

연신이 PP 박막의 미세구조와 물성에 미치는 영향

(Effects of Elongation on Properties and Microstructure in Polypropylene Films)

김귀열
(Gwi-Yeol Kim)

요 약

본 논문에서는 폴리프로필렌 박막에 대하여 연신이 그 시편의 미세적 구조변화와 물성에 미치는 영향이 조사되었다. 이축연신으로 인해, 이축연신폴리프로필렌의 절연내역은 결정화도의 증가와 미세구조의 변화때문에 증가하는 것이 관찰되었다.

Abstract

In this paper the effects of elongation on changes of microstructure and properties in polypropylene films were investigated.

As a result of biaxially elongation, the dielectric strength of oriented polypropylene was observed to increase due to its increased degree of crystallinity as well as changes of microstructure.

*: 한국전기연구소 전기재료연구부 절연재료연구실

1. 서론

전기, 전자기술의 진보에 따라 적재적소에 필요한 전기, 전자재료의 성능개선이 요망되고 있으며, 특히 고전압, 대전력기기로부터 전자부품에 이르기까지 절연재료의 신뢰성 및 안정성이 중요한 문제로 대두되고 있다.^{1) 3)}

전력부분에서의 고분자재료는 주로 물질 구성으로 기대되는 우수한 유전성과 절연성이 높이 평가되어 그 사용범위가 점점 확대되어지고 있다.^{1) 3)}

전력용 콘덴서의 유전재료나 절연용 시료로 널리 사용되고 있는 폴리프로필렌은 무극성 탄화수소이므로 뛰어난 전기절연성을 갖고 있다. 동시에 비유전율과 유전손실이 적어 양호한 고주파 특성을 갖고 있으며, PE와 같은 일반 고분자 물질보다 우수한 내열

성을 갖는다.⁴⁾ 특히 PE 및 PET등의 고분자 재료는 연신으로 인해 도전율이 저하한다는 보고가 있는 반면에 한편으로는 도전율이 증가한다는 보고도 있다.^{5) 6) 7)}

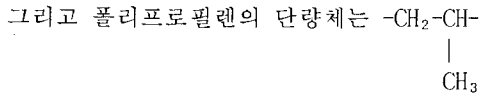
이와같이 연신에 의한 고분자 물질의 미세구조와 물성은 명확하게 규명되어 있지 않으며 연구자 및 실험조건에 따라 그 결과가 다르다.⁸⁾

따라서 본 연구에서는 미연신폴리프로필렌(Polypropylene: 이하 PP라 칭함)과 이축연신폴리프로필렌(Oriented Polypropylene: 이하 OPP라 칭함)을 시료로 선정하여 적외선 스펙트라, X선 회절, 전자현미경, 차동 열량계 및 전도전류 실험등을 통하여 미세구조와 물성의 변화를 관찰하고 연신의 영향을 검토하고자 한다.

2. 사용시료

연신이 PP박막의 미세구조와 물성에 미치는 영향

폴리프로필렌은 주로 통신용 전선의 피복용, 조명배선기구, 선풍기의 모우터 커버, 부분적인 냉장고 외함재 및 고온의 분위기속에서도 변형이 잘 안되는 특성을 이용하여 자동차의 엔진부위의 부품, 고압멸균을 필요로 하는 식기, 의료기기등에 사용되고 있다.⁹⁾



로 표시된다.

본 실험에 사용된 시료는 서통주식회사 제품으로서 두께가 30(μm)인 미연신 폴리프로필렌 필름(Polypropylene; PP)과 텐터어(tenter) 방법으로 온도 약 150~160 [$^{\circ}\text{C}$]에서 MD(Machine direction):450(%), TD(Transverse Direction):800(%로 이축연신된 폴리프로필렌 필름(Oriented Polypropylene; OPP)을 사용했으며, OPP필름의 두께는 15(μm)이다.

3. PP와 OPP의 물성 규명

3-1. 적외선 스펙트라

이미 언급한 바와 같이 폴리프로필렌의 입체적 조직양상은 형태상 isotactic, atactic 및 syndiotactic 구조로 구분되나, 사용된 시료의 적외선 흡수스펙트럼을 Infrared Spectrophotometer (Shimadzu Co. IR-435, Japan)로 조사한 결과는 그림 1과 같다.

