

# 가압 겔화법에 의한 에폭시 복합재료의 유전적 특성

## Dielectric Properties of Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites by Cure under Pressure

郭永淳\* 愼重弘\*\* 朴正后§  
(Young-Soon Kwak · Joong-Hong Shin · Chung-Hoo Park)

### 요 약

고품질의 유리섬유강화 복합절연재료의 제작에 가장 중요한 기술적인 문제는 유리섬유 표면처리방법과 시료 내부기포 제거방법의 확립에 있다. 본연구에서는 에폭시 수지의 경화특성 및 유리섬유강화 에폭시 복합재료의 가압경화에 의한 제작조건과 이 복합재료의 전기적 및 기계적 특성과의 상관관계에 관한 실험적 검토를 행하였다. 특히, 에폭시 수지의 겔화 시작점에서 가압 경화하여 제작한 복합재료는 매트릭스인 에폭시 수지에 비하여 인장강도특성 및 유전손계수의 주파수 특성이 현저히 개선되었으며, 유전율의 온도특성 및 절연강도특성은 다소 저하 하였다.

**Abstract-** To achieve fiber/resin reinforced composites with high quality (void-free, uniform compaction), a basic understanding of the principal factors related to a thermal cycle to cure the matrix and a pressure to compact the system is necessary. In this paper, some dielectric and mechanical properties of glass cloth reinforced epoxy composites are measured as a function of fabrication conditions, where the time that the pressure is applied to the sample during the cure process is controlled. Both the tensile strength and frequency characteristics of the sample are improved significantly when the pressure is applied at the start point of gelling.

### 1. 서 론

최근, 전기·전자 기기에 응용<sup>1,2)</sup> 되고 있는 유리 섬유 강화 복합재료(glass fiber reinforced plastics)의 매트릭스(matrix)로는 에폭시 수지가

가장 많이 사용되고 있다. 그 이유는 에폭시 수지가 매트릭스로 요구되는 성질 즉, 글라스 전이 온도(glass transition temperature)가 높고, 내습성이 있으며, 전기적 및 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라 가사기간(shelf life)이 길고, 충분한 접착 특성 및 유동성을 가지며 필라(filler)를 손상시키지 않고, 인체에 대한 영향이 적기 때문이다.<sup>3)</sup>

그러나, 우수한 유리섬유강화 복합재료를 제작하기 위해서 고려되어야 할 가장 중요한 문제 중의 하나는 에폭시 수지와 필라의 계면에서 형성되

\*正 會 員: 釜山大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

\*\*正 會 員: 釜山大 大學院 電氣工學科 博士課程

§正 會 員: 釜山大 工大 電氣工學科 副教授 · 工博

接受日字: 1988年 11月 21日

1次修正: 1989年 3月 22日

는 내부 미세 보이드(internal micro void)로서, 이 내부 보이드는 내부 응력 집중점(internal stress concentrantion)으로 작용하여, 복합재료의 기계적 특성을 저하 시킬 뿐만 아니라 전기절연 재료로서의 유전적 특성 및 수명을 현저히 저하시키는 원인이 되고 있다. 이 내부 보이드는 에폭시 수지의 겔화 시작 시간(gelling start time)이전이나 이후에 복합재료를 가압경화할 경우에 주로 생성 된다고 알려져 있다.<sup>4)</sup> 이와 같은 내부 보이드의 발생을 충분히 제어하여 우수한 복합재료를 제작하기 위해서는 먼저 에폭시 수지의 경화과정의 파악 및 최적 가압 경화 시기와 복합재료의 전기적 및 기계적 특성과의 상관관계를 충분히 파악할 필요가 있다.

본 연구에서는 에폭시 수지의 경화 특성 및 복합재료의 가압 경화에 의한 제작 조건과 전기적·기계적 특성과의 상관관계를 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료의 제작

E종 평직 유리 섬유(plain weave glass cloth, HFG-118, Han Kuk Fiber Glass Co.) 표면을 아미노 실란 계면 결합제(amino silane coupling agent, S330 Chiso Co.)의 0.5wt% 수용액으로 처리·건조 한후 에폭시 수지(Stycast 1266, 경화제: 변성폴리아민)에 15분간 진공 함침하였다. 함침이 끝난 시료는 30°C에서 판상으로 몰드하여, 에폭시 수지의 겔화 시작점 부근에서 약 0.05MPa로 24시간 동안 가압 경화시킨 후 다시, 90°C에서 2시간 동안 2차 경화하여 시편을 제작하였다.

