

무배향 PET 필름의 연신에 따른 열자극전류의 변화

A Variation of Thermally Stimulated Current due to Elongation in Unoriented Polyethylene Terephthalate Film

김 재환* · 권 병휘** · 김 경환** · 박 창옥**

Jae-Hwan Kim · Byung-Hwi Kwon · Kyung-Hwan Kim · Chang-Ohk Park

요 약

무배향 비인선 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 수중에서 일축연신 시킨후 연신된 시료의 열자극전류를 측정하여 검토 고찰하였다.

연신에 따른 측정결과 결정화도가 대체로 증가하는 경향이 있으나 연신비150(%) 부근에서는 반대로 결정화도가 감소함을 알수가 있었는데, 이는 초기인장에 따른 일시적 분자배향의 불안정한 형태로 인한 자유체적의 증가와 더불어 배위 엔트로피가 증가 하기 때문이라고 생각되며, 인장된 시료의 밀도측정 및 적외선 스펙트럼분석적으로 부터 확인하였다.

그리고 인장비의 변화에 따른 열자극전류의 피크를 105(°C) 부근에서 얻었으며 인장비에 따른 열자극전류의 활성화 에너지를 구한결과 150(%)에서 가장 큰 값을 얻었다.

ABSTRACT

In order to study the property of polymeric materials, thermally stimulated current of specimen was measured and investigated when unoriented polyethylene terephthalate films were uniaxially drawn in proper temperature. When unoriented PET films are uniaxially drawn, in general the degree of crystallization by stretching is increased. But, in this study, it was decreased in approximation of draw ratio=150(%), for it has been considered that free volume and configurational entropy were large increased by unstable structure of temporary molecu-

* 광운대학교 전기공학과

** 홍익공업전문대학 전기과

lar orientation in initial draw. And these phenomena on the crystallization were identified from density measurement and infrared spectrum analysis. And TSC α -peak by variation of the draw ratio was nearly obtained at 105(°C). Large activation energy on each drawn films was obtained at draw ratio=150(%), too.

2. 실험

2-1. 사용시료

PET 필름은 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 축중합체인 쇠상구조의 열가소성 폴리에스테르 필름의 상품명으로 스카이롤(Skyrol : 국산), 마일라(Mylar : 미국), 루미놀(Lumirror : 일본) 등이 있으며 이 필름은 핀홀(pin hole)이 적은 박막제조가 가능하며 기계적강도와 열적특성이 좋고 흡수성이 적어서 전기 절연성이 우수하여 콘텐서용 유전재료, 회전기 코일절연 및 녹음 테이프의 베이스필름으로 그 용도가 다양하다. 본 연구에서는 실험을 위해 주문 생산된 두께 50(μ m)의 미연신 부정형 PET 필름(선경화학)을 사용하였으며 미연신필름의 인장을 위하여 자체제작한 자동인장기(그림1)를 사용하여 80

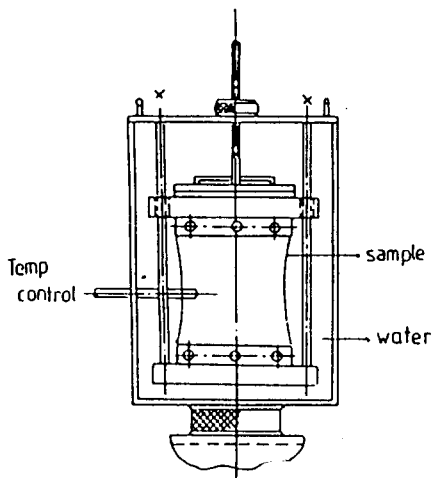


그림 1. 시료의 연신장치

Fig. 1. The drawing apparatus.

(°C)의 수중에서 연신속도 5(mm/min)로 고정하여 연신비에 따라 일축연신하여 12(°C)의 물속에서 급냉시킨후 40(°C)의 항온조에서 하루동안 건조시켰다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 열자극전류 측정

실험에 사용된 열자극전류 측정장치는 항온조 및 온도 조절장치(일본(TOYOSEIKI), 미소전류계(미국 KEITHLEY602) 및 기록계(영국 JJ LLOYD 사 CR503)이며 불력 선도는 그림 2와 같다. 측정방법은 연신 후 건조시킨 시편을 전극직경 20(mm)로 양면에 실버페이스트를 도포하여 항온조에 고정후 1 \times 10⁻²(Torr)까지 진공시키고 상온에서 형성온도(T_i) 80(°C)까지 승온후 형성시간(t_i) 10(min)동안 형성전압(V_i)을 인가한 상태로 상온까지 급냉시켜서 형성전압을 제거한 후 양전극을 단락하여 승온속도 5(°C/min)로 온도를 올리면서 열자극 전류값을 미소전류계와 기록계로 측정하였다.

