

불소계 고분자 재료의 코로나 대전 전류 특성에 관한 연구

A Study on the Characteristic of Corona Electrification Current of Polymer Materials contained fluoric Component

이 덕 출* · 박 광 현**
(Duck-Chool Lee · Kwang-Hyun Park)

요 약

본 논문은 기중 코로나 방전에 의하여 생성된 캐리어를 Teflon-FEP 표면에 균일하게 공급하였을 때 Teflon-FEP를 통하여 흐르는 코로나 대전전류 특성에 대하여 연구하였다. 불소를 함유한 Teflon-FEP는 코로나 대전전류에 극성효과가 현저히 나타난다. 즉 正極性 캐리어는 벌크(bulk)내를 쉽게 이동하나 負極性 캐리어는 안정하게 trap되어 벌크내를 이동하기 어렵기 때문에 부극성 코로나 대전전류 보다 정극성 코로나 대전전류가 크게 흐름을 알았다.

이와같이 극성효과가 나타나는 것은 Teflon-FEP가 전자 친화력이 있는 불소(F)를 함유하고 있기 때문임을 제시하였다.

이러한 사실은 Polysulfone(PSF), High density Polyethylene(HDPE) 및 Polyethylene Terephthalate(PET)의 코로나 대전전류 특성으로부터 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

In this thesis, the characteristics of corona electrification current are studied in Teflon-FEP, when the carrier produced by corona discharge in the air is equally supplied on the surface of Teflon.

As a result, the polarity effect is remarkably observed in the corona electrification current of Teflon-FEP contained fluorine.

Positive polarity carriers are easily drift in the bulk, while negative polarity carriers are safely trapped so that they cannot be drift easily in the bulk. Therefore, the electrification current of positive polarity corona is more large than the electrification current of negative polarity corona.

This polarity effect is produced because Teflon-FEP conformed by the characteristics of corona electrification current in PSF, HDPE, PET.

* 인하대학교 전기공학과

** 삼척공업전문대학 전기과

1. 서 론

근래 전력수요의 급증으로 인하여 전력계통에는 耐熱性 絶緣材料의 出現이 요망되고 있다. 이러한 실용상 요청으로 耐熱性 高分子 材料의 개발이 활발하게 행하여지고 있으며 불소계 고분자¹⁾가 耐熱性 재료로서 주목을 끌고 있으나 이의 電氣物性에 관한 연구는 매우 지연되고 있는 실정이다.

전력계통의 초고전압화에 수반되는 高電壓 絶緣에서 沿面放電이라든가 고체내의 보이드 放電이 발생하면 고체절연물을 침식하는 등 유해한 영향을 준다. 이는 코로나 放電劣化²⁾ 혹은 트리잉劣化³⁾로써 국내외로 주목되고 있는 문제점들이다. 이와 관련하여 高分子 材料에 주입된 캐리어의 성질은 電荷의 이동⁴⁾ 및 축적과정에 연관하며 이는 空間電荷 生成의 요인이 되고 있다. 이러한 경우와 관련하여 絶緣材料 表面에 電荷를 공급하는 조건하에서 電氣傳導의 규명을 목적으로 하였다.

종래 폴리에틸렌⁵⁻⁷⁾(PE), 폴리에틸렌 테레프탈레이트⁸⁻⁹⁾ 대하여 코로나 대전 전위 감쇄의 연구는 많이 수행되어 대전기구는 어느정도 규명되어 지고 있으나 아직도 불명한 점이 많이 있을 뿐 아니라 이들 수단을 이용하여 다른 高分子材料에 적용되는 예는 거의 없다.

본 연구에서는 高溫下에서 절연재료 및 기능성 소자용 재료로서 주목되고 있는 耐熱性 材料인 Teflon-FEP를 시료로 하여 코로나 방전에 의하여 생성된 캐리어^{10,11)}를 표면에 균일하게 공급시킬 때 흐르는 대전 전류 특성을 관측하고 그 결과에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 전극계

본 실험에 사용한 시료는 耐熱性 불소계 고분자인 테트라 플루오르에틸렌 (HFP) 의 共重合體(美, Dupont社製, 25 μ m, 상품명으로서 Feflon-FEP로 불리어 지며, 이하 Feflon-FEP로 기재함)를 주 시료로 택하고 이로부터 얻은 실험결과를 규명하기 위하여 電子親和力을 가진 폴리술퍼폰(PSF:日, TOREI社製 30 μ m)과 電氣的 性質이 다소 규명된 고밀도 폴리에틸렌(HDPE:YUKALON EX-40) 및 폴리에틸렌 테레프타레이트 (PET:日, TOREI, 無配向)를 시료로 하였다. 이들 시료의 物理的 性質 및 化學 구조식을 표1에 표시하여 둔다.

