

가속제 농도가 에폭시 경화거동에 미치는 영향

김성훈(학), 김재홍*, 오명숙(정), 박내정(정)
 홍익대학교 공과대학 화학공학과
 *현대전자

Effect of Accelerator Concentrations on Epoxy Cure Kinetics

Sung Hoon Kim, Jae Hong Kim*, Myongsook S. Oh, Nae Joung Park
 Department of Chemical Engineering, Hongik University
 *Hyun-dai Electronics.

서론

많은 분야에 응용되고 있는 에폭시 수지는 대부분 각종 첨가제를 혼합하여 사용하고 있다.^{1,2} 이들 첨가제(경화제, 가속제, 충전제, 이형제, 등)의 함유량은 에폭시 수지의 경화거동을 변화시키며, 경화된 수지의 특성에 큰 영향을 미친다. 따라서 여러 에폭시 수지계의 경화속도를 조사하는 것은 첨가제의 혼합에 따른 경화 거동을 이해하고, 나아가 경화 거동과 경화된 수지의 구조와 특성과의 상관관계를 이해 함으로써 제품의 품질 개선을 가능하게 한다.

열경화성 계인 에폭시 수지의 경화 반응 측정은 열분석 방법을 사용하여 측정할 수 있다. 본 연구에서는 열분석 방법중 Dynamic Differential Scanning Calorimetry (DSC) 방법에 의해 등온조건에서 가속제가 경화반응에 미치는 영향을 속도 상수의 변화를 통하여 설명하였다.

이론

Epoxy수지의 경화반응은 경화제가 epoxy와 반응하여 hydroxy기를 형성하고, 생성된 hydroxy기가 다시 경화제와 epoxide의 반응을 활성화하는 자동 촉매 반응이다.² 에폭시계의 자동 촉매 반응을 묘사하기 위한 여러 형태의 반응 속도식이 문헌에 나와있지만^{2,3} 본 논문에서는 Nam과 Seferis⁴에 의한 식을 이용하였다.

Nam과 Seferis는 실험한 온도 범위 안에서 최대 반응 속도가 같은 반응에서 나타난다면, 반응속도식은 오직 하나의 활성화에너지만 필요로 한다는 전제하에 속도식을 다음과 같이 온도의 함수와 전환율 함수의 곱으로 표시하였다.

$$\frac{dx}{dt} = k(T) \cdot f(x) \quad (1)$$

온도 의존성 함수 $k(T)$ 는 Arrhenius식에 의해 표시하였고,

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

전환율 함수 $f(x)$ 는 두 가지 반응의 합으로 구성되었는데 첫번째 반응은 단일단계 반응으로 생성물이 반응속도에 영향을 미치지 않는 반응들을 나타내며 두번째 함수는 자동 촉매 반응을 나타내었다.

$$f(x) = y_1(1-x) + y_2x^m(1-x)^n \quad (3)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (4)$$

식 (1) - (4)에는 A, E, y_1 , m, n의 5개의 반응 속도 변수가 있다.

실험

본 연구에는 상용화되어 널리 쓰이고 있는 물질들을 사용하였다. 에폭시 수지는 o-cresol novolac epoxy resin (EOCN-1020)이고, 경화제로서 phenol novolac resin (PSM-4324)를 사용하였고, 가속제는 triphenylphosphine(TPP)을 사용하였다. 위에서 설명한 모든 물질은 더 이상의 정제없이 사용하였다. 시료의 제조는 base resin에 위에서 설명한 첨가물을 혼합한 것을 휘발성이 좋은 용매(acetone)에 녹여 만들었다.

에폭시 수지에 대하여 경화제는 화학양론적으로 첨가하였다. 경화제(WPH=105)는 에폭시 수지(WPE=210)과 50phr인 비율로 혼합하였고, 이것을 base resin으로 사용하였다. 가속제는 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 phr로 첨가하여 kinetic parameter 측정에 사용하였다.

