

## 사용 환경조건에 따른 Epoxy/Glass Fiber 복합재료의 표면특성

임경범 · 이백수 · 황명환\* · 김윤선\* · 유도현\*\* · 이덕출  
인하대학교 전기공학과, \*인천대학교 안전공학과, \*\*안산공과대학 전기과  
(2000년 2월 24일 접수)

### Surface properties of epoxy/glass fiber composites by environmental conditions

Kyung-Bum Lim, Beak Su Lee, Myung Whan Hwang,\* Yoon Sun Kim,\*  
Do Hyun You,\*\* and Duck-Chool Lee

*Inha Univ., Electrical Eng., \*Inchon Univ., Safety Eng., \*\*Ansan Coll, Electrical Eng.*  
(Received February 24, 2000)

**요 약** - 본 연구는 옥외용 epoxy/glass fiber의 열화과정을 분석하기 위하여 FRP 적층판을 고온과 수분에 노출시켰다. 열화과정은 접촉각, 표면전위감쇠, 표면저항률의 비교에 의해 평가하였다. 젖음성의 변화는 열처리 시료에서 200°C까지 접촉각이 증가하였지만 수분처리 시료는 감소하였다. 표면전위감쇠 특성은 수분처리 시료에서는 감소하지만, 열처리 시료는 미 처리와 비교해서 증가하였다. 또한, 표면저항률은 접촉각의 변화와 같은 경향을 보이고 있다.

**Abstract** - In order to analysis the degradation process of epoxy/glass fiber for outdoor condition, FRP laminate was exposed to high temperature and water. Then the degradation process was evaluated by comparing contact angle, surface potential decay, and surface resistivity. For the change of wettability, the contact angle of thermal-treated specimen with the high temperature of 200°C increased. But that of water-treated specimen decreased. The characteristic of surface potential decay shows the tendency of the remarkable decrease on water-treated specimens, but increase on thermal-treated specimen compared with untreated one. Also, for the surface resistivity, it shows the same trend compared with the change of contact angle.

## 1. 서 론

산업의 고도화 및 다양화로 인한 전력수요의 급증으로 절연성능에 대한 새로운 관심과 더불어 기존 재료들보다 절연특성이 우수한 고분자 복합체를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다 [1]. 고분자 재료는 물질구성에서 기대되는 우수한 전기절연성과 광범위하게 변화할 수 있는 기계적 특성 및 화학적 안정성 때문에 전기·전자 부품, 전력·통신케이블 및 전자 device 등 각종 전기 절연분야에서 사용이 급증하고 있다 [2-4]. 그중 유리섬유 강화 복합재료(FRP; Fiber Reinforced Plastics)는 전기적, 화학적으로 우수한 특성을 갖는 유기재료에 기계적 강도를 보강하기 위해 유리섬유를 복합시킨 hybrid재료로서 애자, 부싱, PCB기판 및 첨단 우주항공

산업분야에 이르기까지 그 응용분야를 급격하게 확대하고 있다 [5, 6]. 그러나 고분자 절연물인 FRP를 실제 환경에서 사용하는 경우 태양의 복사열, 자외선, 수분 및 온도의 극한적 변화, 염분 등의 다양한 물리·화학적 열화요인에 노출되어 급격한 특성저하를 야기시켜 안정적인 요구되는 절연특성에 심각한 문제를 일으켜 최종적으로 절연과피를 야기하게 된다. 그러나 이러한 환경적 열화요인에 의해 심각한 문제가 나타나고 있음에도 불구하고 고분자 복합재료가 실제 환경에 사용될 때 발생하는 열화양상에 대한 연구가 점차 진행되고 있으며, 뿐만 아니라 열화양상 중 고분자 복합재료의 표면에 대해서는 다양한 연구 및 응용이 이루어지고 있다 [7, 8].