특히 계면 결합제 처리 공정에서는 계면 결합제 자체가 액상에서 점착성을 가지며, 이 결합제를 일반 제작회사의 연속 공정중에서 유리섬유를 처리하는 방법과 같이 대기압 중에서 유리 섬유 표면을 처리할 경우 스트랜드(strand)표면에 얇은 결합제 피막을 형성 하게 되어 복합 절연 재료 제작후 내부 보이드를 형성 시키는 또 다른 중요한 원인이 되고 있음을 확인할 수 있었다. 이 때문에 본 연구에서는 계면 결합제를 유리 섬유 표면에 진공 감압 처리(80°C에서 결합제 수용액에 함침후 10<sup>-3</sup>Torr에서 진공건조)함으로써 내부 보이드의 형성을 제어 할 수 있었다.

완성된 시편의 유리 섬유 함유량은 45vol%였고 시편의 크기는 10cm×10cm×(220±10)μm였다. 같은 크기의 에폭시 수지의 시편(이하 "E"시료)도

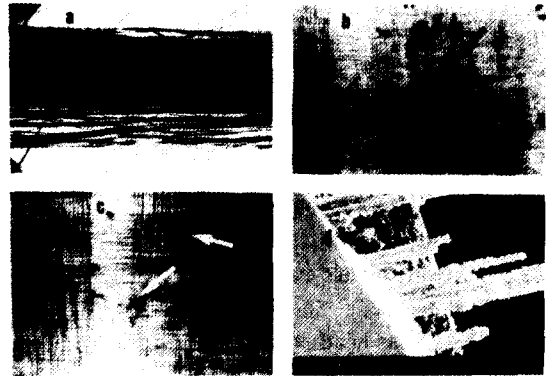


그림 1 a. 실험에서 사용한 유리섬유 스트랜드  
b와 c. 대기압 하에서 계면 결합제를 처리한 경우 섬유 계면 주위의 내부 보이드(50배)  
d. 인장파단 시료의 파단면(200배)

Fig.1 Glass Cloths, Void in composites and tensile breakdown surface.

- a. Strands of glass cloths used
- b. and c. Void in samples treated with coupling agent at atmosphere
- d. Sample breakdown by tensile test

제작하여 복합 절연 재료의 전기적·기계적 특성과의 상관 관계도 고찰하였다.

그림1(a)는 본 실험에서 사용한 유리 섬유의 스트랜드를 나타내며(b) 및 (c)는 대기압 하에서 섬유 표면을 계면 결합제 수용액으로 처리하여 복합 재료를 제작한 경우 계면 부근에 형성된 전형적인 내부 보이드를 나타내고 있다. 그러나 진공 내에서 표면 처리 하여 같은 조건 하에서 제작한 시료에는 내부 보이드를 확인할 수 없었다. (d)그림은 겔화 시작점에서 가압 경화한 시료의 인장 파단 시의 모양을 나타내고 있으며, 유리섬유 표면에 에폭시 수지가 대체로 잘 점착 되어 있음을 알 수 있다. 그러나 에폭시 수지의 결합 정도는 계면 결합제의 처리 조건에 따라서도 변화 하므로 더욱 연구 되어야 할 과제로 지적되고 있다.<sup>5)</sup>

### 2.2 측정

에폭시 수지의 겔화 시작 시간은 경화시의 체적 저항 변화<sup>6)</sup>에서 구하였다. 고주파 영역 및 상용 주파수에서의 시료의 유전손계수(loss factor; ε'') 및 비 유전율(ε')는 각각 Q-meter(MQ-161, 50k-50MHz, Meguro Electronic Co.)에 의한 방법<sup>7)</sup>

및 Precision Tanδ and C mater(Tettex AG. Inst. Type 2921)를 이용하였고, 고온에서 시료의 ε' 및 ε''의 측정도 상기의 Tanδ mater를 이용하였다. 이상의 측정에서 Q-meter에 의한 측정의 경우에는 수은 전극을 이용하였고, 그 외의 경우는 알미늄 진공 증착전극을 사용하였다. 시료내의 보이드는 시료의 한면을 알미늄 진공 증착 후 반사 현미경(metaphot; Nikon)으로 관찰하였으며, 인장강도는 Instron(model; 1000)을 이용 하였고, 인장 시편의 표점 거리는 50mm, 중심폭은 10mm로서, 크로스-헤드(cross head)의 속도는 10mm/min로 하였다. 이 경우 다섯개 시료의 결과에서 인장 강도의 평균치를 구하였다.

