

무기절연물 표면상의 젖음성 변화에 관한 연구

황영한 · 엄무수 · 이규철 · 이종호
울산대학교 전기공학과 *울산전문대학 전기과

A Study on the Surface Wettability of Inorganic Insulator

Hwang, Yeong Han · Eom, Moo Soo* · Lee, Kyu Chul · Lee, Jong Ho
Dept. of Electrical Eng. University of Ulsan
Dept. of Electrical Eng. *Ulsan Junior College

(Abstract)

With the Contact angle of phase epoxy resin on the inorganic filler(glass plate) surface treated with air plasma, we have studied about the interface between epoxy resin and glass plate as simple model of a glass fiber reinforced composite materials. The contact angle on the inorganic filler surface varied with ambient temperature and surface treatment conditions.

1. 서론

일반적으로 복합절연재료를 구성하는 매트릭스(matrix)와 필라(filler)사이의 탄성계수, 표면 에너지, 열팽창 계수등이 다르기 때문에 고유의 이온상 특성에 가까운 성능을 발휘할 수 있도록 설계 및 제작하는데 해결해야 할 문제점들은 복합절연재료의 가장 큰 약점으로 알려져 있는 필라와 매트릭스 사이의 계면 접촉상태를 개선하는 문제이다.[1, 2, 3] 그러나 이러한 문제들의 해결에 있어서는 국외에서는 활발한 연구가 진행중에 있으며 [4, 5, 6], 그 연구결과와 성과가 크게 나타나는 반면에 국내에서는 몇몇 산업체 및 학계에서 연구를 진행하고 있으나, 아직까지 초보적인 단계를 벗어나지 못하고, 그 결과도 미미한 상태이다.

복합절연재료에 있어서 필라와 매트릭스사이의 계면 구조와 성질은 복합절연재료의 역학적 및 전기적특성을 지배하는 가장 중요한 인자로서 역학적 측면에서 이러한 복합절연재료의 결합은 외부응력에 대해 응력 집중점으로 작용하게 되어 복합절연재료의 역학적 특성저하의 결정적요인이 되고있을 뿐만 아니라, 전기적 측면에서는 절연강도의 저하, 유전손실증가 등을 초래하게 되므로 필라표면에서 액상 매트릭스의 wettability개선에 관한 체계적인 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다.

이와같이 복합절연재료의 매트릭스와 필라와의 계면 결합력을 향상 시키기 위해 지금까지 여러 종류의 계면 결합제가 개발되어왔고, 이 계면 결합제를 표면에 처리하거나 매트릭스에 혼합하여 사용하면 계면결합강도가 향상된다고 알려져 있다.[7] 그러나 대부분의 계면 결합제(interface coupling agent)는 부분방전 및 유전손실 등의 원인으로 100°C이상의 고온이 되면 그 결합능력이 감소되어 계면에 보이드를 형성케되고 수분의 침투 및 부분방전 등으로 복합절연재료특성이 크게 저하된다.[11] 뿐만 아니라 계면 결합제의 가격도 현재로서는 고가로 되어있다.

이러한 화학적 계면 결합제의 결점을 개선하기 위한 한 방법으로서 최근에 실용화 단계에 있는 플라즈마를 이용하여 필라표면을 처리함으로써 매트릭스와 필라의 사이의 wettability개선

하여 복합절연재료의 특성을 향상시키고자 한다. 이와같이 플라즈마를 이용하여 무기질 표면을 개질하면 wettability 및 printability가 증대하여 접착성이 개선되어지기 때문에 역학적으로 고온 및 외부응력에 강하고 전기적 측면에서는 절연강도의 증가, 유전손실감소 등의 장점 때문에 플라즈마를 이용한 표면 개질 개선기술은 섬유, 금속, 화학 및 다방면에서 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이며[8] 이미 산업분야에 이용되어지고 있다.

