

산소플라즈마 처리가 UHMWPE 섬유표면의 물리화학적 변화와 계면강도에 미치는 영향

이승구 · 김동철 · 강태진*

충남대학교 섬유공학과, *서울대학교 섬유공학과

(1997. 6. 5. 접수)

The Effect of Oxygen Plasma Treatment on the Physico-Chemical Properties and Interfacial Strength of UHMWPE Fibers

Seung-Goo Lee, Dong-Chul Kim, and Tae Jin Kang*

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Taejeon, Korea

*Department of Fiber & Polymer Science, Seoul National University, Seoul, Korea

(Received June 5, 1997)

Abstract : Oxygen plasma treatments were conducted to improve the adhesive properties of UHMWPE(ultra-high molecular polyethylene) fibers. Oxygen plasma treated fibers were characterized by dynamic contact angle analyzer and XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), and interfacial adhesion was measured by fiber pull-out test. The surface of all fibers were analyzed by SEM. Surface free energy increased dramatically by the plasma treatment and polar component was dominant, while dispersive component was negligible. According to the XPS results, increased surface energy was attributed to the oxygen containing groups such as hydroxyl, carbonyl, carboxyl and ester, which could be introduced onto UHMWPE fiber surface by plasma treatment. In general, interfacial shear strength (IFSS) of oxygen plasma treated UHMWPE fibers was much higher than that of untreated fibers. However, comparatively low IFSS values were found at high plasma power, for example at 150W, which could be explained by surface degradation due to strong plasma.

1. 서 론

초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 섬유는 비강도와 비강성이 상당히 우수하면서 내부식성과 내약품성 등이 좋기 때문에 경량성이 요구되는 항공기의 내부 구조나 해양 구조물 등 여러 분야에서 이용되고 있다. 특히 우수한 내충격성을 이용하여 고속충격에 대한 저항용 재료로서 방탄복합재료에 많이 이용된다[1-3]. 그러나 UHMWPE 섬유는 여러 가지 장점에도 불구하고 섬유표면의 비활성으로 인하여 복합재료로 제조시에 매트릭스 수지와의 접착성이 매우 불량하다는 큰 단점을 갖고 있다. 현재 이러한 단점을 개선하기 위하여 UHMWPE 섬유의 표면개질에 대한 많은 연구들이 행하여지고 있다. 그 중에서 가장 효과적인 방법으로 저온 가스플라즈마를 사용한 표면처리법이 많이 연구되고 있다[4-6].

가스 플라즈마 방전처리에 의해 섬유표면에서는 예상 효과로서 morphology의 변화와 표면화학조성 및 표면에너지가 크게 변화하게 되며 이에 따라 매트릭스 수지와의 결합력이나 접착성 등 표면의 활성이 크게 증가하게 된다. 섬유표면의 플라즈마 방전처리에 있어서 주요 변수로는 플라즈마 방전처리시의 power와 시간 및 carrier gas의 종류와 유량 등이 있으며 이를 변수로 한 많은 연구가 행하여지고 있다 [4-8].

본 연구에서는 전보[9]에서 고찰되었던 표면 morphology의 변화를 제외한 산소 플라즈마 방전처리 조건에 따른 UHMWPE 섬유표면의 물리화학적 변화, 특히 표면에너지와 표면화학조성의 변화에 대하여 고찰하고자 하였다. 또한 섬유표면의 물리화학적 변화가 복합재료의 계면접착에 어떠한 영향을 미치는지를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 섬유표면처리

본 연구에서 사용된 UHMWPE 섬유는 Allied Signal사의 SPECTRA-900 섬유로 1,200 denier인 것을 사용하였다. 사용전에 섬유를 n-hexane으로 24시간동안 soxhlet 장치를 사용하여 불순물을 제거하고 증류수로 수세하여 60°C 진공오븐에서 충분히 건조시킨후 실험에 사용하였다. 매트릭스 수지는 세원화성의 Vinyl-ester 수지인 XSR-10을 사용하였고 개시제로 BPO(benzoyl peroxide)를 1 wt% 혼합하여 사용하였다.

