

# Methacrylate/Polyurethane이 함유된 Epoxy 복합재료의 직류 절연 파괴 특성에 관한 연구

김병호 김경환 이덕진 가승현 신성원 김재환  
 \* : 광운대학교 전기공학과 \* \* : 경원대학교 전기공학과  
 \* \* \* : 경원전문대학 건축설비과 \* \* \* \* : 동해전문대학 정보통신과

A Study on the DC Dielectric Breakdown Properties  
 of Epoxy Composites Containing Methacrylate/Polyurethane

M. H. Kim K. H. Kim D. J. Lee C. H. Ga S. K. Shin J. H. Kim  
 \* : Kwang-Woon Univ. \* \* : Kyung-Won Univ.  
 \* \* \* : Kyung-Won College \* \* \* \* : Dong-Hae College

## ABSTRACT

In this study, in order to improve the problem that dielectric breakdown strength decrease remarkably at high temperature, simultaneous interpenetrating polymer networks method was introduced so that epoxy insulating material could have stable temperature characteristics and stable dielectric breakdown characteristics at whole temperature range. So network structure of epoxy/SiO<sub>2</sub> composite material was changed by adding MA and MA/PU into epoxy resin.

DC voltage is applied into the specimen fabricated by this method, and then the result was compared and investigated.

## 2-2. 상호 침입 망목 구조 시편(B,C) 제작

본 실험에서 제작한 상호 침입 망목 시편은 B,C 두가지가 있는데 B시편의 경우, 에폭시 수지를 제 1단 망목으로, Methacrylic Acid(이하 MA)(순정 화학)를 제 2 단 망목으로 구성하였다. 그 구성 방법으로는 중합개시제 DICUP를 사용하여 에폭시를 라디칼 중합시키고 동시에 BDMA를 사용하여 MA를 이온중합<sup>(1)</sup>시켰으며 경화제로는 산무수물계 경화제인 Phthalic Anhydride(PA)(순정 화학)를 사용하였다.

C시편은 에폭시와 MA를 배합한 상태에서 반응이 진행되기 전에 gel상태의 Polyurethane(이하 PU)(강남화성)을 첨가한 후 그림 1과 같은 상호 침입 망목 수법을 도입하여 제작하였다.

표 1. 시편의 구성배합비 및 경화조건 (단위 : [wt%])  
 Table 1. Composite ratio and curing condition of specimens

시 편		A	B	C
배 수 지	YD-128	100	-	-
	YD-128 + MA	-	100	-
	YD-128 + MA + PU	-	-	100
합	경화제	DDM	27	-
		PA	-	8
비	충진제	SiO <sub>2</sub>	0, 50	0, 50
	경화촉진제	DMP-30	0.5	-
	중합개시제	DICUP	-	0.86
		BDMA	-	0.11
경 화 시 간		90	130	130
		[°C]/2[hr]	[°C]/3[hr]	[°C]/3[hr]
		150	150	150
		[°C]/4[hr]	[°C]/3[hr]	[°C]/3[hr]

(범례#)

A 계열 : 단일 망목(Epoxy) + 충진제

B 계열 : 상호 침입 망목(Epoxy + MA) + 충진제

C 계열 : 상호 침입 망목(Epoxy + MA + PU) + 충진제

## 1. 서 론

에폭시 절연 재료는 그 우수한 절연성으로 인하여 다종 다양한 곳에서 폭 넓게 사용되고 있다.

그러나 이러한 에폭시 절연 재료도 취성(Brittleness)이 있으며, 더우기 고온 영역에서는 그 절연 파괴 강도가 현저하게 낮아지는 결점이 있다. 또한 에폭시 수지가 단독으로 사용되는 경우는 거의 없고, 기계적 강도와 열전도성 증가 등의 목적으로 각 종의 충진제가 첨가되는 복합 재료로 사용되고 있다.

이러한 필연적으로 첨가되는 충진제 들로 인하여 취성 또는 온도 의존성이 더욱 심해지게 된다. 복합 재료계에서 특성 개선 시에 직면하게 되는 어려움이라고 할 수 있겠다.

그러므로 본 연구실에서는 절연 파괴 강도의 저하는 다소 발생하더라도 온도 의존성을 개선하여 상온 및 고온 영역에서 안정한 온도 특성으로 인한 안정한 절연 파괴 강도 특성을 에폭시 절연 재료에 부여하기 위하여 Epoxy 수지, Epoxy/Methacrylate 수지, Epoxy/Methacrylate/Polyurethane 수지에 충진제 SiO<sub>2</sub>를 0[wt%], 50[wt%]를 첨가하여 제작된 시편에 직류 전압을 인가하여 그 결과와 목적하는 바를 비교 검토하였다.