시료의 절연 강도값은 3KV/s의 속도로 직류 정극성 전압을 증가시키면서 측정하였다. 이 경우 전극은 평판-구 전극 구성으로 하였으며 고 전압 측 구 전극은 직경 3mm의 베어링 강구를 이용하였으며 시료와 전극을 한점에서 접촉할 수 있도록 에폭시로 구 전극을 몰드후 사용하여<sup>8)</sup> 비정상 절연 파괴가 일어나지 않도록 하였다. 그래프상에서 각 측정값은 시료 7-10개 측정에 대한 평균치 및 분산을 나타 내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 에폭시 수지의 겔화 시작점

그림2는 에폭시 수지에 경화제를 혼합 한 후 주어진 온도에서의 경화시간-체적 저항률 특성을 나타내며 25°C, 30°C, 45°C, 및 50°C에서 측정한 겔화 시작 시간은 각각 110분, 60분, 45분 및 30분이었다. 그림에서 30°C의 시료에 대해 예를 나타낸 것과 같이 겔화 시작점 이전에서 에폭시 수지는 거의 액상이며, 겔화 시작점 이후 고무상(rubber phase) 및 글라스 상(glass phase)으로 전이한다. 경화 온도가 상승하면 화학반응 속도가 증가하므로 글라스 상으로 전이하는데 필요한 시간이 줄어든다. 본 실험에서는 복합재료 제작시 30°C에서 겔화 시작시간 부근에서 가압 경화하여 시료를 제작하였다. 특히 겔화 시작시간 전·후에서 가압 경화한 시료의 전기적 및 기계적 특성이 유사 하였으므로 본 보고에서는 겔화 시작시간인 60분에서 가압경화한 시료(이하 "A"시료)와 겔화 시작시간 20분 전인 40분에서 제작한 복합재료(이하 "B"시료)를 중심으로 전기적 및 기계적 특성을 비교 고찰 하였다.

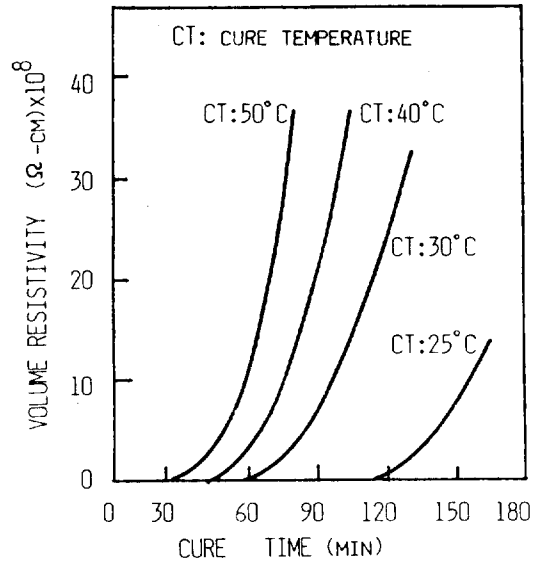


그림 2 에폭시 수지1차 경화시의 각 경화온도에 대한 경화시간-체적 저항률 특성  
 Fig.2 Volume resistivity vs. cure time characteristics of the epoxy resin tested.

3.2 유전율(ε' 및 ε'')의 주파수 특성

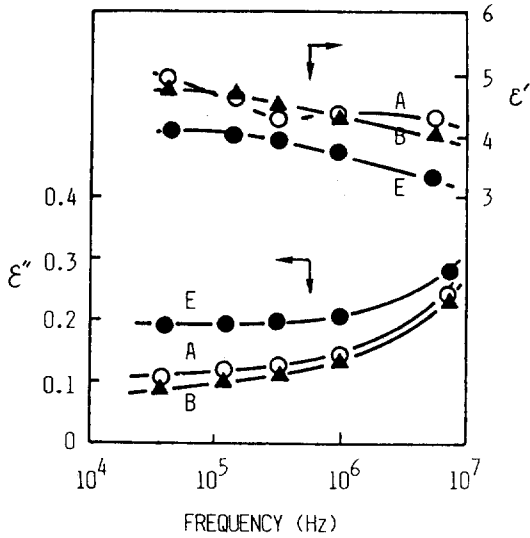
일반적으로 정전 용량 C를 갖는 유전체의 유전체손 W는 손실각 δ가 적을 경우에는

$$w = \pi f v^2 C_0 \epsilon'' \tan \delta$$

로 주어지며 Co를 유전체가 진공일 경우의 정전용량이라면 시료의 비유전율 ε'는 ε' = C/Co와 같다. 한편, 유전체손을 좌우하는 인자인 유전손 계수(dielectric loss factor)ε''는 ε'' = ε' tanδ의 관계가 있음은 잘 알려진 사실이다.

