

산무수물 경화된 에폭시 복합체의 구조변화와 TSC특성에 관한 연구

논문
7-1-5

A Study on the Structural Changes and the TSC Characteristics of Epoxy Composites cured with Acid-anhydride

왕종배*, 이준웅*
(Jong-Bae Wang, Joon-Ung Lee)

Abstract

In this study, the TSC spectroscopy has been applied to investigate the influence of structural change due to a process of curing reaction on the electrical properties of epoxy composites cured with acid-anhydride. Five TSC peaks appeared in $-160 \sim 250[^\circ\text{C}]$: in the low temperature region below glass transition temperature(T_g), three relaxation mode peaks due to action of side chains, substitution group or terminal groups have been observed, α peak associated with T_g appeared in $110[^\circ\text{C}]$ and ρ peak due to ionic space charges located in $150[^\circ\text{C}]$.

Each peak was separated into elementary peaks by the partial polarization procedure, and the distribution of activation energy and relaxation time were analyzed to clarify the origin of each peak.

Also, overabundantly added hardener separated a β peak near $10[^\circ\text{C}]$ into two peaks of $\beta_1(10^\circ\text{C})$ and $\beta_2(20^\circ\text{C})$ according to increasement of forming field, and the separated hardener was oxidated thermally with increasing surrounding temperatures. The expansion of the free volume need in molecular motion and the reduction of the structural packing density through thermal oxidation process increased TSC between α peak and β peak and decreased T_g .

Key Words(중요용어):Acid-Anhydride Hardener(산무수물 경화제), Curing Reaction (경화반응),Partial Polarization (부분분극), Free Volume (자유체적), Space Charge (공간전하), Glass Transition Temperature; T_g (유리전이온도)

1. 서론

산업이 고도화, 고기능화 및 다양화되고 도시가 과밀화 됨에 따라 전력분야에서도 계통의 초고압화가 이루어지고 있으며 이에 사용되는 수배전 설비를 현대화하고 안정된 송배전 시스템을 구축하기 위해, 각종 전기, 전자 기기 및 부품의 소형, 경량화와 더불어 절연구성상의 고전계화 실현과 신뢰성 확보에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. 그 결과 우수한 전기절연 성능 및 기계적 특성을 동시에 지닌 에폭시 수지를 기본소재로 한 복합재료가 개발되었고, 변압기 및 변

성기, 애자, 부상, 회전기 권선부 절연등 각종 전기기기의 고압절연 및 부품의 합침, 주형처리를 위한 몰드 절연설계 기술이 개발되어^{1,2)} 69[kV]급 기기절연이 실용화되었으며 138 [kV]급의 옥외용도 곧 실용화 단계에 있다.

그러나 현재 국내 실정은 에폭시 수지절연물에 대한 전문지식 부족과 절연 및 성형기술이 낙후하여 전계분포의 불균등화, 부분방전, 연면방전의 발생, 층간 절연상태 불량 및 내부 Void 발생 등으로 인해 제품의 전기적, 기계적 특성이 불량하게 되어 경년변화에 대응치 못하고 사고가 자주 발생한다.

따라서, 기계적 강도가 뛰어나고 고온특성이 우수하며 내부결함을 제거하여 부분방전을 크게 억제할 수 있는 우수한 에폭시 절연물의 개발이 선행되어야만 몰드 절연설계시 절연구성의 고전계화에 대처할

* : 광운대학교 전기공학과
접수일자: 1993년 11월 29일
심사완료: 1994년 1월 3일

수 있으며³⁾, 또한 장기사용에 따른 절연 열화현상을 물성론적으로 해명할 수 있어야만 절연물의 성능평가와 사용환경의 복잡화, 가혹화되는 추세에 대응할 수 있는 충분한 절연설계기술을 확보할 수 있어 앞으로의 전기, 전자분야의 비약적인 발전이 이루어질 수 있다 하여도 과언이 아니다.

본 연구는 에폭시 복합 절연계에서 산무수물 경화시 반응정도 및 분자간 결합상태에 따른 망목구조의 열운동 양상변화와 전기적특성과의 상관성을 파악하기 위한 기반 물성연구로서, 경화제 첨가량 변화에 따라 구조변화가 유발된 시편을 제작하여 측정온도범위 -160~250[°C]에 걸쳐 형성단계 변화에 따른 TSC 특성을 조사하였다. 또한 부분분극 절차에 따라 각 TSC 피크를 기본요소로 분리한후, 이들의 활성화에너지와 완화시간의 분포를 분석함으로써 구조변화에 따라 전도에 기여하는 하전입자의 거동을 이해하고 그 기원을 밝히고자 하였다.^{6)~7)}

그리고 이들 결과로부터 사용목적에 적합한 에폭시 복합체의 제작조건을 제어하고 나아가 경년변화에 따른 열화현상을 연구하는 강력한 수단으로 TSC방법이 유용하게 활용될 수 있음을 알 수 있었다.^{4)~6)}

2. 에폭시 물성과 TSC와의 상관성

2-1. 산무수물에 의한 경화반응

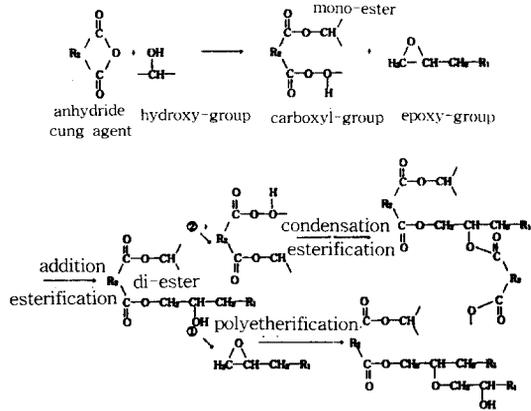
에폭시 수지는 다양한 종류의 경화제로 가교반응을 시킬 수 있는데 경화된 에폭시 수지의 구조결정과 물리적, 기계적 특성에 영향을 미치는 인자들중 경화기구와 경화제의 관능성이 가장 중요한 요소이다.^{10),11)}

산무수물에 의한 경화기구는 반응과정이 대단히 복잡하여 아직까지 명확히 확립된 정설은 없지만, 일반적으로 무촉매 경화와 촉매경화의 경우로 나누어 그림 1과 같은 경화반응 과정과 가교에 따른 망목의 형성이 알려져 있다.^{1),11)} 우선, 무촉매 경화시는 에폭시 생수지내에 존재하는 수산기가 개시제로 되어 산무수물과 반응하여 mono-ester 가 생성되며, 동시에 생성된 carbonyl기가 epoxide와 반응하여 diester를 생성하면서 수산기로 된다. 이 수산기가 다음의 산무수물기와 반응하는 교호촉차 반응의 진전으로 그림 1(b)와 같은 망목구조를 형성한다.

