

비스페놀-A를 기반으로 제작한 에폭시 복합체의 온도 변화에 따른 유전특성

이호식[†]

동신대학교 보건행정학과

(2016년 10월 31일 접수: 2017년 2월 8일 수정: 2017년 3월 21일 채택)

Dielectric Properties of Bisphenol-A Based Epoxy Resin Composite with Varying Temperature

Ho-Shik Lee[†]

Department of Health Administration, Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received October 31, 2016; Revised February 8, 2017; Accepted March 21, 2017)

요약 : 주파수 (30 ~ 300k Hz)와 온도 범위 (20 ~ 160 °C)가 경화 조건에 따른 에폭시 수지의 전기적 특성 (유전율 및 유전손실)에 미치는 영향을 조사하였다. 유리전이온도(Tg) 이하에서는 주파수와 상관없이 각각 3가지의 시편에서 유전분산 현상이 나타나지 않으며, 유리전이온도(Tg) 이상에서 유전분산 현상이 나타났다.

주제어 : 에폭시 수지, 유전율, 유전손실, 유전분산, 유리전이온도

Abstract : Such electrical properties (dielectric permittivity and dielectric loss of epoxy resin with the variations of frequency (30 ~ 300k Hz) and temperature (20 ~ 160 °C) have been measured. Dielectric dissipation of three specimen did not occurred below the glass transition temperature (Tg) regardless of frequency, but occurred above its temperature.

Keywords : *permittivity, dielectric loss, epoxy resin, dielectric dissipation, glass transition temperature*

1. 서론

최근 전력계통의 초고압화에 따라 각종 전기 기기의 고성능, 소형, 경량화에 대한 요구가 한층 가혹해지는 추세에 있다. 따라서 이에 사용되는

고전압 기기용 몰드 재료로서 에폭시 수지가 적당한 경화제 및 경화조건에 따라 다양한 물리적, 화학적 성질을 지닌 재료로 만들 수 있다. 또한 전기적으로 회전기, 변압기 및 변성기류의 절연과 케이블 헤드, 부싱 및 절연판 등의 전기절연재료 뿐 아니라 자동차, 항공기 등의 선진 고분자 복합재료와 초고속 전철의 내열성 절연재료 등 복합재료의 모체로서 널리 쓰이고 있다 [1,2,3].

[†]Corresponding author
(E-mail: hslee@dsu.ac.kr)

에폭시 수지가 전기·전자 절연재료로서 여러 분야에서 적용되고 있는 이유는 다음과 같다. 첫째, 내압성 등의 전기적 특성이 우수하다. 둘째, 내마모성 등의 기계적 강도가 우수하다. 셋째, 작업의 용이성이 우수하다. 즉, 다양한 전기적, 물리적 특성을 만족시킬 수 있기 때문이다 [4,5,6].

현재 국내의 기존 제품들은 제조회사의 전문 지식 부족과 절연 및 성형기술이 낙후하여 전계분포의 불균등화, 부분 방전, 연면 방전 등의 발생, 층간 절연 상태 불량 및 내부 기포 발생 등으로 인해 제품의 전기적, 기계적 특성이 불량하게 되어 사고가 발생하게 된다 [7,8,9].

따라서 절연 구성의 고전화계에 대처하기 위해서는 우선 전기절연성을 미시적 관점의 물성론으로 설명할 필요가 있다. 기존 재료의 개선 및 새로운 재료의 개발에 있어 재료의 정제, 제조 공정의 개발, 제품의 수명을 결정하는 절연 열화현상에 대한 이론적 해석과 기술 개발이 강하게 요구되고 있다 [10].

본 연구에서는 에폭시 복합체의 열 운동 상태의 변화를 알아보고자 주파수 범위 30 ~ 300kHz와 온도 범위 20 ~ 160 °C에서의 유전특성을 알

아보고자 한다.

