

Glass-cloth/epoxy 복합재료의 최적제작조건에 관한 연구

*곽영순 *조경수 *최세원 **이규철 **이종호

* : 부산대학교 ** : 울산대학교

A study on the optimal condition of the fabrication
glass-cloth/epoxy composite material

* Kwak, Young-Soon * Cho, Jung-Soo * Choi, Se-Won ** Lee, Kyu-Chul ** Lee, Jong-Ho

* : Pusan National Univ. ** : Ulsan Univ.

ABSTRACT

This paper is to investigate the optimal condition of fabrication for glass-cloth/epoxy composite material. According to the result in this paper, in fabrication of composite materials, the optimal condition of treatment for epoxy silane coupling agent is 1.5% water solution of silane coupling agent by weight. Then, % weight ratio of silane coupling agent VS, glass cloth is about 0.3%. And the optimal post cured condition of glass cloth/epoxy composite material is about 30 hours at 100°C

1. 서론

복합재료를 구성하고 있는 매트릭스의 물성변화에 따라 복합재료의 전기적 및 기계적 특성(변화)을 가져오므로 복합재료의 제작에 선행하여 매트릭스의 최적경화상태를 규명하는 연구가 선행되어야 할 것이며, 특히, 복합재료를 제작할 시계면상에서 발생하는 필라와 매트릭스 사이의 미세보이드, 계면박리현상 및 경화시의 수축차이에 의한 마이크로 크랙발생등은 전기재료 측면에서 절연강도의 저하 및 유전손실의 증가등을 초래하게 된다. 최근 이러한 계면상의 문제점을 해결하기 위하여 실란 결합제를 복합재료의 제작에 도입하여 다량도 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 이들 결합제의 계면 결합 기구에는 불분명한 점이 많아 아직도 많은 연구가 행하여지고 있다. 2, 3, 4)

본 연구에서는 Glass-cloth/Epoxy 복합재료의 필라인 유리섬유에 에폭시계 실란결합제의 %수용액의 적용량을 변화시켜 처리한 후, 앞서 발표한 에폭시 수지의 최적경화조건 5)을 기초로한 복합재료를 제작하여 계면상의 절연 파괴 전압특성 및 기계적 인장특성을 검토 분석한후, 최적의 실란 결합제의 처리량을 규명하고, 또한 실란 결합제의 최적 %수용액으로 처리한 유리섬유와 실란 결합제를 처리하지 않은 유리섬유로서 2차 경화시간을 변화시키면서 제작한 시료의 유전적 특성, 전기적 절연특성 및

기계적 인장특성을 측정후, 분석 검토하므로써 Glass-cloth/Epoxy 복합재료의 제작에 있어서의 최적 경화조건을 규명함과 아울러 실란 결합제의 효과를 고찰하고자 한다.

2. 시료 제작 및 실험방법

2-1. 시료 제작

본 연구에 사용되어진 Glass-cloth/Epoxy 복합재료의 필라로서는 E 종 평직 유리섬유(plain weave glass cloth, WEA 116 E107, 원반사, Japan)을 사용하였으며, 이 유리섬유를 300°C로 유지된 전기로 내에서 약 30분간 표면의 이물질을 제거하고, 표면을 에폭시계 실란 결합제(epoxy silane coupling agent, S510, Chiso Co.)의 0% - 4.0% 수용액으로 진공처리(상온에서 결합제 수용액에 침침시킨후, 10² Torr, 100°C에서 10분간 건조)한후, 60°C에서 1차적으로 보이드가 제거된 에폭시 수지(seoul epikote MF#1, 경화제 : 산부수물)에 약 30분간 진공함침을 하였다. 함침이 끝난 시료는 80°C에서 판상으로 몰드하여 본 연구실에서 제작한 가압 시료 제작장치를 이용하여 에폭시 수지의 경화점 부근에서 약 0.5(MPa)로 가압하여 80°C에서 2시간 동안 1차 경화시킨후, 다시 100°C에서 반복경화(5)에 의하여 2차 경화를 행하였다.

2-2. 실험방법

반복적인 2차 경화방법으로 제작된 시편으로 다음과 같은 실험을 행하였다.

