

Cu 분말 충전된 전자파 차폐용 에폭시 수지 복합체의 기계적, 열적특성

조영신^o · 심미자^{*} · 김상욱
서울시립대학교 화학공학과, ^{*}생명과학과

Mechanical and Thermal Characteristics of Cu Particle Filled Epoxy Resin Composites for EMI Shielding

Young-Shin Cho · Mi-Ja Shim^{*} · Sang-Wook Kim
Dept. of Chem. Eng · ^{*}Dept. of Life Sci., Seoul City Univ.

Abstract: The experimental study was carried out to investigate the effects of metallic particulate filler on the mechanical properties and the thermal properties of epoxy resin system filled with Cu powder. As Cu contents increased, the tensile strength, surface hardness and T_d decreased. T_g increased and decreased at 300 phr. E_d decreased and increased at 200 phr, because the thermal conducting path of filler was formed and dissipated thermal stress.

1. 서 론

전기·전자산업이 급진전됨에 따라 가볍고, 값싸고, 가공하기 쉬운 플라스틱 소재가 전기 전자산업에서 금속을 대체하여 절연 및 하우징 재료로 널리 사용되고 있다. 그러나 전기적으로 부도체인 플라스틱 재료는 전자파에 대한 투명성 때문에 기기가 오동작을 일으키고 인체의 중추 신경에 장애를 일으키는 것으로 보고되고 있다[1]. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 플라스틱에 도전성을 부여하는 방법이 연구되고 있으며, 그 중에서 금속분말을 충전시킨 복합재료는 충전재의 분산성이 양호하고, 물성조절이 용이하며, 가공 또는 사용중에 전도성 망상구조가 파괴되지 않기 때문에 반영구적으로 사용할 수 있다[2]. 본 연구는 열적, 기계적, 화학적 특성이 우수한 에폭시 수지계에 전자파 차폐효과를 부여하기 위해 평균입도가 40 μm 인 Cu 분말을 충전한 DGEBA/MDA/Cu 계의 기계적, 열적 특성을 고찰하였다.

2. 실 험

실험재료

고분자 재료는 점도가 11,000~14,000 cps(25 $^{\circ}\text{C}$)이고, 당량과 분자량이 각각 188, 385인 비스페놀 A계 에폭시 수지인 DGEBA(Epon 828)와 Fluka Chemie AG사의 아민계 경화제 MDA(4,4'-methylendianilin)를 사용하였으며, 충전재는 평균입경이 40 μm 인 Cu 분말을 사용하였다.

시편제작

Cu 분말을 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수지에 충전시킨 뒤 경화제를 용융시켜 혼합하였다. 경화반응이 진행되는 동안 비중이 큰 Cu 분말이 침강되지 않도록 교반시켰다. 교반과정에서 혼입되는 기포를 제거하기 위하여 진공 탈포를 동시에 진행시키면서 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 반응시켜, 더 이상 침강되지 않고, 교반하기 어려운 겔상태(점도 20,000 cps로 정의)가 될 때까지 반응시킨 후, 반응 화합물을 인장강도 시편 제작용 몰드에 주형하였다. 그리고 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분동안 1차 경화시키고, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간동안 2차 경화시켜, ASTM 규격에 의하여 인장강도 및 Izod type의 충격강도 측정용 시편을 제작하였다[3].

물성측정

인장강도는 Instron으로 측정하였으며, cross-head speed는 10 mm/min로 하였다. 표면경도는 Vicker's 경도계를 사용하였으며, load는 100 g으로 하였다. 유리 전이 온도는 DSC로 질소분위기에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 측정하였다. 열분해온도는 TG로 승온속도를 달리하여 질소분위기에서 측정하였으며, 열분해 활성화에너지는 아래와 같은 Freeman 식을 이용하여 구하였다[4].

$$\frac{-E_d(1/T)}{R\Delta \ln W_r} = -x + \frac{\Delta \ln(dw/dt)}{\Delta \ln W_r}$$

여기서 T는 절대온도이고 dw/dt는 절대온도에서 증량 감소 속도 그리고 W_r 은 총 증량변화율과 절대온도에서 증량변화율의 차이를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 충전재의 함량에 따른 DGEBA/MDA/Cu 계의 인장강도를 측정된 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 충전재의 함량이 증가함에 따라 결합체가 첨가되지 않은 복합재료계의 인장강도는 감소하였다. 이것은 충전 함량이 증가함에 따라 충전재와 모재간의 결합력이 없다고 가정했을 때 용력을 지탱할 수 있는 수지부분의 분율

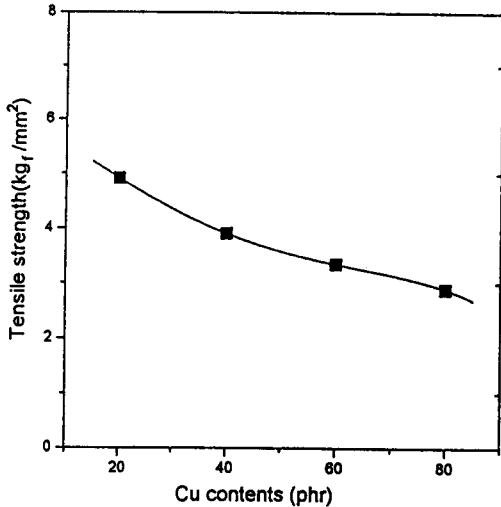


Fig. 1 Tensile strength of DGEBA/MDA/Cu composites.