플라즈마 표면처리는 parallel electrode type 플라즈마 처리장치를 제작하여 사용하였는데 RF generator는 Advanced Energy사의 13.56 MHz, 600 W급을 사용하였다. Carrier gas로는 99.9%의 고순도 산소를 10 sccm의 유량으로 고정하여 사용하였다. 표면처리시 chamber내의 초기진공도는 10^{-3} torr로, 산소주입후에는 10^{-2} torr 범위가 되도록 유지하였다. 플라즈마 처리의 power와 처리시간을 각각 30 W에서 150 W까지의 범위와 1분에서 10분까지의 범위내에서 변화시켰는데 이에 대한 상세한 표면처리내용은 전보에 나타내었다[9].

2.2. 동적접촉각의 측정

섬유표면에 대한 동적 접촉각 측정은 Cahn사의 DCA-322 접촉각 측정기를 사용하였으며 probe liquid로는 deionized water와 methylene iodide(CH_2I_2)를 사용하였다. 측정은 섬유를 3 mm 정도의 침지깊이로 침지시켰다가 다시 꺼내는 과정을 반복하여 부력곡선을 얻었고 이때 걸리는 하중(F)으로부터 (1)식에 의해 접촉각 θ (receding angle)을 얻었다.

$$F = P \gamma \cos \theta \quad (1)$$

여기서 P는 섬유주변길이로서 섬유단면을 원형으로 생각하면 $\pi \times$ 직경($38 \mu\text{m}$)이 되며 γ 는 liquid의 표면장력이다.

이때 표면에너지는 다음과 같이 계산하였다. 액체와 고체표면의 자유에너지 γ_{LV} 및 γ_{SV} 는 각각 식 (2)와 (3)과 같이 극성요소와 비극성요소의 합으로서 표현된다.

$$\gamma_{LV} = \gamma_L^P + \gamma_L^d \quad (2)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_S^P + \gamma_S^d \quad (3)$$

여기서 γ_L^P 와 γ_S^P 는 극성요소에 의한 항이고 γ_L^d 와 γ_S^d

는 비극성 요소 즉, dipole-dipole interaction 중의 비극성 분산력(dispersive force)에 의한 항이다. Young's equation과 액체와 고체사이의 표면에너지 γ_{SL} 에 대한 식을 조합하면 식 (4)를 얻을 수 있다[10, 11].

$$1 + \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_S^d \sqrt{\gamma_L^d / \gamma_{LV}}} + 2\sqrt{\gamma_S^P \sqrt{\gamma_L^P / \gamma_{LV}}} \quad (4)$$

여기서 liquid pair법을 이용하여 접촉각을 측정하면 식 (2), (3) 및 (4)로부터 각각의 항들을 분리하여 계산할 수 있다. Liquid pair로는 deionized water와 methylene iodide의 쌍을 들 수 있는데 이들의 표면자유에너지 성분은 deionized water의 경우 γ_L^P 는 22 mJ/m^2 이고 γ_L^d 는 50.8 mJ/m^2 이며 methylene iodide는 각각 49.8 mJ/m^2 과 1.6 mJ/m^2 이다. 특히 methylene iodide는 γ_L^P 가 1.6 mJ/m^2 으로 거의 무시할 정도로 작은 비극성 액체로 분산력만에 의한 항을 측정하기에 적합하다[11].

2.3. XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석

산소 플라즈마 처리전후의 UHMWPE 섬유표면에 대하여 LVG Scientific사의 ESCA LAB MK_o spectrometer로 표면의 화학조성을 측정하였다. 1×10^{-9} torr의 진공도에서 20 mA의 emission current와 15 kV anode voltage 조건으로 AlK_a X-ray를 사용하여 binding energy 정확도 $\pm 0.2 \text{ eV}$ 로 측정하였다. 얻어진 C_{1s} spectra로부터 기준 polyethylene peak 위치인 285.0 eV로부터 shift를 측정하였고 측정된 각각의 peak 면적으로부터 상대적인 함량을 계산하였다.

