

Siloxane-Modified 에폭시 수지의 Morphology 및 기계적 성질에 관한 연구(II)

신 동 군 · 신 세 문 · 변 두 진

한국화학연구소 재료시험실

(1992년 8월 20일 접수)

Morphology and Mechanical Properties of Siloxane- Modified Epoxy Systems (II)

Dong-Gun Shin, Sei-Moon Shin, and Doo-Jin Byun

Material Testing Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology P. O. Box 9, Daedeog Danji,
Tae Jeon, Korea 305-606

(Received August 20, 1992)

요 약 : Aminopropyl-terminated dimethyl siloxane homooligomer 및 dimethyl-diphenyl siloxane cooligomer와, oxiranylmethoxypropyl-terminated dimethyl siloxane homooligomer 및 dimethyl-diphenyl cooligomer로 반응시킨 경화 에폭시 수지의 morphology 및 기계적 성질에 관하여 검토하였다. 특히 siloxane oligomer의 첨가방법을 chemical blending 법과 mechanical blending의 두가지 방법으로 행하였다. 이 결과 chemical blending법에 의한 경화 에폭시계가 mechanical blending법 보다 열팽창계수 및 flexural modulus를 더 감소시킬 수 있었고, 마찬가지로 aminopropyl-terminated siloxane oligomer의 사용이 oxiranylmethoxypropyl-terminated siloxane oligomer의 사용보다 열팽창계수 및 flexural modulus를 더 감소시킬 수 있었다. 그리고 siloxane oligomer의 diphenyl의 농도가 증가함에 따라 siloxane oligomer의 T_g 는 증가하였고 domain의 크기는 감소함을 알 수 있었다.

Abstract : Morphology and mechanical properties of cured epoxy systems chemically modified with aminopropyl-terminated dimethyl siloxane homooligomer and dimethyl-diphenyl siloxane cooligomer, oxiranylmethoxypropyl-terminated dimethyl siloxane homooligomer and dimethyl-diphenyl siloxane cooligomer were investigated. Especially, blending method of siloxane oligomer was performed by two kinds of method, which are chemical blending method and mechanical blending method. Cured epoxy system in chemical blending method could reduce the thermal expansion coefficient and flexural modulus more effectively than those in mechanical blending method. Also, cured epoxy system of aminopropyl-terminated siloxane oligomer could increase the mechanical properties more effectively than those of oxiranylmethoxypropyl-terminated siloxane oligomer. Increasing the percentage of diphenyl units of siloxane oligomer raised T_g of siloxane oligomer and decreased the domain size.

서 론

에폭시 수지나 플라스틱에 대한 toughening은 이미 오래전부터 제품의 물성향상을 위하여 사용되어 왔다.¹⁻¹² 특히 전자부품의 IC, 트랜지스터, 다이오드 등의 경우 기밀성을 유지하여 온도, 습도 등의 주위 환경으로부터 부품을 보호하고, 기계적 진동이나 충격에 대한 파손이나 특성변화를 방지하기 위하여 전자부품을 금속, 유리, 플라스틱 등으로 봉지하여 외부의 영향으로부터 보호하는 방법이 있다.¹³ 이중에서 반도체 봉지용 epoxy molding compound (EMC)에 사용되는 에폭시 수지의 경우 밀착성, 접착성, 내열성, 내약품성 및 치수 안정성 등이 우수하며 높은 인장강도와 탄성을 가지나 brittle하여 내충격성, 파괴강도 및 열응력 등에 약하다는 단점을 가진다. 따라서 이와같은 단점을 보완시키기 위하여 최근에는 siloxane oligomer를 이용하고 있다.¹³⁻¹⁶

그러나 이 siloxane oligomer는 에폭시 수지와와의 상용성이 불량함으로 본 연구에서는 이를 개선하기 위한 방법으로 siloxane에 diphenyl기를 도입하여 에폭시 수지와와의 compatibility를 증가시켰고, 아울러 이 siloxane oligomer의 관능기를 아미노기와 에폭시기의 두가지 형태로 하여 봉지제의 저응력화제로서의 특성평가를 시도하였다.

실 험

실험재료

본 연구에 사용한 에폭시 수지 및 경화제는 일본 Nippon Kayaku사의 o-cresol novolac type(EOCN)인 EOCN-103S 및 phenol novolac type(PN)인 PN-1을, 경화촉진제로는 일본 San Apro사의 1.8-Diazabicyclo[5, 4, 0] undec-7-ene(DBU)를, 충전제로는 일본 Tasumori사의 fused silica인 RD-8을 사용하였으며 EOCN 및 PN의 구조는 Fig. 1과 같다.

