

전기 기기용 봉지 및 함침 에폭시 복합 재료의 내열성 및 절연파괴 특성 개선에 관한 연구

논문
7-6-9

A Study on The Improvement of Thermostability and Dielectric Breakdown Strength for Packaging and Impregnating Epoxy Composite Materials for Electrical Machines and Apparatus

김명호*, 김재환**

(Myung-Ho Kim, Jae-Hwan Kim)

Abstract

In this study, it was studied on dielectric breakdown strength and thermostability properties due to the structure variation of matrix resin and treatment of coupling agent of epoxy insulating materials.

The interpenetrating network structure was formed by simultaneous heating curing the epoxy resin with single network structure and the methacrylic acid resin.

Also inner structure was observed and the glass transition temperature was measured on these three type specimens.

Dielectric breakdown properties were investigated by applying DC, AC and impulse voltage.

As a result, the glass transition temperature and the dielectric breakdown strength of specimen with interpenetrating network structure was more higher than another two type specimens.

Key Words(중요용어) : Interpenetrating network(상호 침입 망목), Single network(단일 망목), Coupling agent(계면결합제), Simultaneous heating curing(동시 열경화), Dielectric breakdown strength(절연 파괴 강도).

1. 서 론

에폭시 수지는 다른 수지에 비하여 전기 절연성, 내마모성 그리고 금속과의 접착력 등이 우수하여 몰드형 절연, 함침 절연, 분체 도장 절연의 방법으로 전기 및 전자 기기의 절연에 폭 넓게 사용되고 있지만, 고온 영역에서 그 절연 파괴 강도가 현저하게 감소되며, 기계적 강도 및 열전도 등을 위하여 반듯이 첨가되는 충전제가 반대 급부적으로 절연 파괴 강도의 감소를 초래함에 따라 전기적 절연의 장기 신뢰성에 문제점이 대두되고 있다.¹⁾

따라서 이러한 문제점을 해결함으로써 국산 에폭시 수지의 성능 개선을 위하여, 에폭시 수지에 첨가되는 경화제 변화, 충전제 변화 등에 관한 연구가 이루어져 왔지만, 문제점 해결에는 큰 실효를 거두지 못하였다.²⁾

그러므로 본 연구에서는 전술한 문제점을 보완 및 해결하기 위해서는 모체 수지의 기본 골격 구조를 강화해야만 한다는 점에 착안하여, 고분자 강인화 방법 중의 하나인 상호 침입 망목(이하 IPN: Inter Penetrating Network)구조를 에폭시 수지에 도입하였다.³⁾

IPN 도입으로 인하여 발생하는 미세 구조 조직의 변화 및 유리 전이 온도의 변화가 상온 및 고온에서 에폭시 절연 재료의 절연 파괴 강도에 미치는 영향을 비교, 검토하였다.

2. 시편 제작 및 실험 방법

* : 경원전문대학 건축설비과

** : 광운대학교 전기공학과

접수일자 : 1994년 8월 16일

심사완료 : 1994년 9월 13일

2.1. 단일 망목 시편 제작

모체 수지로 사용된 에폭시 수지는 DGEBA(Di-glycidyle Ether of Bisphenol-A)계열의 YD-128(국도화학)이며, 경화제로는 방향족 아민계 경화제인 DDM(Diamino Diphenyl Methane, 순정 화학)과 경화 촉진제로는 DMP-30[2, 4, 6 tri(DiMethylaminomethyl)Phenol, 순정 화학]을 사용하였다.

본 실험에 사용한 충전제는 비중 3.3, 평균 직경 $D \approx 5[\mu m]$, 입도 분포는 $D=1 \sim 20[\mu m]$ (최대 $50[\mu m]$)가 되는 SiO_2 (순정 화학)를 사용하였다.

충진제에 처리된 계면 결합제는 KBM-603[N-(N(β -Aminoethyl)- γ -Aminopropyl Trimethoxy-Silane, 신월 화학)이며 그 처리 조건은 전보⁴⁾와 같다.

시편의 구성 및 경화 조건은 표 1과 같다.

본 실험에 사용된 시편의 종류는 표 2와 같으며, 첨가된 충전제 함량 별로 구분하였다.

표 1. 시편의 구성 배합비 및 경화조건

Table 1. Composite ratio and curing condition of specimens.

