

論文

열잠재성 촉매 개시제를 이용한 에폭시 수지의 경화거동 및 열안정성

박수진^{*+}, 석수자^{*}, 이재락^{*}, 김영근^{**}

Cure Behaviors and Thermal Stabilities of Epoxy Resins Initiated by Latent Thermal Catalyst

Soo-Jin Park^{*+}, Su-Ja Seok^{*}, Jae-Rock Lee^{*}, and Yeung-Keun Kim^{**}

ABSTRACT

In this work, two thermal latent catalysts, i.e., N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) and benzyl-2,5-dimethylpyrazinium hexafluoroantimonate (BDPH), were synthesized. The cure behaviors and thermal stabilities of diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) epoxy resins initiated by 1 wt.% of the catalysts were investigated by DSC, NIR, TGA, and DMA. Latent properties of the catalysts were examined by conversion of epoxy resins using NIR from 100°C to 180°C. From the results of near-IR, DGEBA/BPH system showed higher conversion than that of DGEBA/BDPH system. The thermal stabilities of DGEBA/BDPH system based on the initial decomposition temperature (IDT) and integral procedural decomposition (IPDT) were relatively lower than those of DGEBA/BPH system. These could be attributed to the hindered structure of BDPH, resulting in decreasing the thermal stability in the DGEBA/BDPH system.

초 록

본 연구에서는 열잠재성 양이온 촉매인 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)와 benzyl-2,5-dimethylpyrazinium hexafluoroantimonate (BDPH)를 합성하였고, 이관능성 에폭시 수지(diglycidylether of bisphenol A, DGEBA)에 개시제로 1 wt.%의 촉매를 혼합하여 DSC, NIR, TGA 그리고 DMA를 이용하여 경화거동과 열안정성을 알아보았다. 촉매의 잠재특성은 100~180°C의 반응 온도에 따른 전환율을 near-IR로부터 조사하였다. NIR 분석으로부터, BPH에 의한 에폭시 수지의 전환율은 BDPH와 비교하여 높은 전환율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 TGA 분석 결과, 초기 열분해 온도(IDT)와 적분 열분해 온도(IPDT)에 입각하여 DGEBA/BDPH 시스템의 열안정성이 DGEBA/BPH 시스템보다 상대적으로 낮은 값을 나타냈다. 이는 BDPH 구조의 입체 장애로 인해 BPH보다 열안정성 인자이 더 낮게 측정된 것으로 판단된다.

Key Words: 이관능성 에폭시(DGEBA), 열잠재성 양이온 촉매(cationic latent thermal catalyst), 경화거동(cure behavior), 열안정성 (thermal stability)

1. 서론

내열 및 우수한 전기적 특성으로 인하여 전기·전자재료로서 널리 사용되고 있는 에폭시 수지의 새로운 경화 시스템

개발의 일환으로 광 또는 열에 의해 경화반응을 수행할 수 있는 양이온 촉매의 개발은 1980년대 중반부터 발표되어 에폭시 수지에 적용하려는 노력이 진행되어 왔다[1]. 에폭시 수지는 경화제와 반응하여 3차원 가교 구조를

*+ 한국화학연구원 화학소재연구부, 교신저자(E-mail:psjin@krcit.re.kr)

