

충전제 함유 에폭시 수지의 점도거동 특성

이명천, 이의수, 김진구, 배두한, 김인범*, 윤효창**, 임종찬**
동국대학교 화학공학과
경민대학 소방안전관리과*
(주)고려화학 중앙연구소**

Viscosity Behaviors of Epoxy Resin Containing Fillers

Myung-Cheon Lee, Euy-Soo Lee, Jin-Gu Kim, Doo-Han Bae, In-Beom Kim*,
Hyo-Chang Yun**, Jong-Chan Lim**

Dept. of Chem. Eng., Dongguk University
Dept. of Fire Safety Management, Kyungmin College*
Central Research Institute, Korea Chemical Co.**

서론

충전제가 함유되어진 고분자 현탁액들이나 고분자 유체들은 산업적으로 식품 가공이나 페인트, 플라스틱 산업 등에서 많이 이용되어지고 있는데, 이에 대한 현상을 유변학적으로 해석하는 것은 단순하지 않기 때문에 묽은 현탁액에 한해서만 뉴턴 유체로 간주하여 적용하고 있다. 그럼에도 불구하고, 일반적인 고분자 내의 높은 농도의 현탁액들이나 비뉴턴 유체의 경우 그 유변학적인 거동특성을 정확히 예측할 수 있는 식들이 명확하지 않기 때문에 대부분 경험적인 수식들에 의해 표현되어지고 있으며, 거동특성에 영향을 줄 수 있는 인자들을 식 내부에 포함시킴으로 인해 이를 보완하고자 하는 노력이 있어 왔다. 일반적으로 충전제가 포함되어진 고분자 현탁액의 흐름 특성은 고분자 수지와 충전제 표면에서의 회합 상태, 충전제의 분산 또는 응집정도, 배향, 충전제의 크기, 크기분포, 모양 등에 의해 좌우되어진다.

본 연구에서는 반도체 봉지제에서 쓰이는 에폭시/실리카 충전제 시스템을 사용하여 일반적으로 적용되고 있는 점도 예측 모델식을 이 실험값과 비교하여 보았으며, 모델식 내에 포함되어 있는 변수들의 변화에 따른 유변학적인 거동 변화를 확인하여 보고, Mooney 식의 변수값을 Ouchiyama의 packing 모델과 Taguchi의 최적 산출 방식에 의해 구하여 실험값과 비교해 보았다.

이론

일반적으로 충전제를 포함하는 현탁액의 점도를 예측하는 식들로는 단단한 구형 충전제의 영향을 가장 단순하게 표현한 Einstein 식, 충전제의 모양과 충전율을 고려한 Mooney 식, 입자들이 Brownian 운동을 하는 단단한 구형 입자로 가정된 Maron & Pierce 식, 그리고 Krieger & Dougherty 식 등이 제안되어졌다. 최근에 와서는 Sudduh에 의해 현탁액에 대한 점도를 예측하는 일반화된 모델식이 제안되어졌는데, 다음의 식(1)과 같이 표현되어진다.

$$\ln \frac{\eta}{\eta_f} = [\eta] \phi_m \left(\frac{1}{\sigma - 1} \right) \left\{ \frac{1 - \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{\sigma-1}}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{\sigma-1}} \right\} \quad \text{for } \sigma \neq 1$$

$$\frac{\eta}{\eta_f} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta] \phi_m} \quad \text{for } \sigma = 1 \quad (1)$$

여기에서 η 는 현탁액의 점도를, η_f 는 현탁 매개체의 점도, $[\eta]$ 는 고유점도 값, σ 는 입자상호작용계수, ϕ_m 는 최대 입자 충전율, ϕ 는 현탁액의 입자 분율을 의미한다. 이 식에서 볼 수 있는 것처럼, 현탁액의 점도는 입자상호작용계수인 σ 와 최대 입자 충전율 ϕ_m 에 의해 영향을 받는 것을 알 수 있는데, 표 1에 입자상호작용계수 값의 변화에 따라 정리된 예측 식들을 정리해 보았다.