2. 실험

2.1. 사용 시료

본 실험에서 사용한 에폭시 수지는 페놀(Phenol) 2분자와 아세톤(Acetone) 한 분자와의 축합 반응으로 얻어지는 비스페놀(Bisphenol) A 한 분자가 에피클로로하이드린(Epichlorohydrin) 두 분자와의 축합 반응으로 생성되는 비스페놀(Bisphenol) A형 디글리시딜 에테르(Diglycidyl Ether)를 말한다 [11,12]. 그 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

시료는 고온 경화용 주형 수지로 상온에서 액상인 비스페놀-A형 에폭시 수지(Araldite F)와 가사시간이 길고, 반응 시 발열량이 적은 산무수물 계통의 경화제인 MeTHPA(Methyltetra Hydrophthalic Anhydride)를 사용하여 100 °C에서 4시간동안 오븐에서 1차 경화하고, 50 °C에서 24시간 동안 건조하여 시편을 제조하였다. 그리고 경화물의 충격강도와 인장강도를 개선시키기 위하여 가소성 부여

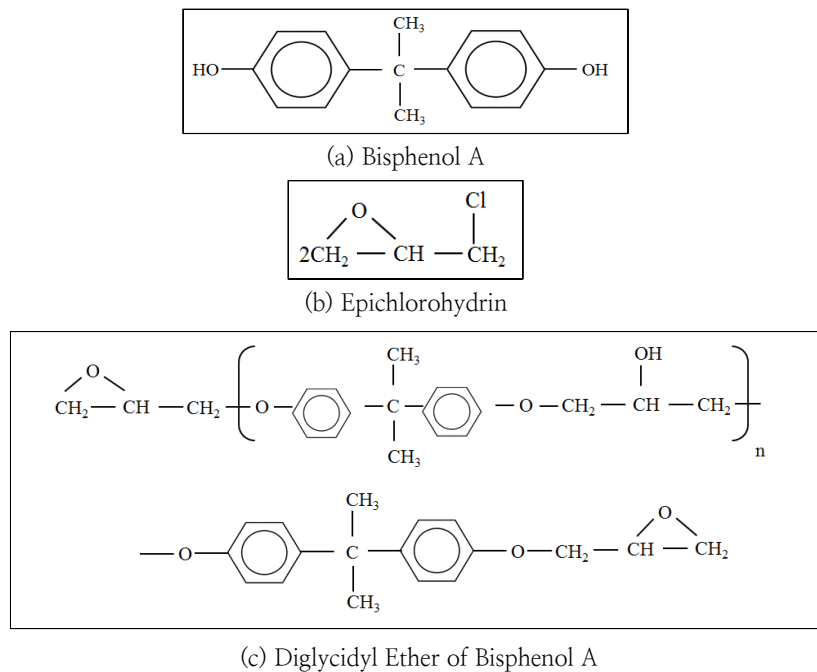


Fig. 1. Molecular structure of Bisphenol A type epoxy resin.

제를 소량 첨가하였다.

일반적으로 경화제는 산무수물 계통과 아민계 통으로 분류되며, 또한 아민류는 다시 지방족과 방향족으로 나누어진다. 본 실험에서는 전기 절연 용 소자에 적합한 액상의 산무수물 계통의 경화제를 사용하여 소자를 제작하였다.

2.2. 시편 제조

본 실험에서의 산무수물 경화제의 배합비는 에폭시가 100일 때 경화제를 80, 90, 100 wt% 첨가하여 최적 비율을 실험적으로 결정하고자 하였다. 또한 가소성 부여제인 DY-040은 경화시에 발생하는 수축 응력을 완화하여 반복되는 응력에 의한 균열을 방지하기 위해 첨가되지만 다량 첨가시는 열특성이 저하되는 문제를 일으키므로 본 실험에서는 에폭시 중량에 대해 공히 5 wt% 첨가하였다. 본 실험에서는 에폭시와 경화제의 배합비 및 경화 조건을 표 1의 조건으로 조성하여 Fig. 2의 제조 공정을 거쳐 유전 특성 측정용의 시편을 제작하였다. 표 1은 본 연구에서 사용한 시편의 조건에 대하여 나타내었으며, Fig. 2는 시편 제작 공정도를 나타내었다.

2.3. 유전 특성 측정

본 실험에서 사용하는 시편의 제조는 Fig. 2의 제조 공정을 거쳐 유전 특성 측정용으로 직경 70 mm, 두께 2.8 mm인 원판상의 소자를 제작하였다. 또한 유전특성 측정을 위한 전극 구성은 알루미늄 포일(foil)을 이용하여 주 전극 직경 38 mm, 가드(guard)전극과의 간격을 1 mm로 제작하여, 전도성 와세린을 이용하여 원판상의 시편에 부착하여 샌드위치 구조로 제작하여 사용하였다. Fig. 3은 본 실험에서 사용한 시편의 유전특성 측정용 소자의 구조를 나타낸 것이다.

