

〈研究論文(學術)〉

포스파젠 유도체에 의해 경화된 에폭시수지의 내수·내약품성

¹윤흥수·최경식

경일대학교 공과대학 섬유패션학과
(2001년 3월 8일 접수)

Resistance to Chemicals and Water of Epoxy Resin Cured with Phosphazene Derivatives

¹Heung Soo Yoon and Kyung Shik Choi

Dept. of Textile and Fashion Technology, Kyungil Univ., Kyungsan, Korea
(Received March 8, 2001)

Abstract--1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetrachlorocyclotriphosphazene, 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetra-(p-bromophenoxy)cyclotriphosphazene, and 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetra-(p-chlorophenoxy) cyclotriphosphazene(ACPP) was prepared from hexachlorocyclotriphosphazene and used for the curing agent of bisphenol A type epoxy resin and phenol novolak. The resistance to chemicals and water of the cured epoxy resins were examined by DMTA and compared with those of the epoxy resins cured with phosphazene derivatives and 4, 4'-diaminodiphenylmethane. The effect of the curing agent on resistance to chemicals and water of the cured epoxy resins were investigated.

The epoxy resins cured with 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetrachlorocyclotriphosphazene and 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetra-(p-bromophenoxy)cyclotriphosphazene showed superior resistance to chemicals and water to those of 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetra-(p-chlorophenoxy)cyclotriphosphazene and 4, 4'-diaminodiphenylmethane. It is an effective curing agent for epoxy resins to enhance the resistance to chemicals, water and flame proofing.

1. 서 론

에폭시수지는 접착성이 강하기 때문에 일반 접착제는 물론 섬유강화 복합재료의 매트릭스로 이용되고 있다. 에폭시수지를 이용한 섬유강화 복합재료의 용도를 다변화하고 부가가치를 높이기 위해서는 내열·난연성, 내수성, 내산화분해성, 인성 등의 향상이 요구되고 있다. 이들 성능을 향상시키기 위해서는 에폭시 수지의 개발연구^{1~5)}는 물론 열가소성 수지 등과의 블렌드⁶⁾, 에폭시 수지의 용

도를 다변화시킬 수 있는 경화제의 개발 등이 필요하다.

에폭시 수지의 경화제로서는 지방족 아민, 방향족 아민, 산무수물이 일반적으로 사용⁷⁾되고 있으나 이들 경화제에 의해 경화된 에폭시 수지는 불에 쉽게 타는 성질과 내수·내산화분해성이 약하기 때문에 혹독한 환경에서의 폭넓은 응용이 제한되고 있다.

내열, 난연성이 우수하다고 알려져 있으며, 헤테로 환상구조를 가진 각종 포스파젠 유도체를 hexachlorocyclotriphosphazene을 출발물질로 합성하고, 이를 경화제로 이용하여 경화시킨 에폭시 수지의 동적 점탄성, 기계적 성질, 내열·난연성

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-850-7202 ; Fax. : +82-53-850-7605 ; e-mail : yhs00@bear.kyungil.ac.kr

및 내수, 내약품성 등을 본 연구에서는 검토^{8~18)}하여 왔다.

이미 보고^{8~18)}한 결과에 의하면 포스파젠 유도체는 hexachlorocyclotriphos-phazene의 염소를 페놀, 아민류로써 치환한 유도체이기 때문에 일반 지방족 및 방향족아민에 의해 경화된 에폭시수지보다 높은 탄성률과 유리전이온도를 보였으며 난연성이 우수하였다. 특히 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetrachlorocyclotri-phosphazene로 경화시킨 에폭시수지는 일반 아민류는 물론 각종 포스파젠 유도체보다 높은 탄성률과 유리전이온도를 나타내었다. 또한 내열·난연성도 매우 우수하였다. 그러나 일부 포스파젠 유도체로 경화시킨 에폭시수지의 내수·내산성에 문제⁹⁾가 있었기 때문에 본 연구에서는 포스파젠유도체 중 동적점탄성, 난연성이 우수하였던 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetrachlorocyclotriphos-phazene, 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetra-(p-bromophenoxy) cyclotriphosphazene, 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetra-(p-chlorophenoxy) cyclotriphosphazene 등을 합성하여 에폭시 수지의 경화제로 사용하고 이들 경화물의 내수·내약품성을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

에폭시 프리폴리머로서 유화 셀 에폭시사제 phenol novolak형(EPIKOTE 154, epoxy 당량 179g/eq.)과 bisphenol A형의 diglycidyl ether(EPIKOTE 828, epoxy 당량 184-194 g/eq.)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.(Fig. 1)

경화제로 사용된 포스파젠 유도체 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetrachlorocyclo-triphosphazene(ACP), 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetra-(p-bromophenoxy) cyclo-triphosphazene(ABPP), 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetra-(p-chlorophenoxy)cyclo-triphosphazene (ACPP)은 일본 화인케미칼사제의 Hexachlorocyclotriphosphazene(PNC, 98%)를 출발물질로 합성하여 사용하였다.(Fig. 2)

그 외의 시약은 시판품 특급을 건조하여 사용하였다.

