

## 고온가속열화에 따른 고분자절연재료의 표면특성에 관한 연구

임경범

한국소방안전협회

### A Study on the Surface Properties of Polymer Insulation Materials by Thermal-Accelerated Degradation

Kyung-Bum Lim

Korea Fire Safety Association

#### 1. 서론

산업의 고도화 및 다양화로 인한 전력수요의 급증으로 절연성능에 대한 새로운 관심과 더불어 기존 재료들보다 절연특성이 우수한 고분자 복합체를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다.<sup>1),2)</sup> 그중 유리섬유 강화 복합재료(FRP ; fiber reinforced plastics)는 전기적, 화학적으로 우수한 특성을 갖는 유기재료에 기계적 강도를 보강하기 위해 유리섬유를 복합시킨 Hydrid재료로서 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<sup>3-5)</sup> 첨단 우주항공 산업분야에 이르기까지 그 응용분야를 급격하게 확대하고 있다. 그러나 고분자 절연물인 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 일정시간 고온에 의해 가속열화된 FRP의 전기적, 화학적 특성 변화를 측정하여 각각의 상관성을 조사하여 열에 의해 가속열화된 FRP의 장기적인 내구성을 평가하고자 한다.

#### 2. 실험

본 실험에서 사용한 FRP는 프레스 성형법으로 제작된 글라스크로스 적층판으로 에폭시 수지에 글라스화이버를 이축방향으로 직조하여 배열시킨 것이다. 글라스화이버의 직경이 10 $\mu$ m이고, 함유량은 체적비로 46%의 시료를 사용하였다. 고온 가속열화 특성을 조사하기 위하여 섬유방향에 대해 45°, 두께 1mm로 일정하게 절단한 후 절단면을 연마하였으며(예비연마:20분, 9 $\mu$ m:20분, 3 $\mu$ m:20분, 1 $\mu$ m:20분, MA-200 Automatic Lapping and Polishing Machine, Musashino Denshi), 연마제 및 접착제 성분 등의 불순물을 제거하기 위하여 에탄

을 용액 속에서 20분 초음파 세척 후 진공오븐(SVO-300 Vacuum Oven, Shimadzu) 속에서 건조 처리하여 최종적으로 열화처리 시료로 사용하였다.

고온의 열에 의한 가속열화 시험은 일정한 가스분위기(공기), 일정압력(상압) 하에서 처리시간을 50시간으로 일정하게 유지하며, 처리온도를 변수로 하여 70℃, 100℃, 150℃, 200℃, 250℃로 처리하였다.

각각의 조건에서 처리된 시료는 코로나 전하주입에 의한 표면전위 감쇠 특성 및 표면 저항률 측정을 통해 표면의 전기적 특성을 분석하였고, 시료의 젖음성 특성을 조사하기 위한 접촉각(Goniometer, Uniphase 社)측정과 X-선광전자분광법(XPS, ESCA PHI Model 5600 MultiTechnique system, ULVAC-PHI, Inc.)을 이용하여 표면의 화학적 특성변화를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 고온 가속열화에 따른 표면전위 감쇠 특성

고온 가속열화처리된 FRP시료의 표면 전기적 특성을 분석하기 위하여 코로나 대전특성을 이용한 시료의 표면 대전특성을 분석하였다. 코로나 대전의 구성은 주전압(Vc) 및 그리드 전압(Vg)을 동시에 공급하는 형태로 Dry air(질소 80%, 산소 20%) 중에서 수행되었다. 열 열화에 따른 표면 전위감쇠 특성에 있어서는 Fig. 1에 나타내었다. 특히, 시료가 노출된 온도가 상승하면서 표면전위의 감쇠특성은 서서히 둔화되어 150℃ 이상의 온도에서 처리된 시료에서는 주입된 전하가 전혀 감쇠하지 않는 결과를 얻었다.

