

에폭시 복합체의 TSC특성과 구조변화사이의 상관성 연구

왕종배⁰, 박준범, 박경원, 신철기, 이준웅
 광운대학교 전기공학과

A Study on The Relationship between TSC Properties and Structural Changes of Epoxy Composites Materials

Jong-Bae Wang, Jun-Bum Park, Kyung-Won Park, Cheol-Gi Shin, Joon-Ung Lee
 Dept. Electrical Eng., Kwangwoon Univ.

ABSTRACT

The Thermally Stimulated Current(TSC) method 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 have 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, which may be due to segmental motions, side chains, substitution and terminal groups. The analysis of its fine structure indicates that constitution of elementary processes is characterized by the activation energy and relaxation time. Also the change of the molecular structure and their thermal motion are compared with the relaxation mode and conduction mechanism in TSC spectra through the dielectric properties and FTIR measurements.

해 낼 수 있는 재료로서 epoxy 수지가 도입되어 변압기 및 변성기, 예자, 부상, 회전기 권선부 절연등 각종 전기기기 고압절연 및 부품의 함침, 주형처리를 위한 mold 재료로서 널리 사용되고 있다.

본 연구는 고전압 기기절연을 위한 epoxy 복합 절연계에서 고도로 가교된 망목상 구조를 지닌 Epoxy의 분자구조와 전기적 특성사이의 상관성을 밝히기 위해, 경화제 첨가비를 변화시켜 분자구조 변화를 유발한 시편과 SiO₂를 충전시킨 시편을 제작하여, 형성온도 T_b=140[°C]에서 형성시간 20[min]동안 형성전계 E_b=20 [kV/cm]를 인가한후 승온속도 β =5 [°C/min]로 하여 열자극 전류특성을 조사하였으며, 부분분극 절차에 따라 TSC 피크를 분리시킨 후 각 피크의 기원을 검토하였다. 또한 유전특성과 FTIR 특성 조사를 통해, epoxy matrix의 반응정도 및 분자간 결합상태와 열운동 양상의 변화를 파악하여 이 결과를 비교 검토함으로써, epoxy 복합재료의 전기적특성에 기여하는 하전입자의 판별과 그 평가 결과를 이하에 시편제조 및 실험방법 그리고 실험결과 및 고찰등의 내용 순으로 소개하고자 한다.

1. 서 론

오늘날 전력분야에서도 수배전 설비를 현대화하고 안정된 송배전시스템을 구축하기 위해 계통구성의 고전압화를 통한 전력 손실의 저감 및 전력기술 운용의 최적화를 추구하려는 노력이 이루어지고 있으며, 각종 전기, 전자 기기 및 부품의 소형, 경량화와 더불어 절연구성 상의 고전계화 실현과 신뢰성 확보를 위해 새로운 절연재료와 절연설계 기술 개발에 대한 요구가 점점 가중되고 있는 실정이다.

이에 따라 우수한 전기절연 성능 및 기계적 특성을 동시에 지닌 수지 절연물을 matrix로 한 복합재료의 개발에 많은 연구가 이루어져 왔고, 그 결과 소형, 경량화된 고전압 기기절연을 실현

2. 시료 구성 및 실험 방법

2-1. 사용시료 및 시편제조

본 실험에 사용된 시료는 고온경화용 주형수지로 상온에서 액상인 Bisphenol-A Type 에폭시 수지와 가사시간이 길고 반응시 발열량이 적은 산무수물 계통의 경화제인 Me-THPA (Methyltetrahydrophthalic anhydride)를 사용하였다. 그리고 경화물의 충격강도와 인장강도를 개선시키기 위하여 가소성 부여제인 DY-040을 소량 첨가하였다. 한편 Amino silan계의 계면결합제(KBM 603)를 1% 농도로 수용액에 희석하여 표면을 silan 처리한 silica(SiO₂)를 첨가비를 60 wt%로 하여 배합하였다.

이들 시료는 표 1과 같은 배합비로 하여 80[°C]로 유지된 교반기속에서 진공탈포와 동시에 혼합한 후 1차 경화(100[°C] X 4시간)후, 2차 경화조건(140[°C]X 10시간)을 거쳐 두께 약 200[μm]인 TSC측정용 시편과, 유전측정용으로 직경 65[mm], 두께 2.8[mm]인 원판상의 시편을 제작하였다.

