

Epoxy 수지의 경화 온도 의존성

김 태 성, 여 인 선, 정 화 군, 이 진
(전남대학교) (전남대학교) (여수수산대) (전남대학교)

Hardening Temperature Dependence of Epoxy Resin

Kim, Tae-Seoung, Yeo, In-Seon, Chung, Hwa-Kyun, Lee, Jin *
(Chonnam Univ.) (Chonnam Univ.)(Yeo-Su Fish. Col.)(Chonnam Univ.)

ABSTRACT

The electrical characteristics of Epoxy Resin vary with temperature. In this study, the variation of the electric characteristics of Epoxy Resin with various hardening temperature was studied. Epoxy Resin used as samples are Epotcho to YD-128 of Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) series and hardener, Goodmide G-240. Its mixing rate is 3 to 1. Hardening temperature was varied from 25[°C] to 50[°C] by 5[°C]. During the hardening progress, illumination, resistivity and the internal temperature of material which were dependet on the variety of hardening temperature were measured. The electrical properties of hardened samples were examined by means of X-ray diffraction, $\tan \delta$ test, TG-DTA analysis and treeing test. On this basis, optimal hardening temperature in insulation characteristics was examined.

1. 서 론.

최근 신소재용 전기 절연재료로 주목받고 있는 Epoxy 수지는 경화제와 혼합하면 가교반응을 일으켜 열 경화성 수지가 된다. 지금까지의 Epoxy수지는 내약품성, 내수성이 강하고 접착력과 강도가 우수하여 산업의 제반 분야에 널리 사용되어 왔으나 전기 절연 재료로서의 사용은 한정되어 있었다. Epoxy 수지는

1950년대의 계기용 변성기 절연재료로 사용되기 시작하였고, 오늘에 이르기까지 그 장점을 개발하기 위한 노력이 계속되고 있으나 아직 그 연구가 미진하다.¹⁾

저분자량의 Epoxy 용액은 경화제와 가교반응에 의하여 고분자량의 고체중합체로 변환되고, 가교반응의 진행에 따라 경화Epoxy의 특성이 변화된다.²⁾

Epoxy 수지는 경화가 진행되면 열이 발생하고 이 열의 발생으로 시료내부의 온도가 상승하며, 이 상승 온도에 의하여 경화의 형태가 결정 지어진다³⁾ 따라서 Epoxy의 경화과정을 연구하면 Epoxy의 결정구조와 제반 특성을 이해하는 중요한 자료를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 Epoxy의 경화시 분위기의 온도를 변화하여 경화의 진행형태를 변화시키고 경화된 Epoxy의 전기적 특성과 결정구조를 조사하여 이를 토대로 절연특성이 우수한 경화조건을 제시하고자 한다.

2. 이 론.

저분자량의 Epoxy 용액에 경화제를 가하면 용액은 경화반응에 의한 열을 발생하며 고분자량의 고체 중합체로 변화한다. 이때 일반적으로 gel화, 투명화, 위상 분리, 완전경화와 열분해 등이 일어나며 3개의 임계 온도(T_g , gel T_g , T_{gw})에 의하여 liquid, sol, gel 등의 영역으로 구별된다. 시간-온도-변환 곡선(TTT Diagram)은 이들의 경화과정과 경화후의 물성을 이해 하는데 도움을 주기 위하여 개발 되었다. TTT Diagram에 의한 투명화의 곡선은 Fig.1에 나타난 바와 같이 S자의 형태를 나타낸다.⁴⁾

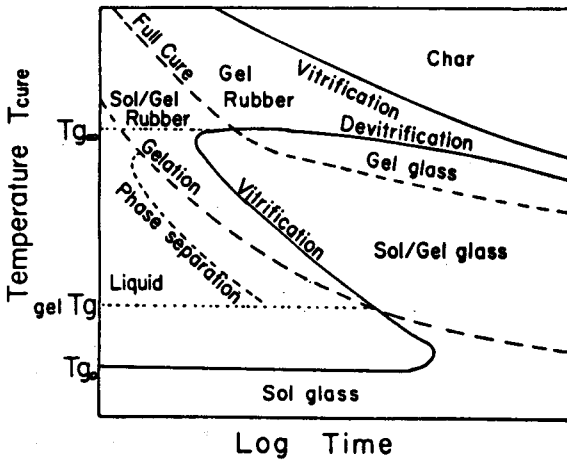


Fig.1. Schematic time-temperature-transformation(TTT) isothermal cure diagram.

