



Determination of Epoxy/Anhydride Mixing Ratio for the Highly Silica Filled Compounds with Chromium (III) Octoate Catalyst

Noori Lee, Dong-Hoon Lee, Jung Hoon Lee*, Kyeong-sik Min*, Sung Yun Kang**,
Seungkil Seo**, Byung Lae Rho***, and Wonho Kim†

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

**Composites & Communication Device Materials Business Division, Kukdo Chemical, Co., Ltd., Seoul 153-802, Korea*

***Research & Development Institute, Hanwha Corporation, Daejeon 305-156, Korea*

****Defense Industry Technology Center, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea*

(Received March 23, 2015, Revised April 20, 2015, Accepted May 18, 2015)

Abstract: In this study, epoxy/anhydride mixing ratio for the highly silica filled compounds with chromium (III) octoate catalyst was investigated at a low curing temperature (71°C for 40 hr) by evaluating the compressive strength with the weight ratio ranges from 0.3/1.0 to 1.0/1.0 of epoxy part (Part A)/anhydride part (Part B). In case of epoxy/anhydride compounds used surface unmodified silica by coupling agent, these compounds need excess anhydride unlike the weight ratio in the conventional epoxy/anhydride compounds. In curing behavior, the epoxy/anhydride compounds containing chromium (III) octoate showed high conversions at 71°C for 40 hr, even if a dipropylene glycol (DPG) was not used as a polymerization initiator. Also, DPG leads to a poor epoxy network structure. In conclusion, the appropriate weight ratio of Part A/Part B of highly silica filled epoxy/anhydride compounds with chromium (III) octoate catalyst is 0.5/1.0 and the maximum amounts of silica is 1470 phr of epoxy resin.

Keywords: epoxy-anhydride compounds, chromium (III) octoate catalyst, silica, mechanical properties, curing behavior

Introduction

에폭시 수지는 다양한 화학구조, 낮은 수축률, 우수한 접착력, 내화학성 등으로 인하여 오랫동안 광범위한 산업 분야에서 사용되었으며, 적용 분야로는 페인트, 코팅, 인쇄 배선판 (PWB, printed wiring board), 에폭시 몰딩 컴파운드(EMC, epoxy molding compound), 접착, 복합재료 그리고 외부의 충격에 의해 쉽게 파손 될 수 있는 부품 등을 보호하는 하우징 등이 있다.¹ 그 중 전자 부품 등과 같이 내열성 및 내화학성이 약한 물질들은 에폭시 몰딩 컴파운드의 경화 과정 중에 수반되는 높은 경화 온도 또는 화학적 침식에 의해 악영향을 받을 우려가 있어 저온 경화와 화학적 침식에 의한 경화제가 요구되어 진다.^{2,3} 일반적으로 아민 타입의 경화제는 저온 경화가 가능하지만, 독성이 강하고, 반응열이 높으며, 화학적 침식의 우려가 있다.⁴ 반면, 산무수물계 경화제는 저점도로 작업성과 고온 물성이 우수하며, 낮은 경화 발열 및 수축율을 나타내지만, 아민계나 페놀계 경화제에 비해 고온 경화가 요구되어 적절한 촉매를 사용하였을 때에 저온 경화가 한정적으로 가능하다.^{4,5} MIL-M-48235B에서는 저온 경화 촉매로 우라닐

아세틸아세토네이트(uranyl acetylacetonate)를 명시하였으며 미국 특허 3,852,245에 나타낸 바와 같이 폴리올이 존재할 경우 76.6°C의 경화 온도에서 에폭시/산무수물 컴파운드를 경화시킬 수 있는 촉매로 제시되었다.⁶ 하지만 이 촉매는 방사능 동위원소가 포함되어 있어 보관 및 사용에 상당한 어려움이 수반되기 때문에 상대적으로 취급이 용이하고 저온 경화가 가능한 촉매를 찾기 위해 본 연구 그룹에서는 다양한 금속 착화합물 촉매들을 각각 적용하였고, 그 중 크롬(III) 옥토에이트 촉매를 사용했을 때 71°C/40시간의 경화 조건에서 몰딩 컴파운드의 경화 반응을 완료시킬 수 있었다.⁷

에폭시 수지를 효과적으로 경화시키기 위해서는 적정량의 경화제를 혼합해야 하는데, 그 중 산무수물 경화제의 경우는 에폭시 수지를 과량으로 첨가하였을 때 최적의 컴파운드 물성이 얻어진다고 알려져 있다.⁸⁻¹² 이것은 에폭시 수지를 과량으로 배합하면 에폭시 수지와 산무수물 사이의 에스테르화 반응(esterification) 이외에 에폭시기들 사이의 추가적인 에테르화 반응(etherification)도 같이 일어나 가교 밀도를 증가시키기 때문이다.¹³