2.4. Fiber Pull-out 시험

산소 플라즈마 처리 전후의 UHMWPE 섬유의 계면전단강도(interfacial shear strength)를 측정하기 위하여 single fiber pull-out 시험을 행하였다. 시편의 제조는 UHMWPE 섬유들을 고정해 놓고 그 위에 미세한 wire를 사용하여 vinylester 수지를 미소량 떨어뜨려 수지방울(micro-droplet)을 형성시켰다. 제조된 시편을 oven에 넣고 3 °C/min의 승온속도로 95°C까지 올린 후 20분간 유지하여 수지를 경화시켰다. 완성된 시편을 현미경을 사용하여 embedded length를 측정하였다. 시험은 Instron model-1122를 사용하여 인장모드에서 행하였고, 섬유용 grip과 수지방울을 잡아주기위한 microvise를 사용하였다. Cross head speed는 1 mm/min로 하였으며 얻어진 하중값으로부터 다음의

(5)식을 통하여 계면전단강도(τ)를 계산하였다.

$$\tau = \frac{F}{\pi DL} \quad (5)$$

여기서 D는 섬유의 직경이고 L은 embedded length, F는 측정된 하중값이다. 시험이 완료된 시편의 파단면을 JEOL사의 JXA-840A 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 섬유의 표면에너지 변화

UHMWPE 섬유 표면을 여러 조건에서 산소플라즈마로 처리하기 전과 후의 표면에너지의 변화를 Figure 1에 나타내었다. 전체적인 표면 에너지를 비교해보면 처리전의 경우 32 mJ/m^2 이었으나 본 연구에서 시험된 모든 플라즈마처리 조건에서 1분간의 처리에서도 급격한 증가를 나타내었다. 이후 플라즈마 power와 처리시간이 증가할수록 약간씩 증가하다가 어느 정도 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 것을 볼 수 있다.

표면자유에너지(γ_s)를 극성요소에 의한 항(γ_s^p)과 비극성요소에 의한 항(γ_s^d)으로 분리한 결과들을 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 비극성에 의한 항은 거의 변화가 없는데 비하여 극성에 의한 항은 산소 플라즈마 처리에 의하여 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 전체적인 표면에너지의 증가는 대부분 극성 요소의 증가에 의한 것이라는 것을 알 수 있으며 이는

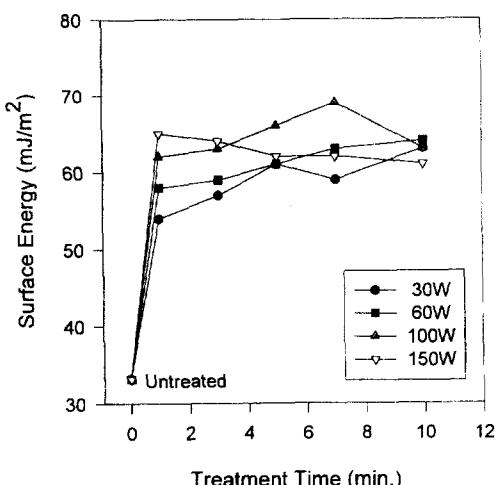


Figure 1. Total surface energy of oxygen plasma treated UHMWPE fibers as the treatment power and time varied.

표면에 극성을 가진 성분이 증가했다는 것을 의미한다. Figure 2에서 100 W, 5~7분 정도의 처리조건일 때 표면자유에너지가 최대가 되는 것을 알 수 있다.

3.2. 섬유의 표면화학조성 변화

Figure 3은 여러 산소 플라즈마 power로 각 5분간 표면처리한 경우의 XPS 관찰 결과로서 C_{1s} spectra를 deconvolute한 것을 대표적으로 나타낸 것이다. 미처리시에는 285.0 eV의 hydrocarbon(-C-H)에 의한 peak와 286.1 eV에서 hydroxyl(-C-OH)의 peak만 관찰되지만, 산소 플라즈마 처리를 한 시편은 앞서의 두 개의 peak 외에도 287.7 eV에서 carbonyl(=C=O)과 288.9 eV에서 carboxyl(-COOH) 및 290.2 eV에서의 ester(O=C-O-)에 의한 peak들이 나타나고 있다. 이러한 결과를 앞서의 표면에너지의 변화와 비교하여 보면 산소플라즈마 처리에 의한 표면에너지의 급격한 증가는 이들 산소함유기들의 증가와 연관된다는 것을 알 수 있다. 각 peak들의 크기는 플라즈마 power에 따라 조금씩 변화하고 있는데 플라즈마 power가 높아질수록 carbonyl, carboxyl 및 ester peak가 커지는 경향을 나타내었다.

