

에폭시 복합재료의 열자극전류(TSC) 특성:
- 경화제와 충전제의 영향

왕 중 배⁰⁰, 박 준 범^{*}, 이 준 웅^{*}, 김 홍 철^{**}
* 광운대학교 전기공학과, ** 명지실전 전기과

The Characteristics of Thermally Stimulated Current for Epoxy Composites : The effects of Curing Agents and Fillers

Jong-Bae Wang⁰⁰, Jun-Bum Park^{*}, Joon-Ung Lee^{*}, Hong-Chul Kim^{**}
* Dept. of Elec. Eng., Kwangwoon Univ., ** Dept. of Elec. Eng., Myungji Coll.

Abstracts

The Thermally Stimulated Current(TSC) spectroscopy has been applied to study the influence of the structural change and interface on the electrical properties of epoxy composites. Three DGEBA-MeTHPA matrix model samples mixed different ratios and silica(SiO₂) filled sample and silan treating-filled sample has been studied. Above room temperature, the relaxation mode α peak associated with T_g has been located at 110 °C. Below glass transition temperature (T_g), three relaxation modes are observed in all samples: a β mode situated at 10 °C, a γ mode located at -40 °C and a δ mode appeared in -120 °C. The analysis of its fine structure indicates that constitution of elementary processes is characterized by the activation energy and relaxation time. Also the dielectric relaxation properties have been investigated to compare the the change of the molecular structure and motion to the relaxation properties and conduction mechanism in TSC spectra.

1. 서 론

오늘날 계통구성의 고전압화를 통한 전력손실의 저감 및 고도의 전력기술 운용에 대처하기 위해 각종 전기, 전자 기기 및 부품의 소형, 경량화와 더불어 절연구성상의 고전계화와 신뢰성 확보라는 절연설계 기술상의 요구가 점점 가중되고 있다. 이에따라 변압기, 변성기 및 애자, 부싱등의 각종 전기기기 고압절연 및 부품의 합침, 구형처리를 위해 고전압 기기 Mold 재료로서 에폭시 수지를 Matrix로 한 복합재료가 최근 널리 사용되고 있다. 그러나 복합체가 가지는 구조 및 계면상태의 복잡성과 다양한 반응과정으로 인하여 충분한 전기절연 물성의 이해와 절연설계 기술이 확보되어 있지 않은 관계로 재료의 절연 성능 평가와 제조공정 개발 및 장기수명을 지배하는 절연 열화 현상등의 해명에 대한 물성론에 기초한 이론적 해석과 그의 도출이 강하게 요망되고 있는 실정이다.

본 연구는 고전압 기기절연을 위한 Epoxy복합 절연계에서, Epoxy수지 자체의 열특성 개선과 충전제와 Matrix간의 결합력 강화를 목적으로 경화제 첨가량 변화에 따른 수지자체의 구조적 변화와 실리카(SiO₂) 충전에 의한 계면의 형성이 복합체의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보고자 경화제 첨가비를 변화시킨 시편과 SiO₂를 계면처리 하여 충전시킨 시편을 제작하여 형성전계(E_b), 형성온도(T_b), 형성시간(t_b)을 달리하여 넓은 온도범위(-160 °C - 300 °C)에 걸친 열자극 전류(TSC)특성을 조사하였다.

결과로서, Epoxy 수지의 T_g 와 연관되는 주쇄운동의 해방과 그의 축쇄나 치환기 또는 미반응 말단기등에 의한 기여로 여겨지는 피크들이 고온측으로 부터 α , β , γ , δ 로 하여 4개가 나타났다. 모든 피크가 쌍극자에서 기인된 피크로 고려되어 그 분자간 결합상태 및 열운동 양상의 변화를 이들 재료의 유전특성과 비교 검토하였으며 그 결과를 이하에 소개하고자 한다.

2. 시료 구성 및 실험 방법

1) 사용시료 및 시편 제조

본 실험에 사용된 시료는 고온 경화용 주형 수지로서 상온에서 액상인 비스페놀-A형 에폭시 수지(Araldite F)와 가사시간이 길고 반응시 발열량이 적은 산 무수물 계통의 경화제인 Me-THPA(Methyltetrahydrophthalic anhydride)를 사용하였다. 그리고 경화물의 충격강도와 인장강도를 개선시키기 위하여 가스성 부여제인 DY-040을 소량 첨가하였다.

