

DGEBA/DDM계 에폭시수지 경화 시험편의 기계적 및 열적특성

김 공 수[†] · 박 준 하 · 김 기 운 · 김 영 준*
충북대학교 공과대학 공업화학과, *충남산업대학교 공업화학과
(1997년 5월 19일 접수)

Mechanical and Thermal Properties of Cured Specimen of DGEBA/DDM System

Kong Soo Kim[†], Jun Ha Park, Ki Wun Kim, Young Jun Kim*

Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk National University, Cheong Ju 360-763, Korea

*Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungnam Sanup University, Hongsung 350-800, Korea

(Received May 19, 1997)

ABSTRACT

In DGEBA/DDM system, the curing specimen are many curing factors which can affect on thermal and mechanical properties. This study was performed to prove the effect on curing specimen prepared by changing of the curing factors which are curing time and temperature of DGEBA/DDM system. As a result on thermal and mechanical properties, flexural strength, modulus and glass transition temperature (T_g) were increased with curing time and temperature were increased. It was found that the optimum curing condition of DGEBA/DDM system cure at 150°C for 3hrs at equivalent ratio of 1/1.

I. 서 론

에폭시수지는 복합재료의 매트릭스, 접착제, 전기전자 재료, 반도체 봉지제, 섬유강화 복합재료, 우주항공, 자동차 산업분야 등에서 고기능성 강화플라스틱 구조재료^{1~4}로 많이 이용되고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 수지의 경화물은 치밀한 3차원 망상 구조를 하고 있기 때문에 brittle한 특성으로 충격강도 및 크랙의 성장에 취약한 성질을 가지고 있다.^{5,6}

에폭시 경화물의 강인성을 향상시키는 연구로는 반응성 액상고무인 CTBN(carboxyl terminated buta-

diene acrylonitrile), ATBN(amine terminated butadiene acrylonitrile) 등과 같은 저분자량의 탄성체를 에폭시수지계에 도입하여 2차 분산상을 유도하여 외부의 충격을 흡수하는 연구가 발표되고 있으나, 액상고무의 불포화 이중결합으로 인해 열안정성과 산화안정성이 낮아지므로 물성 저하를 초래한다. 반도체 봉지제의 epoxy molding compound(EMC)의 경우 IC의 고집적화, package의 소형화, chip 크기의 대형화, Al 배선형태의 미세화가 진행됨에 따라 내부응력에 취약한 특성 때문에 passivation막의 균열이나 bonding wire의 절단등의 문제를 낳고 있다.

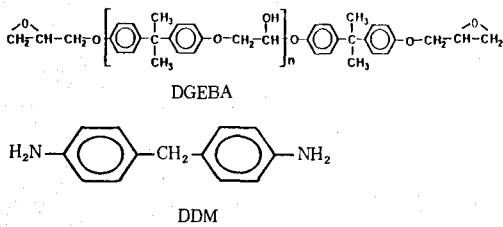
최근 들어 이러한 문제를 해결하기 위한 연구로 수지의 최대 결점인 취성개선, 고온습윤 특성의 향상, 열팽창계수의 감소 및 굴곡탄성율을 저하시킴으로 저응력 화제의 개발에 초점을 두어 많은 연구자들이 이에 주력하고 있다.⁷⁻⁹ 이외에도 서로 상이한 특성을 가진 열경화성-열경화성 수지 블렌드(IPN), 열가소성 수지와 열경화성 단량체의 혼합물로 부터 얻은 경화물의 강인화에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁻¹¹

본 연구에서는 이관능성 에폭시수지와 아민 경화제를 사용해서 경화조건을 달리하여 가교밀도에 따른 기계적특성의 변화 및 열적특성을 조사함으로써 최적 경화조건을 규명하였으며, 경화시편 파단면의 크랙성장의 형태를 관찰하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

본 연구에 사용한 에폭시수지는 diglycidyl ether bisphenol A(국도화학제, DGEBA)인 YD-128을 사용하였고, 경화제로 사용한 diamino diphenyl methane(Mitsui Toatsu Chem. Ins., DDM)은 MDA-220을 사용하였다. 이들의 기본물성은 Table 1과 같으며, 화학구조는 다음과 같다.



