

개질된 에폭시 수지계의 불평등 전계하에서 절연특성

안 현 수[○], 심 미 자^{*}, 김 상 육
서울시립대학교 학학공학과, '생명과학과'

Dielectric Properties of Modified Epoxy Resins under Inhomogeneous Electric Field

Hyun-Soo An[○], Mi-Ja Shim^{*} and Sang-Wook Kim
Dept. of Chem. Eng., 'Dept. of Life Sci., Seoul City Univ.

Abstract

The dielectric properties of DGEBA/MDA/GN system under inhomogeneous electric field were investigated. As GN contents increased, impact strength increased, but dielectric breakdown strength decreased. At 150°C, the dielectric breakdown strength decreased and uniformly maintained with the increment of distance between two electrodes. The life-time of epoxy resin increased with the decrement of applied voltage, but dielectric breakdown didn't occur below specific applied voltage.

1. 서 론

최근들어 전기의 수요가 급증하고, 전기용량이 매우 커지면서 전기재료에 대한 관심이 날로 증가하고 있으며 특히, 전기·전자재료는 소형경량화, 고성능화됨에 따라 물성이 뒷받침된 절연재료의 설계가 필요하다[1,2].

고분자 재료는 공유결합을 풀적으로 이루어져 있으므로 자유 전자의 방출 기회가 적어 절연성이 매우 우수하고 가공성이 우수하여 전기 절연재료로서 널리 사용되고 있다 [3]. 그중에서도 에폭시 수지는 반응성이 풍부하고 취급이 용이할뿐만 아니라 기계적 열적 성질이 우수하여 전자·전기 기기용품 등의 절연재료로 가장 많이 사용되는 소재중의 하나이다[4,5]. 그러나 고전압용 전력 소자 및 전자 부품 등으로 사용되는 고체 절연 재료의 내부에는 보이드, 크랙, 도전체 들출부 등과 같은 결함이 존재한다. 그러므로 고전압하에서 장기간 사용될 때 이러한 결함주위에 전계집중에 의한 불평등 전계가 발생한다. 이로 인해 발생되는 트링열화에 의해 절연파괴가 주로 일어난다. 현재 트리발 생억제를 위해 첨가제 도입, 전극구조 변화 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[6,7]. 본 연구에서는 기존 에폭시 수지의 내충격성을 보완하고자 반응성 첨가제 GN을 첨가하여 기계적 성질이 크게 증가된 에폭시 수지계에 침전

극을 삽입하고 불평등 전계하에서 절연특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

본 연구에 사용된 에폭시 수지는 Shell 사의 Epon 828 grade로 당량(EEW)이 188이고 분자량이 385인 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)를 사용하였다. 경화제는 내열성이 우수한 aromatic amine 계의 MDA(4,4'-methylene dianiline)을 사용하였다. 내충격성을 향상시키기 위하여 반응성 첨가제는 nitrile 계인 GN(glutaronitrile)을 사용하였다. 침전극은 선단의 꼭두반경이 5 μm이고 각도가 30°이며 길이가 7 cm인 장침을 사용하였다.

2.2 실험 방법

침전극 선단과 평판 전극의 거리를 1 mm로 하여 몰드에서 고정시킨 후 반응물들을 혼합하여 합침시켰다. MDA는 DGEBA와 양분비가 26 phr이지만 완전히 반응시키기 위하여 30 phr 첨가하고 GN의 함량을 변화시킨 반응 혼합물을 80°C에서 1.5시간 동안 1차 경화시켰다. 화산체한된 반응을 더 진행시키기 위하여 150°C에서 1시간동안 2차 경화시켰다. 그리고 고온에서 경화된 시편을 냉각시 침전극인 금속계면과 에폭시 수지의 열팽창 계수 차이로 인한 보이드의 생성을 막기 위하여 -1 °C/min로 서냉하였고, ASTM D-149 사양에 준한 30×30×8 mm의 벌크상의 시편을 제작하여 시편 하단에 평판 전극을 부착하였다. 주파수 60 Hz인 교류전압 장치를 이용하여 500 V/sec의 승압속도로 절연파괴시까지 인가하였다. 고전계인가시 연면방전을 방지하기 위하여 실리콘 오일을 이용한 유증파괴 실험을 하였다[7]. 또한 전극간 거리를 달리하여 전극간 거리 의존성을 고찰하고 일정전압을 인가하여 절연파괴가 일어날때까지의 시간을 측정하여 수명특성을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

