

GN 함량에 따른 에폭시 수지계의 열분해 특성

Effects of GN Contents on Thermal Decomposition of Epoxy Resin System

안현수 서울시립대학교 화학공학과
심미자 서울시립대학교 생명과학과
김상욱 서울시립대학교 화학공학과

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

Abstract

Glutaronitrile(GN) was introduced to diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4,4'-methylene dianiline(MDA) system to improve toughness. Effects of GN contents on thermal decomposition of epoxy resin system were investigated. To study the characteristics of thermal decomposition, thermo-gravimetric analysis(TGA) and Kissinger equation were used. Thermal degradation temperatures were about 365°C regardless of GN contents. Activation energies of thermal decomposition in epoxy resin system were almost constant below 10 phr and decreased above 15 phr.

1. 서론

절연체는 기존의 유침지에 의한 습식 절연방식으로부터 건식절연방식으로 이전되었다. 특히, 산업이 발달함에 따라 전기에 대한 안전성이 요구되어지면서 고무, PVC, PE, 불소계 수지 등 범용 플라스틱의 도입과 더불어 건식 절연방식의 절연체 사용이 급속히 증가하고 있다¹⁾.

건식의 절연체중 대부분을 차지하는 유기고분자 재료는 고전계하에서 운전중 온도가 상승하거나 고온에서 장시간 사용되기 때문에 열분해 및 산화 등에 의해서 시료의 중량이 감소되고, 분자량이 저하된다.

따라서 운전조건이 고온으로 인해 더 가혹해졌으므로, 장시간 동안 전력을 안정적으로 공급하기 위해서는 기기수명 진단과 안정성 보장에 있어서 열적 안정성에 관한 연구가 많이 진행되고 있다²⁾.

기계적 성질 및 전기 절연성 등이 우수한 에폭시 수지계는 내충격성이 약한 단점을 지니고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 블랜드, 첨가제 도입 등으로 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁾.

본 연구에서는 내충격성을 향상시킬 목적으로 반응성 첨가제 glutaronitrile(GN)을 도입하였으며, GN의 함량에 따른 열분해 특성을

연구하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 에폭시 수지계는 Shell사의 Epon 828인 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)이고 경화제로는 우수한 내열성을 부여하기 위해 방향족 아민계인 4, 4'-methylene dianiline(MDA)를 사용하였다. 또한 강인성을 향상시키기 위해 사슬확장제의 역할을 하는 GN을 사용하였다³⁾.

DGEBA/MDA 계에 GN의 함량을 다르게 한 각 계를 80℃에서 1.5시간 경화시킨 후 150℃에서 1시간 동안 경화시켰다. 경화된 에폭시 수지계의 열분해 특성을 고찰하기 위하여 열중량분석기(TGA)를 사용하였다.

에폭시 수지계의 산화방지를 위해 100 ml/min의 질소분위기하에서 실험을 하였으며, 승온속도는 5, 10, 15 그리고 20 °C/min로 하였다. 승온속도와 각 승온속도에 따른 Derivative thermogravimetry(DTG)곡선의 정점에서의 온도로부터 Kissinger Equation을 이용하여 활성화에너지를 구함으로써 열분해 특성을 고찰하였다.^{4~7)}

Kissinger Equation은 다음과 같다.

$$-\ln(\beta/T_m^2) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} - \ln\left[\frac{AR}{E_a}\right]$$

여기서, β : 승온속도(°C/min), T_m : DTG 곡선의 peak에서의 온도(K), E_a : 활성화 에너지 그리고 A: pre-exponential factor이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 DGEBA/MDA/GN계에서 10 °C/min의 승온속도하에 GN함량에 따른 열분해 온도를 나타내었다. 열분해온도는 365°C~370°C의 범위에서 나타났으며 GN함량에

