

실록산 변성 에폭시 수지의 유변학적 특성 및 경화 동력학

곽근호 · 박준하* · 김공수* · 박수진†

한국화학연구소 화학소재연구부, *충북대학교 화학공업부
(1998년 11월 14일 접수)

Rheological Properties and Cure Kinetics of Siloxane-modified Epoxy Resins

Geun-Ho Kwak, Jun-Ha Park*, Kong-Soo Kim*, and Soo-Jin Park†
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

†e-mail : psjin@pado.krict.re.kr

(Received November 14, 1998)

요약: 부서지기 쉬운 에폭시 수지의 열안정성과 강인성을 향상시키기 위하여 실록산 올리고머와 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) 에폭시를 공중합하였다. 본 시스템에서 실록산 함유 올리고머의 조성은 0, 3, 5 그리고 10 phr로 나누어 유변학적 특성 및 경화 동력학을 조사하였다. 공중합된 시스템의 유변학적 특성은 레오미터를 이용하여 등은 조건하에서 실험하였으며 저장 탄성률(G')과 손실 탄성률(G'')을 구하여 겔화 시간을 결정하였다. 가교 활성화 에너지 역시 겔화 시간과 반응 온도를 Arrhenius plot에 적용하여 구하였는데 그 결과 5 phr의 실록산 올리고머를 갖는 조성에서 최대 겔화 시간과 가교 활성화 에너지를 보여주었다. 동적 differential scanning calorimeter (DSC) 실험 결과를 Kissinger equation에 적용시킨 결과 또 다른 활성화 에너지인 경화 활성화 에너지를 구할 수 있었다. 경화 활성화 에너지는 실록산 올리고머의 함량이 증가함에 따라 증가하다가 5 phr의 실록산 올리고머를 함유한 조성에서 최대값을 나타내었다. 본 실험 결과 부반응 없이 치밀한 가교 구조를 형성할 수 있는 적합한 조건은 5 phr의 실록산 올리고머를 함유한 조성임을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Copolymerization of siloxane-containing oligomer and diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) epoxy was carried out to improve the thermal stability and toughness of inherently brittle epoxy resin. The compositions of siloxane-containing oligomer in this system were varied within 0, 3, 5 and 10 phr for the measurements of rheological properties and cure kinetics. Rheological properties were investigated using a rheometer under an isothermal condition. The gel time was obtained from the values of storage modulus (G') and loss modulus (G''). The cross-linking activation energies were also determined from the Arrhenius plot based on the gel times and reaction temperatures. As a result, the maximum gel time and cross-linking activation energy were observed in the 5 phr siloxane-containing oligomer to DGEBA. In this work, another activation energy for cure was obtained by the Kissinger equation using dynamic differential scanning calorimeter (DSC). This cure activation energy increased with increasing the siloxane oligomer content and showed a maximum value in the case of 5 phr siloxane oligomer content. It revealed that the optimum condition to make a compact cross-linking structure without side reaction is 5 phr siloxane-containing oligomer content in this system.

Keywords: siloxane-containing oligomer, diglycidylether of bisphenol A, diamino diphenyl methane, cure activation energy.

서 론

일반적으로 집적회로나 고밀도 집적회로, 전자 부품의 트랜지스터 및 다이오드 등의 경우 기밀성을 유지하여 온도, 습도 등의 주위 환경으로부터 부품을 보호하고 기계적 진동이나 충격에 대한 파손, 특성 변화를 방지하기 위해 전자 부품을 금속이나 유리, 플라스틱 등으로 봉지하여 외부의 영향으로부터 보호하는 방법이 널리 사용되고 있다.¹ 반도체 봉지용 에폭시 몰딩 컴파운드에 사용되는 에폭시 수지의 경우 밀착성, 접착성, 내열성, 내약품성 및 치수 안정성 등이 우수하며 높은 인장강도와 탄성률을 지니지만 매우 부서지기 쉬우므로 내충격성, 파괴강도 및 열응력에 약하다. 이러한 에폭시 수지의 단점을 보완하기 위하여 실록산 올리고머 (siloxane oligomers)가 에폭시 수지의 개질제로 사용되고 있다.²