2-2-2. 밀도측정

시편의 밀도측정은 사염화탄소와 n-헵탄 혼합물의 밀도구배관을 이용하여 측정하였다.

2-2-3. 적외선 흡수스펙트럼

사용시료의 적외선 흡수스펙트럼은 적외선 분광기 (INFRARED SPECTROPHOTO METER : PERKIN ELMER 1330)을 사용하여 측정하였다.

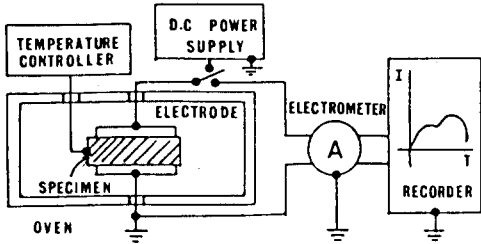


그림 2. 열자극전류 실험장치의 블럭선도
Fig. 2. Block diagram of TSC apparatus.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 실험결과

그림3의 a, b는 인신비에 따라 측정온도 40 ~ 130(°C), 형성전계 1(MV/m)에서 측정한 열자극전류를 나타내고 있다. 150(%)의 인신에서 가장 큰 전류값을 얻었으며, 인신비가 증가할수록 열자극전류의 피크값이 감소함을 알

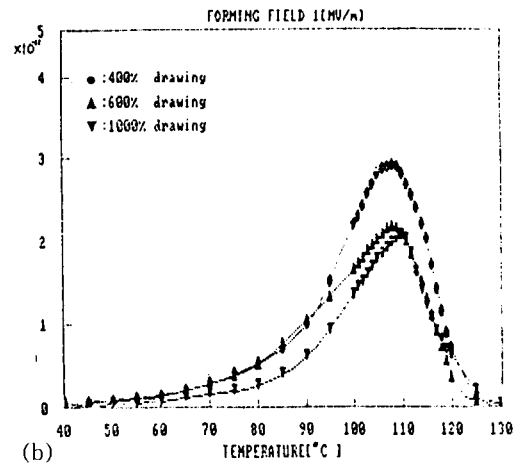
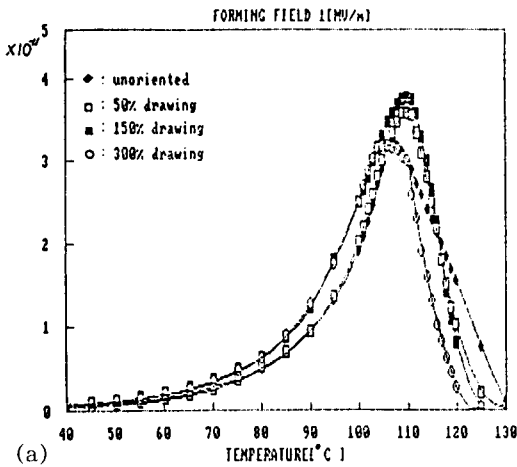


그림 3. 인장비에 따른 열자극전류의 온도의존성 (E=1(MV/m))

Fig. 3. Temperature dependence of TSC due to variation of draw ratio (E=1(MV/m)).