단위 : [wt%]

시 편		A #	B	C	
배	모 체 수 지	DGEBA	-	100	100
		DGEBA + MA	100	-	-
	경화제	DDM	-	27	27
		PA	8	-	-
합	충진제	SiO_2	0, 5, 50, 100	0, 5, 50, 100	0, 5, 50, 100
	경화촉진제	DMP-30	-	0.5	0.5
	비	중합개시제	DICUP	0.9	-
BDMA			0.11	-	-
	계면결합제	KBM-603	-	1.5	-
경 화 시 간			130[°C]/3[hr] 150[°C]/8[hr] 180[°C]/2[hr]	90[°C]/2[hr]+150[°C]/4[hr]	

(# 배례)

A 계열 : DGEBA+MA+충진제→상호 침입 망목 구조= IPN

B 계열 : DGEBA+계면결합제-충진제→계면결합제 처리된 단일 망목 구조

C 계열 : DGEBA-충진제→단일 망목 구조

2.2. IPN 시편 제작^{5,6)}

L.H. Sperling이 명명한 고분자 구조의 상호 침

표 2. 본 실험에 사용된 시편의 종류

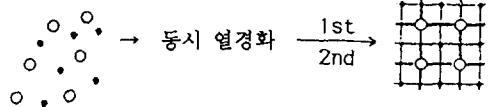
Table 2. The kind of specimen used.

시 편 (A,B,C계열)	충진제 (SiO_2)			
	1 (0[wt%])	2 (5[wt%])	3 (50[wt%])	4 (100[wt%])
A	A-1	A-2	A-3	A-4
B	B-1	B-2	B-3	B-4
C	(= C-1)	C-2	C-3	C-4

입 망목(IPN)이란, 두 종류의 중합 개시제를 사용한 동시 열경화 수법에 의해 제 1단의 망목 사슬 사이에 제 2단의 망목들이 침입되어, 서로 영원히 얽혀지게 되는 구조이다. D.Klempner 그리고 K.C. Frisch 등은 이 IPN 수법에 의해 두개의 가교된 고분자 망목들을 물리적으로 밀접하게 결합시켜 서로의 상분리를 억제하면서 가교 밀도를 증가시킬 수 있는 유일한 방법이라고 보고한 바 있다.

본 연구에서도 그 형성 방법은 표 1의 중량 배합비에 따라 그림 1과 같이 제 1단 단량체(DGEBA)는 1단 단량체 끼리, 제 2단 단량체(Methacrylic Acid, 이하 MA)는 2단 단량체 끼리, 각각 동시에 중합시켜 IPN을 형성시켰다.

Scheme



• 1st monomer ○ 2nd monomer
+ 1st polymer network ◇ 2nd polymer network

그림 1. 상호 침입 망목 형성의 개략도

Fig. 1. A scheme of IPN synthesis.

시편 제작은 DGEBA를 제 1단 망목으로, MA를 제 2단 망목으로 구성하였다.

중합 개시제로는 산무수물계열의 DICUP(Dicumyl Peroxide, Aldrich 화학)과 BDMA(N, N-BenzylDiMETHYLamine, 동경 화학)를 사용하여 라디칼 중합과 이온 중합을 동시에 진행시켰다.

2.3. 예비 실험

1단 망목을 형성하는 DGEBA와 2단 망목을 형성하는 MA의 조성 비가 절연 파괴 강도(이하 E_{BD})에 미치는 영향을 알아 보기 위하여, DGEBA 100에 대하여 MA를 10[wt%], 15[wt%], 20[wt%], 25[wt%], 35[wt%], 45[wt%]의 중량비로 변화를 주어 6종류의 시편을 제작하였다.

23[°C]에서 이러한 시편들의 직류 절연 파괴 강도를 측정해 본 결과는 그림 2와 같으며, 130[°C]에서 측정 한 결과는 그림 3과 같다.

