

주파수 변화에 따른 에폭시 복합체의 유전특성에 관한 연구

A Study on the Dielectric Properties of Epoxy Composites with Frequency Variation

김상걸*, 이동규*, 안준호*, 이상극*, 오현석*, 박건호**, 박우현***, 이기식****, 이준웅*****
(S. K. Kim*, D. G. Lee*, J. H. Ahn*, S. K. Lee*, H. S. Oh*, G. H. Park**, W. H. Park***, K. S. Lee****, J. U. Lee*****)

Abstract

In this paper, the dielectric properties of epoxy composites used for transformers are studied. The dielectric permittivity and loss of specimen are measured at the frequency range of 30[Hz]~1[MHz] about temperature 20[°C], 100[°C] and 140[°C] respectively from a series of experiments.

When the filler is added, between epoxy and silica is formed interface. Therefore, observed higher values of dielectric permittivity and loss in filled epoxy are attributed to MWS polarization effect.

Also, glass transition temperature was shifted to higher temperature and value of dielectric permittivity and loss were decreased due to 2nd curing.

Deformation of interfacial state is improved and value of dielectric permittivity and loss were decreased at low frequency region by the surface treatment of fillers with silane coupling agents.

Key Words : Dielectric Properties, Epoxy Composites, Permittivity

1. 서론

최근 산업이 고도화, 고기능화 및 다양화되고 도시가 과밀화 됨에 따라 전력계통이 점점 대용량, 초고압화 되어가고 있으므로 각종 전기기기의 고성능, 소형 경량화에 대한 요구가 한층 증가되고 있는 추세에 있다. 따라서 이에 사용되는 고전압 기기용 절연재료로서 에폭시 수지는 촉매, 경화제 등을 적정량 혼합함으로써 상온 또는 가열에 의해 수지 전체가 휘발물 등 부생산물을 만들지 않고 완전히 반응 고화하는 열경화성 수지로서 경화시의 수축이 적고, 전기적 특성이 보다 양호하며, 접착성이 크다는 등

적당한 경화제 및 경화조건에 의해 다양한 물리적, 화학적 성질을 지닐 수 있는 주형재료로서 요구되는 우수한 성질을 지니고 있으며 전기적으로 회전기, 변압기 및 변성기류의 절연과 케이블 헤드, 부상 및 절연판 등의 전기절연재료뿐만 아니라 자동차, 항공기 등의 선진 고분자 복합재료와 초고속 전철의 내열성 절연재료 등 전기적 응용분야에서 수지 단독으로는 가질 수 없는 뛰어난 전기절연 성능 및 높은 내열성과 기계적 강도, 내부식성을 지니며 또한 작업의 용이성까지 갖춘 복합재료의 모체로서 널리 사용되고 있다.^{1)~3)}

그러나 전계분포의 불균등화, 부분방전, 연면방전의 발생, 내부 보이드 발생 등으로 인해 전기적, 기계적 특성이 불량하게 되어 경년변화에 대응치 못하고 사고가 자주 발생한다. 따라서 절연구성의 고전계화에 대처하기 위해서는 우선 전기절연성에 대한 미시적 관점의 물성론적인 해석이 필요하다. 이것은 기존 재료의 개선 및 새로운 재료의 개발에 있어 기

* : 광운대학교 전기공학과
** : 청강문화산업대
*** : (주)나라기술단
**** : 단국대 전기공학과
***** : 한국전기전자재료학회

본개념을 얻는데 유용한 것으로 재료의 정제, 특히 각종 결합을 제거하는 제조 및 공정의 개발과 장기 수명을 지배하는 각종 절연 열화현상의 해명시 물성론에 기초한 이론적 해석과 그의 도출이 강하게 요구되는 것이다.

따라서, 본 논문에서는 에폭시 매트릭스와 충전제 사이의 계면상태와 이에 따른 에폭시 복합체의 전기적 특성을 파악하고자 복합체에 대한 유전특성을 온도 20[°C], 100[°C] 및 140[°C]에서 주파수 범위 30[Hz]~1[MHz]에서 측정하였다.

2. 실험

2.1 사용시료

본 실험에 사용된 시료는 고온 경화용 주형수지로서 비스페놀-A형(bisphenol-A) Epoxy, 산무수물계통의 경화제 MeTHPA를 사용하여 100[°C]에서 4시간 1차 경화한 후, 140[°C]에서 10시간 2차경화하였다.⁴ 그리고 경화물의 충격강도와 인장강도를 개선시키기 위하여 가소성 부여제를 소량 첨가하였다.⁵ 한편, 기계적, 열적 특성 개선 및 제작 단가 절감을 위해 SiO₂를 충전제로 사용하였고 유기질인 에폭시 수지와 무기질인 실리카 사이의 결합상태를 개선하기 위하여 아미노 실란계의 계면결합제(KBM603)를 1.5[phr] 농도로 수용액에 희석하여 실리카 표면을 실란처리하였다.⁶

2.2 시편 제조

본 연구에서는 유전특성을 측정하기 위하여 직경 70[mm]인 Teflon Molder를 제작한 후 에폭시, 경화제, 유연제, 충전제, 계면결합제 등을 표 1의 배합비에 맞게 혼합하여 진공 가열 교반 장치에 넣고 80[°C]에서 10⁻¹[Torr]의 진공상태로 30[min] 교반하여 각 재료들을 균일하게 혼합시킨다.

