

# 에폭시 복합체의 유전특성: 경화조건에 따른 구조적 변화

(Dielectric Properties of Epoxy Composites:  
The Structural Changes due to Curing Conditions)

이 호식<sup>\*)</sup>, 박 건호<sup>\*</sup>, 박 용필<sup>\*\*</sup>  
(Ho-Shik Lee, Geon-Ho Park, Yong-Pil Park)

\*광운대학교 대학원 전기공학과  
(Dept. of Elec. Eng., Kwangwoon Univ. Grad.)  
\*\*동신대학교 전기공학과  
(Dept. of Elec. Eng., Dongshin Univ.)

## I. 서 론

최근 전력계통의 초고압화에 따라 각종 전기 기기의 고성능, 소형, 경량화에 대한 요구가 한층 증가되고 있는 추세에 있다. 따라서 전기적 특성이 우수하며, 기계적 강도 및 내열성이 뛰어난 에폭시 수지를 몰드 재료로서 전기적 응용 분야에 사용하기 위해 각종 첨가물을 배합하여 다양한 특성변화를 시도하는 복합체 개발에 커다란 관심이 모아지고 있는 추세를 보이고 있다.

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 분자 결합 형태에 따른 적외선 흡수 진동 영역을 특정한 위치에서 규칙적으로 발견할수있는 FTIR 측정을 파수 400~4000 [cm<sup>-1</sup>]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 사용 요구 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.<sup>4)</sup>

그리고 경화물의 충격 강도와 인장 강도를 개선시키

기 위하여 가소성 부여제를 소량 첨가하였다. 한편 기계적·열적 특성 개선 및 제작 단가 절감을 위해 충전제가 배합되는데 충전제는 입경 9.5~38 [μm], 비표면적 0.08 [m<sup>2</sup>/g] 를 가지는 silica (SiO<sub>2</sub>)를 첨가하였다. 또한 유기질인 에폭시 수지와 무기질인 실리카 사이의 결합상태를 개선하기 위하여, 아미노 실란계의 계면 결합제 (KBM 603)를 1% 농도로 수용액에 희석하여 실리카 표면을 실란 처리 하였다.<sup>5)</sup>

### 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 조정하여 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 I	100	80	5	0	1st: 100°C×4hr
H9FN I	100	90	5	0	
H10FN I	100	100	5	0	
H10F60 I	100	100	5	123	
SH10F60 I	100	100	5	123	
H8FN II	100	80	5	0	2st: 140°C×6hr
H9FN II	100	90	5	0	
H10FN II	100	100	5	0	
H10F60 II	100	100	5	123	
SH10F60 II	100	100	5	123	

### II-3. 유전측정

에폭시 복합체의 유전율 및 유전손실을 측정은 광대역 유전체손 측정장치(ANDO제 TR-10C형)를 이용하여, 주

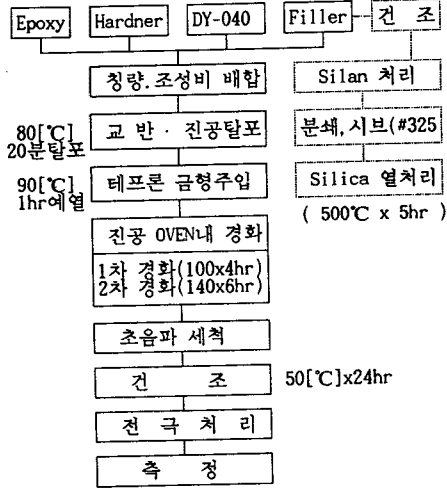


그림 1. 시편 제조 공정도

파수범위 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.

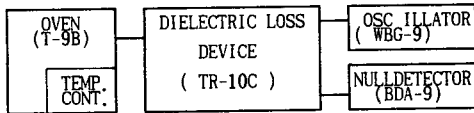


그림 2. 유전체손 측정장치의 구성도

#### II-4. FTIR 측정

FTIR 측정 시편은 유전측정용 샘플을 분쇄하여 KBr과 100:1의 비율로 혼합한후 약 400[kgf/cm<sup>2</sup>] 정도의 압력을 가하여 투과도가 양호한 직경 13 [mm], 두께 1 [mm]의 원판형 시편을 제작하였다. 측정은 모델명 NICOLET Analytical Instrument SDX (U.S.A) FTIR장비를 사용하여, 측정범위 400[cm<sup>-1</sup>]~ 4000[cm<sup>-1</sup>]사이에서 측정하였다. 그림 3은 FTIR 측정장치의 구성도이다.

