

# 열처리에 따른 Epoxy 복합재료의 표면 소수성증가에 관한 해석

論 文

50C-4-1

## Analyses on the Increment of Surface Hydrophobicity of Epoxy Composites by Thermal Treatment

林 暉 範\* · 李 白 洙\*\* · 鄭 武 泳\* · 李 德 出\*\*\*

(Kyung-Bum Lim · Beak-Su Lee · Mu-Yong Chung · Duck-Chool Lee)

**Abstract** - In order to analyze the degradation process of epoxy/glass fiber for outdoor condition, FRP laminate was exposed to high temperature. Then, the degradation process was evaluated by comparing contact angle, surface potential, surface resistivity, and XPS. The experimental results showed that the amount of weight loss, contact angle, surface potential and surface resistivity increased up to 200 °C as a function of temperature. These phenomena show the existence of hydrophobic surface. With the change to the hydrophobic surface and the electrical potential and resistivity on FRP surface increased. In XPS to analyze surface chemical structures, the increased hydrophobicity in thermal treatment was originated from the continuous decrease of side-chains caused by secessions of oxygen groups and the increase of unsaturated double bond in carbon chains. Also, thermal treatment caused the discoloration on the point of treated surface. These phenomena were attributed to the generations of ether group.

**Key Words** : FRP, degradation, XPS, hydrophobicity, thermal treatment

### 1. 서 론

고분자 화학의 급속한 발전에 따라 우수한 특성을 가진 다양한 절연재료가 개발되어 왔으며, 최근에는 증가하는 전력수요와 함께 이러한 절연재료에서 유기고분자의 용도와 수요가 매년 급증하고 있다. 일반적으로 고분자 절연재료는 물질구성에서 기대되는 높은 전기절연성과 광범위하게 변화할 수 있는 기계적 특성 및 화학적 안정성 뿐만 아니라 성형의 용이성, 경량성 및 시스템 설비의 저 비용화가 가능하고, 이로 인해 기존의 세라믹 절연재료의 문제점을 극복할 수 있는 물질로 거대한 시장 잠재력과 과급효과를 가지고 있다. 특히, 이러한 절연재료 중 유리섬유강화 복합재료(FRP)는 전기적 및 화학적으로 우수한 특성을 갖는 에폭시 수지에 기계적 강도를 보강하기 위해 무기물을 함침시킨 하이브리드 재료로서 전기·전자부품, 전력·통신케이블 및 전자소자, PCB기판 및 항공우주 산업에 이르기까지 전기 절연분야에서 폭 넓게 사용되고 있다.

그러나, FRP를 전기절연재료로서 외부환경에 사용하는 경우, 태양의 복사열, 자외선, 방전, 습기 및 온도의 극한적 변화, 염분, 오염물의 부착 등 다양한 물리·화학적 열화요인에 노출된다. 이러한 외적 요인으로 복합재료의 사용에서 장기적으로 요구되는 전기적·기계적 성능저하에 중대한 영

향을 미쳐, 최종적으로 절연파괴를 야기하게 된다. 특히, 표면을 대상으로 한 열화연구는 내트랙킹성, 표면누설전류로 인한 단락사고 및 PCB회로의 절연불량 등 다양한 표면 절연성능과 직결되는 문제로 열화규명이 시급한 실정이다. 하지만, 고분자 절연재료의 성능과 수명에 미치는 열화요인 및 열화요인의 분석방법에 대해서도 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 고분자 절연재료의 열처리에 따른 표면의 특성변화에 대한 메커니즘 해석을 위해 표면에 전하를 주입하여 표면의 비파괴적 열화분석인 코로나 대전특성을 이용하여 열화된 고분자 절연재료의 표면에서 발생하는 정전적 특성변화와 화학적 변화를 조사하는 분광측정 결과와의 집적으로 고분자 절연재료의 최종적 열화메커니즘 도출을 행하였다.

### 2. 실 험

#### 2.1 시료의 제작

본 연구에 사용한 FRP는 프레스 성형법으로 제작된 글라스クロス 적층판이며, 에폭시 수지에 유리섬유를 이축방향으로 직조하여 배열시킨 것이다. 유리섬유의 직경은 10 μm이고, 함유량은 체적비로 52 %이다. 실험에 사용된 FRP의 사양을 표 1에 나타낸다.