본 연구에서는 고분자 절연재료의 환경적 열화요인 중 고온이나 다습한 환경이 고분자 절연재료의 표면특

성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 실제 고분자 절연 재료로 사용되고 있는 FRP를 열과 수분에 의해 가속 열화 시킨 후 표면에서 나타나는 특성변화를 고찰하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료의 제작

본 연구에 사용한 FRP는 프레스 성형법으로 제작된 글라스크로스 적층판이며, 에폭시 수지에 유리섬유를 이축방향으로 직조하여 배열시킨 것이다. 유리섬유의 직경은 10  $\mu\text{m}$ 이고, 함유량은 체적비로 52%이다. 실험에 사용된 FRP의 사양을 표 1에 나타낸다.

시료의 열 및 수분처리에 따른 열화 특성을 조사하기 위하여 섬유방향에 대해 45°, 두께 1.5 mm로 일정하게 절단한 후 연마제로 연마하였으며, 연마제 및 접착제 성분 등의 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액 속에서 초음파 세척 후 건조 처리하여 시료로 사용하였다.

### 2.2. 시료의 처리 및 측정

열에 의한 시료의 가속열화 실험은 상압 하에서 처리 온도를 각각 70°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C로 변화시키면서 처리시간을 50시간으로 동일하게 설정하여 전기로(CS 5-12 조선과학기술기계제작소) 내에서 처리한 후, 열화특성을 조사하였다. 또한 수분처리에는 비등수 조건하에서 200시간 간격으로 1000시간까지 가속열화 처리를 행하면서 처리시간별로 표면의 특성변화를 측정하였다.

열화정도에 따른 시료의 표면특성 분석은 열처리 시료는 처리 종료 후 상온에서 1분 경과 후, 수분처리 시료는 상온에서 1시간 자연건조 시킨 후 접촉각과 코로나 대전장치를 이용한 표면 전위감쇠특성과 표면저항률 측정을 통하여 표면의 특성변화를 분석하였으며 또한, 절

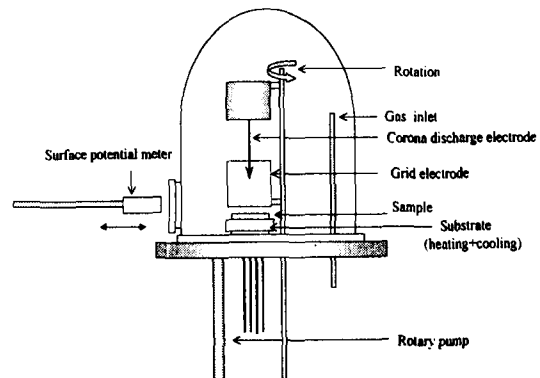


Fig. 1. Schematic diagram of Corona discharge apparatus.

연특성을 파악하기 위하여 유전특성을 측정하였다.

열화에 따른 접촉각(Contact angle meter, ERMA INC.)은 물과 시료표면에 탈 이온 증류수를 2  $\mu\text{l}$ 의 Sessile Drop형태로 하적하여 1분이 경과한 후 측정된 값으로 10회 반복하여 그 평균값을 구했다. 표면의 전기적 특성변화를 알아보기 위하여 그림 1과 같이 자체 제작한 코로나 대전장치를 이용하여 표면에 대전된 전하의 경시적인 변화를 측정하였다. 상온, 상압의 일정한 조건하에서 코로나 대전전극과 그리드 전극과의 거리는 45 mm, 그리드 전극과 시료표면의 거리는 5 mm로 설치한 후, 전하주입은 코로나 대전전압 10 kV, 그리드 전압 5 kV, 대전시간 1분으로 각각 설정하여 시료표면에 정전하를 주입하였고, 대전종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 거리를 5 mm로 설정한 후 [9], 표면전위가 초기 값의 1/2에 이를 때까지 감쇠특성을 측정하였다.

