

## 탄성형 에폭시의 흡습 열화에 따른 기계적 특성

이관우\*, 장용우\*\*, 한기만\*, 신은미\*\*\*, 손호성\*\*\*, 임기조\*\*\*\*, 최용성\*, 박대회\*

### Mechanical Property of Elastic Epoxy with Water Aging

K.W. Lee\*, Y.M. Jang\*\*, K.M. Hahn\*, E.M. Shin\*\*\*, H.S. Sohn\*\*\*

K.J. Lim\*\*\*\*, Y.S. Choi\*, and D.H. Park\*

Wonkwang Univ.\*, EMD\*\*, LG Cable Co. Research Lab.\*\*\*, Chung-Buk Univ.\*\*\*\*

#### Abstract

In this paper, mechanical property of electric epoxy with water aging was discussed. We studied mechanical property of elastic resin after absorption in water from 0 to 484 hour. As a result, diffusion factor of elastic epoxy showed  $20\text{-}21 \times 10^{-4} \text{mm}^2/\text{s}$  and general epoxy showed  $9.5 \times 10^{-4} \text{mm}^2/\text{s}$ . Elastic property increased linearly according to amount of additives and decreased elastic property according to amount of water absorption. Tensile strength was reduced to add to additives. It was effected by water absorption of micro-void of elastic epoxy. Hardness inclined to decrease after increasing according to absorbed time.

**Key Words** : Elastic epoxy, Humidity, Elongation, Moisture absorption, Additives

탄성을 갖는 에폭시가 흡습된 상태에서 어떻게 탄성 특성이 변하는지를 연구하였다.

#### 1. 서 론

산업이 발전하여 감에 따라 전력도 점차 증가하여 가고 있다[1]. 그러나, 한정된 자원의 최적의 효과를 얻기 위하여, 전력 설비의 콤팩트화가 진행되고 있다. 이 과정에서 절연 재료의 다양한 특성이 요구된다.

에폭시는 기계적 강도가 우수하고, 전기적 특성이 좋아 전기재료로서 널리 사용되고 있다[2][3]. 그러나, 취성 특성은 약한 것으로 알려져 있다. 그러므로, 취성이 보완된 탄성 특성을 갖는 수지가 개발되면 더 넓은 용도의 절연 재료로 사용이 가능할 것이다.

이러한 관점에서 에폭시의 탄성 특성을 연구하였다. 또한, 한국은 지역이 협소하고 좁은 지역에 대응량을 보내기 위하여 GIS (gas insulated switch gear)가 운영되고 있는데 대부분 지하에서 운영되고 있다[3]. 지하 지역은 습기가 많은 것으로 알려져 있으므로 지하에서 사용을 위한 절연 재료의 흡습 특성은 중요한 항목이라 할 수 있다[4]. 에폭시는 장시간 흡습시킬 경우 기계적 강도가 변하는 것으로 알려져 있다. 이러한 관점에서

#### 2. 실험

##### 2.1 시료 제작

에폭시 시편은 비스페놀 A형의 에폭시에 개질제를 첨가한 형태로서 주제를 제작하였다. 개질제의 비율은 0 [phr], 20 [phr], 35 [phr] 및 53 [phr]의 비율로 하였으며, 개질제와 에폭시를 충분히 반응시킨 상태에서 경화제 및 충전제를 첨가한 후, 0.05 [Torr]에서 약 30분간 탈포하였다. 이 후, 예열된 시편 금형에 탈포가 끝난 혼합액을 주입한 후, 기포가 없어질 때까지 다시 진공 탈포하였다.

그리고, 1차 경화 및 2차 경화를 실시하였다. 경화를 2차로 나누어서 하는 이유는 1차 경화할 때, 에폭시기가 완전히 반응이 일어나지 않기 때문이며, 다시 온도를 변화시켜 경화 반응을 일으킬 경우 잔여 에폭시기가 재반응을 일으키는 것으로 알려져 있기 때문이다. 시료 제작시는 동일 조건으로 하기 위하여, 온도 조건 및 시간을 1차 경화는 130 [°C]에서 3시간, 2차 경화는 120 [°C]에서 12시간으로 정한 상태에서 시편을 제작하였다.

