

## <sup>60</sup>Co γ-ray 조사에 따른 에폭시 수지의 활성화 에너지 측정

이경용\*, 김기엽\*, 황인라\*, 최용성\*\*

한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소\*, 동신대학교\*\*

### Activation Energy Measurement of the <sup>60</sup>Co γ-ray Irradiated Epoxy Resin

Kyoung-Yong Lee\*, Ki-Yup Kim\*, In-Ra Hwang\*, Yong-Sung Choi\*\*

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute\*, DongShin Univ\*\*.

**Abstract :** In this paper, we measured the activation energy of the Bisphenol A type Epoxy resin (DGEBA)-Jeffamine system according to an irradiation. We put the mixed solutions to the silicon mold after mixing both DGEBA(216g) and Jeffamine(93.9g), curing agent of amine system. The mixed solutions were cured in the atmosphere during 24hours after finishing the first curing during 4hours in the vacuum oven under 80°C. The mixed solutions were cured in the atmosphere during 24hours after finishing the second curing during 12hours in the vacuum oven under 60°C again. Prepared samples were irradiated to the dose rate of 8kGy/hr with 500kGy, 700kGy, 1000kGy, 1500kGy, 2000kGy, 2500kGy. Experimental results indicated activation energy of the samples reduced as the irradiation dose increased because of the peroxides of the Epoxy created by the oxidation and the radiation.

**Key Words :** Epoxy, Activation Energy, Irradiation

### 1. 서 론

에폭시 수지는 내열성, 내부식성, 접착력, 전기 절연성, 내방사선성 등의 물성이 우수하므로 접착제, 코팅제, 전자전자재료, 센서재료, 섬유 강화 복합재료, 초전도 선재의 피복, 방사성 물질의 수송 및 저장 용기의 차폐재료, 우주 방사선용 부품소재 등 그 용도 및 응용분야가 다양하다. 또한, 에폭시의 예비중합체 및 경화제의 종류가 다양하여 여러 가지 물성을 발현할 수 있으며, 기계적 물성, 내약품성이 우수하고 경화 반응시 물과 같은 부산물이 생성되지 않고 성형시 수축변형이 적은 장점으로 인해 고분자 복합재료의 매트릭스로서 중요하게 사용되어 왔다 [1].

그러나 에폭시 소재는 장시간의 방사선에 대해 취약한 단점을 가져, 이로 인한 각종 기기의 오동작이나 차폐 및 절연성능의 저하는 심각한 문제라고 할 수 있다. 특히, 방사선 장내에서 사용되어지는 소재들은 내방사선성을 필수적으로 가져야 하나, 아직 에폭시의 방사선 열화에 관한 연구는 미흡한 실정이다 [2]. 또한 에폭시의 열화를 평가할 수 있는 장치도 많지 않다. 따라서 본 논문에서는 에폭시의 열화 평가를 위해 방사선과 온도의 변화에 따른 열중량 분석 (TGA)을 실시하였다. 일반적으로 열중량 분석은 열분해에 따른 휘발성 고체나 액체, 가연성 물질 등의 질량 또는 질량변화를 측정하는 실험이다. 이 실험은 열분해에 따른 고분자 재료의 열적 열화를 평가하는데 사용될 수 있다. 따라서 본 논문에서는 샘플들의 산화 및 열화 특성을 평가하는데 이용되는 에폭시의 활성화 에너지 측정하였다.

본 논문에서는 Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)계의 이관능성 에폭시 수지인 국도화학의 YD-128 (Epoxy Equivalent Weight (E.E.W) = 184~190g/eq, 점도(at 25°C) = 11500~13500cps, 비중 = 1.17)을 사용하였고, 경화제는 국도 화학의 아민계의 D-230( Jeffamine)을 사용하였다. 에폭시와 경화제를 각각 2.3:1(216g:93.9g) 비율로 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 계속 혼합하였고, 이후 혼합액은 자체 제작된 실리콘 몰드에 주입되었다. 혼합액을 80°C의 진공오븐에 넣어 4시간 동안 1차 경화를 마친 후, 상온에서 24시간 동안 자연경화 시켰다. 또다시 1차 경화를 마친 샘플을 60°C의 진공오븐에 넣어 12시간 동안 2차 경화를 마친 후, 상온에서 24시간 동안 자연경화 시켰다. 제조된 샘플은 실온에서 500kGy, 700kGy, 1000kGy, 1500kGy, 2000kGy, 2500kGy의 감마선을 8kGy/hr의 선량율로 조사하였다.

