

폴리프로필렌 필름의 열노화에 의한 유전완화현상에 관한 연구

A Study on the Dielectric Dispersion Phenomena due to Thermal Aging of Polypropylene Film

이준웅* · 김용주** · 이상석***

(Joon-Ung Lee · Yong-Ju Kim · Sang-Seuk Lee)

ABSTRACT

This paper was a study on dielectric phenomena of the specimen, Polypropylene films which were annealed in air and quenched in liquid nitrogen after aging for 5 [hr] in water of 100 [°C].

The specimen was measured in temperature range of 15~120 [°C] and in frequency range of 30~1x 10⁶ [HZ].

As the results of the study, it was confirmed that the tacticity of specimen was isotactic structure, and the degree of crystallinity of the specimens calculated by means of Natta's method from XRD (X-ray Diffraction) spectrum was 55 [%]. And for dielectric relaxation, β peak-the tan δ (spectrum around 20 [°C])-attributed due to amorphous regions, and α peak - the tan δ spectrum around 90 [°C] -due to crystalline regions.

It was identified that the degree of cyrstallinity of the specimen quenched in the liquid nitrogen was increased to 55~65 [%], and that of the specimen annealed in the air was decreased to 55~50 [%].

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 전자장치의 소형화, 경량화 추세에 따라 고분자 박막의 이용이 급격히 증가하고 있다. 특히 무극성 탄화수소계 수지인 폴리프로필렌(Polypropylene)은 기계적, 화학적인 특성이 양호하며, 비유전율과 유전손실이 작아 고주파에

서도 유전특성이 양호하여 전력용 콘덴서의 유전체 및 각종 절연 재료로 이용되고 있다.

본 논문에서는 폴리프로필렌의 열적 노화에 따른 유전특성을 검토하기 위하여 100[°C]의 물에서 5시간 동안 열처리한 후서냉 시료에 대해 비유전율과 유전정접 스펙트럼을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 사용시료

일반적으로 폴리프로필렌은 무극성 탄화수소계

* 광운대학교 전기공학과 교수

** 삼척공업전문대학 전기과 교수

*** 광운대학교 전기공학과 박사과정

수지로 전기절연성이 우수하고 내열성 및 화학적 안정성이 우수한 재료이다.

본 실험에 사용된 시료의 물리적상수는 표 1과 같다.

또한 IR 스펙트럼¹⁾(IR 435 島津製作所)으로 tacticity를 조사한 결과 isotactic임을 확인하였으며 XRD (日本 Watanabe 製 JSM-35CF) 및 IR 스펙트럼을 이용하여 확인한 결정도는 약 55[%]이었다.

2.2 시료에 대한 열처리

폴리프로필렌 필름을 항온조내에서 물 100[°C]로 함침시켜 서냉한 경우에는 공기 중에서, 급냉한 경우에는 액체질소로 냉각하였다.

2.3 측 정

본실험의 온도 및 주파수에 따른 유전분산 및 유전흡수를 측정하기 위한 장치는 Ando 製 (Oscillator : WBG 형, Null Detector : BDA-9 형, Dielectric measuring device : TR-10 C형, Oven : TO-9B형)를 이용하였으며 블록 선도는 그림 1과 같다.

표 1. P.P의 물리상수

Table 1. Physical constants of P.P.

Item	Unit	Test Method	Numerical Value
Thickness	Micron	JIS K-6782	120
Density	g/cm ³	JIS K-6758	0.9
Elongation	%	JIS K-6782	450
Tensile strength	Kg/mm ²	JIS K-6782	4
Impact Strength	Kg.cm	ASTM D-1709	3
Melting Point	°C	DSC	163.66
Degree of Crystallinity	%	XRD, IR	55
Thermal Conductivity	cal. cm / sec. °C.cm ³	JIS A 1412	3.3 × 10 ⁻⁴
Specific Heat	10-5/°C	ASTM D696-44	11
Volume Resistivity	[Ω-cm]	ASTM D257-61	10 ¹⁴
Dielectric Constant	at 10 ⁶ Cycle	ASTM D150-81	2.0 - 2.3
Dissipation Factor	at 10 ⁶ Cycle	ASTM D150-81	2 × 10 ⁻⁴
Dielectric Strength	KV/mm	ASTM D149-81	31
Arc Resistance	sec	ASTM D495-61	65 - 70

3. 실험결과

3.1 열노화에 따른 유전분산과 유전흡수의 주파수 의존성

그림 2는 열처리하지 않은 시료 (이하 P₀라 한다)의 측정 온도 15~120[°C], 측정 주파수 30~1×10⁶ [Hz] 범위에서 유전분산과 유전흡수를 측정 한 결과이다.

