

열처리효과에 따른 저밀도 폴리에틸렌 박막의 유전특성

The Dielectric Characteristics of Low Density Polyethylene Film due to Thermal Treatment Effect

김 왕 곤* · 가 출 현** · 이 용 우** · 홍 진 웅***
W. K. Kim · C. H. Ga · Y. W. Lee · J. W. Hong

ABSTRACT

In order to investigate the effect and reliability coming up to properties of the matter due to the change of solid structure in dielectrics, the effect of dielectric characteristics for thermal treated LDPE film was made researches. Specimens of LDPE with thickness 100[μm] were investigated into the change of solid structure by ageing. Thermal treated specimen were made, that were after applying heat at 100[°C] for 1[hour] ① air-cooled specimen slowly, ② water-cooled specimen under the room temperature, ③ liquid nitrogen gas-cooled specimen rapidly. With specimen of thermal treated three types turn out and original, it was for dielectric characteristics to be experimented in the temperature range of 20~120[°C], frequency range of 30~1.5×10⁵[Hz], applying voltage from 300 to 1500[mV].

Consequently, the degree of crystallinity was changed with 49~57[%] according to the thermal treatment. In case of frequency, 100[Hz], on the thermal dependance in dielectric characteristics, tan decreases due to cooling method.

1. 서 론

최근 산업사회의 발달과 정보화 산업의 급속한 발전으로 전력수요가 급격히 증가되므로 변성기기의 고전압화 및 대용량화로 인해 특성이 안정되

고 신뢰성이 우수한 절연재료가 크게 요구되고 있다. 그런데 고분자 재료는 가공성과 내화학성이 우수하고 전기적 특성이 안정하여 절연재료나 유전재료는 물론 능동소자재료 분야등에도 폭넓게 사용되고 있다^{1~3)}. 그중 저밀도 폴리에틸렌은 석

* 서울 산업대학교 전기공학과
** 광운대학교 대학원 전기공학과
*** 광운대학교 공대 전기공학과 신기술연구소

유화학 공업의 발달로 고분자 재료가 많이 생산되고 있는데, 안정한 유전특성과 높은 저항율을 갖고 있어 전력케이블 절연재료는 물론 고주파 동축케이블의 절연 재료로 폭넓게 이용되고, 앞으로 초고압화 송전선로용 케이블 절연재료나 초고주파 수용 절연재료에 적합한 물질이 개발될 수 있을 것으로 전망된다^{4~6}. 그러나 절연재료가 현장에서 사용될 경우 과부하나 주위의 영향으로 고체구조의 변화가 발생되므로 인해 제특성을 유지 및 발휘하지 못하여 사용중 고장의 원인이 되고 있다.

따라서 절연재료의 신뢰성을 높이고 시료의 열화가 유전특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 시료 저밀도폴리에틸렌을 100[°C]에서 1시간 열처리 한 후 공기중에서 서냉 시킨 시료(이하 서냉시료)와 상온의 물로 냉각 시킨 시료(이하 수냉시료) 및 액체 질소로 급냉 시킨 시료(이하 급냉시료)를 제작하였다. 그리고 이들 열처리된 절연재료와 원시료의 유전특성을 넓은 주파수와 온도 범위에서 실험하여 열처리 효과가 미치는 영향으로 고체구조와 유전특성의 Mechanism 관계를 조사하기 위하여 물성연구와 유전정접의 전압의존성 주파수 의존성에 대하여 검토하였다.

2. 사용 시료 및 실험

2.1 사용 시료

실험에 사용된 시료는 탄소와 수소를 기본단위로 한 단순한 구조를 갖는 polyethylene이며, 현재 세계에서 가장 많이 사용되고 있는 합성고분자 재료로 직쇄형 polyethylene과 분기형 polyethylene으로 구분된다. 저밀도 폴리에틸렌은 분기형으로 분기의 존재상태를 임의로 변화시킬 수가 있어, 사용에 적합한 물성이 다른 여러종류의 성질을 갖는 재료로 만들 수 있다^{6,7}.

