

에폭시 수지의 경화에 따른 온도 특성.

이진* · 이은학 · 임영철
이계호 · 박종건 · 김태성
(전남대학교)

The Temperature Characteristics of Epoxy Resin by Curing Time.

Lee, Jin* · Lee, Eun-Hak · Lim, Young-Choel
Lee, Kye-Ho · Park, Jong-Kun · Kim, Tae-Seoung
(Chonnam National University)

Abstract

The Mechanical strength and the electrical insulation properties of the Epoxy Resin vary with the formation of chemical reactions between Epoxy and curing agent. Therefore, to study their reactions is important for understanding the properties of the cured Epoxy. In this paper, to get the cured Epoxy having good electrical insulation property, it is studied the effects of the surrounding temperature during the cure process on the property of the cured Epoxy. In the experiment, Epoxy is cured with the surrounding temperature varied between -5[°C] to 50[°C]. As the results, it follows that the higher the temperature is, the faster the cross-link process is.

1. 서론.

에폭시 수지는 1947년 1KV용의 트랜스가 Moser Glaser 사의 Imhof기사에 의해 제조된후 1950년대 계기용 변성기의 고체절연체로 쓰이기 시작하였고 1966년 유럽에서 대량생산이 이루어 진후 오늘에 이르기까지 그 장점을 연구·개발하려는 노력이 계속되고 있다.¹⁾

Zoledziowski와 Soar²⁾ Impulse와 절연파괴변수에 대한 에폭시의 수명을 추정하였고, Enns와 Gillham³⁾ 아민경화 에폭시의 경화특성을 조사하였으며, 저자들⁴⁾⁵⁾도 에폭시와 경화제의 배합비 및 가열경화 특성 연구 등에서 전기절연특성이 우수한 경화 에폭시를 얻는 노력을 계속하였으나 아직도 그 연구가 미진한 상태이다.

2차원 선상구조의 에폭시는 경화제와의 화학반응으로 3차원의 망상구조를 지닌 전기적으로 대단히 안정한 화합물이 되며 이때 화학반응의 진행형태에 따라 그 특성이 결정된다.⁶⁾ 따라서 경화제와 에폭시의 화학반응과 이것의 진행형태를 고찰하는것은 에폭시의 특성을 이해하는데 중요한 자료가 된다.

본 연구는 에폭시를 경화시 주위의 온도를 변화시켜 화학반응의 형태를 조절하면서 경화의 형태를 고찰하고 경화된 에폭시의 전기적 특성, 기계적 강도, 열적 안정성, 결합의 정도등을 조사하여 전기절연특성이 우수한 경화온도를 제시하고자 하였다.

2. 에폭시의 경화반응.

에폭시 수지는 구성분자의 단량체에 에폭시기 ($-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-$)를 가지고 있으며 모든 가교는 이 에폭시기와 경화제의 활성수소의 반응으로 이루어진다. 에폭시와 경화제의 가교는 반응초기에 화학반응에 의한 열이 생성되며 이 열에 의하여 시료의 내부온도가 상승하고 반응의 연쇄가 이루어지며 높은 결합단계에 이르면 확산에 도달한다.⁷⁾ 경화시 생성되는 열에 의하여 상승되는 시료의 내부온도는 경화된 에폭시의 특성에 중대한 영향을 미치므로 시료 내부온도를 조절하면 임의의 특성을 지닌 에폭시 경화수지를 얻을수 있다.⁵⁾

에폭시 경화반응은 온도범위에 따라 Arrhenius이론과 자유체적론으로 표현되며 유리전이온도(Tg) 이상에서 Arrhenius식, Tg부근에서 자유체적론에 의존한다.⁶⁾

에폭시는 비정질의 모든 고분자화합물과 같이 경화제와의 화학반응에 의하여 gel화와 유리화를 거쳐 완전경화에 도달하며 일반적인 유리화의 곡선은 그림1에 나타난 바와같이 S자의 형태를 나타낸다.⁸⁾