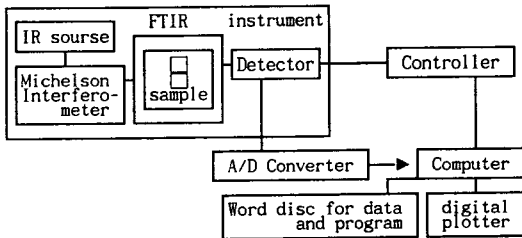


그림 3 FTIR 측정장치 구성도

### III. 결과 및 검토

#### III- 1. 온도의존성

경화제 배합 비율과 경화조건을 변화시킨 에폭시 복

합체의 온도변화에 따른 유전율( $\epsilon_r'$ ) 및 유전손실( $\tan \delta$ )을 주파수 50 [Hz], 1 [MHz]에서 측정하여 그림 4, 5에 1차경화만 시킨 시편에 대한 결과와 그림 6, 7에 2차 경화를 시킨 시편에 관한 결과를 각각 나타내었다.

그림 4는 1차경화만 시킨 시편의 주파수 50[Hz]에서의 온도의존성에 대한 것으로서 온도 130~150[°C]사이에서 쌍극자 배향에 의한 주분산과 더욱 고온측의 누설 전류에 의한  $\tan \delta$ 의 급증을 볼수있으며, 충전제가 혼합된 시편의 경우에는 저온영역에서부터 손실이 증가하는 모습을 볼수 있다. 그림 5에서와 같이, 주파수가 1[MHz]로 되면 유전율과 손실 크기는 저하하며 손실 피크의 온도가 고온측으로 이동하는 WLF형 주파수 의존성이 잘 나타나 있다. 경화제 비율 증가시 저온측의 유전율은 줄어들고 T<sub>g</sub>점이 상승하며, 유전손실은 커지고 있음을 알수 있다. 이는 경화제의 증가로 에스터화가 많이 이루어지므로 가교밀도가 증가하여 주쇄가 크게 성장할수 있기 때문이다.

그림 6은 2차경화를 시킨 시편의 온도의존성에 대한 결과로서, 유전율값이 약간 감소하였고, 50[Hz]에서는 충전제가 혼합된 시료가 현저하게 안정된 모습을 보이고 있음을 알수 있다.

또한, 그림 4와 비교하여 무충진 시편의 경우는 유전율값이 줄어드는 경향을 보이고 있으며, 손실강도 또한 약간 감소하는 모습을 볼수 있다. 최적비율의 경화제 첨가량은 저온측의 분산은 약간 크지만 주파수변화에 따른 유전손실과 고온특성이 양호한 H8FN을 최적으로 볼수 있다. 그림 7은 주파수가 1[MHz]인 경우의 1차경화시의 그림으로서 전체적으로 유전율값 및 손실 강도가 현저하게 줄어든 모습을 볼수 있다. 특히 손실값이 고온측으로 이동한 모습을 볼수 있다.

#### III- 2. 주파수의존성

경화제 배합 비율과 경화조건을 변화시킨 에폭시 복합체의 주파수 변화에 따른 유전율( $\epsilon_r'$ ) 및 유전손실( $\tan \delta$ )을 측정하여, 상온부근인 40 [°C], 그리고 고온측의 140[°C]로 나누어 그림 8, 9에 1차경화만 시킨 시편에 대한것과, 그림 10, 11에 2차 경화를 시킨 시편에 관한것을 각각 도시하였다.

먼저 그림 8에서, T<sub>g</sub>이하의 저온에서 고주파측의 분산과 손실은 주쇄의 움직임이 동결된 상태에서 미반응 에폭시거나 과잉된 경화제 또는 제조시 혼합된 불순물에 의한 기여인 것으로 여겨진다. 한편, 그림 9에서와 같이, 고온의 140°C에서는 동결이 해방된 주쇄의 거동으로 인해 저주파측에서 분산과 손실이 증가하여 나타남을 볼수있다.

또한, 경화제 첨가비율 증가에 따라 고온측의 유전율은 감소하고 유전손실은 약간 증가하고 있다.

