

# Epoxy 절연재료의 표면특성에 미치는 수분처리의 영향

論 文

49C-10-1

## Effects of Water Treating on Surface Properties of Epoxy Insulation Materials

林 暎 範\* · 李 德 出\*\*

(Kyung-Bum Lim · Duck-Chool Lee)

**Abstract** - This paper deals with the change of contact angle, surface potential decay, surface resistivity and XPS of water-treated epoxy insulator. From the experimental results on the contact angle was reduced from 74° to 24° due to the formation of polar hydroxyl groups on surface which was associated with intermolecular reaction between epoxy chains of three-dimensional network structure and water molecules. From the experimental results on the surface potential decay of water treated-samples, it was found that the accumulation of charge is decreased and the surface potential decay time is shortened by the interaction of polar hydroxyl groups induced on the treated surface as the increment of treatment time. The positive charging on the treated surface compared with negative charging is relatively lowered by the induction of polar hydroxyl groups. The surface resistivity was changed from  $10^{15}[\Omega/\text{cm}^2]$  to  $10^{12}[\Omega/\text{cm}^2]$  caused by water treatment. From XPS, it was found that the changes affected by the surface degradation of epoxy were caused by the generation of carboxyl groups through the chain decomposition and recombination with oxygen molecules in the air.

**Key Words** : contact angle, surface potential decay, XPS, water treatment, surface degradation

### 1. 서 론

산업의 고도화 및 다양화로 전력 수요가 급증하고 계통의 초고압화가 절실히 요구됨에 따라 각종 전력 기기의 절연성능에 대한 새로운 관심과 절연 구성상의 신뢰도 및 안정성 등을 고려한 절연성 보장이 재차 부각되고 있다. 또한 기존 절연재료들보다 특성이 우수한 새로운 복합절연체 개발 및 유기고분자 재료에 대한 다양한 물성 향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1][2]. 고분자 재료는 절연성, 가공성 및 충전제의 첨가로 기계적 강도가 우수하게 될 뿐만 아니라 대량 생산과 경량화가 가능하여 여러 분야에 활용되고 있는데[3], 그 중 전기절연 재료로서 주목받고 있는 에폭시 수지는 우수한 전기절연성능과 다른 물질과의 상용성 및 조화성이 우수하여 단독물질에서는 기대할 수 없는 다양한 특성을 용이하게 얻을 수 있어, 고분자 복합재료의 기본 모체로서 응용되고 있다[4][5].

그러나 에폭시 수지를 비롯한 고분자 재료의 상용화에 있어, 빈번히 발생하는 문제는 고분자 재료가 내환경성에 매우 취약하기 때문에 장기간 사용할 시 재료의 물리·화학적 변형이 유발되어 제반 특성유지가 극히 어렵다는 것이다. 그

중 고분자 물질에 흡수된 수분은 고분자 분산에 영향을 주어 수소결합력을 감소시키며[6], 결함(defect)의 원인으로 작용하여 크랙진행을 증진시킬 뿐만 아니라, 이온에 의한 도전성의 증가 및 절연과피강도의 저하 등 고분자 물성 변화에 영향을 주고 있다[7][8]. 그러나 이들 재료가 시간경과에 따라 열화되어가는 과정을 여러 측면에서 분석한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 배전설비의 지중화에 따른 고온·다습한 분위기 하에서의 고분자 절연재료의 장기적 성능에 영향을 미치는 열화요인 중 수분에 의한 표면 열화 특성을 조사하여 기기의 수명관리 및 내환경적 열화요인에 따른 표면 열화양상을 규명하는 기초적인 자료를 제공하기 위하여 에폭시 절연재료를 일정시간 비등수 분위기에서 가속열화시켜 시료의 표면 특성변화를 표면전위감쇠, 표면저항률 측정을 통한 전기적 특성변화와 접촉각, EDX 및 X선 광전자분광법에 의한 화학적 특성변화를 상호 비교 분석하여 수분에 의한 에폭시 절연재료의 표면 열화양상을 규명하고자 한다.

