

## 고성능 에폭시 수지의 강인성 향상 : II. 개질 에폭시 수지의 형태학적 고찰

정 호 순 · 장 정 식\* · 심 정 섭\*

에경 산업 중앙 연구소, \* 서울대학교 공업화학과

(1993년 4월 13일 접수)

## Toughness Improvement of High Performance Epoxy Resin : II. Morphology Study of Modified Epoxy Resin

Ho-Soon Jung, Jyongsik Jang\* and Jyong-Sup Shim\*

Central Research Center, Aekyung Industry

\*Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received April 13, 1993)

**요 약 :** 최근 Shell Chemical사에서 개발된 고성능 에폭시 수지인 EPON HPT 1071과 diaminodiphenyl sulfone(DDS) 경화제를 이용하여 이 계에 개질 polyetherimide를 도입하여 fracture toughness와 기계적 물성 변화에 대해 형태학적 고찰을 하였다. HPT 1071/DDS/mPEI의 경우, PEI의 개질시간이 증가함에 따라 에폭시 수지 경화물의 분산상의 입자 크기 및 수가 점진적으로 감소하였다. 또한 mPEI의 함량이 증가할 때 에폭시 수지 경화물의 기계적 물성은 증가하였으며, 미개질 PEI에 비해 월등히 우수한 기계적 물성을 나타내었다. HPT 1071/DDS/mPEI계의 형태학적 고찰과 기계적 물성의 상관관계에 대해서도 병행하여 고찰하였다.

**Abstract :** Modified polyetherimide was applied for the improvement of the fracture toughness and mechanical property of EPON HPT 1071 recently developed by Shell Chemical Company. In HPT 1071/DDS/mPEI system, the number and size of dispersed phase within cured epoxy resin were gradually decreased with the increase of the treatment time of polyetherimide. As the content of modified polyetherimide was increased up to 10 wt%, the mechanical property of cured epoxy resin was significantly increased compared with that of the unmodified polyetherimide system. The relationship between the morphology and the mechanical properties of modified epoxy resin was also discussed.

### 서 론

에폭시 수지의 toughness 향상에 관한 연구는 McGary 등이 CTBN을 DGEBA 형의 에폭시 수지에

첨가하여 파쇄표면에너지(Fracture Surface Energy)를 측정하고, 잘 분산된 고무상 입자들이 크랙(crack)의 진행에 대한 저항성을 제공한다고 발표한 이래 이 분야에 대한 활발한 연구가 이루어져 왔

다.<sup>1~5</sup>

에폭시 수지에 toughness를 부여하는 가장 일반적인 방법은 탄성을 지닌 개질제(elastomeric modifier)를 수지에 첨가하는 것이다. 탄성체(주로 반응성 액체고부)가 에폭시 수지의 망상구조내에 들어가는 과정을 살펴보면, 우선 반응성 액체 고부와 경화제, 수지를 되도록 저온에서 균일하게 조합한 다음, 경화반응이 일어날 수 있는 온도까지 올리면 에폭시 매트릭스의 분자량은 경화과정을 통해 증가하게 되고, 탄성체는 경화된 수지내에서 상분리가 일어나 제 2의 분산상(second dispersed phase)을 형성하게 된다. 결과적으로 에폭시의 망상구조내에 분산되어 있는 탄성영역이 크랙의 진행을 방해하는 역할을 함으로써 에폭시 수지에 toughness를 부여하게 된다.<sup>6~10</sup>

현재 사용되고 있는 탄성개질제로는 CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile), ATBN(amine terminated butadiene acrylonitrile) 등이 알려져 있지만 CTBN 고무가 가장 많이 이용되고 있다.<sup>11~23</sup>

그러나 이러한 반응성 고무는 에폭시 수지계의 강인성을 향상시키는 반면, 굴곡강도, 굴곡탄성률, 유리전이온도 등의 물성저하를 초래하게 되어 그 응용면에서 많은 제약을 받는 실정이다.<sup>24~26</sup> 따라서 최근에는 열가소성 수지를 열경화성 수지계에 도입하여 강인성을 향상시키려는 연구가 시도되고 있다.<sup>27~37</sup>

Polyetherimide(PEI)와 같은 열가소성 고분자는 강인성과 굴곡강도 등이 에폭시 수지에 비해 우수하며, 굴곡탄성률, 유리전이온도 등이 비슷한 값을 가지기 때문에, 에폭시 수지에 개질제로 이용시 수지 고유의 물성은 유지시키면서 강인성 향상 및 기계적 물성을 증진시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 또한 PEI 수지에 개질반응을 통해 에폭시 수지와 반응할 수 있는 관능기를 도입함으로써 보다 더 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있을 것으로 예측된다.

