

TSC 기법에 의한 고분자 절연재료의 열화특성 연구
A Study on the Degradation Characteristics of
Polymer Insulating Materials using TSC Technique

박 제 세*
성 낙 진

시립인천전문대학 전기과
시립인천전문대학 전기과

Jae-Sae, Park*
Nak-Jin, Seong

Dept. Elec. Eng., Junior College of Incheon.
Dept. Elec. Eng., Junior College of Incheon.

ABSTRACT

In this Study, it worked to get the degradation characteristics of polymer insulating materials using TSC technique. So, it prepared epoxy composites with sample, the TSC spectroscopy was applied to investigate the influence of interfacial deformation due to inorganic filler and treatments of coupling agents on the network structure and the electrical properties of epoxy composites.

1. 서 론

최근 유기 화학 분야의 급속한 발달로 인하여 고분자의 이용이 날로 증가하고 있다. 특히 고분자 절연 재료는 가공성 및 기계적 특성이 우수하여 도체·반도체·절연체 및 자성체 등의 전기·전자 재료 분야에 널리 응용되고 있으며, 일부 고분자는 초전성과 압전성이 우수하여 능동소자 등의 연구에 주목을 받고 있다^[1,2]. 이러한 고분자 절연체의 내부에는 여러 가지 하전 입자가 존재

하고 있으며, 이들의 전기전도에 대한 기여는 절연 및 유전 특성에 영향을 미쳐 특성을 변화시키는 것으로 발표되고 있다^[3,4]. 이와 같이 하전 입자의 미시적 거동을 조사하는 것은 전기 재료 연구에 있어서 매우 중요하고 기초적인 과제가 될 것이다.

따라서 본 연구에서는 온도의 상승과 더불어 열평형 또는 준열평형 상태로 이행하여 가는 과정에서 방출되는 에너지를 측정하는 열자극 전류(Thermally Stimulated Current:TSC)기법을 이용하여 고분자 절연재료의 TSC특성을 조사하였다^[5,6]. 또한 형성전계와 형성온도 변화에 따라 측정된 TSC 특성으로부터 고분자 절연 재료의 전기적 열화 및 고온 열화특성을 해명하고자 하였다.

2. 시편제작 및 측정

시료로 선정된 고분자 절연재료는 기계적 강도 및 내열, 내수, 내약품성이 우수한 에폭시 복합체를 선정하였으며, 시편의 재료 구성은 Bisphenol-

A형 에폭시 수지와 산무수물 경화제인 Me-THPA(Methyltetra hydrophthalic anhydride)를 사용하여 표 1과 같이 배합비 및 경화에 따라 시편을 제작하였다.

표 1. 배합비 조성표

시료구분 구성재료	N-Sample	F-Sample	S-Sample
Epoxy	100 wt%	100 wt%	100 wt%
Hardener	100 wt%	100 wt%	100 wt%
DY-040	5 wt%	5 wt%	5 wt%
Filler	0 wt%	123 wt%	123 wt%
* Curing Conditions 1st Curing = 100(°C) x 4 hr 2nd Curing = 140(°C) x 10 hr			

열자격전류 측정은 전극직경 20[mm]인 시편에 대해 형성온도 $T_p=60, 100, 140, 180$ [°C]에서 형성시간 $t_p=20$ [min] 동안 형성전계 $E_p=5, 10, 20, 30, 40$ [kV/cm]로 변화시켜 승온속도 $\beta=5$ [°C/min]로 온도범위 -160 [°C]~ 200 [°C]에 걸쳐 TSC를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

그림 1은 N-Sample의 형성전계별 TSC 스펙트라로서 열자격전류의 최대치 I_m 과 그림 2의 전하량 Q_{TSC} 가 형성전계 E_p 에 비례하여 증가하고 그 최대온도 T_m 은 형성전계에 의존하지 않고 거의 일정한 $\alpha(110$ °C), $\beta(10$ °C), $\gamma(-40$ °C), $\delta(-110$ °C)의 쌍극자 피크가 관측되었다. 그리고 150 [°C]의 ρ 피크는 TSC의 최대치 I_m 과 전하량 Q_{TSC} 가 형성전계 E_p 의 증가로 포화되는 경향을 나타내고 있어 이온의 이동이나 이성전류의 이동에 의한 공간전하 피크에서 기인된 것으로 여겨진다.

그림 3은 TSC피크에 대한 전계의 의존성을 살펴 보기 위해 형성전계 $E_p=5$ 와 30 [kV/cm]를 인가한 형성전계 비교 TSC 스펙트라이다.

