

고분자 복합재료의 표면 열화 현상과 전기적 특성에 관한 연구

°박재세, 임경범°
인천전문대학, 인하대학교°

A Study on the Surface Degradation Phenomena and Electrical Properties of Polymer Composite Materials

Jae-Sae Park, Kyung-Bum Lim°
Incheon City College, Inha University°

Abstract - In this paper, we investigated the change of wettability, surface potential decay and surface resistivity caused by thermal-treated and plasma-treated FRP respectively for finding out the influence of electrical characteristics on the surface of polymer composites. For the change of wettability, the contact angle of thermal-treated specimen with the high temperature of 200°C increased. But that of plasma-treated specimen decreased. The characteristic of surface potential decay shows the tendency of the remarkable decrease on plasma-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. We can conclude that the degradation phenomena of epoxy surface are dominated by the induction of hydrophilicity and hydrophobicity.

1. 서 론

고분자재료는 고분자 물질구성에서 기대되는 우수한 전기절연성과 광범위하게 변화할 수 있는 기계적 특성 및 화학적 안정성 때문에 전기·전자부품, 전력·통신케이블, 전자 Device, 전기설비 등 각종 전기절연성 재료로 여러 분야에서 폭 넓게 사용되어 왔다 [1,2]. 특히, 이러한 절연재료 중 유리섬유 강화 복합재료(FRP: fiber reinforced plastics)는 전기적 및 화학적으로 우수한 특성을 갖는 에폭시수지에 기계적 강도를 보강하기 위해 유리섬유를 함침시킨 hybrid재료로서 전기·전자부품, 전력·통신케이블, 전자 소자, PCB 기판 및 항공우주 산업에 이르기까지 폭넓게 사용되고 있다[3-6].

그러나 이들 재료를 전기절연용으로 옥외환경에서 사용하는 경우, 제품의 수명 및 성능을 저하시키는 다양한 물리·화학적 열화 요인에 노출된다. 예를 들어, 태양의 복사열, 자외선, 방전, 습기 및 온도의 극한적 변화, 염분, 오염물의 부착 등을 들 수 있는데, 이러한 외적 요인으로 발생하는 열화는 재료에 장기적으로 요구되는 전기적·기계적 성능 저하에 증대한 영향을 미쳐, 최종적으로 절연 파괴를 야기시킨다. 이러한 문제가 있음에도 불구하고, 고분자 복합재료의 성능과 수명에 미치는 열화요인의 영향에 대해서는 아직 연구가 미흡한 실정이다. 특히 고분자의 종류에 따라 실제환경에서 발생하는 열화 메커니즘은 다르게 진행되고 또한 경시적 특성저하에 대한 보고는 매년 급속히 늘고 있는 고분자 절연재료의 사용량에 비해 거의 없는 실정이다[7]. 따라서, 여러 가지 열화요인으로부터 발생하는 복합재료의 특성변화를 비교·검토하여 두는 것은 활용면에 있어 제품의 수명 예측과 장기적 신뢰도 향상에 중요한 정보를 제공할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 실 환경 사용 시 고분자 절연재료의 성능에 지대한 영향을 미치는 환경요인 중 열 및 플라즈마 방전에 장시간 노출된 유리섬유 강화 복합재료의 표면열화를 조사하기 위하여 각각의 조건하에서 가속 열화시킨 후 이에 따른 시료의 표면열화특성 분석을 통한 열화메커니즘을 도출하였다.

2. 실 험

2.1 처리 및 측정

본 연구에 사용한 FRP는 프레스 성형법으로 제작된 글라스크로스 적층판으로 실험에 사용된 FRP의 사양을 표 1에 나타낸다.

표 1. 사용된 FRP 적층판의 사양.

Table 1. Specification of the FRP laminate.

Component		Spec. of the sample
Composition		Glass-cross laminate
Molding method		Press molding
Glass fiber		E-glass
Surface pre-treatment		Epoxy silane
Specific gravity		1.9
Glass content	Weight	69 %
	Volume	52 %
Manufacturer		Arisawa Co.(Japan)

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 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액 속에서 20분 초음파 세척 후 진공오븐(SVO-300 Vacuum Oven, Shimadzu) 속에서 40°C의 온도 하에서 30시간 건조 처리하여 최종적으로 1 mm 두께의 FRP를 열화처리 시료로 사용하였다.