샘플들의 ASTM 1641 [3]에 근거한 활성화 에너지를 측정하기 위하여 TGA (TA instrument, Mode 2950)를 사용하였다. 먼저 TGA를 1°C/min, 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min의 승온 속도로 100°C에서 800°C까지 가열한 후, TG곡선을 구하였다. 활성화 에너지는 평가모형을 설명하는 여러 가지 열중량 분석 해석 방법 중 총계학적 기반을 가지고 있으며, 수식 적용이 간단한 Ozawa법을 이용하였으며, 아래는 Ozawa법을 설명하고 있다. 열적 열화에 따른 재료의 물성변화가 n 차 반응을 하고 있다면 반응물이 시간 t 후에 c 로 변화하여 1-c 로 변하므로 시간 t 후의 반응속도는 다음과 같다.

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n$$

식 1

### 2. 실험

여기서  $n$ 은 반응차수,  $c$ 는 전환율 (또는 열분해율, 질량 감소율)이다. 이때 반응속도 상수  $k$ 는

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{식 2}$$

이며, 여기서  $A$ 는 충돌인자(collision factor),  $E$ 는 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 온도이다. 위의 두 식으로부터 아래의 식이 구해진다.

$$\frac{dc}{dt} = A(1-c)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{식 3}$$

열중량 분석 실험이 동적 방법, 즉 시간당 일정비율로 온도를 올리는 방법으로 시행될 경우, 그 승온 속도 ( $\beta = dT/dt$ )를 대입하면,

$$\frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad \text{식 4}$$

위의 식을 주어진 승온 속도에서 적분형으로 나타내면 다음과 같다.

$$\int_0^c \frac{dc}{(1-c)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad \text{식 5}$$

Ozawa는  $A$ ,  $c$ ,  $n$  및  $E$ 가  $T$ 에 무관하다고 가정하여 우변을  $F(c)$ 로 두어 다음과 같이 정리하였다.

$$F(c) = \int_0^c \frac{dc}{f(c)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad \text{식 6}$$

위 식의 우변을 적분하고 다음과 같이  $p(x)$ 로 치환하면,

$$p(x) = \exp(-x)x^{-1} - \int \exp(-x)x^{-1} dx \quad \text{식 7}$$

이 되어 아래의 식이 구해진다.

$$F(c) = \frac{AE}{\beta R} [p(x) - p(x_0)] \quad \text{식 8}$$

여기서,  $x = E/RT$ 이다.

이때  $p(x) - p(x_0)$ 는 Flynn과 Slade에 의하면

$p(x) - p(x_0) \cong p(x)$ 이므로 위의 식은 다음과 같이 된다.

$$F(c) = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad \text{식 9}$$

위의 식 양변에 대수를 취하면,

$$\log F(c) = \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta + \log p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad \text{식 10}$$

$10 < E/RT < 60$ 에서 Doyle 근사법을 사용하면,

$$\log p\left(\frac{E}{RT}\right) \cong -2.314 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad \text{식 11}$$

이 되고, 이것을 다시 정리하면

$$\log F(c) \cong \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad \text{식 12}$$

이 된다.

