

# 상호침입망목 에폭시 복합재료의 교류절연 파괴 특성 및 기계적 특성에 관한 연구

논문  
9-7-8

## A Study on the AC Dielectric Breakdown Characteristics and Mechanical Characteristics of Interpenetrating Polymer Network Epoxy Composites

손인환\*, 이덕진\*, 김명호\*\*, 김경환\*\*\*, 김재환<sup>§</sup>

(In-Hwan Son, Deuk-Jin Lee, Myung-Ho Kim, Kyung-Hwan Kim, Jae-Hwan Kim)

### Abstract

In this paper, in order to improve the withstand voltage properties of epoxy resin, IPN(interpenetrating polymer network) method was introduced and the influence was investigated. The single network structure specimen(E series), simultaneous interpenetrating polymer network specimen(EM series) and pseudo interpenetrating polymer network(EMP series) specimen were manufactured. In order to understand the internal structure properties, scanning electron microscopy method was utilized, and glass transition temperature was measured. Also, AC voltage dielectric breakdown strength, tensile strength and impact strength were measured to investigate the influence upon electrical and mechanical properties.

As a result, it was confirmed that simultaneous interpenetrating polymer network specimen was the most excellent.

**key words**(중요용어) : interpenetrating polymer network(상호침입망목), single network(단일망목), simultaneous interpenetrating polymer network(동시상호침입망목), pseudo interpenetrating polymer network(준상호침입망목)

### 1. 서 론

전기·전자 기기의 절연 재료로서 에폭시 수지가 폭넓게 개발되어 사용되고 있지만, 이러한 에폭시 수지도 부서짐(brittleness)과 고온에서의 절연파괴 특성이 현저히 저하되는 결점을 가지고 있으며, 또한 충전제가 필수적으로 첨가되어야만 하는 복합재료계에서 충전제는 기계적 강도만을 강화시키고, 충전제 첨가와 동시에 수반되는 계면 발생으로 인하여 계면에서의 전계집중 및 입자계면 자체가 전기적인 약점으로 작용하여,

연재료의 절연파괴강도는 충전제의 함량이 증가함에 따라 저하하는 등 전기적 특성의 저하를 초래하였다.<sup>1)</sup>

이에 따라 고분자의 강인화 방법 중의 하나인 상호침입망목(이하 IPN이라 함)법을 에폭시 수지에 도입하여 모체수지의 기본 골격 구조를 강화시키고자 하였다.<sup>2,3)</sup> 본 연구에서는, 이 방법의 적용성을 파악하기 위하여, 충전제를 0 [phr] 및 100 [phr] 첨가하여 제작된 Epoxy/SiO<sub>2</sub> 복합재료 시편과 Epoxy/SiO<sub>2</sub> 복합재료에 IPN 구조를 도입한 시편의 미세구조 특성과 유리전이온도 특성을 평가하고, 교류 전압을 인가하여 망목구조와 충전제 함량의 변화에 따른 각각의 내전압 특성과 기계적 특성의 변화를 인장 강도와 충격 강도 시험 결과를 고찰하여, IPN구조의 도입에 의한 절연 파괴 전압의 특성과 전술한 문제점의 개선 가능성을 고찰하였다..

### 2. 실 험

\* : 광운대학교 전기공학과

\*\* : 경원전문대학 건축설비과

\*\*\* : 경원대학교 전기전자공학부

§ : 광운대학교 전기공학과, 신기술연구소

접수일자 : 1996년 5월 22일

심사완료 : 1996년 8월 5일

2.1. 시편 제작

시편 제작에 사용된 에폭시 수지는 diglycidyle ether of bisphenol-A(DGEBA)인 국도화학의 상품명 YD-128이며, 표 1과 같은 조건으로 제작하였고, 충전제 함량별로 실험에 사용한 시편의 종류를 표 2와 같이 구분하였다.

