

양이온 촉매/에폭시 경화계에서 에폭시 수지의 당량 및 촉매 함량이 경화반응에 미치는 영향

김 연 철 · 박 수 진 · 이 재 락

한국화학연구소 화학소재연구단
(1997년 8월 4일 접수, 1997년 9월 30일 채택)

Effects of Equivalent Weight of Epoxy Resins and Content of Catalyst on the Curing Reaction in Cationic Catalyst/Epoxy Cure System

Youn Cheol Kim, Soo-Jin Park, and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea
(Received August 4, 1997, Accepted September 30, 1997)

요 약 : 양이온 촉매(N-Benzylpyrazinium hexafluoroantimonate, BPH)/에폭시 경화계에서 에폭시 수지(DGEBA/DGEBF)의 에폭시 당량 및 촉매함량이 경화 거동, 열적특성 및 유변학적 특성에 미치는 영향을 FT-IR, DSC 및 Dynamic Viscometer를 이용하여 연구하였다. 0.5wt% BPH를 함유하는 DGEBA의 경우 DGEBF/BPH에 비하여 반응 속도가 빠르고 반응 초기에서의 반응 진행(전환율)이 크게 나타나는 것을 등은 DSC 및 FT-IR 결과에서 확인할 수 있었다. 반면 BPH의 함량이 증가함에 따라 반응속도와 전환율이 거의 같은 값을 보여줌을 알 수 있었다. 겔화점(Gel point)으로 정의되는 저장 탄성율(G')과 손실 탄성율(G'')의 교차점($G'/G''=1$)의 경우 하이드록시기를 포함할 때 도달시간이 빠르게 나타나는데 이는 반응 초기에 하이드록시기의 반응 참여에 의해 반응 초기에 3차원 가교 구조를 형성하는 것으로 생각되었고 또한 DSC 및 FT-IR 결과와 일치하는 결과를 보여주었다. 겔화점에 도달하는 시간을 이용하여 구한 활성화에너지 값은 31-39 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 의 값을 나타내었다.

Abstract : The effects of epoxy resins and content of catalyst on the cure characteristics were studied by FT-IR, DSC and dynamic viscometer for the thermal properties and rheological properties of the catalytic (N-Benzylpyrazinium hexafluoroantimonate, BPH) epoxy thermosetting system. Compared with DSC results of DEGBF containing 0.5wt% BPH, the DSC thermograms of DGEBA containing 0.5wt% BPH indicated that the reaction was faster than that of DGEBF/BPH and the conversion rate of DGEBA/BPH was high in the initial stage of the reaction. As the concentration of BPH increases, the reaction and conversion rates show similar value in both the cases. The influence of hydroxyl group of epoxy resin on gel point defined from the crossover point of storage modulus (G') and loss modulus (G'') could be explained by the formation of 3-dimensional network in the initial stage owing to the curing reaction between epoxides and hydroxyl groups of epoxy resin. This was consistent with the gel point obtained from DSC, FT-IR and moduli crossover. The activation energy (E_a) obtained from the crossover point ($G'/G''=1$) are 31-39 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for various BPH compositions in case of two epoxy systems.

1. 서 론

내열 및 우수한 전기적 특성으로 인하여 전기전자재료로의 이용이 증가추세에 있는 에폭시수지의 새로운 경화 System 개발의 일환으로 광 및 열에 의해 경화반응을 수행할 수 있는 양이온 촉매의 개발이 80년대 중반부터 발표되기 시작하여 에폭시 수지에 적용하려는 노력이 진행되어 왔다. 그중에서도 Crivello [1]나 Abu-Abdoun [2] 등은 최근 Triarylselenonium염이나 Phenacyltriphenyl phosphonium염을 여러가지 metal halide

체에 대한 연구를 수행하여 SbF_6^- 계열 착체가 가장 우수한 열 및 광개시특성을 보인다고 보고하였다. 이러한 양이온 촉매의 경우 UV가 없는 일반적인 조건 아래에서는 장기 지장이 가능하고 고온에서 Lewis Acid 반응에 의해 경화반응이 빠르게 진행되는 장점을 가지고 있다. 따라서 광 및 열잠재성 촉매의 특성을 살려 현재 전기전자재료에 상업적으로 이용되고 있는 에폭시 수지의 열경화계에 적용하기 위해 많은 연구가 수행되었다 [3-6]. Morio [5] 등은 SbF_6^- 계열 착체를 이용하여 에폭시수지에 Co-initiator의 부재시에도 열잠재성을 보여줌을 확인하였다.

제조공정중에 반응이 수반되는 경우에 있어 반응메카니즘의 정확한 규명은 그 과정중 일어나는 물리 화학적변화의 상관관계를 예측하여 최종제품의 물성을 조정한다는 관점에서 의미있는 일이라 할 수 있다. Gu[6]등은 SbF_6^- 계열 착체/에폭시수지계의 반응이 에폭시수지내의 수산화기와 에폭사이드기에 의해 진행된다고 보고하였다.