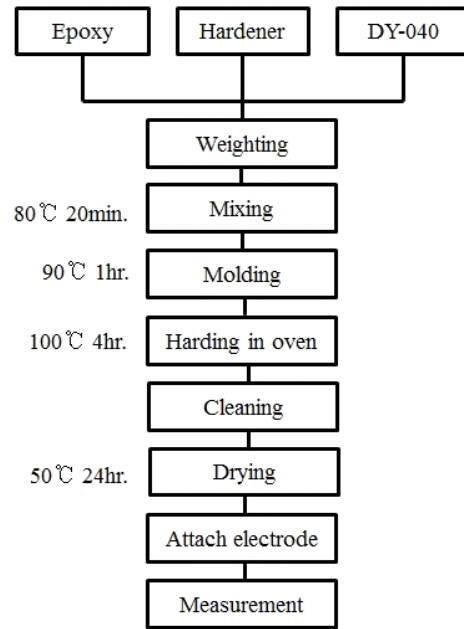


Fig. 2. Sample manufacturing process.

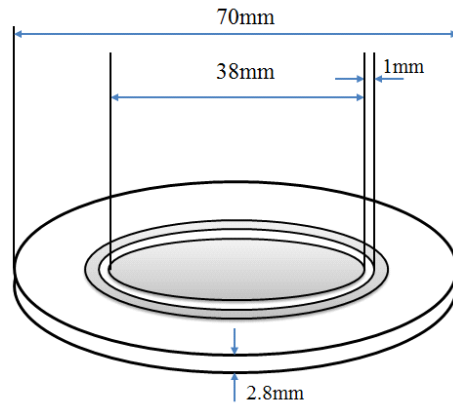


Fig. 3. Structure of the specimen for dielectric characteristics measurement.

Table 1. Sample Condition

No.	Epoxy	Hardener	DY-040	Symbol
E10H8D5	100	80	5	E : Epoxy H : Hardener
E10H9D5	100	90	5	
E10H10D5	100	100	5	

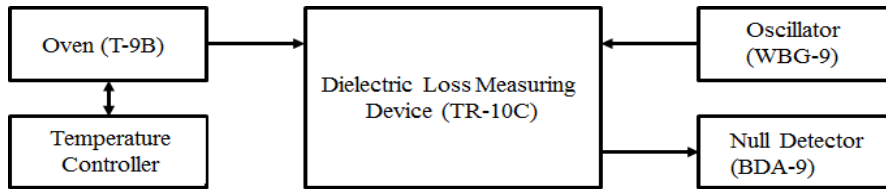


Fig. 4. Block diagram of dielectric characteristics measuring system.

에폭시 복합체의 온도 변화에 따른 유전율과 유전 손실의 측정은 유전체손 측정장치(ANDOS TR-10C형)를 이용하여 주파수 범위 30 ~ 300k Hz, 온도범위 20 ~ 160 °C 사이에서 측정을 수행하였다. 측정 장치의 구성도는 Fig. 4에 나타내었다.

3. 결과 및 검토

3.1. 유전율 측정

시편 조건에 따른 경화제 배합 비율을 변화시켜 제작한 에폭시 복합체의 온도 변화에 따른 유전율 측정을 주파수 30 Hz, 1k Hz, 300k Hz에서 측정하였다. Fig. 5(a)는 E10H8D5 시편의 유전율을 측정하여 나타내었다. Fig.5(a)에서 유전율은 상온에서 100 °C까지 주파수와 관계없이 약 5 정도의 값으로 유지되다가 온도가 100 °C 이상이 되면 온도 상승에 따라 유전율의 분산이 나타나기 시작하여 주파수 30 Hz의 유전율은 약 140 °C에서 최대 약 7.8 정도의 값을 나타낸 후 온도가 증가하면 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 그리고 주파수 1k Hz의 유전율은 30[Hz]의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있으며, 약 150 °C에서 최대값 약 7 정도의 값을 보이고 있다. 또한 주파수 300k Hz의 경우는 30 Hz와 1k Hz의 경우와 다른 경향을 보이고 있는데 약 100 °C 이후부터 유전율 값이 다소 감소하다가 약 140 °C이후에서 다시 증가하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 5(b)는 E10H9D5 시편의 유전 측정 결과는 유리전이온도(Tg) 이하까지는 인가된 주파수와 관계없이 약 3.6 정도로 일정하게 나타나고 있으며, 100 °C이상의 온도가 되면 유전율의 분산이 시작되어 30 Hz에서는 약 6.4, 1k Hz에서는 약 5.2, 300k Hz에서는 약 4.6 정도의 유전율 값을 140 °C에서 나타내고 있다.

