Polymer(Korea), Vol. 41, No. 2, pp. 260-266 (2017)
https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.2.260

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

반응성 실리콘 고무로 개질된 에폭시 수지의 특성: 경화속도론 및 화학유변학

홍영기 · 이상묵*,† · 유영재** · 이재욱†

서강대학교 화공생명공학과, *단국대학교 화학공학과, **한국화학연구원

(2016년 9월 2일 접수, 2016년 10월 27일 수정, 2016년 11월 1일 채택)

Properties of Reactive Silicone Rubber Modified Epoxy Resins: Cure Kinetics and Chemorheology

Young Gi Hong, Sangmook Lee*,†, Young Jae Yoo, and Jae Wook Lee†**

Applied Rheology Center, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 04107, Korea
**Division of Chemical Engineering, Dankook University, 126 Jukjeon-dong, Suji-gu, Gyeonggi-do 16890, Korea*
***Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea*

(Received September 2, 2016; Revised October 27, 2016; Accepted November 1, 2016)

초록: 지환형 에폭시 수지와 아민기를 함유하고 있는 액상 실리콘 수지의 반응으로 생성된 실리콘 고무 개질 에폭시 수지를 산무수물 경화제를 이용하여 경화시킬 때의 경화거동을 시차주사열량계와 진동 레오미터를 이용하여 연구하였다. 실리콘 고무의 함량이 10 wt%로 증가함에 따라 경화반응속도는 증가하였고 경화반응열은 감소하였으며 젤화시간은 짧아졌다. 등온경화의 결과는 수정된 Kamal 모델과 잘 부합하였다. 소량의 유연한 실리콘 부분을 내후성이 우수한 지환형 에폭시 수지에 첨가함으로써 유연성과 내후성이 우수할 뿐만 아니라 가공성이 개선된 반응성 실리콘고무 개질 에폭시 수지를 얻을 수 있다고 사료된다.

Abstract: Curing behavior of silicone rubber modified epoxy resins, which were prepared from the reaction of cycloaliphatic epoxy resins and silicone rubber with amine functional groups, cured in the presence of an anhydride hardener, was studied by differential scanning calorimeter (DSC) and oscillatory rheometer. The rate of cure reaction increased, the heat of cure reaction decreased, and the time of gelation shortened as silicone rubber content was increased until 10 wt%. Isothermal cure results using DSC fitted to the values calculated by the modified Kamal's model well. It is thought that the reactive silicone rubber modified epoxy resins with improved processability as well as flexibility and good weather resistance can be obtained by introducing a small amount of flexible silicone segment to weather resistible cycloaliphatic epoxy network.

Keywords: silicone rubber, cycloaliphatic epoxy, methyl hexahydrophthalic anhydride, cure kinetics, chemorheology.

서 론

에폭시 수지는 기계적, 화학적, 전기적인 모든 특성이 우수하여. 전기전자재료, 우주항공 복합재료 등으로 널리 사용되고 있는 우수한 범용소재이나, 소재가 취성(brittleness)인 특성을 갖고 있어 이를 개선하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 각종 고무를 첨가하거나 실리콘이나 우레탄 성분의 고분자와의 반응을 통한 물성개선 등이 소개되고 있다.[1,2] 특히, 최근에는 실록산과 에폭시와의 코폴리머화에 대한 연구가 많이 진행되어 있다.[3-5] 그러나, 실록산과의 코폴리머화는 반응과정이 복잡하고 현장에서 즉시 적용하여 활용하기에는 여러 가지 공정을 거쳐야만 하는 매우 복잡하고 까다로운 관리가 수행되어야 한다.

에폭시 수지의 물성들은 경화후의 망상구조뿐 아니라 경화전에 수지와 경화제의 화학구조로 미리 결정된다. 따라서 분자쇄를 구성하는 세그먼트의 종류와 구조, 가공시 경화조건 등은 망상구조에 지대한 영향을 미치게 된다. 상업공정에서 반응을 더 잘 조절하여 최종제품의 물리적 특성을 최적화하기 위해서는 여러 온도에서의 경화속도와 반응 활성화에너지를 알아야 한다. 따라서 에폭시 수지의 구조와 물성의 관계를 조사하기 위해서는 경화속도론의 연구는 필수적이다. 반

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: s_mlee@naver.com; jwlee@sogang.ac.kr
©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

응속도론 연구는 FTIR, NMR, Raman 등을 분광학적 장치 위주로 보고되고 있으며[6-9] 열분해반응 속도론에는 TGA를 사용하여 연구되고 있다.[10] DSC 또한 열경화성 수지의 발열경화반응을 연구하기 위하여 널리 사용되고 있다.[11-13]

본 연구는 상용화된 반응성 아민기를 함유하고 있는 액상 실리콘 수지를 지환형 에폭시수지에 반응시켜 실록산 세그먼트를 갖는 변형된 에폭시 수지로 개량하고, 산무수물 경화제와 이미다졸 반응촉진제를 이용하여 경화시키는 과정을 DSC와 레오미터를 사용하여 조사하였다. 향후에는 경화 후의 기계적 특성과 열적거동 및 모폴로지에 미치는 영향도 연구할 예정이다.

