

고분자 절연재료의 계면현상

김 상 준 · 김 주 용

1. 서 론

고압(high voltage), 특고압 기기, 케이블의 절연 시스템 구성을 보면 단일 재료가 사용되는 경우는 거의 없으며, 또한 각각의 재료 특성에서 이해할 수 없는 많은 점이 발견된다. 이는 재료의 조합에 있어서 이종 재료간이나 전극과의 사이에 계면이 존재하고, 그 계면이 절연 시스템 전체의 절연성능에 중대한 영향 또는 효과를 초래하기 때문이다. 현재까지 재료 특성에 대한 이론과 실제 측정에 차이가 있는 경우, 그 원인을 계면효과로 설명하는 문헌이 매우 많다.

위에서 언급한 바와 같이 전기기기 및 케이블 등에 사용되는 절연재료 또는 절연 구성물은 단일 재료 또는 단일 상으로 구성되어 있지 않다. 또한 단일 재료인 경우에도, 예를 들어 결정성 고분자의 경우에는 결정영역과 비결정영역이 존재하고, 구정(spherulite), trans-crystal, 라멜라(lamellar) 배향 등 복잡한 고차구조를 보이며, 각각의 사이에 계면이 존재한다. 게다가 절연 시스템에는 도전, 반도체재료와 절연재료 사이의 계면이 존재한다. 일반적으로 계면이란 두 상이 접촉하고 있는 면을 지칭하지만, 그 경계 부근에는 양쪽 상과는 다른 구조 및 성질을 가진 계면층 또는 계면영역이 존재한다. 그리고 실제 절연에서는 두 절연물 사이에 기공(void), 미세한 틈, 이물질이나 grease 등이 존재하는 계면영역이 있다. 본 고에서는 이들을 총칭하여 계면이라 부르기로 한다.

고체 절연재료(여기서는 고체라고 약칭한다)를 중심으로 하는 계면으로서의 고체-고체, 고체-액체, 고체-기체 및 고체-금속·반도전층 계면이 있다. Karner와 Ieda은 고체 절연에 관한 계면을 (1), (2)와 같이 정의하고 있다.¹ 그림 1은 이 정의를 복합어자(composite insulator)에 관해 예시한 것이다. 그림 2는 금속·반도전층과

절연재료와의 계면 및 고분자 재료 내부의 모폴로지(morphology)에 관계된 계면을 나타낸 것이다.

1.1 외부 계면과 내부 계면

(a) 외부 계면: 기체 또는 액체와 접해 있는 큰 고체 절연체의 표면

(b) 내부 계면: 고체 절연체(복합 절연체 포함) 내부의 계면

1.2 거시적 계면과 미시적 계면

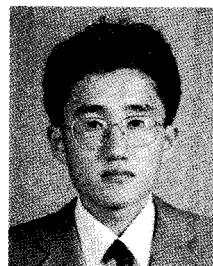
(a) 거시적 계면: 큰 절연체 사이의 넓은 계면, 여기서는 금속·반도전층과의 계면도 포함

(b) 미시적 계면: 다른 종류의 재료 또는 상 사이에 미소



김상준

1976 한국전력공사 입사
 1986 서울산업대 전기공학과(공학사)
 1987 전기기술사
 1991 서울대 전기공학과(공학석사)
 1980~한전 전력연구원 전력계통연구
 현재 실 책임연구원



김주용

1992 경북대학교 전기공학과(공학사)
 1994 경북대학교 전기공학과
 (공학석사)
 1994~한전 전력연구원 전력계통연구
 현재 실 일반연구원

Interfacial Phenomena of Polymeric Insulation Materials

한국전력 전력연구원(Sang-joon Kim and Ju-yong Kim, Power System Research Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Munji-Dong, Yusung-Ku, Teajon 305-380, Korea)

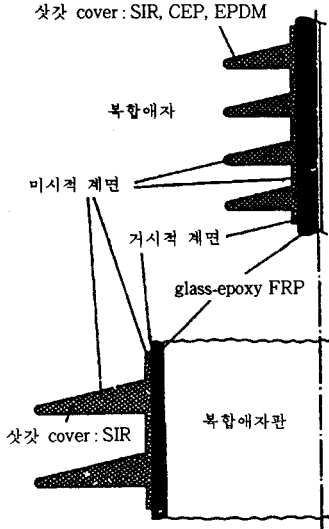


그림 1. 복합 에자에서의 계면(SIR: silicone rubber, CEP: cyclic epoxy, EPDM: ethylene propylene diene monomer).

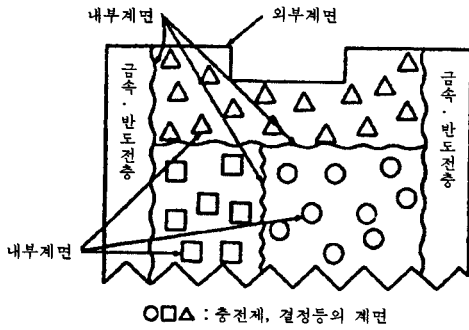


그림 2. 계면분류의 개념.

면적의 계면이 절연체 중에 다수 분산되어 있는 계면 이 외에 실용적인 고체 전기절연에서는 절연기능으로 보아 다음과 같은 특징을 가진 계면을 구별하여 고려할 수 있다. 첫째, 두 고체 절연체가 붙어 있을 때 접착, 밀착 또는 부분 접착, 작은 틈, 이물질의 존재 또는 grease 도포 등에 의해 고체-고체 계면에는 기체, 액체 및 다른 종류의 고체 미립자 등이 존재하는 계면이 있다. 이와 같은 계면은 기계적 응력에 의해 변형되기 쉽고 약점을 생기게 한다. 둘째, 고체-액체 또는 고체-기체의 거시 외부 계면 중에서 절연내력이 전계(electrical stress) 분포에 대한 주위의 액체 또는 기체의 절연내력에 의해 지배받는 계면이 있다. 셋째, 복합에자의 갓 재료에서 소수성 저분자량 사슬의 확산에 의한 지속성 있는 발수성 표면이나 계면영역에서 수산화알루미늄(alumina hydrate) 충전물에서 볼 수 있는 것처럼 표면을 정화시키는 작용을 갖는 계면영역의 물질이 계면의 절연특성에 능동적 역할을

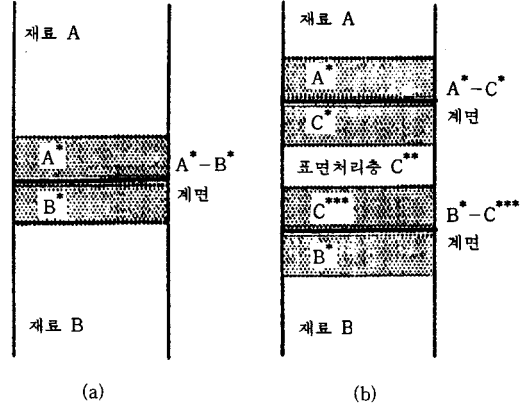


그림 3. 계면구조의 모식도.

하는 계면이 있다. 넷째, 비선형성 저항 도료의 도포에 의한 회전기 코일 단자부분의 corona shield 등 전계완화에 이용되는 자기제어성 계면이 있다.