그림 4는 열산화 과정을 배제할 수 있는 T_g 이

하의 형성온도인 $T_p=60$ [°C]와 열산화 과정을 살펴 보기 위한 180 [°C]의 형성온도에서 형성전계 $E_p=20$ [kV/cm]를 20 [min]동안 인가한 무충진, 충전, 계면처리 시편의 TSC 스펙트라를 비교한 것이다.

3.1 무충진 시편

T_g 이하 낮은 형성온도에서 N-Sample은 -140 [°C]부근에 말단 수산기의 기여로 side피크가 형성되었고, -115 [°C]부근에 경화제의 말단기 작용에 의한 aliphatic부분 methylene기의 운동에 의한 커다란 δ 피크가 나타나 있으며, -35 [°C]부근에 aliphatic부분 자체의 기여인 γ 피크가 가장 적게 나타나고 있다. -20 [°C]부근에는 독립적인 과잉 경화제 부분의 운동으로 side피크가 나타났고 10 [°C]부근에 망목구조내의 경화제 aromatic부분의 운동에서 기인되는 β 피크가 가장 적게 나타났다.

그러나 고온에서는 열산화로 인한 말단 수산기의 기여가 현저히 증가하여 -140 [°C]부근의 피크는 크게 증가하였지만, δ 피크는 운동단위가 큰 carboxyl기를 형성한 경화제의 운동성 감소와 aliphatic부분의 산화에 의한 methylene기의 운동성 감소로 인해 TSC가 감소하면서 피크온도가 -90 [°C]근처로 상승하여 나타나고 있으며, γ 피크도 aliphatic부분 자체의 열산화로 인해 운동성이 감소하여 -45 [°C]부근에 최소 피크를 나타내고 있다.

그리고, 독립적인 경화제 부분의 운동에 의한 β_1 피크는 -5 [°C]부근으로 망목구조내의 경화제 aromatic부분의 운동에서 기인되는 β_2 피크는 25 [°C]부근으로 이동하며 피크 분리가 현저히 발생하였다.

3.2 충전시편

충진제의 첨가로 망목구성에서 계면부정과 구조결합이 유발되어 작은 조각의 분자쇄편과 말단기는 고온으로 인해 열산화과정이 촉진되어, F-Sample은 -140 [°C]부근에 말단 수산기의 기여에 의한 side피크 증가를 나타냈고, -115 [°C]부근에 산화에 의한 carboxyl기 형성으로 경화제의 운동성 감소와 aliphatic부분의 산화에 의한

methylene기의 운동성 감소로 인해 δ 피크의 TSC가 가장 크게 감소하였다. 이후 작은 운동단위로 조각난 aliphatic부분의 자체 열산화와 구조적 치밀화 과정으로 전반적인 운동성이 감소하여 TSC의 저하를 나타냈지만 충전제에 의한 계면부정과 구조결함으로 인해 무충진 시편 N-Sample 보다는 TSC가 증가하여 $-50[^\circ\text{C}]$ 부근에 산화된 aliphatic 부분의 기여인 γ 피크를 최대로 형성하고 열산화된 과잉 경화제 부분의 독립적인 운동으로 β_1 피크가 $-10[^\circ\text{C}]$ 에 가장 크게 나타나고 있으며 망목구조내의 경화제 aromatic부분의 운동에서 기인되는 β_2 피크도 $10[^\circ\text{C}]$ 에서 가장 크게 나타나면서 고온 TSC증가가 크게 나타나고 있다.

3.3 계면결합제 처리시편

계면 결합제의 처리는 충전제에 의해 도입된 계면부정을 전반적으로 개선시키는 효과를 나타내어 $-100[^\circ\text{C}]$ 이하의 저온에서의 계면결합제에 의해 형성된 실라놀기가 말단기 작용을 크게 감소시켜 δ 피크가 최소로 나타났고 작은 운동단위로 조각난 aliphatic부분의 운동성도 감소시켜 $-40[^\circ\text{C}]$ 까지의 TSC를 적게 나타냈지만, $-40[^\circ\text{C}]$ 부터는 계면결합제의 실라놀기로 연결되어 모아진 aliphatic분자쇄편과 과잉 경화제 부분의 커다란 쌍극자 모우먼트 운동이 나타나기 때문에 S-Sample의 TSC가 가장 크게 나타나고 망목구조내의 경화제 aromatic부분의 운동에서 기인되는 β 피크도 $-10[^\circ\text{C}]$ 에 크게 나타난 것이라 사료된다.

한편, $180[^\circ\text{C}]$ 의 고온에서 분극을 형성한 경우 열산화 과정뿐 아니라 반응제개에 의한 말단기 감소와 망목구조의 재배열에서 치밀화 과정을 함께 고려해야 하며, 더우기 저전계인 경우는 고온 처리로 인한 과잉된 경화제의 열산화는 운동단위가 큰 carboxyl기를 형성할 것이고 또한 경화반응 제개에 의한 말단기의 감소와 구조재배열시의 자발 치밀화과정에 의해 T_g 이하 유리상태에서의 운동성 감소가 더 우세하게 나타날 것이다.