지분자량의 Epoxy를 가고반응에 의하여 고분자량의 고체 중합체로 변환 시킬때, 완전 경화의 유리 천이 온도(T_{g0}) 이하에서 gel화와 투명화의 두가지 중요한 현상이 일어나며 이들의 곡선은 동점도 측정에 의하여 plot된 점들을 연결 하므로써 얻을 수 있다.⁵⁾

Fig.1에 도시된 바와같이 full cure line은 T_{g0} 이하에서 경화가 가능함을 나타내고 있으며 gel T_g는 gel화와 투명화가 동시에 이루어지는 온도이다. gel 화가 시작되면 점도는 놀랍게 증가하고, 저항의 값도 증가하며, 분자량의 평균 질량이 무한으로 된다. 투명화 역서는 물질이 고체화하며 화학반응이 억제되고 T_{g0}는 sol과 liquid를 결정짓는 온도로서 이 경화반응의 유리 천이 온도이다.

Epoxy의 경화시 T_{g0} 이하에서 system은 원칙적으로 어떠한 반응도 하지 않으며, T_{g0}와 gel T_g 사이에서 system은 화학적 반응을 억제하며 유리질화 될것이다. 여기에 반응을 위한 경화제를 가하면 용액은 가고반응에 의하여 열을 발생하며 gel T_g와 T_{g0}사이로 온도가 상승하고 gel화가 일어난다. 이때 용액은 sol/gel rubber의 형태가 되고 T_g가 상승하여 T_{cure}에 이르면 투명화가 발생한다. 투명화 이후의 system은 반응이 억제 되지만 투명화 이후의 연장된 동은 경화실험에 의하면 유리 상에서 반응은 발생된다고 보고⁶⁾되고 있다.

gel화는 system이 동은 변환의 상태가 가정하고 반응의 온도역학이 알려지면 그 반응율이

$$dC/dt = K \cdot f(C, C_1, C_2, \dots) \quad (1)$$

로 나타낼 수 있고 f(C, C₁, C₂, ...)는 f(C)로 축소될 수 있다. (1)의 식에 C = C₀(1-P)를 대입하고 적분하면

$$K \cdot t = C_0 \cdot dP / f[C_0(1-P)] \quad (2)$$

가 되고 반응이 1차라면 f[C₀(1-P)] = C₀(1-P)가 되어

$$K \cdot t = -\ln(1-P) \quad (3)$$

의 식⁷⁾이 된다.

gel화 역서의 변환은 일반적으로 Flore의 이론⁸⁾에서

$$P_{gel} = 1/(f-1)^{1/2} \quad (4)$$

으로 가정되고 여기에서 f는 비선형 반응에서 다중 기능의 단위함수이다.

투명화의 계산은 gel화와는 달리 그리 간단하지 않으며 T_g에서의 변환이 알려졌을때 DiBenedetto의 방정식⁹⁾

$$(T_g - T_{g0})/T_g = (\epsilon_x/\epsilon_M - F_x/F_M)P_{vit} / [1 - (1 - F_x/F_M)P_{vit}] \quad (5)$$

을 기준으로 하고있다. 투명화에 관한 연구에서 Adabbo와 Williams는¹⁰⁾ε_x/ε_M = 1 이가 가정 할때 F_x/F_M = 0.773이 여러 형태에 적용 가능하다고 하였고 Enna와 Gillham¹¹⁾은 실험적 보고에서 ε_x/ε_M = 0.34, F_x/F_M = 0.19를 발표 하였다. 그러나 실제의 Epoxy 경화시에는 그 반응이 매우 복잡하고 경화제나 경화시의 주변효과 등에 의하여 영향을 받으며, 다중 기능물의 경우는 이론에 관련된 비 선형성 때문에 예상된 값보다 더 큰값이 일반적으로 관측된다.¹²⁾

3. 실험 방법.

