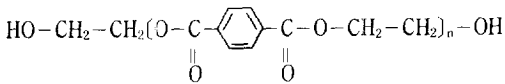


폴리에스터 필름

김 용 원 · 김 문 선

머릿말

폴리에스터 필름은 DMT 또는 TPA와 EG를 중축합하여 만든 폴리에스터 수지를 용융 압출하여 제막 연신 가공한 것으로서 화학 구조식은 아래와 같다.



폴리에스터는 1941년 영국의 Winfield 및 Dickson에 의해 발명되었으며, 1948년에는 영국의 ICI, 미국의 Du Pont이 합성섬유의 공업화에 성공하였다. 필름 사업화는 1955년 미국의 Du Pont, 영국의 ICI를 비롯하여 독일의 Hoechst가 성공하였고 이어서 프랑스의 Rhone Poulenc과 Celanese가 사업화 하였으나 후일 Celanese는 Rhone Poulenc으로 사업을 이전하였다. 일본의 경우에는 1957년 ICI가 Toray와 Teijin에 섬유 관련 기술을 이전하였고, 이를 바탕으로 1959년 Toray가, 이어서 미쯔비시(현 Diafoil)가 필름 사업화에 성공하였으며, 1970년에는 Teijin도 필름 사업화에 참여하였다. 우리 나라의 경우에는 일본을 통하여 폴리에스터 관련 기술이 도입되어 선경합섬(SKI), 제일합섬, 코오롱 등이 섬유사업화를 하였으며, 필름의 경우에는 1978년 SKC의 독자 기술 개발을 바탕으로 한 사업화를 선두로 하여 1985년에 제일합섬과 코오롱이, 1989년

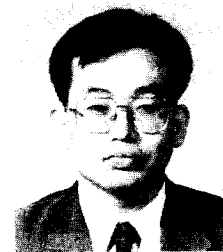
에는 동양나일론과 서통이 각각 참여하게 되었다.

폴리에스터 필름을 제조하려면 우선 고체 상태의 폴리에스터 칩(chip)을 용융하여 Die로 압출한 후 급냉하여 비결정 상태의 Sheet를 만들고 이것을 가열하면서 종방향과 횡방향으로 균일하게 연신한다. 폴리에스터 고분자쇄는 연신 공정에 의해 2축 배향되어 필름의 기계적 성질이 개선된다. 이 상태의 필름은 연신 온도 이상의 고온에서 열수축되어 치수 안정성이 떨어지기 때문에, 이를 방지하기 위하여



김 용 원

- 1978 서울대 섬유공학과(학사)
- 1983 미국 Georgia Inst., of Tech. 고분자공학(석사)
- 1989 미국 Case Western Reserve University 고분자 공학(Ph. D.)
- 1989 SKC 중앙연구소 필름개발실
- 1989~ 책임연구원
- 현재



김 문 선

- 1984 성균관대 화학공학과(학사)
- 1986 성균관대 화학공학과(석사)
- 1989 SKC 중앙연구소 필름개발실
- 1989~ 연구원
- 현재

Polyester Film

(주) SKC 중앙연구소(Yongwon Kim and Moon Sun Kim, Film Development, Research and Development Center, SKC, #633 Jungja-Dong, Changan-Ku, Suwon-Si, Kyungi-Do, Korea

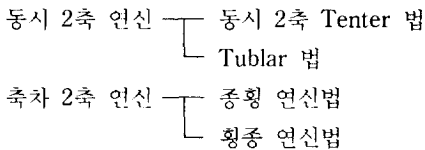
장력하에 고온에서 결정화를 시키는 열고정 공정을 거치게 된다. 위와 같은 공정을 통하여 우수한 특성을 갖는 폴리에스터 필름을 얻게 되며 다른 범용성 고분자 필름에 비하여 여러가지 장점을 가지고 있기 때문에 각종 용도에 널리 사용되고 있다.

폴리에스터 필름의 용도는 매우 다양한데 그 중에서도 자기 기록 재료용으로 가장 많이 사용되고 있으며 다음으로 사진용이나 전기 절연용, Cable Wrapping용, Condenser용 등의 용도 뿐만 아니라 증착용, 트레이싱용, 농업용, 포장용, 점착 Tape용, OHP용, 프린터 리본용, 자기 카드용, FPC용, FRP 이형용등 각종 고급 산업 용도에 널리 사용되고 있다.

필름 제조 기술

개 요

미연신 상태의 폴리에스터 필름은 기계적 성질이 부족하기 때문에 대부분의 경우 2축 연신된 필름 상태로 사용되고 있다. 일반적으로 2축 연신 기술은 다음과 같이 분류될 수 있다.



동시 2축 연신법은 미연신 필름을 종방향, 횡방향으로 동시에 연신하기 때문에 축차 2축 연신법에 비하여 연신성이 양호한 장점이 있다. 그러나 동시 2축 연신용 Tenter는 설비가 복잡하여 고속화에 불리하기 때문에 그다지 많이 활용되지 않고 있는 실정이다. 또한 Tublar 법은 Tube 형태의 미연신 필름을 만든 후 여기에 공기를 불어 넣어 2축 방향으로 동시에 연신하는 방법으로서 생산 수율이 높은 장점이 있다. 그러나 이 방법은 Tenter법에 비하여 제막 공정이 불안정하여 두께 불량이 발생하기 쉽고 평면성이 떨어지기 때문에 폴리에스터 필름과 같이 고품질이 요구되는 경우에는 거의 활용되지 않고 있다. 축차 연신법에서는 미연신 필름을 우선 한

방향으로 연신하고 다음에 그 직각 방향으로 다시 연신하는데 먼저 종방향으로 연신한 다음 횡방향으로 연신하는 종횡 연신법과 그 반대되는 개념의 횡종 연신법 2가지가 있다. 어느 경우에도 종방향 연신은 다수의 Roll 간의 속도차를 이용하여 연신하는 경우가 대부분이며, 횡방향 연신은 Tenter를 사용한다. 특히 종방향으로 강한 필름(고강력화 필름 또는 Tensitized Film)을 만들기 위해서는 종횡 2축 연신후에 다시 종방향으로 연신하는 경우가 많다.

일반적으로 필름용으로 사용되는 폴리에스터 수지는 극한 점도(IV)가 0.5~0.8(dl/g) 범위 내의 것이 많다. 폴리에스터 수지는 가수 분해되기 쉽기 때문에 압출기에 공급하기 전에 충분히 건조되지 않으면 안된다. 압출기에 공급된 폴리에스터 칩은 280~320°C로 가열 용융되어 2000~4000 Poise의 점도를 갖는 용융체가 되는데 거의 Newtonian Fluid로 보아도 무방하다. 압출기로부터 압출된 용융체는 Filter를 거쳐 Gear Pump에서 제량된 후 Die로 보내진다. Die에서 성형되어 Sheet상으로 압출된 용융체는 Casting 공정에서 냉각 고화되어 미연신 Sheet로 된다. 폴리에스터의 유리 전이온도(Tg)는 70°C 전후이며, Casting 시에는 Tg 이하에서 급속히 냉각하는 것이 매우 중요하다. 이 미연신 Sheet는 Tg 이상의 온도(80~135°C)로 예열된 후 종방향으로 2.5~4.0배 정도 연신된다. 연신은 일반적으로 2개 이상 Roll 간의 속도차를 이용하는 경우가 많다. 종연신된 필름은 Tg 이하의 온도까지 급냉된 후 Tenter로 보내지며, 여기에서 다시 85~150°C로 예열된 후 횡방향으로 3~4.5배 연신된다. 이렇게 2축 연신된 필름은 Tenter내의 열처리 Zone에서 170~235°C로 1~30초간 열처리된다. 폴리에스터 필름의 경우 이 열처리 공정을 통하여 결정화도가 크게 올라가고 강도 및 치수 안정성 등이 향상되기 때문에 매우 중요한 공정이다. 열처리된 필름은 대개 실온까지 냉각되어 Tenter에서 나오게 되며 Clip에 물렸던 가장자리 부위를 잘라내고 나머지 중앙 부위는 권취 Roll에 감는다. 이 Roll은 Slitter를 이용하여 필요한 폭, 길이로 절단·권취되어

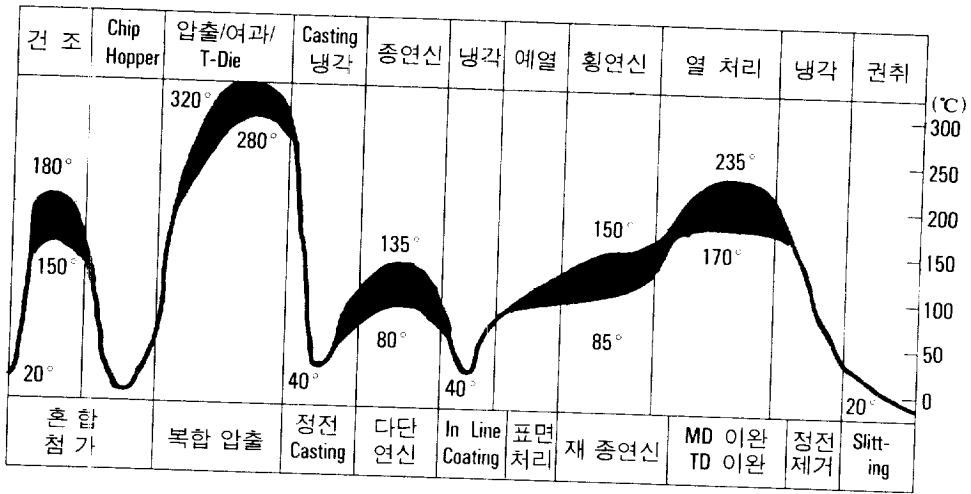


Fig. 1. Manufacturing process of biaxially oriented polyester film.

최종 제품이 된다. Fig. 1은 폴리에스터 필름의 축차 2축 연신법의 각 공정에 대하여 대표적인 열 이력의 범위를 보여주고 있다.

제막 공정

원 료

필름용으로 사용되는 폴리에스터 원료는 크게 보아 다음의 2종류로 구분될 수 있다.

- ① 무입자계 원료
- ② 석출입자 함유계 원료

무입자계 원료는 Polymer중에 입자를 포함하지 않는 것으로서, 이것을 제막하면 투명성이 좋은 필름을 만들 수 있지만 표면이 너무 평활하게 되기 때문에 Slip성이 부족하여 공정성이 불량하게 된다. 따라서 일반적으로 무입자계 원료에 Filler를 미량 첨가해서 표면을 약간 거칠게 하여 Slip성을 개선하여 사용하는 것이 보통이다. 한편 석출 입자 함유계 원료는 중합 공정중에 석출 생성된 입자를 함유하고 있는 Polymer로서 그 입자의 크기나 양에 따라 필름의 투명성, 표면조도, Slip성(마찰계수) 등이 달라지게 된다. 이 석출 입자는 중합시 촉매로 투입된 첨가물과 TPA, EG 등이 화학적으로 결합해서 상분리되어 생성된 물질로 Ca, Li, P 등을 함유하는 경우가 많다. 이 석출 입자의 모양은 부정형인 것이 많고 크기는 0.05~5 μ m 정도로 중합 조건에 따라

크게 변한다. 폴리에스터 필름에 첨가되는 Filler는 무기 입자가 대부분이며, 자기 Tape용 Base Film에 사용되는 무기 Filler로 적당한 것은 다음과 같다. MgO, MgCO₃, CaCO₃, CaSO₄, BaSO₄, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ (입경은 0.1~10 μ m 범위)

Base Film의 표면 조도 형성 방법에 관하여는 뒤에서 보다 상세히 설명하기로 하겠다.

IV : 필름용으로는 통상 0.5~0.8(g/dl)의 Polymer가 사용되고 있다. IV가 너무 낮으면 필름의 기계적 물성이 떨어지고, 반대로 IV가 높으면 용융 점도가 높아져서 Die에서의 압출 성형이 어려워진다.

