

결정화도가 레이저 절제로 제조된 통기성 폴리프로필렌 필름 특성에 미치는 영향

김규남 · 이활중* · 강호중†

단국대학교 고분자공학과, *티엔에프

(2017년 8월 2일 접수, 2017년 8월 24일 수정, 2017년 8월 29일 채택)

Effect of Crystallinity on Characteristics of Breathable Polypropylene Film by Laser Ablation

Guy-nam Kim, Whaljong Lee*, and Ho-Jong Kang†

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 16890, Korea

*T&F Corp., 322, Opo-eup, Oporan-ro, Gwangui-si, Gyeonggi-do 12790, Korea

(Received August 2, 2017; Revised August 24, 2017; Accepted August 29, 2017)

초록: 폴리프로필렌 필름의 결정화도가 레이저 절제에 의하여 제조된 통기성 필름 천공 특성에 미치는 영향과 이에 따른 산소 투과도 변화에 대하여 살펴보았다. 레이저 파워 증가는 필름에 형성된 천공 직경을 증가시키는 반면, 천공의 간격 및 높이를 감소시킴을 확인하였다. 이러한 현상은 필름의 두께가 두꺼울수록 더 두드러짐을 확인하였다. 천공 형태 변화는 냉각 조건에 의하여 형성된 결정화도에 따라 달라지며 결정 크기가 작아 투명한 필름은 천공 직경이 증가되는 반면, 천공 간격 및 높이는 감소되었다. 필름에 형성된 천공 모양은 필름의 산소 투과도에 영향을 주어 천공 직경이 크고, 결정화도가 낮은 필름에서 높은 산소 투과도를 보였다. 두께가 얇은 필름에서 레이저 파워가 커지면 완전 천공 현상에 의하여 산소투과도가 급격히 증가되었다.

Abstract: The effect of crystallinity on the characteristics of perforation in breathable polypropylene film made by laser ablation was studied and it was related with the characteristics of oxygen transmittance in the film. It was found that the increase of laser power resulted in the increase of the diameter of perforation while the spatter interval and height decreased. This phenomenon was relatively dominant in the film having thick thickness. The crystallinity controlled by cooling condition in melt casting film process affected the characteristic of perforation, as a result, the transparent film having smaller crystallite had a larger diameter of perforation with less spatter interval and height when similar laser power was applied. Oxygen transmittance was controlled by the shape of perforation and it was confirmed that less crystalline film having larger diameter of perforation showed higher oxygen transmittance. The dramatic increase of oxygen transmittance was found in the thinner film because the complete perforation through the film thickness occurred when high laser power was applied on the film.

Keywords: breathable film, laser ablation, perforation, oxygen transmittance.

서 론

통기성 필름(breathable film)은 기체는 투과되는 반면 액체는 투과시키지 못하는 선택적 투과 기능 필름을 말한다. 통기성 필름은 이러한 특성을 요구하는 신선 식품 포장재,^{1,4} 농산물 성장용 기능 필름,⁵ 기저귀와 같은 생활용품⁶ 그리고 기능성 의류에⁷ 널리 사용되고 있다. 통기성 필름은 필름 내부 및 외부에 연속 혹은 비연속 홈 혹은 기공이 존재하여 이들

의 크기와 모양에 의하여 유체를 선택적으로 투과시키며 동시에 통기량을 조절한다.

통기성 필름을 제조하는 방법으로는 탄산칼슘과 같은 무기 소재를 첨가하여 필름을 제조하고 이를 연신하여 연신 방향으로 기공을 형성시키는 방법과^{8,9} 필름 표면에 홈을 기계적 절제(mechanical ablation)에 의하여 만드는 방법^{10,11} 그리고 최근에는 UV, IR, CO₂ 레이저를 사용한 레이저 절제(laser ablation)에 의하여 통기성 필름을 제조하고¹²⁻¹⁴ 있다.

레이저 절제는 다른 방법과 비교하여 가공 방법이 간단하고 생산성이 매우 높으며 통기성을 좌우하는 기공 크기를 손쉽게 조절할 수 있는 장점으로 최근 널리 사용되고 있다.¹² 통기성 필름 제조에 사용되는 레이저는 극 초단 펄스 레이저

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dankook.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

를¹⁵⁻¹⁷ 주로 사용한다. 극 초단 펄스 레이저는 레이저가 고분자에 접촉하는 시간이 매우 짧아 연속 파 혹은 긴 펄스 레이저에서 발생하는 문제점인 고분자와 레이저의 상호작용에 의한 열 발생을¹⁸ 최소화할 수 있다. 반면, 나노 초 혹은 마이크로 초 레이저는 열 발생에 의하여 기공의 모양 및 크기 조절을 어렵게 하며 고분자에 열 이력을 가해 물성 저하와 이물질의 발생 등 다양한 문제점을 발생시킨다. 이와 함께 레이저 절제에 있어서 레이저 종류와 함께 적용 고분자의 물성을 좌우하는 거시적 구조 및 미시적 구조 또한 레이저의 열 발생에 따라 통기성 필름의 천공에 중요한 요소로 작용한다. 즉, 고분자의 분자량 및 결정화도는 레이저에 의한 절제 특성에 영향을 미칠 것으로 판단되나 이에 대한 연구는 진행된 바가 없다.