## 2. 시편 제작 및 실험 방법

### 2-1. 단일 망목 구조 시편(A) 제작

본 실험에 사용한 에폭시 수지는 비스페놀 A형 YD-128(국도화학)이며, 경화제로는 방향족 아민계 경화제인 Diaminodiphenyl methane(DDM)(순정 화학)을 사용하였으며, 경화촉진제로는 DMP-30(순정화학)을 사용하였고, 그 배합비는 표 1에 나타내었다.

충진제로는 Silicon Dioxide(SiO<sub>2</sub>)(순정 화학)를 첨가하였다. 표 1에 제작된 시편의 구성 배합비 및 경화 조건을 나타내었다. 표 1의 구성배합비 및 경화조건에 의하여 제작되어, 본 실험에 사용된 시편은 표 2와 같으며 총 6종류의 시편으로 제작하였다.

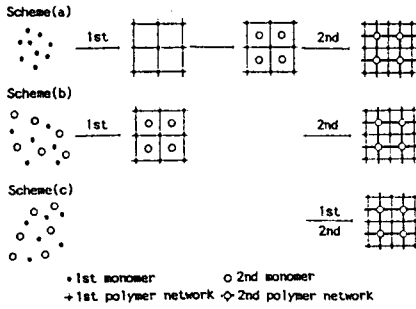


그림 1. 상호 침입 망목 형성의 개략도  
Fig 1. A schematic comparison of IPN synthesis

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

시편 (A,B,C계열)	충진제 (SiO <sub>2</sub> )	
	1 ( 0 [wt%] )	2 ( 50 [wt%] )
A	A-1	A-2
B	B-1	B-2
C	C-1	C-2

절연 파괴 강도 측정용의 시편의 형상은 그림 3과 같다. 파괴 실험에서 시편의 연면 방전을 최대한 억제하기 위하여 직경 3.8[mm]의 구전극을 삽입하여 가로 30[mm], 세로 30[mm], 두께 2[mm], 전극간의 거리 0.01[mm]의 시편을 제작하였다.

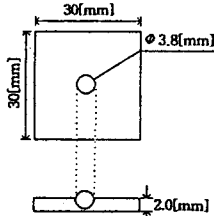


그림 2. 시편의 형상  
Fig 2. Shape of specimen

### 2-3. 실험방법

직류 절연 파괴 강도(이하  $E_{50}$ )는 본 연구실의 AC/DC High Voltage Generator(Pulse Engineering Co. Ltd)를 사용하여 측정하였다.

사진 1은 본 연구실의 고전압 발생 장치이다.

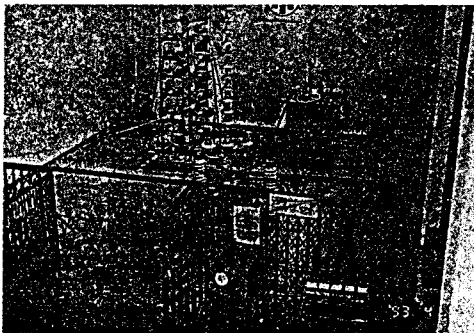


사진 1. 고전압 발생장치  
Photo 1. Picture of the high voltage generator

절연 파괴 실험에서는 승압속도의 영향을 배제하기 위하여 승압속도를 1[kV/sec]로 일정하게 유지하였다.

승압속도의 조절은 전압계의 눈금과 타이머를 보면서 조정기를 수동으로 조작하였다.

파괴 실험은 주변 효과를 억제 하기 위하여 진공 건조기에서 30분 동안 탈기처리를 행한 실리콘 유(Silicon oil)를 주워 매질로 사용하였다.

시편이 들어있는 실리콘 유의 온도를 상온, 50[°C], 70[°C], 90[°C], 110[°C], 130[°C], 160[°C], 190[°C]로 변환시키고 각 온도에서 5분간 예열한 후 시편의  $E_{50}$ 는, 파괴전압  $V_b$ 를 전극 간 거리 D로 나누어 구하였다.

### 3. 검토 및 고찰

#### 3.1 단일 망목(Epoxy) 시편의 절연 파괴 특성

그림 3은 단일 망목 에폭시 시편의 직류 절연파괴 강도 측정 결과이다. 다음과 같이 3개의 온도 영역으로 분류하여 파괴기구를 검토할 수 있다.

1 영역 : 상온 ~ 90°C의 영역에서는 전자 사태 파괴가 거의 정설로 되어 있다.<sup>(2)</sup> 음극으로부터 에너지를 받아 출발한 전자가 양극에 도달할 때 까지 전자 사태를 성장시켜 원자 결합을 분해 즉 절연 파괴를 발생시킨다.

