

# 電氣設備用 $Sb_2O_3$ 充填 에폭시硬化劑의 熱膨脹 및 電氣的 特性

The characteristics of thermal expansion and electricity on the epoxy hardening of  $Sb_2O_3$  filler to use for electric lastallation

李輔鎬\* · 朴東化\*\* · 宋京和\* · 黃明煥\*\*

(Bo-Ho Lee · Dong-Wha Park · Kyung-Wha Song · Moung-Whan Whang)

## 要　　約

본 논문은 내열성 에폭시수지를 개발하기 위하여 에폭시수지에  $Sb_2O_3$ 를 첨가한 試片의 热膨脹, 誘電 및 導電特性을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 155[°C]이하에서의 온도증가에 따른 热膨脹 계수는 순수 에폭시수지가  $8.19 \times 10^{-5}$ 인데 비해 7[%] 혼합한 경우에는  $4.5 \times 10^{-5}$ 이었다.
- 2)  $Sb_2O_3$ 의 혼합율에 따른  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon_p$ 의 온도의존성은 1[kHz]에서 순수에폭시수지는 155[°C]근방에서 피크점을 보이고 있으나  $Sb_2O_3$ 의 혼합율이 증가함에 따라 피크점은 고온으로 옮아간다.
- 3) 電氣傳導로는 유리轉移溫度근방에서 變曲되는 두개의 직선적인 특성을 나타내며 1[%] 혼합한 경우에는 순수에폭시 수지에 비해 매우 낮은 값을 나타낸다.

## Abstract

This paper measured the characteristic of the thermal expansion, dielectric and conductivity to use  $Sb_2O_3$  Filler in epoxy resin.

The results are summarized as follow :

- 1) In the 155[°C], The coefficient of thermal expansion increasing temperature obtained  $8.19 \times 10^{-5}$  in the case of pure epoxy resin and  $4.5 \times 10^{-5}$  in the case of the mixing 7[%].

\*正會員：崇實大 工大 電氣工學科 教授・工博

\*\*正會員：仁川大 工大 電氣工學科 教授・工博

\*正會員：仁川大 助教

\*\*正會員：仁川大 產業安全工學科 助教授

接受日字：1990年 7月 28日

2) The peak point of  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon''$  increasing  $Sb_2O_3$  mixing ratio moved on the part of the high temperature.

3) The conductivity value increasing temperature shows the corner on the part of the  $T_g$  and it's Value became low the sample material with mixing 1[%] than in case of pure epoxy resin.

## 1. 序 論

오늘날 산업사회의 각종 요구조건에 따라 신소재 개발의 기초소재로 애폭시수지가 많이 이용되고 있다.

애폭시수지이용은 40여년의 역사를 가지고 있으며 그 성능도 매우 다양하다. 특히 전기적, 기계적특성이 일반적으로 우수하므로 전기용용면에서 대형트랜스, 애자류 및 기계분야의 적층판, 복합재, 도료재료로 그 활용도가 매우 크다.

그러나 이의 사용조건이 용도에 따라 매우 다르기 때문에 애폭시 硬化物의 여러 특성을 파악하는 것이 필요하다.

이의 한 요소로써 기계적 및 접착특성에서 硬化物의 유리 轉移溫度, 热變形溫度, 热膨脹率, 热傳導率등의 열적특성이 변화됨에 따른凝聚破壞 또는 界面破壞의 영향은 매우 크다<sup>1)</sup>.

전기적인 특성에서도 傳導度와 온도의 관계에서 온도가 변함에 따라 硬化物의 自由體積에 의존한 이온의 이동현상이 변하게 되며, 서로 다른 두 종류의 脂肪族의 硬化反應에 따라 化學構造가 변하게 되므로 誘電特性이 크게 변화된다.<sup>2),3),4)</sup>.

石田에 의하면 폴리에칠렌에 界面活性劑를 첨가하는 경우, 分子構造에 極性基가 있으므로 誘電特性이나 絶緣特性에 큰 영향을 미친다고 보고했다<sup>5)</sup>.

이와 같은 견지에서 애폭시수지의 경우에도 사용목적에 따라 각종 充填劑를 혼합하여 사용하는 경우가 많다. 이러한 充填劑중의 Sb의 혼합물은 센서출력의 온도계수를 상승시키므로 자기센서용 재료 및 자기저항소자로 사용되고 있다.<sup>6)</sup>

따라서 본 논문에서는 애폭시수지를 모재로 하고 充填劑로  $Sb_2O_3$ 를 혼합하여 제작한 試片의 온도변화에 따른 热膨脹特性 誘電特性 및 電氣傳導特性을 측정하여 순수애폭시 수지와 비교 검토하였다.

