

광 조사에 따른 고분자 절연체의 표면 친수화와 표면 정전특성과의 상관관계

이백수[†] · 김형권 · 정의남* · 유도현** · 박종관*** · 이덕출

인하대학교 전기공학과, *삼척대학교 전기공학과, **안상공과대학 전기과, ***유한대학 정보통신과
(1999년 2월 26일 접수)

The Correlation between Surface Electrostatic Behaviors and Surface Hydrophilicity of Polymer by Photo-Irradiation

Beak-Su Lee[†], Hyeong-Gweon Kim, Eui-Nam Jung*, Do-Hyun You**,
Jong-Kwan Park***, and Duck-Chool Lee

Department of Electrical Engineering, Inha Univ., 253 YongHyun-dong, Nam-gu, Incheon, Korea

*Department of Electrical Engineering, Samchuck Univ., Korea

**Department of Electrical Engineering, Ansan College of Technology, Korea

***Department of Information & Communication, Yuhan College, Korea

[†]e-mail : g9731483@inhavision.inha.ac.kr

(Received February 26, 1999)

요약: 본 연구에서는 고분자 절연 재료의 표면 친수화와 표면 정전 특성과의 상관 관계를 조사하기 위하여, 에폭시/유리섬유 적층판을 자외선 파장에 따라 처리하였다. 고분자 표면 특성의 조사에 의한 상관 관계의 검토는 접촉각, ESCA 및 표면 전위 감쇠, 표면 저항률, 극성 효과의 분석을 통해 수행되었다. 자외선 처리에 따른 에폭시/유리섬유의 화학적 변화는 각 파장에 따라 친수화 및 소수화, 급격한 산화 및 재가교를 각각 나타내었다. 또한 시료의 정전적 특성 변화는 화학적 변화의 결과와 유사한 경향을 보이며 파장에 따른 표면 절연 특성의 증감을 보였다. 특히, 코로나 대전 특성을 통해 처리된 표면에 발생된 극성기의 열역학적 반전 및 표면 전기 이중층을 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 화학적 측정 방법과 함께 정전적 측정 방법을 적용하는 것은 고분자 표면을 연구하는데 있어 전기적·화학적 특성의 상관 관계 도출에 매우 유용한 것으로 생각된다.

ABSTRACT: To investigate the correlation between surface electrostatic behaviors and surface hydrophilicity of polymer insulators, epoxy/glass fiber laminate was exposed to ultraviolet ray as a function of wavelength. The inter-correlation of polymer surface properties was evaluated by comparing contact angle, ESCA spectrum, surface potential decay, surface resistivity, and polarity effect, respectively. Chemical changes of UV-treated epoxy/glass fiber showed the hydrophilicity and hydrophobicity, extensive oxidations and re-crosslinking according to each of wavelength. Electrostatic changes of the samples showed the increment and decrement of insulating efficiency similar to the results of chemical changes. Especially, we could identify the formation of electric double layer and the thermodynamic reorientations of polar species on the treated surface by corona charing effects. It is confirmed the application of electrostatic method on the identification of polymer surface with chemical measuring methods is very useful and exact to find out the correlation of chemical and electrical properties.

Keywords: epoxy/glass fiber, ESCA, Surface potential decay, electric double layer.

서론

고분자 표면에 관한 연구는 오래 전부터 여러 분야에서 다양한 형태로 이루어져 왔다. 일반적으로, 고분자 표면은 bulk와는 다른 결합형태 및 이중매체의 상호작용으로 인하여 표면에너지에 따른 안정화도 및 화학구조 뿐만 아니라, 표면과 접하는 매체를 고려한 전반적 특성이 bulk의 성질과는 전혀 다르게 취급된다.¹⁻⁴ 이로 인하여, 표면이 어떠한 환경에 노출되는가가 오히려 어떠한 bulk적 성질을 갖는가 보다 훨씬 중요하게 고려되고, 한정적으로 표면을 제3의 영역으로 설정한 다양한 연구 및 응용이 이루어지고 있다.^{5,6} 특히, 고분자 절연재료의 표면 분해 및 개질은 표면연구^{7,8} 및 이를 이용한 대표적인 예로서, 표면의 화학적 변화와 전기적 특성변화 등을 포함하는 다양한 검토가 체계적으로 필요하다. 또한, 표면 특성변화의 발생 및 진행은 화학적 변화요인 뿐만 아니라 표면의 정전력 변화에 기인하여 복합적으로 야기되므로¹⁴ 이를 고려한 분석방법의 다양화 및 구체적인 상관성의 규명이 요구되고 있다. 그러므로, 고분자 표면에 관한 연구는 화학적 분석을 토대로 재료의 설계 뿐만 아니라, 응용 분야를 포함하는 다양한 측면에서의 연구가 필요하며, 전기절연 계통에서의 고분자 표면연구는 특히 한계치를 극복할 새로운 분석방법이 절실히 요구되고 있다. 따라서, 개개의 변화요인에 대한 분석과 함께 복합적 상관관계를 도출하는 것은 고분자 표면의 특성변화에 대한 메카니즘 해석에 매우 유용할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 고분자 절연체의 표면 특성변화에 대한 화학적 특성과 정전적 특성의 상관관계를 규명하기 위한 일환으로 최근 사용량이 급격히 늘고 있는 에폭시/유리섬유 절연재료를 대상으로 자외선 파장에 따른 처리 결과를 비교 분석하였다. 화학적 특성변화는 접촉각 및 ESCA 측정을 통하여 조사하였고, 고분자 표면의 전기적 특성분석은 코로나 대전특성을 이용한 경시적 전하 감쇠거동 및 극성효과와 표면 저항률 조사를 통하여 개략적 상관관계의 도출을 행하였다.

