

## 무기질 충전 에폭시수지의 열화 및 트래킹 현상에 미치는 자외선 조사의 영향

### Effects of Ultraviolet Light Irradiation on the Degradation and Tracking Phenomena in Epoxy Resin filled with Inorganic Materials

원동주\*·박용관\*\*·전춘생\*

(Dong-Ju Won·Yong-Kwan Park·Choon-Saing Jhoun)

#### 요 약

본 논문은 Epoxy 수지에 무기물을 첨가하여 tracking 특성에 미치는 자외선 조사의 영향을 연구하였다. 시료는 Bisphenol A형 Epoxy 수지에 충전제 MgO와 Al(OH)<sub>3</sub>를 각각 첨가한 시료와 무기물을 첨가하지 않은 무충진 시료에 대하여 자외선을 조사하여 산화 및 열화현상과 tracking 현상을 비교 연구 검토하였다. 그 결과 자외선조사로 인하여 carbonyl 기의 생성과 craze의 발생이 있었고, 이는 tracking 파괴와 침식을 용이하게 한다. 그리고 Epoxy 수지에 충전제를 첨가하므로써 자외선에 의한 열화를 감소시키고 내 tracking성을 향상시킨다.

#### ABSTRACT

This dissertation deals with the effect of ultra-violet light on the tracking characteristics of epoxy resin which is widely used to enhance the insulating capability of materials.

The specimens employed in this study are type A1 Bisphenol epoxy resin filled with MgO or Al(OH)<sub>3</sub>, which are irradiated with UV light.

A low-pressure mercury lamp is used as the source of U.V. light.

In order to understand the phenomena of tracking of the specimen, the characteristics tests are performed to investigate the tracking. The phenomena of oxidation and degradation of the specimen are also looked into and discussed.

The following conclusions are made based on the results obtained.

- 1) The irradiation of U.V. light creates the carbonyl group and causes crazes on the surface of the specimen.

\* 인하대학교 전기공학과

\*\* 성균관대학교 전기공학과

- 2) As the duration of the irradiation of U.V. light is prolonged, the rate at which the erosion depth of tracking increases is higher for the unfilled specimen than for the filled specimen.

## 1. 서 론

최근 고분자화학의 진보와 더불어 각종 전기적 및 기계적 특성이 우수한 유기고분자재료가 개발되고 있다.

그 가운데 특히 Epoxy수지는 우수한 전기절연 및 기계적 특성을 가지고 있기 때문에 특히, 옥내용 애자, 부상, 계기용 변성기, 개폐기, mold배전용 변압기, 회전기의 절연, 옥외절연기기 등 절연분야에 이용되고 있다.

일반적으로 Epoxy수지를 사용하는 경우에 단독으로 사용하는 것보다 요구되는 특성, 사용목적에 따라 각종 충전제를 혼합하여 사용하는 경우가 많다.<sup>1)</sup>

Epoxy수지계에 충전제를 넣음으로서, 일반적으로 경화수축, 발열반응, 팽창계수를 적게 하고, 기계적 강도, 열전도성, 난연성<sup>2)</sup>, 내 arc성 등을 향상시킬 수 있는 동시에 재료비를 절감할 수 있는 공업적 이점이 있다.<sup>3)</sup>

Epoxy수지의 애자나 Cable head를 사용하는 경우가 있으나 아직도 옥외노출로 인한 열화문제가 있다.

Epoxy수지 뿐만 아니라 그외의 유기고분자 재료를 전기절연재료로 옥외에서 사용하는 경우에 옥내보다 여러가지 물리적·화학적 열화요인이 되는 햇빛의 복사열, 자외선, 방사선, 습기, 온도의 변화, 가스, 염분, 광물성 먼지, 화학적인 약품의 오손 등의 외적 요인들을 들 수 있다.<sup>4)</sup>

그 중에서도 자외선은 유기고분자재료의 열화의 큰 요인이라 할 수 있다.<sup>5), 6), 7)</sup>

에폭시수지가 안정성을 가지고 전기절연재료로서 옥외에 널리 이용되지 못하고 있는 것은

이러한 열화요인과 함께 전계가 존재하여 발생되는 각종 전기적 열화요인 및 열적, 기계적 열화요인이 있기 때문이다.

따라서 Epoxy수지를 사용하여 애자나 Cable head 등 절연재료로서 이용하는 경우에 1차적으로 Epoxy수지의 자외선조사의 열화현상과 절연물 표면상에 전계가 존재하는 경우에 열화도전로를 형성하는 tracking 열화현상 및 내 tracking성을 향상시키기 위한 무기물 충전제의 첨가효과에 관한 연구는 중요한 과제라고 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 무기물을 첨가한 에폭시수지의 tracking 현상에 미치는 자외선의 영향을 연구하기 위하여 충전제를 첨가하지 않은 시료, 무기질 충전제인 산화 마그네슘 (MgO) 과 수산화알루미늄 [Al(OH)<sub>3</sub>]이 각각 첨가된 3종류의 시료에 대하여 자외선 조사시간 및 충전제 첨가량에 대한 자외선 조사시료와 비조사시료의 특성을 비교·연구하였다.

## 2. 시료제작 및 자외선 조사

### 2-1. 시료제작

본 실험에서 사용한 시료는 Epichloro hydrin 과 Bisphenol A를 중합시킨 Bisphenol A형 Epoxy수지 (한국화학주식회사제; SA-900)에 경화제로 Triethylene tetramine을 사용하였고, 가소제는 Dioctyl phthalate (日本國產化學株式會社製), 무기물 충전제로는 산화마그네슘 MgO (伸陽化學株式會社製) 과 수산화알루미늄 Al(OH)<sub>3</sub> (純正化學株式會社製)를 사용하였다. 충전제는 에폭시수지의 중량을 100% (phr : per h-

undred resin )로 하여 각각 중량 15%, 30%, 60%를 첨가하고 산화마그네슘이 충전된 시료와 수산화알루미늄이 충전된 시료, 충전제를 첨가하지 않은 무충진시료 3종류를 택하였다.

