

Active Complex 형성을 고려한 Biphenyl계 에폭시/페놀 노볼락 수지 조성물의 경화 속도 모델

윤호규[†] · 한 승* · 김환건** · 서광석

고려대학교 재료공학과, *고려대학교 공학기술연구소, **서경대학교 화학과
(1999년 4월 9일 접수)

Cure Kinetic Model of Biphenyl-Type Epoxy/Phenol Novolac Resin System Considering Active Complex Formation

Ho Gyu Yoon[†], Seung Han*, Whan Gun Kim**, and Kwang S. Suh

Department of Materials Science, Korea University, Korea

*Research Institute of Engineering and Technology, Korea University, Korea

**Department of Chemistry, Seokyeong University, Korea

[†]e-mail: hgyoon@kuccnx.korea.ac.kr

(Received April 9, 1999)

요 약: Triphenylphosphine 촉매하에서의 biphenyl계 에폭시/페놀 노볼락 수지 시스템의 경화 반응 속도식을 등은 경화 조건에서 시차주사열량계를 이용하여 분석하였다. 본 연구의 에폭시 수지 시스템의 경화 반응은 에폭시-페놀-촉매 3분자의 반응으로 형성된 active complex의 형성을 고려함으로써 설명할 수 있었으며, 자체촉매 반응과 n 차 반응 모델을 조합함으로써 효과적으로 예측할 수 있었다. 반응 후반의 경화 반응을 설명하기 위해서 제안된 화학 반응 모델에 확산 인자를 도입하였으며, 이로부터 모든 에폭시 전화 영역에서의 반응 속도를 예측할 수 있었다.

ABSTRACT: The investigation of cure kinetics of biphenyl-type epoxy (4,4-diglycidyoxy-3,3,5,5-tetramethyl biphenyl)/phenol novolac resin system with triphenylphosphine catalyst was performed by differential scanning calorimeter using an isothermal approach. The cure reaction of the system could be explained by considering the formation of epoxy-phenol-catalyst trimolecular active complex and effectively described by combining autocatalytic and n th order model. To describe the cure reaction in the latter stage, a diffusion factor has been used. By combining the proposed kinetic model with a diffusion factor, it is possible to predict the cure kinetics over the whole range of conversion.

Keywords: cure kinetics, biphenyl epoxy/phenol novolac resin, active complex, diffusion factor.

서 론

열경화성 수지의 경화 반응 속도는 에폭시 수지의 구조와 물리적인 특성 관계를 이해하는데 있어서 중요할 뿐 아니라, 경화조건을 최적화하여 제품의 품질을 결정하는데 있어서도 기초적인 자료가 된다.¹ 따라서 고집적도의 반도체용 패키징 (packaging) 재료로서 널리 사용되고 있는 biphenyl계 에폭시/페놀 노

볼락 (PN) 수지 조성물은 저점도를 이용한 충전제의 고충전성 및 고접착성 등으로 반도체 패키지의 높은 신뢰성을 부여하였으나, 경화 반응 속도가 느리고 경화 시간 조절의 어려움으로 인해 성형 불량 발생하기 쉽기 때문에, 특히 경화 반응 속도의 해석은 매우 중요하다고 할 수 있다.^{2,3}

에폭시-페놀 반응은 매우 느리게 진행되므로 일반적으로 에폭시 수지 조성물에 tertiary amine계 또

는 phosphine계 촉매 등이 적용되고 있다.⁴ Phosphine계 촉매하에서의 에폭시-PN의 반응에 대한 메카니즘은 다음과 같이 간략하게 나타낼 수 있다.^{5,6}



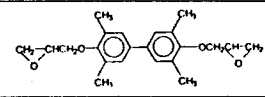
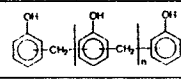

여기서 E는 에폭시, P는 페놀, T는 phosphine, C는 trimolecular active complex이고 R은 에폭시에 페놀이 추가되어 만들어진 생성물이다. 위의 메카니즘으로부터 실제 촉매로 작용하는 것은 phosphine이 아니며 식 (1)의 반응에 의하여 생성된 trimolecular active complex임을 알 수 있다. 이러한 메카니즘과 active complex 생성의 자체촉매화의 가정하에 Hale은 *o*-cresol novolac 에폭시와 cresol novolac 수지 시스템의 경화 반응을 에폭시-아민 반응에 적용되는 자체촉매 반응 모델을 이용하여 해석하였다.⁷ 기존의 다른 연구들에서도 이러한 반응 모델을 이용하여 에폭시-페놀 시스템의 반응 속도를 결정하였다.⁸⁻¹⁰ 그러나 실제 에폭시-페놀 반응에 있어서는 active complex의 최대 농도는 초기에 주어진 촉매의 함량에 제한되며, 에폭시-아민 반응과는 달리 반응 중에 형성되는 secondary hydroxyl 그룹이 어떠한 반응에도 참여하지 않으므로 경화 반응은 에폭시-아민계에서 같은 자체촉매 반응을 따르지 않는다.¹¹ 따라서 자체촉매 반응 모델은 에폭시-페놀 반응 속도를 간단하게 현상학적으로 설명할 수는 있으나, 반응 메카니즘을 전혀 고려하지 않게 되는 문제점을 가지고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 biphenyl계 에폭시/PN 수지 조성물의 경화 반응 속도를 살펴보고, 실제 반응 메카니즘을 고려한 경화 반응 속도식을 확립하였다.