실록산 개질 에폭시 공중합체는 에폭시 화합물과 같은 기계적 강도나 강성도를 가짐과 동시에 실록산의 내열, 내습, 내산화, 내후성 및 전기적 특성을 지니며, 또한 사슬의 회전이 가능한 실록산의 Si-O-Si 구조의 특성으로 인하여 유연성이 뛰어나고 굴곡 강도의 향상도 예상된다.³⁻⁵

열경화성 수지의 최종 생산물의 성능은 반응물의 조성뿐만 아니라 가공조건과 밀접한 관계가 있고 따라서 점도와 동적 탄성률의 관찰은 최적의 가공조건을 결정하는데 필수적이다. 또한 다관능성 올리고머들의 경화에 있어서 유연화 및 경화 동력학에 대한 연구는 매우 중요한 의미를 갖는데, 그 이유로는 일정한 전환량에서의 유연화적인 변화와 유체-고체 상태전이는 가공 기기의 선택, 가공 온도 및 방법 등을 결정하는데 큰 영향을 미치며 최종 생산물의 물성이나 잔류 응력, 변형성 등은 경화 기술 및 반응 동력학과 직접적인 관련성이 있기 때문이다.⁶

따라서 본 연구에서는 실록산 올리고머를 에폭시 수지 조성물에 블렌드하여 조성 변화에 따른 유연화적 특성을 살펴보고 경화 거동에 대해서는 DSC를 사용해 승온 동력학적으로 검토해 봄으로써 그들의 구조와 반응성에 대해 알아보고 블렌드계의 물리적, 기계적, 전기적 특성 및 가공성 등에 큰 영향을 미치는 경화 속도에 관해서도 고찰해보고자 한다.

실 험

재 료. 에폭시 수지는 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학(주), YD-128, E.E.W=185~190 g/mol, 밀도 1.16 g/cm³)를 사용하였으며 경화제로는 diamino diphenyl methane (DDM)을, 강인화제로 사용된 양 말단에 에폭시기를 갖는 실록산 올리고머 (epoxy-terminated siloxane oligomer, ETSO)는 도시바 실리콘사의 TSL-9986을 사용하였다. Table 1에 이들의 기본 물성을 나타내었다.

ETSO 프리폴리머의 합성. 에폭시 수지와 실록산의 상분리 현상을 억제시키기 위해 양 말단에 에폭시 그룹을 갖는 ETSO에 DDM을 혼합하여 용융상태에서 프리폴리머를 합성하였다.

DGEBA와 ETSO의 혼합 당량 (mixed E.E.W)과 아민 당량을 1:1로 고정하기 위하여 식 (1)과 (2)를 이용해 DDM의 양을 정한 후 삼각 플라스크에 넣고 90 ℃로 가열하여 녹인 다음 ETSO 0, 3, 5, 10 phr을 첨가하여 140 ℃에서 1시간 정도 질소 분위기하에서 반응시켜 양말단에 DDM이 결합된 교대 공중합체 형태의 프리폴리머를 합성하였다. Fig. 1에 DDM과 ETSO의 화학구조 및 이들의 프리폴리머를 합성하는 방법을 개략적으로 나타내었다.

$$\text{Mixed EEW} =$$

$$\left[\frac{(\text{DGEBA EEW} \times \text{ETSO EEW})}{\left(\frac{\text{ETSO EEW} \times \text{DGEBA wt}}{\text{Total wt. (DGEBA+ETSO)}} \times 100 + \frac{(\text{DGEBA EEW} \times \text{ETSO wt})}{\text{Total wt. (DGEBA+ETSO)}} \times 100 \right)} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{DDM wt.} = \frac{\text{Total wt. (DGEBA+ETSO)} \times \text{DDM EEW}}{\text{Mixed EEW}} \quad (2)$$

유변학적 특성. 유변학적 특성을 알아보기 위하여 합성된 프리폴리머에 DGEBA를 블렌드하여 실온의

Table 1. Basic Properties of DGEBA, ETSO and DDM

properties	DGEBA	ETSO	DDM
epoxy equivalent weight (g/mol)	185-190	477	-
amine equivalent weight (g/mol)	-	-	49.5
specific gravity (g/cm ³)	1.17	0.99	-
molecular weight (Mw)	-	950	199