충진제 산화마그네슘과 수산화알루미늄을 사용한 것은 산화마그네슘이 특히 용점이 높고 열전도성이 좋으며, 수산화알루미늄은 화학구조상 결합수(약 34%)를 함유하고 있기 때문에 난연효과가 있고, 연소시에도 유독성 가스나 부식성 가스를 발생하지 않는 이점이 있기 때문이다.<sup>8)</sup>

Scanning Electron Microscope (이하 SEM이라 칭함)촬영, X-ray photoelectron Spectroscopy (Electron spectroscopy for Chemical Analysis라고도 함 이하ESCA라 칭함)분석, Infrared spectroscopy(이하 IR라 칭함) 및 Ultraviolet spectroscopy (이하 UV라 칭함)분광 분석 실험용은 film상으로 제조하고 tracking실험용은 block상으로 제조하였다.

Epoxy 수지와 경화제를 중량비 9:1로, 가소제를 Epoxy 수지 중량의 15%로 첨가하고 이것에 무기물 충전제를 소정의 배합율로 배합하였다.

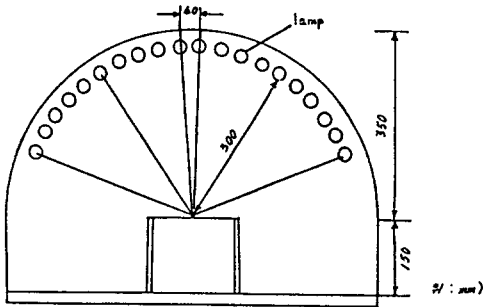


그림 2-1. 자외선 조사장치의 내부 약도  
Fig 2-1. Schematic diagram of ultraviolet irradiation apparatus

가소제를 사용한 것은 자외선조사로 인한 Epoxy의 열화현상을 분광 분석하기 위해서는 film상으로 제조하여야 하는데, 경화성으로 부서지기 때문에 최소한의 필요한 가소성을 주기 위하여 비반응성 가소제를 사용하였다.

배합된 시료를 교반기로 약 5분간 혼합한 후 시료내의 가스를 제거하기 위하여 Vacuum chamber내에서 20분간 배기시켰다.

혼합하여 배기시킨 시료를 離型劑(CIBA-GEIGY製: QZ-11)를 바른 유리판 위에 놓고, 유리판으로 rolling시켜 film狀으로 만든 후 상온에서 48시간, 항온조내에서 60℃로 1시간 경화시켰다.

다음에 시료를 유리판에서 떼어내어 다시 항온조내에서 100℃로 2시간 경화시켰다.

IR과 UV분광분석용 시료의 크기는 가로, 세로, 40 mm × 40 mm로 하였고, 두께는 30 μm의 시료를 사용하였다.

Tracking 실험용 시료는 film狀의 시료와 동일하게 하고 시료의 크기는 가로, 세로, 높이 20 mm × 20 mm × 3 mm block 狀으로 제조하였다.

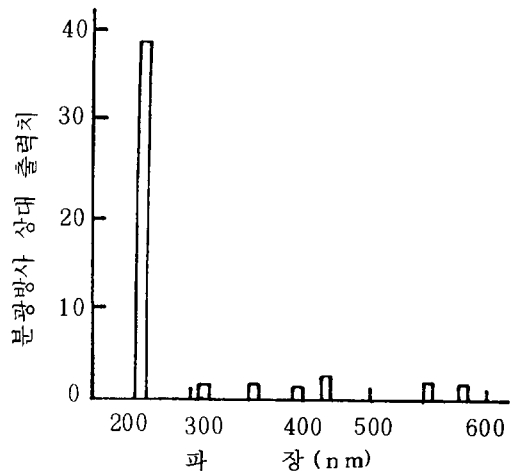


그림 2-2. 저압수은등의 분광분포  
Fig 2-2. Emission spectrum of low pressure mercury lamp

2-2. 자외선조사와 분광분포

시료에 자외선이 미치는 영향을 조사하기 위하여 자외선조사장치를 그림 2-1과 같이 10 w 저압수은등 (新光起業株式會社製 : GL-10) 20 개를 4 cm 간격으로 반경 30 cm 의 반원통 위에 배치하여 중심부근에 시료를 놓고 자외선을 조사하였다. 시료의 자외선 조사시간은 10 시간의 배수로 50 시간까지 조사하였다.

자외선등에서 나오는 분광분포를 조사하기 위하여 Monochrometer (溝尾光學工業株式會社 : SD-12 V, Japan) 를 사용하여 측정 한 결과는 그림 2-2와 같다.

그림 2-3 은 株式會社 新光起業이 제시한 저압수은등의 거리에 대한 자외선의 방사강도를 나타낸 것이다.

시료에 미치는 자외선의 방사강도를 측정하기 위하여 반원통 자외선조사장치의 중심위치 (시료의 자외선조사위치) 에서 Ultraviolet Radiometer (東京光學機械株式會社 : UVR-254, Japan) 를 사용하여 자외선조사의 강도를 측정 한 결과  $4,510 \mu w / cm^2$  이었다.

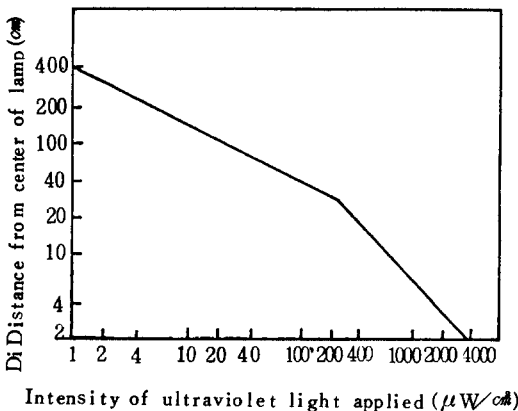


그림 2-3. UV 램프거리와 자외선의 방사강도  
Fig2-4. Relation between applied intensity of ultraviolet light applied and distance from the UV lamp

3. 실험장치 및 방법

3-1. 시료의 산화와 열화관찰

Epoxy 수지에 자외선을 조사하므로써 발생하는 열화현상을 관찰하기 위하여 IR (Model 260-30 HITACHI, Iapam) 를 사용하여 자외선 50 시간 조사한 시료와 비조사시료의 IR spectrum을 분석조사하였고 더욱 면밀히 관찰하기 위하여 X선 광전자분석장치 ESCA (SHIMADZU Model ESCA 750, Japan)를 사용하여 자외선 50 시간을 조사한 시료와 비조사시료의 ESCA spectrum을 분석조사하였다. 또 자외선에 의한 열화현상을 직접 사진으로 분석하기 위하여 무충진시료, 수산화알루미늄 충진시료 각각에 자외선을 조사한 것과 비조사한 것을 SEM (Model JSM-35 CF T-OKYO JEOL, Ltd, Japan) 으로 촬영하여 관찰하였다.

