

에폭시 대두유로 개질된 에폭시 수지의 특성: 화학유변학 및 경화속도론

한원희 · 이상목*[†]

동양대학교, *단국대학교 화학공학과

(2018년 1월 4일 접수, 2018년 3월 16일 수정, 2018년 4월 6일 채택)

Properties of Epoxidized Soybean Oil Modified Epoxy Resins: Chemorheology and Cure Kinetics

Wonhee Han and Sangmook Lee*[†]

Dongyang University, 1 Gyochon-dong, Punggi-eup, Yeongju-si, Gyeongbuk 36040, Korea

*Division of Chemical Engineering, Dankook University, 126 Jukjeon-dong, Suji-gu, Gyeonggi-do 16830, Korea

(Received January 4, 2018; Revised March 16, 2018; Accepted April 6, 2018)

초록: 에폭시 대두유로 개질된 에폭시 수지를 산무수물 경화제를 이용하여 경화시킬 때의 경화거동을 시차주사열량계와 진동 레오미터를 이용하여 연구하였다. 에폭시 대두유 함량이 증가함에 따라 경화반응속도와 경화반응열이 감소하였으며 젤화시간은 길어졌다. 등온경화의 결과는 수정된 Kamal 모델과 잘 부합하였다. 소량의 유연한 에폭시 대두유 부분을 내후성이 우수한 지환형 에폭시 수지에 첨가함으로써 유연성과 내후성이 우수할 뿐만 아니라 가공성이 개선된 에폭시 대두유로 개질된 에폭시 수지를 얻을 수 있다고 사료된다.

Abstract: Curing behavior of epoxidized soybean oil modified epoxy resins cured in the presence of an anhydride hardener was studied by differential scanning calorimeter (DSC) and oscillatory rheometer. The rate and the heat of cure reaction decreased and the time of gelation lengthened as the epoxidized soybean oil content increased. The isothermal cure results using DSC fitted well to the values calculated by the modified Kamal's model. It is thought that the reactive epoxidized soybean oil modified epoxy resins with improved processability as well as flexibility and good weather resistance can be obtained by introducing small amount of flexible epoxidized soybean oil to the weather resistible cycloaliphatic epoxy network.

Keywords: epoxidized soybean oil, cycloaliphatic epoxy, methyl hexahydrophthalic anhydride, cure kinetics, chemorheology.

서 론

최근 유한적인 석유자원의 고갈에 대비하고 친환경적인 식물성 자원의 활용에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 중에서 식물성 오일의 합성을 통한 고분자 개발과 용도의 확대에 대한 연구가 주목받고 있으며 특히 열경화성 수지의 합성이 활발하게 진행되고 있다.^{1,2} 지방산의 이중 결합을 에폭시화 시킨 에폭시 대두유(ESO, epoxidized soybean oil)는 석유계의 일반적인 에폭시 수지배합의 특성과 물성을 나타낼 수 있는 값싼 재생가능 물질이다. 에폭시 수지는 기계적, 화학적, 전기적인 모든 특성이 우수하여 여러 산업분야에 널리 사용되

고 있으나, 소재가 취성(brittleness)인 약점을 가지고 있어 이를 개선하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 각종 고무를 첨가하거나 ESO나 우레탄 성분의 고분자와의 반응을 통한 물성개선 등이 소개되고 있다.^{3,4}

본 연구에서는 상용화된 ESO를 지환형 에폭시 수지에 혼합하여 유연성이 우수하고 취성이 개선된 에폭시 수지로 개량하고 산무수물 경화제와 이미디졸 반응촉진제를 사용한 경화반응 중에 일어나는 화학유변학적 특성, 동적경화거동 및 등온경화거동에 대해 고찰하고자 한다.

실 험

원료. 에폭시 수지는 지환형으로 당량이 164~177 g/mol인 하진켄텍의 ES602를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 에폭시 대두유는 당량이 232 g/mol인 사조해표의 E-03을 사용

[†]To whom correspondence should be addressed.
s_mlee@naver.com, ORCID[®] 0000-0001-8965-3590
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

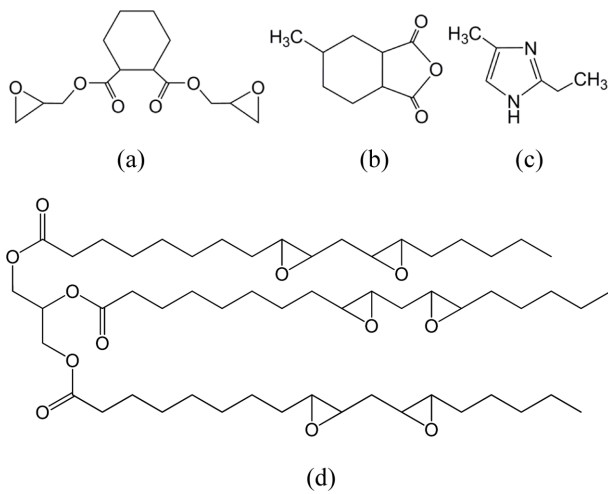


Figure 1. Chemical structures of materials used in this study: (a) epoxy (ES602); (b) hardener (HJ5500); (c) accelerator (2E4MZ-CN); (d) ESO (E-03).

