

## 플라즈마 표면개질에 따른 FRP의 자외선 열화 특성에 관한 연구

임경현\*, 이상희\*\*, 유도현\*\*\*, 황명환#, 임응춘##, 조기선###, 이덕출\*  
\*인하대학교, \*\*동해대학교, \*\*\*안산공과대학, #인천대학교, ##오산대학, ###유한대학

### A Study on the UV Degradation characteristics of FRP by Plasma Surface Modification

K.B. Lim\*, S.H. Lee\*\*, D.H. You\*\*\*, M.W.Hwang#, E.C Lim##, G.S. Cho###, D.C. Lee\*  
\*Inha Univ., \*\*Donghae Univ., \*\*\*Ansan Tech. Coll., #Incheon Univ., ##Osan Coll., ###Yuhan Coll.

**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. The decrease in surface potential of charged samples by corona discharge indicates that the amount of accumulated electrical charges reduces and the charges that have been injected lessen rapidly when the duration of UV irradiation increases. The surface resistivity and the tensile strength of plasma treated samples, a longer UV irradiation time resulted in decreased insulation.

을 통하여 표면의 젖음성과 표면에너지를 측정하여 최적의 표면처리 조건을 설정하 결과 산소분위기에서 100 W, 0.1 Torr, 처리시간 3분이며, 플라즈마 처리는 최적조건으로 한다. 최적의 조건하에서 표면처리된 유리섬유와 에폭시 수지를 복합화하여 유리섬유강화 복합재료를 제작하였다. 유리섬유를 플라즈마로 표면 개질 후 제작된 복합재료의 개질 전·후의 특성변화를 조사하기 위하여 자외선 조사장치(Accelerated Weathering Tester, QUV/spray, Q-Panel Lab Products)를 사용하여 가속 모의열화를 수행하였다. 자외선 조사는 광원으로 fluorescent 340 nm UV lamp (Q-panel inc., UVA type)로 주 파장범위는 295 nm~365 nm이고, 방사조도는 0.68 W/m<sup>2</sup>을 유지하여 처리하였다. 시료가 설정된 위치의 분위기 온도를 50°C로 설정하고 50시간 간격으로 250시간까지 처리하여 시간의 변화에 따른 플라즈마 표면처리 효과를 자외선 조사를 통해 표면 및 계면에서의 특성변화를 측정하였다.

## 1. 서 론

복합 절연재료의 특성은 강화재와 매트릭스 사이의 계면 접착특성에 따라 현저한 특성 차이를 나타내고 있다. 복합 절연재료의 계면특성을 개선하기 위하여 계면 결합제를 강화재 표면에 처리하면 계면 접착특성을 향상시킬 수 있다. 그 중 습식계면 결합제에 의한 표면 처리는 사용되는 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 계면접착성을 향상시킨 복합재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 플라즈마 이용하여 강화재 표면을 처리하면 플라즈마내의 활성종(라디칼, 자외선, 충돌전자 등)이 강화재 표면에 극성기와 미세요철을 형성하고 정전기적 대전효과에 의해서 친수성이 증가한다.

본 연구에서는 유리 섬유강화 복합재료의 계면특성을 향상시키기 위한 목적으로 연구를 수행하였다. 건식 표면처리방법의 일종인 플라즈마를 이용하여 강화재로 사용되는 유리섬유의 표면을 처리하여 가장 우수한 젖음성을 나타내는 최적조건하에서 제작된 시료를 자외선 환경하에서 장시간 처리에 따른 표면열화 메커니즘을 도출하고자 한다.

## 2. 실 험

### 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. 플라즈마 처리직후 처리된 표면의 접촉각 측정

### 2.2 측정방법

자외선 처리에 따른 표면의 젖음도와 표면 활성화 상태에 따른 표면 자유에너지의 변화를 알아보기 위하여 접촉각 측정장치(2MG, ERMA INC.)를 사용하여 시료표면에 탈이온 증류수 2  $\mu$ 를 sessile drop 형태로 하직시켜 측정하였고, 표면의 자유에너지는 탈이온 증류수와 methylene 용액을 하직시켜 구한 접촉각을 이용하여 구하였다. 처리에 따른 시료 표면의 전기적 특성변화를 알아보기 위하여 코로나 대전장치를 이용하여 표면에 대전된 전하의 경시적인 변화를 측정하였다. 상온·상압의 일정한 조건하에서 시료 표면에 정(+), 부(-) 전하를 주입시킨후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 거리를 5 mm로 설정한 후 표면전위 감시특성을 측정하였다. 표면저항률은 측정시료를 25°C로 설정된 항온조에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley, Co)를 이용하여 직류전압 500(V)를 인가하여 30분이 경과된 후 누설전류값을 측정하여 표면저항률을 구하였다. 인장강도 측정장치(Model 4202, Instron Corporation, Japan)를 사용하여 제작된 복합재료의 접착특성을 조사하였다. 시험편을 grip 간격 10 mm, 크로스 헤드 속도는 10 mm/min로 인장하였다. 인장강도 값으로는 5회 측정을 통한 결과 값의 평균치를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 접촉각 변화 특성