그림 2에서 알 수 있듯이 유전율은 2.25 ~ 2.40 사이에서 변화되며 주파수가 증가되면 유전율은 완만하게 감소되어 분산이 일어난다.

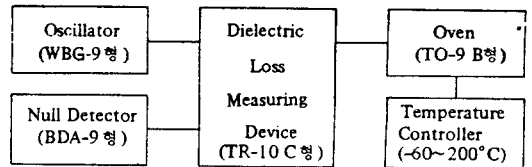


그림 1. 실험장치 블록선도

Fig.1. Block Diagram of Measuring Device

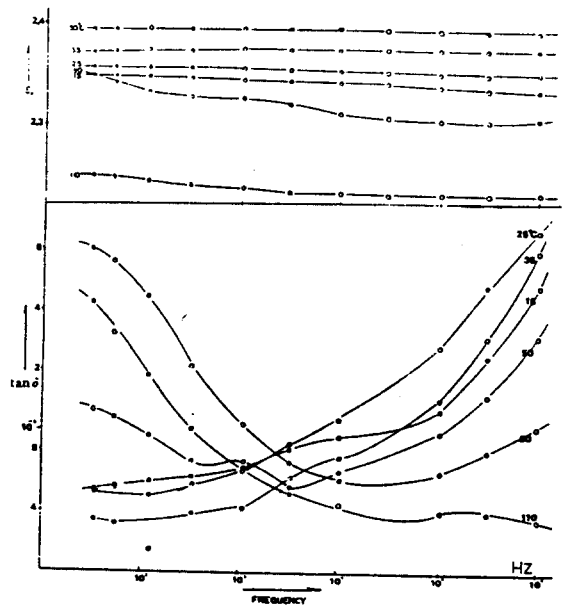


그림 2. 원시료에 대한 유전분산과 유전흡수의 주파수의존성

Fig.2. Frequency dependence of dielectric dispersion and dielectric absorption on original specimen.

또 15[°C]에서 50[°C]로 온도가 상승하면 비유전율은 2.35 ~ 2.40로 약간 증가되어 분산이 일어나나, 50[°C]이상에서는 온도상승에 따라 비유전율은 감소함을 알 수 있다.

그림 3은 100[°C]의 물에 5시간동안 열처리 한 후 대기중에서 서냉한 시료 (이하 Pa 라 한다) 에서 P₀ 와 같은 조건에서 유전분산과 흡수를 각각 측정된 결과이다.

그림 3에서 측정온도 및 측정 주파수 범위에서의 비유전율은 2.35~2.51사이에서 변화하여 분산이 일어나며, 온도가 20~60[°C] 상승하면 비유전율도 증가하여 분산이 일어나나, 60[°C] 이상의 온도에서는 온도가 상승하면 비유전율은 감소하면서 분산이 일어남을 알 수 있다.

또한 유전정점 손실스펙트럼의 진폭은 P₀ 보다 작음을 알 수 있다.

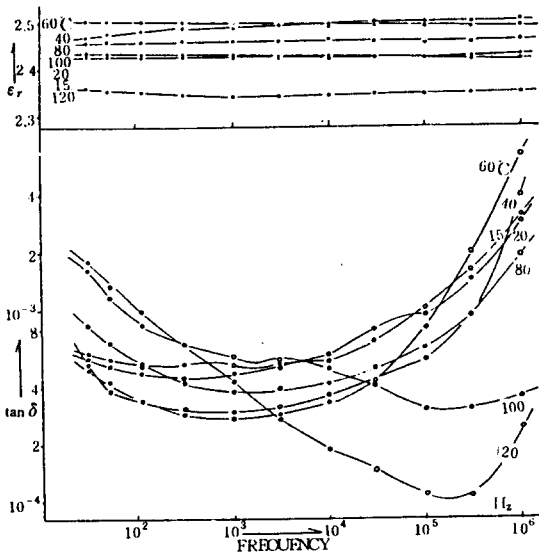


그림 3. 5시간 열처리 후 서냉한 시료에 대한 유전분산과 유전흡수의 주파수의존성

Fig.3. Frequency dependence of dielectric dispersion and dielectric absorption on specimen annealed after aging for 5hr.