위의 식을 일정한 전환율에서 미분하면 상수항들은 모두 사라지고

$$\frac{d \log \beta}{d(1/T)} \cong \left(\frac{0.4567}{E}\right) \quad \text{또는} \quad E \cong -4.35 \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \quad \text{식 13}$$

만이 남게 된다. 이렇게 되면 주어진 전환율에 대하여  $\log \beta$ 와  $1/T$ 의 관계로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

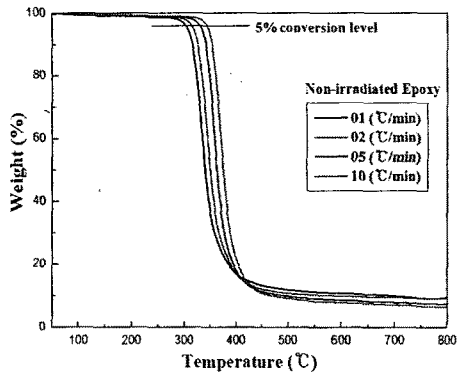
본 연구에서는 위의 Ozawa법과 유사하고 실용적인 방법인 ASTM E1641-99를 이용하여 활성화 에너지를 구하였다 [3].

### 3. 결과 및 검토

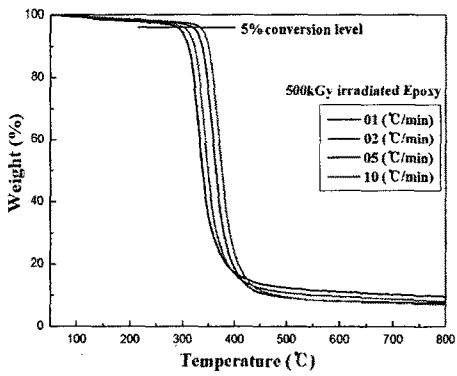
그림 1은 샘플들의 활성화 에너지를 구하기 위한, 승온 속도에 따른 TG 곡선을 나타낸 것이다. 일반적으로 반응물이 생성물로 변하기 위해서는 에너지 장벽을 넘어야 한다. 모든 물질은 이 에너지 장벽을 넘어야만 반응이 일어나며, 이 상태를 활성화 상태라 하고 이때의 에너지를 활성화 에너지라고 한다.

본 논문에서는 활성화 에너지를 구하기 위해 ASTM 1641-99의 규격에 따라 1°C/min, 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min의 승온 속도로 구한 TG곡선에 conversion level

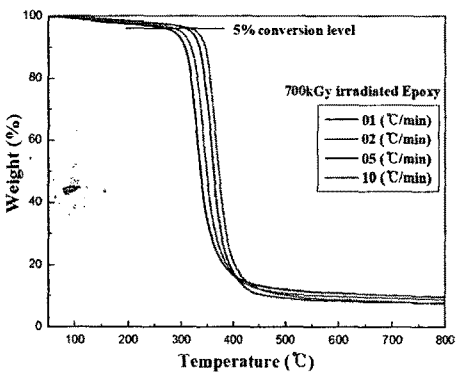
은 5 %를 설정하였다.



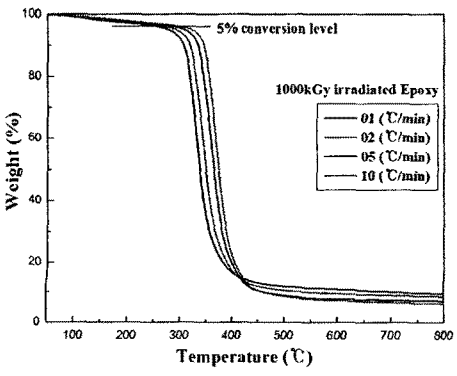
(a)



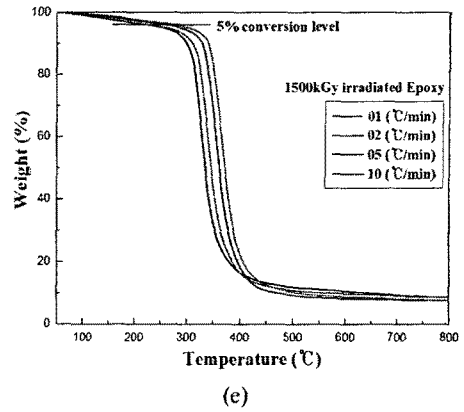
(b)