실 험

원료. 본 연구에서 사용된 에폭시 수지는 지환형으로 당량이 164~177 g/eq인 하진켐텍의 ES602를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 액상 실리콘수지는 아민 당량이 250~270 g/eq인 Dow Corning의 DC3055를 사용하였다. 경화제로는 당량이 166 g/eq인 하진켐텍의 HJ5500(methyl hexahydrophtalic anhydride)를 사용하였고, 반응촉진제로는 일본 시코쿠카세이(四國化成)의 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole(2E4MZ-CN)을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 물질의 구조식은 Figure 1과 같다.

반응성 실리콘고무 개질 에폭시수지의 제조. 본 연구를 위한 실리콘고무 개질 에폭시수지(silicone rubber modified epoxy resin, 이하 SME)의 혼합비는 Table 1과 같다. 50 ºC로 예열된 실리콘수지와 에폭시수지를 10분간 500 rpm으로 혼합한 다음, 혼합물을 40분간 진공오븐에서 감압하여 혼합 시 발생된 기포를 제거하면서 에폭시수지와 실리콘수지를 반응시켜 실리콘고무 개질 에폭시수지를 제조하였다. 이 혼합물에 경화제와 반응촉진제를 실온에서 400 rpm의 회전속도로 15분간 혼합하였고 진공오븐에서 15분간 감압하여 수지 내의 기포를 제거하여 다음 측정을 위한 미경화 혼합물을 준비하였다. 이렇게 준비된 미경화 혼합물은 시차주사열량계(DSC)와 레오미터 측정 시 가열함에 따라 경화하게 된다. 이상의 실리콘고무 개질 에폭시수지의 합성 및 지환형 산무수물과의 반응에 의한 경화과정을 Figure 2에 도시하였다.

열경화거동. 경화반응에 의한 발열거동을 측정하기 위하여 시차주사열량계(DSC, DSC2910, TA Instrument)를 사용하였다. 제조된 미경화 시료는 약 10±3 mg을 hermetic pan에 담

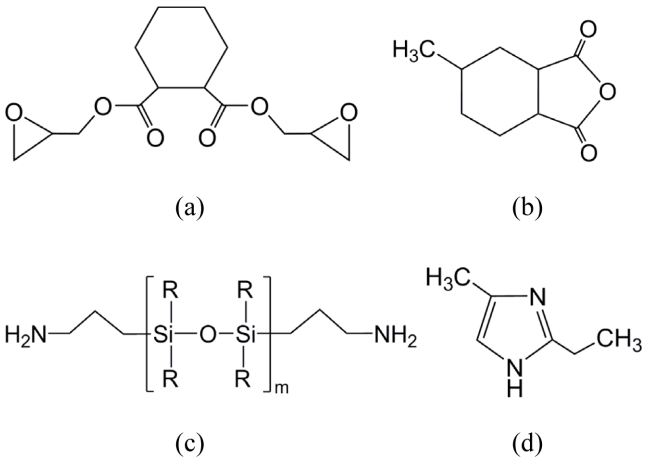

Figure 1. Chemical structures of epoxy resin, silicone rubber, hardener and accelerator used in this study: (a) epoxy (ES602); (b) hardener (HJ5500); (c) silicone rubber (DC3055); (d) accelerator (2E4MZ-CN).

Table 1. Mixing Ratios (by Weight) of SMEs at Different Silicone Rubber Contents

Sample code	Epoxy	Silicone rubber	Hardener	Accelerator
SME0	100	0	105	1
SME5	95	5	97	1
SME10	90	10	88	1
SME20	80	20	71	1

