Polymer (Korea), Vol. 27, No. 3, pp 210-216 (2003)

전자선 조사에 의한 고리지방족/DGEBA 에폭시 블렌드 시스템의 경화 및 기계적 특성

이재락 · 허건영 · 박수진†
한국화학연구원 화학소재연구부
(2002년 12월 28일 접수, 2003년 4월 1일 채택)

Cure and Mechanical Behaviors of Cycloaliphatic/DGEBA Epoxy Blend System using Electron-Beam Technique

Jae-Rock Lee, Gun-Young Heo, and Soo-Jin Park†
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. BOX 107, Yusong, Daejon 305-600, Korea
†e-mail : psjin@pado.krict.re.kr
(Received December 28, 2002;accepted April 1, 2003)

초록 : Benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate를 함유한 4-vinyl-1-cyclohexene diepoxide (VCE)/ diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) 에폭시 블렌드를 전자선을 사용하여 경화하였다. 그리고 VCE에서 DGEBA의 함량이 경화 거동, 열적 그리고 기계적 특성에 미치는 영향을 연구하였다. VCE/DGEBA 블렌드계의 조성은 100 : 0, 80 : 20, 60 : 40, 40 : 60, 20 : 80, 및 0 : 100 wt%로 하였다. 경화 거동과 열안정성은 근적외선 분광기와 열중량 분석기로 각각 측정하였다. 또한 기계적 계면 특성을 연구하기 위하여 경화된 시편의 임계응력 세기인자 (K_{IC}) 실험을 수행하였다. 그 결과 DGEBA 함량 증가와 함께 수산화기와 카보닐기에 기인한 짧은 곁사슬 구조와 사슬 절단의 감소가 근적외선 분광법에 의해서 측정되었다. 그리고 열안정성 인자들로서 초기 열분해 온도 (IDT), 최대 무게 감량시 온도 (T_{max}), 그리고 분해 활성화 에너지 (E_d)는 DGEBA 함량 증가와 함께 증가하였다. 이러한 결과들은 DGEBA 함량 증가에 따른 점도의 감소와 안정된 방향족 고리 구조, 그리고 grafted IPN 구조로 설명될 수 있었다. 또한 최대 K_{IC} 값은 40 : 60 wt%에서 보였다.

ABSTRACT : 4-Vinyl-1-cyclohexene diepoxide (VCE)/diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy blends with benzylquinoxalinium hexafluoroanti-monate were cured using an electron-beam technique. The effect of DGEBA content to VCE on cure behavior, thermal stabilities, and mechanical properties was investigated. The composition of VCE/DGEBA blend system varied within 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, and 0:100 wt%. The cure behavior and thermal stability of the cured specimens was monited by near-infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis, respectively. Also, the critical stress intensity factor (K_{IC}) test of the cured specimens was performed to study the mechanical interfacial properties. As a result, the decreases of short side-chain structure and chain scission were observed in NIR measurements as the DGEBA content increases, resulting in varying the hydroxyl and carbonyl groups. And, the initial decomposition temperature (IDT), temperature of maximum weight loss (T_{max}), and decomposition activation energy (E_d) as thermal stability factors were increased with increasing the DGEBA content. These results could be explained by mean of decreasing viscosity, stable aromatic ring structure, and grafted interpenetrating polymer network with increasing of DGEBA content. Also, the maximum K_{IC} value showed at mixing ratio of 40:60 wt% in this blend system.

Keywords : *epoy resin, electron-beam, cure behavior, thermal stability, critical stress intensity factor, grafted IPN.*

1. 서론

일반적으로 keV에서 MeV 사이의 에너지와 함께 전자들이 물질에 흡수될 때 에너지 분해공정의 결과로서 이차전자들이 생성되게 된다. 그리고 이 이차전자들은 흡수체의 분자와 원자의 쿨롱 인력에 관계하며 결국 라

니칼, 이온, 분리된 전자, 그리고 분자 혹은 원자의 들뜬 상태를 일으킨다.[1,2] 그러면 이러한 전자들은 물질에서 화학적 변화를 개시할 수 있게 되고, 빠른 전자의 활동에 의해서 물질은 개질된다. 이러한 방법은 40년이 넘게 고분자의 구조와 특성 변화에 사용되어져 왔고 전자와 다른 이온들의 조사는 고분자의 가교, 융합, 그리고 분해를 야기할 수 있는 것으로 보고되어지고 널리 연구되어졌다.[1-3]