모든 열적 그리고 kinetic data는 Rigaku Denki Co., Ltd.의 differential scanning calorimetry(DSC unit : PTC-10A)를 사용하였고, 질소를 50ml/min으로 공급하여 장치의 비활성 분위기를 유지하였다. 장치의 온도 보정은 공급사에서 제공한 reference 물질인 납 powder의 melting point를 측정하여 보정하였다. 등온 조건에서 DSC 측정 온도는 130, 140, 150 °C 이었다.

결과 및 토론

그림1은 등온조건에서 DSC를 이용해 측정된 TPP가 1phr인 prepreg계의 $\frac{dx}{dt}$ 값을 시간의 함수로 보여준다. 그림 1의 data를 다음과 같이 변화시키면

$$\frac{dx}{dt_r} = g(x_m) \cdot f(x)$$

$$\text{단, } g(x_m) = \int_0^{x_m} \frac{dx}{f(x)} = k(T)t_m$$

$$t_r = \frac{t}{t_m}$$

t_m, x_m : ($\frac{dx}{dt_r}$)가 최대값일 때의 시간과 전환률이다.

여러 온도의 $\frac{dx}{dt_r}$ 값들이 x의 함수로 그림2와 같은 하나의 master curve를 형성하

게 된다. 이 master curve에서의 최대값은 $x_m=0.28$ 일 때 나타남으로

$\frac{d}{dx} \left(\frac{dx}{dt_r} \right) = 0$ 의 식으로부터 m, n과 y_1 의 관계를 얻을 수 있고, 나아가 $m+n=1$

의 제한을 둠으로써, 전환율함수는 실험에서 결정된 x_m 과 시행오차법으로 결정된 최적의 m 값에서 구할 수 있다. 본 논문에서 이용한 prepreg계의 x_m 의 평균치는 0.3 이고 $m=0.4$ 이었다. 이에따라 계산된 n 과 y_1 은 각 0.6과 0.192 이었다.

온도의존성 함수 $k(T)$ 의 변수인 A 와 E 는 2가지 방법으로 결정되었다. 첫 번째 방법은 각각의 실험온도에서 같은 전환율마다 $\log(t)$ vs T^{-1} 의 graph를 그려서 활성화 에너지를 계산하는 방법이다. 이 방법에 의해 계산된 에너지는 전환율에 관계없이 거의 일정하게 나타났으며, 이는 주어진 실험 조건에서 모델 에폭시계의 반응 mechanism이 전체 전환율에 걸쳐 같다는 것을 보여준다.⁴ 이 방법에 의해 구해진 E 값들의 평균치는 표 1에 요약되었다. 두 번째 방법은 실험적으로 측정된 $\frac{dx}{dt}$ 를 위에서 구한 $f(x)$ 의 함수로 직선을 형성한 후 기울기에서 k 값을 구한

다음 $\ln(k)$ 와 $1/T$ 의 직선의 y 축 intercept와 기울기에서 A 와 E 의 값을 구하는 방법이다. 이 방법으로 구한 A 와 E 도 표 1에 표시되었다.

두 방법에 의해 구한 활성화에너지값은 TPP농도 0.5phr를 제외하고는 거의 비슷함을 보여준다. Table 2의 상수들을 이용해 계산된 Nam와 Seferis 모델을 이용해 $\frac{dx}{dt}$ 값은 그림 1에 곡선으로 표시되었다. 그림 1에서 보여진 바와 같이

Nam와 Seferis 모델이 등온조건에서 모델 prepreg계의 경화거동을 잘 예측함을 보여준다.

TPP농도에 따른 활성화에너지는 TPP농도= 1.5~2.0phr근처에서 최소값을 보여 주나, Arrhenius 상수의 크기도 각각 변함으로 A 와 E 를 포함한 속도상수를 비교할 때의 최대값은 TPP농도= 2.0phr에서 일어남으로 이를 TPP의 최적농도로 볼 수 있다.