여기에 부가하여 UV (UV-240 SHIMADZU, Japan) 를 사용하여 무충진 시료의 파장에 대한 투과율 (transmittance) 을 조사 분석하였다.

3-2. Tracking

Tracking 은 절연물 표면상의 연면 방향으로 전계가 존재하는 곳에 劣化導電路를 형성하는 현상이다.

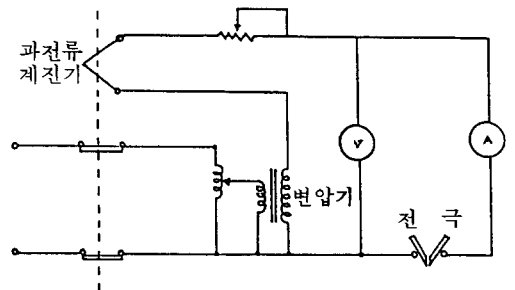


그림 3-1. Tracking 실험회로도  
Fig 3-1. Experimental circuit for tracking

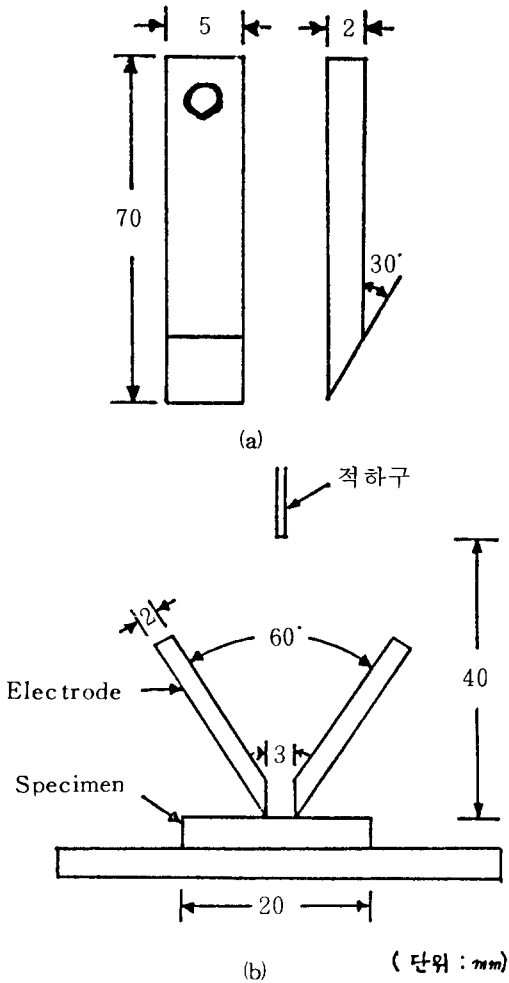


그림 3-2 . 전극과 전극배치  
**Fig 3-2 . Arrangement of electrodes for tracking**

충진제첨가시료와 무충진시료에 대해 내 Tracking 성에 미치는 자외선의 영향을 비교조사하기 위하여 본 실험에 사용한 회로도는 그림 3-1 과 같이 전원은 교류 100V.60Hz로 변압기와 전압조정기를 사용하여 실험하였고 과전류계전기 ( 유도형 소세력과전류 계전기 Co-L13 立石電機株式會社 ), 전자개폐기 ( SIEMENS SCHUCKERTWERKE AG K 915 111-2 ), 전류제한용 저항을 사용하여 0.5A의 전류가

2초간 흐를때 동작하도록 하였다.

전압을 인가하여 시료에 tracking 파괴가 일어나면 과전류계전기가 동작하여 전원이 차단된다.

전극은 황동을 사용하여 그림 3-2의(a)와 같이 길이 70 mm, 폭 5 mm, 두께 2 mm, 선단각도 30°로 제작하였다. 그리고 전극배치는 그림 3-2의 (b)와 같이 시료면 위에 3 mm의 간격으로 하고 시료중앙의 수직면에 대하여 대칭으로 배치하였다.

전해액은 증류수에 Sodium chloride, NaCl ( 伸陽化學株式會社製 ) 를 0.3 중량% 용해시켜 사용하였고, 주사침을 통하여 30초 간격으로 전해액 ( 약 20mm<sup>3</sup> ) 이 적하하도록 제작하였다.

전압이 전극에 인가되고 전해액이 적하되기 시작하여 tracking 파괴까지의 적하수를 tracking 파괴의 적하수로 정하고 그 특성을 평가하였다.

침식깊이의 측정은 같은 전압에서 실험된 5개의 시료단면을 연마하여 현미경 ( OLYMPUS OPTICAL Co : EMM-7, Japan ) 내의 micrometer 로 측정하였고 침식깊이는