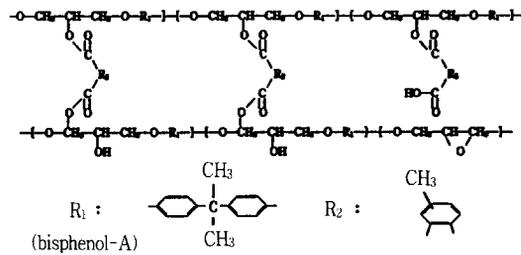
또한 처음부터 반응계중에 미량존재 하던 수분이 산무수물을 開環(open-ring)하고 생성된 유리이염기성 산이 epoxide와 반응하는 경우도 있다.

한편, 산무수물의 경화온도를 낮추고 경화시간을 단축시키기 위하여 제 3급 아민등이 경화촉진제로 사용되고 있으며, 경화의 초기속도는 에폭시 수지중에 포함되어 있는 수산기의 농도에 크게 의존하기 때문

에 실용상 분자내에 수산기를 가지는 액상의 수지가 중전기 관계의 대형주형품 제작에 널리 사용되고 있다.⁹⁾



(a) 산무수물과의 경화반응 과정



(b) 경화반응에 의한 망상구조의 형성

그림 1 경화반응 과정과 망목의 형성

Fig. 1 Process of curing reaction and formation of network.

2-2. 구조특성과 물성의 변화^{2),9),11)}

망목구조에서 초기재료의 관능성 차이가 화학적 가교도의 차이에 반영되어 T_g에 영향을 주며, 특히 많은 분자체적을 요구하는 미반응 에폭시기의 존재는 선상 고분자의 말단기와 같이 작용을 하여 T_g를 크게 감소시킨다.

그러나 고도의 화학적 가교가 최고의 치밀도 (packing density)를 이루는데 필요한 구조내부 분자의 재배열을 제어하는 요소가 되지 못하고 단지 모든 분자쇄 부분의 결합만을 제공할 뿐이며, 높은 가교밀도하에서도 유리상 망목구조의 운동성이 충분히 높을 수도 있다. 열경화 반응동안 망목구조의 체적감소는 8-9[%] 정도로 알려져 있는데, 이러한 축소의 대부분은 경화중에 일어나는 화학적 재결합에서 기인되는 것이 아니라 망목을 이루는 분자쇄 자체의 치밀한 packing에서 나타나는 것으로, 저분자량 혼합물이나

선상 고분자와 비교해 볼때 망목구조가 더 많은 연결성(connectivity)을 가지는 것이다.

고도의 망목상 가교구조에서 T_g 변화의 주요 원인은 미반응 에폭시기와 hydroxy기를 사이의 반응이며, 후경화 열처리하는 망목구조의 안정화에 효과가 있다.

2-3. 고분자 절연체의 전하현상과 TSC 특성⁴⁻⁷⁾

고분자 절연재료의 전기적 물성을 파악하는데 기본이 되는 절연체층의 하전입자 판별과 그 거동을 살피기 위해 여러가지 TSC 측정기법이 사용되고 있는데, 표 1은 쌍극자와 공간전하 피크의 분극조건에 따른 차이를 요약한 것이다.

표 1 쌍극자와 공간전하 피크에 미치는 분극조건에의 영향

Table 1 Effects of polarizing conditions on dipole and space charge peak.

분극조건 인자	쌍극자 피크의 영향	공간전하 피크의 영향
T_p	$T_p < T_g$ 인 경우 피크 이동 $T_p > T_g$ 인 경우 이동없음	$T_p > T_g$ 인 경우 피크 완전 전개 위치는 T_p 와 무관/높이는 최대점 통과.
t_p	$T_p > T_g$ 인 경우 t_p 와 무관	피크가 최대점/통과
E_p	E_p 에 직선적 의존	비직선적
전극	영향없음	피크의 위치와/높이에 영향
시료 두께	영향없음	얇은 샘플에서/피크크기가 크며/저온에서 나타남.
시료준비방사선조사재현성	영향없음. 영향없음. 우수	심각한 영향 피크가 저하 보통

1) 분포 완화시간을 가진 쌍극자의 TSC

정, 부 전하를 띤 쌍극자들이 무질서하게 존재하다가전계가 인가되면 배향분극되고 이는 열적으로 활성화되어 탈분극되면서 TSC로 관측된다. 탈분극 에너지(활성화 에너지)는 쌍극자 마다 달라서 전류-온도 곡선에 몇개의 피크를 나타내는데, 낮은 활성화 에너지의 쌍극자는 저온에서 탈분극되고 높은 에너지의 쌍극자는 고온에서 탈분극된다. 만일 활성화 에너지 차이가 크지 않다면 활성화 에너지의 연속적인 분포

를 가정하는 것이 타당하며, 이 경우 각 피크는 한 넓은 피크에 포함되거나 중첩되어 나타난다. 그러한 넓은 피크는 저온의 고분자 극성기가 탈분극 될때 주로 관측되며(저온측의 β 나 γ 완화), 다른 가능성으로는 쌍극자 회전체의 질량차에서 기인되는 것으로 고분자가 완화점까지 승온될때 이들 차이가 쌍극자 주쇄의 segment 운동에 의한 재배향에 반영된다.

고분자 주쇄인 C-C결합 부근의 측쇄기들의 탈분극은 국부적인 회전의 진행으로 모든 쌍극자의 완화주파수가 달라져 다음식 $\alpha_i(T) = \alpha_0 \exp(-A_i/kT)$ 으로 나타나며, 이 차이는 지수-앞항 α_0 의 차이인 쌍극자의 회전질량차에서 기인되는 것이다. 그리고 유리전이점을 통과하는 주요완화에서 완화비율은 자유체적에 의존하므로 WLF식을 따르게 되어, $\alpha(T) = \alpha_g \exp[C_1(T-T_g) / (C_2 + (T-T_g))]$ (단, $T > T_g$)으로 표현되고, 대부분의 무정형 고분자에서 $\alpha_g = 7 \times 10^{-3}/s$, $C_1 = 40$, $C_2 = 52$ 정도이다.