열에 의한 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. 열처리하는 전기로(CS 5-12, 조선과학기술기계작소)를 이용하여 수행하였다. 또한 플라즈마 처리에 따른 시료표면의 가속열화는 60 Hz의 AC 플라즈마를 이용하였다. 반응가스로는 건조공기(dry air)를 분당 25 ml/min로 주입하며, 방전 시에 반응기 내부의 압력은 0.8 Torr, 방전전류를 20 mA로 유지하였다. 처리시간은 각각 1 시간, 2 시간, 3 시간, 4 시간으로 설정하여 고분자 절연재료의 플라즈마 환경 열화를 모의하였다.

각각의 조건에서 처리된 시료는 접촉각 측정을 통해 화학적 구조변화와 코로나 전하주입에 의한 표면전위감쇠 특성 및 표면저항률 측정을 통한 표면 정전 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 μl를 하적하여 1분이 경과한 후 측정을 10회 반복하여 평균값으로 나타내었다. 또한

처리에 따른 시료 표면의 전기적 특성변화를 알아보기 위하여 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 설정한 후, 전하주입은 코로나 대전전압 10 kV, 그리드 전압 1 kV, 대전시간 1분으로 각각 설정하여 시료표면에 전하(⊕극성)를 주입한 후, 대전종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 거리를 5 mm로 설정한 후 표면전위가 초기값의 1/2에 이를 때까지 감쇠특성을 측정하였다[8]. 또한 표면전위감쇠가 측정이 끝난 시료를 대상으로 표면저항률을 측정하였다. 이를 위하여 원형의 마스크를 제작하여 Al으로 진공증착한 후 3단자 전극을 형성시켰다. 측정시료를 25℃로 설정된 항온조에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley. Co)를 이용하여 직류전압 100 V를 인가하여 30분이 경과된 후 누설전류값을 측정하여 표면저항률을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각 변화

열 처리에 따른 시료의 접촉각의 변화에 있어 처리온도가 증가함에 따라 그림 1에 보는바와 같이 표면의 접촉각은 200℃까지 지속적으로 증가하며, 그 이상의 온도에서 처리된 시료는 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이는 시료가 강한 열에너지에 노출됨으로써 시료 내에 잔존하던 극성 저분자 물질과 친수적 성향의 경화제 및 콜로이드상의 미세입자가 증발하고, 표면에서 열적 여기로 미반응 물질과 재가교를 일으킴에 따라 발생하는 표면 자유에너지의 저하에 기인한 것으로 생각되었다. 또한, 250℃에서 처리된 시료의 접촉각이 급격히 감소하는 것은 과도한 에너지 주입으로 망목상 구조가 열운동을 시작하여 분자쇄의 절단 및 파괴된 지점에서 극성기의 발생이 빠르게 진행된 결과로 생각되었다. 열적 환경의 노출에 따른 FRP의 표면열화는 한계온도까지는 오히려 소수적 특성의 증가를 보이며 표면활성도가 지연되는 경향을 나타낼 수 있었다[9].

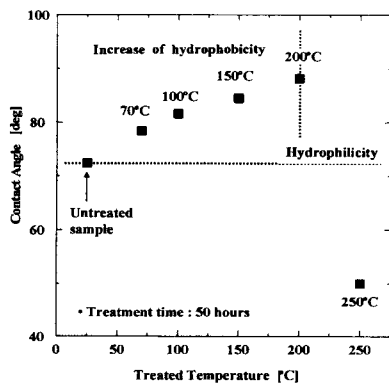


그림 1. 열 처리에 따른 FRP의 접촉각 변화
Fig. 1. Contact angle according to the thermal treatment of FRP.

또한 플라즈마 처리로 인한 접촉각의 변화를 그림 2에 나타낸다. 처리에 따른 시료 표면의 변화는 처리시간에 정비례하는 급격한 친수성의 증가를 나타냈다. 이와 같이 단시간 처리에 따른 표면 활성화에너지의 급격한 변화는 근본적으로 플라즈마 환경에 노출된 표면에 다량의 라디칼이 발생되었음을 의미한다. 플라즈마 환경에 노출되면서 전리된 강한 에너지를 갖는 전자가 표면에 입사되고, 에폭시표면의 원자 또는 분자와 충돌함으로써 원자간 또는 분자간의 결합을 깨뜨려 연속적으로 다량의 결합쇄 절단을 발생한다[10]. 처리시간이 길어질수록 플라즈마상 전자에 충돌하여 발생하는 라디칼은 더욱 증가하고, 표면 활성화가 급진전되어 처리시간과 비례하는 접촉각 감소를 나타낸 것을 알 수 있었다[11].