그림3은 A,B 및 E의 시료의 ε' 및 ε''의 주파수 특성을 나타낸 것으로 겔화 시작점에서 가압 경화한 A 시료의 유전손 계수는 겔화 시작시간 이전에 가압 성형한 B 시료보다 높은 값을 나타내고 있다. 그러나 A,B시료 모두 E 시료보다 유전손계수가 낮아 복합재료의 고주파 손실 특성이 에폭시 수지보다 다소 향상되고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 E 중 유리 섬유유 유전체손이 에폭시 수지보다 낮기 때문인 것으로 생각 된다.

한편 그림4는 A시료에 대하여 45°C 및 90°C 및 135°C에서 2시간 동안 2차 경화한 경우 ε' 및 ε''의 주파수 의존성의 전형적인 일례를 나타 내었다. 90°C 이상 150°C 이하에서 2차 경화한 시료의 주파수 특성은 거의 변화가 없었다.

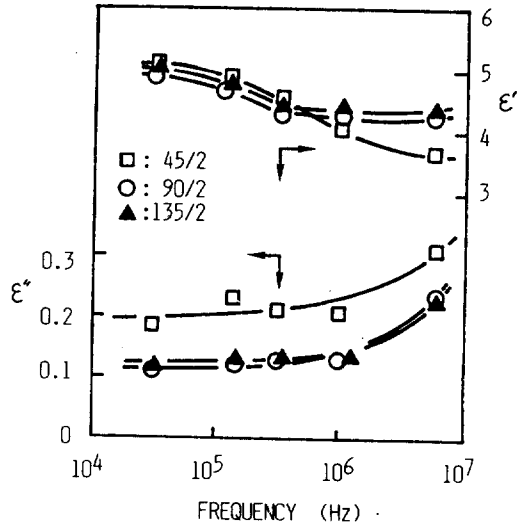


**그림 3** 유전상수  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ 에 대한 주파수 특성  
 A : 60분에서 가압 경화한 복합재료(경화 온도 : 30°C)  
 B : 40분에서 가압 경화한 복합재료(경화 온도 : 30°C)  
 C : 60분에서 가압 경화한 에폭시수지(경화 온도 : 30°C)  
 (후기 경화는 모두 90°C에서 2시간 동안 행함)

**Fig.3** Dielectric constant vs. frequency characteristics for samples tested.  
 A : The composite sample pressured after 60 min. at 30°C.  
 B : The composite sample pressured after 40 min. at 30°C.  
 E : Epoxy resin sample pressured after 60 min. at 30°C.  
 (All samples are postcured at 90°C for 2 hours)

**3.3 유전율( $\epsilon'$  및  $\epsilon''$ )의 온도 특성**

그림5의 유전율의 온도 특성에서 알 수 있듯이 각 시료의  $\epsilon'$  및  $\epsilon''$ 값은 60°C이상에서 크게 증가하고 있으며 특히 A,B시료는 에폭시 수지보다 큰 값을 나타내고 있다. 교류 전계 내에서  $\epsilon'$  및  $\epsilon''$ 는 유전체내의 쌍극자 회전, 원자 분극, 이온이동 등과 관계 있는 양으로 특히,  $\epsilon''$ 는 이들 운동의 내부 마찰 때문에 나타나는 내부 에너지 손실로 생각할 수 있다.<sup>9)</sup> 60°C이상에서 유전율이 크게 증



**그림 4** 2차 경화 조건을 달리한 A 시료에 대한 유전 상수의 주파수 특성(기호  $a/\beta$  :  $a^\circ\text{C}$ 에서  $\beta$ 시간동안 2차 열처리 한 경우임, 1차 경화는 상온에서 72시간임)  
**Fig.4** Dielectric constant vs. frequency characteristics for samples heat-treated at various conditions (Index :  $a/\beta$  shows the sample heat treated  $a^\circ\text{C}$  for  $\beta$  hours)

가하는 이유는 에폭시 수지의 연화온도(softening temp.)에 해당하는 60°C를 초과하게 되어, 원자 및 분자운동이 활발해져 내부 마찰 에너지 손실이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

