

# Rheological Properties of DGEBA/Nadic Methyl Anhydride Curing System Containing Hexafluoroantimonate Salts

Geun-Ho Kwak, Soo-Jin Park, Jae-Rock Lee and Yeung-Keun Kim\*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

\*Kangnam Industrial Co., Sunggok, Ansan, Kyunggi, 425-110, Korea

## 1. 서론

에폭시 수지는 다관능성 에폭시 화합물과 반응성 경화제 및 촉매에 의한 반응으로 이루어진 3차원 가교 구조물로서 접착성, 열 및 부식에 대한 저항성, 기계적 물성, 그리고 전기적 성질 등이 우수하다고 알려져 있다[1]. 반응성 경화제로서 산무수물계 경화제는 아민계 경화제에 비해서 긴 가사시간을 지니며 경화 시 발열량이 낮으므로 작업성도 우수하고, 화학적 저항성과 전기 절연성이 있어 전기, 전자 부품의 몰딩용으로 많이 사용되고 있는 한편 적절한 기계적 물성과 치수 안정성으로 인하여 다양한 복합재료의 프리프레그 제조에 응용되고 있다. 그러나 산 무수물계 경화제는 경화 속도가 느려 에너지 소모가 크며 높은 가교 밀도로 인하여 매우 brittle하므로 3급 아민류나 이미다졸 등의 경화 촉진제를 사용해야만 한다[2].

본 연구에서는 이러한 산무수물계 경화제의 반응성을 향상시키고, 반응의 개시 단계를 제어하며 가공성 및 적절한 기계적 물성을 발현해 내기 위해 열 및 광에 대한 잠재성이 있는 것으로 알려진 hexafluoroantimonate계 양이온 촉매 (BPH)를 사용하여[3] 에폭시와 경화제의 혼합비에 따른 유연학적 특성에 대해서 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료

본 실험에 사용된 잠재성 양이온 개시제 (BPH)는 이미 보고된 바와 같이[4] benzyl bromide와 pyrazine을 출발 물질로 하여 합성하였으며 이관능성 DGEBA계 에폭시 수지 (밀도  $1.16\text{g/cm}^3$ , 점도  $12,000\text{cps}$ , E. E. W= $187\text{g/mol}$ )는 국도화학의 YD-128을, 산무수물계 경화제로는 nadic methyl anhydride (NMA, 점도  $200\text{cps}$ )를 사용하였다. Fig. 1에 DGEBA와 NMA 그리고 잠재성 양이온 개시제인 BPH의 화학 구조를 나타내었다.

### 2-2. 시료제조

유연학적 특성에 대한 실험을 위하여 에폭시 수지와 산무수물의 혼합비 ( $r$ )는 에폭시 과량(epoxy-rich)인  $r=0.25, 0.45, 0.65, 0.85$  그리고 경화제 과량(hardener-rich)인  $r=1.05$ 의 비율로 혼합하였으며 여기에 저장 안정성 및 반응성을 향상시킬 목적으로 BPH 1wt.%를 동일하게 첨가하였다. 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 혼련(stirring) 시킨 후 혼합 과정 중에 생성된 기포 및 잔류 유기 용제를 제거하기 위하여 실온의 진공 오븐에서 탈기시켰다.

### 2-3. 유연학적 특성 실험

본 에폭시 경화계의 복합 점도 (complex viscosity), 저장 탄성률과 (storage modulus) 손실 탄성률 (loss modulus) 그리고 damping factor ( $\tan \delta$ ) 등을 구하기 위하여 평행판 구조를 갖는 Rheolab MC100을 사용하였으며 평판의 간격은  $0.5\text{mm}$ , 진동수는  $5\text{Hz}$ 로 고정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Complex viscosity

