

전기 안전에 관한 불포화폴리에스테르 수지의 유전특성 Dielectric Properties of Unsaturated Polyester Resin for Electric Safety

李 聖 一* 權 鎬 泳**
Lee Sung Ill Kwon, Ho Young

ABSTRACT

The dielectric properties that effect to electric safety for unsaturated Polyester resin were studied over the temperature range of 30-40[°C] and the frequency range of 110~3×10⁶[Hz].

According to the results of the study, it has been observed that two kinds of dielectric losses in electric safety were existed by the molecular movement of C-H and OH group.

When the ratio of hardener was 1.5[%], the characteristics of specimens were excellent in view of the electrical material. In the range of measuring frequency the dielectric constants and the dielectric losses were 3.5~5.5 and 10⁻²~10⁻¹ respectively.

The activation energy of loss spectrum in aspect of electric safety and the entropy appeared at the 30[°C] were 33.4 [Kcal/mole] and 54.9[cal/mole-deg] respectively.

1. 서론

최근 산업현장에서 발생하고 있는 각종 산업재해 중 감전등의 전기안전 재해가 가장 많이 일어나고 있는데, 이러한 전기안전 재해를 근본적으로

방지하기 위해서는 전기회로의 절연을 확실하게 하여야 한다.^{13) 14)}

전기적 안전에 관한 절연재료로 합성수지의 응용은 1870년 Celluroise가 처음이었으나 그후 Phenol수지, Urea수지, 염화비닐수지, Melamine수

*正會員 : 충주공업전문대학

**正會員 : 충남전문대학

지, Polyethylene, 실리콘 수지, 에폭시 수지등 대단히 많은 합성수지가 개발되었다. 초기에 공업적으로 쓰인 합성수지는 전기안전을 위한 전기절연용이었으며 현재에도 우수한 전기절연 재료로 쓰이는 것은 합성수지로 그 중요성은 더욱 절실하다. 한편 구조 재료의 용도로 주목받기 시작한 Engineering Plastics중 강화 Plastics인 FRP(Fiberglass Reinforced Plastics)는 철보다 강하고 알루미늄보다 가벼우며 또 내열, 내후성이 우수하여 선박재, 항공기 날개, 자동차 차체, 정화조, 어선, 주형품을 비롯하여 애자, 배전용 완목 등의 전기안전 분야에서의 이용은 계속 증가일로에 있다. 특히 FRP중 불포화폴리에스테르 수지는 주쇄에 에스테르 결합을 하고 있는 열경화성 수지인데 양호한 기계적, 전기적 성질, 내수성, 내한성 및 내유성을 갖는 고분자로 절연재, 배전반재 및 전기안전 부품에 많이 쓰이므로 본 연구에서는 절연용으로 쓰이는 미원 주식회사 제품인 불포화 폴리에스테르 수지(상품명: 에포마이카 G-152)에 상온경화제인 Methyl Ethyl Ketone Peroxide를 1~2[%]와 Cobalt계 촉진제를 1.5[%] 혼합시켜 얻은 시료에 주파수 110~3×10⁶ [Hz], 온도 30~140[°C] 사이에서의 전기 안전에 관한 절연재료로서의 유전특성을 연구하여 그 결과를 소개하고자 한다.

2 사용시료와 측정기기

2.1 사용시료

실험에 사용된 시료는 내열성, 내수성 및 기계

적 특성이 우수한 액상 불포화폴리에스테르수지(상품명: 에포마이카 G-152)에 불포화이염기산인 무스마레인산(MA)과 포화이염기산인 무스프탈산(PA) 및 에치렌 글리콜(EG)를 에스테르화 반응하여 얻은 것으로 단량체는 ortho type으로 Fig. 1과 같다.

그리고 시료 제작은 원액 100[cc]인 에포마이카에 코발트계 촉진제 1.5[cc]를 잘 혼합시킨다.