절연과피강도 측정에 사용된 시편과 전극의 형상은 그림 1과 같다.

기계적 강도 측정용 시편의 경우 2가지의 형태로 제작하였는데, 인장강도 측정용 시편의 경우 경화 후 아령(dumbbell)모양의 틀을 사용하여, 밀링가공하여 제작하였다. 또한, 충격 강도 측정용 시편은 경화가 끝난 후 22.5° ± 0.5°만큼 V자 모양의 벤자리를 만들었다. 인장 강도 측정용 시편과 충격 강도 측정용 시편의 형상은 각각 그림 2, 그림 3과 같다.

표 1. 시편의 구성 배합비 및 경화조건

Table 1. composite ratio and curing condition of specimens 단위 : [phr]

시 편		E	EM	EMP	
배 합	모 체 수 지	YD - 128	100	-	
		YD - 128 + MA	-	100	
		YD - 128 + MA + PU	-	-	100
	경 화 제	DDM	27	-	-
		PA	-	8	6.45
	충 진 제	SiO <sub>2</sub>	0, 100	0, 100	0, 100
비	경 화 촉 진 제	DMP-30	0.5	-	
	중 합 개 시 제	DICUP	-	0.86	0.48
		BDMA	-	0.11	0.24
경 화 시 간		90[°C]/2[hr] + 150[°C]/4[hr]	130[°C]/3[hr] + 150[°C]/3[hr]	130[°C]/3[hr] + 150[°C]/3[hr]	

\* YD-128 : diglycidyle ether of bisphenol-A type epoxy  
 MA : methacrylic acid, PU : polyurethane  
 DDM : diamino diphenyl methane, PA : phthalic anhydride  
 DICUP : dicumyl peroxide, BDMA : n, n-benzyl dimethylamine

표 2. 본 실험에 사용된 시편의 종류

Table 2. the kind of specimen used

시 편	충진제 (SiO <sub>2</sub> )	
	0 [phr]	100 [phr]
E 계열	E - 0	E - 100
EM 계열	EM - 0	EM - 100
EMP 계열	EMP - 0	EMP - 100