전극재료로써는 아과다(탄소콜로이드 용액:영국제) 및 실버페스트(일본 서진상사)를 이용하였고 전극의 직경은 電流密度 計算을 용이하게 하기 위하여 3.6cm로 해서 전극면적을 10cm² 되게 하였다.

2-2. 실험방법

본 실험에 사용한 코로나 대전장치¹²⁾의 개략도를 그림 1에 도시한다. 코로나 대전 전에 시료의 한쪽면에 導電性 페인트인 아과다이나 실버페스트를 도포한 다음 코로나 放電部에 설정하고 진공도를 10⁻³(Torr) 정도로 한 후 N₂와 O₂를 봄베로부터 조절변을 통하여 4:1 비율로 방전부에 유입시킨다. 시료의 온도를 연구목적에 따라 소정의 온도치로 온도조절기를 사용하여 일정하게 유지시키고 스크린(Screen) 그릿드전압 V_g를 인가한 후 코로나 방전 개재 전압 V_c를 인가한다.

표 1. 각종시료의 물리적 성질 및 화학구조¹³⁾

Table.1. Physical properties and chemical Structure of various polymers.

Polymer	d	T _m	T _g	Chem Structure
Teflon FEP	25	290	85	
PET	25	265	80	
HDPE	30	140	-23	
PSF	30	350	90	

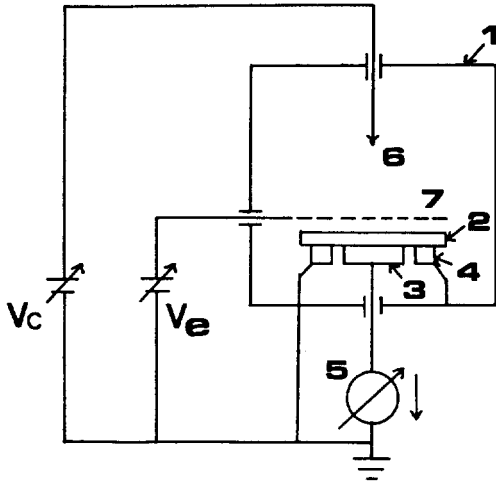
소정의 溫度를 一定하게 유지하면서 코로나 방전전압 V_c 를 正으로 하고 그릿드 전압 V_g 를 負로 하였을 때 시료에 흐르는 전류를 正코로나 대전전류(I_c) 그리고 V_c 를 負, V_g 를 正으로 하였을 때를 負코로나 대전 전류라 한다.

3. 실험결과

Teflon-FEP의 코로나 대전류 특성을 대전 시간(t_c)과 전압(V_c) 변화에 따른 특성을 관측하였다.

3-1. 대전시간 의존성

$V_c = \pm 0.1(MV)$, $V_g = \pm 2(KV)$, $t_c = 20(min)$ 으로 하고 온도 T_c 를 변화시키면서 코로나 대전중 시료를 통하여 흐르는 電流-時間 特性



- 1) Chamber
- 2) Sample
- 3) Main electrode
- 4) Guard electrode
- 5) Electrometer
- 6) Point electrode
- 7) Screen electrode

그림 1. 코로나 대전장치의 개략도
Fig.1. Schematic diagram of the corona charging system.

을 그림 2에 도시한다. 고온측 특성을 보기 위하여 100(°C)와 150(°C)의 특성만 나타내었다.

正極性 코로나 대전전류가 負極性 코로나 대전전류보다 큰 값을 나타내는 極性效果가 있음이 관측된다.

