온도변화에 따른 에폭시 복합체의 유전특성에 관한 연구

A Study on the Dielectric Properties of Epoxy Composites due to Temperature Variation

김상걸*, 송봉철*, 정동희*, 이호식**, 이원재***, 이준웅****
(Sang-Keol Kim*, Bong-Cheol Song*, Dong-Hoe Jung*, Ho-Sik Lee**, Won-Jae Lee***, Joon-Ung 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 temperature range of 20[℃]~150[℃] about frequency 30[Hz], 1[kHZ] and 30[kHz] respectively from a series of experiments. Consequently, observed higher values of dielectric permittivity and loss in filled epoxy are attributed to Maxwell-Wagner polarization effect. Also, glass transition temperature was shifted to higher temperature and value of dielectric permittivity and loss were decreased due to 2nd curing.

key words(중요용어) : Epoxy, dielectric permittivity, dielectric loss

1. 서 론

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 몰드재료로서 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, 부싱 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)~2)]

몰드형 계기용 변성기가 1946년 유럽에서 처음 개발되었고 일본에서는 1952년에 11kV/110V 단상 200VA급 계기용 변압기가 개발되어 실용화된 이래 합성화학의 발달과 더불어 내습성이 우수하고, 절연내력이 높으며, 기계적 강도가 뛰어나다는 이유로 종래의 건식계기용 변성기를 대신하여 그 사용이 급격히 증가하고 있다. 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.

따라서 본 논문에서는 에폭시 매트릭스와 충진제 사이의 계면상태와 이에 따른 에폭시 복합체의 전기적 특성을 파악하고자 복합체에 대한 유전특성[3)~5)]을 주파수 30[Hz], 1[kHz] 및 300[kHz]에서 온도범위를 20[℃]~150[℃]로하여 측정하였다.

* 광운대학교 전기공학과
** 홍익대학교 전기공학과
*** 경원전문대학교 전자과
**** 한국전기전자재료학회장

2. 실 험

2.1 사용시료

본 실험에 사용된 에폭시 수지는 고온 경화용 주형 수지로 상온에서 액상인 비스페놀-A형 수지이며, 경화제는 가사시간이 길고 반응시 발열량이 적은 산무수물계통의 MeTHPA를 사용하여 100[℃]에서 4시간 1차 경화한 후, 140[℃]에서 10시간 2차 경화시켰다.[6] 그리고 경화물의 충격강도와 인장강도를 개선시키기 위하여 가소성 부여제(DY-040)를 5[phr] 첨가하였다.[7] 한편 기계적, 열적특성 개선 및 제작 단가 절감을 위해 SiO_2를 충진제로서 사용하였다. 또한 유기질인 에폭시 수지와 무기질인 실리카 사이의 결합상태를 개선하기 위하여 아미노 실란계의 계면결합제(KBM603)를 1.5[phr]농도로 수용액에 희석하여 실리카 표면을 실란처리하였다.[8]

2.2 배합비 설계 및 시편 제조

충전기기 분야의 절연재료에 사용되는 충진제의 충진율은 충진입자가 고립된 입자로서 작용하면서 제반 특성을 저하시키지 않는 최대한의 범위까지 사용되고 있는데, 일반적으로 50~65[wt%]까지의 범위가 채택되고 있고, 산무수물 경화제의 배합비는 당량비 계산으로 조성할 수 있지만, 본 실험에서는 에폭시 100일 때 경화제를 중량비로 100 [wt%] 첨가하여 실험하였고, Silica 충진제 배합비율을 60[wt%]로 선정하여 실험을 하였다.[6] 또한 계면부정을 개선하기 위하여 무기질에 실란을 직접 처리하는 방법인 습식법을 사용하였다.

표 2.1에 시료의 배합비 및 경화조건을 나타내었고, 그 시편 제조절차는 그림 2.1에 나타내었다..

표 2.1 시료의 배합비 및 경화조건

시료명	에폭시	경화제	충진제	계면처리	경화조건
H10FN-1	100	100	0	×	1차 경화시편 : 100[℃]×4[hr]
H10FN-2	100	100	0	×	2차 경화시편 : 140[℃]×10[hr]
H10F6-1	100	100	60	×	Filler 조성비 (E+H+D)×60wt%
H10F6-2	100	100	60	×	
SH10F6-1	100	100	60	○	○ : Silane 처리
SH10F6-2	100	100	60	○	

2.4 유전측정

에폭시 복합체의 유전율(ε_r') 및 유전손실(ε_r'')은 광대역 유전체손 측정장치를 이용하여 주파수 30[Hz], 1[kHz] 및 300[kHz]에서 온도범위 20[℃]~150[℃] 사이에서 측정하였으며, 측정장치의 구성도는 그림 2.2와 같다.