2-2. 실험

(1) TSC 측정

TSC측정장치는 항온조, 온도조절장치, 직류전압 발생기 및 미소전류계를 사용하여 그림 2-1과 같이 구성하였다. 측정은 두께 200[μm], 전극직경 20[mm]인 시편에 대해 형성온도 $T_b=140[C]$ 에서 형성전계 $E_b=20[kV/cm]$ 를 형성시간 $t_b=20[min]$ 까지 인가하고 급냉시켜 분극상태를 동결한 후, 형성전압을 차단하여 양 전극을 단락시키고 전류계 및 기록계를 연결하여 일정한 승온속도 $\beta [C/min]$ 로 가열하면서 열자격전류를 측정하였다.

분포완화를 밝히는 TSD단계법은 샘플을 특정온도에서 분극시키고 이보다 약간 낮은 온도에서 탈분극하여 협소한 온도범위만의 분극을 냉각상태로 이끌어 여기서 전계 제거후 측정하는 것이다. 즉, 형성온도 T_b 에서 일정시간 t_b 동안 형성전압 V_b 를 인가하고 분극범위온도인 $T_w(10^\circ C)$ 만큼 내린후, V_b 를 끊고 외부회로를 $td=tb$ 동안 단락한후 그 상태로 급냉시킨다. 이후 일정 승온속도로 상승시키며 TSC측정하는 방법이다. 여기서 형성온도 T_b 를 변화시키면 피크 온도 T_m 이 상이한 다수의 TSC피크가 얻어지며 이것이 바로 완화시간의 분포를 직접 나타내는 단일완화 TSC 피크로 분리된 것이다.

3. 실험결과 및 검토

그림 3-1은 H8FN, H9FN, H10FN 시편에 대해 형성온도 $T_b=140 [^\circ C]$ 에서 형성시간 20[min]동안 형성전계 $E_b=20 [kV/cm]$ 를 인가한 후 승온속도 $\beta=5 [^\circ C/min]$ 로 측정한 경화제 첨가비율에 따른 TSC 스펙트라로서 고온으로부터 $\alpha(110^\circ C)$, $\beta(10^\circ C)$, $\gamma(-40^\circ C)$, $\delta(-110^\circ C)$ 의 4개 피크가 관측되었다.

고도로 가교된 망목상 구조에서 유리상태의 운동은 국부적인 운동 모드일 것이며, 그림 3-2에서 보면 4개 피크 모두 열자격 전류의 최대치 I_m 과 전하량 Q_m 가 형성전계 E_b 에 비례하여 증가하고, 그 최대온도 T_m 은 형성전계에 의존하지 않고 거의 일정하며, $T_b > T_m$ 인 경우 형성온도 변화에 대해 T_m 은 일정하고 I_m 이 포화되는 경향을 나타내는 것으로 볼때, 유리상태에 나타나는 이 피크들은 쌍극자완화의 결과임을 알 수 있다.

3-1. 피크의 기원과 경화제 첨가의 영향

(1) δ 완화 모드 ($-110^\circ C$ 이하)

$-110[^\circ C]$ 이하의 δ 모드는 methyl($\Delta E=4.7 kcal/mol$) 단위의 운동 또는 과도한 미반응 epoxy기($\Delta E=5 kcal/mol$)에 의한 것이라고 제안되고 있다. 그림 3-1에서 H9FN-H8FN-H10FN의 순서로 TSC 전류가 증가하고 있는데, 분자구성상 H8FN($\Delta E=2.5 kcal/mol$)은 미반응 epoxy기나 glycidyl 단위의 기여가 고려될 수 있고 H10FN은 과잉 경화제 부분중 말단 methyl(-CH₃)기의 작용으로 고려하면, H9FN시편에서 경화반응이 가장 많이 일어나 말단기가 최소로 되어 TSC 전류가 최소치를 나타내고 있는 것이라 여겨진다.

