

플라즈마 표면개질에 따른 FRP의 자외선 열화 특성에 관한 연구

論 文
55C-3-4

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

林 曠 範[†] · 黃 明 煥^{*}
(Kyung-Bum Lim · Myung-Hwan Hwang)

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.

Key Words : Interfacial Treatment, Plasma Technology, Wettability, UV Irradiation,

1. 서 론

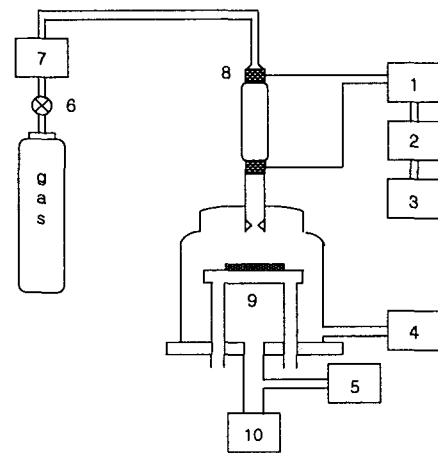
복합 절연재료의 특성은 강화재와 매트릭스 사이의 계면 접착특성에 따라 현저한 특성 차이를 나타내고 있다. 복합 절연재료의 계면특성을 개선하기 위하여 계면 결합제를 강화재 표면에 처리하면 계면 접착특성을 향상시킬 수 있다 [1,2]. 그 중 습식계면 결합제에 의한 표면 처리는 사용되는 주위 환경이 가혹화되므로써 소재 부품들이 매우 열악한 상태에 놓임에 따라 복합절연재료의 계면 결합제 자체의 변질로 오히려 계면특성이 크게 저하하여 절연특성을 저하시켜 결국 절연과괴를 야기시킬 수 있다[3]. 이와 같이 습식 계면 결합제의 열화되는 단점을 해결하기 위한 방안으로 최근 플라즈마를 이용한 물질 표면처리를 통해 표면상태를 개선시켜 계면접착성을 향상시킨 복합재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[4,5]. 플라즈마 이용하여 강화재 표면을 처리하면 플라즈마내의 활성종(라디칼, 자외선, 충돌전자 등)이 강화재 표면에 극성기와 미세요철을 형성하고 정전기적 대전효과에 의해서 친수성이 증가한다[6-8].

본 연구에서는 유리 섬유강화 복합재료의 계면특성을 향상시키기 위한 목적으로 연구를 수행하였다. 건식 계면처리 방법의 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. 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 나타내었다.



- | | |
|-------------------------|-----------------|
| 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

[†] 교신저자, 正 會 員 : 韓國消防安全協會 · 工博
E-mail : kblim@kfsa.or.kr

^{*} 正 會 員 : 仁川大 工大 安全工學科 教授 · 工博
接受日字 : 2005年 12月 5日
最終完了 : 2006年 2月 10日

플라즈마 처리직후 표면의 접촉각 측정을 통하여 표면의 젖음성과 표면에너지를 측정하여 최적의 표면처리 조건을 설정한 결과 산소분위기에서 100 W, 0.1 Torr, 처리시간 3분을 최적조건으로 하였다[10]. 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 모의 열화를 수행하였다. 자외선 조사는 광원은 340 nm 자외선램프(Q-panel inc., UVA type)로 주 파장범위는 295 nm~365 nm이고, 방사조도는 0.68 W/m²을 유지하여 처리하였다. 처리장치 내의 분위기 온도를 50℃로 설정하고 50시간 간격으로 250시간까지 시간의 변화에 따른 플라즈마 표면처리 효과를 자외선 조사를 통해 표면 및 계면에서의 특성변화를 측정하였다.

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 증류수와 메틸렌(methylene) 용액을 하직시켜 접촉각을 측정하였고, 표면에너지를 측정된 접촉각으로부터 Owen's 의 식 (1)을 이용하여 구하였다[9].

$$1 + \cos \theta = 2 \left[\frac{(\gamma_s^d)^{1/2} (\gamma_s^p)^{1/2}}{\gamma_1} + \frac{(\gamma_s^d)^{1/2} (\gamma_s^p)^{1/2}}{\gamma_2} \right] \quad \text{--- (1)}$$

