

## 수분열화에 의한 에폭시절연재료의 표면 특성에 관한 연구

### A Study on the Surface Properties of Epoxy Insulator by Water Degradation

임경범 인하대학교 전기공학과  
이백수 인하대학교 전기공학과  
김종택 인하대학교 전기공학과  
정무영 인하대학교 전기공학과  
황명환 국립기술품질원 전기응용과  
이덕출 인하대학교 전기공학과

Kyung-Bum Lim Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.  
Beak-Su Lee Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.  
Jong-Taek Kim Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.  
Mu-Young Chung Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.  
Myung-Whan Whang National Institute of Technology and Quality  
Duck-Chool Lee Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.

#### Abstract

In examining application of polymer as electrical insulators, it is very important to perform accelerated aging test substituted the process which polymer insulator is degraded for long-time by the process of short-time.

The purpose of this paper is to examine the properties of water degradation which affect on the efficiency of epoxy insulator. To do this, the surface properties on epoxy insulating material have been investigated after long-time accelerated degradation in boiling water condition.

The experimental results showed the contact angle and surface resistivity after treatment to decrease the sample of water treatment. In dielectric properties, dielectric constant was increased by the aging development with water treatments.

#### 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 여러분야에서 폭 넓게 사용되어 왔다. 그 중, 현재 각광받고 있는 에폭시수지

는 고강도, 내수성, 내약품성 및 전기절연특성이 우수한 합성고분자수지로 산업용 재료로 널리 사용되고 있으며[1], 그 응용분야도 대단히 광범위하다. 특히 첨단 우주항공 산업분야에서 고분자 복합체의 기본재료로서 다양하게 응용되고 있으며 그 사용량이 급격히 늘고 있다.

이러한 에폭시절연물이 실외에 사용되는 경우, 수

분과 열에 의해 재료의 전도특성이나 유전특성은 물론이고 팽창, 가수분해 등 물리·화학적 특성에 영향을 주게 된다. 특히 수분이 흡수되면 유리전이 온도의 저하로 Tg 이상의 온도에서는 열스파이크 효과가 일어난다. 또한 재료내부에 마이크로 크랙의 형성으로 수분의 확산속도가 증가하여 특성저하가 진행되어 수명이 단축되고 결국 절연사고가 발생하게 된다[2,3,4].

본 연구에서는 고분자절연재료의 장기적 성능에 영향을 미치는 열화요인중 수분에 의한 습식열화특성을 조사하기 위하여 최적조건 하에서 제작한 에폭시절연재료를 일정시간 비등수를 통한 가속열화 실험을 통해 에폭시절연재료의 수분열화에 따른 경시적인 표면열화특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료의 제작

실험에 사용된 Matrix는 Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA)계열의 에폭시수지이고, Hardener로는 산무수물계의 일종인 Methyl Nadic Anhydride (MNA)를 사용하였다. 또한 수지의 경화시간을 단축하기 위하여 3급아민인 Benzyl Dimethyl Amine(BDMA)을 첨가하였다.

에폭시와 MNA는 각각 YD-128과 KBH-1085로서 배합비는 YD-128:KBH-1085의 중량비가 100:80으로 배합 하였으며, 경화촉진제 BDMA는 에폭시 중량비의 3%를 첨가하였다.

에폭시수지와 경화제를 일정시간 교반한 후 진공 탈포하여 미소기포를 제거하여 최종시료를 제작하였다.

에폭시수지의 경화처리는 120[℃]에서 2시간 전경화시켰고 150[℃]에서 3시간 후경화시켰다. 처리시료는 두께 2.0[mm], 직경 100[mm]로 일정하게 제작하였다. 제작된 시료를 비등수조건 하에서 200[hr]간격으로 1000[hr](각각 0[hr], 200[hr], 400[hr], 600[hr], 800[hr], 1000[hr])까지 가속열화 처리를 행하면서 표면특성을 조사하였다.

### 2.2 측 정

열화정도의 분석은 처리된 시료의 접촉각(Goniometer, Uniphase 社)과 질량변화량(전자저울, Sartorius)을 측정하였다. 접촉각은 물과 시료 표면에 달아온 증류수를 2[μl]의 Sessile Drop형태로 하적하여 1분이 경과한 후, He-Ne레이저를 조사하여

반사된 빛의 각도를 측정하여, 이를 10회 이상 반복하여 그 평균값을 구하였다. 질량변화는 수분처리 후, 상온에서 일정시간 경과 후 전자저울을 이용하여 10<sup>-4</sup>까지의 값으로 계산하였다.