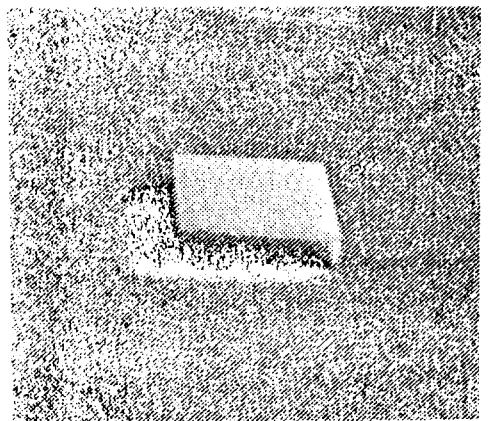


사진 3-1 . Tracking 시료  
**Photo 3-1 . Block type specimen for tracking**

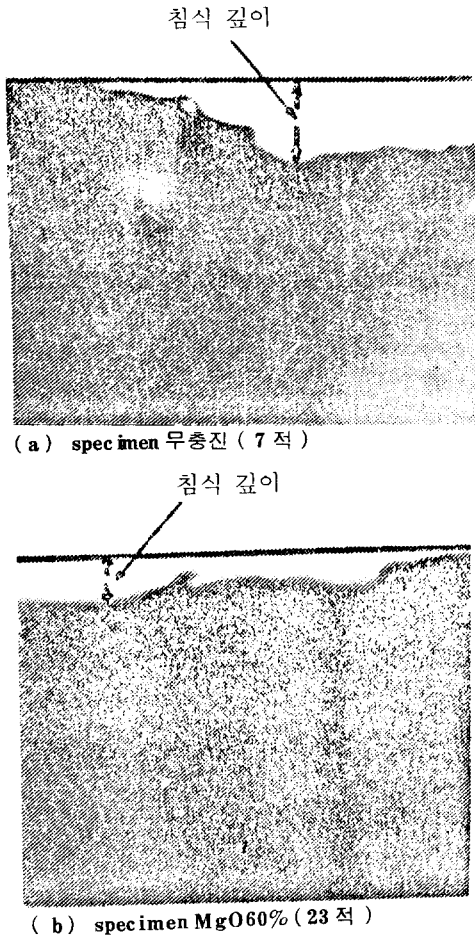


사진 3-2. Tracking 파괴의 침식깊이  
Photo 3-3. Erosion depth of tracking

최대침식깊이를 평균하였다.

사진 3-1은 block형태의 tracking실험용 시료이고 사진 3-2는 인가전압 350V에서 트래킹 파괴된 시료 ( UV 50시간 조사 )의 침식 깊이를 나타낸 것이다.

#### 4. 실험결과 및 검토

##### 4-1. 시료의 산화와 열화

대기중에서 Epoxy수지의 시료에 자외선을 조사하면 착색현상이 나타난다.

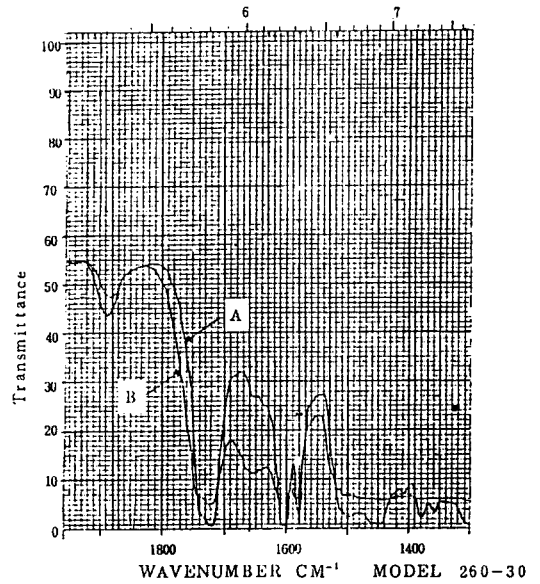


그림 4-1. 적외선 스펙트럼 ( 에폭시수지 )  
Fig 4-1. IR Spectrum ( Epoxy resin )

황색으로 변한것은 광화학작용이 있음을 의미한다.12)13)14) 따라서 자외선에 의한 산화작용으로 Carbonyl 기의 생성 15)이 예상되어 50시간 무충진 자외선 조사시료와 무충진 비조사시료를 사용하여 IR spectrum을 분석한 결과는 그림 4-1과 같다. 곡선A는 자외선조사시료이고 곡선B는 비조사시료에 관한 곡선이다. 파수  $1,720\text{ cm}^{-1}$ 에서 자외선조사시료에 Carbonyl기 ( $>C=O$ )의 흡수현상이 증가되었음을 확인할 수 있었다.

Carbonyl 기의 생성을 더욱 면밀히 분석하기 위하여 X선광전자분석장치 ESCA ( target MgK $\alpha$  )를 사용하여 분석한 결과를 그림 4-2에 나타내었다. 그림 4-2(a), (b)는 대기중에서 자외선을 50시간 조사한 무충진시료의 ESCA spectrum중에서 산소O<sub>1s</sub>의 결합에너지 533.3eV와 탄소 O<sub>1s</sub>의 결합에너지 28.6eV를 중심으로 확대하여 표시한 것이다. X축은 sensitivity 2eV/cm, Y축은 sen-

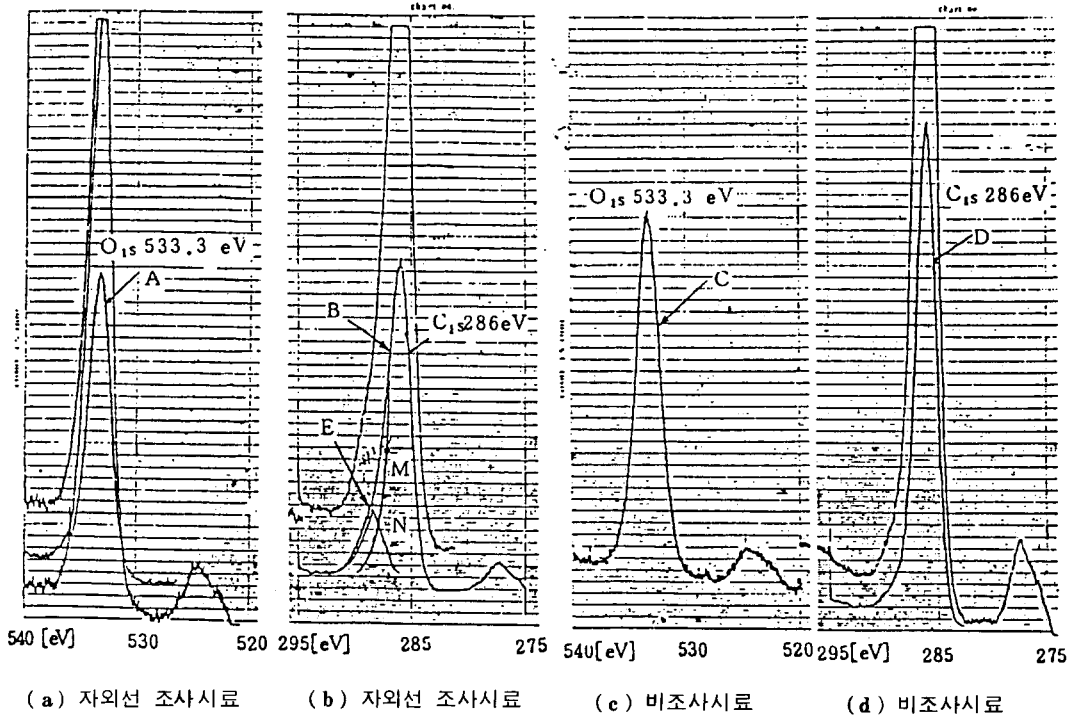


그림 4-2. ESCA 스펙트럼 (에폭시수지)  
 Fig 4-2. ESCA Spectrum (Epoxy resin)

sitivity 1K cps/cm로 표시되었다. 그림 (c), (d)는 비조사 시료에 대한 ESCA spectrum의 일부를 확대한 것으로 X축은 sensitivity 2 eV/cm로 동일하고 그림(c)의 Y축만이 500 cps/cm으로 그림(a)보다 Y축을 2 배 확대한 것이다.

