

에폭시-카본 블랙 복합재료에 대한 복소유전율의 주파수 분산 모델

최 형 도 · 윤 호 규 · 문 탁 진[†]

고려대학교 재료공학과
(1996년 8월 17일 접수)

Frequency Dispersion Model of the Complex Permittivity of the Epoxy-Carbon Black Composites

Hyung Do Choi, Ho Gyu Yoon, and Tak Jin Moon[†]

Dept. of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received August 17, 1996)

요 약: 카본 블랙-에폭시 복합재료의 복소유전율에 대한 주파수 분산 거동 모델을 이완형과 공진형으로 각각 나누어 살펴보았다. 이완형 거동을 나타내는 카본 블랙 2 vol%의 복합재료의 복소유전율을 이미 보고된 바 있는 3가지 모델과 비교한 결과 Havriliak-Negami의 모델과 일치한다는 것을 알았다. 이때의 damping factor 및 asymmetrical factor는 복합재료의 기공이 증가할수록 증가하였다. 3 vol% 이상의 카본 블랙 함량에서 공진형을 나타내는 에폭시 복합재료의 복소유전율은 본 논문에서 제안한 실험식과 잘 일치되는 결과를 나타내었다. Damping factor (γ)와 asymmetrical factor (κ)는 충전재와 매트릭스 사이의 계면에 관계가 있음을 알았다. 카본 블랙 함량이 증가하면 γ 는 감소하며 κ 는 증가한다.

ABSTRACT: The frequency dispersion behavior model for the complex permittivity of the epoxy-carbon black composites was investigated in terms of the relaxation type and resonance type, respectively. Comparing the complex permittivity values of the composites, filled with 2 vol% carbon black, that are obtained from three types of previously reported model equations, the relaxation behavior was found to be coincided with that obtained from the Havriliak-Negami model. The damping and asymmetrical factor values were increased with increasing porosity in the composite. The empirical equation proposed here is found to be very satisfactory in explaining the complex permittivity of the composites of more than 3 vol% carbon black with resonance type. It is also found that the damping factor (γ) and the asymmetrical factor (κ) in this equation were dependent on the interface between the matrix and filler. It is found that the γ decreased as the filler content increased, but κ increased reversely.

Keywords: frequency dispersion, complex permittivity, damping factor, asymmetrical factor, Cole-Cole plot.

서 론

전자장치나 통신장치에 있어서 EMI가 심각한 문제로 대두되고 있어 국내·외적으로 규제가 점차 강화되고 있다. EMI 문제에 대한 능동적인 대처 방안

으로 제시되는 것이 전자파 흡수체이고, 전자파 흡수체는 도전손실, 유전손실 그리고 자성손실을 이용한 전자파 흡수체로 분류된다.

유전손실을 이용한 전자파 흡수체는 고분자에 카본을 첨가한 복합재료를 많이 사용하며 고주파 대역의

전자와 흡수체로 사용된다.¹ 전자와 흡수체의 흡수능은 재료의 조성, 두께, 복소투자율 및 복소유전율 등에 의해 영향을 받는다.² 이와 같은 복합재료의 전기적 특성의 변화는 전자파 흡수 특성과 바로 연결되기 때문에 재료의 전자기적 특성 분석이 전자파 흡수체를 제조함에 있어서 무엇보다도 중요하다. 카본 블랙-에폭시 복합재료의 경우 복소투자율은 주파수에 대해 일정한 값을 갖지만, 복소유전율은 주파수에 대해 분산 거동을 나타낸다. 또한 복합재료의 복소유전율에 대한 주파수 분산 거동은 카본블랙 함량이 증가함에 따라 공진형과 이완형으로 나뉜다.³

복소유전율의 이완형 거동에 대한 모델은 Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami에 의해 다음과 같은 식으로 각각 제안된 바 있다.⁴⁻⁶

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + j\left(\frac{f}{f_r}\right)^{(1-\alpha)}} \quad (1)$$

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\left(1 + j\left(\frac{f}{f_r}\right)\right)^\beta} \quad (2)$$

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\left(1 + j\left(\frac{f}{f_r}\right)^{(1-\alpha)}\right)^\beta} \quad (3)$$

