

## 이관능성 에폭시/폴리설폰 블렌드의 경화 동력학 및 유변학적 특성에 관한 연구

박수진<sup>†</sup> · 김현철 · 이재락  
한국화학연구소 화학소재연구부  
(2000년 10월 9일 접수)

### Studies on Cure Kinetics and Rheological Properties of Difunctional Epoxy/Polysulfone Blend System

Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Hyun-Chel Kim, and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology  
P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

<sup>†</sup>e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received October 9, 2000)

요약: 본 연구에서는 이관능성 에폭시인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)/polysulfone (PSF) 블렌드를 시차 열분석기와 레오미터를 이용하여 경화 동력학과 유변학적 특성에 대해 연구하였다. DSC 측정 결과, 최대 발열 피크와 half-width 방법을 사용하여 구한 경화 활성화 에너지 ( $E_a$ )는 PSF의 함량이 30 wt%까지는 증가하였으나, 그 이상의 첨가에서는 감소하였다. 그리고, 전화량 ( $\alpha$ )과 전환 속도 ( $da/dt$ )는 PSF의 함량이 증가함에 따라 감소함을 보였다. 본 연구에서의 유변학적 특성은 레오미터를 이용하여 등온 조건하에서 검토하였고, 겔화 시간과 경화 온도를 이용한 Arrhenius 방정식을 적용하여 가교 활성화 에너지 ( $E_c$ )를 검토한 결과,  $E_a$ 와 유사한 경향을 나타내었다. 이는 높은 점도를 지닌 PSF의 첨가로 인한 DGEBA와 PSF의 상분리 현상 때문이라 사료된다.

**ABSTRACT:** In this work, the cure kinetics and rheological properties of difunctional epoxy (diglycidylether of bisphenol A, DGEBA)/polysulfone (PSF) blends were investigated using differential scanning calorimeter and rheometer. From the DSC results of the blends, the temperature of the exothermic peak and cure activation energy ( $E_a$ ) using a half-width method were increased with increasing the PSF content to neat epoxy resin up to 30 wt%. However, a marginal decrease in the blend system was shown in  $E_a$ . The conversion ( $\alpha$ ) and conversion rate ( $da/dt$ ) were decreased as the content of PSF increases. Rheological properties of the blend system were investigated under isothermal condition using a rheometer. Cross-linking activation energy ( $E_c$ ) was determined from the Arrhenius equation based on gel time and curing temperature. As a result, the  $E_c$  showed a similar behavior with  $E_a$ , which could be resulted from high viscosity of PSF and the phase separation between DGEBA and PSF.

**Keywords:** cure kinetics, rheological properties, difunctional epoxy, polysulfone.

## 서 론

최근 우주 항공 및 자동차 산업 등에서 기존의 금속재료를 대체하기 위하여 고강도 경량 구조재료인 선진 복합재료(advanced composite materials)의 개발에 관심이 모아지고 있다.<sup>1,2</sup> 선진 복합재료의 매트릭스 수지로서 가장 많이 사용되고 있는 에폭시 수지는 낮은 수축율, 고강도, 내약품성, 접착성 등이 우수한 재료로서 전기 절연체, 접착제, 복합재료의 매트릭스 그리고 코팅 컴파운드 등의 용도로 사용되는 중요한 열경화성 고분자 중의 하나이다.<sup>3</sup>

대표적인 에폭시 수지인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)계 에폭시의 골격은 강직한 구조를 지니고 있기 때문에 강인성과 고온 특성이 우수하며 방향족과 에테르 결합이 주성분이므로 내약품성이 우수하다고 알려져 왔다. 또한, 주사슬 중의 에테르 결합은 자유회전이 가능하기 때문에 가소성을 부여할 수 있으며, 친수성인 수산기와 소수성인 탄화수소가 규칙적으로 분포하고 있으므로 접착성과 반응성이 우수하다고 알려져 있다.<sup>4-6</sup> 그러나 에폭시 수지는 이러한 여러 장점에도 불구하고 높은 가교밀도 때문에 순간적인 충격에 취약하다는 단점을 지니고 있고, 폴리 이미드계 수지에 비해 비교적 낮은 내열성 및 내산화 안정성을 보이며 benzoxazine계 수지 등에 비하여 경화 수축률이 높은 점 등으로 인하여 그 응용에 한계를 지니고 있다. 이러한 에폭시 수지의 취성(brittleness)을 개선하기 위해 충격강도를 증가시킬 수 있는 강인화제를 혼합하여 경화시키는 방법이 사용되고 있다.<sup>7</sup> 이는 강인화제가 매트릭스 수지내에 미세한 분산상을 형성하여 외부로부터의 충격을 흡수하기 때문이며, 여기서 분산상의 크기나 분산정도 등이 강인성과 크랙 저항성을 결정하는 주요 인자로 알려져 있다.<sup>8</sup>

