

흡습이 탄성형 에폭시의 기계적 특성에 미치는 영향

이관우, 최용성, 박대희
원광대학교

Study on Mechanical and Water absorbing Property of Elastic Epoxy for Electric Use

Kwan-Woo Lee, Yong-Sung Choi, Dae-Hee Park
Wonkwang Univ.

Abstract

In this paper, we present the properties of water absorption of elastic epoxy for high voltage. The ratio of water absorption shows linearly increase according to \sqrt{t} till 66 hours. And rigid epoxy is 0.053 [%], elastic epoxy at additives 35 [phr] is 0.309 and it at additives 70 [phr] is 0.44 [%]. The reason where absorption of elastic epoxy is high is because of micro void. It can be confirmed by SEM analysis. Dielectric constant increased linearly by additives' concentration and $\tan\delta$ is also increased by additives' concentration.

Key Words : Water absorption, Elastic epoxy, Void, Additives

1. 서 론

산업화가 진행됨에 따라 전기 재료도 점차 다양한 것을 요구하게 된다. 전기재료로서 에폭시는 전기적 특성 및 기계적 강도가 좋아 다양하게 전기 제품에 사용되고 있다. 기존에 개발된 고압용으로 사용되는 에폭시는 기계적, 전기적 강도가 높으며, 또 다른 용도로서 탄성을 갖는 에폭시도 전기적인 사용이 요구되어지고 있다. 이는 계면에서의 압력이 높을수록 전기적 특성이 좋아지기 때문이다. 만일 동일 계열의 재료로서 탄성을 갖는 재료가 개발되면 보다 높은 수요가 있을 것으로 예상된다.

따라서, 본 논문에서는 탄성을 갖는 에폭시들의 전기적 특성 및 기계적 특성을 연구하였다. 한편, 탄성형 에폭시는 개질제를 첨가하면 탄성 특성을 나타내는데 개질제는 보이드를 생성시키게 된다.[1] 이 보이드는 수분이 흡습되면 에폭시의 기계적 특성 및 유전 특성이 변화하게 된다. 이 관점에서 에폭시를 흡습시킨 상태에서 탄성 특성 및 SEM 분석 등으로 흡습이 탄성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험

2.1 시편제작 및 실험 조건

에폭시 시편은 비스페놀 A형의 에폭시에 개질제를 첨가한 형태로서 주제를 제작하였다. 개질제의 비율은 0 [phr], 35 [phr], 70 [phr]의 비율로 하였으며, 개질제와 에폭시를 충분히 반응시킨 상태에서 경화제 및 충전제를 첨가한 후, 0.05 [Torr]에서 약 30분간 탈포하였다. 이 후, 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 변화시키어 경화 반응을 일으킬 경우 잔여 에폭시기가 재반응을 일으키기 때문이다. 그러므로 1, 2차 반응시간과 향후 온도에 따른 반응 조건도 추후 연구할 필요가 있을 것으로 생각된다. 시료 제작시는 이 조건을 생략하고, 온도 조건 및 시간을 1차 경화는 130 [°C]에서 3시간, 2차 경화는 120 [°C]에서 12시간으로 정한 상태에서 시편을 제작하였다.

한편, 에폭시의 수분 흡수 시간은 6시간 간격으로 실시하였으며, 그 후 열전달 특성 및 탄성 특성을 실험하였다.

2.2 실험 장치

에폭시의 흡수는 진공 드라이 oven 및 water bath를 사용하여 실험하였다. 온도는 상온 및 50 [°C]에서 실시하였다. 흡수는 수분 이외의 영향을 적게 받기 위하여 증류수를 사용하였고, 흡습율의 측정은 1/10,000까지 측정 가능한 전자 저울을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

탄성형 에폭시의 흡습 특성을 실험한 결과는 그림 1과 같다. 고분자 복합 재료가 고온, 고습 환경하에 장시간 노출될 경우, 수분 흡습율은 식 (1)로부터 계산할 수 있다.

$$M = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

여기서, M : 수분 흡습율 (%),

Wd : 흡습전의 시료 무게 (g),

Wm : 흡습후의 재료 무게 (g)

이다. 수분의 흡습량은 시간의 제곱근에 비례하는 것으로 알려져 있으며, 그림 1에서 66시간까지 증가함을 확인할 수 있었다.