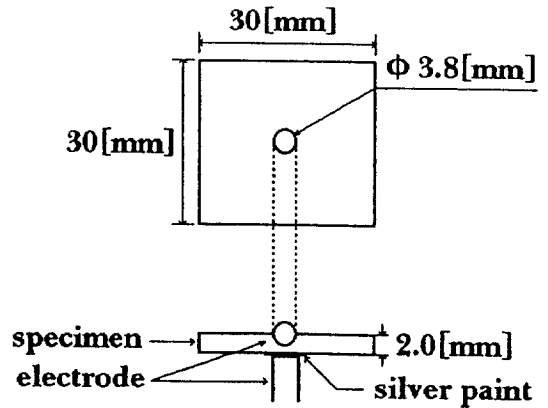


그림 1. 전극과 시편의 형상

Fig. 1. geometry of electrode and specimen

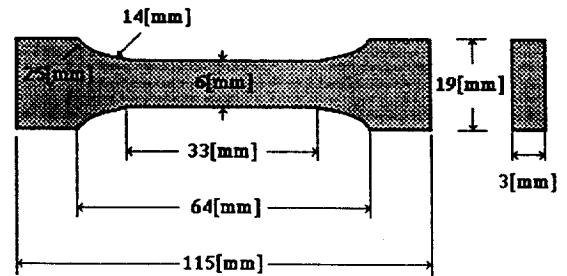


그림 2. 인장 강도 측정용 시편의 형상

Fig. 2. geometry of tensile strength specimen

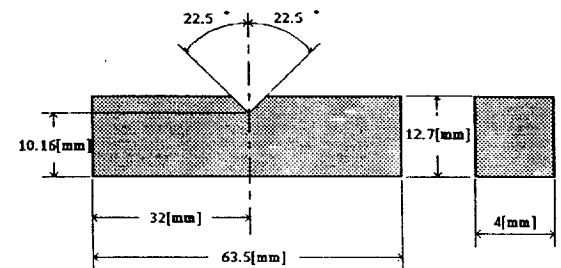


그림 3. 충격 강도 측정용 시편의 형상

Fig. 3. geometry of impact strength specimen

2.2. 실험 방법

제작된 시편의 내부 구조 형태를 관측하기 위하여 전자 주사 현미경(scanning electron microscope : SEM)을 사용하여 시편의 파단면을 1500배 확대하여 촬영하였고, 시편의 유리 전이 온도(glass transition temperature, : T<sub>g</sub>)는 차동 열량 분석기(differential scanning calorimeter : DSC)를 이용하여 측정하였다.

교류전압절연파괴강도는 고전압 발생기(pulse engineering Co. Ltd)를 사용하여 측정하였다. 상용 주파수 60[Hz]의 교류전압을 승압 속도 1[kV/sec]로 절연파괴가 일어날 때 까지 승압하였고, 파괴 전압 측정시 수분에 의한 영향을 억제하기 위하여 진공 건조기에서 탈기 처리를 행한 실리콘 유를 주위 매질로 하였으며 온도의존성을 고찰하기 위해 상온~190[°C]의 온도범위에서 시편의 절연파괴강도(이하  $E_{10}$ )를 측정하였다.

인장 강도는 Instron 인장 시험기를 사용하여 측정하였고 분리속도 20[mm/min], 온도범위 23~130[°C], 습도 38[%]에서 실험하였으며, 충격 강도의 경우 상온, 타격속도 3.46[m/sec]의 조건하에서 Izod 방식으로 시험하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. 망목구조변화에 따른 조직의 변화

E-0 시편의 내부 구조는 시편의 파단 되는 방향이 일정한 방향으로 켜어가지 않고 여러 방향으로 파단되는 점을 감안할 때, 연속 상을 형성하고 있지 않은 것으로 추측되지만, EM-0 시편은 E-0 시편 보다 완전한 연속 상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편, EMP-0 시편은 각 수지 간에 형성된 상분리가 뚜렷하게 관찰되고 있다.



사진 1. E-0 시편의 전자 현미경 사진  
Photo 1. SEM of E-0 specimen

#### 3.2. 망목구조변화에 따른 유리전이온도

그림 4로부터 E-0, EM-0, EMP-0 시편의  $T_g$ 는 각각 98[°C], 115.6[°C], 107.3[°C]이다. 여기서 동시상호침입망목 시편의 유리전이온도가 가장 높음을 알 수 있는데, 강직한 구조의 도입으로  $T_g$ 의 증가를 이룰 수 있다고 볼때 상분리 없이 견고한 구조를 갖는 EM-0 시편의  $T_g$ 가 가장 높다는 것은 예측 가능한 사실이다.



사진 2. EM-0 시편의 전자 현미경 사진  
Photo. 2. SEM of EM-0 specimen.

