

에폭시/충전제 복합재료의 공간전하 형성

남진호·이창용·서광석[†]·강동필*

고려대학교 재료공학과, *한국전기연구소

(1995년 12월 26일 접수)

Charge Formation in Epoxy/Filler Composites

Jin H. Nam, Chang R. Lee, Kwang S. Suh[†], and Dong P. Kang*

Department of Materials Science, Korea University, Seoul, Korea

*Korea Electrotechnology Research Institute

(Received December 15, 1995)

요약: 충전제의 종류를 SiO₂, CaCO₃, Al(OH)₃로 변화시킨 에폭시/충전제 복합재료의 전하축적 현상을 살펴보았다. 연구결과 충전제를 사용하지 않은 에폭시에서는 동종전하가 형성되며 SiO₂와 Al(OH)₃ 혼합에 따라 축적되는 동종전하의 양이 증가하였다. 그러나 CaCO₃를 충전시킨 복합재료에서는 동종전하량이 감소하였다. SiO₂를 충전시킨 복합재료에서는 50 phr에서 축적되는 전하량이 가장 크게 나타났으며 50 phr 이상의 SiO₂ 혼합에 따라 전하량은 감소하였다. 계면결합제인 γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane으로 표면처리한 SiO₂를 충전시킨 복합재료에서 축적되는 전하 분포가 약간 넓게 측정되었으나 표면처리에 의해 전하축적현상이 변화하지 않았다. 이들 시편에서 동종전하 축적은 주입된 전자가 에폭시/충전제의 계면으로 트랩됨에 기인하는 것으로 생각된다.

ABSTRACT: Charge formation in epoxy loaded with fillers such as SiO₂, CaCO₃ and Al(OH)₃ was investigated. A small amount of homocharge was observed in the cured epoxy. The homocharge in epoxy/filler composite increased when both SiO₂ and Al(OH)₃ are mixed, whereas it decreased when CaCO₃ is mixed. The highest homocharge was found in the epoxy containing 50 phr of SiO₂. Space charge characteristics did not change by the surface treatment of SiO₂ with γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, a coupling agent, although diffused charge distributions were observed at some contents of coupling agent. Homocharge accumulation in these samples was attributed to the trapping of injected electrons at the epoxy/filler interfaces.

Keywords: epoxy, filler, charge formation, interface, coupling agent.

서론

실리카 (SiO₂), 알루미나 (Al₂O₃) 또는 수산화알루미늄 (Al(OH)₃) 등의 충전제를 포함하고 있는 에폭시 복합재료의 전기적 특성에 관한 연구는 국내에서도 매우 활발하게 이루어지고 있다. 특히 에폭시 복합재료의 전기적 특성연구에 있어서 열자격전류 측정용

통하여 에폭시 복합재료의 사슬완화현상에 관한 연구 결과와¹ 경화제의 종류에 따른 열화현상에 관한 연구를 통하여 열적열화에 강한 경화제 탐색에 관한 연구 결과가² 발표된 바 있다. 또한 기존의 에폭시의 특성을 개량하기 위하여 IPN (interpenetrating polymer network) 구조를 갖는 에폭시를 사용한 에폭시 복합재료의 전기적 특성에 관한 연구결과와³ 에폭시

복합재료의 열적 및 방사능 열화현상에 대한 연구결과⁴ 등이 발표된 바 있다.

입자분산형 에폭시 복합재료 내부에는 에폭시와 충전제 간에 계면이 존재한다. 이 계면은 이종재료간 경계지역으로서 구조적 불연속면이기 때문에 계면의 상태에 따라 기계적 성질은 물론 전기적 성질도 많은 차이가 있다. 전하축적면에서 볼 때, 계면은 매우 중요한 역할을 하는데, 일반적으로 계면에는 많은 양의 전하가 축적되고 이로 인하여 시료내부의 전기장 분포가 왜곡되고 따라서 전체적인 전기적 특성이 바뀐다. 기존의 연구결과를 보면 전하분포 측정법에 의한 고분자 laminate에서의 전하축적 현상 연구와⁵⁻⁷ 열자극전류 (thermally stimulated current; TSC) 측정법을 이용한 고분자/충전제 복합재료에서의 공간전하 현상에 관한 연구⁸⁻¹⁰ 등이 주로 이루어졌다. 최근 전하분포 측정법을 이용하여 고분자 블렌드에서 상용화제의 역할에 대한 연구결과가 발표된 바 있으며,¹¹ 특히 laminate 시료로부터 얻은 전하형성에 관한 결과를 이용하여 블렌드에서의 전하축적 현상을 설명하려는 시도가 있었다.¹²