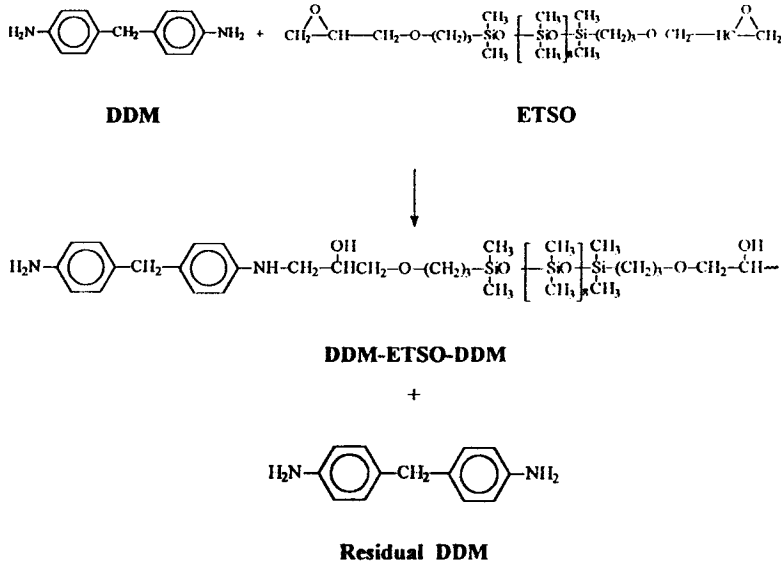


Figure 1. Preparation of DDM-ETSO-DDM prepolymer.

진공 오븐에서 생성된 기포를 제거한 후 평행 평판형 레오미터 (Physica, Model : Rheo Lab. MC100)를 사용하여 시스템의 겔화 시간을 측정하였다. 평행판의 간격은 0.5 mm로 고정하고 5 Hz의 진동에서 실험하여 저장 탄성률 (G')과 손실 탄성률 (G'')을 구하였으며 겔화 시간과 각각의 실험 온도를 Arrhenius plot에 적용시켜 가교 활성화 에너지를 구하였다.

경화 동력학. 본 시스템의 최대 발열 온도 (T_m), 경화 시의 활성화 에너지 및 속도 상수 등을 측정하기 위하여 Dupont TA 9900이 장착된 Dupont DSC910을 사용하였다. 승온 속도는 2, 5, 10 그리고 20 °C/min으로 하였으며 측정 범위는 30~350 °C에서 실험하였다.

결과 및 고찰

겔화점. 점도나 동적 탄성률과 같은 유변물성들은 경화 과정에서 시스템의 물리적, 기계적 특성과 직접 연관되는데, 저장 탄성률 (G')은 재료의 탄성 특성을 나타내며 손실 탄성률 (G'')은 점성 특성과 관계가 있다.⁷ 고분자 물질의 경우 완벽한 탄성도 완벽한 점성도 아닌 이 두 가지 물질의 중간 성격에 해당하는 거동을 보이므로 점탄성을 지니고 있다고 말할 수

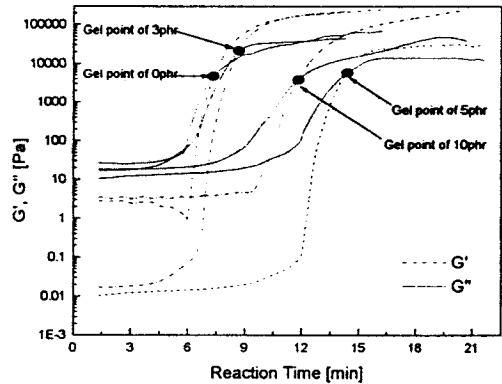


Figure 2. Plots of storage modulus, loss modulus for the 0, 3, 5 and 10 phr of ETSO.

있는데 점탄성을 보이는 물질에서는 용력이 변형과 시간의 함수로서 나타나는 비선형 점탄성 거동을 보이지만 본 실험에서는 변형의 크기가 상대적으로 작은 범위에 속하기 때문에 선형 점탄성을 가정하여 유변학적 특성을 측정하였다.⁸ 전형적으로 등은 경화는 G' 과 G'' 이 일정 진동 하에서 경화 시간의 함수로 측정되는 동적 시간에 의해 진행된다.⁹ 이러한 실험 결과를 Fig. 2에 조성별로 나타내었는데 반응 초기에는 G'' 값이 높게 나타나다가 반응이 진행되면서 G' 이 G'' 에 비해 높은값을 나타내는 전환점이 존재하

게 되는 것을 알 수 있다. 가교된 고분자의 겔화점은 액상과 고상의 전이 상태이며 무게 평균 분자량이 무한대로 발산하는 점으로 정의된다.¹⁰ 이때 분자량 분포는 무한히 넓어지며 겔화점 전 상태인 졸(sol)의 경우와는 달리 극성용매 하에서도 불용인 상태로 변하게 된다.