반응메카니즘과 더불어 최종제품의 물리적 특성을 결정하는 또 다른 중요 인자로 유변학적 특성을 규명하는 일을 들 수 있는데 에폭시 경화계는 공정중에 반응이 수반되어 시간에 따라 유변학적 특성에 있어서 급격한 변화를 보이고 최종적으로 3차원 가교구조를 이루어 유동성이 존재하지 않는 상태로 진전된다. 따라서 반응의 진행에 따른 유변학적 특성 고찰은 최종제품의 물성예측과 반응 진행정도의 예측에 중요한 변수 중 하나로 받아들여지고 있다. 다음으로 반응 공정 측면 이외에 내열도의 향상을 위한 완전 경화시의 유리전이온도에 대한 고찰 또한 에폭시 경화계에서 중요한 변수로 받아들여지고 있다. 최근 Skourlis[7]등은 에폭시/아민계에서 에폭시 당량이 유리전이온도에 미치는 영향에 대한 연구결과 에폭시 당량 감소가 유리전이온도를 증가시키는 결과를 발표 하였다. 이와 같이, 상업적으로 많이 적용되고 있는 에폭시/아민계에 대한 반응메카니즘 및 유변학적 특성에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으나, 양이온 촉매/에폭시계에 대한 연구는 현재 반응 메카니즘 규명에 대한 초기 단계에 있다. 최근 Lee[8]등은 SbF_6^- 계열의 새로운 촉매를 합성하여 Glycidyl phenyl ether에 대한 열잠재성을 확인하였고 이촉매가 에폭시수지에 대해서도 고온에서 열잠재성을 가지고 있음이 본 실험실의 연구 결과 확인되었다[9].

본 연구에서는 BPH를 이용 에폭시 당량이 다른 두 가지의 에폭시계에 대한 반응메카니즘, 열적특성 및 유변학적 특성을 시차주사열분석기(Differential Scanning Calorimeter, DSC), 적외선 분광 분석기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR), 및 Dynamic Viscometer를 이용하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

에폭시 수지는 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidylether of bisphenol A형인 YD-128(국도화학(주): e.e.w. = 185-190 $g eq^{-1}$, 점도 11,500-13,500 cps at 25°C, 이하 DGEBA)와 diglycidylether of bisphenol F형인 YF-161(국도화학(주): e.e.w. = 170-175 $g eq^{-1}$, 점도 = 5,000-7,000 cps at 25°C, 이하 DGEBF)를 사용하였으며 촉매로 이용된 N-Benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (이하 BPH)는 기 보고된 바와 같이 Pyrazine과 Benzyl bromide를 출발 물질로 하여 자체 합성하여 사용하였다[9]. Fig. 1과 Table 1에 에폭시 수지(DGEBA, DGEBF)와 BPH의 화학구조와 분자량을 나타내었다.

2.2. 시편제조

BPH와 에폭시 수지를 정해진 무게비(0.5 wt%, 3 wt%, 5 wt% BPH)로 혼합한 후 약 30분 정도 실온에서 Stirring 시킨 후 실온으로 유지되는 진공 Oven내에서 감압하여(30in Hg) 약 1시간 유지시켜 기포를 제거한 후 실험을 수행하였다.

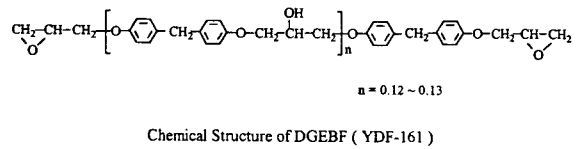
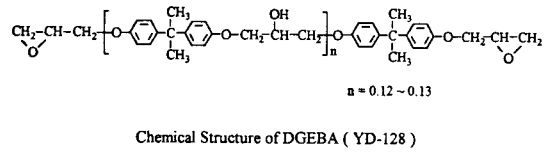
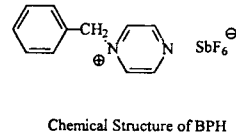


Fig. 1. The chemical structures of the DGEBA, DGEBF and BPH.

Table 1. Chemical Properties of BPH, DGEBA, and DGEBF

Materials	Structure	Molecular Weight ($g \cdot mol^{-1}$)	Molar Ratio (Mole of Epoxide or Hydroxyl/ Mole of BPH)			
			Epoxide		Hydroxyl	
			0.5wt%	3.0wt%	0.5wt%	3.0wt%
BPH	$C_{11}H_{11}N_2Sb_1F_6$	381	—	—	—	—
DGEBA	$C_{21}O_4H_{21}-(C_{18}O_2H_{22})_{0.12}$	374	532.0	64.8	266.0	32.4
DGEBF	$C_{19}O_4H_{20}-(C_{16}O_2H_{18})_{0.12}$	342	582.0	71.0	291.0	35.5

2.3. 측 정

에폭시/BPH 혼합물의 경화 반응에 대한 열 분석과 유리전이 온도(Tg)의 측정을 위하여 TA9900이 장착된 Du-Pont DSC 910을 사용하였고 시료의 양은 5~10 mg을 이용하였다.

에폭사이드의 전환율 계산을 위해 이용된 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)은 고온에서 실험이 진행되어야 하기 때문에 Grasedy-Specac Hot Cell이 부착된 Hartmann & Brawn Model Bomen MB 102 분광기를 이용하였다. Scan 횟수는 20이었고 Scan 범위는 400에서 4,000 cm^{-1} 이었다.