쌍극자의 TSC피크가 단일 완화인지 또는 분포된 완화에서 기인된 것인지를 밝히기 위해서 샘플을 특정온도에서 분극시키고 이보다 약간 낮은 온도에서 탈분극하여 협소한 온도범위만의 분극을 냉각상태로 이끌어 여기서 전계제거후 측정하는 부분분극 TSC측정법이 적용된다. 이 방법은 방전전류의 초기 기울기가 활성화에너지에 의존한다는 사실에 근거한 것으로, 쌍극자의 회전질량차에 의한 α_0 만의 분포가 있는 경우 초기 기울기는 변하지 않고 활성화 에너지는 일정하지만, 활성화 에너지가 분포되어 있으면 초기 상승이 점점 급해지며 활성화 에너지는 높아진다.

2) 공간전하의 자발-운동에서 일어난 TSC 피크

고온에서 공간전하의 자발-운동은 2차 중성화 과정이후, 즉 열적으로 생성된 전하와의 재결합 이후에 나타나며, 이들 전하는 중성단체의 분해(열적인 해리)에 의해 시료 전체에서 일정하게 생성된다. 그들이 재료의 전도도를 담당하게 되는데, 이 전도는 전자 또는 이온에 의한 것이다. 그러나 고분자에서는 대부분 불순물에 의한 이온으로 고려되고, 이온은 충분히 이동할 수 있는 자유체적을 가지는 T_g 이상에서만 적절한 전도도를 나타낸다. 따라서 고분자는 T_g 이상에서 공간전하에 의한 p피크를 나타내며, 이 피크는 불순물, 첨가제(dopants), 흡습, 침투화학제등에 의해 급격히 변화되며, 또한 첨가제는 그들의 분해와 분해촉진에 의해 저장된 전하의 수를 증가시킨다.

유전측정에서 ac전계의 인가는 오믹 캐리어의 진동적인 운동을 일으켜 전도손실을 나타내고, 이들 전도손실은 온도증가에 따라 지수적으로 증가하게 된다. 그러나 TSC에서는 샘플이 단락되어 있어 전하들이 그들 자신의 내부 전계로 이동하며 이러한 전하의 자발-운동은 저장된 다수의 전하를 결국 소비하기 때문

에 TSC상에 피크를 나타내게 된다.

3) 불균질계의 Maxwell-Wagner 효과에의 TSC

무정형과 결정상, 각기 다른 성분과 상으로 이루어진 계면트랩과 같은 불균질 샘플의 경우, 샘플을 가열하면서 전계를 인가하게 되면 성분의 유전율과 도전율 차이로 Maxwell-Wagner 효과에 의해 계면근처로 전하가 축적되며, 이들 전하는 전계를 유지한채 냉각하면 동결된다. 이러한 재료가 대전될때 캐리어는 특정한 계면근처에 유입되는 국부전도전류가 유출되는 그것보다 클때에는 축적되고 반대로 적은 경우에는 축적되지 않는다. 따라서 국부적인 전도전류의 차이는 궁극적으로 샘플의 불균질 부분에서의 국부전계를 역전시켜 반대부호 전하와의 중성화를 오믹전도에 의해 계면으로 전달한다. 분명히 이 중성화 과정은 과도적인 것으로 특정한 ρ 피크를 나타낸다. Maxwell-Wagner 피크는 결정질이나 반결정질(semi-crystalline) 보다 전도도가 높은 무정형 고분자에서 기대된다.

3. 실험

3-1 시료구성 및 시편제작

본 실험에 사용된 시료는 고온경화용 주형수지로서 에폭시 당량 182-196[g/equiv.], 인화점 250-255[°C]이며 상온에서 점도 9.000-13.000[mPa. s]인 bisphenol-A형 에폭시수지(상품명 Araldite F)와 경화제 혼합후 gel 화 까지의 작업 가능시간인 可事時間 (life-time)이 길고 반응시 발열량이 적은 산무수물 계통의 경화제인 Me-THPA (Methyltetra-ahydrophthalic anhydride)를 사용하였다.⁹⁾ 그리고 경화물의 충격강도와 인장강도를 개선시키기 위하여 가스성 부여제인 DY-040을 소량 첨가하였다.

시편제작은 복합체의 구조변화를 유발하고자 표 2와 같이 경화제 첨가량을 변화시켜 배합비를 조성하였다. 그리고 그림 2와 같은 공정을 통해 80[°C]로 유지된 진공교반기속에서 수지를 탈포하여 경화제를 혼합한 후 진공오븐내에서 gel화 전반부는 감압상태를 유지하고 gel화 후반부는 가압하는 실제 제품생산에 적용할 수 있는 진공가압주형방식을 적용하여, 10[°C]에서 4시간 1차 경화시키고 140[°C]에서 10시간 동안 2차 경화하여 두께 약 200[μ m]인 박판상의 시편을 제작하였다.

3-2 TSC 측정

TSC 측정장치는 항온조, 온도조절장치, 직류전압발생기 및 미소전류계를 사용하여 그림 3과 같이 구성하였다. 측정은 전극직경 20[mm]인 시편에 대해 형성 온도 $T_p = 140$ [°C]에서 형성시간 $t_p = 20$ [min.] 동안 형성전계 $E_p = 5, 10, 20, 30, 40$ [kV/cm]로 변화시켜

표 2 배합비 조성표

Table 2 Formulating table of mixing ratio (wt %)

No.	Epoxy	Hardener	DY-040
H 8FN	100	80	5
H 9FN	100	90	5
H 10FN	100	100	5

* Curing conditions:
1st Curing = 100[°C]×4 hr.
2nd Curing = 140[°C]×10 hr.



그림 2 시편 제작 공정도

Fig. 2 Manufacturing Process of samples.

승온속도 $\beta = 5$ [°C/min]로 측정온도범위 -160~200[°C]에 걸쳐 TS-C를 측정하였다.

분포완화를 밝히는 TSC 단계법은 샘플을 특정 온도에서 분극시키고 이보다 약간 낮은 온도에서 탈분극하여 협소한 온도범위만의 분극을 냉각상태로 이끌어 여기서 전계제거후 방전전류를 측정하는 것이다.⁷⁾⁻⁶⁾ 그림 4는 부분분극 TSC 측정절차로서, 형성 온도 T_p 에서 일정시간 t_p 동안 형성전압 V_p 를 인가하고 분극 온도범위인 $T_w(10^\circ\text{C})$ 만큼 내린후, V_p 를 끊고 외부회로를 $t_d = t_p$ 동안 단락한 후 그 상태로 급냉시킨다. 이후 일정 승온속도로 TSC를 측정한다. 여기서 형성 온도 T_p 를 변화시키면 피크 온도 T_m 이 상이한 다수의 TSC 피크가 얻어지며 이것이 바로 완화시간의 분포를 직접 나타내는 단일완화 TSC 피크로 분리된 것이다.

