

Polyethylene Terephthalate(PET) 필름의 열처리에 의한 유전완화현상

왕종배, 김귀열, 김재환 이준웅
 광운대학원 석사과정, 박사과정, 광운대학 이공학부 교수

(Dielectric Dispersion Phenomena due to Thermal Treatment of Polyethylene Terephthalate)

J. B. Wang, G. Y. Kim, J. H. Kim, J. U. Lee

Dep. of Elect. Engin. Kwang Woon Gradu. Dep. of elect. Engin. Kwang Woon Univ.

I. 서론

고분자 유전체는 그 전기적, 기계적 및 화학적 성질이 우수하다는 것 이미 잘 알려져 있는데서 벗어나, 지난 수년간에 걸쳐 전기산업에서 고분자의 이용은 괄목할 만한 증진을 해오고 있다. 일반적으로, 고분자 물질은 결정질과 비결정질로 구성되어 있는데 열처리 따라서는 이들 고분자 물질의 중합도와 조직상상은 대단히 많이 변화하는 것으로 알려져 있으며 또한 이들의 변화로 인해 물질의 전기적, 기계적 특성도 매우 달라지게 된다.

본 연구에서는 결정성 고분자의 전기적 특성이 미세구조의 변화에 따라 어떻게 변하는가를 알아보기 위하여 전기적, 기계적 성질이 우수하고, 탁월한 열적 안정성과 내습수성을 지닌 Polyethylene terephthalate (이하 PET 라함) 필름에 관하여 유전완화 현상의 수단으로, 노화되는 물리적 성질을 규명하고자 노력 하였다. 일반적으로, PET 필름은 유리전이온도인 Tg 이상에서 적당한 열처리 및 연신을 하여 그 결정화도 및 배향도의 변화를 유발시킬 수 있다고 알려져 있으므로, 본 연구에서는 두께 500[μ m]의 이축 연신된 PET 필름을 온도 200[$^{\circ}$ C]에서 1일, 5일, 10일 동안 열처리 하여 서냉 및 급냉으로 조직상상의 변화를 유발시켜 전기적 유전특성을 조사 연구한 결과를 소개하고자 한다.

이 시료는 Polyethylene glycol 과 Terephthalic acid 의 축·중합 반응으로 생성된 열가소성 수지이며 이것을 종횡 방향으로 이축 연신하여 필름으로 가공한 상품명 "Luminol" (일.PANAC사) Polyester 필름인데 이 시료의 단량체는 그림 1 과 같다.

시료를 열처리 하기 위해, PET 필름을 7 x 8 [cm] 의 크기로 제단, Silicon 유 속에 침전시켜 Oven의 온도를 200[$^{\circ}$ C]로 Setting 한후 각각 1일, 5일, 10일 동안 열처리 시킨후 대기중에서 서냉 및 액체 질소중에서 급냉한 6종류의 시편으로 선정 하였다.

2-2. 측정 장치

본 실험에서 사용된 실험장치는 ANDO 제로서, Oscillator; WBG-9 형, Null Detector; BDA-9 형, Dielectric Loss Measuring Device; Tr-10C 형, Oven; T-9형 으로 구성되어 있다.

전극은 알루미늄 foil 을 이용하여 주전극 직경 19[mm], guard 전극과의 간격 1[mm] 로 제작, 외세민을 발라 시료 양편에 부착한 샌드위치형으로 만들어 표준전극 사이에 삽입한후 온도 범위 20 - 160[$^{\circ}$ C], 주파수 범위 30[Hz] - 1[MHz] 사이에서 유전율과 유전손실을 각각 측정 하였다. 측정 장치의 Block-diagram 은 그림 2 와 같다.

2. 사용 시편 및 측정 장치

2-1. 시편의 준비

본 실험에서 사용된 시료는 두께 500[μ m]인 Polyethylene terephthalate (PET) 필름인데

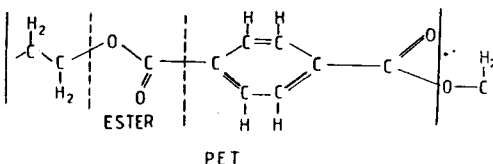


그림 1. PET 의 단위 구조

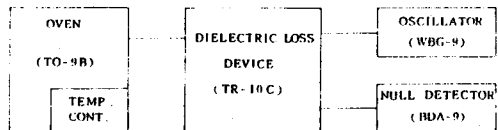


그림 2. 측정 장치의 Block - diagram

3. 결과

3-1. 주파수의존성

그림 3은 열처리 하지 않은 PET 필름의 주파수 변화에 대한 유전율(ϵ') 및 유전손실($\tan \delta$)의 값을, 온도를 파라미터로 하여 측정된 결과를 도시한 것으로 이마 발표된 연구결과와 유사하다. 먼저, 그림 3의 ϵ' -f 곡선에서 주파수가 증가할수록 ϵ' 값은 4.3에서 3.5로 서서히 감소하면서 유전분산이 나타나는 것이 확실하며, 열처리 시간이 길어질수록 같은 경향을 나타내고 있다.

