

단섬유 강화 클로로술폰화 폴리에틸렌 복합 재료의 인장 및 유전 특성

김 현 교 · 하 창 식⁺ · 김 순 태* · 박 정 후* · 조 원 제

부산 대학교 고분자 공학과, *부산 대학교 전기 공학과

(1992년 11월 24일 접수)

Tensile and Dielectric Properties of Short Fiber Reinforced Chlorosulfonated Polyethylene Composites

Hyun Kyo Kim, Chang Sik Ha⁺, Soon Tae Kim*, Chung Hoo Park*, Won Jei Cho

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

*Dept. of Electrical Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

(Received November 24, 1992)

요 약 : Mill-mixing 방법으로 제조된 단섬유 강화(Aramid fiber, Carbon fiber) Chlorosulfonated Polyethylene(CSM) 복합 재료의 미가황 상태와 가황 상태에서의 인장 강도와 유전 정접(Tan δ), 비유전율(ϵ_r), 체적 저항을 연구하였다. 가황시킨 복합 재료는 미가황 상태에서의 단섬유 강화 복합 재료보다 더 좋은 인장 강도와 유전 성질을 보임을 알 수 있었다. 복합 재료의 인장 강도는 미가황 상태와 가황 상태에 따라 다른 단섬유 종류의 영향을 보였으며 Aramid 단섬유가 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 단섬유의 종류에 관계없이 미가황 상태 복합 재료의 Tan δ 와 ϵ_r 는 단섬유 함량의 영향이 거의 없었으나 가황 상태 복합 재료의 Tan δ 와 ϵ_r 는 단섬유 함유량이 증가함에 따라 증가하였다. 복합 재료의 체적 저항은 단섬유의 종류와 함량에 관계없이 CSM 기질의 그것과 거의 같은 값($10^{13} \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$)을 가졌다.

Abstract : Tensile and dielectric properties of short aramid or carbon fiber reinforced chlorosulfonated polyethylene(CSM) composites were investigated. The composites were prepared by the mill-mixing method. The effects of vulcanization, fiber types and contents on the tensile strength, dielectric loss tangent(tan δ), specific inductive capacity(ϵ_r), and volume resistivity were discussed. The short fiber reinforced CSM composites showed better tensile and dielectric properties when CSM matrix was vulcanized. Tensile properties of the CSM composites with or without vulcanization were affected by the fiber types and the effect was larger in case of the aramid fiber reinforced composites. The tan δ and ϵ_r were affected by the fiber types and contents in the unvulcanized CSM composites, whereas those dielectric properties increased with fiber contents regardless of fiber types in the vulcanized CSM composites. It was observed that the volume resistivities of the CSM composites were almost same as that of the CSM matrix regardless of fiber types and contents.

⁺To whom all correspondence should be addressed.

서 론

고무들의 보통 체적 저항율은 천연 고무의 경우 $10^{16}\Omega\text{cm}$ 이고, 합성 고무는 클로로프렌의 경우는 $10^9\Omega\text{cm}$, 부타디엔계 고무는 $10^{14}\Omega\text{cm}$, 부틸계 고무는 $10^{15}\Omega\text{cm}$ 이다.^{1,2} 이런 높은 저항율을 저하시키기 위해 단섬유를 보강하는 연구가 진행되고 있다.^{3~5} 섬유로는 아라미드섬유, 탄소 섬유, 유리 섬유, 석면을 강화제로서 널리 사용되는데 이중에 아라미드 섬유는 비중이 가장 낮고 탄성율이나 강도가 높을 뿐 아니라 내열성과 난연성이 탁월하다.^{6~8} 그리고, 탄소 섬유는 무게비 및 무게비 탄성율이 우수하고 화학적으로 안정하여 내열성이 좋으며, 특히 전도성질 때문에 전도성 복합 재료에 많이 응용되고 있다.^{9,10} 이러한 성질들을 이용하여 현재 일반 고무나 폴리에틸렌(PE)과 같은 thermoplastic 수지에 섬유를 보강함으로써 더욱 더 좋은 물성의 복합 재료를 제조하는 시도가 주목을 받아왔다.

최근에 Jana 등은 클로로프렌 고무에 탄소 단섬유(short carbon fiber)를 보강하여 전기적 물성을 증가시키는 연구를 하였고,¹¹ Agari 등은 단섬유 보강 폴리에틸렌 복합 재료의 전기 전도도에 관한 연구 결과를 발표 하였다.¹² 또, Lee도 여러가지 전기전도성 복합 재료들의 합성법과 그 복합 재료들의 일

반적인 전기 전도도를 고찰한 것을 발표하였다.¹³

한편, chlorosulfonated polyethylene(CSM)은 1951년에 DuPont사에서 Hypalon이란 상품명으로 처음 소개되었으며 이 Hypalon은 특히, 산소와 오존에 대한 저항성과 내후성, 내열성, 마찰 저항이 다른 고무보다 우수한 것으로 알려져 있다.¹⁴ 인장 강도는 작지만 보강 충전재를 잘 선택 사용하면 좋은 인장 특성이 기대될 수 있는 것으로 보고 되고 있다.^{15~18} 본 연구에서는 아라미드 단섬유와 탄소 단섬유를 보강한 CSM 복합 재료를 제조하고 복합 재료의 인장 물성과 유전적 성질에 미치는 단섬유의 종류와 함량의 영향을 조사하였다. 또한, 기질 고무의 가황 여부가 단 섬유 강화 복합 재료의 이들 물성에 영향을 미칠 것으로 생각하여 미가황 상태의 CSM 복합 재료와 가황 CSM 복합 재료의 물성을 비교 검토하였다.