겔화 시간 측정을 위해 이용된 동력학적 유변측정기는 Parallel plate geometry를 가지는 Physica (Rheo Lab. MC10)를 이용하였다. Plate는 직경이 50 mm인 분리가능한 것을 이용하였고 Gap size는 0.5 mm이었다. Chamber내는 질소분위기로 유지되었고 실험 전 측정온도에서 10분간 유지 시킨 후 시료를 투입하고 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 에폭시/BPH 혼합물의 동적 DSC 결과를 보여주는 것으로 Fig. 2의 (a)와 (b)는 BPH를 0.5 wt% 함유한 에폭시 수

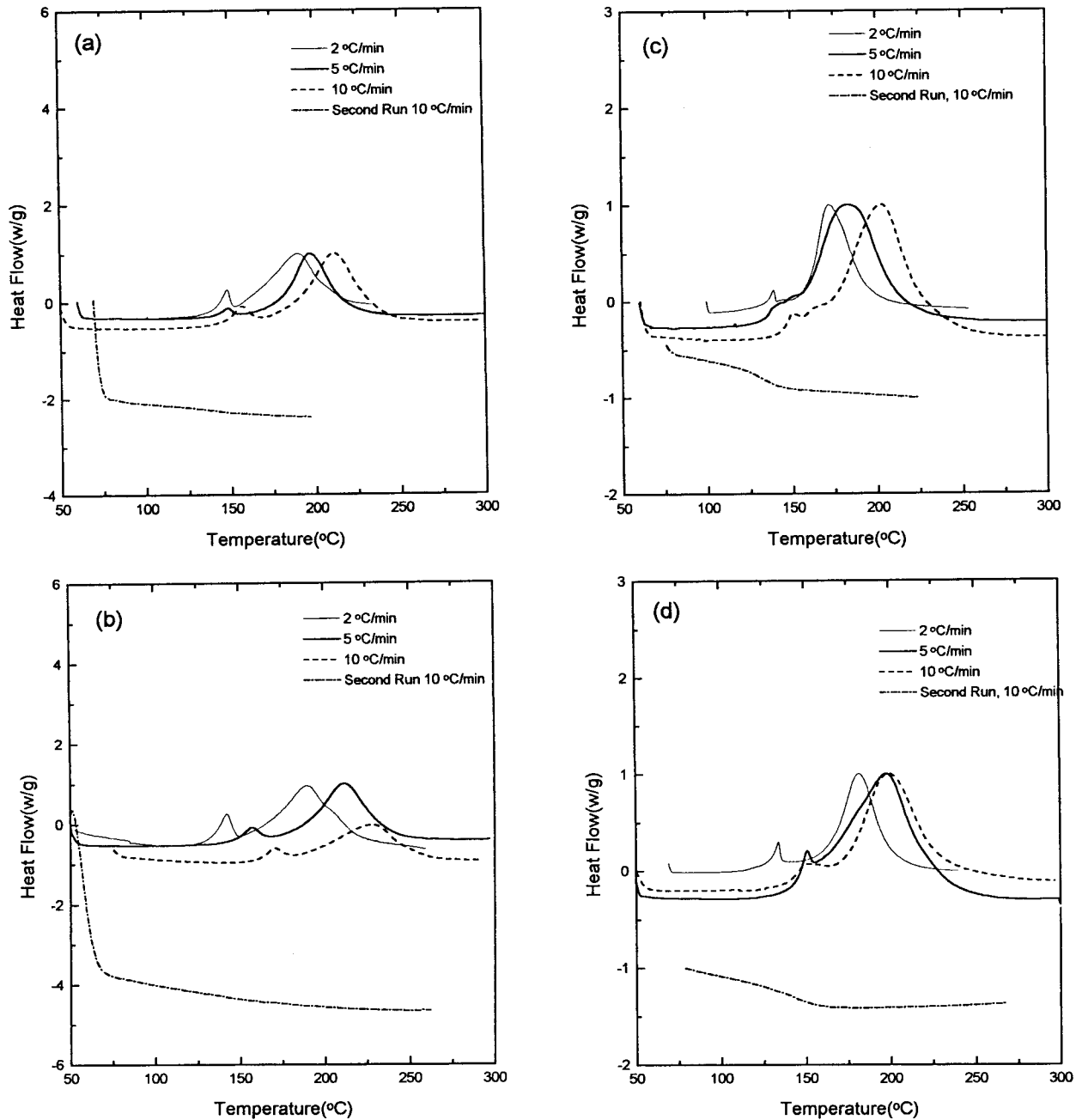


Fig. 2. DSC thermograms of the epoxy/BPH systems at different heating rates; (a) DGEBA/0.5 wt% BPH, (b) DGEBF/0.5 wt% BPH, (c) DGEBA/3.0 wt% BPH, and (d) DGEBF/3.0 wt% BPH.