또한 정극성 및 부극성의 극성변화에 따른 감쇠특성에 있어서, 부극성 표면전위가 정극성 표면전위보다 높게 나타나는 결과를 얻었다. 이는 열처리로 인해 시료 표면에 잔존하던 유동적 축쇄상 산소기가 증발하고 탄소주쇄의 재가교(이중결합쇄 형성)가 진행되어 나타난 현상으로, 이에 따라 표면분자쇄의 활성화도가 극히 낮아지며 표면자유에너지가 저

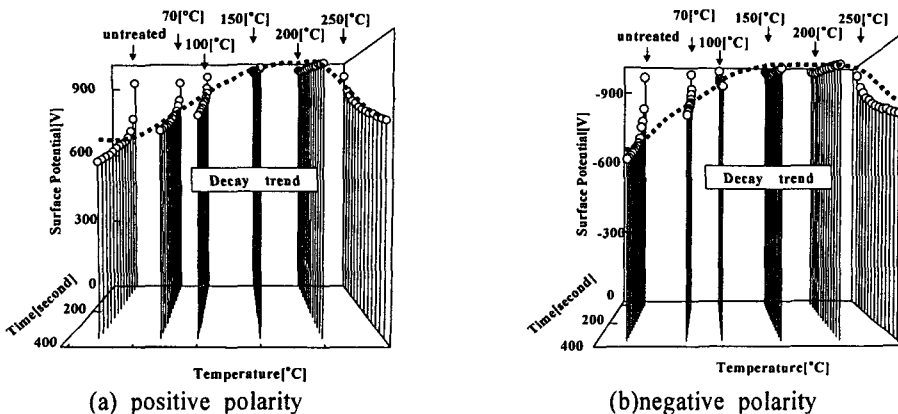


Fig. 1. Surface potential decay according to the thermal treatment

하된 결과이다. 즉, FRP의 열처리로 인한 표면 분자쇄의 안정화로 표면에 공급되거나 유기된 전하의 이동이나 재결합이 초기보다 극히 어려워지며, 표면 절연특성이 향상되어 감을 알 수 있다. 또한, 처리 전 FRP의 표면전위가 정극성 대전전위보다 부극성 대전전위가 높게 나타나는 것으로부터, 본 시료의 표면이 초기에는 탄화수소 주쇄에 표면으로 향하는 산소기를 측쇄로 포함하는 부극성 표면으로 구성되어 있음을 알았다. 그러나, 열처리가 진행되면서 전자 억셉터로 작용하는 산소라디칼의 감소 및 탄화수소의 표면 재가교의 형성으로 인해 부극성 전위가 정극성 전위보다 더욱 높게 나타난 것으로 판단된다.<sup>6)</sup>

그러나, 200℃ 이상의 온도에서 장시간 노출된 표면의 특성변화는 측쇄 탈리 및 미반응 물질의 재가교를 발생시키기 보다는 오히려 과도한 열 에너지로 인한 결합의 절단과 산화과정을 통한 자유라디칼의 생성이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 특히, 극성효과에서 정극성 라디칼로 존재하는 산소기 측쇄의 감소 및 이중결합의 증가로 초기 부극성의 표면이 한층 강하게 형성되었음을 알 수 있었다. 결론적으로, 산소기 증발 및 미반응물질의 재가교를 통해 표면에너지가 극도로 낮아지며 탄화수소의 기본 구조가 미처리 시료보다 더욱 조밀하게 형성되는 것으로 판단된다.<sup>7),8)</sup>

### 3.2 고온 가속열화에 따른 표면저항률 특성

처리시료 원형의 3단자 전극을 진공 증착하여 표면 누설전류를 각 처리시료에 대해 측정하였다. 전압은 직류 100V를 인가하여 30분 경과 후, 측정된 전류값으로부터 표면 저항률을 계산하였다. 열처리에 따른 시료의 표면 저항률을 Fig. 2에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 표면저항률이 200℃까지 지속적으로 증가하며, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보였다. 이 현상은 접촉각 특성이나 표면전위 특성의 결과에서 나타나고 있는 현상과 일치하고 있다. 처리 전  $10^{15} \Omega/\text{cm}^2$  정도의 값을 나타내던 표면의 저항률이 처리 온도를 증가시킨 200℃ 시료에서는  $10^{16} \Omega/\text{cm}^2$ 를 훨씬 넘는 저항률을 나타내며, 그 이상의 온도에서는 감소하고 있다. 따라서, 열에 장시간 노출되어 가속 열화된 FRP 표면분자쇄는 열에너지로 인하여 일정 온도까지는 오히려 표면 활성화가 지연되며, 표면 저항률 및 표면 정전하 축적이 증가되는 것을 알았다.

