

자외선 파장에 따른 FRP의 표면 열화특성 및 열화메커니즘에 관한 연구

이백수*, 임경범*, 나동근**, 정우영*, 정의남***, 유도현#, 이덕출*
*인하대학교, **목포전문대, ***삼척대학교

A Study on the Characteristics of Surface Degradation & Degradation-Mechanism in UV Treated FRP

B.S. Lee*, K.B. Lim*, D.G. Na**, M.Y. Chung*, E.N. Chung***, D.H. You#, D.C. Lee*
*Inha University, **MokPo Junior College, ***SamChuck University, #AnSan Tech. College

Abstract - In order to analyse the degradation process of epoxy/glass fiber for outdoor condition, FRP laminate was exposed to the wavelength of ultraviolet rays and evaluated by comparing contact angle, surface resistivity, surface potential decay, and ESCA spectrum respectively. Finally, We can conclude that the degradation phenomena on the surface of epoxy composites are dominated by the induction of ester and carboxyl groups.

1. 서론

유리섬유 강화 복합재료(FRP: fiber reinforced plastics)는 전기적, 화학적으로 우수한 특성을 갖는 유기재료에 기계적 강도를 보강하기 위해 유리섬유를 복합시킨 Hybrid재료로서, 높은 전기 절연성능과 광범위하게 변화할 수 있는 기계적 특성 및 화학적 안정성 때문에 전기·전자부품, 전력·통신케이블 및 전자 Device 등 각종 전기 절연분야에서 폭 넓게 사용되고 있다.[1,2,3].

그러나 FRP를 전기절연재료로서 옥외환경에 사용하는 경우, 태양의 복사열, 자외선, 방전, 습기 및 온도의 극한적 변화, 염분, 오염물의 부착 등의 다양한 물리·화학적 열화요인에 노출되어 최종적으로 절연실패를 야기하게 된다. 하지만, 고분자 복합재료의 성능과 수명이 미치는 열화요인에 대해서는 아직도 연구가 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 FRP의 특성변화에 영향을 주는 열화요인들 중 자외선 노출에 따른 열화 특성을 규명하기 위한 일환으로, 실제 고분자 절연재료로 사용되고 있는 FRP 복합재료를 일정한 시간 자외선 파장별 처리를 통해 가속열화시켜 표면에 야기되는 화학적 변화 및 이에 수반되는 전기적 특성변화를 중심으로 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1 처리 시편

본 실험에서 사용한 시편은 프레스 성형법으로 제작된 글라스크로스 적층판으로서 에폭시 수지에 글라스 화이버를 이축방향으로 직조하여 배열시킨 것이다. 글라스화이버의 직경은 10[μ m]이고, 함유량은 체적비로 52%의 시료를 사용하였다.

2.2 처리 및 측정

자외선조사에 의한 시료의 가속열화는 태양광과 유사한 분광 분포를 갖는 크세논 아크등이 내장된 분광 자외선 조사장치(分光老化試験機 SPW-6, 스가試験機株式会社)를 이용하였다. 이때 조사되는 자외선의 파장 범위는 250[nm]에서 550[nm]이고, 처리시간은 50시간으로 동일하게 유지하며, 300~400[nm]의 파장 영역에서 방사조도 [W/m^2]를 처리#1(1slit, 30[A], 1.1[W/m^2]), 처리#2(2slit, 30[A], 1.4[W/m^2]), 처리#3(2slit, 40[A], 2.1[W/m^2]), 처리#4(4slit, 40[A], 2.7[W/m^2])로 변화시키며 조사에너지에 따른 FRP표면의 특성 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각 변화

