

1축연신 PET 의 절연강도특성에 미치는
열처리 및 기계적응력의 영향
Effect of Heat Treatment and Mechanical Stresses on
the Dielectric Strength of Uniaxially drawn PET film

박 경 후

부산수산대학

1. 시료 결정성고분자절연재료의 물성은 고분자필름제조과정중에서 행해지는 연신과 결정화도의 변화에 의해 크게 변화한다. 절연재료로서뿐만 아니라 테이프 및 사진필름의 기재재료로서 잘 알려져 있는 PET 필름은 상온에서 완전히 무정형 상태로 제작할 수 있으며 또 글라스전이온도 이상에서 적당한 열처리에 의해 결정화도를 여러가지로 변화시킬 수 있으므로, 그 구조변화와 여러물성사이의 관계를 규명하는데 이상적인 고분자이다. 필자는 PET 의 네부구조의 변화와 절연강도특성과의 상관관계를 규명하기 위하여 이미 시판되고 있는 PET 와 무정형 PET 필름에 관한 연구결과를 보고한바 있다.[1-4] 본 연구에서는 1축연신 PET 필름을 시료로 하여 상온에서 직류절연강도특성에 미치는 결정화도 및 외부압력의 효과에 대하여 고찰 하였다.

2. 실험

(1) 시료 본실험에서 사용한 시료는 순수한 미연신 PET 를 85°C 에서 기계적 진행방향(MD) 으로 1.3축연신(연신비: 3.3) 한것으로 Toyobo Co. 의 호외에 의해 다량 제작되었으며, 필름의 연신비는 다음(1)식으로 표시된다.

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

이 PET 시료의 비중은 약 1.34 (g/cm³) 이고, 두께는 25 ± 1 (μm) 이다. 일반적으로 필름 제조시의 연신비는 약 3.5까지이고 섬유제조시는 3.5이상이므로 본실험에서는 3.3으로 하였다. 한편 1축연신시료의 결정화도를 변화시키기 위해 먼저 시료를 고정시킨후 최대편

차 ± 2°C 의 고온실리콘유조중에서 열처리를 행하였다. 열처리 온도는 100, 140, 180, 200, 220°C 이며 열처리 시간은 1분과 60분의 2종류로 하였다. 열처리후 시료는 사염화탄소로 씻은후 공기중에서 건조시켰다. 시료의 결정화도 β는 시료의 비중을 측정후 다음 (2)식에 의해 결정하였다.

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

여기서, D_u(T), D_c(T) 및 D(T) 는 각각 온도 T 에서의 PET 의 무정형부분, 결정부분 및 시료의 비중이다. 시료의 비중은 사염화탄소와 에탄올을 사용하여 부침법에 의해 구했으며, 무정형

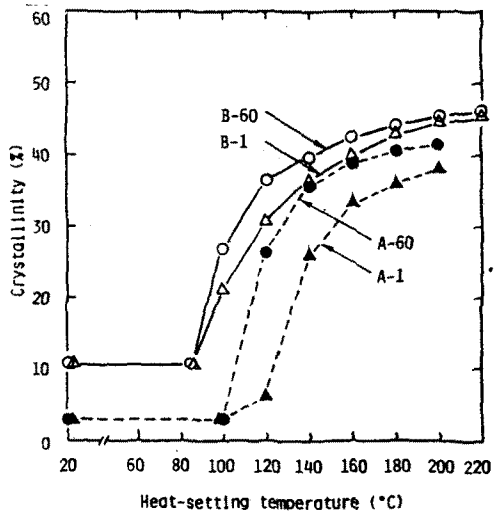


그림 1 열처리 온도와 결정화도의 관계

부분 및 결정부분에서의 비중은 각각 1.331 및 1.47 (g/cm³)[5]을 취하였다. 그림 1은 열처리 온도와 결정화도의 상관관계를 나타낸다. 이 그림에서 A는 참고로 미연신시료에 대한 결과를 나타내며, B는 1축연신시료에 대한 결과를 나타낸다. 또 1과 60은 1분과 60분간 각각 열처리를 행하였을 경우의 결과를 나타낸다.