Table 1. Mixing Ratios of EMEs at Different ESO Contents (wt%)

Sample	Epoxy	ESO	Hardener	Accelerator
EME0	100	0	105	1
EME10	90	10	102	1
EME20	80	20	98	1
EME30	70	30	95	1

하였다. 경화제로는 당량이 166 g/mol인 하진켄텍의 HJ5500 (methyl hexahydrophthalic anhydride)를 사용하였고, 반응 촉진제는 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.

에폭시 대두유 혼합 에폭시 수지의 제조. 시료의 혼합은 Table 1에 수록한 배합비로 실온에서 400 rpm의 회전속도로 15분간 혼합한 후에 진공오븐에서 15분간 감압하여 수지 내의 기포를 제거하였다. 여기에서 에폭시 대두유로 개질된 에폭시 수지(epoxidized soybean modified epoxy resin)를 EME로 줄여서 표기하였다. 이렇게 준비된 미경화 혼합물은 시차주사열량계(DSC)와 레오미터 측정 시 가한 열에 따라 경화하게 된다. 이상의 에폭시 대두유 혼합 에폭시 수지와 지환형 산무수물과의 반응에 의한 경화과정을 Figure 2에 도시하였다.

유변학적 특성. 혼합수지의 경화반응에 의한 젤화 시간은 직경이 25 mm이고 틈새간격이 1 mm인 평행판이 장착된 스트레스제어 레오미터(MCR 500, Anton Parr)를 사용하여 전단응력과 각속도가 각각 10 Pa, 10 rad/sec인 조건에서 복소점도와 저장 모듈러스 및 손실 모듈러스를 구했다. 이때 온도는 80, 100, 120 °C 등온조건으로 측정하였다.

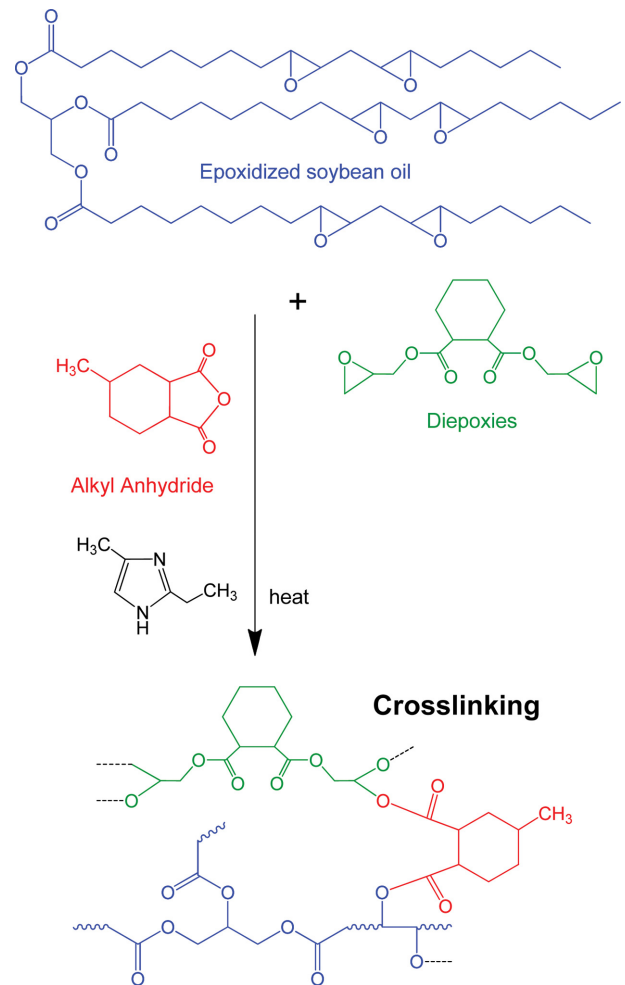


Figure 2. Reaction scheme of epoxidized soybean oil modified epoxy with anhydride.