Fig. 5(c)는 E10H10D5 시편의 유전율을 측정

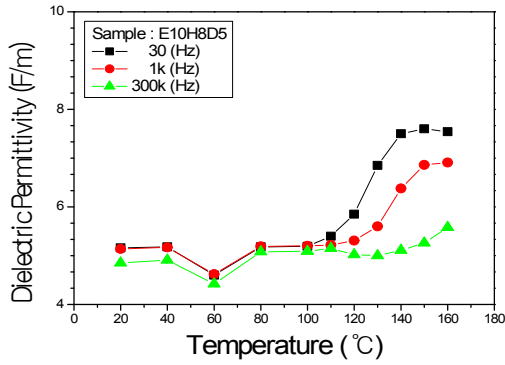
한 결과를 보여주고 있다. Fig. 5(a), (b)와는 다르게 주파수와 상관없이 온도가 상승할수록 유전율도 서서히 증가하는 경향을 보이다가 110 °C의 온도에서부터 유전율 값이 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 30 Hz의 경우는 160 °C에서 최대 약 9.6 정도의 값을 보이고 있다.

유전 손실을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에서는 유리전이온도(Tg)인 100 °C 이하에서의 손실은 20 °C이하 저온 영역에서부터 온도 증가에 따라 서서히 감소하다가 100 °C 이상이 되면 유전 손실이 급증하여 저주파인 30 Hz에서는 약 125 °C에서 $\tan\delta \approx 10^{-1}$ 정도의 최대 손실을 나타내고, 주파수가 증가함에 따라 $\tan\delta$ 의 최대치는 감소하면서 피크온도가 고온측으로 이동하는 Debye 이론에 잘 따르고 있다. 또한 피크온도 이상으로 온도가 상승하면 소자 내부의 열분해로 생성된 이온성 캐리어의 증가로 인해 이온전도 손실이 더욱 커짐을 알 수 있다.

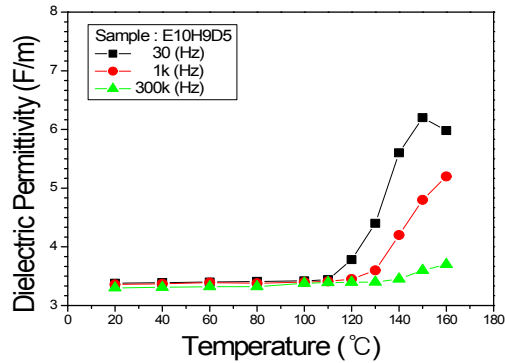
반면에 Fig. 6(b)의 저온영역에서는 E10H8DF5의 소자와 비슷한 양상을 보이다가 약 90 °C이상의 온도에서부터 주파수에 관계없이 유전 손실이 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 E10H10F5 소자의 Fig. 6(c)에서는 앞의 두 소자와 상당히 다른 형태의 모습을 보이고 있다. 30 Hz의 경우에는 약 60 °C의 온도에서부터 유전손실의 값이 증가하고 있으며, 1k Hz의 경우는 약 80 °C에서부터, 그리고 300k Hz 주파수에서는 약 120 °C 부터 유전 손실 값이 증가하는 것을 볼 수 있다.