각각의 조사에너지 하에서 50시간 씩 처리된 FRP의 자외선 파장별 접촉각 변화를 그림 1에 나타낸다. 미처리된 시료의 초기 접촉각은 74° 정도를 나타내지만, 자외선처리에 따른 파장별 접촉각의 변화는 300[nm] 대에서 급격한 감소를 보이며 파장에 따른 뚜렷한 차이를 나타냈다. 또한, 처리#1에서 325[nm]의 파장에서 최저의 접촉각을 나타내던 처리시료가 조사에너지의 증가에 따라 최대 접촉각 변화의 추이가 서서히 단파장 영역으로 shift하여 처리#4에서는 275[nm]에서 가장 큰 변화를 보였다. 특히, 400[nm]이상의 파장에서 처리된 표면의 접촉각은 오히려 건전시료의 접촉각보다도 약간 상승하는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 각 파장 및 에너지에 따른 자외선 조사로 인해 단파장(250~350[nm])과 장파장(400[nm]이상) 대에 노출된 시료가 각각 다른 형태의 표면변화가 수반되었음을 의미한다. 즉, 350[nm] 이하의 단파장 광에너지는 3차원 망목상 구조를 갖는 에폭시 표면의 C-C 및 C-H결합체를 분해시키며 다량의 라디칼을 집중적으로 생성시킨다. 일반적으로, 300[nm]의 영역의 광에너지는 95.5[kcal/mol]에 상당하며, 이 같은 탄소 및 수소 결합에너지 보다 큰 것으로 탄화수소 결합이 주류를 이루고 있는 고분자 표면의 화학적 결합을 용이하게 분해시킨다. 이로 인하여 비활성 상태의 안정된 표면이 전자 여기상태로 되고 높은 반응성을 갖는 극성표면으로 변화되어 접촉각이 낮게 나타난 것으로 생각된다[4]. 400[nm] 이상의 가시광선 영역에서는 전반적으로 미처리 시료의 접촉각과 비료하여 큰 차이는 없지만, 400[nm]~450[nm] 영역의 특이한 접촉각 상승은 파장이 길어짐에 따라 photon 에너지가 낮아지고 이에 따라 결합체의 분해보다는 오히려 미반응 물질의 재가교를 촉진시켜 소수적 특성이 증가한 것으로 추정된다. 또한 방사조도가 증가함에 따라 접촉각변화를 최대도 발생하는 파장 영역이 단파장 쪽으로 이동하였고, 이는 표면열화를 발생하는 자외선의 영향이 단순히 자외선 파장에만 의존하는 것이 아니라, 방사조도를 매개변수로 하여 복합적으로 작용하는 것으로 생각된다.

3.2 표면전위 감쇠특성

자외선 처리 파장에 따른 접촉각 변화와 함께 표면의 정전(electrostatic)특성을 분석하기 위해, 시료를 코로나 대전장치에 설정하고 대전전압(V_c) 10[kV], 그리드 전압(V_g) 1[kV] 및 대전시간(t_c) 2분의 일정한 실험조건으로 코로나 대전시킨 시료의 표면전위감쇠 특성을 그림 2에 나타낸다. 전위감쇠 조사시료는 접촉각 변화가 가장 크게 발생한 처리#4 시료를 대상으로 하였다. 미처리된 시료의 정(⊕)극성 및 부(⊖)극성 대전에 대한 초기 대전값은 그리드 대전전압에 가까운 960[V]~970[V] 정도의 값을 나타내며 서서히 감소하지만, 350[nm] 이하의 파장에서 열화된 처리#4 시료의 표면전위는 대전 종료 후 3분 이내에 초기대전값의 1/2로 급격하게 감쇠하는 경향을

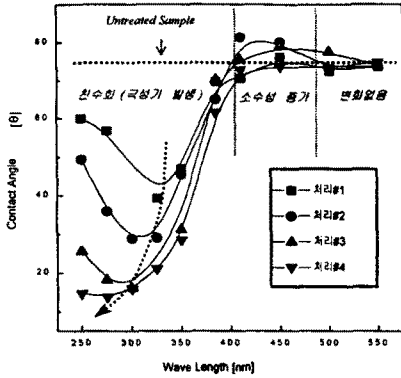


그림 1. 자외선 파장에 따른 FRP의 접촉각 특성
Fig. 1 Contact angle on the wavelength of UV-treated FRP

