Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol.11, No.3, pp.174-180, 1998.

열처리가 유리섬유 강화 복합재료의 전기적 및 기계적 성질에 미치는 영향

논 문
11-3-2

Effects of Heat Treatment on Electrical and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Epoxy

이백수*, 이덕출*
(Beak-Su Lee, Duck-Chool Lee)

Abstract

In this work, the properties of FRP, which is applied recently in the composite insulating materials, by thermal treatment were investigated. The specimens were epoxy glass laminates fabricated by thermal press method and had the volume content of 46[%] cutted 45° in the fiber direction and 1.0[㎜] thickness. The experimental results showed that the amount of weight loss, wettability, surface potential, and surface resistivity increased up to 200[℃] as a function of temperature. Usually, most degradations caused the hydrophilic to decrease the contact angle. But, in this work on thermal-degradated FRP, we can confirm the introduction of hydrophobic properties by cross-linking and the ablation of polar small-molecules rather than chain scission and oxidation. Finally, weight loss and contact angle increased. 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. But, the dielectric properties and tensile stength are decreased.

Key Words(주요용어) : FRP(fiber-reinforced plastics), Surface potential(표면전위), Hydrophobic(소수성), Thermal-accelerated degradation(열 가속 열화), wettability(젖음성)

1. 서 론

일반 고분자 재료는 기본적으로 전기적 특성이 우수하여 전력기기, 전자부품 및 케이블 등 다양한 절연 재료로 많이 사용되고 있다. 최근에는 이들 고분자 절연 재료에 기계적 특성을 보강할 목적으로 무기재료를 충진시켜 복합화한 고분자 Hybrid재료가 각종 절연분야에서 사용이 급증하고 있다.

이들 복합재료 중, 에폭시수지에 유리섬유를 충진시킨 유리섬유 강화 복합 재료(FRP)는 가장 대표적인 고분자 복합재료 중에 하나로서, 메트릭스에 요구되는 유리 전이온도가 높고, 내습성이 좋으며, 전기적·기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 가사시간(shelf time)이 길고, 충분한 접착성 및 유동성을 가지며, 충진제를 손상시키지 않고 인체에 대한 영향이 적은 재료로 고분자 애자, 부싱, 변압기 몰드, PCB기판 및 옥외용 절연물로 다양하게 사용되며 그 응용범위를 넓혀 나가고 있다.[1]

그러나 고분자 절연물인 Epoxy FRP가 실환경에서 사용되는 경우, 수분이나 열 및 자외선과 오존에 의해 열화되어 급격한 특성저하가 야기됨으로 인해, 안정적으로 요구되는 전기적·기계적 성능에 심각한 문제를 발생하게 된다.[2] 특히 이들 절연물이 고온에 노출되면, 강한 열적 스트레스를 받게 되고 이로 인하여 재료 표면 및 내부에서 물리·화학적 변화가 서서히 진행되어, 기존의 절연특성 및 기계적 강도의 저하로 이어지는 비가역적인 특성변화를 나타내게 된다.[3] 하지만, 개개의 고분자 절연물마다 실환경에서의 열화과정이 모두 다르고, 특히 세라믹

인하대학교 공대 전기공학과
(인천광역시 남구 용현동 253, Fax: 032-863-5822
E-mail: g9731483@inhavision.inha.ac.kr)
1997년 10월 20일 접수, 1997년 12월 20일 심사완료

재료에 대체되는 절연물로 급격히 사용량이 늘어나고 있는 FRP(에폭시/유리섬유)에 있어 열화메커니즘은 아직 규명된 자료가 극히 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 여러 가지 열화요인으로 작용하는 요소 중, 고온 노출에 따른 FRP의 특성 변화를 체계적으로 분석할 목적으로 열적 환경 하에서 유리섬유 강화 복합재료의 열화에 대해 실험을 진행하여, FRP의 고온 열화에 따른 전기적·기계적 특성 변화를 평가하였다. 또한 임의 설정된 온도에서 가속열화시킨 FRP의 특성변화를 분석하기 위하여, 질량변화, 접촉각 및 표면 저항률과 유전특성을 측정하고, 기계적인 인장강도를 연계 측정하여 각각의 상관성을 고찰 검토하면서 열에 의해 가속열화된 FRP의 경시적인 내구성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료의 제작

실험에 사용한 시편은 프레스성형법으로 제작된 글라스크로스(glass-cross) 적층판이며, 에폭시수지에 유리섬유를 이축방향으로 직조하여 배열시킨 것이다. 유리섬유의 직경은 10[㎛]이고, 함유량은 체적비로 46[%]이다. 실험에 사용된 FRP의 사양을 표 1에 나타냈다. 시료의 열처리에 따른 열화 특성을 조사하기 위하여 섬유방향에 대해 45°, 두께 1.0[㎜]로 일정하게 다이아몬드 톱을 이용하여 절단한 후 절단면을 연마하였으며, 연마제 및 접착제 성분 등의 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액속에서 초음파 세척 후 건조 처리하였다.

