

Siloxane Prepolymer의 에폭시수지 블렌드 특성

김 공 수 · 박 준 하 · 신 재 섭 · 김 영 준*
충북대학교 공업화학과 화학과, *충남산업대

Characterization for Blend of Siloxane Prepolymer onto Epoxy Resin

Kong Soo Kim, Jun Ha Park, *Jae Sup Shin

Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk National University,

*Dept. of Chemistry, Chungbuk National University, Cheong Ju 360-763, Korea

ABSTRACT

In solution and melting state, SiOD prepolymer was prepared by cured excess DDM with epoxy-terminated siloxane oligomers to control phase separation when DGEBA was blended with PDMS. DGEBA/SiOD prepolymer was also cured at 150°C for 3hrs.

Mechanical and thermal properties of the cured prepolymer specimen were investigated. DGEBA/SiOD60 specimen blended SiOD prepolymer had the best flexural strength, modulus and impact strength. To show crack-formation procedure to morphology, DGEBA/DDM neat specimen was flowed homogeneously in direction of crack energy, whereas DGEBA/SiOD(30~60) specimen showed heterogeneously dispersed particles and scattered domain of crack energy, but DGEBA/SiOT specimen showed homogeneous phase.

I. 서 론

우주 항공산업의 발달과 전기 전자산업의 고 집적화 등으로 인하여 기존의 엔지니어링 플라스틱의 성능을 평가 할 수 있는 고분자 재료가 요구됨에 따라 고강도 고분자 소재개발, 고성능 고분자 전기·전자재료의 개발, 고내열성 접착제 개발에 관한 연구^{1~3)}가 중요시되고 있다. 또한, 서로 상이한 특성을 가진 열경화성-열경화성 수지 블렌드(IPN), 열가소성 수지와 열경화성 단량체의 혼합물로부터 얻은 경화물의 강인화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{3,4)}.

열경화성인 에폭시수지 경화시편은 높은 가교밀도

로 인해 brittle하여 내충격성이나 파괴강인성이 약한 단점을 가지고 있어 이를 해결하기 위한 방법으로 가교밀도나 가교구조를 변화시키는 균일계 강인화법과 다른 성분의 2차상 형성에 의한 비균일계 강인화법⁴⁾ 등이 있다. 최근에는 반도체 봉지재 재료의 내부응력의 발생으로 인한 package crack을 최소화 하기 위하여 반도체 chip의 구성요소인 leadfram(Fe+Ni), Al배선 및 에폭시수지 조성물(EMC)등과의 접착력을 증대시키기 위한 연구가 한창이다^{5~7)}.

반도체 봉지재로 사용되고 있는 siloxane 올리고머는 내구성, 내한성, 내충격성, 소수성, 이형성등의 여러 효과를 가지고 있고, 열안정성과 산화안정성이 우

수하며 매우 낮은 유리전이온도(T_g)를 가지고 있어 epoxy molding compound(EMC)의 저응력화제로의 응용성에 관한 연구가 진행되고 있으나, 에폭시수지와 용해도 차이에 의해 블렌드가 어려워 응용에는 많은 제약을 받고 있다^{8~15)}.

본 연구에서는 열안정성과 산화안정성이 높은 siloxane 수지를 이용하여 경화 초기의 에폭시 수지와 polydimethylsiloxane(PDMS)의 상분리 현상을 억제시키는 방법으로 양 말단 에폭시 그룹을 갖는 epoxy-terminated siloxane oligomer에 4,4'-diaminodiphenylmethane(DDM)을 과량으로 혼합하여 응용상태와 용액상태에서 siloxane-DDM prepolymer를 합성하였고, diglycidyl ether bisphenol A(DGEBA)에 합성한 prepolymer를 블렌드하여 2차상 형성에 의한 비균일계 강인화법으로 siloxane 변성에 에폭시 경화시편을 제조하여 기계적·열적성질 및 파단면의 균열형성과정을 모폴로지로 관찰하였다.

