

자외선 조사된 Poly(ethylene terephthalate) 필름의 표면 열화 분석

임경범*, 이백수**, 황명환***, 김용운[†], 임현진^{††}, 최충석[‡], 남광우^{‡‡}, 이덕출*
 *인하대학교, **기술표준원, ***인천대학교, [†]세경대학, ^{††}대구공업대학, [‡]전기안전시험연구원, ^{‡‡}유한대학

Analysis of the Surface Degradation in UV-irradiated Poly(ethylene terephthalate) films

K.B.Lim*, B.S.Lee**, M.H.Hwang***, Y.Y.Kim[†], H.C.Lim^{††}, C.S.Chi[‡], K.W.Nam^{‡‡}, D.C.Lee*
 *Inha Univ., **ATS.MOCIE, ***Incheon Univ., [†]Saekyung Coll., ^{††}Taegu Tech. Coll., [‡]KESCO ESLRI, ^{‡‡}Yuhan Coll.

Abstract - This paper deals with the change of surface potential decay, surface resistivity, contact angle and XPS of ultraviolet-treated PET films. From the experimental results on the surface potential decay of UV degraded-samples, it was found that the accumulation of charge is decreased and the surface potential decay time is shortened. Also, from the result of XPS, it was found that the changes affected by the surface degradation of PET film were caused by the generation of carboxyl groups through the chain decomposition and recombination with oxygen molecules in the air.

1. 서 론

최근 산업이 다양화되고 고도화됨에 따라 이로 인한 전력수요의 급증으로 인해 고분자 화학의 급속한 발전에 따라 우수한 특성을 가진 다양한 유기고분자 재료가 개발되어 왔으며, 유기고분자 재료의 용도와 수요가 매년 급증하고 있다. 이들 고분자 재료 중 poly(ethylene terephthalate)(PET) 필름은 절연성, 물리적, 화학적인 우수성과 기계적 특성을 토대로 자기테이프, 사진필름, 전기·전자용, 기어휠 등 구조용에 이르기까지 다양하게 사용되고 있으며 전기·전자용으로는 콘덴서, 모터 절연, 전선절연, PCB 회로기판 등에 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 고분자재료는 실제 환경에서 사용되는 경우 노출환경 조건에 따라 다양한 열화요인 즉, 태양의 복사열, 자외선, 수분, 온도의 극한적 변화, 염분, 방전 등에 의한 물리·화학적 변형을 유발시켜 안정적으로 요구되는 제반 특성에 심각한 문제를 일으켜 성능저하를 초래하게 된다. 또한 고분자 표면은 bulk와는 다른 결합형태 및 이종매체와의 상호작용으로 인하여 표면에너지에 따른 안정화도 및 화학구조 뿐만 아니라 표면과 접하는 매체를 고려한 전반적 특성이 bulk의 성질과는 전혀 다르게 취급된다. 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. 특히 고분자 절연재료의 표면열화 및 개질에 대한 연구에서는 표면의 화학적 변화와 전기적 특성변화 등을 포함하는 다양한 검토가 체계적으로 필요하다. 따라서 본 연구에서는 Poly(ethylene terephthalate) 필름의 자외선 노출에 따른 표면 특성변화를 코로나 전하주입을 통한 전기적 특성변화와 XPS를 통한 화학적 특성변화를 분석하여 노출된 환경에 따른 표면 열화 메커니즘을 도출하고자 한다.

2. 실험

2.1 처리 및 측정

자외선 환경에서의 특성변화를 조사하기 위하여 PET 필름(SK, SR55 두께 250 μm)을 직경 100 mm로 일정하게 절단한 후 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액으로 세척 후 진공 건조 처리한 후, 자외선 처리 시료로 사용한다.