여기서 ϵ_0 , ϵ_∞ 는 각각 low frequency ($f \rightarrow 0$) 및 high frequency ($f \rightarrow \infty$)에서의 유전율을 나타낸다. 또한 α ($0 < \alpha < 1$)는 이완현상에서의 damping factor이며, β ($0 < \beta < 1$)는 asymmetrical factor를 나타낸다. 이완현상에 대한 모델은 위에서 나타낸 바와 같이 많이 연구되어 왔고 복합재료의 복소유전율을 표현하는데 많이 이용되었다. 그러나 복합재료의 복소유전율의 공진현상에 대한 모델은 제안된 바가 거의 없으며, 공진현상은 순수한 유전체의 복소유전율과 자성체의 자화율에 제한하여 적용하였다. 재료의 복소유전율과 복소투자율의 공진현상을 각각 Born과 Wolf,⁷ Miles⁸ 등이 수식적으로 표현하여 보고한 바 있다. 그러나 이들 수식도 공진현상이 나타나

카본 블랙-에폭시 복합재료의 분산 거동을 표현하기에 적합하지 않아 새로운 모델에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 소량의 첨가로도 전자파 흡수 특성의 변화를 쉽게 얻을 수 있는 Ketjen Black과 에폭시와의 복합재료의 전자기적 특성에 대한 주파수 분산 거동 모델을 이완형과 공진형으로 각각 나누어 살펴보았다. 이완형 거동을 나타내는 복합재료의 복소유전율의 경우는 이미 보고된 바 있는 모델들을 이용하여 계산한 값과 본 실험에서 측정된 결과를 비교 검토하여 어느 모델에 적합한가를 조사하였다. 공진형 거동을 나타내는 복합재료의 복소유전율의 경우는 본 연구에서 제안한 모델의 계산값과 실험값을 비교하였다. 또한 이완형과 공진형 거동에 대한 실험적 상수 damping factor와 asymmetrical factor에 영향을 미치는 인자에 대하여 고찰하였다.

실 험

에폭시-카본 블랙 복합재료에서 에폭시는 일본 스미토모 화학에서 제조된 *o*-cresol novolac epoxy resin ESCN 195-6을 사용하였다. 충전재로 사용된 카본 블랙은 Ketjen EC (AKZO사)로 일반적인 물성은 Table 1와 같다.

카본 블랙은 에폭시와 혼합전 약 80 °C로 48시간 건조시켜 수분을 제거하였다. 결합제로 실란제 A-1120 (γ -aminopropyltrimethoxysilane, Union Carbide Co.)를 사용하여 카본 블랙 표면을 처리하였으며, 에폭시에 첨가할 때에는 분산효과를 높이기 위하여 저분자량의 carnauba wax를 소량 첨가하였다. 이때 에폭시는 경화제로써 일본 아카리사와의 phenol novolac resin인 Tamanol 758을 에폭시에 대해 1:1 당량비로 첨가하여 혼합하였다. 에폭시-카본 블랙 복합재료는 건식 혼합 후, two roll mill을 사용하여

Table 1. Typical Properties of Carbon Black (Ketjen EC)

properties	Ketjen EC
surface area (BET) (m ² /g)	1000
particle size (nm)	37
volatiles (%)	0.5
pore volume DBP (mL/100g)	360

제조하였으며, 카본 블랙 함량이 2~10 vol%인 복합 재료를 얻었다. 물 혼합시 복합재료에 열리현상이 일어나 카본이 압연방향으로 정렬하는 경우가 발생하면 전자파 흡수체로 사용하는데 있어서 많은 문제점이 나타난다. 본 실험에서의 복합재료는 열리현상에 따르는 반사특성의 변화를 최소화하기 위하여 재분쇄 후 압축성형과정을 통하여 제조하였다.

