

절연용 불포화 폴리에스터/실리카 복합재료의 물성:

1. 실란결합제 효과

김 현 교. 하 창 식[†]

부산대학교 고분자공학과

(1994년 5월 16일 접수)

Properties of Unsaturated Polyester/Silica Composites for Insulating Materials: 1. Effect of Silane Coupling Agent

Hyun Kyo Kim and Chang Sik Ha[†]

Department of Polymer Science and Engineering,

Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received May 16, 1994)

요 약 : 절연용 불포화 폴리에스터/실리카 복합재료를 제조하고 실리카 표면처리 효과를 알기 위해 실란 결합제의 적용량을 변화시키면서 기계적 및 전기적 특성 변화를 조사하였다. 불포화 폴리에스터 복합재료는 상온에서 24시간 동안 코발트옥테이트 존재하에서 과산화물로 경화시킨 후 80°C에서 24시간 2차 경화시켰다. 불포화 폴리에스터/실리카 복합재료의 제작에 있어, 실란 결합제 4wt%를 처리함으로써 해서 절연저항 및 굴곡 및 인장 등의 기계적 강도를 향상시킬 수 있었다. 복합재료의 $\tan \delta$ 값은 3% 이하, 비유전율(ϵ_r)은 2~7 정도의 값으로 silane 계면 결합제의 함량에 따라서는 거의 변화가 없는 양상을 보였으며 복합재료의 열팽창계수는 $27 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{K}$ 로서 대체적으로 좋은 절연체로 판정될 수 있었다.

Abstract : In this study, unsaturated polyester/silica composites for insulating materials have been prepared. Isophthalate-type unsaturated polyester was compounded with SiO_2 as an inorganic filler and the resultant compound was cured by peroxide in the presence of cobalt octoate. The effects of the addition of the silane coupling agent on the electrical properties and mechanical properties of the composites were investigated. The composites were cured at room temperature for 24 hrs and then post-cured at 80°C for 24 hrs. It was found that the mechanical properties such as flexural and tensile strength and electrical properties were optimum when 4 wt.% of silane coupling agent was applied. The composites were found to be good insulators for their low thermal expansivity ($27 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{K}$) and their low $\tan \delta$ ($< 3\%$) and relative permittivity values ($\epsilon_r = 2 \sim 7$), which were not changed significantly with the contents of the silane coupling agents.

Keywords : insulating material, silane coupling agent, composite.

서 론

현재 사용되고 있는 절연물은 세라믹을 소재로 한 것들도 많지만 고분자 공업의 발달로 다양한 특

성을 갖는 고분자 재료가 개발됨에 따라 고분자의 전기 절연 재료로의 응용예가 크게 증가하고 있다.¹

거의 모든 고분자 재료는 저항이 크고 절연 파괴 강도가 높으며 유전 손실이 작고 기계적 강도가 우

수할 뿐만 아니라 대량 생산이 가능하여 전기 절연 재료로 값싸게 이용할 수가 있다.

고분자 복합재료는 사용하는 수지의 종류에 따라 열가소성 복합재료와 열경화성 복합재료로 크게 나뉘어진다. 열가소성 복합재료는 온도가 상승함에 따라 유동성이 생겨 기계적 강도가 크게 떨어지기 때문에 사용중에 크게 발열하지 않는 케이블의 재료로 이용되는 경우가 대부분이고, 각종 고압 및 소형 전기 기기들에는 거의 열경화성 수지들을 복합화한 소재들이 사용되고 있다.

열경화성 고분자 복합재료는 불포화 폴리에스테르나 에폭시와 같은 열경화성 수지에 보강재, 충전제, 경화제 및 기타 첨가물을 혼합한 후 경화시켜 만들어지는데 그 사용 용도에 따라 성형 방법을 달리하게 된다. 특히 고분자 복합재료 최종 제품의 전기적, 물리적 및 기계적 성질은 보강재의 종류, 분포 및 농도,^{2~4} 함침 수지의 종류, 각종 첨가제⁵ 등의 농도에 따라 현저히 달라지게 되며, 또한 성형 방법과 가공 조건에 따라서도 크게 다르게 나타난다.⁶ 따라서 고분자 복합재료의 질적 향상을 도모하기 위해서는 새로운 수지의 개발, 보다 강력한 보강재의 개발 및 새로운 성형 공정의 개발이 이루어져야 한다. 그러나 새로운 수지 및 보강재의 개발은 어느 정도 그 한계성을 드러내고 있으므로 최근의 연구는 기존의 수지, 보강재, 첨가제 등을 적절히 조합하여 물리적 및 기계적 특성이 우수한 새로운 복합재료를 창출하거나 성형 공정 및 최적 조작 조건의 개발에 그 역점을 두고 있다.