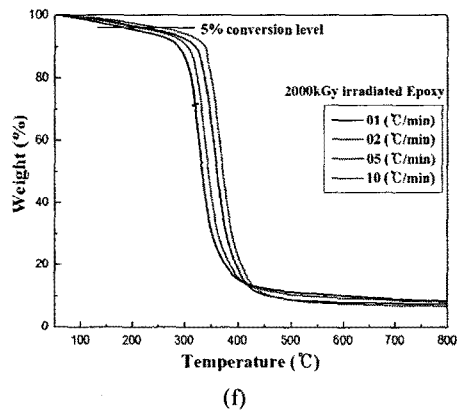
(c)



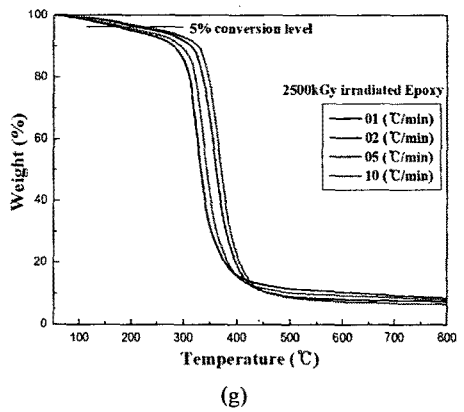
(d)



(e)



(f)

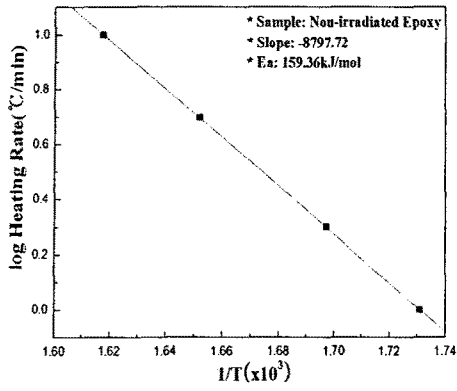


(g)

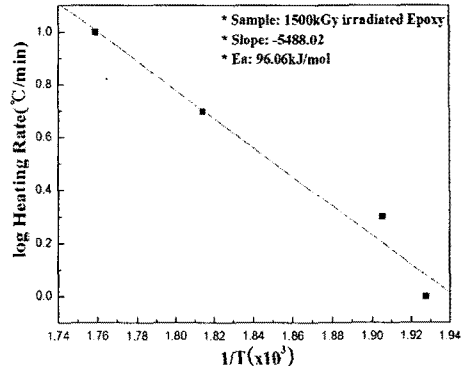
그림 1. 방사선량과 승온속도에 따른 샘플들의 TG 곡선.

그림 2는 ASTM E1641-99를 이용하여 구한 샘플들의 직선의 기울기이다. 활성화 에너지의 산출에 필요한 직선의 기울기를 구하기 위해 x축은 절대 온도의 역수로, y축은 승온속도에 로그를 취하면 그림 2와 같은 그래프를 얻을 수 있다. 그림 2에서 보듯이 측정치는 대체로 직선성을 잘 나타내고 있다.

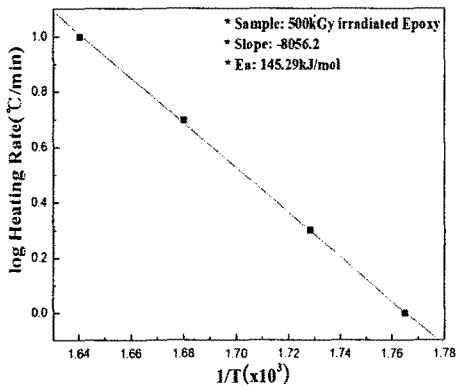
그림 3은 그림 2로부터 구한 활성화 에너지를 나타낸 것이다. 그림 3에서 샘플들은 방사선량이 증가함에 따라 활성화 에너지는 감소하고 있다. 이것은 방사선과 산소에 의해 생성된 에폭시의 과산화물이 증가했기 때문인 것으로 생각된다 [7, 8].



