

바이페닐 유도체를 도입한 에폭시 수지 조성물의 특성에 관한 연구

최수정 · 김영철[†]

한국화학연구원 신뢰성평가센터

(2011년 11월 28일 접수, 2011년 12월 8일 수정, 2011년 12월 14일 채택)

Study on Properties of Epoxy Resin Compositions Containing Novolac Derivatives

Su Jung Choi and Young Chul Kim[†]

Reliability Assessment Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received November 28, 2011; Revised December 8, 2011; Accepted December 14, 2011)

요약: 특수한 방향족 화합물인 biphenylene 성분이 도입된 novolac 유도체를 기본 골격으로 하는 에폭시 수지 경화물은 난연제의 도움 없이도 자기소화성을 발현하며, 최근에 친환경 EMC (Epoxy Molding Compound) 소재로 상용화되고 있다. 본 연구에서는 이들을 골격으로 하는 에폭시수지와 경화제로 이루어진 경화물을 제조하여 DSC, DMA, TMA, TGA로부터 phenol 유도체의 분자구조와 반응성, 열팽창성, 탄성을 및 열분해성 등을 검토하였다. 주체와 경화제의 골격구조로 biphenyl novolac 구조가 모두 함유할 때 저팽창성, 기계적 성능 및 연소지연성 등이 우수하게 나타났다.

Abstract: Recently epoxy resin compositions having backbone of novolac derivatives with biphenylene compounds have been used as materials of eco-friendly EMC (Epoxy Molding Compound), because the cured epoxy resin compositions show the self-extinguishing without flame retardant additives. In this study, epoxy resin compositions were prepared and cured using novolac derivatives with biphenylene. Their properties - structures of phenol derivatives and reactivity, thermal expansion, modulus, and thermal degradation - were obtained by DSC, DMA, TMA, TGA method. When both epoxy resin and hardener had the biphenyl novolac structure, epoxy resin compositions showed low thermal expansion, good mechanical property, and combustion retardation.

Keywords: novolac derivative, flame retardant, epoxy resin, biphenol novolac

1. 서 론

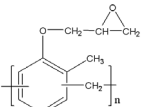
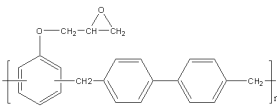
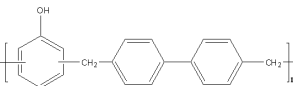
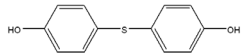
에폭시 화합물은 일반적으로 에폭시수지와 경화제 그리고 충전제나 경화촉진제와 같은 첨가제로 구성되며, 경화과정을 통해 선상구조가 3차원 가교구조로 변하는 대표적인 열경화성 수지이다. 에폭시수지는 접착성, 열이나 부식에 대한 저항성, 기계·전기적 성질 등이 우수하여 코팅, 접착, 전기절연, 적층구조물, 건축 등 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있는 중요한 재료 중의 하나이다[1,2]. 이러한 성질들은 에폭시수지와 경화제 사이의 가교반응에 의해 형성되는 3차원 구조에 크게 기인된다. 그럼에도 화재방지에서, 건축소재 및 전자제품의 절연물로 사용되는 에폭시 화합물은 대

부분이 플라스틱 성형물에서와 마찬가지로 할로겐 화합물과 같은 유형의 난연 첨가제를 포함하고 있다. 이러한 할로겐 화합물은 연소시 환경유해성을 주는 다이옥신 유도체와 같은 발암성 물질을 발생하거나 브롬산 및 염산 등의 유독가스가 배출되므로 폐기물 처리에 더욱 어려움이 많아 환경 규제대상물질로 구분되고 있다.

