

Biphenyl계 에폭시/Phenol Novolac 수지 조성물의 화학레올로지 연구

김현용 · 문경식 · 한 승 · 김진모* · 유재홍* · 윤호규†

고려대학교 재료공학과, *제일모직(주) 종합연구소
(1998년 8월 21일 접수)

Chemorheological Study of Biphenyl-Type Epoxy/ Phenol Novolac Resin System

Hyun Yong Kim, Kyoung Sik Moon, Seung Han, Jin Mo Kim*, Je Hong Ryu*, and Ho Gyu Yoon†

Department of Materials Science, Korea University

*R & D center, Cheil Industries Inc.

†e-mail : hgyoon@kuccnx.korea.ac.kr

(Received August 21, 1998)

요약: 등온경화조건에서 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 화학레올로지 연구를 수행하였다. 등온경화반응에 따른 점도의 변화를 예측하기 위해 modified Williams-Landel-Ferry (WLF)식을 이용하였다. DSC 측정으로부터 경화반응에 따른 유리전이온도의 변화를 전환량의 함수로 표현할 수 있었다. 등온경화반응에 따라 측정된 점도의 변화를 이용하여 WLF식에서의 C_1 , C_2 가 온도에 대하여 Arrhenius식을 따름을 알았다. 이렇게 하여 구하여진 유리전이온도, C_1 , C_2 를 적용한 modified WLF식을 통해 예측된 점도값은 실험값과 잘 일치하였다.

ABSTRACT: A chemorheological study of biphenyl-type epoxy/phenol novolac system was performed at different isothermal curing temperatures. To predict the chemoviscosity during isothermal curing reaction, modified Williams-Landel-Ferry (WLF) equation was used. Glass transition temperature change due to curing reaction measured by DSC could be expressed as a function of conversion. From the measurements of isothermal viscosity, C_1 and C_2 in WLF equation were found to have an Arrhenius-type dependence on temperature. By using these relations in conjunction with modified WLF equation, good agreement between predicted and experimental viscosity was observed.

Keywords: chemorheology, biphenyl-type epoxy/phenol novolac system, modified Williams-Landel-Ferry (WLF) equation, glass transition temperature.

서 론

반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물 (epoxy molding compound ; EMC)의 기저 수지로 널리 사용되고 있는 *o*-cresol novolac은 높은 점도로 인하여 충전재를 고충진시키는데 한계가 있어 biphenyl계 에폭시와 같은 저점도 에폭시의 적용이 고려되고 있다.¹ 실제로 biphenyl계 에폭시 수지는 저점도, 고인성 등의 장점도 보유하고 있기 때문에 16M

DRAM 급 이상의 고집적용 반도체 봉지재로서 채택되고 있다. 그러나 경화제와의 반응성 조절이 용이하지 않아 가공상의 많은 문제점을 지니고 있다. 따라서 본 연구진은 biphenyl계 에폭시 수지의 최적 경화조건을 결정하기 위해 폐놀계 경화제의 형태에 따른 biphenyl계 에폭시의 경화반응속도론 및 촉매종류, 함량에 의한 biphenyl계 에폭시의 경화속도론에 대해서 보고한 바 있다.²⁻⁶

그러나 실제 가공 측면에 있어서 열경화성 수지의

경화반응속도뿐만 아니라 경화시간에 따른 점도의 변화를 예측하는 것은 매우 중요하다. 일반적인 열가소성 수지에 있어서는 가공온도와 흐름 기하학이 점도에 영향을 미치는 중요한 인자이나, 에폭시와 같은 열경화성 수지의 경우는 이 두 가지 이외에도 경화반응속도가 중요한 인자로 작용한다.^{7,8} 그러므로 열경화성 고분자의 화학레올로지 거동은 온도변화에 의한 분자운동성의 변화와 경화반응에 의한 겔화, 또는 망상구조의 형성 등과 같은 분자구조의 변화에 영향을 받아 매우 복잡한 현상을 보인다.