(2) γ 완화 모드 ($-40^\circ C$)

$-40 [^\circ C]$ 의 γ 완화 모드에 대해 수소 결합으로 hydroxy-ether단위와 강력하게 결합된 methoxy 단위(-CH-OH) 또는 aliphatic ether(-CH-O-)($\Delta E=8 kcal/mol$)와 고립된 phenyl기의 운동($\Delta E=6.5 kcal/mol$)에서 기인한 것이라는 보고가 있다. 그림 3-1의 TSC 피크를 살펴보면 H8FN($\Delta E=8.86 kcal/mol$)이 가장 낮게 나타나고 있는데 이는 활성화에너지를 고려해보면 aliphatic ether(-CH-O-)단위나 methoxy의 국부 운동의 시작으로 여겨지며, H9FN과 H10FN은 경화제에 의한 고립된 phenyl 운동과 이와 연관된 aromatic ester(-COO-CH-)단위의 운동이 추가되어 TSC전류가 크게 나타나고 있는 것으로 여겨진다.

한편 그림 3-3은 분포완화제의 활성화에너지와 완화시간의 분포를 밝히기 위해 부분 분극채차(Thermal Sampling)에 의해 부분분극 온도 $T_w=10 [^\circ C]$ 로 형성온도 T_b 를 $-130 [^\circ C]$ 에서 $150 [^\circ C]$ 까지 $10 [^\circ C]$ 씩 증가시키며 H8FN시편에서 피크 분리하여 얻은 활성화에너지와 완화시간의 분포곡선으로서 온도상승에 따라 활성화에너지가 증가하며, 완화시간의 분포가 한 점에 집중되는 현상을 나타내고 있다. 이는 온도상승에 따라 운동에 참여하는 분자단위의 질량차이로 인해 운동 고유 주파수가 달라져 활성화 에너지가 분포되어 나타나는 한편, 이웃한 운동단위간의 협력운동으로 인해 완화시간이 한 점에 집중하는 분자운동의 협력현상을 반영하고 있는 것이다.

(3) β 완화 모드 ($20^\circ C$)

$20[^\circ C]$ 근처의 β 완화 모드는 일반적으로 쌍극자 모우먼트 $\mu = 1$ Debye정도이며 활성화에너지는 $11[kcal/mol]$ 정도로 평가되는 Crankshaft 구조를 가진 hydroxyether단위의 국부적인 운동으로 고려되고 있다.

그림 3-4에서 경화제의 첨가량이 과잉되면 피크가 $\beta 1(10^\circ C)$, $\beta 2(20^\circ C)$ 로 분리되어 나타나고 있는 것을 H10FN에서 볼 수 있다. $10[^\circ C]$ 부근의 $\beta 1$ 피크($\Delta E=10.68 kcal/mol$)는 aliphatic chain의 형성이 가장 적은 경화제가 과잉된 H10FN에서 현격히

나타나고 형성전계 증가로 인한 T_g 의 이동이 없는 것으로 볼때 운동단위가 독립적인 경화제의 aromatic chain($\Delta E = 10.5 \text{ kcal/mol}$) 운동에서 기인되는 것으로 여겨지며, 20[$^{\circ}\text{C}$] 부근의 β_2 피크는 Crankshaft 구조를 가진 hydroxyether단위의 국부적인 운동으로 볼 수 있는 완화시간의 분포가 한 곳에 집중되는 협력현상을 그림 4-3에서 볼수 있다.

(4) α 완화 모드 (110 $^{\circ}\text{C}$)

110[$^{\circ}\text{C}$] 부근에서 나타나는 α 피크는 경화된 epoxy matrix의 유리전이온도와 연관된 분자들의 segmental 운동($\Delta E = 33 \text{ kcal/mol}$)에서 기인되는 것으로 알려져 있는데, 그림 3-5의 유전축정에서 얻은 T_g 를 경계로한 유전분산의 개시나 유전손실의 급증온도와 잘 일치하고 있다. α 피크의 온도 T_g (T_g)은 가교밀도로 정의되는 망목구조와 구조적 치밀성에 의존하기 때문에 β 피크에서 언급했듯이, 그림 3-1을 보면 T_g 이하에서도 유연하며 큰 운동성을 가지는 aliphatic chain 형성이 가장 많았던 H9FN에서 피크 강도 I_g 가 가장 크고 T_g 가 가장 낮아 $T_g=113 [^{\circ}\text{C}]$ 이며, H10FN은 $T_g=121 [^{\circ}\text{C}]$, H8FN= $127.5 [^{\circ}\text{C}]$ 순으로 피크 강도가 저하하고 있다. H10FN은 과잉 경화제에 의한 aromatic chain의 발달로 운동에 필요한 자유공간이 커졌기 때문에 H8FN 시편 보다 T_g 이 낮게 나타나는 것이라 여겨진다.