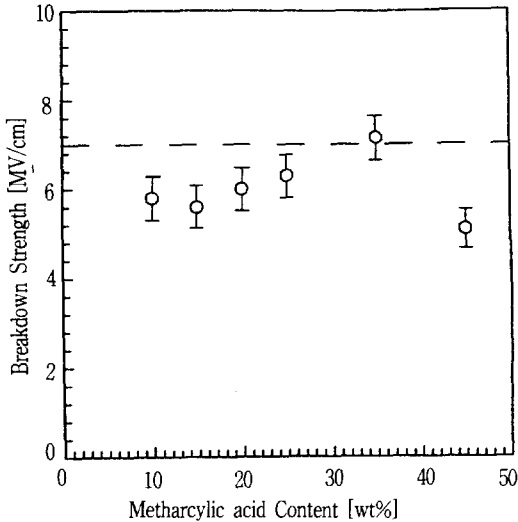


그림 2. 상호 침입 망목 시편의 Methacrylic Acid 함량에 따른 직류 절연 파괴 강도(23[°C])
 Fig. 2. DC breakdown strength of IPN specimen due to methacrylic acid content (130[°C]).

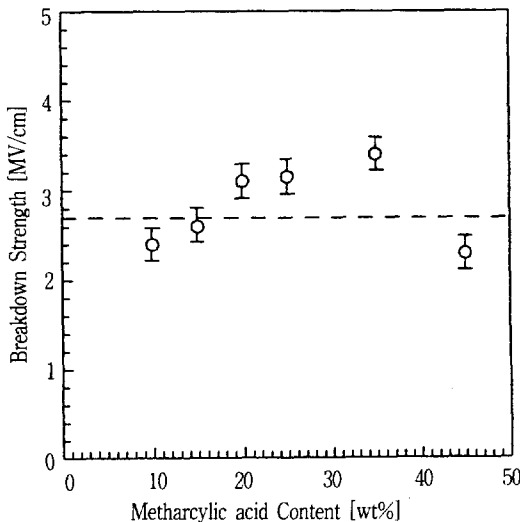


그림 3. 상호 침입 망목 시편의 Methacrylic Acid 함량에 따른 직류 절연 파괴 강도 (130[°C])
 Fig. 3. DC breakdown strength of IPN specimen due to methacrylic acid content(130[°C]).

그림 2와 3에서 알 수 있듯이 MA 함량 35 [wt%]의 영역에서 E_{BD} 가 가장 높은 것은 이 영역에서 상분리가 가장 제한되면서 망목 구조가 형성되기 때문이라고 생각된다.⁷⁾

그러므로 MA함량 35[wt%]영역에서 전형적인 IPN 구조 즉 분자 쇄의 뒤엎히는 수가 이상적으로 증가했다고 생각할 수 있다. 이와 같은 실험 결과를 근거로 하여 표 1과 같은 함량으로 시편을 제작하였다.

2.4. 실험 방법

직류, 교류 및 임펄스 절연 파괴 강도는 고전압 발생기(Pulse Engineering Co. Ltd.)를 사용하여 측정하였다.

직류 및 교류 전압은 승압 속도 500[V/sec]로 절연 파괴가 일어날 때 까지 승압하였다.

또한 임펄스 전압은 1.2×50[μsec] 파형으로 직류 및 파괴 전압치를 기준으로 한 파괴 예상 전압을 인가하였으며, 서어지스코프(Surgescope)상의 파형을 폴라로이드 카메라로 촬영하여 측정하였다.

실험은 진공 건조기에서 1시간 탈기 처리를 행한 실리콘 유를 주위 매질로 하여, 그림 4와 같은 球-平板 전극을 사용하여 동일한 조건에서 16회 이상 측정하였으며, 이것으로 부터 평균값을 구해 절연파괴강도 E_{BD} 로 하였다. 편차는 표준 편차를 사용하였다.

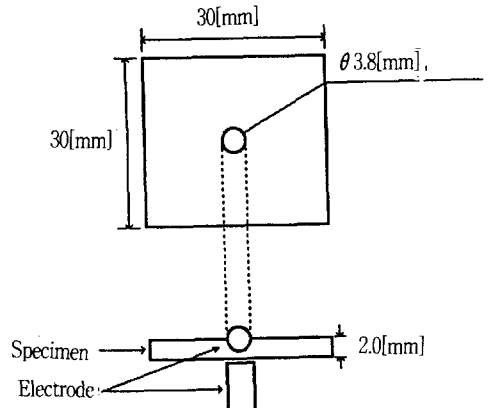


그림 4. 시편과 전극 형상
 Fig. 4. Shape of specimen and electrode.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 내부 구조 관측

제작된 시편의 내부 구조를 관측하기 위하여 전

자 주사 현미경(Scanning Electron Microscope, Philips Co. Ltd)을 사용하였다.

