

에폭시 복합체의 주파수 변화에 따른 유전특성

이호식[†]

동신대학교 보건행정학과

(2018년 7월 16일 접수: 2018년 9월 15일 수정: 2018년 9월 19일 채택)

Dielectric Properties of Epoxy Composites with Varying Frequency

Ho-Shik Lee[†]

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

(Received July 16, 2018; Revised September 15, 2018; Accepted September 19, 2018)

요 약 : 주파수 변화에 따른 에폭시 복합체의 전기적 특성을 알아보기 위하여 온도 범위 20[°C], 100[°C], 140[°C], 주파수 범위 30[Hz]~3[MHz] 사이에서 유전율 및 유전손실을 측정하였다. 저주파 영역에서 유전분산과 유전 손실이 나타나고 있음을 확인하였다. 또한 고온 영역에서는 충전제의 영향으로 유전율이 감소하는 것을 확인하였다.

주제어 : 에폭시수지, 유전율, 유전손실, 유전분산, 전기적 특성

Abstract : In order to study electrical properties of epoxy composites with various frequency. To measure of dielectric characteristics have been performed over a frequency range from 30[Hz] to 3[MHz] and a temperature range of 20[°C], 100[°C], 140[°C]. We observed values of dielectric constant and dissipation of the epoxy composites with various frequency. We were observed dielectric loss and dispersion in low frequency region. Also, we observed to decrease of the dielectric constant due to the effects of filler in high temperature region.

Keywords : Epoxy resin, Dielectric constant Dielectric dissipation, Dielectric dispersion, Electric properties

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

1. 서론

고분자 절연 재료의 전기적 특성 및 개선 연구와 함께 새로운 고분자 절연 재료의 개발 연구는 지속되어 오고 있다. 특히 스위스의 P. Castan이 플라스틱으로 적합한 에폭시 수지를 발명한 이후로 1946년에 실제적인 에폭시에 대한 다양한 연구는 현재까지 이르고 있다[1-3].

에폭시 수지는 로켓트의 유도장치, 레이더 계통 소형 단상 트랜스 등의 절연 부품에 많이 이용되고 있다. 특히 전기적 내압성, 내마모성 같은 기계적 강도와 물리적 특성 등이 우수하여 여러 분야에서 적용되고 있는 것이 현실이다[4-5]. 특히 몰드(Mold) 재료로서 에폭시 수지는 촉매, 경화제 등을 적정량 혼합하여 사용함으로써 가열에 의한 휘발성 물질 같은 부산물을 만들지 않는 특성을 가지고 있다. 또한 에폭시 수지는 경화시 수축이 적고, 접착성이 크다는 장점을 지니고 있어 다양한 물리적, 화학적 성질을 나타낼 수 있도록 경화제와 경화 조건 등을 변화시켜 적절한 형태의 주형 재료로 제작할 수 있다는 장점 또한 지니고 있다. 지금까지 에폭시 수지를 이용한 전기적, 기계적, 그리고 물리적 특성 간의 상관성 연구에 많은 노력이 이루어져 왔다[6-8].

따라서 본 연구에서는 전기적 응용을 위한 전기적 특성과 고온 특성이 우수하며 또한 가혹한 환경에 대응할 수 있는 절연 설계 기술 확보를 위한 기초적 물성 파악 및 절연 열화 현상을 물성적 관점에서 설명하기 위하여 경화제와 첨가량을 변화시키고 또한 경화 조건을 변화시킨 에폭시 복합체의 주파수 변화에 따른 유전 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시편 제작

본 실험에 사용된 시료는 상온에서 액체 상태인 비스페놀-A형 에폭시 수지와 산무수물 계통의 경화제로서 MeTHPA(Methyltetra Hydrophthalic Anhydride)를 사용하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용한 에폭시 수지의 화학적 구조를 나타낸 것이다. 비스페놀(Bisphenol) A 한 분자가 에피클로로하이드린(Epichlorohydrin) 두 분자와의 축합 반응으로 생성되는 비스페놀(Bisphenol) A형 디글리시딜 에테르(Diglycidyl

Ether)를 실험에서 사용하였다[1][9].

