

탄성형 에폭시의 열적특성과 기계적 특성

이 관우, 최용성, 신 은미, 손 호성, 박 대희  
 '원광대학교 전기전자정보공학부, "LG전선 연구소 종합분석실

Thermal and Mechanical Properties of Elastic Epoxies

K.W. LEE, Y.H. Choi, E.M Shin, H.S Sohn, D.H. Park  
 Wonkwang University, LG Cable Co. Research Lab.

**Abstract** - In this paper, thermal and mechanical properties of elastic epoxy for applying high voltage products were investigated. Glass transition temperature(Tg) of elastic epoxies can't find form room temperature to 200℃ by DSC. It occurred weight reduce on 285℃ and 451℃ by thermo-gravimeter. The first temperature was effected on additives and the other was epoxy's character. Max. tensile strain showed 28.3kgf/cm<sup>2</sup> at 20% of mechanical stress in additives 35phr. SEM micrograph of the fracture surface observed in void and tearing of elastic epoxy at additives 35phr. The other side, SEM micrograph of rigid epoxy showed the trace which broke.

1. 서 론

산업 발전에 따라 전기 수요는 점점 증가되고 다양한 전기 재료의 수요가 증가되고 있다. 전기적인 재료는 도전 반도체, 절연 물질 등 다양한 재료가 사용되고 있는데 이중 동질의 재료를 조합하여 서로 다른 특성을 나타내면 원가 및 산업 측면에서 수요가 많을 것으로 예상된다. 고체 절연 물질은 탄성을 갖는 물질과 기계적 강도가 높은 재료 등이 있는데 고압에 사용되는 재료는 대부분 이중 한 가지에 속하여 사용되고 있다. 에폭시는 우수한 기계적 전기적 특성을 갖고 있으며, 고압 재료로서 널리 사용되어지고 있다.[1] 그렇지만 아직 탄성을 갖는 에폭시 재료는 전기 재료로 사용되지 않고 있다. 에폭시에 개질제를 넣으면, 탄성 특성을 갖게 되는데 이 경우 절연 재료로서 많은 수요 분야가 있다. 그 이유는 동일한 제조 조건으로서 콤팩트한 제품 제조가 가능하기 때문이며, 다른 수요로는 에폭시 경화물은 주체와 경화제를 혼합하여 제작되는데 이때 발열 반응이 일어나며 금속 부분이 매립되어 있을 경우 열팽창 계수가 다르면 일반 에폭시는 강도가 높으므로 부분 수축의 차이에 의하여 내부 응력이 크게 발생한다. 이 응력은 경화시 내부에 존재하여 기계적 충격에 약하며, 내부 응력에 대한 히트 사이클 시험시 약한 부분으로 갈라짐으로 크랙이 발생하기 쉽다. 이 크랙은 고압 제품의 전기적 성능을 급격히 떨어뜨리게 된다.[2][3] 탄성 특성은 탄성율에 의하여 측정되는데 응력과 변형율의 관계에서 얻어질 수 있으며, 일반적으로 탄성이 높은 재질일수록 스트레인/스트레스 곡선에서 우측으로 누이게 된다. 반면 소성이 높으면 스트레스 쪽으로 곡선이 치우치게 된다. 탄성형 에폭시가 탄성을 갖게 되는 원인은 10여가지가 넘으나, 확인되는 것은 미세 보이드, 브릿지, 쇼어 밴드 등으로 추정된다. SEM 분석은 이러한 특성을 분석하는 데 기초적인 자료로서 활용된다. [4][5] 본 연구는 이 관점에서 탄성의 기본인 탄성을 측정과 미세 특성을 연구하기 위한 기초 자료로서의 SEM 분석, 유전 특성 등의 관점에서 기존 에폭시와 비교하여 평가하였다.

