

플라즈마를 이용한 유리섬유강화 복합절연재료의 표면처리에 관한 연구

김경석 · 황영한* · 김희대* · 남창우 · 이규철
전기공학과

<요 약>

본 연구에서는 에폭시계 복합 절연재료 Glass-cloth/Epoxy 의 계면 접착특성을 향상시키기 위하여 표면처리 조건에 따라 각각 복합 절연재료를 제작하였고, 전기·기계적특성의 상관관계를 다음과 같은 실험을 행하여 비교하였다. Glass의 젖음의 정도를 평가하기 위하여 표면처리 조건에 따라 주위온도 80[°C]에서 접촉각을 측정하였고, 주위온도 및 인가전압을 변화시키면서 비유전율(ϵ_r), 유전정접($\tan\delta$) 및 전기적 절연강도를 측정하였다. 기계적 특성을 측정한 후에 파단면의 형상을 SEM으로 분석, 검토하였다.

실험 결과, (1) 주위온도가 상승함에 따라 비유전율 및 유전정접은 증가하였고, 전기적 절연강도는 감소하였으며 플라즈마 처리함으로써 전기·기계적특성은 전반적으로 향상되었다. (2) 접촉각 측정 주위온도가 80[°C]일 때, 표면처리 조건에 따른 젖음성은 각각 다르게 나타났고 플라즈마를 처리한 시료의 접촉각이 가장 낮게 나타났다. (3) 플라즈마 처리효과는 표면세정, 미세요철, 표면대전 및 젖음성의 감소와 같은 복합효과로 볼 수 있다. (4) 전기·기계적특성의 관점에서 복합 절연재료의 경화온도가 80[°C]일 때, Glass-cloth/Epoxy복합 절연재료의 최적처리시간은 3분 정도로 나타났다.

A study on the surface treatment of GFRP using the plasma

Kyung-Suk Kim, Yeong-Han Hwang*, Hee-Dae Kim*,
Chang-Woo Nam, Kyu-Chul Lee
Department of Electrical Engineering

*경북전문대학 전기설비과 *Department of Electrical Provision, Kyungpook College

**본 연구는 96년도 울산대학교 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

<Abstract>

The Glass-cloth/Epoxy composite insulating materials for this study have been prepared with several different surface treatment techniques such as, untreated, ultrasonic treatment and plasma treatment, and their electrical and mechanical characteristics have been compared each other. It has been found that plasma-treated glass has the smallest contact angle with a drop of epoxy. The plasma-treated composite materials have superior dielectric strength and mechanical tensile-strength compared to the materials subjected to other surface treatments. Also, the experiment showed that there exists an optimum plasma treatment duration for improving the interfacial characteristics of the composite insulating materials. The optimum plasma treatment durations are about 3 minutes for Glass-cloth/Epoxy at 80[°C]. Longer plasma treatment has been appeared to degrade the interfacial characteristics.

1. 서 론

최근 전기기기의 대형화, 고성능화로 인하여 내후성, 내열성, 내약품성 등이 우수한 복합 절연재료들의 수요가 증가되고 있다. 현재까지 복합절연재료의 매트릭스와 필라사이의 계면특성을 향상시키기 위해 여러 종류의 계면 결합제가 개발되어 왔으며, 그 중에서도 습식 계면결합제를 필라 표면에 처리하거나 매트릭스에 혼입하여 사용하면 복합재료의 제반적인 계면특성이 향상된다고 보고되었다.[3,5,7] 그러나 계면 결합제는 농도, 처리방법 등에 따라 복합절연재료의 계면특성이 현저한 차이를 나타내며, 처리의 불균질성으로 인해 복합 절연재료의 전기적·기계적 특성이 오히려 저하되는 불합리한 경우가 많다.^[5,7]

이러한 습식 계면 결합제 처리의 결점을 근본적으로 해결하기 위해 최근에는 글로우 방전(glow discharge)에 의한 저온 플라즈마를 고분자표면에 처리하여 표면상태를 개질시켜 계면접착이 강한 복합절연재료의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 저온 플라즈마를 이용하여 고분자 표면을 처리하면 플라즈마내의 활성종(라디칼, 자외선, 충돌전자 및 이온 등)이 고분자표면에 극성기 및 미세요철을 형성하고 정전기적 대전효과에 의해서 친수성이 증가되어 계면에서의 젖음성이 개선될 뿐만 아니라 전기적·기계적특성이 향상되는 것으로 보고되고 있다.^[3,4,6]