(2) 실험방법 압축용력하에서 시료의 접연강도를 측정하기 위해서 유압프레스를 이용하였으며 전극은 평판-평판배치로서 고압축전극은 에폭시 주형하여 매축정마다 새로운 것을 사용하였다. 압축장치 및 전극구조의 상세도는 앞의 보고 [3]에서 보고한 바 있으므로 여기서는 생략한다. 또 PBT의 전류접연강도는 정극성접연강도가 부극성경우보다 낮으므로 정극성전극원을 사용하였다 [2]. 인가전압의 증가속도는 3KV/sec로 하였으며 접연파괴할때까지 인가하여 다음 (3)식에 의하여 접연강도를 구하였다.

$$E_b = \frac{V_b}{t_b} \quad (3)$$

여기서 E_b 는 접연강도이며 V_b 는 접연파괴전압, t_b 는 압축용력하에서 전압을 가할 순간에 측정된 시료의 두께를 나타낸다. 접연강도값은 최저 7개의 시료에 대한 평균치로 정하였다.

특히 과 열처리 시료에 대하여, 0.5 MPa 하에서 30회의 측정을 행하여 이곳에서 (4)식으로 주어지는 변동계수 ϕ 를 구하였다.

$$\phi = \frac{\left[\frac{1}{N} \sum (E_b - E_a)^2 \right]^{0.5}}{E_a} \quad (4)$$

여기서 E_a 는 임의의 한개의 시료의 접연강도이며 E_{av} 는 N회 측정시의 평균값을 나타낸다.

3. 실험결과 및 고찰

(1) 기계적용력을 가하지 않았을 경우의 특성

표 1은 1축연신 PBT 필름의 접연강도 및 변동계수에 미치는 열처리 온도와 결정화도의 효과를 나타내고 있다. 이 표에서 1분간 (B-1) 및 60분간 (B-60) 열처리 한 시료는 모두 결정화도가 증가하면 시료의 평균접연강도값이 증가함을

알 수 있다. 이와 같이 시료의 결정화도가 증가하면 접연강도가 증가하는 주된 이유는 다음

표 1. 시료의 접연강도 및 변동계수에 미치는 열처리 온도와 결정화도의 효과

Code	Heat-set time (min)	Heat-set temp. HT(°C)	Average dielec. strength E_{av} (MV/cm)	Coef. of Variation ϕ (%)	Crystallinity β (%)	No. of tests
B-1	1	20	6.5	2.8	10.5	30
		100	7.0	3.1	21.0	30
		140	7.2	2.7	36.0	30
		180	7.5	2.6	43.0	30
		200	7.7	2.6	44.5	30
B-60	60	220	7.9	3.5	45.0	30
		100	7.3	3.4	27.0	30
		140	7.4	3.1	40.0	30
		180	7.7	3.0	44.0	30
		200	7.9	4.7	45.5	30
		220	8.1	4.1	46.0	30

2가지로 생각할 수 있다. 첫째는 시료내의 결정영역에서는 무정형 영역에 비하여 비중이 높고, 많은 구조적 결함을 내포함으로써, 캐리어의 평균 자유행로가 무정형영역에서보다 짧게 된다. 그러므로, 결정화도가 증가할수록 접연강도 E_b 는 다음 이론식(6)에 의해 증가하게 된다.

$$E_b = (2Jh\nu)^{0.5} / q \cdot \lambda \quad (5)$$

여기서 ν 는 시료의 격자나 고분자 구조의 이온화에너지이며, h 는 플랑크상수, ν 는 격자의 진동주파수, q 는 전하이다. 두번째의 이유는 시료의 결정화도가 증가하면 캐리어의 수나 이동도가 감소하며, 또 결정과 비결정의 경계영역에 캐리어가 쉽게 포획되므로 [7] 결국 E_b 가 증가할 것으로 생각된다.

(2) 기계적용력을 가하였을 경우의 특성 그림 2와 3은 각각 1분간(B-1) 및 60분간(B-60)

열처리 한 시료의 압축용력하에서의 접연강도 특성을 나타낸다. 이들의 결과를 미연신시료에 대한 결과 (3)와 비교하여 그 특징을 요약하면 다음과 같다.