### 2. 실 험

#### 2.1 시료의 제작

본 연구에 사용한 에폭시는 Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) 계열의 수지이며, 경화제는 산 무수물의 일종인 Methyl Nadic Anhydride(MNA)를 사용하였다. 그리고 에폭시 수지의 경화시간을 단축하기 위하여 경화촉

\* 正 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

\*\* 正 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 教 授 · 工 博

接 受 日 字 : 2000年 4月 21日

最 終 完 了 : 2000年 8月 31日

진제로 3급아민인 Benzyl Dimethyl Amine(BDMA)을 첨가하였다. 시료의 구성배합비 및 경화조건을 표 1에 나타내고, 시료 제조과정을 그림 1에 나타낸다.

표 1. 시료의 구성 배합비 및 경화조건

Table 1. Composite ratio and curing condition of specimens. (단위 : [wt%])

구분	Matrix	Hardener	Accelerator
배합비	100	80	3
경화조건	1차경화 : 120[°C]×2시간		
	2차경화 : 150[°C]×3시간		

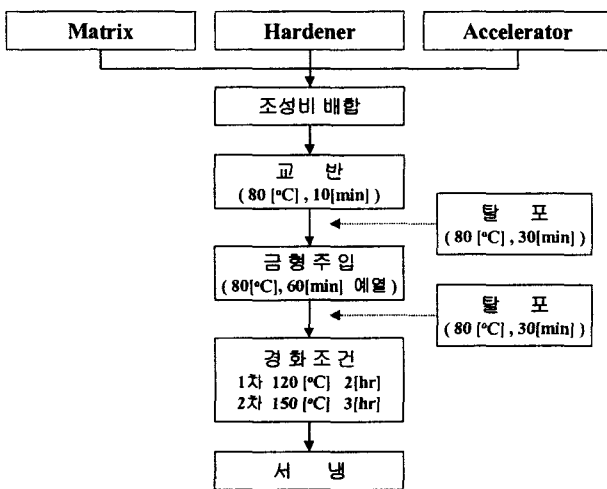


그림 1. 시료의 제조공정도

Fig. 1. Manufacturing process of specimens.

표 1의 조성비로 배합하고 교반장치를 이용하여 10분간 교반한 후 진공탈포하여 미소기포를 제거하였으며, 점도를 낮추기 위해 DGEBA와 MNA는 혼합 전에 미리 80[°C] 분위기에서 30분간 유지시켰다. 최종적으로 혼합과 탈포가 끝난 배합수지는 80[°C]에서 미리 예열시킨 주형에 주입 후 1시간 동안 미소기포를 제거하였다. 경화처리는 120[°C]에서 2시간 1차 경화시켰고, 열적 안정도의 상승을 위하여 150[°C]에서 3시간 2차 경화시켰다. 경화시킨 후에는 시료 내부의 열응력을 줄이기 위해 서냉시켜 두께 2.0[mm], 직경 100[mm φ]로 일정하게 제작하여 이를 시료로 한다.

2.2 처리 및 표면특성 측정

제작된 시료를 탈 이온 증류수가 들어있는 비이커에 담가 100[°C] 분위기의 항온조에서 200[hr] 간격으로 1000[hr]까지 수분처리를 하였다.

처리된 시료는 코로나 전하주입에 의한 표면전위감쇠 특

성, 표면저항률 측정을 통한 표면의 전기적 특성변화와 접촉각, EDX 및 X-선광전자분광법(XPS) 측정을 통해 화학적 구조변화를 분석하였다.

수분처리된 시료 표면의 전하측정 및 전하감쇠거동 측정을 통해 열화의 정도와 표면에 형성된 극성기의 종류 및 전기적인 측면에서의 재료의 변화 양상을 파악할 수 있는 수단으로서 코로나 대전장치를 이용하여 표면전위를 측정하였다. 그림 2와 같이 자체 제작한 코로나 대전장치를 이용하여 코로나 대전전극과 그리드전극과의 거리는 45[mm], 그리드전극과 시료표면의 거리는 5[mm]로 설정한 후, 전하주입은 코로나 대전전압(Vc) 10[kV], 그리드전압(Vg) 1[kV], 대전시간(t) 1[min]으로 각각 설정하여 시료표면에 정·부극성 전하를 주입하였고, 대전 종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 간격을 5[mm]로 유지시킨 후 표면전위의 감쇠특성을 측정하였다[9].

