

에폭시수지의 경화특성에 관한 연구

이진 이은학 송희수 김태성
(전남대학교)

A Study on the Curing Property of the Epoxy Resin

Jin Lee Eun-Hak Lee Hee-Su Song Tae-seoung Kim
(Chonnam National Univ.)

ABSTRACT-The electrical insulation characteristics of the Epoxy resin is generally depended upon the cross-link. Therefore, when the Epoxy is cured the full cross-link must be gotten to obtain the best electrical insulation property.

This paper aims at examining the cure condition to get the best cross-link. The Epoxy used in this experiment is DGEBA, the curing material is MNA, and the accellator is tertiary amine. In this study, the best curing condition of cross-link is suggested by analysing the each Epoxy resin which is differently cured according to the variable temperatures and curing times.

1. 서론

2차원 선상구조인 에폭시 수지는 경화제와의 가교반응으로 3차원의 망상구조를 지닌 전기적으로 대단히 안정한 화합물이 되며 전기절연특성은 가교의 정도에 의하여 결정된다. 에폭시수지의 가교는 에폭시수지의 에폭시환과 경화제의 활성기 사이에 일어나는 화학반응으로 얻어지며 이때 열이 생성되고 생성된 열에 의하여 시료 내부온도가 상승하고 반응의 연쇄와 확산이 일어난다. 따라서 에폭시수지의 가교는 시료내부온도와 경화시 주위온도에 중대한 영향을 받으며 주위온도를 조절하면 시료내부온도를 제어할 수 있어서 임의의 특성을 지닌 에폭시 경화수지를 얻을 수 있다.

에폭시수지의 전기절연특성을 향상시키는 노력을 Zoledziowski 와 Soar, Prime, 조정수 교수, 저자 등도 계속하였으나 아직 그 연구가 미진한 상태이다.

본 연구는 전기절연특성이 우수한 에폭시수지를 얻기 위하여 가장 좋은 가교를 얻는 경화온도를 조사한 것이다. 실험은 100-150[°C]의 경화온도 내에서 임의의 온도와 시간을 변경하면서 경화되었고 경화된 시료는 급냉과 서냉을 병행하여 경화된 에폭시수지의 특성이 냉각 형태에 따라 어떠한 영향을 받는가도 조사되었다.

실험온도의 선정은 사용된 경화제가 MNA계통의 산무수물로서 70-90[°C]까지 비활성이므로 90[°C] 이상의 가열이 필요하기 때문에 임의로 정하였다. 경화된 시료는 재반특성과 가교의 정도가 조사되었고 이를 토대로 전기절연특성이 우수한 경화온도를 제시하고자 하였다.

2. 실험방법과 분석용 시료제작.

2.1. 배합비와 기포제거.

실험은 DGEBA 계열의 에폭시당량 184-190[g/eq]의 에폭시수지와 경화제로서 무수매칠나직산(MNA) 계열의 중화당량 88-93의 산무수물을 사용하였다. 경화제인 MNA는 열변형 온도가 130[°C]이고 전기적 특성이 양호하며 70-90[C]까지는 비활성이므로 촉진제를 병용하지 않으면 상온에서 수개월의 가사시간을 갖는다. 따라서 촉진제를 에폭시수지와 중량비로 3[%]를 가하였으며 실험에 사용된 촉진제는 3급아민의 BDMA이다.

에폭시 수지와 산무수물의 배합은 다음의 식

$$\text{첨가량 (phr)} = C \times \frac{\text{산무수물당량}}{\text{Epoxy 당량}} \times 100$$

에서 구하였고 식의 C는 경화촉진제의 유무와 종류에 따라 주어지는 상수로서 3급아민을 촉진제로 사용시는 1.0의 값이된다. 산무수물의 당량은 (산무수물의 분자량/산무수물기의 수)로 주어지므로 에폭시수지와 경화제의 배합비는 100:85로 얻을수 있었다.

경화제와 혼합된 에폭시수지는 40X20X200[mm]의 유리틀 내부에 부어 기포를 제거한 다음 경화시켰다. 기포의 제거는 진공장치틀 이용하여 진공도를 700[mm Hg]까지 끌어내려 5[분]간 유지한후 다시 공기를 주입하고 또다시 진공처리를 행하는 방법을 이용하였고 기포제거의 시간은 눈으로 확인하여 완전히 기포가 제거될때 까지로 하였다.