특히 복합재료를 제작할 경우에 계면상에서 발생하는 보강재와 매트릭스 수지사이의 미세 보이드, 계면 박리 현상 및 경화시의 수축 차이에 의한 마이크로 크랙발생 등은 전기 재료 측면에서 절연 강도의 저하 및 유전 손실의 증가등을 초래하게 된다. 최근 이러한 계면상의 문제점을 해결하기 위하여 실란 결합제를 복합재료의 제작에 도입하는 연구가 다각도로 활발하게 진행되고 있으며, 이들 결합제의 계면 결합 기구 규명에 관해서도 많은 연구가 행하여지고 있다.^{7~11}

이들테면, 최와 장은 유기건축 복합재용 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료를 제조하고 충전제인 알루미나의 실란결합제에 의한 표면처리 효과를 FT-IR Diffuse Reflectance(DRIFT) 방법을 사용하여 연구한 결과를 보고한 바 있다.¹²

본 연구에서는 기계적, 전기적 및 내자외선성이 우수하리라 예상되는 불포화 폴리에스테르를 선정하여 실리카와의 복합재료를 제조하고 실리카 표면처리의 효과를 알기 위해 실란 결합제의 적용량을 변화시키면서 기계적 및 전기적특성 변화를 조사하였다.

실 험

재 료.

수 지 : 불포화 폴리에스테르 수지로는 화학구조상 내열, 내식성이 우수하리라 판단되는 isophthalic 타입의 R3711NX(고려화학) 수지를 사용하였으며 수지의 기본물성은 Table 1에 나타내었다.

무기 충전제 : 본 실험에서는 입자 크기가 다른 4 종류의 실리카(American Cyanamid, Aero-sil)를 혼합하여 충전제로 사용하였는데 사용된 실리카의 특성을 Table 2에, 이들의 입도분포를 Fig. 1에 나타내었다.

실란 결합제 : 실리카 충전제의 표면 처리를 위하여 Petrach사의 3-methacryloxy propyltrimethoxy silane(3-MPS)를 실란결합제로 사용하였다

Table 1. Properties of Unsaturated Polyester Resin Used in This Study

Components ratio(Iso-phthalic type)	Monomer	Degree of Acid	Density (25°C) g/cm ³	Non-volatility (25°C)	Viscosity (25°C) [cp]
IPA(15)/FA(65)/THPA(20), NPG(70)/PG(30)*	styrene	25	1.10	60(%)	4-45

* IPA : Isophthalic acid, FA : Fumaric acid, TPHA : Tetrahydrophthalic anhydride, NPG : Neopentyl glycol, PG : propylene glycol

Table 2. Properties of Silica used in this Study

Properties		Types			
		Silical	Silica2	Silica3	Silica4
Chemical component	SiO ₂ (%)	99.8	99.5	99.5	99.5
	Fe ₂ O ₃ (%)	0.012	0.03	0.03	0.03
	Al ₂ O ₃ (%)	0.075	0.20	0.20	0.20
	K ₂ O+Na ₂ O(%)	0.02	0.10	0.10	0.10
	L. O. I(%)	0.06	0.08	0.08	0.08
Physical properties	Surface area(m ² /gr)	-	0.21	0.37	0.43
	Oil absorption(%)	-	14.5	17.5	19.5
	Bulk density (gr/cm ³)*	1.5	1.15	0.90	0.85
	Density(gr/cm ³)	2.65	2.65	2.65	2.65
	P. H.	7.0	7.5	7.5	7.5

* Method C of ASTM D1895(1969)

Table 3. Characteristics of Silane Coupling Agent

Chemical name	3-methacryloyloxypropyltrimethoxy silane
Chemical structure	$H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
Molecular weight	248.35
Specific gravity	1.045
Thermal expansion coefficient	0.00092[m/(m · K)]

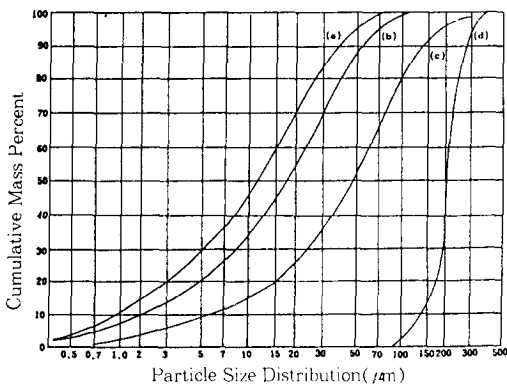


Fig. 1. Particle size distribution of fillers(a) silica 4 (b) silica 3 (c) silica 2 (d) silica 1.

(실란결합제의 물성은 Table 3 참조). 실란결합제의 농도는 1, 2, 3, 4 및 5%로 변화시켰으며 충전제와 강제의 표면에 실란 결합제를 효과적으로 도

입하기 위해 실란결합제는 최와 장이 보고한 바와 같은 일반적인 방법으로 전처리하였다.¹²

경화제 및 촉진제 : methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO, Seiki Chemical Ind. Co., Korea; peroxide contents:55%, 비중 1.13)를 경화제로, cobalt octoate를 촉진제로 사용하였다.

시편제작 : 복합소재의 기계적 전기적 및 열적특성을 측정하기 위한 시편을 만들기 위하여 불포화 폴리에스테르 복합재료와의 탈형이 아주 용이하고 경도가 적절한 silastic E-RTV silicone rubber (Dow Corning Co., U. S. A)원료로부터 실리곤 고무 금형을 제작하여 사용하였다. Master mold로는 아크릴판을 사용하였고 실리곤 고무 10 part당 경화제 1part를 혼합하여 금형을 제작하였으며 상온에서의 가사시간은 150분 정도였으며 완전히 경화되기까지의 소요시간은 24시간 정도였다.

