



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월22일
 (11) 등록번호 10-1354756
 (24) 등록일자 2014년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 63/00 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
 C08G 59/18 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7011441(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2012년05월20일
 심사청구일자 2012년06월01일
 (85) 번역문제출일자 2012년05월02일
 (65) 공개번호 10-2012-0064718
 (43) 공개일자 2012년06월19일
 (62) 원출원 특허 10-2005-7023325
 원출원일자(국제) 2004년05월20일
 심사청구일자 2009년05월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2004/015773
 (87) 국제공개번호 WO 2004/108826
 국제공개일자 2004년12월16일
 (30) 우선권주장
 10/456,128 2003년06월06일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002012740 A
 전체 청구항 수 : 총 26 항

(73) 특허권자
 리전츠 오브 더 유니버시티 오브 미네소타
 미국 55114-8658 미네소타주 세인트 폴 슈트 160
 웨스트게이트 드라이브 1000
 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
 (72) 발명자
 베이츠, 프랭크, 에스.
 미국 55416 미네소타주 세인트 루이스 파크 세다
 레이크 애비뉴 4025
 던, 제니퍼, 엠.
 네덜란드 5645 예베 아인트호벤 돈데코에테르스라
 트 39
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김영, 장수길

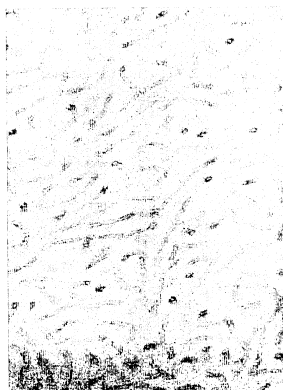
심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 **경화성 난연성 에폭시 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명은 (a) 하나 이상의 난연성 에폭시 수지, (b) 하나 이상의 양쪽성 블록 공중합체 및 (c) 경화제를 포함하는 경화성 난연성 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 이러한 성분들은, 경화시, 블록 공중합체가 벌레형 미셀 형태와 같은 나노 구조 형태로 자기-집합하도록 하기에 적당한 양 및 비율로 경화성 조성물내에 존재한다. 본 발명의 조성물로부터 제조된 경화 물품은 크게 증가된 높은 파괴내성을 가지므로 파괴내성이 중요하게 고려되는 용도에서도 난연성 에폭시를 사용할 수 있게 되었다.

대표도 - 도1a



200nm

(72) 발명자

팜, 하, 큐.

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 팀버 크릭 322

베르게세, 닉힐, 이.

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 그린배일 코트
54

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 하나 이상의 경화성 난연성 에폭시 수지;
- (b) 에폭시 혼화성 블록 및 에폭시 비-혼화성 블록을 함유하고, 벌레형 미셀 형태로 자기-집합하는 양쪽성 블록 공중합체; 및
- (c) 경화제를 포함하는, 인성이 증가된 경화성 난연성 에폭시 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 난연성 에폭시 수지가 브롬화 에폭시 수지인 경화성 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 난연성 에폭시 수지가 인-함유 에폭시 수지인 경화성 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 블록 공중합체가, 경화되지 않은 상태에서 혼합시, 벌레형 미셀 형태로 자기-집합하여, 이러한 형태가 조성물의 경화 동안 지속되는 경화성 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서, 블록 공중합체가 2블록 공중합체인 경화성 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 블록 공중합체가 폴리(에틸렌 옥사이드)-폴리(에틸렌-alt-프로필렌)(PEO-PEP)인 경화성 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 블록 공중합체가 폴리(메틸 메타크릴레이트-ran-글리시딜 메타크릴레이트)-폴리(2-에틸헥실 메타크릴레이트)(P(MMA-ran-GMA)-PEHMA)인 경화성 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 블록 공중합체의 양이 0.1 내지 30 중량%인 경화성 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 경화제가 페놀 노볼락, 디시안디아미드 또는 무수물인 경화성 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 용매를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 에폭시 수지와 경화제의 반응을 가속시키기 위한 촉매량의 촉매를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 촉매가 이미다졸인 경화성 조성물.

청구항 15

제 2 항에 있어서, 브롬화 에폭시가 테트라브로모비스페놀 A 디글리시딜 에테르인 경화성 조성물.

청구항 16

벌레형 미셀 형태로 자기-집합하는 블록 공중합체를 함유하는 난연성 에폭시 수지를 포함하는 경화된 수지 물품.

청구항 17

제 1 항에 따른 경화성 에폭시 수지 조성물을 포함하는 매트릭스를 포함하는 섬유-보강된 복합재 물품.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 전기 회로용 라미네이트 또는 프리프레그인 섬유-보강된 복합재 물품.

청구항 19

제 1 항에 따른 에폭시 수지 조성물의 절연 코팅을 갖는 전기 회로 부품.

청구항 20

- (a) 직물, 및
- (b) 제 1 항의 경화성 에폭시 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.

청구항 21

- (a) 제 1 항의 에폭시 수지의 수지 조성물을 포함하는 기재; 및
- (b) 상기 기재의 하나 이상의 표면에 존재하는 금속층을 포함하는 라미네이트.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 기재가 추가로 유리 직물 보강재를 포함하고, 에폭시 수지 조성물이 유리 직물 상에 함침된 라미네이트.

청구항 23

제 22 항의 라미네이트로 제조된 인쇄배선판(PWB).

청구항 24

- (a) 하나 이상의 경화성 난연성 에폭시 수지;
- (b) 에폭시 혼화성 블록 및 에폭시 비-혼화성 블록을 함유하고, 벌레형 미셀 형태로 자기-집합하는 양쪽성 블록 공중합체; 및
- (c) 경화제를 혼합함을 포함하는 경화성 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 25

- (a) 하나 이상의 경화성 난연성 에폭시 수지;
- (b) 에폭시 혼화성 블록 및 에폭시 비-혼화성 블록을 함유하고, 벌레형 미셀 형태로 자기-집합하는 양쪽성 블록 공중합체; 및
- (c) 경화제의 혼합물을 가열함을 포함하는 경화된 수지 물품의 제조 방법.

청구항 26

제 1 항에 따른 경화성 에폭시 수지로 물품을 코팅하고, 코팅 물품을 가열하여 에폭시 수지를 경화시킴을 포함하는, 코팅 물품의 제조 방법.

청구항 27

제 1 항에 있어서, 비-난연성 에폭시 수지를 포함하는 경화성 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 인성 및 파괴내성이 증가된, 특히 전기 라미네이트의 제조에 유용한, 경화성 난연성 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 에폭시 수지와 같은 열경화 수지는 예를 들면 극소전자 산업 및 항공기 산업에서 통상적으로 사용된다. 극소전자 산업과 항공기 산업 둘 다의 규정에 따라 난연성 에폭시 수지를 사용한다. 전형적으로, 난연성 에폭시 수지는 브롬을 함유하는 에폭시 수지를 포함한다. 그러나, 에폭시 수지를 브롬화시킴으로써, 에폭시 수지의 난연성을 증가시키면, 파괴내성이 감소하여, 이러한 재료를 최종 물품으로 가공하기가 어렵게 된다.

[0003] 예를 들면, 전자 산업에 있어서의 주요 문제점은 인쇄회로기판 제작에 사용되는 브롬화 에폭시 복합재의 천공성(drillability)인데, 왜냐하면 브롬화 에폭시 복합재는 매우 취성인 것으로 알려져 있기 때문이다. 따라서, 에폭시의 난연성을 개선하기 위해서는 에폭시 조성물의 브롬화가 필요하지만, 반면에 특히 이러한 에폭시를 극소전자 용도에 사용하는 경우에는, 극소전자 용도에 사용되는 브롬화 에폭시 수지 재료가 천공 공정 동안에 쉽게 부서지기 때문에, 이러한 재료의 용도가 제한된다.

[0004] 전기 라미네이트 용도에 유용한 기타 공지된 난연성 에폭시 수지는 비-브롬화 에폭시 수지, 예를 들면 미국특허 제 6,403,220 호; 미국특허출원공개 제 2002/0119317 A1 호; 및 PCT 공개 제 WO 99/00451 호에 기술된 바와 같은 인-함유 에폭시 수지이다. 이러한 브롬-비함유 에폭시 수지도 취성이라는 단점을 가지며, 인쇄회로기판 제작 동안에 천공되기 어려울 수 있다.

[0005] 일반적으로 에폭시는 강인화시키기가 매우 어려운 것으로 알려져 있고, 몇몇 에폭시는 너무 취성이어서 효과적으로 강인화시킬 수가 없다. 더욱이, 취성 에폭시의 파괴인성을 증가시키면, 종종 모듈러스 및 사용 온도가 희생되고 이러한 수지의 용도가 허용불가능한 정도로 제한된다.

[0006] 유리전이온도 및 모듈러스에 대해 충격이 최소로 가해지게 하면서 간단한 가공 및 저렴한 가격을 장점으로 하면서 에폭시를 강인화시키기 위해, 근래의 연구에서는 블록 공중합체 자기-집합(self-assembly)을 사용하는 것에 집중하고 있다. 예를 들면 문헌[딘 제이 엠(Dean, J.M.); 리픽 피 엠(Lipic, P.M.); 그럽스 알 비(Grubbs, R.B.); 쿡 알 에프(Cook, R.F.); 베이스 에프 에스 제이(Bates, F.S.J.), "Micellar Structure and Mechanical Properties of Block Copolymer-Modified Epoxies", J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics, 2001, 39, 2996-3010]에는, 소포(vesicle) 및 구형 미셀로 자기-집합하는 블록 공중합체는 4관능성 방향족 아민 경화제로써 경화된 모델 비스페놀 A 에폭시의 파괴내성을 크게 증가시킬 수 있고; 입자들 사이의 분리비와 입경 사이의 일반적 상관관계는 고전적인 강인화 메카니즘에 따르는 것처럼 보인다고 개시되어 있다. 이러한 형태들은 동일한 기본 구형상을 공유하지만, 소포의 보다 큰 치수로 인해 파괴내성이 3배까지 증가한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 사용 온도 및 모듈러스와 같은 에폭시 수지의 기타 성질들을 희생시키지 않고서도 에폭시 수지의 파괴내성 및 난연성을 더욱 증가시키는 또다른 방법을 찾는 것이 바람직할 것이다.

[0008] 공지된 재료의 단점을 극복하는, 특히는 기존 재료의 천공 문제를 극복하는, 파괴내성이 개선된 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 한 양태는 (a) 하나 이상의 난연성 에폭시 수지, (b) 하나 이상의 양쪽성 블록 공중합체, 및 (c) 경화제를 포함하는 경화성 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 또다른 양태는
- [0011] (a) 하나 이상의 난연성 에폭시 수지;
- [0012] (b) 하나 이상의 양쪽성 블록 공중합체; 및
- [0013] (c) 경화제를 혼합함을 포함하는 경화성 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 또다른 양태는 상기 경화성 수지 조성물로부터 제조된 경화 수지 물품, 예를 들면 인쇄회로기판이다.
- [0015] 본 발명은 벌레형(worm-like) 또는 구형 미셀과 같은 자기-집합된 나노입자 구조를 포함하는 새로운 유형의 개질제 형태에 관한 것이기도 하다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 성분들은, 경화시 블록 공중합체가 벌레형 미셀 형태로 자기-집합하여 생성된 경화 물품의 파괴내성을 증가시키기에 적당한 양 및 비율로 존재한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 조성물로부터 제조된 경화 물품은 크게 증가된 높은 파괴내성을 가지므로 파괴내성이 중요하게 고려되는 용도에서도 난연성 에폭시를 사용할 수 있게 되었다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1a는 페놀 노블락으로써 경화된 에폭시 배합물내 벌레형 미셀의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 이러한 도 1a는 본 발명의 블록 공중합체-개질된 난연성 에폭시의 대표적인 일례를 나타내며, 본 발명의 원통형 기하형태와 종래 기술의 기하형태 사이의 크기 및 형태 차이를 명백하게 보여주고 있다.
- 도 1b는 도 1a의 벌레형 기하형태 및 구조의 대표적인 것을 보여준다.
- 도 2a는 페놀 노블락으로써 경화된 에폭시 배합물내 구형 미셀의 TEM 사진을 보여준다.
- 도 2b는 도 2a의 구형 미셀 기하형태 및 구조의 대표적인 것을 보여준다.
- 도 3a는 페놀 노블락으로써 경화된 에폭시 배합물내 소포의 TEM 사진을 보여준다.
- 도 3b는 도 3a의 소포 기하형태 및 구조의 대표적인 것을 보여준다.
- 도 4는 벌레형 미셀, 구형 미셀 및 소포-개질된 에폭시; 및 순수 수지에 대해, 에폭시 배합물내 에폭시 수지 함량의 함수로서의 변형 에너지 방출 속도를 보여주는 그래프이다. 도 4는, 순수 에폭시가 너무 취성이어서 기계적 시험을 위한 샘플로 가공할 수 없을 경우에서 조차도(50 중량% 에폭시), 벌레형 미셀이 파괴내성을 약 1000 J/m²으로 증가시킴을 보여준다.