또한 저응력화제로는 본 연구실에서 합성한 분자량 2800 g/mole의 aminopropyl-terminated dimethyl siloxane homooligomer 및 aminopropyl-termin-

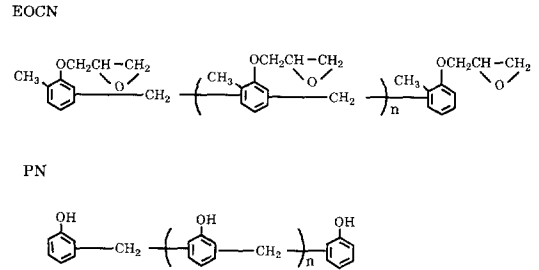
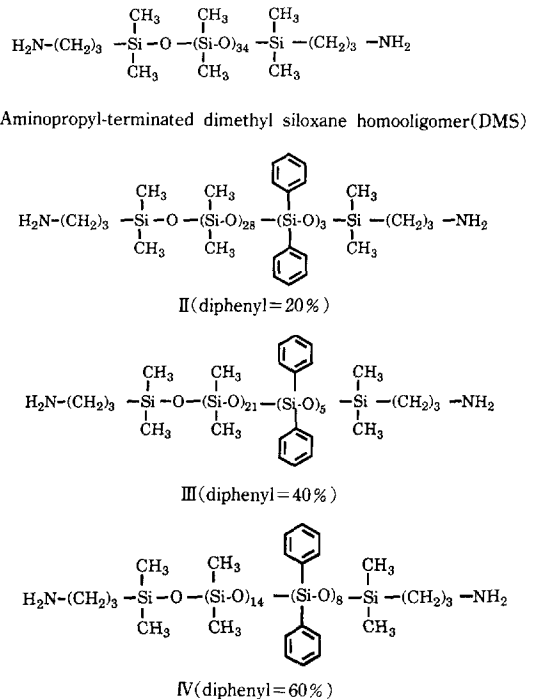


Fig. 1. Molecular structures of EOCN and PN.

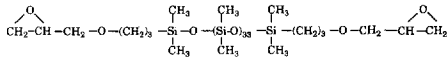
nated dimethyl-diphenyl siloxane cooligomer(diphenyl content : 20, 40, 60%)와 oxiranylmethoxypropyl-terminated dimethyl siloxane homooligomer 및 oxiranylmethoxypropyl-terminated dimethyl-diphenyl siloxane cooligomer(diphenyl content : 20, 40, 60%)를 각각 사용하였으며 그 구조는 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다.



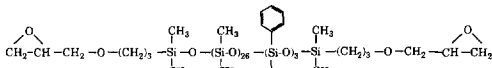
Aminopropyl-terminated dimethyl-diphenyl siloxane cooligomer (ADPS)

Fig. 2. Molecular structure of aminopropyl-terminated siloxane oligomer(ATSO).

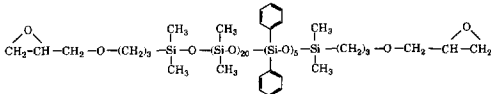
Siloxane-Modified 에폭시 수지의 Morphology 및 기계적 성질에 관한 연구 (II)



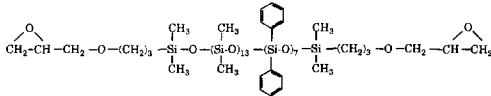
Oxiranylmethoxypropyl-terminated dimethyl siloxane homooligomer(OMS)



VI(diphenyl = 20%)



VII(diphenyl = 40%)



VIII(diphenyl = 60%)

Oxiranylmethoxypropyl-terminated dimethyl-diphenyl siloxane cooligomer(ODPS)

Fig. 3. Molecular structure of oxiranylmethoxypropyl-terminated siloxane oligomer(OTSO).

Siloxane-Modified 수지의 합성

Siloxane-modified 수지의 합성은 melting state (110~140°C, 4~8 hrs)에서 두 종류로 행하였다.⁵ 그중 하나는 aminopropyl-terminated siloxane oligomer(ATSO)와 excess EOCN을 반응시킨 siloxane-modified 에폭시 수지를 얻었고, 또 다른 하나는 oxiranylmethoxypropyl-terminated siloxane oligomer(OTSO)와 excess PN을 반응시켜 siloxane-modified 페놀수지를 얻었다.

배합 및 가공 실험

배합방법에 따른 물성변화를 확인하고자 다음의 두가지 방법을 이용하였으며 EOCN과 PN은 당량비로 반응시켰고 충전제인 fused silica는 70wt%를, DBU는 1wt%를 각각 사용하였다.

Chemical Blending법 : 이 방법은 pre-reaction 시켜 얻은 siloxane-modified 에폭시 수지(4종류)와 나머지 다른 원료를 배합한 것과, 마찬가지로 siloxane-modified 페놀수지(4종류)와 다른 원료를 배합

한 것을 Brabender 및 Roll Mixer에서 melt 혼합시킨 후 시료로 사용하였다.

