

# 에폭시 수지의 경화반응과 전기 절연특성.

이 진\*·이 은 학 ·송 희 수 ·김 재 민 ·김 태 성  
( 전 남 대 학 교 )

## Curing Reaction and Electrical Insulation Property of Epoxy Resin

Jin Lee·Eun-Hak Lee·Hee-Su Song·Jae-Min Kim  
Tae-Seoung Kim  
( Chonnam National University )

### Abstract

Epoxy, noticed as a new insulation material for electrical equipments, may become an excellent cured material from the crosslink reaction with some curing agents and accelerators. The characteristics of cured epoxy is determined by the method of lattice formation according to curing method.

The purpose of this paper, varying the process of lattice formation by various surrounding temperatures and heating time during the curing process, is to obtain the optimum cured condition for electrical insulation from the results of investigation on the physical and dielectric properties of cured epoxy.

In this investigation, it is found that the excessive temperature and heating time brings on the growth of metamorphic methyl and the insulating properties of cured epoxy is decreased by this phenomenon.

As a result, it is concluded that the optimum dielectric characteristics can be obtained when cured at a curing temperature at 140°C for one hour.

### 1. 서 론

최근 신소재용 절연재료로 주목받고 있는 에폭시는 그것이 지니고 있는 강도의 우수함과 내수성, 내약품성 및 절연성을 갖고 있어 각종 전기기기의 절연용 충전제로서 널리 이용되고 있어 국내에서도 1980년대 부터 본격적으로 실용화에 주력하고 있으며 그 장점을 연구 개발하려는 노력이 계속되고 있다.

에폭시 수지의 절연특성은 경화시 생성되는 가교의 정도와 형태에 중대한 영향을 받는 것으로 가교의 형태에 관한 연구는 T.G. Fox 등에 의한 가교특성, J.L. Binter 등의 붕괴 에너지특성 및 J.K. Gillham 등의 경화특성

등에 의해 발전되어 왔으나 주로 경화상태나 전기적 특성에 대한 독자적인 형태의 연구로서 이들의 관련성에 연구는 미진하였다.

본 연구는 전기적 특성이 경화의 상태 및 가교형태에 따라 밀접한 연관성을 갖고 있는 점에 착안하여 경화의 정도에 대한 전기적 특성을 분석하여 절연특성이 우수한 경화조건을 제시하고자 한다.

경화는 각각의 온도와 시간에서 전경화와 후경화가 병행하여 이루어졌고 경화된 시료는 경화상태 분석을 위하여 적외선 측정, 시차열 분석을 행하고 절연특성은  $\tan \delta$ , 절연파괴 전압측정 및 트리잉 진전특성을 조사하고 이들을 비교, 분석하였다.

### 2. 시료 및 실험방법

시료로서 사용한 에폭시 수지는 비스페놀 A와 에피클로로 히드린을 알카리 용액 중에서 축합시킨 DGEBA 계열의 에폭시 당량 184-194 의 액상 에폭시(YD-128)와 경화제로는 폴리 아미이드계 산 무수물(MNA) 을 사용하고 촉진제로 3급 아민의 BDMA를 부가하였다. 전극 구성은 침-경관 전극으로 침전극을 금형에 고정하고 혼합상태에서 진공처리하여 완전히 기포를 제거한후 전경화와 후경화의 형태로 경화를 진행시킨 후에 서냉하였다.

DTA 분석용 시료는 분쇄하여 입도들 60(mesh)로 제작하고 IR와  $\tan \delta$  측정용 시료는 연마제를 이용하여 표면을 일정하게 유지하였다. 절연파괴 전압실험과 측정시료는 그림1과 같이 제작한 시료를 변압기유 중에서 400(V/S) 속도로 전압을 인가하고 트리잉 길이는 현미경(60 배) 으로 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1 경화상태의 해석

그림2는 반응상태를 조사하기 위한 시차 열분석도로서 발생열량의 곡선은  $\alpha, \beta$  및  $\delta$  의 Peak를 보이며  $\alpha$  는

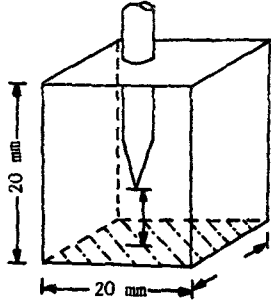


Fig. 1 Electrode arrangement

미반응 에폭시,  $\beta$  는 경화제의 촉매 작용,  $\sigma$  는 불순물에 의하여 나타난다.  $\alpha$  Peak와 발열부분의 면적을 계산하면 경화상태를 추정할 수 있으며 각 시료의 DTA 특성에서 이들 발열부분 면적을 동일 조건에서

