

TSC방법을 이용한 에폭시 복합체의 경화 시간에 따른 변화 Variation according to Curing Time in Epoxy Composites Using TSC Method

장인범[○], 김성렬^{*}, 박건호^{*}, 이성일^{**}, 김영천^{***}, 이준웅^{*}
* 광운대학교 대학원 전기공학과
** 충주산업대학교
*** 서울산업대학교

In-Beom Jang[○], Seong-Ryul Kim^{*}, Geon-Ho Park^{*},
Sung-Il Lee^{**}, Young-Chun Kim^{***}, Joon-Ung Lee^{*}
* Dept. of Elec. Eng. Grad. Kwangwoon Univ.
** Chungju National Univ.
*** Seoul National Polytechnic Univ.

ABSTRACT

The thermally stimulated currents(TSC) are measured to know the behaviour of charging particles of epoxy composites at the temperature range of -160~200[°C] and to prove the variation according to curing time in this study.

It is confirmed that the peak amplitude is inversely proportional to the curing time, and TSC are reduced is and T_m is moved to high temperature side according to the curing time because carboxyl radical is formed by thermal oxidation and motility becomes lack.

신뢰성 확보를 보장할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 경화 시간에 따른 에폭시 복합체의 하전 입자의 거동을 규명하고 경화 시간에 따른 변화 양상을 고찰하기 위하여, 온도 범위 -160~200[°C]에서 TSC 스펙트라를 측정하여 에폭시 복합체의 전기적 특성 변화를 고찰하고자 하였다.

1. 서 론

최근 변성기 등의 몰드 재료로서 널리 사용되고 있는 에폭시 수지에 관한 연구는 이 재료의 용도에 부합되는 특성 변화를 이루기 위하여 여러 분야에서 진행되어 지고 있다.

한편, 전기 절연 분야에서 고전계화에 견딜 수 있는 전기적 특성 및 기계적 강도가 뛰어나고 고온 특성이 우수한 에폭시 절연 재료의 개발과 기기의 성능 및 수명을 지배하는 에폭시 복합체의 구조 물성 파악과 더불어 기계적, 열적 노화에 따른 절연 열화 현상의 물성론적 해명을 통해 중진 기기의 초고압화와 소형·경량화에 대응할 수 있는 절연 설계 기술을 확보할 수 있어야만 앞으로 전력 계통의

2. 실 험

2-1. 시편 제작

본 연구에서 사용된 시편은 비스페놀-A형(Bisphenol-A type)인 에폭시 수지와 산무수물 계통의 경화제인 MeTHPA(Methyl Tetra Hydro Phthalic Anhydride)를 임의의 일정 배합 비율로 하여 설계하였는데, 충격 강도와 인장 강도를 개선시키기 위해 유연제인 DY-040을 첨가하였으며(10[wt·phr]), 기계적 및 열적 특성을 개선하기 위하여 충진제로 실리카(SiO₂)를 첨가하였다(60[wt·phr]).

또한 충진제의 표면 처리에 쓰이는 계면 결합제로서 아미노 실란 계통(chemical name; N-(N-(β-Aminoethyl)-Aminopropyl-trimethoxy-Silane))을 사용하였다.

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

표 1. 배합비 및 경화 조건 [wt·phr]

구 분	에폭시	경화제	유연제	충진제	경 화 조 건
H 70FN	100	70	10	0	◇ 교반, 80[°C]×20[min]
H100FN	100	100	10	0	
H130FN	100	130	10	0	▶ 1차 경화: 100[°C]×4[hrs]
H100F60	100	100	10	60	
SH100F60	100	100	10	60	▶ 2차 경화: 140[°C]×10[hrs]

2-2. 실험 방법

액체 질소를 사용하여 온도 범위 -200[°C]~300[°C]를 제어할 수 있는 항온조와 온도 조절 장치(Toyo Seiki사, UTP-137-340 <일본>) 및 직류 고전압 발생기(Peschel Instrument, Model H50 <미국>)등을 이용하였고, 미소 전류계(Keithly Electrometer, 610C <미국>)와 기록계(J.J. Lloyd Instrument Ltd. Recorder CR 503 <영국>)를 사용해서 그림 1과 같이 구성하였다. 측정은 전극의 직경이 20[mm]인 시료에 대해 형성 온도(T_f)를 115[°C]에서, 형성 시간(t_f)을 15[min.] 동안으로 하여 승온 속도(β)를 5[°C/min.]로 온도 범위 -160[°C]~200[°C]에서 TSC를 측정하였는데 형성 전계(E_f)는 5, 10, 30[kV/cm]로 변화하여 전계 의존성을 검토하였고 특히 경화 시간에 따른 변화를 알아보기 위하여 형성 전계(E_f)는 10[kV/cm]로 설정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3-1. 형성 전계 의존성

