

고온인가에 따른 에폭시 복합체의 열화 및 유전특성평가 Estimation of Degradation and Dielectric Properties for Epoxy Composites due to Applying High Temperature

왕 종 배*
이 준 응
김 재 환

광운대학교 전기공학과
광운대학교 전기공학과
광운대학교 전기공학과

Jong-Bae, Wang*
Joon-Ung, Lee
Jae-Hwan, Kim

Dept. Elec. Eng., KWANGWOON Univ.
Dept. Elec. Eng., KWANGWOON Univ.
Dept. Elec. Eng., KWANGWOON Univ.

ABSTRACT

Distribution of relaxation time is presented in the Cole-Cole arc diagram with frequency parameter. In the case of estimation of activation energy for main chains, maximum loss frequencies of α peaks, $f_m(\alpha)$ display curved change according to the WLF type with variations of temperature.

Structural change by the filling of filler and degradation by the thermal aging can be estimated from the WLF factors, C_1 and C_2 in $\text{Log } f_m-1/T$ curves which reflect the variations of free volume and thermal expansivity of composites.

에폭시의 경화나 후경화중의 물성의 변화와 이들 특성에 대한 물리적 Aging의 효과를 연구하기 위하여 경화시간, 경화온도 또는 측정에 사용되는 주파수에 따라 변화되는 전기적특성의 연구를 통해 에폭시의 졸-겔-유리상 변화과정 동안의 이온 전도 과정 및 유전특성의 시간-온도 전개과정등을 밝히고, 부분경화와 완전경화된 에폭시 수지에서 T_g 안화를 전도나 유전측정으로 조사하여 전기적 특성에 미치는 물리적 에이징 효과를 규명하려는 연구가 이루어져 왔다^{5)~7)}.

1. 서 론

에폭시 수지는 적당한 경화제 및 경화조건에 의해 다양한 물리적, 화학적 성질을 지닐 수 있어 전기 회로부품과 전자장치를 코팅하거나 함침하는데 사용되고 있으며, 자동차, 항공기등의 구조재료와 초고속 전철의 내열성 절연재료등 복합재료의 모체로서도 널리 쓰이고 있다^{1)~4)}.

2. 시편제작 및 측정

본 연구에서는 에폭시 복합체의 구조변화에 미치는 무기물 충전제의 영향을 살펴보기 위하여 SiO_2 를 충전한 시편과 실란 계면처리된 시편을 표 1의 조성비로 배합한 후 100[°C]에서 4시간 1차 경화한 시편을 제작하였고, 고온인가에 따른 열화특성을 연구하기 위하여 이들 시편을 150[°C]에서 4시간 동안 후경화 열처리하였다.

유전특성은 광대역 유전체손 측정장치(ANDO제 TR-10C형)를 이용하여 주파수 30[Hz]~1[MHz]와 온도20~160[°C] 범위에서 측정하였다.

표 1. 배합비 조성 및 처리조건

구분	wt % Epoxy (DGEBA)	경화제 (Acid Anhydride)	충진제 (SiO ₂)	가소제 (DY-040)	1차 경화 100[°C] ×8시간 2차 경화 150[°C] ×4시간
H10FN	100	100	0	5	
H10F60	100	100	127	5	
SH10F60	100	100	127	5	

3. 결과 및 검토

(1) 후경화 열처리의 영향

에폭시의 산무수물 경화과정에서 15°C-4시간의 후경화 열처리는 등은 에이징 효과를 나타내어 미반응기의 반응재개에 의한 망목의 더 많은 형성과 말단기의 감소와 구조재배열화에 의한 치밀화를 가져온다. 그 결과 주쇄의 거동을 반영한 α 피크는 최대손실 온도 $T_m(\alpha)$ 의 상승과 최대손실 주파수 $f_m(\alpha)$ 의 감소를 나타내며 전반적인 유전율과 유전손실의 감소 및 유전분산의 폭도 현저히 줄었음을 알 수 있다. 그리고, 측쇄의 경우에도 후경화에 따른 말단기의 감소와 주쇄의 성장과 구조 치밀화에 의한 운동의 방해로 인해 β 피크의 유전율과 유전손실은 감소되어 나타났다.

