

무기물이 충전된 에폭시 수지의 경화반응 및 유변학적 거동에 관한 연구

윤 은 상[†] · 이 기 윤 · 김 대 수*

충남대학교 고분자공학과, *충북대학교 화학공학과

(1996년 5월 31일 접수)

Cure Kinetics and Chemorheology of a Silica Filled Epoxy System

Eun Sang Yoon[†], Kee Yoon Lee, and Dae Su Kim*

Dept. of Polymer Science and Engineering, Chungnam University, Taejon 305-764, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk University, Chungbuk 360-763, Korea

(Received May 31, 1996)

요약: Silica가 충전된 에폭시 system(DGEBA)와 poly(oxypropylene diamine)의 경화반응 과정에서 유변학적 특성 및 반응속도를 연구하였다. 본 연구에서는 silica의 함량이 에폭시 system의 반응속도와 유변학적 거동에 미치는 영향을 주로 고찰하였다. 충전제의 첨가량은 0 phr에서 400 phr까지 변화를 주었다. Silica가 첨가된 에폭시 system의 경화거동은 DSC를 이용한 승온적 방법으로 조사하였다. 에폭시 system의 전환율은 실험하여 얻은 DSC curve를 적분하여 구했고, kinetic parameter는 DSC 전환율 data를 이용하여 nonlinear regression method에 의해서 얻을 수 있었다. DSC 실험 결과 silica가 충전되면 경화반응이 빨라지고 단위무게당 반응열은 감소함을 볼 수 있었으며, 2차 자촉매반응 기구에 의해 본 에폭시 system의 경화반응이 잘 설명됨을 알 수 있었다. Rheometer를 이용하여 유변학적 특성을 승온경화 조건하에서 조사하였다. Silica가 첨가됨에 따라 초기 stage에서 점도는 높아졌고, 일정한 승온속도에서 측정된 겔화 온도는 빨라진 경화속도에 의해 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The effects of silica content on the cure kinetics and chemorheology of an epoxy system composed of DGEBA and poly(oxypropylene diamine) were investigated. Silica content in the epoxy system varied from 0 to 400 phr. Dynamic DSC(differential scanning calorimetry) method was used to analyze the cure kinetics of the epoxy system. Chemical conversion was calculated from DSC curves for the system. The reaction kinetics parameters were determined by a nonlinear regression method using DSC conversion data. Reaction rate increased as silica content was increased, but reaction heat per unit mass decreased. An autocatalytic second order reaction mechanism could describe well the cure behavior of the system. Rheological properties of the system were measured using a rheometer. If the system increased with silica content, gelation temperature measured during heating at a fixed heating rate decreased with increasing silica content because of its increased reaction rate caused by silica.

Keywords: epoxy, silica, DSC, rheometer, chemorheology.

서 론

최근 거의 모든 분야에서 목재와 금속 재료의 대용으로 플라스틱의 활용이 급속도로 증가하고 있는 추

세이다. 그 중에서 에폭시는 낮은 수축률, 고강도, 좋은 내약품성, 접착성 등을 필요로 하는 많은 공업적인 제품에 사용되는 가장 중요한 열경화성 고분자 중 하나이다.

열경화성 수지의 최종 생산물의 성능은 반응물의 조성뿐만이 아니라 가공조건과 밀접한 관계가 있고 따라서 점도와 동적 탄성률의 관찰은 최적의 가공조건을 결정하는데 필수적이다. 특히 접착제, 밀폐제, 코팅 그리고 반도체 봉지제 등에 사용되는 충전제가 첨가된 에폭시 수지는, 점도의 거동이 매트릭스와 충전제 사이의 interaction에 의해서 뿐만 아니라 에폭시와 충전제가 가지고 있는 자체의 성질에 의해서도 영향을 받는 두개의 상(매트릭스와 충전제)을 가진 system이다. 따라서 유변학적 거동 또한 매트릭스와 충전제 사이의 interaction과 에폭시 수지와 충전제가 가지고 있는 자체의 성질에 의해서 영향을 받게 된다.