고성능 에폭시 수지의 강인성 향상 연구의 Part I에서는 개질 PEI의 함량과 처리시간에 따른 기계적

물성변화에 대한 고찰을 하였다.<sup>38</sup>

본 연구에서는 사관능성 에폭시 수지인 EPON HPT™ 1071과 방향족 디아민계인 DDS(diaminodiphenyl sulfone)를 경화제로 선정하여 이 수지계에 개질된 PEI를 도입하여 열가소성 고분자와 에폭시 수지와의 화학적인 결합을 통해 강인성을 부여하는 새로운 방법을 시도하였으며, 개질 PEI의 함량에 따른 에폭시 수지 경화물의 모폴로지와 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

## 실 험

### 실험재료.

에폭시 수지 및 열가소성 고분자 : 본 연구에서 사용한 EPON HPT™ 1071(이하 HPT 1071) 에폭시 수지는 Shell Chemical사에서 제공 받았으며, 화학명은 N,N,N',N'-tetraglycidyl- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bis(4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene(HPT 1071 수지)이며 에폭시 수지의 기본물성 및 구조는 Part I에 도시하였다. HPT 1062 경화제와 더불어 사용한 diaminodiphenyl sulfone(이하 DDS) 경화제는 Ciba Geigy사로부터 Hardner HT 976을 제공받아 사용하였으며 이의 구조를 Part I에 나타내었다. 에폭시 수지의 강인성(toughness)을 향상시킬 목적으로 General Electric사의 수평균 분자량이 20,000인 polyetherimide(이하 PEI, 상품명 : ULTEM 1000)을 사용하였으며, 이의 구조 및 기본물성은 Part I에 역시 나타내었다.

용매 : Dichloromethane은 공업용을 소량의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 넣고 3시간동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였으며, dioxane은 역시 소량의 Na를 가하여 3~4시간동안 환류시키고 나서 증류하여 사용하였다. N,N-Dimethylformamide(이하 DMF)는 공업용에 소량의 nin hydrin과 phthalic anhydride를 가한 후 3~4시간 동안 환류시키고 나서 증류하여 사용하였으며, 사용 중에는 4Å molecular sieve를 담귀 보관하였다. 이외에 사용한 시약들은 공업용을 증류하여 사용하였다.

기기분석. 경화된 에폭시 수지의 형태학적 관찰을 위하여, 시료를 상온에서 파쇄하여 파쇄단면을 ion sputter로 300Å의 두께의 금을 코팅한 후, 가속전압 15 kV로 주사전자현미경 관찰을 하였으며 기기는 JEOL사의 JSM-35CF를 사용하였다.

기계적 성질 평가. 열가소성 고분자에 의해 개질화된 에폭시 수지의 강인성 시험을 위해, ASTM STP 381에 의거하여<sup>39</sup> 1 mm/min의 cross head speed로 상온에서 7회 이상 측정하여 평균 값을 취하였다. 시편의 형태와 크기는 Part I에 도시하였고, 측정기기는 Instron 1123을 사용하였다.

경화된 에폭시 수지의 굴곡시험은 ASTM D790에 의거하여 행하였다.<sup>40</sup> 제조된 시편을 상온에서 1.0 mm/min의 변형속도로 측정하였고, 시편모양은 Part I에 역시 도시하였으며 측정기기는 강인성 시험대와 동일한 것을 사용하였다.

