

경화 시간에 따른 에폭시 복합체의 TSC 특성 TSC Properties of Epoxy Composites due to Hardening Time

장인범*, 신철기, 정일형, 박건호, 이준웅
광운대학교 전기공학과

In-Beom Jang*, Chul-Ki Shin, Il-Hyung Jung, Geon-Ho Park,
Joon-Ung Lee
Dept. of Elec. Eng. Kwangwoon Univ.

ABSTRACT

The thermally stimulated currents(TSC) are measured to know the behaviour of charging particles of epoxy composites at the temperature range of $-160\sim 200[^\circ\text{C}]$ and to prove the various aspects due to hardening time in this study.

It is confirmed that the longer hardening time is, the narrower the magnitude of peak is and hardening time is a degradation from this.

1. 서 론

현재 에폭시 수지는 변성기의 몰드 재료로서 그 효용 가치가 크게 각광받고 있는데, 이 재료의 특성 변화를 이루어 보다 더 나은 전기적 특성을 갖는 복합체를 개발하기 위하여 다방면의 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 경화 시간에 따라 각 시료별로 온도 범위 $-160\sim 200[^\circ\text{C}]$ 에서 TSC 스펙트라를 측정하여 하전 입자의 거동을 파악하고, 이를 통하여 경화 시간에 따른 변화 양상을 규명하고자 하였다.

이들 결과로부터 경화 시간에 따른 분자 구조 변화가 에폭시 복합체의 전기적 특성에 미치는 영향을 이해할 수 있었고 복합체 개발시 고려되는 각종 요구 특성을 제어하는데 필요한 정보를 얻을 수 있었다.

2. 실험

2-1. 시료

본 연구에서 사용된 시료는 상온에서 액상인 비스페놀-A형(Bisphenol-A type)인 에폭시 수지와 산무수물 계통의 경화제인 MeTHPA(Methyl Tetra Hydro Phthalic Anhydride)를 임의의 일정 배합 비율로 하여 설계하였으며 유연제인 DY-040을 5 [wt%] 첨가하여 충격 강도와 인장 강도를 개선시켰고, 기계적 및 열적 특성을 개선하기 위하여 충전제로 실리카(SiO_2)를 첨가하였다. 또한, 충전제의 표면 처리에 쓰이는 계면 결합제로서 아미노 실란 계통(chemical name: N-(N-(β -Aminoethyl)-Aminopropyl)-trimethoxy-Silane)을 사용하였다.

2-2. 배합비의 설계

에폭시 수지의 전기적·물리적 특성은 수지, 경화제 그리고 충전제의 형태 및 경화 조건에 크게 의존하므로, 이 점을 고려하여 표 1과 같이 조성하여 시편을 제작하였다.

표 1. 배합비 및 경화 조건 [wt%]

Samples	Epoxy	Hardener	DY-040	Filler	Curing Condition
H170FN	100	70	10	0	▶ 1st Curing: 120[°C] × 4[hrs]
H100FN	100	100	10	0	
H130FN	100	130	10	0	▶ 2nd Curing: 140[°C] × 10[hrs]
H100F60	100	100	10	60	▶ Deg. Curing: 140[°C] × 240[hrs]
SH100F60	100	100	10	60	

2-3. 실험 방법

액체 절소를 사용하여 온도 범위 -200[°C]~300[°C]를 제어할 수 있는 항온조와 온도 조절 장치(Toyo Seiki사, UTP-137-340 <일본>) 및 직류 고전압 발생기(Peschel Instrument, Model H50 <미국>)등을 이용하였고, 미소 전류계(Keithly Electrometer, 610C <미국>)와 기록계(J. Lloyd Instrument Ltd. Recorder CR 503<u.k.>)를 사용하여 그림 1과 같이 구성하였다. 측정용 전극의 직경이 20 [mm]인 시료에 대해 형성 온도(T_f)를 115[°C]에서, 형성 시간(t_f)을 15[min.] 동안 형성 전계(E)를 5, 10, 30[kV/cm]로 변화하여, 승온 속도(β)를 5[°C/min.]로 온도 범위 -160[°C]~200[°C]에서 TSC를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3-1. 형성 전계에 따른 ISC 스펙트라

