

Dielectrometer를 이용한 Glass/Epoxy 프리프레그의 경화거동 및 경화물의 열적 특성연구

제갈영순[†] · 이원철* · 전영재** · 윤남균***

경일대학교 교양학부, *섬유패션학과, **건국대학교 화학과, ***국방과학연구소
(1999년 9월 18일 접수)

A Study on the Curing Behaviors of Glass/Epoxy Prepreg by Dielectrometer and the Thermal Properties of Cured Glass/Epoxy Composites

Yeong-Soon Gal[†], Won-Chul Lee*, Young-Jae Jeon**, and Nam-Gyun Yoon***

*Polymer Chemistry Laboratory, *Department of Textiles and Fashion,
Kyungil University, Hayang, Kyungsangbuk-Do 712-701, Korea*

***Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea*

****Agency for Defense Development, Yuseong, Taejon 305-600, Korea*

[†]e-mail : ysgal@bear.kyungil.ac.kr

(Received September 18, 1999)

요약: 인쇄회로기판제조에 사용되는 glass/epoxy 프리프레그의 경화거동을 dielectrometer와 시차주사열분석기를 사용하여 연구하였다. 브롬화한 에폭시수지를 많이 포함하고 있는 본 프리프레그는 약 115 °C에서 가장 낮은 이온점도를 보였으며, 이 이후 경화반응의 진행과 함께 점도가 150 °C까지는 상승하는 경향을 보여 주었다. 이것은 이 프리프레그의 경화반응이 115 °C 부근에서 개시됨을 의미하며, 이 온도 이후부터 가속화된 분자간 가교화반응을 통해서 분자량이 현저히 커짐을 의미한다. 본 프리프레그의 dynamic scan에 따른 loss factor 및 tan δ 값을 측정하였다. 또한 실제 인쇄회로기판 제조에 사용하는 경화주기에 준하여 동일한 실험을 수행하여 그 거동을 비교하였다. 성형한 복합재료는 약 300 °C까지는 열적으로 안정한 것으로 나타났으며 이 온도 이후에서 급격한 열분해반응이 진행되었다.

ABSTRACT: Curing behaviors of glass/epoxy prepreg for printed circuit boards (PCB) were studied by using dielectrometer and differential scanning calorimeter. This prepreg showed the lowest ionic viscosity at about 115 °C, and then the ionic viscosity was gradually increased up to 150 °C. This indicated that the curing reaction of this prepreg started at 115 °C and the molecular weight was increased by the accelerated thermal cross-linking reaction. The loss factor and tan δ values were also measured and discussed. The dielectric behaviors of this prepreg system were also measured according to the cure cycle for PCB. This material was found to be thermally stable up to about 300 °C and then was showed an abrupt decomposition beyond this temperature.

Keywords: curing, prepreg, dielectrometer, ionic viscosity, thermal properties.

서 론

섬유강화복합재료는 기존의 금속재료에 비해 높은 비강성 (specific stiffness)과 비강도 (specific strength)를 가지므로 구조물의 경량화가 가능하며, 이들 재료가 항공기와 로켓 등의 항공우주 구조물에 응용될 경우 그 구조성능을 크게 향상시킬 수 있다.¹ 최근에는 복합재료 응용기술의 발전으로 이차구조물 (secondary structures)뿐만 아니라 하중을 주로 받는 주구조물 (primary structures)에 까지도 복합재료를 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 아울러 복합재료는 위에서 언급한 고급 구조물뿐만 아니라, 라켓, 골프클럽샤프트, 자전거 등과 같은 스포츠용품에서 소형선박, 내식성 화학반응조, 탱크로리와 같은 산업용 구조물에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있다.^{2,3}

많은 복합재료 구조물 제조의 경우 섬유상에 수지가 미리 함침되어 있는 프리프레그 (prepreg)를 제조한 후, 이것을 부품의 형태에 맞게 잘라 적층하고 가온/가압하여 성형하는 방법을 적용하게 된다. 보강소재의 원료 면에서 보면, 유기고분자재료로는 아라미드 섬유인 듀폰사의 Kevlar, 초고분자량의 폴리에틸렌 섬유인 Spectra 등이 있으며, 무기섬유재료로는 탄소, 세라믹, 금속, 유리 등 다양한 종류의 소재가 알려져 있다.⁴⁻⁷

복합재료 제조시 보강소재와 함께 사용되는 매트릭스로는 페놀수지, 에폭시수지, 폴리에스테르수지 등이 많이 사용되고 있으며, 에폭시수지의 경우 가격은 다소 비싸지만 우수한 접착성, 적은 부피수축, 우수한 기계적 및 전기적 특성, 내화학성, 경화시 휘발분 방출최소 등의 특성으로 고급 복합재료 구조물 제조에 많이 사용되고 있다.⁸