II. 시약 및 재료

1. 시료 및 시약

본 연구에 사용한 에폭시수지는 diglycidyl ether bisphenol A(국도화학, DGEBA)인 YD-128을 사용하였고, 경화제로는 diamino diphenyl methane(Mitsui Toatsu Chem. Ins., DDM)인 MDA-220을 사용하였다. 응력완화제로 사용한 siloxane oligomer는 epoxy-terminated polydimethylsiloxane(도시바 실시콘

사, TSL-9986)을 사용하였으며, 기본특성은 Table 1과 같다.

2. 실험방법

2.1 금형제작

참고자료⁹⁾에서와 같이 ASTM D638의 평판형 금형을 가공하여 이형제로 표면처리하여 사용하였다.

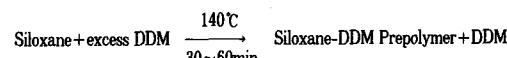
2.2 Siloxane-DDM Prepolymer의 합성

Prepolymer의 합성방법은 2가지로 하였다. 첫번째로 응용상태에서 에폭시수지와 경화제의 당량비를 1:1로 한 DDM양을 삼구 플라스크에 넣고 90°C로 가열하여 녹인 후 DGEBA를 기초로하여 siloxane 10phr를 첨가하고 교반하면서 140°C에서 1시간동안 질소 분위기하에서 반응시켰다. 두번째는 용액합성법으로 틀루엔 30ml에 DDM, siloxane을 녹여 100°C에서 4시간동안 질소분위기에서 반응시킨 후 추출장치를 이용하여 틀루엔을 제거시켜 siloxane-DDM prepolymer를 얻었다.

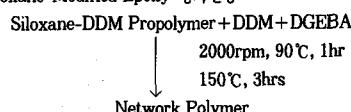
2.2 Siloxane 변성 에폭시 경화물의 제조

합성한 siloxane-DDM prepolymer를 DGEBA에 혼합하고 90°C에서 2000rpm으로 5분간 교반한 후, 교반시 발생한 기포를 탈포장치를 사용하여 30분간 탈포시켰다. 기포가 완전히 제거된 수지를 90°C 예열된 금형조립체내에 부어 90°C 1시간, 150°C 3시간 경화시켜 1~3mm 두께의 경화시편을 제조하였다. 이와 같은 제조방법을 Scheme 1에 도시하였다.

Step. 1. Siloxane-DDM Prepolymer의 합성



Step.2. Siloxane-Modified Epoxy 경화반응



Scheme 1. Preparation of siloxane modified epoxy cured specimen

Table 1. Properties of DGEBA, DDM, and siloxane oligomer(TSL-9986)

Properties	DGEBA	DDM	TSL-9986
Epoxy Equivalent Weight(g/eq)	185~190	—	477
Amine hydrogen	—	49.5	—
Equivalent Weight(g/eq)	—	—	—
Viscosity(c.p.s. at 25°C)	11,500~13,500	solid	—
Specific Gravity(g/cc)	1.17	—	0.99

3. 특성실험

3.1 Prepolymer의 구조확인

① 분자량 측정

시료를 THF에 녹여 styragel HR column series (HR4-HR2-HR1-HR0.5)를 연결하여 GPC(Waters Co.) SiO-DDM prepolymer의 분자량 및 분포도를 측정하였다.

② FT-IR 분석

Polymer의 분자량 분포는 2개의 피크가 나타난 것을 확인하고, 각각을 Prep. LC column series (HR4-HR2-HR1-HR0.5)로 분리하고, 각각의 시료를 FT-IR(Perkin-Elmer, System 2000)을 사용하여 분석하였다.

3.2 기계적 특성

① 굴곡시험

ASTM D790의 방법으로 UTM(Instron사, 5566)을 사용하여 3-point bending으로 상온에서 1.5mm/min.의 변형속도로 측정하였다.

② 충격강도시험

ASTM D256-73A방법으로 Izod Impact Tester (Toyoseki제)를 사용하여 측정하였으며, V자 notch 부분을 파괴시키는데 필요한 에너지로 계산하였다.

