

폴리프로필렌의 결정구조와 절연파괴특성에 관한 연구

강전홍*, 유광민*, 김종석*, 오성철*, 장영조*, 한상욱**, 박강식***
*대전산업대학교, **한국표준과학연구원, **충남대학교, ***대덕대학교

A study on the Crystal Structure and dielectric breakdown properties of Polypropylene.

J.H.Kang, K.M.Yu, J.S.Kim, S.C.Oh, Y.S.Chang, S.O.Han, K.S.Park
Taejon National University of Technology, KRISS, ChungNam University, Daedok College.

Abstract

The polypropylene has been known to have higher melting temperature than polyethylene, and good mechanical properties. This paper introduces the experement result of dielectric breakdown properties to a polypropylene with a crystal structure. According to the experement, breakdown voltage is increased when a thickness of thin film thinned. Spherulites of PP film prepared by annealing is larger than that of PE.

1. 서 론

전기 절연재료는 절연 케이블 및 전력기기의 성능과 수명 및 안전성에 영향을 주는 중요한 요소이다. 현재에는 절연재료로 절연성이 우수한 폴리에틸렌(PE)을 주로 사용하고 있으나, 내열온도가 낮은 단점을 가지고 있다[1].

일반적으로 재료의 성능을 개선하려면 재료의 물성 및 절연파괴 메카니즘에 대한 규명이 선행되어야 한다. 그러나 대부분의 절연재료로 이용되고 있는 고분자 재료는 그 분자구조나 결정 형태가 복잡하여 절연파괴 특성을 규명하는데 어려움이 많다.

폴리에틸렌(PE)은 결정과 비결정이 혼재한 반결정영역이 혼재하고 있는 상태로서 결정화도는 약 50 %정도이며, 이러한 재료의 분자 배열상태나 결정구조는 재료의 물리적 성질에 많은 영향을 미치게 된다[2].

PE와 유사한 분자구조와 물성을 갖는 고분자 재료로서 Polypropylene(PP)은 PE처럼 분자구조도 간단하고 결정화도도 비슷하나, 용융온도가 PE보다 약 30 °C정도 높은 특성을 가지고 있다[3].

현재 알려져있는 PP의 특성은 절연성과 내열성이 뛰어나 차세대 절연재료로 사용을 위한 연구가 미국, 일본 등 여러나라에서 연구가 진행되고 있으

나, 우리나라에서는 이에대한 연구가 극히 미흡한 실정에 있다. 따라서 본 연구에서는 PE와 분자구조가 비슷하면서도 절연성과 내열성이 우수한 Isotactic-PP에 대하여 분자 구조적인 측면과 전기적인 특성에 대하여 검토하고, 결정구조와 절연 파괴특성에 대하여 고찰하였다.

2. 시편의 제작 및 실험

2.1 시편의 제작

2.1.1 i-PP의 정제

본 실험에 사용된 시료는 밀도 0.90(g/cm³), 용융 지수(melting index)3.0의 i-PP의 펠릿을 사용하였다. 그러나 각종 첨가제나 기타 화합물이 첨가된 상태이므로 순수한 PP의 원료를 얻기 위하여 펠릿 2 g 에 200 ml의 Kocosol-100 용매를 비어 커에 넣고 교반기를 사용하여 165 °C로 충분히 용해되도록 가열한 후 유리필터와 진공펌프를 이용하여 각종 첨가제와 저분자량 물질을 제거시키기 위하여 강제 여과 시켰다.

또한, 여과시키는 중에 용액이 결정화되는 것을 방지하기 위하여 유리필터안의 용액의 온도가 약 140 °C가 되도록 유리필터에 열선을 감아 슬라이더스를 사용하여 온도를 유지시키면서 여과시켰다.

정제는 약 10여 시간에 걸쳐 여과하였으며, 그 결과 정제된 PP는 하얀 분말로 얻어졌다.