그림 4는 100[°C]의 물에 5시간 동안 열처리한 후 액체 질소내에서 급냉한 시료 (이하 P_q라 한다)를 P₀와 같은 조건에서 유전분산과 흡수를 각각 측정된 결과로 비유전율은 1.97~2.10사이에서 변화하여 분산이 일어나며, 온도가 상승함에 따라 비유전율은 감소하여 분산이 일어남을 알 수 있다.

또한 유전정점 손실스펙트럼의 진폭은 P₀와 P_q보다 작음을 알 수 있다.

3.2 열노화에 따른 유전분산과 유전흡수의 온도 의존성

그림 5는 P₀를 주파수 30~1×10⁶[Hz], 온도 15~120[°C] 사이에서 측정된 유전분산과 흡수를 온도의 함수로 도시한 것으로 온도가 15[°C]에서 50[°C]로 상승하면 비유전율은 주파수에 관계없이 2.34~2.40로 서서히 상승하여 분산이 일어나며, 50[°C] 이상에서의 비유전율은 2.40에서 2.22 정도로 급격히 감소함을 알 수 있다.

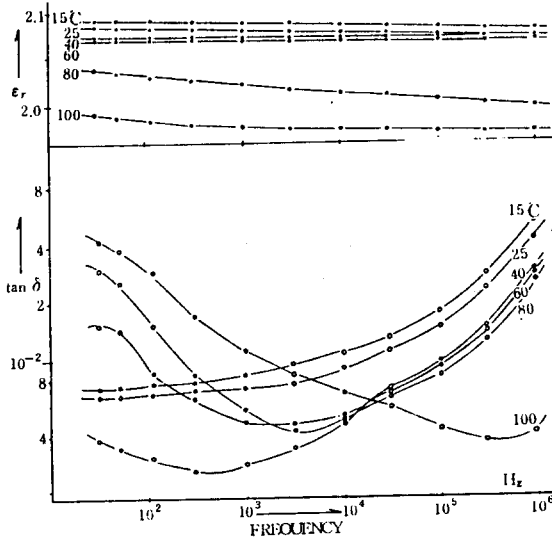


그림 4. 5시간 열처리 후 급냉한 시료에 대한 유전분산과 유전흡수의 주파수의존성

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

폴리플로필렌 필름의 열노화에 의한 유전완화현상에 관한 연구

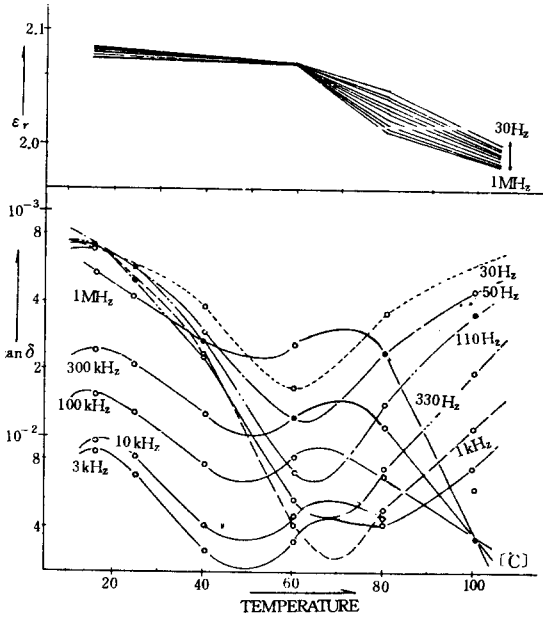


그림 5. 원시료에 대한 유전분산과 유전흡수의 온도의존성

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

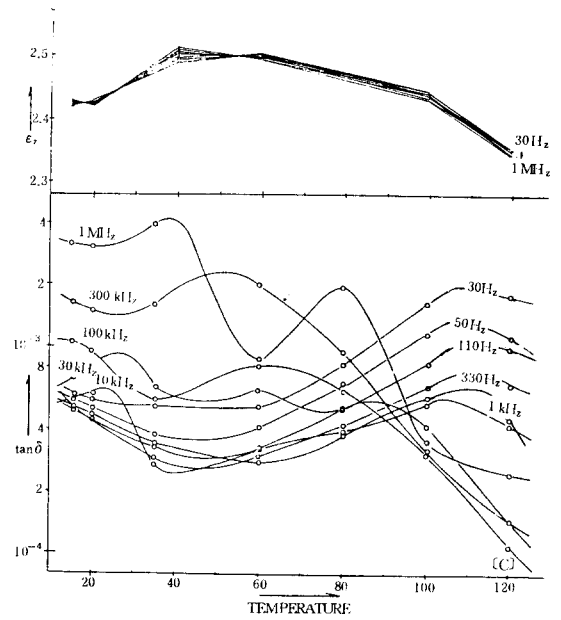


그림 6. 5시간 열처리 후 서냉한 시료에 대한 유전분산과 유전흡수의 온도의존성

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

이에 대응한 유전정점 손실스펙트럼은 50[°C]를 경계로하여 그 상하에서 Peak 점을 나타내는데 20[°C] 부근에서 나타나는 유전정점 손실스펙트럼 peak를 β -peak, 90[°C] 부근에서 나타나는 peak를 α -peak라 부르기로 한다.