전자기적 특성의 측정시편은 외경 7 mm, 내경 3 mm의 동축형으로 압축성형한 후 180 °C에서 5시간 유지시켜 경화시켰다. 50 MHz-10 GHz까지의 특성은 동축형 시편을 coaxial air line (HP85051-60007)에 삽입한 후 network analyzer (HP8719A)를 사용하여 복소 투자율 및 유전율을 계산에 의해 구하였다.⁹ 동축형 시편의 표면을 잘 연마한 후 증류수에서 2시간 이상 끓여 개기공내의 공기를 제거하고 물로 포화시켰다. 부유무게 (W_{ss})와 포화무게 (W_s)를 4회 측정하고 100 °C 오븐에서 24시간 건조시켜 건조무게 (W_d)를 측정한 후, 알키메드법에 의하여 겔보기밀도 (ρ_a)와 기공율 (%P)을 다음 식에 의해 결정하였다.

$$\rho_a = \frac{W_d \times \rho_w}{W_d - W_{ss}} \quad (4)$$

$$\%P = \frac{W_s - W_d}{W_s - W_{ss}} \times 100 \quad (5)$$

여기서 ρ_w 은 증류수의 밀도이다.

결과 및 고찰

카본 블랙-에폭시 복합재료의 복소유전율의 주파수 분산거동은 카본 블랙 함량에 따라 이완형에서 공진형 거동으로 천이된다. 즉 카본 블랙 함량이 2 vol%인 경우는 이완형으로 거동하며, 그 이상의 함량 3, 5, 7, 10 vol%에서는 공진형 거동을 나타낸다.³ 그러므로 카본 블랙-에폭시 복합재료의 복소유전율에 대한 주파수 분산 거동 모델식을 이완형과 공진형으로 각각 나누어 살펴볼 필요가 있다.

Fig. 1은 이완 현상이 일어나는 카본 블랙 함량 2 vol%의 복합재료에 대한 복소유전율의 주파수 분

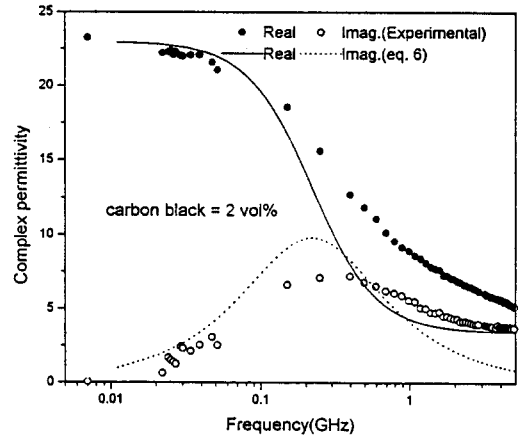


Figure 1. Comparison of the experimental values with the calculated values for the complex permittivity of composite.

산 거동을 나타낸 것이다. 또한 가장 간단한 이완거동을 나타내는 Debye의 relaxation equation(식 6)으로 계산한 값과 비교하였다.¹⁰

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty}' + \frac{\epsilon_0' - \epsilon_{\infty}'}{1 + j\left(\frac{f}{f_i}\right)} \quad (6)$$

Debye는 gas와 같은 이상적인 경우로써 가정하여 이완현상을 표현한 것으로 식 (6)에 의해 계산된 값을 유전율 실수부와 허수부로 표현 (즉 Cole-Cole plot)하면 정확히 반원이 된다. 그러나 복합재료의 경우 분자간의 상호작용, 매트릭스와 충전재 사이의 상호작용, 기공 등으로 인하여 모멘트의 회전이 심한 방해를 받게 되어 이상적인 경우에서 상당히 벗어나게 되기 때문에 이 수식으로는 표현할 수 없다. Fig. 1의 실험값과 같이 복합재료는 이상적인 경우에 비해 broad한 relaxation time을 갖기 때문에 유전율 허수부의 최대값이 넓은 주파수 영역에서 나타나며 허수부 곡선이 훨씬 평평하게 되고 비대칭적인 복잡한 relaxation spectra로 나타난다.