Mechanical Blending법 : 이 방법은 pre-reaction 시키지 않은 aminopropyl-terminated siloxane oligomer(I, II, III, IV)와 다른 나머지 원료를 각각 dry blending 시킨 후 Brabender 및 Roll Mixer에서 melt 혼합시킨 후 시료로 사용하였으며 그 조건은 아래와 같다.

전보¹⁷에서와 마찬가지로 물성측정을 위하여 neat resin system과 EMC의 두 종류 시편을 제작하였다. 즉 neat resin system의 경우 충전제를 첨가치 않은 수지계에 각각의 pre-reaction시킨 siloxane과 그렇지 않은 siloxane oligomer를 첨가하여 Brabender사의 Plasti-Corder인 PL-150을 이용하여 100°C에서 10분간, 60 rpm에서 혼합하여 SEM 및 dynamic mechanical properties의 시편 제작용 시료로 사용하였다. EMC 시료는 수지계에 충전제 및 기타 첨가제 등을 Roll Mixer에서 melt blending 시킨 후 열적성질 및 기계적 성질 등을 알아보기 위한 시료로 사용하였다.

이를 요약한 것이 Fig. 4와 Fig. 5이다.

시편제조

위에서 얻어진 시료를 시편 제조를 위하여 독일 Lauffer사의 VSKO-12를 이용하여 160~180°C, 600

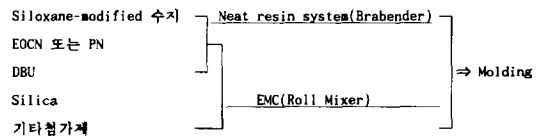


Fig. 4. Chemical Blending Process.

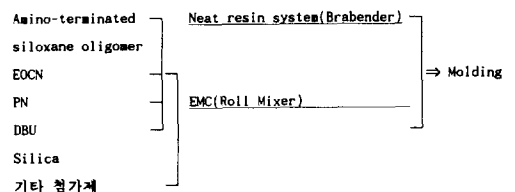


Fig. 5. Mechanical Blending Process.

psi에서 5분동안 molding후 경화(180℃, 4 hrs)처리하여 각종 불성 시편으로 사용하였다.

Scanning Electron Microscopy(SEM)

Neat resin system 시편의 SEM 측정은 일본 Jeol사의 JSM-840A를 이용하여 liquid nitrogen에서 10분간 침적하여 과단한 후 gold coating을 하여 표면을 관찰하였다.

Dynamic Mechanical Properties

Neat resin system 시편의 dynamic mechanical properties 측정은 Rheometrics 사의 RDS-II에 의하여 -150~220℃까지 heating rate 5℃/min, frequency 1 Hz, geometry는 torsion rectangular, strain 0.1%로 측정하였다.

Thermal Properties

EMC 시편의 T_g 및 thermal expansion coefficient (α_1)는 Du Pont사의 943 TMA를 이용하여 heating rate 5℃/min, load weight 3g, micro-expansion probe로 N_2 gas하에서 측정하였다.

Mechanical Properties

EMC시편의 flexural modulus 및 strength는 Instron사의 1125를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

Morphology

에폭시 수지의 내충격성 및 저응력화를 향상시키기 위하여 에폭시 matrix에 CTBN 등의 고무를 첨가시키는 것은 이미 오래전부터 알려져 있는 방법이나 이들 elastomer의 경우 불포화 2중결합으로 인해 열 안정성 및 산화 안정성 등이 떨어지므로 경화물의 물성저하가 일어날 수 있다. 그러나 최근에는 열 안정성 및 산화 안정성 등이 우수한 siloxane oligomer를 사용하여 에폭시 수지 등의 toughness를 향상시키는 방법이 개발되고 있다.