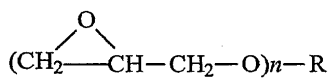
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 일반적으로, 본 발명은 (a) 에폭시 수지 또는 여러 상이한 에폭시 수지들의 혼합물(이러한 에폭시 수지 중 하나 이상은 난연성 에폭시 수지임); (b) 에폭시 혼화성 블록 및 에폭시 비-혼화성 블록을 함유하는 하나 이상의 양쪽성 블록 공중합체; 및 (c) 경화제 또는 경화제들의 혼합물의 블렌드 또는 혼합물을 포함하는 경화성 조성물이다. 블록 공중합체는 블렌드의 기계적 성질을 향상시키기 위한 개질제로서 사용된다.
- [0019] 본 발명의 조성물은 매우 높은 파괴내성을 갖는다. 본 발명은 낮은 농도(예를 들면 5 중량% 미만) 및 저렴한 가격으로, 기존 가공 장치를 최소한으로 변경시키면서, 열경화물에 혼입될 수 있는 블록 공중합체 첨가제를 사용하기 때문에 중요하다.
- [0020] 본 발명은 열역학적 고려로 인해 비-경화 상태로 생성된 형태를 제공하며, 경화 공정에 크게 민감하지 않다. 또한, 본 발명은 에폭시와 같은 열경화 수지를 파괴내성이 중요하게 고려되는 보다 많은 용도에서 사용할 수 있게 한다.
- [0021] 본 발명은, 모듈러스의 허용가능한 손실을 최소로 하고(5% 내지 20%) 유리전이온도를 희생시키지 않으면서, 난연성 에폭시의 파괴내성을 크게 개선하는, 에폭시 수지 열경화물의 제조 방법을 제공한다.

- [0022] 본 발명은 열경화물, 예를 들면 페놀 노볼락으로써 경화된 비스페놀 A 에폭시와 같은 에폭시 수지의 인성을, 에폭시 배합물이 난연성을 개선하기 위해 브롬화 에폭시를 함유한 경우에서 조차도, 크게 향상시킴을 보여준다. 본 발명은 에폭시 수지와 같은 인성 난연성 열경화물을 필요로 하는 용도, 예를 들면 극소전자 산업 및 첨단 항공기 산업, 특히 인쇄회로기판의 제작, 및 사용 온도, 난연성 및 인성이 중요한 기타 용도와 중요한 관련을 가진다.
- [0023] 본 발명은 벌레형 또는 구형 형태로의 자기-집합을 유도하기에 적합한 조성 및 구조를 갖는 블록 공중합체가 첨가됨으로써 신규한 형태를 갖는 조성물을 제공한다. 본 발명의 미셀은, 소포와 같은 기타 기하형태와는 대조적으로, 에폭시 수지 매트릭스의 인성을 증가시키는데 기여하는 구조, 예를 들면 벌레형 또는 구형상의 구조를 갖는 미셀이다.
- [0024] 벌레형 미셀은 예를 들면 두 상이한 유형의 블록 공중합체로부터 자기-집합되며, 파괴내성을 예를 들면 190배까지 재현가능하게 개선한다. 벌레형 미셀은 횡단면상으로 원형 또는 타원형이다. 일반적으로 벌레형 미셀은 너비에 비해 길이가 상대적으로 길어서, 평균 중형비가 약 3:1 이상, 바람직하게는 5:1 이상, 더욱 바람직하게는 10:1 이상이다.
- [0025] 난연성 에폭시 수지
- [0026] 본 발명에서 유용한 난연성 에폭시 수지의 한 예는 브롬화 에폭시 수지이다. 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물에 사용되는 브롬화 에폭시 수지 성분은 당업계에 잘 공지된 임의의 브롬화 에폭시 수지일 수 있다. 본 발명의 브롬-함유 에폭시 수지의 예는 테트라브로모비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 및 예를 들면 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)에서 D.E.R. 560, D.E.R. 542, D.E.R. 592, D.E.R. 593, D.E.R. 530 및 D.E.R. 538이라는 상표로 시판되는 것과 같은 기타 브롬화 에폭시, 및 이것들의 혼합물을 포함한다. 본 발명에서 사용되는 바람직한 브롬-함유 에폭시 수지는 D.E.R. 560과 같은 테트라브로모비스페놀 A의 디글리시딜 에테르를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 브롬화 에폭시 수지를 함유할 수 있다. 둘 이상의 상이한 브롬화 에폭시 수지들을 함께 블렌딩하여 본 발명의 난연성 에폭시 성분을 구성할 수 있다. 에폭시 수지 조성물의 브롬 함량은 약 5 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 25 중량%, 더욱 바람직하게는 약 18 내지 약 21 중량%일 수 있다.
- [0028] 본 발명에서 유용한 난연성 에폭시 수지의 또다른 예는 "브롬-비함유" 에폭시 수지, 예를 들면 본원에서 참고로 인용된, 발명의 명칭이 "Flame Retardant Phosphorous Element Containing Epoxy Resin Compositions"인, 2002년 8월 29일자로 공개된 미국특허출원공개 제 US 2002/0119317 A1 호에 개시된 바와 같은 인-함유 에폭시 수지이다. 상기 미국특허출원공개에 개시된 인-함유 난연성 에폭시 수지의 예는, 본원에서 참고로 인용된 미국 특허 제 5,376,453 호에 기술된 것 중에서 선택된 비-할로젠화 인 원소-함유 에폭시 수지, 예를 들면 메틸 디글리시딜 포스포네이트, 에틸 디글리시딜 포스포네이트, 프로필 디글리시딜 포스포네이트, 부틸 디글리시딜 포스포네이트, 비닐 디글리시딜 포스포네이트, 페닐 디글리시딜 포스포네이트 및 비페닐 디글리시딜 포스포네이트; 메틸 디글리시딜 포스페이트, 에틸 디글리시딜 포스페이트, n-프로필 디글리시딜 포스페이트, n-부틸 디글리시딜 포스페이트, 이소부틸 디글리시딜 포스페이트, 알릴 디글리시딜 포스페이트, 페닐 디글리시딜 포스페이트, p-메톡시페닐 디글리시딜 포스페이트, p-에톡시페닐 디글리시딜 포스페이트, p-프로필옥시페닐 디글리시딜 포스페이트, p-이소프로필옥시페닐 디글리시딜 포스페이트, 페닐티오디글리시딜 포스페이트, 트리글리시딜 포스페이트, 트리스(글리시딜에틸) 포스페이트, p-글리시딜-페닐 에틸 글리시딜 포스페이트, 벤질 디글리시딜 티오포스페이트, 및 이것들의 조합을 포함한다.
- [0029] 본 발명에서 유용한 비-할로젠화 인 원소-함유 에폭시 수지의 기타 예는, 인 원소-함유 화합물의 에폭시화물을 포함하는, 인 원소-함유 화합물의 에폭시화에 의해 제조된 것, 예를 들면 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 예를 들면 일본 산코(Sanko)에서 시판되는 "산코-HCA" 또는 독일 쉘-자일라커(Schill-Seilacher)에서 시판되는 "스트루크톨 폴리디스(Struktol Polydis) PD 3710"; 10-(2',5'-디히드록시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(예를 들면 "산코 HCA-HQ"); 비스(4-히드록시페닐)포스핀 옥사이드; 트리스(2-히드록시페닐)포스핀 옥사이드; 디메틸-1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐메틸포네이트; 트리스(2-히드록시-4/5-메틸페닐)포스핀 옥사이드 트리스(4-히드록시페닐)포스핀 옥사이드, 비스(2-히드록시페닐)페닐포스핀 옥사이드, 비스(2-히드록시페닐)페닐포스피네이트, 트리스(2-히드록시-5-메틸페닐)포스핀 옥사이드; 또는 이것들의 혼합물이다. 인 원소-함유 화합물의 에폭시화를 통상적으로는 당업자들에게 잘 공지된 에피클로

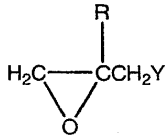
로히드린과 같은 에피할로히드린을 사용하여 수행한다.

- [0030] 인-함유 난연성 에폭시 수지는 예를 들면 더 다우 케미칼 캄파니에서 시판되는 인-함유 에폭시 수지인 XZ92530을 포함할 수도 있다.
- [0031] 본 발명에서 사용되는 기타 인-함유 에폭시 수지는 본원에서 참고로 인용된 미국특허 제 6,403,220 호 및 PCT 공개 제 WO 99/00451 호에 기술되어 있다.
- [0032] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 인-함유 에폭시 수지를 함유할 수 있다. 둘 이상의 상이한 인-함유 에폭시 수지들을 함께 블렌딩하여 본 발명의 난연성 에폭시 성분을 구성할 수 있다. 에폭시 수지 조성물의 인 함량은 약 0.05 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.2 내지 약 5 중량%일 수 있다.
- [0033] 브롬화 에폭시 수지 및 인-함유 에폭시 수지를 단독으로 또는 함께 혼합하여 사용할 수 있거나, 에폭시 수지를 기타 난연성 에폭시 수지와 조합할 수도 있다.
- [0034] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 난연성 에폭시 수지 성분을 또다른 비-난연성 에폭시 수지와 혼합 또는 블렌딩할 수 있다. 비-난연성 에폭시 수지는 브롬 이외의 할로겐으로 할로겐화된 에폭시 수지일 수 있다. 비-브롬 할로겐화 에폭시 수지는 예를 들면 염소-함유 에폭시 수지일 수 있다. 비-난연성 에폭시 수지는 비-할로겐화 에폭시 수지, 예를 들면 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르일 수도 있다.
- [0035] 추가의 에폭시 수지를 난연성 에폭시 수지에 부가하여 사용하는 경우, 브롬화 에폭시 수지와 블렌딩되는 것으로 선택될 수 있는 당업계에 잘 공지된 에폭시 수지가 많이 있다. 본 발명의 실시에서 유용한 이러한 부가적인 에폭시 수지 화합물은 공지된 폴리에폭사이드이다. 본 발명의 실시에서 유용한 폴리에폭사이드 화합물은 적합하게는 하나 초과 1,2-에폭시기를 갖는 화합물 또는 화합물들의 혼합물이다. 일반적으로, 폴리에폭사이드 화합물은 하나 초과 1,2-에폭시기를 갖는 포화 또는 불포화 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로고리형 화합물이다. 폴리에폭사이드 화합물은 저급 알킬 및 할로겐과 같은 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 이러한 폴리에폭사이드 화합물은 당업계에 잘 공지되어 있다. 본 발명의 실시에서 유용한 폴리에폭사이드 화합물의 예는 본원에서 참고로 인용된 문헌[Handbook of Epoxy Resins, 에이치 이 리(H.E.Lee) 및 케이 네빌(K.Neville), 1967 출판, McGraw-Hill, New York] 및 미국특허 제 4,066,628 호에 기술되어 있다.
- [0036] 본 발명의 실시에서 사용될 수 있는 특히 유용한 폴리에폭사이드 화합물은 하기 화학식을 갖는 폴리에폭사이드이다:



- [0037]
- [0038] 상기 식에서, R은 포화 또는 불포화 방향족, 지방족, 지환족 또는 헤테로고리형 다가 기이고, n은 평균적으로 1 내지 약 8 미만이다.
- [0039] 본원에서 사용된 폴리에폭사이드는, 분자 하나당 평균적으로 하나 초과 1 미반응 에폭사이드를 갖는, 폴리에폭사이드와 사슬연장제의 반응물인, 부분 개질된 에폭시 수지도 포함한다.
- [0040] 본 발명을 예시한다는 취지에서, 본 발명에서 사용될 수 있는 공지된 에폭시 수지의 예는 지방족 폴리에폭사이드, 예를 들면 에피할로히드린과 폴리글리콜의 공지된 반응으로부터 제조된 것을 포함한다. 지방족 에폭사이드의 기타 특정 예는 트리메틸프로판 에폭사이드, 및 디글리시딜-1,2-시클로hexan 디카르복실레이트를 포함한다. 본원에서 사용될 수 있는 폴리에폭사이드는 또한, 에폭시 수지, 예를 들면 다가 페놀의 글리시딜 에테르, 즉 분자 하나당 평균적으로 하나 초과 1 방향족 히드록실기를 갖는 화합물, 예를 들면 디히드록시 페놀, 비페놀, 비스페놀, 할로겐화 비페놀, 할로겐화 비스페놀, 알킬화 비페놀, 알킬화 비스페놀, 트리스페놀, 페놀-알데히드 노볼락 수지, 치환된 페놀-알데히드 노볼락 수지, 페놀-탄화수소 수지, 치환된 페놀-탄화수소 수지 및 이것들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0041] 바람직하게는, 에피할로히드린과 폴리히드록시 탄화수소 또는 할로겐화 폴리히드록시 탄화수소를 반응시킴으로써, 폴리에폭사이드(폴리히드록시 탄화수소의 폴리글리시딜 에테르)를 제조할 수 있다. 이러한 폴리에폭사이드 화합물의 제조 방법은 당업계에 잘 공지되어 있다(문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 제 3 판, 제 9 권, 267 내지 289 페이지]을 참고).

