

절연용 불포화 폴리에스테르/실리카 복합재료의 제조와 내후성

강 동 필* · 김 현 교 · 한 동 회* · 조 원 제 · 하 창 식†

부산대학교 고분자공학과, *한국전기연구소 절연재료 연구실

(1994년 12월 30일 접수)

Preparation and Weatherability of Unsaturated Polyester/Silica Composites for Electric Insulation

Dong Phil Kang*, Hyun Kyo Kim, Dong Hee Han*, Won Jei Cho, and Chang Sik Ha†

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Insulating Materials Lab., Korea Electrotechnology Research Institute, Kyeongnam 603-111, Korea

(Received December 30, 1994)

요 약 : 절연용 불포화 폴리에스테르/실리카 복합재료를 제조하고 제조된 복합재료의 내후성과 전기적 성질간의 상관성을 연구하기 위해 Tinuvin P를 자외선 차단제로, TiO_2 를 자외선 흡수제로 사용하여 그 적용량 (Tinuvin P 경우는 수지에 대해 0-1.0 wt%, TiO_2 의 경우는 수지에 대해 0 ~10 wt%)을 변화시키면서 전기적 특성 변화를 조사하였다. 불포화 폴리에스테르 복합재료는 상온에서 24시간 동안 코발트옥테이트 존재하에서 과산화물로 경화시킨 후 80°C에서 24시간 2차 경화시켰다. 강제열화조건하에서 전기적특성과 표면특성 및 물품로지를 조사한 결과, 수지에 대해 0.25-0.5%의 Tinuvin P를 사용했을 때와 2-5 wt.%의 TiO_2 를 사용했을 때 최적조건인 것으로 나타났으며 그 종류에 관계없이 모두 자외선 안정제가 함유된 복합재료의 절연특성과 내후성이 향상되는 것을 관찰할 수 있었고, 적절한 절연물이라 판단되었다.

Abstract : In this study, unsaturated polyester/silica composites for electric insulation have been prepared. Isophthalate-type unsaturated polyester was compounded with SiO_2 and the compound was cured by peroxide in the presence of cobalt octoate. The effects of Tinuvin P as a UV screener or TiO_2 as a UV absorber on the electrical properties of the composites were investigated. The contents of Tinuvin P and TiO_2 were varied from 0-1.0 wt.% and 0-10 wt.% based on the resin, respectively. The composites were cured at room temperature for 24 hrs and then post-cured at 80°C for 24 hrs. The electrical properties and weather resistance of the composites under the accelerated weathering tests were improved by adding either Tinuvin P or TiO_2 ; Optimum properties were given when 0.25-0.5 wt.% of Tinuvin P or 2-5 wt.% of TiO_2 was applied. It was concluded that the composites containing either Tinuvin P or TiO_2 could be applied as good insulators.

Keywords : unsaturated polyester/silica composite, electric insulation, weatherability, TiO_2 , Tinuvin P.

서 론

현재 사용되고 있는 절연물은 세라믹을 소재로 한 것들도 많지만 고분자 공업의 발달로 다양한 특

성을 갖는 고분자 재료가 개발됨에 따라 고분자의 전기 절연 재료로의 응용예가 크게 증가하고 있다.¹ 거의 모든 고분자 재료는 저항이 크고 절연 파괴 강도가 높으며 유전 손실이 작고 기계적 강도가 우

수할 뿐만 아니라 대량 생산이 가능하여 전기 절연 재료로 값싸게 이용할 수가 있다.

고분자 복합재료는 사용하는 수지의 종류에 따라 열가소성 복합재료와 열경화성 복합재료로 크게 나누어진다. 열가소성 복합재료는 온도가 상승함에 따라 유동성이 생겨 기계적 강도가 크게 떨어지기 때문에 사용중에 크게 발열하지 않는 케이블의 재료로 이용되는 경우가 대부분이고, 각종 고압 및 소형 전기 기기들에는 거의 열경화성 수지들을 복합화한 소재들이 사용되고 있다.

고분자 특히 열경화성 수지는 다량(80% 정도)의 무기 충전제를 첨가하여 복합재료화 할 수 있는데 무기물의 양이 훨씬 많고 수지의 경화반응에 의해 딱딱하게 굳어지므로 고분자 콘크리트 절연물이라 한다. 무기 충전제를 이렇게 다량으로 첨가하는 데는 여러가지 이유가 있다. 첫째, 기계적 강도, 특히 충격 강도를 향상시키기 위함이고 둘째, 수지의 경화시 수반되는 부피 감소를 최소화하여 정밀 성형품의 제조시 부피 축소에 따른 문제점을 줄이고 셋째, 수지보다 값이 싼 무기 충전제를 첨가하여 생산 원가를 줄이며 넷째, 전기 재료로서 요구되는 특성 보완을 위한 여러가지 기능을 보강하기 위함이다.

고분자 복합재료 최종 제품의 전기적, 물리적, 및 기계적 성질은 충전제의 종류, 분포 및 농도,²⁻⁴ 함침 수지의 종류, 각종 첨가제⁵ 등의 농도에 따라 현저히 달라지게 되며, 또한 성형 방법과 가공 조건에 따라서도 크게 다르게 나타난다고 알려지고 있다.^{6,7}

본 연구에서는 기계적, 전기적 및 내자외선성이 우수하리라 예상되는 불포화 폴리에스테르를 선정하여 실리카와의 복합재료를 제조하고 옥외사용시의 신뢰성 평가를 위하여 강제열화조건 (weather-o-meter 1000시간)하에서 복합재료의 전기적 및 표면특성 변화를 조사하였다.

