

論文

전자선 경화를 이용한 에폭시 수지의 열안정성과
경화동력학에 관한 연구박수진^{*,+}, 허건영^{*}, 이재락^{*}Studies on Thermal Stability and Cure Behavior of Epoxy Resins
using Electron-beam Curing TechniqueSoo-Jin Park^{*,+}, Gun-Young Heo^{*}, and Jae-Rock Lee^{*}

ABSTRACT

The di-functional epoxy resins, i.e., diglycidylether of bisphenol A(DGEBA) and diglycidylether of bisphenol F(DGEBF) were initiated by cationic catalyst, i.e., benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate(BQH) using electron-beam(EB) technique. And the effect of structure of DGEBA and DGEBF on thermal stabilities and cure behaviors was investigated. According to the experimental results, the decomposed activation energy based on Horowitz-Metzger method was higher in the case of DGEBA, but intergral procedural decomposition temperature(IPDT) of DGEBA was lower than DGEBF. This could be interpreted in terms of high crosslink density resulted from hydroxyl bond of DGEBF backbone. It was confirmed in increasing the hydroxyl band at 7000 cm^{-1} and 5235 cm^{-1} using near-infrared spectroscopy(NIRS).

초 록

이관능성 에폭시 수지인 DGEBA와 DGEBF를 양이온 촉매인 BQH를 사용하여 전자선(electron-beam) 경화 기술에 의해 경화하였다. 그리고 수지의 구조적 차이가 열안정성과 경화동력학에 미치는 영향을 연구하였다. 실험적 결과에 의하면, Horowitz-Metzger 법에 의한 분해 활성화 에너지는 DGEBA의 경우가 높았지만 적분 열분해 온도(IPDT)는 DGEBA가 DGEBF 보다 낮았다. 이것은 DGEBF 주사슬의 수소 결합으로 인해 가교밀도가 높아졌기 때문인 것으로 사료되며, 근적외선 분광기(NIRS)를 사용하여 5235 cm^{-1} 와 7000 cm^{-1} 에서의 hydroxyl band의 증가로 확인하였다.

1. 서 론

고분자 물질의 개질은 오래 전부터 연구되어져 왔고, 그 방법 중의 하나인 고에너지의 전자선(electron-beam)에 의한 방법이 1950년대 처음으로 사용된 이래 여러 분야에서 폭 넓게 응용되어지고 연구되어졌다[1]. 하지만 일반적으로 전자가속기(electron accelerator)에 의해 방출된 전자선이 고분자를 투과함으로써 고분자 내부 구조에 라디칼을 형성시켜 가교 반응을 일으키기 때문에 전자선의 응용이 고분

자 물질의 개질보다는 가교반응에 의한 경화에 더 초점이 모아지게 되었고, 최근에는 이 전자선에 의한 가교반응을 이용한 전자선 경화(electron beam curing)가 코팅 및 복합재료의 경화에 적용되고 있으며 주목을 받고 있다[2,3].

지금까지 사용되어지고 있는 경화성 수지를 경화시키는 방법인 열경화(heat curing)[4]와 UV 경화(ultra-violet curing)[5], 극초단파 경화(microwave curing)[6]에 비하여 빠른 경화 속도와 경화 공정의 제어가 쉽고 환경 친화적인 장점 등을 가진 전자선 경화(electron-beam curing)[1-3,7]는 그 장

*+ 한국화학연구원 화학소재연구부, 교신저자(E-mail:psjin@kriect.re.kr)