2.2. 경화 조건.

시료의 경화는 100-150(°C)의 온도내에서 임의로 온도와 시간을 변경시키며 경화되었고 경화된 시료의 냉각은 급냉과 서냉을 병행하여 이들이 경화된 에폭시수지의 특성에 미치는 영향도 조사되었다.

경화제로 사용된 MNA는 70-90(°C)까지는 비활성이므로 경화의 온도가 90(°C)를 상회하는 100(°C)부터 측정되었고 경화제의 열변형온도가 130(°C)이므로

i) 100-120(°C) 사이에서 경화를 완료하는 방법.

ii) 100-120(°C) 사이에서 전경화를 마치고 130(°C) 이상에서 후경화를 행하는 방법.

iii) 온도에 의한 열변형을 무시하고 130(°C) 이상에서 경화를 시작하고 완료하는 방법.

iv) 외부온도를 100-150(°C) 사이에서 가변하면서 시료의 내부온도를 임의의 온도로 일정기간 유지시켜 경화시키는 방법.

등을 사용하였다.

130(°C) 이상에서는 열변형에 의한 시료의 특성이 나빠질것으로 추측되나 일반적으로 경화시 시료의 내부온도는 이 온도를 훨씬 초과한다. 따라서 경화제의 손실을 고려하여도 130(°C) 이상에서 에폭시수지와 경화제의 가교를 위한 mobility가 좋다면 130(°C) 이상에서 경화를 진행하는것이 가교에 도움을 줄것으로 생각된다. 이와같은 고려에서 iii)의 경화를 행하고 경화된 시료를 비교 분석하였다.

2.3. 분석용 시료의 제작.

각각의 조건에서 경화된 에폭시수지는 그 제반특성과 가교의 정도를 측정하기 위하여

i) 적외선 스펙트럼 분석(실험장치: IR Spectrometer; JASCO, Japan)

ii) X선 회절분석(실험장치: X-ray Diffractometer ; Rigaku, Japan)

iii) 전자현미경 측정(실험장치: Scanning Electron Microscope ; Japan)

iv) 경도 측정(실험장치: Rockwell Hardness ; Rockwell, USA)

v) 시차 열분석(실험장치: Differential Thermal Analysis ; Rigaku, Japan)

vi) 절연과괴실험(실험장치: High Voltage Generator ; Pulse, Japan)

등을 행하였다.

특성분석용 시료는 X선 회절분석과 시차 열분석을 위하여 기계적으로 분쇄하여 분말화 하였다. 분말의 입도는 60(mesh)의 체를 사용하였으며 에폭시수지의 분말은 흡습성을 지니 시료의 분석직전에 분말화 하였다.

전자현미경과 적외선 스펙트럼용 시료는 경화된 시료를 10X10X1(mm)의 크기로 절단한후 연마제(#100, 320, 600)를 사용하여 두께를 0.1(mm) 이하로 가공하였고 경도측정용 시료는 10X10X10(mm)의 크기로 가공한후 단면을 연마제(#600)로 1000회 이상 연마하여 일정하게 하였다.

절연과괴 실험은 침과 평판전극 구성에 의한 treeing 실험을 하였으며 침 전극은 시판의 1호 목침으로 그 직경이 0.8(mm) 이고 전극간의 간격은 3(mm)로 하였다.

전극의 삽입은 시료가 경화되기 이전에 삽입하여 경화시켰고 실험용 시편의 규격은 20X20X20(mm)로 하고 각각의 조건에서 10회 실험하고 그 평균치를 취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림1과 그림2는 경화조건에 대한 시료내부온도의 변화이다.

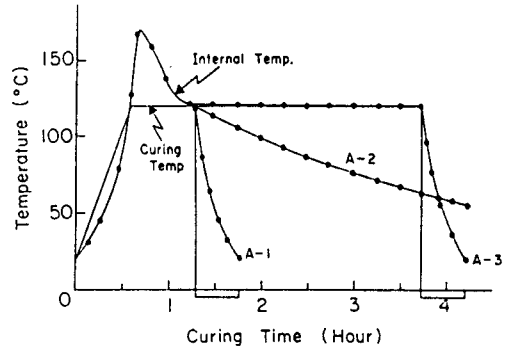


그림 1. 경화시간의 변화에 대한 시료의 내부 온도.