## 2. 理 論

애폭시수지의 특성은 架橋후의 硬化物의 物性과 밀접한 관계가 있다. 이러한 硬化物의 物性的인 해석방법으로는 硬化過程에 의한 해석, 流動特性에 의한 해석, 軟化點에 의한 해석, 動的粘彈性에 의한 해석, 유리轉移溫度에 의한 해석, 誘電特性에 의한 해석, 超音波에 의한 해석등의 여러가지 방법이 있다. 이중에 전기적 특성의 해석으로  $T_g$ 에 의한 해석법과 誘電特性에 의한 해석법이 많이 응용되고 있다.

### 1) 유리 轉移溫度

硬化物의 물리적인 특성에서 내열성의 정도를 나타내는데 그 硬化物의 유리轉移溫度가 热變形溫度로 쓰여지고 있다.

그러나 유리 轉移溫度의 측정방법은 매우 다양하다. 현재 많이 이용되는 방법은 DSC(Differential Scanning Calorimeter)法과 動的粘彈性法이다.

표 1은 小池<sup>1)</sup>의 애폭시수지 硬化物에 대한 몇가지 방법에 의한 유리 轉移溫度의 측정값이다.

### 표 1. 애폭시수지의 유리 轉移溫度

Table 1.  $T_g$  of epoxy resin

热膨脹法	D S C 法	動的粘彈性法
112[°C]	110 [°C]	134[°C]

표 1에 나타난 바와 같이 측정방법에 따라  
큰 차이를 나타낸다.

따라서 최근에는 유리 轉移溫度를 硬化物의  
화학적 구조로 해석하려는 방법이 연구되고 있  
다.

이러한 견지에서 표 2는 線狀 폴리머와 브리  
지狀 폴리머의 유리 轉移溫度를 기준의 예측식  
인 식(1)에 의해 계산한 유리 轉移溫度( $T_g$ )이  
다.

여기에서,

Tgi: 성분  $i$  그룹의 유리 轉移溫度

### M<sub>i</sub> · 성분 i의 分子量

Lee<sup>7)</sup>에 의하면 각종 아민계 에폭시수지에 대하여 DSC法에 의해 측정한 유리轉移溫度는 식(1)과 잘 일치된다고 보고하고 있다.

## 2) 유리 轉移溫度와 热變形溫度의 관계

加門<sup>8)</sup>은 酸無水物 硬化에 폭시수지에서 動的  
粘彈性法에 의해 구해진 유리 轉移溫度와 热變  
形溫度(HDT)의 관계를 식(2)와 같이 나타내  
고 있다.

$$HDT = 0.97T_g - (29 \pm 3.9) [^\circ C] \quad \dots \dots \dots (2)$$

이 식은 小池<sup>9)</sup>도 비스페놀형 에폭시수지 硬化物에서 热膨胀法에 의한 유리 轉移温度와 热變形溫度特性에서도 잘 일치되고 있다고 보고 하고 있다.

### 3) 热膨胀에 미치는 布壘翻의 영향

일반적으로 무충진 예폭시수지의 경우, 체적 패창계수는 선패창계수의 3승배정도이다.

## 표 2. 폴리머의 유틸리 텐트 移溫度

Table 2. Tg of polymer

成 分	Tg(K)	
	線 狀 系	브리지 狀 系
-CH <sub>2</sub> -	270	233
-P-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	463	549
-M-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	500	492
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	226	384

이 선팽창계수에 미치는 인자로써는 主鎖骨格의 구조, 수지의 硬化劑의 혼합비, 充填劑의 종류 및 혼합비등이며, 硬化條件에도 큰 영향을 받게 된다.

硬化剤의 혼합량과 선팽창계수의 관계는 Gupta<sup>10)</sup>에 의해서도 보고되고 있으며 小池<sup>9)</sup>도硬化剤의 종류에 따른 선팽창계수의 변화를 표 3과 같이 발표하고 있다.

표 3에 나타난 바와 같이 硬化物의 종류에 따라 선팽창계수가 유리 轉移溫度의 전; 후에서 크게 변화되어 유리 轉移溫度의 값도 변한다.

표 4는 에폭시수지(에피코드 807)에 실리카를 혼합하여 혼합량에 따른 선팽창계수를 기계적 분석법에 의해 측정한 값이다.

充填劑의 양이 증가함에 따라 선팽창계수는 감소하고 있으며 이 경우에 유리 轉移溫度의 값은 변화되지 않는다.

### 표 3. 에폭시수지 硬化物의 열팽창계수

Table 3. Coefficient of thermal expansion of epoxy resin for thermo setting

예폭시수지	경화제	열팽창계수[1/°C]		Tg[°C]
		Tg 이전	Tg 이후	
에피코드 828	TETA	$6.2 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	92
	MXDA	$6.3 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	106
	HN-2200	$6.3 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	122
에피코드 807	TETA	$6.2 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	88
	MXDA	$6.3 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	94
	HN-2200	$6.5 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	114
에피코드 154	TETA	$6.3 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$	106
	MXDA	$6.2 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-4}$	118
	HN-2200	$6.6 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-4}$	148