복합재료의 광범위한 산업용 응용분야 중의 하나가 전자회로의 기판으로 사용되는 인쇄회로기판 (printed circuit board, PCB)분야인데, 보강소재로는 주로 유리섬유가 많이 사용되고 있으며, 매트릭스로는 다양한 종류의 페놀 및 에폭시수지가 이용되고 있다. PCB는 대부분 press 성형에 의해서 제조되고 있는데 이의 제조과정중에 경화시 층간밀림현상이나 층간 분리현상이 발생하여 불량율이 높아지는 경우가 발생되곤 하는데 아직까지 그 원인은 확실히 규명되어 있

지 않다.

본 연구에서는 PCB용 프리프레그의 경화과정 연구를 통한 최적 제작공정의 확립을 목적으로 dielectrometer를 사용한 PCB용 프리프레그의 자체 경화 특성 및 실제 공정시의 경화특성을 분석하고 제조한 복합재의 열적 특성을 살펴보고자 한다.

이론적 배경

고분자 복합재료는 두 종류 이상의 소재가 조합되어 우수한 기계적 물성을 나타내기 위해서는 보강섬유의 역할도 중요하지만 매트릭스 수지의 역할 역시 매우 중요하다. 따라서 우수한 물성의 복합재료가 얻어지기 위해서는 매트릭스인 수지가 최적의 조건에서 충분히 경화되어야 한다는 것이 기본이다. 수지는 통상 주위 온도와 압력에 의해서 경화되며, 이러한 조건들을 연구하여 최적의 수지 경화조건을 얻기 위하여 많은 연구가 시도되어 왔다.⁹ 복합재료의 성형 기술이 발달됨에 따라 물성이 좋은 복합재료를 제작하기 위하여 복합재료내 수지의 경화거동에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 그 중에 dielectrometry는 복합재료내의 경화거동을 직접 관찰할 수 있는 방법으로 많이 관심을 끌고 오고 있다.¹⁰⁻¹³

Dielectrometry는 수지내에 있는 쌍극자 (dipole)의 배향과 이온의 이동을 경화 과정중의 점성거동과 관련지어 해석할 수 있는 방법이다. 이 방법은 경화시의 수지상태의 변화에 따른 이온 전도도와 loss factor의 변화를 측정함으로써 수지의 경화 상태를 알 수 있게 된다. Dielectrometry는 물질의 상변화나 전이에 대하여 민감한 응답을 얻을 수 있고, 또한 경화반응 종료시까지 분석이 가능하여 열경화성 고분자 복합재료의 경화연구에 매우 유용하게 이용되고 있다. 특히 dielectrometry에서는 microsensor를 사용할 수 있기 때문에 autoclave나 press 성형공정을 거치는 대형 구조물내에 직접 센서를 삽입하여 실제 성형과정을 관찰하고 제어할 수 있어서 고급 복합재료 구조물을 제조하는데 매우 유용한 분석법이다. Dielectrometry를 이용한 분석법을 통하여 기초적인 경화 주기가 결정된 후, 이 경화 주기를 토대로 실제 제조과정중의 경화조건에 대한 추가연구가 요구된다. 물질내에는 유전 특성 즉, 전기를 저항하려는 성질

(capacitance)과 전기를 흘려 보내려는 성질 (conductance)을 갖고 있는데 이 두가지 성질을 측정하여 물질의 변화과정과 연관시키는 것이 microdielectrometer의 기본 원리이다. 연구하고자 하는 재료에 교류 전기장을 인가하면 그 재료의 dielectric 특성에 따라 응답이 나타나게 된다. 이러한 재료의 dielectric 특성은 재료내의 쌍극자와 이온이 인가 전기장에 따라 나타나는 것이다.

쌍극자는 원래부터 화합물 조성내에 포함되어 있는 극성기에 의한 static dipole과 전기장 인가에 의해 극성이 야기된 induced dipole이 있다. 또한 고분자 물질 내에서의 이온은 대부분의 경우 중합시의 잔류 물이나 용매 및 불순물에 의한 것으로서 극히 소량만 존재하지만 dielectric 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 이 쌍극자와 이온의 인가 전기장에 따른 운동 및 이동성의 변화를 수지의 경화 상태 변화 즉, rheological 변화와 연관시키는 것이 바로 microdielectrometer를 이용한 경화 추적법이다.