2. 시편 제작

에폭시 시편은 비스페놀 A형의 에폭시에 개질제를 첨가한 형태로서 주체를 제작하였다. 개질제의 비율은 0phr, 35phr, 70phr의 비율로 하였으며, 개질제와 에폭시를 충분히 반응시킨 상태에서 경화제 및 충전제를 첨가 후 탈포를 0.05torr에서 약30분간 실시하였다. 이후 예열된 시편 금형에 탈포가 끝난 혼합액을 주입한 후 기포가 없어질 때까지 다시 진공 탈포하였다. 그리고 1차 경화 및 2차 경화를 실시하였다. 경화를 2차로 나누어서 하는 이유는 1차 경화시 에폭시기가 완전히 반응이 일어나지 않기 때문이며, 다시 온도를 변화시켜 경화 반응을 일으킬 경우 잔여된 에폭시기가 다시 반응을 일으키기 때문이다. 그러므로 1, 2차 반응시간과 향후 온도에 따른 반응 조건도 추후 연구 할 필요가 있을 것으로 예상된다. 시료 제작시는 이 조건을 생략하고, 온도 조건 및 시간을 1차 경화는 130℃에서 3시간, 2차 경화는 120℃에서 12시간으로 정한 상태에서 시편을 제작하였다. 실험은 탄성을 갖는 에폭시의 미시적인 열적특성을 고찰하기 위하여 DSC, TGA, 탄성율, SEM 순으로 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

먼저 DSC의 결과이다. DSC는 상전이 온도 및 발열 흡열 반응을 측정하기 위함이다. 온도범위는 상온에서부터 200℃까지 하였으며, 온도 상승 속도는 10℃/min로 하였다. 기기는 DSC Q100을 사용하였으며, 그래프에서 아래로 내려가는 것이 발열 반응이다. 그림 1은 개질제를 35%사용한 경우인데 일반 에폭시는 60-90℃에서 유리전이점이 나타나나 탄성형 에폭시는 유리전이 온도

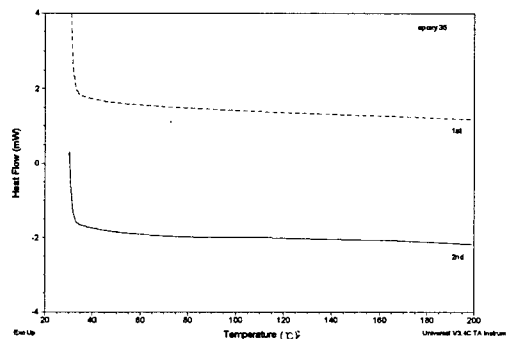


그림 1 첨가제 35%첨가된 경우의 DSC 분석결과  
 Fig. 1 Result of DSC analysis by elastic epoxy on additive 35%

가 상온에서 200℃범위까지 나타나지 않고 있다. 이는

경화 온도 및 시간에 따라 유리 전이 온도가 나타나지 않을 수도 있음을 확인 시켜주고 있다.[6]

다음으로 TGA 분석을 하였다. 재료의 열변형 온도를 초과하여 사용하는 경우에는 전기적 기계적 특성의 저하가 일어남으로 제품의 사용조건에 의하여 열변형 온도보다 낮은 곳에서의 사용되어야 한다.

순간적으로 사용할 수 있는 내열 특성도 열변형 온도에 의하여 결정된다. 열변형 온도는 TGA 장비를 사용하게 되는데 TA 장비를 사용하였으며, 5°C/min으로 하였다. 개질제를 사용하지 않는 경우는 450°C에서만 중량 감소가 발생하고 있었으나 개질제를 사용한 경우는 그림 2과 같이 285°C에서 1차 중량 감소가 발생하고 2차에서 450°C에서 2차로 중량 감소가 발생하였다. 이는 개질제의 분자 결합이 285°C근방에서 분리됨을 나타내고 있다. 2차 450°C는 에폭시의 분자결합의 해리로 예상된다.