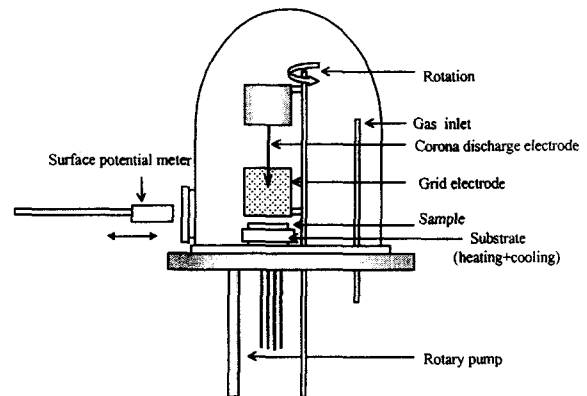


그림 2. 코로나 대전장치의 개략도

Fig. 2. Schematic diagram of Corona discharge apparatus.

또한 표면전위 측정이 끝난 시료를 대상으로 표면저항률을 측정하였다. 표면저항률 측정은 JIS. K-6911(열경화성 플라스틱의 일반시험방법) 규정에 준하여 AI를 진공증착하여 실버페이스트로 3단자 전극을 형성시켰다. 측정시료를 20[°C]로 설정된 항온조에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley. Co)를 사용하여 직류전압 500[V]를 인가하여 30[min]이 경과된 후 측정된 누설전류값을 측정하여 최종적으로 표면저항률을 산출하였다. 시료의 젖음성 특성을 조사하기 위한 접촉각(Goniometer, Uniphase 社)측정은 표면의 열화정도 및 경시적인 표면 활성화도를 알기 위한 것이며, 20[°C]의 실온에서 시료 표면에 탈 이온 증류수 5[μl]를 Sessile Drop 형태로 하적하여 1분이 경과한 후 측정을 10회 반복하여 평균값으로 나타내었다. 또한 EDX(Energy Dispersive X-ray)를 이용한 C, O성분에 대한 정량분석과 X-선광전자분광법(ESCA, VG Scientific社. ESCALAB 220i)을 이용하여 표면의 화학적 성분변화를 분석하였다. X선 source는 Al-K<sub>α</sub>선을 이용하고, X선 출력은 15[kV]-27[mA], 진공도는 10<sup>-10</sup>[Torr] 이하에서 시료 표면의 화학적 변화를 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 접촉각 변화특성

비등수 분위기에서 수분처리된 시료의 접촉각 변화를 그림 3에 나타낸다. 미 처리시료는 접촉각이 74[°] 정도의 값을 보이고 수분처리에 따라 접촉각이 저하하며, 1000[hr] 처리에서는 24[°]를 나타내며 시간경과에 따라 포화하는 경향을 보인다. 이는 3차원 망목상 구조를 갖는 에폭시 분자쇄가 수분 처리로 인해 전자친화력이 강한 산소를 갖는 물분자와 반응하여 표면에 극성수산기를 형성시킴으로써 표면이 급격히 활성화되고, 또한 표면에너지의 증가에 따라 젖음성이 증가함으로써 접촉각이 감소되는 것으로 생각된다.

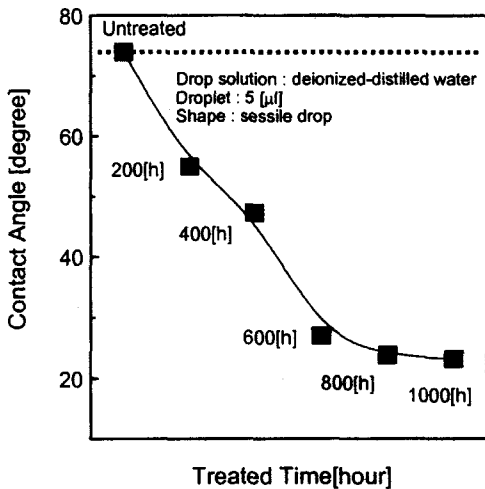


그림 3. 수분처리에 따른 접촉각 특성  
Fig. 3. Contact angle on water-treated epoxy.