하지만 지난 연구에서 크롬(III) 옥토에이트 촉매가 적용된 몰딩 컴파운드의 기계적 특성 분석 결과, 주재(Part A)/경화제(Part B)의 무게비가 0.5/1.0에서 가장 우수한 압축강도를 나

†Corresponding author E-mail: whkim@pusan.ac.kr

타내었으나 Part B의 투입량이 많아지는 원인에 대해서 규명하지 못했다.⁷ 실리카가 충전된 에폭시/산무수물 컴파운드에 관한 연구들은 주로 아민계 촉매를 사용했을 때의 결과이며,¹⁴⁻¹⁶ 그 중 한 연구에서는 에폭시/산무수물의 당량을 1/0.72로 에폭시를 과량으로 배합하였는데, 실리카의 부피 분율 (volume fraction)이 전체 시스템 대비 30% 일 때, 열안정성이 우수하면서 가장 높은 굴곡 강도와 충격 강도를 나타내었다.¹⁵ 현재 MIL-M-48235B 에 따른 본 연구 그룹의 시스템은 Part A/Part B의 무게비가 0.5/1.0인 경우 실리카가 에폭시 대비 1470 phr 투입되는 고충전 에폭시/산무수물 배합물이며, 금속 카르복실산염 촉매(크롬(III) 옥토에이트)가 사용되었기 때문에 적정 혼합비, 가교 구조 형성 및 경화 특성 등이 이전 연구에서는 알려져 있지 않은 새로운 분야일 것으로 예상된다.

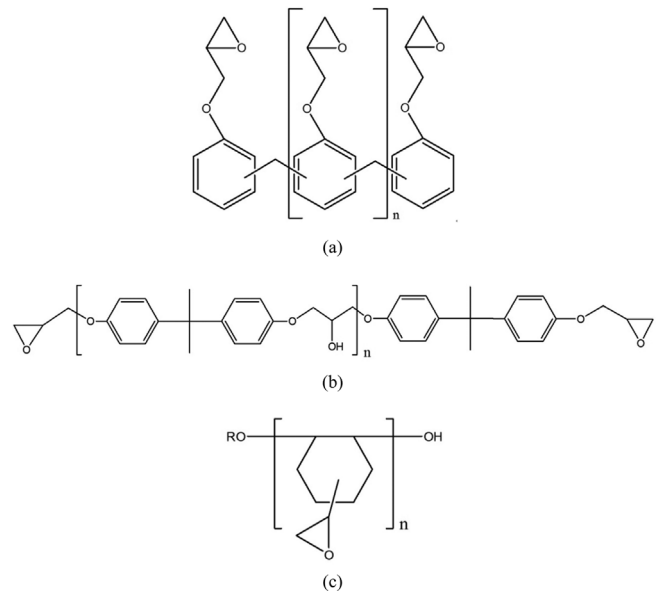
따라서 본 연구에서는 71°C/40시간의 주어진 경화 조건에서 크롬(III) 옥토에이트 촉매와 실리카가 고충전된 에폭시/산무수물 배합물의 Part A/Part B의 무게비를 0.3~1.0/1.0로 범위를 다양하게 한 후, 압축강도를 평가하여 적정 혼합비를 확인하였다. 또한, Part B에 포함된 실리카 표면의 수산기 및 중합 개시제(dipropylene glycol, DPG)의 수산기가 경화제인 산무수물의 반응에 끼치는 영향을 확인하기 위하여 실리카가 투입되지 않은 미충전 배합물 및 DPG의 유무에 따른 실리카 고충전 배합물의 기계적 물성, 초기 경화 속도를 비교 평가하였다.

Experimental

1. 재료

본 연구에서 제조된 에폭시 몰딩 컴파운드(EMC, epoxy molding compound)는 주재(Part A)와 경화제(Part B)로 구성되어 있다. Part A에는 가공성 및 기포 제거를 용이하게 하기 위하여 고내열성의 페놀 노블락형 에폭시 수지(YDPN-638, epoxy equivalent weight (EEW); 170~190 g/eq, 국도화학), 저점도 타입의 비스 페놀 A 에폭시 수지(YD-128, EEW; 184~190 g/eq, 국도화학), 저점도 타입의 사이클로 알리파틱 에폭시 수지(S-51, EEW; 144~157 g/eq, SYNASIA)를 40/40/20(YDPN-638/YD-128/S-51)의 무게비로 120°C에서 2시간 동안 혼합하여 준비하였으며, 이 에폭시 수지들의 분자 구조를 Scheme 1에 나타내었다.