Fig.1. Variation of the internal temperature with curing time. (sample;A)

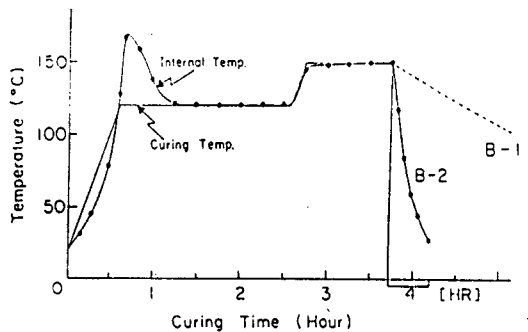


그림 2. 경화시간의 변화에 대한 시료의 내부 온도.

Fig.2. Variation of the internal temperature with curing time. (sample;B)

그림1은 시료의 경화시 주위온도를 120(°C)로 유지한채 경화의 전과정을 마친 시료이다. A-1의 시료는 시료의 내부온가 경화반응으로 상승하였다가 반응의 억제로 다시 하강하여 외부의 온도와 같아질때까지 경화후 급냉한 시료이다. A-2의 시료는 A-1의 시료와 동일한 경화를 행한후 항온조 내부에서 서냉한 시료이고 A-3의 시료는 시료의 내외부 온도가 같아진 이후에도 일정시간동안 가열을 계속한 시료이다.

A-1, A-2, A-3 시료의 승온속도는 3(°C/분)으로 하였고 냉각시의 조건은 급냉시 시료를 -5(°C)의 온도에서 냉각시켰고 서냉은 내부온도 120(°C)인 항온조의 전원을 제거한후 그 내부에 그대로 방치하여 냉각시켰다.

A의 시료는 내부온도의 최고치가 170[°C]까지 상승하였고 경화 시작후 경화 완료까지의 시간은 A-1, A-2가 75[분], A-3시료가 220[분] 소요되었다.

그림2는 시료의 경화온도를 승온속도 3[°C/분]으로 상승시켜 120[°C]의 온도에서 2시간동안 전경화를 행하고 다시 3[°C/분]의상승속도로 150[°C] 까지 상승시켜 1시간 동안 후경화를 행한때의 시료내부 온도특성곡선이다. 경화된 시료는 서냉과 급냉을 하였고 이를 B-1, B-2라 하였다. 냉각 소요시간은 시료내부의 온도가 상온(20[°C])이 될때 까지로 하였으며 그결과 B-1이 4시간 이상 B-2가 30[분]정도 소요되었다.

참 고 문 헌

1. R.B.Prime, "Differential Scanning Calorimetry of the Epoxy Cure Reaction", Polym.Eng. and Sci., Vol.13, No.5, 1973, pp.365-371.
2. John B.Enns and J.K.Gillham, "Time-Temperature-Transformation(TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behavior of Thermosets", Polym.Sci., Vol.28, 1983, pp.2567-2591.
3. 조 경 수, "열경화성 Epoxy 수지의 2차경화 조건에 따른 Treeing 현상에 관한 연구", 대한전기학회 논문집, 제37권 6호, 1988, pp.406-413.
4. 김 태 성, "경화제 배합비에 따른 Epoxy 수지의 전기절연특성", 전남대 공업기술 연구지, 제28권, 1986, pp.119-128.
5. 김 태 성, "전기설비용 에폭시수지의 가열경화 특성에 관한 연구", 조명 전기설비 학회지, 제2권 1호, 1988, pp.75-82.
6. J.B.Enns and J.K.Gillham, "Effects of the Extent of Cure on the Modulus, Glass-Transition, Water Absorption and Density of an Amine-Cured Epoxy", J.Appl.Polym.Sci., Vol.28, 1986, pp.119-127.
7. L.C.Chan, H.N.Nae and J.K.Gillham, "TTT Diagrams of High Tg Epoxy Systems: Composition Between Cure and Thermal Degradation", J.Appl.Polym.Sci., Vol.29, 1984, pp.3307-3327.