

고성능 폴리에틸렌 섬유의 가스 플라즈마 표면처리가 계면접착에 미치는 영향

이승구, 김영운, 김의화*, 이태상**, 하현승**, 육종일**

충남대학교 섬유공학과, *한국니트산업연구원, **국방과학연구소

1. 서론

초고분자량 폴리에틸렌으로부터 겔 방사와 초연신을 통하여 얻어지는 고성능 폴리에틸렌 섬유는 높은 강도와 강성을 가지고 있으며, 밀도가 작고 안정성이 우수하며, 특히 내충격성이 우수하기 때문에 고속충격에 대한 저항용 재료로서 방탄용 부품에 많이 이용된다. 그러나 고성능 폴리에틸렌 섬유는 섬유표면의 비활성으로 인하여 다른 매트릭스 수지와 결합시켜 복합재료로 제조할 때 수지와 접착성이 불량한 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 고성능 폴리에틸렌 섬유의 표면개질에 대한 많은 연구들이 행하여지고 있으며, 그 중에서 저온 플라즈마를 사용한 표면처리법이 효과가 우수하여 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다^{1,2)}. 저온 플라즈마 처리에 의해 섬유표면에서는 표면미세구조의 변화와 더불어 화학조성 및 표면에너지가 크게 변화하는 효과를 얻게 되므로 매트릭스 수지와의 결합력이나 접착성을 크게 향상시킬 수 있다.^{3,4)} 저온 플라즈마에 의한 표면처리에서의 단점으로는 플라즈마 처리장치가 상당히 복잡하고 대용량으로 만들기 어렵다는 것이 있었으나 점차 개선되어 큰 규모의 장치들도 속속 개발되어 이용되기에 이르렀다. 또 다른 단점으로는 플라즈마 처리의 효과가 경시성을 가진다는 것이 있으나 이에 대한 대책으로 처리 후 최단 시간내에 코팅이나 함침 또는 여타 공정에 의한 처리를 하거나 최근에는 광개시제 전처리를 통한 표면 그래프팅 방법도 보고되고 있어서 점차적으로 그간의 제한점을 이겨내고 산업적으로 활발하게 응용될 수 있을 것으로 전망된다.

본 연구에서는 산소와 산소/아르곤 가스를 사용한 플라즈마 처리 조건에 따른 고성능 폴리에틸렌 섬유 표면의 미세구조 변화와 표면에너지의 변화, 표면화학조성의 변화에 대하여 고찰하고자 하였다. 또한 섬유표면의 물리화학적 변화가 비닐에스터 수지와 복합재료 형성에 있어서 계면접착에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 고성능 폴리에틸렌 섬유는 DSM사의 Dyneema SK-76 섬유로 섬도가 1580denier인 것을 사용하였다. 고성능 폴리에틸렌 섬유는 사용 전에 n-Hexane으로 세척하여

불순물을 제거하고 건조하여 실험에 사용하였다. 복합재료 계면접착용 매트릭스 수지는 세원 화성의 Vinylester 수지인 XSR-10을 사용하였고 경화제로 DAP(Diallyl phthalate)를 10wt%, 개시제로 BPO(benzoyl peroxide)를 1wt% 혼합하여 사용하였다.

2.2 플라즈마 처리 및 분석

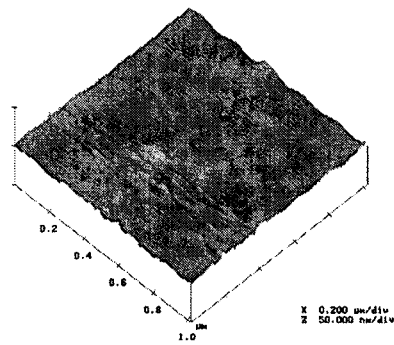
플라즈마 표면처리는 베컴싸이언스 사의 parallel electrode type 플라즈마장치를 사용하였다. Carrier gas로는 99.999%의 초고순도 산소와 산소/아르곤가스를 50:50의 비율로 혼합하여 사용하였다. 표면처리시 chamber 내의 초기진공도는 10-3torr로, 가스 주입 후에는 10-2torr 범위가 되도록 유지하였다. 플라즈마 처리의 power와 처리시간을 각각 10W에서 100W까지의 범위와 1분에서 10분까지의 범위 내에서 변화시켰다.