* 한국화학연구원 화학소재연구부

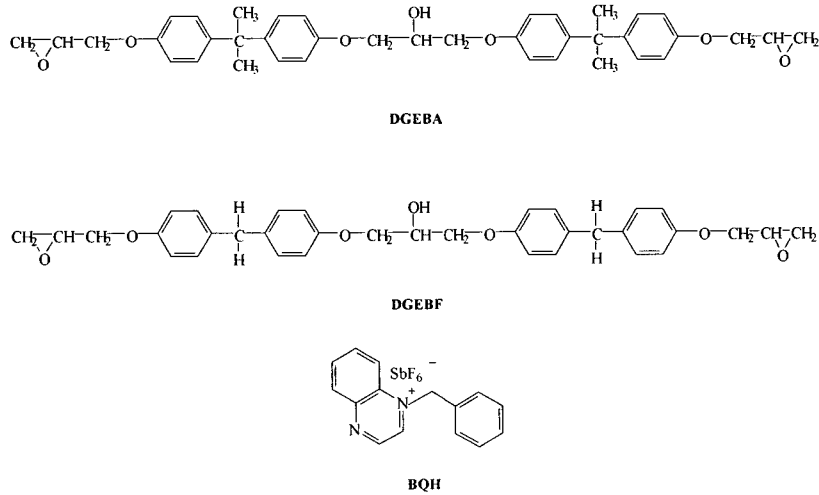


Fig. 1 Structures of DGEBA, DGEBF and BQH.

점들에도 불구하고 적용할 수 있는 수지가 acrylate, methacrylate, 그리고 maleimide와 같은 vinyl 단량체 등으로 한정적이라는 한계 때문에, 그 동안 경화수지의 경화공정은 일반적으로 열에 의한 경화가 많이 사용되어져 왔다 [4-8]. 하지만 최근에 와서 Sundell 등[9]에 의해 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻ 등의 metal halide 음이온을 함유하고 있는 aromatic onium 염을 가지고 있는 개시제가 양이온 메카니즘에 의해 열경화 뿐 아니라 전자선 경화반응에서도 적합한 개시제임이 알려지게 되었고[9,10], 이에 따라 전자선 경화에 적용될 수 있는 수지가 확대되어 대표적인 열경화성 수지인 에폭시 수지의 응용이 가능해졌다[11].

일반적으로 에폭시 수지는 우수한 내열성 및 절연성, 그리고 높은 인장 강도와 치수 안정성 등의 장점들로 인해서 복합재료의 매트릭스로 가장 많이 사용되는 수지이다 [12,13]. 이러한 에폭시 수지를 매트릭스로 하여 경화되어진 복합재료의 최종 물성은 다른 경화 방법들에서 확인된 바와 같이 경화방법에 의한 경화공정과 사용되는 경화제에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있기 때문에[14] 이러한 열경화성 수지인 에폭시 수지를 전자선을 사용하여 경화시켜 복합재료에 응용하는 경우에 있어서도, 경화공정인 이 전자선에 의한 가교가 에폭시 수지의 가교에 미치는 영향과 사용되는 경화제의 특성들을 고려해야 한다[15].

따라서 본 연구에서는 SbF₆⁻를 함유하고 있는 잠재성 양이온 개시제인 benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate (BQH)를 개시제로 사용하여 두 개의 관능기를 가진 에폭시 수지인 diglycidylether of bisphenol A(DGEBA)와

diglycidylether of bisphenol F(DGEBF) 수지를 전자선 (electron-beam) 경화시켜 각각의 수지의 경화동력학과 열안정성을 연구하였다. 경화에 의한 관능기 변화는 근적외선 분광기(near-infrared spectroscopy, NIRS)로 확인하였고, 경화물의 열안정성과 열분해 특성은 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)를 통해 알아보았다.

2. 실험

2.1 재료

관능성 에폭시 수지로는 국도화학의 diglycidylether of bisphenol A(DGEBA, 국도화학(주) : YD-128, 점도 12,000 cps, 밀도 1.16 g/cm³ E.E.W=185~190 g/eq)와 Ciba Geigy의 diglycidylether of bisphenol F(DGEBF, Ciba Geigy) : GY-282, 점도 3,300~4,100 cps, 밀도 1.18 g/cm³ E.E.W=166~176 g/eq)를 개시제로는 benzyl bromide와 quinoxaline을 출발 물질로 합성한 잠재성 양이온 개시제인 BQH를 사용하였다. 각각의 화학 구조식은 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 전자선 경화 시편의 제조

에폭시 수지인 DGEBA와 DGEBF에 BQH 1wt.%를 아세트 용매에 녹여 각각 넣고 이를 80℃의 온도에서 혼합 교반시킨 후 실온의 진공오븐에서 상온 감압 건조시켜 잔류

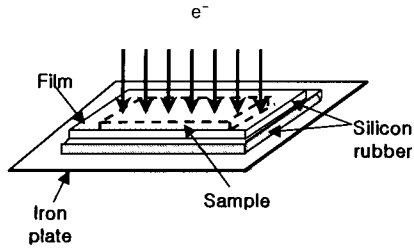


Fig. 2 The mold used in electron-beam curing.

