

산소 플라즈마로 표면처리된 탄소섬유/에폭시 적층복합재의 전단거동

김민호*, 이경엽#, 백영남**, 정동호***, 김현주***

Shear Behavior of Plasma-treated Graphite/Epoxy Laminated Composites Using Oxygen Gas

Min Ho Kim*, Kyong Yop Rhee#, Young Nam Paik**, Dong Ho Jung*** and Hyeon Ju Kim***

ABSTRACT

In-plane shear tests were performed to investigate the shear property change of FRP by plasma modification. Graphite/epoxy prepreg was used as a test material and plasma source was a microwave (2.4GHz) type. Plasma was induced by oxygen gas and its flow rate was kept 4~5sccm with low vacuum state of 10^{-3} Torr. Prepreg was stacked unidirectionally ($[0^0]_8$) after plasma modification. Wettability was determined by measuring a contact angle. The results showed that the contact angle was decreased from 86° to 45° after plasma modification. Shear strength was also improved by ~10%. SEM examination was made on the fracture surface and functional group produced by the plasma modification was investigated by XPS.

Key Words : Graphite fiber (탄소섬유), 표면개질 (Surface modification), 전단시험 (Shear test), 접촉각 (Contact angle), 젖음성 (Wettability)

1. 서론

표면 개질(surface modification)은 표층의 국소 물성 변화를 유도하여 bulk 소재의 활용도를 확장하기 위한 방법이다. 그런데 고분자 수지를 기반으로 하는 대부분의 섬유강화 복합재는 비극성의 안정적인 표층 구조를 가지고 있으며 이로 인해 섬유-수지간 계면 접착력이 좋지 않다. 따라서 최근 이를 향상시키기 위해 표면 개질에 대한 연구가

다양하게 이루어지고 있다.¹⁻⁶

섬유강화복합재 제작에 흔히 사용되는 프리프 레그는 섬유를 반경화 상태의 수지에 함침 시킨 시트(sheet) 형태의 제품으로, 제조 과정 중 사이징 공정을 통해 투입된 커플링제에 의해 동일 시트 내에서의 섬유-수지 친화력은 향상된 상태이다 그러나 여러 장의 시트를 적층 성형하는 과정에서 나타나는 적층면은 여전히 파괴에 취약할 것으로 생각해 볼 수 있다.

접수일: 2008년 3월 5일; 게재승인일: 2008년 6월 11일

* 경희대학교 일반대학원 기계공학과

교신저자: 경희대학교 기계산업시스템공학부

E-mail: rheeky@khu.ac.kr Tel. (031) 201-2565

** 경희대학교 기계산업시스템공학부

*** 해양심층수연구센터

이에 따라 선행 연구에서 저자들은 쉽고 빠르게 조작성이 가능한 10^{-3} Torr 의 저진공 조건으로 graphite/epoxy 프리프레그 표면을 플라즈마 처리하였으며, 이 경우 적층면간 인장 방향의 mode I 파괴 인성이 최대 20% 향상된다는 것을 발표한 바 있다.⁷ 본 연구에서는 산소 플라즈마 표면 처리가 적층면 사이에 작용하는 전단력에 대해 어떠한 전단물성 변화를 가져 올 수 있는지를 규명하고자 하였다. 또한 XPS 분석을 통해 표면처리에 따른 화학적 변화를 살펴보았으며, SEM 분석으로 파단면의 변화 특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 소재 및 시편 제작

에폭시 수지(Bisphenol-A type) 함량이 33%인 SK 케미칼(주)의 USN 150B 를 사용하였다. 플라즈마 표면처리를 위해 프리프레그는 보호 필름을 제거한 후 즉시 챔버(Chamber)에 장입되었으며, 내부 압력은 0.1kPa 까지 감압하였다. 플라즈마 유도를 위한 산소 유입량은 4~5sccm 으로 유지하였다. 표면처리가 완료된 시료는 즉시 옮겨져 분석 혹은 시편 제작에 사용되었다. 플라즈마 표면처리는 기존에 발표한 논문의 조건을 적용하여 수행하였다.⁷

플라즈마에 의한 표면처리 효과는 시간에 따라 감소하는 특성이 있으므로, 표면처리 효과를 최대한 보존하기 위해 표면처리가 완료된 프리프레그는 그 즉시 시험편 제작에 사용되었다. 표면처리 시간에 따른 접착각 측정 결과에 따라 프리프레그는 60 초간 플라즈마 표면처리 되었다. 표면처리된 8 장의 프리프레그는 일방향 적층 $[0^\circ]$, 하여 오토클레이브를 사용해 시편을 성형하였다. 시편의 주요 형상은 Fig. 1 과 같으며 ASTM 규격을 참조하였다.⁸