겔화점을 결정하는 유변화적인 방법은 매우 다양한데 그 중에서 겔화점에서 고분자 네트워크의 응력 완화 거동이 Power law를 따른다고 가정할 때 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.¹¹

$$G(t) = St^{-n}; x = x_c \quad (3)$$

여기서, S : 겔의 강도, t : 반응 시간, n : 완화 지수 ($0 < n < 1$), x : 반응 정도, x_c : 겔화점에서의 반응 정도

S 는 분자 사슬과 가교의 유연성, 가교 밀도에 종속하는 값이며 완화 지수 n 은 겔화점에 존재하는 클러스터의 기하학적 구조에 의해 영향을 받는 인자로서 일반적으로 0에서 1사이의 값을 갖는 것으로 알려져 있다.¹¹ 여기에서 진동수에 의존적인 동적 전단 탄성률은 스케일링 이론에 기초를 둔 식 (3)에 감마 함수를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹²

$$G'(w) = \Gamma(1-n) \cdot \cos(n\pi/2) \cdot Sw^n \quad (4)$$

$$G''(w) = \Gamma(1-n) \cdot \sin(n\pi/2) \cdot Sw^n \quad (5)$$

여기서, w : 진동수, Γ : 감마 함수

겔화점에서 손실 탄젠트($\tan \delta$)는 진동수에 독립적인데 Tung과 Dynes가 제안한 바와¹³ 같이 G' 과 G'' 이 겹치는 점($\tan \delta=1$)을 겔화점으로 정의할 수 있으며 식 (4)와 (5)로부터 다음과 같은 식을 유도해 낼 수 있다.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \tan(n\pi/2) \quad (6)$$

G' 은 변형에 대해 위상차가 없는 탄성 탄성률로

서 탄성에 의해 손실 없이 저장되는 에너지를 의미하며 Fig. 2에서와 같이 G'' 과 유사한 경향으로 어느 일정 반응 시간에서 급격한 증가를 나타낸다. 이에 반해 G'' 은 점성에 의해 손실되는 에너지를 대표하는 점성 탄성률이며 물질의 분자 운동과 전이 및 다분산계의 구조, 불균일성 그리고 완화 거동 등의 성질에 민감한 인자이다. 저장된 에너지 대 손실된 에너지의 비 δ 는 위상차로서 자극에 대한 반응의 지연 정도를 뜻한다. 경화계의 반응 초기에는 액상 특성이 지배하여 G'' 성분이 높게 나타나다가 반응이 진행되면서 탄성 고체의 성질에 가까워지며 G' 의 값이 상승하는 전환점이 존재하게 된다. 이 전환점을 겔화점으로 볼 수 있으며 이 시점에서부터 3차원 가교 구조가 형성되기 시작한다.

Table 2에 Fig. 2로부터 구한 각 조성별 겔화 시간을 나타내었는데, 실록산 올리고머인 ETSO의 함량이 증가할수록 겔화 시간이 증가하다가 ETSO 함량 5 phr에서 최대값을 보인 후 10 phr에서는 더 이상 증가하지 않는 것을 알 수 있다.