다음에, 같은 그림에서 $\tan \delta$ -f 곡선의 유전흡수는 약 80 [°C]를 경계로 하여 80 [°C] 이하의 $\tan \delta$ 값은 주파수에 따라 증가 하지만 80 [°C] 이상에서는 주파수에 따라 감소 하다가 10 [kHz] 부터는 80 [°C] 이하의 $\tan \delta$ 값과 같이 증가되며, 또한 열처리 시간이 길어지면 $\tan \delta$ 값은 감소하고 같은 열처리 시간에서는 서냉시료가 급냉시료보다 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다.

3-2. 온도의존성

그림 4는 열처리 하지 않은 PET 필름의 온도변화에 대한 유전율 및 유전손실의 값을, 주파수를 파라미터로 하여 측정된 결과를

도시한 것이며, 그림 5는 열처리 시간에 따라 온도 변화에 대한 유전율 및 유전손실의 값을 측정하는 것으로, 열처리 시간이 길어질수록 유전손실은 감소하고 곡선의 기울기는 완만해지며 peak가 나타나는 온도는 고온측으로 이동함을 알 수 있다. 또한 이 그림에서 열처리 시 냉각시료와 급냉시료를 비교하면 같은 시간에서 서냉시료의 $\tan \delta$ 의 감소폭은 같은 시간에서 서냉시료보다 더 감소하는 경향을 보이고 있다.

일반적으로, 유전 흡수가 나타나는 온도는 결정도에 따라 고온측으로 이동하는데, 그림 4에서 보면, 약 100 [°C]에서 나타나는 α -피크(이하 α -피크라함)는 비정질 부분운동에 기인하여 "에스텔기" 또는 "OH" 극성기의 기어로 나타나는 것으로 사료된다. 이 주파수 30 [Hz] 일때 85 [°C]에서 나타나는 주파수 증가에 따라 고온측으로 이동하여 1 [MHz] 일때는 126 [°C] 부근에서 나타남을 확인하였다. 그리고 저온측에서 고온측으로 α -피크가 이동할때 나타나는 유전손실의 기울기는, 주파수 증가에 따라 둔화되는데, 이 피크가 나타난 후 1 [kHz] - 3 [kHz]의 주파수 범위에서는 온도 증가에 따라 140 [°C] 까지 저하하다가 다시 증가됨을 알 수 있었고 10 [kHz] 주파수 이상에서는 온도의 증가에 따라 감소함을 확인 하였다.

