

에폭시 복합재료의 계면특성 향상에 관한 연구

임경범\*, 이상희\*\*, 유도현\*\*\*, 육재호#, 황명환##, 김윤선##, 이덕출\*  
 \*인하대학교, \*\*동해대학교, \*\*\*안산공과대학, #유한대학, ##인천대학교

A Study on the Improvement of Interfacial Properties of Epoxy Composites

K.B. Lim\*, S.H. Lee\*\*, D.H. You\*\*\*, J.H. Yuk#, M.H. Hwang##, Y.S. Kim##, D.C. Lee\*  
 \*Inha Univ., \*\*Donghae Univ., \*\*\*Ansan Tech. Coll., #Yuhan Coll., ##Incheon Univ.

**Abstract** - In this study, composite materials were put to dry interfacial treatment by use of plasma technology. It has been presented that the optimum parameters for the best wettability of the samples at the time of generation of plasma were oxygen atmosphere, 0.1 torr of system pressure, 100 W of discharge power, and 3 minutes of discharge time. Also, the surface resistance rate, dielectric property and tensile strength were improved.

1. 서 론

일반적으로 고분자 재료는 전기 절연성, 가공성 및 기계적 강도가 우수할 뿐만 아니라 대량생산과 경량화가 가능하여 여러 산업분야에 활용되고 있다. 그중 대표적인 복합재료의 일종인 유리 섬유강화 복합재료(FRP: fiber reinforced plastics)는 에폭시 수지에 유리섬유를 함침시킨 하이브리드(hybrid) 재료이며 전기적, 화학적으로 우수한 특성 뿐만 아니라 양호한 기계적 강도를 지니고 있어 인쇄회로 기판을 비롯한 전기·전자부품, 전력·통신 케이블 등의 전기절연분야에 사용되고 있으며, 또한 경량, 고강도의 구조물로 인정되어 우주, 항공, 자동차 분야 등에도 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 복합 절연재료의 특성은 강화재와 매트릭스 사이의 계면 접착특성에 따라 현저한 특성 차이를 나타내고 있다. 일반적으로 습식 계면결합제를 강화재 표면에 처리하면 계면 접착특성을 향상시킬 수 있다. 그러나 산업의 다양화 및 고도화에 따라 주위 환경이 가혹화되므로써 소재 부품들이 매우 열악한 상태에 놓임에 따라 복합절연재료의 계면 결합제 자체의 변질로 오히려 계면특성이 크게 저하하여 절연특성을 저하시켜 결국 절연파괴를 야기시킬 수 있다. 이와 같이 습식 계면결합제의 열화되는 단점을 해결하기 위한 방안으로 최근 플라즈마를 이용한 물질 표면처리를 통해 표면상태를 개질시켜 계면 접착성을 향상시킨 복합재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 플라즈마를 이용한 강화재 표면 처리는 플라즈마내의 활성종(라디칼, 자외선, 충돌전자 등)이 강화재 표면에 극성기와 미세요철을 형성하고 정전기적 대전효과에 의해서 친수성을 증가시킨다.

본 연구에서는 FRP의 계면특성을 향상시키기 위한 목적으로 연구를 수행하였다. 건식 표면처리방법의 일종인 플라즈마를 이용하여 강화재로 사용되는 유리섬유의 표면을 처리하여 가장 우수한 젖음성을 나타내는 최적조건을 설정하도록 하였다. 각각의 특성분석은 접촉각, 표면장력, 유전특성 및 인장강도를 측정하여 최적조건 설정과 플라즈마 표면처리 메커니즘을 도출하고자 한다.

2. 실험

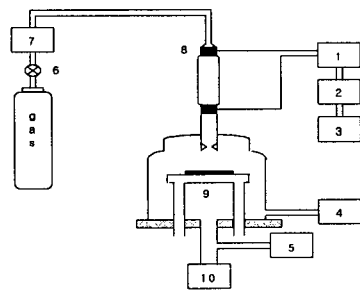
2.1 실험장치 및 처리

본 실험에 사용된 플라즈마 처리장치의 시스템은 전원부, 방전부, 배기 및 진공검출부로 나누어져 있다. 장비의 전체적인 개략도와 실제 제작된 형태를 그림 1에 나타낸다.

고분자 복합재료에 있어서 수지와 강화재간의 접착력은 복합재료의 특성에 밀접한 영향을 미치고 있다. 이러한 접착 특성을 향상시키기 위해 유리섬유의 표면 개질을 통해 표면의 젖음성 향상을 통한 친수화를 향상시키기 위한 방법으로 플라즈마를 이용하였다.

