

電氣設備用 에폭시樹脂의 加熱硬化특성에 관한 연구

論文
2-1-3

A Study on the Thermosetting Properties of Epoxy Resins as Electrical Installation Materials

金泰成*·呂寅善**·李進***

(Kim, Tae-Seoung · Yeo, In-Seon · Lee, Jin)

요약

각종 전기설비용 절연재료로 주목받는 Epoxy는 경화제와의 가교반응으로 전기절연특성이 우수한 경화물질을 얻을 수 있으며, 경화제의 종류와 격자 형성의 형태에 따라 경화된 Epoxy의 특성이 결정된다.

본 연구는 Epoxy의 경화시 분위기의 온도를 변화시켜 격자형성의 진행형태를 변화시키고, 경화된 Epoxy의 재반특성을 조사하여 전기절연특성이 가장 우수하게 되는 경화온도를 얻고자 한다.

Epoxy를 분위기 온도 20~50[℃] 사이에서 5[℃] 간격으로 변화하면서 경화시킨 결과, 분위기 온도 30[℃]에서 경화된 Epoxy의 전기절연특성 및 기계적 강도가 가장 우수하다고 판명되었다.

Abstract

Epoxy, noticed as a new insulation material for electrical installation, may become an excellent cured material from the crosslink reaction with some curing agents. The characteristics of cured Epoxy is determined by the kind of the curing agents and the method of lattice formation.

The purpose of this paper, varying the process of lattice formation by various surrounding temperatures during the curing process, is to obtain the optimum curing temperature for electrical insulation from the results of investigation on the properties of cured Epoxy.

In the experiment, Epoxy was cured at various temperatures between 20[℃] and 50[℃] which differ by 5[℃], and then examined on the electrical insulation characteristics as well as the thermal and mechanical stability.

As a result, it is concluded that the optimum electrical insulation characteristics and mechanical strength of cured Epoxy can be obtained when cured at a surrounding temperature at 30[℃].

* 正會員：全南大 工大 電氣工學科 教授·理博

** 正會員：全南大 工大 電氣工學科 專任講師

*** 正會員：全南大 工大 大學院 電氣工學科 博士課程

1. 서 론

에폭시樹脂은 구성분자의 單量體에 에폭시基($-CH=CH_2$)를 가지고 있으며, 용도에 따라 다양한 종류의 硬化劑를 첨가하여 热硬化性樹脂로 변화시켜 사용한다.

에폭시樹脂은 1934년 독일의 P. Shenk¹⁾가 아민의 缩合, 硬化에 의하여 생성되는樹脂을 발견한 이후 그것이 갖는 耐水性, 耐藥品性 및 強度의 우수성과 뛰어난 接着力 등으로 산업의 諸般분야에 널리 사용되어 왔다.

電氣絕緣材料인 에폭시는 1950년대 計器用 變成器의 고체絕緣體로 쓰이기 시작한 후, 1966년 유럽에서 대량생산화 되어 각종 機器의 絶緣用 충진제, 전기·전자용기판, 碍子 등의 電源設備에 널리 이용되어 왔으며, 오늘에 이르기까지 그 장점을 연구·개발하려는 노력이 계속되고 있다.²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾

Zoledzowski와 Soar²⁾는 Impulse와 絶緣破壞變數에 대한 에폭시의 壽命測定을 하였으며, Enns와 Gillham³⁾은 아민硬化 에폭시의 硬化특성을 관찰하였고 著者⁴⁾들도 硬化劑와 에폭시의 配合比 연구에서 전기絕緣특성이 우수한 에폭시를 얻는 노력을 계속하였으나, 硬化條件의 변화에 대한 體系的研究가 아직도 未盡한 상태이다.

2차원 線狀의 분자구조를 갖는 에폭시는 硬化劑와의 架橋반응에 의하여 3차원의 網狀構造를 가진 전기적으로 대단히 안정한 化合物이 된다. 硬化가 발생하면 화학반응에 의한 열의 生成으로 시료내부의 유리遷移溫度(T_g)가 상승하고, 이 내부온도의 변화가 硬化된 에폭시의 전기적 특성 等에 중대한 영향을 미친다.⁵⁾

그러므로 에폭시 硬化時 주위온도를 변화하면 T_g 의 상승을 調節할 수 있으며 임의의 특성을 지닌 에폭시 硬化樹脂를 얻을 수 있다.