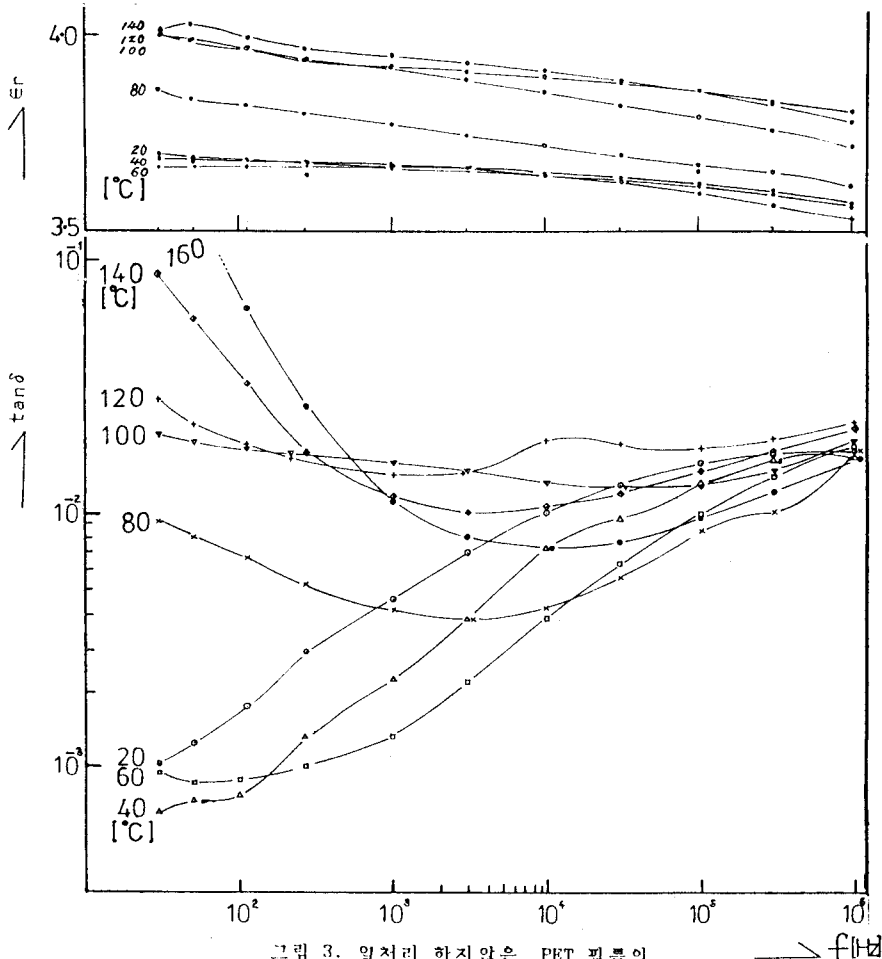


그림 3. 열처리 하지 않은 PET 필름의 유전율 및 유전손실의 주파수 의존성

4. 결 론

두께 500[μ m]의 PET 필름 (상품명 Luminol)을 1 - 10일 동안 열처리하여 서냉 및 급냉한 시료로부터 유전완화 현상을 관찰한 결과,

1) 유전율은 열처리 시간이 길어짐에 따라 유전분산의 진폭은 감소하며, 급냉시킨 시료의 유전율은 서냉시료의 그것보다 적어진다.

2) 100 [$^{\circ}$ C] 부근에서 나타나는 피크는 비정질내의 "에스텔기" 또는 "OH" 극성기의 기여로 나타나는 것으로 사료된다.

3) 실험에서 찾은 α -피크의 온도분포는 85-135 [$^{\circ}$ C]의 범위로 주파수 증가에 따라 피크점의 위치가 고온측으로 이동함을 확인하였다.

4) 유전손에 기여하는 활성화 에너지는 열처리 시간이 길어짐에 따라 점점 커짐을 확인하였다.

References and Notes

1. N.G.McCrum, B.E.Read, G.Williams; "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids"; John Wiley-Sons(1967)
2. W.Reddish; Trans Faraday Soc, Vol.46, p.459(1950)
3. K.H.Illers and Breuer; J.Colloid Sci, 18.1(1963)
4. K.Yahagi; IEEE Trans, Vol.EI-15, p.241-250(1980)
5. J.F.Morel et al; IEEE Trans.Elect. Insnul, Vol.EI-15, No.4, p.335-339(1980)
6. K.Nakagawa and Y.Ishida; J.Poly.Sci-Poly.Phys.Ed, Vol.11(1973)