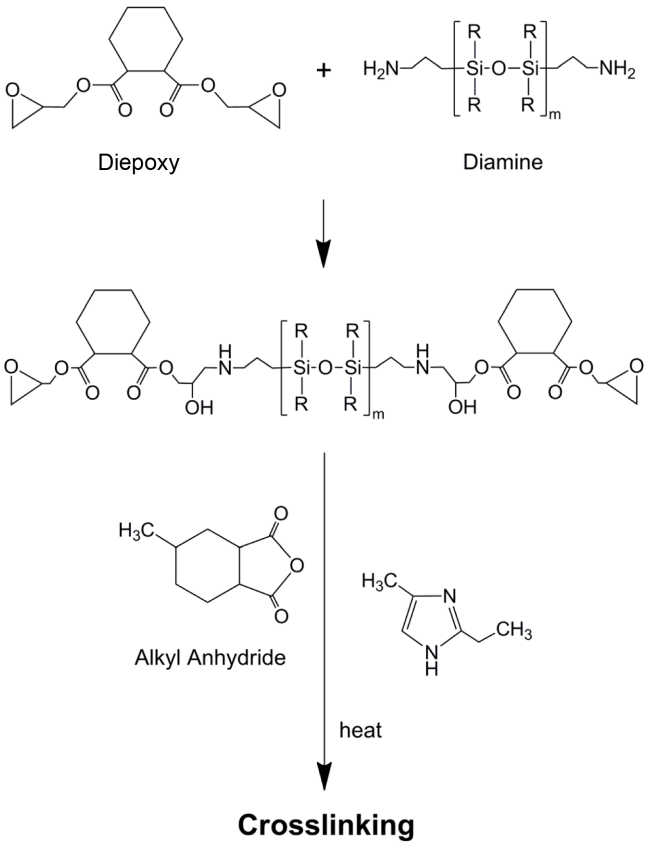

Figure 2. Reaction scheme of silicone rubber modified epoxy with anhydride.

아 질소조건 하에서 5, 10, 15, 20 °C/min의 승온속도로 동적 주사하였고, 120~160 °C까지 10 °C 차이로 등온경화를 시켜 발열곡선을 얻었다.

유변학적 특성. 혼합수지의 경화반응에 의한 젤화시간은 응력제어 레오미터(MCR500, Anton Parr)를 사용하여 직경이 25 mm인 parallel-plate fixture를 1 mm 간격을 유지하면서 전단응력과 각속도가 각각 10 Pa, 10 rad/s 조건하에서 80, 90, 100, 120 °C의 등온 조건으로 복소점도와 저장모듈러스 및 손실모듈러스를 구했다.

결과 및 토론

동적경화반응. Figure 3은 DSC를 승온속도 10 °C/min로 일정하게 유지하면서 실리콘 고무 함량을 변화시켰을 때 SME의 열분석 결과이다. 모든 샘플이 약 70 °C부터 발열을 시작하여 150~160 °C 부근에서 피크를 보이고 약 200 °C 부근에서 발열을 멈추었다. 이는 일반적인 에폭시 경화반응에서 볼 수 있는 전형적인 발열거동이다. 실리콘 고무를 첨가하지 않았을 때의 피크가 뚜렷하게 크고 실리콘 고무를 첨가한 경우는 작은 것을 볼 수 있었는데 첨가량에 따라서는 크게 차이가 나지 않았다. 이는 경화반응에 참여하는 반응기의 수는 그대로인 반면에 실리콘 고무를 첨가함에 따라 SME의 질량이 증가하여 단위 질량당 발열속도가 희석되는 효과 때문이라고 사료된다.

Table 2에 피크를 적분한 발열량을 정리하였는데 실리콘 고무를 첨가하지 않았을 때와 5 wt% 첨가하였을 때 차이가 38 J/g인데 비해 그 다음 5 wt% 더 첨가하였을 때는 차이가 28 J/g로 줄어들었고 그 다음에는 10 wt%를 더 첨가하였는데도 불구하고 24 J/g의 차이를 보였다. 발열량 또한 발열속도와 마찬가지로 반응기 수의 희석효과 때문으로 판단된다.

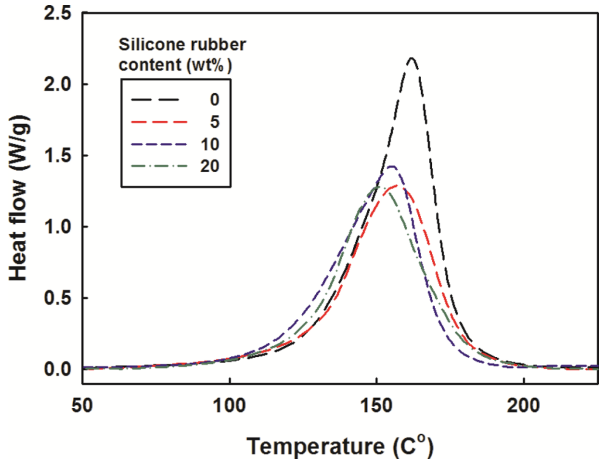

Figure 3. DSC curves of SMEs at different silicone rubber contents at 10 °C/min.

SME의 동적 DSC 데이터로부터 반응 활성화 에너지를 계산하기 위해 Kissinger에 의해서 유도된 식 (1)을 이용하여 구하였다.[14]

$$-\ln(b/T_p^2) = E_a/RT_p + \text{const} \quad (1)$$

여기에서, b는 승온속도(°C/min), T_p는 DSC 곡선 상의 최고온도(K), R은 기체상수이다. 이 식은 최고 온도에서의 경화도(α_p)가 승온속도에 무관하게 일정하다는 가정 하에 유도된 것으로 여러 종류의 열경화성 수지에 적용된 바 있다.[15]

Figure 4는 식 (1)을 적용하기 위해 승온속도를 달리하여 실험한 결과 $\ln(b/T_p^2)$를 $1000/T_p$의 함수로 도시한 Kissinger plot이다. 약간의 오차는 있으나 전반적으로 직선에 가까운 결과를 얻었고 추세선의 기울기로부터 반응활성화 에너지를 구하여 Table 2에 정리하였다. 전체적으로 실리콘 고무 함량이 증가함에 따라서 활성화 에너지 또한 발열량과 비슷한 경향으로 감소하였다.