가교 활성화 에너지. 3차원 네트워크를 형성하는 가교 반응에 있어서 활성화 에너지는 각기 다른 온도에서의 겔화 시간을 측정해 구할 수 있다고 알려져 있는데,¹⁴ 겔화점 이전의 가교 중합은 동력학적인 제어를 받게되며 네트워크 구조는 전환율의 함수로서 나타

Table 2. Gel Times of Siloxane-modified Epoxy

composition of ETSO (phr)	reaction temperature (°C)	gel time (sec)
0	100	900
	110	600
	120	510
	130	348
	110	780
3	120	600
	130	480
	140	300
	110	1380
5	120	900
	130	576
	140	402
10	110	1200
	120	720
	130	540
	140	360

낼 수 있고 아래와 같은 적분식에 의해서 동력학 반응식을 구할 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot f(x) \cdot \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\ln t_c = \ln \left[\int_0^{x_c} \frac{dx}{f(x)} \right] - \ln A + \frac{E_c}{RT} \quad (8)$$

겔화점에서의 전화량은 온도와 무관하며 상수값을 가질 것으로 예상되어지므로¹³ (8)식은 다음과 같이 단순화 될 수 있다.

$$\ln t_c = \frac{E_c}{RT} + C \quad (9)$$

여기서, E_c : 가교 활성화 에너지, t_c : 겔화 시간, R : 기체 상수, T : 경화 온도, C : 본 시스템에서의 상수

Table 3에 조성별 가교 활성화 에너지 (E_c)를 나타내었는데 가교 활성화 에너지는 (9)식을 이용하여 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 겔화 시간과 반응 온도 그래프의 기울기로부터 구할 수 있다. 위의 결과로부터 ETSO 함량 5 phr에서 겔화 시간이 최대값을 보이며 가교 활성화 에너지 역시 높은 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 이는 5 phr의 ETSO가 첨가되었을 때, DDM 및 에폭시와의 상호작용에 의해 실리콘 성분이 유출되지 않고 3차원 망상 구조를 형성할 수 있는 최적의 조성비임을 알 수 있다. 또한 10 phr에서는 5 phr에 비해 낮은 겔화 시간과 가교 활성화 에너지를 보여주었는데, 이는 에폭시 고분자가 반응할 수 있는 양 이상의 실리콘 성분의 도입으로 인해 상분리가 일어났으며 그 결과 과량의 ETSO가 치밀한 가교 구조를 이루는데 방해 인자로 작용했기 때문인 것으로 사료된다.

경화 동력학. 경화 속도 및 경화도는 공중합계의 물리적, 화학적, 전기적 특성 및 가공성 등에 큰 영향을 미친다. 경화 반응 속도를 측정하는 방법에는 크게 두 가지가 있는데, 그 중 하나가 IR, UV 분광

Table 3. Cross-linking Activation Energies (E_c) Obtained by Gel Times and Reaction Temperatures

composition of ETSO (phr)	1/T ($\times 10^{-3}$ K)	ln t_c	E_c (kJ/mol)
0	2.68	6.80	38
	2.61	6.40	
	2.54	6.23	
	2.48	5.85	
3	2.61	6.60	41
	2.54	6.40	
	2.48	6.17	
	2.42	5.70	
5	2.61	7.23	57
	2.54	6.80	
	2.48	6.36	
	2.42	6.00	
10	2.61	7.09	51
	2.54	6.58	
	2.48	6.29	
	2.42	5.89	

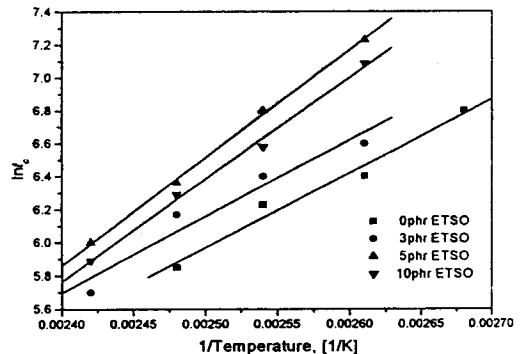


Figure 3. Plots of gel time vs. curing temperature for the 0, 3, 5 and 10 phr of ETSO.

학 및 크로마토그래피 등을 이용하여 말단기를 측정함으로써 단량체 농도를 직접 측정하는 방법이고,^{15,16} 다른 하나는 반응량과 함수 관계가 있는 특성 있는 물리적 성질을 측정하여 간접적으로 측정하는 방법이 있다.^{17,18} 이 때 측정되는 물리적 성질로 발열량을 들 수 있는데 발열량을 측정하는 방법으로는 레올로지, 전기 전도도, DTA 및 DSC 등을 들 수 있다. 이 중 DSC는 상변화 등의 물성 변화 및 균일하거나 불균일한 화학 반응의 동력학을 연구하는데 유용하게 사용되어져 왔다. DSC를 사용해서 중합, 분해, 산화

