한국염색가공학회지 pISSN 1229-0033, eISSN 2234-036X
연구논문(학술) https://doi.org/10.5764/TCF.2018.30.3.180

경화제의 입체 이성질체 구조가 에폭시 수지의 경화 거동과 열 및 기계적 특성에 미치는 영향

Effect of Stereoisomeric Structures of Curing Agents on Curing Behaviors, Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Resins

*Corresponding author
Euigyung Jeong
(wolfpack@knu.ac.kr)

이민규, 권웅, 정의경*
경북대학교 섬유시스템공학과

Minkyu Lee, Woong Kwon and Euigyung Jeong*
Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received_July 17, 2018
Revised_August 01, 2018
Accepted_August 09, 2018

Abstract To study the effect of stereoisomeric structures of curing agents on curing behaviors, thermal and mechanical properties of epoxy resins, DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A) epoxy resin and 3,3'- and 4,4'-DDS(diaminodiphenyl sulfone) curing agents were selected. The curing initiation temperature and activation energy of DGEBA/3,3'-DDS was lower than DGEBA/4,4'-DDS. DGEBA/3,3'-DDS has a faster curing rate and higher degree of cure than DGEBA/4,4'-DDS, suggesting that 3,3'-DDS has higher reactivity than 4,4'-DDS. Tensile strength and fracture toughness of DGEBA/3,3'- DDS was lower than those of DGEBA/4,4'-DDS, indicating that mechanical properties of the epoxy resin can be different only by the stereoisomeric difference in chemical structure of the curing agent.

Keywords *DGEBA, 3,3', 4,4'-DDS, curing behavior, thermal stability, mechanical properties, fracture toughness*

Textile Coloration and Finishing
TCF 30-3/2018-9/180-189
©2018 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

최근 고유가 및 환경규제로 인하여 항공기, 자동차 등의 에너지 소비와 탄소배출량 절감을 위한 구조재료의 경량화 문제가 중요시 되고 있다. 탄소섬유강화 고분자 복합재료(carbon fiber reinforced plastics)는 금속 소재에 비하여 비강도 및 비강성이 높은 장점이 있어 구조재료의 경량화 소재로 활발하게 연구가 진행되고 있다[1-3]. 이러한 탄소섬유강화 고분자 복합재료의 기지재(Matrix)는 열경화성 수지와 열가소성 수지가 사용되고 있으며, 열경화성 수지로는 비닐에스터, 페놀, 에폭시 수지가 주로 사용되고 있다[4-7]. 이러한 열경화성 수지 중 에폭시 수지는 저렴한 비용과 다양한 조건에서의 가공이 가능할 뿐만 아니라 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성을 나타내고 다양한 재료에 대한 접착성이 우수하며, 온도 변화에 따른 치수안정성이 좋고 수분 및 화학물질에 대한 저항성이 탁월하여 항공용 구조재료에 많이 사용되고 있다[7,8].

항공용 구조 복합재료에는 특히 고내열성이 요구되므로 2관능성 에폭시 수지인 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A), DGEBF(diglycidyl ether of bisphenol F), 3관능성 에폭시 수지인 TGAP (triglycidyl p-aminophenol), 4관능성 에폭시 수지인 TGDDM(tetraglycidyl ether of 4,4'-diaminophenyl methane)을 각각 또는 혼합하여 사용하고 있다[9].

에폭시 수지가 가교 구조로 경화하기 위해서는 경화제를 필요로 하며, 항공용 구조 복합재료에는 고내열성을 부여하기 위하여 방향족 아민계 경화제인 DDS(di-

www.kci.go.kr

aminodiphenyl sulfone)나 DDM(diaminodiphenyl methane)등이 사용되고 있다.

일반적으로 사용되는 경화제의 화학구조에 따라 에폭시 수지의 열 및 기계적 성질이 달라진다. DDS에는 입체 이성질체 구조를 가지는 3,3'-DDS 및 4,4'-DDS가 있으며, 각각의 이성질체 구조에 따른 에폭시 수지의 경화 거동과 열 및 기계적 성질에 차이가 있을 것으로 예상됨에도 불구하고 소수의 관련 연구결과만이 보고되고 있다. 선행 연구들에 의하면 3,3'-DDS 경화제 첨가 에폭시 수지는 4,4'-DDS 경화제 첨가 에폭시 수지보다 인장 탄성율이 더 높으며[10], 유리전이온도가 낮고[11] 경화반응이 더 느리게 진행되는 것으로 알려져 있다[12].

그러나 항공용 구조 복합재료의 중요한 기계적 특성인 파괴인성이나 복합재료 성형공정의 주요 인자인 경화거동에 관한 연구는 보고되고 있지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 방향족 아민 경화제의 입체 이성질체 구조에 따른 경화 거동과 열 및 기계적 특성을 고찰하기 위하여 대표적인 항공용 에폭시 수지인 DGEBA와 3,3'-DDS 및 4,4'-DDS 경화제를 선정하여 그 경화 거동과 열적 성질, 인장 특성 및 파괴인성을 비교 평가하여 항공용 구조 복합재료 기지재 연구의 기초자료로 삼고자 한다.