또한 질량변화 및 접촉각 측정이 끝난 시료를 대상으로 유전특성 및 표면저항을 측정하였다. 이를 위하여 JIS. K-6911(열경화성 플라스틱의 일반시험 방법)규정에 준하여 원형의 마스크를 제작하여 AI으로 진공증착하여 3단자 전극을 형성시킨 후 임피던스 어날라이저(4192A, Hewlett Packard)에 연결하여 60[Hz]~10[MHz]에 이르는 주파수영역에 걸쳐 유전특성을 조사하였다. 그리고 직류전압 500[V]를 인가하여 안정된 누설전류값을 구한 후 최종적으로 계산에 의해 표면저항을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 질량변화

그림1은 수분열화된 시료의 질량변화를 나타낸 것이다. 처리시간이 경과함에 따라, 200[hr]처리에서는 2.5[%]의 큰 질량변화를 보이지만, 400[hr]이후부터는 미소한 증가를 나타내었다.

수분열화에 의한 질량의 변화는 시료내부의 미세 기공(micro void) 등의 모세관 현상에 의한 물분자의 침투 및 수지 내에 존재하는 자유체적(free volume)의 팽창(swelling)에 따른 현상으로 볼 수 있다[5]. 또한, 일정시간 후 흡수에 의한 질량의 증가량이 매우 작은 값으로 나타난 것은 시료 두께에 의해 흡수량이 한정된 결과로 생각된다.

### 3.2 접촉각 특성

그림2는 비등수조건 하에서 200[hr]씩 수분처리된 시료의 접촉각 변화특성을 나타낸 것이다. 처리시간이 경과함에 따라 표면의 접촉각이 600[hr]까지 급격히 감소하여 1000[hr] 처리시료에서는 약 24°를 나타내었다. 이것은 3차원 망목상 구조를 갖는 에폭시 분자쇄가 수분처리로 인해 시료가 전자친화력이 강한 산소를 갖는 물분자와 반응하여 표면에 극성수산기를 형성함에 따라 친수적 표면으로 변화하고, 이 결과 접촉각이 감소한 것으로 생각된다.

### 3.3 표면저항율

그림3은 수분열화된 시료의 표면저항율을 나타낸 것이다. 처리시간이 경과함에 따라 표면저항율이 서서히 감소한 후 600[hr]이후부터는 급격하게 감소함을 알 수 있었다. 이는 접촉각 측정을 통해 알 수

있는 바와같이 수분처리로 표면에 형성된 친수적 극성기에 의해 저항율이 처리 전  $10^{15}[\Omega \cdot \text{cm}]$  정도의 값을 나타내던 시료가 처리시간을 증가시킨 1000[hr]에서는  $10^{12}[\Omega \cdot \text{cm}]$  정도의 값으로 크게 감소한 결과로 생각된다.

따라서 수분에 장시간 노출되어 가속열화된 에폭시는 표면이 친수적 특성변화를 나타내며 표면저항율을 감소시켜 절연특성을 저하시킴을 알 수 있었다.

### 3.4 유전특성

그림4와 그림5는 수분열화된 시료의 유전특성을 나타낸 것이다. 그림4에 나타낸 비유전율은 60[Hz]에서는 처리 전 4정도의 값을 나타냈으나 처리시간 1000 [hr]에서는 12정도로 급격히 증가하였다.

이것은 처리시간의 증가에 따라 자유체적의 증가 및 Van Der Waals력으로 결합되어 있던 구조에 변화가 일어나기 시작하여 쌍극자가 배향하기 쉽게됨에 따라 비유전율이 처리시간이 경과함에 따라 증가하는 것으로 추정된다[6]. 또한 비유전율이  $M_w$ 의 주파수 대역 보다 상용주파수 대역에서 높은 증가를 보이고 있는데 이는 수분침투로 인한 계면분극 및 쌍극자 배향분극의 증가가 저주파수대에서 유전상수의 상승을 초래한 것으로 생각된다[7].

그림5는 유전손실의 특성을 나타낸 것으로 처리시간이 경과함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었다.

고분자에 있어서 유전손실은 가소제의 작용으로 변하는데, 물은 구조적 가소제로 작용하게 된다. 가소제 입자와 작용하는 고분자는 세그먼트운동에 의해 쌍극자모멘트를 증가시켜 유전손실을 증가시키게 된다[8]. 따라서, 처리시간이 경과함에 따라 가소제로 작용하는 수분의 영향이 커지므로 유전손실이 증가하는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

일정시간 비등수에 의해 가속열화된 에폭시절연재료의 수분에 의한 열화특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 수분열화시킨 시료의 접촉각 특성에서, 3차원 망목상 구조를 갖는 분자쇄가 물분자와 반응하여 표면에 극성수산기를 형성함으로 인해 접촉각이  $74^\circ$  에서  $24^\circ$  로 크게 감소하는 친수적 특성변화를 확인하였다.
- (2) 수분열화로 인한 표면의 친수적 특성변화는 표면저항율이  $10^{15}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 에서  $10^{12}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 으

로 변화하는 표면절연특성의 저하를 나타내었다.