다관능성 올리고머들의 경화에 있어서 유변동력학에 대한 연구는 대단히 중요한 의미를 갖는다. 경화 과정에서 유변학적인 변화와 액상에서 고상으로의 상태전이는 기기의 선택, 가공 온도 및 방법 등을 결정하는데 큰 영향을 미치며, 생성물의 최종 물성이나 잔류 응력, 변형 정도 등은 경화 기술과 반응 동력학 그리고 유변학적 변화와 직접적인 관련이 있기 때문이다[5]. 에폭시와 같은 열경화성 수지들은 가교된 3차원 네트워크를 형성하기까지 두 가지 다른 경화 단계를 거치게 된다. 즉, 경화 반응 초기에 수지는 액상에서 겔화점을 지나면서 흐름성을 잃게 되고 급격한 점도의 증가와 함께 동력학 제어 (kinetic control) 단계에서 확산 제어 (dispersion control) 단계를 거쳐 가교 구조를 형성한다. Fig. 2에 이러한 과정에서 나타나는 각 조성별 시간에 따른 복합 점도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 겔화 시간은 산무수물의 함량비 ( $r$ )가 증가할수록 증가하다  $r=0.65$ 에서 최대값을 나타내었다.

#### 3-2. Gelation point (GP)

저장 탄성률 ( $G'$ )은 재료의 탄성 (elastic) 특성을 나타내며 손실 탄성률 ( $G''$ )은 점성 (viscous) 특성과 관계가 있다[5].  $G'$ 은 변형에 대해 위상차가 없는 탄성 탄성률 (elastic modulus)로서 탄성에 의해 손실 없이 저장되는 에너지를 의미하며 GP 근처에서 급격한 증가를 나타낸다.  $G''$ 은 점성에 의해 손실되는 에너지를 대표하는 점성 탄성률로 물질의 분자 운동과 전이 및 다분산계의 구조, 불균일성 그리고 완화 거동 등의 성질에 민감한 인자이다. Fig. 3, 4에 반응시간에 따른  $G'$ ,  $G''$ 의 값과  $G''$  vs.  $G'$ 의 값을 각각 도시하였다. 경화계의 반응 초기에는 액상 특성이 지배하여  $G''$  성분이 높게 나타나다가 반응이 진행되어 탄성 고체의 성질에 가까워지며  $G'$ 의 값이 상승하는 전환점을 나타내는 것을 볼 수 있는데,  $G'$ 과  $G''$ 의 값이 같은 지점, 즉 점성에 의해 손실되는 에너지와 변형에 대해 위상차가 없이 저장되는 에너지의 비가 1이 되는 지점을 GP로 볼 수 있으며[6] 이 시점에서부터 경화계는 3차원 가교 구조를 형성하기 시작한다. 또한 Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 낮은 반응성을 나타내는 산무수물의 비가 증가할수록 점성에 의해 손실되는 에너지 ( $G''$ ) 역시 증가하다가  $r=0.65$ 에서 최대값을 나타내었으며, 탄성에 의해 손실 없이 저장되는 에너지 ( $G'$ )는  $G''$ 에 비해 보다 낮은 값을 나타냄을 알 수 있다. 손실된 에너지 대 저장된 에너지의 비 ( $G''/G'$ )인  $\tan \delta$ 는 위상차 (phase lag)로서 자극에 대한 반응의 지연 정도를 뜻한다.  $G''/G'$ 의 비는 액상일 경우 1보다 큰 값을 보이다가 상전이점인 GP를 기점으로 1보다 작은 값을 갖는 것으로 알려져 있는데,[6] 본 실험의 경우 산무수물의 함량 ( $r$ )이 증가할수록 반응에 대한 지연 정도는 높은 값을 유지하였으며  $R=0.65$ 에서 앞선 실험의 경우와 마찬가지로 최대값을 나타내었다. 위 결과들로부터 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 에폭시 수지 100에 대해 산무수물 65wt.%의 함량일 때, bleeding 등의 부반응 없이 가교 치밀한 가교 구조를 형성할 수 있는 조성비임을 알 수 있다.

#### 3-3. 가교 활성화 에너지

가교 반응에 있어서 활성화 에너지는 각기 다른 온도에서의 GP를 측정해 구할 수 있다고 알려져 있다[7]. GP 이전의 가교 증합은 동력학적인 제어를 받게 된다는 것은 주지의 사실이며 그 네트워크 구조는 전환율의 함수로서 나타낼 수 있으므로 아래와 같은 적분식에 의해서 동력학 반응식을 구할 수 있다.