본 연구에서는 내열성 절연재료로 사용되는 Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료를 표면처리조건에 따라 제작하여 젖음성특성, 유전특성, 전기적 절연특성 및 기계적 인장특성을 측정하여 분석, 검토하고 최적특성을 나타내는 처리조건을 규명하였으며 향후 표면처리 조건에 따른 새로운 복합절연재료의 개발에 필요한 자료로 활용할 수 있도록 하였다.

2. 시료제작 및 실험방법

2.1 시료제작

필라로는 Glass를 사용하였으며 각 시료는 3가지 방법으로 표면처리하였다. 미처리 시료

는 아세톤 및 알콜로만 세척 후 사용하였다. 초음파(ultrasonic) 처리 시료는 이온이 제거된 증류수로 약 10분간 초음파 세척기를 이용하여 표면세정하였다. 플라즈마 처리 시료는 그림 1과 그림 2에서와 같이 인가자계 80[Gauss]일 때의 균일한 방전조건하에서 1~10분사이의 주어진 시간에 따라 표면처리하였다. 매트릭스는 에폭시수지(epoxy resin : seoul epikote Co., MF#1)에 산 무수물계 경화제 2[%]를 혼합하여 로터리 펌프로 배기하여 기포를 제거한 후 사용하였다. Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 제작은 가압 겔화법에 의해 주위온도 80[°C]에서 겔화 시작점에서 판상으로 몰드하여 약 0.5[MPa]로 4시간 경화하여 시료를 제작하였다. 이때 시편의 크기는 10[cm]×10[cm]×(120[μ m]±5[μ m])로 제작하였다.

2.2 실험방법

본 연구에서는 계면에서 젖음의 정도를 평가하기 위해 Glass를 아세톤 및 알코올로 1차 세척하고 주어진 각 처리조건에 따라 표면처리한 후 에폭시 액적 1[ml]를 접촉각 측정장치(gonimeter type, model g-1, ERMA, japan)에 적하하여 접촉각을 측정하였다. 제작된 복합절연재료의 유전특성을 측정하기 위해 precision $\tan \delta$ and C bridge meter(tettex AG instrument, type 2921, Switzerland)의 셸링 브릿지를 이용하였다. 주파수는 60[Hz]로 고정하고 주위온도를 20[°C]간격으로 유전정접과 비유전유를 측정하였다. 이때 인가전압은 50, 200, 500, 1000[V]로 하였다. 절연과괴강도 측정은 평대 평판전극(직경:20[mm], SUS 304)을 사용하여 실리콘유중에서 측정하였다. 이때 승압속도는 3[KV/sec]로 하였다. 기계적 인장강도 측정은 Instron사(Universal testing instrument, model 1000)제품을 이용하여 복합절연재료를 grip간격 25[mm], 크로스 헤드 속도는 50[mm/min]로 인장하였다.

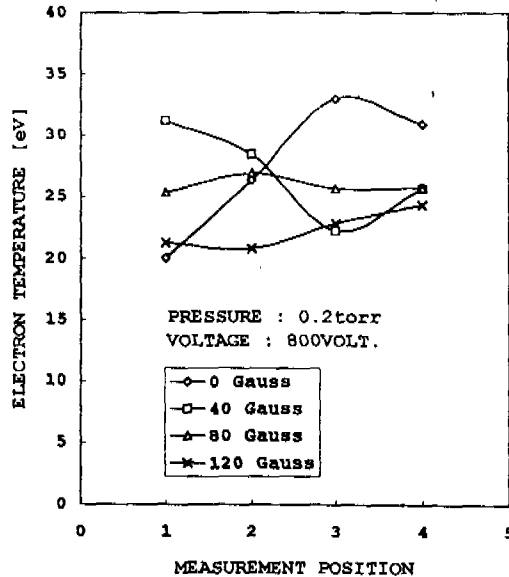


그림 1. 전극위 2[cm]지점의 전자온도 분포.

