

## 충진제 개질을 통한 에폭시복합체의 성능개선

(Performance Improvement of Epoxy Resin System by the Filler Reformation)

이동영\*

(Dong-Young Yi)

### 요 약

본 연구에서는 고분자중합방법을 이용한 충진제 입도개선 및 구형화를 통해 충진제를 개질함으로써 에폭시복합체의 성능향상을 도모하였다. 개질된 충진제의 입도분포의 측정 결과 고분자비드의 PD (Polydispersity)값이 1.04로 개질전 충진제인 실리카 분말의 PD값 2.6에 비해 입자의 균일도가 상당히 개선된 결과를 가져왔으며 입도의 형태도 구형상을 유지하고 있음을 확인하였다. 실리카에 대한 실란전처리를 실시한 결과 모노머와 실리카의 상용성이 대폭 향상 되는 것을 확인하였으며 가교도 측정 결과 개질된 충진제가 3차원 망상구조를 지니고 있음을 확인할 수 있었다. 에폭시복합체의 성형시 충진제로 인한 유동성의 변화를 측정된 결과, 유동성이 향상됨을 확인하였다. 이상의 결과를 바탕으로 입도분포 개선 및 구형화를 통한 충진제 개질이 에폭시복합체 성능개선을 위한 매우 유용한 방법임을 확인하였다.

### Abstract

In this study, the performance improvement of epoxy resin system had been tried by the improvement of particle size distribution and globularization of filler using polymerization method. From the results of particle size distribution measurement, the polydispersity value of reformed filler was 1.04 and that of silica flour before reformation was 2.6, it could be confirmed that the particle size uniformity of reformed filler had been improved greatly and the shape of particle was globular. Compatibility between monomer and silica was improved remarkably with the silanization pretreatment of silica flour. From the results of degree of crosslinking test, it could be confirmed that the binding structure of reformed filler was 3-dimensional net structure. And it could be also confirmed that the fluidness was improved at the casting of epoxy resin with reformed filler. From the above results, it could be concluded that the reformation of filler with the improvement of particle size distribution and globularization was very successful method to improve the performance of cast epoxy resin system.

Key Words : Epoxy Resin System, Filler Reformation, Polydispersity, Crosslinking, Fluidness

\* 주저자 : 위덕대학교 에너지전기공학부 부교수

Tel : 054-760-1661, Fax : 054-760-1669, E-mail : dyyi@uu.ac.kr

접수일자 : 2009년 10월 7일, 1차심사 : 2009년 10월 8일, 심사완료 : 2009년 10월 23일

## 1. 서 론

에폭시는 변압기, GIS, 차단기등의 고압용 전력설비와 Capacitor, Resistor등의 전기전자부품, 반도체 Packaging 재료, Photoresistor등 반도체 산업분야에 광범위하게 사용되고 있다[1-2]. 에폭시는 기본 수지와 경화제, 충전제 등으로 구성되며, 이들 소재의 선택과 경화 조건등을 변화시킴에 따라 사용 용도에 부합하는 물성을 얻을 수 있다. 이들 중 충전제는 경화 수축의 감소와 기계적 성질을 개선하고, 난연화, 열전도성, 전기 전도성의 향상을 위한 용도로 사용되고 있다 [3]. 최근에는 에폭시 수지의 다양한 용도 개발이 진행되면서 충전제의 특성이 에폭시 조성물의 성능에 대한 큰 영향을 미친다는 점이 부각되어 중요한 관심과 연구의 대상이 되고 있으며 충전제의 실란처리 등에 의해 에폭시복합체의 수분흡수를 감소시킴으로써 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있음이 보고되고 있다 [4-5].

에폭시 수지에 혼입되는 충전제는 그 용도에 맞추어 선택되지만, 동일한 화학 성분을 가진 충전제라도 그 입자의 크기와 형상이 수지에 미치는 영향은 대단히 달라지게 된다. 따라서 본 연구에서는 충전제의 형태와 입도분포의 개선 등 충전제 개질을 통한 에폭시절연물의 성능향상을 도모하고자 한다.

## 2. 연구방법 및 이론

전력분야 절연재료로 사용되는 에폭시의 요구성능이 강화됨에 따라 충전제의 표면개질, 유동성분 조절, 분산제 사용 등 에폭시 복합체의 성능개선을 위한 다양한 방법들이 시도되고 있으나 이들 방법은 충전제의 가격상승, 희석제의 과다사용으로 인한 에폭시수지의 강도저하, 에폭시 경화시 분산제가 불순물로 작용할 위험성이 있어 성능개선 효과가 제한적이다.