그림 2는 1차 경화(120[°C]×4[hrs]), 2차 경화(140[°C]×10[hrs]) 경화시킨 기본 시편(H10FN)에 대해 각각 5, 10, 30[kV/cm]의 전계로 형성한 일렉트렛로부터 관측한 TSC 스펙트라 인데, 그림에서 볼 수 있는 것처럼 -100, -40, 20, 100 및 130[°C]의 온도 부근에서 5개의 피크를 관측할 수 있었다. 유리 전이 온도(T_g) 이하의 저온 영역에서 관측되는 3개의 피크는 형성 전계의 크기에 비례하고 있는 것으로 미루어 측쇄나 치환기 또는 말단기 등의 작용에 의한 쌍극자 완화형 피크이고, 100[°C] 부근의 α_1 피크 및 유리 전이 온도(T_g) 이상의 130[°C] 부근의 α_2 피크는 이온성 공간 전하에 의한 피크라 사료된다.

3-2. 경화 시간 의존성

그림 3은 형성 전계를 10[kV/cm]로 하여 각 시편에 대해 경화 시간 별로 구분하여 관측한 TSC 스펙트라 인데, 우선 경화제 첨가에 따른 스펙트라는 1차 경화시의 진폭의 크기가 2차 및 장시간 경화시의 그것 보다 컸음을 볼 수 있었고, 경화 시간을 오래 할수록 각 시편 사이의 진폭 차

는 줄어들었음을 확인할 수 있었으며, 특히 H70FN 시료의 경우 경화 시간이 증가할수록 고온 측에서 나타나는 α 피크의 최대 전류 온도(T_m)는 보다 고온 측으로 이동함과 더불어 피크의 분리가 더욱 두드러졌고 장시간 경화시켰을 경우 피크의 크기가 T_g 이상의 온도 영역에서 현저히 감소되고 있음을 볼 수가 있었는데, 이는 경화 시간이 일종의 열화로 작용하였음을 암시하여 주는 것이다.

전반적으로 T_g 이하의 저온 영역에서 관측되는 3개의 피크는 경화 시간에 별 영향을 받지 않았으나 고온에서 관측되는 α 피크의 크기는 감소하면서 경화 시간에 따라 고온 측으로 이동하는 경향을 나타냈는데, 이는 열산화에 의하여 Carboxyl기가 형성되어 분자의 운동성이 부족하게 되어 TSC가 감소되기 때문으로 고려된다. 따라서 에폭시 복합체를 이용한 각종 절연 기기를 제작할 경우에는 경화 시간 및 경화 온도 등의 최적 조건을 고려해야만 한다. 한편, H100F60 및 SH100F60시료의 경우 고온 측에서 나타나는 α_1 및 α_2 피크가 분리하여 나타나지 않고 단일화하여 나타나는 것은 충진제 및 계면 결합제에 의한 영향으로 사료된다.

4. 결 론

경화 시간을 달리한 산무수물 에폭시 복합체에 형성 온도(T_f)를 115[°C]에서, 형성 시간(t_f)을 15[min.]으로 하고 형성 전계(E_f)를 5, 10, 30[kV/cm]로 변화하여, 승온 속도(β)를 5[°C/min.]로 온도 범위 -160[°C]~200[°C]에서 TSC를 측정된 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) TSC 피크의 기원 및 종류에 대한 검토로부터 유리 전이 온도 이하의 저온 영역에서 관측되는 3개의 피크는 쌍극자에 의한 피크이고, 100[°C] 부근의 α_1 피크 및 유리 전이 온도 이상의 130[°C] 부근의 α_2 피크는 이온성 공간 전하에 의한 피크라 사료된다.

(2) 형성 전계에 따른 TSC 스펙트라의 관측으로부터 피크의 진폭의 크기는 경화제 첨가 비율에 따라 증가되었고, 충진제 첨가는 망목 구성에서 분자쇄를 작은 조각으로 만들고 계면 부정을 도입하며 구조 결함을 유발하고 많은 말단기를 형성하므로 망목 구조의 열 산화나 전계 분리 작용을 촉진시키게 되어 TSC의 큰 증가를 나타냈다. 그러나 저온 δ 완화는 충진제에 의해 Carboxyl기의 말단기의 운동이 방해되어 TSC 감소를 나타냈다.