(2) 충진제 첨가의 영향

무기물 충진제의 첨가는 주쇄를 적은 운동단위로 분리시키고 각기 다른 유전율과 전도도를 가지는 계면을 형성하며 이 계면에 전하가 축적되어 유전율과 전도도를 증가시키는 Maxwell-Wagner-Sillars(MWS)형 계면분극을 나타낸다. 한편 실리카 충진의 경우 에폭시가 도전상이며 에폭시보다 열팽창율이 적고 열방사 능력이 우수한 것으로 알려져 있어 실리카 충진에 의해 말단기의 운동은 방해를 받게된다.

(3) 계면결합제 처리의 영향

충진제에 의한 계면부정을 개선하기 위해 실란계면결합제를 충진제에 처리한 결과 SH10F60-1시편의 경우 실란에 의한 강력한 결합에 의해 계면부정이 개선되어 T_g 이하 저온(20°C) 저주파측 유전율과 유전손실이 크게 감소되어 나타났고 고온(150°C)에서도 전도손실을 현저히 억제하는 효과를 볼 수 있었다.

그러나 150°C-4시간의 고온-장시간 후경화 열처리는 열에 약한 실란결합의 분해를 일으키는 열화를 초래하여 T_g 이상에서의 유전율과 유전손실을 증가시키고 있으며 더우기 150°C의 고온에서 열분해된 실란은 불순물로 작용하여 전도손실에 기여하고 있어 고온-저주파측의 유전율과 손실이 매우

크게 증가하고 있음을 알 수 있다.

(4) 완화시간의 분포와 활성화 에너지 평가

일반적으로 고분자 복합체의 경우 물질내에서도 부분마다 완화시간이 달라져서 나타날 수 있으며, 이와 같이 상이한 완화시간을 가진 분포계에서 쌍극자들의 중첩된 기여를 알아보기 위해 여러 주파수에서 측정된 유전율 ϵ_r' 과 유전손율 ϵ_r'' 를 도식한 Cole-Cole원호를 그려보면 측쇄의 독립적 운동에 의한 β 피크와 같은 단일완화인 경우 Debye 반원(분포인자 $\beta=1$)이 나타나면서 직선적인 Arrhenius형으로 활성화 에너지를 평가할 수 있다.

그러나 주쇄의 segmental운동의 기여인 α 피크와 같은 분포계의 경우 완화시간의 분포가 넓을수록 Debye 반원에서 점점 더 크게 이탈하여 분포인자 β 가 적어지게 되고 전도손실이 나타나면 원호의 꼬리부분에서 유전손실율이 급증하여 나타난다. 이 경우 활성화 에너지의 평가는 T_g 이상 고온에서 고분자의 점탄성적 거동과 연관지어 완화시간의 온도변화를 설명한 WLF형식으로 활성화 에너지를 평가하고 있다.

고분자의 점탄성적 거동에 기초한 완화시간의 온도변화를 나타낸 WLF식은

$$\text{Log}_{10} \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = -\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)}$$

한편, 완화시간의 온도변화를 분자운동의 확산인 자유체적의 변화로 설명한 Doolittle의 식은

$$\text{Log}_{10} \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{1}{2.303} \ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{(B/2.303f_g)(T-T_g)}{(f_g/\alpha)+(T-T_g)}$$

두식의 비교에서 $C_1=(B/2.303f_g)$ 로서 $B=1$ 로 일정시 자유체적과 연관되어 자유체적이 증가하면 C_1 이 적어짐을 알 수 있다. 후경화 열처리로 망목의 성장과 구조적 치밀화가 이루어지거나 계면결합제에 의한 계면부정의 개선은 자유체적의 감소를 초래하고 분자운동을 억제하여 활성화 에너지가 증가함을 예상할 수 있으며, 충진제 첨가와 같이 물질 내부의 구조결합이 도입되면 자유체적의 증가와 분자운동이 활발해져 활성화 에너지의 저하를 예상할 수 있다. 그리고 $C_2=(f_g/\alpha)$ 에서 T_g 이상인 경우 자유체적 분율 f_g 는 큰 변화 없이 일정치를 유지하므로 열팽창계수 α_r 의 변화는 C_2 의 변화로 나타난다. 이로부터 후경화 열처리에 의한 구조치밀화나 충진제에 의한 열팽창율의 감소는 C_2 인자의 증가로 나타날 것이다.