유기용매, 기포 및 수분 등을 제거하였다. 잔류물을 제거한 각각의 에폭시수지를 Fig. 2와 같이 실리콘으로 구성되어 있는 성형용 몰드에 채우고 film을 씌운 후 전자가속기 (electron-beam accelerator: samsung ELV-4)를 사용하여 1 MeV의 dose energy, 19.8 mA의 current, 40 kW의 beam power, 그리고 속도는 6 M/min으로 조사하여 경화시켰다. 이때 dose 양은 200 kGy로 50 kGy로 나누어 4차례에 걸쳐 연속적으로 조사하였다.

2.3 열분석 실험

열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA: Dupont, TGA-2590)를 사용하여 전자선경화로 제작한 각각의 시편의 열안정성을 알아보았다. 이때의 실험 조건은 질소 분위기 하에서 승온속도는 10°C/min으로 측정범위는 30~850°C의 온도범위에서 실행하였다.

2.4 경화거동 측정

경화반응의 경화 동력학을 측정하기 위해서 가시광선과 중간 적외선 영역(400~14,000cm⁻¹) 사이에서 나타나는 흡수밴드를 측정하는 발전된 모니터링 기법인 근적외선 분광법(near-infrared spectroscopy, NIRS)을 사용하였다[16]. 이 때 사용한 근적외선 기기는 Perstorp Analytical NIR system 6500이며 NIR 스펙트라는 광섬유 탐침자를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석

구조가 다른 두 에폭시 수지 DGEBA와 DGEBF를 전자선 경화를 사용하여 경화시킨 후 시편의 열적 안정성을 알

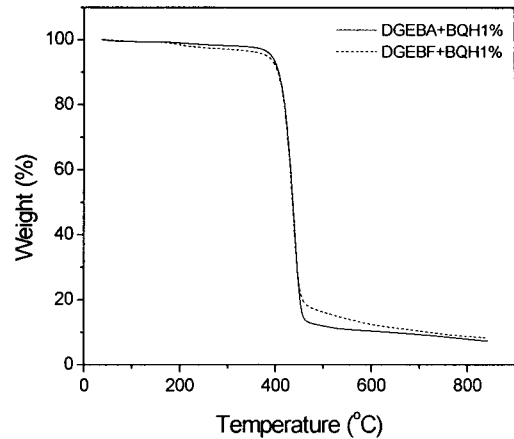


Fig. 3 TGA thermograms of DGEBA and DGEBF resins cured by electron-beam technique.

아보기 위하여 열중량 분석기(TGA)를 사용하였고, 각 경우에 따른 TGA thermogram을 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 Fig. 3의 TGA thermogram에서 보는바와 같이, 급격하지는 않지만 DGEBF 수지의 초기 분해가 DGEBA 수지보다 먼저인 170°C 부근에서 서서히 일어나는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 두 가지로 원인으로 볼 수 있는데, 그 첫 번째가 TGA 분석 시 시료 안의 수분과 같은 불순물의 분해가 일어나기 때문이며, 다른 하나는 Fig. 1에서 보는바와 같이 DGEBF 수지가 DGEBA 수지에 비해서 탄소수가 적고, 가교 되지 못한 짧은 가지들이 쉽게 분해되기 때문인 것으로 사료된다[17]. 그러나 분해가 급격해지는 400°C에서 447°C까지는 분해 온도가 올라감에 따라 두 수지 모두 일치하다, 447°C가 넘어서는 DGEBF 수지가 DGEBA 수지에 비해 분해가 감소되는 경향을 볼 수 있는데, 이로 인해 DGEBF 수지가 먼저 분해되기 시작했음에도 불구하고 DGEBF 수지의 경우가 잔존량이 약간 더 큰 값을 보였다.

