

# 첨가제 및 경화조건 변화에 따른 에폭시 복합체의 유전특성

박 경태, 이 호식, 정 일형, 왕 종배, 이 준웅  
 광운대학교 대학원 전기공학과

## Dielectric Properties of Epoxy Composites with Variation of Additives and Curing Conditions

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

### ABSTRACT

In order to study electrical properties of epoxy composites with various additives rates and curing conditions, dielectric measurements have been performed over a frequency range from 30 [Hz] to 3 [MHz] and a temperature range of 20[°C]~180[°C]

The observed higher values of dielectric permittivity and loss in the case of filled epoxy are attributed to MWS polarization effect.

The low temperature peak assigned to the  $\beta$ -relaxation process is attributed to the enhanced rotation of the methyl group attached to the main chain and the presence of filler. And the high temperature peak ( $\alpha$ -relaxation process) is associated with the segmental motion or glass transition process.

### I. 서 론

최근 전력계통의 초고압화에 따라 각종 전기기기의 고성능, 소형·경량화에 대한 요구가 한층 가속해지는데 추세에 있다. 이에 사용되는 각종 고전압 기기용 몰드 재료로서 뛰어난 전기 절연 성능 및 높은 내열성과 기계적 성질을 지니는 에폭시 수지가 널리 사용되고 있으며, 이에따라 기기의 신뢰성과 보수성 및 소형·경량화에 현저한 향상을 기할 수 있게 되었다[1].

에폭시 수지를 전기적 응용분야에 이용하기 위해서는 수지 자체만으로는 얻을 수 없는 각종 요구특성에 대응하여 에폭시 수지에 각종 첨가제와 처리조건을 변화시킨 에폭시 복합체의 개발은 필수적이다. 아직은 이에 대한 관심과 체계성 있는 연구가 미약한 실정에 있다.

본 연구에서는 첨가제 및 경화조건 변화가 에폭시복합체의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 분자간 결합상태 및 열운동 상태의 변화 양상을 잘 반영하고 있는 주파수 및 온도 변화에 따른 유전특성을 조사하였다. 이들 결과로부터 에폭시 복합체 개발시 특성을 제어하는데 필요한 유용한 정보를 얻을 수 있었다.

### II. 실험

#### II-1. 사용시료

본 실험에 사용된 시료로는 먼저 고온 경화용 주형 수지로 상온에서 액상인 비스페놀-A형 에폭시 수지(Araldite F)와 가시시간이 길고 반응시 발열량이 적은 산 무수물 계통의 경화제인 TPHA를 사용하여 100[°C]에서 4시간 1차 경화한 후, 140[°C]에서 6시간 2차 경화를 시켰다[2]. 한편 복합체의 기계적·열적특성 개선 및 제작단계 절감을 위해 충전제가 배합되었다. 충전제는 입경 9.5-38 [ $\mu$ m], 비표면적 0.08 [ $m^2/g$ ]를 가지는 silica flour를 첨가하였다. 또한 유기질인 에폭시 수지와 무기질인 실리카 사이의 결합상태를 개선하기 위하여, 아미노 실란계의 계면 결합제(KBM 603)를 물투연 수용액에 1% 농도로 희석하여 실리카 표면을 실란 처리 하였다[3].

#### II-2. 시편제조

에폭시 복합체의 전기적·물리적 특성은 수지와 경화제 그리고 충전제의 형태 및 경화조건에 크게 의존하므로[4], 본실험에서는 경화제와 충전제의 배합비 및 경화조건을 표1과 같이 조성하여, 그림 1의 제조공정을 통해 원판상의 시편을 제작하였다.