본 연구는 硬化時 周圍溫度를 변화시키면서 硬化의 진행 형태를 고찰하고, 硬化된 에폭시의 電氣的特性, 結晶構造, 热的 안정도 등을 조사하여 이를 토대로 電氣絕緣特性이 우수하게 되는 硬化溫度를 제시하고자 하였다.

2. 硬化反應의 조절과 온도특성

2. 1. 硬化反應의 조절

硬化에 폭시의 모든 架橋는 에폭시基와 硬化劑의活性水素 반응으로 생성되며 반응群의 조절은 配合量의 변화와 分위기의 조건 등으로 制御할 수 있다.

에폭시의 架橋는 반응초기에 에폭시基와活性水素의 화학반응으로 열이 생성되며, 생성된 열에 의해 시료의 내부온도가 상승하고 반응의 連鎖가 이루어지며 높은 결합단계에 이르면 擴散에 도달한다. 따라서 에폭시 硬化時 주위온도를 변화시키면 생성열에 의한 시료내부온도 상승을 조절할 수 있으며, 화학반응의 連鎖와 擴散의 進行 및抑制가 변화하여 硬化된 에폭시의 특성이 다르게 나타난다.⁶⁾

에폭시의 硬化반응은 온도범위에 따라 Arrhenius理論과 자유체적론으로 표현되며 유리遷移온도(T_g)以上에서 Arrhenius식, T_g 부근에서 자유체적론에 의존한다.⁷⁾

2. 2. 硬化의 온도특성

에폭시溶液에 硬化劑를 가하면 용액은 架橋반응을 일으켜 열이 발생하며 3개의 임계온도(T_{go} , $gel T_g$, T_g^∞)에 의하여 liquid, sol, gel 등의 영역으로 구별된다.⁸⁾

그림1은 비틀립끈 해석(Torsional Braids Analysis)에 의한 시간-온도-변환곡선(TTT Diagram)으로 합성고분자의 硬化특성을 표시하고 있다.

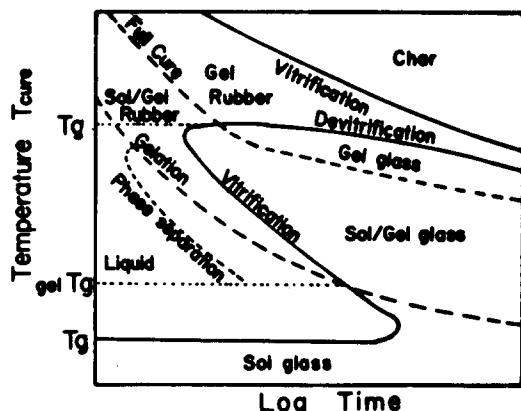


그림1. 시간-온도-변환의 等溫硬化 곡선도

Fig. 1. Schematic Time-Temperature-Transformation (TTT) isothermal cure diagram.

이들의 곡선은 等粘度 측정으로抽出된 점들을 연결하여 얻어진다.⁹⁾

系統은 T_{go} 以下에서 원칙적으로 어떠한 반응도 일어나지 않으며, T_{go} 와 gel T_g 사이에서 반응이 억제되고 이때 유리화가 일어나면 架橋 없이 glass 영역으로 변환된다. gel T_g 와 $T_{g\infty}$ 영역에서 계통은 位相分離, gel화, 유리화를 지나 완전硬化에 도달하고, $T_{g\infty}$ 以上에서 에폭시는 시간의 경과에 따라 炭化된다.¹⁰⁾

低분자량의 에폭시溶液에 硬化劑를 加하면 계통은 架橋반응에 의하여 시료내부 온도가 gel T_g 와 $T_{g\infty}$ 사이로 상승한다.

따라서 試料는 gel화와 유리화를 거쳐 완전硬化에 이르게 되며, 이들의 현상으로 경화에폭시의 특성이 결정된다.¹⁰⁾

계통은 gel화가 일어나면 점도 및 저항이 急激히 증가하고 유리화에 이르면 반응이 抑制된다.

gel화는 系統이 等溫變換 상태라 가정할 때, 초기를 고려하고 반응이 1차라면 温度(t)에 대한 反應程度(p)는 다음의 式¹¹⁾

$$k \cdot t = -\ln(1-p) \quad (1)$$

으로 나타나며 k 는 比列常数이다.