이로부터 불소계 Teflon-FEP의 電氣傳導에는 正, 負 極性 캐리어의 수송과정이 매우 다르다는 것을 알 수 있다. 즉, 正極性 캐리어가 bulk내를 쉽게 이동한다는 사실이 추정된다.¹²⁾ 그러나 금속간에 코로나 대전시의 V_c 와 같은 전압을 인가할 때 흐르는 전류 I_E 는 코로나 대전 전류와 비교하면 그림 2와 같이 전류 밀도가 매우 적고 極性

효과는 관측되지 않는다. 이 결과로부터 시료에 供給되는 캐리어가 전도에 지배적으로 기여하고 있음이 관명이 된다.

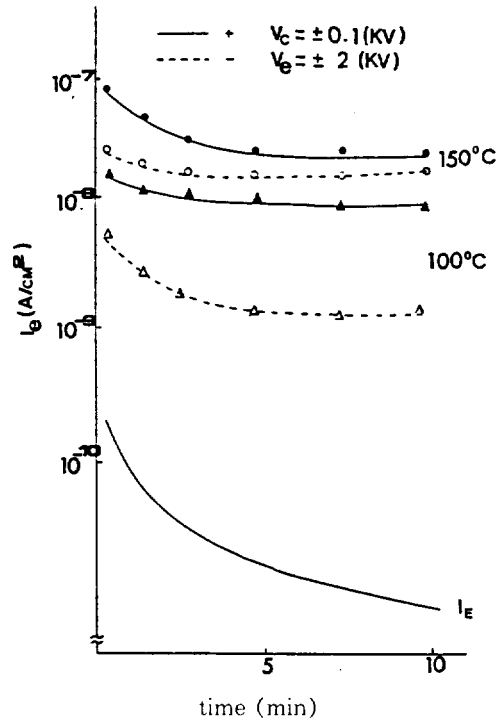


그림 2. 테프론 FEP의 코로나 대전 전류
Fig.2. Corona charging current versus Charging time of Teflon FEP

3-2. 전압(V_c) 의존성

正, 負 코로나 대전시 $\log J - \log V_c$ 특성을 그림 3에 도시한다.

이는 매우 좋은 直線性을 나타내고 있으며 正 코로나 대전시 경사가 약 1.7이고 負 코로나 대전시에는 약 2.5로 되어 있다. 이들은 空間電荷制限電流인 경우 2에 가까운 수치이다. 그리고 이온 전도나 호-핑형 전도가 될 가능성을 검토하기 위하여 $\log J \sqrt{E}$

프롯트를 하고 이들로 부터 $ea/2hJ$ 에서 호핑거리 a 를 평가한 바 正電荷의 경우 18.5 (Å), 부전하의 경우 29.5(Å)로서 고분자 재료에 관하여 보고된 바 있는 10~100(Å)의 범위에 있으나 高電界 영역에서 直線性이 좋지 않았다. 쇼-트키형이나 풀 프렌켈형 전도 인가를 검토하기 위하여 $\log J \cdot \sqrt{E}$ 프롯트를 구하였으나 理論値와 實驗値가 유사한 일치를 보이지 않았다.

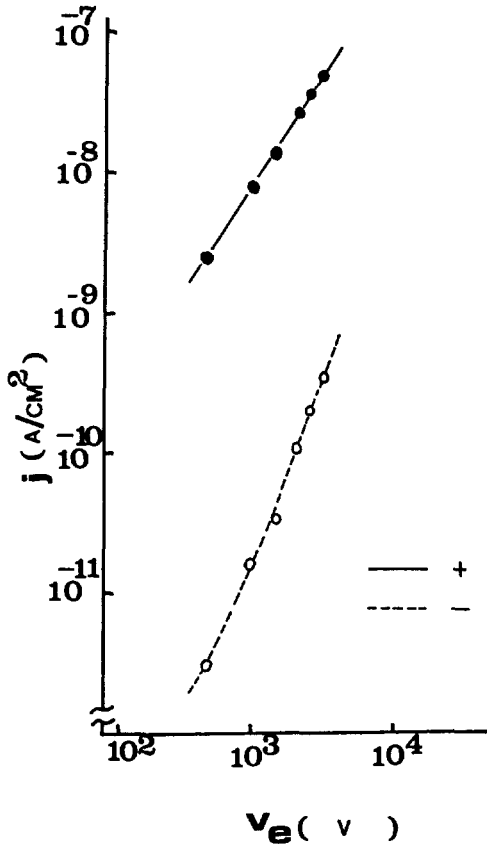


그림 3. Teflon-FEP의 Log J-Log Ve 특성 곡선

Fig.3. Characteristics of Log J-Log Ve in Teflon-FEP.