[0042] 에피할로히드린은 하기 화학식에 상응한다:



[0043]

[0044] 상기 식에서, Y는 할로겐, 바람직하게는 염소 또는 브롬, 가장 바람직하게는 염소이고; R은 수소 또는 C₁₋₄ 알킬, 더욱 바람직하게는 메틸이다.

[0045] 폴리히드록시 탄화수소란, 탄화수소 주쇄 및 평균적으로 하나 초과, 바람직하게는 둘 이상의 1급 또는 2급 히드록시 잔기를 갖는 화합물을 의미한다. 할로겐화 폴리히드록시 탄화수소란, 하나 이상의 할로겐 및 하나 초과, 바람직하게는 둘 이상의 1급 또는 2급 히드록시 잔기로 치환된 탄화수소 주쇄를 갖는 화합물을 의미한다. 히드록실 잔기는 방향족, 지방족 또는 지환족일 수 있다. 유용한 다관능성 디히드록시 탄화수소 또는 할로겐화 디히드록시 탄화수소가 당업계에 잘 공지되어 있다(예를 들면 전술된 리 및 네빌의 문헌; 및 버트람(Bertram)의 미국특허 제 4,594,291 호의 8번째 칼럼 24 내지 36 번째 줄을 참고).

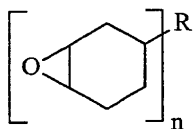
[0046] 디히드록시 페놀; 비페놀; 비스페놀; 할로겐화 비스페놀; 알킬화 비스페놀; 트리스페놀; 수소화 비스페놀; 노볼락 수지, 즉 할로겐화 및 알킬화 페놀을 포함하는 페놀과 단순 알데히드, 바람직하게는 포름알데히드 및 히드록시벤즈알데히드의 반응 생성물; 및 폴리알킬렌 글리콜이 더욱 더 바람직한 폴리히드록시 탄화수소 및 할로겐화 폴리히드록시 탄화수소의 군에 속한다.

[0047] 가장 바람직한 폴리히드록시 탄화수소의 군은, 페놀성 기와 비-반응성인 치환체를 함유하는 것을 포함하는 디히드록시 페놀이다. 이러한 페놀의 예는 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판; 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판; 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판; 비스(4-히드록시페닐)메탄; 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐 에탄; 1,1'-비스(2,6-디브로모-3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판; 비스(4-히드록시페닐)술폰; 비스(4-히드록시페닐)술폰아이드; 레조르시놀 및 히드로퀴논이다.

[0048] 바람직한 디히드록시 페놀 화합물은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 트리메틸올프로판, 1,3,5-트리스-(2-히드록시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 및 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 레조르시놀의 디글리시딜 에테르, 카테콜, 히드로퀴논, 비스페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 AP(1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐 에탄), 비스페놀 F, 비스페놀 K, 테트라브로모비스페놀 A, 페놀-포름알데히드 노볼락 수지, 알킬 치환된 페놀-포름알데히드 수지, 페놀-히드록시벤즈알데히드 수지, 크레솔-히드록시벤즈알데히드 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 수지, 디시클로펜타디엔-치환된 페놀 수지, 테트라메틸비페놀, 테트라메틸테트라브로모비페놀, 테트라메틸트리브로모비페놀, 테트라클로로비스페놀 A 및 이것들의 임의의 조합이다.

[0049] 본 발명에서 특히 유용한 디에폭사이드의 예는 2,2-비스(4-히드록시페닐) 프로판(일반적으로 비스페놀 A라고 칭해짐)의 디글리시딜 에테르, 및 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐) 프로판(일반적으로 테트라브로모비스페놀 A라고 칭해짐)의 디글리시딜 에테르를 포함한다. 임의의 둘 이상의 폴리에폭사이드들의 혼합물을 본 발명의 실시에서 사용할 수도 있다.

[0050] 본 발명의 실시에서 사용될 수 있는 기타 유용한 에폭사이드 화합물은 지환족 에폭사이드이다. 지환족 에폭사이드는 탄소 고리내 인접한 두 원자에 결합된 에폭시 산소를 갖는 포화 탄소 고리로 이루어지며, 예를 들면 하기 화학식으로 나타내어진다:



[0051]

[0052] 상기 식에서, R은 상기에 정의된 바와 같고, n은 상기에 정의된 바와 같다.

[0053] 지환족 에폭사이드는 모노에폭사이드, 디에폭사이드, 폴리에폭사이드 또는 이것들의 혼합물일 수 있다. 예를 들면 본원에서 참고로 인용된 미국특허 제 3,686,359 호에 기술된 임의의 지환족 에폭사이드를 본 발명에서 사용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명에 사용될 수 있는 지환족 에폭사이드는 (3,4-에폭시시클로헥실-메틸)-(3,4-에폭시-시클로헥산 카르복실레이트, 비스-(3,4-에폭시시클로헥실) 아디페이트, 비닐시클로헥센 모노옥사이드

드 및 이것들의 혼합물을 포함한다.

- [0054] 본 발명에서 사용되는 난연성 에폭시 수지 성분의 양은 전형적인 바니시 조성물에서 10 phr을 초과할 수 있다. 난연제의 양은, 바니시 조성물의 총중량(본원에서는 수지 + 경화제 + 촉매 + 용매)을 기준으로, 적합하게는 약 30 내지 약 90 phr, 바람직하게는 약 40 내지 70 phr, 더욱 바람직하게는 약 55 내지 65 phr이다. 사용된 에폭시 수지의 양이 10 phr 미만일 경우, 생성된 에폭시 수지는 매우 취성이어서, 취급하기 매우 어려울 것이다. 사용된 에폭시 수지 성분의 양이 90 phr을 초과하는 경우, 생성된 에폭시 수지는 적당한 난연성을 달성할 수 없고, 에폭시 수지는 강성도 또는 모듈러스를 손실할 수 있다.
- [0055] 전술된 바와 같이, 본 발명에서 유용한 에폭시 수지 성분은 예를 들면 할로겐화 및 비-할로겐화 에폭시 수지 둘 다를 포함할 수 있다. 예를 들면 페놀 노볼락으로써 경화된 브롬화 및 비-브롬화 비스페놀 A형 에폭시를 본 발명에서 사용할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 한 실시양태의 예로서, 두 폴리(비스페놀-A-co-에피클로로히드린) 에폭시, 즉 브롬화 방향족 고리를 갖는 하나의 에폭시 수지(예를 들면 더 다우 케미칼 캄파니에서 시판되는, M_w 가 900 g/mol이고 EEW가 450인 D.E.R. 560)와 브롬화되지 않은 하나의 에폭시 수지(예를 들면 더 다우 케미칼 캄파니에서 시판되는, M_w 가 360 g/mol이고 EEW가 178인 D.E.R. 383)를 혼합함으로써, 본 발명의 에폭시 수지 성분을 배합할 수 있다. 두 에폭시를 화학양론적 양의 경질화제, 예를 들면 페놀 노볼락 경질화제, 예를 들면 M_w 가 472.5 g/mol이고 OH가 평균적으로 104인 페놀성 경질화제를 사용하여 경화시킬 수 있다. 페놀성 경질화제도 역시 더 다우 케미칼 캄파니에서 시판된다.
- [0057] 블록 공중합체
- [0058] 본 발명에서는 에폭시 혼화성 블록 및 에폭시 비-혼화성 블록을 함유하는 양쪽성 블록 공중합체를 사용한다.
- [0059] 블록 공중합체의 에폭시 비-혼화성 부분의 예는 폴리에틸렌 프로필렌(PEP), 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리디메틸 실록산, 폴리부틸렌 옥사이드, 폴리헥실렌 옥사이드, 폴리알킬 메틸 메타크릴레이트, 예를 들면 폴리에틸 헥실 메타크릴레이트, 및 이것들의 혼합물을 포함한다. 블록 공중합체의 에폭시 혼화성 부분의 예는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리메틸 아크릴레이트, 및 이것들의 혼합물을 포함한다.
- [0060] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 양쪽성 블록 공중합체를 함유할 수 있다. 둘 이상의 상이한 양쪽성 블록 공중합체를 함께 블렌딩하여 본 발명의 블록 공중합체 성분을 구성할 수 있다. 일반적으로, 한 블록은 혼화성이고 다른 한 블록은 비-혼화성이다. 하나 초과 블록 공중합체를 조합하여 나노 구조, 즉 형상 및 크기를 추가로 조절할 수 있다.
- [0061] 각 블록으로부터 유래된 소량의 단독중합체가 본 발명의 최종 양쪽성 블록 공중합체내에 존재할 수 있다.
- [0062] 본 발명에서 사용되는 양쪽성 유형의 블록 공중합체는 바람직하게는 브롬화 에폭시 수지 조성물내 블록 공중합체의 함량이 낮을 경우에도 파괴내성을 바람직하게 증가시킨다. 에폭시 수지의 파괴내성의 증가율은 일반적으로는 5배 초과, 바람직하게는 10배 초과, 더욱 바람직하게는 약 50배 이하일 수 있다. 에폭시 수지 조성물내 블록 공중합체의 함량은 일반적으로 약 0.1 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 20 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 50 중량%일 수 있다. 전형적으로는, 약 5 중량% 이하의 함량이 사용된다.
- [0063] 블록 공중합체가 벌레형 또는 구형 미셀 형태와 같은 나노스케일 형태로 자기-집합할 경우에 파괴내성이 증가한다고 생각된다. 벌레형 또는 구형 미셀 형태가 어떻게 해서 생기는지는 잘 이해되지 않지만, 자기-집합 형태를 결정짓는 인자는 예를 들면 (i) 블록 공중합체내 단량체의 선택, (ii) 블록 공중합체내에서의 비대칭 정도, (iii) 블록 공중합체의 분자량, (iv) 에폭시 수지의 조성 및 (v) 에폭시를 위한 경화제의 선택을 포함할 수 있다고 생각된다. 분명한 것은, 나노스케일 형태가 에폭시 수지 물품에 인성을 부여하는데 중요한 역할을 한다는 것이다.
- [0064] 본 발명에서 유용한 적합한 블록 공중합체의 예는 양쪽성 블록 공중합체를 포함하며, 예를 들면 폴리(에틸렌 옥사이드)-b-폴리(에틸렌-alt-프로필렌)(PEO-PEP); 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-글리시딜 메타크릴레이트)-b-폴리(옥틸메틸메타크릴레이트); 및 폴리(메틸 메타크릴레이트-ran-글리시딜 메타크릴레이트)-폴리(2-에틸헥실 메타크릴레이트)(P(MMA-ran-GMA)-PEHMA)를 사용할 수 있다. 표 1에는 블록 공중합체내 에폭시 혼화성 블록의 중량%, 블록 공중합체의 분자량, 및 다분산도를 포함하는 다양한 블록 공중합체의 물성이 열거되어 있다.

표 1

블록 공중합체 개질제의 분자 특성

2블록 ^{a,b}	에폭시 혼화성 블록의 중량%	(총) M_n (g/mol)	M_w/M_n
PEO-PEP-15	32	8,000	1.04
PEO-PEP-9	48	16,800	1.10

[0065]

[0066] ^a첫번째 블록으로 기재된 것이 에폭시 수지 혼화성 블록이다.

[0067] ^bPEO:폴리(에틸렌 옥사이드); PEP: 폴리(에틸렌-alt-프로필렌)

[0068] 본 발명에서 유용한 블록 공중합체에 대한 설명 및 제조 방법은 예를 들면 (a) 문헌[알 비 그립스, 제이 엠 딘, 에프 에스 베이츠, "Methacrylate Block Copolymers through Metal-Mediated Living Free-Radical Polymerization for Modification of Thermosetting Epoxy", *Macromolecules*, 34, 8593(2001)]; (b) 문헌[알 비 그립스, 제이 엠 딘, 엠 이 브로즈(M.E.Broz), 에프 에스 베이츠, "Reactive Block Copolymers for Modification of Thermosetting Epoxy", *Macromolecules*, 33, 9522(2000)]; 및 (c) 문헌[엠 에이 힐마이어 (M.A.Hillmyer), 에프 에스 베이츠, "Synthesis and Characterization of Model Polyalkane-Poly(ethyleneoxide) Block Copolymers", *Macromolecules*, 29, 6994(1996)]에 기술되어 있다.

[0069] PEO-PEP 블록 공중합체는 일반적으로 분자량이 약 2000 내지 약 300,000 g/mol, 바람직하게는 약 5,000 내지 약 30,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 약 6,000 내지 약 15,000 g/mol이다. PEO-PEP 블록 공중합체는 일반적으로 PEO 중량분율(W_{PEO})이 약 0.1 내지 약 0.8, 바람직하게는 약 0.2 내지 약 0.6, 더욱 바람직하게는 약 0.25 내지 약 0.5이다. PEO-PEP 블록 공중합체는 일반적으로 다분산도(PDT 또는 M_w/M_n)가 약 1.001 내지 약 2.5, 바람직하게는 약 1.01 내지 약 1.5, 더욱 바람직하게는 약 1.01 내지 약 1.2이다.