폴리프로필렌의 표준적외선 흡수 스펙트럼은 그림 2와 같은데, 이 그림을 통하여 isotactic PP는 파수 1168, 998, 974 및 842 [cm^{-1}]에서 흡수 스펙트럼이 나타나고, atactic PP는 파수 1168, 974 [cm^{-1}]에서만 흡수 스펙트럼이 나타남을 알 수 있다. 한편 그림 1과 그림 2를 비교함으로써 본 실험에 사용된 시료는 isotactic 폴리프로필렌임을 확인하였다.

또 Natta 방법에 의하여 IR 스펙트럼의 파수 998(cm^{-1})와 974(cm^{-1})의 흡광도비로부터 결정화도를 구할 수 있다. 계산으로 얻은 값은 각각 PP:0.83, OPP:0.977이며, 그림 3을 이용하여⁹⁾, 구한 밀도(d)는 각각 0.905, 0.917로 추정되었다. 이 값들을 다음의 Natta의 공식⁹⁾:

$$\text{Crystallinity}(\%) = \frac{0.983 + 9(t + 180) \times 10^{-4} - d}{4.8(t + 180) \times 10^{-6}}$$

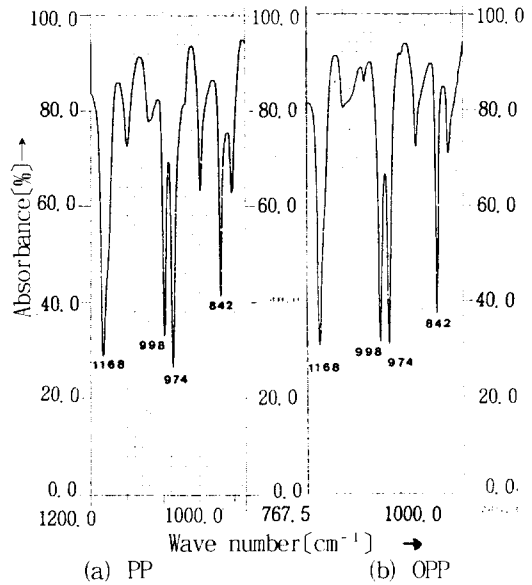


그림 1. 폴리프로필렌 필름의 적외선 스펙트라
Fig. 1. IR spectra of polypropylene film.

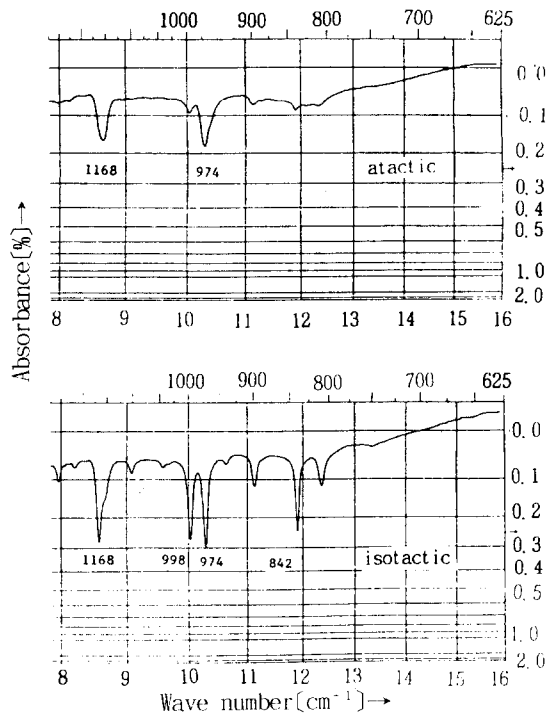


그림 2. 폴리프로필렌의 표준 적외선 스펙트라
Fig. 2. Standard IR spectra of polypropylene

(여기서, t: 측정온도($^{\circ}\text{C}$), d: 밀도(g/cc))