또한 접촉각 및 표면전위 측정이 끝난 시료를 대상으로 표면저항률과 유전특성을 측정하였다. 표면저항률 및 유전특성은 JIS. K-6911(열경화성 플라스틱의 일반시험 방법) 규정에 준하여 원형의 마스크를 제작하여 Al으로 진공증착한 후 실버페이스트로 3단자 전극을 형성시켰다. 표면저항률은 측정시료를 25°C로 설정된 항온조에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley. Co)를 이용하여 직류전압 500 V를 인가하여 30분이 경과된 후 누설전류값을 측정하여 표면저항률을 구하였다. 시료의 유전특성은 시료를 25°C의 항온조에 넣고 임피던스 어날라이저(4192A, Hewlett Packard)에 연결하여 60 Hz~10 MHz에 이르는 주파수영역에 걸쳐 유전특성을 조사하였다.

Table 1. Specification of the FRP laminate

구 분	사 양	
FRP 구성	글라스크로스 적층판	
성형법	프레스 성형법	
유리 섬유	E-glass	
글라스표면처리	에폭시 실란	
비 중	1.8	
글라스함유율	중량비	69%
	체적비	52%
제조회사	(주)아리사와[日本]	

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 접촉각 특성

##### 3.1.1 열 열화

각각의 온도에서 50시간씩 열처리된 시료의 접촉각 변화특성을 그림 2에 나타낸다. 미처리 시료는 접촉각이 72° 정도의 값을 보이거나 처리온도가 증가함에 따라 표면의 접촉각이 200°C까지는 지속적으로 증가하여, 200°C 처리 시료에서는 약 85°의 접촉각 증가를 보인 후, 그 이상의 온도에서 처리된 시료는 급격히 감소하는 경향을 보인다. 이는 시료가 강한 열에너지에 노출됨으로서 표면에 잔존하던 친수적 성향의 극성 저분자 물질과 콜로이드적 미세 입자가 증발하고, 표면 및 하부표면에서의 domain이 미반응 물질과 재가교를 일으킴으로 인해 발생하는 표면 자유에너지의 저하에 기인한 것으로 생각되어진다. 또한 250°C에서 처리한 시료의 접촉각이 급격히 감소하는 것은 망목상 구조로 안정화되어 있던 시료가 과도한 열에너지의 주입으로 인하여 서서히 열 운동을 시작하여 분자쇄의 절단으로 접촉각의 감소를 보였다.

대부분의 고분자 절연재료는 공유결합으로 이루어진 고분자 자체의 탄화수소 구조로 인하여 어느 정도의 소수성을 유지하고 있다 [10]. 그러나 실외에 노출되는 경우, 여러 가지 환경적 요인에 의해 분자쇄의 절단, 분해, 저분자 물질의 생성 및 산화로 이어져 카르보닐기, 카르복실기, 하이드록실기 등의 친수기가 출현되고 이들 친수기로 인하여 특성저하 및 열화현상이 진전되지만, FRP를 열 열화시키면 한계온도까지는 오히려 소

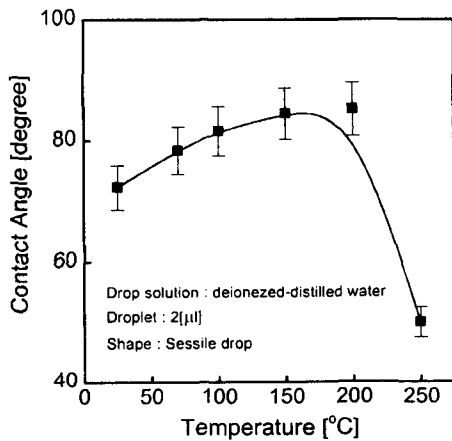


Fig. 2. Contact angle of thermal-degraded FRP.

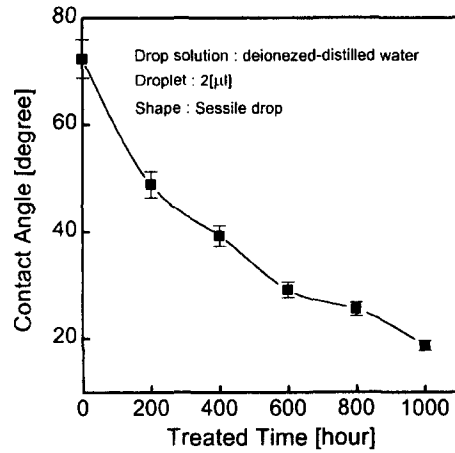


Fig. 3. Contact angle of water-degraded FRP.