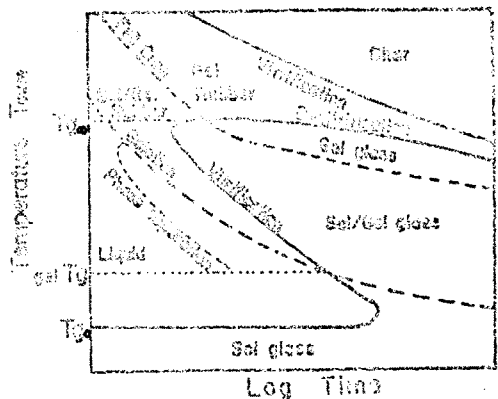


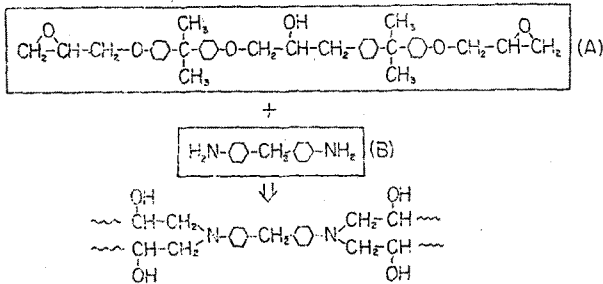
그림1. 시간-온도-변환의 등온경화 곡선도
Fig. 1. Schematic Time-Temperature-Transformation (TTT) isothermal cure Diagram.

에폭시의 경화제는 지방족 및 방향족 아민과 폴리아미드 수지, 아미노 수지, 페놀 수지 등 그 종류가 다양하며 방향족 아민을 사용시는 경화물의 내열, 내약품성이 향상되나 이들은 상온에서 고상이므로 상온에서 사용시 이를 번성하여 액체화한 번성의 방향족 아민을 사용한다.²⁾

다. 실험에 사용된 TH-451은 방향족 아민중 Diaminodiphenyl methane(DDM)의 번성으로서 적갈색 투명액이며 점도 14,000-23,000CPS(25°C)의 속경화 형태이다. TH-451과 YD-128의 구조식 및 가교반응의 형태는 그림 2와 같고 이들의 이론적 배합비는¹⁰⁾

$$\text{배합비} = \alpha \times \frac{\text{활성수소당량}}{\text{에폭시당량}} \times 100 \text{ [PHR]}$$

로 얻어지며 α 는 사용목적에 따라 얻어지는 상수로서 대략 0.6~1.4의 값이다.



(A) YD-128 (B) TH-451

그림 2. 에폭시와 경화제의 구조 및 가교반응.

Fig. 2. Synthesis and cross-link reaction of Epoxy and curing agent.

3. 실험 및 특성 측정법.

3.1. 에폭시의 경화실험.

실험은 에폭시당량 184-194인 DGEBA계열의 에폭시에 활성수소당량 110의 DDM번성의 방향족 아민을 5:3의 비율로 혼합하고, 경화시 주위온도를 -5~50[°C] 사이에서 5[°C] 간격으로 변화하면서 경화시켰다.

경화는 아크릴로 제작한 50×100×80[mm]의 용기속에 혼합된 에폭시를 부은 다음 저항측정용 탐침과 온도측정용 열전대를 용기의 내부에 설치하였고, 주위온도를 측정하기 위한 또 다른 열전대를 용기의 외부에 설치하였다. 주위온도는 300×300×300[mm] 크기로 제작된 테이크라이트상자 내부에서 가열기와 드라이아이스로 ±1[°C]의 오차내에서 조절되었다.

경화된 에폭시는 재반특성의 측정을 위하여 일정한 형태로 가공하거나 분말화 하였으며, 분말의 입도는 50[mesh]로 하였다.

실험장치의 개략도를 그림 3-(a)에, 제작된 시료를 그림 3-(b)에 나타냈다.