이때 기포를 제거키 위해 약 4시간이 경과한 후 상온 경화제 1.5[cc]를 혼합(경화제를 1[%], 1.5[%], 2[%] 3종류를 제작하였으나 유전정접이 가장 적은 것이 1.5[%] 혼합한 것이었다.)하여 형틀에 붓고 외부 광원으로부터 영향을 최소로 줄이기 위해 암실에서 3~4시간 방치하면 경화하기 시작하여 약10일 정도 지나면 경화는 모두 끝나므로 실험에 필요한 두께로 가공한다. 이때 유전체손 측정용으로 두께 3[mm], 직경 70[mm]의 시편으로 제작하여 실험하였다.

2.2 측정기기

유전체의 유전율이나 유전손실을 측정하기 위해서는 보통 Q-meter가 널리 사용되는데 본 실험에서는 Oscillator:WBG-9, Null detector:BDA-9, Dielectric loss measuring device:TR-10C, Oven:TO-9B로 구성된 ANDO(일본) 제품을 사용했으며, 시료는 주전주 38[mm], 가드링 전주(내경: 45[mm] 외경: 70[mm] 구성을 Fig.2와 같이 제작한 후 이를 Oven내의 전극장치에 설치하고 일정한 온도에서 유전율과 tan δ를 측정하였으며

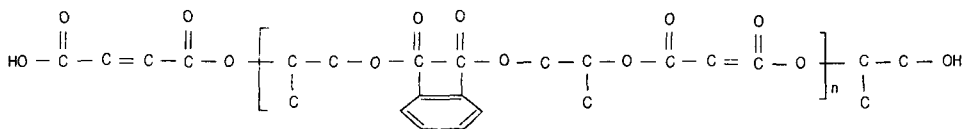


Fig.1 Monomer of Unsaturated Polyester.

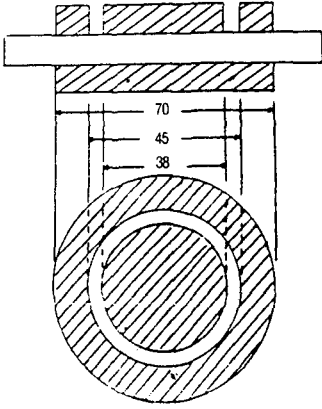


Fig.2 Diagram of electrode.

측정장치의 블록선도는 Fig.3과 같다. 그리고 측정방법은 많이 소개되었으므로 생략한다.

3. 실험결과

3.1 주파수 분산

Fig 4, 5 및 6은 불포화폴리에스테르 G-152에 Methly Ethyl Ketone Peroxide인 상온 경화제를 1 [%], 1.5[%] 및 2[%]를 혼합하여 성형한 시편에 주파수 및 온도를 각각 $110 \sim 3 \times 10^6$ [Hz], $30 \sim$

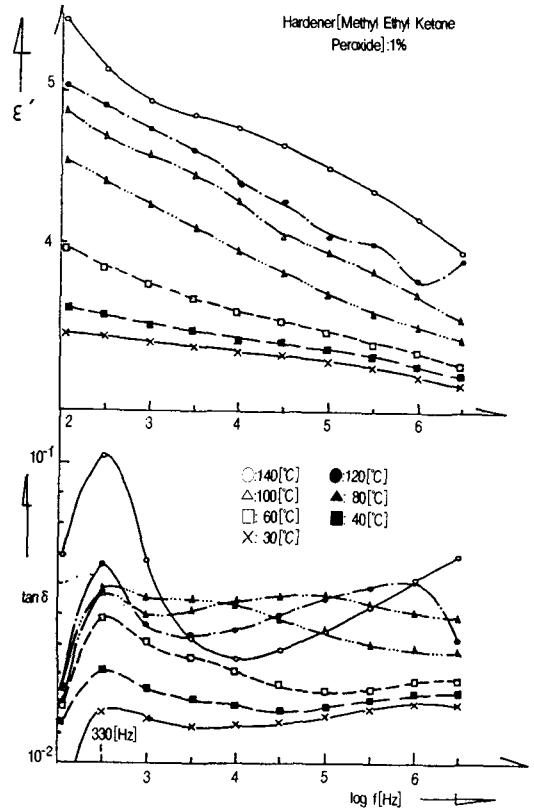


Fig.4 Frequency Dispersion of Specimen(hardener 1[%])