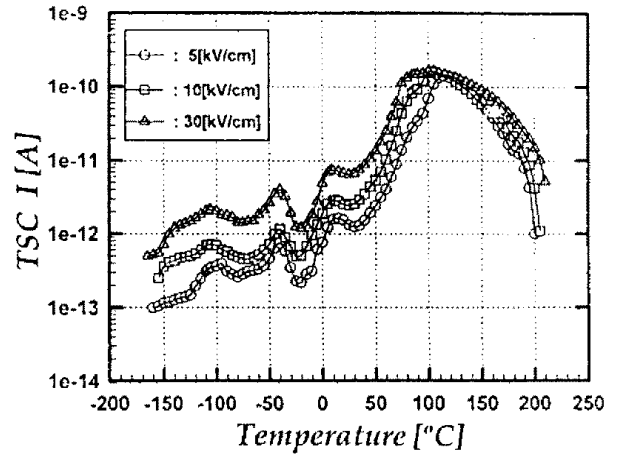
계면 결합제의 처리는 충진제에 의해 도입된 계면 부정을 전반적으로 개선시키는 효과를 나타내어 저온에서는 말단기 작용을 크게 감소시키고 T_g 부근의 TSC를 낮추며 T_m 을 고온 측으로 이동시키는 효과를 나타내었다.

(3) 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라의 관측으로부터 1차 경화 시의 진폭의 크기가 2차 및 장시간 경화 시의 그것 보다 컸음을 확인할 수 있었고, 특히 고온 측에서 열산화에 의해 Carboxyl기가 형성되어 분자 운동을 방해하

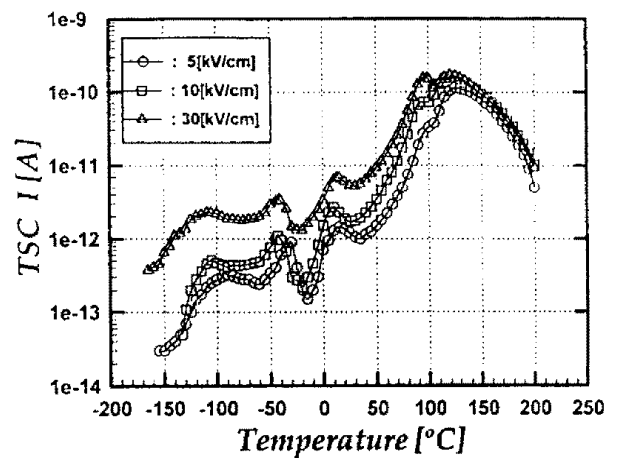
여 진폭의 크기는 감소하였고 최대 전류 온도가 고온 측으로 이동하였다.

REFERENCE

- 1] 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)
- 2] O. Delatycki, J.C. Shaw and J.G. Williams, "Viscoelastic Properties of Epoxy-Diamine Networks", J.Poly.Sci., A2, Vol.7, pp.753-762 (1969)
- 3] D.H. Kaelble, J. Moacanin and A. Gupta, "Physical and Mechanical Properties of Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Clayton A. May Ed." Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp.603-652 (1973)
- 4] J.V. Duffy and G.F. Lee, "The Effect of Steric Hindrance on Physical Properties in an Amine-Cured Epoxy", J.Appl.Poly.Sci., Vol.35, pp.1367-1375 (1988)
- 5] J.P. T Fillard and J. Van Turnhout, "Thermally Stimulated Processes in Solids, New Prospects", Elsevier Scientific Pub., pp.139-180 (1977)
- 6] G.M. Sessler, "Electret", Springer-Verlag, pp.81-201, (1980)