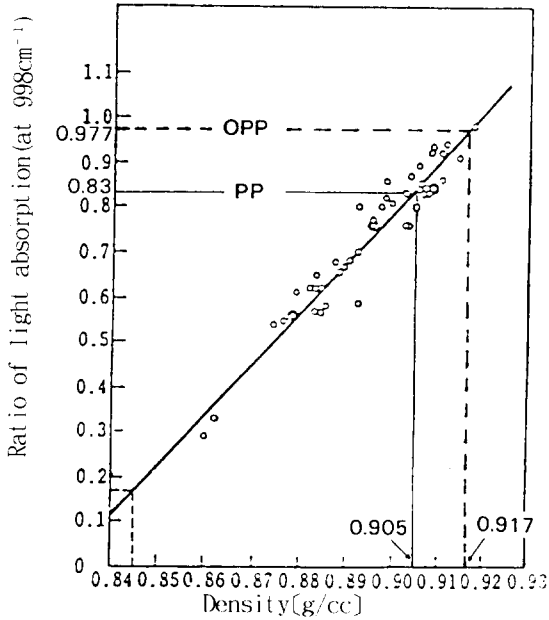


그림 3. 흡광도비와 밀도의 직선관계
Fig. 3. Relation of light absorption and density.

에 대입하며, 결정화도는 각각 60.4(%) , 75.5(%)가 됨을 알았다.

3-2. X선 회절

Rigagu(model D/max-III A, Japan) 제품을 사용하여 PP 및 OPP 필름으로 부터 측정된 XRD(X-Ray diffraction) 특성을 그림 4에 나타냈다.

일반적으로 PP의 결정형태는 α (monoclinic system), β (hexagonal system), γ (triclinic system) 및 δ 의 4종류로 구분되며, XRD에서 α 형 (14.075, 16.975), 18.650, 21.350)의 4개 피크가 현저한 것으로 알려져 있다.⁹⁾

따라서 본 시료는 단사정계인 α 결정 구조임이 확인되었다. 다음, XRD에서도 다음과 같은 Natta의 방법으로 결정화도를 구할 수 있는데, 결정영역과 비정질 영역의 면적을 각각 ΣC 및 A 라 하면

$$\text{Crystallinity}(\%) = \frac{\Sigma C}{A + \Sigma C} \times 100\%$$

이 된다.

그림 4로 부터 구한 PP 및 OPP 필름의 결

정화도는, 각각 54.5(%) , 77.8(%)로 확정되었으며, IR에서 얻은 60.4(%) 및 75.5(%)와 별로 큰 차이가 없다.

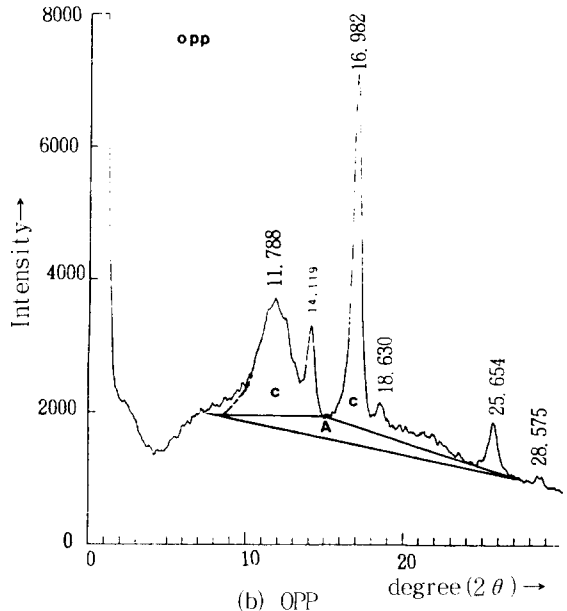
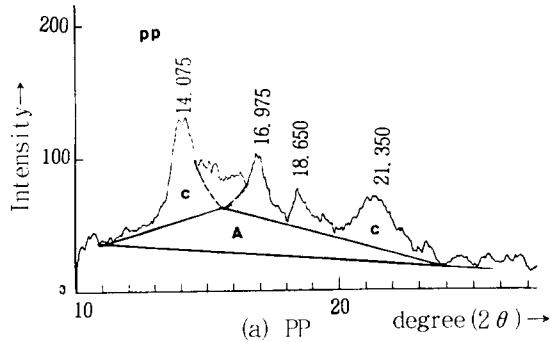