경화물의 충격 및 인장 강도를 개선시키기 위하여 가소성 부여제 DY-040을 5[wt%] 첨가하였다. 또한 기계적 강도를 개선하기 위하여 입경 9.5~38[μm], 비표면적 1.53[m²/g]를 가진 실리카 분말(SiO₂)를 충전제로 사용하였다.

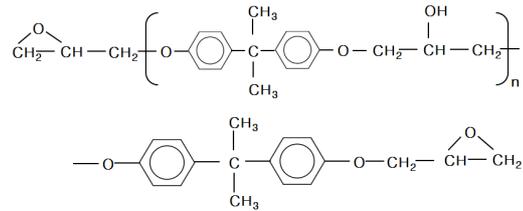


Fig. 1. Molecular structure of Bisphenol A type epoxy resin.

그리고 에폭시 수지와 실리카분말 사이의 결합 상태를 개선하기 위하여 계면결합제(KBM 603)를 1.5[wt%] 농도로 수용체에 희석하여 실리카 표면을 실란 처리하였다.

본 실험에서의 산무수물 경화제의 배합비는 에폭시가 100일 때 경화제를 80, 90, 100[wt%] 첨가하여 최적 비율을 실험적으로 결정하고자 하였다. 또한 1차 경화는 100[°C]에서 4시간, 2차 경화는 140[°C]에서 10시간으로 하여 시편을 제작하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유전율 측정

에폭시 복합체의 유전율 측정은 주파수 범위 30[Hz]~3[MHz], 온도 20, 100, 140[°C]에서 측정하였다. Fig. 2는 1차 경화시킨 무충진 시편의 유전율과 유전손실의 주파수 의존성을 나타내고 있다. 유전율은 유리전이온도 100[°C] 이하에서는 주파수와 관계없이 5이하로 일정한 값을 나타내고 있으며, 온도가 유리전이온도 이상이 되면 유전분산이 서서히 나타나서 주파수 증가에 따라 유전율이 감소하는 Debye 이론과 잘 일치하고 있다[11-13].

유전손실은 유리전이온도 이하 영역에서 그리고 110[Hz] 이하의 저주파 영역에서는 약한 계면분극의 현상을 볼 수 있으며, 10⁶[Hz] 이상의 주파수 영역에서는 쌍극자에 의한 최대 손실이

나타난 것으로 판단된다. 그리고, 유리전이온도 이상이 되면 110[Hz] 이하에서는 계면분극에 의한 유전손실이 온도 상승에 따라 최대손실 주파수가 고주파 영역으로 이동하며 그 진폭은 크게 나타나고 있다.

또한 유리전이온도 이하의 10^6 [Hz] 이상에서 나타나던 쌍극자에 의한 손실 피크가 유리전이온도 이상이 되면 쌍극자 주축의 커다란 Micro-Brown 운동에서 기인되어 분자쇄 길이가 길어져 저주파 측에서부터 쌍극자 손실이 나타나 Debye 이론에 따라 온도 상승과 함께 손실의 최대치는 감소하면서 주파수는 고주파 측으로 이동하고 있다.

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 [11-13].

