

유리섬유의 플라즈마 표면개질과 유리섬유/불소고분자 복합재료의 형성

이승구, 박영민, 최성신*, 김동철, 주창환
충남대학교 섬유공학과, *충남대학교 신소재연구소

Plasma Surface Modification of Glass Fiber and Fabrication of the Glass Fiber/Fluoro-Polymer Composite

Seung-Goo Lee, Young-Min Park, Sung-Seen Choi*, Dong-Chul Kim
and Chang-Whan Joo

Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

** Advanced Materials Research Center, Chungnam National University, Daejeon, Korea*

1. 서 론

최근 산업용 유리섬유는 고부가가치 응용분야로 대형 막구조(membrane structure)와 의공학 부품, 인쇄회로기판 등에 응용되고 있으며, 광통신의 주체인 광섬유로 활용되며 점차 그 용도를 넓혀가고 있다.^{1,2} 특히, 근래에 관심을 모으는 유리섬유 복합재료를 이용한 대형 막구조물은 경제성과 건축의 용이성 및 신속성 면에서 기존 건축구조보다 유리하고, 내구성도 우수하기 때문에 그 활용이 증가하고 있다.^{13,14} 대형 막구조의 요구 성능으로는 투광성과 강도, 내열성 및 내후성 등이 관건이 되는데 주 소재로는 유리섬유에 PTFE(polytetrafluoroethylene) 수지를 복합하여 사용한다.

PTFE를 비롯한 불소 고분자는 90% 이상의 결정성을 갖는 고분자로서 높은 수준의 방화성과 내후성 및 내구성이 요구되는 막구조용 소재에 그 사용이 필연적이다. 그러나 유리섬유/PTFE 복합재료 형성시 PTFE 수지는 낮은 표면에너지로 인하여 유리섬유와 젖음성(wettability)이 불량하여 접착이 잘 이루어지지 않거나 접착이 되어도 계면의 내구성이 떨어지므로 이에 대한 개선이 필요하다. 이에 대한 개선책으로 유리섬유의 표면을 개질하여 불소 수지와와의 젖음성 및 계면결합력을 향상시켜야 한다.

유리섬유 복합재료에서는 실란계 커플링제를 이용한 표면개질이 이루어지고 있으나 열가소성 수지를 사용한 경우에는 큰 효과가 없다. 따라서 본 연구에서는 막구조 등 고성능 부품에 적용이 기대되는 유리섬유/불소고분자 복합소재 제조를 위하여, 유리섬유의 표면을 저온 플라즈마로 개질하고, 불소계 고분자와 복합재료를 형성하고자 하였다. 표면처리에 의한 유리섬유 표면의 물리화학적 변화와 불소고분자와의 계면접착성 및 유리섬유/PTFE 복합재료의 기계적 물성의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

실험에 사용된 유리섬유 직물은 한국화이바(주)의 평직물을 사용하였다. 매트릭스 수지로는 한국 듀폰사의 합침용 불소수지인 PTFE 30J 수지를 사용하였다. 유리섬유/PTFE 복합재료의 제조는 표면처리된 유리섬유를 불소수지에 함침한 후 120°C로 1시간 열처리하여 수지에 포함된 물을 제거하고 290°C에서 30분간 방치하여 수지 내의 분산제를 제거하였다. 최종 성형은 프레스에서 금형을 사용하여 335°C로 30분간 200psi의 압력을 가하여 성형하였다.

2.2. 실험방법

저온 플라즈마 처리는 베컴사이언스사의 플라즈마 장치를 사용하였고 플라즈마 carrier 기체로 CF_3H 단량체 가스를 사용하였다. 실험순서는 먼저 계를 진공으로 만든 후 Argon 10sccm 기류하에서 유리섬유를 플라즈마 전력 50W에서 1분간 전처리하여 표면을 클리닝하였다. 그 다음에 Argon을 제거하고 99.9% CF_3H 기류와 플라즈마 전력 및 처리시간을 조절하여 표면을 처리하였다. 이때 CF_3H 유속은 5, 10, 30, 50, 100sccm으로 조절하였고, 전력은 10W, 20W, 50W, 100W, 처리시간은 1, 3, 5, 7, 10분으로 조절하였다. 플라즈마 처리된 유리섬유의 표면에 대하여 XPS를 사용하여 화학적 변화를 분석하였고, 물에 대한 동적 접촉각을 측정하였으며, SEM으로 표면의 미세구조 변화를 관찰하였다. 유리섬유/PTFE 복합재료의 인장물성과 굴곡물성을 Instron을 사용하여 10mm/min의 속도로 시험하였고, 파단면을 SEM으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리섬유 표면분석