본 연구에서는 용융 캐스팅 방법을 사용하여 결정화도가 조절된 식품용 포장재로 널리 사용되는 폴리프로필렌 필름을 제조하고 나노 초 UV 레이저로 필름 표면을 천공하여 통기성 필름을 제조하였다. 레이저에 의하여 형성된 천공 형태가 통기성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 필름의 결정화도가 레이저 절제 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

실 험

본 연구에서는 사용한 폴리프로필렌(PP)은 SK사 필름용 R140M을 사용하였다. 용융 캐스팅 필름을 제조하기 위하여 25 mm Killion 일축 압출기에 장착된 Labtech사의 3 roll 캐스팅 장치(LCR-300)를 이용하여 두께가 50~90 μm의 PP 필름을 제조하였다. 이 때 필름 결정화도를 조절하기 위하여 chill roll의 온도를 20~80 °C로 설정하였다. 필름 표면을 천공하기 위하여 Figure 1과 같은 335 nm의 마이크로 초 UV 레이저(DSH-355-18, Photonics Industries)를 사용하여 레이저 절제를 하였다. 이때 사용한 레이저의 파워는 1~3 Watt였으며 펄스 에너지와 폭은 각각 0.36 mJ과 35 ns였다.

제조된 필름의 비 천공 모양을 확인하기 위하여 surface profiler(D150, Veeco instruments)와 optical profiler(Dektak-

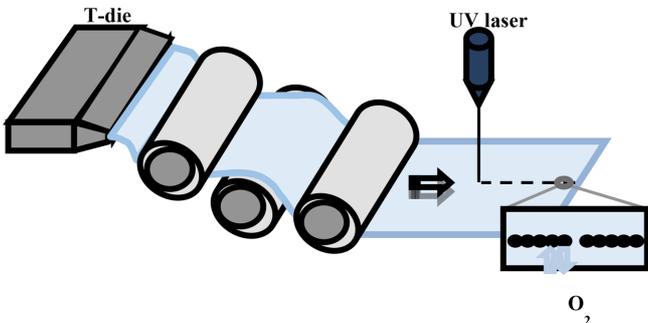


Figure 1. Schematic diagram of chill roll film casting process with laser ablation system.

XTL, Bruker)를 사용하였다. Surface profiler에 의하여 얻어진 결과로부터 천공 크기(perforation diameter), 천공 둔턱 간격(spatter interval)과 천공 둔턱 높이(spatter height)를 얻어 나타내었다.

제조된 PP 필름의 거시적 구조 형성을 확인하기 위하여 Olympus사 편광 현미경(BX51)을 사용하여 구정 형성을 관찰하였으며 결정화도를 확인하기 위하여 시차열분석기(TA사 Q20)에 의하여 용융엔탈피를 측정하고 이를 이용하여 상대 결정화도를 구하였다. 필름의 광학적 특성은 Perkin Elmer사(Lamda950) UV-Vis spectrometer를 사용하여 355 nm에서의 투과도와 헤이즈를 측정하였다. 필름의 산소 투과도를 측정하기 위하여 SYSTECH Illinois사(Illinois 8003) oxygen permeation analyzer를 사용하였다.

결과 및 토론

Figure 2에 chill roll 온도를 20 °C와 80 °C로 조절하여 제조된 PP 필름의 구정 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 필름을 용융상태에서 20 °C로 급랭한 경우 구정의 크기가 매우 작은 반면, 80 °C로 서냉하면 구정의 성장에 의하여 결정의 크기가 커짐을 알 수 있다. 이는 급랭에 의하여 PP의 결정 형성이 방해됨을 의미한다. 따라서 chill roll의 온도를 변화시킴에 따라 PP 필름의 거시 구조의 형태를 변화 시킴을 알았다.