결론

등온조건에서 측정된 모델 에폭시 prepreg계의 경화거동은 에폭시계에서 흔히 나타나는 자동촉매반응 형태를 보여주며 Nam과 Seferis Model에 의해 경화거동을 예측할 수 있다. TPP농도에 따른 속도상수를 비교했을 때 최적의 TPP농도는 2phr로 나타났다.

참고문헌

1. Licari, J. J., and Hugues, L. A., *Handbook of Polymer Coatings for Electronics*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, USA, 1990
2. Ellis, B., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Ellis, B. Ed. Blackie Academic & Professional, Glasgow, GB, 1993
3. 김재홍, 첨가제 농도가 Epoxy Cure Kinetics에 미치는 영향, 석사학위논문, 홍익대학교 화학공학과
4. Nam, J-D and Seferis, J. C., *J. App. Poly. Sci.*, 50, 1555-64, 1993

표 1 - 예측값을 위한 속도론적 모델 매개변수

TPP(phr)	m	n	y ₁	E(kcal/mol)		A(min ⁻¹)
				방법 1	방법 2	
0.25	0.4	0.6	0.192	18.3	19.4	3.25 × 10 ⁸
0.5				19.6	16.7	5.35 × 10 ⁹
1.0				15.7	16.4	7.25 × 10 ⁷
1.5				10.7	9.2	1.33 × 10 ⁵
2.0				10.2	9.9	1.20 × 10 ⁵
3.0				11.9	10.7	1.18 × 10 ⁵

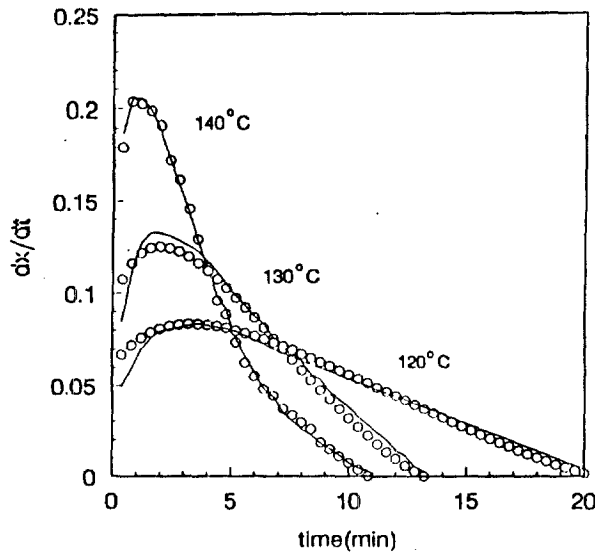


그림 1. DSC로 측정된 모델 에폭시 Prepreg(TTP=0.5phr)의 경화속도

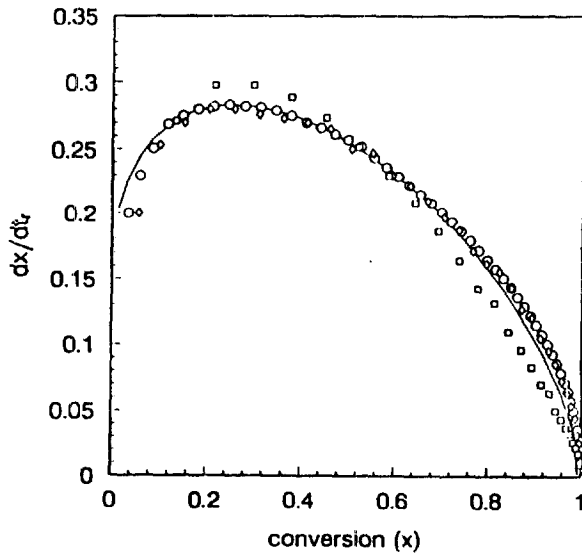


그림 2. 모델 에폭시 Prepreg(TTP=0.5phr)의 전환율함수의 master curve