

열 열화에 의한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 전기 특성에 관한 연구

이성일^a

한국교통대학교 안전공학과

A Study on Electricity Properties of Polyethylene Terephthalate Film due to Thermally Degradation

Sung Ill Lee^a

Department of safety Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received October 11, 2017; Revised October 16, 2017; Accepted October 17, 2017)

Abstract: In this study, the thermal degradation properties of polyethylene terephthalate film has been examined by the capacitance, $\tan \delta$, thermography, FTIR, and SEM results at temperatures of 90~170°C and frequencies of 0.3~3,000 kHz. It was found that the capacitance decreased with increasing thermal imaging temperature, probably caused by weakening of chemical bond with increasing temperature. $\tan \delta$ decreased upon increasing temperature from 90°C to 170°C, probably due to the molecular motion of COOH radical or OH radical. The FT-IR measurement reveals that no structural change of the material occurs upon thermal radiation. The SEM measurement shows that the material is stabilized by thermal decomposition with increasing temperature; however, excessive thermal degradation obstructs the stabilization of the material.

Keywords: Thermal degradation, Capacitance, Thermal decomposition, Increasing temperature

1. 서론

현재 산업 현장에 위생, 전기, 그래픽 및 난연 용도로 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate: PET) 필름 고분자 재료가 널리 사용되고 있다 [1,2]. 에틸렌 글리콜(-OH-CH₂-CH₂-OH-)과 테레프탈산(-COOH-CH=CH-COOH-)의 축중합 반응에 의해 형성으로 이축 연신하여 제작된 PET 필름은 약 영하 70~150°C의 범위에서 사용되나 열, 적외선, 자외선, 방사선 등과 같은 조사환경

에 의해서 경년 열화한다 [3-5].

또한 내습, 내유, 인장강도, 기계적 및 전기적 특성도 우수하나 고온의 열에 조사되었을 때 전기절연 열화에 대한 안전성을 규명해 놓은 연구는 거의 없는 실정이다 [6,7].

이 연구에서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 전기열화의 정도를 검토하기 위해 0.04 m 떨어진 거리에서 180°C, 200°C, 220°C의 열풍기 온도로 7.5 m/sec 속도로 120분 동안 가열하여 온도 90~170°C, 주파수 0.3~3,000 kHz의 범위에서 정전 용량과 유전손실을 측정하였다. 또한 시료 내부의 열에 의한 분자결합의 상태를 비교하기 위해서 FTIR을, 시료의 가열온도별 분해 현상을 비교하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 분석을 행하였다.

a. Corresponding author; silee@ut.ac.kr

2. 실험 방법

2.1 시료

이 실험에서는 두께 100 μm , 인장강도는 종방향(machine direction)이 26 kgt/ mm^2 , 횡방향(transverse direction)이 23 kgt/ mm^2 이며, 연신율은 종방향이 120%, 횡방향이 150%, 열수축률은 150°C에서 30분간 인가했을 때 종방향이 1.2%, 횡방향이 0.2%, 마찰계수 0.4 dyne/cm인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 필름을 이격거리 4 cm에서 전열기(keyang heat gun khg-2000b, Korea)의 온도를 180°C, 200°C, 220°C의 온도로 7.5 m/s로 2시간 동안 조사(irradiation)하였다. 표 1에 가열 조건을 나타내었다.

Table 1. Heating conditions of PET film at 180~220°C, interval 4 cm, 7.5 m/s.

No.	Temp.		
	180°C	200°C	220°C
C	O	O	O
Tan δ	O	O	O

Frequency: 0.3~3,000 kHz

Temperature: 90~170°C

2.2 측정

2.2.1 정전 용량과 유전 특성

이번 실험에 사용한 측정 장치는 LCR 메타(KC-605, KOKUYO Co, Japan)와 전극(Type SE-70, ANDO Elect. Co., Japan)을 내장한 오븐(Jeil Co, Korea)을 사용하였으며, 측정 회로는 그림 1에 나타내었다. 이 실험에서, 정전 용량과 유전정접을 측정하기 위한 전극 규격은 상부전극으로 주 전극 내경 지름 38 mm ϕ 와 보호전극(내경 40 mm ϕ , 외경 54 mm ϕ)과 하부전극은 내경 54 mm ϕ 로 구성되어 있으며, 시료는 두께가 100 μm 인 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 시료에 Al foil 전극을 MIM형으로 부착하였으며 시료와 전극 형상은 그림 2에 나타내었다. 온도 90~170°C, 주파수 0.3~3,000 kHz의 범위에서 정전 용량 C와 과유전정접 tan δ 를 측정하였다. 이때 온도는 20°C씩 상승시켰으며, 주파수는 0.3, 3, 30, 300, 3,000 kHz를 인가하였다.

