

사용 환경조건이 에폭시/탄소섬유 복합소재 전기전도도에 미치는 영향

나두진 · 천상욱* · 김윤명** · 윤병일*** · 강호중†

단국대학교 고분자공학과, *화학공학과, **전기공학과, ***국방과학연구원

(1998년 12월 30일 접수)

Effect of Environmental Conditions on the Electrical Conductivity of Epoxy/Carbon Fiber Composites

Du-Jin Ra, Sang-Wook Chun*, Youn-Myoung Gimm**, Bungil Yoon***, and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers

*Department of Polymer Sci. & Eng., **Department of Chemical Eng.,*

***Department of Electric Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea*

****Agency for Defense Development*

†e-mail: hjkang@dankook.ac.kr

(Received December 30, 1998)

요약: 열악한 환경조건에서 에폭시/탄소섬유 복합재료를 사용하였을 때 복합재료로의 수분 확산 및 온도 상승이 에폭시/탄소섬유 복합재료의 전기전도도에 미치는 영향을 살펴보았다. 특히 에폭시/탄소섬유 복합재료 제조시 프리프레그의 적층 방향에 따른 이들의 변화를 중점적으로 고찰하였다. 수분 확산이 진행됨에 따라 mass uptake의 양이 증가하는 것을 알 수 있으며 탄소섬유가 여러 방향으로 배열된 에폭시/탄소섬유 복합재료일수록 mass uptake 값이 큼을 알 수 있었다. 수분 확산은 매트릭스로 사용된 에폭시와 탄소섬유의 debonding을 유발시키고 그 결과, 탄소섬유 방향으로의 전기전도도가 감소함을 확인하였다. 고온에서 에폭시/탄소섬유 복합재료를 사용할 경우 온도의 증가에 따른 매트릭스의 열팽창에 의하여 전기전도도가 감소함을 알 수 있으며 지속적인 가열 및 냉각의 반복에 의하여 전기전도도의 감소가 심해짐을 알 수 있었다. 아울러 전도성 첨가제의 첨가에 의하여 이를 최소화할 수 있음을 확인하였다.

ABSTRACT: The effect of environmental conditions on the electrical conductivity of epoxy/carbon fiber composites has been investigated. It was shown that mass uptake due to the water diffusion to epoxy/carbon composites increased as a function of water diffusion time. As a result, the electrical conductivity of epoxy/carbon fiber composite decreased due to the debonding between epoxy matrix and carbon fiber. It was found that epoxy/carbon fiber composite with multi-directional carbon fiber lay up has higher conductivity drop due to the increase of capillary diffusion between epoxy and carbon fiber. Epoxy/carbon fiber composites used at high temperature showed low electrical conductivity due to the thermal expansion of matrix materials. This phenomena is more pronounced in composites used in repeated heating and cooling conditions. In addition, it was found that this phenomena could be minimized by adding conductive additives to composites.

Keywords: electrical conductivity, epoxy/carbon fiber composite, environmental condition, fiber orientation.

서 론

대부분의 고분자는 전기 부도체의 성질을 갖는다. 그러나 최근 들어 전자산업의 발달에 따른 전자기파의 상호 간섭현상에 대한 문제점과 이들 전자기파의 인체 유해성에 대한 논란이 가속되면서부터 고분자의 사용영역이 전기전도성을 필요로 하는 영역으로 확장되었으며 이들 고분자 소재를 이용한 전자파 차폐제(EMI shielding)에^{1,2} 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 고분자에 전자파 차폐 효과를 부여하기 위해서 고분자에 전기전도성이 부여되어야 한다. 이를 위하여 지금까지 수행된 연구는 주로 고분자 소재에 전기전도성을 갖는 금속 소재,³⁻⁵ 카본 블랙,⁶⁻⁸ 전도성 고분자를⁹⁻¹¹ 첨가하여 전자파 차폐 효과를 최대화시켜 주는 방향으로 진행되어져 왔다.