* 한국화학연구원 화학소재연구부

** 케이피아이

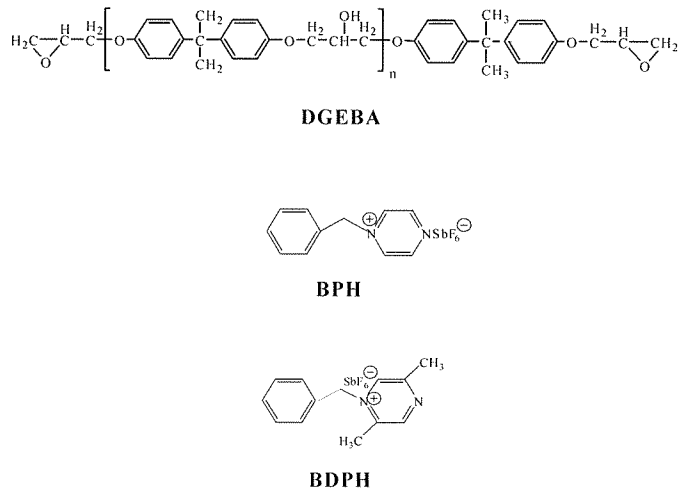


Fig. 1 Structures of DGEBA, BPH and BDPH.

형성하며, 에폭시 수지의 경화제로는 일반적으로 아민류와 산무수물류가 사용되어왔다. 그러나 아민류는 대체적으로 상온 경화시 내열도가 낮고 인체에 유해하고, 산무수물류는 고온에서 장시간 경화시켜야 하므로 많은 에너지가 요구되며, 이는 에폭시 수지의 가격의 상승과 물성의 저하를 유발시키는 중요한 인자가 된다고 보고되어져 왔다[2,3]. 따라서 일반적인 경화제와 비교하여 단시간 경화 및 에폭시 수지와와의 장시간 혼합보관이 가능한 잠재성 경화제의 개발이 요구되어 진다.

일반적으로 잠재성 양이온 중합 개시제는 열, 빛 그리고 압력 등과 같은 외부자극에 의해서 그 활성이 개시되어, 특히 열적 자극에 의해서 중합의 개시단계에서 개시 반응의 제어가 가능한 개시제로서 주목받고 있다[4]. Endo[5]와 Crivello 등[6,7]은 양이온 중합 개시제로서, 피리디늄염[5], 벤질그룹을 갖는 슬포늄염[8], 4급 암모늄염[9] 등을 개발하였고, 특히 암모늄염과 피리디늄염은 처음으로 열잠재성 촉매로서의 응용이 검토되어 졌다. 또한 hexafluoro-phosphate를 함유하고 있는 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate염(BPH)을 잠재성 촉매로 사용한 양이온 중합은 반응 속도가 빠르고 라디칼 중합으로 얻을 수 없는 에폭시, 락톤 그리고 아세탈 등의 화합물도 중합이 가능하기 때문에 다양한 구조의 고분자를 얻을 수 있다고 보고되어져 있다[10]. 한편, BPH의 pyrazine ring에 전자받개 그룹인 methyl기를 도입한 benzyl 2,5-dimethyl pyrazinium hexafluoroantimonate염(BDPH)을 잠재성 촉매로써 사용하면 methyl기에 의해 염기도는 증가하고 methyl 치환체가 없는 방향으로 정지반응이 빠르게 진행되어 분자량이 낮은 중합체가 얻어지는 특징을 갖고 있다고 알려져 있다[11].

따라서 본 연구에서는 벤질기를 갖는 피라지늄염을 기본 골격으로하여 열잠재성 양이온 개시제인 BPH 및 BDPH를 합성하였고, 에폭시 수지의 경화거동과 열안정성에 열잠재성 촉매의 dimethyl기가 미치는 영향에 대해서 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료

에폭시 수지는 이관능성 에폭시 모노머인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학 (주): YD-128, E.E.W.=185~190 g/eq⁻¹, d=1.16 g/cm³, μ=12,000 cps)를 사용하였다. 경화제로 사용한 양이온 열개시제인 BPH는 pyrazine과 benzyl bromide로 합성하였으며[12], BDPH는 pyrazine과 2,5-dimethyl-pyrazine을 출발물질로 하여 각각 합성하였다. 합성된 BPH 및 BDPH의 순도와 화학구조는 FT-IR, ¹H NMR 그리고 elemental analysis (EA)를 통해서 확인하였고, 그 결과를 각각 Tables 1과 2에 나타내었다. Fig. 1에는 DGEBA 및 열잠재성 양이온 개시제인 BPH와 BDPH의 화학구조를 나타내었다.