4. 실험결과 및 검토

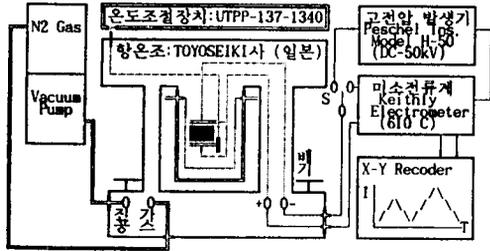


그림 3 TSC 측정 장치의 구성

Fig. 3 Construction of TSC measuring apparatus.

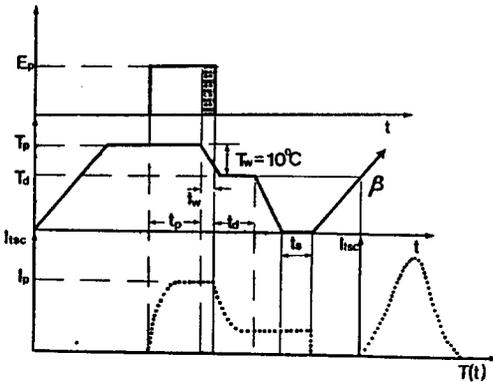


그림 4 부분분극 형성과정

Fig. 4 Forming process of partial polarization.

그림 5는 H8FN 시편에 대해 형성 온도 $T_p=140[^\circ\text{C}]$ 에서 형성 시간 20[min] 동안 형성 전계 $E_p=5\sim 20[\text{kV/cm}]$ 를 인가하여 승온 속도 $\beta=5[^\circ\text{C/min}]$ 로 측정 한 형성 전계 변화에 따른 TSC 스펙트라로서 고온으로부터 $\rho(150^\circ\text{C})$, $\alpha(110^\circ\text{C})$, $\beta(10^\circ\text{C})$, $\gamma(-40^\circ\text{C})$, $\delta(-110^\circ\text{C})$ 의 5개 피크가 관측되었다.

T_g 이하의 α , β , γ , δ 피크는 열자극 전류의 최대치 I_m 이 나타나는 최대 온도 T_m 이 형성 전계에 의존하지 않고 거의 일정하며 최대 전류 I_m 이 형성 전계에 비례하여 증가하고 있으며, 또한 그림 6의 피크 변적으로부터 구한 TSC 전하량의 형성 전계 의존성 ($Q_{TSC}-E_p$)이 비례 관계에 있는 것으로 볼 때, 고도로 가공된 망목상 구조의 유리 상태에서 나타난 이 피크들은 쌍극자 완화에 의한 국부적인 운동 모드임을 알 수 있다.¹⁾

또한 부분분극 절차에 따라 TSC 피크를 기본 요소로 분리한 후 이들 활성화 에너지와 완화 시간의 분포를 망목의 분자 구조와 비교, 분석함으로써 각 피크의 기원을 아래와 같이 검토했었다.

4-1. δ 완화 모드 (-110°C 이하)

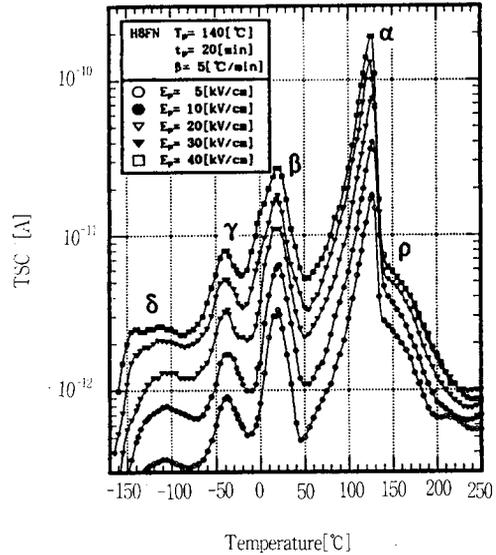


그림 5 형성 전계 변화에 따른 H8FN 시편의 TSC 스펙트라

($E_p=5\sim 20[\text{kV/cm}]$, $T_p=140[^\circ\text{C}]$, $t_p=20[\text{min}]$, $\beta=5[^\circ\text{C/min}]$)

Fig. 5 TSC spectra of H8FN samples according to variation of forming field. ($E_p=5\sim 20[\text{kV/cm}]$, $T_p=140[^\circ\text{C}]$, $t_p=20[\text{min}]$, $\beta=5[^\circ\text{C/min}]$)

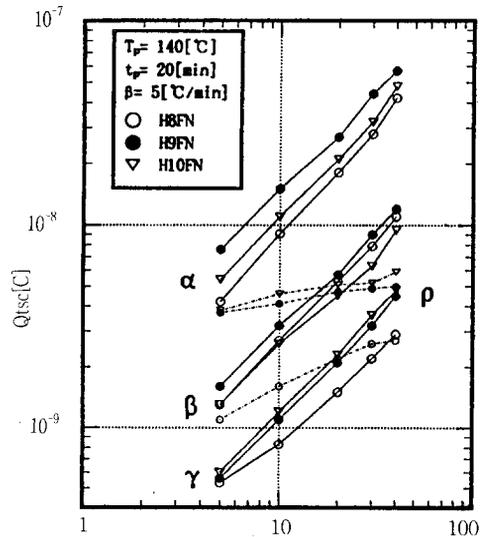


그림 6 전하량 Q_{TSC} 의 형성 전계 의존성

Fig. 6 Forming field dependence of total charge Q_{TSC}

그림 7은 H8FN, H9FN, H10FN 시편에 대해 형성 온도 $T_p=140[^\circ\text{C}]$ 에서 형성 시간 20[min] 동안 형성 전계

$E_p=20[kV/cm]$ 를 인가하여 승온속도 $\beta=5[^\circ C/min]$ 로 측정된 경화제 첨가비율 변화에 따른 TSC스펙트라를 비교한 것이다. 여기서 H9FN-H8FN-H10FN의 순서로 TSC전류가 증가하고 있는데, 일반적으로 $-110[^\circ C]$ 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 있으며¹¹⁾ 그림 4의 분자 구성에서 알 수 있듯이 H8FN($\Delta E=2.5kcal/mol$)은 수지부분의 미반응 epoxy기나 glycidyl 단위가, H10FN은 과잉 경화제 부분의 methyl(-CH₃)기가 독립적으로 작용하는 것으로 고려하면, H9FN시편에서 최대의 경화반응이 일어나 말단기는 최소로 되고 TSC 전류가 최소치를 나타내는 것이라 여겨진다.