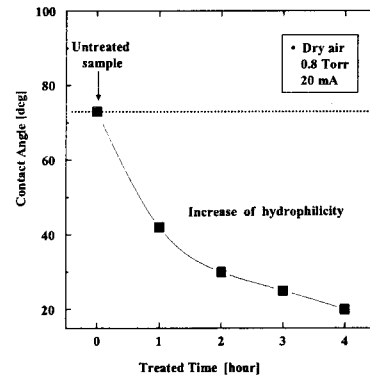


그림 2. 플라즈마 처리에 따른 FRP의 접촉각 변화
Fig. 2. Contact angle according to the plasma treatment of FRP.

3.2 표면전위 감쇠특성

열 처리에 따른 표면 전위감쇠 특성에 있어서는 그림 3에서 보는 바와 같이 노출된 온도가 상승하면서 표면전위의 감쇠특성은 서서히 둔화되어 150℃이상의 온도에서 처리된 시료에서는 주입된 전하가 전혀 감쇠하지 않는 결과를 얻었다.

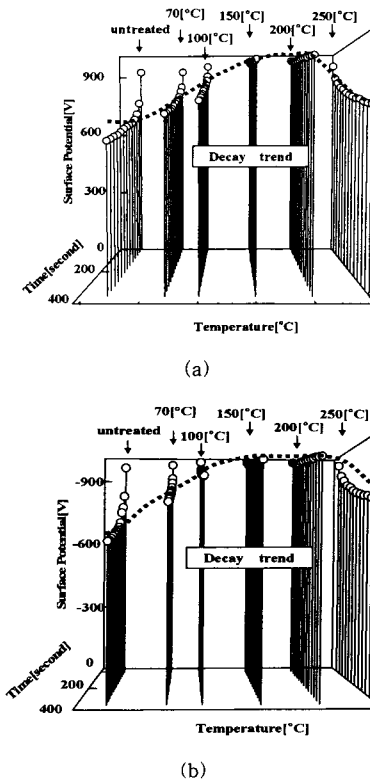


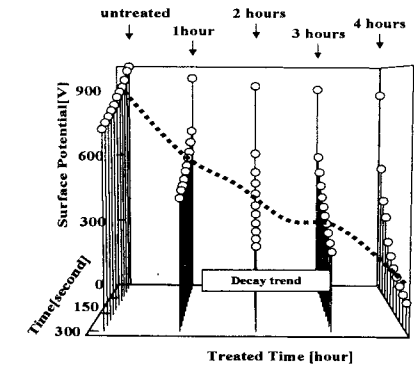
그림 3. 열 처리에 따른 FRP의 표면전위감쇠 특성
(a) 정극성, (b) 부극성).

Fig. 3. Surface potential decay according to the thermal treatment of FRP.
(a) positive polarity, (b) negative polarity).

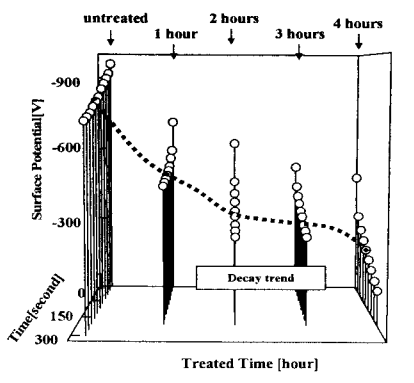
또한 정극성 및 부극성의 극성변화에 따른 감쇠특성에 있어서, 부극성 표면전위가 정극성 표면전위보다 높게 나타나는 결과를 얻었다. 이는 열처리로 인해 시료 표면에 잔존하던 유동적 측쇄상 산소기가 증발하고 탄소주쇄의 재가교(이중결합쇄 형성)가 진행되어 나타난 현상으로, 이에 따라 표면 분자쇄의 활성화도가 극히 낮아지며 표면자유에너지가 저하된 결과이다. 즉, FRP의 열처리로 인