Fig. 6(A)로부터 (E)는 chemical blending법으로 제조된 ATSO가 첨가된 cured neat resin system의

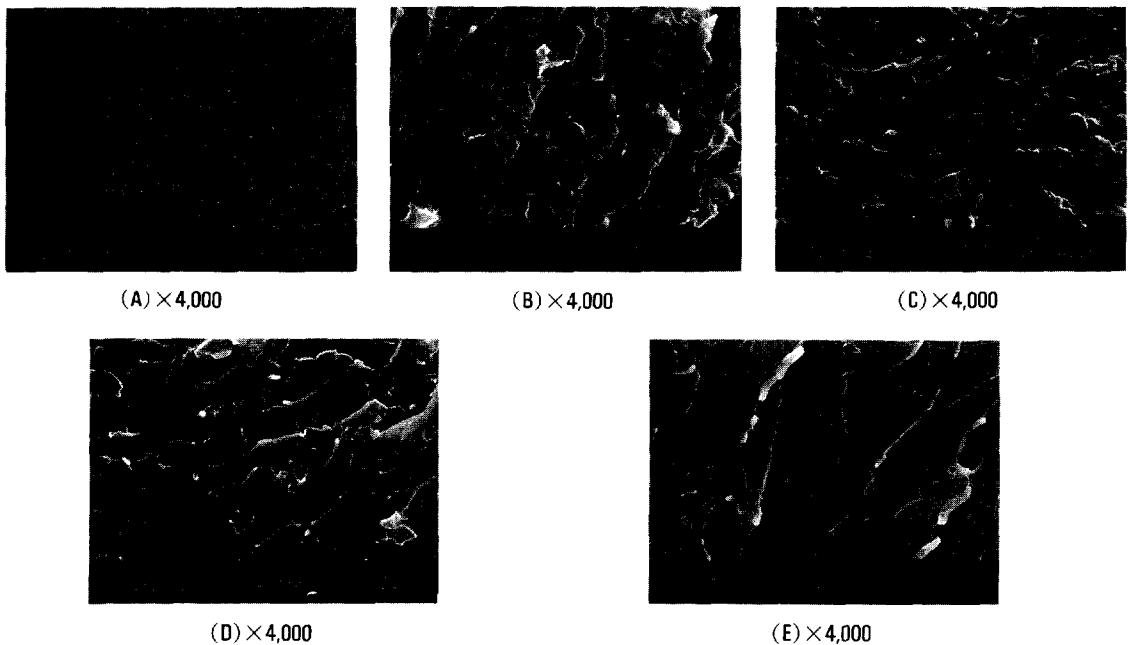


Fig. 6. SEMs of cured neat resin systems for the substituent content of aminopropyl-terminated siloxane oligomer in chemical blending method ; A, unmodified epoxy resin ; B, DMS(I) ; C, ADPS(diphenyl=20%) (II) ; D, ADPS(diphenyl=40%) (III) ; E, ADPS(diphenyl=60%) (IV).

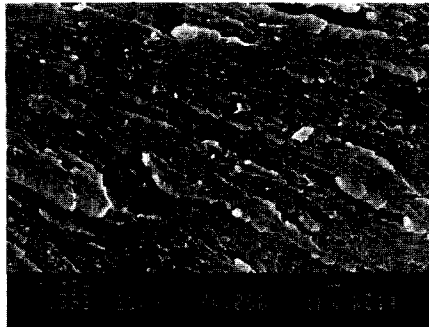
SEM 사진으로, (A)는 unmodified 에폭시 수지로 어떤 형태도 보이지 않는 매끄러운 형태를 가지는 반면 (B)는 DMS가 첨가된 에폭시 수지로 진보에서와 마찬가지로 어떤 일정한 형태의 domain을 볼 수 없으나 (A)의 매끄러운 면과는 달리 불규칙적인 형태의 특성을 보여주어 경화에 앞서 siloxane oligomer와 에폭시 수지 사이의 incompatibility에 기인한 불완전한 mixing의 결과로 추측되었다. 그러나 (C)로부터 (E)는 (B)의 경우와 마찬가지로 domain의 형태가 없는 불규칙적인 형태를 보여주나 diphenyl의 농도가 증가될수록 에폭시수지와와의 compatibility가 증가되므로 점차 그 면이 매끄러운 형태로 되는 것을 엿볼 수 있었으나 어떤 일정한 domain을 찾기는 어려웠다.

이는 완전한 phase separation에 앞서 gelation이

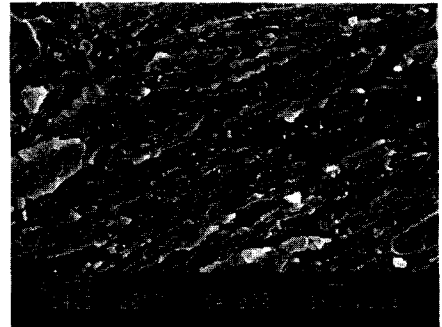
먼저 일어난 결과로 추측되었다.² 이때의 neat resin system내의 siloxane content는 9.8%이었다.

Fig. 7(A)로 부터 (D)는 mechanical blending법으로 제조된 ATSO가 첨가된 cured neat resin system의 SEM사진으로, Fig. 6의 chemical blending법에서와 같이 어떤 불규칙적인 형태의 특성을 보여 주었으나 diphenyl의 농도가 증가할수록 그면은 매끄러운 형태를 가지며 잔 줄무늬가 Fig. 6에 비하여 많이 보여 미리 pre-reaction시켜 첨가시킨 것보다 더 불완전한 mixing의 결과에 기인하는 것으로 추측되었다.