표 1. 배합비 조성표

(중량비)

구분	Epoxy	Hardner	DY-040	Filler
H8FN	100	80	5	0
H8F60	100	80	5	101
SH8F60	100	80	5	101
H9FN	100	90	5	0
H9F60	100	90	5	117.6
SH9F60	100	90	5	117.6
H10FN	100	100	5	0
H10F60	100	100	5	123
SH10F6	100	100	5	123

\* Filler 량 = (E + H + D) × 0.6

\* 경화조건 - 1차 경화 100[°C] × 4 시간

- 2차 경화 140[°C] × 6 시간

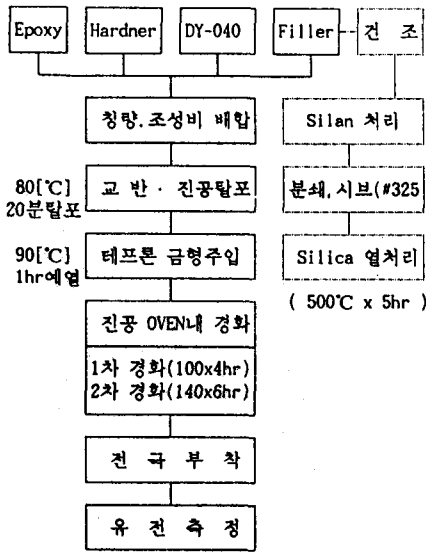


그림 1. 시편 제조 공정도

### II-3. 유전측정

에폭시 복합체의 유전율 및 유전손실의 측정은 광대역 유전손 측정장치(ANDO계 TR-10C형)를 이용하여, 주파수범위 30[Hz]~3 [MHz], 온도범위 20[°C]~180[°C] 사이에서 행하였다. 측정장치의 구성도는 그림 2와 같다. 전극구성은 알미늄 foil을 이용하여 주전극 직경 38[mm], guard 전극과의 간격 1[mm]로 제한한후, 와세린을 발라 원판상의 시편에 부착한 샌드위치형으로 제작하였고, 이를 오븐내의 표준전극 사이에 삽입하였다. 시편의 크기는 직경 65[mm], 두께 2.8[mm]인 원판상의 시편으로 제작되었다.

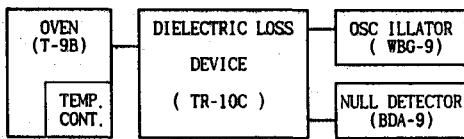


그림 2. 측정장치 구성도

## III. 결과 및 검토

### III-1. 주파수의존성

경화제 배합 비율과 충전제 처리조건을 변화시킨 에폭시 복합체의 주파수 변화에 따른 유전율( $\epsilon_r$ ) 및 유전손실( $\tan\delta$ )을 측정하여, 상온부근인 40 [°C],  $T_g$  부근인 120 [°C] 그리고 고온측의 160[°C]로 나누어 그림 3, 4, 5에 도시하였다.

먼저 그림 3의 곡선에서 주파수가 증가할 수록 유전율이 서서히 감소하면서  $1 \times 10^6$  [Hz] 부근에서부터 유전분산과 유전손실이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.  $T_g$ 이하의 저온에서 고주파측의 분산과 손실은 주체의 움직임이 동결된 상태에서 미반응 에폭시거나 괴화된 경화제 또는 제조시 혼입된 불순물에 의한 기여인 것으로 여겨진다[5]. 한편, 경화제 첨가비를 증가에 따라 유전율은 4.2 에서 3.7로 감소하고 유전손실은 약간 증가하고 있다. 또한 충전제 첨가시 유전율이 증가하는 것은 충전제와 에폭시 매트릭스 사이의 계면형성에 따른 전하축적의 결과인 것으로 알려져 있다[4].

그림 4.에서는 저주파영역에서 유전분산이 급격히 일어나고 유전손실이 급증하고 있음을 알 수 있다. 이것은 온도가  $T_g$  부근에 달하면서 동결되었던 주체가 거동하기 시작하여 나타나는 것이라 사료된다.