절연물로 사용되는 에폭시 복합체의 경우 상기의 부작용을 초래하지 않는 충전제 성능개선 즉, 충전제와 에폭시 수지사이의 분산 상태와 계면에서의 문제의 해결이 성능향상에 관건이 된다. 주로 사용되고 있는 충전제의 형태가 대부분 무정형의 형태이거나 유체에

서 분산에 유리하지 못한 형태이다. 특히 충전제의 형태가 무정형이기 때문에 표면적대비 부피의 비가 입자마다 차이가 발생하게 되며 충전제 표면에서의 위치에 따른 전하의 분포에서 차이가 발생하게 된다. 또한 무정형의 고체상의 충전제는 액상에서 유동 흐름이 발생할 경우 표면의 날카로운 부분으로 인하여 이들의 서로 맞물려 흐름에 심각한 영향을 초래하고 이로 인하여 충전제가 공간에 균일하게 분산되는 것을 방해하는 역할을 하게 된다. 따라서 기존의 충전제 성능개선방법들이 지니는 문제의 근본적인 해결책은 충전제의 형태를 구형화하는 것으로부터 출발하여야 할 것이다. 본 연구에서는 충전제의 형태를 구형화하고 그 입도분포를 개선함으로써 기존 충전제로 인해 발생하는 에폭시 복합체의 문제점들에 대한 해결책을 제시하고자 한다.

경제적인 방법으로 무기물인 충전제를 단순하게 결합하여 구형의 입자를 만드는 것은 거의 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 기존 충전제를 모노머인 styrene monomer 또는 에폭시수지에 충전한 후 이들 혼합물을 중합함으로써 충전제를 포함한 고분자의 형태를 구형화하는 동시에 입자의 크기를 일정하게 유지하고자 한다. 이 경우에 비록 충전제 본래의 형태는 구형이 아니더라도 혼합물은 고체인 충전제가 액체상태에 있는 모노머의 표면장력에 의하여 구형의 형태를 유지하게 된다. 또한 중합이 진행되면서 액상의 모노머는 고체상으로 변화되어 최종제품은 충전제가 포함된 고분자비드(Polymer bead)의 형태가 된다. 입도분포가 제어된 구형의 입자는 액체상인 에폭시와 혼합을 하게 될 때 유동성 면에서 큰 장점을 확보하게 되어 분산 안정성을 확보할 수 있고, 크기가 일정하게 유지된 구형의 충전제는 최종 제품의 품질 편차를 줄이는데 큰 역할을 할 것으로 기대된다. 또한 절연재료에서는 충전제의 수분 흡수로 인하여 발생하는 특성의 변화가 심각하게 되는데 이들 충전제를 고분자 재료로 감싸게 됨으로서 충전제의 표면에 수분의 흡수를 감소시키는 효과를 기대할 수 있다.

### 3. 시험방법 및 결과

#### 3.1 시료 준비 및 표면 처리

본 연구에서는 절연재료용 에폭시복합체의 충진제로 주로 사용되는 fused-silica를 사용하였으며( $\text{SiO}_2$  : 99.8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_3$  : 0.05Max) 그 형상은 그림 1과 같다.

충진제 입자를 구형화 시키기 위해서는 모노머와 실리카( $\text{SiO}_2$ )의 상용성을 확보해야 한다. 유기물인 모노머와 무기물인 실리카는 서로 상용성이 그리 크지 않다. 특히 실리카는 입자 표면에 OH기가 있기 때문에 물과의 친화도가 높다. 따라서 실리카와 모노머의 상용성 확보를 위해 실리카를 중합에 사용하기 전에 입자의 표면처리를 수행하였다.