열경화 거동. 열경화반응에 의한 발열거동을 측정하기 위하여 시차주사 열량계(DSC, DSC2910, TA Instrument)를 사용하였다. 제조된 미경화 시료는 약 10±3 mg을 hermetic pan에 담아 질소조건 하에서 동적 경화를 위한 온도주사 및 등온경화를 위한 시간주사의 두가지 방식으로 측정하였다. 동적 주사의 경우 5, 10, 15, 20 °C/min의 승온속도를 사용하였고 시간주사의 경우 120~160 °C까지 10 °C 차이로 등온경화를 시켜 발열곡선을 얻었다.

결과 및 토론

화학유변학. EME10을 대상으로 등온에서 경화반응이 진행되는 동안의 점도변화를 Figure 3에 도시하였다. 80 °C를 보면 시간이 경과함에 따라 복소점도가 서서히 증가하다가 90분을 전후해서 급격한 증가를 보였다. 이는 경화가 진행됨에 따라 분자의 운동성이 조금씩 저하되다가 분자간의 얽힘

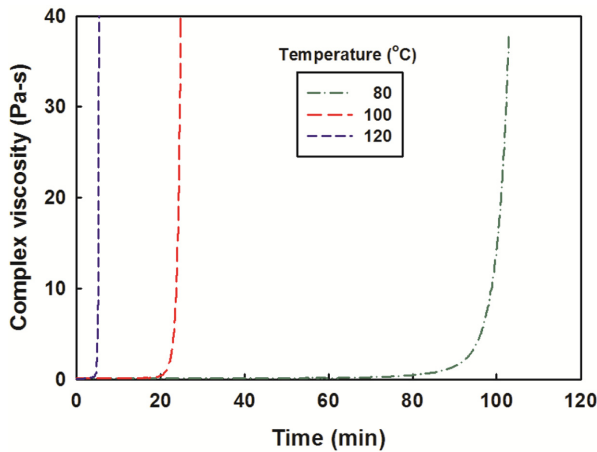


Figure 3. Complex viscosity of EME10 at different temperatures.

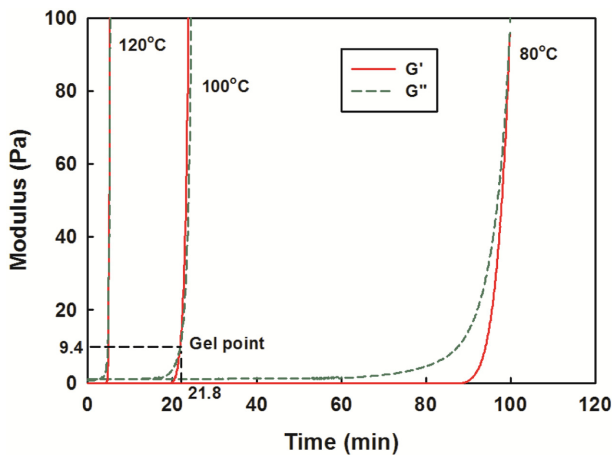


Figure 4. Isothermal cure rheogram of EME10.

이 시작되는 점부터 급격하게 저하되기 때문이라고 사료된다. 측정온도가 높을수록 이러한 경향이 현저하였고 복소점도가 급격하게 증가하기 시작하는 시간 또한 짧아졌는데 높은 온도에서의 빠른 반응에 기인한다고 판단된다.

경화가 진행되면서 고점도와 함께 고분자량의 고분자가 처음으로 나타나는 시점을 일반적으로 젤화점이라고 하는데, 젤화시간이 지난 이후에는 높은 점도로 인하여 가공이 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 정의하는데 고분자 사슬의 충분한 얽힘으로 인하여 점탄성 유체가 점탄성 고체로 전이되는 점을 의미한다. Figure 4에 등온에서 경화시간이 지남에 따른 EME10의 G' 와 G'' 의 변화를 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 점도변화와 유사하게 모듈러스도 증가를 보였는데 경화온도가 높을 때 더욱 급격

Table 2. Gel Time and Activation Energy of EMEs at Different ESO Contents

Sample code	Gel time (min)				E_a (kJ/mol)
	80 °C	90 °C	100 °C	120 °C	
EME0	105	45	20	5.3	86.12
EME10	100	47	22	5.0	86.58
EME20	107	49	24	5.8	84.14
EME30	132	58	28	7.1	85.83