### 결과 및 고찰

Table 1은 HPT 1071/DDS 에폭시 수지의 경화물과 Polyetherimide의 기계적 물성을 나타내었다. 에폭시 수지에 비해 열가소성 고분자인 Polyetherimide의 수지 고유물성이 전반적으로 우수하며, 특히 fracture toughness와 fracture energy값은 brittle한 에폭시 수지에 비해 월등히 우수한 물성을 보여주고 있다. 이는 열가소성 수지의 경우 외부응력에 의해 전달된 에너지를 무정형 영역에 존재하는 free volume에 의해 용이하게 흡수하고 저장할 수 있는 능력이 있기 때문이다.<sup>41</sup>

Table 2는 미개질 PEI함량에 따른 HPT 1071/DDS 에폭시 경화물의 기계적 물성을 나타내고 있다. Control은 PEI가 전혀 포함되지 않은 에폭시 수지의 고유물성이며, 미개질 PEI 함량이 증가함에 따라 굴곡 탄성율은 거의 변화하지 않는데, 이는 PEI의 굴곡 탄성율이 에폭시 수지의 굴곡 탄성율과 유사하기 때문이다. 이에 반해 파쇄에너지는 미개질 PEI의 함량이 증가함에 따라 증가하는 추세를 보이고 있다. 파쇄에너지의 경우 Control에 비해 미개질 PEI가 도

**Table 1.** Mechanical Properties of HPT 1071/DDS and Polyetherimide

| Mechanical Properties                     | HPT 1071/DDS | PEI |
|---|--------------|-----|
| Fracture Toughness[MPa m <sup>0.5</sup> ] | 0.70         | 6.8 |
| Fracture Energy[KJ/m <sup>2</sup> ]       | 0.075        | 2.5 |
| Flexural Strength[MPa]                    | 114          | 150 |
| Flexural Modulus[GPa]                     | 3.92         | 3.3 |

**Table 2.** Properties of uPEI Modified HPT Resin 1071 Cured with DDS Curing Agent

| uPEI content [wt %] | Flexural Modulus [GPa] | Fracture Energy [KJ/m <sup>2</sup> ] |
|---------------------|------------------------|--------------------------------------|
| control             | 3.92                   | 0.075                                |
| 1.25                | 3.91                   | 0.154                                |
| 2.5                 | 3.92                   | 0.203                                |
| 5.0                 | 3.91                   | 0.222                                |
| 10.0                | 3.92                   | 0.233                                |

입된 에폭시 수지계는 외부응력에 대해 에폭시의 망상구조내에 분산되어 있는 탄성영역이 크랙의 진행을 방해하는 역할을 하게 되며, 또한 PEI가 전달된 응력에너지를 무정형영역에 존재하는 free volume에 의해 쉽게 흡수하고 저장할 수 있는 능력이 있기 때문에 PEI의 함량 증가에 따라 파쇄에너지는 상승하는 것이다.

열경화성 수지는 경화과정 동안 일어나는 화학반응에 의해 수지의 morphology가 결정되어지고, 나아가 이러한 morphology가 수지의 기계적, 물리적 성질을 좌우하기 때문에, 경화된 수지의 형태학적 관찰은 열경화성 수지 연구에 있어서 필수적인 과정이라고 하겠다.

Fig. 1은 개질 PEI의 함량이 5 wt%일 때, PEI의 개질 시간의 변화에 따른 에폭시 경화물의 파쇄단면을 나타내고 있다. Fig. 1A는 에폭시 수지 자체의 파쇄 단면을 나타내며, Fig. 1B-D는 PEI의 처리시간이 30분, 90분, 180분일 때의 주사 현미경 사진을 보여 주고 있다. Control에 비해 PEI 처리시간이 30분인 경우, 파쇄단면에 매우 큰 입자들의 분산상이 존재함을 볼 수 있다. 이와 같은 분산상의 크기는