Figure 3에 chill roll의 온도에 따른 필름의 상대결정화도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 chill roll의 온도가 40 °C 아래에서는 급랭에 의하여 상대 결정화도가 낮은 반면 그 이후에는 상대결정화도가 증가되었다. 이는 Figure 2에서 확인한 바와 같이 40 °C 이상의 서냉에 의하여 PP의 결정이 더 크게 성장하며 따라서 결정화도 또한 증가되었다. 이러한 필름 고상화 과정에서 거시 구조의 변화는 필름의 광학적 특성을 변화시키며 아울러 레이저 절제 시 발생하는 천공의 형태에 영향을 미치는 주요한 요소로 작용할 것으로 판단된다.

Figure 4에 제조된 PP 필름의 광학적 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 서냉에 의하여 광투과도는 감소한

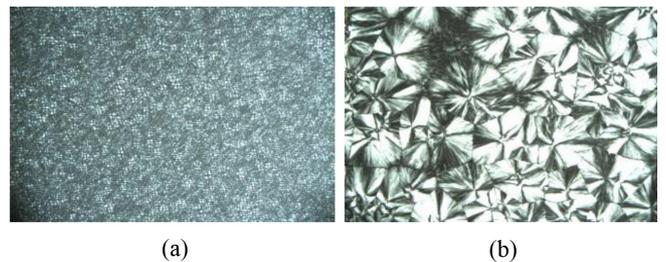


Figure 2. Polarized optical micrographs: (a) quenched PP film (20 °C); (b) annealed PP film (80 °C).

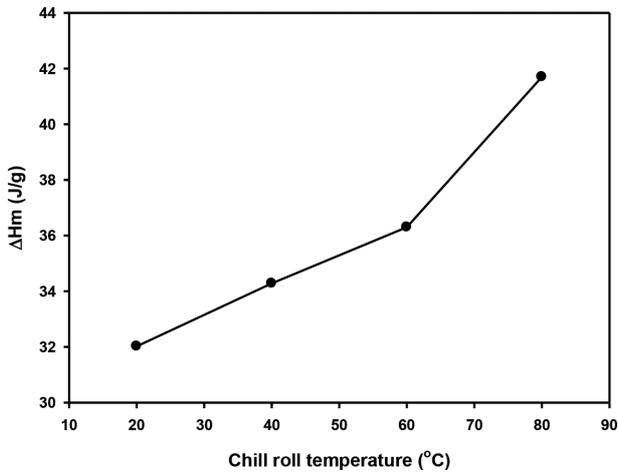


Figure 3. Effect of chill roll temperature on the relative crystallinity of PP films.

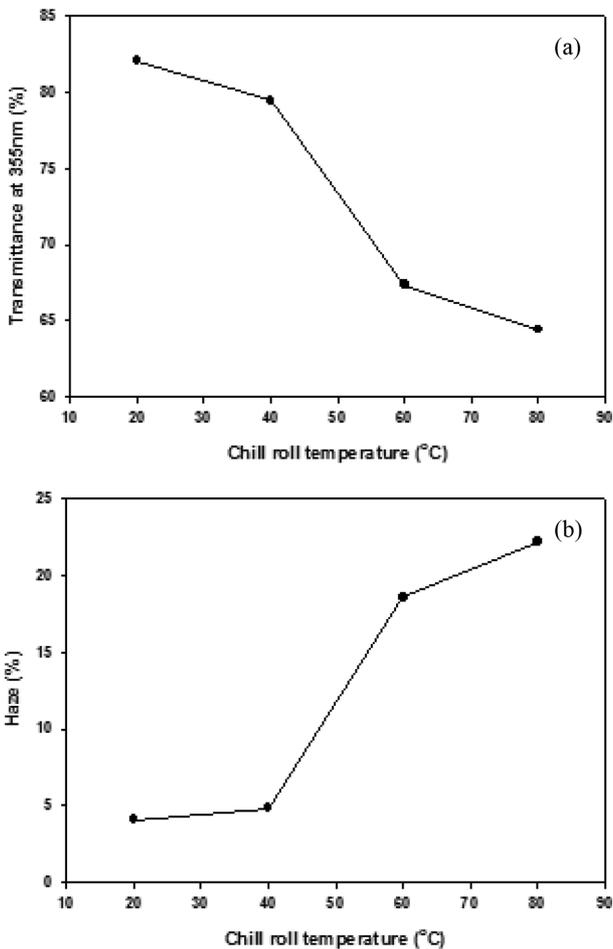


Figure 4. Optical properties of PP films: (a) transmittance; (b) haze.