재료의 dielectric 특성은 Debye식과 같이 ϵ' 과 ϵ'' 으로 표현된다.¹⁴

$$\epsilon' = \epsilon_u + (\epsilon_r - \epsilon_u) / (1 + (\omega\tau)^2) \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \sigma / \omega\epsilon_0 + (\epsilon_r - \epsilon_u)\omega\tau / (1 + (\omega\tau)^2) \quad (2)$$

- 여기서 ϵ_u : unrelaxed permittivity
- ϵ_r : relaxed permittivity
- ω : angular frequency
- τ : dielectric relaxation time
- σ : ionic conductivity
- ϵ_0 : permittivity of free space

이때 ϵ'' 은 permittivity 혹은 dielectric constant라고 하여 쌍극자가 인가 전기장에 따라 정렬하는 양을 나타내며 capacitor의 성질과 연관된다. 또한 ϵ'' 은 loss factor라고 하며 쌍극자가 인가 전기장에 따라 정렬하거나 이온이 이동하는데 소비된 에너지를 의미하며 conductor의 성분과 연관된다.

즉 (1)식은 쌍극자의 정렬에 의한 것만을 나타내고 있으며, (2)식은 이온과 쌍극자의 복합적인 것을 나타내는데 이 식의 오른쪽 첫째 항은 이온에 의한

요소이고, 둘째 항은 쌍극자에 의한 것이다. (2)식에서 물질의 상태가 액체 또는 줄이거나 T_g 이상의 온도에서는 이온에 의한 요소가 ϵ'' 를 지배하게 되고 고체이거나 T_g 이하의 온도에서는 쌍극자에 의한 요소가 ϵ'' 에 어느정도 영향을 미치게 된다.

수지의 점도가 낮은 상태에서는 쌍극자나 이온이 인가 전기장에 응답하여 운동하는 것이 용이하지만 점차로 점도가 높아지고 경화가 진행됨에 따라 쌍극자와 이온의 운동이 억제되어 그 반응 응답이 작아지거나 변화된다. 그러므로 결과적인 ϵ' 과 ϵ'' 값, 특히 이온점도도의 변화가 나타나며 이 data로부터 그때 그때의 물질의 상태 및 경화 양상을 알 수 있게 된다.^{15,16} 이 microdielectrometry는 초소형 센서를 사용하기 때문에 실제 제품에 집어 넣어 경화 양상이나 상 전이 등을 알 수 있고, 경화진행에 따라 응답이 민감하게 나타나므로 복합재료의 실시간 경화 추적과 경화 조절에 많이 이용되며, 실험적으로는 경화조건 설정에 매우 유용한 정보를 얻을 수 있다.¹⁷⁻²⁰

실 험

실험재료. 실험에 사용한 소재는 PCB 기판용으로 개발된 glass/epoxy 프리프레그이다. 매트릭스인 에폭시수지는 일반적인 에폭시수지 제조방법인 NaOH 조건하에서 비스페놀 A와 에피브로모히드린의 반응으로 기본형 에폭시수지를 1차적으로 제조하고, 여기에 난연성과 내열성을 부여하기 위하여 브롬화된 비스페놀 A (tetrabromobisphenol A, TBBA)와의 추가반응으로 최종적으로 고상인 브롬화된 에폭시수지를 제조하게 된다. 그리고 경화제로는 DICY (dicyandiamide), 경화촉진제로는 2-MI (2-ethyl-4-methylimidazole)을 사용하였다. 이 조성들을 용매에 녹인 후 프리프레그 제조공정에 적용하였다.

이 프리프레그의 수지함량 (resin content, R/C)은 $42 \pm 1\%$ 이며, 휘발분 함량 (volatile content, V/C)은 약 0.03% 정도로 매우 적다. 이 프리프레그의 사용수명 (shelf life)는 냉동보관시 6개월이나 실온에서 장시간 방치시에도 화학적 변화가 거의 없는 것으로 알려져 있다. 이 소재의 유지유동량 (resin flow, R/F)은 약 17%로서 다른 범용의 prepreg 소재에 비해서 매우 낮은 것으로 알려져 있다.

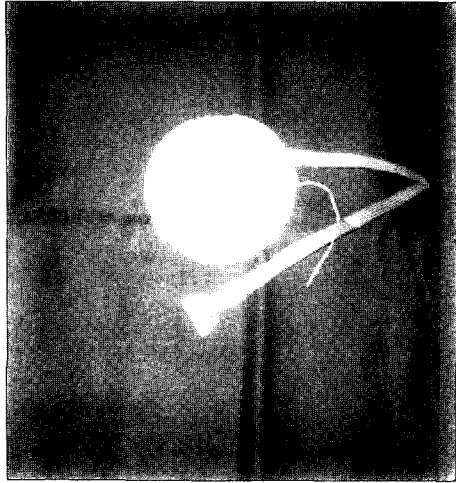


Figure 1. Photograph of sensor-imbeded prepreg (after cure).