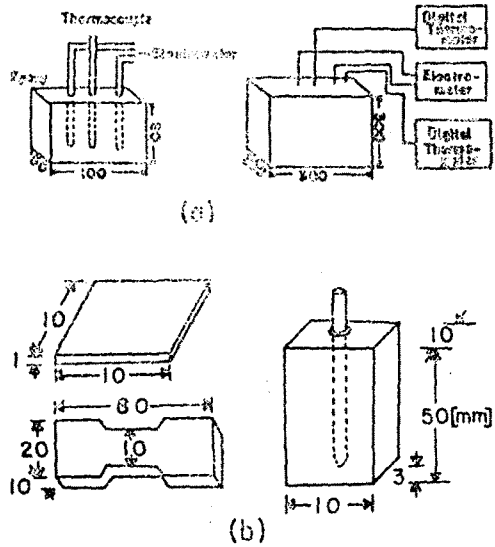


그림 3. 실험장치와 시료의 개략도.

Fig. 3. Schematic diagrams of apparatus & specimen.

3.2. 경화 에폭시의 특성분석법.

전기절연특성이 우수한 경화온도를 조사하기 위하여 경화된 에폭시의 저항을 측정하였고, 가교의 정도를 알기위한 X선 회절분석과 전자현미경(SEM) 측정, 열적 안정도 판별의 시차열분석(TG-DTA), 강도 측정을 위한 인장강도 측정, 절연특성 조사를 위한 유전체손 측정 및 treeing 실험을 하였다. 실험장치는 Geiger Flex X-ray Diffractometer(Rigaku, Japan), 전자현미경 JSM-35C, Japan), Thermoflex TG-DTA(Rigaku, Japan), Tension Tester(Instron, USA), 고전압 발생장치(Pulse, Japan) 등을 사용하였다.

시료의 비교분석을 위하여 5개의 온도에서 경화된 시료를 임의로 정하여 각각의 시료를 E-1부터 E-5라 하였으며 표 1에 각 시료의 경화온도를 나타냈다.

표 1. 시료의 경화온도.

Table 1. Curing temperature of samples.

Sample	Source	Curing agent	Curing temp.
E-1	YD-128	TH-451	-5[°C]
E-2	YD-128	TH-451	5
E-3	YD-128	TH-451	20
E-4	YD-128	TH-451	40
E-5	YD-128	TH-451	50

4. 실험결과 및 고찰.

4.1. 분위기 온도에 대한 경화특성.

시료 경화시 주위온도를 -5~50[°C]로 변화 시키면서

분위기 온도가 에폭시의 경화에 미치는 영향을 조사하고 이 값을 그림4,5에 도시하였다.

그림4는 경화시간에 대한 시료의 내부온도로서 경화시 분위기의 온도가 높을수록 경화가 빠르게 이루어짐을 나타내고 있다.

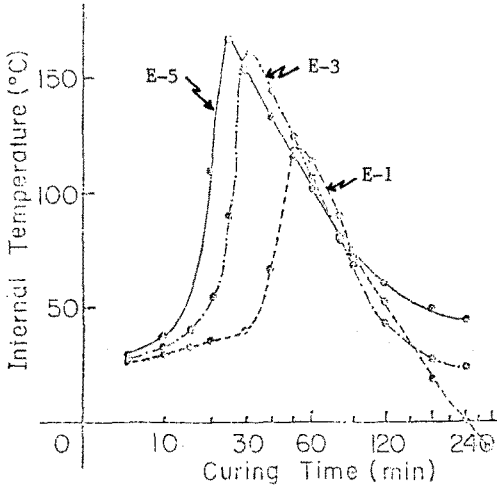


그림4. 경화시간의 경과에 따른 시료의 내부온도.
Fig.4. Variation of the internal temperature with curing time.