실 험

처리시편의 제작. 본 실험에서 사용한 시편은 프레

스 성형법으로 제작된 글라스크로스 적층판으로서 에폭시 수지에 유리섬유를 이축 방향으로 직조하여 배열시킨 것이다. 유리섬유의 직경은 10 μm 이고, 함량은 체적비로 52%의 시료를 사용하였다. 시료의 처리에 따른 특성변화를 관찰하기 위하여 섬유방향에 대해 45°, 두께 1.5 mm로 절단한 후 절단면을 연마하였으며 (예비연마: 20분, 9 μm : 20분, 3 μm : 20분, 1 μm : 20분, MA-200 Automatic Lapping and Polishing Machine, Musashino Denshi), 연마제 및 접착제 성분 등의 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액 속에서 30분 초음파 세척 후, 50 °C로 설정된 진공오븐 (SVO-300 Vacuum Oven, Shimadzu) 속에서 40시간 건조 처리하여, 최종적으로 1 mm 두께의 에폭시/유리섬유 적층판을 자외선처리 시료로 사용하였다.

처리 및 측정. 자외선 조사에 의한 시료의 처리는 태양광과 유사한 분광 분포를 갖는 크세논 아크등이 내장된 분광 자외선 조사장치를 이용하였다. 이때 조사되는 자외선의 파장 범위는 250 nm에서 550 nm이고, 각 파장 영역별 광의 조사에너지는 Fig. 1과 같다. 자외선 처리는 상온, 상압의 일반 대기 중에서 각각 진행하였다. 처리시간은 50시간으로 동일하게 유지하며, 300~400 nm의 파장 영역에서 방사조도 (W/m^2)를 처리 #1 (1slit, 30A, 1.1 W/m^2), 처리 #2 (2slit,

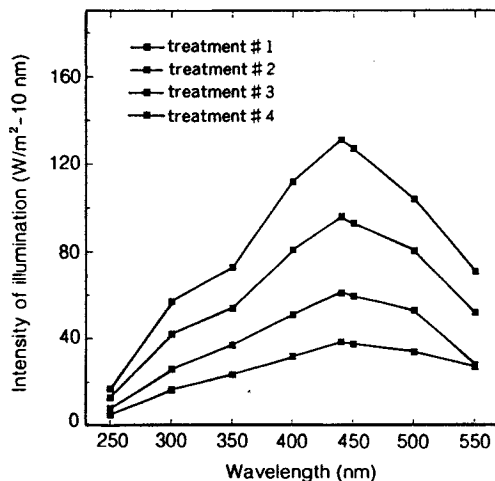


Figure 1. Distribution curve of UV irradiation apparatus.

30A, 1.4 W/m², 처리 #3 (2slit, 40A, 2.1 W/m²), 처리 #4 (4slit, 40A, 2.7 W/m²)로 변화시키며 조사 에너지에 따른 에폭시/유리섬유 표면의 특성변화를 측정하였다.

시료표면의 젖음성 측정은 표면과 물방울 사이에 형성되는 접촉각으로 결정되는데, 에폭시/유리섬유의 경시적 표면 활성화도는 20 °C의 실온에서 Contact Angle Meter (Face Co.)를 통해 조사되었다. 용액은 탈이온 증류수 6 μL를 sessile drop형태로 시료표면에 하적하여 표면과 물방울 계면이 확대되어 나타난 모니터를 통해 접촉각을 측정하고, 이를 10 회 연속 측정하여 그 평균값으로 나타내었다.

자외선 처리된 시료의 화학적 변화를 분석하기 위하여 X-선광전자분광법 (XPS, ESCA PHI 5600 MultiTechnique system, ULVAC-PHI, Inc.)을 이용하였다. X선 source로는 Mg-K_α (1253.6 eV)선을 이용하고, X선 출력은 400W (15 kV-27 mA), 진공도는 10⁻¹⁰ Torr 이하에서 자외선 처리된 시료의 분석을 수행하였다. 시료가 고분자 절연체인 관계로 측정시, 표면이 정전하로 대전되어 약 4 eV 정도의 binding energy의 상승 피크가 발생되었다. 이를 탄소 1s의 C1s피크 관측으로 에너지 scale을 보정하였다.