실 험

에폭시 수지는 Yuka Shell Epoxy Co.의 biphenyl계 에폭시 수지 (YX4000H)를 사용하였으며, 경화제는 Kunei Chemicals의 페놀 노블락 수지 (PSM4261)를 사용하였다. 또한 촉매는 Hokko

Table 1. Description of Raw Materials Used in This Study

materials	structure	epoxy/hydroxy equivalent (g/eq)
biphenyl-type epoxy resin		193
phenol novolac		104
triphenylphosphine (TPP)		-

Chemical Co.의 triphenylphosphine (TPP)을 사용하였다. 에폭시, 경화제 그리고 촉매에 대한 화학식 그리고 당량을 Table 1에 나타내었다.

에폭시 수지 조성물의 에폭시와 페놀의 당량비는 1 : 1로 하였으며 촉매는 에폭시에 대하여 1.5 phr 첨가하였다. 열분석에 사용한 시편은 이전의 연구와 동일하게 제작하였으며,^{8,12} 측정전까지 4 ℃의 냉장고에서 밀봉하여 보관하였다. 에폭시 수지 조성물의 경화 반응은 질소 조건하에서 TA Instruments사의 시차주사열량계 (DSC, TA-2020)를 이용하여 측정하였다. 경화 시간에 따른 열량 변화를 구하기 위해 100, 110, 120, 130 그리고 140 ℃의 온도에서 등은 경화 실험을 실시하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 페놀 노블락 (PN)으로 경화된 biphenyl계 에폭시 수지의 등은 전화 속도 (da_e/dt)를 반응 시간에 따른 함수로써 나타낸 것이다. 이 때 촉매는 TPP를 사용하였다. 모든 반응 온도에서 등은 전화 속도 곡선의 피이크를 관찰할 수 있었으며, 이러한 피이크는 반응 온도가 증가함에 따라서 그 값은 커지게 되며 더욱 짧은 시간에 나타남을 알 수 있었다. 각각의 등은 경화 온도에서의 전화량 (α_e)은 전화 속도의 결과를 시간에 따라 적분하므로써 구하였으며, α_e 에 따른 등은 반응 전화 속도를 Fig. 1 (b)에 나타내었다. 조성물의 반응은 α_e 가 30~40%일 때 전화 속도가 최대가 되는 자체촉매 반응의 형태를 따르는 것을 알 수 있었다.¹³

Phosphine계 촉매하에서의 에폭시와 페놀계 수지

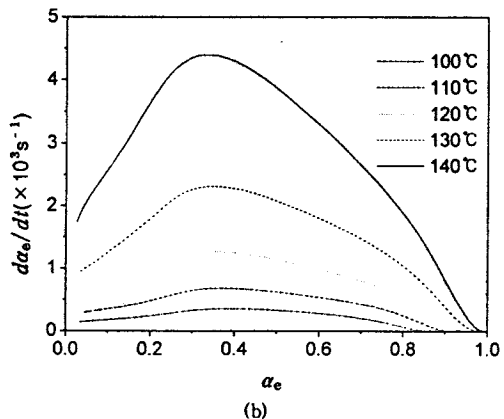
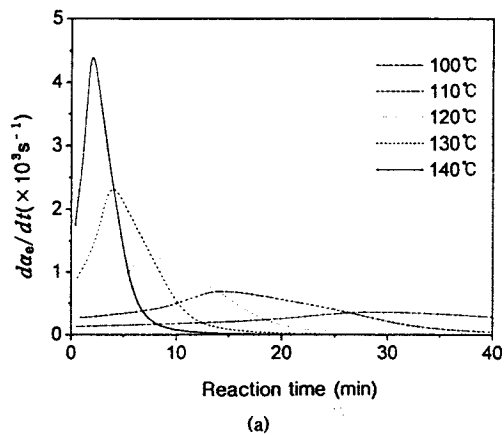


Figure 1. Isothermal conversion rate as a function of (a) reaction time and (b) epoxy conversion at several isothermal temperatures. The legends show the isothermal curing temperatures.

의 반응은 이온중합 메커니즘으로 설명되어지고 있다. Sorokin과 Shodé에 의하여 제안된 반응 메커니즘으로부터 자체촉매 반응을 보이는 TPP 촉매하에서의 biphenyl 에폭시와 PN의 반응 메커니즘을 나타내면 Fig. 2와 같다.^{5,6} 에폭시, 페놀계 수지 그리고 TPP의 trimolecular 반응에 의하여 active complex, AP₁이 형성되면서 에폭시-페놀계 수지의 반응이 개시되며, 이러한 trimolecular active complex가 에폭시와 페놀계 수지의 반응을 촉진시키게 되는 것을 알 수 있다. Fig. 2의 메커니즘으로부터 실제 촉매로 작용하는 것은 TPP가 아니며 Fig. 2의 (1)과 (2)의 반응에 의하여 생성된 active complex임을

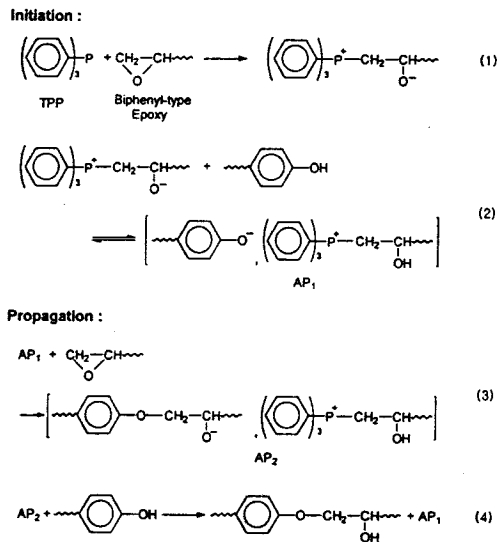


Figure 2. Cure mechanism of biphenyl-type epoxy/phenol novolac hardener with TPP.