2. 시험편

2.1 금형 제작

ASTM D638의 방법으로 평판형 금형을 만들어 사용하였다. 3mm 테프론판을 지지체(220×180×3mm)로 사용하였으며, 금형으로부터 경화 시험편의

Table 1. Physical Characteristics of DGEBA and DDM

Properties	DGEBA	DDM
Epoxy equivalent weight(g/eq)	185~190	-
Amine hydrogen equivalent weight(g/eq)	-	49.5
Viscosity(cps at 25 °C)	11,500~13,500	solid
Specific gravity(g/cc)	1.17	-

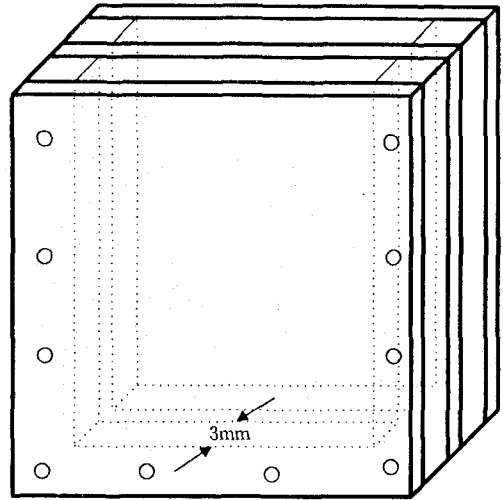


Fig. 1. Schematic diagram of resin mold.

제거가 용이하게 하기 위하여 금속평판에 이형처리를 하였다. 이형제로는 Shinetsu silicon의 KS707®을 톨루엔 용액과 1:3비로 희석한 용액을 붓으로 칠하여 110°C에서 1시간 건조시켜 사용하였으며, 연속적으로 7~8회 사용하였다. 본 실험에 사용한 금형을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 에폭시수지의 경화반응 조건

DGEBA/DDM계의 경화 시험편의 제조는 DDM을 90°C에서 녹여 에폭시수지와 혼합하여 교반하고, 진공오븐에서 기포를 제거한 후, 미리 90°C로 예열시킨 금형에 기포가 제거된 수지를 부어 경화 시험편을 제조하였다. 최적 반응조건을 알아보기 위해 에폭시수지와 경화제의 반응조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Cure conditions of DGEBA/DDM

Exp. code	DGEBA/DDM	Curing temperature(°C)	Curing time(hrs)
A110	Epoxy/Aimine (g/eq.:1/1)	90(1hr)+130	4
A210	"	90(1hr)+150	4
A310	"	90(1hr)+170	4
A410	"	90(1hr)+190	4
B1501	"	90(1hr)+150	1
B1502	"	90(1hr)+150	2
B1503	"	90(1hr)+150	3
B1504	"	90(1hr)+150	4
B1505	"	90(1hr)+150	5

3. 물성시험

3.1 인장시험

ASTM D638-76의 방법으로 만능시험기(Instron, Model LOYD, 30ton)을 사용하여 1.5mm/min의 변형속도로 실온에서 인장탄성율, 인장강도 등을 측정하였다. 각각의 시편 6개를 사용하여 파괴시 표점간 거리를 벗어 나거나, 표면결함이 있는 경우를 제외하고 나머지를 평균하여 실험값으로 하였다.

3.2 굴곡성 시험

ASTM D790의 방법으로 만능시험기(Instron, 5566)으로 1.5mm/min의 변형속도로 측정하였으며, 시험편 모양은 Fig. 2(a)와 같다.

3.3 충격시험

ASTM D256-73A방법으로 Izod 충격시험기(Toyoseki제)를 사용하여 측정하였으며, Fig. 2(b)에서와 같이 V자 홈(노치: notch)부분을 파괴시키는데 필요한 에너지를 측정하였다.