Fig. 1. Electron temperature distribution at the 2[cm] above the electrode.

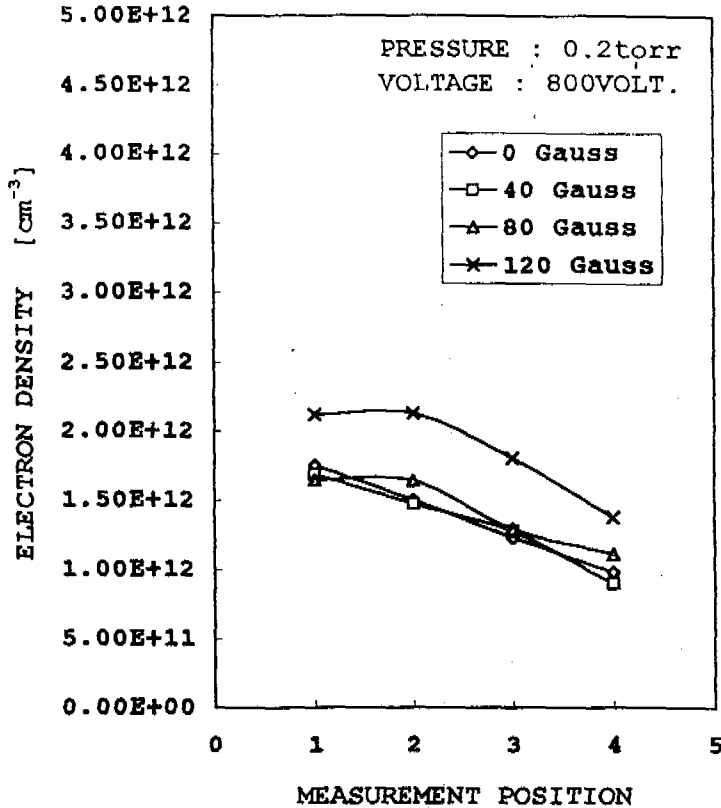


그림 2. 전극위 2[cm]지점의 전자밀도 분포.

Fig. 2. Electron density distribution at the 2[cm] above the electrode.

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 주위온도를 80[°C]로 일정하게 유지한 상태에서 Glass 표면을 여러 조건으로 처리한 시료에 에폭시 액적을 적하하였을 때, 처리조건에 따른 시간-접촉각 변화특성을 나타내고 있다. 접촉각은 플라즈마 처리된 시료가 가장 우수한 특성을 나타냈으며 다음은 초음파처리 시료, 미처리 시료의 순서로 나타났다. 이것은 시료표면에 플라즈마 처리를 함으로써 플라즈마내의 활성종의 영향으로 시료표면의 수분층을 제거하는 세정효과를 얻을 수 있고, 시료표면에 생성된 자유라디칼이 증가하여 기중 수분과 접촉함으로써 친수성이 증가하며, 전자가 시료표면에 충돌하여 정전상호작용을 얻을 수 있기 때문에 젖음성이 향상되는 것으로 생각된다.^[2,4,8]

그림 4는 주위온도를 80[°C]로 일정하게 유지한 상태에서 Glass 표면을 플라즈마 처리하였을 때, 처리시간에 따른 에폭시 액적의 접촉각변화특성을 나타내고 있다. 접촉각은 처리시간에 따라 초기에는 감소하지만 시간이 경과함에 따라 약 3분 이후에는 포화하는 경향

을 나타내고 있다. 이것은 플라즈마 처리 초기에는 자유라디칼, 미세요철 및 표면산화에 의해서 임계표면장력이 증가하여 젖음성이 향상되지만, 처리시간이 길어짐에 따라 시료표면에 미세요철이 심하게 증가하고 충돌전자에 의해 표면에 형성된 자유라디칼이 증발하여 임계표면장력이 감소하기 때문으로 사료된다.