경향을 보다 자세히 살펴보기 위해 Figure 4 안의 작은 그림으로 나타내었다. 실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 활성화 에너지가 서서히 감소하다가 5 wt%를 지나 갑자기 감소하였고 10 wt% 부근부터는 활성화 에너지가 일정해지는 것을 볼 수 있었다. 즉, 실리콘 고무 함량이 10 wt%부터는 경

Table 2. DSC Results of SMEs at Different Silicone Rubber Contents

Sample code	E_a (kJ/mol)	ΔH (J/g)
SME0	70.3	359
SME5	69.3	321
SME10	60.9	293
SME20	61.7	269

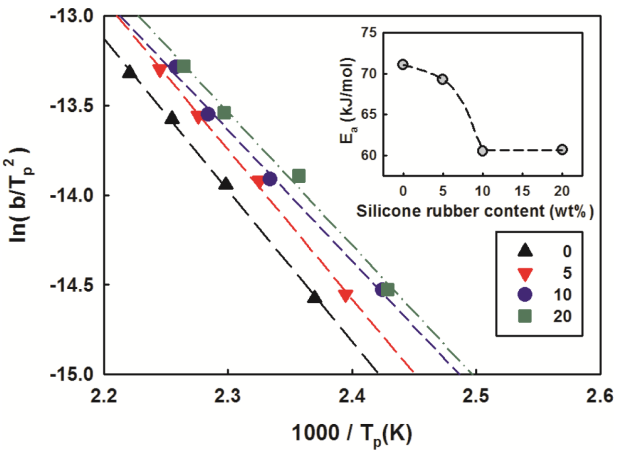

Figure 4. $\ln(b/T_p^2)$ *vs* $1000/T_p$ of SMEs at different silicone rubber contents.

화반응속도가 안정화되고 경화발열량의 감소폭도 현격하게 줄어드는 것을 알 수 있다.

등온경화반응. DSC를 120 °C로 일정하게 유지하면서 실리콘 고무 함량을 변화시켰을 때 SME의 열분석 결과를 Figure 5에 도시하였다. 초기의 발열 곡선은 부드럽지 않은데 이는 DSC를 아무리 등온으로 유지한다고 하더라도 SME 샘플을 DSC에 넣기 위해 셀 뚜껑을 열면 등온조건이 파괴되고 다시 평형조건으로 도달하는데 다소 시간이 소요된다. 따라서 초기 몇 분간의 기록은 실제 발열보다 다소 작게 나타날 수 있다. 이러한 오차를 감안하고 동적 분석 결과와 비교하였다.

Figure 6에 온도 및 실리콘 고무를 변화시켰을 때의 피크 시간과 발열량을 도시하였다. 앞에서 언급한 오차를 감안하면 전체적으로는 동적경화 반응 분석과 유사하게 온도가 증가함에 따라 발열이 더 빠르게 진행되었으며 발열량이 서서

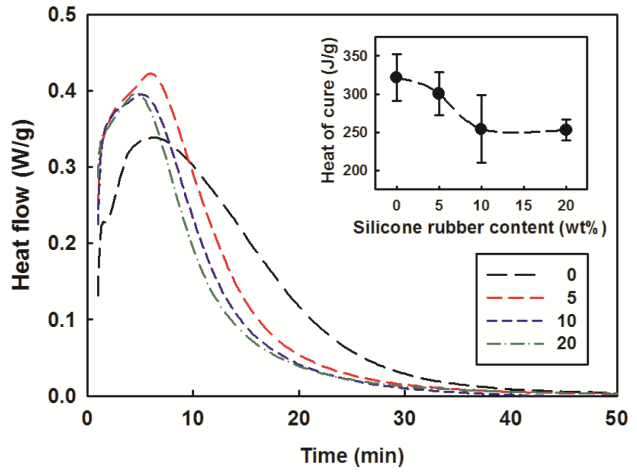

Figure 5. 120 °C isothermal DSC curves of SMEs at different silicone rubber contents.