수성을 나타내며 표면활성화를 지연시키는 것을 알 수 있다.

##### 3.1.2 수분 열화

수분 열화에 의한 처리시간에 대한 접촉각 변화를 그림 3에 나타낸다. 처리 전 72° 정도의 값을 보이던 시료가 수분 열화에 따라 접촉각이 저하하며, 1000시간 처리시료에서는 약 19°를 나타내었다. 이것은 3차원 망목상 구조를 갖는 에폭시 분자쇄가 수분 열화로 인해 시료가 전자친화력이 강한 산소를 갖는 물분자와 반응하여 표면에 극성수산기를 형성함에 따라 표면이 급격히 활성화되고 표면에너지가 크게 증가하여 젖음성의 증가로 접촉각이 감소한 것으로 생각된다.

#### 3.2. 표면전위감쇠 특성

##### 3.2.1 열 열화

가속열화된 시료로부터 측정된 접촉각 변화와 전기적 측면에서의 시료 표면의 변화양상과의 상관관계를 분석하고자 열화시킨 시료를 코로나 대전장치를 이용하여 코로나 대전전압( $V_c$ ) 10 kV, 그리드 전압( $V_g$ ) 5 kV, 대전시간( $t_c$ ) 1분의 일정한 실험조건으로 코로나 대전시킨 후, 관측된 표면전위감쇠 특성을 그림 4에 나타낸다. 코로나 대전된 시료의 표면전위는 시료가 노출된 온도가 상승하면서 표면의 감쇠특성은 서서히 일어나며 150°C 이상의 온도에서 처리된 시료에서는 표면에 공급된 전하가 시간 경과에 따라 전혀 감소하지 않는 결과를 얻었다. 이는 열처리로 인해 시료 표면에 잔존하던 유동적 극성 저분자 물질이 증발하고, 시료 표면에

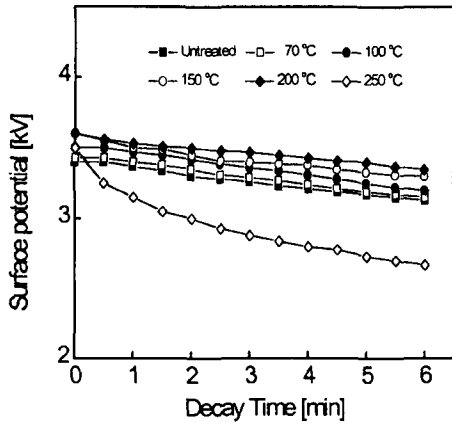


Fig. 4. Surface potential decay of thermal-degraded FRP.

서 재가교가 진행되어 소수적 특성을 나타내어 표면분자쇄의 활성화도가 더욱 낮아지고 표면자유에너지가 저하된 결과로 생각된다. 즉, FRP의 열처리로 인한 표면의 소수성으로 인하여 표면에 공급되거나 유기된 전하의 유동이나 결합이 크게 어려워져 오히려 표면의 전기적 절연특성이 향상되어 감을 알 수 있다. 그러나, 200°C 이상의 온도로 장시간 노출된 시료의 특성변화는 미 반응 물질의 재가교보다는 오히려 과다한 열 활성화 에너지로 인한 분자쇄의 절단으로 낮은 전하축적을 나타낸다. 즉, 열처리된 시료의 표면은 미 반응 물질의 재가교를 통해 표면에너지가 극도로 낮아지며 탄화수소의 기본 구조가 미 처리 시료보다 더욱 조밀하게 형성되는 것으로 생각되었다.