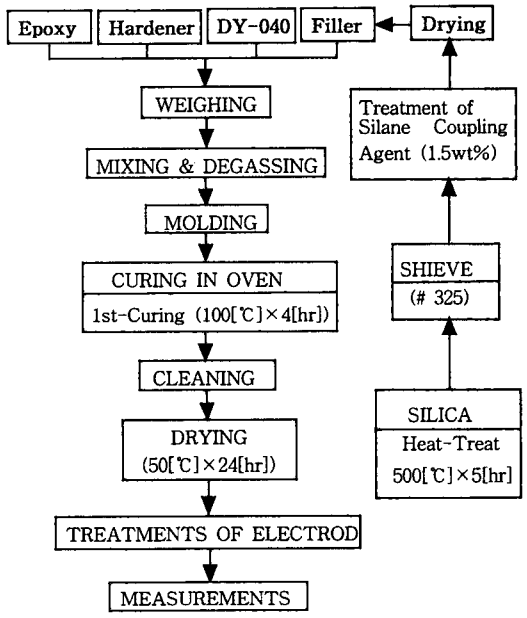

그림 2.1 시편 제조 절차

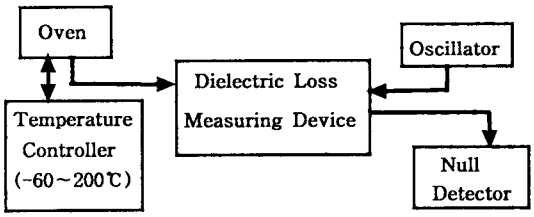

그림 2.2 측정장치의 구성도

3. 실험 결과 및 검토

3.1 무충진 시편의 온도의존성

그림 3.1은 각각 주파수 30[Hz], 1[kHz] 및 300[kHz]에서 측정한 무충진 시편의 비유전율(ε_r')과 유전손실(ε_r'')을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 H100FN-1시편의 ε_r'은 상온에서 100[℃]까지 주파수와 무관하게 3.6 정도로 일정하나, 온도가 100[℃] 이상이 되면 온도상승에 따라 유전분산이 나타나기 시작하여 ε_r'은 온도 150[℃], 주파수 30[Hz]에서 8.95, 1[kHz]에서 6.42, 300[kHz]에서는 4.92를 나타내고 있다. 이것은 주파수가 높아지면 Debye 이론에 따라 유전율의 피크가 고온측으로 서

서히 이동하면서 그 진폭은 감소되어 나타나는 것을 보여주고 있다.

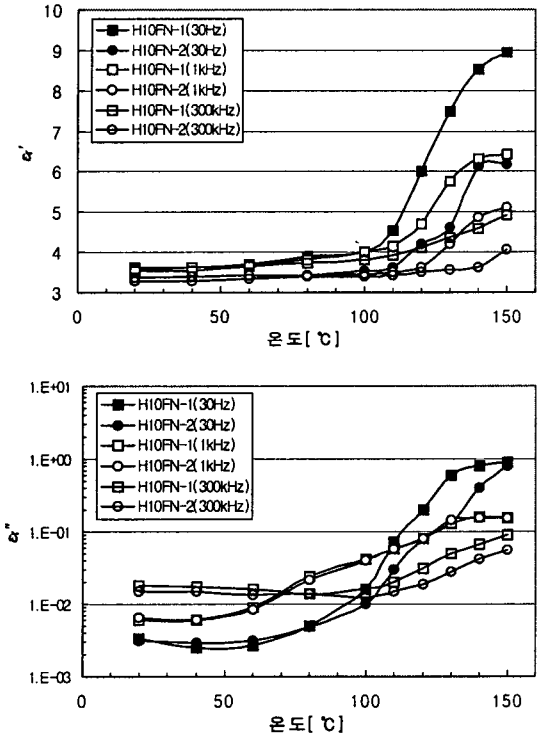

그림 3.1 무충진 시편의 온도의존성

또한, ε_r''을 살펴보면 유리전이온도(T_g)인 100[℃] 이하에서는 약간의 변화만 보이다가 100[℃] 이상이 되면 유전손실이 급증하여 저주파인 30[Hz]에서 최대손실을 나타내고, 주파수가 증가함에 따라 유전손실의 최대치는 감소하면서 피크온도가 고온측으로 이동하는 Debye 이론에 잘 따르고 있다.