시료의 열화처리에 따른 특성변화를 조사하기 위하여 섬유방향에 대해 45°, 두께 1.5 mm로 일정하게 절단한 후 절단면을 연마하였으며(예비연마: 20분, 9 μm; 20분, 3 μm; 20분, 1 μm; 20분, MA-200 Automatic Lapping and Polishing Machine, Musashino Denshi), 연마제 및 접착제 성분 등의

\* 正 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

\*\* 準 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 工 博

\*\*\* 正 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 教 授 · 工 博

接 受 日 字 : 2000年 8月 25日

最 終 完 了 : 2001年 4月 6日

표 1 사용된 FRP 적층판의 사양  
Table 1 Specification of the FRP laminate

구 분		사 양
FRP 구성		글라스크로스 적층판
성 형 법		프레스 성형법
유리 섬유		E-glass
글라스표면처리		에폭시 실란
비 중		1.9
글라스함유율	중량비	69%
	체적비	52%
제조회사		(주)아리사와[日本]

불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액 속에서 20분 초음파 세척 후 진공오븐(SVO-300 Vacuum Oven, Shimadzu) 속에서 40 °C의 온도 하에서 10시간 건조 처리하여 최종적으로 1 mm 두께의 FRP를 열화처리 시료로 사용하였다.

2.2 처리 및 표면특성 측정

열에 의한 시료의 가속열화 시험은 일정한 가스분위기(공기), 일정압력(상압) 하에서 처리시간을 50시간으로 일정하게 유지하며, 처리온도를 변수로 하여 70 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C로 처리하였다. 열처리는 전기로(CS 5-12, 조선과학기계제작소)를 이용하여 수행하였다. FRP시료를 열처리에 따른 가속열화를 조사하기 전, 시료의 열적안정도를 알아보기 위하여 시료의 내열특성 측정을 시차 열분석법(DTA: differential thermal analysis)과 열 중량분석법(TGA: thermo gravimetric analysis)를 이용하여 상온에서부터 830 °C까지 10 °C/min로 측정하였다(TG-DTA, Dupont 2000).

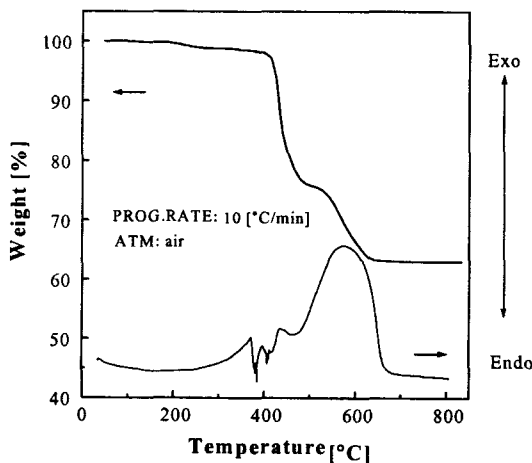


그림 1 FRP의 TGA-DTA 곡선  
Fig. 1 TGA-DTA curve of FRP

그림 1에서와 같이 DTA와 TGA의 결과로부터 본 실험에 사용된 FRP는 350 °C 부근에서 다량의 탄화수소가 열적

분해를 개시하여, 400 °C 이후부터 급격한 파괴를 발생하는 것으로서 최종생성물은 중량비 64 %를 차지하는 유리섬유만이 잔류함을 알 수 있었다. 350 °C 이전의 온도에서도 미세한 질량감소가 발생함을 알 수 있는데, 유리전이온도( $T_g$ : 약 170 °C) 이전의 온도에서 이미 미반응물 및 저분자 물질이 열적으로 여기되어 가스상 증발물을 발생하고 있음을 알 수 있다[1].

처리된 시료는 접촉각 및 X-선광전자분광법(XPS) 측정을 통해 화학적 구조변화와 코로나 전하주입에 의한 표면전위감쇠 특성, 표면저항률 측정을 통한 표면의 전기적 특성변화를 분석하였다.

시료의 젖음성 특성을 조사하기 위한 접촉각(Goniometer, Uniphase 社)측정은 표면의 열화정도 및 경시적인 표면 활성화도를 알기 위한 것이며, 20 °C의 실온에서 시료 표면에 탈 이온 증류수 5  $\mu$ l를 하적하여 1분이 경과한 후 측정을 10회 반복하여 평균값으로 나타내었다[2]. 또한 X-선광전자분광법(XPS, ESCA PHI Model 5600 MultiTechnique system, ULVAC-PHI, Inc.)을 이용하여 표면의 화학적 성분변화를 분석하였다. X선 source는 Mg-K $\alpha$  선을 이용하고, X선 출력은 400 W (15 kV - 27 mA), 진공도는 10<sup>-10</sup> Torr 이하에서 시료 표면의 화학적 변화를 조사하였다. 또한, X-ray원의 시료 입사각도는 45 °로 설정하였다[3,4].