이와 같이 계면현상에 대한 연구가 일부 이루어지고 있기는 하지만 아직도 많은 연구가 필요하다. 특히 계면현상의 정확한 이해와 계면에 축적된 전하를 완화시킬 수 있는 방법 등에 관한 연구 등은 복합재료에 축적되는 전하 때문에 발생할 수 있는 문제점을 완화시킬 수 있다는 점에서 중요하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 먼저 충전제가 분산된 입자분산형 에폭시 복합재료의 전하축적 현상에 관한 연구를 수행하였다. 에폭시 복합재료의 전하형성 특성은 충전제의 종류 및 평균입자크기 및 표면처리 정도에 따라 다를 것으로 예측되는데, 본 연구에서는 SiO₂, CaCO₃, Al(OH)₃ 등의 충전제 종류만을 변수로 하였으며 계면결합제의 영향도 평가하였다.

실 험

본 연구에서는 anhydride계의 고온경화제를 사용하였으며 에폭시 수지는 국도화학에서 생산된 diglycidyl ether bisphenol A type (YD-128)과 carboxylate terminated butadiene acrylonitrile

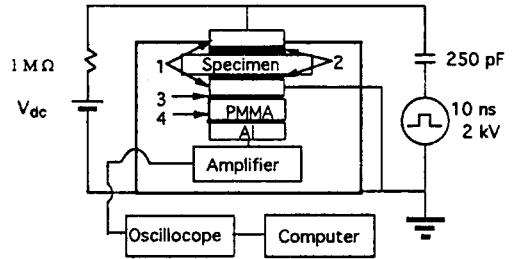


Figure 1. Schematic diagram of PEA measurement system. (1) Al electrode, (2) semiconductor electrode, (3) PVDF film, (4) tin film.

(CTBN)으로 변성된 에폭시 (R-1309)를 중량비 2/1의 비율로 혼합하여 사용하였다. 본 연구에서 사용된 경화제는 국도화학에서 생산된 nadic methyl anhydride (NMA)를 85 phr 사용하였고 경화촉진제도 국도화학에서 생산된 benzyl dimethyl amine (BDMA)을 3 phr 사용하였다. 충전제로는 SiO₂, CaCO₃, Al(OH)₃를 20, 40, 70, 100 phr까지 사용하였다.

에폭시 복합재료의 전하분포는 pulsed electroacoustic (PEA) 장치를 사용하여 측정하였으며 측정장치의 개요도는 Fig. 1에 나와 있다. PEA 장치 및 측정원리는 기존에 보고되어진 바와 같다.^{13,14} 시편에 30 kV까지의 직류전압을 5 kV 간격으로 단계적으로 증가시켰으며, 각 단계에서 30분 동안 전압을 가하였으며 전압을 제거한 직후 전하분포를 측정하였다. 따라서 본문에 나와 있는 전하분포는 방전후 시료에 남아있는 잔류전하이다. 측정에 사용된 전기필스는 폭이 10 ns이고 크기가 2 kV이다. 시료에 형성되는 전하는 크게 두 종류가 있는데, 시료내에 형성된 전하의 극성이 전기장 인가시 전극의 극성과 동일하면 동종전하 (homocharge)라고 부르고 반대인 경우에는 이종전하 (heterocharge)라고 부른다. 동종전하는 전극으로부터 주입된 전하에 의하여 형성되며 이종전하는 재료내에 있던 전하가 전기장에 의하여 분극되거나 반대전극 쪽으로 이동함으로써 생긴다.