반면에 헤이즈는 증가되었다. 이는 서냉에 의하여 형성된 결정에 의한 빛의 산란에 의한 결과이다. 이와 함께 형성된 결

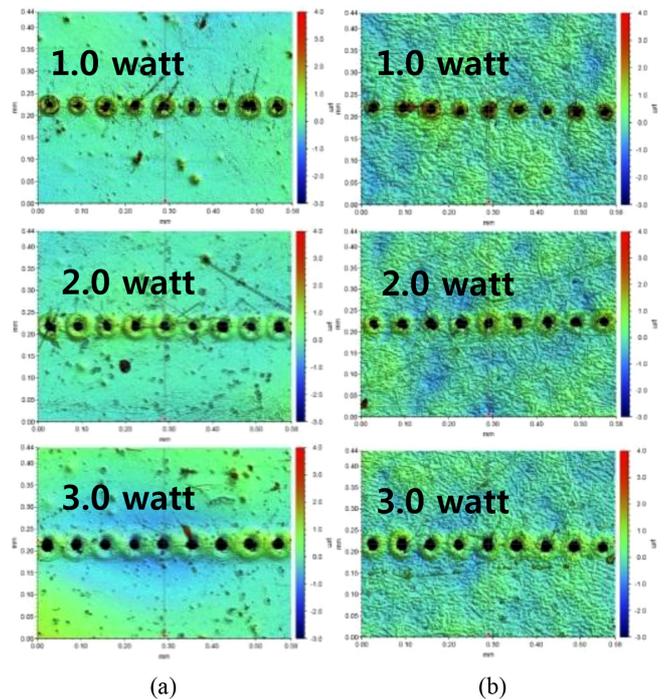


Figure 5. Optical profiler micrographs for (a) quenched PP films; (b) annealed PP films.

정에 의하여 필름 표면 거칠기를 변화시켜 표면 산란이 동시에 일어난다. 그 결과 필름의 광학적 특성 변화가 일어났다.

Figure 5에 optical profiler에 의하여 측정된 레이저 천공 필름의 천공 형태를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 레이저 파워와 필름의 결정화 정도에 따라 천공의 형태가 달라졌다. 레이저가 필름 표면에 접촉되면 필름에 절제가 일어나 천공이 생기며 동시에 열 변형에 의하여 천공과 천공의 간격과 천공 주위의 변형에 의하여 둔턱이 생겨났다. 이는 본 연구에서 사용한 마이크로 초 레이저는 펄스 초 레이저와는 달리 레이저와 필름의 접촉 시간이 길어 레이저에 의한 열 변형이 함께 일어남을 반증한다. 이러한 변형은 레이저의 파워가 증가할수록 그리고 필름의 거시적 구조 즉, 결정 크기가 작고 결정화도가 낮은 필름에서 더 잘 일어났다. 결정화도가 낮은 필름은 상대적으로 레이저에 의한 열 안정성이 떨어져 열에 의한 더 심한 변형이 일어났다.

Figure 6에 surface profiler를 이용하여 천공된 천공들을 스캔한 2-D 표면을 나타내었다. 스캐닝 팁의 제한된 직경에 의하여 천공 깊이는 확인할 수 없으나, 천공 직경 그리고 레이저 절제에 의한 천공 주위의 변형에 의한 둔턱(spatter)의 간격 및 높이를 확인할 수 있다.

Figure 7에 Figure 6에서 얻은 결과를 사용하여 레이저 파워와 필름 냉각 조건에 따른 결정화도 차이에 의한 천공 형태의 변화에 대하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 레이저 파워가 증가됨에 따라 천공 직경이 증가되는 반면 천

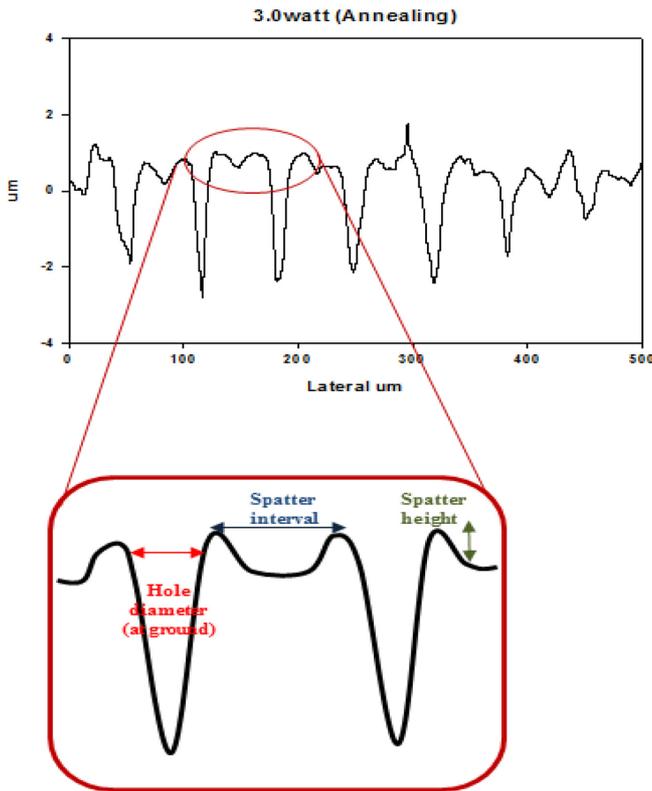


Figure 6. Surface profile of PP film by laser ablation.

