

Glass-cloth/Polyester 복합 절연재료의 유전특성에 관한 연구 - 최적 제작 조건 규명 -

이종호 · 이규철 · 황영한*
전기공학과

〈요 약〉

폴리에스테르 수지의 불성특성, 유전특성 및 전기적 측면에서 최적의 경화 조건을 규명한 다음 이러한 폴리에스테르 수지의 최적 경화 조건을 적용한 유리섬유강화 복합재료(Glass-cloth/Polyester Composite Materials)의 최적 제작조건 및 계면 활성제의 효과에 대한 연구를 행하였다.

본 연구의 실험결과로부터 다음과 같은 사실을 추출할 수 있었다. (1) 폴리에스테르 수지의 경화조건은 물성특성 및 유전특성에 커다란 영향을 미치고 있음을 알수 있었다. (2) 폴리에스테르 수지의 최적의 경화조건은 120℃에서 2시간 1차 경화를 행한 후, 200℃에서 13시간 2차 경화를 행한 시료에서 얻어 졌다. (3) 복합 절연재료 제작에 있어 계면 결합제의 0.2% 수용액으로 처리함으로써 전기적 특성은 약 10% 개선시킬 수 있었고, 기계적 인장특성은 약 2배 정도의 효과가 나타남을 알수 있었다. (4) 전기적 및 기계적특성의 관점에서, Glass-cloth/Polyester 복합 절연재료의 최적 제작조건은 복합 절연재료를 120℃에서 2시간 1차 경화를 행한 후, 200℃에서 약 10시간 2차 경화를 행한 경우이다.

A Study on the Dielectric Properties of Glass-cloth/Polyester Composite Insulating Materials - For Fabrication conditions of optimum -

Lee, Jong Ho · Lee, Kyu Chul · Hwang, Yeong Han*
Dept. of Electrical Engineering

* 전기공학과 대학원 박사과정

〈Abstract〉

The optimum curing condition of polyester resin for good mechanical, dielectric and electrical properties was investigated. With the obtained curing condition applied, the optimum fabrication condition and the effect of silane coupling agent for Glass-cloth/polyester composite materials were also studied.

The following results were obtained. (1) it is found that curing condition of polyester resin affected physical and dielectric properties. (2) The optimum conditions for fabrication of polyester resin was obtained as post-curing at 200°C for 13 hours after curing at 120°C for 2 hours. (3) In the fabrication of composite insulating materials, electrical properties were improved by about 10% and mechanical tensile properties about two times in the sample with 0.2% water solution of epoxy silane coupling agent treatment as compared with the case without epoxy silane coupling agent treatment. (4) From the view point of electrical and mechanical properties, optimum conditions for fabrication of Glass-cloth/polyester composite insulating materials were found as post-curing at 200°C for about 10 hours after curing at 120°C for 2 hours.

1. 서 론

최근 회전기를 중심으로 전기기기의 사용 환경이나 운전책부의 다양화, 가혹화 및 소형 경량화의 극단적인 요구가 주어지고 있으며, 200°C를 넘어 연속적인 운전을 행할 수 없어 재료기술에 크게 의존하여 왔다.⁽¹⁾ 그러므로 고온하에서 고효율 및 고성능의 전기기기를 제작하기 위해서는 이러한 유기 고분자 재료의 문제점을 해소하고, 고온 및 복합스트레스하에서도 충분히 제반특성을 발휘할 수 있는 절연재료의 개발이 절실히 요구되어 왔다.⁽²⁻⁴⁾

최근 수년간에 걸쳐 많은 우수한 고분자 절연재료가 출현하여 이와 관련된 기술도 커다란 진보를 가져왔다. 이러한 상황에서 신소재로 등장한 것이 유기 고분자재료와 무기 고분자재료로서 형성된 복합 절연재료이다.⁽²⁻⁴⁾

신소재로 등장한 유리강화 복합재료는 구조재로서 뿐만아니라 전기 및 전자분야의

절연재료로서도 훌륭한 제반특성을 나타내어, 이 복합재료의 설계와 제작기술 및 제반특성 개선에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^(3, 5, 6-14)

일반적으로 복합재료 고유의 이론상 특성에 가까운 성능을 발휘할 수 있도록 설계 및 제작하는데 해결해야 할 문제점들은 복합재료의 가장 큰 약점으로 알려져 있는 필라(filler)와 매트릭스(matrix) 사이의 계면 접촉상태를 개선하는 문제^(2, 15, 16) 그리고 전기기기에서와 같이 고온상태가 계속될 경우 복합재료의 매트릭스와 필라의 열 팽창계수의 상이에 의한 계면박리 혹은 크랙 발생 등의 문제로 알려져 있다.^(3, 15, 16)

본 연구에서는 화학적 성질과 물리적 성질 및 내열성이 우수한 폴리에스테르 수지의 경화방법 및 경화조건(1차 및 2차경화) 등을 명확하게 밝혀, 물성특성, 유전특성 및 전기적 측면에서 최적의 경화조건을 규명한 다음 이러한 폴리에스테르수지의 최적 경화 조건을 적용한 유리섬유강화 복합재료

(Glass-cloth/Polyester)의 최적 제작조건 및 계면 활성제의 효과를 규명하고자 한다. 이를 위하여 매트릭스의 최적 경화조건과 계면 활성제 처리방법에 따른 전기적 특성 및 기계적 특성과의 상관관계 등을 체계적으로 연구하였다.

2. 시료제작 및 방법

2.1 시료제작

2.1.1 폴리에스테르수지 필름제작 및 1차, 2차 경화조건

본 연구에 사용되어진 매트릭스로서는 내열성과 전기적 및 기계적 특성이 우수한 폴리에스테르 수지(polyester resin : DAHAN INK Co. DVB-2152)를 사용하였다. 본 연구의 시료제작은 다음 두가지로 나누어 제작되어 진다.

첫번째로 폴리에스테르 수지의 1차 경화조건에 따른 수지의 물성 특성의 측정용 시료제작

두번째로 첫번째의 시료중 가장 우수한 물성특성을 나타내는 시료를 선택하여 2차 경화조건에 따른 물성특성, 유전특성, 전기

적 및 기계적 인장특성 변화를 측정하기 위한 시료제작

첫번째의 시료 제작에 있어, 먼저 폴리에스테르 수지를 주위 온도가 80℃로 유지된 전기로 속에서 약 10분간 예열시킨 후, 진공장치에 옮겨서 폴리에스테르 수지 자체가 함유하고 있는 수분 및 보이드를 제거한다. 다음 주체와 경화제의 비를 100:1로 혼합시키고, 다시 진공장치내에서(주위온도 : 80℃, 진공도 : 10^{-3} torr)에서 30분간 보이드를 제거시킨다. 그리고 그림 1과 같은 방법으로 만든 후, 시료제작 장치⁽¹⁷⁾에 옮긴 다음 주위온도가 80℃, 100℃, 120℃, 140℃로 유지된 전기로에서 가압 절화법에 따라 각각 2시간씩 1차 경화를 시켜 시료를 제작한다. 이때, 시료의 두께는 각각 $3\text{mm} \pm 5\ \mu\text{m}$ (유전특성, 열 변형온도의 특성 등의 측정용 시료) 및 $100\ \mu\text{m} \pm 5\ \mu\text{m}$ (밀도변화특성 측정용 시료)인 2종류를 제작하였다.