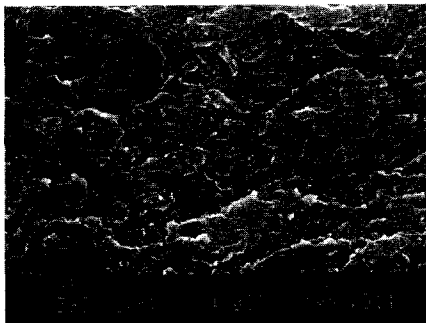
그러나 Fig. 8의 경우 (A)로부터 (D)는 chemical blending 방법으로 제조된 OTSO가 첨가된 SEM 사진으로 Fig. 6의 결과와 비교하여 보면 일정한 원형 형태의 6 μ m이하의 domain을 가짐으로서 계면에서



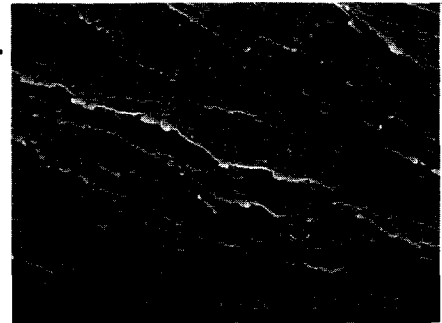
(A)×4,000



(B)×4,000



(C)×4,000



(D)×4,000

Fig. 7. SEMs of cured neat resin systems for the substituent content of aminopropyl-terminated siloxane oligomer in mechanical blending method ; A, DMS(I) ; B, ADPS(diphenyl=20%) (II) ; C, ADPS(diphenyl=40%) (III) ; D, ADPS(diphenyl=60%) (IV).

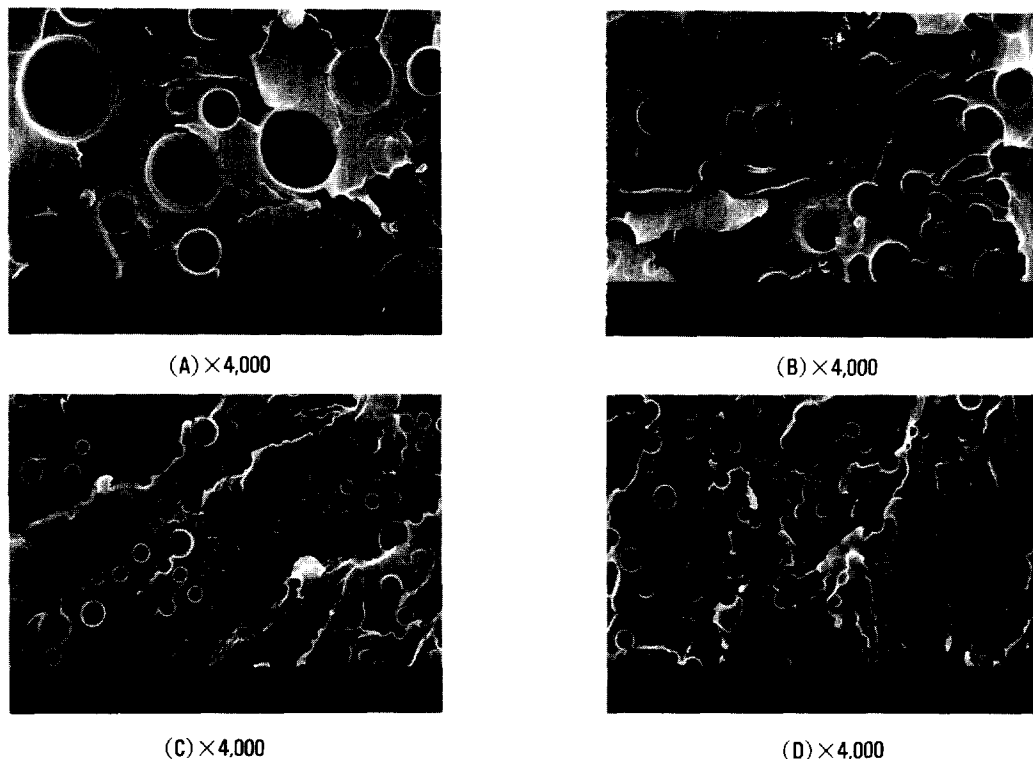


Fig. 8. SEMs of cured neat resin systems for the substituent content of oxiranylmethoxypropyl-terminated siloxane oligomer in chemical blending method ; A, OMS(V) ; B, ODPS(diphenyl=20%) (VI) ; C, ODPS(diphenyl=40%) (VII) ; D, ODPS(diphenyl=60%) (VIII).