고분자의 전도성을 부여하기 위한 또 다른 방법으로서 에폭시에 탄소섬유를 첨가하는 방법이 고려되어져 왔으며 이들의 전기적 특성에 대한 연구가¹²⁻¹⁸ 수행되어져 왔다. 에폭시/탄소섬유 복합재료는 탄소섬유를 이용한 프리프레그를 사용함으로써 분산계 전도성 복합소재에 비하여 가공성이 우수하며 기계적 특성, 내열 특성, 내화학 특성과 함께 전기전도성을 부여할 수 있어 전자파 차폐소재로서 주목을 받고 있다. 이러한 우수한 물성은 에폭시/탄소섬유 복합재료가 열악한 환경조건 즉, 고온 다습한 환경에서 사용되어지는 이유가 되었으며 이에 대한 기계적 물성에 대한 연구가¹⁹⁻²¹ 진행되어져 왔다. 하지만 사용환경에 따른 에폭시/탄소섬유 복합재료의 전기적 특성에 대한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 우수한 기계적 특성에 의하여 열악한 환경조건에서 사용되는 에폭시/탄소섬유 복합재료의 수중 사용에 있어서의 수분 확산과 고온에서 사용할 때 열전달 현상에 따른 에폭시/탄소섬유 복합재료의 전기전도성 변화에 대하여 고찰하여 보았다. 특히 복합재료 가공시 탄소섬유의 적층 방법이 이들의 전기전도도에 미치는 영향을 중점적으로 고찰하여 보았다.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용한 프리프레그는 Toray

T-300 탄소섬유를 사용한 한국화이버의 250 °F Carbon UD (HT145/RS1222)를 사용하여 전보에서¹⁵ 언급한 바와 같이 0/0, 0/90, 0/45/90으로 프리프레그를 적층하여 에폭시/탄소섬유 라미네이트를 제조하였다. 라미네이트의 제조를 위하여 실험용 autoclave를 사용하여 60 °C까지 진공상태에서 3기압에서 분당 2 °C씩 온도를 올린 후 진공을 제거하고 130 °C로 온도를 올려 1시간 30분간 유지 후 서서히 냉각하여 두께가 3 mm인 라미네이트를 제조하였다. 이 때 사용한 프리프레그의 수는 22장 이었으며 제조된 라미네이트의 탄소섬유 함량은 70 wt%였다. 이와 함께 라미네이트의 전기전도도를 향상시키기 위하여 순도가 99%인 대주정밀의 실버 파우더와 일본 Akzo Chemie Co.의 전도성 카본 블랙인 Ketjen EC를 각각 20, 5 wt%씩 프리프레그에 도포하여 위와 같은 방법에 의하여 라미네이트를 제조하였다.

전기전도도 측정. 전기전도도의 측정은 위에서 제조된 라미네이트를 5×5 mm의 크기로 절단한 후 탄소섬유 방향에 silver paste로 전극을 만들어 2-probe method를 사용하여 탄소섬유 방향과 평행 (0/0) 그리고 탄소방향과 수직 (0/90)으로 비저항을 측정하였다. 이때 사용한 비저항 측정장치는 Fulke 45 multimeter였으며 아래의 식에 의하여 D. C. 전기전도도, σ 를 구하였다.

$$\rho = R(\Omega) \times (A/L)$$

$$\sigma = 1/\rho (S/cm)$$

여기서 R 은 측정된 저항, A 는 전극의 면적, 그리고 L 은 시편의 두께를 의미한다. 이 때 비저항, ρ 의 측정 방향은 라미네이트의 탄소섬유와 같은 방향으로 측정하였다.

라미네이트에 확산된 수분의 함량 및 라미네이트의 사용온도에 따른 전기전도도의 변화를 살펴보기 위하여 제조된 시편을 50 °C의 항온조에 담구어 수분을 확산시켜 시간에 따른 무게의 증가 즉, mass uptake를 측정하였다. 이때 라미네이트 표면의 잔유 수분은 필터종이로 완전히 제거한 후 무게 (M_i)를 측정하였다. 무게의 측정 후 라미네이트는 60 °C 진공 오븐에서 수분확산 전의 무게로 건조하여 전기전도도를 측정하였다. 이와 함께 온도에 따른 전기전도도의

변화를 살펴보기 위하여 열처리 장치에 시편을 장착하여 분당 3 °C씩 온도를 130 °C까지 상승시키고 이를 공기 중에 냉각시키는 가열과 냉각을 반복하면서 각 cycles과 각 온도에서의 전기전도도의 변화를 살펴본다.