- 1) 실란 결합제의 % wt수용액 - 교류 계면파괴전압특성
- 2) 실란 결합제의 % wt수용액 - Tanδ, ε, 특성
- 3) 주의온도 - 교류 계면파괴전압특성
- 4) 2차 경화시간 - Tanδ, ε, 특성
- 5) 2차 경화시간 - 교류 절연파괴전압특성
- 6) 인장 stress - strain 특성

여기서 시편의 유전정접 Tan 및 비유전율의 측정에는 Precision Tanδ & C Bridge(Tettex AG. Inst. Type Type 2831)을 이용하였고, 인장 강도특성은 Instron(model : 6022, japan)을 이용하였고, 인장 시편은 그림

4와 같이 제작하였으며, 이때, 인장 시편의 표준 거리는 25 (mm), 중심폭은 6(mm)로서 크로스-헤드(cross-head)의 속도는 1(mm/min)으로 하였다. 이 경우 5 셋게 시편의 결과치를 편균하여 인장 강도값을 나타내었다. 그리고 복합재료의 파단면의 관찰은 전자현미경(Scanning Microscope, JEOL, JSM-826 : Japan)으로 하였다. 또한 체적저항 변화를 투성은 고저항 측정장치(High resistance meter, 4329A : Hewlett. Packard)를 이용하여 인가전압을 500V로 일정하게 한 후, 모든 시편의 체적저항을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 에폭시계 실란 결합제의 비율 달리 했을 때, 인가전압에 대한 복합재료의 Tanδ 및 ε₂의 특성을 나타내고 있다. 이때 복합재료의 경화조건은 100°C에서 30시간 2차 경화를 행하였다. 이 그림에서 Tan 특성은 인가전압에 따라 서서히 증가하는 추세를 보이고 있으며, 실란 활성제의 1.5% 수용액으로 처리한 시표가 가장 우수한 Tanδ 특성을 보이며, 대체적으로 Tanδ 값의 범위는 1% 이내임을 알 수 있다. 이 그림에서 Tanδ의 값이 인가전압에 따라 서서히 증가하는 경향은 복합재료를 구성하고 있는 에폭시 수지인 매트릭스의 영향을 주로 받는 것으로 생각된다.

한편, ε₂ 특성은 인가전압에 상관없이 거의 일정한 값으로 나타남을 알 수 있고, 이때, ε₂의 값은 약 3.0-3.6 범위이다.

그림 2는 주위온도 변화에 따른 복합재료의 교류 계면 파괴전압특성을 나타내고 있다. 이때, 실험한 시표는 실란 결합제의 1.5% 수용액 및 실란 결합제를 사용하지 않고 제작한 시표이며, 경화조건은 100°C에서 30시간 2차 경화한 경우이다. 그리고 전극간의 거리를 1(mm)로 일정하게 하였다. 이 그림에서 실란 결합제를 적용한 시표는 주위온도의 상승과 더불어 계면 파괴전압의 감소가 극히 적은 반면, 실란 결합제를 적용하지 않은 시표는 주위온도의 상승과 더불어 더불어 계면 파괴전압의 감소가 커짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 실란 결합제를 적용하였을 시에는 유리섬유와 에폭시 수지 사이의 결합력이 증가하였으므로 온도가 증가하였을 때, 유리섬유와 수지의 상이한 열팽창을 어느정도 완화시켜, 계면사이의 보이드 발생을 억제시킴으로서 계면 파괴전압의 감소를 최소화 할 수 있는 것으로 생각되며, 반면, 실란 결합제를 적용하지 않은 시표에 있어서는 주위온도가 증가함으로써 유리섬유와 에폭시 수지사이의 결합력의 약화에 의하여 서서히 계면 박리현상(2)이 일어남으로서 주위온도가 약 60°C 이후부터는 계면 파괴전압이 급격하게 감소하는 것으로 생각된다.