**3.4 절연 강도 특성**

60°C에서 150°C범위에서 2시간 동안 2차 경화한 A,B 및 E시료의 경우 그림 6에서 알 수 있듯이 직류 절연강도는 에폭시 수지가 가장 높고, B시료가 가장 낮은 값을 나타 내고 있다. B시료가 가장 낮은 값을 나타내는 이유는 경화 이전에 가압 경화 함으로서 에폭시 수지의 함침 불량 등에 의해 형성된 계면의 미세 보이드가 낮은 전압에서 방전 하여 전로파괴에 이르는 경로를 제공하기 때문인 것으로 생각 되며, A시료는 경화 시작점에서 가압 경화 하므로서 내부 분자 배열이 치밀하게 되었을 뿐만 아니라, 내부 미세 보이드의 확산에 의한 배제(defusion degassing)가 어느정도 가능했기 때문에 B시료보다 높은 절연 강도 값을 나타 내는 것으로 생각된다. 그러나 에폭시 수지의 절연강도

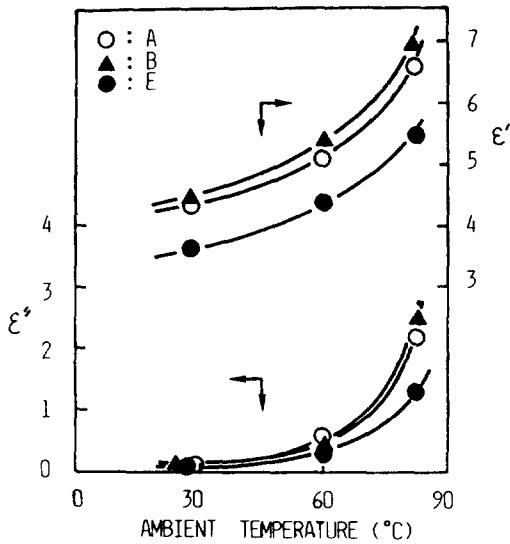


그림 5 주위온도 변화에 대한 유전상수( $\epsilon'$  및  $\epsilon''$ )의 변화  
(기호 : 그림3 참조)

Fig.5 Dielectric constant ( $\epsilon'$  and  $\epsilon''$ ) vs. temperature characteristics for the test samples. (index : see Fig.3)

가 가장 높은 이유는 복합재료에서 형성되는 계면 결합<sup>10)</sup>을 전혀 갖지 않기 때문으로 생각된다.

### 3.5 기계적 강도

절연강도 특성과는 달리 인장특성(그림 7참조)에서 에폭시 수지의 인장강도가 42 MPa로 가장 낮고 A시료의 섬유축 방향의 인장강도가 330MPa로 가장 높게 나타남을 알 수 있다. 그러나 섬유 강화형 복합재료의 단점으로 기계적 성질의 이방성을 들 수 있으며, 섬유축과 45도 방향의 인장강도가 최저값을 나타냈은 잘 알려진 사실이다.<sup>11)</sup> A시료의 경우 이 값은 약 120MPa로 됨을 알 수 있으며, 에폭시 수지의 인장강도의 약 3배나 되는 값으로 유리 섬유 강화 복합재료의 인장 강도가 에폭시 수지 자체보다 크게 개선되고 있음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서 에폭시 수지의 경화특성 및 유리섬유 강화 복합절연 재료의 가압경화에 의한 제작 조건과 전기적·기계적 특성과의 상관 관계를 검

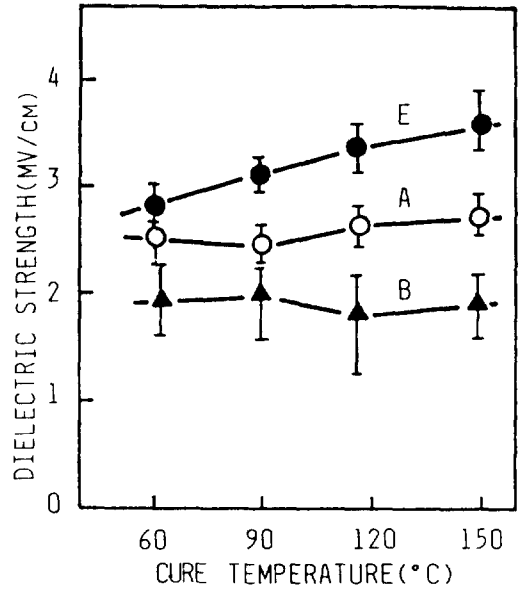


그림 6 주어진 온도에서 2시간동안 열처리한 시료의 직류 절연 강도 특성  
(기호 : 그림3 참조)