3-2 충전제 첨가 및 계면결합제 처리의 영향

충진제 첨가의 영향이 그림 3-6의 H10FN, H10F60, SH10F60 시편에서 형성온도 $T_p=140 [^{\circ}\text{C}]$, 형성시간 20[min]동안 형성전계 $E_p=20[\text{kV/cm}]$ 를 인가한 후 승온속도 $\beta=5 [^{\circ}\text{C/min}]$ 로 측정할 TSC 스펙트라에 잘 나타나 있다. Epoxy의 도전율이 높아지는 고온에서(T_g 이상) 불순물이나 화학적 첨가제의 분해로 인해 저장 전하 증가와 내부 구조상에 결합이 도입될때 형성되는 공간전하의 영향으로 여겨지는 TSC피크가 나타나고 있는데, 이 피크는 경화제 첨가비율에 증가와 충전제 첨가에 의해 전하량(피크 면적)이 커지고 있으며, 피크 강도는 형성전계에 비례하지 않고 포화되는 경향을 나타내고 있다. 이는 복합계 특유의 계면현상에서 기인된 것임을 알수 있는데, 그림 3-7의 유전손실곡선을 보면 저주파에서(110 Hz) TSC의 피크에 대응하는 전도손실이 나타나고 있다.

한편, 계면결합제의 처리는 충전제와 epoxy matrix사이에 강력한 결합을 도입하고 계면부정을 개선시킴으로 인해 피크 강도 I_g 을 낮추고 T_g 을 고온으로 이동시키게 되는데, 그림 3-6에서 이러한 계면결합제 처리 효과를 확인할 수 있다.

4. 결 론

경화제 첨가량 변화에 의해 유발되는 matrix 자체의 구조적 변화와 실리카(SiO_2) 충전에 따른 계면의 형성이 전체 복합계의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보고자, 넓은 온도범위(-160 $^{\circ}\text{C}$ - 300 $^{\circ}\text{C}$)에 걸친 열자극 전류특성과 유전특성(20 $^{\circ}\text{C}$ - 180 $^{\circ}\text{C}$)을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 각 피크의 기원은 분자구성과 활성화에너지 비교를 통해,
 - (1) -110 [$^{\circ}\text{C}$]이하 δ 피크: 미반응 epoxy 기나 glycidyl 미소 단위 또는 경화제 methyl기($-\text{CH}_3$)등 말단기 작용,
 - (2) -40 [$^{\circ}\text{C}$]의 γ 피크: Aliphatic ether($-\text{CH}-$)단위나 methoxy 국부운동의 시작과 고립된 phenyl의 Aromatic ester ($-\text{COO}-\text{CH}-$)단위운동의 추가,
 - (3) 20 [$^{\circ}\text{C}$] 부근의 β 피크: 경화제 첨가량 과잉에 의해 β_1 (10 $^{\circ}\text{C}$), β_2 (20 $^{\circ}\text{C}$)피크로 분리되었는데, β_1 피크는 운동단위가 독립적인 경화제의 Aromatic chain($\Delta E=10.5 \text{ kcal/mol}$)운동이며, 20 [$^{\circ}\text{C}$] 부근의 β_2 피크는 Crankshaft 구조를 가진 hydroxy-ether단위의 국부운동,
 - (4) 110 [$^{\circ}\text{C}$] 부근 α 피크: 경화된 epoxy matrix의 유리전이 온도(T_g)와 연관된 분자들의 segmental 운동($\Delta E = 33 \text{ kcal/mol}$)에서 기인된 것으로 여겨진다.
- 2) 부분분극 TSC에서 이웃한 운동단위간의 협력운동으로 인해 완화시간이 한 점에 집중하는 분자운동의 협력현상을 알 수 있었다.
- 3) 충전제 첨가로 epoxy의 도전율이 높아지는 고온에서(T_g 이상) 계면에 의한 유전분산이 일어났고, TSC에서는 고온측에 공간전하 피크로 나타났으며, 계면결합제의 처리는 충전제와 epoxy matrix사이에 강력한 결합을 도입, 계면부정을 개선시켜 피크 강도 I_g 을 낮추며 T_g 을 고온측으로 이동시키는 효과를 나타냈다.