그림 5는 주위온도를 80[$^{\circ}$ C]로 일정하게 유지하면서 처리된 각각의 Glass 표면을 대기에 노출시켰을 때 노출시간에 따른 접촉각 변화특성을 나타내고 있다. 노출시간에 따른 접촉각 변화특성은 표면처리 조건에 상관없이 초기에는 어느 정도 증가한 후 시간이 경과함에 따라 포화상태에 도달하고 있으며 특히 Glass 표면을 플라즈마로 약 3분 동안 처리한 시료의 접촉각 특성이 우수하게 나타났다. 이와 같이 노출시간에 따라 접촉각이 크게 나타나는 이유는 대기노출시간에 따라 시료표면이 기중 수분에 오염되어 임계표면장력이 변화되고 표면에 형성된 극성기가 반전 및 이동하기 때문으로 생각된다.^[1,8]

그림 6과 7은 표면처리 조건에 따라 처리된 Glass를 각각 에폭시수지에 함침시켜 최적 경화조건으로 제작한 Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 주위온도에 따른 비유전율 및 유전정접특성을 나타내고 있다. 이때 인가된 전압은 50[V], 주파수는 60[Hz]이다. 비유전율은 주위온도가 상승함에 따라 서서히 증가하는 경향을 나타내고 있으며 그 범위는 약 2.5~4 정도이다. 유전정접특성은 주위온도가 증가함에 따라 증가하는 특성을 보이고 있다. 미처리 시료, 초음파 처리시료, 플라즈마 처리시료를 비교해 보면 3분 동안 플라즈마 처리한 시료의 비유전율 및 유전정접이 고온에서도 다른 시료에 비해 안정한 특성을 나타내고 있다.

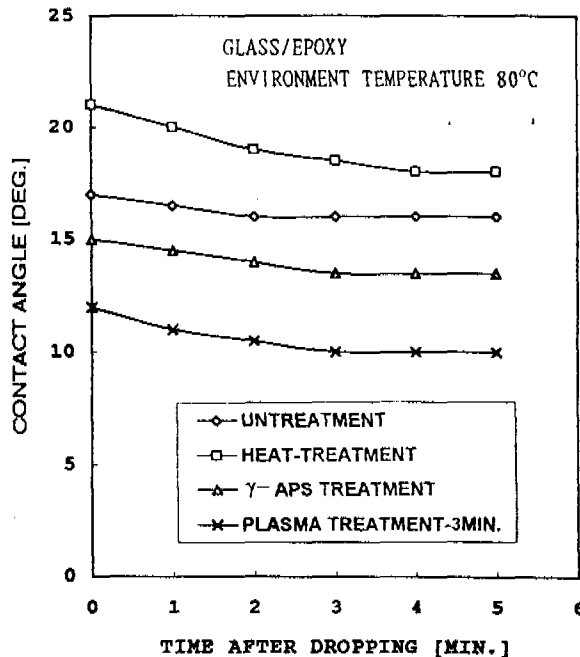


그림 3. 표면처리 조건에 따른 Glass 표면의 접촉각 특성.

Fig. 3. Contact angle Characteristics of Glass surface as surface treatment conditions.

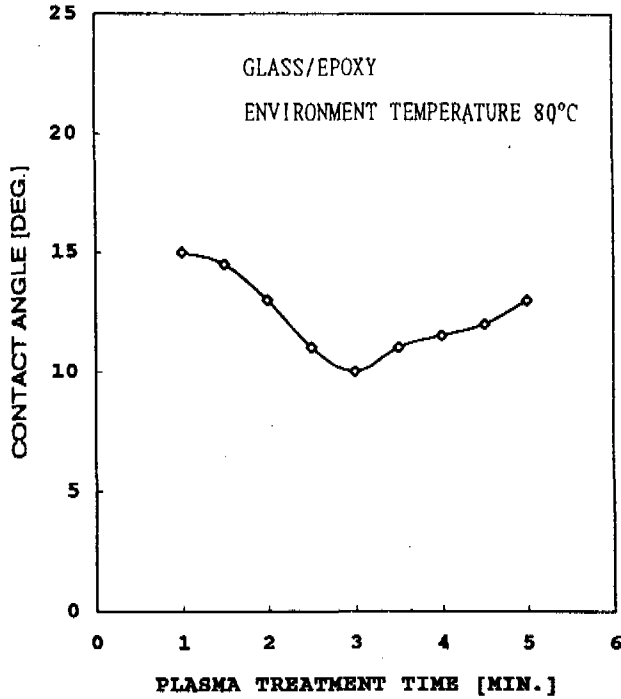


그림 4. 표면처리 처리시간에 따른 Glass 표면의 접촉각 특성.
Fig. 4. Contact angle Characteristics of Glass surface with different plasma treatment durations.

