

에폭시복합체의 유전특성과 구조변화에 미치는 경화제, 충전제의 영향

(The Effect of Hardner and Filler on Dielectric Properties and Structural Changes of Epoxy Composites)

이호식*, 박경태, 왕종배, 이준용
 광운대학교 대학원 전기공학과

Ho-Shik Lee*, Kyung-Tae Park, Jong-Bae Wang, Joon-Ung Lee
 Dept. of Elec. Eng. Grad. Kwangwoon Univ.

I. 서 론

에폭시 수지를 몰드재료로서 전기적 응용분야에 사용하기 위해 각종 첨가물을 배합하여 다양한 특성변화를 시도하는 복합체 개발에 커다란 관심이 현재 모아지고 있다.²⁾

본 연구에서는 에폭시 복합체에 대한 분자간 결합상태 및 열운동 상태의 변화 양상을 잘 반영하고 있는 유전특성을 주파수 범위 30 [Hz] - 3 [MHz]에서 측정하였고, 각각의 분자결합형태에 따른 적외선 흡수진동영역을 특정한 위치에서 규칙적으로 발견할수있는 FTIR측정을 파수 400~4000 [cm⁻¹]에서 하였다.

이들 결과로부터 에폭시 매트릭스와 충전제 사이의 계면상태 및 경화조건에 따른 분자구조 변화가 에폭시 복합체의 전기적 특성에 미치는 영향을 이해할 수 있었고, 복합체 개발시 각종 사용요구 특성을 제어하는데 필요한 유용한 정보를 얻을 수 있었다.

II. 실험

II-1. 사용시료

본 실험에 사용된 시료는 고온 경화용 주형 수지로 상온에서 액상인 비스페놀-A형 에폭시 수지(상품명: Araldite F)와 가사시간이 길고 반응시 발열량이 적은 산 무수물 계통의 경화제인 MeTHPA (Methyltetrahydro-phthalic anhydride)를 사용하여 100[°C]에서 4시간 1차

경화한 후, 140[°C]에서 6시간 2차 경화를 시켰다.⁴⁾ 그리고 경화물의 충격강도와 인장강도를 개선시키기 위하여 가소성 부여제를 소량 첨가하였다. 한편 기계적·열적특성 개선 및 제작 단가 절감을 위해 충전제가 배합되는데 충전제는 입경 9.5-38 [μm], 비표면적 0.08 [m²/g] 를 가지는 silica (SiO₂)를 첨가하였다. 또한 유기질인 에폭시 수지와 무기질인 실리카 사이의 결합상태를 개선하기 위하여, 아미노 실란제의 계면 결합제 (KBM 603)를 1% 농도로 수용액에 희석하여 실리카 표면을 실란 처리 하였다.⁵⁾

II-2. 시편제조

에폭시 복합체의 전기적·물리적 특성은 수지와 경화제 그리고 충전제의 형태 및 경화조건에 크게 의존하므로, 본 실험에서는 경화제와 충전제의 배합비 및 경화조건을 표 1과 같이 조성하여 그림 1의 제조공정을 거쳐 유전측정용으로 직경 65[mm], 두께 2.8[mm]인 원판상의 시편을 제작하였다.

표 1. 배합비 조성표

(wt %)

No.	Epoxy	Hardner	DY-040	Filler	Curing Condition
H8FN	100	80	5	0	1st: 100°C×4hr 2nd: 140°C×6hr
H9FN	100	90	5	0	
H10FN	100	100	5	0	
H10F55	100	100	5	112.75	※ Filler = (E+H+D)×55% ×60% ×65%
H10F60	100	100	5	123	
H10F65	100	100	5	133.25	
SH10F55	100	100	5	112.75	
SH10F60	100	100	5	123	
SH10F65	100	100	5	133.25	

