고분자 복합재료의 표면 친수화 및 소수화 메커니즘 해석

임경범^{1*}, 노태호¹, 이재오² ¹혜천대학교 소방안전관리과, ²전주대학교 소방안전공학과

Analysis on the Surface Hydrophilicity & Hydrophobicity Mechanism of Polymer Composites

Kyung-Bum Lim^{1*}, Tae-Ho Roh¹ and Jae-Oy Lee² ¹Department of Fire Safety Management, Hyechon College ²Department of Fire Safety Engineering, Jeonju University

요 약 고분자 절연재료는 기존의 세라믹 절연재료에 대체되는 물질로 매년 수요가 꾸준히 급증하고 있다. 그러나, 실용에 있어 장시간 외부로부터 가해지는 열화인자에 노출됨에 따라 경시적 성능저하 및 수명단축이 발생되고, 이를 근본적으로 해결하기 위한 고분자 열화메커니즘의 규명이 안전성 향상 및 신뢰성 확보를 위해 중요한 과제로 대두되 고 있다. 본 연구는 이러한 열화발생 및 진행경로를 해석하기 위한 일환으로 열, 수분에 의한 열화를 각각 임의로 모 의하여, 열화 발생메커니즘을 해석하였다. 특히, 본 연구에서는 화학적 측면의 특성분석을 수행하였고, 이를 통해 표 면의 친수소수적 분자구조 분석으로 최종적인 표면열화 모델링을 도출하였다. PCB 기판용 고분자 복합재료를 대상으 로 열, 수분 가속열화에 따른 표면에서의 접촉각, XPS 분석을 통해 표면의 변화 메커니즘을 분석하였다. 친수화 경향 을 나타내는 표면은 접촉각의 감소와 carboxyl(-COO^{*}) 라디칼이 다량 발생하였으며, 소수화 경향을 나타내는 표면은 접촉각의 증가와 표면에서 산소기의 이탈과 탄소결합의 불포화 이중결합화로 안정된 화학구조를 구성하고 있었다.

Abstract The polymer insulators have been extensively used as an alternate material of ceramic insulators. However, when they are used in practical conditions, there are many problems of decreasing performance and shortening lifetime due to the exposures of degradation factors applied from the outdoor situations. Accordingly, the analysis of polymer degradations has been getting influential too late as one of important subjects for improvements of safety and reliability. Heat, water treatments are arbitrary simulated for finding out the initiations and processes of surface degradation on the polymer surface. Especially, this study is focused on the chemical changes properties. From the analysis of hydrophilic and hydrophobic molecular structures, final modeling of surface degradation and ran an XPS analysis to check the mechanism change of the surface of the PCB polymer composite. The surface that had a tendency to attract moisture showed a decrease in the contact angle and generated a large amount of carboxyl(-COO^{*}) radicals. The hydrophobized surface showed an increase in the contact angle and had a stable chemical composition constituted of the breakaway of oxygen radicals and the formation of double bond by carburization.

Key Words : Degradation, Hydrophilic, Hydrophobic, PCB, XPS

1. 서론

일반적으로 고분자 절연재료는 물질구성에서 기대되

는 높은 전기절연성과 광범위하게 변화할 수 있는 기계 적 특성 및 화학적 안정성뿐만 아니라 성형의 용이성, 경 량성 및 시스템설비의 저비용화가 가능하다. 특히, 유리

*Corresponding Author : Kyung-Bum Lim(Hyechon College) Tel: +82-42-580-6357 email: kblim@hu.ac.kr Received April 29, 2013 Revised (1st July 2, 2013, 2nd July 10, 2013)

Accepted July 11, 2013

섬유 강화 복합재료(FRP: fiber reinforced plastics)는 전 기적 및 화학적으로 우수한 특성을 갖는 에폭시수지에 기계적 강도를 보강하기 위해 유리섬유를 함침시킨 hybrid재료로서 전기·전자부품, 전력·통신케이블, 전자 소자, PCB 기판 및 항공우주 산업에 이르기까지 폭 넓게 사용되고 있다[1-3].

