

폴리프로필렌(Polypropylene)박막의 트리현상

*강전홍, *김한준, *유광민, **김종석, ***한상옥, ****박각식
*한국표준과학연구원, **대전산업대학교, ***충남대학교, ****대덕대학교

The Tree Properties of Polypropylene Thin Film

J.H.Kang, H.J.Kim, K.M.Yu, J.S.Kim, S.O.Han, K.S.Park
KRISS, Taejon National University of Technology, ChungNam University, Daeduk College.

Abstract - The polypropylene has been known to have higher melting temperature than polyethylene, and good mechanical properties. This paper introduces the experiment result for tree properties of polypropylene thin film with a crystal structure. According to the experiment, tree properties is appeared boundary section of thin film first of all. Also, Spherulites magnitude of slow cooling is larger than that of rapid cooling.

침 대 침 전극으로 만들어 실험에 사용하였다. 전극의 두께는 전압 인가시에 전해집중에 의한 부분방전으로 전극이 파손되지 않도록 하기 위하여 2000 Å으로 가능한 두껍게 증착시켰다.

1. 서 론

최근 전력 수요의 급격한 증가로 각종 전력설비와 기기는 점차 고전압, 대용량화 되어 가고 있으며, 이에 따라서 절연 케이블 등 전력 기기에서의 절연은 매우 중요시 되고 있다. 이와 같은 추세로 절연재료의 절연성능과 열화,트리 등에 대한 관심이 집중되고, 따라서 기존의 절연재료보다 좋은 성능을 가진 절연재료에 대하여 많은 연구가 요구되고 있다. 폴리에틸렌(이하 PE)과 유사한 분자구조와 물성을 갖는 폴리프로필렌(이하 PP)은 현재 여러 용도로 사용되고 있으나, 전기 절연 케이블 등 절연재료로서의 사용은 아직 이루어지지 않고 있다. 그러나, PP는 PE에 비하여 내열성이 높은 장점을 갖고 있어 절연재료로 사용을 위한 연구가 선진 여러 나라에서는 이미 여러 각도로 활발히 진행되고 있으나, 우리 나라에서는 이에 대한 연구가 극히 미흡한 실정이다⁽¹⁾. PP의 분자구조는 반결정성 고분자로서 절연 매카니즘을 규명하기가 매우 어려워 결정영역과 비결정영역에서의 전기적 성질 등 미시적 관점에서 고찰할 필요가 있다. PP박막에서의 절연파괴 특성은 주로 결정영역과 비결정영역의 경계면에서 주로 발생하고 있으나, 트리는 결정의 어느 부분에서 어떤 형태로 진전되는지 연구해 보고자 하였다. 또한, 절연케이블에 있어서 절연에 가장 치명적인 영향을 미치는 트리 현상에 대하여 고찰하였고, 구조(球晶)의 라멜라 구조와 열처리 조건에 따른 결정구조의 변화에 대해서도 조사하였다. 절연재료의 개발과 개선에 있어서 절연재료가 갖는 전기적인 평가 방법은 주로 필름상으로 측정되어지는 경우가 많으나, 이와 같은 경우는 결정이 다층구조를 이루고 있어서 결정영역과 비결정영역의 전기적 특성을 비교하기가 어렵기 때문에 본 연구에서는 PP를 단층 구조로 박막화 하여 절연파괴 시험과 트리 현상을 미시적인 관점에서 조사하였다.

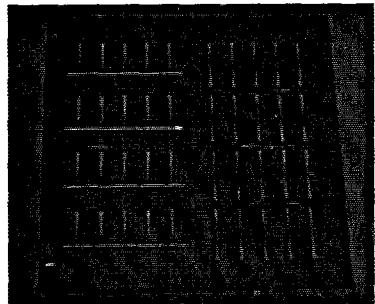


그림 1. 제작된 전극 마스크

2.2 박막의 형성과 열처리

본 실험에 사용한 시료는 Isotactic PP로서(이하 i-PP)정제된 PP분말을 1 Wt%의 희박용액으로 만들어 스폴이드를 사용하여 유리기판 위에 증착 시킨 전극 위에 적하하여 박막을 형성시켰다. 박막의 두께는 적하하는 양에 의하여 조절 할 수 있었으며, 본 실험에서는 약 0.3 μm의 두께로 하였다. 또한 PP박막을 결정화 시키기 위하여 유리기판 위에 만들어진 박막 시편을 그림 2와 같이 유리튜브 안에 넣고 진공펌프를 사용하여 10⁻³ Torr 이상으로 진공화 한 후 밀봉하여 전기를 이용하여 열처리하였다⁽²⁾.