폴리에스테르 수지의 절화 시작점은 일반적으로 점도의 변화 및 강성의 변화를 측정하여 구할 수도 있다.^(18,19,20) 그러나 점도나 강성의 변화는 전도전자 및 이온의 이동과 밀접한 관계가 있으므로⁽²¹⁾ 본 연구에서는 그림 2와 같은 장치를 제작하여 시간변화에 따른 체적저항 변화특성을 측정하여 그림 3의 결과를 얻었다. 즉, 그림 3의 곡선은 액상시

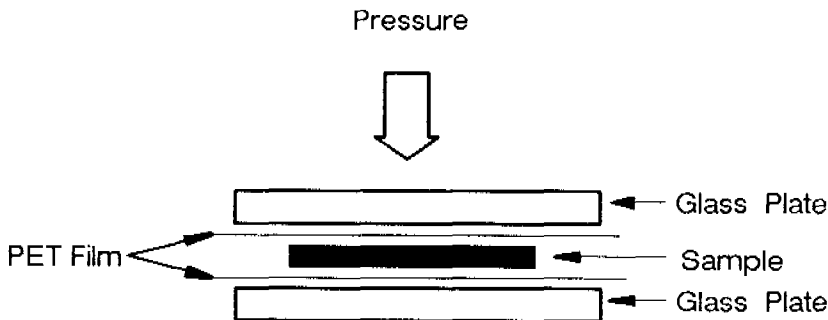


그림 1. 시료 제작방법
Fig. 1. Fabrication method of samples.

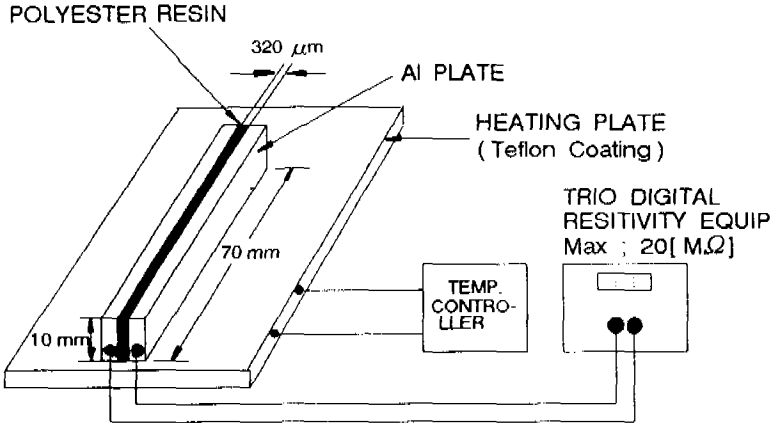


그림 2. 체적저항 측정장치

Fig. 2. Schematic diagram of volume resistivity equipment.

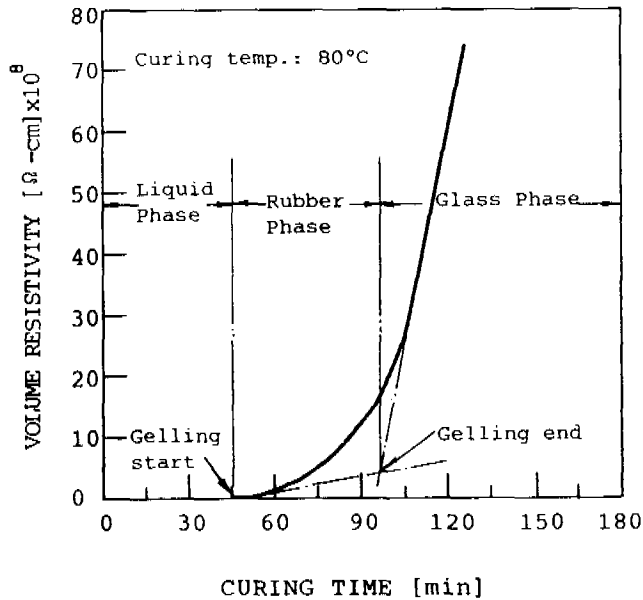


그림 3. 폴리에스테르 수지의 1차 경화시간 - 체적저항용특성

Fig. 3. Curing time - volume resistivity characteristics of polyester resin.

료를 80°C로 일정하게 유지된 그림 2의 장치에 옮긴 후, 시간 경과에 따른 체적저항의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 겔화 시작점은 시간의 경과에 따라 체적저항의 변화가 거의 일정하게 유지되다가 이탈을 시작하는 점이며, 겔화 끝점은 시간의 경과에 따라 체적저항의 변화가 급격하게 변하는 기울기와

처음 일정하게 유지되는 값의 접선과 만나는 점이다. 경화가 진행됨에 따라 겔화 시작점까지는 액상이며, 겔화 시작점에서 겔화 끝점까지는 고무상이며, 겔화 끝점을 경과하면서 부터는 글라스상으로 나눌 수 있다. 폴리에스테르 수지의 주위온도 변화에 따른 겔화 시작점은 주위온도가 증가함에 따라 지수

함수적으로 감소함을 알 수 있고, 80℃에서는 약 45분이며, 100℃에서는 17분, 120℃에서는 약 6분 그리고 140℃에서는 약 4분으로 나타남을 알 수 있다.

두번째 시료의 제작에 있어서는 폴리에스테르 수지의 1차 경화를 80℃, 100℃, 120℃, 140℃에서 경화시간을 달리하여 제작한 시료중 물성특성이 가장 우수하게 나타나는 시료의 1차 경화온도를 채택하여 시료를 제작한 후, 2차 경화조건을 반복 경화법⁽¹³⁾으로 2차 경화시간에 따라 시료를 제작한다. 이때, 전기로내의 온도상승은 5℃/min이고, 온도하강은 2℃/min이다. 그리고 2차 경화온도는 150℃, 180℃, 200℃, 220℃, 240℃로 5종류로 하였다. 제작되어진 시료의 두께는 첫번째 시료의 두께와 동일하게 하였다.

2.1.2 최적 복합 절연재료 제작

본 연구에 사용되어진 Glass-cloth/polyester 복합재료의 필라로서 E종 평직유리(Plain weave glass cloth, WEA 116 E107, 原反社, Japan)을 사용하였다.