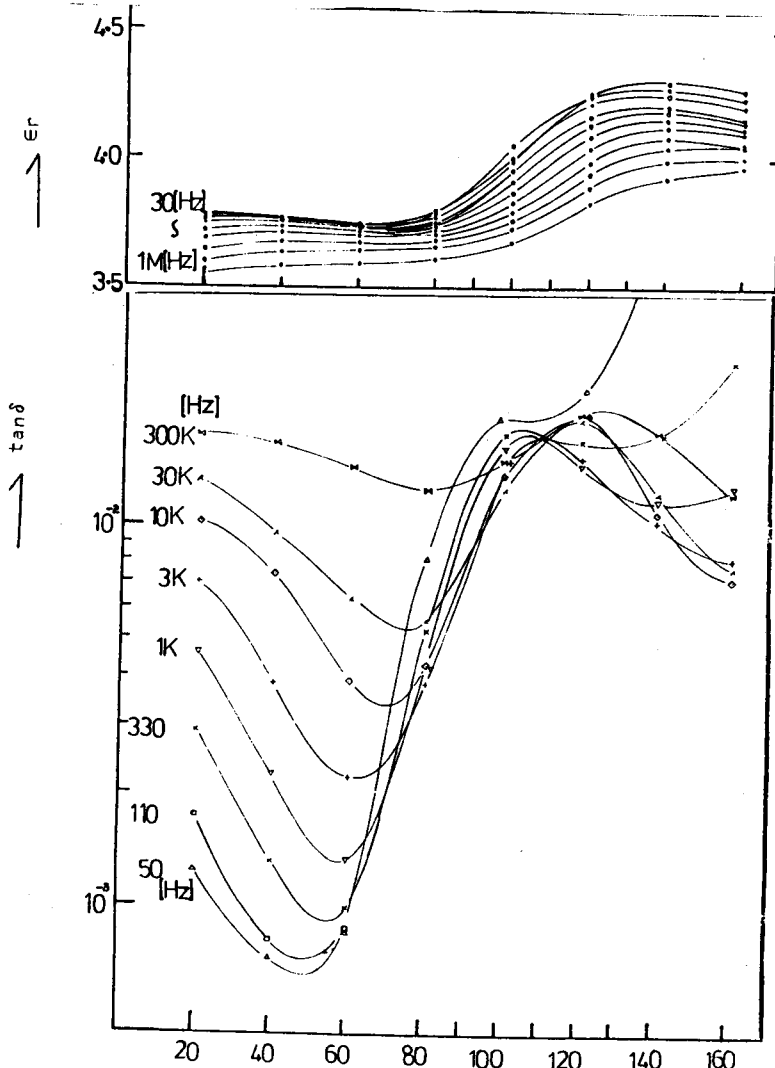


그림 4. 열처리 하지 않은 PET 필름의 유전율 및 유전손실의 온도 의존성

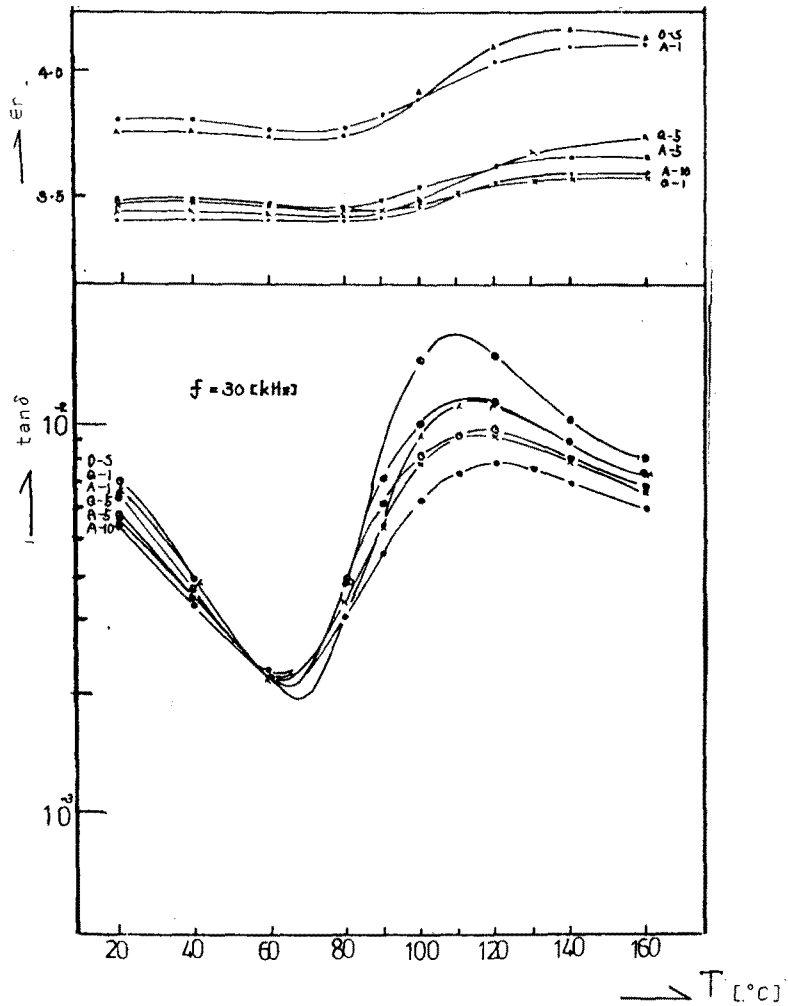


그림 5. 열처리 시간과 방법에 따른 유전율과 유전손실의 온도의 온도 의존성 비교

* 주, 그림 5에서 시료의 구분은 다음과 같다.

- O - S: 열처리 하지않은 시료
- A - 1: 200[°C]에서 1 일 동안 열처리후 대기중에 서냉시킨 시료
- A - 5: 200[°C]에서 5 일 동안 열처리후 대기중에 서냉시킨 시료
- A - 10: 200[°C]에서 10일 동안 열처리후 대기중에 서냉시킨 시료
- O - 1: 200[°C]에서 1 일 동안 열처리후 액체질소로 급냉시킨 시료
- O - 5: 200[°C]에서 5 일 동안 열처리후 액체질소로 급냉시킨 시료