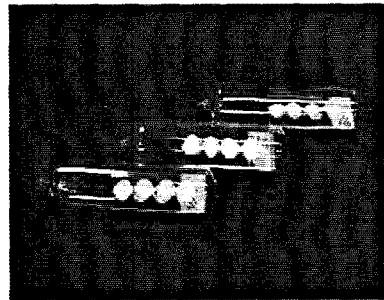


그림 2. 진공 유리튜브

2. 시편의 제작 및 실험

2.1 전극제작

본 실험에 사용된 전극은 유리기판(75 mm x 25 mm x 1mm)위에 그림 1과 같은 형태로 진공 증착기를 사용하여 알루미늄으로 전극을 만들었다. 또한, 트리가 발생하는 현상을 고찰하기 위하여 침 대 평판 전극,

2.3 실험

본 실험에 사용한 전극은 그림 3과 같이 트리발생이 용이하도록 침 대 평판 전극, 침 대 침 전극에 전원을 가하여 트리가 발생하도록 하였으며, 침 대 평판 전극 실험시는 평판 전극을 접지극으로 하였다. 실험시 주위

환경은 23 ℃, 습도는 55 % 였으며, DC 1000 V의 전압을 시편의 양전극에 가하고, 시간에 따라서 PP박막의 결정 구조에 어떠한 영향을 미치는지, 결정의 어느 부분에서 트리가 진행되는지에 대하여 광학현미경을 사용하여 관찰하였다.

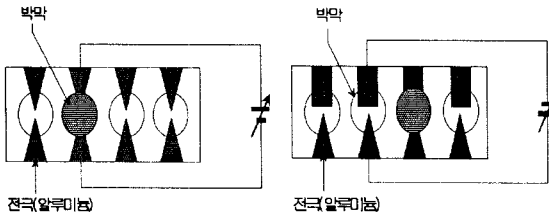


그림 3. 전극 구조

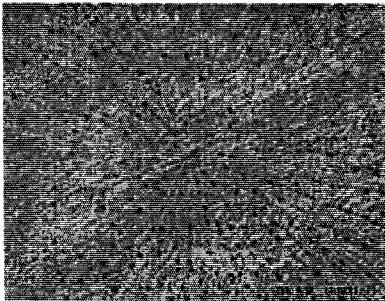
3. 결과 및 고찰

3.1 i-PP 박막의 구정과 라멜라구조

PE나 PP와 같은 결정성 고분자를 용융상태에서 서서히 냉각시키면 결정체인 구정(球晶)이 형성된다.

구정(球晶)은 벌크중의 핵을 기점으로 라멜라가 방사상으로 성장하여 구형의 결정체가 되는 것으로 핵의 형성 과정은 최초 벌크 일부의 분자고리가 1매의 라멜라를 형성한다. 이 라멜라가 기점이 되고 층을 이루어 두꺼워지면서 그 성장과 동시에 양끝이 부채꼴로 확대되어 하나의 구정을 이루게 된다.

구정(球晶)을 구성하는 라멜라 사이에는 라멜라간을 서로 연결하는 분자고리가 존재하고 이것은 구정(球晶)을 형성하는데 있어서 응력 집중을 균등히 분담하는 역할을 한다^[3]. 그림 4는 핵을 중심으로 라멜라가 방사상으로 성장함을 나타내고 있으며, 본 실험에서는 유리기판 위에 박막을 만들고 열처리한 결과 구정(球晶)이 형성됨을 관찰하였다.