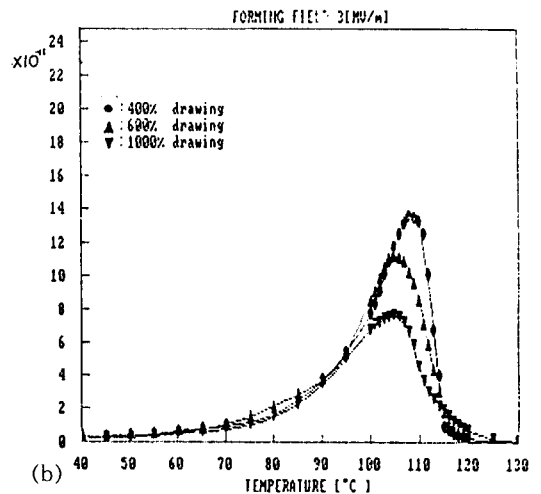
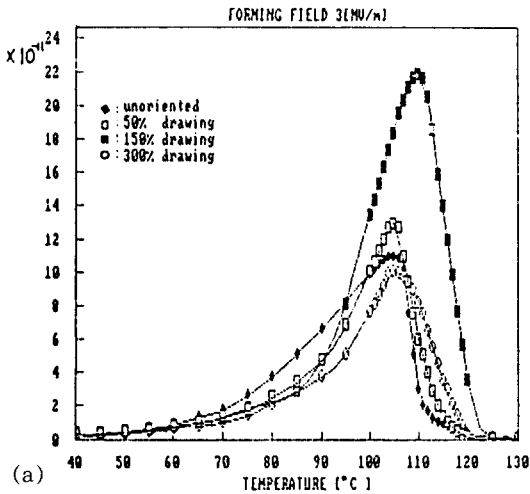


그림 4. 인장비에 따른 열자극전류의 온도의존성 (E=3(MV/m))

Fig. 4. Temperature dependence of TSC due to variation of draw ratio (E=3(MV/m)).

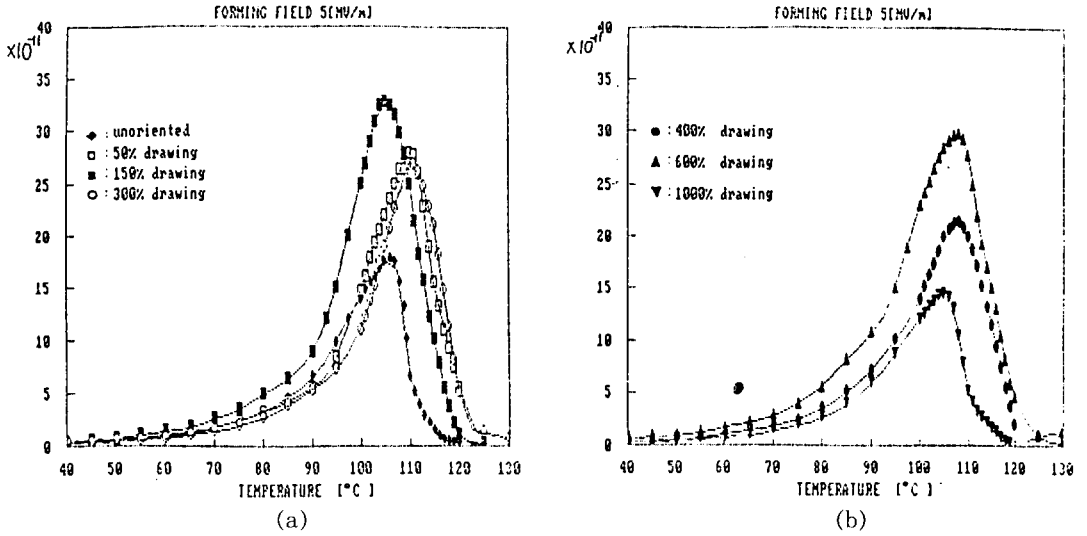


그림 5. 인장비에 따른 열자극전류의 온도의존성 ($E=5(MV/m)$)

Fig. 5. Temperature dependence of TSC due to variation of draw ratio ($E=5(MV/m)$).

수 있다.

그림 4의 a, b와 그림 5의 a, b도 그림 3과 마찬가지로 형성전계 3(MV/m), 5(MV/m)에서 측정된 열자극전류 결과이다. 연신비 증가에 따라 열자극전류의 값이 증가하다가 150(%)를 중심으로 감소하고 있음을 나타내고 있다.

3-2. 고 찰

3-2-1. 연신에 의한 물리적성질의 변화

일반적으로 고분자를 연신에 의해서 배향시키면 흩어져 있는 분자쇄의 배열로 인하여 결정화도가 높아지는데 연신비에 의해 차이가 생긴다.²⁾ 본 연구에서는 측정시료의 배향의 변화를 파악 하기위하여 그림 6과 같은 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하여 이 중에서 배향과 밀접한 관계가 있는 C-Ostretching Band인 $973(cm^{-1})$ 에서 연신된 시료들에 대한 적외선 흡수값을 얻었다.