시료의 단량체는 $-[CH_2-CH_2]-$ 와 같으며 중합조건에 따라서 각종 분기와 2중 결합을 분자쇄에 포함하고 있다. 이외에 산화물이나 촉매의 잔유물을 포함하고 있어 이것들이 폴리에틸렌의 물성, 재질, 품질에 큰 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다.

사용시료는 두께 100[μ m]의 저밀도 폴리에틸렌으로 첨가제는 일체 넣지 않았고, 시료의 제작은

온도분포와 외부영향을 최소화하기 위해 점도 100[cSt]의 실리콘유 내에서 열처리 하였다.

한편 제작된 시료의 열이력 및 결정성 평가를 위해 적외선흡수스펙트럼(Infra-red absorption spectrum; 이하 IR), X선 회절(X-ray diffraction; 이하 XRD) 및 차동열량계(differential scanning calorimeter; 이하 DSC)법을 이용하였고, 시료의 파단면은 전자 현미경(scanning electron microscope; 이하 SEM)을 이용하여 촬영을 하였다^{7~9}.

2.2 실험

실험에 사용된 측정기기는 유전정접 측정장치(Electro Scientific Industries, Inc. Video Bridge 2150)와 온도조절 장치를 내장한 오븐(ANDO TO-9B)를 이용하였다.

그리고 전극의 구성은 상부전극으로 주전극 38[mm ϕ]과 가드링 전극(내경 40[mm ϕ], 외경 80[mm ϕ])과 하부전극 80[mm ϕ]으로 구성되어 있다.

온도조절은 $-70[^\circ\text{C}]$ 부터 $200[^\circ\text{C}]$ 범위에서 일정한 온도를 유지($100[^\circ\text{C}]$ 이하 $\pm 1[^\circ\text{C}]$, $100[^\circ\text{C}]$ 초과 $\pm 2[^\circ\text{C}]$) 할 수 있는 OVEN을 이용하여 측정온도 범위 $20\sim 120[^\circ\text{C}]$, 주파수 범위 $30\sim 1.5\times 10^9$ [Hz], 인가전압 범위 $300\sim 1500$ [mV]에서 유전특성을 실험하였다.

3. 연구결과 및 검토

3.1 시료의 물성

3.1.1 시료의 결정화도

Fig. 1은 열처리를 하지 않은 시료(이하 원시료)와 다른 방법으로 열처리를 한 시료에 대해 PERKIN-ELMER 1330(U. S. A.) 기기를 사용하여 측정된 적외선 흡수 스펙트럼으로 CH_2 의 강한 흡수 피크는 파수 $2850\sim 3000$ [cm^{-1}] 및 $1470\sim 1490$ [cm^{-1}]에서 나타나고, 그리고 파수 730 [cm^{-1}]에서도 강한 흡수가 나타남을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 RIGAKU D/MAX-3(JAPAN) 기기를 이용하여 측정된 각 시료의 X선 회절도이다.

저밀도 폴리에틸렌의 XRD도 특징은 $2\theta = 21.4^\circ$

에서 결정(110)과 $2\theta = 23.6^\circ$ 에서 결정(200)의 결정 기여와 $2\theta = 19.5^\circ$ 에서 비정질의 피크가 중첩되어 나타나고, 열처리에 따라 $2\theta = 23.6^\circ$ 의 결정(200)이 변화되고 있음을 알 수 있고 결정성장은 결정(110)면이 주기여하고 있다.