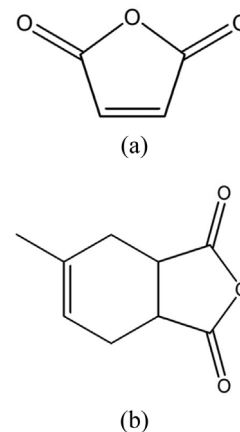
또한, 반응 희석제로는 2,3-epoxy-1-propanol(glycidol; C₃H₆O₂, MW 74.08 g/mol)이 사용되었다. 경화제로 사용되는 Part B에는 dipropylene glycol(DPG; HOC₃H₆OC₃H₆OH, MW 134.17 g/mol)이 중합 개시제로 적용되었고, maleic anhydride(MA; C₂H₂(CO)₂O, MW 96.06 g/mol), methyl tetrahydrophthalic anhydride(MTHPA; C₉H₁₀O₃, MW 166.2 g/mol)가 경화제로 사용되었으며 경화제의 화학적 구조는 Scheme 2에 나타내



Scheme 1. Chemical structures of (a) novolac phenol epoxy resin, (b) bisphenol A diglycidyl ether, and (c) cycloaliphatic epoxy resin.

었다.

저온에서의 반응을 촉진시키기 위해 개량형 크롬(III) 옥토에이트(C₂₄H₄₅CrO₆, MW 257.15 g/mol, HYCAT 3000S, Dimension Technology Chemical Systems Inc., USA) 촉매가 사용되었다. 또한, 보강제는 유동성 및 패킹성이 우수한 용융 실리카(fused silica, Tokuyama)가 사용되었으며, 38 μm의 입자 크기(SE-40)가 적용되었다. 실리카와 에폭시 수지와와의 결합력을 증가시키기 위한 커플링제로 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane(S-510, Chisso Co.)이 적용되었으며, 소포제(SH-5500, silicon defoamer, Dow Corning Co.)는 혼합 과정 중 기포 발생을 억제하기 위해 두 컴파운드에 공통적으로 적용되었다.



Scheme 2. Chemical structures of anhydride hardeners: (a) maleic anhydride (MA), (b) methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA).

Table 1. Formulation of Epoxy Molding Compounds

unit : phr (parts per hundred weight of epoxy resin)

Items	Weight ratio of Part A / Part B	Weight ratio of Part A / Part B							
		0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
Epoxy resin	YDPN-638				40				
	YD-128				40				
	S-51				20				
Reactive diluent	Glycidol				17.54				
Hardener	MA	106.96	80.22	64.17	53.48	45.84	40.11	35.65	32.09
	MTHPA	213.53	160.15	128.12	106.77	91.51	80.07	71.18	64.06
Coupling agent	S-510	33.76	27.29	23.40	20.82	18.97	17.58	16.50	15.64
Foam reducer	SH-5500	1.74	1.41	1.21	1.07	0.98	0.91	0.85	0.81
Catalyst	HYCAT 3000S	6.33	4.74	3.80	3.16	2.71	2.37	2.11	1.90
Polymerization initiator	DPG	7.86	5.89	4.72	3.93	3.37	2.95	2.62	2.36
Filler (fused silica)	Overall	2149.86	1724.76	1469.70	1299.65	1178.20	1087.10	1016.25	959.57
	In Part B	1700.40	1275.30	1020.24	850.20	728.74	637.65	566.80	510.12

2. 에폭시 몰딩 컴파운드(epoxy molding compound, EMC)의 제조

에폭시 몰딩 컴파운드의 혼합을 위하여 공전과 자전이 가능한 진공 페이스트 혼합기(vacuum paste mixer, PDM-1KV, Dae Hwa Tech, Korea)를 사용하였고, 조성 물질들은 Table 1에 명시된 배합표에 따라 준비되었다.

Part A와 Part B를 배합표에 따라 측량하여 혼합기에서 5분간 혼합하였다. 준비된 에폭시 수지는 80°C 오븐에서 1시간 동안 방치하여 점도를 낮추어 사용하였으며, 실리카는 100°C 오븐에서 충분히 건조한 후 사용하였다. Part B의 경우 DPG의 유/무를 고려하여 제조하였다. 혼합이 완료된 Part A와 Part B는 Table 1과 같이 무게비에 따라 변량하여 2분간 혼합기에서 진공 조건하에 혼합되어 시험편 제조에 이용되었다.

3. 미충전 배합물 제조

미충전 배합물을 제조하기 위하여 온도 조절 및 혼합이 가능한 가열판(RCT basic, IKA, Germany)을 사용하였고, 조성 물질들은 Table 1에 명시된 배합표에서 실리카와 커플링제를 제외하였다. 열 전달이 우수한 비커에 산무수물, DPG, 소포제, 반응 희석제를 측량하여 먼저 가열판에서 20분간 50°C에서 혼합한 뒤 에폭시 수지를 넣고 상온에서 10분간 혼합 후, 마지막으로 촉매를 투입하여 5분간 혼합하였다. 이후 제조 과정에서 발생한 기포를 제거하기 위해서 상온에서 유리진공탈포기로 20분간 탈포하였다.