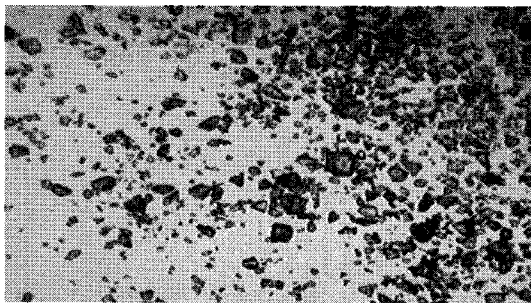


그림 1. 개질전 충진제의 형상  
Fig. 1. Shape of filler before reformation

입자의 표면처리는 실리카 표면에 존재하는 OH기를 화학적으로 실란 처리제와 반응시켜 실란올( $\text{SiOH}$ )을 형성하여 결국 입자 표면에 존재하는 수분을 제거하는 과정이다. 실란처리제는 dichlorodimethylsilane을 사용하였으며 이들이 물에 대한 용해도가 떨어지는 것을 고려하여 용매로 널리 사용되고 있는 에탄올을 선택하였다. 처리 순서는 다음과 같다.

- ① 95[%] ethanol에 acetic acid를 첨가하여 PH가 4.5-5.5가 되도록 한다.
- ② 용액교반과 동시에 실란을 첨가하여 농도 2[%]의 용액을 만든다.
- ③  $\text{SiO}_2$ 를 서서히 교반시키면서 첨가한다.
- ④ 충분히 교반 후 ethanol로 세척, 건조한다.
- ⑤ 건조된 재료를 110[°C]에서 curing한다.

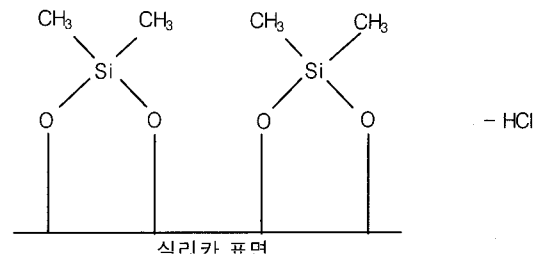


그림 2. 실리카 표면의 실란 결합구조  
Fig. 2. Molecular configuration of silanol groups on the grain surface of silica

상기와 같은 처리의 과정을 거쳐서 만들어진 실란처리 실리카의 표면은 그림 2와 같은 구조를 가진다. 실란처리 실리카는  $\text{CH}_3$ 기가 표면에 있기 때문에 친유성의 성질을 지니게 된다.

본 연구에서 사용된 에폭시 수지와 경화제는 고온경화용 주형 수지로 상온에서 액상인 비스페놀-A형 에폭시 수지(상품명 : Araldite B)와 전력분야 소재로 주로 사용되는 제품으로 경화 시 수축률이 적고 발열량이 적은 산무수물 계통의 경화제인 카르복실산무수물을 선택하였다.

#### 3.2 충진제의 개질

실란 처리가 된 실리카와 처리를 하지 않은 실리카를 각각 이용하여 개질된 충진제인 실리카함유 고분자비드를 아래와 같이 중합하였다. 에폭시 성형품은 thermosetting plastic이므로 개질된 충진제로 사용하기 위한 고분자비드 또한 가교되어야 에폭시 성형시 상용성이 확보된다. 따라서 중합과 동시에 가교를 진행하였다.

- ① 실리카 분말을 모노머에 넣고 서서히 교반시킨다.(실리카는 모노머기준 20-60[%])
- ② 반응기내에 증류수를 채운 뒤 분산제와 계면활성제를 조합하여 상온에서 첨가한다.
- ③ 모노머와 실리카가 혼합된 상태에 일정량의 촉매와 가교제로서 DVB(DiVinyl Benzen)를 첨가하여 완전히 혼합되도록 충분히 교반한다.
- ④ 이들 혼합액을 반응기에 투입한다.
- ⑤ 입자가 형성된 것을 확인한 후 반응기의 온도를

미리 정해진 온도까지 승온한다.

- ⑥ 수 시간 반응을 진행시킨 후 냉각한다.
- ⑦ 실리카가 함유된 고분자비드를 수용액에서 회수한 후 첨가제를 세척하고 건조시킨다.

본 연구에서 사용한 교반기 타입은 p-패들 타입이다. 개질충진제인 고분자비드의 평균입경과 교반기의 속도는 일반적으로 반비례(분수함수)의 관계를 가지며 교반기의 속도가 증가함에 따라서 평균입경이 작아지는 경향이 있으나 교반기의 속도가 600[rpm]이 넘어갈 경우 실리카 분말이 중합중인 액적에서 심각하게 이탈되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 실리카의 비중이 2.2로 모노머에 비하여 상대적으로 무겁고 교반기의 속도가 높을 경우 원심력을 받은 실리카 입자가 비중차에 의하여 액적으로부터 이탈되는 현상이 나타나기 때문이라 생각된다. 따라서 교반기의 속도를 600[rpm]이내에서 적절히 조절하였다.