충진제 첨가시 저주파수쪽의 유전손실이 증가하는 것은 충전제와 에폭시 매트릭스 사이의 계면 형성에 따른 전하 축적의 결과인 계면 분극에 의한 것이며, 고온에서는 충전제가 주쇄의 거동을 방해하여 유전손실이 적어졌음을 알수있다.

그림 10과 11은 2차경화를 시킨 시편의 그림으로서 1차경화만 시킨시편에비하여 역시 유전율 및 유전손실이 안정된 경향을 보이고 있다. H10FN의 경우 유전율값이 2차경화를 시킨경우 가장 많이 감소하는 것을 볼수있고, 특히 저주파보다는 고주파측에서 더욱 안정된 값을 보이고 있다.

또한 그림 11에서 보듯이, 계면처리를 한 SH10F60시편의 경우 저주파측의 유전율과 유전손실이 오히려 증가하여 유전특성이 나빠졌다. 이는 충전제 양에 비해 계면 결합제의 처리량이 과다하여 단분자층을 형성하지 못하고 계면부근의 불순물로 작용하여 저주파측의 유전특성을 저하시키는 것이라 사료된다.

### 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 전기적 특성을 제어하는데 필요한 유용한 정보를 획득할 수 있을 것이다 7).

대표적으로 파수3400[cm<sup>-1</sup>]부근에서 hydroxyl(H-bonded OH)기, 3000 [cm<sup>-1</sup>]부근에서 Aliphatic CH기, 1740[cm<sup>-1</sup>]부근에서 Ester(C=O)기, 1450~1370[cm<sup>-1</sup>]부근에서 Methylene(CH<sub>2</sub>)기와 Methyl(CH<sub>3</sub>)기, 1000~1250[cm<sup>-1</sup>]부근에서 Ester(C-O)기, 900 [cm<sup>-1</sup>]부근의 Epoxy기, 830 [cm<sup>-1</sup>]부근에서 Hydroxyl-Aromatic(oop), 그리고 무충진의 경우에는 보이지 않던 흡수가 800[cm<sup>-1</sup>]부근에서 충전제를 첨가한 후에 나타나고 있다.

그림 12는 1차경화만 시킨 시편의 FTIR의 그림으로 전체적으로 큰변화는 볼수 없지만 약간씩의 변화를 볼수 있으며, 무충진 시편과 충전제를 혼합한 시편에서는 다소 많은 변화를 볼수 있다.

그림 13은 1차경화만 시킨 시편의 경화제비율 및 충전제를 혼합하였을때의 FTIR의 흡수강도를 비교하여 도시한 것이다.

## IV. 결 론

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

첫째, Tg이하의 저온에서 고주파측의 분산과 손실은 주체의 움직임이 동결된 상태하에서 미반응 에폭시거나 과잉된 경화제 또는 제조시 혼입된 불순물에 의한 기여인 것으로 여겨지며, 이는 파수 3400[cm<sup>-1</sup>]부근에서 나타나는 Hydroxyl기의 피이크 증가로 확인된다.

둘째, 충전제의 첨가로 이종결합계면을 형성하는 계면분극은 유전율은 증가시킨다. 이는 3000[cm<sup>-1</sup>], 1450~1370 [cm<sup>-1</sup>]부근의 Methylene (CH<sub>2</sub>)기와 Methyl(CH<sub>3</sub>)기

및 1608, 1370[cm<sup>-1</sup>]부근의 C=C와 C-O기가 계면에 집중되어 계면과 결합을 못이루고 자유로이 움직이거나, 분자단위가 짧은관계로 말단측쇄로 작용, 중간 주파수범위에서 유전손실을 일으키는 것이라 고려된다.

셋째, 2차경화를 한 경우에는 유전율( $\epsilon_r'$ ) 및 유전손실( $\tan \delta$ )이 주파수 및 온도 의존성을 보면 현저하게 감소하는 것을 알 수 있었다.

넷째, 에폭시 수지와 충전제 사이의 약한 결합으로 인해 큰 유전손실이 나타나지만, 적절한 조건으로 충전제 표면을 실란 처리하고, 2차경화를 시킨 결과 고온에서의 유전특성이 개선되었다. 이는 800[cm<sup>-1</sup>], 1080 [cm<sup>-1</sup>]의 충전제 결합부분의 흡수와 1045[cm<sup>-1</sup>]의 ether기의 서로 상반되는 흡수특성에 반영되어 있다.

