

Biphenyl계 에폭시/Phenol Novolac 수지 조성물의 유리전이온도

한 승 · 김환진* · 황성덕** · 윤호규† · 서광석 · 문탁진

고려대학교 재료공학과, *서경대학교 화학과, **제일모직(주) 종합연구소

(1998년 4월 3일 접수)

Glass Transition Temperature of Biphenyl-Type Epoxy/ Phenol Novolac Resin System

Seung Han, Whan Gun Kim*, Sung Duck Hwang**, Ho Gyu Yoon†, Kwang S. Suh, and Tak Jin Moon

Department of Materials Science, Korea University

*Department of Chemistry, Seokyeong University

**R & D Center, Cheil Industries, Inc.

†e-mail : hgyoon@kuccnx.korea.ac.kr

(Received April 3, 1998)

요약: Biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 유리전이온도와 전화량과의 일대일 관계를 DiBenedetto 방정식과 Hale에 의하여 보완된 DiMarzio 방정식을 이용하여 해석하였다. 경화시간과 유리전이온도와의 관계는 확산-억제된 경화반응 속도식과 Hale의 방정식으로부터 규명하였으며 이 두 식으로부터 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 시간-온도-변태 등온 도표를 구할 수 있었다.

ABSTRACT: The one-to-one relationship between the glass transition temperature and the extent of reaction of biphenyl-type epoxy/phenol novolac resin system was interpreted by using DiBenedetto's equation and DiMarzio's equation modified by Hale. The relationship between the glass transition temperature and curing time was investigated by diffusion-controlled cure kinetic equation and Hale's equation. By combining these two equations, it was possible to construct the time-temperature-transformation (TTT) isothermal cure diagram.

Keywords: biphenyl-type epoxy, phenol novolac, glass transition temperature, diffusion, cure kinetics.

서 론

에폭시 수지 조성물 (epoxy molding compound, EMC)의 기저 수지로 널리 사용되고 있는 *o*-cresol novolac은 높은 점도로 인하여 충전제를 고충전시키는데 한계가 있으며, biphenyl계 에폭시와 같은 저점도 에폭시의 적용이 고려되어야만 한다.¹ 실제로 16 Mega-DRAM급 이상의 반도체용 EMC의 경우 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물이 채택되고 있다. 그러나 이러한 수지 조성물은 경화반응의 조절이 어렵고 기존의 *o*-cresol novolac 에폭

시/phenol novolac 수지 조성물에 비하여 반응 속도가 2배 이상 느리다는 단점을 가지고 있다. 따라서 biphenyl계 에폭시 수지의 최적 경화 조건을 결정하기 위해서 본 연구진은 페놀계 경화제의 형태에 따른 biphenyl계 에폭시의 경화반응 속도론과 촉매의 종류 및 함량에 따른 biphenyl계 에폭시 수지의 경화반응 속도론에 대하여 보고한 바 있다.²⁻⁵

그러나 열경화성 수지의 경화 특성을 연구하는데 있어서 경화반응 속도론 뿐만 아니라 부분 경화된 열경화성 수지의 유리전이온도를 이해하는 것은 매우 중요하다. 이것은 열경화성 수지의 경화반응이 확산

에 의하여 억제되는 시작점이 유리전이온도와 밀접한 연관을 가지고 있기 때문이다.⁶⁻⁸ 열경화성 수지의 유리전이온도와 전하량과의 관계를 규명하기 위한 이론적인 연구는 몇몇의 연구진에 의하여 보고된 바 있다. Fox와 Loshaek는⁹ 자유부피 이론으로부터 가교 정도에 따른 유리전이온도에 대한 이론을 전개하였으며 DiMarzio는¹⁰ 열역학적인 관점에서 가교된 고무의 유리전이온도에 대한 이론을 보고하였다. Nielsen은¹¹ 유리전이온도와 전하량의 관계를 하나의 보정 상수를 이용하여 간단하게 구할 수 있는 DiBenedetto 방정식을 인용 발표하였으며 Hale은¹² 사슬 말단의 효과, 가지화 및 가교밀도 그리고 높은 가교밀도에서의 가교 세그먼트의 non-Gaussian 거동을 고려함으로써 DiMarzio 방정식을 수정하여 다 작용기의 에폭시 수지 조성물의 유리전이온도와 전하량과의 관계를 규명하였다.