2.2 포스파젠 유도체의 합성

ACP, ABPP, ACPP의 합성은 이미 보고^{14,16,18)}한 방법으로 합성하였다.

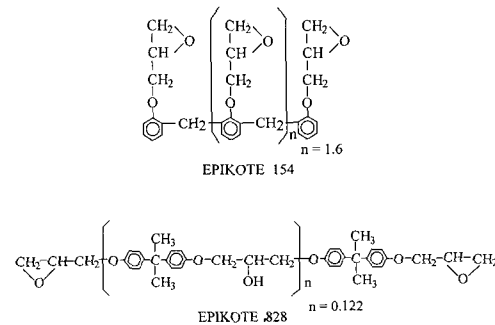


Fig. 1. Molecular structure of epoxy prepolymer.

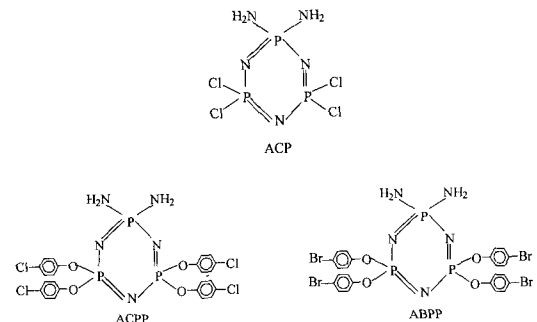


Fig. 2. Curing agents prepared from hexachlorocyclotriphosphazene.

2.3 포스파젠 유도체의 분석실험

원소분석은 ELEMENTAR사제 VARIO형을 사용하여 분석하였고, DSC의 분석은 Perkin-Elmer 사제 DSC7을 이용하여 승온속도 10°C/min., 측정 온도 30~250°C, 질소분위기(60ml/min)하에서 시험하였다. 또한 FT-IR의 측정은 일본분광사의 FT/IR-5300형을 사용하였다.

2.4 포스파젠 유도체에 의한 에폭시수지의 경화 조건

전경화는 시험편을 절단 가능할 정도까지 경화시키기 위해서 필요한 최저온도, 최단시간으로 하고, 후경화는 경화물이 최고의 성능에 도달하는데 필요한 조건으로 결정하였다. 동적점탄성 시험에 의한 경화조건 결정은 앞서 보고^{14,16,18)}한 바 있다.

이들 경화제의 경화조건을 Table 1에 정리하였다.

2.5 물성시험

2.5.1 시험편

에폭시 프리폴리머와 경화제를 화학 당량비로

Table 1. Compounding ratio and curing conditions

Curing agent	Phr*	Precure		Postcure	
		Temp. (°C)	Time (Hrs.)	Temp. (°C)	Time (Hrs.)
E 154/ACP	21.6	140	10	190	6
E 828/ACP	20.5	140	10	190	4
E 154/ABPP	119.4	160	3	190	4
E 828/ABPP	113.8	160	2	190	2
E 154/ACPP	94.6	160	3	190	4
E 828/ACPP	90.4	160	2	200	8

* Phr : Parts per hundred of resin

혼합하고 경화제가 균일하게 용해, 분산되도록 가열, 교반한다. 이 혼합물을 진공탈포한 후, 유리판과 고무테로 만든 틀에 유입하고, 항온건조기에 넣어 일정시간 동안 전경화를 행하여, 평판상 시료를 만들었다.

각각의 평판으로부터 동적 점탄성 측정 및 내약품 시험용의 시험편등을 재단해서 후경화를 행하였다.

후경화한 시료는 데시케이터에서 24시간이상 보관한 후 각종 측정에 사용하였다.

2.5.2 동적 점탄성 시험

저장탄성률 E와 손실탄젠트는 Rheometric scientific사제의 DMTAIV(tension mode)를 사용하여 측정하였고 손실탄젠트의 피크온도로부터 유리전이온도를 구하였다. 시료크기는 길이 40mm, 두께 0.7mm, 폭 5mm, 파지거리 20mm, 승온속도는 약 5°C/min.으로 하였다. 측정온도는 50~250°C로 하고, 측정주파수는 1Hz로 하여 공기(100ml/min.)중에서 측정하였다.

2.5.3 내수 · 내약품성 시험

길이 40mm, 두께 0.7mm, 폭 5mm의 크기로 재단한 시료를 온도 25°C로 조절된 증류수 및 염산(35%), 가성소다(40%)수용액에서 24시간, 7일간 침지한 후 데시케이터에서 48시간이상 조절한 시료의 중량변화와 DMTA를 이용하여 동적점탄성과 유리전이온도의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 포스파젠 유도체의 분석

합성한 각종 포스파젠 유도체의 원소분석 결과를 Table 2에 표시하였다.