### 3.3 개질된 충진제의 물성분석

#### ① 가교도

가교가 된 고분자의 가교화 정도는 직접적인 방법으로는 측정하기가 어렵다. 간접적인 방법 중 하나인 가교제 함량에 따른 분자량과 겔 함량 관계를 측정함으로써 가교화 정도를 확인하였으며 그 방법은 다음과 같다.

일정량의 고분자비드의 무게를 측정하고 고분자비드를 THF 용액에 침적시킨 후 교반기에서 24시간 교반하고 남아있는 고분자비드를 건조 후 무게를 측정한다. 측정된 무게와 원래 비드의 무게 차이를 이용하여 겔 함량을 산출한다. 표 1은 그 결과를 나타낸 것이다.

실험 결과 가교제의 함량이 1[%] 이상일 경우 겔의 함량이 90[%] 선에 육박한다. 그리고 DVB 함량을 증가시킴에 따라서 추출 용매인 THF에 녹아 나오는 양이 감소하는 경향을 보인다. 따라서 개질된 충진제는 중합시 첨가된 가교제에 의하여 고분자의 구조가 3차원인 망상 구조를 가짐으로써 에폭시가 성형될 때의 3차원 구조와 같기 때문에 에폭시 복합체에 사용하기에 적합한 것으로 판단된다. 또한 모노머가 실리카 표면에 화학적으로 결합된 상태에서 가교도 조절이 이루어지면서 중합이 진행되었기 때문에 수분의 침투를

차단하는 효과도 기대된다.

표 1. 가교제 함량 변화에 따른 겔의 함량 변화  
Table 1. Contents of cross-linking agent vs. Gel contents

DVB 함량[%]	겔 함량[%]
0.5	75.1
1.0	89.0
3.0	94.0
5.0	96.9
7.0	98.9

#### ② 모노머와 실리카 상용성

본 연구에서는 실리카를 실란으로 표면처리 한 것과 미처리 한 것을 사용하여 모노머 대비 실리카 농도의 변화에 따라 물층과 모노머층 양쪽의 실리카 잔류량을 측정하였다. 표 2는 실란처리여부에 따른 물층과 모노머층에서의 상대적인 실리카 잔류량의 변화를 나타낸 것이다.

표 2. 실란처리에 따른 모노머와 실리카 상용성  
Table 2. Compatibility between monomer and silica by silanization treatment

실란처리	SiO <sub>2</sub> 농도	물층	Monomer층
미처리	40[%]	50	0
처리	20[%]	0	49.8
	40[%]	0.5	49.5
	70[%]	1.0	49.0

표 3. 실란 처리에 따른 실리카 잔류량  
Table 3. Silica residue by silanization treatment

실란 미처리	SiO <sub>2</sub> 투입량	100[%]
	SiO <sub>2</sub> 잔류량	2[%]
실란 처리	SiO <sub>2</sub> 투입량	100[%]
	SiO <sub>2</sub> 잔류량	90[%]

시험 결과 실란 처리제의 사용 여부에 따라서 상용성에 상당한 변화가 수반되었으며 실란 처리제를 도입한 결과 모노머와 실리카의 상용성이 대폭향상 되는 것을 확인할 수 있었다. 모노머 대비 실리카의 농

## 증진제 개질을 통한 에폭시복합체의 성능개선

도가 70[%]인 경우에도 대부분의 실리카가 유기물인 모노머 층에 잔류하는 것으로 확인되었다. 실란으로 처리하지 않은 경우에는 시간이 지남에 따라서 실리카 분말들이 모두 물 층으로 이동한 결과를 보였다.

다음은 모노머와 상용성이 확보된 실리카 분말을 이용하여 중합 과정에서 교반에 의하여 반응이 진행중인 액적에서 실리카 분말의 손실 여부를 확인하였다. 비교를 위해 실란 미처리된 실리카 분말을 이용하여 함께 중합을 실시하였고, 이를 입자들 속에 남아 있는 실리카 양을 측정하였다. 이때 측정은 전기로를 이용하여 고온에서(600[°C]) 유기물을 태운 뒤 남아있는 ash의 양을 측정함으로써 증진된 실리카의 함량을 확인하였다.

