

<연구논문>

양이온 열잠재성 개시제에 의한 에폭시/페놀 수지 브랜드 시스템의 경화 동역학 · 열안정성 및 유변학적 특성

박수진[†] · 서민강 · 이재락
한국화학연구소 화학소재연구부
(1999년 3월 31일)

Cure Kinetics, Thermal Stabilities and Rheological Properties of Epoxy/Phenol Resin Blend System Initiated by Cationic Thermal Latent Catalyst

Soo-Jin Park[†], Min-Kang Seo and Jae-Rock Lee
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea
(Received March 31, 1999)

요 약

열잠재성 개시제인 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)를 에폭시 수지에 페놀-노볼락 수지의 혼합비가 각각 0, 5, 10, 20 그리고 40 wt.%로 구성된 혼합물에 1 wt.% 첨가 시킨 후 혼합 조성비에 따른 경화 동역학, 열안정성 그리고 유변학적 특성에 관하여 연구하였다. 열잠재특성은 동적 DSC를 이용하여 반응 온도에 대한 전화량을 구하여 측정하였다. 본 양이온 BPH 시스템은 에폭시-페놀 경화 시스템의 열잠재성 개시제로서 유용하다는 것이 입증되었다. 페놀-노볼락 수지의 농도 증가는 브랜드 시스템의 잠재온도 감소와 경화 활성화 에너지(E_a) 증가를 나타내었다. 브랜드 시스템의 열안정성과 유변학적 특성은 TGA와 rheometer를 사용한 등온 실험을 통하여 각각 조사하였다. 결과로서, TGA를 이용하여 구한 열안정성과 분해 활성화 에너지(E_d) 그리고 rheometer에 의한 gel time과 가교 활성화 에너지(E_c)는 페놀-노볼락 수지가 20~40 wt.% 조성범위에서 혼합될 때 증가하였다. 이는 페놀 수지내의 수산기 그룹, 에폭시 수지내의 에폭사이드환 그리고 BPH간의 3차원 가교 반응에 기인한다.

Abstract – The effects of 1 wt.% N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) as a thermal latent initiator and blend compositions composed of 0, 5, 10, 20 and 40 wt.% of phenol-novolac resin to epoxy resin were investigated in terms of cure kinetics, thermal stabilities and rheological properties. Thermal latent properties of BPH were measured from the conversion as a function of reaction temperature on a dynamic DSC. This cationic BPH system turned out to be an effective thermal latent initiator in the epoxy-phenol curing system. And the increase of phenol-novolac resin concentration led to the decrease in the latent temperature and to the increase of cure activation energy (E_a) of the blend system. The thermal stability and activation energy (E_d) for decomposition, gel-time and activation energy (E_c) for cross-linking from rheometer increased within the composition range of 20~40 wt.% of phenol-novolac resin. This implies that the three-dimensional cross-linking may take place among hydroxyl group within phenol resin, epoxide ring within epoxy resin and BPH.

Keywords : Thermal latent initiator, Epoxy resin, Phenol-novolac resin, Cure kinetics, Thermal stability, Rheological properties.

1. 서 론

최근 에폭시, 불포화 폴리에스터, 페놀 그리고 우레탄과 같은 열경화성 수지들의 사용범위가 구조재료에서부터 고성능 MLB (multi-layer board), 자동차, 우주 · 항공 등과 같은 첨단분야까지 산업 전반에 걸쳐 확대되고 있다. 특히 에폭시 수지는 출발 물질, 경화제 그리고 첨가제의 선택 여하에 따라 많은 반응 메커니즘을 보이며 그에 따라 다

양한 물성을 가지게 된다. 즉, 에폭시 수지는 전기적 성질, 우수한 접착력, 기계적 강도 그리고 내약품성 등이 우수하기 때문에 우주 항공부품, 반도체의 봉지재, 전기 절연재, 접착제, 복합재료의 매트릭스, 코팅 컴파운드 등의 용도로 매우 넓은 범위에 걸쳐 주목받고 있는 수지이다[1-4].

그러나 에폭시 수지는 이러한 여러 장점에도 불구하고 원천적으로 brittle 하고 폴리 이미드계 수지에 비해 비교적 낮은 내열성 및 내산화 안정성, 열안정성을 보이며 benzoxazine계 수지들에 비하여 경화 수축률이 높은 점 등으로 인하여 그 응용에 한계를 지니고 있다. 그 주된 이유

[†]Corresponding author

로는 기존의 에폭시 수지를 경화시키기 위해서는 아민계 경화제 또는 무수화물계 경화제를 사용하는데 아민계 경화제는 일반적으로 산화 분위기 하 250°C에서 매우 빠른 내부 구조 또는 가교 결합의 붕괴가 일어나며, 무수화물계 경화제에서는 260°C정도에서부터 역시 내부 구조의 붕괴가 일어남과 동시에 고온에서 장시간 사용하기 위해서는 고온 경화제를 사용하여야 하므로 경제성이 떨어지고 제조에 너지 손실과 취급이 어렵다는 단점을 가지게 된다[5,6].