3.3 열분석

① DSC분석

경화물의 유리전이온도(T_g)를 알아보기 위해 열분석기(Perkin-Elmer Co., 7series)를 사용하여 -50°C ~ 300°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.의 승온속도로 질소분위기하에서 DSC 열분석을 시행하였다.

② TGA분석

경화물의 고온안정성을 알아보기 위하여 열분석기(Perkin-Elmer Co.)를 사용하여 30°C ~ 850°C 까지 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.의 승온속도로 TGA를 분석을 시행하였다.

3.4 모폴로지 형태 관찰

충격강도후 파단된 시험편을 증류수로 세척 한 후,

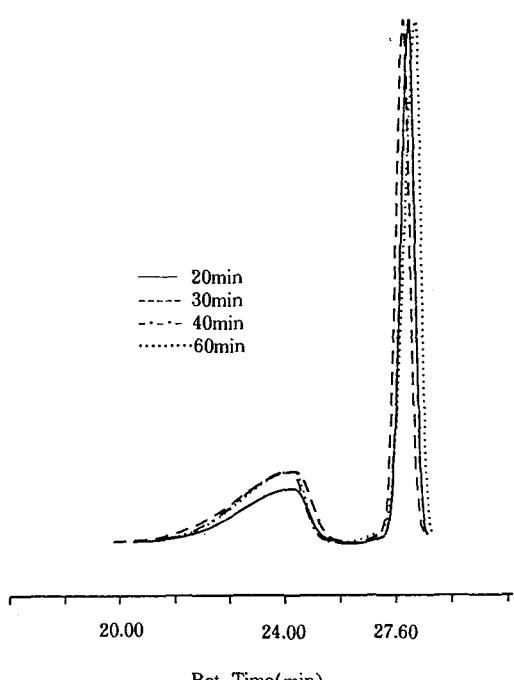
건조하여 파단면의 상분리와 크랙흐름특성을 광학현미경(동원과학제)과 SEM(Jeol, JSM-5410)으로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

에폭시수지와 PDMS는 용해도 차이가 크기 때문에 상분리가 일어나 블렌드가 어려운 단점을 가지고 있으나, 열안정성과 충격완화 작용에 우수한 특성을 부여할 수 있다. 따라서 PDMS의 용해도를 증가시켜 에폭시수지가 용이하게 블렌드 되기 위하여 양 말단에 폴리그룹을 갖는 siloxane 올리고머에 과량의 DDM을 혼합하고, 용액 및 용융상태에서 siloxane-DDM prepolymer를 합성하였고, 진행되었음을 확인하기 위하여 GPC Profile 및 FT-IR 스펙트라를 Fig. 1 및 2에 나타내었다.

Fig. 1은 용융상태에서 과량의 DDM에 siloxane 올리고머 10phr를 혼합하여 반응온도 140°C 에서 1시간동안 10분 간격으로 siloxane-DDM prepolymer 시료를 제취하여 THF에 녹여 분자량 분포도의 변화를 GPC로 분석한 결과이다. 표준시료 DDM의 머무름 시간(retention time)은 27.6min.이었고, 합성한 prepolymer는 두개의 피크가 형성되었으며, 각각의 머무름 시간은 24.0min., 27.6min.부근에서 나타났다. 또한 반응시간 30분전에는 분자량이 서서히 증가하다가 30분 이후에는 일정한 분포도를 나타냈다. 이러한 결과는 반응시간 30분전에서 이미 반응이 완결되었음을 알 수 있었고, 머무름 시간이 빠른 피크영역은 siloxane-DDM prepolymer이며, 늦은 피크영역은 미반응 DDM의 피크로 해석된다.

Fig. 2에서는 용융상태에서 140°C , 60분동안 충분히 반응하여 얻은 siloxane-DDM prepolymer를 Prep LC 칼럼으로 각각의 영역을 분리하여 머무름시간이 빠른 피크부분을 FT-IR로 분석한 결과이다. DDM의 아민기와 siloxane 올리고머의 epoxy기가 반응하면서 3400cm^{-1} 부근에서 OH피크가 나타난 것



Reaction Time (min)	Ret. Time (min)	Mn	Mw	Mz	Polydispersity
20	24.117	1696	2617	4917	1.542905
30	24.067	1721	2684	5423	1.559909
40	24.033	1673	2247	3592	1.342802
60	24.017	1758	2673	5132	1.520361

Fig. 1. GPC profile of Siloxane-DDM prepolymer at reation time.

