

환경 인자에 따른 FRP의 표면열화특성에 관한 연구

\*임경범\*, 정기현\*, 이백수\*, 황명환\*\*, 박종관\*\*\*, 박종국\*, 정의남\*, 이덕출\*  
 \*인하대학교, \*\*인천대학교, \*\*\*유한대학, \*삼척산업대학교

A Study on the Surface Degradation Properties of Glass Fiber Reinforced Plastics  
 by Environmental Factors

K.B.Lim\*, G.H.Jung\*, B.S.Lee\*, M.W.Whang\*\*, J.K.Park\*\*\*, J.K.Park\*, E.N.Chung\*, D.C.Lee\*  
 \*Inha University, \*\*Inchon University, \*\*\*Yuhan College, #SamChuck University

**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 no difference 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.

절단면을 연마하였으며, 연마제 및 접착제 성분 등의 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액 속에서 초음파 세척 후 건조 처리하였다.

2.2 처리 및 측정

열에 의한 시료의 가속열화 실험은 일정한 가스분위기(공기), 일정한 압력(상압) 하에서 처리시간을 50시간으로 동일하게 유지하면서, 처리온도를 각각 70(°C), 100(°C), 150(°C), 200(°C), 250(°C)로 변화시키며 전기로(CS 5-12 조선과학기술기계작소) 내에서 처리한 후, 열화특성을 조사하였으며, 수분 열화는 비등수 조건 하에서 200(hr) 간격으로 1000(hr)까지 가속열화 처리를 행하면서 각 시간별로 특성변화를 측정하였다.

열화정도의 분석은 처리된 FRP의 접촉각과 표면의 전기적 특성변화를 알아보기 위하여 코로나 대전장치를 이용하여 시료 표면을 대전시킨 후, 전하의 경시적 변화를 측정하였다. 접촉각은 물과 시료표면에 떨어진 증류수를 5(μl)의 Sessile Drop 형태로 하적하여 1분이 경과한 후, He-Ne레이저를 조사하여 반사된 빛의 각도를 측정하여, 이를 10회 이상 반복하여 그 평균값을 구했다. 표면전위 측정은 코로나 대전전극과 그리드 전극과의 거리는 45(mm), 그리드 전극과 시료표면의 거리는 5(mm)로 설치한 후, 전하주입은 코로나 대전전압 10(kV), 그리드 전압 5(kV), 대전시간 2(min)으로 각각 설정하여 시료표면에 전하(⊕극성)를 주입한 후, 대전종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 거리를 5(mm)로 설정한 후 표면전위가 초기치의 1/2에 이를 때까지 감쇠특성을 측정하였다(6).

또한, 접촉각 및 표면전위측정이 끝난 시료를 대상으로 표면저항률을 측정하였다. 이를 위하여 시료의 크기에 적합한 원형의 마스크를 제작하여 Al로 진공증착하여 3단자 전극을 형성시킨 후, 항온조에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley, Co)를 이용하여 JIS. K-6911(열 경화성 플라스틱의 일반시험방법)규정에 준하여 직류전압 500(V)를 인가하여 30(min)이 경과된 후 누설전류값을 측정하여 표면저항률을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각 특성

3.1.1 열 열화

각각의 온도에서 50시간씩 열처리된 시료의 접촉각 변화특성을 그림 1에 나타내었다. 처리온도가 증가함에 따라 표면의 접촉각이 200(°C)까지는 지속적으로 증가하며, 200(°C) 처리 시료에서는 약 90°의 접촉각을 보인 후, 그 이상의 온도에서 처리된 시료는 급격히 감소하는 경향을 보인다. 이는 시료가 강한 열에너지에 노출되므로서 표면에 잔존하던 친수적 성향의 극성 저분자 물질과 콜로이드적 미세입자가 증발하고, 표면 및 하부 표면(subsurface)에서의 domain이 미반응물질과 재가

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, 2] 그중 유리섬유 강화 복합재료(FRP : fiber reinforced plastics)는 전기적, 화학적으로 우수한 특성을 갖는 유기재료에 기계적 강도를 보강하기 위해 유리섬유를 복합시킨 Hybrid재료로서 우수한 전기 절연성능과 광범위하게 변화할 수 있는 기계적 특성 및 화학적 안정성 때문에 전기·전자부품, 전력·통신케이블 및 전자 device 등 각종 전기 절연분야에서 사용이 급증하고 있으며 [3,4,5.] 첨단 우주항공 산업분야에 이르기까지 그 응용분야를 급격하게 확대하고 있다. 그러나 고분자 절연체인 FRP를 실 환경에서 사용하는 경우 태양의 복사열, 자외선, 수분 및 온도의 극한적 변화, 염분 등의 다양한 물리·화학적 열화요인에 노출되어 최종적으로 절연파괴를 야기하게 된다.