이러한 사실로부터 Teflon-FEP는 $\log J \cdot \log V_e$ 특성이 직선성이 좋고 理論値와 유사하므로 空間電荷 制限 傳導의 가능성이 지배적임을 제시할 수 있다.

4. 고찰

耐熱性 高分子로 알려진 불소계 Teflon-FEP의 코로나 대전 전류특성에 極性 效果가 현저히 나타나고 正 캐리어는 벌크내를 용이하게 이동하고 負 캐리어는 벌크내 이동이 곤란한 실험결과를 얻었다. 이 결과를 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 폴리술폰(PSF)의 코로나 대전 전류특성과 비교하면서 고찰하고자 한다.

일반적으로 絶緣物 表面上에 대전된 전하는 시간의 경과와 더불어 감소하여 가며 그 경로는

- 1) 대기중의 放電이나 電荷의 재결합에 의한 전하의 누설
- 2) 표면에 의한 전하의 누설
- 3) 체계적 방향으로 전하의 누설 등으로 크게 나눌 수 있겠으나 1)에 대한 것은 다른 것에 비하여 거의 무시될 수 있다는 家田氏의 報告¹⁴⁾가 있고 2)에 대한 것도 沿面方向의 확산이나 沿面누설 저항에 의한 영향이 크지 않다는 角田氏의 報告^{15, 16)} 등을 인용하면 본 실험에서도 대전된 전하는 1)과 2)에 의한 전하의 누설을 무시하고 주로 시료의 體積이라는 경로를 통해서 감소되는 것으로 간주할 수 있겠다.

4-1. PET의 코로나 대전전류 특성

Teflon-FEP와 같은 조건으로 PET에 코

로나 대전시키는 경우 대전전류 특성을 그림 4에 도시한다. 이로부터 PET의 대전전류는 극성효과가 없는 편이다. 또한 금속-PET-금속계에 코로나 대전시의 V_c 와 같은 전압을 인가할 때 흐르는 전도 전류와 거의 같은 전류가 흐른다.

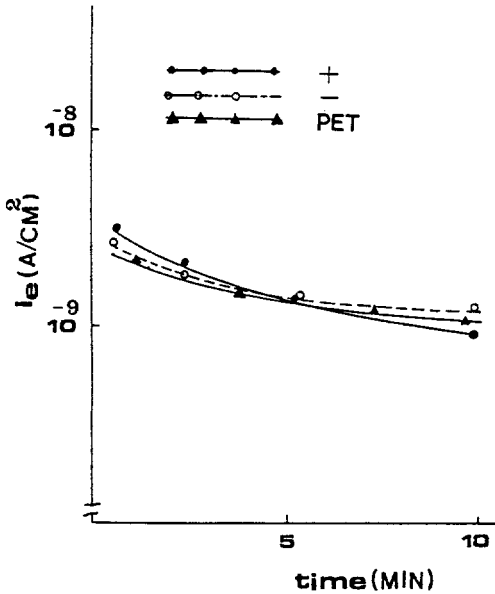


그림 4. PET의 코로나 대전전류

Fig.4. Corona charging current Versus charging time of PET.

이는 전류가 어떠한 조건하에서도 벌크의 도전율¹⁷⁾에 좌우되고 있음을 나타내는 것이며 正負의 대전 전하가 中和되어 있을 가능성이 추정된다.

코로나 대전에 의한 기여는 주로 시료의 上, 下部間에 전압을 인가하는 양상과 같은 역할을 하는 것으로 생각된다.

4-2. HDPE의 코로나 대전전류

Teflon-FEP와 같은 조건으로 코로나 대전시키는 경우 HDPE를 통하여 흐르는 대전전류 특성을 그림 5에 도시한다.