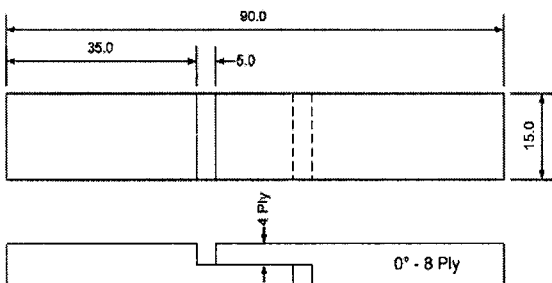


Fig. 1 Schematic diagram of shear specimen

수지의 경화 과정에서 발생하는 휘발성 가스를 제거하고 조직의 치밀성을 높이기 위해 시편은 vacuum bag 성형법을 사용해 제작되었다. vacuum bag 뿐 아니라 오토클레이브 내부의 공기도 제거되었으며, 질소를 투입하고 290kPa 로 가압 성형하였다. 성형온도 조건은 제조사에서 제공하는 권장 경화 사이클을 따랐다.

전단시험편은 표면처리 유/무로 구분하여 각각 5 개씩 제작하였다. 제작된 시험편의 외곽 면은 사포로 매끄럽게 다듬고 전단면의 면적을 측정하여 기록한 후 시험에 사용하였다. 전단시험은 만능시험기(8871, Instron, USA)을 사용하여 0.2mm/min 의 위치제어 조건으로 수행되었다. 파단에 이를 때까지 시편에 하중을 부과하였고 그 값을 기록한 후 파단면에 대한 전단응력을 계산하였다.

표면처리 시간에 따른 젖음성 변화를 알아보기 위해 매 10 초 간격으로 최대 60 초까지 단계별로 시료를 표면처리하고, 표면에 증류수 액적을 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 Phoenix 300(Surface Electro Optics Co., Ltd.)을 사용하여 각각 5 회씩 측정한 후 최소와 최대값을 뺀 나머지 3 개의 데이터를 평균하여 결과로 정리하였다. 또한 XPS Spectrometer (K-alpha, Thermo Fisher Scientific Inc.)를 사용하여 표면처리 유무에 대한 표층 화학적 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 토의

산소 플라즈마 표면처리에 의한 시료 표면에서의 젖음성 변화를 알아보기 위해 증류수를 이용하여 Fig. 2 와 같이 접촉각을 측정하였다. 각 시료의 표면처리는 매 10 초 간격으로 최대 60 초간 진행하였으며 표면 처리가 끝난 직후 바로 접촉각을 측정하여 시간 경과에 따른 표면처리 감소 경향을 최대한 배제하고자 하였다. 각 시료에 대한 접촉각 측정 결과는 Fig. 3 과 같다. 이에 따르면 플라즈마 표면처리를 거친 후 접촉각이 86° 에서 45° 로 감소함을 알 수 있었으며, 10 초 이상의 시간에 대해서는 접촉각에 큰 변화가 없었다. 따라서 60 초간 표면처리한 소재를 선택하여 시편 제작에 사용하였다.

적층면에서의 전단파괴에 대한 플라즈마 표면처리 효과를 알아보기 위해 전단 시험을 수행하였다. Fig. 4 는 산소 플라즈마 표면처리 전후의 전단

강도 변화를 비교한 그래프이다. untreated 시편에 비해 산소 플라즈마 처리한 시편이 약 10% 정도 강도가 향상된 것을 알 수 있으며, 이는 플라즈마 표면처리가 적층면간 결합력을 향상시키는 수단이 될 수 있음을 뜻한다.