지금까지 열경화성 고분자의 경화반응 중 겔화이전 상태의 점도변화를 예측하는 화학레올로지 모델식을 수립하려는 많은 시도가 있었다.⁹⁻¹³ 대표적인 이론적으로는 경화반응에 따른 무게평균분자량 변화를 이용한 branching식과^{9,10} 유리전이온도를 이용한 modified WLF식이^{11,12} 있다. 일반적으로 열가소성 수지의 온도 변화에 따른 점도 변화를 나타내는데 사용되는 Williams-Landel-Ferry (WLF)식은 다음과 같이 표현된다.¹⁴

$$\log \frac{\eta}{\eta_g} = - \frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \quad (1)$$

여기서 T_g 와 η_g 는 각각 유리전이온도와 해당 유리전이온도에서의 점도이고 C_1 과 C_2 는 상수이다. 이러한 WLF식을 열경화성 수지에 적용하기 위해 C_1 및 C_2 를 상수값이 아닌 경화도, 개시제 농도 등의 함수로 나타낸 여러 가지 modified WLF식이 제안되었다.^{11,12} 그 중 Mijovic과 Lee는¹¹ 열경화성 수지의 경우 경화반응 동안에 발생하는 지속적인 분자구조의 변화 및 이에 따른 유리전이온도의 증가로 인해 C_1 , C_2 는 경화온도에 따라 변하게 되어 상수값이 아닌 변수로서 취급해야 한다고 제안하였다. 이들은 WLF식으로부터 열경화성 수지의 경화반응에 의한 점도변화를 예측하기 위해서는 첫째, 유리전이온도는 경화반응이 진행됨에 따라 증가함으로 전환량 (등온경화반응에서 경화시간)의 함수로 놓아야 하고 둘째, C_1 , C_2 는 경화온도의 함수로 놓아야 한다고 제안하였다. 이러한 가정으로부터 기존의 WLF식을 변형하여 다음 식으로 나타내었다.¹¹

$$\log \frac{\eta}{\eta_g} = - \frac{C_1(T)[T-T_g(T,t)]}{C_2(T)+[T-T_g(T,t)]} \quad (2)$$

위 식에서의 같이 경화반응에 따른 점도의 변화를 예측하기 위해서는 전환량과 유리전이온도와의 관계를 알 수 있는 반응속도식을 필요로 함을 알 수 있다.

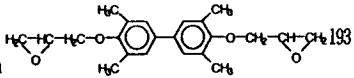
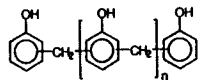

따라서 본 연구에서는 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 경화 특성에 대해서 고찰한 후 Mijovic과 Lee에 의해 보완된 WLF식을 이용하여 등온경화반응 시간에 따른 점도변화를 예측하였다.

실 험

본 연구에서 에폭시 수지는 Yuka Shell Epoxy Co.의 biphenyl계 에폭시 수지 (YX4000H)를 사용하였으며, 경화제는 Kunei Chemicals의 phenol novolac 수지 (PSM4261)를 사용하였다. 또한 촉매는 BASF AG.의 triphenylphosphine (TPP)를 사용하였다. 각각에 대한 화학식, 당량 그리고 평균 작용기의 수를 Table 1에 나타내었다.

에폭시 수지 조성물의 에폭시와 페놀의 당량비는 1 : 1로 하였으며 촉매는 에폭시에 대하여 1.5 phr (part per hundred of resin) 첨가하였다. 먼저 에폭시와 경화제를 120 °C에서 균일한 용액이 얻어질 때까지 혼합하였다. 혼합 용액을 80 °C로 냉각시킨 후 촉매를 첨가하고 약 10초간 혼합한 후 -10 °C로 급냉시켜 4 °C 냉장고에 밀봉하여 보관하였다.

Table 1. Description of Raw Materials

material	structure	E/H equivalent	average number of functionality
Biphenyl-type epoxy resin		193	2
Phenol novolac		104	5.3
Triphenyl-phosphine		-	-

경화반응 중의 점도의 변화는 Rheometric Scientific Co.의 advanced rheometric expansion system (ARES)을 이용하여 측정하였다. 열경화성 고분자의 경우, steady time test 방법은 전단 흐름에 의해 망상구조가 변형 또는 파괴될 수 있고 겔화시간의 측정이 불가능한 단점이 있으므로⁷ 경화반응 중의 점도의 변화는 dynamic time test를 통하여 관찰하였다. 측정에 사용한 parallel plate의 지름은 25 mm이었으며 plate사이의 간격은 1 mm로 하였고 주파수는 6.28 rad/s, 변형은 10%로 하였다. 80, 90, 100, 110 그리고 120 °C의 등온경화조건에서 경화시간에 따른 점도, 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G'')의 변화를 관찰하였다.

