

## 후기 경화조건에 따른 DGEBA-MDA/Al 계 복합재료의 열적성질

조영신 · 심미자\* · 김상욱  
 서울시립대학교 화학공학과, \*생명과학과

Thermal Properties Dependence of DGEBA-MDA/Al Composite System  
 on Post-Curing Conditions

Young Shin Cho, Mi Ja Shim\*, Sang Wook Kim  
 Dept. of Chem. Eng., \*Dept. of Life Sci., Seoul City Univ.

### 서 론

플라스틱은 우수한 단열성 및 전기 절연성을 가지고 있으며 또한 가공이 용이하고 가격이 저렴하여 전기·전자 기기의 하우징 및 부품 등 많은 부분에서 금속을 대체하여 사용되어 왔다. 그러나 단열제인 유기 고분자재료는 운전중의 국부적인 온도상승 때문에 열분해 및 산화에 의해 재료의 두께가 감소하고 보이드가 발생하여 기계적인 강도와 내력이 저하되는 열화현상이 나타난다<sup>(1,2)</sup>. 이러한 단점을 보완하기 위해 열전도성이 우수한 금속분말을 충전시켜 국부적으로 가열되는 현상을 막기위한 연구가 널리 진행되고 있다<sup>(3)</sup>.

본 연구에서는 기계적으로 합금된 알루미늄 분말을 DGEBA-MDA계 에폭시 수지에 충전시키고 후기 경화조건을 온도와 시간을 매개변수로 하여 시편을 제작하였다. 그리고 열분석기를 이용하여 유리 전이온도를 측정하였으며, Toop의 식에 의하여 열분해 활성화 에너지를 구하였다.

### Activation Energy by Toop's Equation<sup>(4)</sup>

열응력하에서 단순 분해반응을 가정했을 때 활성화 에너지를 구하는 식으로 TG를 이용하여 5°C/min이하의 승온속도로 분해반응시키고 특정한 중량감소가 일어나는 온도를 측정하면 Toop의 식(1)을 이용하여 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$constant \approx -\log \beta - (0.457E/R)(1/\theta) \quad (1)$$

여기서 E는 열분해 활성화 에너지,  $\beta$ 는 승온속도,  $\theta$ 는 특정한 중량변화가 일어났을 때의 절대온도이며 R은 기체상수이다. 즉  $-\log \beta$  와  $1/\theta$ 를 plot했을 때 기울기(-0.457E/R)로부터 열분해에 의한 활성화 에너지를 구할 수 있다.

### 실 험

수지(DGEBA)는 사용하기 전에 12시간 동안 진공탈기시켜 사용하였다. 충전제 알루미늄은 질소분위기에서 30시간 동안 MA(mechanical alloy)한 것으로 밀도가 2.793g/cm<sup>3</sup>, 평균입경이 42.5 $\mu$ m이었다. 양호한 분산성을 얻기위하여 80°C에서 1시간 동안 탈포와 교반을 동시에 진행시켜 겔상태가 된 반응물을 주형하여 1mm두께의 판상시편을 제작하였다.

CHAN-DSC를 이용하여 질소분위기(100ml/min)에서 10°C/min의 속도로 승온시켜 유리 전이온도를 측정하였다. 그리고 CHAN-TG 121를 이용하여 질소 분위기(100ml/min)에서 25°C부터 2, 3, 5°C/min의 승온속도로 600°C까지 승온시켜 Toop의 식

에 의하여 열분해 활성화 에너지를 계산하고 그 결과로 부터 열적특성의 변화에 대하여 고찰하였다.

**결과 및 토론**

분산성은 복합재료에 있어서 중요하다. 제작된 시편에서 알루미늄 입자의 분산 상태를 조사하기 위하여 현미경에 의한 절단 연마면을 관찰하였다. 주입성형수지 (castable resin)마운팅하고 명면연삭기로 조연마한 후 미세연마지(#1200)로 연마하고 그 연마표면을 현미경을 통하여 관찰하였다.

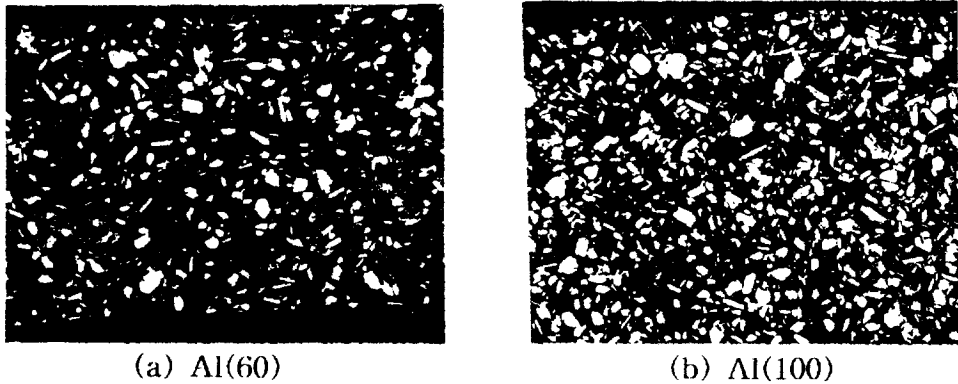


Fig. 1. Microscopic photograph of DGEBA-MDA/Al composite systems.