알 수 있다. 이러한 메커니즘과 active complex 생성의 자체촉매화의 가정하에 Hale은 *o*-cresol novolac 에폭시와 cresol novolac 수지 시스템의 경화 반응을 다음과 같은 일반적인 자체촉매 반응 모델을 이용하여 해석하였다.⁷

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

위식에서 k_1 과 k_2 는 속도 상수이며 m 과 n 은 반응 차수이다. 위의 반응 모델은 현상학적 접근법이라는 단점은 있지만 에폭시-아민계 수지, 에폭시-무수화물계 수지 및 에폭시-페놀계 수지 등 대부분의 에폭시 수지 시스템에 적용될 수 있다는 것과, 경화 거동을 간단하면서도 효과적으로 묘사할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구의 biphenyl계 에폭시-PN 시스템이 자체촉매 반응을 따른다고 가정하고 식 (3)의 반응 차수와 속도 상수를 결정하였다. 주어진 경화 온도에서의 상수 k_1 은 Fig. 1(a)에서 시간이 0일 때의 등온 전화 속도로 결정하였으며, k_2 , m 그리고 n 값은 어떠한 가정을 두지 않고, non-linear fitting program을 이용하여 Fig. 1(b)의 결과에 식 (3)을 fitting하여 구하였다. 이 때 반응후기의 등온 전화 속

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

curing temp. (°C)	k_1 ($10^{-3} \times s^{-1}$)	k_2 ($10^{-3} \times s^{-1}$)	m	n
100	0.14	4.07	1.73	2.05
110	0.26	5.92	1.54	1.83
120	0.47	7.89	1.34	1.59
130	0.75	11.38	1.14	1.43
140	1.20	16.72	0.94	1.32

도 결과는 식 (3)로부터 크게 벗어나게 되므로 반응 온도에 따라서 60~90%의 전화량까지의 결과만을 이용하였다. 이러한 방법으로 각각의 반응 온도에서의 biphenyl계 에폭시-PN 시스템의 속도 상수 및 반응 차수를 구하여 이 결과를 Table 2에 요약하였다. 경화 온도가 증가함에 따라서 속도 상수의 값은 증가하였으나 반응 차수들의 값은 감소하는 경향을 나타내었다.

그러나 자체촉매 반응 모델을 에폭시-페놀계 수지 시스템에 적용하는 것은 Fig. 2에 나타낸 바와 같은 에폭시-페놀계 수지 경화의 반응 메카니즘을 전혀 고려하지 않게 되는 문제점이 있다. 자체촉매 반응 모델은 반응 동안에 자체촉매 반응이 일어나는 시스템의 전화 속도 결과를 예측하기 위해 사용되는 식으로 에폭시-아민 시스템과 같이 반응이 진행됨에 따라서 더 많은 촉매가 생기게 되는 시스템에는 유효하다.^{11,13} 에폭시-아민계 수지 시스템의 경우에는 반응이 진행됨에 따라 에폭시 ring이 열리면서 secondary hydroxyl 그룹이 생기게 되므로 전체적인 hydroxyl 그룹의 수는 증가하게 된다. 이러한 secondary hydroxyl 그룹에 의하여 가용 촉매는 증가하게 되어 반응 속도가 증가하게 되는 것이다. 에폭시-PN 시스템의 경우에서도 일반적인 에폭시-아민 반응과 마찬가지로 주반응에 의하여 에폭시와 반응할 수 있는 secondary hydroxyl 그룹이 생기게 된다. 그러나 TPP의 약염기성과 TPP내의 phosphorous 원자의 입체 장애 때문에, 부반응에 필요한 secondary hydroxyl 그룹과 phosphorous 원자간의 반응에 의한 ion pair와 같은 catalytic intermediate의 형성이 어렵게 되므로 TPP 촉매하에서는 가혹한 조건-높은 온도, 높은 TPP 농도-등을 제외하고 sec-

ondary hydroxyl 그룹은 반응에 참여하지 못하게 된다.¹⁴ 따라서 에폭시-아민계에서와 같이 secondary hydroxyl 그룹이 반응 속도를 촉진하지는 못하게 되므로 에폭시-PN 시스템의 전화 속도는 초기에 첨가된 촉매와 반응하지 않은 물질의 분율에만 비례하여 야만 한다. 즉, n 차 반응에 의하여 에폭시-페놀 반응이 진행된다는 것을 의미한다. 그러나 biphenyl계 에폭시-PN 시스템의 경화반응은 Fig. 1(b)와 같이 자체촉매 반응과 유사하다는 것을 알 수 있다. 실제로 문헌상의 대부분의 PN으로 경화된 에폭시 수지는 이러한 경화 거동을 보이고 있다.⁷⁻¹⁰

Biernath와 Soane은 Fig. 2의 메카니즘의 개시 반응 단계에서 에폭시, 페놀 그리고 TPP 3 분자의 반응에 의해 active complex가 형성되며 시간에 따라 active complex의 전화량(α_{ac})이 변화한다고 보고하였다.¹¹ Fig. 3은 이들의 결과를 도식적으로 설명하기 위하여 반응 시간에 따른 (a) α_{ac} 와 (b)에폭시 전화 속도를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이 반응 시간에 따라서 α_{ac} 는 증가하게 되어 결국에는 active complex가 최대의 전화에 도달하는 것을 알 수 있다. 이론적으로 반응초기에 α_{ac} 가 0이어야 하나 시편의 준비 과정에서 약간의 active complex의 전화가 일어나게 되므로 반응 초기에 일정한 값을 갖게 된다고 이들은 주장하였다. Fig. 3(b)는 에폭시-페놀계 수지의 시간에 따른 전화 속도의 실험 값과 1차 반응에 의하여 예측되는 이론값을 나타낸 것이다. 반응 초기에 active complex가 모두 형성되어 있다면 속도는 Fig. 3(b)에 점선으로 나타낸 것과 같이 1차 반응을 따라야 한다. 그러나 Fig. 3(a)에 나타낸 것과 같이 반응 초기에 α_{ac} 가 매우 낮으므로, 즉 가용 촉매의 농도가 매우 낮으므로 1차 반응에서 예측되는 속도에 비하여 현저히 낮은 속도를 나타내게 된다. 반응이 진행됨에 따라서 active complex의 함량이 증가하게 되므로 속도는 증가하게 되다가 1차 반응으로 예측되는 에폭시 반응 속도에 대하여 active complex의 기여가 최대가 될 때 실제 전화 속도는 최대값을 갖게 된다. Active complex의 100% 전화 이후 반응은 1차 반응에 의하여 반응이 진행된다. 이러한 경화 메카니즘을 기초로 하여 Biernath와 Soane은 다음과 같은 속도식을 제안하였다.¹¹