그리고 본 연구에 사용되어진 유리섬유의 층간 조합형태는 1층과 2층의 섬유조직이 같은 방향(0°)과 45°방향인 2종류의 유리섬유 조직이다. 이러한 유리섬유를 350℃로 유지된 전기로내에서 약 30분간 두어 표면의 유기물질 및 이물질을 제거하고, 표면을 에폭시계 실란 결합제(epoxy silane coupling agent, S510, Chiso Co.)로서 처리한다. 이때, 실란 결합제 %수용액은 알코올 용액에 무게비로서 실란 결합제를 0% - 2.0%용해시킨 용액이다. 즉, 전기로에서 끄집어낸 유리섬유를 0% - 2.0%의 실란수용액에 함침시킨후, 진공시스템(10³ torr, 주위온도 : 100℃)내에서 약 10분간 건조시킨다. 다음 표면처리가 끝난 유리섬유를 80℃에서 1차적으로 보이드가 제거된 폴리에스테르 수지(polyester resin: DAHAN

INK Co., DVB-2152) 에 약 1시간 정도 진공함침 하였다. 함침이 끝난 시료는 120℃에서 판상으로 몰드하여 본 연구실에서 제작한 가압 시료 제작장치⁽¹⁷⁾를 이용하여 폴리에스테르 수지의 경화점 부근에서 약 0.5 [MPa]로 가압하여 120℃에서 약 2시간 동안 1차 경화 시킨 후, 다시 160℃, 180℃ 및 200℃에서 반복 경화법⁽¹³⁾에 의하여 2차 경화를 5시간, 10시간, 15시간, 20시간 및 25시간 각각 행하였다. 이때 시편의 크기는 10cm×10cm×100μm±10μm로 하였다.

2.2 실험장치 및 방법

폴리에스테르수지 필름의 2차 경화가 끝난 시료로서 다음과 같은 실험을 행하였다.

- 1) 매트릭스의 2차 경화시간에 따른 밀도 변화측정
- 2) 매트릭스의 2차 경화시간에 따른 체적 저항 변화측정
- 3) 매트릭스의 2차 경화시간에 따른 열 변형온도 변화측정
- 4) 주위온도에 따른 매트릭스의 tan δ 및 ε 변화특성

여기서 밀도특성, 체적저항 변화특성 및 열 변형온도특성은 시료의 내부 가교도 및 경화조건 결정에 중요한 인자로 알려져 있어,^[22,23] 매트릭스의 물성특성에 커다란 영향을 미치고 있다. 여기서 밀도측정은 본 연구실에서 제작한 밀도구배장치⁽¹⁷⁾를 이용하였고, 체적저항 변화특성은 고저항 측정장치(High Resistance Meter, 4329A : HEWETT PACKARD)을 이용하여 인가전압 500[V]로 일정하게 한 후, 모든 시료를 측정하였다. 그리고 열 변형온도특성의 측정은 본 연구실에서 제작한 열 변형온도 시험장치로서 측정하였다. 열변형온도특성 측정에 사용된 시편의 크기는 3.2mm×12.7mm×110mm로서 실리콘중에 설치한 후,

규정의 굽힘응력^[24]을 가한 다음 5분 후 다이알 게이지의 눈금을 0으로 하고 실리콘유 의 온도를 $2 \pm 0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 높여 가면서 다이알 게이지 눈금이 $260\mu\text{m}$ 에 달했을 경우 실리콘유의 온도가 시료의 열 변형온도로 된다. 그리고 시료의 유전특성은 Precision $\tan \delta$ and C Bridge Meter (Tettex AG Instrument, Type 2821HB) 을 이용하여 측정하였다.

최적 복합 절연재료를 120°C 에서 2시간 1차 경화를 행한 다음 시료를 반복적인 방법^[13]으로 2차 경화를 행한 후, 다음과 같은 실험을 행하였다.

- 1) 실란 결합제의 효과특성
- 2) 최적 시료의 $\tan \delta$ 및 ϵ_r 특성(2차 경화시간, 주위온도), 절연강도특성(2차 경화시간에 따른), 및 기계적 인장강도-인장응력특성
- 3) 실란 결합제의 % wt수용액의 변화에 따른 기계적 인장후의 파단면관찰 (SEM사진 촬영)

시료의 절연강도는 본 연구실에서 설계 및 제작한 장치로서 행하였으며, 그림 4에

나타내었다. 이때, 측정방법은 그림 4에 시편을 장치하고, 교류전압을 $3(\text{kV}/\text{sec})$ 의 속도로 상승시키면서 측정하였다. 이 경우 전극은 평판 - 구전극으로 구성하였으며, 고전압측 구전극은 직경 $4.9(\text{mm})$ 인 베어링 강구를 이용하였으며, 시료와 전극이 한 점에 접촉하고, 불규칙 파괴를 방지하기 위하여 에폭시 수지로 볼드한 전극^[17]을 사용하였다. 그림상의 측정값은 시료 10개에 대한 평균값 및 분산으로 나타내었다.

여기서 시편의 유전정접($\tan \delta$) 및 비유전율(ϵ_r)의 측정은 Precision $\tan \delta$ & C Bridge(Tettex AG, Inst. Type 2821)을 이용하였고, 기계적 인장 및 스트레스트특성의 시험은 Instron(Model:6022, Japan)을 이용하였고, 이때, 인장 시편의 형상은 KSM 3006^[37]과 같으며, 시편의 표준거리는 $25(\text{mm})$, 중심폭은 $6(\text{mm})$ 로서 크로스-헤드(cross-head)의 속도는 $2.0(\text{mm}/\text{min})$ 으로 하였다. 이 경우 5개 시편의 결과치를 평균하여 인장 강도값으로 나타내었다. 그리고 복합재료의 파단면의 관찰은 전자현미경(Scanning Microscope, JEOL, JSM-826:Japan)으로 하였다.

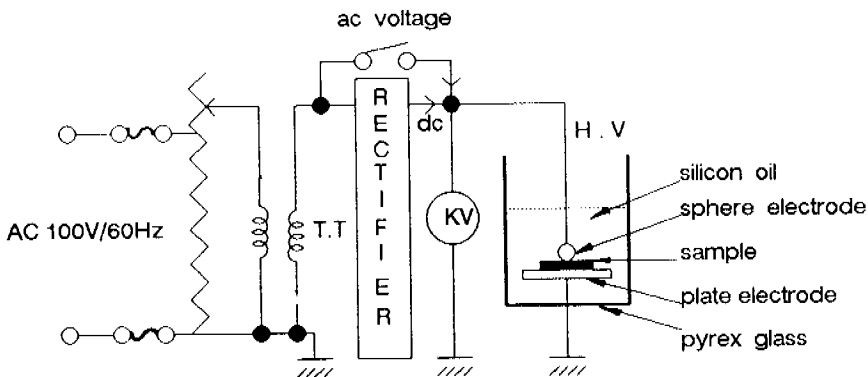


그림 4. 절연시험장치
Fig. 4. Experimental apparatus for insulation.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 폴리에스테르 수지의 경화방법에 따른 물성특성 및 유전특성

그림 5는 120℃에서 2시간동안 1차 경화를 행한 시료를 2차 경화온도를 달리했을 때, 2차 경화시간에 따른 밀도변화특성을 나타내고 있다. 이 그림에서 2차 경화온도가 200℃일때 2차 경화시간이 약 5시간 이후부터 시료의 밀도가 가장 안정하게 나타나고 있다. 이러한 결과는 시료내부 분자구조가 조밀하고, 최적의 3차원적 망목상구조로 형성되므로서 나타나는 결과인 것으로 생각된다. 그러나 2차 경화온도가 150℃ 및 180℃일때는 2차 경화시간이 각각 15시간 및 20시간 이후부터 밀도가 안정한 상태로 도달함을 알 수 있고, 그 이전의 경화시간에서는 3차원적 망목상구조가 형성되어지는 과정인 것으로 생각된다. 여기서 시료내부의 망목상 구조적 측면에서 가장 경제적인

2차 경화온도 및 시간은 200℃에서 약 5시간 임을 알 수 있다.