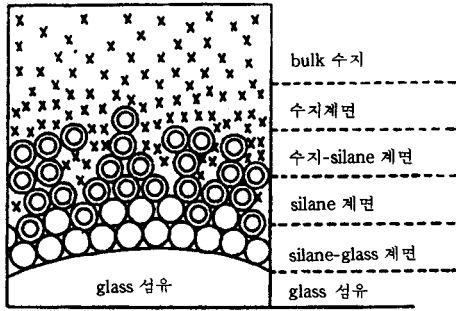
계면의 전기적 과정 및 그것에 영향을 미치는 열적, 기계적 특성에 관해 그 기구가 밝혀져 있는 경우도 있으나, 현 단계에서는 절연 시스템 전체의 특성으로부터 계면현상을 추론하는 경우도 많다. 또한 실용적 절연에 있어서는 용도에 따라 절연재료, 계통구성, 제조공정, 사용환경, 스트레스 및 요구성능이 다르며 그것에 따라 계면구조 및 계면효과도 다르다. 따라서 본 고에서는 연구대상이 되는 계면현상으로서 비교적 연구가 이루어진 것과 계면 효과가 매우 중요할 것으로 예상되는 것에 한정하였다.

2. 계면의 구조와 평가

계면이 절연계통 전체의 절연특성에 미치는 효과를 근본적으로 밝히기 위해서는 계면의 물리적, 화학적 구조를 이해할 필요가 있다. 실제 고체-고체 계면에서는 기공, 박리, 돌기(protrusion), 요철 등의 존재나 grease의 존재 등 기술적인 계면이 있다. 이와 같은 일종의 결함을 무시하면 고체-고체 계면을 그림 3과 같이 나타낼 수 있다. 재료 A와 재료 B의 계면을 고려하면 재료 A, B의 계면부근 구조는 각각의 내부구조와 다르다. 따라서 계면 현상에는 계면 A*B* 뿐만 아니라 계면층 A*, B* 구조가 반영되는 경우가 있다. 또한 계면의 성질을 개선하기 위해 재료 A 또는 재료 B의 표면을 개질하는 경우가 있는데, 계면층 A*, 계면 A*-C*, 표면처리층 C**, 계면 B*-C***, 계면층 B*가 계면현상에 관여한다. 그림 4는 실란 계면결합제(silane coupling agent)로 처리한 유리 섬유-에폭시 복합체 계면의 분자구조를 나타낸 것이다.

2.1 계면의 결합상태

두 재료간의 상호작용의 양과 질은 계면의 결합강도에



○ : coupling agent
 ⊙ : 수지와 반응한 coupling agent matrix
 × : matrix

그림 4. Glass fiber-epoxy 복합재료의 계면.

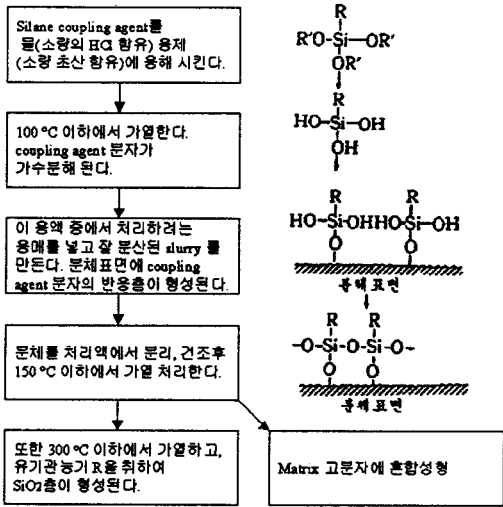


그림 5. 계면결합체 처리 process.

는 크게 기여한다. 공유결합이 질적으로는 가장 강하고, 수소결합, van der Waals 결합의 순서로 약해지지만 계면결합의 세기는 결합의 질과 결합하는 점의 밀도에 의해 정해진다. 또한 표면 거칠기를 증가시키면 mold 수지와 같이 액체-고체로부터 고체-고체를 형성하는 경우, 액체에 잘 젖어 있을 때에는 접촉면적이 증대되는 효과 외에 기계적으로 결합을 증가시킬 수도 있다. 한편 고체와 고체를 밀착시킨 경우에 표면 거칠기는 결합의 원인이 된다. 계면의 결합력에 영향을 미치는 재료 표면구조에는 표면의 화학구조(관능기의 종류와 양, 표면 분자의 반응성), 표면의 물리구조(표면의 결정구조, 표면 전하밀도, 표면 에너지), 표면의 청정도 등이 고려된다.

2.2 표면처리층

충전체와 matrix를 형성하는 수지 사이에 강한 결합을 만들기 위해 충전체 표면을 계면결합체로 처리한다. 대표

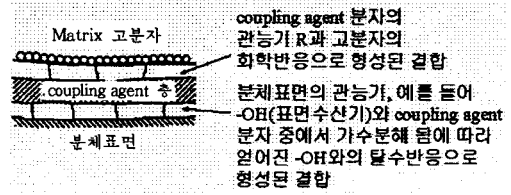


그림 6. 계면결합체의 기능.

표 1. 계면성질의 특성분석 방법

방법	C	F/C	C*	C*/M	F/M	C**
AES			⊙	○*	○*	
ESCA			⊙	○*	○*	
SIMS		○	○	○*	○*	
ISS		○	○	○*	○*	
Laser-Raman	⊙	⊙	⊙	⊙*	⊙*	⊙
IR(ATR, FT-IR)	⊙	⊙	⊙	⊙*	⊙*	⊙
X-ray 형광			○	○*	○*	
UV-공명 Raman			○	○*	○*	
반사흡수			○	○*	○*	
Ellipsometry		○				
NMR	○		○			⊙
증기흡착		⊙		⊙	⊙	
Gas chromatography		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
흡착, 탈착		○				⊙
접촉각			⊙			

OM: 광학현미경, EM: 전자현미경, SEM: 주사전자현미경, SAM: 주사초음파현미경, ○: 모델계에 적용, ⊙: 실제 시료에 가까운 시료에 적용, *: 파단면의 관찰, F: 충전체, M: matrix 수지, C: coupling agent, C*: 표면처리층의 표면, C**: 표면처리층.

적인 것이 실란 계면결합체인데, RSi(OR')₃ (여기서 R과 OR'은 관능기)의 구조를 갖고 있다. 그림 5는 계면결합체를 처리하는 공정으로서 공유결합을 형성시키기 위해서는 충전체 표면 및 matrix 수지에 관능기가 있어야 한다. 이와 같은 계면결합체의 기능을 그림 6에 나타내었다.² 계면의 구조나 성질은 각종 분석기법으로 조사하고 있으며, 그 예를 표 1에 정리하였다.

3. 이종(異種) 고분자 및 고분자와 전극과의 계면

일반적으로 고체 절연체에서는 고유한 전하운반체의 밀도가 낮기 때문에 계면에서 주입 등의 전하교환 과정이 전기전도나 절연파괴에 큰 역할을 한다. 또한 전하교환 결과 생긴 공간전하에 의한 전계변화 등의 간접적 효과도 전도나 파괴에 큰 영향을 미친다. 여기서는 고분자 절연재료 계면에서의 carrier 주입현상을 중심으로 절연재료의 계면이 전도와 파괴에 미치는 영향에 관해 간단히 언급한다.