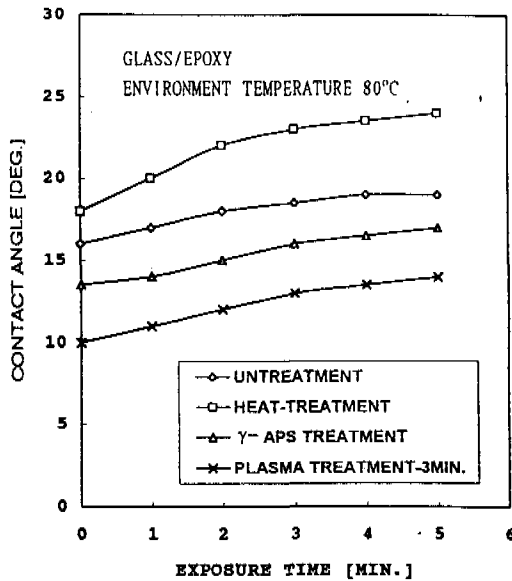


그림 5. 표면처리 조건에 따른 Glass 표면의 대기노출시간-접촉각 특성.
Fig. 5. Exposure time - Contact angle Characteristics of Glass surface with different surface treatment conditions.

이러한 이유는 그림 3에서 설명한 바와 같이 플라즈마내의 활성종이 Glass 표면에서 표면 수분층을 제거하는 세정효과, 친수성의 증가, 정전상호작용으로 인해 계면의 weak boundary layer의 형성을 막아 계면결합이 양호해졌기 때문이다.

그림 8과 9는 최적 경화조건으로 제작한 Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 주위온도에 따른 교류 및 직류 절연파괴강도특성을 나타내고 있다. 각각의 절연파괴강도는 주위온도가 상승함에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있으며 3분 동안 플라즈마 처리한 시료의 절연파괴강도가 고온에서도 다른 시료에 비해 우수한 특성을 나타내고 있다.

그림 10은 최적 경화조건으로 제작한 Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 기계적 stress-strain 특성을 비교한 것이다. 인장특성은 플라즈마처리된 시료가 가장 우수하고, 다음은 초음파 처리된 시료, 미처리 시료의 순으로 좋게 나타났다. 이는 앞서 말한 바와 같이 플라즈마 처리를 함으로써 충돌전자에 의한 표면세정효과, 친수성 및 미세요철효과로 인해 시료의 인장특성이 좋게 나타난 것으로 사료된다. 그러나 플라즈마 처리시간이 길어지면 그림 11에서 보는 바와 같이 미세요철 현상이 심하게 나타남으로써 오히려 필름 표면손상을 초래하게 되어 인장특성이 저하하는 것으로 생각된다.^[16]

그림 11은 Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 기계적 인장강도를 측정한 시료의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 이들 그림에서 알 수 있듯이 미처리 시료의 파단면은 계면 분리현상에 의해 에폭시수지가 깨어지거나 떨어졌음을 알 수 있고, 초음파 처리된 시료의 경우는 표면세정효과에 의해 양호한 접착상태를 볼 수 있다. 플라즈마 처리된 시료의 경우 필름과 에폭시수지가 견고하게 결합되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