3.3. 섬유의 표면화학조성과 표면에너지의 관계

Figure 4는 XPS의 분석결과를 O_{1s} 대 C_{1s} 의 비로 나타낸 것으로 O_{1s}/C_{1s} 의 비가 산소플라즈마 처리에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 산소플라즈마 처리에 의하여 다수의 hydroxyl, ketone, carboxyl, ester 등의 산소함유기들이 UHMWPE 섬유표면에 도입되었다는 것을 알 수 있으며 이로 인하여 표면의 산소함량비가 높아진 것이다. 이 결과를 다시 O_{1s} 와 표면에너지의 관계로 나타내어 보면 Figure 5와 같이 되는데 O_{1s} 의 증가에 따라 표면에너지도 거의 선형적으로 증가하는 경향을 명확히 볼 수 있다. 그러므로 앞서의 결과들을 정리하여 보면 산소플라즈마 처리에 의해 표면에는 많은 산소 함유기들이 도입되어 표면화학조성이 변화하고 그에 따라 표면에너지도 높아진다고 할 수 있다.

3.4. 계면결합력

Figure 6은 fiber pull-out test에 의해서 얻어진 결과를 계면전단강도(interfacial shear strength)로 나타낸 것이다. 플라즈마 표면처리에 따라 계면전단강도가 미처리시보다 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 표면에너지 증가에 따른 계면에서의 wetting성의 향상과 산소 함유기에 의한 산/염기 상호작

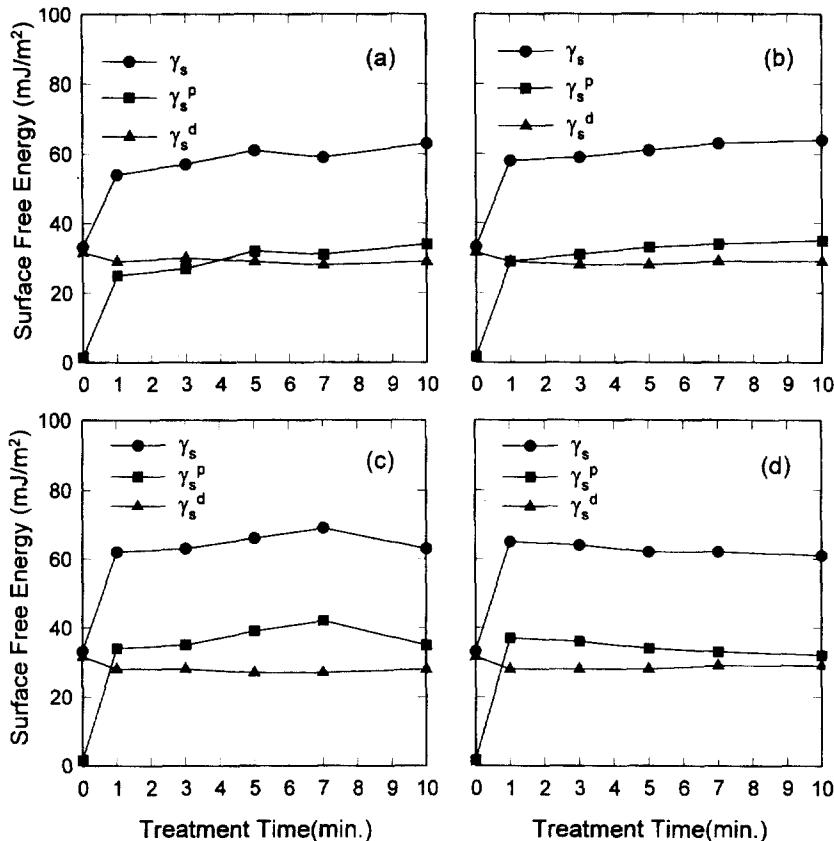


Figure 2. Separated surface energies of plasma treated UHMWPE fibers; (a) 30 W - 5 min, (b) 60 W - 5 min, (c) 100 W - 5 min, and (d) 150 W - 5 min.