그러나, FRP를 전기절연재료로서 외부환경에 사용하는 경우, 태양의 복사열, 자외선, 방전, 습기 및 온도의 극 한적 변화, 염분, 오염물의 부착 등 다양한 물리·화학적 열화요인에 노출된다. 이러한 외적 요인으로 발생되는 열 화는 복합재료 구성성분 중, 주로 유기고분자 재료의 표 면 및 인위적으로 복합화된 계면의 특성변화가 지배적인 인자로 인식되고 있으며, 이것이 복합재료의 사용에서 장 기적으로 요구되는 전기적·기계적 성능저하에 중대한 영향을 미쳐, 최종적으로 절연파괴를 야기하게 된다[4,5].

일반적으로 고분자 표면은 bulk와는 다른 결합형태 및 이종매체와의 상호작용으로 인하여 표면에너지에 따른 안정화도 및 화학구조 뿐만 아니라, 표면과 접하는 매체 를 고려한 전반적 특성이 bulk의 성질과는 다르게 취급된 다. 이로 인하여, 표면이 어떠한 환경에 노출되는가가 오 히려 어떠한 bulk적 성질을 갖는가 보다 훨씬 중요하게 고려되고, 한정적으로 표면을 제3의 영역으로 설정한 다 양한 열화연구 및 응용이 시도되고 있다[6,7].

따라서 본 연구에서는 PCB용 FRP 적층판을 열, 수분 열화를 모의하여 접촉각 측정 및 X선 광전자 분광법 (XPS)을 이용한 화하적 변화 특성과 전기적 특성과의 상 관관계를 토대로 각각의 열화 처리에 따른 에폭시 표면 의 열화과정을 친수화 및 소수화 화학적 변화과정과 정 전적 특성변화를 기반으로 표면 정전 모델링을 수행하였 다. 이러한 표면 변화의 모델링화는 초기시료가 외부환경 요인에 노출되면서 발생되는 특성열화의 최종 분석단계 로서, 위의 다양한 결과를 통해 얻은 표면 특성변화의 결 과에 기초하여 FRP 시료의 표면 열화 발생 및 진행경로 과정을 나타내었다.

2. 실험

2.1 시료의 제작

본 연구에 사용한 FRP는 프레스 성형법으로 제작된 글라스크로스 적충판이며, 에폭시 수지에 유리섬유를 이 축방향으로 직조하여 배열시킨 것이다. 유리섬유의 직경 은 10µm이고, 함유량은 체적비로 52%이다. 실험에 사용 된 FRP의 사양을 Table 1에 나타낸다.

Compo	onent	Spec. of the sample			
Compos	sition	Glass-cross laminate			
Molding	method	Press molding			
Glass fiber		E-glass			
Surface pre-treatment		Epoxy silane			
Specific gravity		1.9			
Glass content	Weight	69 %			
	Volume	52 %			
Manufacturer		Arisawa Co.(Japan)			

[Table 1] Specification of the FRP laminate

시료의 열화처리에 따른 특성변화를 조사하기 위하여 섬유방향에 대해 45°, 두께 1.5mm로 일정하게 절단한 후 절단면을 연마하였으며(예비연마: 20분, 9/㎡ 20분, 3/㎡ 20분, 1/㎡ 20분, MA-200 Automatic Lapping and Polishing Machine, Musashino Denshi), 연마제 및 접착제 성분 등의 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액 속에 서 20분 초음파 세척 후 진공오븐(SVO-300 Vacuum Oven, Shimadzu) 속에서 40°C의 온도 하에서 30시간 건 조 처리하여 최종적으로 1mm 두께의 FRP를 열화처리 시료로 사용하였다.

2.2 시료의 처리 및 측정

열에 의한 가속열화 시험은 일정한 가스분위기(공기), 일정압력(상압) 하에서 처리시간을 50시간으로 일정하게 유지하며, 처리온도를 변수로 하여 70℃, 100℃, 150℃, 200℃, 250℃로 처리하였으며, 수분 가속열화 시험은 시 료를 탈 이온 증류수가 들어있는 비이커에 담가 100℃ 분위기의 항온조에서 200시간 간격으로 1000시간까지 수분처리를 하였다.