Spectrum을 분석하기 위하여 그림(a)의 A 곡선면적과 그림(c)의 C곡선면적을 같은 scale로 비교하여 측정된 결과, 자외선 조사시료의 O<sub>1s</sub> peak의 intensity는 비조사자료의 intensity보다 93% 증가되었음을 알 수 있었다. 그러므로 자외선 조사시료는 산화되어 carbonyl 기가 생성되었음을 알 수 있다.

더우기 Carbonyl 기의 생성을 뒷받침 해주는 것은 그림(b)와 그림(d)를 비교하면 그림(d)의 비조사시료 곡선에서 C<sub>1s</sub> peak의 결합에너지

286 eV로 하나의 뾰족한 peak 만을 보이고 있으나 그림(b)의 자외선 조사시료 곡선에서는 결합에너지 286 eV와 289.8 eV (화살표 E 부분의 미소돌출부)의 두 개의 C<sub>1s</sub> peak가 나타나고 있다.

그림(b)와 그림(d)의 밑부분을 비교하여 보면 그림(b)의 B곡선이 폭이 큰 것을 볼 수 있다. 따라서 그림(b)의 B곡선은 그림에 표시된 추정되는 두 개의 파선 M과 N의 합성곡선이라 할 수 있다.

여기서 추정되는 N곡선의 peak (돌출부 E 부분)의 결합에너지는 289.8 eV로 Carbonyl 기의 탄소 C<sub>1s</sub>에 해당한다.<sup>16)</sup>

Carbonyl 기의 생성은 분자쇄의 절단과 radical 解離가 일어나고 있음을 암시하고 있다.

Carbonyl 기가 생성되는 것은 자외선 조사

에 의해서 최초로 생긴 유리기가 공기중의 산소와 작용하여 과산화물 radical 을 만들고 여기서 분자쇄의 절단으로 Carbonyl기가 생성되는 것으로 생각한다. 17)

자외선 조사에 의한 열화는 공기중의 산소가 Epoxy 내부로 확산 침입하여 자외선의 에너지를 받아서 반응하여 산화열화되는 것이므로 자외선의 에너지가 미치는 범위내에서 시료 표면으로부터 Carbonyl 기가 생성 증가되는 것으로 생각한다. 17)

그림 4-3은 UV spectrstcopy ( UV-240 SHIMADZU, Japan ) 를 사용하여 무충진 Epoxy수지에 자외선을 조사했을 때 각각의 파장에 대한 흡수·투과특성을 나타낸 UV spectrum이다. 파장 295mm이하의 파장에

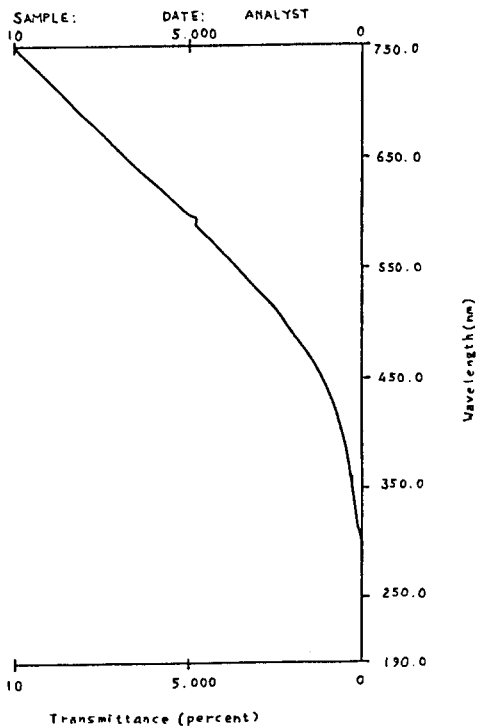
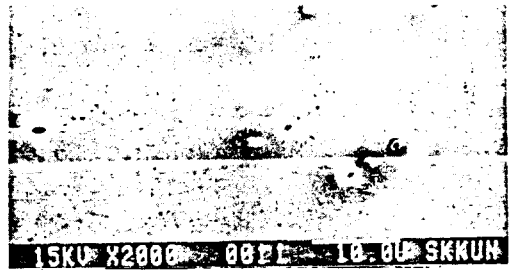
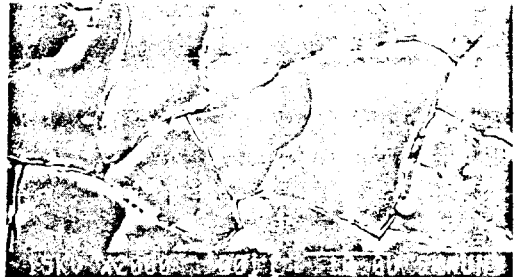


그림 4-3 : 자외선 스펙트럼 (자외선 조사시의 Transmittance)

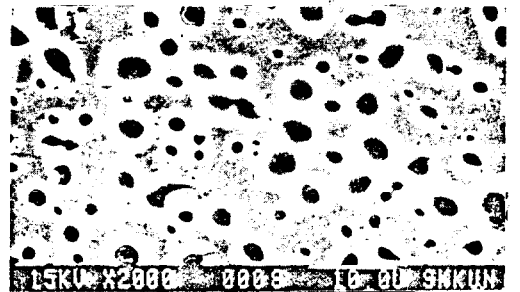
Fig 4-3 : UV Spectrum (Transmittance)



비조사 (무충진 시료)



자외선 50 시간 (무충진 비료)



비조사 [Al(OH)<sub>3</sub> 60 %]



자외선 50 시간 조사 [Al(OH)<sub>3</sub> 60 %]

사진 4-1. 자외선 조사시료와 비조사시료

[ 무충진시료와 수산화알루미늄 60%첨가 시료 ]

Photo 4-1. UV irradiated and unirradiated specimen [ specimen without filler and Al(OH)<sub>3</sub> 60 % ]



서는 모두 흡수되고 295 mm이상의 파장에서는 일부를 투과하는 것을 볼 수 있다.