### 참 고 문 헌

- [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. 化學總設, 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: 複合材料及와 界面, 綜合技術 出版, pp.11-341
- [7] Rabek, "Expimental Methods in POLYMER CHEMISTRY" , pp. 241-242

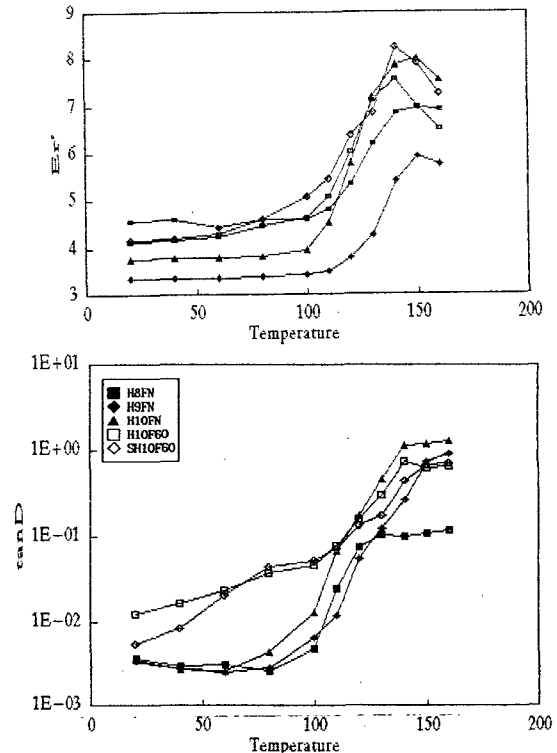


그림 4. 1차경화시의 온도의존성 (f=50[Hz])

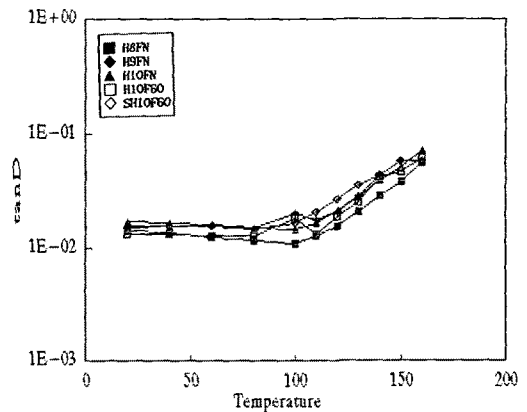
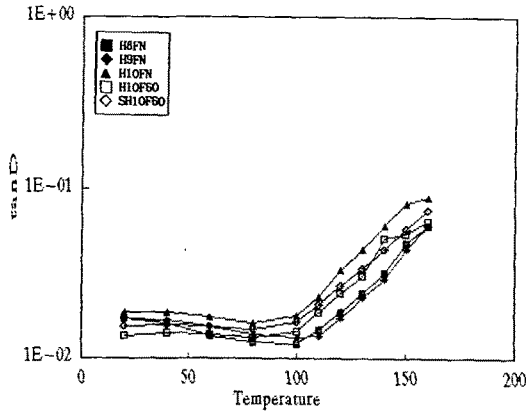
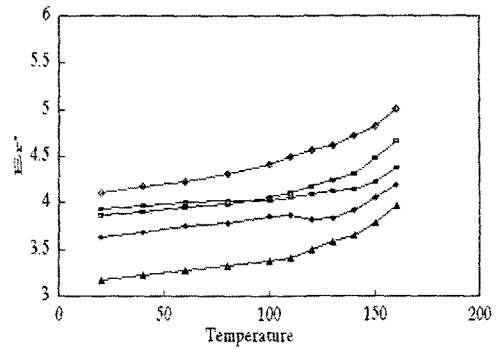
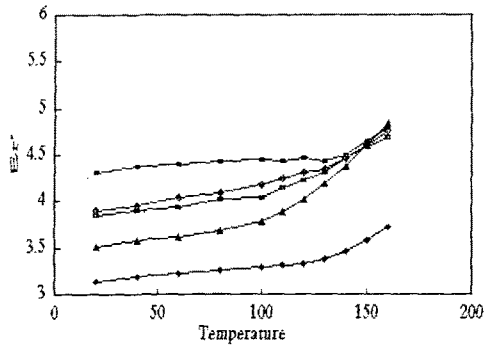