그리고 2차경화 시편의 ε_r'은 T_g 이하에서는 주파수와 상관없이 3.6 정도로 일정하나 T_g 이상의 온도에서는 2차경화 시편이 상당히 감소하여 나타나고, 유전손실에서도 유전율과 마찬가지로 2차경화로 인해 손실피크가 나타나는 온도가 1차경화 시편보다 고온측으로 이동하면서 그 손실의 진폭이 감소되어 나타나고 있다. 또한 주파수 증가에 따른 유전율과 유전손실의 변화는 Debye 이론을 잘 따르고 있다. 손실피크의 온도가 고온측으로 이동하는 것은 후경화로 인해 미반응되어 남아 있던 부분이 다시 경화반응되고, 이미 반응되었던 부분도 열적 안정성을 찾아가기 때문에 손실이 적게 나타나게 되고, T_g는 고온으로 이동하여 나타나는 것으로 사료된다.

3.2 충진 시편과 계면처리 시편의 온도의존성

그림 3.2 및 3.3은 충진 시편과 계면처리 시편의 유전율(ε_r')과 유전손실(ε_r'')을 나타내고 있다.

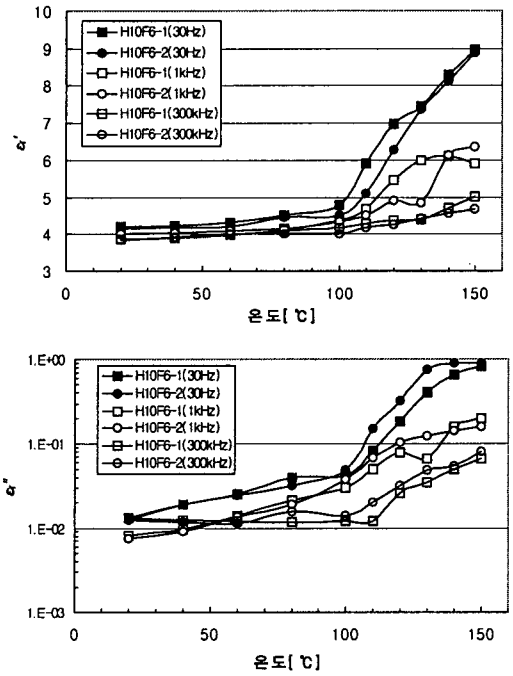

그림 3.2 충진 시편의 온도의존성

우선 그림 3.2에서 1차경화 충진시편 H100F60-1의 ε_r'은 30[Hz]인 경우, 상온에서 60[℃]까지는 4.2 정도로 일정하며 60[℃]부터 온도증가에 따라 비유전율이 서서히 증가하다가 T_g인 100[℃] 이상이 되면 유전분산으로 유전율은 크게 증가한다. 반면에 유전손실을 살펴보면 저주파수 30[Hz]에서는 상온에서부터 온도증가에 따라 유전손실이 서서히 증가하여 80[℃] 부근에서 최대손실을 나타내고 약간 감소한 후, T_g가 100[℃] 이상이 되면 유전손실이 급증하고 있음을 볼 수 있고, 중간주파수 1[kHz]에서는 온도증가에 따라 유전손실이 서서히 증가하다가 80[℃] 부근에서 1차 최대손실을 나타내고, 120[℃] 부근에서 2차 최대손실을, 140[℃] 부근에서 다시 3차 최대손실을 나타내고 있다. 그리고 고주파수 300[kHz]에서는 온도증가에 따라 유전손실이 서서히 감소하다가 T_g인 100[℃] 이상이 되면 손실이 증가하여 120과 140[℃] 부근에서 2개의 손실피크를 나타낸다. 유전손실에서 이러한 손실피크가 나타나는 것은 무기질 충진제의 첨가로 인해 에폭시 매트릭스와 충진제

간의 계면형성으로 나타나는 계면분극의 영향과 망목에서 절단된 작은 주쇄분자의 증가로 인해 운동단위가 짧은 분자쇄편의 기여로 인해 나타나는 쌍극자 손실에 의한 기여로 사료된다.