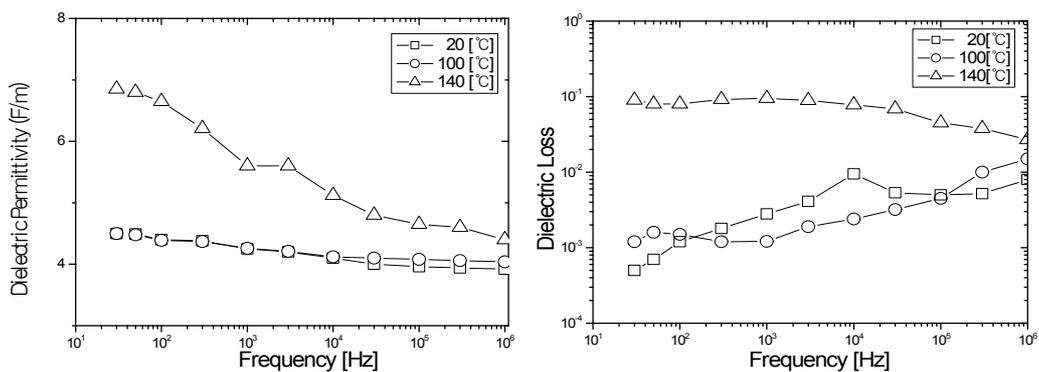
Fig. 2에서 유리전이온도 이하에서 나타난 110[Hz] 부근의 계면 분극은 시료 자체의 결합에 의한 것으로 여겨지며 10^6 [Hz] 이상의 쌍극자 분극은 주축의 운동이 동결되었기 때문에 유리전이온도 이하에서 운동 가능한 측쇄에 의한 쌍극자 피크로 볼 수 있다. 반면에 유리전이온도 이상에서 나타난 110[Hz] 이하에서의 유전손실의 증가는 자유체적 증가에 따른 결합의 증가로 나타난 계면분극으로 여겨지고, 또한 10^6 [Hz] 이하에서 나타나는 유전손실은 주축의 Micro-Brown

운동에서 기인된 쌍극자 분극에 의한 손실로 판단된다[14-15].

Fig. 3, 4에서는 1차 경화된 시편에 대한 유전율과 유전 손실에 대한 주파수 의존성을 나타내고 있다. 경화제 첨가제 증가에 따라 110[Hz] 이하의 계면분극에 의한 유전율과 유전 손실의 큰 증가를 볼 수 있다.

Fig. 2에서의 80%의 경화제를 사용한 무충진 시편의 경우 최적의 충전 비율인 것으로 판단되며, 90%, 100%의 경화제를 사용한 시편의 경우에는 경화제 과잉 비율로 인하여 미 반응 경화제의 커다란 분자 체적으로 인해 시료 내부의 결합이 커지기 때문에 저주파 측의 계면분극에 의한 손실을 증가시키는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 충전제 60%를 첨가한 1차 경화의 시편의 유전율과 유전손실의 주파수 의존성을 나타내고 있다. Fig. 5(a)의 유전율은 유리전이온도인 100[°C] 이하에서는 무충진 시편의 경우와 같이 110[Hz] 이하에서 나타나던 계면분극과 110[Hz] 이상에서 나타나던 쌍극자 분극에 의한 유전율의 감소가 나타나지 않는다. 그러나 유리전이온도 이상이 되면 110[Hz] 이하의 계면분극이 나타나 온도 상승에 따라 유전분산의 폭이 커지고 최대점은 10[Hz] 이하에서 나타나 고주파 쪽으로 이동되는 Debye 이론과 잘 부합한다. 또한 140[°C] 이상의 온도범위일 때 30[kHz]에서 쌍극자 분극에 의해 유전율이 서서히 감소함을 알 수 있다.



(a) Dielectric constant

(b) Dielectric dissipation factor

Fig. 2. The relative dielectric constant and dielectric dissipation factor of non-filled specimen as function of frequency at the several temperature in 1st curing with 80% hardener.