그림 2, 3 및 4는 1차 경화(120[°C]×4[hrs]), 2차 경화(140[°C]×10[hrs]) 및 장시간(140[°C]×240[hrs]) 경화시킨 기본 시편(H10FN)에 대해 각각 5, 10, 30[kV/cm]의 전계로 형성한 일렉트렛으로 부터 관측한 TSC 스펙트라이며, 그림에서 볼 수 있는 것처럼 -100, -40, 20, 100 및 130[°C]의 온도 부근에서 5개의 피크를 관측할 수 있었는데, 유리 전이 온도(T_g) 이하의 저온 영역에서 관측되는 3개의 피크는 촉매나 치환기 또는 말단기 등의 작용에 의한 완화형 피크이고, 100[°C] 부근의 α₁ 피크 및 유리 전이 온도(T_g) 이상의 130[°C] 부근의 α₂ 피크는 이온성 공간 전하에 의한 피크라 사료된다. 이들을 각각 저온 측으로부터 δ, γ, β, α₁ 및 α₂ 피크라 하고 이들의 기원에 대해서 알아보면 다음과 같다.

1) δ 피크(-100 [°C] 부근)

일반적으로 δ 피크는 경화제의 methyl기(-CH₃) 또는 미반응된 에폭시기에 의한 작용에 의한 것이라 제안되고 있으므로 전체적인 피크의 진폭은 그리 크지 않고, 분자 구

성을 고려하면 경화제 첨가량의 증가에 따라 methyl기가 독립적으로 작용하여 경화 반응에 영향을 주기 때문에 사료된다.

2) γ 피크(-40 [°C] 부근)

γ 피크는 hydroxyether기 및 이와 수소 결합된 methoxy기(-CH-OH) 또는 aliphatic ether기(-CH-O-)와 경화제에 연관된 aromatic ether기(-COO-CH-)에 의해 복합적으로 나타나는 것으로 보고되고 있다. 한편, 경화제의 첨가량을 늘리면 δ 피크에서와 마찬가지로 말단기에 영향을 주어 피크의 진폭이 커진다.

3) β 피크(20 [°C] 부근)

β 피크는 aliphatic ether기(-CH-O-)와 경화제에 연관된 aromatic ether기(-COO-CH-)기가 최대 반응 과정을 통하여 열적으로 산화된 aromatic ether기(-COO-CH-)의 작용에 의한 것으로 고려된다.

4) α₁ 피크(100 [°C] 부근)

유리 전이 온도(T_g)와 연관되어 작용하는 분자들에 의해 나타나는 것이다.

5) α₂ 피크(130 [°C] 부근)

가장 고온에서 나타나는 α₂ 피크는 불순물이나 내부 결함에 의해 축적된 이온성 공간 전하에 의한 것으로 고려된다.

3-2. 경화 시간에 따른 ISC 스펙트라

그림 5, 6, 7, 8 그리고 9는 형성 전계를 10[kV/cm]로 하여 각 시료에 대해 경화 시간 별로 구분하여 관측한 TSC 스펙트라인데, 우선 경화제 첨가에 따른 스펙트라는 1차 경화시의 진폭의 크기가 2차 및 장시간 경화시의 그것 보다 컸음을 볼 수 있었고, 경화 시간을 오래할수록 각 시료 사이의 진폭차는 줄어들었음을 확인할 수 있었으며, 특히 고온 측에서 나타나는 α₁ 및 α₂ 피크가 보다 더 고온 측으로 이동함과 더불어 피크의 분리가 더욱 뚜렷하였음을 볼 수가 있었는데, 이는 경화 시간도 일종의 열화로 작용하였음을 암시하여 주는 것이다. 한편, 장시간의 경화는 고온 측에서 보다 급속하게 TSC의 진폭이 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이 역시 경화 시간에 의한 열화 현상이라고 사료된다. 또한, H10F60 및 SH10F60의 경우 고온 측에서 나타나는 α₁ 및 α₂ 피크가 분리하여 나타나지 않고 단일화 하여 나타나는 것은 충전제 및 계면 결합제에 의한 영향으로 사료된다.

