

고전압용 에폭시 수지계 전기절연재료의 열분해 속도론

안현수, 심미자*, 김상욱
 서울시립대학교 화학공학과, 생명과학과*

Thermal Decomposition Kinetics of Epoxy Resin System
for High Voltage Electrical Insulator

Hyun-Soo An, Mi-Ja Shim*, Sang-Wook Kim
 Dept. of Chem. Eng., *Dept. of Life Sci., The Univ. of Seoul

Abstract

The thermal decomposition kinetics of epoxy resin system as an electrical insulator for high voltage was investigated by using thermogravimetric analysis and Horowitz & Metzger equation. Epoxy resin system was degraded by one stage. The thermal decomposition activation energies of epoxy resin systems were all about 380 kJ/mol at the GN contents of 0 and 5 phr, and it abruptly decreased at 10 phr.

1. 서 론

전기·전자산업이 급진전됨에 따라 가볍고 값싸고 가공하기 쉬운 플라스틱 소재가 우수한 전기절연성을 가지고 있기 때문에 전기·전자기기의 하우징 및 부품 등 많은 부분에서 무기재료를 대체하여 널리 이용되고 있다. 플라스틱 재료 중에서 특히 에폭시 수지는 기계적 성질, 접착성 등이 매우 우수하기 때문에 산업 전반에 걸쳐 성형재료, 구조재, 접착제 등으로 사용되며, 또한 우수한 절연성을 가지고 있기 때문에 고전압용 절연재료로서 널리 사용되고 있다.¹⁻³⁾

그런데 열전도도가 낮은 유기 고분자 재료는 운전중에 마찰이나 국부적으로 발생하는 고열에 의해 열적으로 분해되거나 화학반응이 진행되어 기계적 물성이 저하되는 열화현상이 기기의 수명과 신뢰성을 보장하는데 있어서 문제시되고 있다.^{1,2)}

따라서 열적 안정성을 향상시키기 위해 많은 연구들이 진행되어 왔고, 열분석기와 Kissinger equation, Horowitz & Metzger's equation, Flynn & Wall equation 등 많은 유도식들을 이용하여 열분해 특성연구가 진행되어 왔다.

본 연구에서는 고전압용인 에폭시 수지를 사용하였다. 에폭시 수지의 단점인 취약성을 보완하기 위

해 반응성 첨가제를 에폭시 수지계에 도입하여 개질하였고, 열중량분석기를 통해 속도식을 사용하여 열분해 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에 사용된 에폭시 수지는 당량(EEW)과 분자량이 각각 188과 385이고, 점도가 11,000~14,000 cps(25℃)인 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)를 사용하였다. 경화제로는 방향족 아민계인 4,4'-methylene dianiline(MDA)를 사용하였으며, 취약성을 개질하기 위하여 반응성 첨가제로써 glutaronitrile(GN)을 사용하였다.

2-2. 실험방법

DGEBA/MDA/GN 계에서 GN의 함량을 변화시킨 각 계를 80℃에서 1.5 시간 경화시킨 후 150℃에서 1 시간 동안 후경화시켰다. 경화된 에폭시 수지계의 열분해 특성을 고찰하기 위하여 열중량분석기(TGA)를 사용하였다.

에폭시 수지계의 산화방지를 위해 100 ml/min의 질소분위기하에서 실험을 하였다. 온도의 범위는 50℃에서 600℃까지였으며, 승온속도는 10 ℃/min로 하였다. TG 곡선으로부터 Horowitz & Metzger equation을 사용하여 활성화 에너지를 구함으로써 열분해 속도론을 고찰하였다.

Horowitz & Metzger equation은 다음과 같다.

$$\ln \ln \frac{W_0 - W_t'}{W - W_t'} = \frac{E\theta}{RT_s^2}$$

여기서 W_0 은 시편의 초기중량, W_t' 는 시편의 최종중량, T_s 는 $\frac{W_0 - W_t'}{W - W_t'} = \epsilon$ 일때의 온도, 그리고 θ 는 $T - T_s$ 이다.

3. 결과 및 고찰

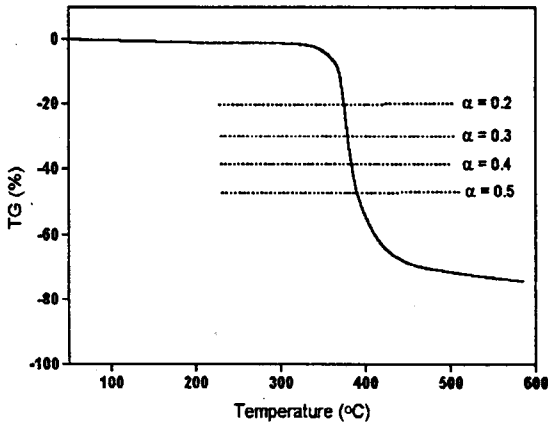


Fig. 1. TG curve of DGEBA/MDA system at the heating rate of 10 °C/min.

Fig. 1은 승온속도 10 °C/min하에서 DGEBA/MDA 계의 전형적인 TG곡선을 나타내었다. 에폭시 수지계는 약 320°C에서 중량감소가 시작되었으며, 350~400°C 사이에서 중량감소가 급격히 발생하였고 1단계의 분해반응을 나타내었다. 600°C에서 전체 중량감소는 74.3%이다. 따라서 $\frac{W_0 - W_t}{W - W_t} = \alpha$ 에 해당하는 무게 감소율은 47.0%이고 이에 대응하는 온도는 389.9°C이다.