2.1.2 박막의 작성

박막의 작성을 위하여 정제된 PP를 Kocosol 용매를 이용하여 1 wt%의 희박용액을 만들어 165 °C로 충분히 가열하여 용해 시켰다. 박막을 만들기 위하여 유리기판을 사용하였으며, 불순물에 의한 효과를 최소화 하기 위해 유리기판을 초음파 세척기로 세척한 후 알루미늄을 전극재료로 유리기판에 하부 전극을 진공 증착하였다. 그런다음 하부전극 위에 용해된 PP를 스포이드를 사용하여 용액을 적하한 후 먼지 등 불순물의 혼입을 방지하기 위해

여 데시케이터안에 넣고 진공 건조시켜 박막을 만들었다. 또한, 박막의 두께는 적하하는 온도와 양에 따라 두께를 조절 할 수 있었다[4].

2.1.3 박막의 열처리와 결정화

박막의 열처리는 PP를 결정화 하는데 필수적이다. PP는 PE와는 달리 공기중에서 열처리를 하게 되면 쉽게 산화되는 특성이 있어 진공중에서 하지 않으면 안된다. 따라서 열처리용 진공챔버를 제작하여 10^{-5} Torr로 시료를 진공화 한 후 PID제어로 동작하는 전기로에 넣어 열처리 하였다. 또한, 열처리 조건은 상온에서 180 °C까지 30분 동안 상승시키고 20분 동안 유지한 후 약 5시간에 걸쳐 정도 서냉 시키는 방법으로 하였다.

2.1.4 상부전극의 증착

열처리한 박막위에 알루미늄으로 상부전극을 증착시켰다.

상부전극은 하부전극의 십자(十)방향으로 증착하였으며, 상, 하부전극 간의 유효전극의 면적은 4 mm²가 되도록 하였다. 이와같은 전극의 형태는 Metal-Insulator-Metal인 Al-PP-Al 구조로 하였으며, 제작된 시편은 그림 1과 같다.

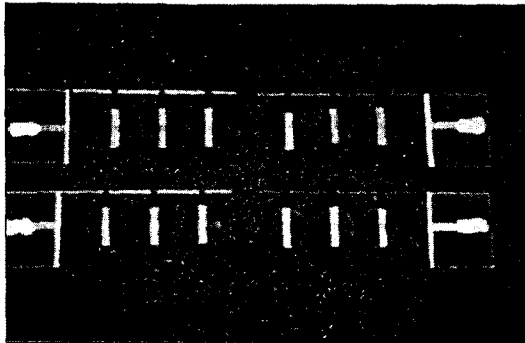


그림 1. 제작된 PP의 전극

2.2 측정 및 실험방법

2.2.1 두께측정

절연파괴강도($E = V / d$ (V/m))를 구하기 위해서는 작성된 박막의 두께를 측정해야 한다. 두께의 계산은 먼저 LCR Meter로 정전용량을 측정한 후 그 값으로부터 유전율과 전극면적을 대입하여 두께를 계산했다. 두께의 계산은 식(1)과 같다.

$$d = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S / C \quad (1)$$

여기서, d : 박막의 두께[μm], S : 단면적[mm^2],

C : 정전용량[μF], ϵ_0 : 진공 유전율(8.855×10^{-12}),

ϵ_r : 비유전율(2.2)

2.2.2 구정과 절연파괴공의 관측

열처리에 의하여 형성된 PP의 구정형태와 배향 등 결정의 구조적인 특성은 광학현미경으로 고찰하였고, 절연파괴강도 실험후의 절연파괴공 및 파괴분포는 주사형 전자현미경(SEM)으로 관측하였다.