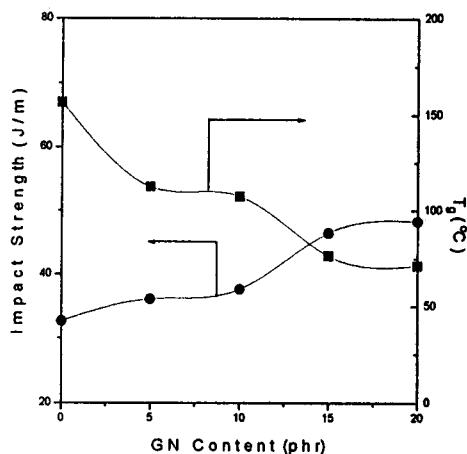


Fig. 1. Impact strength and T_g of DGEBA/MDA system with different GN contents

Fig. 1은 GN 함량에 따른 충격강도와 유리 전이온도의 변화를 나타내었다. GN 함량이 증가함에 따라 충격강도는 증가하였으며 유리 전이온도는 감소하였다. 충격강도는 GN의 함량이 20 phr일 때 약 48 % 증가하였으며 10 phr과 15 phr 사이에서 급격하게 증가하였다. 그러나 유리 전이온도는 20 phr에서 약 54.6% 감소하였으며 0과 5 phr, 그리고 10과 15 phr 사이에서 급격한 감소를 나타내었다. 이 결과는 GN이 도입됨에 따라 주사율이 확장되고 가지의 수가 증가하여 가교 밀도가 감소하기 때문으로 사료된다 [8].

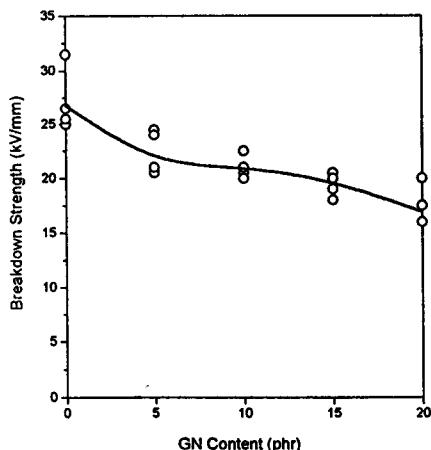


Fig. 2. Dielectric breakdown strength of DGEBA/MDA with various GN content

전극간 거리가 1 mm 일 때 GN 함량에 따른 절연파괴 강도의 변화는 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 곡선은 5개 이상의 시료에 대한 평균치를 나타내었다. 절연파괴 강도

는 GN의 함량이 증가함에 따라 점차 감소하였다. GN의 함량이 5 phr 일 때 급격히 감소하다가 15 phr 까지는 서서히 감소하였다. 특히, GN 함량이 20 일때는 약 37% 감소하였다. 절연파괴는 첨전극 선단으로부터 주입된 전자가 교류전계에서 시료내부에 트랩되어 공간전하를 형성한다. 이 공간전하의 영향으로 전계가 완화되고 이 전계가 트리 개시 전계 이상이 되면 트리가 발생하고 계속 성장하여 결국 절연파괴에 이른다. 그러므로 GN이 도입됨에 따라 주사율이 확장되어 공간전하의 형성이 용이해지므로 절연파괴 전압이 낮아진 것으로 생각된다.

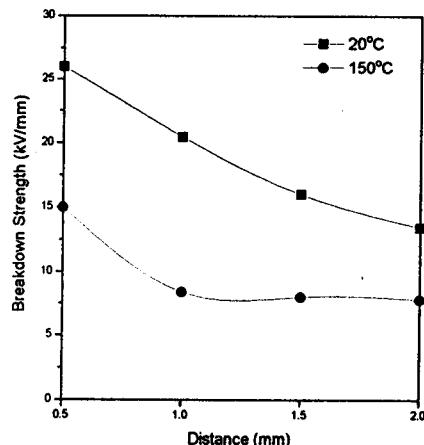


Fig. 3. Dielectric breakdown strength of DGEBA/MDA/GN system with distances between two electrodes at two temperatures