4. 결 론

무기물 충전제에 의한 에폭시의 구조변화와 고온 열처리에 따른 열화현상을 연구하기 위하여 분자간 결합상태 및 열운동 양상을 잘 반영하고 있는 유전특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 주파수를 함수로한 Cole-Cole원선도에서 충전제 첨가와 열적 Aging에 따른 구조변화에서 기인된 완화시간의 분포정도를 평가할 수 있었다
2. 주쇄의 segmental운동에 따른 활성화 에너지 평가시 α 피크의 최대손실 주파수 f_m 은 온도변화에 따라 WLF형식의 곡선변화를 나타냈다.
3. $\log f_m - 1/T$ 곡선에서 WLF인자 C_1 과 C_2 는 에폭시 복합체의 자유체적과 열팽창계수 변화를 반영한 것으로 이를 통해 충전제 첨가에 따른 구조변화와 고온인가에 따른 열화현상을 평가할 수 있었다.

< 참고 문헌 >

1. H.L. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, NewYork, McGraw-Hill, pp.783-884, 1967
2. E.F. Oleinik ; Advances in Polymer Sciences, 80, K. Dusek Ed., pp.49-99, 1986
3. Bryan Ellis, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Blackie Academic & Professional, pp.175-205, 1993
4. N.G. McCrum, B.E. Read, G.Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids", John Wiley & Sons. London-NewYork-Sydney, pp.102- 182, 1967
5. 小石 查純 外 2人, 複合材料と界面, 綜合技術 出版, pp. 11-341., 1985
6. S.S. Sastry, G. Satyanandam, "Effects of Fillers on Electrical Properties of Epoxy Composites", J.Appl.Poly.Sci., Vol.26, pp.1607-1615, 1988
7. J.D. Reid, "Dielectric Properties of an Epoxy Resin and Its Composite II."J.Appl.Poly. Sci., Vol.33, pp.2293-2303, 1987
8. F.P. La Mantia, R. Schifani and D. Acierno, " Dielectric Properties of a filled Epoxy Resin: Effects of Thermal Treatment", Colloid & Polymer Sci., 260, pp.297-302, 1982