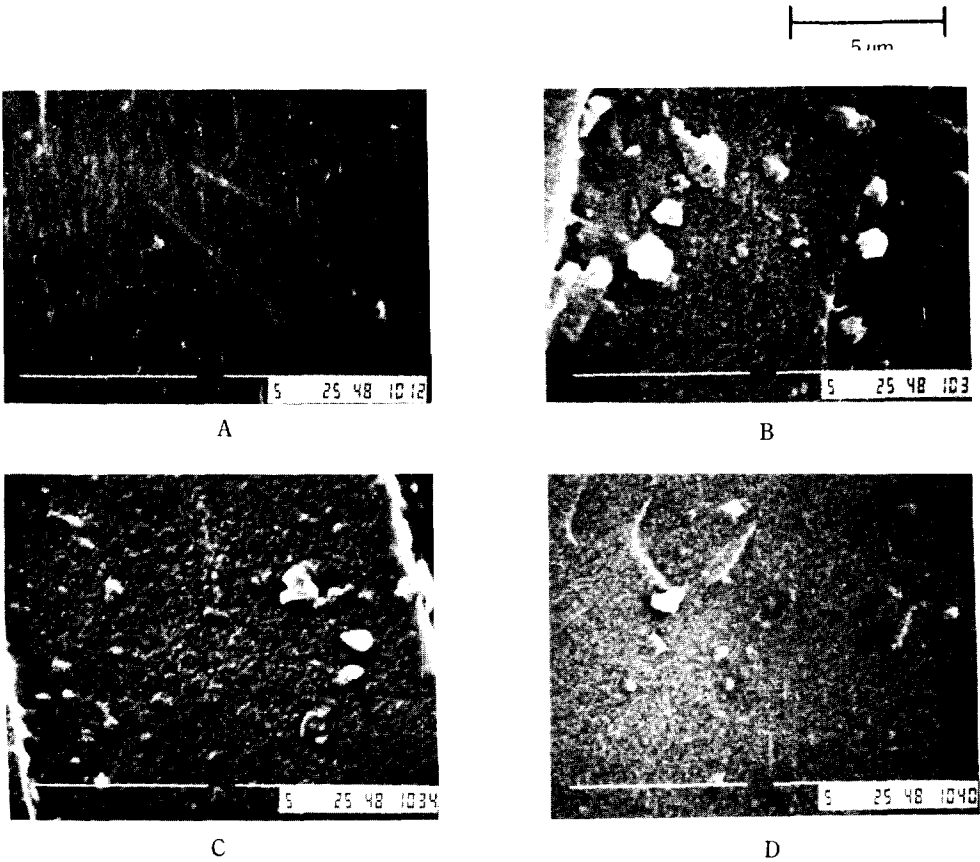


Fig. 1. Scanning electron micrographs of HD/mPEI system(5 wt%) : A) HD/uPEI, B) HD/mPEI-30, C) HD/mPEI-90, D) HD/mPEI-180.

처리시간이 증가할수록 점차 감소하여, 처리시간이 180분인 경우 매우 작은 입자 크기 및 소량의 입자수를 보여 주고 있다. 이와 같은 현상은 PEI의 처리시간에 따른 에폭시 수지 경화물의 상분리 현상에서 보다 더 구체적으로 확인할 수 있다.

Fig. 2는 PEI 처리시간이 30분인 에폭시 수지 경화물의 파쇄 단면에 대한 SEM 사진이다. PEI 수지를 30분 처리하였을 경우 PEI 함유량이 1.25 wt%인 저농도에서도 상분리가 일어났으며, 점차 PEI 농도가 증가할수록 분산상에 존재하는 PEI의 입자 반경은 증가함을 볼 수 있으나 uPEI 계에 비해서는 입자가 작았다. 전반적으로 5 wt%와 10 wt%의 농도에서는 상분리 정도가 그리 심하지 않았다. 5 wt% PEI에서 90분, 180분간 개질 처리한 경우, 처리시

간이 길수록 분산상의 PEI의 입자의 크기가 작아지고 입자와 수지와와의 경계가 더욱 불분명해짐을 볼 수 있었다. 이와 같은 현상은 PEI의 개질화가 미약한 상태에서도 PEI의 일부가 에폭시 수지와 화학적 결합을 이루어 일부는 에폭시 수지와 공존하는 것으로 사료되고, 분리된 상의 경우도 화학적 결합에 의해 에폭시 수지/PEI의 계면상태가 양호한 것으로 판단된다. PEI의 처리시간을 90분으로 한 HD/mPEI-90계의 경우, 동일한 농도에서의 30분 처리에 비해 상분리된 PEI의 양은 비교적 감소하였으며, 이들의 입자크기도 작아진 것을 볼 수 있다. 이는 PEI의 개질화가 증가함에 따라 HD/mPEI계의 경화반응시 많은 양의 PEI가 에폭시 수지와와의 화학적 결합을 통해 연속상(continuous phase)에 존재하게 되며, 단지 입