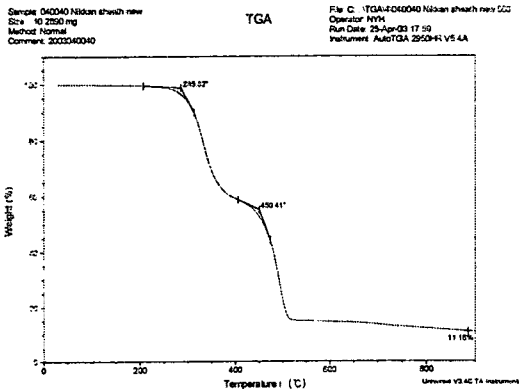


그림 2 첨가제 35%첨가된 경우의 TGA 분석결과  
Fig. 2 Result of TGA analysis by elastic epoxy on additive 35%

상온에서 탄성 특성을 연구하기 위하여 stress/strain 그래프를 작성하였다. 이 커브는 탄성형 에폭시의 탄성 특성을 나타내는 그래프로써 스트레인파 스트레스의 비로서 결정된다. 탄성이 강할 경우에는 전기의 B-H히스 테리시스 곡선처럼 그림3과 같이 강탄성 이력 곡선이 나타나게 된다. 아직 이력곡선을 만들기는 좀더 깊은 연구가 필요하며, 이 논문에서는 기존의 에폭시와 탄성을 갖는 에폭시의 탄성 특성 비교만을 하였다.

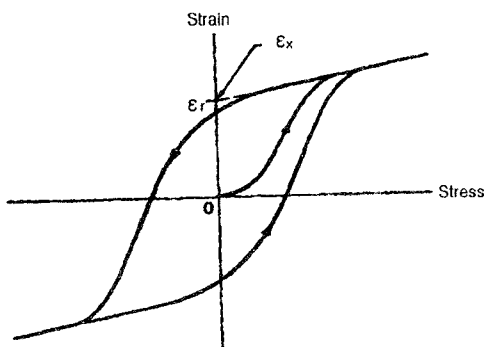


그림 3 외부 응력에 의한 강탄성 이력 곡선  
Fig. 3 Tension curve of External strain

고압용 에폭시의 인장강도는 60 - 100 kgf/cm<sup>2</sup> 이며 신율은 1%정도이다 이것은 기계적 강도는 높으나

stress에 대한 비는 낮게 나타나는 것을 의미한다. 일반적으로 기계적 강도가 높으면, 내부에서 발생하는 응력에 영향을 크게 받는데, 내부 응력은 경화 수축에 의한 응력과 열응력으로 나뉘어 진다. 경화응력은 에폭시 수지가 경화 수축에 의하여 발생하는데 경화 온도에서 냉각시 인장 응력이, 가열에 의하여 압축응력이 발생하게 된다.

반면 열응력은 에폭시 수지의 열팽창 계수와 삽입되는 재료의 열팽창 계수가 다름으로 인하여 발생하는데 그 식은 (1)과 같다.

$$\sigma = K \int_{T_R}^T \{ \alpha_R(T) - \alpha_S(T) \} E_R(T) dT \quad \text{--- (1)}$$

- $\sigma$  : 열응력,
- $K$  : 형상에 의하여 결정되는 상수
- $T$  : 온도
- $\alpha_R(T)$  : 에폭시 수지의 열팽창 계수
- $\alpha_S(T)$  : 금속 외 이물질의 열팽창 계수
- $E_R(T)$  : 수지의 탄성률

즉 일반 에폭시는 기계적 강도가 높은 대신 열응력이 크게 발생하며, 이 응력을 줄이기 위하여 에폭시 수지의 열팽창 계수를 금속 등 이물질 수지에 맞추려고 충전제 등을 조절하여 내부 응력을 줄이고 있다.

이에 비하여 탄성형 에폭시는 개질제를 사용하여 에폭시의 응력을 흡수하게 된다. 내부 응력 뿐 아니라 외부응력도 흡수할 수 있다.

그림 4는 35PHR일 경우의 인장 강도 및 응력 그래프이다. 목표 수준은 인장 강도 85kgf/cm<sup>2</sup>으로 하였으나 26kgf/cm<sup>2</sup>수준으로 나타났다. 기계적 특성이 강할수록 인장강도는 높게 나타나나 신율특성이 좋지 않게 나타나기 때문에 이에 따라 개질제 비율을 적절히 조절할 필요가 있다. 개질제를 사용하여도 질긴 특성은 크게 나타나지 않고 있다.