4. 결 론

경화 시간을 달리한 신무수물 에폭시 복합체에 형성 온도(T_f)를 115[°C]에서, 형성 시간(t_f)을 15[min.]으로 하고 형성 전계(E)를 5, 10, 30[kV/cm]로 변화하여, 승온 속도(β)를 5[°C/min.]로 온도 범위 -160[°C]~200[°C]에서 TSC를 측정 한 결과, -100, -40, 20, 100 및 130[°C]의 온도 부근에서 각각 δ, γ, β, α₁ 및 α₂ 인 5개의 피크를 관 측 하였는데,

첫째, 이들 피크의 기원은 다음과 같다.

1) δ 피크는 -110 [C]의 온도 부근에서 경화제의 methyl기 (CH₃) 또는 비반응된 에폭시기에 의한 작용에 의해 나타난다.

2) γ 피크는 hydroxyether기 및 이와 수소 결합된 methoxy기(CH-OH) 또는 aliphatic ether기(-CH₂-O-)와 경화제에 연관된 aromatic ether기(-COO-CH₂-)의 기여로 -40 [C] 부근에서 복합적으로 나타난다.

3) β 피크

β 피크는 20 [C] 부근에서 aliphatic ether기(-CH₂-O-)와 경화제에 연관된 aromatic ether기(-COO-CH₂-)가 최대 반응 과정을 통하여 열적으로 산화된 aromatic ether기(-COO-CH₂-)의 작용에 의해 나타난다.

4) α_1 피크는 유리 전이 온도(T_g)와 연관되어 작용하는 분자들에 의해 100 [C] 부근의 온도 영역에서 나타난다.

5) α_2 피크

130 [C] 부근에서 나타나는 α_2 피크는 불순물이나 내부 결함에 의해 축적된 이온성 중간 전하의 기여로 나타난다.

둘째, 경화제 첨가에 따른 스펙트라는 1차 경화시의 전폭의 크기가 2차 및 장시간 경화시의 그것 보다 컸음을 확인할 수 있었고, 경화 시간을 오래할수록 각 시료 사이의 전폭차는 줄어들었음을 확인할 수 있었으며, 특히 고온 측에서 나타나는 α_1 및 α_2 피크가 보다 더 고온 측으로 이동함과 더불어 피크의 분리가 더욱 두드러졌음을 볼 수가 있었는데, 이는 장시간의 경화 시간이 일종의 열화로 작용하였음을 확인할 수 있었다.

REFERENCE

- 1] D.H. Kaeble, J. Moacanin and A. Gupta, "Physical and Mechanical Properties of Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Clayton A. May Edi." Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp.603-652 (1973)
- 2] J.V. Duffy and G.F. Lee, "The Effect of Steric Hinderance on Physical Properties in an Amine-Cured Epoxy", J.Appl.Poly.Sci., Vol.35, pp.1367-1375 (1988)
- 3] M. Ochi, M.H. Okasaki, M. Shimbo, "Mechanical Relaxation Mechanism of Epoxide Resins Cured Aliphatic Diamines", J.Poly.Sci., Phys. Ed., Vol.20, pp.689- 699 (1982)
- 4] O. Delatycki, J.C. Shaw and J.G. Williams, "Viscoelastic Properties of Epoxy-Diamine Networks", J.Poly.Sci., A2, Vol.7, pp.753-762 (1969)
- 5] G.M. Sessler, "Electret", Springer-Verlag, pp.81-201, (1980)
- 6] J.P. T Fillard and J. Van Turnhout, "Thermally Stimulated Processes in Solids, New Prospects", Elsevier Scientific Pub., pp.139-180 (1977)