으로 보아 siloxane-DDM prepolymer가 합성됨을 확인할 수 있다.

용융상태와 용액상태로 합성한 siloxane-DDM prepolymer 10phr을 DGEBA에 블렌드하여 150°C, 3시간동안 경화시편을 제조하여 굴곡강도, 굴곡탄성을 및 충격강도를 측정하여 Fig. 3, 4에 나타냈다.

Fig. 3에서는 순수한 DGEBA와 DDM을 당량비 1:1로 혼합하여 150°C, 3시간동안 경화반응시킨 시편(DGEBA/DDM), 톨루엔상에서 합성한 siloxane-DDM prepolymer 10phr을 블렌드한 시편(DGEBA/SiOT), 용융상태로 30분과 60분간 합성한 siloxane-DDM prepolymer 10phr를 DGEBA에 블렌드한 시

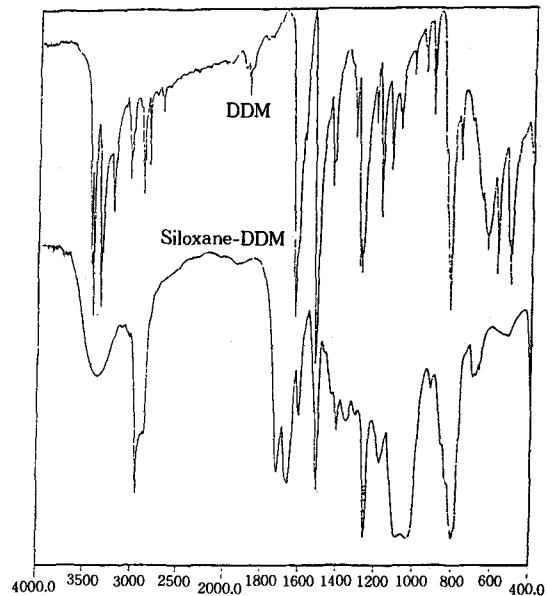


Fig. 2. FT-IR spectrum of DDM and Siloxane-DDM prepolymer.

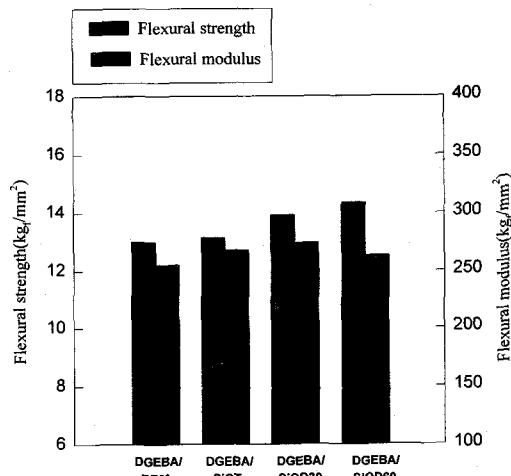


Fig. 3. Flexural strength and modulus cured-specimen onto melting and solution state.

편(DGEBA/SiOD30, DGEBA/SiOD60)의 굴곡강도 및 굴곡탄성을 나타낸 것으로, 굴곡강도는 DGEBA/DDM가 가장 낮은 13.0kg/cm²의 값을 나타냈으며, DGEBA/SiOD60(14.3kg/mm²)으로 DGEBA/SiOD30과 DGEBA/SiOT시편보다 높은 값

을 보였다. 또한 굴곡탄성율은 DGEBA/SiOD30이 275kg/cm^2 로 가장 높았다.