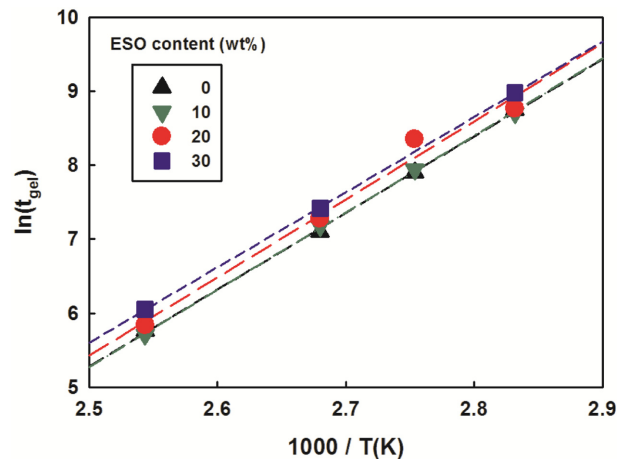


Figure 5. $\ln t_{gel}$ vs $1000/T$ for EMEs at different ESO contents.

하였고 증가하는 시점도 단축되었다. 100 °C에서 점선으로 G' 와 G'' 가 같은 값을 보이는 젤화점을 나타내었는데 이 때 젤화시간은 약 21.8분이었다.

ESO 함량 및 온도에 따른 젤화시간을 Table 2에 수록하였는데 경화온도가 높을수록 젤화시간이 급격하게 감소하는 반면에 같은 온도에서는 ESO의 함량이 증가함에 따라 젤화시간이 다소 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 온도가 높으면 유동성이 증가하여 반응기들이 만날 확률이 높아져서 젤화시간이 감소하는 반면에 ESO 함량이 증가하면 ESO의 긴 지방산 사슬로 인한 가리움 효과로 인해 반응성이 감소하게 되어 젤화시간은 증가하게 된 것으로 사료된다. 젤화시간과 온도와의 관계는 Arrhenius law 형태로 표시할 수 있다.

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

여기에서, k' 는 젤화시간을 이용한 속도상수, k'_0 는 지수앞자리인자(pre-exponential factor), E_a 는 활성화 에너지이고, R 은 기체상수이다. 식 (1)의 양변에 자연로그를 취하면 다음과 같이 된다.

$$\ln t_{gel} = -\ln k'_0 + E_a/RT \quad (2)$$

따라서 등은 조건에서 모듈러스 교차점을 기준한 젤화시간의 변화를 식 (2)를 이용하여 온도의 역수에 따라 Figure 5에 도시하였다. ESO 함량이 증가함에 따라 절편부분이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 즉, 젤화시간이 길어지는 것을 의미한다. 반면에, 기울기는 큰 차이를 보이지 않고 있다. 기울기로부터 구한 활성화 에너지를 Table 2의 젤화시간에 추가하여 수록하였다. ESO 함량이 증가함에 따라 약간의 활성화 에너지 감소를 볼 수 있었다.

동적경화 반응. Figure 6은 DSC를 승온속도 10 °C/min의 승온속도로 가열하였을 때 ESO 함량에 따른 EME의 열분석 결과이다. 모든 샘플이 약 70 °C부터 발열을 시작하여 150~160 °C 부근에서 피크를 보이고 약 200 °C 부근에서 shoulder가 나타나고 있다. 이 shoulder로 나타나는 피크는 ESO를 첨가함에 따른 반응열로서 ESO의 oxirane ring이 분자구조상 긴 지방산 사슬에 위치하고 있어 에폭시 수지보다 상대적으로 반응성이 낮기 때문에 더 높은 온도에서 나타나는 것으로 사료된다. 피크를 누적 적분한 발열량에서는 ESO가 10 wt%인 경우 ESO를 첨가하지 않았을 때보다 발열량이 많이 감소하였으나 ESO가 그 이상 첨가되었을 때는 그 차이가 줄어든 것을 볼 수 있었다. 이는 ESO의 상대적으로 큰 분자량과 낮은 반응성에 기인하는 것으로 판단되었으며 발열량 값을 Table 3에 수록하였다.

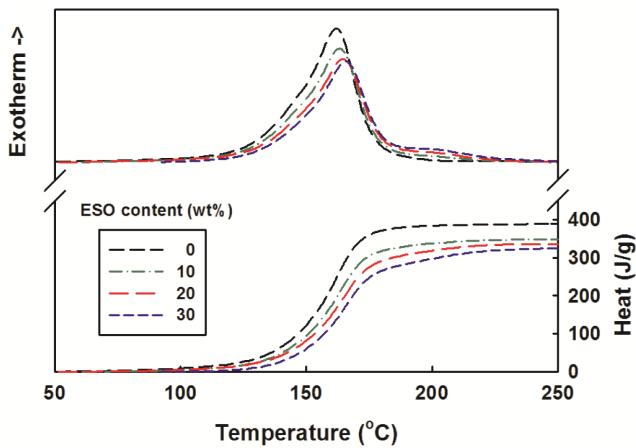


Figure 6. DSC curve of EMEs at different ESO contents and a heating rate of 10 °C/min.