그림 5. 1차경화시의 온도의존성 ( $f=1\text{MHz}$ )

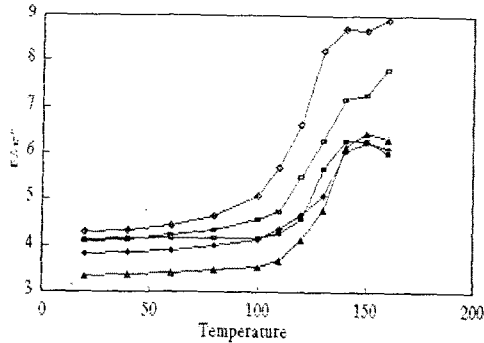


그림 7. 2차경화시의 온도의존성 ( $f=1\text{MHz}$ )

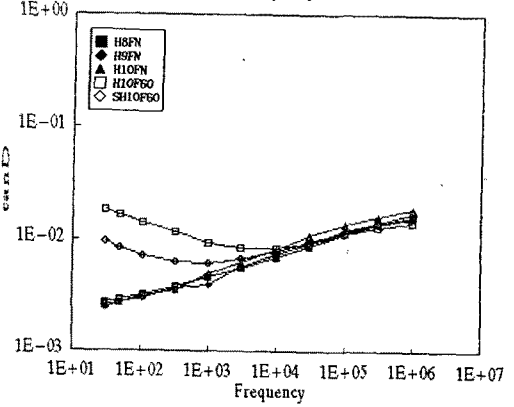
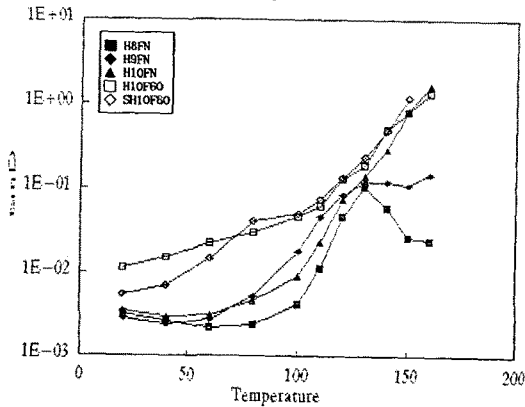
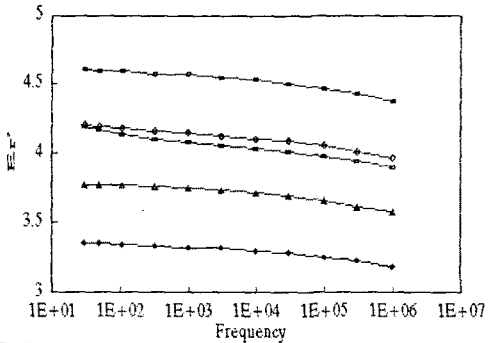


그림 6. 2차경화시의 온도의존성 ( $f=50\text{Hz}$ )

그림 8. 1차경화시의 주파수의존성 ( $T=40^\circ\text{C}$ )