4. 특성 측정 방법

4.1. DSC를 이용한 에폭시/산무수물 컴파운드의 경화 거동 측정

시차주사열량계(differential scanning calorimetry; DSC,

Mettler Toledo, DSC 1, Switzerland)를 이용하여 온도 상승에 따른 발열 거동을 관찰하였다. 시료의 양은 10.0±0.2 mg으로 질소 분위기에서 25 ~ 250°C까지 10 °C/min의 승온 속도로 실험하여 컴파운드의 발열량(ΔH , J/g)을 구하였다. 또한 경화 전 컴파운드의 총 반응열량(ΔH_{∞})과 특정 경화 시간까지 경화된 컴파운드의 반응열량(ΔH_t)을 이용하여 경화 시간에 따른 전환율($\alpha = \Delta H_t / \Delta H_{\infty} \times 100$)을 결정하였다.

4.2. 인장강도의 측정

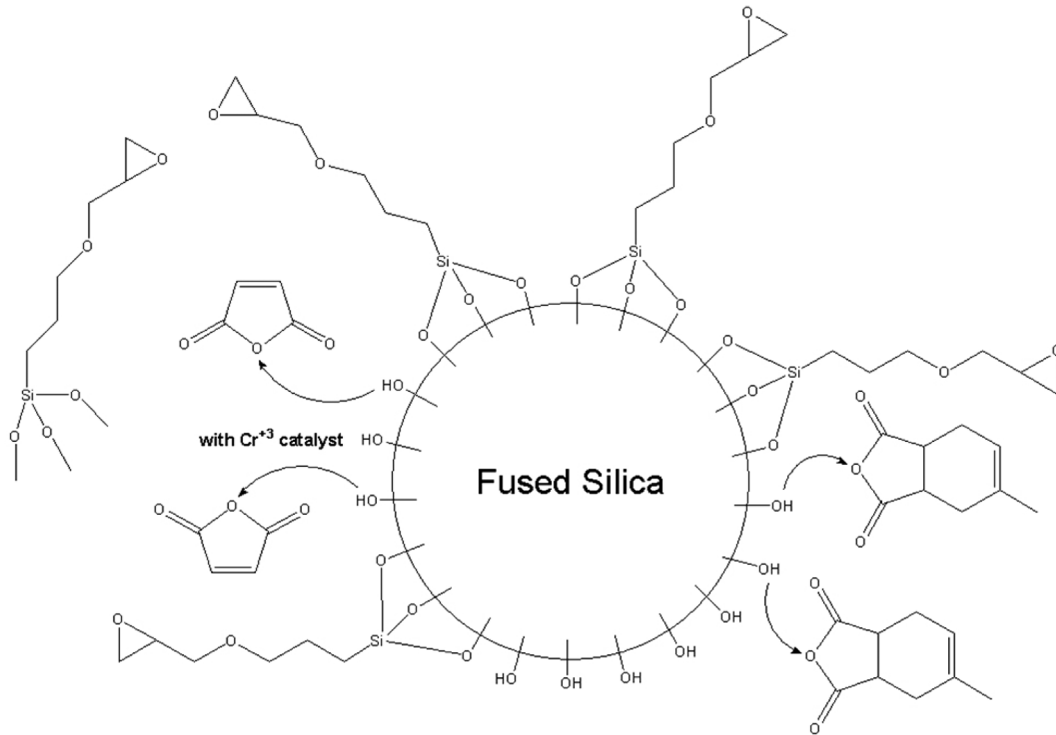
인장시험은 KS M ISO 527-2에 따라 만능시험기(universal testing machine; UTM, Instron 8801, USA)를 이용하여 시험하였다. 미충전 배합물을 준비된 실리콘 형틀에 주입시킨 후 71°C에서 40시간 동안 열 오븐에서 경화시켰다. 완성된 아령형 시험편(160×20×4 mm³)은 24시간 정도 상온 방치한 후 상온에서 2 mm/min의 인장속도로 인장강도와 1 mm/min의 인장속도로 모듈러스를 평가하였다.

4.3. 압축강도의 측정

압축강도는 ASTM D 695에 따라 만능시험기(Instron 8801, USA)를 이용하였다. 혼련이 완료된 배합물을 실리콘으로 제작된 형틀에 주입 후 71°C에서 40시간 동안 열 오븐에서 경화시켰다. 시험편은 종류 별로 8개씩 제작하여 시험하였으며, 제작된 시험편(12.7×12.7×40.6 mm³)은 표면을 고르게 한 후 24시간 정도 상온 방치한 후 상온에서 1.3 mm/min의 압축속도로 압축강도를 평가하였다.

Results and Discussion

1. 미충전 에폭시/산무수물 컴파운드의 인장강도와 모듈러스 평가



Scheme 3. Reactions between silanol group of the silica and the coupling agent and the anhydride.