이에 따라 새로운 경화제의 필요성이 80년대 이후부터 부각되었으며, Pappas 등은 aliphatic sulfonium 염에 BF₄⁻, PF₆⁻계 착체를 이용하여 에폭시 수지에 co-initiator의 부재 시에도 열잠재성이 있음을 확인하였으며[7], Gu 등[8]과 Kim 등[9]은 SbF₆⁻계열 착체/에폭시 수지계의 반응이 에폭시 시 기간의 반응뿐 만 아니라 에폭시 수지내의 수산기와도 반응이 함께 진행되며 특정 온도 이상에서만 반응을 하는 특성을 갖는 열잠재성이 있음을 보고하였다. 따라서 현재 에폭시 경화제의 일환으로 아민계와 무수화물계 경화제가 가지고 있는 단점들을 보완하고 나아가 UV가 없는 일반적인 저장 조건에서 안정성이 뛰어나며 가사시간(pot-life)이 긴 소량의 촉매형 경화제를 사용하여 에폭시 수지의 경화에 사용하고 있다.

잠재성 촉매를 경화제로 사용한 블랜드 시스템의 DSC, TGA에 의한 열적 특성 규명을 통한 반응 메카니즘 및 반응 속도, 그리고 열안정성에 대한 연구는 그 과정 중 일어나는 물리적, 화학적 변화의 상관 관계를 예측하고 새로운 계를 이해하는 관점에서 중요한 일이다. 반응 메카니즘과 더불어 블랜드 시스템에 의한 최종 제품의 물리적 특성을 결정하는 또 다른 중요 인자로 유변학적 특성을 규명하는 것을 들 수가 있는데 반응의 진행에 따른 유변학적인 고

찰은 최종 제품의 물성 예측과 반응 진행 정도를 예측할 수 있는 중요한 변수로 작용하고 있다.

본 실험에 사용한 페놀 수지는 대부분의 화학 약품과 유기 용제에 대하여 높은 저항성과 안정성을 가지며, 열에 대한 저항성이 커 열분해가 늦게 일어난다. 또한 경화물은 높은 충격 강도와 열에 대한 치수 안정성이 좋으며, creep 저항성과 높은 stiffness를 가지고 있다[10]. 이러한 페놀 수지의 특성들을 바탕으로 하여 에폭시 수지 경화물이 갖고 있는 brittle한 물성, 열안정성 등을 더욱 향상시키고 경화시간을 단축시키기 위하여 본 연구에서는 현재 전자 산업분야에서 전기적 패키징을 위한 몰딩과 실링 컴파운드 등으로 많이 사용되고 있는 페놀 수지를 에폭시 수지에 열잠재성 개시제를 사용하여 블랜드 한 후 이의 조성 변화에 따른 구조-물성간의 유변학적인 관계 규명과 올바른 경화 사이클의 설계, 열적 특성 그리고 최적의 경화조건에 대해 알아보하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

에폭시 수지는 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA, 국도화학(주): YD-128, epoxy equivalent=185-190g/eq., 밀도=1.16g/cm³)를 사용하였으며, 페놀수지는 노볼락 형태인 국도 화학의 CB-8081를 사용하여 각각의 조성별로 블랜드시켰으며 잠재성 양이온 촉매인 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)를 본 블랜드 시스템의 개시제로 하였다. 이는 이미 보고된 바와 같이 pyrazine과 benzylbromide를 출발 물질로 하여 합성하였다[9]. 사용된 DGEBA와 Phenol-novolac 수지,

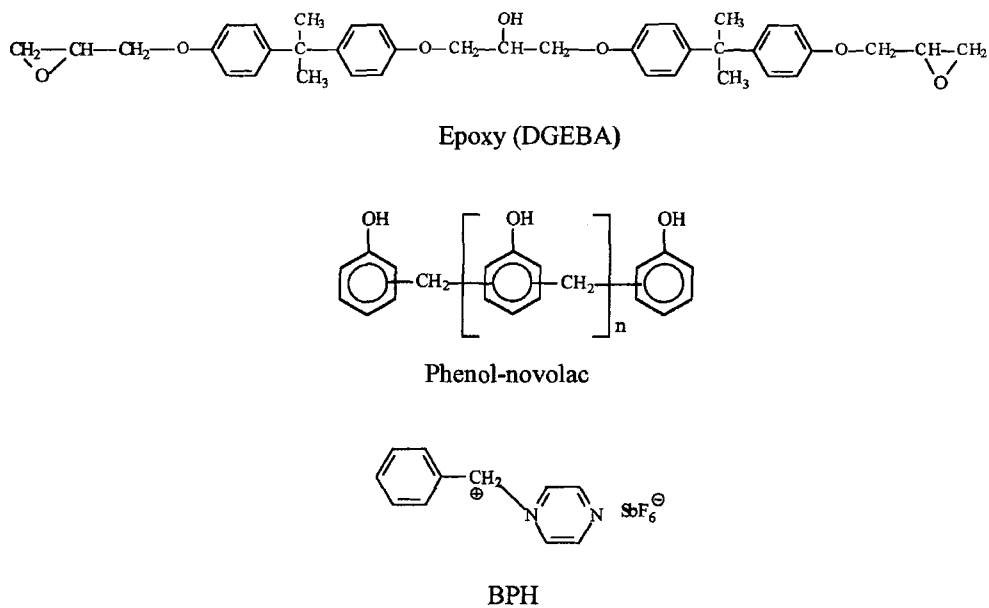


Fig. 1. Chemical structures of Epoxy, Phenol-novolac and BPH.