앞의 결과에서 경화제 첨가비율이 증가함에 따라 유리전이온도(Tg) 이상에서의 유전율의 분산 폭과 유전손실의 급증 현상이 점점 커지는 경향을 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상은 경화제 비율 증가에 따른 Tg 이상에서의 유전율과 유전손실의 증가는 에폭시 매트릭스 망목구조에서 경화제 첨가비율 증가로 인한 에스터 C=O 결합 부분이 증가하여 이것이 유리전이온도(Tg) 이상의 고온에서 유전율과 유전 손실을 크게 증가시키는

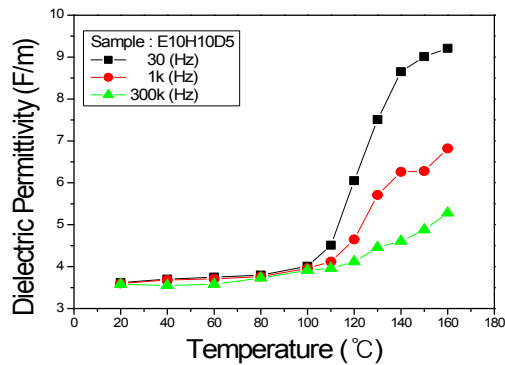
원인으로 작용하는 것으로 판단된다.



(a) E10H8D5 epoxy composite specimen

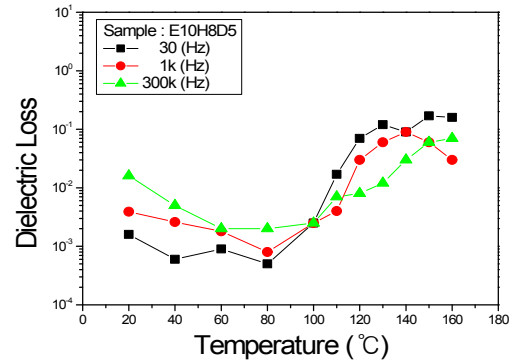


(b) E10H9D5 epoxy composite specimen

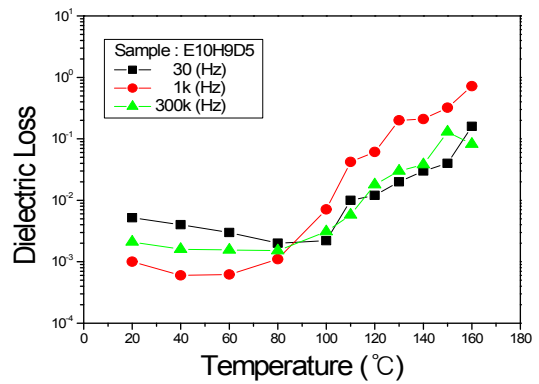


(c) E10H10D5 epoxy composite specimen

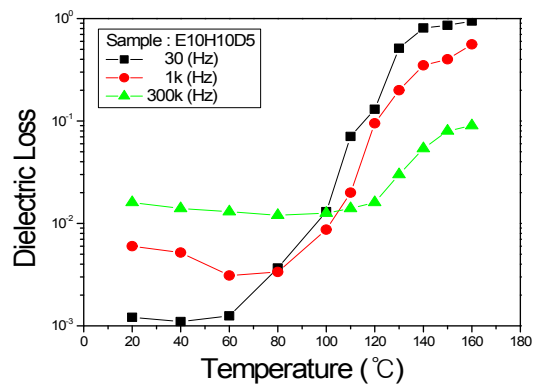
Fig. 5. The relative dielectric constant of epoxy composite device with varying temperature and induced several frequencies.



(a) E10H8D5 epoxy composite specimen



(b) E10H9D5 epoxy composite specimen



(c) E10H10D5 epoxy composite specimen

Fig. 6. The dielectric dissipation of epoxy composite specimen with varying temperature and induced several frequencies.

위의 실험 결과를 분석하기 위해, 본 연구에서 사용된 Debye 이론은 크게 온도와 주파수에 대한 유극성 분자의 쌍극자 모멘트에 관한 이론이다. 즉, Debye 이론은 이러한 생각을 근거로 시간적으로 변화하는 전계가 작용할 때의 분극현상에 대한 연구를 설명하는 것이다. 우선 주파수 의존성에 대한 이론은 다음과 같다 [11.12.13].