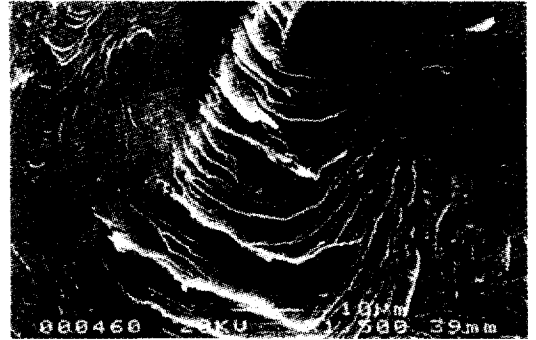


사진 3. EMP-0 시편의 전자 현미경 사진  
Photo. 3. SEM of EMP-0 specimen

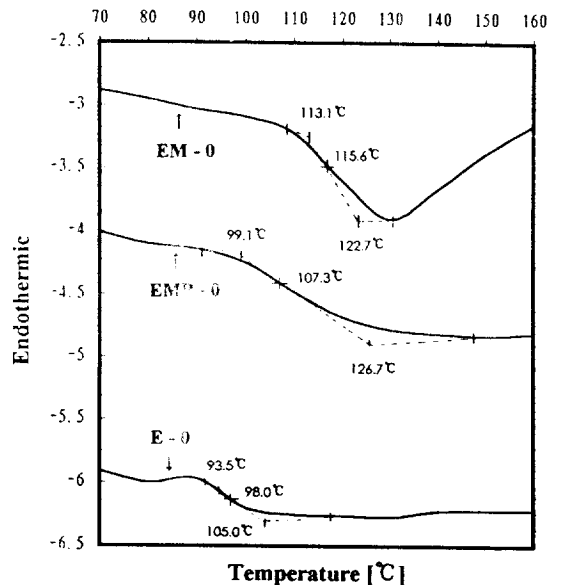


그림 4. 시편의 유리 전이 온도  
Fig. 4. glass transition temperature of specimens

### 3.3 망목 구조 변화에 따른 절연 파괴 특성

그림 5는 망목 구조가 변화된 시편의 온도 변화에 따른 교류 절연 파괴 강도를 측정된 결과이다.

상온 영역에서, 교류 전압 인가시 절연파괴강도는 무충진 시편의 경우 E-0 시편이 가장 높았고, 100[phr] 충진 시편의 경우에는 EM-100 시편이 가장 높게 나타났다. 그 결과로부터 충진체 함량이 증가할수록 EM계열 시편의  $E_{BD}$ 가 상대적으로 높아지게 되는 것을 알 수 있다. 이는 충진체 첨가로 인한 계면에서의 물리적, 화학적 불량과 그 계면으로의 전계 집중으로 인하여  $E_{BD}$ 가 낮아질 때<sup>4,5)</sup>, EM계열 시편은 시편 내부에서 발생한 계면에서의 전자의 이동을 분자쇄의 뒤엎힘이 방해하기 때문이라고 생각한다. 또한 이러한 불규칙한 현상은 파괴 영역의 온도가 증가됨에 따라 EM계열 > E계열 > EMP계열 으로 변화되고 있는데 그 이유는 열의 개입에 의한 점차적인 분자쇄 점유 체적의 증가와 비반응기 등으로 인한 원자적 결합과 같은 전기적인 약점으로 사태가 진전될 때, 전술한 바와 같이 단일 망목 구조체인 E계열 시편에는 발생되지 않았던 분자쇄의 뒤엎힘이 이러한 약점들을 보완해 주기 때문이라고 생각한다.

온도 영역이 더욱 고온으로 올라갈수록  $E_{BD}$ 는 EM계열 > EMP계열 > E계열으로 된다. 이 영역은, 분자쇄 전체의 마이크로 브라운 운동에 의한 자유 체적 발생에서 기인되는 자유 체적 파괴 기구와, 수열 열에 의한 열발생과 격자계 열방산의 불평형으로 발생하는 열파괴 기구가 지배적이라고 생각되는 영역이므로 분자쇄의 뒤엎힘이 분자쇄편(segment)의 열운동을 억제하는 역할을 할 것이므로, 이러한 파괴 영역에서는 상호 침입 망목 시편(EM과 EMP계열)의  $E_{BD}$ 가 높아지게 된다고 생각한다.