부정형 PET 피름은 적외선 스펙트럼 연구를

통해서 한정된 양의 TRANS-GAUCHE 구조 (약13(%)의 TRANS 구조와 87(%)의 GAUCHE 구조. 그림7)를 갖고 있다고 알려져 있다.^{3~5)}

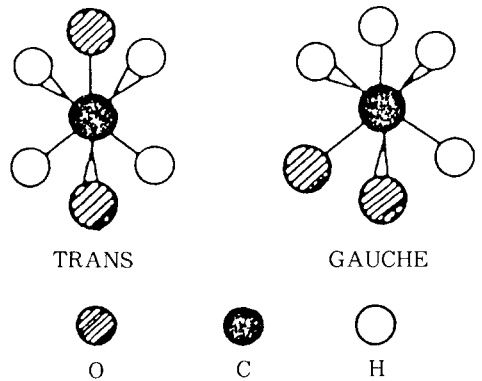


그림 6. 무배향 PET 필름의 적외선 흡수 스펙트럼
Fig. 6. Infrared absorption spectrum of un-oriented PET film.

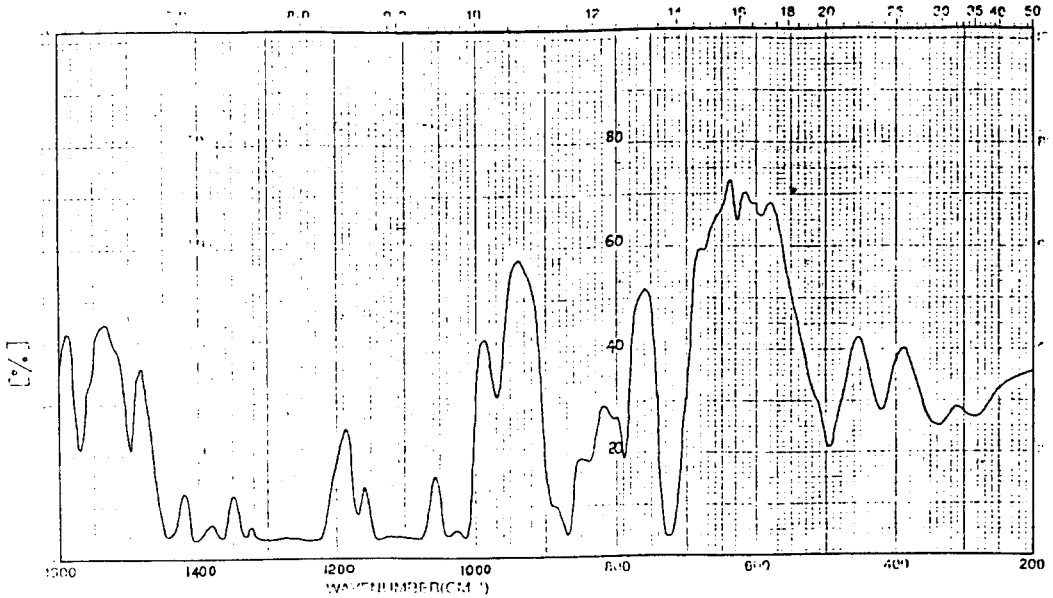


그림 7. TRANS 와 GAUCHE 구조

Fig. 7. Structure of TRANS and GAUCHE.

그림 8과 그림 9는 연신비에 따른 적외선 흡수와 밀도변화를 나타내고 있는데 연신비 150

(%)를 극소점으로 흡수도가 증감되고 있으며 그 이유는 인장의 초기상태에는 매우 엉클어지거나 꼬임이 겹쳐진 내부의 혼합구조

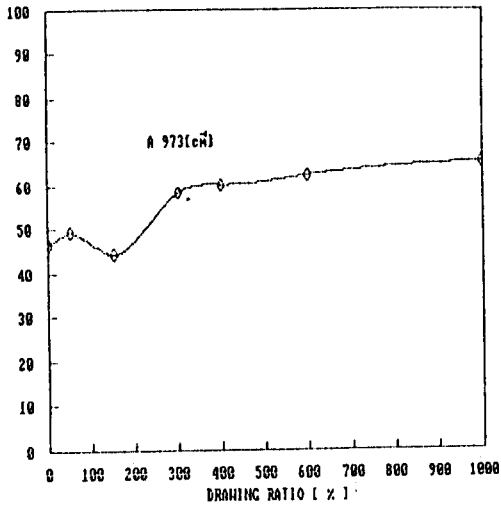


그림 8. 연신비에 따른 적외선 흡수량 (973 cm^{-1})
Fig. 8. Infrared absorption contents with draw ratio (973 cm^{-1}).

