

에폭시-페놀 수지혼합물의 경화거동과 열안정성

이 윤준·이 기준·김대수*[†]·유희열*·이재락*

서울대학교 공과대학 화학공학과, *한국화학연구소 고분자소재연구부

(1994년 1월 4일 접수)

Cure Behavior and Thermal Stability of Epoxy/Phenol Mixtures

Yun Jun Lee, Ki Joon Lee, Dae Su Kim*[†], Hee Yeoul Yoo*, and Jae Rock Lee*

Dept. of Chem. Eng., Seoul National University

56-1 Shillim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

**Eng. Mat. Res. Lab., Korea Res. Inst. of Chem. Tech.,*

P. O. Box 9, Daedeog-Dangi, Daejeon 305-606, Korea

(Received January 4, 1994)

요약: 에폭시수지(diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)에 페놀수지를 각각 0, 20, 40 phr 첨가한 혼합수지에 대한 경화특성과 열안정성을 검토하였다. 에폭시수지의 경화제로는 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM)을 사용하였다. 120°C의 등온경화조건에서 혼합수지의 경화속도는 순수한 에폭시수지의 경화속도보다 전반적으로 낮아졌다. DSC를 이용한 승온경화실험결과로부터 구한 혼합수지들의 활성화에너지는 순수한 에폭시수지의 활성화에너지보다 약 75% 정도 높아졌다. Gel time은 혼합수지가 순수한 에폭시수지보다 더 지연되는 것을 확인할 수 있었다. 페놀수지를 혼합 시킴으로 인하여 유리전이온도와 충격강도는 저하되었으나, 열분해 온도는 높아졌다. 페놀수지를 첨가한 경우, 경화제 함량이 충분하지 못한 원인으로 인해 혼합수지는 완전히 경화된 상태에 이르지 못하였으며 이에 따른 가교밀도의 저하 때문에 완전한 3차원 망상구조가 형성되지 못하였다.

Abstract: The cure behavior and thermal stability of epoxy resin(diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA) containing 0, 20, 40 phr of phenol resin were investigated. 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM) was used as a curing agent for the epoxy resin. The conversion rate of the epoxy/phenol resin mixtures was lower than that of the neat epoxy resin during isothermal curing at 120°C. The activation energy for the epoxy/phenol resin mixtures calculated from dynamic DSC thermograms was about 75% higher than that of the neat epoxy resin. Gel time increased as the phenol resin was added to the epoxy resin. The glass transition temperature and impact strength of the epoxy/phenol blends decreased with increasing phenol resin content. Thermal degradation delayed as the phenol resin was incorporated. As the phenol resin was added to the epoxy resin, the curing process for epoxide group could not be complete due to the lack of the curing agent. So the crosslinking network structure was not developed sufficiently during curing of the epoxy/phenol blends.

서론

최근 전기 및 전자산업이 급속히 발전하는 과정에서 성능이 우수한 집적회로의 개발은 동시에 이를 탑재하는 고성능 PCB(printed circuit board)용 재

료의 개발을 필요로 하게 되었으며, 특히, 고밀도 배선화가 가능하며, 전기절연성, 내열성, 치수안정성 등이 보다 탁월한 재료에 대한 개발이 요구되어지고 있다. 그 한 예로서, 70 wt% 정도의 실리카가 혼합된 ECN(epoxy cresol novolak)-PFN(phenol

formaldehyde novolak)-3차 아민계로 구성된 molding compound는 우수한 절연재로 널리 사용되고 있다.^{1~4} 이 molding compound는 평균 5개의 관능기를 가진 oligomer를 함유하고 있으며 에폭시기와 페놀의 수산기의 몰비는 약 2 : 1 정도인 것으로 알려져 있다.^{1,4} 에폭시수지와 페놀수지가 혼합된 열경화성 블렌드에 대한 경화반응 메카니즘이 어느 정도 검토된 것에 비하여,^{4~6} 경화반응속도, 경화물의 network 구조나 기계적 성질, 내열성 등에 관한 구체적인 정보를 제공할 만한 연구논문은 드문 편이다.⁷

일반적으로 에폭시 수지의 경화물이 갖고 있는 결점인 brittle한 물성을 강인하게 개선시키고 내열성이나 가공성을 더욱 더 향상시키기 위해서 경화반응 특성-경화 후 network 구조-물성간의 관계를 다양한 관점에서 규명하는 것은 학문적으로 뿐만 아니라 실제적인 적용측면에서도 중요한 의미를 갖게 된다. 그러나 시판되고 있는 epoxy molding compound는 실리카 등의 충전제, 이형제, 난연제, 희석제, 염료 등, 성상이나 특성이 상이한 첨가제들이 혼합되어 있기 때문에, 순수한 수지와 경화제의 반응에 의한 경화특성, 경화물의 망상구조, 여러 물성 간의 기초적인 상관관계를 밝히는 데 한계가 있다.