전자 사태에 의해 전도 전자가 증가함과 동시에 이온화된 정전하(공간 전하)도 증가한다. 이 밀도가 높아지면 고체내의 전계 변화가 강해져서 사태의 성장을 방해하므로 다른 온도 영역 보다  $E_{50}$ 가 상대적으로 높아지게 된다.<sup>(3)</sup>

2 영역 : 90 ~ 140°C 영역에서는 경화시에 에폭시 기의 미 개환으로 인하여 발생하는 미 반응기와 축적의 영향으로 자유 체적이 존재하게 되고, 상승된 온도의 영향을 받은 축적의 운동으로 자유 체적은 더욱 커지게 됨에 따라 이 자유 체적의 공간이 전자의 가속이 유효하게 되므로 저온 영역보다  $E_{50}$ 가 낮게 되는 자유 체적 파괴로 생각된다.<sup>(4)</sup>

3 영역 :  $E_{50}$ 가 가장 낮은 140°C 이상의 고온 영역에서는 순열 파괴의 정상 열파괴라고 생각된다. 전도 전류에 의한 주열과 유전 손실에 의한 발열에 의해 열평형 상태로 부터 시편 내부 온도 상승을 초래하여 절연 파괴가 발생된다.<sup>(5)</sup>

더욱 고온으로 이동된다면, 모체 수지보다 열전도율이 6배 높은 충진제의 영향으로 무충진 시편의  $E_{50}$ 가 가장 낮은 것으로 추정된다.

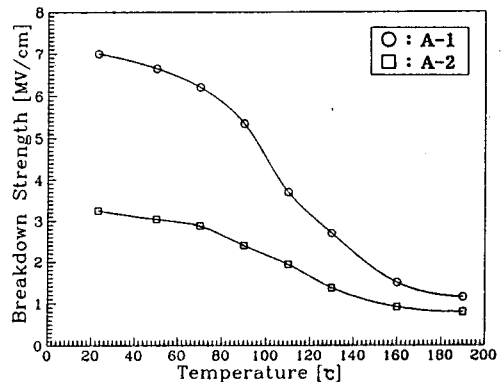


그림 3. A-1, A-2 시편의 절연파괴강도  
Fig 3. Breakdown strength of A-1 and A-2 specimen

#### 3.2 단일 망목시편(Epoxy)과 상호침입망목 시편 (EPOXY/MA)의 절연 파괴 특성

그림 4는 단일 망목 에폭시 시편(A-1, A-2)과 에폭시와 MA의 상호 침입 망목이 형성된 시편(B-1, B-2)의  $E_{50}$  측정 결과이다.

A-1,2 보다 B-1,2 시편이 전 온도 영역에 걸쳐서  $E_{50}$ 가 현저하게 증가된 이유는 가교 밀도의 증가라고 함축할 수 있겠다.

두 고분자의 성분이 화학적 결합이 아닌 물리적으로 뒤얽혀서 망목(에폭시 망목들 사이에 메타크릴 망목의 뒤얽힘)을 형성하는 상호 침입 망목 수법을 도입하게 되면 가교 밀도가 증가되며<sup>(5)</sup>, 이러한 증가된 분자 체들이 전자의 운동을 방해하므로  $E_{50}$ 가 증가한다고 생각된다.

특히 고온 영역에서  $E_{50}$ 가 증가되는 이유는, 가교 밀도가 증가됨에 따라 모체 수지 내부 구조가 강고, 조밀해져서 A-1,2 보다 B-1,2 시편의 계면이 상대적으로 억제되고, 이에 따라 충전제의 열 방산효과가 좋아지기 때문이라고 생각된다.

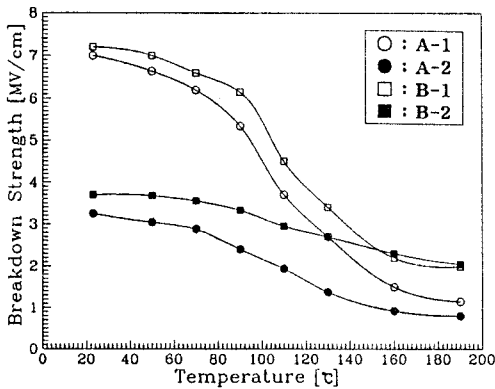


그림 4. A-1, A-2, B-1, B-2 시편의 절연파괴강도

Fig 4. Breakdown strength of A-1, A-2, B-1, B-2 specimen

### 3.3 Epoxy/MA/PU 상호 침입 망목 구조의 절연파괴 특성

그림 5에서 C-1,2 시편의  $E_{50}$ 가 가장 안정하게 나타난다.