그리고 잠재성 양이온 개시제인 BPH의 화학 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 시편제조

본 블랜드의 경화 동력학, 열안정성 그리고 유변학적 특성을 알아보기 위하여 DGEBA 함량은 100으로 일정하게 한 후, phenol-novolac 수지의 함량을 DGEBA에 대하여 각각 5, 10, 20, 40 wt.%로 변화시키면서 혼합시켰다. 이처럼 페놀 수지의 함량을 40 wt.%까지 변화시킨 이유는 페놀 수지의 함량이 40 wt.% 이상일때 사용한 페놀 수지의 형태가 레졸형이 아닌 노블락 형태를 띠고 있어 에폭시 수지와와의 블랜드시 수지간의 밀도 차이로 인해 균일한 혼합이 이루어지지 않았기 때문이다. 에폭시 수지에 녹지 않는 잠재성 촉매인 BPH는 극성 용매에도 안정하므로 [11], 이의 함량을 DGEBA에 대한 무게 비율이 1 wt.%가 되게 고정시킨 후 이것이 블랜드계에 잘 혼합되도록 아세톤을 약 2배 정도 넣어 녹인 후 혼합시켰다. 이러한 블랜드 시스템을 65°C에서 약 60분간 stirring 시킨 다음 혼합 과정에서 발생한 기포 및 에폭시 수지와 페놀 수지내에 잔류한 유기 용제를 제거하기 위하여 약 60°C의 진공오븐 내에서 탈기시킨 후 본 실험에 사용하였다. Table 1에 본 실험에서 사용한 블랜드의 조성비를 나타내었다.

2.3. 경화 동력학

Epoxy/Phenol-novolac/BPH 혼합물의 경화 반응에 대한 경화시의 열분석 실험과 최대 발열온도 (T_m), 그리고 활성화 에너지 측정을 위하여 Perkin Elmer사의 DSC-6를 사용하여 동적 DSC 실험을 행하였다. 동적 DSC 실험의 승온 속도는 다중 스캔 방법 중 승온 속도에 따른 조성별 블랜드 시스템의 영향에 대해 알아보기 위하여 2, 5, 10, 그리고 20°C/min의 승온 속도로 실험을 행하였다.

2.4. 열안정성

Epoxy/Phenol-novolac/BPH 혼합물의 급격한 경화로 인한 유리화를 방지하기 위하여 convection oven에서 70°C (30 min), 140°C (2 hrs) 그리고 200°C (1 hrs)의 경화 사이클로 열경화 시킨 후 열중량 분석기 (Dupont, TGA-2950)를 사용하여 혼합 조성비가 최대 열분해 속도시의 온도

Table 1. Sample composition ratios by weight percent (%) of Epoxy/Phenol-novolac/BPH blend system

sample	[Epoxy : Phenol-novolac : BPH]		
N0	100	0	1
N5	100	5	1
N10	100	10	1
N20	100	20	1
N40	100	40	1

(T_s), 분해 활성화 에너지, 그리고 열안정성에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 실험해보았다. TGA 실험 조건은 온도 범위 30°C~850°C, 승온 속도 10°C/min, 그리고 N₂ 분위기 하에서 시행하였다.

2.5. 유변학적 특성

Epoxy/Phenol-novolac/BPH 혼합물의 조성비와 경화온도가 겔화 시간과 가교 활성화 에너지에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 알아보기 위하여 저장 탄성률 (G')과 손실 탄성률 (G'') 그리고 damping factor (δ)로부터 이들을 구하기 위하여 평형판 구조를 갖는 Physica (Rheo Lab. MC100)를 사용하여 등온조건 하에서 실험을 행하였으며, 이 때 평형판 간의 게이지는 0.5 mm, 진동수는 5 Hz로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 잠재특성

잠재성 양이온 개시제란 실온 또는 내부광 등과 같은 일반적인 조건하에서는 활성을 나타내지 않고 UV 등과 같은 광의 조사, 가열 같은 외부 자극에 의해 양이온 활성종을 생성해 내는 물질을 말하며, 일반적으로 사용되는 아민계, 산무수물계 경화제는 저장 안정성에 있어서 가사시간이 1시간에서 5일 이내로 불안정한데 반해 본 실험에서 사용한 양이온 개시제인 BPH는 혼합 조성물에 따라 2~6개월까지 저장 안정성을 나타낸다고 알려져 있다[9,12].

Fig. 2에 경화 온도에 따른 조성별 시험편의 전화량의 관계를 나타내었다. 실험 결과 모든 조성비의 어느 한 온도 조건 이상에서 급격한 활성을 보이며 높은 전화량을 나타내었다. 특히 에폭시만의 조성물이 가장 높은 온도에서 활성이 개시되어 높은 전화량을 나타내었으며 페놀의 함량이 증가할수록 개시 온도가 낮아졌다. 위 결과로부터 본 Epoxy/Phenol-novolac 블랜드 시스템에 사용된 양이온 개

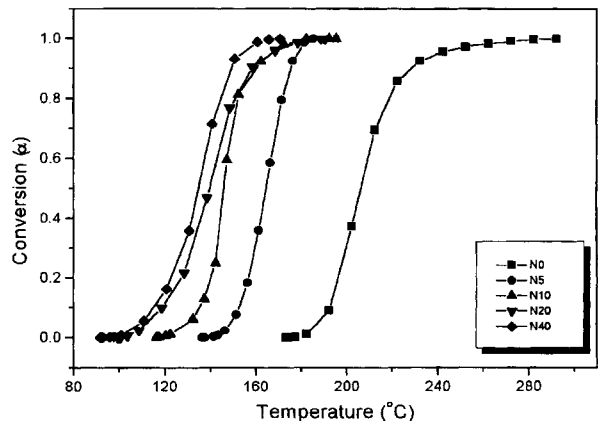


Fig. 2. Conversion of Epoxy/Phenol-novolac/BPH blend system as a function of curing temperature.