지의 DSC 결과를 나타낸 것이다. DGEBA/BPH계의 경우 DGEBF/BPH계 대비 반응 최대온도가 낮게 나타나는데 이 결과로부터 DGEBA/BPH 계가 상대적으로 저온에서 반응이 가능하고 같은 경화 조건에서 경화반응이 빠르게 진행될 것으로 예측 할 수 있다. 이는 Table 1에서 보여주듯이 두 에폭시 수지의 에폭시 당량 차이로 인해 동일한 무게비로 에폭시 수지에 BPH가 혼합될 경우 BPH에 대해 에폭시 내의 반응기인 수산화기 및 에폭사이드의 몰비(Mole Ratio)에 차이를 보이고 이 차이는 BPH의 함량이 적게 포함된 경우 반응에 영향을 주는 것으로 해석할 수 있다. 다음으로 Fig. 2의 (c)와 (d)는 BPH를

3 wt% 함유한 에폭시 수지의 DSC 결과를 나타낸 것으로 반응 최대온도의 경우 0.5 wt%와 유사한 경향을 보인다. 그러나 발열 피크의 patterns에 있어서는 BPH를 3 wt% 함유한 경우에 복잡해짐 (저온쪽에 두개의 피크)을 볼 수 있고 이 현상은 DGEBA/BPH의 경우 더욱 뚜렷해 짐을 알 수 있다. 이는 BPH의 양이 증가하면서 에폭시 수지내에 에폭사이드 뿐 아니라 수산화기와 반응도 증가하면서 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. Gu[6]등이 제안한 수산화기를 포함하는 에폭시 수지/양이온 촉매 경화반응 메카니즘과 위 DSC 결과로부터 두 경우의 에폭시 수지와 BPH계의 개시 반응에 대해서 다음과 같

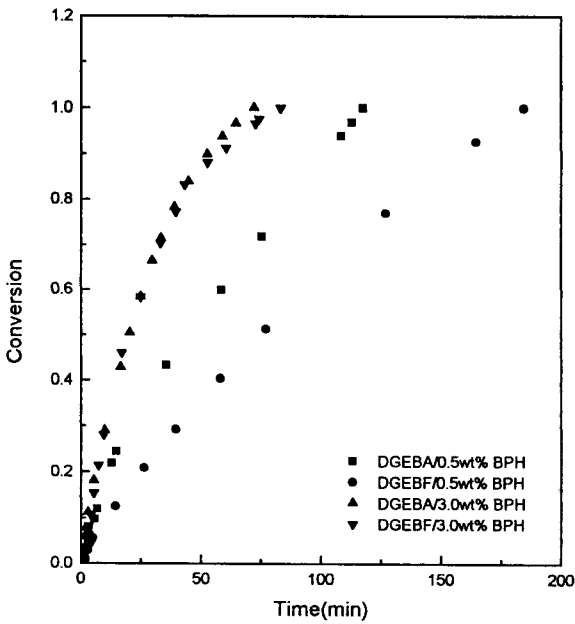
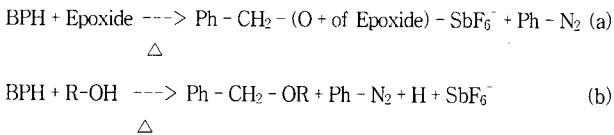


Fig. 3. Conversion of epoxy/BPH systems obtained from isothermal DSC thermograms at 150°C.

이 반응 메커니즘을 제안하였다.



위에서 R-OH는 에폭시 수지내의 수산화기를 나타내는 것이다. 즉 에폭사이드와 BPH 반응 외에 수산화기와 BPH의 반응에 의해 생성된 $\text{H} + \text{SbF}_6^-$ 가 Lewis 산에 의한 양이온 중합 반응[10]에 의해 반응에 참여하는 것이다. Fig. 3은 150°C에서 수행한 등온 DSC 결과의 발열반응 곡선의 면적으로부터 얻은 전환율을 보여주는 것으로 Fig. 3의 사각형과 원 기호는 0.5 wt% BPH를 포함하는 경우로 DGEBA/BPH계에 있어서 경화 반응이 빠르게 진행되는 것을 볼 수 있는데 이는 DGEBA/BPH계의 경우 위에서 설명한 바와 같이 에폭시 당량이 커 단일 BPH에 대한 에폭시 수지내의 반응기와의 몰비가 증가하여 적은 양의 BPH를 함유하는 경우에 반응에 영향을 미쳐 초기 단계에서 반응이 빠르게 진행되기 때문이다.

Fig. 3의 삼각형과 역삼각형 기호는 3.0 wt% BPH를 포함하는 경우를 나타낸 것으로 경화 반응 진행정도(전환율)가 0.5 wt%의 경우와는 달리 초기 전환율에는 약간의 차이를 보이나 전체적으로는 큰 차이를 보이지는 않는데 이는 BPH의 양이 많아지면서 에폭시 수지의 당량 차이에 의한 BPH와 에폭시 내의 반응기(수산화기와 에폭사이드)의 몰비가 전체 반응 메커니즘에 큰 영향을 주지 못하기 때문으로 사료된다. Fig. 3의 전환율은 다음 식에 의해서 구해 졌다.

$$\text{Conversion} = \frac{(\Delta H_0 - \Delta H_t)}{\Delta H_0} \quad (1)$$

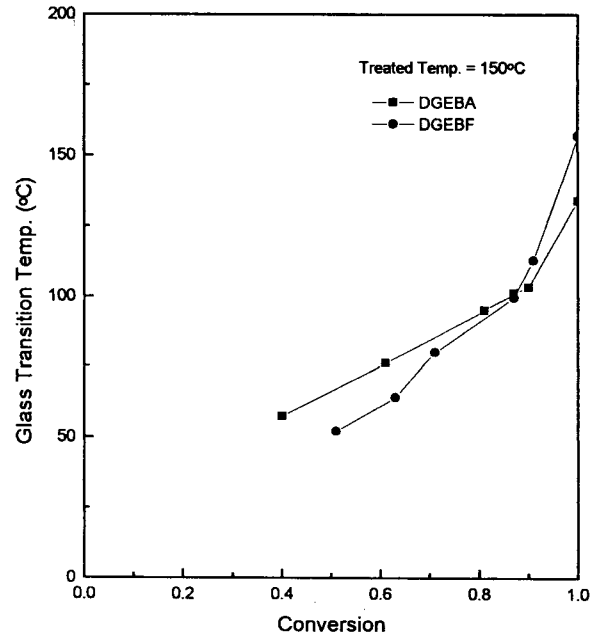


Fig. 4. Glass transition temperatures of epoxy/3.0 wt% BPH systems vs conversion at 150°C.