일반적으로 용액상태에서 제조한 경화시편이 용융상태에서 제조한 경화시편보다 기계적 특성이 더 우수한 것으로 알려져 있으나, 본 실험 결과는 용액상태의 경화시편이 용액상태의 경화시편보다 우수하였다. 그 이유는 용액상태에 고분자량의 반응성고무를 블렌드할 경우 비균일계 2차상이 균일하게 분포되어 메트릭스내의 분산입자가 충격을 흡수하거나, 크랙에너지를 분산시키는 역할을 함으로 인해 기계적 강도가 증가하는 역할을 하는 것으로 보고되었으나, 본 실험에서는 용액상태에서 합성한 prepolymer의 분자량이 작아 틀루엔 용액에 prepolymer가 용해되어 DGEBA와 블렌드하였을 경우 상분리가 일어나지 않고 균일상으로 녹아들어가는 현상에 기인한 것으로 판단되며, 광학현미경 사진의 표면형태 관찰에서도 잘 보여주고 있다.

Fig. 4는 충격강도를 나타낸 것으로, DGEBA/DDM < DGEBA/SIOT < DGEBA/SIOT30 < DGEBA/SIOT60 ≈ DGEBA/SiOT의 순으로 나타났다.

Fig. 5에서는 경화시편의 유리전이온도(T_g) 변화

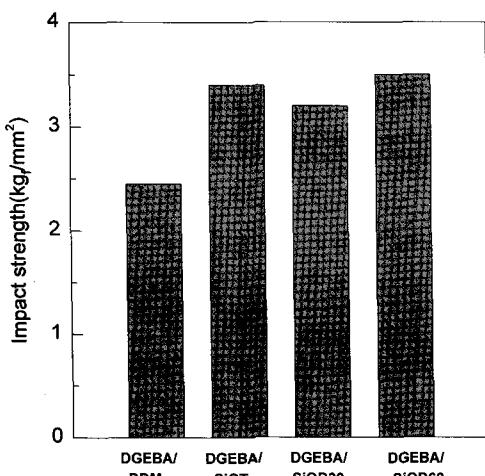


Fig. 4. Impact strength of cured sample onto melting and solution state.

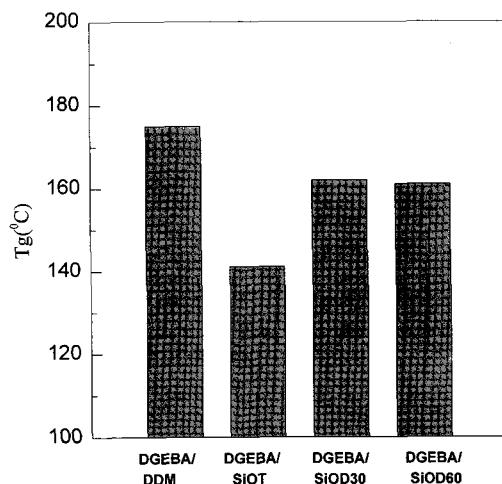


Fig. 5. DSC thermogram of cured sample onto melting and solution state.

를 측정한 것으로, DGEBA/DDM 시편은 175°C 이었고, DGEBA/SIOT30과 DGEBA/SIOT60은 $162 \pm 2^{\circ}\text{C}$, DGEBA/SIOT는 141°C 로 낮아짐을 알 수 있었다. 이것은 경화수지내에 비균일계 2차 상분리가 형성되었음을 알 수 있고, 용액상 보다는 용액상의 T_g 가 더 낮아진 것으로 보아 용액상에서는 siloxane-DDM prepolymer가 DGEBA에 녹아들어 균일계상으로 존재할 것으로 예측된다.

DGEBA/SiO계 경화시편의 파단면의 표면형태를 광학사진으로 관찰한 결과를 Fig. 6, 7에 나타내었다.

Fig. 6의 (a)는 순수한 DGEBA/DDM 경화시편의 파단면을 나타낸 것으로 파탄조각들이 조밀하고 파단에너지 흐름 방향이 일직선 방향으로 나타났으며, 이 현상은 경화물이 가교밀도가 높아 brittle하여지는 것을 예측할 수 있으며 siloxane-DDM prepolymer를 DGEBA와 혼합하여 경화전의 광현미경사진(b)의 형태는 domain의 입자가 메트릭스상에 분산되어 있는 형태를 보이고 있으며, 이것은 과량의 미반응 DDM 상에 siloxane-DDM prepolymer가 분산되어 입자형태를 띠는 것으로 예측된다.