복합재료의 매트릭스로써 에폭시 수지의 성질은 성형성, 내열성, 내강성의 3가지가 가장 필수적인 인자이고, 또한 에폭시 수지는 수축률이 낮아 성형성 면에서 매우 양호하다. 충전제는 가격절감, 기계적 성질의 보강, 연소성 감소, 화학적인 저항, 전기적인 성질의 향상 그리고 경화하는 동안 수축률을 줄이기 위해 첨가된다. 결론적으로 충전제와 에폭시 system을 적절하게 선택하여 사용하면 훌륭한 성능을 지닌 제품을 얻을 수 있다.

선상(일차원) 고분자가 군데 군데 가교되어 무한히 큰 고분자를 생성하면, 이 고분자는 용매에 넣어도 팽윤할 뿐 용해되지 않는다. 이와 같이 어떤 용매에도 녹일 수 없는 고분자 상태를 겔(gel)이라 하고 가용성 고분자가 불용화하는 현상을 겔화라고 한다. 겔화가 시작될 때 수지의 점성은 급격히 증가하고 점성액체에서 탄성고체로 비가역적 전이를 한다. 겔화는 경화반응의 초기에 시작되지는 않으며 열가소성 수지의 반응기와 경화제의 반응기에 따라 겔화 전환율은 Flory의³ 겔화 이론으로 계산할 수 있다.

$$(\alpha_{gel})^2 = \frac{1}{(f-1)(g-1)} \quad (1)$$

여기에서 α_{gel} 은 gel point에서의 전환율이고, f 와 g 는 반응에 참여한 단량체들의 functionality이다.

겔화 온도(gelation temperature)는 Tung와 Dynes가 제안한 것과 같이 동적 탄성률 ($G' = G''$ or $\tan \delta = 1$)가 겹치는 point에서의 온도를 겔화 온도

로 간주하였다.⁴⁻⁷

또한 에폭시 system의 온도에 따른 점도 변화는 온도가 상승함에 따라 분자사슬의 운동이 활발해져 점도가 감소하다가 경화반응이 진행됨에 따라 3차원 망상구조를 이루어 점도가 상승하게 된다.

본 에폭시 system의 열경화 반응속도론은 differential scanning calorimetry(DSC)를 이용한 승온적 방법(dynamic run)에 의했으며 각각의 온도에서의 열량의 변화율을 integral method로 알아보았다.¹⁻³

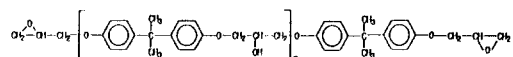
또한 viscosity model을 독립적으로 측정된 kinetic data를 이용하여 점도와 전환율을 연관짓는 방법을 사용하여 측정 data와 계산된 점도를 비교하였으며 충전제 첨가에 따른 반응속도론과 유변학적 변화를 살펴보았다.

실 험

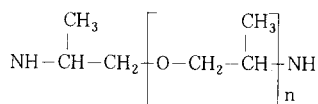
재 료. 에폭시 수지는 이관능성 DGEBA형인 국도화학의 YD-128을 사용했고 Texco Chemical사의 poly(oxypropylene diamine)인 Jeffamine D-230을 경화제로 사용하였으며 충전제로는 쌍용 silica를 사용하였으며 입도 분포를 Fig. 1에 나타내었다.

에폭시 수지와 경화제의 구조식은 다음과 같다.

1) 에폭시 수지 : DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A)



2) 경화제 : Poly(oxypropylene diamine)



3) 충전제 : Silica
SiO₂

시료 제조. 에폭시에 1 : 1당량비 만큼인 30 phr의 경화제를 비이커에서 혼합후 충전제인 silica를 100, 200, 300, 400 phr 넣어 기계식 교반기를 이용하여 충분히 혼합후 곧바로 시료를 취하여 열분석 실험과 유변학적 특성 측정실험을 진행하였다.

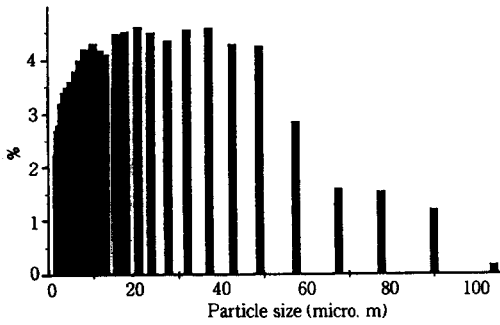


Figure 1. Particle size distribution of silica.

측 정.

