

# SN으로 개질된 에폭시 수지 계의 흡습열화 특성

## Humidity Absorbing Deterioration Characteristics of Modified Epoxy Resin System with SN

조영신  
심미자  
박수길  
김상욱

서울시립대학교 화학공학과  
서울시립대학교 생명과학과  
충북대학교 공업화학과  
서울시립대학교 화학공학과

Young-Shin Cho  
Mi-Ja Shim  
Soo-Gil Park  
Sang-Wook Kim

Dept. of Chemical Engineering, Seoul City Univ.  
Dept. of Life Science, Seoul City Univ.  
Dept. of Industrial chemical Engineering, Chungbuk Nat'l Univ.  
Dept. of Chemical Engineering, Seoul City Univ.

### ABSTRACT

Effects of humidity absorbing deterioration on AC dielectric breakdown characteristics of modified epoxy resin system with SN(succinonitrile) were investigated. As the forced humidity absorbing deterioration proceeded under high temperature and humidity, glass transition temperature increased. The dielectric breakdown strength increased and then decreased at deterioration cycles higher than 2. Not only, the increment of thermal stability but also, the physical defects such as Internal cracks and voids occurred during the humidity absorbing deterioration cycle were the main causes of the change in dielectric properties.

### 1. 서론

열적, 기계적 특성이 우수한 에폭시 수지가 함침, 적층, 주형 등 여러 가지 형태로 전기, 전자 재료산업에 사용되고 있다[1]. 최근 들어 전기 기기 및 부품의 대용량화와 고전압화 및 대도시의 환경미화에 대한 요구로 송·배전선이 지중화되면서 내수성이 우수한 에폭시 수지가 변성기 탭, 개폐기 탭, 몰드형 변압기, 변성기, 개폐소 내의 진공개폐

기 등 지중 배전용 전력 기기의 몰드형 부품에 널리 사용되고 있다[1]. 그러나 지중배전용 기기는 일반적으로 케이블 처리용의 핸드홀상에 설치되기 때문에 제작시 발생하는 보이드, 크랙 및 도전부와 절연부의 계면박리 등의 결함부분을 통하여 핸드홀 내의 유수로부터 발생한 수증기가 기기 내로 침입하여 내부가 다습한 환경에 놓일 수 있으며, 특히 변압기 탭에서 발생하는 열에 의해 고온 다습한 분위기가 되는 경우가 있다[2]. 따라서 고온 다습한 조건에서 절연재료의 안정성은 전력의 안정적 공급에 의한 신뢰성 확보에 있어서 매우 중요하다. 그러나 흡습열화에 대한 연구는 기기 주변의 환경이 비정상적이고 가속시험에 의한 평가방법이 아직 규정되어 있지 않기 때문에 그 영향평가에 대한 연구는 빈약하다. 본 연구에서는 SN이 도입[3,4]되어 내충격성이 크게 향상된 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)/MDA(4,4'-methylene dianiline) 에폭시 수지 계에 경화가속제 HQ(hydroquinone)을 첨가하여 시편을 제작하고, 기기가 사용되는 고온 다습한 환경을 고려하여 강제적으로 흡습열화시킨 뒤, 흡습열화에 따른 전기적, 열적, 물리적 특성변화를 살펴본다.

### 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 에폭시 수지는 당량(EEW), 분자량 및 점도가 각각 188, 385, 11,000~14,000 cps(25℃)인 DGEBA로 Shell사의 Epon 828 grade를 사용하였다. 경화제는 아민계 경화제(Fluka Chemie AG사)인 MDA를 사용하였으며, DGEBA와 양론 비는 26 phr(additive parts per one hundred resins by weight)이다. 반응성 첨가제는 mp가 46~48℃인 Fluka Chemie AG사의 SN을 사용하였으며, 반응가속제로 Yakuri Pure Chemical Co.의 HQ를 사용하였다. 침전극은 선단각도가 30°이고 곡률 반경이 3 μm이며 직경이 1 mm인 강철제의 장침을 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