140°C 사이에서 변화시켜 측정한 전기 안전에 관한 유전율과 유전정접의 실험결과이다. 주파수

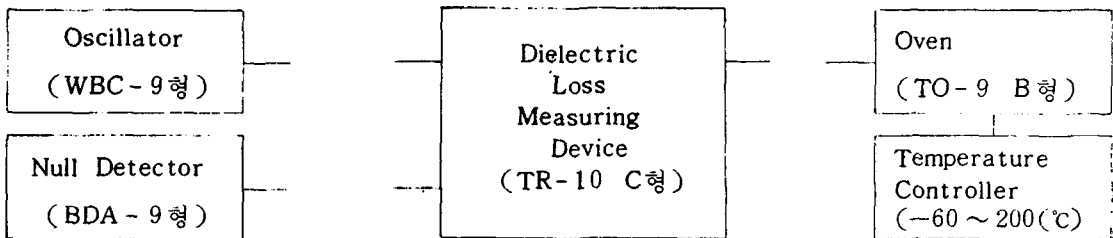


Fig.3 Block diagram of experimental device.

110[Hz]때 30[°C]에서 140[°C]로 온도를 점점 증가시키면 유전율은 온도에 크게 의존하여 3.5에서 5.5로 크게 증가하며, 또 같은 조건에서 주파수를 110[Hz]에서 3×10^6 [Hz]로 증가시켜가면 유전율은 급격히 감소하여 확실히 분산이 일어난다. 다음에 동일조건에서 측정한 흡수스펙트럼은 확실히 330[Hz] 부근과 3×10^6 이상에서 흡수가 일어나는데 특히 330[Hz] 부근에서 나타나는 스펙트럼은 온도에 크게 의존하여 온도가 상승하면 스펙트럼의 최대치는 주파수에 관계없이 330[Hz]

에서 그 진폭만 커진다. 다음절에서는 330[Hz]부근에서 나타나는 흡수 스펙트럼에 대하여 알아보기로 한다.

3.2 온도분산

Fig.7, 8 및 9는 Fig4, 5 및 6을 기초로 하여 도시한 것이다. 경화제 1[%), 1.5[%) 및 2[%)를 혼합한 시료는 온도가 증가하면 전기 안전에 관한 유전율도 온도의 변화에 크게 의존하여 커

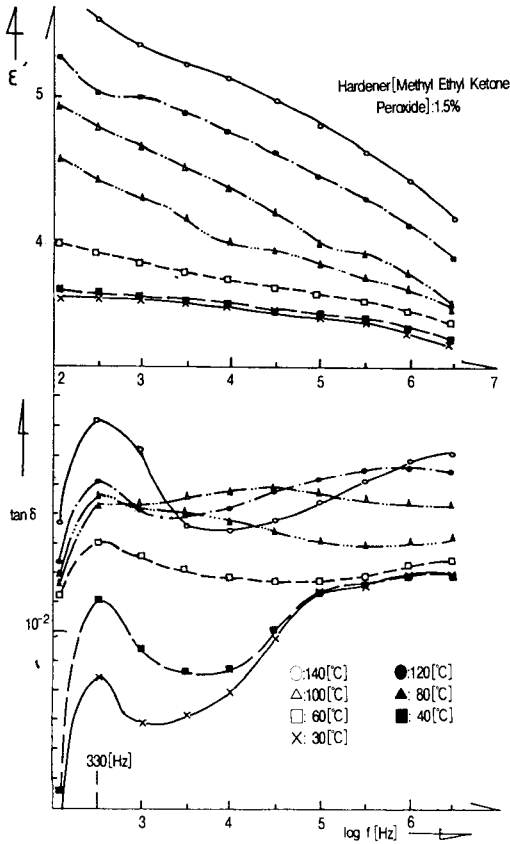


Fig.5 Frequency Dispersion of Specimen(hardener 1.5[%)