자외선 조사에 의한 시료의 가속열화는 자외선조사장치(Accelerated Weathering Tester, QUV/basic, Q-Panel Lab Products)를 이용하였다. 사용한 광원은 fluorescent 340nm UV lamp(Q-panel inc., UVA type)로 주 파장범위는 295nm-365nm이고, 방사조도는 340nm에서 0.68W/m²인 lamp 8개를 사용하였다. 또한 시료가 놓여지는 위치의 온도는 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정시켰다. 자외선 조사시간은 300시간, 600시간, 900시간으로 설정하여 처리시간의 변화에 따른 표면의 특성변화를 측정하였다.

처리된 시료는 표면전위값 및 표면저항 측정을 통해 전기적 특성변화와, 접촉각 및 XPS 측정을 통한 화학적 특성변화를 분석하였다.

처리에 따른 시료 표면의 전기적 특성변화를 알아보기 위하여 코로나 대전장치를 이용하여 표면에 대전된 전하의 경시적인 변화를 측정하였다. 상온·상압의 일정한 조건하에서 코로나 대전전극과 그리드 전극과의 거리는 45 mm, 그리드 전극과 시료표면의 거리는 5 mm로 설정한 후, 전하주입은 코로나 대전전압 10 kV, 그리드 전압 1 kV, 대전시간 1분으로 각각 설정하여 시료표면에 전하(⊕극성)를 주입한 후, 대전종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 거리를 5 mm로 설정한 후 표면전위가 초기값의 1/2에 이를 때까지 감쇠특성을 측정하였다. 또한 표면전위값측정 측정기 끝난 시료를 대상으로 표면저항률을 측정하였다. 이를 위하여 JIS, K-6911(열경화성 플라스틱의 일반시험방법) 규정에 준하여 원형의 마스크를 제작하여 Al로 진공증착한 후 3단자 전극을 형성시켰다. 측정시료를 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 항온조에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley, Co)를 이용하여 직류전압 500 V를 인가하여 30분이 경과된 후 누설전류값을 측정하여 표면저항률을 구하였다. 또한 화학적 특성변화를 측정하기 위하여 접촉각 측정장치(Contact angle meter, ERMA INC.)를 사용하여 표면의 열화정도 및 경시적인 표면활성화도를 알기 위하여 실온에서 탈 이온증류수 5 μl 를 sessile drop 형태로 하적하여 1분이 경과한 후 측정을 10회 반복하여 평균값으로 나타내었다. 또한 X-선 광전자분광법(ARIESARSC 10MCD 150(VSW, 영국)을 이용하여 표면의 화학적 성분변화를 분석하였다. X선 source는 Mg-K α 선을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면전위감쇠 특성

자외선 처리에 따른 표면의 전기적 특성을 분석하기 위하여 코로나 대전장치를 이용하여 표면에 정극성(+)의 전하를 주입하고 전하축적량 및 전위감쇠 측정된 결과를 그림 1에 나타낸다. 자외선 처리시간에 따라 전하축적량 및 전위감쇠가 빠르게 감소하였다. 이러한 결과는 처리시간이 증가함에 따라 고에너지를 갖는 자외선에 의해 가교결합에 참여하고 있던 극성기들의 결합이 분해되어 안정된 구조를 갖던 비활성 표면이 반응성이 강한 활성표면으로 변화되어 친수화적 표면특성을 나타내기 때문에 표면에서의 전하축적량이 감소하고, 전위가 빠르게 감쇠하였다.

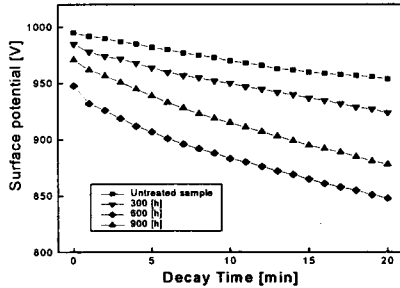


그림 1. 자외선 처리에 따른 PET 필름의 표면전위감쇠
Fig. 1. Surface potential decay of PET film as UV treatment

3.2 표면저항률

자외선 조사된 시료에 직류전압을 인가하여 측정된 누설전류치로부터 계산된 표면저항률을 그림 2에 나타낸다. 미처리된 시료는 $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ 을 나타내고 있으나 900시간 처리된 시료에서는 $10^{12} \Omega/\text{cm}^2$ 의 표면저항률을 나타낸다. 이는 코로나 전하주입에 따른 표면전위감쇠 특성과 유사한 경향을 나타내고 있다. 즉, 자외선에 장시간 노출된 PET 필름은 친수적 표면 특성을 나타내고 있으며, 표면의 전기적 절연특성이 저하된다.