본 연구에서는 복합절연재료의 절연특성을 개선하여 우수한 복합절연재료를 제작하기위한 기초단계로서 플라즈마 발생장치의 최적 처리조건등을 규명하고, 이 장치로서 무기질 필라 표면을 플라즈마로서 시간변화에 따라 처리한 후, 에폭시 수지 액적을 떨어뜨려 주위온도에 따른 wettability변화를 접촉각 측정기를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 또한 무기질 필라표면을 미처리, 고온에서 표면열처리 및 고온 표면열처리 후 계면 결합제 처리한 시편에 대하여 에폭시 수지 액적을 떨어뜨려 주위온도에 따른 wettability변화를 측정하여 각 표면처리 조건에 대한 접촉각 변화과정 및 차이점 등을 분석, 고찰 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

그림 1은 본 연구에 사용한 플라즈마발생장치의 개략도이다. 진공조의 크기는 직경 340(mm), 높이 450(mm)인 원통형이며 진공조는 10⁻⁶torr/40분 까지 배기가 가능하다. 자계발생은 자계 발생용 코일을 2층으로 약 650회 감아서 발생시켰으며 진공조내의 자속밀도는 800(Gauss)까지 가능하다. 플라즈마를 발생시키기 위한 전극은 원통-반구전극을 사용하였고, 직류 글로우방전을 이용하여 플라즈마를 발생시켰다. 그리고 전극간에 가해진 전계와 외부에서 가한 자계에 의해 발생하는 플라즈마를 전극외부로 유도하여 무기질 필라 표면을 플라즈마로 자계, 전계, 시간을 변화하여 처리할 수 있도록 하였다.

2.2 실험방법

본 연구에서는 접촉각을 측정하기 위하여 매트릭스로서 내열성, 전기적 및 기계적 특성이 우수한 에폭시 수지(Epoxy resin : Seoul Epikote Co. MF#1)에 경화제 2%와 Xylene 30% 혼합하여 Rotary Pump로 진공 배기한 후 액적으로 사용하였고 무기질 필라로서는 Glass Plate(Superior, W. Germany)를 비눗물 과 아세톤 및 알코올에 세척한 후 사용하였으며 계면 결합제는 에폭시계 실란 결합제(Epoxy Silane Coupling Agent : Chiso Co. S330, Japan)0.2% 수용액을 사용하였다. 진공도를 100(mtorr)로

일정하게 하고 전극간 인가전압 1,000(V)를 인가한 후 자계 100(Gauss)를 가했을 때, 전극위 4cm 높이에서 전자은도는 8(eV), 전자밀도는 $2.8 \times 10^{18}(\text{cm}^{-3})$ 인 평활한 플라즈마가 발생하였다. 이때, 방전전류 약 120(mA)로 일정하게 유지되었다. 이러한 평활 플라즈마에서 플라즈마 발생 시간에 따라 무기질 필라의 표면을 처리하였다. 플라즈마로 처리한 무기질 표면위에 Epoxy 액적 1 μ l를 Micro Burette를 이용하여 각각 다른 위치에 한방울씩 새군데 떨어뜨려 접촉각 측정장치(Contact Anglemeter : Goniometer Type, Model G-1, ERMA, Japan)를 이용하여 측정하였고 그 평균값을 취하였다. 측정은 통상 처리 후 10분 이내에 수행하였다.

본 연구의 실험방법은 그림 2와 같다.

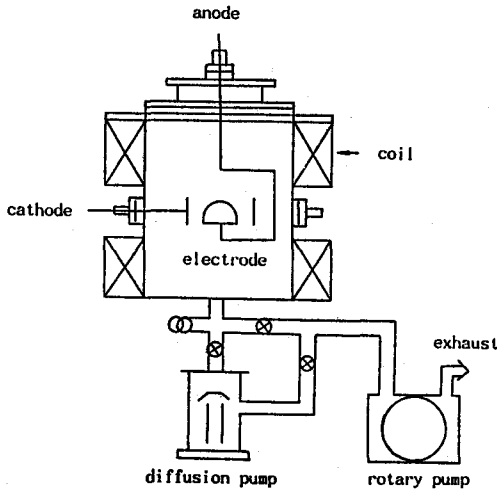


그림 1. 실험장치의 개략도.