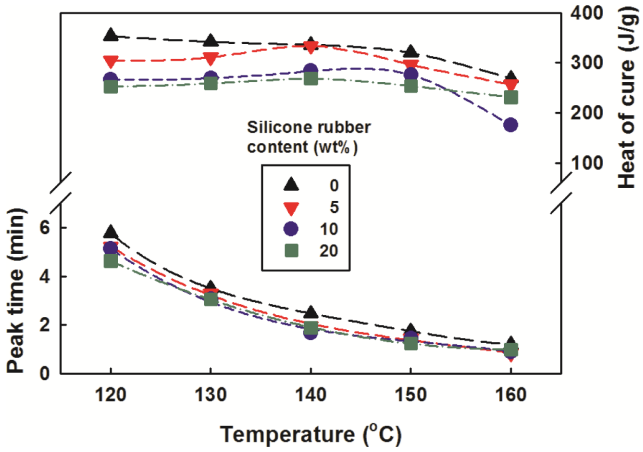

Figure 6. Peak time and heat of cure *vs* temperature of SMEs at different silicone rubber contents.

히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 경향은 실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 더욱 현저하였다.

Figure 5의 작은 그림을 보면 실리콘 고무 함량이 증가함에 따른 발열량의 변화를 더욱 자세히 볼 수 있었는데 실리콘 고무의 함량이 10 wt% 이상에서는 발열량의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향은 동적 분석과 유사하였다.

등온경화 시에 에폭시 수지의 경화반응을 자촉매반응(autocatalytic reaction)으로 간주한 현상학적 모델로서 Kamal 식이 있는데 다음과 같다.[15,16]

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (2)$$

여기서, k_1, k_2는 각각 비자촉매와 자촉매반응에 대한 온도반응상수이고, m과 n은 반응차수이다. k_1, k_2는 Arrhenius 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$k_1 = A_1 \exp(-E_{a1}/RT) \quad (3)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_{a2}/RT) \quad (4)$$

여기서, A_1, A_2는 반응상수, E_{a1}, E_{a2}는 활성화 에너지이다. 에폭시의 경화거동은 초기에는 활성화 조절반응(activation-controlled reaction)으로 시작되지만 점차 반응이 진행함에 따라 그 기전이 확산조절반응(diffusion-controlled)으로 전환되기 때문에 확산계수(diffusion factor), $f(\alpha)$를 고려하여 수정된 modified Kamal's model 식 (5)와 같다.[15-17]

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n f(\alpha) \quad (5)$$

$$f(\alpha) = [2/\{1+\exp(\alpha-\alpha_c)/C\}-1] \quad (6)$$

여기서, α_c는 주어진 경화온도에 대한 최대 전환율(ultimate conversion)이고, C는 확산매개변수(diffusion parameter)이다.

Modified Kamal's model에 대한 반응변수들을 다변수 회귀법(multivariable regression method)를 이용하여 구한 후 Table 3에 수록하였다. 온도가 높을수록 반응속도상수 k_1, k_2 값이 둘 다 증가하였는데 k_2가 더 예민하게 증가하였고 실리콘 고무 함량이 높을수록 그 증가폭도 현저하였다. m, n 값은 변동폭이 크고 경향이 일정치 않았으나 실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 전체적으로 증가하였다. α_c는 일정한 경향 없이 0.60~0.97 사이의 값을 보였는데 전체적으로는 실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 큰 값을 보였다. 반면에, 확산매개변수 C 값은 120 °C의 경우 실리콘 고무 함량에 대해 그다지 큰 변화를 보이지 않았으나 120 °C를 제외하고는 실리콘 고무를 10 wt%이상 첨가하였을 때 급격한 변화를 하여 1 부

Table 3. Kinetic Parameters for Modified Kamal's Model of SMEs

Sample code	T (°C)	k_1 (hr^{-1})	k_2 (hr^{-1})	m	n	α_c	C
SME0	120	2	9	0.51	0.00	0.93	0.63
	130	3	12	0.43	0.13	0.89	0.39
	140	5	19	0.51	0.87	0.88	0.08
	150	8	31	0.51	0.93	0.87	0.08
SME5	120	3	8	0.90	0.73	0.92	0.17
	130	6	7	0.43	0.44	0.84	0.15
	140	8	53	0.94	2.29	0.78	0.10
	150	14	101	0.88	3.41	0.60	0.08
SME10	120	4	6	0.65	0.59	0.88	0.16
	130	13	32	0.91	0.18	0.97	0.99
	140	22	58	0.85	0.26	0.95	0.95
	150	33	157	0.98	0.46	0.94	0.94
SME20	120	5	22	1.31	1.14	0.91	0.25
	130	16	86	1.18	0.75	0.96	0.96
	140	24	137	1.00	0.84	0.96	0.96
	150	44	289	1.04	1.16	0.95	0.95

근의 값을 보였다.

반응속도 상수 k_1, k_2에 대한 반응활성화 에너지와 pre-exponential factor를 구하기 위하여 식 (3)과 식 (4)에 자연로그를 취하여 온도의 역수에 대해서 도시한 결과 Figure 7과 같이 대체로 직선형태를 보였다. 직선의 기울기와 절편으로부터 각각 반응활성화 에너지와 pre-exponential factor를 구하여 Table 4에 정리하였다. 실리콘 고무 함량이 5내지 10 wt% 부근부터는 활성화 에너지 및 pre-exponential factor 값들이 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있었다.