2.2 경화거동

BPH와 BDPH의 첨가에 따른 DGEBA의 경화 온도에 따른 에폭사이드의 전환율로 비교하여 보았다. 경화 시스템은 최근 가시광선과 중간 적외선 영역(400~1400 cm⁻¹) 사이에 나타나는 흡수밴드를 측정하는 발전된 모니터링 기법인

근적외선 분광법(near-infrared spectroscopy, Perstorp analytical NIR system 6500)을 통하여 측정하였고, NIR 스펙트라는 광섬유 탐침자를 사용하여 실험하였다.

Table 1 Chemical analysis of BPH

Analysis method		Results
FT-IR (KBr)		3117, 1445, 1157, 756, 705, 657 cm^{-1}
^1H NMR (acetone- d_6)	Peaks for pyridine ring	9.70~9.67, 9.39~9.38 ppm
	Peaks for aromatic ring	7.72~7.52 ppm
	Peaks for CH_2 -	6.23 ppm
Elemental analysis	Calculated for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{-SbF}_6$	C 32.6, H 2.9, N 6.7
	Found for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SbF}_6$	C 32.5, H 3.0, N 6.7

Table 2 Chemical analysis of BDPH

Analysis method		Results
FT-IR (KBr)		3308, 1498, 1457, 1154, 759, 681 cm^{-1}
^1H NMR (acetone- d_6)	Peaks for pyridine ring	9.42, 9.06 ppm
	Peaks for aromatic ring	7.53~7.48, 6.01 ppm
	Peaks for CH_2 -	2.84~2.81 ppm
Elemental analysis	Calculated for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{-SbF}_6$	C 36.4, H 3.6, N 6.3
	Found for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SbF}_6$	C 36.1, H 3.7, N 6.2

2.3 열분석

열잠재성 촉매 BPH와 BDPH 1 wt. %가 첨가된 DGEBA의 경화 거동은 동적 DSC (DSC 910; DuPont TA 2100)를 사용하여 질소 분위기 하에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 30~300 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 실행하였다. BPH와 BDPH에 의해 경화된 DGEBA 시스템의 열안정성을 알아보기 위해 열중량분석기(TGA-2950; DuPont)를 사용하여 초기 열분해 온도(IDT), 적분 열분해 온도(IPDT) 그리고 열분해 후 잔여량 등을 조사하였고, 상온에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도와 질소 분위기 하에서 실행하였다. 또한 각각의 촉매에 의해 경화된 DGEBA의 동적 점탄성 거동은 동적 기계적 분석기(TA instrument, DMA 2980)를 이용하여 30~250 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BPH와 BDPH의 열잠재성

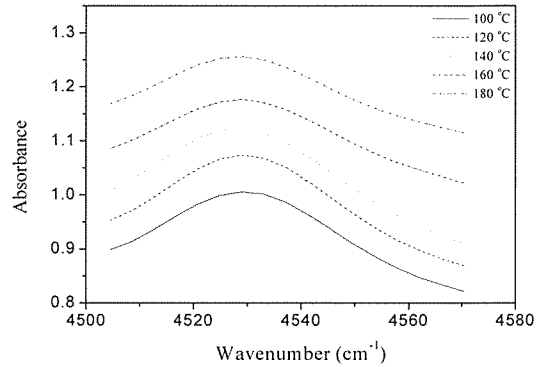


Fig. 2 Conversion rate of DGEBA/BPH at various temperatures.