혼합(mixing) 단계에서 혼합물은 진공하에서 degassing시 4~5배의 부피팽창을 하므로 혼합용기는 혼합액 부피의 5배 이상이 되도록 하였다.

복합재료 제조공정. 수지와 무기 충전제를 어떤 조성으로 혼합할 때 절연재료로서 가장 좋은 특성을 가지며 가장 용이하게 제조할 수 있는지를 조사하기 위하여 특성 평가용 시편 제작이 선행되어야 한다. 충전제의 함량은 제조원가 인화와 가공시 수축감소를 위하여 많을수록 좋은 데 수지의 점성과 충전제의 입도크기에 따라 다르다.

본 연구에서는 isophthalic type의 불포화 폴리에스테르 수지인 R3711NX 수지 대 충전제의 비율 30:70으로 고정시켰다. 일반적으로 충전제의 입도가 클수록 많은 함량을 첨가할 수 있지만 기계적 강도가 약해지는 단점이 있어 입도가 다른 2~4종의 충전제를 혼합사용하는 경우가 많은데, 본 연구에서는 사전 연구결과¹³를 바탕으로 최적조건을 갖는 충전제의 조성을 silica 1 : silica 2 : silica 3 : silica 4의 비율 60 : 10 : 20 : 10으로 하였다. 사용한 경화제와 촉진제의 양은 가공시 충분한 가

Table 4. Composition of Composites Specimen with or Without Silane Coupling Agent

Symbol Material	PURE	Sil 1	Sil 2	Sil 3	Sil 4	Sil 5
R3711NX	30	30	30	30	30	30
Silica	70	70	70	70	70	70
Silane ^{a)}	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

a) wt. % based on 100 gr of resin (R3711NX)

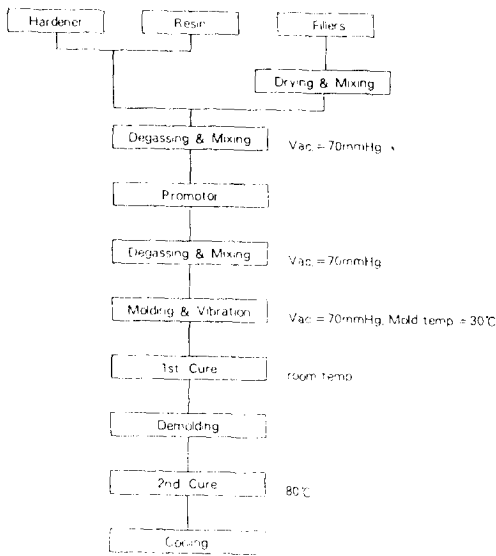


Fig. 2. Flow chart of specimen making process.

사시간과 경화밀도를 고려하여 수지의 양에 대하여 경화제 1.0%, 촉진제 0.2%로 하였다. Table 4에 silane을 첨가한 복합재료 시편의 조성을 나타내었다.

입도크기가 다른 4종의 silica를 한국전기연구소 절연재료연구실에서 특수제작한 진공교반장치¹⁴를 사용하여 130℃의 진공 분위기하에서 48시간 이상 잘 건조하여 조성별로 혼합한 후 수지, 경화제 및 다른 첨가제와 진공상태에서 교반하였다. 가사시간을 고려하여 다음 공정에서 촉진제를 첨가한 후 이차 교반을 행하였다. 이렇게 진공 분위기하에서 잘 혼합된 복합물은 주형의 효율성을 높이고 금형 내부의 미세한 기포제거를 위하여 vibrator를 이용하여 금형 내부로 주입하였다. 상온에서 24시

간동안 1차 경화를 한 후 탈형하여 80℃에서 2차 경화를 행하여 복합재료 시편을 제작하였다. Fig. 2에 시편 제조 공정의 과정을 나타내었다.

굴곡물성 및 인장물성: 제조된 복합재료의 기계적 물성은 만능시험기 (UTM; Instron model 4211)를 사용하여 측정하였다. 굴곡 강도 및 굴곡탄성율은 ASTM D 790M-86 규격에 의하여 측정하였다. 시편에 대한 파단속도는 1.7mm/min로 하였고 동일조건에서 5개의 시편을 굴곡하여 이중 파단된 부위가 중앙인 값을 취하여 산술 평균하였으며 양쪽의 지지봉 근처에서 파단된 시편은 실험치에서 제외시켰다. 인장강도 및 인장탄성율은 ASTM D 638 규격에 의하여 만능시험기 (UTM; Instron model 4211)를 사용하여 측정하였다. 시험편에 대한 인장속도는 5mm/min로 하였으며 동일조건에서 5개의 시편을 인장하고 이중 파단 부위가 시험편의 표선간 사이일 때의 값을 취하여 산술평균하였으며 물림쇠 근처에서 파단된 시편은 실험치에서 제외시켰다.