Molding compound뿐만 아니라 복합재의 매트릭스, 접착제 등으로도 널리 사용되는 에폭시수지의 물성개질을 위한 기초적 실험연구의 일환으로서, 본 연구에서는 에폭시수지와 페놀수지를 혼합시킴에 따라, 수지혼합물과 아민 경화제와의 경화특성을 고찰하고, 아울러 에폭시-페놀 혼합경화물에 있어서 페놀수지의 함량에 따른 혼합 경화물의 유리전이 온도의 변화와 충격강도의 변화 및 열안정성의 변화를 검토하고자 하였다.

실 험

시료 및 시편 제조. 본 연구에서는 에폭시수지로 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA, YD-128 from Kuk Do Chem. Co.)를 사용하였다. 이 에폭

시수지의 에폭시 당량은 184-190이고, 상온에서 약 12,500cps의 점도를 갖는 액체이다. 페놀수지로는 강남화성사의 레졸형 수지인 Cerabond CB-8052를 사용하였는데 약 30 wt%의 휘발분을 함유하고 있다. 이 수지의 수평균 분자량은 약 308이다. 에폭시수지의 경화제로는 4,4'-diamino diphenyl methane (DDM)을 사용하였는데 분자량은 198, 융점은 약 90°C, 그리고 활성수소의 당량은 약 49.5이다.

DGEBA에 대한 DDM의 화학양론비가 약 26.5 phr이지만 에폭시-페놀 혼합수지의 경화반응 중에 페놀수지의 수산기와 에폭시수지의 에폭시기 사이의 반응효과를 고려하여, 페놀수지의 함량을 증가시킴에 따라 경화제의 함량을 적게 하였다. 이에 따른 DGEBA/Phenol/DDM의 혼합비는 중량기준으로, 각각 100/0/25, 100/20/12, 100/40/9이었다.

균일한 혼합을 위하여 수지혼합물을 95°C로 일정하게 유지시킨 상태에서 DDM을 용융혼합시키고, 약 80°C로 유지되는 진공오븐에서 탈포시켰다. 경화물의 유리전이온도(T_g), 열분해온도(T_d) 및 충격강도 측정을 위한 시편을 만들기 위하여 탈포된 혼합물을 3 mm 두께의 spacer로 만든 몰드에 주입하여 150°C에서 4시간 동안 경화하였다.

측 정. 에폭시-페놀수지 혼합물의 경화반응에 대한 열분석 실험과 경화물의 유리전이온도(T_g) 및 열분해온도(T_d)의 측정과 분석을 위하여 Du Pont DSC 910, TGA 951 및 TA(Thermal Analyzer) 9900을 사용하였다. 승온속도는 DSC와 TGA 실험 모두 10°C/min으로 고정하였다.

RMS 800(Rheometrics Mechanical Spectrometer)을 사용하여 에폭시-페놀수지 혼합물의 유변학적 성질을 조사하였다. 시료의 두께는 약 1.5 mm로 조절하였으며, 5rad/sec의 strain rate로 120°C의 등온조건하에서 시간에 따른 유변학적 성질의 변화를 측정하였다.