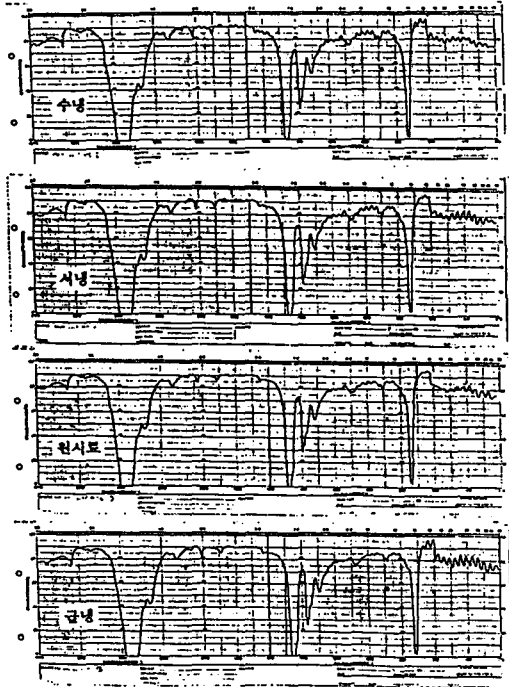


Fig. 1 Infra-red absorption of specimen

이상의 두가지 방법으로부터 결정화도를 구해보면 수냉, 서냉, 원시료 그리고 급냉 순으로 적어지고 있음을 확인하였고, 크기는 각각 56.8, 53.2, 49.7 및 48.93[%]를 얻었다.

3.1.2 시료의 고체구조

Fig. 3은 사용시료의 열이력과 결정립의 크기 및 분포를 조사하기 위해 차동열량계(Daini Seikoha SSC/560SC/560 Thermal Programmer)를 이용하였는데, 온도상승율은 $10[^\circ\text{C}/\text{min}]$ 으로 하였다.

조사결과 원시료는 $108[^\circ\text{C}]$ 부근에서 하나의 흡열피크가 나타나지만 열처리된 시료의 경우 수냉 시료는 $110[^\circ\text{C}]$ 부근에서 매우 날카로운 피크와 $105[^\circ\text{C}]$, $96[^\circ\text{C}]$ 에서 작은 피크가 나타난다. 이것은 $100[^\circ\text{C}]$ 에서 열처리 했으므로 열처리 온도보다

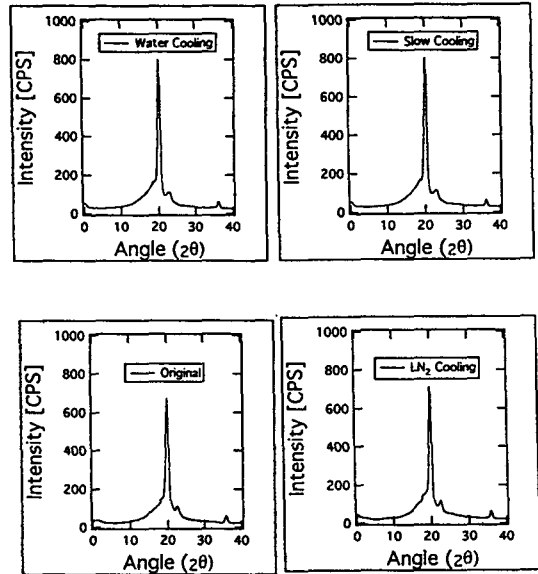


Fig. 2 X-ray diffraction of specimen

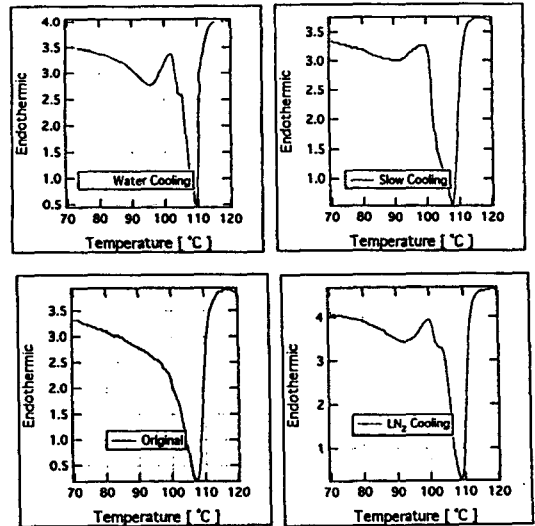


Fig. 3 Differential scanning calorimeter of specimen

낮은 영역에서 녹은 작은 결정들은 약간의 결정성장이 되고 녹지 않은 결정들은 $110[^\circ\text{C}]$ 에서 나타난 것으로 사료된다.

서냉시료는 원시료와 같은 온도에서 주피크와 $104[^\circ\text{C}]$, $89[^\circ\text{C}]$ 부근에서 피크가 나타나고 급냉시

료도 109[°C]에서 큰 흡수피크와 103[°C], 93[°C]에서 작은 피크가 나타남을 확인할 수 있다.