결과 및 고찰

수분 확산이 에폭시/탄소섬유 복합소재의 전기전도도에 미치는 영향. Fig. 1은 에폭시/탄소섬유 복합소재의 탄소섬유 방향성이 수분확산에 미치는 영향을 각 시간의 제곱근 ($t^{1/2}$)에서의 무게 (M_t)와 평형상태의 무게 (M_∞)의 비인 mass uptake (M_t/M_∞)의 변화로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 확산시간의 증가에 따라 수분확산이 증가됨을 보이고 있으며 확산초기 선형적인 관계를 갖지 못하나 확산이 진행됨에 따라 mass uptake와 $t^{1/2}$ 이 선형적인 관계를 보이는 sigmoidal 확산현상을 따르고 있음을 알 수 있다. 또한 에폭시/탄소섬유 라미네이트의 탄소섬유의 배열에 따라 수분의 확산정도가 다를 것을 보여주고 있으며 다 방향 배열 구조를 갖는 0/45/90 에폭시/탄소섬유 라미네이트가 가장 빠른 수분 확산현상을 보여주고 있다. 복합재료의 일반적인 수분 확산현상은 매트릭스 및 탄소섬유 자체로의 확산, 매트릭스와 탄소섬유 사이로의 capillary 확산 그리고 복합소재에 존재하는 void 및 microcrack으로 확산을 들 수 있다. 에폭시와 같은 열경화성수지는 열가소성수지와는 달리 수지 자체로의 확산은 미약하며 대부분의 확산은 capillary 확산과 void와 microcrack으로의 확산이 주를 이룬다. 따라서 탄소섬유와 매트릭스사이의 capillary 확산이 많을 것으로 예측되는 탄소섬유의 배열이 여러 방향인 0/45/90, 0/90인 라미네이트가 0/0 라미네이트에 비하여 수분 확산이 빠름을 알 수 있다. 하지만 일정시간 이후의 mass uptake는 탄소섬유의 배열에는 관계없이 일정해짐을 알 수 있다. 이러한 확산은 에폭시와 탄소섬유의 debonding 그리고 프리프레그와 프리프레그 사이의 delamination 현상을 유발시키고 결과적으로 shear strength 및 flexural strength를 감소시키는 결과를 초래한다.¹⁶⁻¹⁸

Fig. 2는 에폭시/탄소섬유 라미네이트의 수분 확

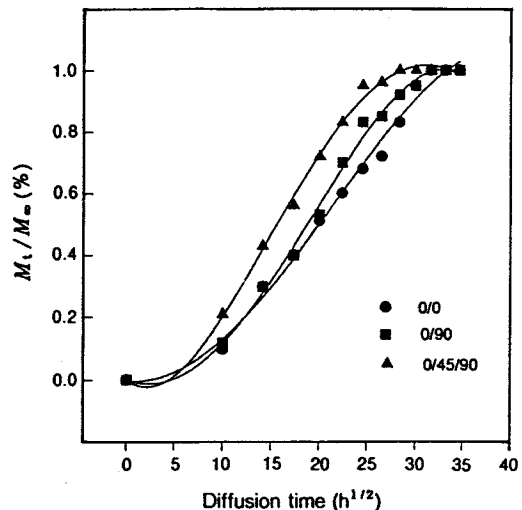


Figure 1. Mass uptake per mass of epoxy/carbon composite by water diffusion at 50 °C.