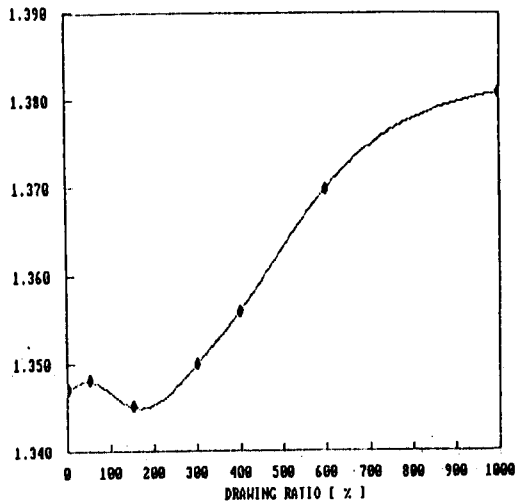


그림 9. 연신비에 따른 밀도 변화
Fig. 9. Density variation due to draw ratio.

(lamellae)가 더욱 무질서 해지면서 분자쇄들의 배향은 점차로 증가하고 비정질 영역에서 TRANS 양이 감소하기 때문으로 생각되어진다. 초기연신은 분자배향을 조성하지만 국소체적(local-volume)의 증가와 더불어 불안정한 형태를 만들어 대체로 비인장 시료에 비해 큰 자유체적(free volume)과 큰 배위엔트로피(configuration entropy)를 갖는 반면에 큰 연신(200(%) 이상)은 분자쇄 배열을 향상시키고 배위 엔트로피를 낮추기 때문이라고 생각된다. NOSE⁹⁾에 의해 정의되는 배위 엔트로피 S_c 는 다음과 같다.

$$S_0 = S_1^c + S_2^c$$

S_1^c = 분자쇄 배위, 형상에 관계되는 엔트로피

S_2^c = 분자상호간의 인력에 관계되는 엔트로피
인장에 의한 S_1^c 의 변화는 C-O 형상의 변화측정으로 얻을 수 있다. 또한 PET에서 C-O 분자쇄 형상은 TRANS 또는 GAUCHE이며 분자 배위에 연관된 엔트로피 S_1^c 는 GAUCHE 성분 에 따라 증가 하게 된다.

이것은 Adam과 Gibbs의 주장^{7,8,9)}과는 같이 완화시간과 배위 엔트로피와의 관계에 의한 일정 온도에서의 완화시간이 처음에는 감소하다가 연신비 200(%) 이상에서는 증가한다는 이론과 일치한다. 따라서 연신비 150(%)에서는 연신비의 증가와 더불어 결정화가 증가하지 않고 감소함을 적외선 스펙트럼과 밀도측정을 통하여 알 수가 있다.

3-2-2. 연신에 따른 열자극전류 변화

고분자의 내부구조 변화에 따른 전기적성질은 PET의 경우 결정화도의 증가에 따라 도전율이 저하 한다고 보고 되었으며,¹⁾ Kobayashi와 Yahagi 등¹⁰⁾은 연신 폴리에틸렌에 관한 연구에서 연신에 따라 TSC가 증가하며 이는 연신비의 증가에 의해 내부결함이 증대하고 아올

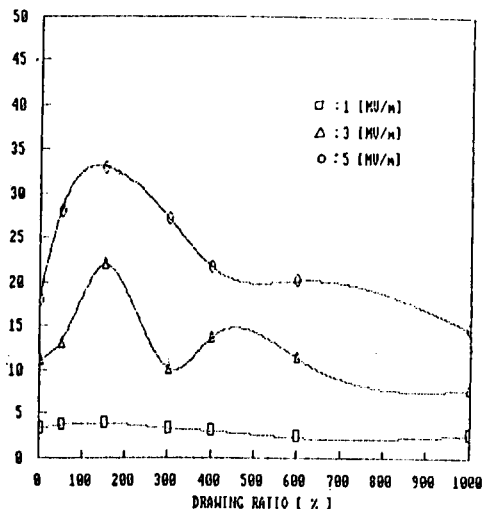


그림 10. 연신비에 따른 열자극전류의 피크값
Fig. 10. Peak value of TSC with draw ratio.