실 험

재 료. CSM으로는 Hypalon 40을 사용하였고, carbon fiber(C/F)와 aramid fiber(A/F)는 6mm로 자른 단섬유를 사용하였다. 그리고, Hypalon 40 및 사용된 단섬유 물성은 Table 1에 정리하였다. 섬유의 함량은 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 wt%로 하였다.

Table 1. Materials

Samples	Characteristics		Source
CSM	ML _{1,4} (100°C)	: 56	Hypalon 40 (Du Pont. Co.)
	Density	: 1.18 g/cm ³	
	Chlorine Content	: 35 %	
	Sulfur Content	: 1.0 %	
A/F	Density	: 1.46 g/cm ³	Aramid Yarn (Kolon Co.)
	Tensile modulus	: 7685 kgf/mm ²	
	Tensile strength	: 251 kgf/mm ²	
	Elongation	: 4.3	
	Filament Dia.	: 7±0.05 μm	
C/F	Density	: 1.77 g/cm ³	Toray Industries (JAPAN) grade : HTA
	Tensile modulus	: 2400 kgf/mm ²	
	Tensile strength	: 400 kgf/mm ²	
	Elongation	: 1.7 %	
	Filament Dia.	: 9±0.05 μm	

시편 제작. 실험 시편은 open roll mill에서 CSM을 먼저 mastication시킨 뒤, 서서히 주어진 함량의 섬유를 투입하여 완전히 mixing이 될 때까지 계속한다. 이때, roll의 온도가 마찰력에 의하여 상승하면서 CSM이 접착력이 크게 되어 roll에 달라붙는 난점이 있으므로 작업중에 가끔씩 중단하여 충분히 식힌 후 작업을 진행해야 한다. roll-milling된 sheet는 프레스기에서 압력 250 MPa, 온도 160°C로 5분 동안 압축 성형하여 두께 2 mm의 시편을 제작하였다. 가황 CSM 복합 재료도 같은 방법으로 제조하였으며 이때 사용된 기본 가황 배합비는 Table 2와 같다. Table 2는 단섬유 함량이 5 wt%일 때의 가황 복합 재료의 기본 배합비를 나타낸 것이다.

실 험. 인장 시험은 우에시마(上馬) Schopper test기로써 하였으며, ASTM D412 규격에 의해 crosshead speed 51 cm/min의 조건으로 행하였다. Scorch time, 경화 속도, 토오크 등의 가황 특성은 160°C에서 15분 동안 Monsanto Oscillation-disk rheometer를 사용하여 ASTM 규격 D1084에 따라 측정하였다. Shore A경도 시험은 Shore A Durometer를 사용하여 측정하였다. 시편의 유전 정접(Tan δ)과 비 유전율(ϵ_r) 측정에는 Precision Tan δ and C Bridge meter(Tettex AG Instrument, Type 2812 HB)를 사용하였으며 Tan δ 는 bridge의 평형조건에서 직접 구할 수 있고 ϵ_r 은 구해진 C값을 이용하여 계산하여 구하였다. 이때, 시편은 상온(25°C에서 30

V(JIS 표준 전압)을 가하여 실험하였다. 그리고, 체적 저항은 HEWLETT-PACKARD 4329A기로 측정하였다. 이 시편들의 morphology는 압축 성형된 시편 일부를 액체 질소 속에서 파단시킨 후 파단면을 금으로 코팅한 뒤 Scanning Electron Microscopy (SEM)(JEOL, CSM-35CF)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

가황 특성 및 인장 물성. Fig. 1은 CSM과 carbon 및 aramid 단섬유가 5 wt% 보강된 CSM 복합 재료의 대표적인 가황 특성 곡선을 나타낸 것이다. CSM의 경우 160°C에서 스코치 시간이 1분 2초로 나타났고, 약 4분 정도의 경화 시간이 필요한 것으로 나타났다. carbon 및 aramid 단섬유가 보강된 복합 재료일 경우 스코치 시간에는 큰 변화가 없었으나, 토오크로 주어지는 최대 점도는 CSM보다 높게 나타났다고 aramid 단섬유 보강의 경우가 carbon 단섬유 보강 경우보다 높게 나타났다. 이 결과는 두 단섬유가 CSM에 보강될 때 스코치 거동에는 큰 영향을 주지 않으나 섬유의 종류에 따라 loading의 영향이 다르다는 것을 의미한다. 즉, aramid 섬유가 carbon

Table 2. Formulation of Vulcanized CSM Composites C : Carbon Fiber A : Aramid Fiber (Fiber Concentration : 5 wt%)