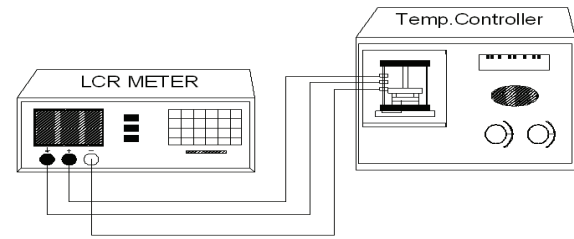


Fig. 1. Measuring circuit.

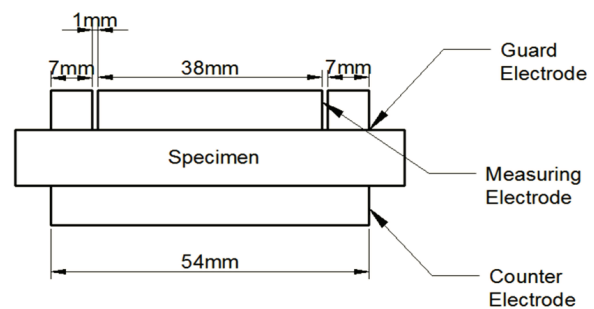


Fig. 2. Specimen and electrode unit.

2.2.2 열화상 온도 측정

열화상 카메라(Forward looking infrared resolution Co, E-50, USA)를 사용하여 시료에 직접 가해지는 온도를 측정하였다.

2.2.3 FTIR 측정

FTIR 측정 장치(model: Cary 600, Agilent Technologies Co, USA)를 사용하여 시료 내부의 분자결합의 상태를 측정하였다.

2.2.4 SEM 측정

전자주사 현미경(model: JSM-7610F, JEOL Co., Japan)을 사용하여 시료 내부의 분해 현상을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

실내든지 실외든지 산업 현장에 설치되어 사용되고 있는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 필름은 열, 광,

자외선, 적외선, 방사선 등에 의해서 부분적으로 각기 다른 조건의 에너지에 의해 끊임없이 조사되고 있다.

3.1 온도에 의한 정전 용량 및 Tan δ 열화

0.04 m 떨어진 거리에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 필름에 180°C, 200°C, 220°C의 열풍기의 인가 온도로 7.5 m/sec의 속도로 2시간 동안 열화된 시료를 온도 90~170°C, 주파수 0.3~3,000 kHz의 범위에서 정전 용량을 측정된 결과를 그림 3~5에 나타내었다. 자연 상태에서 180°C로 2시간 동안 7.5 m/sec의 속도로 열화시킨 시료를 오븐 속에 넣고 30°C, 70°C, 70°C부터 170°C까지의 정전 용량을 20°C마다 주파수 0.3 kHz, 3 kHz, 30 kHz, 300 kHz, 3,000 kHz일 때의 열화 정도가 그림 3이다. 그림 3~5의 결과로부터 온도가 높아질수록 정전 용량의 진폭은 감소함을 보여주고 있으며, 온도가 높아질수록 정전 용량의 값은 감소함을 표시하고 있다. 그림 3에서 정전 용량이 30°C일 때 3.85 ~ 3.0×10⁻¹⁰ F 정도에서 110°C까지 온도의 상승과 더불어 서서히 감소하다가 110°C부터 정전 용량의 진폭은 170°C일 때 2.35 ~ 2.43×10⁻¹⁰ F 정도로 좁아져 있다.

그림 4는 그림 3과 같은 조건에서 정전 용량을 측정된 결과인데 180°C에서 2시간 동안 가열된 시료보다 정전 용량의 크기가 정전 용량은 30°C일 때 2.57 ~ 2.4×10⁻¹⁰ F 정도에서 170°C일 때 2.47 ~ 2.43×10⁻¹⁰ F 정도로 작아져 있음을 확인했다. 그림 3과 동일한 조건에서 정전 용량을 측정된 것이 그림 5인데 정전 용

량은 30°C일 때 3.03 ~ 2.60×10⁻¹⁰ F 정도, 170°C일 때 2.54 ~ 2.37×10⁻¹⁰ F 정도로 작아져 있다.

폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 필름은 에틸렌 글리콜(-OH-CH₂-CH₂-OH-)과 테레프탈산(-COOH-CH=CH-COOH-)과 결합하여 생성되는데, 180°C에서 220°C로 온도를 높여서 가열한 시료의 정전 용량이 작아졌는데 이는 가열온도가 화학구조 변화시켰기 때문이라 생각된다.

그림 6~8은 4 cm 이격거리에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 필름에 열풍기의 인가 온도를 180°C,

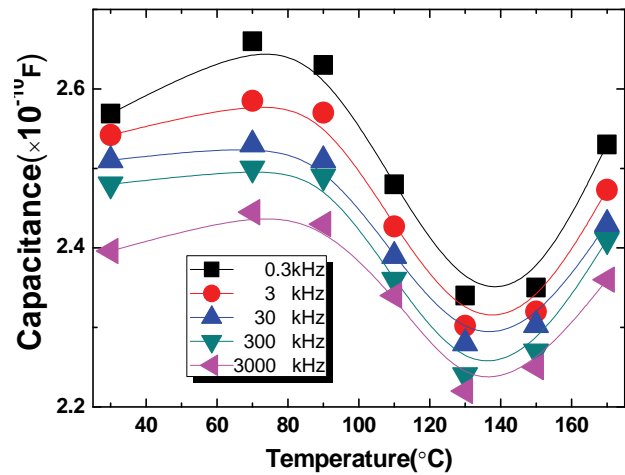


Fig. 4. Frequency properties of C vs. temperature of specimens due to thermally degradation 10 hours at 200°C, 2 hour, 7.5 m/sec.

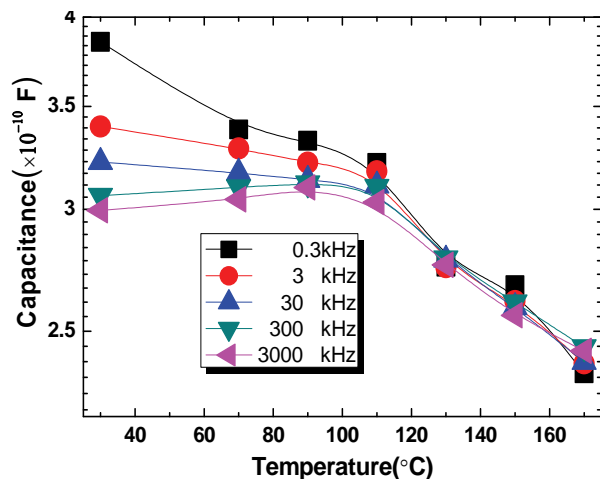


Fig. 3. Frequency properties of C vs. temperature of specimens due to thermally degradation 10 hours at 180°C, 2 hour, 7.5 m/sec.

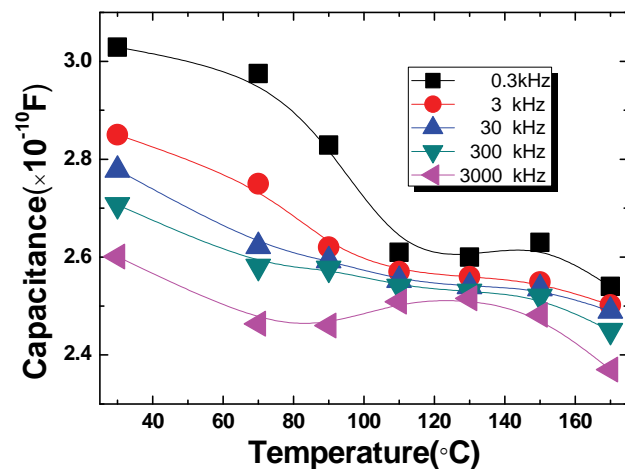


Fig. 5. Frequency properties of C vs. temperature of specimens due to thermally degradation 10 hours at 220°C, 2 hour, 7.5 m/sec.

200°C, 220°C로 7.5 m/sec의 속도로 2시간 동안 가열시킨 시료를 온도 90~170°C, 주파수 300 Hz~3 MHz의 범위에서 유전정점을 측정된 결과이다.