최근 이러한 전자에 의한 고분자 가교에 전자선 (electron-beam, 이하 EB)이 사용되어지게 되었고, 일반적으로 열경화성 수지의 경화공정에 적용되었다. 초기에 이 전자선 경화는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 그리고 말레이미드 등과 같은 비닐 단량체 수지의 경화에 사용되어졌으며, 이들은 EB에 의해 생성된 라디칼에 의해 반응이 진행되는 것으로 알려지게 되었다.[4,5] 그리고 후에 Crivello 등에[6] 의해 EB 경화에 적용할 수 있는 수지와 개시제가 개발됨에 따라 비닐 단량체뿐 아니라 에폭시 수지와 같은 대표적인 범용 열경화성 수지에까지 넓어졌으며, 그 적용범위 또한 코팅 및 잉크 산업뿐 아니라 우주·항공 산업에 필수적인 복합재료 제조에까지 확장되었다.[3-6]

EB 경화에서 에폭시 수지의 경우에는 양이온 개시제의 존재 하에서만 양이온 중합 반응에 의해 경화 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.[6] 따라서 양이온 개시제와 수지의 선택이 EB 경화물의 물성 결정에 매우 중요한 요소인데 현재까지 보고된 EB 경화형 열경화성 수지로는 고리지방족 에폭시 수지가 가장 반응활성이 높은 것으로 알려져 있으며, 개시제로는 iodonium 염과 sulfornium 염이 대표적으로 사용되었다.[7,8]

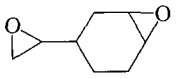
고리지방족 에폭시는 대표적인 열경화성 수지인 2관능성 에폭시 수지 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)에 비해 월등히 낮은 점도를 가지고 있어 경화 반응성 및 가공성이 우수하여 EB 경화 공정에 적합한 수지이다.[9] 그러나 수지 내에 수산기와 방향족 고리가 없어 DGEBA에 비해 물성저하와 열안정성이 떨어지는 등의 문제점을 가지고 있고, 개시제인 iodonium 염과 sulfornium 염들 또한 광에 의한 활성은 우수하지만 열에 대해 활성이 떨어지는 등의 단점을 가지고 있어 열과의 복합경화에 사용되기 어렵기 때문에 최근에는 이러한 문제를 해결할 수 있는 새로운 EB 경화용 개시제와 다른 수지와의 블렌딩을 통한 물성의 향상이 필요하게 되었다.[10]

따라서 본 연구에서는 화학적 구조와 점도가 다른 두 에폭시 수지 고리지방족 에폭시 수지와 DGEBA 에폭시 수지를 블렌드하였고 개시제로서 benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate (BQH)를 사용하여 전자선 경화한 후 경화된 경화물의 DGEBA 함량 변화에 따른 열안정성 및 기계적 물성을 연구하였다. EB 경화된 에폭시 블렌드 시스템의 경화에 의한 관능기 변화는 근적외선 분광기로 확인하였고, 열안정성과 열분해 특성은 열중량분석기를 사용하여 알아보았다. 또한 각각의 경화시편 기계적 물성은 K_{IC}를 측정하여 고찰하였다.

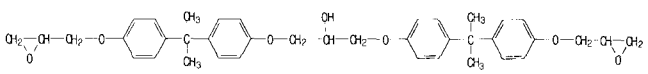
2. 실험

재료. 본 실험에서 사용한 고리지방족계 에폭시 수지로는 Aldrich사의 4-vinyl-1-cyclohexene diepoxide (VCE)를 사용하였으며 DGEBA계 에폭시 수지로는 국도화학의 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학(주) : YD-128, 점도 12000 cps, 밀도 1.16 g/cm^3 E.E.W=185~190 g/eq.)를 사용하였다. EB 경화 개시제로는 양이온 개시제인 BQH를 사용하였으며 재료의 화학구조식은 Figure 1에 나타내었다.

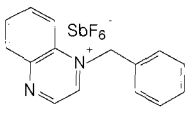
전자선 경화 시편의 제조. 개시제 BQH 1 phr을 에폭시 블렌드계에 고르게 분산시키기 위해서 아세톤 용매에 녹인 후 VCE와 DGEBA 각각의 조성(100 : 0, 80 : 20, 60 : 40, 40 : 60, 20 : 80, 0 : 100 wt%)에 혼합하여 교반한 후 실온의 진공 오븐에서 감압시켜 잔류 용매와 기포 등을 제거한 후 사용하였다. 이 잔류 유기용매, 기포 및 수분 등을 제거한 에폭시 수지를 성형 몰드에 채우고 필름을 씌운 후 전자가속기(electron-beam accelerator: National Composite Center at Ohio, USA)를 사용하여 3 MeV의 dose energy, 그리고 속도는 30 sec/sweep으로 조사하여 경화시켰다. 이때 dose 양은 총 200 kGy로 2 kGy로 나누어 연속적으로 조사하였다.