Reaction Kinetics: Reaction kinetics 측정은 DuPont 910 DSC를 사용하였는데, 10 mg 정도 시료를 취하여 알루미늄 sample pan에 넣고 압착하여 cell 내부에 위치시킨 후 질소 기류하에서 실험하였다. 실험조건은 2, 5, 10, 20 °C/min으로 가열하면서 5 °C에서 300 °C까지 측정하였다.

실험하여 얻은 DSC thermogram으로부터 반응개시 온도와 피크의 온도 및 온도에 따른 전환율을 얻었다.

Chemorheology: 점도, 저장 탄성률과 손실 탄성률을 측정하기 위해 Physica rheometer를 사용하였다. 측정조건은 silica가 100, 200 phr 첨가된 에폭시 system을 직경 25 mm의 parallel disk plate 사이에 넣고 gap 크기를 0.5 mm로 조정한 후 30 °C부터 각각 5, 10, 20 °C/min의 승온속도로 가열하면서 측정하였다. 측정시 전단율은 200/s로 측정하였으며 1000/s까지는 전단율에 따른 점도 및 탄성률의 변화가 나타나지 않는다고 보고되어 있다.^{8,9}

결과 및 고찰

경화반응에 대한 Kinetics와 충전제의 영향. Riccardi, Adabbo Williams는¹⁰ DSC에 의해 diamine을 경화제로 사용한 에폭시 수지의 경화반응 연구에서 수산기에 의한 자촉매반응 메카니즘 (autocatalytic mechanism)을 도입했다. Bifunctional과 multifunctional epoxy resin의 경화거동을 설명하기 위해 자촉매반응 메카니즘을 표현한 다음의 반응속도 방정식이 널리 사용되고 있다.^{11,12}

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

여기에서 m과 n의 합은 전체 반응차수를 나타내며 k₁은 amino group에 의한 개환 반응속도를 나타내는 primary reaction rate constant이고, k₂는 첫 번째 에폭시 고리의 개환에 의해 형성된 수산기 또는 아민과 epoxide의 반응을 포함하는 autocatalytic ring opening이 발생하는 secondary reaction rate constant이다.

본 실험에서는 전체 반응속도 차수 (m+n)는 Ryan과 Dutta가¹³ 발표한 것과 같이 2차로 가정하여 m값과 n값을 계산하였다. Arrhenius type rate constant k₁과 k₂에 대한 표현은 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$k_1 = k_{11} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (3)$$

$$k_2 = k_{22} \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad (4)$$

여기에서 k₁₁과 k₂₂는 frequency factor이고 E₁과 E₂는 activation energy이며, R은 기체상수이다.

식 (2)로부터 전체반응 차수가 2차인 kinetic equation은 아민에 의해 경화되는 에폭시 system에 대한 비등온 경화반응에 대해 다음과 같이 전개할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{S_r} (k_1 + k_2\alpha^n)(1 - \alpha)^{2-n} \quad (5)$$

$$S_r = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

위 식 (5)의 에폭시 경화반응에 관한 kinetic parameter를 얻기 위해서 승온적 DSC 실험방법을 사용하였고 임의의 온도에서의 전환율은 DSC 측정에서 발열반응의 시작온도로부터 발열반응이 완전히 멈춘 온도까지의 발열량(H_{rxn})을 시작온도에서부터 임의의 온도까지의 발열량(H_T)의 비로 나누어 전환율을 예측하였다.

$$\alpha = \frac{H_T}{H_{rxn}} \quad (7)$$

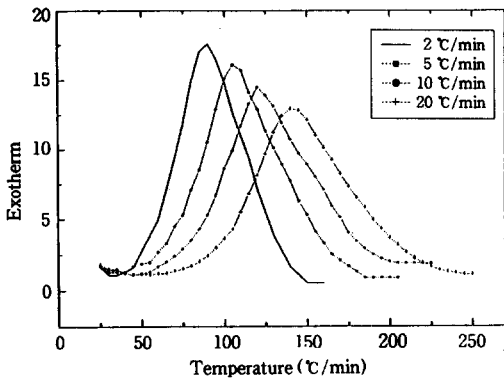


Figure 2. Dynamic DSC thermograms of the unfilled epoxy system for various scanning rates.