(1) 시료 제작.

DGEBA 계열의 Epotohto YD-128과 Polyamide Amine 계 수지인 G-240을 3:1의 비율로 혼합한후 분취기의 온도를 25-50[°C] 사이에서 5[°C] 간격으로 변화 시키면서 경화 시켰다. 경화된 Epoxy는 전자 현미경

측정과 $\tan \delta$ 측정을 위하여 $1 \times 10 \times 10$ [mm], 절연특성 측정용으로 $10 \times 10 \times 30$ [mm]로 절단한 후 그 단면을 매끄럽게 가공하였다. X-선 회절분석과 시차 열분석을 위한 분말시료도 제작되었으며 분말의 입도는 분쇄한 후 60[mesh]의 체를 사용하여 걸러냈다.

(2) 실험 방법.

1) 경화의 방법.

Acryl로 제작한 $50 \times 100 \times 80$ [mm]의 틀 속에 혼합된 Epoxy를 부은다음 저항 측정을 위한 탐침과 온도측정을 위한 열전대를 Fig.2-(a)와 같이 설치 하였다. 분위기의 온도는 베이크라이트로 $300 \times 300 \times 300$ [mm]의 틀을 제작하고 그 내부에 가열기를 설치하여 ± 1 [°C]의 오차내에서 조절 되었고 실험장치의 개략도는 Fig.2와 같다.

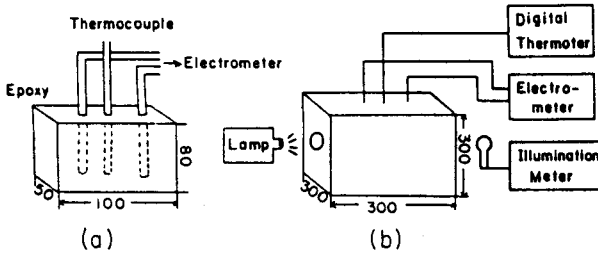


Fig.2. Schematic diagram of apparatus.

2) 시료의 특성 측정방법.

경화 Epoxy의 결정화도를 측정하기 위하여 X-선 회절분석과 전자 현미경 측정을 하였다. 실험 장치는 Geiger Flex X-ray Diffractometer(Rigaku,Japan)와 전자 현미경 (JEOL-35C,Japan)을 사용 하였고 Table 1에 X-선 회절분석의 실험조건을 나타냈다.

Table 1. X-ray Diffractometer.

Specimen	Epoxy
Filter	Ni
Voltage	35[KV]
Current	15[mA]
Target	Cu-K α
Full Scale Range	1×10 [cps]
Time Constant	1 [sec]
Scanning Speed	4 [°/min]
Chart Speed	4[Cm/min]
Divergency	1 [°]

전기적 특성측정을 위하여 $\tan \delta$, TG-DTA, 절연파괴 실험을 하였다. 실험은 Dielectric Loss Measuring Set(Ando,Japan)와 Thermoflex TG-DTA(Rigaku,Japan) High Voltage Equipment(Pulse,Japan)를 사용 하였으며 절연파괴 실험용 시료의 전극간격은 3[mm]로 하였다.

4. 실험 결과 및 고찰.

(1) 경화의 온도 의존성.

시료의 분위기 온도를 25-50[°C]로 변화 시키면서 온도의 변화가 Epoxy의 경화에 미치는 영향을 조사 하여 이를 Fig.3,4,5에 도시 하였다.