$$\frac{dp}{dt} = k \cdot f(p) \quad (1)$$

$$k = A \cdot e^{-E_c/RT} \quad (2)$$

$$\frac{dp}{f(p)} = A \cdot e^{-E_c/RT} dt \quad (3)$$

$$\ln t = [\ln \int_0^{p_c} \frac{dp}{f(p)}] - \ln A + E_c/RT \quad (4)$$

GP에서의 전환량은 온도와 무관하고 상수값을 갖는다고 예상되어 지므로[8] (4)식은 다음과 같이 단순화 될 수 있다.

$$\ln t = \frac{E_c}{RT} + C \quad (5)$$

where,  $E_c$  : cross-linking activation energy,  $t$  : gel time.  $R$  : gas constant  
 $T$  : cure temperature,  $C$  : constant

(5)식에서 활성화 에너지는 임의의 기준 온도  $T_r$ 에 대해서 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln t_r = \frac{E_c}{RT_r} + C \quad (6)$$

where,  $t_r$  : gel time at reference temperature.  $T_r$  : reference temperature

(5)와 (6)식으로부터 shift factor,  $\alpha_T$ 는 다음과 같이 정의될 수 있다.[9]

$$\alpha_T = \ln t_r(T_r) - \ln t(T) = \frac{E}{RT_r} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

본 실험에서 기준 온도는 150℃로 설정했으며 가교 활성화 에너지는 Fig. 6에 도시한 바와 같이  $\alpha_T$  vs.  $1/T$  그래프의 기울기로부터 구할 수 있으며 Table 1에 조성별 shift factor 및 가교 활성화 에너지를 나타내었다. 위의 결과로부터 산무수물인 NMA의 함량이 감소하고 높은 반응 온도일수록 gel time이 감소하였으며  $r=0.65$ 의 혼합비에서 가장 긴 gel time과 최대 가교 활성화 에너지를 나타내었다. 가교 활성화 에너지가 클수록 네트워크를 형성하는데 보다 많은 에너지가 소모되는 것을 의미하므로 다른 조성비에 비해 보다 치밀한 3차원 망상 구조를 형성하였을 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

양이온 개시제인 BPH를 DGEBA/NMA 에폭시 경화 시스템에 도입하여 에폭시와 산무수물의 혼합비에 따른 유연학적 특성에 대해 살펴보았다. 레오미터를 사용하여 복합 점도와 gel time을 측정하고 가교 활성화 에너지를 구한 결과 수지 내에 안정된 방향축기로 인해 낮은 반응성을 갖는 NMA의 함량이 증가할수록 젤화점은 지연되고 가교에 필요한 활성화 에너지는 증가했다. 따라서 경화계의 유연학적 특성이 반응물 내 활성점의 수, 에폭시 자체의 화학적 구조, 개시제와의 상호 작용, 경화계의 조성비 및 경화 온도 등에 의존적임을 알 수 있었으며 혼합 조성비  $r=0.65$ 에서 가장 긴 젤화 시간과 높은 가교 활성화 에너지를 갖는 점으로 미루어볼 때 치밀한 망상 구조로 인하여 우수한 열안정성 및 기계적 물성을 나타낼 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", Advances in Chemistry series No. 114, ACS, 1979.
2. A. M. Clayton, "Epoxy Resin Chemistry & Technology", 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
3. G. H. Kwak, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**, 42 (1999).
4. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polymer J.*, **29**, 759 (1997).
5. J. O. Simpson, and S. A. Bidstrup, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 55 (1995).
6. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
7. P. A. Oyanguren, and R. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993).
8. T. Takahama, and P. H. Geil, *J. Polym. Sci.*, **20**, 453 (1982).
9. P. A. Oyanguren, and R. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993).

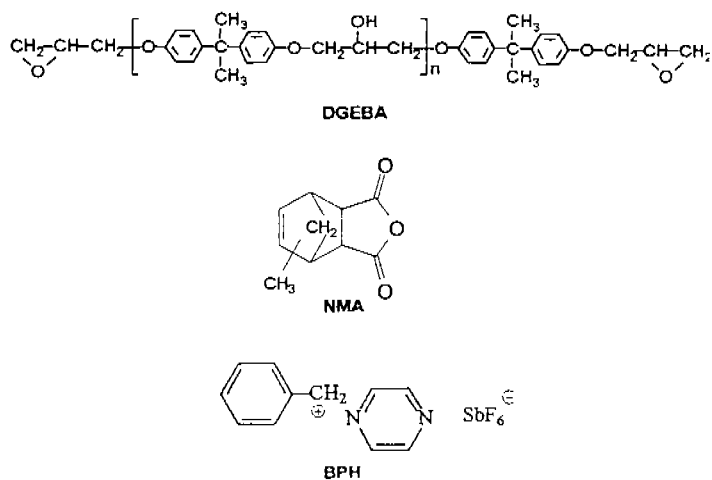


Fig. 1 Chemical structures of DGEBA, NMA and BPH.

