

論文

에폭시 수지의 경화반응과 유리화 과정에 미치는 경화 촉진제의 영향

하창식* · 임승하** · 김도현*** · 조원제****

Effect of Curing Accelerators on the Curing Reaction and
Vitrification of Epoxy Resin

Chang-Sik Ha*, Seung-Ha Lim**, Do-Hyun Kim*** and Won-Jei Cho****

ABSTRACT

The effect of curing accelerators on the curing reaction and the vitrification of epoxy resin was investigated using differential scanning calorimeter(DSC). For this work, diglycidylether of bisphenol A(DGEBA) and methylene dianiline(MDA) were used as epoxy resin and hardner, respectively. Two kinds of accelerators were tested for the study ; tris(dimethylaminomethyl) phenol(DMP-30) and 3-(3,4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethyl urea(DIURON). From the parameters calculated by the generalized WLF equation coupled with DSC data, it was concluded that DMP-30 shows better catalyzing effect than DIURON.

초 록

에폭시 수지의 경화반응과 유리화 과정에 미치는 경화촉진제의 영향을 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 연구하였다. 본 연구를 위하여 에폭시 수지로는 비스페놀-A 타입의 디글리시딜 에테르를, 경화제로는 메틸렌 디아닐린을 사용하였다. 또한, 트리스(디메틸 아미노 메틸 페놀 (DMP-30)과 3-(3,4-디클로로 페닐)-1, 1-디메틸 우레아(DIURON) 두 종류의 경화촉진제를 사용하였다. DSC 데이터와 함께 일반화된 WLF식으로 계산한 파라미터로부터 DMF-30이 DIURON에 비해 보다 나은 촉매효과를 보임을 알 수 있었다.

* 정회원, 부산대학교 고분자공학과
 ** 정회원, (주)태광산업 기술연구소
 *** 정회원, 선경 인더스트리 항공소재반
 **** 정회원, 부산대학교 고분자공학과

1. 서 론

에폭시 수지는 경화시의 저수축성, 경화의 용이성, 경화후의 기계적, 열적, 화학적 및 전기적 측면에서의 우수한 특성으로 인해 적당량의 경화제와 적절한 경화조건에 의해 다양한 물리적 및 화학적 성질을 가진 재료를 만들 수 있어 복합재료의 매트릭스 소재로 널리 이용되고 있다[1].

에폭시 수지의 최종 물성은 경화반응의 형식이나 조건의 변화에 따라 크게 달라지므로 경화반응에 대한 이론적 또는 실험적 연구는 복합재료의 고성능화를 위해 대단히 중요한 의미를 갖기 때문에 현재 국내외의 학계 및 산업체에서 그에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[2-5].

에폭시 수지의 경화는 경화반응을 통하여 겔화와 유리화를 수반한다. 겔화가 진행되면 반응생성물은 3차원적 망상구조를 이루게 되고, 분자량의 증가와 함께 3차원적 망상구조는 강직한 유리상(vitrification)으로 변화하게 된다. 에폭시 수지의 경화반응에 수반되는 이러한 겔화와 유리화는 개념적으로는 이미 Gillham[6]의 time-temperature-transformation(TTT) 경화 diagram에 의해 잘 설명되어졌지만 구체적으로 이를 이론적으로 뒷받침한 연구는 최근에 이르러 상당한 관심을 끌고 있다. 그 중에서도 Kim과 Kim[7]은 반응 중의 유리전이온도(T_g) 변화와 일반화된 WLF식을 이용하여 특히 유리화에 따르는 새로운 반응속도식을 제안하였다.

$$\frac{dx}{dt} = A_T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-X)^n \dots\dots\dots (1)$$

$$\ln A_T = \ln A_{T_0} + \frac{A(T-T_g+D)}{B+|T-T_g+D|} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 A_T 와 A_{T_0} 는 각각 온도 T와 $T_0(=T_g-D)$ 에서의 온도 의존성 frequency factor이며, correction parameter D는 화학 system의 특성으로 반응계의 chemorheology적 물성에 따라 변화하는 인자이다. 또한 X는 경화도, E는 경화과정의 활성화 에너지, R은 기체상수 및 n은 반응차수이다.