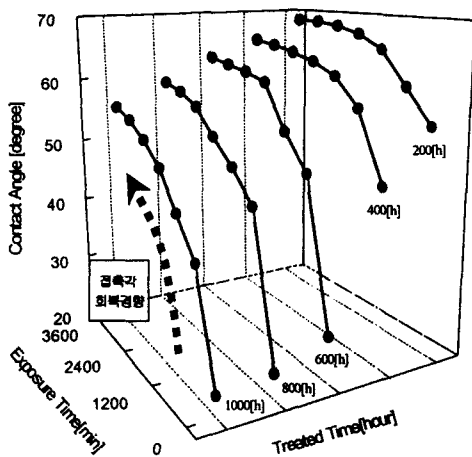


그림 4. 수분처리에 따른 시료의 처리 후 방치시간에 따른 접촉각 변화  
Fig. 4. The change of contact angle on water-treated epoxy.

또한 수분처리된 각각의 시료 표면을 대기 중에 방치시켰을 때 시간 경과에 따른 접촉각의 변화 특성을 그림 4에 나타낸다. 시료의 대기 방치시간에 따른 접촉각 변화 특성은 처리 종료 후 낮은 접촉각을 나타내던 시료가 대기 방치시간이 경과함에 따라 점차 회복하는 경향을 보인다. 이러한 접촉각의 증가를 보이는 것은 수분처리로 표면에 형성된 극성수산기가 대기 방치시간의 변화에 따라 수분처리로 인한 표면의 친수적 극성기와 내부의 저 에너지 성분이 열역학적 작용에 의해 서로 반대되어 접촉각이 증가되는 것으로 생각된다[10][11].

#### 3.2 표면전위감쇠 특성

코로나 대전장치를 이용하여 시료 표면에 전하를 공급시킨 후 측정된 표면전위감쇠 특성을 그림 5에 나타낸다. 표면에 공급된 전하는 감쇠하는 경향을 보이는데 처리시간이 증가함에 따라 현저하게 감쇠한다. 이것은 3차원 망목상 구조를 갖는 비정질의 에폭시 수지가 수분처리를 함에 따라 표면에 친수성의 극성수산기가 유기되어 표면 분자쇄의 활성화도가 더욱 높아지고 표면 자유에너지가 커진 결과로 추정된다. 즉, 에폭시 절연재료의 수분처리에 따른 친수성을 갖는 극성수산기의 유기로 표면의 전기 절연특성이 저하하는 것으로 생각된다.

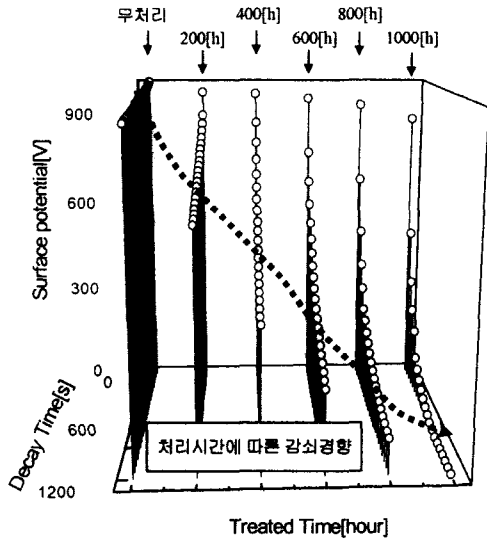
또한 코로나 대전시 코로나 대전전극의 극성을 바꾸어 시료에 전하주입에 따른 극성효과를 관측한 결과 시간의 경과에 따른 감쇠경향은 정전하로 대전된 시료가 부전하로 대전된 시료보다 큰 감쇠경향을 보인다. 이는 수분처리로 시료 내부에 전자친화력이 강한 물분자의 침투로 인해 부전하를 띤 극성기가 유도됨으로써 동일 극성의 부전하가 정전하에 비하여 전위가 높게 나타난 결과라 생각된다.