에폭시 수지 조성물의 경화반응은 질소분위기 하에서 TA Instruments사의 시차 주사 열량계 (DSC, TA-2020)를 이용하여 측정하였다. 경화시간에 따른 열량 변화를 구하기 위해 100, 110, 120 그리고 130 °C의 경화온도에서 등온경화실험을 실시하였다. 경화반응동안에 일어나는 유리전이온도(T_g)의 변화와 잔류 반응열을 측정하기 위해 각 경화온도에서 1~100분간 등온경화시킨 시편을 -10 °C로 급냉시킨 후, 이 시편을 0 °C에서 250 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온시켰다. 완전히 경화된 에폭시 수지 조성물의 T_g 는 160 °C의 오븐에서 7시간 경화시킨 후 시차 주사 열량계를 이용하여 측정된 결과 143 °C였다.

결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 80, 90, 100, 110 그리고 120 °C의 등온경화조건에서의 경화시간에 따른 저장 탄성률(G') 및 손실 탄성률(G'')의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 에폭시 수지와 같이 단계중합에 의해 반응이 일어나는 물질의 경우, 겔화시간은 G' 과 G'' 이 같아지는 점, 즉 $\tan \delta$ 가 1이 되는 시간으로 정의되는데^{15,16} Fig. 1(a)에 각각의 등온경화온도에서의 겔화시간을 화살표로 표시하였다. Fig. 1(a)로부터 등온경화조건에 관계없이 G'' 값은 모든 시간 영역에서 완만히 증가하였으나 G' 값은 반응 초기에는 완만하게 증가하다가 겔화점에 가까워짐에 따라 급격하게 증가하였음을 알 수 있었다. 또한 경화온도가 높아질수록 겔화시간이 빨라지는 것을 알 수 있었다.

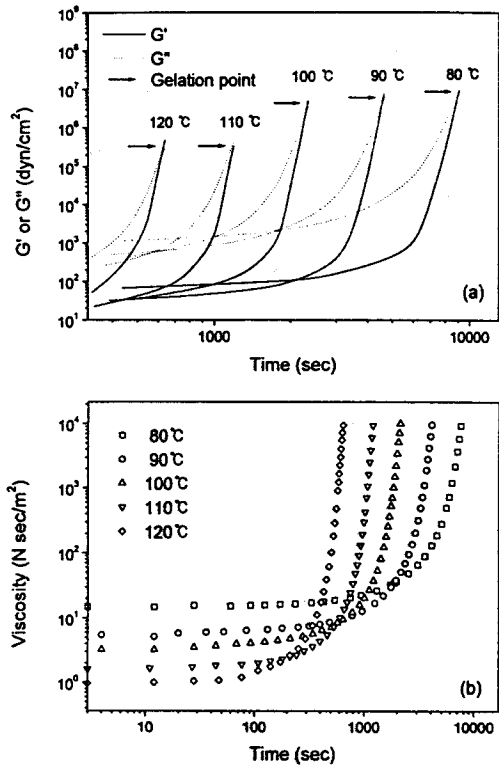


Figure 1. (a) Storage modulus G' and loss modulus G'' and (b) viscosity as a function of cure time.

Fig. 1(b)는 80, 90, 100, 110 그리고 120 °C의 등온경화조건에서 경화시간에 따른 점도(η) 변화를 나타낸 것이다. 경화반응의 초기에는 경화온도가 증가할수록 초기 점도값은 낮았으나 경화시간이 증가함에 따라 경화반응에 의한 영향이 우세해지므로 경화온도가 높을수록 점도가 급격하게 증가함을 알 수 있다. 이러한 열경화성 수지의 경화시간과 점도변화와의 관계를 실험적으로 또는 이론적으로 예측하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.⁹⁻¹³ 이러한 연구 중에서도 경화에 따른 유리전이온도의 변화로부터 점도를 예측하는 modified WLF식이 주류를 이룬다.^{11,12} 그러나 이 식은 경화시간과 전환량과의 관계 및 전환량과 유리전이온도와의 관계에 대한 연구가 선행되어야 하므로 먼저 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지의 경화특성에 대하여 살펴보았다.