3.2.2 수분 열화

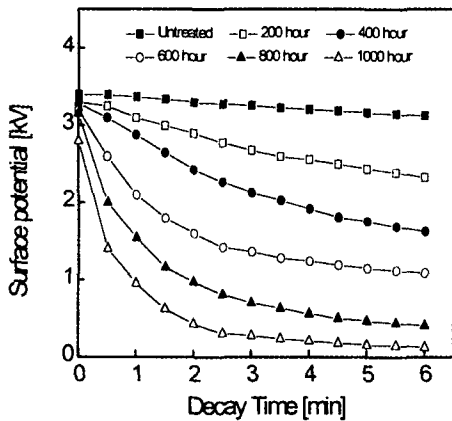


Fig. 5. Surface potential decay of water-degraded FRP.

열처리 시료와 동일 조건으로 코로나 대전시킨 수분 열화된 시료의 표면전위감쇠 특성을 그림 5에 나타낸다. 표면에 공급된 전하는 처리시간이 경과함에 따라 감소하는 것을 알 수 있었는데, 이는 수분처리로 표면에 극성수산기 형성으로 친수성을 나타내어 표면 분자쇄의 활성화도가 더욱 높아지고 표면 자유에너지가 커진 결과로 추정된다. 즉, FRP의 수분처리에 따른 친수성 유기 결과로 표면의 전기절연 특성이 저하하는 것으로 생각된다.

결과적으로 표면전위감쇠 특성과 접촉각 측정을 통한 젖음성 효과를 상호 비교해 보았을 때 표면 활성화에너지의 증가로 인한 젖음성의 증가에 따라 표면전위감쇠가 단시간 내에 급격히 일어나게 되는 반비례적 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 즉, 본 시료에서는 젖음성이 증가할 수록 표면에 전하의 축적이 어려워지며, 또한 측정된 전하의 누설이 쉽게 이루어짐을 알 수 있었다.

3.3. 표면저항률 특성

3.3.1 열 열화

시료에 직류전압 500 V를 인가하여 30분 경과 후, 측정된 누설전류값으로부터 계산된 표면저항특성을 그림 6에 나타낸다. 열처리 온도가 증가함에 따라 표면저항률은 200°C까지 증가하며, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보인다. 이 현상은 접촉각 특성이나 표면전위특성의 결과에서 나타나고 있는 현상과 일치하고 있다. 처리 전  $10^{14} \Omega/\text{square}$  정도의 값을 나타내던 시료의 저항률이 처리 온도를 증가시킨 200°C 시료에서는  $10^{17} \Omega/\text{square}$  정도의 값을 나타내며, 그 이상의 온도

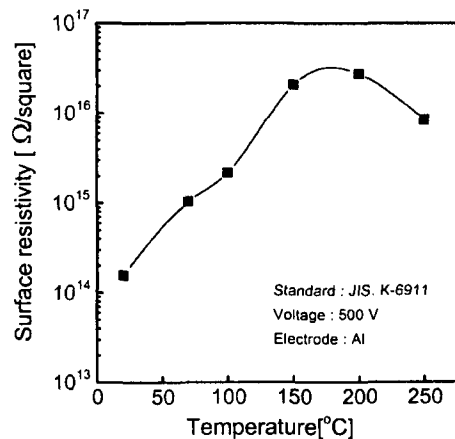


Fig. 6. Surface resistivity of thermal-degraded FRP.

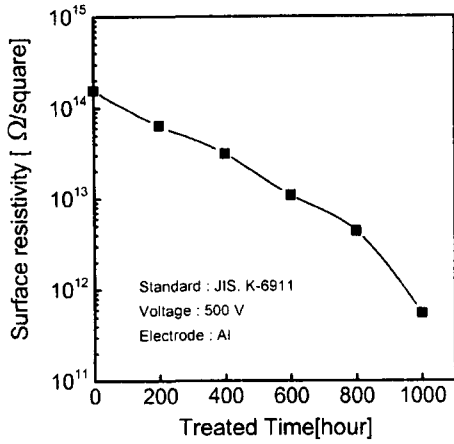


Fig. 7. Surface resistivity of water-degraded FRP.