VCE



DGEBA



BQH

Figure 1. Structure of VCE, DGEBA and BQH.

경화 거동 측정. EB 경화에 의한 블렌드계의 화학적 구조 변화를 확인하기 위해 가시광선과 중간 적외선 영역 (400~14000 cm^{-1}) 사이에서 나타나는 흡수밴드를 측정하는 발전된 모니터링 기법인 근적외선 분광법 (near-infrared spectroscopy, NIRS)을 사용하였다. 또한 이 NIRS 분석을 통해 경화반응의 경화 동력학을 고찰하였으며, 본 연구에서 사용한 근적외선 기기는 Perstorp Analytical NIR system 6500을 NIR 스펙트라는 광섬유 탐침자를 사용하여 실험하였다.

열분석 실험. 본 VCE/DGEBA/BQH 블렌드 시스템에서 첨가한 DGEBA 함량 변화에 따른 EB 경화 시편의 열안정성을 측정하기 위해서 열중량 분석기 (thermogravimetric analysis, TGA : du Pont, TGA-2590)를 사용하였으며 이때의 실험 조건은 질소 분위기 하에서 승온속도는 10 ℃/min으로 측정범위는 30~850 ℃의 온도범위에서 실행하였다.

파괴 인성. 본 에폭시 블렌드 시스템의 기계적 특성을 알아보기 위해서 파괴인성 요소 중 하나인 임계응력 세기인자 (critical stress intensity factor, K_{IC})를 측정하였다. EB 경화된 시편을 ASTM D 5045-95 1a에 준하여 5개의 SENB (single edge notched bending) 시편으로 준비한 뒤 UTM (universal test machine, Lloyd)을 사용하여 측정하였다. 지지대간 거리와 시편 두께와의 비 (span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하였으며, cross-head speed는 1 mm/min로 유지하였고 K_{IC} 값은 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

경화 거동 측정. 본 VCE/DGEBA/BQH 블렌드 시스템의 EB 경화에 따른 화학적 구조 변화를 알아보기 위해 NIR을 사용하였다. Figure 2~4에 NIR 결과를 나타내었

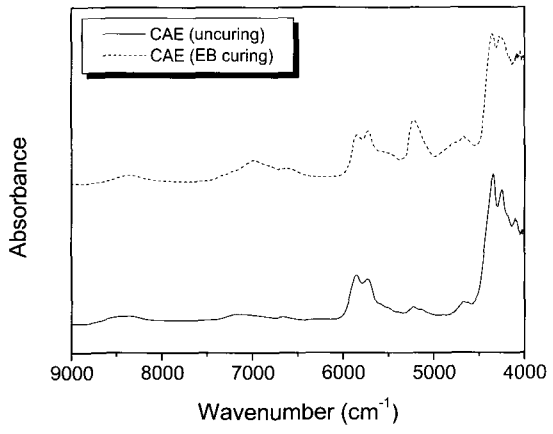


Figure 2. Near-IR spectrum of VCE epoxy resin.

Table 1. Band Assignment for Chemical Groups from NIR Absorption Spectra of VCE/DGEBA Blend System

wavenumber (cm^{-1})	chemical group
7200	- CH_2 fundamental stretching vibration
7000	- OH overtone and combination band
6067	first overtone of terminal (methylene) - CH fundamental stretching vibration
5990	phenyl C-H stretching overtone band
5890	aromatic - CH band
4980~5370	- OH str. + OH def. (absorbed water) - C=O str. second overtone
4682~4619	combination band of the conjugated C=C stretching with the aromatic -CH fundamental stretching
4530	conjugated epoxy CH_2 deformation band
4248	- CH_2 , CH combination band

고 본 블렌드 시스템의 NIR 특성 피이크를 Table 1에 요약하여 정리하였다.

일반적으로 양이온 개시제와 에폭사이드기를 가진 수지와의 EB 경화는 양이온 개시제가 EB에 의해 분해되어 양이온과 라디칼이 생성되고 이 생성된 이온 라디칼이 H^+를 빼냄으로써 counteranion으로서 사용되는 이온성 화합물, BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^- 등과 반응하여 생성된 protone 산에 의해서 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.[11] 이 proton 산은 에폭시 수지의 에폭사이드기와 반응하여 다시 oxonium 양이온을 생성하고 성장반응이 진행되어 결국 망상구조의 경화물로 변하게 된다.[12] 이러한 사실들로부터 본 연구에서 개시제로서 사용된 BQH가 EB에 의해서 반응 활성종인 광산을 생성하는 반응은 다음과 같은 식으로 요약할 수 있다.