그림 6은 P_0 를 그림 5의 P_0 와 동일한 조건에서 측정된 결과이다.

그림 6에서 측정온도를 15[°C]에서 60[°C]로 상승하면 비유전율은 서서히 증가하여 분산이 일어나나, 60[°C]이상의 온도에서는 비유전율은 2.50~2.35로 서서히 감소하여 분산이 일어남을 알 수 있다.

한편 이에 대응한 유전정점 손실스펙트럼의 β -peak는 30[°C] 부근에서 나타나며 주파수가 증

가함에 따라 고온측으로 이동함을 알 수 있으며, α -peak는 100[°C] 부근에서 나타나며 주파수가 증가함에 따라 고온측으로 이동한다.

또한 유전정점 손실스펙트럼의 α -peak의 진폭은 P_0 의 경우 보다 현저히 감소함을 알 수 있다.

한편 그림 7은 P_0 를 그림 5와 동일한 조건에서 측정된 결과로 비유전율은 온도가 15[°C]에서 100[°C]로 상승함에 따라 2.09에서 1.97로 서서히 감소하여 분산이 일어나며 이에 대응한 유전정점 손실스펙트럼의 β -peak는 15[°C] 부근에서 나타나고, α -peak는 주파수영역 $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ [Hz]인 경우 70[°C] 부근에서, $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^3$ [Hz] 사이의 주파수 영역에서는 100[°C] 이상의 온도영역에서 나타나는 것으로 사료된다.

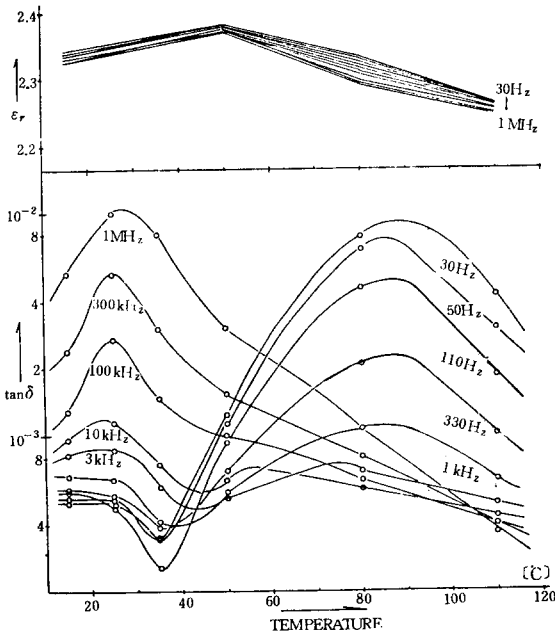


그림 7. 5 시간 열처리 후 급냉한 시료에 대한 유전분산과 유전흡수의 온도의존성

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

4. 실험결과의 검토

4.1 사용시료의 구조와 열처리에 따른 결정도의 변화

그림 8은 본 실험에 사용된 폴리프로필렌의 적외선 흡수스펙트럼으로 파수 1160, 1000, 970, 840 [cm⁻¹]에서 peak이 존재함이 확인되어 Isotactic 폴리프로필렌임을 확인하였다.