그 이유는 에폭시 나 MA에 비해서 부드럽고 긴 PU 분자체의 매우 우수한 접착성, 인성 그리고 바리 강도의 영향이라고 생각된다.<sup>(7)</sup>

그러나 절연 파괴 강도가 가장 낮은 이유는 경화제가 결합시킬 수 있는 관능 수에 비해 망목을 형성하고자 하는 수지(에폭시, 메타크릴, 폴리우레탄)의 수가 상대적으로 많아서 결합을 하지 못한 측쇄가 증가하여 절연 파괴 강도가 낮아지게 될 가능성 또는 에폭시와 메타크릴의 상과 폴리우레탄의 상이 화학적인 합수 관계로 서로 상분리<sup>(8)</sup>가 되어  $E_{50}$ 가 낮아질 가능성이 있다. 이 문에는 추후 더욱 검토하고자 한다.

간과해서는 안될 점은, 폴리우레탄을 도입하였을 때, 안정한 온도 특성으로 인하여 에폭시 절연 재료의 신뢰성을 부여하므로 절연 설계에 잇점이 있다는 것이다.

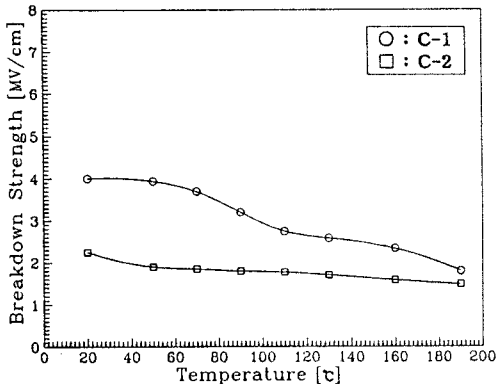


그림 5. C-1, C-2 시편의 절연파괴강도

Fig 5. Breakdown strength of C-1 and C-2 specimen

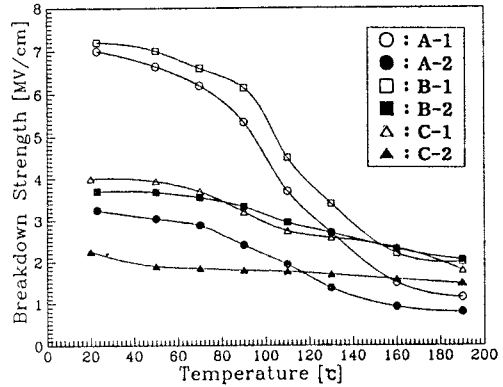


그림 6. A, B, C 계열 시편의 절연파괴강도

Fig 6. Breakdown strength of A, B and C series specimen

## 4. 결론

### 4.1 단일 망목 (Epoxy) 시편의 절연파괴 특성

온도변화에 따른 절연파괴 강도의 기울기로 절연파괴 기구를 검토해 보면 1영역(상온~90°C)에서는 전자사태파괴, 2영역(90°C~140°C)에서는 자유체적파괴, 3영역(140°C 이상)에서는 정상 열파괴라고 생각된다.

### 4.2 단일 망목 시편(Epoxy)과 상호 침입 망목 시편 (Epoxy/MA)의 절연파괴 특성

단일 망목 시편보다 Epoxy와 Methacrylic Acid가 상호 침입 망목을 형성한 시편의 절연파괴 강도가 전 온도 영역에서 현저하게 높았다.

상호 침입 망목 형성으로 인한 가교밀도의 증가때문이라고 생각 된다.

### 4.3 Epoxy/MA/PU 상호침입망목 구조의 절연파괴 특성

단일 망목 시편이나 Epoxy와 Methacrylic Acid의 상호 침입 망목 시편보다 Epoxy/Methacrylic Acid/Polyurethane 상호 침입 망목 시편의 절연 파괴강도가 가장 낮으면서 가장 안정한 특성을 가졌다.

## 참고문헌

- (1) 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.
- (2) M. Ieda: IEEE Trans, Electr. Insul EI-15, p.206, 1980.
- (3) I. Kashat & N. Kleen: J. Appl. Phys., 48, p.5217, 1980.
- (4) J. Arthaur: K. Zeit & Zeit. Polym., F202, 15, 1965.
- (5) "고체 絶緣材料의 添加劑, 充てん劑 效果," 日本 電氣 學會 技術報告 (II部) 第342號, pp.3~21, 1989.
- (6) D. Klempner: "Interpenetrating Polymer Networks" PP.143~157, 1991.
- (7) K. H. Hsieh ET AL: "Interpenetrating Polymer Networks" pp.427~446, 1991.
- (8) K. C. Frisch, D. Klempner: "Recent Advance in Interpenetrating Polymer Network" pol. eng. & sci. 22, No.17, 1982.