2. 실 험

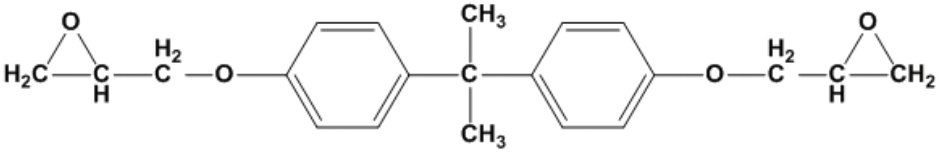
2.1 시료 및 시약

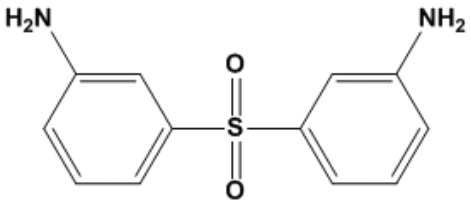
본 연구에서는 에폭시 수지로 액상형인 DGEBA (YD-128, Kukdo Chemical Co., LTD, Korea), 경화제로 3,3'-DDS(ARADUR-9719, Huntsman Co., Korea)와 4,4'-DDS (Seikacure S, Wakayama Seika Kotyo Co., Ltd, Japan)을 사용하였다. 에폭시 수지와 경화제의 에폭시 및 아민 당량은 각각 187g/eq, 62g/eq이다.

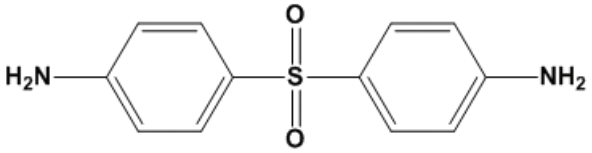
2.2 에폭시 시편의 제조

에폭시 수지와 경화제는 당량비 1:1로 혼합하여 30분 동안 교반한 후 5분 동안 상온에서 안정화시켜 최종 배합물을 준비하였다. 본 연구에서 사용된 에폭시 수지와 경화제의 화학구조는 Scheme 1에 나타내었다.

준비된 에폭시 혼합물은 30분간 진공 오븐에서 탈포하고 이를 실리콘 몰드에 충진한 후 180℃ 1시간, 210℃ 2시간 동안 경화하여 최종 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 사용된 경화제에 따라 각각 E33(3,3'-







Scheme 1. Chemical structures of epoxy resin and curing agents.

www.kci.go.kr

DDS/DGEBA)과 E44(4,4'-DDS/DGEBA)로 명명하였다.

2.3 분석 및 측정

경화 거동 분석 : 에폭시 수지의 경화 거동을 분석하기 위하여 Q2000(TA Instrument) 장비를 사용하여 승온 및 등온 DSC(differential scanning calorimeter) 분석을 질소 분위기 하에서 진행하였다. 승온 분석은 20~400℃의 온도 범위에서 2, 5, 10, 20, 40℃/min의 승온 속도로 진행하였고, 등온 분석은 20℃/min 승온 속도로 각각 160, 180, 200, 220℃ 온도까지 승온시키고 120분 동안 유지시켜 진행하였다.

열 안정성 분석 : TGA(thermo gravimetric analysis)는 Q500(TA Instrument) 장비를 사용하여 질소 분위기 하 20~800℃의 온도 범위에서 5℃/min 승온 속도로 진행하여 각 에폭시 수지의 열 안정성을 비교하였다.

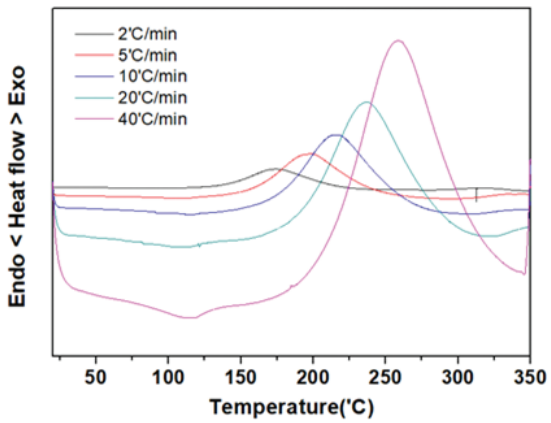
기계적 특성 분석 : UTM(universal testing machine)는 AG-250kNX(Shimadzu) 장비를 사용하여 경화된 에폭시 시편의 인장 특성 및 파괴인성을 평가하였다. 인장 특성은 ASTM D638 규격의 방법에 따라 2mm/min의 속도로 진행하였으며, 파괴인성은 ASTM D5045 규격의 방법에 따라 SENB(single edge notched bending) 시편을 준비하여 1mm/min의 속도로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