### 3.3 고온 가속열화에 따른 접촉각 변화

열처리에 따른 FRP의 접촉각의 변화는 처리전 초기 접촉각은 73°로서, 약간의 소수적 표면을 나타내고 있다. 그러나 열처리에 따른 시료의 접촉각 변화에 있어, 처리되는 온도가 증가함에 따라 Fig. 3에서 보는 바와 같이 표면의 접촉각은 200℃까지 지속적으로 증가하며, 200℃ 처리 시료에서 약 90°의 접촉각을 보인 후, 그 이상의 온도에서 처리된 시료는 접촉각이 감소하는 경향을 보였다. 이는 중합반응 과정에서 형성된 3차원 망목구조의 시료가 강한 열에너지에 노출됨으로서 시료 내에 잔존하던 극성 저분자 물질과 친수적 성향의 경화제 및 콜로이드 상의 미세입자가 증발하고, 표면 및 하부표면에서 라멜라 상의 도메인이 열적 여기로 미반응 물질과 재가교를 일으킴에 따라 발생하는 표면 자유에너지의 저하에 기인한 것으로 판단된다.

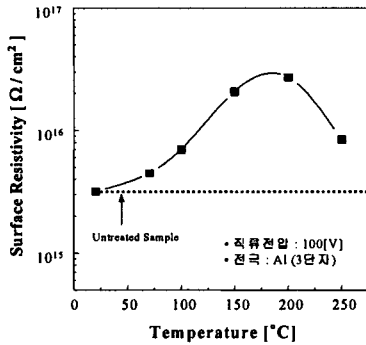


Fig. 2. Surface resistivity according to the thermal treatment

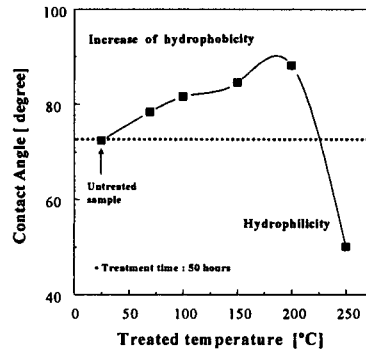


Fig. 3. Contact angle according to the thermal treatment

또한, 250°C에서 처리된 시료의 접촉각이 감소하는 것은 200°C까지는 미반응 물질의 열적여기를 통해 재가교 및 표면에너지의 저하를 야기하던 열에너지가 온도가 더욱 상승하면서 과도한 에너지 주입으로 반전된 효과로 판단된다. 이로 인하여 망목상 구조가 열운동을 시작하여 분자쇄의 절단 및 파괴된 지점에서 극성기의 발생이 빠르게 진행된 결과로 볼 수 있다. 즉, 열적 환경의 노출에 따른 FRP의 표면열화는 한계온도까지는 오히려 소수적 특성의 증가를 보이며 표면활성화가 지연되는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.<sup>9)</sup>

### 3.4 XPS 분석

XPS 분석은 산소 1S(O<sub>1s</sub>)와 탄소1S(C<sub>1s</sub>)의 광이온화(photoionization)로부터 각각 531.0eV와 284.5eV에서 피크를 기준으로 하였다.

고온의 열처리에 따른 에폭시 표면의 화학변화는 접촉각 변화에서도 관찰하였듯이 소수화가 지속적으로 진행되었다. 따라서 시료 표면의 XPS 분석은 열처리로 인한 소수성 증가의 원인 규명을 위해 어떠한 표면 분자구조가 열처리 표면에 형성되었고, 표면의 탄소/산소의 점유비율이 어떻게 변하는지를 관찰하였다. Fig. 4에 survey mode로 측정된 산소와 탄소의 주요 피크변화를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, 미처리시의 탄소/산소 피크가 열처리가 진행됨에 따라 상반된 결과가 나타남을 알 수 있다. 이러한 경향은 70°C 열처리된 표면에서부터 이미 나타나기 시작하여 처리온도가 증가함에 따라 산소량이 감소하고 표면 탄소량이 증가하는 경향이 200°C까지 지속적으로 나타났다. 이러한 변화는 측쇄상 산소기의 분해에 따른 표면 유동성의 감소 및 주쇄상 탄소 단일결합이 측쇄의 이탈로 인하여 불포화 이중결합을 형성하며 더욱 안정된 표면분자구조를 형성하는 과정으로, 초기 열처리로부터 200°C까지 이와 같은 변화가 지속적으로 발생되었다. 그러나 250°C에서 처리된 표면은 주쇄 자체의 결합이 파괴되어 급격한 산화가 발생됨을 알 수 있고, 200°C까지 측쇄에 영향을 주던 열에너지가 그 이상의 온도에서 서서히 탄소결합을 파괴하여 다량의 산소기 및 라디칼 발생을 일으킴을 알았다.