3.4 열적특성

에폭시 경화 시험편의 열적특성을 DSC(Perkin-Elmer)를 이용하여 5~15mg의 시료를 crimped 알루미늄셀에 넣고 -150°C~220°C 범위에서 5°C/min.으로 승온하면서 질소분위기하에서 열분석을 실시하였다.

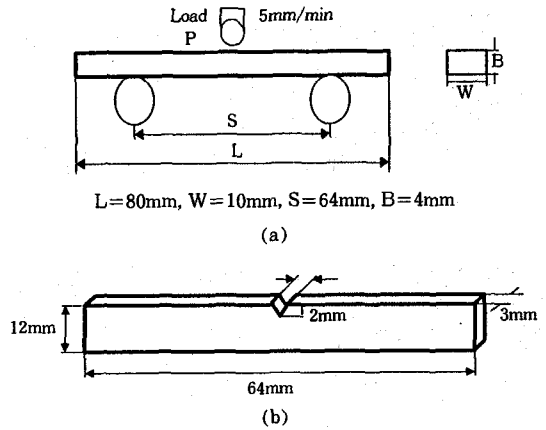


Fig. 2. Shapes and dimensions of flexural and impact strength test specimens.

3.5 시험편 파단면의 형태 관찰

시험편의 파단면을 3mm두께로 절단하여 증류수로 세척 한 후, 건조하여 파단면의 크랙흐름특성을 광학현미경을 사용하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 기계적특성

DGEBA/DDM 당량비를 1/1로 혼합하고, 경화시간을 4시간으로 고정하여 경화온도 변화에 따른 인장강도, 인장탄성율, 굴곡강도 및 굴곡탄성율 등을 측정 한 결과는 Fig. 3 및 4와 같다.

Fig. 3에서 보는바와 같이 인장강도는 경화온도를 130°C에서 190°C로 변화시켰을 때 5~7.4kg/cm²범위에서 많은 변화를 주지 않았으나 약간씩 감소하는 경향을 볼 수 있었고, 인장탄성율은 약간 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 또한 Fig. 4에서 보는 바와 같이 굴곡강도는 11~13.3kg/cm²범위로 서서히 감소하였고, 굴곡탄성율은 경화온도가 증가할 수록 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 현상은 경화물의 가교도가 증가하면서 유리화되어 brittle한 특성을 갖게 되어 기계적 강도가 감소되는 것으로 판단된다.

DGEBA/DDM계 수지를 경화온도 150°C, 당량비

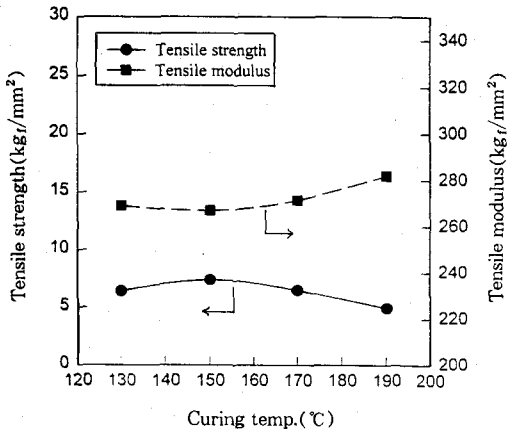


Fig. 3. Tensile strength and modulus of DGEBA/DDM specimens cured at various temperature for 4hrs.

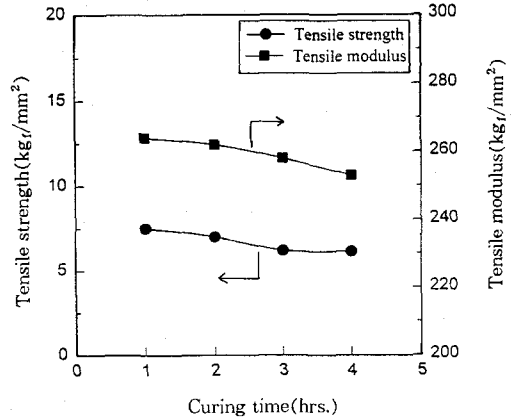


Fig. 5. Tensile strength and modulus of DGEBA/DDM specimens cured at 150°C for various curing times.