최근에 에폭시 수지의 고유의 물성은 유지하면서 열적 성질과 강인화를 증진시키기 위해 강인성과 굴곡강도 등은 에폭시 수지에 비하여 월등히 우수하고 굴곡탄성률과 유리전이온도( $T_g$ ) 등은 비슷한 polysulfone (PSF),<sup>9</sup> polyethersulfone (PES),<sup>10</sup> polyetherimide (PEI),<sup>11</sup> 그리고 polyetheretherketone (PEEK)들과<sup>12</sup> 같은 열가소성 고분자를 사용하여 강인화를 증진시키는 방향으로 연구가 진행 중이다. 그

러나 위와 같이 열경화성 수지에 혼화성이 없는 열가소성 고분자를 혼합할 경우, 두 물질 사이의 화학적 비혼화성 때문에 상분리 현상이 일어나며, 상분리 진행 과정 및 정도에 따라 결정되어지는 최종 모폴로지는 강인성 등과 같은 최초 물성에 중대한 영향을 미친다.<sup>13</sup> 그러나 경화반응 시 계속적인 열경화성 고분자 화학구조의 변화로 경화에 따른 상분리 현상이나 모폴로지에 관한 명확한 이해가 미흡한 실정으로 상분리 구조형성에 영향을 주는 경화거동에 관한 연구가 요구된다고 하겠다.

경화 프로세스에 대한 유변학적 연구는 가공 조건의 최적화를 위해 필수적인 요소이며 경화 동력학과 시스템의 기계적 성질에 대한 기본적인 이해를 얻을 수 있다. 또한, 점도나 동적 탄성률과 같은 특성은 경화하는 동안 시스템의 물리적, 기계적 상태와 연관 지을 수 있다. 그리고 고분자의 유변학적 특성은 분자량 및 분자량 분포와 시간외에도 분자구조와 조성, 배향정도, 용매, 압력, 온도와 모폴로지 등에 의존한다.<sup>14,15</sup>

따라서 본 연구에서는 이관능성 에폭시인 DGEBA와 고온 경화제인 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS), 그리고 내열성과 높은 강인성을 지닌 polysulfone을 도입하여, 이를 DSC 열분석 그리고 레오미터를 통하여 경화 온도와 혼합 조성비에 따른 경화 동력학과 유변학적 특성에 대해 알아보고자 한다.

## 실 험

**재 료.** 본 연구에서는 매트릭스로 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)계의 이관능성 에폭시 수지인 국도화학의 YD-128 (epoxy equivalent weight (E.E.W.)=185~190 g/eq, 점도 12000 cps)을 사용하였고, 에폭시 수지의 강인화제로는 Ultrason사의 polysulfone (PSF)인 S 2010 ( $T_g$  190 °C,  $T_m$  330~380 °C, 밀도 1.24 g/cm<sup>3</sup>)을 정제없이 사용하였다. 에폭시 수지의 경화제로는 Aldrich사의 용점이 약 175 °C, 분자량이 248인 4,4'-diamino diphenyl sulfone (DDS)을 사용하였다. 본 실험에 사용된 DGEBA, 경화제 DDS, 그리고 PSF의 화학구조를 Figure 1에 나타내었다.

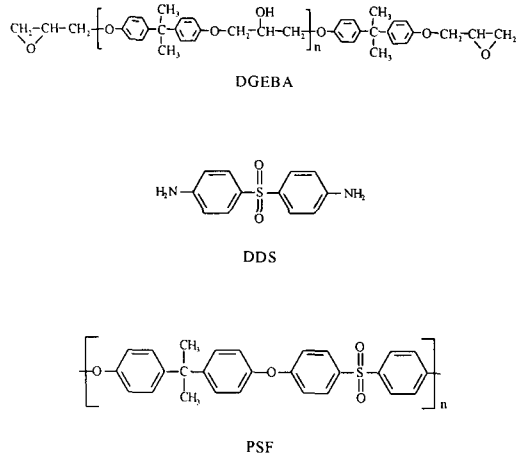


Figure 1. Chemical structures of DGEBA, DDS, and PSF.

시료 제조. 경화거동 및 유변학적 특성에 대한 실험을 위하여 DGEBA와 경화제 DDS를 당량비율 1:1로 혼합하여 사용하였고, DGEBA를 100으로 고정시키고 PSF를 0, 10, 20, 30, 그리고 40 wt%까지 변화시켰다. 용매인 dichloromethane (DCM)에 PSF를 녹인 다음 70 °C oil bath에서 DGEBA와 아세톤에 녹인 DDS를 혼합하였다. 제조된 용액은 80 °C 진공펌프에서 탈기시켜 잔류용매가 충분히 제거된 시료를 얻어 각 분석에 사용하였다.