본 연구에서는 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 경화반응의 진행에 따른 유리전이온도의 변화를 고찰하였으며 전하량에 따른 유리전이온도의 변화를 DiBenedetto 방정식과 Hale에 의하여 보완된 DiMarzio 방정식을 이용하여 규명하였다. 또한 전하량과 유리전이온도의 관계와 확산-억제된 경화반응 속도식을 이용하여 경화시간에 따른 유리전이온도의 변화를 예측하여 이를 토대로 시간-온도-변태 등은 경화 도표를 작성하였다.

실 험

본 연구에서 에폭시 수지는 Yuka Shell Epoxy Co.의 biphenyl계 에폭시 수지(YX4000H)를 사용하였으며, 경화제는 Kunei Chemicals의 phenol novolac 수지(PSM4261)를 사용하였다. 또한 촉매는 Nippon-Gosei Co.의 1-benzyl-2-methylimidazole (1B2MI)를 사용하였다. 각각에 대한 화학식, 당량 그리고 평균 작용기의 수를 Table 1에 나타내었다.

에폭시 수지 조성물의 에폭시와 페놀의 당량비는 1:1로 하였으며 촉매는 에폭시에 대하여 1.5 phr (part per hundred of resin) 첨가하였다. 먼저 에폭시와 경화제를 120 °C에서 균일한 용액이 얻어질 때까지 혼합하였다. 혼합 용액을 80 °C로 냉각시킨 후 촉매를 첨가하고 약 10초간 혼합한 후 -10 °C로

Table 1. Description of Raw Materials Used in This Study

materials	structure	epoxy/hydroxyl equivalent (g/eq)	average number of functionality
biphenyl-type epoxy resin		193	2.0
phenol novolac		104	7.0
1-benzyl-2-methylimidazole (1B2MI)		-	-

급냉시켜 4 °C 냉장고에 밀봉하여 보관하였다.

에폭시 수지 조성물의 경화반응은 질소 조건하에서 TA Instruments사의 시차 주사 열량계 (DSC, TA-2020)를 이용하여 측정하였다. 경화 시간에 따른 열량 변화를 구하기 위해 110, 120, 130 그리고 140 °C의 경화온도에서 등은 경화 실험을 실시하였다. 경화반응 동안에 일어나는 유리전이온도 (T_g)의 변화와 잔류 반응열을 측정하기 위해 120, 130 및 140 °C에서 1~100분간 등은 경화시킨 시편을 -10 °C로 급냉시킨 후, 이 시편을 0 °C에서 250 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온시켰다. 완전히 경화된 에폭시 수지 조성물의 T_g 는 160 °C의 오븐에서 7시간 경화시킨 후 시차 주사 열량계를 이용하여 구하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 반응하지 않은 시편과 120 °C의 등은 경화 조건에서 부분 경화된 시편을 5 °C/min로 승온하여 얻은 DSC 곡선의 전형적인 결과를 나타낸 것이다. 반응이 진행됨에 따라 유리전이온도 (T_g)는 증가하였으며 반응열은 감소하였다. 이 결과로부터 부분적으로 경화된 시편의 T_g 와 전하량을 결정하였다. 이 때 전하량 (α)은 아래의 식을 이용하여 계산하였다.¹³

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{total}} - \Delta H_{\text{resid}}}{\Delta H_{\text{total}}} \quad (1)$$

위 식에서 ΔH_{total} 는 반응하지 않은 시편의 전체

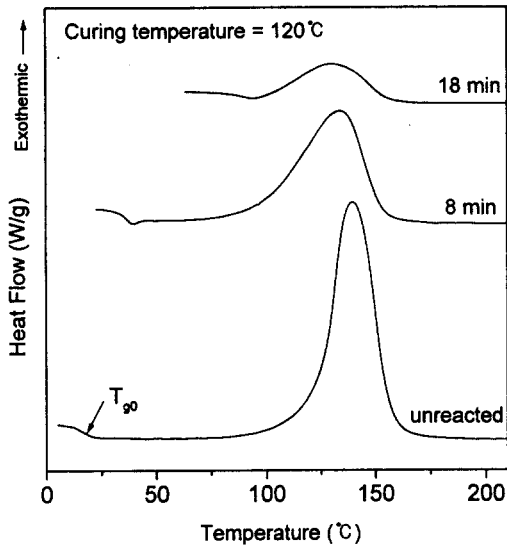


Figure 1. Typical DSC scans of unreacted sample and partially cured samples at 120 °C for two different curing times.