나타내었다. 이러한 전위감쇠 특성은 FRP표면이 자외선 처리로 인하여 표면 절연능력이 크게 상실되었음을 의미한다. 400[nm] 이상의 파장영역에 노출된 시료의 표면 전위감쇠는 대체로 미처리 시료의 대전값과 비교하여 큰 차이를 발생하지 않았으며, 350[nm] 이하에서 처리된 시료의 표면전위감쇠와 뚜렷하게 구별되는 전하감쇠 거동을 나타내었다. 이러한 일련의 특성변화는 강력한 에너지 갖는 자외선에 의해 가교결합에 참여하고 있던 극성기들의 결합이 분해되어 안정된 구조를 갖던 비활성 표면이 반응성이 강한 활성표면으로 변화된 결과이다. 이렇게 여기된 표면성분은 산소와 재결합을 일으켜 라디칼 및 산소기를 다량 포함하는 극성표면으로 변화된다. 이로 인해 표면에 인위적으로 주입된 코로나 전하의 유동 및 극성기와의 결합이 용이해지고 시간경과에 따른 전하감쇠가 활성정도에 비례하여 급격하게 발생되는 것이다. 또한 정(+)코로나 및 부(-)코로나의 극성 변화에 따른 전하감쇠에 대한 조사에서는 정(+)전하의 감쇠보다 부(-)전하의 감쇠가 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 시료표면이 자외선 처리로 인해 산소기를 포함하는 고에너지의 활성표면으로 변화된 후, 시료 내부와의 에너지 차에 의해 저에너지 성분과의 반전이 이루어지며 내부로의 산소 침투가 발생한 결과로서, 표면의 수 원자층 내로 산소가 위치하고 대기와 접하는 극표면에는 반전된 저에너지 표면이 형성된 결과로 생각된다. 따라서 처리 전 탄화수소가 주류를 이루던 고분자 표면이 자외선 파장 및 조사 에너지로 인하여 표면내부(2~3 layer)로는 산소기를 갖는 부극성, 극표면에는 상대적으로 정극성이 나타남으로 인해 정(+)코로나 감쇠보다 부(-)코로나 감쇠 정도가 크게 나타난 것으로 생각된다.

또한, 위와 같은 가정으로부터 자외선 조사된 에폭시 표면의 열화 과정을 모델링한 결과를 그림 3에 나타냈다. 초기 자외선 처리된 표면이 분해되어 다량의 라디칼을 생성하고 대기중의 높은 결합력을 갖는 산소와 재결합을 통해 친수적 부극성표면으로 변화된다. 처리 직후, 접촉각을 측정했을 시는 상당히 낮은 값을 나타내지만, 오랜 시간 대기중에 방치함에 따라 서서히 접촉각이 다시 증가하는 현상을 볼 수 있었다. 이는 표면 산소기의 영향을 받는 하부의 저에너지 성분이 열역학적 작용에 의해 극표면에 존재하는 산소기와 반전을 일으킨 결과이다. 이후 자외선 재조사에 의한 반복적인 과정을 통하여 표면결합해가 분해되며 기증 산소와의 결합이 재차 발생하고 내부 산소는 하부의 저에너지성분과 연속적인 반전을 일으키며 내부로의 침투를 발생하며 자외선 열화가 진행되는 것으로 생각된다.

즉, 자외선 처리된 FRP표면의 열화 메커니즘은 열역학적 작용과 정전력(electrostatic force)의 복합적인 과정을

통하여 산화가 진행된 결과로 생각된다.

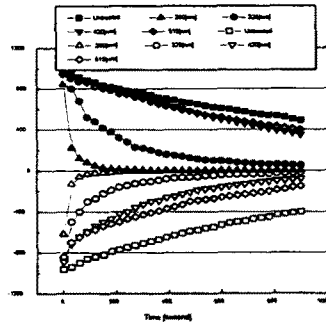


그림 2. 자외선 파장에 따른 FRP의 표면전위 감쇠특성
Fig. 2 Surface potential decay on the wavelength of UV-treated FRP(no.4)