Fig.6 Dielectric strength characteristics for the samples heat-treated for 2hours at a given temperature  
(index : see Fig.3)

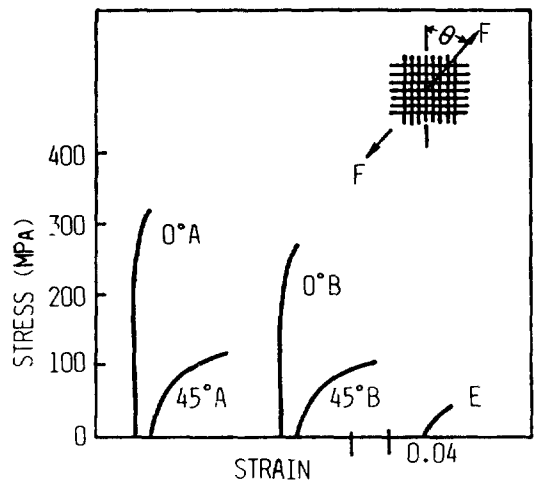


그림 7 섬유축 방향과 0° 및 45°방향에 대한 인장 스트레스-스트레인 특성  
(기호 A,B,E : 그림3 참조)

Fig.7 Tensile stress-strain curve for the test samples in the direction of 0° and 45°  
(index A, B, E: see Fig.3)

토하여 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 에폭시 수지(Stycast 1266)의 겔화 시작점은 25°C, 30°C, 45°C 및 50°C의 경화온도에서 각각 110분, 60분, 45분 및 30분이었다.

2) 유리섬유강화 복합절연재료의 전기적·기계적 특성을 저해하는 계면보이드는 최초로, 계면 결합제로서 유리섬유(Strand)표면에 결합제의 피막을 형성할때 발생하며, 결합제를 진공 감압처리하면 내부 보이드의 형성을 제어할 수 있다.

3) 유리섬유강화 복합절연재료는 에폭시 수지에 비하여 유전손 계수( $\epsilon''$ )의 주파수 특성 및 인장강도가 우수하며, 이들 특성은 에폭시 수지의 겔화 시작점에서 가압 경화한 시료 일 수록 향상된다. 그러나 유전율의 온도특성 및 절연강도 특성은 에폭시 수지보다 다소 저하한다.

끝으로 본 연구의 시료 제작에 사용한 유리섬유의 제공 및 복합재료의 제작면에 많은 조언을 해준 HFG(Han Kuk Fiber Glass Co.,LTD) 제위에게 깊이 감사 드리는 바입니다.

참 고 문 헌

- 1) Morita et.al, "Status of FRP in Electric Industries," 11th FRP-Symposium, 67-75, 1982
- 2) Morita et.al, "Application of FRP on Electronic Devices," Reinforced Plastic, vol. 28, no. 10, 1982
- 3) J.W. Johnson, "Resin Matrices and Their Contribution to Composite Properties," Phil.

- Trans. Royal Soc. Lond., A294, 487-494, 1980
- 4) J. Hognat, "Dynamic Thermomechanical Analysis of a Prepreg Applications to Industrial Curing," Fiber sci. and Tech. 18, 109-118, 1983
- 5) S. Suetsugu and T. Sukairi, "A Method of Estimating the Adhesion Between Polymer and Filler of Fiber Reinforced Composite Materials," Kobunshi Ronbunshu, vol. 44, 369-373, 1987
- 6) C H. Park et. al. "A Study on the Development of Mica/Epoxy Composite Materials," KIEE, vol. 36, 30-37, 1987
- 7) A. Kakitomo and I. Ogawa "Precise Measurement of Dielectric Constant and Dissipation Factor by Q-meter" JIEE vol. 99, 487-493, 1978
- 8) C.H. Park, M. Hara and M. Akazaki "Effect of Temperature and Voltage on Dielectric Strength of PET and FRP Under Mechanical Stress" IEEE, EI-17, 546-553, 1982
- 9) A.R. Blythe "Electrical Properties of Polymers" Cambridge Unive. Press. Japan-transl, 1982
- 10) W. Johnson and S.K. Ghosh "Some Physical Defects Arising in Composite Material Fabrication" J. Mater. sci. 16, 285-301, 1981
- 11) E. Pink and J.D. Campbell "Deformation Characteristics of Reinforced Epoxy Resin" Mater. sci. 9, 658-664, 1974