절연저항 및 유전 특성: 체적저항과 표면저항의 변화율 특성은 고저항 측정장치(High resistance meter, 4339A; Hewlett Packard)를 사용하여 IEC93 시험방법에 따라 측정하였으며 인가전압은 직류전압 500V로 일정하게 하였다. $\tan \delta$ 와 ϵ_r 측정은 Precision-factor and capacitor bridge (Tettex AG, Switzerland)를 사용하여 50 Hz의 주파수와 30V의 전압을 사용하여 측정하였다. 지름이 50mm와 80mm인 전극을 사용하였으며 주전극과 부전극 사이에는 10mm의 guard ring이 형성되어 있다. 전극과 시편사이에 공기 gap을 피하기 위해 전극위에 4kg의 하중을 주었다.

$\tan \delta$ 값은 기기의 계기판에서 직접 읽고 relative permittivity (ϵ_r)는 다음 식(1)로 구하였다.

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (1)$$

C : 시편의 capacitance

d : 시편의 두께

S : 주전극의 표면적

열팽창 계수 : 열팽창 계수란 일정한 압력하에서 1℃의 온도 상승당 물체가 팽창하는 비율로서 열선팽창 계수 α_L 은 다음과 같은 식으로 정의되며 단위는 m/(mK)로 표시된다.

$$\alpha_L \equiv \frac{l-l_0}{l_0} \Delta T \quad (2)$$

복합재료 시편의 열팽창 계수를 측정하기 위하여 thermomechanical analyzer(TMA : Du Pont 2100)를 사용하였다. TMA로 측정시 -50℃에서 200℃까지 10℃/min의 승온속도로 가열하였다.

주사전자현미경 : scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-35)를 사용하여 복합재료 제조시 실란결합제에 의한 수지와 충전제의 계면접착상태를 관찰하였다. 시편의 파단면은 금으로 코팅한 후 관찰하였다.

결과 및 고찰

복합재료의 경화특성. 불포화 폴리에스터 복합재료의 최종 물리적, 기계적 성질은 수지의 화학구조, 개시제 및 촉진제의 종류와 사용량 뿐만 아니라 수지와 충전제의 상대량에 따라서도 크게 다르며, 성형공정 및 그 조작조건에 따라서도 매우 다르게 된다.

수지의 경화특성에 관하여 일반적으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 본 실험에서는 경화제와 촉진제의 양(경화제 1.0%, 촉진제 0.2%) 및 경화온도를 고정한 후 후경화시간을 달리하면서 복합재료 시편의 기계적 강도 변화를 조사하였다.

Fig. 3은 상온에서 24시간 동안 1차 경화를 행한 후 80℃에서 2차 경화시간을 달리하면서 경화된 복합재료 시편의 굴곡강도 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 굴곡강도는 후경화시간에 따라 점차적으로 증가하다가 24시간 이후부터는 평형에 도달함을 알 수 있다. 이 결과를 근거로 하여 본 연구에서 제작한 복합재료 시편은 후경화

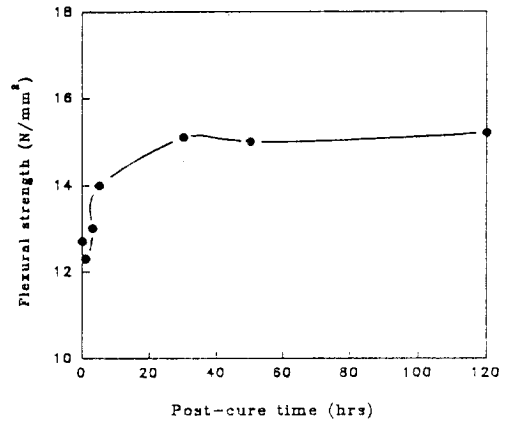


Fig. 3. Effect of post-cure time(80℃) on flexural strength of unsaturated polyester/silica composites.

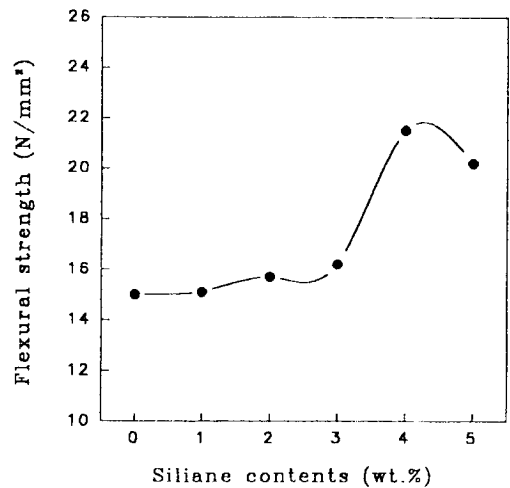


Fig. 4. Effect of silane coupling agent contents on flexural strength of unsaturated polyester/silica composites.

시간을 24시간으로 고정하였다.

기계적 특성 : 실리카 :중량비를 일정하게 하고 (수지 : 충전제 = 30 : 70) 실란결합제의 양을 0~5%까지 변화시키면서 얻은 복합재료 시편의 기계적 특성변화를 조사하였다.