Recipe	OA or OC (Parts)	5C (Parts)	5A (Parts)
CSM	100	100	100
MgO	4	4	4
TiO ₂	35	35	35
CaCO ₃	50	50	50
Pentaerythritol	3	3	3
TRA	2	2	2
Carbon Fiber	0	5.0	—
Aramid Fiber	0	—	5.0

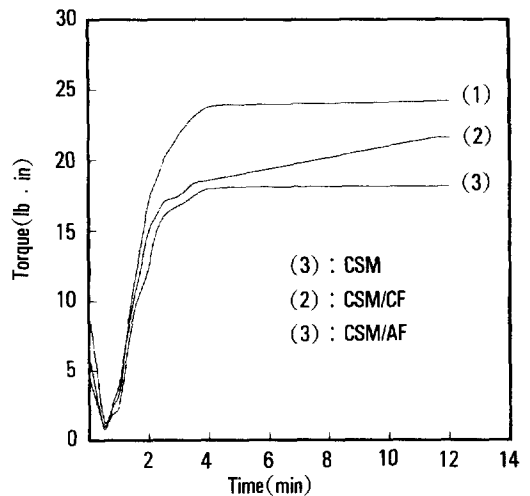


Fig. 1. Monsanto rheographs of CSM and carbon fiber or aramid fiber reinforced CSM composites(Fiber content was fixed at 5 wt.%).

섬유 보강 경우보다 loading 효과가 더 크다는 것을 의미한다. 이 경향은 carbon fiber와 aramid fiber의 형상비(aspect ratio)(C/F 경우 L/D=667, A/F 경우 L/D=857)의 차이에 기인하는 것으로 보인다. 이 형상비의 기계적 강도에 관한 영향은 Agari등의 논문에서 고찰된 결과와 일치하고 있다.¹²

한편, Fig. 1은 CSM 복합 재료가 모두 5분 이상이면 완전히 가황이 일어난다는 것을 보여 주고 있다. 단섬유의 종류와 함량에 따른 스코치 시간과 Mooney 점도 및 기본적인 기계적 물성을 Table 3과 4에 정리하였다. 이 표에서도 carbon 섬유 보강 CSM 복합재료 경우 단섬유 함유량이 10 wt%까지는 Mooney 점도와 경도 등의 기계적 물성이 큰 차이를 보이지 않으나 aramid 단섬유 경우 aramid 섬유가 증가함에 따라 증가하고 연신율의 경우는 감소하는 것을 볼 수 있다.

Aramid fiber 함량이 증가함에 따라 Mooney 점도가 증가하나, carbon fiber는 함량에 따라서는 큰 변화를 보이지 않는다. Mooney 스코치시간은 섬유의

양에 따라서는 제조 공정에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 그러나, 최적 가황 시간은 carbon fiber보강의 경우가 aramid fiber보강의 경우보다 긴 시간을 요구하는 것으로 나타났다. 탄성율과 경도는 aramid fiber의 경우 함량에 따라 증가함을 보이나 carbon fiber는 감소하는 경향을 보인다. 이는 높은 aspect ratio를 가진 aramid fiber 경우가 carbon fiber 경우보다 섬유의 loading에 의한 matrix의 보강 효과가 더 크기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 탄성율은 계면결합력이 큰 작용을 하지 않지만 본 연구에서는 aramid fiber는 carbon fiber보다는 같은 loading 함량에서 matrix와의 계면 결합력이 더 큰 것으로 보인다. (Fig. 2의 SEM Morphology 참조) 탄성율과 경도 같은 기계적 성질에 대한 단섬유 보강의 영향은 보다 정밀한 연구가 더 필요하다고 본다.

Fig. 3와 Fig. 4는 복합 재료의 인장강도를 나타낸 것이다. Fig. 3은 미가황된 CSM 복합 재료 경우 5 wt%의 aramid 단섬유로 보강했을 때 최대 인장 강

Table 3. Rheograph Data, Mooney Viscosity and Basic Mechanical Properties of Short Aramid Fiber Reinforced CSM Composites

Composite No.	0A	2.5A	5A	7.5A	10A
Fiber Concentration(wt%)	0	2.5	5	7.5	10
ML ₁₊₄ (100°C)	103.9	100.9	109.2	117.0	128.0
Hardness, Shore A	70	77	84	84	87
Elongation at Break(%)	475	477	484	238	195
300% Modulus	65	63	55	78	86
Mooney Scorch Time(min : sec)	1 : 02	1 : 06	1 : 00	1 : 03	1 : 00
Optimum Cure Time(min : sec)	3 : 00	3 : 15	3 : 00	3 : 16	3 : 08

Table 4. Rheograph Data, Mooney Viscosity and Basic Mechanical Properties of Short Carbon Fiber Reinforced CSM Composites

Composite No.	0	2.5C	5C	7.5C	10C
Fiber Concentration(wt%)	0	2.5	5	7.5	10
ML ₁₋₄ (100°C)	103.9	105.7	101.0	103.9	104.9
Hardness, Shore A	70	75	74	74	75
Elongation at Break(%)	475	470	509	484	475
300% Modulus	65	72	52	54	56
Mooney Scorch Time(min : sec)	1 : 02	1 : 03	1 : 10	1 : 08	1 : 07
Optimum Cure Time(min : sec)	3 : 00	3 : 17	4 : 14	4 : 00	3 : 47