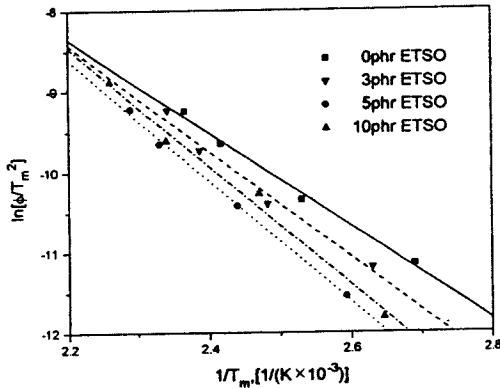


Figure 4. Plot of $\ln(\phi/T_m^2)$ vs. $1/T_m$.

그리고 결정화 등의 물리적 변화를 야기하는 수많은 화학 반응을 연구하고자 할 때 등은 실험과 동적 실험으로 크게 나눌 수 있다.

일반적으로 동적 경화 동력학 분석에는 크게 두 가지 유형의 공정이 있는데, 그 첫 번째 유형은 전화량 등의 실험적 결과들을 몇 개의 동력학 모델에 적용시키는 단일 동적 실험 (single dynamic experiment) 으로부터 동력학 인자들을 얻는 방법인데, 이러한 공정은 매우 빠르지만 열경화와 같은 복잡한 반응에는 부적합한 것으로 알려져 있다.¹⁹ 다른 한가지 유형은 주어진 전화량과 온도에서의 변수와 승은 속도에 따른 최대 발열 피크에서의 온도를 결정함으로써 구할 수 있으며, 이 중에서 동적 DSC로부터 구해진 피크가 최대 반응속도 시 얻어진 것이라는 가정 하에서 전개된 Kissinger 식을 동적 동력학 인자들을 결정할 때 많이 사용하는데, 이 식은 n차 반응 메커니즘을 따르는 고품의 분해식에서 유도된 것으로, 다음과 같이 나타낼 수 있다.²⁰

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (10)$$

여기서, ϕ : 승은 속도, T_m : 최대 발열 피크에서의 온도, A : 진동수 인자 R : 기체 상수, E_a : 경화 활성화 에너지

따라서 각 승은 속도에 따른 최대 발열 온도를 구한 후 (10)식에 적용시켜 Fig. 4에서와 같이 $\ln[\phi/T_m^2]$ vs. $1/T_m$ 그래프의 기울기와 y절편으로부터 경화 활성화 에너지와 진동수 인자를 구할 수 있다.

Table 4에 조성별로 각각의 승은 속도에 대한 동력학 인자들과 경화 활성화 에너지를 나타내었는데, 승은 속도가 증가할수록 최대 발열 피크는 고온 쪽으로 전이되었으며 경화 활성화 에너지는 ETSO 함량 0, 3, 5, 10 phr의 경우 각각 48, 55, 67 그리고 62 kJ/mol로 유변학적 방법에 의해 구한 경우와 마찬가지로 ETSO 함량 5 phr에서 최대값을 나타내었다. 또한 진동수 인자 역시 ETSO 함량의 증가와 함께 증가하여 5 phr에서 최대값을 나타내었다.

이상의 결과들로부터 경화 활성화 에너지를 비교해 볼 때 실록산 올리고머를 함유하지 않은 조성에 비해 5 phr의 경우 40% 정도의 증가를 보여 주었는데, 이는 화학구조상 유연한 실록산 올리고머의 우수한 열소모 능력에^{21,22} 의하여 경화 반응에 필요한 에너지가 그만큼 더 많이 소모되기 때문에 활성화 에너지가 증가한 것으로 사료된다.

결론

에폭시 수지와 실록산 올리고머의 상분리를 억제시

Table 4. Cure Activation Energies (E_a) Obtained by Kissinger Equation

composition of ETSO (phr)	kinetic factors	2 °C	5 °C	10 °C	20 °C	frequency factor, A ($\times 10^5$)	cure activation energy, E_a (kJ/mol)
0	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.69	2.53	2.42	2.37	4.7	48
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-11.15	-10.35	-9.65	-9.24		
3	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.63	2.48	2.38	2.34	29	55
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-11.19	-10.40	-9.73	-9.24		
5	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.59	2.44	2.33	2.29	240	67
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-11.68	-10.42	-9.65	-9.22		
10	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.64	2.47	2.34	2.26	170	62
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-11.81	-10.27	-9.61	-8.88		

키기 위하여 양 말단에 에폭시기를 갖는 ETSO에 경화제로서 DDM을 혼합하여 용융상태에서 프리폴리머를 합성한 후, DGEBA와 공중합법에 의하여 실록산 변성 에폭시를 제조하고 조성 변화에 따른 유연학적 특성 및 경화 거동에 대하여 살펴보았다.

