

비등흡수에 의한 에폭시 복합재료의 기계적특성 및 전기적 특성 변화에 관한 연구

(A Study on the variations of mechanical and electrical property of epoxy composites due to boiling absorption)

이덕진* · 신성권** · 김재환**

(Deok-Jin Lee · Sung-Kwon Sin · Jae-Hwan Kim)

요 약

본 논문에서는 에폭시 복합 절연재료를 옥외에서 사용할 경우 수분의 영향을 고찰하기 위하여 비등흡수조건에서 기계적 강도와 절연파괴강도의 변화를 측정하였다. 또한 내습성을 개선하기 위한 방법으로 이전에 보고하였던 상호침입망목 수법을 도입하여 그 효과를 비교 검토하였다. 두 종류의 모체수지에 충전재를 0, 50, 100 [phr] 첨가하여 총 6종류의 시편을 제작하였다.

그 결과, 비등흡수시간과 충전재 함량이 증가함에 따라 수분 흡수율이 증가되었고, 기계적 강도와 절연파괴강도가 저하됨을 확인하였다. 반면 상호침입망목 시편의 경우에는 접착강도의 개선에 의하여 흡수율이 낮아지고, 기계적 강도와 절연파괴 강도의 저하율이 완화된 것을 확인하였다.

Abstract

In this paper, the variable mechanical strength and dielectric breakdown strength of epoxy composites were measured at boiling absorption condition in order to observe the influences of moisture in out door use. Also, in order to improve water resistance of matrix resin, IPN(interpenetrating polymer network) method which had been already reported, was introduced and the influence was investigated. As Adding filler(SiO2) classified by 0[phr], 50[phr] and 100[phr] to two kinds of matrix resin, six kinds of specimens were manufactured.

As a result, it was confirmed that the moisture absorption rate was increased and mechanical strength and dielectric breakdown strength were degraded with boiling time and filler content increasing. On the other hand, it was confirmed that moisture absorption rates were decreased and the degrading rates of mechanical strength and dielectric breakdown strength were lowered according to improvement of adhesion strength in case of IPN specimens.

1. 서 론

현재 전력설비용 절연재료로서 에폭시 수지, 실리 콘 고무, 폴리에틸렌 등과 같은 고분자 복합재료가 널리 개발 적용되어오고 있으며, 이 중 에폭시수지는 우수한 전기적, 기계적 특성으로 인해 옥내·외용 전력 기기의 합침절연, 선간절연 및 케이블류의 접속부 절

* 정회원 : 광운대학교 전기공학과 박사과정
** 정회원 : 동해대학 정보통신과 조교수
*** 정회원 : 광운대학교 전기공학과 교수
접수일자 : 1999년 10월 12일

연재료로서 그 성능을 인정받고 있다.

본 연구에서는 실제 사용환경, 특히 옥외용 절연재료로서 적용되는 에폭시 복합재료의 신뢰도를 파악하기 위하여, 두드러진 문제점을 야기하는 열화요인 중 하나인 수분에 의한 변화를 고찰하고자 한다. 옥외용 전력설비는 환경에 직접 노출되는 빈도가 높아지게 되고, 이 경우 수지 내에 필수적으로 첨가되어야 하는 충전재와 에폭시 수지간의 계면에 수분이 흡착하여 계면의 접착기구가 변화하게 되며, 이와 같은 흡수상태의 차이가 절연층의 인장변형시 그리고 왜곡변형시의 탄성율의 변화를 가져오게 된다.[1,2] 실제로 전력기기는 전기적 응력 뿐만 아니라 코일의 전자력에 의한 진동과 같은 기계적 응력에 항상 접해있게 되는데, 흡수에 의한 탄성율의 변화는 전반적인 기계 역학적 특성을 저하시키게되며, 이는 절연파괴강도의 저하 또는 내트래킹성, 유전율 등과 같은 절연재료의 기본적인 특성에도 변화를 주게 될 것이라 생각된다. 이에 따라 본 연구에서는 충전재 SiO₂의 함량을 0[phr], 50[phr], 100[phr]로 변화시켜 제작한 Epoxy/SiO₂ 복합재료의 건전시편을 0, 2, 4, 8, 16, 32시간 비등흡수 열화시킨 후 각각의 흡수율을 측정하여 모체수지와 충전재 간 계면의 접착기구의 변화를 고찰하였으며 각각의 시편에 대하여 인장강도 측정시험과 절연파괴시험을 행하여 흡수열화에 따른 기계적, 전기적 특성의 변화를 확인하였다. 한편 이러한 특성의 저하를 억제할 목적으로 이전에 보고하였던 고분자 강인화 방법중의 하나인 상호침입망목(IPN) 수법[3~5]을 도입하여 모체수지의 망목구조를 고차화 시킴에 따라 충전재와 모체수지간의 접착강도를 증대시키고자 하였으며 동일한 열화조건하에 그 결과를 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