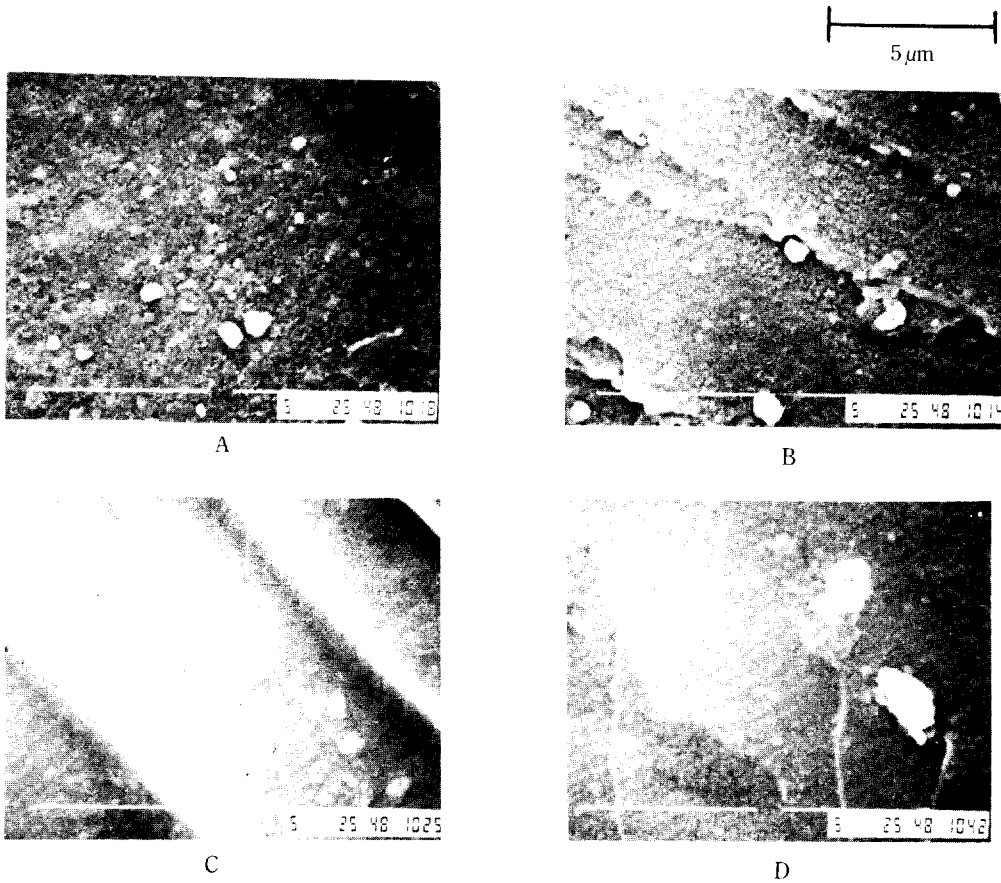


Fig. 2. Scanning electron micrographs of HD/mPEI-30 system with variation of mPEI concentration : (A) 1.25 wt%, (B) 2.5 wt%, (C) 5.0 wt%, and (D) 10.0 wt%.

계농도의 PEI만 상분리 영역에 참가한 것으로 사료된다. PEI를 180분 처리한 HD/mPEI-180계의 경우에서도 처리시간 30분의 HD/mPEI-30계와 비교해 볼때, 상분리되는 정도가 현저하게 감소하였음을 볼 수 있다.

이상의 형태학적 현상 고찰을 통해 볼 때 fracture toughness는 계의 morphology에 크게 의존함을 알 수 있다. PEI의 처리 시간이 30분인 경우에 가장 높은 fracture toughness값을 가지는 것은 전체 계의 상분리 정도와 화학적 결합에 기인한다고 사료된다. PEI가 저농도인 경우 상분리가 미약한 180분 처리에 비해 30분 처리시에 높은 값을 나타내며, 이와 같은 현상은 농도가 증가함에 따라 같은 추세를 나타내고

있다.