이와 같이 측정된 survey mode에서 탄소1S 피크에 대해 multiflex mode의 측정을 행한 결과 5개의 내부피크를 얻을 수 있었다. survey mode의 결과에서 표면 산소가 감소하고

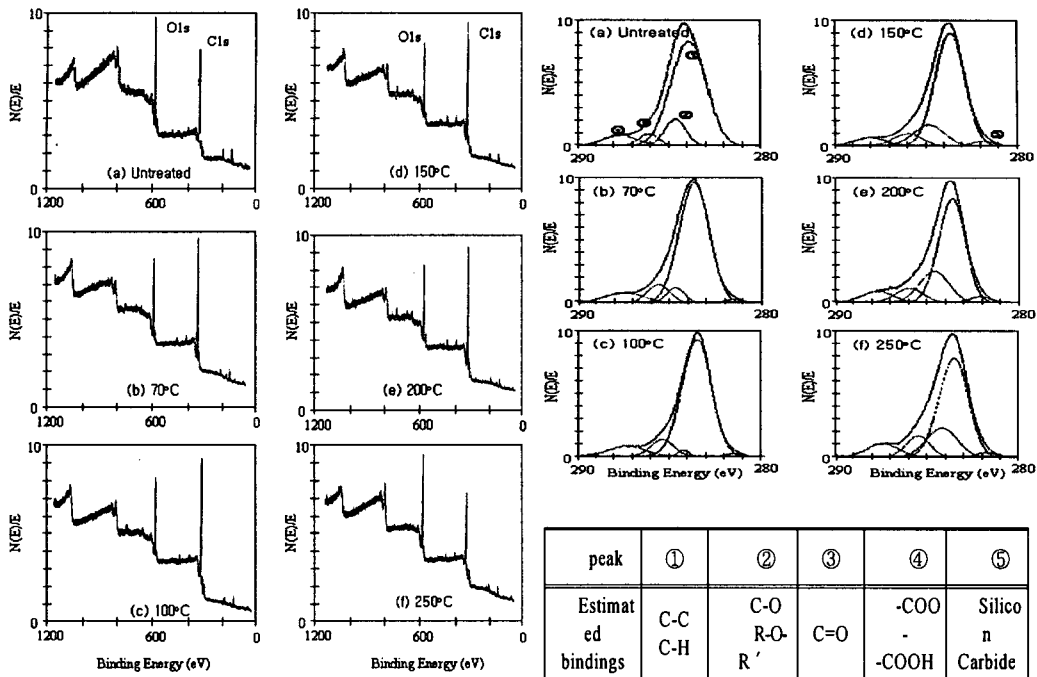


Fig. 4. The C1s and O1s peaks according to the thermal treatment

Fig. 5. The change of C1s sub-peaks according to the thermal treatment

상대적으로 탄소가 증가하는 200°C까지의 표면에서는 Fig. 5에서 보는 바와 같이, ④번 피크인 카르복실기(-COOH) 피크의 지속적인 감소가 나타났다. 이것은 열에 노출되는 고분자 표면에서는 기증 산소와의 산화반응이 발생하는 것이 아니라, 오히려 200°C 전까지의 온도에서는 산소기가 고분자 측쇄에서 이탈되는 탈산화 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 이로 인하여 탄소주쇄의 불포화 이중결합이 표면에 집중적으로 증가하며 표면에너지의 감소가 발생되고, 이에 따른 표면 소수화가 진행되는 것으로 결론지을 수 있다. 그러나 250°C에서 처리된 표면에서는 카르복실기(-COOH) 피크가 다시 증가하는 것을 볼 수 있고, 이것은 250°C 열처리된 survey 피크에서 산소피크의 증가 및 탄소피크의 감소 현상과 부합되는 결과로서, 탄소주쇄가 파괴되기 시작하여 기증 산소와 급격히 반응하는 고온산화의 결과임을 알 수 있었다. 또한 200°C에서 처리된 표면부터 착색현상이 나타나기 시작하였다. 이러한 착색현상이 나타나는 지점에서는 특히 에테르(-CO) 피크의 증가를 발견할 수 있었다. 따라서, 본 에폭시 시료의 착색현상에 주요한 영향을 미치는 발색단은 에테르 기임을 알 수 있었다.<sup>10),11)</sup>