표 1. 실험에 사용된 FRP적층판의 사양
Table 1. Specification of the FRP laminate

공 시 품		PL-1
FRP 구성		글라스크로스 적층판
성 형 법		프레스 성형법
유리 섬유		E-glass
글라스표면처리		에폭시 실란
비 중		1.8
글라스함유율	중량비	64%
	체적비	46%
제조회사		(주)아리사와[日本]

FRP시료가 열에 의해 가속열화되는 것을 조사하기 전, 미처리 시료가 어느 정도의 열 안정도를 가지고 있는지를 알아보기 위하여 시료의 내열특성을 시차 열분석법(DTA)과 열중량분석법(TGA)를 이용하여 상온에서부터 830[℃]까지 10[℃/min]로 측정하였다(TG-DTA, Dupont 2000). 본 시료는 그림1에서 알 수 있듯이, 약 400[℃]에서부터 열 분해가 일어나기 시작하여 650[℃]까지 지속적인 분해가 일어났다.

열에 의한 시료의 가속열화 시험은 일정한 가스 분위기(공기), 일정한 압력(상압) 하에서 처리시간을 50시간으로 동일하게 유지하면서, 처리온도를 각각 70[℃], 100[℃], 150[℃], 200[℃], 250[℃]로 변화시키며 전기로 내에서 처리한 후 (CS 5-12 조선과학기계제작소), 열화특성을 조사하였다.

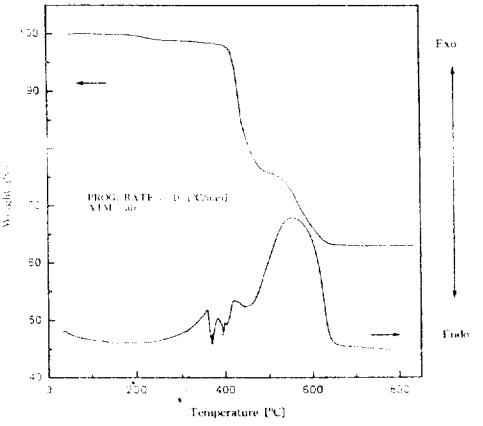

그림 1. 사용된 FRP의 TGA-DTA 곡선
Fig. 1. TGA-DTA curve of used FRP.

2.2 측 정

열화정도의 분석은 처리된 FRP의 접촉각(Goniometer, Uniphase 社)과 질량 변화량(전자저울, Sartorius)을 측정하였고, 표면의 전기적 특성변화는 코로나 대전장치(Electrostatic honestmeter, Shishido 社)를 이용하여 시료 표면을 대전시킨 후, 표면전위 감쇠특성을 관측하여 상호 연관성을 분석하였다. 접촉각은 물과 시료표면에 탈이온 증류수를 5[㎕]의 Sessile Drop형태로 하적하여 1분이 경과한 후, He-Ne레이저를 조사하여 반사된 빛의 각도를 측정하여, 이를 10회 이상 반복하여 그 평균값을 구했다. 질량변화는 열 처리후, 전기로 내에서 상온으로 충분히 식힌 후 전자저울을 이용하여 10^{-4}까지의 값으로 계산하였고, 표면전위 측정은 전압 5[kV]로 2분간 표면에 전하(⊕극성)를 주입한 후, 대전을 종지시킨 상태로 전극과 시료표면의 거리를 5[㎜], 탐침(probe)과 시료표면과의 거리는 2[㎜]로 유지하면

서 표면전위가 초기치의 1/2에 이를 때까지 측정을 하였다.