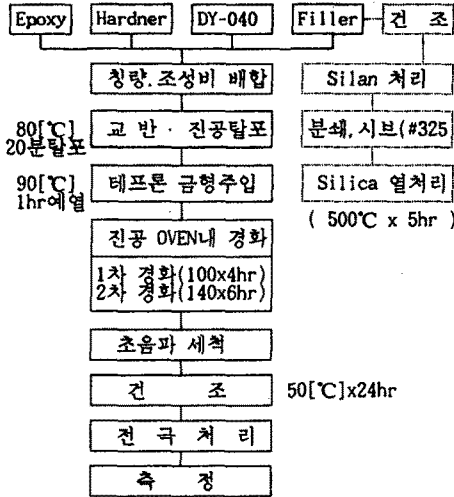


그림 1. 시편 제조 공정도

II-3. 유전측정

에폭시 복합체의 유전 및 유전손실을 측정하는 광대역 유전측정 측정장치(ANDO계 TR-10C형)를 이용하여, 주파수범위 30[Hz]~3 [MHz], 온도범위 20[°C]~180[°C] 사이에서 행하였다. 측정장치의 구성도는 그림 2와 같다. 시편의 크기는 직경 65[mm], 두께 2.8[mm]인 원판상의 시편으로 제작되었다.

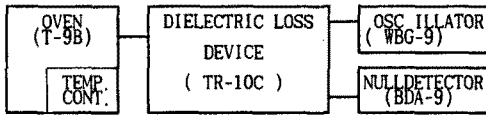


그림 2. 유전측정 측정장치의 구성도

II-4. FTIR 측정

FTIR 측정 시편은 유전측정용 샘플을 분쇄하여 KBr과 100:1의 비율로 혼합한후 약 400[kgf/cm²] 정도의 압력을 가하여 투과도가 양호한 직경 13 [mm], 두께 1 [mm]의 원판형 시편을 제작하였다. 측정은 모델명 NICOLET Analytical Instrument 5DX (U.S.A) FTIR장비를 사용하여, 측정범위 400[cm⁻¹]~4000[cm⁻¹]사이에서 측정하였다. 그림 3.은 FTIR 측정장치의 구성도이다.

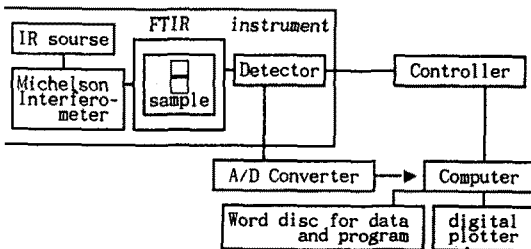


그림 3 FTIR 측정장치 구성도

III. 결과 및 검토

III-1. 온도의존성

경화제 배합 비율과 충전제 처리조건을 변화시킨 에폭시 복합체의 온도변화에 따른 유전율(ϵ') 및 유전손실($\tan\delta$)을 주파수 50 [Hz], 1 [MHz]에서 측정하여 그림 4, 5, 6에 각각 나타내었다.

그림 4에서 온도 130-150[°C]사이의 쌍극자 배향에 의한 부분산과 더욱 고온측의 누설전류에 의한 $\tan\delta$ 의 급증을 볼수있다. 주파수가 1[MHz]로 되면 유전율과 손실강도는 저하하며 손실피크의 온도가 고온측으로 이동하는 WLF형 주파수 의존성이 잘 나타나 있다. 경화제 비율 증가시 저온측의 유전율은 줄어들고 T_g 점이 상승하며, 유전손실은 커지고 있음을 알수있다. 이는 경화제의 증가로 에스테르화가 많이 이루어지므로 가교밀도가 증가하여 주쇄가 크게 성장할수 있기 때문이다. 최적비율의 경화제 첨가량은 저온측의 분산은 약간 크지만 주파수변화에 따른 유전손실과 고온특성이 양호한 H8FN을 최적으로 볼수있다.

충진제를 증량비율로 55, 60, 65% 만큼 첨가한 시편의 유전특성을 그림 5에 나타내었다. 충전제의 첨가는 각기 다른 유전율과 전도도를 가지는 이중 접합계면을 형성하고 이 계면에 실질 전하가 축적됨으로 인해 실리카 충전 에폭시의 유전율은 커지게 되는데, 이는 Maxwell-Wagner-Sillars(MWS)분극으로 알려진 분극효과로서 쌍극자 배향 분극보다 더 큰 완화시간을 가지고 전이한다⁴⁾. 한편 무정형 영역의 주쇄분자에 의한 Segment운동이 충전제에 의해 방해를 받아서 유전손실 강도가 줄어들었음을 알수있다. 충전제 첨가비율 F60일때 유전분산과 손실에서 모두 양호한 특성을 얻었는데, 이는 충전제의 분산 상태가 균일하며, 접합상태가 양호하다고 할수있다.

