

내열성 에나멜 바니쉬

김 양 국 · 배 헌 재

금성전선 연구소 고분자 재료 연구실
(1993년 5월 31일 접수)

Heat-resistant Enamel Varnish

Yang-Kook Kim and Hun-Jai Bae

Polymeric Materials Division, Goldstar Cable Reserch Institute
(Received May 31, 1993)

요 약 : 소형화되는 전기, 전자 제품의 효율성과 신뢰성을 제고시키기 위해서 주요 부품인 마그네트 와이어의 내열성에 대한 연구가 진행되고 있다. 마그네트 와이어의 내열성은 주로 에나멜 바니쉬로부터 형성되는 고분자 피막의 물성과 밀접한 관계가 있다. 내열성 에나멜 바니쉬의 설계와 도막 형성과정의 와이어의 물성과 관련지어 논의되었다. 아울러 내열성에 영향을 주는 요인들을 완성 와이어의 물성 평가방법을 통하여 고찰하였다.

Abstract: Current research aimed at investigating of heat-resistance of magnet wire to endow miniaturizing electronic equipment with a high efficiency or reliability. Thermal stability of magnet wire has a close relationship with physical properties of polymeric coating that is formed from enamel varnish. Design of heat-resistant enamel varnish and coating technology of varnish solution were briefly described. Some factors which have a thermal effect on wire were discussed through the evaluation method of the wire properties.

1. 서 론

Magnet Wire(M. W)는 전기에너지를 전장에너지로 변환시키는 전선 가공체의 주요 부품으로서 전선 전도체에 고분자 물질로 도막을 입힌 전선이다. 이때 전기적 절연과 외부로부터의 피막보호 및 전도체지지를 목적으로 사용되는 enamel varnish는 1939년 Hoechst, shavingen 등에서 PVF(Polyvinyl formal)을 처음 상업적으로 응용하였다. 그후 Bayer, Dr. Beck 및 Du pont 등에서 PUR(polyurethane), PE(polyester), PI(polyimide) 등이 각각 개발되어 다양한 magnet wire 제품제조에 적용되고 있다. Table 1에서 나타낸 것처럼 magnet wire 도막 물질로는 대략 25가지 조합이 알려져 있다[1]. 이 표는 내열등급

에 따라 ASTM D2307에 의해서 분류 작성된 것으로 slash 표시는 이중도막을 뜻한다. Magnet wire는 도막으로 coating 되는 varnish 에 따라 몇가지로 나눌수 있으며 주요한 것으로는 내열성 magnet wire를 비롯하여 납땀성(solderable) magnet wire, 자기용착성(self-bonding) magnet wire 및 자기윤활성(self-lubricant) magnet wire 등이 있다.

소부가 끝난 후 권취유 형태로 wire 표면 위에 광유나 oil류를 도포시켜서 wire간의 마찰계수를 낮추는 종래의 방법과는 달리 최외각 층에 coating 되는 varnish 용액 내에 윤활성분을 함유시켜 별도의 wax 처리없이 윤활기능을 할 수 있는 자기 윤활 magnet wire는 최근 CFC 대체 물질이 윤활제로 쓰인 wax, oil 등과 상호적합성이 문제화되면서 관련업계의 주

Table 1. Polymer Combinations Used in Magnet Wire

Class(°C)	Coating
105	acrylic, acrylic/nylon, nylon, Formvar, Formvar/nylon, oleoresinous, polyurethane, Formvar-isocyanate, Formvar/poly(vinyl butyral) cellulose acetate
130	epoxy, epoxy/poly(vinyl butyral), epoxy/polyester epoxy/epoxy cement, polyurethane/nylon/poly(vinyl butyral)
155	polyethylene terephthalate, THTIC polyester, soldrable polyester, polyester/nylon, polyester/polyester bond
180	polytetrafluoroethylene, polyester imide, polyester amide imide
200	THTIC polyester/polyamide, polyester imide polyamide imide, polyester amide imide/polyamide imide
220	polyamide imide, polyimide

목을 끌고 있다[2]. 저마찰계수의 wire는 고집적 전선 가공체의 제조에 필수적일 뿐 아니라 고선속 작업을 통한 생산성 향상에도 기여하게 된다. 열이나 용매에 의해 최외각 피막층을 연화 또는 swelling시켜 coils간의 접착력을 부여하는데 사용되는 자기용착 magnet wire는 postvarnishing 없이 사용할 수 있는 이점 때문에 그 수요가 증가 추세이다[3, 4]. 납땀성 magnet wire에는 PUR을 비롯하여 polyamide 및 acrylic계 varnish 등이 쓰이고 있다[5, 6]. 이들은 납땀온도(350-450°C)에서 부분적 열화반응 없이 depolymerization과 evaporation이 진행되면서 납땀이 완성된다. 이러한 도막은 기계적으로 절연 물질의 제거가 곤란한 소형 coils에서 특히 유용하다. 내열화 magnet wire는 소형화되는 전기, 전자제품의 고효율화와 장기신뢰성 측면에서 최근에 집중적으로 연구되고 있다. 본문에서는 magnet wire의 내열성과 기능성을 좌우하는 varnish의 설계와 enamelling 및 그 평가 방법에 대해서 주로 언급하고자 한다.