특히 원시료의 주흡수피크 다음의 융점온도의 진폭은 냉각속도가 빠르면 빠를수록 적어짐을 알 수 있는데, 이것은 냉각속도가 빠른 경우 용융된 결정의 성장이 이루어지지 않기 때문으로 사료된다.

Photo. 1은 제작된 시료의 단면을 4000배로 확대한 현미경 사진으로 JEOL JSM-6400(JAPAN) 기기를 사용하였다. 열처리된 시료의 단면은 원시료의 단면과 다름을 확인할 수 있다.

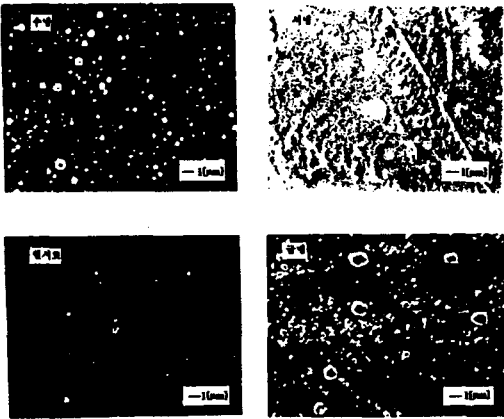


Photo1 Cross section of specimen

3.2 유전특성의 주파수 의존성

유전특성의 주파수 의존성을 조사하기 위해 측정온도 20~120[°C]와 측정 주파수 30~1.5×10⁵ [Hz] 범위에서 인가전압을 각각 750[mV]와 1500 [mV]를 인가하였다.

Fig. 4~7은 750[mV]인가시 수냉, 서냉, 원시료, 급냉 시료에 대한 유전특성의 주파수 의존성을 나타낸 그림들이다.

그리고 Fig. 8~11은 같은 조건에서 인가전압 1500[mV]일때의 유전특성을 나타낸 그림들이다.

같은 시료에서 유전특성의 경향은 거의 비슷하나 10³[Hz]이하의 저주파수 영역에서는 주파수가 높아짐에 따라 유전정점의 크기는 10⁻²에서 10⁻⁴으로 감소하는데 이것은 유전정점의 특성식에서

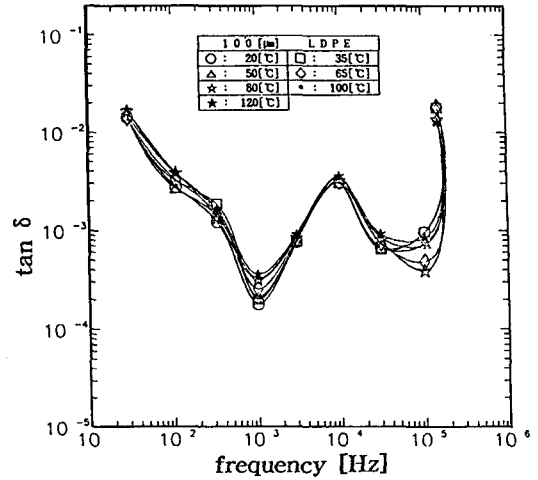


Fig. 4 Frequency dependence of dielectric characteristics (WC. 750[mV])

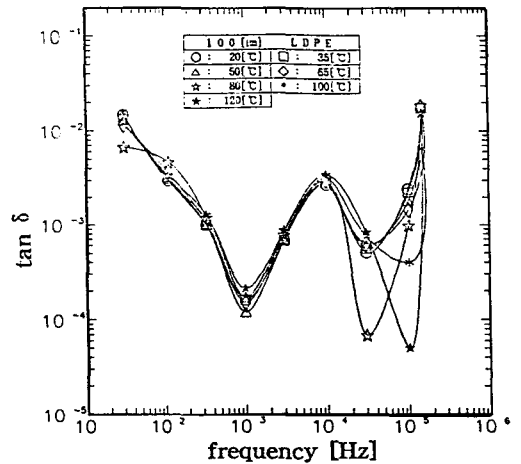


Fig. 5 Frequency dependence of dielectric characteristics (SC. 750[mV])

주파수가 높아지면 감소하기 때문이다. 또한 같은 시료에서 전압이 높아지면 유전정점의 크기도 적어지는 것을 확인할 수 있는데 이것은 유전정점의 전계 의존특성식에서 전압이 증가하면 캐리어의 밀도가 커지므로 인해 유전율이 증가되기 때문으로 생각된다.