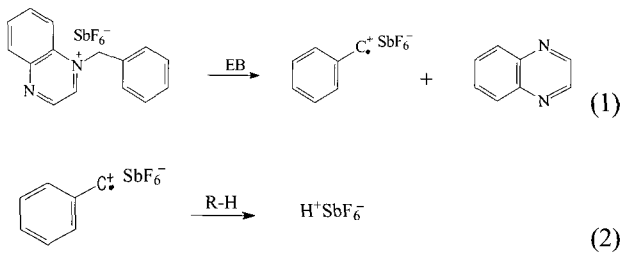
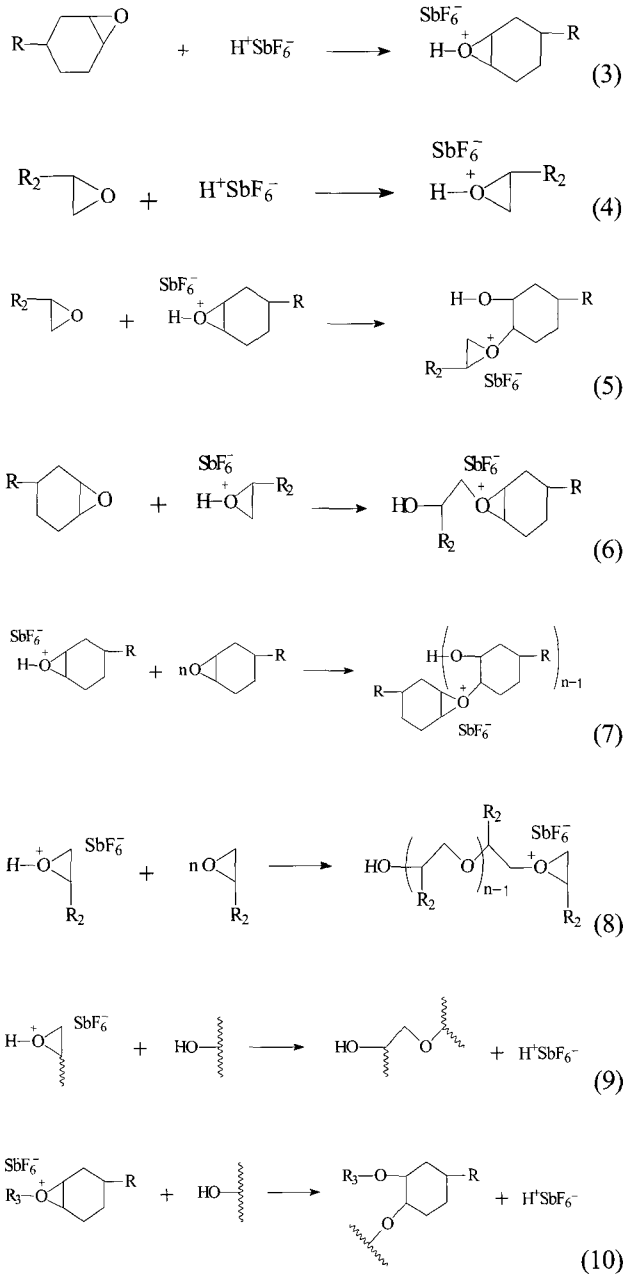


Figure 2에서 보는 바와 같이 VCE의 aliphatic 링에 의한 기준 band는 5000~6000 cm^{-1} 영역, 그리고 수산화기 영역인 7000 cm^{-1} 영역, 그리고 가장 중요한 에폭사이드 CH, CH_2 변형 밴드는 4350과 4200 부근에서 관찰되어졌다. 그러나 EB에 의해 경화가 진행되면 Figure 2의 경화 피이크에서 보는바와 같이 4350과 4200 cm^{-1} 부근의 에폭사이드 변형 피이크는 감소하고, 수분 측

성에 사용되는 수산화기 OH 피이크와 C=O 피이크를 포함하고 있는 4980~5370 cm^{-1} 피이크, 그리고 7000 cm^{-1} 부근의 수산화기 피이크가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 사실들과 앞서의 식 (1), (2)로부터 생성된 광산에 의한 VCE 수지의 경화 반응을 다음의 식과 같이 정리할 수 있다.