따라서 짧은 파장의 자외선의 에너지를 흡수하여 에폭시수지 시료내부에 산소의 확산이 미치는 범위내에서 carbonyl 基를 생성하여 主鎖 切斷을 이룬다고 생각한다.

자외선을 시료에 조사함으로써 시료에 따라 어떻게 변화하는가를 관찰하기 위하여 자외선을 조사 ( 50 시간 ) 한 시료와 비조사시료를 SEM 을 사용하여 2,000 배로 촬영한 것이 사진 4 - 1 이다. 사진(a)는 비조사 무충진시료이고 사진 (b)는 자외선조사 무충진시료를 나타낸 것이고 사진(c)와 사진(d)는 충전제 Al (OH)<sub>3</sub> 60 % 첨가한 비조사시료와 자외선조사시료를 나타낸 것이다. 자외선이 조사된 시료는 craze가 발생되어 있음을 볼 수 있고 충전제를 첨가한 시료의 craze와는 다른 모양을 하고 있다. 무충진시료는 충전된 시료보다 craze의 발생이 많고 약간 굵은 선의 craze로 연결되어 craze가 차지하는 면적도 크다. 전자현미경을 통하여 자외선에 의한 시료의 변화를 관찰한 결과는 다음과 같다.

1) 자외선을 조사 ( 50 시간 ) 한 시료에서 craze가 발생되었으나 비조사시료에서는 craze를 발견할 수 없었다.

2) 충전제를 첨가한 시료 ( 60 % )에서 발생된 craze는 무충진시료보다 craze가 적게 발생되었다.

3) Craze는 모체 ( matrix )와 충전제입자간의 계면에서 발생하여 진전하는 양상을 나타내고 있다. 이것은 충전제와 matrix의 계면에 부착된 gas의 영향을 받은 것으로 생각된다

4-2. Tracking 파괴

전해액의 적하개시후 전극간의 누설전류로 인하여 전해액이 증발하면서 전해액이 분단되면서 건조대를 형성하여 미소간격에서 scintillation방전을 개시하면서 방전열에 의하여 시료표

면이 열화 및 탄화되어 탄화 도전로를 형성한다. 탄화도전로는 누설전류에 의한 열과 방전열을 받아서 탄화도전로에 접촉된 전해액이 분리되면서 방전을 지속하면 탄화도전로는 진전하여 반복되는 적하수로 결국 tracking파괴에 이른다. 9) 10) 11)

대기중에서 Epoxy수지에 자외선을 조사하면 시료표면이 산화되어 주쇄의 절단, 저분자화 및 분자간 결합력의 저하 등의 표면열화를 나타내고 그 결과 표면이 거칠어지므로서 전해액이 시료표면에 젖는 성질이 커져서 전해액이 증발하여 분리할때 시료표면에 대한 전해액의 접촉각이 감소하여 tracking 파괴에 영향을 미친다고 생각한다. 4), 20)

건조대에서 발생하고 있는 방전상태에 있어서 시료에 대한 전해액의 접촉각이 작으면 시료표면에 가까이 방전이 발생하므로서 방전열에 의하여 시료표면의 온도를 상승시켜 탄화를 촉진시키지만 접촉각이 크면 시료표면에서

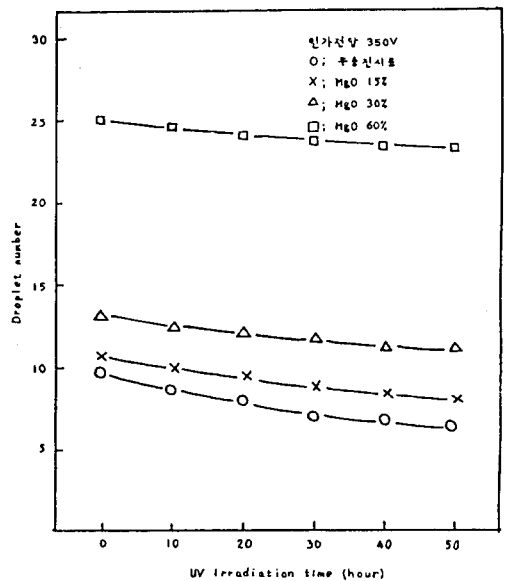


그림 4-4. 자외선 조사시간과 적하수의 특성(MgO) Fig 4-4. Characteristics of droplet number vs. UV irradiation time (MgO)

무상하여 방전하므로써 방전열에 의한 영향이 적게 미칠 수 있다.10)

그림 4-4는 자외선조사시간에 따라 tracking 파괴가 일어나는 적하수의 관계를 무충진시료와 충전제 MgO 15%, 30%, 60%의 첨가시료에 대하여 350V에서 실험한 결과이다. 무충진시료의 특성은 자외선조사시간의 증가에 따라 적하수가 감소하고 비조사한 경우와 자외선을 50시간 조사한 경우의 적하수는 현저한 차이를 나타내고 있다. 한편 충전제양이 증가할수록 적하수가 증가하고 무충진시료에 비하여 자외선조사시간에 따라 적하수의 변화가 적은 것을 볼 수 있다. 전해액은 적하하기 시작하여 2~3적후에는 활발한 미소방전이 이루어진다. 이러한 방전은 충전제첨가시료보다 무충진시료인 경우에 심하며 시료표면은 방전열에너지로 탄화진전이 활발하게 이루어진다. 그러나 충전제첨가시료는 탄화진전이 활발하지 못한 것을 관찰할 수 있다. 실험결과 자외선조사시간에 대한 tracking 파괴현상을 검토하여 보면

1) 무충진시료가 자외선조사시간이 증가함에 따라 적하수가 감소하고 침식깊이가 증대하는 것은 자외선조사로 인하여 시료의 산화와 분자쇄의 절단으로 결합력의 저하, craze의 발생 등의 원인에 있다고 생각된다. craze의 발생으로 시료표면의 평활성을 잃고 거칠어지므로써 전해액이 시료에 젖는 성질로 인해서 시료표면에 대한 전해액의 접촉각이 작아지며, 전해액이 증발하여 분리할때 열화된 craze에서 분리되어 방전을 개시할 가능성이 높을 것으로 생각되며 따라서 자외선조사의 열화로 인한 시료의 결합력저하로 방전열에 의한 탄화 침식이 용이 할 것으로 생각된다.