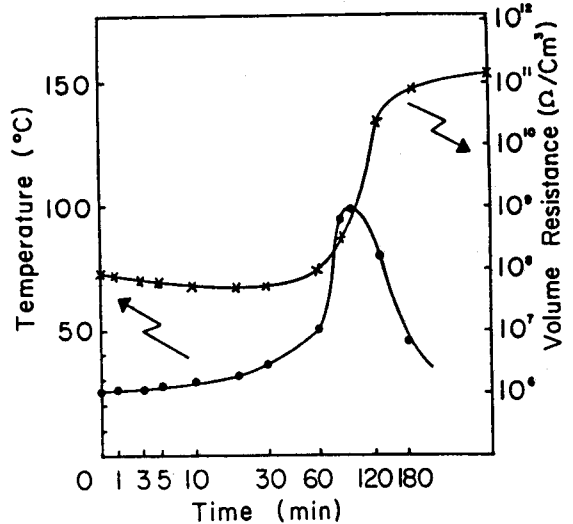


Fig.3. Time dependence of internal temperature and resistance.

surrounding temperature : 30[°C]

Fig.3,4,5에 의하면 모든 시료는 분위기의 온도에 관계없이 경화제와의 화학반응에 의하여 열이 발생 하였다. 발생된 열에 의하여 시료 내부의 온도는 계속 상승하며 시료가 투명화 되고난 이후에 억제 반응이 일어나면 온도는 하강하였다. 시료 내부온도의 최대치는 Fig.3에서 100[°C], Fig.4에서 115[°C] Fig.5에서 123[°C]를 나타냈다. 따라서 시료의 분위기 온도를 상승시키면 시료 내부온도의 최대치가 상승함을 알 수 있었다. 시료의 내부온도가 최대치로

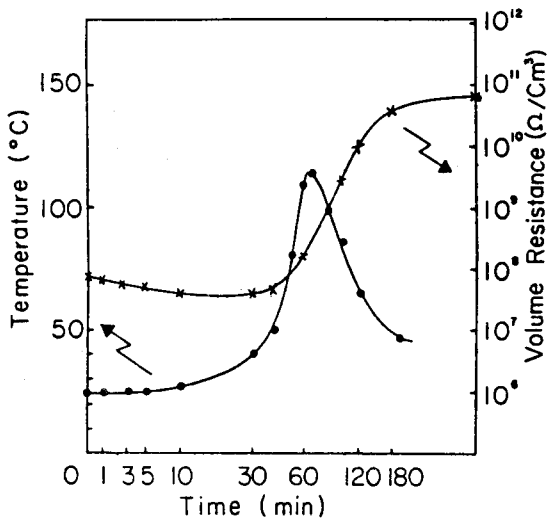


Fig. 4. Time dependence of internal temperature and resistance.
surrounding temperature : 40[°C]

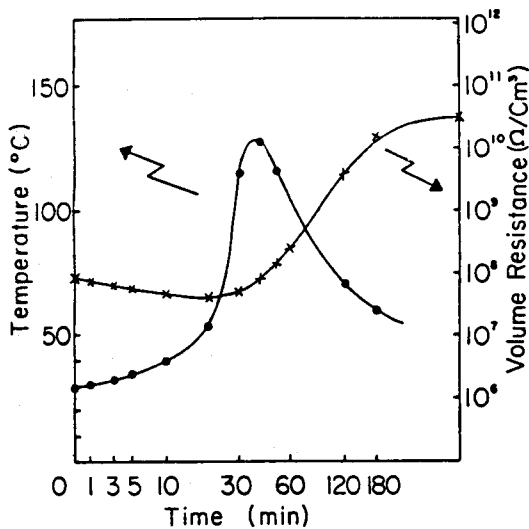


Fig. 5. Time dependence of internal temperature and resistance.
surrounding temperature : 50[°C]

상승하는 시간은 Fig. 3에서 90[분], Fig. 4에서 65[분], Fig. 5에서 37[분]을 나타내어 고온의 본위가 일수록 그 반응이 빠름을 보였다. 시료의 내부저항값이 급격히 상승하는 점에서 gel화의 시작을 알 수 있으며 그 값은 Fig. 3의 경우 60[분], Fig. 4는 45[분], Fig. 5는 25[분]이 소모 되었다. gel화가 빨리 진행됨에 따라 시료의 저항도 빠르게 증가 하였다. 시료 내부의 온도

가 하강하기 시작하는 점을 반응의 역제가 일어나는 점으로 생각하면, 본위의 온도도 고온일수록 반응의 역제 시간도 빨라짐을 알 수 있었다.