또한, 처리된 시료의 화학적 분석과 함께 표면의 정전적 특성변화를 알아보기 위하여 Fig. 2에 나타난 것과 같이 자체 제작된 코로나 대전장치를 이용하여 시료 표면을 대전시킨 후, 전하의 시간 경과에 따른 변화를 측정하였다. 대전 방법은 코로나 대전 전압 10 kV, 그리드전압 1 kV, 대전시간 2분, 코로나 전극과 시료표면의 거리는 5cm, 그리드전극과 시료표면의 거리 1cm로 유지하며, 정·부극성 전하주입으로 수행하였다. 대전종료 후, probe와 시료표면 거리를 2 mm로 유지하면서 표면전위가 초기치의 1/2에 이를 때까지 감쇠거동을 측정하였다.

표면 누설전류를 통한 저항률은 시료의 크기에 적합한 원형의 마스크를 제작하여 알루미늄으로 진공 증착하고 실버페스트로 리드선을 접속하여 3단자 전극을 형성하였다. 준비된 시료를 항온조에 설치하고 487 Picoammeter (Keithley, Co)를 이용하여 대향 전극간에 100 V의 직류전압을 인가하여 처리로 발생된 표면의 저항률 변화를 측정하였다.

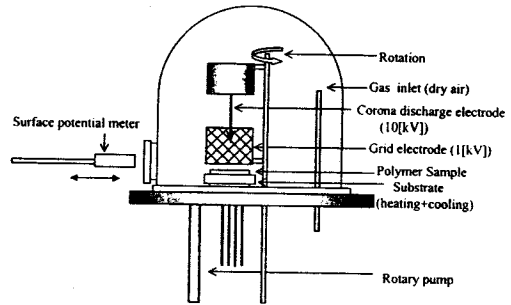


Figure 2. Corona charging apparatus for the electrostatic analysis on polymer surface.

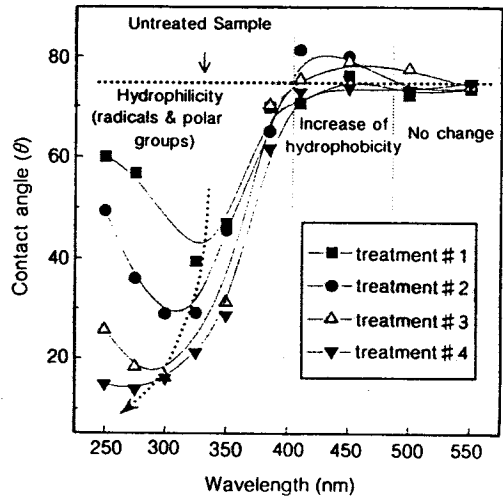


Figure 3. Contact angle on the wavelength of UV-treated epoxy/glass fiber.

결과 및 고찰

접촉각. 각각의 조사에너지 하에서 50시간씩 처리된 에폭시/유리섬유의 자외선 파장별 접촉각 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 미처리된 시료의 초기 접촉각은 74° 정도를 나타냈지만, 자외선 처리에 따른 파장별 접촉각의 변화는 300 nm 영역에서 급격한 감소를 보이며 파장에 따른 뚜렷한 차이를 나타냈다. 또한, 처리 #1에서 325 nm의 파장에서 최저의 접촉각을 나타내던 처리시료가 조사에너지의 증가에 따라 최대 접촉각 변화의 추이가 서서히 단파장 영역으로 이동하여 처리 #4에서는 275 nm 영역에서 가장 큰 변화를 보였다 (Table 1). 특히, 400 nm 이상의 파장에서

Table 1. The Maximum Change of Contact Angle on the Intensity of Illumination

untreated	treatment #1	treatment #2	treatment #3	treatment #4
74±1.625	39.4±2.558	28.9±4.246	16.1±1.358	13.8±2.058
	325 nm	300 nm	300 nm	275 nm

처리된 표면의 접촉각은 오히려 미처리 시료의 접촉각보다도 약간 상승하는 결과를 얻을 수 있었다.