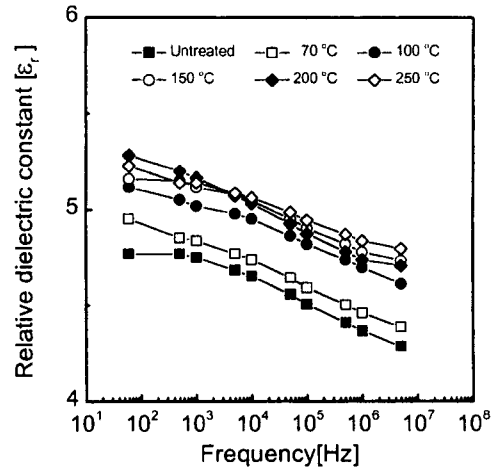


Fig. 8. Relative dielectric constant of thermal-degraded FRP.

에서는 감소한다.

### 3.3.2 수분 열화

열처리 시료와 같은 조건으로 측정된 수분 열화처리 시료의 표면저항 특성을 그림 7에 나타낸다. 표면저항률은 접촉각 측정을 통해 알 수 있는 바와 같이 수분 처리로 표면에 형성된 친수적 극성기 및 유동성 전하로 인해 저항률이 처리 전  $10^{14} \Omega/\text{square}$  정도의 값을 나타내던 시료가 처리시간을 증가시킨 1000시간에서는  $10^{12} \Omega/\text{square}$  정도의 값으로 크게 감소한 결과로 생각된다. 이는 접촉각의 변화 및 표면전위 감소 측정 결과와 일치하는 것으로 수분에 장시간 노출되어 가속열화된 FRP는 표면이 친수적 특성변화를 나타내어 표면저항률을 감소시켜 절연특성을 저하시킴을 알 수 있었다.

## 3.4. 유전 특성

### 3.4.1 열 열화

열에 가속열화된 시료의 유전특성을 그림 8에 나타내었다. FRP는 처리 온도가 증가함에 따라 비유전율이 증가하는데, 이는 강한 열에너지가 시료 내부에서 작용하여 경화제나 충전제 등이 불완전한 성분들과의 결합을 파괴하고, 또한 매트릭스와 유리섬유의 열팽창 계수의 차이에 의해 상대적으로 약하게 결합되어 있는 계면 사이의 보이드 발생과 두 물질간의 비가역적인 미소슬립의 결과로 나타난 강한 크랙에 기인한 것으로 생각되었다. 또한 일반적인 에폭시수지는 온도가 증가함에 따라 동결되어 있던 분자운동에 변화가 일어나기 시작하

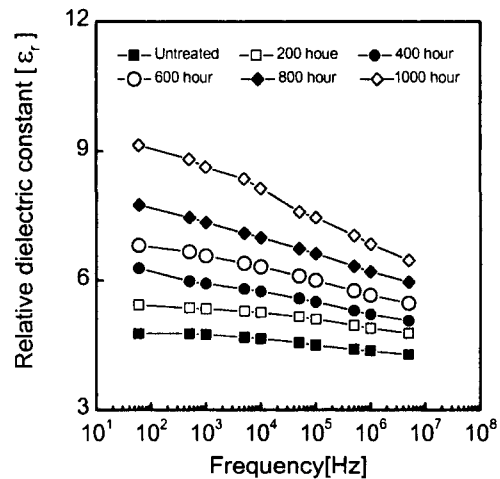


Fig. 9. Relative dielectric constant of water-degraded FRP.

여 그물형태의 분자쇄가 마이크로브라운 운동을 개시하고, 그것에 의해 쌍극자가 배향하기 쉽게 되기 때문에 비유전율이 온도에 비례하여 증가하게 된다 [11].

### 3.4.2 수분 열화

수분에 가속열화된 시료의 유전특성을 그림 9에 나타내었다. FRP의 비유전율은 60 Hz에서 처리 전 4.7 정도의 값을 나타냈으나 처리시간이 증가함에 따라 점차 증가하여 1000시간에서는 9.1 정도로 급격히 증가하였다. 이것은 처리시간의 증가에 따라 자유체적의 증가 및 Van der Waals력으로 결합되어 있던 구조에 변화가 일어나기 시작하여 쌍극자가 배향하기 쉽게됨에 따라 비유전율이 처리시간이 경과함에 따라 증가하는 것

으로 추정된다 [11]. 또한 비유전율이 MHz의 주파수 대역보다 상용주파수 대역에서 높은 증가를 보이고 있는데 이는 수분침투로 인한 계면분극 및 쌍극자 배향분극의 증가가 저주파수대에서 유전율의 상승을 초래한 것으로 생각된다 [12].