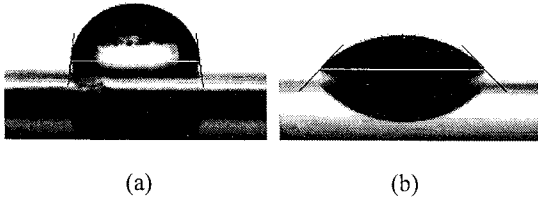


Fig. 2 Shape change of droplet, (a) before and (b) after O₂ plasma treatment

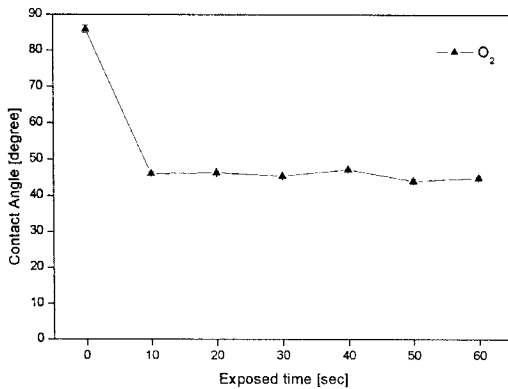


Fig. 3 Variation of contact angle as a function of treatment time

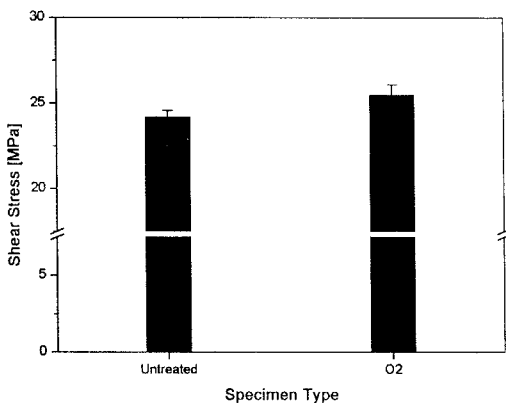
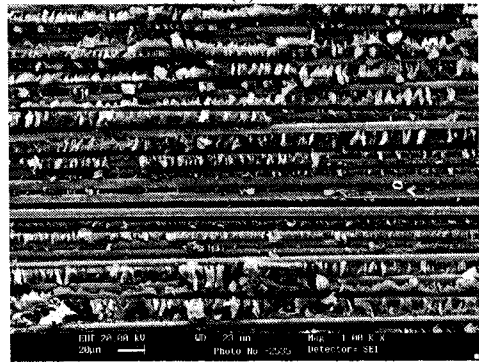


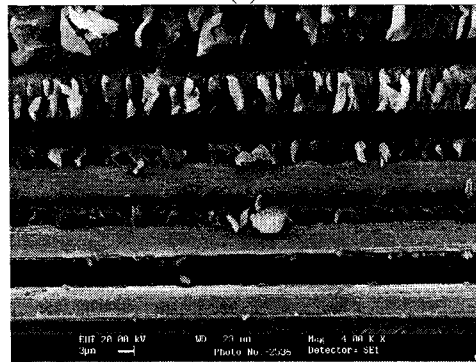
Fig. 4 Effect of plasma treatment on the shear strength



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 Comparison of fracture surfaces, (a) untreated, (b) O₂ treated case magnified by 1,000 and (c) O₂ treated case magnified by 4,000

접착력의 변화를 가시적으로 확인하기 위해 SEM (Stereoscan 440, Leica Cambridge, England)을 사용하여 전단 파괴된 시편의 파단면을 살펴보았다. Fig. 5(a)는 untreated 시편의 파단면을 1,000 배로 확대한 사진이다. 이 경우 주로 섬유와 수지의 계면에서 파괴가 진행되어 잔존한 수지 위로 섬유가 붙어 있던 흔적이 그대로 보여진다. 또한 일부 수

지 영역이 드문 드문 뿔혀져 나간 듯한 형상을 나타내고 있어 전단 파단이 고르게 일어나지 않았음을 알 수 있다. 반면 Fig. 5(b)는 산소 플라즈마로 표면처리된 시편의 파단면을 확대한 것으로 untreated 시편과는 달리 수지의 파단이 전체적으로 고르게 일어났음을 알 수 있다. Fig. 5(c)는 이 사진을 4000 배로 보다 확대한 것으로 전체적으로 계면 결합이 잘 유지되고 있음을 알 수 있으며 또한 수지가 섬유 주변에 잘 밀착되어 있음을 알 수 있다.