3.1 Carrier 주입

3.1.1 금속-절연체 계면

전극 금속에서 절연체 내의 주입에 관해서는 고체의

band model을 이용하여 설명하는 경우가 많다. Polyethylene 등의 고분자 재료에 있어서도 band 구조가 계산에 의해 유도된다.³ 전도대 (conduction band), 가전자대 (valence band)로의 주입현상은 금속-반도체 접촉의 경우와 같은 모델로 기술할 수 있으며, 전자 및 hole을 전도대 또는 가전자대로 주입시킬 때의 주입장벽 Φ_{Be} , Φ_{Bh} 는 각각

$$\begin{aligned}\Phi_{Be} &= \Phi_m - \chi \\ \Phi_{Bh} &= I - \Phi_m\end{aligned}$$

과 같이 표시된다. 여기에서 Φ_m 은 금속의 일 함수(work function), χ 와 I 은 각각 절연체의 전자친화력, ionization potential이다.

이상은 금속-절연체 계면에 표면준위가 존재하지 않는 이상적인 경우이지만, 표면준위가 존재하는 경우에는 표면준위도 금속과 반도체 (절연체)와의 전하교환에 관여하기 때문에 주입 장벽이 영향을 받는다.⁴ 특히 표면준위 밀도가 대단히 높을 때에는 접촉에 따른 전하교환의 대부분은 금속과 표면준위의 사이에서 일어나며, 그 결과 주입장벽은 금속의 일 함수에 의존하지 않고 일정치 $\Phi_{Be} = E_g - \Phi_0$ 를 갖는다 (pinning). 여기서 E_g 는 band gap, Φ_0 는 band banding이 생기지 않는 경우에 표면준위가 채워져 있을 때의 에너지이다.

전자 또는 hole이 열적 또는 광학적 자극에 의해 이들 주입장벽보다 큰 에너지를 얻으면 절연체의 전도대 또는 가전자대로 주입된다. 또한 장벽을 양자역학적으로 tunneling하는 과정 또는 열적 여기 (thermal excitation)와 tunneling의 복합적 과정에 의한 주입도 고려되고 있다.⁵ 또한 이들 과정에서 주입된 carrier에 대한 potential을 고려하면, 주입장벽은 계면전계 증가에 따라 저하된다 (Schottky 효과). 그 저하의 정도는 F 를 계면전계, ϵ_d 를 절연체의 유효 유전율이라 하면 $(e^2/4\pi\epsilon_d)^{1/2}F^{1/2}$ 으로 표시된다.⁶

Poly(*p*-xylene)(PPX)의 광전류는 전극 금속, 극성에 크게 의존한다 (그림 7). 그 의존성은 hole의 광 주입이 일어남을 시사한다. 이 광 주입에 있어 주입장벽 Φ_B 를 평가하면 Schottky형 barrier 저하를 나타내며, 전계가 0 일때의 장벽에서 평가된 ionization potential이 자외선 광전자 분광으로 구한 값과 일치하는 등 PPX의 광 주입에 관해서는 표면준위의 기여가 없는 경의 모델에서 잘 설명될 수 있다.⁷

한편 마찬가지로 큰 광전류를 보이고 그 극성 의존성 등으로부터 전자주입이 일어난다고 생각되는 poly(ethylene terephthalate)(PET)에서는 주입장벽은 금속의 일 함수에 전혀 의존하지 않는데, 이는 PET 표면에 많은 표면준위가 존재하여 주입장벽을 거의 고정시키기 때문이라고 해석할 수 있다.⁸

위와 같은 전통적인 모델에 반하여 Fabish 등은 고분

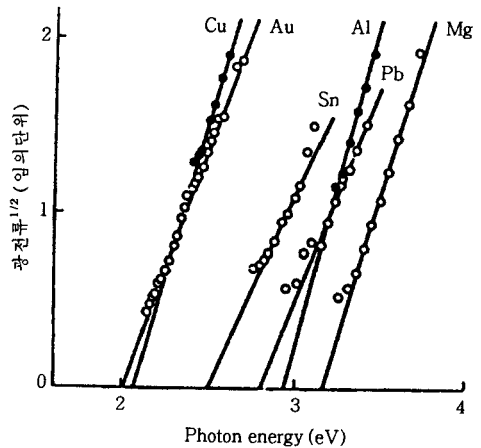


그림 7. PPX에로의 광 hole 주입전류와 photon 에너지 관계의 양극 금속 의존성(800 kV/cm).⁷

자 절연재료에 있어서는 band gap이 클수록 금속의 Fermi 에너지와 전도대 또는 가전자대와의 에너지 차이가 커지기 때문에 통상의 전압을 가한 경우 이와 같은 비국부상태 (nonlocalized state)에로의 주입은 일어나지 않는다고 생각하였다.⁹ 그들은 또한 많은 실험을 통하여 주입, 전도 현상이 화학, 고체구조에 강하게 의존하기 때문에 불순물에 의한 국부 준위에서의 주입에 의존하는 않으며, 재료 고유의 준위에 관계된 주입, 전도가 일어난다고 지적하였다. 그들은 분자 내, 분자간의 전자, 원자분극에 의한 완화를 고려하여 결과로서 생기는 국부 분자 이온준위가 금지대 내에서 금속의 Fermi 준위 부근에 미침을 밝혔다. 전극과 전하교환은 이것들이 점유한 donor 준위, vacant인 acceptor 준위와 금속과의 사이에서 일어난다. 전자의 이동 (tunneling) 확률과 금속 내 전자분포를 고려함에 따라 전하이동은 실질적으로 Fermi 준위 부근의 좁은 window에서만 일어남을 보였다. 이것은 접촉 대전에 있어서 금속의 Fermi 에너지 부근의 국부 이온준위만이 전하를 교환할 수 있음을 의미하며, 일함수가 다른 금속을 차례로 접촉함에 따라 절연체 내의 국부 이온준위 분포를 알 수 있음을 시사하고 있다. 그림 8은 polystyrene(PS)에 여러 종류의 금속을 차례로 접촉시킬 때의 대전 모양을 나타낸 것으로, 각 금속에 의한 대전이 독립적으로 일어남을 보이고 있다. 이 결과는 그들의 모델을 지지하는 것으로 이와 같이 하여 구한 PS 중의 국부 분자 이온준위분포는 그림 9와 같게 된다.

최근 여러 종류의 공간전하 (space charge)의 관측법이 제안되어 주입 carrier에 의해 공간전하를 직접 관찰하는 것도 가능해졌다. 이로부터 산화나 가교제 잔류물의 존재 등의 요인이 polyethylene (PE)에 carrier 주입을 촉진시킬 수 밝혀냈다 (그림 10).¹⁰ 이러한 원인으로서 구조 변화에 따라 주입에 적당한 준위를 도입하는 것, 유전

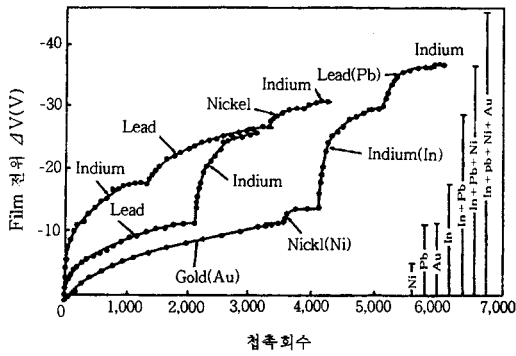


그림 8. PS의 금속에 의한 누적 접촉 대전.