phase separation이 gelation 보다 더 먼저 일어난 것으로 추측된다. 또한 diphenyl의 농도가 증가할수록 에폭시 수지와와의 compatibility가 증가되므로 domain의 크기는 전체적으로 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

Dynamic Mechanical Properties

Fig. 9는 chemical blending법으로 제조된 ATSO가 첨가된 cured neat resin system의 dynamic mechanical properties를 나타낸 것이다. Fig. 9에서 보듯이 에폭시의 T_g 는 180°C 부근에서 거의 유사한 형태를 보여준 반면, siloxane의 T_g 는 diphenyl의 농도가 증가할수록 점차 증가되는 것을 확인할 수 있었으며 특히 (C)의 diphenyl의 농도가 40%에서는 EOCN과 PN과의 가교반응에 의하여 생긴 hydroxy ether linkage로 인한 -70°C 부근의 β -transition과

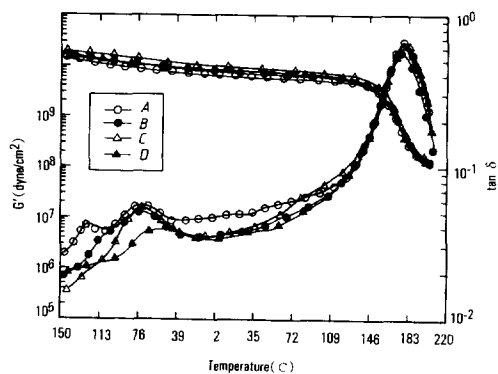


Fig. 9. Dynamic mechanical properties of cured neat resin systems for the substituent content of aminopropyl-terminated siloxane oligomer in chemical blending method ; A, DMS(I) ; B, ADPS(diphenyl=20%) (II) ; C, ADPS(diphenyl=40%) (III) ; D, ADPS(diphenyl=60%) (IV).

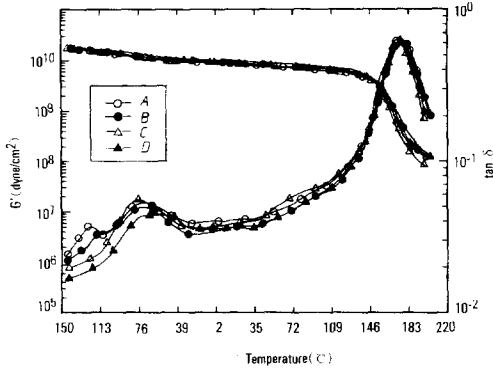


Fig. 10. Dynamic mechanical properties of cured neat resin systems for the substituent content of aminopropyl-terminated siloxane oligomer in mechanical blending method ; A, DMS(I) ; B, ADPS(diphenyl=20%) (II) ; C, ADPS(diphenyl=40%) (III) ; D, ADPS(diphenyl=60%) (IV).

거의 겹쳐져서 나타났고, (D)의 diphenyl 농도가 60%에서는 siloxane의 T_g 가 -40°C 부근으로 증가되면서 에폭시 수지의 β -transition과 약간 겹쳐지면서 shift된 것을 알 수 있었다.

이는 전보의 TFP 치환기 보다는 diphenyl 치환기 사용이 siloxane의 T_g 가 높아짐을 확인할 수 있다.

Fig. 10은 mechanical blending법으로 제조된 ATSO가 첨가된 cured neat resin system의 dynamic mechanical spectrum이다. Fig. 10에서 보듯이 diphenyl의 농도에 따라 Fig. 9의 chemical blending법에서와 마찬가지로 거의 유사한 형태를 보이나 에폭시 수지의 T_g 및 siloxane의 T_g 가 약간 낮아지는 것은 blending 방법에 따른 mixing 효과에 의한 차로 추측되었다. (Table 1)

Fig. 11은 chemical blending법으로 제조된 OTSO가 첨가된 cured neat resin system의 dynamic mechanical spectrum이다. 이 spectrum에서 diphenyl의 농도 증가에 따른 양상은 Fig. 9 및 Fig. 10에서 보여 주었던 양상과 거의 유사하나 siloxane의 T_g 형태는 더 뚜렷하게 나타남을 알 수 있었다. 즉 ATSO가 첨가된 에폭시 수지계가 OTSO가 첨가된 에폭시 수지계보다 siloxane의 T_g 가 더 broad한 경

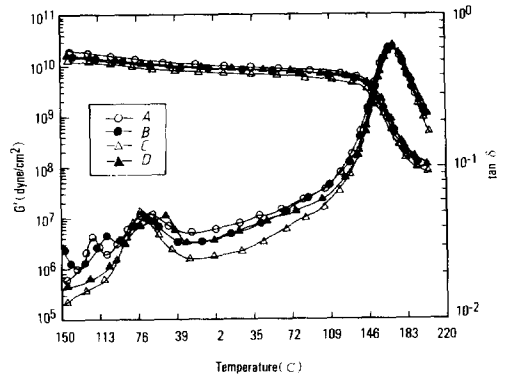


Fig. 11. Dynamic mechanical properties of cured neat resin systems for the substituent content of oxiranyl-methoxypropyl-terminated siloxane oligomer in chemical blending method ; A, OMS(V) ; B, ODPS(diphenyl=20%) (VI) ; C, ODPS(diphenyl=40%) (VII) ; D, ODPS(diphenyl=60%) (VIII).