Dielectrometer. Micromet Instrument사의 Eumetric 100 A Dielectrometer를 사용하였으며 dielectric 센서는 mid-conductivity 영역의 IDEX 센서를 사용하였다. Mid-conductivity 영역의 센서는 내부에 thermocouple이 내장되어 있지 않기 때문에 외부의 온도선을 사용하여 측정하였다. Dielectric 측정 은 10, 100 Hz, 1, 10, 50, 100 kHz로 주파수를 변화 시키면서 온도 (30-200 °C까지 2 °C/min)와 함께 시간에 따른 이온 전도도, loss factor, $\tan \delta$ 변화를 측정하였다. 상기의 소재를 dielectrometer와 연결된 소형 press에 2장을 적층한 후 중심에 IDEX 센서와 J-type thermocouple을 위치한 후 실험하였다. Figure 1은 실험 후 IDEX 센서가 잠입되어 있는 시험 시편의 사진이다.

시차주사열분석/열중량분석. TA instruments사의 DSC 2910 Modulated DSC를 사용하였으며 온도조건은 상온에서 300 °C까지 승온속도 10 °C/min로 측정하였다. 또한 질소를 50 mL/min의 흐름 속도로 주입하며 실험하였다. 복합재 시편의 열중량분석은 Du Pont사의 TGA 2100을 사용하였으며 질소분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다.

결과 및 고찰

경화거동 분석. Dielectrometer를 사용하기 전에

이 소재의 열경화거동을 개략적으로 파악하기 위하여 시차주사열분석기 (DSC)를 사용하여 실험하였다. 본 glass/epoxy 프리프레그의 dynamic DSC thermogram 측정 결과로부터 이 소재는 118 °C에서 발열 피크를 보였으며, 이것은 최소한 이 온도 이상에서 가교화 반응이 개시되어 215 °C에 반응이 완료되는 전형적인 발열반응임을 확인할 수가 있었다. DSC thermogram의 최고 피크 온도는 169.7 °C였으며 프리프레그의 dynamic scan시 총발열량은 13.54 J/g이었다.

PCB용 프리프레그의 경화거동을 파악하기 위하여 앞에서 설명한 방법으로 dielectrometer를 사용하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 먼저 실온에서 200 °C까지 90분간 온도를 증가시키면서 dynamic scan법으로 이온점도를 측정하여 프리프레그의 dynamic scan시의 점도거동특성을 관찰하였다. Figure 2는 dielectrometer를 사용한 프리프레그의 dynamic scan에 따른 이온점도 변화의 측정결과를 나타낸 것이다. 상온에서부터 온도가 상승함에 따라 이온점도가 계속 감소하다가 115 °C 근처에서 최소치를 나타내고 이후 계속 증가하여 150 °C에서는 점도 상승이 둔화되는 것으로 나타났다. 즉 115 °C까지 온도가 상승하더라도 경화반응 (가교화반응)이 진행되지 않고 온도상승에 따른 점도가 떨어지는 양상을 보이며, 이 온도 이후부터 열경화반응이 개시되어 본격적인 성장단계를 거치는 것으로 판단된다. 150 °C 이후에서 다시 이온 점도가 감소하는 것은 이온 점도의 온도 의존성에 의한 결과로써 이온이나 쌍극자의 운동이 경화가 거의 완료된 상태에서도 계속됨을 나타낸다. 이 결과로부터 RDS는 경화점 이후에는 overload가 걸림에 따라 측정이 불가능한 반면에 dielectrometer에서는 경화가 대부분 완료된 상태에서도 계속 그 거동을 관찰할 수가 있음을 알 수가 있다. 즉 이온의 이동이나 쌍극자의 운동에 의한 응답을 측정하는 dielectrometer가 물리적인 점도 변화를 측정하는 rheometric dynamic spectrometer (RDS)나 rheometric mechanical spectrometer (RMS)보다 열경화성 복합재료의 경화거동 관찰에 더 유용할 수 있음을 알 수가 있다.