각 주파수가 ω 일 때의 복소 비유전율 ϵ_r^* 는

$$\epsilon_r^* = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + j\omega\tau_0} \quad (1)$$

로 표시되는데 이 식을 Debye 식이라 한다. 식 (1)의 양변을 실수부와 허수부로 분리하여 정리하면, 비유전율 및 비유전손실은

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} + \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (2)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau_0}{\epsilon_{r0} + \epsilon_{r\infty} + \omega^2\tau_0^2} \quad (3)$$

와 같이 되어 주파수에 의존하게 된다.

ϵ_r' , ϵ_r'' 및 $\tan\delta$ 의 주파수 변화를 나타내면 Fig. 7과 같다. 비유전율은 저주파 영역에서 일정치 ϵ_{r0} 을 취하고, 주파수가 늘어남에 따라 감소하기 시작하여 감소율이 심한 영역을 지나 고주파 영역의 일정치 $\epsilon_{r\infty}$ 에 접근한다. 비유전율의 변화가 이같이 주파수 증가에 따라 감소하는 것은 공진에 의한 분산과 현저하게 다르며, 비유전율의 주파수 변화는 산 모양의 특성이 된다.

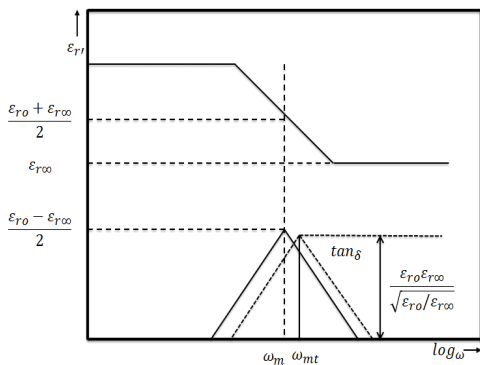


Fig. 7. Debye curve of dielectrics.

Fig. 7을 보면 $\tan\delta$ 의 최대치는 비유전손실의 최대치보다 고주파 영역으로 약간 이동한다.

또한 온도 의존성에 대한 이론을 살펴보면 쌍극자 회전에 필요한 시간은 스톡스(Stock's)의 법칙에 의하면, 다음과 같은 수식으로 알 수 있다.

$$\tau_0 = \frac{\epsilon_{r0} + 2}{\epsilon_{r\infty} + 2} \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (4)$$

가 되며, 점성을 η 의 온도 변화는

$$\eta = A \exp H/RT \quad (5)$$

으로 주어진다.

여기서 H는 점성의 활성화 에너지, R은 기체 상수이다. 즉, 분자의 움직임은 온도 변화에 가장 크게 의존하는 것으로 판단된다.

위와 같은 관계에 대한 것을 Fig. 8에 나타내었다.

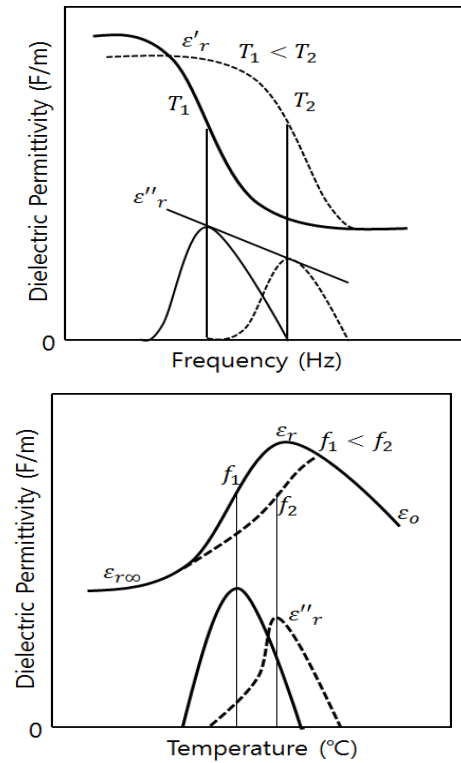


Fig. 8. Dependence of frequency and temperature on specific dielectric permittivity and dielectric loss.

Fig. 8에서 보듯이 온도가 증가함에 따라 고주파 쪽으로 이동하며, 이는 유전율의 온도 의존성이 강한 것으로 판단된다.