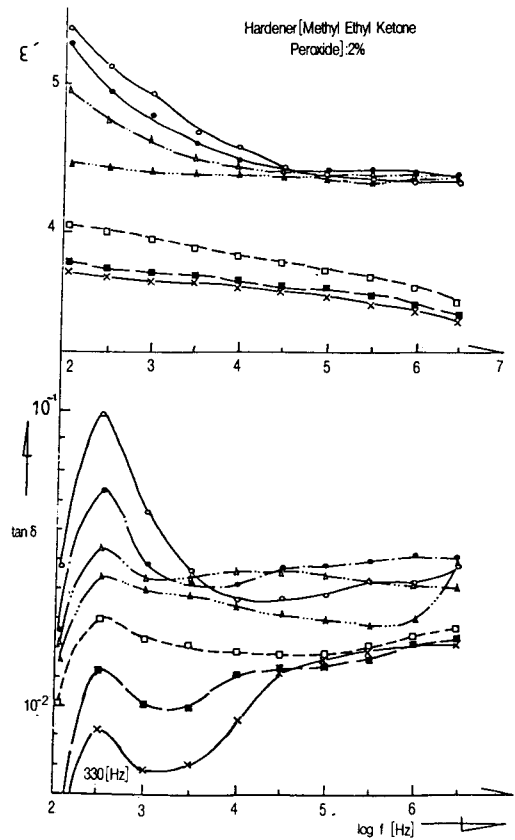


Fig.6 Frequency Dispersion of Specimen(hardener 2[%)

지며 분산이 일어난다. 또 110[Hz]때 흡수가 온도에 따라 서서히 증가하다가 120[°C]이상에서는 급격히 상승하나 1[KHz]이상에서는 흡수 스펙트럼의 진폭이 330[Hz]때 보다 적어져 80[°C]에서 그 피크점이 나타난 후 주파수가 증가함에 따라 고온측으로 점점 이동하며 그 진폭도 서서히 커짐을 알 수 있다. 다음절에서 이들의 실험결과에 대하여 알아보기로 한다.

4. 실험결과의 검토

4.1주파수 분산

상온경화제 1[%]를 혼합하여 만든 시료로부터 얻은 분산 및 흡수 스펙트럼이 Fig4이다. 온도 30[°C]일때 분산의 크기는 3.5로 거의 일정하나 온도가 증가하면 분산은 점점 커져 140[°C], 110

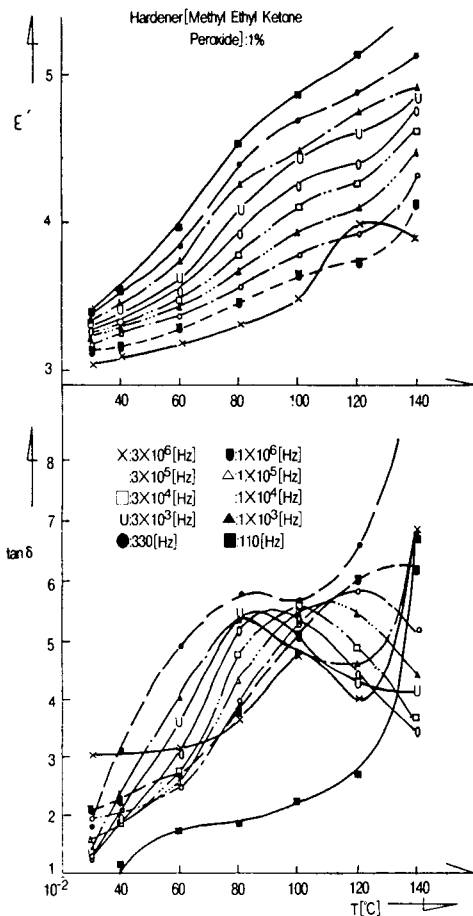


Fig.7 Temperature Dispersion of Specimen(hardener 1[%])