본 실험에서 사용된 VCE 에폭시 수지의 EB 경화에 의한 경화 메카니즘은 위의 식 (1)~(10)까지의 메카니즘이 주를 이룰 것으로 사료되나 식 (5)와 (6)에 의해서 생성된 oxonium 양이온과 수지 내 수산화기 및 (4)와 (8)에 의해 생성된 수산화기 등의 반응으로 인해서 복잡한 메카니즘을 가질 것으로 사료된다.

한편 Figure 3에 DGEBA의 EB 경화에 의한 NIR 피이크를 나타내었는데 Figure 3에서 보는바와 같이 VCE 에폭시 수지와 같이 몇 개의 특징적인 피이크가 확인되는데 DGEBA 수지의 화학적 구조와 관계된 정보를 담고 있는 4000~4900 cm^{-1}의 finger print 영역, 수분함량 측정에 사용되는 피이크와 경화반응에 참여하지 않는 기준 피이크가 존재하는 5000~6000 cm^{-1} 영역, 그리고 수산화기 영역인 7000 cm^{-1} 영역이다.[13] 특히 방향족 고리를 가지고 있는 conjugated epoxy CH_2 변형 밴드는 4530 cm^{-1} 부근에서 관찰되는데, 이 피이크는 EB 조사에 의해서 생성된 proton 산과 oxonium 양이온이 일으키는 반응, 즉 식 (3)에서 (8)과 같은 복잡한 반응을 통해서 에폭사이드가 개환되고 수산기를 생성함으로 7000 cm^{-1} 영역의 수산화기 피이크와 함께 변하게 된다. 그리고 에폭시 수지는 결과적으로 EB 조사에 의해 생성된 수산화기 또는 수지 내 수산화기와 oxonium 양이온이 일으키는 반응식 (9)와 (10)과 같은 반응에 의해 3차원 망상구조를 형성하게 된다. 따라서 경화가 진행될수록 이 4530 cm^{-1} 부근의 피이크는 규칙적으로 감소하게 되고 경화 후의 피이크를 통해서도 이 같은 사실이 확인되었다. 또한 DGEBA도 VCE 에폭시 수지와 마찬가지로 경화 후 7000 cm^{-1} 영역의 수산화기 영역이 경화 후 증가함이 관찰되었다.

이 같은 두 수지의 NIR 피이크 변화를 바탕으로 블렌드계의 EB 경화 후 NIR 피이크를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 DGEBA 함량이 증가할수록 4980~5370 cm^{-1} 부근의 피이크가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 4980~5370 cm^{-1} 부근의 피

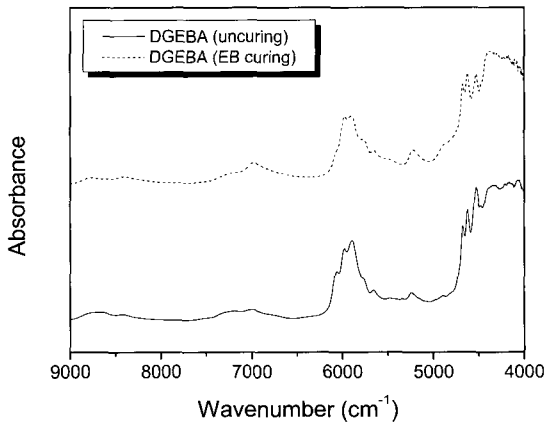


Figure 3. Near-IR spectrum of DGEBA epoxy resin.

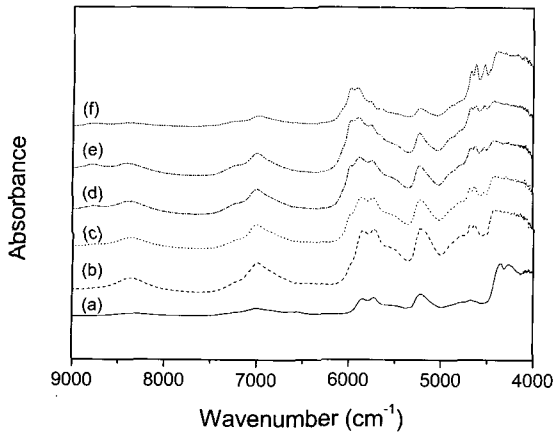
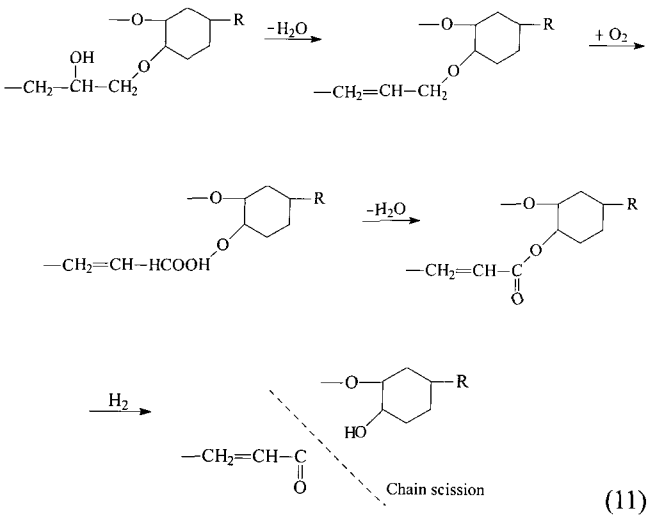