반응열이며 ΔH_{resid} 는 부분 경화된 시편의 잔류 반응 열이다.

Fig. 2(a)는 120, 130 및 140 °C의 등온 경화 조건에서 전화량에 따른 T_g 의 변화를 나타낸 것이다. T_g 와 전화량과의 관계는 경화온도와 무관하게 일대일 관계가 성립됨을 알 수 있는데, 이러한 관계는 경화온도가 다르더라도 등온 경화된 에폭시 수지 조성물들의 분자 구조가 동일하거나 분자 구조에서의 차이가 유리전이온도에 중요한 영향을 끼치지 않는다는 가정으로 설명되어지고 있다.^{14,15} Fig. 2(b)는 등온 경화 조건에서 경화시간에 따른 유리전이온도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2(b)에 반응물의 T_g 와 경화온도가 같아지는 유리화온도를 화살표로 표시하였다. 각각의 등온 조건에 대하여 T_g 의 한계값이 존재한다는 것을 알 수 있었는데 이러한 한계값은 경화 온도가 높아짐에 따라서 증가하였다. 이때의 T_g 의 증가가 둔화되는 영역은 반응물의 T_g 와 경화 온도가 유사해지는 영역, 즉 유리화온도 부근과 일치함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 에폭시 수지의 T_g 가 경화온도에 가까워짐에 따라서 유리화에 의하여 반응 그룹의 운동성이 방해받게 되어 전화가 화학적인 반응 기구보다는 확산에 의한 영향을 더 받기 때문으로

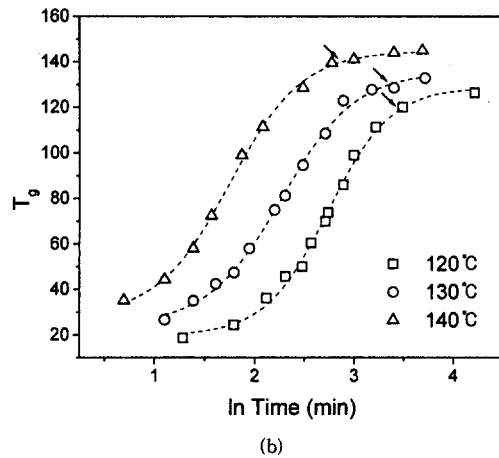
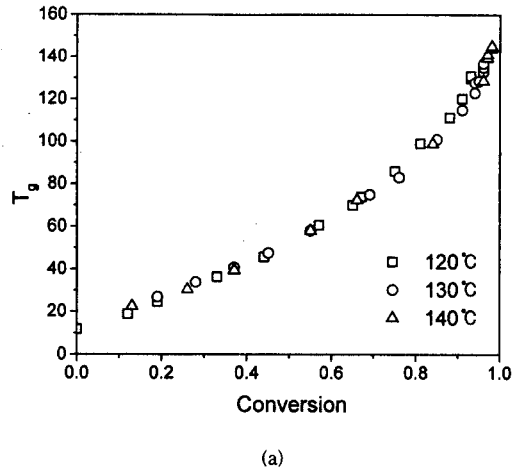


Figure 2. Glass transition temperature as a function of (a) conversion and (b) curing time for biphenyl-type epoxy resin composition. Isothermal vitrification at each cure temperature is designated by an arrow and dashed lines are hand-fitted.