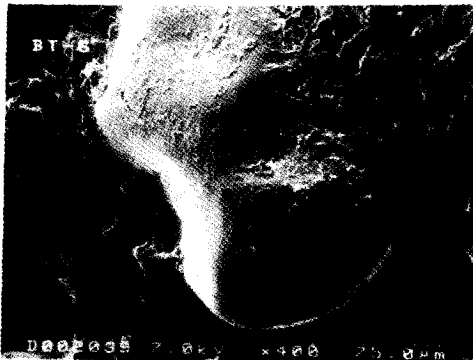
굴곡강도 특성. Fig. 4는 실란 결합제의 함량을 0~5wt% 까지 변화시키면서 굴곡강도의 변화를 본 것으로서 실란 결합제의 함량이 3wt%까지는



(a) PURE specimen(without silane)



(b) Sil 1 specimen(silane 1 wt. %)



(c) Sil 4 specimen(silane 4 wt. %)

Fig. 5. SEM micrographs of cross-section of fractured surface after flexural strength test.

조금씩 증가하다가 4wt%에서 급격히 증가하는 것을 알 수 있으며 실란 결합제의 함량이 5wt%일

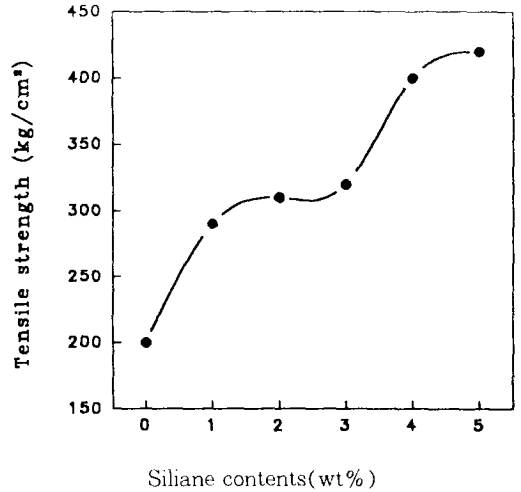


Fig. 6. Effect of silane coupling agent contents on tensile strength of unsaturated polyester/silica composites.

때는 오히려 약간 감소하는 듯한 양상을 볼 수 있다. 이러한 이유는 후술할 인장강도 특성과는 다소 차이가 있지만 충전제에 과잉으로 실란 결합제가 입혀지므로서 2차 경화후에 미반응기로 존재하거나, 충전제와 수지의 계면 사이에 다분자층이 형성되어 오히려 복합재료에 결함(defect)으로 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 불포화폴리에스테르/알루미나 복합재료의 경우에 실란처리효과를 연구한 최와 장의 연구결과와도 잘 일치한다.¹² 그들은 실란결합제 함량을 0.25, 0.50, 0.75, 및 1.0wt%까지 변화시켰을 때 실란결합제 함량이 0.50wt%일 때 가장높은 굴곡강도를 보인다고 보고하였다.

Fig. 5는 복합재료의 제작시에 실란 결합제의 처리 여부(함량)에 따른 기계적 굴곡파단면을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰한 형상을 나타내고 있다. 이러한 형상의 관찰에서 실란 결합제로 처리하여 제작한 시험편의 충전제와 수지와 계면 접착상태가 우수함을 알 수 있다. (a)는 실란 결합제를 처리하지 않은 PURE시편, (b)는 실란 결합제 1wt%(SIL1), (c)는 실란 결합제 4wt%



(a) PURE specimen(without silane)



(b) Sil 4 specimen(silane 4 wt.%)

Fig. 7. SEM micrographs of cross-section of fractured surface after tensile strength test.

(SIL4) 시편의 굴곡파단면을 나타낸 것이다.

인장강도 특성. Fig. 6은 실란 결합제의 함량을 0~5wt%까지 변화시키면서 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 실란 결합제의 함량이 증가함에 따라 인장강도 역시 증가하는 것을 알 수 있으며, 4wt%까지는 인장강도의 증가폭이 크나 그 이후 부터는 증가폭이 감소함을 알 수 있다.

Fig. 7은 복합재료의 제작시에 실란 결합제의 처리 여부(함량)에 따른 인장파단면을 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 형상을 나타내고 있다. (a)는 실란 결합제를 처리하지 않은 PURE시편, (b)는 실란 결합제 4wt%(SIL4) 시험편의 인장과

단면을 나타낸 것인데 굴곡 시편 파단면의 형태와 마찬가지로 실란 결합제로 처리하여 제작한 시편의 충전제와 수지와의 계면 접착상태가 우수함을 잘 알 수 있다.

Table 5에 굴곡 및 인장물성 data를 정리하였다. 굴곡 및 인장탄성률도 각각 굴곡 및 인장강도와 유사한 거동을 보였는데, 실란 결합제의 함량이 증가함에 따라 굴곡 및 인장탄성률 역시 증가하는 것을 알 수 있으며, 실란 결합제의 함량이 4wt% 일 때 최대값을 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 최와 장¹²이 설명한 바와 같이, 최적 실란 결합제 농도에서는 매트릭스/실리카 계면에 실란 결합제의 화학적 흡착층이 주로 존재하나 그 이상에서는 물리적 흡착층이 많이 증가하게 되어 전체적 물성이 감소하는 것으로 생각이 된다. 실란 결합제를 도입하지 않거나 소량(가령 1wt%) 도입할 경우는 실란결합제의 영향이 거의 없으며, 인장물성의 경우 실란 결합제 함량에 따라 선형적으로 증가하는데 반해 굴곡물성의 경우 1~3wt%까지는 물성의 차이가 없다가 4wt%에서 큰 폭으로 증가하는 데 대한 정확한 이유에 대해서는 더 연구가 있어야 할 것으로 본다. 다만, 충전제의 표면처리시 기계적 물성이 최대를 나타내는 최대농도가 일반적으로 존재하며, 이는 충전제의 형태, 표면조성, 표면 roughness, 표면처리 조건과 온도, 및 표면 처리제의 관능기 종류 등에 의해 영향을 받는다는 사실이 알려져 있어^{15, 16} 이에 대한 보다 체계적인 연구가 계속되어야 할 것이다.