[0070] 경화제

[0071] 본 발명에서 유용한 경화제 성분(경질화제 또는 가교제라고도 칭해짐)은 에폭시 수지의 에폭시기와 반응성인 활성기를 갖는 임의의 화합물일 수 있다. 이러한 경화제의 화학은 에폭시 수지에 대한 전술된 참고 문헌에 기술되어 있다. 본 발명에서 유용한 경화제는 질소-함유 화합물, 예를 들면 아민 및 이것의 유도체; 산소-함유 화합물, 예를 들면 카르복실산-중결된 폴리에스테르, 무수물, 페놀-포름알데히드 수지, 아미노-포름알데히드 수지, 페놀, 비스페놀 A 및 크레솔 노볼락, 페놀-중결된 에폭시 수지; 황-함유 화합물, 예를 들면 폴리설파이드, 폴리메르캡탄; 및 촉매작용성 경화제, 예를 들면 3급 아민, 루이스 산, 루이스 염기 및 이러한 경화제들의 조합을 포함한다.

[0072] 실제로, 예를 들면 폴리아민, 디시안디아미드, 디아미노디페닐술폰 및 이것의 이성질체, 아미노벤조에이트, 다양한 산 무수물, 페놀-노볼락 수지 및 크레솔-노볼락 수지를 본 발명에서 사용할 수 있지만, 본 발명은 이러한 화합물의 사용에만 제한되지는 않는다.

[0073] 본 발명에서 유용한 가교제의 또다른 예는, 본원에서 참고로 인용된, 발명의 명칭이 "Latent Catalysts for Epoxy Curing Systems"인, 1998년 1월 20일자로 출원된, 간(Gan) 등의 미국특허출원 제 09/008983 호에 기술되어 있고, 예를 들면 분자량(M_w)이 1500 내지 50,000이고 무수물 함량이 15%를 초과하는, 스티렌과 말레산 무수물의 공중합체를 포함한다. 이러한 재료의 시판 예는, 각각 스티렌-말레산 무수물 비가 1:1, 2:1 및 3:1이고 분자량이 6,000 내지 15,000인, 엘프 아토켄 에스 에이(Elf Atochem S.A.)에서 시판되는 SMA 1000, SMA 2000 및 SMA 3000을 포함한다.

[0074] 기타 임의적 성분

[0075] 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물은, 폴리에폭사이드, 블록 공중합체 및 경화제 외에도, 임의적 성분으로서 촉매를 포함할 수 있다. 촉매는 단일 성분 또는 둘 이상의 상이한 촉매들의 조합일 수 있다. 본 발명에서 유용한 촉매는 폴리에폭사이드와 경화제(경질화제 또는 가교제라고도 공지되어 있음)의 반응을 촉진하는 촉매이다. 바람직한 촉매는 저온(즉 비-경화 온도)에서 억제제의 존재하에서 잠재하여 남아있는 촉매이다. 바람직하게는 촉매는 약 140 °C 이하, 더욱 바람직하게는 약 150 °C 이하의 온도에서 잠재한다. 촉매의 잠재는

약 150 내지 약 170 °C에서 수행된 스트로크(stroke) 경화 시험에서 결정시 겔 시간이 약 10 % 이상 증가함으로써 드러난다. 바람직한 촉매의 예는 아민, 포스핀, 헤테로고리형 질소, 암모늄, 포스포늄, 아르소늄 또는 술포늄 잔기를 함유하는 화합물이다. 더욱 바람직한 촉매의 예는 헤테로고리형 질소 및 아민-함유 화합물이고, 더욱 더 바람직한 화합물은 헤테로고리형 질소-함유 화합물이다.

- [0076] 본원에서 참고로 인용된 미국특허 제 4,925,901 호에 기술된 임의의 잘 공지된 촉매를 본 발명에서 사용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명에서 사용될 수 있는 공지된 촉매의 예는 적합한 오늄 또는 아민 화합물, 예를 들면 에틸트리페닐 포스포늄 아세테이트, 에틸트리페닐 포스포늄 아세테이트-아세트산 착물, 트리에틸아민, 메틸 디에탄올아민, 벤질디메틸아민, 및 이미다졸 화합물, 예를 들면 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐 이미다졸 및 벤즈이미다졸을 포함한다.
- [0077] 촉매가 존재하는 경우, 촉매를 에폭시 수지의 실질적으로 완전한 경화 및 약간의 가교를 달성하기에 충분한 양으로 사용한다. 예를 들면, 촉매를 수지 100부당 약 0.01 내지 약 5 부, 바람직하게는 수지 100부당 약 0.01 내지 약 1.0 부, 더욱 바람직하게는 수지 100부당 약 0.02 내지 약 0.5 부의 양으로 사용할 수 있다.
- [0078] 본 발명에서 사용되는 성분의 농도는, 달리 언급이 없는 한, 수지 100 중량부당 성분의 중량부(phr)로서 측정된다. 본원에서 "phr"의 정의에 사용된 "수지"란 조성물내 폴리에폭사이드, 블록 공중합체 및 경화제를 한꺼번에 칭한다.
- [0079] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에서 유용한 또다른 임의적 성분은 반응 억제제이다. 반응 억제제는 붕산, 붕소를 함유하는 루이스 산, 예를 들면 알킬 보레이트, 알킬 보란, 트리메톡시보록신, 약한 친핵성 음이온을 갖는 산, 예를 들면 과염소산, 사플루오르화붕산, 및 pKa가 1 내지 3인 유기 산, 예를 들면 살리실산, 옥살산 및 말레산을 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 붕산이란 붕산 또는 이것의 유도체, 예를 들면 메타붕산 및 붕산 무수물; 및 루이스 산과 붕소 염의 조합, 예를 들면 알킬 보레이트 또는 트리메톡시보록신을 말한다. 억제제를 본 발명에서 사용할 경우, 바람직하게는 붕산을 사용한다. 억제제 및 촉매를 개별적으로 임의의 순서대로 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물에 첨가하거나 착물로서 첨가할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 에폭시 수지 조성물내 촉매에 대한 억제제의 존재량을 조절하여, 에폭시 수지 조성물의 겔 시간을 조절할 수 있다. 일정 촉매 수준에서, 억제제의 양이 증가하면 겔 시간도 상응하게 증가할 것이다. 원하는 촉매 수준에서, 억제제의 상대적 양이 감소하면 겔 시간도 감소할 수 있다. 겔 시간을 증가시키기 위해서, 촉매 수준을 변경시키지 않고 억제제의 양을 증가시킬 수 있다.
- [0081] 억제제(또는 상이한 억제제들의 혼합물) 대 촉매의 몰비는, 억제제를 함유하지 않는 유사한 조성물에 비해 겔 시간이 증가하도록 폴리에폭사이드의 반응을 상당히 억제하기에 충분한 정도의 비이다. 단순 실험을 통해, 겔 시간을 증가시키면서도 여전히 승온에서의 완전 경화를 허용하는 억제제 또는 혼합물의 특정 수준을 결정할 수 있다. 예를 들면, 억제제(약 5.0 phr 이하의 붕산 사용) 대 촉매의 바람직한 몰비는 약 0.1:1.0 내지 약 10.0:1.0, 더욱 바람직하게는 약 0.4:1.0 내지 약 7.0:1.0이다.
- [0082] 본 발명의 경화성 에폭시 수지에 첨가될 수 있는 또다른 임의적 성분은 용매 또는 용매들의 블렌드이다. 에폭시 수지 조성물에 사용되는 용매는 바람직하게는 수지 조성물내 기타 성분들과 혼화성이다. 또한, 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물은, 조성물에 사용된 임의적 용매에 따라서는, 투명한 용액 또는 안정한 분산액일 수 있다. 사용된 용매는 전기 라미네이트의 제조에 전형적으로 사용되는 것들 중에서 선택된다. 본 발명에서 사용되는 적합한 용매의 예는 케톤, 에테르, 아세테이트, 방향족 탄화수소, 시클로헥산온, 디메틸포름아미드, 글리콜 에테르, 및 이것들의 조합을 포함한다.
- [0083] 촉매 및 억제제를 위한 바람직한 용매는 극성 용매이다. 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 보다 저급의 알콜, 예를 들면 메탄올은, 프리프레그(pregreg)가 제조되는 경우, 수지 매트릭스로부터 제거되기에 우수한 용해성 및 휘발성을 갖는다.
- [0084] 극성 용매는 붕산 또는 붕소로부터 유도된 루이스 산 억제제를 용해시키는데에 특히 유용하다. 극성 용매가 히드록시를 함유하는 경우, 용매의 히드록시 잔기와 옥시란 고리의 개환시 형성된 2급 히드록실 사이에서는 유효 카르복실산 무수물을 두고 잠재적인 경쟁이 존재한다. 따라서 히드록실 잔기를 함유하지 않는 극성 용매, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸술포사이드, 디메틸포름아미드 및 테트라히드로푸란이 유용하다. 두 개 또는 세 개의 히드록실기를 갖는 에테르 잔기 또는 글리콜 에테르를 임의적으로 함유하는 디히드록시 및 트리히드록시 탄화수소도 유용하다. C₂₋₄ 디- 또는 트리히드록시 화합물, 예를 들면 1,2-프로판 디올, 에틸렌 글리콜 및 글리세린이 특히 유용하다. 용매의 폴리히드록시 관능기는, 용매로 하여금 사슬연장제, 또는 공-가교제와 관련

해 전술된 가능한 메카니즘에 따라 공-가교제로서 작용하도록 촉진한다.

[0085] 경화성 에폭시 수지 조성물에 사용되는 용매의 총량은 일반적으로 약 20 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 30 내지 약 50 중량%, 가장 바람직하게는 약 35 내지 약 45 중량%일 수 있다.

[0086] 본 발명에 따른 경화성 에폭시 수지 조성물은 유용한 첨가제, 예를 들면 충전제, 염료, 안료, 요변제 (thixotropic agent), 계면활성제, 유동성 조절제, 안정화제, 가공 보조 희석제, 접착 촉진제, 유연제 (flexibilizer), 강인화제 및 난연제를 함유할 수 있다.

[0087] 블렌드의 제조

[0088] 본 발명의 블렌드 또는 조성물의 제조에서는, 성분들을, 경화성 조성물을 형성하는 조건에서, 바람직하게는 액체 상태에서, 당업계에 공지된 수단을 사용하여 함께 혼합한다. 조성물의 모든 성분을 임의의 순서대로 함께 혼합함으로써, 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물을 제조할 수 있다. 다르게는, 브롬화 에폭시 수지 성분 및 블록 공중합체를 포함하는 제 1 조성물 및 경화제 성분을 포함하는 제 2 조성물을 제조함으로써, 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물을 제조할 수 있다. 에폭시 수지 조성물을 제조하는데 유용한 모든 기타 성분이 동일한 조성물에 존재할 수 있거나, 일부는 제 1 조성물에 존재할 수 있고, 일부는 제 2 조성물에 존재할 수 있다. 이어서 제 1 조성물을 제 2 조성물과 혼합하여, 경화성 에폭시 수지 조성물을 형성한다. 이어서 경화성 에폭시 수지 조성물 혼합물을 경화시켜, 에폭시 수지 열경화물을 제조한다. 바람직하게는, 경화성 에폭시 수지 조성물은, 조성물의 성분이 용매에 용해된 용액 형태이다. 이러한 용액 또는 바니시를 코팅 물품을 제조하는데 사용한다.

[0089] 전술된 바와 같이, 중성 용매를 블렌드에 사용하여, 블록 공중합체와 브롬화 에폭시와 경화제의 균질한 혼합을 촉진시킬 수 있다. 본 발명에서 사용되는 바람직한 임의적 용매는 예를 들면 아세톤 및 MEK를 포함할 수 있다. 또한, 기타 용매를, 이것이 모든 성분을 용해시키는 한, 사용할 수 있다.

[0090] 공정의 시간 및 온도는 중요하지 않지만, 일반적으로는 성분을 약 10 내지 약 60 °C, 바람직하게는 약 20 내지 약 60 °C, 더욱 바람직하게는 약 25 내지 약 40 °C의 온도에서, 완전한 균질성을 달성하기에 충분한 시간 동안 혼합할 수 있다.

[0091] 경화 공정

[0092] 조성물에 존재하는 에폭시 수지와 경화제와 블록 공중합체와 용매와 촉매와 임의의 기타 개질제의 혼합물을 산업적으로 실시되는 전형적인 공정에 따라 경화시킬 수 있다. 이러한 공정은 열원, 방사선원 또는 에너지원의 조합을 사용하여 상온 내지 승온에서 경화시킴을 포함한다. 경화성 조성물을 1단계로 경화시키거나, 전기 라미네이트 및 복합재 산업에서 종종 실시되는 A, B 단계 경화와 같은 다단계로 경화시킬 수 있다. 또는, 경화성 조성물을 초기 경화 사이클 후 상이한 온도 또는 에너지를 사용하여 후-경화시킬 수 있다. 전형적인 전기 라미네이트 경화 스케줄은 예를 들면 약 90 내지 약 210 °C에서 약 1 내지 약 15 분 동안 경화시키는 A 내지 B 단계, 및 이어서 압밀(consolidation) 프레스에서 예를 들면 약 100 내지 약 230 °C에서 약 1 내지 약 200 분 동안 약 50 내지 약 500 N/cm²의 압력하에서 경화시키는 B 내지 C 단계를 포함한다.