본 논문에서는 카본 블랙-에폭시 복합재료의 유전율에 대한 주파수 분산 거동이 어느 모델에 적합한가를 조사하였다. 먼저 하나의 이완 시간을 갖지 못하고 이완 시간의 분포를 갖는 재료에 대한 모델 즉 Cole-Cole이 제안한 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

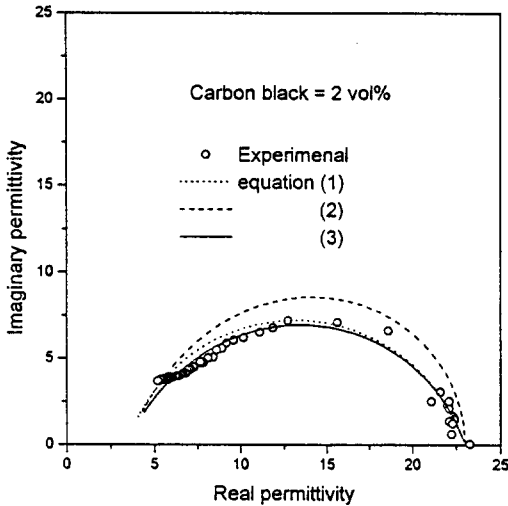


Figure 2. Comparison of the experimental value with various models.

또한 Fig. 1에서 알 수 있듯이 복합재료는 유전을 허수부가 최대값을 갖는 주파수(f_r)에 대해 비대칭적인 거동을 보인다. 이런 비대칭적인 거동을 잘 표현한 Cole-Davidson의 모델 즉, 식 (2)를 사용하여 계산하였고, 끝으로 이 두가지 현상을 모두 보이는 재료에 대한 모델 즉, Havriliak-Negami가 발표한 식 (3)을 본 논문에서의 복합재료에 적용하여 보았다.

Fig. 2는 실험값과 각 모델에 대한 계산값을 비교한 것이다. 카본 블랙-에폭시 복합재료의 경우 유전을 허수부가 심하게 damping되며, f_r (이완주파수)에 대해 비대칭적인 거동을 보이므로 Havriliak-Negami의 모델과 잘 일치함을 알 수 있다. 이 경우 매우 낮은 주파수에서의 복합재료의 유전율 실수값이 23 정도이며, 주파수가 무한히 증가함에 따라 에폭시의 유전율 3.4에 가까워질 것이다. 또한 실험적인 상수 α , β 는 각각 0.111, 0.7475이다. 이상의 결과로써 카본 블랙 함량이 2 vol%로 첨가된 에폭시 복합재료의 유전율에 대한 주파수 분산거동은 Havriliak-Negami 모델과 잘 따른다는 것을 알았다.

카본 블랙-에폭시 복합재료의 복소유전율은 기공에 의해 영향을 받고 이에 따라 복소유전율의 이완곡선이 이완영역에서 변화를 보인다는 점은 전편을 통해 밝힌 바 있다.³ 여기에서는 보다 구체적으로 기공

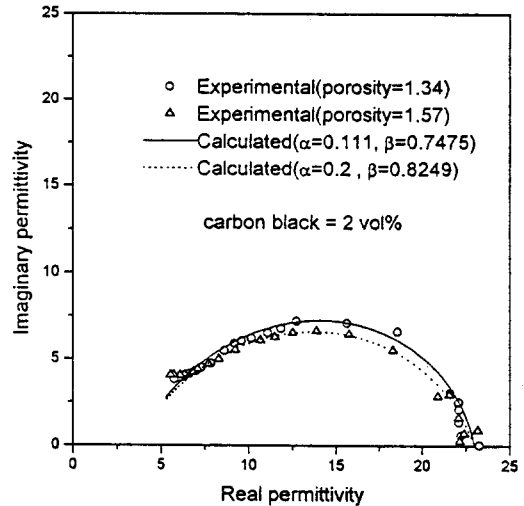


Figure 3. Comparison of the experimental value with the calculated value for the complex permittivity of composite.

에 의해 어느 정도의 damping과 비대칭이 일어날 것인가를 설명할 것이다.

Fig. 3은 카본 블랙 2 vol%를 첨가한 복합재료의 기공에 대한 영향을 Cole-Cole plot으로 나타낸 후 실험값과 계산값을 비교한 것이다. 여기서 계산값은 식 (3)을 사용한 것으로 실험값과 계산값이 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 기공율이 증가하면 기공의 형성과 더불어 α 와 β 값은 증가한다. 따라서 주파수 분산 곡선은 기공이 많을수록 더 평평하게 된다는 것을 예측할 수 있다. 복합재료에서 기공은 실험적인 dispersion parameter (α 와 β)와 관계가 있다는 점을 이 결과를 통해 알 수 있었다.