2) 충전제첨가시료는 자외선조사시간에 따라 적하수의 감소율과 침식깊이의 증대율이 적으며, 무충진시료보다 적하수가 많고 침식깊

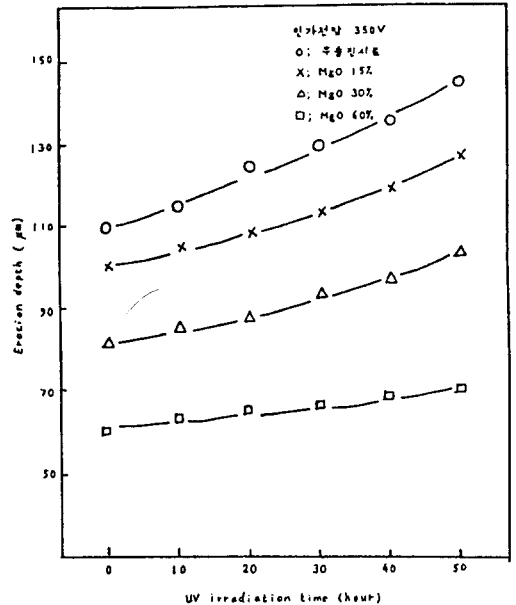


그림 4-5. 자외선 조사시간과 침식깊이의 특성 (MgO)

Fig 4-5. Characteristics of erosion depth vs. UV irradiation time (MgO)

이도 낮다. 이것은 충전제양을 증가시킴으로써 자외선의 흡수, 반사로 인하여 일부 자외선차단효과가 있기 때문에 자외선의 열화영향을 적게 받았을 것으로 생각되며 tracking 파괴 실험에서는 충전제 MgO를 첨가한 경우 산화마그네슘은 열전도가 좋으며 융점이 높은 물리적 성질을 갖고 있기 때문에 방전열을 吸收, 傳導, 放散하여 탄화블 억제하고 탄화도전로의 진전을 둔화시키는 것으로 생각된다.

그림 4-5는 그림 4-4에서 설명한 자외선 조사시간의 증가에 대한 적하수특성실험에서 침식된 시료의 깊이를 조사한 결과이다. 적하수의 양이 적다는 것은 그만큼 방전열에 의하여 탄화진전이 활발하여 시료의 침식이 깊어지고 tracking 파괴가 용이하다는 것을 나타낸다 따라서 앞에서 설명한 바와 같이 무충진시료의 침식깊이는 자외선조사시간에 따라 증가하고 충전제첨가시료보다 침식깊이의 증가율이

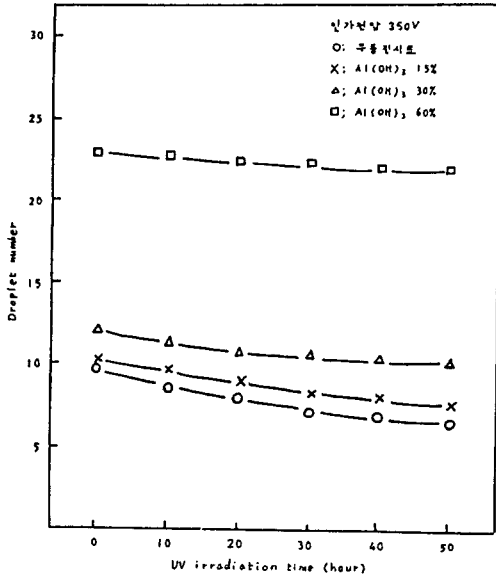


그림 4-6. 자외선 조사시간과 적하수의 특성 [ Al(OH)<sub>3</sub> ]

Fig 4-6. Characteristics of droplet number vs. UV irradiation time [ Al(OH)<sub>3</sub> ]

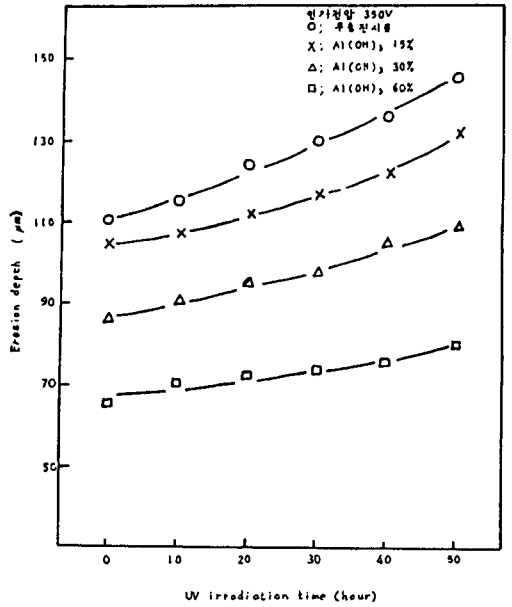


그림 4-7. 자외선 조사시간과 침식깊이의 특성 [ Al(OH)<sub>3</sub> ]

Fig 4-7. Characteristics of erosion depth vs. UV irradiation time [ Al(OH)<sub>3</sub> ]

크다. 충전제의 양이 증가할수록 시료의 침식 깊이가 감소하고 자외선조사시간에 대한 침식 깊이의 증가율이 감소하는 것은 충전제의 첨가량을 증가하므로서 scintillation방전열의 흡수, 전도로 탄화도전로의 진전을 둔화시켜 tracking 열화로 인한 침식을 억제하고 첨가제의 분산상태로 내 tracking성이 원인이 된다.

그림 4-6은 무충진 시료와 충전제 Al(OH)<sub>3</sub> 15%, 30%, 60%의 첨가시료에 대하여 350V에서 tracking 파괴가 일어나는 적하수와 자외선조사시간의 관계를 실험한 결과이다. 이것은 충전제 MgO를 첨가한 시료의 tracking 특성과 유사한 특성을 나타낸다.