앞의 모노머의 상용성 실험 결과와 마찬가지로 실란 처리의 여부에 따라서 실리카의 잔류량에서 아주 큰 변화를 보이고 있다. 한편 실란 미처리의 경우에도 약간의 실리카 분말이 고분자 비드에 남아 있었다. 이는 중합이 진행되면서 실리카 분말이 빠져 나가기 전에 액적의 점도가 증가하여 실리카가 포획되었기 때문으로 사료된다.

전술한 바와 같이 실리카 표면에는 무수히 많은 OH기가 존재하는데 이들은 중합에서 실리카가 빠져나오게 하는 역할을 한다. 따라서 실란 처리를 통해 OH기를 화학결합 하여 실리카 표면을 유기물들이 좋아하는 층으로 대치함으로써 에폭시 복합체 열화의 주요인인 수분흡습을 방지하는 효과는 물론 실리카의 개질시 고분자비드내의 실리카 충전율의 향상에 크게 기여함을 확인하였다.

### ③ 입도 분포

본 연구에서는 고분자중합법을 이용하여 실리카 함유 고분자비드를 중합하고 이를 통해 충전제의 입도분포를 개선하고 형상을 구형화하여 에폭시 경화 시 발생하는 제반 문제점들을 해결하고자 하였다. 따라서 개질전 충전제인 실리카와 개질된 충전제인 실리카 함유 고분자비드의 입도 분포와 형상의 차이를 확인하기 위하여 입도분포 측정시험을 수행하였다.

그림 3은 중합결과 얻어진 개질된 충전제인 고분자비드의 광학사진이며 표 4는 개질전과 개질후 충전제

의 입도분포 측정결과이다. 측정은 입도분포측정기(Particle Analyzer)를 사용하였고 평균입경, 표준편차 및 Polydispersity(PD)를 측정하였다.

그림 1과 3에서 볼 수 있듯이 개질전 충전제인 실리카 분말보다 개질된 충전제인 실리카 함유 고분자비드의 입도가 균일하고 구형에 가까운 형태를 나타내었다. 입도분포 측정결과, 실리카분말의 PD(Polydispersity)값이 2.6으로 나타났으며 개질된 충전제인 고분자비드의 PD값은 1.04로 입자의 균일도가 상당히 개선되었음을 확인할 수 있었다.

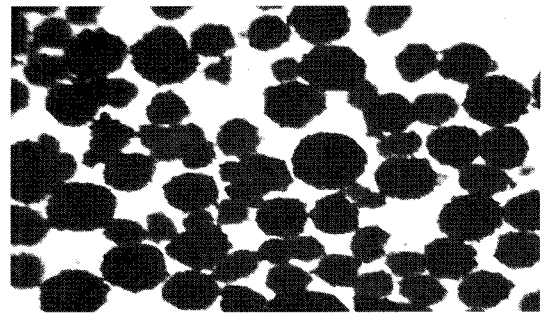


그림 3. 개질된 충전제의 형상  
Fig. 3. Shape of filler after reformation

표 4. 개질전 충전제와 개질후 충전제의 입도 분포  
Table 4. Particle size distribution of filler before and after reformation

	개질전 충전제	개질후 충전제
평균입경	30.0[ $\mu\text{m}$ ]	154.5[ $\mu\text{m}$ ]
Polydispersity	2.6	1.04
최대값	270[ $\mu\text{m}$ ]	239.7[ $\mu\text{m}$ ]
최소값	2.0[ $\mu\text{m}$ ]	95.9[ $\mu\text{m}$ ]

실리카 분말은 작은 입자의 크기가 2[ $\mu\text{m}$ ]으로 미세한 분말의 형태이다. 이러한 크기의 분말은 액상에 분산(suspension)될 때 무게에 비하여 분말의 개수가 많기 때문에 결과적으로 농도가 증대되는 효과를 가진다. 이러한 농도의 증가는 분산상의 점도를 증가시키게 된다. 이에 비하여 고분자에 충전제가 혼합된 경우에는 이들 입자의 최소값이 96[ $\mu\text{m}$ ]으로 실리카 분말에 비하여 상당히 큰 크기를 갖는다. 결국 에폭시 수지에 혼입 시킬 때 이들은 농도가 줄어드는 효과를 얻어 분

산성에 좋은 영향을 미친다. 또한 그림 3에 나타난 고분자비드는 구의 형태를 유지하고 있기 때문에 무정형으로 각이 있는 실리카 분말에 비하여 유동성이 증대될 것으로 기대된다.