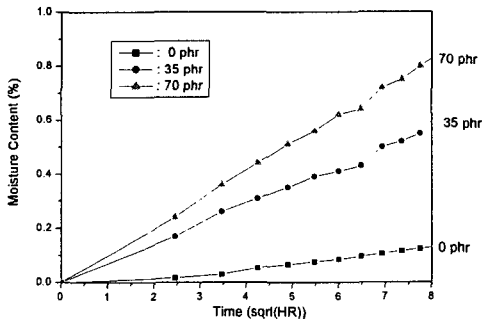


그림 1. 상온에서 에폭시의 수분 흡습율.

한편, 수분의 흡습율은 단일 재료이므로 Fick's의 법칙에 의하여 식 (2)로부터 구한다. [2],[3]

$$\frac{M - M_o}{M_\infty - M_o} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi h^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

식 (2)에서 흡습 확산 계수 D는

$$D = \frac{\pi}{16} (M_2 - M_1) / (M_\infty - M_o)^2$$

$\left(\frac{h}{\sqrt{t_2 - t_1}} \right)$ 를 구할 수 있다.

여기서 h : 시험편 두께

M : 수분 흡습율

M_o: 초기 흡습율

M_∞: 포화 흡습율

t : 시간 (sec)로 나타내어 진다.

수분의 흡습량은 시간의 \sqrt{t} 에 비례하는 것으로 알려졌다며 대체적으로 비례하는 것으로 확인되었다. 탄성형 에폭시의 경우는 내부에 보이드가 있으므로 인하여 고압용 에폭시에 비하여 더 많은 흡습량이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

다음으로, 고분자 물질에 흡수된 수분은 탄성형 에폭시의 경우 미세 보이드에 침투되면서 기계적 특성에 매우 다양한 변화를 일으킬 것으로 예상된다. 특히, 수분의 가역적인 반응은 수분이 보이드 내부에 침투될 경우 수축 팽창으로 인하여 응력의 불균일한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 일정한 온도에서 수분 환경에 노출될 시편은 수분을 흡수하다가 일정한 평형 상태에 이르게 되는데 이때 수분의 흡습량은 온도에 의존하는 것으로 알려져 있다.

고압용 에폭시 및 탄성형 에폭시의 경우에도 수분의 확산 속도는 기본적으로 에너지의 활성화로 해석이 가능하며 온도에 따른 수분의 확산 계수는 아레니우스의 관계식으로 표현할 수 있다. 이 관계를 $D = D_o e^{-E/RT}$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 D_o는 상수, E는 활성화 에너지이다.

따라서, 본 연구에서는 상온 및 50°C에서 에폭시의 에너지 흡습량을 측정하였다. 그림 2는 개질제물 0 [phr], 35 [phr] 및 70 [phr] 첨가한 에폭시의 상온 및 50 [°C]에서 수분의 흡습율을 나타낸다. 수분의 흡습량은 상온을 기준으로, 50 [°C]에서 1.6~1.8배 정도 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

그림 3은 고압용 에폭시 및 개질제가 35 [phr] 첨가된 탄성형 에폭시의 3 [%] 및 5 [%] 응력에서의 스트레스를 비교한 곡선이다. 탄성을 측정은 흡

습된 시료와 동일한 조건에서 실시하였다. 측정은 고압용 에폭시와 35 [phr]일 경우를 기준으로 하였다. 그림 3에서 스트레스는 흡습 시간에 따라 다소 증가되는 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 열화에 의한 것으로 생각된다.