3.1 XPS 분석

표면처리에 따른 표면 강도의 변화 원인을 규명하기 위해 XPS 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 6 에 나타내었다. C, N, O 의 원소를 기반으로 하는 Graphite/Epoxy 복합재와 같은 소재에서는 구성 원자간 이중결합구조가 Carbonyl (-C=O), Carboxyl (-COOH) 혹은 Amide (-CONH-)등의 형태로 존재할 수 있으며, 이러한 구조는 주변의 물질과 쉽게 반응하여 계면의 활성도 즉 친수성을 향상시킨다. Fig. 6(a)는 플라즈마 표면처리 전후의 C1s peak 변화를 비교한 것이다. 표면처리 후 C1s peak 의 폭이 확대되었으며, 이는 플라즈마 표면처리에 의해 다른 원소와 반응하여 결합 구조가 변화하였음을 의미한다. 표면처리를 통해 C=O 결합이 287.13eV, O-C=O(혹은 N-C=O)결합이 289.30eV 에 확대 생성되었음을 알 수 있다. Fig. 6(b)과 (c)는 표면처리에 따른 N1s peak 와 O1s peak 를 비교한 것이다. 산소 플라즈마 표면처리 후 N1s peak 의 중심축이 400.33eV 에서 400.68eV 로 이동하였고, O1s peak 는 533.13V 로 중심축의 이동은 없었으나 전체 면적이 증가하였다. Gengenbach⁹ 과 Paynter¹⁰ 는 플라즈마 표면처리에 의한 표면 활성화 정도를 XPS 분석에 의해 얻어진 각 피크의 중심축 이동과 연관지어 발표한 바 있다. 이들에 따르면 복잡한 결합 구조가 가능한 N1s 및 O1s peak 의 분석을 보다 쉽게 이해할 수 있다. N1s peak 는 크게 상대적으로 낮은 결합에너지 영역에 존재하는 amine type 과 높은 결합에너지 영역에 존재하는 amide type 으로 단순화 할 수 있고, O1s peak 는 ether type 과 carbonyl type 으로 구분 가능하다.

Amide type 과 carbonyl type 의 화학기가 상대적으로 활성도가 높기 때문에 이들을 많이 포함할수록 소재 표면의 활성도는 크다고 할 수 있으며, 각 peak 의 중심축이 고 에너지 방향으로 이동하여 나타난