참 고 문 헌

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. Uchi, 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.

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

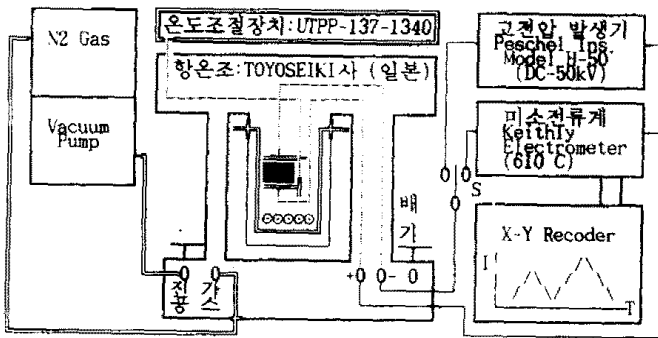


그림 2-1. TSC 측정 장치의 구성

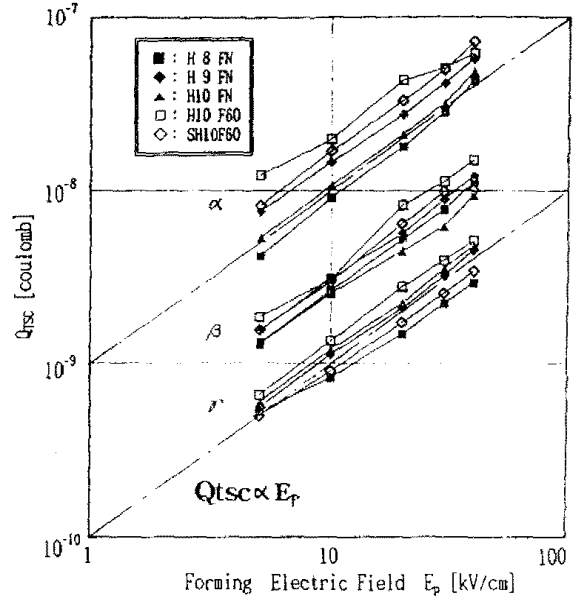


그림 3-2. 피크별 전하량 Q_{TSC} 의 형성전계 의존성

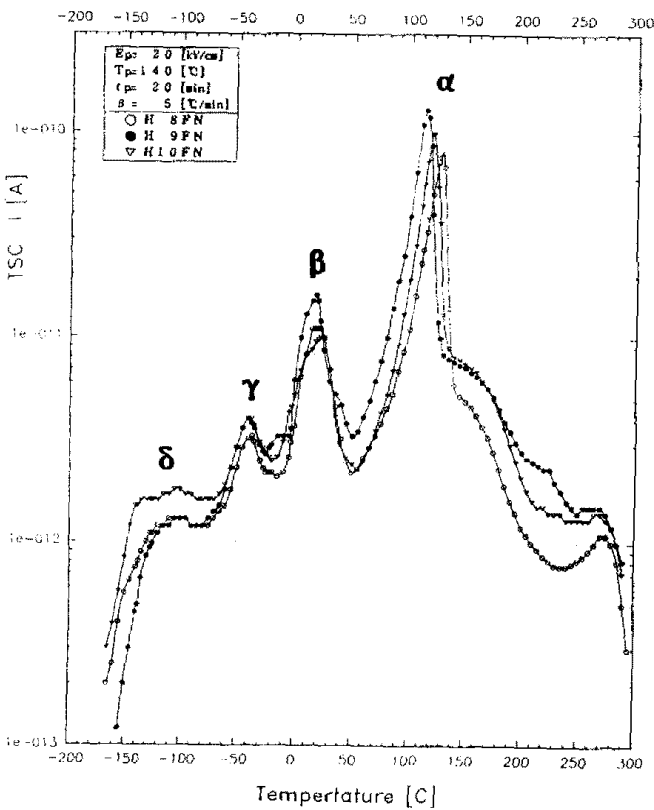


그림 3-1. H8FN, H9FN, H10FN 시편에서 경화제 첨가에 따른 TSC 스펙트라 비교

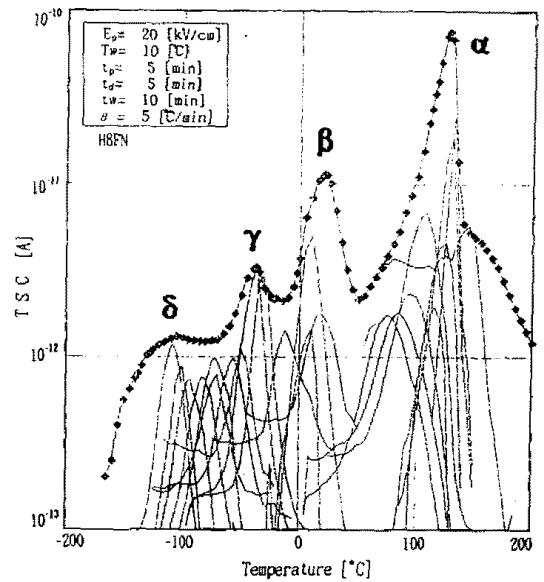
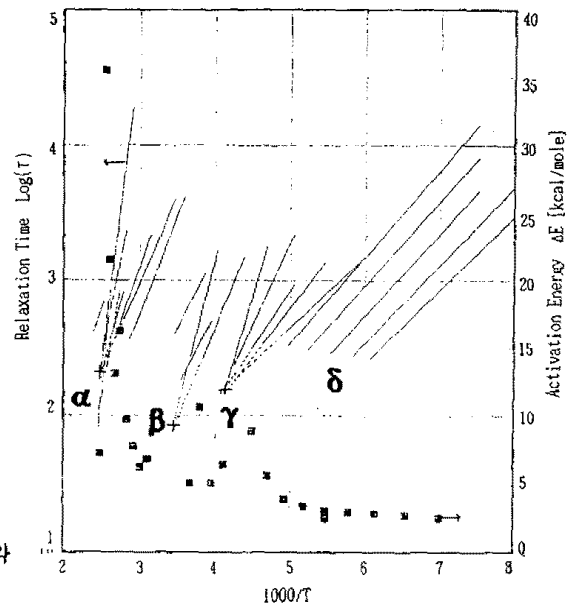