경화물의 충격강도는 ASTM D256-88에 준하여 시편을 만들고, Izod impact tester를 사용하여 측정하였다. 시료의 크기는 90 mm×12.7 mm×3 mm로 하였으며, 그 중간 부분에 깊이 25 mm의 홈을 관 후

충격시험을 진행하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 120°C의 등온경화반응에서 경화시간에 따른 경화전환율의 변화를 나타낸 것이다. 반응속도 dC/dt 가 발열속도 dH/dt 에 비례한다고 가정할 때, 시간에 따른 전환율은 승온경화조건 하에서 얻은 DSC thermogram으로부터 구한 전 경화반응열 (ΔH_{cure})에 대한, 임의의 시간(t_i)까지 발생한 경화반응열(ΔH_i)의 비율($\alpha = \Delta H_i / \Delta H_{cure}$)로부터 계산될 수 있다. 순수한 에폭시수지 및 에폭시수지와 페놀수지의 혼합물의 시간에 따른 전환율은 모두 "S"자형의 곡선모양을 따라서 증가하고 있는데, 이것은 자촉매 반응기구(autocatalytic reaction mechanism)에 의해 경화가 진행됨을 간접적으로 나타낸다. 전반적인 경화속도는 페놀수지의 함량이 증가함에 따라서 감소하였다.

DGEBA/Phenol/DDM으로 구성된 혼합물의 경화과정 중에 나타날 수 있는 반응은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- (a) primary amine + epoxide ring
- (b) secondary amine + epoxide ring
- (c) hydroxyl group from (a) and (b) + epoxide ring

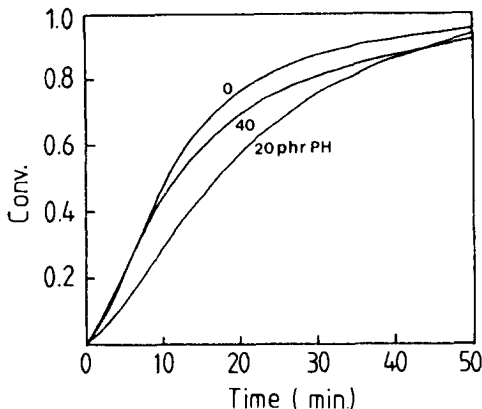


Fig. 1. Conversion change with time during the isothermal cure at 120°C.

(d) hydroxyl group from phenol resin + epoxide ring

(e) hydroxyl group from (d) + epoxide ring

반응(a)는 1차 아민의 활성수소가 에폭시수지의 에폭시환과 반응하여 부가되는 반응으로 경화의 초기단계로 분자사슬 연장에 의한 선형고분자가 형성되는 단계이다. 반응(b)는 반응(a)에서 생성된 2차 아민이 에폭시기와 반응하여 3차 아민이 되는 단계로, 경화가 진행되면서 3차원의 망상구조가 형성된다. 한편, 반응(c)는 반응(a)와 반응(b)로부터 생성된 수산기와 에폭시환의 반응으로, 에폭시환에 대한 수산기의 반응성이 아민의 반응성보다 낮지만, 수산기가 수소결합에 의한 전이상태를 통해 에폭시수지의 개환을 돕는 반응이다. 반응(c)는 아민을 경화제로 사용한 에폭시수지의 경화증에 일반적으로 나타나는 자촉매 반응기구이다.⁸ 한편, 에폭시환과 페놀수지의 수산기와의 반응은 반응(d)에 의해서 주로 일어나는 것으로 알려져 있다.³ 반응(e)는 반응(d)에 의해 생긴 수산기와 에폭시환과의 반응으로 그 기여도는 다른 반응경로에 비해 아주 적을 것으로 생각된다. 이러한 에폭시환과 아민이나 수산기와의 반응에 있어서, 에폭시-페놀 혼합수지의 경화반응은 위에서 언급한 반응(a)-(e)에 의해 진행될 것이 예측되지만, 그 중에서도 특히 에폭시환과 아민의 반응을 나타내는 반응(a), (b)와 페놀수지의 수산기 도입으로 인한 반응(d)가 지배적인 것으로 사료되나, 이들의 기여도를 정량화하는 것은 쉽지 않다.

Fig. 1에서 페놀의 함량이 증가함에 따라서 경화반응속도가 감소하는 근본적인 이유는 첨가한 경화제의 양을 줄인 것 뿐만 아니라 페놀수지의 첨가로 인한 희석효과때문에 아민의 농도가 감소하여 에폭시기와 충돌을 일으킬 수 있는 확률이 감소한 것에 기인하는 것으로 생각된다. 반응(a), (b)가 반응(d)보다 지배적임을 Fig. 1의 결과로부터 간접적으로 알 수 있다.