말단기 : 폴리에스터에는 -COOH와 -OH의 두 가지 말단기가 존재한다. 일반적으로 말단기 함량이 적고 열안정성이 높은 Polymer가 필름용에 적합하며, -COOH 말단기 보다 -OH 말단기를 많이 갖고 있는 Polymer가 적합하다.

연화온도 또는 용점 : TPA 이외의 디카르복실산이나 EG 이외의 글리콜이 중합시에 포함되면 공중합이 일어나고 결과적으로 연화 온도가 저하된다. 따라서 중합시 EG의 자기 축합 반응에 의한 디에틸렌 글리콜(DEG), 트리에틸렌 글리콜(TEG)의 생성에 주의를 하지 않으면 안된다. 일반적으로 폴

리에스터 필름은 내열성이나 치수 안정성이 높은 쪽이 바람직하기 때문에 연화 온도가 높은 것이 좋으며, 대개의 경우 260°C 이상이 바람직하다.

이물: 필름용 원료에는 특히 이물이 적은 원료가 요구된다. 이물이 많으면 연신중 파단의 원인이 됨은 물론, Fish Eye나 거대 돌기의 발생으로 필름 특성이 나빠지게 된다. 압출 전의 여과 공정에서 이물을 제거하는 것도 중요하지만 Filter를 오랫동안 사용하려면 중합 공정 이전에서부터 가능한한 이물을 제거하는 것이 바람직하다. 원가 절감을 목적으로 필름의 Edge를 분쇄하여 만든 회수 Flake를 Virgin 원료와 혼합해서 사용하는 경우도 있는데 이 때에는 회수 Flake에 대한 이물 관리도 Virgin 원료와 마찬가지로 각별한 주의가 필요하다.

용융 압출

폴리에스터 수지는 가수 분해되기 쉽기 때문에 용융 압출하기 전에 충분히 건조하지 않으면 안된다. 건조된 폴리에스터 칩을 압출기에 공급하여 280~320°C로 가열, 용융 Mixing하고 Filter에서 이물을 걸러낸 후, 필요한 경우에는 Gear Pump로 계량하여 토출량의 변동을 최소화하여, Die로 보내 미연신 Sheet를 성형하는 공정을 용융 압출 공정이라 한다. Fig. 2에 폴리에스터 용융체 점도의 Shear Rate 의존성을 나타내었다. 폴리에스터 용융체의 점도는 Shear Rate 의존성이 극히 작아서 대체로 Newtonian Fluid로 취급해도 무방하다. Sheet 형태의 미연신 필름을 성형하기 위한 Die는 T-Die, Coat-Hanger Die, Fish-Tail Die등 여러가지 종류의 Die가

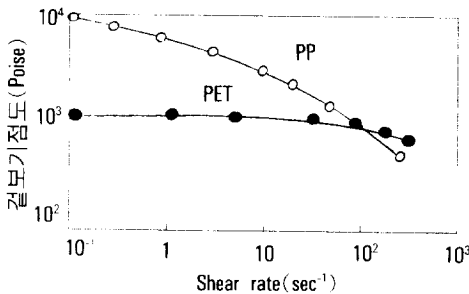


Fig. 2. Viscosity of polymer melt at different shear rate.

있다. 두께가 균일한 Sheet를 만들기 위해서는 용융 Polymer의 균일성을 높여서 Die의 폭방향으로 전폭에 걸쳐 Polymer가 균일하게 토출되지 않으면 안되기 때문에 폭방향의 균일성을 유지하는 것이 기술상의 Key Point이다. Die의 설계에 대해서는 관련 문헌을¹ 참조하기 바란다.

Casting

Die로 부터 토출되어 나오는 Sheet상의 용융체를 급냉(Quenching)하여 고화시켜 미연신 Sheet로 만드는 공정을 Casting이라 한다. 폴리에스터의 Tg는 70°C 부근으로 이 온도 이하로 급냉하지 않으면 결정화가 일부 진행되어 뒷 공정에서 연신이 어렵게 된다. 폴리에스터 필름 Casting의 가장 기본적인 형태는 냉각 드럼 위에 용융 Polymer Sheet를 떨어뜨려 밀착시킴으로써 냉각 고화시키는 방법이다. 이 방법은 냉각 드럼 면 한쪽으로부터만 냉각이 이루어지기 때문에 냉각 효율은 그다지 좋지 않지만 드럼이 Sheet의 지지체가 되기 때문에 두께 편차나 냉각 편차가 적은 균일한 Sheet를 만들기에 유리하다. 이외에도 전기를 인가하여 Sheet를 밀착시키는 방법,² Press Roll로 밀착시키는 방법,³ 드럼 표면에 액체를 바르는 방법⁴등 여러가지 방법이 특허로 공개되어 있다.

2축 연신

폴리에스터의 미연신 Sheet는 아직 결정화 과정을 거치지 않아서 기계적 성질이 미흡하다. 이것을 2축 연신하여 각종 특성을 개선하는 것이 2축 연신 폴리에스터 필름 제조 기술의 핵심이며, 기본적인 방법은 Du Pont과⁵ ICI의⁶ 특허에 잘 설명되어 있다.

종연신: Casting 공정에서 얻어진 미연신 Sheet를 Tg 이상의 온도에서 예열한 후 종방향으로 2.5~4배 정도 연신하는 것이 종연신 공정이다. 종연신은 일반적으로 서로 속도가 다른 2개의 Nip Roll 사이에서 이루어지기 때문에 Roll간의 주행 속도차를 조절하면 연신 배율이 달라지게 된다.

횡연신: 종방향으로 연신된 1축 배향 필름의 양 끝을 Clip에 물려서 Tenter로 보내어 우선 95~120°C 정도로 예열한 후 온도를 올리면서 횡방향으로 3~

4,5배로 연신한다. 가열은 열풍을 상하로부터 균일하게 불어주는 방법을 사용하며 Clip이 필름의 진행 방향으로 주회하면서 점점 횡방향으로 벌어지게 하여 연신한다. Tenter에서는 열풍의 균일성이 가장 중요시 되지만 에너지가 많이 사용되는 공정이기 때문에 열관리도 매우 중요하다.

고강력화 필름(Tensitized Film)의 제조: 일단 2축 연신된 필름을 다시 130~170°C로 가열하여 종방향으로 1.3~1.8배 연신하면 종방향의 Young율이 매우 높은 필름을 만들 수 있는데, 이것을 통상 고강력화 필름이라 부른다. 폭이 넓은 2축 연신 필름을 다시 종방향으로 연신하기 때문에 Neck Down 현상이 발생하기 쉬우며, 이를 개선하기 위하여 정전기로 양 단부를 밀착시키는 방법을⁷ 비롯하여 여러 가지 방법이 특허로 제안되어 있다. 2축 연신 필름을 다시 2축 방향으로 연신해서 2축 방향 고강력화 필름을 만드는 방법도⁸ 제안되어 있다.

열처리: 폴리에스터 필름을 2축 연신한 후 150~240°C로 열처리하면 결정 Size도 커지고, 결정화도도 많이 상승한다. 일반적인 용도로서 기계적 강도나 치수 안정성등이 필요한 경우에는 180~235°C 정도로 열처리 하는 것이 보통이다. Fig. 3에 열처리 온도와 필름 밀도와와의 관계를 나타내었다. 밀도는 평균 결정화도와 관련되기 때문에 열처리 온도가 상승하면 결정화도도 상승하게 된다.

In Line Coating: 미연신 Sheet 또는 종연신된 필름에 고분자 용액, Emulsion 또는 Suspension을 도포한 후 Coating액을 건조시키면서 횡연신하여

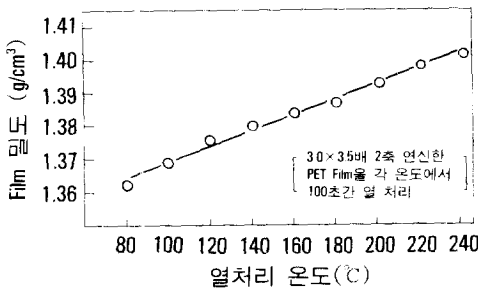


Fig. 3. Density of polyester film after annealing at different temperatures.

Coated Film을 만드는 공정이다. 이 Process의 장점은 Coater 없이 제막 Line에서 Coated Film을 만드는데 있으며 Cost 측면에서 기여하는 바가 크다. 그러나 사용할 수 있는 고분자 및 용매의 종류에 제한이 있으며 두꺼운 Coating층을 만들기 어려운 단점이 있다.

표면처리: 폴리에스터 필름은 Polyolefin Film 등에 비하여 접착성이 양호한 편이나 경우에 따라서는 접착성을 보다 더 향상시키기 위하여 Corona 방전 처리를 하는 수도 있다.

물 성

기계적 성질

인장특성

2축 연신 폴리에스터 필름의 경우 분자 배향축이 반드시 필름의 연신 방향 (MD, TD)과 일치하지 않는 경우도 많다. 필름 인장 특성의 이방성은 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 탄성률과 강도는 분자 배향에 크게 영향을 받지만 항복치는 분자 배향에 거의 무관하여 등방성에 가까운 분포를 보인다.⁹ 폴리에스터 필름의 경우 연신 방식에 따라 탄성률이 달라지지만 MD와 TD의 탄성률의 합은 대체적으로 일정하여 1200 kg/mm² 정도이다.¹⁰

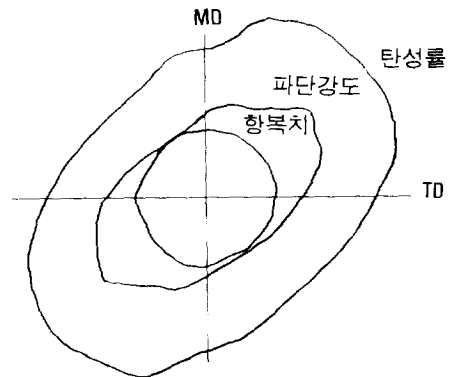


Fig. 4. Anisotropic tensile properties of biaxially oriented polyester film.

점탄성 특성

2축 연신 폴리에스터 필름의 동적 점탄성 특성을 Fig. 5에 나타내었다. $\tan \delta$ 는 온도 변화에 따라 2개의 분산 Peak를 보인다. 140°C 부근의 α 분산 Peak는 비결정 영역에서의 비교적 긴 분자쇄 운동에 기인되며, -50°C 부근의 비교적 폭이 넓은 Peak는 α 분산 보다 짧은 비결정 Chain의 Segment 운동에 대응되는 β 분산 Peak이다.

치수 안정성

폴리에스터 필름은 습도의 영향을 받으면 가역적으로 치수 변화를 일으키며, 열에 의해서도 마찬가지로 가역적 또는 비가역적 치수 변화를 일으킨다. 실제로 치수 변화는 습도 및 열에 의한 가역 변화와 『열수축』이라 부르는 열에 의한 비가역 변화가 합쳐진 결과이다.

가역 변화

필름 치수의 가역 변화에는 온도에 의한 변화(α_t)와 습도에 의한 변화(α_h)가 있는데 폴리에스터 필름은 열팽창률(α_t)이 습도 팽창률(α_h)보다 크며 이는 분자 배향과 밀접한 상관 관계를 가지고 있다. 분자 배향이 충분히 진행될수록 분자 배향 방향의

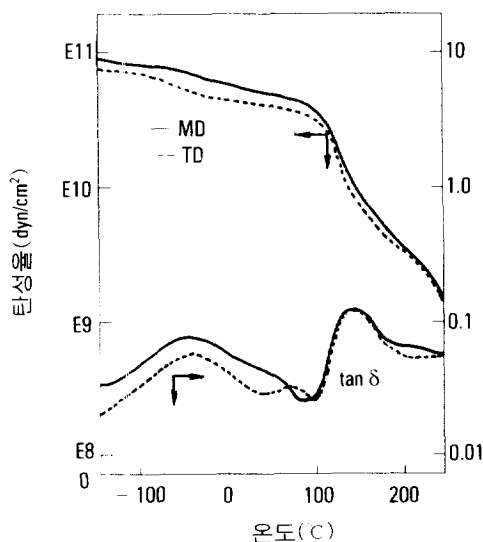


Fig. 5. Dynamic rheological properties of biaxially oriented polyester film.