TGA로부터 얻은 thermogram의 분석을 통하여 삼차원 망상 구조를 가지는 고분자 물질의 사슬이 외부 에너지에 의해 분해될 때 요구되는 에너지인 열분해 활성화 에너지와 그 밖의 특성치들을 구할 수 있는데, 이러한 특성치들로 고분자 물질의 속도론적 고찰과 열안정성을 평가할 수 있다[18,19].

한편, 이러한 특성치들을 결정하는 수학적 방법에는 크게 두 가지 방법으로 미분법과 적분법이 있는데, 본 실험에서는 적분법을 사용하여 분해 활성화 에너지를 정의한 Horowitz-Metzger방법을 사용하여 열분해 활성화 에너지를 구하였다[20].

일반적으로 경화반응의 속도식은 다음의 Arrhenius 속도 식으로부터 출발한다[20,21].

$$\frac{da}{dt} = f(a)A \exp\left(-\frac{E_t}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서 da/dt 는 반응 속도이며, 반응 메카니즘에 의존적인 $f(a)$ 는 시간 t 에서의 분해 분률, A 는 지수 앞자리 인자, E_t 는 활성화 에너지(J/mol), R 은 기체상수, 그리고 T 는 절대 온도 (K)이다.

또한, 분해 분률의 함수는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$f(a) = (1-a)^n \quad (2)$$

식 (2)를 식 (1)에 넣어 정리하면 다음과 같이 간략한 식 (3)을 얻을 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = (1-a)^n A \exp\left(-\frac{E_t}{RT}\right) \quad (3)$$

식 (3)에 승온 속도 $\beta = dT/dt$ 를 대입하고 양변을 정리하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\frac{da}{(1-a)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_t}{RT}\right) dT \quad (4)$$

분해 반응이 1차 반응이라 가정하고 분해 초기 때 조건 ($T=T_0$, $a=0$)에서 식 (4)를 적분하면 식 (5)로 나타낼 수 있다.

$$-\ln(1-a) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{RT}\right) dT \quad (5)$$

열중량 곡선에서 변곡점이 생기는 $1-a=1/\exp=0.368$ 이 되는 점의 온도를 T_s 라 하고 치환 변수 $\theta=(T-T_s)$ 를 사용해서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{(T_s + \theta)} = \frac{1}{T_s} \left[1 + \left(\frac{\theta}{T_s}\right)\right]^{-1} \sim \left[1 - \left(\frac{\theta}{T_s}\right)\right] T_s \quad (6)$$

이 같은 결과를 식 (5)에 대입하여 우변을 적분하고 $\theta=0$ 이라 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\ln(1-a) = \frac{ART_s^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E_t}{RT_s}\right) \left[1 - \left(\frac{\theta}{T_s}\right)\right] \quad (7)$$

$T=T_s$ ($\theta=0$)에서 $1-a=1/\exp$ 이므로 식 (7)은 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$-1 = \frac{ART_s^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E_t}{RT_s}\right) \left[1 - \left(\frac{\theta}{T_s}\right)\right] \quad (8)$$

식 (8)을 식 (7)에 대입하고 양변에 대수를 취하면 식 (9)를 구할 수 있다.

$$\ln[\ln(1-a)^{-1}] = \frac{E_t \theta}{RT_s^2} \quad (9)$$

따라서 식 (9)를 사용하여 $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ vs θ 의 값을 도시해 그 기울기를 구한 다음, R 과 T_s^2 을 곱해서 분해 활성화 에너지 (E_t)를 구할 수 있다.

식 (9)를 사용하여 구한 열분해 활성화 값들을 Table 1에 나타내었다. 그 결과 Table 1에서 보는바와 같이 DGEBA 수지의 경우가 DGEBA 수지보다 약 35 kJ/mol 정도 작은 값을 나타내었는데, 이는 Fig. 1의 구조식과 Fig. 3의 초기 분해 온도에서 확인한 바와 같이 DGEBA 수지에 비해서 주사슬에 탄소수가 적고, 가교되지 못한 짧은 가지들이 쉽게 분해되기 때문인 것으로 사료된다[17]. 하지만 열분해 과정이 진행되는 동안 Fig. 2의 TGA thermogram에서 보여지는 바와 같이 초기 분해가 DGEBA 수지가 먼저 시작됐음에도 불구하고, 447°C 부근에서는 DGEBA 수지의 열분해가 DGEBA 수지에 비하여 둔화되는 경향을 보이는데, 이로 인해 잔존량은 미세하긴 하지만 DGEBA 수지가 DGEBA 수지보다 더 큰 값을 보임을 확인하였다. 이는 활성수소를 더 많이 가지고 있는, 즉 반응의 사이트를 더 많이 가지고 있는 DGEBA 수지가, 개시 단계가 없고 매우 빠른 경화 공정인 전자선 경화의 특성으로 인해 완전한 가교성장을 하지 못한 미반응기들이 열분해 과정에서 가해진 열에 의해 재가교되어 더 치밀한 망상 구조를 이루기 때문인 것으로 사료된다[10,11].