에폭시 같은 열경화성 수지의 경화과정을 정확히

해석하기 위해서는 정확한 유리화점($T-T_g$)을 결정해야 하나 유리화 과정을 정확히 해석하기는 대단히 어려운 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 differential scanning calorimeter(DSC)를 이용하여 에폭시 경화과정의 동력학에 미치는 경화 촉진제의 영향을 조사하고자 하였다. 에폭시 수지의 경화는 기본적으로는 경화제에 의한 것과 경화 촉매에 의한 것으로 나누어지는데 두 경우에 있어 겔화 과정은 근본적인 차이가 있는 것으로 보고되어 있다[8]. 그러나 현재까지 경화제와 촉매를 함께 사용하였을 때의 경화과정에 대한 연구는 거의 되어 있지 않다. 경화제에 의한 경화는 경화제에 의해서 에폭시 수지의 분자사슬이 분지(branch)된 후 겔화되는데 반해 촉매에 의한 경화는 겔화점 부근에 이미 망상으로 형성된 oligomer로 공존되나 분자의 사슬형성, 분지형성, 망상형성의 3단계는 관찰되지 않는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 Kim과 Kim이 제안한 식을 diglycidylether bisphenol A(DGEBA) 형의 에폭시 수지의 methylene dianiline(MDA)에 의한 경화과정에 있어서의 kinetics를 연구하였다. MDA는 다른 아민에 비해 최종 에폭시 경화제품이 우수한 특성을 갖고 특히 내부식성이 요구되는 유리섬유 강화 에폭시 복합재료에 응용이 되는 것으로 알려져 있다. 독성이 강하고 또한 반고상이기 때문에 MDA 함량을 줄이는 대신 다른 촉매를 함께 사용함으로써 MDA의 단점을 보완하면서 MDA의 우수한 특성을 갖도록 하는 연구가 절실히 요청되고 있다[9]. 따라서 본 연구에서는 두 종류의 방향족 아민계 촉진제가 에폭시/MDA 경화과정의 kinetics에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 재 료

Table 1은 본 연구에서 사용된 재료와 그 특성을 나타낸 것이다. 에폭시 수지는 에폭시 당량(EEW)이 184g/eq인 DGEBA형의 Shell-828 등급을 사용

하였고 경화제로 Methylene dianiline(MDA)를 사용하였으며 경화촉진제로는 [Tris(Dimethylamino-methyl) phenol] (DMP-30) 및 3-(3,4-dichloro phenyl)-1, 1-dimethyl urea(DIURON)를 사용하였다.

반 고상인 MDA는 Hot Dryer(50°C)에서 30분간 처리하여 녹인 후 액상 상태에서 사용하였으며 분말상인 DIURON은 수지 중에 분산·혼합하였다.

2-2. 시료 제조

2-2-1. 에폭시 수지와 경화제 혼합

에폭시 수지와 경화제를 1 : 1 당량비로 비이커 크기로 축소하여 혼합하였고 혼합물은 상온에서도 경화가 진행되기 때문에 혼합 후에는 곧바로 -18°C의 냉동실에 보관해 두었다가 수시간 내에 측정을 완료하였다.

2-2-2. 에폭시 수지, 경화제 및 촉진제 혼합

(1) DMP-30 혼합

에폭시 수지와 경화제를 먼저 1 : 1 당량비로 혼합한 뒤 DMP-30을 에폭시 기준으로 5-20% 함량으로 첨가하여 혼합하였다.

경화촉진제인 DMP-30은 아민 특유의 자극성 기체를 발생하기 때문에 혼합할 때는 후드내에서 진행하였다.

