

## Fluorination에 의한 유리섬유의 표면개질과 Glass/PTFE 복합재료의 형성

이승구, 천성국, 유근실, 김동철, 주창환

충남대학교 섬유공학과

## Surface Modification of Glass Fiber by Fluorination and Formation of Glass/PTFE Composites

Sung-Guk Chun, Keun-Sil Yu, Seung-Goo Lee, Dong-Chul Kim, Chang-Whan Joo

Department of Textile Engineering, Chungnam National Univ., Daejeon, Korea

### 1. 서론

여러 가지 기능성 섬유나 섬유복합재료에서는 가공성이나 계면접착성 향상 및 응용성을 높이기 위하여 섬유 표면을 개질하여 사용하는 경우가 많다. 지금까지 연구된 섬유의 표면개질 방법으로는 화학적 처리방법, 광화학적 방법, 플라즈마 처리법 등이 개발되어 있다. 화학적 방법은 장비가 간단한 장점이 있지만 사용 약품이 대부분 강한 독성을 지니고 있어서 작업 및 환경오염에 큰 문제점이 있고, 광화학적 방법은 radiation 에너지가 커야 하고 광에너지의 차폐 문제가 있다. 또한 플라즈마 공정은 건식공정이고 표면처리 효과가 크고 단시간에 가능하나, 고진공을 요하고 처리장비가 고가이며 공정인자가 복잡하다는 단점이 있다.

최근 연구되고 있는 표면개질 방법 중에서 불소가스로 재료의 표면을 개질하는 direct fluorination은 화학적 반응기구를 갖지만, 건식 처리에 속하고 상온의 낮은 진공도에서 수행하므로 장치가 비교적 간단하고 경제적이며, 처리조건에 따라 친수성과 발수성을 조절할 수 있고 접착성의 제거 및 기능성기의 도입 등 다양한 기능 부여가 가능하다는 장점이 있다. 다만, 불소의 유독성으로 인하여 작업 및 환경오염에 대한 문제점이 야기되나, 최근 fluorination 장치의 개발과 처리후 발생하는 유독가스의 제거기술 개발에 따라 문제점은 충분히 해결될 수 있게 되었다.

Fluorination 처리에 따른 탄화수소의 반응기구는 자유라디칼 반응에 의해 진행되는 것으로, 개시 단계에서 촉매나 외부 에너지의 사용 없이 불소분자의 반응성 만으로 C-C 결합에 자유라디칼이 형성되어 개시반응이 진행된다. 현재 종말(termination) 단계의 반응에 대하여 두 가지 기구가 제시되고 있는데 하나는 C-C 결합의 fragmentation으로 종말단계가 이루어지는 것이다. 다른 하나는 불소원자와 탄화수소 사이의 자유라디칼 반응에 의한 중합이 이루어지는 것으로, 현재는 C-C결합의 fragmentation과 중합이

함께 일어나는 것으로 받아들여지고 있다. 그외에 최근에는 산소와 불소가스를 혼합하여 사용하는 oxyfluorination은 불소가스는 폴리올레핀계 고분자 표면에 -CF기의 생성 뿐 아니라, 산소 라디칼을 생성시켜 산화를 촉진시키는 역할을 하여 표면을 친수성으로 개질시키게 된다.

따라서 본 연구에서는 효율성이 높은 fluorination 방법으로 유리섬유의 표면을 처리하여 소수성으로 개질하고자 하였고, 이를 소수성 고분자인 PTFE와 복합재료를 형성하고자 하였다. 표면처리시의 fluorination 압력과 시간을 변화시켜 유리섬유의 표면형태변화를 관찰하였고 화학조성의 변화를 분석하였으며 PTFE와의 계면접착성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

본 연구에 사용된 유리섬유는 섬도4.7 dtex의 E-glass 필라멘트로 fluorination 전에 표면을 Acetone으로 처리하고 증류수로 세척한 후 120℃에서 2시간 건조하여 호제나 오염물의 영향이 없도록 정제하여 사용하였다.