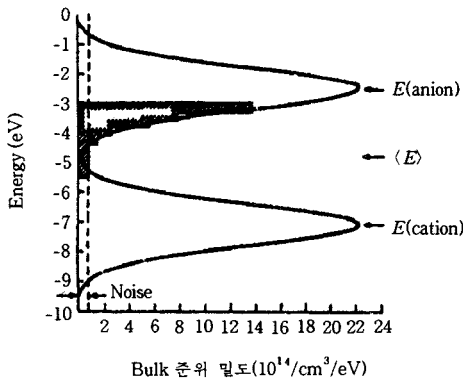


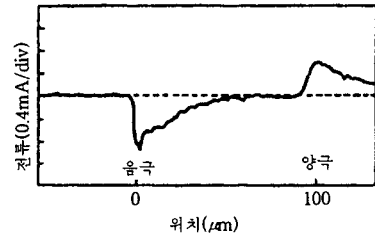
그림 9. 접촉 대전 spectroscopy에 의해 평가된 PS 내의 분자 이온 준위밀도.

을 등의 변화에 의한 완화에너지의 변화가 분자 이온준위를 전극의 Fermi 준위 부근으로 이동시키는 것 등의 가능성이 고려되었다.

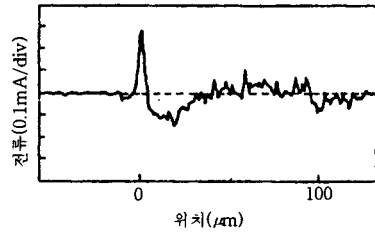
3.1.2 절연체-절연체 계면

실용 복합 절연계에서는 에폭시-충전재 등 많은 절연체-절연체 계면이 포함되어 있다. 절연체-절연체 계면의 현상은 Maxwell-Wagner 모델로 해석될 때가 많다. 이 모델에서는 각 성분의 전도율과 유전율만을 고려하여 이들이 독립적임을 가정하고 있다. 실제 PS-mica, mica-epoxy, alumina-epoxy 등 많은 복합계의 계면현상이 Maxwell-Wagner 모델로 설명된다.¹¹⁻¹³

그림 11은 PE와 ethylene-vinyl acetate 공중합체 (EVA)의 laminate 필름의 전도를 보인 것이다.¹⁴ 여기서 PE-EVA(+), PE-EVA(-)는 각각 laminate의 EVA 쪽에 (+), (-)의 전압이 적용된 경우를 표시한다. PE 단층의 전류는 EVA 단층보다 2 order 작다. PE-EVA(+)의 전도는 EVA와 거의 같으며 PE-EVA(-)에서는 PE와 거의 같다. 이 현저한 극성 의존성은 단순한 Maxwell-Wagner 모델로는 설명할 수 없으며, EVA 중의 (+) carrier가 PE 내에 주입되어 PE층에



(a) 전압인가 80분후



(b) 단락직후

그림 10. 산화 PE에서 주입 hole 공간전하(100 m, 333 K, 0.8 MV/cm).

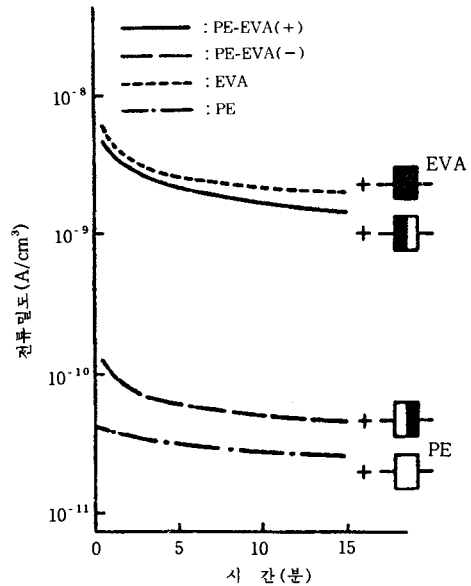


그림 11. PE-EVA 복합계의 전도(100 kV/cm, 343 K).

걸린 전도율을 2 order 정도 증가시키고 있음을 시사한다. 마찬가지로 현상이 alumina-epoxy, mica-epoxy 등 다른 복합계에서도 보인다.^{15,16} 이와 같은 절연체-절연체 계면의 전하주입은 온도, 전계, carrier 종류(전자, hole, 이온), carrier의 이동 방향 등에 복잡하게 변화하므로 주의를 요한다.

3.2 전도의 간접 효과

절연체 계면에서는 주입이나 계면에 의한 blocking 효

과 등에 의해 homo, hetero의 공간전하가 형성되고, 이 공간전하에 의한 전계변화가 전도에 큰 영향을 미친다. 예를 들어 대전방지제를 첨가한 PE와 같이 hetero 공간전하가 형성됨으로써 강화된 전극 전계 하의 carrier 주입이 전압인가 중 및 단락 후의 전도를 지배하고 있는 경우나,¹⁷ 주입 carrier가 homo 공간전하를 형성함으로써 주입전극 전계의 저하에 따라 전류가 지배받는 공간전하 제한전도 등이 관측되고 있다.¹⁸ 또한 계면이 구조변화를 일으켜 전도에 영향을 미치는 예는 전력 cable의 반도체층-PE 계면이다. Ditch 등은 반도체층으로부터 계면활성제 등의 첨가제가 PE 내로 확산하여 carrier의 주입, 축적에 큰 영향을 줌을 보고하고 있다.¹⁹ 이와 같이 계면 부근의 화학, 고체 구조의 변화가 전도 특성을 변화시키는 경우도 있다.

이외에 고체계면 특유의 간접적 효과로서 구성 재료의 열팽창률 차이에 의한 효과 등이 있다. 에폭시 수지와 무기재료의 복합계에서는 열팽창률 차이에 의한 스트레스 때문에 에폭시 수지 내에 결함 준위가 도입되어, 이들이 carrier trap이나 hopping site로 작용하여 전도에 영향을 미친다.²⁰

3.3 절연파괴에 미치는 전극 계면의 효과

고체의 절연파괴와 계면과의 관계에서 전극 계면은 carrier 주입이나 전도전류의 변화를 통하여 절연파괴강도에 직접적인 영향을 주는 것으로 생각된다. 한편 계면이 절연파괴에 직접 영향을 미치지 않는 경우에도 공간전하의 형성에 의한 내부 국부전계의 변화나 전도전류의 증가에 의한 Joule 가열에 수반하는 Young's modulus 저하 등을 통해 계면이 절연파괴강도에 간접적으로 영향을 미치는 경우도 있다. 전극계면으로부터 carrier 주입이 절연파괴에 직접 영향을 미치는 예로서, 고밀도 polyethylene의 절연파괴강도와 통계 지연시간의 관계를 고전압 pulse를 이용하여 관찰한 것을 **그림 12**에 나타내었다. 저온에서는 Al 전극쪽이 Au 전극보다 통계 시간지연이 짧고, 전극으로부터의 초기 전자주입 과정이 다른 점이 파괴에 영향을 주는 것으로서 단일 전자파괴로 잘 이해되고 있다. 한편 상온에서는 전극 금속의 영향은 없고 bulk 내에서 공급된 초기 전자에 의한 다중 전자파괴가 발생한다고 해석하고 있다.²¹