Fig. 1에서와 같이 기계적으로 합금된 충전제는 aspect ratio가 1~3정도이며 연마된 충전제의 표면은 등근 형상을 나타내지 않고 여러가지 모양을 하고 있다. 그리고 일부는 서로 격리되어 접촉되어 있는 모습을 관찰 할 수 있다. 그러나 전체적으로 충전제의 분산상태는 양호하였다.

Fig. 2는 150℃의 후기 경화온도에서 DGEBA-MDA/Al(100)계의 경화시간에 따른 DSC thermogram의 변화를 나타낸 것이다.

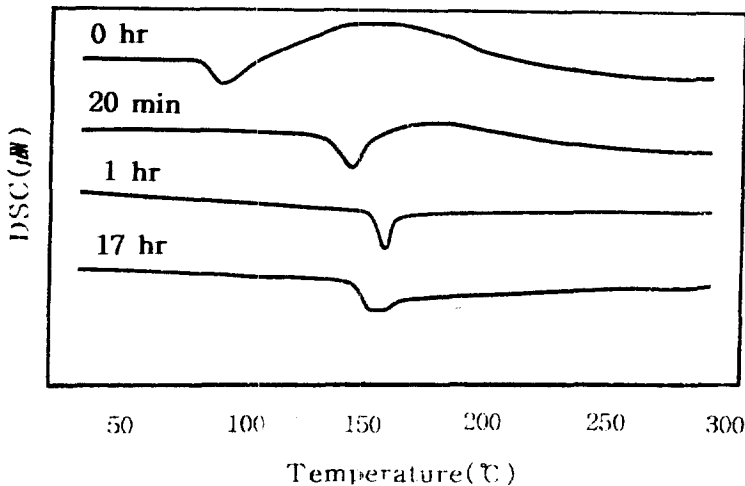


Fig. 2. DSC thermograms of DGEBA-MDA/Al(100) with post-curing time at 150°C.

후기 경화가 진행되지 않은 경우(0 hr)에는 경화반응시 반응에 참여하지 못한 반응 작용기들이 온도가 높아짐에 따라 충분히 활성화 에너지를 공급받아 반응에 참여하면서 화학반응에 의한 온도변화를 측정하는 DSC에서 발열피크로 나타났으며 20분간 150℃에서 후기경화 되었을 때 거의 모든 반응 작용기들이 반응에 참여하여 발열에 의한 발열현상이 크게 감소하였다. 그리고 1시간 후기 경화되었을 때는 더이상 발열피크가 관찰되지 않고 상태전이에 의한 흡열이 좁은 범위에 걸쳐 일어나고 있으므로 화학적으로 안정한 화합물이 되었음을 나타내 준다. 그러나 17시간 동안 후기경화가 진행되었을 때는 오히려 유리 전이온도가 약간 감소하였으며 흡열에 의한 basin도 그 범위가 넓게 펼쳐져 있는 것으로 보아 열적인 분해에 의해 사슬의 절단으로 저분자량의 생성물이 생성되었을 것으로 추정할 수 있으며 이로 인해 DSC thermogram에서 basin이 넓게 나타난 것으로 사료된다.

후기 경화 조건에 따른 유리 전이온도의 변화를 관찰하기 위하여 150℃와 170℃에서 후기 경화시켜 후기 경화시간과 유리 전이온도의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 일정한 경화온도에서 경화시간이 길어질수록  $T_g$ 는 증가하는데 이것은 경화반응이 진행되면서 분자들이 갖는 엔탈피가 작아지게 되며 이들 분자운동이 보다 구속되기 때문이다. 따라서 구속되어진 분자가 엔탈피 완화를 일으키기 위해서는 보다 높은 온도가 필요하게 되므로  $T_g$  완화피크는 경화도가 높을 수록 고온 쪽으로 이동한다. 그리고 고온에 의해 열적인 자극을 받으면 반응하지 못했던 나머지에폭시기들이 반응하여 주변 분자와의 집합도는 증가되어 점점 높은 가교집합체를 이루어 구조적으로 고차화되는 현상을 나타내준다.