(1)의 式에서 gel화의 반응정도(P_{gel})는 Flore¹¹⁾ 등의 연구에서

$$P_{gel} = -1/(f-1)^{1/2} \quad (2)$$

으로 간단히 표현되고 여기에서 f 는 非線形 반응에 서의 多重技能 單位함수이다.

유리화의 계산은 gel화 와는 달리 간단하지 않으며, 유리화의 반응정도(P_{vit})를 Dibenedetto 방정식⁷⁾에서 얻고 이 값에서 유리화의 온도(T_{vit})를 찾는 방법 등을 이용한다. 유리화에 대한 Adabbo와 Williams¹²⁾ 및 Enns와 Gillham¹³⁾ 등의 연구에서 여러형태의 값들이 提示되었으나 실제의 에폭시硬化는 그 반응이 매우 복잡하고 경화제나 硬化時 주변효과 등에 영향을 받으며, 非線形性 때문에 예상된 값보다 더 큰 값이 일반적으로 관측된다.

3. 实驗 및 特성 측정법

3. 1. 試料製作

실험은 에폭시當量 184~194인 에폭시에 硬化劑로 活性水素當量 100~120의 폴리아미드系 樹脂를

3:1의 配合比로 혼합하고, 硬化時 주위온도를 20~50 [°C] 사이에서 5[°C] 간격으로 변화하면서 硬化시켰다.

硬化는 아크릴로 製作한 50×100×80[mm]의 용기속에 혼합된 에폭시를 담은 다음 抵抗측정용 深針과 온도측정용 热電對를 용기의 内部에 설치하였고, 주위온도를 측정하기 위한 또 다른 热電對를 용기의 外部에 附着시켰다.

주위온도는 300×300×300[mm] 크기로 제작된 베이크라이트상자 内部에 加熱器를 설치하여 ±1[°C]의 誤差内에서 조절되었다.

硬化된 에폭시는 諸般특성의 측정을 위해 一定 형태로 가공하거나 分磨화 하였으며, 分磨의 粒度는 60[mesh]로 하였다.

실험장치의 概略圖를 그림2-(a)에, 제작된 시료를 그림2-(b)에 나타냈다.

3. 2. 시료의 特性分析

전기絕緣特姓이 우수한 硬化온도를 조사하기 위하여硬化된 에폭시의 抵抗을 측정하였고, 結晶化度를 알기 위한X선 回折분석과 전자현미경 측정, 열적 안정도 判別의 示差 열분석, 강도측정을 위한 引張강도 측정, 絶緣특성 조사를 위한 treeing 실험

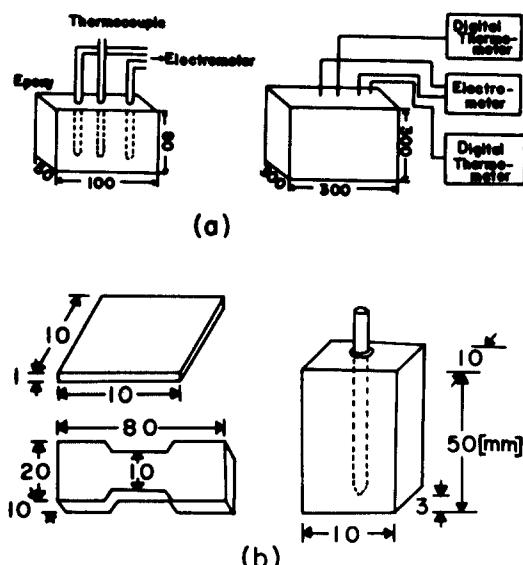


그림. 2. 实驗장치와 시료의 概略圖

Fig. 2. Schematic diagrams of apparatus and specimen

표 1. 시료의 硬化온도

Table 1. Curing temperature of samples

Sample	Source	Additive	Curing temp
E-1	YD-128	G-240	30
E-2	YD-128	G-240	40
E-3	YD-128	G-240	50

을 하였다.

실험장치는 Geiger Flex X-ray Diffractometer (Rigaku, Japan), 전자현미경(JSM-35C, Japan), Thermoflex TG-DTA(Rigaku, Japan), Tension Tester(Instron, USA), 고전압 발생장치(Pulse, Japan) 등을 사용하였다.