각각의 조건에서 처리된 시료의 젖음성 특성을 조사하 기 위한 접촉각(Goniometer, Uniphase 社)측정은 표면의 열화정도 및 경시적인 표면 활성화도를 알기 위한 것이 며, 20℃의 실온에서 시료 표면에 탈 이온 증류수 5µℓ를 하적하여 1분이 경과한 후 측정을 5회 반복하여 평균값 으로 나타내었다[8]. 또한 X-선광전자분광법(XPS, ESCA PHI Model 5600 MultiTechnique system, ULVAC-PHI, Inc.)을 이용하여 표면의 화학적 성분변화를 분석하였다. X선 source는 Mg-Ka선을 이용하고, X선 출력은 400W(15 kV-27mA), 진공도는 10⁻¹⁰Torr 이하에서 시료 표면의 화학적 변화를 조사하였다. 또한, X-ray원의 시료 입사각도는 45°로 설정하였다[9,10].

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각 특성

열처리에 따른 시료의 접촉각의 변화에 있어 처리온도 가 증가함에 따라 Fig. 1에서 보는바와 같이 표면의 접촉 각은 200℃까지 지속적으로 증가하여 약 90°의 접촉각을 보인 후, 그 이상의 온도에서 처리된 시료는 급격히 감소 하는 경향을 보였다. 이는 중합반응 과정에서 형성된 3차 원 망목구조의 시료가 강한 열에너지에 노출됨으로서 시 료 내에 잔존하던 극성 저분자 물질과 친수적 성향의 경 화제 및 콜로이드 상의 미세입자가 증발하고, 표면 및 하 부표면(sub-surface)에서 lamella 상의 domain이 열적 여 기로 미반응 물질과 재가교를 일으킴에 따라 발생되는 표면 자유에너지의 저하에 기인한 것으로 생각되었다. 또 한, 250℃에서 처리된 시료의 접촉각이 급격히 감소하는 것은 200℃까지는 미반응 물질의 열적여기를 통해 재가 교 및 표면에너지의 저하를 야기하던 열에너지가 온도가 더욱 상승하면서 과다한 에너지 주입으로 반전된 효과로 생각되었다. 이로 인하여 망목상 구조가 열운동을 시작하 여 에폭시 수지와 유리섬유와의 계면에 크랙이 진행됨을 확인되었다. 열적 환경의 노출에 따른 FRP의 표면열화는 한계온도까지는 오히려 소수적 특성의 증가를 보이며 표 면활성화가 지연되는 경향을 나타냄을 알 수 있었다[11].



[Fig. 1] Contact angle according to the thermal treatment of FRP

비등수 분위기에서 수분처리된 시료의 접촉각 변화를 Fig. 2에 나타낸다. 미 처리시료는 접촉각이 74°정도의 값을 보이고 수분처리에 따라 접촉각이 저하하며, 1000 시간 처리에서는 24°를 나타내며 시간경과에 따라 포화 하는 경향을 보인다. 이는 3차원 망목상 구조를 갖는 에 폭시 분자쇄가 수분 처리로 인해 전자친화력이 강한 산 소를 갖는 물분자와 반응하여 표면에 극성수산기를 형성 시킴으로써 표면이 급격히 활성화되고, 또한 표면에너지 의 증가에 따라 젖음성이 증가함으로써 접촉각이 감소되 는 것으로 생각된다.



Treated Time[hour]