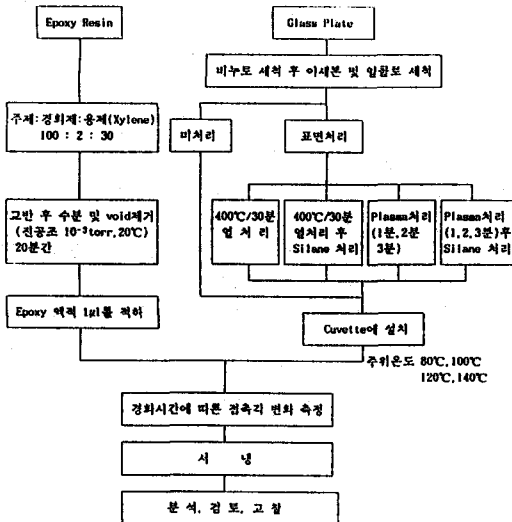
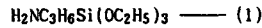


그림 2. 실험방법

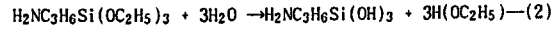
3. 실험결과 및 고찰

3.1 계면 결합제의 효과

본 연구에 사용되어진 계면 결합제는 에폭시계 실란 결합제(Epoxy Silane Coupling Agent : Chiso Co. S330, Japan)로서 이를 화학적 구조식^[3]으로 표시하면 다음과 같다.



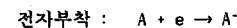
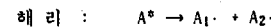
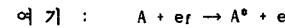
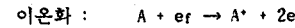
이 계면 결합제는 γ -Aminopropyltriethoxysilane(γ -APS)으로 알려져 있으며,^[3] Epoxies, phenolics, nylon수지에 적용되고 있다. (1)식에서 (OC_2H_5) 는 가수성이 이고, $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6$ 는 수지와 반응을 가능케하는 유기 관능기이다. 이 실란 결합제는 수용액에서 중간활성 상태의 실라놀(silanol)로 형성되므로 필라표면에 쉽게 적용시킬수 있다. 수용액에서 반응식은 다음과 같다.



이 반응에서 생성되는 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 기, 혹은 이 기와 반응하여 형성되는 화합물의 일부가 무기질과 결합을 행하게 된다. 그러므로 이 계면 결합제가 유기 고분자 재료와 무기질 재료간의 접착력을 향상시키는 원인은 계면 결합제의 한 분자중의 일부가 유기 고분자와 결합하고 같은 분자의 일부가 무기재료와 결합하기 때문이다.^[3] 이와 같이 계면에 계면 결합제를 처리함으로써 접착성 향상을 기대할 수 있다.

3.2 저온 플라즈마의 원리 및 효과

플라즈마란, 하전입자와 중성입자로 구성되며 집단적 거동을 하는 준중성기체로서, 전체적으로는 전기적 중성을 나타내는 것이다. 저온 플라즈마는 낮은 압력의 기체에 전계나 자계를 공급하여 전자나 전하를 띤 입자를 가속시켜 높은 운동에너지를 부여하고, 이들의 충돌에 의해 다른 중성 원자나 분자들을 이온화, 해리, 또는 여기시켜 높은 에너지 상태의 활성종을 만들어 내는 것이다.^[9] 일반적으로 저온 플라즈마 상태에서 전자가 갖는 에너지는 1 ~ 10(eV)정도로 알려져 있다. 이 에너지가 중성기체분자와 충돌하여 이온화, 여기, 해리시키고 그 결과로서 활성종과 이온이 생성된다. 생성과정은 다음과 같이 표현할 수 있다.^[3]