일반적으로 고분자물질의 결정화도는 X선 회절 스펙트럼으로 부터 Natta 법을 이용하여, 비정질 부분의 면적을 A, 결정질 부분의 면적을 합을 ΣC라 하면 %결정도는

$$\%결정도 = \frac{\Sigma C}{A + \Sigma C} \times 100 [\%]$$

로 된다.

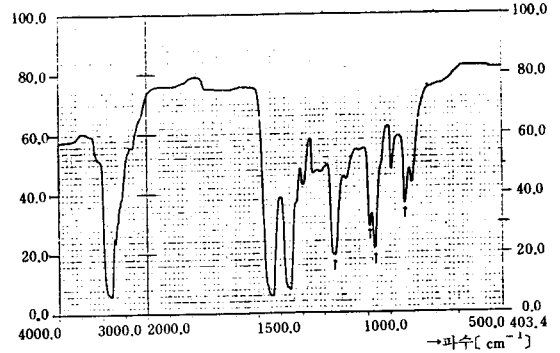


그림 8. 폴리프로필렌의 적외선 흡수 스펙트럼
Fig.8. Infrared spectrum of polypropylene.

표 2. 결정도

Table 2. Crystallinity

시 료 명	결 정 도 (%)	
	대기중에서 서냉	액체질소내에서 급냉
원 시 료	55	
100 °C 물내에서 5시간 aging	50	65

그림 9는 본실험에서 사용된 P₀, P_a, P_q에 대한 X선 회절스펙트럼으로 그림 9로 구한 결정도는 표 2와 같다.

표 2에서 알 수 있듯이 열처리하지 않은 경우에 비해 서냉한 경우는 결정도가 감소하며 급냉한 경우는 결정도가 증가함을 알 수 있다.

4.2 유전분산과 흡수에 대한 주파수 특성과 온도 특성

폴리프로필렌의 유전특성은 1959년 Sazhin에 의하여 1963년에는 Kishi와 Uchida에 의하여 그리고 Kramer³⁾와 Helf 등 여러 연구자에 의하여 연구 되었다.

특히 Kramer와 Helf는 온도범위 -80[°C] ~ 150[°C], 주파수 150 ~ 3 × 10⁶ [Hz] 범위에서 프로필렌의 유전손실스펙트럼을 측정하여