[Fig. 2] Contact angle on water-treated epoxy

3.2 XPS 특성

고온의 열 노출에 따른 에폭시표면의 화학변화는 접촉 각 변화에서도 관찰하였듯이 소수화가 지속적으로 진행 되었다. 따라서, 시료표면의 XPS분석은 열처리로 인한 소수성 증가의 원인을 규명하는 문제에 초점이 맞춰졌고, 어떠한 표면 분자구조가 열처리 표면에 형성되었고, 표면 의 탄소/산소의 점유비율이 어떻게 변하는지를 집중적으 로 관찰하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 탄소에 대한 산소의 피크가 미처리 피크의 탄소/산소 피크와 상반된 결과가 초기부터 나타남을 알 수 있다. 이러한 경향은 7 0℃ 열처리된 표면에서부터 이미 나타나기 시작하여 처 리온도가 증가함에 따라 산소량이 감소하고 표면 탄소량 이 증가하는 경향이 200℃까지 지속적으로 나타남을 볼 수 있다. 이러한 변화는 열처리에 따른 소수화가 진행됨 을 알 수 있다. 즉, 측쇄상 산소기의 분해에 따른 표면 유 동성의 감소 및 주쇄상 탄소 단일결합이 측쇄의 이탈로 인하여 불포화 이중결합을 형성하며 더욱 안정된 표면분 자구조를 형성하는 과정으로, 초기 열 노출로부터 200℃ 까지 이와 같은 변화가 지속적으로 발생됨을 알 수 있다. 그러나, 250℃에서 처리된 표면은 에폭시 수지와 유리섬 유와의 계면에 형성된 크랙의 진행으로 급격한 산화가 발생됨을 알 수 있고, 200℃까지 측쇄에 영향을 주던 열 에너지가 그 이상의 온도에서 서서히 접촉면의 특성이 저하됨을 알 수 있었다.



[Fig. 3] C1s and O1s peaks according to the thermal treatment

이와 같이 측정된 Survey mode에서 탄소1S 피크에 대 해 Multiflex mode의 측정을 행하여 Table 2와 같이 5개 의 내부피크의 변화를 관찰하였다.

[Table 2] Estimation of binding state of C1S

peak	1	2	3	(4)	(5)
Estimated	C-C	C-0	C=O	-COO-	Silicon
bindings	C-H	R-O-R $'$		-COOH	Carbide



[Fig. 4] The change of C1s sub-peaks according to the thermal treatment

Survey mode의 결과에서 표면 산소가 감소하고 상대 적으로 탄소가 증가하는 200℃까지의 표면에서는 Fig. 4 에서 보는 바와 같이, ④번 피크인 카르복실기(-COOH) 피크의 지속적인 감소가 나타났다. 이것은 열에 노출되는 고분자 표면에서는 기중 산소와의 산화반응이 발생되는 것이 아니라, 오히려 200℃ 전까지의 온도에서는 산소기 가 고분자 측쇄에서 이탈되는 탈산화 반응이 진행됨을 알 수 있다. 이로 인하여 탄소주쇄의 불포화 이중결합이 표면에 집중적으로 증가하며 표면에너지의 감소가 발생 되고, 이에 따른 표면 소수화가 진행되는 것으로 결론지 을 수 있다. 그러나 250℃에서 처리된 표면에서는 카르복 실기(-COOH) 피크가 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 또 한 200℃에서 처리된 표면부터 착색현상이 나타나기 시 작하였다. 이러한 착색현상이 나타나는 지점에서는 특히 에테르(-CO) 피크의 증가가 발색단의 원인임을 확인하였 다[12].

또한, 미 처리시료와 1000시간 수분처리된 시료의 XPS 측정 결과를 Fig. 5, Fig. 6에 나타낸다. XPS 측정은 탄소 1s(C1s)와 산소 1s(O1s)의 광 이온화로부터 각각 284.5eV와 531.0eV에서 피크를 나타낸다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 미 처리시료와 처리시료를 비교하였을 때 1000시간 처리시료가 미 처리시료보다 산소피크가 증가 한다. 또한 C1s의 스펙트럼을 비교하면 1000시간 처리시 료에서는 미 처리시료에서는 확인할 수 없었던 카르복실 기가 확인되었다.