#### 4. 열패창계수에 미치는 交換率의 영향

Table 4. Effect of filler of a coefficient of thermal expansion

실리카배합량 [phr]	열팽창계수[1/°C]		Tg[°C]
	Tg이전	Tg이후	
0	$6.3 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	114
200	$3.3 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-4}$	114
250	$3.0 \times 10^{-5}$	$9.9 \times 10^{-4}$	114
300	$2.9 \times 10^{-5}$	$9.0 \times 10^{-4}$	114

#### 4) 유리 轉移溫度와 誘電特性<sup>11)</sup>

에폭시수지 硬化物은 硬化反應이 진전됨에 따라 架橋密度가 높아지므로  $T_g$ 가 상승하게 된다. 따라서 分子鎖의 운동모드와 관계되는 誘電特性은 周波數와 온도의 영향을 받게 된다.

그림 1은 에폭시수지의 비유전율( $\epsilon_f$ )과 유전정점( $\tan\delta$ )의 온도의존성을 나타낸 것이다.

$\epsilon_f$ 는 100[°C] 정도부터 온도가 증가함에 따라 상승하다가 160[°C] 근방에서  $\alpha$ 피크인  $\alpha$ 완화를 이루게 되며, 硬化된 網目鎖의 Segment가 마이크로 브라운운동을 개시함에 따른 것으로 유리轉移溫度와 대응하는 경우가 많다.

#### 5) 電氣傳導特性

에폭시수지는 硬化過程의 分子鎖의 성장에 따라 電氣傳導性이 변화된다.

宮本<sup>3)</sup>은 高分子材料의 導電機構에서 低電界領域의 경우, 이온을 운반시키는 이온傳導가 지배적이므로 이동현상을 기초로 함이 가능해졌다고 보고했다.

이 보고서에서 이온을 이동시킬 수 있는 이온농도( $n_i$ )를 다음 식으로 나타내고 있다.

$$n_i = n_o \exp\left(-\frac{W}{2\epsilon kT}\right) \quad (3)$$

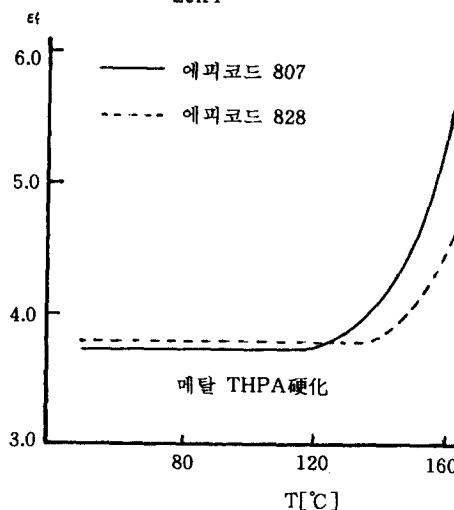


그림 1. 에폭시수지의  $\epsilon_f$ ,  $\tan\delta$ 의 온도의존성[1(kHz)]

Fig. 1. Temperature dependency of  $\epsilon_f$ ,  $\tan\delta$  in epoxy resin[1(kHz)]

여기에서,  $n_o$ : 상수

$W$ : 이온의 解離에너지

$\epsilon$ : 誘電率

$k$ : Boltzmann상수

$T$ : 절대온도

이온傳導가 이온을 수용할 경우에 이온의 임계체적( $V_i$ )이 클때의 空孔이 발생할 확률( $P_n$ )은

$$P_n = \exp(rV_i V_t) \quad (4)$$

여기에서  $r$ : 자유체적의 정도를 나타내는 파라메타,

$V_t$ : 자유체적,

로 나타내며 이온이 에너지 장벽( $E_j$ )을 뛰어 넘어 안정위치에 점포할 확률( $P_j$ )

$$P_j = \exp(-E_j/kT) \quad (5)$$

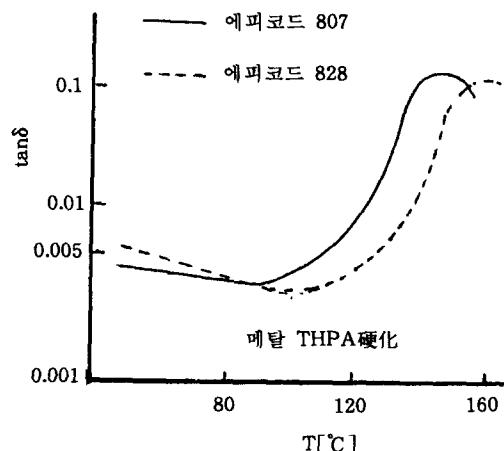
에 지배될 것으로 생각되므로 電氣傳導度( $\delta$ )는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\delta = \delta_o \exp\left(-\frac{rV_i}{V_t} + \frac{E_j + W/2E}{kT}\right) \quad (6)$$

### 3. 實驗

#### 3.1 시편제작

본 실험에 사용한 시료는 에폭시수지(에피코드 828)이며, 硬化剤, 促進剤의 比는 100:80



: 4이다.