2. Enamel Wire의 제조공정

내열등급에 따라 설정한 enamel 수지를 합성하기 위해서는 우선 최종수지의 imide 함유량과 반응성을 고려하여 단량체를 선정한다 다음 전도체의 피막이 고

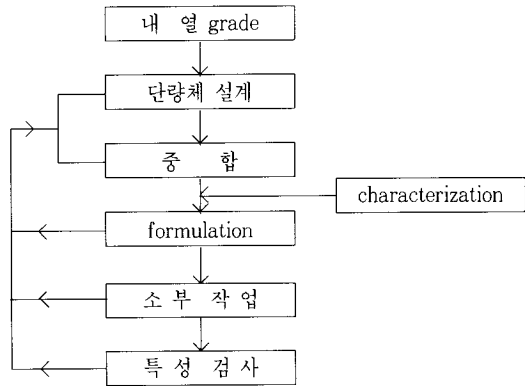


Fig. 1. Manufacturing process of enamel wire.

분자로서 내열성과 유연성 등을 가질 수 있도록 방향족계와 지방족계 단량체의 조성비를 결정한다. 중합된 수지의 분자량은 충분히 높은 수준이어야 하며 저분자량의 경우에는 전반적인 물성저하와 함께 미반응의 잔여 end group이 절연저항 등 전기적 특성을 저하시킨다. 일정수준의 분자량을 가진 수지가 합성되면 amide계 용매 또는 cresol, xylene계 용매를 사용하여 희석하게 되며, 희석된 varnish는 blending 또는 첨가제를 가하는 배합과정을 거친 후 filtering 하게 된다. 이 과정을 통하여 적절한 점도와 formulation을 갖춘 varnish가 소부작업에 적용되며 이때 미용해된 이물질이나 염 등은 도포 작업전에 반드시 제거되어야 한다. 수평형 또는 수직형 소부로에서 수회에 걸쳐 varnish로 도포된 enamel wire는 일정한 온도 구배가 설정된 소부로에서 baking 되어진다. 각기 다른 온도 구배에서 또는 선속에 따라 소부된 enamel wire는 외관 검사와 제반 특성을 조사하여 균형된 물성을 줄 수 있는 formulation과 소부조건을 찾는 실험을 반복하게 된다. 끝으로 완성된 magnet wire는 고속 권부작업이나 전선 가공체로서의 고집적률을 위해 표면에 윤활제를 입혀서 출시하게 된다. 위의 과정을 간략히 정리하면 Fig. 1과 같다.

3. Enamel wire의 내열성

일반적으로 고분자의 내열성은 크게 3가지로 구분할 수 있다[7].

- ① Thermal mechanical properties
- ② Thermal stability
- ③ Thermo-dynamic properties

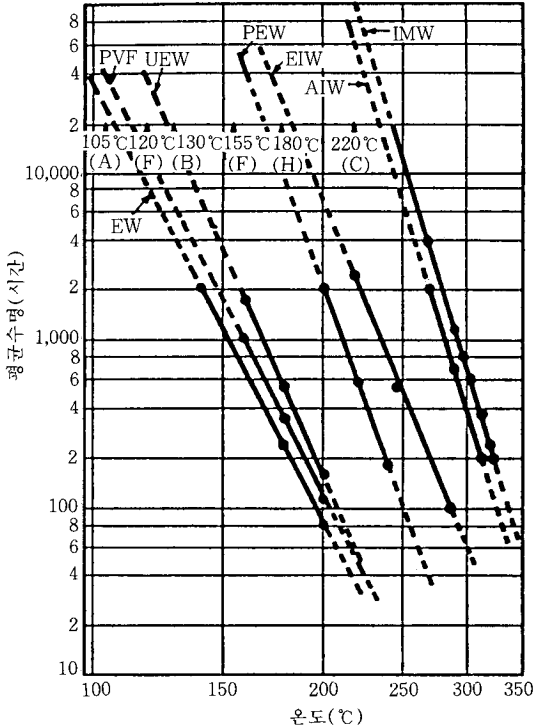


Fig. 2. Thermal grade of enamel wire.

EW(oleoresinous wire), PVF(Polyvinylformal wire), UEW(Polyurethane wire), PEW(Polyester wire), EIW(Polyesterimide wire), AIW (Polyamideimide wire), IMW(Polyimide wire).