또한, 질량변화, 접촉각 및 표면전위측정이 끝난 시료를 대상으로 유전율, 유전손 및 저항률을 측정하였다. 이를 위하여 시료의 크기에 적합한 원형의 마스크를 제작하여 Al으로 진공증착하여 그림 2와 같이 3단자 전극을 형성시킨 후, 실버페스트로 리드선을 접속하였다. 이 시료를 일정시간 건조시킨 후 항온조에 넣고 임피던스 어날라이저(4192A, Hewlett Packard)에 연결하여 60[Hz]~10[㎒]에 이르는 주파수영역에 걸쳐 유전특성을 조사하였고, 저항률 측정은 위와 같은 방법으로 제작된 3단자 전극에 동일한 조건 하에서 JIS. K-6911(열경화성 플라스틱의 일반시험방법)규정에 준하여 직류전압 500[V]를 인가한 상태로 누설전류를 측정하여 표면의 저항률을 구했다. 또한 처리된 시료를 폭 10[㎜]로 제작하여 인장강도를 각각에 대해 5회 측정하여 그 평균값을 취했다(만능인장시험기, Tinius Olsen, USA).

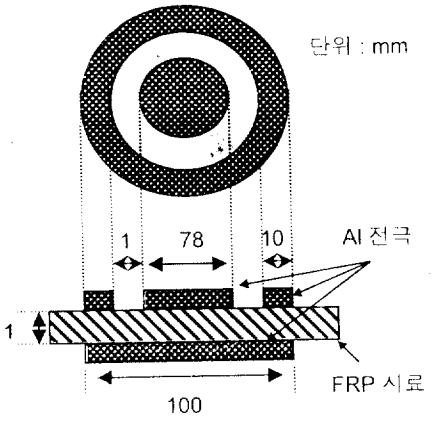

그림 2. 유전특성 측정을 위한 시편구조

Fig. 2. Sample structure for measuring dielectric properties.

3. 결과 및 고찰

3.1 질량 변화

FRP를 각각 70[℃], 100[℃], 150[℃], 200[℃] 및 250[℃]의 일정한 온도 하에서 50시간의 열적 열화로 모의 처리된 시료의 질량변화를 그림 3에 나타낸다. 150[℃]까지는 선형적인 감소를 보이지만, 그 이상의 온도에서는 지수함수적으로 급격하게 질량 변화를 나타내고 있다. 이러한 현상은 중합반응 과정에서 형성된 3차원 망목구조의 시료가 강한 열에너지에 노출됨으로서, 시료 내의 미반응 물질과 경화제 및 무기재료와의 불안정한 결합이 재가교와 자유 라디칼 발생을 통하여 일어나는 것으로 생각된다. 복합재료의 질량변화는 주로 유기고분자의 자유 라디칼 발생에 의해 진행되어 결합쇄를 절단하고 극성기 및 유동적 절단 생성물을 발생하여 화학구조적 변화를 야기하며 산화와 분해를 일으키게 된다. 열 열화에 의한 화학반응의 가속성을 시간에 대한 매개변수(parameter) P로서 표시하면 다음과 같다.[4]

$$\frac{dP}{dt} = f(P)\ \exp(-\frac{\triangle H}{RT})$$

여기에서, △H는 열 열화 활성화에너지, T는 시료 온도, R은 가스정수이다.

또한 처리온도에 따른 FRP의 반응성은 온도에 대해 지수함수적으로 증가하여 공유결합에 의한 3차원 구조를 갖고 있는 고분자 메트릭스의 비결합 전자쌍이나 이중결합의 전자가 여기상태로 되고, 이에 따른 열산화 속도가 급격히 증가하여 열화가 가속된다. 질량감소에 있어, 단일의 유기 고분자보다는 복합화한 경우에 더욱 크게 발생하며, 섬유 말단부가 시료측면에 나와 있는 경우, 불안정한 결합을 하고 있는 섬유방향을 따라 현저하게 진행된다. 이로 인해 열화는 고온공기 중에 장시간 노출되어 메트릭스와 섬유의 계면을 통한 크랙의 발전으로 이어지게 된다.

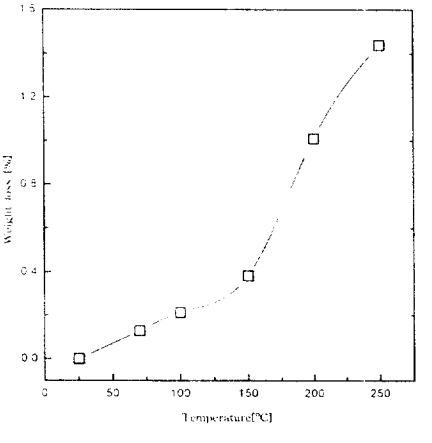

그림 3. 열 열화에 의한 FRP의 질량변화

Fig. 3. Weight loss of thermal-degradated FRP.