充填劑는 융점 [656(°C)]이 높고 高純度[99 (%)]인  $Sb_2O_3$ (分子量이 291.50인 Mayashi(株) 제품)이다.

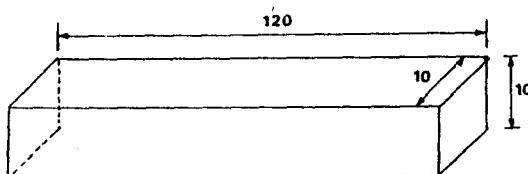
에폭시硬化劑의 比重(1.11~1.40)에 비해  $Sb_2O_3$ 의 比重(5.19~5.79)이 매우 크므로  $Sb_2O_3$ 를 300mesh에 통과시킨 固狀의 粒子를 液狀의 에폭시硬化劑에 0[%], 1[%], 5[%], 7[%]의 重量比로 혼합하여 125[°C]의 항온조에서 3시간 동안 1차 硬化시킨 후 25[°C]까지 서냉시켰으며 다시 160[°C]에서 4시간동안 2차 硬化시켰다.

그림2(A)는 热膨脹率을 측정하기 위한 시편의 外形 및 칫수이며, 그림2(B)는 誘電特性 측정용 시편의 앞, 뒤면의 形狀 및 칫수이다.

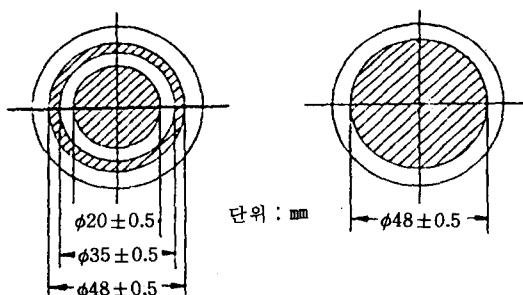
### 3.2 实驗方法

#### 3.2.1 热膨脹率의 측정

그림2(A)와 같이 제작한 試片은 25[°C]에서 길이(Lo)를 현미경(40배 비율에서 0.01[mm]까지 측정)으로 측정하였으며, 소정의 온도(80 [°C], 110[°C], 140[°C], 170 [°C], 200 [



A) 열팽창 측정용시편



B) 유전 특성 및 전기전도도 측정용 시편의 양면

그림 2. 시편의 외형 및 크기

Fig. 2. The shape and size of Sample

°C] )에서 1시간 유지시킨 후 각각의 길이를 측정하여 Lo에 대한 팽창율을 구하였다.

#### 3.2.2 誘電特性의 측정

$\epsilon_r$ , 誘電損率,  $\epsilon\mu$ ,  $\tan\delta$ 의 측정은 Dielectric Loss Measuring set[ANDO-10T]를 사용하여 온도범위 40~180[°C], 주파수범위 110[Hz]~100[kHz]까지 측정하였다. 각 온도에서의 시편의 온도안정성을 위해 30분간 유지시켰으며 각 주파수에서 1분이 경과된 후의 값을 5회 이상 측정하여 산술평균을 내었다.

#### 3.2.3 電氣傳導度의 측정

각 온도에서 30분간 유지시킨 후 Electrometer(Keilhley Model 619)를 이용하여 체적고유저항을 측정하였다.

## 4. 結果 및 考察

### 1) 열팽창 특성

그림 3은  $Sb_2O_3$ 의 혼합율과 온도변화에 따른 열팽창율의 변화이다.

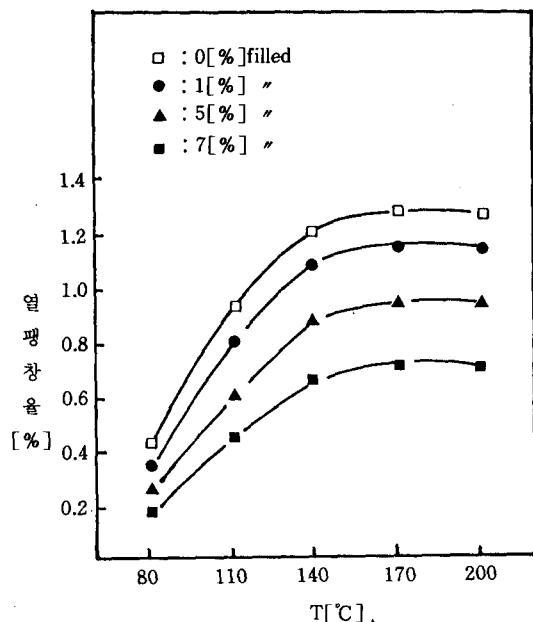


그림 3.  $Sb_2O_3$ 의 혼합율에 따른 열팽창율의 온도의 존성

Fig. 3. Temperature dependency of a proportion of thermal expansion due to mixing ratio in  $Sb_2O_3$ ,

순수 에폭시의 경우, 온도가 상승함에 따라 열팽창율은 증가하여 155[°C]정도에서 피크값에 이른다.