사진 1(b)는 B-3 시편의 내부 구조를 관측한 결과이다. 무기질과 유기질 간의 결합을 형성시키는 초상물이 형성되어 있음을 관찰할 수 있다.

사진 1(c)의 단일 망목 구조를 가지는 C-3 시편보다 사진 1(a)의 상호 침입 망목 구조를 가지는 A-3 시편의 내부 구조가 더욱 견고하고 강인하게 관찰된다.

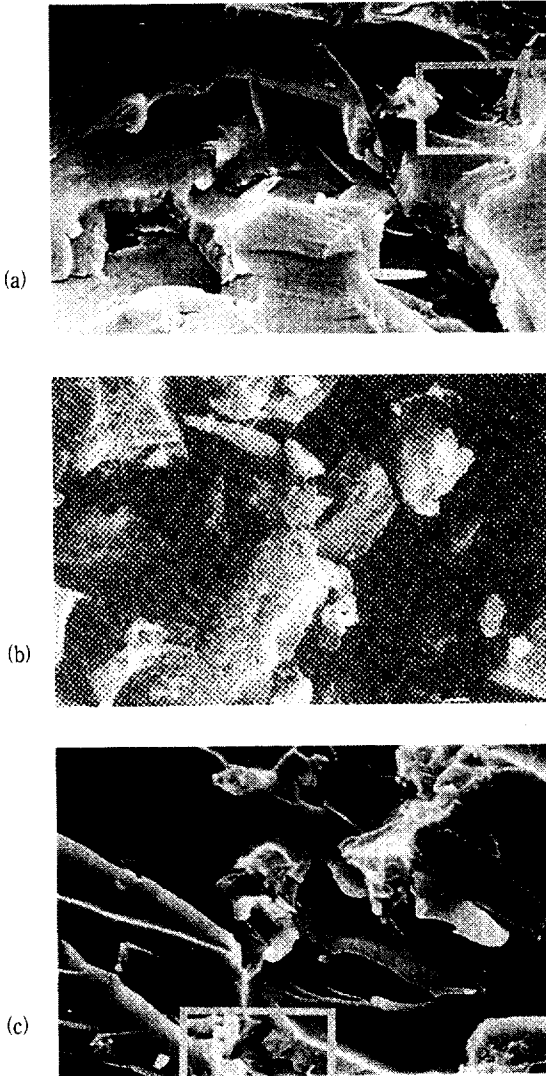


사진 1. 시편의 전자 현미경 사진
Photo.1. Scanning electron microscope photograph of specimen.

3.2. 시편의 유리 전이 온도

제작된 시편의 유리 전이 온도(이하 T_g)를 측정하기 위하여 차동 열량 분석기(Differential Scanning Calorimeter, Dupont Co. Ltd, 1090B)를 사용하였다.

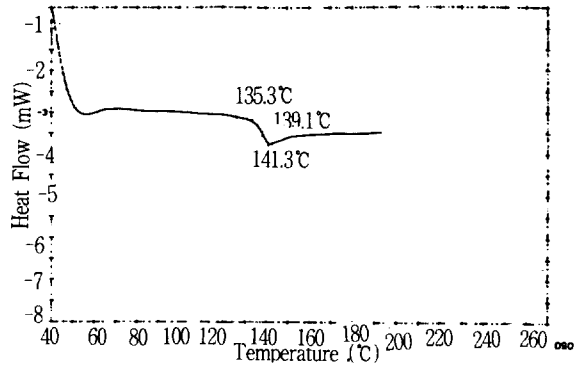


그림 5. A-3 시편의 유리 전이 온도
Fig. 5. Glass transition temperature of A-3 specimen.