분석치와 계산치가 양호하게 일치하였다.

Table 2. The results of elemental analysis of phosphazene derivatives

	Calculated			Found		
	C	H	N	C	H	N
ACP	0	1.29	22.65	0	1.31	22.30
ACPP	42.57	2.98	10.34	42.87	2.86	10.57
ABPP	33.72	2.35	8.19	34.43	2.40	8.11

또한 합성한 포스파젠 유도체의 DSC측정(Perkin-Elmer사제 DSC7) 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 그림과 같이 출발물질인 PNC의 용점 104°C 부근에서의 용해피크는 보이지않고 있다. ACP의 용점은 162°C로서 Lenton¹⁹⁾의 문헌치와 일치하였으며 Feistel²⁰⁾, McBee²¹⁾의 보고에 의하면 geminal형임이 확인되었다. ACPP의 용점은 147°C, ABPP의 용점은 143°C로서 Kajiwara의 문헌치²²⁾와 잘 일치하였다.

포스파젠 유도체의 IR 스펙트럼은 이미 보고^{14,16,18)}한 바 있으며 특성 흡수 피크를 Table 3에 정리하였다.

이상의 원소분석, DSC, IR분석 결과로부터 목적물임을 확인하고 에폭시수지의 경화제로 이용하였다.

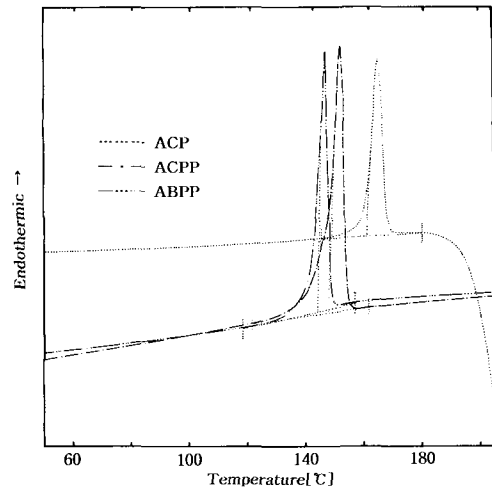


Fig. 3. DSC curve of phosphazene derivatives.

3.2 내수성

시판 에폭시수지의 경화제와 포스파젠 유도체의 내수 · 내약품성을 비교하기 위하여 내약품성이 비교적 양호한 시판 4, 4'-diaminodiphenylmethane(DDM)을 경화제로 이용하였다. DDM과 포스파젠 유도체에 의해 경화된 에폭시수지를 온도 25°C로

조절된 증류수에서 24시간, 7일동안 침지한 후 테시케이터에서 48시간이상 조절한 시료의 중량변화률과 동적점탄성 및 형태안정성을 Fig. 4~7 및 Table 4, 5에 정리하였다.

Table 4 및 Fig. 4와 같이 ACP, ACPP로 경화한 에폭시수지의 중량변화률이 시판 DDM보다 약간 높은 경향을 보이고 있으나 그 폭은 그다지 크

지 않다. ABPP의 경우는 중량변화률이 0.546~1.319로써 DDM보다 매우 낮은 우수한 결과를 보이고 있다.

포스파젠 유도체인 ACP, ACPP 그리고 ABPP는 amino기가 geminal형으로 결합되어 있으며 분자량이 크기 때문에 DDM보다는 가교밀도가 낮을 것으로 사료된다. 따라서 포스파젠 유도체로 경화

Table 3. Principal IR absorption peaks of ACPP and ABPP

	ACP	ACPP	ABPP
P-N ring stretching	1200cm ⁻¹	1090cm ⁻¹	1080cm ⁻¹
P-N ring vibration	940, 720cm ⁻¹	960, 780cm ⁻¹	960, 780cm ⁻¹
N-H stretching	3340, 3240cm ⁻¹	3460, 3370cm ⁻¹	3400cm ⁻¹
N-H deformation	1535cm ⁻¹	1560cm ⁻¹	1560cm ⁻¹
P-Cl ₂ vibration	825cm ⁻¹	-	-
P-Cl stretching	570, 500cm ⁻¹	-	-
Aromatic C-H stretching	-	3090cm ⁻¹	3090cm ⁻¹
Aromatic C-H deformation	-	770, 650cm ⁻¹	770, 640cm ⁻¹
Aromatic C-C stretching	-	1590, 1490cm ⁻¹	1580, 1490cm ⁻¹
P-O-C ₆ H ₄ stretching	-	1260, 1200, 1020, 830cm ⁻¹	1270, 1210, 1020, 830cm ⁻¹

Table 4. Resistance to distilled water of epoxy resins cured with the various curing agents

			EPIKOTE 828			EPIKOTE 154		
			untreated	1 day	7 days	untreated	1 day	7 days
H ₂ O	DDM	I.W.P(%)*	0	0.623	1.507	-	-	-
		T _g (°C)	225.9	216.6	216.5	246.0	246.3	236.5
	ACP	I.W.P(%)	0	0.704	1.958	0	0.777	1.834
		T _g (°C)	190.7	185.7	187.8	211.5	211.0	206.5
	ABPP	I.W.P(%)	0	0.546	1.319	0	0.625	1.590
		T _g (°C)	196.8	195.8	186.0	217.4	212.3	204.5
	ACPP	I.W.P(%)	0	0.998	2.022	0	1.077	2.221
		T _g (°C)	196.8	195.8	186.0	217.4	212.3	204.5

* Increased weight percentage.