유리섬유의 플라즈마 표면 처리조건을 설정하기 위하여 우선 유리섬유와 성분이 유사한 유리를 사용하여 최적의 처리조건을 설정하였다. 먼저 플라즈마 처리에 앞서 유리 표면을 세척하였다. 마이크로 용액이라는 강알칼리 용액 5%와 증류수 95%를 혼합한 용액에서 20분간 초음파 세척을 한 후, 증류수 속에서 약 10분간 초음파 세척을 한 후, 증류수를 바꾸어 가며 3회의 반복 세척을 하였다.

세척된 유리를 플라즈마 반응조에 설정하고 플라즈마 방전을 발생시켰다. 처리조건은 반응가스로 산소를 20 sccm 주입시키면서 진공펌프를 이용하여 반응조의 압력을 0.1 Torr로 고정시킨 후 13.56 MHz의 플라즈마 발생장치를 사용하여 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마 방전은 방전전력과 처리시간에 따른 특성변화를 알아보기 위하여 방전전력을 20 W에서 140 W로 변화시켜가면서 표면을 처리하였다. 또한 1분에서 10분간 플라즈마처리를 하였다. 처리직후 처리된 표면의 접촉각 측정을 통하여 표면의 젖음성과 표면에너지를 측정하여 최적의 표면처리 조건을 설정하였다.



- |                         |                 |
|-------------------------|-----------------|
| 1. Matching network     | 2. Power meter  |
| 3. Plasma generator     | 4. Vacuum gauge |
| 5. Rotary pump          | 6. Valve        |
| 7. Mass flow controller | 8. Electrode    |
| 9. Substrate            | 10. Cold trap   |

그림 1. 플라즈마 처리장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of plasma treatment system

## 2.2 측정 방법

플라즈마 처리에 따른 표면의 젖음정도와 표면 활성화 상태에 따른 표면 자유에너지의 변화를 알아보기 위하여 접촉각 측정장치(2MG, ERMA INC.)를 사용하여 표면에 물방울을 하적하여 두 물질 사이의 계면에 형성되는 인력변화를 측정한다. 접촉각 측정은 접촉각 측정장치를 사용하여 시료표면에 탈이온 증류수 2  $\mu$ l를 sessile drop 형태로 하적시켜 측정하였다. 최종값은 측정을 10회 반복하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지의 평균값을 취하는 형태로 측정하였다. 또한 표면의 자유에너지는 탈이온 증류수와 methylene 용액을 하적시켜 구한 접촉각을 이용하여 구하였다. 또한 표면 및 재료 내부의 전기적 절연특성을 조사하기 위해 JIS. K-6911(열경화성 플라스틱의 일반시험방법) 규정에 준하여 유전특성과 인장강도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 접촉각 측정특성

유리섬유강화 복합재료에 있어서 플라즈마 표면처리를 통한 접착력 향상 및 계면특성을 향상시키기 위한 조건을 설정하기 위하여 유리 표면을 플라즈마 처리한 후 젖음성 변화특성을 조사하였다.

플라즈마 처리조건에 따른 접촉각 변화 특성을 그림 2에 나타낸다. 그림 에서와 같이 방전전력이 높을수록 접촉각은 감소하였고, 처리시간의 증가에 따라 접촉각은 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 플라즈마 처리시 시료 표면에 자유 라디칼을 증가시키고 기중 수분과 접촉함으로써 표면에서의 친수성이 증가하고, 전자가 표면에 충돌하여 표면층에 대전됨으로써 정전상호작용에 의해 접촉각이 낮게 나타나는 것으로 판단된다. 그러나 여기서 접착력을 향상시켜 젖음성을 좋게 하기 위해 방전전력을 지나치게 증가시키면 오히려 표면에서 분자간력이 낮은 결합이 분해 및 절단되어 인해 표면에 요철을 발생시켜 절연특성을 저하시킨다.

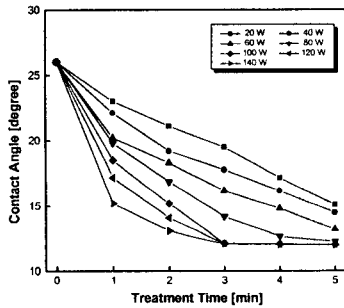


그림 2. 플라즈마 처리조건에 따른 유리표면의 접촉각 특성  
Fig. 2. Contact angle properties of glass surface as plasma treatment conditions

접촉각 측정을 통한 표면활성화 에너지를 그림 3에 나타내었다. 표면에너지는 접촉각이 감소할수록, 즉 표면의 젖음성이 증가할수록 표면의 활성화에너지가 증가하였다.