자외선 조사전의 유리섬유강화 복합재료의 초기 접촉각은 플라즈마 미 처리시에는 70° 정도를 나타내고, 플라즈마 처리된 유리섬유를 복합화한 경우에는 약 80° 정도로 소수적인 표면을 나타낸다. 이러한 소수적인 경향은 탄화수소를 주축로 하는 대부분의 고분자 물질에서 나타나는 일반적 특징이다. 또한 접촉각 측정에 의한 표면에너지는 플라즈마 미처리된 시료는 약 40 mJ/m<sup>2</sup>의

값을 보이고, 플라즈마 처리 후 제작된 시료는 약 36 mJ/m<sup>2</sup>의 값을 보였다.

자외선 조사에 따른 접촉각 변화 특성을 그림 1에 나타낸다. 자외선 조사시간이 증가함에 따라 접촉각은 감소경향을 나타낸다. 이러한 경향은 자외선 조사가 진행됨에 따라 표면에서 지속적인 표면활성화가 진행되는 것을 나타낸다. 즉 일반적으로 340 nm의 영역에서 광에너지는 89.5 kcal/mol이다. 이 값은 C-H 및 C-C의 결합에너지 보다 큰 값으로 탄소수소 결합이 주축을 이루고 있는 고분자 표면의 화학적 결합을 분해시킬수 있는 에너지이다. 따라서 자외선 처리에 의해 3차원 망목상 구조를 갖는 에폭시 표면의 C-C 및 C-H 결합체가 분해되어 다량의 라디칼이 발생되어 비활성 상태의 안정된 표면이 전자여기상태로 되어 높은 반응성을 나타내는 극성표면으로 변화되어 접촉각이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

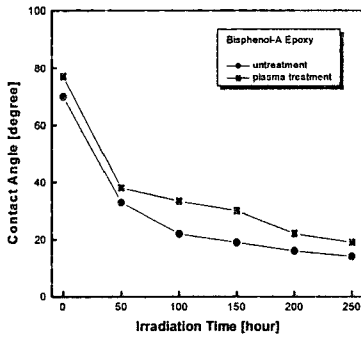


그림 1. 자외선 조사에 따른 FRP의 접촉각  
Fig. 1. Contact angle according to the UV irradiation of FRP

또한 탈 이온증류수와 methylene 용액을 하적시켜 측정된 접촉각을 이용하여 구한 표면에너지를 그림 2에 나타낸다.

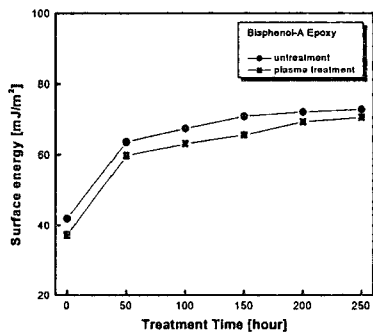


그림 2. 자외선 조사에 따른 FRP의 표면에너지  
Fig. 2. Surface energy according to the UV irradiation of FRP

자외선 조사시간이 증가할수록 표면의 젖음성이 증가하고, 이에 따라 표면이 활성화되어 표면에너지가 증가하는 경향을 나타낸다. 이것은 앞에서 설명한 접촉각 특성과 같이 표면의 C-H 및 C-C의 결합체가 조사시간이 증가함에 따라 과다한 조사 에너지에 의해 결합체가 분해되어 조사 전의 비활성화된 안정한 표면이 다량의 라디칼 발생으로 활성화가 진행되어 표면에서의 젖음성 증가로 표면에너지가 증가하는 것으로 판단된다.