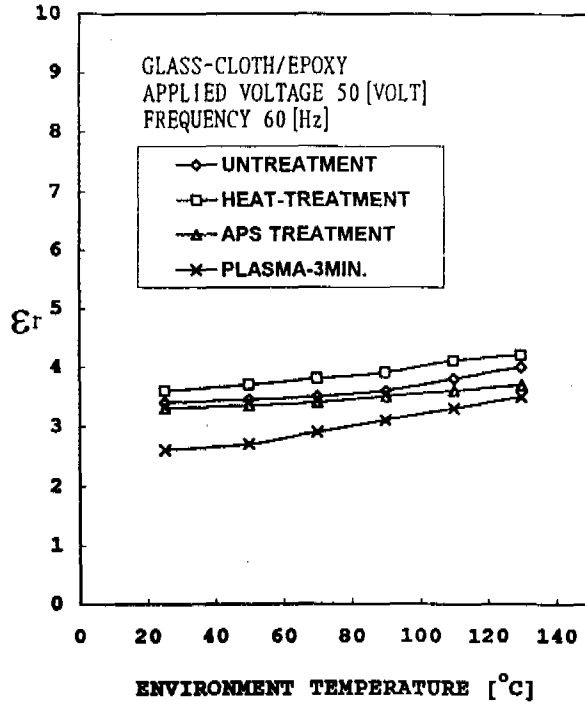


그림 6. 주위온도에 따른 Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 비유전율 특성.
Fig. 6. ϵ_r Characteristics of Glass-Cloth/Epoxy composite insulating material as a function of environment temperature.

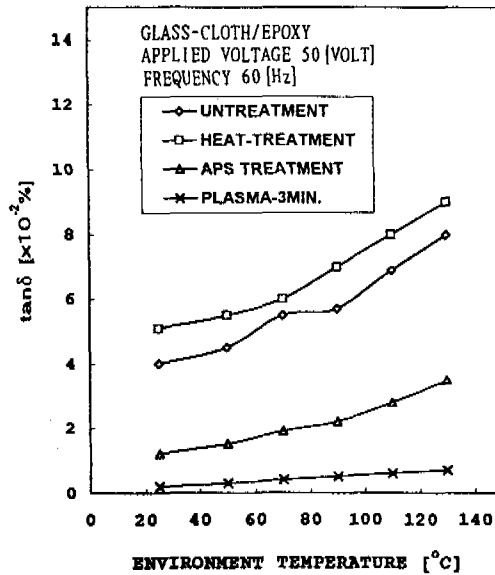


그림 7. 주위온도에 따른 Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 유전정접 특성.
Fig. 7. $\tan \delta$ Characteristics of Glass-Cloth/Epoxy composite insulating material as a function of environment temperature.

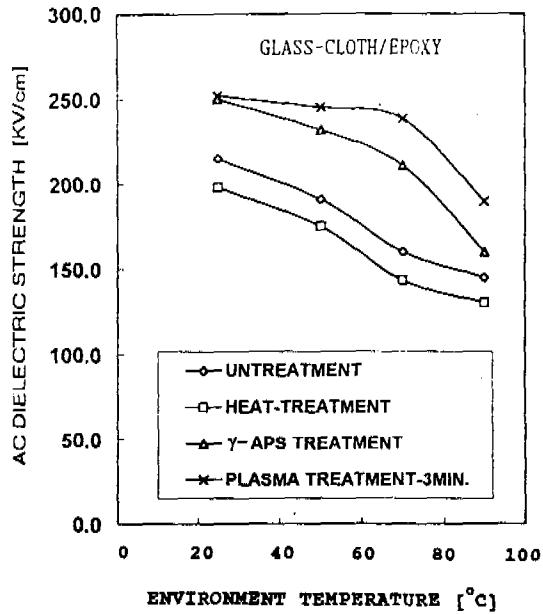


그림 8. Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 교류절연강도 특성.
 Fig. 8. AC dielectric strength characteristics of Glass-Cloth/Epoxy composite insulating material.

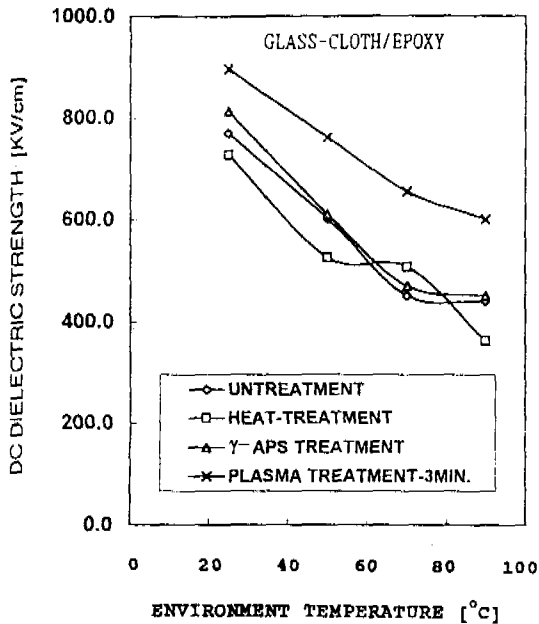


그림 9. Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 직류절연강도 특성.
 Fig. 9. DC dielectric strength characteristics of Glass-Cloth/Epoxy composite insulating material.