X선 回折분석은 Cu-K α Target에 니켈필터를 사용하여 Scanning 속도를 4[°/분]으로 하였으며, 示差 열분석 조건은 공기분위기에서 加熱속도를 10 [k/분]로 하고 range는 TG 20[mg], DTA $\pm 50[\mu\text{V}]$ 이며 热電對는 PR을 사용하였다.

시료의 비교분석을 위하여 3개의 온도에서 硬化된 시료를 임의로 정하여 각각의 시료를 E-1, E-2, E-3라 하였다.

표1에 각 시료의 硬化온도를 나타냈다.

4. 实驗 결과 및 고찰

4. 1. 분위기 온도에 대한 硬化특성

시료硬化時 주위온도를 20~50[°C]로 변화시키면서 분위기 온도가 애폭시의 硬化에 미치는 영향을 조사하고 이 값을 그림 3, 4, 5에 圖示하였다.

그림3은 硬化시간에 대한 시료의 内部온도로서 모든 시료는 분위기의 온도에 관계없이 硬化剤와의 架橋반응으로 열이 발생하여 온도가 상승하였다. 온도상승은 硬化剤와의 혼합 直後부터 이루어 졌고, 온도상승의 가속은 E-1 시료에서 10[분], E-2는 8[분], E-3는 5[분] 경과후 나타났다.

온도상승의 가속은 시료의 擴散반응의 결과로 생각되며, 확산 이전의 반응은 連鎖반응에 의한다.⁶⁾

시료 内部온도의 하강은 E-1의 경우 90[분], E-2는 65[분], E-3은 37[분] 경과 후 시작되었고 이는 반응의 抑制가 일어나기 때문이다.

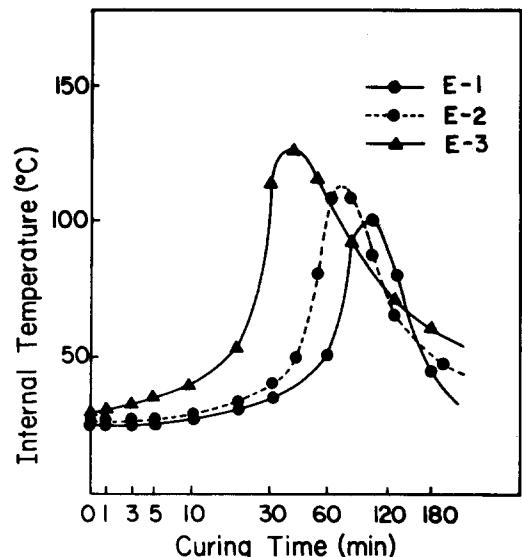


그림 3. 硬化시간의 經過에 따른 시료 内部온도

Fig. 3. Variation of the internal temperature with curing time.

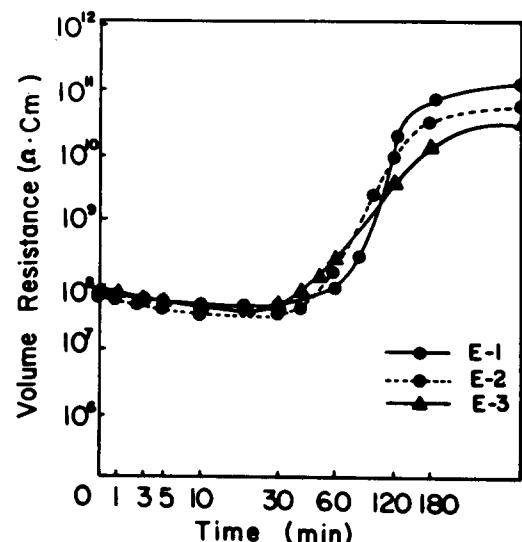


그림 4. 硬化시간에 對한 시료 體積抵抗.

Fig. 4. Variation of the volume resistance with curing time.

内部온도의 최대치는 E-1이 100[°C], E-2 115 [°C], E-3 123[°C]를 나타내어 硬化時 주위온도를 상승시키면 다량의 반응群에서 동시에 架橋반응이

일어남을 알 수 있다.

이상의 결과에서 분위기의 온도상승은 架橋의 連鎖나 擴散을 빠르게 하지만 반응의 抑制시간도 빨라져 硬化의 시간을 짧게 하였다.

그림4에 시료内部의 抵抗변화를 나타냈다.