표 1. 입자 상호작용계수 σ 에 의한 일반화된 현탁액 점도방정식

No.	σ	방정식	유도된 식
I	$\sigma=0$	$\ln \frac{\eta}{\eta_f} = [\eta] \phi$	Arrhenius 식
II	$\sigma=0.5$	$\ln \frac{\eta}{\eta_f} = 2[\eta] \phi_m \left[1 - \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{0.5} \right]$	
III	$\sigma=1$	$\ln \frac{\eta}{\eta_f} = -[\eta] \phi_m \ln \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)$	Krieger-Dougherty 식
IV	$\sigma=2$	$\ln \frac{\eta}{\eta_f} = [\eta] \left[\frac{\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}} \right]$	Mooney 식
V	$\sigma=3$	$\ln \frac{\eta}{\eta_f} = \frac{[\eta]}{2} \left\{ \frac{2\phi - \frac{\phi^2}{\phi_m}}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2} \right\}$	

여기에서, 입자들의 최대 충전율에 대한 계산은 일반적으로 단분산을 고려하고 random close-packed sphere로 가정하여 얻어진 값인 0.74 또는 hexagonal close-packed sphere의 충전율인 0.64등의 값을 이용하고 있으나 실제적으로는 대부분의 충전제들이 입자들의 분산도를 가지기 때문에 이 값들보다는 높은 값을 나타낸다. 따라서, 최대 충전율을 구하기 위해 구형 충전제를 사용하여 특정 입자 주위의 입자들이 평균 입자들로 가정한 입자와 접촉해서 채워져 있다고 제안한 Ouchiyama의 packing model를 사용하였으며, 최대 충전율을 구하기 위해 지교 배열법과 손실함수의 개념 및 noise의 영향을 도입한 실험 계획법의 일종인 Taguchi method를 사용하였다. 최적 입도 분포 예측을 위해 C-언어로 구성된 프로그램을 사용하였으며, sample 수, sample 내의 입도 분포 실험구간, 수렴조건 및 실험에서 얻어진 입자들의 입도 분포들을 입력하여 최대 충전율을 구하였다.

실험

사용되어진 에폭시 수지는 노블락계 수지를 이용하였으며, 사용되어진 실리카 충전제는 평균 입자 크기가 $29\mu\text{m}$ 인 구상 실리카(Silica A)와 평균 입자 크기가 $5\mu\text{m}$ 인 각상 실리카(Silica B)로서, 각각의 실리카를 여러 가지 함량으로 에폭시 수지와 함께 혼합한 후 Brabender kneader에서 혼련하여 파우더로 제조한 시료를 가지고 지름 25mm의 tablet으로 준비하였다. 이 tablet을 parallel plate가 부착되어진 RMS(Rheometric Mechanical Spectrometer, RMS 800)을 사용하여 dynamic frequency sweep mode에서 점도 거동을 확인하여 보았다.

결과 및 토론

앞의 이론에서도 제기하였듯이 충전제가 포함되어져 있는 현탁액의 유변학적인 거동을 예측하는 Sudduh의 일반화한 예측식은 입자간의 상호 작용을 나타내는 σ 값과 포함하는 충전제의 함량을 표현하는 ϕ_m 값에 의해 영향을 받기 때문에 우선적으로 σ 값이 일정한 값을 가질 때, ϕ_m 값에 의한 영향을 파악하여 보았는데, 단분산을 고려하여 최대 충전율의 값을 0.74나 0.64를 사용한 경우 알려진 대로 점도 예측은 Krieger-Dougherty 식에 의해 경향성을 나타냄을 볼 수 있으나, Ouchiya의 충전 모델과 Taguchi method에 의해 ϕ_m 를 구한 경우 충전제의 ϕ_m 값이 충전제의 크기 분포로 인하여 0.74나 0.64보다 더 높은 값을 갖는 것으로 판단되어지기 때문에 실제적인 충전제의 최대 충전율 값을 이용하여 각 예측식에 의한 결과를 비교해 보았다. 그 결과, 그림 1에서 볼 수 있는 것처럼, Silica A, B 모두 Mooney 식에 의한 점도 거동과 실험을 통해 구해 본 점도 거동이 근접함을 볼 수 있는데, 이는 각 충전제들이 크기분포를 가지고 상호작용하고 있는 에폭시/실리카 시스템에 있어서의 점도예측이 Mooney 식에 의해 예측이 가능하다고 판단되어진다.