Table 5. Dimensional stability of epoxy resins cured with ACP

Environmental conditions		Dimensional stability(%)			
		Thickness		Breadth	
		E 828	E 154	E 828	E 154
Distilled water at 25°C	1 day	0.285	0.450	-0.284	0.412
	7 days	0.512	1.815	0.918	1.287
Aq. 35% HCl at 25°C	1 day	0.626	0.162	0.067	0.000
	7 days	0.000	1.573	0.394	0.181
Aq. 40% NaOH at 25°C	1 day	0.123	-0.155	0.000	0.062
	7 days	0.142	0.519	0.000	0.207

시킨 에폭시수지의 경우, 물분자의 흡착이 DDM보다 용이할 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고 ABPP가 ACP, ACP와 DDM보다 중량변화율이 낮은 결과를 보이고 있는 것은 염소보다 취소의 소수성이 강하기 때문으로 생각된다. 또한 포스파젠 유도체에 관계 없이 E828보다 E154의 중량변화율이 약간 높은 경향을 보이고 있다. 이 같은 경향은 E828은 선상구조, E154의 분자구조는 폐놀노브락형에 기인한다고 생각된다. 동적점탄성 시험에 의한 내수성 결과에 의하면 E154/ACP계의

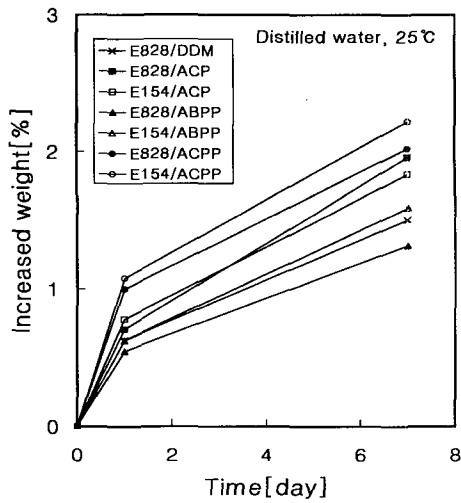


Fig. 4. Resistance to distilled water of epoxy resins cured with various curing agents.

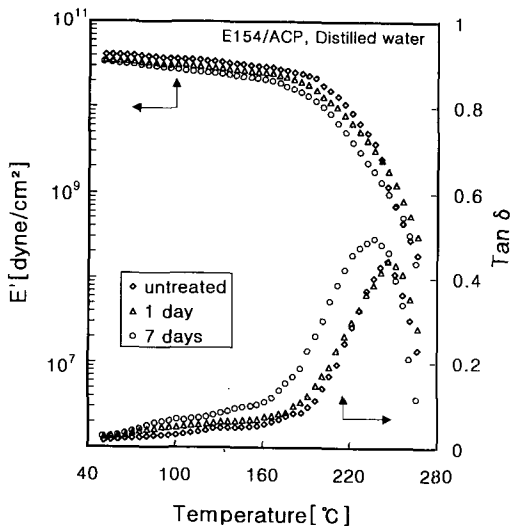


Fig. 5. DMTA curve of E154/ACP system treated with distilled water at 25°C.

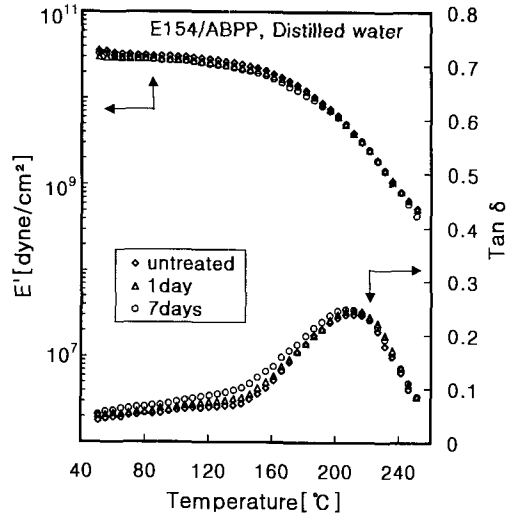


Fig. 6. DMTA curve of E154/ABPP system treated with distilled water at 25°C.