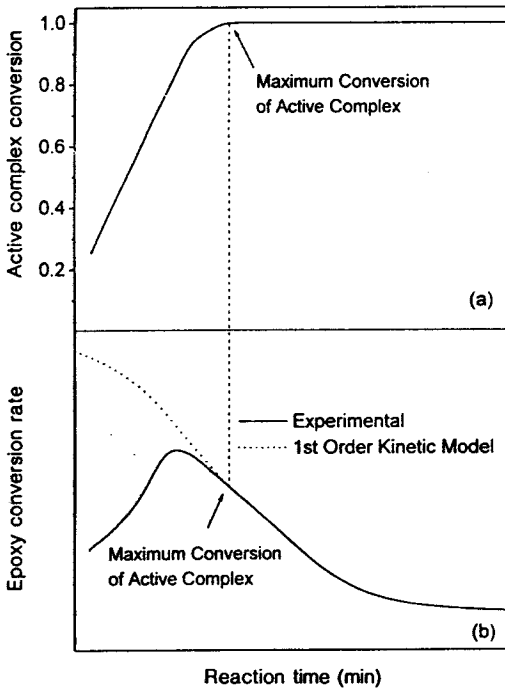


Figure 3. Relationships between (a) active complex conversion and (b) conversion rate of epoxy-phenol reaction under TPP catalyst.

Overall Conversion Rate

$$\left(\frac{da_e}{dt}\right)_{actual} = \left(\frac{da_e}{dt}\right)_{1st} - k_{1st}(1 - \alpha_{ac}) \quad (4)$$

1st Order Epoxy Conversion Rate

$$\left(\frac{da_e}{dt}\right)_{1st} = k_{1st}(\alpha_{e,max} - \alpha_e) \quad (5)$$

Active Complex Formation

$$\alpha_{ac} = \alpha_{ac,0} + k_{ac} t \leq \frac{1 - \alpha_{ac,0}}{k_{ac}} \quad (6)$$

$$\alpha_{ac} = 1 \quad t \geq \frac{1 - \alpha_{ac,0}}{k_{ac}} \quad (7)$$

여기서 $(da_e/dt)_{actual}$ 은 실험으로부터 구한 에폭시의 전화 속도, $(da_e/dt)_{1st}$ 은 1차 반응 모델로부터

예측되는 속도, k_{1st} 는 1차 반응 속도 상수, $\alpha_{e,max}$ 는 주어진 온도에서의 에폭시의 최대 전화량, $\alpha_{ac,0}$ 는 반응 초기의 active complex 전화량, k_{ac} 는 영차 속도 상수, 그리고 t 는 반응 시간이다. Biernath와 Soane은 먼저 높은 전화량 구간에서 식 (5)의 상수들을 결정하였으며, 식 (4)를 이용하여 반응시간과 α_{ac} 와의 관계를 구한 후 식 (6)의 상수들을 결정하였다. 그러나 직접 위의 속도식으로부터 계산된 이론값을 실험값과 비교하지는 않았다. Biernath와 Soane에 의하여 유도된 반응 속도식은 에폭시-페놀계 수지의 경화 반응을 자체촉매 반응으로 해석하는 것보다는 보다 이론적인 근거에 바탕을 두고 있다. 그러나 식 (4)~(7)을 본 연구의 biphenyl계 에폭시-PN 시스템에 적용할 때에는 먼저 1차 반응 모델에 대한 수정이 불가피하다. 이것은 식 (5)가 확산에 의한 반응이 거의 무시될 수 있는 높은 경화 온도에서 적용될 수 있는 n 차 반응 모델의 특수한 경우이므로 본 연구에서와 같이 확산에 의하여 반응이 제어되는 경우에는 곧바로 적용할 수 없기 때문이다. 또한 TPP 촉매하에서 n 차 반응을 따르는 몇몇 에폭시-페놀계 수지 시스템은 정확히 1차의 반응 차수를 갖지 못하므로^{8,15,16} 에폭시의 전화 속도를 식 (5)로 정의하는 것보다는 다음과 같은 n 차 반응으로 정의하는 것이 더 일반적일 것이다.

$$\frac{da_e}{dt} = k(1 - \alpha_e)^n \quad (8)$$

먼저 biphenyl계 에폭시-PN 시스템의 n 차 반응 속도식의 상수를 결정하기 위하여 식 (8)의 로그 형태인 아래의 식을 이용하였다.

$$\ln(da_e/dt) = \ln k + n \ln(1 - \alpha_e) \quad (9)$$

Fig. 4는 Fig. 1(b)의 실험값으로부터 다시 계산한 $\ln(1 - \alpha_e)$ 에 대한 $\ln(da_e/dt)$ 곡선을 나타낸 것이다. 각각의 경화 온도에서 중간의 직선적인 관계를 갖는 영역은 n 차 에폭시-페놀 전화 속도에 해당되며, 이 영역의 우측 부분은 α_{ac} 가 최대가 될 때까지의 전화 속도이고 좌측 부분은 확산에 의하여 반응이 제어되는 반응 구간이다. Fig. 4에서 직선적인 관계를 갖는 영역에 최소제곱법을 적용하여 구한 기울기와