### 3.2 표면전위감쇠 특성

자외선 조사에 따른 표면전위감쇠 특성을 그림 3, 그림4에 나타낸다. 표면에 공급된 전하가 조사시간이 길어질수록 감소하는 것을 알 수 있었는데, 이는 자외선 조사로 시료 표면에 형성된 친수적 극성기에 의해 표면 분자쇄의 활성화도가 더욱 높아지고 표면 자유에너지가 커진 결과로 추정된다. 즉, 자외선 조사시 조사되는 에너지에 의해 발생하는 산소를 포함한 다량의 라디칼이 표면에 공급되거나 유기된 전하의 유동 및 결합이 더욱 용이해져 표면의 전기절연특성이 저하하는 것으로 판단된다. 또한 코로나 주입에 따른 극성변화에 있어서는 정(+)전하 주입에 의한 감쇠보다는 부(-)전하 주입에 의한 전하감쇠가 빠르게 진행되었다. 이는 조사가 진행됨에 따라 초기 부극성을 나타내던 시료가 자외선 조사에 따라 높은 에너지를 갖는 활성 표면으로 변화하고, 표면과 표면 아래층(시료 내부)과의 에너지 차에 의해 높은 에너지를 갖는 표면과 낮은 에너지를 갖는 표면과의 반전이 진행된다. 즉, 자외선 조사에 따라 표면에 형성된 전하에 대응하는 전하이중층이 표면 아래(시료 내부)에 형성되고 이것이 열역학적 작용에 의해 상호 반전한 것으로 판단된다.

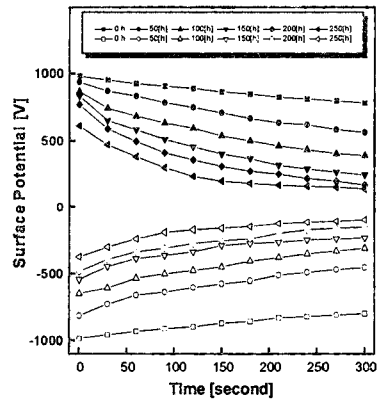


그림 3. 자외선 조사에 따른 FRP의 표면전위감쇠특성 (미처리)  
Fig. 3. Surface potential decay according to the UV irradiation of FRP(untreatment)

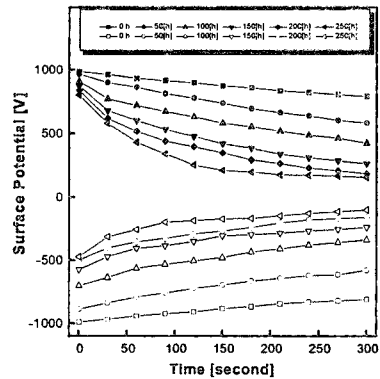


그림 4. 자외선 조사에 따른 FRP의 표면전위감쇠특성 (플라즈마 처리)  
Fig. 4. Surface potential decay according to the UV irradiation of FRP(plasma treatment)

### 3.3 표면저항률 특성

표면의 전기적 절연성능을 파악하기 위하여 3단자 전극을 형성시켜 직류전압 500 V를 인가한 후 안정된 누설전류치로부터 계산에 의해 표면저항률을 계산한 결과를 그림 5에 나타낸다.

그림 5와 같이 자외선 조사시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 자외선 조사 전 비스페놀-A형 에폭시 수지인 경우는 초기에  $10^{15} \Omega/\text{cm}^2$  정도의 표면저항률을 나타내던 시료가 250시간 자외선을 조사한 후에는 플라즈마 처리 시료는  $10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ , 플라즈마 미처리 시료는  $10^{12} \Omega/\text{cm}^2$  정도로 감소하였다. 이러한 결과는 조사시간 증가에 따른 과다한 자외선 광 에너지에 의해 표면의 결합쇄가 분해되고 다량의 라디칼 발생으로 표면의 절연성능이 저하하기 때문이라 판단된다. 결과적으로 접촉각 특성 및 표면전위 감쇠특성과 일치하는 것으로 표면의 친수화가 진행됨에 따라 표면에 형성된 친수적 극성기 및 유동성 전하에 기인한 결과이다.

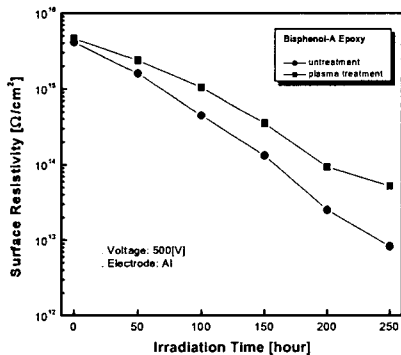


그림 5. 자외선 조사에 따른 FRP의 표면저항률  
Fig. 5. Surface resistivity according to the UV irradiation of FRP

### 3.4 인장강도 특성

자외선 조사가 표면에서의 기계적 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위해 조사시간에 따른 시료의 인장강도 변화를 그림 6에 나타낸다.