[0093] 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물을 사용하여 코팅이 필요한 임의의 물품을 코팅할 수 있다. 당업자들에게 공지된 임의의 방법, 예를 들면 분말-코팅, 분무-코팅 및 물품을 조성물을 함유하는 욕조에 접촉시키는 방법을 사용하여, 물품을 본 발명의 조성물로 코팅할 수 있다. 이러한 물품을 에폭시 수지 조성물로 코팅할 수 있고, 이 코팅을 부분적으로 또는 완전히 경화시킬 수 있다. 코팅이 부분적으로 경화된 실시양태에서는, 부분적으로 경화된 수지가 완전히 경화될 수 있도록 물품을 추가로 가공할 수 있다. 코팅 물품은 임의의 기재, 예를 들면 금속, 시멘트 및 보강재일 수 있다. 한 실시양태에서, 물품은 복합재, 프리프레그 또는 라미네이트를 위한 섬유상 보강재일 수 있다.

[0094] 본 발명에 따른 경화성 에폭시 수지 조성물을, 특히 전자, 건축, 항공기 및 자동차 산업용 복합재를 제조하는데 사용할 수 있다. 본 발명의 경화성 에폭시 수지 조성물을 사용하여, 산업에 잘 공지된 기술을 사용하여, 예를 들면 보강재를 용융 또는 용해된 수지에 함침시킴, 수지 이송 성형, 필라멘트 권취, 인발성형 또는 RIM(반응사출성형) 및 기타 성형, 캡슐화 또는 코팅 기술을 사용하여, 복합재를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 경화성 에폭시 수지 조성물을, 통상적인 에폭시 수지가 사용되는 모든 용도, 예를 들면 아교, 코팅, 성형 수지, 함침 수지, 캡슐화 수지, 시트 성형 화합물 또는 벌크 성형 화합물에서 사용할 수 있다.

[0095] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, B-단계 프리프레그 및 라미네이트, 예를 들면 인쇄배선판을 산업에 잘 공지된

기술로써 제조하는데에 특히 유용하다. 본 발명은 바람직하게는 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 사용하는 전자 산업용 라미네이트에 관한 것이다. 수지 조성물이 단순 2관능성 에폭시 화합물을 기재로 하는 경우에서조차도, 본 발명에 따른 수지 성분들의 조합은 전자 산업에서 사용되기에 탁월한 성질을 제공하는 것으로 밝혀졌다.

[0096] 일반적으로, 지지체 또는 보강재를 본 발명의 에폭시 수지 조성물로 함침시킨 후, 수지를 완전히 또는 부분적으로 경화시킴으로써, 전자 산업용 라미네이트, 특히 인쇄배선판용 라미네이트를 제조한다. 부분적으로 경화된 수지로 함침된 보강재를 통상적으로 본원에서는 "프리프레그"라고 칭한다. 프리프레그로부터 인쇄배선판을 제조하려면, 하나 이상의 프리프레그층을 예를 들면 하나 이상의 금속성(예를 들면 구리) 재료층으로 라미네이트시킨다.

[0097] 본 발명의 에폭시 수지 조성물로 함침될 수 있는 보강재는 복합재, 프리프레그 및 라미네이트의 제조에서 당업자들에 의해 사용되는 임의의 재료를 포함한다. 이러한 보강재의 형태의 예는 직물, 포, 망사, 웹 또는 섬유, 또는 일방향 배향된 평행 필라멘트의 경사교차(cross-ply) 라미네이트이다. 일반적으로, 보다 특별하게는 인쇄배선판용 라미네이트의 제조를 위해, 이러한 보강재는, 유리 섬유, 종이, 플라스틱, 예를 들면 방향족 폴리아미드, 흑연, 유리, 석영, 탄소, 붕소 섬유 및 유기 섬유, 예를 들면 아라미드, 테플론, 신디오택틱 폴리스티렌과 같은 다양한 재료로부터 제조된다. 한 바람직한 실시양태에서, 보강재는 포 또는 웹 형태의 유리 또는 유리 섬유를 포함한다. 본 발명의 용도의 예로서, 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물은 예를 들면 유리 직물을 함침 시키기에 매우 적합하다.

[0098] 경화 물질

[0099] 경화성 에폭시 수지 조성물을 약 100 내지 약 230 °C, 바람직하게는 약 165 내지 약 190 °C의 온도에서 약 1 내지 약 200 분, 바람직하게는 45 내지 약 90 분 동안 가열함으로써, 경화된 수지 물품을 수득할 수 있다. 임의적으로는, 경화 물질의 성형물을 약 120 내지 약 250 °C의 온도에서 약 30분 내지 약 12 시간 동안 진공중에서 추가로 후-경화시킬 수 있다. 이렇게 해서 바람직하게는 균질한 무공질 완전 경화 에폭시 수지 물품을 제조한다.

[0100] 벌레형 미셀 형태를 함유하는 본 발명의 경화성 조성물로부터 제조된 완전 경화 조성물은 소포와 같은 기타 형태로 자기-집합하는 블록 공중합체를 함유하는 기타 조성물에 비해 셋 이상의 독특한 특성을 갖는다. 첫번째 특성은, 동적 기계적 분광학을 사용하여 측정시, 블록 공중합체 자체의 유리 전이에 의해서는 설명되지 않게, 블렌드의 유리전이온도가 50°C까지 상승하는 것이다. 두번째 특성은 이러한 재료의 모듈러스가 크게 감소하지 않는 것이다. 세번째 특성은 콤팩트 인장(compact tension) 실험에서 측정시, 임계 응력 세기 인자 K_{Ic} 가 증가하는 것이다. 변형 에너지 방출 속도 G_c 는 선형 탄성 파괴 역학을 사용하여 계산되므로, G_c 의 개선은 모듈러스의 감소와 더욱 중요하게는 K_{Ic} 의 증가 둘 다의 조합이다.

[0101] 본 발명의 이점은, 벌레형 형태로의 자기-집합을 유도하기에 적합한 조성 및 구조를 갖는 블록 공중합체가 첨가되었기 때문에, 너무 취성이어서 천공시 문제를 일으키는 것으로 공지된 브롬화 에폭시를 함유하는 에폭시 조성물을 극소전자 용도에 사용할 수 있게 되고, 이러한 재료의 파괴내성이 증가되었으므로 천공 문제를 회피할 수 있다는 점이다.

[0102] 희석 한계에서, 블록 공중합체는 불규칙한 벌레형 미셀 또는 구형 미셀로 자기-집합한다. 이러한 각 형태는 경화된 브롬화 및 비-브롬화 에폭시 수지에서 형성될 수 있으며, 대표적인 사진이 도 1 내지 도 2에 제공되어 있다. 도 2a 및 도 2b에 도시된 구형 미셀은 에폭시 상용성 코로나에 의해 둘러싸인 탄화수소 코어를 함유한다. 이와 대조적으로, 도 1a 및 도 1b에 도시된 원통형("벌레형") 미셀은, 에폭시 혼화성 블록이 에폭시 비-혼화성 원통 내부를 차폐하는 코로나를 형성하는 길쭉하고 가느다란 관이다. 두 형태는 PEO-PEP 및 P(MMA-ran-GMA)-PEHMA 2블록 공중합체에 의해 형성되며, 평형상은 블록 공중합체 비대칭성(즉 에폭시 혼화성 블록의 상대적 길이)에 의해 크게 좌우된다. 형태는 초기 미반응 블록 공중합체-수지 혼합물에서 확립되며, 이것은 경화 단계 동안에 영구히 고정된다. 도 1 내지 3에서 사용된 에폭시 수지는 D.E.R. 383/D.E.R. 560 에폭시 배합물의 3:1 블렌드이다.

[0103] 에폭시 수지를 블록 공중합체로 개질시키면 크기는 아니더라도 모듈러스가 감소할 수 있다. 그러나 도 4는, 배합물내 브롬화 에폭시의 양이 50 중량%로 증가하는 경우에서조차도, 벌레형 개질된 에폭시(예를 들면 D.E.R. 560)의 변형 에너지 방출 속도 G_c 가 크게 증가함을 보여준다. 도 4는 또한 순수 에폭시 수지, 예를 들면

D.E.R. 560의 파괴내성을 보여준다. 순수 수지는 아민 경화된 비스페놀 A 에폭시(BPA 348, $M_w = 348 \text{ g/mol}$, 4,4'-메틸렌디아닐린(MDA)으로 경화됨)를 포함할 수도 있다. 별레형 미셀이, 도 4에 도시된 바와 같이, G_c 를 가장 많이 개선하였다.

[0104] 본 발명은 에폭시 수지의 파괴내성과 난연성을 동시에 증가시키는 방법을 제공한다. 본 발명은 난연성 에폭시 수지를 사용하는 극소전자 및 항공기 산업 둘 다와 중요한 관련을 가진다. 전형적으로, 에폭시 수지의 난연성이 증가하면 에폭시 수지의 파괴내성이 감소하므로, 이러한 재료를 최종 물품으로 가공하기가 어려워진다. 예를 들면, 극소전자 산업에 있어서의 주요 문제점은 인쇄회로기판 제작에 사용되는 브롬화 에폭시 복합체의 천공성이다. 이러한 결점은, 예를 들면 순수 1:1 DER 383/DER 560 배합물로부터 시험 샘플을 가공할 수 없다는 점에서 분명해진다. 본 발명의 재료는 가공이 용이한데, 왜냐하면 블렌딩시 자기-집합이 자발적으로 일어나고, 이렇게 달성된 점도는 본원에서 기술된 블록 공중합체의 낮은 함량에서도 영향을 조금 받을 뿐이다.

[0105] 종종 파괴내성을 증가시키느라 온도 및 모듈러스를 희생시키곤 한다. 본 발명에서는, 모듈러스를 크게 감소시키지 않고 사용 온도를 증가시키면서도 파괴내성 및 난연성 둘 다를 달성한다. 따라서, 기타 원하는 성질을 희생하고서 인성을 달성하는 전형적인 에폭시를 사용할 필요가 없게 되었다. 예를 들면 본 발명의 가장 인성이 강한 수치중 일부는, 예를 들면 모듈러스가 단지 5 내지 10 % 감소하면서 T_g 가 예를 들면 약 16%까지 증가한다.

[0106] 분명히, 본 발명의 재료는, 일부 에폭시가 너무 취성이어서 효과적으로 강인화시킬 수가 없다고 결론지은 기존의 에폭시 강인화 참고 문헌에서 기술된 패턴을 따르지 않는다.

[0107] 본 발명의 에폭시 열경화 조성물은 우수한 가공성을 갖고, 높은 인성, 높은 신장성, 높은 모듈러스, 낮은 내부응력, 및 추가로 높은 내열성 및 낮은 수분-흡수성 및 이러한 특성들의 높은 안정성을 갖는 경화된 수치 물품을 제공한다. 예를 들면, 본 발명의 경화된 수치 물품은 예를 들면 변형 에너지 방출 속도(GIC)가 약 100 J/m^2 이상이고 유리전이온도(T_g)가 약 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상이다.

[0108] 본 발명의 수많은 바람직한 실시양태가 하기 구체적인 실시예에서 예시된다. 그러나 본 발명이 이러한 실시예에만 국한되는 것은 아니다.

[0109] 수지 블렌드 및 시험 샘플을 제조하는 일반적 방법

[0110] 전형적으로는 아세톤 23ml를 블록 공중합체 1 내지 2 g을 함유하는 수치 배치 40g에 첨가함으로써, 중성 용매인 아세톤을 사용하여 실온(약 25°C)에서의 블록 공중합체와 브롬화 에폭시와 경화제의 균질한 혼합을 촉진한다. 일단 완전한 균질성이 달성되면(여기에는 수분 내지 수일이 소요됨), 용매를 진공중에서 50°C 에서 1시간에 걸쳐 제거한 후, 균질한 수치 혼합물을 75°C 에서 1시간 동안 추가로 건조시킨 후, 100°C 에서 30분 동안 건조시킨다. 이러한 과정을 통해 성형 전 에폭시 및 알콜 기의 응축을 최소화한다.

[0111] 생성된 건조한 수치 혼합물을 150°C 로 가열하고 생성된 액체를 예열된 주형에 신속하게 부음으로써, 균일하고 기포가 없는 플라스크를 수득한다. 150°C 에서 밤새(공기중에서) 경화시킨 후, 생성된 성형물을 실온으로 서서히 냉각시키고, 이형시키고, 220°C 에서 진공중에서 1시간 동안 후-경화시킨다. 이렇게 하여 크기가 약 $10\text{cm} \times 8\text{cm} \times 4\text{mm}$ 인 균질한 무공질 완전 경화 에폭시 플라스크를 얻고, 이어서 이것을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘(three-point bend) 건본으로 가공한다.