전하분포 측정용 시편은 다음과 같이 제작하였다. 먼저, 액상의 에폭시 수지, 경화제, 경화촉진제 및 충전제를 평량하여 진공혼합기를 통하여 30분간 교반시켰다. 혼합된 시료를 금형에 넣어 170 °C에서 8 kgf/cm²의 압력으로 1시간 경화시켰다. 경화 초기

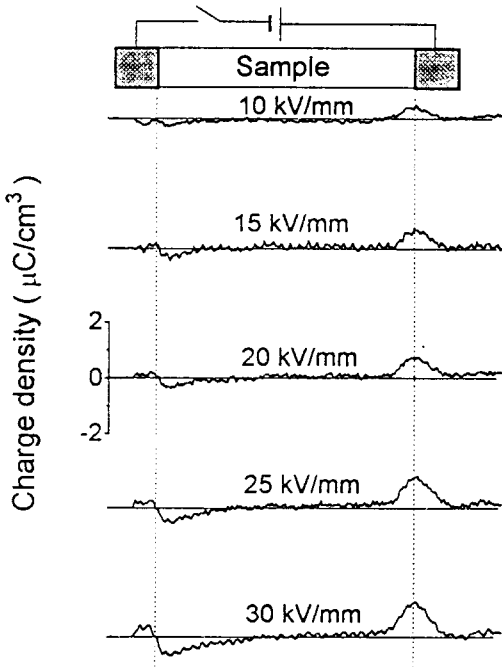


Figure 2. Charge profiles of epoxy.

에 압력조절을 통한 기포제거를 실시하였다. 이때 시편두께는 1 mm이었고 전극은 반도체 전극으로서 두께가 약 200 μm이었다. 반도체 전극은 국내 전력케이블의 반도체층 재료로 제작된 반도체 컴파운드를 사용하였다.¹⁴

결과 및 고찰

충전제가 없는 에폭시 자체의 전하분포가 Fig. 2에 나와 있다. 이 그림을 보면 음전극쪽에 음전하가 그리고 양전극쪽에는 양전하가, 즉 동종전하가 형성됨을 알 수 있다.

양전극쪽에 형성된 양전하는 전극에 유기된 전하와 중복되어 구분하기 어렵기는 하지만 전체적인 전하분포로 보아 에폭시에는 음전극쪽에서 주입되어 시료내에 트랩된 전자가 주요 전하운반자인 것으로 생각된다. 이 그림으로부터 전압이 증가하면 축적되는 전하량도 증가함을 알 수 있다.

Fig. 3은 SiO₂를 40 phr 혼합한 에폭시 복합재료에 축적된 전하분포를 보여 준다. 그림에 나와 있는

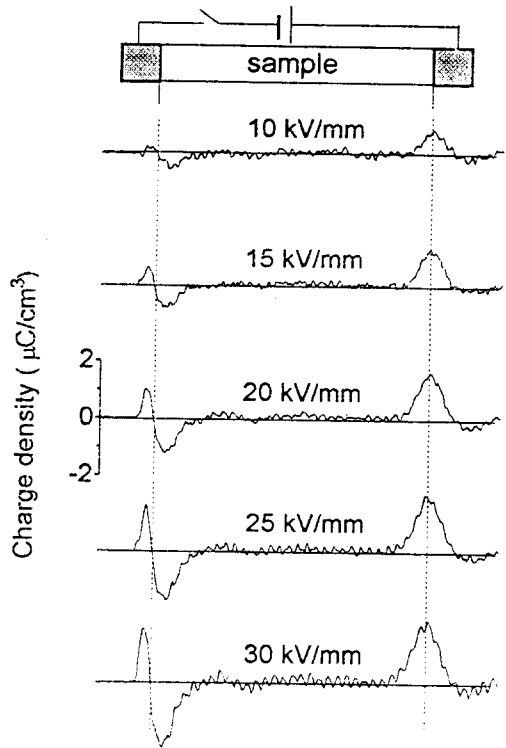


Figure 3. Charge profiles of epoxy/silica composites (SiO₂ : 40 phr).