그림 6에서 계면결합제 처리에 의해 충전제와 에폭시와의 결합상태가 개선되어, 주쇄의 피크온도가 150°C이상의 더욱 고온측에서 나타났고, SH10F65의 경우에 계면의 부정이 개선되어 유전분산과 손실의 크기가 현저히 감소하는 양호한 유전특성을 나타내었다.

III-2. 주파수의존성

경화제 배합 비율과 충전제 처리조건을 변화시킨 에폭시 복합체의 주파수 변화에 따른 유전율(ϵ') 및 유전손실($\tan\delta$)을 측정하여, 상온부근인 40 [°C], 그리고 고온측의 160[°C]로 나누어 그림 7, 8, 9에 도시하였다.

먼저 그림 7의 곡선에서, T_g 이하의 저온에서 고주파측의 분산과 손실은 주쇄의 움직임이 동결된 상태하에서 미반응 에폭시거나 과잉된 경화제 또는 제조시 혼입된 불순물에 의한 기여인 것으로 여겨진다.⁵⁾ 그리고 고온의 160°C에서는 동결이 해방된 주쇄의 거동으로 인해 저주파측에서 분산과 손실이 증가하여 나타남을 볼수있다.

한편, 경화제 첨가비를 증가에 따라 고온측의 유전율은 감소하고 유전손실은 약간 증가하고 있다. 또한, 그림 8에서 충전제 첨가시 저주파수쪽의 유전손실이 증가하는 것은 충전제와 에폭시매트릭스 사이의 계면형성에 따른 전하축적의 결과인 계면분극에 의한 것이며, 고온에서는 충전제가 주체의 거동을 방해하여 유전손실이 적어진 것을 알수있다.

그림 9는 계면처리에 따른 충전시편의 유전특성으로서 SH10F65시편이 계면처리효과를 현저히 나타내어 유전분산과 손실특성이 가장 양호하였다. SH10F55시편의 경우는 계면처리로 인해 저주파쪽의 유전율과 유전손실이 오히려 증가하여 유전특성이 나빠졌다. 이는 충전제 양에 비해 계면결합제의 처리량이 과다하여 단분자층을 형성하지 못하고 계면부근의 불순물로 작용하여 저주파측의 유전특성을 저하시키는 것이라 여겨진다.

III-3. FTIR 분석

적외선 흡수진동영역은 분자마다 특정한 위치에서 규칙적으로 발견된다. FTIR측정결과와 분자간 결합상태 및 열운동 상태의 변화 양상을 잘 반영하고 있는 유전특성과의 상관성을 조사함으로써, 에폭시복합체의 전기적특성을 제어하는데 필요한 유용한 정보를 획득할 수 있을 것이다 7).

대표적으로 파수 3400[cm⁻¹]부근에서 hydroxyl(H-bonded OH)기, 3000 [cm⁻¹]부근에서 Aliphatic CH기, 1740[cm⁻¹]부근에서 Ester(C=O)기, 1450~1370[cm⁻¹]부근에서 Methylene(CH₂)기와 Methyl(CH₃)기, 1000~1250[cm⁻¹]부근에서 Ester(C-O)기, 900 [cm⁻¹]부근의 Epoxy기, 830 [cm⁻¹]부근에서 Hydroxyl-Aromatic(oop), 그리고 무충진인 경우에는 보이지 않던 흡수가 800[cm⁻¹]부근에서 충전제를 첨가한 후에 나타나고 있다.

IV. 결 론

첨가제와 처리조건 변화가 에폭시 복합체의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 주파수범위 30[Hz]~3 [MHz], 온도범위 20[°C]~180[°C] 사이에서 유전율(ϵ_r) 및 유전손실($\tan\delta$)을 측정하였고, 파수 400~4000[cm⁻¹]에서 FTIR측정을 한 결과는 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

첫째, Tg이하의 저온에서 고주파측의 분산과 손실은 주체의 움직임이 동결된 상태에서 미반응 에폭시기나 과잉된 경화제 또는 제조시 혼입된 불순물에 의한 기여인 것으로 여겨지며, 이는 파수 3400[cm⁻¹]부근에서 나타나는 Hydroxyl기의 피크 증가로 확인된다.