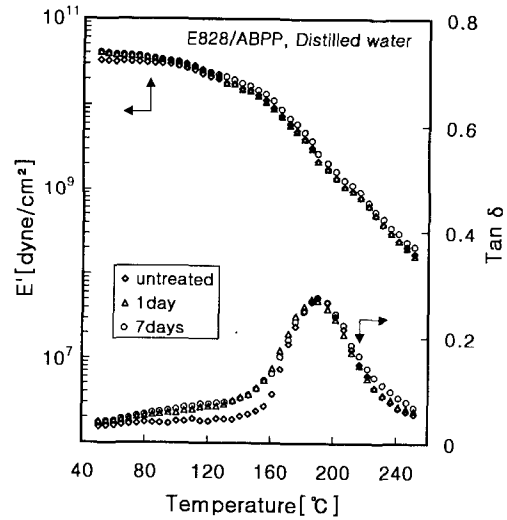


Fig. 7. DMTA curve of E828/ABPP system treated with distilled water at 25°C.

경우, Fig. 5와 같이 증류수 처리시간이 길어짐에 따라 저장탄성률은 전온도역에서 비교적 균일하게 저하되는 경향을 보이고 있다. 손실탄젠트피크는 처리시간이 길어질수록 저온측으로 이동하면서 높아지는 경향을 보이고 있다. 이 같은 현상은 Table 5와 같이 양호한 형태안정성의 결과로부터 심각한 가수분해보다는 물분자로 인한 에폭시분자들의 열운동이 원활해졌기 때문에 나타난 결과라 생각된다. 그리고 E828/ACP계, E828/ACPP계,

E154/ACPP계의 내수성도 E154/ACP계와 비슷한 결과를 보였다. 그러나 E154/ABPP, E828/ABPP계의 경우, Fig. 6, 7과 같이 저장탄성률 및 손실탄젠트 모두 큰 변화가 보이지 않고 있다. 이 같은 결과는 중량변화률의 결과와 일치하는 결과라 생각된다.

따라서 포스파젠유도체 중 이미 보고⁹⁾한 1, 3, 5-trichloro-1, 3, 5-tridimethylaminocyclotriphosphazene의 경우, 내수성에 문제점이 있으나 대부분의 포스파젠유도체는 내수성이 우수한 에폭시 경화제라고 할 수 있다. 특히 ABPP와 ACP가 가장 우수하였다.

3.3 내산성

일반 경화제로 경화시킨 에폭시수지의 내약품성 중 내산성이 가장 큰 문제로 지적되고 있다. 또한 이미 보고⁹⁾한 1, 3, 5-trichloro-1, 3, 5-tridimethylaminocyclotriphosphazene의 내산성은 매우 좋지 못하였다. 시판 DDM과 포스파젠 유도체에 의해 경화된 에폭시수지를 온도 25℃로 조절된 35% 염산수용액에서 24시간, 7일동안 침지한 후 데시케이터에서 48시간이상 조절한 시료의 중량변화률을 Fig. 8 및 Table 6에 정리하였다. 또한 동적점탄성 시험에 의한 결과를 Fig. 9~11에 정리하였다.

Fig. 8과 같이 시판 DDM의 중량변화률은 7일동안 처리했을 때 5.402%로서 내산성에 문제점이 있으나 포스파젠 유도체의 경우 약 1.2~2.6%로 시판 경화제보다 매우 우수한 내산성 결과를 보이고 있다.

또한 ACP계의 경우 Table 5와 같이 매우 우수한 형태안정성도 보이고 있다. E828/ACPP계의 동적점탄성 결과(Fig. 9)를 보면 염산수용액에 장시간 침지할수록 저장탄성률이 전온도역에서 균일하

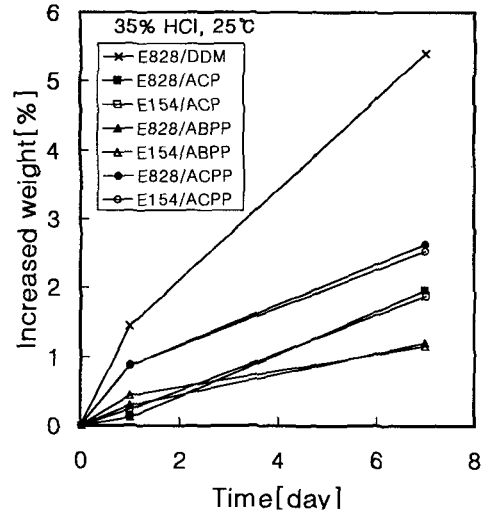


Fig. 8. Resistance to 35% HCl aqueous solution of epoxy resins cured with various curing agents.