이는 각 파장 및 에너지에 따른 자외선 조사로 인해 단파장 (250~350 nm)과 장파장 (400 nm 이상) 대에 노출된 시료가 각기 다른 형태의 표면 변화가 수반되었음을 의미한다. 즉, 350 nm 이하의 단파장 광에너지는 3차원 망목상 구조를 갖는 에폭시 표면의 C-C 및 C-H 결합쇄를 분해시키며 다량의 라디칼을 집중적으로 생성시킨다. 일반적으로, 300 nm 영역의 광에너지는 95.5 kcal/mol에 상당하며,⁹ 이 값은 탄소 및 수소 결합에너지보다 큰 것으로 탄화수소 결합이 주류를 이루고 있는 고분자 표면의 화학적 결합을 용이하게 분해시킨다. 이로 인하여 비활성 상태의 안정된 표면이 전자 여기상태로 되고 높은 반응성을 갖는 극성표면으로 변화되어 접촉각이 낮게 나타난 것으로 생각된다. 400 nm 이상의 가시광선 영역에서는 전반적으로 미처리 시료의 접촉각과 비교하여 큰 차이는 없지만, 400~450 nm 영역의 특이한 접촉각 상승은 파장이 길어짐에 따라 광 에너지가 낮아지고 이에 따라 결합쇄의 분해보다는 오히려 미반응 물질의 재가교를 촉진시켜 소수적 특성이 증가한 것으로 추정된다.^{10,12,13}

ESCA. 접촉각 측정을 통해 처리된 시료의 표면에너지 변화를 관측한 후, 처리파장에 의해 표면에 발생하는 다양한 화학구조의 변화를 ESCA 스펙트럼을 통하여 분석하였다. 이러한 방법은 표면변화에 대한 근본 메커니즘을 분석하는 가장 효과적인 수단으로서, 처리된 시료 극표면의 화학 구조 및 결합쇄의 분해와 산화형태의 구체적인 확인이 가능하다. Fig. 4와 5는 가장 변화가 큰 처리 #4 시료의 파장 처리에 따른 시료 표면의 성분피크 및 결합에너지 변화를 측정된 결과이다. ESCA 스펙트럼은 산소 1Sa (O1s)와 탄소 1s (C1s)의 광이온화로부터 각각 531.0 eV와 284.5 eV에서 피크를 나타낸다.

Fig. 4에서 비교되는 바와 같이, survey mode로

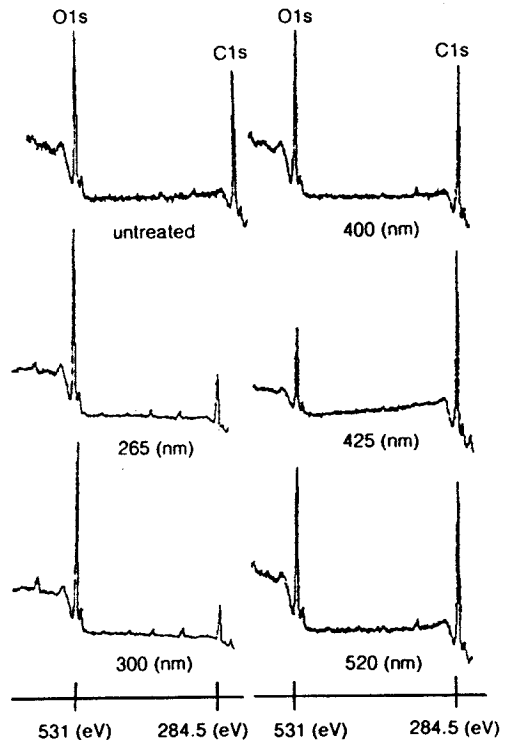


Figure 4. The change of C1s and O1s observed with the UV-treated epoxy/glass fiber.

측정한 산소와 탄소의 피크 변화가 자외선 파장에 따라 큰 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히, 300 nm 대에서 표면 탄소량이 급격히 줄어들고 산소량이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 처리파장이 길어짐에 따라 피크변화가 서서히 줄어들지만, 400 nm와 430 nm 부근에서는 접촉각 증가에서도 확인한 바와 같이 표면 재가교로 인해 탄소와 산소의 상대적 비율이 350 nm 이하의 스펙트럼과 상반되는 결과가 나타남을 알 수 있었다. 그러나, 490 nm 이상의 파장에서는 미처리 시료의 표면성분 피크와 차이를 보이지 않는 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 일련의 경향은 접촉각 측정 결과와 일치하는 것으로서, 자외선 처리에 따른 표면 산화의 급진전이 표면 활성화에 직접적으로 기여하는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 survey mode로 측정된 피크 중, 284.5 eV에서 나타나는 탄소피크를 multiflex mode로 측정 후 auto-curve fitting한 결과이다. Curve fitting시 최소 오차값으로부터 5개의 내부피크를 얻