설명될 수 있다.³⁻⁸

전화량에 따른 유리전이온도. T_g 와 전화량과의 관계를 실험적으로 또는 이론적으로 예측하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 Nielson에¹¹ 의해 보고된 실험식인 DiBenedetto 방정식과 Hale에¹² 의하여 보완된 DiMarzio 방정식이 T_g 와 전화량과의 관계를 규명하는데 더욱 효과적인 것으로 알려져 있다. DiBenedetto 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda) \alpha} \quad (2)$$

여기서 $T_{g\infty}$ 그리고 T_{g0} 는 완전히 경화된 열경화성 수지와 반응하지 않은 단량체의 유리전이온도이다. 그리고 λ 는 이론적으로 단량체의 유리전이 영역에서의 등압 비열 변화와 완전히 경화된 망상 구조의 등압 비열 변화의 비를 나타내고는 있으나, 실험적으로 구한 등압 비열 변화의 오차가 커서 일반적으로 단순한 상수로 취급되고 있다.^{14,16} 상수 λ 는 $(T_g - T_{g0}) / (T_{g\infty} - T_{g0})$ 와 α 의 관계로부터 구할 수 있다. 시차 주사 열량계로부터 구한 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 $T_{g\infty}$ 와 T_{g0} 는 각각 154 °C와 12 °C이었으며, Fig. 2(a)의 결과로부터 상수 λ 의 값은 0.34임을 알 수 있었다. DiBenedetto 방정식은 하나의 보정 상수 λ 만 구하면 되므로 전화량과 유리전이온도의 관계를 설명하는데 매우 용이하다는 것을 알 수 있다. 그러나 이 식의 가장 큰 단점은 앞에서 지적한 바와 같이 이론적 기반이 매우 취약하다는데 있다.

전화량과 유리전이온도의 관계를 설명하기 위한 또 다른 연구로써 Hale¹² 사슬 말단의 효과, 가지화 및 가교 밀도, 그리고 높은 가교 밀도에서의 가교 세그먼트의 non-Gaussian 거동을 고려하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$T_g = T_{gu} \left(\frac{1}{1 - \frac{K_2 X}{1 - \Psi X^2}} \right) = \left(\frac{1}{\frac{1}{T_{g0}} - k\alpha} \right) \left(\frac{1}{1 - \frac{K_2 X}{1 - \Psi X^2}} \right) \quad (3)$$

위 식에서 T_{gu} 는 가교되지 않은 시편의 유리전이온도를 나타낸 것으로써, $1/(1/T_{g0} - k\alpha)$ 관계를 따르며 이 때 k 는 사슬 말단의 효과를 설명하기 위한 상수이다. K_2 와 X 는 각각 DiMarzio 상수와 가교 밀도를 나타내며, Ψ 는 높은 가교 밀도에서의 가교 세그먼트의 non-Gaussian 거동을 설명하기 위한 상수이다. 식 (3)의 상수를 구하기 위해서는 먼저 bi-

phenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 가교 밀도를 알아야 한다. 본 연구에서 가교 밀도는 Miller와 Macosko의 recursive 방법을 이용하여 이론적으로 구하였다.^{17,18}

작용기의 수가 2개인 에폭시 수지와 작용기의 수가 f 개인 페놀계 수지가 단계중합으로 반응할 때의 가교 밀도는 다음의 식과 같이 표현된다. 이때 가교 밀도는 세그먼트의 수에 대한 사슬들의 수로 정의하였다.

$$X = \frac{3}{2} \frac{m-2}{NS} \frac{A_f}{N} \sum_{m=3}^f \left[\binom{f}{m} P(F_{\Lambda}^{out})^{f-m} [1 - P(F_{\Lambda}^{out})]^m \right] \quad (4)$$

위 식에서 m 은 망상 구조가 될 수 있는 가교 가지 (arm)의 수를 의미하며, NS 및 A_f 는 각각 작용기의 수가 f 인 페놀계 수지의 세그먼트 수와 몰수, 그리고 N 은 계의 전체 몰수이다. 또한 $P(F_{\Lambda}^{out})$ 는 무작위로 선택된 페놀 그룹이 에폭시 그룹을 갖는 분자와 반응하여 유한한 사슬이 될 확률이며 다음과 같은 방정식으로부터 구할 수 있다.

$$ra^2 P(F_{\Lambda}^{out})^{f-1} - P(F_{\Lambda}^{out}) - ra^2 + 1 = 0 \quad (5)$$

위 식에서 r 은 페놀에 대한 에폭시의 당량비이다.