한편, 2차 경화온도가 220℃ 및 240℃일 때는 2차 경화시간이 각각 10시간 및 15시간 이후부터는 오히려 서서히 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이러한 결과는 초기부터 고온에서 너무 급속히 경화가 진행하여 시료내부의 발열량이 너무 많아 경화시에 시료내부에 마이크로 크랙 및 3차원적 망목상 구조내의 결함등이 발생하고,^(22, 25) 또한, 장시간 경화를 행함으로써 시료내부에 서서히 열 열화가 진행되어 시료의 질량에 비하여 체적의 감소율이 커지므로서 밀도가 서서히 증가하는 것으로 생각된다.

그림 6은 폴리에스테르 수지의 2차 경화온도를 달리 했을 때, 2차 경화시간에 따른 체적저항을 변화특성을 나타내고 있다. 이때, 측정전압은 500[V]로 일정하게 하였다. 이 그림에서 체적 저항율은 2차 경화온도에 상관없이 2차 경화시간과 더불어 서서

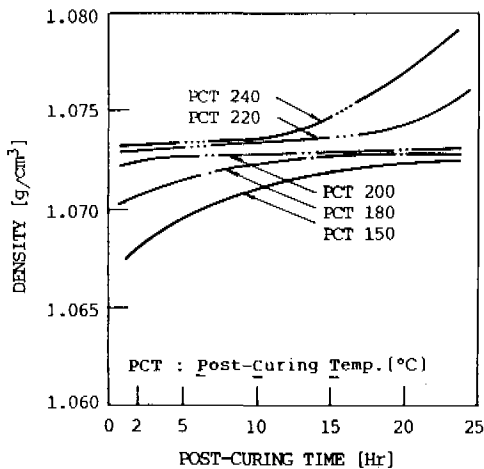


그림 5. 폴리에스테르 수지의 2차 경화시간 - 밀도특성

Fig. 5. Post-curing time - density characteristics of polyester resin.

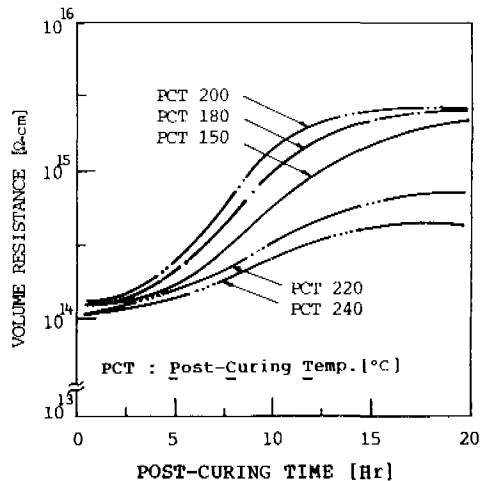


그림 6. 폴리에스테르 수지의 2차 경화시간 - 체적저항특성

Fig. 6. Post-curing time - volume resistance characteristics of polyester resin.

히 증가하는 경향을 보이고 있다. 그리고 2차 경화온도가 150℃, 180℃ 및 200℃ 일 때는 2차 경화시간이 약 20시간 정도에서 최적의 체적저항율에 도달함을 알 수 있다. 그러나 2차 경화온도가 220℃ 및 240℃ 일 때는 150℃, 180℃ 및 200℃의 시료에 비하여 체적저항이 증가하는 율이 낮게 나타나고, 2차 경화시간이 약 15시간 이후부터는 거의 이 온도에서 최대 체적저항값에 도달하거나, 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 초기의 고온에서 경화가 진행됨으로서 시료 내부에 발생한 마이크로 크랙, 분자 결합에 있어 결합발생 등의 영향인 것으로 생각되어진다.

그림 7은 120℃에서 2시간 1차 경화를 행한 시료를 주어진 온도와 시간에서 2차 경화를 행한후, 본 연구실에서 제작한 열 변형온도 측정장치로서 열 변형온도를 측정된 결과를 나타내고 있다. 이 그림에서도 열 변형온도는 2차 경화온도에 상관없이 경화 시간과 더불어 점차적으로 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과

는 밀도 및 체적저항 변화특성의 결과와 거의 일치함을 알 수 있고, 또한, 수지의 경화시에 형성되는 내부 분자구조와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉, 내부분자 구조가 조밀한 3차원적 망목상 구조가 형성되어 가교도가 증가하면 밀도, 체적저항 및 열변형온도가 높아지고, 반대로 가교도가 낮거나, 고온에서의 장시간 경화에 의한 3차원적 망목상 구조가 붕괴되어 가교도가 감소하게 되면 밀도, 체적저항 및 열 변형 온도가 낮게 나타나거나, 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다.

그림 8은 120℃에서 2시간 1차 경화를 행한 시료를 주어진 온도와 시간에서 2차 경화를 행한 후, 주위온도에 따른 $\tan \delta$ 및 ϵ_r 특성을 측정된 결과를 나타내고 있다. 이때, 2차 경화시간은 13시간으로 일정하게 하였고, 측정 주파수 및 전압은 각각 60 [Hz] 및 1.0 [kV]로 하였다. 이 그림에서 180℃ 및 200℃의 $\tan \delta$ 특성은 주위온도에 상관없이 거의 일정한 값으로 나타나고, 특히, 200℃의 $\tan \delta$ 특성이 가장 우수함

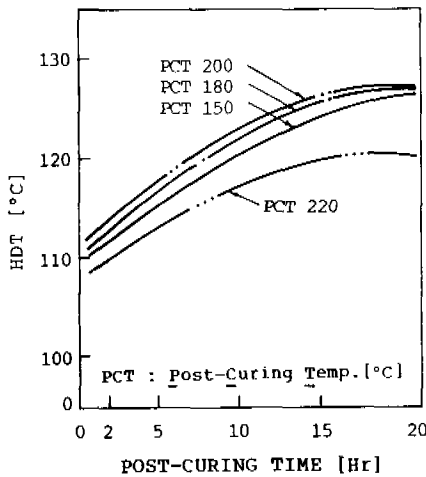


그림 7. 폴리에스테르 수지의 2차 경화시간 - 열변형 온도특성
 Fig. 7. Post-curing time - HDT characteristics of polyester resin.