경화반응속도론. Fig. 2(a)는 100, 110, 120 그리고 130 °C의 등온경화조건에서의 biphenyl계 에폭시

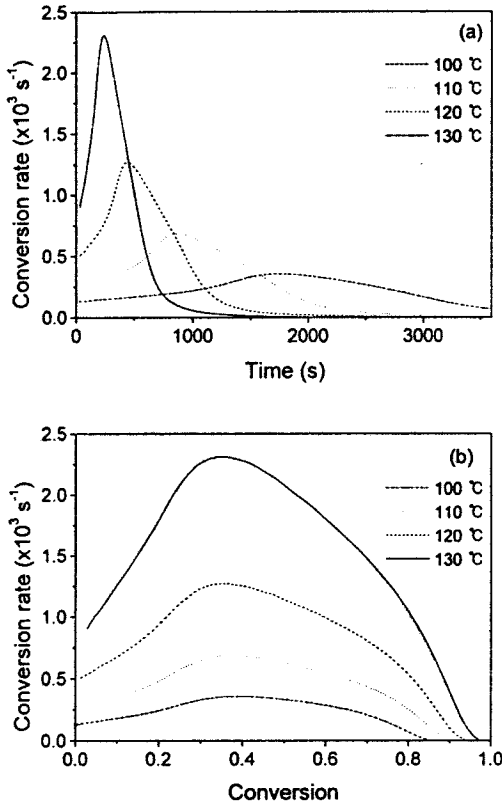


Figure 2. Conversion rate as a function of (a) time and (b) conversion at several isothermal curing temperatures.

수지 조성물의 등온반응 전환율을 시간에 따른 함수로써 나타낸 것이다. 모든 경화온도에서 등온반응 전환율의 피크가 나타남을 알 수 있으며 이러한 피크는 경화온도가 증가함에 따라서 그 값은 커지게 되며 더욱 짧은 시간에 나타남을 알 수 있었다. 각각의 등온경화온도에서의 전환량은 반응 전환율의 결과를 시간에 따라 적분하므로써 구하였으며, 전환량에 따른 등온반응 전환율을 Fig. 2(b)에 나타내었다. TPP축매 하에서 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 등온반응 전환율은 전환량이 30~40%일 때 최대값을 보이는 전형적인 자체 축매 반응을 따르는 것을 알 수 있었다.

자체 축매반응에 의하여 경화되는 열경화성 수지의 등온반응 전환율은 Kamal에 의하여 제안되었는데 등온반응 전환율 (da/dt)은 다음과 같이 표현된다.¹⁷

$$\frac{da}{dt} = (k_1 + k_2 a^m) (1-a)^n \quad (3)$$

여기서 k_1 과 k_2 는 반응상수이며 m 과 n 은 반응차수이다. 반응차수는 경화온도와 무관한 일정한 값을 갖게 되며, 반응상수는 다음과 같은 Arrhenius식을 따른다.

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{Q_i}{RT}\right) \quad i=1, 2 \quad (4)$$

위 식에서 A_i 는 상수, Q_i 는 활성화에너지이며 R 은 기체상수이다.

각각의 등온경화온도에서의 k_1 값은 Fig. 2(a)에서 시간 $t=0$ 일 때의 초기반응율로부터 결정하였으며, k_2 , m 그리고 n 은 경화온도에 따라서 Fig. 2(a)에서 60~80%의 반응이 일어나는 지점까지의 실험값을 식 (3)에 fitting하여 구하였다. 이 결과를 Table 2에 요약하였으며 임의의 등온경화온도에서의 경화반응을 예측하기 위해서 Table 2의 결과로부터 일반화된 반응상수 및 반응차수를 구하여 Table 3에 나타내었다. 경화시간과 전환량의 관계는 식 (3)을 적분한 다음의 관계로부터 구할 수 있다.

$$t = \int_0^{\alpha} \frac{1}{(k_1 + k_2 a^m) (1-a)^n} da \quad (5)$$

위 식에서 α 는 시간 t 에서의 전환량이다.