일반적으로 실리카는 표면에 실란올기를 가지고 있어서 수소결합으로 인한 실리카 간의 응집에 기인하는 분산 문제, 흡습성으로 인해 전기·전자 부품의 접착 문제 또는 코팅 문제를 야기할 수 있어서 실리카의 표면을 커플링제로 개질하여 사용한다. 하지만 실리카의 표면 처리 과정은 매우 정밀한 기술로 표면 처리가 제대로 이루어지지 않은 경우, 오히려 개질하는 과정에서 실리카 사이에 응집이 일어나 에폭시 수지에 잘 분산되지 않고, 응집된 내부의 기공으로 계면 결합력이 약해져 기계적 물성의 감소가 일어난다는 의견도 있다.⁵ 본 연구에서는 고충전 시스템에서 작업성 확보를 위하여 보강제로서 38 μm의 평균 입자 크기를 가지는 용융 실리카가 적용되었는데, 커플링제로 표면 처리된 제품을 확보하지 못하였으며 연구실 단위에서 적절한 표면 처리 작업이 용이하지 않아 개질 과정 없이 에폭시 몰딩 컴파운드 제조 전에 건조만 시킨 후 사용하였다. 수산기는 산무수물의 카르복실기와 반응하여 산무수물을 개환시키기도 하는데, 실리카 표면에 존재하는 실란올기에 의해서도 산무수물의 카르복실기가 반응할 수 있으리라 예상되며, 그 반응 메커니즘을 Scheme 3에 나타내었다.

Part B를 혼합하는 과정에서 커플링제가 실란올과 반응할 자리에 산무수물이 반응할 수 있으며, 결과적으로 에폭시와 반응하지 못하고 실리카 표면에서 소비될 수 있을 것으로 판단하였다. 이러한 경우, 일반적으로 알려진 혼합비와는 달리 산무수물이 과량으로 들어가야 하므로 이를 확인하기 위하여

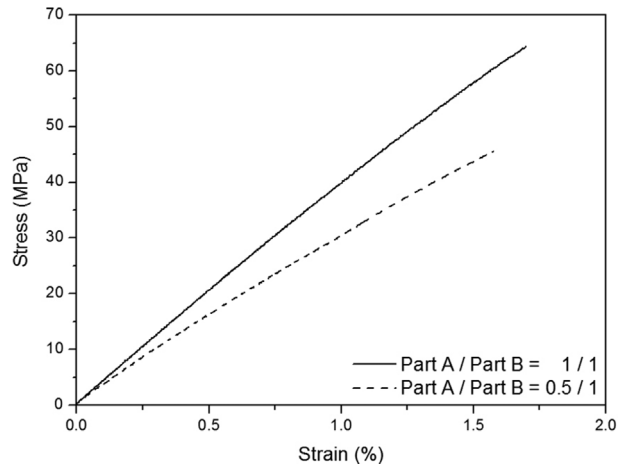


Figure 1. Stress vs. strain curves of the epoxy/anhydride compounds containing chromium (III) octoate according to the ratio of Part A / Part B.

실리카와 커플링제를 제거한 미충전 배합물을 제조 후 Part A / Part B 무게비가 0.5/1.0, 1.0/1.0인 인장시편을 제조하여 실험한 결과를 Figure 1에 나타내었다.

미충전 에폭시 산무수물 배합물이 Part A/Part B 무게비 1.0/1.0에서 인장강도 64.44 MPa, 모듈러스 4.11 GPa를 나타내어, Part A/Part B 무게비 0.5/1.0에서의 인장강도 45.57 MPa, 모듈러스 3.29 GPa보다 월등히 우수한 기계적 물성을 나타내었

다. 반면, 이후 언급할 실리카 충전 에폭시/산무수물 배합물의 무게비별 압축강도 평가 결과인 Figure 4를 보면 Part A/Part B 무게비 0.5/1.0에서 가장 우수한 압축강도를 나타내는 상반된 결과를 볼 수 있다. 이는 실리카 표면의 실란올에 의해 상당량의 산무수물이 개환되어 실제 에폭시와 반응해야 하는 산무수물이 소비된 결과에 따른 것으로, 실리카를 커플링제로 표면처리 하지 않은 경우에는 고충전이 필요한 에폭시/산무수물 배합물에서는 산무수물이 과량으로 투입되어야 하는 것을 확인할 수 있다.

2. DPG 유/무에 따른 실리카 고충전 에폭시/산무수물 배합물의 저온 경화 거동

DSC로 온도 상승에 따른 잔여 반응열량을 측정하여 71°C에서 40시간 동안 경화된 실리카 고충전 에폭시/산무수물 혼합 무게비 및 DPG의 유/무에 따른 경화 정도를 관찰하였다. DPG 유/무에 따라 에폭시/산무수물 혼합 무게비를 0.3/1.0에서 1.0/1.0까지 변화시켜 제조된 배합물을 71°C에서 40시간 동안 경화시킨 후 DSC로 측정된 잔여 발열량으로부터 경화 시간에 따른 전환율을 평가한 결과, 모든 배합물들에서 전환율이 약 98%로 확인되었으며, 그 중 Part A/Part B 무게비 0.5/1.0의 DSC 측정 결과를 Figure 2에 나타내었다. 크롬(III) 옥토에이트 촉매에 의해서 71°C의 저온에서도 40시간 이내에 에폭시와 산무수물의 무게비와는 관계없이 에폭시와 산무수물 사이의 경화 반응은 충분히 완료시킬 수 있음을 알 수 있다.