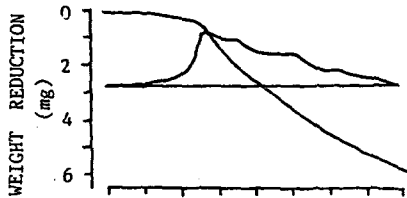


Fig. 2 DTA Diagram of epoxy

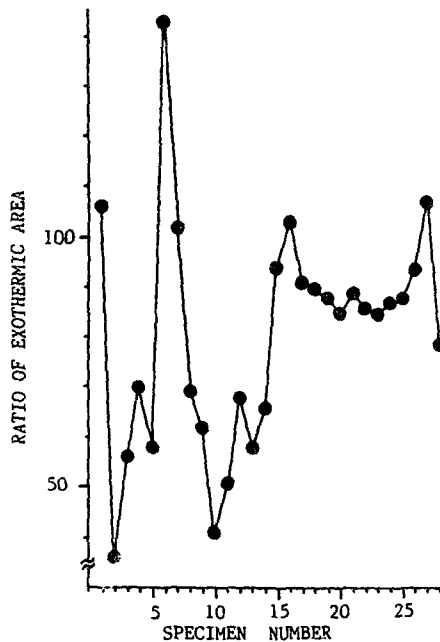
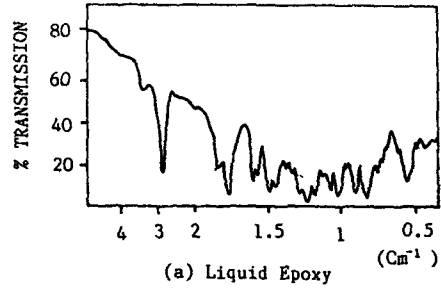
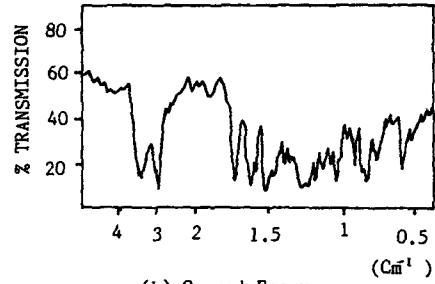


Fig. 3 Ratio of exothermic area of cured specimens

측정한 표준시료인  $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 발열부분 면적과 비교하여 그 비율 그림 3에 나타내었다.



(a) Liquid Epoxy



(b) Cured Epoxy

Fig. 4 IR Spectrums of liquid epoxy and cured epoxy

그림 4(a)는 DGEBA와 MNA를 혼합한 액상 에폭시의 경화 이전의 IR이며 그림 4(b)는 경화후의 IR이다. DGEBA와 MNA의 경화는 BDMA에 의하여 Zwitter 이온이던 에폭시기의 4가 아민이 부가된 산무수물의 반응이 이루어진것을 잘 나타내며 IR 밴드의 변화는  $915(\text{cm}^{-1})$ 의 에폭시 환이 개환하여 감소하고  $960(\text{cm}^{-1})$ 와  $1070(\text{cm}^{-1})$ 의 Anhydride ring이 사라지며  $1743(\text{cm}^{-1})$ 의 Ester,  $1453(\text{cm}^{-1})$ 의 변성 Methyl이 증가하였다.

표 1는 촬영된 IR의 Spectrum을 두께에 대한 흡수도로 보정을 한후 가로에 의하여 강도가 변화하지 않고 강한 결함을 가진  $1600(\text{cm}^{-1})$  파장의 흡수도로 보정한 이후의 값을 나타낸다.

표 1에서  $1453(\text{cm}^{-1})$ 의 변성 Methyl의 증가는 에폭시 수지 말단의 변화에 의한 재생성과 재개시화에 의한 것으로 이 결과는 고온의 Tg에서 경화의 특성을 연구한 L.C. CHAN 등의 연구와 일치하여 과도한 가열은 경화에 이롭지 못함을 알 수 있다. 따라서 에폭시 환의 개환 반응이 많아도 그 개환반응이 경화제와의 반응일 경우와 Zwitter 이온화에 의한 에폭시끼리의 반응일 경우에 따라 전기적 특성이 상이할 것으로 예상된다.