침전극과 평판전극 사이의 거리가 1 mm되게 이형제로 피막된 물드에 침전극을 삽입시켜 고정시키고 반응물들을 전처리 과정을 거쳐 혼합한 뒤 주형하였다. 80℃에서 10분간 진공 탈포시킨 뒤 1시간 20분 동안 1차 경화시켰다. 그리고 고차 아민의 생성반응과 자촉매 반응에 의해 사슬 길이가 증가하고 가지가 성장하여 밀도가 증가함에 따라 확산 제한된 반응을 더 진척시키기 위해 유리 전이온도 이상의 150℃에서 1시간 동안 2차 경화시켰다. 그리고 고온에서 경화된 시편이 냉각될 때 수지계와 침전극간 열팽창 계수의 차이에 의해 발생하는 보이드와 크랙을 최소화하기 위하여 오븐 내에서 실온까지 서서히 냉각시킨 뒤, 현미경으로 관찰하여 침전극 선단의 보이드와 크랙이 없는 시편만을 선별하여 다음과 같은 가혹한 조건하에서 강제적인 흡습 열화처리를 하였다. 90℃의 항온항습조 내에서 12 시간동안 흡습시킨 뒤 실온에서 1시간 방치하여 열응력을 완화시키고 -20℃로 냉각시켜 12시간 동안 방치한 뒤 실온에서 1시간 동안 방치하여 열응력을 완화시켰다. 이와 같은 조작을 1 사이클로 하여 강제 흡습 열화시킨 뒤 각 사이클마다 현미경으로 내부구조를 관찰하고 DSC로 열적 특성변화를 관찰하였다. 그리고 시편을 25℃로 유지되는 진공 오븐 내에서 1시간 동안 유지시켜 시료 표면의 수분을 완전히 제거한 뒤 평판전극을 부착시켰다. 금속과의 계면에서 고전계 인가 하에 발생하는 전기적 현상 및 절연파괴강도를 측정하기 위하여 교류 전압 파괴시험을 ASTM D-149 사양에 준하여 500 V/sec 승압속도로 단시간 시험법에 의해 절연파괴

시까지 인가하였다. 고전계 인가시에는 연면방전을 방지하기 위하여 유증 파괴실험을 하였으며 매질로는 실리콘오일을 사용하였다. 절연유의 흡습열화에 의한 영향을 최소화하기 위하여 절연파괴 시험 후 교환하여 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 흡습열화가 교류의 전압응력하에서 단시간 파괴강도에 미치는 영향에 대하여 나타난 것으로, 흡습 초기에는 고온에서 흡습열화가 진행됨에 따라 절연파괴 강도가 크게 증가하였다. 이것은 경화 가속제가 첨가됨에 따라 80℃에서도 급격히 경화반응이 진행되어 에폭시기 및 아민기 등 반응성 작용기들의 확산이 제한되어 고차 구조화되지 못한 화합물이 되므로[4] ether linkage 형성에 의한 가지의 성장 및 3차원 망상구조에 의한 가교밀도의 증가에 저해를 받게 되므로 미반응 작용기들이 다량 존재하게 되며 열적 및 전기적인 특성이 낮아지는 것으로 알려져 있다. 그러나 유리 전이온도(72℃) 이상의 온도인 90℃에서 12시간동안 흡습열화시켰을 때 미반응 작용기들이 서서히 반응에 참여하여 열적, 화학적으로 더 안정한 화합물이 형성되어 절연파괴

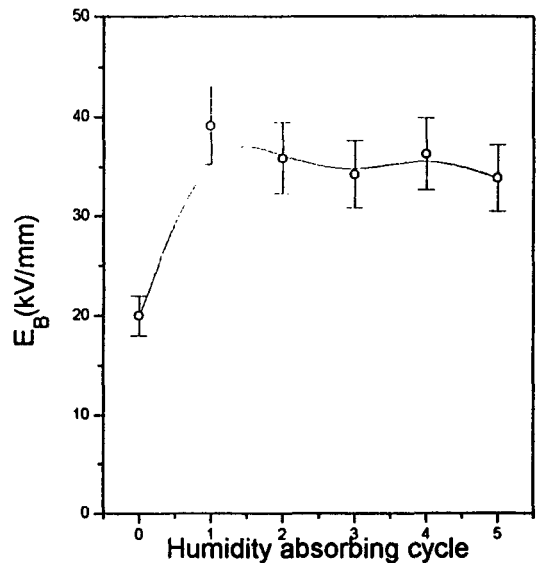


Fig. 1 Effects of humidity absorbing deterioration cycle on dielectric breakdown strength