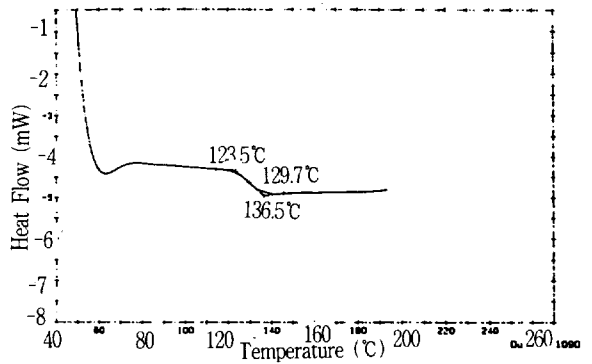


그림 6. B-3 시편의 유리 전이 온도
Fig. 6. Glass transition temperature of B-3 specimen.

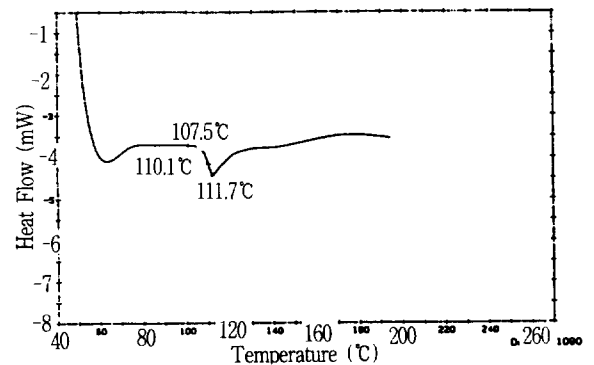


그림 7. C-3 시편의 유리 전이 온도
Fig. 7. Glass transition temperature of B-3 specimen.

그림 5의 A-3 시편의 T_g 는 139.1[$^{\circ}\text{C}$], 그림 6의 B-3 시편의 T_g 는 129.7[$^{\circ}\text{C}$], 그림 7의 C-3 시편의 T_g 는 110.1[$^{\circ}\text{C}$]를 나타내고 있다.

이와같이 IPN 구조(A-3)를 갖는 시편의 T_g 가 단일 망목 시편의 T_g 보다 더욱 높음을 알 수 있다. 이러한 결과는 IPN 형성시에 나타나는 대표적인 현상(가교 밀도, 내열성 그리고 내전압성 증가)이다. 또한 T_g 와 가교 밀도가 비례하며⁸⁾, T_g 가 절연 재료의 내열성 향상에 직접적인 관계가 있다⁹⁾는 보고들도 이러한 현상을 뒷받침하고 있다.

3.3. 절연 파괴 특성

3.3.1. 모체 수지 구조 변화 및 계면 결합제 처리에 따른 E_{BD} 의 충전제 함량 의존성

그림 8은 50[$^{\circ}\text{C}$]에서, 직류 및 교류를 인가한 경우, 각각의 시편의 충전제 함량 의존성을 나타낸다.

충진제 함량의 증가에 따라 A, B, C 계열의 E_{BD} 가 동일하게 감소되는 경향을 볼 수 있다.

열이 개입되지 않는 전자 사태 파괴 기구가 지배적인 실온 영역에서, 충전제와 모체 수지 사이의 충전제 입자 계면으로의 전계 집중 효과와 함께 입자 계면이 전기적인 약점으로 되어 전자 사태가 성장하기 쉽기 때문¹⁰⁾에 충전제가 절연 재료의 E_{BD} 를 감소시키는 역할을 한다고 생각된다.

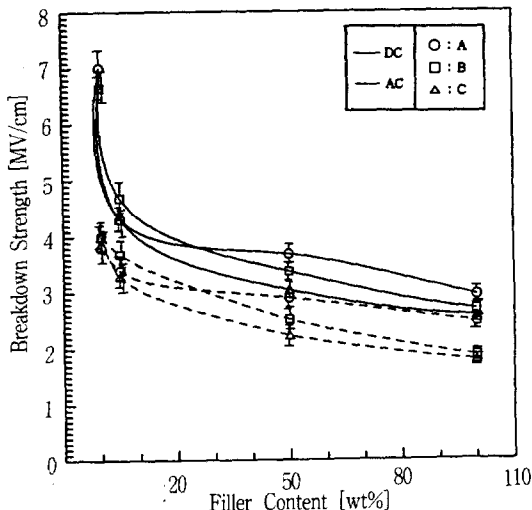


그림 8. A, B 및 C 계열 시편의 절연파괴 강도의 충전제 함량 의존성(50[$^{\circ}\text{C}$])

Fig. 8. Filler content dependence of A, B and C series specimens upon breakdown strength(50[$^{\circ}\text{C}$]).