한편 시료의 결정화도는 시료의 물성연구에서 조사한 것과 같이 수냉시료가 가장 높고 서냉시

료, 원시료, 그리고 급냉시료 순으로 줄어드는 것을 확인하였는데 주파수 1×10^4 [Hz] 부근에서 나타나는 피크의 크기는 결정화도가 줄어들면 커지고, 또한 주파수 1×10^6 [Hz] 이상의 고주파수 영역에서 온도가 높아지면 결정도가 낮은 시료에서는 새로운 피크가 나타남을 확인할 수 있다.

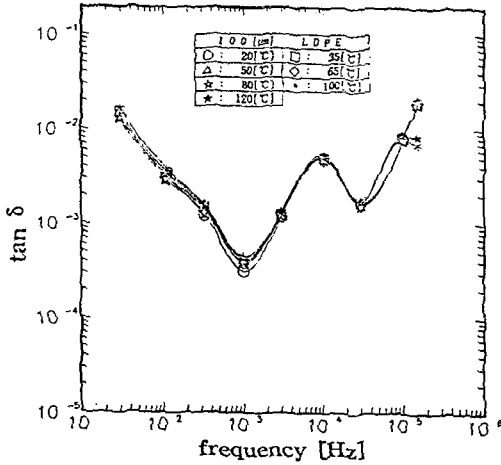


Fig. 6 Frequency dependence of dielectric characteristics (Original, 750[mV])

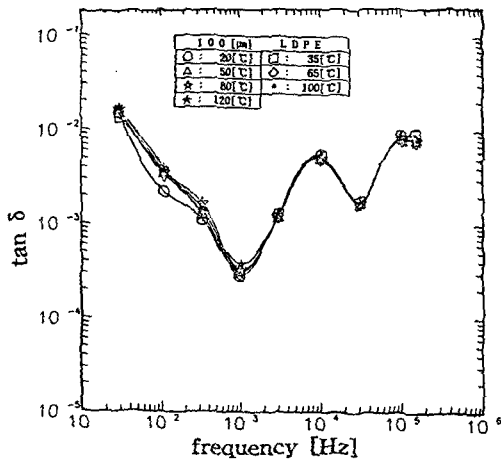


Fig. 7 Frequency dependence of dielectric characteristics (LN₂, 750[mV])

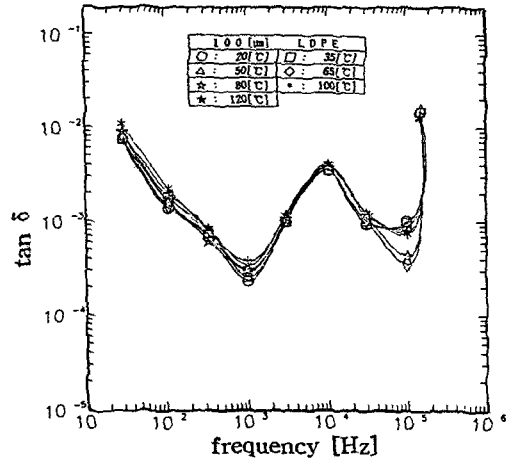


Fig. 8 Frequency dependence of dielectric characteristics (WC, 1500[mV])

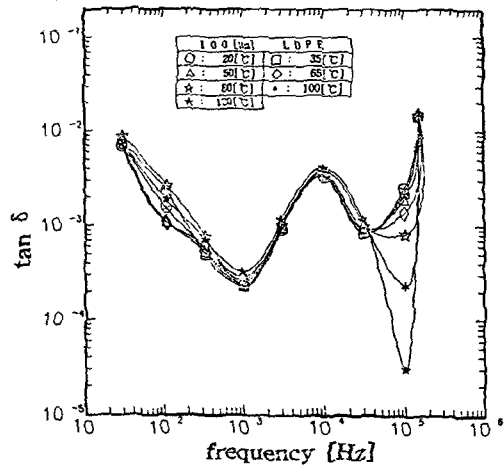


Fig. 9 Frequency dependence of dielectric characteristics (SC, 1500[mV])