따라서 본 연구에서는 고분자 절연재료의 장기적 성능에 영향을 미치는 여러 가지 열화요인들 중 대표적인 환경적 열화요인인 수분 및 열에 노출된 고분자 복합재료의 표면 특성변화를 비교 분석하였다. 이를 위하여 실제 고분자 절연재료로 상용되고 있는 FRP 복합재료를 각각 열 및 수분처리를 통해 가속열화시켜, 이에 따른 특성변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1 처리 시료

본 실험에 사용한 시료는 프레스성형법으로 제작된 글라스크로스(glass-cross) 적층판이며, 에폭시 수지에 유리섬유를 이축방향으로 직조하여 배열시킨 것이다. 유리섬유의 직경은 10(μm)이고, 함유량은 체적비로 52(%)이다. 시료의 열 및 수분처리에 따른 열화 특성을 조사하기 위하여 섬유방향에 대해 45°, 두께 1.0(mm)로 일정하게 다이아몬드 톱을 이용하여 절단한 후

교를 일으킴으로 인해 발생하는 표면 자유에너지의 저하에 기인한 것으로 생각되어진다. 또한 250[°C]에서 처리한 시료의 접촉각이 급격히 감소하는 것은 망목상 구조로 안정화되어 있던 시료가 과다한 열에너지의 주입으로 인하여 서서히 열운동을 시작하여 분자쇄의 절단 및 극성기의 발생이 빠르게 진행되기 때문으로 생각된다. 대부분의 고분자 절연재료는 공유결합으로 이루어진 고분자 자체의 탄화수소 구조로 인하여 어느 정도의 소수성을 유지하고 있다.[7] 그러나 실외에 노출되는 경우, 여러 가지 환경적 요인에 의해 분자쇄의 절단, 분해, 저분자 물질의 생성 및 산화로 이어져 카르보닐(C=O), 카르복실(-COOH), 하이드록실(-OH) 등의 친수기(산소기)가 출현되고 이들 친수기로 인하여 특성저하 및 열화현상이 진전되지만, FRP를 열 열화시키면 한계 온도까지는 오히려 소수성을 나타내며 표면활성화가 지연되는 경향을 알 수 있다.

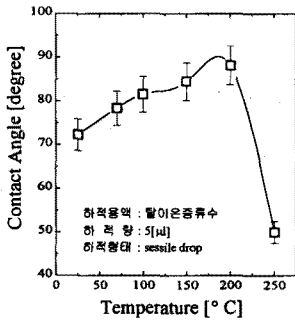


그림 1 열 열화에 따른 FRP의 접촉각 특성  
Fig. 1 Contact angle of thermal-degraded FRP

### 3.1.2 수분 열화

그림 2에 나타낸 것처럼 각 처리시간에 대한 접촉각 변화에 있어, 처리 전 72° 정도의 값을 보이던 시료가 처리시간이 경과함에 따라 표면의 접촉각이 600(hr)까지 급격히 감소하여 1000(hr) 처리시료에서는 약 18°를 나타내었다. 이것은 3차원 망목상 구조를 갖는 에폭시 분자쇄가 수분처리로 인해 시료가 전자친화력이 강한 산소를 갖는 물분자와 반응하여 표면에 극성수산기를 형성함에 따라 표면이 급격히 활성화되고 표면에너지가 크게 증가하여 젖음성의 증가로 접촉각이 감소한 것으로 생각된다.