여기서, ΔH_0 와 ΔH_t 는 전체 발열량과 시간 t 동안 반응한 후의 발열량을 의미한다. Fig. 2의 Second run에서 구한 유리전이 온도의 경우 DGEBF/BPH계에 있어서 높은 값을 보여주고 있다. 이에 대한 추가 확인을 위해 전환율과 유리전이온도를 150°C에서 일정시간 반응시킨 후의 시료를 동적 DSC를 이용하여 식 (1)로부터 구하였다.

Fig. 4는 BPH를 3 wt% 함유한 에폭시 수지의 전환율에 따른 유리 전이 온도를 나타낸 것이다. 반응 초기에서는 DGEBA/BPH 경우의 유리전이온도가 높게 나타나는 반면에 완전 경화가 일어나는 반응 후반부에서는 반전되는 현상을 보여주고 있다. 이는 반응 초기에 DGEBA의 당량이 높고 BPH와 에폭시 수지내의 반응기와의 반응성이 높아 반응 초기에 상대적으로 분자량의 증가가 크기 때문에 유리 전이 온도가 높게 나타나는 반면에 후반부에서는 DGEBF/BPH의 경우 초기 에폭시 당량이 적어 경화 반응이 진행된 후의 경화 구조가 보다 치밀해 진 것으로 해석할 수 있을 것이다. Skourlis[7]등은 에폭시 (DGEBA)와 아민 (Diamine PACM 20)계에 대해서 에폭시의 분자량의 변화가 유리전이온도에 미치는 영향에 대해 연구한 결과 분자량이 높은 경우 Crosslink 사이의 분자량 (M_c)을 증가시켜 유리전이온도가 낮은 값을 얻어 본 연구 결과와 같은 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

에폭시/아민 계의 여러 FT-IR 실험 결과들로부터[11-13] 방향족 수소의 피이크는 1510 cm^{-1} 에서 나타나고 또한 이 피이크는 경화반응에 참여하지 않기 때문에 에폭사이드의 전환율 계산 시 기준 피이크로 주로 이용된다. C-O 피이크의 경우는 $1,000 \text{ cm}^{-1}$ 과 $1,200 \text{ cm}^{-1}$ 사이에서 나타나고 수산화기의 피이크는 $3,500 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 마지막으로 에폭사이드의 피이크는 913 cm^{-1} 에서 나타난다. Fig. 5는 DGEBA/BPH계의 150°C에서 반응 시간에 따른 FT-IR 분석결과를 나타낸 것으로 Fig. 5 (a)

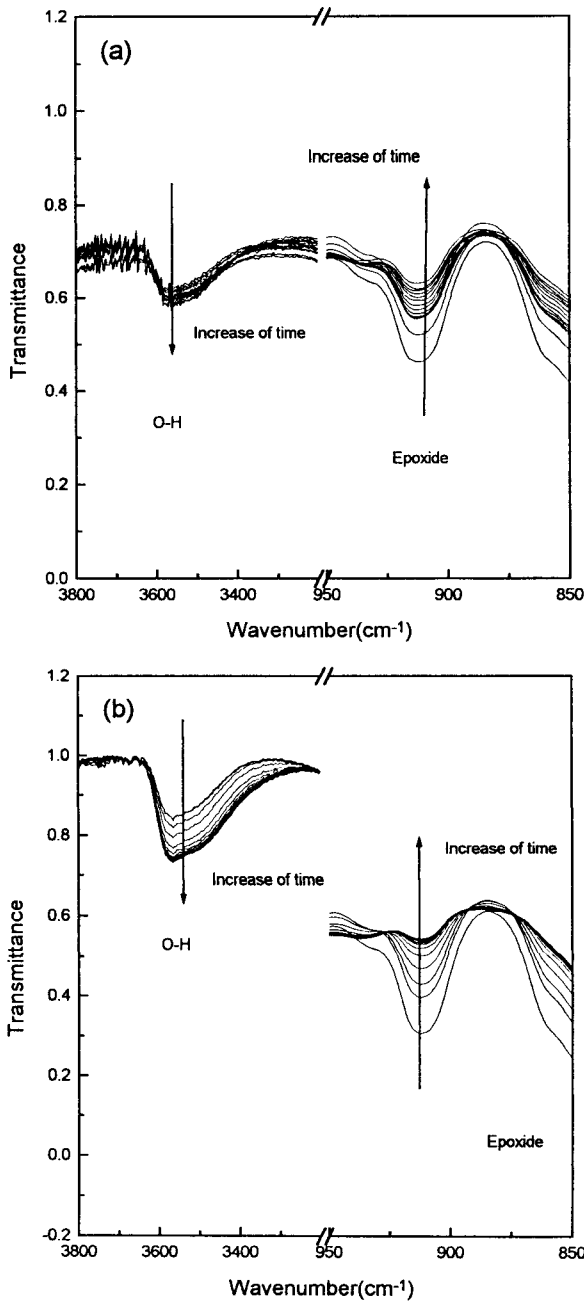


Fig. 5. FT-IR spectra of DGEBA/BPH system at 150°C; (a) 0.5 wt% BPH and (b) 3.0 wt% BPH.