1×10^4 [Hz]의 주파수 영역에서 나타나는 피크는 냉각조건에 관계없이 일정한 주파수 영역에서 나타나는 것으로 보아 그 기원은 결정과 비정질 계면상의 기여임을 확인할 수 있었다. 그리고 높은 주파수 영역에서 수냉과 서냉 시료에서는 피크가 나타나지 않으나, 원시료에서 100[°C] 이상과 급냉 시료에서는 새로운 피크가 나타나면서 피크 손실의 크기는 줄어들음을 Fig. 6과 Fig. 7에서 알 수 있

는데, 이것은 Photo. 1에서 확인되는 비정질내에 존재하는 매우 큰 결정들이 용점부근에서 유전특성에 기여하기 때문으로 사료된다.

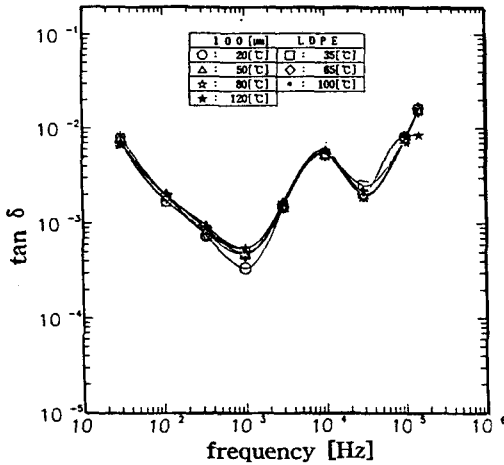


Fig. 10 Frequency dependence of dielectric characteristics (Original. 1500[mV])

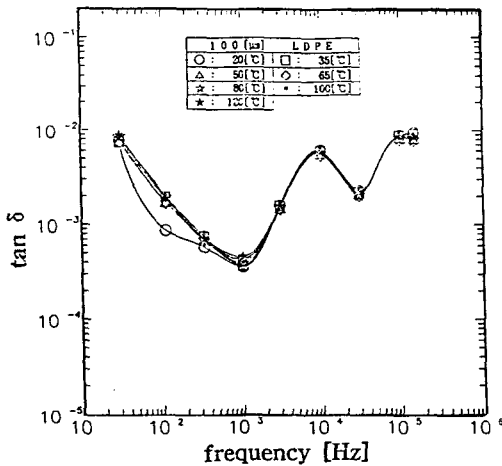


Fig. 11 Frequency dependence of dielectric characteristics (LN₂. 1500[mV])

3.3 유전특성의 온도 의존성

원시료와 열처리된 시료(3종류)의 온도 의존성을 조사하기 위해 인가전압 750[mV], 측정온도 20~120[°C] 범위에서 유전특성을 조사하였는데 주

파수 30~1.5×10⁵[Hz] 범위에서의 실험결과를 Fig. 12~15에 나타내었다. 그림에서 온도 55[°C]를 경계로 두개의 피크가 나타나는데 경계온도 이하 영역의 피크를 β 피크라 하고, 경계온도 이상의 피크를 α 피크라 하였다.

Oakes와 Robinson은 산화시킨 LDPE에 대한 연구에서 α 피크와 β 피크의 경계를 70[°C]로 보고하고 있으나, H. A. Flocke은 저밀도 폴리에틸렌의 점탄성 측정에서 온도 0~50[°C] 사이에서 분산, 온도 50~100[°C] 사이에서 분산이 나타남을 보고하고 있다.

주파수 30~1×10³[Hz] (Fig. 12, 13) 범위의 경우 주파수가 증가하면 유전정점의 크기는 10⁻²에서 2×10⁻⁴으로 줄어들고 주파수 1×10³[Hz] 이상 1×10⁴[Hz] 이하에서는 주파수가 증가하면 유전정점의 크기는 커지는 현상을 알 수 있다. 또한 이 측정 주파수 대역에서는 유전흡수현상이 나타나지 않고 측정온도 범위에서 거의 일정함을 확인하였다.