본 실험에서는 Diglycidyle Ether of Bisphenol -A (DGEBA)인 YD-128(국도화학)을 사용한 단일망목구조 시편(E계열)과 DGEBA와 Methacrylic Acid를 상호침입망목 수법으로 가교시킨 시편(EM계열)을 표 1과 같은 조건으로 충전재 함량(0, 50, 100[phr])에 따라 총 6종류의 시편(표 2)을 제작하였으며, 이에 0, 2, 4, 8, 16, 32시간 동안 비등흡수를 행하였다. 그림 1은 절연파괴강도 시험용 시편의 형상이다.

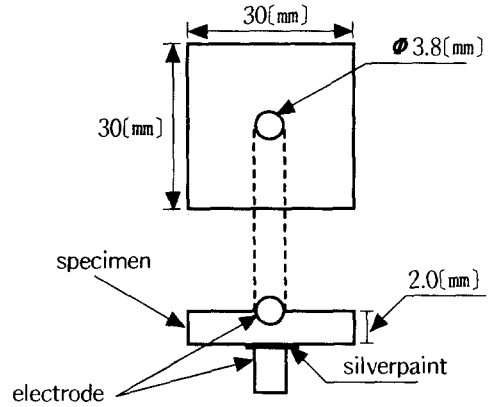


그림 1. 절연파괴강도 시험용 시편의 형상
Fig. 1. Geometry of Specimen for dielectric breakdown strength test

표 1. 시편의 구성 배합비
Table 1. Composite Ratio of Specimens

단위 : [phr]

시 편		E	EM	
배 합 비	모 체	YD - 128	100	-
	수 지	YD - 128 + MA	-	100
	경 화 제	PA	36	8
	충 진 재	SiO ₂	0, 50, 100	0, 50, 100

* YD-128 : diglycidyle ether of bisphenol-A type epoxy
MA : Methacrylic Acid
PA : phthalic anhydride

표 2. 실험에 사용된 시편의 종류
Table 2. the kind of specimen used

시편	충진재(SiO ₂)		
	0[phr]	50[phr]	100[phr]
E계열	E-0	E-50	E-100
EM계열	EM-0	EM-50	EM-100

2.2 실험 방법

흡수율 측정

45×45×3[mm]의 시편을 제작하여 샌드페이퍼로 표면을 연마하고, 50[°C]의 진공오븐에서 24시간 건조시킨 후 중량을 측정하였다. 이를 0, 2, 4, 8시간 비등흡수시켜 23[°C]의 수증에 침적시켜 탈수한 후 각각의 중량을 측정하여 다음과 같은 식에 의하여 흡수율(M(t))을 산출하였다.

$$M(t) = \frac{W(t) - W_0}{W_0} \times 100 [\%]$$

여기에서 W(t)는 t시간 비등흡수 열화 후의 중량이며, W0은 건조시편의 중량이다.

절연파괴강도 측정

30×30×2[mm], 전극간 거리 200[μm]의 시편을 제작하여 위와 같은 조건으로 비등시킨 후, 시험온도 23, 90[°C]에서 고전압발생기(Pulse Engineering Co. Ltd.)를 사용하여 직·교류전압을 인가하여 절연파괴강도를 측정하였다. 파괴전압 측정 시 수분에 의한 영향을 억제하기 위하여 진공건조기에서 탈기처리를 행한 실리콘오일을 주위매질로 하였다.

인장강도 측정

인장시험기(Instron)를 사용하여 분리속도 20[mm/min], 습도 38[%], 시험온도 23[°C]에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 비등흡수시간에 따른 흡수율의 변화

그림 2에 각 시편의 비등흡수시간에 따른 흡수율의 변화를 나타내었다. E계열의 시편은 충전재 함량이 증가함에 따라 매우 큰 흡수율의 변화를 보인 반면 EM계열 시편은 32시간 비등 후에도 3.21[%] 이하의 낮은 값을 보였으며 전반적으로 충전재 함량 의존성은 매우 낮은 것으로 나타났다. 이는 망목구조를 교차화시켜 제작한 EM계열 시편은 모체수지와 충전재 입자간의 접착강도가 강화되어 결과적으로 수분의 진입을 방해한 것이라 생각된다.