전극 계면상태의 변화가 전도전류의 변화를 통해 절연파괴에 영향을 주는 경우도 있다. **그림 13**은 polyethylene 필름의 전기전도 현상에 미치는 acetophenone 도포의 영향을 나타내었다. 가교제 분해 잔류물의 하나인 acetophenone을 전극에 도포시킴에 따라 전도전류가 순식간에 2 order 가까이 증가하며, 과도적 공간전하제한 전도에 의한 것이라 생각되는 전류 peak의 존재와 함께 전극 계면에서의 acetophenone 존재가 전자성 carrier의 주입을 촉진하는 것으로 해석되고 있다. 또한 acetophe-

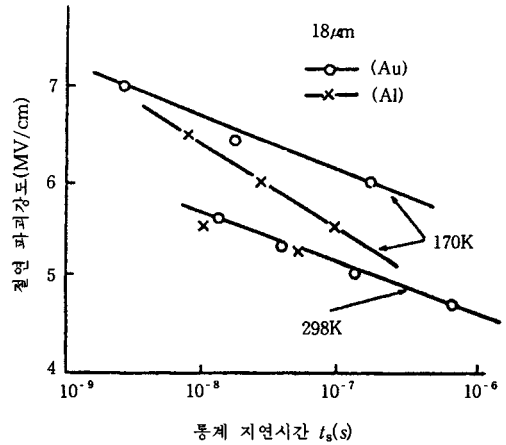


그림 12. 고밀도 polyethylene의 절연파괴강도와 통계 지연시간.

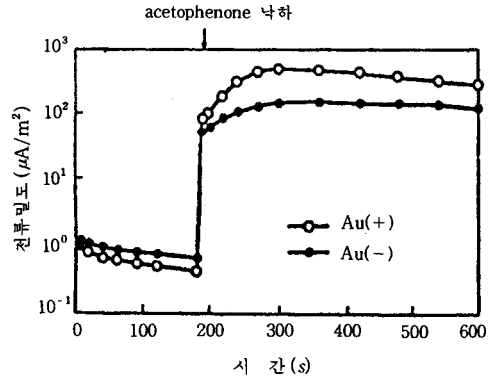


그림 13. Acetophenone 도포 전후의 전도전류의 변화.

none의 도포 부분에서 큰 국부 발열이 관찰되며, 도포되지 않은 경우 약 절반 정도의 대폭적인 절연파괴강도 저하가 관찰되고 있다.²² 전도전류의 증가가 열 파괴를 통해 절연파괴강도를 직접적으로 저하시킴과 함께 국부적 온도상승에 따라 전기-기계적 변형이 발생하기 쉽게 되는 것이 절연파괴에 간접적으로 영향을 미치는 점이라 생각된다. 전극 계면이 공간전하의 형성을 통해 절연파괴에 간접적인 영향을 미치는 예로서 고온에서 polypropylene의 절연파괴에 미치는 전극 금속의 영향을 **그림 14**에 나타내었다. 절연파괴강도는 음극 금속보다 양극 금속에 의존하고 있다. 이 결과는 양극 부근에서 형성된 hetero 공간전하 전계가 절연파괴에 영향을 미친다고 해석할 수 있다.

3.4 고분자와 충전재의 계면

3.4.1 계면의 상태

유기 수지와 무기질 재료로 이루어지는 복합재료의 특성(특히 보강성이나 내수성 등)은 그 계면상태에 크게 영향받는다. 그 중요성으로부터 silica 충전제나 유리섬유

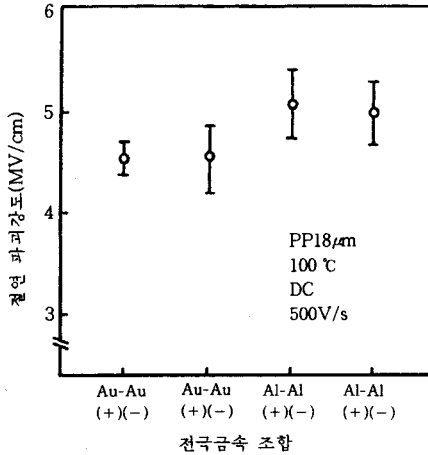


그림 14. Polypropylene 필름의 직류 절연파괴에 미치는 전극 금속의 영향.

표 2. 무기재료 표면 상태가 미치는 영향

표면상태	영향을 받는 특성 인자	기대되는 효과	분 류
표면 거칠기 (요철)	계면 접촉성	anchor 효과	물리적 형태 (기하학적 구조)
유기수지에 대한 친화성 (표면이 젖는 성질)	계면 접촉성(물리흡착) 무기재료의 분산성 유기수지의 함침성	미세기공 저감 생산성 향상	물리적 특성
극성기의 존재량, 상태	소수성/흡습성	저흡습성화 상대습도 강도의 향상	
화학반응성 기의 존재 반응후의 변질물질 형성	계면 접촉성(공유결합) 표면 이상층 형성	보강성의 향상 표면 친화성의 저하	화학적 특성

강화 plastics계를 중심으로 분광학적 분석법을 구사한 연구가 이루어져 있으나, 다른 종류의 계면상태는 명확히 해명되지 않았다. 계면영역에서는 표 2와 같이 여러 인자들이 복잡하게 관련되어 있기 때문에 단순한 이론으로는 설명할 수 없기 때문이라 생각된다.

따라서 복합재료의 보강성이나 내수성을 향상시키기 위해서는 계면을 제어할 필요가 있으며, 다른 종류 물질을 강하게 결부시키는 화학결합을 형성하는 것이 중요하다. 이러한 배경으로부터 계면결합제로 무기재료 표면을 처리한 계의 계면상태에 관하여 연구하고 있다.

3.4.2 계면결합제의 효과

계면결합제로 무기재료를 처리함에 따라 여러 가지 특성을 부여할 수 있으므로 무기질 표면을 제어하거나 또는 유기질 표면을 개질하려는 목적으로 매우 유용하며, 복합재료 관련 분야에서는 필수적인 재료가 되어 있다. 특히 실란계 계면결합제는 다른 종류의 계면과 공유결합에 의해 강하게 결합하므로 보강성을 향상시키는 데는 최적의 처리제이다. 실란계 계면결합제의 효과에 관해서 표 3에 정리하였다.

실란 계면결합제를 사용하여 고강도를 얻기 위해서는

표 3. 실란계 계면결합제의 효과

처리내용	부여된 기능	얻어지는 효과
유기 관능기의 고정	유기 반응성기의 도입	보강성 향상(공유결합 형성) 유기재료의 분산성 향상
유기질 표면의 개질	유기 수지와와의 상용성 고도화	유기 수지의 함침성 향상 내습성 향상(void의 감소)
극성기의 소실과 보호	표면의 소수화(hydrophobic)	내습성 향상

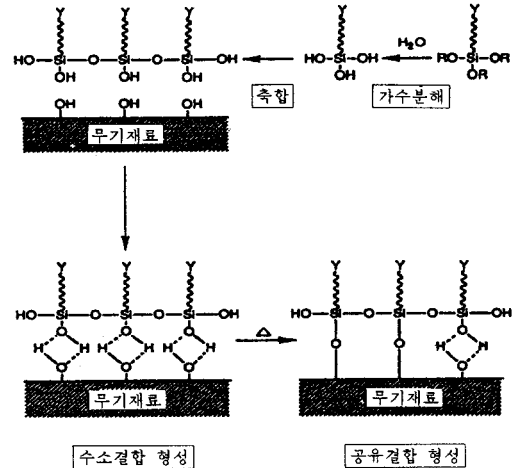


그림 15. 실란계 계면결합제의 무기재료에 대한 작용 메카니즘.