최근에 이러한 이유로 할로겐 화합물을 보다 안정적인 유기인계 화합물로 대체하고 있으며 이들은 거의 유독성물질을 발생하지 않고 연소지연 유리질 같은 장벽을 형성하여 자기소화성을 발현시킨다. 특히 질소화합물을 함유하는 인계 화합물은 발포층을 형성(팽윤현상)하여 열전달을 지연시키는 것으로 알려졌다. 그러나 인계 화합물은 자체가 유독성 물질이 되기도 하며 에폭시 화합물의 내습성이나 내열성을 저하시킨다. 또한 알루미늄과 마그네슘의 금속수화물이 할로겐 화합물의

[†]Corresponding author: Young Chul Kim (yckim@kriect.re.kr)

Table 1. Structure of tested epoxy resins and hardeners

Epoxy	Structure	EEW (g/eq)	SP (°C)
o-cresol novolac epoxy resin (CNE)		203	66
4,4'-dimethylbiphenylene type epoxy resin (phenol biphenylene type epoxy resin) (PBE)		274	57
Hardener	Structure	HEW (g/eq)	SP (°C)
phenol 4,4'-dimethylbiphenylene resin (phenol biphenylene resin) (PB)		203	66
4,4'-thiodiphenol (TP)		109	155 (MP)

대체재로 제시되고 있다. 그러나 연소시 생성되는 물이 연소를 지연시키지만 다량(50~70%) 첨가해야 하는 문제가 있어 성형성에 나쁜 영향을 주어, 전자부품에 이용하기에는 큰 장애요소가 된다.

따라서 난연제를 첨가하지 않는 에폭시수지의 난연화가 활발히 개발되고 있다. 주로 화합물에 대한 열저항성을 증진시키기 위하여 고온에서 에폭시수지와 경화제의 가교구조 내에 분자운동을 억제시키는 방법으로, free volume을 낮추기 위해 가교밀도를 증가시켜 분자를 구속하는 분자설계를 한다. 또 다른 방법으로는 가교구조 내에 fluorene 유도체를 포함하는 다중 방향족 그룹과 같은 벌크한 치환체 그리고 t-butyl을 갖는 분기구조화된 그룹을 함유시키는 것이다. 이들은 Tg가 향상되어 경화물의 열저항성을 증가시키지만, 충분한 난연 화합물로의 특성발현은 이루어지지 않고 있다. 그러나 최근에 난연제 첨가 없이 특수한 노블락 수지 유도체를 포함하는 에폭시수지가 높은 자기소화성을 발현시키는데, 일반 에폭시 수지와는 달리 착화 시에 화기로 인해 에폭시수지의 분해가스가 수지를 발포시켜 열확산이 방지되는 단열층을 형성하고 화기를 차단해주는 탄화층을 형성시키는 것으로 연소현상의 3대 필수요소 중 열에너지와 산소를 차단시켜 난연화를 이루고 있다는 것이 알려졌다. 본 연구에서도 페닐렌 또는 바이페닐렌 그룹의 특수한 방향족 화합물을 갖는 노블락 유도체의 화합물을 제조하고 최적의 혼합 배합비와 촉매비를 선정하여, 특수 방향족 화합물이 발현하는 혼합물의 반응성, 경화물의 열전이거동, 열팽창성, 동적열기계특성과 열분해 거동 등을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 재료는 분자구조 중에 노블락 수지와, biphenyl을 함유하는 노블락 수지를 골격으로 하는 에폭시수지와 경화제, 그리고 Triphenyl phosphine (TPP) 촉매이다.

에폭시수지로는 연화점 66°C, 에폭시 당량 203 (g/eq)의 국도화학(주)의 o-cresol novolac epoxy resin과 biphenyl 구조를 분자골격으로 하는 노블락 유도체인 연화점 57°C, 에폭시 당량 274 (g/eq)의 Nippon Kayaku CO., LTD.의 phenol 4,4'-dimethylbiphenylene type epoxy resin (phenol biphenylene type epoxy resin)을 사용하였고 이들의 구조는 Table 1에 보여주었다.