시료 표면의 전하측정 및 전하감쇠거동 측정을 통해 열화의 정도와 표면에 형성된 극성기의 종류 및 전기적인 측면에서의 재료의 변화 양상을 파악할 수 있는 수단으로서 코로나 대전장치를 이용하여 표면전위를 측정하였다. 그림 2와 같이 자체 제작한 코로나 대전장치를 이용하여 코로나 대전전극과 그리드전극과의 거리는 45 mm, 그리드전극과 시료표면의 거리는 5 mm로 설정한 후, 전하주입은 코로나 대전전압(Vc) 10 kV, 그리드전압(Vg) 1 kV, 대전시간( $t_c$ ) 1분으로 각각 설정하여 시료표면에 정·부극성 전하를 주입하였고, 대전 종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 간격을 5 mm로 유지시킨 후 표면전위의 감쇠특성을 측정하였다[5].

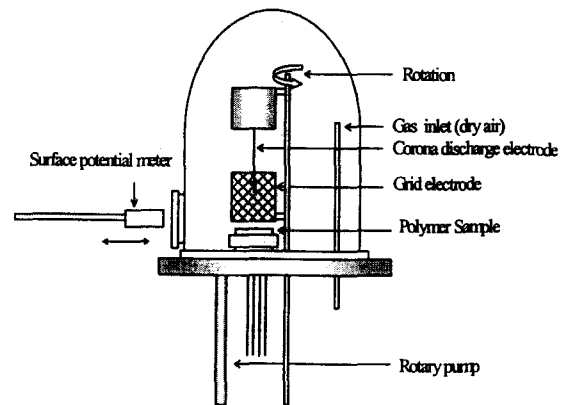


그림 2 코로나 대전장치의 개략도  
Fig. 2 Schematic diagram of Corona discharge apparatus

또한 표면전위 측정이 끝난 시료를 대상으로 표면저항률과 유전특성을 측정하였다. 측정은 처리 시료의 크기에 적합한 원형의 마스크를 제작하여 Al을 진공증착하여 실버페이스트로 3단자 전극을 형성시켰다. 표면저항률은 측정시료를 20 °C로 설정된 항온조(Sample Chamber, Takeda Riken, TR43C)에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley, Co)를 사용하여 직류전압 100 V를 인가하여 30분이 경과된 후 측정된 누설전류값을 측정하여 최종적으로 표면저항률을 산출하였다. 유전특성도 20 °C로 설정된 항온조에 설치하고 시료의 전극은 주전극 간격은 직경 78 mm로, 가드전극은 외경 100 mm의 폭 10 mm로 형성하여 임피던스 어날라이저(4192A, Hewlett Parkard)에 연결하여 60 Hz ~ 10 MHz에 이르는 주파수 영역에 걸쳐 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 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 그림 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 증합반응 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 라멜라상의 도메인이 열적 여기로 미반응 물질과 재가교를 일으킴에 따라 발생하는 표면 자유에너지의 저하에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 250 °에서 처리된 시료의 접촉각이 감소하는 것은 200 °까지는 미반응 물질의 열적여기를 통해 재가교 및 표면에너지의 저하를 야기하던 열에너지가 온도가 더욱 상승하면서 과다한 에너지 주입으로 반전된 효과로 판단된다. 이로 인하여 망목상구조가 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[6].

또한, 그림 4에서와 같이 열처리 시에는 급격한 질량변화가 발생하였다. 이러한 결과는 열열화 진행이 극표면에서 집중적으로 발생하는 국부적 반응이 아닌, 극표면 뿐만 아니라 시료 내부에서도 연쇄적으로 발생하는 전반적 저분자화 및 재가교의 결과에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 내부로 지속적인 열에너지의 전달에 의해 열용축이 발생하고, 실란 결합을 형성하고 있는 유리섬유와 수지의 계면에서 급격한 결합파괴 및 저분자화의 결과로 판단된다.

특히, 주입된 열에너지에 의해 유리섬유와 경화된 수지가 열팽창을 발생하고, 이들 이종물질의 팽창계수의 상이에 의해 계면크랙이 전범위에 걸쳐 확산된다. 이로 인해, 벌크 내부의 이종 접합계면에서 다량의 실란 결합쇄의 파괴 및 저

분자화를 통한 가스상으로의 증발이 집중적으로 발생한다. 즉, 처리온도에 따른 시료의 질량변화는 150 °까지는 선형적인 감소를 보이지만, 그 이상의 온도에서는 지수함수적으로 증가하였다.