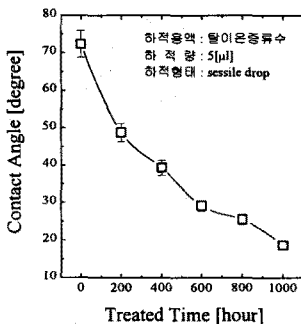


그림 2 수분 열화에 따른 FRP의 접촉각 특성  
Fig. 2 Contact angle of water-degraded FRP

## 3.2 표면전위감쇠 특성

### 3.2.1 열 열화

고온 가속열화시킨 시료로부터 관측한 접촉각 변화와 표면에서의 전기적 특성과의 상관관계를 분석하고자 열

화시킨 시료를 코로나 대전장치에 설정하고 코로나 대전 전압(Vc) 10(kV), 그리드 전압(Vg) 5(kV), 대전시간(tc) 2(min)의 일정한 실험조건으로 코로나 대전시킨 후, 관측된 표면전위감쇠특성을 그림 3에 나타내었다. 70[°C] 및 100[°C]로 처리된 시료는 표면에 공급된 전하가 시간 경과에 따라 감소한다. 이 현상은 미처리 시료와 동일한 경향을 나타내고 있다. 그러나 150[°C]의 온도로 처리된 시료에서는 표면에 주입된 전하가 전혀 감쇠하지 않는 현상을 나타낸다. 이는 열처리로 인해 시료 표면에 잔존하던 유동적 극성 저분자물질이 증발하고 재가교가 진행되어 소수적 특성이 나타나고, 이로 인해 표면분자쇄의 활성도가 더욱 낮아지고 표면자유에너지가 저하된 결과라 추정된다. 즉, FRP의 열처리로 인한 소수성의 유기로 인해 표면에 공급되거나 유기된 전하의 유동이나 결합이 크게 어려워져 오히려 표면의 전기절연적 특성은 향상되어 감을 알 수 있다. 그러나, 200[°C] 이상의 온도로 장시간 노출되어 진행된 특성변화는 미반응 물질의 재가교를 발생시키기 보다는 오히려 과다한 열 활성화 에너지로 인한 결합의 절단과 산화 과정을 통한 자유라디칼의 생성이 이루어지고 있음을 추측할 수 있었다.

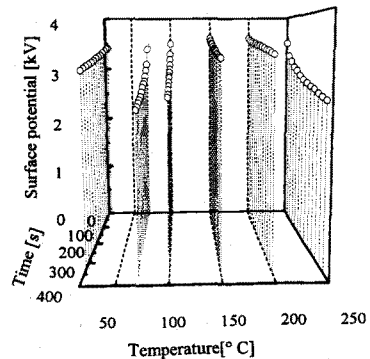


그림 3 열 열화에 따른 FRP의 표면전위감쇠 특성  
Fig. 3 Surface potential decay of thermal-degraded FRP

### 3.2.2 수분 열화

열 열화처리 시료와 같은 조건으로 코로나 대전시킨 수분 열화된 시료의 표면전위감쇠 특성을 그림 4에 나타내었다. 표면에 공급된 전하는 처리시간이 경과함에 따라 감소하는 것을 알 수 있었는데, 이는 수분처리로 표면에 극성수산기 형성을 나타내어 표면 자유에너지가 커진 결과로 추정된다. 즉, FRP의 수분처리에 따른 친수성 유기의 결과로 표면의 전기절연 특성이 저하하는 것으로 생각된다.

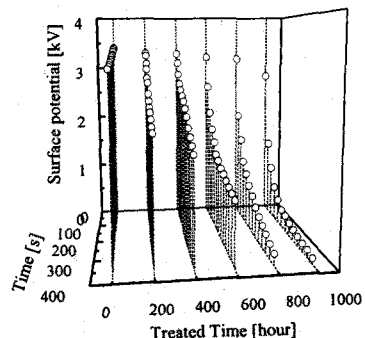


그림 4 수분 열화에 따른 FRP의 표면전위감쇠 특성  
Fig. 4 Surface potential decay of water-degraded FRP

### 3. 결 론

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

- ① 접촉각 변화특성은 수분 열화된 시료는 기중 산소 및 물분자와의 반응으로 친수적 극성표면으로 변화됨을 알 수 있다. 그러나 열열화된 시료의 접촉각은 열화되지 않은 시료보다 오히려 증가하는 소수적 표면특성을 보였다. 이는 열에 노출된 시료가 잔존하던 미반응 물질과의 재가교 및 산소와의 이중결합쇄를 형성하여 재경화 반응이 일어난 결과로 생각된다.
- ② 표면전위 감쇠특성은 수분 열화처리에서 시간이 길어질수록 축적되는 전하량이 크게 줄어들음을 알 수 있었고, 각종 절연재료로 사용되는 FRP는 열에 의한 영향보다는 수분 환경 하에서 표면 절연특성이 급격히 저하됨을 알 수 있었다.
- ③ 열화에 따른 시료의 표면 저항 변화는 각 시료 모두 표면전위 및 접촉각의 변화 양상과 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

이상의 결과로부터 고분자 절연재료의 표면열화특성은 노출되는 열화환경에 따라 다양한 열화 경로를 갖게 됨을 확인하였다. 즉, 수분 열화는 친수화로 열 열화는 소수화로의 화학구조 변화를 통해 표면의 절연특성 변화를 나타남을 알 수 있었다.