용 및 수소결합에 의한 결합의 증가 및 morphology 변화에 따른 표면적의 증가로 인한 mechanical interlocking이 향상되기 때문에 판단된다. 그럼에서 100 W, 7분간의 처리에서 최대값을 나타내며 그이상의 처리에서는 오히려 감소되는 경향을 나타낸다. 특히, 150 W의 처리에서는 초기에 높은 값을 보이다가 5분 처리 이상에서는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 매우 높은 플라즈마 power에서 장시간 처리하게 되면 섬유표면의 degradation으로 인하여 섬유표면에 약한 경계층이 형성되고[9,12], 이 약한 경계층이 전단응력을 받으면 쉽게 파괴가 일어나기 때문으로 이는 파단면의 관찰에서도 쉽게 확인할 수 있다.

강한 플라즈마 처리에서 섬유표면의 degradation이 발생하는 것은 플라즈마의 높은 etching power에서 표면층에서 많은 수의 mass(주로 수소원자)가 제거되고 또한 표면에 생겨난 라디칼끼리 결합하여 이중결

합을 형성하면서 표면에서는 수축이 일어나 직경 1 μm 정도의 큰 기공들이 생겨나기 때문이다[9]. 강한 플라즈마 처리에 의해 생성된 큰 기공들로 인해 표면의 morphology는 cellular structure에 가깝게 되며 섬유의 강도도 상당히 감소하게 된다[12].

3.5. 섬유계면 파단부의 관찰

Figure 7은 pull-out test 후의 파단면 관찰 결과로서 (a)의 미처리 경우에는 비교적 smooth한 파단면을 보여주는데 이는 약한 계면 결합력에 의해 섬유와 수지가 쉽게 분리된 adhesive failure로 보여진다. 이에 비해 (b)는 적정수준(100 W, 5분)으로 표면처리되어 계면결합력이 높은 경우로 섬유표면의 scratch mark나 수지의 fragment 등이 혼재된 많은 shear resistance의 흔적들을 보여주는데, 주로 수지층에서 파괴가 일어나거나 섬유표면에서의 전단파괴가 혼합된 interfacial cohesive failure로 분류될 수 있다. Figure 7의(c)의

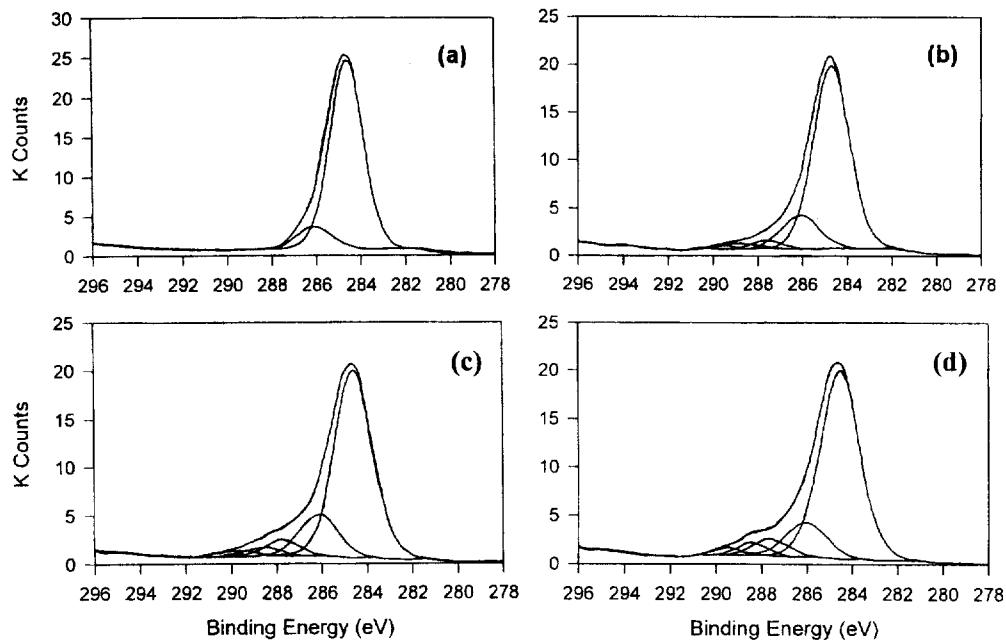


Figure 3. Deconvoluted XPS peaks of plasma treated UHMWPE fibers as the treatment condition varied; (a) Untreated, (b) 30 W - 5 min, (c) 100 W - 5 min, and (d) 150 W - 5 min.