(a) 일반적으로 압축용력을 증가시킬 경우 접연강도는 증가하여, 최대값에 달한후 감소하며

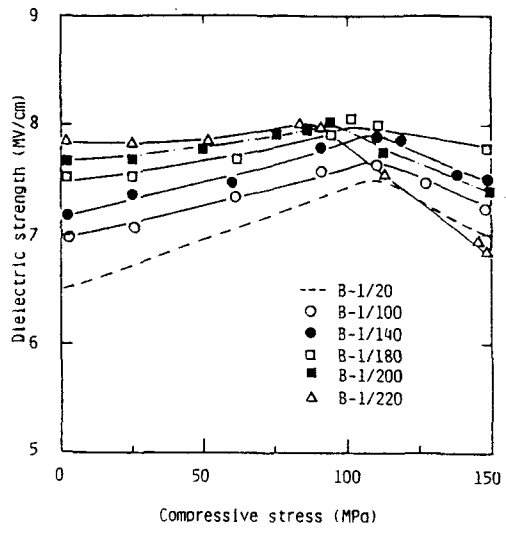


그림 2. B-1 의 압축응력-절연강도 특성

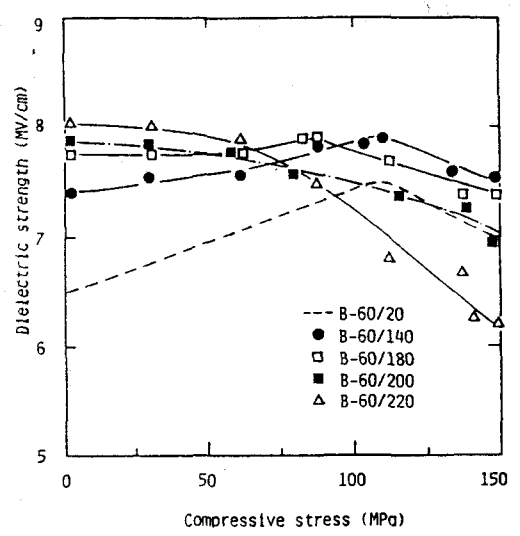


그림 3. B-60 의 압축응력-절연강도 특성

압축응력을 인가후 최대절연강도값에 달하기까지의 절연강도의 증가비율은 1축연신시료의 쪽이 미연신시료보다 낮다. 특히 1축연신 시료를 200°C 및 220°C 에서 60분간 열처리된 한 경우에는 압축응력이 증가하면 절연강도는 감소한다. (b) 1축연신 시료의 경우, 압축응력하에서 최대절연강도를 나타내는 압축응력의 값은 검정확도 및 시료의 열처리 시간이 증가할수록 감소한다.

이와같은 1축연신시료의 절연강도 특성은 시료의 형태학적 및 기계적 특성에서 다음과 같이 생각할 수 있다. 1축연신시료를 1분간 저온에서 열처리를 행한 경우에는 시료내에 미결정이 성장하며 이와같은 미결정은 색상고분자내에 가교를 행한것과 같은 역할을 한다. 그러나 고온에서 장시간 열처리를 행하여 검정확도가 더욱 증가하면 무정형 고분자의 영역이나 고분자쇄의 이동도가 감소하므로 최성을 나타내게 된다. 압축응력하에서의 1축연신고분자의 약점은 연선에 의하여 형성된 섬유상 검정구조사이의 경계 영역이 된다. 이영역에서는 라멜라외 끝부분이나, 몇개의 결합분자(tie molecule)로 형성되어 있으며, 검정확도가 증가하면 결합분자중의 몇개는 긴장결합분자(taut tie molecule)로 된다. 일반적으로 고분자쇄의 세그먼트사이의 기계적응력의 분포는 극히 불균일하여 특히 긴장

결합분자는 가장 큰 응력을 받게 된다(8). 그러므로 압축응력을 증가하면, 긴장결합분자가 먼저 파단되어 연쇄적으로 파단이 확대되며 미세한 크레이지가 발생한다. 이와같이 고온 장시간 열처리한 시료가 절연강도 특성이 저하하는 이유는 압축응력하에서의 크레이지 발생때문인 것으로 생각된다.

4. 결론

- (1) 시료의 검정확도가 증가하면, 시료의 절연강도가 증가한다.
- (2) 1축연신재료의 현저한 기계적 특성의 이방성 때문에 장시간 고온에서 열처리한 시료는 압축응력하의 절연강도 특성이 저하한다.

참고 문헌

- [1] C.H.Park et.al.IEEE EI-17 234-240(1982)
- [2] C.H.Park et.al.IEEE EI-17 546-553(1982)
- [3] C.H.Park et.al.IEEE EI-18 380-389(1983)
- [4] M.Hara and C.H.Park et.al. 4th Inter. Sympo. on High Voltage Eng. Paper NO.23.04 (1983)
- [5] W.H.Cobb.et.al. J.Polym. Sci. 10 275-290 (1953)
- [6] S.Whitehead, "Dielectric Breakdown of Solid" Clarendon Press, Ch.2 (1951)
- [7] Y.Inuishi, IEEE, EI-17 488-492.(1982)
- [8] K.J.Friedland et.al. J.Polym. Sci., Poly. Sympo 58 185-194 (1977)