그림 4. 폴리프로필렌 필름의 X선 회절 패턴
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of PP film

3-3. 전자 현미경

본 실험에 사용된 전자현미경 (Scanning Electron Microscope)은 Jeon Co. (Japan, Model: JSM-35CF) 제품을 이용하였다. 한편 사진 1은 연신시킨 시료의 형태를 관찰하기 위하여 PP 및 OPP 필름의 시료단면을 전자현미

연신이 PP박막의 미세구조와 물성에 미치는 영향

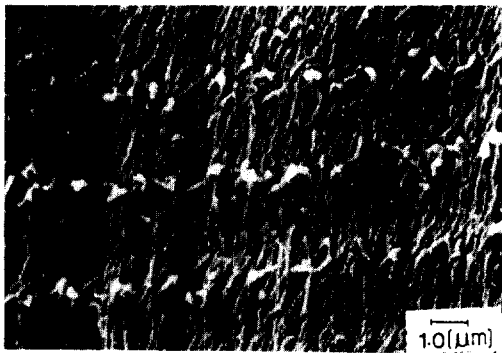
경으로 관측한 것이며, 이때 현미경의 배율은 10,000배로 하였다.

일반적으로 A.Misa는 결정성 고분자는 유리전이 온도이상에서 연신을 하면 고분자쇄가 부분적으로 배열되면서 미결정이 성장한다고 보고하고 있다.¹⁹⁾

연신을 하면 시료의 결정이 변화함을 사진 1에서 볼 수 있으며, PP에서의 비정질적 조직영역이 이 OPP에서는 섬유의 규칙적 배열로 결정화도가 늘어나 있음을 시각적으로 알 수 있다.



(a) PP



(b) OPP

사진 1. 폴리프로필렌 필름의 전자현미경 사진
Photo. 1 Scanning electron micrograph of PP film.

3-4. 차동 열량계

본 실험에 사용된 OPP와 PP필름의 용점을 알아보기 위하여 Perkin Elmer International Co. (USA) 제품인 Model 3600, 차동열량계 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 사용하여 관측한 DSC곡선을 그림 5에 표시하였다.

본 실험에 사용한 OPP와 PP필름의 정밀한 용점은 각각 약 168[°C]와 162[°C]임을 알 수 있다. 또한 그림 5의 DSC 곡선으로부터

OPP에서는 PP에 비하여 side peak의 존재가 나타났는데, 이는 이측연신으로 비정질의 일부가 열안정성이 낮은 넓은 범위의 결정상으로 재편성되었다는 사실을 시사하는 것으로 해석된다.

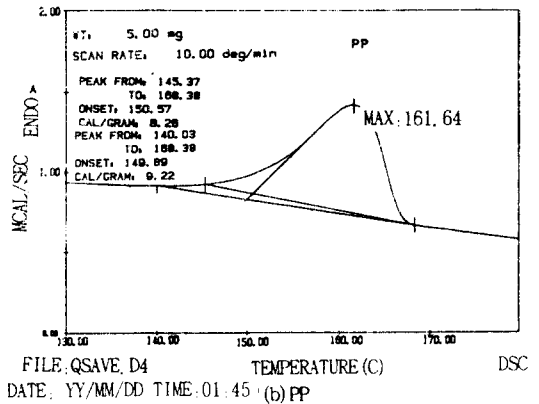
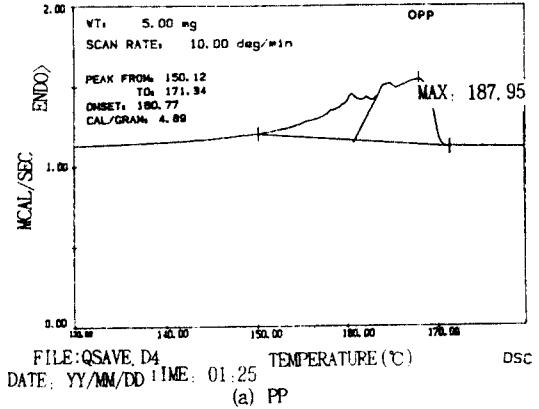


그림 5. 폴리프로필렌 필름의 차동열량계 곡선
Fig. 5. The diagram of DSC for Polypropylene film.