α_t , α_h 가 작아져서 1축 방향으로만 많이 연신된 경우에는 α_t 의 값이 0보다 작은 경우도 있다.¹¹ Fig. 6에는 α_t 와 굴절율의 관계를 나타내었는데 결정화도가 높은 필름일수록 MD 방향의 α_t 가 높은 것을 알 수 있다.

비가역 변화

열수축은 제막 공정에서의 열고정 조건에 의해 크게 좌우되며 일반적으로 분자 배향도가 큰 필름일수록 열수축이 많이 일어난다. Fig. 7은 여러 온도에서 5시간 방치한 경우의 열수축율을 보여주고 있는데, Tg 이상의 온도에서는 열수축율이 급격히

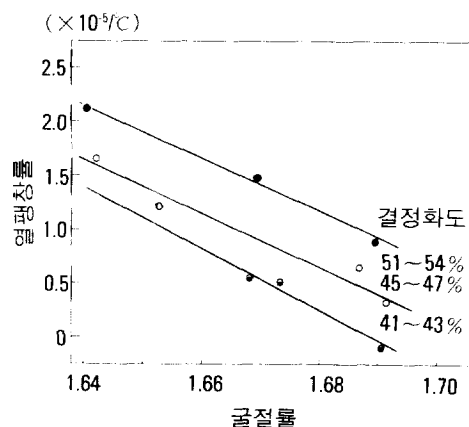


Fig. 6. Relationship of heat expansion coefficient and birefringence of polyester film (Machine Direction).

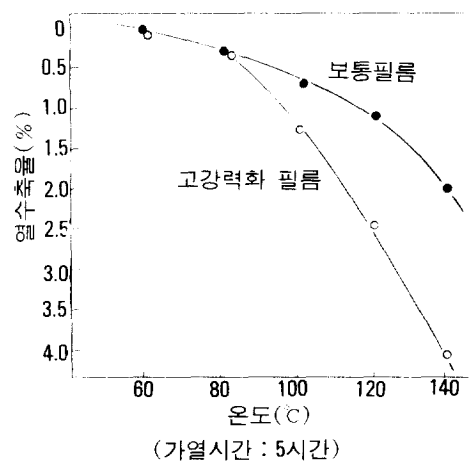


Fig. 7. Heat shrinkage at different temperatures.

Table 1. Surface Tension of Various Polymeric Films

고분자	표면장력 (dyn/cm)		
	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
PET	44	33	11
PTFE	22	20	2
PP	32	31	1
PE	36	34	2
PS	37	30	7
P(VC/VAC/VA)	44	33	11
PVB	44	28	16
PVA	55	26	29

증가하는 것을 알 수 있다.¹¹

화학적 성질

내약품성, 내용제성

폴리에스터 필름은 내약품성, 내용제성이 매우 뛰어나며 일반 유기 용제에 잘 용해되지 않는다. Alkali에 의해 약간 가수 분해될 수 있지만 내산성이 우수하며, 내 O₂성도 매우 우수하다.¹²

접착성, 염색성

각종 고분자 필름의 표면장력 γ_s 를 분산력 성분 γ_s^d 와 극성력 성분 γ_s^p 로 분해하여 평가한 결과를 Table 1에 나타내었다.¹³ γ_s^d 를 높이기 위한 수단으로는 Corona 방전, Plasma 방전, 자외선 및 전자선 조사, 화염처리, 산이나 Alkali에 의한 화학 처리, Coupling제나 Imine계 또는 기타 극성 고분자에 의한 Primer Coating 처리 등이 제안되어 있다. Corona 방전이나 Plasma 처리를 하면 필름 표면에 -C-O 나 -OH, -C-N 등의 극성 관능기가 도입되는 것이 확인되었다.¹³

용도, Market

폴리에스터 필름의 용도별 두께 범위는 Fig. 8에 나타나 있으며, 0.9~350 μ 까지 광범위하게 사용되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 광범위한 두께를 갖는 필름을 하나의 제막 Line에서 모두 생산하는 것은 품질상 적절하지 않기 때문에 일반적으로 두께 범위에 따라 하나의 제막 Line에서 생산하는 Type의

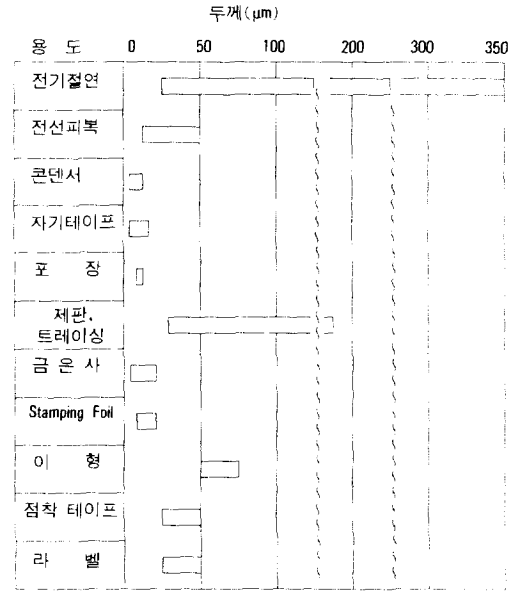


Fig. 8. Thickness range of polyester film for various applications.

종류를 한정하는 것이 보통이다.

세계 각국의 폴리에스터 필름 생산 능력은 1986년에 69만 Ton, 1990년에는 102만 Ton이며 1994년에는 120만 Ton에 이를 것으로 예측된다. Table 2에는 국가별 폴리에스터 필름 생산 능력의 추이를 나타내었다. 한국은 1986년부터 미국, 일본에 이어 국가별로는 세계 제3위로 부상하였고, 4위인 영국과의 격차가 해마다 크게 벌어지고 있음을 알 수 있다.

자기 기록 용도

폴리에스터 필름은 우수한 특성과 가격적인 Merit 때문에 자기 기록용 Base Film으로 많이 사용되고 있으며 Tape의 실용 특성과 관련된 Base Film의 제특성을 Table 3에 표시하였다.¹⁴ Base Film에 요구되는 특성은 여러가지가 있으나 향후 자기 기록 매체의 경향을 미루어 보아 표면 특성, 기계적 강도, 치수 안정성이 특히 중요하다고 생각된다. 여기에서는 Base Film 특성이 자기 기록 매체의 성능에 어떤 영향을 미치고 있는가를 중심으로 설명하고자 한다.

Table 2. Worldwide Production Capacity of Polyester Film
단위 : 천톤/년

지역	국가	1986	1987	1988	1989	1990
아시아	일본	196	200	246	281	294
	한국	40	66	89	118	128
	인도	5	9	11	11	11
	대만	-	-	11	11	14
	중국	2	2	6	6	26
	소계	243	277	363	427	473
미주	미국	273	262	284	300	312
	브라질	9	9	9	21	21
유럽	소계	282	271	293	321	333
	영국	40	40	43	46	50
	독일	22	22	28	28	28
	프랑스	28	28	30	32	34
	룩셈부르크	28	28	40	40	40
	네덜란드	14	14	15	16	17
	기타	7	7	19	19	19
	소계	139	139	175	181	188
총계	664	687	831	929	994	

Base Film의 표면 조도

용도별로 Base Film의 표면 조도와 두께의 관계를 Fig. 9에 나타내었다. 자기 테이프용 Base Film의 용도별 표면 조도의 차이는 Fig. 10에 나타내었다. 자기 기록의 고밀도화와 장시간화 추세에 따라 자성층의 평활화가 필요하며, 따라서 Base Film의 경우에도 평활한 표면 특성이 요구되고 있다. Base Film에 중에 부분적으로 존재하는 거대 돌기는 재생 출력의 일시적 Loss 현상인 Drop Out의 원인이 되므로 각별한 주의를 요한다. Base Film 표면의 최적 설계를 위해서는 다음과 같은 여러가지 Control 기술이 알려져 있으며 상세한 내용은 뒤에서 다시 설명하고자 한다.

- ① 내부 입자 석출법¹⁵
- ② 외부 입자 첨가법¹⁶
- ③ 돌기의 함몰 구조(凹)화¹⁷

Table 3. Film Properties Related To Tape Coating Process and End-use Application

	Base Film 특성	이상적인 방향	Tape 실용 특성	
기계적 특성	인장 강도	대	절단	
	인열 강도	소	인열 절단	
	신 도	소	화면 흔들림	
치수 특성	탄 성 율	대	Tape 절단, 구겨짐	
	열수축율	소	고온 사용 보존 Skew, Drift	
	열팽창율	소	온도차 Skew, Tracking 오차	
	흡습 팽창율	소	습도차 Skew	
표면 특성	Poison 비	소	폭 변동	
	표면조도	소	Noise	
	표면조도	대	주행성	
	표면돌기(Fish Eye)	소	Drop Out	
	마찰계수	소	주행성	
	마 모	소	Drop Out 증가	
	표면전기저항	소	먼지부착, 도포얼룩	
	접 착 성	대	Coating 벗겨짐	
	기 타	내용제성	안정	도포액에 용해, 팽윤
		두께 편차	소	도포 얼룩, 주름
단부 빠짐		무	〃	
마찰 Scratch		무	Drop Out, Noise	
Pin Hole		무	도포액 오염	
기름 오염		무	돌출	
Oligomer 부착	무	Drop Out, 도포얼룩		

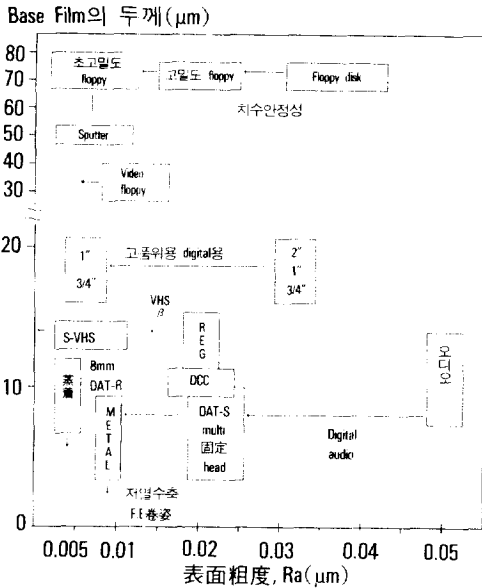


Fig. 9. Relationship of surface roughness and base film thickness of various magnetic media.

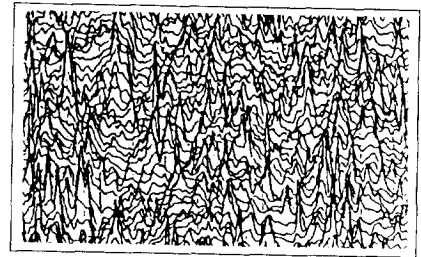
- ④ 복합 Film¹⁸
- ⑤ 이활층 Coating¹⁹

Base Film의 강도

Tape의 소형화, 장시간화 경향에 따라 그 두께를 얇게 하려면 Tape의 Stiffness를 상당히 높여주지 않으면 안된다. Stiffness는 탄성율과 두께의 3승에 비례하기 때문에 종방향의 연신 배향도를 높여서 강도와 탄성율을 향상시킨 고강력화 필름 (Tensitized Film)이 소형 Tape용 Base Film으로 사용되고 있다. 종방향의 Tape Stiffness는 주행 장력이 걸린 상태에서 Tape 늘어짐으로 인한 Skew 특성(주행 Skew)의 악화 방지 및 내구 주행 특성의 향상(Edge Damage, Tape 끊어짐 방지)과 밀접한 관계가 있다. 또한 횡방향의 Stiffness는 Head Touch(출력 특성)에 영향을 주기 때문에 종/횡 양방향의 강도 및 탄성율을 증가시키는 것이 바람직하다.