섬유 보강 경우보다 loading 효과가 더 크다는 것을 의미한다. 이 경향은 carbon fiber와 aramid fiber의 형상비(aspect ratio)(C/F 경우 L/D=667, A/F 경우 L/D=857)의 차이에 기인하는 것으로 보인다. 이 형상비의 기계적 강도에 관한 영향은 Agari 등의 논문에서 고찰된 결과와 일치하고 있다.¹²

한편, Fig. 1은 CSM 복합 재료가 모두 5분 이상이면 완전히 가황이 일어난다는 것을 보여 주고 있다. 단섬유의 종류와 함량에 따른 스코치 시간과 Mooney 점도 및 기본적인 기계적 물성을 Table 3과 4에 정리하였다. 이 표에서도 carbon 섬유 보강 CSM 복합재료 경우 단섬유 함유량이 10 wt%까지는 Mooney 점도와 경도 등의 기계적 물성이 큰 차이를 보이지 않으나 aramid 단섬유 경우 aramid 섬유가 증가함에 따라 증가하고 연신율의 경우는 감소하는 것을 볼 수 있다.

Aramid fiber 함량이 증가함에 따라 Mooney 점도가 증가하나, carbon fiber는 함량에 따라서는 큰 변화를 보이지 않는다. Mooney 스코치시간은 섬유의

양에 따라서는 제조 공정에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 그러나, 최적 가황 시간은 carbon fiber보강의 경우가 aramid fiber보강의 경우보다 긴 시간을 요구하는 것으로 나타났다. 탄성율과 경도는 aramid fiber의 경우 함량에 따라 증가함을 보이거나 carbon fiber는 감소하는 경향을 보인다. 이는 높은 aspect ratio를 가진 aramid fiber 경우가 carbon fiber 경우보다 섬유의 loading에 의한 matrix의 보강 효과가 더 크기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 탄성율은 계면결합력이 큰 작용을 하지 않지만 본 연구에서는 aramid fiber는 carbon fiber보다는 같은 loading 함량에서 matrix와의 계면 결합력이 더 큰 것으로 보인다. (Fig. 2의 SEM Morphology 참조) 탄성율과 경도 같은 기계적 성질에 대한 단섬유 보강의 영향은 보다 정밀한 연구가 더 필요하다고 본다.

Fig. 3와 Fig. 4는 복합 재료의 인장강도를 나타낸 것이다. Fig. 3은 미가황된 CSM 복합 재료 경우 5 wt%의 aramid 단섬유로 보강했을 때 최대 인장 강

Table 3. Rheograph Data, Mooney Viscosity and Basic Mechanical Properties of Short Aramid Fiber Reinforced CSM Composites

Composite No.	0A	2.5A	5A	7.5A	10A
Fiber Concentration(wt%)	0	2.5	5	7.5	10
ML ₁₊₄ (100°C)	103.9	100.9	109.2	117.0	128.0
Hardness, Shore A	70	77	84	84	87
Elongation at Break(%)	475	477	484	238	195
300% Modulus	65	63	55	78	86
Mooney Scorch Time(min : sec)	1 : 02	1 : 06	1 : 00	1 : 03	1 : 00
Optimum Cure Time(min : sec)	3 : 00	3 : 15	3 : 00	3 : 16	3 : 08

Table 4. Rheograph Data, Mooney Viscosity and Basic Mechanical Properties of Short Carbon Fiber Reinforced CSM Composites

Composite No.	0	2.5C	5C	7.5C	10C
Fiber Concentration(wt%)	0	2.5	5	7.5	10
ML ₁₊₄ (100°C)	103.9	105.7	101.0	103.9	104.9
Hardness, Shore A	70	75	74	74	75
Elongation at Break(%)	475	470	509	484	475
300% Modulus	65	72	52	54	56
Mooney Scorch Time(min : sec)	1 : 02	1 : 03	1 : 10	1 : 08	1 : 07
Optimum Cure Time(min : sec)	3 : 00	3 : 17	4 : 14	4 : 00	3 : 47

변화를 나타내지 않았다. 300% 탄성율과 연신율도 같은 경향을 보였다.

유전 특성. $\tan \delta$ 는 Schering Bridge method에 의해 측정하였다. 절연 시편(유전체)에 교류 전압을 가하면 유전체 내부에 누설 전류가 흘러 유전체 손실이 발생한다.¹

Fig. 5에서, V 는 인가된 전압, I 는 유전체 내부에 흐르는 전전류, I_C 는 충전전류, I_L 은 유전체 손실분을 나타내며 $I^2 = I_C^2 + I_L^2$ 로 표시된다. 이때 I_L 의 크기에 의해서 결정되는 δ 를 손실각(loss angle)이라고 하고 $\tan \delta$ 를 유전정접 혹은 유전체역율이라 부른다. 통상의 유전체에서 이 값은 $10^{-4} \sim 20\%$ 범위이며 유전체손 $W = VI_C \tan \delta = \omega CV \tan \delta$ 로 표시되고 여기서 ω 는 주파수이며 C 는 시편의 정전 용량이

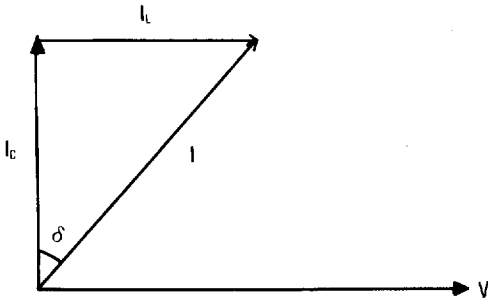


Fig. 5. Schematic diagram of $\tan \delta$.