경화제로는 연화점 66°C, 수산기 당량 203 (g/eq)의 Meiwa Plastic Industries, Ltd.의 phenol 4,4'-dimethylbiphenylene resin (phenol biphenylene resin), sulfur를 분자골격으로 하는 phenol 구조인 Tm 150°C, 수산기 당량 109 (g/eq)의 Sigma-Aldrich Co. LLC.의 4,4'-thiodiphenol을 사용하였고 이들의 구조는 Table 1에 보여주었다. 그리고 촉매는 Triphenyl phosphine (TPP)를 사용하였다.

2.2. 에폭시-수산기 수지 조성물의 배합

특수한 방향족 화합물을 분자골격으로 하는 에폭시 수지와 수산기 경화제의 경화물을 제조하기 위해 촉매를 일정(1.41 part)하게 하고, 에폭시 수지와 수산기 경화제는 이론 화학 양론적 당량비인 1.0 : 1.0을 중심으로 0.8 : 1.0과 1.0 : 0.8로 배합하였으며, 이를 최적화한 혼합물에서는 촉매의 사용량을 에폭시 수지와 수산기 경화제의 합을 기준으로 하여 0.705, 1.052, 1.41, 1.763,

Table 2. Compositions of Epoxy-Hardener-Catalyst

Epoxy	Hardener	EEW : HEW	Weight of mixture		
			Epoxy	Hardener	TPP
CNE	PB	1.0 : 0.8	1.0	0.8019	0.0253
CNE	PB	1.0 : 1.0	1.0	1.0025	0.0282
CNE	PB	0.8 : 1.0	1.0	1.2530	0.0317
PBE	PB	1.0 : 0.8	1.0	0.5897	0.0223
PBE	PB	1.0 : 1.0	1.0	0.7372	0.0245
PBE	PB	0.8 : 1.0	1.0	0.9215	0.0270
PBE	TP	1.0 : 0.8	1.0	0.3182	0.0185
PBE	TP	1.0 : 1.0	1.0	0.3978	0.0197
PBE	TP	0.8 : 1.0	1.0	0.4972	0.0210

2.12 part 사용하였다.

2.3. 에폭시-수산기 수지 경화물의 제조

Table 2에서와 같은 양의 에폭시 수지와 수산기 경화제 그리고 촉매를 막자사발에 넣고 20 min간 수작업을 통해서 균일하게 분산시켜 50~100 μm 의 입도의 조성물을 제조하였다. 분산된 조성물을 직경 13 mm의 알루미늄 몰드에 담아 진공오븐 내에서 상온에서 85°C 까지 분당 2°C/min으로 승온 시키고 동시에 50 min간 감압하면서 시료 내에 잔존하는 기포를 제거하였다. 기포가 제거된 후 연화된 시료를 85°C의 환류 건조 오븐으로 이동시켜 5°C/min으로 175°C까지 승온하고, 5 h 유지하여 경화물을 제조하였다.

2.4. 시차주사열량계(DSC)분석

에폭시-수산기 수지 조성물의 반응성과 열전이성은 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, TA DSC Q-200)를 이용하여 관찰되었다. 사용된 시료는 분체상이다. 반응성은 N_2 분위기(50 cc/min)에서 300°C 까지 10°C/min으로 승온하면서 조성물이 경화되는 과정 중의 엔탈피, ΔH 와 발열 시작온도, T_{onset} 그리고 발열 최대온도, T_{max} 를 측정하였고, 열전이 온도와 미경화물의 반응성은 분체상 경화물의 T_g 와 미경화 발열 ΔH , T_{max} 를 측정하였다.

2.5. 열중량 분석(TGA)

열안정성은 에폭시-수산기 수지 조성물로 이루어진 분체상 경화물을 사용하였다. 열중량분석기(Thermo Gravimetric Analysis, TA TGA Q-5000)를 이용하여 공기 분위기(100cc/min)에서 900°C까지 승온속도를 5, 10, 20, 40°C/min로 달리 적용하면서 측정하였다.