핵 중심



구정의 끝부분

그림 4. 라멜라 구조

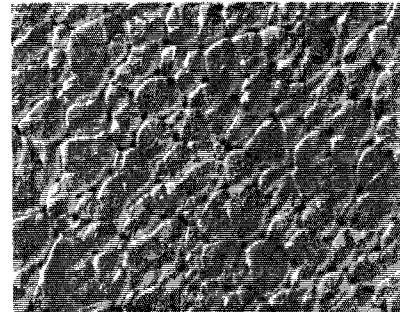
3.2 박막의 열처리에 조건에 따른 구정의 크기

유리기판 위에 만들어진 PP박막은 열처리하는 조건에 따라서 결정의 크기가 달라지게 되는데 본 실험에서는 PID 제어로 온도를 조절 할 수 있는 전기로에 시편을 넣고 상온에서 20분 동안 180 ℃로 상승시키고, 10분간 유지시킨 후, 5시간 동안 상온으로 냉각하는 서냉 조건과 10 ℃/s로 냉각하는 급냉 조건으로 열처리한 결과 그림 5, 6과 같이 관찰되었다. 또한, PP용액을 공기중에 30일 동안 방치시켜 인위적으로 열화 시킨 후 같은 방법으로 박막을 형성하고 열처리한 결과를 그림 7에 나타냈다. 그 결과 구정의 상태는 갈라지고 깨어져 서로 결합하지 못하고 있으며, 이는 열화상태의 PP는 결정을 형성 시키는데 커다란 문제점이 있음을 알 수 있다.



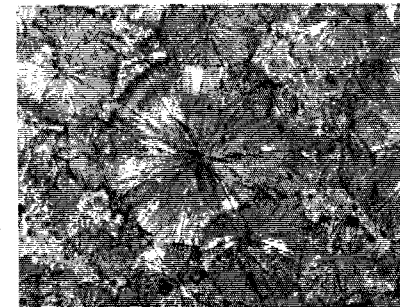
(200배)

그림 5. 서냉시 PP박막의 결정구조



(200배)

그림 6. 급냉시 PP박막의 결정구조



(200배)

그림 7. 열화시킨 PP박막의 결정구조

3.3 PP박막의 절연파괴현상

절연파괴강도는 박막의 두께가 얇을 수록 높게 나타났고, 두꺼울 수록 낮게 나타났다.

이러한 현상은 시료에 전계를 인가하면 시료에 전하가 주입되고 불순물이나 결함이 있는 위치에서 트랩되어 공간전하로 작용하게 된다.

이들 공간전하는 시료에 불균일하게 분포되어 결함이 있는 부분에서 전계는 높아지며, 이와 같은 공간전하의 효과에 의하여 인가하는 전압을 서서히 증가시키면 결정의 제일 취약한 부분부터 부분방전에 의한 열화가 진행되어 파괴에 이르게 된다.^{[4][5][6]}

절연파괴공의 분포는 결정과 결정의 경계를 이루는 비결정영역에서 주로 관측 되었으며, 이와같은 결과는 결정영역 보다 비결정영역이 전기적으로 취약한 특성을 갖고 있음을 알 수 있다.^[7]

따라서 절연파괴가 구정(球晶)과 구정(球晶)의 계면에서만 나타나는 것은 구조적인 측면에서 볼 때 계면은 결정의 규칙성이 결여되는 영역으로서 하나의 결함으로 간주할 수 있다. 그 결함은 전하의 트랩이나 계공처로 작용할 수 있기 때문에 다른 부분보다 전기전도가 쉽게 일어날 수 있어 절연파괴의 원인이 된다.

또한, 계면은 결정영역보다 두께가 얇아 전계집중 현상이 일어나기 쉽다. 따라서 결정과 결정의 경계면에서 절연파괴가 일어나는 것으로 보아 그 부분이 절연이 가장 취약한 지점으로 생각된다.

그리고, 박막에서의 절연파괴는 구정(球晶)과 구정(球晶)의 경계면에서 주로 발생하고 있는데 파괴공의 분포는 SEM으로 관측하였고, 그림 8에 나타냈다.

