'95 대한전기학회 하계학술대회 논문집(1995. 7. 20~22)

코로나 대전된 에폭시 복합체의 열자격전류 특성

장인범*○, 김영천**, 유영각*, 박건호*, 이준웅*
* 광운대학교 전기공학과
** 서울산업대학교 전기공학과

The Properties of Thermally Stimulated Currents in Corona Charged Epoxy Composites

In-Bum Jang*○, Young-Chun Kim*, Young-Kag Yoo**,
Geon-Ho Park*, Joon-Ung Lee*
* Dept. of Electrical Eng. Kwangwoon Univ.
** Dept. of Electrical Eng. Seoul National Polytechic Univ.

ABSTRACT

In order to examine closely the corona degradation of epoxy composites, the corona electrets which are formed by appling high voltages, 300[kV/cm], to epoxy composites are experimented to measure TSC(thermally stimulated currents) at the temperature range of -160~200 [℃] and to investigate the various aspects due to corona degradation in this study.

1. 서 론

범성기용 몰드 재료로 많이 사용 되고 있는 에폭시 복합체의 제반 전기적 물성 연구를 통하여, 이 재료의 특성 변화를 이루어 보다 더 나은 절연 특성을 갖는 복합체를 개발하고 경년 열화를 규명하기 위하여 다방면의 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 시편에 300[kV/cm]의 전계로 코로나 대전시켜 온도 범위 -160~200[℃]에서 TSC 스펙트라를 측정하여 하전 입자의 거동을 파악하고, 이를 통하여 코로나 가속에 의한 변화 양상을 규명하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 시편 제작

본 연구에서 사용된 시편은 상온에서 액상인 비스페놀-A형(Bisphenol-A type)인 에폭시 수지와 산무수물 계통의 경화제인 MeTHPA(Methyl Tetra Hydro Phthalic Anhydride)를 일정의 일정 배합 비율로 하여 제작하였으며, 충격 강도와 인장 강도를 개선시키기 위하여 유연제인 DY-040을 5 [wt%] 첨가하였고, 기계적 및 열적 특성을 개선하기 위하여 충전재로 실리카(SiO_2)를 첨가하였다.

또한, 충전재의 표면 처리에 쓰이는 계면 결합제로서 아미노 실란 계통(chemical name; N-(N-(-Aminoetyl)-Amino-propyl-trimetoxy-Silane))을 사용하였다.

2-2. 배합비의 설계

에폭시 수지의 전기적·물리적 특성은 수지, 경화제 그리고 충전재의 형태 및 경화 조건에 크게 의존하므로, 이 점을 고려하여 표 1과 같이 조성하여 시편을 제작하였다.

표 1. 배합비 및 경화 조건 [wt%]

Samples	Epoxy	Hardener	DY-040	Filler	Curing Condition
H 70FN	100	70	10	0	▶ 1st Curing; 120[℃] ×4[hrs]
H100FN	100	100	10	0	
H130FN	100	130	10	0	▶ 2nd Curing; 140[℃] ×10[hrs]
H100F60	100	100	10	60	▶ Deg. Curing; 140[℃] ×240[hrs]
SH100F60	100	100	10	60	

2-3. 실험 방법

300[kV/cm]의 전계로 코로나 대전시킨 에폭시 복합체를 그림 1과 같이 구성하였으며 측정은 전극의 직경이 20[mm]인 시료에 대해 형성 온도(T_f)를 115[℃]에서, 형성 시간(t_f)을 15[min.] 동안 형성 전계(E_f)를 10[kV/cm]로 하여, 승온 속도(β)를 5[℃/min.]로 올리면서 온도 범위 -160[℃]~200[℃]에서 TSC를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3-1. 형성 전계에 따른 TSC 스펙트라

그림 2와 3은 1차 경화(120[℃]×4[hrs]) 및 2차 경화(140[℃]×10[hrs]) 경화시킨 기본 시편(H110FN)에 대해 각각 5, 10, 30[kV/cm]의 전계로 형성한 일렉트렛트로 부터 관측한 TSC 스펙트라 인데, 그림에서 볼 수 있는 것처럼 -100,

-40, 20, 100 및 130[℃]의 온도 부근에서 5개의 피크를 관측할 수 있었으며, 유리 전이 온도(T_g) 이하의 저온 영역에서 관측되는 3개의 피크는 측쇄나 치환기 또는 말단기 등의 작용에 의한 완화형 피크 이고, 100[℃] 부근의 α_1피크 및 유리 전이 온도(T_g) 이상의 130[℃] 부근의 α_2피크는 이온성 공간 전하에 의한 피크라 사료된다. 이들을 각각 저온 측으로 부터 δ, γ, β, α_1 및 α_2피크라 하고 이들의 기원에 대해서 알아보면 다음과 같다.

① δ피크(-100 [℃] 부근)

일반적으로 δ피크는 경화제의 methyl기(-CH_3-) 또는 미반응된 에폭시기에 의한 작용에 의한 것 이라 제안되고 있으므로 전체적인 피크의 진폭은 그리 크지 않고, 분자 구성을 고려하면 경화제 첨가량의 증가에 따라 methyl기가 독립적으로 작용하여 경화 반응에 영향을 주기 때문으로 사료된다.