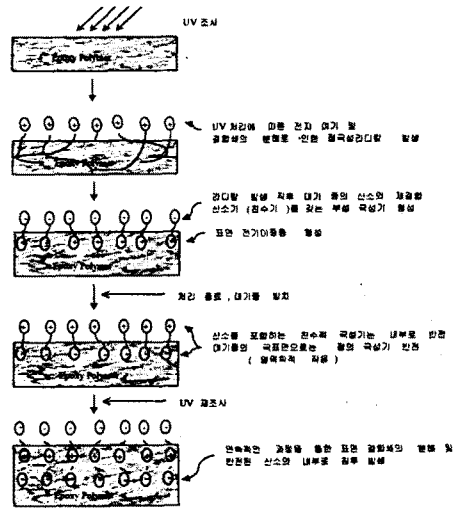


그림 3. UV 처리된 에폭시 표면의 열화 과정 Modeling
Fig. 3 Modeling on the surface degradation process of UV-treated Epoxy

3.3 표면저항률

그림 4은 처리#2, 처리#4의 자외선 처리에 따른 표면저항률을 나타낸 것이다. 처리 전 3.2×10^{15} 의 표면저항률을 보이던 시료가 조사에너지 및 자외선 파장에 따른 변화로 인하여 처리#2에서는 1.252×10^{14} , 처리#4에서는 1.6652×10^{12} 의 최대변화를 나타내었다. 이러한 현상은 접촉각 변화와 일치하는 것으로, 자외선 파장에 따른 처리로 인하여 탄화수소의 표면 화학구조에 변화가 발생하고 초기의 소수적 절연특성을 나타내던 시료의 표면특성이 크게 저하되었음을 알 수 있다.

3.4 ESCA 분석

그림 5는 가장 변화가 큰 처리#4 시료의 파장 처리에 따른 FRP표면의 성분피크 및 결합에너지 변화를 측정된 결과이다. ESCA 스펙트럼은 광이온화(photoionization)로부터 탄소 1s(C1s)의 284.5[eV]에서 피크를 나타내는데, 그림은 survey mode로 측정된 피크 중 탄소피크를 multiflex mode로 측정 후 auto-curve fitting한 결과이다. curve fitting시 최소 오차값으로부터 5개의 내부 피크를 얻을 수 있었다.

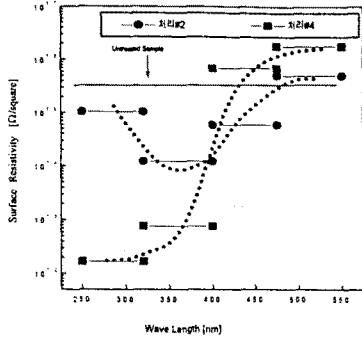


그림 4. 자외선 파장에 따른 FRP의 표면저항률 변화
Fig. 4 Surface resistivity on the wavelength of UV-treated FRP

그림에서 보는 바와 같이, 미처리 시에 C-C 및 C-H가 주류를 이루던 표면이 각각의 자외선 파장에너지를 인하여 다양한 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 접촉각이 가장 낮게 나타나는 영역에는 ④번 피크가 급격히 증가한 것을 볼 수 있는데, 이는 탄화수소 결합체의 분해로 인해 발생된 표면라디칼에 대기중 산소분자가 재결합을 일으켜 다량의 에스테르기를 형성한 결과이다. 에스테르기 및 대기 중에 존재하는 수분성분과 결합한 카르복실기의 발생으로 표면이 강한 친수성을 나타내며 FRP 표면 절연특성의 저하를 발생시켰다. 또한, 착색현상이 일어나는 영역에서는 산소와의 불포화 이중결합이 발생한 ③번 피크의 증가도 나타나지만, 자외선 처리된 에폭시계 복합재료에서는 ②번 피크의 증가가 두드러짐을 볼 수 있다. ESCA spectrum 분석을 통한, 250[nm]에서 420[nm]까지의 넓은 범위에 걸친 에테르기(-CO)의 증가가 착색현상의 발생원으로 생각된다. 특히, -CO 피크가 상대적으로 급격히 증가한 390[nm]~410[nm]대에서 착색현상이 심하게 나타났고 처리표면의 에테르기 증가가 표면 소수성 증가의 원인으로 생각되었다. 따라서, FRP 표면열화와 직접 관계되는 화학적 변화요인은 에폭시 표면결합체의 분해로 인해 에스테르기 및 카르복실기가 형성된 것이 표면 젖음성 및 표면 절연성능의 저하에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 자외선 열화 시 발생되었던 착색현상은 -CO 기 발생에 의한 것으로 추정된다.