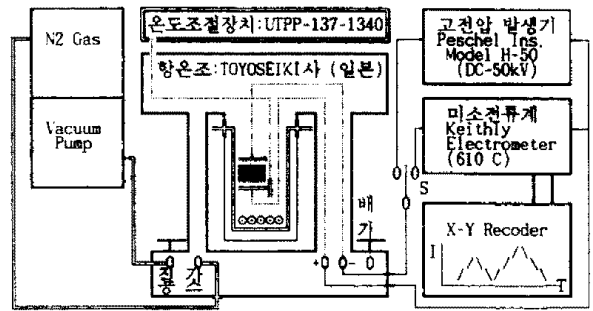


그림 1. TSC 측정 장치의 구성

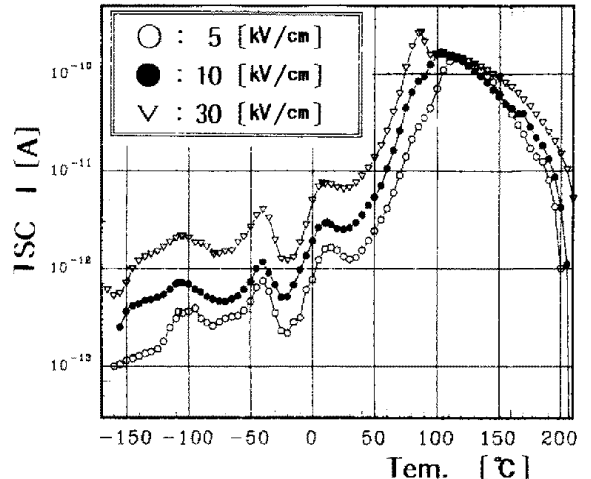


그림 2. 1차 경화시킨 기본 시편(H10FN)의 형성 전계 의존성

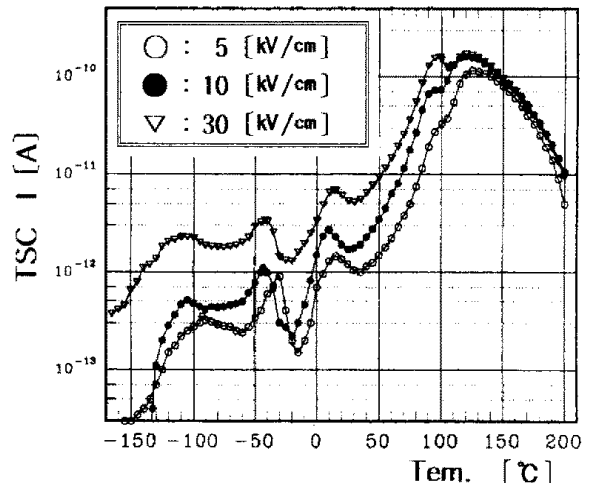


그림 3. 2차 경화시킨 기본 시편(H10FN)의 형성 전계 의존성

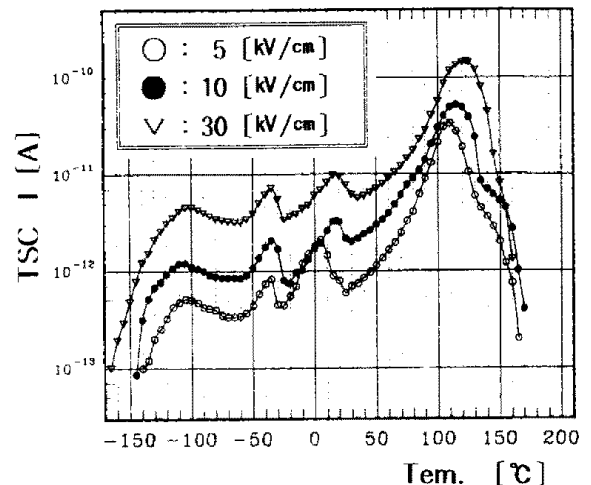


그림 4. 장시간(240시간) 경화시킨 기본 시판(H10FN)의 형성 전계 의존성

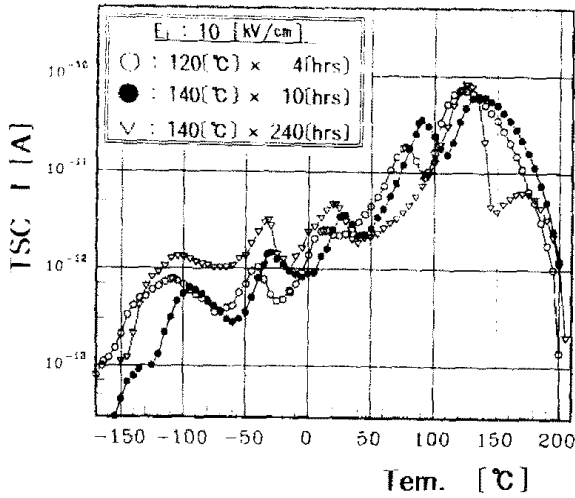