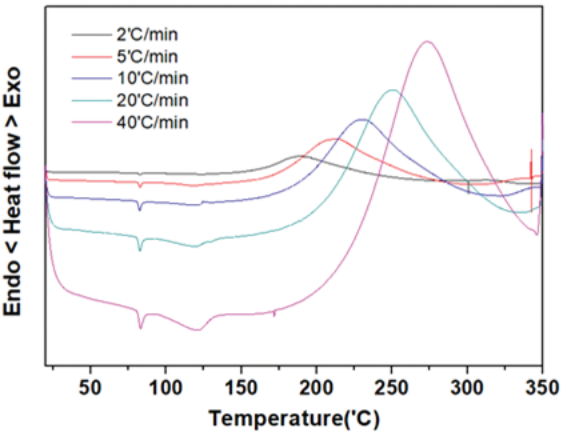
3.1 경화 거동

승온 DSC 분석을 이용한 경화 반응 분석은 적은 횟수의 실험으로 비교적 간단히 반응에 대한 정보를 얻을 수 있으므로 매우 유용하게 사용되고 있다[13].

승온 DSC 분석결과를 Figure 1과 Table 1에 나타내었다.



(a)



(b)

Figure 1. Heat flow from dynamic DSC of (a) E33 and (b) E44.

E33(3,3'-DDS/DGEBA)과 E44(4,4'-DDS/DGEBA) 모두 승온 속도가 빠를수록 반응개시온도 (T_{onset})와 발열 peak온도(T_p)가 증가하는 것으로 나타났다. T_{onset}와 T_p는 승온 속도와 관계없이 E44가 높게 나타났으며, 발열량은 E33이 높게 나타났다.

Table 1. Initiation temperature(T_{onset}), maximum peak temperature(T_p) and heat of reaction of the prepared samples

Sample	T(℃)	Heating rate(℃/min)					Heat of reaction (J/g)
		2	5	10	20	40	
E33	T_{onset}	137	155	171	188	205	303.2
	T_p	174	198	217	236	258	
E44	T_{onset}	149	167	187	205	222	284.9
	T_p	188	213	231	250	273	

www.kci.go.kr

활성화에너지는 반응을 일으키기 위하여 필요한 최소한의 에너지를 말하며, 열경화성 수지에서 활성화에너지는 경화 반응의 거동을 이해하는 가장 중요한 파라미터 중의 하나이다. 승온 분석에서 Ozawa's method 식(1)와 Kissinger's method 식(2)를 이용하여 활성화에너지를 구할 수 있다[14,15].

$$E_a = \frac{-R}{1.052} \times \frac{\triangle \ln\theta}{\triangle(\frac{1}{T_p})} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$$E_a = -R \frac{\triangle(\ln(\frac{\theta}{T_p^2}))}{\triangle(\frac{1}{T_p})} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

where,

E_a : Activation energy

R : Ideal gas constant(8.314J/K · mol)

T_p : Peak temperature

θ : Heating rate

Figure 2는 각각 Ozawa's method와 Kissinger's method에 따라 plot 한 결과이며 그래프의 기울기를 통하여 활성화에너지를 도출하였고 그 결과를 Table 2와 Table 3에 나타내었다. Ozawa's method에 의한 E33과 E44의 활성화에너지는 각각 12.77kJ/mol, 14.49kJ/mol로 나타났으며, Kissinger's method의 의한 E33과 E44의 활성화에너지는 각각 9.79kJ/mol과 11.37kJ/mol로 나타났다. 이로부터 활성화에너지는 E33이 E44보다 약 12 또는 14% 더 낮음을 알 수 있었다.

등온 DSC 분석으로 경화도 및 경화 속도의 변화 추이를 조사할 수 있으며 이것은 열경화성 수지의 최적 경화 조건을 설정하는데 매우 중요한 자료가 된다. 또한 등온 DSC 분석이 데이터 분석이나 반응 속도 인자 등을 유도해내는데 있어서 승온 DSC 분석보다 단순성이나 신뢰성을 기대할 수 있다고 알려져 있다[16,17].