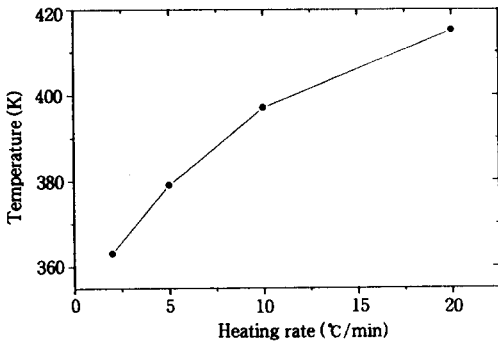


Figure 3. Maximum exotherm temperature with heating rates for the unfilled epoxy system.

Fig. 2는 silica를 함유하지 않은 neat epoxy system의 DSC curve이다.

이 그림에서는 승온속도가 증가할수록 curve가 높은 온도 쪽으로 이동함을 알 수 있으며 반응의 개시와 종결온도도 승온속도가 증가할수록 높은 온도에서 반응이 종결됨을 알 수 있다. 또한 최고 발열온도도 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 승온속도가 증가할수록 높은 온도 쪽으로 상승한다.

Silica가 충전됨에 따른 발열량은 Fig. 4에서와 같이 silica의 함량이 증가할수록 감소를 보이는데 이러한 현상은 단위질량당 포함된 에폭시와 경화제의 양이 충전제의 함량이 증가함에 따라 상대적으로 감소하여 단위질량당 반응에 참여한 반응물이 작기 때문이다.

식 (5)에서 kinetic parameter는 승온적 DSC 방법에서 얻은 실험 data($T, \alpha, da/dT$)를 이용하여

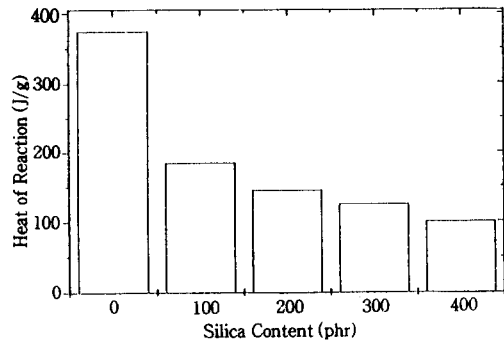


Figure 4. Heat of reaction of the epoxy system for various silica contents.

Table 1. Kinetic Parameters for the Unfilled and Silica Filled Epoxy System

parameter filler content	k_{11} (sec^{-1})	E_1 (cal/mol)	k_{22} (sec^{-1})	E_2 (cal/mol)	n
0 phr	7241	7.13×10^5	1.30×10^5	0.98×10^4	0.42
100 phr	7359	6.95×10^5	1.33×10^5	0.99×10^4	0.42
200 phr	7765	7.00×10^5	1.38×10^5	1.00×10^4	0.42
300 phr	6718	6.14×10^5	1.48×10^5	1.10×10^4	0.42
400 phr	7502	6.13×10^5	1.50×10^5	1.11×10^4	0.42

Marquardt's multivariable non-linear regression method와¹⁷ Runge-Kutta integration technique에 의해 결정되었으며 충전제가 첨가되지 않은 system과 충전제가 각각 100, 200 phr 함유한 에폭시 system의 kinetic parameter를 Table 1에 나타내었다.

Fig. 5는 충전제가 첨가되지 않은 에폭시 system의 온도에 따른 전환율을 그린 그림으로 반응속도식으로부터 계산한 전환율과 실험하여 얻은 전환율이 잘 일치하는 것을 알 수 있고 또한 200 phr(Fig. 6) 첨가한 에폭시 system의 경우도 계산에 의해 구한 전환율과 실험에 의해 구한 전환율이 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 kinetic model인 식 (2)가 DGEBA/poly(oxypropylene diamine) system과 silica를 첨가한 DGEBA/poly(oxypropylene diamine) system에도 적합함을 알 수 있었다.

또한 Fig. 7은 승온속도 10 °C/min에서 각각의 system에 대하여 온도에 따른 전환율을 그린 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 충전제의 함량이 증가함에 따라

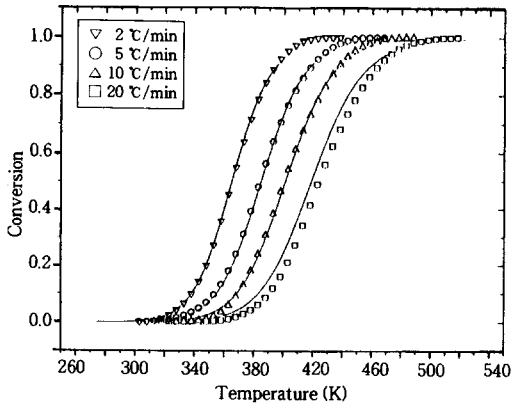


Figure 5. Comparison of conversion changes measured from DSC(point) and calculated from the kinetic mode(line) for the unfilled epoxy system.

