

경화조건에 따른 DGEBA/MDA/GN 계의 열분해 특성

안현수¹⁾, 심미자²⁾, 김상욱³⁾
서울시립대학교 화학공학과, 생명과학과³⁾

Characteristics of Thermal Degradation on Cure Conditions of DGEBA/MDA/GN System

Hyun-Soo An¹⁾, Mi-Ja Shim²⁾, Sang-Wook Kim³⁾
Dept. of Chem. Eng., Dept. of Life Sci., Seoul City Univ.

Abstract

Characteristics of thermal degradation on cure conditions of DGEBA/MDA/GN system were investigated. Epoxy resin system was degraded in one stage. The activation energy of DGEBA/MDA /GN system had the lowest value in the cure time of 1.0 hr at 80°C before at 150°C for 1.0 hr and it increased with the pre-cure time at 80°C.

경화조건에 따른 열적 안정성 평가는 중요하다.

본 연구에서는 경화조건에 따른 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4,4'-methylenedianiline(MDA)/ glutaronitrile(GN)계 에폭시 수지의 열분해 특성을 연구하였다. TGA와 Kissinger 식 등을 이용하여 열분해반응 속도식의 활성화 에너지를 측정하고 열적 안정성에 대하여 고찰하였다.

1. 서론

고전계하에 고온에서 장시간 동안 작동되는 전력설비의 절연재료로서 고분자 재료의 사용이 증가하였다. 또한 가혹해져가는 운전조건에서 장시간 동안 안정적으로 전력을 공급하기 위하여 고분자 재료의 열적 안정성 향상에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.¹⁾ Thermogravimetric analyzer(TGA)와 differential scanning calorimetry(DSC) 등의 열분석기를 이용한 실험 기법은 가속열화에 의하여 단시간에 그 특성을 평가할 수 있으며 Freeman & Carroll, Kissinger, Flynn & Wall, Toop 등에 의해 제안된 열분해 속도식을 이용한 고분자 재료의 열적 안정성 평가가 가능하게 되었다.¹⁾⁻⁵⁾

고분자 재료중 에폭시 수지계는 기계적 성질, 접착성 및 전기 절연성이 매우 우수하여 우주항공용 복합재료 및 접착제 외에도 주형, 반도체소자, 절연용 케이스 커버, 봉지제 등의 형태로 전기 절연재료로 널리 사용되고 있다.^{6),7)} 에폭시 수지는 경화제와 반응하여 불용, 불용의 열경화성 물질로 전환되기 때문에 경화제의 종류와 경화조건(시간, 온도) 등에 의해 기계적 성질, 물리적 성질과 전기적 성질 등이 크게 영향을 받게 된다.⁷⁾ 따라서 에폭시 수지를 절연재료로 사용함에 있어서 경화제와

2. 실험 및 고찰

본 연구에선 에폭시 수지는 Shell사의 Epon grade 828인 DGEBA를 사용하였고 경화제는 에폭시 수지계에 내열성이 우수한 기능을 부여하는 방향족 아민계로 MDA를 사용하였다. DGEBA를 MDA로만 경화시켰을 때는 높은 가교밀도로 인하여 내충격성이 약한 단점을 지니기 때문에 반응성 첨가제로서 나이트릴계인 GN을 사용하여 내충격성을 향상시켰다.

경화조건은 80°C에서 30분, 1, 2 그리고 4시간으로 시간을 달리하여 경화시킨 후 150°C에서 1시간동안 완전히 경화시켰다. 본 에폭시 수지계의 열분해특성을 고찰하기 위하여 TGA를 사용하였다.

에폭시 수지계의 산화방지를 위해 100 ml/min의 질소분위기하에서 실험을 하였으며, 승온속도는 5, 10, 15 그리고 20 °C/min이다.

Derivative thermogravimetry(DTG) 곡선을 통해 승온속도와 peak의 온도의 관계로부터 Kissinger equation을 이용하여 활성화에너지를 구하였다. Kissinger equation식은 다음과 같다.

$$-\ln(\beta/T_m^2) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} - \ln[A_n(1-\alpha)^{n-1}]$$

여기서, β : 승온속도, T_m : DTG 곡선의 peak에서의 온도, α : 중량감소를 그리고 A: pre-

exponential factor이다.