그리고, Sudduh의 수식을 일반화하여 얻은 Mooney 식에 있어서 또 다른 변수인 intrinsic viscosity 값은 일반적으로 shape factor로 표현되어지고 있는데, 이 값은 단단한 구형 입자인 경우 2.5의 값을 갖는 것으로 알려져 있는데, Ouchiya의 모델과 Taguchi 방법에 의해 얻어진 ϕ_m 를 기준으로 하여 실험값으로부터 regression한 결과, Silica A에 대해서는 2.37의 형상인자값, Silica B에 대해서는 2.97의 형상인자값을 갖는 것을 확인할 수 있었고, 기존의 변수값들에 의한 점도거동과 비교하여 그림 2에 나타내었다.

참고문헌

1. P. Carreau, D. De Kee, R. Chhabra, "Rheology of Polymeric Systems - Principles and Applications", Hanser Publishers, New York, USA, 1997.
2. D. Bigg, Polym. Eng. Sci., **22**, 512 (1982)
3. J.B. Jansma and S. Qutubuddin, J. Rheol., **39**, 161 (1995)
4. R. D. Sudduh, J. Appl. Polym. Sci., **50**, 123 (1993)

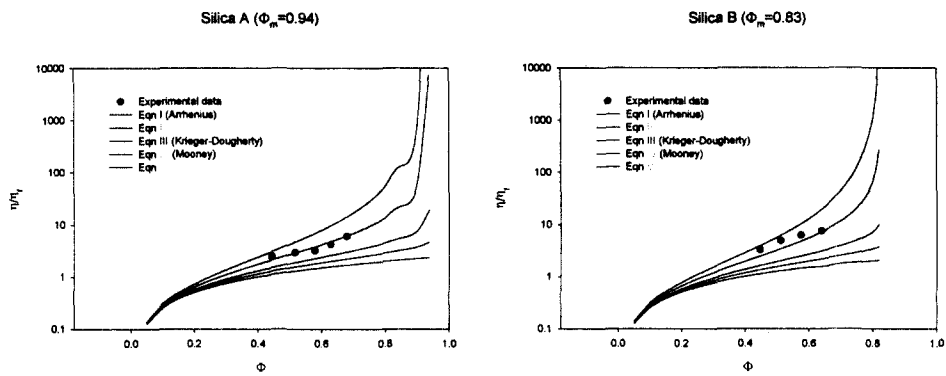


Figure 1. Ouchiyaama의 모델과 Taguchi 방법에 의해 계산된 ϕ_m 에 따른 점도 예측식들과 실험 결과 비교

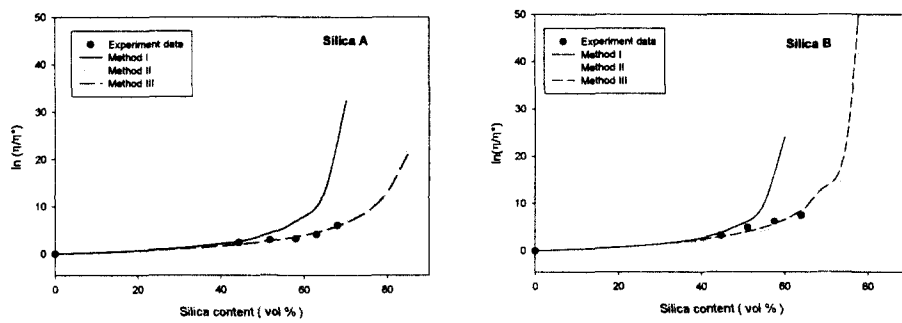


Figure 2. Mooney 식 내의 변수 값들의 변화에 따른 점도 거동 변화 및 실험 결과 비교