3.2 접촉각 및 표면 관찰

각각의 온도에서 50시간씩 열처리된 시료의 접촉각 변화특성을 그림 4에 나타냈다. 처리온도가 증가함에 따라 표면의 접촉각이 200[℃]까지는 지속적으로 증가하며, 200[℃] 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 저분자물질과 올로이드적 미세입자가 증발하고, 표면 및 하부표면(subsurface)에서의 domain이 미반응물질과 재가교를 일으킴으로 인해 발생되는 표면 자유에너지의 저하에 기인한 것으로 생각되어진다. 또한 250[℃]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.[5] 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 한계온도까지는 오히려 소수성을 나타내며 표면활성화가 지연되는 경향임을 알 수 있다.

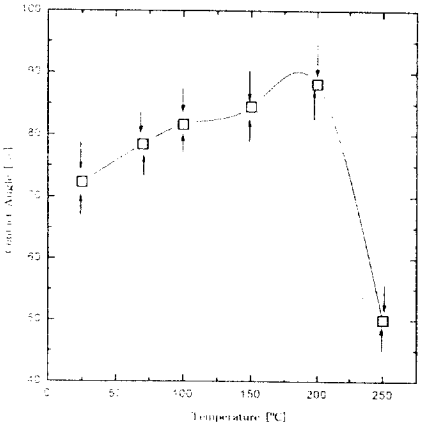

그림 4. 열화온도에 따른 FRP의 접촉각 특성

Fig. 4. Contact angle of thermal-degradated FRP.

또한, 전자주사현미경(SEM)으로 관측한 결과 고온에 노출됨으로서 처리전 표면에 잔존하던 미세입자와 저분자 물질이 증발하고 메트릭스와 섬유계면 사이의 크랙이 강하게 진행되고 있음을 알 수 있다. 단면 조사에서도 섬유와 결합되어 있던 수지가 고온에 의한 비가역적인 열팽창의 상이와 미소스립의 결과로 섬유방향을 따라 보이드가 깊게 발생되고, 또한 강한 열에너지로 메트릭스의 domain이 재가교를 일으켜서 점점 커지고 있는 것을 볼 수 있었다.[6] 열 처리한 시료와 미처리 시료의 SEM 사진을 사진 1과 2에 각각 나타내었다.

3.3 표면전위 감쇠특성

고온 가속열화시킨 시료로부터 관측한 질량 변화와 접촉각 변화 및 표면에서의 전기적 특성과의 상관관계를 분석하고자 열화시킨 시료를 코로나 대전장치에 설정하고 대전전압(V_c) 5[kV], 대전시간(t_c) 3분의 일정한 실험조건으로 코로나 대전시킨 후, 관측된 표면전위감쇠특성을 그림 5에 나타낸다. 70[℃] 및 100[℃]로 처리된 시료는 표면에 공급된 전하가 시간 경과에 따라 감소한다. 이 현상은 미처리 시료와 동일한 경향을 나타내고 있다. 그러나 150[℃]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 특

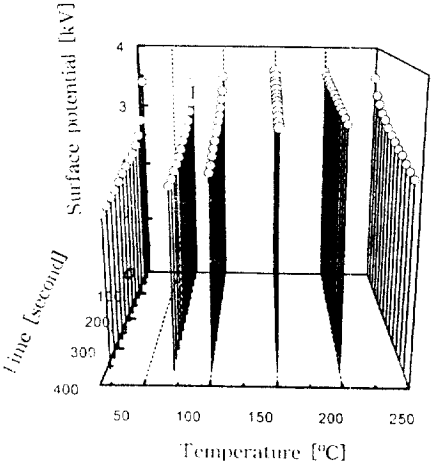

그림 5. 열 열화된 FRP의 표면 전위 감쇠특성

Fig. 5. Surface potential decay properties of thermal-degradated FRP.