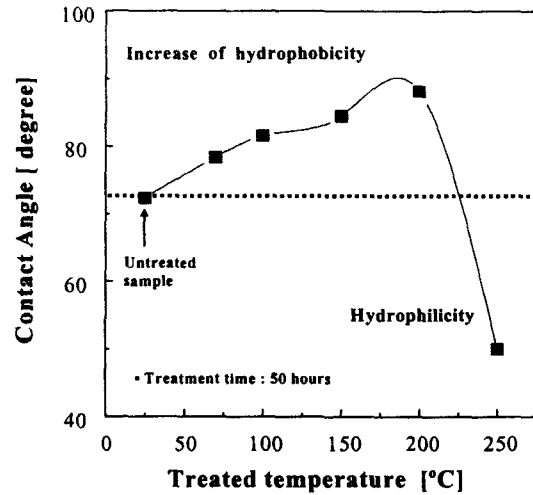


그림 3 열처리에 따른 FRP의 접촉각 변화

Fig. 3 Contact angle according to the thermal treatment of FRP

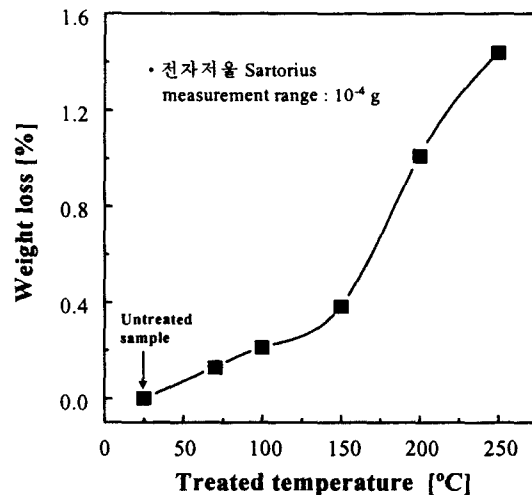


그림 4 열처리에 따른 FRP의 질량변화

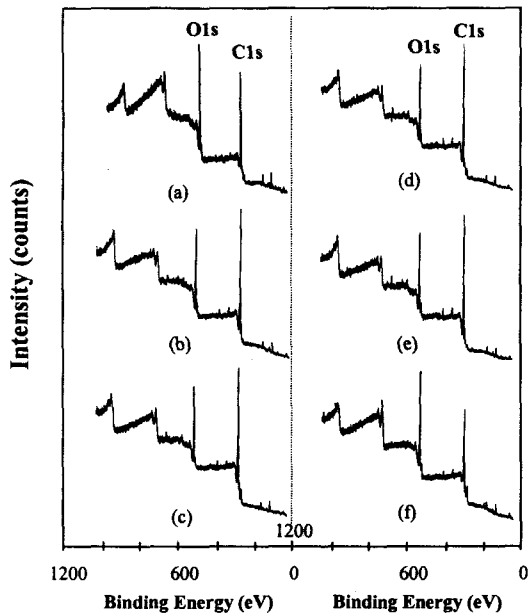
Fig. 4 Weight loss according to the thermal treatment of FRP

#### 3.2 XPS 분석

접촉각 측정을 통해 열화처리된 시료의 친수 및 소수화에 따른 표면에너지 변화를 관측하였다. 이러한 변화의 근본적 원인은 표면 분자구조의 변화에 기인한 것으로, XPS를 통한 수십 nm이하의 극표면 화학구조를 분석하여 각각의 처리에 따른 화학적 열화경로를 해석하였다. 이를 통해 접촉각 결과에서 언급한 표면가교, 결합쇄의 분해 및 라디칼 발생과 산화반응의 구체적인 분석을 수행하였다. XPS 분석은 산소 1S(O1s)와 탄소1S(C1s)의 광이온화(photoionization)

로부터 각각 531.0 eV와 284.5 eV에서 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. 그림 5에 survey mode로 측정된 산소와 탄소의 주요 피크변화를 나타내었다. 그림 5에서 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 처리 온도가 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.



(a)untreated sample, (b)70°C, (C)100°C, (d)150°C, (e)200°C, (f)250°C

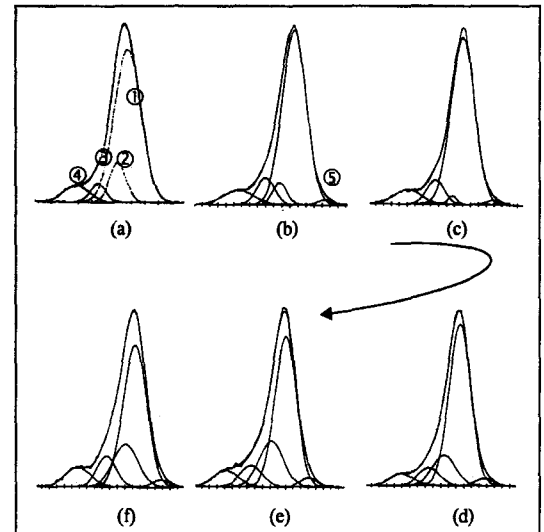
그림 5 미처리 및 열처리된 C<sub>1s</sub>와 O<sub>1s</sub>의 피크  
Fig. 5 C<sub>1s</sub> and O<sub>1s</sub> peaks for untreated and thermally treated samples

이와 같이 측정된 survey mode에서 탄소1S 피크에 대해 multiflex mode의 측정을 행한 결과 표 2와 같이 5개의 내부피크를 얻을 수 있었다. survey mode의 결과에서 표면 산