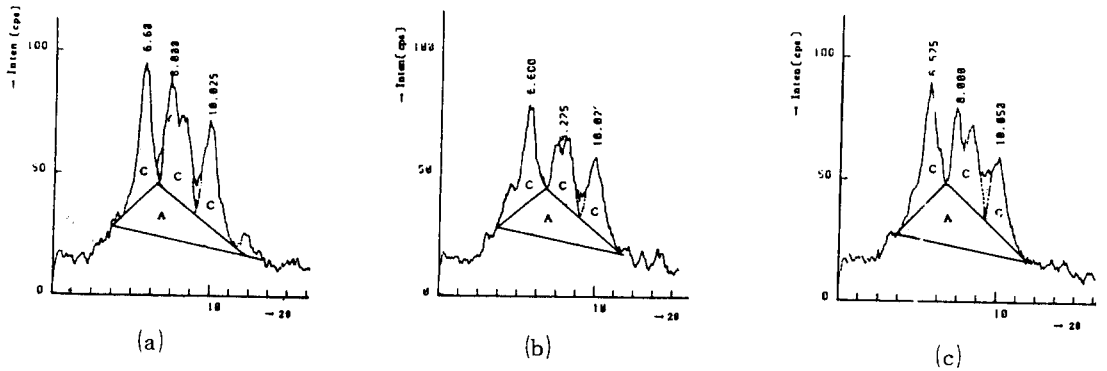


그림 9. X선 회절도 (a) P_0 (b) P_a (c) P_q

Fig. 9. X-ray diffraction spectra on (a) P_0 (b) P_a (c) P_q

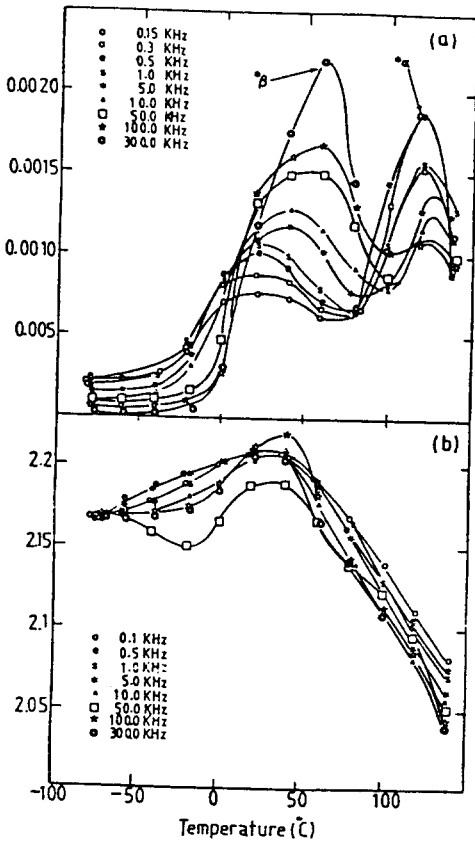


그림 10. 유전정점과 유전율에 대한 온도의존성
Fig. 10. Temperature dependence of $\tan \delta$ and ϵ' spectrum in P.P. (After Kramer and Helb, 1962).

70[$^{\circ}$ C]와 110[$^{\circ}$ C] 부근에서 β, α 완화 peak를 얻었는데 10 [kHz]를 경계로하여 저주파수 영역에서는 α -peak이 β -peak 보다 크며, 또한 경계주파수보다 높은영역에서는 반대로 β -peak가 α -peak 보다 크음을 보고하였다. 이 사실은 비정질영역에서 나타나는 β -peak는 고주파수에 의한 이온, 쌍극자 및 불순물의 에너지 손실의 기여로 나타나는것 같으며, 결정질 내부에서 α -peak는 저주파수에 의한 주쇄의 에너지 손실에 기인된것으로 보고하고 있다.

또한 Macrum⁴⁾은 폴리프로필렌의 기계적 내부마찰 연구로 부터 30[$^{\circ}$ C]와 100[$^{\circ}$ C]에서 각각 β, α -peak를 얻었는데 β -peak는 비정질부분에서 α -peak는 결정질부분에서 각각 나타나며, 시료를 Annealing 하면 결정질의 감소로 인하여 α -peak의 크기는 작아지고 β -peak는 커진다고 보고하고 있다.

따라서 본 실험에서 얻은 P_0 의 유전정점 손실스펙트럼의 주파수와 온도측성인 그림 5를 Kramer³⁾ 등이 관측한 그림 10과 비교 검토하면 본 실험 20[$^{\circ}$ C]와 90[$^{\circ}$ C] 부근에서 관측된 β, α -peak는 Kramer 등이 70[$^{\circ}$ C]와 120[$^{\circ}$ C] 부근에서 관측한 β, α -peak와 잘 대응됨을 알 수 있다. 즉, 그림 5의 유전정점 손실스펙트럼에서 20[$^{\circ}$ C] 부근에서 나타나는 β -peak는 30 [Hz]에서 부터 1 [MHz]로 주파수가 점점 증가

하면 손실에너지의 크기는 점점 커지는데 이는 비정질영역에 존재하는 쌍극자 및 불순물등의 에너지 손실 때문으로 사료되며, 또 90[°C] 부근에서 나타나는 α -peak는 고주파수에서 저주파수로 주파수가 감소함에 따라 그 진폭은 점점 커지면서 T_m 은 저온측으로 이동하는데 이는 결정질 영역에서의 긴 주쇄로 에너지 손실 때문인 것으로 사료된다.

또 그림 5의 온도특성에서 1 [MHz]에서 나타나는 β -peak가 약 27[°C] 부근에서 나타나고 있으므로 이 온도에서 완화시간⁵⁾은

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi \times 10^6} = 1.6 \times 10^{-7} \text{ [sec]}$$

를 얻을 수 있으며 이 완화시간의 크기로 쌍극자의 완화가 공통적인 원인이 되는 것으로 사료되며 30 [Hz]때 93[°C] 부근에서 나타나는 α -peak의 완화시간은 5.3×10^{-3} [sec]를 얻을 수 있으므로 이 주파수에 의해서 손실로 나타나는 분자쇄의 길이는 대단히 긴것으로 사료된다.