게 저하되며 손실탄젠트피크가 높아지면서 저온측으로 옮겨가는 경향을 보이고 있다. 염산수용액에서 7일동안 처리한 에폭시수지의 경우, 80℃부근에서 미처리시료보다 손실탄젠트가 높아지기 시작하는 것은 시료에 흡착된 물분자의 열운동때문으로 생각된다. 또한 피크의 높이가 높아지면서 저온측으로의 이동은 일부 산분해에 의한 분자의 열운동이 원활해졌기때문으로 생각된다. 그러나 Fig. 10, 11과 같이 E154/ACP, E828/ACP계의 결과를 보면 염산수용액의 침지시간에 관계없이 저장탄성률이 전온도역에서 거의 변화가 없으며 손실탄젠트의 피크도 약 246℃로 변화가 없었다. 또한 E154/ABPP, E828/ABPP계의 내산성도 E154/ACP계와 비슷한 결과를 보였다.

Table 6. Resistance to HCl water of epoxy resins cured with the various curing agents

			EPIKOTE 828			EPIKOTE 154		
			untreated	1 day	7 days	untreated	1 day	7 days
HCl	DDM	I.W.P(%)	0	1.445	5.402	-	-	-
		T _g (℃)	225.9	226.1	226.5	246.0	246.5	245.8
	ACP	I.W.P(%)	0	0.121	1.963	0	0.240	1.876
		T _g (℃)	190.7	186.6	185.3	211.5	206.4	200.8
	ABPP	I.W.P(%)	0	0.301	1.205	0	0.444	1.162
		T _g (℃)	196.8	193.4	185.9	217.4	204.5	197.2
	ACPP	I.W.P(%)	0	0.882	2.628	0	0.885	2.529
		T _g (℃)	196.8	193.4	185.9	217.4	204.5	197.2

이 같은 결과는 중량변화율과 ACP의 형태안정성 결과와 일치하는 결과라 생각된다. 따라서 ACP와 ABPP는 시판 DDM은 물론 1, 3, 5-trichloro-1, 3, 5-tridimethylaminocyclotriphosphazene⁹⁾, ACPP보다도 매우 우수한 내산성 경화제로 판단된다.

3.4 내알칼리성

시판 DDM과 포스파젠 유도체에 의해 경화된

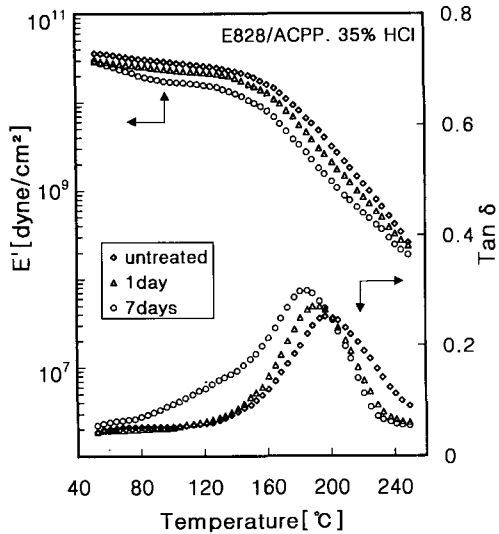


Fig. 9. DMTA curve of E828/ACPP system treated with 35% HCl aqueous solution at 25°C.

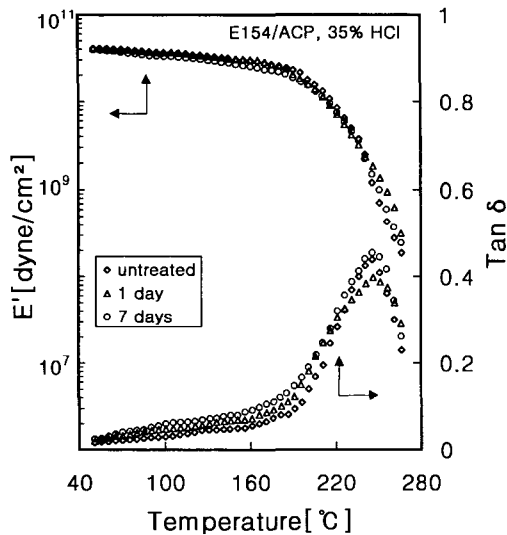


Fig. 10. DMTA curve of E154/ACP system treated with 35% HCl aqueous solution at 25°C.

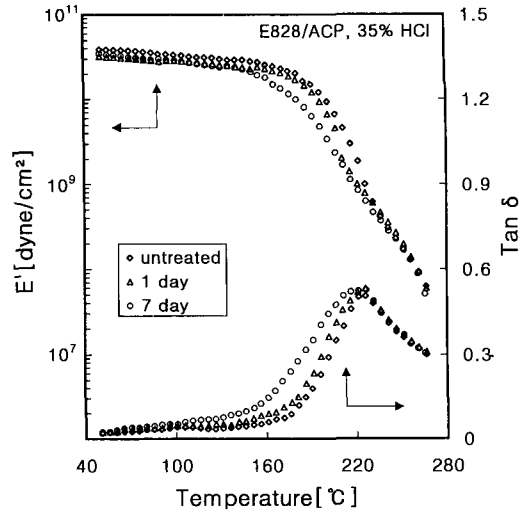


Fig. 11. DMTA curve of E828/ACP system treated with 35% HCl aqueous solution at 25°C.