Table 3. DSC Results of EMEs at Different ESO Contents

Sample code	ΔH (J/g)	E_a (kJ/mol)
EME0	389.2	71.06
EME10	348.5	70.75
EME20	335.5	68.62
EME30	324.3	70.64

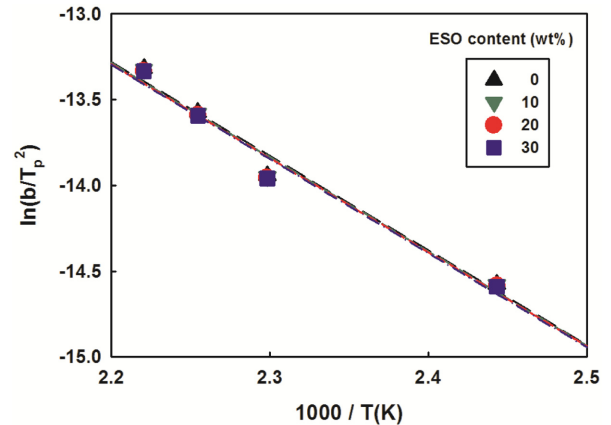


Figure 7. The Kissinger plot of EMEs at different ESO contents.

EME의 동적 DSC 데이터로부터 반응 활성화 에너지를 계산하기 위해 Kissinger에 의해서 유도된 식 (3)을 이용하여 구하였다.⁶

$$-\ln(b/T_p^2) = E_a/RT_p + \text{const} \quad (3)$$

여기에서, b 는 승온속도(°C/min), T_p 는 DSC 곡선 상의 최고 온도(K), R 은 기체상수이다. 이 식은 최고 온도에서의 경화도(α_p)가 승온속도에 무관하게 일정하다는 가정 하에 유도된 것으로 여러 종류의 열경화성 수지에 적용된 바 있다.⁷

Figure 7은 식 (3)을 적용하기 위해 승온속도를 달리하여 실험한 결과 $\ln(b/T_p^2)$ 를 $1000/T_p$ 의 함수로 도시한 Kissinger plot이다. 다소 편차는 있으나 전반적으로 직선에 가까운 결과를 얻었고 추세선의 기울기로부터 반응 활성화 에너지를 구하여 발열량과 함께 Table 3에 정리하였다. 전체적으로 ESO 함량이 증가함에 따라 활성화 에너지 또한 발열량의 경우와 비슷하게 약간 감소하였을 뿐 거의 같은 값을 보였다. 여기서 구한 활성화 에너지 값은 화학유변학 연구에서 구한 값과 다소 차이를 보였는데 이는 발열량을 이용한 계산과 점도변화를 이용한 계산의 차이 및 사용한 시료의 양에 따른 열전달 효과 때문이라고 사료된다.

등온경화 반응. DSC를 130 °C로 일정하게 유지하면서 ESO 함량을 변화시켰을 때 EME의 열분석 결과를 Figure 8에 도시하였다. 초기의 발열 곡선은 다소 깨끗하지 않은데 이는 DSC를 아무리 등온으로 유지하고 실험기술이 좋다고 하더라도 EME 샘플을 DSC에 넣기 위해 셀 뚜껑을 여는 순간 등온조건이 파괴되어 다시 가열하여 평형 조건으로 맞추는데 다소 시간이 소요된다. 이 때도 경화반응은 진행되고 있지만 기록은 되지 않는다. 따라서 초기 몇 분간의 기록은 실제 발열보다 다소 작게 나타날 수 있다. 이러한 오차를 감안하고 동적 분석 결과와 비교하였다.

Figure 9에 경화온도 및 ESO 함량을 변화시켰을 때의 발

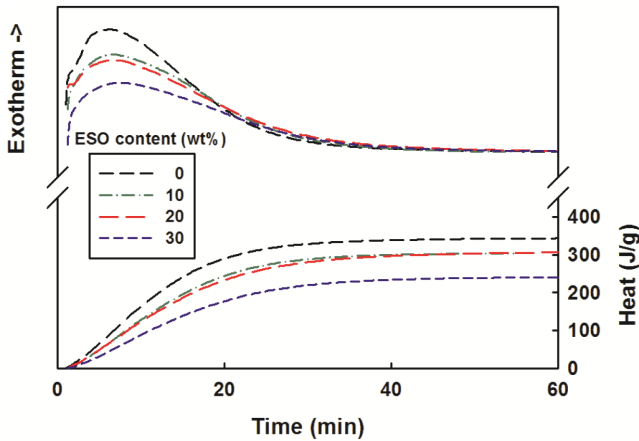


Figure 8. Isothermal DSC curves of EMEs at different ESO contents and 130 °C cure temperature.