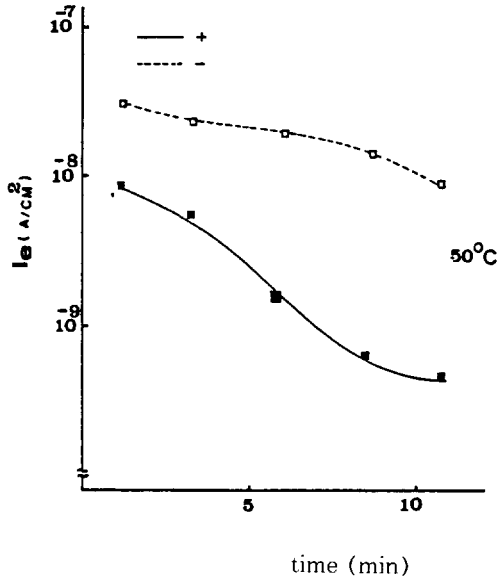


그림 5. HDPE의 코로나 대전전류

Fig.5. Corona charging current versus charging time of HDPE.

負極性 대전전류가 正極性 대전전류보다 크다. 이는 불소계 Teflon-FEP와는 반대의 현상임을 알 수 있다. 폴리에틸렌(PE)에서는 전기전도 특성은 오래전부터 규명되어져 있으며 金屬 電極間 傳導電流와는 달리 PE 표면에 전하를 공급시킨 대전전류가 매우 크고 극성효과도 현저히 나타나므로 외부에서 공급된 캐리어가 전도에 주로 기여하며 放電에 의하여 生成된 이온이 그대로 재료 중에 공급되리라 생각된다. 이온이 高分子 표면에서 電子 交換하는 비율이 이온의 종류에 따라 다르며 (이온화 에너지, 전자 친

화력의 차이 등) 극성효과가 해석될 수 있다.

이온성 전도인 경우 이온은 無定形部分을 통한다고 생각되므로 結晶化度가 증가하면 이동도가 감소하고 표면에 주입될 정도 감소될 것으로 생각된다. 이는 저밀도 폴리에틸렌과의 비교로써 알 수 있으며 고체구조 변화에 따른 대전 특성은 금후 상세히 분석할 예정이다.

4-3. PSF의 코로나 대전전류

Teflon-FEP와 같은 조건으로 코로나 대전시키는 경우 PSF를 통하여 흐르는 대전전류 특성을 그림 6에 도시한다. 正極性 코로나 대전시의 전류가 負極性 코로나 대전시의 전류보다 큰 값을 나타내고 있기에 Teflon-FEP와 같은 극성 효과가 있음을 알 수 있다.

이상의 결과로 부터 불소계 Teflon-FEP와 같은 대전전류 특성을 나타내는 것은 PSF만이고 PET는 극성효과가 나타나지 않고 HDPE는 Teflon-FEP와 반대의 극성효과를 가지고 있음을 알았다. 각종 원소에 대한 전자 친화력을 표 2에 표시하였고 표 1의 화학구조에서 알 수 있듯이 Teflon-FEP는 전자친화력이 큰 불소가 함유되고 있으므로 주입된 부극성 캐리어는 불소에 의하여 벌크내에서 안정하게 트랩된다는 사실을 추정한다면 正, 負極性 캐리어의 수송과정에 차이가 있으므로 그림 5의 특성을 이해할 수 있다. 이러한 사실은 電子 親和力이 큰 CH_3 를 가진 PSF에서는 Teflon-FEP와 같은 현상이 있으나 그렇지 못한 HDPE나 PET에서는 나타나지 않는 것으로서 확인되어 짐으로써 Teflon-FEP의 코로나 대전

전류의 극성 효과에 대한 기구를 제시할 수 있다.

