에서는 폴리프로필렌의 열적 노화에 따른 유전특성을 검토하기 위해 100[°C]의 물에서 열처리한 후 서냉 및 급냉한 시료에 대해 비유전율과 유전정점 스펙트럼을 측정하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 폴리프로필렌을 100[°C]의 물에서 5 시간 동안 열처리 한 후 온도 및 주파수에 따

른 비유전 및 유전 정점 스펙트럼을 측정하였다. 비유전율 및 유전정점을 측정하기 위한 장치는 그림 1 과 같이 ANDO제(Oscillator : WBG - 9, Null - Detector : BDA - 9, Dielectric measuring device : TR - 10C, Oven ; TO - 9B) 를 이용하였으며 측정온도 15-120[°C] 측정 주파수 30-1x10⁶[Hz]의 범위에서 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1 열노화에 따른 유전 분산과 유전 흡수의 주파수 의존성.

그림 2 는 열처리하지 않은 시료 (이하 P₀ 라 한다)의 측정온도 및 측정 주파수 범위에서 유전 분산과 유전 흡수를 측정 한 결과이다.

또한 그림 3 과 4 는 각각 100[°C]의 물에서 5 시간 동안 열처리하여 대기중에서 서냉한 시료(이하 P₁라 한다)와 액체 질소내에서 급냉한 시료(이하 P₂라 한다)에서 P₀와 같은 조건으로 유전 분산과 유전 흡수를 측정 한 결과이다. 유전 정점 손실 스펙트럼의 진폭은 P₀가 가장 크며 P₁, P₂의 순서로 감소함을 알 수 있다.

3.2 열노화에 따른 유전 분산과 유전 흡수의 온도 의존성.

그림 5 는 P₀를 측정 온도 및 주파수 범위에서 유전 분산과 유전 흡수율 온도의 함수로 도시한 것이다.

그림 6 과 7 은 P₁와 P₂를 P₀와 같은 조건에서 유전 분산과 유전 흡수를 측정하여 온도의 함수로 도시한 것이다.

그림 5 의 유전 정점 손실 스펙트럼은 50[°C]를 정계로 그 상하에서 피이크점을 나타내는데 20 [°C]부근에서 나타나는 유전 정점 손실 스펙트럼 피이크를 β -peak, 90[°C]부근에서 나타나는 피이크를 α -peak 이라 부르기로 한다.

그림 6 의 β -peak 는 30[°C]부근에서 α -peak 은 110[°C]부근에서 나타나며, α , β - peak 공히 주파수가 증가함에 따라 고온 측으로 이동함을

알 수 있으며 α -peak 의 진폭은 T_m 경우보다 현저히 감소함을 알 수 있다. 한편 그림 7의 β -peak 는 15°C 부근에서 α -peak 는 70°C 부근에서 나타남을 알 수 있다.

4. 실험 결과 및 검토

4.1 사용 시료의 열처리에 따른 결정화도의 변화.

본 실험에서 사용된 폴리프로필렌의 IR 스펙트럼에 의해 Isotactic임을 확인하였으며, XRD (일본 Watanabe 제)를 이용하여 구한 P_0 , P_1 , P_2 의 결정화도는 55%, 50%, 65%를 얻었다.

4.2 유전 분산과 흡수에 대한 주파수 특성과 온도 특성.

그림 5의 P_0 에 대한 유전정전 손실 스펙트럼 중 20°C 부근에서 나타나는 β -peak 은 30 [Hz]에서 1[MHz]로 주파수가 증가함에 따라 손실 에너지의 크기가 증가함을 알 수 있다. 이는 Kramer²⁾와 Helf 등 비정질 영역에서 나타나는 β peak은 고주파에 의한 이온, 쌍극자 및 분순물의 에너지 손실의 기여로, 결정질 내부에서 나타나는 α -peak은 저주파에 의한 주쇄의 에너지 손실에 의한 것이라 보고와, Macrum⁴⁾의 기계적 내부 마찰연구에서 β -peak 은 비정질 영역에서 α -peak 결정질 영역에서 나타나며 서냉하면 결정질의 감소로 α -peak의 크기는 감소되며 β -peak

는 보고를 고려하면 본 실험의 경우 주파수 증가에 따른 손실 에너지의 증가는 비정질 영역에 존재하는 쌍극자 및 분순물 등의 에너지 손실의 증가로 사료된다.