충전제의 양이 증가할수록 적하수가 증가하는 것은 충전제첨가량의 증가로 인한 자외선차단 효과의 증대로 craze가 적게 발생하여 tracking 열화를 적게 받을 뿐아니라 충전제 Al

(OH)<sub>3</sub>는 결합수를 함유하고 있어 scintillation방전이 발생되는 장소에 Al(OH)<sub>3</sub>의 흡열분해 반응에 의해 결합수를 방출하여 방전열을 흡수하는 흡열효과<sup>2),8)</sup>가 있기 때문에 tracking 파괴를 억제하는 것으로 사료된다. 그림 4-7은 그림 4-6의 자외선 조사시간과 적하수에 대한 tracking 파괴실험에서 시료의 침식깊이를 나타낸 것이다.

자외선조사시간의 증가에 따라 무충진시료의 tracking 파괴 침식깊이의 증가율은 충전제첨가시료보다 크며, 충전제양이 증가할수록 충전제첨가시료의 침식깊이는 감소되고 자외선조사시간에 대한 침식깊이의 증가율도 감소하는 현상을 나타낸다.

결과적으로 무충진시료는 자외선조사량의 증가로 시료표면의 열화를 크게 받아서 많은 craze의 발생이 있었고 충전제의 첨가량을 증

가하면 충전제의 자외선 차단효과로 craze의 발생이 적었다. 따라서 산화열화되어 생성되는 craze는 tracking 파괴시에 시료의 침식을 용이하게 하는 요인이 되며 또한 충전제첨가량의 증가는 scintillation 방전열의 흡수, 전도, 흡열반응 등으로 내 tracking성의 요인이 되고 있다.

## 5. 결 론

본 논문은 Bisphenol A type Epoxy 수지에 충전제 산화마그네슘 (MgO) 수산화알루미늄 (Al(OH)<sub>3</sub>)을 각각 중량퍼센트로 첨가한 시료와 무충진시료에 저압수은등으로 자외선을 조사한 후 시료의 산화 및 열화 그리고 tracking 파괴현상을 조사·연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 자외선조사로 인하여 carbonyl기가 생성되고 자외선조사시료 (자외선 50시간 조사 무충진시료)는 비조사시료보다 산소 O<sub>1s</sub>의 intensity가 93% 증가한다.

2) 자외선조사로 craze가 발생되고 충전제양이 많은 시료 (wt 60%)는 무충진시료보다 craze가 적게 발생된다.

3) 자외선조사시간이 길어짐에 따라 tracking 파괴의 침식깊이의 증가율은 충전제첨가시료보다 무충진시료가 크다.

4) 충전제첨가시료는 무충진시료보다 자외선에 대한 내 tracking성이 양호하다.

이상의 산화 및 열화 그리고 tracking의 실험결과에서 Epoxy 수지에 충전제를 첨가하므로써 자외선에 의한 열화를 감소시킬 수 있고 내 tracking 파괴특성을 개선할 수 있었다. 또한 충전제와 matrix의 계면처리를 개선한다면 더욱 좋은 전기재료로서 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

- 1) 能登文敏; “エポキシ樹脂の耐トラッキング性におよぼす硬化剤と充こん剤の影響,” 電気学会雑誌, 881, 209-218, 1962, 1962.
- 2) 中村修平外; “Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加ポリ塩化ビニの耐トラッキング性とシンチレーション放電エネルギー,” 電気学会論文誌A, 104, 11, 635-642, 1984. 984.
- 3) 垣内弘; 新エポキシ樹脂, 昭晃堂, 1985.
- 4) 吉村昇 外; “紫外線照射のトラッキング破壊の影響,” ED84~81, EIM84-111.
- 5) 藤原康晴 外; “紫外線照射によるナイロン6繊維の表面構造の変化,” 日本繊維学会誌, 30, 9, 434-438, 1974.
- 6) 中井達人 外; “ホルスチレンの電氣的性質におよぼす γ線照射の影響,” 電気学会誌, 82, 891-1919-1927, 1962.
- 7) 阪口清和 外; “ナフタリン単結晶の電氣的性質におよぼす 放射線照射の影響,” 電気学会誌, 82, 886, 57-62, 1962.
- 8) 英一太, 플라스틱の難燃化, 日刊工業新聞社, 122-125, 1978.
- 9) 能登文敏; “最近の絶材料試験法,” 電気学会雑誌, 88-5 956, 802-811, 1968.
- 10) 吉村昇 外; “有機絶縁材料のトラッキング破壊における炭化開始過程(IEC112方法の場合),” 電気学会論文誌A, 101, 8, 429-436, 181.
- 11) 西田真 外; “トラッキング破壊における微少放電の分光特性と炭化進展過程,” 電気学会論文誌A, 102, 4, 195-202, 1982.
- 12) Shoichiro Yano and Murayama; “Effect of photodegradation on Dynamic Mechanical Properties of Nylon 6”, *J. Appl. Polymer Sci.*, 25, 433-447, 1980.
- 13) Wiwiks, Subowo, M. Barmawi and Oei Ban Liang; “Growth of Carbonyl index in the Degradation of Poly-propylene by UV Irradiation”, *J. Polymer Sci.; Part A: Polymer Chemistry*, 24, 1351-1362, 1986.

- 14) M. Brauar, V. Rek and R. Kostelac-Biffel: "The Effect of Ultraviolet Irradiation on Photooxidation and Crosslinking Reactions in a Poly(Vinyl alcohol)-Annonium Dichromate System", *J. Polymer, Sci.*; Symposium 40, 19-31, 1973.
- 15) C. Giori and T. Yamauchi: "Effects of Ultraviolet and Electrin Radiaton on Graphite-Reinforced Polysolfone and Epoxy Resins", *J. Appl. Polymer Scil.*, 29, 237-249, 1974.
- 16) D.J. Clark and W. J. Feast; *Polymer Sciences*, John Willey & Sons, 16, 1978.
- 17) 辻良夫 外; "電子線照射ホリエチレンの電気物性と酸化", 電気学会論文誌A, 981, 1, 31-38, 1978.
- 18) 広恵章利; "プラスチック物性入門", 日刊工業新聞社, 216-227, 1983.
- 19) 小山田満外, "トラッキング劣化老受けたエホキン樹脂表面状の観察", ED84-79, EIM 84-109.
- 20) 鴨沢勅郎 外; "エホキン樹脂の耐トラッキング性に乃ぼす紫外線照射の効果", ED 85-33.