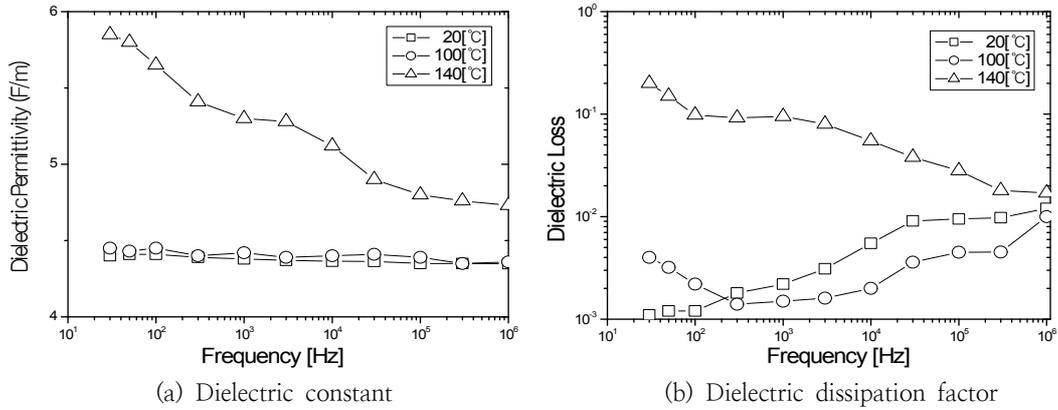


Fig. 3. The relative dielectric constant and dielectric dissipation factor of non-filled specimen as function of frequency at the several temperature in 1st curing with 90% hardener.

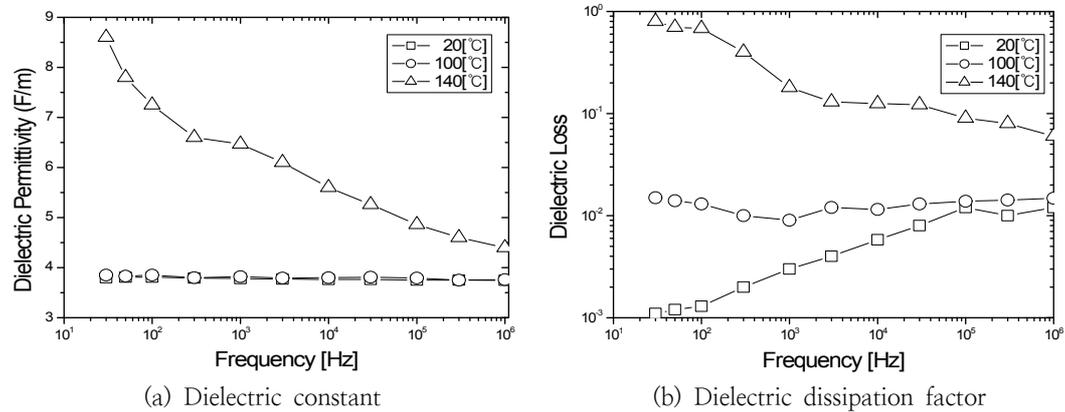


Fig. 4. The relative dielectric constant and dielectric dissipation factor of non-filled specimen as function of frequency at the several temperature in 1st curing with 100% hardener.

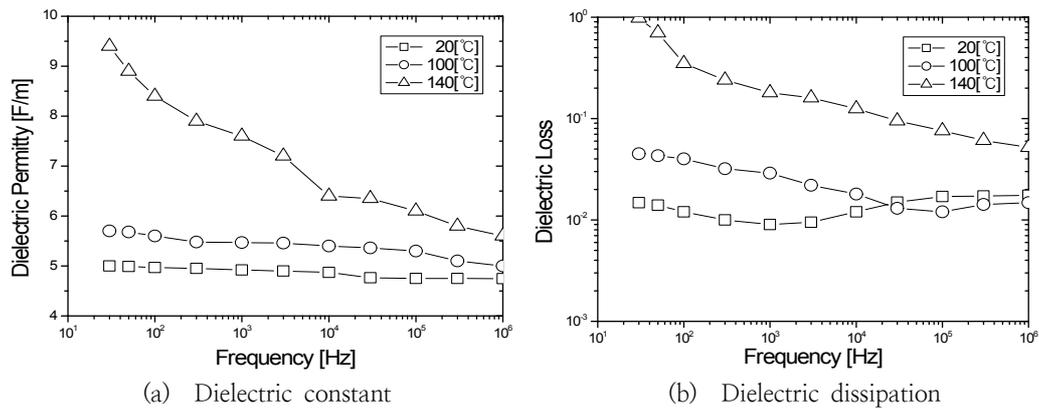


Fig. 5. The relative dielectric constant and dielectric dissipation factor of filled specimen as function of frequency at the several temperature in 1st curing with 100% hardener and 60% filler.