둘째, 충전제의 첨가로 이종접합계면을 형성하는 계면분극은 유전율은 증가시킨다. 이는 3000[cm⁻¹], 1450~1370 [cm⁻¹]부근의 Methylene (CH₂)기와 Methyl(CH₃)기 및 1608, 1370[cm⁻¹]부근의 C=C와 C-O기가 계면에 집중되어 계면과 결합을 못이루고 자유로이 움직이거나, 분자단위가 짧은관계로 말단측쇄로 작용 중간 주파수범위에서 유전손실을 일으키는 것이라 고려된다.

셋째, 고온에서는 열분해에 의한 내부구조의 변화를 충전제가 방해하는 역할로 작용하여 유전율이 저하하는 것이라 여겨진다.

넷째, 에폭시 수지와 충전제 사이의 빈약한 결합으로 인해 큰 유전손실이 나타나지만, 적절한 조건으로 충전제 표면을 실란처리한 결과 고온에서의 유전특성이 개선이 되었다. 이는 800[cm⁻¹], 1080 [cm⁻¹]의 충전제 결합부분의 흡수와 1045[cm⁻¹]의 ether기의 서로 상반되는 흡수특성에 반영되어 있다.

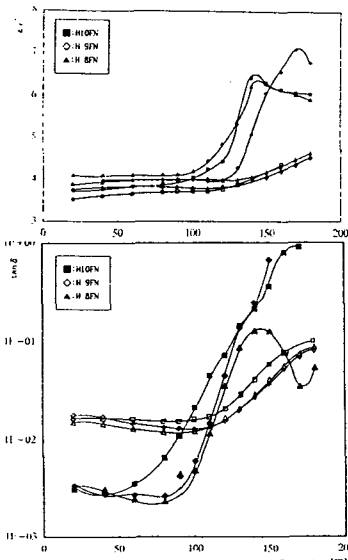


그림 4. 무충진인 에폭시 경화제비에 따른 온도 의존성(150[Hz], 1[MHz])

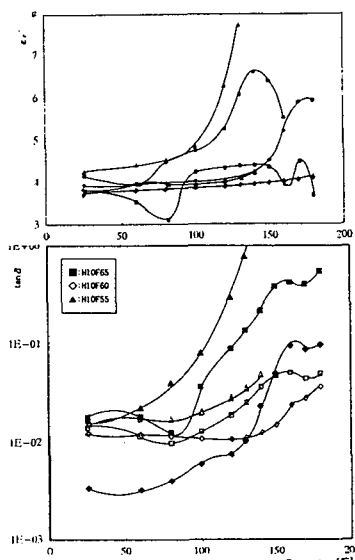


그림 5. 충전제 첨가량 변화에 따른 온도 의존성(150[Hz], 1[MHz])

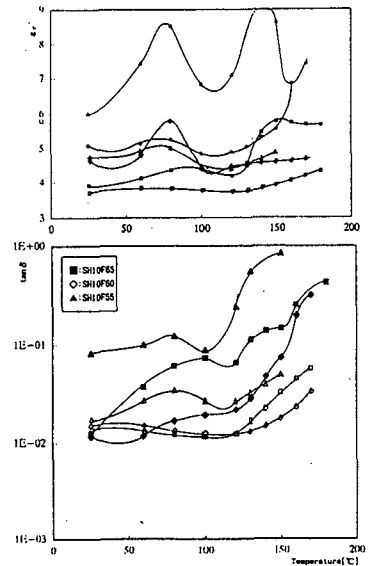


그림 6. 계면처리된 충전시편의 온도 의존성(150[Hz], 1[MHz])

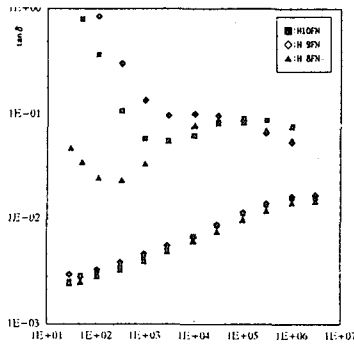
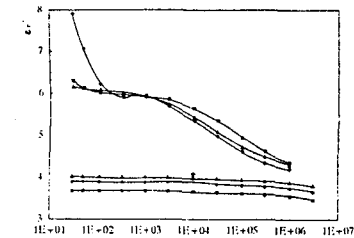