공의 둔턱 간격과 높이는 감소하였다. 이는 필름을 감는 take up roll의 속도에 의하여 천공과 천공 사이 간격이 일정하게 유지되고 있으나, 레이저 파워에 의하여 천공 직경이 증가됨에 따라 열 변형에 의하여 생겨난 둔턱과 둔턱의 간격은 좁아지며 높이 또한 감소하는 것으로 보인다. 이러한 현상은 급랭에 의하여 상대적으로 결정화도가 낮은 필름 즉, 구조적 안정성이 상대적으로 낮은 필름이 레이저에 의한 열 변형이 많이 일어나 결정화도가 높은 필름에 비하여 천공 직경은 넓어지나 둔턱 간격과 높이는 감소하였음을 알았다. 이러한 천공의 형태의 변화는 산소 투과도와 직접적인 관계가 있을 것으로 판단된다.

Figure 7에 필름의 두께가 레이저 절제에 의한 천공 shape에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 예상과는 달리 필름의 두께가 얇을수록 같은 레이저 파워에 의하여 천공 직경이 감소되었다. 따라서 둔턱 간격과 높이는 두께가 두꺼운 필름에 비하여 각각 넓어지며 높아짐을 확인할 있었다. 이는 열 이력이 열 전달에 의하여 얇은 두께 필름에서 빨리 사라짐에 따라 열 변형이 최소화됨에 기인한다.

Figure 8에 단위 면적당 천공의 개수에 따른 기계적 물성을 나타내었다. 레이저 가공을 한 필름이 레이저 가공을 하지 않은 필름에 비해 인장강도와 신율이 비슷한 경향을 보이며 가파르게 감소함을 알 수 있다. 또한 천공의 수가 증가함

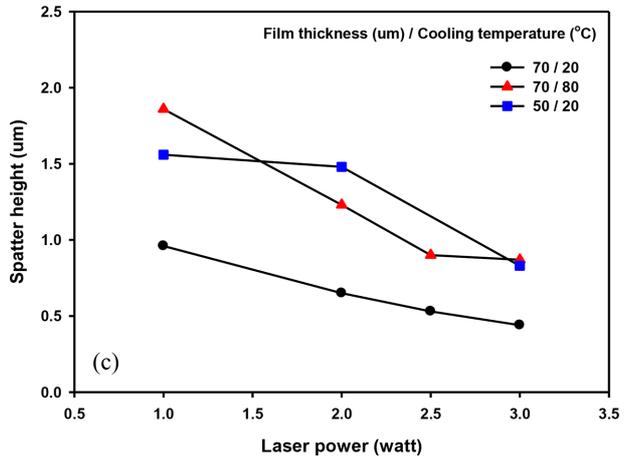
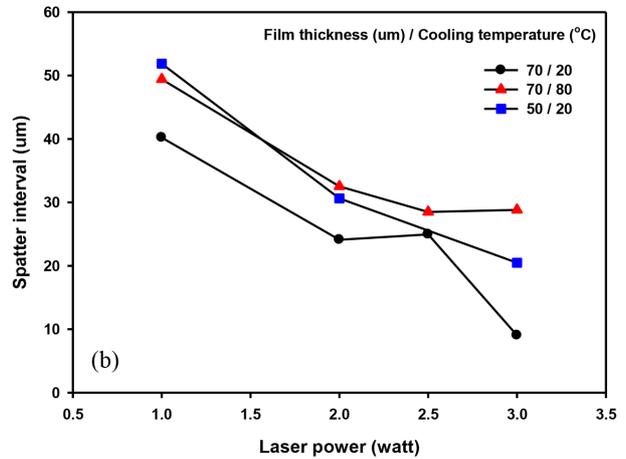
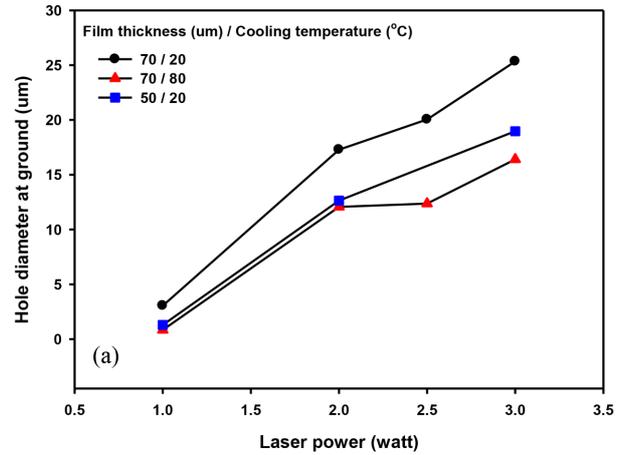