에폭시수지를 온도 25°C로 조절된 40% NaOH 수용액에서 24시간, 7일동안 침지한 후 데시케이터에서 48시간이상 조절한 시료의 중량변화율과 형태안정성을 Fig. 12 및 Table 5, 7에 정리하였다. 또한 동적점탄성시험에 의한 결과를 Fig. 13, 14에 정리하였다.

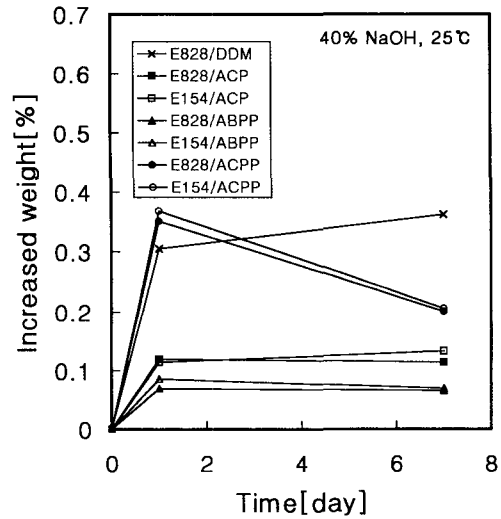


Fig. 12. Resistance to 40% NaOH aqueous solution of epoxy resins cured with various curing agents.

Fig. 12 및 Table 5, 7과 같이 ACP계 및 ABPP계의 경우, NaOH수용액에서 7일동안 침지했을때

Table 7. Resistance to NaOH of epoxy resins cured with the various curing agents

			EPIKOTE 828			EPIKOTE 154		
			untreated	1 day	7 days	untreated	1 day	7 days
NaOH	DDM	I.W.P.(%)	0	0.305	0.362	-	-	-
		ACP	I.W.P.(%)	0	0.120	0.114	0	0.114
	T_g (°C)		225.9	221.4	220.9	246.0	246.5	246.4
	ABPP	I.W.P.(%)	0	0.070	0.066	0	0.086	0.070
		T_g (°C)	190.7	184.5	184.2	211.5	212.9	213.1
	ACPP	I.W.P.(%)	0	0.351	0.201	0	0.368	0.206
		T_g (°C)	196.8	188.1	187.7	217.4	209.9	201.2

의 중량변화율이 0.06~0.114%로서 시판 DDM계 (0.362%)과 ACPP계(0.206~0.351%)보다 매우 낮은 변화율을 나타내었다. 또한 중량변화율이 처리 시간에 영향을 받지 않고 있다. Fig. 13과 같이 E828/ACPP계의 동적점탄성에서 저장탄성률의 경우, 초기온도에서는 거의 변화가 없었으나 150°C 부근에서부터 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 손실탄젠트피크는 저온측으로 이동하면서 높아지는 경향을 보이고 있다. 그러나 Fig. 14와 같이 E154/ACP계의 경우는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 그리고 E154/ABPP계, E828/ABPP계의 내알칼리성도 E154/ACP계와 비슷한 결과를 보였다. 이상의 결과로부터 포스파젠 유도체로 경화된 에폭시수지는 모두 우수한 내알칼리성을 보이고 있다. 특히 ACP, ABPP에 의해 경화된 에폭시수지

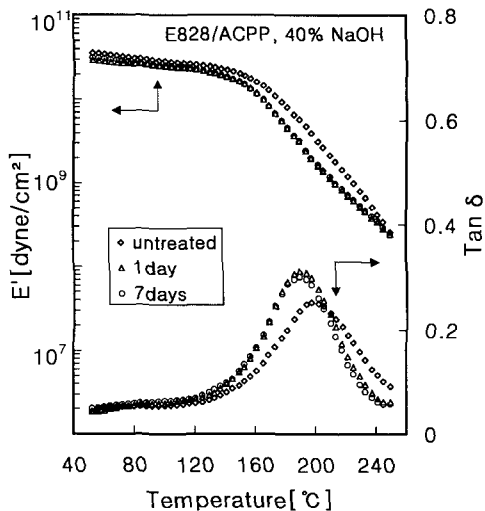


Fig. 13. DMTA curve of E828/ACPP system treated with 40% NaOH aqueous solution at 25°C.