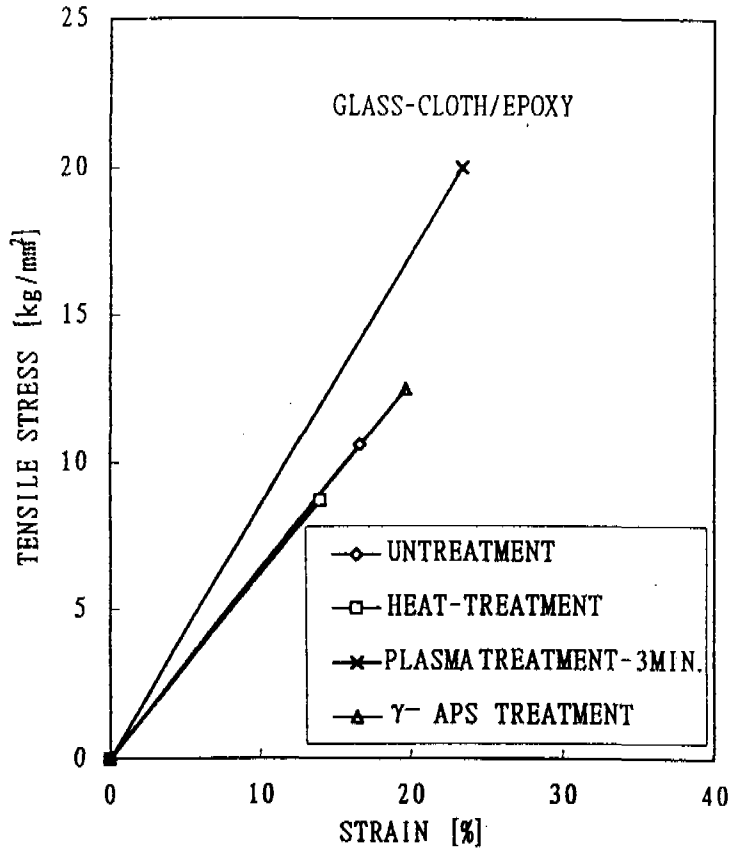
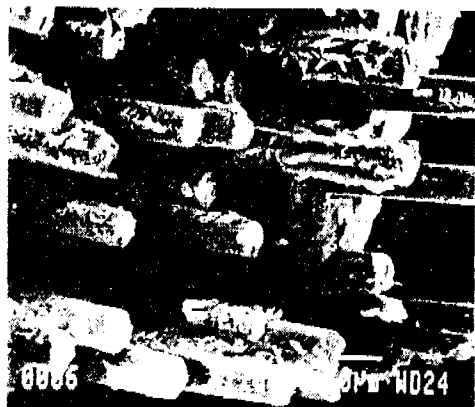
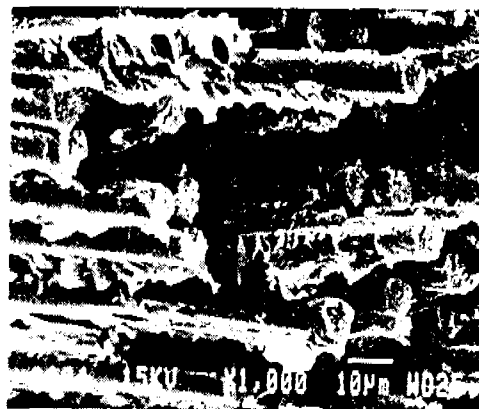


그림 10. Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 인장강도 특성.