- (3) 장시간 수분에 노출된 시료의 유전특성은 자유체적의 증가와 물분자 침투로 인한 분자쇄간의 Van Der Waals력의 감소로 계면분극 및 쌍극자배향 분극을 증가시킨 결과로 미처리시료의 3배 이상의 높은 유전을 상승을 나타냄을 알 수 있었다.

본 연구는 기초전력공학공동연구소에서 주관하는 '97전력기술기초연구과제(과제번호 : 97-중-06)에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- [1] J.W. Johnson, "Resin Matrics and Their Contribution to Composite Prooerties", Phil. Trans. Royal Soc. Lond., A294, pp. 487~494, 1980
- [2] 高分子學會, 高性能高分子系複合材料, 丸善株式會社, pp. 285~304, 1990
- [3] 和田八三久, 高分子の電氣物性, 裳華房, pp. 63~66, 1987
- [4] Clayton A. May, EPOXY RESINS, Marcel Dekker, Inc., pp. 644~647, 1988
- [5] Dae-Won Suh. et, al, "Hygrothermal Cycling Studies of Epoxy/Carbon Fiber Composite Laminate", Polymer(Korea), Vol. 21, No. 6, pp. 1029~1038, 1997
- [6] 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-イング破壊", 靜電氣學會誌, Vol. 17, No. 4, pp. 280~287, 1993
- [7] 堂山昌男, 山本良一, ポリマ-材料, 東京大學出版會, pp. 60~63, 1984
- [8] Chen C. Ku, Raimond Liepins, ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMERS, Carl Hanser, pp. 59~101, 1987

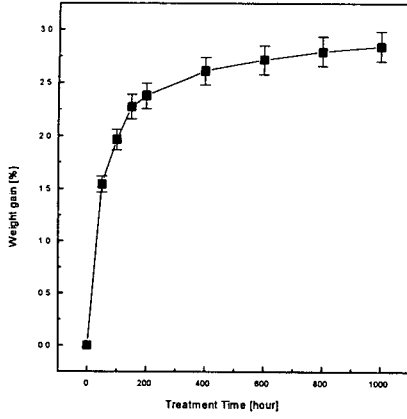


그림 1. 수분열화에 따른 질량변화

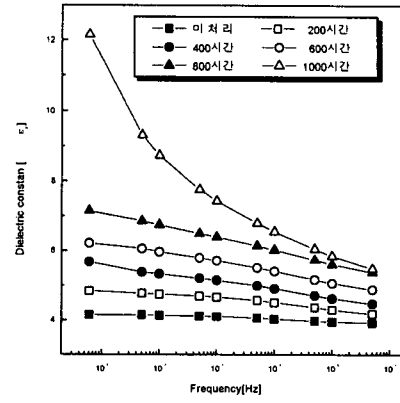


그림 4. 수분열화에 따른 유전율 특성

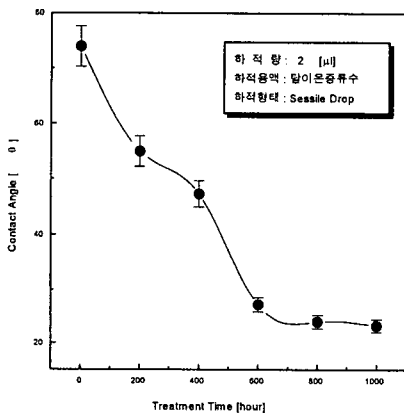


그림 2. 수분열화에 따른 접촉각 특성

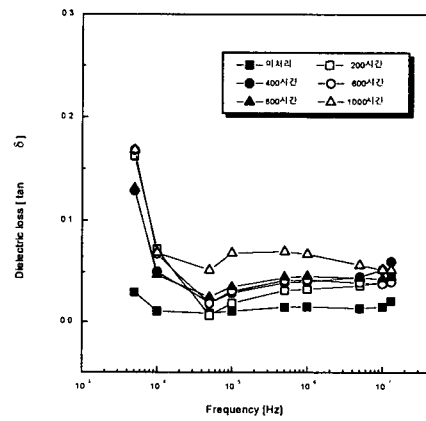


그림 5. 수분열화에 따른 유전손율 특성

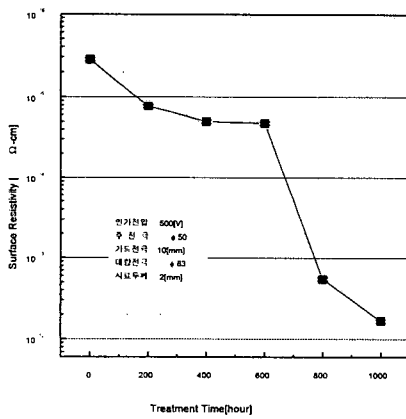


그림 3. 수분열화에 따른 표면저항율