## 2.2 흡습 특성

시료는 탄성 특성과 같이 하기 위하여 담벨상 으로 만든 다음 증류수에 넣었다. 온도는 50[°C]로 서 흡습시간은 에폭시 재료의 경우 거의 제곱근에 비례하는 것으로 나타나, 484시간까지 흡습시켰다. 시편의 무게 증가는 설정된 시간에 따라 비이 커에서 꺼낸 후, 표면의 수분을 건조기를 이용하여 제거한 후, 무게를 측정 한 후 영탄성 실험을 하였다. 수분의 무게는 천칭을 이용하여 늘어난 양을 측정하였다. 늘어난 비율은 식 (1)에 의하여 수분(%)=(증가된무게- 원무게) /원무게x100 (1) 로 계산하였다.

시편은 x축 방향으로만 변한다고 가정할 때, 대 부분의 재료에서 온도와 수분 확산 과정은 식 (2) 의 Fick's의 방정식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D x \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (2)$$

여기서, c는 비열, Dx는 확산도를 나타낸다. 초기 및 경계조건을

$$c = c_i, 0 \leq x \leq h \quad t > 0$$

$c = c_a, x < 0; x > h \quad t \geq 0$ 로 가정할 경우 해는 식 (3)과 같다.

$$\frac{c - c_i}{c_m - c_i} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \sin \left( \frac{(2j+1)\pi x}{h} \right) X \exp \left[ - \frac{(2j+1)^2 \pi^2 D x t}{h^2} \right] \quad (3)$$

식 (3)을 단순화시키면

$$G = \frac{m - m_i}{m_m - m_i} = 1 - \exp \left( -7.3 \left( \frac{D x t}{h^2} \right)^{0.75} \right) \quad (4)$$

이 된다. 여기서,  $m_i$ 는 습한 환경에 노출되기 전의 시편의 수분 질량이며,  $m_m$ 은 시편이 완전히 포화 된 환경과 평형을 이룰 때의 수분의 질량이다. 이 때 무게 증가율 M은

$$M = \frac{\text{weight of moist material} - \text{weight of dry material}}{\text{weight of dry material}} = \frac{W - W_d}{W_d} \times 100$$

이 된다. 여기서,  $W = W_d - m$ 이므로 위 식은 식 (5)와 같은 형태로 재구성할 수 있다.

$$M = G (M_m - M_i) + M_i \quad (5)$$

여기서, 흡습확산계수 D는 식 (6)과 같이 얻을 수 있다.

$$D = \pi \left( \frac{h}{4 M_m} \right)^2 \left( \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (6)$$

## 2.3 탄성 특성

탄성 특성을 측정하기 위하여 Instrung을 사용 하였다. 시편두께는 2[mm]로 하여 실험하였다. 인 장 속도는 50[mm/min]으로 하였다.

물체에 외력을 가하면 물체는 변형되는데 외력 을 제거하였을 때, 원래의 형상으로 완전히 변형되 는 물체를 탄성체라 부른다. 반면, 복원되지 못하는 경우, 이를 소성 변형이라 부른다. 일반적으로 물체에 적은 외력을 가하였을 경우, 변형은 외력에 따라서 증가하며, 외력이 제거되었을 경우, 원형으 로 복귀되는 것은 훅의 법칙이 성립된다. 그러나, 외력의 크기가 어느 임계값 즉, 항복점 이상일 경 우에는 복귀되지 않는다. 복원 특성에 대하여는 추 후 연구할 예정이다.

탄성 특성으로부터 강자성체의 B-H 곡선처럼 S-S 이력 곡선을 얻을 수 있다. 이는 전기의 강자 성체가 한 방향의 자기 쌍극자모멘트를 가진 구역 이 외부의 자기장에 의하여 전환됨으로서 B-H 곡 선이 나타나는 것과 같이 강탄성체의 경우에 있어 서도 임의의 한 방향으로 배열된 원자를 가진 구 역이 외부의 스트레스에 의하여 전환됨으로 S-S 이력 곡선이 나타나게 된다. 그러나, 본 논문에서 는 이력곡선을 그리지는 않고 흡습특성과 흡습된 후의 열화 특성을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 흡습 특성

그림 1은 탄성형 에폭시의 흡습 특성을 나타 내고 있다. 흡습 시간은 484시간까지 하였으며, 시 간의  $\sqrt{t}$  에 선형적 증가를 나타내고 있다. 35 및 53[phr] 에폭시의 경우에는 360시간 이상에서 포화 특성이 나타나고 있으나, 0 및 20[phr] 에폭시는 흡습율이 계속 증가되고 있다. 개질제가 첨가될 수 록 흡습율은 높아지며, 흡습확산계수는 식 (6)에 의하여 표 1과 같이 나타내지고 있다. 흡습확산계 수가 커지는 것은 개질제의 기포에 의한 원인으로 예상된다.