경화 동력학. DGEBA/PSF/DDS 시스템의 경화 반응 속도는 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, DSC), Perkin Elmer DSC-6을 사용하였다. Calibration은 아연과 인듐 reference에 의해 수행되었으며, 질소 분위기 하에서 분석이 진행되었다. 동적 DSC 실험의 승온 속도는 다중 scan 방법 중 승온 속도에 따른 조성별 블렌드 시스템의 영향에 대해 알아보기 위해 2, 5, 10, 그리고 20 °C/min의 승온 속도로 실험하였다. 등온 DSC는 160, 180, 그리고 200 °C에서의 전화량 ( $\alpha$ )과 전환 속도 ( $da/dt$ )를 측정하였으며, 미리 챔버를 실험온도까지 올린 후, 시료를 넣고 수행하였다.

유변학적 특성. DGEBA/PSF/DDS 혼합물의 조성비와 경화온도가 겔화 시간과 가교 활성화 에너지에 미치는 영향을 알아보기 위해 저장 탄성율과 손실 탄성율 그리고 damping factor 등을 구하기 위하여

평행 원판형 레오미터인 Rheolab MC100을 사용하여 등온조건 하에서 실험을 하였고, 이 때 plate 간격은 0.5 mm, frequency는 5 Hz로 고정하였다.

## 결과 및 고찰

경화 동력학. 에폭시 수지의 경우 최적의 물성을 갖게 하기 위해서는 경화 속도식의 분석이 필수적인데 이는 일반적으로 시차주사열량계 (DSC)에 의해 수행될 수 있다. DSC를 이용한 경화 속도론의 연구는 동적 실험과 등온 실험으로 나뉘어진다. 일정한 승온 속도로 에폭시계를 가열하여 분석을 행하는 동적 실험은 매우 간단하게 동적 반응 속도식을 얻을 수 있다.

Figure 2는 DGEBA/PSF 혼합물의 각 조성별 동적 DSC 열분석도를 나타낸 것으로, PSF의 함량이 증가할수록 발열 피크가 오른쪽으로 이동되는 것을 볼 수 있었다. 이는 DGEBA와 비혼화성인 PSF를 혼합함으로써 인하여 DGEBA의 가교화에 영향을 주어 경화를 지연시킨 것이라 사료된다.

동적 DSC의 실험으로부터 얻은 반응 속도 데이터를 처리하는 방법으로 단일 주사 방법과 다중 주사 방법이 있다. 단일 주사 방법으로는 Barrett method가<sup>16</sup> 있고, 다중 주사 방법으로는 Ozawa,<sup>17</sup> Kissinger,<sup>18</sup> half-width method가<sup>19</sup> 있는데, 본 실험에서는 단일 주사 방법의 유리화 진행 시에 일어날 수 있는 여러 난점들을 피할 수 있는 이점이 장점으로 알려진 Half-width 방법을 이용하여 분석하였다.<sup>20</sup> Half-width 방법은 각 승온 속도에 따른 최대 발열 온도와 발열 피크의 half-height에서의 최저 온도에서 최대 발열 피크까지의 거리는 시간과의 관계를 이용하여 경화 활성화 에너지를 구하는 방법으로, half-height에서의 half-width는 실험적으로 결정되어지는 값이다. 일반적으로 한 조성에서 승온 속도가 증가하면 Half-width는 감소하게 된다.<sup>20</sup>

온도의 함수로서 속도상수가 Arrhenius식을 따른다고 가정하면 다음의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

여기에서 식 (1)은 식 (2)로 나타낼 수 있다.

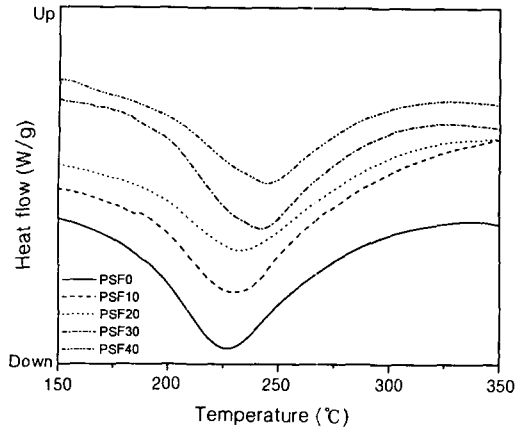


Figure 2. Dynamic DSC thermograms for different DGEBA/PSF blends (10 °C/min).

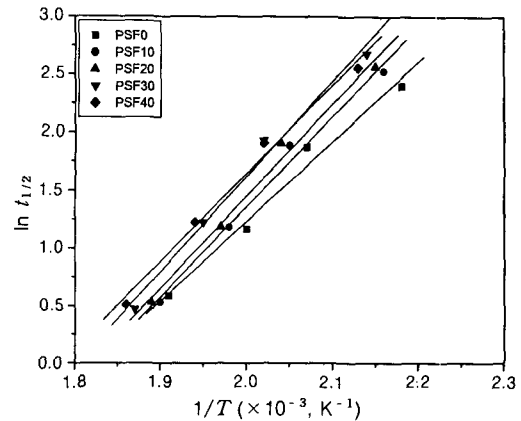


Figure 3. Plot of  $\ln t_{1/2}$  vs.  $1/T$  for DGEBA/PSF blends.

$$\ln(1/t_{1/2}) = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

$$\ln t_{1/2} = E_a/RT - \ln A \quad (3)$$

여기서,  $t_{1/2}$ 는 half-width time,  $A$ 는 상수,  $E_a$ 는 경화 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수 그리고  $T$ 는 경화 온도를 각각 나타낸다.