Fig. 2는 RMS 실험을 통하여 얻은 Storage Modulus(G')와 Loss Modulus(G'')값의 변화를 시간경과에 따라 나타내고 있다. G' 과 G'' 의 교차점으로 gel

time을 구할 수 있는데,¹ 각 시료의 gel time은 Table 1에 기재되어 있다. 순수한 에폭시수지의 G'는 약 550초 정도 경과되면서 급격히 증대되기 시작하여 약 650초 정도에서 G''와 교차된다. G''는 시간이 경과함에 따라 거의 선형적으로 완만하게 증가하다가 약 650초 정도에서는 그 증가폭이 둔화된다. 페놀수지가 20 phr 함유된 혼합수지의 경우에는, 순수한 에폭시수지보다 경화속도가 느리기 때문에 G''의 증가속도가 순수한 에폭시수지보다 상대적으로 작은 것을 확인할 수 있었으며, gel time은 약 1100초로 나타났다. 페놀수지가 40 phr 함유된 혼합물의 gel

time이 페놀수지가 20 phr 함유된 혼합물보다 짧은 이유는 반응(d)의 역할에 기인한 것으로 사료된다.

여러 가지 승온속도(ϕ)에 대해서 얻은 각각의 DSC 발열 peak가 최고점을 나타내는 온도(T_{max})로부터 경화반응의 활성화에너지(E)를 다음의 Kissinger 식에 의하여 구할 수 있다.⁹

$$d \ln \phi / d T_{max}^{-1} = -E/R - 2T_{max} \quad (1)$$

에폭시-페놀수지의 혼합물의 경화반응에 대한 활성화 에너지는 위 식을 이용하여 Fig. 3의 직선의 기울기로부터 구할 수 있으며 Table 1에 그 값을 나타냈다. 페놀수지를 혼합한 경우 활성화에너지는 전반적으로 약 75% 이상 높아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 경화물의 DSC 열분석도로서, 페놀의 함

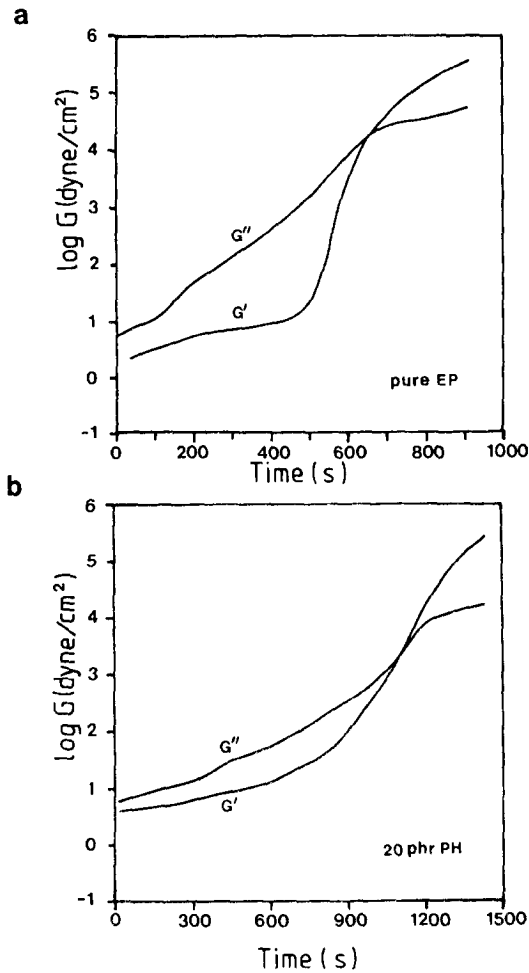


Fig. 2. Change of G' and G'' with time during the isothermal cure at 120°C. (a) phenol, 0 phr (b) phenol, 20 phr

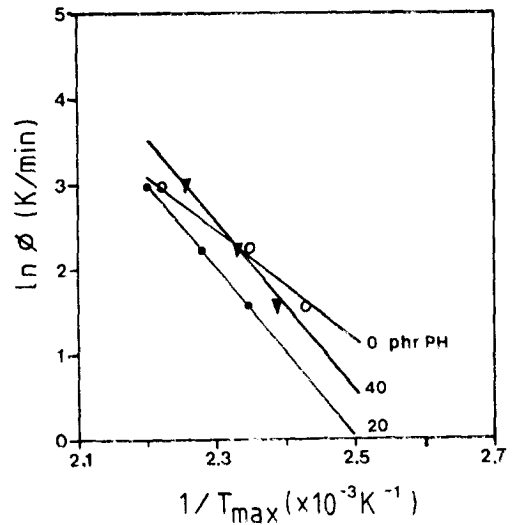


Fig. 3. Plot of ln(heating rate (ϕ)) vs. $1/T_{max}$ for three epoxy-phenol mixtures.