그림 6은 180°C로 2시간 동안 7.5 m/sec의 속도로 열화시킨 시료를 오븐 속에 넣고 실온부터 90°C까지 증가시키다가 90°C부터 170°C까지의 Tan δ 를 20°C마다 측정된 결과를 나타낸 것이다. 이때 측정된 주파수는 0.3 kHz, 3.30 kHz, 300 kHz, 3,000 kHz이었다.

같은 그림에서 온도가 90°C일 때 $5.0 \sim 1.13 \times 10^{-2}$ 정도였으나 170°C에서는 $2.40 \times 10^{-2} \sim 8.10 \times 10^{-3}$ 정도로 Tan δ 값은 감소했다. 0.3 kHz인 경우 90°C일 때 5.0×10^{-2} 정도에서 2.4×10^{-2} 정도로 감소했으며, 3 MHz일 때 170°C에서는 1.13×10^{-2} 정도에서 8.10×10^{-3} 정도로 Tan δ 값이 감소했다. 또한 주파수가 높아질수록 Tan δ 값은 작아져 있음을 확인했다.

그림 7은 200°C로 2시간 동안 7.5 m/sec의 속도로 열화시킨 시료를 오븐 속에 넣고 그림 6과 같은 조건에서 Tan δ 를 측정된 결과이다. 이때 측정 주파수는 0.3 kHz, 3 kHz, 30 kHz, 300 kHz, 3 MHz이었다.

30 kHz, 300 kHz, 3 MHz인 경우 90°C에서 130°C까지는 일정한 기울기로 감소하다가 130°C부터는 30 kHz일 때 7.0×10^{-3} 정도, 300 kHz일 때, 5.1×10^{-3} 정도, 3 MHz일 때 7.0×10^{-3} 정도로 거의 일정한 값을 유지했다.

그림 8은 220°C로 그림 6과 동일한 조건에서 Tan δ 를 측정된 결과이다. 이때 측정 주파수는 0.3 kHz, 3

kHz, 30 kHz, 300 kHz, 3 MHz이었다.

3 kHz, 30 kHz, 300 kHz, 3 MHz인 경우 90°C에서 110°C까지는 일정한 기울기로 감소하다가 110°C부터 170°C까지는 3 kHz일 때 $3.05 \sim 2.94 \times 10^{-2}$ 정도, 30 kHz일 때 $1.19 \sim 1.15 \times 10^{-2}$ 정도, 300 kHz일 때, $6.60 \sim 6.50 \times 10^{-3}$ 정도, 3 MHz일 때는 약 4.0×10^{-3} 정도로 거의 일정한 Tan δ 값을 나타내었다. 또한 110°C부터 170°C까지는 주파수 크기에 대응한 일정한 Tan δ 값

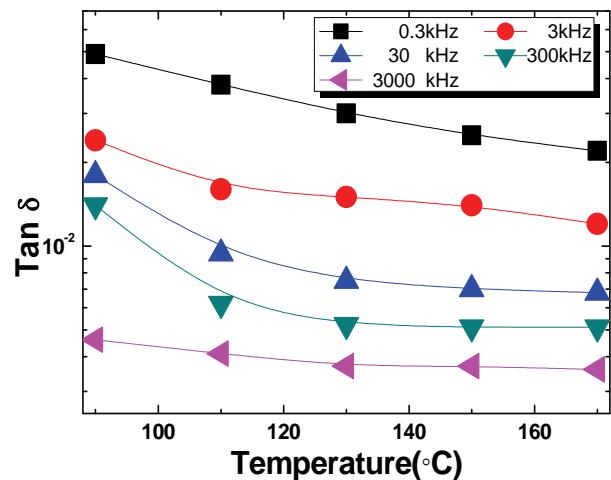


Fig. 7. Frequency properties of Tan δ vs. temperature. of specimens due to thermally degradation 10 hours at 200°C, 2 hour, 7.5 m/sec.