Fig. 3(a)는 식 (5)로부터 계산된 2-작용기의 단량체와 f -작용기의 단량체가 반응할 때 $P(F_{\Lambda}^{out})$ 을 전화량의 함수로써 나타낸 것이다. Fig. 3(a)의 결과와 식 (4)로부터 가교 밀도를 계산할 수 있으며 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 전화량에 따른 가교 밀도의 변화를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 이 때 phenol novolac의 작용기의 수는 평균값인 7로 간주하였으며 따라서 phenol novolac의 세그먼트의 수 NS 는 20이었다.^{12,18} Fig. 3(b)로부터 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 이론적인 겔화점에서의 임계 전화량 (α_{gel})은 약 0.41임을 알 수 있었다.

식 (3)의 상수들을 Fig. 2(a)와 Fig. 3(b)의 결과를 이용하여 구하였다. 상수 k 는 가교가 일어나기

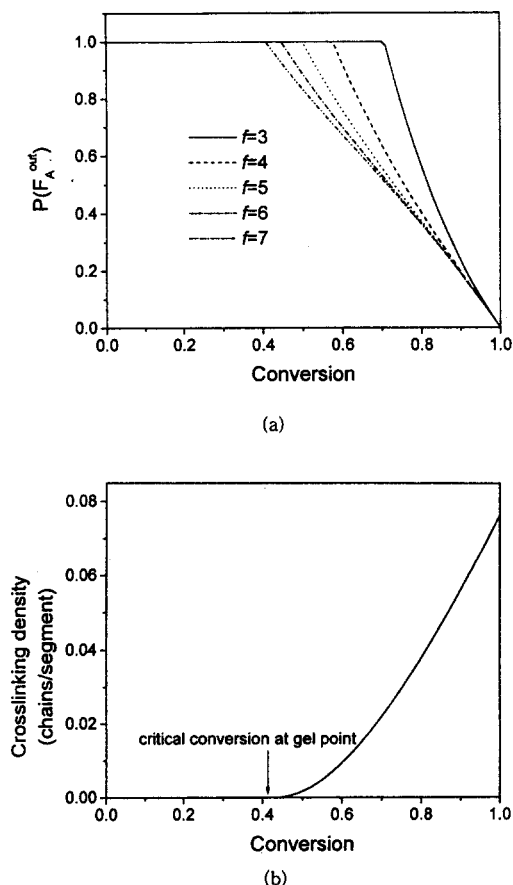


Figure 3. (a) $P(F_A^{out})$ as a function of conversion for a step polymerization between a monomer with number of functionality of 2 and a monomer with the number of functionality, f . (b) Calculated crosslinking density as a function of conversion for biphenyl-type epoxy resin composition. The number of f was assumed to have the average value of 7.

전까지의 $(1/T_{g0} - 1/T_g)$ 와 전화량 관계로부터 구하였으며, 상수 K_2 와 Ψ 는 $\frac{X}{[1 - (1/T_g)/(1/T_{g0} - k\alpha)]}$ 와 X^2 의 관계로부터 구하였다. Biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 상수 k , K_2 와 Ψ 는 각각 0.00085, 0.93 그리고 70이었다.

Fig. 4는 DiBenedetto 방정식과 Hale의 방정식으로부터 구한 전화량에 따른 T_g 의 변화를 실험값과 비교한 것이다. Hale의 방정식으로부터 계산된 T_g 는 실험값과 매우 잘 일치하였으나, DiBenedetto 식으

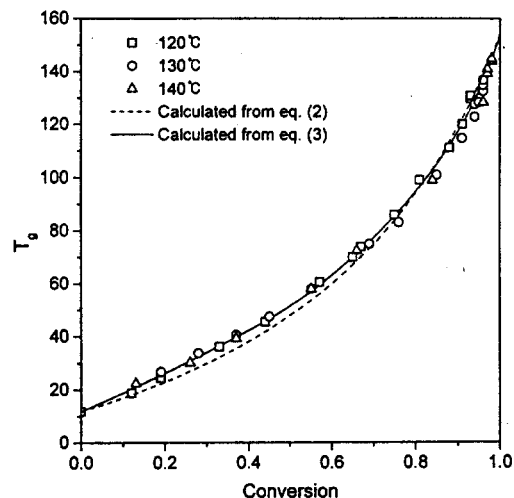


Figure 4. Comparisons between the experimental and the theoretical values of T_g .