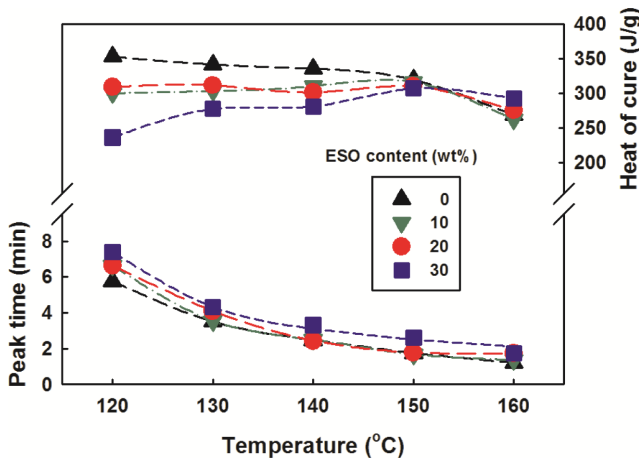


Figure 9. Peak time and heat of cure vs temperature for EMEs at different ESO contents.

열피크 시간과 발열량을 도시하였다. 동적 경화의 경우와 비슷하게 온도가 증가함에 따라 발열이 더 빠르게 진행되었으며 반응성이 낮은 ESO 함량이 증가함에 따라 느려지는 것을 볼 수 있다. 발열량은 ESO 함량에 따라 온도에 대한 경향이 변화하였는데 120 °C에서는 ESO 함량이 증가할수록 낮은 발열량을 보이다가 경화온도가 150 °C 이상의 높은 온도에서는 반응이 급격하게 진행되어 ESO의 함량이 증가함에 따라 발열량이 증가하는 추세로 반전하였다. 160 °C에서 약간의 발열량 감소가 관찰되는데 이는 그 온도에서 방출발열량이 미처 평형을 이루지 못하여 DSC 곡선상에 충분히 기록되지 못하였기 때문으로 사료된다.^{7,9} 최대 발열량은 경화온도가 140 ~150 °C 범위에서 관찰되는데 이 온도범위가 최적의 경화온도조건이라 판단된다.¹⁰

Figure 10은 동적경화 반응과 등온경화 반응에서 구한 발열량을 비교 도시하였다. 130 °C 등온경화와 10 °C/min의 동

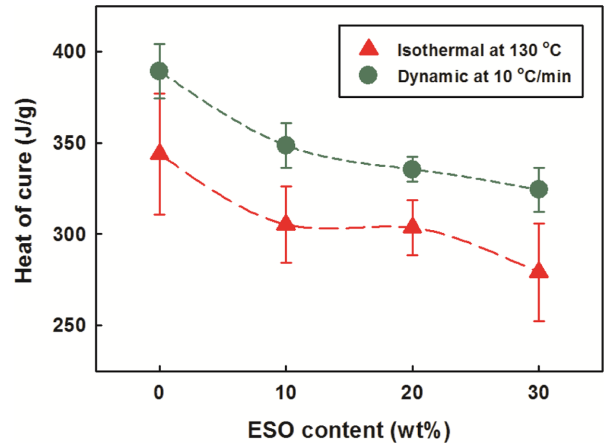


Figure 10. Isothermal heat of cure of EMEs at different ESO contents.

적경화의 가열 방식 차이에 의해 그 절대값을 비교할 수는 없지만 두 경우 모두 비슷한 경향으로 ESO 첨가량이 증가함에 따라 발열량 감소를 보이는데 10 wt% 이상 첨가하였을 때는 다소 감소량이 줄어드는 것을 볼 수 있었다.

등온경화 시에 에폭시 수지의 경화반응을 자촉매 반응 (autocatalytic reaction)으로 간주한 현상학적 모델로서 Kamal 식이 있는데 다음과 같다.^{11,12}

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

$$\text{where } k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ai}}{RT}\right) (i = 1, 2)$$

여기서, k_1 , k_2 는 각각 비자촉매와 자촉매 반응에 대한 반응속도상수, m 과 n 은 반응차수, k_{10} , k_{20} 는 지수앞자리인자, 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, $f(\alpha)$ 를 고려하여 수정된 modified Kamal's model 식 (5)와 같다.¹³⁻¹⁵