(2) DIURON 혼합

에폭시 수지와 경화제를 먼저 1 : 1의 당량비로 혼합한 뒤 DIURON을 에폭시 기준으로 5-20% 함량으로 첨가하여 혼합하였다. 분말상인 경화촉진제 DIURON은 분산이 고르게 되도록 하였다. 비이커 크기로 혼합한 뒤 몰타르를 이용해서 분산이 균일하도록 하였다. 이 시료는 즉시 -18°C의 냉동실에 보관하여 경화속도를 최대한 늦춘 후 수 시간내에 측정이 완료되도록 하였다.

Table 1. Materials and Their Characteristics

Materials		characteristics	Type	Structure	State	MW	Maker	Note
Resin	SHELL-828		DGEBA		Liquid	368	SHELL	S · G : 1.17 EEW : 184
Hardener	Amine (Ancamine-1482)		Cyclo-aliphatic		Semi-Solid	169	Anchor	
Catalyst	Tertiary amine (DMP-30)		Aromatic-tertiary amine		Liquid	265	Rohm & Haas	
	Aromatic amine (DIURON)		Chlorinated-amine		Powder	233	丸和 Biochem	m · p : 158.5 (°C)

2-3. 측 정

2-3-1. Kinetics

Kinetics 측정은 Perkin Elmer 시차 주사 열분 석기 DSC 7을 사용하여 질소기류하에서 승온속도 10°C/min로 행하였다. DSC thermogram으로부터 발열곡선의 개시 온도와 피크온도 및 온도에 따른 경화도를 측정하였다. DSC 기기는 인덱스와 아연을 사용하여 온도 및 열량을 보정하여 사용하였다.

시료는 5mg 정도의 무게를 정확히 재어 알루미늄 팬에 넣은 뒤 뚜껑을 덮고 내용물이 새어 나오지 않도록 압착(crimping) 하였다.

온도는 50-250°C 범위에서 측정하였다.

2-3-2. 경화도에 따른 T_g 변화

경화도에 따른 T_g를 측정하기 위하여 DSC thermogram 상의 발열곡선을 토대로 하여 등온조건으로 경화도가 0.3, 0.5, 0.7 및 0.9가 되는 부분 경화된 시료를 얻었다. 시료는 즉시 액체질소에 담구어서 경화를 방지하였다.

T_g 측정조건은 다음과 같다.

- Scan rate : 10°C/min
- Temperature : 25°C-200°C
- N₂ 유량 : 30ml/min

2-3-3. Dynamic DSC[10, 11]

Scan rate를 0.5°C/min, 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min 및 20°C/min로 바꾸면서 발열곡선을 얻고 이를 분석하였다.

2-3-4. 겔화 시간

완전히 경화된 시료들의 겔화 시간은 KOFLE System의 WME형의 Hot Bench를 사용하여 130°C에서 측정하였다. Hot Bench는 Phenacetin(134.5°C)와 Acetanilid(114.5°C)를 보정하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 부분 경화된 에폭시 수지의 T_g 거동

부분 경화된 열경화성 수지의 T_g와 경화도에 대한 연구는 여러 학자들에 의해 이루어져 왔는데 Adabbo 등[12]은 다음과 같은 Di Benedetto식을 제안 하였다.

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty}} = \frac{(E_x/E_m - F_x/F_m)X}{1 - (1 - F_x/F_m)X}$$

여기서 T_g는 반응전 물질의 T_g이고 E_x/E_m은 가교결합된 고분자와 가교결합이 안된 고분자와의 격자에너지비이다. 그리고 F_x/F_m은 세그먼트의 이동성에 관계되는 비율이다. 여러 실험치에서 T_g와 경화도 X와의 관계는 F_x/F_m이 0에서 1까지의 값을 갖는다고 보고되어 있다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 본 연구의 DGEBA(828)/MDA계도 Di Benedetto 관계를 잘 만족하였으며 Least square법에 의해 F_x/F_m, E_x/E_m을 계산한 결과 F_x/F_m은 0.72, E_x/E_m=1.04의 값을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 구한 결과는 같은 DGEBA/MDA계를 연구한 Fisch 등[13]이 구한 값 E_x/E_m=0.76, F_x/F_m=0.45보다 높게 나타났으며 오히려 Epon 828