한편 기계적, 열적특성 개선 및 제작단계 절감을 위해 배합되는 충전제는 입경 9.5-38 [μ m], 비표면적 0.08 [m²/g]를 가지는 silica(SiO₂)로서 충전제 배합비율을 60 wt%로 선정하였다. 또한 유기질인 에폭시 수지와 무기질인 실리카 사이의 결합상태를 개선하기 위하여, 아

에 의한 $\delta(-110^{\circ}\text{C})$ 의 4개 피크가 관측되었다.

2) 4개 피크 모두 형성온도 변화에 대해 포화되는 경향을 나타냈고 최대전류 I_m 이 나타나는 최대온도 T_m 이 거의 일정한 것으로 볼때 유리상태에 나타난 피크들은 이온의 이동이나 이성전류의 이동이 아닌 쌍극자완화의 결과임을 알 수 있다.

3) 충전제가 첨가된 복합체는 Maxwell이론에 따라 Resin의 도전율이 높아지는 고온에서(Tg이상) 계면분극에 의한 유전분산을 일으키고 있으며 이에 따른 영향으로 계면결합체의 처리는 충전제와 epoxy matrix 사이에 강력한 결합을 도입하여 피크 강도 I_m 을 낮추고 T_m 을 고온으로 이동시키게 된다.

< 참고 문헌 >

1. T. Takahama, P.H. Geil, J. Polym. Sci., Phys. Ed., Vol. 20, (1985) 1979-1986.
2. V. B. Gupta, L. T. Drzal, C. Y. C. Lee, J. Macromol. Sci., Phys. B23 (4-6)(1985) 435-466.
3. S. Matsuoka, Y. Ishida, J. Polym. Sci., Part C. Vol. 14 (1966) 247.
4. O. Delatycki, J. C. Shaw and J. G. Williams, J. Polym. Sci., A2, Vol. 7 (1969) 753-762
5. J. G. Williams, J. Polym. Sci., Vol. 23, (1979) 3433-3444.
6. M. Ochi, M. Okasaki, M. Shimbo, J. Polym. Sci., Phys. Ed., Vol. 20, (1982) 689-699
7. E. F. Oleinik, Advances in polymer Sciences, 80, K. Dusek Ed. (1986) 49-99.

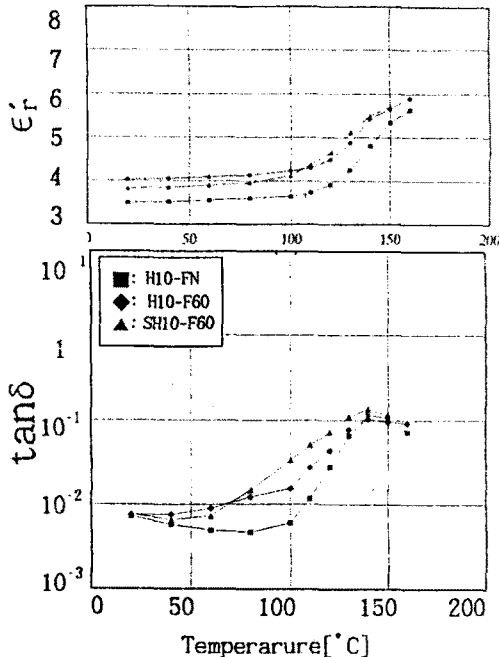


그림 4. 무충진(H10FN), 충전(H10F60), 계면처리(SH10F60) 시편의 유전특성(주파수 $f = 3[\text{kHz}]$)

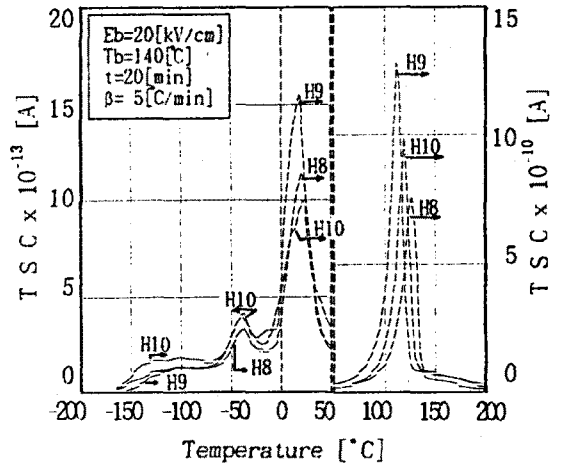


그림 1. H8FN, H9FN, H10FN 시편 대한 TSC 스펙트라 ($T_b=140[^\circ\text{C}]$, $t_p=20[\text{min}]$, $E_b=20[\text{kV/cm}]$, $\beta=5[^\circ\text{C/min}]$)

