

2축연신 PET의 내부구조와 전기적 절연강도 특성

Morphology and Dielectric Strength of Biaxially Drawn PET Film

박 정 후 \*  
박 상 길

부산수산대학

1. 서론  
 결정성고분자절연재료 PET의 전기적 및 기계적 특성은 필름 제조과정에서 행해지는 연신과 열처리과정에서의 결정화도의 변화에 의해 크게 변화한다[1, 2]. 이 PET의 제조공정에서는 먼저 압출온도(약 280°C)에서 급냉후 글라스전이온도부근(약 70-90°C)의 온도까지 재가열한 후 일반적으로 기계적 진행방향(MD)으로 인장한후 MD와 90° 방향(TD)으로 인장을 행하게 된다. 이과정에서 고분자필름은 배향도가 증가하고 강인성이 증가하게 된다. 그러나 연신시외온도 이상으로 가열하면 수축하게 되므로 150-230°C의 온도에서 열처리를 행하게 되며 이과정에서 고분자필름은 결정화도가 증가하고 많은 특성이 변화한다. 필자는 이 PET 필름의 내부구조와 절연강도 특성사이의 상관관계를 구명하기 위하여 시판되고 있는 PET, 미연신 PET 및 1축연신 PET 필름에 대한 연구결과를 보고한 바 있다[1, 3-5]. 본 보고에서는 압축용력하에서의 2축연신 PET의 절연강도 특성에 미치는 결정화도의 영향에 관한 연구의 일부로서 압축용력이 가해지지 않았을 경우의 PET의 절연강도와 결정화도 사이의 관계가 얻어졌으므로 보고한다.

2. 실험

(1) 시료  
 본 실험에서 사용한 시료는 순수한 미연신 PET를 85°C에서 MD 및 TD 방향으로 각각 연신비 3.3 및 3.9로 2축연신한 것으로 Toyobo Co. 외 호외에 의해 제작되었으며 필름의 연신비는 (1)식과 같이 표시된다. 2축연신 PET 시료의 열처리 하기전의 비중은 1.385 (g/cm<sup>3</sup>)이고, 두께는 17.2±0.1 (um)이다.

$$\text{연신비} = \frac{\text{연신후의 길이}}{\text{처음길이}} \quad (1)$$

시료의 결정화도를 변화시키기 위하여, 먼저 시료를 고정시킨후 최대편차 ±2°C의 고온 실리콘유중에서 열처리를 행하였다. 열처리온도(HT)는 100, 140, 180 및 220°C로 하였으며, 열처리시간은 1분과 60분 두종류로 하였다. 또 열처리후의 냉각과정에서 생기는 결정화도의 변화 및 절연강도 특성변화를 고찰하기 위하여 0°C의 물에 급냉과 2°C/min의 속도로 냉각하는 두종류의 냉각방법을 선택하였다. 이 보고에서는 각각 1분간 열처리하여 급냉 및 서냉한 시료를 각각 C-1S 및 C-1L 1시간동안 열처리하여 급냉 및 서냉한 시료를 각각 C-60S 및 C-60L로 표기하기로 한다. 열처리후 시료는 사염화탄소로 잠 씻은후 공기중에서 건조시켰다. 시료의 결정화도 β는 사염화탄소와 에탄올을 이용하여 부침법에 의해 시료의 비중을 측정후 다음 (2)식에 의해 결정하였다[2].

$$\beta = \frac{1-D_a(T)/D(T)}{1-D_a(T)/D_c(T)} \times 100 \quad (2)$$

여기서, D<sub>a</sub>(T), D(T) 및 D(T)는 각각 온도 T에서의 PET의 무정형부분, 결정부분 및 시료의 비중이다. PET의 무정형부분 및 결정부분에서의 비중은 각각 1.331 및 1.47 (g/cm<sup>3</sup>) [6]을 취하였다. 그림 1은 열처리 조건과 결정화도의 상관관계를 나타낸다. 이그림에서 참고로 A는 미연신시료, B는 1축연신시료에 대한