처리에 따른 시료 표면의 전기적 특성변화를 알아보기 위하여 코로나 대전장치를 이용하여 표면에 대전된 전하의 경시적인 변화를 측정하였다. 상온·상압의 일정한 조건하에서 시료표면에 정(+), 부(-) 전하를 주입시킨 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 거리를 5 mm로 설정한 후 표면전위 감쇠특성을 측정하였다. 표면저항률은 측정시료를 25℃로 설정된 항온조에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley, Co)를 이용하여 직류전압 500 V를 인가하여 30분이 경과된 후 누설전류값을 측정하여 표면저항률을 구하였다. 인장강도 측정장치(Model 4202, Instron Corporation, Japan)를 사용하여 제작된 복합재료의 접착특성을 조사하였다. 시험편을 그림(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 주성분으로 하는 대부분의 고분자 물질에서 나타나는 일반적 특징이다. 자외선 조사에 따른 접촉각 변화 특성을 그림 2에 나타내었다. 자외선 조사시간이 증가함에 따라 접촉각은 감

소경향을 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 탄화수소 결합이 주성을 이루고 있는 고분자 표면의 화학적 결합을 분해시킬수 있는 에너지이다. 따라서 자외선 처리에 의해 3차원 망목상 구조를 갖는 에폭시 표면의 C-C 및 C-H 결합해가 분해되어 다량의 라디칼이 발생되어 비활성 상태의 안정된 표면이 전자여기상태로 되어 높은 반응성을 나타내는 극성표면으로 변화되어 접촉각이 낮게 나타나는 것으로 판단된다[10].

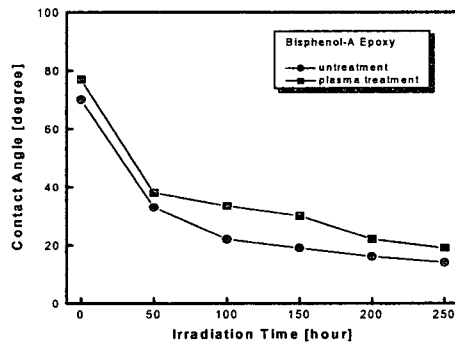


그림 2. 자외선 조사에 따른 FRP의 접촉각
Fig. 2. Contact angle according to the UV irradiation of FRP

또한 탈이온증류수와 메틸렌(methylene) 용액으로 측정된 접촉각을 이용하여 구한 표면에너지를 그림 3에 나타내었다. 표면에너지는 플라즈마 미처리된 시료는 약 40 mJ/m²의 값을 보였고, 플라즈마 처리 후 제작된 시료는 약 36 mJ/m²의 값을 보였으며, 자외선 처리시간이 증가함에 따라 표면친수화의 진행으로 250시간의 자외선 처리 후, 플라즈마 미처리된 시료는 약 73 mJ/m²을 플라즈마 처리 후 제작된 시료는 약 70 mJ/m²의 값을 보였다.

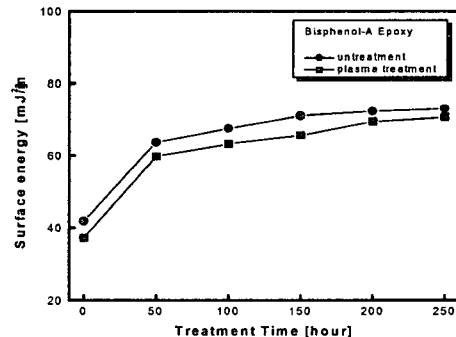


그림 3. 자외선 조사에 따른 FRP의 표면에너지
Fig. 3. Surface energy according to the UV irradiation of FRP

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 결합쇄가 조사시간이 증가함에 따라 과다한 조사 에너지에 의해 결합쇄가 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 4, 그림5에 나타내었다.

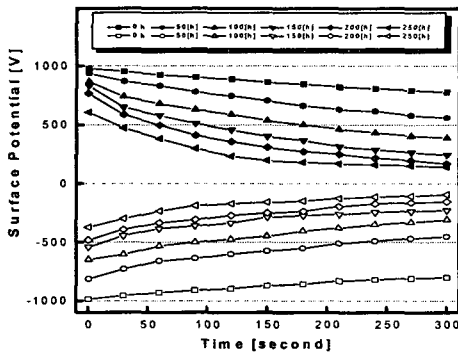


그림 4. 자외선 조사에 따른 FRP의 표면전위감쇠특성(미처리)
Fig. 4. Surface potential decay according to the UV Irradiation of FRP(untreatment)

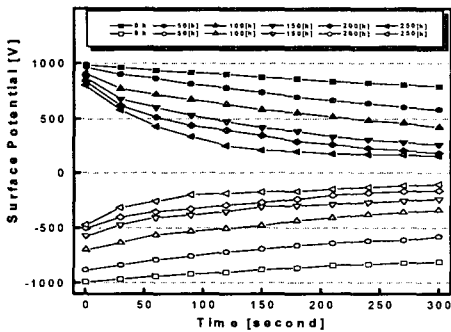


그림 5. 자외선 조사에 따른 FRP의 표면전위감쇠특성 (플라즈마 처리)
Fig. 5. Surface potential decay according to the UV irradiation of FRP(plasma treatment)