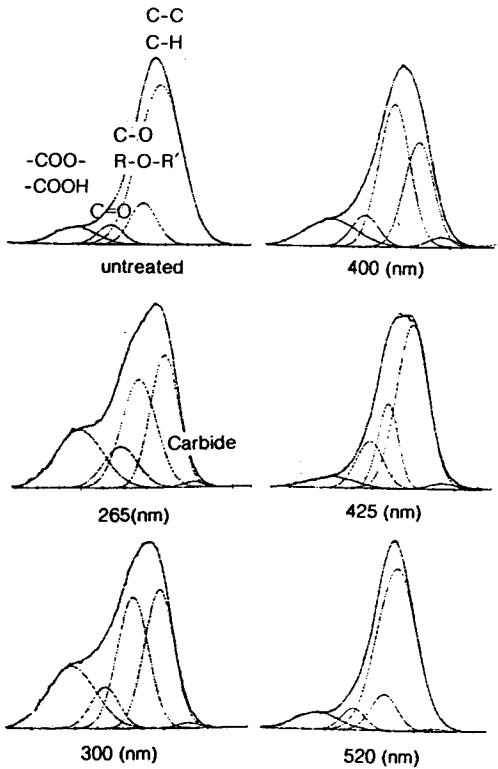


Figure 5. The change of Cls on the UV-treated epoxy/glass fiber.

을 수 있었다. 그림에서 보는 바와 같이, 미처리시의 C-C 및 C-H가 주류를 이루던 표면이 각각의 자외선 파장에너지로 인하여 다양한 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 접촉각이 가장 낮게 나타나는 영역에는 -COO- 피크가 급격히 증가한 것을 볼 수 있는데, 이는 탄화수소 결합체의 분해로 인해 발생된 표면 라디칼에 대기 중 산소분자가 재결합을 일으켜 다량의 에스테르기를 형성한 결과이다. 에스테르기 및 대기 중에 존재하는 수분성분과 결합한 카르복실기의 발생으로 표면이 급격히 산화된 것을 확인할 수 있었다.

또한, 착색현상이 일어나는 영역에서는 산소와의 불포화 이중결합이 발생한 카르보닐기(C=O) 피크의 증가도 나타나지만, 자외선 처리된 에폭시계 복합재료에서는 C-O 피크의 증가가 두드러짐을 볼 수 있다. ESCA 스펙트럼 분석을 통한, 250 nm에서 420 nm까지의 넓은 범위에 걸친 에테르기(-CO)의 증가가 착색현상의 발생원인으로 생각된다. 특히, -CO 피크가

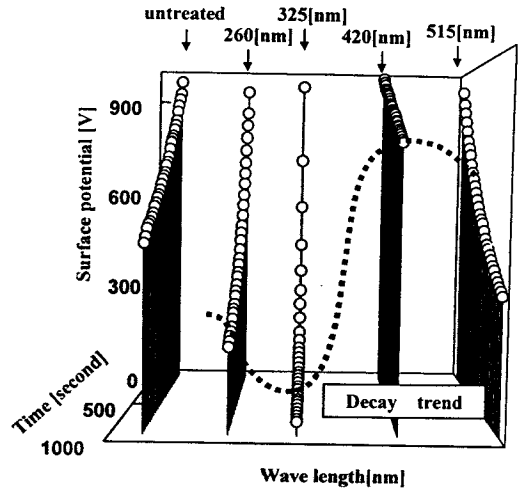


Figure 6. Surface potential decay on the UV-treated epoxy/glass fiber (treatment #3, positive polarity).

상대적으로 급격히 증가한 300~410 nm대에서 착색 현상이 심하게 나타났고 처리표면의 에테르기 증가가 표면 소수성 증가의 원인으로 추정되었다.¹¹

따라서, 에폭시/유리섬유의 표면변화와 직접 관계되는 화학적 변화요인은 에폭시 표면 결합체의 분해로 인해 에스테르기 및 카르복실기가 형성된 것이 표면 젖음성에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

표면전위 감쇠특성. 자외선 처리 파장에 따른 표면의 화학적 변화를 접촉각 및 ESCA 스펙트럼 등의 분석을 통해 조사한 후, 이러한 화학적 변화가 전기적 특성으로는 어떠한 변화가 발생하는지 알아보기 위하여 코로나 대전특성을 이용한 시료의 표면 정전특성을 분석하였다. 코로나 대전의 구성은 주전압 및 그리드 전압을 동시에 공급하는 형태로 dry air 중에서 수행되었다. 충분한 이온 및 전자를 발생하기 위하여 대전 전압(V_c)을 10 kV로 설정하였고, 발생된 고에너지의 전하에 의한 표면과의 충돌 방지 및 초기 대전 전위량의 조절을 위하여 그리드 전압(V_g)을 1 kV로 유지하면서 대전시간(t_c) 2분의 일정한 실험 조건으로 전위 감쇠 특성을 조사하였다. 전위 감쇠 조사 시료는 접촉각 변화가 가장 크게 발생한 처리 #3 및 처리 #4 시료를 대상으로 하였다. 또한, 전위 감쇠특성은 정극성 및 부극성의 전하를 각각 시료 표면에 주입하여 극성 변화에 따른 감쇠 거동의 차이를 분석하였다. Fig. 6~9는 처리 #3 및 #4 시료의 정.