Table 1 Activation Energies of DGEBA and DGEBAF

| Cured resin | E(kJ/mol) |
|-------------|-----------|
| DGEBA | 260 |
| DGEBAF | 225 |

열안정성을 좀더 논하기 위해서 분해 공정과 관계없이 열안정성에 대해 매우 재현성 있는 방법으로 알려져 있는 Doyle에 의해 제안된 방법[22], 즉 면적비로 얻어지는 정량적인 값인 적분 열분해 진행온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT)를 구해 열안정성을 알아보는 방법을 사용하였다. 이 적분 열분해 온도(IPDT)를 구하는 식은 다음과 같다.

$$IPDT(^\circ\text{C}) = A^* \cdot K^* (T_f - T_i) \quad (10)$$

여기서 A^* 는 TGA 열분석도 전체면적에 대한 커브의 면적($A_1+A_2+A_3$)과 잔존량의 면적(A_1)을 포함하고 TGA 열분석도의 커브 왼쪽 전체 면적(A_1+A_2)의 비인 $[(A_1+A_2)/(A_1+A_2+A_3)]$ 이며, K^* 는 잔존량의 면적 A_1 에 대한 커브 면적(A_1+A_2)의 비 $[(A_1+A_2)/A_1]$, T_i 는 초기 실험온도, 그리고 T_f 는 최종 실험온도를 나타낸다.

TGA thermogram부터 측정된 각각의 수지의 열분해 개시온도(initial decomposition temperature, IDT), 최대 무게 감량 온도(temperature of maximum rate of weight loss, T_{max}), 열안정지수인 $A^* \cdot K^*$ 그리고 적분 열분해 진행 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT)를 Table 2에 나타내었다.

그 결과 DGEBF 수지의 IPDT 값이 DGEBA 수지에 비해서 약 16°C 가량 높음을 확인하였는데 이는 DGEBF 수지의 경우 분해 초기 온도는 DGEBA 수지보다 낮지만 온도가 증가하면서 미반응 사슬들이 재가교 되어 망상구조가 더 치밀해지고[7,10-12], 그로 인해 분해가 안정화되는 온도 또한 더 높아졌기 때문인 것으로 사료된다.

Table 2 Thermal Stabilities of DGEBA and DGEBF

| | IDT(°C) | T_{max} (°C) | $A^* \cdot K^*$ | IPDT(°C) |
|-------|---------|----------------|-----------------|----------|
| DGEBA | 392 | 439 | 0.616 | 535 |
| DGEBF | 383 | 438 | 0.639 | 551 |

3.2 경화거동

근적외선 분광법(near-infrared spectroscopy, NIRS)을 사용하여 구조가 다른 각각의 수지 DGEBA와 DGEBF의 전자선 경화에 의한 관능기의 변화를 확인하였고, 그것으로부터 경화반응의 전환률을 구하고 경화 동력학을 분석하였다.

그 최종 전환률은 다음과 같은 에폭사이드 면적 변화에 관계하는 식 (11)을 사용하여 구하였다[23].

$$Conversion(a) = 1 - \frac{A_{cure}}{A_{uncure}} \quad (11)$$

이 식 (11)은 경화 반응시 에폭시 수지에서 나타나는 특징적인 피이크의 변화에 기인한 식인데, 에폭시 수지에서 나타나는 특징적인 피이크는 크게 네 가지 영역으로 잘 알려져 있다[24].