그림 9는 비교적 고온 영역인 160[$^{\circ}\text{C}$]에서, 각 전압에 대한 각각의 시편의 충전제 함량 의존성을 측정된 결과이다.

A 계열 시편은 충전제 함량이 증가할 수록 그 E_{BD} 도 상승하는 경향을 보이지만, B 및 C 계열 시편은 충전제 함량이 증가할 수록 그 E_{BD} 는 감소되는 경향을 보이고 있다.

열과파 기구가 지배적인 고온 영역¹¹⁾에서, B 및 C 계열 시편은 마이크로 브라운 운동(Micro Brownian Movement)에 의한 에폭시 수지 분자의 Segment 운동 및 열적 해리로 인하여 전도 전자의 이동이 활발^{10,12)}해져서 E_{BD} 가 감소된다고 생각된다.

그러나 A 계열 시편은 IPN 수법에 의해 3차원적 망상 구조를 더욱 높여주므로서, 자유 체적이론¹³⁾에 의한 분자의 Segment 운동을 억제하게 되므로 E_{BD} 가 상승되는 경향을 보인다고 생각된다. 첨언하면, 이러한 IPN 효과와 T_g 상승이 요인으로 작용하여 고온 영역에서 충전제 함량이 증가하여도 A 계열 시편의 E_{BD} 가 감소되지 않는다고 사료된다.

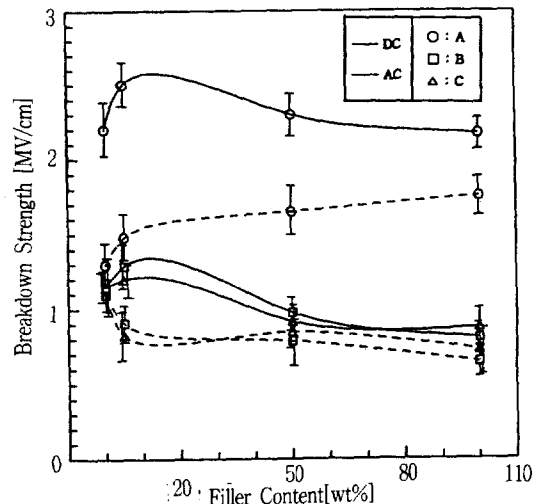


그림 9. A, B 및 C 계열 시편의 절연 파괴 강도의 충전제 함량 의존성(160[$^{\circ}\text{C}$])

Fig. 9. Filler content dependence of A, B and C series specimens upon breakdown strength(160[$^{\circ}\text{C}$]).

3.3.2. 모체 수지 구조 변화 및 계면 결합제 처리에 따른 절연 파괴 강도

그림 10, 그림 11, 그림 12는 A-4, B-4, C-4 시

편의 직류, 교류 및 임펄스 절연 파괴 강도를 측정 한 결과이다. 각 전압 파형 하에서, 여타의 시편보다 IPN 시편(A-4)의 E_{BD} 가 가장 우수하였다. E_{BD} 의 증가 정도는 고온 영역으로 이동할 수록 더욱 커진다.

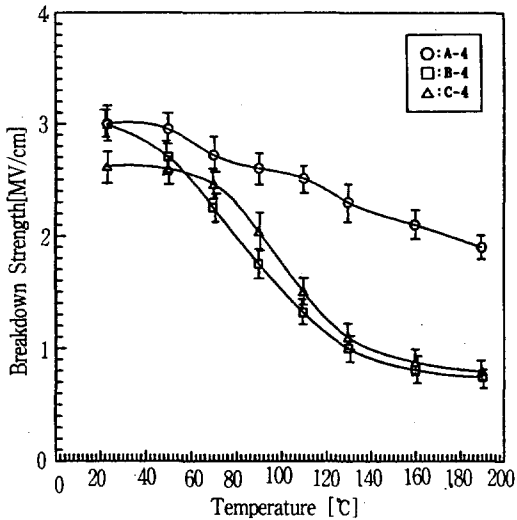


그림 10. A-4, B-4 및 C-4 시편의 직류 절연 파괴 강도

Fig. 10. DC breakdown strength of A-4, B-4 and C-4 specimens.