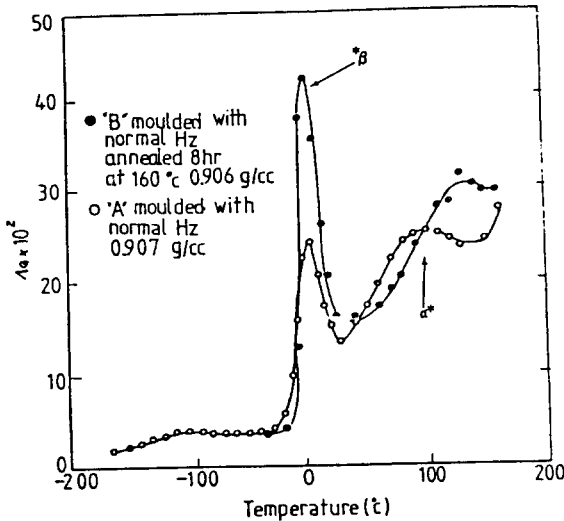


그림 11. 기계적 완화현상에 대한 온도의존성

Fig.11. Temperature dependence of two polypropylene resin "A" and "B" treated thermally (After Maccrum, 1964).

한편 그림 11은 기계적 완화현상에 대한 온도의존성을 나타낸것이다.

결국 유전주파수 특성에서 온도 f_{m1}, f_{m2} 일때의 유전정점 peak점이 나타나는 주파수를 f_{m1}, f_{m2} 라하면 $\omega\tau=1$ 로 부터

$$\ln \frac{f_{m2}}{f_{m1}} = \frac{H}{R} \left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{1}{T_{m2}} \right)$$

이 되며 위식에서 알 수 있는것과 같이 Arrhenius 도시에 의해 활성화에너지를 구할 수 있다.

그림5로 부터 Arrhenius로 도시하여 활성화에너지를 구하면 34.5 및 80.5 [Kcal/mole]을 얻을 수 있다.

5. 결 론

두께 120 [μ m]의 폴리프로필렌 필름을 시료로 선정하여 열처리하지 않은 시료와 100[°C]의 물에서 5시간동안 열처리한 후 공기중에서 서냉한 시료와 동일조건에서 열처리하여 액체 질소내에서 급냉한 시료를 온도 15~120[°C], 주파수 30~ 1×10^6 [Hz] 영역에서 유전완화를 측정 한 결과,

- 1) 시료의 tacticity는 Isotactic임을, 원시료의 결정도는 55 [%]임을 확인하였다.
- 2) 열처리한 후 서냉하면 결정도는 50 [%]로 감소하고, 급냉하면 65 [%]로 증가함을 확인하였다.
- 3) 유전완화의 α -peak는 결정질내의 주쇄 기여로 나타났고, β -peak는 비정질내의 측쇄 기여로 나타나는 것으로 사료된다.

4) 유전손실 스펙트럼에서 나타난 손실의 활성화에너지는 α -peak에서 34.5 [kcal/mole], β -peak에서 80.5 [kcal/mole]을 얻었다.

참 고 문 헌

- 1) Donald L. Pavia et. al.: "Introduction to Spectroscopy": W.B. Saunders Company, (1965).
- 2) Division of Bio-Rad Laboratories, Inc.: "The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers" Printed in the U.S.A. 27, (1984).
- 3) H. Jacobs and E. Jenckel: *Makromal Chem*, 43, 132, (1961).
- 4) Glastone, Laidler and Eyring "The Theory of Rate Processes." McGraw Hill, New York and London, (1941).
- 5) W. Reddish; The Dielectric Properties of Polyethylene Terephthalate, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 459-475, (1950).
- 6) 日本電氣學會 ; "誘電體現象論" 電氣學會, 1978
- 7) H. Frölich; "Theory of Dielectrics" Oxford Press, (1958).
- 8) P. Debye; "Polar Molecules" New York, Oxford Pres, (1960).