

에폭시 硬化物의 DSC에 의한 유리轉移溫度 測定의 分析條件 依存性

The Effect of DSC Analysis Condition on the Glass Transition Temperature of cured Epoxy

*
오무원.
(M.W.Oh,

권혁삼
H.S.Kweon)

금성전선 (주) 연구소
(GoldStar Cable Co. Research Institute)

Abstract

This paper studies on the effect of DSC(Differential Scanning Calorimeter) analysis condition on the glass transition temperature of silica filled epoxy network polymer used for ultra-high voltage apparatus. The effects of temperature scanning rate, specimen size and gas flow rate on measured glass transition temperature have been studied in order to select optimum thermal analysis condition.

1. 序 論

高分子 재료의 유리轉移溫度는 그 재료구조의 無定形 부분의 分子鎖운동에 의해 相轉移가 일어나는 온도로서 재료의 기계적, 전기적, 열적특성 등과 매우 긴밀한 관계가 있는 중요한 물성이며, 이러한 유리轉移溫도의 측정, 평가방법으로는 熱分析器의 일종인 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 를 사용하는 것이 가장 널리 채택되고 있다. DSC에 의해 유리轉移溫도를 측정하는 경우 分析條件인 昇溫速度, 시료의 크기, 분위기 가스의 Flow Rate 가 측정값에 미치는 영향을 고려하여 최적의 조건을 설정하는 것이 分析의 신뢰도를 높이는데 있어 매우 중요한 要因이 된다. 본 보고에서는 超高壓 電力器機用 接續材의 주요 재료인 Epoxy 復合材料의 유리轉移溫度 측정의 신뢰성있는 평가방법을 確立하기 위해 分析條件과 測定結果의 상관관계에 대하여 研究해 보았다.

2. 實 驗

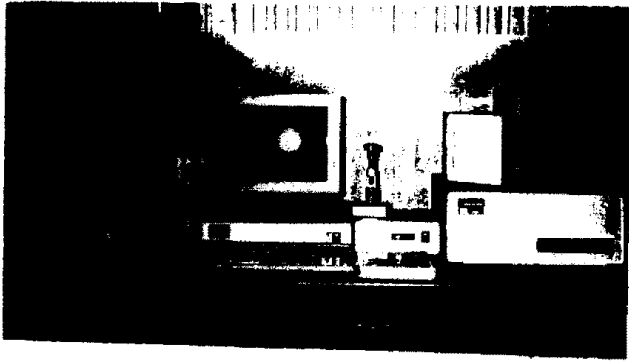
2.1 試料의 제작

試料의 재료로는 Bisphenol A系 Epoxy 樹脂인 CT-200 과 Silica Filler 그리고 硬化劑로 TA 와 TIPA 의 熔融混合物인 HT-903을 사용하였고 硬化條件은 120℃ x 6시간, 130℃ x 16시간으로 충분한 硬化反應이 일어나게 하였다. 試料의 形態는 熱分析時 DSC Cell 內의 시편에 가해지는 열량을 최대한 고르게 하기 위해 두께 1200 μ m의 厚Film 狀으로 제작하였다.

2.2 實驗方法

2.2.1 유리轉移溫度 測定方法

경화된 Epoxy 시료의 유리轉移溫度 측정을 위하여 <사진 1>과 같은 Perkin Elmer Thermal Analyzer DSC-7 Model을 사용하였으며 분위기가스로 고순도 질소가스를, 試片용 Pan으로는 Aluminium Pan을 사용하였다.



<사진 1> Perkin Elmer DSC7 열분석기

2.2.2 分析實驗條件

DSC 유리轉移溫度 分析에 있어 중요한 조건인 昇溫速度 依存性を 確認하기 위해 分當 昇溫速度를 1℃에서 20℃까지를 10단계로 하였으며, 20℃에서 40℃까지는 4단계로 하였다. 試片크기에 대한 依存性を 確認하기 위해 10mg에서 50mg까지를 5단계로 하였으며, 분위기가스 흐름속도 依存性の 確認을 위해서는 分當流速을 10L에서 100L까지를 10단계로 하는 <표 1>과 같은 分析條件들로 유리轉移溫度를 測定하였다

<표 1> 實驗分析 條件

(a) 昇溫速度依存性 (단위:℃/min)