위에서 ①의 성질은 고분자의 분자량, 고분자 주쇄의 화학구조 및 가교밀도 등에 영향을 받으며 특히 유리전이온도 또는 softening 온도와 직접적인 관련이 있다. 내열 안정성은 주로 고분자 주쇄를 이루고 있는 화학구조의 결합력으로부터 기인하며 그밖에 분자간 또는 사슬간의 수소결합 및 분자간의 인력 등에 영향을 받는다. 고분자의 열역학적 성질로는 열전도도와 열팽창계수 등을 들수 있는데 열전도도는 고분자의 분자량이나 화학구조에 따라 큰 차이를 나타내지 않으나 열팽창계수는 분자량역수에 비례하여 값의 변화를 나타낸다. Enamel wire 피막을 이루는 절연수지의 여러 물성 가운데 일정 수준의 전기, 기계적 특성과 함께 내열성은 가장 중요한 물성이다. Enamel wire의 부품성격상 연속적인 사용으로 인한 wire의 열화작용은 제품신뢰성에 직접적인 영향을 주기 때문이다. Fig. 2는 피막수지의 종류에 따른 내열구분을 나타낸다[8]. Thermal Index는 정해진 시간동안

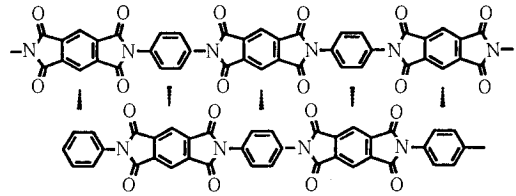


Fig. 3. Electronic polarization of linear aromatic polyimides.

주어진 온도에서 열화처리한 후 IEC-TC 15에 의거하여 평가 및 구분된 등급이다. 실제로는 같은 수지로 이루어진 피막이라도 두께에 따라 그리고 소부 조건에 따라 내열수준은 달라질 수 있으므로 일정 기준에 의해 피막 처리하여 균형된 물성을 얻을 수 있는 최적 조건의 소부작업이 필요하다.

일반적인 산업용 고분자의 설계에서와 같이 varnish용 수지 경우에도 기초 단량체가 낮은 가격에 공급이 원활해야 하며 특히 고분자 용액상태로 나동선에 적용하므로 최종 생성 고분자 수지가 범용 용매에 잘 용해되어야 하는 제약이 있다. 저점도이면서 고상수지를 많이 함유하는 varnish 용액일수록 도포횟수를 줄일 수 있을 뿐 아니라 고속작업을 가능케 한다. 아울러 소부과정에서 적은 양의 용제증기를 배출하므로 공해문제를 감소시킨다.

다음은 enamel wire의 내열성 증가를 위해 사용되고 있는 주요한 방법을 소개한다. 현재 가장 널리 쓰이고 있는 것 중에 하나는 기존의 enamel 수지합성시에 공중합을 통하여 imide기를 도입시키는 것이다. 그 대표적인 예로는 PEI(Polyesterimide), PAI(Polyamideimide)가 상업적으로 응용되고 있다[9, 10]. 알려진대로 방향족 imide 단위는 공명화에 의해 분자구조를 이루고 있는 원소간의 결합력이 균일하게 증가하여 고온하에서도 결합 자체 열노화나 사슬간의 작용기에 의한 영향을 덜 받게 된다. 또한 imide 단위의 coplanarity는 사슬간의 electronic polarization 등을 통하여 기계적 내열특성과 함께 내열안정성을 높인다[11](Fig. 3).

새로운 Polyimide 개발을 목적으로 benzene 이외의 화합물로 heteroaromatic imide 단위를 구성하기 위한 시도가 행하여졌으나 제법이 쉽지 않을 뿐더러 생성된 imides는 NMP(N-methyl pyrrolidone)와 같은 용해력이 강한 solvent에조차 낮은 용해도를 나타내었다[12, 13]. 공중합에 의해서 합성된 PEI,

PAI 또는 PEAI(Polyesteramideimide)계 enamel wire은 imidization 에 의한 내열성 증가 효과로 인하여 일반 PE계 enamel wire에 비해 25-45°C 이상의 높은 Thermal Index를 나타내었다. 공중합을 통하여 imide화 된 PE 및 PA 즉 PEI, PAI 등은 순수 PI에 비하여 Thermal Index는 약 50°C 낮지만 범용 용매에 비교적 우수한 용해력을 보일 뿐 아니라 copolymer를 이루고 있는 PE나 PA 주쇄성분상의 soft section(지방족 사슬)으로 인해 유연성에 기여하게 된다[9]. Magnet wire에 있어서 유연성은 매우 중요한 물성이며 이는 wire를 구성하고 있는 동선의 처리과정과 나중에 언급 하게 될 소부과정과도 관련을 갖고 있다. 내열성을 증가시키는 방법으로서 공중합에 의한 imidization 외에 Cyanuration이 행하여진다. 이는 THEIC(Tris-hydroxy ethyl-isocyanurate)과 같은 다가 alcohol을 단량체로 사용하여 PE 또는 PEI 등을 합성하는 것이다. THEIC의 사용은 copolymer 주쇄에 극성기와 함께 방향족 화합물의 도입에서 볼 수 있는 내열성의 증가를 가져온다[14].