한편, 절연파괴 강도의 전극간 거리 의존성(Fig. 3)을 살펴보면 전극간 거리가 증가함에 따라 절연파괴 전압은 증가하였다. 그러나 절연파괴 강도는 절연파괴 전압을 전극간 거리로 나누어 준 값이라고 정의되어 있는데, 이 절연파괴 강도는 전극간 거리가 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 전극간 거리가 증가함에 따라 시편내의 결합이 증가하고, 결합부위의 유전율이 예상보다 높기 때문에 전계가 집중되고 부분방전이 일어날 확률이 높으므로 절연파괴 강도는 낮아진 것으로 사료된다. 또한 전극간 거리가 증가할 수록 고전압하에서 절연파괴가 일어나므로 고전압하에서 유전가열에 의해 발생되는 열이 방출되어 고체온도의 상승으로 절연재료가 용융되거나 분해될 수 있기 때문에 열적 파괴가 동시에 일어나 절연파괴 강도가 낮아진 것으로 생각된다. 20°C에서는 절연파괴 강도가 점차적으로 감소하고 있으나 고온인 150°C에서는 초기에 급격히 감소하다가 약 7 kV/mm의 일정한 값을 나타내고 있다. 따라서 절연파괴 강도는 전극간 거리가 특정한 값 이상에 이르면 일정한 값으로 나타나므로 전극간 거리에 영향을 받지 않는 것으로 생각된다.

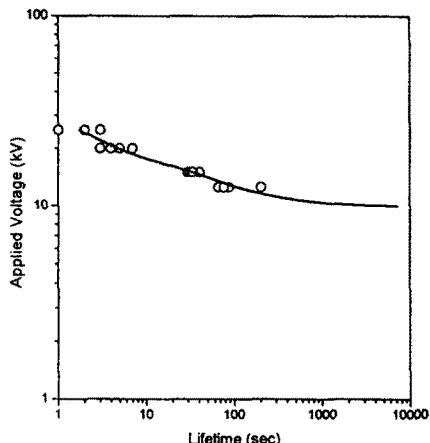


Fig. 4. Life-time of DGEBA/MDA/GN system with different applied voltage

인가전압에 따른 절연파괴시 까지의 시간에 대한 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 인가전압이 감소함에 따라 절연파괴에 이르는 시간은 증가하였으며, 인가전압이 하한가에 이르면 절연파괴가 일어나지 않음을 알 수 있다. 인가전압이 25 kV 일때는 절연파괴에 이르는데 1초 걸렸으나 10 kV에서는 7200초 걸렸다. 이는 고전압하에서 전계방향으로 높은 Maxwell 압축응력에 의해 균열이 발생하여 트리가 쉽게 개시되므로 절연파괴가 빨리 일어났고, 저전압하에서는 낮은 압축응력으로 인하여 트리가 개시되는데 많은 시간이 필요하므로 절연파괴에 이르는데 시간이 증가한 것으로 생각된다.

4. 결 론

불평등 전계하에서 개질된 예폭시 수지계의 절연특성에 대한 연구 결과는 다음과 같다.

1. 반응성 첨가제인 GN이 도입됨에 따라 충격강도는 증가하였으나 절연파괴 강도는 감소하였다.
2. 전극간 거리가 증가함에 따라 절연파괴 강도는 감소하였으며, 일정한 거리 이상에서는 일정한 값을 유지하였다.
3. 인가전압이 감소함에 따라 절연수명은 증가하고 일정전압하에서는 절연파괴가 발생하지 않는다.

참고문헌

1. Y.S.Cho, M.J.Shim and S.W.Kim, J. Kor. Ind. and Eng. Chem., 6, 707(1995)
2. Y.S.Cho, M.J.Shim and S.W.Kim, J. Kor. Ind. and Eng. Chem., 6, 937(1995)
3. 田中良平, “材料利用ハンドブック”, 420, 日刊工業新聞社(昭63)
4. Charles A. Harper and Ronald M. Sampson, "Electronic materials & process handbook", 2nd, 1.39, McGraw-Hill, New-York(1993)
5. H.Lee and K.Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New-York(1993)
6. H.Mitsui, T.Yoshimitsu, Y.Mizutani and K. Umemoto, IEE Trans., EI-16, 533(1981)
7. Y.S.Cho, M.J.Shim and S.W.Kim, J. Kor. Ind. and Eng. Chem., 6, 740(1995)
8. J. Y. Lee, M. J. Shim, and S. W. Kim, J. Kor. Ind. and Eng. Chem., 6, 288(1995)