Base Film의 치수 안정성

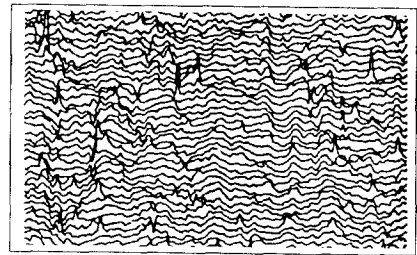
치수 안정성은 자기 기록의 신뢰성과 밀접한 관계가 있는 중요한 특성으로서, 비가역 변화인 열수축과 가역 변화인 온/습도 팽창과 관련이 있다.¹¹



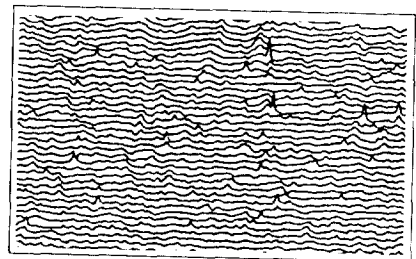
Audio grade



Video regular grade



Video high grade



8mm Video grade

Fig. 10. Surface roughness of polyester film for various applications.

열수축은 폴리에스터의 Tg(약 70°C) 이상의 온도에서 연신으로 인한 내부 잔류 응력이 해방됨으로써 발생하는 영구 변형이며, Tape의 보존 Skew(녹화 시와 재생시의 경시 변화에 따른 Tape 변형 및 고온

환경하에서의 치수 변화에 의해 발생됨)의 악화와 밀접한 관계가 있다. Base Film의 열수축을 작게하기 위해서는 제막시 열처리 조건을 조절하거나 Off-Line에서 열처리하는 방법(Ageing)이 있으며 전자의 방법이 보다 더 효율적이다.

전기·전자 용도

폴리에스터 필름은 전기 절연 재료로서 여러가지 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 오래전부터 지지체, Spacer등의 용도로 널리 사용되고 있다.

Condenser 용도

일반적으로 Condenser용의 종류와 그 재료로 사용되고 있는 고분자는 다음과 같이 구분될 수 있다.

전력·전기용 Condenser(주로 교류용) : ① 고전압 용도; 폴리프로필렌(종이도 일부 사용됨) ② 저전압 용도; 폴리에스터 필름(중착품)

전자·통신용 Condenser(중착용) : ① 고성능 용도; 폴리에스터(일부 폴리카보네이트, 폴리프로필렌) ② 소형, 저가 용도; 세라믹등

대표적인 중착 폴리에스터 필름 Condenser는 두께 1~8 μm 정도의 필름에 알루미늄 또는 아연을 진공 증착(두께 100~200 Å)하고 3~25mm 폭으로 Slitting한 것을 1조로 해서 2장을 함께 일정한 길이로 감은 소자를 열경화성 수지에 2회 함침한 것이 일반적인 형태이다. 폴리프로필렌 필름(OPP)에 비해서 $\tan \delta$ 가 크고(자기 발열의 원인이 됨) Corona 발생전압이 낮기 때문에 OPP Condenser보다 저전압, 저용량 용도에 사용되고 있으나 증착, Slitting, 소자 권취등의 가공성이 우수한 장점이 있다. 폴리에스터 필름은 전력·전기용(교류) 보다는 전자·통신용(직류)에 사용되는 경우가 많다. Condenser용 폴리에스터 필름의 주요 특성으로는 두께의 균일성, Slip성 양호, 절연 결합수가 적을것, 절연 저항이 높을 것 등이 요구되고 있다.

내열 용도

전기 절연용 폴리에스터 필름의 특수 Grade로 내열 Type(B종 저울리고머 Type)이 있다. 일반적으로 내열성이라 함은 장기 내열 열화성(열안정성)을 말하며, 재료가 고온에서 화학적 변화나 물리적 변화에

의하여 특성이 저하되는 현상과 밀접한 관련이 있다. 일반적인 평가법으로 각 특성(인장 강도, 인장 신도, 절연 파괴 전압 등)의 반감기를 각 온도별로 Graph화 하여 Arrhenius식에 의해 2만 또는 4만 시간에 해당되는 장기 연속 사용가능 온도를 추정하는 방법이 있다.

포장 용도

개 요

폴리에스터 필름은 내열성, 강도, 치수 안정성 등이 우수하기 때문에 개발 초기부터 공업 용도를 중심으로 용도 개발이 진행되어 왔으나, 다른 포장용 재료에 비해 비교적 고가이기 때문에 포장 용도의 전개는 활발하지 않았다. 그러나 최근 폴리에스터 필름 가격의 저하와 더불어 포장 용도에 알맞는 신규 Type이 개발됨에 따라 시장이 급속히 확대되고 있다.

필름 특성

기계적 성질 : 폴리에스터 필름은 범용성 필름중에서 강도 및 탄성율이 가장 우수하고 또한 종/횡 방향의 물성 Balance 및 가공 특성이 뛰어난 필름이다. 강도, 탄성율 및 내열성이 우수하기 때문에 Laminate Film의 외층으로 사용되고 있으며, 복합 포장 재료의 강도 유지 성분으로 사용되는 경우가 많다. 강도가 높기 때문에 타 필름에 비해 두께가 얇아도 충분히 사용할 수가 있으며 OPP의 표준 두께가 20 μm , 연신 나일론은 15 μm 이 일반적인데 비하여 폴리에스터 필름은 12 μm 이 표준 두께이다.

화학적 성질 : 폴리에스터 필름은 내산성이 우수하기 때문에 고온하에서도 약산에 잘 견디고 상온에서는 강산에도 열화되지 않는다. 내 알칼리성은 약간 떨어져서 약 알칼리에는 견딜 수 있으나 강알칼리에는 열화될 수 있다. 특히 암모니아에 의해 분해되기 쉬우므로 각별한 주의가 필요하다.

광학적 성질 : 일반적으로 투명성은 Haze로 평가하는데, Haze 값은 약 2% 정도로서 광택성이 상당히 좋은 편이기 때문에 광택이 필요한 포장 용도에 적합한 필름이다.

공업 재료 용도

폴리에스터 필름은 기계적, 전기적, 물리적, 화학적 성질이 매우 우수하기 때문에 타 필름이 사용되기 어려운 분야에도 널리 이용되고 있다. 품질 안정성, 신뢰성 뿐만 아니라 가격적 Merit도 크기 때문에 각종 공업 재료 용도에 적합한 소재로서 널리 사용되고 있고 향후에도 지속적인 성장이 예상된다.

① 의류 용도

금은사는 폴리에스터 필름에 알루미늄, 금, 은 등을 증착하고 위에 보호 Coating을 한 후 Micro Slitting하여 만들며 주로 장식용으로 많이 사용되고 있다.

② 건재 용도

온실 피복용, Solar Control, 적층 필름(Overlay) 용도를 중심으로 사용되고 있다.

③ Graphic Arts 용도

폴리에스터 필름은 강인성, 내구성, 내한성, 내열성, 내습성, 내수성, 내약품성, 평면성등이 우수하고 치수 안정성이 뛰어나기 때문에 사진 필름용, 설계·제도용, 인쇄·제판용 등의 Graphic Arts 용도에 가장 적합한 소재로서 널리 사용되고 있다.

폴리에스터 필름의 고기능화

폴리에스터 필름은 개발 초기부터 항상 고기능, 고성능화 요구에 직면해 왔으며 이러한 요구를 충족시키기 위하여 제막 기술, 가공 기술 측면에서 끊임없는 개선이 이루어져 왔다. 자기 기록 재료로서의 폴리에스터 필름은 고도의 기계적 특성을 필요로 하면서 한편으로는 치수 안정성도 동시에 요구되고 있다. 또한 절연 재료 용도에서는 절연성, 내열성은 물론 난연성 등이 요구되고 있다. 용도의 고성능화에 따라 재료에 요구되는 여러가지 특성도 매우 엄격해지고 있으며 각 특성의 한계치를 극복하기 위한 연구 개발이 꾸준히 진행되어 왔다.

고강력화 필름(Tensitized Film)

최근 자기 기록용 Base 필름, 특히 자기 테이프용 필름에 있어서 테이프의 장시간 기록화 필요성이

높아짐에 따라 얇아지면서도 종래의 필름 특성을 잃지 않고 인장 강도, 탄성율등 필름의 강인성이 보다 우수한 제품이 요구되고 있다. 따라서 폴리에스터 필름의 기계적 특성 향상을 위하여 그동안 기술적, 설비적으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 폴리에스터 필름의 경우 인장 탄성율의 한계치는 122GPa인 것으로 알려져 있으나²⁰ 현재 사용되고 있는 필름은 이보다 훨씬 낮은 탄성율을 가지고 있다.

고강력화 필름의 특징

폴리에스터 2축 연신 필름은 일반적으로 종/횡 방향의 강도가 F-5치로 10~13kg/mm²의 제품이 가장 널리 사용되고 있으나 최근에 고급 자기 테이프 용도로 고강력화 필름이 요구되는 경우가 있다. 고강력화 필름은 대부분 종방향의 강도를 높인 필름으로서 Video, Audio의 장시간 녹화/녹음용 또는 일부 Printer-Ribbon 용도에 사용되고 있다. 최근에는 횡방향의 강도를 높인 필름, 또는 종·횡 양방향의 강도를 높인 필름등이 요구되기도 한다. 종방향 고강력화 필름은 고강력화의 정도에 따라 Semi Tensitized(종 F-5치=13~15kg/mm²), Normal Tensitized(15~18kg/mm²), Super Tensitized(18~22kg/mm²) 및 Ultra Super Tensitized Film(22~26kg/mm²)으로 구분되고 있다. 종·횡 양방향의 강도를 높인 것은 종/횡 Tensitized Film(예로 F-5치의 종/횡 비=15/14)이라고 한다. 고강력화 필름의 주요 물성은 Table 4에 나타내었고, Stress-Strain Curve는 Fig. 11에 보여주고 있다.

폴리에스터 필름도 다른 고분자 필름과 마찬가지로 결정, 비결정 영역이 섞여 있는 복잡한 구조를 가지고 있다. 비결정 영역의 정밀한 구조 평가는 그리 용이하지 않으며, 연신에 의한 구조 변화와 그에 따른 물성 변화 Mechanism에 대하여 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 고강력화 필름을 만들기 위해서는 고분자 Chain의 배향을 극대화 하여야 하나, 배향성이 증가함에 따라 강도 이외의 물성도 같이 변하게 된다. 열수축율은 비가역적인 치수 변화와 밀접한 관계가 있는데, 일반적으로 필름 강도가 높아지면 열수축율도 함께 높아지는 경향이 있기

Table 4. Typical Properties of Tensilized Film

항 목	방 향	단 위	Tensilized		Super T/F	Ultra T/F	Semi T/F
			Video	Audio	Video	Video	Audio
용 도		μ	8	10	7.5, 9.7	5.5	12
강 도	MD	kg/mm^2	45	45	50	54	35
	TD		30	30	30	23	30
신 도	MD	%	85	85	70	45	100
	TD		160	160	180	140	110
F-5치	MD	Kg/mm^2	15	15	19	25	13
	TD		10	10	11	11	10
열수축							
105°C×30분	MD	%	1.0	1.0	1.2	1.3	0.7
	TD		0.3	0.3	0.7	0.6	0.3
150°C×30분	MD		5.5	5.5	5.0	5.3	3.4
	TD		2.2	2.2	2.5	2.2	0.6

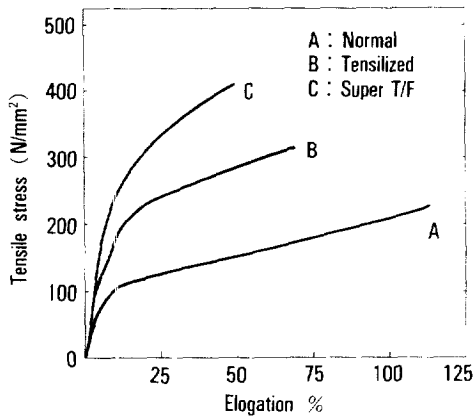


Fig. 11. Stress-strain curve of tensilized polyester film.