그림 5의 저주파측에서는 급격한 유전분산과 손실이 나타나고 있으며  $3 \times 10^4$  [Hz] 부근에서 다시 한번 유전분산과 손실이 나타나고 있음을 알 수 있다. 저주파측의 분산은  $T_g$ 이상의 고온하에서 주체의 기여인 것으로 여겨지나, 고주파측의 분산은 고온에 의하여 열분해된 미반응 에폭시거나 괴인 경화제의 해리 또는 불순물에 의해 나타나는 유전분산이라 여겨진다. 한편, 시료 H8-F60의 경우 충전제의 첨가로 인해 복합적인 계면이 형성되어 유전율이 증가하였지만, 고온에서는 열분해에 의한 내부구조의 변화를 충전제가 방해하는 역할로 작용하여 유전율을 저하시키는 것으로 여겨진다[6].

### III-2. 온도의존성

경화제 배합 비율과 충전제 처리조건을 변화시킨 에폭시 복합체의 온도변화에 따른 유전율( $\epsilon_r$ ) 및 유전손실( $\tan\delta$ )을 주파수 50 [Hz], 10 [KHz], 1 [MHz]에서 측정하여 그림 6, 7, 8에 각각 나타내었다.

온도증가에 따라 유전율과 유전손실은 서서히 증가하다가 유전손실의 피크점은 주파수 증가와 함께 크기가 저하하면서 130 [°C]에서부터 170 [°C]의 고온측으로 변위하고 있다. 이것은 유전율 변화에도 잘 반영되어 있다. 한편 충전제의 첨가는 각기 다른 유전율과 전도도를 가지는 이종 접합계면을 형성하고 이 계면에 실질 전하가 축적됨으로 인해 실리카 충전 에폭시의 유전율은 커지게 되는데, 이는 Maxwell-Wagner-Sillars(MWS)분류으로 알려진 분극효과로서 쌍극자 배향분극보다 더 큰 완화시간을 가지고 전이한다[4].

$T_g$  값은 단지 무형영역의 주체분자에 의한 Segment운동에서 기인되는 것으로 충전제에 의해 이 운동은 방해를 받는다. 에폭시 수지와 충전제 사이의 빈약한 결합으로 인해 더욱 고온에서는 주체가 작은 조각으로 분리되어 더욱 큰 유전손실을 나타내는 원인으로 된다.

## IV. 결론

첨가제와 처리조건 및 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 측정한 결과는 다음과 같다.

첫째,  $T_g$ 이하의 저온에서 고주파측의 분산과 손실은 주체의 움직임이 동결된 상태에서 미반응 에폭시거나 괴화된 경화제 또는 제조시 혼입된 불순물에 의한 기여인 것으로 여겨진다.

둘째, 충전제의 첨가는 각기 다른 유전율과 전도도를 가지는 이종 접합계면을 형성하고 이 계면에 실질 전하가 축적됨으로 인해 충전 에폭시의 유전율은 커지게 된다.

셋째, 고온에서는 열분해에 의한 내부구조의 변화를 충전제가 방해하는 역할로 작용하여 유전율이 저하하는 것이라 여겨진다. 이는 Maxwell-Wagner-Sillars(MWS)분류으로 알려진 분극효과로서 쌍극자 배향보다 더 큰 완화시간을 가지고 전이한다.

넷째, 에폭시 수지와 충전제 사이의 빈약한 결합으로 인해 고온에서는 큰 유전손실을 나타내지만, 적절한 조건으로 충전제 표면을 실란처리한 결과 고온에서의 유전특성이 개선되었다.