실 험

재 료.

수 지 : 불포화 폴리에스테르 수지로는 화학구조

Table 1. Properties of Unsaturated Polyester Resin Used in This Study

Components Ratio (Isophthalic Type)	Monomer	Degree of Acid	Density (25℃) [g/cm ³]	Non-volatility (25℃)	Viscosity (25℃) [cp]
IPA(15)/FA(65)/THPA(20), NPG(70)/PG(30)*	Styrene	25	1.10	60(%)	4-45

* IPA : Isophthalic acid, FA : Fumaric acid, THPA : Tetrahydrophthalic anhydride, NPG : Neopentyl glycol, PG : Propylene glycol.

Table 2. Properties of Silica Used in This Work

Properties	Types	Silica1	Silica2	Silica3	Silica4
Chemical Component	SiO ₂ (%)	99.8	99.5	99.5	99.5
	Fe ₂ O ₃ (%)	0.012	0.03	0.03	0.03
	Al ₂ O ₃ (%)	0.075	0.20	0.20	0.20
	K ₂ O+Na ₂ O(%)	0.02	0.10	0.10	0.10
	LOI(%)	0.06	0.08	0.08	0.08
Physical Properties	Surface area (m ² /gr)	—	0.21	0.37	0.43
	Oil absorption (%)	—	14.5	17.5	19.5
	Bulk density (gr/cm ³)	1.5	1.15	0.90	0.85
	Density (gr/cm ³)	2.65	2.65	2.65	2.65
	P.H.	7.0	7.5	7.5	7.5
	Average particle size(μm)	200	30	10	6

상 내열, 내식성이 우수하리라 판단되는 isophthalic 타입의 R3711NX(고려화학) 수지를 사용하였으며 수지의 기본물성은 Table 1에 나타내었다.

무기 충전제 : 본 실험에서는 입자 크기가 다른 4 종류의 실리카 (American Cyanamid, Aero-sil)를 혼합하여 충전제로 사용하였는데 사용된 실리카의 특성을 Table 2에 나타내었다.

경화제 및 촉진제 : Methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO, Seiki Chemical Ind. Co., Korea; peroxide contents:55%, 비중 1.13)를 경화제로, cobalt octoate를 촉진제로 사용하였다.

자외선 안정제 : UV 흡수제로 CIBA-GEIGY의 Tinuvin P (화학구조는 Fig. 1 참조)를, UV 차단

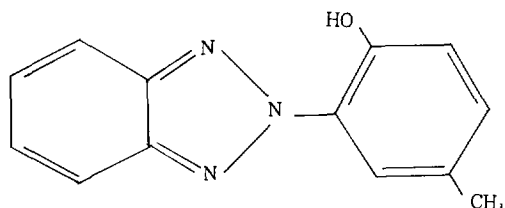


Fig. 1. Chemical structure of Tinuvin P.

Table 3. Physical Properties of Tinuvin P

Form	Melting Point (°C)	Molecular Weight	Specific Gravity	Boiling Point (°C)	Solubility Styrene at 20°C
Crystal-line	128~132	225	1.51	225	7.2 (g/100mL)
Powder					

Table 4. Physical Properties of TIOXIDE R-HD2 (Rutile Form)

Specific Gravity	Surface Area (m ² /g)	Crystal Size (micron)	Oil Absorption (g/100g pigment)
4.02	19	0.22	22

제로 고려화학의 TiO₂ (TIOXIDE R-HD2)를 사용하였으며 이들의 물성을 Table 3과 4에 나타내었다.

진공 교반 장치 제작. 본 연구에서 제작한 진공 교반 주형장치는 액형 수지의 취급에 용이한 반자동으로 고진공하에서 교반, 탈포, 및 주형작업이 연속적으로 될 수 있으며 기공 (void)이 없는 성형품을 제작할 수 있도록 설계하였다. 이 장치는 수지를 혼합할 때 뿐만 아니라 시편 제작용으로 사용할 실리콘 고무 금형을 제작하는데도 필수적으로 사용된다.

주형시의 흐름성과 기포제거를 위하여 진공 교반 주형 장치 내부에 진동을 줄 수 있는 vibrator를 설치하여 완벽한 시편 제조장치를 구성하였다.⁸ 본 장치의 구성을 Fig. 2에 나타내었다.

복합재료 제조공정. 본 연구에서는 isophthalic 타입의 불포화 폴리에스테르 수지인 R3711NX 수

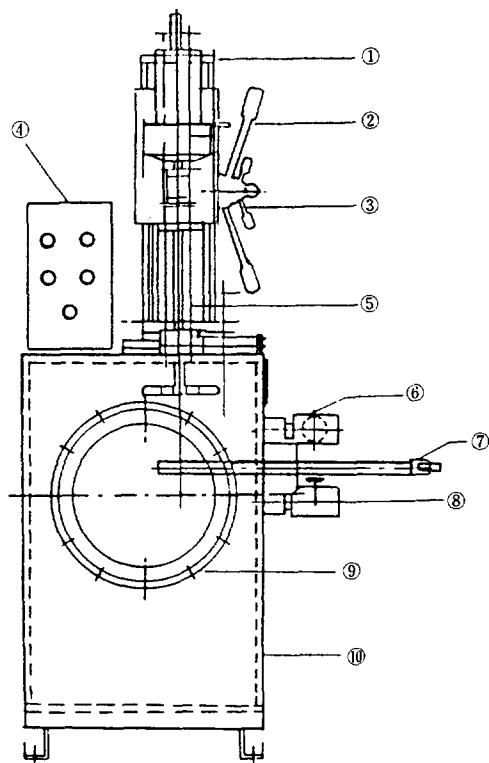


Fig. 2. Laboratory-made apparatus for casting with stirring under vacuum; 1. variable speed motor, 2. movable lever for top-and-bottom movement, 3. fixed lever, 4. control panel, 5. stirrer shaft, 6. vacuum valve, 7. magic handle, 8. leak valve, 9. door window, 10. vacuum chamber.