다음은 공진현상이 나타나는 3 vol% 이상에서의 dispersion spectra에 관해서 알아보았다. Born과 Wolf, Miles 등의 유전율과 자화율의 모델을 이용하여 복합재료에 적용할 경우, 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(f_0)^2}{(f_0^2 - f^2 + jf\gamma)} \quad (7)$$

여기서 ϵ_0 는 $f \rightarrow 0$ 일 때의 복합재료의 유전율이고, ϵ_∞ 는 $f \rightarrow \infty$ 일 때의 복합재료의 유전율이다. γ 는 공

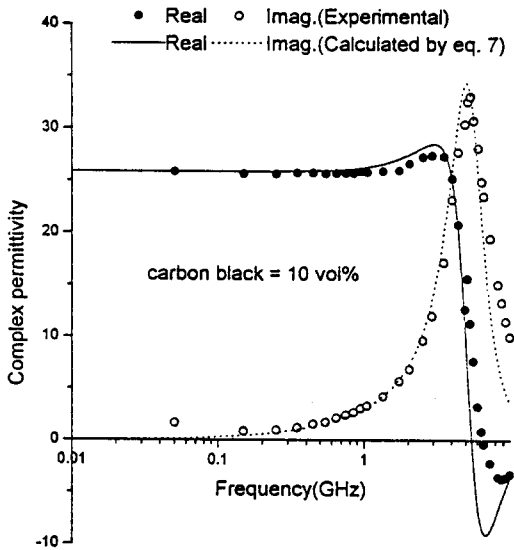


Figure 4(a). Comparison of the experimental values with the calculated values for complex permittivity at carbon black 10 vol%.

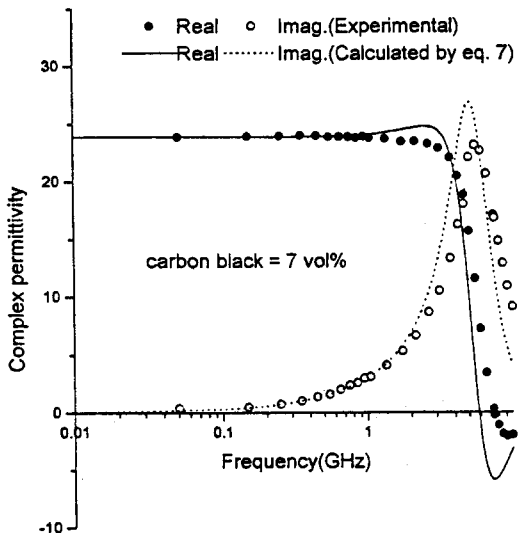


Figure 4(b). Comparison of the experimental values with the calculated values for complex permittivity at carbon black 7 vol%.

진 현상에서의 damping factor이고 f_0 는 공진주파수이다. 공진형 damping factor, γ 는 spectra line

의 half-width 혹은 line-breadth를 말한다.

Fig. 4의 (a), (b)는 각각 카본 블랙 10 및 7 vol%를 첨가한 복합재료에 대한 복소유전율 측정값과 식 (7)을 이용하여 계산한 값을 비교한 것으로 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이때 복합재료의 damping factor, γ 는 10 및 7 vol%에서 각각 3.562와 4.35의 값을 갖는다. 카본 블랙 함량이 감소함에 따라 복합재료의 복소유전율은 심하게 damping을 일으키게 되며, 따라서 γ 는 함량의 감소와 더불어 계속 증가할 것이다. Landau와 Lifshitz는¹¹ 자화율에 공명형 수식을 발표하였고, 그들의 보고에 의하면 damping 세기가 커질수록 공명형에서 이완형으로 점차 접근하게 된다고 하였다. 카본 블랙-에폭시 복합재료의 경우 카본블랙 함량이 감소함에 따라 damping의 세기가 점차로 증가하여 공진형에서 이완형으로 분산거동이 바뀐다.