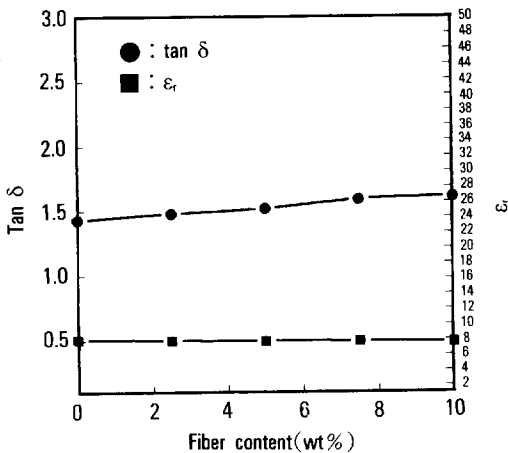


Fig. 6. $\tan \delta$ and ϵ_r characteristics of short aramid fiber reinforced CSM composites as a function of fiber contents(wt%) (CSM was not vulcanized).

다.²⁰ 이 식에서 보듯이 유전체의 손실은 $\tan \delta$ 에 비례하므로 이 값은 절연 저항특성과 함께 절연물의 양부를 판정하는 지침이 되어왔다.^{21,22}

Fig. 6과 Fig. 7에서 보듯이 미 가황 CSM 복합 재료에서는 섬유의 종류와 함량에 따라서는 큰 변화가 없었으나 대체로 섬유의 함량이 증가할수록 약간 증가하는 경향을 보였으며 측정치가 2%이하인 것으로 나타나는 것을 보아 미 가황 CSM 복합 재료는 좋은 절연체로 판정할 수 있다. 이소부틸계고무의 경우 고주파수에서 $\tan \delta$ 값이 매우 작으며 고주파 절연 재료로서도 우수하나 클로로프렌계 고무는 합성고무 중 가장 우수하며 내유성도 좋고 난연성이며 전기적 성질은 그다지 좋지 않다. 절연 재료로서는 적당하지 않지만 케이블의 외장 재료, 팩킹재료로서 사용된다.²³

일반적으로, 유전손실을 나타내는 $\tan \delta$ 가 10% 이하일 때 좋은 절연체로 보고되어지고 있다.^{24,25} Fig. 8과 Fig. 9에서 처럼 가황 CSM 복합 재료 경우 $\tan \delta$ 는 aramid fiber의 함량이 증가함에 따라 증가함으로서 절연 성질을 많이 저하시키는 효과를 가져 오고 carbon fiber의 경우는 10 wt%에서 아주 큰 절연성 감소 효과를 나타내는 것을 보여 주고 있다. 이는 고저항 매트릭스에 도전성 첨가제의 함유량을

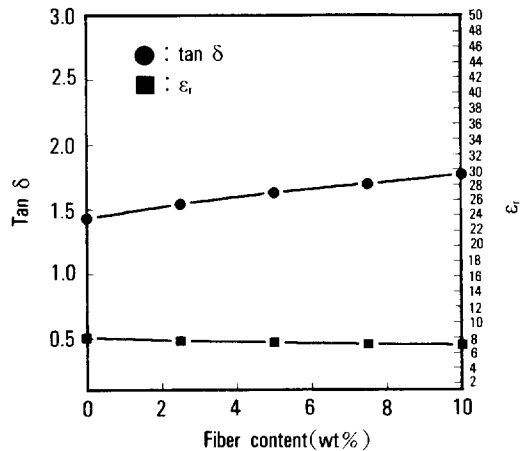


Fig. 7. $\tan \delta$ and ϵ_r characteristics of carbon fiber reinforced CSM composites as a function of fiber contents(wt%) (CSM was not vulcanized).

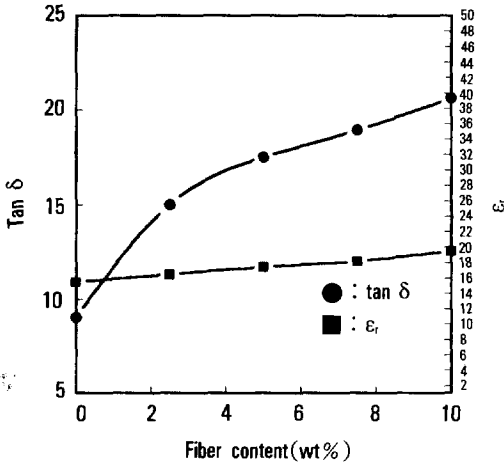


Fig. 8. Tan δ and ϵ_r characteristics of short aramid fiber reinforced CSM composites as a function of fiber contents(wt%).