Table 1. Cure Kinetic and Thermal Stability Parameters

Sample DGEBA/Resole/ DDM	E (Kcal/mol)	t_{gel} (min)	T_g (°C)	T_d (°C)
100/0/25	12.8	11.0	150.7	390.7
100/20/12	19.6	18.9	89.0	405.0
100/40/9	19.5	15.9	62.9	414.0

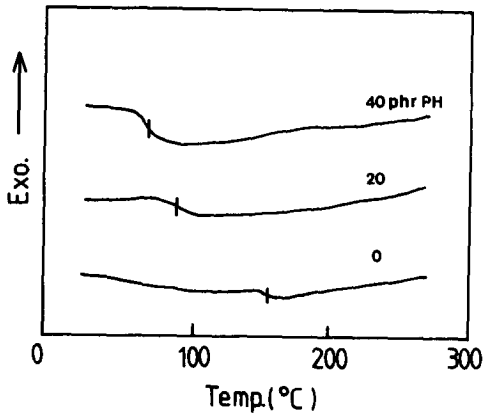


Fig. 4. DSC thermograms for the cured epoxy-phenol mixtures.

량이 증가할수록 T_g 가 감소되는 것을 알 수 있다. 화학양론비보다 적은 양의 경화제, DDM과 에폭시 기와의 반응이 충분히 진행되지 못하였고 기대했던 것만큼 페놀수지의 수산기가 에폭시기와 반응을 일으키지 않았기 때문에 완전한 3차원 망상구조의 형성이 어려웠던 것으로 생각된다. 페놀의 수산기와 에폭시기가 반응할 수 있는 확률이 높아짐에 따라 페놀의 수산기에 의한 경화반응이 진행된다 하여도 최종경화물의 가교밀도는 순수한 에폭시수지보다 현저하게 떨어질 것으로 생각된다. 즉 가교밀도의 증가와 망상구조의 형성을 위해서 주된 역할을 하는 DDM의 양이 감소함으로 인해서 최종경화물의 가교밀도가 현저하게 저하되어 T_g 가 페놀수지의 양의 증가에 따라서 감소된 것으로 생각된다.

Fig. 5는 TGA 실험결과로서, 열에 의한 경화물의 중량감소속도를 나타낸 것이다. 페놀수지의 함량이 증가함에 따라서, 열분해속도의 최고점을 나타내는 온도(T_d)는 고온 쪽으로 shift되는 경향을 보이고 있으며, 열분해가 일어나는 온도범위가 순수한 에폭시의 경우 보다 넓게 나타나고 있다. 열분해 특성의 관점에서는 순수한 에폭시수지보다 에폭시-페놀수지의 혼합물이 열안정성이 높은 것으로 나타났다. 저하된 가교밀도로 인하여 T_g 가 저하됐음에도 불구하고 에폭시-페놀수지 혼합물의 열분해온도가 증대되는 현상은 페놀수지 자체의 특성인 높은 열안정성에

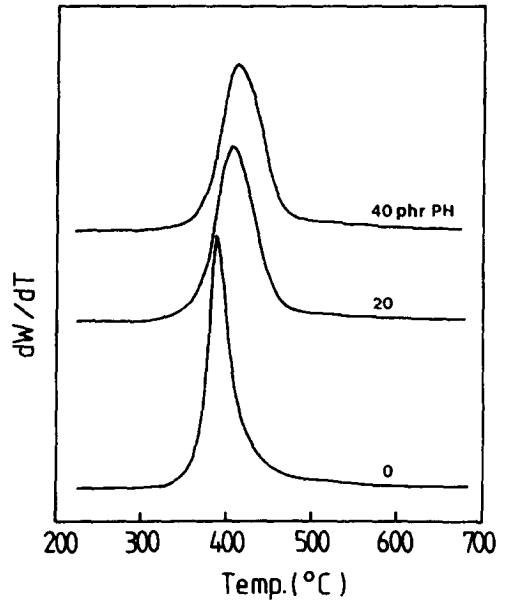


Fig. 5. Dynamic thermal degradation rate vs. temperature at a heating rate of 10°C/min.