때문에 각별한 주의를 요한다.

고강력화 필름의 제조법

종방향의 고강력화 필름은 종방향으로 고배율 연신함으로써 만들 수 있는데 연신하는 정도에 따라 여러가지 강도 Level을 갖는 필름을 얻을 수 있다. 일반적인 종+횡의 축차 2축 연신법에서는 종방향으로 고배율 연신시킨 필름을 다시 횡방향으로 안정되게 연신시키기 어렵기 때문에 강도 Up에는 한계가 있다. 한편 횡연신 후에 종연신하면 보다 고배율 연신이 가능하다는 제안도 있으나,²¹ 광폭의 횡연신 필름을 균일하게 종연신하기가 매우 어렵기

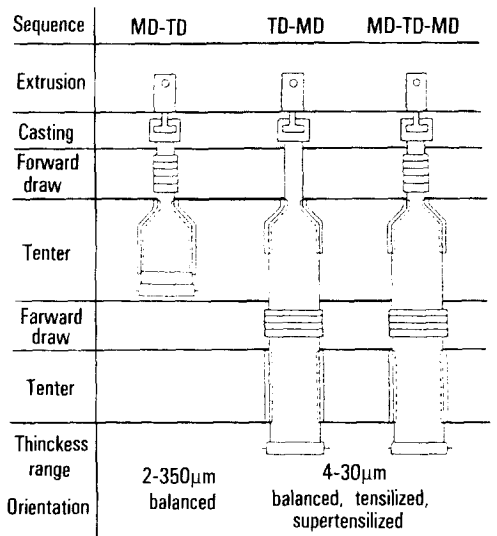


Fig. 12. Manufacturing process of tensilized film.

때문에 현재는 거의 사용되지 않고 있다. 가장 일반적으로 사용되고 있는 방법은 Fig. 12의 오른쪽에 나타낸 바와 같이 2축 연신시킨 필름을 다시 종방향으로 연신하는 방법이다. 그러나 이 방법도 이미 2축 배향된 필름을 다시 폭 수축을 최소화하면서 안정적으로 재연신시키는 것이 그리 용이하지 않기 때문에 필름의 Edge를 고정된 채로 연신하거나,²² 재연신을 2단으로 하는 방법등 여러가지 제안이 특

허화되어 있다. 종·횡 양방향 고강력화 필름을 만들기 위해서는 재 종연신된 필름을 다시 횡연신시키는 방법, 재연신을 동시 2축으로 행하는 방법, 동시 2축+동시 2축으로 연신하는 방법등이 제안되어 있다.

고강력화 필름의 용도 전개

최근에 자기 기록용 Tape의 장시간화, 소형·경량화 추세에 따라 이에 필요한 Base Film의 박막화가 연구되고 있으며, 고강력화 필름은 이러한 용도에 적합한 필름으로서 그 수요가 점점 늘고 있다. Tape가 얇아지면 Stiffness도 떨어지게 되는데, Tape의 주행 내구성이나 Skew 특성(주행 장력하에서 Tape 신축에 의한 화면 찌그러짐과 관련됨)등이 함께 나빠지기 때문에, Base Film의 강도 Up이 필요하게 된다. Tape의 Stiffness는 Tape 두께의 3승과 Young율에 비례하기 때문에 박막화에 의한 Stiffness 저하를 강도 Up으로 보완하지 않으면 안된다. Fig. 13을 보면 Base Film의 박막화에 따라 Young율의 증가가 필요함을 이해할 수 있을 것이다. 한편 Film의 강도 Up만으로는 부족하기 때문에, 주행계의 Tension을 줄이기 위한 목적으로 그동안 Hardware 측면에서의 개량도 꾸준히 진행되어 왔다.

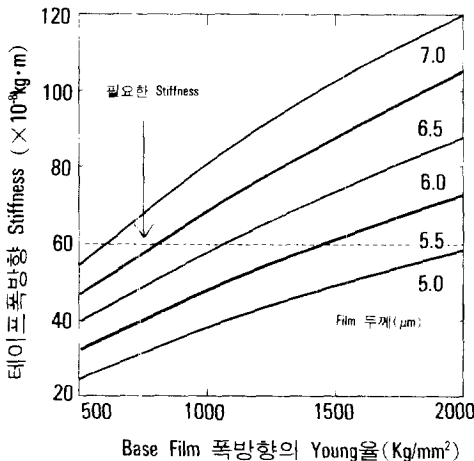


Fig. 13. Relationship of tape stiffness and Young's modulus of polyester film.

내열성 필름

최근 전기·전자 기기의 발전, OA 기기의 보급 등은 몇년 전만 해도 미처 예측할 수 없을 정도의 빠른 속도로 이루어지고 있지만, 이러한 기기는 언제나 소형 경량화, 고성능화, 고신뢰화, 가혹한 환경하에서의 적응성 향상 등과 같은 요구에 끊임없이 직면되고 있다. 이러한 요구를 충족시키기 위해서는 초기 특성과 내열성이 우수한 절연 재료를 사용하지 않으면 안된다. 그 이유는 소형화될수록 필연적으로 절연체에 길리는 전압이 높아지고, 전류 밀도의 증가에 따라 발열량이 커지기 때문이다.

내열성 필름의 요건

폴리에스터 필름은 사용 조건이나 환경에 의해 열화되어 시간이 지남에 따라 점차적으로 초기 특성을 잃게 된다. 이러한 물성 열화는 거의 모든 물질에 불가피한 현상이지만 진행 정도를 사전에 예측하고, 또 안정되게 사용하기 위해서는 열화 현상을 억제할 수 있는 특성이 필요하게 된다. 열화를 가져오는 원인을 크게 구분해 보면, ① 열분해에 의한 열화 ② 가수분해에 의한 열화 ③ 산화 분해 ④ 결정화 등이 있다.

열분해는 잘 알려져 있는 바와 같이 O-CH₂의 결합이 절단되어 저분자화 되는 것으로 생각되며, 산소하에서는 열분해가 더욱 촉진된다. 가수 분해는 주쇄(Main Chain)의 C-O 결합이 절단되어 -OH 말단기가 생성되면서 진행된다. 가수 분해가 특히 많이 일어나는 경우는 ① 저융점 물질(DEG 등)이 주쇄에 포함된 경우 ② 분자량이 작은 경우 ③ -COOH 치가 높은 경우 등이다.²³

Fig. 14는 140~200°C에서 열화된 시료의 점도(η)와 신도의 관계를 보여주고 있으며, 200°C에서 열화된 시료의 경우 신도는 저하되었으나 분자량은 그다지 감소되지 않았다. 그러나 보다 낮은 온도인 140°C에서도 수증기 중에서 열화된 시료는 (η), 즉 분자량의 감소가 급속히 일어나는 것을 보면 신도 저하와 함께 가수 분해에 의해 주쇄의 절단이 진행되었다는 것을 알 수 있다.

Fig. 15에는 100°C 수증기 상태와 180°C 공기중

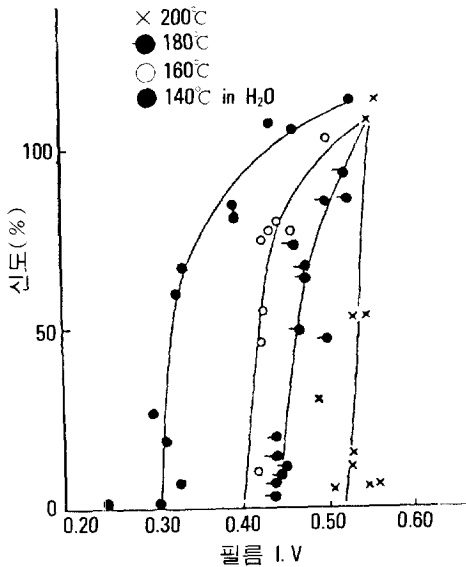


Fig. 14. Relationship of break elongation and intrinsic viscosity of polyester film after heat treatment.

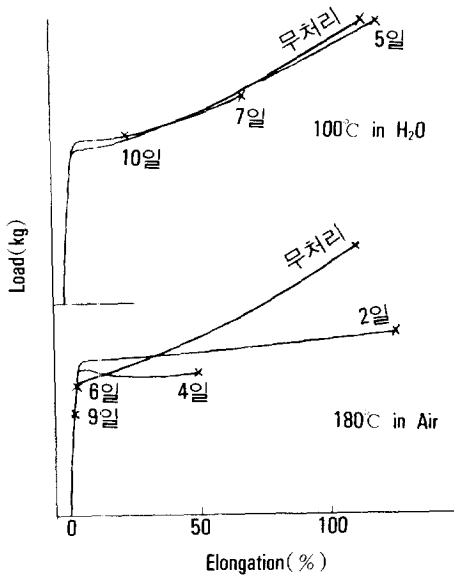


Fig. 15. Stress-strain curve of polyester film after heat treatment.

에서 열화 시킨 시료의 하중-신장곡선이 보여져 있다. 수증기 상태에서는 곡선의 모양에 큰 변함이 없이 단지 처리 시간에 따라 신도가 저하되었다.

그러나 180°C 공기중에서 열화된 경우에는 곡선의 모양이 크게 변하는 것으로 보아 단순한 분자량의 저하 뿐만이 아니라 고차적인 구조 변화가 일어났다고 생각된다. 따라서 폴리에스터 필름의 열화는 200°C 부근에서는 결정화가 지배적인 영향을 미치나 저온에서는 결정화보다는 가수 분해의 영향이 커져서 120°C 부근에서는 가수 분해로 인한 주쇄의 절단이 열화의 지배적인 Mechanism으로 생각된다. 수분 존재하에서는 100°C 부근에서도 열화가 진행될 수 있기 때문에 각별한 주의가 필요하다.

내열 필름의 용도

내열 필름은 내열성 향상 뿐만이 아니라 Oligomer량 감소, 내 Freon성 향상 등의 장점이 있기 때문에 고기능 재료로 각광을 받고 있다. 전기·절연 용도에서는 Motor에 필요한 절연체, Wedge 등의 절연용으로 사용되고 있으며 기타 Flexible Print 회로판(FPC)용, Flat Cable용 등에도 널리 사용되고 있다.

내후성 필름

내후성이 요구되는 용도는 몇가지가 있으나 그 중 가장 대표적인 것은 온실용 피복 재료이다. 예전에는 비닐 필름(PVC)이나 판유리가 주로 사용되었지만 내구성 및 Cost 측면에서 강화 Plastic이나 유리, PVC Film등의 단점을 보완해 줄 수 있는 새로운 재료의 출현이 요구되어 왔다. 이러한 요구를 충족시키기 위해 내후성과 광투과성이 우수한 농업용 폴리에스터 필름이 개발되어 이웃 일본에서는 물론 우리나라에서도 온실용 피복 재료로 빠른 성장이 예상되고 있다.