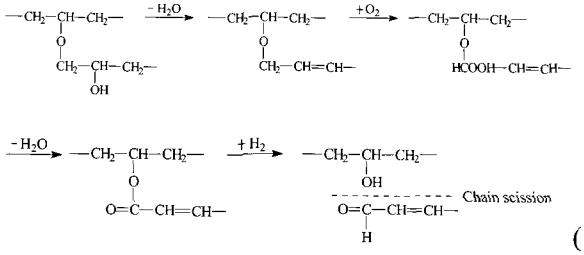
Figure 4. Near-IR spectrum of EB cured blend system. (a) VCE/DGEBA (100:0), (b) VCE/DGEBA (80:20), (c) VCE/DGEBA (60:40), (d) VCE/DGEBA (40:60), (e) VCE/DGEBA (20:80), and (f) VCE/DGEBA (0:100).

이크는 앞서도 설명한 바와 같이 수분 측정에 사용되는 수산화기 OH와 C=O에 관계된 피이크인데 이것으로부터 DGEBA의 함량이 증가할수록 수산화기 OH와 C=O의 증가를 가져오는 사슬 절단 반응이 감소하는 것으로 판단된다.[14,15]

그리고 그것은 VCE 에폭시 수지보다 상대적으로 낮은 EB 경화 반응성과 높은 점도를 가진 DGEBA의 함량이 증가할수록 수지의 점도가 증가하여 사슬 성장 자체가 감소하고 반응성이 떨어지기 때문으로 관찰된다. 사슬 절단의 메카니즘은 CAE계 수지의 반응 메카니즘에 대해 연구한 Abu-Abdoum 등과[16] DGEBA 수지의 사슬 절단 메카니즘을 연구한 Neiman 등의[17] 연구결과들을 적용해 다음과 같은 식으로 제안할 수 있다.



(11)



(12)

식 (11)은 VCE 에폭시 수지의 사슬 절단 메카니즘이며 식 (12)는 DGEBA의 사슬 절단 메카니즘이다. 본 VCE/DGEBA/BQH 블렌드계는 이 두 메카니즘이 같이 존재할 것으로 사료되며 반응성이 큰 VCE가 더 우세할 것으로 판단된다.

열적 분석. 본 VCE/DGEBA/BQH 블렌드계의 열안정성은 열중량 분석기 (TGA)로부터 측정되었으며 그 TGA 열분석도를 Figure 5에 나타내었다. 이 TGA 열분석도로부터 3차원 망상구조를 가지는 고분자 물질이 외부의 에너지에 의해 분해될 때 요구되는 에너지인 열분해 활성화 에너지를 구하였으며 이 때 사용된 계산식은 다음과 같은 Coats와 Redfern 방법을 사용하였다.[18]

$$\ln[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}] = \ln\frac{AR}{\beta E_d}(\frac{1-2RT}{E_d}) - \frac{E_d}{RT} \qquad (13)$$

식 (13)에서 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ vs $1/T$ 그래프의 기울기를 구한 다음, R을 곱해서 분해 활성화 에너지 (E_l)를 구할 수 있다.

위의 식 (13)을 사용하여 구한 열분해 활성화 값 (E_d)과 Figure 5로부터 얻어진 열분해 개시 온도 (IDT)와 최대 중량 감소시의 온도 (T_{max})를 Table 2에 나타내었다.

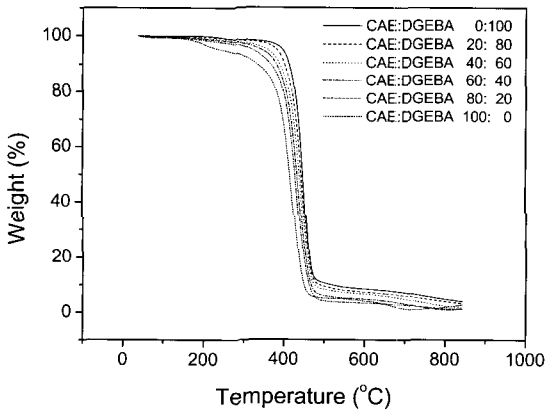


Figure 5. TGA thermograms of EB cured blend system.