이렇게 해서 제조된 에폭시 혼합물을 미리 만들어 둔 Molder에 부은 후 100[°C]에서 4시간 동안 1차 경화를 시킨 후 다시 140[°C]에서 8시간 동안 2차 경화를 시켜 시편을 제작하였다(충진 시편). 실란처리한 시편의 제조방법은 우선 실리카를 500[°C]에서 5시간 고온처리하여 각종 불순물을 제거한 후 실란계면결합제를 처리하여 80[°C]에서 4시간 건조시킨다. 이 실란처리한 충전제를 액상의 에폭시 수지와 중량비율로 혼합한 후 진공 가열 교반장치에 넣고 80[°C]에서 1시간 교반하여 충전제를 균일하게 분산시킨다. 이 후에 경화제와 유연제 등을 넣고 진공 탈포시킨 후 충전 시편에서와 같은 온도로 1차, 2차

경화하여 시편을 제작하였다. 그림 1에 시편의 제작 과정을 나타내었다.

표 1. 시료의 조성비

| 시료명 | 에폭시 | 경화제 | 충진제 | 계면리 | 유연제 | 비고 |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| H100FN-1 | 100 | 100 | 0 | × | 5 | 1차경화 |
| H100FN-2 | 100 | 100 | 0 | × | 5 | 2차경화 |
| H100F60-1 | 100 | 100 | 60 | × | 5 | Filler 조성비 (E+H+D) ×60[wt%] ○ : 실란처리 |
| H100F60-2 | 100 | 100 | 60 | × | 5 | |
| SH100F60-1 | 100 | 100 | 60 | ○ | 5 | |
| SH100F60-2 | 100 | 100 | 60 | ○ | 5 | |

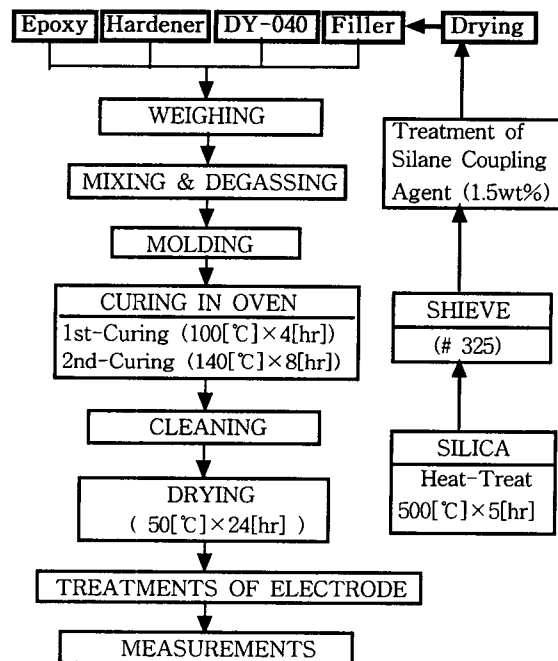


그림 1. 시편의 제조과정

2.3 유전 측정

에폭시 복합체의 유전율(ϵ_r) 및 유전손실($\tan\delta$)은 광대역 유전체손 측정장치(ANDO제 TR-10C형)를 이용하여 온도 20[°C], 100[°C] 및 140[°C]에서 주파수 범위 30[Hz]~1[MHz] 사이에서 측정하였으며, 측정장치의 구성도는 그림 2와 같다.

전극 구성은 Al을 이용하여 주전극 직경 38[mm], guard 전극과의 간격 1[mm]로 제단한 후 와세린을 발라 원판상의 시편에 부착한 샌드위치형으로 제작하였고, 이를 오븐내의 표준전극 사이에 삽입하였다.

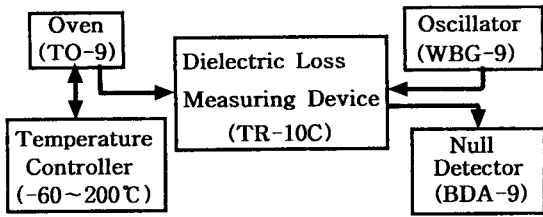


그림 2. 유전손실 측정장치의 블록선도

3. 실험결과 및 고찰

그림 3, 4 및 5는 각각 온도 20[°C], 100[°C] 및 140[°C]에서 주파수 변화에 따른 무충진 시편, 충전 시편 그리고 계면처리 시편의 비유전율(ϵ_r')과 유전손실($\tan\delta$)를 나타내고 있다.