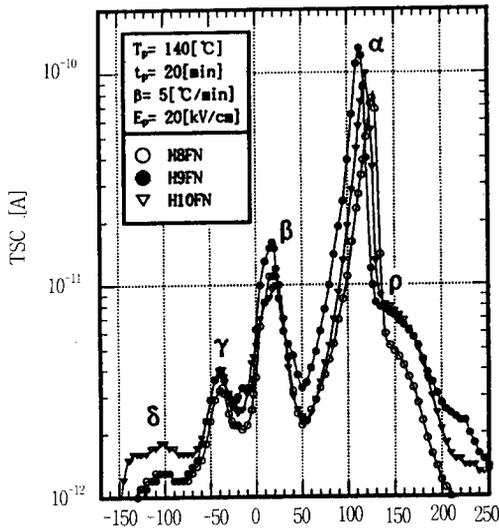


그림 7 H8FN, H9FN, H10FN시편의 TSC 스펙트라 비교

Fig. 7 TSC spectra comparison of H8FN, H9FN and H10FN sample. ($T_p=140[^\circ C]$, $t_p=20$ [min] $E_p=20[kV/cm]$, $\beta=5[^\circ C/min]$)

4-2. γ 완화 모드($-40^\circ C$)

$-40[^\circ C]$ 의 γ 완화 모드에 대해서는 수소결합으로 hydroxyether단위와 강력하게 결합 methoxy 단위 (-CH-OH) 또는 aliphatic ether(-CH-O-)($E=8kcal/mol$)와 고립된 phenyl기의 운동($\Delta E=6.5$ kcal/mol)에서 기인한 것이라는 보고가 있다.^{10),12)} 그림 7의 TSC 피크를 살펴보면 가장 적은 TSC를 나타내는 H8FN ($\Delta E=8.86kcal/mol$)은 활성화에너지를 고려할때 aliphatic ether 단위나 methoxy의 국부운동에서 기인되는 것으로 여겨지며, H9FN과 H10FN은 aliphatic ether 단위나 methoxy의 국부운동에 덧붙여 경화제에 의한 고립된 phenyl 운동과 이와 연관된 aromatic

ether (-COO- CH-)단위가 추가된 운동을 고려하면 H10FN에서 TSC전류가 크게 나타나고 있는 것을 이해할 수 있다.

한편 그림 8은 분포완화제의 활성화에너지와 완화시간의 분포를 밝히기 위해 부분분극절차에 의해 부분분극 온도 $T_w=10[^\circ C]$ 로 형성온도 T_p 를 $-130[^\circ C]$ 에서 $150[^\circ C]$ 까지 $10[^\circ C]$ 씩 증가시키며 H8FN시편에서 피크 분리하여 얻은 부분분극 TSC이고, 그림 9는 이들 피크의 초기 기울기에서 구한 활성화에너지와 완화시간의 분포곡선이다. 이 그림에서 δ 피크를 구성하는 각 기본요소 피크는 분극온도 상승에 따른 활성화에너지가 일정하고 완화시간의 분포가 피크별로 대등한 개개의 운동단위가 독립적으로 움직이는 양상을 나타내고 있지만, α , β , γ 피크는 분극온도 상승에 따라 활성화에너지가 증가하며 완화시간의 분포가 한 점에 집중되는 현상을 나타내고 있다. 이는 피크를 구성하는 분자단위간의 질량차이로 인해 온도상승에 따라 운동에 참여하는 운동 고유 주파수가 달라져 활성화에너지가 분포되어 나타나는 한편, 분자단위간의 협력운동으로 인해 완화시간이 한 점에 집중되는 협력 현상을 반영하고 있는 것이다.^{6),8)}

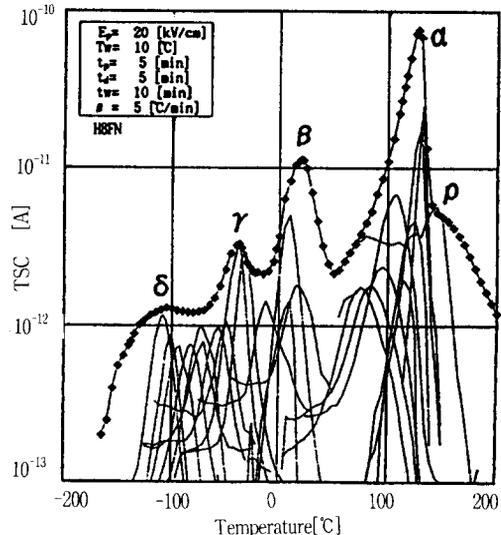


그림 8 H8FN시편의 부분분극 TSC

Fig. 8 TSC spectra obtained by partial polarization in H8FN sample. ($T_w=10[^\circ C]$, $T_p=140[^\circ C]$, $t_p=20$ [min], $E_p=20$ [kV/cm], $\beta=5[^\circ C/min]$)

4-3. β 완화 모드($20^\circ C$)

$20[^\circ C]$ 근처의 β 완화 모드는 일반적으로 쌍극자 모우먼트 $\mu=1$ Debye 정도이며 활성화에너지는 $11[kcal/mol]$ 정도로 평가되는 crankshaft구조를 가진 hydrox-

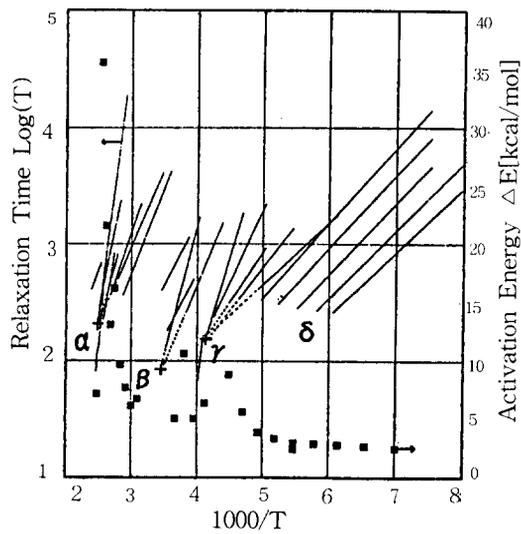


그림 9 부분분극에 의한 H8FN시편의 활성화 에너지와 완화시간 분포

Fig. 9 Distribution of activation energy and relaxation time obtained by partial polarization in H8FN sample.