소가 감소하고 상대적으로 탄소가 증가하는 200 °C까지의 표면에서는 그림 6에서 보는 바와 같이, ④번 피크인 카르복실기(-COOH) 피크의 지속적인 감소가 나타났다. 이것은 열에 노출되는 고분자 표면에서는 기중 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 탄소 피크의 감소 현상과 부합되는 결과로서, 탄소주쇄가 파괴되기 시작하여 기중 산소와 급격히 반응하는 고온산화의 결과임을 알 수 있었다. 또한 200 °C에서 처리된 표면부터 착색 현상이 나타나기 시작하였다. 이러한 착색현상이 나타나는 지점에서는 특히 에테르(-CO) 피크의 증가를 발견할 수 있었다. 따라서, 본 에폭시 시료의 착색현상에 주요한 영향을 미치는 발색단은 에테르기임을 알 수 있었다[7,8].

표 2 C<sub>1s</sub>의 결합상태에 대한 평가  
Table 2 Estimation of binding state of C<sub>1s</sub>

peak	①	②	③	④	⑤
Estimated bindings	C-C C-H	C-O R-O-R'	C=O	-COO- -COOH	Silicon Carbide



(a)untreated sample, (b)70°C, (c)100°C, (d)150°C, (e)200°C, (f)250°C

그림 6 미처리 및 열처리된 C<sub>1s</sub> 피크변화  
Fig. 6 The change of C<sub>1s</sub> sub-peaks according to untreated sample and thermal-treatment

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 특성을 발휘하게 된다.

### 3.3 표면전위 감쇠특성

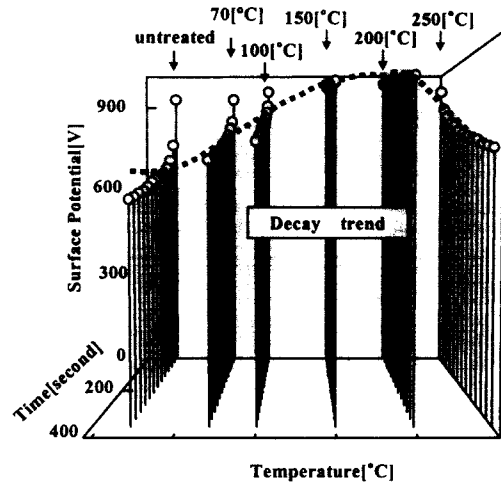
열 열화처리된 FRP시료의 접촉각 및 XPS 분석을 통해, 표면활성화에 따른 소수화 및 표면화학구조의 변화를 자세히 살펴보았다. 이러한 고분자 표면의 화학변화가 표면의 전기적 특성과는 어떠한 상관적 영향을 갖는지를 알아보기 위하여 코로나 대전특성을 이용한 시료의 표면 대전특성을 분석하였다. 코로나 대전의 구성은 주전압( $V_c$ ) 및 그리드 전압( $V_g$ )을 동시에 공급하는 형태로 Dry air(질소 80%, 산소 20%) 중에서 수행되었다. 또한, 정확한 전위감쇠 값을 얻기 위하여 5회의 연속적인 측정 후, 평균값으로 감쇠치를 결정하였다.

열 열화에 따른 표면 전위감쇠 특성에 있어서는 그림 7에 나타내었다. 특히, 시료가 노출된 온도가 상승하면서 표면전위의 감쇠특성은 서서히 둔화되어 150 °C 이상의 온도에서 처리된 시료에서는 주입된 전하가 전혀 감쇠하지 않는 결과를 얻었다.

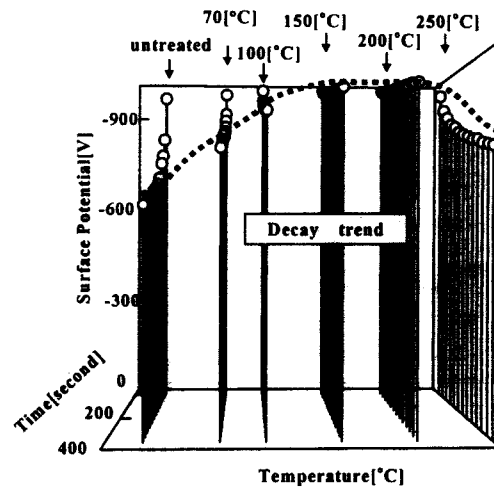
또한 정극성 및 부극성의 극성변화에 따른 감쇠특성에 있어서, 부극성 표면전위가 정극성 표면전위보다 높게 나타나는 결과를 얻었다. 이는 열처리로 인해 시료 표면에 잔존하던 유동적 측쇄상 산소기가 증발하고 탄소주쇄의 재가교(이중결합쇄 형성)가 진행되어 나타난 현상으로, 이에 따라 표면분자쇄의 활성화도가 극히 낮아지며 표면자유에너지가 저하된 결과이다. 즉, FRP의 열처리로 인한 표면 분자쇄의 안정화로 표면에 공급되거나 유기된 전하의 이동이나 재결합이 초기보다 극히 어려워지며, 표면 절연특성이 향상되어 감을 알 수 있다. 또한, 처리 전 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[9].