따라서 각 승온 속도에 따른 최대 발열 온도를 구한 후 식 (3)에 적용시켜  $\ln t_{1/2}$  vs.  $1/T$  그래프의 기울기로 경화 활성화 에너지를 구할 수 있다.

Figure 3은  $\ln t_{1/2}$ 와  $1/T$ 의 일차직선 그래프를 나타내었고, Figure 4에  $\ln t_{1/2}$ 와  $1/T$ 의 일차직선 그래프의 기울기로부터 PSF의 함량에 따른 DGEBA/PSF 혼합물의 경화 활성화 에너지를 나타내었다. PSF의 함량이 증가할수록 기울기 값이 증가하여 경화 활성화 에너지가 증가하였으나, PSF 40 wt%의 경우는 경화 활성화 에너지의 감소를 보였다. 이는 DGEBA와 비혼화성인 PSF의 첨가로 DGEBA의 가교화에 영향을 주어 경화 지연 효과와 동시에 경화 활성화 에너지도 증가하였으나 40 wt%의 경우에는 PSF의 양이 많아짐으로 인해 DGEBA의 가교화가 상당 부분 이루어지지 못했기 때문이라 사료된다.

등온 모드는 동적 모드에 비하여 데이터의 분석이나 동력학 인자 등을 유도해 내는데 있어 단순성과 신뢰성을 기대할 수 있다.<sup>21</sup> 경화 반응 속도는 열 생

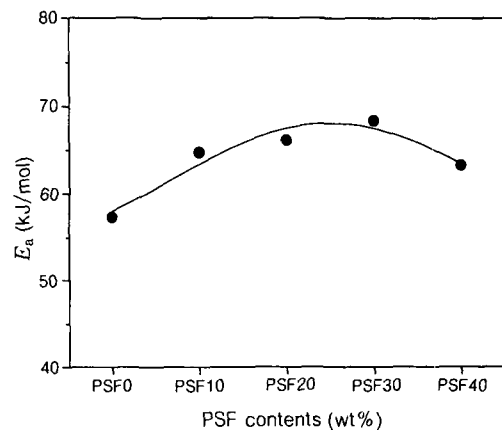


Figure 4. Cure activation energies ( $E_a$ ) for different DGEBA/PSF blends.

성 속도  $dH/dt$ 와 직접적으로 비례하는데 시간  $t$ 에서의 반응 속도,  $da/dt$ 와 전화량,  $\alpha$ 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.<sup>22</sup>

$$da/dt = (dH/dt)_t / \Delta H_R \quad (4)$$

$$\alpha = \Delta H_t / \Delta H_R \quad (5)$$

여기서,  $\Delta H_t$ 는 시간  $t$ 까지의 발열량,  $\Delta H_R$ 은 모든 반응성기들의 전체 반응열을 나타낸다.