Fig. 7의 DGEBA/SiO30과 DGEBA/SiO60 파단면은 비균일계 2차상으로 존재하고 domain의 입자

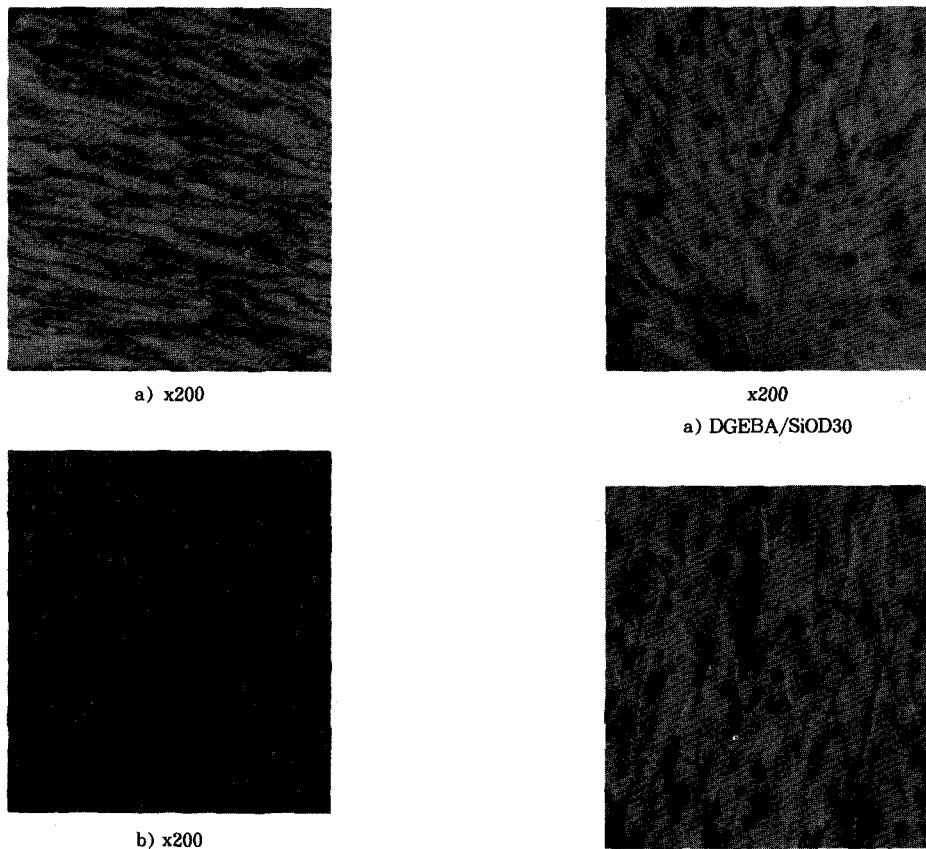


Fig. 6. Optical micrographs of DGEBA/DDM cure specimen(a) and DGEBA/SiOD60 prepolymer before cure(b).

가 메트릭스상에 분산되어 있으며 파단 에너지 흐름 방향이 domain을 돌아가면서 에너지가 소멸되거나 입자를 뚫고 들어가면서 다방향으로 분산되어 소멸되는 현상이 관찰되었다. DGEBA/SiOT는 분산상의 입자형태는 보이지 않으나 균일계상에 가까운 형태이며, 파단 에너지 흐름에도 큰 변화가 없는 것을 볼 수 있었으며, 이는 경화시편이 고무형태로 상이 전환되어 충격에 강하게 작용할 것으로 예측된다.

IV. 결 론

DGEBA와 PDMS의 블렌드에서 상분리 현상을 억

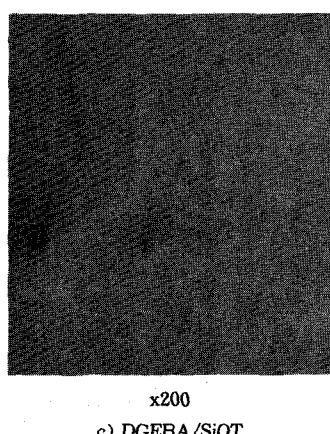


Fig. 7. Optical micrographs of fracture surface of cured specimen prepared by melting and solution state.