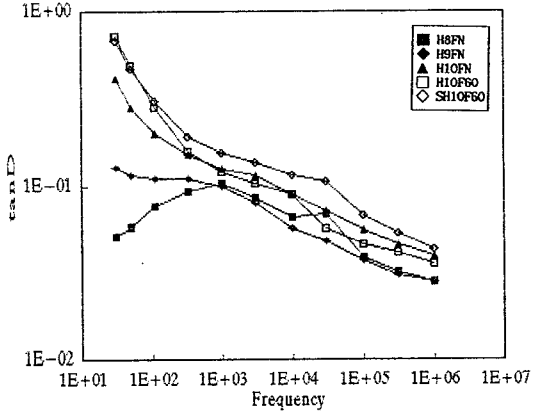
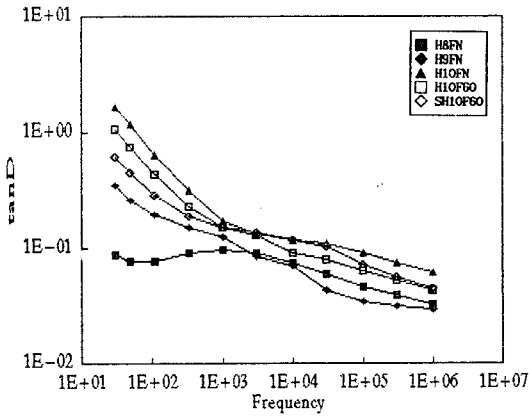
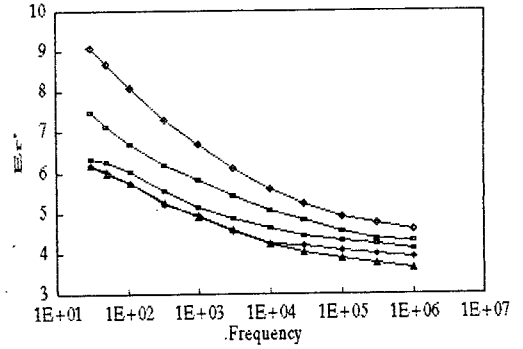
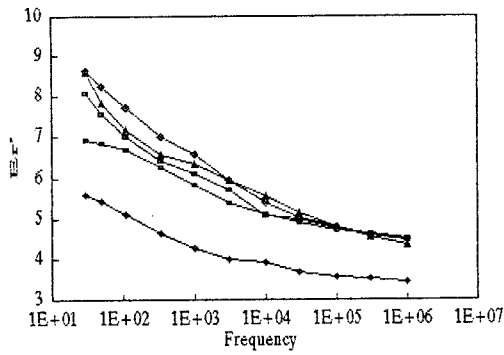


그림 9. 1차경화시의 주파수의존성 (T=140[°C])

그림 11. 2차경화시의 주파수의존성 (T=140[°C])

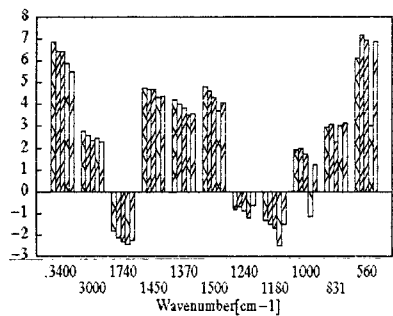
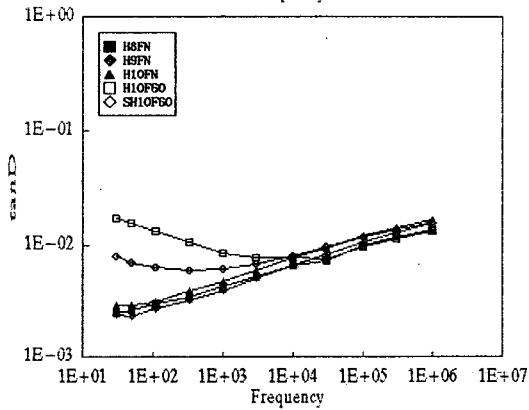
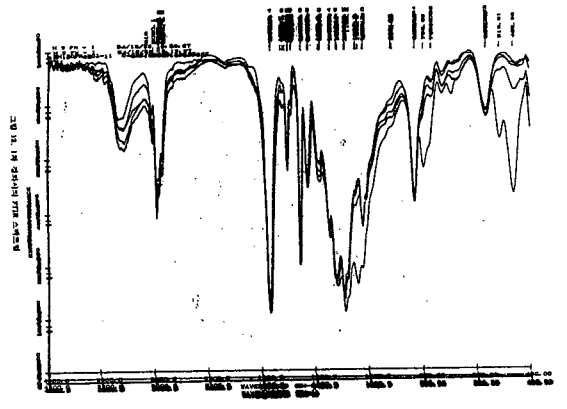
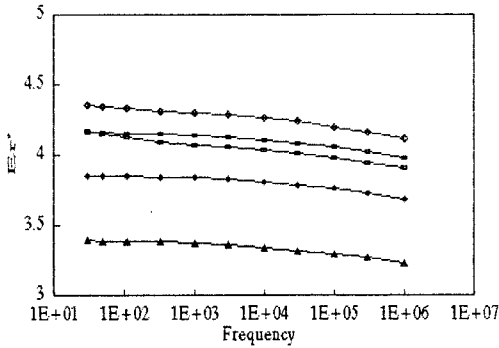


그림 10. 2차경화시의 주파수의존성 (T=40[°C])

그림 13. 1차 경화시의 FTIR의 흡수강도 비교