yether단위의 국부적인 운동으로 고려되고 있다.^{14)~17)} 이 β 피크의 최대강도는 미반응기에 의한 δ 피크 형성에서 예상할 수 있듯이 최대 반응과정을 통해 가장 많은 aliphatic chain을 형성한 H9FN시편에서 가장 큰 TSC를 나타내고 있으며, 망목구조에서 유연한 aliphatic chain의 농도증가는 충격강도를 개선시키지만 커다란 운동성으로 인해 내부구조에 커다란 자유체적을 도입하여 구조상의 치밀도(packing density)를 저하시켜 α 피크와 β 피크 사이의 TSC를 증가시키는 한편 T_g를 저온측으로 감소시키고 있음을 그림 7에서 볼 수 있다.

그림 10은 H9FN과 H10FN시편에서 β 피크가 형성전계 증가에 따라 β₁(10°C)과 β₂(20°C)로 분리되어 나타나는 것을 보여주고 있다. 분극 형성시의 고전계 인가는 망목구조에서 경화제와 aliphatic ether사이의 취약한 C-O결합을 절단시키고, 분리된 경화제 aromatic chain은 주변온도상승에 따른 열산화로 carbonyl(COOH)기를 형성하며 이로 인해 분자체적이 증가되므로 형성전계 증가에 따라 피크온도 T_m은 고온측으로 서서히 이동하며 독립적인 운동(ΔE=10.5kcal/mol)을 하는 20[°C] 부근의 β₂ 피크를 나타내고 있다. 과잉첨가된 경화제는 2개의 반응성 관능기중 하나만이 aliphatic chain과 결합되는 경우가 많아 전계분리가 더욱 용이하므로 고립된 경화제 aromatic chain의 형성은 증가되고 이로 인해 H10FN시편에서 전계증가에 따른 β₂ 피크분리가 현격히 나타나고 있음을 볼 수

있다.

10[°C] 부근의 β₁ 피크(ΔE=10.68kcal/mol)는 형성전계와 경화제 첨가비를 증가에 따라 피크강도가 커지고 있는데, 이는 전계인가로 과잉 경화제의 분리가 촉진되어 aliphatic chain이 hydroxyether로 변화면서 운동성이 증가되어 피크강도를 증가시키는 것으로 해석할 수 있다.

따라서 20[°C] 부근의 β₂ 피크는 고립된 경화제의 aromatic chain(ΔE=10.5kcal/mol) 운동에서 기인되는 것으로 운동단위가 독립적이며, β₁ 피크는 crankshaft 구조를 가진 hydroxyether 단위의 국부적인 운동으로 볼 수 있는 완화시간 분포가 한 곳에 집중되는 협력현상을 그림 9에서 확인할 수 있다.

4-4. α 완화 모드(110°C)

110[°C]부근에서 나타나는 α 피크는 경화된 epoxy matrix의 유리전이와 연관된 분자들의 segmental 운동(ΔE=33kcal/mol)에서 기인되는 것으로 알려져 있는데^{8),11)}, 그림 11의 유전특성의 온도의존성 측정에서 얻은 T_g를 경계로한 유전분산의 개시나 유전손실의 급증온도와 잘 일치하고 있다.¹⁸⁾ 그림 7에서 α 피크의 온도 T_m은 가교밀도로 정의되는 망목구조와 구조적 치밀성에 의존하기 때문에 β 피크에서 언급했듯이 T_g 이하에서도 유연하며 큰 운동성을 가지는 aliphatic chain의 형성이 가장 많았던 H9FN에서 피크강도 I_m이 가장 크고 T_m이 가장 낮아 T_m=113[°C]이며, H10FN은 T_m=121[°C], H8FN= 127.5[°C]의 순으로 피크 강도가 저하하고 있다. H10FN은 과잉 경화제에 의한 aromatic chain의 발달로 운동에 필요한 자유공간이 커졌기 때문에 H8FN시편 보다 T_m이 낮고 TSC가 크게 나타나는 것이라 여겨진다.

4-5. ρ 피크(150°C)

에폭시의 도전율이 높아지는 T_g이상의 고온이 되면 불순물이나 화학적 첨가제의 분해로 인해 저장전하 증가와 내부구조상의 결함도입으로 공간전하가 축적되고, TSC측정은 시편을 단락하는 관계로 내부전계에 의한 전하의 자발운동이 일어나 결국은 저장전하가 전부 소비되기 때문에 T_g보다 고온측에서 형성전계에 의존하지 않고 고전계에서 포화되는 TSC상의 피크가 형성된다.^{5)~7)} 그림 7의 TSC스펙트라를 보면 150[°C]에서 경화제 첨가비를 증가에 따라 전하량(피크 면적)이 커지고 있으며, 그림 5에서는 최대피크강도 I_m이 형성전계 증가에 따라 포화되는 경향이 나타나고 있다.

유전특성에서는 전도손실로 인해 완화시간이 감소하고 분극이 일어나는 주파수가 짧아져 ε''_f= σ/(ωε₀)에서 저주파수측에서 커다란 유전분산을 일으키게 되