그림 3-3. 부분분극으로 구한 H8FN시편의 활성화 에너지와 완화시간의 분포



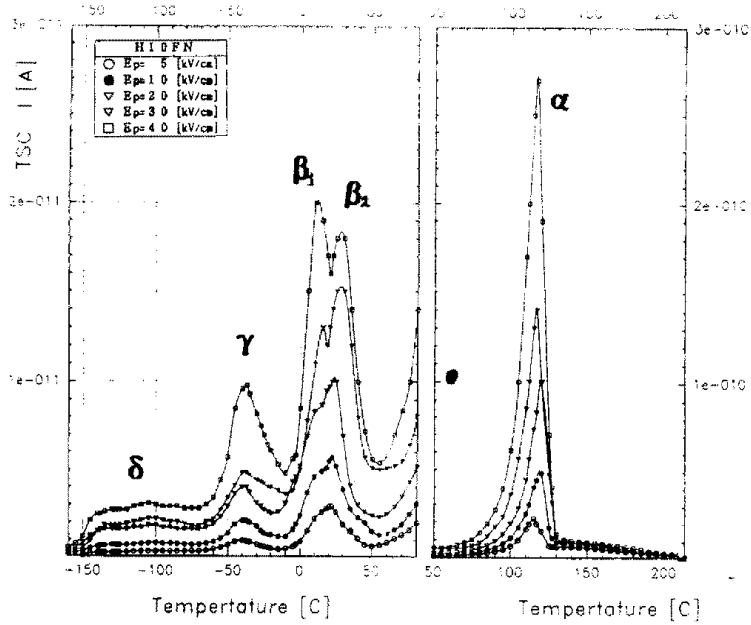


그림 3-4. H10FN시편의 형성전계 증가에 따른 TSC 스펙트라

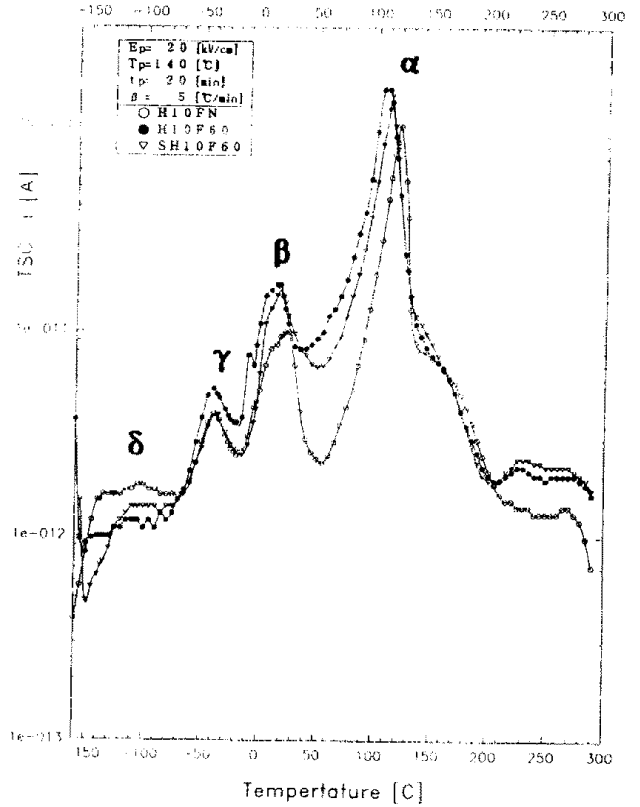


그림 3-6. H10FN, H10F60, SH10F60 시편에서 충전과 계면처리에 따른 TSC 스펙트라 비교