그 첫 번째가 수지의 화학적 구조와 관계된 정보를 담고있는 4000~4900 cm^{-1} 의 finger print 영역, 두 번째가 수분함량 측정에 사용되는 피이크가 존재하는 영역, 세 번째가 경화반응에 참여하지 않는 기준 피이크가 존재하는 5000~6000 cm^{-1} 영역, 그리고 마지막인 네 번째 수산화기 영역인 7000 cm^{-1} 영역이 있는 것으로 알려져 있다[25,26]. 경화가 진행될수록 촉매나 경화제 등에 의해 epoxide 고리가 개환되면서, 4530 cm^{-1} 영역에서의 epoxide 피이크가 규칙적으로 감소하게 된다[23-25]. 이것으로부터 그 에폭사이드 피이크 면적 변화를 측정하여 경화반응의 정도를 예측할 수 있으며, 전환률이 식 (11)로 나타낼 수 있다[24,25].

Fig. 4와 Fig. 5에서 보는바와 같이 본 연구에서도 DGEBA와 DGEBF 수지에 관계없이 그 네 영역이 나타남을 볼 수 있는데, 여기서 두 수지, DGEBA와 DGEBF의 특성 피이크의 주목할만한 차이점은 두 번째 영역과 네 번째 영역에서 나타났다. 이 네 번째 수산화기 피이크는 에폭시 수지의 에폭사이드기가 개시제와 반응하여, 개환되어 생성되는 것인데, 이 수산화기는 에폭사이드 및 산무수물과 친핵성 첨가 반응을 일으켜 가교네트웍 구조를 발달시켜 3차원 망상구조의 형성을 말해주는 중요한 피이크이다[24,25].

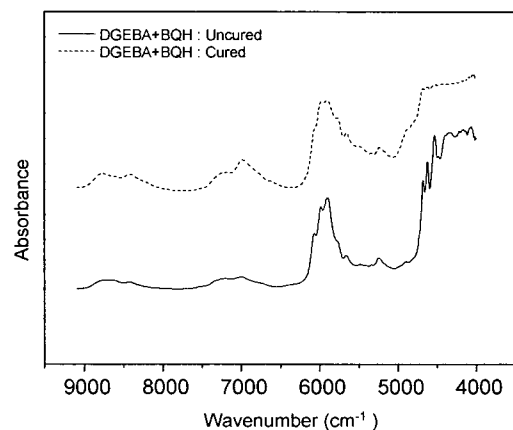


Fig. 4 Near-IR spectrum of DGEBA resin.

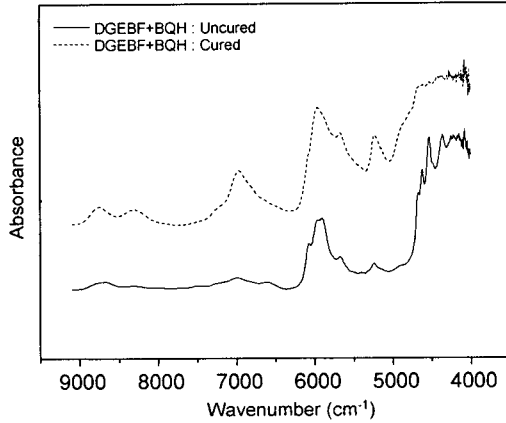


Fig. 5 Near-IR spectrum of DGEBF resin.

Table 3 Band assignment for chemical groups from NIR absorption spectra of epoxy resin

| Wavenumber(cm ⁻¹) | Chemical group |
|-------------------------------|--|
| 7000 | -OH overtone and combination bands |
| 6067 | first overtone of terminal(methylene) -CH fundamental stretching vibration |
| 5990 | phenyl C-H stretching overtone band |
| 5890 | aromatic -CH band |
| 5240 | -OH first overtone band and -CH ₂ , -CH combination band |
| 4682~4619 | combination band of the conjugated C=C stretching with the aromatic -CH fundamental stretching |
| 4530 | conjugated epoxy CH ₂ deformation band |
| 4530 | amine group NH ₂ |