抵抗은 시료内部에 설치한 深針을 Electrometer에 연결하여 측정하였고, 深針간격의 오차는 硬化된 예폭시의 抵抗을 측정한 후, 逆으로 환산하여 보정하였다.

시료의 體積抵抗은 E-1의 경우 60[분], E-2 45[분], E-3은 25[분] 경과 후 급격히 상승하였고 이 때 gel화가 시작된다.

gel화가 시작되는 온도는 抵抗의 상승시간을 그림3에 비교하여 E-1 시료는 48[℃], E-2는 55[℃], E-3은 64[℃]였다.

표2에 硬化가 완료된 각 시료의 抵抗을 20[℃]에서 측정한 값으로 나타냈다.

그림 3과 그림 4로부터 예폭시의 특성은 硬化時 생성되는 連鎖와 擴散의 함수에 의존함을 알 수 있고, 표 2에서 硬化된 예폭시의 抵抗은 硬化時 주위온도 30[℃]인 E-1 시료가 최대였다.

그림 5는 抵抗이 급격히 상승하는 온도를 gel화의 시작, 반응이 抑制되는 온도를 유리화의 시작으로 생각하여 각 분위기의 온도에서抽出한 점들을 연결한 곡선이다.

그림 5의 gel화와 유리화의 延長線이 만나는 온도를 유리遷移온도의 gel Tg라 하면, 그림의 결과는

표 2. 硬化된 예폭시의 체적저항.

Table 2. Volume resistance of cured Epoxy.

curing temperature[℃]	Volume resistance[$\Omega \cdot \text{cm}$]
20	7.62776×10^{10}
25	9.3896×10^{10}
30	1.95078×10^{10}
35	9.72222×10^{10}
40	7.81250×10^{10}
50	5.35823×10^{10}

그림1의 TTT 곡선에서 gel Tg와 $T_g\infty$ 사이의 硬化 특성과 잘 일치하고 있다. 본 연구에 사용된 예폭시는 상온에서 액상이므로 gel Tg는 상온 이하에 위치하고, 硬化劑를 가하면 架橋반응을 일으켜 硬化에 도달함을 알았다.

본 연구는 硬化時 시료의 주위온도를 20~50[℃] 사이로 局限하였으므로 그림 5의 결과만을 얻었으나, 硬化劑 및 예폭시의 종류와 促進劑의 添加量 등을 달리하고 더욱 확장된 분위기 온도에서 硬化

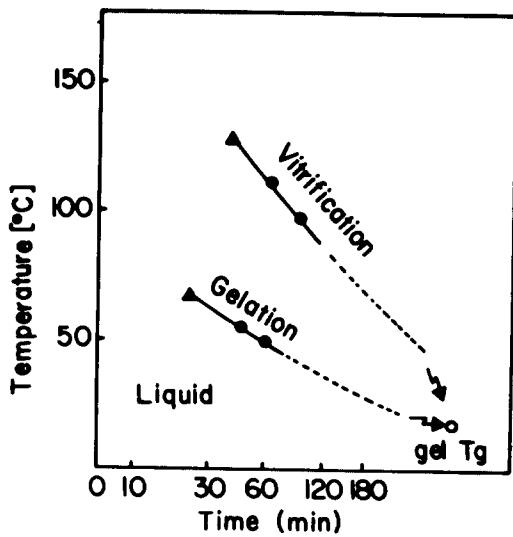


그림 5. 예폭시의 gel화와 유리화 곡선.

Fig. 5. Gelation and vitrification of Epoxy

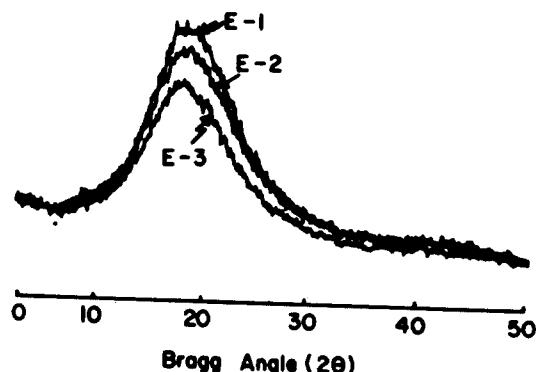
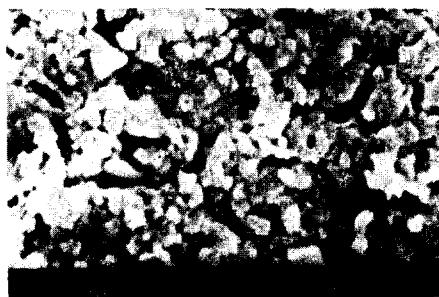