그러나, 200 °C 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 시료보

다 더욱 조밀하게 형성되는 것으로 판단된다[10,11].



(a)



(b)

그림 7 열처리된 FRP의 표면전위감쇠 특성((a) 정극성, (b) 부극성)

Fig. 7 Surface potential decay according to thermal-treated FRP

((a) positive polarity, (b) negative polarity)

이와 같이 코로나 대전을 이용한 고분자 표면 대전특성의 측정은 열화된 고분자 표면에 주입된 전하의 감쇠정도와 극성효과를 명확하게 구별시켜 주고, 이러한 결과는 화학적 변화를 측정할 접촉각 측정결과와 매우 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 에폭시 절연재료의 표면특성 분석시, 표면의 화학적 분석 및 전기적 분석의 동시 수행이 가능하며 최종적인 열화메커니즘 규명이 좀 더 분명하게 이루어질 수 있다.

### 3.4 표면 저항률

접촉각 변화를 통해 표면 활성화 정도를 측정하고 XPS 분석을 통해 표면 분자구조의 변화를 조사하였고, 전위감쇠를 통해 표면에 어떠한 극성의 활성화종이 도입되었는가를 조

사한 후, 처리시료의 크기에 적합한 원형의 3단자 전극을 진공 증착하여 표면 누설전류를 각 처리시료에 대해 측정하였다. 전압은 직류 100 V를 인가하여 30분 경과 후, 측정된 전류값으로부터 표면 저항률을 계산하였다. 이러한 표면 저항률의 측정은 표면전위로 측정된 표면 절연특성의 일반적인 변화를 확인하기 위하여 수행하였다.

열처리에 따른 시료의 표면 저항률을 그림 8에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 표면저항률이 200 °C까지 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 °C 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.

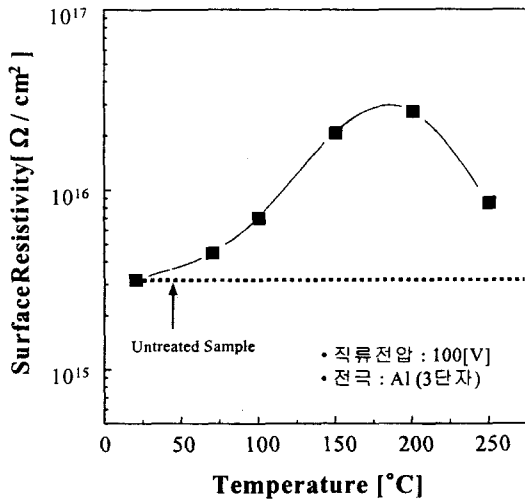


그림 8 열처리에 따른 FRP의 표면 저항률 변화  
Fig. 8 Surface resistivity according to the thermal-treated FRP

이와 같이 열처리로 인한 에폭시 표면의 절연특성은 초기보다 증가한 것을 알 수 있다. 그러나, 그림 9에서 보는 바와 같이 시료의 유전율은 급격히 저하됨을 알 수 있다. 즉, 열처리가 진행되면서 표면과 달리 시료 내부에는 강한 열에너지의 작용으로 경화제 및 충전제 등의 불완전한 성분과의 결합이 집중적으로 파괴되고, 매트릭스와 유리섬유의 열팽창계수의 차이에 의해 상대적으로 약하게 결합되어 있는 계면사이의 보이드 및 두 물질간의 비가역적인 미소 슬립의 결과로 지속적인 계면크랙이 발생되며 비유전율이 처리 온도가 증가함에 따라 표면과 달리 증가한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 열처리된 시료의 열화진행이 극표면과 내부가 전혀 다른 경로를 통하여 진행되는 것을 의미한다. 즉, 표면은 측쇄의 감소 및 이중결합 발생을 통한 재가교가 진행되는 것에 반하여, 시료 내부에서는 주입된 열의 확산이 원활하게 이루어지지 못하여 지속적인 내부 열응축이 발생되고

최종적으로 이중계면 사이의 비가역적 열팽창이 발생한 결과로 판단된다[12].