이상에서 구한 반응속도론의 반응활성화 에너지와 계수 등을 modified Kamal model에 대입하면 경화도에 따른 반응속도를 계산할 수 있는데 여러가지 실리콘 고무 함량에 대해 실험치와 함께 비교하였는데 그 중 실리콘 고무 함량이 10 wt%

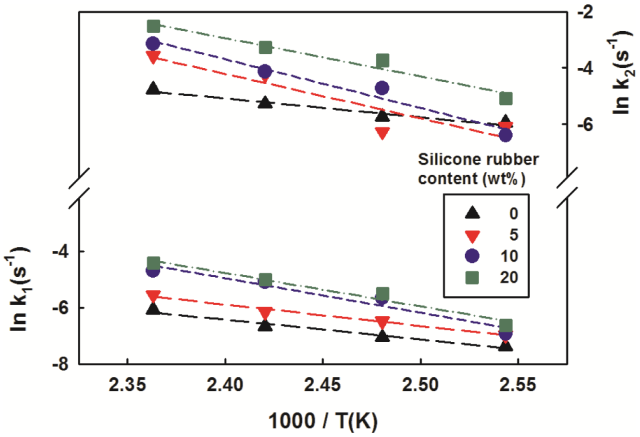

Figure 7. Arrhenius-type plot for rate constants of SMEs at different silicone rubber contents.

Table 4. Activation Energy and Pre-exponential Factor at Different Silicone Rubber Contents

Sample	E_{a1} (kJ/mol)	E_{a2} (kJ/mol)	$\ln k_{01}$ (s^{-1})	$\ln k_{02}$ (s^{-1})
SME0	59	55	10.5	10.9
SME5	63	131	12.4	33.6
SME10	102	144	24.5	37.9
SME20	99	113	23.7	29.7

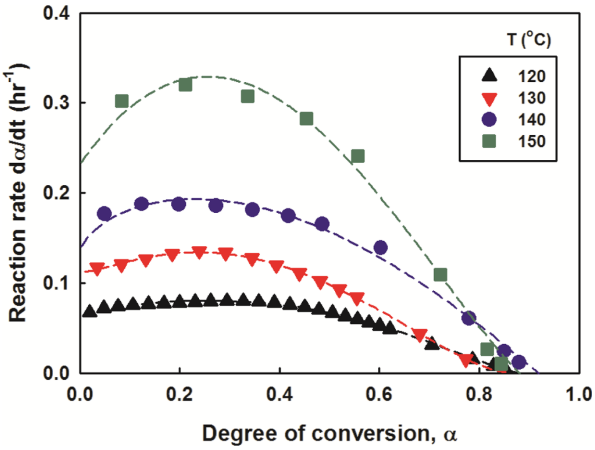

Figure 8. Reaction rate *vs* conversion degree of SME10: experimental results (symbol) and modified Kamal model (line).

인 결과를 Figure 8에 실험치와 함께 도시하였다. 다른 함량의 경우 경화반응속도의 차이만 있을 뿐 유사한 경향을 보여 생략하였다.

경화반응속도와 경화도의 실험데이터와 modified Kamal 식의 계산치가 잘 일치하여 modified Kamal model이 본 연구의 경화시스템을 잘 표현하고 있다고 사료된다. 다른 연구자의 결과와 같이 경화온도가 높을수록 반응이 급격하게 진행되나 방출되는 발열량이 샘플 전체로 충분히 퍼져 평행을 이루지 못한 상태로 DSC에서 기록되므로 실제보다 다소 감소된 경향을 보여 준다.[18-21]

화학유변학. 동적 경화반응과 등온 경화반응 연구에서 급격한 변화를 보인 SME10을 대상으로 하여 등온으로 유변학적 거동을 조사해 보았다. 경화반응이 진행되는 동안 점도의 변화를 측정하였고 그 결과를 Figure 9에 도시하였다. 80 °C를 보면 시간이 경과함에 따라 복소점도가 서서히 증가하다가 60분을 전후해서 급격한 증가를 보였다. 이는 경화가 진행됨에 따라 분자의 운동성이 조금씩 저하되다가 분자간의 얽힘이 시작되는 점부터 급격하게 저하되기 때문이라고 사료된다. 이러한 경향은 측정온도가 높을수록 현저하였고 복소점도가 급격하게 증가하기 시작하는 시간 또한 짧아졌는데 높은 온도에서의 빠른 반응에 기인한다고 판단된다.