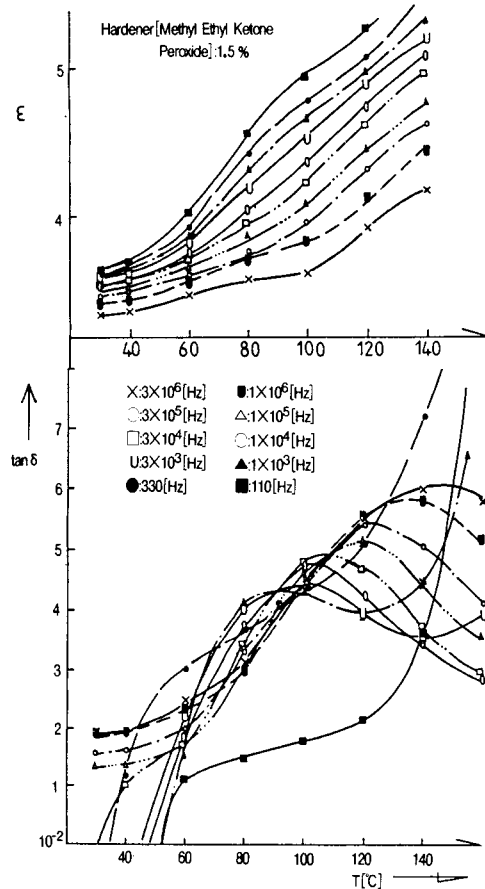


Fig.8 Temperature Dispersion of Specimen(hardener 1.5[%])

[Hz]에서 3×10^6 로 주파수가 증가하면 5.5에서 4 정도로 급격히 감소하여 분산이 일어난다.

이에 대응한 흡수 스펙트럼은 30[°C], 330[Hz]에서 흡수가 일어난 것이 온도가 증가하면 같은 주파수에서 그 흡수 스펙트럼의 진폭은 점점 커진다. 그런데 측정 주파수 범위에서는 쌍극자 분극이 나타나는 영역으로 알려져 있는데, 불포화 폴리에스테르 수지의 단량체는 Fig.4에서 보면

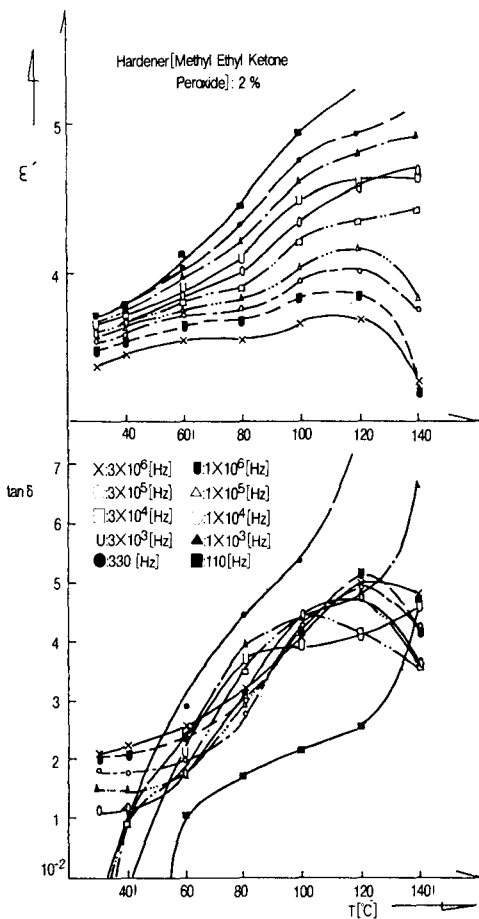


Fig.9 Temperature Dispersion of Specimen(hardener 2[%])

주쇄에 들어있는 에스테르기($-\overset{\text{C}}{\parallel}{\text{O}}-$)나 체인의 말단에 있는 수산화기(OH) 및 측쇄에 연결된 C-H기의 영향으로 흡수가 일어날 것으로 생각되나, 측정 주파수와 흡수 스펙트럼이 나타나는 온도 등을 고려하면 에스테르기 보다는 수산화기와 측쇄에 연결된 C-H기의 마이크로 브라운 운동에 기인하여 흡수가 일어나는 것으로 생각된다.

이를 Fig.11의 적외선 흡수 스펙트럼에서도 확인할 수 있다.