그림 5. 경화 시간에 따른 H10FN의 TSC 스펙트라

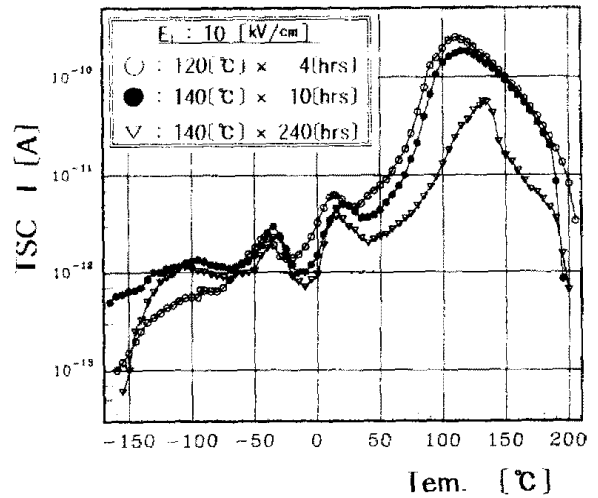


그림 8. 경화 시간에 따른 H10F60의 TSC 스펙트라

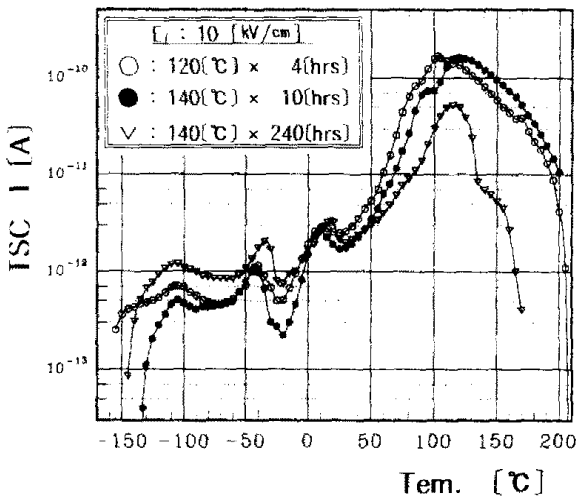


그림 6. 경화 시간에 따른 H10FN의 TSC 스펙트라

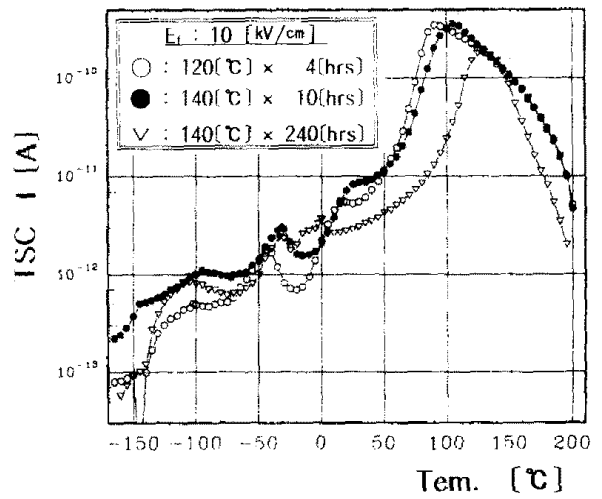


그림 9. 경화 시간에 따른 SH10F60의 TSC 스펙트라

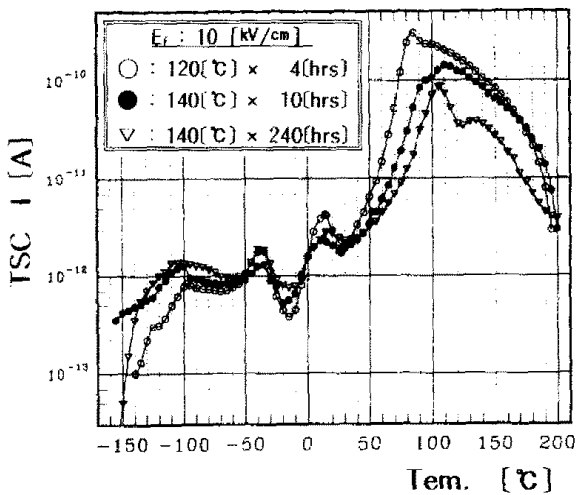


그림 7. 경화 시간에 따른 H13FN의 TSC 스펙트라