실제로 THEIC-modified PE은 alcohol단량체로서 ethylene glycol이 사용되어 합성된 PE보다 Thermal Index가 25°C 증가되었다. 근래 광범위하게 사용되는 dual-coat system은 내열성과 기계적강도를 증가시키려는 목적 이외에도 enamel wire의 기능성을 부여하기 위해서도 종종 이용되고 있다. 2차 도막을 Modified PE 또는 PAI로 입혀서 내열성을 증가시키는 방법이 흔히 사용되고 있으며 자기융착이나 자기유회의 기능을 부여하기 위하여 3차 coating이 이용되기도 한다. 일부 enamel wire는 전도체에 따라 내열특성의 변화를 보이는데 THEIC계 PE는 PAI와의 dual-coat system에서 구리보다 알루미늄을 도체로 사용할 때 20°C 가량의 Thermal Index 증가를 나타내었다[1]. 이밖에도 불소계수지를 enamel varnish로 사용하려는 시도가 있었으나 물리적, 기계적 성질의 결함으로 magnet wire에 부적합한 것으로 평가되었다.

4. Varnish의 제조

Magnet wire에 적용되어지는 varnish용액은 Cresol, Xylene 등 유해한 유기용제를 함유하고 있어서 최근 환경문제가 크게 부각됨에 따라 여러 가지 제약

을 받고있다[15, 16]. 따라서 무용제형 varnish의 연구가 활발하게 진행되고 있으나 아직까지는 용제형 varnish가 주종을 이루고 있다. 그것은 도장설비의 교체가 쉽지 않을 뿐 아니라 무용제형 varnish로 도장되는 enamel wire의 열적 성질이 기대를 충족시키지 못하기 때문이다[17].

4. 1. 용제형 Varnish

Varnish 용액의 60% 이상을 차지하고 있는 solvent의 선택은 우선 원가에 큰 부분을 차지함으로 저가의 용해력이 큰 solvent를 찾는 것이 중요하다. 용해력이 큰 solvent는 높은 solid content를 가능하게 하며 아울러 배출 gas의 양을 줄이므로 생산성 향상에 기여한다. 용매선택은 최종 wire 물성과 무관한 것으로 알려져 있으나 고선속 작업시 용매의 비점분포는 wire 외관에 영향을 미친다[18]. 내열성이 강화된 varnish용 수지일수록 imide 단위를 상당량 포함하고 있으나 범용용매에 대한 용해도가 낮으므로 극성이 크며 용해력이 큰 solvent의 선정이 필요하다. 극성의 고비점 solvent는 고가일 뿐만 아니라 소부후 enamel wire 내에 잔여할 경우 바로 stack loss와 직결되므로 용매의 조성비에 유의해야 한다. 최근에 imide계 수지의 용매로서 고가의 NMP 대신 DMSO가 유망한 용매로 검토되고 있으나 imide계 varnish solvent로서 용해력과 함께 varnish 상분리현상 등 보관성에 대한 장기신뢰성 test가 병행되어야 한다. 최근의 도장설비는 저점도의 varnish를 고선속 작업으로 수 차례에 걸친 도장회수(4-10회)를 통하여 최종도막의 적정한 두께를 얻는 방식이 널리 쓰이고 있다. 그리고 이때 배출되는 용제증기를 촉매의 사용과 함께 연소시키고 공기 순환방식에 의하여 연소열을 소부에 이용하게 된다. 이 방법은 환경오염을 줄이고 배출용제를 이용할 수 있는 경제적인 측면이 있으나 완전연소를 위한 고가의 촉매를 정기적으로 교체하여야 하며 장기적으로는 CO₂배출에 대한 탄소세 개념이 확산될 경우 경제적 부담이 예견된다. 낮은 VOC(Volatile Organic Compound) coating을 이루기 위한 방편으로는 수용성 varnish[19, 20]의 연구가 주목을 받고 있다. Water-borne varnish는 사용시 화재위험이 현저히 감소하고 전착도장을 가능하게 하는 이점이 있으나 cosolvent로서 유기용제를 일정량 함유해야 하며 도장설비 유지 및 varnish 제조과정에 부가적 설비를 필요로 한다.