Figure 3은 glass/epoxy 프리프레그를 dielectrometer로 측정한 loss factor를 나타낸 것이다. Di-

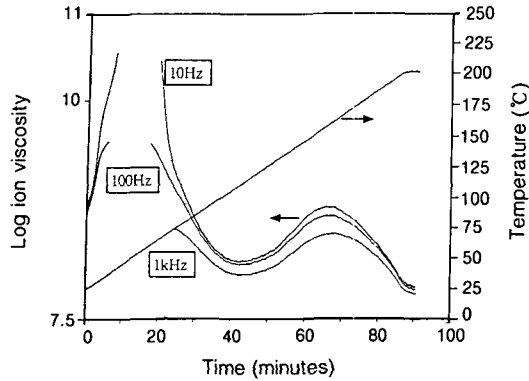


Figure 2. Ion viscosity of glass/epoxy prepreg as a function of time.

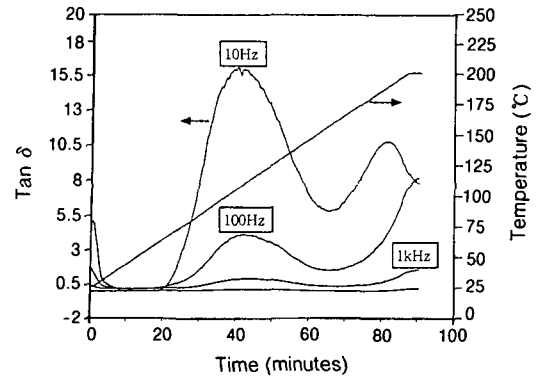


Figure 4. Tan δ of glass/epoxy prepreg as a function of time.

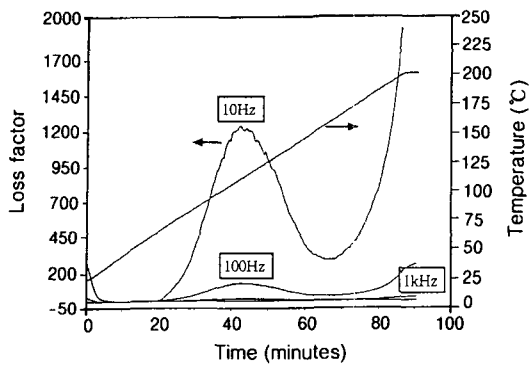


Figure 3. Loss factor of glass/epoxy prepreg as a function of time.

electrometer에 의한 loss factor는 실제 수지의 fluidity와 상관 관계가 있는데, loss factor의 상승은 수지의 fluidity 상승을 의미한다. 따라서 이 결과에 의하면 실험에 사용된 프리프레그는 상온에서 115 °C까지는 온도에 따라 유동성이 점차 증가하여 115 °C에서 유동성이 최고점에 도달함을 알 수가 있다. 이때 유동성이 증가하는 곡선의 기울기는 유동성 변화의 급격성을 나타내는데 이 프리프레그는 분당 2 °C의 온도 상승에 의해서 매우 급격한 유동성 변화를 보이고 있다. 115 °C의 최고점을 지난 이후에는 점차 유동성이 감소하는 것을 알 수가 있는데, 이는 115 °C부터 수지의 경화 반응이 진행되어 분자량이 상승하게 되고 이의 결과로 수지의 유동성이 점차 감소하는 것으로 판단된다. 이때 유동성이 감소하는 기울기는 분자량 증가 변화를 나타내는데 기울기가 급격할수록

반응이 격렬하게 일어나 고분자의 분자량이 급격하게 상승하는 것을 의미하며 기울기가 완만한 것은 분자량 증가가 서서히 진행됨을 의미한다. 150 °C까지 유동성이 감소하다가 이 온도에서는 유동성이 최저를 나타내는데 이는 분자량이 최고점에 도달되어 유동성이 최소가 됨을 의미하며 수지의 최고 경화온도에 도달하였음을 알 수가 있다.

Figure 4는 glass/epoxy 프리프레그를 dielectrometer로 측정된 결과로부터 얻은 tan δ 값을 나타낸 것이다. Tan δ 값 역시 수지의 유동성과 관련이 있는 값으로서 유리전이온도 (T_g)와도 밀접한 관계를 가진다. Tan δ 값의 상승은 고분자를 구성하는 segment들의 유동성 상승을 나타내는데, 이 그림에서 알 수 있듯이 실험에 사용된 수지는 115 °C 근처에서 높은 tan δ 값을 나타내는데 이는 이 온도 근처에서 수지를 구성하는 segment 분자들이 활발하게 움직인다는 것을 알 수가 있다.

이런 관찰 결과로부터 이 소재의 경화거동을 알 수가 있는데, 이 소재는 상온에서부터 온도가 상승함에 따라 점도가 서서히 감소하다가 115 °C 근처에서 경화반응 (가교화 반응)이 시작되어 분자량이 증가하기 시작하여 150 °C까지 점도가 상승하는 경화반응이 진행되는 것으로 분석되었다.