원래 LDPE는 무극성 재료인데 유전특성에 기여하는 부분은 주쇄에 붙은 잔류 Cabonyl group과 side branch의 기여로 보고하고 있다.

주파수 1×10³[Hz] 이하의 영역에서 유전정점의 크기가 적어지는 것은 인가 주파수의 영향이고, 특히 같은 측정조건에서 결정도가 높은 시료가 손실의 크기가 적음을 확인할 수 있다. 특히 이 영역의 저온에서 나타나는 β 피크는 약 40[°C] 부근에서, 고온에서 나타나는 α 피크는 약 90[°C] 부근에서 나타남을 확인할 수 있다.

그러나 주파수 1×10³[Hz] 이상에서는 주파수가 증가하면 같은 시료에서 유전정점의 크기가 커지는데 결정성이 비슷한 것끼리, 즉 결정화도가 낮은 급냉시료와 원시료는 서냉시료와 수냉시료보다 유전손실이 2배정도 크다. 이것은 저밀도 폴리에틸렌이 열처리와 냉각속도에 의해 결정화도가 낮은 쪽이 side-branch의 양이 많아져서 손실의 크기가 커진 것으로 사료된다.

특히 주파수 1×10⁵[Hz]의 경우 급냉시료와 원시료의 손실크기는 10⁻²으로 거의 일정하나 서냉시료와 수냉시료의 경우 약 95[°C]를 경계로 서냉시료는 계속 감소하고, 수냉시료는 110[°C]까지 증가되다가 포화되고 감소되는데, 이것은 DSC에

서 확인된 것과 같이 서냉시료의 결정 융점이 108 [°C]인데 비해 수냉시료는 110[°C] 정도이므로 결정들이 녹아 Vibrational 또는 Reorientational 운동을 하여 유전특성에 기여하기 때문으로 사료된다.

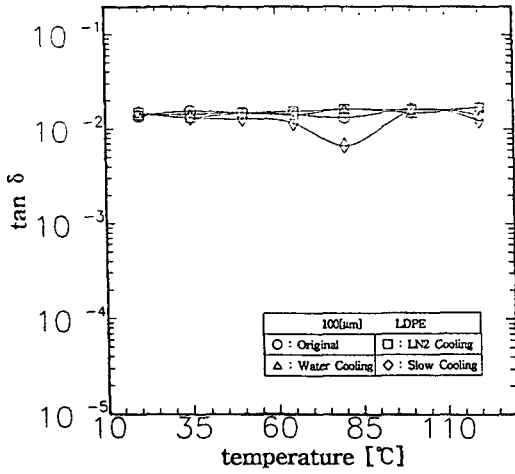


Fig. 12 Temperature dependence of dielectric characteristics (30 [Hz])

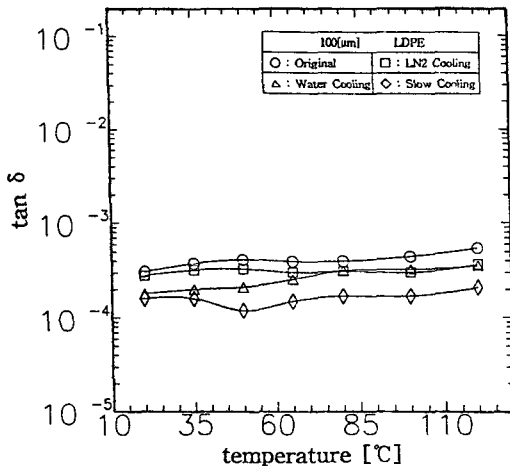


Fig. 13 Temperature dependence of dielectric characteristics (1 [kHz])