(a) 1차 경화



(b) 2차 경화

그림 2. 기본 시편(H100FN)의 형성 전제 의존성

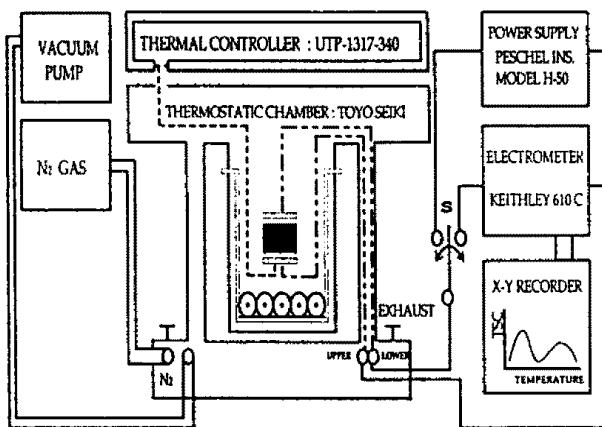
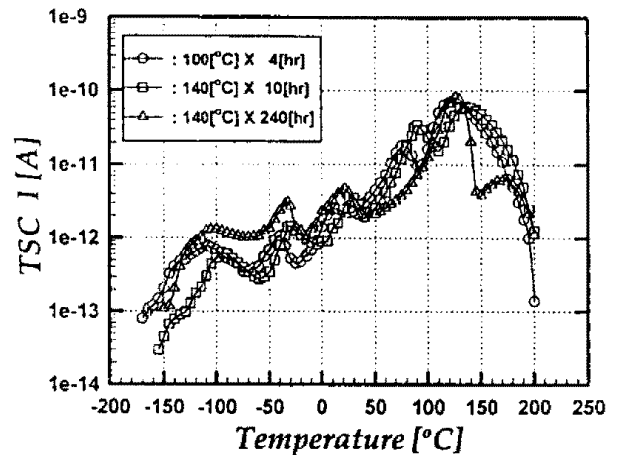
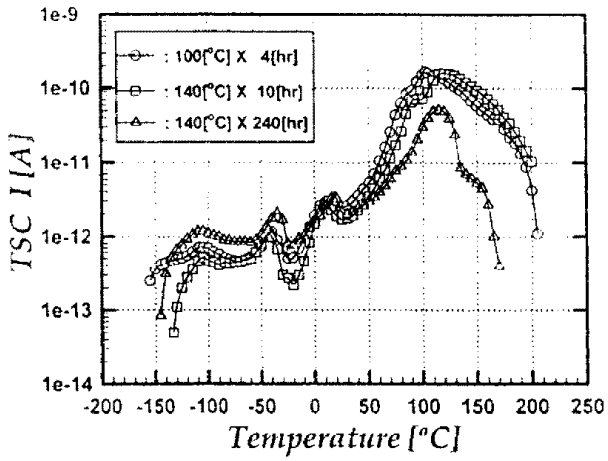


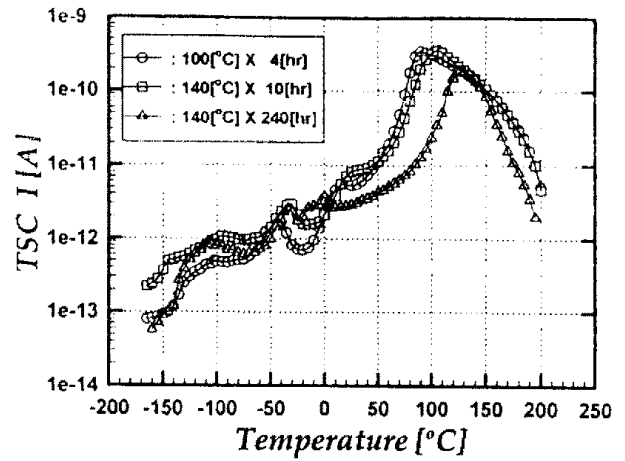
그림 1. TSC 측정 장치



(a) H70FN

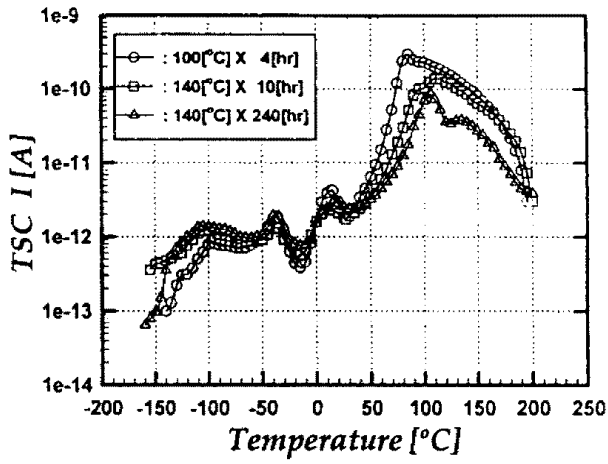


(b) H100FN

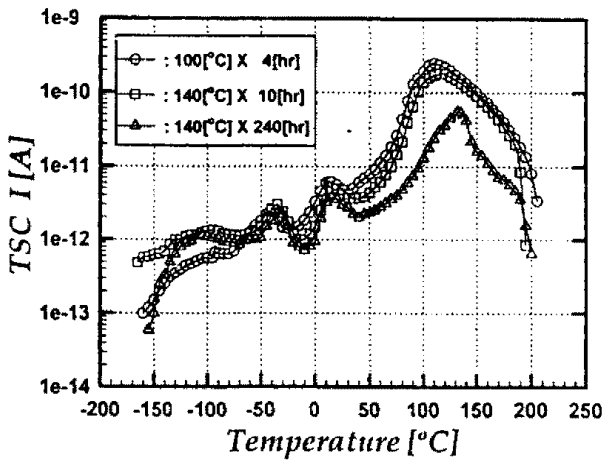


(e) SH100F60

그림 3. 경화 시간에 따른 TSC 스펙트라



(c) H130FN



(d) H100F60