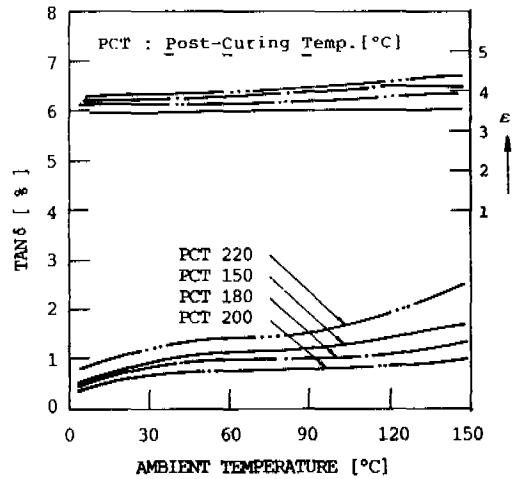


그림 8. 폴리에스테르 수지의 주위온도 - $\tan \delta$ 및 ϵ_r 특성
 Fig. 8. Ambient temperature - $\tan \delta$ and ϵ_r characteristics of polyester resin.

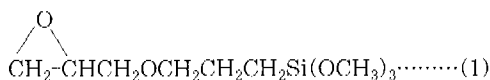
특성을 나타내고 있다. 그러나 150℃ 및 220℃의 $\tan \delta$ 특성은 80℃까지는 거의 일정한 값으로 나타낸 후, 이 시간 이후부터는 점차적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 폴리에스테르 수지내부의 분자구조 및 분자운동과 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 즉 경화시에 형성되는 분자구조가 조밀한 3차원적 망목상 구조로서 형성되면 외부의 열에 의한 분자쇄의 세그먼트운동 및 쌍극자 운동이 억제되어 전도전자의 이동이 일정하게 나타나므로 $\tan \delta$ 특성이 일정하게 나타나는 것으로 생각된다. 그리고 수지내부의 미반응기가 남아 있거나, 분자 결합상의 결합이 있으면 분자의 세그먼트 운동 및 쌍극자 운동이 활발해지므로 전도전자의 이동이 서서히 커지므로서 이와 더불어 $\tan \delta$ 값도 서서히 커지는 것으로 생각된다.

한편, 주위온도에 따른 ϵ_r 특성은 주위온도에 상관없이 거의 일정한 값으로 나타나고, 있음을 알 수 있고, 그 범위는 대략 3.6 - 4.3 정도이다.

3.2 복합재료에 있어 계면 결합제의 효과

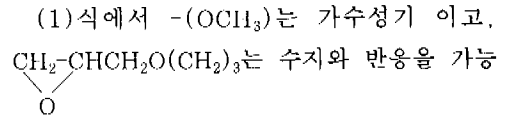
복합재료가 지나는 계면사이의 결합을 감소시키므로서 복합재료의 전기적 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 본 연구에서 사용된 계면 결합제의 화학적 성질을 살펴보면 다음과 같다.

본 연구에 사용되어진 계면결합제는 에폭시계 실란 결합제(Epoxy Silane Coupling Agent : Chiso Co. S510)로써 이를 화학적 구조식^[16, 25]으로 표시하면 다음과 같다.

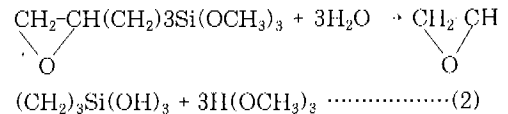


이 계면 결합제는 γ -glycidoxypropyl-

trimethoxysilane으로 알려져 있으며,^[26] 거의 대부분 수지에 적용되고 있다.



케하는 유기 관능기이다. 또한, 실란 결합제는 수용액에서 중간 활성상태의 실라놀(silanol)로 형성되므로 적용필라의 표면에 쉽게 적용시킬 수 있다. 수용액에서의 반응식은 다음과 같다. 즉,



인데 이 반응에서 생성되는 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 기, 혹은 이 기와 반응하여 형성되는 화합물의 일부분이 복합재료의 무기질과 결합을 행하게 된다.

그러므로 이 계면 결합제가 유기 고분자 재료와 무기질 재료간의 접착력을 향상시키는 원인은 계면 결합제의 한 분자중의 일부가 유기고분자와 결합하고 같은 분자의 일부가 무기재료와 결합하기 때문이다.^[16, 25]

이와 같이 복합재료의 계면에 계면 결합제를 처리하였을 때, 복합재료의 유전특성, 절연특성, 기계적특성, 내수성, 내열성, 접착성 및 가공성등의 향상을 기대할 수 있다. 그 실험결과 즉, 유전특성 및 전기적특성에 대하여 실험한 결과를 그림 9, 그림 10에 나타내었다.

이들 그림에서 볼 수 있듯이 계면 결합제를 적용하므로서 제반특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 즉 유전특성에서 $\tan \delta$ -전압특성은 약 20%(인가전압 2kV)개선시킬 수 있고, 절연강도특성은 약 10%이상 개선시킬 수 있다

그림 11은 복합재료의 유리선유 층을 단층으로 하여 제작하여 섬유축 방향으로 인

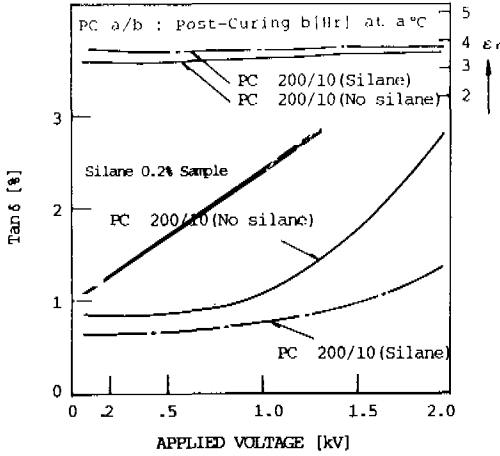


그림 9. 복합재료에 있어, 인가전압 - $\tan \delta$ 및 ϵ_r 특성

Fig. 9. Applied voltage - $\tan \delta$ and ϵ_r characteristics of composite materials as parameter of silane treatment.

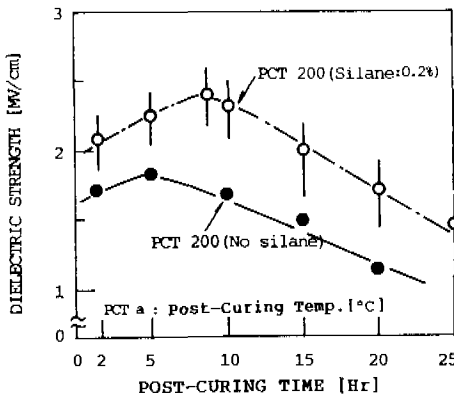


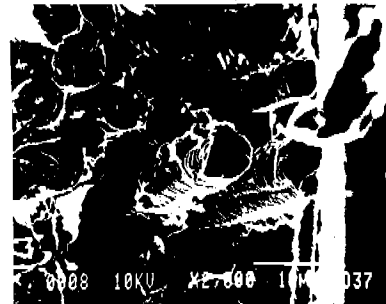
그림 10. 복합재료에 있어, 2차 경화시간 - 교류 절연강도 특성

Fig. 10. Post-curing time - ac dielectric strength characteristics of composite materials as parameter of silane treatment.