전기적 특성. 전기 기기나 전자 디바이스 등 어떤 전기제품에 있어서도 절연 재료는 필수적이라고 할 수 있다. 따라서 전기 제품이 신뢰성을 갖기 위해서는 절연재료 또한 신뢰할 수 있는 것이라야 한다.

절연저항 특성 (표면저항, 체적저항). 실란 결합제의 함량변화에 따른 복합재료의 절연저항 특성을 Table 6에 나타내었다. 실란 결합제를 적용한 시료가 적용하지 않은 시료보다 높은 절연저항 값을 가지며, 4wt%의 실란 결합제를 첨가한 시편

Table 5. Insulating Resistance Characteristics of Composite Species with Different Contents of Silane Coupling Agent

Species	Volume resistivity [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Surface resistivity [Ω]
PURE	8.16×10^{13}	2.66×10^{13}
SIL1	2.26×10^{14}	3.75×10^{13}
SIL2	2.96×10^{14}	2.95×10^{13}
SIL3	9.77×10^{13}	7.49×10^{13}
SIL4	4.07×10^{14}	1.13×10^{14}
SIL5	1.16×10^{14}	8.16×10^{13}

Table 6. Tensile and Flexural Properties of Composite Species with Different Contents of Silane Coupling Agent

Specimen	Tensile		Flexural	
	Strength Kg/cm ²	Modulus Kg/cm ² ($\times 10^{-3}$)	Strength N/mm ²	Modulus N/mm ² ($\times 10^{-3}$)
PURE	200	8.8	15.1	0.53
SIL1	292	10.1	15.3	0.58
SIL2	308	11.6	15.7	0.66
SIL3	313	12.4	16.1	0.81
SIL4	400	15.3	21.0	0.97
SIL5	417	14.2	20.2	0.89

(SIL4)이 가장 큰 절연저항 값을 가짐을 알 수 있다.

절연물이라 할지라도 완전한 절연물은 거의 없고 약간씩은 전기전도를 나타내는 것이 보통이다. 이러한 전기전도에 의한 전류를 누설전류(leakage current), 누설전류에 대한 전기저항을 절연저항이라 한다. 고분자 재료는 일반적으로 높은 절연저항을 가지며, 이러한 저항율은 분자내의 carrier density, 전하량, carrier mobility 등에 의존한다.

절연저항치로 재료를 대별하면 $10^8 \Omega \text{cm}$ 이하의 재료를 양도체로 볼 수 있으며 시료내부에 대전현상은 없다. 그리고, $10^{12} \Omega \text{cm}$ 이상의 것은 전기 절연체이며 발생된 정전기가 물체내에 축적되므로 대전 현상이 일어난다.¹⁷ 플라스틱이나 고무류는 거의 대부분 대전 현상이 있으나 분자 구조에 따라 다르며 특히 극성기가 있을 경우는 비교적 대전하

기 어렵고 극성기를 가지지 않을 경우는 대전하기 쉬우나 금속처럼 자유전자의 거동은 나타나지 않으므로 절연체로 구분될 수 있다.

앞에서 후경화시간과 더불어 굴곡강도가 증가하다가 24시간 이후부터는 평형에 도달함을 알 수 있었다. 일반적으로 체적저항의 특성은 시료의 종류에 상관없이 후경화 시간과 더불어 증가하는 경향을 나타내며 어느 시간 이후부터는 포화상태에 도달한다. 이러한 현상은 후경화 시간에 따라 수지 내부의 미반응기의 감소 및 3차원 망상구조(경화 밀도)의 증가로 인하여 전도전자의 이동을 억제시키기 때문이다.

유전 특성. Tan δ 는 Schering Bridge method에 의해 측정하였다. 절연 시편(유전체)에 교류 전압을 가하면 유전체 내부에 누설 전류가 흘러 유전체 손실이 발생한다.¹⁸ Fig. 8에서 V는 인가된 전압, I는 유전체 내부에 흐르는 전전류, I_c 는 충전 전류, I_L 은 유전체 손실분을 나타내며 $I^2 = I_c^2 + I_L^2$ 로 표시된다. 이때 I_L 의 크기에 의해서 결정되는 δ 를 손실각(loss angle)이라 하고 tan δ 를 유전정접 혹은 유전체역율이라 부른다. 통상의 유전체에서 이 값은 $10^{-4} \sim 20\%$ 범위이며 유전체손실 $W = VI_c$, $\tan \delta = \omega CV \tan \delta$ 로 표시되고 여기서 ω 는 주파수이며 C는 시편의 정전 용량이다.¹⁹ 이 식에서 보듯이 유전체의 손실은 tan δ 에 비례하므로 이 값은 절연 저항 특성과 함께 절연물의 양부를 판정하는 지침이 되어왔다.^{20, 21} 일반적으로 유전손실을 나타내는 tan δ 가 10% 이하일 때 좋은 절연체로 보고되어지고 있다.²²