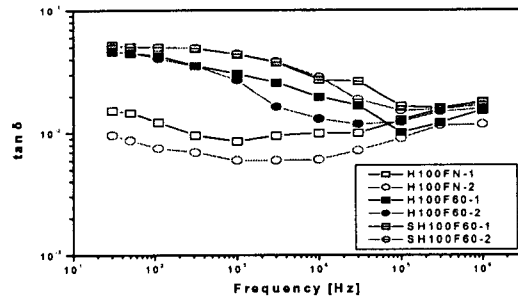
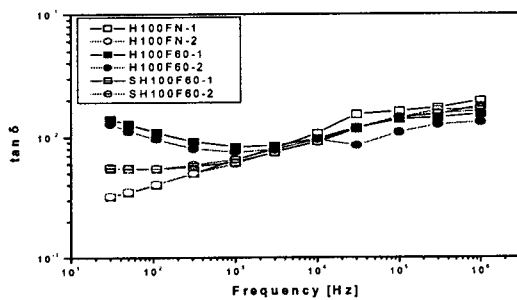
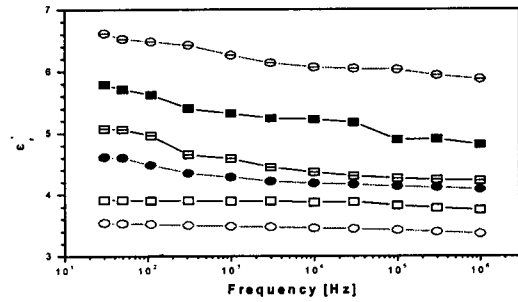
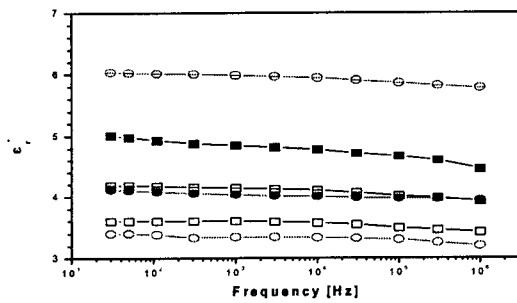


그림 3. 20[°C]에서 주파수변화에 따른 유전특성

그림 4. 100[°C]에서 주파수 변화에 따른 유전특성

먼저 그림 3과 4에서 1차 경화 충전 시편 H100F60-1의 비유전율은 T_g 인 100[°C] 이하에서는 무충진 시편 H100FN-1에서와 같이 110[Hz] 이하에서 나타나던 계면 분극과 110[Hz] 이상에서 나타나던 쌍극자 분극에 의한 유전율의 감소가 나타나지 않는다. 그러나 그림 5에서 보듯이 온도가 T_g 이상

(140[°C])이 되면 110[Hz] 이하의 계면 분극이 나타나 온도 상승에 따라 유전분산의 폭이 커지고 최대 점은 30[Hz]에서 나타나 고주파 측으로 이동되는 Debye 이론과 잘 부합되며, 30[kHz]에서 쌍극자 분극에 의해 유전율이 서서히 감소함을 알 수 있다.

한편 유전손실은 T_g 이하에서는 110[Hz] 이하의 저주파수에서 약한 계면 분극으로 인해 나타날 것으로 예측할 수 있으며, 1[MHz] 이상의 주파수 범위에서 쌍극자 분극은 주쇄의 운동이 동결되었기 때문에 T_g 이하에서 운동가능한 측쇄에 의한 쌍극자 피크로 볼 수 있다. 그리고 T_g 이상이 되면 110[Hz] 이하에서의 계면 분극에 의한 유전손실은 온도 상승에 따라 최대 손실 주파수가 고온측으로 이동될 것으로 예측되며, 그 진폭은 점점 커진다. 그런데 충전제의 첨가로 110[Hz] 이하에서 유전율의 진폭이 점점 커지는 이유는 계면에 축적된 공간전하의 증가로 인하여 유전율의 진폭이 증가되며, 110[Hz] 이하에서 유전손실의 진폭이 온도의 증가에 따라 증가하는 이유도 충전제 첨가로 인한 계면부정의 발생때문이라 사료된다. 또한 충전제의 첨가는 분자쇄의 길이를 짧게 하기 때문에 쌍극자 분극의 최대 주파수를 점점 고주파 측으로 이동시키는 것으로 사료된다. 그리고