상분리시 화학적 결합의 중요성은 개질화되지 않은 PEI계와 비교해 볼 때 용이하게 설명될 수 있다. uPEI계의 경우 fracture toughness의 최대값은 1.23 MPam<sup>0.5</sup>인데 반해, 30분 개질화한 경우 1.80 MPam<sup>0.5</sup>의 값을 나타내어 1.46배의 증가를 보여주고 있다.

형태학적 고찰을 통해 볼 때 fracture toughness의 향상에 크게 영향을 주는 요인은 PEI의 효과적인 상분리, 분산상의 크기, 그리고 연속상과 분산상의 화학적 결합을 통한 계면 접착력 증진이 매우 중요한 것으로 사료된다.

일반적으로 열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드

의 경우, 선상 열가소성 고분자와 가교된 열경화성 수지로 구성이 되어 있어 semi-IPN 구조를 형성하게 된다. 이때 형성되는 morphology는 파단형태 및 toughness의 정도에 영향을 미치게 되며, 이와 같은 semi-IPN 구조는 처리되지 않은 원래의 열경화성 수지보다 뛰어난 toughness값을 가지게 된다고 알려져 있다.<sup>42</sup>

Fig. 3은 5 wt% PEI 농도에서 경화된 에폭시 수지의 fracture toughness값을 PEI 개질화 처리시간의 함수로써 도시한 것으로, uPEI계에 비해 mPEI계의 fracture toughness가 월등히 큼을 알 수 있고, 개질화도가 가장 낮은 HD/mPEI-30이 가장 큰 fracture toughness값을 나타냄을 볼 수 있다. 미처리 PEI에 비해 mPEI는 에폭시 수지의 경화반응과정에서 에폭시 수지와 화학적 결합을 하게 되며, 이와 같은 화학적 결합은 외부응력에 대해 교량적 구실을 하여 경화된 에폭시 수지의 응력이완(stress release)에 중요한 역할을 하게 된다. 또한 경화된 에폭시 수지내에 존재하는 분산상의 크기도 크랙의 진행을 방해하는 요인으로 작용하게 된다. 그렇지만 완전한 IPN구조보다는 어느정도의 결합이 유도된 semi-IPN 구조가 효과적이며, 본 실험조건에선 처리시간이 30분인 경우로 예측되는 바이다.

Fig. 4에 PEI 5 wt% 농도일 때 HD/PEI의 굴곡강도를 PEI 개질화 처리시간의 함수로써 나타내었

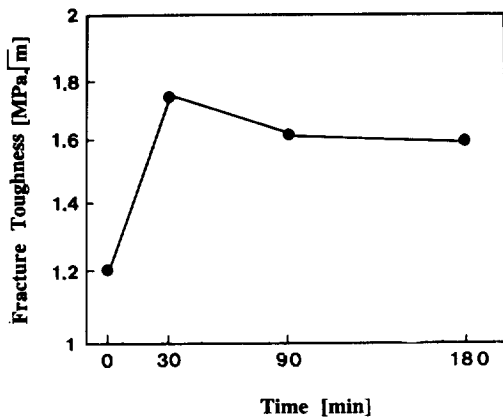


Fig. 3. Fracture toughness as a function of treatment time of PEI for HD/mPEI(5 wt%) system.

다. 그림에서 굴곡강도는 Fig. 3의 fracture toughness 값 만큼의 큰 변화를 보여주진 않지만 거의 같은 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 사실은 매

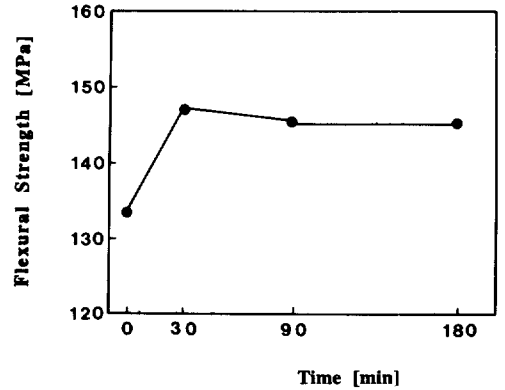


Fig. 4. Fracture strength as a function of treatment time of PEI for HD/PEI(5 wt%) system.