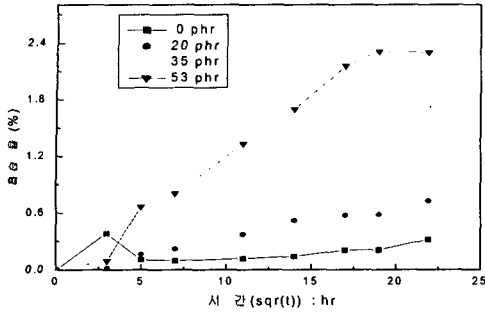


그림 1. 개질제 함량에 따른 흡수 특성.

표 1. 흡수확산계수.

| 개질제 첨가량  | 0[phr] | 20[phr] | 35[phr] | 53[phr] |
|--|--------|---------|---------|---------|
| 흡수확산계수<br>mm <sup>2</sup> /s (10 <sup>-4</sup> ) | 9.54   | 20.79   | 21.23   | 20.31   |

### 3.2 탄성 특성

그림 2는 흡수에 따른 탄성 특성을 나타낸다. 그림 2에서 0[phr]에서 신율이 0.5%일 경우, 0 및 25시간 경과후의 인장강도는 100[kgf/cm<sup>2</sup>] 정도를 나타내고 있으나, 49시간 경과시에는 60[kgf/cm<sup>2</sup>]을 나타내었다. 유리 섬유가 강화된 에폭시의 경우에도 인장 강도 특성이 낮아진 이유는 유리 섬유 때문인 것으로 알려져 있다. 그러나, 이 경우에는 유리 섬유가 들어가지 않은 상태에서 인장강도가 낮아 졌는데, 에폭시 고유의 특성인지의 연구가 필요하다.

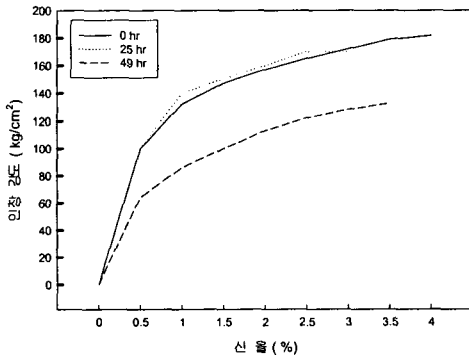


그림 2. 0phr에서의 흡수 시간에 따른 탄성특성.

그림 3은 20[phr] 에폭시의 흡수후의 탄성특성을 나타낸다. 흡수 시간은 0[phr]에 비하여 121시간이 흐르고 난 후에 그 차이가 크게 나타남을 알

수 있었다. 즉, 5일 정도 지난 후, 인장 강도가 포화하였다. 이 경우, 탄성 특성은 시간이 지연된 후에 그 탄성율에 변화가 오는 것이 확인되었다.

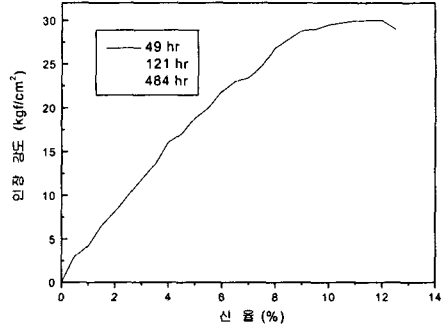


그림 3. 20 phr의 흡수 시간에 따른 탄성 특성.

표 2는 흡수 시간에 따른 인장강도의 변화이다. 흡수시간에 따른 인장강도는 점차 감소하는 것으로 나타났다. 즉, 탄성형 에폭시는 시간이 약 121시간 경과된 후에는 흡수에 의한 인장강도의 변화가 거의 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.