로부터 계산된 T_g 는 낮은 전화량에서 다소의 오차가 생기는 것을 알 수 있었다.

경화시간에 따른 유리전이온도, 자체 촉매 반응에 의하여 경화되는 열경화성 수지의 등은 반응 전화율은 Kamal에 의하여 제안되었는데, 등은 반응 전화율 (da/dt)은 아래와 같이 표현된다.¹⁹

$$\frac{da}{dt} = (k_1 + k_2 a^m) (1-a)^n \quad (6)$$

여기서 k_1 과 k_2 는 반응상수이며 m 과 n 은 반응차수이다. 그러나 앞 절에서 서술한 바와 같이 유리화에 의하여 에폭시 수지의 T_g 가 반응온도에 도달함에 따라서 반응 그룹의 운동성이 방해받게 되므로 식 (6)으로부터는 전화량 전 영역에서의 등은 반응 전화율을 예측할 수 없다. 이러한 확산 효과를 고려하기 위해서 Chern과 Poehlein에²⁰ 의하여 제안된 준실험식을 도입하면 식 (6)은 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = (k_1 + k_2 a^m) (1-a)^n \times \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (7)$$

여기서 C 는 상수이고 α_c 는 임계 전화량이다. 식 (7)은 모든 전화량 영역에서의 에폭시 수지 조성물의 등은 반응 전화율을 예측하는데 매우 효과적이라는 연구

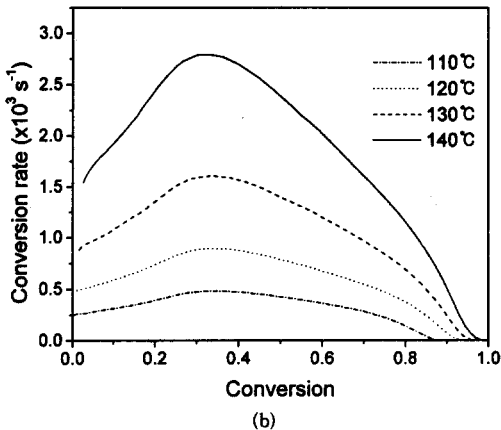
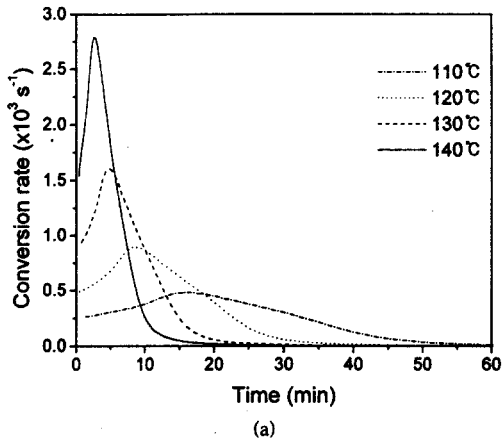


Figure 5. Conversion rate as a function of (a) time and (b) conversion at several isothermal temperatures for biphenyl-type epoxy resin composition.

들이 보고된 바 있다.^{3,4,21} 어떤 시간에서의 전화량은 식 (7)을 적분한 다음의 관계로부터 구할 수 있다.

$$t = \int_0^1 \frac{1 + \exp[C(a - a_c)]}{k_1 + k_2 a^m} (1 - a)^n da \quad (8)$$

따라서 어떤 경화시간에서의 에폭시 수지 조성물의 T_g 는 경화시간에 따른 전화량을 식 (8)로부터 계산하여 전화량에 대한 T_g 관계, 즉 DiBenedetto 방정식 또는 Hale의 방정식을 이용하여 전화량을 T_g 로 변환하므로써 예측할 수 있다.