2.2.3 절연파괴강도 실험

박막의 두께에 따른 절연파괴강도를 실험하기 위하여 램프와 전원발생장치를 설계 제작하였다. 제작된 전원장치는 0~1200 V 까지 시간에 비례적으로 증가하도록 설계되었으며, 박막의 두께에 따른 제한 전류기능(0~10 mA)을 설정하여 절연파괴에 의해 파괴전류가 흐르면 자동적으로 전원이 차단되도록 보호회로를 만들었다. 또한, 파괴가 일어나 그때의 파괴전압이 표시장치에 멈춰지도록 하는 등의 기능으로 재현성과 정확성이 요구되도록 제작하여 실험에 사용하였다. 전원장치의 Hi단자를 제작된 시편의 상부전극에, Lo단자를 하부전극에 각각 연결하고, 전원 상승속도 조절기능과 전류제한 기능을 적절히 선정한 후 동일시료에 대해 반복적으로 측정할 수 있는 자기절연회복법에 의해 파괴강도실험을 하였다[5].

3. 결과 및 고찰

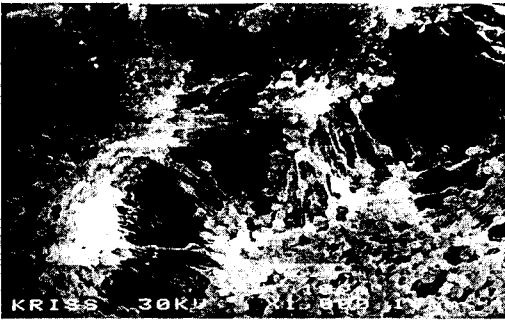
3.1 i-PP의 박막구조

분자배열에 규칙성을 갖는 i-PP의 펠릿을 이용하여 박막을 만든 후 정제 전, 후의 시료와 정제 시료를 열처리하여 SEM과 광학현미경을 사용하여 박막의 결정구조를 고찰 하였다.

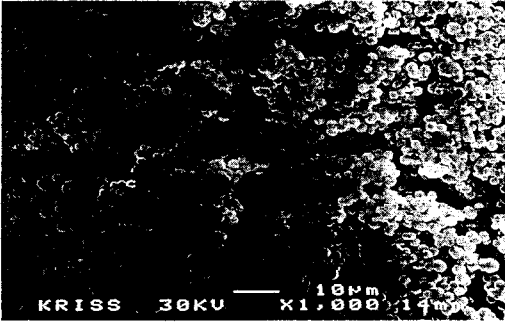
그림 2(a)는 정제 전, (b)는 정제 후의 그림을 타냈으며, 정제 전의 PP는 그림에서 보여지는 것 같지만 각종 첨가제와 화합물에 의하여 어느 부분은 밀하게 결합하고 있는 반면에 전체적인 결합이 전하지 못한 것을 알 수가 있다.

또한, 정제 후의 시료는 각종 첨가제나 화합 등이 제거된 상태이므로 물질 상호간에 결합 못하고 구슬을 쌓아 놓은 것처럼 분말형태로 관 되고 있다.

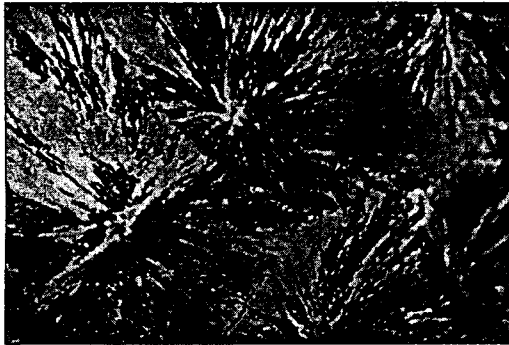
그림 3(a)는 용액적하법에 의해 만들어진 열처 후 PP박막의 결정구조이며, (b)는 LDPE박막의 정구조를 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 구정 크기가 LDPE는 수십~백 μm 인것에 비해 수백 μm 크게 나타났다. 그림 4는 미국 MIT공대에서 활 한 결정의 성장과정을 나타낸 것이며, 본 연구에도 실험결과 (4)와 같은 결정구조를 나타내고 있을 고찰 하였다. 또한, 결정의 성장은 하나의 핵으로부터 시작하여 (1)(2)(3)(4)순서로 성장한다