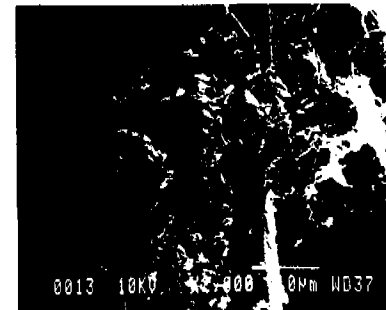
상을 가했을 때, 계면 결합제 처리량에 따른 복합재료의 파단면의 형상을 보여 주고 있다. 이들 파단면의 형상에서 알 수 있듯이 계면 결합제의 처리량에 따라 유리섬유에 입혀진 폴리에스테르 수지의 형상이 현저하게 차이가 남을 알 수 있고, 이러한 차이가 기계적 인장특성에 직접적인 영향을



(a) 0%



(b) 0.2%



(c) 1.0%

그림 11. 복합재료의 인장파단면

Fig. 11. Tensile breakdown surface of composite materials as parameter of water solution of silane agent.

미치고 있음을 알 수 있다. 또한, 이들 형상에서 계면 결합제의 처리량이 0.2%일 때, 가장 양호하게 유리섬유에 폴리에스테르 수지가 입혀져 있는 것을 볼 수 있다.

3.3 Glass-cloth/polyester 복합 절연재료의 최적 제작조건 규명

그림 12는 최적의 계면 결합제의 처리량인 0.2% 수용액으로 복합재료를 제작하여 120℃에서 2시간 1차 경화를 행한 후, 2차 경화온도를 150℃, 180℃ 및 200℃로 하였을 때, 2차 경화시간에 따른 $\tan \delta$ 및 ϵ_r 특성을 나타내고 있다. 이때, 측정전압은 0.5(kV), 측정 주파수는 60(Hz)로 일정하게 하였다. 이 그림에서 알 수 있듯이, $\tan \delta$ 특성은 2차 경화온도에 상관없이 초기에는 서서히 감소하는 경향을 나타낸 후, 일정한 경화시간 이후 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 이유는 2차 경화초기에는 복합재료를 구성하고 있는 매트릭스내의 미반응기가 서서히 감소하고, 동시에 3차원적 망목상 구조가 증가함^[23, 24]으로써 $\tan \delta$ 값이 낮게 나타나고, 즉 최적의 $\tan \delta$ 특성을 나타낸 이후는 고온에서의 장시간

경화에 의한 매트릭스 자체의 구조상 결합과 계면상의 마이크로 크랙 혹은 미세 보이드발생 등^[26, 27]에 의하여 $\tan \delta$ 특성이 저하하는 것으로 생각된다. 또한, 이 그림에서 최적의 $\tan \delta$ 특성이 나타나는 2차 경화조건은 2차 경화온도가 150℃ 일때 약 15 시간이고, 180℃ 및 200℃ 일때는 각각 약 12시간 및 10시간으로 나타남을 알 수 있다.

한편, ϵ_r 특성은 2차 경화온도 및 2차 경화시간에 상관없이 거의 일정한 값으로 나타나며, 그 범위는 대략 3.5 - 4.0이다.

그림 13은 최적의 계면 결합제 처리량인 0.2% 수용액으로 복합재료를 제작하여 2차 경화온도를 150℃, 180℃ 및 200℃로 하였을 때, 주위온도에 따른 $\tan \delta$ 및 ϵ_r 특성을 나타내고 있다. 이때, 2차 경화시간은 10시간으로 일정하게 하였고, 측정전압은 0.5 (kv), 측정 주파수는 60(Hz)로 일정하게 하였다. 이 그림에서 $\tan \delta$ 특성은 주위온

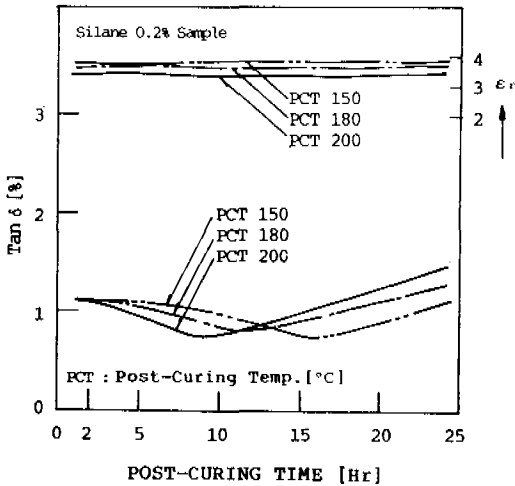


그림 12. 복합재료에 있어, 2차 경화시간 - $\tan \delta$ 및 ϵ_r 특성

Fig. 12. Post-curing time- $\tan \delta$ and ϵ_r characteristics of composite materials as parameter of post-curing temperature.

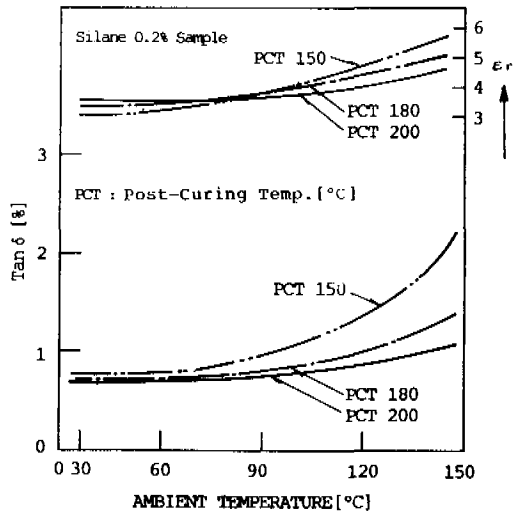


그림 13. 복합재료에 있어, 주위온도 - $\tan \delta$ 및 ϵ_r 특성

Fig. 13. Ambient temperature - $\tan \delta$ and ϵ_r characteristics of composite materials as parameter of post-curing temperature.

도가 증가함에 따라 서서히 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 특히, 200℃에서의 $\tan \delta$ 특성은 고온에서도 우수한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 폴리에스테르 수지내부의 분자구조 및 분자운동과 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 즉 경화시에 형성되는 분자구조가 조밀한 3차원적 망목상 구조로서 형성되면 외부의 열에 의한 분자쇄의 세그먼트 운동 및 쌍극자 운동이 억제되어 전도전자의 이동이 일정하게 나타나므로 $\tan \delta$ 특성이 일정하게 나타나는 것으로 생각된다. 그리고 수지내부의 미반응기가 남아 있거나, 분자 결합상의 결함이 있으면 분자의 세그먼트 운동 및 쌍극자운동이 활발해지므로 전도전자의 이동이 서서히 커지므로 이와 더불어 $\tan \delta$ 값도 서서히 커지는 것으로 생각된다.