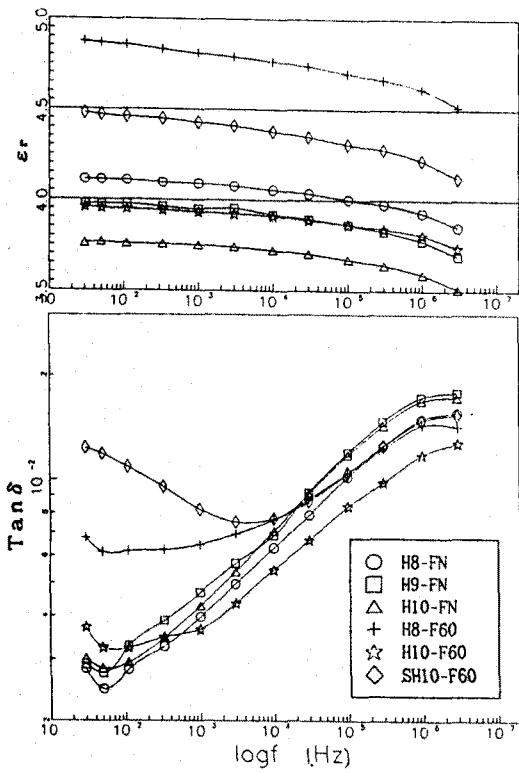


그림 3. 유전율 및 유전손실의 주파수의존성 ( 40[°C] )

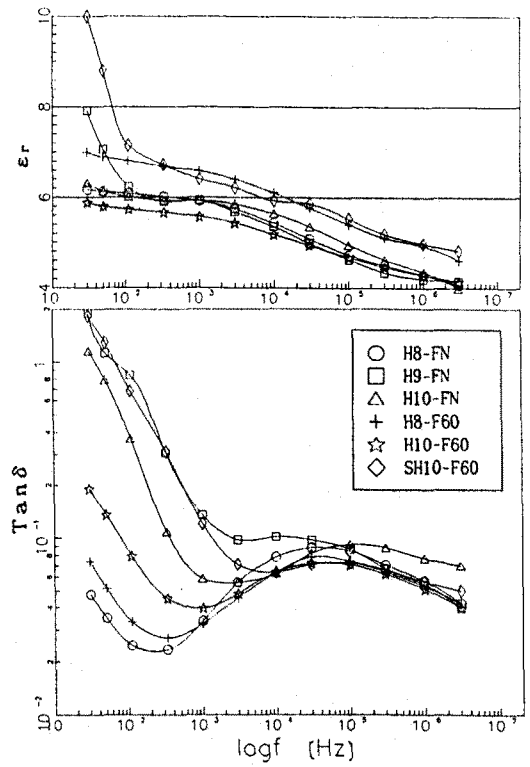


그림 5. 유전율 및 유전손실의 주파수의존성 ( 160[°C] )

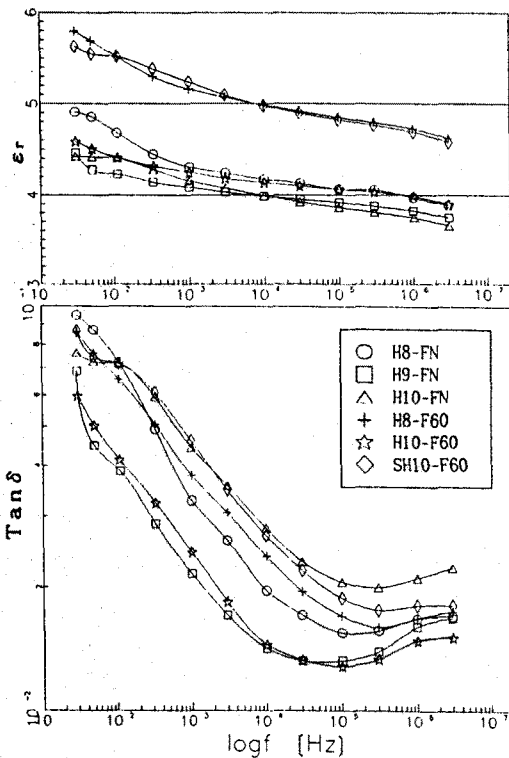


그림 4. 유전율 및 유전손실의 주파수의존성 ( 120[°C] )