이와 같은 현상은 Rush<sup>11)</sup>의 硬化過程의 해석에서 硬化物의 Tg의 값과 대응하는 것으로 설명하고 있으며, 온도가 증가됨에 따라 硬化物의 架橋密度가 높아지므로 Tg근방에서 선팽창계수가 낮아지기 때문이다. 또한 Tg이상에서는 Gupta의 보고내용과 마찬가지로 선팽창계수의 증가율이 극소를 나타내고 있다.

표 5. 열팽창계수에 미치는  $Sb_2O_3$ 의 영향

Table 5. Effect of  $Sb_2O_3$  of a coefficient thermal expansion

$Sb_2O_3$ 혼합율 [%]	열팽창계수 [1/°C]		예상 Tg [°C]
	Tg 이전	Tg 이후	
0	$8.19 \times 10^{-5}$	—	155
1	$7.42 \times 10^{-5}$	—	155
5	$6.0 \times 10^{-5}$	$0.5 \times 10^{-5}$	155
7	$4.5 \times 10^{-5}$	$0.22 \times 10^{-5}$	155

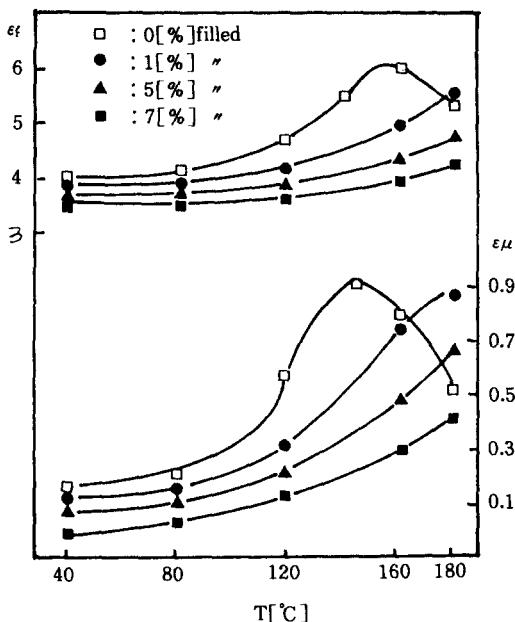


그림 4.  $Sb_2O_3$ 의 혼합율에 따른  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon''$ 의 온도의존성 [1(kHz)]

Fig. 4. Temperature dependency of  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon''$  due to mixing ratio in  $Sb_2O_3$  [1(kHz)]

充填剤의 혼합량이 증가함에 따라 155[°C] 이하에서의 열팽창율은 점차 감소하고 그 변화율은 표 5와 같다.

充填剤를 혼합한 경우, 155[°C] 이상에서도 열팽창율은 완만한 포화상태를 나타내고 있는 것은充填剤( $Sb_2O_3$ )를 혼합하면 Tg가 고온측으로 변화하고 있음을 알 수 있다.

이와 같이充填剤의 종류에 따라 Tg의 값이 변함은 여러 학자들에 의해 보고되고 있지만 그 명확한 원인은 아직 많은 연구대상이 되고 있다. 그러나充填剤의 종류에 따른 에폭시수지와의硬化反應에서分子間의分子鎖가 증가하는硬化物일 수록 Tg가 변화되는 경우가 많은 것으로 여러 실험결과에서 나타나고 있다.

이와 같은 특성을 이용한潛在性硬化剤의 개발에 관한 관심은 GE社와旭電化工業(株)에서 크게 고조되어 가고 있다.

## 2) 誘電特性

그림 4, 5는  $Sb_2O_3$ 의 혼합율과 온도변화에 따른

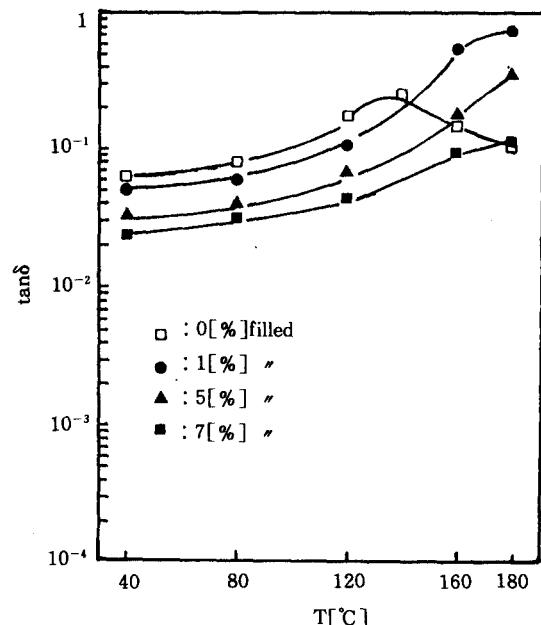


그림 5.  $Sb_2O_3$ 의 혼합율에 따른 tanδ의 온도의존성 [1(kHz)]

Fig. 5. Temperature dependency of tanδ due to mixing ratio in  $Sb_2O_3$  [1(kHz)]

를  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon''$ ,  $\tan\delta$ 의 변화이다.