150 W의 처리에서는 명확하게 섬유표면층이 전단응력에 의해 박리(peel-off)된 것을 볼 수 있다. 이는 강한 플라즈마 처리에 의해 섬유표면에 degradation이 발생하여 약한 표면층이 형성되므로써 전단응력을 받으면 쉽게 fibril이 분리되어 벗겨져 나간 fiber cohesive failure로 설명된다.

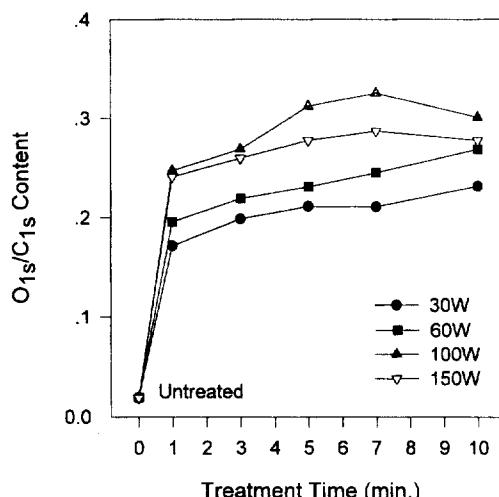


Figure 4. O_{1s}/C_{1s} ratio as the plasma treatment power and time varied.

4. 결 론

UHMWPE 섬유에 대한 산소 플라즈마 처리조건에 따른 표면의 물리화학적인 변화, 특히 표면에너지와 표면화학조성의 변화에 대하여 고찰하고, 또한 섬유표면

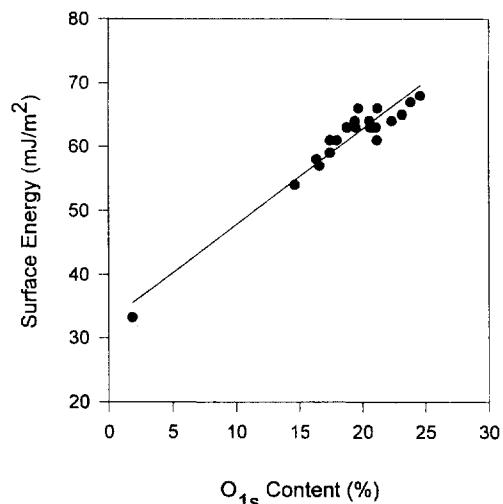


Figure 5. Relationship between O_{1s} content and surface energy of oxygen plasma treated UHMWPE fibers.

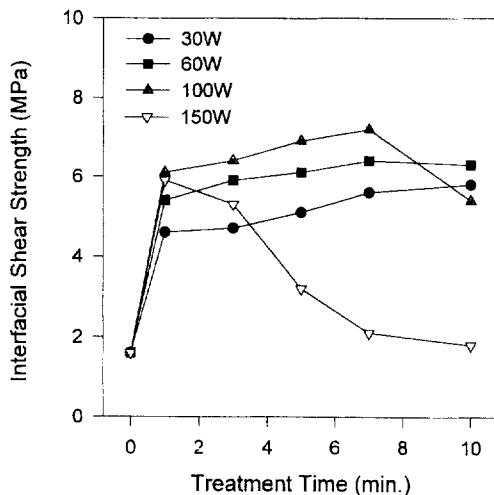


Figure 6. Interfacial shear strengths of UHMWPE/vinylester composites as the plasma treatment condition varied.