그림 14은 최적의 계면 결합제 처리량인 0.2% 수용액으로 복합재료를 제작하여 2차 경화온도를 150℃, 180℃ 및 200℃로 하였

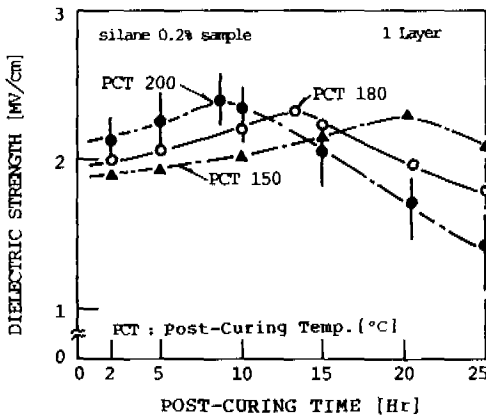


그림 14. 복합재료에 있어 2차 경화시간 - 교류 절연강도특성
 Fig. 14. Post-curing time - ac dielectric strength characteristics of composite materials as parameter of post-curing temperature.

을 때, 2차 경화시간에 따른 교류 절연강도 특성을 나타내고 있다. 이 그림에서 절연강도 특성은 2차 경화 초기에는 2차 경화온도에 상관없이 2차 경화시간과 더불어 서서히 증가하는 경향을 나타내고, 일정 2차 경화시간 이후부터는 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉, 경화초기에는 복합재료의 구성요소중 매트릭스내의 미반응기의 감소와 더불어 3차원적 망목상 구조의 증가^(23,24)에 따라 자유전자의 자유행정 거리가 짧아짐으로써 나타나는 현상⁽²⁸⁾인 것으로 생각된다. 여기서 전자의 평균자유행정과 절연강도사이의 상관관계⁽²⁸⁾는 다음 식으로 나타내어진다.

$$E_b = \frac{(2I_p h r)^{1/2}}{c \lambda} \dots \dots \dots (3)$$

- 여기서 h : plank 상수
- r : 전자의 완화시간
- λ : 전자의 평균자유행정
- I_p : 고분자의 전리에너지
- e : 전자의 전하

이 식에서 절연파괴강도 E_b는 폴리에스테르 수지내부의 분자구조 및 분자운동과 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 즉 2차 경화에 따라 폴리에스테르 수지내의 3차원적 망목상 구조가 점차적으로 증가함으로써 전도전자의 평균 자유행정이 짧아 지므로 절연강도가 점차적으로 증가함을 알 수 있고, 최대절연강도 이후에는 장시간 경화에 따른 열적 열화에 의한 망목상 구조 및 계면상에 결함이 나타나 절연강도 값이 낮아지는 것으로 생각된다. 또한, 그림에서 최대 절연강도를 나타내는 2차 경화조건은 2차 경화온도가 150℃일 때는 약 20시간, 180℃ 및 200℃일 때는 각각 14시간 및 9시간으로 나타났다. 특히, 200℃에서의 절연강도특성이 가장 우수하게 나타났고, 2차 경화시간도 경제적인 측면에서 다른 2차 경

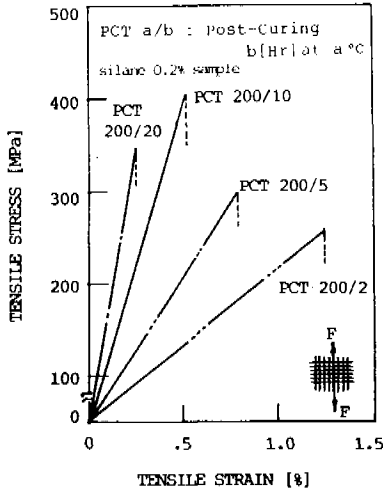


그림 15. 복합재료에 있어, 기계적 인장
응력 - 인장강도특성
(인장 방향 : 섬유축 방향)

Fig. 15. Mechanical tensile strain - tensile stress characteristics of composite materials as parameter of post-curing temperature and time.

화온도에 비하여 경제성이 있음을 알 수 있다.

그림 15와 그림 16은 최적 계면 결합체의 처리량인 0.2% 수용액으로 복합재료를 제작하여 2차 경화조건에 따른 섬유축 방향(0°) 및 45° 방향인 기계적 인장강도 특성을 나타내고 있다. 이 그림에서 2차 경화시간이 길어진 수록 인장강도 값이 높아짐을 알 수 있고, 섬유축 방향의 인장강도 특성이 45° 방향인 인장강도 특성 보다 우수함을 알 수 있다. 즉, 유리섬유는 직각으로 짜서 만들어지기 때문에 직각방향으로 인장을 가할때 높은 인장강도를 가지며, 45° 방향인 복합재료의 경우에는 기계적특성에서 가장 큰 취약점으로 나타나는 이방성성질⁽²⁶⁾ 때문에 섬유방향(0°)의 인장강도 특성보다 낮게 나타난다. 그리고 이 그림에서 최대의 인장강도 특성을 나타내는 2차 경화조건은 200 $^\circ$ C에서 10시간 2차 경화를 행한 경우임을 알 수 있다.

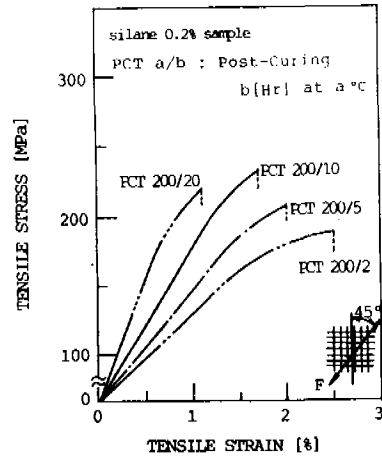


그림 16. 복합재료에 있어, 기계적 인장
응력 - 인장강도특성
(인장 방향 : 섬유축 45° 방향)

Fig. 16. Mechanical tensile strain - tensile stress characteristics of composite materials as parameter of post-curing temperature and time.

그림 17은 복합재료의 기계적 인장특성 시험에서 시료파단 형상을 보여주고 있다. 이 그림에서 섬유축 방향(0°)의 시편의 파단은 거의 모두가 수평으로 파단된 반면에 45° 방향의 파단은 45° 방향 및 V형태로 파단되었음을 보여주고 있다.

4. 결 론

복합절연재료의 제작에 선행하여, 폴리에스테르 수지의 물성특성, 유전특성 및 최적의 경화조건을 규명한 다음 복합재료의 제작에 계면 결합체를 처리하여 2차 경화조건을 변화시켜 유전특성, 절연강도특성, 기계적 인장특성 및 SEM사진 등의 결과를 분석 검토한 결과 다음과 같은 결론을 이끌어 낼 수 있었다.