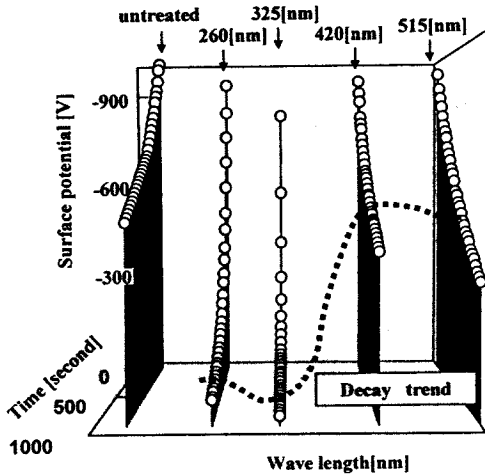


Figure 7. Surface potential decay on the UV-treated epoxy/gSurface potential decay on the UV-treated epoxy/glass fiber (treatment #3, negative polarity).

부극성 전하 주입에 따른 전위 감쇠거동을 나타낸 것이다.

미처리된 시료의 정극성 및 부극성 대전에 따른 초기 대전값은 그리드 대전전압에 가까운 960~1000 V 정도의 값을 나타내며 서서히 감소하지만, 325 nm 대역의 파장에서 처리된 처리 #3 시료의 표면전위는 대전 종료 후 3분 이내에 초기대전값의 1/2로 급격하게 감쇠한다. Fig. 6과 7에서 나타나는 자외선 파장에 따른 전위 감쇠특성은 접촉각 결과와 매우 유사한 경향을 보이는데, 이러한 전위감쇠 특성은 전기적인 측면에서 에폭시/유리섬유의 표면이 자외선 처리로 인하여 표면 절연능력이 크게 상실되었음을 의미한다.

또한 자외선 파장에 따른 처리의 결과, 각 파장 대역에서의 감쇠거동이 증감을 달리하는 상반된 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 접촉각 측정을 통한 친수화 및 소수화가 각 파장영역에 따라 다르게 진행되었고, ESCA 스펙트럼 분석을 통해서는 친수화 영역에 다량의 산소기 발생 및 소수화 영역에는 재가교의 결과로 생각되는 산소에 대한 탄소피크의 증가를 확인한 것과 관련되어, 전기적으로는 각 파장영역에 따른 표면 절연특성이 표면 활성화도에 비례하여 나타남을 알 수 있다. 즉, 친수화 및 소수화와 산화 및 재가교로에 의한 화학적 변화가 표면 절연특성의 증

가 및 감소의 형태로 나타남을 확인할 수 있었다. 특히, 극성변화를 통한 표면전위 감쇠특성은 정전하의 감쇠보다도 부전하의 감쇠가 빠르게 발생됨을 알 수 있었다. Fig. 6과 7에서 비교되는 바와 같이 미처리된 에폭시/유리섬유의 시료표면은 부전하의 감쇠가 정전하의 감쇠보다 느리게 발생하지만 (일반적으로 에폭시 표면은 염기성을 띠며 대전열에서는 부극성열에 속한다.), 자외선 파장에 따른 처리로 인하여 감쇠경향이 역전됨을 알 수 있다. 이는 시료표면이 자외선 처리로 인해 산소기를 포함하는 고에너지의 활성표면으로 변화된 후, 시료 내부와의 에너지 차에 의해 저에너지 성분과의 반전이 이루어져 내부로의 산소 침투가 발생한 결과로서, 표면의 수 원자층 내로 산소기가 위치하고 대기와 접하는 극표면에는 반전된 저에너지 표면이 형성된 결과로 생각된다. 또한, 화학적 구조변화와 동시에 전기적으로는 안정된 고분자 표면이 자외선 처리로 인하여 결합해가 파괴되고 산소와의 재결합을 통한 부극성 표면으로 변화된 후, 정전적 균형이 깨지며 표면을 축으로 전기이중층이 형성되어 열역학적 반전과 복합적으로 작용한 결과로 생각된다.^{11,14}

따라서 처리전 탄화수소가 주류를 이루던 고분자 표면이 자외선 파장 및 조사에너지로 인하여 표면내부 (2~3 layer)로는 산소기를 갖는 부극성, 극표면에는 상대적으로 정극성이 나타남으로 인해 정극로나 감쇠보다 부극로나 감쇠 정도가 크게 나타난 것으로 생각된다. 이러한 변화의 진행은 결과적으로 표면 에너지차에 의한 열역학적 상호작용 및 표면 전기이중층 형성에 의한 정전력 발생에 의해 나타난 결과임을 코로나 대전특성을 이용한 극성효과로 알 수 있었다.