수소결합으로부터 강력한 siloxane 결합으로 변환시켜야 하는데, 이는 그림 15처럼 실란 처리 후 열처리를 하는 것이 중요하다.

에폭시 밀봉재의 적용 예를 그림 16에 나타내었다.²³ 구형 충전재료에 amino 관능성 실란을 1 wt% 처리함에 따라 밀봉재의 굽힘강도가 약 1.4배 향상된다. 동일한 계에 에폭시 관능성 실란을 적용시켜도 굽힘강도는 약 1.1배 정도밖에 개량되지 않는다. 이 결과로부터 유기 수지층과 반응시켜 얻는 유기 관능기를 가진 실란계 계면결합제를 선택하는 것이 중요함을 알 수 있다. 또한 계면결합제가 충전재 표면에 단분자층으로 흡착된 경우에 최대의 보강성(접착성)이 얻어짐을 알 수 있다. 따라서 고성능화를 달성하기 위해서는 무기재료의 처리방법 및 용액 중의 계면결합제 농도가 중요하다.

무기재료 표면에 계면결합제를 처리하는 대신에 유기 matrix 고분자에 실란계 계면결합제의 도입도 검토되고 있다. 실란으로 변성한 고분자는 보강용 유리섬유와의 결합이 완전하므로 뜨거운 물 또는 고온의 물/ethylene glycol 혼합액에 침적시켜도 물성은 거의 변화가 없다.

전술한 바와 같이 복합재료의 계면에 계면결합제가 단분자층으로 존재할 때에 최대의 효과가 얻어진다. 무기재료 표면을 계면결합제로 처리하는 방법으로는 건식법과 습식법으로 크게 구별한다.²⁴ 습식법은 균일성이 매우 좋은 방법이지만 최적 처리 농도에서 실시하여도 완전한

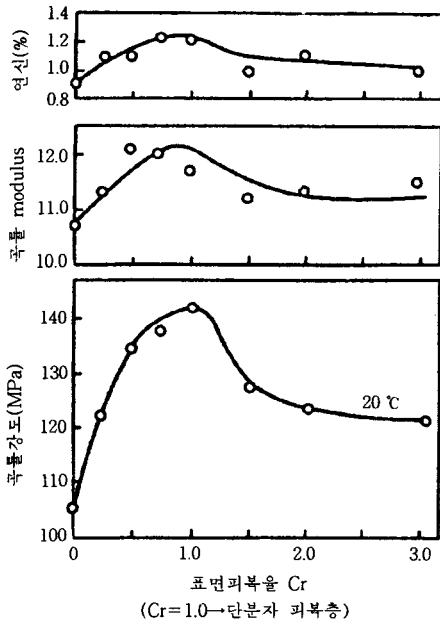


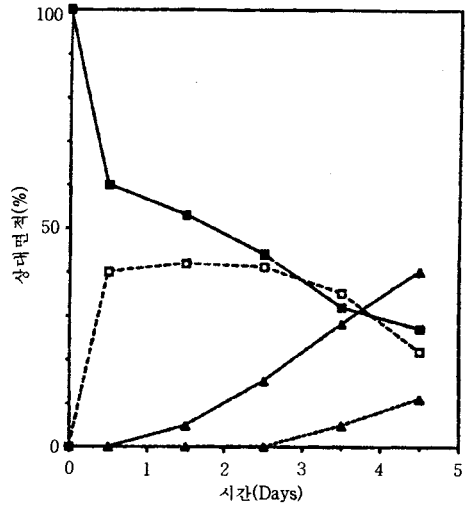
그림 16. 에폭시 밀봉재의 강도와 표면 피복율의 관계.

단분자층 상태로 흡착시키는 것은 불가능하며, 부분적으로 실란계 계면결합제가 다층 구조를 형성하는 것은 피할 수 없다. 이 과잉의 실란층은 용매 세정 등으로 쉽게 제거할 수 있는 물리흡착층이 주체이다. 습식처리법에 있어서 가장 좋은 성능을 얻기 위해서는 silane coupling agent의 농도 이외에도 처리 수용액 조제(가수분해) 후 기간에도 유의할 필요가 있다. 즉 alkoxy silane가 가수분해되고 생성되는 silanol기($\text{Si}^+-\text{O}^--\text{H}^-$)는 매우 불안정하므로 분자 사이에서 자기 축합되고 안정한 siloxane 결합($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)을 서서히 형성하다가 최종적으로 계면결합제로서의 기능이 없는 gel로 변화한다. 따라서 가능한 조제 직후에 처리하여 사용하는 것이 좋다. 그림 17에 에폭시 관능성 silane의 초산 수용액 중에서의 시간경과에 따르는 변화 모양을 나타내었다.

3.4.3 복합재료의 수분 흡수

복합재료를 다습 조건하에 노출시키면 수분은 계면을 지나거나 유기 matrix를 통과하여 복합재료 계면에 모이게 된다. 이것이 원인이 되어 복합재료의 강도나 전기절연성의 저하가 일어난다. 방지막으로서 급격한 가열에 의한 수분의 급팽창에도 견디도록 유기 matrix와의 결합을 더욱 강하게 하거나 또는 계면을 더욱 소수성으로 개질함으로써 수분 흡수량을 감소시키는 방법 등이 있다. 표면에 흡이 있는 유리재료는 가습상태에서는 파괴가 촉진되므로 강도저하를 방지하기 위해서도 소수처리가 중요하다.

친수성 유리표면을 실란 처리하여 소수성화시킨 예를 그림 18에 나타내었다.²⁵ Trimethylchlorosilane으로 처



²⁹Si-NMR 측정

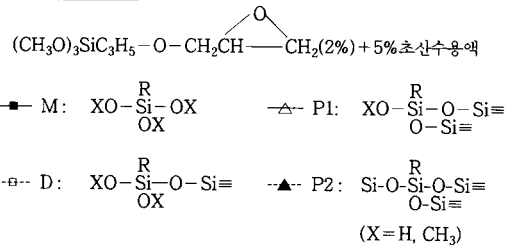


그림 17. Epoxy silane 수용액의 시간경과에 따른 변화.

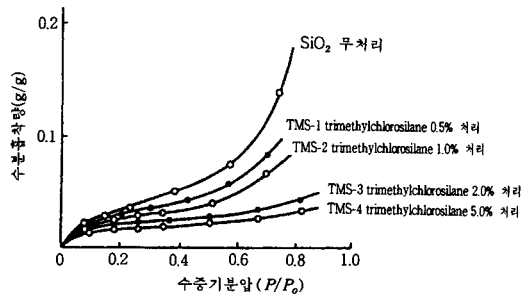


그림 18. Silica gel의 수증기 흡착 등온선.