지 대 충전제의 비를 30:70으로 고정시켰다. 일반적으로 충전제의 입도가 클수록 많은 함량을 첨가할 수 있지만 기계적 강도가 약해지는 단점이 있어 입도가 다른 2-4종의 충전제를 혼합사용하는 경우가 많은데, 본 연구에서는 최적조건을 갖는 충전제의 조성을 실리카 1 : 실리카 2 : 실리카 3 : 실리카 4의 비를 60:10:20:10으로 하였다. 사용한 경화제와 충전제의 양은 가공시 충분한 가사시간과 경화밀도를 고려하여 수지의 양에 대하여 경화제 1.0%, 충전제 0.2%로 하였다. 한편, 자외선 안정제를 첨가한 복합재료 시편의 조성은 R3711NX 대 실리카의 조성을 30:70으로 고정하고, 이 R3711NX/실리카 복합재료에 R3711NX에 대해 Tinuvin

P를 0, 0.25, 0.50 및 1.0 wt.% 첨가한 4 종류의 시편 (이하, 각각 PURE, UA025, UA050 및 UA100으로 나타냄)과 TiO_2 를 R3711NX에 대해 각각 0, 2.0, 5.0 및 10.0 wt.% 첨가한 4 종류의 시편 (이하, 각각 PURE, US02, US05 및 US10으로 나타냄)을 제작하였다.

입자크기가 다른 4종의 실리카를 Fig. 2의 진공 교반장치를 사용하여 130℃의 진공 분위기하에서 48시간 이상 잘 건조하여 조성별로 혼합한 후 수지, 경화제 및 다른 첨가제와 진공상태에서 교반하였다. 가사시간을 고려하여 다음 공정에서 촉진제를 첨가한 후 2차 교반을 행하였다. 이렇게 진공 분위기하에서 잘 혼합된 복합물은 주형의 효율성을 높이고 금형 내부의 미세한 기포제거를 위하여 vibrator를 이용하여 금형 내부로 주입하였다. 상온에서 24시간동안 1차 경화를 한 후 탈형하여 80℃에서 2차 경화를 행하여 복합재료 시편을 제작하였다. Fig. 3에 시편 제조 공정의 과정을 나타내었다.

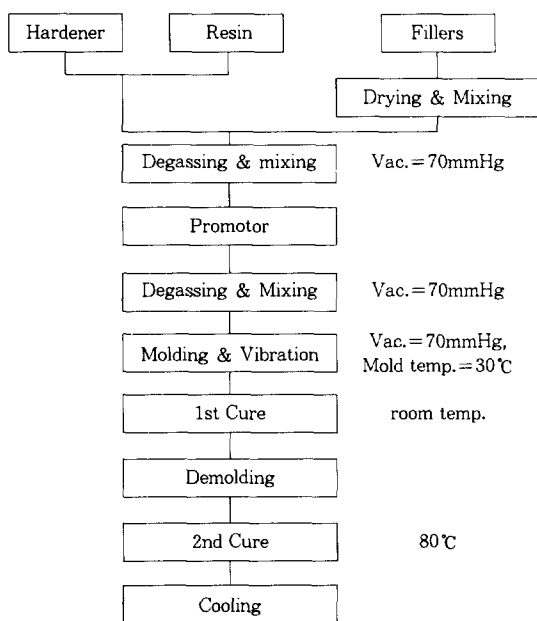


Fig. 3. Schematic block diagram for sample preparation.

복합소재의 전기적 특성을 측정하기 위한 시편을 만들기 위하여 불포화 폴리에스테르 복합재료와의 탈형이 아주 용이하고 경도가 적절한 silastic E-RTV silicone rubber (Dow Corning Co., U.S.A) 원료로부터 실리콘 고무 금형을 제작하여 사용하였다. Master mold로는 아크릴판을 사용하였고 실리콘 고무 10 part당 경화제 1 part를 혼합하여 금형을 제작하였으며 상온에서의 가사시간은 150분 정도였으며 완전히 경화되기까지의 소요시간은 24시간 정도였다.

혼합단계에서 혼합물은 진공하에서 degassing시 4~5배의 부피팽창을 하므로 혼합용기는 혼합액 부피의 5배 이상이 되도록 하였다.

가속 열화시험. Weather-o-meter법을 이용하여 강제 열화시험을 행하였다. 사용한 시험장치는 Atlas제품으로서 carbon arc형이다. Weather-o-meter 내부의 온도는 $63 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 설정하였으며 또한 옥외용 절연물로서 사용시 태양광선 뿐만 아니라 비가 간헐적으로 내린다고 간주하여 주수는 180분중 18분의 비율로 하였다. 수조내의 습도는 무강우시 $50 \pm 5\%$, 강우시에는 $80 \pm 5\%$ 를 유지하였다. 시험편 홀더의 회전속도는 1 rpm, 운전은 1일 24시간으로 광원과 시험편과의 거리는 245 mm로 고정하였다.