표 2에 나타난 밴드의 진동으로 각각의 온도와 시간에서의 경화 반응결과는 전경화와 후경화를 행한경우

Table II. IR Characteristics of Cured Epoxy

Band No.	2950	1743	1453	1083	915[ $\text{Cm}^{-1}$ ]
1	2.287	3.281	*	*	0.149
2	5.499	2.779	*	*	0.139
3	2.577	3.266	*	*	0.143
4	1.611	1.393	0.228	*	0.251
5	3.251	1.434	*	*	0.249
6	1.750	1.081	0.093	*	0.143
7	1.441	1.193	0.385	*	0.274
8	6.206	1.540	*	*	*
9	5.539	1.813	*	*	0.135
10	6.343	2.045	*	*	0.136
11	6.622	6.857	*	*	*
12	3.366	1.341	*	*	0.142
13	2.556	1.476	*	*	0.210
14	2.291	2.692	0.256	*	0.265
15	2.668	1.339	*	*	0.200
16	5.372	1.530	*	*	0.157
17	2.082	1.663	*	*	0.306
18	2.230	3.476	0.177	*	0.278
19	1.437	1.260	0.300	*	0.273
20	1.191	0.965	0.194	*	0.242
21	3.930	1.350	*	*	0.127
22	2.714	1.357	0.108	*	0.191
23	5.216	1.715	*	*	0.129
24	3.384	1.125	*	*	0.164
25	2.667	1.067	0.133	*	0.239
26	3.270	1.030	*	*	0.165
27	1.852	1.333	0.225	*	0.275
28	2.971	1.295	*	*	0.187

Sp-16, Sp-21, Sp-23 및 Sp-26의 경화가 우수하여 경화의 전소요시간이 2(Hr)을 초과하면 오히려 경화의 변형이 일어날을 나타냈다. 이상의 결과에서 경화온도를 130(°C) 이하로 유지할때는 2(Hr), 140(°C) 이상일 경우는 1(Hr) 동안 경화를 행할때 경화가 우수한 에폭시 수지를 얻을 수 있으며 시차 열분석 결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다.

IR의 각 특성밴드의 진동으로부터 DGEBA와 MNA 경화반응은 플성기 사이의 화학반응으로 일어나며 경화시간은 본 실험의 경우 2(Hr)을 초과하지않는 범위이며 불순물의 Peak인  $\delta$  값은 1453( $\text{cm}^{-1}$ )의 변형성장에 따라 증가하였다.

### 3-2 전기적 특성

에폭시 수지를 전기 절연재료로 사용시 열로되어 소비되는 손실 전력량은 인가전압과 장전용량이 일정할 경우  $\tan \delta$ 의 값에 의존한다.

그림 5는 주위온도 25(°C), 100(Hz)에서 측정한  $\tan \delta$  값을 나타내며 에폭시 수지는 부극성 고분자이므로 쌍극자 배향분극이 일어나지 않아  $\epsilon'$ 는 주파수에 영향을 받으며 주로 원자분극과 전자분극이 그 원인이 되고  $\epsilon''$ 는 아주 작은 값이 된다.

따라서  $\tan \delta$ 는  $\epsilon'$ 와 주파수, 온도의 영향을 받으며 주파수 상승과 시료온도 상승에 따라 그 값이 증가한다.

그림 5의 결과에서  $\tan \delta$ 의 값은 각 측정온도의 시간에 따라 최지의 값이 Sp-1, Sp-5, Sp-8, Sp-12, Sp-18, Sp-21, Sp-23 및 Sp-26의 시료에서 나타났다.

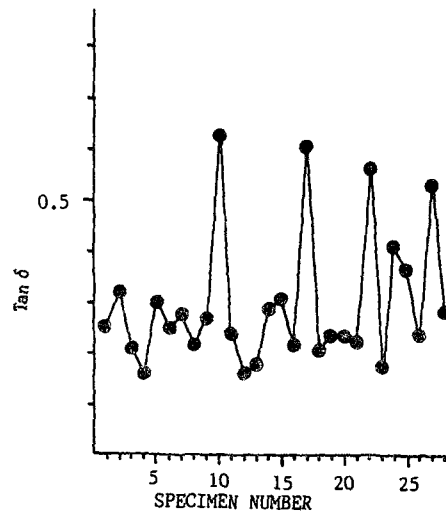


Fig. 5. TAN  $\delta$  characteristics curve at 25°C and 100 Hz

경화된 에폭시 수지의 절연특성을 측정하기 위하여 절연파괴시험을 하고 이를 그림 6에 나타냈다.

파괴전압은 Sp-8 시료의 평균치가 29.8(KV)로 가장 높고 Sp-16이 28.7(KV), Sp-23의 29.4(KV)의 순으로 나타나며 경화온도와 파괴전압의 비교결과 전경화 된으로 경화를 완료할때는 경화온도를 140(°C)와 150(°C)로 유지하면 1(Hr), 그외의 온도에서는 2(Hr) 경화를 행할때 전기절연특성이 우수하게 나타났다.

따라서 경화시 전기특성이 우수한 수지를 얻기 위해서는 적당한 온도에서 가장 우수한 경화를 얻을 수 있는 시간까지의 경화가 필요하고 과다한 가열은 오히려 그 특성이 감소하였다.