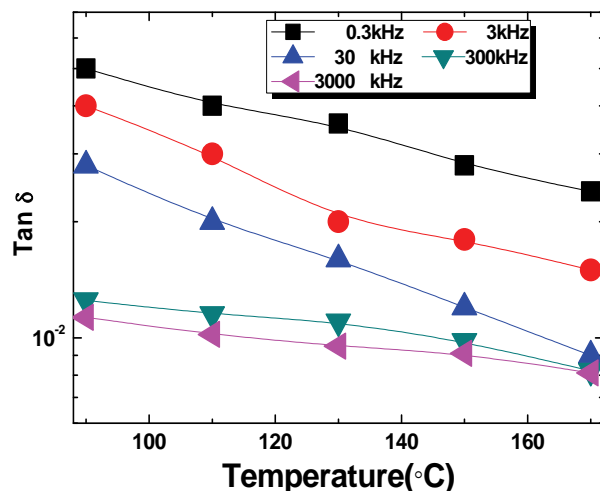


Fig. 6. Frequency properties of Tan δ vs. temperature of specimens due to due to thermally degradation 10 hours at 220°C, 2 hour, 7.5 m/sec.

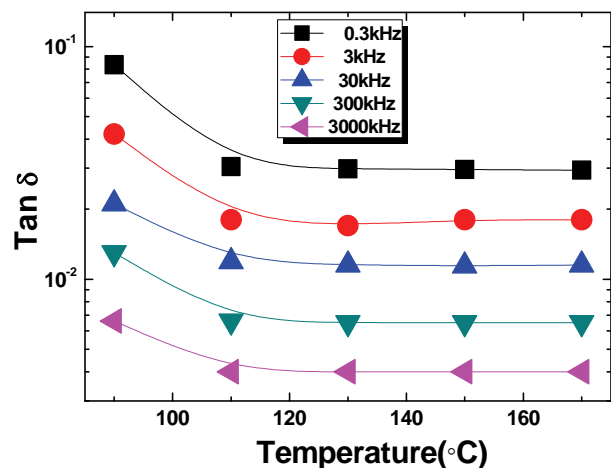


Fig. 8. Frequency properties of Tan δ vs. temperature of specimens due to thermally degradation 10 hours at 200°C, 2 hour, 7.5 m/sec.

을 유지했다.

그림 6~8에서 180°C에서 220°C까지 가열한 시료에서 Tan δ 값이 차이를 나타낸 이유는 제조 시 말단에 생성된 수산화기, 카르복실기 등이 열에 의해 분해되었기 때문이라 생각된다.

3.2 열화상 온도 분석

그림 9는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지 필름에 180°C, 200°C, 220°C의 열풍기의 가열온도로 0.04 m 떨어진 거리에서 7.5 m/sec의 속도로 60분 경과했을 때의 시료에 접촉되는 온도이다. (a)는 180°C 가열온도인데 최대 온도가 223°C, (b)는 200°C 가열온도인데 최

대 온도가 253°C, (c)는 220°C 가열온도인데 최대 온도가 292°C를 나타내었다. 이는 시료를 벽면에 부착하고 열을 방사하였으므로 열의 복사 때문이라 생각된다.

3.3 FTIR 분석

시료 내부의 분자결합의 상태를 확인하기 위해 FTIR 분석을 한 결과 그림 10(a)~(c)에 나타낸 것과 같이 모두 변화가 없었다. 4 cm 떨어진 거리에서 7.5 m/sec의 속도로 180°C, 200°C, 220°C로 열을 방사했으나 열적 변화가 나타나지 않음을 확인했다.