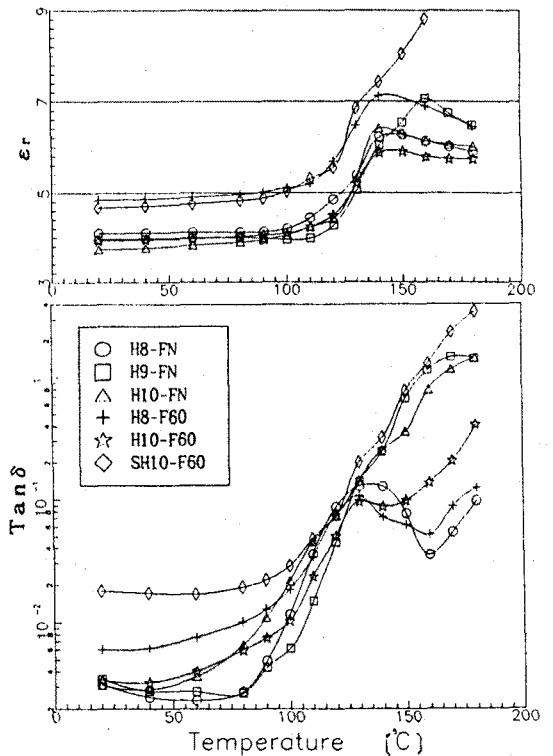


그림 6. 유전율 및 유전손실의 온도의존성 ( 50 [Hz] )

참고 문헌

- [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 Dipoles 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

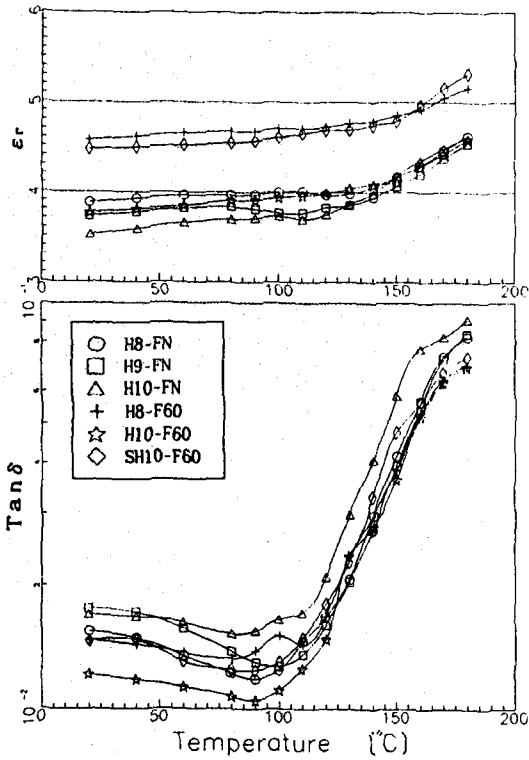


그림 7. 유전율 및 유전손실의 온도의존성 ( 10 [kHz] )

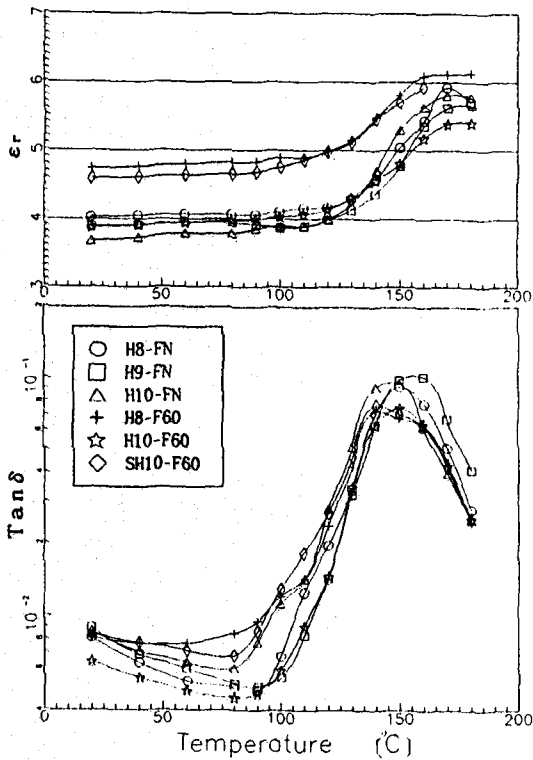


그림 8. 유전율 및 유전손실의 온도의존성 ( 1 [MHz] )