레오미터를 사용하여 조성변화에 따른 겔화 시간과 가교 활성화 에너지 및 Kissinger식을 통해 경화 활성화 에너지를 구한 결과 실록산 올리고머를 5 phr 함유한 조성에서 최대 겔화 시간을 나타내었으며, 가교 활성화 에너지와 경화 활성화 에너지는 실록산 올리고머를 함유하지 않은 조성에 대해서 5 phr의 경우 각각 50%와 40%의 증가를 보여주었다. 반면 ETSO의 함량이 10 phr 이상 초과할 경우에는 블리딩 등의 부반응으로 인하여 5 phr의 경우보다 낮은 겔화 시간과 활성화 에너지를 나타내었는데 이러한 결과로부터 미반응 실록산 올리고머의 영향으로 인하여²¹ 치밀한 가교 구조를 형성하기 어려울 것으로 사료된다. 따라서 부반응 없이 DGEBA와 치밀한 가교 구조를 형성할 수 있는 실록산의 함량이 5 phr인 것을 알 수 있었으며, 실록산 올리고머의 화학 구조에 기인한 열소모 능력으로 인하여 실록산이 첨가되지 않은 조성에 비하여 겔화 시간이나 활성화 에너지가 증가한 것으로 미루어 볼 때 우수한 열안정성 및 기계적 물성이 예상되어지는데 이는 실록산 자체의 특성과 함께 실록산 변성 에폭시 수지가 실록산이 도입되지 않은 수지에 비해 보다 치밀한 가교 구조의 형성이 가능하기 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 서울대학교 반도체 공동연구소를 통한 교육부의 반도체 분야 학술연구조성비 지원 (과제번호: ISRC97-E-1068)에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Biolley, T. Pascal, and B. Silicon, *Polymer*, **35**, 558 (1994).

2. I. Yilgor and J. E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 1 (1988).

3. K. Matsukawa, K. Hasegawa, H. Inoue, A. Fukuda, and Y. Arita, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 2045 (1992).

4. J. D. Summers, C. A. Arnold, R. H. Bott, L. T. Taylor, T. C. Ward, and J. McGrath, *SAMPE Symp.*, **32**, 613 (1987).

5. G. C. Tesoro, G. P. Rajendran, D. R. Uhlmann, and C. E. Park, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1672 (1987).

6. A. Y. Malkin and M. L. Kerber, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1322 (1997).

7. J. O. Simpson and S. A. Bidstrup, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 55 (1995).

8. J. J. Aklonis and W. J. Macknight, "Introduction to Polymer Viscoelasticity", 2nd Ed., Amherst, Los Angeles, 1982.

9. S. D. Senturia and N. F. Sheppard, *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 1 (1986).

10. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1698 (1987).

11. H. H. Winter, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., Supplement Volume, **343**, 1989.

12. S. R. Raghavan, L. A. Chen, C. McDowell, and S. A. Khan, *Polymer*, **37**, 5869 (1996).

13. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).

14. P. A. Oyanguren and R. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993).

15. M. I. Aranguren and R. J. Williams, *Polymer*, **27**, 425 (1986).

16. F. W. van der Weij, *J. Polym. Sci.*, **19**, 381 (1981).

17. M. R. Kamal and S. Sourour, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59 (1973).

18. R. D. Patel, *Polym. J.*, **19**, 37 (1987).

19. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365 (1973).

20. T. Takahama and P. H. Geil, *J. Polym. Sci.*, **20**, 453 (1982).

21. M. I. G. de Miranda, C. Tomedi, C. I. D. Bica, and D. Samios, *Polymer*, **38**, 1017 (1997).

22. S. T. Lin and S. K. Huang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **34**, 1907 (1996).