Table 2에서 보는바와 같이 DGEBA 함량이 증가할수록 IDT와 T_{max}뿐만 아니라 열분해 활성화 에너지 모두 증가함을 알 수 있었다. 이는 열분석시 열에 의해 상대적으로 반응성이 떨어지는 DGEBA의 재가교가 이루어지는 한편 DGEBA의 높은 점도와 공명구조를 갖는 방향족 고리에 의한 bulk한 내부 구조가 유입되는 열을 흡수함으로써 열확산 및 열전달을 제한했기 때문으로 사료된다.[19,20] 또한 NIR 결과에서 살펴본 바와 같이 가수분해나 산화로 인한 탄소 이중결합과 카보닐기가 생성이 지연되어 사슬절단이 감소하였기 때문으로 판단된다.

파괴 인성. 본 VCE/DGEBA/BQH 블렌드 시스템의 EB 경화 시편의 크랙성장 저항 (crack growth resistance)을 나타내는 임계응력 세기인자 (critical stress intensity factor, K_{IC})는 다음과 같은 식 (14)으로부터 그 값을 구하였다.[21]

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{\frac{3}{2}}} \cdot Y \tag{14}$$

여기서 P는 하중, L은 span간의 거리, b는 시편의 넓이, d는 시편의 두께, 그리고 Y는 크랙 길이, 크랙 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor를 나타낸다.

식 (14)의 Y는 다음과 같은 식 (15)로 나타낼 수 있다.

Table 2. Thermal stability factors of VCE/DGEBA blend system

VCE/DGEBA (wt%)	IDT (℃)	T_{max} (℃)	E_d (kJ/mol)
100 : 0	246	422	124
80 : 20	320	433	144
60 : 40	343	439	153
40 : 60	359	445	164
20 : 80	381	447	186
0 : 100	396	449	220

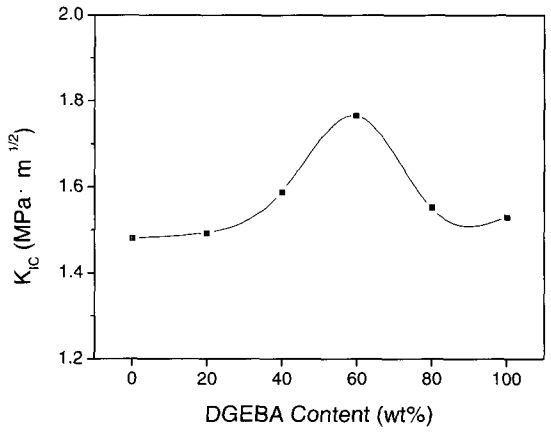


Figure 6. K_{IC} values of EB cured blend system.

$$Y = \frac{3(a/d)^{1/2}[1.99-(a/d)(1-a/d)(2.15-3.93a/d+2.7a^2/d^2)]}{2(1+2a/d)(1-a/d)^{3/2}} \tag{15}$$

여기서 a는 크랙의 길이를 나타낸다.

식 (14)와 식 (15)에 의해 구해진 경화시편의 파괴인성 값을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 DGEBA 함량이 증가할수록 K_{IC} 값이 증가하다 VCE/DGEBA 함량이 40 : 60 wt%일 때 최대 값을 보인 후 다시 감소함을 확인하였다. 이는 DGEBA의 함량이 증가할수록 점도는 증가하나 점도 증가에 비해 반응성이 상대적으로 우수한 VCE의 활성화된 반응점들이 가교도를 높여 치밀한 grafted IPN 구조를 이루었기 때문으로 사료되며 DGEBA 함량이 60 wt%을 넘어서 K_{IC} 값이 감소하는 경향을 나타내는 것은 DGEBA 함량이 60 wt%를 넘으면 DGEBA의 낮은 EB 경화 반응성 때문에 가교도가 떨어지는 한편 블렌드계의 점도가 높아져 사슬성장에 방해를 받기 때문으로 판단된다.[22]