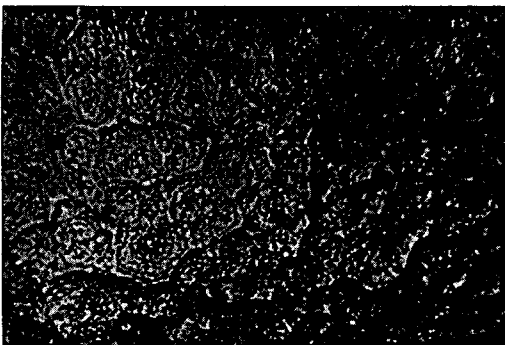
(a) 정제 전 (x1000)



(b) 정제 후 (x1000)
그림 2. PP의 정제 전, 후

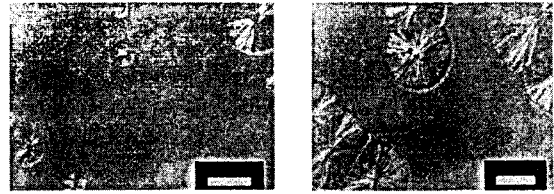


(a) i-PP의 열처리 후 (x400)



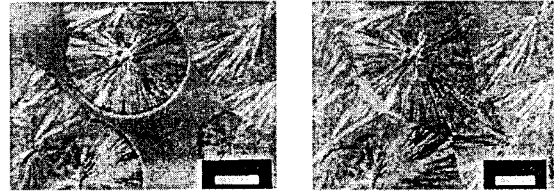
(b) LDPE의 열처리 후 (x400)

그림 3. 열처리 후의 PP와 LDPE의 구성



(1)

(2)



(3)

(4)

그림 4. 결정의 성장과정

3.2 절연파괴 강도

그림 5는 PP박막을 자기절연회복법으로 절연 파괴실험한 결과이다.

실험은 온도 23 °C, 습도 55 %의 환경에서 절연 파괴강도실험을 하였으며, 그 결과 박막의 두께가 0.35 μm 의 경우 8.5 MV/cm, 2.83 μm 의 경우는 1.3 MV/cm로서 얇은 시료일수록 파괴강도가 높게 나타났고, 두꺼운 시료일수록 낮게 나타났다.

이러한 현상은 시료에 전계를 인가하면 상, 하 전극으로부터 시료에 전하가 주입되어 불순물이나 결함이 있는 위치에서 트랩되어 공간전하로 작용하게 된다.

이들 공간전하는 두께방향으로 불균일하게 분포되어 전계는 높아지며, 이와같은 공간전하의 효과에 의하여 인가한 전압을 서서히 증가시키면 결정의 제일 취약한 부분부터 부분방전에 의한 열화가 진행되어 파괴에 이르게 된다.

따라서 박막의 두께가 두꺼운 시료와 얇은 시료에 동일한 전계를 인가하면 전계집중현상에 의하여 두꺼운 시료의 전계가 얇은 시료의 전계에 비하여 높아져 절연파괴가 먼저 이루어진다고 생각된다.

실험결과 파괴 횟수 증가에 따라 파괴전계는 상승하고 있으며, 약 30 여회 반복하면 파괴전압은 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다. 그림 5는 파괴강도 실험결과를 나타낸 것이며, 박막의 두께에 따른 파괴강도에 대한 의존성을 그림으로 표시했다.