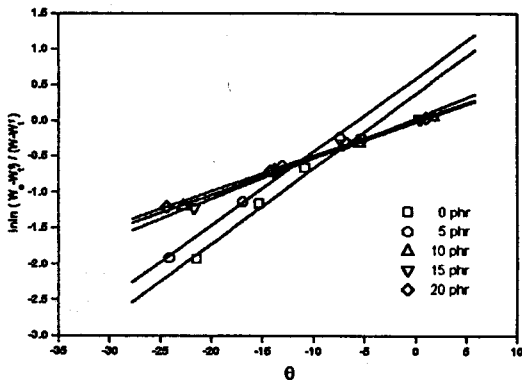


Fig. 2. Plot of $\ln \ln \frac{W_0 - W_t}{W - W_t}$ vs. θ for DGEBA/MDA/GN system with various GN contents.

Fig. 2는 GN함량에 따른 에폭시 수지계에서 $\ln \ln \frac{W_0 - W_t}{W - W_t}$ 와 θ 의 관계를 나타내었다. Fig. 2는 GN의 모든 함량에서 일직선의 관계를 잘 나타내고 있다. GN함량이 0, 5, 10, 15 그리고 20 phr일 때,

각각의 기울기는 0.105, 0.103, 0.0509, 0.0565 그리고 0.0495이다. 즉, GN함량이 0과 5 phr에서의 기울기는 거의 일정한 값을 나타내었으나, 10 phr에서는 기울기가 급격히 감소한 후 점차 포화되었다. 각 함량에 따른 기울기와 Y-절편은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The Slopes and Y-intercepts of DGEBA/MDA/GN System with Different GN Contents.

종류 함량	Slope	Y-intercept	r
0 phr	0.105	0.383	0.981
5 phr	0.103	0.600	0.989
10 phr	0.0509	0.0178	0.999
15 phr	0.0565	0.043	0.996
20 phr	0.0495	0.0070	0.999

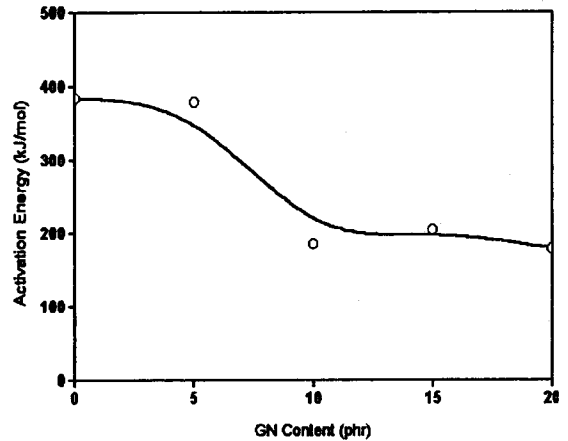


Fig. 3. Activation energy of DGEBA/MDA/GN system with different GN contents.

Table 1의 기울기로부터 활성화 에너지를 구하였으며, GN의 함량에 따른 활성화 에너지의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. GN함량이 0, 5, 10, 15 그리고 20 phr에서의 활성화 에너지는 각각 383.8, 379.3, 185.7, 205.2 그리고 179.3 kJ/mol이다. 활성화 에너지는 GN함량이 증가함에 따라 감소하다가 GN함량이 5 phr이후 급격히 감소하였으며 10 phr 이상에서는 점차 포화되었다. 이는 GN함량이 증가함에 따라 주사슬의 길이가 확장되어 가교밀도가 낮아지므로 열분해가 용이해졌기 때문이다. 특히, GN이 10 phr 첨가된 에폭시 수지계에서는 주사슬이 충분히 확장됨에 따라 열분해가 용이해지며 활

성화 에너지는 급격히 감소한 것으로 사료된다. 그러나 10 phr 이상의 함량에서는 열분해 속도론적인 값에 있어서 큰 변화가 없었다.

4. 결론

열중량분석에 의한 개질된 에폭시 수지계의 열분해 속도론에 대한 연구결과는 다음과 같다.

1. 에폭시 수지계는 약 320℃에서 분해되기 시작하였으며 350℃~400℃에서 급격히 중량감소되는 1단계의 분해반응 특성을 나타내었다.
2. Horowitz & Metzger식에 의한 $\ln \ln \frac{W_0 - W_t'}{W - W_t'}$ 와 θ 의 일직선의 관계로부터 DGEBA/MDA/GN계 에폭시 수지계의 열분해 특성을 나타내는데 잘 부합함을 확인할 수 있었다.
3. 활성화 에너지는 GN함량이 5 phr까지는 약 380 kJ/mol이고 10 phr에서 급격히 감소하여 약 180 kJ/mol의 값을 나타내며 그 이상의 함량에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

참고문헌

1. Y.S. Cho, M. J. Shim and S.W.Kim, *J. of Kor. Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 1156(1995).
2. J. D. Cooney, M. Day and D. M. Wiels, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2887(1983).
3. M. Day, J. D. Cooney and D. M. Wiles, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **38**, 323(1989).
4. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394(1958).
5. J. Y. Lee, H. K. Choi, M. J. Shim and S. W. Kim, *Kor. J. of Mater. Res.*, **7**, 229(1997).
6. M. T. Goosey, et al., "Plastics and Their Properties for Electronic Applications", Elsevier Applied Science Publishers LTD, London and New York (1986).
7. C. A. May and Y. Tanaka, "Epoxy Resins", Marcel Dekker inc. (1983).
8. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Analytical Chemistry*, **35**, 1464(1963).