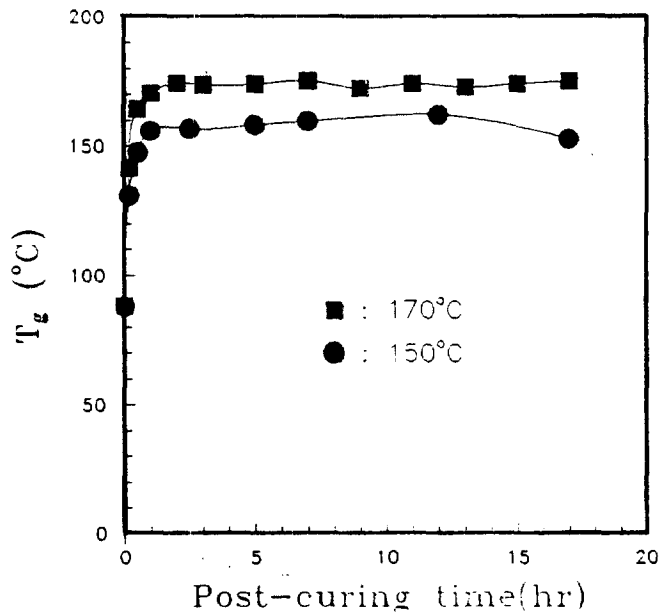


Fig. 3.  $T_g$  dependences on post curing time.

또한 150℃에서는 후기 경화시간이 1시간 까지는 유리 전이온도가 급격히 증가하여 160℃ 정도에서 포화되었으며 17시간 후기 경화되었을 때는 약간 감소하는 것으로 보아 사슬이 절단되어 화학적, 물리적으로 덜 안정한 화합물이 형성되었

기 때문으로 생각된다. 그리고 170℃에서는 1시간 정도 후기 경화가 진행되었을 때 175℃ 정도로 포화가 되었으며 유리전이온도의 변화가 거의 없는 것을 관찰할 수 있다(Fig. 3).

한편 열적 안정성의 변화에 대한 해석을 하기 위하여 Toop의 식을 이용하여 열분해 활성화 에너지를 구하였다. 이것은 단순 분해반응에 대한 개략적인 열분해 활성화 에너지 값을 구하는 방법으로, 150℃의 후기 경화온도 조건에서 경화시간에 따른 열분해 활성화 에너지를 Fig. 4에 나타내었다.

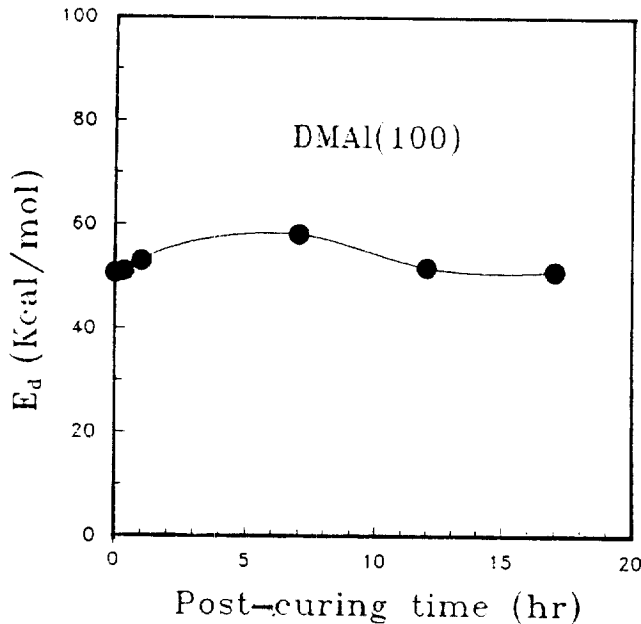


Fig. 4. Activation energy dependence of post curing time at 150°C.

후기 경화시간이 증가함에 따라 열분해 활성화 에너지는 증가하다가 후기 경화시간이 7시간에서 최고값인 60Kcal/mol을 나타내었으며 그 이상 경화가 진행되었을 때는 오히려 감소하였다. 이것은 고온에서 후기 경화시간이 증가함에 따라 미반응물들이 경화반응에 참여하여 열적으로 안정한 화합물이 되지만 장시간 후기 경화가 진행되었을 때는 다소 불안정한 화합물이 되었을 것으로 생각된다. 이것은 성형수축률이 작은 에폭시 수지일지라도 경화반응이 더 진척됨에 따라 성형수축에 의해서 수지와 충전제 계면에서 박리현상이 일어나고 크랙이 발생되었거나, 충전제에 열응력이 집중되어 계면에서 수지가 분해됨에 따라 저분자량의 화합물이 생성되었을 것으로 사료된다<sup>(5)</sup>.

참고문헌

1. 家田正之 外, 電氣·電子材料ハンドブック, 朝倉書店, 42(1987).
2. Y. S. Cho, M. J. Shim, and S. W. Kim, J. Korean Ind. and Eng. Chem. 6, 707(1995).
3. T. S. Oh, Pol. Sci. and Tech., 2, 179(1991).
4. D. J. Toop, IEEE Trans. on Electr. Insul., EI-6, 2(1971).
5. S. N. Maiti and P. K. Mahapatro, Pol. Comp., 13, 47(1992).