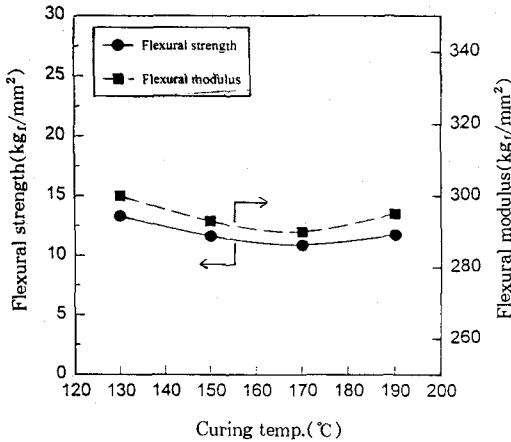


Fig. 4. Flexural strength and modulus of DGEBA/DDM specimens cured at various temperature for 4hrs.

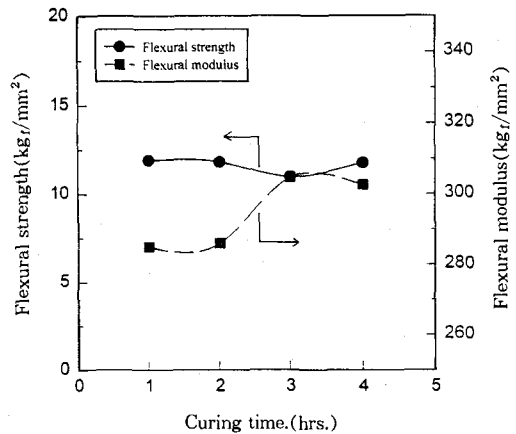


Fig. 6. Flexural strength and modulus of DGEBA/DDM specimens cured at 150°C for various curing times.

1/1로 고정시키고, 경화시간 변화에 따른 기계적특성의 변화는 Fig. 5 및 6과 같다.

경화시간의 변화에 따른 인장강도 및 인장탄성율은 Fig. 5에서 보는바와 같이 경화시간이 증가함에 따라 약간씩 감소하였다. 굴곡강도 및 굴곡탄성은 Fig. 6에서와 같이 경화시간 1~4hrs.에서의 굴곡강도는 일정한 값을 보였으며, 굴곡탄성율은 경화시간이 증가할수록 증가하였다. 이와 같은 현상은 경화온도 및 경화시

간의 증가로 가교밀도가 증가하여 말단기로 인한 자유부피를 감소시킴으로서 기계적강도를 감소시키기 때문이라고 판단된다.

Fig. 7은 충격강도 시험결과를 나타낸 것으로, 경화온도 및 경화시간이 증가할 수록 서서히 감소하였는데, 이는 가교도가 증가하면서 에폭시수지의 특성인 취약하고 충격에 약한 단점을 보이고 있다.

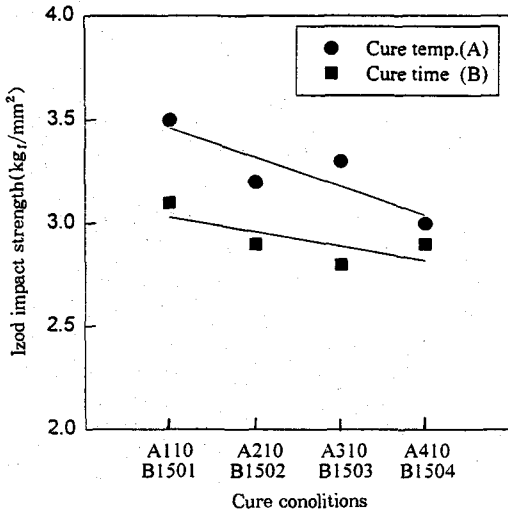


Fig. 7. Impact strength of DGEBA/DDM specimen cured at various curing temperature for a fixed.