Figure 7. The shape of holes by laser ablation: (a) hole diameter; (b) spatter interval; (c) spatter height.

에도 불구하고 인장강도와 신율은 완만하게 유지되었다. 또한 탄성률의 경우 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이는 천공의 수가 증가하여도 포장재로써 필요한 최소한의 기계적 특성을 유지할 것으로 판단할 수 있다. 하지만, 산소 투과도

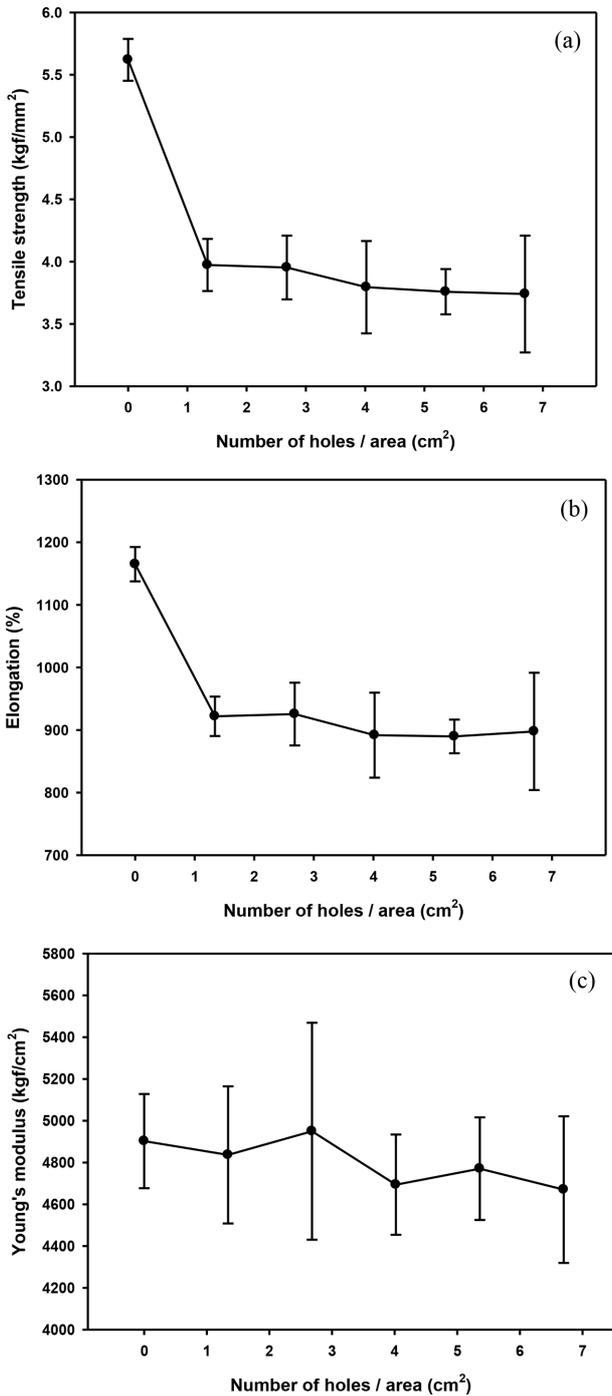


Figure 8. Mechanical properties of PP film by laser ablation: (a) tensile strength; (b) elongation at break; (c) modulus.

의 증가를 위하여 천공 개수를 더 증가시키면 기계적 물성의 감소가 예측된다.