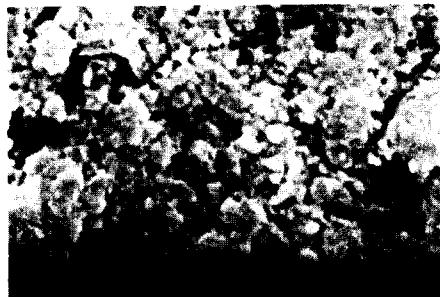
그림 6. X선 回折 분석도.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Epoxy.

(A)시료 E-1



(B)시료 E-2



(C)시료 E-3

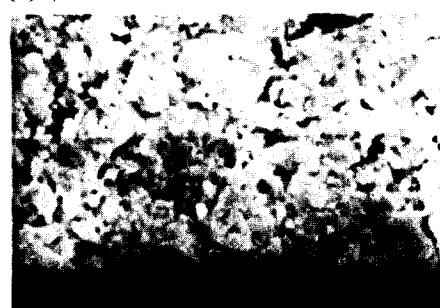


그림 7. 에폭시의 전자현미경 사진.

Fig. 7. Scanning Electron Microscope(SEM)
image of Epoxy.

시키면 에폭시와 硬化劑의 架橋반응에 의한 완성된 시간-온도-변환곡선을 얻으리라 생각된다.

4. 2. 結晶化度 特性

硬化된 에폭시의 結晶化度 측정을 위한 X선迴折 분석과 전자현미경 촬영결과를 그림 6과 그림 7에 나타냈다.

그림 6의 X-선 回折 분석도는 모든 시료가 전형적인 합성 고분자의 결합상태를 나타내고 있으며 Bragg Angle(2θ) 19[$^{\circ}$ C]에서 peak값이 잘 발달

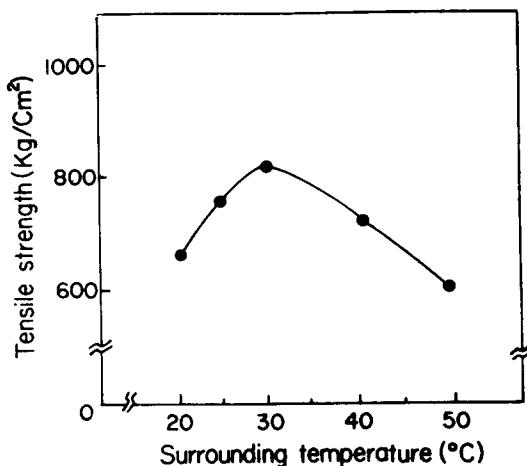


그림 8. 에폭시의 引張강도 특성

Fig. 8. Tensile strength of Epoxy.

하였다. 모든 시료는 amorphous 형태이나 peak의 고저로 架橋의 정도를 알 수 있으며 그림의 결과는 E-1의 시료가 가교가 가장 잘 이루어졌음을 나타냈다.

그림 7은 硬化된 시료를 배율 5000배로 촬영한 시료의 단면이다.

그림에 의하면 結晶의 粒度는 E-3, E-2, E-1의 順으로 발달하였으며, 이는 分위기의 온도상승이 다량의 반응群을 동시에 架橋시킬 수 있지만 빠른 시간에 생성되는 대량의 綱狀化로 완전한 擴散이 이루어지지 못하기 때문이다.

4. 3. 기계적 및 열적 안정도 특성

전기絕緣재료의 破壞원인은 주로 tree의 생성에 의하며, tree생성은 시료内部에 異物이나 空洞이 존재하지 않을 경우 맥스웰應力과 印加전압에 의한 열의 累積으로 생각된다.¹⁴⁾ 따라서 기계적 안정도 측정을 위한 引張강도, 열적 안정도 해석을 위한 示差열분석(TG & DTA)을 하였다.

그림 8은 引張강도 측정의 결과로서 분위기온도 30[$^{\circ}$ C]에서 825[kg/cm²]의 가장 강도가 뛰어난 硬化에폭시를 얻을 수 있었다.