Fig. 8과 9는 처리 #4 시료의 전위감쇠 경향으로서, 처리 #3 시료의 감쇠보다 처리 #4 시료의 전위 감쇠가 훨씬 크게 발생함을 알 수 있다. 또한, 처리 #3은 325 nm 대역에서 전위감쇠가 가장 크게 발생했지만, 처리 #4 시료에서는 260 nm 대역에서 최대 변화를 나타내었다. 이러한 변화는 접촉각 측정 결과와 정확히 일치하는 감쇠 경향으로서 표면의 절연특성 및 정전적 거동이 화학적 변화와 일치하여 복합적으로 작용되고 있음을 알 수 있다. 또한, 처리 #4 시료의 극성에 따른 변화에 있어서도 부전하의 감쇠가 정전하의 감쇠보다 크게 발생됨을 알 수 있었다.

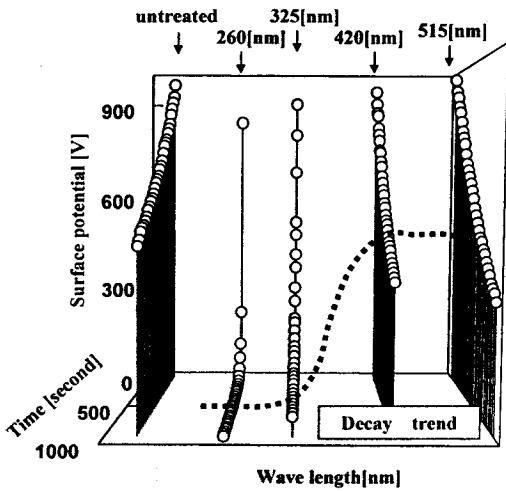


Figure 8. Surface potential decay on the UV-treated epoxy/glass fiberlass fiber (treatment # 4, positive polarity).

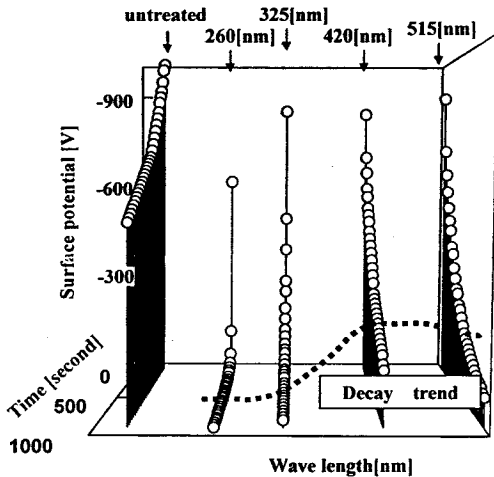


Figure 9. Surface potential decay on the UV-treated epoxy/glass fiberlass fiber (treatment # 4, negative polarity).

표면저항률. 접촉각 변화를 통해 표면 활성화 정도를 측정하고 ESCA 스펙트럼을 통해 표면 화학구조의 변화를 조사하였으며, 전위감쇠를 통해 전기적으로는 표면에 어떠한 극성의 활성종이 도입되었는가를 조사한 후, 이에 대한 보다 일반적인 절연특성을 확인하기 위하여 처리시료의 크기에 적합한 원형의 3

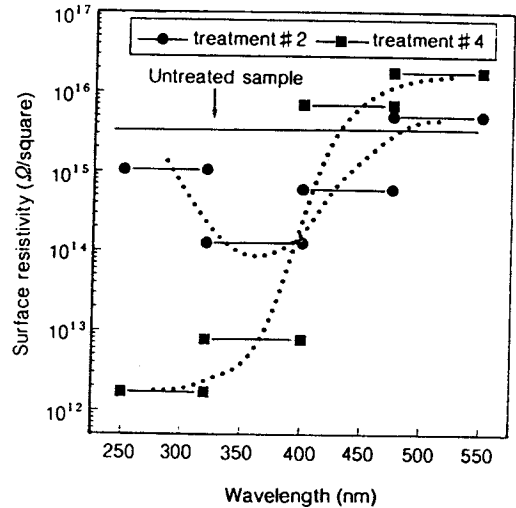


Figure 10. Surface resistivity on the wavelength of UV-treated epoxy/glass fiber.

단자 전극을 진공 증착하여 표면 누설전류를 측정하였다.

전압은 직류 100 V를 인가하여 1분 경과 후, 측정된 전류값으로부터 표면저항률을 계산하였다. 크기가 한정된 시료에 원형전극이 적용된 관계로 각각의 파장에 따른 누설전류의 변화를 측정하는 것은 곤란하였다. 따라서 일정 폭의 자외선 처리부로 나누어 파장영역에 따른 평균 누설 전류치로 저항률을 산출하였다. Fig. 10은 처리 #2, 처리 #4의 자외선 처리에 따른 표면저항률을 나타낸 것이다. 처리 전 $3.2 \times 10^{15} \Omega/\text{cm}^2$ 의 표면저항률을 보이던 시료가 조사에너지 및 자외선 파장에 따른 변화로 인하여 처리 #2에서는 $1.252 \times 10^{14} \Omega/\text{cm}^2$, 처리 #4에서는 $1.6652 \times 10^{12} \Omega/\text{cm}^2$ 의 최대변화를 나타내었다. 이러한 현상은 접촉각 변화, ESCA 및 전위감쇠 경향과 정확히 일치하는 것으로, 자외선 파장에 따른 처리로 인하여 에폭시계 절연재료의 「표면 친수화=표면 산화=표면 절연특성 저하」의 관계가 성립될 수 있다.