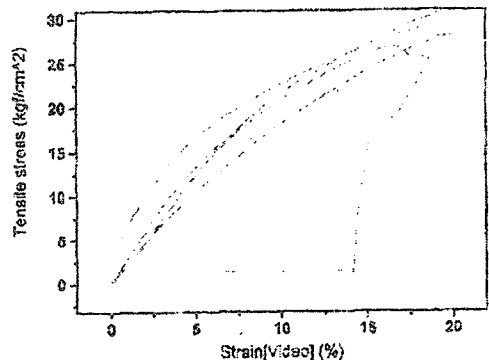


그림 4 개질제35% 첨가된 에폭시의 탄성을 그래프  
Fig. 4 Stress-strain curve of elastic epoxy added at additives 35%

다음은 탄성을 나타내는 특성을 찾기 위한 미시적 관찰을 위하여 SEM 분석을 하였다. SEM 장비는 히다찌 제품으로 S-2500C를 사용하였다.

탄성을 갖는 경우는 크게 3가지로 알려져 있는데 에폭시 수지에 응력을 가할 경우, 탄성특성을 갖는 입자가 크랙이 진전됨에 따라 크랙 사이의 탄성입자가 찢어지면서 응력을 발생하는 경우와 보이드변형으로 스트레스 받는 부위의 탄성받는 입자 주위에 많은 홀을 발생시키는 경우와 또 다른 경우는 매트리스 형식으로 응력을 받는

입자가 요소요소마다 흩어져 있어 이 입자가 응력을 분산시키는 경우이다.

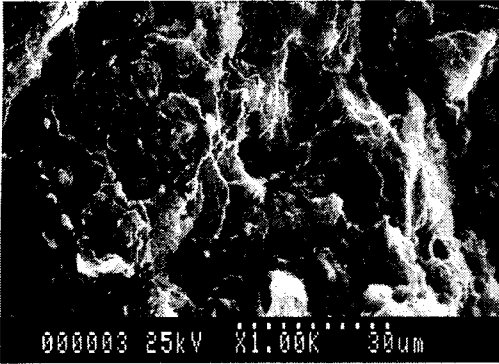


그림 5 고압용 에폭시의 SEM 분석  
Fig. 5 SEM micrographs of rigid epoxy

그림 5는 고압용 에폭시의 SEM 분석단면이다. 이 에폭시는 탄성이 없고 경도가 높으며, 단면에서는 부서진 특성이 나타났다.

그림 6은 탄성형 에폭시의 개질제를 35PHR을 섞은 경우이다. 부분 부분적으로 미세 보이드 및 요소마다 찢어진 흔적이 나타나고 있다. 중앙 부분은 응력이 가해진 경우의 찢어짐 현상을 잘 나타내고 있다. 이 찢어짐 현상은 에폭시의 탄성 특성을 높이는데 중요한 역할을 한다. 상부는 보이드가 밀집되어 있으며, 압축시는 수축되며, 인장시는 보이드가 변형되어 탄성 특성을 나타낸다.

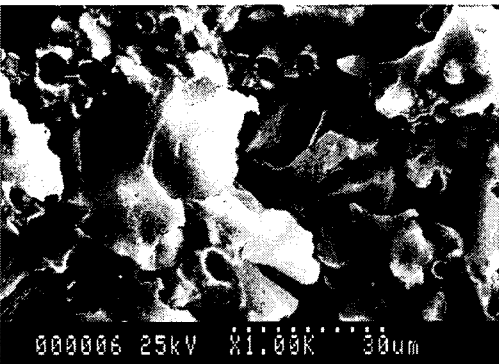


그림 6 개질제 35PHR들어간 탄성형 에폭시 SEM 분석  
Fig. 6 SEM micrographs of elastic epoxy at additives 35phr

또한 상부의 보이드는 매트릭스에서 부분 부분적으로 응력을 분산시키는 역할을 하게 된다.