섬유표면의 미세구조 관찰은 HP사의 model 110a 주사전자현미경(SEM)과 AFM 관찰은 JEOL Japan LTD.의 JXA 8800R을 사용하여 사방 1 μ m의 면적을 scan하였고 RMS(root mean square) roughness를 구하였다. 동적 접촉각 측정에는 Cahn사의 DCA-322 접촉각 측정기를 사용하였으며 probe liquid로는 deionized water를 사용하였다. 플라즈마 처리 전후의 고성능 폴리에틸렌 섬유의 계면전단강도를 측정하기 위하여 micro-droplet 시편을 이용한 pull-out 시험을 행하였다. 시험은 Instron 4467을 사용하였고 적용된 load cell은 50N, cross-head speed는 1mm/min이었다.

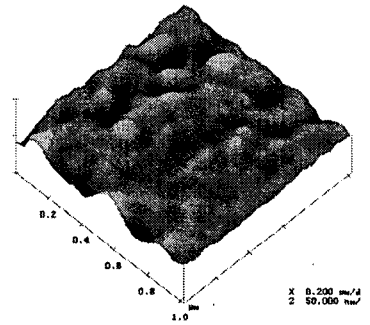
3. 결과 및 고찰

고성능 폴리에틸렌 섬유의 플라즈마 처리 전후의 표면미세구조 관찰에서 처리 전에는 비교적 smooth한 표면을 나타내지만 플라즈마 처리가 되면 표면의 형태가 점차 거칠어지고 표면에 microcrater 같은 것들이 생겨나서 표면조도가 커지는 것을 알 수 있다.(Fig.1) 특히, 플라즈마 처리시간이 길어질수록 처리 power가 강하여질수록, 혼합가스의 유량이 많아질수록 더욱 큰 micropit들이 관찰되었다. 이는 플라즈마 처리의 표면 에칭효과에 의한 것으로 물리적 계면접착에 적절한 효과를 줄 수 있으나 에칭이 많이 일어날 경우 섬유의 강도를 저하시키게 된다. 고성능 폴리에틸렌 섬유의 표면을 AFM으로 관찰한 결과에서도 미처리에서는 완만한 형상으로 나타나지만, 플라즈마 처리의 power가 강하여질수록 많은 굴곡들이 관찰된다. 이것은 플라즈마 에너지에 의하여 표면의 공유결합이 끊어져 주로 수소원자와 같은 mass가 제거되거나 결합이 끊어진 부분끼리의 coupling에 의한 재결합으로 표면에 수축이 발생하기 때문이다. Fig.2에 나타낸 것과 같이 AFM 관찰에서 얻어진 RMS roughness의 변화도 플라즈마 power가 강하여질수록 roughness가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 섬유표면 에칭에 의한 물리적 변화는 경시효과와는 다르게 계속 유지되어 매트릭스 수지와 계면접착에서 기계적 고착(mechanical interlocking)에 기여할 것으로 예상된다.