의 물리화학적 변화가 복합재료의 계면접착력에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산소플라즈마 표면처리에 의해 UHMWPE 섬유 표면에는 carbonyl, ketone, carboxyl 및 ester기 등의 산소함유기들이 증가하며 이에 따라 표면에 너지도 급격히 증가하게 된다.
2. 표면에너지를 극성요소와 비극성요소로 분리하여 본 결과 산소플라즈마 처리에 의한 표면에너지의 증가는 전적으로 극성요소의 증가에 의한 것임을 알 수 있었다.
3. 산소 플라즈마 처리에 의하여 UHMWPE 섬유와 수지간의 계면전단강도는 미처리시 보다 3배 정도 향상되었다.
4. 강한 플라즈마에서 장시간(5분이상) 처리된 경우 계면전단강도가 급격히 감소되었는데 이는 섬유 표면의 degradation으로 인하여, 계면파괴시 전단응력에 의해 섬유표면층이 쉽게 박리되는 fiber cohesive failure가 일어나기 때문이다.

참고문헌

1. D. F. Adams, R. S. Zimmerman, and H. W. Chang, *SAMPE J.*, **21**(5), 44(1985).
2. B. Z. Jang, L. C. Chen, L. R. Hwang, J. E. Hawkes, and R. H. Zee, *Polymer Composites*, **11**(3), 144(1990).
3. D. J. Bettge and G. Hinrichsen, *Comp. Sci. and Tech.*, **47**, 131(1993).

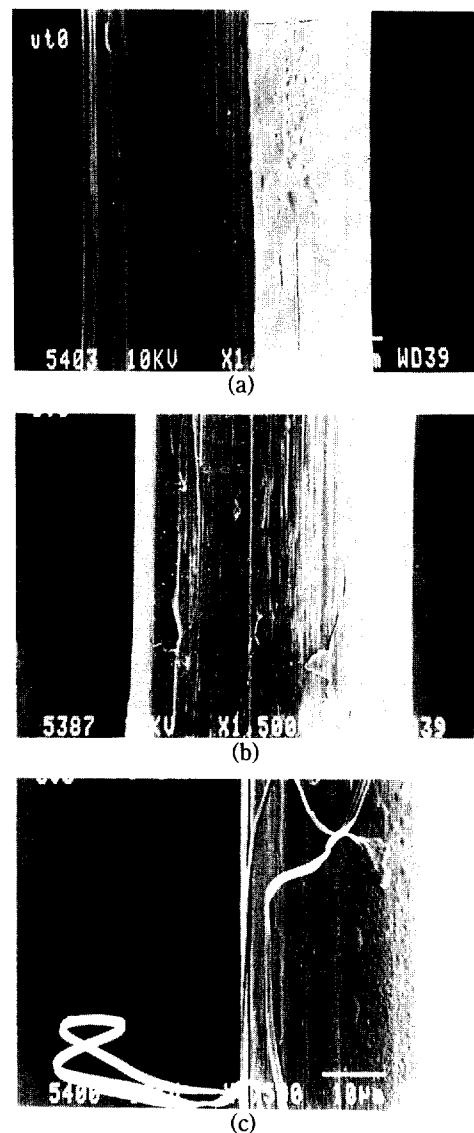


Figure 7. Fracture surfaces of UHMWPE/vinyl-ester composites after fiber pull-out test as the plasma treatment condition varied; (a) Untreated, (b) 100W - 5 min, and (c) 150 W - 5 min.

4. S. Holmes and P. Schwartz, *Comp. Sci. and Tech.*, **38**, 1(1990).
5. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, *J. Mat. Sci.*, **18**, 533(1983).
6. S. Gao and Y. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2065(1993).
7. M. S. Silverstein, O. Breuer, and H. Doduk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1785(1994).
8. H. Rostami, B. Iskandarani, and I. Kamel, *Po-*

- Polymer Composites*, **13**(3), 207 (1992).
9. S. G. Lee, J. I. Yuck, C. W. Joo, and T. J. Kang, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**(4), 376(1996).
10. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741(1969).
11. F. M. Fowkes, *J. Physical Chem.*, **66**, 382(1962).
12. B. Tissington, G. Pollard, and I. M. Ward, *Comp. Sci. and Tech.*, **44**, 197(1992).