온도 30[°C]때 C-H기나 OH마이크로 브라운 운동에 의해 330[Hz]에서 나타난 스펙트럼의 최대치²⁾는 온도가 상승하면 같은 주파수에서 그 진폭만 커지는데 이 사실로부터 흡수가 일어나는 재료는 같은 성분인 것으로 생각된다. 일반적으로 열가소성 수지는³⁾ 비결정영역과 결정영역에서 나타나는 스펙트럼은 그 영역이 다른데 이들 스펙트럼은 주파수와 온도가 각각 증가하였을때 흡수 스펙트럼의 최대치는 일반적으로 주파수의 증가쪽으로 이동하나, 비정질로만 형성된 열경화성 수지의 흡수 스펙트럼은 온도가 증가하면 주파수에 관계없이 그 최대치는 같은 주파수에서 그 진폭만 커진다. 이 사실은 열가소성 수지는 온도가 상승함에 따라 결정질과 비정질이 더욱 활성화되어 흡수가 커지면서 흡수의 최대치가 고주파쪽으로 이동하며 열경화성 수지는 결정질의 밀도가 열가소성 수지보다 커서 온도가 상승하면 결정질의 영역은 활성화되지 않고 결정질 이외의 영역만이 활성화되기 때문에 온도가 증가해도 같은 주파수에서 흡수 스펙트럼의 진폭만이 커지는 것으로 사료된다.

또 불포화폴리에스테르 수지 원액 G-152에 촉진제 1.5[%]를 혼합하여 성형하였으나 Tucker씨 등은⁴⁻⁵⁾ 전기 안전적 성질에는 촉매제의 영향은 거의 없으며 불포화산은 mole수를 증가시키고 무수마레인산과 무스프탈산의 비율 1:1로 혼합하여 성형한 시료가 전기 절연재료로서는 양호한 것으로 보고하고 있다. 측정주파수 영역에서 얻어진 전기 안전에 관한 유전율과 유전손실의 크

기는 $3 \cdot 5 \sim 5 \cdot 5$ 및 $10^2 \sim 10^4$ 을 각각 얻었는데, 이 수치는 문헌에 소개된 수치와⁶⁾⁹⁾¹²⁾ 잘 일치한다. 일반적으로 불포화 폴리에스테르 수지의 전기 안전에 관한 유전손실이 큰 이유는 C-H기나 수산화기의 영향때문으로 사료된다.

또 경화제의 함량은 전기 물성에 영향을 주는 것으로 실험 결과에서 나타났는데 경화제 1.5 [%]를 혼합하여 얻은 시료의 유전손실이 1[%] 및 2[%]를 혼합한 시료의 그것보다 작으므로 전기안전적 절연재료로서는 경화제 1.5[%]를 혼합 성형한 시료가 가장 우수한 것으로 예측된다.

4.2 온도분산

Fig.7은 상온경화제 1[%]를 혼합 성형한 시편으로 주파수 $110 \sim 3 \times 10^6$ [Hz], 온도 $30 \sim 140$ [°C]에서 측정된 실험결과이다. 110[Hz]때 흡수 스펙트럼은 서서히 증가하다가 120[°C] 이상에서는 급격히 증가하나 330[Hz]때의 흡수 스펙트럼은 대단히 커져 최대점은 80[°C]에서 나타난 후 100[°C] 이상에서는 다시 급격히 증가한다.

다음에 주파수가 10^6 [Hz]때 흡수 스펙트럼은 330[Hz]때보다 감소하나 그 최대치는 80[°C]에서 뚜렷이 나타나고, 주파수가 1[MHz]까지 증가하면 흡수 스펙트럼의 최대점은 고온측으로 점점 이동하며 진폭도 점점 커진다.

또 3×10^6 [Hz]에서는 흡수 스펙트럼의 진폭은 감소하며 피크점은 약 100[°C]에서 나타났다. 이 사실은 주파수가 낮은 110[Hz]에서는 분극에 영향을 주는 C-H기나 OH기의 활성화가 적게 이루어져 내부 고유저항이 크고 따라서 전기안전에 관한 유전손실은 작을 것으로 생각되며, 330[Hz]에서는 C-H기나 OH기의 분극이 더욱 활성화되어 내부 고유저항은 감소하며 유전손실이 커지는 것으로 예측된다. 다음에 1[KHz]부터 1[MHz]까지는 C-H기나 OH기의 활성화가 그 한계를 벗어나 주파수의 증가에도 불구하고 내부 고유저항이 증가하여 유전손실은 감소하는 것으로 사료된다.