프리프레그의 dynamic scan시의 경화거동 관찰 결과를 참고로 하여 실제 적용공정중의 경화거동을 확인하기 위하여 2 °C/min의 승온속도로 최종 경화 온도인 175 °C까지 상승시킨 후 2시간 dwell time을 주는 경화주기에 준하여 dielectrometer를 사용

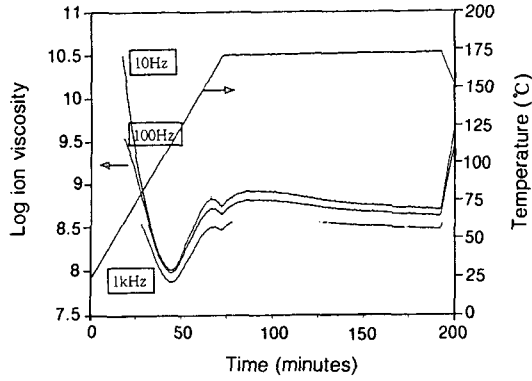


Figure 5. Ion viscosity of glass/epoxy prepreg by the cure schedule.

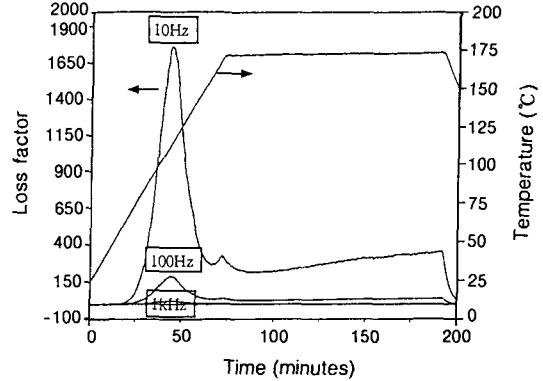


Figure 6. Loss factor of glass/epoxy prepreg by the cure schedule.

하여 일련의 실험을 수행하였다.

Figure 5는 glass/epoxy 프리프레그의 실제 적용 경화주기에 따른 이온점도를 도식적으로 나타낸 것이다. 이 프리프레그는 온도의 상승에 따라 지속적으로 점도가 감소하다가 110 °C 근처에서 최소점도를 보이는 것을 알 수가 있다. 이후 점도는 계속 상승하여 150 °C에서 최대점도를 나타냄으로써 이 온도에서 수지의 1차 경화가 거의 완료되었음을 알 수가 있다. 따라서 175 °C까지 온도를 높여 프리프레그를 경화했을 때 이 소재는 150 °C수준 이상의 점도 상승은 없다는 것을 알 수가 있다. 150 °C 이상의 온도에서 이온 점도는 약간 감소하게 되는데, 수지조성이 고형화된 이후의 점도거동은 큰 의미가 없는 것으로 판단되나 고체 내에서 이온의 재배열에 따른 감소로 추정되며 실제 유동성을 가지는 것으로 보기는 어려운 것으로 생각된다.

Figure 6은 수지를 175 °C까지 승온시키고 이 온도에서 dwell time을 줄 때의 수지 fluidity를 나타내는 loss factor를 온도에 따라 나타내었고, Figure 7은 같은 조건하에서 고분자내의 segment들의 움직임을 나타내는 tan δ값을 온도에 따라 나타내었다. 이 두 그림에서는 110 °C 근처에서 수지내 segment의 움직임이 가장 활발하며, 따라서 유동성이 가장 큰 것을 알 수 있다. 또한 150 °C이상의 온도에서 유동성의 변화가 거의 없는 일정한 값을 보여주었다.

이상의 결과로부터 본 프리프레그 system은 최종 경화온도인 175 °C에 이르기 전에 대부분의 가교화 반응이 진행되며 175 °C에서 2시간의 dwell time을

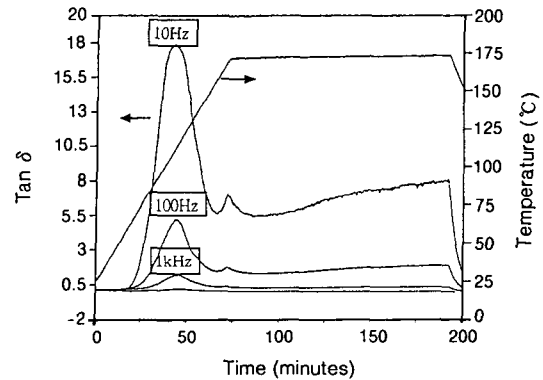


Figure 7. Tan δ of glass/epoxy prepreg by the cure schedule.