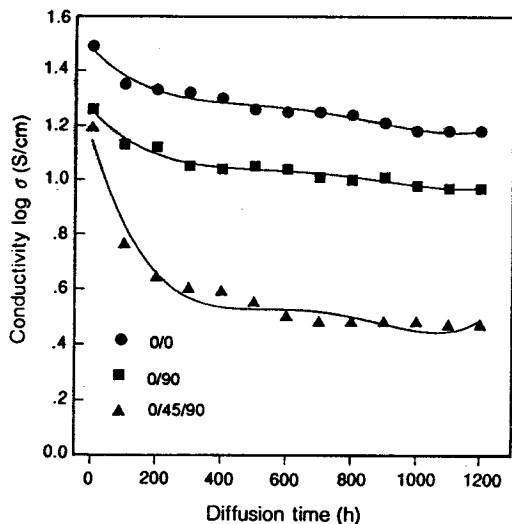


Figure 2. Electrical conductivity of various epoxy/carbon fiber composites as a function of diffusion time.

산에 따른 전기전도도의 변화를 나타내었다. 수분이 확산되기 전의 각 라미네이트의 전기전도도는 그림에서 보는 바와 같이 0/0의 경우 25 S/cm, 0/90의 경우 18 S/cm 그리고 0/45/90의 경우 16 S/cm를 나타낸다. 순수 탄소섬유의 전기전도도가 850 S/cm에 비하여 월등히 낮은 전기전도도를 보인다.²² 이는 매

트릭스로 사용된 에폭시가 탄소섬유와 탄소섬유 사이에 존재하고 이러한 에폭시가 부도체인 관계로 탄소섬유와 탄소섬유로 이루어진 전송 선로의 형성을 방해하여 전자의 이동을 용이하지 못하게 하기 때문이다. 탄소의 방향성에 따른 전기전도도의 변화는 전자의 흐름이 탄소섬유의 다방향 배열에 의하여 분산됨에 따라 여러 방향성을 갖는 에폭시/탄소섬유 복합재료가 낮은 전기전도도를 보이는 것으로 생각된다. 수분이 확산된 경우 모든 시편에서 전기전도도의 감소를 보이며 탄소섬유가 여러 방향으로 배열을 이루고 있는 0/45/90의 경우 그 감소 폭이 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 수분의 확산에 따라 탄소섬유/에폭시 그리고 탄소섬유/탄소섬유 사이의 계면의 debonding과 delamination이 증가되며 따라서 전자의 전송선로가 불연속되는 결과를 초래하여 전기전도도의 감소를 유발시키는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 3에 전도성 필러인 실버 파우더와 카본 블랙이 프리프레그와 프리프레그 사이에 첨가된 0/90 라미네이트의 수분확산에 따른 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 필러의 첨가는 수분확산에 커다란 변화를 주지 않음을 알 수 있다. 이로부터 필러 함유 첨가 라미네이트의 수분의 확산의 경우 필러가 첨가된 프리프레그와 프리프레그 사이의 계면을 통한 확산은 상대적으로 적으며 탄소섬유와 에폭시 사이의 capillary 확산과 void와 microcrack으로의 확산이 주로 일어남을 반증하여 주고 있다. 따라서 필러를 함유한 경우에도 수분확산에 의한 에폭시와 탄소섬유 그리고 탄소섬유와 탄소섬유 계면의 debonding은 필러를 함유하고 있지 않는 라미네이트와 다르지 않음을 알 수 있다. 이러한 근거는 Fig. 4에 나타난 전기전도도의 변화로도 확인할 수 있다. 필러 함유 라미네이트의 전기전도도는 필러를 함유하고 있지 않는 라미네이트에 비하여 상대적으로 높은 값을 갖는다. 실버 파우더의 첨가에 따라 전기전도도는 79 S/cm, 그리고 전도성 카본블랙의 첨가에 의하여 22 S/cm의 전기전도도를 갖는다. 이는 프리프레그와 프리프레그 사이에 전도성 필러를 첨가함에 따라 탄소섬유와 탄소섬유가 서로 연결되어 전자의 흐름이 우수해짐을 알 수 있다. 수분이 확산되었을 경우 Fig. 4에서와 같이 전기전도도가 감소함을 알 수 있다. 하지만 확산이 완료된 뒤 이들의 전기전도도 차이가 탄소