한 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 나타내었다. 그러나, 열처리가 진행되면서 전자 acceptor로 작용하는 산소라디칼의 감소 및 탄화수소의 표면 재가교가 형성되므로 인해 부극성 전위가 정극성 전위보다 더욱 높게 나타난 것으로 생각되었다[12]. 그러나, 200°C 이상의 온도에서 장시간 노출된 표면의 특성변화는 측쇄 탈리 및 미반응 물질의 재가교를 발생시키기보다는 오히려 과도한 열 에너지로 인한 결합의 절단과 산화과정을 통한 자유라디칼의 생성이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 특히, 극성효과에서 열처리된 시료는 정극성 라디칼로 존재하는 산소기 측쇄의 감소 및 이중결합의 증가로 초기 부극성의 표면이 한층 강하게 형성되었음을 알 수 있었다.

방전 처리된 FRP 표면의 전위감쇠를 위와 동일한 과정을 통해 측정하였다. 그림 4는 정·부극성으로 주입된 표면전하의 시간 경과에 따른 감쇠경향을 나타낸 것으로서, 방전공간에 노출된 시간이 증가할수록 표면전하의 포집능력이 급격히 저하함을 알 수 있고, 이는 표면 절연특성의 감소를 의미한다. 또한, 정전하의 감쇠보다 부정하의 감쇠가 약간 빠르게 발생되고, 처리가 진행되면서 부극성 전하는 2분 대전직 후 초기 대전값에 훨씬 미치지 못하는 초기 대전전위를 나타내었다. 방전처리에 따른 접촉각 결과에서도 알 수 있듯이 시료 표면이 급격히 친수화를 발생한 결과에 기인한다. 즉, 라디칼을 다량 포함하고 있는 방전처리 시료는 정전적으로 표면이 정극성 표면을 형성하고, 상대적으로 부극성 주입전하보다 정극성 주입전하가 느리게 감쇠한 결과로서, 산소기 및 라디칼의 다량 발생으로 인한 친수화는 정전적으로 고분자표면을 정극성의 극히 불안정한 표면을 형성하게 되는 것이다.



(a)



(b)

그림 4. 플라즈마 처리에 따른 FRP의 표면전위감쇠 특성
(a) 정극성, (b) 부극성).

Fig. 4. Surface potential decay according to the plasma treatment of FRP.
(a) positive polarity, (b) negative polarity).

3.3 표면저항률

접촉각 변화를 통해 표면 활성화 정도를 측정하고 전위감쇠를 통해 표면의 절연효율을 조사한 후, 처리시료의 크기에 적합한 원형의 3단자 전극을 진공증착하여 표면누설전류를 측정하였다.

열 처리된 시료의 표면저항특성을 그림 5에 나타낸다. 열처리 온도가 증가함에 따라 표면저항률은 200°C까지 증가하고 있다. 처리 전 $10^{14} \Omega/\text{cm}^2$ 정도의 값을 나타내던 시료의 저항률이 처리 온도를 증가시킨 200°C 시료에서는 $10^{17} \Omega/\text{cm}^2$ 정도의 값을 나타내며, 그 이상의 온도에서는 감소한다. 이는 접촉각 변화 및 표면전하감쇠의 결과와 동일한 경향으로서, 강한 열에너지에 노출됨에 따라 표면의 활성화가 지연되었을 뿐만 아니라, 오히려 유기고분자의 표면적을 줄이고 재가교를 촉진시켜 표면에 친수적 특성을 제거하고, 그 결과로 표면활성화 정도가 감소하여 접촉각이 증가하며, 이렇게 유기된 소수적 표면이 예폭시의 표면저항률 및 표면 정전하 축적을 증가시키는 것으로 볼 수 있다[11].

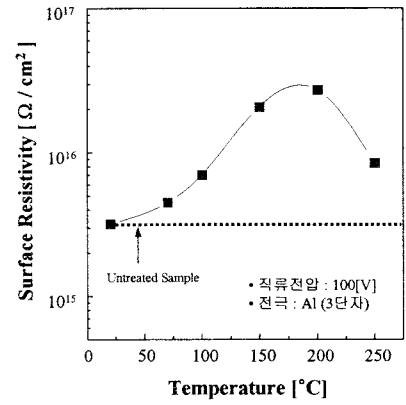


그림 5. 열 처리에 따른 FRP의 표면저항률.
Fig. 5. Surface resistivity according to the thermal treatment of FRP.