그림 8에 의하면 분위기의 온도상승에 따라 임의의 온도(30[$^{\circ}$ C])까지는 강도가 증가하지만 이 온도를 지나서는 오히려 강도가 감소하였다. 이것은

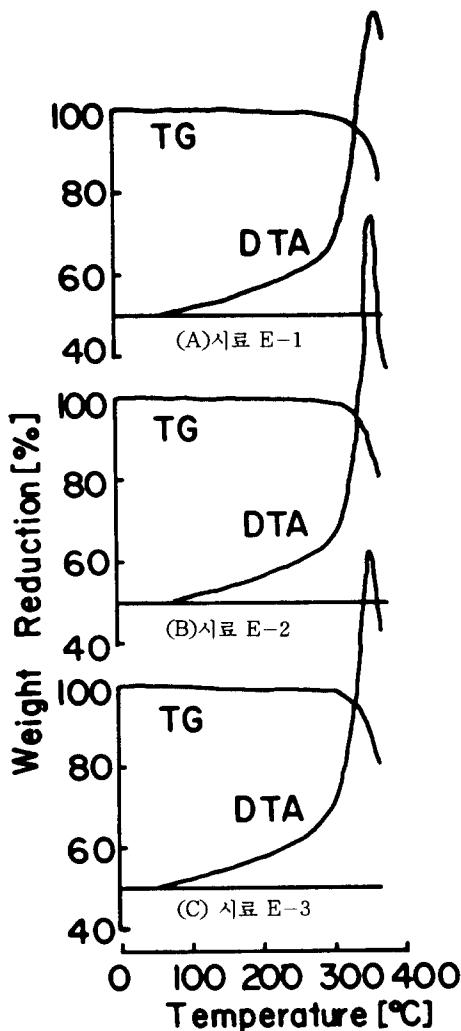


그림 9. 에폭시의 示差 열분석도.

Fig. 9 . The TG & DTA thermograms of Epoxy.

결정화도 특성분석에서 나타난 바와 같이 이 온도에서 架橋가 가장 잘 이루어졌음을 의미한다.

그림 9는 示差열분석의 결과로서 모든 시료는 加熱온도 300[°C]를 지나면서 급격한 중량감소와 발생열량의 증가를 보였고, 400[°C]까지 상승시켰을 때 중량이 약 20[%] 감소하였다.

중량감소에 의한 발생열량은 DTA 곡선의 발열부분 면적으로 구하였고, E-1 시료를 100으로 보아 25[°C]에서 硬化된 시료가 103, E-2가 102, E-3 시료가 110으로 나타났다.

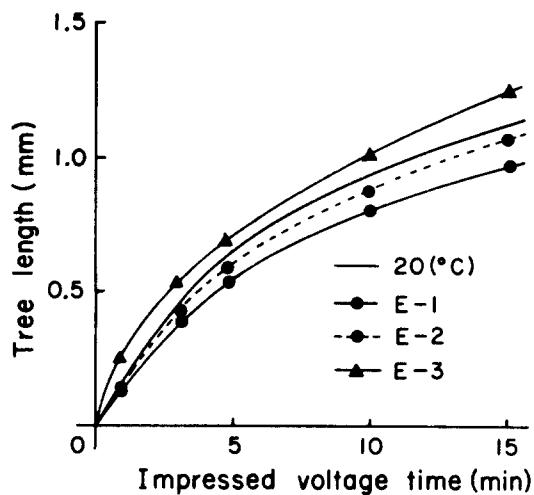


그림 10. 에폭시의 시간對 tree 성장 곡선도

Fig. 10. Time dependence of growing trees on Epoxy.

Voltage : AC 24(KV) Frequency : 100(Hz)

4. 4. 絶緣破壊 특성

硬化에폭시의 絶緣특성 측정을 위하여 treeing 실험을 하고 그 결과를 그림 10에 나타냈다.

초기 tree의 측정은 길이가 0.1[mm]를 나타내는 시간으로 하였으며 초기 tree와 시료의 破壊시간을 발생확률 50[%]로 정하였다.

그림 10에 의하면 周波數와 인가전압을 일정하게 하고 인가시간을 변화하면서 tree의 길이를 측정한 결과, E-1시료의 tree 進展속도가 가장 빠르다.

tree의 발생은 인가된 고전압으로 생성된 高電界에 의한 전기, 기계적破壊와 열적破壊 등의 중첩으로 생각되는데, 그림 10의 결과는 結合의 정도와 기계적 강도를 측정한 실험 및 열적 안정도의 측정값들인 그림 6~9의 결과와 잘 일치하였다.

tree의 진전형태는 tree 進展時 생성되는 발생가스의 영향으로 tree-potato-bridge 狀으로 나타났다.