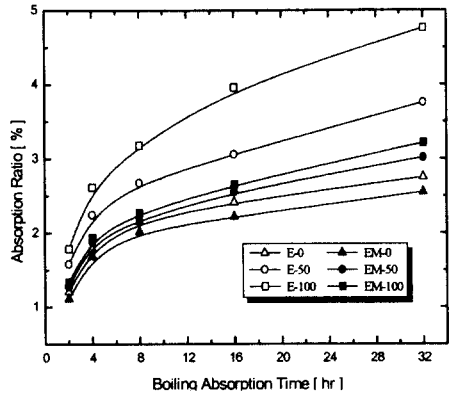


그림 2. 비등흡수시간에 따른 흡수율의 변화
Fig. 2. The variation of water absorption rate of samples due to boiling absorption time

3.2 비등흡수시간에 따른 직류전압 절연파괴강도의 변화

그림 3 및 4는 각각 상온(23[°C])과 90[°C]에서 흡수시간에 따른 각 시편의 직류전압 절연파괴강도 시험결과이며 그림 5 및 6은 각각 상온(23[°C])과 90[°C]에서의 교류전압 절연파괴강도를 나타낸다. 흡수시간이 증가함에 따라 EM계열 시편의 파괴강도 저하율은 E계열 시편에 비해 완화되는 경향으로 나타났다. 그림 3, 4로부터, 32시간 비등 후 E-100 시편의 파괴강도는 각각 84.7[%], 93.1[%] 감소하였으나 EM-100시

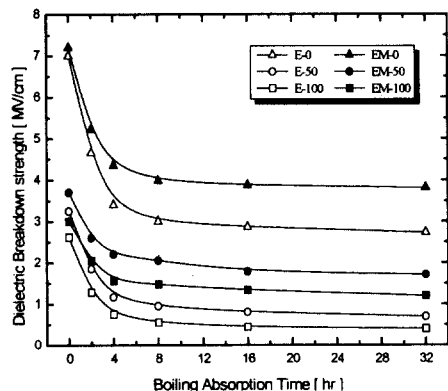


그림 3. 비등흡수시간에 따른 직류전압 절연파괴강도 (23[°C])
Fig. 3. DC dielectric breakdown strength of samples due to boiling absorption time (23[°C])

편의 경우 60[%], 66.5[%]로 낮은 파괴강도 저하율을 나타내었으며 교류전압 절연파괴강도의 경우에도 EM-100 시편은 각각 56.9[%], 64.3[%]의 저하율을 나타내었다. 그림 3와 5에서 상온영역을 순수한 전자사태 파괴만의 영역으로 볼 때 이 온도대역에서 전자의 이동과 시편내의 고차구조는 깊은 관계가 있다고 생각된다. 전계에 의한 전자의 에너지 이득과 격자 원자와의 충돌로 인한 에너지 손실을 고찰하는 전자사태 파괴기구에서는 전계에 의해 가속된 전자가 분자쇄를 구성하는 원자와의 충돌로 인하여 전자의 에너지 손실이 발생하기 때문에 그 파괴전계는 전자의 평균자유행정에 반비례하게 된다.[6] 모체수지와 충전재 입자간 계면의 수분 흡착에 의한 인장, 왜곡변형에 의해 전자가 가속될 수 있는 공간이 확보되면 파괴전계는 반대로 낮아지게 되므로 이 때 EM계열 시편의 격자 구조에 존재하는 분자쇄의 뒤엎힘은 충전재와의 접촉 강도를 강화시켜 이러한 가능성을 억제하는 효과를 가지며 이에 따라 낮은 파괴강도의 저하율을 나타낸 것으로 사료된다.

32시간 비등시편의 충전재함량 변화에 따른 파괴강도는 E계열 시편의 경우 최대 92.9[%]의 저하율을 나타내었으며 EM계열 시편의 경우에는 72.5[%] 이하의 낮은 감소율을 나타내었다. 전반적으로 충전재 함량이 증가함에 따라 계면에서의 전계집중증대(인가전계의 1.3배)와 계면의 화학적, 물리적불량이 발생함에 따라 파괴강도는 낮게 나타났으나[7], 그림4 및 그림6에서

EM-100시편의 절연파괴강도가 E-50시편보다 높게 나타난 것을 볼 수 있다. 이는 온도영역이 올라감에 따라 열의 개입에 의한 점차적인 분자쇄의 점유체적의 증가와 미반응기로 인한 원자적 공공과 같은 전기적인 약점으로 사태가 진전되어 파괴될 확률이 높아지면서 EM-100시편의 효과적인 열방산과 고차화된 내부구조에 기인한 것으로 보인다.