한편 유전손실은 유리전이온도 이하에서는 110[Hz] 이하의 저주파에서 약한 계면분극으로 인해 나타날 것으로 예측할 수 있으며, 10^6 [Hz] 이상의 주파수 범위에서 쌍극자 분극은 주축의 운동이 동결되었기 때문에 유리전이온도 이하에서 운동 가능한 측쇄에 의한 쌍극자 피크로 볼 수 있다. 또 유리전이온도 이상이 되면 110[Hz] 이하에서의 계면분극에 의한 유전손실은 온도상승에 따라 최대손신피크가 고온 측으로 이동될 것으로 예측되며 그 진폭은 점점 커진다. 그런데 충전제의 첨가로 110[Hz] 이하에서 유전율의 진폭이 점점 커지는 이유는 계면에 축적된 공간 전

하의 증가로 인하여 유전율의 진폭이 증가하는 것으로 사료된다. 또한 110[Hz]이하에서 유전손실의 진폭이 온도의 증가에 따라 증가하는 이유도 충전제의 첨가로 계면부정이 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 충전제의 증가는 분자쇄의 길이를 짧게 하기 때문에 쌍극자 분극의 최대 주파수를 점점 고주파 측으로 이동시키는 것으로 판단된다.

Fig. 6는 경화제 100%와 충전제 60%를 첨가한 시편에 계면 처리를 하여 1차 경화 시편의 유전율과 유전손실에 대한 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 충전 시편에 비해 저주파 쪽의 유전율과

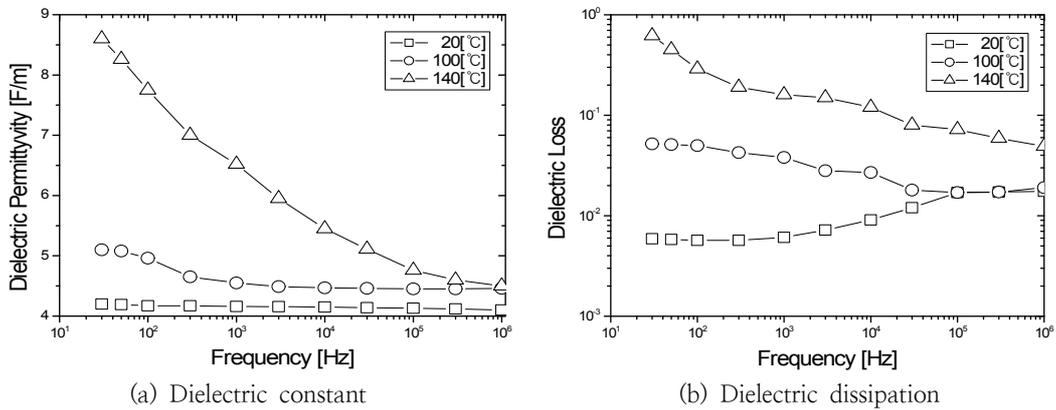


Fig. 6. The relative dielectric constant and dielectric dissipation factor of silane treatment specimen as function of frequency at the several temperature in 1st curing with 100% hardener and 60% filler.