#### 3.3 표면저항률 특성

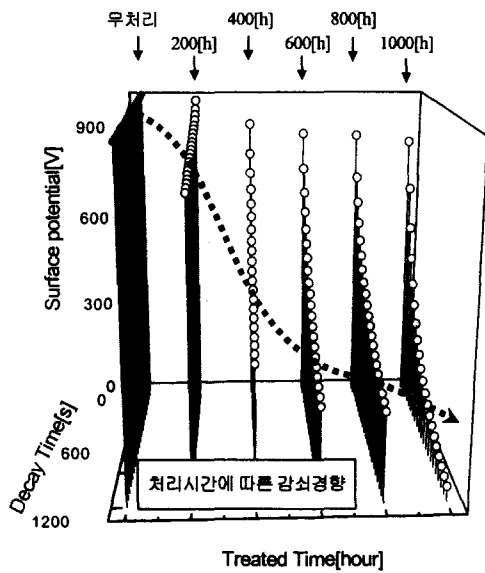
시료에 직류전압 500[V]를 인가하여 측정된 누설전류치로부터 계산된 표면저항률 특성을 그림 6에 나타낸다. 미 처리시료는  $10^{15}[\Omega/\text{cm}^2]$  범위에 있는 것이 수분처리에 따라 감소하며 수분 처리시간이 1000[hr]에서는  $10^{12}[\Omega/\text{cm}^2]$  범위까지 크게 감소한다. 이는 수분처리로 표면에 형성된 친수적 극성수산기 및 유동성 전하의 생성으로 볼 수 있다. 이러한 감소 현상은 표면전위감쇠 특성과 일치하는 경향을 보이며 에폭시가 수분 처리되면 표면이 친수적 특성으로 되어 전기적 절연특성을 저하시키게 된다[12].

#### 3.4 표면의 화학적 변화특성

수분처리된 시료의 EDX 측정에 의한 정량적 분석 결과를 그림 7에 나타낸다. 처리시간이 증가되면서 표면에 C 성분과 O성분의 상대적인 Weight Rate [%]와 Atomic Rate [%]로부터 수분처리 시간에 따라 C성분의 함유비율이 점차 감소하고, O성분의 함유비율은 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 시료가 수분 처리됨으로써 전자친화력이 큰 산소를 포함하는 친수적 극성기가 표면에 증가한다는 현상이며 O성분의 함유비율이 상대적으로 C성분의 함유비율보다 많다는 것을 나타낸다.



(a) 정극성



(b) 부극성

그림 5. 수분처리에 따른 표면전위감쇠특성  
Fig. 5. Surface potential decay on water-treated epoxy.

또한, 미 처리시료와 1000[hr] 수분처리된 시료의 XPS 측정 결과를 그림 8과 그림 9에 나타낸다. XPS 측정은 탄소 1s(C1s)와 산소 1s(O1s)의 광 이온화(photoionization)로부터 각각 284.5[eV]와 531.0[eV]에서 피크를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 미 처리시료와 처리시료를 비교하였을 때 1000[hr] 처리시료가 미 처리시료보다 산소피크가 증가한다. 또한 C1s의 스펙트럼을 비교하면 1000[hr] 처리시료에서는 미 처리시료에서는 확인할 수 없었던 카르복실기가 확인되

며, O1s의 스펙트럼 비교에서는 화학적 변화는 거의 없고 처리시료가 미 처리시료보다 더 많은 수산기를 포함하고 있음을 확인하였다. 이상의 분석 결과로부터 수분처리가 진행됨에 따라 표면에 산소를 포함하는 친수적 극성기가 증가함을 알 수 있다. 이러한 특성은 표면전위감쇠 및 표면저항률의 특성에서 수분처리된 시료의 표면에 친수적 극성수산기가 형성한다는 사실을 지지하는 결과이며 에폭시가 가지고 있던 절연성능을 저하시키는 열화요소임이 확인된다.