이상의 실험으로부터 전기絕緣 특성이 우수한硬化에 폭시는 분위기온도 30[°C]에서 硬化時 얻을 수 있음이 判明되었고, 더욱 확장된 온도실험과 2차硬化 등을 통해 더욱 우수한 硬化에폭시를 얻을 수 있으리라 생각된다.

5 결 론

에폭시樹脂의 硬化과정을 고찰하여 硬化時 분위기의 온도변화가 에폭시의 硬化특성에 미치는 영향을 조사한 다음, 그 결과를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 硬化時 분위기 온도를 상승시키면 시료内部의 架橋반응의擴散과抑制가 빨라진다.
2. 結晶化度의 측정결과 분위기온도 30[°C]에서硬化된 에폭시의 架橋가 가장 잘 이루어졌고, 引張 강도의 값도 825[kg/cm²]로 가장 크다.
3. 示差 열분석時 가열온도 400[°C]에 이르면 중량이 약 20[%] 감소하며, 중량감소에 對한 발생열량은 분위기 온도 30[°C]에서硬化된 시료가 가장 적다.
4. 전기絕緣특성이 우수한 硬化에 폭시는 20[°C] 일 때 체적저항값이 $1.95 \times 10^{11} (\Omega \cdot cm)$ 로 가장 크고 tree 進展속도가 가장 느린 硬化時 분위기 온도 30[°C]에서 얻어진다.

참 고 문 헌

- 1) 垣丙弘, Epoxy 間脂, p.429, 東:昭堂(株), (1985).
- 2) S.Zoledziwaki and S.Soor, "Life Curves of Epoxy Resin under Impulses and the Breakdown Parameter", IEEE, Vol.EI-7, No.2, 1972, pp. 84-899.
- 3) 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.
- 4) 金成外, "硬
- 5) P.R.Conehmen, "The Effect of Degree of Polymerization on Glass-Transition Temperature", Polym.Eng. and Sci., Vol.27, 1981, pp.377-380.
- 6) R.B.Peime, "Differential Scanning Calorimetry of the Epoxy Cure Reaction", Polym. Eng. and Sci., Vol.13, No.5, 1973, pp.365-371.
- 7) E.F.Oleinik, Network Formation in Curing of Epoxy Resins, pp.1-59, Springer Verlag, Heidelberg, (1986).
- 8) L.C.Chan, H.N.Nae and J.K.Gillham, "Time-Temperature-Transformation(TTT)Diagrams of High T_g Epoxy Systems: Competition Between Cure and Thermal Degradation", J. Appl. Polym.Sci., Vol.29, 1984, pp.3307-3327.
- 9) K.Horie, H.Hiura, M.Sawada, I.Mita and H. Kambe, "Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions III, Curing Reaction of Epoxides with Amines", J.Polym.Sci., Vol.8, 1970, pp.1357-1372.
- 10) K.Dusek, Epoxy Resins and Composites II, pp.85-99, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, Tokyo, (1986).
- 11) M.T.Aronhime and J.K.Gillham, "Transformation of Liquid to Amorphous Solid: The time to Vitrify for Styrene Polymerization", J.Appl.Polym.Sci., Vol.29, 1984, pp.2017-2020.
- 12) H.E.Adabbo and R.J.Williams, "The Evolution of the Thermosetting Polymers in a Conversion-Temperature Phase Diagram", J. Appl.Polym. Sci., Vol.27, 1982, pp.1327-1334.
- 13) Gillham, J.K, "A Semimicro Thermomechanical Materials : Torsional Braid Analyses", AIChE Journal, Vol.20(6), 1974, pp.1066-1079.
- 14) C.Laurent, C.Mayoms, S.Neel, J.I. Sinisuka, "A Study of Emission Lines from Electrical Trees", IEEE, Vol.EI-18, No.2, 1983, pp.125-130.
- 15) Shigoyoshi and Riyokazu, "On the Determination of Trap Depth from Thermally Stimulated Currents", I.J.A.P., Vol.19, 1980, pp. 519-526.