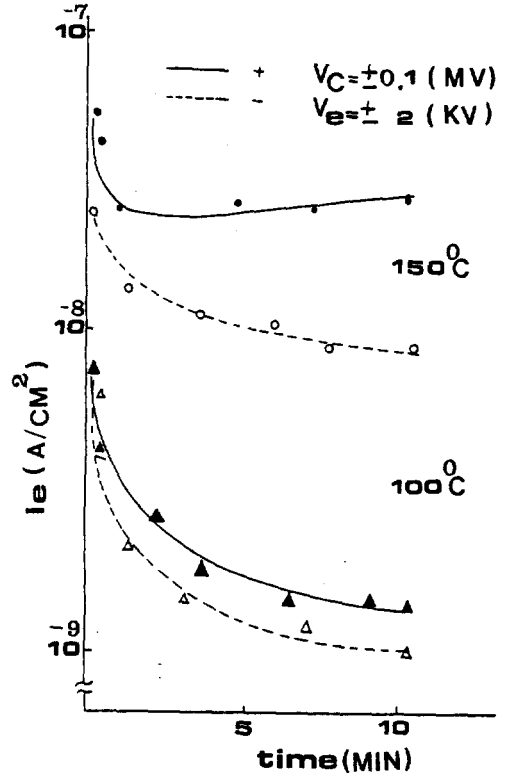


그림 6. PSF의 코로나 대전전류

Fig.6. Corona charging current versus charging time of PSF.

표 2. 각종원소의 전자 친화력

Table 2. Electron affinity of Various atoms

F^-	3.45(eV)	H^-	0.08(eV)
Cl^-	3.61(eV)	CH^-	1.08(eV)

5. 결 론

氣中 코로나 放電에 의하여 生成된 캐리

어를 高分子 表面에 균등하게 공급하였을 때 시료를 통하여 흐르는 대전 전류 특성을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 불소(F)를 가진 Teflon-FEP의 대전 전류에는 극성 효과가 현저히 나타난다. 이러한 결과는 코로나 방전에 의하여 주입된 정극성 캐리어는 벌크내를 쉽게 이동하나 부극성 캐리어는 안정하게 트랩 되서 벌크내를 이동하기 어렵다는 것을 암시한다.
- 2) Teflon-FEP의 코로나 대전 전류의 극성 효과는 전자 친화력이 큰 불소를 함유하므로써 나타난다. 이러한 현상은 전자 친화력이 있는 CH₃을 함유한 PSF에서는 Teflon-FEP와 꼭 같은 극성 효과가 나타나지만 전자 친화력이 거의 없거나 다른 原因으로 상쇄되어질 것으로 추정되는 PET나 HDPE에서는 Teflon-FEP와 같은 극성 효과가 나타나지 않고 있다.
이러한 사실로써 전자 친화력이 극성 효과에 큰 영향을 준다는 것을 확인할 수 있다.
- 3) 코로나 대전시 Teflon-FEP의 log J-log V. 특성으로부터 직선의 기울기가 理論値와 實驗値가 유사하였다. 이러한 사실로부터 코로나 대전시 Teflon-FEP의 전기 전도 기구는 공간전하 제한 전도의 가능성이 지배적이다.

참 고 문 헌

- 2) 日本電氣學會 技術報告：絶縁材料の部分放電(による劣化(Ⅲ)), 106, (1973).
- 3) M. Nawata : 高分子材料の樹脂狀放電劣化(に關する研究 M.Nawataの學位論文, (1973).
- 4) D. K. Davis, et.al : *J. Phys, D; Appl phys.* 5, (1972).
- 5) M. Ieda, et.al : *Japan. J. A. P.* 8, (6), (1969).
- 6) E. A. Baum, et.al : *J. Phys, D; Appl. phys.* 10, (1977).
- 7) J. Mizutani, et.al : *Japan. J. A. P.* 20, (5), (1981).
- 8) 高田, et.al : (日)絶縁材料研究會資料 IM-71-8, (1971).
- 9) 李德出 外 1人 : 大韓電氣學會誌 28, (10), 3, (1979).
- 10) M. M. Shahin : *J. Chem, phys.* 45, (1966).
- 11) M. M. Shahin : *J. Chem, phys.* 47, (1967).
- 12) 李德出 外 3人 : 大韓電氣學會誌 33(1), 4, (1984).
- 13) M. Ieda : *IEEE. Trans. Elec. Ins,* EI-19, 162~178, (1984).
- 14) D. K. Davies : E. R. A. Report No. 5170, (1986).
- 15) 家田, et.al : *Trans. I. E. E. Japan.* 88, 957, (1968).
- 16) 角田, et.al : *Trans I. E. I. Japan.* 87, 1787, (1967).
- 17) H. Sasabe, et.al : *Polmer. J.*, 2, (4), 518~529 (1971).

1) 里川, 外 : ふつ素樹脂, 日刊工業新聞社.

(1990년 8월 23일 접수)