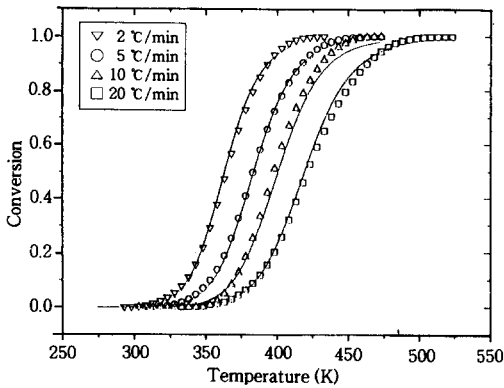


Figure 6. Comparison of conversion change measured from DSC(point) and calculated from the kinetic model (line) for the epoxy system containing 200 phr of silica.

라 경화반응이 약간 촉진되는 경향을 보이고 있다.

Silica 충전에 의한 Chemorheology의 변화. 본 연구에서는 충전되지 않은 경우와 100, 200 phr이 충전된 에폭시 system에 대해 Physica rheometer를 이용하여 측정된 점도와 DSC 실험을 통해 얻은 전환율 data를 이용하여 다음 Castro-Macosko 점도 식의 parameter인 K , E_v , a , b 의 값을 reaction kinetic parameter와 마찬가지로 회귀법을 이용하여 구하였으며, Table 2에 정리되어 있다.^{12,14-16}

$$\eta = K \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right) \left(\frac{\alpha_g}{\alpha_g - \alpha}\right)^{a+ba} \quad (8)$$

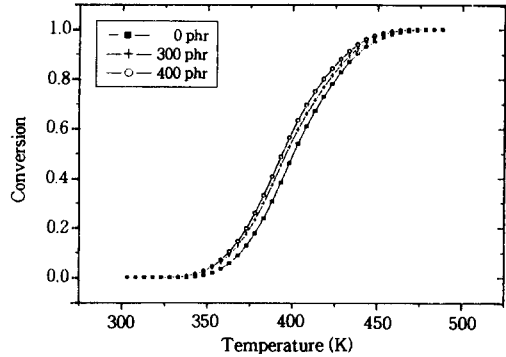


Figure 7. Conversion changes from 0, 300, and 400 phr silica filled epoxy systems during dynamic cure at the heating rate of 10 °C/min.

Table 2. Viscosity Function Parameters for the Unfilled and Silica Filled Epoxy Systems

filler content	parameter			
	K	E_v (cal/mol)	a	b
0 phr	1.20×10^{-7}	5.2×10^3	-0.1	3
100 phr	5.0×10^{-7}	5.2×10^3	-0.1	3
200 phr	2.3×10^{-7}	5.2×10^3	-0.1	3

여기에서 K 는 pre-exponential factor, E_v 는 점성 흐름에 대한 활성화 에너지, a 와 b 는 constant, α 는 전환율이며, α_g 는 gel conversion이다.

위 식 (8)에서 K , E_v , a , b 값을 구하기 위해서는 온도, 전환율, gel conversion을 변수로 하여 계산한다. 이때 전환율 data는 DSC 실험에서 구한 전환율을 이용하게 되고 gel conversion은 dynamic shear mode에서 측정된 저장 탄성률과 손실 탄성률 curve의 교차점에서의 전환율을 gel conversion으로 정의하여 계산에 사용하였다.

Fig. 8은 충전제가 각각 첨가되지 않은 에폭시 system을 5, 10, 20 °C/min의 승온속도로 가열하면서 측정된 G' (저장 탄성률)와 G'' (손실 탄성률)의 그림이다. 이 그림에서도 승온속도가 증가할수록 더 높은 온도에서 겔화 온도가 나타남을 볼 수 있으며, 또한 겔화 온도 근처에서 G' 과 G'' 의 상승 기울기가 급격하게 상승함을 볼 수 있다.