바와 같이 전압이 증가하면 축적되는 전하량이 증가함을 알 수 있고 음전극쪽의 음전하 형성이 주된 전하형성기구임을 알 수 있다. Fig. 4는 SiO₂ 함량에 따른 전하분포도를 보여 주며, Fig. 5는 SiO₂ 함량의 함수로 도시된 음전극쪽의 음전하량을 보여 준다. 두 그림에서 알 수 있듯이 SiO₂ 함량에 따라 전체적인 전하분포도는 변함없으나 전하량은 크게 변하는데, 50 phr 정도까지는 전하량이 증가하다가 그 이상의 함량에서는 다시 감소하는 양상을 보여 준다.

앞의 결과를 보면 에폭시 자체에는 작은 양의 동종전하가 형성되며 이 동종전하는 전압을 가하는 동안에 전극으로부터 주입된 전자가 에폭시내에 트랩되기 때문에 형성되는 것으로 볼 수 있다. 이 에폭시 수지에 SiO₂가 첨가되면 동종전하량이 증가하는데, 이는 전극으로부터 주입된 전자가 에폭시 자체는 물론 에폭시와 SiO₂ 계면에 트랩되기 때문인 것으로 추정된다. 이때 SiO₂ 함량이 증가함에 따라 계면도 증가하

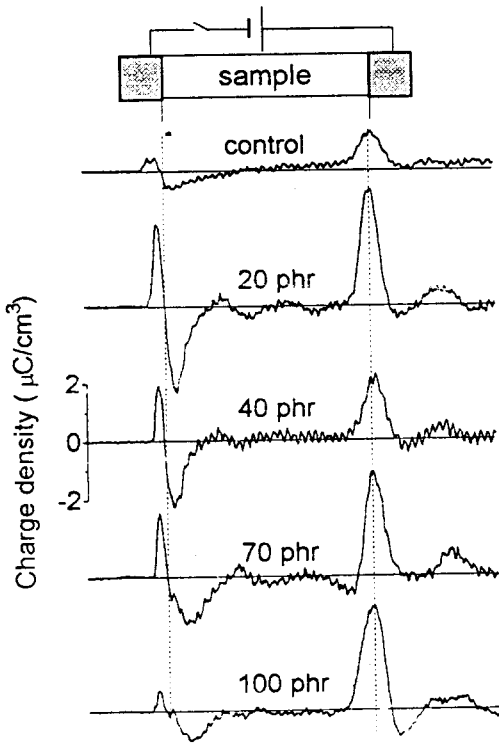


Figure 4. Charge profiles at 30 kV with silica content.

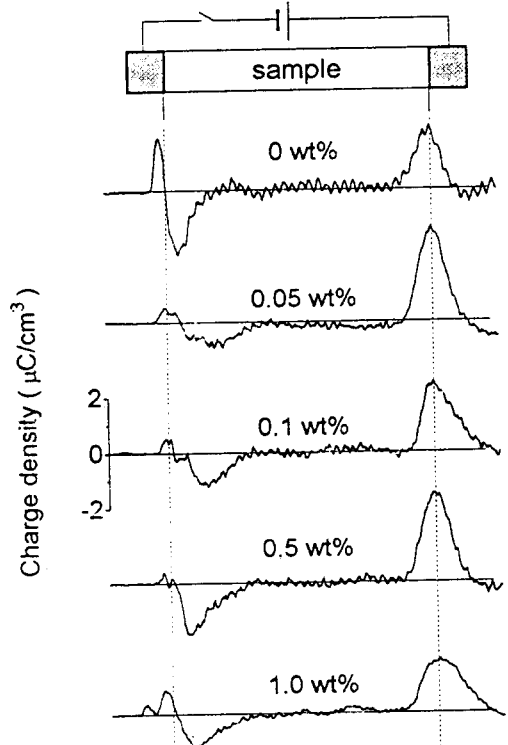


Figure 6. Charge profiles at 30 kV with wt% of silane (SiO_2 : 40 phr).