Fig. 9는 E10H10D5 시편을 100 °C에서 4시간 1차 경화 후, 140 °C에서 10시간 동안 2차 경화시킨 시편의 비유전율과 유전손실의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 1차 경화시 우수한 유전특성을 나타냈던 E10H10D5 시편을 고온의 2차 열처리를 통해 시편의 유전 특성 및 에폭시 복합체의 구조적 특성을 알아보려고 하였다. Fig. 9(a)에서 보면 비유전율은 유리전이온도(Tg) 이하에서는 주파수와 온도에 상관없이 약 3.6 정도로 일정한 값을 보이고 있다. 그러나 유리전이온도(Tg) 이상이 될 때 나타나는 유전분산이 1차 경화시킨 E10H10D5 시편의 경우 약 9.6 정도의 값에서 2차 경화시킨 E10H10D5 시편에서는 약 6.8 정도로 상당히 감소한 값을 보이고 있다.

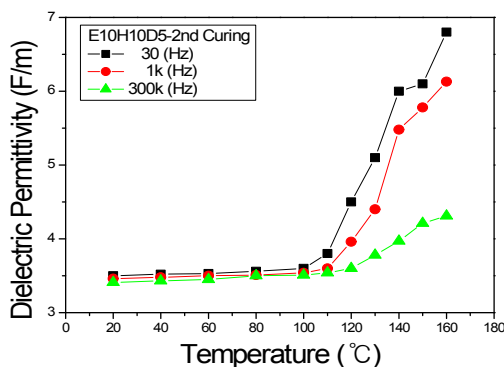
또한 유전손실에서는 전반적으로 1차 경화시의 유전손실과 비슷한 양상을 보이고 있지만 2차 경화로 인해 손실 피크가 나타나는 온도가 1차 경화의 시편보다 다소 고온측으로 이동하면서 그 손실의 진폭이 다소 감소되어 나타나고 있다. 특히 1k Hz의 주파수를 증가하여 측정할 경우에는 1차 경화시의 유전손실의 진폭이 다소 감소되어 나타나고 있다. 2차 경화로 인해 비유전율과 유전손실의 진폭은 다소 감소하면서 손실피크의 온도가 고온측으로 이동하는 것은 시편의 후 경화로 인해 미반응되어 남아 있던 부분이 다시 경

화 반응이 나타나고, 또한 이미 반응되었던 부분도 열적 안정성을 찾아가는 반응을 통해 손실이 적게 나타나고, 유리전이온도(Tg)는 고온으로 이동하여 나타나는 것으로 판단된다. 특히 이러한 결과는 주파수 증가에 따른 유전율과 유전손실의 변화는 Debye 이론을 잘 따르고 있다는 결과를 볼 수 있다 [14,15].

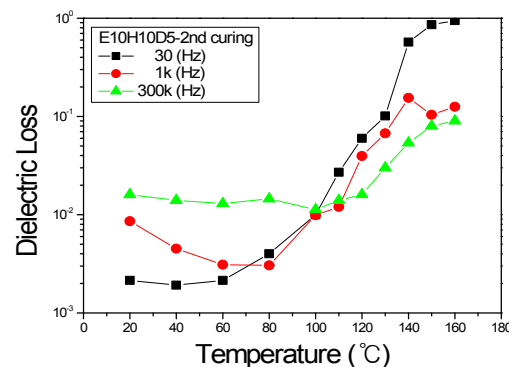
4. 결론

경화 조건에 따른 에폭시 유전체의 전기적 특성과 이에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 주파수 30 ~ 300k Hz와 온도 범위 20 ~ 160 °C에서 유전율 및 유전손실을 측정할 결과는 다음과 같다.

유리전이온도(Tg) 이하의 저온영역에서는 주파수와 상관없이 각각 3가지의 시편에서 유전분산 현상이 나타나지 않고 있으며, 유리전이온도(Tg) 이상에서 유전 분산 현상이 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는, 저온 영역에서의 미반응의 에폭시기가 고온 영역에서 반응을 하기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Debye 이론에 의하면, 분자의 움직임은 온도 변화에 가장 크게 의존하는 것으로 판단되며, 이와 같은 결과는 본 실험에서의 결과와 일치 하는 것으로 판단된다. 또한 후 경화로 인한 미반응기의 감소와 구조의 치밀화를 통해 망목 구조에서의



(a) Dielectric constant of E10H10D5 specimen with 2nd curing



(b) Dielectric dissipation of E10H10D5 specimen with 2nd curing

Fig. 9. The relative dielectric constant and dielectric dissipation of epoxy composite E10H10D5 specimen with varying temperature and induced several frequencies in 2nd curing.