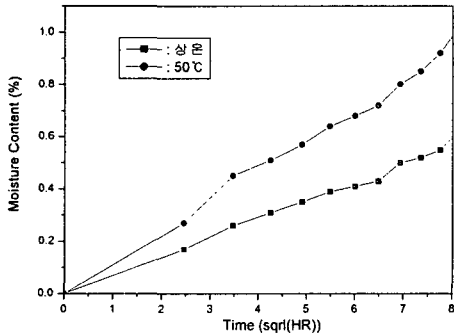


그림 2. 온도에 따른 흡수율의 비교.

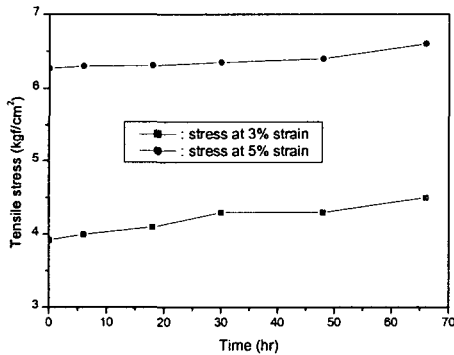
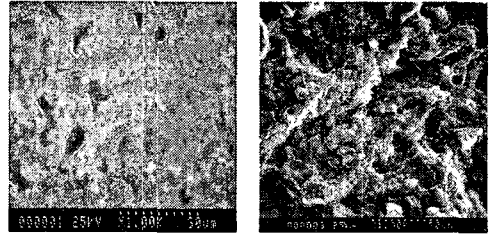


그림 3. 흡습 시간과 응력과의 비교.

다음은 탄성을 나타내는 특성을 찾기 위한 미시적 고찰을 위하여 SEM 분석을 하였다. SEM 장비는 Hitachi의 S-2500C를 사용하였다. 탄성을 나타내는 특성은 크게 세가지로 나뉘어 지는데 첫 번째는 보이드, 다음은 웨이 밴드 그리고 마지막으로 매트릭스 구조이다.

그림 4는 고압용 에폭시의 단면도 및 표면을 분석한 SEM 사진이다. 그림 4 (a)의 표면에서 부스러진 특성이 나타나고 있으며, 표면에 탄성을 나타내는 특성이 거의 없음을 확인할 수 있다. 강도가 높음으로 표면의 거친 특성이 그대로 나타나는 것

을 확인할 수 있었다. 한편, 그림 4 (b)와 같이 고압용 에폭시는 강도가 높아 표면의 거친 특성을 나타내고 있다.

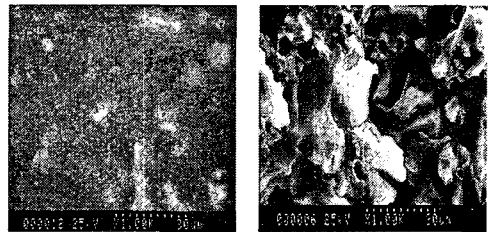


(a) 표면

(b) 단면

그림 4. 고압용 에폭시의 표면 및 단면 사진.

그림 5는 개질제가 35 [phr] 첨가된 탄성형 에폭시의 SEM 사진이다. 그림 5에서 에폭시의 탄성을 나타내는 특성이 잘 나타나고 있다. 시편에 인장 응력이 발생하면 수직 응력이 최대인 면, 즉 인장 응력 방향에 작은 동공들이 발생하는데, 그림 5 (b)의 상부에 작은 보이드가 잘 나타나고 있다. 이 보이드가 균일하게 섞여있는 경우 탄성 특성이 보다 잘 나타나게 된다. 또한, 인장시 인장 응력 축 방향으로 가는 섬유가 연결되어 보이드가 넓어지는 것을 방지하게 된다. 이 특성을 나타내는 rubber tear부분이 중앙 부분에 잘 나타나고 있다. 그림 5 (a)에서 표면은 개질제가 섞일수록 곱게 나타나고 있다.