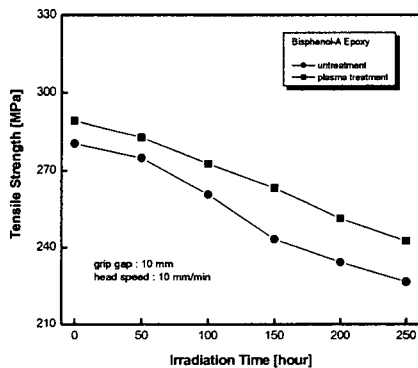


그림 6. 자외선 조사에 따른 FRP의 인장강도  
Fig. 6. Tensile strength according to the UV irradiation of FRP

플라즈마 처리 후 비스페놀-A형 에폭시 수지인 플라즈마 처리 후 복합화한 경우 290 MPa의 인장강도가 250시간의 자외선 조사 후 250 MPa로 감소하였고,

플라즈마 미처리후 복합화한 경우는 280 MPa를 나타내던 인장강도가 250시간 동안 자외선 조사 후에는 230 MPa 정도로 크게 감소하였다. 이러한 결과는 약한 van der waals력으로 결합되어 있던 시료가 자외선 조사시간의 증가에 따른 조사 에너지의 축적에 의한 표면에서의 분자쇄의 파괴로 초기의 조사하지 않았던 시료에 비하여 큰 폭으로 감소한 결과를 보이고 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 기술을 응용하여 에폭시/유리섬유 복합 절연재료인 FRP의 계면에 표면처리한 후 자외선 조사를 함으로써 표면에서 발생하는 열화기구를 분석한 결과 다음과 같다.

- ① 자외선 조사 후 플라즈마 처리된 시료의 접촉각은  $23^\circ$ , 미처리 시료의 접촉각은  $17^\circ$  로 감소하였다. 또한 표면에너지는 자외선 조사에 따라 플라즈마 미처리 시료는 약  $72 \text{ mJ/m}^2$ , 플라즈마 처리 시료는  $69 \text{ mJ/m}^2$ 로 표면이 활성화되어 친수화 표면을 나타내었다.
- ② 자외선 미조사 및 조사된 시료에 코로나 대전에 의해 전하를 주입한 후 표면전위 감쇠 경향은 자외선 조사시간을 증가시킴에 따라 표면에 축적되는 전하량은 감소하고 주입된 전하가 빠르게 감소하였다. 정(+)극성 및 부(-)극성 전하주입에 따른 극성변화는 자외선 조사로 인하여 표면에 정극성 라디칼의 발생으로 표면에 주입된 부극성의 전하감소가 급격히 진행하였다.
- ③ 자외선 조사 후 표면저항률은 각각  $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ ,  $10^{12} \Omega/\text{cm}^2$ 로 감소하였다. 또한 인장강도는 자외선 조사에 따라 감소한다.

## (참 고 문 헌)

- [1] Akemi Futakawa and S. Yamasaki, "Dynamic Deformation and Strength of Stator End Winding During Sudden Short Circuit", IEEE EI, Vol. 16, No. 1, pp. 31~39, 1981.
- [2] 大手丈夫, 大谷杉郎, 小島昭, 加藤正明, "制御されたプラズ마の生成と炭素材料表面改質への應用", 電學論 A, Vol. 114, No. 12, pp. 861~868, 1994.
- [3] 増岡登志夫, "低温プラズ마處理による微粒子表面制御", 靜電氣學會誌, Vol. 14, No. 5, pp. 382~387, 1990.
- [4] N. Inagaki, S. Tasaka, T. Inoue, "Surface Modification of Aromatic Polyamide Film by Plasma Graft Copolymerization of Glycidylmethacrylate for Epoxy Adhesion", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 69, pp. 1179~1185, 1998.
- [5] Sigurdur Sigurdsson, Roshan Shishoo, "Surface Properties of Polymers Treated with Tetrafluoromethane Plasma", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, No. 8, pp. 1591~1601, 1997.
- [6] S. Halim Hamid, Mohamed B. Amin, Ali G. Maadhah, "Handbook of Polymer Degradation", Marcel Dekker, pp. 3~27, pp. 219~261, 1992
- [7] John N. Chubb, "Corona charging of practical materials for charge decay measurements", J. Electrostatics, Vol.37, pp.53~65, 1996.
- [8] 임경범, 이덕출, "플라즈마 표면처리에 따른 고분자절연재료용 유리섬유의 표면개질", 전기학회논문지, Vol. 52C, No. 5, pp. 206~212, 2003.