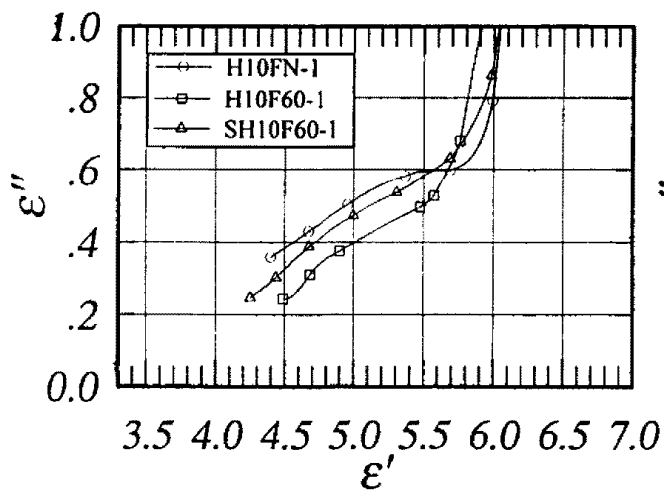


그림 1. 1차 경화 시편의 Cole-Cole 원선도

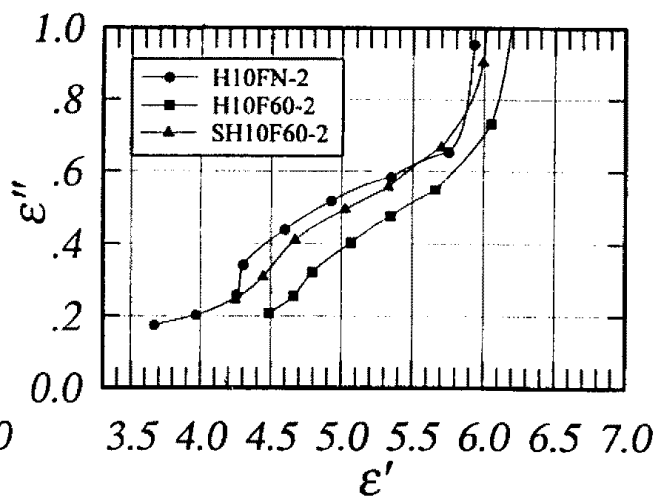


그림 2. 2차 경화 시편의 Cole-Cole 원선도

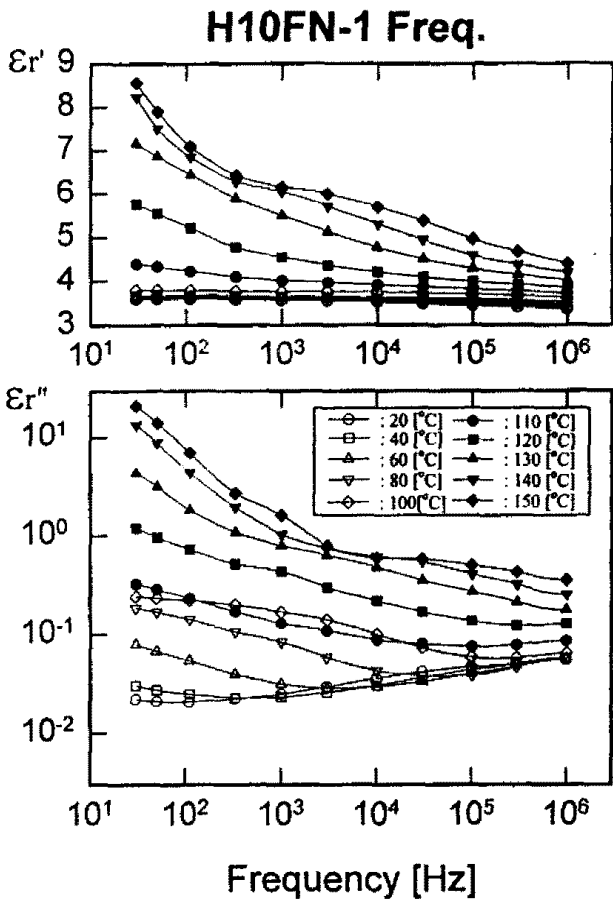


그림 3. H10FN-1 시편의 주파수 의존 유전특성