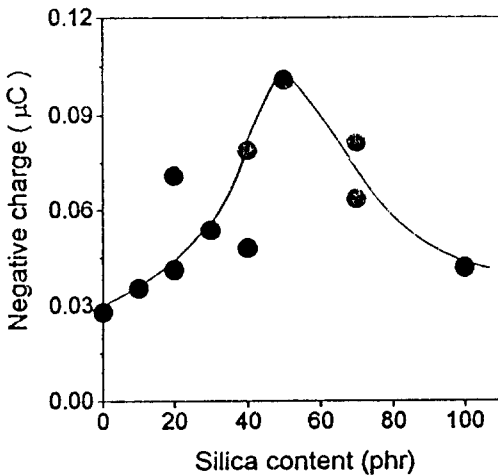


Figure 5. Charge near the cathode at 30 kV with silica content.

므로 낮은 함량에서는 전하량이 증가할 것이다. 그러나 SiO_2 함량이 증가하면 SiO_2 는 서로 가깝게 위치

하면서 에폭시와 SiO_2 계면에 트랩되어 있던 전자가 호핑에 의하여 이동할 수 있을 것이다. 따라서 전압을 가하는 동안에 주입되었던 전자가 방전시 전극쪽으로 소멸되기 때문에 전압 제거후 남아 있는 전하량이 감소한다.

입자분산형 복합재료에 흔히 사용하는 계면결합제의 영향을 알아 보기 위하여 본 복합재료계에 가장 널리 사용되는 γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane을 사용하여 표면처리가 전하형성에 미치는 영향을 알아보았다.

Fig. 6은 계면결합제의 함량에 따른 전하분포를 보여 주고 Fig. 7은 SiO_2 함량이 40 phr일 경우 계면결합제의 함량이 전하량에 미치는 영향이 도시되어 있다. 그림을 보면 계면결합제는 낮은 함량에서는 전하가 비교적 넓게 분포되도록 하는 반면 계면결합제 함량이 높으면 다시 전극쪽으로 편중화되도록 하는 것으로 보인다. 그러나 Fig. 7을 보면 계면결합제는

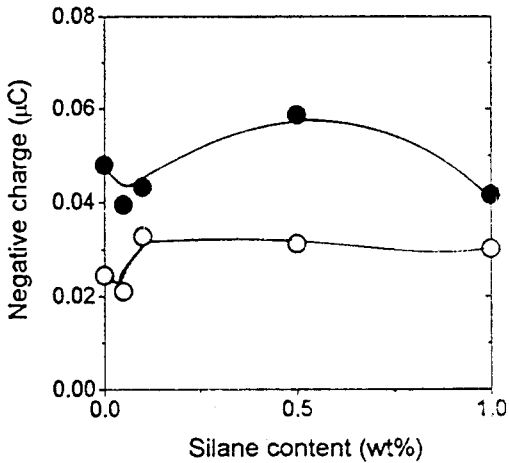


Figure 7. Charge near the cathode of epoxy/silica (40 phr) composite with silane wt%. 20 kV/mm (○) and 30 kV/mm (●).

복합재료 내에 축적되는 전하량을 크게 변화시키지 못하는 것으로 보인다. 특히 충전제의 표면적을 감안한 계면결합제의 적정함량은 약 0.2 wt%인데, 이 함량 부근에서의 전하분포 형태 및 전하량은 계면결합제를 사용하지 않은 시료와 거의 비슷하거나 약간 확산된 전하분포 형태를 보일 것으로 추정된다.

입자분산형 에폭시 복합재료에 있어서 충전제의 종류는 복합재료의 전기적 특성에 큰 영향을 미칠 것으로 생각되어 CaCO₃와 Al(OH)₃의 영향을 평가하였다. Fig. 8은 CaCO₃와 Al(OH)₃를 각각 40 phr 혼합한 에폭시 복합재료의 전하분포를 보여 주는데, 전체적인 전하분포의 형태는 SiO₂ 경우와 비슷한 양상을 보이는 반면 CaCO₃와 Al(OH)₃의 경우 전하량이 매우 작음을 알 수 있다. Fig. 9에 30 kV에서 측정된 전하량을 CaCO₃, Al(OH)₃ 등 충전제 함량의 함수로 도시하였는데, CaCO₃는 낮은 함량에서는 전하량이 감소하다가 높은 함량에서 다시 증가하는 양상을 보인 반면 Al(OH)₃는 전 함량범위에서 단조증가하는 양상을 보인다.