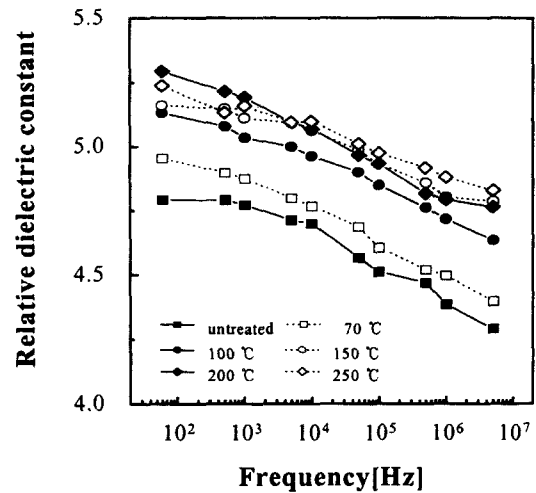


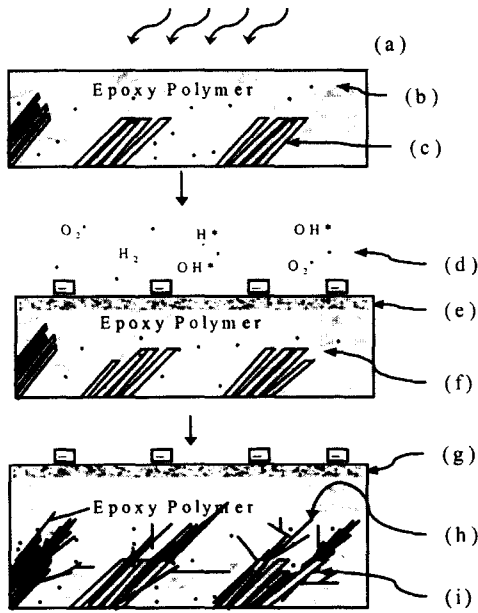
그림 9 열처리에 따른 FRP의 비유전율  
Fig. 9 Relative dielectric constant of the thermal-treated FRP

### 3.5 표면 열화 modeling

지금까지 열 열화된 시료 표면에 대한 화학적 변화와 전기적 변화를 각각 분석하여 처리에 따른 열화경로 해석과 이들의 상관관계를 분석하였다. 이러한 결과를 토대로 각각의 열화 처리에 따른 에폭시 표면의 열화 과정을 화학적 변화과정과 정전적 균형의 파괴로 발생하는 표면정전 모델링을 그림 10에 나타낸다.

열처리된 시료의 열화진행은 표면에 잔존하던 저분자 물질 및 측쇄상 산소기의 집중적인 증발이 발생되어 극표면 분자쇄의 재가교 및 측쇄 감소로 지속적으로 진행된다. 이로 인해, 정극성의 표면 라디칼은 주쇄상 탄소와의 재결합으로 발생과 함께 사라지고 불포화 이중결합이 급격히 증가한다. 또한, 시료 내부에 존재하는 에폭시 자체의 산소기는 높은 전자친화력으로 인해 정전 부극성을 유지하지만, 측쇄상 산소기를 다량 포함하고 있던 초기 상태보다는 부극성 특성이 크지 않다. 그러나, 표면 전위감쇠 결과에서 보았던 바와 같이, 열처리에 따른 표면 라디칼의 지속적인 감소로 산소기 자체의 부극성 특성이 높게 나타남을 알 수 있다.

표면의 이러한 변화와 달리 내부에서의 변화는 표면과 다른 경로를 거치며 진행된다. 주입된 열에너지로 인해, 내부에서는 열확산이 원활하게 이루어지지 못하여 외부의 자유로운 열순환과 다른 열응축이 발생된다. 이러한 열응축이 지속되면서 복합화된 에폭시와 유리섬유의 이중물질의 열팽창이 발생하고, 이때 두 물질의 팽창계수의 차이로 인해 이중계면에서 계면크랙이 급진전한다. 그림 9의 열처리 유전을 변화에서 알 수 있는 바와 같이, 열응축에 따른 팽창과 팽창계수의 차이로 인한 계면크랙이 진행되면서 내부 결합체의 파괴가 발생됨을 알 수 있었다.



(a)열처리, (b)내부 불순물, (c)유리섬유, (d)열처리에 따른 표면 산소기 증발, (e)표면 라디칼의 주쇄와 재가교 및 탄소쇄 이중결합 형성, 라디칼 감소로 표면 부(-)극성 증가, (f)내부에서의 열 응축, (g)불포화 이중결합을 다량 포함하는 안정된 극표면 재가교층의 형성 (부(-)극성 및 소수성의 극표면 저에너지층), (h)내부에서의 과도한 열응축에 따른 급격한 결합체 파괴, (i)에폭시 및 유리섬유의 열팽창 발생 (열팽창 계수의 차이에 의해 이중면의 계면크랙이 극도로 발생되며 진전)

그림 10 열처리된 에폭시 표면의 정전적 열화과정 modeling  
Fig. 10 The electrostatic modeling on surface degradation process of thermal-treated epoxy