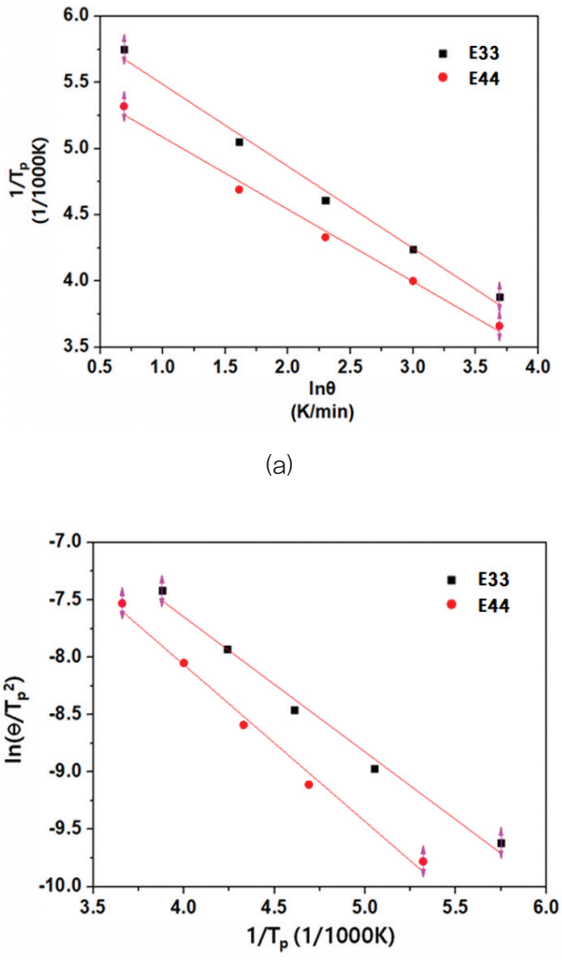


Figure 2. Plots of (a) 1000/T_p vs ln θ from Ozawa's method (b) 1000/T_p vs ln(θ /T_p^2) from Kissinger's method.

등온 DSC 분석결과를 Figure 3에 나타내었다. E33이 E44보다 빠르게 경화 피크가 나타나는 것으로 보아

Table 2. Activation energies of the prepared samples from Ozawa's method

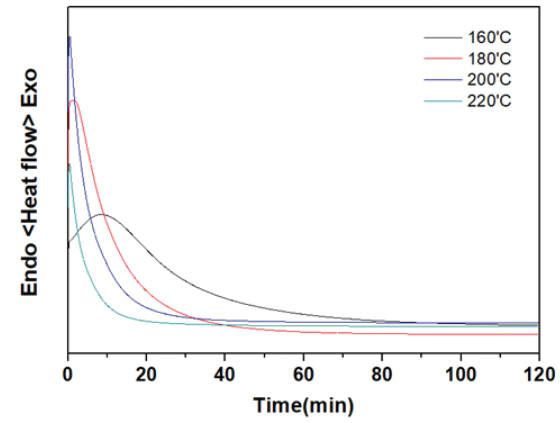
Sample	Kinetic factors	Heating rate(℃/min) 2	5	10	20	40	E_a (KJ/mol)
E33	1/T_p(1/1000K)	5.75	5.05	4.61	4.24	3.88	12.77
	ln θ (K/min)	0.69	1.61	2.3	3	3.69	
E44	1/T_p(1/1000K)	5.32	4.69	4.33	4	3.66	14.49
	ln θ (K/min)	0.69	1.61	2.3	3	3.69	

www.kci.go.kr

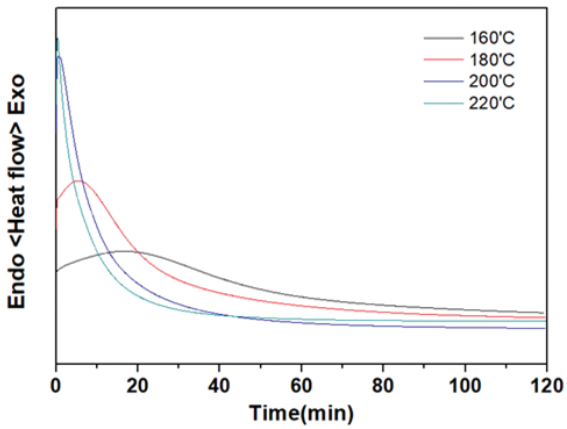
Table 3. Activation energies of the prepared samples from Kissinger's method

Sample	Kinetic factors	Heating rate(℃/min)					E_a (KJ/mol)
		2	5	10	20	40	
E33	$1/T_p$(1/1000K)	5.75	5.05	4.61	4.24	3.88	9.79
	$\ln(\theta/Tp^2)$	−9.62	−8.97	−8.46	−7.93	−7.42	
E44	$1/T_p$(1/1000K)	5.32	4.69	4.33	4	3.66	11.37
	$\ln(\theta/Tp^2)$	−9.78	−9.11	−8.59	−8.05	−7.53	

경화반응이 빠르게 일어나는 것을 알 수 있다. E33의 220℃ 등온그래프는 다른 온도에서의 등온그래프보다 낮은 Heat flow에서 시작한다. 반면에 E44의 220℃ 등온그래프는 다른 온도에서의 등온그래프보다 높은 Heat flow에서 시작한다. 이것은 20℃/min 승온 속도로 승온 시 설정된 등온 온도에 도달하기 전에 발열



(a)



(b)

Figure 3. Heat flow from isothermal DSC of (a) E33 and (b) E44.

피크 온도가 나타났기 때문인 것으로 판단된다.

경화 반응의 경화도(degree of cure, α)는 등온 DSC 결과를 토대로 식(3)을 사용하여 계산하였다.

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \times 100(\%) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

where,

ΔH_t : The heat generated during the curing reaction up to time t

ΔH_R : The overall heat of reaction

경화 반응은 에폭시 중합체(polymer)가 가교 반응(cross-link)으로 3차원 가교 구조(cross-link network)를 형성하는 과정으로, 경화 반응 시 발생하는 발열량은 반응기들이 소모되는 양에 비례한다는 가정하에 경화도를 계산하고[18], 시간에 따른 경화도 변화를 Figure 4에 나타내었다. 경화 온도가 높을수록 높은 전환율을 보이고 짧은 시간에 평형 상태에 도달하였으며, E33이 E44보다 더 짧은 시간에 평형상태에 도달하였다.