순수 에폭시에서  $\epsilon_f$ 는 分子鏈의 운동모드에 관계되므로 온도가 증가함에 따라 155[°C]까지 증가하여 고온측의  $\alpha$ 완화인 피크점을 이룬다. 이에 대응하여 온도가 증가함에 따라  $\epsilon''$ 도 증가하여 150[°C]근방에서 피크인  $\alpha$ 완화를 이루는데 이 현상은 硬化된 網目鎖의 Segment가 마이크로 브라운운동을 개시하는 것에 의하며 Tg와 대응하고 있다.

充填劑의 혼합량이 증가함에 따라  $\epsilon_f$ 는 감소하고 있으며 온도가 증가함에 따른  $\epsilon_f$ 의 증가율은 순수 에폭시에 비해 완만한 증가를 보이고 있으며 180[°C]에서도 Tg에 대응하는 피크 점은 나타나지 않는다.  $\epsilon''$ ,  $\tan\delta$ 에서도 온도의 존성은  $\epsilon_f$ 와 유사한 특성을 나타내고 있다.

新保<sup>(13)</sup>등은 에폭시수지에 실리카를 充填劑로 사용한 연구에서 充填量이 증가함에 따라 유리狀領域은 감소된다고 보고하고 있으나 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 充填劑로 사용시에는 이와 상반되는 현상이

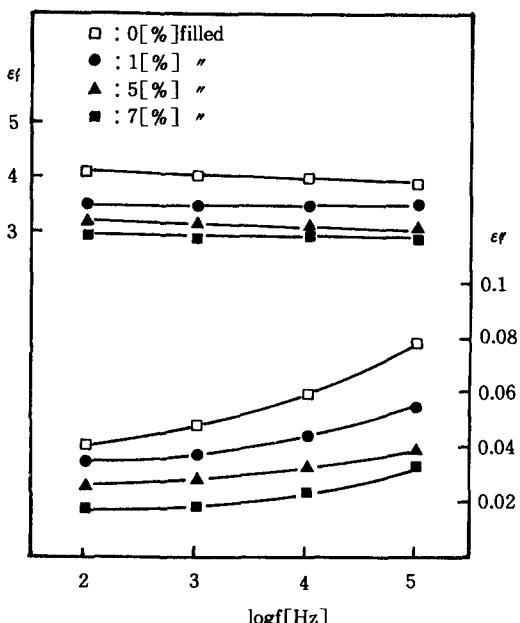


그림 6. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합율에 따른  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon''$ 의 주파수의 존성[40(°C)]

Fig. 6. Frequency dependency of  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon''$  due to mixing ratio in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [40(°C)]

나타나고 있다. 그림 5에서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 7[%] 혼합한 경우, 180[°C]에서 1[%], 5[%] 일때와 같이 변화가 크지 않다.

이와 같은 현상은 充填劑인 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 粒子接觸이 온도변화에 대하여 7[%]의 경우에도 매우 안정되고 있음을 알 수 있다.

그림 6.7은 40[°C]에서는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합율과 주파수의 변화에 따른  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon''$ ,  $\tan\delta$ 의 변화이다.

주파수가 증가함에 따라  $\epsilon_f$ 는 감소율이 작다

充填劑의 혼합율이 증가할 수록  $\epsilon_f$ 는 감소하고 있으며 그 감소특성은 순수 에폭시의 경우와 유사하다.

이와 같은 현상은 서로 다른 誘電率과 導電率을 갖는 두 물질을 혼합시 分子間의 内部應力이 낮아지기 때문에 저온영역에서 이온傳導가 용이해 지기 때문인 것으로 생각된다.