4. 결 론

열자적 전류 기법을 이용하여 고분자 절연 재료인 에폭시 복합체의 열화 특성에 관한 연구 결론은 다음과 같다.

1) 무충진 시편의 TSC스펙트라에서 쌍극자 완화형 피크와 이온성 공간전하에 의한 피크가 관측되었는데, 경화제의 과잉 첨가는 말단기의 운동을 증가시켜 말단 수산기 운동과 methylene기 운동에서 기여되는 δ 완화 및 aliphatic 부분의 운동에 의한 γ 완화 TSC를 증가시키는 것으로 생각된다.

2) 고온-고전계하의 분극형성은 망목구조의 경화제 부분을 분리시키는 것으로 사료되며, 이로 인해 말단기 작용과 aliphatic부분의 운동성 증가로 TSC 전반에 걸친 증가가 나타났고 $20[^\circ\text{C}]$ 의 β 피크가 β_1 과 β_2 피크로 분리되어 나타났다.

3) 충전제의 첨가는 β 피크의 분리를 촉진시켰으며, 계면 결합제의 처리는 충전제에 의해 도입된 계면부정을 전반적으로 개선시키는 효과를 나타내었다.

Reference

- [1] K. Miyairi and M. Ieda, "Nonlinear Electrical Conduction and Space Charge Effect in Polyethylene Terephthalate", JIEE, Vol. 96, No. 1, pp.25~30(1976)
- [2] C. Lacabanne and D. Chatain, "Depolarization Thermocurrents in Amorphous Polymer", Sci. Vol. 11, pp.2315~2328(1973)
- [3] Y. Oka and N. Koizumi, "Effects of Impurity Ions on Electrical Properties of PVDF", Poly. J., Vol. 14, pp.869(1982)
- [4] Y. Masayuki et al, "Electrical Conduction of PVDF", JIEE, Vol. 96, pp479(1976)
- [5] J. Van Turnhout, "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets", Elsevier Sci. Pub. Co.(1976)
- [6] G. M. Sessler, "Electret", Springer-Verlag, Heidelberg(1980)

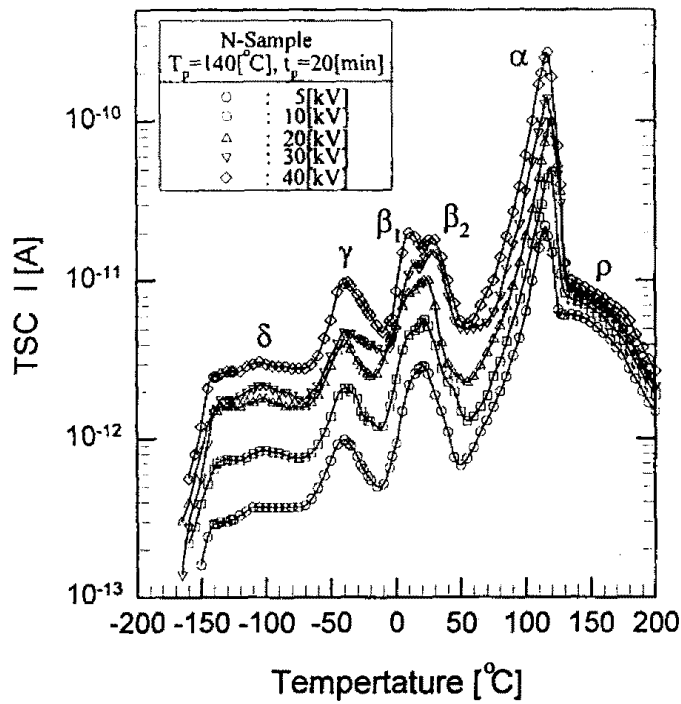


그림 1. 무충진 N-Sample의 형성전계별 TSC 스펙트라. ($T_p=140[^\circ\text{C}]$, $t_p=20[\text{min}]$, $E_p=5\sim 40[\text{kV/cm}]$)