시제인 BPH는 특정 온도 이상에서 활성을 나타내는 열 잠재성과 저장 안정성이 우수한 촉매형 경화제이며, 본 블랜드 시스템에 페놀 수지의 함량이 증가될수록 활성 개시 온도를 낮추어 경화 시간을 단축할 수 있음을 알 수가 있었다.

3.2. 경화 동력학

Fig. 3에 동적 DSC 측정에 의한 Epoxy/Phenol-novolac/BPH 블랜드 시스템의 발열곡선을 나타내었다. 페놀 수지 함량이 증가할수록 최대 발열 피크는 저온 쪽으로 이동을 하였으며, 저온쪽의 작은 피크는 에폭시만의 조성에서는 뚜렷하게 나타났으나 페놀 수지의 양이 증가할수록 거의 나타나지 않았다가 페놀 수지의 양이 40 wt.%일 때에 피크가 다시 뚜렷하게 나타났다. 에폭시만의 조성에서 나타나는 저온쪽의 피크는 에폭시 수지내의 수산기와 에폭사이드 그리고 BPH간의 complex formation에 의해 생성된 피크이며, 페놀 수지의 양이 많은 40 wt.%인 경우는 에폭사이드와 페놀 수지 내의 수산기와의 반응에 의해서 생성되는 피크라 사료된다. 두 개 이상의 발열 피크가 나타나는 현상은 위의 반응이 순차적이거나 동시에 일어날수가 있다는 것을 의미하며, 이러한 발열 곡선은 양이온 개시제에 의한 에폭시 수지의 경화 개시반응과 성장반응, 그리고 페놀 수지내의 수산기와의 반응에 관계 있는 것으로 사료된다. 한편, 가교화 반응의 한 척도로서 여러 가지 승온 속도 (ϕ)에 대하여 얻은 각각의 DSC 발열피크가 최고점을 나타내는 온도 (T_m)로부터 경화 반응의 활성화 에너지 (E_a)를 다음의 Kissinger 식에 의하여 구할 수가 있다[13].

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

where, ϕ : heating rate, T_m : temperature of maximum exothermic peak

A: pre-exponential factor, E_a : cure activation

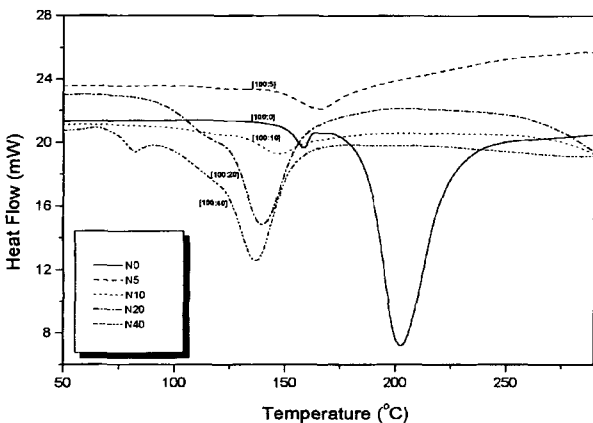


Fig. 3. Dynamic DSC thermograms of uncured samples.

energy, R : gas constant

동적 DSC를 이용한 경화반응에서 조성별 에폭시-페놀 수지 혼합물의 각각의 승온 속도에 의한 활성화 에너지는 식 (1)을 이용하여 Fig. 4의 직선의 기울기로부터 구할 수가 있으며 Table 2에 그 값과 동력학 인자를 나타내었다. 경화 활성화 에너지는 에폭시 수지에 페놀-노볼락 수지를 혼합시킴에 따라 증가를 하였으나 페놀 수지의 양이 증가하면 점차적으로 감소하였다. 이는 페놀-노볼락 수지내의 수산기 그룹의 산도가 에폭시 수지의 산도보다 크기 때문 이라고 사료되며[14], 또한 경화 활성화 에너지는 경화속도와 반응온도에 크게 좌우가 되는 값이기 때문에 Fig. 3에 나타냈듯이 페놀수지의 함량이 증가하면 최대 발열 온도가 작아지므로 활성화 에너지 값이 작아졌다고 사료된다.

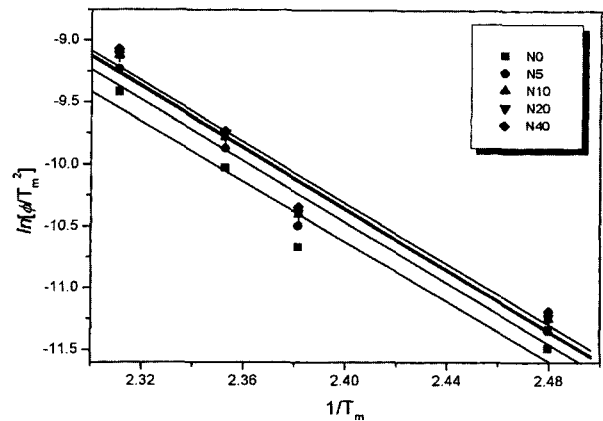


Fig. 4. Plots of $\ln[\phi/T_m^2]$ vs. $1/T_m$.