절연저항 및 유전 특성. 체적저항과 표면저항의 변화율 특성은 고저항 측정장치 (High resistance meter, 4339A:Hewlett Packard)를 사용하여 IEC93 시험방법에 따라 측정하였으며 인가전압은 직류전압 500 V로 일정하게 하였다. $\tan \delta$ 와 ϵ_r 측정은 Precision-factor and capacitor bridge (Tettex AG, Switzerland)를 사용하여 50 Hz의 주파수와 30 V의 전압을 사용하여 측정하였다. 지름이 50 mm와 80 mm인 전극을 사용하였으며 주전극과 부전극 사이에는 10 mm의 guard ring이 형성되어 있다. 전극과 시편사이에 공기 gap을 최소화 하기 위해 전극 위에 4 kg의 하중을 주었다.

$\tan \delta$ 값은 기기의 계기판에서 직접 읽고 비유전율 (relative permittivity; ϵ_r)은 다음 식(1)로

구하였다.

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (1)$$

여기서, C 는 시편의 capacitance, d 는 시편의 두께, ϵ_0 는 시편이 놓여 있지 않는 공간(즉, 공기)의 유전율, 및 S 는 주전극의 표면적이다.

주사전자현미경. Scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-35)를 사용하여 복합재료의 파단면 표면상태를 관찰하였다. 시편의 파단면은 금으로 코팅한 후 관찰하였다.

표면 특성. 접촉각 측정은 적가된 물의 양을 micrometer를 이용하여 $10\mu\text{L}$ 되게 정량한 후 접촉각 측정기 (Contact angle meter: ERMA G-I-1000)를 사용하여 고체/공기/물의 삼점점에서 접촉각을 측정하였다.

결과 및 고찰

불포화 폴리에스테르 복합재료의 최종 물리적, 기계적 성질은 수지의 화학구조, 개시제, 및 촉진제의 종류와 사용량 뿐만 아니라 수지와 촉진제의 상대량에 따라서도 크게 다르며, 성형공정 및 그 조작조건에 따라서도 매우 다르게 된다.

수지의 경화특성에 관하여 일반적으로 많은 연구가 진행되어 왔으며 본 실험에서는 경화제와 촉진제의 양(경화제 1.0%, 촉진제 0.2%) 및 경화온도를 고정한 후 후경화시간을 달리하면서 복합재료 시편의 기계적 강도 변화를 조사한 결과 굴곡강도는 후경화시간에 따라 점차적으로 증가하다가 24시간 이후부터는 변화가 거의 없었기 때문에 본 연구에서 제작한 복합재료 시편은 후경화시간을 24시간으로 고정하였다. 이 경우, 체적저항 특성 역시, 시료의 종류에 상관없이 후경화시간과 더불어 증가하다 24시간 이후 부터는 변화가 거의 없는 것으로 나타났다.⁹ 이러한 현상은 후경화시간에 따라 수지내부의 미반응기의 감소 및 3차원 망상구조(경화밀도)의 증가로 인하여 전도전자의 이동을

억제시키기 때문이다.

절연저항 특성 (표면저항, 체적저항). 전기기기나 전자 디바이스 등 어떤 전기제품에 있어서도 절연 재료는 필수적이라고 할 수 있다. 따라서 전기제품이 신뢰성을 갖기 위해서는 절연재료 또한 신뢰할 수 있는 것이라야 한다. 절연물이라 할지라도 완전한 절연물은 거의 없고 약간씩은 전기전도를 나타내는 것이 보통이다. 이러한 전기전도에 의한 전류를 누설전류, 누설전류에 대한 전기저항을 절연저항이라 한다. 고분자 재료는 일반적으로 높은 절연저항을 가지며, 이러한 저항율은 분자내의 carrier density, 전하량, carrier mobility 등에 의존한다.

절연저항치로 재료를 대별하면 $10^8 \Omega\text{cm}$ 이하의 재료를 양도체로 볼 수 있으며 시료내부에 대전현상은 없다. 그리고, $10^{12} \Omega\text{cm}$ 이상의 것은 전기절연체이며 발생된 정전기가 물체내에 축적되므로 대전 현상이 일어난다.¹⁰ 플라스틱이나 고무류는 분자 구조에 따라 다르긴 하나 거의 대부분 절연체로 구분될 수 있다.

고분자 재료는 옥외에 노출되었을 때 자외선, 물, 오염 물질, 오염 가스, 온도 사이클 등의 열화요인을 상승적으로 받아 고분자 주쇄의 절단, 가교, 고분자쇄의 화학구조 변화, 측쇄 그룹의 변화 등 복잡한 과정을 통해 열화가 진행된다. 고분자를 이용한 복합소재들의 장기 신뢰성을 어떻게 예측할 수 있는나 하는 것은 매우 중요한 문제이지만 실제 예측은 대단히 복잡하고 어려운 문제이다. 따라서, 이 복잡한 고분자 화학변화의 원인들 중에서 재료의 내후성에 대한 기여도가 크고 분명한 몇 가지만 인위적으로 조건을 과격화하여 강제로 가속 열화를 시키는 방법이 널리 사용되고 있다.¹⁶

자외선 흡수제로 Tinuvin P를 첨가한 복합재료 시편의 체적저항 및 표면저항과 가속열화시간과의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 열화시험전 복합재료의 체적 및 표면저항률은 대체적으로 Tinuvin P의 함량이 증가할수록 증가하였으나 0.25-0.5 wt.%의 함량에서 크게 증가하는 경향을 보인다. 열화시험