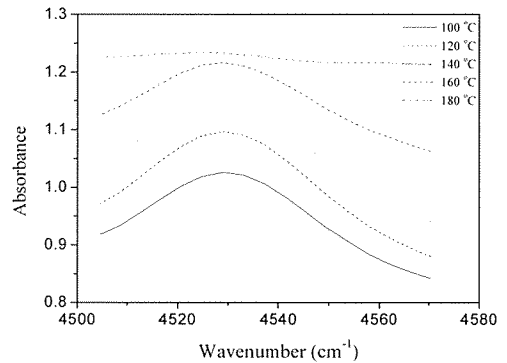


Fig. 3 Conversion rate of DGEBA/BDPH at various temperatures.

DGEBA의 경화반응에 의한 관능기 농도의 변화를 근적외선 분광법(near-IR)을 통하여 확인하였고, 이것으로부터 경화반응의 전화량을 분석하여 실험에 사용된 촉매의 잠재적 특성을 알아보았다.

에폭시 수지와 경화제의 특징적인 피크로는 수지의 화학적 구조와 관계된 정보를 담고 있는 4000~4900 cm^{-1} 의 finger print 영역, 수분함량 측정에 사용되는 피크와 경화반응에 참여하지 않는 기준 피크가 존재하는 5000~6000 cm^{-1} 영역 그리고 수산화기가 있는 7000 cm^{-1} 영역이 있는 것으로 알려져 있다[13,14]. 이것을 기본으로 본 연구에서의 DGEBA/BPH와 DGEBA/BDPH 시스템의 온도 변화에 따른 근적외선 분광분석 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다.

DGEBA 시스템의 전환율은 경화 온도에 따른 에폭사이드 면적 변화를 분석해 구할 수 있었으며, 에폭사이드 면

적 변화에 의한 전환율은 식 (1)을 사용하여 구하였다.

여기서 전환율, A_{cure} 는 경화된 샘플의 에폭사이드 면적 그리고 A_{uncure} 는 경화전 샘플의 에폭사이드 면적을 나타낸다.

$$Conversion(\alpha)(\%) = \left(1 - \frac{A_{cure}}{A_{uncure}}\right) \times 100 \quad (1)$$

NIR 분석 결과, 경화 온도 (100, 120, 140, 160 그리고 180 °C)에 따른 전환율은 BPH는 71, 79, 86, 93, 100 %로 측정되었고, BDPH는 67, 73, 80, 86, 94 %로 측정되었다. 180 °C에서의 전환율이 BPH가 BDPH보다 먼저 활성이 개시되고 BDPH보다 중합이 더 높은 온도에서 종결됨을 알 수 있었다. 각각의 경화 온도에서 BPH의 전환율이 BDPH보다 높은 것으로 보아 BPH가 더 낮은 온도에서 활성이 일어나는 것을 알 수 있었다.

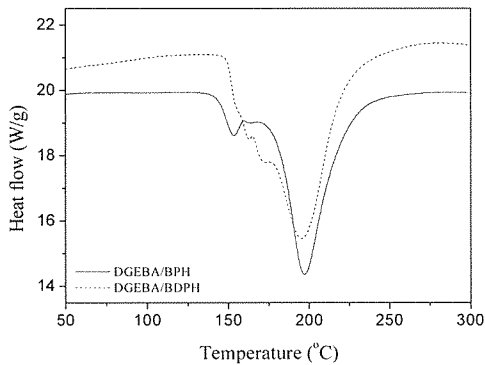


Fig. 4 Dynamic DSC thermograms of DGEBA initiated by BPH and BDPH.

3.2 동적 DSC 분석에 의한 경화거동

Fig. 4에 동적 DSC 측정에 의한 DGEBA/BPH와 DGEBA/BDPH 시스템의 발열곡선을 나타내었다. 에폭시 수지의 양이온 열개시 반응의 사슬 성장반응은 활성 말단반응(activated chain end, ACE) 또는 활성 단량체반응(activated monomer, AM)으로 설명할 수 있고, 이러한 두 가지 성장반응은 DSC에서 나타난 여러 개의 발열 피크를 통하여 설명할 수 있다[15,16]. 두 개 이상의 발열 피크가 나타나는 현상은 순차적이거나 동시에 두 가지 이상의 경화 메커니즘이 일어나는 것을 의미하며, 이러한 발열 곡선은 양이온 열개시제에 의한 에폭시 수지의 경화 개시반응과 성장반응에 관계있는 것으로 판단된다. 일반적으로 에폭시 양이온 중합반응은 Lewis acid process를 따르는데, 본 시스템에서 일어날 수 있는 화학 반응은 이미 보고되어진 바와 같이,