향을 보여주었다. 이는 siloxane과 에폭시 수지 사이의 total interfacial area가 증가하여 segment의 상호 확산도가 증가할 결과로 판단된다. 이상의 결과로 미루어 볼때 ASTO가 OTSO보다 에폭시 수지와 compatibility가 더 좋은 것으로 추측된다.

위의 결과를 요약하여 정리하면 Table 1과 같다. Table 1에서 보여지듯이 ATSO로 치환된 에폭시 경화물의 T_g 는 $172\sim 179^\circ\text{C}$ 인 것에 비하여 OTSO로 치환된 에폭시 경화물의 경우 $165\sim 169^\circ\text{C}$ 사이로 훨씬 낮은 값을 보여준 반면, 에폭시 수지의 β -transition은 unmodified 에폭시 수지보다 약간 더 낮은 온도로 shift되어 나타났다. 그러나 diphenyl의 농도가 60%에서는 siloxane의 T_g 가 에폭시 수지의 β -transition보다 더 높은 값을 보임에 따라 다른농도에 비하여 약간 높아지는 경향을 보여주었다. 또한 siloxane의 T_g 는 이미 설명하였듯이 diphenyl의 농도가 증가될수록 비례하여 증가되었으며 전보의 TFP에 비하여 더 높은 T_g 값을 보여주고 있다.

Mechanical Properties

반도체용 봉지제의 저온력화를 위해서는 봉지제의 탄성율, 열팽창계수 및 T_g 를 낮추어야 하나, T_g 를 낮추게 되면 내열성이 떨어지므로 대부분 내충격 보

Table 1. Dynamic Mechanical Properties of cured Neat Resin System

Items		Dynamic mechanical properties		
		Epoxy T_g (°C)	Epoxy $T\beta$ (°C)	Siloxane T_g (°C)
	Unmodified	172.3	-69.3	-
ATSO	Chemical blending	0	179.3	-71.6
	method(diphenyl	20	175.8	-73.2
	content : %)	40	178.4	-72.7
		60	178.2	-65.1
	Mechanical blending	0	173.8	-69.3
	method(diphenyl	20	176.3	-71.3
	content : %)	40	172.7	-74.2
		60	172.1	-68.1
OTSO	Chemical blending	0	165.6	-69.1
	method(diphenyl	20	168.1	-69.2
	content : %)	40	167.5	-75.2
		60	168.6	-68.2

Table 2. Mechanical Properties of EMC

Items		$\alpha_1 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$	T_g (°C)	Flexural modulus (kg/mm ²)	Flexural strength (kg/cm ²)
	Unmodified	2.40	154.7	1,332	1,290
ATSO	Chemical blending	0	185	1,107	1,240
	method(diphenyl	20	1.91	1,142	1,280
	content : %)	40	1.90	1,180	1,200
		60	2.02	1,201	1,240
	Mechanical blending	0	2.19	1,102	970
	method(diphenyl	20	2.10	1,087	890
	content : %)	40	2.22	1,005	920
		60	2.12	1,098	820
OTSO	Chemical blending	0	2.08	1,245	1,090
	method(diphenyl	20	2.19	1,253	1,100
	content : %)	40	2.19	1,233	1,060
		60	2.27	1,262	1,170

강재를 분산시켜 domain구조를 가지게 함으로써 T_g 의 변화없이 탄성을 및 열팽창계수를 낮추는 저응력화 방법이 효과적인 것으로 알려져 있다.

Table 2는 chemical blending법 및 mechanical blending법에 의하여 siloxane oligomer로 개선된 EMC의 mechanical properties를 나타낸 것이다.

Table 2에서 보여진 바와같이 siloxane oligomer를 첨가하지 않은 EMC 보다는 siloxane oligomer를 사용한 EMC의 α_1 , T_g 및 flexural modulus가 모두 낮은 수치를 보여 주고 있다.

즉, α_1 의 경우 unmodified 에폭시 수지의 값과 비교하면 pre-reaction시켜 만든 chemical blending법

결 론

이 mechanical blending법 보다 더 낮은 수치를 보여 주었으며, 마찬가지로 ATSO를 사용한 것이 OTSO를 사용한것 보다 그 수치가 낮아졌음을 알 수 있었다.