따라서, 낮고 안정된 표면에너지 상태에서 나타나는 소수적 표면의 화학구조는 최소의 측쇄를 갖고 산소를 포함하지 않으며, 탄소 주쇄에 불포화 이중결합이 다량으로 포함된 표면구조임을 확인하였다. 이러한 소수적 표면은 표면전위감쇠 및 표면저항률에서 확인할 수 있는 바와 같이, 높은 전기적 절연성을 발현하게 된다. 즉, 소수적 특성이 강할수록, 우수한 표면 절연성능을 발휘하며 외부열화요인에 견디는 내환경성이 높은 부도체적 특

성을 발휘하게 된다.

#### 4. 결론

본 연구는 고분자 복합절연재료인 FRP의 표면열화 발생 및 경로를 해석하기 위하여 열 열화를 임의로 모의하여 고분자 표면에서 발생하는 화학적 변화와 전기적 변화의 상관관계를 통한 표면 열화메커니즘을 비교 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- ① 고온 가속열화에 따른 표면변화에 따른 정전변화를 분석한 전하감쇠 결과에서 표면은 에폭시 자체의 산소원자와 유동성 측쇄감소 및 재가교로 초기의 부극성 표면을 유지하며 정극성 주입전하가 빠르게 감소하였다.
- ② 표면 절연특성을 조사한 표면저항률의 결과에서 초기  $3.2 \times 10^{15} \Omega/\text{cm}^2$ 를 나타내던 표면이 소수화가 진행된 열처리된 표면은  $1.72 \times 10^{16} \Omega/\text{cm}^2$ 의 표면저항률을 나타내었다.
- ③ 초기 73°의 약소수성을 나타내던 미처리 표면은 열처리에 따라 200℃에서 최대 접촉각 상승을 보이며 소수적 표면변화를 나타내었다.
- ④ 화학구조의 변화를 측정된 XPS 분석에서 가속열화가 진행됨에 따라 산소량이 감소하며 탄소의 상대적 피크가 높게 나타났고, 표면 분자쇄 구조는 측쇄의 지속적 감소와 산소가 이탈에 따른 재가교 및 주쇄상 탄소결합의 불포화 이중결합화가 발생되어 미처리 시료보다 안정된 화학구조를 구성하고 있었다. 또한 열처리로 인해 착색현상이 발생되었고, 이는 에테르(C-O)기가 주원인임을 확인하였다.

고온 가속열화 처리된 고분자 표면에 대한 정전적 및 화학적 변화거동의 결과로부터 소수화는 측쇄상 산소가 감소 및 탄소쇄의 불포화 이중결합의 발생으로 진행되며, 표면이 부극성화됨을 알았다.

#### 참고문헌

1. 吉村昇 外2, “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”, 日本電気學會論文A, 111 券, 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. 村田雄司, 表面・高分子と静電気, 日本表面科學會, pp.15-47(1991).

7. 久保輝一郎, 複合材料と界面, 材料技術研究協會, pp.105-136(1986).
8. Beak-Su Lee, Duck-Chool Lee, "Surface Degradation Properties of Ultraviolet Treated Epoxy/Glass Fiber", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.6, No.6, pp.907-912(1999).
9. 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).
10. 石田政義, 岡本達希, "XLPE絶縁體の熱履歴による高次構造と絶縁破壊強度の變化", 日本電氣學會論文誌, Vol.112-A, No.11, pp.922-930(1992).
11. 山北降征, "高分子球晶と電氣劣化", 日本靜電氣學會誌, Vol.15, No.5, pp.363-368(1991).