다고 설명하고 있다.⁹⁻¹⁰

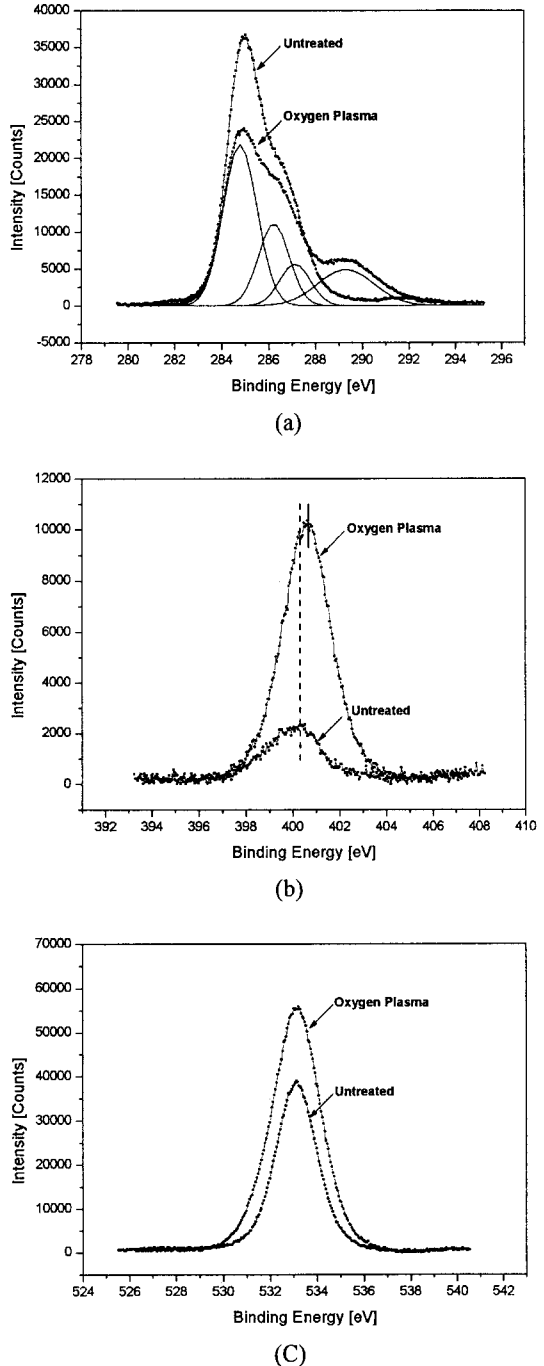


Fig. 6 Results of XPS analysis, (a) C1s peak, (b) N1s peak, and (c) O1s peak

본 연구에서는 두 peak 모두 표면처리 전에 비해 반응영역이 확장된 모습을 보였으며 이것은 해당 원소에 대한 결합 정도가 그만큼 빈번해졌음을 의미한다. 추가되지 않은 원소인 질소에 대해 결합량이 증가한 것은 표면처리가 지진공 영역에서 진행됨에 따라 완전히 배출되지 않은 공기중의 질소가스로 인한 것으로 추측된다. 또한 O1s peak 에서 중심축의 이동은 보여지지 않으나 이것은 반영 영역이 확장됨에 따라 저에너지 및 고에너지 결합구조가 동시에 증가하면서 중심축의 위치 이동이 상쇄된 것으로 보여진다. 결론적으로 표면처리를 통해 전체 반응 정도가 증가함은 물론 활성화가 높은 amide type 과 carbonyl type 의 친수성 화학기를 소재 표면에 포함하게 되어 탄소섬유/에폭시 프리프레그의 계면 젖음성 및 접착력이 향상되었음을 의미한다고 할 수 있다.

4. 결론

마이크로 웨이브로 유도된 산소 플라즈마로 graphite/epoxy prepreg 를 표면처리 하였으며 표면처리가 적층면의 전단특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 다음은 본 연구로부터 얻은 결론이다.

- (1) 표면처리에 따라 적층면의 전단 강도는 약 10% 증가하였다.
- (2) 전단면에서의 에폭시 수지의 파단 형상을 관찰한 결과, 수지가 섬유와 분리되어 탈락되는 계면파괴에서 접촉된 수지 내부에서 파괴가 진행되는 전단파괴로 경향이 변화함을 파단면의 SEM 분석을 통해 확인할 수 있었다.
- (3) 산소 플라즈마 환경에 노출시킨 graphite/epoxy prepreg 표면에는 amide type 및 carbonyl type 의 극성 화학기의 발생이 증가하였다. 이로 인해 N1s 및 O1s peak 의 반응 영역의 확장 그리고 중심축이 고 에너지 영역으로 이동함을 XPS 분석을 통해 알 수 있었다. 즉 표면처리 과정을 통해 소재 표면에 고 에너지 상태의 극성기가 도입되어 적층면간 접착력이 증가하였고, 최종적으로 전단 물성의 향상으로 이어짐을 확인하였다.

참고문헌

1. Favaro, S. L., Rubira, A. F., Muniz, E. C. and Radovanovic, E., "Surface modification of HDPE, PP, and PET films with KMnO₄/HCl solutions," *Polym. Degrad. Stabil.*, Vol. 92, Issue 7, pp. 1219-1226, 2007.
2. Fu, H. J., Ma, C. Q., Kuang, N. H. and Luan, S. L., "Interfacial Properties Modification of Carbon Fiber/Polyarylacetylene Composites," *Chinese Journal of Aeronautics*, Vol. 20, Issue 2, pp. 124-128, 2007.
3. Xu, Z., Chen, L., Huang, Y., Li, J., Wu, X., Li, X. and Jiao, Y., "Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy," *Eur. Polym. J.*, Vol. 44, Issue 2, pp. 494-503, 2008.
4. Pappas, D., Bujanda, A., Demaree, J. D., Hirvonen, J. K., Kosik, W., Jensen, R. and McKnight, S., "Surface modification of polyamide fibers and films using atmospheric plasmas," *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 201, Issue 7, pp. 4384-4388, 2006.
5. Bruser, V., Heintze, M., Brandl, W., Marginean, G. and Bubert, H., "Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas," *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 13, Issue 4-8, pp. 1177-1181, 2004.
6. Hamada, H., Fujihara, K. and Harada, A., "The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites," *Compos. Part A-Appl. S*, Vol. 31, Issue 9, pp. 979-990, 2000.
7. Kim, M. H., Rhee, K. Y., Kim, H. J. and Jung, D. H., "Surface modification of carbon/epoxy prepreg using oxygen plasma and its effect on the delamination resistance behavior of carbon/epoxy composites," *Mat. Sci. Eng. A*, Vol. 448, Issue 1-2, pp. 269-274, 2007.
8. "Standard Test Method for In-Plane Shear Strength of Reinforced Plastics," *ASTM Standards*, Vol. 8, D3846-02, pp. 1-3, 2002.
9. Gengenbach, T. R., Chatelier, R. C. and Griesser, H. J., "Characterization of the Ageing of Plasma-deposited Polymer Films: Global Analysis of X-ray Photoelectron Spectroscopy Data," *Surf. Interface Anal.* Vol. 24, Issue 4, pp. 271-281, 1996.
10. Paynter, R. W., "XPS Studies of the Modification of

Polystyrene and Polyethyleneterephthalate Surfaces
by Oxygen and Nitrogen Plasmas," Surf. Interface
Anal., Vol. 26, Issue 9, pp. 674-681, 1998.