2.6. 동역학 분석(DMA)

경화물의 기계적 동적열특성 동역학 분석기(Dynamic Mechanical Analysis, TA DMA Q-800)를 이용하여 관찰되었다. 시편은 알루미늄 몰드를 이용하여 경화하고 연마기를 이용하여 가로 60 mm \times 세로 12 mm \times 두께 2~3 mm의 크기로 가공하였다. 측정은 시편을 dual cantilever clamp에 장착하여 frequency 1 Hz, amplitude 10 μm 의 조건에서 270°C까지 2°C/min로 승온하면서 주기적으로 force를 가하여 storage modulus와 $\tan \delta$ 를 측정하였다.

2.7. 열기계 분석(TMA)

경화물의 열기계적 성질은 열기계 분석기(Thermo Mechanical Analysis, TA TMA Q-400)를 이용하여 관찰하였다. 시편은 상기와 동일한 방법으로 가로 5 mm \times 세로 5 mm \times 두께 2 mm로 제작하였으며, N_2 분위기에서 expansion type의 probe를 이용해 0.05 N의 force를 가하고 270°C까지 2°C/min으로 승온하면서 열팽창계수와 유리전이온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성물의 반응성

당량비 변화에 대한 에폭시-수산기 수지 조성물은, phenol biphenylene resin의 분자구조를 중심으로 Table 2에서와 같이 경화제인 PB와 주제인 CNE, PBE 그리고 주제인 PBE과 경화제인 PB, TP을 조합시켰다. 이로 부터 얻은 발열량인 엔탈피의 결과를 Figure 1에 보여 주었다. 이론 화학양론적 당량비인 1.0 : 1.0이 실험적으로도 발열량이 가장 높게 나타났으며, 분자 유연성이 좋거나 반응기가 많은 PBE-TP > CNE-PB > PBE-PB 순이었다.

이들로부터 최적화된 실험 화학양론적 당량비를 1.0

Table 3. ΔH , T_{peak} , and T_{onset} of PEG-PB epoxy resin compositions with various catalyst content

Weight (g)			ΔH (J/g)	T_{peak} (°C)	T_{onset} (°C)
Epoxy resin (PBE)	Hardener (PE)	Catalyst			
1.00	0.7409	0.0123	70.3	157.53	116.8
1.00	0.7409	0.0184	108.3	143.20	106.8
1.00	0.7409	0.0245	128.5	142.32	107.0
1.00	0.7409	0.0307	126.9	145.30	108.3
1.00	0.7409	0.0368	105.0	137.87	104.1

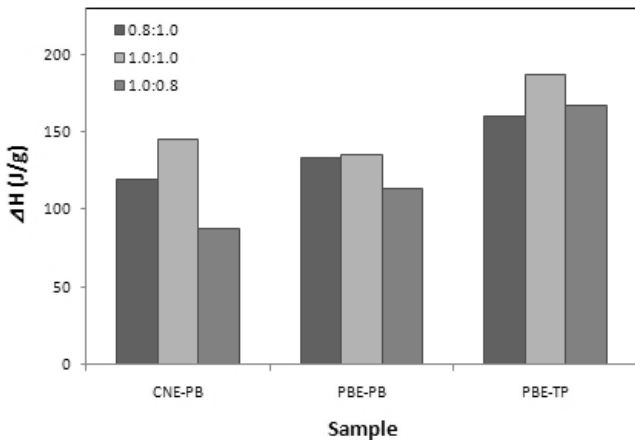


Figure 1. ΔH of epoxy resin compositions.

: 1.0으로 하여 촉매의 반응성을 조사하여 보았다. Table 3은 에폭시수지를 PBE 그리고 수산기 경화제를 PB로 한 조성물에, 촉매의 사용량을 에폭시 수지와 수산기 경화제의 합을 기준으로 하여 0.705, 1.052, 1.41, 1.763, 2.12 part 사용하였을 때 얻어진 발열량에 대한 특성 값이다. 촉매의 반응성과 반응속도는 발열량이 높으면서 T_{peak} 온도가 빠르, 촉매량 1.41 wt% (0.0245 g) 일 때 우수하게 나타났다.