Table 2. Cure activation energies obtained by Kissinger equation

sample	kinetic factors	2°C	5°C	10°C	20°C
N0	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.26	2.16	2.10	2.02
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.48	-10.66	-10.02	-9.41
	E_a (kJ/mol)	70			
N5	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.43	2.35	2.27	2.21
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.34	-10.49	-9.86	-9.22
	E_a (kJ/mol)	78			
N10	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.55	2.47	2.37	2.34
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.24	-10.39	-9.78	-9.11
	E_a (kJ/mol)	76			
N20	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.57	2.48	2.41	2.34
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.23	-10.38	-9.74	-9.11
	E_a (kJ/mol)	75			
N40	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.63	2.54	2.43	2.40
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.18	-10.33	-9.72	-9.06
	E_a (kJ/mol)	69			

3.3. 열안정성

열중량 분석(Thermo-gravimetric analysis, TGA)은 정량 분석기기로서 조성의 분석, 공중합물의 분석, 그리고 열안정성 등을 측정할 수가 있다. Fig. 5의 TGA 열분석도로부터 열분해 활성화 에너지 (E_a)를 구할 수가 있으며 Table 3에 나타낸 것처럼 열분해 개시온도 (IDT), 최대 중량 감소시의 온도 (T_s), 열안정지수 ($A^* \cdot K^*$), 그리고 적분 열분해 진행 온도 (IPDT) 등 모든 열안정성 인자들 또한 TGA 열분석도의 면적비로 정의되어지는 A^* 와 K^* 를 구성하고 있는 각 영역별 면적을 나타낸 Fig. 6 그래프로부터 구할 수가 있다. 이중 $A^* \cdot K^*$ 는 고유의 열안정성 지수로서 큰 값을 가질수록 높은 열안정성을 갖는 것으로 알려져 있으며[15], IPDT는 정량적인 열안정성에 대해서 논의하기 위하여 C. D. Doyle[15]에 의해 제안된 온도로서 TGA에 의해서 분해가 단일 공정으로 이루어지든 몇 개의 다단계 공정으로 진행되는 간에 면적비로 얻어지는 정량적인 값이기 때문에 열안정성에 대한 매우 재현성이 있는 유용한 정보를 제공해 준다.

$$IPDT(^{\circ}C) = A^* \cdot K^*(T_f - T_i) + T_i \quad (2)$$

where, A^* : area ratio of total curve and total TGA thermogram, $[(A_1+A_2)/(A_1+A_2+A_3)]$

K^* : coefficient of A^* , $[(A_1+A_2)/A_1]$

T_i : initial experimental temperature, ($30^{\circ}C$),

T_f : final experimental temperature, ($850^{\circ}C$)

본 블랜드 시스템에 대한 열중량 분석 결과는 에폭시만의 조성물에서의 IPDT와 $A^* \cdot K^*$ 는 Table 3에 나타낸 것처럼 각각 574와 0.66으로 페놀-노볼락 수지의 함량이 적을 때인 5 wt.% (IPDT=435 $^{\circ}C$, $A^* \cdot K^*=0.50$)와 10 wt.% (IPDT=498 $^{\circ}C$, $A^* \cdot K^*=0.58$) 일 때보다 대체적으로 좋은 열안정성을 보이나, 페놀-노볼락 수지의 함량이 20 wt.% (IPDT=582 $^{\circ}C$, $A^* \cdot K^*=0.68$), 40 wt.% (IPDT=831 $^{\circ}C$, $A^* \cdot K^*=0.98$)로 증가를 하면 이들의 값이 에폭시 수지의 값보다 큰 값을 나타내어 에폭시만의 조성물보다 열안정

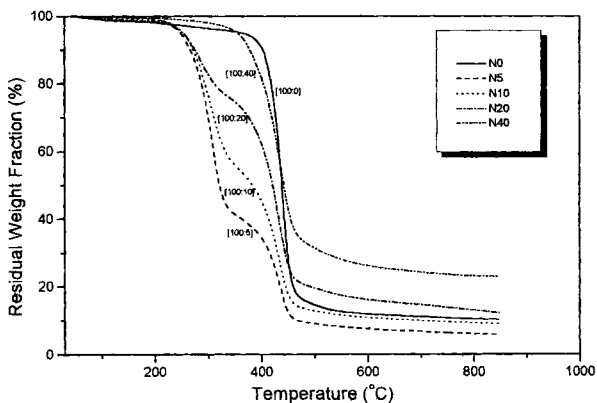


Fig. 5. TGA thermograms of Epoxy/Phenol-novolac/BPH blend system.

성이 향상되었다.

Fig. 7은 열분해 안정성의 척도인 분해 활성화 에너지 (E_a)를 구하기 위한 그래프로 이를 위하여 이미 Fig. 5에 나타낸 조성 변화에 따른 열분석도로부터 구한 분해 분율 (α)과 최고 분해 속도에서의 온도 (T_s) 등을 사용하여 다음의 Horowitz-Metzger의 적분식을 사용하여 구하였으며[16], 분해 활성화 에너지는 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs. $\theta(T-T_s)$ 그래프의 기울기로부터 구하였다. Table 4에 조성별 값을 나타내었다.

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{E_a \theta}{RT_s^2} \quad (3)$$

Table 3. Thermal stabilities of Epoxy/Phenol-novolac/BPH blend system

sample	IDT [$^{\circ}C$]	T_s [$^{\circ}C$]	$A^* \cdot K^*$	IPDT [$^{\circ}C$]
N0	360	440	0.66	574
N5	208	307	0.50	435
N10	216	344	0.58	498
N20	233	420	0.68	582
N40	259	443	0.98	831

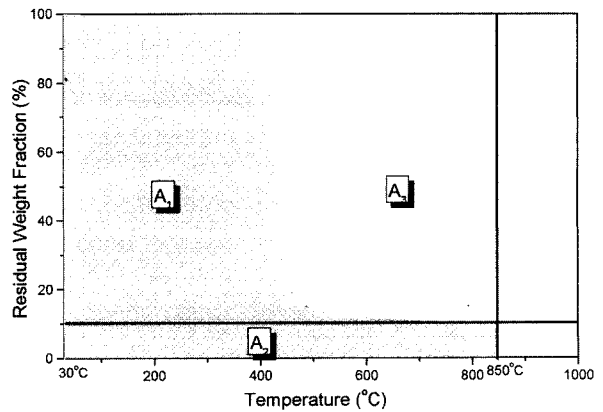


Fig. 6. Schematic representation of A_1 , A_2 and A_3 for A^* and K^* .