1) 폴리에스테르 수지의 물성특성은 경화 과정에 따라 커다란 변화를 가져옴을 알 수

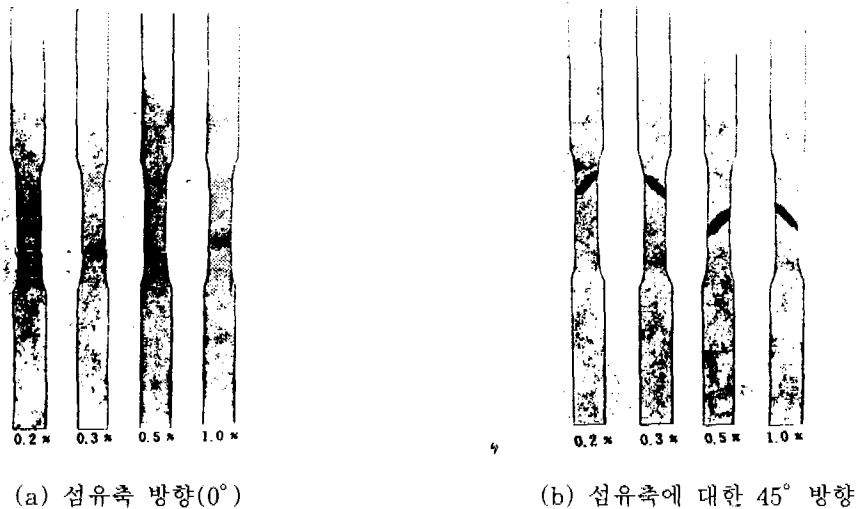


그림 17. 시료의 파단모양(유리섬유와 인장축과의 사이각 0° 및 45°)

Fig. 17. Fracture section of the sample with different angle between fiber orientation and tensile stress direction.

있고, 최적의 경화조건은 120℃에서 2시간 1차 경화한 시료를 200℃에서 13시간 2차 경화를 행한 경우이다.

2) 폴리에스테르 수지의 $\tan \delta$ 및 ϵ 특성은 경화과정에서 수지 내부의 분자구조 및 분자운동과 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있고, 200℃에서 13시간 2차 경화한 시료의 $\tan \delta$ 특성이 가장 우수하게 나타났으며, 반면, ϵ 특성은 주위온도에 상관없이 거의 일정한 값으로 나타났으며, 그 범위는 대략 3.6 - 4.3이었다.

3) 복합재료의 제작에 계면 결합제를 처리함으로써 유전특성에서 $\tan \delta$ -전압특성은 약 20%(인가전압 1kV), 절연강도특성은 약 10%이상 개선시킬 수 있고, 기계적 인장특성은 약 2배 정도의 효과가 나타남을 알 수 있었다.

4) 계면 결합제의 처리량을 0.2%한 복합재료의 최적 2차 경화조건은 200℃에서 약 10시간 2차 경화를 행한 경우이다.

끝으로 복합재료의 제작에 매트릭스로써 내열성 폴리에스테르 수지를 사용함으로써 본 연구에서 추구해온 내열성 Glass-cloth /Polyester 복합재료를 제작할 수 있었다. 그러나 200℃ 이상에서도 안정된 특성을 나타내는 복합재료를 제작하기 위해서는 새로운 매트릭스의 개발과 고온에서 우수한 특성을 가지는 계면 결합제의 개발이 선행되어야 할 것이다.

참고문헌

- [1] 三田達, "最新 耐熱性 高分子" 統合技術センター, 1989.
- [2] D.Hull, "An Introduction to Composite Materials" Cambridge University Press, 1982.
- [3] 久保輝外, "複合材料と界面" 統合技術出版, 1986.
- [4] 堂山昌男, 山本郎一編, "複合材料" 東

- 京大學 出版會 1984.
- [5] J.H.Lee, "A study on the Dielectric Properties of Mica/ Epoxy Composite Insulating Materials" Ph.D. Thesis, PNU, 1987.
- [6] H.S.Katz, "Handbook of Filler Plastics" Van Nostrand Reinhold Co., 1988.
- [7] T.Ohtsuka, et al, "Insulating Composite Materials-Voidfree FRP-" Toshiba Review, pp.113-116, 1978.
- [8] S.Nakajima, et al, "Surface Treatment of Filler for Polymer Composite" Kobunshi Ronunshu, 45(1) pp.85-90, 1988.
- [9] K.Adachi, et al, "Effect of Treatment of Coupling Agent of Dynamic Mechanical Properties of Glass-filled Epoxy Resin" Kobunshi Ronbunshu, 44(12), pp.877-884, 1987.
- [10] H.Ishida et al, "A Fourier-Transform Infrared Spectroscopic Study on the Hydrolyticity of silane Coupling Agent on E-Glass Filler" J. of Polymer Sci., 18, pp.1931-1943, 1980.
- [11] J.G.Morley, et al, "The Application of Self a justing Interface to Design of Fibrous Composites" J. of Mater. Sci., 9, pp.1171-1182, 1974.
- [12] C.J.Park, "A Study on the Dielectric and Mechanical Inter-action of Glass-Cloth/ Epoxy Composite" IEEE, EI-22, pp.388-395, 1987.
- [13] J.H.Lee, et al, "A Study on the Dielectric Strength of Composite Materials(2)-For Mica /Epoxy Composites-" KIEE, Vol.35, No. 9, pp.338-385, 1986.
- [14] J.H.Lee, et al, "A Study on the Development and Dielectric Properties of Mica/Epoxy Composite Materials(1)-For Matrix of Composite Materials-" KIEE, Vol.36, No.7, pp.410-417, 1987.
- [15] P.Ehrburger and J.B.Donnet, "Interface in Composite Materials" Phil. Trans.R.Soc.Lond., A294, pp.495-505, 1980.
- [16] R.Yosomita, K.Morimoto, A.Nakajima, Y.Ikada and T.Suzuki, "Adhesion and Bonding in Composites" Marcel Dekker Inc., 1989.
- [17] J.H.Lee, et al, "A Study on the Development and Dielectric Properties of Thermal-Resistance Composite Insulating materials" 학술진흥재단 연구보고서, 1991.
- [18] 高久明, "纖維と工業" Vol.40, No.4, 1984.
- [19] J.Hognat, "Dynamic Thermomechanical Analysis of a prepreg-Application to Industrial Curing" Fib. Sci. and Technol., Vol.18, pp.109-118, 1983.
- [20] M.Lbrobery, D.R.Day and K.P.Snable, "Measuring and Application of Dielectric Properties" II Magazinem Vol.2, No.3, 1986.
- [21] 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 Materials for Super-Conductor(I)-For Matrix of Composite Materials-" KIEE, Vol.38, No.7, pp.511-523, 1989.
- [22] 許永壽, "Polyester resin" 大光書林, Chap.3, 1985.
- [23] Herman V. Boenig, "Unsaturated

- Polyesters Structure and Properties" Elsevier, New York, 1964.
- [24] JIS Handbook, "Plastic(K6911)" 日本規格協會, 1987.
- [25] P.Plueddemann "Composite materials" Vol.6, -Interface in Polymer matrix Composite-, Academic Press, 1974.
- [26] E.Pink and J.D.Campbell, "Deformation characteristics of Reinforced Epoxy Resin" Material Sci., 9, pp.658-664, 1974.
- [27] Hastuo ishida, "Adhesion at the Interface of Composite Materials" Polymer, Vol.35, No.4, pp.348-351, 1986.
- [28] S.Whithead, "Dielectric Breakdown of Solids" Carendon Press, Chap.2, 1954.