[Fig. 5] XPS on water-treated epoxy



[Fig. 6] The charge of C1s on water-treated epoxy

3.3 친수화 진행의 모델링

Fig. 7의 표면 화학변화의 모델링에서 보는 바와 같이, 초기 탄화수소를 주성분으로 하는 에폭시 표면은 미량의 카르복실기(-COO^{*}, -COOH) 및 C=O를 포함하며, C=C-C 혹은 C-O-C의 가교주쇄에 탄화수소의 CH3, CH2 및 C-O 기가 분포하고 있다. 그러나 장시간의 수분처리로 인하여 표면 결합쇄의 변화가 발생한다. 즉, 외부 에너지로 인하 여 가교주쇄의 절단 및 측쇄의 전자이탈에 의한 다량의 라디칼 발생과 주위 산소와의 급격한 재결합이 이루어지 면서 표면 분자구조의 저분자화 및 가교쇄의 측쇄화로 인한 표면 유동성이 증가한다. 또한 정전적 변화와의 상 관관계를 분석한 연구 내용을 기초로 친수화된 표면 분 자구조의 특징은 [①표면 가교쇄의 절단 및 다량의 라디 칼 발생, ②카르복실기를 포함하는 산소기의 집중적 발 생, ③결합쇄 절단에 따른 측쇄의 증가」의 3가지로 집약 할 수 있었다. 이러한 결과는 고분자의 표면개질 및 이종 물질의 hybrid화에 응용될 수 있으며, 표면의 인위적인 친수화로 높은 유동성 및 이종물질의 우수한 결합력을 얻을 수 있다[13].



(a) Untreated sample surface



(b) The change of hydrophilic surface

Cutting of surface bridge chain and generation of large amount of radicals
 Generation of oxygen radicals including carboxyl radicals

Increase of side chain by cutting of main chain

increase of side chain by cutting of maintenant



3.4 소수화 진행의 모델링

Fig. 8은 열처리로 인해 발생한 소수화 표면의 화학구 조를 모델링한 것이다.



(b) The change of hydrophobic surface
Evaporation of oxygen radicals including hydroxyl and carbonyl radicals
Increase of unsaturated double fusion of carbon main chain through rebridging
Decrease of side chain by reconnection of main chain

[Fig. 8] The modeling of epoxy surface changed to hydrophobic chemical structures

각각의 처리로 인하여 발생된 소수화 화학구조의 특징 은 ①-OH와 >C=O 등의 산소기를 포함하는 수산기 및 카르보닐기의 지속적인 증발로 극표면 산소 분자량이 빠 르게 감소한다. ②또한, 산소기 이탈로 발생된 반응성 라 디칼은 C-C의 탄소주쇄와 재가교를 일으켜 다량의 불포 화 이중결합을 극표면 주쇄축에 형성시킨다. 이 때, 발생 되는 분자쇄 절단은 측쇄에 국한되며, 주쇄는 이중결합의 지속적인 증가로 안정된 극표면 분자쇄를 형성한다. ③특 히, 표면 반응성 및 유동성을 결정하는 측쇄의 지속적인 감소와 라디칼의 재결합으로 표면가교쇄가 급격히 증가 한다.」이러한 소수화 표면의 응용은 외부 환경인자와의 초기 반응 자체를 차단하는 것이 가능하므로, 내환경성의 유지를 통한 유효성능 증가 및 소수화 표면의 device화와 전기적으로는 누설전류를 저하시켜 표면 절연성능의 향 상이 가능하겠다[11-12].

4. 결론

본 연구는 고분자 복합절연재료인 FRP의 표면열화 발 생 및 경로를 해석하기 위하여 열 및 수분열회를 각각 임 의로 모의하여 고분자 표면에서 발생되는 친수화 및 소 수화 표면메커니즘을 비교 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 초기 73°의 약소수성을 나타내던 미처리 표면은 열처리에 노출된 표면은 90°의 최대 접촉각 상승 을 보이며 소수적 표면으로 변했고, 1000 시간의 수분처리에서는 24°로 급격한 친수적 표면변화를 나타내었다.

- (2) 화학구조의 변화를 측정한 XPS에서, 표면 친수화 는 주쇄상 탄소가 감소하며 측쇄의 증가와 함께 산소기가 급격히 증가하였고, 특히 증가된 산소는 대기중의 산소분자와 결합된 carboxyl (-COO^{*}) 라 디칼임을 확인하였다. 이와 반대로 표면 소수화의 진행은 산소량이 감소하며 탄소의 상대적 피크가 높게 나타났고, 표면 분자쇄 구조는 측쇄의 지속적 감소와 산소기 이탈에 따른 재가교 및 주쇄상 탄 소결합의 불포화 이중결합화가 발생되어 미처리 시료보다 안정된 화학구조를 구성하고 있었다.
- (3) 친수화 과정은 표면에 다량의 라디칼 발생, 카르복 실기를 포함하는 산소기의 증가를 통해 진행되었 으며, 소수화 과정은 산소기를 포함하는 수산기 및 카르보닐기의 지속적인 증발로 극표면 산소 분자 량의 감소와 산소기 이탈로 발생된 반응성 라디칼 의 재결합으로 표면가교쇄가 급격히 증가로 진행 되었다.