Table 2. Kinetic Parameters of Biphenyl-Type Epoxy/Phenol Novolac Resin System Obtained from Each Isothermal Test

temperature (°C)	k_1	k_2	m	n
100	1.28×10^{-4}	2.23×10^{-3}	1.40	1.60
110	2.57×10^{-4}	4.30×10^{-3}	1.40	1.60
120	4.67×10^{-4}	8.20×10^{-3}	1.37	1.63
130	7.33×10^{-4}	1.61×10^{-2}	1.35	1.65

Table 3. Generalized Kinetic Parameters for Biphenyl-Type Epoxy/Phenol Novolac Resin System

kinetic parameter	value
k_1	$2.25 \times 10^6 \exp(-73022/RT)$
k_2	$6.97 \times 10^8 \exp(-82289/RT)$
m	1.4
n	1.6

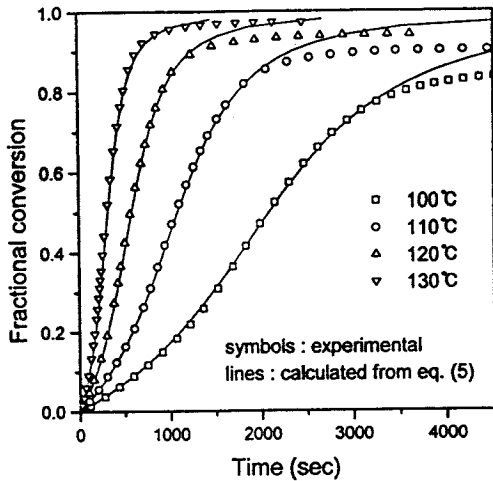


Figure 3. Comparison of experimental and calculated conversion.

Fig. 3은 다른 등온경화조건에서 Table 3의 결과와 식 (5)를 이용하여 계산한 전환량의 이론값과 실험값을 비교한 것이다. 경화조건에 따라 0.7~0.9까지의 전환량 영역에서 이론값과 실험값은 잘 일치하였으나 그 이상의 전환량 영역에서는 이론값이 실험값으로부터 벗어남을 알 수 있었다. 이러한 현상은 경화반응이 진행됨에 따라서 에폭시 수지의 유리전이 온도 (T_g)는 계속 상승하게 되는데, T_g 가 경화온도에 가까워짐에 따라서 반응 그룹의 운동성이 방해받게 되는 유리화가 진행되어 화학적 반응에 의한 전환보다는 확산에 의한 전환이 지배적으로 되기 때문인 것으로 설명되어 진다.^{3-6,18-20} 이러한 확산 효과를 고려하기 위해서 많은 연구들이 보고된 바 있으나, 에폭시 수지 조성물의 점도는 겔화점에서의 임계 전환량까지 측정되므로 본 연구에서는 확산에 의한 영향을 고려하지 않고 전환량과 시간과의 관계를 식 (5)으로부터 구하였다.

Flory는 열경화성 수지의 경화반응에 있어서 모든 작용기는 동일한 반응성을 가지고, 모든 반응은 서로 독립적이며, 동일분자 내의 반응은 일어나지 않는다는 3가지 가정을 통해 이상적인 망상구조를 제안하였다.²¹ 이러한 Flory의 이상적인 망상구조의 가정을 따르면서 작용기의 수가 2개인 에폭시 수지와 작용기의 수가 f 개인 페놀계 수지가 단계중합으로 반응할 때의 겔화점에서의 전환량은 다음 식에 의해 이론

Table 4. Time and Conversion at $G'-G''$ Cross-over Point During Isothermal Curing of Biphenyl-type Epoxy/Phenol Novolac Resin System

temperature (°C)	time (sec)	α_{gel}
80	8830	0.58
90	4521	0.60
100	2415	0.63
110	1214	0.63
120	615	0.60

적으로 계산할 수 있다.

$$\alpha_{gel} = \sqrt{\frac{1}{r(f-1)}} \quad (6)$$

위 식에서 r 은 에폭시에 대한 페놀수지의 당량비이고 f 는 페놀계 수지의 작용기 수이다. 이때 페놀계 경화제와 같이 분자량 분포를 가지게 되는 경우의 f 는 평균 작용기의 수로 정의된다. 본 연구에서의 당량비는 1이었으며 사용한 phenol novolac의 평균 작용기의 수가 5.3이므로 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 시스템의 이론적인 겔화점에서의 임계 전환량은 0.48임을 알 수 있다.