그림 7은 시료중 절연파괴 전압이 우수한 7개의 시료를 추출하여 최대 파괴 전압인 Sp-8 시료의 29.8(KV) 값의 약 70%인 21(KV)의 전압을 인가하여 측정된 트리의 진전곡선이다.

그림 7에서 트리의 진전특성은 초기에 그 속도의 가속이 빠르나 트리의 길이가 약 0.5(mm) 진전한 이후에는 가속의 완화를 가져왔다.

트리 가속의 완화는 트리 진전시 생성되는 가스가 트리의 지내에 중만하여 그 부분의 압력을 상승시키기 때문으로 압력증가에 의한 도전성의 감소에서 트리의 감속이 일어난 것으로 생각된다.

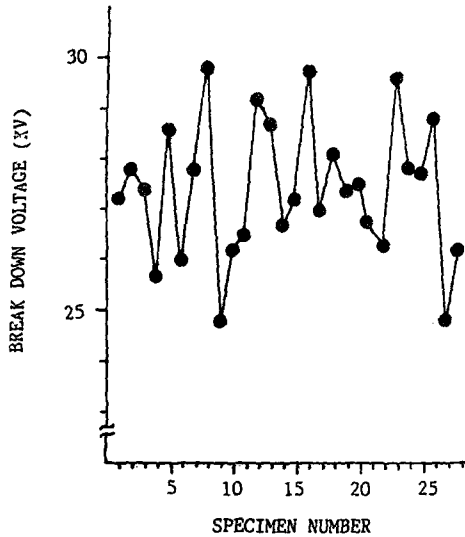


Fig. 6 Break down voltage at 60 Hz

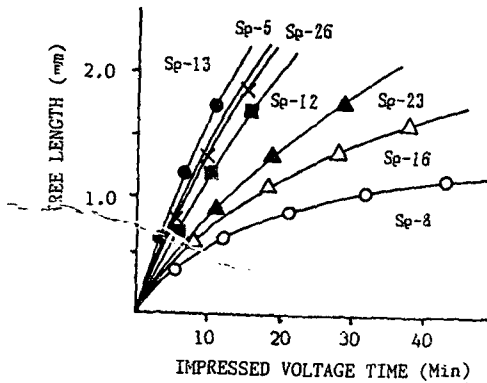


Fig. 7 Treering characteristic curve

#### 4. 결 론

경화온도 및 시간을 변화시키면서 경화정도와 가교 상태를 조사하고 절연특성과의 연관성을 비교, 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 폴리 아미드 수지와 MNA를 경화제로 사용하여 경화된 에폭시 수지의 각 반응기의 band가 나타나는 파장의 진동을 조사한 결과 IR의  $915(\text{cm}^{-1})$ 와  $1743(\text{cm}^{-1})$  및  $2863(\text{cm}^{-1})$  band의 진동에서 이들의 반응이 확인되었다.

2. 과도한 온도상승 및 경화시간의 부족은 미반응 물질의 잔류량인  $915(\text{cm}^{-1})$ 의 에폭시량에 의한 절연특성 저하를 가져 온다.

3. 과도한 온도상승 및 경화시간에 따라 에폭시 수지 발단의 변화에 의한 재생성 및 재개시화로 Zwitter 이온화에 의한 변성 Methyl이 성장하여 절연특성 저하를 가져 온다.

4. 본 실험의 경우 경화온도  $140^{\circ}\text{C}$  에서 1(Hr) 동안 경화를 행한 경우에 가장 우수한 경화상태 및 절연특성을 얻을 수 있었다.

이상의 실험에서 전기절연특성이 우수한 에폭시 수지는 시료의 내부에 미반응의 필성기가 존재하지 않고 경화시의 가교가 가장 우수한 경화조건에서 얻어졌으나 경화의 온도와 필성기들의 다양한 반응에 대한 연구와 절연파괴 기구에 대해서도 많은 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

1. T.G. Fox and S.Loshaek, "Influence of Molecular Weight and Degree of Cross-linking on the Specific Volume and Glass Temperature of Polymers", J. of Polym. Se., Vol. 15 1955, PP. 371-390.
2. J.L. Binter, "Viscoelastic Fracture of Structural Adhesives", J. Adhesion, Vol. 13, 1981, PP. 3-28.
3. J.K. Gillham, "Effect of the Extent of Cure on the Modulus of an Amine-Cured Epoxy", J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 28, 1983, PP. 2831-2846.
4. 小尺, 金成, "高分子 物質 の 熱導率", 日本 應用物理學會誌, Vol. 40, No.8, 1971, PP. 824-837.
5. 김태성, "전기절비용 에폭시 수지의 가열경화특성에 관한 연구", 조명. 전기절비 학회지, Vol. 2, 1988, PP. 75-82.