References

- [1] Derek Hull, An Introduction to Cmposite Materials, pp.36-45, Cambridge University Press, 1992.
- [2] K. Dušek, Epoxy Resins and Composites, pp.24-54, Springer-Verlag, 1985.
- [3] M. H. Geier, Quality Handbook for Composite Materials, p.4, Chapman & Hall, 1994.
- [4] S. Meiners, J. G. H. Salge, E. Prinz, and F. Förster, "Surface modification of polymer materials by transient gas discharge at atmospheric pressure", Surface & Coatings Technology, Vol. 98, pp.1121~1127, 1998. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00234-X
- [5] S. A. Trifonov, E. Yu. Semenova, and A. A. Malygin, "Surface Modification and Thermal Oxidation Resistance of Polyvinyl Chroride Film", Russian Journal of Applied Chemistry, Vol.69, No.11, pp.1735~1738, 1996.
- [6] Terutaka Tamai, "Formation of SiO2 on Contact Surface and Its Effect on Contact Reliability", IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Technol., Vol.16, No.4, pp.43 7~441, 1993.

DOI: http://dx.doi.org/10.1109/33.237940

[7] J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, and K. Barucki, "Plasma diagnostics for Surface modification of polymers", Surface and Coating Technology., Vol.98, pp.1565~1571, 1998. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00298-3

- [8] Fabio Garbassi, Marco Morra, Ernesto Occhiello, Polymer Surfaces : From Physics to Technology, John Wiley & Sons Ltd., pp. 161-199, 1994.
- [9] J. C. Riviere, S. Myhra, Handbook of Surface and Interface Analysis : Methods for Problem-Solving, Marcel Dekker Inc., pp. 57-91, 159-208, 1998.
- [10] John C. Vickerman, Surface Analysis The Principal Techniques, pp. 43-98, John Wiley & Sons Ltd, 1997.
- [11] K. Matsushita, N. Suzuki, S. Okuyama, and K. Okuyama, "Hydrophobicity of a hydrochloric-treated GaAs surface analyzed by contact angle measurement", J. Electrochem. Soc., Vol.145, No.4, pp.1381~1384, 1998.

DOI: http://dx.doi.org/10.1149/1.1838469

[12] Kyung-bum Lum, Beak-Su Lee, Duck-Chool Lee, "Study on electrical and chemical characteristics of heat-treated FRP" Journal of Electrostatics, 57, 13-27, 2003.

DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3886(02)00074-8

[13] Kyung-Bum Lim, Beak-Su Lee, Jong-Taek Kim, Duck-Chool Lee, "Correlation of surface hydrophilicity and surface static properties in epoxy/glass fiber by plasma treatment", Surface and Interface Analysis, 33, 918-923, 2002.

DOI: http://dx.doi.org/10.1002/sia.1445

임 경 범(Kyung-Bum Lim)





- 1999년 2월 : 인하대학교 전기공 학과 (석사)
- 2002년 2월 : 인하대학교 전기공 학과 (공학박사)
- 2004년 11월 ~ 2010년 2월 : 한 국소방안전협회 대리
- 2010년 3월 ~ 현재 : 혜천대학교 소방안전관리과 교수

<관심분야> 화재, 전기, 에너지

노태호(Tae-Ho Roh)

[정회원]



- 1994년 6월 : Polytechnic University Computer Science (석사)
- 2002년 9월 : 숭실대학교 산업정 보시스템공학과 (공학박사:MIS)
 2001년 3월 ~ 현재 : 혜천대학교
- 소방안전관리과 교수

<관심분야> 경영정보, 정보통신

이 재 오(Jae-Ou Lee)

[정회원]



- 2009년 8월 : 충남대학교 충남대 학원 토목공학과 (석사)
- 2012년 2월 : 전주대학교 소방안 전공학과 (박사수료)
- 2006년 2월 ~ 현재 : 도원엔지
 니어링 건축사 사무소

<관심분야> 건축, 재료, 에너지