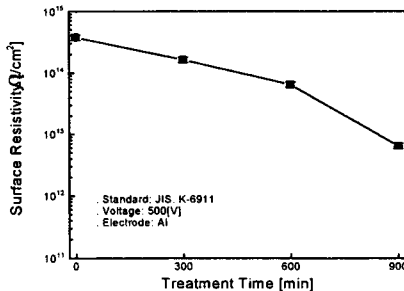


그림 2. 자외선 처리에 따른 PET 필름의 표면저항률
Fig. 2. Surface resistivity of PET film as UV treatment

3.3 접촉각 특성

자외선 조사에 따른 표면의 활성화 상태를 알아보기 위하여 접촉각의 변화를 측정된 결과를 그림 3에 나타낸다. 조사시간이 증가함에 따라 접촉각이 감소하는 결과를 나타내고 있다. 이는 고에너지의 조사로 인한 표면의 활성화에너지가 감소하고 이로 인한 표면에서의 젖음성이 향상되어 접촉각이 감소하는 것으로 판단된다.

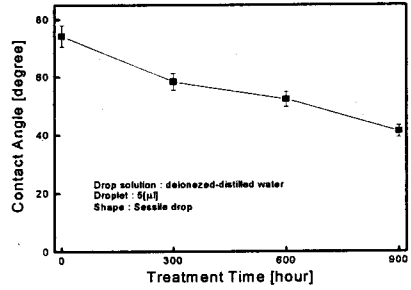


그림 3. 자외선 처리에 따른 PET 필름의 접촉각
Fig. 3. Contact angle of PET film as UV treatment

3.4 XPS 분석

표면에서의 화학적 변화를 분석하기 위하여 X-선광전자 분광법을 이용한 결과를 그림 4와 5에 나타낸다.

그림 4에서와 같이 조사 시간이 증가함에 따라 C1s는 감소하고 상대적으로 O1s는 증가하는 결과를 나타낸다. 또한 그림 5에서 미처리 시료와 900시간 처리시료를 비교한 결과 900시간 처리시료에서는 C-OH와 O=C-O피크가 증가함을 알 수 있었다. 이는 고에너지에 의한 결합체의 분해 및 산소분자와의 결합으로 증가한 것으로 판단된다.