- i) 에폭시 수지내의 에폭사이드기가 양이온 개시제의 활성화된 CH_2^+ 양이온에 의해 일어나는 개환 반응에 따른 성장 반응
- ii) 양이온 개시제의 활성화된 CH_2^+ 양이온에 의해 DGEBA내의 수산화기가 반응하여 일어나는 활성화된 모노머 (AM) 메커니즘에 의해 일어날 수 있는 에폭사이드의 개환 반응
- iii) 3차원 망목상 구조를 이루는 에테르화 반응 등을 들 수 있다[17,18].

Fig. 4의 DSC 결과 중 BPH의 3개 발열 피크 중 저온쪽의 피크는 에폭사이드기와 BPH와의 반응으로 인하여 생긴 피크이며, 경화 반응의 진행과 함께 미미하게 생성된 중간 피크는 BPH와 수산화기와의 반응으로 생긴 피크이고 고온쪽의 피크는 3차원 망목 구조를 이루는 성장 반응에 의한 발열 피크로 판단된다. 그리고 BDPH의 경우에도 BPH에서와 유사한 3개의 발열 피크를 보였으며, BDPH가 BPH를 이용한 에폭시의 양이온 중합 반응보다 피크의 온도 구간이 적게 나타났는데 이는 BDPH의 디메틸기의 입체장애의 영향으로 판단된다.

3.3 열안정성

DGEBA/BPH 및 DGEBA/BDPH 시스템의 열안정성은 열중량분석기 (thermogravimetric analysis, TGA)를 통해 얻은 초기 열분해 온도(initial decomposition temperature, IDT), 열안정성 지수(A^*K^*), 적분 열분해 진행 온도(integral procedural decomposition temperature, $IPDT$) 및 열분해 후 잔여량 등을 통해 알아보았다. 이 중 A^*K^* 는 고유의 열안정성 지수로서 큰 값을 가질수록 높은 열안정성을 갖는 것으로 알려져 있으며, DGEBA의 정량적인 열안정성의 분석을 위하여 $IPDT$ 는 TGA 데이터의 면적비로 얻어지는 정량적인 값으로서 열안정성에 대한 매우 재현성이 있는 유용한 정보를 제공해 준다[2].

Table 3 Thermal stabilities of DGEBA systems

Compositions	IDT [°C]	A^*K^*	$IPDT$ [°C]
DGEBA/BPH	372	0.649	587
DGEBA/BDPH	340	0.639	565

Fig. 5는 DGEBA/BPH와 DGEBA/BDPH 시스템의 TGA thermogram을 나타낸 것이며, 이로부터 IDT , A^*K^* 그리고 $IPDT$ 를 구하여 Table 3에 나타내었다. Fig. 5와 Table 3에서 보는 바와 같이 DGEBA/BPH 시스템은 DGEBA/BDPH 시스템과 비교하여 우수한 열안정성 인자들과 열분해 잔여량 등의 열적 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5에서 고온에서 시간이 지날수록 중량 감소 온도는 낮은 곳으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 또한 DGEBA/BPH와

DGEBA/BDPH 시스템이 급격한 탄화현상을 일으킴을 알 수 있으며, 예상되는 바와 같이 고온에서 체류시간

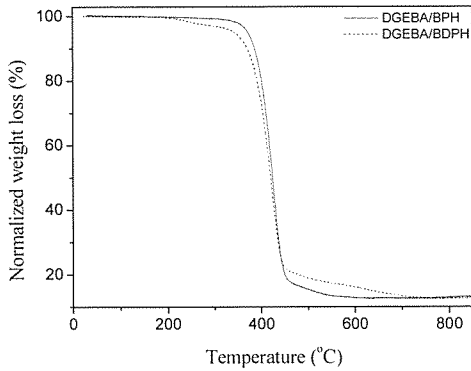


Fig. 5 TGA thermograms of the DGEBA/BPH and DGEBA/BDPH system.