### 3.2 유전특성

플라즈마 표면처리에 의한 전기적 특성을 분석하기 위하여 시료의 비유전율을 측정된 결과를 그림 4에 나타낸다. 플라즈마 방전전력이 증가할수록 비유전율이 낮아져 100 W 처리시에 가장 낮은 값을 나타내었고, 그 이상의 전력에서는 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 접촉각의 경향과 유사한 결과로

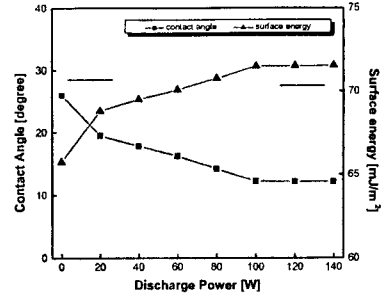


그림 3. 플라즈마 처리에 따른 유리표면의 접촉각 및 표면에너지 (3분처리)

Fig. 3. Surface energies of glass surface as plasma treatment (3min treatment)

플라즈마 처리시 플라즈마내의 활성종이 유리표면에 충돌하여 유리섬유에 잔존하는 잔유물과 표면 수분층을 제거하는 세정효과로 인하여 계면의 weak boundary layer의 형성을 막아주고, 100 W 이상의 높은 방전전력에서는 과도한 에너지에 의해 표면 결합체의 절단으로 유전특성이 저하하는 것으로 판단된다. 또한 주파수에 따른 비유전율의 변화는 저주파수 대역보다는 고주파수 대역에서 낮은 비유전율을 나타내고 있는 것은 주파수가 증가함에 따라 분극시간이 짧아지고, 정전용량의 감소로 비유전율이 저주파수 대역보다 고주파수 대역에서 낮게 나타난다.

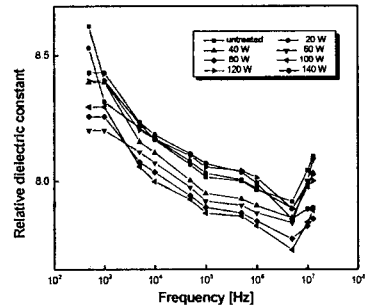


그림 4. 플라즈마 처리에 따른 유리표면의 비유전율

Fig. 4. Relative dielectric constant of glass surface as plasma treatment

### 3.3 인장강도 및 SEM 파단면

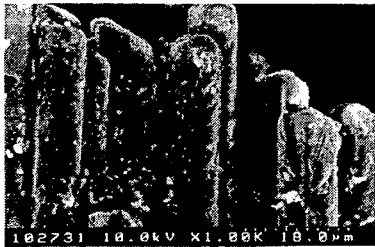
플라즈마 표면처리에 따른 측정된 접촉각 및 표면에너지 특성, 유전특성을 종합하여 최적의 플라즈마 처리조건으로 제시된 방전전력 100 W, 처리시간 3분 동안 유리섬유를 플라즈마 처리하였다. 처리 후 유리섬유와 에폭시 수지를 경화시켜 복합재료를 제작하여 플라즈마 처리에 의한 시료의 기계적인 특성변화를 조사하기 위하여 인장강도를 측정하였다. 또한 그림 5에 인장강도 파단면을 주사전자현미경(SEM)을 통해 확인한 결과를 나타낸다. 인장강도 측정결과 플라즈마 미처리시 제작된 시료의 인장강도는 280 MPa 정도의 값을 보였으나, 플라즈마 표면처리된 시료의 인장강도는 290 MPa 정도로 미처리된 유리섬유를 복합화한 시료보다 높은 인장강도값을 나타낸다. 이러한 결과는 플라즈마 처리에 의해 유리섬유와 에폭시 수지의 접착특성이 향상된 결과로 판단된다. 즉 플라즈마 처리시 복합재료에 있어서 수분층을 제거하여 계면의 결합요인인 weak boundary layer의 형성을 막아 계면결합이 양호해진 결과이다. 또한 플라즈마 처리시 표면에

생성된 라디칼이 기증 산소와 화학반응을 하여 극성기를 도입하고 이들 극성기 사이에서 수소결합이 가능한 관능기가 많아지고 이 관능기들이 에폭시 수지의 관능기와 반응하여 접착력을 향상시킨 결과로 판단된다.

또한 그림에서 플라즈마로 표면 처리후 제작된 복합재료의 인장파단면과 플라즈마 처리를 하지 않은 재료의 인장파단면에 대한 주사전자현미경(SEM)사진이다. 플라즈마로 표면처리한 복합재료에서는 유리섬유와 매트릭스의 결합정도가 양호할 뿐만 아니라 매트릭스가 유리섬유 주위에 균일하게 정착되어 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 복합재료의 전기적, 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 요인으로 작용한다.