Fluorination은 내부 용적 2.8l의 자체 제작한 장비를 사용하였고 fluorination agent로 사용되는 불소(F<sub>2</sub>) 가스는 순도 99.9% 정도의 것을 정제 없이 사용하였다. 처리시 유리섬유 시료를 Nickel boat에 담아 처리하였으며, 미반응 F<sub>2</sub> 가스는 활성 알루미늄나 층을 사용하여 걸러내었고, 미반응 불순물은 액체 질소 트랩으로 정제하여 유해가스의 발생을 방지하였다.

PTFE 수지는 Dupont사의 함침형 액상 수지인 30-J를 사용하여 유리섬유를 코팅하였고, 제조된 프리프레그의 수분 건조는 건조 오븐에서 150℃에서 행하였으며, 최종 소결은 350℃ 이상의 압축 프레스를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

본 연구에서 fluorination 시의 처리시간과 압력을 조절하였으며 실험은 Fig.1과 같은 순서대로 수행하였다. Fluorination에 사용된 장비는 자체 제작된 것을 사용하였으며 장비의 구성은 Fig.2와 같다. 표면 fluorination 후 유리섬유의 표면 모폴로지를 JEOL사의 JSM-5410 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고, 표면 에너지를 Cahn 사의 DCA 322 모델로 동적 접촉각을 측정하여 계산하였다. 불소에 의한 표면 화학조성의 변화를 FTIR-ATR로 조사하였고, ESCA로 표면의 불소 결합상태를 조사하였다. fluorination된 유리섬유와 PTFE 수지간의 계면접착강도를 Microbond 시편을 이용하여 실험을 통하여 계면전단강도(IFSS)를 구하였다. Microbond 실험은 Instron 4467 모델을 사용하였고 인장속도는 2mm/min로 고정하였다. Microbond 시험 후의 시편 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