경화 속도는 앞에서 계산된 경화도로부터 다음 식(4)를 이용하여 구할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_T}{\Delta H_R} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

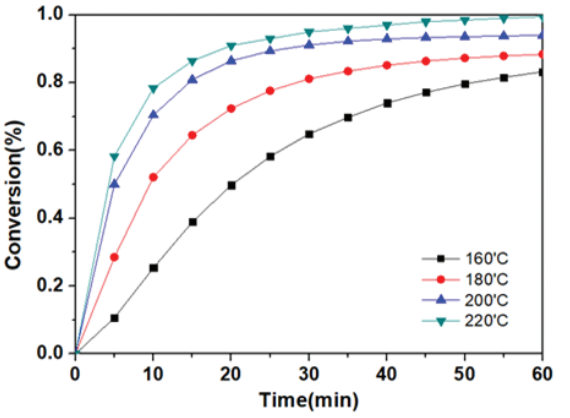
where,

dH/dt : The rate of heat generated during curing reaction

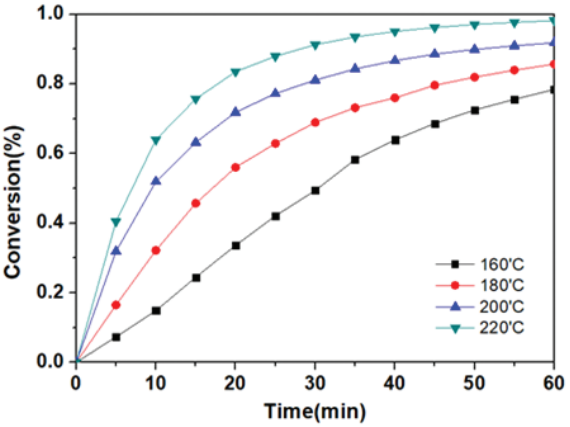
ΔH_R : The overall heat of reaction[19]

Figure 5는 식(4)로부터 구한 에폭시 수지의 시간에 따른 경화 속도 변화를 나타낸 것이다. 경화 속도는 시간에 따라 증가하다가 최댓값을 지난 후 다시 감소하는

www.kci.go.kr

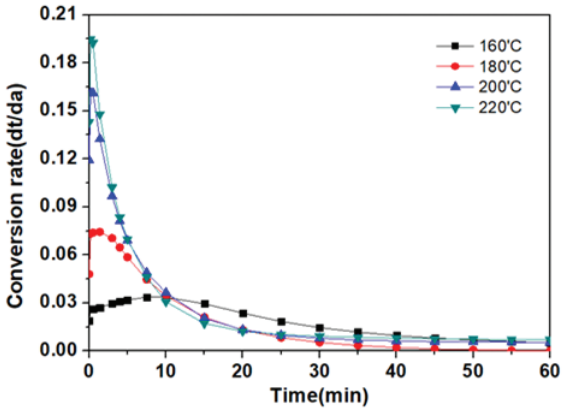


(a)

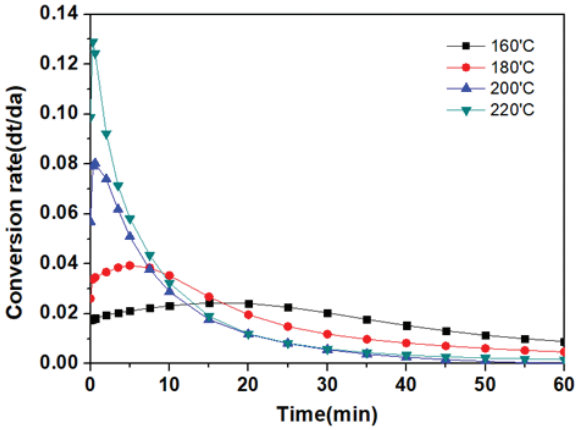


(b)

Figure 4. Degree of cure calculated from isothermal DSC results ; (a) E33 and (b) E44.



(a)



(b)

Figure 5. Rate of cure calculated from isothermal DSC results ; (a) E33 and (b) E44.

전형적인 아민계 경화제의 자기촉매반응(autocatalytic reaction) 형태를 보인다[20]. 고온의 등온 경화 반응일수록 보다 짧은 시간에 최대 경화 속도를 나타내었다.

따라서 Figure 2~Figure 5와 Table 1~Table 3의 결과로 보아 E33은 E44보다 활성화에너지가 작고 경화도와 경화속도가 높은 것으로 나타났다. 이것은 경화제의 이성질체 구조에 따른 반응성의 차이가 있음을 보여주는 것으로 판단된다. 이러한 반응성의 차이는 4,4'-DDS는 아민기의 비공유전자쌍으로부터 기인한 공명 안정화로 인하여 3,3'-DDS보다 반응성이 낮기 때문인 것으로 사료된다[21].