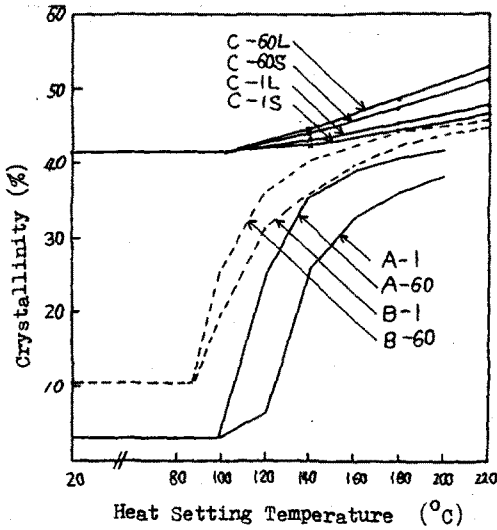
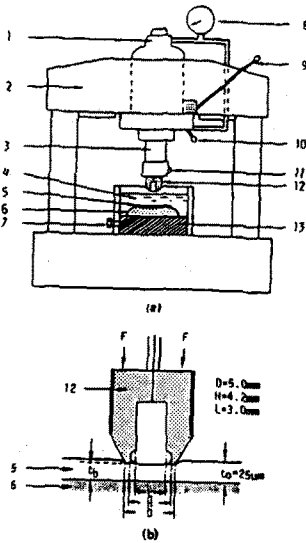


그림 1. 열처리 온도 - 결정화도의 관계



1. high pressure cell
2. framework
3. piston
4. transformer oil
5. sample
6. grounded plane electrode
7. earth terminal
8. pressure gauge
9. hand pump
10. change lever
11. dc source
12. molded plane electrode
13. electrode bed

그림 2. 실험장치의 구성

결과를 나타내며, C는 2축 연신시료에 대한 결과를 나타낸다. 또 1과 60은 1분 및 60분간 열처리 한 시료임을 나타내고 있다. 이 경우 A 및 B 시료와는 달리 C 시료는 열처리를 행하지 않았을 때의 결정화도가 41.3%로서 아주 높은 값을 나타내고 있는 것은 연신에 의해 유기된 결정화도의 증가로 보여진다 [7]. 또한 냉각과정에서 나타나는 결정화도의 변화는 미소함을 알 수 있다.

(2) 실험방법 압축용력하에서의 과 시료의

절연강도를 측정하기 위하여 유압프레스가 이용 되었으며 전극은 평판-평판구성을 가지고 있으며, 전체의 개략도는 그림 2와 같다. 과압축전극은 매질효과와 축로관통파괴를 방지하기 위하여 에폭시수지로 주형하여 사용하고, 매시료 측정 마다 새주형전극을 사용하였다. 또 과열처리 시료에 대하여 30회의 측정을 행하여 평균 절연강도와 다음 (3) 식으로 주어지는 측정절연강도의 변동계수  $\beta$  를 구하였다.

$$\beta = \frac{\left(\frac{1}{N} \sum (E_B - E_{av})^2\right)^{0.5}}{E_{av}} \quad (3)$$

여기서  $E_B$ 는 임의한개의 시료의 절연강도이며  $E_{av}$ 는 N 회 측정시의 평균값을 나타낸다. 그 외 상세한 실험방법은 앞의 보고 [1-4]와 동일 하므로 생략한다.

3. 실험결과 및 고찰

표 1은 2축 연신 PET 필름의 절연강도 및 변동 계수에 미치는 열처리 온도 (HT)와 결정화도의 영향을 나타내고 있다. 이표에서 얻을 수 있는 몇 가지 특성을 요약하면 다음과 같다.

(a) 과 CODE 에 대하여 절연강도의 값은 HT가 증가하면 처음은 증가하며 최대치를 나타낸 후 감소하는 경향을 가지며 최대절연강도를 나타내는 HT는 시료의 열처리시간 및 냉각시간이 길어질수록 낮은값으로 이동하는 경향을 갖는다.