그러므로 탄성을 높이는 요소로 보이드 및 개질제가 그 역할을 담당하고 있는데 보이드가 고르게 섞일 경우 탄성 특성을 높이게 된다.

그림 7는 개질제가 70PHR첨가된 경우의 SEM 사진이며 이 경우는 35PHR인 경우보다 문드러진 형태를 나타내고 있으며 탄성을 나타내는 요인이 많이 감소되는 것을 볼 수 있었다.

탄성의 특징은 개질제의 함량에 따라 변하는 것이 SEM 사진을 통하여 알 수 있었으며 사용 조건에 따라 변할 수 있는 성질을 나타내고 있다.

탄성형 에폭시는 고압용 절연부품으로 사용되기 위해서는 표면저항과 절연과특성도 매우 중요하며, 지금까지 얻어진 유전특성의 결과는 기초 자료로서 매우 중요하다

고 생각된다. 향후 이 특성 외에 환경적인 영향과 수분이 탄성 특성에 미치는 효과와 열화 매커니즘에도 더 많은 연구가 필요하다. 특히 기존의 에폭시와 탄성을 비교하고, 기계적인 특성과 탄성과의 관련성 등에 대하여 더욱 검토가 필요하다.

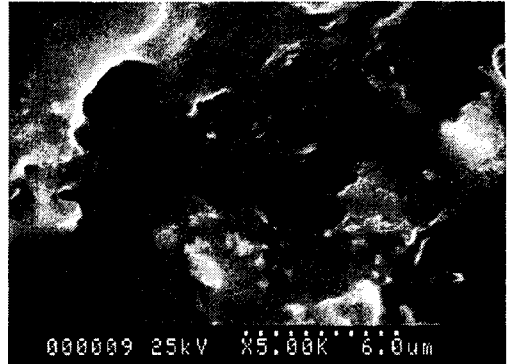


그림 7 개질제 70PHR들어간 탄성형 에폭시 SEM 사진  
Fig. 6 SEM micrographs of elastic epoxy at additives 70phr

#### 4. 결 론

탄성을 갖는 에폭시를 연구한 결과 개질제의 영향이 열적 특성 및 탄성 특성을 나타내는데 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 먼저 에폭시의 일반 특성인 유리전이 온도가 상온에서 200℃범위까지 나타나지 않았으며, TGA분석에서 개질제의 영향으로 보이는 285℃에서의 분해 온도가 나타났다.

탄성 특성이 나타나면 기계적 강도가 떨어지며 대신 탄성 특성이 증가하는 것으로 나타났다. 샘플 분석 결과로는 개질제의 첨가에 따라 탄성을 나타내는 성질이 강하게 나타나고 특히 개질제 첨가량 35PHR에서 탄성에 영향을 미치는 요소가 강하게 나타남을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 한국전력공사의 중기지원과제 R-2002-B-253의 지원에 의하여 수행되었음.

#### [참 고 문 헌]

- [1] S.Kumagai, et al., "Impacts of Thermal Aging and Water Absorption on the Surface Electrical and Chemical Properties of Cycloaliphatic Epoxy", IEEE Trans. on EI, Vol.7 No.3, pp.424-431, June, 2000
- [2] 기술가이드북, "몰드製品", 高岳製作所, pp7-11, 1992.
- [3] 家田正之 et al., "誘電體 現象論", 日本電氣學會, pp324-325, 1977
- [4] F.R. Cichocki Jr., "A novel device for measuring thermal strain in material", Materials letters pp414-418, 2001.
- [5] J. Tiroshi, et al., "Strength behavior of toughened polymers by fibrous elastomers", Mechanics of Materials 19 pp329-342, April, 1994.
- [6] J. M. morancho, et al "Relaxation in partially cured samples of an epoxy resin and of the same resin modified with a carboxyl-terminated rubber", Polymer, 40. pp.2821-2828, June, 1999