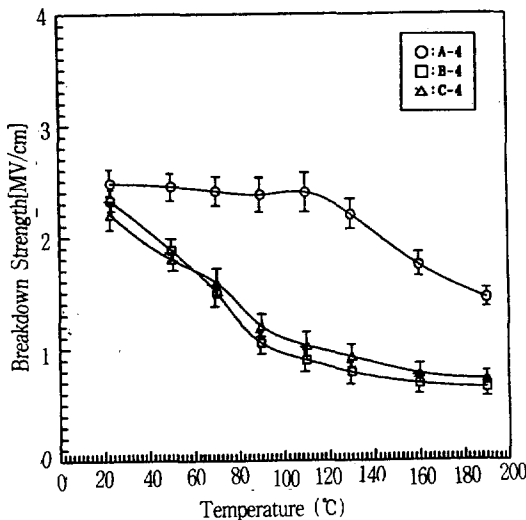


그림 11. A-4, B-4 및 C-4 시편의 교류 절연 파괴 강도

Fig. 11. AC breakdown strength of A-4, B-4 and C-4 specimens.

이와같은 결과는 IPN구조 시편의 유리 전이 온

도 상승으로 인한 내열성의 증가에서 기인되었다고 생각된다. 또한 에폭시 수지 측쇄(side chain)의 열진동으로 인한 전자의 이동이 용이한 자우 체적¹³⁾형성이, 전술한 가교 밀도 증가로 억제되기 때문이라고 생각된다.

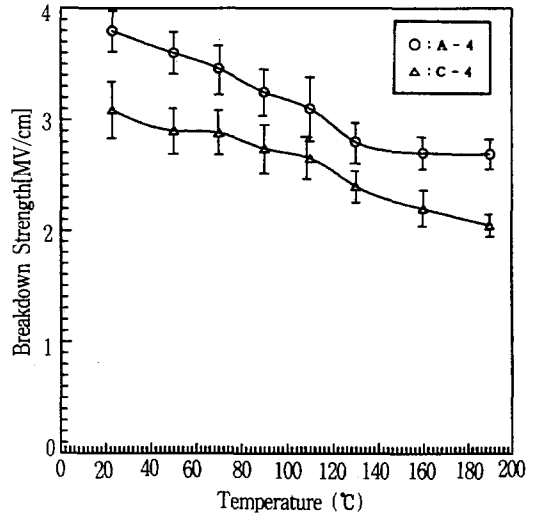


그림 12. A-4 및 C-4 시편의 임펄스 절연 파괴 강도

Fig. 12. Impulse breakdown strength of A-4 and C-4 specimens.

60[°C] 부근까지는, 계면 결합제를 처리함으로써 무기질과 유기질 간에 결합을 시켜 주는 초상물이 형성된 B-4 시편의 E_{BD} 가 C-4 시편의 E_{BD} 가 C-4 시편의 E_{BD} 보다 증가되었지만, 고온 영역으로 이동함에 따라 이 현상은 반전됨을 알 수 있다. 이것은 본 연구에 사용된 계면 결합제의 인화점인 128[°C]로 근접하면서, 계면 결합제의 초상물이 열로 인하여 해리되어, 전기적 불순물¹⁴⁾로 작용하기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

DCEBA만으로 모체 수지가 형성된 단일 망목 시편(C 계열), DGEBA에 계면 결합제가 처리된 단일 망목 시편(B 계열) 그리고 DGEBA와 Methacrylic Acid로 모체 수지가 형성된 상호 침입 망목 시편(A 계열)의 유리 전이 온도와 절연 파괴 특성을 측정 한 결과는 다음과 같다.

1. 단일 망목 시편(C-3)의 유리 전이 온도는 110 [°C], 계면 결합제가 처리된 단일 망목 시편(B-3)의 유리 전이 온도는 129[°C], 상호 침입

망목 시편(A-3)의 유리 전이 온도는 139[°C]로서 상호 침입 망목 시편의 유리 전이 온도가 가장 높았으며, 이것은 가교 밀도 증가 및 내열성의 개선에서 기인되었다고 생각된다.