2	4	6	8	10	12	14
16	18	20	25	30	35	40

- 試片크기 : 20 mg
 - N₂ 흐름속도 : 10 mL/min
 - 溫度범위 : 30℃ - 150℃

(b) 試片크기依存性 (단위:mg)

10	20	30	40	50
----	----	----	----	----

- 昇溫速度 : 10℃
 - N₂ 흐름속도 : 30 L/min
 - 溫度범위 : 30℃ - 150℃

(c) N₂ 흐름속도依存性 (단위:mg)

10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

- 昇溫速度 : 10℃
 - 試片크기 : 20 mg
 - 溫度범위 : 30℃ - 150℃

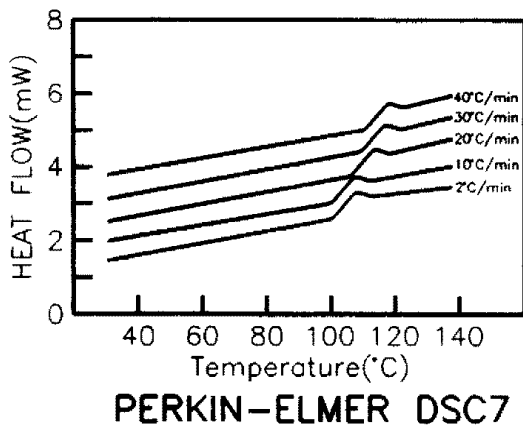
3. 試驗結果 및 考察

3.1 DSC 유리轉移溫度 原理

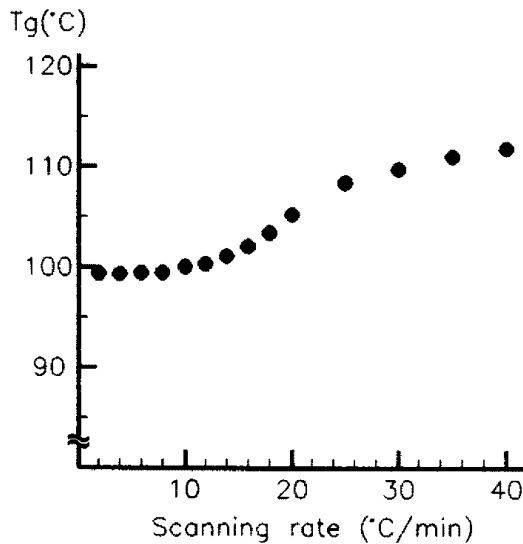
時差走査 熱量分析法로 Epoxy硬化物の 유리轉移溫度를 측정하는 것의 原理는 測定 Cell內의 기준 물질과 시료에 일정한 속도로 溫度를 올릴때 시료가 吸熱을 하면 그에 해당하는 만큼의 熱量을 시료에 공급하고, 發熱을 하면 發熱에 해당하는 만큼의 熱量을 기준물질에 공급하여 두物質의 溫度를 항상 같게 하면서 熱量의 흐름속도를 測定하여 그 속도가 달라지는 점의 溫度를 읽어 시료의 相轉移를 確認하는 것이다. 즉 기본적으로 시료에 가해지는 微少熱量흐름의 變化를 感知하여 유리轉移溫度를 測定하는 것이 DSC의 原理가 되겠다.

3.2 유리轉移溫度 측정치의 昇溫速度 依存性

昇溫速度別 유리轉移溫度 측정결과 Data 일부를 <그림 1>에서 비교 표시해 보았으며 전체 측정치의 추이는 <그림 2>와 같다. 昇溫速度가 10℃/min 정도까지는 측정치가 차이를 보이지 않다가 12℃/min이상부터 조금씩 上昇하는 경향을 나타내어 최대 12℃의 차이를 나타내었다. 이러한 現象은 Cell內의 Pan에 설치된 Thermocouple에 비해 熱傳導성이 나쁘면서 熱容量이 큰 Epoxy 硬化物試料의 경우 분위기 溫度의 昇溫速度가 빨라질 경우 실제 시편에 가해지는 熱履歷이 分析器가 감지하는 熱量에 비해 작아지게 되는데서 基因하는 것으로 판단된다. 즉, 시편에 가해지는 열량과 분석기기가 감지하는 열량의 차이를 최소화 하는 것이 참값에 가까운 측정치를 얻을 수 있는 방법이며 이를 위해서는 昇溫速度를 分當 12℃이하로 하는 것이 적절한 것으로 사료 된다.