플라즈마내의 활성종으로는 전자, 이온, 라디칼(radical), 여기된 상태의 원자 또는 분자, 그리고 자외선과 가시광선 등을 들 수 있다. 이러한 활성종들이 플라즈마내의 무기질 표면에 충돌하여 직접 반응하거나, 에너지를 전달함으로써 무기질 표면에서 반응을 일으키게 된다. 이들 반응에 의해 친수성 증가, 염색성 향상, 그리고 표면층에 다른 물질을 코팅하거나 얇은 박막의 증착 등의 효과를 기대할 수 있으므로^[10] 직류 글로우방전을 기초로하여 발생하는 플라즈마를 응용한 방법이 호평을 받고있다. 이러한 플라즈마를 이용하여 무기질 표면을 개질하면 wettability 및 printability가 증대하여 접착성이 개선되어지기 때문에 플라즈마를 이용한 표면개질 개선기술은 섬유, 금속, 자동차, 화학 및 다방면에서 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이며, 플라즈마에 의한 표면처리는 자동차 범퍼 도장, 필름 인쇄성을 개선하기 위하여 이미 산업분야에 이용되어지고 있다.^[8] 플라즈마에 의한 표면처리의 가장 큰 특징은 재료의 전체적인 물성에는 변화를 주지않고 표면층만을 개질할 수 있다는 점이다. 그외의 장점은 모든 운용 변수를 외부에서 손쉽게 제어할 수 있다는 점과 화학적 방법에 비하여 환경 오염의 문제가 없다는 점이다.^[10]

그림 3은 Glass plate표면에 묻어있는 불순물을 제거하기 위하여 사용전에 비누물과 아세톤, 그리고 에틸알코올로 세척한 후 잘 건조시킨 다음에 주위온도를 80°C로 일정하게 유지했을때 처리조건에 따른 접촉각 변화특성을 나타내고 있다. 이그림에서 미열처리시료는 시료표면의 수산기(OH⁻)가 공기와 결합하여 친수성기가 증가함으로서 접촉각이 감소하고, 열처리 시료는 시료표면의 수산기(OH⁻)가 증발하여 친수성기가 줄어들므로써 접촉각이 증가하는 것으로 생각된다. 열처리 후 γ -APS처리 했는 경우는 식(2)에서와 같이 -Si(OH)₃기가 시료표면과 수소결합 및 Si-O-Si결합을 함으로서 접촉각이 감소함을 알 수 있다. 플라즈마처리 후 γ -APS처리 했는 경우에는 첫째, 플라즈마처리를 함으로서 높은 에너지를 가진 활성종들이 시료표면에 충돌하여 라디칼 및 표면식각을 만들고, 시료가 공기중에 노출될 때 산소와 반응하여 시료표면에 극성기를 만들므로써 친수성기가 증가되었을 것이다. 둘째, 친수성기가 증가한 시료표면에 식(2)에서와 같이 -Si(OH)₃기가 수소결합 및 Si-O-Si결합을 이루어 접촉각이 현저하게 감소되었을 것이다. 이와같이 플라즈마처리 후 γ -APS처리를 함으로서 열처리 후 γ -APS처리한 시료와 비교하면 극성기의 도입으로 인하여 접촉각이 현저하게 향상됨을 알 수 있다.

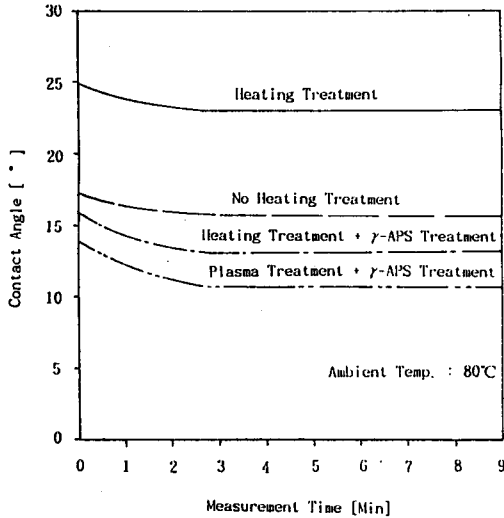


그림 3. 처리조건에 따른, 접촉각 변화특성

그림 4는 주위온도를 80°C, 100°C, 120°C 및 140°C로 했을 때 플라즈마 표면처리시간에 따른 접촉각 변화특성을 나타내고 있다. 이 그림에서 주위온도에 상관없이 처음에는 처리시간에 따라 접촉각이 급격히 감소한 후, 일정시간 이후 다시 서서히 증가하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 이때 주위온도가 80°C일때는 60초, 100°C일때는 90초, 120°C일때는 150초, 140°C일때는 240초일때 가장 좋은 특성이 나타남을 알 수 있고 주위온도가 높을수록 처리시간이 증가함을 알 수 있다. 즉, 주위온도에 따라 최저 접촉각이 다르게 나타나는 이유는 에폭시 수지의 반응 사이클에 커다란 영향을 받고 있는 것으로 생각되어진다. 그리고 플라즈마 처리시간에 따라 접촉각이 다르게 나타나는 이유는 플라즈마로서 무기질 표면을 처리하면 무기질 표면상의 구조변화 혹은 유기질과 같이 표면 식각이 일어나기 보다는 무기질 표면상에서 친수성 반응기가 플라즈마 처리시간에 따라 가감되어 나타남으로서 그림 4와 같은 결과가 생겨나는 것으로 생각되어진다.