이 길수록 최종 잔류 탄화율이 감소함을 볼 수 있었다. 이는 BDPH의 치환기인 디메틸기에 의한 입체장애 영향으로 BPH보다 열안정성 인자들이 더 낮게 측정된 것으로 판단된다.

3.4 동적 점탄성

일반적으로 열경화성 물질의 겔화 과정 중에 일어나는 내부 구조 및 유연화적인 변화는 특성화하기 힘들다. 점도나 동적 탄성률과 같은 유연화적 특성들은 경화 과정에서 시스템의 물리적, 기계적 특성과 직접 연관되는데 저장 탄성율 (G')과 손실 탄성율 (G'')은 각각 재료의 탄성 특성과 점성 특성을 나타낸다[19].

열경화성 경화계의 겔화점을 결정하는 유연화적인 방법은 매우 다양한데 그 중에서 Winter에 의해서 제안된 겔화점을 결정하는 방법은 스케일링 이론(scaling theory)에 기초를 두고 있으며[20], 겔화점에서 네트워크 고분자의 응력 완화 거동은 다음의 power law 거동을 따른다.

겔화점에서 손실 탄젠트(loss tangent, $\tan \delta$)는 frequency에 독립적인데 Tung과 Dynes가 제안한 바와 같이[21] G' 와 G'' 이 겹치는 점 ($\tan \delta=1$)을 겔화점으로 잡을 수 있다.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \tan(n \pi / 2) \tag{2}$$

손실 탄성율(G'')과 손실 탄젠트($\tan \delta$)는 물질의 분자 운동과 전이에 민감하며 다분산계의 구조, 불균일성 그리고 완화 거동 등의 성질에도 민감한 인자이다.

또한 $\tan \delta$ 의 거동으로부터 단중합체, 공중합체, 블렌드 그리고 복합체 등에서의 구조적인 변화를 정확하게 예측할 수 있으며 유리상 또는 고무상의 가교 밀도와 구조를 확인할 수 있다. 점탄성 특성은 에폭시 가교 분자쇄의 마이크로브라운(micro-brownian) 운동의 시작에 의해 증가하는데 마이크로브라운 운동은 분자 사슬 분절(chain segment)의 확산(diffusional motion)과 관계가 있으며 보통 이를 유리전이 온도(α -transition temperature, T_g)로 나타낸다. DGEBA/BPH와 DGEBA/BDPH 시스템의 저장 탄성율과 손실 탄젠트를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. Fig. 6의 저장 탄성율은 DGEBA/BPH 시스템이 DGEBA/BDPH 시스템보다 더 높은 저장 탄성율을 나타냄을 볼 수 있고, 각각의 T_g 는 Fig. 7에 146.9 °C와 175.1 °C로 측정되어있고, DGEBA/BDPH 시스템이 DGEBA/BPH 시스템보다 더 낮은 온도에서 사슬의 움직임이 시작되었다. 이는 BDPH의 pyrazine ring에 도입된 전자공여 그룹인 디메틸기의 영향으로 BPH에 비해 상대적으로 유연한 분자사슬을 갖기 때문인 것으로 판단된다.