3. 결과 및 고찰

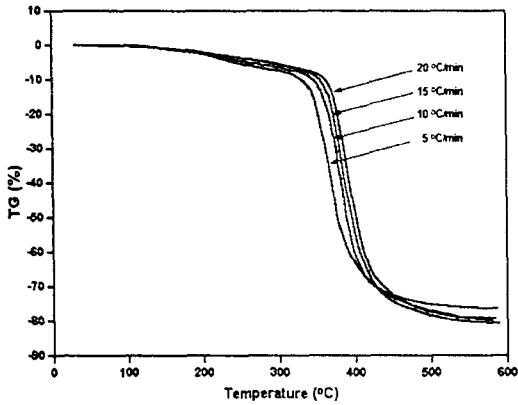


Fig. 1. TG curves with the different heating rates in DGEBA/MDA/GN system cured at 80°C for 1.0 hr before at 150°C for 1.0 hr.

Fig. 1은 80°C에서 1시간 동안 경화된 후 150°C에서 1시간 동안 경화 시킨 DGEBA/MDA/GN계의 전형적인 TG 곡선이다. 에폭시 수지계는 모두 한 단계에서 열분해 되었다. 본 에폭시 수지계의 중량감소는 약 200°C에서 시작되었으며, 345~375°C의 범위에서 중량감소가 급격하게 발생하였다. 이는 미반응된 GN이 비교적 낮은 온도에서 휘발됨에 따라 약 200°C에서 중량감소가 시작된 것으로 사료되며 약 350°C 부근에서 열분해가 발생하였다. 또한, 승온속도가 증가함에 따라 열분해온도는 증가하였다. 열분해온도는 5, 10, 15 그리고 20 °C/min에서 각각 349.4, 360.5, 363.0 그리고 370.0°C이다.

승온속도에 따른 DTG곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 위에서 언급한바와 같이 열분해는 한단계에서 발생하였으며, 승온속도가 증가함에 따라 DTG 값은 증가하였다. Fig. 2로부터, $-\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 의 값을 구하였으며, 이 관계를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3은 직선관계를 잘 나타내고 있으며, 경화조건이 80°C에서 0.5, 1.0, 2.0 그리고 4.0 시간 전경화시켰을 때 직선의 기울기는 각각 21.14, 17.74, 19.04 그리고 22.59이며, 기울기와 Y-절편은 Table 1에 나타내었다.

경화조건에 따른 에폭시 수지계의 열분해 활성화에너지는 Fig. 4에 나타내었다. 열분해 활성화에너지는 경화시간이 80°C에서 0.5, 1, 2 그리고 4시간일 때 각각 50.827, 35.249, 37.832 그리고 44.886 kcal/mol이다. 경화시간이 1시간일 때 활성

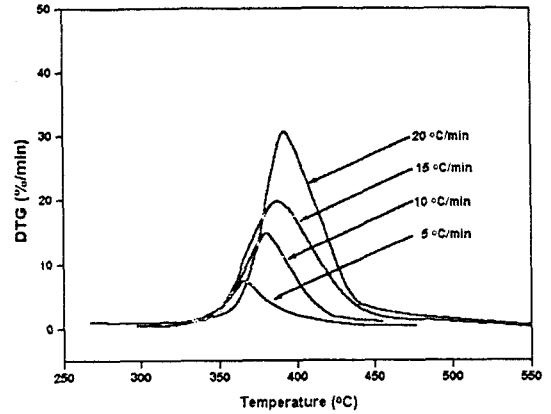


Fig. 2. DTG curves with the different heating rates in DGEBA/MDA/GN system cured at 80°C for 1.0 hr before at 150°C for 1.0 hr.