Figure 9에 레이저의 파워와 필름 결정화도 정도에 따른 산소 투과도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 레이저의 파워가 증가될수록 즉, 천공 직경이 증가될 산소 투

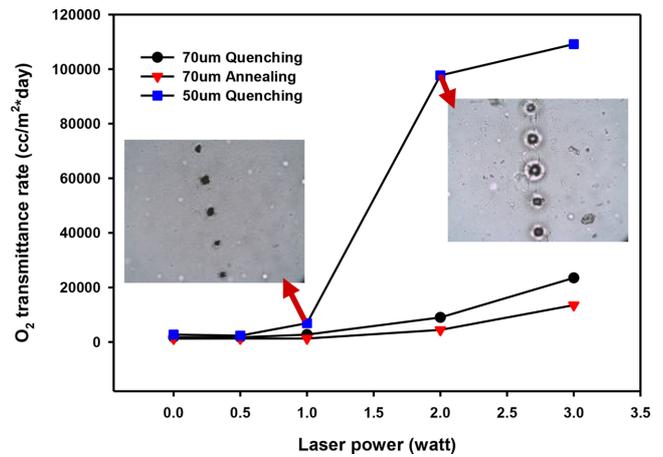


Figure 9. Oxygen transmittance of PP films by laser ablation (number of hole/area (cm²): 1.34).

과도가 증가됨을 알 수 있다. 두께가 70 μm 이상에서는 레이저 절제에 의한 천공이 필름의 두께를 관통하는 완전 천공이 일어나지 않아 천공에 의한 산소투과도의 변화가 작은 반면, 상대적으로 두께가 얇은 50 μm 필름의 경우, 2 Watt 이상의 레이저 파워 천공에서 매우 급격한 산소 투과도의 변화가 발생하였다. 이와 함께 산소 투과도는 같은 두께에서도 결정화도가 낮은 필름에서 높았다. 레이저 파워에 의한 산소 투과도의 증가는 천공 직경의 증가와 함께 레이저 절제 후 남은 필름 두께의 감소에 의한 결과이다. 반면, 두께가 50 μm이고 2 Watt 이상에서 가공한 필름은 Figure 9의 현미경 사진에서 보는 바와 같이 필름의 두께를 관통하는 완전 천공이 일어나 산소 투과도가 급격하게 증가되었다. 이상의 결과로부터 레이저 천공의 경우, 천공 직경과 함께 천공 후 남은 필름의 두께가 산소 투과도에 절대적인 영향을 미침을 예측할 수 있다. 또한 앞에서 언급된 바와 같이 필름의 결정화도는 천공 직경을 좌우하며 상대적으로 결정화도가 낮아 천공 직경이 크고 투명한 필름의 산소 투과도가 높았다.

Figure 10에 필름의 두께와 천공 천공의 수가 산소 투과도에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 천공이 되지 않은 PP 필름은 두께에 따라 1300~2800 cc/m²·day의 특성을 보이며 두께가 증가될수록 산소 투과도가 낮았다. 하지만, 레이저에 의해 천공된 필름의 경우 산소 투과도가 10000 cc/m²·day 이상 급격히 증가되었으며, 단위 면적당 천공 홀 수에 의하여 천공되지 않은 필름과 비교하여 매우 높은 산소 투과도를 가졌다. 하지만, Figure 9에서 확인된 바와 같이 완전 천공이 일어난 필름(10000 cc/m²·day 이상)에 비하여 상대적으로 낮은 산소 투과도를 가지고 있었다. 이러한 결과는 완전 천공된 필름은 산소가 자유롭게 투과되는 반면, 비천공 필름은 레이저 절제 후 남은 필름을 통하여 산소가 투과됨을 의미한다.

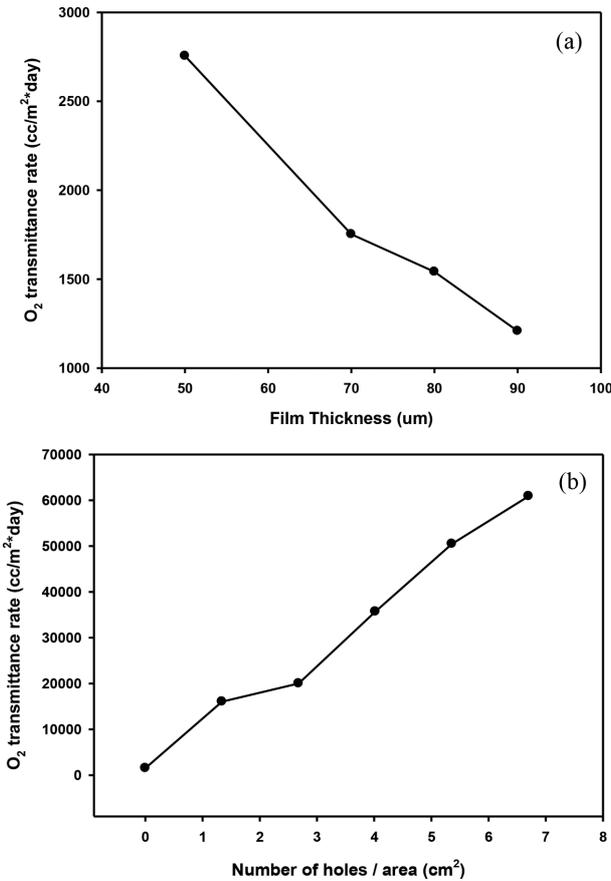


Figure 10. Oxygen transmittance of PP films: (a) PP film without laser ablation; (b) PP film with laser ablation having various number of holes (film thickness: 80 µm, laser power: 3 Watt).