필름의 구조와 내후성

폴리에스터 필름의 내후성에 관해서는 그동안 많은 연구 결과가 보고되어 있다.^{24~26} 주로 햇빛에 의한 열화 Mechanism과 관련된 화학적 Approach가 대부분이지만, 필름의 구조와 내후성에 관한 연구도 일부 보고 되었다. 폴리에스터 필름의 경우에는 Fig. 16에서 알 수 있는 바와 같이 저결정성, 고배향 필름이 일반적인 고결정성, 저배향 필름 보다 내후성이 우수하다. 광열화는 표면에서부터 분자쇄가 서서히

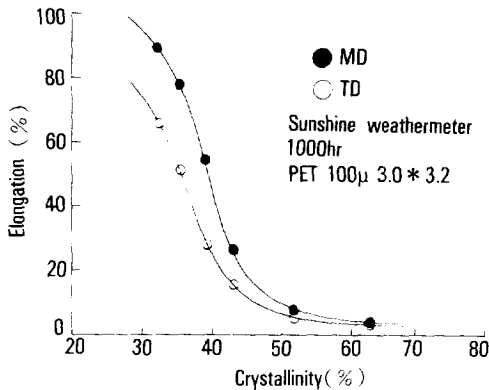


Fig. 16. Relationship of break elongation and crystallinity of polyester film after accelerated weathering test.

절단되면서 진행되어, 열화된 층의 두께가 약 80 μm 정도에서 평형을 이룬다. 내후성 평가는 옥외 평가 시험과 가장 유사한 촉진 시험 방법을 선정하는 것이 가장 중요하다. 인공 광선에 의한 평가 방법은 여러가지가 검토되어 있으나, 옥외 평가와 비교해 볼때 Sunshine Weathermeter 방법이 비교적 일치된 경향을 보여주는 것으로 생각된다.

광안정제와 내후성 향상 효과

폴리에스터는 315nm 이하의 파장에서 광열화가 촉진되는 것으로 알려져 있으며, 각종 광안정제를 사용해서 내후성을 향상시키기 위한 연구가 다수 보고 되었다. UV 흡수제를 광안정제로 첨가하고 또한 필름의 미세 구조를 적절히 조절함으로써 기계적 내구성을 10년 이상 유지하고 빛 투과성도 장기간 우수한 폴리에스터 필름을 만들 수 있다. 광열화 Mechanism에 관한 연구는 예전부터 많이 있었으나 고분자의 미세구조를 조절하여 내후성을 향상시킬 수 있다는 것을 보여줌으로써 향후의 전개가 기대된다.

필름의 박막화

최근 전기·전자 기기의 소형·경량화 추세에 따라 기기에 사용되는 고분자 필름도 박막화될 필요가 있으며, 폴리에스터 필름은 이러한 경향의 선도 역할을 맡고 있다. 여기에서는 박막의 정의를 자기

지지성을 갖는 얇은 막에 한정하기로 한다. 일반적으로는 지지체 위에 형성된 얇은 막도 흔히 박막이라고 부르기도 하며, 증착이나 Sputtering 등에 의한 금속 피막(두께 수십nm), 역침투막이나 투석막(두께 5~5,000nm), 폴로디온 막(두께 20~30 nm)등이 이에 속한다. 그러나 이와같은 초박막은 지지체 없이는 단독으로 형태를 유지할 수 없다. 한편 자기 지지성 박막은 어느 정도의 기계적 강도를 필요로 하기 때문에 최소 두께가 1 μ 정도는 되어야 한다.

고분자 필름의 박막화

Table 5에는 시판되고 있는 각종 고분자 필름의 최소 박막 두께가 그 제조 방법별로 요약되어 있으며, 폴리에스터 필름의 박막화가 다른 필름에 비하여 많이 진보되어 있는 것이 주목된다. 제조 방법으로는 2축 연신법과 Casting법(흔히 연신을 병행하는 경우도 많음)이 박막화에 가장 적합한 Process임을 알 수 있다. 포장용 필름에 많이 채택되고 있는 Inflation법과 T-Die법은 생산성이 우수한 장점을 갖고 있으나 용융된 Polymer를 단순히 Die로부터 압출하는 것만으로는 10 μ 이하의 균일한 두께를 갖는 필름을 제조하기 어렵다.

폴리에스터 필름의 박막화

Fig. 17에 폴리에스터 필름의 박막화 기술의 발전 추이를 나타내었으며 해를 거듭할 수록 박막화 기술이 진보되어 현재는 두께 0.9 μ 제품까지 시판되고 있다. 0.9 μ 이라 하면 머리카락 두께(수십 μ)는 물론 세균(수 μ)보다도 얇은 것이기 때문에 얼마나 얇은가가 상상이 될 것이다. 이와 같이 박막화에 필요한 원동력은 Condenser 용도에 있어서의 절실한 필요성 때문이었다.

박막화 기술

박막화라 하더라도 손수건 정도 크기의 박막을 실험적으로 만드는 것은 그다지 어렵지 않다. 그러나 일반적으로 필름은 1~10m의 폭으로 생산되어 고객의 요구에 따라 수천~수만m의 길이로 권취된 Roll 상태로 공급되어야 하기 때문에 그 제조 기술이 그리 간단하지 않으리라는 것은 충분히 이해할 수

Table 5. Manufacturing Process and Minimum Thickness of Various Polymeric Films

제조 방법	기술적인 특성	적용 Polymer	최소두께		
Inflation법	· Tube 형태의 Polymer를 가열하면서 중심으로부터 열풍을 불어넣어 필름을 제조함. · 생산성은 양호하나 두께 균일성 미흡	Polyethylene	10 μ		
		Polypropylene	10 μ		
T-Die법	· 열가소성 수지를 용융하여 Die에 압출후 냉각 · T-Die법 만으로는 박막 제조가 어려움	Polyethylene	10~15 μ		
		Polystyrene			
2축 연신법	· T-Die법으로 만든 Sheet를 종/횡 2축 방향으로 연신시켜 박막 필름 제조	Polyester	0.9 μ		
		Polypropylene	4 μ		
		Polystyrene	6 μ		
		Polycarbonate	2 μ		
		Polycarbonate	2 μ		
Casting법	· 용제에 녹인 수지를 도포한 후 건조시켜 박막 필름 제조	Polysulfone	2 μ		
		Polyimide	8 μ		
		Triacetate	2.5 μ		
		분산액 Casting법	· 용제에 녹지 않는 Polymer의 분산액을 도포하여 박막 제조	Poly(tetrafluoro-ethylene)	3 μ

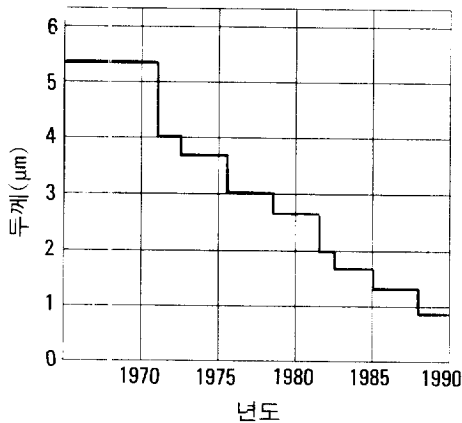


Fig. 17. Progress of polyester thin film manufacturing technology.

있을 것이다. 박막 필름의 제조 기술에 대해서는 그동안 많은 특허가 출원되어 있으나²⁷ 실제로는 각 필름 Maker마다 장기간에 걸쳐 축적된 Know-how에 의존하는 부분이 많다. 제조 기술상 극복해야 할 과제로는 파단이나 주름 발생의 방지, 균일한 두께의 유지등이 있으며 기본적인 제막기술 이외에도 다음과 같은 점이 고려되어야 한다.

연신 Process : 박막화에 가장 적합한 방법, 연신 조건을 선택하는 것이 매우 중요하다.

기계의 정밀도 : 폴리에스터 필름 생산 Line의 길이는 최소한 10m 이상이며 Process 도중 다수의 기계 부분에 필름이 접촉하게 되므로 기계 부분의 고정밀화는 박막 필름을 만들기 위한 필수 조건이다.

Slip성 : 필름의 주행 특성을 향상시키기 위한 목적으로 Filler를 첨가하여 필름에 Slip성을 부여하는 경우가 있으나 박막화 됨에 따라 Filler 주변의 Polymer가 부분적으로 얇은 곳이 생겨서 파단의 원인이 될 수 있다. 또한 Filler 주변에 다수의 Void가 형성되어 절연 파괴 전압 저하등 결점의 원인이 되기도 한다. 박막화 기술의 Key Point는 이 두가지 문제를 해결하는 것이다.

이물의 제거 : 원료에 이물이 혼입 되어 있거나 공기 중의 먼지가 필름중에 들어가면 필름 생산 도중에 파단이 발생되거나, 표면의 훼손, 또는 기타 물리적 결함이 발생된다. 따라서 원료의 Clean화 및 고도의 부진 관리가 필수적이다.

박막 필름의 용도

최근에 많은 응용 분야에서 폴리에스터 필름의 박막화가 강력히 요구되고 있지만, 가장 대표적인 용도는 다음과 같다.

- ① Film Condenser

② 감열전사 Printer용 잉크 리본

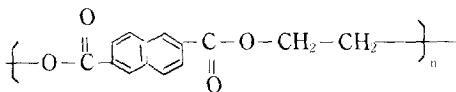
③ 자기 Tape

박막화의 한계

폴리에스터 필름의 박막화에 영향을 미치는 요인으로는 분자 구조, 표면 조도, 기계 특성(Handling성), 이물질 뿐만이 아니라 전기 특성과 같은 각종 실용 특성도 고려되어야 한다. 상세한 내용은 생략하겠지만 여러 요인들을 종합해 볼때 폴리에스터 필름 박막화의 한계는 0.3~0.5 μ 정도가 아닌가 생각된다. 박막화를 위한 노력은 향후에도 Condenser 용도를 중심으로 적극적으로 지속될 것으로 보이며 최근 일본에서 개최된 Electronics Show에서는 Toray가 시생산한 두께 0.65 μ 의 폴리에스터 필름을 이용한 초소형 필름 Condenser가 출품된 적이 있다. 이쯤되면 소형화에서 앞서가고 있는 Tantalum 전해 Condenser나 Ceramic Condenser에 비해서도 충분히 대응할 수 있는 것으로 기대되고 있다. 이상의 관점에서 볼 때 필름 박막화에 대한 요구는 매우 높으며 기술적인 난제를 극복하기 위한 노력도 적극적이기 때문에 위와 같은 한계를 초월한 두께 0.1 μ 이하의 초박막 폴리에스터 필름의 실용화도 향후의 기술 혁신에 따라 가능해질지도 모르겠다.

PEN Film

폴리에스터 필름의 특성을 향상시키기 위하여 그동안 많은 연구 개발이 수행되어 왔으며 그 결과로 많은 신제품이 출현하게 되었다. 폴리에틸렌 나프탈레이트 필름 (PEN Film)은 Naphthalene-2,6-Dicarboxylic Acid와 EG를 중축합시켜 만든 폴리에스터 수지를 용융 압출하여 필름화한 제품이며 그 구조식은 아래와 같다.



PEN Film은 기계적 특성, 내열성, 내약품성, 내방사선성 등이 폴리에스터 필름에 비해 우수하기 때문에 향후 수요가 늘어날 것으로 기대되고 있다. 전세계적으로 현재 일본의 Teijin에서만 『Teonex Film』이라는 상표로 시판하고 있으며 최근 ICI에서

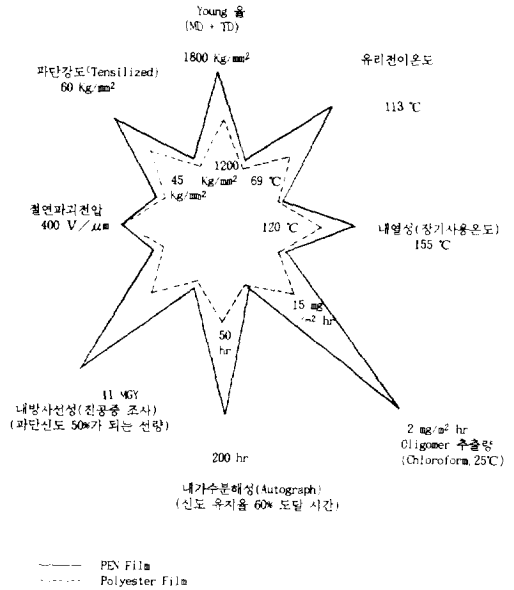


Fig. 18. Comparison of typical properties of PEN and PET film.