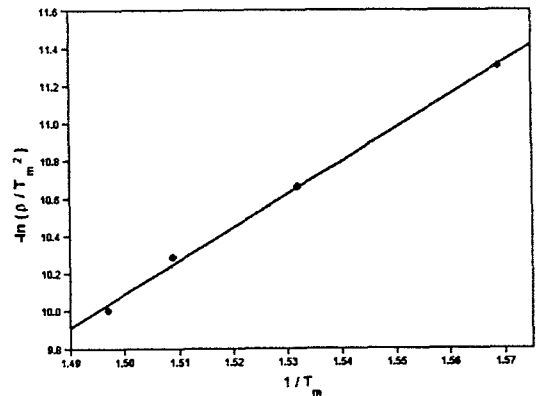


Fig. 3. Plot of $-\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ in DGEBA/MDA/GN system cured at 80°C for 1.0 hr before at 150°C for 1.0 hr.

화에너지는 급격히 감소하였으나 점차 경화시간이 증가함에 따라 활성화에너지는 다시 증가하였다. 이는 경화시간이 1시간까지는 반응성 첨가제 GN이 반응에 참가함에 따라 주사술의 길이가 확장되어 에폭시 내부구조가 치밀하지 못함에 따라 열분해가 가속화되어

Table 1. The Slope and Y-intercept of DGEBA/MDA/GN System with Different Pre-cure time at 80°C before 150°C for 1.0 hr.

종류	Slope	Y-intercept	r
경화조건			
30 min	21.14	21.98	0.998
1.0 hr	17.74	16.52	0.997
2.0 hr	19.04	18.52	0.996
4.0 hr	22.59	21.59	0.997

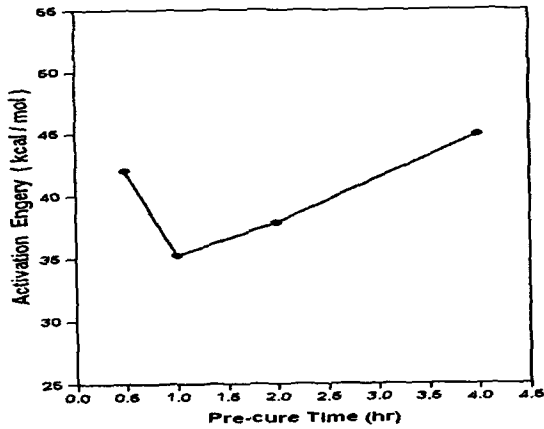


Fig. 4. Activation energy of DGEBA/MDA/GN system with different pre-cure time at 80°C.

활성화에너지가 감소하는 것으로 생각된다. 그러나 경화시간이 1시간 이상 증가함에 따라 더 이상 GN은 반응에 참여하지 않고 경화도가 증가함에 따라 본 에폭시 수지계의 열분해 활성화에너지는 증가하는 것으로 사료된다.

4. 결론

경화조건에 따른 DGEBA/MDA/GN 계의 열분해 특성은 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DGEBA/MDA/GN 계 에폭시 수지계는 한단계서 열분해가 발생하였다.
2. 승온속도가 증가함에 따라 열분해온도는 증가하였으며, DTG 곡선에서의 peak 온도도 증가하였다.
3. $-\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 는 좋은 직선관계를 나타내었으며, 열분해 활성화 에너지는 전기경화시간이 80°C에서 1시간일 때 가장 낮은 값을 나타내었다.

참고문헌

1. D. J. Toop. IEEE Trans. on Electr. Insul., EI-7, 32(1972)
2. J. D. Cooney, M. Day and D. M. Wiels, J. of Appl. Polym. Sci., 28, 2887(1983)
3. M. Day, J. D. Cooney and D. M. Wiles, J. of Appl. Polym. Sci., 38, 323(1989)
4. E. S. Freeman and B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394(1958)
5. J. Y. Lee, H. K. Choi, M. J. Shim and S. W. Kim, Kor. J. of Mater. Res., 7, 229(1997)
6. M. T. Goosey, et al., "Plastics and Their Properties for Electronic Applications", Elsevier Applied Science Publishers LTD, London and New York (1986).
7. C. A. May, and Y. Tanaka, "Epoxy Resins", Marcel Dekker inc. (1983).