Figure 5는 DGEBA/PSF 혼합물의 조성비에 따른 전화량과 전환 속도의 관계를 나타낸 것으로,

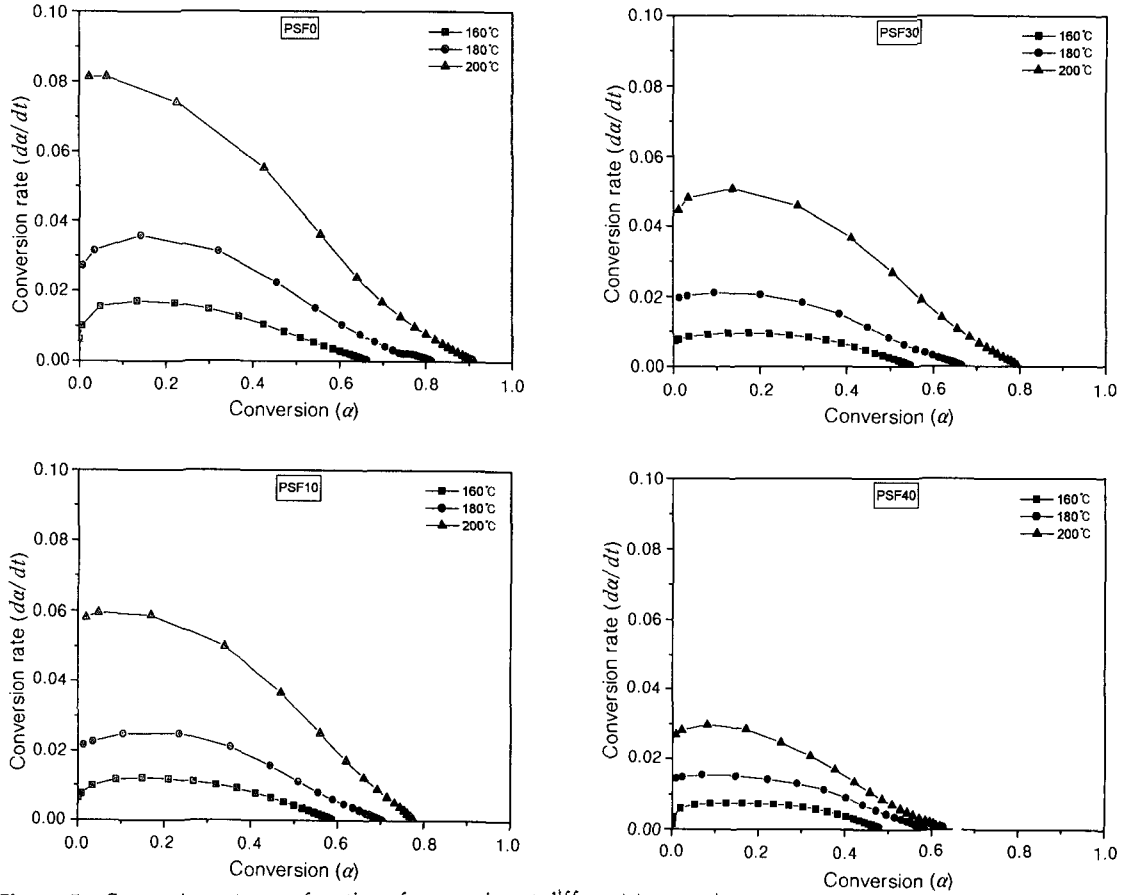


Figure 5. Conversion rate as a function of conversion at different temperatures.

일정 조성에서 경화 온도가 높을수록 높은 전화량을 보이며 보다 짧은 시간에 평형 상태에 이르는 것을 확인할 수 있다. 이는 DGEBA와 PSF의 상분리 과정에서 경화 온도가 증가할수록 상분리 속도의 증가보다 경화 반응 속도의 증가가 상대적으로 크기 때문이라 사료된다. 또한, PSF의 함량이 증가할수록 전화량이 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 높은 점도를 갖는 PSF의 함량이 증가할수록 계의 유동성이 떨어지기 때문이라 사료된다. 그리고 반응 속도에 있어서는 고온의 등온 경화 반응이 저온보다 빠른 반응 속도를 보이며, PSF의 함량이 증가할수록 반응 속도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 높은 점도를 지닌 PSF의 첨가로 계의 유동성이 낮아져 가교 형성 속도가 느려지기 때문이라

사료된다.<sup>23</sup>

**유변학적 특성.** 점도나 동적 탄성율과 같은 유변 물성은 경화 시스템의 물리적, 기계적 특성과 연관이 있으며, 열경화성 수지의 유변학적 거동은 수지와 경화제 사이의 상호작용과 경화제의 종류에 따라 영향을 받게 된다. 저장 탄성율 ( $G'$ )은 변형에 대해 위상차가 없는 탄성 탄성율 (elastic modulus)로서 탄성에 의해 손실 없이 저장되는 에너지를 의미하며, 손실 탄성율 ( $G''$ )은 점성에 의해 손실되는 에너지로 물질의 분자 운동과 전이 및 다분산계의 구조, 불균일성 그리고 완화 거동 등의 성질에 민감한 인자로 알려져 왔다.<sup>24</sup> 등온 경화는  $G'$  과  $G''$ 이 일정 frequency하에서 경화 시간의 함수로 측정되는 동적 시간에 의해서 진행된다. 겔화 시간 ( $\tan\delta=1$ )은  $G'$