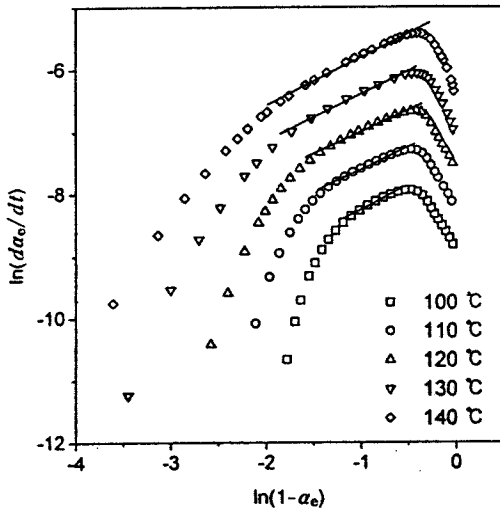


Figure 4. Plots of reduced epoxy conversion rate as a function of reduced fractional epoxy conversion at several isothermal curing temperatures.

Table 3. Kinetic Parameters for Epoxy Conversion Region Following *n*th Order Kinetic Model of Biphenyl-Type Epoxy/Phenol Novolac Resin System

curing temp. (°C)	<i>k</i> (10 ⁻³ × s ⁻¹)	<i>n</i>
100	0.59	0.81
110	1.13	0.81
120	2.04	0.79
130	3.71	0.79
140	6.95	0.81

절편으로부터 반응 차수 *n*과 속도 상수 *k*를 결정하였으며 이를 Table 3에 나타내었다. 반응 차수는 반응 온도와는 무관하게 거의 동일한 값을 가짐을 알 수 있었으며 속도 상수는 반응 온도에 따라 증가한다는 것을 알 수 있었다. Active complex의 전화량은 Table 3의 결과와 식 (4)로부터 구하였으며 Fig. 5에 각각의 반응 온도에서의 반응 시간에 따른 α_{ac}를 나타내었다. 이 때 식 (4)에서의 *k*_{1,si}는 Table 3의 *k*값을 그대로 적용하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 α_{ac}는 식 (6)에서 나타낸 것과 같은 0차 반응을 따르지 않는 것을 알 수 있었으며 반응 온도가 감소함에 따라 0차 반응으로부터 벗어나는 정도가 커지는 것을 알 수 있었다. Biernath와 Soane의 결과에서 α_{ac}

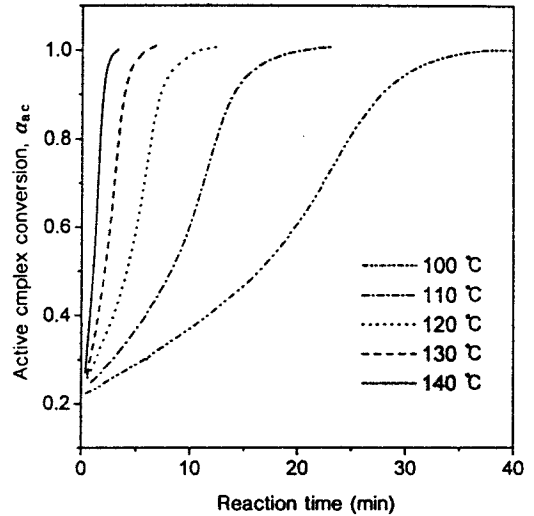


Figure 5. Active complex conversion as a function of reaction time at several isothermal curing temperatures.

가 시간에 따라 선형적으로 증가하게 된 것은 [Fig. 3 (a) 참조] 상대적으로 높은 반응 온도 (150-200 °C)에 기인된 것으로 생각되며, 본 연구에서와 같이 반응 온도가 상대적으로 낮은 경우에는 식 (6)을 적용할 수 없다는 것을 알 수 있었다.

지금까지의 결과로부터는 active complex 형성의 정확한 메커니즘을 알 수 없기 때문에 Biernath와 Soane의 반응 속도식을 본 연구의 biphenyl계-PN 시스템에는 직접적으로 적용할 수 없다는 것을 알 수 있었다. 그러나 다음과 같은 두 가지의 유용한 정보를 얻을 수 있었다.

① 에폭시-PN의 경화 반응은 자체촉매화에 의한 반응은 아니지만 반응이 진행됨에 따라서 active complex의 함량은 증가하게 되므로 active complex의 형성이 최대가 되기 전까지는 계속해서 촉매가 증가하게 되어 마치 자체촉매화에 의한 반응과 유사한 거동을 보이게 된다.

② Active complex의 형성이 완료되면 에폭시-페놀 반응은 *n*차 반응에 의하여 진행된다.