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

$$\text{where } f(\alpha) = \frac{2}{1 + \exp(\alpha - \alpha_c)/C} - 1$$

여기서, α_c 는 주어진 경화온도에 대한 최대 전환율이고, C 는 확산매개변수이다. 개선된 Kamal's model에 대한 반응변수들을 다변수 회귀법을 이용하여 구한 후 Table 4에 수록하였다. 온도가 높을수록 반응속도상수 k_1 , k_2 값이 둘 다 증가하였는데 k_2 가 더 예민하게 증가하였고 ESO 함량이 높을수록 그 증가폭도 현저하였다. m , n 값은 변동폭이 크고 경향이 일

Table 4. Kinetic Parameters of Modified Kamal's Model for EMEs

Sample code	T	k ₁	k ₂	m	n	α _c	C
EME0	130	0.87	3.23	0.43	0.13	0.89	0.39
	140	1.27	5.14	0.51	0.87	0.88	0.08
	150	2.30	8.54	0.51	0.93	0.87	0.08
EME10	130	0.54	0.18	0.31	0.00	0.93	0.27
	140	1.01	4.32	0.52	0.61	0.92	0.92
	150	2.27	9.29	0.69	0.78	0.97	0.12
EME20	130	0.66	2.54	0.53	1.18	0.91	0.86
	140	1.41	5.10	0.65	1.37	0.85	0.94
	150	2.27	7.58	0.57	1.09	0.90	0.85
EME30	130	0.58	2.28	0.58	1.23	0.83	0.10
	140	1.12	10.1	1.03	2.19	0.77	0.11
	150	3.21	41.8	1.58	1.40	0.89	0.39

T=Temperature (°C), k₁(×10⁻³, sec⁻¹), k₂(×10⁻³, sec⁻¹).

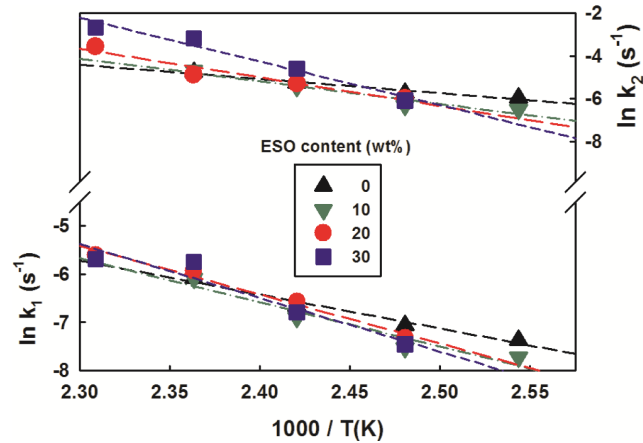


Figure 11. Arrhenius-type plot for rate constant of EMEs at different ESO contents.

정치 않았으나 ESO 함량이 증가함에 따라 전체적으로 증가하였다. α_c는 일정한 경향성 없이 0.77~0.97 사이의 값을 보였는데 전체적으로는 ESO 함량이 10~20 wt%에서 최대 값을 보였다. 반면에, 확산매개변수 C 값은 편차가 심하였으며 ESO 함량이 20 wt%에서 비교적 큰 값을 보였다.

반응속도상수 k₁, k₂에 대한 반응 활성화 에너지와 지수앞 자리인자를 구하기 위하여 반응속도상수에 자연로그를 취하여 온도의 역수에 대해서 도시한 결과 Figure 11과 같이 대체로 직선 형태를 보였다. 직선의 기울기와 절편으로부터 각각 반응 활성화 에너지와 지수앞자리인자를 구하여 Table 5에 정리하였다. ESO 함량이 30 wt% 부근부터는 E_{a2} 및 lnk₀₂ 값들이 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있었다.

이상에서 구한 반응속도론의 반응 활성화 에너지와 속도상

Table 5. Activation Energy and Pre-exponential Factor of EMEs at Different ESO Contents

Sample code	E _{a1} (kJ/mol)	E _{a2} (kJ/mol)	lnk ₀₁ (sec ⁻¹)	lnk ₀₂ (sec ⁻¹)
EME0	69	69	13.5	14.8
EME10	102	117	22.9	28.5
EME20	99	111	22.3	27.0
EME30	121	206	28.7	55.4

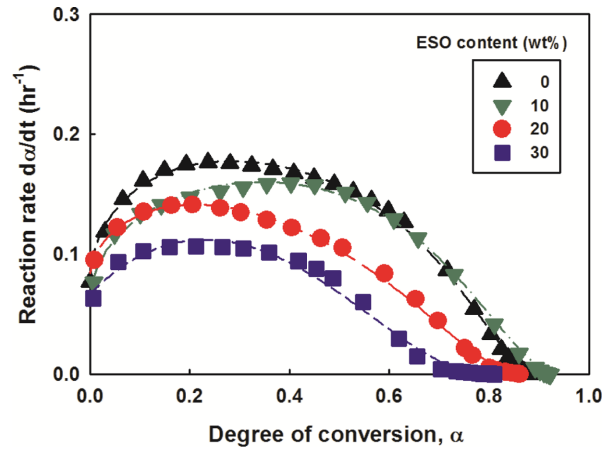


Figure 12. Reaction rate vs degree of conversion for EMEs at 140 °C: experimental results (symbol) and modified Kamal model (line).