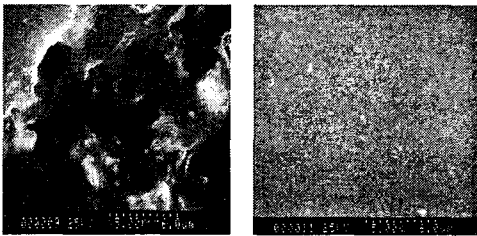
(a) 표면

(b) 단면

그림 5. 탄성형 에폭시의 표면 및 단면 (35 [phr]).

그림 6은 개질제가 70 [phr] 첨가된 에폭시의 표면 및 단면의 SEM 사진이다. 개질제가 70 [phr]

섞인 경우에는 좀더 다른 특성이 나타나고 있다. 즉, 그림 6 (a)에 보는 것과 같이 내부의 굴곡이 심하며, 탄성 특성 보다는 변성 특성을 나타내며, 내부 보이드가 크게 흩어져 있다. 이 경우는 보이드가 아니라 단면이 비어있는 모양을 나타내고 있으며, 브리지 형태는 나타나지 않고 있다. 이는 개질제가 첨가될수록 보이드 형태가 좀더 크게 되는 경향을 나타내는 것으로 생각된다. 이 보이드의 크기는 hole의 형태가 아니라 보이드가 연결된 형태를 나타내고 있다.



(a) 단면

(b) 표면

그림 6. 탄성형 에폭시의 단면 및 표면(70 [phr]).

그림 7은 탄성형 에폭시의 유전 특성을 나타낸다. 유전 특성은 절연체의 분극 현상으로 발생하며 유전 및 $\tan\delta$ 는 고압에 사용되는 경우 유전체 손실을 발생시키는 요인으로 된다. 고압에 사용되는 에폭시는 3.5~5.5정도이며 탄성형 에폭시도 개질제의 첨가량에 따라 증가하는 특성을 나타내고 있다.

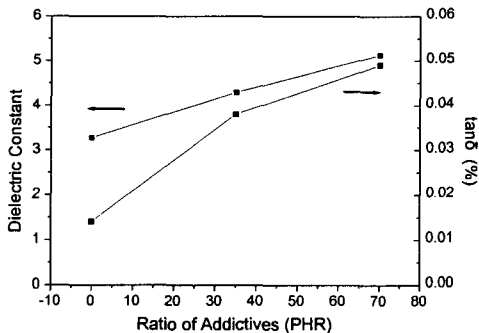


그림 7. 탄성형 에폭시의 유전 특성.

4. 결론

탄성형 에폭시의 흡습, 탄성 특성 및 유전 특성을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 흡습량은 개질제의 첨가량에 따라 크게 증가하는 경향을 나타내고 있다. 18시간을 기준으로 고압용 에폭시는 0.053, 개질제가 35 [phr] 첨가된 에폭시는 0.309, 70 [phr]인 경우는 0.44를 나타내었다. 이는 개질제를 첨가하면 미세 보이드가 발생하여 이 보이드로 침투되기 때문이다.
- (2) 흡습량은 실온과 비교하여 50 [°C]에서 1.8~2.0배 정도 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- (3) SEM 분석 결과 개질제가 첨가될수록 표면은 고르게 되는 것을 확인할 수 있었으며, 단면은 35 [phr]일 경우 rubber tearing이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.
- (4) 유전 특성 중 유전 상수는 개질제의 첨가에 따라 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, $\tan\delta$ 도 개질제의 첨가에 따라 증가하였다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] Xiaoming Wang et al., "Modeling mechanical properties of coreshell rubber-modified epoxies", Acta Materialia, pp.579-586, Aug., 1999.
- [2] Y. Li et al., "Dielectric and mechanical characterization of processing and moisture uptake effects in Eglass/epoxy composites", Composites, pp.383-390, Oct., 2002.
- [3] 김혁 외, "수분 흡수가 섬유 강화 고분자 복합판의 기계적 성질에 미치는 영향", 조선대 생산기술연구, Vol.17, No.1, pp.113-129, 1995.