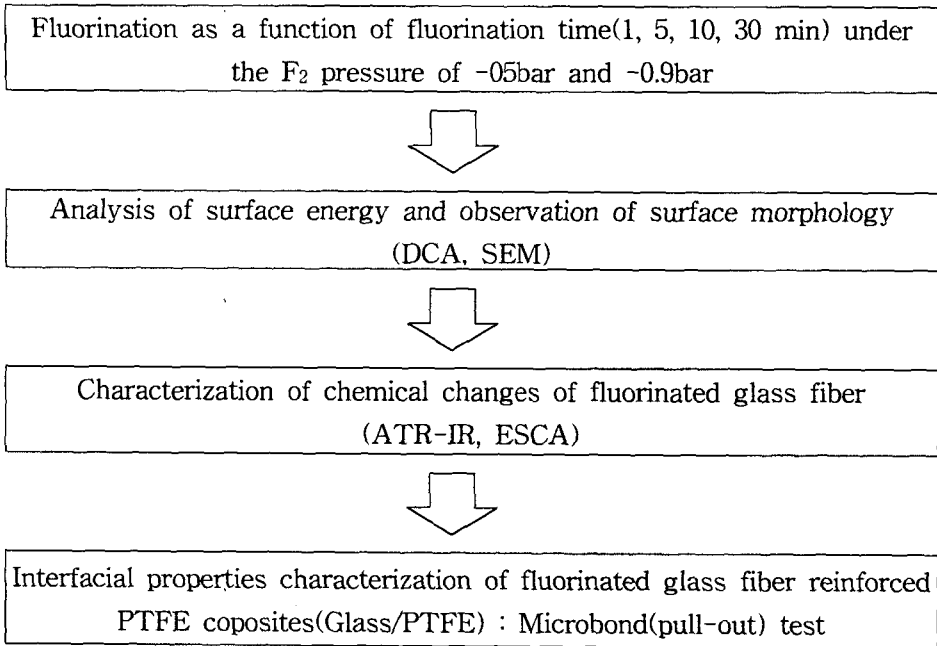


Fig.1 Experimental procedure of this study

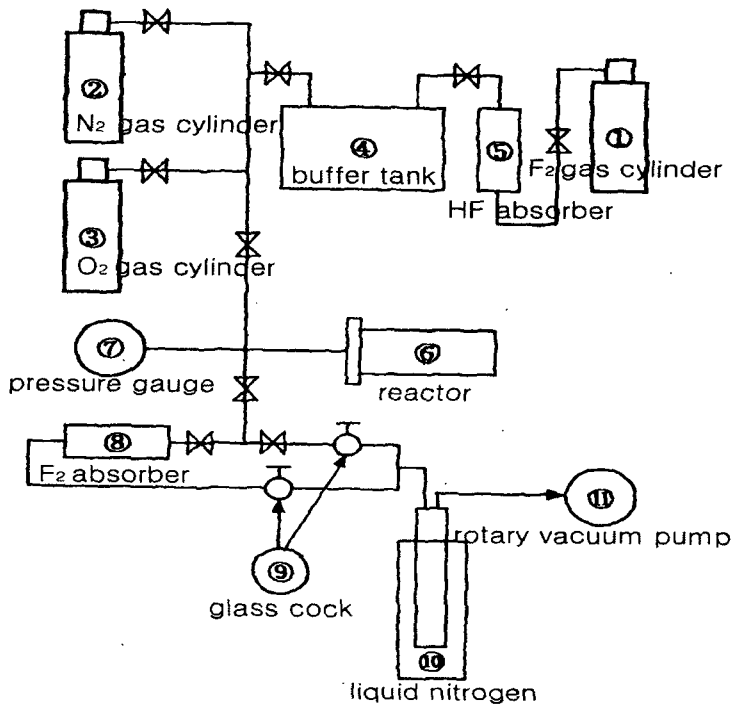


Fig.2 Schematic diagram of the fluorination apparatus

### 3. 결과 및 고찰

Fluorination 에 의하여 유리섬유 표면에는 불소를 함유한 반응기가 도입되었고, 반응 시간에 따라 불소의 침적 양상이 변화하므로 친수성과 소수성이 처리 시간에 따라 다르게 나타났다. 압력에 따른 영향은 단시간에는 크지 않으나 처리시간이 길어질수록 그 영향이 크게 나타난다. 동적 접촉각 변화를 측정하여 표면에너지를 계산한 결과 반응 시간과 처리 압력에 의해 표면에너지가 변화하여 친수성과 소수성이 조절되는 것을 알 수 있었다. PTFE와의 계면 접촉성은 fluorination에서 소수성이 높게 처리된 경우에 더 높은 계면 강도를 나타내었다. 표면 에너지, 표면 화학조성 및 표면 미세구조 등 표면특성의 변화를 계면 강도 및 파단 현상과 관련지어 고찰하므로써 표면처리의 효과를 비교 평가할 수 있었다.

### 참고문헌

1. L.W. Michael, T.K. Ling, S.Y. Ding, and S.P. Westphal, *Thermochimica Acta*, **324**, pp.179~185 (1998).
2. E. Dayss, G. Leps and J. Meinhardt, *Surface & Coatings Technology*, **116**, pp.986~990 (1999).
3. S. Wojciechowski, *J. Material Processing Technology*, **106**, pp230~235 (2000).
4. M. Takashima, S. Fukami, Y. Nosaka, and T. Unishi, *J. Fluorine Chemistry*, **57**, pp.131~138 (1992).
5. A. Bismarck, T. Tahhan, J. Springer, A. Schulz, T.M. Klaphotke, H. Zell, and W. Michaeli, *J. Fluorine Chemistry*, **84**, pp.127~34 (1997).
6. A.G. Panev, V. Gruver, and J. Fripiat, *J. Catalysis*, **168**, pp.321~327 (1997).