4. 2. 무용제형 Varnish

환경문제가 시급한 문제로 대두되면서 몇 가지 형태의 solventless 방법이 개발되었다[21, 22]. 열가소성 수지를 대상으로 시도되었던 hot-melt 또는 extrusion 방식에 의해 제조된 enamel wire는 종래의 방법에 비하여 내열성이 현저히 낮으며 특수한 도장 설비가 요구되는 단점이 있다. 그 밖에 1회 도장으로 물성을 얻을 수 있는 powder-coating이 개발되어 경제적인 도장작업과 아울러 다양한 형태의 enamel wire가 생산되고 있으나 아직 enamel wire업계에 폭넓게 이용되고 있지 않다[17]. 상기한 무용제형 varnish에 의한 wire의 낮은 내열성을 개선할 수 있는 방법으로는 반응성용매를 사용하여 varnish 용액을 제조한 후 소부과정에서 용매로 쓰인 단량체를 중합시켜 전반적인 물성과 함께 내열성의 향상을 꾀한다. 이런 유형의 무용제형 varnish는 Table 2에서 보는바와 같이 용제증기의 현저한 감소와 함께 비교적 난연성 용제 사용하기 때문에 화재 위험성이 크게 저하된다. 특히 변압기 제조업자에게 주목 받고 있는 이 방법은 cure cycle를 단축시켜 에너지 절감을 가져왔으며 생산자동화에 대한 가능성을 높인다.

5. 소부작업과 물성평가

Enamel wire의 특성은 주로 절연도료의 성질에 따라 결정되지만 wire제조의 초기단계인 전도체(주

Table 2. Physical Characteristic of Typical Solvent and Solventless Varnishes

VARNISH TYPE	FLASH POINT(°C)	PERCENT VOLATILES(°C)
Solvent Based Air Drying Varnish	50	45-55
Solvent Based Baking Varnish	81	40-80
Water Based System	200	40-60
Styrene Based Solventless polyester	88	15-25
Vinyl Toluene Based Solventless Polyester	127	15-20
DAP Based Solventless Polyester	200	0-5

로 동)의 제련과정과 소부과정에 의해서도 큰 영향을 받게된다. 특히 wire의 유연성은 나동선의 신선 및 담금과정에서 처리방법과 관련이 있다는 보고가 있다[18]. 소부과정 전에 준비된 나동선은 합성수지 용액인 varnish로 coating 된 후 열처리를 거치게 된다. 소부로서는 우선 용제의 증발이 이루어지며 충분히 건조되어진 후 추가적인 중합반응 또는 고온에서 가능한 경화반응이 진행 된다. 이 과정에서는 고선속작업에 적합한 용액점도가 요구되어지며 off-centering에 의한 편심방지를 유의해야 한다. 아울러 소부온도 및 선속에 의한 소부로 내의 열전달과 체류시간에 따라 wire의 여러 물성이 상호교차하여 나타나므로 목적하는 물성을 얻기 위해서는 수 차례에 걸친 실험을 통해 균형있는 물성을 보이는 최적 조건을 찾아내는 것이 중요하다.

현재 응용되고 있는 내열 enamel wire의 종류와 그의 물리적, 전기적 및 내열특성은 Table 3에서 보는 것과 같이 매우 다양하며 제조조건도 각기 다르다[8]. 내열등급이 높을수록 다른 물리적 특성도 증가하지만 사용목적과 조건에 따라 적합한 선택이 필요하다.

Table 3. Physical, Thermal and Electrical Properties of Enamel Wires

Item	PE	Modified PEI	PEI	PAI	PI
물리적 특성					
도체직경(mm)	1.200	1.000	1.000	1.000	10.000
피막두께(mm)	0.047	0.040	0.040	0.038	0.035
전체외경(mm)	1.292	1.080	1.080	1.075	1.070
신장(%)	39.9			38.7	39.8
피막흡수					
신장(20%)	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
내마모성(gram)	1950	1800	1800	1900	
열적 특성					
내열화		200°C, 6h	200°C, 6h	200°C, 6h	200°C, 6h
신장(20%)		0/5	0/5	0/5	0/5
내연화	200°C, OK	250°C, OK	250°C, OK	250°C, OK	250°C, OK
열충격(온도, 시간)	150°C, 1h	200°C 1h	200°C 1h	200°C 1h	250°C 1h
권부	X3, OK	X1, OK	X1, OK	X1, OK	X1, OK
전기적 특성					
핀홀수/5m	0	0	0	0	0
파괴전압(V)	11,400	9,600	9,600	9,640	8,840
(V/0.1mm)	12,130	12,000	12,000	12,600	12,630

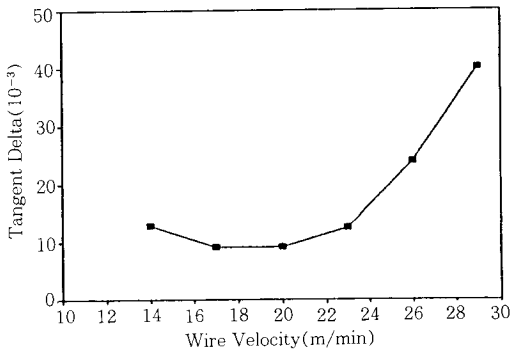


Fig. 4. Tangent Delta values at 195°C According to Wire Velocity.