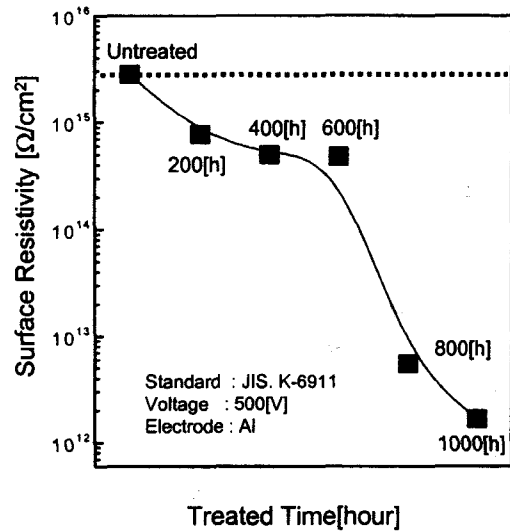


그림 6. 수분처리에 따른 표면저항률  
Fig. 6. Surface resistivity on water-treated epoxy.

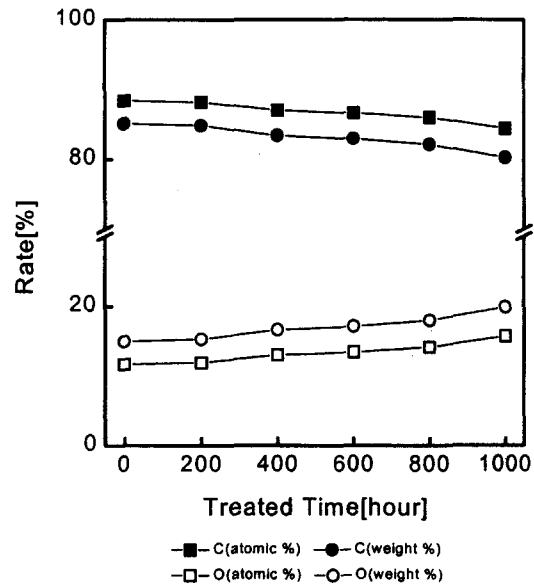


그림 7. 수분처리에 따른 표면의 EDX 분석  
Fig. 7. EDX analysis on water-treated epoxy surface.

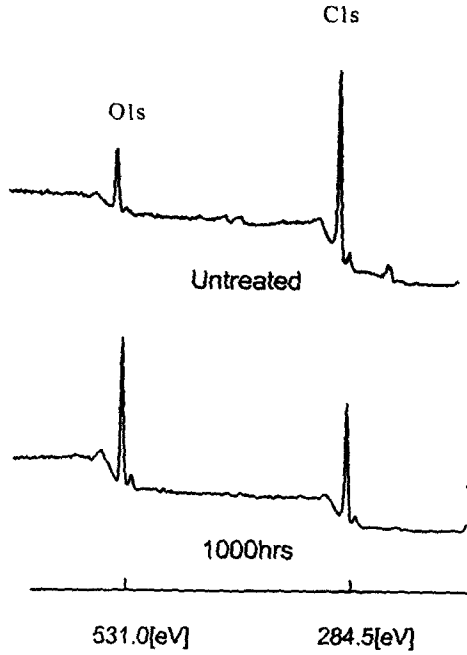


그림 8. 수분처리된 epoxy의 XPS  
Fig. 8. XPS on water-treated epoxy.

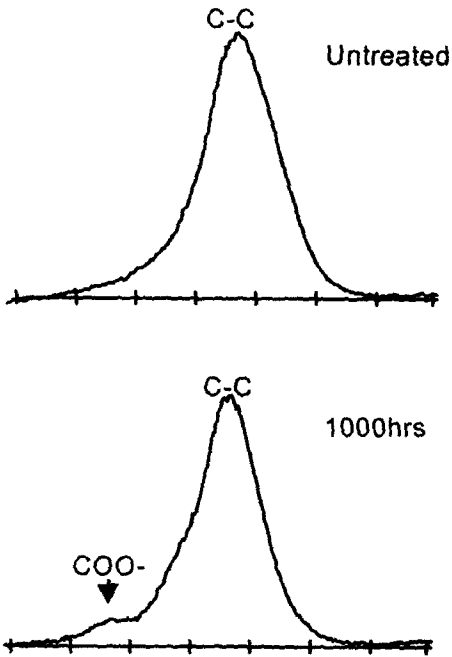


그림 9. 수분처리된 epoxy의 C1s 변화  
Fig. 9. The change of C1s on water-treated epoxy.