위의 결과로부터 에폭시-PN 시스템의 경화 반응은 α_{ac}가 최대가 되는 α_c를 기준으로 이 전에는 자체 촉매 반응 모델을, 이 후에는 *n*차 반응 모델을 따르고 가정할 수 있으며, 다음과 같은 식으로 나타낼

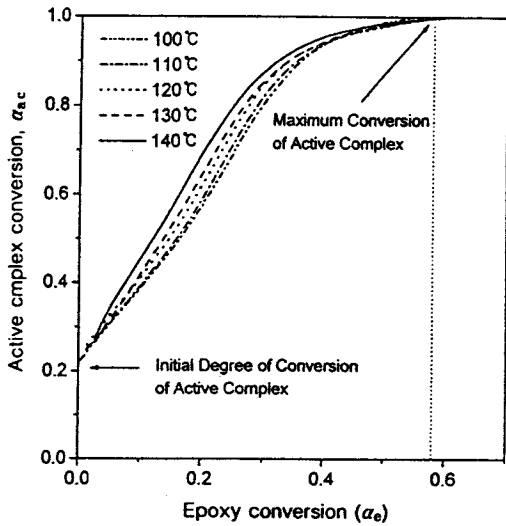
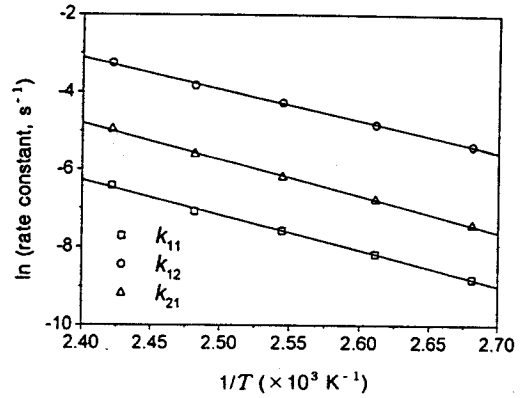
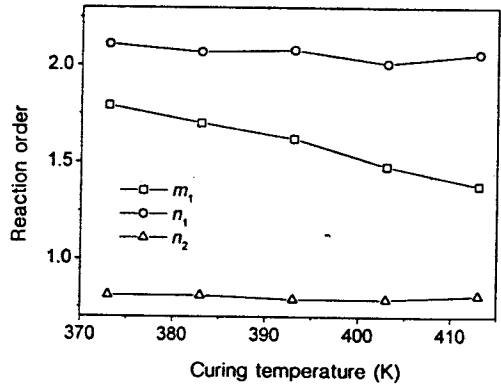


Figure 6. Active complex conversion as a function of epoxy conversion.



(a)



(b)

Figure 8. Temperature dependence of (a) rate constant and (b) reaction order.

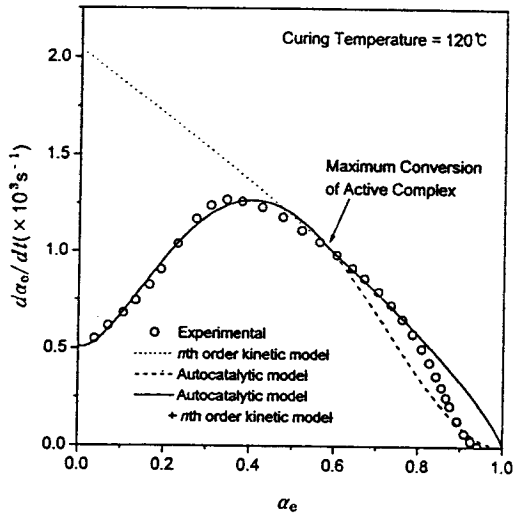


Figure 7. Comparison of experimental epoxy conversion rate with n th order kinetic model (dotted line), autocatalytic model (dashed line), and autocatalytic model coupled with n th order kinetic model (solid line).

수 있다.

$$\frac{da_e}{dt} = (k_{11} + k_{12}a_e^{m_1})(1 - a_e)^{n_1}$$

for $a_e \leq a_e$ at maximum a_{ac} (10)

$$\frac{da_e}{dt} = k_{21}(1 - a_e)^{n_2}$$

for $a_e \geq a_e$ at maximum a_{ac} (11)

위 식의 장점은 active complex의 형성 메커니즘에 대한 정확한 정보가 없어도 에폭시-PN 시스템의 경화 반응을 해석할 수 있다는 것이다.

Active complex의 전화가 최대가 되는 a_e 를 결정하기 위하여 Fig. 6에 a_e 에 따른 a_{ac} 를 나타내었다. 동일한 a_e 에 대하여 경화 온도에 따라 a_{ac} 는 다소 증가하는 것을 알 수 있었다. 한가지 흥미로운 것은 active complex의 형성이 최대가 될 때의 a_e 는 반응 온도에 무관하게 약 0.58이라는 것이다. 이것은 반응

Table 4. Generalized Values of Kinetic Parameters in Eq. 10 and Eq. 11 for Biphenyl-Type Epoxy/Phenol Novolac Resin System

temperature dependence of rate constant		m_1 value	n_1 value
k_{11} (s^{-1})	k_{12} (s^{-1})		
4.73×10^6 $\exp(-75 \text{ kJ mole}^{-1}/RT)$	1.30×10^7 $\exp(-68 \text{ kJ mole}^{-1}/RT)$	5.681-0.010T	2.07
temperature dependence of rate constant of k_{21} (s^{-1})			
$5.48 \times 10^7 \exp(-78 \text{ kJ mole}^{-1}/RT)$		0.80	