Fig. 5(a)는 110, 120, 130 그리고 140 °C의 등

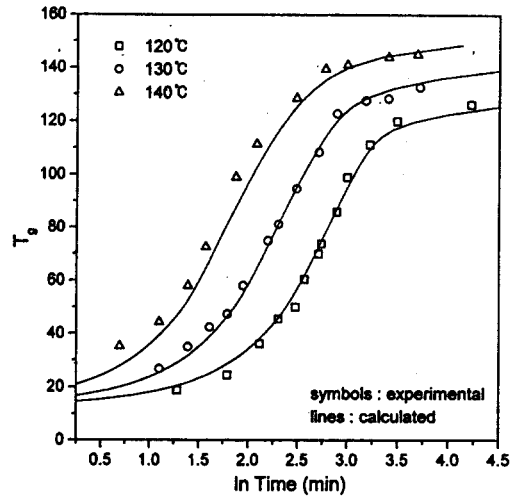


Figure 6. Comparison of the experimental data with the theoretical values of T_g obtained by combining diffusion-controlled cure kinetic equation and Hale's equation.

온 경화 조건에서의 biphenyl계 에폭시 수지 조성물의 등온 반응 전화율을 시간에 따른 함수로써 나타낸 것이다. 모든 경화온도에서 등온 반응 전화율의 피크가 나타남을 알 수 있으며 이러한 피크는 경화온도가 증가함에 따라서 그 값은 커지게 되며 더욱 짧은 시간에 나타남을 알 수 있었다. 각각의 등온 경화온도에서의 전화량은 반응 전화율의 결과를 시간에 따라 적분하므로써 구하였으며, 전화량에 따른 등온 반응 전화율을 Fig. 5(b)에 나타내었다. Biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 등온 반응 전화율은 전화량이 30~40% 일 때 최대값을 보이는 전형적인 자체 촉매 반응을 따르는 것을 알 수 있었다. 식 (7)의 상수들은 Fig. 5(b)의 결과를 이용하여 이전의 연구에서와 같은 방법으로 구하였으며,^{3,4} 그 결과를 Table 2에 요약하였다. 또한 모든 등온 경화온도에서의 경화반응을 예측하기 위해서 일반화된 상수들을 구하였으며,^{4,16} 이를 Table 3에 요약하였다. Fig. 6은 식 (3)과 식 (8)을 이용하여 계산한 시간에 따른 T_g 의 이론값과 실험값을 비교한 것인데, 모든 시간 영역에서 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다.

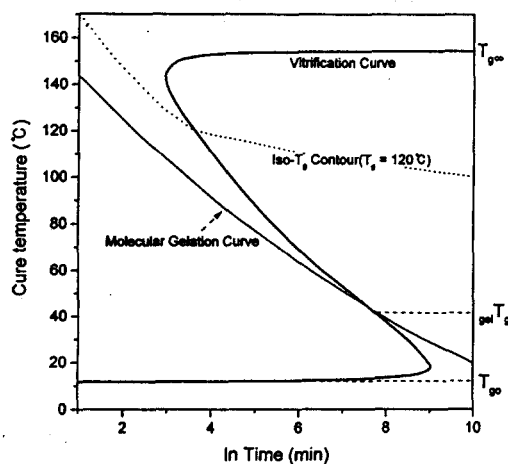
지금까지의 경화시간-전화량 관계와 전화량-유리전이온도 관계를 확장하면 간단하게 온도-시간-변태(TTT) 경화 도표를 작성할 수 있다. 경화시간에 따

Table 2. Kinetic Parameters of Biphenyl-Type Epoxy/Phenol Novolac Resin System Obtained from Each Isothermal Test

temperature (°C)	k_1	k_2	m	n	C	a_c
110	0.25×10^{-3}	2.86×10^{-3}	1.33	1.66	66.6	0.84
120	0.52×10^{-3}	5.24×10^{-3}	1.41	1.62	70.7	0.90
130	0.91×10^{-3}	7.73×10^{-3}	1.27	1.50	88.2	0.93
140	1.40×10^{-3}	1.42×10^{-2}	1.17	1.63	80.5	0.98

Table 3. Generalized Kinetic Parameters for Biphenyl-Type Epoxy/Phenol Novolac Resin System

kinetic parameter	value
k_1	$5.66 \times 10^6 \exp(-76825/RT)$
k_2	$6.12 \times 10^6 \exp(-78867/RT)$
m	1.3
n	1.6
C	77
a_c	$-0.8785 + 0.0045T$