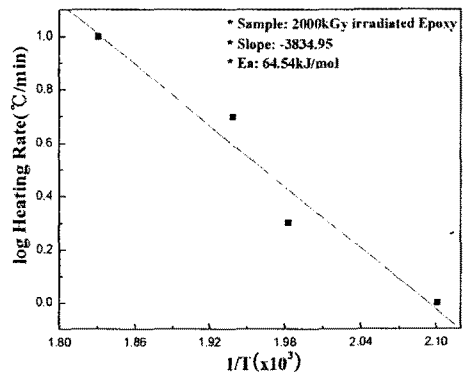
(a)



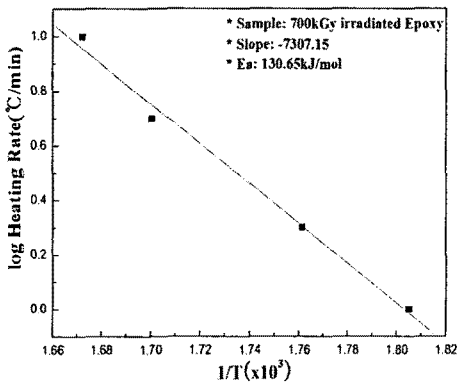
(e)



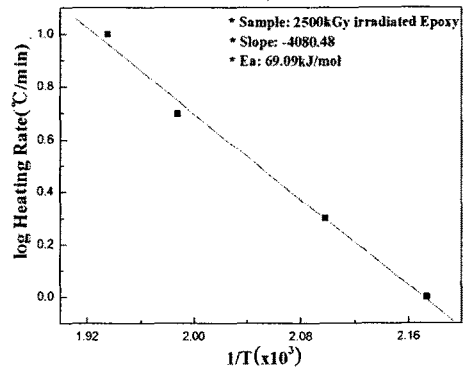
(b)



(f)

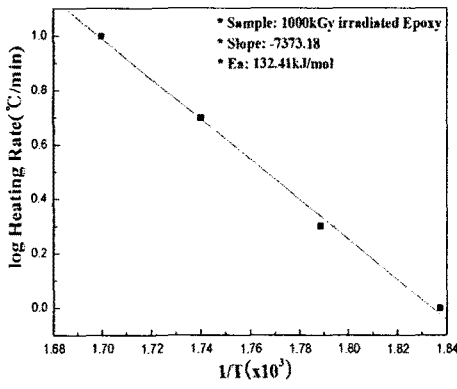


(c)



(g)

그림 2. Slope of the samples.



(d)

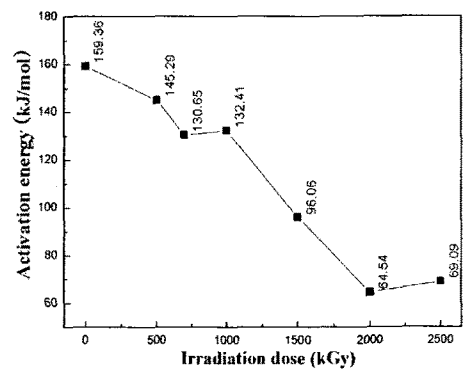


그림 3. Activation energy dose of the samples.

#### 4. 결 론

지금까지 에폭시의 방사선량에 따른 활성화 에너지를 설명하였다. 위 실험 결과로부터 아래와 같은 결론을 도출 할 수 있었다. 샘플들의 활성화 에너지는 방사선량이 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 방사선과 산소에 의해 생성된 에폭시의 과산화물이 증가했기 때문인 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업지원을 받았기에 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] 조수형, “에폭시 수지계 중성자 차폐재 제조 및 특성”, 한국재료학회 논문지, Vol. 8, No. 5, pp. 457, 1998.
- [2] C. Oproiu, D. Martin, M. Toma, S. Marghitu, and A. Jianu, “Transitory and permanent effects of electron beam irradiation on insulating materials”, Nuclear instruments and Methods in Physics Research B Vol. 166-167, p.669, 2000.
- [3] Annual Book of ASTM Standards E1641-99, Vol. 14.02, pp. 1041, 1998.