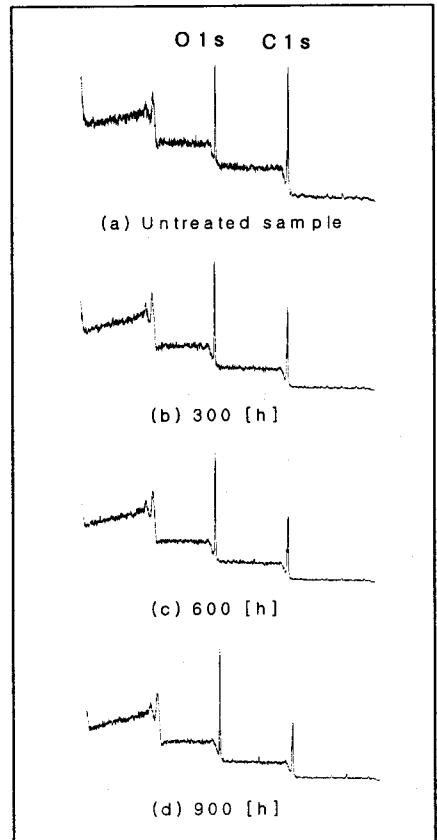


그림 4. 자외선 처리에 따른 PET 필름의 XPS
Fig. 4. XPS of PET film as UV treatment

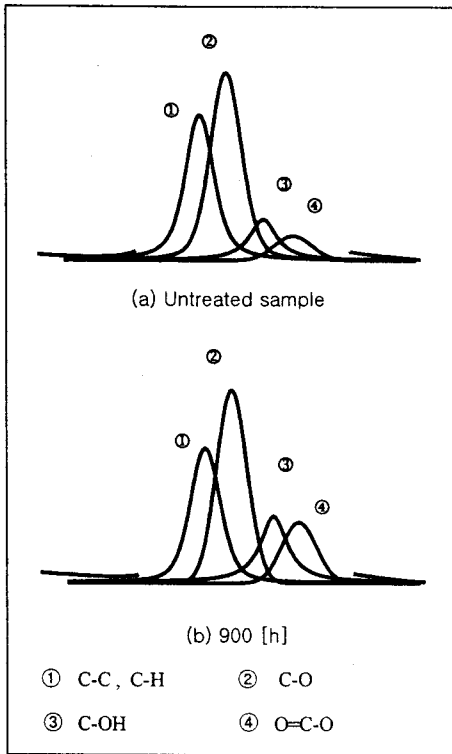


그림 5. 자외선 처리된 PET 필름의 C1s 변화
Fig. 5. The change of C1s on the UV-treated PET film

4. 결 론

PET 필름의 성능에 영향을 미치는 열화요인중 자외선 조사에 따른 표면에서의 특성변화를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 코로나대전장치에 의한 표면전위특성은 처리시간이 증가함에 따라 극성기가 유기되어 표면이 활성화되어 전하 축적량이 감소하고 전위감쇠가 빠르게 나타내었다.
- ② 표면저항률도 표면전위감쇠 특성과 동일한 경향으로 노출시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.
- ③ 접촉각 특성은 조사되는 시간이 증감함에 따라 표면이 활성화되어 감소하였다.
- ④ 화학적 특성 조사를 위한 XPS 분석결과 자외선 조사에 따라 O1s 피크가 상대적으로 증가하였고, 이는 결합체의 분해 및 산소분자를 포함하는 하이드록실기나 카르복실기형성으로 판단된다.

[참 고 문 헌]

- [1] M. Paci, F. P. La Mantia, "Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate)", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 61, pp. 417-420, 1998
- [2] Wei Chen, Thomas J. McCarthy, "Chemical Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate)", *Macromolecules*, Vol. 31, pp. 3648-3655, 1998
- [3] L. Zhang, W. S. Chin, W. Huang, J. Q. Wang, "Investigation of the Surface Structures and Dynamics of Polyethylene Terephthalate (PET) Modified by Fluorocarbon Plasmas", *Surf. Interface Anal.*, Vol. 28, pp. 16-19, 1999

- [4] J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, K. Barucki, "Plasma diagnostics for surface modification of polymers", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 98, pp. 1565-1571, 1998
- [5] Kyung-Bum Lim, Duck-Chool Lee, "Study of the Surface Degradation Mechanism of an Epoxy Insulator Exposed to Water", *J. of the Korean Physical Society*, Vol. 37, No. 1, pp. 49-54, 2000
- [6] Wei Chen and Thomas J. McCarthy, "Chemical Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate)", *Macromolecules*, Vol. 31, pp. 3648-3655, 1998
- [7] 高田達雄, 堺孝夫, 鳥山四男, "ポリエステルフィルムの帯電特性と漏れ現象の相關", *JIEE*, Vol. 91, No. 2, pp. 85-90, 1971
- [8] B.S. Lee, D.C. Lee, "Surface Degradation Properties of Ultraviolet Treated Epoxy/Glass Fiber", Vol. 6, No. 6, pp. 907-912, 1999