3.2. 경화물의 열전이

이상의 결과로부터 최적화된 수지 조성물(에폭시-수산기 당량은 1.0 : 1.0 촉매는 에폭시 수지와 수산기 경화제의 합을 기준으로 1.41 wt%)을 175°C에서 5 h 열처리하여 열전이온도(T_g)와 잔여 경화특성을 측정하였다. Figure 2에 DSC로부터 얻어진 열량 곡선을 보여 주었다. 이 그림에서 얻어진 열전이점과 미반응물의 2차 발열반응을 Table 4에 정리하였다.

전이점은 100~140°C, 그리고 잔여경화 반응열량은 6.0~11.0 J/g 정도이었다. 에폭시 당량이 낮은 CNE-PB가 높은 가교밀도로 인해 T_g 가 높은 편이었으며, sulfur group을 갖는 PBE-TP가 미반응물이 비교적 많으면서 T_g 도 낮은 편이었다. 경화반응은 90% 이상의 반응이 진행되고 있다.

Table 4. T_g , ΔH , and T_{peak} of cured epoxy resin compositions

Cured sample	T_g (°C)	Residual reaction	
		ΔH (J/g)	T_{peak} (°C)
CNE-PB	138.1	7.52	176.5
PBE-PB	115.6	6.46	185.1
PBE-TP	105.8	10.30	227.9

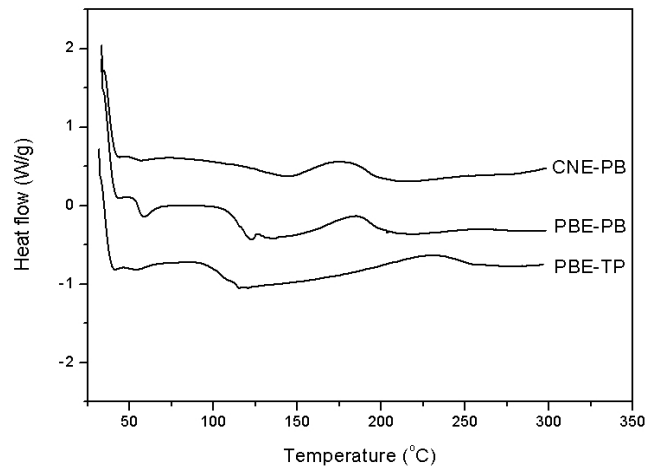


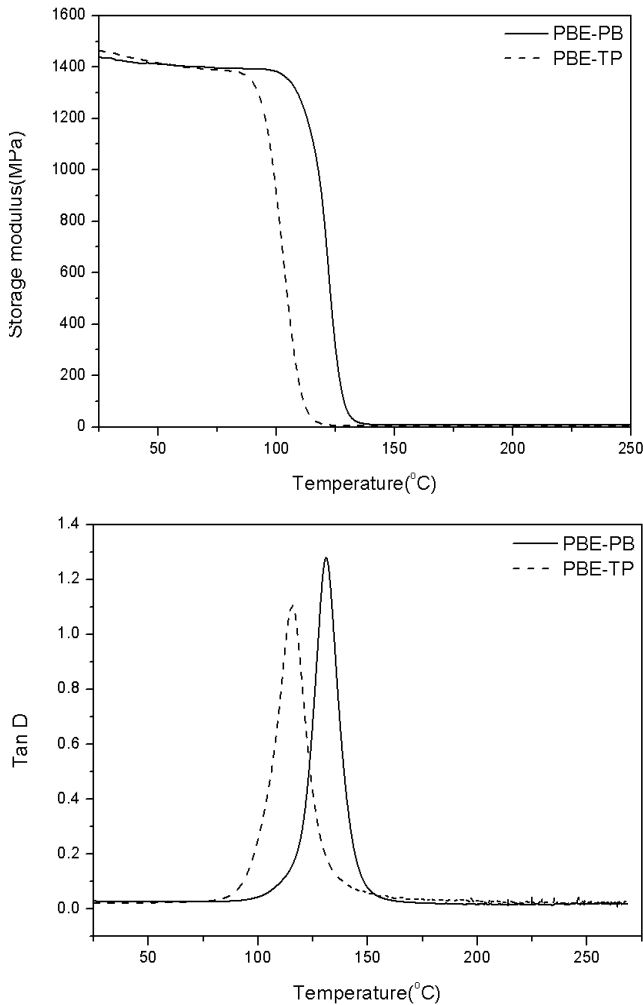
Figure 2. DSC thermodiagram of cured epoxy resin compositions.