Fig.1은 CF_3H 유속을 변화시켜 플라즈마 처리한 후의 유리섬유 표면의 화학조성을 XPS로 분석한 결과이다. 미처리 (a)의 경우 불소에 의한 피크가 나타나지 않고 있는데 비하여 (b)~(d)의 플라즈마 처리 후에는 80eV 부근에서 F_{1s} 의 피크가 강하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 CF_3H 플라즈마에 의해 발생된 라디칼로 인하여 CF_3 단량체의 중합이 촉진되므로, 유리섬유 표면에는 CF_x 분자들이 유리섬유 표면에 그래프팅됨에 따른 결과로 판단된다. 또한 280eV 근처의 C_{1s} 에 의한 피크가 모든 경우에 나타나고 있으며 처리 농도에 따라 조금씩 변화하는 것을 알 수 있다. 이는 유리섬유표면에 CF_x 분자가 그래프팅 됨에 따른 것으로 CH계 및 CF, CF_2 , CF_3 등의 형태로 피크 분리될 수 있다. Fig.1에서 처리농도가 가장 낮은 5sccm에서도 큰 F_{1s} 피크를 나타내며 처리농도에 따라 큰 차이는 나타나지 않았다. 이는 CF_x 가 유리섬유 표면에 소량만 그래프팅되어도 F성분이 크게 관찰되기 때문으로 사료된다.

Fig.2는 플라즈마 표면처리 전후의 물에 대한 동적 접촉각을 측정한 결과로 처리 전에는 접촉각이 매우 작지만 CF_3H 플라즈마 처리 후에는 급격히 증가하여 소수성으로 변화하는 양상을 볼 수 있다. 이는 역시 CF_3H 플라즈마에 의하여 유리섬유표면에 CF_x 분자가 중합됨에 따라 소수성이 높아진 것으로 사료된다. CF_3H 농도 20sccm에서 가장 높은 접촉각을 나타내며 더 높은 농도에서는 다시 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 높은 농도의 CF_3H 분위기 하에서는 플라즈마에 의해 유리된 F가 많아져서