② γ피크(-40 [℃] 부근)

γ피크는 hydroxyether기 및 이와 수소 결합된 methoxy기(CH-OH) 또는 aliphatic ether기(-CH-O-)와 경화제에 연관된 aromatic ether기(-COO-CH-)에 의해 복합적으로 나타나는 것으로 보고되고 있다. 한편, 경화제의 첨가량을 늘리면 δ피크에서와 마찬가지로 말단기에 영향을 주어 피크의 진폭이 커진다.

③ β피크(20 [℃] 부근)

β피크는 aliphatic ether기(-CH-O-)와 경화제에 연관된 aromatic ether기(-COO-CH-)기가 최대 반응 과정을 통하여 얻적으로 산화된 aromatic ether기(-COO-CH-)의 작용에 의한 것으로 고려된다.

④ α_1피크(100 [℃] 부근)

유리 전이 온도(T_g)와 연관되어 작용하는 분자들에 의해 나타나는 것이다.

⑤ α_2피크(130 [℃] 부근)

가장 고온에서 나타나는 α_2피크는 불순물 이나 내부 결함에 의해 축적된 이온성 공간 전하에 의한 것으로 고려된다.

3-2. 코로나 대전된 각 시편의 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라

그림 4, 5, 6 및 7은 300[kV/cm]의 전계로 코로나 대전시켜 형성 전계를 10[kV/cm]로 하여 각 시료에 대해 경화 시간 별로 구분하여 관측한 TSC 스펙트라 인데, 경화 시간을 가장 길게한 경우의 스펙트라가 1차 경화 및 2차 경화시의 그것에 비해 고온측에서 나타나는 α피크의 진폭의 크기가 보다 작아짐을 확인할 수 있었으며, 특히 고온 측에서 나타나는 α_1 및 α_2피크가 보다 더 고온 측으로 이동함과 더불어 피크의 분리가 더욱 두드러졌음을 볼 수가 있었는데, 이는 코로나 대전에 의해 공간 전하가 가속되었음을 암시하는 것이다. 한편, 장시간의 경화는 고온 측에서 보다 급속하게 TSC의 진폭이 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이 역시 경화 시간 및 코로나에 의한 열화 현상이라고 사료된다. 또한, H10F60 및 SH10F60의 경우 고온 측에서 나타나는 α_1 및 α_2피크가 분리하여 나타나지 않고 단일화하여 나타나는 것은 충진제 및 계면 결합제에 의한 영향으로 사료된다.

4. 결 론

경화 시간을 달리한 산무수물 에폭시 복합체에 상온에서 300[kV/cm]의 전계로 코로나 대전시킨 후, 형성 온도(T_f)를 115[℃]에서, 형성 시간(t_f)을 15[min.]으로 하고 형성 전계(E_f)를 10[kV/cm]로 하여, 승온 속도(β)를 5[℃/min.]로 온도 범위 -160[℃]~200[℃]에서 TSC를 측정한 결과, -100, -40, 20, 100 및 130[℃]의 온도 부근에서 각각 δ, γ, β, α_1 및 α_2 인 5개의 피크를 관측하였는데, 경화 시간을 가장 길게한 경우의 스펙트라가 1차 경화 및 2차 경화시의 그것에 비해 고온측에서 나타나는 α피크의 진폭의 크기가 보다 작아졌음을 확인할 수 있었으며, 특히 고온 측에서 나타나는 α_1 및 α_2피크가 보다 더 고온 측으로 이동함과 더불어 피크의 분리가 더욱 두드러졌음을 볼 수가 있었는데, 이는 코로나 대전에 의해 공간 전하가 가속되었음을 암시하며, 이는 장시간의 경화 및 코로나 대전이 일종의 열화로 작용하였음을 확인할 수 있었다.

REFERENCE

1] D.H. Kaelble, J. Moacanin and A. Gupta, "Physical and Mechanical Properties of Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Clayton A. May Edi." Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp.603-652 (1973)

2] J.V. Duffy and G.F. Lee, "The Effect of Steric Hinderance on Physical Properties in an Amine-Cured Epoxy", J.Appl.Poly.Sci., Vol.35, pp.1367-1375 (1988)

3] M. Ochi, M.H. Okasaki, M. Shimbo, "Mechanical Relaxation Mechanism of Epoxide Resins Cured Aliphatic Diamines", J.Poly.Sci., Phys. Ed., Vol.20,pp.689- 699 (1982)