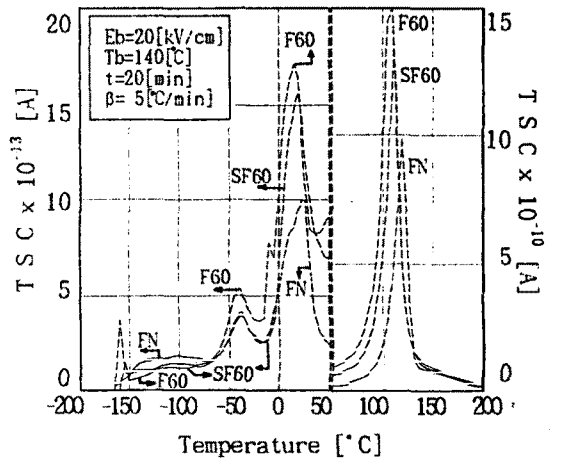


그림 2. H10FN, H10F60, SH10F60 시편에 대한 TSC 스펙트라 ($T_b=140[^\circ\text{C}]$, $t_p=20[\text{min}]$, $E_b=20[\text{kV/cm}]$, $\beta=5[^\circ\text{C/min}]$)

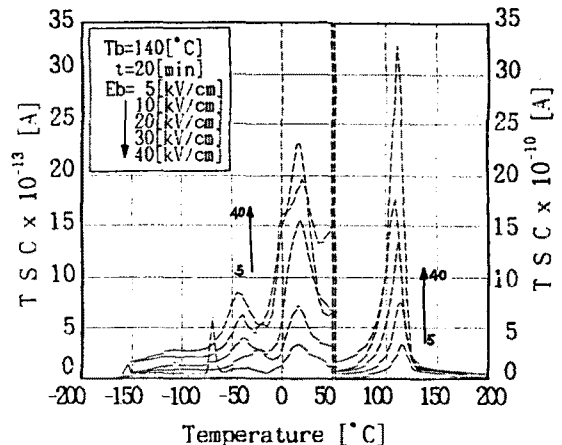


그림 3. SH10FN 시편에 대한 형성전계 의존성 TSC 스펙트라 ($E_b = 5-20[\text{kV/cm}]$, $T_b=140[^\circ\text{C}]$, $t_p=20[\text{min}]$, $\beta=5[^\circ\text{C/min}]$)

미노 실란제의 계면 결합제 (KBM 603)를 1% 농도로 수용액에 희석하여 실리카 표면을 실란 처리 하였다.

이들 시료를 표 1.과 같은 배합비로 하여 80[°C]로 유지된 교반기속에서 진공탈포와 동시에 혼합한후 1차, 2차 경화조건을 거쳐 두께 약 200[μm]인 TSC측정용 시편을 제작하였으며, 유전측정용으로는 직경 65[mm], 두께 2.8[mm]인 원판상의 시편을 제작하였다.

표 1. 배합비 조성표

(wt %)

No.	Epoxy	Hardner	DY-040	Filler
H8FN	100	80	5	0
H9FN	100	90	5	0
H10FN	100	100	5	0
H10F60	100	100	5	123
SH10F60	100	100	5	123

* Curing Conditions:
 1st Curing = 100[°C] x 4hr
 2nd Curing = 140[°C] x 10hr

2) 실험방법

본 실험에서는 항온조, 온도조절장치, 직류전압 발생기 및 미소전류계를 사용하여 TSC 측정장치를 구성하였고, 측정은 형성온도 $T_b=140[°C]$ 에서 형성전계 $E_b=20[kV/cm]$ 를 형성시간 $t_b=20[min]$ 까지 인가하고 시료를 급냉시켜 분극상태를 동결한후 형성전압을 차단하며, 양전극을 단락시킨후 전류계 및 기록계를 연결하여 일정한 승온속도 $\beta[°C/min]$ 로 가열하면서 열자격전류를 측정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 H8FN, H9FN, H10FN 시편에 대해 형성온도 $T_b=140[°C]$ 에서 형성시간 20[min]동안 형성전계 $E_b=20[kV/cm]$ 를 인가한후 승온속도 $\beta=5[°C/min]$ 로 측정된 경화제 첨가비에 따른 TSC 스펙트라로서 고온으로부터 $\alpha(110[°C])$, $\beta(10[°C])$, $\gamma(-40[°C])$, $\delta(-110[°C])$ 의 4개 피크가 관측되었다.