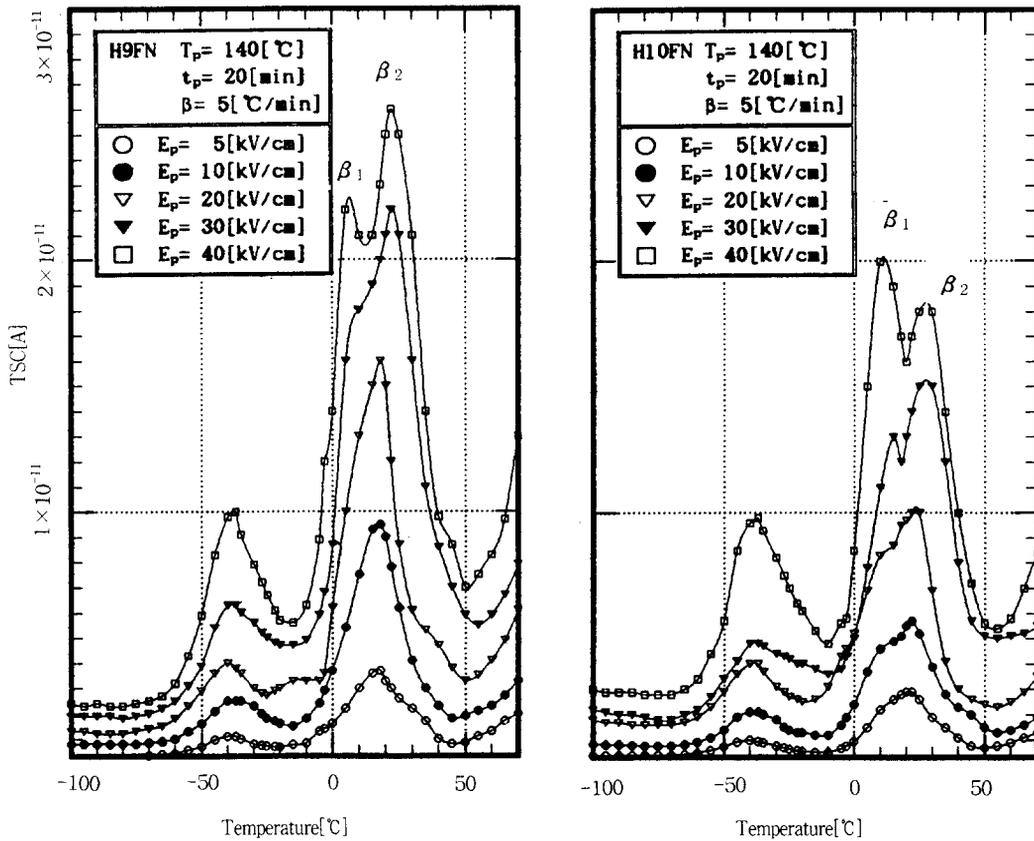


그림 10 형성전계 변화에 따른 H9FN, H10FN 시편의 β 피크 분리

Fig. 10 Separation of β peak in H9FN and H10FN samples according to variation of forming field. ($E_p=5\sim 20$ [kV/cm], $T_p=140$ [$^{\circ}$ C] $t_p=20$ [min], $\beta=5$ [$^{\circ}$ C/min])

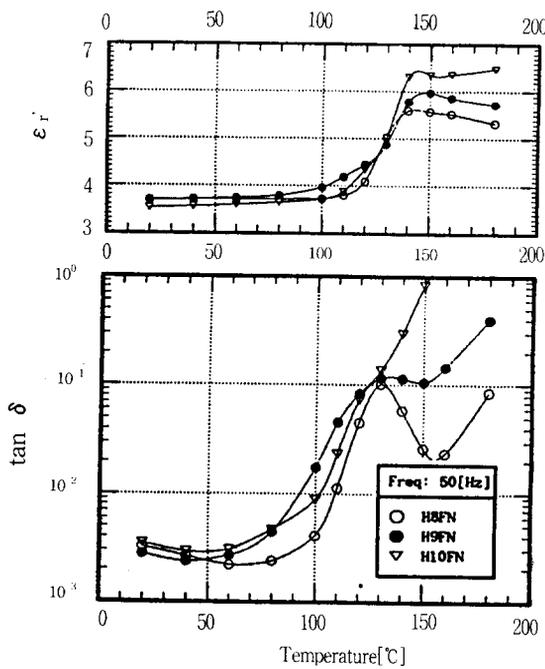
며, 온도 상승의 경우 도전율이 지수함수적으로 증가하므로 ϵ'' 의 주파수특성은 고주파측으로 이동하게 된다. 또한 구조적 변화로서 경화제 첨가량 증가에 따라 자유체적이 증대하고 이로 인한 분자운동의 활성화는 유전율의 증가와 이온의 해리를 촉진시켜 도전율을 상승시키며, 이들 해리된 이온들이 異性공간전하층(hetero-space charge layer)을 형성하게 되면 전도특성에도 변화가 일어나게 된다.^{18)~20)} 그림 11의 유전손실 곡선의 주파수 의존성을 살펴보면 110[Hz]이하의 저주파영역에서 TSC 피크에 대응하는 전도손실이 나타나고 있으며, 온도의존성에서 본 전도손실은 TSC의 α 피크에 해당하는 주피크 이후에 온도증가에 따라 지수적으로 증가하고 있음을 볼 수 있다.

5. 결 론

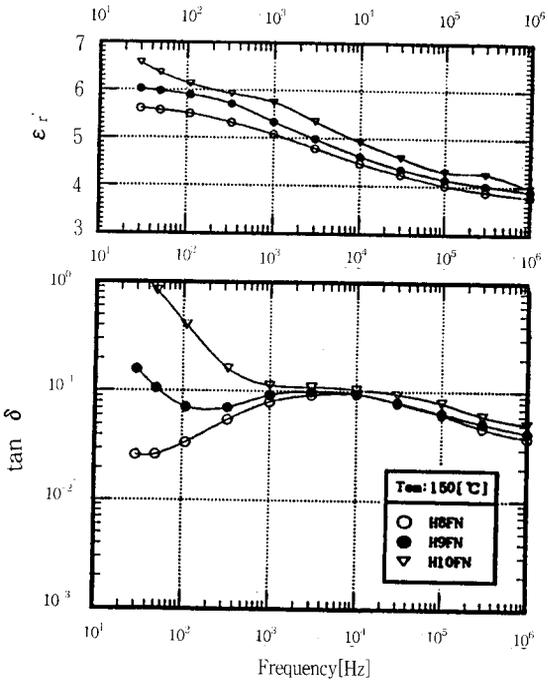
본 연구에서는 고전압 기기절연을 위해 산무수물 경화된 에폭시 복합체연계에서, 경화제 첨가량 변화에

의해 유발되는 기본소재 자체의 구조변화가 전체 복합체의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보고자, 온도범위 $-160\sim 250$ [$^{\circ}$ C]에 걸친 열자극 전류(TSC)특성과 유전특성($20\sim 180$ [$^{\circ}$ C])을 조사하여 반응정도 및 분자간 결합상태와 열운동 양상의 검토로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 유리전이온도(T_g)이하의 저온영역에서 측쇄나 치환기 또는 말단기등의 작용에 의한 3개의 완화형 피크와 110[$^{\circ}$ C] 근처에서 T_g 와 연관된 α 피크 및 T_g 이상의 150[$^{\circ}$ C]부근에서 이온성 공간전하에 의한 ρ 피크가 관측되었다. 피크 기원을 검토하기 위해 부분분극 처리로 피크를 분리하여 분자구성과 활성화 에너지 및 완화시간의 분포를 비교한 결과,
 - 1) -110 [$^{\circ}$ C]이하의 δ 피크 : 미반응 epoxy기나 glycidyl미소단위 또는 경화제 methyl기($-\text{CH}_3$)등의 말단기 작용($\Delta E=2.5$ kcal/mol)에서 기인되는 것으로 여겨진다.
 - 2) -40 [$^{\circ}$ C]의 γ 피크 : Aliphatic ether($-\text{CH}-\text{O}-$)단위



(a) 온도 의존성 (f=50[Hz])



(b) 주파수 의존성 (T=150[°C])

그림 11 H8FN, H9FN, H10FN시편의 유전특성

Fig. 11 Dielectric properties of H8FN, H9FN and H10FN samples.