2차경화 충전시편 H100F60-2의 유전율과 유전손실은 후경화로 인해 감소되어 나타났다. 또한 계면처리 시편에서는 계면처리로 계면부정이 개선되어 저주파측의 유전율과 유전손실은 감소되어 나타나고 있다. 그리고 2차경화 계면처리 시편 SH100F60-2은 1차경화 계면처리 시편 SH100F60-1과 비교해 100 [°C]이하에서는 큰 변화가 없으며 140[°C]의 고온 유전손실은 후경화로 인해 오히려 증가하여 나타나고 있다. 결국 계면처리 시편에서는 고온에서의 장시간 후경화가 시편의 안정성을 가져오기 보다는 오히려 열열화를 초래하여 시편의 유전특성을 저하시키고 있음을 알 수 있었다.

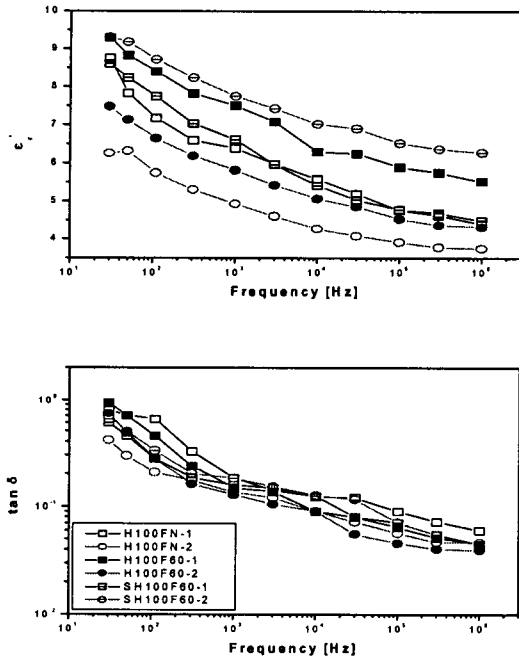


그림 5. 140[°C]에서 주파수 변화에 따른 유전특성

5. 결론

경화제, 충전제 첨가량의 변화, 계면처리 그리고 경화조건의 변화가 에폭시 복합체의 유전특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 미리 설계된 배합비 및 경화조건으로 제작된 시편에 대하여 20, 100 및 140[°C]의 온도와 주파수범위 30[Hz]~1[MHz] 사이에서 비유전율(ϵ_r')과 유전손실($\tan\delta$)을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) T_g (100[°C]) 이하의 온도에서 비유전율(ϵ_r')은

주파수와 무관하게 일정하다가, T_g 이상이 되면 온도에 따라 유전분산이 나타나기 시작하고, 주파수의 증가에 따라 비유전율이 감소하는 Debye 이론에 일치하고, 유전율 피크가 고온측으로 이동하면서 그 진폭은 감소되어 나타나는 것을 알 수 있었다.

2) 충전제의 첨가는 각기 다른 유전율과 전도도를 가지는 이종 접합계면을 형성하고, 이 계면에 실질 전하가 축적되어 유전율이 커짐을 알 수 있었다.

3) 고온에서 나타나는 큰 유전손실은 에폭시 수지와 충전제 사이의 계면에서 나타나는 것으로 생각되나, 충전제 표면을 실란처리한 결과 고온에서의 유전특성이 개선된다는 것을 알 수 있었다.

4) 2차경화 시편은 1차경화 시편에 비해 후경화 열처리로 인한 미반응기의 감소와 구조 치밀화 과정을 통해 망목의 구조결합이 감소되고, 분자구조의 열적 안정성 증가에 의하여 T_g 를 고온으로 높이고, 주파수 증가에 따라 유전율 및 유전손실이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

5) 계면처리 시편은 계면처리로 계면부정이 개선되어 저주파측의 유전율과 유전손실은 감소되어 나타나지만, 2차경화 계면처리 시편에서는 고온에서의 장시간 후경화가 시편의 안정성보다는 오히려 열열화를 초래하여 유전특성을 저하시키고 있음을 확인할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] T. Candra, A. K. Dhingra, "Advanced Composites", '93-International Conference on Advanced Composites Materials, Australia, A Publication of The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 771-941, 1993.
- [2] ASM International, "Engineered Materials Handbook Volume 1 Composites", ASM International Committee, 1987.
- [3] The 42nd Annual Conferencd, "SPI Composites Institute", The Society of the Plastics Industry, Inc., Technical Session 18-25, 1987.
- [4] C. A. Nay and Y. Tanaka, Epoxy Resins : Chemistry and Technology, Decker, Newyork, 1973.
- [5] "固體絶縁材料の添加劑. 充てん濟絶の効果", 電氣學會 技術報告, II部, 第 342號, pp. 3-58, 1990.
- [6] "Araldite solid resin casting systems", CiBA-GEIGY, 1980.