2. 직류, 교류 및 임펄스의 모든 전압하에서 단일 망목 시편, 계면 결합체가 처리된 단일 망목 시편 그리고 상호 침입 망목 시편이 동일하게 충전체의 함량이 증가함에 따라 그 절연 파괴 강도가 저하되었으나 절연 파괴 강도의 충전체 함량 의존성은 상호 침입 망목 시편이 가장 작았다.
3. 직류, 교류 및 임펄스의 모든 전압하에서, 상호 침입 망목 시편의 절연 파괴 강도가 단일 망목 및 계면 결합체가 처리된 단일 망목 시편의 절연 파괴 강도 보다 전 온도 영역에서 증가되었다. 이것은 상호 침입 망목 형성으로 인한 절연 재료 내부 구조의 강화에서 기인되었다고 생각된다.

“전기 기기용 봉지 및 함침 에폭시 복합 재료의 내열성 및 절연 파괴 특성 개선에 관한 연구”의 제목으로 한국 전력공사의 지원에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

1. 新保正樹, “エポキシ樹脂 ハンドブック”, 日本工業新聞社, pp. 446-456, 1987.
2. 金在煥, 朴昌玉, 金敬桓, 金名鎬, “電氣設備用 Epoxy/SiO₂ 複合材料의 界面 處理 效果에 따른 直流 絶緣 破壞 強度의 改善에 關한 研究”, 韓國照明·電氣 設備 學會誌 第 6卷 第2號 pp. 51-55, 1992.
3. L. H. Sperling et al, “Interpenetrating Polymer Networks”, Advances in chemistry series 239,

pp. 3-39, 1991.

4. 金在煥, 金名鎬, 金敬桓, 朴昌玉, “A study on breakdown strength due to variation of specimen shape of Epoxy/SiO₂ compound material treated with silane coupling agent” 韓國電氣電子材料學會, 第 5卷, 第 4號, pp. 51-55, 1992.
5. D. Klempner et al, “Two and Three Component Interpenetrating Polymer Networks”, Pol. Eng. Sci, Mid-june, Vol. 25, No. 8, pp. 488-493, 1985.
6. K. C. Frisch et al, “Recent Advance in Interpenetrating Polymer Network”, Pol. Eng. & Sci., Vol. 22, No. 17, 1982.
7. 角田誠 外 1人, “メタクリル酸 變性エポキシ樹脂 同時相互侵入網目(SIN)의 動的 粘彈性および 誘電 緩和 舉動”, 高分子 論文集, Vol. 40, No. 8, pp. 505-512, 1983.
8. 熊澤孝夫 外 3人, “電氣絶緣用エポキシ樹脂의 吸濕劣化と その評價”, 電學論A, 112, 4, pp. 321-327, 平成 4年.
9. 岩田 外 2人, 電氣學會 絶緣材料研究會 EIM, 76, pp. 21-23, 平成 3年.
10. 吉村 昇 外 5人, “エポキシ 樹脂의 直流 破壞 電壓に 及ぼす 充てん劑의 效果”, 日本電學會誌 A, 102卷, pp. 30-50, 1987.
11. 吉村 昇 外3人, “アルミナ 充てん エポキシ樹脂의 交流 短時間 破壞 特性”, 日本電氣學會論文誌A, 102卷, pp. 45-49, 1983.
12. 日本電氣學會 技術報告(II部) “固體 絶緣材料의 添加劑, 充てん劑, 效果”, (II部) 第 342號, pp. 3-21, 1989.
13. S. Whitehead, “Dielectric Breakdown of Solids”, Carendon Press, Chap. 2, 1954.
14. 小石眞純, “複合材料と界面”, 總合技術出版, 材料技術研究協會, pp. 11-341, 1982.

저자 소개



김명호
1967년 5월 11일생. 1989년 강원대 공대 전기공학과 졸업. 1991년 광운대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정. 1994년 현재 경원전문대 건축설비과 전임강사.



김재환
1934년 9월 10일생. 1958년 서울대 공대 전기공학과 졸업. 1975년 홍익대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1959년-1973년 한국전력(주) 근무. 1964년 불란서 전력공사 초청 도플 기술연수. 1973년-1975년 홍익공업전문대학 전기과 교수. 1975년-1994년 현재 광운대학교 전기공학과 교수. 대학원장 겸 산업정보 대학원장.