### 3. 결 론

FRP의 표면 절연특성에 영향을 미치는 열화요인 중 열 및 수분에 의한 경시적 열화특성을 비교 분석하여 다음과 같은 결론으로 요약된다.

#### (1) 열 열화 특성

열 열화로 인한 접촉각 변화에 있어서는 열 열화 시 키면 표면에 잔존하던 미반응 물질과의 재가교 및 산소와의 이중결합쇄를 형성하여 재경화 반응이 일어난 결과로 강한 소수적 특성을 나타낸다. 이러한 표면의 소수적 특성은 표면전위 및 표면저항률을 증가시킨다. 또한 유전특성변화는 매트릭스와 유리섬유 사이의 내부 보이드 발생 및 두 물질간의 비가역적 미소슬립의 결과로 나타난 크랙의 영향으로 유전율 상승을 나타낸다.

#### (2) 수분 열화 특성

수분 처리로 인한 접촉각 특성에서 3차원 망목상 구조를 갖는 분자쇄가 물분자와 반응하여 표면에 극성수산기의 형성으로 친수적 특성변화를 나타낸다. 이러한 표면의 친수적 특성은 표면전위 및 표면저항률을 감소시켜 표면의 절연특성을 저하시키고, 자유체적의 증가와 물분자 침투로 인한 분자쇄간의 Van der Waals력의 감소로 계면분극 및 쌍극자배향 분극을 증가시켜 유전율 상승을 나타낸다.

이상의 결과로부터 고분자 절연재료의 표면열화 특성은 재료가 노출되는 환경에 따라 다양한 열화 경로를 갖게 됨을 확인하였다. 즉, 수분 열화는 친수화로 열 열화는 소수화로의 화학구조 변화를 통해 표면의 절연

특성 변화가 나타남을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 기초전력공동연구소에서 주관하는 '99전력 기술기초연구과제(97중 06)에 의해서 수행되었음을 알립니다.

### 참고문헌

- [1] 吉村昇, 敷村朝生, 長谷川誠一, 日本電氣學會論文, **115-A**(9), 890 (1995).
- [2] 小松原實, 石井勝, 日本電氣學會論文, **111-A**(2), 97 (1991).
- [3] R. P. SHELDON, COMPOSITE POLYMERIC MATERIALS (APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LONDON, 1982), chap. 7.
- [4] 態谷誠治, 王 新生, 吉村 昇, 日本電氣學會論文, **117-A**(3), 289 (1997).
- [5] Clayton A. May, Epoxy Resins : Chemistry and Technology (Marcel Dekker, Inc., New York, 1988), chap. 10.
- [6] 堂山昌男, 山本良一, 新素材の開発と應用(東京大學出版會, 東京, 1984), chap. 20.
- [7] B. S. Lee, D. C. Lee, IEEE Trans. on Diel. and El. Ins., **6**(6), 907 (1999).
- [8] L. Monney, C. Dubois, D. Perreux, A. Burtheret, A. Chambaudet, Polym. Degrad.. Stab., **63**, 219 (1999).
- [9] 高田達雄, 堺孝夫, 鳥山四男, 日本電氣學會雜誌, **91**(2), 85 (1971).
- [10] Fabio Garbassi, Marco Morra, Ernesto Occhiello, POLYMER SURFACES : From Physics to Technology. (John Wiley & Sons Ltd, New York, 1994) chap. 9.
- [11] 類家光雄, 藤田成隆, 能登文敏, 日本靜電氣學會誌, **17**(4), 280 (1993).
- [12] Chen C. Ku and Raimond Liepins, ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMERS : CHEMICAL PRINCIPLES (Hanser Publishers, New York, 1987), chap. 2, 3.