또한 90°C 부근에서 나타나는 α -peak은 주파수가 감소함에 따라 진폭은 증가하며, T_m 이 저속으로 이동함에 따라 결정질 영역에서의 긴 주쇄의 에너지 손실에 기인된 것으로 사료된다. 한편 유전 주파수 특성에서 구한 α , β -peak의 활성화 에너지 값은 34.5 및 80.5 [kcal/mole]을 얻었다.

5. 결론

폴리프로필렌을 100°C의 물에서 5시간 동안 열처리한 후 서냉 및 급냉한 시료에서 온도 15-120°C 주파수 30-1x10⁶Hz 범위에서 유전 변화를 측정된 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1). 열처리 하지 않은 시료의 결정화도에 비해 서냉한 경우 결정화도는 감소하였으며 급냉한 경우는 증가하였다.
- 2). 유전 변화의 α -peak은 결정질내의 주쇄의 기여로, β peak은 비정질내의 측쇄의 기여로 나타나는 것으로 사료된다.
- 3). 유전 손실 스펙트럼에서 나타난 활성화 에너지는 α , β -peak 각각 34.5, 80.5 [kcal/mole]을 얻었다.

참고 문헌

1. Donald L. Pavia et al; "Introduction to Spectroscopy": W.B. Saunders Company 1965.
2. Division of Bio-Rad Lab., Inc. "The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers." Printed in the U.S.A. p27, 1984.
3. H. Jacobs and E. Jenckel; Makromol Chem. 43, p32, 1961.
4. Glasstoue, Laidler and Eyring "The Theory of Rate Processes." McGraw Hill, N.Y. and London, 1941.

5. W.Reddish; "The Dielectric Properties of Polyethylene Terephthalate, Trans. Faraday Soc. p459 - 475, 46, 1950.

6. H. Frorich; "Theory of Dielectrics." N.Y. Oxford Press. 1958.

7. P. Debye; "Polar Molecules". N.Y. Oxford Press. 1960.

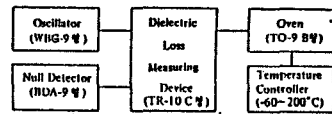


그림 1 실험장치 블록선도
Fig. 1 Block Diagram of Measuring Device.

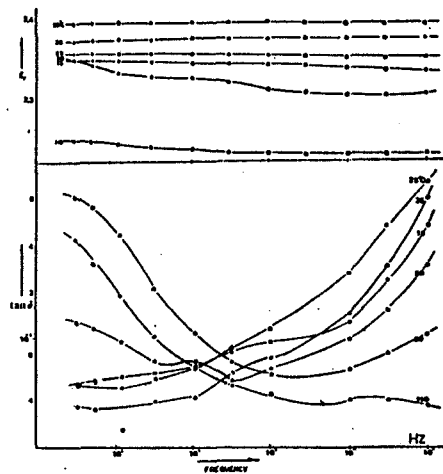


그림 2 원시시료에 대한 유전분산과 유전흡수의 주파수 의존성
Fig. 2. Frequency dependence of dielectric dispersion and dielectric absorption on original specimen

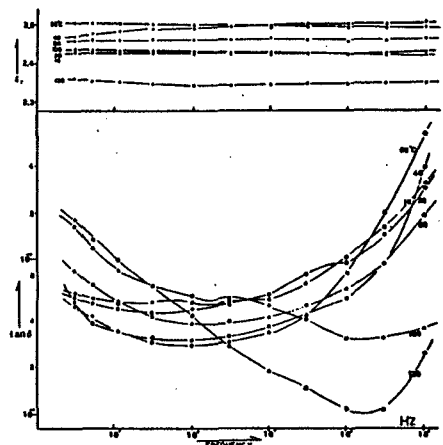


그림 3 5시간 열처리 후 서냉한 시료에 대한 유전분산과 유전흡수의 주파수 의존성
Fig. 3. Frequency dependence of dielectric dispersion and dielectric absorption on specimen annealed after aging for 5hr.