DPG 유/무에 따른 에폭시/산무수물 배합물의 초기 경화 거동을 분석하기 위하여 혼합 무게비 0.5/1.0의 시편을 0.5, 1, 2, 3, 4 시간 경화시킨 후 DSC를 이용하여 전환율을 측정된 결과를 Figure 3에 나타내었다.

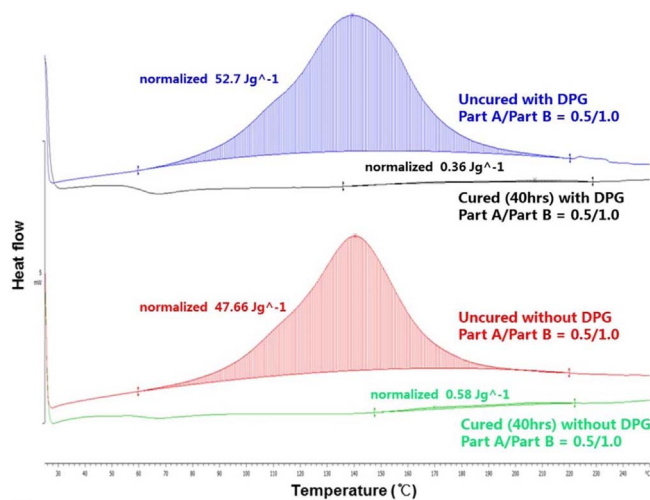


Figure 2. DSC thermogram of the epoxy/anhydride compounds with/without dipropylene glycol (DPG); cured at 71°C for 40 hr, silica filled compounds.

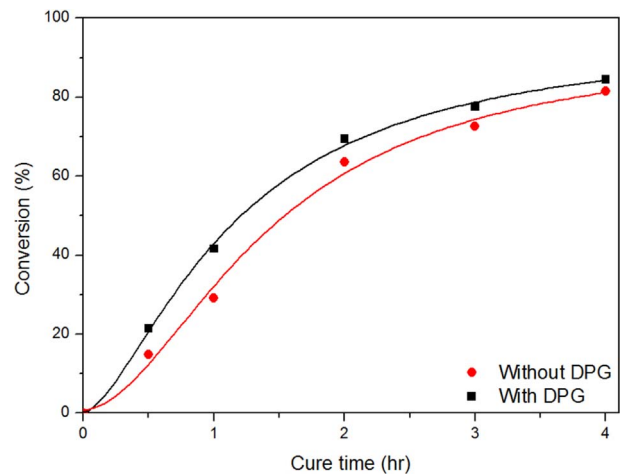


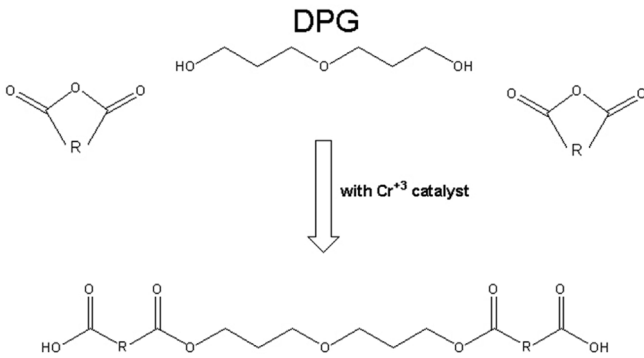
Figure 3. Initial curing behavior of the epoxy/anhydride compounds with/without dipropylene glycol (DPG); cured at 71°C, silica filled compounds, Part A/Part B = 0.5/1/0.

DPG가 존재할 경우에는 0.5시간 경화 후 41.39 J/g (21.46%의 전환율)의 발열량이 잔존하는 것을 확인하였으며, DPG가 존재하지 않을 경우 40.58 J/g (14.86%의 전환율)의 발열량을 나타내었다. 경화 시간을 증가시키에 따라 DPG가 존재할 경우 더 높은 전환율을 보이다가 점점 그 격차가 감소하는 것으로 나타났다. 앞서서도 언급했던 바와 같이 40시간 경화 후에는 DPG의 유무와 관계없이 최종 전환율은 모두 약 98%를 나타내었다. Gregornik 등에 따르면 우라닐 아세틸아세토네이트 촉매의 경우에는 개시제인 폴리올이 존재해야 저온에서 에폭시/산무수물 컴파운드의 경화 반응을 개시시킬 수 있으며 촉매의 양이 증가할수록 반응 속도를 향상시킬 수 있지만 동시에 최종 기계적 강도는 저해될 수 있다고 언급하고 있다.⁶ 크롬(III) 옥토에이트 촉매 시스템에서 DPG를 투입할 경우 초기 반응 속도를 향상시킬 수 있지만 71°C/40시간 경화 후의 최종 전환율은 유사한 것을 확인하였다. 크롬(III) 옥토에이트 촉매만 사용하여도 충분한 경화를 획득할 수 있으므로, 오히려 DPG 개시제가 투입되어 컴파운드의 기계적 물성 저하는 없는지 DPG의 투입에 따른 실리카 충전 에폭시/산무수물 배합물의 기계적 물성 변화에 대해 살펴보았다.