(a)untreatment



(b) plasma treatment (100 W, 3min)

그림 5. FRP 복합재료의 인장파단면

Fig. 5. Tensile breakdown surface scheme of FRP composite material

### 3.4 플라즈마 표면개질 모델링

플라즈마 표면처리에 따른 효과는 첫째, 표면으로부터 오염된 유기물을 제거하는 표면 세정효과, 둘째, weak boundary layer를 제거하는 에칭(etching)효과, 셋째, 표면층의 가교(crosslinking), 넷째, 표면화학구조의 개질(modification) 등의 효과를 나타낸다. 플라즈마를 시료 표면에 처리하면 플라즈마내의 다량의 라디칼이 유리섬유 표면에 충돌하여 플라즈마 처리된 표면에서 친수화를 발생시킨다. 또한 표면의 이물질과 표면에 형성된 수분층을 제거하는 세정효과가 일어난다. 이러한 플라즈마 처리로 인한 표면에서 라디칼 발생과 세정작용으로 인하여 weak boundary layer의 형성을 방지하여 표면에서 친수화가 진행되고 복합재료 제작시 젖음성을 향상시켜 계면결합을 양호하게 형성시킨다. 플라즈마를 이용한 표면개질 과정을 모델링한 결과를 그림 6에 나타낸다. 플라즈마로 유리섬유 표면을 처리하면 다량의 라디칼이 형성되고, 표면에서 수분층을 제거하는 세정작용과 weak boundary layer의 형성을 억제시킨다. 즉, 표면에 형성된 라디칼은 산소를 포함하고 있는 친수성 나타내고 플라즈마 방전 에너지에 의해 표면분자쇄의 저분자쇄가 진해된다. 플라즈마 표면처리로 인해 표면에서 젖음성의 향상으로 표면 활성화에너지가 증가시켜 유리섬유와 에폭시 복합재료의 제작시 양호한 계면결합을 형성시킨다.

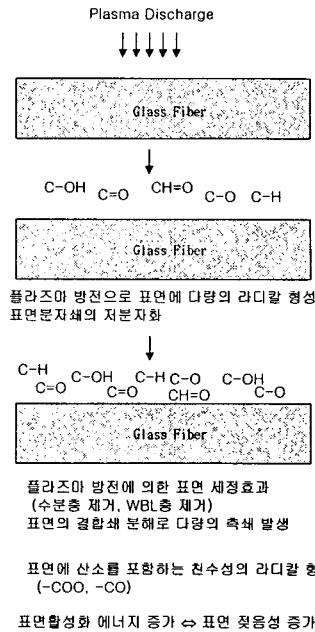


그림 6. 플라즈마 처리된 유리섬유 표면개질 과정  
Fig. 6. Surface modification process of plasma-treated glass fiber

## 4. 결 론

본 연구는 플라즈마를 이용한 표면처리 조건을 설정하기 위한 것으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

- ① 플라즈마 표면처리의 최적조건은 산소분위기에서 100 W, 0.1 Torr, 처리시간 3분이며, 플라즈마 처리는 최적조건으로 한다.
- ② 플라즈마 처리한 시료의 접촉각은  $12^\circ$  이고, 미처리 시료는  $26^\circ$  를 나타낸다. 또한 미처리 시료의 표면 에너지는  $65.73 \text{ mJ/m}^2$ 이지만, 플라즈마 처리하면  $71.46 \text{ mJ/m}^2$  로 증가한다.
- ③ 플라즈마 처리로 표면 세정작용에 의해 비유전율은 10 kHz 주파수 대역에서 8.16에서 7.99로 감소하였다.
- ④ 인장강도 측정결과 플라즈마 미처리시 제작된 시료는 280 MPa 정도의 값을 보였으나, 플라즈마 표면처리된 시료는 290 MPa 정도로 인장강도 특성이 향상되었다.

### (참 고 문 헌)

- [1] K. Dušek, "Epoxy Resins and Composites", Springer-Verlag, pp. 24~54, 1985.
- [2] 松岡良輔, 石原正道, "送配電用ポリマーがいの開發", 電氣學會誌, Vol. 18, No. 4, pp. 347~354, 1994.
- [3] M. H. Geier, "Quality Handbook for Composite Materials", Chapman & Hall, pp. 4, 1994.
- [4] 堺孝夫, "放電による固體誘電體表面の劣化と改質", 靜電氣學會誌, Vol. 18, No. 5, pp. 449~456, 1994.
- [5] 中尾一宗, "表面, 接着, 複合材料", 表面技術, Vol. 42, No. 10, pp. 964~975, 1991.
- [6] R. Yosomita, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada, T. Suzuki, "Adhesion and Bonding in Composites", Marcel Dekker Inc., pp. 109~147, 1989.
- [7] 中尾一宗, "表面, 接着, 複合材料", 表面技術, Vol. 42, No. 10, pp. 964~975, 1991.