식 (5)의 경화시간-전환량 관계를 이용하면 Fig. 1(a)에 표시된 겔화시간은 겔화점에서의 임계 전환량으로 환산할 수 있는데 이를 Table 4에 나타내었다. Table 4로부터 본 연구에서의 에폭시 수지 조성물의 점도로부터 구한 겔화점에서의 임계 전환량의 평균값은 0.6으로, 이론적인 임계 전환량(0.48)과는 큰 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 시스템이 Flory의 이상적인 망상구조의 가정으로부터 벗어난 경화거동을 하기 때문으로 생각된다. 즉 모든 작용기가 동일한 반응성을 가지지 못하여 실제 임계전환량이 이론값보다 더 크게 나타난 것으로 판단된다.²²

Fig. 4는 110, 120, 130 그리고 140 °C의 등온경화조건에서 전환량에 따른 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 시스템의 T_g 변화를 나타낸 것이다. T_g 와 전환량과의 관계는 경화온도와 무관하게 일대일 관계가 성립됨을 알 수 있는데 이러한 관계는 경화온도가 다르더라도 등온경화된 에폭시 수지 조성물들의 분자구조가 동일하거나 분자구조에서의 차이가 유리전이온도에 중요한 영향을 끼치지 않는다는

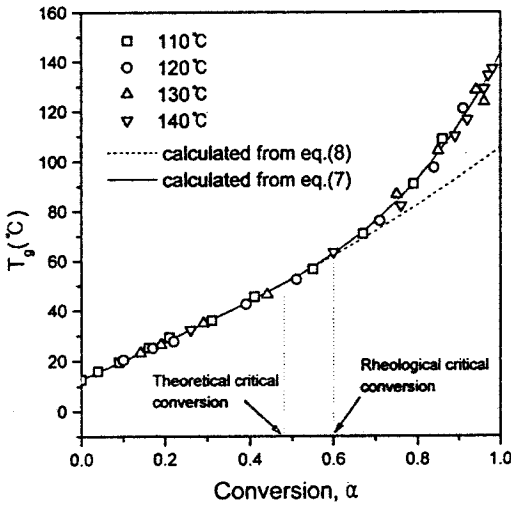


Figure 4. Glass transition temperature as a function of conversion.

가정으로 설명되어질 수 있다.^{23,24} 이러한 전환량과 유리전이온도와와의 관계는 다음의 Hale에 의해 보완된 DiMarzio 방정식으로²⁵ 예측할 수 있다.

$$T_g = T_{gu} \left(\frac{1}{1 - \frac{K_2 X}{1 - \psi X^2}} \right) \quad (7)$$

$$= \left(\frac{1}{\frac{1}{T_{g0}} - ka} \right) \left(\frac{1}{1 - \frac{K_2 X}{1 - \psi X^2}} \right)$$

위 식에서 T_{gu} 는 가교되지 않은 시편의 유리전이온도를 나타낸 것으로서 $1/(1/T_{g0} - ka)$ 의 관계를 따르며 k 는 사슬 말단의 효과를 설명하기 위한 상수이고, T_{g0} 는 반응하지 않은 단량체의 유리전이온도이다. K_2 와 X 는 각각 DiMarzio 상수와 가교밀도를 나타내며 ψ 는 높은 가교밀도에서의 가교 세그먼트의 non-Gaussian 거동을 설명하기 위한 상수이다. 식 (7)의 상수를 구하기 위해서는 먼저 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 가교밀도를 알아야 한다. 일반적으로 가교밀도는 Miller와 Macosko의 recursive 방법을^{22,26} 이용하여 이론적으로 구하게 되는데, 이러한 recursive 방법을 적용하기 위해서는 적용하고자 하는 열경화성 수지 시스템

이 Flory의 이상적인 망상구조 이론을 따라야 한다. 앞 절에서 설명한 바와 같이 본 연구의 시스템은 Flory의 가정을 따르지 않으므로 이론적인 방법으로 가교밀도를 구하는데에는 많은 제약이 따른다. 그러나 본 연구에서는 겔화점 이전까지의 전환량과 T_g 의 관계만을 사용하면 되므로, 전환량과 T_g 의 관계는 식 (7)을 사용하지 않고 겔화 이전의 유리전이온도와 전환량의 관계 즉 다음 식으로부터 계산하였다.

$$T_g = T_{gu} = \frac{1}{\frac{1}{T_{g0}} - ka} \quad (\alpha \leq 0.6) \quad (8)$$