는 0.5 wt% BPH를, Fig. 5 (b)는 3.0 wt% BPH를 각각 나타낸 것이다. 이 FT-IR 분석결과에 의하면 반응이 진행됨에 따라 에폭사이드 피이크가 점차 줄어드는 것을 알 수 있다. 에폭사이드 피이크 변화로부터 에폭사이드의 전환율 계산식은 아래와 같다.

$$\alpha_E(t) = 1 - \frac{(A_{913}/A_{1510})_{t=\tau}}{(A_{913}/A_{1510})_{t=0}} \quad (2)$$

여기서, A_{913} 와 A_{1510} 은 에폭사이드와 방향족C-H의 피이크를 나타낸다. DGEBA/BPH계의 FT-IR 또한 Fig. 5의 결과와 유사한

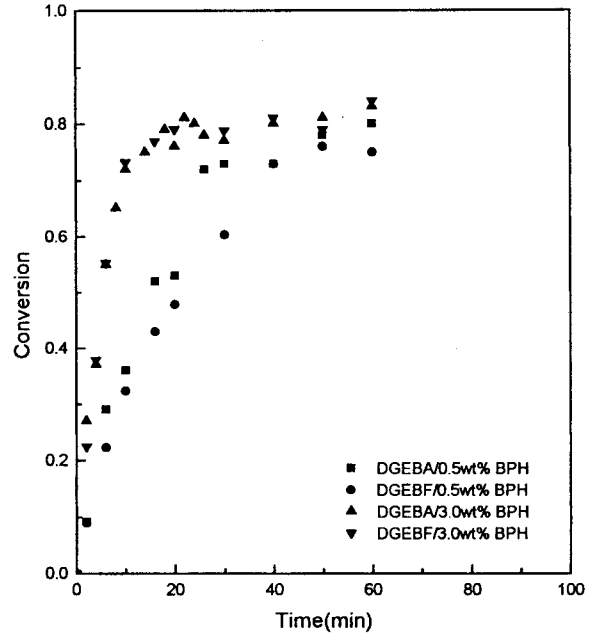


Fig. 6. Conversion of epoxide vs time at 150°C.

경향을 나타내었다.

Fig. 6은 경화 시간과 에폭사이드의 전환율을 나타낸 것이다. BPH가 0.5 wt% 첨가된 경우 전환율은 경화 시간이 증가함에 따라 일정한 값에 도달하는 것을 알 수 있고 일정치에 도달하는 시간이 DGEBA/BPH의 경우에 보다 빠르게 나타났다. 특히 반응 초기 영역에서의 전환율은 DGEBA/BPH 경우에 크게 나타나 반응의 진행 정도가 빠름을 알 수 있는데 이들 결과와 DSC 0.5 wt% 결과와 잘 일치함을 확인 할 수 있다. BPH가 3.0 wt%인 경우에는 시간에 따른 반응 진행정도에 큰 차이를 보이지 않음을 확인할 수 있고 이 결과 또한 DSC 결과와 일치하는 경향을 보인다. 수산화기의 FT-IR 결과는 수소 결합의 존재로 인하여 일반적으로 피이크 해석이 복잡한 것으로 알려져 있다[6]. 에폭시/BPH 계에 대한 수산화기의 FT-IR 피이크를 반응 시간에 따라 살펴보면 0.5 wt%의 경우에는 거의 일정하거나 약간 증가하는 경향을 보이는 반면 3 wt%의 경우는 반응 시간에 따라 그 증가하는 폭이 상당히 커지고 있음을 볼 수 있는데, 이는 시간이 경과함에 따라 가교 반응이 진행되면서 가교 구조가 치밀해져 Intermolecular Hydrogen Bonding[11]의 정도가 증가하면서 나타나는 현상으로 해석할 수 있고, BPH 함량이 높은 경우 반응이 진행됨에 따라 가교 구조가 더욱 치밀해져 증가 폭이 커지는 것으로 해석할 수 있다.

겔화 과정에 있어서 겔화점을 유변학적 실험으로부터 결정하는 시도들이 진행되어 왔다[14-17]. 그 중에서 저장 탄성율 (Storage Modulus, G')과 손실 탄성율 (Loss Modulus, G'')의 교차점 ($G'/G'' = 1$)을 겔화점으로 선정하는 것이 가장 일반적으로 사용되고 있다. G'/G'' 은 액상일 경우 1보다 작은 값을 보이는 반면 탄성 고체에서는 1보다 큰 값을 보여준다. 경화계의 반응 초기에는 액상 특성이 지배하여 계의 점성적인 성질로 인해 G' 성분보다 G'' 성분이 높게 나타나다가 반응이 진행되어 탄성