$\epsilon''$ 는 주파수가 증가함에 따라 그 증가율은 높아진다. 순수 에폭시에 비해 充填劑를 혼합

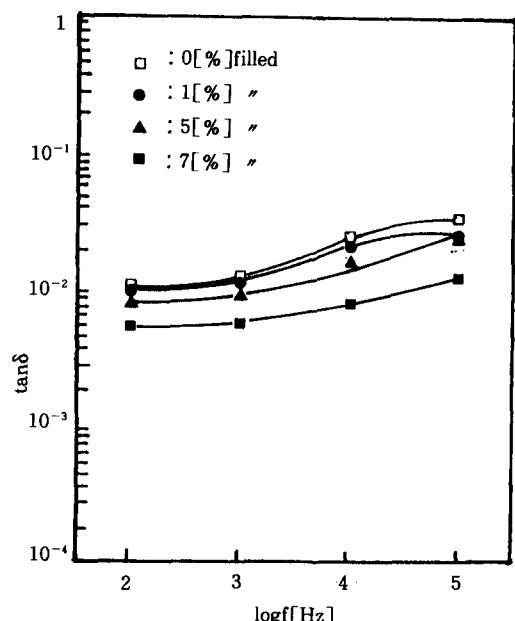
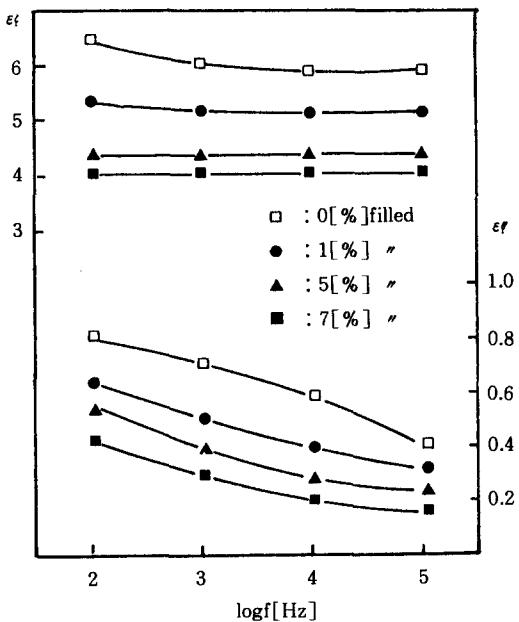
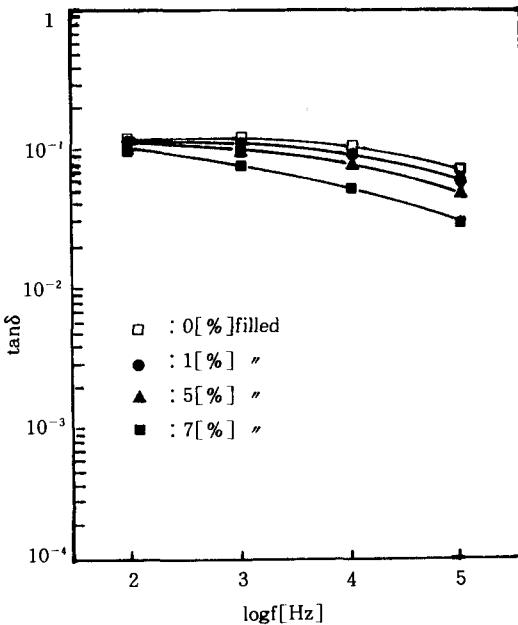


그림 7. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합율에 따른  $\tan\delta$ 의 주파수의 존성 [40(°C)]

Fig. 7. Frequency dependency of  $\tan\delta$  due to mixing ratio in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [40(°C)]

그림 8.  $Sb_2O_3$ 의 혼합율에 따른  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_r'$ 의 주파수의 존성 [160(°C)]Fig. 8. Frequency dependency of  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_r'$  due to mixing ratio in  $Sb_2O_3$  [160(°C)]그림 9.  $Sb_2O_3$  혼합율에 따른  $\tan\delta$ 의 주파수의존성 [160(°C)]Fig. 9. Frequency dependency of  $\tan\delta$  due to mixing ratio in  $Sb_2O_3$  [160(°C)]

시  $\epsilon_r'$ 는 점차 감소되고 있다.  $\tan\delta$ 의 값도 주파수가 증가함에 따라 증가되고 있다.

이와 같은 현상은 Debye의 이론식과(6)식으로 설명될 수 있다.

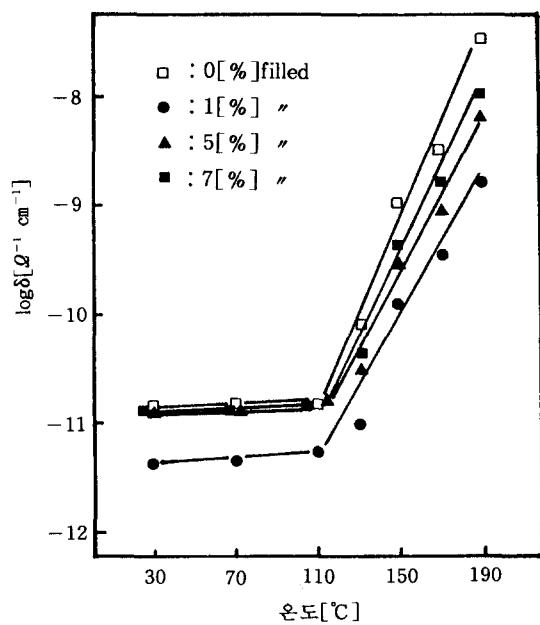
그림 8, 9는 160[°C]에서의  $Sb_2O_3$ 의 혼합율과 주파수의 변화에 따른  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_r'$ ,  $\tan\delta$ 의 변화이다.

이 온도에서의  $\epsilon_r$ 는 充填劑의 혼합율이 5[%] 이상에서의 주파수의존성은 매우 미소한 변화를 나타내고 있다.