(a) Dependence of temperature (f=50[Hz]) (b) Dependence of frequency (T=150[°C])

의 운동이 추가되어 나타나는 것으로 여겨진다.

3) 20[°C]부근의 β피크 : 과잉 첨가된 경화제에 의해 β₁(10°C), β₂(20°C) 피크로 분리되었다. 10[°C]부근의 β₁피크는 Crankshaft구조를 가 hydroxyether 단위의 국부운동(ΔE=10.68kcal/mol)에서, 20[°C]부근의 β₂피크는 전계분리로 열산화된 경화제 Aromat chain의 독립적인 운동(ΔE=10.5kcal/mol)에서 기인되는 것으로 사료된다.

4) 110[°C]부근 α 피크 : 경화된 epoxy matrix의 유리전이온도(T_g)와 연관된 분자들의 segmental 운동(ΔE=33kcal/mol)에서 기인된 것이다.

5) 150[°C]부근 ρ피크 : T_g이상의 고온에서 불순물이나 화학적 첨가제의 분해로 인해 저장전하 증가와 내부구조상에 결함이 도입되어 축적된 공간전하에 의한 TSC피크로 여겨지며, 유전특성에서는 전도 손실로 인한 저주파수측의 커다란 유전손실을 일으키고 온도 상승시 유전손실을 지수함수적으로 증가시켰다.

(2) β피크의 형성은 aliphatic chain의 농도에 비례하는 것으로 충격강도는 개선되지만 커다란 운동성으로 인해 내부구조에 커다란 자유체적을 도입하고 구조상의 치밀도를 저하시켜 β피크와 α피크 사

이의 TSC증가와 T_g저하를 나타냈다.

(3) 부분분극 TSC로 얻은 활성화 에너지와 완화시간의 분포에서 온도상승에 따라 활성화 에너지가 점점 상승하며 완화시간이 한 점에 집중되는 분자운동의 협력현상을 밝힐 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C.A. May and Y. Tanaka, Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Dekker, New York, pp. 9-464, pp.1089-1172, 1973.
2. H.L. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, New York, McGraw-Hill, pp.783-884, 1967.
3. 小石春純 外 2人, 複合材料と界面, 綜合技術 出版, pp.11-341., 1985.
4. G.M. Sessler, Electret, Springer-Verlag, pp.81-201, 1980.
5. R. Chen and Y. Kirsh, Analysis of Thermally Stimulated Processes, Pergamon Press, pp.60-78, 1981.
6. 日野太郎 外; 電氣絶縁材料の熱刺激電流, 日本電氣

- 學會 技術報告(II部), pp.3-58, 1990.
7. J.P. T Fillard and J. van Turnhout: Thermally Stimulated Processes in Solids, New Prospects, Elsevier Scientific Pub., pp.139-180, 1977.
 8. A. Bernes, D. Chatain, C. Lacabanne, " Influence of Molecular Orientation on Polarization Phenomena in PET films" ,Proc. 3rd. ICPADM, Tokyo, July 8-12, pp.800-803, 1991.
 9. 植内弘, 新에폭시 樹脂, 昭光堂, pp.356-52, 1985.4
 10. E.W. Garnish, Chemistry and Propeties of Epoxide Resins, Composites, pp.104-111, 1972.
 11. E.F. Oleinik: Advances in Polymer Sciences, 80, K. Dusek Ed., pp.49-99, 1986.
 12. J.G. Williams, "The Beta Relaxation in Epoxy Resin-Based Networks" , J. Polym. Sci., Vol.23, pp.3433-3444, 1979.
 13. M. Ochi, M. Okasaki, M. Shimbo, "Mechanical Relaxation of Epoxide Resins Cured with Aliphatic Diamines" J. Polym. Sci., Phys. Ed., Vol.20, pp.689-699, 1982.
 14. J.V. Duffy and G.F. Lee, "The Effect of Steric Hinderance on Physical Properties in an Amine-Cured Epoxy" , J. Appl. Polym. Sci., Vol.35, pp.1367-1375, 1988.
 15. V.B. Gupta, L.T. Drzal, M.J. Rich, " The Physical Basis of Moisture Transport in a Cured Epoxy Resin system" , J. Appl. Polym. Sci., Vol.30, pp.4467-4493, 1985.
 16. G. Mikolajczak, J.Y. Cavaillé and G.P. Johari, " Dynamic mechanical behaviour and its dependence on preparation method of structural epoxide resin" ,Polym., Vol.28., pp.2023-2031 Nov.1987.
 17. O. Delatycki, J.C. Shaw and J.G. Polliama, " Viscoelastic Properties of Epoxy-Diamine Networks" , J.Poly Sci., A2, Vol.7, pp.753-762, 1969.
 18. P. Hedvig, Dielectric spectroscopy of Polymers, Adam Hilger, Bristol, pp.235-280, 1977.
 19. S.S. Sastry, G. Satyanandam, "Effects of Fillers on Electrical Properties of Epoxy Composites" , J. Appl. Poly. Sci., Vol. 26, pp.1607 1615, 1988.
 20. J.D. Reid, "Dielectric Properties of an Epoxy Resin and Its Composite II." JAppl. Poly. Sci., Vol.33, pp.2293-2303, 1987.

저자소개



왕중배

1963년 6월 18일생. 1986년 광운대학교 전기공학과 졸업. 1988년 광운대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 현재 광운대학교 대학원 전기공학과 박사과정 수료.



이준용

한국전기전자재료학회지 제 6권 2호 참조. 현재 당 학회 편수위원장.