3. DPG 유/무에 따른 에폭시/산무수물 배합물의 압축강도 평가

Rindone 등은 크롬(III) 옥토에이트 촉매가 사용되었을 경우, 수산기와 산무수물과의 반응을 촉진시킬 수 있다고 언급하고 있으며,¹⁶ 이에 따른 DPG와 산무수물의 반응 메커니즘을 Scheme 4에 나타내었다.

이와 같은 반응이 일어난다면 DPG와 산무수물이 결합하여 단일 중합과 같은 효과가 나타나 가교 구조가 약해질 수 있다고 판단되었으며, Part A/Part B의 무게비에 따른 컴파운드의 압축강도 평가 뿐만 아니라 DPG 유/무에 따른 실리카 고



Scheme 4. Reaction between hydroxyl group of the dipropylene glycol (DPG) and the anhydride with chromium (III) octoate as a catalyst.

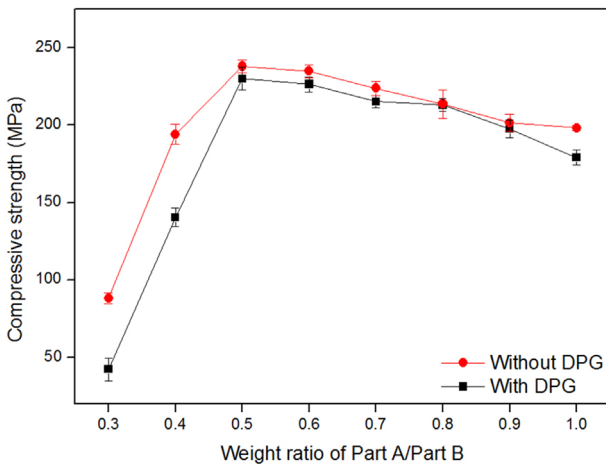


Figure 4. Compressive strengths of the epoxy/anhydride compounds with/without dipropylene glycol (DPG) as a function of weight ratio of Part A/Part B; cured at 71°C for 40hr, silica filled compound.

충전 에폭시/산무수물 배합물의 압축강도를 평가하여 Figure 4에 나타내었다.

그 결과, DPG 유/무와 관계없이 Part A/Part B의 무게비가 1.0에서 0.5로 감소할수록 더 높은 압축강도를 보였으며, 그 중 0.5/1.0의 무게비에서 DPG가 존재할 경우 230.06 MPa, DPG를 제거한 경우 238.12 MPa의 최대 압축강도를 나타내었다. 무게비가 0.5/1.0에서 감소할수록 압축강도는 급격하게 낮아지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 에폭시 수지와 경화제 사이의 경화 반응으로 3차원 망상 구조를 가지기 위한 Part A의 에폭시기가 충분하지 못함을 의미한다. 실제로 무게비 0.4/1.0과 0.3/1.0에서 실리카 충전 에폭시/산무수물 배합물의 압축시험 시 파괴 과정을 평가한 결과, 최대 파괴 하중 도달 후 바로 파단되지 않고 서서히 찌그러지는 현상을 나타내었다. 또한, Table 1에서 실리카 함량이 무게비 0.4/1.0에서는 에폭시 대비 1725 phr, 0.3/1.0에서는 2150 phr로 과하게 충전되어 전체 에폭시 네트워크의 약화를 야기한 것으로 판단된다. 결과적으로 에폭시/산무수물 배합물에서 크롬(III) 옥토에이트

촉매를 사용할 경우 우라닐 아세틸아세토네이트 촉매와는 달리 DPG가 존재하지 않더라도 저온 경화 반응에 탁월한 성능을 나타내기 때문에 전체 에폭시 네트워크 가교 구조를 저해시키는 DPG를 투입하지 않는 것이 적절하며, 실리카를 고충전한 에폭시/산무수물 배합물의 적절한 Part A/Part B의 혼합비는 0.5/1.0, 최대 실리카 충전량은 1470 phr임을 알 수 있었다.