Fig. 5와 9에 나와 있는 결과를 비교하면 SiO₂는 전 함량에 있어서 다른 두 종류의 충전제보다 가장 많은 양의 동종전하를 가지고 있음을 알 수 있다. 이들 전하량과 에폭시 자체의 전하량을 비교하면 SiO₂의 경우에는 에폭시보다 월등히 많은 전하량을 갖고,

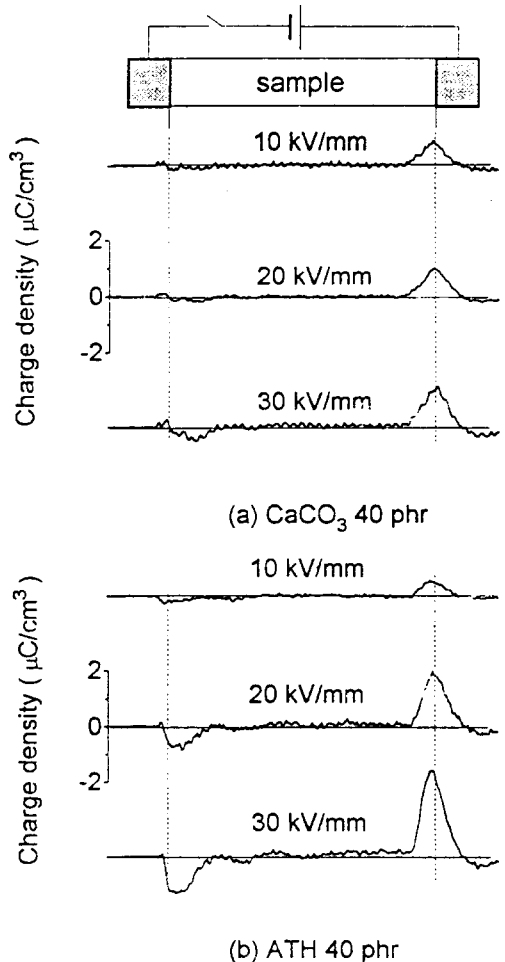


Figure 8. Charge profiles of epoxy/filler composite.

Al(OH)₃는 에폭시 자체만의 전하량보다 약간 많은 양의 전하량만을 가지는 반면 CaCO₃는 특이하게 에폭시보다 적은 양의 전하량을 갖는 것으로 밝혀졌다. 이는 CaCO₃가 전자가 에폭시내에 트랩되는 것을 억제하기 때문인 것으로 추정되며 이러한 결과는 충전제의 종류를 적절히 선택하면 에폭시에 축적되는 전하량을 감소시킬 수 있다는 것을 의미한다.

본 연구에서 얻은 결과는 Yin 등의⁹ 결과와 비슷하다. Yin 등은 zeolite와 clay를 혼합한 저밀도 폴리에틸렌 (low density polyethylene; LDPE)의 열자격전류 측정으로부터 LDPE에 zeolite나 clay와 같은 충전제는 LDPE 내에 형성되는 공간전하량을 증

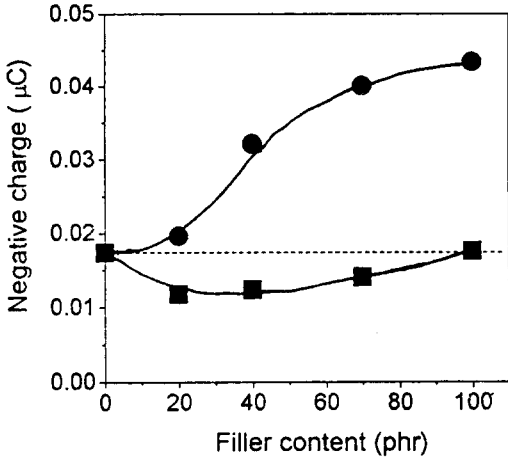


Figure 9. Charge near the cathode at 30 kV with filler content. CaCO₃ (■) and Al(OH)₃ (●).