4.3 활성화 에너지와 엔트로피

Fig.7, 8 및 9에서 보면 $\tan \delta$ 가 최대치로 되는 주파수를 f_m 라고 하면 f_m 은 측정온도에 의존하여 고온이 되면 고주파쪽으로 이동한다. 여기서 Eyring의 완화과정으로⁷⁾ 적용하면 전기안전에 관한 이 온도 의존성은 손실의 원인으로 되는 활성화에너지를 ΔH , R을 기체정수 및 T를 절대온도라 하면

$$f_m = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

로 되는데 f_m 과 $\frac{1}{T}$ 의 관계를 Fig.10에 도시하여 활성화에너지 33.4[Kcal/mole]을 얻었다.

다음에 Eyring의 이론에 따르면 완화시간 τ 는

$$\frac{1}{\tau} = \frac{KT}{T} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

로 알려져 있는데 이 식에서 엔트로피 ΔS 를 구하면 54.9[cal/moledeg]를 얻었다. 일반적으로 Eyring⁷⁾⁸⁾은 주위분자와의 상호작용이 큰 경우에는 활성화에너지 ΔH 의 수치가 대단히 크며, 또 배향할 때 분자의 배위상태가 현저하게 일어나는 경우에는 활성화엔트로피 ΔS 가 큰 것으로 알려져 있다.

Reddish⁷⁾⁸⁾¹⁰⁾는 PET에서 전기안전에 관한 유전 완화 현상을 연구하여 85[°C]와 -45[°C]에서 흡수 스펙트럼을 얻었는데, 각 스펙트럼에서 활성화에너지 ΔH 는 90.4[Kcal/mole]과 12.4[Kcal/mole]을 또 엔트로피 ΔS 는 90[cal/moledeg]와 12[cal/moledeg]를 각각 얻었다.

4.4 적외선 스펙트럼

전기 안전에 관한 유전손실의 원인으로 되는 극성기를 알아보기 위하여 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

지금 PET필름(선경화학적, 두께 3[mm])을 A

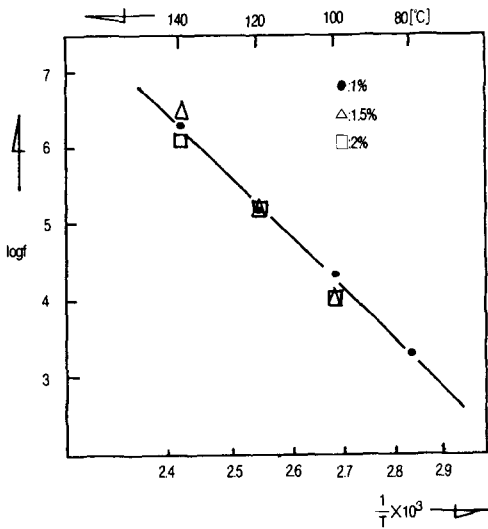


Fig.10 Activation energy by Eyring's theory

시료, G-152에서 경화제 1.5[%]만을 첨가하여 형성한 불포화 폴리에스테르를 B시료라 한다. 이들 시료의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정된 결과를 Fig.11에서 보면 파수피크 2950[cm⁻¹]와 3290[cm⁻¹]에서 흡수가 많이 일어남을 알 수 있다.

이들 파수의 피크는 적외선 흡수 차트로¹¹⁾부터 C-H기와 OH기에 의한 흡수로 각각 알려져 있다.

따라서 측쇄에 연결된 C-H기와 체인의 말단부의 OH기의 배향에 의해 흡수가 나타나는 것으로 사료되나 손실에 기여하는 주된 기는 OH기보다 C-H기로 생각된다.