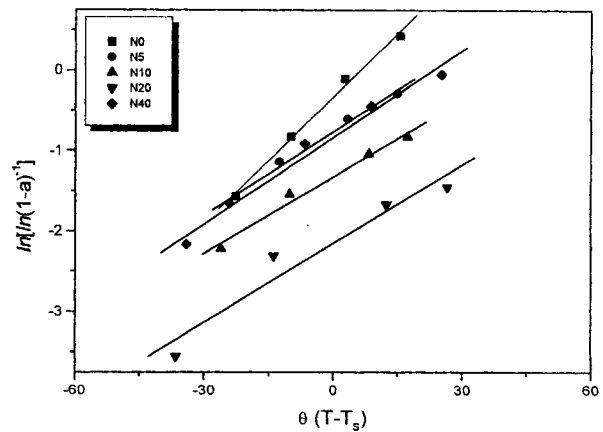


Fig. 7. Plots of $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs. θ .

Table 4. Activation energies for decomposition of Epoxy/Phenol-novolac/BPH blend system

sample	$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$	$\theta, [T-T_s]$	E_t/RT_s^2	E_t [kJ/mol]
N0	-1.56	-22.66	0.052	223
	-0.82	-9.78		
	-0.10	2.67		
	0.43	15.55		
N5	-1.65	-24.16	0.034	97
	-1.13	-12.57		
	-0.59	3.32		
	-0.28	14.91		
N10	-2.22	-26.12	0.031	101
	-1.54	-10.23		
	-1.03	8.23		
	-0.82	17.25		
N20	-3.55	-36.62	0.033	231
	-2.30	-13.87		
	-1.66	12.32		
	-1.44	26.49		
N40	-2.16	-34.15	0.036	246
	-0.90	-6.67		
	-0.44	8.79		
	-0.05	25.10		

where, α : decomposed fraction, E_t : activation energy for decomposition,
 θ : $T-T_s$, T_s : temperature at maximum decomposition rate, R : gas constant

에폭시만의 조성물이 페놀-에폭시 수지의 함량이 적은 경우보다는 분해 활성화 에너지에 있어서 보다 큰 값을 나타냈으나 페놀-노볼락 수지의 양이 증가함에 따라 에폭시만의 조성물보다 큰 값을 가졌다. 이는 페놀의 양이 적을 때는 기대했던 것만큼 페놀수지의 수산기가 에폭시와 반응을 일으키지 않았기 때문에 완전한 3차원 망상구조의 형성이 어려웠다고 사료되며, 반대로 페놀-노볼락 수지의 양이 20~40 wt.%일 때 향상된 3차원 망상구조가 형성되었기 때문이라고 사료된다. 분해 활성화 에너지는 3차원 가교 구조를 이루고 있는 고분자 물질이 열 등의 외부 에너지에 의해 분자 결합이 분해될 때 요구되는 에너지 값으로 본 결과에서는 열안정성의 결과와 마찬가지로 40 wt.% 페놀 수지가 첨가 되었을 때 가장 우수한 분해 활성화 에너지를 나타내었다.

3.4. 유변학적 특성

열경화성 수지의 유변학적 거동은 수지와 경화제 사이의 상호작용과 경화제의 종류에 따라 영향을 받게 된다. 점도나 동적 탄성계수와 같은 유변 물성들은 경화 과정에서 시스템의 물리적, 기계적 특성과 직접 연관되며, 저장 탄성률은 재료의 탄성 (elastic) 특성을 나타내며 손실 탄성률은 점성 (viscosity) 특성과 관계가 있다고 알려져 왔다[17]. 유

변학적 특성을 고찰하기 위한 방법중 하나인 등은 경화는 전형적으로 G' (저장 탄성률)과 G'' (손실 탄성률)이 일정 frequency하에서 경화 시간의 함수로 측정되는 동적 시간에 의해서 진행 된다. 이러한 것들을 바탕으로 하여 본 블랜드 시스템의 유변학적 특성들에 대하여 고찰하고자 등은 조건 하에서 조사하였다. gel time은 storage modulus (G'), loss modulus (G'')가 일치하는 점 즉 damping factor가 1 이 될 때의 시간을 말하며, 이 점에서 에폭시 블랜드 시스템의 3차원 가교 구조가 이루어진다고 말할 수가 있다[18].