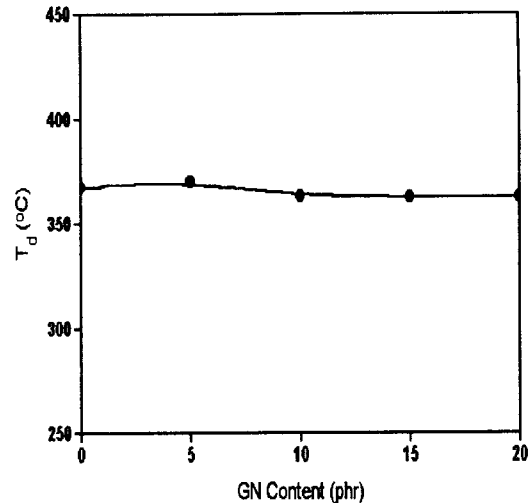


Fig. 1. Decomposition temperature(T_d) of DGEBA/MDA/GN system with the various GN contents

관계없이 열분해온도는 거의 일정한 값을 나타내었다.

이 결과는 GN이 도입됨에 따라 사슬의 길이가 확장되었으나 본 에폭시 수지계의 열분해 온도에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 DGEBA/MDA/GN(5 phr)계의 승온속도에 따른 전형적인 TG곡선이다. 본 에폭시 수지계는 모두 일단계 분해반응을 나타내었다. 중량감소는 약 200°C에서 시작하였으며 전체 중량감소는 약 70~80%이다. 5, 10, 15 그리고 20 °C/min의 승온속도에서 열분해온도는 각각 357.4, 370.3, 374.9 그리고 378.6°C이다. 따라서 승온속도가 증가함에 따라 열분해온도는 증가하였다.

Fig. 3은 Fig. 2에 의한 DTG곡선을 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라 DTG곡선에서의 정점온도는 증가하였으며, 5, 10, 15 그리고 20°C/min의 승온속도에서 정점

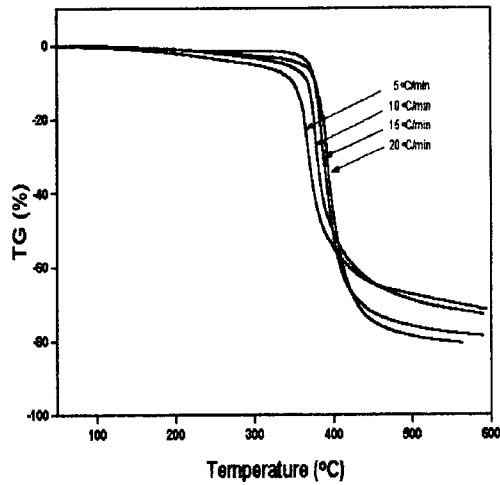


Fig. 2. TG curves at the different heating rates in DGEBA/MDA/GN(5 phr) system.

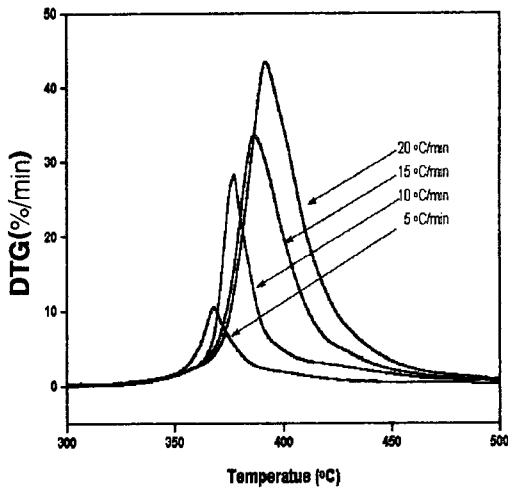


Fig. 3. DTG curves of DGEBA/MDA/GN (5 phr) system at the various heating rates.