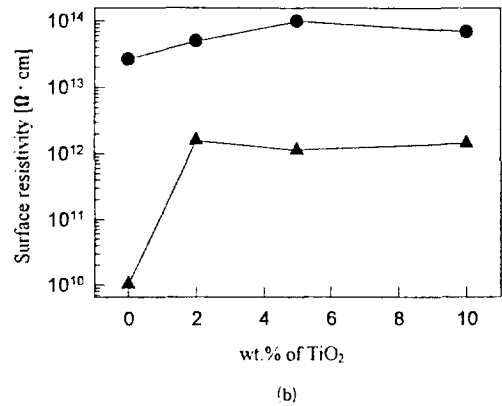
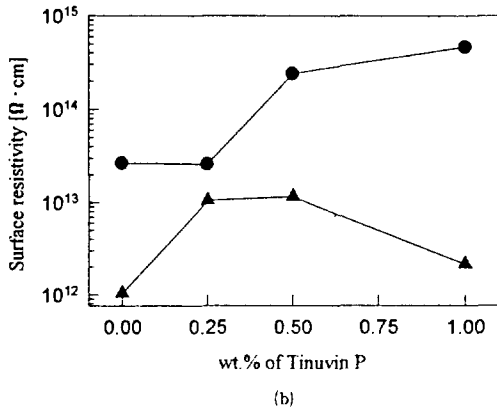
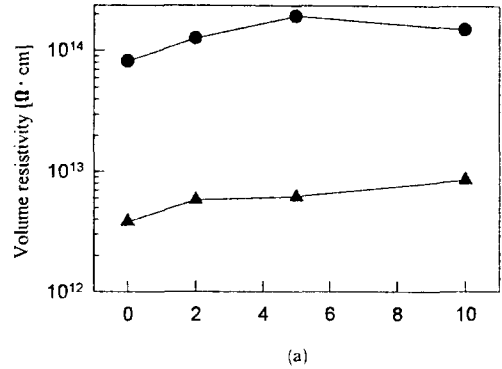
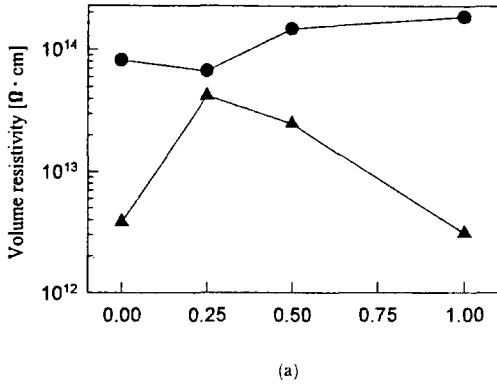


Fig. 4. Volume resistivity(a) and surface resistivity (b) characteristics of Tinuvin P added composites before(●) and after(▲) exposed in a weather-o-meter for 1000 hrs.

후는 Tinuvin P의 함량이 0.25-0.5 wt.%일 때 최대 저항률을 보였다. Tinuvin P의 함량이 0.5 wt.% 이상일 때는 Tinuvin P끼리 응집하여 매트릭스의 전기적 성질에 오히려 결함으로 작용한다고 생각된다. 모든 시편의 경우에 있어서 열화시킨 후 1~2 order로 저항률은 감소하였다. 일광중의 자외선은 옥외용고분자의 화학적 열화(자외선 열화)를 촉진시키는 기본적인 인자이다. 일반적으로 비나 안개에 의한 수분은 재료표면의 성능을 저하시키는 동시에 흡수로 인한 재료의 유전율과 $\tan \delta$ 를 증가시켜 전기적 특성에 크게 영향을 주는 인자로 알려져 왔다. 염분이나 먼지는 수분과 결합하여 재료표면에

Fig. 5. Volume resistivity(a) and surface resistivity (b) characteristics of TiO₂ added composites before (●) and after(▲) exposed in a weather-o-meter for 1000 hrs.

절연저항을 저하시킴으로써 전기스트레스의 영향을 보다 많이 받게 한다. 대기오염가스도 수분과의 결합에 따라 염분이나 분진과 같은 작용을 하여 열화를 가속시키며 때로는 재료의 충전제와 반응해 절연저항을 저하시키기도 한다. 계절이나 주야의 온도 변화는 재료에 반복적인 열스트레스를 주어 기계적 파괴의 원인이 되기도 하는 것으로 알려져 있다.

자외선 차단제로서 TiO₂를 첨가한 복합재료 시편의 체적저항 및 표면저항과 가속열화시간과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 열화시키기 전 복합재료의 체적 및 표면저항률은 TiO₂의 함량이 증가할