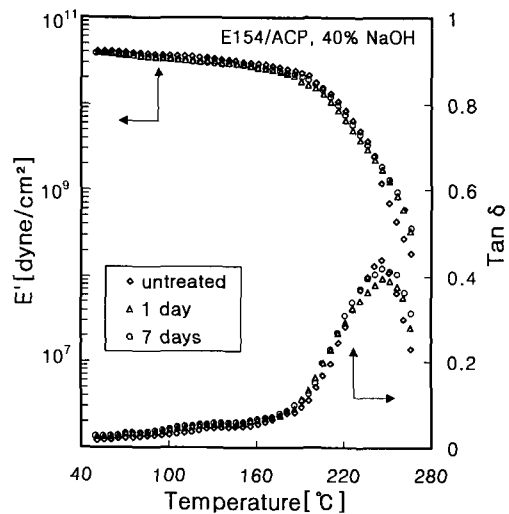


Fig. 14. DMTA curve of E154/ACP system treated with 40% NaOH aqueous solution at 25°C.

의 내알칼리성은 매우 안정적이라고 생각된다.

4. 결 론

본 연구결과에 의하면 DDM의 경우, 시판경화제의 일반적 문제점으로 지적되고 있는 내산성과 내알칼리성에 문제점이 있었으나 각종 포스파젠 유도체를 경화제로 이용하여 경화시킨 경화물의 내알칼리성은 모두 우수하였다. 특히 포스파젠 유도체 중 ABPP, ACP가 가장 우수하였다. 그러나 내수·내산성은 포스파젠 유도체의 구조에 따라 다소차이가 있었다. 내수·내산성도 포스파젠 유도체 중 ACP, ABPP가 가장 우수하였다. 이 같은 결과로부터 ACPP와 ABPP를 비교할 때 내수·내약품성, 난연성¹⁸⁾은 염소화합물보다 취소화합물이

보다 우수하였다. 한편 ACP계가 가장 높은 T_g , 저장탄성률¹⁸⁾과 함께 가장 우수한 내수·내약품성을 보이고 있는 것은 할로젠화합물이면서 가교밀도가 균일하기때문으로 사료된다.

이상을 종합하면 1, 1-diamino-3, 3, 5, 5-tetrachlorocyclotriphosphazene으로 경화시킨 에폭시 수지는 우수한 내수·내약품성 및 내열·난연성 복합재료로서, 혹독한 환경에서도 이용할 수 있는 매트릭스로 기대된다.

참고문헌

1. Y. L. Liu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3, 565(1997).
2. S. R. Jong, *J. Polym. Sci. Part B*, **35**, 1, 69(1997).
3. A. L. Mukundan, K. Balasubramanian and K. S. V. Srinivasan, *Polymer Communications*, **29**, 310(1988).
4. 唐川安弘, 喜多晋三, *プラスチック*, **38**, 1, 42(1987).
5. 小也常夫, *強化プラスチック*, **33**, 4, 146(1987).
6. Y. Nakamura, M. Yamaguchi, A. Kitayama and K. Iko, *J. Appl. polym. Sci.*, **39**, 1045(1990).
7. 垣内弘, “エポキシ樹脂”, 昭晃堂, 東京, 1970
8. H. S. Yoon, N. Ishikawa, and K. Takahashi, *Reinforced Plastic, Japan*, **36**, 5, 168(1990).
9. K. Takahashi, N. Ishikawa, and H. S. Yoon, *J. Soc. Materials Sci., Japan*, **39**, 442, 1001(1990).
10. K. Takahashi, N. Ishikawa, and H. S. Yoon, *Kobunshi Ronbunshu, Japan*, **47**, 9, 727(1990).
11. K. Takahashi, N. Ishikawa, T. Komori, and H. S. Yoon, *Kobunshi Ronbunshu, Japan*, **47**, 9, 757(1990).
12. H. S. Yoon, S. I. Mah, Y. M. Won, K. Takahashi, N. Ishikawa, and M. Kajiwara, *J. Korean Fiber Soc.*, **27**, 11, 19(1990).
13. K. Takahashi, T. Yamamoto, and M. Kajiwara, *J. Soc. Materials Sci., Japan*, **37**, 421, 93(1988).
14. H. S. Yoon, S. I. Mah, Y. M. Won, M. W. Huh, K. Takahashi, N. Ishikawa, and M. Kajiwara, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 4, 64(1991).
15. K. Takahashi, N. Ishikawa, T. Kohno, and H. S. Yoon, *J. Soc. Materials Sci., Japan*, **40**, 451, 92(1991).
16. H. S. Yoon, K. S. Choi, and K. Takahashi, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 7, 610(1996).
17. H. S. Yoon, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 7, 572(1999).
18. H. S. Yoon, *J. Korean Soc. of Dyes and Finishers*, **11**, 6, 345(1999).
19. M. V. Lenton and B. Lewis, *J. Chem. Sci.,(A), Inorg. Phys. Theor.*, 665(1966).
20. G. R. Feistel and T. Moeller, *J. Inorg. nucl. Chem.*, **29**, 2731(1967).
21. E. T. McBee, K. Okuhara and C. J. Moton, *Inorg. Chem.*, **5**, 450(1966).
22. M. Kajiwara and Y. Kurachi, *Polyhedron*, **2**, 1211(1983).