3-5. OPP와 PP의 전도전류 관계

3-5-1. 실험장치 및 실험방법

본 연구에 사용된 실험장치는 전보와 같으며¹¹⁾, 시편으로는 먼저 두께 30(μm)인 OPP 필름을 시료로 선정하여, 양면을 벤젠으로 깨끗이 닦은 다음 AI 전극을 부착 사용하였다. 다음, oven내에 설치된 파라핀 오일 (Paraffin Oil)속에 장치된 전극사이에 시료를 삽입하고, 온도 0~200[°C]까지 조절 가능한 제어장치를 사용하여 원하는 온도에 조정된 후, 직류고전압 발생장치로 부터의 전계를 인가한 후 전위계 (electrometer)로서

전도전류를 관측하며, 한편 기록계(recorder)에 기록하였다. 한편, 본 연구를 위해서 시료의 전극구성은 그림 6과 같이, 주전극의 직경은 50(mm), 가드링전극의 내부직경은 70(mm), 외부직경은 90(mm)로 하였다.

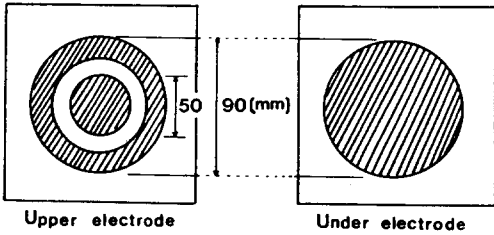


그림 6. 시료의 전극구성
Fig. 6. Diagram of electrode

3-5-2. 실험 고찰

그림 7은 OPP 필름과 PP 필름을 온도 25(°C) 일때, 전계는 50(MV/m)에서 절연파괴가 일어나는 값까지 변화시키면서 측정한 전도전류 특성이다.

일반적으로 결정성 고분자를 적당한 온도에서 연신이나 열처리하면 조직양상의 변화와 더불어 결정화도에도 변화가 일어나 전기적인 성질에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

구체적으로 폴리에틸렌을 비롯하여 PET⁵⁾ 및 Nylon 66⁶⁾ 등의 고분자재료에 연신등의 기계적 가공을 하면 결정도가 변하여 도전율이 저하됨이 관측되고 있다.

그림 7에서 PP보다 연신된 OPP 필름에서의 전도전류는 더 감소하고 있는데, 이것도 연신에 의하여 국부적인 necking에 의한 발열로 용해에 뒤따라 재결정이 일어난다고 생각된다.¹²⁾

이와같이 PP에 비해 OPP 필름의 결정도가 증가하게 되면 결정질은 더 많아지지만 이때의 결정영역내에는 더 많은 구조적 결함이 포함되게 되므로 전자전도의 경우라 할지라도 투입된 캐리어들의 평균자유행정이 짧아져 결국 이동도의 감소가 일어나 전도전류는 감소하는 것으로 추정된다.^{5), 8), 12)}

한편 절연파괴전계에 대하여는 이축연신으로 인해 상당히 증가된다는 사실이 확인되었는데, 즉 온도 25(°C)에서 OPP는 240(KV/mm), PP는 130(kV/mm)에서 절연파괴가 생겼다.