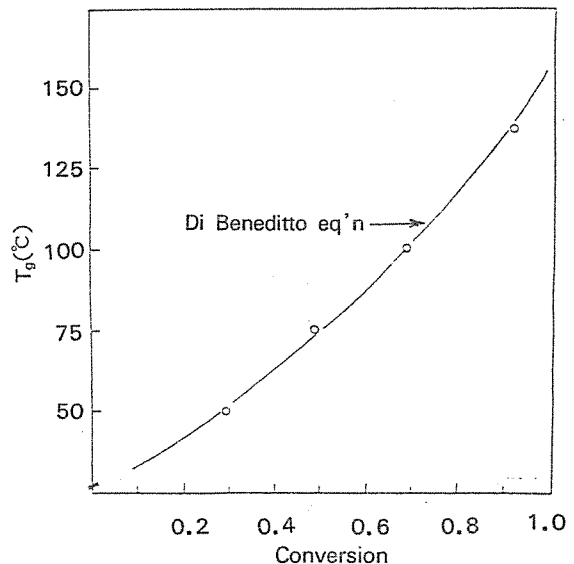


Fig. 1 Variation of T_g vs. Conversion for DGEBA(828)/MDA Systems.

과 4,4'-diaminodiphenyl sulfone(DDS)계에 대한 Barton의 결과[14]($E_x/E_m=1.21$, $F_x/F_m=0.74$)와 유사하게 나타났다.

3-2. DMP-30과 DIURON의 촉매효과 검토

당량비 1:1의 DGEBA(828)/MDA계에 대해 DMP-30과 DIURON 두 종류의 촉진제를 5-20wt. % 사용하였을 때도 경화도와 T_g 사이에는 Di Benedetto식이 잘 만족됨을 알 수 있었다. Table 2와 3에 DMP-30과 DIURON을 사용하여 경화시켰을 때의 Di Benedetto parameter F_x/F_m 및 E_x/E_m 값을 정리하였다. Table 2와 3을 비교하여 보면 F_x/F_m 값의 경향이 크게 차이를 알 수 있다. 즉, DMP-30을 사용하였을 경우 촉진제 함량이 증가할수록 F_x/F_m 값이 현저히 감소되는 결과를 보이거나 DIURON을 사용하였을 경우는 촉진제의 함량 증가에 따라 감소하나 그 변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 구조적인 측면에서 반응성을 생각해 볼 때 DMP-30이 tertiary amine계인데 비해 DIURON은 secondary와 tertiary amine이 공존되고 있는 구조로 인해 tertiary amine으로만 구성되어 있는 DMP-30 보다는 촉매효과가 적을 것이라 생각된다[15-17].

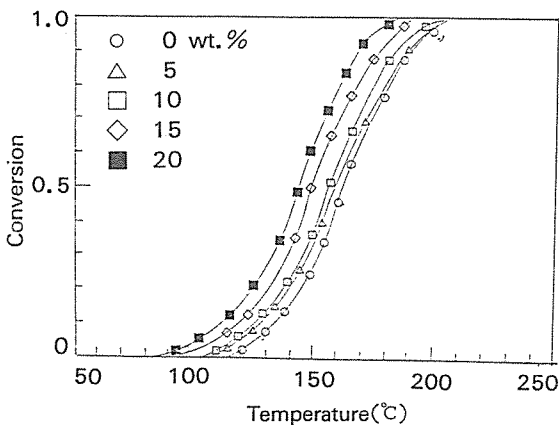


Fig. 2 Effect of DMP-30 content on the conversion changes measured from DSC for the curing reaction of DGEBA(828)/MDA(scan rate : 10°C/min).