#### 4. 결 론

본 연구는 에폭시/유리섬유 복합 절연재료인 FRP의 표면 열화 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) 초기 73 °의 약소수성을 나타내던 미처리 표면은 열처리에 따라 200 °C에서 최대 접촉각 상승을 보이며 소수적 표면변화를 나타내었다.
- (2) 화학구조의 변화를 측정한 XPS 분석에서 표면 소수화의 진행은 산소량이 감소하며 탄소의 상대적 피크가 높게 나타났고, 표면 분자쇄 구조는 측쇄의 지속적 감소와 산소기 이탈에 따른 재가교 및 주쇄상 탄소결합의 불포화 이중결합화가 발생되어 미처리 시료보다 안정된 화학구조를 구성하고 있었다. 또한 열처리로 인해 착색현상이 발생되었고, 이러한 착색현상의 발생단으로 작용하는 관능

기는 에테르(C-O)기가 주원인임을 확인하였다.

(3) 표면 분자구조 변화에 따른 정전 변화를 분석한 전하감쇠 결과에서 표면은 에폭시 자체의 산소원자와 유동성 측쇄감소 및 재가교로 초기의 부극성 표면을 유지하며 정극성 주입전하가 빠르게 감소하였다.

(4) 표면 절연특성을 조사한 표면저항률의 결과에서 초기  $3.2 \times 10^{15} \Omega/\text{cm}^2$ 를 나타내던 표면이 소수화가 진행된 열처리된 표면은  $1.722 \times 10^{16} \Omega/\text{cm}^2$ 의 표면저항률을 나타내었다.

열화 처리된 고분자 표면에 대한 화학적 분석 및 정전적 변화거동의 결과로부터 소수화는 측쇄상 산소기 감소 및 탄소쇄의 불포화 이중결합의 발생으로 진행되며, 표면이 부극성화됨을 알았다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년도 인하대학교 박사후 연구과정 (Post-Doc.) 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] T. Hatakeyama, Zhenhai Liu, Handbook of Thermal Analysis, John Wiley & Sons Ltd., pp. 3-162, 1998.
- [2] Fabio Garbassi, Marco Morra, Ernesto Occhiello, Polymer Surfaces : From Physics to Technology, John Wiley & Sons Ltd., pp. 161-199, 1994.
- [3] J. C. Riviere, S. Myhra, Handbook of Surface and Interface Analysis : Methods for Problem-Solving, Marcel Dekker Inc., pp. 57-91, 159-208, 1998.
- [4] John C. Vickerman, Surface Analysis - The Principal Techniques, John Wiley & Sons Ltd, pp. 43-98, 1997.
- [5] 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. 2.
- [6] 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. 4.
- [7] 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.
- [8] 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. 9.
- [9] 村田雄司, 表面・高分子と靜電氣, 日本表面科學會, pp. 15-47, 1991.
- [10] 久保輝一郎, 複合材料と界面, 材料技術研究協會, pp. 105-136, 1986.
- [11] 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, Dec. 1999.

[12] 高分子學會高分子實驗學編輯委員會,  
熱力學的・電氣のおよび光學的性質, 共立出版株式會社,  
pp. 212-250, 1984.

저 자 소 개



**임경범 (林 暲 範)**  
1969년 9월 18일 생. 1993년 2월 인천대  
공대 산업안전공학과 졸업. 1999년 2월  
인하대 대학원 전기공학과 졸업(석사).  
1999년 2월~현재 동 대학원 전기공학과  
박사과정  
Tel : 032-860-7393, Fax : 032-863-5822  
E-mail : kblim69@orgio.net



**정무영 (李 德 出)**  
1947년 3월 26일 생. 1971년 단국대 전기  
공학가 졸업. 1975년 연세대 대학원 전기  
공학과 졸업(석사). 1997년 ~ 현재 인하  
대 대학원 전기공학과 박사과정.  
Tel : 032-860-7393, Fax : 032-863-5822  
E-mail : SEWONSI@mail.hitel.net



**이백수 (李 白 洙)**  
1970년 2월 5일 생. 1995년 2월 인하대  
전기공학과 졸업. 1997년 2월 동 대학원  
전기공학과 졸업(석사). 2000년 2월 동 대  
학원 전기공학과 졸업(공박).  
Tel : 032-860-7393, Fax : 032-863-5822  
E-mail : leeb1052@hanmail.net



**이덕출 (李 德 出)**  
1939년 1월 22일 생. 1963년 2월 인하대  
전기공학과 졸업. 1966년 2월 동 대학원  
전기공학과 졸업(석사). 1976년 9월 일본  
나고야대 전기공학과 졸업(공박). 1996  
년~1998년 인하대 공대 학장. 1998년 대  
한전기학회 회장. 1995년~현재 한림원 정  
회원. 1978년~현재 인하대 전기공학과 교수.  
Tel : 032-860-7393, Fax : 032-863-5822  
E-mail : leedc@inha.ac.kr