그림 7. 무충전시료의 경화제비율에 따른 주파수의존성(T=60, 100[°C])

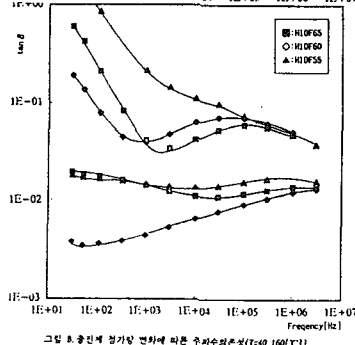
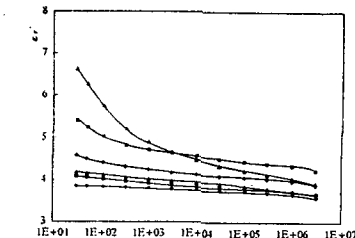


그림 8. 충전제 첨가량 변화에 따른 주파수의존성(T=60, 100[°C])

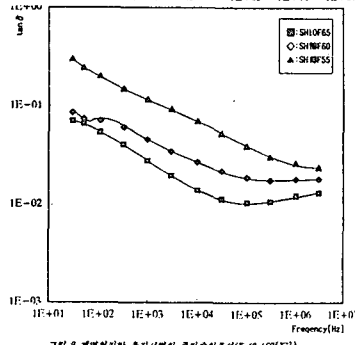
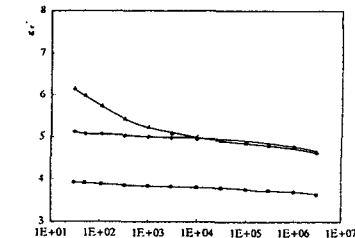


그림 9. 경화제첨량 충전시료의 주파수의존성(T=60, 100[°C])

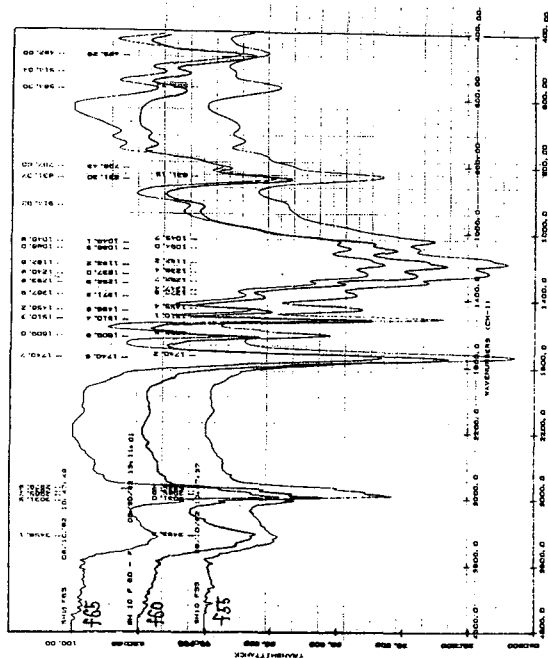


그림 10. 실란처리한 에폭시 복합체의 FTIR 스펙트럼

참고문헌

- [1] T.W.Dakin, " High Voltage insulation applications ", IEEE Trans. Electr. Insul. Vol. EI-13, No. 4, August 1978 , pp. 318-326.
- [2] E.W.Garnish, " Chemistry and properties of epoxide resins ", Composites, May, 1972, pp.104-111.
- [3] 東京大學 : 複合材料. 化學總說, No. 8, pp. 20-60.
- [4] S.S.Sastry, G.Satyanandam, "Effect of Filler on Electrical Properties of Epoxy Composites", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 26. 1607-1615(1988)
- [5] J.D.Reid, "Dielectric Properties of an Epoxy Resin and Its Composites II. Solvent Effects on Dipole Relaxation", Journal. Applied Polymer Science, Vol. 33 . 2293-2303(1987)
- [6] 小石查純 外 2人: 複合材料와 界面, 綜合技術 出版, pp. 11-341
- [7] Rabek, "Expimental Methods in POLYMER CHEMISTRY" , pp. 241-242