표면에 전하를 주입한 결과 자외선 처리 전 정(+), 부(-) 전하는 주입한 전하가 거의 축적된 상태를 나타내었으나, 자외선 조사시간에 따라 전하 축적량은 감소하는 경향을 나타내어 250시간 처리에서는 플라즈마 미처리 시료의 경우 정 전하는 600 V, 부전하는 -400 V의 전하 축적을 보였고, 플라즈마 처리된 시료의 정전하는 800 V, 부전하는 -500 V를 나타내었다. 이는 자외선 조사로 시료 표면에 형성된 친수적 극성기에 의해 표면 분자쇄의 활성화도가 더욱 높아지고 표면 자유에너지가 커진 결과로 추정된다. 즉, 자외선 조사 시 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 감소보다는 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 전기가 이중층이 표면 아래(시료 내부)에 형성되고 이것이 열역학적 작용에 의해 상호 반전한 것으로 판단된다[11,12].

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 6에 나타내었다. 그림 6과 같이 자외선 조사시간이 증가함에 따라 표면저항률은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 플라즈마 미처리 및 플라즈마 처리 시료 모두 자외선 처리 전 $10^{15} \Omega/cm^2$ 정도의 표면저항률을 나타내었으나, 250시간 자외선을 조사한 후에는 플라즈마 처리 시료는 $10^{13} \Omega/cm^2$, 플라즈마 미처리 시료는 $10^{12} \Omega/cm^2$ 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.

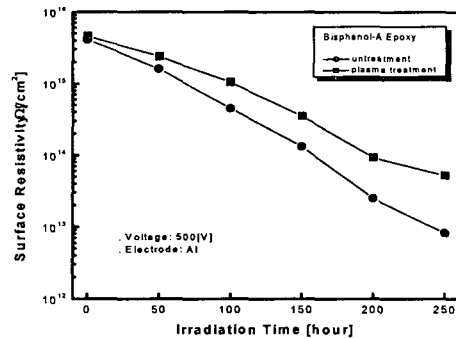


그림 6. 자외선 조사에 따른 FRP의 표면저항률
Fig. 6. Surface resistivity according to the UV irradiation of FRP

3.4 인장강도 특성

자외선 조사가 표면에서의 기계적 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위해 조사시간에 따른 시료의 인장강도 변화를 그림 7에 나타내었다. 플라즈마 처리 후 복합화한 경우 290 MPa의 인장강도가 250시간의 자외선 조사 후 250 MPa로 감소하였고, 플라즈마 미처리후 복합화한 경우

는 280 MPa을 나타내던 인장강도가 250시간 동안 자외선 조사 후에는 230 MPa 정도로 크게 감소하였다. 이러한 결과는 플라즈마 처리로 복합재료의 계면 결합강도가 향상된 결과를 나타내는 것으로 플라즈마 미 처리 시료의 인장강도가 플라즈마 처리 후 자외선 처리한 시료의 인장강도 보다 큰 폭으로 감소한 결과를 보이고 있다. 또한 자외선 처리시간에 따라 약한 반데르발스(van der waals)력으로 결합되어 있던 시료가 자외선 조사시간의 증가에 따른 조사 에너지의 축적에 의한 표면에서의 분자쇄의 파괴로 초기의 조사하지 않았던 시료에 비하여 감소하는 결과를 나타내고 있다.

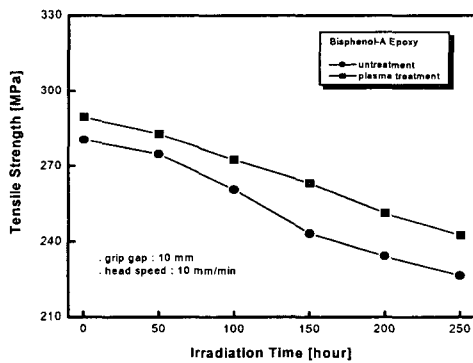


그림 7. 자외선 조사에 따른 FRP의 인장강도
Fig. 7. Tensil strength according to the UV irradiation of FRP

3.5 자외선 열화기구

자외선 조사로 인한 복합재료의 특성변화 경로를 해석한 메커니즘을 그림 8에 나타내었다. 에폭시 복합재료를 자외선 조사시키면 자외선의 높은 광에너지에 의해 탄화수소가 주축인 표면의 고분자쇄가 분해되어 다량의 라디칼을 생성시킨다. 형성된 라디칼은 대기 중의 높은 결합력을 갖는 산소와 재결합을 통해 친수적 특성을 나타내고, 표면 전기이중층에 의해 정극성 표면으로 변화된다. 즉, 자외선 조사로 산소를 포함하는 높은 에너지를 갖는 활성 표면이 형성되고 이러한 표면은 시료 내부와의 에너지 차에 의해 처리된 표면의 하부표면(시료내부)의 저에너지 성분과 열역학적 상호작용을 통한 반전으로 대기와 접하는 극표면에는 반전된 저에너지 표면이 형성된다[12].