Fig. 4에서 유전율 실수부의 최대, 최소 및 half-width가 실험값에서 약간 벗어나며, 공진 주파수에 대해 비대칭적으로 거동한다. 실험값과 계산값의 차이는 카본 블랙 함량이 감소할 때 더 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 재료내에서 충전재와 매트릭스 사이의 계면에서의 상호작용 및 불순물 등의 영향 때문인 것으로 판단된다. 이들의 영향을 고려한 식의 보정이 필요하여 본 논문에서는 다음과 같은 실험식을 제안하였다.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\left(1 - \left(\frac{f}{f_0}\right)^2 + j \frac{\gamma f}{(f_0)^2}\right)^\kappa} \quad (8)$$

여기서 κ 는 공진현상에서의 asymmetrical factor이며, Cole-Cole plot으로 표현할 경우 원이 찌그러지는 정도를 나타낸다. 복합재료에서 κ 는 $0 < \kappa < 1$ 범위의 값을 갖는다.

Fig. 5의 (a), (b)와 (c)는 각각 카본 블랙 7, 10 vol% 첨가한 복합재료의 실험값과 식 (8)에 의한 계산값을 유전율 실수부와 허수부 (Cole-Cole plot)로 나타낸 것이다. Fig. 5(a)에서 점선은 이상적인 경우를 나타낸 것으로 어떠한 damping 요소도 없으며, 또한 공진 주파수를 중심으로 완전한 대칭을 이루는 재료의 거동을 나타낸다. 그러나 복합재료의

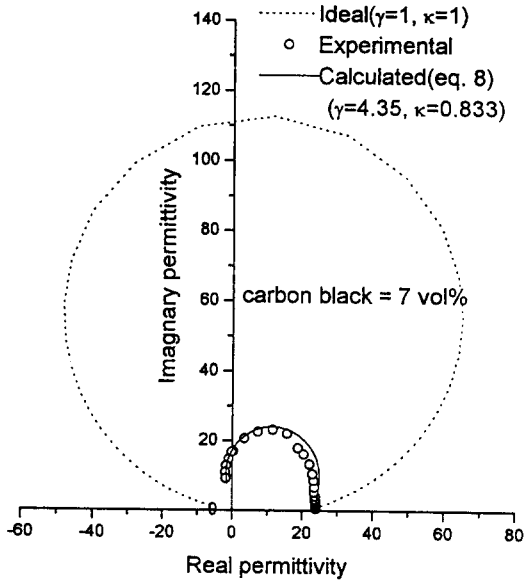


Figure 5(a). The Cole-Cole plot for the complex permittivity of composite by the calculated and experimental values at carbon black 7 vol%.

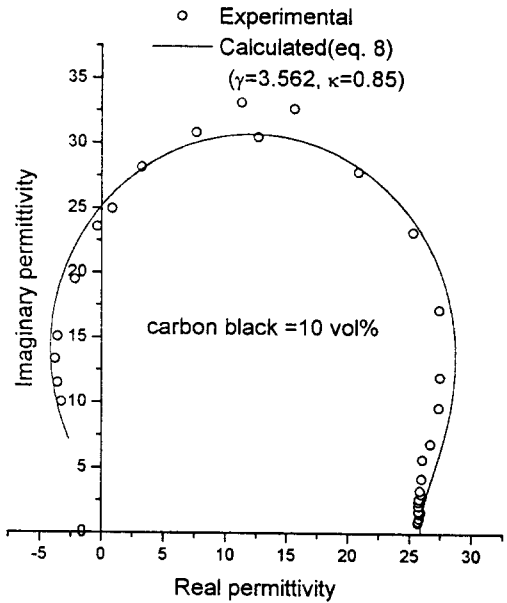


Figure 5(c). The complex permittivity of composite by the calculated and the experimental values at carbon black 7 vol%.

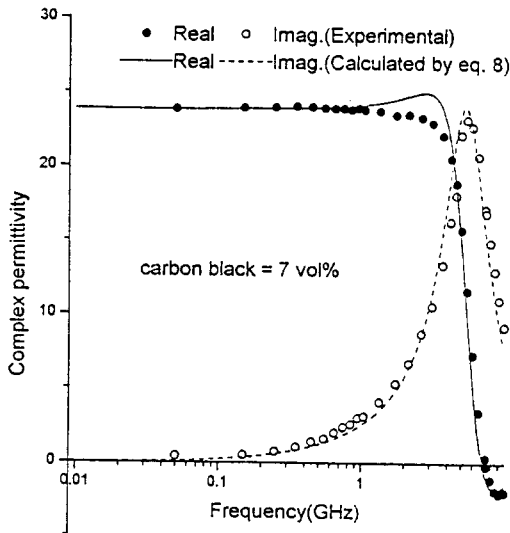


Figure 5(b). The complex permittivity of composite by the calculated and experimental values at carbon black 7 vol%.