Table 2. Lattice Energy Ratio and Segmental Mobility Ratio for Epoxy Systems (DGEBA(828)/MDA/DMP-30 : 1/1 /X*)

X, wt. %	E_x/E_m	F_x/F_m
5	0.62	0.58
10	0.80	0.49
15	0.78	0.34
20	0.32	0.22

* X; wt. % of MDA wt. (g)

Table 3. Lattice Energy Ratio and Segmental Mobility Ratio for Epoxy Systems (DGEBA(828)/MDA/DIURON : 1/1 /X*)

X, wt. %	E_x/E_m	F_x/F_m
5	0.26	0.38
10	0.33	0.46
15	0.50	0.32
20	0.40	0.29

* X; wt. % of MDA wt. (g)

Fig. 2는 온도에 따른 경화도에 미치는 DMP-30 함량의 영향을 보인 것으로 DMP-30 함량의 증가에 따라 동일 경화도에 이르는 온도가 낮은 온도로 이동(shift)함을 잘 알 수 있다. DIURON의 경우도 유사한 경향을 보였으나 두 촉진제의 효과를 자세히 고찰하기 위해 Table 4에 DSC thermogram상의 발열곡선의 개시온도(onset temperature)와 피크온도(peak temperature)를 비교 정리하였다. 이 표에서 에폭시/아민 1:1 당량의 경우 DMP-30과 DIURON의 두 경우 모두 그 함량이 증가함에 따라 반응을 촉진시키는 촉매효과도 낮은 온도쪽으로 이동하나 DMP-30의 경우가 DIURON의 경우보다 온도 이동이 더 큰 것을 알 수 있다. 즉 DGEBA(828)/MDA계는 DMP-30의 촉매효과가 DIURON의 효과보다 다소 큰 것을 알 수 있다. 그러나, 피크온도 등에 비해 개시온도는 재현성이 적어 kinetics 해석에 이용하면 적지 않은 오차를 유발할 가능성이 있다는 사실에 주목할 필요가 있다[17].

Table 4에서 개시온도 경우 촉진제 함량에 따른 경향성이 적은 것도 그러한 이유에서 비롯된다고 볼 수 있다.

또한 DGEBA(828)/MDA 1 : 1계에 대한 DMP-30과 DIURON을 5-20wt. % 사용하였을 때의 Dynamic DSC 실험(scan rate 0.5°C/min-20°C/min 범위)에 의하여 넓은 온도범위에 걸쳐 DGEBA(828)/MDA /촉진제간의 독립된 반응 혹은 부가반응의 유무를 검토하였다[10, 16]. 두 촉진제 경우 모두 실험범위 내에서는 낮은 scan rate에서도 단일 발열곡선이 나타나는 것으로 보아 에폭시-아민간의 주반응 이외의 부반응은 일어나지 않는 것으로 판단된다.

J. Galy 등[18]은 촉매를 사용할 경우 에폭시/아민반응에 있어 수산기와 에폭시간의 올리고머화(oligomerization) 같은 부반응이 일어난다고 보고한 바 있다. 그러나 촉진제의 반응성은 사용된 촉진제의 종류에 따른 반응의 선택성과 온도에 크게 의존하기 때문에 실험범위보다 더 낮은 scan rate로 thermogram을 얻을 경우(반응속도를 매우 느리게 조절할 경우) 부반응의 존재를 나타낼 수도 있을 것으로 생각된다. 이러한 에폭시-아민-촉진제 사이의 반응 메카니즘에 대해서는 HPLC 등을 이용한 보다 자세한 연구가 필요하리라 생각된다. 실제로 최근에 Fedtke[19]는 DGEBA계에서 tertiary amine이 glycidyl ether를 올리고머화시키거나, 혹은 glycidyl ether와 함께 cooligomerize됨을 보고한 바 있다.