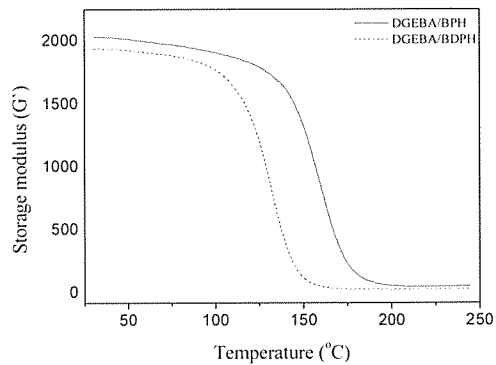


Fig. 6 Storage modulus (G') of the cured DGEBA/BPH and DGEBA/BDPH systems.

4. 결론

본 연구에서는 열잠재성 개시제인 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)와 benzyl-2,5-dimethylpyrazinium hexafluoroantimonate (BDPH)를 합성하고 이것들을 이관능성 에폭시와 경화반응 개시제로 사용하여 near-IR로 열잠재 특성을 알아보았다. 그리고 동적 DSC 열분석으로 경화 거동을 알아보았고, TGA와 DMA를 통해 열안정성과 동적 점탄성에 대해 알아보았으며, 이와 같은 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. DGEBA/BPH 시스템과 DGEBA/BDPH 시스템의 경화 온도에 따른 near-IR을 이용하여 전환율을 구한 결과 BPH가 BDPH보다 우수한 잠재성

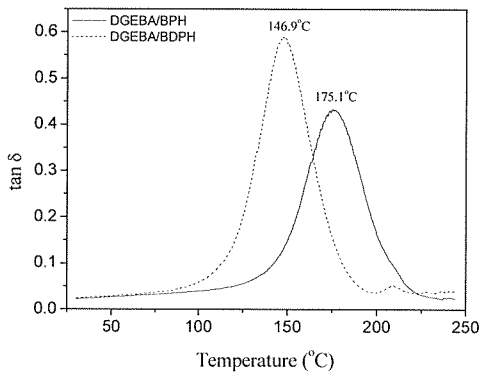


Fig. 7 Damping factor ($\tan \delta$) of the cured DGEBA/BPH and DGEBA/BDPH.