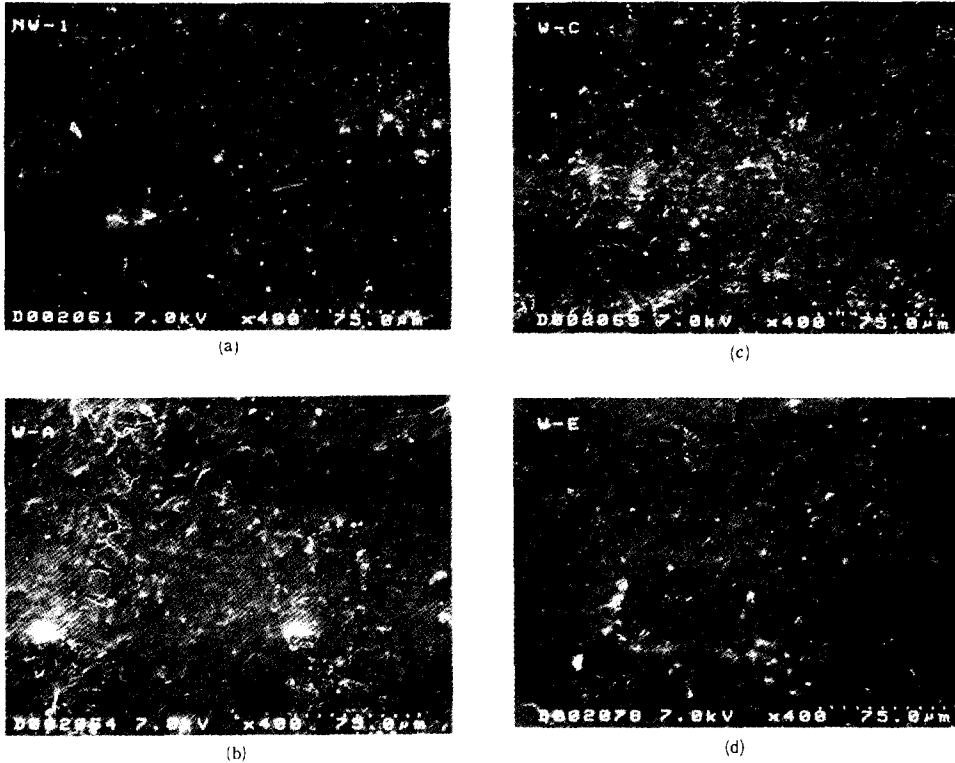


Fig. 6. Scanning electron micrographs of composite samples before and after exposure to U. V. in a weather-o-meter; PURE specimen a) before and b) after exposure to U. V. light in a weather-o-meter for 1000 hrs, c) UA050 specimen after exposure to U. V. light in a weather-o-meter for 1000 hrs, and d)US02 specimen after exposure to U. V. light in a weather-o-meter for 1000 hrs.

수폭 증가하였으나 2-5 wt.%의 함량 이상일 때는 거의 일정한 경향을 보였다. 열화시험후에도 거의 같은 경향을 보였다. 이는 역시 TiO_2 의 함량이 어느 적정함량 이상일 때는 TiO_2 끼리 응집하여 매트릭스의 전기적성질에 오히려 결함으로 작용하는 데 기인하는 것으로 생각된다. 모든 시편의 경우에 있어서 열화시킨 후 저항률은 Tinuvin P의 경우와 마찬가지로 1~2 order 정도 감소하였다.

Fig. 6은 복합재료의 제작시에 자외선 안정제의 첨가 여부에 따른 강제열화 시편의 표면을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 형상을 나타내고 있다. (a)는 열화되지 않은 시험편의 표면상태를, (b), (c), 및 (d)는 1000시간 강제열화된 복합재료 시편의 표면상태를 나타낸 것이다. 이러한 형상

의 관찰에서 자외선 안정제가 첨가된 복합재료 시편의 표면상태가 훨씬 양호함을 알 수 있다.

유전 특성. $\tan \delta$ 는 Schering Bridge method에 의해 측정하였다. 절연 시편(유전체)에 교류 전압을 가하면 유전체 내부에 누설 전류가 흘러 유전체 손실이 발생한다.¹¹ Fig. 7에서 V 는 인가된 전압, I 는 유전체 내부에 흐르는 전전류, I_c 는 충전전류, I_L 은 유전체 손실분을 나타내며 $I^2 = I_c^2 + I_L^2$ 로 표시된다. 이때 I_L 의 크기에 의해서 결정되는 δ 를 손실각이라 하고 $\tan \delta$ 를 유전정점 혹은 유전체역율이라 부른다. 통상의 유전체에서 이 값은 0.0001~20% 범위이며 유전체손실(W)은 $W = V \times I_c \times \tan \delta = \omega \times C \times V \times \tan \delta$ 로 표시된다. 여기서 ω 는 주파수이며 C 는 시편의 정전 용량이다.¹² 이 식에

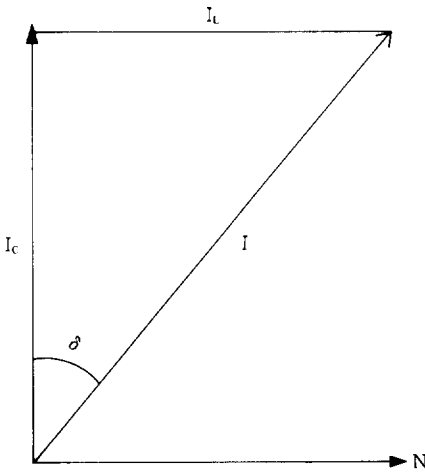


Fig. 7. Schematic representation of $\tan \delta$.

서 보듯이 유전체의 손실은 $\tan \delta$ 에 비례하므로 이 값은 절연 저항 특성과 함께 절연물의 양부를 판정하는 지침이 되어왔다.¹³ 일반적으로 유전손실을 나타내는 $\tan \delta$ 가 10% 이하일 때 좋은 절연체로 보고되어지고 있다.¹⁴