이 때 k 값은 0.00085이었다. Fig. 4에 식 (8)로부터 구한 전환량에 따른 T_g 를 점선으로 표시하였는데 겔화가 시작되기 전까지는 매우 잘 일치함을 알 수 있었다. 실선으로 나타낸 값은 식 (7)로부터 구한 결과로써 이때의 상수 k , K_2 와 ψ 는 겔화이론을 따르는 가정 하에서 이전의 연구에서의 같은 방법으로 구하였다.⁶

화학레올로지 방정식. 이론적으로 점도를 예측하는 화학레올로지 방정식은 크게 겔화점에서의 경화도를 이용한 branching식과 경화도와 유리전이온도의 관계를 이용한 modified WLF식 두 가지로 나뉜다. 그러나 앞에서 살펴본 바와 같이, 본 실험에 사용된 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지의 이론적인 겔화점과 실제적인 겔화점이 일치하지 않기 때문에 branching식으로 점도를 예측하는 데에는 많은 어려움이 따른다. 따라서 경화도와 유리전이온도의 관계를 이용한 modified WLF식을 이용하여 점도를 예측하였다.

온도 함수인 C_1 과 C_2 를 계산하기 위해 식 (2)를 다음과 같이 재배열하여 나타내었다.

$$-(T - T_g) / \left(\log \frac{\eta}{\eta_g} \right) = \frac{C_2}{C_1} + \frac{1}{C_1} (T - T_g) \quad (9)$$

즉 Fig. 1(b)의 등온에서 측정된 점도값과 식 (8)에서 구해진 유리전이온도를 대입하여 $(T - T_g) / \left(\log \frac{\eta}{\eta_g} \right)$ 와 $(T - T_g)$ 의 관계를 도시하면 Fig. 5에서 보듯이 직선 형태를 취하게 된다. 그러므로 이 직선의 기울

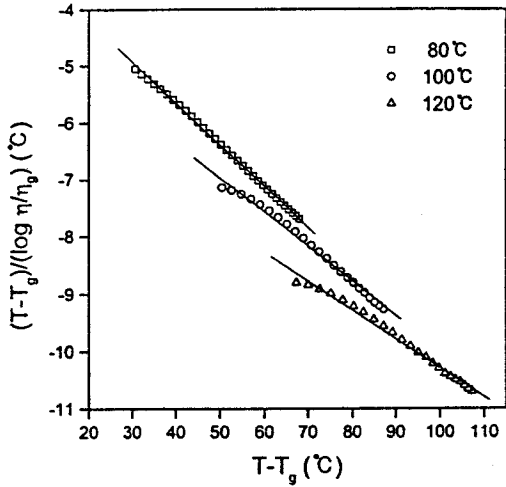


Figure 5. $(T - T_g)$ versus $(T - T_g) / (\log \eta / \eta_g)$.

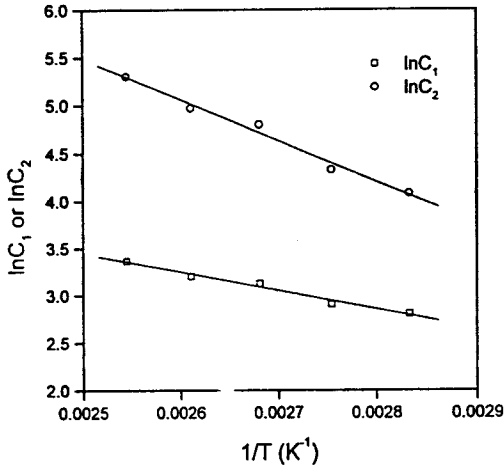


Figure 6. $\ln C_1$ and $\ln C_2$ as a function of reciprocal temperature.

기와 절편으로부터 각각의 온도에서 C_1 과 C_2 값을 계산할 수 있다. 이렇게 계산된 C_1 과 C_2 를 온도의 역수로 나타내면 Fig. 6에서처럼 직선관계, 즉 Arrhenius 함수의 형태를 따르게 되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_1 = 4.184 \times 10^3 \times \exp(-1.959 \times 10^3 / T) \quad (10)$$