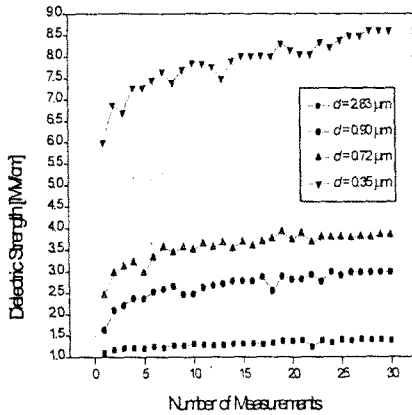


그림 5. 절연 파괴강도의 실험결과

3.3 절연파괴공의 분포

그림 6은 절연파괴실험 후 파괴된 파괴공의 형상을 SEM으로 관측한 것이며, 그림 7은 절연파괴공의 분포를 나타냈다. 실험결과 절연파괴공의 분포는 결정과 결정의 경계를 이루는 비결정 영역에서 주로 관측 되었으며, 이와같은 결과는 결정영역 보다 비결정영역이 전기적으로 취약한 특성을 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서 절연파괴가 구정과 구정의 계면에서만 나타나는 것은 구조적인 측면에서 볼 때 계면은 결정의 규칙성이 결여되는 영역으로서 하나의 결함으로 간주할 수 있다. 그 결함은 전하의 트랩이나 제공처로 작용할 수 있기 때문에 다른 부분보다 전기전도가 쉽게 일어날 수 있어 절연파괴의 원인이 된다. 또한 계면은 비결정영역이기 때문에 결정영역보다 분자간격이 넓게 되고, 두께가 얇아 전계집중 현상이 일어나기 쉽다. 따라서 결정과 결정의 경계면에서 절연파괴가 일어나는 것으로 보아 그 부분이 절연이 가장 취약한 지점으로 생각된다.

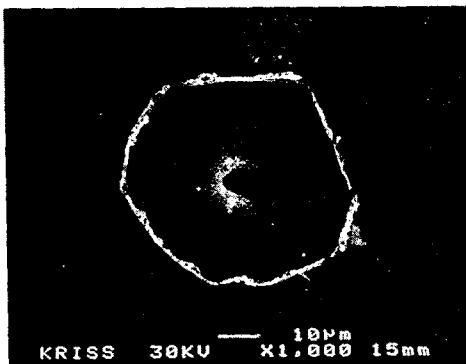


그림 6. 절연파괴공(x1000)

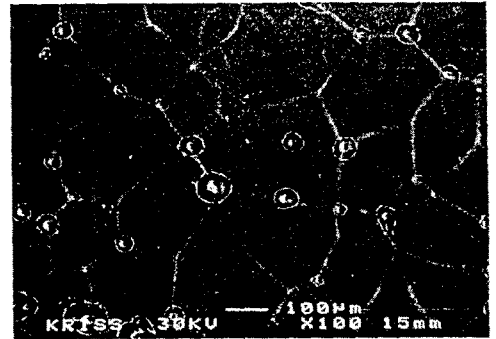


그림 7. 절연 파괴공의 분포(x100)

4. 결론

Isotactic-PP를 박막을 만들어 열처리한 후 PP 결정구조와 절연파괴특성에 대하여 조사한 결과 음과 같은 결론을 얻었다.

1. PP는 공기중에서 열처리 할 때 산화되는 특성이 있어 PE와는 달리 진공상태의 열처리로 해야 결정을 형성시킬 수 있었다.
2. PP의 구정은 LDPE의 구정의 크기보다 훨씬 작게 형성되었으며, 구정은 핵을 중심으로 방사상으로 성장하여 가는 것으로 나타났다.
3. 절연파괴는 구정과 구정의 계면에서만 파가 일어났으며, 그 부분이 전기적인 절연취점으로 나타났다.
4. 파괴강도는 박막의 두께가 얇을수록 높게 나왔고, 두께가 두꺼울수록 낮게 나타났다.

[참 고 문 헌]

- [1] 吉野勝美, 加藤寛, "새로운 고분자 절연재료 폴리프로필렌과 응용" 日本電氣學會誌, 제1권 11호, PP.745-748, 1996.
- [2] 박강식외, "고밀도폴리에틸렌의 절연파괴특성 관한 연구", 한국전기전자재료학회 논문 1995. 5
- [3] M. Ieda, "Dielectric Breakdown Process polymers", *IEEE Trans. on Electrical In.* Vol. EI-15, No. 3, 1980.
- [4] Keiichi Kitagawa, "Electric Breakdown solution-Grown polyethylene Films with Spherulite", *Jap. J. of Appl. Phy.* Vol. No. 8, 1982.
- [5] 김중석외, "폴리에틸렌의 절연파괴특성에 따른 결정구조의 영향", 한국전기전자재료학회 문지, 1996. 5.