(2) 결정화도 특성.

경화된 Epoxy를 전자 현미경 관찰을 하여 그 결정화를 조사하였다. Photo. 1은 시료를 배율 1000, 3000, 5000배로 하여 촬영한 시료의 단면이다.

Photo. 1에 의하면 결정 성장은 본위가 온도가 30[°C](E-1)일때 가장 우수하였다. 본위기 온도 25[°C]나 40[°C](E-2), 50[°C](E-3)에 비교하여 E-1 시료의 결정화도가 가장 잘 발달한 결과에서 본위의 온도를 상승 시키면, 어느 온도까지는 결정화도가 상승하지만 그 온도 이상에서는 오히려 결정화도가 나빠짐을 알았다.

결정화의 측정을 위한 또하나의 방법으로 X-선 회절분석을 하고 이를 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6의 결정화도는 Bragg Angle(2θ)이 19[°]에서 결정이 잘 발달하였고, 모든 시료는 합성 고분자의 전형적인 결정상태를 나타냈다.

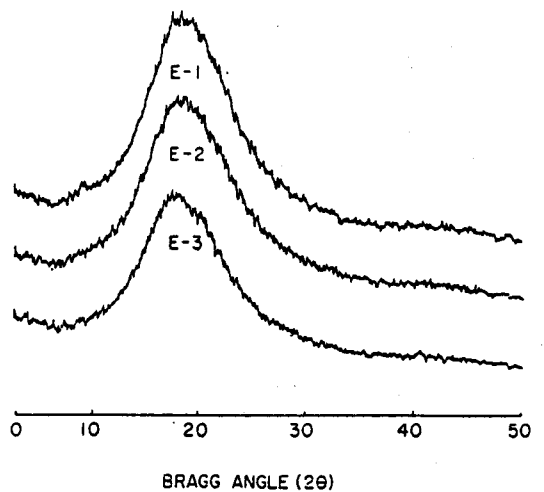


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Epoxy.

결정의 발달상태를 나타내는 곡선의 고저는 E-3, E-2, E-1의 순으로 발달하여 Photo. 1의 결과와 잘 일치 하였다.