Fig. 8에 본 동적 점탄성 실험 결과를 나타내었다. G' 은 반응 시간에 따라 G'' 과 만나는 점에서 급격한 증가를 하며 $\tan\delta$ 는 감소를 나타낸다. Table 5에 위의 그래프에 의해 구한 gel time을 조성별로 나타내었다. 본 결과에서부터 겔화 시간은 이미 예상하였듯이 온도와 혼합 조성비에 상당히 의존적임을 알 수 있었으며 페놀 수지의 함량이 증가할수록, 실험 온도가 높을수록 겔화 시간이 단축되었는데 이는 에폭사이드환과 페놀의 수산기가 주된 반응을 하여 3차원 가교 구조를 이루었으며, 이를 이루는 반응이 온도가 높을수록 빠르기 때문이라고 사료된다. 가교 반응에 있어서 활성화 에너지는 각각의 다른 온도에서의 gel time 을 측정하여 구할 수가 있으며[19], gel point 이전의 가교 중합은 동력학적인 제어를 받게 되며 그 네트워크 구조는 전환율의 함수로서 나타낼 수가 있다. 따라서 아래와 같은 식에 의해서 동력학 반응식을 구할 수가 있다.

$$\ln t_c = \left[\ln \left[\int_0^{p_c} \frac{dp}{f(p)} \right] - \ln A \right] + \frac{E_c}{RT} \tag{4}$$

gel point에서의 전환량은 온도와 무관하고 상수값을 갖는다고 보고되므로[20], 식 (4)는 다음과 같이 단순화 될 수 있다.

$$\ln t_c = \frac{E_c}{RT} + C \tag{5}$$

where, E_c : activation energy for cross-linking, t_c : gel-time, R : gas constant
 T : cure temperature, C : constant

Table 5에 나타낸 gel time과 식 (5)를 이용하여 Fig. 9 그래프의 기울기로부터 가교 활성화 에너지 (E_c)를 구하였으며 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 본 결과로부터 에폭시만의 조성비보다는 페놀-노볼락 수지가 20 wt.%이상 혼합되었을 때가 가교 활성화 에너지에 있어서 큰 값을 나타내었는데, 이는 페놀수지 자체의 분자량이 작아 페놀-노볼락 수지의 조성비가 적은 경우에는 페놀 수산기 그룹과 에폭사이드 그룹간의 linear chain을 형성하기 때문에 가교 활성화 에너지 값이 작게 나타났으며, 조성비가 큰 경우에는 앞서 언급했듯이 에폭사이드환과 페놀의 수산기가 주된 반응을 하여 페놀의 분자량이 적더라도 혼합된 양이 많

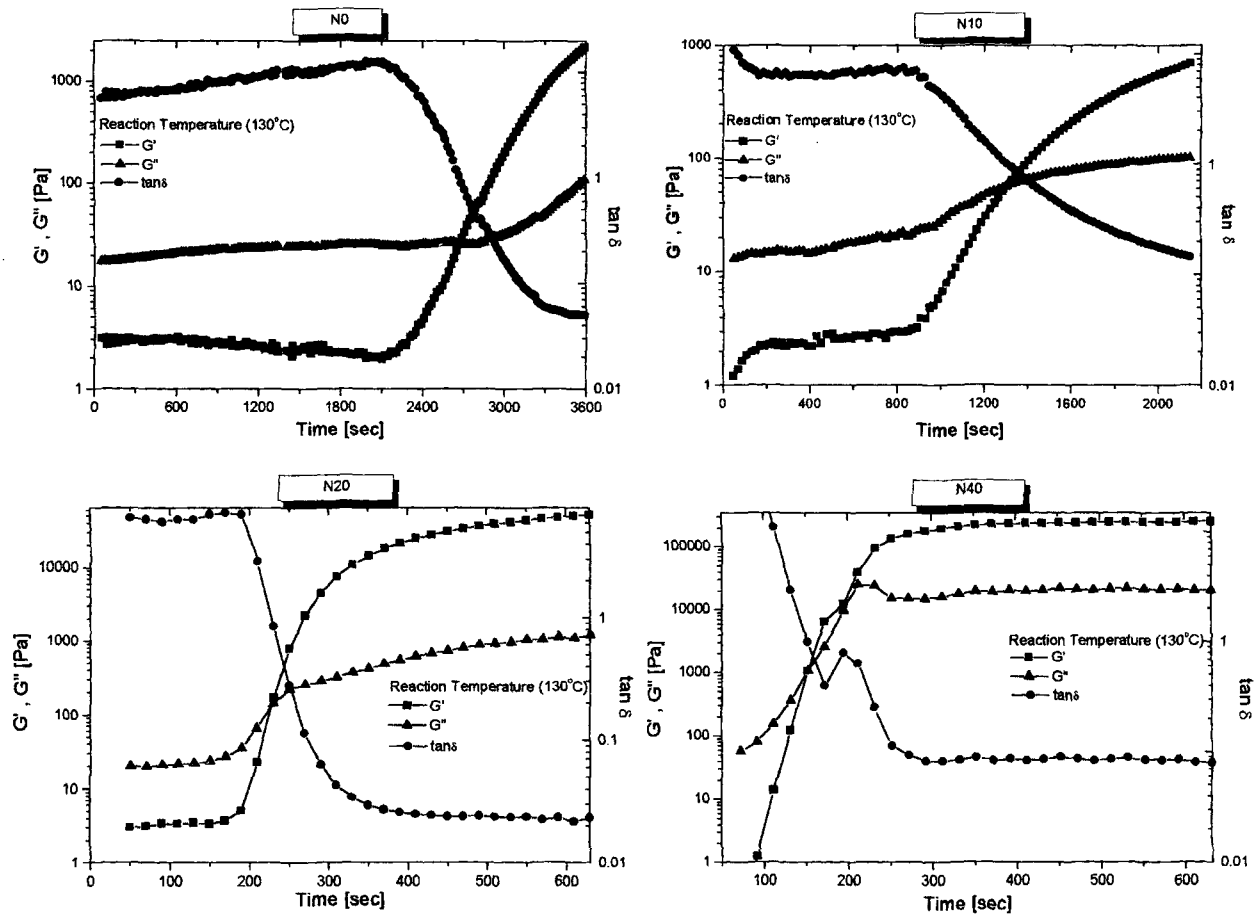


Fig. 8. Plots of storage (G'), loss modulus (G'') and damping factor ($\tan\delta$).