5. 1. Dissipation factor[23, 24]

적절한 수준의 가교 반응은 균형된 물성의 enamel wire를 얻는데 필수적이다. 소부온도와 선속 (wire velocity)은 wire에 전달되는 열에너지의 양과 밀접하게 관련되므로 소부로의 온도구배와 wire의 체류 시간을 조절함으로써 가교의 정도를 결정할 수 있다. 가교반응은 wire 피막을 이루는 수지의 분자량 증가와 함께 망상구조를 형성하여 내마모성, 절연파괴전압 및 내열성 증가를 가져올 수 있으나 어느 수준 이상에서는 brittle하여지며 유연성이 떨어지고 열화반응이 우세하게 되어 전반적인 물성의 저하를 가져온다. 보통 enamel wire의 경화정도는 피막을 이루는 절연수지의 유리온도 측정으로 평가하고 있으며 흔히 dissipation factor 또는 tangent delta가 이용되고 있다. Wire 피막의 절연수지는 선속이 늦을수록 경화가 잘 이루어질 수 있으나 어느정도 수준의 선속 이하에서는 과열에 의한 탄화로 말미암아 tanδ가 오히려 증가함을 볼 수 있다(Fig. 4).

5. 2. 물리적 특성

Magnet wire가 사용되는 전선 가공체에서는 전기적 energy의 자기적 energy로의 상호변환이 있게 되며 특히 과부하에 의한 과다전류의 발생으로 온도상승과 함께 고속회전시의 원심력, 기계적응력 등에 견디어야 한다. 따라서 절연수지의 고분자량과 함께 소부과정에서 적절한 가교밀도가 주어져야 한다. 피막의 기계적강도는 내마모성으로 평가하며 보통 baking이 충분하면 가교밀도가 증가하여 내마모 수준이 향상되지만 가요성이 저하된다. 따라서 가교밀도에 의존하기보다는 고분자량의 절연수지로부터 기계적

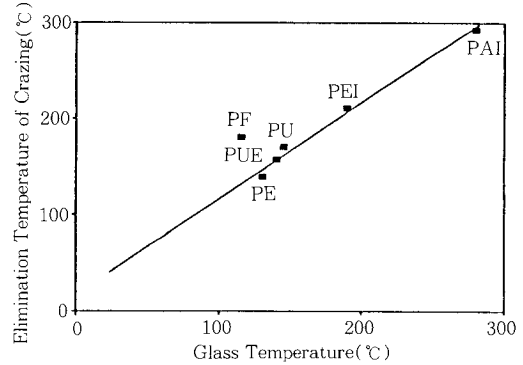


Fig. 5. The Relation Between Temperature of the Elimination of Crazing and Glass Transition Temperature of Polymer Coating on Wire.

PF(Polyvinylformal), PE(Polyester), PEI (Polyesterimide), PAI(Polyamideimide), PI (Polyimide), PU(Polyurethane), PUF(Urethane modified polyvinylformal).

강도를 기대하는 것이 바람직하다. 내열성 이외의 magnet wire 물성 중에서 가장 중요한 특성은 가요성 혹은 신장성(Flexibility)이다. 이것은 피막흡성과 밀접한 관련이 있으며 특히 전선가공체의 제조시 고속권부 작업에서 문제가 되는 것이기도 하다. 열경화성 수지를 피막으로 입힌 enamel wire에서는 일정수준의 신장률에서 micro fibrile라는 cavitated region이 생성된다[25, 26]. 이러한 crazing 현상은 적당한 열처리에 의하여 소실될 수 있으나 PI wire에 발생된 crazing은 쉽게 제거되지 않는다. 현재까지 연구에 의하면 3-5% 신장률일때 잔류응력이 가장 크며 이때 수 micro의 두께를 가진, 밀도가 낮은 plastic deformation이 생성된다. 이러한 현상은 거의 모든 enamel 수지에 대하여 관찰되었으며 이들은 유리전이온도에서 열처리하여 없앨 수 있다. 광학현미경으로 관찰된 crazing이 소실되는 온도는 유리전이온도와 상관성을 나타내며 이 사실로부터 enamel wire에서 발생하는 crazing은 고분자 사슬의 macrobrownian 운동에 의해서 응력이 이완되면서 수지 분자의 morphological 균일성을 회복하여 소실되는 것으로 생각된다(Fig. 5). Crazing region은 변형받지 않은 matrix 보다 밀도가 낮고, 그로 인해 빛의 굴절 및 산란에 의해 fibrile로 나타나며 열처리한 후에도 전자 현미경으로는 그 흔적이 관찰되나 역학적으로 거의 소실된 것으로 알려져 있다. Crazing 소실을 위한

활성화 energy는 Arrhenius식으로 부터 도출한 다음의 식으로 구해진다.

$$t = Ae^{-\frac{H}{RT}}$$

- t : 소실에 요구되는 시간
- T : 열처리 온도(·K)
- R : 기체상수
- H : 활성화 energy
- A : 상수

언어진 활성화 energy는 PE, PEI, PAI 순으로 증가했으며 이는 내열 등급과도 일치한다.