는 '92년내 가동 목표로 PEN Film 전용 1개 Line을 설치 중이고 그 밖에도 국내외 여러 회사에서 많은 관심을 갖고 연구중인 것으로 생각된다.

PEN Film의 특징은 분자 구조식으로 보아 Naphthalene Ring이 존재하기 때문에 강직성이 높아서 특히 고강도 박막 필름 용도에 적합하다. Fig. 18에는 PEN Film과 일반 폴리에스터 필름의 여러가지 특성을 비교해 놓았다. 미연신 상태에서는 폴리에스터 필름과 마찬가지로 거의 비결정 상태이지만 연신, 열처리를 한 후에는 결정성의 X선 Peak를 나타낸다. PEN은 Polymer 자체의 유리 전이 온도가 높고(Tg=113°C), 폴리에스터에 비하여 고온 열안정성이 매우 우수하다. PEN Film의 용도는 현재 자기 기록 매체용 Base Film중 일부 특수 Grade에 사용되고 있으며 특히 Metal 증착 테이프 용도로 많이 쓰이고 있다.

기술 개발 동향

최근 Toray의 미국 Rhode Island 진출, Teijin과

Du Pont의 자기 테이프 사업 분야 기술 제휴(1990), Diafoil과 Hoechst와의 제휴(1991) 등이 발표되면서 전 세계적으로 기술 교류 움직임이 확산되고 있는 것으로 보인다. 폴리에스터 필름의 기술 개발 동향에 관해서는 특성, 기능, 용도 및 달성 수단등이 상호 복잡하게 연관되기 때문에 기술적으로 체계적인 분류가 그리 용이하지가 않다. 따라서 본 원고에서는 큰 항목별로 구분하여 특징적인 요소만 설명하고자 한다.

원료의 개질

첨가 입자의 개질

폴리에스터 필름은 폴리에스터 수지를 용융 압출하여 미연신 Sheet를 만들고 2축 연신한 후 열처리하여 제조하기 때문에, 그 특성중 표면 형상과 투명성은 원료 폴리에스터 수지에 함유되어 있는 입자에 따라 크게 영향을 받는다. Fig. 19에는 폴리에스터 필름의 대표적인 용도와 Filler와의 관계가 나타나 있는데, 최근의 경향은 석출 입자법으로부터 첨가 입자법으로 전환되고 있다. 전자는 중합 공정에서 금속 화합물을 석출시키는 방법으로서 폴리에스터 고유의 기술이지만 재현성이나 고농도화 등에 제한이 있기 때문에 최근에는 첨가 입자를 활용하는 방법이 주류를 이루고 있다고 생각된다. 첨가 입자법의 최근 동향은 정밀성이 요구되는 자기 기록 용도를 중심으로 하여 단분산화, 입경의 정밀 Control, Al_2O_3 ·유기입자·유기/무기 복합입자 등 특수 입자의 사용, 다공성이나 특정 형상을 갖는 입자, 혹은 표면 처리 입자등의 활용 기술이 실용화되고 있

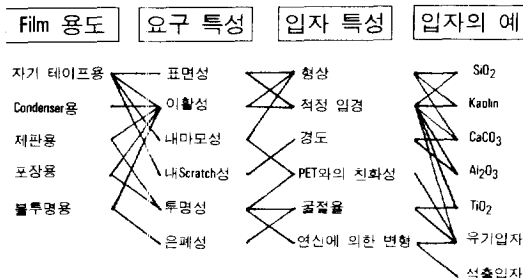


Fig. 19. Particles contained in polyester film for various applications.

다.

첨가 입자 이외의 개질

폴리에스터 수지는 첨가 입자 이외의 수단에 의해서도 많이 개질되고 있다. 공중합에 의한 개질의 예를 들면 인 화합물에 의한 난연화, 폴리에스터 병 Lable용 열수축 필름, 성형과 동시에 인쇄할 수 있는 전사 필름, 고감도의 감열 공판용 필름등이 있다. 또한 Compounding에 의한 개질 방법으로는 지금까지 알려지지 않던 자외선 흡수제 배합 필름 이외에도 수지 블렌딩에 의한 백색 필름이 최근 여러 회사에서 개발되었다.

자기 기록 용도 분야의 개발 동향

폴리에스터 필름에 관련된 특허를 용도 측면에서 구분해 보면 크게 보아 자기 테이프용과 기타로 나눌 수 있는데, 그 중에서도 자기 테이프용에 관련된 특허가 절반 이상을 차지하고 있으며 최근에는 그 비중이 점점 더 높아가고 있다. 자기 테이프용 Base Film에 대한 요구 특성은 Fig. 20에서 보는 바와 같이 Audio-Video 기기의 개발 동향에 따라 고밀도화의 방향으로 진행되고 있으며 품질 개선의 Key Point는 표면 특성, 기계적 강도, 치수 안정성의 향상이라고 생각된다.

표면 특성의 설계

Table 6에 Base Film의 표면 특성에 의해 영향을 받는 자기 기록 매체의 특성을 나타내었다. 이 표를 보면 Base Film의 표면 특성이 자기 기록 매체의

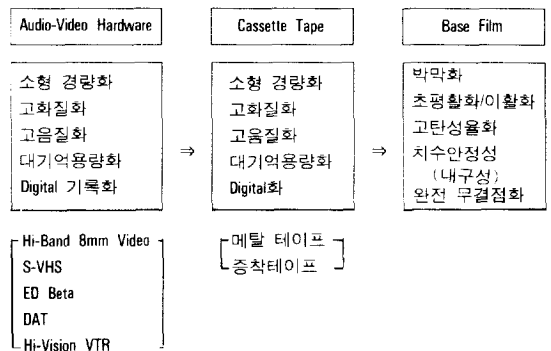


Fig. 20. Trend of magnetic media from a viewpoint of hardware.

Table 6. Magnetic Media Properties Influenced by Substrate Surface

Video	Audio	Computer Tapes/Disks
. Modulation, Chroma and Video Noise	. Noise	. Dropouts
. Long and Short Term Dropouts	. Frictional Properties	. Coating Adhesion
. Runnability	-Winding	. Abrasion Resistance
-Tracking	-Tracking	. Frictional Properties
-Abasion Resistance		-Start/Stop
-Frictional Changes		-Winding
. Coating Adhesion		
. Tape Slitting		
. Roll/Reel Winding		

특성에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 자기 기록 매체의 최근 경향은 기록의 고밀도화, 고품질화이며 이를 실현하기 위해서는 자성면의 평활성이 요구되어지고 있다. 증착 테이프와 같은 박막형 자기 기록 매체는 물론 도포형의 경우에도 Base Film 표면의 미세한 돌기가 자성면의 평활성에 영향을 준다고 생각된다. 그 하나는 자성층과 접촉하는 필름면의 돌기가 자성층 면에 반영되는 것이고, 또 다른 하나는 자성층을 Coating한 후 큐어링 공정중에 필름 표면의 돌기가 자성층 면에 전사되어 영향을 주는 것이다(전사효과). 이러한 이유 때문에 자기 기록 매체의 고밀도화, 고품질화를 위해서는 Base Film의 표면을 평활하게 할 필요가 있다.

그러나 Base Film의 표면을 평활하게 하면 Fig. 21에 나타나 있는 바와 같이 마찰계수가 증가되어 VTR에서의 주행성이 악화되고, 또 취급성과 내마모성도 불량해진다. 필름의 마찰 거동의 해석에 대해서는 현재까지 많은 연구가 있었지만 기본적으로 ① 실제의 접촉면적과 ② 접촉점 간의 응착력으로 설명되고 있다. 실제의 접촉 면적을 작게 하려면 일반적으로 부기 입자 또는 내부 석출 입자를 Poly-

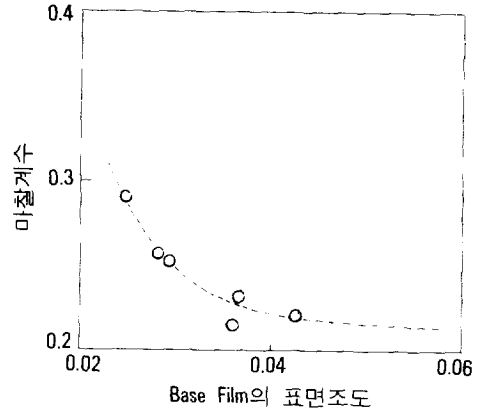


Fig. 21. Frictional coefficient and surface roughness of polyester film.

mer에 첨가해서 연신하여 필름 표면에 돌기를 형성하지만, 평활성과 Slip성 그 밖에 내마모성을 높이는 차원에서 서로 양립되기 때문에 Base Film의 용도에 따라 표면 설계를 달리 해야할 필요가 있다. 한편 접촉점 간의 응착력에 관해서는 필름의 표면 에너지를 작게하면 마찰 계수가 작게 된다는 연구 보고가 있다. 이것은 접촉점 간의 응착력을 작게하는 작용과 더불어 표면 에너지에 의한 접촉 면적 증가가 이루어지기 때문인 것으로 생각된다.

Base Film 표면에 대한 요구 특성은 점점 복잡해지고 있으며 이러한 요구에 신속 정확하게 대응하기 위해서는 위와 같이 표면 형상은 물론 표면의 결정성, 배향성등의 물리적 특성을 충분히 파악하고 Control하는 것이 점점 더 중요하게 되고 있다.

주행성 개선: 자기 기록용 Base Film의 개발에 있어서는 표면 특성을 향상시키는 것이 가장 중요한 과제이며 그 중에서도 평활성, 이활성, 내마모성 및 내탈락성 등의 향상이 Key Point가 되고 있다. 필름 표면의 평활성과 이활성을 동시에 향상시키는 것이 요구되고 있으나, 필름 표면을 평활화하면 Slip성이 저하되어 결국 필름 권취성과 테이프 주행성이 불량해지는 문제가 생긴다. 기본적으로 표면 조도의 조절은 적절한 첨가 입자의 선택에 의해 가능하지만 입자의 형상, 입도 분포, 변형 정도 및 연신 조건 등에 의해서도 많은 영향을 받는다. 또한 테이프

Table 7. Improvement of Wear-resistance of Polyester Film

내마모성 개량방법	구체적인 예
입 자	친화성 개량 고경도 입자
제막조건	이변형성 입자 면배향도 저하 결정화도 저하
공중합, Polymer Blend 기 타	PEG, 지방족 Polyester 윤활제 투입 건식 표면처리

사용시의 주행성도 윤활제 조건, Guide Pin의 재질, 온·습도, 주행시의 장력과 주행 횟수등에 따라 종종 결과가 좌우된다. 따라서 이러한 제반 여건을 고려하여 평활성을 유지하면서도 주행성을 개선할 수 있는 최적 설계 방법에²⁸ 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.

내마모성 : 자기 테이프의 생산 공정 및 사용 도중에 마찰이나 마모에 의한 필름 표면의 열화를 방지하기 위한 방법을 Table 7에 나타내었다. 효과와 신뢰성, 코스트등의 관점에서 볼 때 최적 입자의 선택과 제막 조건의 변경을 적절히 조합하여 채택하는 경우가 많으나 표면층 부근에 존재하는 입자의 농도²⁹와 입자 주변의 결정화도에 대한 연구가 많이 보고되어 있다. 또한 도포 방법이나 적층 연신에 의한 내마모성 개선 방법에 대해서도 연구가 활발히 진행되고 있다.