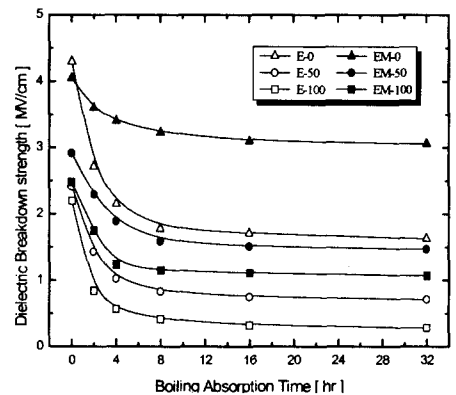


그림 5. 비등흡수시간에 따른 교류전압 절연파괴강도 (23 °C)

Fig. 5. AC dielectric breakdown strength of samples due to boiling absorption time (23 °C)

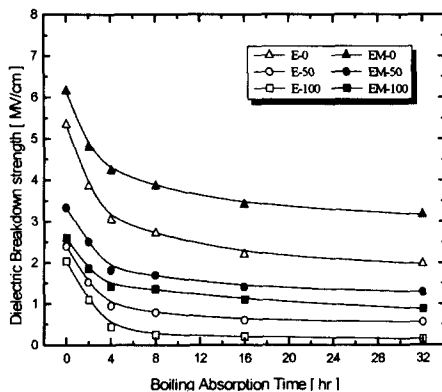


그림 4. 비등흡수시간에 따른 직류전압 절연파괴강도 (90 °C)

Fig. 4. DC dielectric breakdown strength of samples due to boiling absorption time (90 °C)

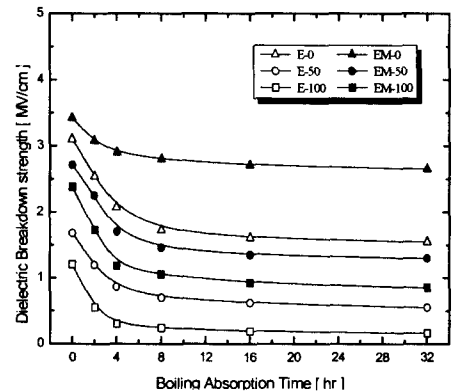


그림 6. 비등흡수시간에 따른 교류전압 절연파괴강도 (90 °C)

Fig. 6. AC dielectric breakdown strength of samples due to boiling absorption time (90 °C)

3.4 비등흡수시간에 따른 인장강도의 변화

그림 7은 상온(23(°C))에서 흡수시간에 따른 인장강도를 측정된 결과이다. 미흡수시 EM계열 시편은 유연성이 좋은 MA수지와와의 혼합으로 인해 연성이 증가하여 E계열시편보다 낮은 값을 보였으며, 모체수지보다 훨씬 높은 인장강도를 가진 충전재(SiO₂)의 첨가로 인하여 모든 계열의 시편에서 충전시편이 무충진 시편보다 높은 인장강도를 나타내었다. 그러나 비등흡수시간이 증가함에 따라 흡수율이 높은 충전시편의 인장강도는 무충진시편에 비해 급격하게 저하되는 경향을 보였고, 특히 E-50 및 E-100 시편은 흡수시간에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 나타내어, 그림 7에서와 같이 8시간 후에 인장강도의 역전현상이 나타나게 되었다. 반면 EM계열의 경우에는 충전시편과 무충진시편의 인장강도 저하율이 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있으며 이는 상호침입망목 효과로 인해 모체수지와 충전재간의 접착강도가 개선된 결과라 생각된다.

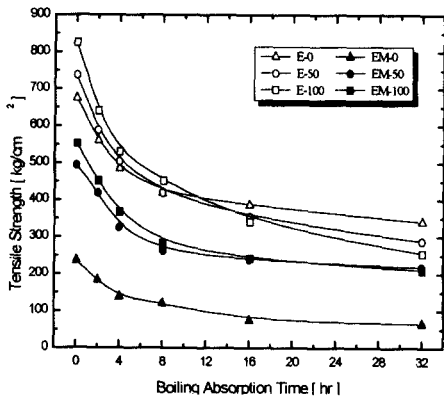


그림 7. 비등흡수시간에 따른 시편의 인장강도 (23(°C))

Fig. 7. Tensile strength of samples due to boiling absorption time (23(°C))

4. 결 론

본 연구에서는 단일망목구조 시편과 상호침입망목구조 시편을 제작하여 0, 2, 4, 8, 16, 32시간 비등흡수시 흡수율의 변화와 직·교류전압 절연파괴강도 및 인장강도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 흡수율 측정결과로부터, 단일망목구조 시편의 경우 충전재함량이 증가함에 따라 흡수율도 크게 증가하는 경향을 보였으나 상호침입망목구조 시편에서는 32시간의 비등후에도 3.21[%]이하의 낮은 흡수율을 나타내었다.