강도가 증가한 것으로 생각된다. 그러나 강제 흡습 열화가 더 진행됨에 따라 강제 흡습열화 사이클과 함께 절연파괴 강도는 감소하였다. 이것은 습기가 재료내부에 침투하여 유전율이 증가하였거나, 가수분해 반응에 의한 사슬절단에 의해 재료의 열적, 전기적 안정성이 감소하여 절연파괴의 주요인인 트리의 발생전압이 낮아지고 트리의 진전속도가 증가하였기 때문으로 생각되며, 이러한 절연파괴특성의 변화를 확인하기 위해 재료내부의 열적, 물리적, 화학적 변화의 관찰을 통해 해석할 수 있을 것으로 생각된다. 그리고 에폭시 수지계 전기 절연재료는 낮은 온도에서 장시간 경화시킴으로써 절연특성을 개선시킬 수 있을 것으로 생각되며, 트리개시 전압보다 저 전압을 장시간 인가하여 voltage hardening 효과와 병행하여 재료를 후처리하면 절연특성이 우수한 에폭시 수지계 전기절연 재료를 개발할 수 있을 것으로 생각된다.

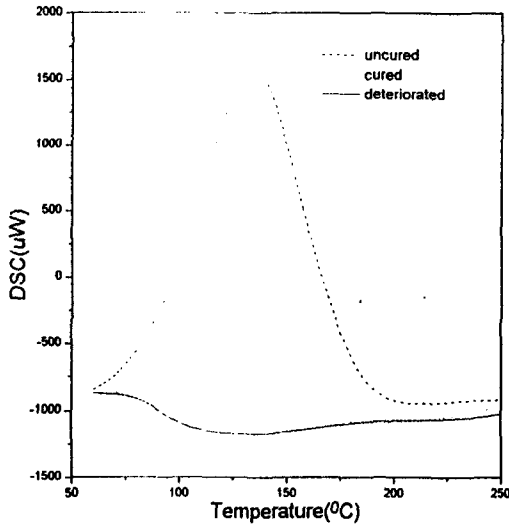
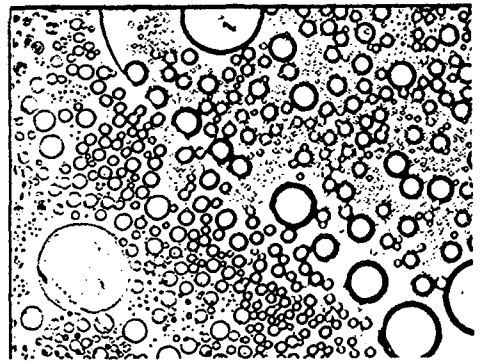


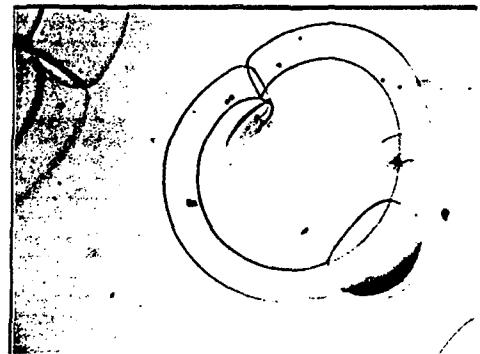
Fig. 2 DSC thermograms of DGEBA/MDA/SN/HQ system.

Fig. 2는 흡습열화에 의한 열적특성의 변화를 관찰하기 위하여 경화전과 후 그리고 흡습열화된 계의 DSC thermogram을 나타내었다. 고온에서 경화되는 「에폭시 수지/아민계 경화제」는 발열 반응으로서 일정한 승온속도에서 관찰되는 DSC thermogram은 하나의 발열피크가 관찰된다. 한편 경화반응이 진

행됨에 따라 반응성 작용기에 의한 발열피크가 감소하고 고차의 3차원 망상구조가 형성되어 유리 전이온도가 72°C인 불용불용의 가교물이 형성되었다 [4]. 그리고 흡습열화가 진행되면서 미반응 작용기들의 반응이 진척되어 유리 전이온도가 88°C로 증가하였다. 유리 전이온도는 가교밀도가 증가하면 높아지며, 이것은 열적으로 더 안정해졌음을 나타내는 것으로, 흡습열화 초기의 절연파괴 강도의 증가 원인을 잘 나타내주고 있다. 그러나 흡습열화가 계속 진척되더라도 DSC spectrum에서는 큰 변화가 관찰되지 않았으며, 흡습열화에 의한 절연파괴 강도의 감소에 대한 원인은 열적특성 변화로부터 해석할 수 없다. 한편 전보에서 흡습열화에 의한 화학적 구조의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR spectrum을 측정된 결과를 통해서도 미반응 작용기인 에폭시기의 감소만 관찰되었을 뿐 사슬절단에



(a)



(b)

Fig. 3 Cracks and voids occurred by the humidity absorbing deterioration in DGEBA/MDA/SN/HQ system.