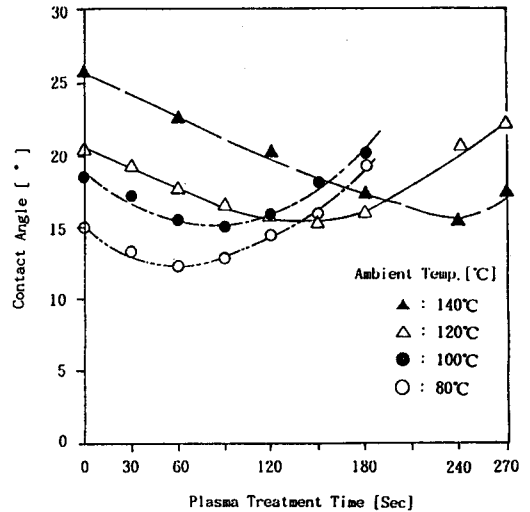


그림 4. 플라즈마 처리시간에 따른 접촉각 변화특성

4. 결론

복합절연재료의 절연특성을 개선하여 우수한 복합절연재료를 제작하기위한 기초단계로서 플라즈마발생장치의 최적 처리조건 등을 규명하고, 이 장치로서 무기질 필라 표면을 플라즈마로서 시간변화에 따라 처리한 후 에폭시 수지 액적을 떨어뜨려 주위 온도에 따른 wettability변화를 접촉각 측정기를 이용하여 접촉각을 측정해본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 진공도를 100(mtorr)로 일정하게 하고 전극간 인가전압 1,000(V)를 인가한 후 자계 100(Gauss)를 가했을 때, 플라즈마 내의 전자온도와 전자밀도는 전극위 4cm 높이에서 전자온도는 8(eV), 전자밀도는 2.8×10^9 (cm⁻³)로 나타났다.
- (2) 무기질 표면을 플라즈마처리함으로써 친수성기가 증가하여 접촉각이 현저하게 향상됨을 알 수 있었다.
- (3) 플라즈마처리 시간에 따라 주위온도가 80°C일때는 60초, 100°C일때는 90초, 120°C일때는 150초, 140°C일때는 240초일때 가장 좋은 특성이 나타남을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. D.Mull " An Introduction to Composite Materials" Cambridge Univ.press, 1982.
2. P.Ehrburger and J.B.Donnet, " Interface in Composite Materials " Phil. Trans. R. Soc. Lond., A294, pp.495 - 505, 1980
3. R. Yosomita, K.Morimoto, A.Nakajima, Y.Ikeda and T.Suzuki, " Adhesion and Bonding in Composites " Marcel Dekker Inc., 1989
4. Norihiro INAGAKI, " 플라즈마を用いる表面改質技術 " 表面, Vol.30, No.3, pp.249-257, 1992
5. Kazumune NAKAO, " Interface, Adhesion, Composite " 表面技術, Vol.42, No.10, pp.964-975, 1991
6. 井手文雄, " 高分子 表面改質 " 近代編集社, 1987
7. 堂山昌男, 山本 郎一 編, " 複合材料 " 東京大學出版會 1984
8. Edwin P.Plueddemann, "Interface in Polymer Matrix Composite " Academic Press, New York & London, 1974
9. B.Champan, "Glow Discharge Processes " John Wiley & Sons, N.Y., 1980
10. D.T.Clark, A.Dilks and D.Shuttleworth, " The Application of Plasmas to the Synthesis and Modification of Polymers " in "Polymer Surfaces" ed. by D.T.Clark and W.J.Feast, John Wiley & Sons, N.Y. 1978