3.3. 경화물의 열팽창

에폭시-수산기 수지 경화물의 선팽창을 일정 승온속도로 TMA에 의해 추적함으로써 물리적인 상전이 온도의 전·후 열팽창성과 전이점을 확인할 수 있었다. 경화물의 전이점을 지나면서 열팽창성이 크게 변화하고 있으며 잔여 미반응물이 많거나 연화점이 없는 구조의 화합물에서는 전이점을 측정하기 어려웠다. 전이점 이하에서의 열팽창성은 biphenyl 분자 골격을 유지할수록 낮았으며 이는 평면구조의 분자규칙성의 결과에 기인되었다고 할 수 있다. 전이점 이상에서의 열팽창성은 가교밀도가 크거나 분자규칙성에 의해 낮아졌다. 특히 주체와 경화제가 동일구조를 갖는 PBE-PB에서 저온과 고온 모두 낮은 팽창률을 보여 주었다. 이

Table 5. α_1 , α_2 , and Tg of cured epoxy resin compositions by TMA

Cured Sample	CTE ($\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$)		Tg ($^\circ\text{C}$)
	α_1	α_2	
CNE-PB	56.32	194.1	134.28
PBE-PB	10.37	195.3	119.52
PBE-TP	67.55	204.1	-

**Figure 3.** Storage modulus and Tan δ of cured epoxy resin compositions.

들의 결과를 Table 5에 보여 주었다.

3.4. 경화물의 탄성률

에폭시-수산기 수지 경화물의 기계적 성질인 동적 열특성은 DMA에 의해 추적할 수 있었다. Figure 3은 상온에서 일정 승온속도($2^\circ\text{C}/\text{min}$)로 270°C 까지 올리면서 측정한 DMA 결과이다. Table 6에 각 경화물의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 의 결과를 보여 주었다. 얻어진 동적

Table 6. Storage modulus and Tan δ ($^\circ\text{C}$) of cured epoxy resin compositions

Cured Sample	Storage modulus (MPa)		Tan δ ($^\circ\text{C}$)
	25°C	100°C	
CNE-PB	-	-	-
PBE-PB	1437.9	1382.5	130.9
PBE-TP	1463.4	895.3	115.5

열특성으로 분자구조 및 가교밀도에 의해 저장탄성률과 $\tan \delta$ 에 차이가 있음을 알 수 있다.

특히 glass state에서의 주제 및 경화제에 biphenyl 구조를 갖는 PBE-PB는 25°C 와 100°C 의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 가 높은 편이나, 수산기 경화제, TP는 sulfur group에 의한 분자 유연성으로 100°C 저장탄성률이 크게 저하하고 있다. 반면 CNE-PB 시료는 높은 Tg와 빠른 반응성으로 인해 B-stage에서 표면에 부착된 기포를 완전히 제거하기가 어려워 시편제조에 실패하였다.