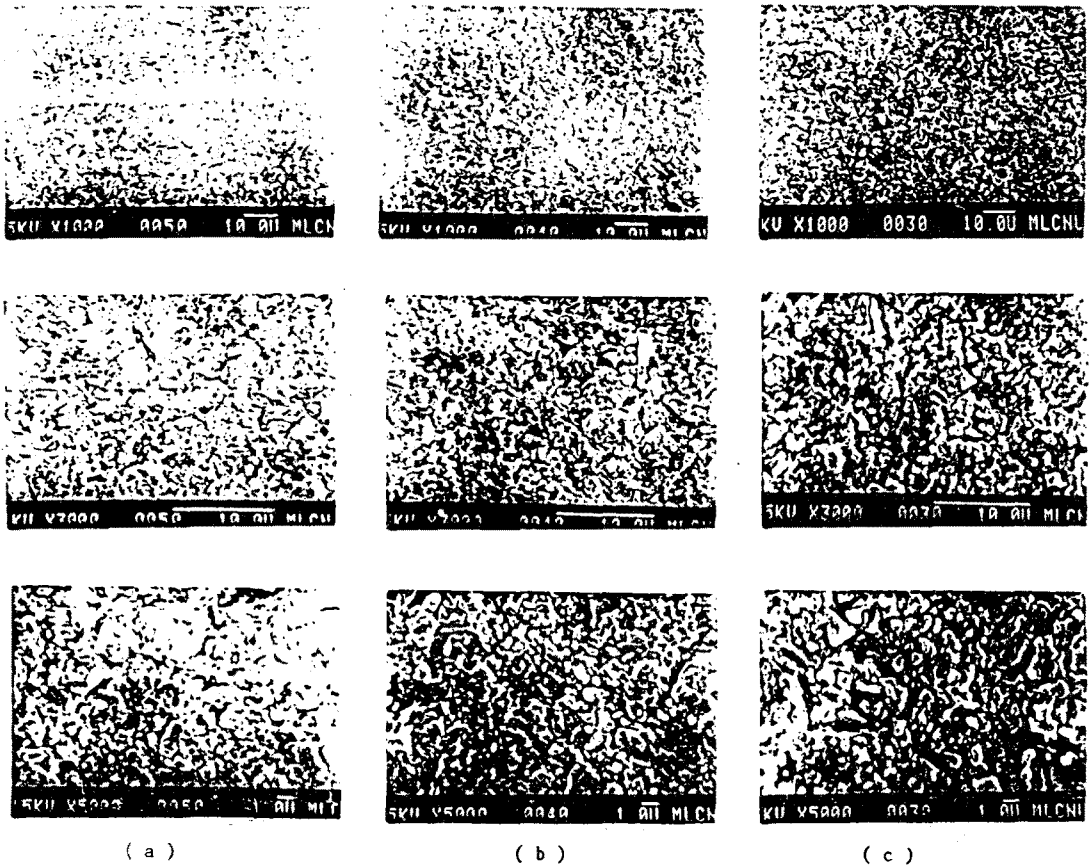


Photo.1. Electron microscope photo diagram. (a) 50[°C] (b) 40[°C] (c) 30[°C]

5. 결론.

Epoxy의 경화과정을 고찰하여 경화시 분위기의 온도 변화가 Epoxy의 경화특성에 미치는 영향을 조사한 다음 그 결과를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 경화시 분위기의 온도가 상승 할수록 시료 내부의 반응은 급속히 이루어 졌다. 최고 온도에 이르는 시간은 분위기의 온도가 50[°C]일때 37[분], 40[°C]일때 65[분], 30[°C]일때 90[분]이 소요 되었다.
- 2) 경화된 Epoxy의 결정은 분위기 온도가 30[°C]일때 가장 잘 발달하였고 30[°C]를 지니면 온도의 상승에 따라 결정화도가 오히려 감소하였다.

REFERENCE

1. Zoledziowski, S. and Soar, S., "Life Curves of Epoxy Resin under Impulses and the Breakdown Parameter", IEEE, Vol. EI-7,

No.2, 1972, pp.84 - 99.

2. Aronhime, M.T. and Gillham, J.K., "Transformation of liquid to Amorphous Solid: The Time to Vitrify for Styrene Polymerization", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 29, 1984, pp.2017 - 2020.

3. Chan, L.C., Nae, H.N. and Gillham, J.K., "Time-Temperature-Transformation Diagrams of High Tg Epoxy Systems: Composition Between Cure and Thermal Degradation", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 29, 1984, pp.3307 - 3327.

4. Enns, J.B. and Gillham, J.K., "Effect of the Extent of Cure on the Modulus, Glass Transition, Water Absorption and Density of an Amine-Cured Epoxy", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 28, 1983, pp. 2831 - 2846.

5. Macosko, C.W. and Miller, D.R., "A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers", Micromolecules, Vol. 9, 1976, pp.199 - 206.

6. Couchman, P.R., "The Effect of Degree of Polymerization on Glass-Transition Temperature", Polym. Eng. and Sci., Vol. 27, 1981, pp.377 - 380.

7. Dusek, K., Epoxy Resins and Composites II, pp.85 - 99, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, Tokyo, (1986)