[0112] 전술된 일반적인 공정의 한 예로서, D.E.R. 383 17.62g을 200ml 둥근바닥 플라스크에 첨가한다. 이어서 D.E.R. 560 5.8735g 및 MMG(0.4)_{5.5} EH_{20.0} 블록 공중합체 1.85g을 플라스크에 첨가한다. 아세톤 21ml를 혼합물에 첨가하고, D.E.R. 383이 용해되기 시작할 때까지 혼합물을 흔든다. 이어서 혼합물을 교반 플레이트에서 교반한다. 잘 교반되면(약 1일 소요), SD-1731 페놀 노블락 11.80g을 혼합물에 첨가한다. 생성된 에폭시 조성물은, 블록 공중합체내 에폭시 및 에폭시기에 대해 화학양론적 양의 SD-1731 페놀 노블락으로 경화된, 3:1 비율의 D.E.R. 383/D.E.R. 560(중량%)에 상응한다. 이 블렌드를, 모든 성분이 완전히 용해될 때까지, 추가로 2일 동안 교반한다. 24/40 연결기에 의해 둥근바닥 플라스크에 연결된 진공 라인에서 아세톤 용매를 제거하여, 투명한 주조물을 제조한다.

[0113] 아세톤을 일련의 단계에서 제거하여 블렌드의 온도 및 발포에의 노출을 최소화한다. 첫째로, 아세톤을 실온에서 1시간 동안 서서히 제거한다. 이어서 혼합물을 온도 조절기가 장착된 유조를 사용하여 50°C 로 가열하고 50°C 에서 1시간 동안 방치한다. 이어서 온도를 75°C 로 상승시키고 1시간 동안 방치한다. 이어서 혼합물을 100°C

로 가열하고 30분 동안 방치한다. 이어서 유조를 150℃로 설정하고 유조가 가열되는 동안, (15분 후) 샘플을 약 140℃의 진공 라인으로부터 꺼내서 (150℃로) 예열된 주형에 신속하게 붓는다.

[0114] 주형을 150℃ 오븐에 넣고 공기중에서 밤새 경화시킨다. 샘플을 다시 실온으로 서서히 냉각시킨 후 주형에서 꺼낸다. 이어서 220℃에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화를 수행한다. 완전히 경화된 성형된 샘플은 무공질 이어서 용매가 완전히 제거되었음을 보여주며, 크기는 10cm×8cm×0.4cm이다.

[0115] 이어서 샘플을 가공소에 가져가서 콤팩트 인장, 인장 및 동적 기계적 분광학 샘플로 만든다.

[0116] 일반적 시험 방법

[0117] (1) 동적 기계적 분광학(DMS) 샘플은 28mm(길이)×6mm(너비)×2mm(두께)로 가공된 막대형 시험 건본이었다. 개질된 샘플 및 개질되지 않은 샘플을 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV(Rheometrics Scientific Mark IV) 다이내믹 메케니컬 테스트 어퍼튜스(DMTA: Dynamic Mechanical Testing Apparatus)에서 3점-굽힘 구조로 시험하였다. 각 재료에 대해 두 개 이상, 그러나 전형적으로는 다섯 개의 DMS 샘플을 시험하였다. 레오메터를 보정할 필요가 있는지를 확인하기 위해서 항상 강철 막대에 대한 시험을 제일 먼저 수행하였다.

[0118] 온도를 25℃로부터 185℃로 2℃/분씩 상승시키면서 10 rad/s의 고정 주파수 및 0.01%의 변형률에서 동적 탄성(E') 및 손실(E'') 굴곡 모듈러스를 측정하기 위해서, DMS 샘플을 사인모양(sinusoidal) 변형시켰다. T_g는 탄성 모듈러스가 순간적으로 대단히 많이 강하하는, tan δ 곡선(δ = E''/E')에서의 피크에 상응하는 온도로서 정의되었다. 실온 굴곡 탄성률 E' 및 유리전이온도 T_g를 각 샘플에 대해 기록하였다. 어떤 블록 공중합체를 사용했는지에 따라서, 모듈러스는 50%까지 감소하였다(약 1.5 GPa). T_g는 블록 공중합체에 따라서 30℃ 내지 50℃ 증가하였다.

[0119] (2) 콤팩트 인장(CT) 파괴 시험을 위한 무공질 샘플을 에폭시 시트로부터 만들었다. 콤팩트 인장 실험을, 평면 변형 시험 조건을 확립하기 위해, 두께가 4mm인 샘플 상에서 수행하였다. 블록 공중합체 개질된 에폭시 재료에 대한 임계 평면 변형 파괴 인성 K_{1c}를, ASTM D5045에 기술된 콤팩트 인장 기하학 방법을 사용하여, 결정하였다. 새로운 면도날로 말단에 노치(notch)를 형성함으로써 샘플을 예비균열시켰다. 새로운 액체 질소-냉각된 면도날로, 가공된 노치를 가볍게 건드림으로써, 균열을 개시하였다. 전형적으로는, 이러한 샘플은 높은 파괴인성을 갖기 때문에 샘플을 예비균열시키기가 어려웠다. 10mm/분의 크로스-헤드 속도로 인장 모드에서 MTS 시험 프레임 상에서 시험을 수행하였다. 샘플을 10 mm/분의 속도로 잡아당겨 인장시키고 피크 하중을 기록하였다. 각 재료에 대해 여섯 내지 열 개의 샘플을 시험하였다. 피크 하중 및 샘플 크기로부터, 임계 응력 세기 인자를 계산한 후, 선형 탄성 파괴 역학을 사용하여, 변형 에너지 방출 속도를 계산하였다.

[0120] 각 샘플에 대한 파괴인성을 하기 수학적식을 사용하여 계산하였다:

[0121]
$$K_{1c} = \frac{P_{\text{최대}}}{BW^{3/2}} f\left(\frac{a}{W}\right)$$

[0122] 상기 식에서, P_{max}는 과단시 최대 하중이고, B는 샘플 두께이고, W는 총 길이이고, a는 균열 길이이고, f(a/W)는 ASTM D5045에서 정의된, 샘플의 기하형태를 설명하는 표현이다.

[0123] 변형 에너지 방출 속도 G_c를 하기 수학적식을 사용하여 K_{1c}으로부터 계산하였다:

[0124]
$$G_c = \frac{K_{1c}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (\text{평면 변형})$$

[0125] 상기 식에서, ν는 0.34인 포이즌비(Poisson's ratio)이고, E는 영(Young) 모듈러스이다. 영 모듈러스를 콤팩트 인장 실험에서 사용된 것과 동일한 크로스-헤드 속도에서 동일한 MTS 프레임 상에서 측정하였다.

[0126] 전형적인 변형 에너지 방출 속도는 50 J/m²에서 450 J/m² 내지 1650 J/m²로 증가하였다.

[0127] (3) 블록 공중합체-개질된 에폭시 복합체의 형태를 투과전자현미경(TEM)으로 결정하였다. TEM을 경화된 재료의 대표적인 단편 상에서 수행하여 형태를 결정하였다. 에폭시 시트의 대표적인 단편을 다이아몬드 나이프가 장착된 레이처트 울트라-마이크로톰 에스(Reichert Ultra-microtome S)를 사용하여 실온에서 박절(microtome)시켰

다. 다이아몬드 나이프를 사용하여 1.0 mm/s의 속도로 레이저트 울트라-마이크로톰 에스를 사용하여 샘플을 약 70 nm 두께로 절단함으로써 TEM 샘플을 제조하였다. 얇은(약 70 nm) 절편을 물에 띄우고, 구리 그리드 상에 회수하고, RuO₄의 0.5 중량% 수용액 증기로 염색하였다. 샘플을 400 메쉬 구리 그리드 상에 올려놓고, 20분 동안 RuO₄의 0.5 중량% 수용액 증기로 염색하였다.

[0128] PEP-PEO 블렌드의 경우, RuO₄는 PEO > 에폭시 > PEP의 순서대로 선택적으로 염색하였다. 메타크릴-기재의 블록 공중합체의 경우, RuO₄는 MMG(x) > 에폭시 > EH의 순서대로 염색하였다. PMMA가 RuO₄ 염색제를 흡수하지 않은 반면에, 염색제는 분명히 벌크 에폭시보다는 PMMA 주변의 에폭시에 더 많이 침투하였다. 추가로, 에폭시 혼화성 블록내 임의의 미반응 글리시딜기도 RuO₄와 반응할 것이며, 이러한 효과의 조합으로 인해 MMG(x)가 흑색으로 염색된 것으로 보였다. 각 유형의 블록 공중합체에 대한 RuO₄ 염색 시간은 20분이었다.

[0129] 이어서 염색된 샘플을 120 kV의 가속 전압에서 제올(JEOL) 1210 TEM으로 촬영하였다. 이러한 샘플은 직경이 10 nm이고 중형비가 약 20:1인 벌레형 미셀 형태를 가졌다.

[0130] 실시예 1

[0131] 둥근바닥 플라스크에서 PEO-PEP 블록 공중합체($f_{PEO} = 0.25$, $M_n = 8,000$ g/mol, $M_w/M_n = 1.04$) 2g을 D.E.R. 383 24.00g에 첨가하였다. 아세톤 23ml를 플라스크에 첨가하고, 블록 공중합체가 완전히 용해될 때까지 내용물을 교반하였다(약 2주일 소요). 이어서 페놀 노볼락 14.00g을 플라스크에 첨가하고, 페놀 노볼락이 용해될 때까지 플라스크의 내용물을 교반하였다. 플라스크를 24/40 연결기를 사용하여 진공 라인에 부착하였다. 임의의 형성된 기포가 꺼질 때까지 실온에서 아세톤 용매를 서서히 제거하였다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고 온도를 50°C로 설정하였다. 용매를 50°C에서 1시간 동안 제거한 후, 온도를 75°C로 상승시킨 후(1시간 소요), 100°C로 상승시켰다(30분 소요). 유조 온도를 150°C로 설정하고, 10분 동안 대기한 후, 플라스크를 진공 라인으로부터 분리시켰다. 에폭시 및 블록 공중합체 블렌드를, 스프레이온 드라이 필름(Sprayon Dry Film) P.T.F.E. 이형제 분무액으로 코팅된, 두께가 4mm인 (150°C로 예열된) 직사각형 주형에 부었다. 주형을 150°C에서 밤새 공기중에서 경화시켰다. 오븐을 끈 후, 생성된 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 주형에서 꺼내고 블렌드를 220°C에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화시켰다. 오븐을 끈 후, 경화된 샘플을 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 경화 샘플을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘 샘플로 가공하였다.

[0132] 두께가 4mm인 샘플을 액체 질소-냉각된 (새로운) 면도날로써 예비균열을 개시함을 포함하는 콤팩트 인장 시험을 10 mm/분의 시험 속도로 수행하였다. 10 mm/분의 시험 속도를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 28mm(길이) × 6mm(너비) × 2mm(두께)의 샘플에 대해, 0.01% 변형률 및 10 rad/s에서, 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV 다이 나믹 메케니컬 테스트링 어퍼티우스 상에서, 3점-굽힘 시험을 수행하였다. 온도를 실온으로부터 185°C로 2°C/분씩 상승시키면서 탄성 굴곡 저장 및 손실 모듈러스를 측정하였다. 이러한 샘플에 대한 결과는 다음과 같다: $K_{Ic} = 1.62 \pm 0.07$ MPa m^{0.5}, $E = 2.4 \pm 0.1$ GPa, $T_g = 154$ °C, $G_c = 967 \pm 23$ J/m².

[0133] 실시예 2

[0134] PEO-PEP 블록 공중합체($f_{PEO} = 0.25$, $M_n = 8,000$ g/mol, $M_w/M_n = 1.04$) 2g을 아세톤 23ml에 첨가하고, 중합체가 용해될 때까지 교반하였다(2일 소요). D.E.R. 383 24.00g을 플라스크에 첨가하고, 플라스크의 내용물을 용해될 때까지 교반하였다(1 내지 2 일 소요). 이어서 페놀 노볼락 14.00g을 첨가하고, 용해될 때까지 교반하였다. 플라스크를 24/40 연결기를 사용하여 진공 라인에 부착하고, 임의의 형성된 기포가 꺼질 때까지 실온에서 용매를 서서히 제거하였다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고 온도를 50°C로 설정하였다. 용매를 50°C에서 1시간 동안 제거한 후, 온도를 75°C로 상승시킨 후(1시간 소요), 100°C로 상승시켰다(30분 소요). 유조 온도를 150°C로 설정하고, 10분 동안 대기한 후, 플라스크를 진공 라인으로부터 분리시켰다. 에폭시 및 블록 공중합체 블렌드를, 스프레이온 드라이 필름 P.T.F.E. 이형제 분무액으로 코팅된, 두께가 4mm인 (150°C로 예열된) 직사각형 주형에 부었다. 주형을 150°C에서 밤새 공기중에서 경화시켰다. 오븐을 끈 후, 생성된 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 주형에서 꺼내고 블렌드를 220°C에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화시켰다. 오븐을 끈 후, 경화된 샘플을 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 경화 샘플을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘 샘플로 가공하였다.