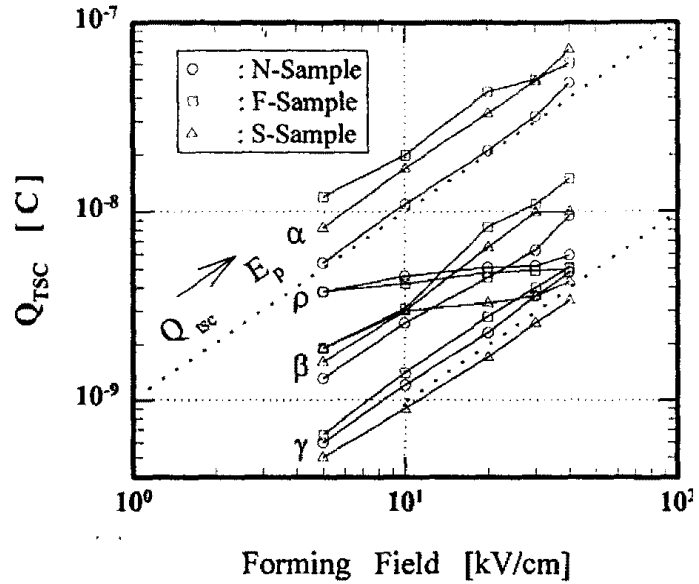


그림 3. 전하량 Q_{TSC} 의 전계 의존성

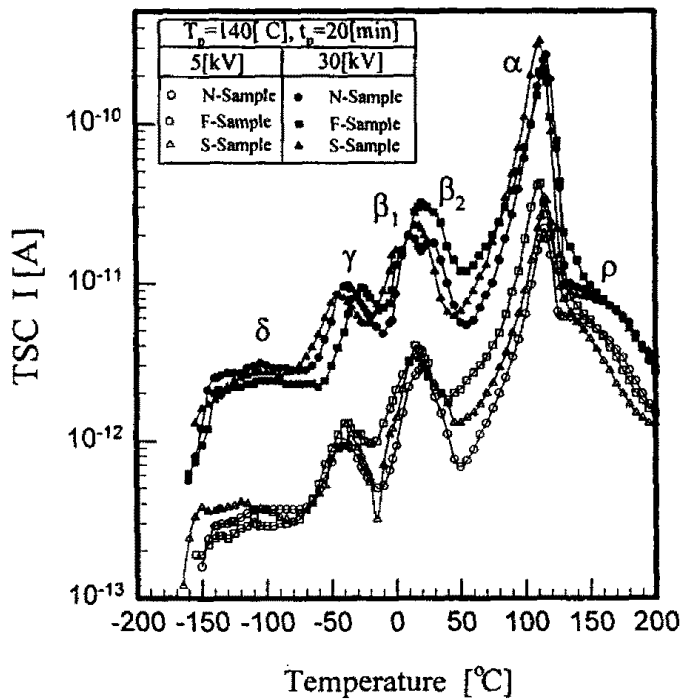


그림 2. N-Sample, F-Sample, S-Sample 시편에 대한 TSC 스펙트라의 형성전계 의존성 ($T_p=140[^\circ\text{C}]$, $t_p=20[\text{min}]$, $E_p=5$ and $30[\text{kV/cm}]$)

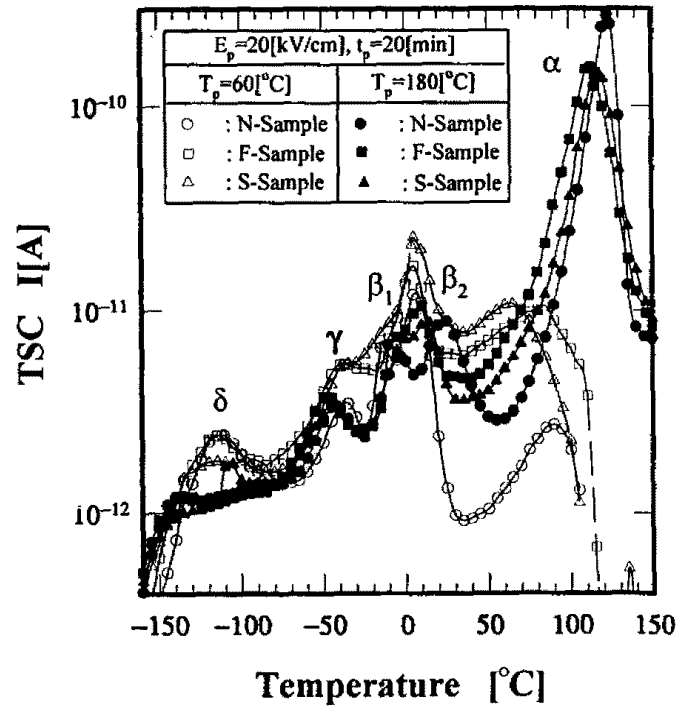


그림 4. N-Sample, F-Sample, S-Sample에 대한 TSC 스펙트라의 형성온도 의존성 ($T_p=60$ and $180[^\circ\text{C}]$, $t_p=20[\text{min}]$, $E_p=20[\text{kV/cm}]$)