#### ④ 유동성

개질된 충전제의 유동성을 확인하기 위하여 안식각 측정을 실시하였다. 처리를 하지 않은 순수 실리카의 경우 안식각이 40[°]였으며 실리카로 충전된 고분자비드의 경우 안식각이 27[°]였다. 안식각이 작을수록 입자가 멀리 이동하는 것을 의미하므로 유동성 면에서 개질된 충전제인 실리카함유 고분자비드가 개질전 충전제인 실리카분말보다 우수한 특성을 가진 것을 확인할 수 있었다.

에폭시복합체는 에폭시 수지와 충전제가 혼합된 상태에서 경화제를 혼합하여 이들 물질을 금형에 주입함으로써 성형이 진행된다. 따라서 에폭시 복합체의 성형시 충전제로 인한 유동성의 변화를 확인하기 위해 경화제가 투입된 직후, 금형에 주입되기 전 단계에서의 점도를 측정하였다. 개질전의 순수 실리카가 충전된 에폭시복합체의 경우 점도가 4100[mPa·S]였으며, 개질된 충전제인 고분자비드를 사용한 에폭시복합체의 경우 3350[mPa·S]의 값을 보였다. 따라서 충전제를 구형의 고분자비드로 개질함으로써 성형시 에폭시복합체의 유동성 또한 크게 향상됨을 확인하였다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 고분자중합방법을 이용하여 충전제의 형태를 구형화하고 그 입도분포를 개선함으로써 충전제와 에폭시 수지사이의 분산 상태와 계면특성 향상을 도모할 수 있는 충전제 성능개선이 가능함을 확인하였다.

입도분포의 측정 결과 개질된 충전제인 고분자비드의 PD(Polydispersity) 값이 1.04로 개질전 충전제인 실리카 분말의 PD값 2.6에 비해 입자의 균일도가 상당히 개선된 결과를 가져왔다. 또한 개질된 충전제인 고분자 비드는 구의 형태를 유지하고 있기 때문에 무정형으로 각이 있는 실리카 분말에 비하여 유동성이

증대될 것으로 기대된다. 가교도의 경우 가교제의 함량이 1[%] 이상일 경우 겔 함량이 90[%] 정도에 달함을 확인하였다. 따라서 개질된 충전제가 에폭시가 성형될 때의 3차원 구조와 같기 때문에 에폭시 복합체의 충전제로 사용하기 적합함을 알았다.

실란 처리제를 도입한 결과 모노머와 실리카의 상용성이 대폭 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 실란처리를 통해 에폭시 복합체 열화의 주 요인인 수분흡습을 방지하는 효과는 물론 실리카의 개질시 고분자비드내의 실리카 충전율의 향상에도 크게 기여함을 확인하였다. 에폭시복합체의 성형시 충전제로 인한 유동성의 변화를 측정한 결과, 개질전의 순수 실리카가 충전된 에폭시복합체의 경우 점도가 4100[mPa·S]였으며, 개질된 충전제인 고분자비드를 사용한 에폭시복합체의 경우 3350[mPa·S]의 값을 보였다. 따라서 충전제를 구형의 고분자비드로 개질함으로써 성형시 에폭시복합체의 유동성이 크게 향상됨을 확인하였다.

## References

- [1] M. Beyer, "Electrical and Dielectric Behavior of Cast Epoxy Resins", Hannover University, 1991.
- [2] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, "Engineering materials: an introduction to their properties and applications", Pergamon Press, New York, 1980.
- [3] "Epoxy casting resins with improved electrical conductivity", Coll. & Polymer Sci.1981.
- [4] "Long-term Weather resistance of different high voltage insulating materials", 6th Int. Symp. on High Voltage Eng., New Orleans.
- [5] "Improvement of aging resistivity of cycloaliphatic Epoxy Resin", 5th Int. Symp. on High Voltage Eng., Braunschweig 1987.

## ◇ 저자소개 ◇

### 이동영 (李東映)

1962년 7월 19일생. 1985년 서울대학교 전기공학과 졸업. 1985~1986년 삼성반도체(주) 사원. 1990년 서울대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1995년 서울대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1995~1996년 기초전력공학공동연구소 선임연구원. 1996~1997년 한전 전력연구원 선임연구원. 1997년~현재 위덕대학교 에너지전기공학부 부교수.