그리고, 일반적인 플라스틱, 고무류 절연체의 경우 비유전율 $\epsilon_r = 2 \sim 7$ 정도의 값을 가진다.²³ 여기서 ϵ_r 값의 대·소로 재료의 성질을 단적으로 규정하기는 어렵지만 ϵ_r 이 큰 재료는 축전재료용으로 많이 쓰여지고 있다.²⁴

Fig. 9에서 보듯이 실리카로 충전된 불포화 폴리 에스테르 복합재료에서는 실란 결합제의 함량에 따라서는 tan δ 변화가 거의 없는 양상을 보이며 측정치가 3% 이하인 것으로 보아 이 복합재료는 좋

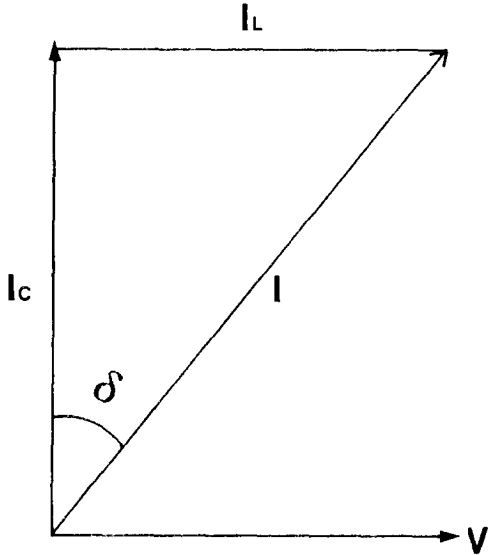


Fig. 8. Schematic diagram of $\tan \delta$.

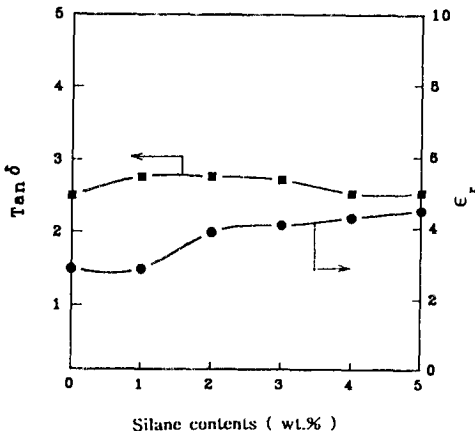


Fig. 9. $\tan \delta$ and ϵ_r characteristics of unsaturated polyester/silica composites as a function of silane coupling agent contents (wt %).

은 절연체로 판정될 수 있다. 그러나, ϵ_r 의 경우에는 모든 복합재료 시편이 $\epsilon_r = 2 \sim 7$ 의 값을 가지므로 일반적인 절연재료의 경우의 ϵ_r 값과 거의 동일하다.

한편, 전기 절연물에서 절연물 내부에 삽입되는 금구류와 절연물의 열팽창 계수가 비슷해야만 적절한 절연물이라 할 수 있다. 일반적으로 고분자는

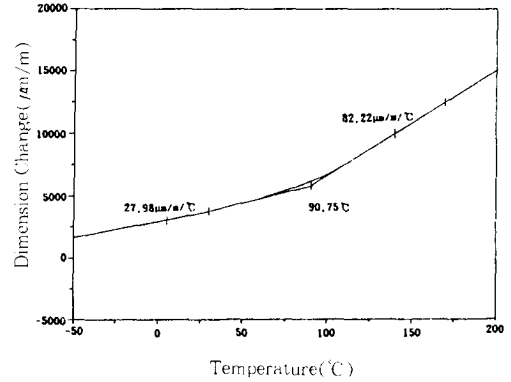


Fig. 10. TMA thermogram of composite specimen.

이 값이 금속이나 무기 재료에 비해 크다. 열팽창 계수의 결과는 Fig. 10에 나타난 것 처럼 90°C 근처에서 유리전이 (glass transition temperature)가 일어남을 알 수 있으며 상온에서의 열팽창 계수 식(2)에 의해 구한 결과 $27 \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ 로 주어졌는데, 절연물로 널리 사용되는 지지 금구류의 열팽창 계수 ($25 \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$)과 비교해 볼 때 비교적 유사한 값을 가짐을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제조한 복합재료는 절연물로서 적절하다고 판단되었다. Fig. 10은 실란 결합제로 처리하지 않은 복합재료의 TMA thermogram인데 실란 결합제의 함량이 0~5wt%인 범위내에서는 실란 결합제로 처리한 복합재료의 thermogram은 실란 결합제로 처리하지 않은 복합재료의 thermogram과 거의 차이를 보이지 않았다.