3.2 열적 특성

열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)은 기재의 열 안정성을 신속하게 평가할 수 있는 방법으로, 특히 열분해 개시 온도(initial decomposition temperature, IDT), 적분 열분해 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT)는 열안정성 측정에 매우 유용한 정량적인 분석 방법이다. 특히 적분 열분해 온도는 열 안정성을 논하기 위해 Doyle에 의해 제안된 방법으로 TGA에 의해 얻어진 면적비로부터 구해내는 정량적인 값이기 때문에 열 안정성에 대해 매우 재현성 있는 유용한 정보를 제공해 준다고 알려져 있다[22,23].

Figure 6은 경화제 작용기 위치에 따른 에폭시 수지의 TGA 곡선을 나타낸 것이며, 이로부터 열분해 개시 온도(IDT), 최대 무게 감량 온도(T_{max}), 열 안정성 지수($A^* \cdot K^*$) 그리고 적분 열분해 온도(IPDT)를 구하여 Table 4에 나타내었다. 여기서 열안정성 지수와 적분

www.kci.go.kr

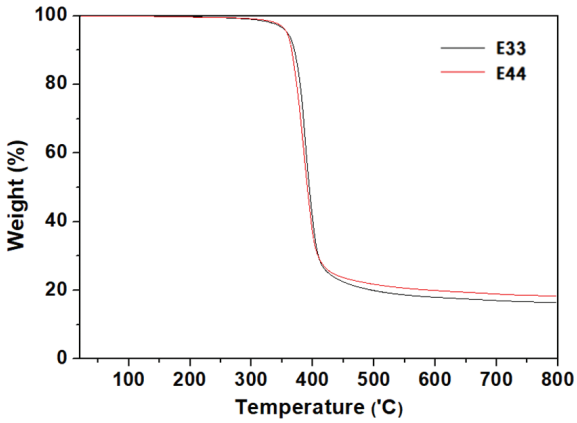


Figure 6. TGA thermograms of E33 and E44.

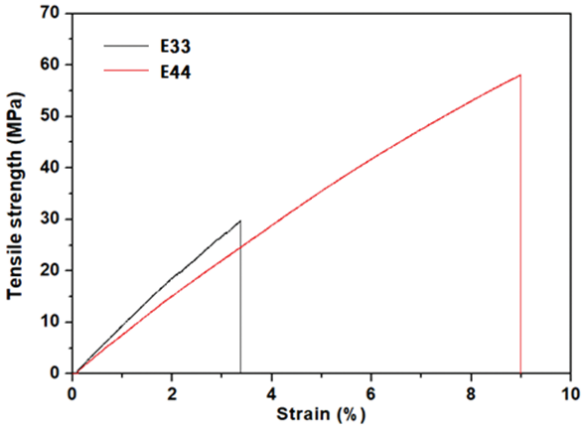


Figure 7. Stress–strain curves from tensile test results of E33 and E44.

열분해 온도는 식(5)~식(7)로부터 구하였다.

$$IPDT(℃) = A^* \cdot K^* \cdot (T_f - T_i) + T_i \cdots (5)$$

$$A^* = \frac{A_1 + A_2}{A_1 + A_2 + A_3} \cdots (6)$$

$$K^* = \frac{A_1 + A_2}{A_1} \cdots (7)$$

where,

A^* : The ratio of the total area under the experimental curve defined by the TGA thermogram

K^* : The ratio of the total area under the experimental curve defined by the TGA thermogram

T_i : The initial experimental temperature

T_f : The final experimental temperature

Table 4에서 나타낸바와 같이 E33이 E44보다 높은 열분해 개시 온도와 최대 무게 감량 온도를 가지는 것으로 관찰되었다. 반면에 적분 열분해 온도와 TGA분석 후 잔여물의 무게는 E33이 E44보다 낮은 것으로 나타났다. 따라서 E33과 E44의 열안정성은 비교우위를 판단하기 어려우며 추후 연구가 더 필요할 것으로 판단된다.

3.3 기계적 특성

경화제 작용기 위치에 따른 에폭시 수지의 기계적 특성을 비교하기 위하여 인장 및 파괴인성 시험을 진행하였다.

Figure 7 인장시험 결과와 같이 평가된 시편 모두 최대 하중점에서 파단이 일어난 것으로 보아 열경화성 수지의 거동을 나타냄을 알 수 있다. 각 시편의 인장강도, 탄성율 및 변형율을 Table 5에 나타내었다. 탄성율은 식(8)을 이용하여 구할 수 있다.

$$E = \sigma / \varepsilon \cdots (8)$$

where,

E : The elastic modulus of the material

σ : The strength

ε : The strain

Table 4. Thermal stability of E33 and E44

Sample	IDT(℃)	T_{max}(℃)	A* · K*	IPDT(℃)	Residual weight(%)
E33	371.88	424.08	0.8013	645.50	16.48
E44	364.41	412.35	0.8139	654.35	18.35

www.kci.go.kr

인장강도는 E44가 E33보다 약 1.9배 높게 나타났고, 탄성율은 E33이 약 12% 높게 나타났다.