결론

본 연구에서는 폴리프로필렌 용융 캐스팅 필름을 마이크로 초 UV 레이저 절제하여 천공 통기성 필름을 제조하고 필름의 두께 및 결정화도가 천공 형태에 미치는 영향과 이에 따른 산소 투과도 변화에 대하여 살펴본다 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 냉각 물의 온도에 의하여 결정의 크기와 결정화도가 조절된 폴리프로필렌 필름을 얻었으며, 이러한 결정구조에 의하여 필름의 광학적 물성이 달라짐을 확인하였다.
2. 레이저 파워 증가에 의하여 천공 직경이 증가되며 천공 사이의 간격 및 높이는 감소하는 형태 변형을 확인하였다. 이는 본 연구에서 사용한 나노 초 레이저가 필름의 열 이력에 영향을 미침에 기인한다.
3. 천공에 의한 형태 변형은 급랭에 의하여 만들어진 결정

의 크기가 작으며 결정화도가 낮은 필름 즉, 상대적으로 열 안정성이 낮은 투명한 필름에서 더 두드러짐을 확인하였다.

4. 같은 레이저 파워에서 열 전달 증가에 의하여 필름의 두께가 얇아질수록 천공 직경의 크기는 작아지며 열에 의한 형태 변형은 감소됨을 알았다.

5. 이러한 천공 직경의 크기 변화는 필름의 산소 투과도에 직접적인 영향을 미쳐 같은 조건에서 레이저 절제된 필름의 경우 결정화도가 낮은 필름이 결정화도가 높은 필름에 비하여 산소 투과도가 우수함을 알았다.

6. 필름의 산소 투과도는 필름의 두께와 함께 천공 홀의 개수에 의존하며 완전 천공 필름과 비교하여 상대적으로 낮은 통기성을 가짐을 알았다.

감사의 글: 본 연구는 2016년도 투자자연계형기술개발사업 “시간차 다분기 레이저 대면적 가공기술을 이용한 통기량 200,000cc 이상의 스마트 미세 패턴 다층 필름 개발” (10054907)에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. Ščetar, M. Kurek, and K. Galić, *Croatian J. Food Technol., Biotechnol. Nutr.*, **5**, 69 (2010).
2. M. Z. Islam, Y. S. Kim, and H. M. Kang, *Bio-Environ. Control*, **20**, 221 (2011).
3. V. Siracusa, *Int. J. Polym. Sci.*, **2012**, 11 (2012).
4. S. Mangaraj, T. K. Goswami, and P. V. Mahajan, *Food Eng. Rev.*, **1**, 133 (2009).
5. R. Eibl and D. Eibl, *Phytochem. Rev.*, **7**, 593 (2008).
6. M. K. Antoon, U.S. Patent 5,011,698 (1991).
7. Y. J. Ren and J. E. Ruckman, *IJCST*, **16**, 335 (2004).
8. C. Mueller, V. Topolkaev, D. Soerens, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 816 (2000).
9. M. K. Antoon, U.S. Patent 5,008,296 (1991).
10. G. A. Huppenthal, U.S. Patent 3,707,102 (1972).
11. G. A. Politis, U.S. Patent 13,566,726 (1971).
12. H. K. Choi, I. B. Sohn, Y. C. Noh, Y. J. Choi, and I. G. Chang, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **30**, 409 (2013).
13. M. D. Andriash, U.S. Patent 5,550,346 (1996).
14. M. G. R. Zobel, U.S. Patent 6,296,923 B1 (2001).
15. R. Srinivasan, B. Braren, and K. G. Casey, *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1581 (1990).
16. I. B. Sohn, Y. C. Noh, Y. S. Kim, D. K. Ko, and J. M. Lee, *J. Opt. Soc. Korea*, **12**, 38 (2008).
17. I. B. Sohn, Y. C. Noh, S. C. Choi, D. K. Ko, J. M. Lee, and Y. J. Choi, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4919 (2008).
18. N. Bityurin, B. S. Luk'yanchuk, M. H. Hong, and T. C. Chong, *Chem. Rev.*, **103**, 519 (2003).