그리고, 일반적인 플라스틱, 고무류 절연체의 경우는 비유전율 $\epsilon_r = 2 \sim 7$ 정도의 값을 가진다.¹⁵ 여

기서 ϵ_r 값의 크기로 재료의 성질을 단적으로 규정하기는 어렵지만 ϵ_r 이 큰 재료는 축전재료용으로 많이 쓰여지고 있다.⁹

Fig. 8은 자외선흡수제(Tinuvin P)의 효과를 본 것으로 강제 열화 시험(weather-o-meter) 여부에 따른 $\tan \delta$ 와 ϵ_r 의 결과이다. 그림에서 보듯이 강제 열화 되지 않은 경우의 복합재료는 Tinuvin P의 함량에 따라 거의 변화를 보이지 않고 $\tan \delta$ 는 3.5% 이하의 측정치를 보여 좋은 절연체로 판단이 되나 강제 열화된 복합재료의 경우는 자외선 흡수제의 함량에도 불구하고 $\tan \delta$ 가 상승하는 양상을 보이고 있다. 불포화 결합이 없는 고분자에서의 열화는 고분자 내의 불순물이나 표면의 오염물질(산, 염기 등)이 촉매로 작용하고 태양광에 의해 여기되어질 때 산소나 수분과의 반응으로 고분자 주사슬이 분해되는 것을 의미한다. 열화는 분자량 감소를 수반하므로 기계적 물성이 저하되고, 표면 에너지 변화 및 표면적 증가로 인하여 표면 저항값이 크게 떨어진다. 고전압 스트레스가 인가됨으로 인해 공장지역의 매연 및 각종 자연 환경 인자(태양광, 강우, 안개 등)의 작용이 가속화되는 것은

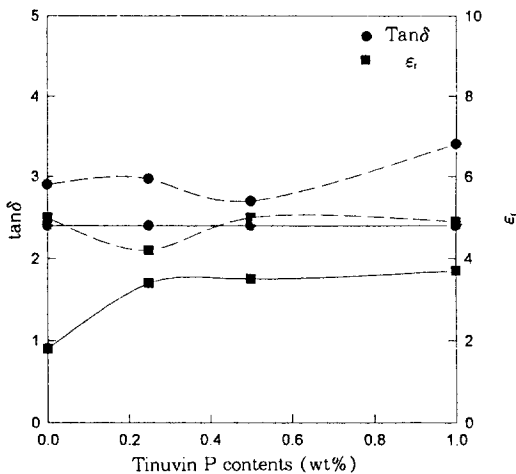


Fig. 8. $\tan \delta$ (●) and ϵ_r (■) characteristics of unsaturated polyester/silica composites before(—) and after(...) exposure in a weather-o-meter as a function of Tinuvin P contents(wt.%).

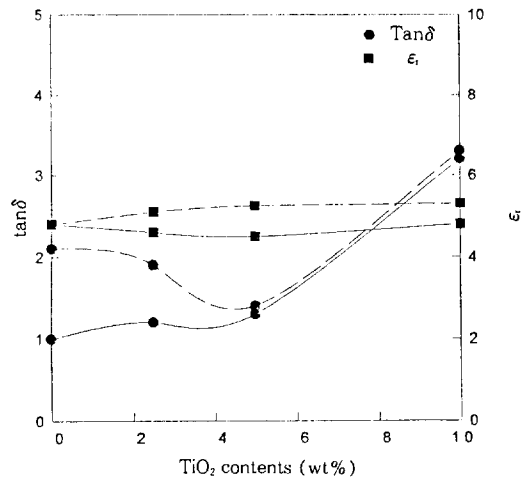


Fig. 9. $\tan \delta$ (●) and ϵ_r (■) characteristics of unsaturated polyester/silica composites before(—) and after(...) exposure in a weather-o-meter as a function of TiO_2 contents(wt.%).

유기고분자재료의 옥의 사용시 큰 문제점으로 대두되고 있다.¹⁶

Fig. 9는 자외선차단제(TiO_2)의 효과를 본 것으로 그림에서 보는 바와 같이 미 강제 열화 시편의 경우에는 TiO_2 가 5 wt.%의 함량까지는 별다른 변화를 보이지 않으나 그 이상에서는 증가하는 경향을 보인다. 이는 TiO_2 의 함량이 5 wt.% 이상일 때 TiO_2 자체의 전기저항특성이 크게 나타나기 때문인 것으로 보여진다. Fig. 8과 9에서 Tinuvin P나 TiO_2 가 함유된 복합재료의 ϵ_r 값은 강제 열화 시험 여부에 관계없이 절연체의 특성치인 3~5 정도의 값을 가지는 것으로 나타났다.

표면 특성. 절연물 표면의 전기적 특성과 직접 관련되는 물의 표면에너지 값은 고체 절연물의 표면이 어떤 물질로 되어 있는가에 따라 달라진다. 표면에너지 값이 73 dyne/cm보다 작은 값을 갖는 물질은 접촉각이 둔각이 되며 물과 표면에너지 값의 차이가 클수록 접촉각은 커진다. 일반적으로, 액체에 의한 고체의 wetting이나 nonwetting을 판단하는 수단으로 고체와 액체 사이의 접촉각을 이용하고 있다. 접촉각이 0° 에서 90° 사이의 값을 가지면 고체는 액체에 젖는다(wetting된다)고 말하며, 90° 에서 180° 사이의 값을 가지면 고체는 액체에 젖지 않는다(nonwetting된다)고 말한다.

Fig. 10은 자외선흡수제(Tinuvin P)와 자외선차단제(TiO_2)의 열화전 시편과 강제열화시험(weather-o-meter)후 시편의 접촉각에 대한 효과를 본 것으로 열화시험전 시편의 경우는 Tinuvin P가 0.5%일 때 95.25° 의 값을 가짐으로서 이 시편은 액체에 대해 젖지 않는다는 것으로 판단할 수 있고 TiO_2 는 2~5%일 때 역시 90° 이상의 값을 가짐으로서 일반적인 절연물의 표면 특성과 일치하는 것으로 나타났다.