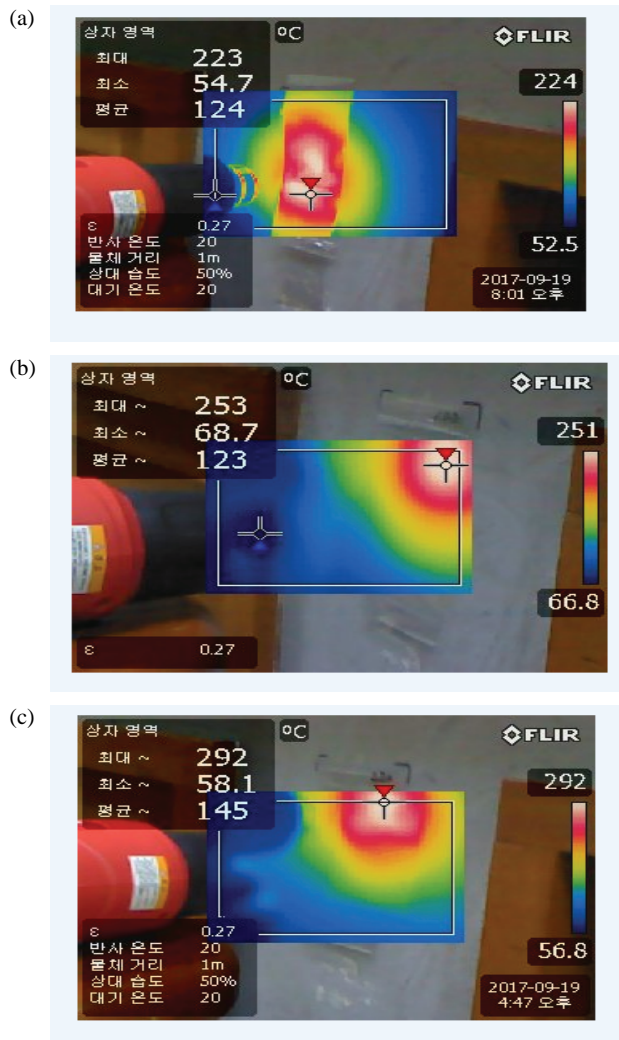


Fig. 9. Thermally imaginary temperature at 220°C, 4 cm interval, 7.5 m/sec, (a) 180°C, (b) 200°C, and (c) 220°C.

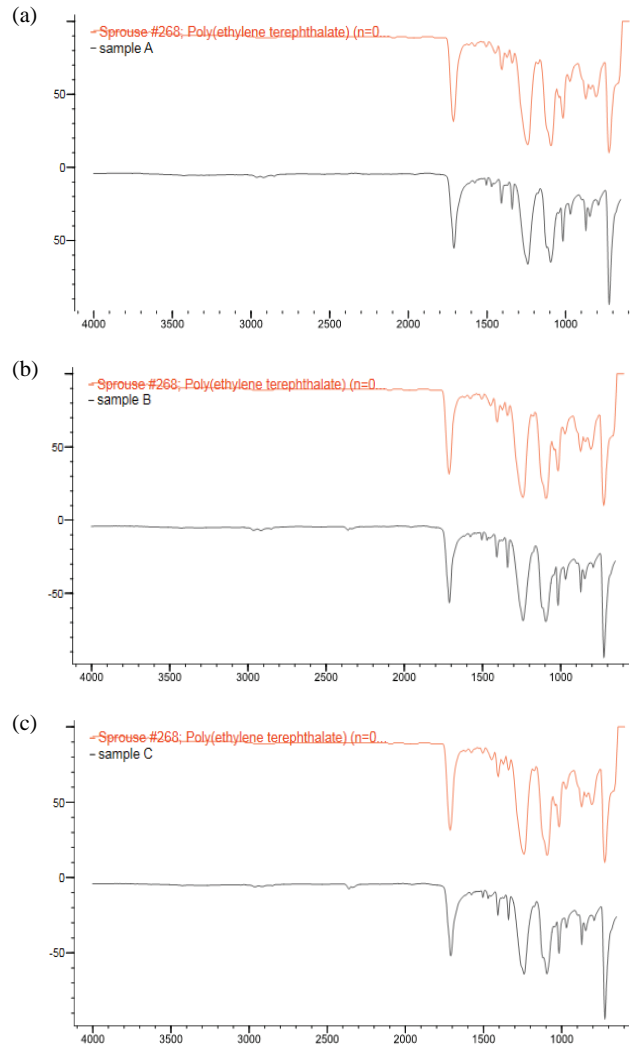


Fig. 10. FTIR of thermally degradation specimen in 2 hour, 7.5 m/sec, (a) 180°C, (b) 200°C, and (c) 220°C.

3.4 열화상 온도 분석

3.4.1 SEM 분석

전자주사 현미경(model: JSM-7610F, JEOL Co., Japan) 사용하여 시료 내부의 분해 현상을 측정할 결과를 그림 11(a)~(c)에 나타내었다. 가열온도가 상승할수록 시료 내부의 열분해에 의해 정화 상태로 됨을 확인했다.