러 트랩밀도의 증가로 TSC값이 커진다고 보고하고 있다.

그림 10은 연신비에 따른 열자극 전류 최대값을 보여준다.

열자극전류의 최대값 변동은 앞에서 언급한 연신비에 따른 배향도의 증감과 반대현상을 나타내고 있는데 본 연구에서 검토하는 열자극전류의 α 피크의 크기와 모양이 비정질영역의 주쇄완화에 기인한다는 Takayanaki¹¹⁾의 주장에 따르면 결정화+도가 증가하면 결정질 부분이 증가하고 상대적으로 비정질부분이 감소하여 비정질 부분에 의한 열자극전류가 감소한다고 생각된다.

그림 10에서 연신 폴리에틸렌의 열자극 전류와 반대현상이 나타나는 이유는 PET의 경우 연신비가 증가할 경우 미연신 PET의 초기연신 상태에서는 연신에 따른 비정질 영역에서의 트랩센터 증가로 열자극전류가 증가하고 고연신 상태로 갈수록 배향 및 결정화로 인한 트랩센터는 감소하므로 열자극전류가 감소하는 것으로 생각된다.

각 연신비에 대한 열자극전류의 활성화 에너지를 초기 상승법을 이용하여 계산한 결과는 표 1과 같다. 표 1에서 연신비 150(%)에서 다른 연신비의 활성화 에너지 보다 큰 것은 앞에서 설명한 바와 같이 150(%) 연신에서 결정화가 줄어든 이유와 TSC의 증가를 나타내주고 있다.

Table 1. Value of activation energy with draw ratio.

표 1. 연신비에 따른 활성화 에너지 값

DR (%)	(eV)	DR (%)	(eV)
0	0.9	400	0.32
50	0.51	600	0.37
150	0.71	1000	0.31
300	0.43		

4. 결 론

- 1) 미연신 무배향 PET 필름에 대한 일축 연신 결과 연신비에 따라 결정화도가 대체로 증가하나 특히 150(%)의 연신에서는 반대로 감소함을 알 수 있었는데 이는 밀도 측정 및 적외선 스펙트럼 변화로 확인되었다.
- 2) 연신비의 변화에 따른 열자극전류 α 피크를 105(°C) 부근에서 얻었으며, 이 피크의 크기는 배향 및 결정화도와 밀접한 관계를 갖고 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

- 1) L.E. AMBORSKI; *J. Poly. Sci.*, **62**, 331 (1962)
- 2) Akihisa Miyake ; *J. Polymer Sci.*, **38**, 479~495 (1959)
- 3) Hee-Ro Kwak, Jai-Kil Chung, Sang-don Lee; *JKIEE* **34** (11), 445~454 (1985)
- 4) M. Matsuo, M. Tamada, T. Terada, C. Sawatari, M. Niwa ; *Macromolecules* **15**, 988-998 (1982)
- 5) C.J. Heffelfinger and P.J. Schmidt ; *J. Appl. Polymer sci.*, **9**, 2661~2680 (1985)
- 6) T. Nose ; *Polym. J.*, **2**.(124), 427~437. (1971)
- 7) E. Ito and T. Hatakeyama ; *J. Polymer Sci.* **12**, 1477~1483.(1974)
- 8) R.R. Haering and E.N. Adams ; *Phys. Rev.* **117**, 451.(1960)
- 9) E. Ito, S. Okajima, H. Sasabe and S. Saito ; *Kolloid-Z.U.Z. polymere.* **251**, 577~582 (1973)
- 10) S. Kobayashi and K. Yahagi ; *Japan. J. Appl. Phys.* **16**, 2053 (1977)
- 11) Y. Ishida, K. Yamafuji, H. Ito and M. Takayanaki ; *Kolloid*, **184**, 97 (1962)

(1989년 2월 9일 접수)