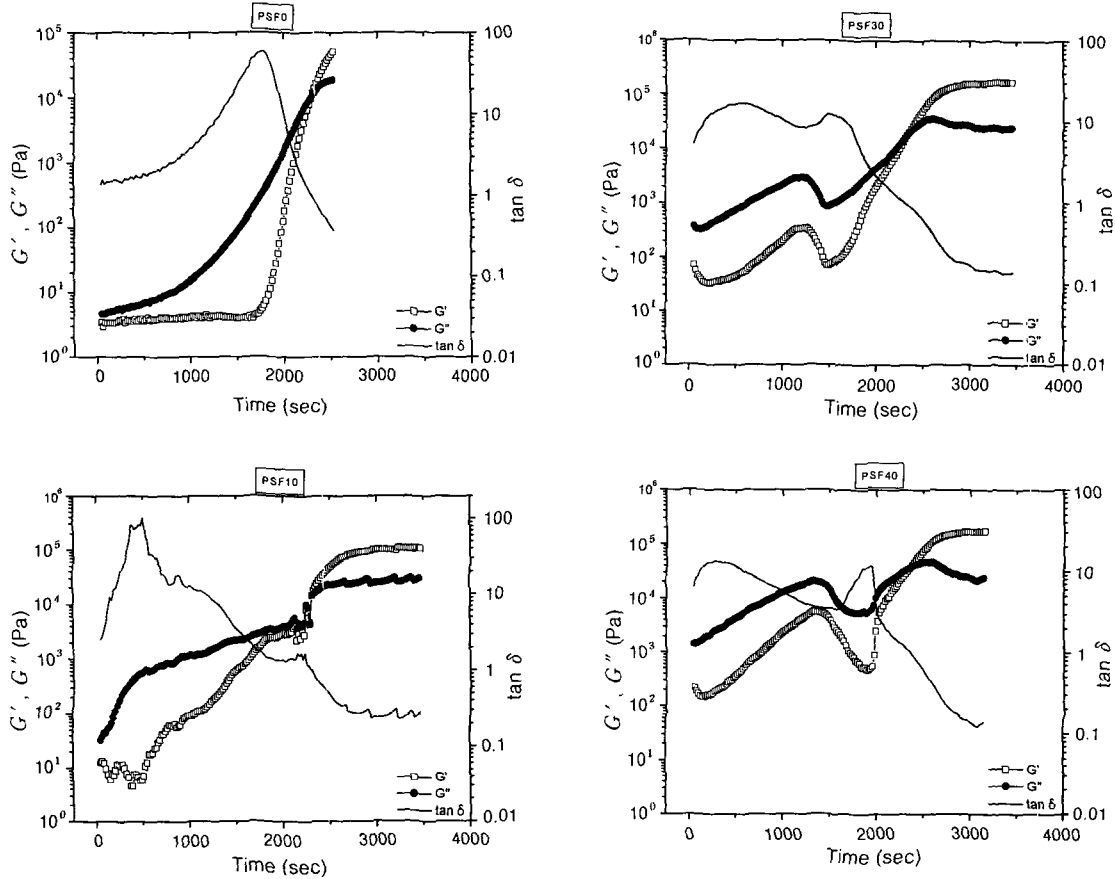


Figure 6. Plots of  $G'$ ,  $G''$  and  $\tan \delta$  at 170 °C for DGEBA/PSF blends.

과  $G''$ 이 일치하는 점으로 damping factor가 1이 될 때의 시간을 말하며, 이 점에서 에폭시 블렌드의 3차원 가교 구조가 이루어진다고 말할 수 있다.<sup>25</sup>

Figure 6에 170 °C 온도 하에서 DGEBA/PSF 혼합물의 조성비에 따른  $G'$  과  $G''$  그리고 겔화 시간에 대한 결과를 나타내었다.  $G'$  는 등온 경화시 반응 시간에 따라  $G''$  과 만나는 점에서 급격한 증가를 보였으며, 겔화 시간은 감소하였다. 또한, PSF의 함량이 증가할수록 겔화 시간이 증가하는 것으로 보아, 앞에서의 DSC 결과에서 본 바와 같이 DGEBA와 비혼화성인 PSF이 첨가됨으로 가교화가 지연되고 있음을 확인할 수 있다. 그리고 PSF 30과 40 wt%의 경우,  $G'$  과  $G''$ 이 감소하였다가 다시 증가하는 현상을 나타내었는데, 이는 DGEBA의 가교 형성 중에 첨가량이 증가된 PSF의 용해로 인해 나타난 현상

이라 사료되며, 최저점을 지나서는 급격한  $G'$ 의 증가를 보여주고 있다.

Figure 7은 PSF의 함량이 30 wt%일 때의 온도 변화에 따른  $G'$  과  $G''$  그리고 겔화 시간의 결과를 나타낸 것으로, 온도가 증가됨에 따라 일정 조성에서의 겔화 시간은 감소하였으며, 위와 같은 그래프를 이용해 온도에 따른 겔화 시간을 조성별로 Figure 8에 나타내었다. 본 결과로부터 겔화 시간은 온도와 혼합 조성비에 상당히 의존적임을 알 수 있었고, PSF의 함량이 증가할수록 겔화 시간이 지연되었으며, 실험 온도가 높을수록 겔화 시간이 단축되었다.

가교 반응에 있어서 활성화 에너지는 각기 다른 온도에서의 겔화 시간을 측정해<sup>26</sup> 구할 수 있으며, 겔화 점 이전의 가교 중합은 동력학적인 제어를 받게 되며 그 네트워크 구조는 전환율의 함수로서 나타낼 수 있