그러나, 강제열화시험 시편의 경우는 모두가 90° 이하의 예각을 가짐으로서 액체에 대한 젖음 현상이 나타나는 것을 알 수 있으나 자외선 흡수제나 자외선 차단제가 충전되었을 때에는 미충진 상태의 절연물보다는 Tinuvin P는 0.25-0.5%, TiO_2 는

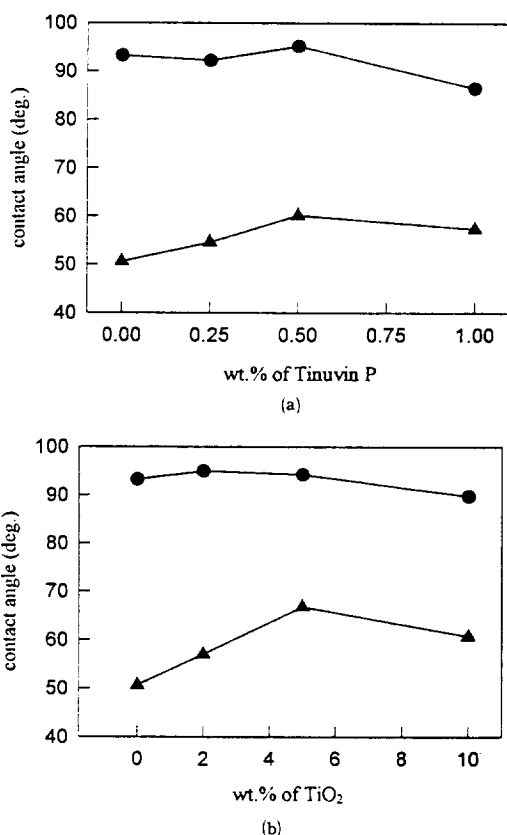


Fig. 10. Contact angle of the composites before(●) and after(▲) exposed in a weather-o-meter as a function of Tinuvin P or TiO_2 contents (wt. %).

5%가 함유된 절연물의 경우, 보다 향상된 표면 특성을 보인다. 이는 이러한 충전제가 액체와의 계면에서 소수성을 가지면서 접촉각을 크게하여 절연효과를 나타내는 것으로 판단된다.

결 론

불포화 폴리에스테르/실리카 복합재료를 이용한 전기절연물 연구개발의 일환으로서 복합재료 시료를 제작하여, 자외선 안정제(Tinuvin P, TiO_2)가 첨가된 시료와 첨가되지 않은 시료를 제작하여 weather-o-meter속에서 1000시간 강제열화시킨 후 이들의 표면 특성 및 전기적 특성을 평가하였

다. 그 결과 불포화 폴리에스테르/실리카 복합재료의 제작에 있어 강제열화조건하에서의 자외선 안정제의 종류와 함량의 영향을 전기적 특성 및 SEM 사진을 통해 규명하였다. 자외선 흡수제(Tinuvin P)경우는 수지에 대해 0-1.0 wt%, 자외선 차단제(TiO_2)의 경우는 수지에 대해 0~10 wt% 함량에 대해 검토하였는데, Tinuvin P 경우는 수지에 대해 0.25-0.5 wt%, TiO_2 의 경우는 수지에 대해 2-5 wt% 정도 함유될 때 제조된 복합재료의 전기적 성질과 내후성이 가장 양호한 것을 관찰할 수 있었으며, 또한, 복합재료의 표면특성은 접촉각이 90° 이상의 소수성을 보임으로서 적절한 절연물이라 판단되며 강제 열화 조건에서는 접촉각이 $50-70^\circ$ 로 낮아졌다.

감사의 글 : 이 연구는 과학기술처 특정연구 개발사업 “내열성 고분자절연재료 개발연구” 결과임.

참 고 문 헌

1. J. S. T. Looms, "Insulator for High Voltage", Peter Peregrinus, New York, 1988.
2. D. S. Lee and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 419 (1987).
3. R. P. Sheldom, "Composite Polymeric Materials", Applied Science, New York, 1982.
4. H. S. Katz and J. V. Milewski, "Handbook of Fillers for Plastics", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987.
5. 장정식, 김세중, 김병철, *Polymer(Korea)*, **18**(1), 93 (1994).
6. R. Gachter and H. Muller, "Plastics Additives Handbook," Hanser Publishers, Amsterdam, Holland, 1985.
7. 강 동필 외, "내열성 고분자절연재료 개발연구," 과학기술처 특정연구 개발 사업 1차년도 최종보고서 (1991).
8. 강 동필 외, "내열성 고분자절연재료 개발연구," 과학기술처 특정연구 개발 사업 3차년도 최종보고서(1993).
9. H. K. Kim and C. S. Ha, *Polymer(Korea)*, **18**(5), 445 (1994).
10. D. A. Seanor, "Electrical Properties of Polymer", pp. 1-58, Academic Press, New York, 1982.
11. C. S. Cheon, "방전, 고전압 공학", pp. 485-492, 동명사, 서울, 1986.
12. A. R. Blythe, "Electric Properties of Polymers", pp. 68-89, Cambridge Univ., London, 1979.
13. C. H. Park, Y. S. Kwak, E. S. Jeung, and J. M. Shin, *J. KIEE*, **1**(2), 7 (1988).
14. C. H. Park, J. H. Lee, and Y. S. Kwak, *J. KIEE*, **35**(9), 388 (1986).
15. 정기현, "플라스틱의 이론과 실제", pp. 380-383, 보진재, 서울, 1987.
16. A. Davis and D. Sims, "Weathering of Polymers", Chap. 3, Applied Science, London, 1983.