경화제 작용기 위치에 따른 에폭시 수지의 파괴인성을 비교하기 위하여 재료에 존재하는 균열에 대한 저항성을 나타내는 임계응력확대계수(critical stress intensity factor, K_{IC})를 SENB(single edge notched bending) 시편을 이용하여 구하였다. 임계응력확대계수(K_{IC})는 크랙의 성장 길이 및 크랙에 가해진 하중 값으로부터 구할 수 있는 강인성 인자 중 하나로, 식(9)와 식(10)으로부터 구하였다.

$$K_{IC} = K_Q = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}}\right) f\left(\frac{a}{W}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (9)$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = 6\left(\frac{a}{W}\right)^{1/2} \frac{1.99 - \left(\frac{a}{W}\right)\left(1 - \frac{a}{W}\right)\left[2.15 - 3.93\left(\frac{a}{W}\right) + 2.7\left(\frac{a}{W}\right)^2\right]}{\left[1 + 2\left(\frac{a}{W}\right)\right]\left(1 - \frac{a}{W}\right)^{3/2}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (10)$$

where,

K_{IC} : The critical stress intensity factor

P : The loading weight

B : The thickness of the specimen

W : The width of the specimen

a : The crack length[23]

E33과 E44의 파괴인성은 Figure 8에서와 같이 각각 1.21 MPa · $m^{1/2}$과 2.92 MPa · $m^{1/2}$로 E44가 E33보다 약 1.9배 높게 나타났다.

따라서 Figure 7, Figure 8과 Table 5의 결과로 보아 E33은 E44보다 탄성율이 높고 인장강도와 파괴인성이 낮은 것으로 판단된다. 이것은 3,3'-DDS와 4,4'-DDS의 이성질체 구조에 따른 에폭시 경화물의 화학 구조적 차이에 기인한 것으로 사료된다. Okabe의 분자동역학 전산모사 연구결과에 의하면 3,3'-DDS로 경화된 DGEBA의 화학 구조가 4,4'-DDS로 경화된 것보다 더 많은 수소결합을 형성 할 수 있어 탄성율이 높은 것으로 보고되었다[24].

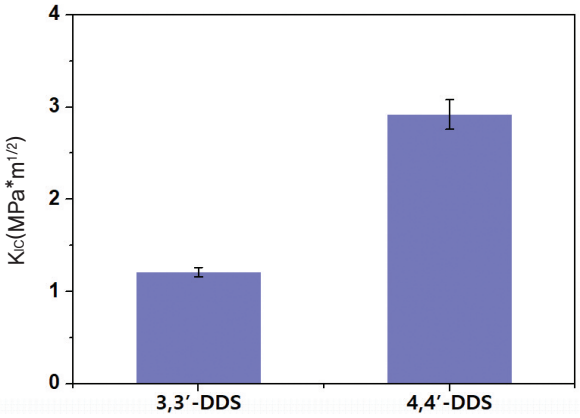


Figure 8. Fracture toughness of E33 and E44.

그러나 3,3'-DDS로 경화된 DGEBA가 4,4'-DDS로 경화된 것보다 인장강도와 파괴인성이 더 낮게 나타난 이유는 연구되지 않고 화학구조적인 차이에 의하여 3,3'-DDS로 경화 시 4,4'-DDS로 경화된 것보다 높은 밀도를 가지는 것으로만 보고되어 있다[25].

따라서 3.1에서 보고한 바와 같이 3,3'-DDS로 DGEBA 경화 시 4,4'-DDS로 경화시보다 높은 경화도를 가지는 것과 높은 밀도를 가지는 3,3'-DDS 경화물의 화학구조를 고려하였을 때에 경화제의 높은 반응성에 기인한 높은 경화도와 이성질체 구조에 기인한 화학구조적인 차이로 인하여 E33이 강한 취성을 가져 인장강도와 파괴인성이 낮은 것으로 판단된다.

4. 결 론

방향족 아민 경화제의 입체 이성질체 구조에 따른 경화 거동과 열 및 기계적 특성을 고찰하기 위하여 대표적인 항공용 에폭시 수지인 DGEBA와 3,3'- 및 4,4'-DDS 경화제를 선정하여 그 경화 거동과 열적 성질, 인

Table 5. Tensile properties of E33 and E44

Sample	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Tensile strain (%)
E33	29.5	1.01	3.3
E44	56.2	0.89	7.9

www.kci.go.kr

장 특성 및 파괴인성을 비교 평가하였다. 3,3'-DDS 경화제는 4,4'-DDS 경화제 보다 DGEBA와 반응 시 낮은 온도에서 경화반응이 개시되고 낮은 활성화에너지를 가지며, 경화반응속도가 빠르고 높은 경화도를 가지는 것으로 나타나 반응성이 더 좋음을 알 수 있다. 또한 3,3'-DDS 경화제가 DGEBA와 반응 시 4,4'-DDS 경화제보다 높은 탄성율과 낮은 인장강도 및 파괴인성을 가지는 것으로 나타나 에폭시 수지 경화물의 기계적 성질이 경화제의 이성질체 구조에 따라 달라짐을 알 수 있다.