그림 3은 유리섬유에 실란 결합제의 %수용액의 비율 달리 했을 때, 복합재료의 섬유축 0° 방향 및 45° 방향에 대한 기계적 인장스트레스-스트레인 특성을 나타내고 있다. 이 그림에서 알 수 있듯이 실란 결합제의 %수용액 비에 따라 인장강도값이 커짐을 알 수 있다. 그리

나 실란 결합제의 %수용액 비가 3%일 때는 오히려 감소함을 알 수 있다. 이러한 이유는 유리섬유에 과잉으로 실란 결합제가 입혀지므로서 2차 경화후에 미반응기도 존재하거나, 과잉 결합으로 인하여 오히려 복합재료에 커다란 결점으로 나타나기 때문인 것으로 생각된다. 또한 이 그림에서 섬유축방향 0°의 인장강도 값이 섬유축 45° 방향의 인장강도 값보다 높게 나타나는 이유는 섬유강화형 복합재료의 단점으로 나타나는 기계적 성질의 이방성 때문인 것으로 생각된다. 이러한 복합재료의 기계적 인장강도 값을 이미 발표한(5) 에폭시 수지의 단독 기계적 인장강도 값(약 60MPa)과 비교해 볼 때, 즉, 최적의 실란 결합제의 %수용액으로 처리하여 제작한 복합재료의 기계적 인장강도(섬유축 45° 방향과 비교)가 약 5배 정도 높게 나타남을 알 수 있다. 또한, 실란 결합제를 적용하므로 해서 실란 결합제를 적용하지 않은 시표(실란 결합제의 1.5% 수용액, 섬유축 0° 방향과 비교)보다 약 2배 정도 높게 나타남을 알 수 있다.

그림 4는 복합재료의 제작시에 실란 결합제의 처리 여부에 따른 기계적 인장파단면을 전자현미경으로 관찰한 형상을 나타내고 있다. 이때, 실란 결합제의 %수용액 비는 1.5% 수용액을 사용하였다. 이러한 형상의 관찰에서 알 수 있듯이 실란 결합제로 처리하여 제작한 시표의 계면 및 유리섬유 표면에 에폭시 수지의 집착상태가 우수함을 알 수 있다. 그리고 실란 결합제를 적용하지 않은 시표의 계면 및 유리섬유 표면에 에폭시 수지의 집착상태는 아주 불량하며, 특히 계면상에 미세 보이드가 관찰됨을 알 수 있다. 이러한 계면상의 결합력 상태의 여부가 전기적 및 기계적 특성에 커다란 인자도 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

Glass-cloth/Epoxy 복합재료의 제작에 있어, 유리섬유에 에폭시계 실란 결합제 %수용액을 처리하여 제작한 시표와 실란 결합제를 처리하지 않은 시표를 제작하여 반복 2차 경화방법을 이용하여 2차 경화를 시킨 시표를 계면의 전기적 절연과의 특성, 복합재료의 관측 절연강도 특성, 유전특성, 기계적 인장특성 및 인장파단면의 관찰등으로 분석 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 복합재료의 필라민 유리섬유에 처리한 에폭시계 실란 결합제 %수용액 비를 달리하여 제작되어진 시표중에서 실란 결합제의 %수용액 비가 1.5 일때가 최대의 계면 파괴전압특성을 나타내었고, 이때, 유리섬유에 대한 실란 결합제의 %무게비는 n=0.3로 나타났다.
- 2) Glass-cloth/Epoxy 복합재료의 제작에 있어, 에폭시계 실란 결합제 1.5% 수용액을 처리함으로써 매트릭스와 필라민 사이의 계면에 나타나는 계면박리에 의한 미세 보이드 및 수분흡수 등을 줄임으로 계면의 전면파괴 전압 특성, 관측 절연강도 및 기계적 인장특성을 향상시킬 수 있었다. 즉 계면 파괴전압은 약 30%, 관측절연강도는 약 30% - 40% 및 기계적 인장강도는 약 200% 가까이

향상된다.

3) 복합재료의 제조조건중 2차 경화조건은 100°C 에서 약 30시간 근방에서 최대의 전기적 유전특성 및 절연특성을 나타내었다.