기인한 것으로 생각된다. 순수한 에폭시수지보다 높은 온도에서 경화되는 페놀수지의 일부가 등온경화 과정 중 미반응 상태로 잔류할 가능성이 있으며, 이 미반응물은 TGA 실험과정 중에 온도의 상승으로 인하여 경화가 한층 더 진행(post curing)될 수 있다.

Fig. 6은 경화물의 충격강도의 변화를 페놀수지의 함량에 따라 살펴본 것이다. 페놀수지의 함량에 따른 T_g 의 경향과 유사한 변화를 보이고 있다. 페놀수지의 함량이 증가할수록 충격강도가 저하되고 있다. 에폭시기가 아민 경화제의 불충분한 양으로 인해 경화제와 일부만 경화되었고 또 에폭시기가 페놀의 수산기와 반응하여 사슬의 길이가 길어져서 가교반응이 충분히 진행되지 못한 결과, 경화물의 가교밀도가 낮아졌기 때문에 Fig. 6의 결과가 나타난 것으로 생각된다. 또한 150°C에서 4시간 동안 진행되는 등온경화 과정에서 에폭시기와 아민과의 반응은 상당히 진행될 수 있겠지만, 에폭시기와 페놀수지의 수산기의 반응 및 페놀수지 자체의 열경화는 어느 정도 지연될 수 있다. 경화완결도를 높여 물성증진효과를 얻기 위해서는 일반적인 열경화성수지의 경화와 마

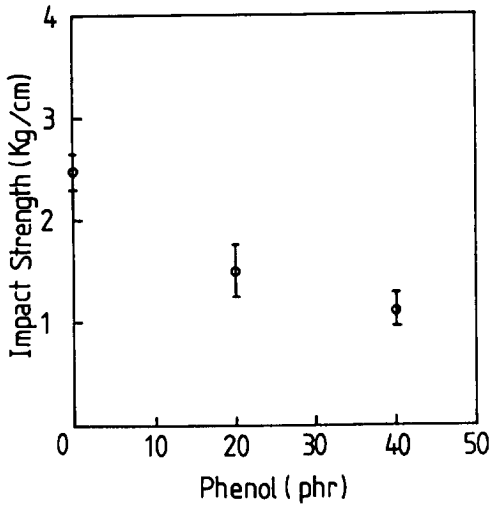


Fig. 6. Effect of phenol content on the impact strength of cured epoxy-phenol mixtures.

찬가지로 post-cure를 하는 것이 효과적일 것으로 생각된다. 이에 대한 실험적 확인과 경화제의 양을 화학양론비 정도로 증가시키고 페놀수지를 첨가하는 에폭시-페놀수지 혼합물에 대한 연구도 의미가 있을 것으로 생각된다.

결 론

120°C의 등온경화조건에서 에폭시-페놀수지 혼합물들의 경화속도는 순수한 에폭시수지보다 전반적으로 낮아졌다. DSC 열분석 결과로부터 구한 반응활성화에너지는 에폭시-페놀수지혼합물이 순수한 에폭

시수지보다 약 75% 정도 크게 나타났다. Gel time은 페놀수지의 함량이 증가함에 따라 지연되었다. 페놀수지의 함량이 증가함에 따라서 가교밀도가 감소했기 때문에 유리전이 온도가 감소하였다. 에폭시-페놀수지 혼합물의 충격강도는 페놀수지의 함량 증가에 따른 가교밀도의 감소로 인하여 감소하였다. 페놀수지의 자체 특성인 높은 열안정성으로 인하여 에폭시-페놀수지 혼합물의 열안정성은 순수한 에폭시수지보다 높은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. T. H. Hsieh and A. C. Su, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 165 (1992).
2. T. H. Hsieh and A. C. Su, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1271 (1990).
3. D. J. Belton and E. Sullivan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1309 (1986).
4. A. Hale and C. W. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1253 (1989).
5. H. E. Bair and A. G. Lubwick, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **29**, 244 (1984).
6. H. E. Bair and A. G. Ludwick, *Proc. 13th NATAS*, 224 (1984).
7. P. A. Madson and R. T. Foister, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1931 (1989).
8. L. Shechter, J. Winstra and R. P. Kirkjy, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 94 (1956).
9. H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, **57**(4), 217 (1956).