$$C_2 = 1.055 \times 10^7 \times \exp(-4.274 \times 10^3 / T) \quad (11)$$

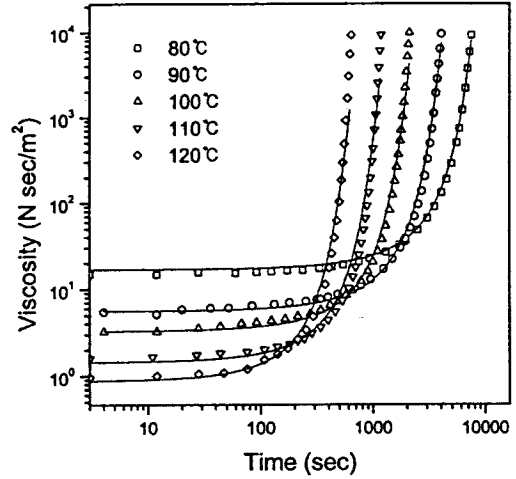


Figure 7. Comparison of measured and predicted viscosity of biphenyl-type epoxy/phenol novolac resin system.

여기서 T 는 절대온도이다. 지금까지 계산된 T_g , C_1 , C_2 값을 식 (2)에 대입하면 등온경화반응에 의한 점도의 변화를 예측할 수 있다. Fig. 7에 실험값과 예측된 값을 비교하여 나타내었으며 실험값과 계산값이 잘 일치함을 알 수 있다. 이는 본 실험에서 인용한 modified WLF식이 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 시스템의 온도와 경화반응의 영향에 의한 점도의 변화를 잘 설명하는 것으로 판단된다.

결론

자체 촉매반응에 의해 경화가 진행되는 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 점도변화를 예측하였다. 자체 촉매반응 모델로부터 얻어진 경화 시간-전환량 관계를 이용하여 저장 탄성률 (G') 및 손실 탄성률 (G'')의 교차점으로부터 구한 겔화시간을 겔화점에서의 임계전환량으로 환산할 수 있었으며, 이는 이론값과 큰 차이를 나타냈다. 부분 경화시킨 시편의 분석을 통해 전환량에 따른 유리전이온도 변화를 측정하였으며 Hale에 의해 보완된 DiMarzio 방정식에 의한 이론치와 정확하게 일치함을 알 수 있었다. 온도 함수인 C_1 , C_2 는 유리전이온도와 등온경화조건에서 측정된 점도의 관계로부터 구하였고 온도에 대해 Arrhenius 함수 형태를 따랐다. 전환량의

함수로 나타낸 유리전이온도와 온도 함수로 나타낸 C_1 , C_2 를 modified WLF식에 적용함으로써 등온경화반응에 따른 점도변화를 예측할 수 있었으며 실험값과도 매우 잘 일치하였다.

참 고 문 헌

1. H. G. Yoon, K. S. Moon, and J. M. Kim, *Polymer Abstracts*, **22**(1), 2L5-1 (1997).
2. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 773 (1998).
3. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1125 (1998).
4. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 11 (1997).
5. S. Han, W. G. Kim, K. S. Suh, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, in press.
6. S. Han, W. G. Kim, S. D. Hwang, H. G. Yoon, K. S. Suh, and T. J. Moon, *Polymer(Korea)*, **22**, 691 (1998).
7. P. J. Halley and M. E. Mackay, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 593 (1996).
8. T. H. Hou, Joan. Y. Z. Huang, and J. A. Hinkley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 819 (1990).
9. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, **9**, 69 (1952).
10. S. D. Lipshitz and C. W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 803 (1976).
11. J. Mijovic and C. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 889 (1989).
12. Y. A. Tajima and D. Crozier, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 186 (1983).
13. Y. S. Yang and L. Suspene, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 321 (1991).
14. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
15. C. Y. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
16. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1698 (1987).
17. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 23 (1974).
18. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, *J. Appl. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 1359 (1970).
19. J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 676 (1979).
20. S. Matsuoka, X. Quan, H. E. Bair, and D. J. boyle, *Macromolecules*, **22**, 4093 (1989).
21. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", chapter 9, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
22. A. Hale, "Epoxy Used in the Encapsulation of Integrated Circuit: Chemistry, Rheology, Glass Transition, and Reactive Processing", Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1988.
23. S. L. Simon and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1245 (1992).
24. R. A. Venditti and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 3 (1997).
25. A. Hale, C. W. Macosko, and H. E. Bair, *Macromolecules*, **24**, 2610 (1989).
26. D. R. Miller and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **9**, 206 (1976).