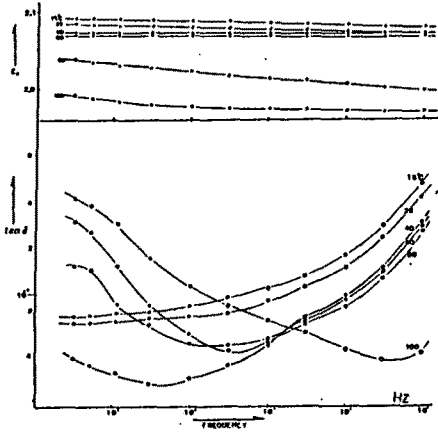


그림 4. 5시간 열처리 후 급냉한 시료에 대한 유전분산과 유전손
수의 주파수의존성

Fig. 4. Frequency dependence of dielectric dispersion and dielectric absorption on specimen quenched after aging for 5hr.

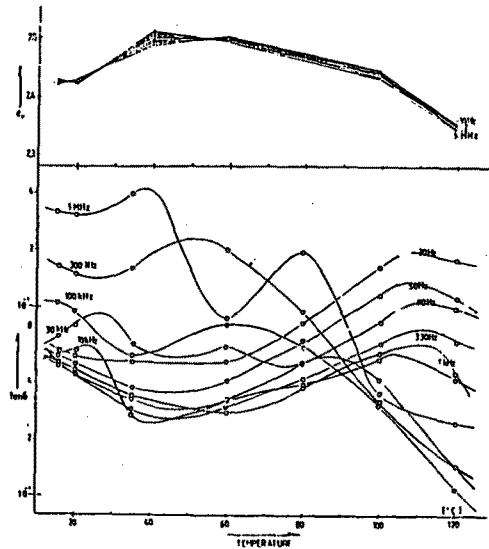


그림 6. 5시간 열처리 후 시냉한 시료에 대한 유전분산과 유전손
수의 온도 의존성

Fig. 6. Temperature dependence of dielectric dispersion and dielectric absorption on specimen annealed after aging for 5hr.

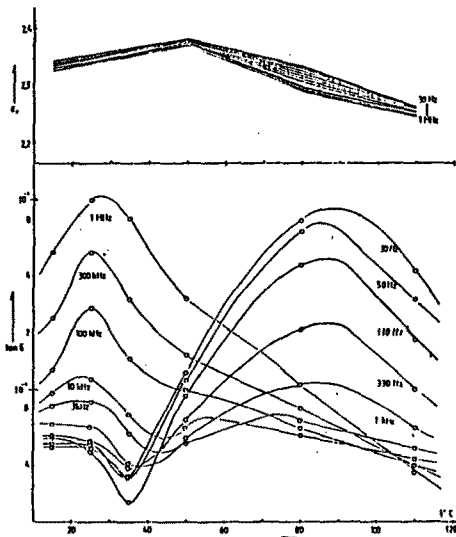


그림 5. 원시료에 대한 유전분산과 유전손수의 온도 의존성

Fig. 5. Temperature dependence of dielectric dispersion and dielectric absorption on original specimen

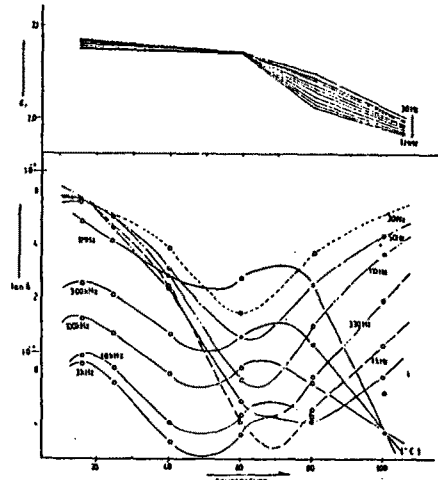


그림 7. 5시간 열처리 후 급냉한 시료에 대한 유전분산과 유전손
수의 온도 의존성

Fig. 7. Temperature dependence of dielectric dispersion and dielectric absorption on specimen quenched after aging for 5hr.