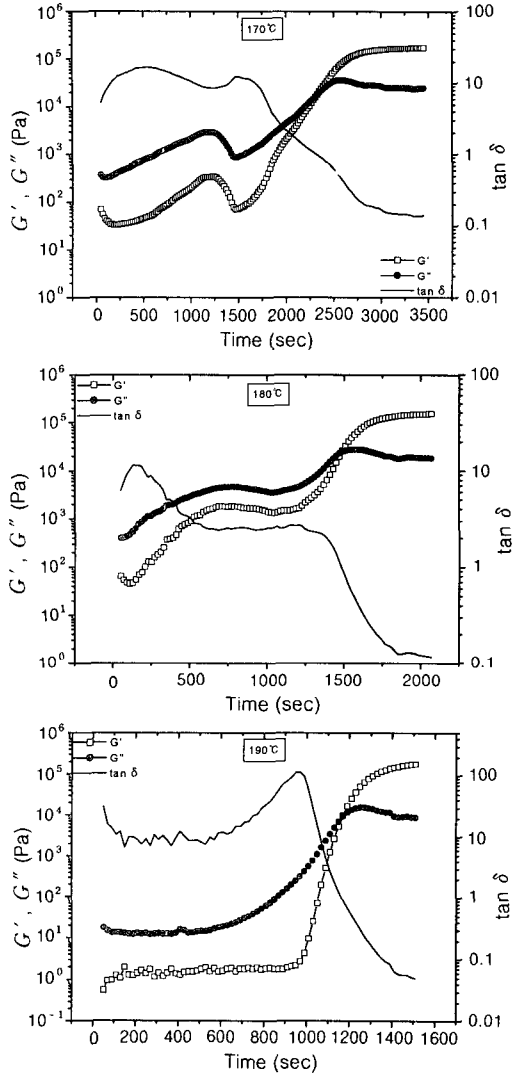


Figure 7. Plots of  $G'$ ,  $G''$  and  $\tan \delta$  at different temperatures for DGEBA/PSF (100/30 wt%) blend.

다. 따라서 아래와 같은 식에 의해 동력학 반응식을 구할 수 있다.

$$\ln t_c = \left[ \ln \left( \int_0^{\alpha_c} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right) - \ln A \right] + E_c/RT \quad (6)$$

겔화점에서의 전화량은 온도와 무관하고 상수 값을 갖는다고 예상되므로<sup>26</sup> 식 (6)은 다음과 같이 단순화될 수 있다.

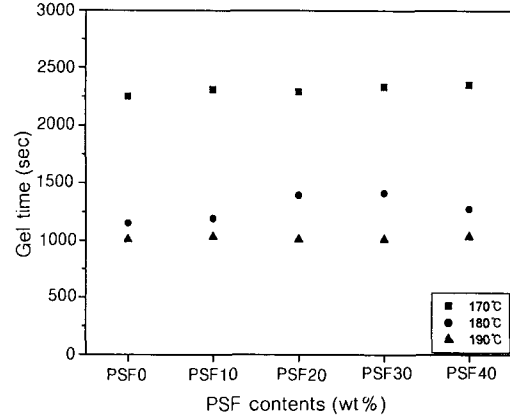


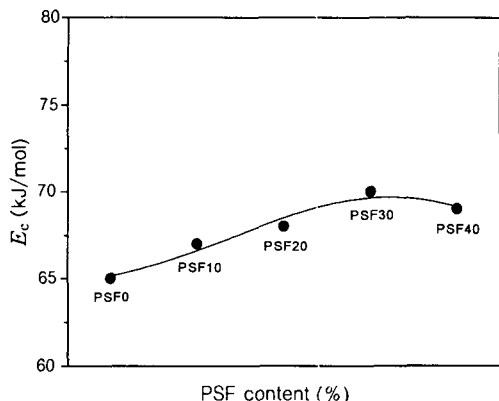
Figure 8. Gel time at different temperature for DGEBA/PSF blends.

$$\ln t_c = \frac{E_c}{RT} + C \quad (7)$$

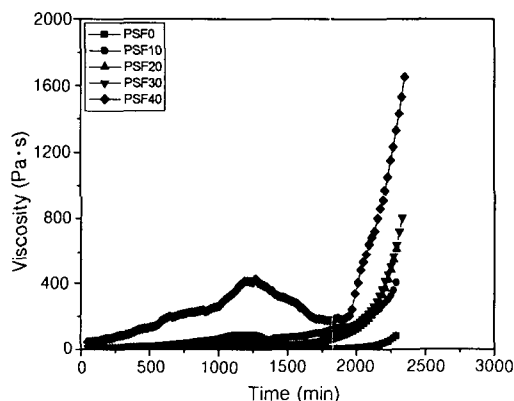
여기서,  $t_c$ 는 겔화 시간,  $E_c$ 는 가교 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수 그리고  $T$ 는 경화 온도를 각각 나타낸다.

Figure 8에 나타낸 조성별 온도에 따른 겔화 시간과 식 (7)을 이용하여 겔화 시간과 경화 온도 그래프의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있으며 Figure 9에 DGEBA/PSF 혼합물의 조성별 가교 활성화 에너지를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 조성 변화에 따른 가교 활성화 에너지는 half-width 방법에 의해 구한 경화 활성화 에너지와 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 즉, DGEBA의 단일 조성보다 PSF와의 혼합물에서 증가하였으며, 특히 PSF 30 wt%에서 최대 값을 나타내었고, PSF 40 wt%에서는 PSF의 함량이 너무 많아짐으로 인해 semi-IPN 구조형성에 있어서 DGEBA의 가교화가 상당부분 이루어지지 못하여 활성화 에너지가 감소하는 것으로 사료된다.