4. 결론

본 연구에서는 SbF_6^-를 함유하고 있는 양이온 개시제인 BQH를 EB 경화 개시제로 사용한 VCE/DGEBA 블렌드계의 NIR, TGA, 그리고 K_{IC} 분석을 통해서 EB 경화에 따른 블렌드계의 경화 거동과 열분해 특성, 파괴인성 특성을 고찰하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 근적외선 분광 분석을 통해 확인한 결과 DGEBA의 함량이 증가할수록 수분 측정에 사용되는 수산화기 OH 피이크와 C=O 피이크를 포함하고 있는 4980~5370 cm^{-1} 피이크가 감소하는 것을 확인하였고 이것으로부터 DGEBA의 함량이 증가할수록 가수분해나 산화로 인한 탄소 이중결합과 카보닐기가 생성이 지연되어 사슬 절단이 감소될 것으로 보이며 사슬 절단 반응은 반응성이 큰 VCE에서 많이 일어날 것으로 판단된다.

2) 열안정성의 경우 DGEBA 함량이 증가할수록 열안정성 인자들, IDT와 T_{max}뿐만 아니라 열분해 활성화 에너지 모두 증가함을 확인하였다. 이는 DGEBA가 상대적으로 EB 경화 반응성이 낮아 미반응 사슬이 많이 존재하나 열분석시 열에 의해 재가교가 일어나는 한편 공명구조를 갖는 DGEBA 방향족 고리에 의한 bulk한 내부 구조가 유입되는 열을 흡수함으로서 열확산 및 열전달을 제한했기 때문으로 사료된다.

3) K_{IC} 값의 경우 DGEBA 함량이 증가할수록이 증가하다 VCE/DGEBA 함량이 40 : 60 wt%일 때 최대 값을

보인 후 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 DGEBA의 함량이 증가할수록 점도는 증가하나 점도 증가에 비해 반응성이 상대적으로 우수한 VCE의 활성화된 반응점들이 가교도를 높여 치밀한 grafted IPN 구조를 이루었기 때문으로 판단된다. 그러나 DGEBA 함량이 60 wt%을 넘어서 낮은 EB 경화 반응성에 의해 블렌드계 내에 반응 활성점이 매우 적어 가교도가 떨어지는 한편 블렌드계의 점도가 높아져 사슬성장에 방해를 받기 때문으로 판단된다.

References

1. F. A. Bovey, *The Effect of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymer*, Interscience, Inc., New York, 1958.
2. A. Charlesby, *Atomic Reaction and Polymer*, Pergamon, Oxford, 1960.
3. R. Mehnert, *Nucl. Instr. Meth. B.*, **151**, 8 (1999).
4. T. Glauser, M. Johansson, and A. Hult, *Macromol. Mater. Eng.*, **274**, 20 (2000).
5. R. Mehnert, A. Pincus, I. Janorsky, R. Stowe, and A. Berejka, *UV & EB Curing Technology & Equipment*, 2nd Ed., John Willey & Son, Lodon, 1998.
6. J. V. Crivello, T. C. Walton, and R. Malik, *Chem. Mater.*, **9**, 1273 (1997).
7. P. E. Sundell, *Cationic Polymerization of Vinyl Ethers Using Iodonium and Sulfonium Salts*, Ph. D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1990.
8. J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 4241 (1999).
9. S. P. Pappas, *Radiation Curing*, Plenium, New York, 1992.
10. C. Patacz, X. Coqueret, and C. Decker, *Radiat. Phys. Chem.*, **62**, 403 (2001).
11. Y. Yagci and I. Reetz, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1485 (1998).
12. T. Toneri, F. Sanda, and T. Endo, *Macromolecules*, **34**, 1518 (2001).
13. G. H. Kwak, S. J. Park, and J. R. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 290 (2000).
14. G. A. George, P. C. Clarke, N. John, and G. Friend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 643 (1991).
15. N. Regnier, M. Fayos, P. Moreau, E. Lafontaine, and B. Mortaigne, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 637 (1999).
16. I. I Abu-Abdoun and A. Ali, *Eur. Polym. J.*, **28**, 73 (1988).
17. M. B. Neiman, B. M. Kovarskaya, A. S. Strizhkova, I. I. Levanotoskaya, and M. S. Akutin, *Dokl. Akad. Sci. SSSR*, **135**, 1419 (1960).
18. A. W. Coats and J. W. Redfern, *Polym. Lett.*, **3**, 917 (1965).
19. J. F. Pabeik, *Mechanism of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers*, John Willey & Son, New York, 1987.
20. T. Glauser, M. Johansson, and A. Hult, *Macromol. Mater. Eng.*, **274**, 25 (2000).
21. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).
22. D. Derouet, F. Morvan, and J. C. Brosse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1855 (1996).