온도는 각각 365.0, 377.3, 384.7 그리고 392.2°C이다. 승온속도와 정점에서 온도를로부터 $-\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 의 값을 구하였으며, 이들 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

모든 예폭시 수직계가 직선관계를 잘 나타내고 있으며, Fig. 4의 직선의 기울기로

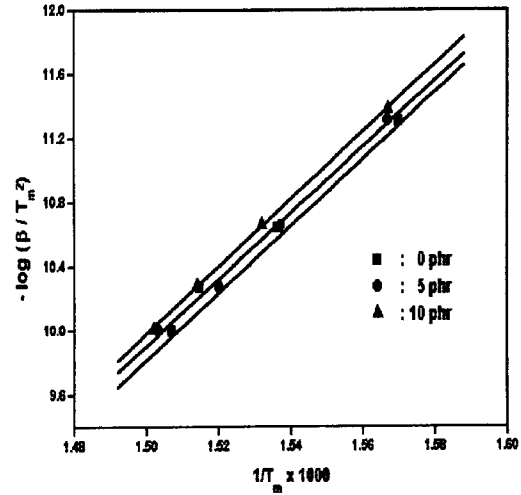


Fig. 4. Plot of $-\ln(\beta/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ in DGEBA/MDA/GN system with the various GN contents.

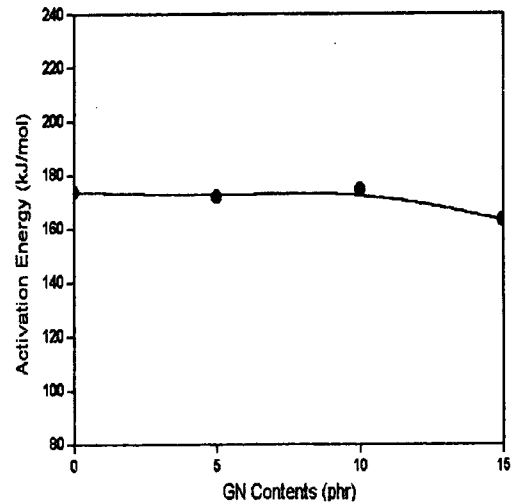


Fig. 5. Activation energies of DGEBA/MDA/GN system with the different GN contents.

부터 열분해 활성화에너지를 구하였다.

Fig. 5는 DGEBA/MDA/GN 계에서 GN 함량에 따른 활성화에너지의 변화를 나타내었다. 활성화에너지는 GN함량에 따라 10 phr까지는 약 173 kJ/mol로 일정한 값을 나타내었으나 15 phr에서는 감소하여 163.2

kJ/mol의 값을 나타내었다.

이 결과로부터 GN함량이 10 phr까지는 분해하는데 필요한 에너지가 거의 같은 값을 필요로 하지만 15 phr에서는 에폭시 수지계의 주사슬 길이가 더 늘어남에 따라 사슬의 분해가 용이해지므로 활성화에너지가 감소하는 것으로 사료된다.

4. 결론

GN함량에 따른 열분해특성에 대한 연구 결과는 다음과 같다.

1. GN함량에 따른 열분해온도는 거의 일정한 값을 나타내었으며, 그 값은 약 365°C이다.
2. 에폭시 수지계는 일단계의 분해반응을 나타내었다.
3. $1/T_m$ 과 $-\ln(\beta/T_m^2)$ 의 관계는 일직선을 나타내었다.
4. 열분해 활성화 에너지는 GN함량이 10 phr까지 거의 일정한 값을 나타내었으나 15 phr에서는 감소하였다.

참고문헌

1. Y. S. Cho, H. K. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, *J. of Ind. & Chem.*, **3**, 171(1997).
2. J. Y. Lee, H. K. Choi, M. J. Shim and S. W. Kim, *Kor. J. of Mater. Res.*, **7**, 229(1997).
3. D. J. Toop, *IEEE Trans. on Electr. Insul.*, **EI-7**, 32(1972).
4. J. D. Cooney, M. Day and D. M. Wiels, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2887(1983).
5. H. S. An, M. J. Shim and S. W. Kim, *Kor. J. of Mater. Res.*, **7**, 733(1997).
6. M. Day, J. D. Cooney and D. M. Wiles, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **38**, 323(1989)
7. M. T. Goosey, et al., "Plastics and Their Properties for Electronic Applications", Elsevier Applied Science Publishers LTD, London and New York (1986).