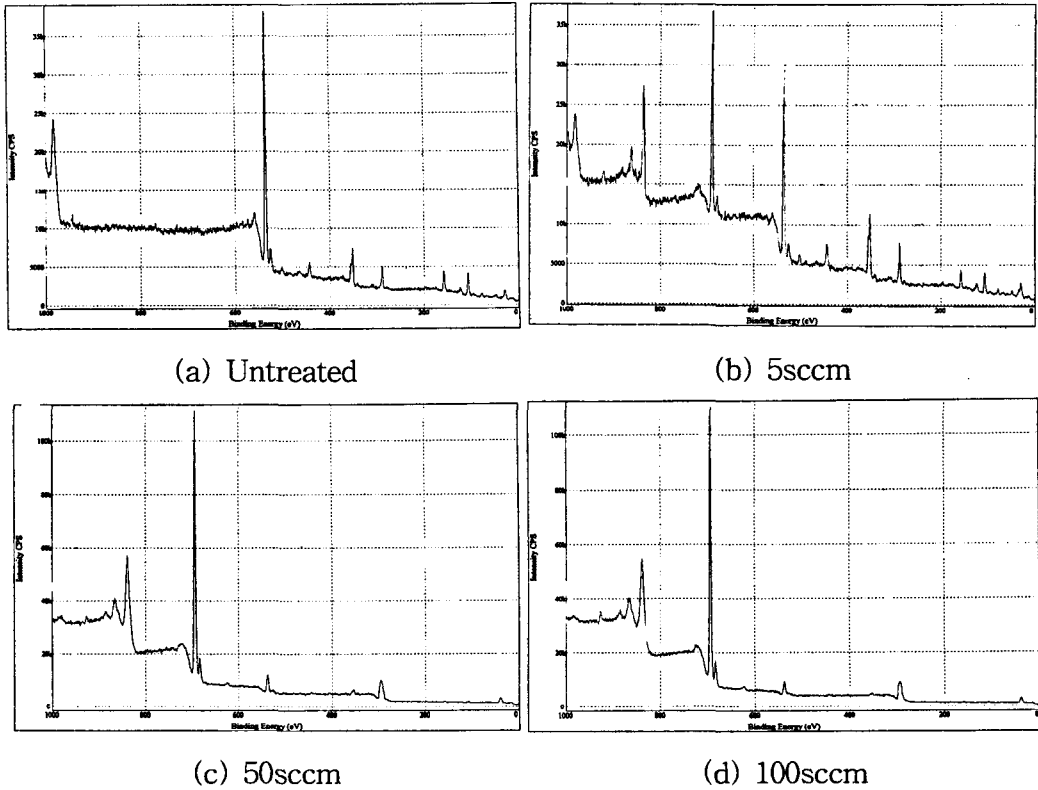


Fig.1 XPS results of the plasma treated glass fiber with CF_3H flow rate

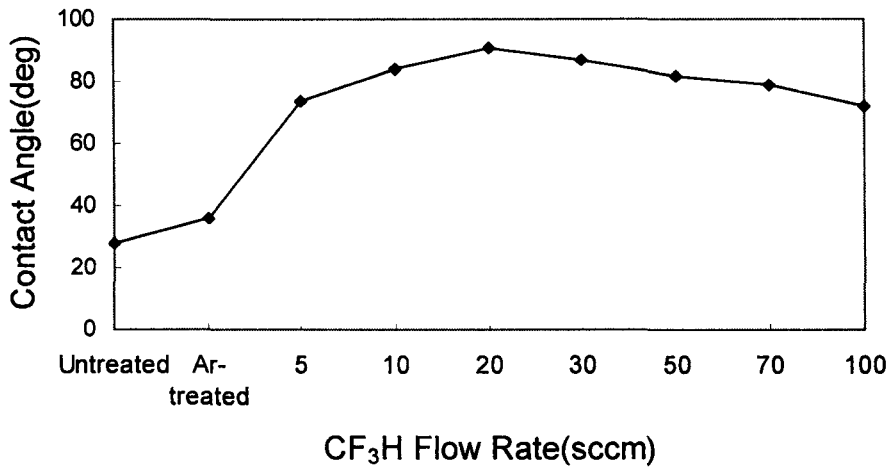


Fig.2 Contact angles of the plasma treated glass fiber with CF_3H flow rate

중합보다는 F가 표면의 에칭에 참여하게되어 표면에 CF_x가 침적되는 것을 방해하기 때문으로 사료된다. 그러나 적절한 CF₃H 농도에서는 발생된 F가 H와 결합하여 계에서 제거될 수 있으므로 에칭에 의한 영향이 적게 나타나는 것으로 사료된다. 플라즈마 처리전후의 유리섬유의 표면미세구조를 SEM으로 관찰하면 표면에 미세한 micro-pit가 많이 발생한 것을 볼 수 있다. 이는 플라즈마 에칭에 의한 결과로서 아르곤 가스로 에칭된 경우를 비롯하여 CF₃H 플라즈마 처리된 경우에도 나타난다. 즉, CF₃H 플라즈마 내에서 CF_x의 그래프팅과 더불어 F의 에칭도 함께 진행되기 때문에 나타난 현상으로 보여진다. CF₃H로 플라즈마 에칭된 경우 표면에 약간의 침적물이 존재하는 현상을 볼 수 있으며, 이는 그래프팅에 의하여 섬유표면에 불소계 고분자가 존재하기 때문으로 사료된다. 유리섬유/PTFE 복합재료에 대하여 계면 물성을 시험한 결과 CF₃H로 플라즈마 표면 처리된 경우에 큰 계면 물성의 향상을 보이며, 특히 굴곡 물성이 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.

4. 결론

유리섬유를 CF₃H 단량체 가스를 이용하여 플라즈마 처리하여 표면의 물리화학적 변화를 분석하고, 이를 PTFE 수지와 복합하여 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유리섬유를 CF₃H 플라즈마로 처리한 결과 표면에는 CF의 그래프트 중합에 의하여 불소분자를 함유한 성분이 발생되었고 이는 표면화학적 조성을 크게 변화시켰다.
- 2) CF₃H 플라즈마 처리에 의하여 유리섬유 표면의 물에 대한 접촉각이 급격히 증가하여 친수성에서 소수성 표면으로 변화하였다.
- 3) CF₃H 플라즈마로 처리에 의하여 유리섬유표면의 물리화학적 변화는 CF₃H 유속과 처리시간 및 전력에 따라 변화하였고, 표면미세구조 관찰결과 미세한 micro-pit가 많이 관찰되었다..
- 4) PTFE 수지와 복합재료를 형성함에 있어서 CF₃H 플라즈마 처리된 유리섬유는 계면접착력이 크게 향상되었으며 이는 계면에서의 상호 접착력의 개선에 기인한다.
- 5) 유리섬유/PTFE 복합재료의 굴곡 물성은 CF₃H 플라즈마 처리에 의해 계면접착력이 커짐에 따라 크게 향상되었다.

5. 참고문헌

1. C-M Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization", Hanser Publisher, New York, 1993.
2. A. Gill, "Cold Plasma in Materials Fabrication; From Fundamentals to Applications", IEEE Press, New York, 1994
3. V. Krishnamurthy and I.L. Kamel, *Proc. ANTEC 89*, Oct., 1454-1458 (1989).
4. T.S. Chun and E.R. Kafchinski, *Polymer*, **37**, 1635-1640 (1996).
5. C-C. Chan and G-H. Hsiue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1141 (1993)