리하면 silica gel 표면에 존재하면서 수분 흡수의 원인이 되는 극성높은 silanol기가 소수성 trimethylsilyl기로 보호되어 활성이 없어지므로, 유리표면은 수증기를 흡착하기 어렵게 된다. 이상의 예와 같이 복합재료의 흡습성을 떨어뜨리기 위해 흡수의 원인인 무기재료 표면에 존재하는 극성기를 silyl화로 처리함으로써 보호하고, 활성이 없어지게 하는 것이 가장 중요하다.

3.4.4 복합재료의 유전특성

고분자와 충전재로 이루어진 복합재료의 유전특성은 각각의 성분이 상호작용을 갖지 않는 경우에는 충전재의 분산 상태에 따라 변화하는 각각 성분의 유전율과 도전

율로 정해지며, 분산상태에 대응되는 이론식이 유도되기도 하는데 이들의 이론식에 근접하는 측정치가 얻어지고 있다.²⁶ 그러나 고분자와 충전제 계면에 각각의 재질과는 다른 계면층이 만들어지는 경우에는 2층 유전체에 대한 이론식을 따르지 않게 된다.

계면층의 생성은 각 복합체에 따라 다르지만 충전제 표면에 활성기가 존재한다면 충전제 표면 근방에 고분자 재질과는 구조가 다른 고분자 층이 만들어지기도 하고, 계면에 수분이 침입하여 물 또는 수분을 많이 함유하는 층이 만들어지기도 하며, 계면 사이에 공기층이 만들어지기도 한다.

고분자와 충전제의 계면에 층간 거리가 있으면 서로 떨어져 있는 부분을 공기로 이루어져 있는 제3의 층으로 볼 수 있는데, 떨어지지 않은 경우의 2층 유전체와는 다른 특성을 나타낸다. **그림 19**는 flake mica epoxy 주입 coil의 정전용량 C_0 , 낮은 전계에서의 $\tan \delta_0$ 및 낮은 전압과 고전압의 $\tan \delta$ 의 변화분 Δ_2 의 굽힘에 의한 변화를 나타낸다. 변형이 크게 되면 정전용량의 저하와 $\tan \delta$ 의 증가가 나타나는데, 이는 부분적으로 떨어져 있는 경우에 발생한다.²⁷

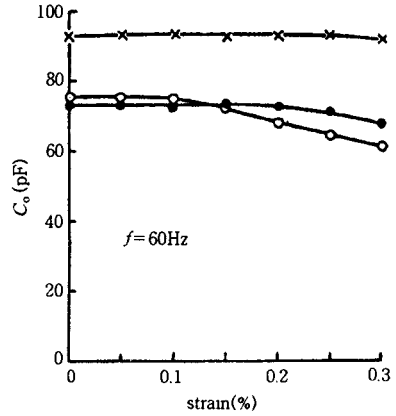
이상과 같이 유전특성이 미리 알려져 있는 재료로 이루어진 비교적 단순한 구성의 복합재료에 대한 유전특성은 계면의 조성이 변화된 수치층이나 떨어진 거리 등 계면층의 존재를 추정하는 수단이 된다.

3.4.5 복합재료의 절연파괴

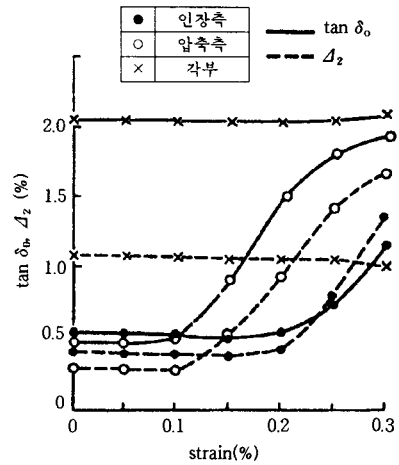
기기 절연과 같은 두꺼운 절연체의 파괴는 tree의 형태로 된다. 즉 절연체 중에 void나 이물질이 존재 또는 도체 표면에 돌기 등의 결함이 있으면, 이러한 부분에 전계집중이 일어나고, tree 발생의 기점이 되며, tree 성장을 촉진하는 원인이 된다. 여기서는 특히 복합재료의 tree 진행에 미치는 충전제, 섬유 등의 영향과 수치와 충전제, 섬유 등과의 계면의 영향에 관해 간단히 기술한다.

고전압 기기의 절연체로서 가장 일반적으로 사용되고 있는 에폭시 수지는 단일체로 사용하기보다는 대부분의 경우 무기질 분말 충전제 등과 복합체로서 사용되고 있다. 따라서 이와 같은 복합체의 절연 성능은 충전제 등의 물리적, 화학적 성질뿐만 아니라 수치와 충전제 등과의 계면성질에 의해 크게 좌우된다.

섬유 또는 무기질 재료를 충전한 에폭시 수지를 이용한 복합계 절연체에서 tree 진행의 난이성을 평가하기 위해 **그림 20**과 같은 구조의 시료를 이용하여 tree가 섬유재료를 따라 진행되는 확률 P 와 각도 θ 와의 관계를 조사한 기초적 연구가 있다.²⁷ **그림 21**은 그 결과의 한 예로서 aminosilane 처리한 glass 포1의 계면층쪽이 처리하지 않은 glass 포2와 비교하여 treeing에 견디는 성질이 우수함을 보이고 있다.²⁸ 또한 각도 θ 와 파괴될



(a) 곡률변형과 정전용량



(b) 곡률변형과 tan δ 특성

그림 19. Flake mica epoxy 주입 coil의 굽힘 변형에 의한 유전 특성 변화.

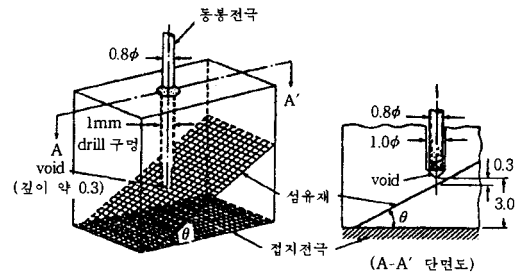


그림 20. Tree 검토용 시료의 구조.

때까지 필요한 시간 t_B 와의 관계에 관해서도 조사한 결과, **그림 22**와 같이 각도 θ 의 감소에 따라 파괴에 필요한 시간 t_B 가 평균적으로 길어짐을 보인다. 이 사실은 수치 내에 발생한 tree가 craft 종이층(또는 glass 포)

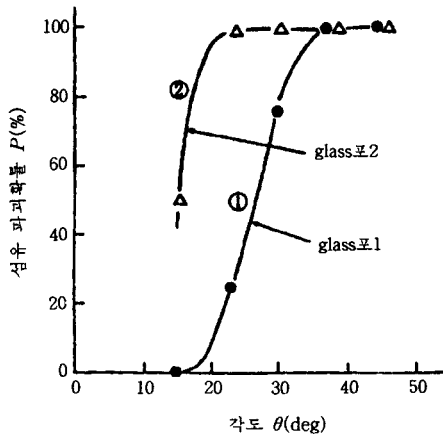
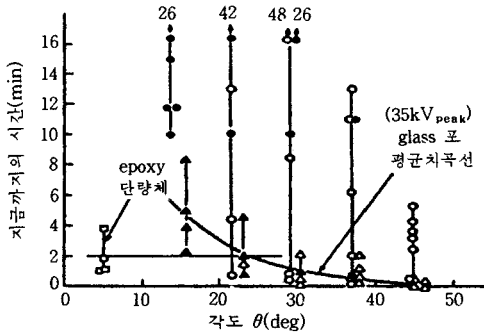


그림 21. Glass 포 시료에서 P- θ 특성.

type II	type IV	파괴 경로
○	●	섬유
△	▲	craft
		glass



파괴경로 type II: tree가 섬유연만으로 진전
type IV: tree가 섬유재를 관통하여 진전

그림 22. 각도 θ 와 파괴까지의 시간 t_b 와의 관계.