이 감소하기 때문에 인장강도는 감소한 것으로 생각된다 [5]. 따라서 DGEBA/MDA와 표면처리되지 않은 충전제 Cu 사이의 접착력이 매우 약함을 알 수 있다. 전자과 차폐용 재료는 대부분 구조재로 작동하기 때문에 기계적인 특성이 우수해야 한다. 따라서 충전제 첨가에 따른 인장강도의 저하는 결합제를 첨가하여 접착력을 향상시킴으로써 개선시킬 수 있을 것으로 사료된다.

한편 DGEBA/MDA/Cu 복합체의 표면경도(Fig. 2)를 도시한 것이다. 충전제의 함량이 증가함에 따라 표면경도는 60 phr까지 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 그러나 60 phr 이상 첨가되었을 때는 감소하였다. 이것은 충전제인 Cu의 경도가 matrix인 DGEBA/MDA보다 낮기 때문에 함량이 증가함에 따라 감소한 것으로 생각된다. 이리

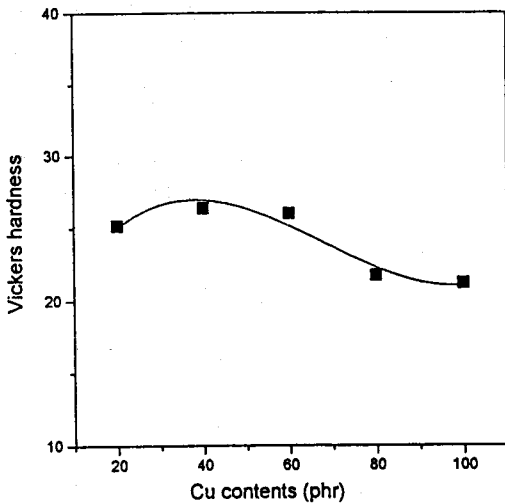


Fig. 2 Effects of Cu filler contents on surface hardness of DGEBA/MDA system.

한 표면경도 값은 내마모성 재료의 선택에 있어서 매우 중요하므로, 충전제인 금속분말을 경도가 높은 금속과 기계적으로 합금화하여 충전시킴으로써 개질할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 3은 충전제의 함량에 따라 유리 전이온도를 측정 한 결과이다. 충전제의 함량이 200 phr까지는 T_g 가 증가 하였으며, 200 phr 이상 첨가되었을 때는 Cu가 첨가되지 않은 경우보다 높은 값을 나타내었다. 이것은 충전제가 증가함에 따라 반응속도의 변화와 함께 가교도가 증가하여 더 열적으로 안정한 화합물이 되었기 때문으로 생각된다. 그러나 300 phr 이상 첨가시에는 오히려 감소하였다. 이것은 충전제의 함량이 증가함에 따라 반응하는 작용기들이 서로 반응할 기회가 줄어들어, 경화물의 가교밀도가 감소하였기 때문이며, 열적으로 덜 안정한 화합물이 되었기 때문으로 사료된다.

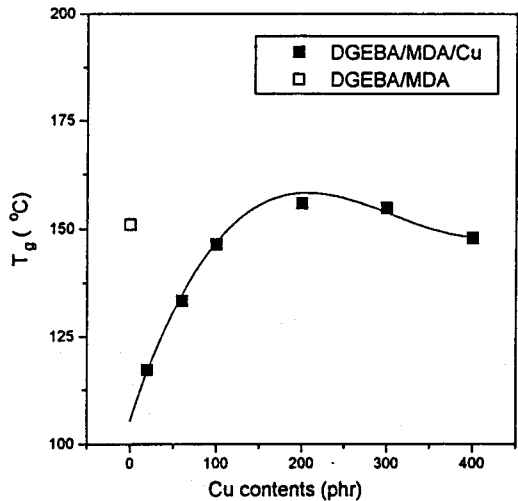


Fig. 3 Effects of Cu contents on T_g of DGEBA/MDA system.

Fig. 4는 복합체의 열적특성을 살펴보기 위해 충전제인 Cu 함량에 따른 초기 열분해온도를 나타낸 것이다. 충전제의 함량이 증가함에 따라 200 phr 이상에서는 감소하였으며 300 phr 이상에서는 약간 증가하였다. 이것은 Cu의 함량이 증감함에 따라 격리되어 있던 충전제끼리 서로 연결되어 열전도도를 형성할 확률이 증가하고, 이 열전도도를 통하여 열용력이 용이하게 분산됨으로써 열적으로 안정화되어 열분해 온도가 증가한 것으로 사료된다[6].