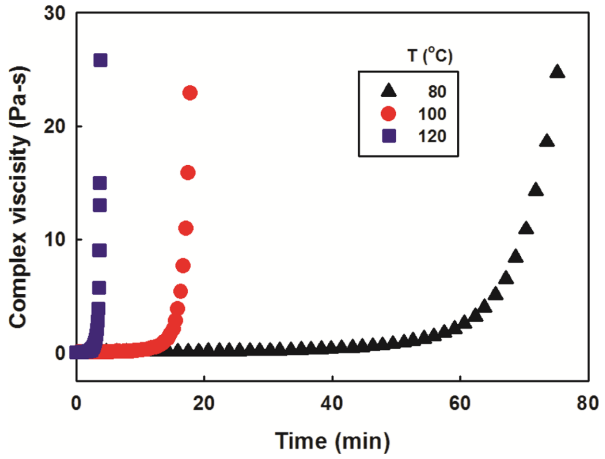

Figure 9. Complex viscosities *vs* time of SME10 at different temperatures.

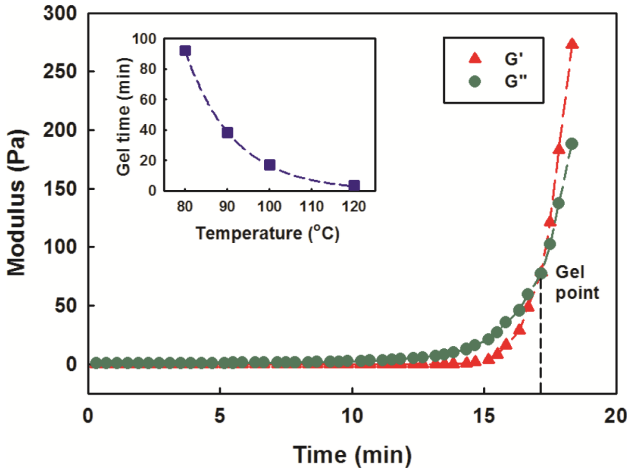

Figure 10. *G′* and *G″ vs* time of SME10 isothermally cured at 100 °C.

경화가 진행되면서 고점도와 함께 고분자량의 고분자가 처음으로 나타나는 시점을 정의하는 하는 것이 필요한데 젤화점이라 불리운다. 실제공정에서 젤화시간 이후에 가공하는 것은 매우 높은 점도로 인하여 거의 불가능하기 때문에 실제공정에서 경화하는 물질의 젤화시간을 아는 것은 매우 중요하다. 일반적으로 젤화시간은 시간에 따른 점도 변화의 변곡점이나 저장 모듈러스 G'와 손실 모듈러스 G''의 교차점, 즉 $\tan\delta(=G''/G')=1$에 도달하는 시간으로 정의한다.[22] 고분자 사슬의 충분한 얽힘으로 인하여 점탄성 유체가 점탄성 고체로 전이되는 점을 의미하며 100 °C에서 SME10에 대해 Figure 10에 나타내었다. 작은 그림은 온도에 따른 젤화시간의 변화인데 온도의 증가함에 따라 Arrhenius 식에 따른 감소를 보였다.

실리콘 고무 함량 및 온도에 따른 겔화시간을 Table 5에 수

Table 5. Gel Time (min) and Activation Energy of SMEs at Different Silicone Rubber Contents

Sample code	T (°C)				E_a (kJ/mol)
	80	90	100	120	
SME0	105	50	20	5	87.2
SME5	102	46	23	5	89.4
SME10	92	38	17	4	93.0
SME20	66	33	23	3	92.6

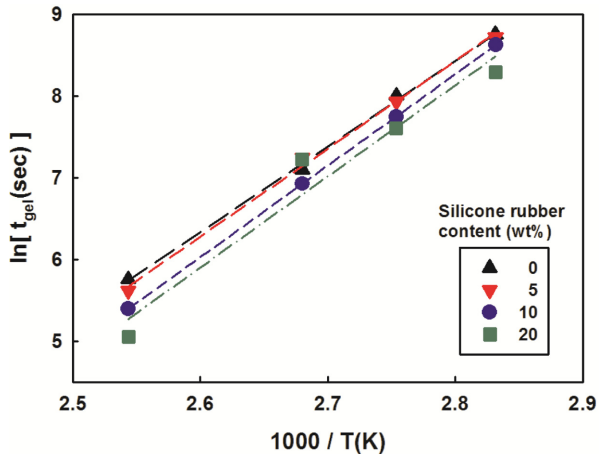

Figure 11. ln t_{gel} *vs* 1000/T of SMEs at different silicone rubber contents.