결론

고분자 절연체의 표면 친수화와 표면 정전특성과의 상관관계를 규명하기 위한 일환으로서 자외선 파장에 따른 에폭시 복합재료의 표면 특성변화를 비교 분석

하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 자외선 파장 처리로 인한 접촉각 변화에서, 가장 급격한 변화를 보이는 영역은 300 nm 부분으로 미 처리시료의 접촉각에 비해 조사에너지가 증가함에 따라 급격히 감소하여 처리 #4에서는 13.8° 까지 감소하였다. 400 nm에서 440 nm 영역에서는 오히려 소수성이 증가하는 경향을 보였고, 비활성 상태의 에폭시/유리섬유 표면이 자외선 파장에 따른 변화가 상반적으로 발생한 것을 알 수 있었다.

(2) 처리에 따른 표면의 화학구조 조사를 위한 ESCA 분석에서 친수화를 일으킨 대역에서 다량의 산소기 (에스테르(-COO-), 카르복실기(-COOH)) 발생을 확인하였고, 소수화를 일으킨 대역에서는 자외선 에너지에 의한 표면 재가교를 확인하였다.

(3) 화학적 분석과 함께 표면의 전기적 특성을 분석하기 위한 표면전위 감쇠 조사에서 표면활성 정도에 비례하여 감쇠의 경향이 크게 나타났다. 특히, 자외선 처리를 통해 표면에 산소를 포함하는 친수적 부극성기가 다량 유기되고, 이로 인한 정전적 불균형 및 표면에너지 차가 발생되어, 내부의 저에너지 성분과의 열역학적 반전 및 표면 전기이중층 형성에 따른 복합적인 작용이 발생함을 알 수 있었다.

(4) 표면 저항률 조사에 있어서는 접촉각, ESCA 및 전위감쇠의 결과와 동일한 경향을 보이며, 처리 #4 시료에서는 260 nm 대역에서 표면 저항률이 급격히 감소하여 400 nm에서 440 nm 영역에서 $1.6652 \times 10^{12} \Omega/\text{cm}^2$ 의 최대변화를 나타내었다.

이상의 결과로부터 고분자 표면의 화학적 변화와 전기적 변화는 밀접한 상관관계를 갖고 있음을 결론지을 수 있다. 또한 코로나 대전특성을 이용한 표면의 정전적 조사에서는 접촉각 및 ESCA 스펙트럼을 통해 분석이 곤란한 표면의 극성판별 및 열역학적 반전과 복합적으로 발생하는 표면 전기이중층의 형성을 용이하게 확인할 수 있었다. 따라서 고분자 표면에 관한 연구는 화학적 분석을 토대로 응용 분야를 포함하는 다양한 측면에서의 연구가 필요하며, 전기절연계통에서의 고분자 표면연구는 특히 개개의 변화요인

에 대한 분석과 함께 복합적 상관관계를 도출하는 것은 고분자 표면의 특성변화에 대한 메카니즘 해석에 매우 유용할 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 학술연구 조성비 (국제협력공동연구과제)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. T. Sakai, M. Nakao, S. Hoshino, and M. Yumoto, *T. IEE Japan*, **112-A**, 718 (1992).
2. T. Tamai, *IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Technol.*, **16**, 437 (1993).
3. O. Noiset, Y.-J. Schneider, and J. Marchand-Brynaert, *J. Polym. Sci.*, **35**, 3979 (1997).
4. J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, and K. Barucki, *Surface and Coatings Technol.*, **98**, 1565 (1998).
5. D. A. Charfield, *J. Polym. Sci.*, **21**, 1681 (1983).
6. F. G. Will and D. W. Mckee, *J. Polym. Sci.*, **21**, 3479 (1995).
7. C. Hadon, R. Bartnikas, and M. R. Wertheimer, *IEEE Trans. DEI*, **2**, 1083 (1995).
8. G. C. Montanari, *IEEE Trans. EI*, **28**, 755 (1993).
9. K. L. Mittal, "Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion", VSP, Netherlands, 1996.
10. S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah, "Handbook of Polymer Degradation", Marcel Dekker, New York, 1992.
11. C.-M. Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization", Hanser Publishers, Germany, 1994.
12. M. B. Neiman, "Aging and Stabilization of Polymers", Sangyo Tosho Pub., Tokyo, 1964.
13. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, USA, 1982.
14. F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, "Polymer Surfaces from Physics to Technology", John Wiley & Sons Ltd., New York, 1994.