Table 4. Onset temperature(T_{ons}) and Peak temperature(T_p) obtained from DSC thermogram(Epoxy : Amine=1 : 1), scan rate ; 10°C/min

accel. contents (wt. %)	DMP-30		DIURON	
	$T_{ons}(^{\circ}C)$	$T_p(^{\circ}C)$	$T_{ons}(^{\circ}C)$	$T_p(^{\circ}C)$
0	103.0	158.0	103.0	158.0
5	101.9	151.2	100.1	156.7
10	99.8	150.5	98.2	151.0
15	97.0	149.5	98.0	150.0
20	96.0	140.8	97.7	148.5

Table 5. Gel Time of DGEBA(828)/MDA Systems(1 : 1/X*)

System	X, wt. %	Gel Time(min)
No Accelerators	0	8.9
DMP-30	5	5.7
	10	4.7
	15	3.8
	20	2.4
DIURON	5	6.6
	10	5.8
	15	5.2
	20	5.0

* X : wt. % of MDA wt. (g)

Wiggins는 DGEBA 에폭시와 액상의 diethyltoluene diamine계에서의 $BF_3 \cdot MEA$, 카르복실산, 금속염, 유기염, 1차 아민 및 2차와 3차 아민 등의 경화촉진제의 영향을 고찰하였는데 위 계의 경우 $BF_3 \cdot MEA$ 가 가장 효과가 큰 촉진제임을 보고하고 있다[20].

본 연구 system에 대해서도 DMP-30과 DIURON 이외의 다른 촉진제의 효과를 보다 자세히 고찰할 필요가 있으리라 생각된다.

Table 5는 DGEBA(828)/MDA 1 : 1계에 대한 DMP-30과 DIURON을 5-20wt. % 사용하였을 때의 겔화시간을 정리한 것이다. DMP-30과 DIURON 두 경우 모두 함량의 증가에 따라 겔화시간이 감소하였으며, 겔화시간 단축효과는 DMP-30의 경우가 다소 더 큼을 알 수 있다.

3-3. 유리화(Vitrification) 효과에 미치는 촉진제의 영향

Dynamic DSC에 의해 parameter를 구하기 위해서 scan rate(S_r)을 도입하면 식(1)은

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A_r}{S_r} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-X)^n \dots\dots\dots (4)$$

와 같이 된다. Kim과 Kim의 개념에 따라 일반화된 WLF 식(2), (3)과 결합된 반응 동력학의 제 para-

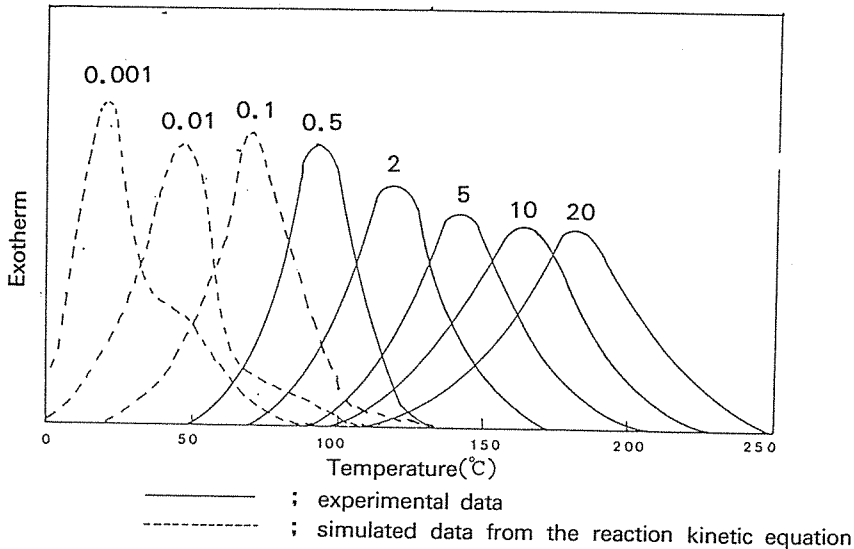


Fig. 3 Dynamic DSC exotherms : the unit of the numeric on the figure is $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

meter들은 실험 데이터(T , X , dx/dT)와 T_g-X 의 관계 등으로부터 Marquardt의 Multivariable nonlinear regression method[21]와 Runge-Kutta의 적분법을 응용하여 구할 수 있으며 당량비 1:1의 DGEBA(828)/MDA 경우 $A=2.08$, $B=1.5$ 및 $D=0.0$ 으로 주어졌고 반응차수 n 은 1.44, 활성화에너지 E 는 25.91kcal/mole로 주어졌다.