열적 안정성의 변화에 대해 해석하기 위하여 Freeman's 식에 의하여 열분해 활성화에너지를 구하였다. 열중량 thermogram상에서 특정한 온도에서의 중량변화율을 측정하여, $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln W_r}$ 와 $\frac{\Delta \ln(dw/dt)}{\Delta \ln W_r}$ 를 plot 하고 직선의 기울기로부터 열분해 활성화에너지를 측정하였다[4].

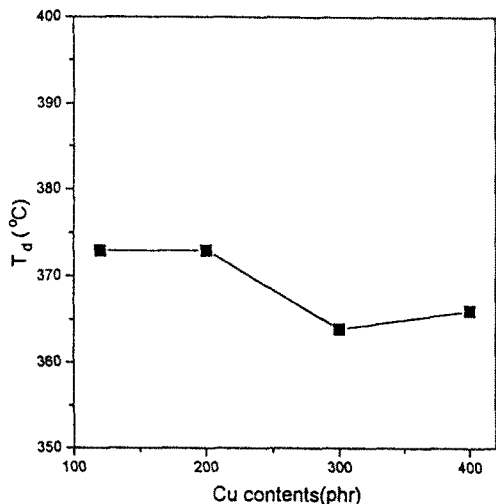


Fig. 4 Effects of Cu contents on T_d of DGEBA/MDA system.

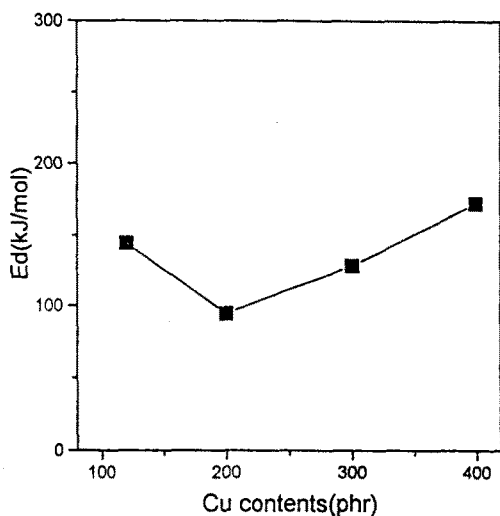


Fig. 5 Effects of Cu contents on E_d of DGEBA/MDA system.

열분해 활성화에너지(Fig. 5) 값은 충전제의 함량이 증가함에 따라 200 phr까지는 감소하다가 그 이상 첨가되었을 때는 증가하였다. 이것은 절연체에 열전도율($397 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)이 높은 Cu 입자를 충전시켰을 때, 충전제에 열용력이 집중되어 열용력 집중점(heat spot)으로 작용됨에 따라 수지와의 계면에서 쉽게 열분해되어 열적으로 불안정해졌기 때문으로 사료된다. 200 phr 이상에서는 충전제끼리 상호 접촉에 의해 열전도도가 형성되어 열분산이 원활해지고 열전도도가 증가하여 열용력을 용이하게 분산 시킴으로써 열적으로 안정해지고 열분해 온도가 증가한 것으로 사료된다.

전기전도성을 갖는 수지-금속 복합체는 정전기 방지, 전자파 차폐, 신호전달 재료로 사용할 수 있으므로 matrix와의 접착력 및 열적안정성이 우수해야 한다. 이러한 특성을 개질하여 복합체의 물성을 향상시키는 방법에는 화학적개질 및 플라즈마처리나 플라즈마 증합같은 물리적인 처리에 의해 가능한 것으로 보고되고 있으며, 표면처리에 의한 개질은 추후 연구주제로 하고자 한다.

4. 결 론

Cu 분말 충전된 에폭시 수지계의 기계적, 열적특성에 대해 연구한 결론은 다음과 같다. 충전제의 함량이 증가함에 따라,

1. 인장강도, 표면경도 및 열분해온도는 감소하였다.
2. 유리 전이온도는 증가하다가 300 phr 이상에서는 감소하였다.
3. 충전제간의 열전도도가 형성되어 열분산이 원활해짐에 따라 열분해 활성화에너지는 200 phr 이상에서는 증가하였다.

참고문헌

1. A.L. Holbrook, *Int. J. Powd. Metall.*, 22, 39(1986)
2. Y.S. Cho, M.J. Shim, and S.W. Kim, *J. Korean Ind. & Chem.*, 6, 1156(1995)
3. Y.S. Cho, M.J. Shim, and S.W. Kim, *Theo. & Appl. Chem Eng.*, 1, 113(1995)
4. E.S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62, 394(1958)
5. T.J. Moon, C.G. Kang, and J.K. Jeong, *Polymer*, 10, 627(1986)
6. S.N. Maiti and P.K. Mahapatro, *Polymer Composites*, 13, 47(1992)