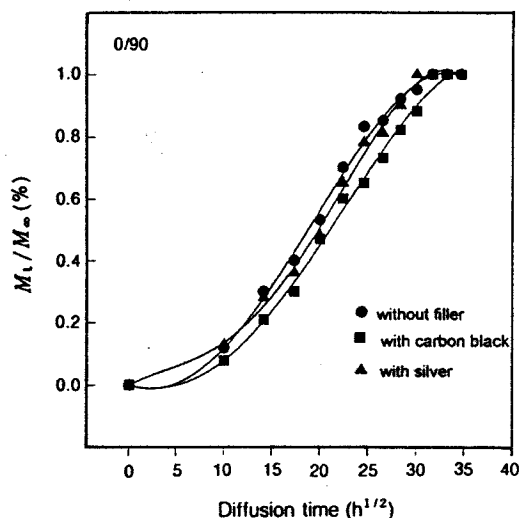


Figure 3. Mass uptake per mass of epoxy/carbon composites with conductive fillers by water diffusion at 50 °C.

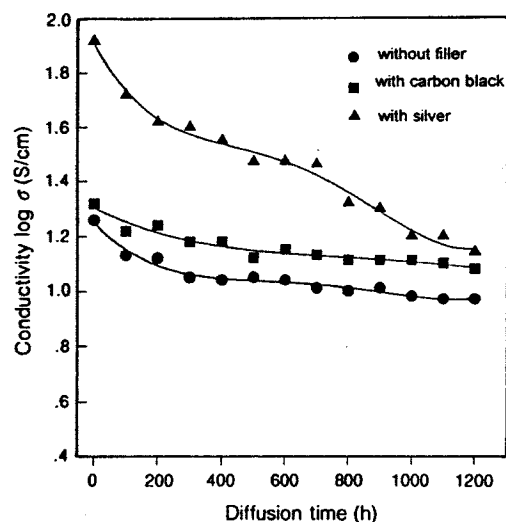


Figure 4. Electrical conductivity of various epoxy/carbon fiber composites with conductive fillers as a function of diffusion time.

섬유의 배향에 의한 영향과는 달리 그리 크지 않음을 알 수 있다. 이는 수분의 확산에 의한 debonding 현상이 프리프레그와 프리프레그 사이 delamination 현상보다는 탄소섬유와 탄소섬유 그리고 에폭시와 탄소섬유 사이에서 주로 발생하며 따라서 수분 확산 후

라미네이트의 전기전도도는 전도성 필러의 종류 및 함유 유무에 관계없이 유사해짐을 알 수 있다.

복합소재의 사용온도가 전기전도도에 미치는 영향. Fig. 5에 에폭시/탄소섬유 복합소재의 사용온도에 따른 전기전도도의 변화를 나타내었다. 사용온도가 증가될수록 전기전도도가 감소됨을 알 수 있다. 탄소섬유의 전기전도도는 탄소섬유에 존재하는 graphitic 결정들이 탄소섬유 방향으로 배향되어 있는 정도에 따라 결정된다. 따라서 고온에서 열처리된 탄소섬유의 경우 graphitic 결정의 배향성이 높고 따라서 전기전도도가 증가된다. 또한 사용온도가 증가될수록 배향성이 증가되어 전기전도도는 증가되는 현상을 보인다. 하지만 탄소섬유를 에폭시에 함침시켜 만든 에폭시/탄소섬유 라미네이트의 경우 Fig. 5에서 보는 바와 같이 전기전도도의 감소는 매트릭스로 사용된 에폭시 수지의 열팽창에 따라 탄소섬유와 탄소섬유의 간격 증가 혹은 탄소섬유와 에폭시 사이의 간격이 증가되고 이로 인하여 전자이동이 어려워 전기전도도가 감소하는 percolation 이론에 의하여 설명될 수 있다. 일반적으로 절연체의 경우 온도가 증가하면 carrier density가 증가하여 전기전도도가 증가하며, 고분자 복합재의 경우 온도를 증가시키면 percolation이 깨어지기 전까지는 전도도가 증가하다 그 후 전도도의 급격한 감소를 보인다. 하지만 Fig. 5에

서 보는 바와 같이 에폭시/탄소섬유 복합재료의 경우 온도가 증가함에 따라 지속적인 전기전도도 감소를 보인다. 이는 70 wt% 이상이 탄소섬유로 이루어진 에폭시/탄소섬유 복합재료의 전기전도는 주로 탄소섬유를 통하여 이루어진다는 것을 반증한다.