Conclusion

본 연구에서는 71°C/40시간의 저온 경화 조건에서 크롬(III) 옥토에이트 촉매와 실리카가 고충전된 에폭시/산무수물 배합물의 Part A/Part B의 무게비를 0.3~1.0/1.0으로 다양하게 한 후, 압축강도를 평가하여 적정 혼합비를 확인하였다. 그리고 Part B의 실리카 표면의 수산기 및 DPG의 수산기가 산무수물과의 반응에 미치는 영향을 확인하기 위하여 실리카가 제거된 미충전 배합물 및 DPG의 유무에 따른 실리카 고충전 배합물의 기계적 물성, 초기 경화 속도를 비교 평가하였다. 그 결과, 실리카 표면을 커플링제로 개질하지 않은 경우, 실리카 표면의 실란올기에 의해 상당량의 산무수물이 개환되어 일반적으로 알려진 혼합비와는 달리 산무수물이 과량으로 투입되어야 함을 확인하였다. 또한 크롬(III) 옥토에이트 촉매를 사용하면 우라닐 아세틸아세토네이트 촉매 시스템의 개시제인 DPG가 존재하지 않더라도 71°C/40시간 경화 조건에서 에폭시/산무수물 배합물을 충분히 경화시킬 수 있었으며, DPG는 전체 에폭시 네트워크 가교 구조를 저해시킬 수 있기 때문에 크롬(III) 옥토에이트 촉매 시스템에서는 투입하지 않는 것이 적절한 것으로 판단되었다. 결과적으로 크롬(III) 옥토에이트 촉매를 적용하여 실리카를 고충전된 에폭시/산무수물 배합물의 적절한 Part A/Part B의 혼합비는 0.5/1.0, 최대 실리카 충전량은 1470 phr임을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 BK21 PLUS 동남권 화학신기술 창의인재 양성 사업단(과제번호 21A20131800002)과 (주)국도화학 (201404790001)의 연구 용역비의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Z. Zhang, E. Beatty, and C. P. Wong, "Study on the Curing Process and the Gelation of Epoxy/Anhydride System for No-Flow Underfill for Flip-Chip Applications", *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 365 (2003).
2. J. D. B. Smith and A. W. Ott, "Pre-Reacted Carboxylic Acid Anhydride Complexes as Low Temperature Curing Agents

- for Epoxy Resins”, U. S. Patent 4,273,914 (1981).
3. J. J. Miyashiro and A. W. Seiling, “Epoxy Compositions Cured with Carboxylic Acid Anhydrides and Metallic Salt of Acetylacetone”, U. S. Patent 3,624,032 (1971).
 4. J. R. Lee and S. J. Park, “Development Trend of Matrix Resins in Polymer Composites”, *Polym. Sci. Technol.*, **10**, 35 (1999).
 5. C. H. Lee and K. M. Kim, “A Study on Cure Behavior of an Epoxy/Anhydride System and Silica Filler Effects”, *J. Adh. Inter.*, **10**, 117 (2009).
 6. N. W. Gregornik and F. D. Swanson, “Low Temperature Epoxy Resin Curing Agent Comprising Blend of an Anhydride Mixture, an Anhydride Half Ester, and Uranyl Salt”, U. S. Patent 3,852,245 (1974).
 7. B. Seo, D. H. Lee, N. Lee, K. Do, K. Ma, and W. Kim, “Effect of Metal Complexes as a Catalyst on Curing Behavior and Mechanical Properties of Silica Filled Epoxy-Anhydride Compounds”, *Elast. Compos.*, **49**, 59 (2014).
 8. G. C. Stevens, “Cure Kinetics of a High Epoxide/Hydroxyl Group-Ratio Bisphenol A Epoxy Resin-Anhydride System by Infrared Absorption Spectroscopy”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4279 (1981).
 9. T. F. Milta, and R. S. Bauer, “Epoxy Resins-Chemistry and Technology”, 2nd ed. by C. A. May, p. 465, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
 10. P. Guerrero, K. De la Caba, A. Valea, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, “Influence of Cure Schedule and Stoichiometry on the Dynamic Mechanical Behaviour of Tetrafunctional Epoxy Resins Cured with Anhydrides”, *Polymer*, **37**, 2195 (1996).
 11. N. Bouillon, J. P. Pascault, and L. Tighzert, “Influence of Different Imidazole Catalysts on Epoxy-Anhydride Copolymerization and on their Network Properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2103 (1989).
 12. M. A. Corcuera, M. A. Andres, R. Sarasua, and I. Mondragon, “Rheological and Mechanical Behaviour of Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethane (TGDDM)/Anhydride Epoxy Systems”, *Polym. Int.*, **29**, 97 (1992).
 13. W. H. Park and J. K. Lee, “Cure Kinetics of an Epoxy-rich/Anhydride/Imidazole System”, *Polymer (Korea)*, **22**, 374 (1998).
 14. J. J. Park, “Long-term and Short-term AC Treeing Breakdown of Epoxy/Micro-Silica/Nano-Silicate Composite in Needle-Plate Electrodes”, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **13**, 252 (2012).
 15. H. Y. Jin, Y. Q. Yang, L. Xu, and S. E. Hou, “Effects of Spherical Silica on the Properties of an Epoxy Resin System”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 648 (2011).
 16. R. R. Rindone and W. K. Musker, “Reaction Catalyzed by Chromium (III) Carboxylates”, U. S. Patent 6,359,147 B1 (2002).