록하였다. 실리콘 고무의 함량이 증가하거나 각 함량에서 반응온도가 높아지면 젤화시간이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 실리콘고무의 함량에 증가함에 분자사슬의 유연성이 증가하고 온도가 높을수록 유동성이 증가하여 말단의 반응기들이 만날 확률이 높아지기 때문이라고 사료된다. 젤화시간과 온도와의 관계는 Arrhenius law 형태로 표시할 수 있다.[23]

$$k' = k'_0 \exp(-E_a/RT) \quad \text{where} \quad k' \equiv 1/t_{gel} \tag{7}$$

여기에서, k'는 젤화시간을 이용한 속도상수, k'_0는 pre-exponential factor, E_a는 활성화 에너지이고, R은 기체상수이다. 식 (7)의 양변에 자연로그를 취하면 다음과 같이 된다.

$$\ln t_{gel} = -\ln k'_0 + E_a/RT \tag{8}$$

따라서 등온 조건에서 모듈러스 교차점을 기준한 젤화시간의 변화를 식 (8)을 이용하여 온도의 역수에 따라 Figure 11에 도시하였다. 실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 절편부분이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 즉, 젤화시간이 짧아지는 것을 의미한다. 반면에, 기울기는 큰 차이를 보이지 않고 있다. 기울기로부터 구한 활성화 에너지를 Table 5에 수록하

였다. 실리콘 고무 함량이 증가함에 따라 약간의 활성화 에너지 증가를 볼 수 있었다. 여기서 구한 활성화 에너지 값은 동적경화반응 연구에서 Kissinger 식을 이용하여 구한 값과 다소 편차를 보였는데 이는 발열량을 이용한 계산과 점도변화를 이용한 계산의 차이 및 사용한 시료의 양에 따른 열전달 효과 때문이라고 사료된다.

결 론

액상 실리콘수지를 첨가하여 변형시킨 옥외용 지환형 에폭시수지의 산무수물 경화제와의 반응성은 DSC 동적 분석 결과 실리콘 고무 함량이 10 wt% 이상 증가함에 따라 경화반응 속도가 빨라지고 경화반응열이 감소하는 경향을 보였다. DSC 등온분석에서도 비슷한 결과를 보였고 등온반응의 실험치는 modified Kamal's model의 계산치와 잘 일치하였다. 레오미터를 이용하여 전단을 가한 상태에서의 반응성을 실험한 결과 실리콘 고무 함량이 10 wt% 이상 증가함에 따라 젤화시간이 짧아지는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 반응성 실리콘고무를 지환형 에폭시수지에 소량 첨가하면 유연성과 내후성이 우수할 뿐만 아니라 가공성이 개선된 반응성 실리콘 고무 개질 에폭시 수지를 얻을 수 있다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, Editor, "Epoxy resin chemistry II," in *ACS Symposium Series*, Washington DC, American Chemical Society, Vol **221** (1983).
2. C. K. Riew and J. K. Gillham, Editors, "Rubber modified thermoset resins," in *ACS Symposium Series*, Washington DC, American Chemical Society, Vol **208** (1984).
3. W. Liu, Z. Wang, Z. Chen, J. Li, and L. Zhao, *Polym. Adv. Tech.*, **23**, 367 (2012).
4. J. Chen, A. J. Kinloch, S. Sprenger, and A. C. Tayler, *Polymer*, **54**, 4276 (2013).
5. P. Gupta and M. Bajpai, *Adv. Chem. Eng. Sci.*, **1**, 133 (2011).
6. D. J. Nagle, M. Celina, I. Rintoul, and P. M. Frederics, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1446 (2007).
7. Y. Seo, S. M. Lee, D. Y. Kim, and K. U. Kim, *Macromolecules*, **30**, 3747 (1997).
8. F. Burel, A. Feldman, and C. Bunel, *Polymer*, **46**, 15 (2005).
9. S. K. Rath, A. M. Ishack, U. G. Suryavansi, L. Chandrasekhar, and M. Patri, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 393 (2008).
10. S. Lee and B. S. Jin, *Macromol. Res.*, **14**, 491 (2006).
11. I.-K. Hong and S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 42 (2013).
12. S. Lee, C. H. Choi, I.-K. Hong, and J. W. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 1701 (2015).
13. S. Lee, C. H. Choi, I.-K. Hong, and J. W. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 980 (2015).
14. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
15. M. R. Kamal and M. E. Ryan, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 859 (1980).
16. C. D. Han and K. W. Lem, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 473 (1984).
17. K. C. Cole, J. J. Hechler, and D. Noel, *Macromolecules*, **29**, 3098 (1991).
18. R. B. Prime, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, E.A. Turi, Editor, Academic Press, New York, Ch. 5 (1981).
19. J. M. Barton, "Epoxy Resin and Composite I", K. Dusek, Edtor, in *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag, Berlin, Vol **72** (1985).
20. R. A. Fava, *Polymer*, **9**, 137 (1968).
21. S. Montserrat, G. Andreu, P. Cortes, Y. Calventus, P. Colomer, J. M. Huthinson, and J. Malek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1663 (1996).
22. In Standard Practice for Measuring the Cure Behavior of Thermosetting Resins Using Dynamic Mechanical Procedures, Destination D; ASTM Standard: Philadelphia, PA; pp.4473-4490.
23. H. Teil, S. A. Page, V. Michaud, and J. A. E. Manson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1774 (2004).