Fig. 9는 10 °C/min의 승온속도로 가열하면서 측정된 silica가 충전된 system의 G' 과 G'' 을 전환율에 대해 그린 것으로 gel conversion이 silica의 충

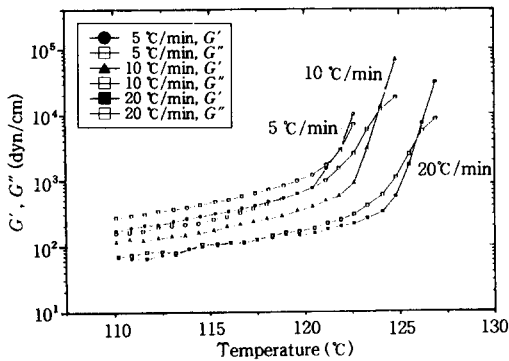


Figure 8. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') versus curing temperature at various heating rate (for the unfilled epoxy system).

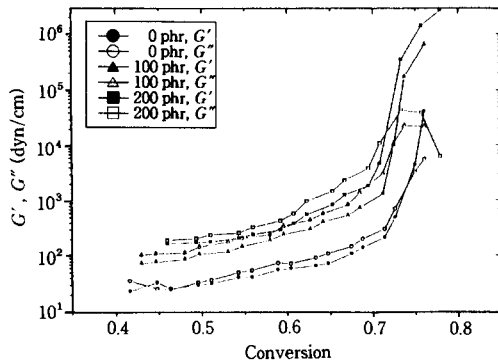


Figure 9. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') versus conversion for various silica contents (10 °C/min).

전량에 따라 약간 증가하여 0.72-0.74의 값을 가지는 것으로 볼 수 있으며 식 (1)에 의해서 이론적으로 구한 gel conversion 값이 0.57과 비교해볼 때 상당한 차이를 보이고 있는데 이것은 epoxide ring과 aminehydrogen과의 반응이외에도 autocatalytic reaction이 일어나는 복잡한 반응 기구에 의한 영향으로 사료된다. 또한 gel conversion 근처에서의 점도는 silica가 충전되지 않은 에폭시 system과 silica가 100, 200 phr 충전된 에폭시 system 모두 전환율이 gel conversion 부근에서 점도의 증가 기울기가 급격히 상승함을 볼 수 있다.

충전제가 반응에 미치는 효과로는 첫째 DSC 측정에서와 마찬가지로 탄성률 측정에서도 충전제가 반응을 촉진시키는 효과가 있음을 볼 수 있다. Fig. 10에서 silica가 충전되지 않은 neat epoxy system의

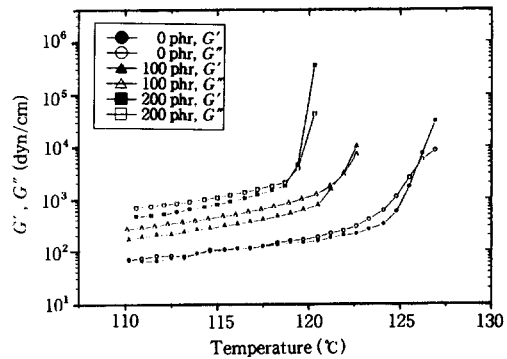


Figure 10. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') versus curing temperature for various silica contents (5 °C/min).

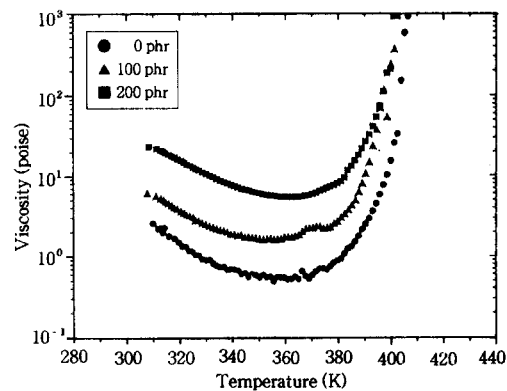


Figure 11. Viscosity versus temperature for various silica contents (5 °C/min).

$\tan \delta=1$ 인 온도는 126 °C로 200 phr 충전된 에폭시 system의 $\tan \delta=1$ 인 온도인 120 °C보다 약 6 °C 정도 빠른 것으로 나타났다. 이 결과로 보아 충전제가 증가할수록 silica에 의해서 경화반응이 촉진되어 더 낮은 온도에서 $\tan \delta=1$ 이 나타나는 경향을 알 수 있다.