4. 결 론

FRP의 성능에 영향을 미치는 열화요인 중 자외선 파장에 따른 경시적 열화특성을 비교 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- ① 자외선 파장 처리로 인한 접촉각 변화에서, 가장 급격한 변화를 보이는 영역은 300[nm] 부분으로 미처리시각의 접촉각에 비해 조사에너지가 증가함에 따라 급격히 감소하여 처리 4에서는 13.8° 까지 감소하였다. 400[nm]에서 440[nm] 영역에서는 오히려 소수성이 증가하는 경향을 보였고, 비활성 상태의 FRP 표면이 자외선 파장에 따른 변화가 상반적으로 발생한 것을 알 수 있었다.
- ② 처리에 따른 파장별 표면전위특성은 극성기가 유기되어 표면이 활성화된 정도에 비례하여 감소의 경향이 크게 나타났다. 특히, 자외선 처리를 통해 표면에 다량 유기된 극성기는 초기에 산소를 포함하는 친수적 부성 극성기였으나, 처리가 종료되고 장시간 대기중에 방치함에 따라 내부의 저에너지 성분과의 열역학적 반전이 발생하고 연속적인 과정을 통하여 표면에 새로운 극성기가 유도되고 반전된 산소가 내부로 침투하는 형태로 열화가 진행되는 것으로 생각된다.
- ③ 표면 저항률 조사에 있어서는 접촉각 측정의 결과와

동일한 경향을 보이며 표면 절연특성이 파장에 따라 증감을 달리함을 알 수 있었다.

④ 최종적으로 표면 특성변화가 발생하는 급극적인 원인인 화학구조 조사를 위한 ESCA 분석에서, FRP 표면 열화에 영향을 미치는 성분은 결합체의 분해 및 산소분자와의 재결합을 통한 에스테르(-COO-) 및 카르복실기(-COOH) 형성이 주원인으로 생각된다. 또한, 착색현상에 영향을 미치는 주요인자는 에테르기(-CO) 형성의 결과로 생각된다.

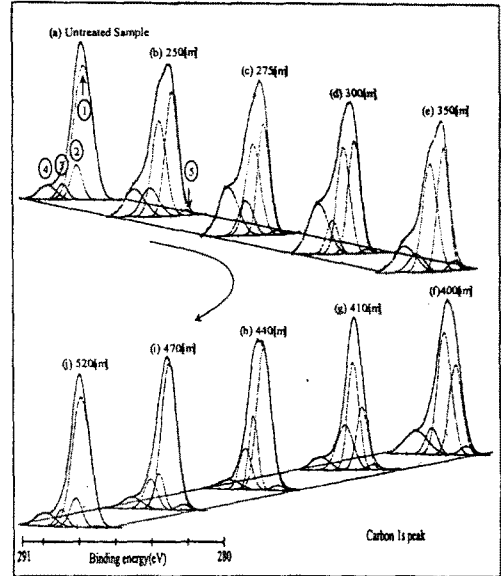


그림 5. 자외선 파장처리된 FRP의 C1s 피크 변화
Fig. 5 The change of C1s on the UV-treated FRP

본 연구는 기초전력공통연구소에서 주관하는 '98 전력기술기초연구과제(97-중-06)에 의해서 수행되었음을 알립니다.

참 고 문 헌

- [1] 小松原實, 石井勝, "室外用高分子材料表面の評價法の檢討", 日本電氣學會論文A, 111卷, 2号, pp. 97-102, 1991
- [2] M. Morita et al., "Status of FRP in Electric Industry", 11th FRP Sympo., pp. 67-75, 1982
- [3] M. Morita et al., "Approach of FRP to Electric and Electronic Devices", Reinforced Plastics, Vol. 32, pp. 496-498, 1986
- [4] L.J. Bellamy, "Infra-red spectra of Complex Molecules", Methuen, pp. 85, 1958