점차 늘림에 따라 첨가제의 도전성이 전체 복합 재료에 미치는 영향으로 생각되며 첨가제의 함유량을 더욱 높이면 복합 재료의 저항은 급격히 낮아져 절연성은 크게 저하될 것으로 예견할 수 있다.

일반적인 플라스틱, 고무류 절연체는 $\epsilon_r=2\sim7$ 정도의 값을 가진다.² 매트릭스에 탄소섬유나 탄소분말을 첨가하면 시료 내부에서 탄소섬유가 전도성을 띄게되어 내부 정전용량은 급격히 줄어든다. 또한 여기서 전압을 가하면 전도성 전자의 이동이 급격히 증대하여 점차로 미소하지만 전도성을 띄게 되고 ϵ_r 이 커진다.

그러나, ϵ_r 값의 대·소로 재료의 성질을 단적으로 규정하기는 어렵지만 ϵ_r 이 큰 재료는 내부에 전달하는 대전할 수 있는 능력이 없으므로 축전재료용으로 많이 사용되고 있다.²⁶ 미가황 CSM 복합 재료에서의 비유전율(ϵ_r)은 Fig. 6과 Fig. 7에서 보듯이 섬유 함량에 따라 거의 변화없이 고무의 그것과 마찬가지로 2~8사이의 값을 갖는 것으로 나타났으며 이는 일반적인 플라스틱의 ϵ_r 값과 거의 동일하다.²⁶ 이는 위에서 설명한 대로 미가황 CSM 복합재료가 섬유의 종류나 함량에 관계없이 절연성이 큰 것을 보여주고 있다. 그러나, Fig. 7과 Fig. 8에서 보듯이 가황 상태에서의 ϵ_r 은 10~30까지의 높은 값을 가진

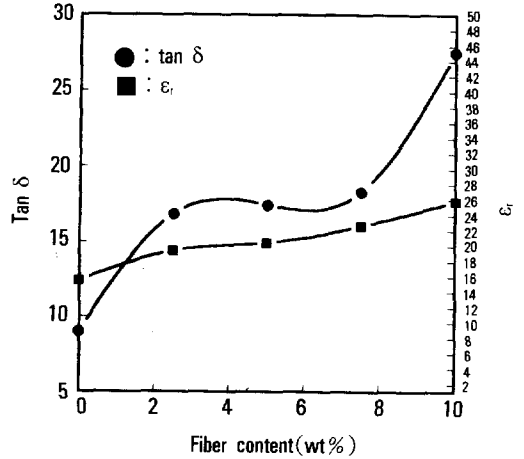


Fig. 9. Tan δ and ϵ_r characteristics of short aramid fiber reinforced CSM composites as a function of fiber contents(wt%).

을 보여주므로 가황된 CSM 복합재료 경우는 절연성이 저하되고 전도성을 띄는 것으로 생각된다. 그러나, 본 연구의 CSM 복합재료의 전도성 재료로서의 응용에 대해서는 더 깊은 연구가 있어야 된다고 생각된다. 위에서 보듯이 Tan δ 와 ϵ_r 의 증가 범위가 커진다는 것은 충전 전류량이 많아짐으로서 절연 특성이 저하된다는 것을 나타낸다. 이는 가황 상태에서는 가교 밀도가 커지고 전류의 흐름량이 많아지는데 기인한다고 생각된다.²⁷

고저항을 가진 복합 재료의 체적 저항을 측정하기 위해 "A High-Resistance meter"(Hewlett Packard, 4329A)를 사용하였다. 실온(25°C)에서 섬유의 함량에 따른 복합 재료의 체적 저항 의존성은 Table 5에서 Table 8에 정리하였다.

체적저항치로 재료를 대별하면 $10^8\Omega\text{cm}$ 이하의 재료를 양도체로 볼 수 있으며 시료내부에 대전현상은 없다. 그리고, $10^{13}\Omega\text{cm}$ 이상의 것은 전기 절연체이며 발생된 정전기가 물체내에 축적되므로 대전현상이 일어난다.²⁸ 플라스틱이나 고무류는 거의 대부분 대전 현상이 있으나 분자 구조에 따라 다르며 특히 극성기가 있을 경우는 비교적 대전하기 어렵고 극성기를 가지지 않을 경우는 대전하기 쉬우나 금속처럼 자유전자의 거동은 나타나지 않으므로 절연체로 분

Table 5. Effect of Fiber Content on the Volume Resistivity* of the Aramid Fiber Reinforced CSM Composites (CSM was not vulcanized) A : Aramid Fiber () : wt.%

Comp. No Volt.	OA	2.5A	5.0A	7.5A	10.0A
10 V	30×10^{13}	10×10^{13}	23×10^{13}	30×10^{13}	8.5×10^{13}
25 V	10×10^{14}	3.5×10^{14}	7×10^{14}	11×10^{14}	2×10^{14}
50 V	25×10^{14}	7×10^{14}	13×10^{14}	14×10^{14}	4.5×10^{14}
100 V	30×10^{14}	15×10^{14}	25×10^{14}	28×10^{14}	9×10^{14}
250 V	10×10^{15}	4×10^{15}	8×10^{15}	9.7×10^{15}	2.5×10^{15}
500 V	18×10^{15}	8.5×10^{15}	15×10^{15}	18×10^{15}	4.7×10^{15}
1 KV	27×10^{15}	19×10^{15}	30×10^{15}	39×10^{15}	9×10^{15}