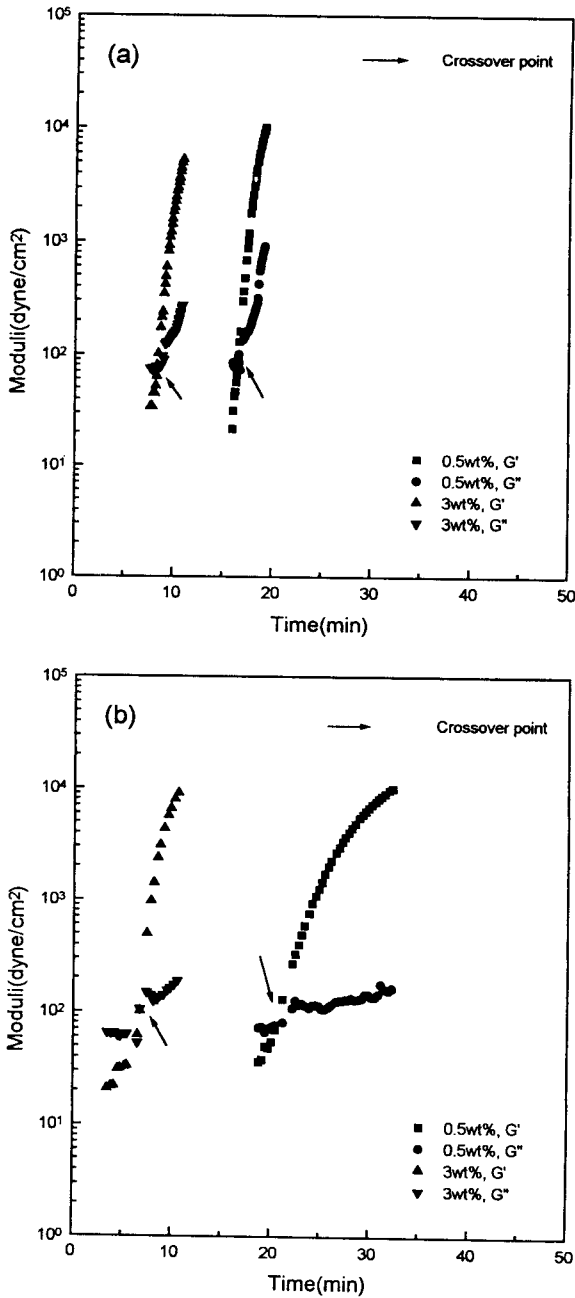


Fig. 7. Moduli profiles of epoxy/BPH systems at constant frequency (5Hz); (a) DGEBA/BPH and (b) DGEBF/BPH.

고체의 성질에 가까워지면서 G' 이 지배하는 전환점이 존재하게 된다. 이 전환되는 점을 겔화점으로 정의하는 것이다. 즉 이 시점부터 경화계는 3차원의 가교 구조를 형성하기 시작한다. 에폭시/BPH 계의 함량별로 경화시간에 따라 저장 탄성율과 손실 탄성율의 변화에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. BPH의 함량이 높을수록 겔화점 ($G'/G'' = 1$)에 도달하는 시간이 빨라졌고 또한 DGEBA/BPH의 경우가 DGEBF/BPH 대비 겔화점 도달 시간이 빠름을 알 수 있었다.

온도에 따라 저장 탄성율과 손실 탄성율의 교차점으로부터

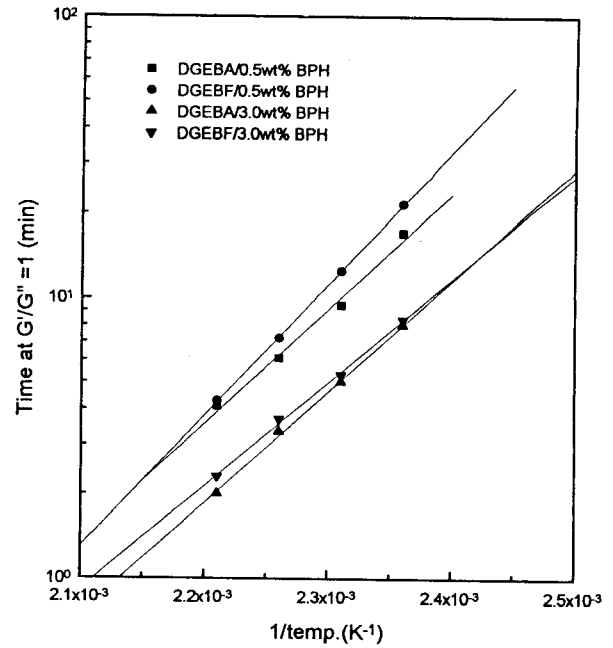


Fig. 8. Arrhenius plot of time at moduli crossover point.

Table 2. The Characteristics of Epoxy/BPH Systems

wt% of BPH	Items			
		Time ^a (min)	E_p^b (kJ.mol ⁻¹)	Correlation Coefficients
0.5	DGEBA	17.1	33.4	0.99536
	DGEBF	21.2	38.8	0.99912
3	DGEBA	8.2	31.9	0.99893
	DGEBF	8.1	30.7	0.99866

a : Time of $G'/G'' = 1$ at 150°C

b : Activation energy by Arrhenius plot at $G'/G'' = 1$.