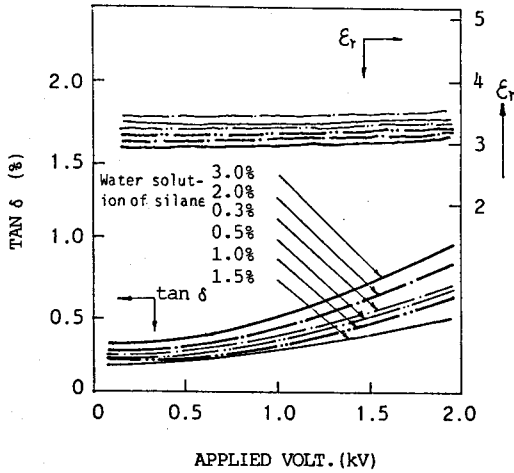


그림 1. 실란 수용액의 비를 달리 했을 때, 연가전압에 대한 복합재료의 tan δ 및 εr의 특성

Fig. 1. Tan δ and εr characteristics of composite materials vs. applied voltage as parameter of water solution of silane.

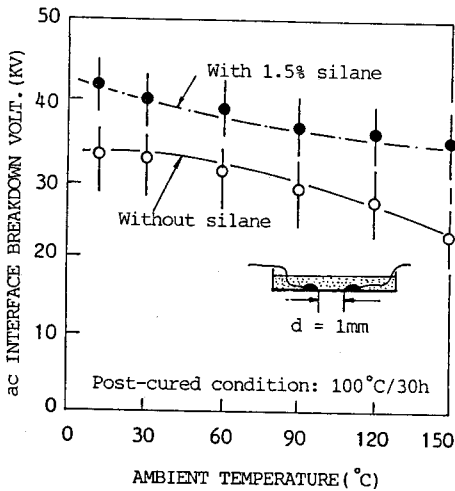


그림 2. 주위온도에 따른 복합재료의 교류 계면파괴전압 특성

Fig. 2. ac interface breakdown voltage characteristics of composite materials vs. ambient temperature as parameter of silane coupling agent treatment

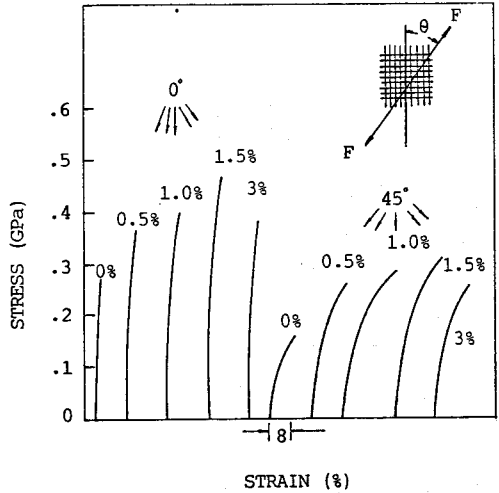


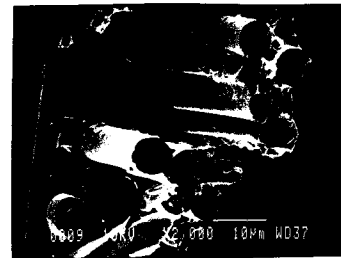
그림 3. 복합재료의 섬유축 방향 0° 및 45° 방향에 대한 연장스트레스 - 스트레인특성

Fig. 3. Tensile stress-strain characteristics for composite materials in the direction of 0° and 45° as parameter of water solution of silane coupling agent(%).



(a) 실란 처리 (1.5%)

(a) coupling agent treated



(b) 실란 미처리 (0%)

(b) coupling agent untreated

그림 4. 복합재료의 SEM 사진 SS
Fig. 4. composite material photographed by SEM

참 고 문 헌

- (1) Edwin p.plueddemann, "Composite Materials"
Academic Press, Vol.6,1974
- (2) Hatsuo Ishida, "Adhesion at the Interface
of Composite Materials" Polymer, Vol.35,
No.4, pp.348 - 351,1986
- (3) C.H.Park, E.S.Jeung, J.H.Lee and y.s.Kwak
"A Study on the Development of mica/epoxy
Composite Materials"KIEE, Vol.37,No.5,
pp.305 - 310,1988
- (4) A.J.Kinloch, "The Science of Adhesion,
Part 1. Surface and Interface Aspects"
J.of Materials Sci.,15,pp.2141 - 2166
1980
- (5) J.S.Cho, S.W.Choi, J.K.Kim, K.C.Lee and
J.H.Lee, "A Study on the Development and
Dielectric Properties of Insulating Ma-
terials for Superconductor"KIEE,Vol.38,
No.7,pp.512 - 523,1989