Table 5. Gel-times of Epoxy/Phenol-novolac/BPH blend system

sample	reaction temperature [$^{\circ}\text{C}$]	gel-time [sec]
N0	110	3720
	130	2673
	150	1071
N10	110	1635
	130	1313
	150	840
N20	110	457
	130	225
	150	123
N40	110	344
	130	150
	150	84

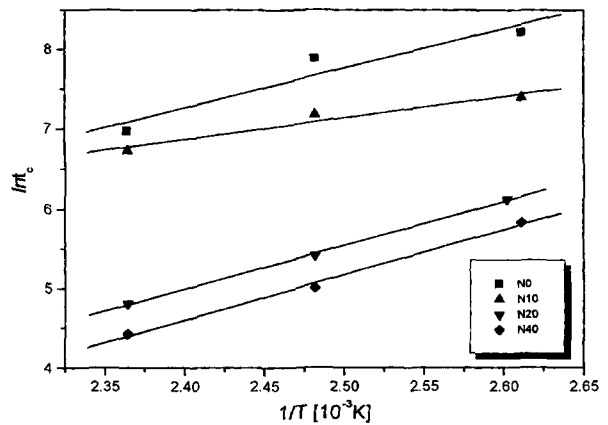


Fig. 9. Plots of $\ln t_g$ vs. $1/T$.

아 충분한 3차원 가교 구조를 이루어서 가교 활성화 에너지 값이 커졌다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 잠재성 촉매인 N-benzylpyrazinium

hexafluoroantimonate (BPH)를 개시제로 하여 에폭시 수지에 페놀-노볼락 수지를 각각 0, 5, 10, 20, 40 wt.% 첨가한 블랜드 시스템의 경화 동력학, 열안정성 그리고 유변학적 특성들에 관하여 고찰 하였다. 그 결과 경화 활성화 에너지는 에폭시 수지에 페놀-노볼락 수지가 혼합되면 증가하나 그 양이 많아지면 감소하였는데, 이는 페놀-노볼락 수

Table 6. Activation energies for cross-linking obtained by gel-times and reaction temperatures

sample	1/T [$\times 10^{-3}$ K]	ln t_c	E _c [kJ/mol]
N0	2.61	8.22	42
	2.48	7.89	
	2.36	6.97	
N10	2.61	7.39	22
	2.48	7.18	
	2.36	6.73	
N20	2.61	6.12	46
	2.48	5.41	
	2.36	4.81	
N40	2.61	5.84	48
	2.48	5.01	
	2.36	4.43	

지내의 수산기 그룹의 산도가 에폭시 수지내의 수산기 그룹의 산도보다 커 경화 활성화 에너지가 증가할 한 후, 페놀-노볼락 수지의 함량이 증가하면 최대 발열 온도가 낮아 지기 때문이라고 사료된다. 한편, 페놀-노볼락 수지의 함량이 20~40 wt.%일 경우 분해 활성화 에너지, 가교 활성화 에너지 등은 증가하였으며, 열안정성이 대폭 향상되었 음을 알 수 있었다. 또한, 유변학적 특성에서 구한 gel time은 페놀-노볼락 수지의 양이 증가 할수록 또는 경화 온도가 높을수록 빨라짐을 알 수 있었다. 그러나 페놀-노볼락 수지의 함량이 적을 경우 본 연구에서 구한 분해 및 가교 활성화 에너지 그리고 열안정성이 떨어짐을 볼 수 있었는데, 이는 페놀 수산기 그룹과 에폭시 그룹간의 linear chain이 형성되었기 때문이라고 사료된다.

참고문헌

1. B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins", ed., by B. Ellis, Blackic Academic, Chapman and Hall, 1993, p.24.
2. X. M. Chen, and B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins", ed., by B. Ellis, Blackic Academic, Chapman and Hall, 1993, p.303.
3. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **31**, 28 (1999).
4. T. H. Hsieh, and A. C. Su, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 165 (1992).
5. H. Ishida, and H. Y. Low, *Macromolecules*, **30**, 1099 (1997).
6. S. Inoue, and T. Aida, "Ring-Opening Polymerization", ed., by K. J. Ivin and T. Saegusa, vol. I, Elsevier Sci., New York, 1984, p.185.
7. S. P. Pappas, and L. W. Hill, *J. Coat. Tech.*, **53**, 43 (1981).
8. J. Gu, S. C. Narang, and E. M. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2997 (1985).
9. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
10. A. Knop, and L. A. Pilato, "Phenolic Resins", Springer-Verlag, Berlin, 1986.
11. G. H. Kwak, S. J. Park, J. R. Lee, and Y. K. Kim, *Korean J. Rheo.*, **10**, 227 (1998).
12. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites", VCH Publishers, New York, 1990.
13. H. E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, **57**, 2172 (1956).
14. A. Matsumoto, K. Hasegawa, and A. Fukuta, *Polym. Int.*, **28**, 173 (1992).
15. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
16. H. H. Horowitz, and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
17. J. O. Simpson, and S. A. Bidstrup, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **33**, 55 (1995).
18. T. Takkhama, and P. H. Geil, *J. Polym. Sci.*, **20**, 453 (1982).
19. P. A. Oyanguren, and R. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993).
20. C. M. Tung, and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).