**Figure 7.** Calculated isothermal TTT cure diagram for biphenyl-type epoxy resin composition.

큰 전화량을 식 (8)로부터 구한 후 이 결과를 식 (3)을 이용하여 T_g 로 변환하면 일련의 iso- T_g 등고선을 얻을 수 있다. 유리화 곡선은 iso- T_g 등고선의 해당 T_g 와 반응온도가 교차하는 점들을 연결하면 구할 수 있다. Fig. 7은 이러한 방법을 이용하여 구한 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 TTT 등은 경화 도표를 나타낸 것이다. 겔화 곡선은

이론적인 겔화가 일어나는 전화량 ($\alpha=0.41$)에 해당하는 39 °C의 T_g 를 갖는 iso- T_g 등고선으로 나타내었다. 이때 유리화 곡선과 겔화 곡선이 만나는 점에 해당되는 경화온도는 유리화와 겔화가 동시에 일어나는 온도이며 Fig. 7에 $_{gel}T_g$ 로 나타내었다. 또한 120 °C의 T_g 를 갖는 iso- T_g 등고선을 나타내었는데, 시간에 따른 iso- T_g 등고선의 기울기는 유리화 곡선을 지나감에 따라서 경화반응이 확산에 의하여 억제되어 현저히 감소함을 알 수 있었다.

결론

Biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 전화량과 유리전이온도의 관계는 반응온도에 무관한 일대일 관계를 보였다. 이러한 관계는 DiBenedetto 방정식과 Hale의 방정식에 의하여 예측될 수 있었는데, DiBenedetto 방정식으로부터 계산된 유리전이온도는 실험값과 비교적 일치함을 알 수 있었으나 낮은 전화량에서는 실험값으로부터 벗어나는 것을 알 수 있었다. 그러나 Hale의 방정식으로부터 계산된 유리전이온도는 모든 전화량 구간에서 실험값과 잘 일치하였다.

경화시간에 따른 유리전이온도의 변화는 확산 효과를 고려한 경화반응 속도식과 Hale의 방정식으로부터 예측할 수 있었다. 이 두 식을 확장함으로써 biphenyl계 에폭시/phenol novolac 수지 조성물의 TTT 등은 도표를 구할 수 있었다.

참고문헌

1. K. K. Oh, K. S. Moon, H. G. Yoon, T. J. Moon, J. H. Ryu, J. M. Kim, and J. G. Kim, *Polymer(Korea)*, **21**, 812 (1997).
2. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **36**, 773 (1998).
3. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1125 (1998).
4. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 11 (1997).
5. S. Han, W. G. Kim, K. S. Suh, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, accepted.
6. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe,

- J. Appl. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 1357 (1970).
7. J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 676 (1979).
8. S. Matsuoka, X. Quan, H. E. Bair, and D. J. Boyle, *Macromolecules*, **22**, 4093 (1989).
9. T. G. Fox and S. Loshaek, *J. Polym. Sci.*, **15**, 371 (1955).
10. E. A. DiMarzio, *J. Res. Natl. Bur. Stds., Sect. A*, **68A**, 611 (1964).
11. L. E. Nielsen, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromo. Chem.*, **C3**(1), 69 (1969).
12. A. Hale, C. W. Macosko, and H. E. Bair, *Macromolecules*, **24**, 2610 (1989).
13. R. B. Prime, "Thermal Characteristic of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, chapter 5, Academic Press Inc., New York, 1981.
14. S. L. Simon and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1245 (1992).
15. R. A. Venditti and J. K. Gillham, *ibid.*, **64**, 3 (1997).
16. L. Barral, J. Cano, A. J. López, J. López, P. Nogueira, and C. Ramírez, *ibid.*, **61**, 1553 (1996).
17. D. R. Miller and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **9**, 206 (1976).
18. A. Hale, "Epoxy Used in the Encapsulation of Integrated Circuits: Chemistry, Rheology, Glass Transition, and Reactive Processing", Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 1988.
19. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 23 (1974).
20. C. S. Chern and G. W. Poehlein, *ibid.*, **27**, 782 (1987).
21. L. Barral, J. Cano, A. J. López, J. López, P. Nogueira, and C. Ramírez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1029 (1995).