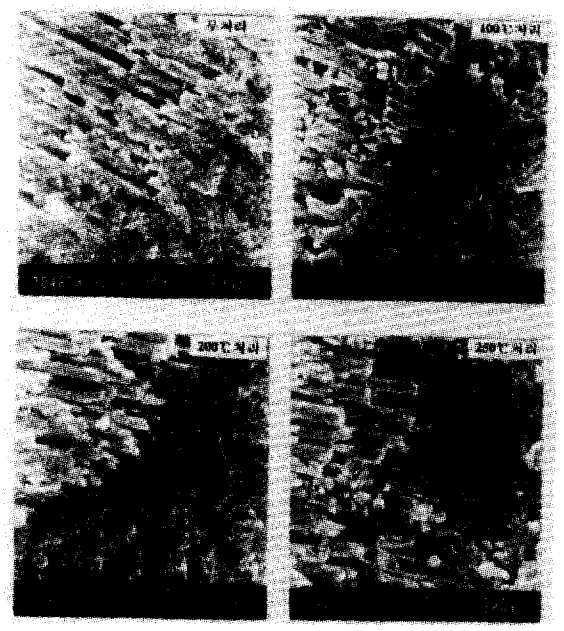

사진 1. 고온에 열화된 FRP 표면의 SEM 사진
Photo. 1. SEM of thermal-degradaded FRP surface.

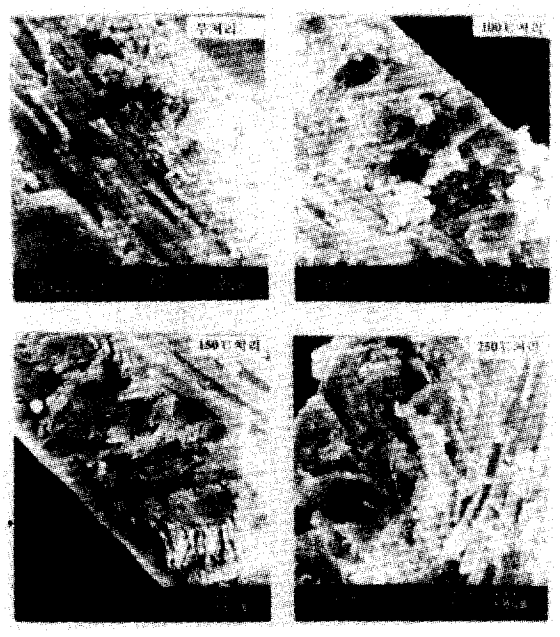

사진 2. 고온에 열화된 FRP 단면의 SEM 사진
Photo 2. SEM of thermal-degraded PRP cross-section.

성이 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[℃] 이상의 온도로 장시간 노출되어 진행된 특성변화는 미반응 물질의 재가교를 발생시키기 보다는 오히려 과다한 열활성 에너지로 인한 결합의 절단과 산화 과정을 통한 자유라디칼의 생성이 이루어지고 있음을 추측할 수 있었다.

3.4 표면저항률

시료에 직류전압 500[V]를 인가하여 1분경과 후, 측정된 누설전류치로부터 계산된 표면저항특성을 그림 6에 나타낸다. 열처리 온도가 증가함에 따라 표면저항률은 200[℃]까지 증가하며, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보인다. 이 현상은 접촉각특성이나 표면전위특성의 결과에서 나타나고 있는 현상과 일치하고 있다. 처리 전 $10^{14}[\Omega\text{-cm}]$ 정도의 값을 나타내던 시료의 저항률이 처리 온도를 증가시킨 200[℃] 시료에서는 $10^{17}[\Omega\text{-cm}]$ 정도의 값을 나타내며, 그 이상의 온도에서는 감소한다.

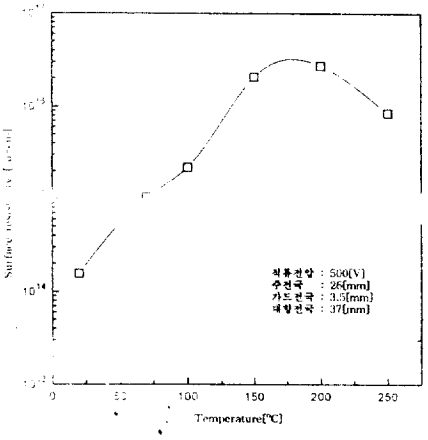

그림 6. 열화에 따른 FRP의 표면 저항률
Fig. 6. Surface resistivity of thermal-degradated FRP.