한편, Fig. 3은 DGEBA(828)/MDA 1:1계에 대해 scan rate를 달리하면서 얻은 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 이 그림에서 실선은 실험에서 얻은 것들이며 점선은 scan rate가 너무 느려 실험적으로 구할 수가 없어 식(2)-(4)를 이용하여 모사(simulation)하여 얻은 발열곡선이다. Kim과 Kim[7]이 연구한 DGEBA(828)/triethylene tetramine(TETA)계의 경우 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이하에서 유리화 과정을 관찰하였으나 본 연구에서 행한 DGEBA(828)/MDA 경우 scan rate $0.001^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이하에서 유리화 과정을 관찰할 수 있었다. 이러한 차이는 DGEBA(828) 에폭시에 대한 MDA와 TETA의 반응성 차이에 기인한다고 여겨진다. 즉 아민의 반응성 관능기의 수(N)가 큰 TETA($N=4$)가 관능기 수가 작은 MDA($N=2$) 보다 더 에폭시 경화 반

응성이 큰 데 기인한다. 이는 또한 Di Benedetto parameter들인 E_x/E_m 과 F_x/F_m 값에서도 명확하다(DGEBA(828)/triethylene tetramine(TETA)계의 경우 $E_x/E_m=0.3$ 과 $F_x/F_m=0.2$; DGEBA(828)/MDA 경우 $E_x/E_m=1.21$ 과 $F_x/F_m=0.71$).

유리화에 의한 경화반응의 일시적 지연을 나타내는 DSC 발열곡선상의 이중 곡선(dual peak)은 Donnellan과 Roylance[22]에 의해 보고된 바 있다.

DGEBA(828)/MDA 1:1계에 대해 DMP-30과 DIURON을 20% 사용하였을 때 위와 같은 방법으로 모사한 결과 DMP-30 경우 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 scan rate에서 DIURON 경우 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이하의 scan rate에서 유리화에 의한 이중 곡선이 관찰되는 것으로 나타났다. 이상의 결과에서 DMP-30이나 DIURON의 경우 촉매효과에 의해 이들을 사용하지 않았을 때에 비해 경화속도를 촉진시키고 그만큼 겔화시간(Table 5 참조)을 단축시키며 아울러 동일한 온도에서 유리화가 나타나는 scan rate를 빠른데서 나타나게 하는 것으로 생각된다. 또한 DMP-30의 경우가 DIURON에 비해 더 그 효과가 큰 것으로 나타났다.

4. 결 론

이상 지금까지 DSC를 이용한 에폭시의 경화반응에 대한 촉매효과를 알아보았는데 DGEBA(828)/MDA계에 대한 트리스(디메틸 아미노 메틸 페놀 (DMP-30)과 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸 우레아(DIURON) 두 종류의 촉진제 영향을 종합적으로 고찰하면 다음과 같은 결과로 요약될 수 있다; DGEBA(828)/MDA계에서의 촉매로서의 효과는 DIURON보다 DMP-30이 촉매로서의 효과가 우수한 것으로 나타났다.