또한 T_g 의 경우 unmodified 에폭시 수지의 값과 비교하여 볼때 대부분 낮은 값을 보여주었으며 이는 chemical blending법이나 mechanical blending법 모두 유사한 양상을 보이고 있으며 마찬가지로 ATSO나 OTSO 모두 비슷한 값을 보여 주고 있다. 또한 diphenyl의 농도별 T_g 값도 거의 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 이때의 EMC내의 siloxane content는 2.5%이었다. 저응력화에 있어 또하나의 중요한 물성치인 flexural modulus 경우, unmodified 에폭시 수지와 비교하면 모두 낮은 수치를 보여 효과가 있음을 확인할 수 있었으며 chemical blending법 보다는 mechanical blending법이 다소 낮은 수치를 보였으며 또한 OTSO 보다는 ATSO가 더 효과적임을 알 수 있었다.

그러나 flexural strength의 경우 unmodified 에폭시 수지보다는 대부분 낮았으나 chemical blending법이 mechanical blending법 보다는 훨씬 높은 수치를 보여주고 있다. 이와같이 chemical blending법에서 보다 높은 strength를 나타내는것은 pre-reaction에 의하여 epoxy-siloxane 계면에서의 bond strength가 증가된 결과로 추측된다.

그러나 mechanical blending법의 경우 flexural modulus 및 flexural strength가 chemical blending법과 비교하여 낮은 값을 보이는 것은 Fig. 6의 SEM사진에서 확인되었듯이 상대적으로 mixing효과가 낮은 blending방법을 사용함으로써 나타나는 현상으로 사료되었다.

이상의 결과로 미루어 볼때 siloxane oligomer의 첨가방법은 mechanical blending법 보다는 chemical blending법으로 행한 실험이, 또한 OTSO 보다는 ATSO의 pre-reaction 시켜 얻은 EMC가 저응력화를 위해서 보다 효과적임을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 배합방법을 chemical blending법과 mechanical blending법의 두가지 방법으로 비교 검토하였으며, 그 결과 전자의 방법이 후자의 방법보다는 EMC의 저응력화를 위해서 보다 효과적임을 확인 할 수 있었다.

2. ATSO는 OTSO보다 EMC의 저응력화를 위한 α_1 및 flexural modulus의 저하에 더 효과적임을 알 수 있었다.

3. 전보에서와 마찬가지로 siloxane oligomer의 치환기인 diphenyl 농도가 증가할수록 에폭시 수지와와의 compatibility는 증가되어 siloxane의 domain 크기는 감소되는 반면 T_g 는 훨씬 큰폭으로 증가되었다. 그러나 에폭시 수지의 T_g 는 크게 영향을 받지 않았다.

참 고 문 헌

1. L. T. Manzione and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 889 (1981).
2. L. T. Manzione and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 907 (1981).
3. J. F. Hwang and J. A. Manson, *Polym. Eng. Sci.*, **29(29)**, 1466 (1989).
4. 垣丙弘, 熱硬化性樹脂, **8(3)**, 1987.
5. T. Takahashi, N. Nakajima, and N. Saito, "Rubber-Toughened Plastics", ed. by C. Keith Riew, P245, American Chemical Society, Washington, D. C., 1989.
6. E. M. Yorkgitis, C. Trans, N. S. Eiss, and JR., T. Y. Hu, and I. Yilgor, "Rubber-Modified Thermoset Resins", ed. by C. Keith Riew, P137, American Chemical Society, Washington, D. C., 1984.
7. 趙智光, 山下喜布, 新保正樹, 高分子論文集, **45(11)**, 817 (1989).

8. R. S. Darke and D. R. Egan, "Epoxy Resin Chemistry", 1983.
9. S. Kunz Douglass, *J. Mater. Sci.*, 1109-1123 (1980).
10. N. Saito and T. Ikushima, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **55(54)**, 1986.
11. 新保正樹, 趙智光一, 岡崎正敏, 日本接着協會誌, **17(5)**, 192 (1981).
12. 新報正樹, 趙誌光一, 岡崎正敏, 日本接着協會誌, **16(7)**, 271 (1980).
13. Iskender Yilgor and James E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 1 (1988).
14. Yorkgitis and E. M., *Adv. Polym. Sci.*, **72**, 79 (1985).
15. J. S. Riffle, I. Yilgor, C. Tran, J. E. McGrath, and A. K. Banthia, In *Epoxy Resin Chemistry II*; R. S. Bauer, Ed.; ACS Symposium series 221, American Chemical Society; Washington, DC. 1983.
16. Iskender Yilgor and James E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.*, **88**, 1 (1988).
17. D. G. Shin, S. M. Shin, Y. C. Kim, S. H. Park and M. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **16(3)**, 336 (1992).