[0135] 두께가 4mm인 샘플을 액체 질소-냉각된 (새로운) 면도날로써 예비균열을 개시함을 포함하는 콤팩트 인장 시험을

10 mm/분의 시험 속도로 수행하였다. 10 mm/분의 시험 속도를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 28mm(길이) × 6mm(너비) × 2mm(두께)의 샘플에 대해, 0.01% 변형률 및 10 rad/s에서, 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV 다이 나믹 메케니컬 테스트링 어패러티스 상에서, 3점-굽힘 시험을 수행하였다. 온도를 실온으로부터 185℃로 2℃/분 씩 상승시키면서 탄성 굴곡 저장 및 손실 모듈러스를 측정하였다. 이러한 샘플에 대한 결과는 다음과 같다: $K_{Ic} = 1.64 \pm 0.06 \text{ MPa m}^{0.5}$, $E = 2.96 \pm 0.35 \text{ GPa}$, $T_g = 152 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_c = 803 \pm 47 \text{ J/m}^2$.

[0136] 실시예 3

[0137] 둥근바닥 플라스크에서 PEO-PEP 블록 공중합체($f_{PEO} = 0.25$, $M_n = 8,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.04$) 2g을 D.E.R. 383 19.05g 및 D.E.R. 560 6.35g에 첨가하였다. 아세톤 23mℓ를 플라스크에 첨가하고, 블록 공중합체가 완전히 용해 될 때까지 플라스크 내용물을 교반하였다(약 2주일 소요). 이어서 페놀 노볼락 12.6g을 첨가하고, 용해될 때까지 교반하였다. 플라스크를 24/40 연결기를 사용하여 진공 라인에 부착하고, 임의의 형성된 기포가 꺼질 때까지 실온에서 용매를 서서히 제거하였다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고 온도를 50℃로 설정하였다. 용매를 50℃에서 1시간 동안 제거한 후, 온도를 75℃로 상승시킨 후(1시간 소요), 100℃로 상승시켰다(30분 소요). 유조 온도를 150℃로 설정하고, 10분 동안 대기한 후, 플라스크를 진공 라인으로부터 분리시켰다. 에폭시 및 블록 공중합체 블렌드를, 스프레이온 드라이 필름 P.T.F.E. 이형제 분무액으로 코팅된, 두께가 4mm인 (150℃로 예열된) 직사각형 주형에 부었다. 주형을 150℃에서 밤새 공기중에서 경화시켰다. 오븐을 끈 후, 생성된 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 주형에서 꺼내고 블렌드를 220℃에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화시켰다. 오븐을 끈 후, 경화된 샘플을 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 경화 샘플을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘 샘플로 가공하였다.

[0138] 두께가 4mm인 샘플을 액체 질소-냉각된 (새로운) 면도날로써 예비균열을 개시함을 포함하는 콤팩트 인장 시험을 10 mm/분의 시험 속도로 수행하였다. 10 mm/분의 시험 속도를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 28mm(길이) × 6mm(너비) × 2mm(두께)의 샘플에 대해, 0.01% 변형률 및 10 rad/s에서, 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV 다이 나믹 메케니컬 테스트링 어패러티스 상에서, 3점-굽힘 시험을 수행하였다. 온도를 실온으로부터 185℃로 2℃/분 씩 상승시키면서 탄성 굴곡 저장 및 손실 모듈러스를 측정하였다. 이러한 샘플에 대한 결과는 다음과 같다: $K_{Ic} = 1.72 \pm 0.15 \text{ MPa m}^{0.5}$, $E = 2.37 \pm 0.16 \text{ GPa}$, $T_g = 155 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_c = 1101 \pm 47 \text{ J/m}^2$.

[0139] 실시예 4

[0140] PEO-PEP 블록 공중합체($f_{PEO} = 0.25$, $M_n = 8,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.04$) 2g을 아세톤 23mℓ에 첨가하고, 중합체가 용해될 때까지 교반하였다(2일 소요). D.E.R. 383 19.05g 및 D.E.R. 560 6.35g을 플라스크에 첨가하고, 플라스크의 내용물을 용해될 때까지 교반하였다(1 내지 2 일 소요). 이어서 페놀 노볼락 12.6g을 첨가하고, 용해될 때까지 교반하였다. 플라스크를 24/40 연결기를 사용하여 진공 라인에 부착하고, 임의의 형성된 기포가 꺼질 때까지 실온에서 용매를 서서히 제거하였다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고 온도를 50℃로 설정하였다. 용매를 50℃에서 1시간 동안 제거한 후, 온도를 75℃로 상승시킨 후(1시간 소요), 100℃로 상승시켰다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고, 온도를 150℃로 설정하고, 10분 동안 대기한 후, 플라스크를 진공 라인으로부터 분리시켰다. 에폭시 및 블록 공중합체 블렌드를, 스프레이온 드라이 필름 P.T.F.E. 이형제 분무액으로 코팅된, 두께가 4mm인 (150℃로 예열된) 직사각형 주형에 부었다. 주형을 150℃에서 밤새 공기중에서 경화시켰다. 오븐을 끈 후, 생성된 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 주형에서 꺼내고 블렌드를 220℃에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화시켰다. 오븐을 끈 후, 경화된 샘플을 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 경화 샘플을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘 샘플로 가공하였다.

[0141] 두께가 4mm인 샘플을 액체 질소-냉각된 (새로운) 면도날로써 예비균열을 개시함을 포함하는 콤팩트 인장 시험을 10 mm/분의 시험 속도로 수행하였다. 10 mm/분의 시험 속도를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 28mm(길이) × 6mm(너비) × 2mm(두께)의 샘플에 대해, 0.01% 변형률 및 10 rad/s에서, 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV 다이 나믹 메케니컬 테스트링 어패러티스 상에서, 3점-굽힘 시험을 수행하였다. 온도를 실온으로부터 185℃로 2℃/분 씩 상승시키면서 탄성 굴곡 저장 및 손실 모듈러스를 측정하였다. 이러한 샘플에 대한 결과는 다음과 같다: $K_{Ic} = 1.75 \pm 0.05 \text{ MPa m}^{0.5}$, $E = 2.84 \pm 0.2 \text{ GPa}$, $T_g = 153 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_c = 955 \pm 31 \text{ J/m}^2$.

[0142] 실시예 5

[0143] 둥근바닥 플라스크에서 PEO-PEP 블록 공중합체($f_{PEO} = 0.25$, $M_n = 8,000$ g/mol, $M_w/M_n = 1.04$) 2g을 D.E.R. 383 13.5g 및 D.E.R. 560 13.5g에 첨가하였다. 아세톤 23ml를 플라스크에 첨가하고, 블록 공중합체가 완전히 용해될 때까지 플라스크 내용물을 교반하였다(약 2주일 소요). 이어서 페놀 노볼락 11.0g을 첨가하고, 용해될 때까지 교반하였다. 플라스크를 24/40 연결기를 사용하여 진공 라인에 부착하고, 임의의 형성된 기포가 꺼질 때까지 실온에서 용매를 서서히 제거하였다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고 온도를 50℃로 설정하였다. 용매를 50℃에서 1시간 동안 제거한 후, 온도를 75℃로 상승시킨 후(1시간 소요), 100℃로 상승시켰다(30분 소요). 유조 온도를 150℃로 설정하고, 10분 동안 대기한 후, 플라스크를 진공 라인으로부터 분리시켰다. 에폭시 및 블록 공중합체 블렌드를, 스프레이온 드라이 필름 P.T.F.E. 이형제 분무액으로 코팅된, 두께가 4mm인 (150℃로 예열된) 직사각형 주형에 부었다. 주형을 150℃에서 밤새 공기중에서 경화시켰다. 오븐을 끈 후, 생성된 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 주형에서 꺼내고 블렌드를 220℃에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화시켰다. 오븐을 끈 후, 경화된 샘플을 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 경화 샘플을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘 샘플로 가공하였다.

[0144] 두께가 4mm인 샘플을 액체 질소-냉각된 (새로운) 면도날로써 예비균열을 개시함을 포함하는 콤팩트 인장 시험을 10 mm/분의 시험 속도로 수행하였다. 10 mm/분의 시험 속도를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 28mm(길이) × 6mm(너비) × 2mm(두께)의 샘플에 대해, 0.01% 변형률 및 10 rad/s에서, 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV 다이내믹 메케니컬 테스트 어패러티스 상에서, 3점-굽힘 시험을 수행하였다. 온도를 실온으로부터 185℃로 2℃/분씩 상승시키면서 탄성 굴곡 저장 및 손실 모듈러스를 측정하였다. 이러한 샘플에 대한 결과는 다음과 같다: $K_{Ic} = 1.74 \pm 0.07$ MPa m^{0.5}, $E = 2.85 \pm 0.13$ GPa, $T_g = 156$ °C, $G_c = 943 \pm 27$ J/m².

[0145] 실시예 6

[0146] PEO-PEP 블록 공중합체($f_{PEO} = 0.25$, $M_n = 8,000$ g/mol, $M_w/M_n = 1.04$) 2g을 아세톤 23ml에 첨가하고, 중합체가 용해될 때까지 교반하였다(2일 소요). D.E.R. 383 13.5g 및 D.E.R. 560 13.5g을 플라스크에 첨가하고, 플라스크의 내용물을 용해될 때까지 교반하였다(1 내지 2 일 소요). 이어서 페놀 노볼락 11.0g을 첨가하고, 용해될 때까지 교반하였다. 플라스크를 24/40 연결기를 사용하여 진공 라인에 부착하고, 임의의 형성된 기포가 꺼질 때까지 실온에서 용매를 서서히 제거하였다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고 온도를 50℃로 설정하였다. 용매를 50℃에서 1시간 동안 제거한 후, 온도를 75℃로 상승시킨 후(1시간 소요), 100℃로 상승시켰다(30분 소요). 유조 온도를 150℃로 설정하고, 10분 동안 대기한 후, 플라스크를 진공 라인으로부터 분리시켰다. 에폭시 및 블록 공중합체 블렌드를, 스프레이온 드라이 필름 P.T.F.E. 이형제 분무액으로 코팅된, 두께가 4mm인 (150℃로 예열된) 직사각형 주형에 부었다. 주형을 150℃에서 밤새 공기중에서 경화시켰다. 오븐을 끈 후, 생성된 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 주형에서 꺼내고 블렌드를 220℃에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화시켰다. 오븐을 끈 후, 경화된 샘플을 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 경화 샘플을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘 샘플로 가공하였다.

[0147] 두께가 4mm인 샘플을 액체 질소-냉각된 (새로운) 면도날로써 예비균열을 개시함을 포함하는 콤팩트 인장 시험을 10 mm/분의 시험 속도로 수행하였다. 10 mm/분의 시험 속도를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 28mm(길이) × 6mm(너비) × 2mm(두께)의 샘플에 대해, 0.01% 변형률 및 10 rad/s에서, 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV 다이내믹 메케니컬 테스트 어패러티스 상에서, 3점-굽힘 시험을 수행하였다. 온도를 실온으로부터 185℃로 2℃/분씩 상승시키면서 탄성 굴곡 저장 및 손실 모듈러스를 측정하였다. 이러한 샘플에 대한 결과는 다음과 같다: $K_{Ic} = 1.67 \pm 0.02$ MPa m^{0.5}, $E = 2.85 \pm 0.11$ GPa, $T_g = 155$ °C, $G_c = 870 \pm 15$ J/m².

[0148] 실시예 7

[0149] 둥근바닥 플라스크에서 폴리(메틸메타크릴레이트-co-글리시딜 메타크릴레이트)-폴리(2-에틸헥실메타크릴레이트) 블록 공중합체(MMG(0.4)_{5.5} EH_{20.0}: MMG 블록의 중량분율 = 0.22, MMG 블록내 글리시딜 메타크릴레이트 몰분율 = 0.4, $M_n = 25,500$ g/mol, $M_w/M_n = 1.21$) 1.85g을 D.E.R. 383 17.62g 및 D.E.R. 560 5.87g에 첨가하였다. 아세톤 21ml를 플라스크에 첨가하고, 블록 공중합체가 완전히 용해될 때까지 플라스크 내용물을 교반하였다(1일 소요). 이어서 페놀 노볼락 11.80g을 첨가하고, 용해될 때까지 교반하였다. 플라스크를 24/40 연결기를 사용하여 진공 라인에 부착하고, 임의의 형성된 기포가 꺼질 때까지 실온에서 용매를 서서히 제거하였다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고 온도를 50℃로 설정하였다. 용매를 50℃에서 1시간 동안 제거한 후, 온도를

75℃로 상승시킨 후(1시간 소요), 100℃로 상승시켰다(30분 소요). 유조 온도를 150℃로 설정하고, 10분 동안 대기한 후, 플라스크를 진공 라인으로부터 분리시켰다. 에폭시 및 블록 공중합체 블렌드를, 스프레이온 드라이 필름 P.T.F.E. 이형제 분무액으로 코팅된, 두께가 4mm인 (150℃로 예열된) 직사각형 주형에 부었다. 주형을 150℃에서 밤새 공기중에서 경화시켰다. 오븐을 끈 후, 생성된 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 주형에서 꺼내고 블렌드를 220℃에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화시켰다. 오븐을 끈 후, 경화된 샘플을 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 경화 샘플을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘 샘플로 가공하였다.