*Unit : Ωcm^{-1}

Table 6. Effect of Fiber Content on the Volume Resistivity* of the Carbon Fiber Reinforced CSM Composites (CSM was not vulcanized) C : Carbon Fiber () : wt.%

Comp. No Volt.	OC	2.5C	5.0C	7.5C	10.0C
10 V	30×10^{13}	10×10^{13}	21×10^{13}	28×10^{13}	20×10^{13}
25 V	10×10^{14}	3×10^{14}	6×10^{14}	12×10^{14}	4.8×10^{14}
50 V	25×10^{14}	6×10^{14}	11×10^{14}	12×10^{14}	9.7×10^{14}
100 V	30×10^{14}	12×10^{14}	22×10^{14}	25×10^{14}	19×10^{14}
250 V	10×10^{15}	3×10^{15}	6×10^{15}	7.8×10^{15}	5×10^{15}
500 V	18×10^{15}	7×10^{15}	13×10^{15}	16×10^{15}	10×10^{15}
1 KV	27×10^{15}	12×10^{15}	27×10^{15}	36×10^{15}	18×10^{15}

*Unit : Ωcm^{-1}

Table 7. Effect of Fiber Content on the Volume Resistivity* of the Aramid Fiber Reinforced Vulcanized CSM Composites A : Aramid Fiber () : wt.%

Comp. No Volt.	OA	2.5A	5.0A	7.5A	10.0A
10 V	30×10^{13}	20×10^{13}	30×10^{13}	21×10^{13}	40×10^{13}
25 V	4×10^{14}	7×10^{14}	6×10^{14}	6×10^{14}	8×10^{14}
50 V	10×10^{14}	20×10^{14}	10×10^{14}	11×10^{14}	25×10^{14}
100 V	20×10^{14}	30×10^{14}	20×10^{14}	20×10^{14}	50×10^{14}
250 V	4×10^{15}	8×10^{15}	5×10^{15}	5×10^{15}	7×10^{15}
500 V	10×10^{15}	20×10^{15}	10×10^{15}	11×10^{15}	30×10^{15}
1 KV	20×10^{15}	40×10^{15}	15×10^{15}	22×10^{15}	35×10^{15}

*Unit : Ωcm^{-1}

될 수 있다. 본 실험에서 미가황 CSM 복합재료나 가황 CSM 복합재료의 체적저항이 $10^{13}\Omega\text{cm}$ 인 것으로 보아 절연체에서 양도체로의 변화는 나타나지 않았다. 이에서 보듯이 CSM 자체의 체적 저항이 $10^{13}\sim 10^{15}\Omega\text{cm}$ 으로서 거의 절연체이고 섬유 보강시에

도 마찬가지로 값을 가지게 되어 본 연구에서 얻어진 CSM복합 재료의 유전적 물성이 절연 범위($10^{18}\sim 10^{16}\Omega\text{cm}$)를 가지고, 양도체($>10^8\Omega\text{cm}$)를 넘어 전도 범위($10^{-4}\sim 10^{-8}\Omega\text{cm}$)에 까지는 이를 수 없다는 것을 알 수 있었다.²⁹ 이는 매트릭스인 CSM 자체의

Table 8. Effect of Fiber Content on the Volume Resistivity* of the Aramid Fiber Reinforced Vulcanized CSM Composites C : Carbon Fiber () : wt.

Comp. No Volt.	OC	2.5C	5.0C	7.5C	10.0C
10 V	30×10^{13}	70×10^{13}	21×10^{13}	12×10^{13}	15×10^{13}
25 V	4×10^{14}	8×10^{14}	5×10^{14}	4×10^{14}	4.7×10^{14}
50 V	10×10^{14}	30×10^{14}	10×10^{14}	8×10^{14}	7.5×10^{14}
100 V	20×10^{14}	70×10^{14}	20×10^{14}	15×10^{14}	15×10^{14}
250 V	4×10^{15}	8×10^{15}	5×10^{15}	4.5×10^{15}	4.5×10^{15}
500 V	10×10^{15}	40×10^{15}	9×10^{15}	7.5×10^{15}	9×10^{15}
1 KV	20×10^{15}	60×10^{15}	18×10^{15}	15×10^{15}	19×10^{15}

*Unit : Ωcm^{-1}

저항치가 아주 큰 것에 비해 섬유 함량이 10 wt% 지에는 섬유로 인한 매트릭스의 절연 저항 감소 효과가 작은데 기인한다고 생각될 수 있다.

결 론

이상으로 mill-mixing 방법으로 제조된 aramid 및 carbon 단 섬유 보강 chlorosulfonated polyethylene (CSM) 복합 재료의 미가황 상태와 가황 상태에서의 인장 강도와 유전 정접(Tan δ), 비 유전율(ϵ_r), 체적 저항율을 연구한 결과 얻은 중요한 결론은 다음과 같다.