(b) 과 CODE 에 대하여 변동 계수는 HT가 증가하면 감소하는 경향을 갖는다. (c) 과 CODE 에 대하여 결정화도는 HT가 증가하면 증가하여 열처리시간 및 냉각시간이 길면 증가량도 크다 (a) 과 CODE 에 대하여 시료 두께는 HT가 140°C 이상이 되면 증가하는 경향을 가진다. 이상의 요약에서 HT가 증가하면 결정화도 및 시료의 두께가 증가하지만

표 1. 2축연신 PET 의 접연강도 및 변동 계수에 미치는 열처리온도 및 결정화도의 영향

Code	Heat-set temp.	Average dielec. strength	Coef. of variation	Crystal-linity	Sample thick.
	HT(°C)	Eav(MV/cm)	$\phi$ (%)	$\beta$ (%)	( $\mu$ m)
C-1S	20	7.6	2.5	41.3	17.2
	100	7.3	3.1	41.3	17.2
	140	8.2	2.3	42.0	17.3
	180	7.5	2.3	43.0	17.6
	220	7.4	2.1	46.0	18.0
C-1L	100	8.2	3.1	41.5	17.2
	140	8.6	2.7	42.5	17.3
	180	7.6	2.9	44.2	17.8
	220	6.7	2.3	47.2	18.4
C-60S	100	7.2	4.2	41.5	17.2
	140	7.8	4.1	43.6	17.5
	180	7.0	2.7	47.0	18.1
	220	6.8	3.0	51.0	18.4
C-60L	100	8.0	3.1	41.5	17.2
	140	7.7	3.1	44.5	17.5
	180	7.4	2.1	48.3	18.2
	220	7.2	2.2	53.0	18.4

접연강도가 저하하는 이유는 열처리과정에서의 2축연신시료의 재결정화(후화현상)와 관계가 있는 것으로 생각된다. 즉 결정성 고분자의 결정 및 비결정부분의 형성은 분자의 형상(conformation)에 기초를 두고 있는 것으로 PET 내에는 이성체로 트랜스(trans)와 고-쉬(gauche) 구조가 존재하며 회전에 의해 가역변형될 수 있는 성질을 가지고 있다. 이 경우 트랜스 이성체는 결정영역과 비결정영역에 모두 존재할 수 있으나 고-쉬 이성체는 비결정영역에만 존재할 수 있다[7]. 한편 2축연신에 의해 유기된 결정의 형태는 열역학적인 면으로 보아서 최적의 안정상태를 가지기 어려우므로 충분한 열적에너지는 없으면 보다 두꺼운 결정으로 재결정화(후화)한다. 이 재결정화시의 핵으로는 2축연신에 의해 유기된 미결정으로 형성되므로, 그림 1에서 압수 있는 바와 같이 미연신 및 1축연신시료의 20°C에서의 결정화도가 각각 3% 및 10% 정도이고 2축연신시료가 41% 정도 아래로 미연신 및 1축연신시료에 비해 약 4배 이상 재결정화 가능한 핵이 존재한다고 볼 수 있다. 이 재결정시에 결정화에 참여하는 트랜스 구조 근방의 고-쉬구조는 충분한 열적에너지가 주어질

수 있으므로 열이성화에 의해 트랜스 구조로 바뀌어져 전체의 결정화도의 증가를 초래한다고 보아진다[7]. 후화현상을 일으키는 결정에서는 당연히 그 표면적은 감소하고 결정의 두께는 증가한다. 이 표면적의 감소는 공소공소에서 일어나고 거시적으로 보아 시료전체의 두께는 증가하나 굴곡이 심한형으로 되므로 결정화 및 두께의 증가는 초래되지만 접연강도는 저하한다고 생각된다.

참고 문헌

[1] C.H.Park et.al. IEEE, EI-18, 380-389(1983)  
 [2] V.G.Gupta, J. Polym. Sci. 26, 1865-1876 (1981)  
 [3] C.H.Park et.al. IEEE, EI-17, 234-240(1980)  
 [4] C.H.Park et.al. IEEE, EI-18, 380-389(1983)  
 [5] C.H.Park, National Convention on High Voltage, Busan(1984)  
 [6] W.H.Cobb et.al. J. Appl. Polym. Sci., 9, 2661-2680 (1965)  
 [7] C.J. Heffelfinger et. al. J. Appl. polym. Sci. 9, 2661-2680 (1965)