한편, 저온 영역에서  $E_{BD}$ 가 가장 낮은 EMP-0 시편의  $E_{BD}$ 가 고온 영역에서 우수해지는 이유는, Polyurethan의 기본 수지인 Polyol의 내열성을 위하여 소량 첨가된 충진체 탄산 칼슘( $CaCO_3$ )으로 인한 열전도 효과와 EMP시편이 가지고 있는 우레탄 기의 내열 효과라고 생각한다. 또한 EMP계열 시편이 저온영역에서 고온영역까지 안정된 절연파괴강도를 보여주고 있음을 확인할 수 있으며 이 점이 절연 설계시의 잇점으로 작용할 수 있다고 생각한다. 그러나 SEM에서도 관찰했듯이 EMP계열 시편 내부에는 상분리가 형성되어 있기 때문에 상분리가 없으면서, 상호

침입망목 시편인 EM계열 시편이 가장 우수한 절연 파괴 특성을 나타내었다고 생각한다.

결국, 미시적인 전자의 이동으로 인한 파괴가 지배적인 영역에서는 상호침입망목 효과가 미약하다가, 분자쇄 전체의 열운동으로 인한 파괴가 지배적인 영역에서는 상호침입망목 효과가 커짐에 따라  $E_{BD}$ 가 개선되었다고 생각한다.

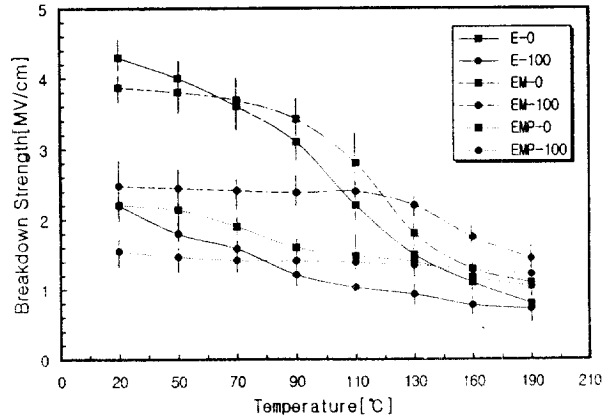


그림 5. 망목 구조 변화에 따른 시편의 교류 절연파괴강도(충진체 함량 0, 100[phr])

Fig. 5. AC dielectric strength due to variation of network structure(filler content 0, 100[phr])

### 3.4. 망목 구조 변화에 따른 기계적 강도의 변화

그림 6은 망목 구조의 변화에 따른 인장 강도의 온도 의존성을 나타낸다. E계열 > EMP계열 > EM계열의 순으로 인장 강도가 높았다. 상호 침입망목구조 시편은 유연성이 좋은 MA, PU수지와 혼합으로 인해 연성이 증가하여 에폭시 수지의 고유 인장 강도보다 훨씬 낮은 값을 보였으며 모체수지보다 훨씬 높은 인장강도를 가지는 충진체  $SiO_2$ 로 인해 무충진 시편보다 100[phr] 충진 시편의 인장강도가 높게 나타났다.

한편, 예상과는 달리 EMP계열 시편이 EM계열 시편보다 높은 인장 강도를 나타내었는데 그 이유는 PU 모체수지인 polyol에 소량 함유된 충진체( $CaCO_3$ )가 응력을 분담함에 따른 결과로 생각된다.

그림 7은 망목 구조 변화에 따른 충격 강도의 변화를 나타낸다.

EM계열의 충격 강도가 가장 높게 나타났는데, 그 이유는 에폭시 수지에 열가소성 수지인 MA

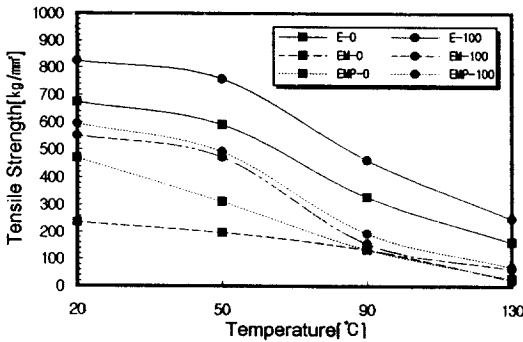


그림 6. 망목 구조 변화에 따른 시편의 인장 강도(충진제 함량 0[phr], 100[phr])

Fig. 6. Tensile strength due to variation of network structure(filler content 0[phr], 100[phr])

를 도입함에 따라 매트릭스 수지내에 국부적으로 미세한 분산상(domain)이 형성되어 외부의 충격 에너지를 흡수<sup>6)</sup>하는 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 충진제 SiO<sub>2</sub>의 강직성으로 인해 외부의 충격을 흡수하지 못하고 쉽게 파쇄됨에 따라 무충진 시편보다 100[phr] 충진 시편의 충격강도가 낮았다.