구한 겔화 시간을 온도의 역수로 Fig. 8에 나타내었다. 경화 반응이 Thermally Activated Process에 의해 지배된다고 가정하면 겔화 시간, t_{gel} ,은 다음과 같은 Arrhenius 식에 의해 표현될 수 있다[18-19];

$$t_{gel} = K_t \exp(E_t / RT) \quad (3)$$

여기서, E_t 는 활성화에너지, R은 기체상수, T는 온도를 나타낸다.

BPH/에폭시계에 대한 수식 (3)의 적용 가능성은 Figure 8의 선형으로부터 확인 할 수 있다.

Table 2는 에폭시/BPH계의 저장 탄성율과 손실 탄성율의 교차점에서의 시간과 식 (3)에서 구한 활성화에너지를 나타낸 것이다. 활성화에너지 값이 31-39 kJ.mol⁻¹ 사이로 에폭시/아민계에서 일반적으로 보여주는 50-80 kJ.mol⁻¹ 보다는 낮은 값을 보여주고 있다. 특히 DGEBF에 BPH가 0.5 wt% 포함된 경우는 39 kJ.mol⁻¹로 큰 값을 보여주는데 이는 BPH 함량이 적을 경우 에폭시 수지내의 반응기와 BPH의 물비가 반응 초기 단계에서의 개시반응에 큰 차이를 나타내 이로 인한 겔화점 도달 시간

의 온도 의존성에 차이를 보이는 것으로 해석될 수 있을 것이다.

4. 결 론

에폭시 수지내에서 반응기들의 반응성의 양이온 촉매인 BPH와의 경화반응에 미치는 영향을 에폭시 당량이 다른 두 가지 에폭시 수지 DGEBA와 DGEBF를 이용하여 비교 분석하였다. DGEBA/BPH의 경우 발열반응의 최대 온도가 낮고 복잡한 반응 기구(3개의 발열 피크)를 보이는 것이 동적 DSC결과를 통해 확인되었다. BPH 함량이 적게 함유된 (0.5 wt% BPH) DGEBA/BPH 경우, 150°C 등은 DSC와 FT-IR로부터 얻은 전환율은 반응 초기에 DGEBF/BPH 대비 크게 나타났고 전환율의 최대값 도달시간 또한 빨라졌다. 이들 결과는 BPH 함량이 적은 경우 에폭시 당량차이로 인한 에폭시 수지의 반응기와 BPH의 몰 비 차이가 반응에 영향을 미쳐 나타나는 현상으로 해석할 수 있을 것이다. 또한 완전 경화시 유리전이온도는 DGEBF/BPH의 경우가 DGEBA/BPH의 경우보다 높게 나타남을 알 수 있었는데, 이들 차이는 DGEBA와 DGEBF의 에폭시 당량의 차이로 설명 되어질 수 있다. 겔화점으로 정의되는 저장탄성율과 손실 탄성율의 교차점($G'/G'' = 1$)의 경우 DGEBA의 경우에 도달시간이 빠르게 나타났고 DSC 및 FT-IR 결과와 일치하는 경향을 보였다. 온도에 따른 $G'/G'' = 1$ 에서의 시간을 이용하여 구한 활성화에너지 값이 31-39 kJ.mol⁻¹ 사이의 값을 보여주고 특히 DGEBF에 BPH가 0.5 wt% 포함된 경우는 39 kJ.mol⁻¹로 큰 값을 보여주는데 이는 BPH 함량이 적은 경우 에폭시 수지내의 반응기와 BPH의 몰 비가 반응 초기 단계에서의 개시반응에 큰 차이를 나타내 이로 인한 겔화점 도달 시간의 온도 의존성에 차이를 보이는 것으로 해석될 수 있다

참 고 문 헌

1. J. V. Crivello and J. L. Lee, *Macromolecules*, **14**, 1141 (1981).
2. I. I. Abu-Abdoun and A. Ali, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1439 (1993).
3. S. P. Pappas and L. H. Hill, *J. Coat. Technol.*, **53**, 43(1981).
4. T. Endo, A. Kikkawa, H. Uno, and H. Sato, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **27**, 73(1989).
5. K. Morio, H. Murase, and H. Tsuchiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5727(1986).
6. J. Gu, S. C. Narang, and E. M. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2997(1985).
7. T. P. Skourlis and R. L. Mccullough, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 481(1996).
8. S. B. Lee, Y. S. Park, K. W. Lee, and T. Endo, *Chem. Lett.*, **17**, 287(1995).
9. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
10. H. F. Mark, R. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, *Encyclopedia of Polym. Sci. Eng., 2nd Ed.*, **6**, 340(1986).
11. Y. G. Lin, H. Sautereau, and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2171(1986).
12. X. Wang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2267 (1991).
13. T. P. Skourlis and R. L. Mccullough, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 481(1996).
14. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
15. D. Adolf, J. E. Martin, and J. P. Wilcoxon, *Macromolecules*, **23**, 527(1990).
16. J. J. Imaz, N. Markaide, M. J. Jurado, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, *Eur. Polym. J.*, **28**, 299(1992).
17. P. J. Halley and M. E. Mackey, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 593 (1996).
18. J. M. Kenny, A. Maffezzoli and L. Nicolais, *Compo. Sci. & Technol.*, **38**, 339(1990).
19. J. M. Kenny and M. Opalicki, *Compo. Part A.*, **27A**, 229 (1996).