결론

절연용 불포화 폴리에스터/실리카 복합재료를 제조하고 불포화 폴리에스터계 실란 결합제를 처리한 시료와 처리하지 않은 시료를 제작하여 기계적 및 전기적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불포화 폴리에스터 복합소재의 후경화조건을 확립하기 위하여 상온에서 24시간 동안 경화시킨 후 80°C에서의 2차 경화 시간을 달리하면서

Table 7. Summary of Mechanical and Electrical Properties of Unsaturated Polyester/Silica Composites With or Without Silane Coupling Agent

특성	시 편 (silane 0wt%)	SIL4 (silane 4wt%)
굴곡강도[N/mm ²]	15.1	21.0
굴곡탄성율[N/mm ²]	530	970
인장강도[kg/cm ²]	200	400
인장탄성율[kg/cm ²]	8.8×10^3	15.3×10^3
체적저항[$\Omega \cdot \text{cm}$]	8.16×10^{13}	4.07×10^{14}
표면저항[Ω]	2.66×10^{13}	1.13×10^{14}

이들 소재의 굴곡강도 특성을 조사하였다. 후경화 시간이 길어짐에 따라 굴곡강도가 12.7에서 15.1 [N/mm²]로 점차 증가하면서 24시간이 되면서 평형에 도달하였다.

2. 불포화 폴리에스테르/실리카 복합재료의 제작에 있어, 실란 결합제 4wt%를 도입 함으로 인해 절연저항 및 굴곡 과 인장 등의 기계적 강도를 향상시킬 수 있었다. 대표적으로 Table 7에 실란 결합제를 처리하지 않은 실리카를 포함하는 복합재료와 4wt%의 실란결합제를 처리한 실리카를 포함하는 복합재료 (SIL4)의 기계적 및 전기적 물성을 정리하였다.

3. 복합재료의 $\tan \delta$ 값은 3% 이하, ϵ_r 은 2~7 정도의 값으로 실란 결합제의 함량에 따라서는 거의 변화가 없는 양상을 보였으나 대체적으로 좋은 절연체로 판정될 수 있었다.

4. 복합재료의 열팽창계수는 금구류와 비슷한 $27 \mu\text{m/m}^\circ\text{K}$ 로서 적절한 절연물이라 판단된다.

감사의 글: 본 연구를 위해 실험의 모든 편의를 제공하고 결과해석에 많은 도움을 주신 한국전기연구소 절연재료 연구실의 강동필 박사님과 실험을 도와주신 한동희 연구원께 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. S. T Looms, "Insulator for High Voltage",

- Peter Peregrinus, New York, 1988.
2. D. S. Lee and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 419 (1987).
3. H. S. Katz and J. V. Milewski, "Handbook of Fillers for Plastics", Van Nostrand Reinhold Company, New York (1987).
4. R. P. Sheldom, "Composite Polymeric Materials", Applied Science, New York, 1982.
5. R. Gachter and H. Muller, "Plastics Additives Handbook," Hanser Publishers, Amsterdam, Holland, 1985.
6. Raymond W. Meyer, "Handbook of Polyester Molding Compounds & Molding Technology," Chapman and Hall, New York 1987.
7. H. Ishida, *Polymer*, **35**, 4, 348 (1986).
8. P. Ehrburger and J. B. Donnet, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A294**, 495 (1980).
9. C. H. Park, E. S. Jeung, J. H. Lee, and Y. S. Kwak, *KIEE*, **37**, 5, 305 (1988).
10. A. J. Kinloch, *J. Materials Sci.*, **15**, 2141 (1980).
11. S. Nakajima, *Kobunshi Ronbunshu*, **45**(1), 85 (1988).
12. C. R. Choi and J. Jang, *Polymer(Korea)*, **18**, 1, 86 (1994).
13. 강동필 외, "내열성 고분자절연재료 개발연구," 과학기술처 특정연구 개발 사업 1차년도 최종보고서 (1991).
14. 강동필 외, "내열성 고분자절연재료 개발연구," 과학기술처 특정연구 개발 사업 3차년도 최종보고서 (1993).
15. 장정식, 김세종, 김병철, *Polymer(Korea)*, **18**, 1, 93 (1994).
16. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites," vol. 1, pp.507-510, VCH, New York, 1990.
17. D. A. Seanor, "Electrical Properties of Polymer", pp.1-58, Academic Press, New York, 1982.
18. C. S. Cheon, "방전, 고전압 공학", pp. 485-492, 동명사, 서울, 1986.
19. A. R. Blythe, "Electric Properties of Polymers", pp. 68-89, Cambridge Univ., London, 1979.
20. C. H. Park, Y. S. Kwak, E. S. Jeung, and J.M. Shin, *J. of KIEE*, **1**(2), 7 (1988).
21. D. Hull, "A1. Introduction to Composite Materials", pp. 285-301, Cambridge Univ., London

- 1982.
22. C. H. Park, J. H. Lee, and Y. S. Kwak, *KIEE*, **35** (9), 388 (1986).
23. 정기현, “플라스틱의 이론과 실제”, pp. 380-383, 보진재, 서울, 1987.
24. 조정수, “재료공학”, pp. 313-391, 부산대학교출판부, 부산, 1992.