주는 것은 일종의 후경화 (post-cure)개념으로 이해할 수 있다. 또한 실제 PCB 기판 제조과정에 여러 층 (10 plies 이상)으로 적층한 복합재료의 성형시 층간 밀림현상이 일어나는 시점도 수지의 점도가 최소로 되는 45-50분 사이일 것으로 추정된다.

경화물의 열적 특성. 본 프리프레그 system으로 제조한 복합재 및 수지시험편의 열적 특성을 파악하기 위하여 열중량분석 (TGA) 및 시차주사열분석 (DSC) 작업을 수행하였다.

Figure 8은 PCB 기판 경화물의 수지층만의 TGA thermogram을 나타낸 것이다. 이 수지 system은 약 300 °C까지는 거의 무게 감소가 없는 열적으로 매우 안정한 것으로 밝혀졌으며, 이 온도 이후부터 급격한 무게감소현상이 관찰됨을 알 수 있었다. 이 시편의 잔사량은 300 °C에서 98 %, 308 °C에서 95 %, 330 °C

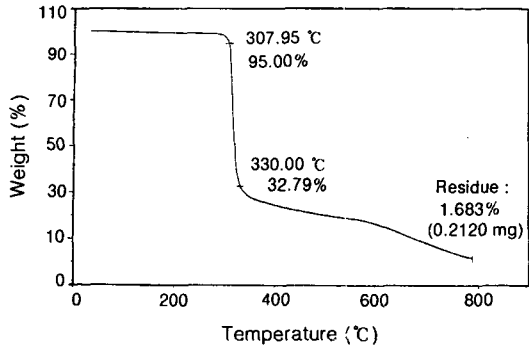


Figure 8. TGA thermogram of cured matrix at a heating rate of 10 °C/min.

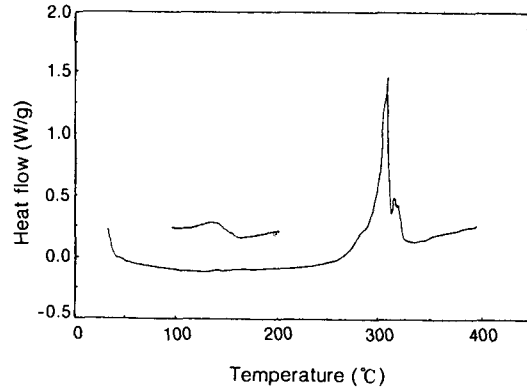


Figure 10. DSC thermogram of cured matrix at a heating rate of 10 °C/min.

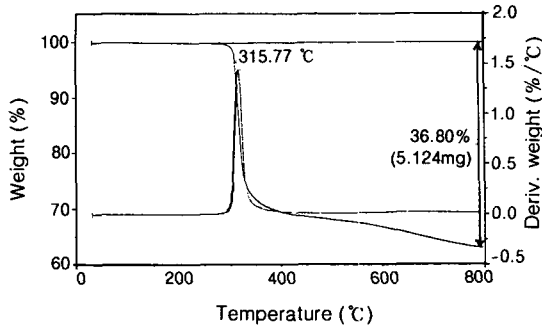


Figure 9. TGA thermogram of glass/epoxy composite at a heating rate of 10 °C/min.

에서 33%, 498 °C에서 20%, 679 °C에서 10%를 보였으며 800 °C까지 가열하고 난 후 남은 잔사량은 1.7%였다. 반면에 glass/epoxy 프리프레그를 경화시킨 PCB기판에서 분취한 시료를 가지고 측정된 TGA thermogram (Figure 9)을 살펴보면 온도 상승에 따른 열분해 양상은 앞의 경우와 거의 동일함을 알 수 있다. 이 경우는 열분해가 되지 않은 보강섬유인 유리섬유를 약 60% 포함하고 있으므로 이 요인을 제외하고 생각하면 매트릭스만의 열분해 특성과 거의 같았다. 이 복합재 시료의 온도증가에 따른 잔사량은 300 °C에서 99%, 324 °C에서 90%, 385 °C에서 70%, 그리고 683 °C에서 65%였으며, 800 °C까지 가열한 후 남은 잔사량은 63.2%였다. 수지 및 복합재시편의 TGA thermogram인 Figure 8과 Figure 9로부터 산술적으로 계산한 복합재 시편의 수지함량은 37.4%이다.