5. 3. 내열성[18]

Magnet wire의 내열성을 평가하는 항목에는 연화점(cut-through temperature), 내열화(deterioration) 및 내열 충격(heat-shock) 등이 있다. 이들 특성중 연화점은 피막을 이루는 고분자의 toughness와 평균 분자결합력과 함께 증가한다.

또한 이들 특성은 최종수지의 연화온도(softening temperature) 또는 유리전이온도와도 부분적인 관계를 나타내며 내열성 향상을 위해서는 주쇄를 이루는 고분자의 높은 결합력이 요구된다. 내열화 시험은 고온에서 일어나는 열분해 반응 또는 산화분해 반응에 견디는 정도를 평가한다. Cu 표면에는 radical 반응에 의한 coupling, branching, fragmentation 등이 일어나서 저분자(알데히드 또는 케톤류)가 생성되며 이와 같은 산화분해 반응을 억제하기 위하여 열안정제 및 산화방지제의 첨가가 필요하다. 이들 요인외에 습기에 의한 사슬의 가수분해 또는 O₂의 피막내부 침투속도 등이 함께 고려되어야 정확한 평가가 가능하다. 내열 충격성은 stress 상태 즉 연신한 후 권부하여 내열 특성을 평가하는 것이다. 따라서 높은 수준의 내열성과 함께 고분자 주쇄의 유연성과 및 사슬간의 상호작용이 필요하게 됨은 물론 stress를 이완시켜 피막표면의 crazing을 억제할 수 있는 분자구조가 요구된다. 이상에서 언급한 내열성을 향상시키기 위해서 흔히 고분자구조의 imidization이 행하여 진다. 앞서 기술한 바와 같이 imide기의 도입은 주쇄의 평균 분자결합력과 사슬간의 강인화를 증가시켜 제반물성과 함께 내열성 전반을 향상시키게 된다. 그러나 이 경우에 imide화에 따른 합성공정과 용매의 선택이 어려운 과제로 남게 된다. Polyimide varnish는

polyamic acid 형태로 극성용매에 용해된 상태로 출시되므로 용매와 수지의 높은 흡습성으로 인하여 저장 안정성이 낮을 뿐 아니라 polyamic acid로부터 효과적인 imidization이 진행될 수 있도록 적절한 소부조건을 찾는 것이 중요하다.

5. 4. 첨가제의 영향[18]

Enamel varnish에는 보통 금속계 첨가제가 쓰이며 그 역할은 주로 cure cycle에서 촉매로 작용하거나 절연피막 수지의 열안정제로서 내열 충격성 등에 기여하게 된다. 그 밖에 surfactant 또는 anti-fungus 용으로 사용될 수 있으나 금속계 첨가제는 본질적으로 절연피막의 이물질로 작용하여 내열성 전반 또는 절연 저항, tanδ 등 전기적 특성을 저하시킬 수 있으므로 제한적으로 사용되어야 한다. 가교제 목적으로 사용되는 첨가제로는 유기금속계로서 titanate 계열이 있다. 보통 resin 대비 1-2% 사용되며 과다 사용은 gel화를 유발시키며 낮은 분자량의 resin과 함께 사용시에는 외관상 wavy 현상을 보인다. 따라서 적정수준의 분자량을 가진 resin이 필요하며 소량의 유기금속 첨가제로 가교밀도를 조절한다. Fig. 6은 내마모성과 사용된 TBT(Tetrabutyltitanate) 양과의 관계를 나타낸다. Titanate계 첨가제와 함께 PE varnish 제조에 쓰이는 Zinc-Naphthenate는 일종의 열안정제의 역할이 기대되며, resin내에서 ionic bridge를 형성하여 고온에서 reversibly crosslinked thermoplastics의 특성으로 말미암아 내열충격성의 개선을 가져올수 있다 (Fig. 7). 우수한 절연과 피 전압을 갖은 절연 피막을 얻기 위해서는 전자의 운동 ener-

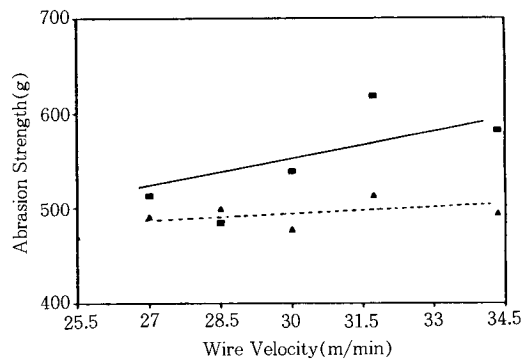


Fig. 6. Comparison of Abrasion Resistance Between Two Different Amount of TBT.