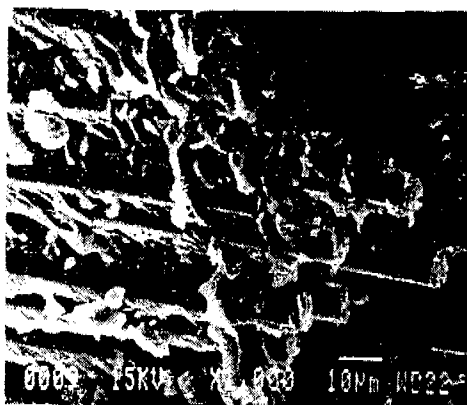
Fig. 10. Stress-strain characteristics of Glass-Cloth/Epoxy composite insulating material.



(a) untreated



(b) γ -APS treatment



(c) plasma treatment(3min.)

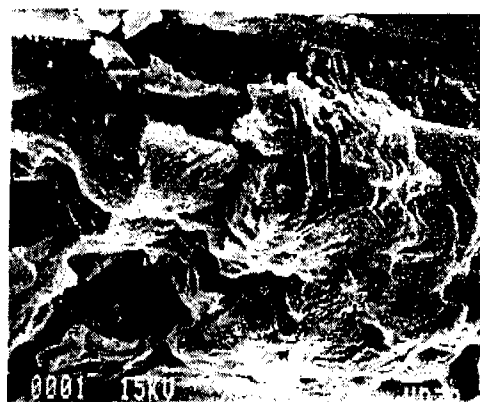


그림 11. Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 인장 파단면.

Fig. 11. Tensile breakdown surface scheme of Glass-Cloth/Epoxy composite insulating material.

4. 결 론

본 연구에서는 Glass-Cloth/Epoxy 복합절연재료의 개면 접촉특성을 향상시키기 위하여 표면처리조건에 따라 복합절연재료를 제작하여 유전특성, 전기적 절연특성, 기계적 인장특성 및 SEM사진 등을 비교·분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 표면처리 조건에 따라 처리된 Glass 필름의 접촉각 특성에서 플라즈마 처리한 시료의 젖음성이 가장 우수하게 나타났다.
2. 최적 경화조건으로 제작된 복합절연재료의 전기적 절연강도 및 기계적 인장강도는 플라즈마 처리한 복합절연재료가 다른 복합절연재료들에 비해 높게 나타났으며, 약 3분 동안 플라즈마 처리하였을 때 고온에서도 가장 우수한 특성을 보였다.
3. 비유전을 및 유전정점은 플라즈마 처리한 복합절연재료가 미처리, 초음파 처리된 복합절연재료에 비해 낮게 나타났으며, 고온에서도 다른 복합절연재료에 비해 그 증가율이 비교적 작게 나타났다.

전반적으로 필라의 표면에 플라즈마처리를 하였을 때 전기적·기계적 특성이 향상되었으며 향후 복합절연재료의 제작에 플라즈마기법이 도입되면 고온에서도 우수한 절연능력을 가진 복합절연재료를 생산할 수 있을 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

1. M. R. Kim, "Surface Treatment of Polyethylene terephthalate Films by Corona Discharge", J. of KIEEM, Vol.8, No.3, pp.316~323, 1995
2. J. Drelich et al, "The effect of Drop Size on Contact angle over a Wide Range of Drop Volumes", J. Colloid Interface Sci., Vol.155, pp.379~385, 1993
3. J. H. Lee et al, "A study on the Development and Dielectric Properties of Thermal-resistance Composite Insulating Materials - For Optimum Fabrication Conditions and Effect of Silane coupling agent of Composite Materials-" KIEE, Vol.41, No.6, pp.673~686, 1992
4. 北原靜夫, "高分子による分散系の粒子の表面改質", 表面, Vol.30, No.8, pp.664~670, 1992
5. R. Yosonita et al, "Adhesion and Bonding in Composites", Marcel Dekker Inc., pp.109~147, 1989
6. R. Yosomita et al, "Adhesion and Bonding in Composites", Marcel Dekker Inc., pp.49~81, 1989
7. Edwin P. Plueddemanc, "Interface in Polymer Matrix Composite", Academic Press, New York & London, Vol.6, pp.173~216, 1974
8. 山本良一·外 3人, "新素材プロセス総合技術", R&Dプランニング, pp.855~865, pp.1020~1031, 平成元年