Figure 10은 DGEBA/PSF 조성별 혼합물에서 계의 유동성 변화를 알아보기 위해 겔화 시간까지의 조성별 점도 변화를 나타낸 것으로, PSF의 함량이 증가할수록 점도의 증가를 확인할 수 있었고, 특히, PSF 40 wt%에서 급격히 점도가 증가하였다. 이로 보아 계의 유동성의 저하가 전화량에 있어서 많은 영향을 미침을 알 수 있었다.



**Figure 9.** Cross-linking activation energies ( $E_c$ ) for different DGEBA/PSF blends.



**Figure 10.** Viscosity as a function of time for different DGEBA/PSF blends.

### 결론

본 연구에서는 고온 경화제인 DDS를 사용하여 DGEBA/PSF 블렌드 시스템의 경화 동력학과 유변학적 특성들에 대하여 고찰하였다.

DSC 분석결과, 고온 경화제인 DDS를 사용함으로 200 °C 이상에서 DGEBA의 경화 거동을 보였고, half-width 방법에 의해 구한 경화 활성화 에너지는 PSF 30 wt%까지는 증가하였으나, 40 wt%에 있어서는 PSF의 함량이 많아짐으로 인해 두 물질간의 비혼화성에 의한 상분리가 증가됨으로써 DGEBA의 가교화가 상당 부분 이루어지지 않아 오히려 경화 활

성화 에너지의 감소를 보인 것으로 사료된다. 그리고 전화량 ( $a$ )과 전환 속도 ( $da/dt$ )는 PSF이 증가할수록 감소하였는데, 이는 높은 점도를 지닌 PSF의 첨가로 계의 유동성이 저하되었기 때문이라 사료된다.

유변학적 특성을 알아보기 위한 레오미터 분석에 있어서는 일정 온도에서는 PSF의 함량이 증가할수록 겔화 시간이 지연되었으며, 일정 조성에서는 실험 온도가 높을수록 겔화 시간이 단축되었다. 또한, 온도와 겔화 시간의 관계에서 구한 가교 활성화 에너지에 있어서도 경화 활성화 에너지와 비슷한 거동을 확인할 수 있었다.

이상으로 본 연구의 결과, DGEBA와 PSF 혼합물에서 최적의 조건은 PSF 30 wt%일 때가 우수한 경화거동과 유변학적 특성을 보임을 알 수 있었다.

### 참고 문헌

1. J. Delmonte, J. T. Hoggatt, and C. A. May, in "Epoxy Resin", chap. 10, Marcel Dekker, New York, 1988.
2. J. Mijovic, J. Kim, and J. Slaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 144 (1984).
3. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", ACS Advances in Chemistry Series No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
4. C. A. May, "Epoxy Resin", Marcel Dekker, New York, 1988.
5. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, "Disigning with Plastics and Composites", Nostrand Reinhold, New York, 1991.
6. S. J. Park, G. H. Kwak, S. Masao, and J. R. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, in Press.
7. D. Verchere, J. P. Pascault, H. Satereau, S. M. Moschiar, C. C. Riccardi, and J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 701 (1991).
8. P. Haung, S. Zheng, J. Haung, and Q. Guo, *Polymer*, **38**, 5565 (1997).
9. E. M. Woo, L. D. Bravenec, and J. C. Seferis, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1664 (1994).
10. R. S. Raghava, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 65 (1988).
11. M. C. Chen, D. J. Hourston, and W. B. Sun, *Eur. Polym. J.*, **31**, 199 (1995).
12. A. F. Yee and R. A. Person, *Polym. Mater. Sci. Eng.*,



- 63, 311 (1990).
13. W. D. Cook, M. Mehrabi, and G. H. Edward, *Polymer*, **40**, 1209 (1999).
14. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", Willy, London, 1980.
15. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).
16. K. E. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1617 (1967).
17. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
18. H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, **57**, 212 (1956).
19. T. Ojeda, S. Liberman, R. Amorim, and D. Samios, *J. Polym. Eng.*, **16**, 105 (1997).
20. M. I. G. de Miranda, C. Tomedi, C. I. D. Bica, and D. Samios, *Polymer*, **38**, 1020 (1997).
21. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1698 (1987).
22. D. N. Waters and L. P. John, *Anal. Chem.*, **60**, 53 (1988).
23. R. J. Varley, J. H. Hodgkin, D. G. Hawthorne, and G. P. Simon, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **35**, 162 (1997).
24. J. O. Simpson and S. A. Bidstrup, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 55 (1995).
25. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **38**, 2945 (2000).
26. P. A. Oyanguren and R. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993).