■ 1.1 Phr ► 0.5 Phr

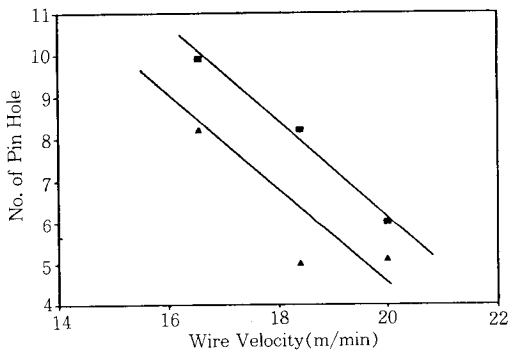


Fig. 7. Effect of Zinc-Naphthenate on Heat-Shock Property.

- TBT only
- ▶ TBT plus Zn-Naphthenate

gy에 견딜 수 있는 충분한 물리적 견고함과 함께 절연수지의 화학구조적 homogeneity가 요구되어진다. 아울러 주로 극성을 유발하는 다수의 잔여 말단기에 기인한 분자구조의 불균일성 또는 염, 기포, 습기 등에 의해서 유발되는 avalanche effect의 방지가 필요하다.

6. 결 론

내열성 enamel varnish는 그 자체의 합성과정 중 고분자주쇄에 imide 함량 증가에 따른 용매의 선정과 저장안정성 등 상업화에 이르는 문제점이 주로 논의 되어 왔다. 최근들어 생산성 향상의 목적과 환경보존의 인식이 확산되면서 유해한 용매의 사용규제강화는 무용제형 varnish의 개발을 촉진시키고 있다. 현재 imide계 내열성 varnish는 극성의 용매를 사용해야 하고 고분자량의 절연수지를 얻기 위해서는 기존의 고온 소부로 사용을 피할 수 없다. Imide계 수지의 저용해성과 높은 유리전이온도에 의한 낮은 가공성은 water-borne varnish나 압출공정에 의한 enamelling을 크게 제한하고 있기 때문이다. 따라서 앞으로는 용매의 사용을 최소화시키기 위한 고농도 varnish 개발이 적극 연구되어질 것이며 imide계 이외의 새로운 유형의 내열수지가 개발되기 전까지는 기존 소부로의 의한 enamelling이 계속되어질 전망이다.

참고문헌

1. W. W. Pendleton "Encyclopedia of Materials Science and Engineering", ed. M. B. Bever, **4**, 2642, Pergamon Press, Oxford (1986).
2. M. J. Alkire, S. R. Huey, and Kajuch, *Wire Journal International*, **24** (1989).
3. G. A. Walrath and S. D. Smith, *USP* **4**, 420, 535 (1983).
4. Peter Hoessel and Hans Schupp, *USP* **5**, 059, 660 (1991).
5. L. J. Payette, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **5**, 6, (1990).
7. R. D. Deanin, "Polymer Structure, Properties and Application" Part 3, **88**, Maple Press, York (1972).
8. GoldStar Cable Cat., *Magnet Wire*, No. EEB 101 (1983).
9. R. E. Van Strien et al., *USP* **3**, 377, 321 (1968).
10. S. T. J. Keating and J. Z. W. H. Wright, *J. Polym. Sci.*, **8**, 683 (1970).
11. T. A. Gordina et al., *Vysok. Soyed.*, **15B** 237, **3**, 612 (1977).
12. Y. K. Kim and P. G. Rasmussen, *Macromolecules*, **24**, 6357 (1991).
13. Y. K. Kim and P. G. Rasmussen, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 1993, *In Press*.
14. J. F. Meyer et al., *USP* **3**, 211, 585 (1965).
15. J. C. Yodis, *Proceedings of the 19th E/EIC*, 195 (1989).
16. A. J. Battisti and C-L. Lin, *Proceedings of the 19th E/EIC*, 199 (1989).
17. 이수훈, *도료와 도장*, **49**, 61 (1986).
18. GoldStar Cable Research Inst., 연구보고서 (1987).
19. P. F. Nicks and G. A. Young, *USP* **4**, 552, 908 (1985).
20. T. S. Czajka and R. P. Needham, *USP* **4**, 066, 593 (1978).
21. A. J. Battisti et al., *Proceedings of the 18th E/EIC*, 165 (1987).
22. D. R. Pauze and O. S. Zamek, *USP* **4**, 296, 229 (1981).

23. G. V. Jr and P. S. A. Cia, *Proceedings of the 19th E/EIC*, 161 (1989).
24. J. C. Yodis *Proceedings of the 20th E/EIC*, 244 (1991).
25. 日本住友 전기연구개발 본부, 日本 Rheology 學會誌 **5**, 177 (1977).
26. Shigeo Masuda and Nobuyuki Asano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 357 (1976).