1. 단섬유 강화 CSM 복합재료에서 미가황 상태에서의 인장 강도 보다는 가황 상태에서의 인장 강도가 훨씬 크게 나타났고, aramid 단섬유보강 복합 재료의 경우 인장강도는 섬유의 함량에 따른 의존성을 크게 보였으나, carbon 단섬유보강 복합재료의 경우는 섬유의 함량에 따라 큰 차이를 보이지 않았다.

2. 미가황 CSM 복합 재료의 인장 강도는 aramid fiber 5 wt%에서 최대치를 보이고 있고 강화 CSM 복합 재료의 인장 강도는 함량에 따라 2.5 wt%와 5 wt%에서 dilution effect를 보이고 그 이후에는 증가하는 경향을 보였다.

3. 유전손실(Tan δ)은 미가황 CSM 복합 재료 경우는 섬유의 종류에 관계없이 10% 이하의 값을 보이나, 가황 CSM 복합 재료에서는 아주 높은 10% 이

상의 값을 보인다.

4. 비 유전율(ϵ_r)은 미가황 CSM 복합 재료 경우는 섬유의 종류, 함량에 관계없이 거의 일정한 값을 보였으나, 가황 CSM 복합 재료 경우는 전체적으로 섬유의 보강으로 증가되었으나 섬유의 종류나 함량의 영향은 없는 것으로 나타났다.

5. 체적 저항에 있어서는 복합 재료에 있어 CSM 매트릭스의 가황 전과 가황 후, 섬유 형태와 10 wt%까지의 함량에 그다지 영향을 받지 않았다.

감사의 말씀 : 본 연구를 위하여 각각 aramid fiber와 carbon fiber 및 CSM 재료를 제공하여 주신 Kolon 기술 연구소와 한국화이버 복합재료 연구소 및 동일 고무 벨트(주)에 감사드리며, 또한, mill mixing 등 CSM의 가황 조건 결정 실험에 도움을 준 흥아타이어(주)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. S. Cheon, "방전, 고전압 공학", 동명사, 서울, (1986), PP. 485-492.
2. K. H. Jeong, "플라스틱의 이론과 실제", 보진재, 서울, (1987), PP. 380-383.
3. R. H. Knibbs, 26th. Proc. Ann. Conf., SPI. Reinf. Plast/Composite, Piv. (1971), P. 1.
4. M. W. Pillingetal, *J. Mat. Sci.*, **14**, 1326 (1979).
5. D. Vanden Assen, Report NLR-TR-77113-U87 PP (1977) : Chem. Abst., **92**, 111859 (1980).
6. L. Penn, H. A. Newey and T. T. Chiao, *J. Mat. Sci.*,

- 11, 190 (1976).
7. L. Penn and M. G. Northolt, *Eur. Polym. J.*, **10**, 799 (1974).
 8. "Kevlar 49 Data Manual", Du Pont de Nemours Chemical Co., Delaware (1974).
 9. P. K. Mallick, "Fiber-Reinforced Composite", M. Dekker, New York (1988), P. 31.
 10. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", Marcel Dekker, New York (1989).
 11. B. Jana, S. Chaudhuri, A. K. Pal and S. K. De, *Polym. Eng. and Sci.*, **32**(6), 448 (1992).
 12. Y. Agari, A. Ueda and S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1117 (1991).
 13. B. L. Lee, *Polym. Eng. and Sci.*, **32**(1), 36 (1992).
 14. J. A. Brydson, "Rubbery Materials and Their Compounds", Elsevier, London (1988), P. 289.
 15. M. Morton, "Rubber Technology", Van Nostrand Reinhold Co., New York (1987), P. 360.
 16. R. F. Ohm, "The Vanderbilt Rubber Handbook", R. T. Vanderbilt, Norwalk, (1990).
 17. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 396 (1974).
 18. L. A. Goettler and K. S. Shen, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 620 (1963).
 19. S. H. Lim, C. S. Ha and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **16**(2), 221 (1992).
 20. A. R. Blythe, "Electric Properties of Polymers", Cambridge Univ., London (1979), PP. 68-89.
 21. C. H. Park, Y. S. Kwak, E. S. Jeung and J. M. Shin, *J. of KIEE.*, **1**(2), 7 (1988).
 22. D. Hull, "An Introduction to Composite Materials", Cambridge Univ., London (1982), PP. 285-301.
 23. Y. J. Roe, "전자 재료", Ohm Co., Seoul (1978), PP. 207-210.
 24. J. H. Shin, "A Study on The Interface Treating Conditions and Dielectric Properties of Glass Fiber Reinforced Composites", Ph. D Thesis, Pusan Nat'l Univ., Korea (1991).
 25. C. H. Park, J. H. Lee and Y. S. Kwak, *KIEE*, **35**(9), 388 (1986).
 26. J. S. Cho, "Materials Engineering", P. N. U. Press, Pusan (1992), PP. 313-391.
 27. J. S. Cho, S. T. Kim and C. H. Park, *KIEE*, **41**(6), 40 (1992).
 28. D. A. Seanor, "Electrical Properties of Polymer", Academic Press, New York (1982), PP. 1-58.
 29. A. R. Blythe, "Electrical Properties of Polymers", Cambridge Univ. Press, London (1979), PP. 90-139.