가시킨다고 발표한 바 있다. 이들 결과에서도 충전제의 표면처리는 열자격전류 특성에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 밝혀진 바 있다.

본 연구에서는 단순히 SiO₂, CaCO₃, Al(OH)₃ 등의 충전제 종류만을 고려했다. 그러나 충전제의 특성, 즉, 평균입자크기 또는 표면상태 등이 매우 중요할 것으로 생각되며 이들에 대한 연구가 필요하다. 또한 본 연구에서는 한 종류의 계면결합제만을 평가했기 때문에 계면결합제의 종류에 관한 연구도 필요하다.

결론

SiO₂, CaCO₃, Al(OH)₃ 등이 혼합된 입자분산형 에폭시복합재료의 전자형성 특성을 조사한 결과 다음과 같은 사실을 알았다.

1) 경화된 에폭시 자체에는 전극으로부터 주입된 전자의 트랩에 의한 동중전하가 형성된다.

2) 에폭시에 SiO₂가 혼합되면 에폭시와 SiO₂ 계면에 전자트랩이 증가하여 에폭시에 비하여 월등히 많은 양의 동중전하가 형성되고 Al(OH)₃는 동중전하량이 약간 증가하는 반면 CaCO₃는 동중전하량을 오히려 감소시킨다.

3) SiO₂ 사용시 계면결합제는 동중전하량을 줄이지는 못하지만 동중전하의 국부적인 축적현상을 완화시키는 역할을 한다. 그러나 이는 계면결합제의 함량

에 따라 다르다.

본 연구는 한국전력공사 지원자금으로 시행한 기술개발 사업의 기술개발 결과임.

참고 문헌

1. 장인범, 신철기, 정일형, 박건호, 이준용, "경화시간에 따른 에폭시 복합체의 TSC 특성", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회, 212 (1995).
2. R. H. Zee, Y. H. Huang, J. J. Chen, and B. Z. Jang, *Polym. Compos.*, **10**, 205 (1989).
3. 이덕진, 김명호, 김경환, 심종탁, 손인환, 김재환, "상호 침입망목 에폭시수지의 교류 절연파괴특성 및 기계적특성", 한국전기전자재료학회 추계학술대회, 320 (1995).
4. 홍능표, 조돈찬, 박홍규, 소병문, 김왕근, 홍진용, "전자선 조사된 에폭시 수지의 절연파괴 특성", 대한전기학회 추계학술대회, 430 (1995).
5. Y. Li, T. Takada, H. Miyata, and T. Niwa, *J. Appl. Phys.*, **74**, 2725 (1993).
6. K. S. Suh, J. J. Lee, J. Y. Kim, and T. Takada, "Charge Formation in PE/Ethylene-based Copolymer Laminates", *Proc. 8th Int. Symp. High Voltage Engineering*, 111 (1993).
7. K. S. Suh, H. S. Noh, and M. K. Lee, "Interfacial Conditions and Space Charge in PE Laminates", *Proc. 1995 Int. Symp. Electr. Insul. Matls*, 247 (1995).
8. T. Tanaka, S. Hayashi, and K. Shibayama, *J. Appl. Phys.*, **48**, 3478 (1977).
9. W. Yin, J. Tanaka, and D. H. Damon, *IEEE Trans. Dielectr. Insul.*, **DEI-1**, 169 (1994).
10. A. M. Jeffery and D. H. Damon, *IEEE Trans. Dielectr. Insul.*, **DEI-2**, 394 (1995).
11. K. S. Suh, H. J. Lee, D. S. Lee, and C. G. Kang, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-2**, 460 (1995).
12. K. S. Suh, J. Y. Kim, C. R. Lee, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-3**, (1996).
13. Y. Li, M. Yasuda, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-1**, 188 (1994).
14. K. S. Suh, S. J. Hwang, J. S. Noh, and T. Takada, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-1**, 1077 (1994).