기계적 강도·치수 안정성

8mm Video와 VHS-C의 예에서 보는 바와 같이 자기 기록 매체의 경향은 소형화·장시간화를 추구하고 있으며 작은 카세트 안에서 보다 긴 테이프를 사용하려면 테이프를 얇게 할 수 밖에 없다. 재생 출력의 파형 상태를 만족시키기 위해서는 일정치 이상의 Tape Stiffness가 필요하며 따라서 고 Young율의 Base Film이 요구된다. 또한 Base Film의 종방향 Young율이 낮으면 박막화 되었을때 Tape가 늘어나기 쉽기 때문에 Edge Damage나 Skew현상(화면 찌그러짐)의 원인이 되므로 종방향

Table 8. Relationship of Base Film Thickness and Young's Modulus to Maintain Uniform Stiffness

Base Film 두께	15 μ m	10 μ m	8 μ m	5 μ m
Stiffness (Young율 일정)	1	0.3	0.15	0.04
Stiffness를 일정하게 하기 위하여 필요한 Young율	1	3.38	5.59	27

Young율을 높이지 않으면 안된다. Table 8에는 8 mm Video Tape의 경우를 예로 들어 Base Film의 Young율과 Tape Stiffness의 관계를 표시하였다. 폴리에스터 필름의 Young율은 연신에 의한 배향 강화로 향상시킬 수 있으며 필요에 따라 종방향 강화형, 횡방향 강화형, 종·횡 양방향 강화형 등이 사용되고 있다. 그러나 분자 배향이 강화되면 자유 Energy가 불안정한 상태가 되기 때문에 일반적으로 열수축율이 증가하게 된다. 자기 기록 매체를 보존하거나 사용하는 온도는 폴리에스터의 유리 전이 온도(Tg) 이하이기 때문에 열수축율에 의한 영향이 비교적 작으나 고밀도 기록의 경우에는 열수축에 의한 변형도 기록 재생 Error를 초래하므로 각별한 주의가 필요하다. 연신이나 열처리 방법등의 연구를 통하여 고 Young율과 저열수축율을 동시에 만족시키는 필름의 개발이 향후의 과제라고 하겠다.

Condenser 용도의 개발 동향

본 용도에 요구되는 기본 특성인 유전율이나 유전 손실은 소재를 바꾸지 않는 한 별로 개선의 여지가 없기 때문에, 기술 개발의 동향은 필름의 박막화, Condenser의 절연 저항이나 Life(수명) 향상쪽으로 초점이 맞추어져 있다. 필름의 박막화는 0.9 μ m 정도까지 도달되어 있지만 제막 공정성을 개선하기 위하여 입자계나 권취 조건을 최적화하는 방법 이외에도 Polyolefin과 폴리에스터를 적층 연신한 후 박리하여 박막을 만드는 방법등이 제안되어 있다. 또한 박막화에 따른 용량 변화, 주행성, 두께 편차 등에 대한 개선 요구가 점점 엄격해지고 있기 때문에 건식 SiO₂나 구상 SiO₂를 첨가 입자로 사용하기도 하고, 정전 인가 냉각법을 적용하는등 여러가지 연

구가 진행되고 있다. 내전압 특성은 필름중에 존재하는 첨가 입자와 입자 부근의 Void에 의해 큰 영향을 받기 때문에, Void를 줄이기 위한 연구도 많이 진행되고 있다. Condenser의 수명 향상을 위하여 필름 표면을 건식법으로 처리하거나 Coating 또는 적층 방법으로 내습성, 접착성의 개선을 꾀하는 방법이 제안되어 있다.

제막 공정에 관련된 기술 개발 동향

이 분야에서는 현장에서의 Know-how가 매우 중요한 부분을 차지하고 있으며 최근의 경향으로는 다음과 같은 기술 개발 분야에 특허가 집중되어 있다.

- ① 제막속도의 고속화
- ② 두께의 균일화
- ③ 두께의 자동 조정
- ④ Sheet 표면 결점 제거
- ⑤ Filler 분포의 제어

본 원고에서는 상세한 내용은 생략하기로 하고 필름의 물성, 특성의 개선과 관련하여 기술하기로 하겠다.

고속 제막과 두께 편차

권취 속도를 올리는 것은 필름 폭의 확장과 마찬가지로 생산성 향상의 중요한 수단이 되고 있다. 권취 속도는 Casting 속도와 종연신 배율의 곱에 의해 결정되는데, Casting 공정은 제막 속도 뿐만이 아니라 두께 편차와도 밀접한 관계가 있기 때문에 그동안 많은 연구가 진행되어 왔으며, 최근들어 정전인가 냉각법과 물에 의한 도포 방식을 조합한 방법이³⁰ 제안되었다. 또 종연신 배율의 Up은 두께 편차등의 필름 물성을 악화시키지 않는 것이 전제가 되어야 하지만 Casting 공정의 개선에 비하여 훨씬 더 어렵다. 그러나 연신 배율이 늘어나도 배향은 별로 진행되지 않는 Super Draw 현상을³¹ 이용하여 각사에서 고배율 종연신을 실시하는 것으로 추측된다.

저수축

최근 기록 밀도의 향상 추세에 따라 플로피 디스크 용 Base Film에 대한 요구 특성도 점차 엄격해지

고 있다. 그 중에서도 온도 팽창계수, 특히 저온·고습 조건하에서 열수축율의 이방성이 폭방향 전체에 걸쳐서 작은 필름이 요구되고 있다. 이 때문에 공업용 후도 필름에서 활용되고 있는 저수축화 처방을 어떻게 응용 발전시키는 가가 Key Point로 각사에서 적극적으로 연구중이다.

Bowing 감소

종연신에 이어 횡연신을 하는 축차 2축 연신법에서는 필름의 양단부가 Clip에 물려 있음에 비하여 중앙부에서는 구속력이 적다. 이 때문에 중앙부에서는 수축 응력에 의해 양단부 보다 필름의 진행이 늦어져서 **凹형** 처럼되는 현상(Bowing)이 발생하며 그 결과로 필름면 내에서도 방향에 따라 물성 Unbalance가 생긴다. 이것을 감소시키기 위한 대책으로는 횡연신과 열처리 공정간에 예열 Zone을 설정하는 방법, 재 종연신시에 특정 배율로 연신하는 방법등이 제안되어 있다.

표면처리에 관련된 개발 동향

필름의 접착성, Slip성, 대전성, 박리성, 내Scratch성, 외관 등의 개선을 위하여 2차 가공 Maker 뿐만 아니라 필름 Maker에서도 표면 처리를 많이 실시하고 있다. 표면 처리 방법으로는 표면 자체의 상태를 변화시키는 방법과 필름 표면에 다른 물질의 층을 형성시키는 방법이 있다. 전자의 예로는 Embossing이나 Sand Blasting등의 기계적 처리에 의한 물리적 변화, 트리클로로 초산등의 용제 처리에 의한 배향 및 결정성등의 Morphology 변화, Amine 처리, Alkali 처리, Corona 처리 등에 의한 관능기 및 가교 구조의 도입, 분해에 의한 화학적 변화가 있다. 후자의 대표적인 예로는 도포 처리와 증착 방법을 들 수 있다.

필름 Maker에 의한 도포 처리 방법으로는 제막 공정중에 도포하는 In Line Coating이 있다. 구체적으로는 종연신 후 Coating 액을 도포하여 횡연신시 도포층도 함께 연신시키기 때문에 도포 연신이라고 하며 도포층의 두께는 0.03~0.2 μ 정도의 박막이다. 도포 연신에 의해 개발된 표면 특성으로는 접착성, Slip성, 투명성, 대전방지성, 박리성 등이 있으며

자기 테이프, 플로피 디스크, 자기 카드, 제도, 타벨, 포장, 감열전사 등의 용도에 널리 활용되고 있다. Corona 방전 처리는 가장 널리 활용되고 있는 접착성 개선 기술중의 하나이지만 처리 후 시간이 지남에 따라 효과가 떨어지는 문제가 있으며 이를 개선하기 위하여 많은 연구 개발이 진행되고 있는 것으로 생각된다.

맺 음 말

이상에서 폴리에스터 필름의 제조 기술 및 용도, 기술 개발 동향 등에 대하여 간략하게 기술하여 보았다. 1992년 현재 세계적으로 폴리에스터 필름의 생산 능력은 100만톤 이상이며 향후에도 지속적으로 증가될 것으로 추측된다. 국내의 필름 품질 수준은 역사가 짧음에도 불구하고 관련 업계 종사자의 부단한 노력으로 인하여 이제 세계 수준에 비추어 보아도 어느 정도 견줄만 하다고 생각된다. 그러나 이 분야에서 앞서가고 있는 일본의 Toray, Teijin 및 영국의 ICI 등과 비교해 볼 때 아직도 부족한 점이 많으며 따라서 지속적인 연구 개발이 절실히 요구되어지고 있다. 필름 표면의 최적 설계 기술, 황제의 분산 기술, 고강력화 기술 및 박막화 기술 등에 대해서는 아직도 해결해야 할 난제가 많이 있으나 최근 기술 개발에 대한 국가적 차원에서 관심과 지원을 바탕으로 머지않아 극복할 수 있으리라고 희망적으로 기대해 보겠다.

참 고 문 헌

1. W. Michaeli, "Extrusion Dies", 1984. 외 다수
2. Du Pont, 일본 특허 特公昭 37-6142.
3. Nat. Distillers, 영국 특허 BP 934773(1963).
4. Teijin, 일본 특허 特公昭 63-4492.
5. Du Pont, 미국 특허 USP 2,823,421.
6. ICI, 일본 특허 特公昭 34-8338.
7. Du Pont, 일본 특허 特公昭 37-7143.
8. Toray, 일본 특허 特公昭 53-3784, 55-22915, 55-

- 27211.
9. B. F. Blumentritt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3205 (1979).
10. I. Nagatani, 제70회 플라스틱 필름 연구회 예고집, 1(1987).
11. H. Watanabe, et al., Proceedings of 23rd Japan Congress on Materials Research, 282(1980).
12. K. Maeda, *Polymer Digest*, **9**, 39(1988).
13. 일본 접착 협회지, **15**, 582(1979).
14. R. Kumehara, "자기 테이프 헤드 주행계의 마찰 마모 발생 요인과 Trouble 대책", 217(1987).
15. Toray, 일본 특허 特公昭 57-29496, 62-56894.
16. Du Pont, 일본 특허 特公昭 51-36779, Teijin, 일본 특허 特公昭 59-29610.
17. Toray, 일본 특허 特開昭 56-83842, Teijin, 일본 특허 特開昭 57-66936.
18. Toray, 일본 특허 特公昭 52-40848, 55-15770, Teijin, 일본 특허 特開昭 60-29930.
19. ICI, 일본 특허 特公昭 48-17382, Toray, 일본 특허 特開昭 52-84264, 56-10455.
20. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, **12**, 193~216(1988).
21. Du Pont, 일본 특허 特公昭 37-1588.
22. Toray, 일본 특허 特公昭 50-19304.
23. Zimmerman Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 680(1980).
24. M. Day, D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 175 (1972).
25. P. Blais, M. Day, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1895(1973).
26. E. Ranby, J. F. Rabeck, "Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymer", 1975.
27. Diafoil, 일본 특허 特公昭 59-8343, 58-160123, Toray, 일본 특허 特公昭 59-36851, 58-45421.
28. Teijin, 일본 특허 特開昭 63-278940.
29. Toray, 일본 특허 特開昭 63-94429.
30. Toray, 일본 특허 特開平 3-23913.
31. A. B. Thompson, *J. Polym. Sci.*, **34**, 741(1959).