플라즈마 처리에 따른 FRP 표면의 저항률 변화를 그림 6에 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이, 방전 처리되는 시간이 증가함에 따라 표면 저항률이 지속적으로 감소하여 4시간 처리 시에는 $10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 정도의 저항값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

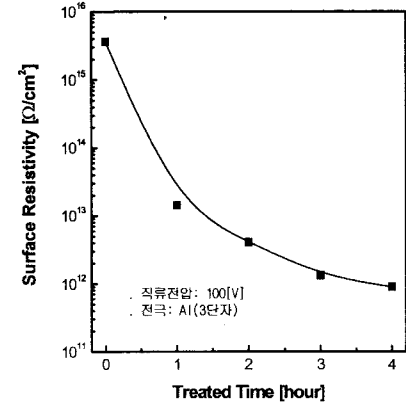


그림 6. 플라즈마 처리에 따른 FRP의 표면저항률.
Fig. 6. Surface resistivity according to the plasma treatment of FRP.

4. 결 론

본 연구는 고분자 복합재료의 표면열화 현상과 전기적 특성을 해석하기 위하여 열 및 플라즈마 처리를 각각 임의로 모의하여 고분자 표면에서 발생되는 특성변화를 통한 표면 열화특성을 비교

분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 초기 73°의 약소수성을 나타내던 미처리 표면은 열 처리된 표면은 90°의 접촉각 상승을 보이며 소수적 표면으로 변했고, 플라즈마 처리된 표면은 20°로 급격한 친수적 표면변화를 나타내었다.
- (2) 표면 분자구조 변화에 따른 정전 변화를 분석한 전하감쇠 결과에서, 친수화된 표면에 주입된 전하가 소수화된 표면에 주입된 전하보다 빠르게 감소하였다. 처리 전 에폭시 표면은 negative 표면을 보였으나, 친수화 표면은 정극성 라디칼로 인해 positive 표면으로 변화하여 부극성 전하가 빠르게 감소하였다. 그러나, 소수화 표면은 에폭시 자체의 산소원자와 유동성 측쇄감소 및 재가교로 초기의 negative 표면을 유지하며 정극성 주입전하가 빠르게 감소하였다.
- (3) 표면 절연특성을 조사한 표면저항률의 결과에서 초기 10^{14} Ω / cm^2 를 나타내던 표면이 소수화가 진행된 열처리된 표면은 10^{16} Ω / cm^2 의 표면저항률을 나타내었고, 친수화 진행된 플라즈마 처리된 표면은 10^{11} Ω / cm^2 의 저항값을 나타내며 표면활성화와 정비례하는 상관관계를 보였다.

참고 문헌

- [1] 森田幹郎, 岩本 博, “電子工學のための複合材料”, 電子通信學會編, pp.1~9, 1986.
- [2] J. W. Johnson, “Resin Matrices and Their Contribution to Composite Properties”, Phil. Trans. Royal Soc. Lond., A294, pp. 487~494, 1980.
- [3] K. Dušek, “Epoxy Resins and Composites”, Springer-Verlag, pp. 24-54, 1985.
- [4] 松岡良輔靜, 石原正道, “送配電用ポリマーがいしの開發”, 電氣學會誌, Vol. 18, No. 4, pp. 347-354, 1994.
- [5] 小松原實, 石井勝, “室外用高分子材料表面の評價法の檢討”, 電氣學會論文A, Vol. 111, No. 2, pp. 97-102, 1991.
- [6] M. Morita et al., “Approach of FRP to Electric and Electronic Devices”, Reinforced Plastics, Vol. 32, pp. 496-498, 1986.
- [7] 高柳素夫, 三田 達, “高性能高分子複合材料”, 丸善株式會社, pp.285 - 326, 1990.
- [8] 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.
- [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] C. T. Kelly and J. R. White, “Photo-degradation of polyethylene and polypropylene at slow strain-rate”, Polymer degradation & stability, Vol. 56, pp. 367-383, 1997.
- [11] Micheal L. Owen and Patrick J. Smith, “Plasma treatment of polydimethylsiloxane”, Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, K. L. Mittal(ed.), VSP, pp. 319-325, 1995.
- [12] 村田雄司, “表面・高分子と靜電氣”, 日本表面科學會, pp.15-47, 1991.