따라서 자외선 조사에 따른 표면의 특성변화는 초기 부(-)극성의 표면이 자외선 조사로 극성기의 라디칼이 형성되어 조사시간의 증가에 따라 표면에서 활성화가 진행되어 접촉각이 감소 및 표면에서 젖음성의 증가로 표면에너지가 낮아진다. 또한 자외선 처리 직후, 표면전위 감쇠를 측정된 결과 부극성의 전하 감쇠가 정(+)극성 보다 빠르게 감쇠하는 경향을 나타낸다. 자외선 조사로 인해 초기 부극성의 표면이 정극성의 표면으로 변화된 것으로 판단된다. 자외선 조사된 시료를 대기 중에 장시간 방치시키면 자외선 조사로 형성된 극성기와 표면을 축으로 하는 전기이중층과 상호 열역학적인 반전을 통해 다시 부극성의 표면을 형성한다. 이후 재차 자외선을 조사하면 조사로 형성된 극성기와 시료내부와의 연속적인 반전과 전기이중층을 형성하며 시료내부로

침투하면서 표면의 매트릭스 수지와 유리섬유 사이에 경계층을 형성시키고, 조사시간이 증가함에 따라 표면의 결합쇄의 분해 및 절단으로 전기적 절연특성의 저하와 기계적 강도가 저하되면서 제반 특성이 감소한다.

결과적으로 고분자 복합재료를 자외선 조사시키면 표면에 다량의 라디칼을 형성시키고 분자간의 결합쇄를 파괴시켜 표면 활성화로 표면이 불균형화 되고, 처리된 표면과 시료내부와의 열역학적 상호작용과 전기이중층의 형성 및 반전의 과정이 복합적이고 연속적으로 진행되는 것으로 판단된다. 이러한 메커니즘의 분석은 하나의 요인에 의한 것이 아니라 복합적인 요인이 작용하는 것으로 분석의 형태도 학제적인 분석방법이 이루어져야 한다.

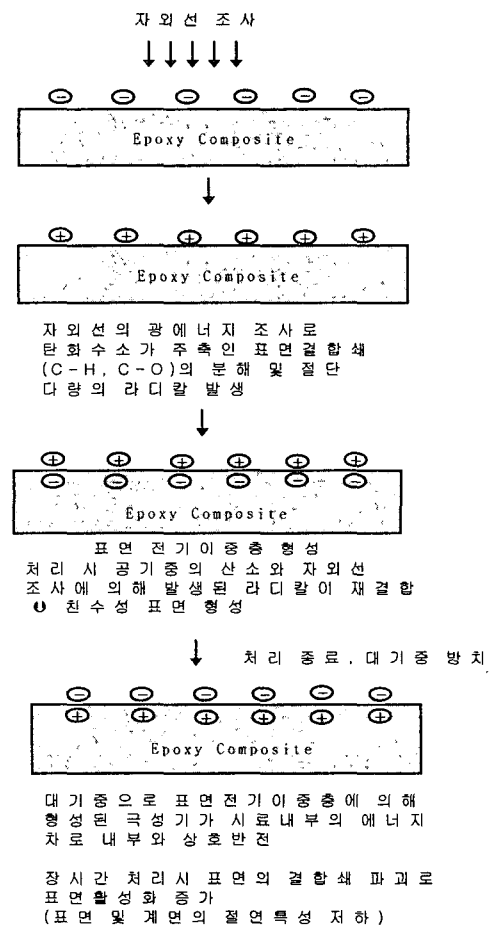


그림 8. 자외선 조사된 에폭시 표면의 열화 과정에 대한 모델링

Fig. 8. Modeling on the surface degradation process of UV-irradiated epoxy

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 미처리 시료의 접촉각은 17°로 플라즈마 처리된 시료의 접촉각은 23°로 증가하였다. 또한 표

면에너지는 자외선 조사에 따라 플라즈마 미처리 시료는 약 72 mJ/m², 플라즈마 처리 시료는 69 mJ/m²로 표면이 활성화되어 친수화 표면을 나타내었다.