경우 카본 블랙의 첨가로 인한 매트릭스와 충전재 사이의 계면에 따른 영향 등으로 실수부와 허수부로써

표현된 원이 damping이 되고 기공과 불순물 때문에 원이 찌그러지는 현상이 나타난다. 따라서 식 (8)에 의해 보정한 결과 실험값과 계산값이 잘 일치하였다. Fig. 5(a)에서 실선으로 표시한 것이 계산값이다. 이때 식 (8)의 보정 상수 γ 와 κ 는 각각 4.35와 0.8333이다. Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)의 실험값 및 계산값을 복소유전율과 주파수로 표현한 것으로 식 (7)에 의해 계산된 값을 나타낸 Fig. 4(b)의 결과보다 더욱 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. Fig. 5(c)는 카본 블랙 10 vol% 첨가한 복합재료에 대해 비교한 것으로 7 vol%와 마찬가지로 잘 일치함을 보인다. 이 경우 γ 와 κ 는 3.562와 0.85이다. 7 vol%와 비교하면 카본 블랙 함량이 감소함에 따라 damping factor는 증가하고 asymmetrical factor는 감소한다. κ 의 크기가 감소한다는 것은 카본 블랙 함량이 감소함에 따라 Cole-Cole plot의 원의 찌그러짐이 더 커진다는 것을 의미한다. 이상의 결과로 공진현상이 일어나는 카본 블랙-에폭시 복합재료에 있어서 damping factor와 asymmetrical factor 모두 카본 블랙 함량에 관계가 있음을 알 수 있었다.

결 론

카본 블랙 충전량에 따라 이완형과 공진형으로 구분되는 카본 블랙-에폭시 복합재료의 복소유전율에 대한 주파수 분산거동 모델을 고찰하였다. 이완형 거동을 따르는 카본 블랙 2 vol% 복합재료의 복소유전율은 Havriliak-Negami 모델과 일치하며, 이때 damping factor α 및 asymmetrical factor β 는 복합재료 내의 기공이 증가할수록 그 값이 증가함을 알 수 있었다. α 와 β 값의 변화는 복소유전율에 대한 주파수 분산 곡선의 형상 변화를 의미하며 기공이 증가함에 따라 복합재료의 복소유전율의 주파수 분산 곡선은 더 평평하게 된다는 것을 알 수 있었다.

한편, 본 논문에서 제시한 복소유전율

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\left(1 - \left(\frac{f}{f_0}\right)^2 + j \frac{f\gamma}{(f_0)^2}\right)^\kappa}$$

은 공진형 거동을 따르는 복합재료의 복소유전율을 표현하기에 매우 적절하였다.

Damping γ 는 카본 블랙 함량이 감소함에 따라 증가한 반면, asymmetrical factor κ 는 감소하였다. κ 의 값이 작아지면 Cole-Cole plot에서의 원이 더욱 찌그러짐을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. Naito, J. Yin, and T. Mizumoto, *Inst. Elec. Commun. Eng. Jpn.*, **J70-C**(8), 1141 (1987).
2. K. Ishino, *Electronic Ceramic*, **19**, 22 (1988).
3. H. D. Choi, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *Polym (Korea)*, vol. **21**(1), in press.
4. K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
5. D. W. Davidson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1417 (1951).
6. S. Havriliak and S. Negami, *Polym.*, **8**, 161 (1967).
7. M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press, Oxford, 1959.
8. A. Miles, W. B. Wertphal, and A. V. Hippel, *Rev. Modern Phys.*, **29**(3), 279 (1957).
9. A. M. Nicolson, et al., *IEEE Trans., Instrum. Meas.*, **IM-19**, 377 (1970).
10. P. Debye, "Polar Molecules," Chem. Catalog Co., chap. 5, 1929.
11. L. Landau and E. Lifshitz, *Phys. Z. Soviet Un.*, **8**, 153 (1953).