그림 2는 H10FN, H10F60, SH10F60 시편에 대해 형성온도 $T_b=140[°C]$ 에서 형성시간 20[min]동안 형성전계 $E_b=20[kV/cm]$ 를 인가한후 승온속도 $\beta=5[°C/min]$ 로 측정된 TSC 스펙트라로서, 실리카 충전시편의 계면처리 효과를 나타내고 있다. Epoxy-실리카 복합체는 Epoxy가 도전상으로 일려져 있으며, 충전제의 첨가는 계면부정의 도입으로 피크의 강도를 증가시키고 있으나 충전제의 계면처리가 이들 계면부정을 개선시켜 피크강도는 저하되어 나타나고 있다.

그림 3은 SH10FN 시편에 대해 형성전계 E_b 를 5-40[kV/cm]로 변화시켜 형성온도 $T_b=140[°C]$ 에서 형성시간 20[min]동안

인가하여 승온속도 $\beta=5[°C/min]$ 로 측정된 TSC 스펙트라로서 열자격전류의 최대치 I_m 이 형성전계에 비례하여 증가하고 그 최대온도 T_m 은 형성전계에 의존하지 않고 거의 일정한 쌍극자에 의한 특성을 나타내고 있다. 표 2는 각 시편에서 초기상승법으로 구한 활성화 에너지와 완화시간을 나타낸 것이다.

TSC 스펙트라에서 관측된 각 온도별 피크의 기원을 살펴보면, 110[°C]에 나타나는 α 피크는 경화된 Epoxy Matrix의 유리전이온도와 연관된 것으로 이는 그림 4의 유전측정에서 얻은 T_g 를 경계로한 유전분산의 개시나 유전손실의 급증온도와 잘 일치하고 있으며, 피크의 온도는 가교밀도로 정의되는 망목구조에 의존하고 있다.

10[°C]근처의 β 피크는 Crankshaft 구조를 가진 hydroxyether 단위의 국부적인 운동으로 여겨지며, 쌍극자 모우먼트 $\mu = 1$ Debye 정도의 $[\text{---O---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{---}]$ 이다.

피크를 분리해 보면 두개의 분극현상(β_1, β_2)이 중첩되어 있는 것을 알 수 있다. 한편 이 β 피크의 강도증가는 Matrix 구조형성에서 ether기의 량에 비례한 것으로 충격강도를 증가시키며, 피크 강도의 저하는 충전제 첨가시 계면근처의 양호한 chain segment 결합상태를 반영하는 것이다^{11,2,3,4}

-40[°C]의 γ 모드의 기원은 diphenyl 단위의 운동이거나⁵ 수소 결합으로 hydroxyether 단위의 강력하게 결합된 methoxy 단위라는 보고⁶가 있으나 실제적인 확인은 더 많은 연구를 요하고 있다.

-110[°C]의 δ 완화모드에 대해서도 aromatic ring의 구조적 전이나 methy 단위의 운동 또는 과도한 미반응 epoxy기 $[\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2]$ 에 의한 것을 제안하고 있지만, Oleiniki⁷ 확인한 피크강도와 미반응 epoxy기의 비례관계와 경화제의 비율이 피크온도에 영향을 미치지 않는다는 결과⁷에 따른 제안이 널리 받아들여지고 있다.

4. 결 론

경화제 첨가비를 변화시킨 시편과 SiO_2 를 계면처리 하여 충전시킨 시편을 제작하여 형성온도 $T_b=140[°C]$ 에서 형성시간 20[min]동안 형성전계 $E_b=20[kV/cm]$ 를 인가한후 승온속도 $\beta=5[°C/min]$ 로 측정된 열자격전류(TSC)특성을 조사한 결과,

1) 고온으로부터 Epoxy Matrix의 유리전이온도와 연관된 α (110[°C])피크, Crankshaft 구조를 가진 hydroxyether 단위의 국부적인 운동으로 여겨지는 β (10[°C])피크, diphenyl 단위의 운동이거나 수소 결합으로 hydroxyether 단위의 강력하게 결합된 methoxy 단위에 기인한 γ (-40[°C]), 과도한 미반응 epoxy기