둘째로 충전제가 점도에 미치는 효과는 초기 점도와 최저 점도의 상승을 들 수 있다. Fig. 11은 5 °C/min으로 가열하면서 측정된 점도로 초기 점도가 silica가 충전되지 않은 에폭시 system과 200 phr 충전된 에폭시 system을 비교하면 약 10배 정도 차이가 남을 알 수 있으며 이 차이는 $\tan \delta=1$ 에 이를 때까지 유지된다.

Fig. 12는 Castro-Macosko식에 의해서 silica가

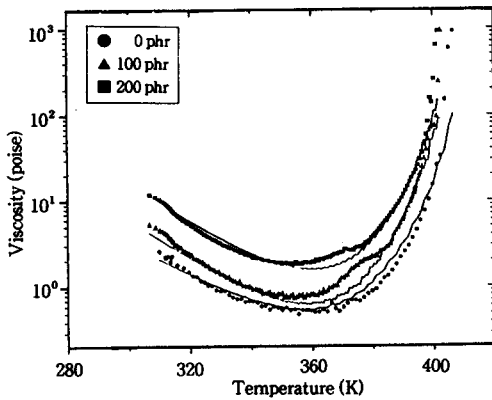


Figure 12. Viscosity versus temperature plot measured by Physica(point) and calculated from the viscosity function(line) at 5 °C/min.

충전되지 않은 에폭시 system뿐만 아니라 silica가 첨가된 에폭시 system에 대해서도 승온경화 중 점도의 변화가 잘 해석될 수 있음을 나타내고 있다. 초기 점도는 silica의 양이 증가함에 따라 증가하였으며, 온도의 증가에 따라서 모든 시료의 점도가 감소하지만 동시에 경화반응이 진행되어 분자량이 커지게 되면 점도가 증가하다가 gel conversion에 달하게 되면 점도가 무한대가 되는 것을 알 수 있다.

결 론

Silica가 충전된 DGEBA/poly(oxypropylene diamine) system의 경화반응 속도론은 DSC dynamic run을 이용하여 fitting 방법에 의해서 해석할 수 있었으며, silica가 충전됨에 따라 경화반응이 촉진되는 경향을 충분히 볼 수 있었다.

순수한 에폭시 system 및 silica가 충전된 에폭시 system의 반응 기구는 총 반응차수가 2인 autocatalytic 반응 기구에 의해서 잘 해석될 수 있었다.

Silica 충전에 따른 유변학적 변화로는 silica가 충전됨에 따라 초기 점도가 상승하며, 또한 경화반응 촉진효과를 gel point의 측정으로 알 수 있었는데,

일정한 가열속도로 열경화시키면서 측정된 겔화 온도는 silica의 함량이 증가할수록 감소하였다. 온도와 전환율의 변화에 따른 에폭시 system의 점도의 변화는 Casto-Macosko 점도식을 이용하여 해석할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. S. Jagadeeh and Siddaramaiah, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1459 (1991).
2. A. Moroni et. al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 3761 (1986).
3. K. S. Jagadeeh and Siddaramaiah, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1281 (1990).
4. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, London, 1953.
5. C. M. Tung and P. J. Dynes, *ibid.*, **27**, 569 (1982).
6. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1698 (1987).
7. T. H. Hsieh and A. C. Su, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 165 (1992).
8. S. A. Bidstrup and C. W. Macosko, *J. Polym. Sci.*, **28**, 691 (1990).
9. K. C. Cheng, W. Y. Chiu, and K. H. Hsieh, *J. Mat. Sci.*, **29**, 721 (1994).
10. C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, and R. J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2481 (1984).
11. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 1357 (1970).
12. D. S. Kim and S. C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **34**(8), 625 (1994).
13. A. Dutta and M. E. Ryan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 635 (1979).
14. C. W. Macosko, "Fundamentals of RIM", Hanser, New York, 1989.
15. D. S. Kim and S. C. Kim, *Polym. Adv. Tech.*, **1**, 211 (1990).
16. J. M. Castro and C. W. Macosko, *AIChE. J.*, **28**, 250 (1982).
17. J. L. Kuester and J. M. Mize, "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, New York, 1937.