구조적 결함을 줄이고, 자유체적과 열팽창계수를 감소시켜 고온과 저주파 영역에서의 커다란 유전손실 감소 현상을 나타내는 것으로 보이고, 반면에 고온의 열처리로 인한 또 다른 현상은 열처리로 인한 에폭시 복합체의 구조의 안정상태가 깨어지면서 망목 구조에서 열산화 현상이 나타나거나 혹은, 분해된 분자 사슬들이 독립적인 상태의 운동을 통해 분자 내의 완화시간의 변화가 있는 것으로 판단된다.

이러한 결과로 E10H10D5 시편의 경우 저온 영역에서는 유전율 값이 약 3.6 정도로 일정한 값을 보였으며, 유전분산의 경우에는 약 9.6 정도의 값이 2차 경화를 통해 약 6.8 정도로 상당히 감소한 값을 보였다. 이러한 결과는 주파수 증가에 따른 유전율과 유전손실의 변화는 Debye 이론을 잘 따르고 있다고 판단된다.

References

1. T. W. Dakin, "High voltage insulation applications", IEEE Tans. Electr. Insul., 15(4), 318-326 (1978).
2. Nanjunda Gowda, Shivananda Kammasandra, Mahendra, Kadidal Nagappa, "Preparation and Curing Studies of Maleimide Bisphenol-A Based Epoxy Resins", Bull. Korean Chem. Soc., 27(10), 1542-1548 (2006).
3. Jacqueline I, Kroschwitz, "High Performance Polymers and Composites", Wiley: New York ; 258-318 (1991).
4. K. H. Park, Y. S. Lee, J. Y. Song, Y. Lee, S. I. Kim, "The Effect of Thermal Decomposition of Epoxy Resin for an Variation of Hardner", J. of Oil Chemists' Soc., 24(4), 393-398 (2007).
5. S. K. Kim, P. W. Shin, D. C. Lee, "Synthesis of Water Soluble Acrylic Modified Epoxyester Resin and Physical Properties of Coating", J. of Oil Chemists' Soc., 28(1), 36-47 (2011).
6. T. F. Mika and R. S. Bauer, "Curing Agents and Modifiers : Epoxy Resins, Chemistry and Technology", Marcel Dekker, Inc., : New York and Basel: 465-550 (1973).
7. W. R. Ashcroft, "Curing Agents for Epoxy Resins-Chemistry and Technology of Epoxy Resins", Blackie Academic & Professional, 37-71 (1993).
8. Rudolf Zbinden, "Infrared Spectroscopy of High Polymers", Academic Press; Yorkland London: 1-30 (1964).
9. Gray C. Stevens, "Cure Kinetics of High Epoxide/Hydroxyl Group-Ratio Bisphenol A Epoxy Resins-Anhydride System bt Infrared Absorption Spectroscopy", J. of Appl. Poly. Sci., 26, 4279-4297 (1981).
10. P. C. Painter, M. M. Coleman, J. K. Koenig, "The Theory of Vibrational Spectroscopy and It's Application to Polymeric Materials", John Wiley & Sons: New York-Chichester (1982).
11. Vera V. Daniel, "Dielectric Relaxation", Academic Press Inc., 2-216(1967).
12. P. Hedvig, "Dielectric Spectroscopy od Polymers", Adam Higher: Bristol, 235-280 (1977).
13. S. D. Senturia, N. F. Sheppard, "Dielectric Analysis of Thermoset Cure: Epoxy Resin and Composites IV", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1-48 (1986).
14. Jae Hwan Kim, "The Dielectric Characteristics Changes Accompanying Filling and Curing in Epoxy Resin", The J. of KWU, 16 ,107-123 (1987).
15. D. Y. Kim, S. C. Kim, Y. I. Park, Y. C. Kim, C. S. Lim, "The Thermal Properties Analysis of the Mixtures Compositd with Epoxy Resin and Amine Curing Agent", J. of Adhesion and Interface, 15, 100-108 (2014).