4. 결 론

전기적 제특성과 가공성이 우수한 저밀도 폴리

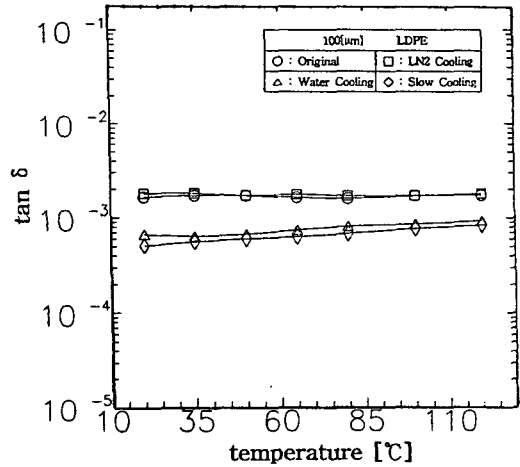


Fig. 14 Temperature dependence of dielectric characteristics (30 [kHz])

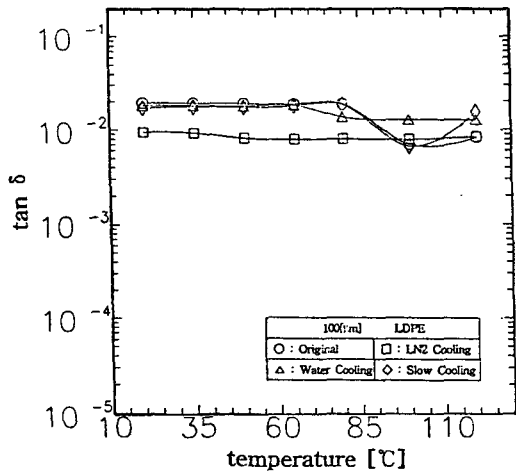


Fig. 15 Temperature dependence of dielectric characteristics (150 [kHz])

에틸렌의 열처리 효과가 미치는 유전특성을 조사하기 위해 수냉, 서냉, 급냉, 원시료에 대해 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 결정화도는 수냉, 서냉, 원시료 및 급냉시료 순으로 적어지고 크기는 56.8 [%]에서 48.93 [%] 정도임을 확인하였다.
- 2) 원시료는 108 [°C] 부근에서 하나의 흡열피크가

나타나지만 열처리된 시료의 경우는 고체구조의 변화로 주피크온도보다 낮은 온도영역에서 냉각속도와 관련된 부피크가 나타난다.

- 3) 유전정점의 주파수의존특성에서 저주파수영역은 인가주파수에 반비례하고, 전압이 높아지면 캐리어 밀도의 변화로 커지는 것을 확인하였다.
- 4) 주파수 1×10^4 [Hz]에서 나타나는 유전흡수의 피크는 냉각조건에 관계없이 일정한데, 이것은 결정과 비정질 계면상의 기여로 사료된다.
- 5) 유전특성의 온도의존성에서 100[kHz]의 경우 유전정점의 크기는 냉각속도에 따라 적어지는데, 온도 95[°C] 이상에서는 서냉시료와 수냉시료의 크기가 반전되는데, 이것은 열처리로 생긴 결정의 기여로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) A. K. Jonscher; Physical basis of dielectric loss, Nature, 253, Feb., 27, pp. 717~719, 1975.
- 2) E. S. Gould; Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Henry Halt and Co., Inc., Chapter 3, p. 56, 1956.
- 3) J. Mort and G. Pfister; Electronic Properties

of Polymers, John Wiley and Sons(New York), 1982.

- 4) M. Mucha and M. Kryszewski; The Effect of Morphology on Thermal Stability of Isotactic Polypropylene in Air, Colloid & Polymer Sci., pp. 743~752, 1980.
- 5) R. Parker; Technological Development of High Energy Density Capacitor, Report of NASA, No. ASA CR, 124926, 1976.
- 6) K. Yahagi; Dielectric Properties and Morphology in Polyethylene, IEEE Trans. Elect. Insul., EI-15, 3, pp. 241~250, June, 1980.
- 7) Fred W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, Inter. Sci. Pub., John Wiley and Sons, New York, pp. 141~1884, 1980.
- 8) L. E. ALEXANDER; X-Ray Diffraction Methods in polymer Science, John Wiley & Sons, Toronto, pp. 20~30, 168~176, 440~451, 1990.
- 9) W. M. D. Bryant, Polythene Fine Structure, J. Polym Sci 39, pp. 547~564, 1947.
- 10) J. W. S. Hearle; Polymers and Their Properties, John Wiley & Sons, New York, pp. 310~351, 1985.