Table 3. Properties of PEI Modified HPT Resin 1071 Cured with DDS Curing Agent

| Content [wt %] | Flexural Modulus [GPa] | Fracture Energy [KJ/m <sup>2</sup> ] |
|----------------|------------------------|--------------------------------------|
| control        | 3.92                   | 0.075                                |
| <uPEI>         |                        |                                      |
| 1.25           | 3.91                   | 0.154                                |
| 2.5            | 3.92                   | 0.203                                |
| 5.0            | 3.91                   | 0.222                                |
| 10.0           | 3.92                   | 0.233                                |
| <mPEI-30>      |                        |                                      |
| 1.25           | 3.92                   | 0.282                                |
| 2.5            | 3.91                   | 0.399                                |
| 5.0            | 3.91                   | 0.474                                |
| 10.0           | 3.92                   | 0.497                                |
| <mPEI-90>      |                        |                                      |
| 1.25           | 3.94                   | 0.200                                |
| 2.5            | 3.95                   | 0.336                                |
| 5.0            | 3.95                   | 0.399                                |
| 10.0           | 3.96                   | 0.441                                |
| <mPEI-180>     |                        |                                      |
| 1.25           | 3.95                   | 0.179                                |
| 2.5            | 3.96                   | 0.307                                |
| 5.0            | 3.97                   | 0.383                                |
| 10.0           | 3.97                   | 0.424                                |

트릭스상의 PEI의 농도보다는 분산상에 존재하는 PEI 농도가 기계적인 물성을 지배하는 요인이라는 것을 시사해 준다.

HD/mPEI 계의 굴곡탄성율을 Table 3에 도시하였다. Table에서 보면 PEI의 농도나 개질화도에 따라 굴곡탄성율은 큰 차이가 없으며, uPEI계에 비해서 mPEI계의 굴곡탄성율이 개질화시간이 증가할수록 소폭의 증가를 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 에폭시 수지와 PEI의 굴곡탄성율이 유사한 값을 가지므로 PEI농도에 영향을 크게 받지 않으며, 개질화시간이 증가할수록 에폭시 수지와 PEI입자사이의 화학적 결합에 의한 상승효과에 의해 소폭의 증가를 보여주는 것으로 사료된다.

## 결 론

사관능성 에폭시 수지인 HPT 1071과 DDS 경화제를 이용하여, HPT 1071/DDS계의 강인성 향상을 도모하기 위해 개질 PEI를 도입하여 첨가된 개질 PEI의 함량과 처리시간에 따른 에폭시 수지 경화물의 기계적 물성 및 형태학을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HPT 1071/DDS/mPEI의 경우, 미개질 PEI의 경화물에 비해 전체적으로 우수한 기계적 물성을 나타내었다.
2. HPT 1071/DDS/mPEI 계에서 mPEI의 농도가 증가할수록 경화된 에폭시 수지의 fracture toughness 및 굴곡강도가 향상되었다.
3. PEI의 처리시간이 증가할수록 경화된 에폭시 수지의 fracture toughness는 증가하였으며, 최대값은 처리시간이 30분일때였다.
4. 형태학적 고찰에 의하면 PEI의 처리시간이 증가할수록 에폭시 수지 경화물의 파단면에 분산상의 입자크기 및 수가 감소하였다.

감사의 글 : 본 연구는 1992년도 서울공대 교육연구재단의 대학발전기금에 의해 이루어진 것입니다. 연구비를 지원하여 주신 서울공대 교육연구재단에