<그림 1> Perkin Elmer DSC7 열분석 Graph



<그림 2> 유리전이온도의 승온속도 의존성

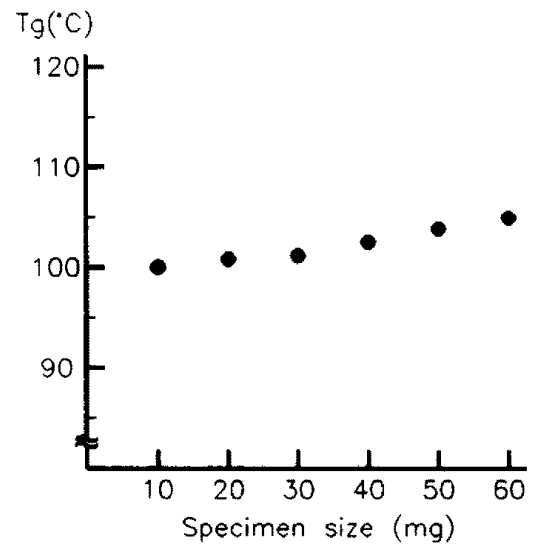
3.3 유리轉移溫度 측정치의 試片크기 依存性

試片크기별 유리轉移溫度 측정치의 변화추이는 <그림 3>과 같으며 본 시험의 試片크기 변화條件에서는 큰 차이가 나타나지 않았으며, 試片크기 40mg부터 약간 증가하는 경향을 나타내었다 이는 본 시험의 조건범위에서는 시편크기별로 받아들이는 熱容量의 차이가 크지 않은데서 基因하는 現象으로 판단된다.

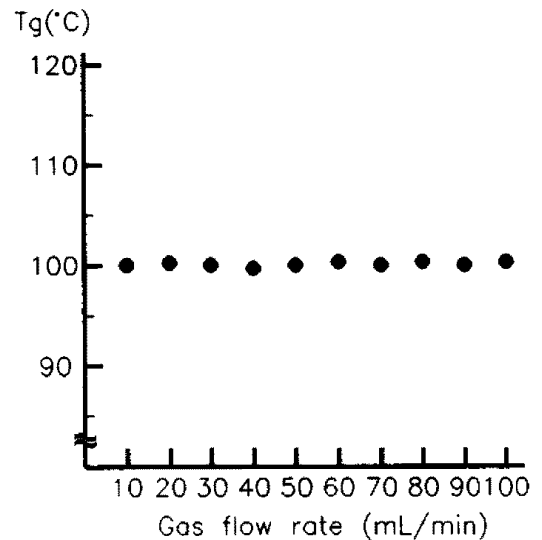
3.4 유리轉移溫度 측정치의 흐름速度 依存性

분위기 가스인 N2가스 흐름速度별 유리轉移溫度 측정치의 변화추이는 <그림 4>와 같으며 분위기 가스의 흐름速度는 측정치에 거의 영향을

주지 않음을 알 수가 있다. 이는 분위기가스의 흐름速度를 빠르게 하여 Cell내의 냉각효과를 준다고 하더라도 Cell내에 설치된 Thermocouple이 이를 감지하여 정확한 熱量이 가해지도록 조절해서 결과적으로 시편에 가해지는 熱量에는 차이가 없게 되는 데 基因하는 것으로 판단된다.



<그림 3> 유리전이온도의 시편크기 의존성



<그림 4> 유리전이온도의 N2흐름속도 의존성

4. 結 論

핵심부의 한 재료가 100°C로 충전된 Epoxy 재료의 유리轉移溫度를 DSC를 사용하여 分析할 경우에는 분석작업의 效率性を 最大로 고려하면서 精確한 유리轉移溫度가 측정될 수 있는 分析條件을 選定하여야 하며 이에 대한 本 研究의 結論은 다음과 같다.

- 1) 昇溫速度는 10°C/min 이하가 適當하다.
- 2) 試片의 크기는 30mg 이하로 하는 것이 適當하며 분위기가스의 흐름 速度는 크게 영향이 없는 것으로 나타났다.

5. 參 考 文 獻

- 1) Brennan, W. P., Perkin Elmer Thermal Analysis Application Study No.22 (1977)
- 2) Edith A. Turi, Thermal Characterization of Polymer Materials, Academic Press
- 3) 新保正樹, エポキシ樹脂 핸드ブック, 日刊工業新聞社 (1987)