- ② 자외선 미조사 및 조사된 시료에 코로나 대전에 의해 전하를 주입한 후 표면전위 감쇠 경향은 자외선 조사 시간을 증가시킴에 따라 표면에 축적되는 전하량은 감소하고 주입된 전하가 빠르게 감소하였다. 정(+)/극성 및 부(-)극성 전하주입에 따른 극성변화는 자외선 조사로 인하여 표면에 정극성 라다칼의 발생으로 표면에 주입된 부극성의 전하감소가 급격히 진행하였다.
- ③ 자외선 조사 후 표면저항률은 각각 10¹⁴ Ω/cm², 10¹² Ω/cm²로 감소하였다. 또한 인장강도는 자외선 조사에 따라 감소한다.

감사의 글

이 연구의 일부는 2005년도 인천대학교 교내 학술 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] R. Yosomita, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada, T. Suzuki, "Adhesion and Bonding in Composites", Marcel Dekker Inc., pp. 109~147, 1989.
- [2] K. L. Mittal, "Effect of pH of Silane Solution on the Adhesion of Polyimide to a Silica Substrate", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 29, pp. 2039~2043, 1984.
- [3] W. Jhonson and S. K. Ghoshm, "Some Physical Defects Arising in Composite material Fabrication", J. of. Materials Sci., Vol. 16, pp. 285~301, 1981.
- [4] Chih-hao Yang, Shih-chin Lee, Jun-ming Wu, Tien-chai Lin, "The properties of copper films deposited on polyimide by nitrogen and oxygen plasma pre-treatment", Applied Surface Science, Vol. 252, Issue. 5, pp. 1818~1825, 2005.
- [5] Meng-Jiy Wang, You-Im Chang, F. Poncin-Epaillard, "Illustration of the interface between N2/CO2 plasmas and polystyrene surface", Surface and Interface Analysis, Vol. 37, Issue. 3, pp. 325~331, 2005.
- [6] C.K. Jung, I.S. Bae, Y.H. Song, J.H. Boo, "Plasma surface modification of TiO2 photocatalysts for improvement of catalytic efficiency", Vol. 200, Issues. 5-6, pp. 1320~1324, 2005.
- [7] 임경범, 최훈영, 이석현, 이덕출, "플라즈마 처리된 PET 필름의 표면분석에 관한 연구", 전기학회논문집, 제53C권, 12호, pp. 596-600, 2004.
- [8] 임경범, 이덕출, "플라즈마 표면처리에 따른 고분자절연 재료용 유리섬유의 표면개질", 전기학회논문집, 제52C권,

5호, pp. 206-212, 2003.

- [9] N. Dilsiz, E. Ebert, W. Weisweiler, G. Akovali, "Effect of Plasma Polymerization on Carbon Fibers Used for Fiber/Epoxy Composites", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 170, pp. 241~248, 1995.
- [10] S. Halim Hamid, Mohamed B. Amin, Ali G. Maadhah, "Handbook of Polymer Degradation", Marcel Dekker, pp. 3~27, pp. 219~261, 1992.
- [11] L. Cui, J. Jiang, Z. Xia, G. Chen, and Z. Wang, "Charge storage and transport in polymethylmethacrylate (PMMA) film", J. Electrostatics, Vol. 44, pp. 61~65, 1998.
- [12] J. Larrieu, B. Held, H. Martinez, Y. Tison, "Ageing of atactic and isotactic polystyrene thin films treated by oxygen DC pulsed plasma", Surface and Coating Technology, Vol. 200, Issue. 7, pp. 2310~2316, 2005.

저 자 소 개



임 경 범 (林 暎 範)

1969년 9월 18일생. 1993년 2월 인천대학교 공대 산업안전공학과 졸업. 1999년 2월 인하대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2002년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 2002년~2004년 인하대학교 박사후연구원. 2004년~현재 한국소방안전협회 연구원
Tel : (032) 426-1970
Fax : (032) 431-6575
E-mail : kbim@kfsa.or.kr



황 명 환 (黃 明 煥)

1955년 2월 10일생. 1980년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1983년 일본대학 이공학부 전기공학과 공학석사학위 취득. 1987년 일본대학 이공학부 전기공학과 공학박사 학위 취득. 1987년 일본대학 이공학연구소 연구원. 1989년 일본노동성 산업안전연구소 위탁연구원. 1990년 인천대학교 산업안전공학과 조교수. 1995년 중소기업청 국립기술품질원 전기과. 1998년~현재 인천대학교 안전공학과 교수
Tel : (032) 770-8296
Fax : (032) 770-4399
E-mail : mhhwang@incheon.ac.kr