2. 열적특성

가교결합된 고분자는 일반적으로 분자간 밀집된 형태를 가지고 있어 고분자 사슬사이의 자유부피(free volume)를 감소시켜 세그먼트의 유동성이 감소되고 유리전이온도(Tg)를 증가시킨다.

DGEBA/DDM계 경화 시험편의 열적특성을 동적 DSC 분석하여 Fig. 8 및 9에 나타내었다. DGEBA/DDM 당량비를 1/1로 혼합하고, 경화시간을 4시간으로 고정하여 경화온도 변화에 따른 Tg 변화 및 미반응물의 잔여 발열량을 나타낸 것으로 경화온도가 130 ~170℃로 증가 할수록 Tg는 149℃에서 185℃로 증가하였으나, 190℃에서는 175℃로 감소하였다. 또한 Fig. 9는 150℃로 고정하고 경화시간의 변화에 따른 Tg의 변화를 관찰한 것으로, 경화시간이 증가 할수록 Tg는 증가하였다. 이와같이 경화온도 및 경화시간의 변화에 따른 Tg의 증가는 고분자 사슬사이의 자유부피가 감소되고 세그먼트의 유동성을 감소하여 경화물의 구조가 3차원 망상구조로 취약한 특성을 나타내고 있음을 예측할 수 있고, 가교결합이 형성되면서

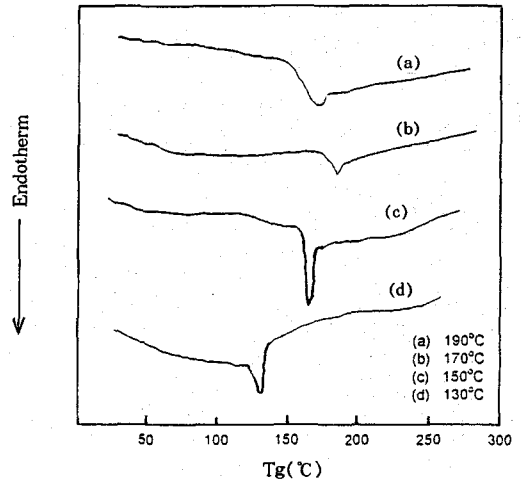


Fig. 8. Glass transition temperature (Tg) of DGEBA/DDM specimens cured at various curing temperatures at 4hrs.

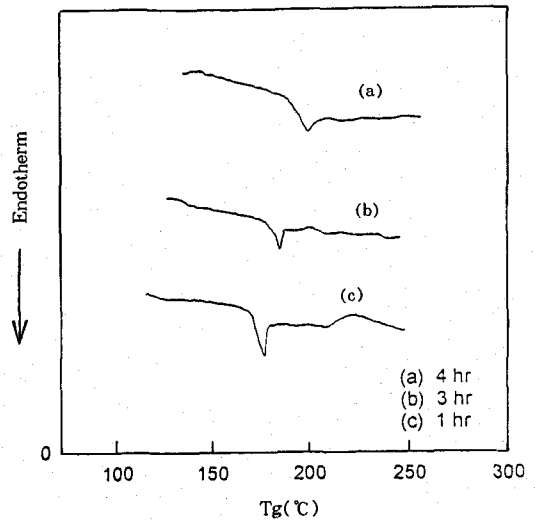


Fig. 9. Glass transition temperature (Tg) of DGEBA/DDM specimens cured at 150℃ for various curing times.

분자사슬의 부분적 이동이나 전체적인 이동이 감소되어 열적으로 안정해 지고, 유리전이온도가 증가한 것으로 생각된다.