에 도달할 때 분산되며 전기집중이 완화되기 때문이라고 고려된다. 또한 이 때의 tree 형상과 섬유 구조와의 관계를 상세히 관찰한 결과, tree가 glass 섬유 요소 내를 진행하는 경우는 glass 섬유의 종사와 횡사가 교차하는 점에서 그 진행 방향이 전환됨을 알 수 있다. Glass 섬유강화 에폭시 수지 내의 treeing에 있어서도 tree는 수지와 glass 섬유와의 계면을 따라 진행함이 보고되어 있다.²⁹

무기충전재로서 석영 분말이나 alumina 분말을 에폭시 수지에 혼입시킨 복합체를 시료로 하여 tree 진행에 미치는 무기충전재의 영향에 관해 조사한 보고가 있다.³⁰ 즉 충전재가 들어간 에폭시 수지 내에 금속 전극을 삽입하고, 그 끝부분에 원추형의 void를 만들어 void 끝으로부터 발생, 진행하는 treeing에 관해 조사하였다. 그 결과 수지와 충전재와의 탄성율이 다름에 따라 void

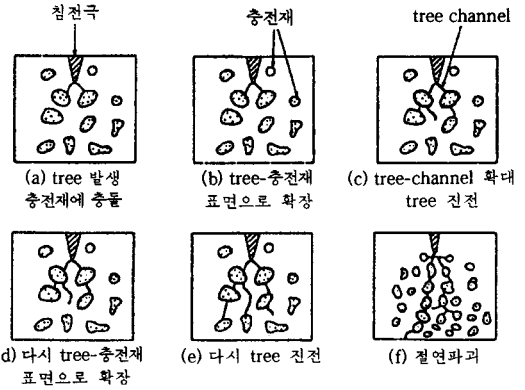


그림 23. 충전재를 넣은 epoxy 수지의 절연파괴 pattern.

끝에는 다수의 미소 crack이 발생하기 때문에 tree는 수지 단일체의 경우보다 짧은 시간에서 발생한다. 그러나 tree의 발생으로부터 전경로 파괴에 이르기까지의 시간은 충전재 첨가에 의해 반대로 길어짐을 밝히고 있다. 이 때의 tree 진행과 충전재와의 관계를 상세히 관찰한 결과, tree는 충전재와 수지의 계면으로 진행하기 쉽고 충전재 주위를 감싸는 것처럼 진행한다. 그림 23은 절연파괴의 pattern을 보인 것이다. Void 끝에서 발생한 tree가 충전재에 도달하게 되면 계면을 따라 진행하면서 tree 관 내의 전압 강하를 생기게 한다. 그 결과 tree 끝의 전계가 약해져 tree의 성장속도는 지연된다. 그러나 tree 관 내 부분방전이 어느 기간 지속되어 tree의 관벽이 탄화되면, tree 끝의 전계는 다시 강해지고 tree도 성장을 계속한다. 이와 같이 성장하는 tree가 다음 충전재에 도달하면 같은 방식의 과정을 반복하면서 결국에는 전경로 파괴에 이른다.³¹

한편 CV 케이블의 절연체 내에 이물질 등이 혼입된 경우 tree 발생 또는 tree 성장을 촉진하는 원인이 된다. 최근 CV 케이블의 절연파괴 원인을 직접 확인하기 위해 절연파괴의 직전에 전원을 차단하는 “전구차단법”이 개발되어 절연파괴 요인에 관한 정보 수집에 성과를 올리고 있다. 이러한 보고에 따르면 tree의 발생원으로서 섬유 이물질이나 금속 이물질을 확인하였으며, 또한 tree는 섬유 이물질과 절연체와의 계면에서 발생하고, 특히 계면이 다른 부분보다 더 전기적으로 약함을 지적하고 있다.^{32,33}

4. 결 론

이상에서 고분자 절연재료의 계면현상과 그 영향에 대하여 기술하였다. 계면은 전술한 바와 같이 절연 시스템의 절연성능에 매우 중요한 역할을 하며, 따라서 절연성능을 향상시키기 위해서는 절연재료 자체뿐만 아니라 재

료 내에 존재하는 계면에 대하여 명확하게 이해해야 한다.

참 고 문 헌

1. H. C. Karner and M. Ieda, *IEEE 3rd. ICPADM*, 592 (1991).
2. 角田, *Insulation '90 講演豫告集*, 155 (1990).
3. J. Delhalle et al., *J. Chem. Phys.*, **60**, 595 (1974).
4. M. S. Tyagi, "Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications", Plenum, 1984.
5. F. A. Padovani and R. Straton, *Solid-State Electr.*, **9**, 695 (1966).
6. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, 1981.
7. Y. Takai et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **15**, 917 (1982).
8. T. Mizutani et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **9**, 2253 (1976).
9. T. J. Fabish and C. B. Duke, *J. Appl. Phys.*, **48**, 4256 (1977).
10. Y. Suzuoki et al., *IEEE Trans. Elect. Insul.*, **EI-26**, 1073 (1991).
11. J. C. Maxwell, "A Treatise on Electricity and Magnetism", p. 452, Oxford Univ. Press, 1891.
12. T. Tanaka et al., *J. Appl. Phys.*, **49**, 2490 (1978).
13. T. Tanaka et al., *J. Appl. Phys.*, **48**, 3478 (1977).
14. Y. Suzuoki et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **17**, 141 (1984).
15. A. Kawamoto et al., *Proc. 3rd Int. Conf. Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, 25 (1988).
16. 川本 et al., *電學論*, **110-A**, 881 (1990).
17. Y. Suzuoki et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **18**, 2293 (1985).
18. Y. Suzuoki et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 1053 (1987).
19. T. Ditch et al., *IEEE Trans. Elect. Insul.*, **EI-23**, 403 (1988).
20. A. Kawamoto et al., *IEEE Trans. Elect. Insul.*, **EI-23**, 201 (1988).
21. 木谷, 有井, *電學論*, **94**, 251 (1974).
22. M. Nagao et al., *CEIDP*, 148 (1992).
23. 寶藏寺 et al., *高分子論*, **3**, 2 (1990).
24. 山谷, *日本接着會誌*, **27**, 246 (1991).
25. 大塚 et al., *色材*, **53**, 602 (1980).
26. 門谷, *電學論*, **99-A**, 213 (1979).
27. 磯貝, *電學論*, **94-A**, 53 (1974).
28. 門谷, 福士, *電學絶緣材料研究*, EIM-84-4 (1984).
29. H. C. Karner and A. Lange, *IEEE Int. Conf. on Elect. Insul.*, 326 (1990).
30. 福士 et al., *電學論*, **97-A**, 465 (1977).
31. 能登, 吉村, *電學誌*, **90**, 724 (1969).
32. 古川 et al., *電學誘電*, DEI-92-8 (1992).
33. 山北, *電學絶緣材料研究*, EIM-89-48 (1989).