따라서 경화 후 가교 네트워크 구조를 이루는 DGEBA와 DGEBF 수지 모두 네 번째 영역인 7000 cm⁻¹ 부근에서의 이 수산화기 피이크는 증가하는 경향을 보인 반면, hydroxyl-water의 상호 작용을 나타내는 두 번째 수산화기 피이크인 5230 cm⁻¹ 영역에서의 피이크는 DGEBA 수지는 별로 변화가 없는 반면 DGEBF 수지는 월등히 증가함을 보였다. 이것은 DGEBF 수지의 경우 고분자 주사슬에 붙어 있는 수소가 경화시 수산화기와 결합하여 수분을 형성하기 때문인 것으로 사료된다[26]. 또한 이것은 앞서의 TGA 결과와도 일치하는 것인데 DGEBF 수지의 경우, 초기 분해가 DGEBA 수지에 비하여 먼저 일어난 이유로도 설명할 수 있다. 즉 경화시 수분을 더 많이 함유하고 있는 DGEBF가 온도가 증가하면서 수분을 증발시키기 때문에 초기 무게

감소가 나타나 분해가 빠르게 나타난 것처럼 보인 것으로 사료된다.

이 것을 기본으로 본 연구에 사용된 수지인 DGEBA와 DGEBF의 경화 전·후의 근적외선 분광 분석결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었고, 근적외선 분광 분석에서 나타나는 에폭시 수지의 특성 피이크를 Table 3에 정리하였다.

4. 결론

본 연구에서는 SbF₆를 함유하고 있는 BQH를 개시제로 사용하여 구조가 서로 다른 2관능성 에폭시 수지인 DGEBA와 DGEBF 수지를 전자선으로 경화시켜 전자선 경화시 수지구조에 따른 열안정성과 경화 동력학을 연구하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

DGEBA 수지보다 주사슬에 탄소수가 적고 반응사이트가 많은 DGEBF 수지의 경우 Horowitz-Metzger방법에 의한 분해활성화 에너지는 DGEBA 보다 작았고, IPDT 값은 높았다. 이는 매우 빠른 경화공정인 전자선 경화에 의해 반응 사이트가 많은 DGEBF 수지가 순간적인 가교에 의해 치밀한 가교를 이루지 못하고 짧은 결사슬들이 생성되어 열분해시 그 결사슬들이 쉽게 분해됐기 때문인 것으로 사료되며, 높은 IPDT는 열분해시 가해준 열에 의해 그 결사슬들이 재가교 되었기 때문으로 사료된다. 이것은 NIR을 통한 수산화기 피이크의 증가와 에폭사이드 피이크의 변화로 확인하였다.

참고문헌

- 1) T. Glauser, A. Hult, M. Johansson, X. Kornmann, and L. Berglund, "Toughening of electron-beam cured acrylate resins," *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 280-281, No. 1, 2000, pp. 20-25.
- 2) V. J. Lopata, C. B. Saunders, A. Singh, C. J. Janke, G. E. Wrenn, and S. J. Havens, "Electron-beam curable epoxy resins for the manufacture of high-performance composites," *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 56, No. 4, 1999, pp. 405-415.
- 3) R. Mehnert, "Electron beams research and technology," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 105, No. 1-4, 1995, pp. 348-358.
- 4) S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee, and D. R. Lee, "Studies