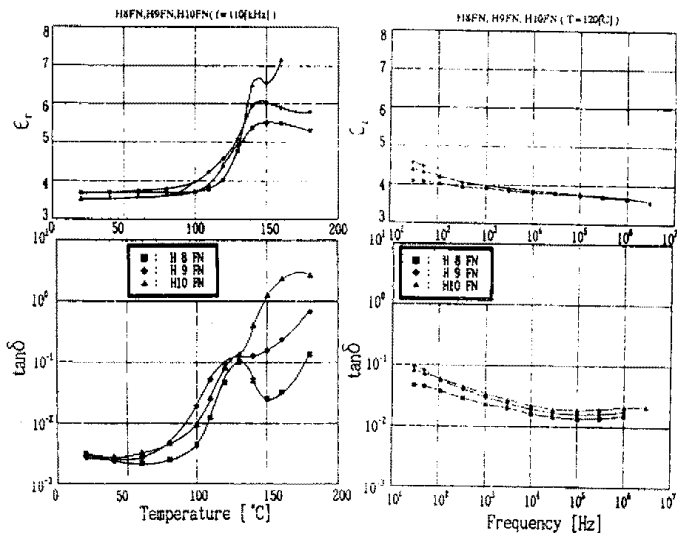


그림 3-5. H8FN, H9FN, H10FN시편에서 경화제 첨가에 따른 유전율과 유전손실 비교

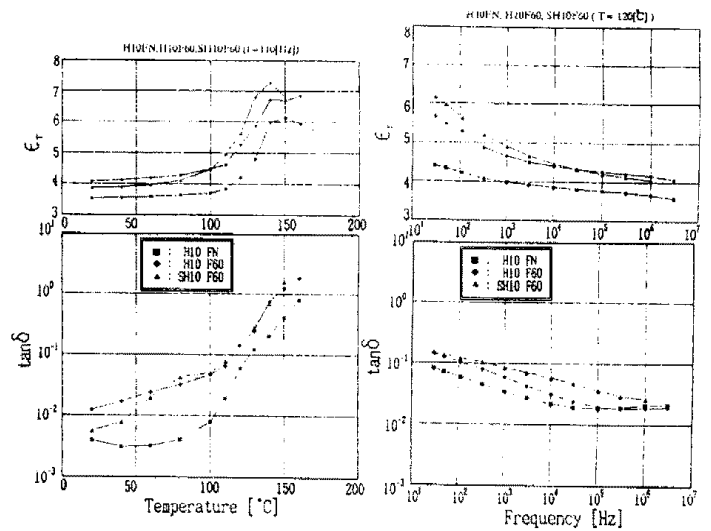


그림 3-7. H10FN, H10F60, SH10F60 시편에서 충전과 계면처리에 따른 유전율과 유전손실 비교