열처리 후 냉각에 의하여 매트릭스 에폭시의 열 수축이 일어나 전기전도도는 다소 증가하나 원래의 전기전도도를 갖지 못함을 보아 가열 및 냉각에 의한 열팽창 및 열수축시의 열이력에 의하여 탄소섬유와 탄소섬유 및 탄소섬유와 에폭시 사이의 간격이 증가됨을 알 수 있다. 또한 반복적인 열처리에 의하여 전기전도도가 더욱 감소됨을 보이며 이러한 감소 폭은 열처리 횟수가 증가됨에 따라 감소됨으로 보아 에폭시/탄소섬유 복합재료를 고온에서 반복 사용할 경우 열처리에 의한 전기전도도의 변화가 적어짐을 알 수 있다. 이러한 열처리에 의한 전기전도도의 감소가 에폭시의 열팽창에 의한 탄소섬유/탄소섬유의 접촉면적의 감소에 기인함에 따라 이를 최소화시켜 주기 위하여 전도성 필러인 실버 파우더를 프리프레그와 프리프레그 사이에 첨가한 라미네이트의 열처리에 의한 전기전도도의 변화를 살펴보았다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 실버 파우더를 함유한 라미네이트의 경우 온도의 증가에 따른 전기전도도의 변화와 반복적인 열처리에 의한 전기전도도의 변화가 없음을 확인할

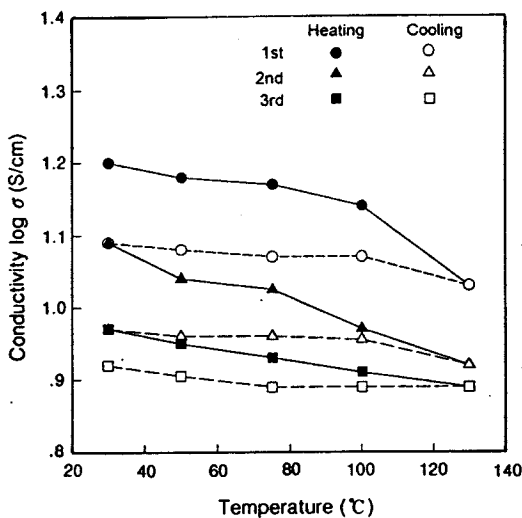


Figure 5. Environmental temperature dependency of conductivity for epoxy/carbon fiber composites (0/90).

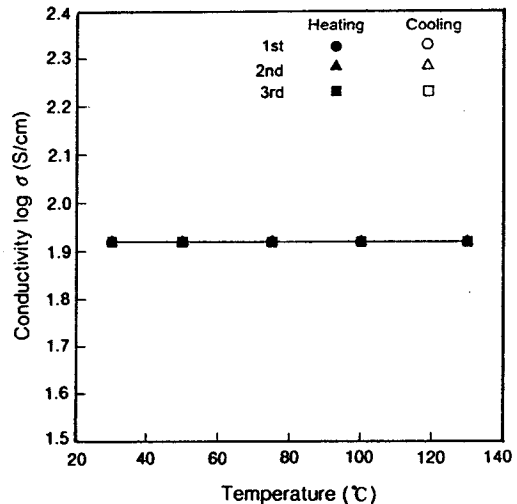


Figure 6. Environmental temperature dependency of conductivity for epoxy/carbon fiber composites (0/90) with 20 wt% silver powder.