보다 더 자세한 에폭시 경화반응에 미치는 촉진제의 영향에 관한 화학적인 측면은 FTIR과 같은 spectroscopy나 HPLC 등의 chromatography에 의해 계속 연구되어야 할 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 1990년도 교육부 신소재 분야 연구 지원에 의한 "Aramid 단섬유 보강 고기능 폴리에틸렌 및 에폭시 복합재료 제조" 연구의 일환으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C.A. May, ed., "Epoxy Resins-Chemistry and Technology," 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, (1988). Chapt. 1.
2. *ibid*, Chapt. 3.
3. 심정섭, 이원, 장정식, "Cure Kinetics of High Performance Epoxy Resin Systems Reaction with 4,4'-Diaminodiphenyl Sulfone(DDS)," 한국고분자학회 '90 추계 연구논문 발표회 논문초록(1990), pp.86-87; see also *ibid*, p.81 and p.85.
4. K. Dusek, et al., "Effect of Diffusion Control in the Glass Transition on Critical Conversion at the Gel Point During Curing of Epoxy Resins," *Polymer*, 19(1978), p.931.
5. J. Gu, S.C. Narang and E.M. Pearce, "Curing of Epoxy Resins with Diphenylidoniium Salts

as Thermal Initiators," *J. Appl. Polym. Sci.*, 30 (1985), p.299.

6. J.K. Gillham, "Formation and Properties of Thermosetting and High T_g Polymeric Materials," *Polym. Eng. Sci.*, 26, 20(1986), p.1429.

7. D.H. Kim, and S.C. Kim, "Vitrification Effect of Curing Reaction of Epoxy Resin," *Polymer Bulletin*, 21(1989), p.121.

8. 新保井樹, "Epoxy 樹脂 Handbook," 日刊工業新聞社, 東京, (1988), pp.4-5.

9. S.H. Lim, M.S. Thesis, Pusan National University, Pusan(1990), pp.3.

10. R.A. Fava, "Differential Scanning Calorimetry of the Epoxy Cure Reaction," *Polymer*, 9 (1968), pp.137.

11. C.S. Ha, "Properties of Dynamically Cured EPDM and PP/HDPE Blends," Ph. D. Dissertation, KAIST, Seoul(1987), Append.

12. H.E. Adabbo and R.J.J. Williams, "The Evolution of Thermosetting Polymers in a Conversion-Temperature Phase Diagram," 27, (1982), pp.1327.

13. W. Fisch, W. Hofmann and R. Schmid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13(1969), pp.295.

14. J.M. Barton, "Kinetics of Cure of Epoxy Resin System Bisphenol-A Diglycidylether-di(4-aminophenyl) Sulphone," *Polymer*, 21(1980), pp.603.

15. S.N. Lee and W.B. Yuo, "Cure Kinetics of an Epoxide/Anhydride/Amine Resin System: A Fractional-Life Method Approach," *Polym. Eng. Sci.*, 26, 21(1986), pp.1317.

16. J.B. Enns and J.K. Gillham, "Effect of the Extent of Cure on the Modulus, Glass Transition, Water Absorption and Density of an Amine Cured Epoxy," *J. Appl. Polym. Sci.*, 28(1983), pp.2831.

17. C.C. Ricardi, H.E. Adabbo and R.J.J., Williams, "Curing Reaction of Epoxy Resins with Diamines," *J. Appl. Polym. Sci.*, 29(1984), pp.2481.

18. J. Galy, A. Sabra, and J-p. Pascault, "Characterization of Epoxy Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry," *Polym. Eng. Sci.*, 26, 21(1986), p.1554.

19. M. Fedtke, "Initiation and Acceleration Mechanisms in Epoxy Resin Curing Reactions Involving Model Reactions," in T. Saegusa, T. Higashimura and A. Abe, eds., "Frontiers of Macromolecular Science," Blackwell Scientific Publ., London(1988), pp.149.

20. P.L. Wiggins, "Curing Acceleration of a Hindered Aromatic Diamine-Epoxy Systems," *Proc. of 41st. Ann. Conf. Reinf. Plast/Comp., Soc. Plast. Ind.*, Jan. 27-31, Session 5-A(1986), pp.1.

21. J.L. Kuester and J.M. Mize, "Optimization Techniques with FORTRAN," McGraw-Hill, New York(1973).

22. T. Donnellan and D. Roylance, "The Curing of a Bisphenol-A type Epoxy Resin with 1, 8 Diamino-p-Methane," *Polym. Eng. Sci.*, 22(1982), pp.821.