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 학술연구조성비(국제협력공동연구과제)에 의하여 연구되었음.

### (참 고 문 헌)

- [1] 吉村昇 외 2명, "有機絶縁材料の 耐トラッキング性に 及ぼす 酸性雨 影響", T.IEE Japan Vol. 115-A, No. 9, pp. 890~895, 1995
- [2] Sri Sundar, et al., "Polymer Insulating Materials and Insulators for High Voltage Outdoor Applications", Proc. of Conf. On Electrical Insulation of IEEE, pp. 222~228, 1992
- [3] 小松原實, 石井勝, "室外用高分子材料表面の評価法の検討", 日本電氣學會論文A, 111巻, 2号, pp. 97-102, 1991
- [4] M. Morita et al., "Status of FRP in Electric Industry", 11th FRP Sympo., pp. 67-75, 1982
- [5] M. Morita et al., "Approach of FRP to Electric and Electronic Devices", Reinforced Plastics, Vol. 32, pp. 496-498, 1986
- [6] 高田達雄, 堺孝夫, 鳥山四男, "ポリエステルフィルムの帯電特性と漏れ現象の相關", JIEE, Vol. 91, No. 2, pp. 85-90, 1971
- [7] Fabio Garbassi, Marco Morra, Ernesto Occhiello, "POLYMER SURFACES" John Wiley & Sons Ltd, pp.301 - 331, 1994

결과적으로 표면전위감쇠 특성과 접촉각 측정에 의한 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 축적된 전하의 누설이 쉽게 이루어짐을 알 수 있었다.

### 3.3 표면저항률 특성

#### 3.3.1 열 열화

시료에 직류전압 500[V]를 인가하여 30[min] 경과 후, 측정된 누설전류치로부터 계산된 표면저항특성을 그림 5에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 표면저항률은 200[°C]까지 증가하며, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보인다. 이 현상은 접촉각 특성이나 표면전위특성의 결과에서 나타나고 있는 현상과 일치하고 있다. 처리 전  $10^{14}$  [ $\Omega$ /square] 정도의 값을 나타내던 시료의 저항률이 처리 온도를 증가시킨 200[°C] 시료에서는  $10^{17}$  [ $\Omega$ /square] 정도의 값을 나타내며, 그 이상의 온도에서는 감소한다.

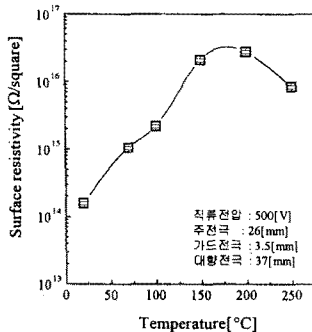


그림 5 열 열화에 따른 FRP의 표면저항률  
Fig. 5 Surface resistivity of thermal-degraded FRP

#### 3.3.2 수분 열화

열 열화처리 시료와 같은 조건으로 측정된 수분 열화처리 시료의 표면저항 특성을 그림 6에 나타내었다. 표면저항률은 접촉각 측정을 통해 알 수 있는 바와 같이 수분처리로 표면에 형성된 친수적 극성기 및 유동성 전하로 인해 저항률이 처리 전  $10^{14}$  [ $\Omega$ /square] 정도의 값을 나타내던 시료가 처리시간을 증가시킨 1000[hr]에서는  $10^{12}$  [ $\Omega$ /square] 정도의 값으로 크게 감소한 결과로 생각된다. 이는 접촉각의 변화 및 표면전위 감쇠 측정 결과와 일치하는 것으로 수분에 장시간 노출되어 가속열화된 FRP는 표면이 친수적 특성변화를 나타내어 표면저항률을 감소시켜 절연특성을 저하시킴을 알 수 있었다.

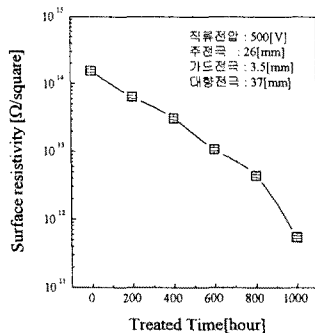


그림 6 수분 열화에 따른 FRP의 표면저항률  
Fig. 6 Surface resistivity of water-degraded FRP