3.5 표면 열화메커니즘

수분처리된 에폭시 절연재료의 전기적, 화학적 특성변화를 바탕으로 표면 열화과정을 모델링한 결과를 그림 10에 나타낸다. 초기 표면에 형성된 라디칼이 수분처리로 인해

표면에 극성수산기를 형성하고 부극성을 갖는 친수적 표면으로 변화된다. 처리 직후 접촉각을 측정한 결과 상당히 낮은 값을 나타내지만, 오랜 시간 대기 중에 방치함에 따라서 접촉각이 증가하는 현상을 볼 수 있었다. 이것은 표면 전기2중층에 의해 극성수산기의 영향을 받은 하부의 저 에너지 성분이 열역학적 작용에 의해 극표면에 존재하는 친수적 극성수산기와 반전을 일으킴으로써 대기 중 방치시간이 경과함에 따라 접촉각이 상승하는 결과로 볼 수 있다 [10][11]. 또한 수분 재처리를 통한 반복적인 열화과정을 통하여 수산기의 재형성과 내부의 수산기는 하부의 저 에너지 성분과 연속적인 반전을 일으키며 자유체적의 증가 및 크랙(crack)의 진전에 의해 내부로의 침투가 발생하여 열화가 진행되는 것으로 생각된다. 즉, 수분처리된 에폭시 절연재료 표면의 열화메커니즘은 열역학적 작용과 정전력의 복합적인 과정을 통하여 열화가 진행되는 것으로 추정된다.

표면전위감쇠 특성과 접촉각 측정에 의한 젖음성을 상호 비교해 보았을 때 표면 활성화에너지의 증대에 따른 젖음성의 증가로 인하여 표면전위감쇠가 단시간 내에 급격히 저하하게 되는 반비례적 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 즉, 본 시료에서는 젖음성이 증가할 수록 표면에 전하의 축적이 어려워지며, 또한 축적된 전하의 누설이 쉽게 이루어짐을 알 수 있었다.

결과적으로 XPS 측정으로 확인된 표면에 형성되는 극성수산기로 인하여 접촉각, 표면전위감쇠 특성 및 표면저항률의 변화가 발생됨을 알 수 있다.

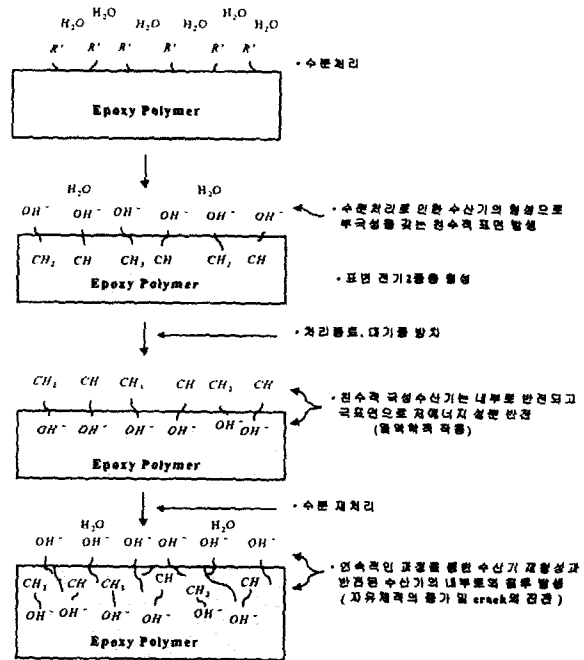


그림 10. 수분처리에 따른 에폭시 표면의 열화 과정에 대한 모델링

Fig. 10. Modeling on the surface degradation process on water-treated epoxy.

### 4. 결 론

일정시간 비등수 분위기 하에서 수분처리된 에폭시 절연재료의 표면열화특성 및 열화메커니즘은 다음과 같은 결론으로 요약된다.