Figure 10은 본 매트릭스 경화물의 DSC thermo-

gram을 대표적으로 나타낸 것이다. 142°C에서 특징적인 유리전이온도 (glass transition temperature)를 보여주고 있으며 약 250 °C 부근에서부터 발열 피크가 나타나기 시작하는 것으로 보아 이 온도 부근에서 분자의 재배열이나 열분해반응이 개시되는 것으로 판단되며, 약 300 °C 이후의 온도에서 최대 피크 온도를 보이는 것으로 보아 이 온도 부근에서 본격적인 열분해반응이 진행되는 것으로 분석되었다.

이상의 열분석 결과로부터 PCB기판용 에폭시 및 복합재 시편은 약 280-290 °C까지는 안정하다가 300 °C 부근에서 급격히 분해되어 무게감소를 보이는 것으로 밝혀졌으며 이들의 유리전이 온도는 142 °C로 비교적 높은 것으로 밝혀졌다.

결 론

PCB 제조용 glass/epoxy 프리프레그의 경화 거동을 dielectrometer 및 시차주사열분석기를 사용하여 연구하였다. Glass/epoxy 프리프레그의 온도상승에 따른 경화 거동을 관찰한 결과, 실험에 사용된 glass/epoxy 프리프레그는 온도 상승에 따라 점도가 떨어지고 유동성이 급격히 증가하다가 115 °C 부근에서부터 경화에 의한 분자량 증가가 시작되었다. 이 온도 이후 점도는 상승하고 유동성은 감소하는 경화반응이 진행되어 150 °C에서 최고의 점도에 도달하는 것으로 밝혀졌다. 일련의 실험을 통하여 본 프리프레그 system은 최종경화온도인 175 °C에 이르기

전에 대부분의 가교화반응이 진행되며 175 °C에서 2 시간의 dwell time을 주는 것이 적절한 것으로 판단되었다. 또한 여러층으로 적층한 복합재료의 성형시 층간 밀림현상이 일어나는 시점도 수지의 점도가 최소로 되는 45-50분 사이일 것으로 분석되었다. 열분석 결과로부터 PCB기판용 에폭시 및 복합재 시편은 약 280-290 °C까지는 안정하다가 300 °C의 온도 부근에서 급격히 분해되어 무게감소를 보이는 것으로 밝혀졌으며 이들의 유리전이온도는 142 °C로서 비교적 높은 것으로 밝혀졌다.

참 고 문 헌

1. J. M. Margolis(ed), "Advanced Thermoset Composites", Van Nostrand Reinhold, New York, 1986.
2. D. V. Rosato, D. P. DiMattia, and D. V. Rosato, "Designing with Plastics and Composites, A Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
3. L. Hollaway, "Polymer Composites for Civil and Structural Engineering", Blackie Academic & Professional, Cambridge, 1993.
4. G. Lubin(ed), "Handbook of Composites", Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
5. M. Kowalska, *SAMPE Quarterly*, 13, January (1982).
6. E. Fitzer(ed), "Carbon Fibres and Their Composites", Springer-Verlag, Berlin, 1985.
7. J. D. Nam and K. J. Ahn, "High Performance Thermoset Composites", *Polymer Science and Technology (Korea)*, **6**, 459 (1995).
8. J. Kaszyk(ed), "The Epoxy Resin Formulators Training Manual", The Society of the Plastics Industry, Inc., New York, 1984.
9. N. G. Yun, Y. C. Kim, S. K. Chung, and B. Jung, *Polymer(Korea)*, **19**, 438 (1995).
10. D. R. Day, D. D. Shepard, and A. S. Wall, *SAMPE Symp.*, **33**, 603 (1988).
11. R. E. Wetton, G. M. Foster, and V. R. Smith, *SAMPE Symp.*, **33**, 1285 (1988).
12. M. P. Wai and D. J. Parker, *SAMPE Symp.*, **33**, 725 (1988).
13. D. Kranbuehl, M. Hoff, and P. Haverty, *SAMPE Symp.*, **33**, 1276 (1988).
14. V. V. Daniel, "Dielectric Relaxation", p. 18, Academic Press, London and New York, 1967.
15. D. R. Day, "Dielectric Properties of Polymeric Materials", Micromet Instruments, 1988.
16. S. D. Senturia, U. S. Patents No. 4,423,371 (1983).
17. D. R. Day, T. J. Lewis, H. L. Lee, and S. D. Senturia, *J. Adhesion*, **18**, 73 (1985).
18. S. D. Senturia, N. F. Sheppard, H. L. Lee, and D. R. Day, *J. Adhesion*, **15**, 69 (1982).
19. S. D. Senturia and N. F. Sheppard, *Adv. Polym. Sci.*, 1 (1986).
20. S. D. Senturia, N. F. Sheppard, H. L. Lee, and S. B. Marshall, *SAMPE J.*, **19**, 22 (1983).