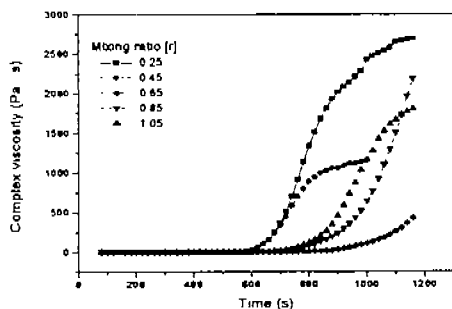


Fig. 2 Plots of complex viscosity as a function of time for different mixing ratios.

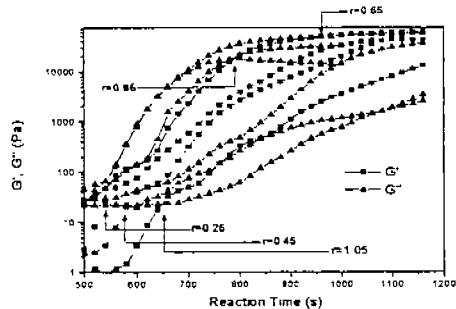


Fig. 3 Plot of  $G'$  and  $G''$  as a function of reaction time for different mixing ratios.

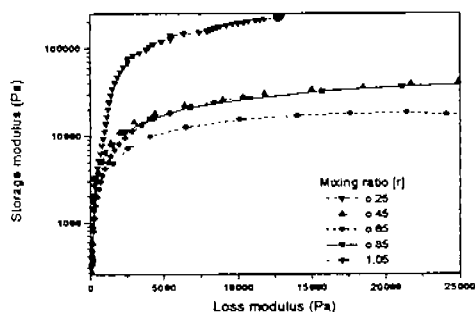


Fig. 4 Plots of storage modulus vs. loss modulus for different mixing ratios.

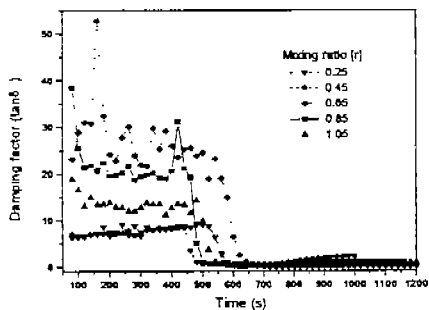


Fig. 5 Experimental curves of damping factor vs. time for different mixing ratios.

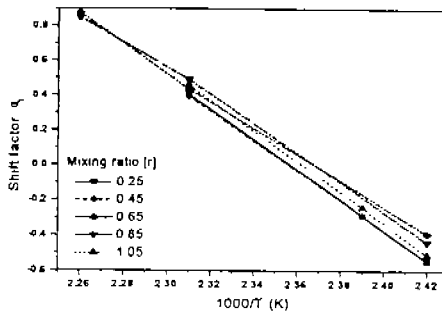


Fig. 6 Arrhenius plot of the shift factor vs.  $1000/T$ .

Table 1. Results of Shift Factor ( $\alpha_T$ ) in the  $\ln t$  Scale and Cross-linking Activation Energy ( $E_c$ )

Mixing ration [r]	Cure temperature [°C]	$\alpha_T$	$E_c$ [kJ/mol]
0.25	140	-0.393	65.33
	145	0.434	
	160	0.875	
0.45	140	-0.439	67.39
	160	0.491	
	170	0.847	
0.65	140	-0.511	73.12
	145	-0.245	
	160	0.457	
0.85	140	-0.549	72.12
	145	-0.288	
	160	0.405	
1.05	140	-0.545	70.94
	145	-0.291	
	160	0.393	