따라서 열에 장시간 노출되어 가속 열화된 FRP의 질량변화는 시료내부와 표면의 미반응물 및 주위의 domain과 재가교를 발생하며 극성적 저분자물질과 콜로이드적 미세입자의 증발에 기인한 것으로

생각되고, 이로 인하여 야기된 소수적 특성이 접촉각, 표면전하감쇠 및 표면저항률의 증가를 나타내는 결과라 생각된다. 또한, 강한 열에너지에 노출되므로써 발생되는 특성변화는 표면의 활성화를 지연시켰을 뿐만아니라, 오히려 유기고분자의 표면적을 줄이고 재가교를 촉진시켜 표면에 친수적 특성을 제거하고, 그 결과로 표면활성화 정도가 감소하여 접촉각이 증가하며, 이렇게 유기된 소수적 표면이 FRP의 표면저항률 및 표면 정전하 축적을 증가시키는 것으로 볼 수 있다.

3.5 유전 특성

열에 가속열화된 시료의 유전특성을 그림 7에 나타낸다. FRP는 처리 온도가 증가함에 따라 비유전율이 증가하는데, 이는 강한 열에너지가 시료 내부에 깊숙히 작용하여 경화제나 충전제 등이 불완전한 성분들과의 결합을 파괴하고, 또한 메트릭스와 유리섬유의 열팽창 계수의 차이에 의해 상대적으로 약하게 결합되어 있는 계면 사이의 보이드(void) 발생과 두 물질 간의 비가역적인 미소슬립의 결과로 나타난 강한 크랙에 기인한 것으로 생각되었다. 또한 일반적인 에폭시수지는 온도가 증가함에 따라 동결되어 있던 분자운동에 변화가 일어나기 시작하여 그물형태의 분자쇄가 마이크로브라운 운동을 개시하고, 그것에 의해 쌍극자가 배향하기 쉽게 되기 때문에 비유전율이 온도에 비례하여 증가하게 된다.[7] 이는 인장시험을 통한 시료의 파단면 관찰을 통해 더욱 분명히 알 수 있었다.

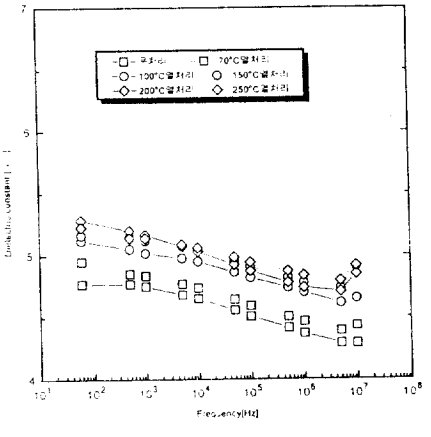

그림 7. 열화에 따른 FRP의 비유전율

Fig. 7. Relative dielectric constant of thermal-degradated FRP.

열 처리온도의 증가에 따른 시료의 유전손 변화를 그림 8에 나타낸다. 높은 온도에 노출된 시료일수록 오히려 유전손실이 작아지는 것을 볼 수 있었다. 이는 열에 의해, 유전손실에 기여하던 표면부근 및 내부의 마이크로적 미세입자와 저분자 물질이 증발하고 3차원적 망목상구조를 통한 재가교로 더욱 견고해진 결과라 생각되고, 또한 처리로 인해 유기고분자가 상대적으로 줄어들고 이에 따라 에폭시 수지보다 유전체손이 낮은 유리섬유의 영향이 크게 작용하게 되는 것도 그 원인으로 추정되었다.[8]

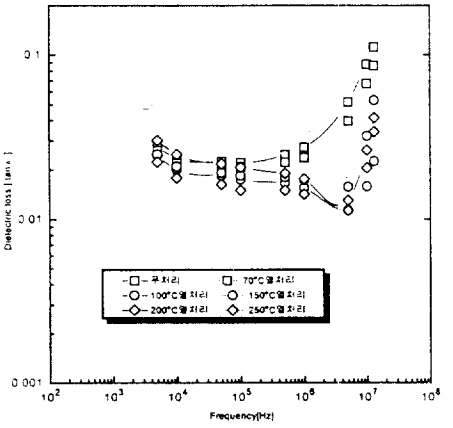

그림 8. 열화에 따른 FRP의 유전손 특성

Fig. 8. Dielectric loss of thermal-degradated FRP.