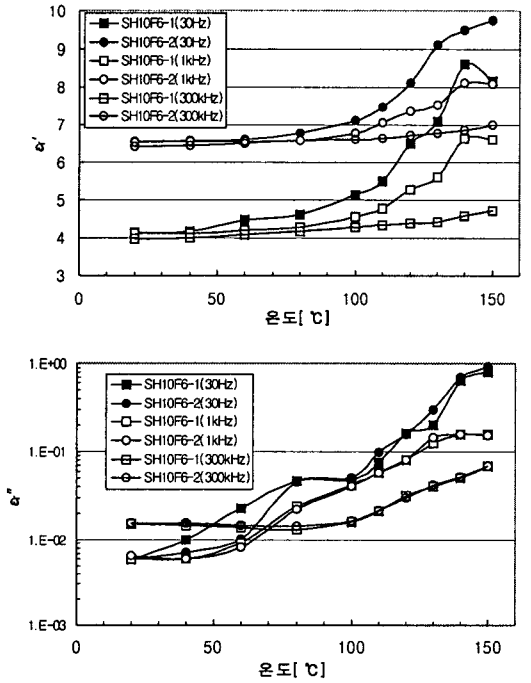

그림 3.3 계면처리 시편의 온도의존성

그리고 2차경화 충진시편 H100F60-2의 유전율과 유전손실은 후경화로 인해 유전율의 분산개시온도가 110[℃]로 증가하였고, 유전분산의 폭은 감소되어 나타나고 있다. 또한 그림 3.3의 계면처리 시편에서는 계면처리로 인해 계면부정이 개선되어 저주파측의 유전율과 유전손실은 감소되어 나타나고 있다. 그리고 2차경화 계면처리 시편 SH100F60-2은 1차경화 계면처리 시편 SH100F60-1과 비교해 100[℃] 이하에서는 큰 변화가 없으며 120[℃] 부근에서 나타나던 2차 손실피크가 후경화로 사라졌으며, 140[℃] 이상의 고온 유전손실은 후경화로 인해 오히려 증가하여 나타나고 있다. 결국 계면처리 시편에서는 고온에서의 장시간 후경화가 시편의 안정성을 가져오기보다는 오히려 열열화를 초래하여 시편의 유전특성을 저하시키고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

충진제, 계면처리 그리고 경화조건의 변화가 에폭시 복합체의 유전특성에 미치는 영향을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) T_g(100[℃]) 이하의 온도에서 비유전율(ε_r')은 주파수와 무관하게 일정하다가, T_g이상이 되면 온도상승에 따라 유전분산이 나타나기 시작하고, 주파수가 높아지면 Debye 이론에 따라 유전율의 피크는 고온측으로 이동하면서 그 진폭은 감소되어 나타남을 알 수 있었다.

2) 충진제의 첨가는 각기 다른 유전율과 전도도를 가지는 이종 접합계면을 형성하고, 이 계면에 실질전하가 축적됨으로 충진 에폭시의 유전율이 커지게 되는 것을 확인할 수 있었다.

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

4) 2차경화 시편은 1차경화 시편에 비해 후처리로 인한 미반응기의 감소와 분자구조의 열적 안정성 증가로 T_g를 고온으로 높이고, 고온영역에서는 유전율 및 유전손실이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

5) 2차경화 계면처리 시편에서는 고온에서의 장시간 후경화가 시편의 안정성을 가져오

기 보다는 오히려 열열화를 초래하여 시편의 유전특성을 저하시키고 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. T. Candra, A. K. Dhingra, "Advanced Composites", '93-International Conference on Advanced Composites Materials, Australia, A Publication of The Minerals, Metals & Materials Soceity, pp. 771-941, 1993.
2. The 42nd Annual Conferencd, "SPI Composites Institute", The Society of the Plastics Industry, Inc., Technical Session 18-25, 1987.
3. R. Schifani, "Surface Discharge Effects on Dielectric Properties of Epoxy Resins", IEEE Trans. Elec. Insul., Vol. EI-18, pp. 504-512, No. 5, Oct. 1983.
4. N. Shito and M. Sato, "Electrical and Mechanical Properties of Anhydride - Cured Epoxy Resin", J. Polym. Sci., Part-C, No. 16, pp. 1069-1078, 1967.
5. "固體絶緣材料の添加劑. 充てん濟絶の效果", 電氣學會 技術報告, II部, 弟 342號, pp. 3-58, 1990.
6. E. W. Garnish, "Chemistry and Properties of Epoxide resins", Composites, pp. 104-111, May, 1972.
7. 東京大學 : 複合材料, 化學總說, No. 8, pp. 20-60.
8. ASM INTERNATIONAL, Composites, Engineered Materials Handbook, Vol. 1, pp. 66-78, 1987.