한편 EMP 계열의 경우에는 상분리로 인한 구조 사체의 취약화와 CaCO<sub>3</sub>의 함유로 인해 충격강도가 가장 낮게 나타났다.

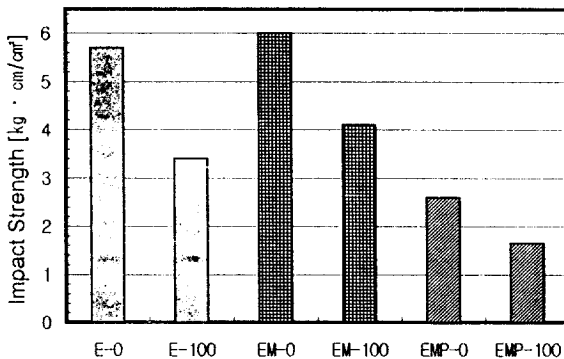


그림 7. 망목 구조 변화에 따른 시편의 충격 강도(충진제 함량 0[phr], 100[phr])

Fig. 7. impact strength due to variation of network structure(filler content 0[phr], 100[phr])

#### 4. 결 론

단일 망목 시편, 동시 상호 침입 망목 시편 및

준 상호 침입 망목 시편을 제작하여 조직 변화, 교류 절연 파괴 특성 및 물리적 특성에 대한 상호 침입 망목의 영향을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동시 상호 침입 망목 시편은 상분리가 일어나지 않으며 연속상을 형성하고 있는 것으로 관찰되었고, T<sub>g</sub> 115.6[°C]로 가장 높고 내열성이 우수한 것으로 나타났다.
2. 교류 전압 인가시, 측정 온도 범위에서, 동시 상호 침입 망목 시편의 절연 파괴 특성이 가장 우수하였으며, 절연 파괴 영역이 고온 측으로 이동될 수록 준 상호 침입 망목 시편이 단일 망목 시편보다 우수한 절연 파괴 특성을 나타내었다.
3. 단일 망목 구조 시편의 인장 강도가 가장 높았고, 충격 강도 측정에서는 동시 상호 침입 망목 시편이 가장 높게 나타났다. 충진제 함량이 증가함에 따라 충진제 SiO<sub>2</sub>의 강직성이 도입되어 인장강도는 증가되었고 충격 강도는 감소되는 경향을 보였다.

전반적으로 동시 상호 침입 망목 시편의 특성이 가장 우수한 것으로 나타났으며 복합재료계에서 충진제 첨가 효과를 극대화시키기 위해서는 가능한 상호 침입 망목 구조가 도입되어야 한다고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. “固體 絶緣材料の 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, 64~65, 1989.
2. K. H. Hseeh et al, “Graft Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane and Epoxy”, J. Polym. Sci, Part B, Vol.28, pp.623~630, 1990.
3. D. Klemperer et al, “Nomenclature of Interpenetrating Polymer Networks”, J. Elastoplastics, Vol.5, pp.196~200, 1973.
4. 小石眞純, “複合 材料と 界面”, 總合技術出版, pp. 11~90, 1982.
5. 吉村 昇 外 3人, “アルミナ 充てん エポキシ樹脂の 交流 短時間 破壊 特性”, 日本電氣學會論文誌, A 102卷, 12號, pp.673~677, 1982.
6. 趙元濟, 何昌植, “高分子 化學”, 大友社, pp.421~426, 1988.