3.6 인장강도

열처리된 에폭시/유리섬유 복합재료가 소수적 특성을 나타내는 것이 기계적 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 보기 위해 시료의 인장강도 변화를 조사하였다. 그림 9는 FRP의 인장강도 변화를 나타낸 것으로서, 기계적 강도는 계속적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히, 200[℃] 이상에서는 인장강도가 급격히 감소하여 초기값의 1/2 정도의 113[N/㎟]까지 감소하였다. 이는 강한 열에너지로 인하여 표면의 저분자물질과 시료 내부의 domain들이 재가교를 발생하여 안정된 상태로 변하였지만, 기계적 하중을 받게되는 무기물과의 지속적인 열팽창의 상이로 인하여 과다하게 발생된 크랙(crack) 및 보이드(void)가 주요한 파괴 메카니즘으로 작용한 것으로 생각되었다. 각 처리에 따른 시료의 파단면 조사로 열화의 진행에 따라 파단면에 더욱 많은 보이드 및 크랙을 발견할 수 있었으며, 또한 고온으로 열 열화된 시료일수록 더욱 거칠게 파괴되어 있음을 확인

할 수 있었다. 고분자 절연재료의 인장강도 특성은 가혹한 환경 조건, 전기적인 부하 및 기계적인 스트레스를 동시에 받게되는 상태 하에서 상당히 중요한 요인으로 작용하므로 금후 인장강도 특성향상을 위한 연구가 수행되어야 할 것이다.

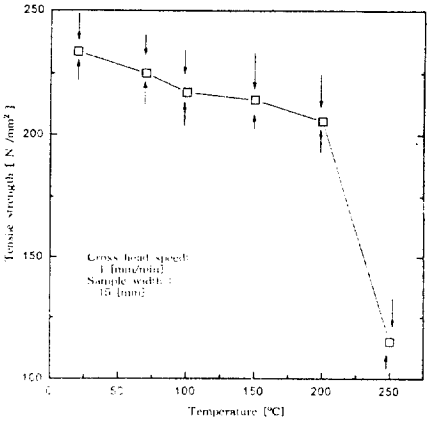

그림 9. 열 열화에 따른 FRP의 인장강도 특성
Fig. 9. Tensile strength of FRP by thermal degradation.

4. 결 론

일정시간 열에 의해 가속열화된 FRP의 특성변화를 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1) FRP를 열 열화시켰을 때, 질량변화는 150[℃]까지는 선형적인 감소를 보이며 그 이상의 온도에서는 지수함수적인 감소를 보인다.
(2) FRP를 열 열화시키면 표면에 강한 소수적 특성을 나타낸다. 이러한 현상은 일반적으로 발생되는 유기고분자의 친수성 유기와는 다른 변화를 나타냈다.
(3) FRP를 열화시키므로 표면에 나타나는 소수적 특성은 표면전위 및 표면 저항률을 증가시킨다.
(4) 열 열화에 따른 FRP의 유전특성변화는 메트릭스와 유리섬유 사이의 내부 보이드(void) 발생 및 두 물질 간의 비가역적 미소슬립의 결과로 나타난 크랙(crack)의 영향으로 생각된다.
(5) FRP의 열 열화에 의한 인장강도는 급격히 저하한다. 이 현상은 유전특성 변화에 대한 해석과 동일 기구에 의한 것으로 추정된다.

감사의 글

본 연구는 기초전력공동연구소에서 주관하는 '97전력기술기초연구과제(97-중-06)에 의해 수행되었음을 알립니다.

참 고 문 헌

1. J.W. Johnson, "Resin Matrics and Their Contribution to Composite Properties", Phil. Trans. Royal Soc. Lond., A294, pp.487—494, 1980
2. 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.18권, No.4, pp.347—354, 1994
3. 高柳素夫, 三田 達, "高性能高分子複合材料", 丸善株式會社, pp.304 — 318, 1990
4. Souheng WU, "Polymer Interface and Adhesion" MARCEL DEKKER, INC., pp.279--328, 1982
5. Fabio Garbassi, Marco Morra, Ernesto Occhiello, "POLYMER SURFACES" John Wiley & Sons Ltd, pp.301 — 331, 1994
6. P. Plueddemann, "Composite Materials - Mechanism of Adhesion through Silane Coupling Agents", Academic Press, pp.174—216, 1974
7. 類家光雄, 藤田成隆, 能登文敏, "高溫領域におけるエポキシ樹脂中のトリーイング破壞" 靜電氣學會誌, Vol.17, No.4, pp.280—287, 1993
8. 廣惠章利, 本吉正信, "プラスチック物性入門, [第2版]" 日刊工業新聞社, pp.178—186, 1984