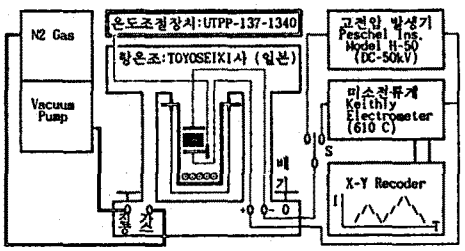

그림 1. 측정 장치의 구성

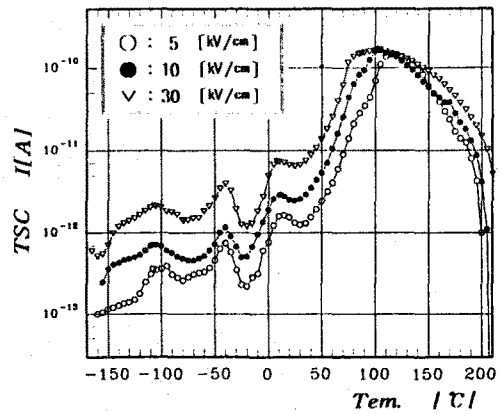

그림 2. 1차 경화시킨 기본 시편(H10FN)의 형성 전계 의존성

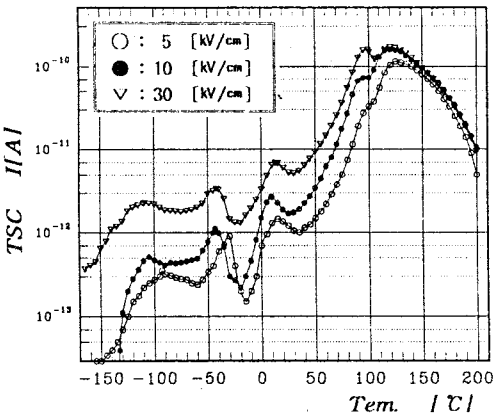

그림 3. 2차 경화시킨 기본 시편(H110FN)의 형성 전계 의존성

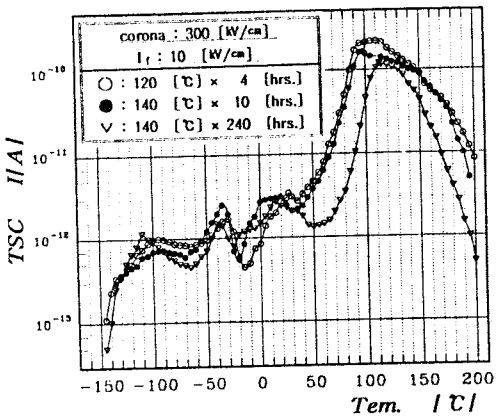

그림 6. 코로나 대전된 H13FN의 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라

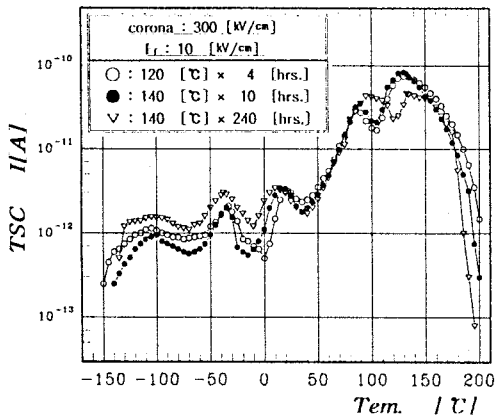

그림 4. 코로나 대전된 H17FN의 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라

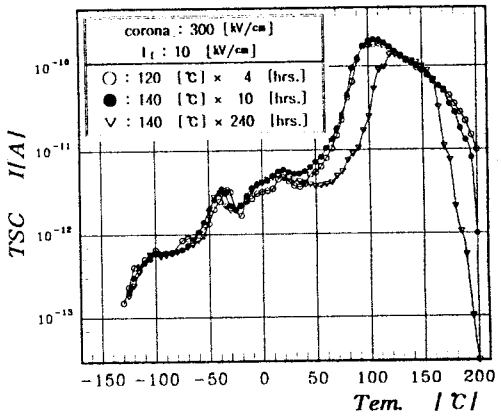

그림 7. 코로나 대전된 H10F60의 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라

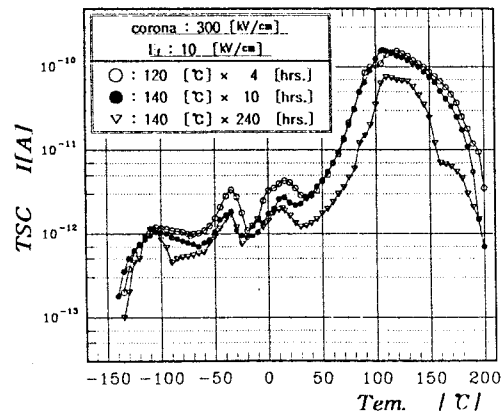

그림 5. 코로나 대전된 H10FN의 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라

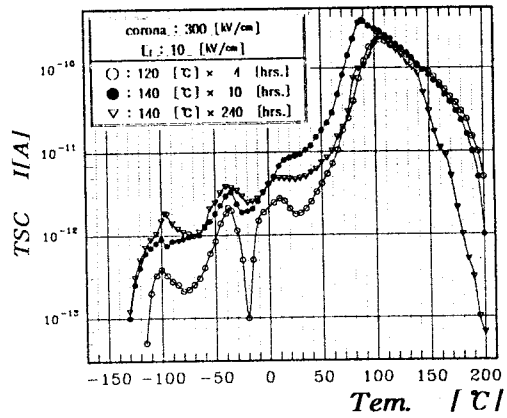

그림 8. 코로나 대전된 SH10F60의 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라