1. 접촉각은 수분처리를 함으로써 감소된다. 미 처리 시료는 접촉각이 74[°] 정도이나 1000[hr] 처리 후 24[°] 로 감소한 결과 표면이 친수적 특성으로 변화함을 알 수 있다.
2. 표면전위 특성은 처리시간이 증가됨에 따라 빨리 감소한다. 이것으로 수분처리 하면 표면에 전하축적이 형성되기 어려움을 알 수 있다. 또한 부극성의 경우가 정극성의 경우보다 전하축적이 크게 나타나는 극성효과가 있다.
3. 표면저항률은 미 처리시료는 10<sup>15</sup>[Ω/cm<sup>2</sup>] 이나 1000[hr] 처리한 시료는 10<sup>12</sup>[Ω/cm<sup>2</sup>] 로 감소한다.
4. 수분처리에 따른 시료의 표면 특성변화는 접촉각, 표면전위 및 표면저항률 특성으로부터 결합체의 분해, 카르복실기 및 수산기 등 극성수산기의 형성에 기인하고 있다.

이상의 결과로부터 에폭시 절연재료는 수분처리에 따라 극성수산기가 형성된다. 이는 표면의 구조변화 및 산화과정을 통해 확인되었으며 이러한 현상으로 에폭시 표면의 전기적 절연특성이 급격히 저하됨을 확인할 수 있다. 또한 고분자 절연재료의 열화현상을 규명하는데 전기적인 측면과 화학적인 측면에서의 복합적 상관관계의 도출과 코로나 대전특성을 이용한 비 파괴적인 표면분석 방법은 고분자 재료의 표면 특성변화에 대한 메커니즘을 해석하는데 매우 유용할 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 학술연구조성비(국제협력공동연구과제)에 의하여 연구되었음

### 참 고 문 헌

- [1] 吉村昇 외 2명, “有機絶縁材料の 耐トラッキング性に及ぼす 酸性雨 影響”, T.IEE Japan Vol. 115-A, No. 9, pp. 890~895, 1995. 9.
- [2] D. K. Das-Gupta, “Electrical Properties of Surface of Polymeric Insulators”, IEEE Trans. on Electr. Insulation, Vol. 27, No. 5, pp. 909~923, October 1992.
- [3] S. Hörold, “Phosphorus flame retardants in thermoset resins”, Polym. Degrad. Stab., Vol. 64, pp. 427~431, 1999.
- [4] Clayton A. May, Epoxy Resins : Chemistry and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 1~8, 1988.
- [5] 堂山昌男, 山本良一, 新素材の開発と應用, 東京大學出版會, pp. 369~390, 1984.
- [6] 高分子學會, 高性能高分子複合材料, 丸善株式會社, p. 288, 1990.
- [7] 齊藤省吾, “高分子材料の電氣特性におよぼす水分の影響”, 日本電氣學會, pp. 1~8, 1976.
- [8] 和田八三久, 高分子の電氣物性, 裳華房, pp. 63~66, 1987.
- [9] 高田達雄, 堺孝夫, 鳥山四男, “ポリエステルフィルムの帯電特性と漏れ現象の相關”, JIEE, Vol. 91, No. 2, pp. 85~90, 1971. 2.
- [10] 筏義人, 松永忠與, 鈴木昌和, “高分子表面上の極性基の反轉”, 日本化學會誌, No. 6, pp. 1079~1086, 1985.
- [11] Chi-Ming Chan, Polymer Surface Modification and characterization, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, pp.1~4, 1994.
- [12] 임경범, 이백수, 황명환, 나동근, 이덕출, “수분열화에 따른 에폭시 절연재료의 절연특성에 관한 연구”, 한국전기전자재료학회논문지, 제12권, 5호, pp. 416-422, 1999. 5.

### 저 자 소 개



임 경 범 (林 暲 範)

1969년 9월 18일생. 1993년 2월 인천대학교 공대 산업안전공학과 졸업. 1999년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업(석사). 1999년 2월~현재 동 대학원 전기공학과 박사 과정

Tel : 032-860-7393, Fax : 032-863-5822  
E-mail : kblim69@hanmail.net



이 덕 출 (李 德 出)

1939년 1월 22일생. 1963년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1966년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1976년 9월 일본 나고야대학 전기공학과 졸업(공학). 1996년~1998년 인하대학교 공대 학장.

1998년 대한전기학회 회장. 1995년~현재 한림원 정회원. 1978년~현재 인하대학교 전기공학과 교수  
Tel : 032-860-7393, Fax : 032-863-5822  
E-mail : leedc@inha.ac.kr