5. 결 론

전기 안전에 관한 불포화 폴리에스테르수지의 유전특성을 주파수 110~3×10⁶[Hz], 온도 30~140[°C] 범위에서 측정된 결과

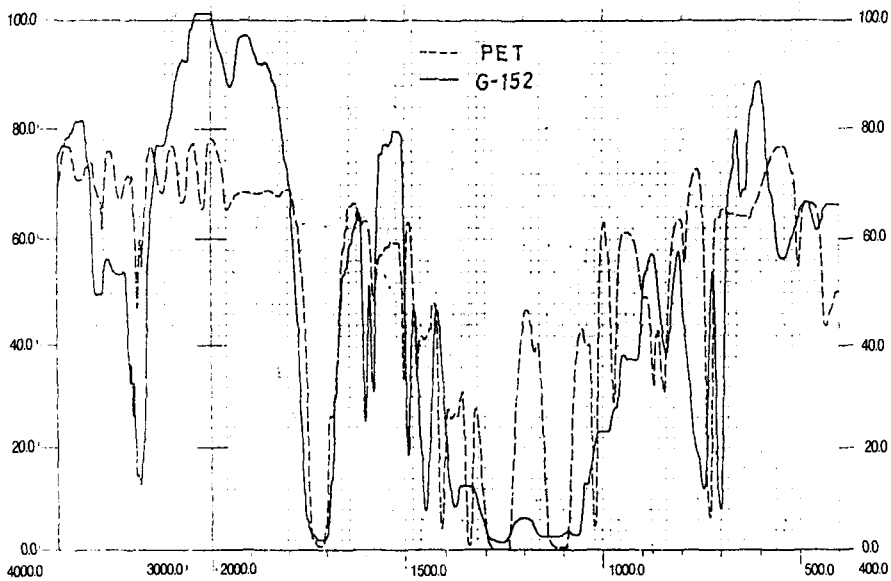


Fig.11 Comparison to the IR Spectrum of PET and G-152(에스테르기 : 1700[cm⁻¹], C-H기 : 2950[cm⁻¹], OH기 : 3290[cm⁻¹])

- 1) 2개의 유전손실 스펙트럼이 나타났는데 여기서는 주로 330[Hz]에서 나타난 유전손실 스펙트럼에 대하여 알아보면 이 손실 스펙트럼은 C-H 기나 OH기의 분자 운동에 기인하여 나타나는 것으로 생각된다.
- 2) 일반적으로 불포화 폴리에스테르 수지를 성형할 때 전기 안전에 관한 절연적 측면에서는 경화제의 첨가량을 1.5[%] 혼합하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.
- 3) 측정 주파수 범위에서 전기 안전에 관한 유전율과 유전손실의 크기는 $3.5 \sim 5.5 \times 10^2 \sim 10^4$ 을 각각 얻었는데, 이는 여러 보고자의 보고와 잘 일치한다.
- 4) 80[°C] 부근에서 나타난 손실 스펙트럼의 활성화 에너지는 33.4[Kcal/mole]을, 엔트로피는 54.9[cal/mole deg]를 얻었다.

참고문헌

1. M.N. Stein: Dielectric Loss in Poly-(Hexamethylene Adipamide) and Poly-(Hexamethylene Sebacamide) at Low Temperatures, J. Appl. Phys. 32. PP. 2352, 1961.)
2. H. Jacobs and E. Jenckel: Makromol Chem 43. pp. 132, 1961)
3. R.H. Boyd: Dielectric Loss in 66 nylon (Polyhexamethylene Adipamide), J. Chem. Phys. 30, pp. 1296, 1959.
4. 瀧山榮一郎: ポリエステル樹脂, 日刊工業新聞社, pp.68~187, 1975.
5. A.J. Curtis: J. Chem. Phys. 34, pp.1849, 1961
6. R.W. Tucker, C.C Hastings: Jour, Appl, poly, sic. 6(23) pp. 575, 1962.
7. W. Reddish: The Dielectric Properties of polyethylene Terephthalate, Trans. Faraday soc., pp.459~474, 46, 1950
8. Glasstone, Laidler and Eyring: The Theory of Rate processes, McGraw Hill, New York and London, 1941.
9. D.W. Mecal: Dielectric Properties of Linear Polyamides, J. Chem, Phys., 32, 237, 1960
10. N.G. Mc Crum et al: Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, John Wiley and Sons, pp. 501~574, 1967.
11. Donald L. Pavia et al: Introduction to Spectroscopy: W.B. SAUNDERS company.
12. Handbook of Plastics Testing Technology: A WILEY INTERSCIENCE PUBLICATION, John Wiley and Sons, pp.113~126, 1967
13. 이 신재외 2인: 누전차단기의 사용안전, 노동과학연구소, pp.3~19, 1987.
14. 윤양배: 고압·특별고압 전기의 안전, 노동과학연구소 pp. 3~17, 1986.