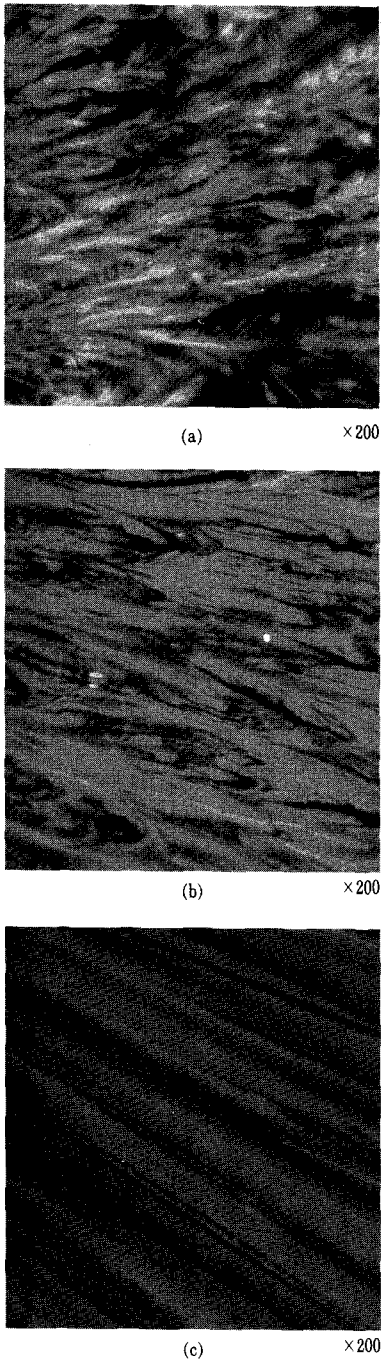


Fig. 10. Optical micrographs for fracture surfaces of DGEBA/DDM specimens cured at various cure conditions : a) 130°C, 4hrs. ; b) 150°C, 4hrs. ; c) 190°C, 4hrs.

3. 형태학적 특성

경화온도 변화에 따라 제조한 DGEBA/DDM 시험편의 충격시험후 파단면을 광학현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 경화온도가 130°C에서 190°C로 증가할 수록 가교밀도가 증가하여 파단면의 조각들이 조밀하게 나타났으며, 파단에너지 흐름방향이 일직선 방향으로 뻗어있음을 알 수 있었다. 이로부터 각각의 경화온도에 따라 가교밀도가 서로 다르게 진행된다는 것을 알 수 있고, 고온에서 반응할 수록 경화된 시편의 파단면은 균일하게 파괴가 진행되며, 이러한 현상은 충격강도의 감소를 초래하는 것으로 예측된다.

IV. 결 론

DGEBA/DDM계 경화물의 경화온도, 경화시간을 변화시켜 기계적 및 열적특성을 측정된 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 경화온도 및 경화시간에 따른 기계적 강도는 다소 감소하거나 유사하였으며, 탄성율은 일정하게 유지하거나 약간씩 증가하였다. Tg 변화는 경화온도가 증가할 수록 증가하다가 190°C에서는 감소하였고, 경화시간에 따른 Tg의 변화는 증가하였다.
2. 경화물의 파단면을 광학현미경으로 관찰한 결과, 경화온도가 증가할 수록 파단면의 조각들이 조밀하게 나타났으며, 파단에너지 흐름 방향이 일직선 방향으로 뻗어있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. H. Lee and K. Neville, "Epoxy Resins in their Application and Technology", McGraw-Hill, New York, 1957.
2. R. N. Lewis, "from Plastics Progress" ed. by P. Morgan, Liffe, London, p. 37 (1960).

3. J. Schechter, L. Wynstra and R. P. Kurkij, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 94 (1956).
4. P. F. Bruins, "*Epoxy Resin Technology*", Wiley, New York, 1968.
5. J. K. Gillham, "Developments in Polymer Characterisation", J. V. Dawkins, *Applied Science*, London, 1982.
6. H. N. Nae and J. K. Gillham, *Am. Chem. Soc.*, Div. Org. Coatings Plast. Chem., Prepr., **48**, 566 (1982).
7. C. K. Riew and A. Y. Kinloch, "Toughened Plastics I", American Chemical Society: Washington, DC, 1~10, 1993.
8. P. K. Mallick, Ed., "Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design", 1~10, 1988.
9. A. A. Collyer, "Rubber Toughened Engineering Plastics", ed. by G. C. McGrath, 57, 1994.
10. A. K. Munjal, ASM/ESD Advanced Composites Conference, 309 (1985).
11. J. D. Hoffman, *Polymer*, **24**, 3 (1983).