- on epoxy resins cured by cationic latent thermal catalysts: The effect of the catalysts on the thermal, rheological, and mechanical properties," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, No. 1, 2001, pp. 187-195.
- 5) H. Wei, Y. Lu., W. Shi, H. Yuan, and Y. Chen, "UV curing behavior of methacrylated hyperbranched poly (amine-ester)s," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, No. 1, 2001, pp. 51-57.
 - 6) F. Y. C Boey and B. H. Yap, L. Chia, "Microwave curing of epoxy-amine system ; effect of curing agent on the rate enhancement," *Polymer Testing*, Vol. 18, No. 2, 1998, pp. 93-109.
 - 7) T. Glauser, M. Johansson, and A. Hult, "A comparison of radiation and thermal curing of thick composites," *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 274, No. 1, 2000, pp. 25-30.
 - 8) F. F. Stewart, R. E. Singler, M. K. Harrup, E. S. Peterson, and R. P. Lash, "Electron beam crosslinking of fluoroalkoxy, methoxyethoxyethoxy, and substituted phenoxy polyphosphazenes: Physical and chemical characterization and comparison to a thermally induced free radical process and ionic complexation," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 75, No. 1, 2000, pp. 55-66.
 - 9) P. E. Sundell, "Cationic Pol Vinyl Ethers using Iodonium and Sulfonium Salts," Ph. D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm 1990, pp. 1-10.
 - 10) J. V. Crivello, T. C. Walton and R. Malik, "Fabrication of Epoxy Matrix Composites by Electron Beam Induced Cationic Polymerization," *Chemistry of Materials*, Vol. 9, No. 5, 1997, pp. 1273-1284.
 - 11) T. Glauser, A. Hult, M. Johansson, X. Kornmann, and L. Berglund, "Electron-beam curing of thick thermoset composites: Effect of temperature and fiber," *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 274, No. 1, 2000, pp. 20-24.
 - 12) S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, "Cure behavior of diglycidylether of bisphenol A/trimethylolpropane tri-glycidylether epoxy blends initiated by thermal latent catalyst," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 38, No. 16, 2000, pp. 2114-2123.
 - 13) S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee, and D. R. Lee, "Isothermal cure kinetics of epoxy/phenol-novolac resin blend system initiated by cationic latent thermal catalyst," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, No. 16, 2001, pp. 2945-2956.
 - 14) D. J. T. Hill, Graeme A. George, David G. Rogers, "A systematic study of the microwave and thermal cure kinetics of the TGDDM/DDS and TGDDM/DDM epoxy-amine resin systems," *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 12, No. 3-4, 2001, pp. 169-176.
 - 15) J. V. Crivello, "UV and electron beam-induced cationic polymerization," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 151, No. 1-4, 1999, pp. 8-21.
 - 16) P. Musto, E. Martuscelli, G. Ragosta and L. Mascia, "Cure kinetics and ultimate properties of a tetrafunctional epoxy resin toughened by a perfluoro-ether oligomer," *Polymer*, Vol. 42, No. 12, 2001, pp. 5189-5198.
 - 17) S. J. Park and H. C. Kim, "Thermal stability and toughening of epoxy resin with polysulfone resin," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, No. 1, 2001, pp. 121-128.
 - 18) T. Hatakeyama, F. X. Quinn, *Thermal Analysis Fundamentals and Application to Polymer Science*, J. Wiley & Sons, London, 1994.
 - 19) M. J. Turk, A. S. Ansari, W. B. Alston, G. S. Gahn, A. A. Frimer, D. A. Scheiman, "Evaluation of the thermal oxidative stability of polyimides via TGA techniques," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, No. 21, 1999, pp. 3943-3956.
 - 20) F. Chu, T. McKenna, and S. Lu, "Curing kinetics of an acrylic resin/epoxy resin system using dynamic scanning calorimetry," *European Polymer Journal*, Vol. 33, No. 6, 1997, pp. 837-840.
 - 21) F. Fraga and E. R. Nunez, "Activation energies for the epoxy system BADGE n = 0/m-XDA obtained using data from thermogravimetric analysis," *Journal of Polymer Science*, Vol. 80, No. 5, 2001, pp. 776-782.
 - 22) S. J. Park, H. C. Kim, "Thermal stability and toughening of epoxy resin with polysulfone resin," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, No. 1, 2001, pp. 121-128.
 - 23) G. H. Kwak, S. J. Park, "Thermal stability and mechanical behavior of cycloaliphatic-DGEBA epoxy blend system initiated by cationic latent catalyst," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, No. 2, pp. 290-297.
 - 24) S. J. Park, G. H. Kwak, M. K. Seo, J. R. Lee, "Near-infrared spectroscopic studies on the cure behaviors of the

CAE/DGEBA blend system initiated by a thermal latent catalyst," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, No. 3, 2001, pp. 326-331.

- 25) N. Poisson, G. Lachenal and H. Sautereau, "Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system," *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 12, No. 2, 1996, pp. 237-247.
- 26) G. Lachenal, "Dispersive and fourier transform near-infrared spectroscopy of polymeric materials," *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 9, No. 1, 1995, pp. 93-100.