제시키는 방법으로, 용액상태와 용융상태에서 과량의 DDM에 양 말단 애폴시 그룹을 갖는 siloxane 올리고머를 혼합하여 siloxane-DDM prepolymer를 합성하였으며, DGEBA에 prepolymer 10phr을 블렌드하여 경화시편의 기계적·열적 특성 및 파단면의 균열형성과정을 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 굴곡강도, 굴곡탄성을 및 충격강도 등을 용융상태에서 반응온도 140°C, 반응시간 60분에서 합성한 prepolymer를 DGEBA에 블렌드한 경화시편이 가장 우수하였다.

2. T_g 의 변화를 측정한 결과, DGEBA/DDM의 경우 175°C, DGEBA/SIOD(30~60)은 $162 \pm 2^\circ\text{C}$, DGEBA/SiOT은 141°C 이었다.

3. 모폴로지의 변화는 DGEBA/DDM 시험편은 파단 에너지 흐름 방향이 일직선 방향으로 균일하게 파괴가 진행되었으며, DGEBA/Siloxane-DDM계 시편은 2차상 비균일계 분산상의 입자형태를 띠고 있었다.

참 고 문 헌

1. B. Ellis, Ed., "Chemistry and Technology of Epoxy Resin", p.1~35 (1993).
2. C. K. Riew and A. Y. Kinloch, Ed.,; "Toughened Plastics I", American Chemical Society : Washington, DC, P.1~10 (1993).
3. P. K. Mallick, Ed., "Fiber-Reinforced Composites : Materials, Manufacturing, and Design", p.1~10(1988).
4. A. A. Collyer, Ed., "Rubber Toughened Engineering Plastics", G. C. McGrath, p.57~89 (1994).
5. R. Jaccodine, K. A. Jackson, R. C. Sundahl, "Electronic Packaging Materials Science III ; Materials Research Society Symposium Proceedings 108", Boston, Massachusetts, U.S.A., P.175~188 (1987).
6. R. Jaccodine, K. A. Jackson, E. D. Lillie, R. C. Sundahl, "Electronic Packaging Materials Science IV ; Materials Research Society Symposium Proceedings 154", San Diego, California, U.S.A., P.53~64 (1989).
7. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer j.*, 30, 213~217 (1989).
8. Y. Nakamura, H. Tabata, H. Suzuki, and K. Iko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 4865~4871 (1986).
9. L. T. Manzione, and J. K. Gillham *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 907~919 (1981).
10. C. K. Riew and A. Y. Kinloch, Ed.,; "Toughened Plastics I", American Chemical Society : Washington, DC, p.405~425 (1993).
11. S. T. Lin and S. K. Huang, *J. of Polym. Sci. : Polym. Chem.*, 341907~1922 (1996).
12. J. L. Hedrick, D. C. Hofer, T. P. Russell and B. Haidar, *Polymer Bulletin*, 19, 573~578 (1988).
13. J. S. Koh and D. W. Kang, *Korea Polym. J.*, 4 (1), 39~44 (1996).
14. C. K. Riew and J. K. Gillham, Ed.,; "Rubber-Modified Thermoset Resins ; Advences in Chemistry Series 208", E. M. Yorkgitis, C. Tran, N. S. Eiss, JR., T. Y. Hu, I. Yilgor, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, American Chemical Society : Washington, DC, p.137~161 (1984).
15. C. K. Riew Ed.,; "Rubber-Toughened Plastics ; Advences in Chemistry Series 222", T. Takahashim N. Nakajima, and N. Saito, American Chemical Society : Washington, DC, P. 243~261 (1989).
16. K. S. Kim, J. H. Park and K. W. Kim, *J. of Korean Institute of Rubber Industry*, Submitted, (1997).