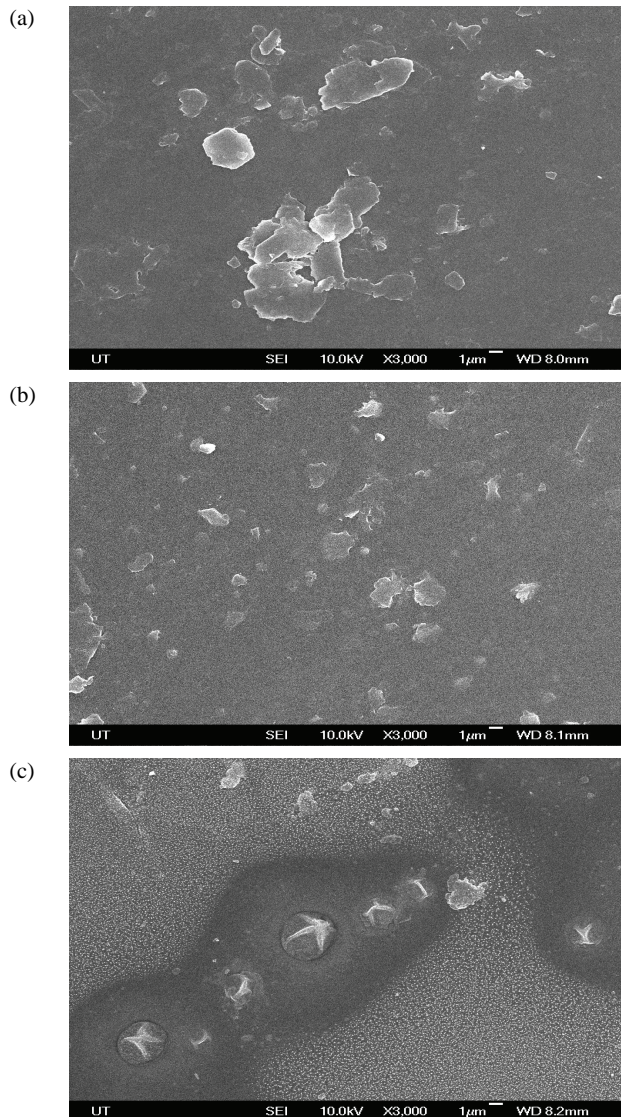


Fig. 11. SEM analysis of specimen at 4 cm interval, 7.5 m/sec. (a) 180°C (×3,000), (b) 200°C (×3,000), and (c) 220°C (×3,000).

4. 결론

이 연구에서는 0.04 m 떨어진 거리에서 열풍기의 온도 180°C, 200°C, 220°C, 7.5 m/sec의 속도로 120 분 동안 가열하여 온도 90~170°C, 주파수 0.3~3,000 kHz의 범위에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 열에 의한 열화 정도를 검토하기 위해 정전 용량과 Tan δ, 열화상 온도, FTIR, SEM을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도의 증가에 따라 정전 용량은 감소하였는데 이는 가열온도에 의해 화학구조 결합이 약해졌기 때문으로 생각된다.
2. 열화 온도가 90°C에서 170°C로 상승할수록 유전 손실(dielectric loss)은 Tan δ가 작아졌는데 COOH기나 OH기의 분자운동에 기인한 것으로 생각된다.
3. FT-IR 측정 결과 열방사에 따른 소재의 구조 변화는 일어나지 않음을 확인했다.
4. 가열온도가 상승할수록 시료 내부의 열분해에 의해 안정화 상태로 됨을 확인하였으나 과도한 열 열화는 소재의 안정화에 방해가 되는 결과를 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2017년 한국교통대학교 지원을 받아 수행하였음.

REFERENCES

- [1] R. Sarathi, R. K. Sahu, and P. Rajeshkumar, *Mater. Sci. Eng. A*, **445**, 567 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.077>]
- [2] Y. S. Cho, H. K. Lee, M. J. Shim, and S. W. Kim, *Mater. Chem. Phys.*, **66**, 70 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00272-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00272-8)]
- [3] J. J. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 565 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.9.565>]
- [4] J. Montesinos, R. S. Gorur, L. Zimmer, and N. F. Hubele, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **7**, 408 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1109/94.848927>]
- [5] S. Kumagal and N. Yoshimura, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **7**, 424 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1109/94.848931>]
- [6] D. R. Domingues and A. S. Pouzada, *Key Eng. Mater.*, **230**, 235 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.230-232.235>]
- [7] S. Singha and M. J. Thomas, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **15**, 12 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1109/T-DEL.2008.4446732>]