을 지닌 반응 기구임을 확인 할 수 있었고, 동적 DSC에 의해 나타난 발열 피크로 본 각각의 시스템은 두 개 이상의 반응 경로로 반응이 진행됨을 관찰할 수 있었다. TGA 분석 결과 열안정성 인자들은 BPH에서 더 우수한 값을 나타내었는데, 이는 BPH의 벌크하고 공명 구조로 이루어진 방향족 고리의 존재로 인한 고분자 표면에서 내부 구조로의 열전달을 제한하였기 때문으로 판단된다. DMA로 알아본 동적 점탄성은 DGEBA/BDPH가 더 낮은 온도에서 사슬의 움직임이 시작됐는데, 이는 BDPH는 BPH에 비해 상대적으로 유연한 분자사슬인 디메틸기의 영향으로 구조적인 특성과 상대적으로 낮은 반응성 때문인 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 차세대소재성형기술개발사업단의 21세기 프론티어연구개발사업(M101KF010001-02K06101110)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) J. A. McGowen and L. J. Mathlas, "Cationic Polymerization of Diglycidyl Ether of Bisphenol A Resins Initiated by Benzylsulfonium Salts," *Polym. Compo.*, Vol. 18, No.3, 1997, pp.348-367.
- 2) S. J. Park, H. C. Kim, H. I. Lee, and D. H. Suh, "Thermal Stability of Imidized Epoxy Blends Initiated by *N*-Benzylpyrazinium Hexafluoroantimonate Salt," *Macromolecules*, Vol. 34, No. 22, 2001, pp.7573-7575.
- 3) S. J. Park, F. L. Jin, and J. R. Lee, "Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil," *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 25, No. 6, 2004, pp. 724-727.
- 4) M. S. Kim, F. Sanda, and T. Endo, "Polymerization of Glycidyl Phenyl Ether with Benzyl Phenylphosphonates as Novel Thermally Latent Initiators," *Macromolecules*, Vol. 33, No. 7, 2000, pp. 2359-2363.
- 5) S. D. Lee, T. Takata, and T. Endo, "Cationic Polymerization Behavior of Isobutyl Vinyl Ether with Arenesulfonates as Non-salt-type Latent Thermal Initiators," *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Vol. 37, No. 3, 1999, pp. 293-301.
- 6) J. V. Crivello, "Advanced Curing Technologies using Photo- and Electron Beam induced Cationic Polymerization," *Radiation Phys.Chem.*, Vol. 63, 2002, pp. 21-27.
- 7) J. V. Crivello, "The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators," *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Vol. 37, 1999, pp. 4241-425.
- 8) K. Morio, H. Murase, H. Tyuchiya and T. Endo, "Thermoinitiated Cationic Polymerization of Epoxy Resins by Sulfonium Salts," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 32, No. 7, 1986, pp. 5727-5732.
- 9) T. Toneri, K. Watanabe, F. Sanda, and T. Endo, "Synthesis and the Initiator Activity of fluorenyltriphenylphosphonium Salts in the Cationic Polymerization of Epoxide. Novel thermally latent initiators," *Macromolecules*, Vol. 32, No. 4, 1999, pp. 1293-1296.
- 10) Y. Tanaka, *Epoxy resins chemistry and technology*, Dekker, New York, 1988, pp. 82-719.
- 11) S. J. Park, G. Y. Heo, and D. H. Suh, "Thermal Properties and Fracture Toughness of Epoxy Resins Cured by Phosphonium and Pyrazinium Salts as Latent Cationic Initiators," *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Vol. 41, No. 15, 2003, pp. 2393-2403.
- 12) S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, "Cure Behavior of Diglycidylether of Bisphenol A/Trimethylolpropane Triglycidylether Epoxy Blends Initiated by Thermal Latent Catalyst," *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, Vol. 38, No.16, 2000, pp. 2114-2123.
- 13) S. Nakano and T. Endo, "Thermal Cationic Curing with Benzylammonium Salts-2," *Prog. Org. Coat.*, Vol. 28, No. 2, 1996, pp. 143-148.
- 14) L. Xu and J. R. Schulup, "Etherification versus Amine Addition during Epoxy Resin/Amine Cure: An in Situ Study using Near-infrared Spectroscopy," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 67, No. 5, 1998, pp. 895-905.
- 15) M. Shimbo, M. Ochi, and N. Ohoyama, "Frictional

- Behaviour of Cured Epoxide Resins," *Wear.*, Vol. 91, No. 1, 1983, pp. 89-101.
- 16) S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, "Cationic Cure of Epoxy Resin Initiated by Methylanilinium Salts as a Latent Thermal Initiator," *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, Vol. 39, No. 20, 2001, pp. 2397-2406.
- 17) L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, and J. P. Pascault, "Cationic Polymerization of Diglycidyl Ether of Bisphenol A," *J. Mater. Sci.*, Vol. 32, No. 8, 1994, pp. 1447-1457.
- 18) J. Gu, S. C. Narang, and E. M. Pearce, "Curing of Epoxy Resins with Diphenyliodonium Salts as Thermal Initiators," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 30, No. 7, 1985, pp. 2997-3007.
- 19) D. W. Mead, "Numerical Interconversion of Linear Viscoelastic Material Functions," *J. Rheology.*, Vol. 38, No. 6, 1994, 1769-1795.
- 20) H. H. Winter, "Analysis of Dynamic Mechanical Data: Inversion into a Relaxation Time Spectrum and Consistency Check1," *J. Non-Newtonian. Fluid. Mech.*, Vol. 68, No. 2/3, 1997, pp. 225-239.
- 21) C. M. Tung and P. J. Dynes, "Relationship Between Viscoelastic Properties and Gelation in Thermosetting Systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 27, No. 2, 1982, pp. 569-574.