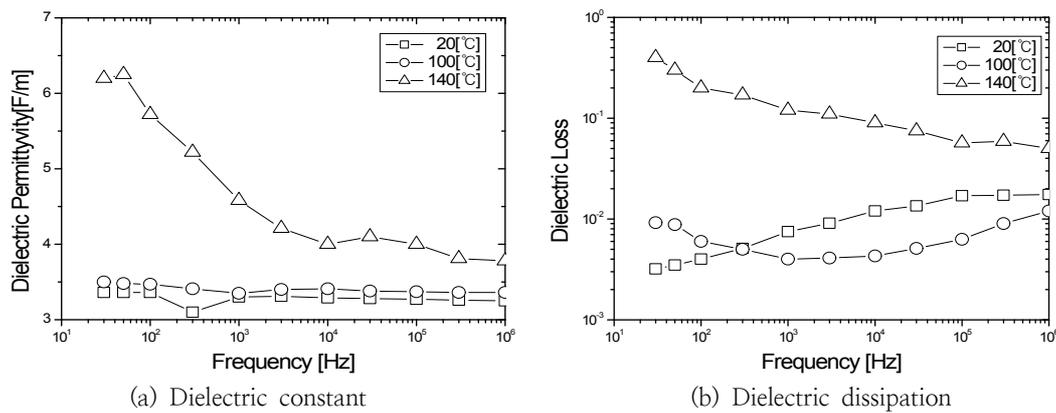


Fig. 7. The relative dielectric constant and dielectric dissipation factor of non-filled specimen as function of frequency at the several temperature in 2nd curing with 100% hardener.

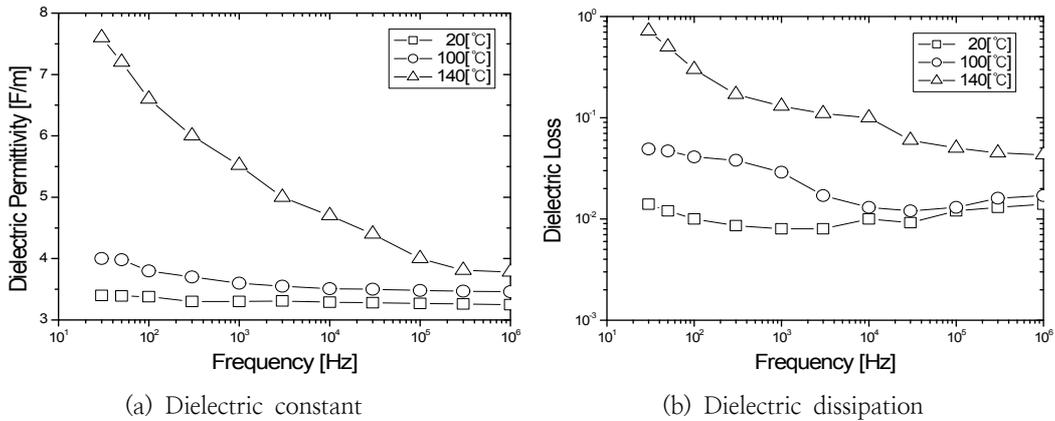


Fig. 8. The relative dielectric constant and dielectric dissipation factor of filled specimen as function of frequency at the several temperature in 2nd curing with 100% hardener and 60% filler.

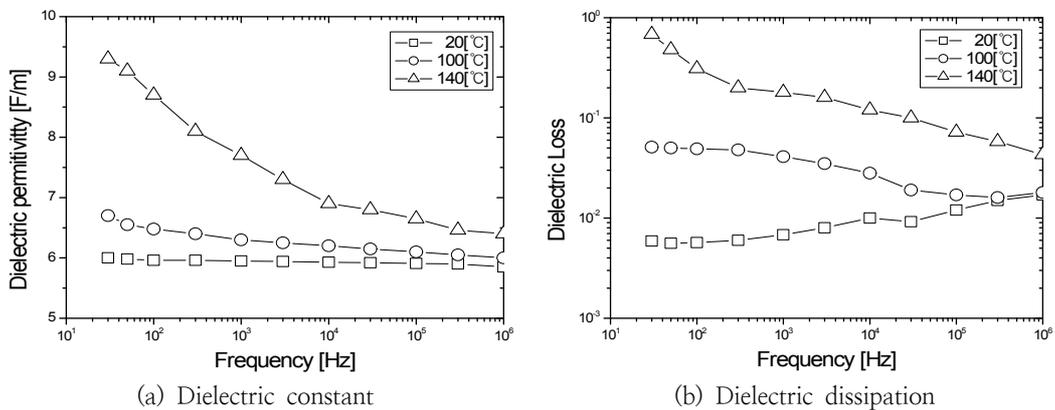


Fig. 9. The relative dielectric constant and dielectric dissipation factor of silane treatment filled specimen as function of frequency at the several temperature in 2nd curing with 100% hardener and 60% filler.