[0150] 두께가 4mm인 샘플을 액체 질소-냉각된 (새로운) 면도날로써 예비균열을 개시함을 포함하는 콤팩트 인장 시험을 10 mm/분의 시험 속도로 수행하였다. 10 mm/분의 시험 속도를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 28mm(길이) × 6mm(너비) × 2mm(두께)의 샘플에 대해, 0.01% 변형률 및 10 rad/s에서, 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV 다이 나믹 메케니컬 테스트링 어패러티스 상에서, 3점-굽힘 시험을 수행하였다. 온도를 실온으로부터 185℃로 2℃/분 씩 상승시키면서 탄성 굴곡 저장 및 손실 모듈러스를 측정하였다. 이러한 샘플에 대한 결과는 다음과 같다: $K_{Ic} = 1.16 \pm 0.12 \text{ MPa m}^{0.5}$, $E = 2.75 \pm 0.05 \text{ GPa}$, $T_g = 127 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_c = 431 \pm 30 \text{ J/m}^2$.

[0151] 실시예 8

[0152] PEO-PEP 블록 공중합체 ($f_{PEO} = 0.39$, $M_n = 16,800 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.10$) 2g을 아세톤 23ml에 첨가하고, 중합체가 용해될 때까지 교반하였다(2일 소요). D.E.R. 383 24.00g을 플라스크에 첨가하고, 플라스크의 내용물을 용해될 때까지 교반하였다(1 내지 2 일 소요). 이어서 페놀 노블락 14.0g을 첨가하고, 용해될 때까지 교반하였다. 플라스크를 24/40 연결기를 사용하여 진공 라인에 부착하고, 임의의 형성된 기포가 꺼질 때까지 실온에서 용매를 서서히 제거하였다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고 온도를 50℃로 설정하였다. 용매를 50℃에서 1시간 동안 제거한 후, 온도를 75℃로 상승시킨 후(1시간 소요), 100℃로 상승시켰다(30분 소요). 유조 온도를 150℃로 설정하고, 10분 동안 대기한 후, 플라스크를 진공 라인으로부터 분리시켰다. 에폭시 및 블록 공중합체 블렌드를, 스프레이온 드라이 필름 P.T.F.E. 이형제 분무액으로 코팅된, 두께가 4mm인 (150℃로 예열된) 직사각형 주형에 부었다. 주형을 150℃에서 밤새 공기중에서 경화시켰다. 오븐을 끈 후, 생성된 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 주형에서 꺼내고 블렌드를 220℃에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화시켰다. 오븐을 끈 후, 경화된 샘플을 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 경화 샘플을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘 샘플로 가공하였다.

[0153] 두께가 4mm인 샘플을 액체 질소-냉각된 (새로운) 면도날로써 예비균열을 개시함을 포함하는 콤팩트 인장 시험을 10 mm/분의 시험 속도로 수행하였다. 10 mm/분의 시험 속도를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 28mm(길이) × 6mm(너비) × 2mm(두께)의 샘플에 대해, 0.01% 변형률 및 10 rad/s에서, 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV 다이 나믹 메케니컬 테스트링 어패러티스 상에서, 3점-굽힘 시험을 수행하였다. 온도를 실온으로부터 150℃로 2℃/분 씩 상승시키면서 탄성 굴곡 저장 및 손실 모듈러스를 측정하였다. 이러한 샘플에 대한 결과는 다음과 같다: $K_{Ic} = 1.03 \pm 0.17 \text{ MPa m}^{0.5}$, $E = 2.56 \pm 0.09 \text{ GPa}$, $T_g = 103 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_c = 411 \pm 43 \text{ J/m}^2$.

[0154] 실시예 9

[0155] PEO-PEP 블록 공중합체 ($f_{PEO} = 0.39$, $M_n = 16,800 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.10$) 2g을 아세톤 23ml에 첨가하고, 중합체가 용해될 때까지 교반하였다(2일 소요). D.E.R. 383 19.05g 및 D.E.R. 560 6.35g을 플라스크에 첨가하고, 플라스크의 내용물을 용해될 때까지 교반하였다(1 내지 2 일 소요). 이어서 페놀 노블락 12.6g을 첨가하고, 용해될 때까지 교반하였다. 플라스크를 24/40 연결기를 사용하여 진공 라인에 부착하고, 임의의 형성된 기포가 꺼질 때까지 실온에서 용매를 서서히 제거하였다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고 온도를 50℃로 설정하였다. 용매를 50℃에서 1시간 동안 제거한 후, 온도를 75℃로 상승시킨 후(1시간 소요), 100℃로 상승시켰다(30분 소요). 유조 온도를 150℃로 설정하고, 10분 동안 대기한 후, 플라스크를 진공 라인으로부터 분리시켰다. 에폭시 및 블록 공중합체 블렌드를, 스프레이온 드라이 필름 P.T.F.E. 이형제 분무액으로 코팅된, 두께가 4mm인 (150℃로 예열된) 직사각형 주형에 부었다. 주형을 150℃에서 밤새 공기중에서 경화시켰다. 오븐을 끈 후, 생성된 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 주형에서 꺼내고 블렌드를 220℃에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화시켰다. 오븐을 끈 후, 경화된 샘플을 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 경화 샘플을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘 샘플로 가공하였다.

[0156] 두께가 4mm인 샘플을 액체 질소-냉각된 (새로운) 면도날로써 예비균열을 개시함을 포함하는 콤팩트 인장 시험을 10 mm/분의 시험 속도로 수행하였다. 10 mm/분의 시험 속도를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 28mm(길이)

×6mm(너비)×2mm(두께)의 샘플에 대해, 0.01% 변형률 및 10 rad/s에서, 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV 다이 나믹 메케니컬 테스트 어패러티스 상에서, 3점-굽힘 시험을 수행하였다. 온도를 실온으로부터 150℃로 2℃/분 씩 상승시키면서 탄성 굴곡 저장 및 손실 모듈러스를 측정하였다. 이러한 샘플에 대한 결과는 다음과 같다: $K_{Ic} = 1.17 \pm 0.20 \text{ MPa m}^{0.5}$, $E = 2.37 \pm 0.16 \text{ GPa}$, $T_g = 111 \text{ }^\circ\text{C}$, $G_c = 582 \pm 56 \text{ J/m}^2$.

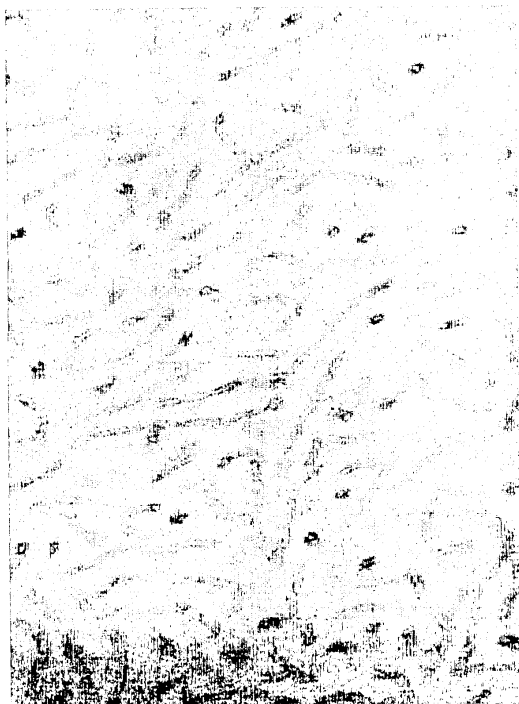
[0157] 실시예 10 - 블록 공중합체와 인-함유 에폭시 수지의 사용

[0158] 둥근바닥 플라스크에서 PEO-PEP 블록 공중합체($f_{PEO} = 0.25$, $M_n = 8,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.04$) 2g을 XZ92530과 같은 인-함유 에폭시 수지 24.00g에 첨가하였다. 아세톤 23ml를 플라스크에 첨가하고, 블록 공중합체가 완전히 용해될 때까지 내용물을 교반하였다(약 2주일 소요). 이어서 페놀 노블락 14.00g을 플라스크에 첨가하고, 페놀 노블락이 용해될 때까지 플라스크 내용물을 교반하였다. 플라스크를 24/40 연결기를 사용하여 진공 라인에 부착하였다. 임의의 형성된 기포가 꺼질 때까지 실온에서 용매를 서서히 제거하였다(30분 소요). 유조를 플라스크 주변에 설치하고 온도를 50℃로 설정하였다. 용매를 50℃에서 1시간 동안 제거한 후, 온도를 75℃로 상승시킨 후(1시간 소요), 100℃로 상승시켰다(30분 소요). 유조 온도를 150℃로 설정하고, 10분 동안 대기한 후, 플라스크를 진공 라인으로부터 분리시켰다. 에폭시 및 블록 공중합체 블렌드를, 스프레이온 드라이 필름 P.T.F.E. 이형제 분무액으로 코팅된, 두께가 4mm인 (150℃로 예열된) 직사각형 주형에 부었다. 주형을 150℃에서 밤새 공기중에서 경화시켰다. 오븐을 끈 후, 생성된 샘플을 실온으로 냉각시켰다. 샘플을 주형에서 꺼내고 블렌드를 220℃에서 1시간 동안 진공중에서 후-경화시켰다. 오븐을 끈 후, 경화된 샘플을 실온으로 서서히 냉각시켰다. 생성된 경화 샘플을 콤팩트 인장, 인장 및 3점-굽힘 샘플로 가공하였다.

[0159] 두께가 4mm인 샘플을 액체 질소-냉각된 (새로운) 면도날로써 예비균열을 개시함을 포함하는 콤팩트 인장 시험을 10 mm/분의 시험 속도로 수행하였다. 10 mm/분의 시험 속도를 사용하여 인장 시험을 수행하였다. 28mm(길이)×6mm(너비)×2mm(두께)의 샘플에 대해, 0.01% 변형률 및 10 rad/s에서, 레오메트릭스 사이언티픽 마크 IV 다이 나믹 메케니컬 테스트 어패러티스 상에서, 3점-굽힘 시험을 수행하였다. 온도를 실온으로부터 185℃로 2℃/분 씩 상승시키면서 탄성 굴곡 저장 및 손실 모듈러스를 측정하였다.

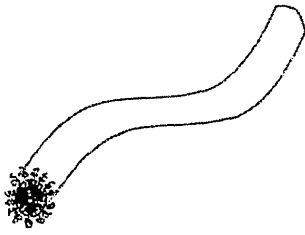
도면

도면1a

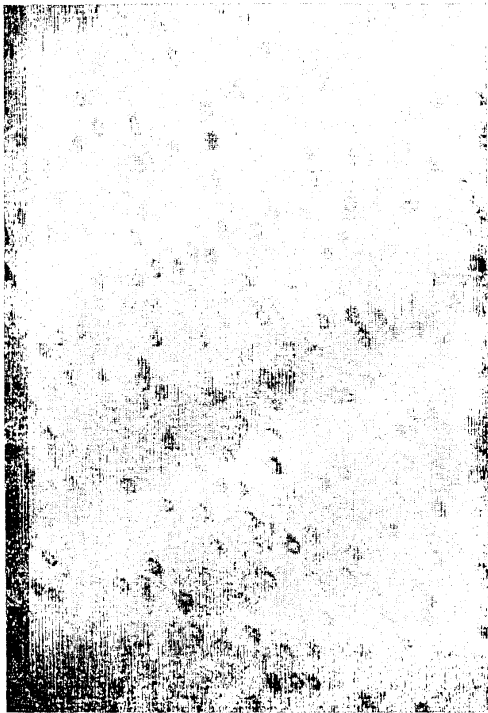


200nm

도면1b



도면2a

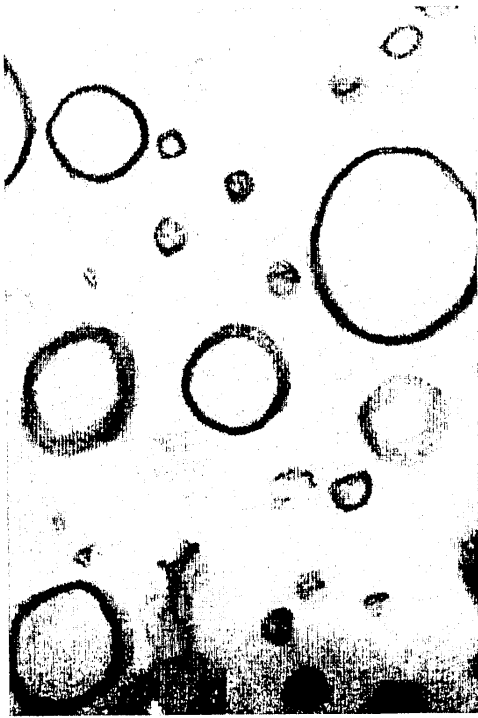


200nm

도면2b



도면3a



200 nm

도면3b



도면4