모든 시료는 분위기의 온도에 관계없이 경화제와의 화학반응으로 열이 발생하여 시료의 내부온도가 상승하였고, 온도의 상승은 경화제와의 혼합 직후부터 이루어졌다. 온도상승의 가속은 분위기 온도가 높을수록 빠르게 나타났으며 이때 에폭시는 확산이 일어남을 알 수 있다. 시료의 내부온도는 E-1 시료의 경우 52[분], E-3는 33[분], E-5는 24[분] 경과후 최대를 나타냈고 이때의 온도는 E-1 119[°C], E-3 162[°C], E-5 168[°C]를 나타냈다. 내부온도의 하강은 최대온도를 나타낸 직후이며 이것은반응의 억제제가 일어나기 때문이다. 분위기 온도가 높을수록 온도상승이 빠르게 나타났것은 화학반응으로 생성된 열의 발산이 외부의 온도가 고온일수록 적어지기 때문에 풀이되고 이에따라 화학반응의 연쇄와 확산이 빠르게 다량으로 이루어짐을 알 수 있다.

그림5는 경화된 에폭시의 가교의 정도를 측정하기 위한 X-선 회절분석도 이다.

그림5의 분석도는 모든 시료가 전형적인 amorphous 합성고분자의 결함상태를 나타내고 있으며 Bragg Angle θ (2 θ) 18.5[°]에서 peak값이 잘 발달하였다. 가교의 정도는 peak값의 고저로 측정할 수 있으며 그림의 결과는 E-5의 시료가 다른 시료보다 가교가 잘 이루어졌음을 나타냈다.

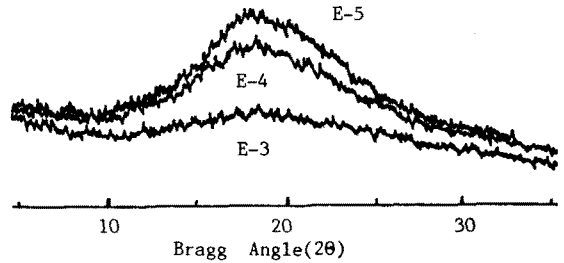


그림5. 경화된 에폭시의 X선 회절분석도.
Fig.5. X-ray diffraction patterns of cured Epoxy.

5. 결 론.

에폭시 수지의 경화과정을 고찰하고 분위기 온도가 경화된 에폭시의 특성에 미치는 영향을 조사한 다음, 그 결과를 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 경화시 분위기의 온도가 높을수록 시료내부의 온도 상승이 빠르게 나타난다.
2. 시료의 내부온도의 최대치는 E-5시료가 168[°C], E-1시료가 119[°C]를 나타냈다.
3. X-선 회절분석의 결과 모든 시료는 Bragg angle(2 θ) 19[°]에서 peak값을 나타냈다.

참 고 문 헌

- 1) 垣内弘, Epoxy樹脂, p.429, 東京;昭晃堂(株), (1985)
- 2) S.Zoledziowski & S.Soar, "Life Curves of Epoxy Resin under Impulses and Breakdown Parameter", IEEE, Vol. EI-7, No.2, 1972, pp.84~89
- 3) J.B.Enns & J.K.Gillham, "Effects 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, 1986, pp.119~127
- 4) 金素成, "硬化劑 配合比에 따른 Epoxy樹脂의 電氣絶緣 特性", 全南大學校 工業技術研究, Vol.28, 1986, pp.119~127
- 5) 金素成, "電氣設備用 에폭시樹脂의 加熱硬化 특성에 관한 연구", 照明·電氣設備 學會誌, 第2卷第1号, 1988, pp.75~82
- 6) E.F.Oieinik, Network Formation in Curing of Epoxy Resins, pp.1-59, Springer-Verlag, Heidelberg, (1986)
- 7) K.Dusek, Epoxy Resins and Composites II, pp.85~99, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, Tokyo, (1986)
- 8) L.C.Chan, H.N.Nae and J.K.Gillham, "Time-Temperature-Transformation(TTT) Diagrams of High Tg Epoxy Systems: Composition Between Cure and Thermal Degradation", J. Appl. Polym. Sci., Vol.29, 1984, pp.3307~3327
- 9) 金博允, 에폭시樹脂 p.344, 서울; 大光書林, (1979)
- 10) 李杉烈, Epoxy Resin, p.26, 서울; 國都化學, (1984)