### 3) 電氣傳導度特性

그림 10은  $Sb_2O_3$ 의 혼합율과 온도변화에 따른 電氣傳導度의 변화이다.

일반적으로  $T_g$ 에 이르기까지 온도가 증가하여도 電氣傳導度의 증가율은 매우 완만하다. 그러나  $T_g$ 를 초과하게 되면 급상승하게 된다. 이와 같은 현상은 앞에서 설명한 宮本의 식 3~식 6으로 설명된다. 또한 充填劑의 혼합율이

그림 10.  $Sb_2O_3$ 의 혼합율에 따른 전기전도도의 온도의존성Fig. 10. Temperature dependency of coefficient of conductivity due to mixing ratio in  $Sb_2O_3$

증가함에 따라 電氣傳導度는 증가하고 있다.

이것은 앞 절에서도 설명한 바와 같이 充填劑의 종류 및 혼합율에 따라 에폭시수지의 内部應力의 영향으로 이온의 이동현상이 변하기 때문에 新保는 설명하고 있다.

따라서 순수에폭시의 경우,  $T_g$ 이하에서 온도 증가에 비례하여 内部應力이 감소되므로  $T_g$ 를 높이기 위한 여러가지 방법이 연구되고 있다.

이의 결과 新保<sup>1)</sup>, 宮本<sup>3)</sup>은 低充填領域에서 充填量이 증가함에 따른 内部應力의 저하와 高充填領域에서의 逆急上昇으로 인하여 變曲點에서 2개의 직선특성을 나타내게 된다고 설명하고 있다.

그림 10에서  $Sb_2O_3$ 를 1[%] 혼합시의 電氣傳導度는 30[°C]에서  $7.2 \times 10^{-12} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ 로써 순수에폭시( $15.3 \times 10^{-12} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ )에 비해 매우 낮다. 또한 190[°C]에서도 매우 큰 차이를 나타내고 있어 저항소자로서의 우수한 조건을 구비한 것으로 고려된다.

## 5. 結 論

에폭시수지에  $Sb_2O_3$ 를 充填劑로 사용한 시편의 열팽창율, 유전특성, 전도율을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 155[°C]이하에서의 온도증가에 따른 열팽창계수는 순수에폭시수지가  $8.19 \times 10^{-5}$ 인데 비해 7[%] 혼합의 경우에는  $4.5 \times 10^{-5}$ 이었다.

2)  $Sb_2O_3$ 의 혼합율에 따른  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon_p$ 의 온도의 존성은 1[KHz]에서 순수에폭시수지는 155[°C] 근방에서 피크점을 보이나  $Sb_2O_3$ 의 혼합율이 증가함에 따라 피크점은 고온측으로 옮아간다.

3) 40[°C]에서의  $\epsilon_r$ ,  $\tan\delta$ 는 주파수가 증가함에 따라 증가하고 있으나 160[°C]에서는 감소하고 있다.

4) 온도가 증가함에 따라 電氣傳導度는  $T_g$  근방에서 變曲되는 2개의 직선적인 특성을 나타내며, 1[%] 혼합의 경우 순수에폭시에 비해 매우 낮은 값을 나타내고 있다.

## 參 考 文 獻

- 1) 小池, “プラスチックスエー”, Vol. 30, No. 5, p. 158, 1984.
- 2) 堀内, 新エポキシ樹脂, 日本(株)昭晃堂, 1985, p.58.
- 3) 宮本, 柴山, 日本高分子學會論文集, No. 29, p463, 1972.
- 4) S.R.Kurtz and R.A.Anderson, “Properties of the metal-polymer interface observed with space-charge mapping technique”, J. Appl. phys. Vol. 60, No. 2, p682, 1986.
- 5) 石田, 岡本, “添加剤によるポリエチレン絶縁體の高次構造の改質”, 日本電氣學會絶縁材料研究會 89-53, p67, 1989.
- 6) 中島, “耐熱性樹脂の電氣電子機器への適用”, 日本電氣學會 絶縁材料研究會 89-28, p3, 1989.
- 7) G. Lee and B. Hartmann' J. Appl. polym. Sci. No. 28, p823, 1983.
- 8) 加門 隆 外 3人, 日本高分子學會論文集 No. 31, p665, 1974.
- 9) 小池, 岡山, 高分子學會豫稿集, No. 9, p2260, 1981.
- 10) V. B. Gupta 外 3人, polym. Eng. Sci. No. 25, p812, 1985.
- 11) 新保 外 3人, エポキシ樹脂 ハンドブック, 日本日刊工業新聞社, 1988, pp333~335.
- 12) 石田, 穂積, 岡本, “CVケーブル絶縁體中の添加剤擴散による交流破壊強度の向上”, 日本電力中央研究所 研究報告, No. W87025, 19
- 13) M. Shimbo 外 3人, 日本高分子學會論文集, No. 41, p589, 1984.
- 14) 高分子學會 高分子實驗學 編集委員會, 力學的性質Ⅱ, 日本共立出版株式會社, p4, 1985.