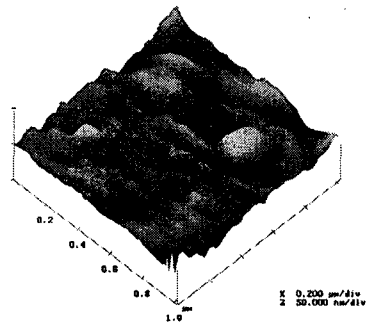
플라즈마 처리시간과 처리 power, 가스 유량의 변화에 따른 물 동적접촉각을 측정한 결과, 플라즈마 처리 후 고성능 폴리에틸렌 섬유의 동적접촉각은 전반적으로 처리시간과 처리 power가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 1분 정도의 짧은 처리에서도 접촉각이 크게 감



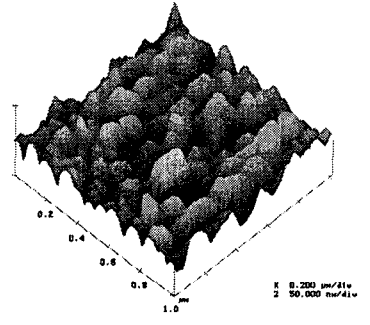
(a) Untreated



(b) 100W, 1min.



(c) 100W, 3min



(d) 100W, 10min

Fig.1. AFM results of oxygen plasma treated high performance polyethylene fibers.

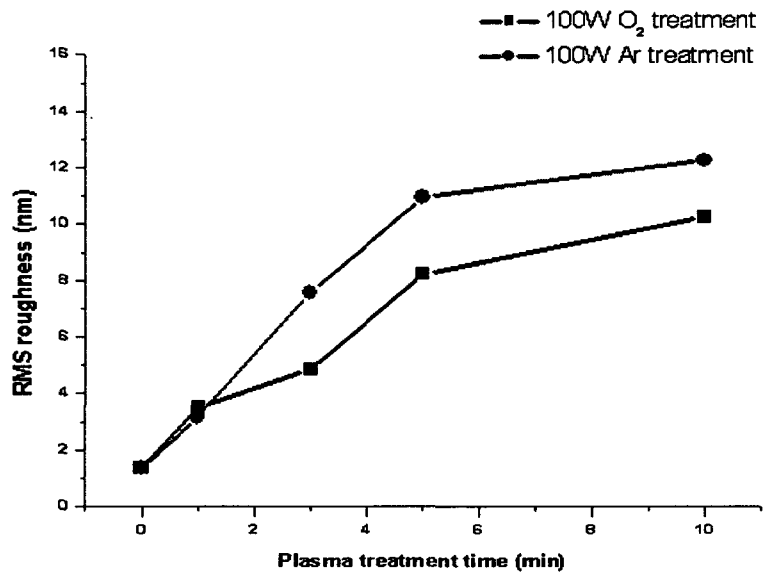


Fig. 2 . RMS roughness of O₂ and O₂/Ar plasma treated polyethylene fibers

소하며, 그 이상의 처리에서는 점차적으로 감소하는 것으로 나타났다. 이로부터 플라즈마 처리에 의하여 표면의 친수화가 많이 일어났음을 알 수 있다. 또한 XPS(X-ray photoelectric spectrometer) 분석에서 플라즈마 표면처리에 의하여 많은 산소 함유기들이 표면에 생성된 것을 알 수 있는데 이로부터 표면에 hydroxyl, ketone, carboxyl 등의 산소함유기가 많이 도입되었음을 알 수 있었고, 이는 계면접착에 큰 도움을 줄 것으로 판단되었다. 최종적으로 비닐에스터 수지와 계면접착력을 시험한 결과 플라즈마 표면처리에 의하여 고성능 폴리에틸렌 섬유의 계면접착강도가 크게 향상되었음을 알 수 있었다.

4. 결론

산소 및 산소/알콘 가스 플라즈마 표면처리에 의하여 고성능 폴리에틸렌 섬유의 표면에는 산소함유기가 많이 도입되었고 표면의 미세구조가 변하였고, 이로 인하여 물 접촉각이 크게 줄어들었으며 매트릭스 수지와 계면접착성이 크게 향상되는 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2003년 산업자원부 지원, 민군겸용기술개발사업(과제번호:10011171)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. J. Bettge and G. Hinrichsen, *Comp. Sci. & Tech.*, **47**, 131(1993).
2. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, *J. Mat. Sci.*, **18**, 533(1983).
3. S. Gao and Y. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2065(1993).