수 있다. 즉 프리프레그와 프리프레그 사이에 존재하는 실버 파우더가 탄소섬유와 탄소섬유를 연결시키고 아울러 에폭시/탄소섬유 복합소재의 dimensional stability의 증가를 초래하여 에폭시의 열팽창 및 수축에 의하여 발현되는 탄소섬유와 탄소섬유 그리고 에폭시와 탄소섬유 사이의 간격 변화의 영향을 최소화시키기 때문이다. 이로부터 에폭시/탄소섬유의 고온 사용시 발현하는 전기전도도의 변화는 매트릭스 에폭시의 열팽창 및 수축에 따른 탄소섬유/탄소섬유 계면접촉면적의 감소에 기인된 결과임을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 전자파 차폐 소재로서 사용이 가능한 에폭시/탄소섬유 복합재료의 고온 다습 환경 조건에서 사용시 발현하는 전기전도도의 변화를 살펴본 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 에폭시/탄소섬유 복합재의 전기전도도는 사용 탄소섬유의 배열과 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있으며 탄소섬유가 여러 방향으로 배열된 라미네이트일수록 전기전도도가 감소함을 알 수 있었다.

2. 수분의 확산에 따른 라미네이트의 탄소섬유와 탄소섬유 계면, 탄소섬유와 에폭시 계면의 debonding 현상에 따라 전기전도도가 감소함을 알 수 있으며 이러한 전기전도도의 감소는 수분 확산에 따른 프리프레그와 프리프레그 사이의 delamination 보다는 탄소섬유와 에폭시 사이의 debonding에 의한 결과임을 확인할 수 있었다.

3. 에폭시/탄소섬유 복합재를 고온에서 사용할 경우 매트릭스로 사용한 에폭시의 열팽창 및 수축에 의하여 탄소섬유와 탄소섬유간의 접촉면적이 감소하여 전기전도도가 감소함을 알 수 있었으며 이러한 현상은 전도성 필러의 첨가에 의하여 최소화할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 1996년도 특정기초연구과제 (과제번호 : 96-0102-06-01-3)에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. R. J. White and M. Mardiguian, "Electromagnetic

- Shilding, A Handbook Series on Electromagnetic Interference and Compatibility", vol. 2, Interference Control Technologies Ind., Gainesville, Virginia, 1988.
2. M. Mardiguian, "Electrostatic Discharge: Understanding, Simulate and Fix Problem", Interference Control Technologies Ind. Gainesville, Virginia, 1986.
3. J. Gurland, *Trans. Metall. AIME*, **236**, 642 (1966).
4. D. E. Davenport, *Polymer News*, **8**, 134 (1982).
5. S. Reich, *J. Mat. Sci.*, **22**, 3391 (1987).
6. E. K. Sichel ed., "Carbon Black Polymer Composites", Marcel Dekker, New York, 1982.
7. A. I. Medalla, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 432 (1986).
8. S. K. Chung, S. T. Noh, and S. S. Im, *J. Korean Fiber. Soc.*, **28**, 829 (1991).
9. L. W. Shacklette, N. F. Colaneri, V. G. Kulkarni, and B. Wessling, *Antec Technica Paper*, 665 (1991).
10. S. M. Rowland and A. R. Blythe, *Antec Technical Paper*, 668 (1991).
11. T. A. Skotheim, ed., "Handbook of Conducting Polymer", Dekker, New York, 1986.
12. W. I. Lee and G. S. Springer, *J. Composite Mat.*, **18**, 357 (1984).
13. H. C. Kim and S. K. See, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **23**, 916 (1990).
14. J. Martinsson and J. L. White, *Polym. Comp.*, **7**, 302 (1986).
15. D. J. Ra, B. Yoon, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, submitted.
16. Y. Ramadin, S.A. Jawad, S. M. Musameh, M. Ahmad, A. M. Zihlif, A. Paesano, E. Martuscelli, and G. Ragosta, *Polym. Intern.*, **34**, 145 (1994).
17. M. S. Ahamd, M. K. Abdelazzes, and A. M. Zihlif, *J. Mat. Sci.*, **25**, 5019 (1990).
18. A. N. Haj-Daoud, A. M. Zihlif, and M. K. Abdeazzes, *Materials Letters*, **15**, 104 (1992).
19. A. Mazor, L. J. Broutman, and B. H. Eckstein, *Polym. Sci. Eng.*, **18**, 341 (1978).
20. C. H. Shen and G. S. Springer, *J. Cpmposites Mat.*, **41**, 526 (1979).
21. G. Marom and L. J. Broutman, *Polymer Composites*, **2**, 132 (1981).
22. J. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", chap. 6, Dekker, New York, 1990.