3.5. 경화물의 열분해 반응

열분해를 통한 활성화 에너지 연구는 내열구조를 갖는 경화물의 연소성능을 짧은 시간에 소량의 시료로 진행할 수 있다는 장점이 있다. 열분해 반응의 활성화 에너지가 크다는 것은 상대적으로 연소반응이 진행되기 어렵다는 것을 의미하고 있다. TGA에 의한 연소는 직접적인 방법은 아니지만 공기 분위기에서 대류에 의해 일정속도의 고열을 전달할 수 있기 때문에, 이에 따른 열분해 온도와 잔류 함량물을 얻을 수 있다. Figure 4는 Flynn-Wall-Osawa 방법을 사용하여 5, 10, 20, $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 가열시켜 아래 식에 의해 활성화 에너지를 구하여 도시한 것으로,

$$\text{Log } \beta = -0.4567 \frac{E}{RT}$$

β 는 heating rate, R은 gas constant($8.3136\text{J}/\text{mol}$), T는 절대온도이다.

Figure 4에서 알 수 있듯이 분자구조 내에 주제와 경화제가 모두 biphenyl 구조를 갖는 PBE-PB는 연소 초기부터 활성화 에너지가 급격히 높아지며 연소율 50%까지 유지되고 있다. 또한 PBE-TP에서도 PBE-PB보다는 낮지만 연소율 30%까지 활성화 에너지를 보여주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 주제인 에폭시수지와 경화제인 수산기에 특수 방향족 내열구조를 갖는 화합물의 열적특성을 통해 조성물의 반응성, 경화물의 전이특성, 열팽창성, 탄성률 등을 연구하여 분자구조에 관련된 발현특성을 해석하여 보았다. 특히 방향족 화합물이 발현하는 연소

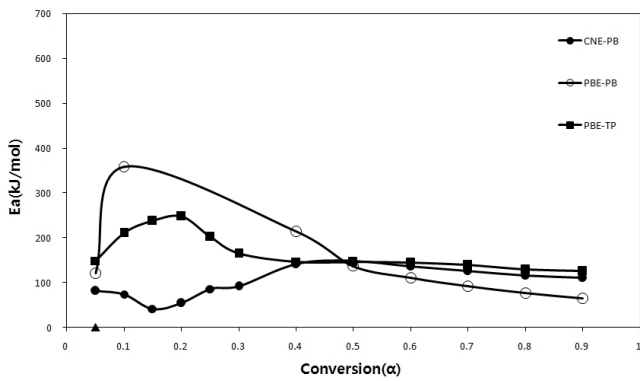


Figure 4. Activation energy of cured epoxy resin compositions.

지연 특성을 연구하기 위해 Flynn-Wall-Ozawa 법으로 활성화 에너지를 비교하여 보았다. 분자구조 중 골격 구조로 biphenyl 구조를 주체와 경화제가 모두 함유하고 있을 때 저팽창성, 우수한 기계적 성질, 높은 연소 지연성을 갖고 있으며, 반응성과 전이점도 소자 제조 공정에 적합한 특성을 보여주고 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2010년 부품소재기술개발사업의 연구비

지원에 의해 수행되었으며, 국도화학(주), 제일모직(주), 강남화성(주), 신아T&C, 생산기술연구원, 광운대학교, 강원대학교와의 협력연구로부터 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. H. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill (1957).
2. C. A. May, Epoxy resins, 2nd edition, Marcel Dekker, Inc. New York (1988).
3. Y. Kiuchi, M. Iji, H. Nagashima, and T. Miwa, *Journal of Applied Polymer Science*, **101**, 3367 (2006).
4. M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J. W. Gilman, and S. Meriani, *Polymer*, **46**, 9314 (2005).
5. M. Ili and Y. Kiuchi, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **15**, 175 (2004).
6. M. Ili and Y. Kiuchi, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 393 (2001).
7. Y. Kiuchi, M. Iji, H. Suzuki, and H. Osuga, *Kobunshi*, **54**, 117 (2005).
8. Y. Kiuchi, M. Iji, H. Nagashima, and T. Miwa, *Polym. Sci.*, **101**, 3367 (2006).