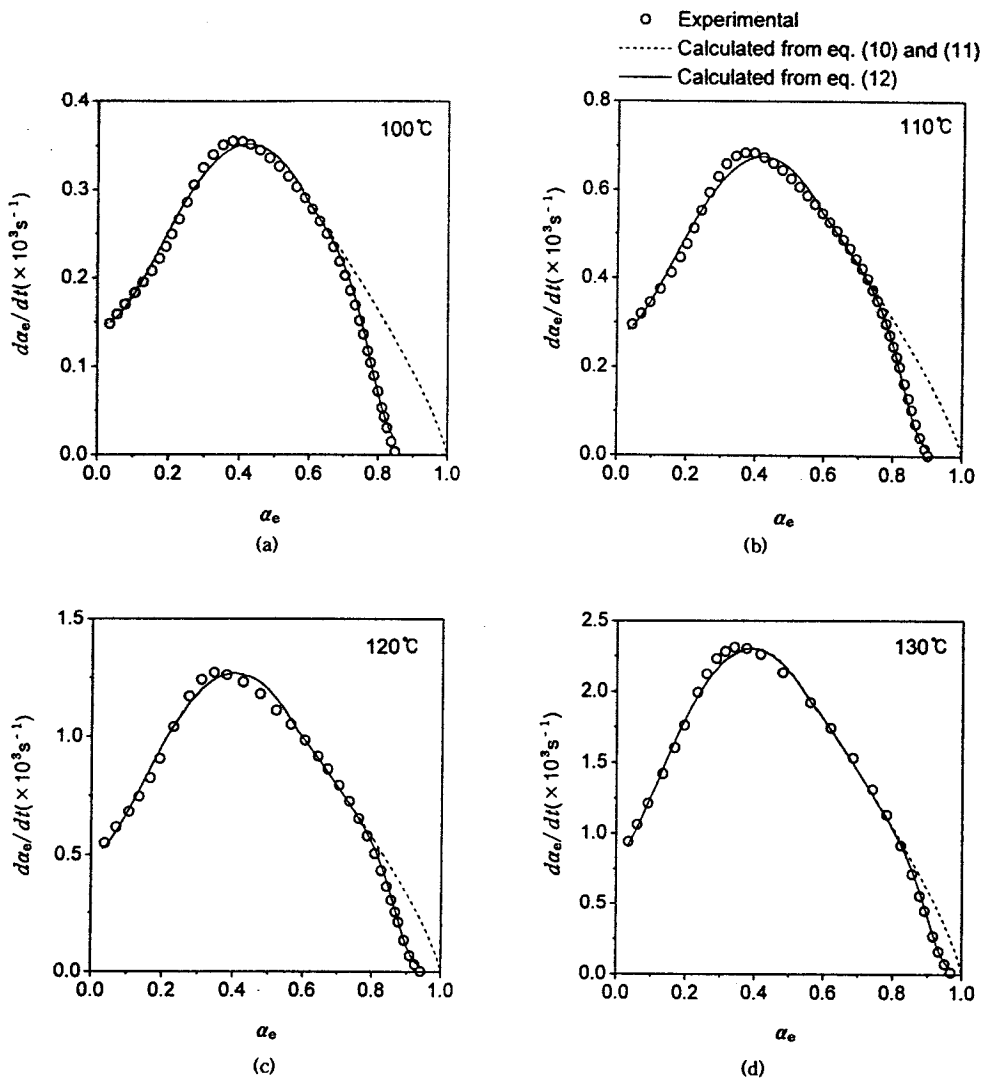


Figure 9. Comparisons of the experimental epoxy conversion rate with the calculated values at different curing temperatures.

온도의 상승에 따른 active complex의 생성 속도와 에폭시-페놀의 반응 속도의 증가치가 유사하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 식 (10)과 (11)을 적용하는 과정을 나타낸 것이다. 식 (11)의 상수들은 Fig. 4에서와 동일한 방법으로 구하였으며, 식 (10)의 상수들은 각각의 상수들에 어떠한 가정을 두지 않고서 α_c 가 0.58일 때까지의 결과에 식 (10)을 fitting함으로써 구하였다. 마지막으로 α_c 가 0.58일 때를 기준으로 하여 이전에는 자체축매 모델을, 이후에는 n 차 반응 모델을 따르는 것으로 간주하여 Fig. 7에 실선으로 나타낸 것과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 방법으로 각각의 온도에 대한 반응 상수를 결정하였으며 이를 Fig. 8에 경화 온도의 함수로써 반응 상수들을 나타내었다. 반응 차수들은 모두 경화 온도에 따라 증가함을 알 수 있었다. 한편, 반응 차수 n_1 과 n_2 는 반응 온도와 무관한 거의 동일한 값을 가졌으나, m_1 은 반응 온도에 따라 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 반응 차수 m_1 이 변하는 것은 Fig. 6에서와 같이 동일한 α_c 에서 α_c 의 값이 달라지기 때문인 것으로 생각되며, 따라서 m_1 을 반응 온도에 대한 함수로 나타내는 것이 타당할 것으로 생각된다. Fig. 8로부터 Table 4에 나타낸 바와 같이 일반화된 반응 상수들을 결정할 수 있었다. Fig. 9는 각각의 반응 온도에서의 α_c 에 따른 에폭시 전화 속도의 실험값과 식 (10)과 (11)을 이용하여 구한 계산값(점선)을 비교한 것이다. 경화 온도에 따라서 60~80% 정도의 α_c 까지는 실험값과 계산값이 잘 일치한다는 것을 알 수 있었다. 그러나 그 이상의 α_c 에서는 겔화와 유리화를 통한 망상구조의 발달과 점도의 증가로 반응 그룹들의 활성이 저하되는, 확산 제어 반응에 의하여 실험값으로부터 벗어나고 있다.¹⁷⁻²⁰

확산현상을 고려하기 위하여 본 연구에서는 확산현상을 가장 간단하게 묘사할 수 있는 Chern과 Poehlein의 준실험식을 사용하였다.¹⁷ 등은 전화 속도의 실험값에 대한 이론값의 비로써 확산 계수, $f(\alpha_c)$ 를 정의하면 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$K_c = K_c f(\alpha_c) = \frac{K_c}{1 + \exp[C(\alpha_c - \alpha_c)]} \quad (12)$$

Table 5. Values of the Constant C and Critical Conversion, α_c at Different Temperature for Biphenyl-Type Epoxy Resin Composition

temperature (°C)	C	α_c
100	32	0.79
110	37	0.84
120	38	0.88
130	37	0.91
140	35	0.93