수 등을 개선된 Kamal model에 대입하면 경화도에 따른 반응속도를 계산할 수 있다. Figure 12에 140 °C의 일정한 경화 온도에서 개선된 Kamal model로 계산한 이론값과 측정할 실험값을 다양한 ESO 함량에 대해 경화반응속도와 경화도의 그래프로 도시하였다. 다른 온도의 경우 경화반응속도의 차이만 있을 뿐 유사한 경향을 보이는 바 생략하였다. 경화반응속도와 경화도의 실험값과 개선된 Kamal 식의 계산값이 잘 일치하는 것을 볼 수 있었는데 개선된 Kamal model이 본 연구의 경화시스템을 잘 표현하고 있다고 사료된다. 다른 연구자의 결과와 같이 경화온도가 높을수록 반응이 빠르게 진행되거나 방출되는 발열량이 샘플 전체로 충분히 퍼져 평형을 이루지 못한 상태로 DSC에서 기록되므로 실제보다 다소 감소된 경향을 보이며,⁷⁻¹⁰ ESO 함량이 증가함에 따라서 경화반응속도 또한 느려지는 경향을 볼 수 있다.

결론

옥외용 에폭시 수지인 지환형에 ESO를 혼합한 에폭시 수지와 산부수물 경화제와의 반응에서 ESO 함량이 증가함에 따라서 젤화시간이 길어졌다. DSC 동적분석에서는 ESO의 함량이 증가함에 따라서 경화반응열이 감소하나 활성화 에너

지의 감소변화는 작았다. DSC 등온분석에서는 각 ESO 함량에 대하여 경화온도가 증가함에 따라서 반응속도가 빨라지고 경화 발열량이 증가하다가 감소하는 경향을 확인하였고 등온 경화 반응의 실험값은 개선된 Kamal's model의 계산값과 잘 부합하였다. 이에 ESO 혼합 에폭시 수지가 순수한 지환형 에폭시 수지보다 경화반응속도와 내열성이 다소 떨어지나, 경제성이 높은 식물성 대두유를 혼합 사용하면 경화 반응열을 감소시켜 안정적인 재료의 가공 성형성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 가격 경쟁력을 확보할 수 있다고 판단된다. 따라서 식물성 친환경적인 에폭시 대두유를 지환형 에폭시 수지에 소량 첨가함으로써 경제성 있고 가공 성형성이 개선된 에폭시 대두유로 개질된 에폭시 수지를 얻을 수 있다고 사료된다.

감사의 글: 이 연구는 2018년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. K. Adekunle, D. Akesson, and M. Skrifvars, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1759 (2010).
2. J. M. Raquez, M. Deleglise, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak, *Progr. Polym. Sci.*, **35**, 487 (2010).
3. M. D. Samper, V. Fombuena, T. Boronat, D. Garcia-Sanoguera, and R. Balart, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **89**, 1521 (2012).
4. A. P. Gupta, S. Ahmad, and A. Dev, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 1087 (2011).
5. C. Y. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
6. R. L. Blaine and H. E. Kissinger, *Thermochim. Acta*, **540**, 1 (2012).
7. R. B. Prime, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, E. A. Turi, Editor, Ch. 5, Academic Press, New York, 1981.
8. J. M. Barton, "Epoxy Resin and Composite", I. K. Dusek, Editor, in *Advances in Polymer Science Series*, Springer-Verlag, Berlin, Vol. **72** (1985).
9. R. A. Fava, *Polymer*, **9**, 137 (1968).
10. S. Montserrat, G. Andreu, P. Cortes, Y. Calventus, P. Colomer, J. M. Huthinson, and J. Malek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1663 (1996).
11. M. R. Kamal and M. E. Ryan, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 859 (1980).
12. C. D. Han and K. W. Lem, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 473 (1984).
13. J. Hu, J. Shan, J. Zhao, and Z. Tong, *Thermochim. Acta*, **632**, 56 (2016).
14. X. Huang and B. Patham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 1959 (2013).
15. N. W. Manthey, F. Cardona, T. Aravinthan, and T. Cooney, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 444 (2011).