2) 흡수시간이 증가함에 따라 절연파괴강도는 저하되었으며, 32시간 비등 후 단일망목구조 시편은 최대 93.1[%]의 저하율을 보인 반면 상호침입망목구조 시편은 66.5[%] 이하의 낮은 절연파괴강도의 저하율을 나타내었다.

3) 전반적으로 충전시편이 무충진 시편보다 높은 흡수율로 인해 비등흡수시간에 따른 절연파괴강도의 저하율이 높았으나 망목을 고차화시켜 접착강도를 강화시킨 상호침입망목 구조 시편은 충전재 함량이 증가함에 따라 72.5[%] 이하의 파괴강도 저하율을 보이며 단일망목구조 시편에 비해 낮은 파괴강도의 저하율을 나타내었다.

4) 충전재 SiO₂의 강직성이 도입됨에 따라 충전시편의 인장강도는 무충진시편보다 높았으며 단일망목구조 시편의 경우 흡수시간이 증가함에 따라 충전시편의 인장강도는 급격히 저하되는 경향을 나타내었으나 상호침입망목구조 시편의 경우 충전시편과 무충진시편의 인장강도 저하율은 큰 차이가 없었다.

모체수지와 충전재 입자간의 계면에 수분이 흡착하게 되면 계면에서의 접착기구가 변화하여 기계적, 전기적 특성의 저하가 일어난다는 사실을 알 수 있었으며, 이에 대한 개선책으로 상호침입망목 수법의 도입은 계면에서의 접착강도를 증가시킴으로써, 충전재의 첨가가 필수적인 복합재료계에서 그 효과를 극대화시킬 수 있는 유효한 수단이 됨을 확인하였다.

본 연구는 1999년도 광운대학교 교내학술연구비에 의해 연구되었음

참 고 문 헌

- [1] Yukuo Yosida 外, "シリカ充填エポキシ樹脂の沸騰吸水に伴う樹脂-充填材界面の接着性變化", T. IEE Japan, Vol.117-A, No.11, pp.1127-1132, 1997.
- [2] Richard A. Pethrick et al., "Dielectric, Mechanical and Structural, and Water Absorption Properties of a Thermoplastic Modified Epoxy Resin" *Macromolecules*, 29,

- pp.5208-5214, 1996.
- [3] H.L.Frisch et al., "Two and Three Component Interpenetrating Polymer Networks", Polym. Eng. & Sci., Mid-June, Vol.25, No.8, pp.488-493, 1985.
 - [4] 金在煥 外 5人, "2,3성분 상호침입망목 에폭시 복합재료의 절연파괴특성에 관한 연구", 韓國電氣電子材料學會誌, Vol.9, No.4, pp.364-371, 1996.
 - [5] 金在煥 外 4人, "상호침입망목 에폭시 복합재료의 교류 절연파괴특성 및 기계적특성에 관한 연구", 韓國電氣電子材料學會誌, Vol.9, No.7, pp.707-707, 1996.
 - [6] A. Von Hippel, "Electric Breakdown of Solid and Liquid Insulators", J.Appl.Phys. Vol.8, pp.815-832, 1937.
 - [7] 電氣學會 技術報告(II부), "固體絶緣材料の界面效果", 日本電氣學會, 第488號, pp3-78, 1994.

◇ 저자소개 ◇

이 덕 진 (李德珍)

1969년 9월 25일 생. 1993년 광운대학교 공대 전기공학과 졸업(학사). 1995년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년 동 대학원 전기공학과 박사과정 수료.

신 성 권 (申成權)

1964년 2월 28일 생. 1986년 광운대학교 공대 전기공학과 졸업(학사). 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 박사과정 수료. 1999년 현재 동해대학 정보통신과 교수

김 재 환 (金在煥)

1934년 9월 10일 생. 1958년 서울대학교 공대 전기공학과 졸업(학사). 1975년 홍익대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1983년 동대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1959년~73년 한국전력(주) 근무. 1964년 불란서 전력공사(EDF) 도불 기술훈련. 1973년~75년 홍익공업전문대학 전기과 전임강사. 1994년~96년 광운대학교 대학원장. 1999년 현재 광운대학교 전기공학과 교수