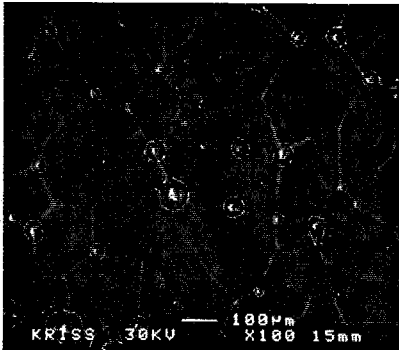


그림 8. PP박막의 절연파괴공 분포

3.4 PP박막의 트리현상

본 실험에서 트리의 현상과 그에 따른 절연특성을 평가하기 위하여 침 대 평판 전극과 침 대 침 전극 구조로 만들어 트리가 쉽게 발생하도록 하였고, 전극 사이의 간격은 0.2 mm로 하였다.

광학현미경을 통하여 관측한 트리 현상을 그림 9에 나타냈으며, 이 결과로서 알 수 있는 것은 양전극사이에 놓인 결정의 표면과 경계면으로 공간전하가 이동하여 전계가 집중되는 제일 취약한 경계면에서 높은 전계가 걸리게 된다.

일반적으로 전하의 이동은 표면과 경계면을 따라 장시간에 걸쳐 계속 이동하게 되므로 이에 따른 전계집중이 결국은 절연파괴로 변하게 되고 열화되어 경계면을 시작으로 트리가 양전극 전 부분에서 발생되었다고 판단된다. 결국 PP박막에서의 트리 현상도 결정과 결정의 경계면에서 시작됨을 알 수 있었으며, 전극의 구조나 형태에 따라서 트리의 현상이 어떻게 달라질 수 있는지 계속 실험 중에 있다.

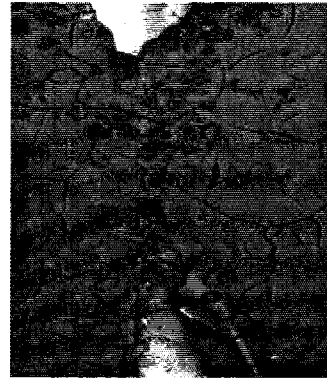


그림 9. PP박막의 트리현상

4. 결론

PP박막을 작성하여 열처리한 후 결정의 형성에 따른 박막의 라멜라 구조와 트리 특성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PP의 구정(球晶)은 핵을 중심으로 방사상으로 성장하는 것으로 관측되었다.
2. PP박막 결정의 크기는 열처리 조건에 따라 달라졌으며, 서냉 시킬 때의 크기는 급냉 시킬 때의 크기에 비해 크게 나타났다.
3. PP박막의 트리 현상은 공간전하의 이동이 경계면에서 전계가 집중되어 그 곳에서 점차적으로 트리가 시작되는 것으로 관측되었으며, 결국 절연파괴현상과 마찬가지로 결정과 결정의 경계면이 트리의 가장 취약 지점으로 나타났다.

{참 고 문 헌}

- [1] 박강식의, "고밀도폴리에틸렌의 절연파괴특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 논문집, 1995. 5
- [2] 강전홍의, "폴리프로필렌의 결정구조와 절연파괴 특성에 관한 연구", 한국전기학회 논문집, 1998. 5
- [3] 吉野勝美, 加藤寛, "새로운 고분자 절연재료의 폴리프로필렌과 응용" 日本電氣學會誌, 제116 권 11호, pp.745-748, 1996.
- [4] M. Ieda, "Dielectric Breakdown Process of polymers", IEEE Trans. on Electrical Insul. Vol. EI-15, No. 3, 1980.
- [5] Keiichi Kitagawa, "Electric Breakdown of solution-Grown polyethylene Films without Spherulite", Jap. J. of Appl. Phys. Vol. 21, No. 8, 1982.
- [6] 김종석의, "폴리에틸렌의 절연파괴특성에 미치는 결정구조의 영향", 한국전기전자재료학회 논문지, 1996. 5.
- [7] 강전홍, "폴리프로필렌 박막의 결정구조와 전기적 특성에 관한 연구", 대전산업대학교 석사학위 논문, 1998. 8.