References

1. C. A. Mahieux, Cost Effective Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites for the Traditional Industry: the Example of Carbon-fiber Reinforced Thermoplastic Lywheel, *Composite Structure*, **52**(3), 517 (2001).
2. H. J. Lim and K. H. Chung, Study on the Compositional Construction of Epoxy Based Powder Paint, *Clean Technology*, **12**(1), 28(2006).
3. G. Carra and G. Carvelli, Ageing of Pultruded Glass Fibre Reinforced Polymer Composites Exposed to Combined Environmental Agents, *Composite Structures*, **108**, 1019(2014).
4. S. Zhandarov and E. Mader, Characterization of Fiber/matrix Interface Strength: Applicability of Different Tests, Approaches and Parameters, *Composites Science and Technology*, **65**(1), 149(2005).
5. R. S. Sikarwar, R. Velmurugan, and N. K. Gupta, Influence of Fiber Orientation and Thickness on the Response of Glass/epoxy Composites Subjected to Impact Loading, *Composites: Part B: Engineering*, **60**, 627(2014).
6. S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee, and D. R. Lee, Isothermal Cure Kinetics of Epoxy/Phenol-novolac/Latent Catalyst System, *J. of the Korea Fiber Society*, **36**(10), 715 (1999).
7. B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins", Chapman and Hall, London, pp.256-257, 1993.
8. H. Q. Pham and M. J. Marks, "Encyclopedia of polymer Science and Engineering", Wiley, New York, p.298, 1988.
9. A. C. Garg and Y. W. Mai, Failure Mechanisms in Toughened Epoxy Resins-A Review, *Composites Science and Technology*, **31**(3), 179(1998).
10. T. Okabe, Y. Oya, K. Tanabe, G. Kikugawa, and K. Yoshioka, Molecular Dynamics Simulation of Crosslinked Epoxy Resins: Curing and Mechanical Properties, *European Polymer J.*, **80**, 78(2016).
11. A. C. Grillet, J. Galy, J. F. Gerard, and J. P. Pascault, Mechanical and Viscoelastic Properties of Epoxy Networks Cured with Aromatic Diamines, *Polymer*, **32**(10), 1885(1991).
12. S. T. Peters, "Handbook of Composites", Springer, Switzerland, p.58, 1998.
13. G. Wisanrakkit and J. K. Gillham, The Glass Transition Temperature(Tg) as an Index of Chemical Conversion for a High-Tg Amine/epoxy System: Chemical and Diffusion-controlled Reaction Kinetics, *J. of Applied Polymer Science*, **41**(11), 2885(1990).
14. H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry*, **29**(11), 1702(1959).
15. T. Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **38**(11), 1881(1965).
16. S. J. Park, T. J. Kim, and R. Lee, Cure Behavior of Diglycidylether of Bisphenol A/Trimethylolpropane Triglycidylether Epoxy Blends Initiated by Thermal Latent Catalyst, *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **38**(16), 2114(2000).
17. S. J. Park, G. H. Kwak, M. K. Seo, and J. R. Lee, Near-infrared Spectroscopic Studies on the Cure Behaviors of the Cae/dgeba Blend System Initiated by a Thermal Latent Catalyst, *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**(3), 326(2001).
18. S. G. Prolongo, G. Rosario, and A. Urena, Comparative Study on the Adhesive Properties of Different Epoxy Resins, *International J. of Adhesion and Adhesives*, **26**(3), 125(2006).
19. Y. Deng and G. C. Martin, Diffusion and Diffusion-controlled Kinetics During Epoxy-amine Cure, *Macromolecules*, **27**(18), 5147(1994).

www.kci.go.kr

20. R. E. Camargo, V. M. Gonzalez, and C. W. Macosko, Bulk Polymerization Kinetics by the Adiabatic Reactor Method, *Rubber Chemistry and Technology*, **56**(4), 774 (1983).
21. M. Jackson, M. Kaushik, S. Nazarenko, S. Ward, R. Maskell, and J. Wiggins, Effect of Free Volume Hole-size on Fluid Ingress of Glassy Epoxy Networks, *Polymer*, **50**(20), 4528(2011).
22. C. D. Doyle, Kinetics Analysis of Thermogravimetric Data, *J. of Applied Polymer Science*, **5**(2), 285(1961).
23. S. J. Park and H. C. Kim, Thermal Stability and Toughening of Epoxy Resin with Polysulfone Resin, *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**(1), 121(2001).
24. W. F. Brown and J. E. Srawley, Plane Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials, *ASTM STP*, **410**, 13(1966).
25. T. Okabe, Y. Oya, K. Tanabe, G. Kikugawa, and K. Yoshioka, Molecular Dynamics Simulation of Crosslinked Epoxy Resins: Curing and Mechanical Properties, *European Polymer J.*, **80**, 78(2016).

Authors

이민규 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
권 웅 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
정의경 경북대학교 섬유시스템공학과 교수

www.kci.go.kr