탄성형 에폭시가 탄성을 나타내는 원인으로서는 크게 세가지로 나뉘는데, 첫 번째는 보이드, 두 번째는 웨어 밴드, 세 번째는 매트리스 구조이다. 미세 보이드는 보통 1-3[μm] 정도의 미세 형태로서 에폭시의 흡수 및 탄성 특성에 영향을 미치는 것으로 나타나고 있다. 일반 에폭시에 비하여 미세 보이드가 많기 때문에, 미세 보이드에 의한 흡수가 일정시간 경과 및 진행된 후에 그 영향이 나타난다. 따라서, 흡수되는 상태가 오래 걸리는 미세 보이드가 영향을 미치는 것이라 할 수 있다.

표 2. 시간에 따른 인장 강도의 특성.

| hr  | phr | 0     | 20   | 35   | 53 |
|-----|-----|-------|------|------|----|
| 0   | -   | 15.53 | 4.06 | 3.00 |    |
| 9   | -   | 20.52 | 3.47 | 3.05 |    |
| 25  | 147 | 17.59 | 3.52 | 2.94 |    |
| 49  | 150 | 17.87 | 3.33 | 2.99 |    |
| 121 | 100 | 13.59 | 2.25 | 2.34 |    |
| 196 | -   | 12.72 | 2.47 | 2.02 |    |
| 289 | -   | 11.33 | 2.47 | 2.05 |    |
| 361 | -   | 11.79 | 2.74 | 1.89 |    |
| 481 | -   | 10.88 | 2.67 | 2.14 |    |

그림 4는 흡습시간의 변화에 따른 경도 (쇼아 A)를 시료별로 분석하였다. 초기경도의 정도는 일정한 데이터 값의 흐름을 보여주었고 0[phr], 20[phr] 및 35[phr] 에폭시의 순으로 경도가 크게 나타났다. 개질제가 첨가됨에 따라 이 데이터 값으로 개질제 첨가에 의해서 경도가 작아지는 것을 알 수 있었다.

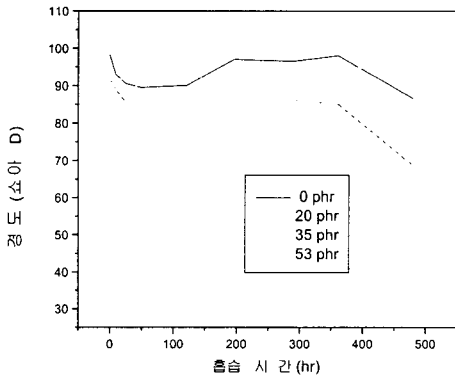


그림 4. 흡습시간의 변화에 따른 시료별 경도.

#### 4. 결론

탄성형 에폭시의 흡습 및 탄성 특성을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 흡습율은 시간에 따라 증가하는 특성을 나타내고 있었으며, 개질제의 함량에 따라 증가하였다.
2. 탄성 특성은 흡습 시간이 지남에 따라 적어지는 것으로 나타났다.
3. 인장 강도는 흡습이 진행될 수록 저하된 것으로 나타났다.
4. 쇼아 A방식에 의한 경도는 개질제가 첨가될 수록 적어졌다.

#### 감사의 글

논문은 한국전력공사의 중기지원과제 R2002-B-253의 지원에 의하여 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] 鶴田 楨二, “電子機能材料”, 高分子學會, 高分子機能 抄-7”, pp.18-59, 1992.

- [2] 谷口他, “高分子 絶縁物の 避雷器容器への適用”, 電力中央研究所報告, 研究報告 W89024, pp.1-42, 2000.
- [3] 垣内弘 他, “新エポキシ樹脂”, 昭晃堂, pp.15-104, 1985
- [4] 김혁 외, “수분 흡수가 섬유강화 고분자 복합판이 기계적 성질에 미치는 영향”, 조선대 생산 기술지, Vol.17, No.1, pp.113-129, 1995.
- [5] Iain McEwan et al., “Water absorption in a rubber-modified epoxy resin: carboxy terminator butadiene acrylonitrile cured epoxy resin system”, Polymer, pp.4213-4222, 1999.