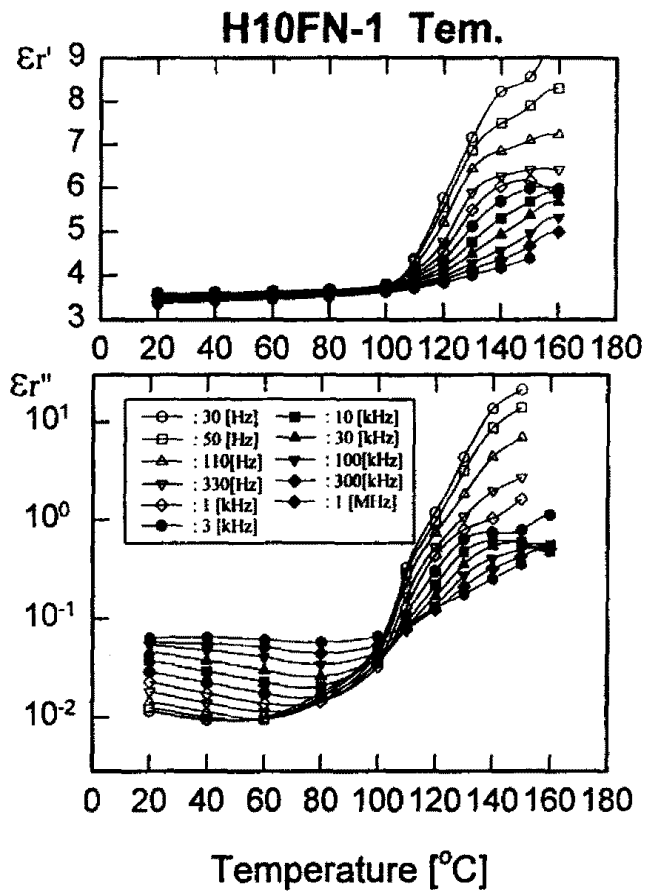


그림 4. H10FN-1 시편의 온도 의존 유전특성

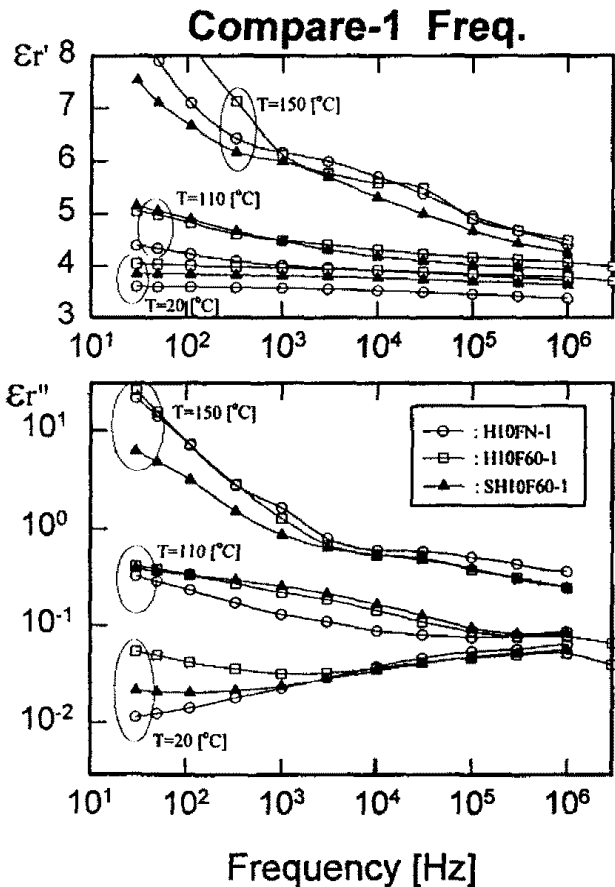


그림 5. 1차 경화 시편의 주파수 의존 유전특성 비교

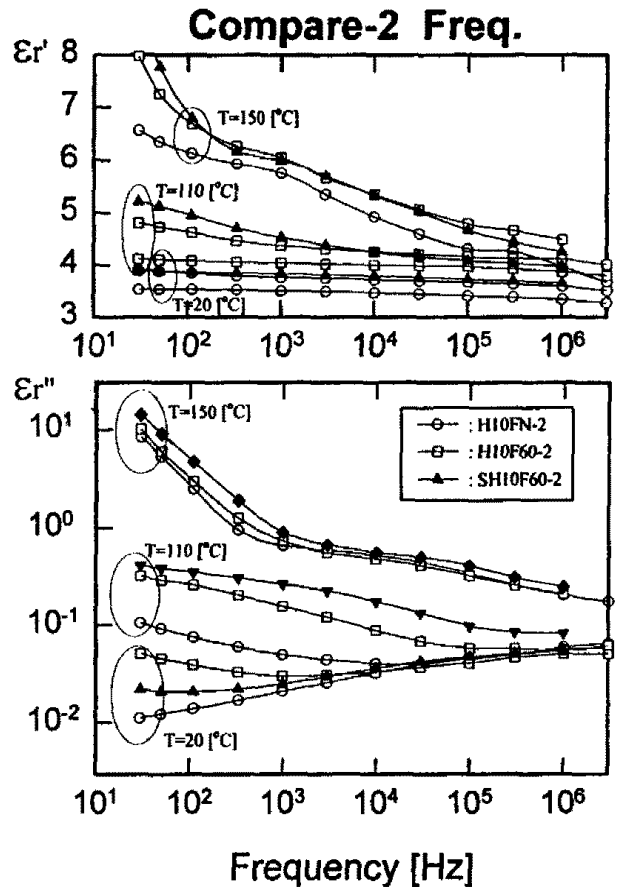


그림 6. 2차 경화 시편의 주파수 의존 유전특성 비교