이때 K_c 는 실제 DSC로부터 측정되는 에폭시의 전화 속도에 해당되며 K_c 는 반응 모델로부터 예측되는 전화 속도에 해당된다. 식 (12)에서 α_c 가 α_c 보다 작은 영역에는 $f(\alpha_c)$ 값은 대략 1의 값을 갖게 되는데, 이 영역에서는 확산에 의한 반응은 거의 무시되어 경화 반응은 화학적인 반응에 의하여 지배를 받게 된다. α_c 가 α_c 에 가까워짐에 따라서 점차적으로 확산에 의한 반응이 시작되어 $f(\alpha_c)$ 는 감소하게 되며 $\alpha_c = \alpha_c$ 일 때 $f(\alpha_c)$ 는 0.5의 값을 갖게 된다. α_c 가 α_c 보다 더 커지게 되면 $f(\alpha_c)$ 는 계속해서 감소하게 되며 결국에는 0의 값을 갖게 된다. 즉, 반응이 종결되는 것을 의미한다. 따라서 α_c 가 커지게 되면 확산 효과는 감소하게 되는데, 일반적으로 경화 온도가 높아지면 α_c 의 값은 커지게 된다. 식 (12)의 확산 인자를 도입한 반응 속도 모델은 모든 전화량 영역에서의 에폭시 수지 조성물의 등은 전화 속도를 예측하는데 매우 효과적이라는 연구들이 보고된 바 있다.^{9,15,16,18,21} $f(\alpha_c)$ 는 Fig. 9의 전화 속도의 실험값들을 Fig. 8에 나타낸 모델 상수들로부터 계산된 전화 속도로 나눠줌으로써 구할 수 있다. 또한 식 (12)의 상수 C 와 α_c 는 각각의 등은 조건에서의 $f(\alpha_c) - \alpha_c$ 곡선에 식 (12)를 직접 fitting하여 구할 수 있는데, 이 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5로부터 C 는 다른 연구들에서와 마찬가지로 반응 온도에 따라서 어떠한 경향을 갖지 않았음을 알 수 있었으며, 각각의 조성에서 반응 온도에 따라서 높은 α_c 에서 확산에 의해 반응이 제어되기 때문에 α_c 는 증가한다는 것을 알 수 있다. 확산 인자를 고려하여 계산한 전화 속도[식 (12)]를 Fig. 9에 실선으로 나타내었다. 확산 효과를 고려함으로써 모든 α_c 영역에서의 등은 전화 속도를 예측할 수 있음을 알 수 있었다.

결 론

TPP 촉매하에서의 biphenyl계 에폭시-페놀 노블락 수지 조성물은 자체촉매 반응에 의하여 경화 반응이 진행되었다. 이러한 시스템의 경화반응을 묘사하기 위하여 반응의 개시 단계에서 생성되는 에폭시, 페놀 그리고 TPP 3 분자의 반응에 의한 active complex를 고려하였는데, 에폭시 수지 조성물의 경화 반응은 active complex의 형성에 의한 자체촉매 반응과 n 차 반응의 조합으로 예측할 수 있었다. Biphenyl계 에폭시 수지 조성물들의 경화 반응은 화학적인 반응과 확산에 의한 반응에 의하여 제어되는 것을 알 수 있었으며, 이러한 확산 효과를 고려하기 위하여 확산인자를 본 연구의 화학 반응 모델에 도입함으로써 모든 에폭시 전하 영역에서의 전하 속도를 예측할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. Prime, "Thermal Characteristics of Polymeric Materials", ed. by E. Turi, chapter 5, p. 436, Academic Press Inc., New York, 1981.
2. K. K. Oh, K. S. Moon, H. G. Yoon, T. J. Moon, J. H. Ryu, J. M. Kim, and J. G. Kim, *Polymer(Korea)*, **21**, 812 (1997).
3. H. Y. Kim, K. S. Moon, S. Han, J. M. Kim, J. H. Ryu, and H. G. Yoon, *ibid.*, **23**, 105 (1999).
4. L. T. Manzione, "Plastic Packaging of Microelectronics Devices", p. 86, Van Nostrand Reinhold, New York, U. S.A., 1990.
5. M. F. Sorokin and L. G. Shodé, *Zh. Org. Khim.*, **2**, 1447 (1966).
6. *Idem, ibid.*, **2**, 1452 (1966).
7. A. Hale, "Epoxy Used in the Encapsulation of Integrated Circuits: Chemistry, Rheology, Glass Transition, And Reactive Processing", Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 1988.
8. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 773 (1998).
9. S. Han, W. G. Kim, K. S. Suh, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *ibid.*, **37**, 713 (1999).
10. W. G. Kim, J. Y. Lee, and K. Y. Park, *ibid.*, **31**, 633 (1993).
11. R. W. Biernath and D. S. Soane, "Contemporary Topics in Polymer Science", eds. by J. C. Salamone and J. Riffle, vol. 7, p. 103, Plenum Press, New York, 1992.
12. S. Han, W. G. Kim, S. D. Hwang, H. G. Yoon, K. S. Suh, and T. J. Moon, *Polymer(Korea)*, **22**, 691 (1998).
13. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 23 (1974).
14. A. K. Banthia and J. E. McGrath, *ACS Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, **20**, 629 (1979).
15. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1125 (1998).
16. *Idem, Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 11 (1997).
17. C. S. Chern and G. W. Poehlein, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 782 (1987).
18. K. C. Cole, J. J. Hechler, and D. Noel, *Macromolecules*, **24**, 3098 (1991).
19. R. A. Venditti and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 3 (1997).
20. G. Wisanrakkit and J. K. Gillham, *ibid.*, **41**, 2885 (1990).
21. L. Barral, J. Cano, A. J. López, J. López, P. Nogueira, and C. Ramfrez, *ibid.*, **56**, 1029 (1995).