유전손실이 감소하여 나타났다. 이는 충전제의 계면 처리가 계면 부정을 개선하였기 때문이라 생각된다.

Fig. 7, 8, 9는 2차 경화시킨 무충진, 충전, 그리고 계면 처리한 시편에 대한 유전율과 유전손실의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 1차 경화시킨 시편과 비교해 볼 때, 유리전이온도 이하에서는 큰 변화가 없으며, 유리전이온도 이상에서 유전특성은 후경화로 인해 감소하는 경향을 보이고 있다.

4. 결론

경화제와 첨가량을 변화시키고 또한 경화 조건을 변화시킨 에폭시 복합체의 주파수 변화에 따른 유전 특성을 알아보기 위하여 주파수 범위 30[Hz]~3[MHz], 온도 변화는 20, 100, 140[°C]의 조건에서 유전율과 유전 손실을 측정하였다.

첫째, 유리전이온도 이하의 저온에서 고주파측의 분산과 손실은 주쇄의 움직임이 동결된 상태에서 미반응 에폭시기가 과잉된 경화제 또는 제조 시 혼입된 불순물에 의해 기여된 것으로 확인된다.

둘째, 충전제의 첨가를 통해 각기 다른 유전율과 전도도를 가지는 이중 접합 계면이 형성되고, 이 계면에 실질 전하가 축적되어 충전제를 첨가한 에폭시 복합체의 유전율은 커지게 되는 것으로 확인 할 수 있다.

셋째, 고온 영역에서는 열분해에 의한 내부 구조의 변화를 첨가한 충전제가 방해하는 역할로 작용하여 유전율이 저하하는 것으로 판단된다.

References

1. Clayton May, "Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition", CRC Press, (1987).
2. Nanjunda Gowda, Shivananda Kammasandra, Mahendra, Kadidal Nagappa, "Preparation and Curing Studies of Maleimide Bisphenol-A Based Epoxy Resins", Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 27, No. 10, pp. 1542-1548, (2006).
3. Jacqueline I, Kroschwitz, "High Performance Polymers and Composites", Wiley: New York, (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., Vol. 24, No. 4, pp. 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., Vol. 28, No. 1, pp. 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, (1973).
7. W. R. Ashcroft, "Curing Agents for Epoxy Resins-Chemistry and Technology of Epoxy Resins", Blackie Academic & Professional, pp. 37-71, (1993).
8. Rudolf Zbinden, "Infrared Spectroscopy of High Polymers", Academic Press: Yorkland London, (1964).
9. Gray C. Stevens, "Cure Kinetics of High Epoxide/Hydroxyl Group-Ratio Bisphenol A Epoxy Resins-Anhydride System at Infrared Absorption Spectroscopy", J. of Appl. Poly. Sci., Vol. 26, No. 1, pp. 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., (1967).
12. P. Hedvig, "Dielectric Spectroscopy od Polymers", Adam Higher: Bristol, (1977).
13. S. D. Senturia, N. F. Sheppard, "Dielectric Analysis of Thermoset Cure: Epoxy Resin and Composites IV", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1986).
14. J. Y. Han, M. H. Kim, S. S. Kang, "A Study of Physical Property od Epoxy Resin Due to After-Curing Condition", J. of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers, Vol. 21, No. 12, pp. 976-981, (2012).
15. S. Han, W. G. Kim, S. D. Hwang, H. G. Yoon, K. S. Suh, T. J. Moon, "Glass Transition Temperature of Bisphenyl-Type Epoxy/Phenol Novolac Resin System", J. of Korean Polymer, Vol. 22, No. 5, pp. 691-698, (1998).