감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", London, Applied Science (1977).
2. S. C. Kunz, P. W. Beaumont, *J. Mat. Sci.*, **16**, 1431 (1981).
3. F. J. McGray, *Proc. Soc. Lond.*, **A319**, 59 (1970).
4. A. F. Yee and R. A. Pearson, General Electric Co. NASA Contractor Report, 3718(1983).
5. S. C. Kuns-Douglass, P. W. R. Beaumont, M. F. Ashby, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1109 (1980).
6. C. B. Bucknall, T. Yoshi, *Brit. Polym. J.*, **10**, 53 (1978).
7. L. T. Manzione and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 889 (1981).
8. *Ibid.*, **26**, 907 (1981).
9. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, and D. A. Tod, D. L. Huston, *Polymer*, **24**, 1341 (1983).
10. *Ibid.*, **24**, 1355 (1983).
11. A. R. Siebert and C. K. Riew, Paper presented at the 161st ACS Meeting, Org. Coat. Plast. Div., Los Angeles, Cal (1971).
12. E. H. Rowe, A. R. Siebert, and R. S. Drake, *Modern Plastics*, **47**, 110 (1970).
13. S. C. Meeks, *Polymer*, **15**, 675 (1984).
14. C. K. Riew, E. H. Rowe, and A. R. Siebert, in Toughness and Brittleness of Plastics, ACS Adv. in Chem. Ser., 154 : 326 (1976).
15. R. Y. Ting, in "Epoxy Resins", C. A. May, Ed., Marcel Dekker, Inc., pp. 551-651 (1988).
16. C. K. Riew, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 374 (1981).
17. T. N. Sultan, F. J. McGarry, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 29 (1973).
18. W. A. Romanchik, and J. F. G. Sohn, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **221**, 85 (1982).
19. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, D. L. Huston, *Polymer*, **24**, 1341 (1985).
20. A. Okamoto, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 222 (1983).
21. E. M. Yorkgitis, N. S. Eiss, et al., in "Epoxy Resins and Composites I", K. Dusek, Ed., Spinger-verlag, Berlin, pp. 79-109 (1986).
22. E. M. Yorkgitis, Ph. D. Thesis, Virginia Polytechnic Inst. & State Univ., Blacksburg (1985).

23. W. Lee, "A Study on New Tetrafunctional Epoxy Resin for Advanced Composite", Ph. D Dissertation, Seoul National University (1991).
24. C. E. Browning, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 16 (1978).
25. E. L. McKangue, J. D. Reynold, and J. E. Haskin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1643 (1978).
26. A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita, and E. Drioli, *Polymer*, **20**(9), 1143 (1979).
27. R. S. Bauer, 18th International SAMPE Technical Conference, October 7-9, pp. 510-519 (1986).
28. L. C. Chan, J. K. Gillham, A. J. Kinloch, and S. J. Shaw "Rubber-Modified Thermoset Resins" American Chemical Society, p.261 (1984).
29. S. Henry and Y. Hsich, 34th International SAMPE Symposium May 8-11, 884 (1989).
30. H. Younhing, W. Huigong and Z. Xiping, 34th International SAMPE Symposium May 8-11, 875 (1989).
31. B. L. Riley, V8/GR. MK5 Air frame composite application, in proceedings of the second international conference on fiber reinforced composites, Inst. of Mech. Eng., Publication C33/86, p.153 (1986).
32. L. Poveromo, in "Polyimides", K. L. Mittel Ed., Plenum Press, New York & London, Vol. 2, p. 1103 (1984).
33. R. S. Rayhava, 28th National SAMPE Conference 28, 367 (1983).
34. M. S. Selton, P. T. McGrail, J. A. Peacock, S. P. Wilknsn, R. A. Crick, M. Davies, and G. Almen, 19th International SAMPE Technical Conference, 19, 700 (1987).
35. D. A. Shimp, F. A. Hudock, and W. S. Boho, 18th International SAMPE Technical Conference, 18, 851 (1986).
36. P. Steiner, J. M. Browne, M. T. Blain, J. M. McKillen, *ibid.*, **18**, 851 (1986).
37. H. D. Stenzenberger, P. Konig, M. Herzog, W. Romer, S. Pierce, M. Canning, *32nd International SAMPE Symposium*, **32**, 44 (1987).
38. H. Jung, J. Jang, and J. Shim, *Polymer(Korea)*, **17**, 415 (1993).
39. A. Okamoto, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 222 (1983).
40. E. M. Yorkgitis, N. S. Eiss, et al., in "Epoxy Resins and Composites I", K. Dusek, Ed., Springer-Verlag, Berlin, pp. 79-109 (1986).
41. C. A. May, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", Ed. C. A. May, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp. 552 (1988).
42. R. S. Bauer, The Proceedings of 34th International SAMPE Symposium, May 7-11, pp.1385-1393 (1988).