의한 새로운 피크는 관찰할 수 없었다[5]. 따라서 화학적인 구조의 변화보다도 물리적인 구조의 변화로부터 절연파괴 강도의 감소에 대한 해석을 시도하였다.

Fig. 3에는 강제 흡습열화처리에 따른 재료내부의 크랙(위) 및 보이드(아래)를 현미경으로 관찰한 것이다. 흡습열화가 진행됨에 따라 원형의 크랙 및 보이드의 발생빈도가 증가하였다. 이렇게 발생한 크랙에 의한 재료 내부 결함은 기계적 강도를 저하시키는 주원인으로 작용한다. 또한 내부에 존재하는 기체나 수분은 유전율이 낮으며, 이렇게 유전율이 낮은 자유공간이 형성됨에 따라 고전계하에서는 기중에서 방전현상이 일어나고 사슬이 분해되어 생성된 산화물들이 재료를 침식시켜 피트를 발생하게 된다. 그리고 전계가 피트 선단에 집중되어 트리가 계속해서 성장하게 된다. 또한 흡습이 진행됨에 따라 유전율이 저하되어 공간전하가 침전극 주위에서 넓게 완화된에 따라 쉽게 트리가 진전된 것으로 사료된다. 따라서 절연파괴 강도는 박리와 크랙의 생성에 의하여 저하되었을 가능성이 가장 높으며[5], 이러한 크랙은 흡습 사이클에서 미처 완화된 열응력에 의한 것으로 생각되며 고습도 하에서 thermal shock나 heat cycle에 대한 내력이 큰 소재를 개발하기 위하여 선팡창계수를 낮추거나 열전도성이 좋은 첨가제를 도입하여 새로운 특성을 나타내는 에폭시 수지계를 설계할 필요가 있으며, 이에 대한 논의는 추후 주제로 하고자 한다.

#### 4. 결론

침-평판구조의 불평등 전극구성을 갖는 SN으로 개질된 에폭시 수지계 DGEBA/MDA/SN/HQ 계에서 흡습열화에 의한 교류 단시간 파괴특성을 관찰한

결과와 그에 대한 해석으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고온·습도 사이클( 90°C/12 hr, RH 98% + -20°C/12 hr)에 의해 고온고습과 저온의 변화가 반복되었을 때 절연파괴 강도는 증가하다가 2사이클 이상에서는 감소하였다.
2. 흡습 초기의 절연파괴강도의 증가는 유리전이온도의 증가의 결과로부터 미반응물이 반응에 참여하여 고차 구조화되면서 더 열적으로 안정한 화합물이 되었기 때문이다.
3. 수분이 침입하면 유전율이 증가하고 침 선단의 전계가 완화된에, 크랙내에서는 부분방전현상에 의해 재료가 침식되어 고분자 사슬의 절단이 용이해짐에 따라 트리 진전속도가 증가되어 절연 파괴강도는 감소하였다.
4. 고온·다습한 환경 속에서 전기, 열, 습기의 복합 응력작용에 의해 발생하는 열화현상은 화학적인 구조변화보다도 크랙 및 보이드의 발생에 의한 물리적인 구조변화에 의해 크게 지배된다.

#### References

1. H. Fujii and E. Hirasawa, *T. IEE Japan*, 107-A, 322(1992)
2. T. Kumazawa, M. Oishi, and M. Todoki, *ibid.*, 112-A, 322(1992)
3. Y.S. Cho, S.H. Lee, H.K. Lee, M.J. Shim, J.S. Lee, and S.W. Kim, HNTT'96, China, 755(1996)
4. S.W. Cho, M.J. Shim, and S.W. Kim, "Computer Aided Innovation of New Materials II", North-Holland Part 2, 1439(1993)
5. Y.S. Cho, M.J. Shim, and S.W. Kim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 6, 923(1995)