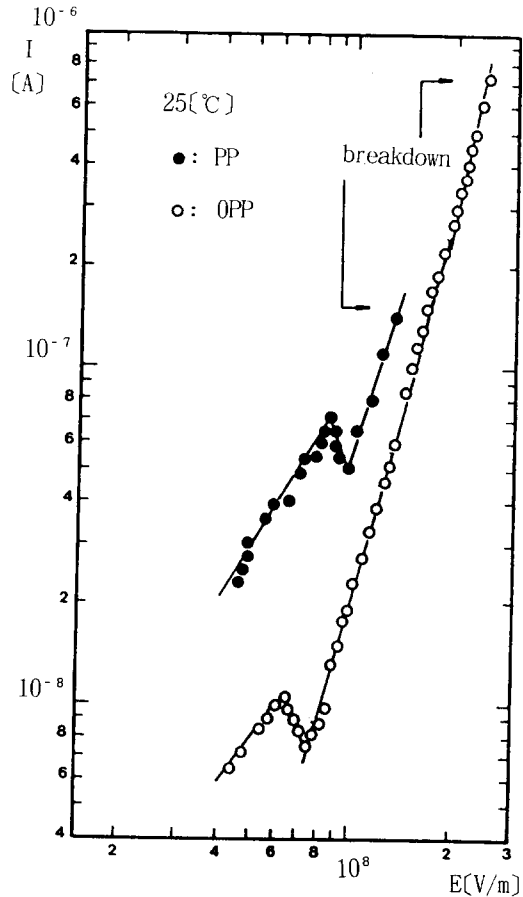


그림 7. OPP와 PP의 전도전류
Fig. 7. Conduction current of OPP and PP.

4. 결론

- 1) PP의 결정화도는 적외선 스펙트럼 및 X선 회절방법으로 구한 결과, 각각 60.4(%), 54.5(%)을 얻었다.
- 2) OPP의 결정화도는 이축연신으로 인해 IR 및 XRD 방법에서 각각 75.5(%), 77.8(%)로 증가함을 확인하였다.
- 3) PP와 OPP는 온도 25(°C)에서 절연파괴세기를 측정된 결과, 각각 130(kV/mm), 240(kV/mm)를 나타내었다.
- 4) 이축으로 연신된 PP는 미세구조의 변화와 결정도가 높아지므로 미연신 PP보다 절연내력이 우수하고, 따라서 절연재료로서 좋은 물성을 유지하고 있음을 알았다.

참고 문헌

1. A. C. Lilly, et al, "High Field Conduction in Films of Mylar and Teflon", J. Appl. Phys., 39, 141, 1968
2. M. Ieda, "Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials", IEEE Elec. Insul., Vol. EI-19, No. 3, pp. 162-178, 1984
3. J. J. O. Dwyer, "A Model for High field conduction in a Dielectric", IEEE Elec. Insul., Vol. EI-21 No. 2, pp. 121-127, 1986
4. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Wiley-Interscience Press, pp. v23-v28, 1975
5. L. E. Amborski, "Structural Dependence of the Electrical Conductivity of PET", J. Poly. Sci., 62, pp. 331-346, 1962
6. D. A. Seanor, "Electronic and Ionic Conductivity in Nylon 66", J. Poly. Sci., A2, vol. 6, pp. 463-477, 1968
7. M. Masui et al., "Electrical Conduction and the Change in the Texture by Elongation of HDPE" IEEJ, pp. 165-171, 1976
8. M. Hara et al., "Effects of Heat Treatment and Mechanical Stresses on the Dielectric Strength of Uniaxially Drawn PET Film" IEEE, Trans. Elec. Insul, vol. EI-19, pp. 273-280, 1984
9. 高木謙行外, "ポリプロピレン樹脂", 日刊工業新聞社, pp. 11-94, 1980
10. A. Misa et al, "Stress-Induced crystallization of PET", J. Poly. Sci, Vol. 17, pp. 235~257, 1979
11. G. Y. Kim, et al, "A Study on the Conduction Characteristics of Oriented Polypropylene Film", KIEE, 39, 2, pp. 175~182, 1990
12. K. Yahagi et al, "Thermally Stimulated Current in Elongated LDPE Film", J. Appl. Phy. Jap. 18, 2 pp. 261~268, 1979
(1992년 8월 17일 접수)



김귀열

1959년 4월 20일생. 1982년 2월 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1985년 8월 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 현재 한국전기연구소 전

기재료연구부 절연재료연구실 선임연구원.