J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol. 2, No. 4, December 1991, 301-310

총설

에폭시 수지의 물성 향상을 위한 최근 동향

장 정 식

서울대학교 공업화학과
(1991년 12월 12일 접수)

Recent Trend for Performance Improvement of Epoxy Resin

Jyong-Sik Jang

Department of Chemical Technology, Seoul National University
(*Received December 12, 1991*)

요 약

대표적인 열가소성 수지인 에폭시 수지는 그 용도 및 응용분야가 광범위하지만, 경화 후 수지의 brittleness 와 고온 및 습윤하에서 물성이 좋지 않아 사용에 제한을 받고 있다. 본고에서는 수지의 최대결점인 brittleness 개선과 고온 습윤 특성의 향상 방법에 대해 고찰하였다. Brittleness 개선 방법으로는 rubber 및 열가소성 수지를 에폭시 수지에 도입하여, 이에 따른 toughness 향상 정도를 중점적으로 다루었으며, 고온 습윤 특성을 향상시키기 위해 에폭시 수지의 molecular design 및 열가소성 수지의 응용방법에 대해 기술하였다.

Abstract : Epoxy resins have been widely used for many applications along with good processibility. However, epoxy resin systems have poor hot/wet performance properties and brittleness after resin curing and have limited to apply for environmental resistant materials. In order to improve the toughness of epoxy resin, this review article deals with incorporation method of rubber and high performance thermoplastics into the matrix resin. In addition, molecular design of epoxy resin and modification of thermoplastic have been introduced for improving hot/wet properties of epoxy resin.

1. 서 론

에폭시 수지는 경화과정을 통해 선상구조가 3차원적인 망상구조를 갖는 대표적인 열 경화성 수지로서, 1940년대에 상품화가 된 이후 내열성, 내부식성, 접착력, 절연성 등의 물성이 우수하고 코팅, 접착제, 전기전자 재료, 복합 재료 등 그 용도 및 응용분야가 다양해 소모량이 년 20% 이상 증가하고 있는, 공업적으로 매우 중요한 위치를 점하고 있는 물질이다[1~7].

이러한 에폭시 수지가 다양한 분야에 사용될 수 있는 주된 이유는 다음과 같다. 1) 수지 및 경화제의 종류가 다양해 요구되는 물성을 제공해 줄 수 있다. 2) 뛰어난 접착력, 기계적 성질, 내화학성 등의 소지 고유의 물성이 우수하다. 3) 다른 열 경화성 수지에 비해 경화 반응시 수축 변형이 작게 일어난다. 4) Shelf life 가 길고 경화 반응시 부산물이 생성되지 않으며 transfer molding 이 가능하다는 가공특성을 지니고 있다[8]. 그러나 에폭시 수지는 상기의 장점을 가졌음에도 불구

하고 고온 습윤 특성(hot/wet property)이 좋지 않다는 결점과 고밀도의 가교도 때문에 상당히 brittle 한 물성을 지니고 있어,가벼운 충격에도 쉽게 파쇄되는 단점이 있어 그 응용 분야에 제한을 받고 있다[9~11].

에폭시 수지에 대한 최근의 연구 방향은 이 수지의 최대 결점인 brittleness 개선과 고온 습윤 특성의 향상에 초점을 두고 있으며 많은 연구자들이 이에 주력하고 있다[9~12]. Brittleness 개선은 에폭시 수지 뿐만 아니라 다른 대부분의 열 경화성 수지 연구의 최대 과제로서 CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile)과 ATBN(amine terminated butadiene acrylonitrile) 고분자 등의 반응성 고무를 열 경화성 수지계에 도입하여 강인성(toughness)을 향상시키는 연구가 많이 이루어져 왔다[13~18]. 이러한 반응성 고무는 에폭시 매트릭스 내에서 미세한 입자의 분산상을 형성함으로써, 수지의 유연성을 부여함과 동시에 외부에서 가해지는 충격을 흡수하는 역할을 하게 된다. 그러나 반응성 고무의 도입은 수지의 강인성은 향상되는 반면에 굴곡강도, 굴곡 모듈러스, 유리전이 온도 등 수지 고유의 물성을 저하시키는 역효과를 초래하게 된다.

따라서 최근에는 열가소성 고분자를 열 경화성 수지계에 도입하여 강인성을 부여하려는 연구가 시도되고 있다[19~29].

고온 흡습성은 에폭시 수지의 구조적인 문제로서 현재 사용되고 있는 TGDDM/DDS 계에 비해 소수성 구조를 갖는 수지와 경화제를 개발함으로써 이러한 결점을 개선시킬 수 있다.

최근 Shell Chemical 사에서는 TGDDM/DDS 계의 고온 흡습성을 개선할 목적으로 EPON HPT 1071, EPON HPT 1072 수지들과 EPON HPT 1061, EPON HPT 1062 경화제 등을 개발하였다[30~33].

본고에서는 에폭시 수지의 물성 중 toughness 및 고온 습윤 특성의 향상을 중심으로 그 방법 및 결과에 대해 종합하여 고찰해 보고자 한다.

2. 에폭시 수지의 Toughness 향상

여러가지 소재에 있어 fracture energy 값이 Fig. 1 에 나타나 있다. 에폭시 수지의 경우 매우 낮은 fracture energy 를 가짐으로서, 실제 응용에 많은 제약을 받고 있다. 이러한 에폭시 수지에 첨가하여 파쇄 표면 에

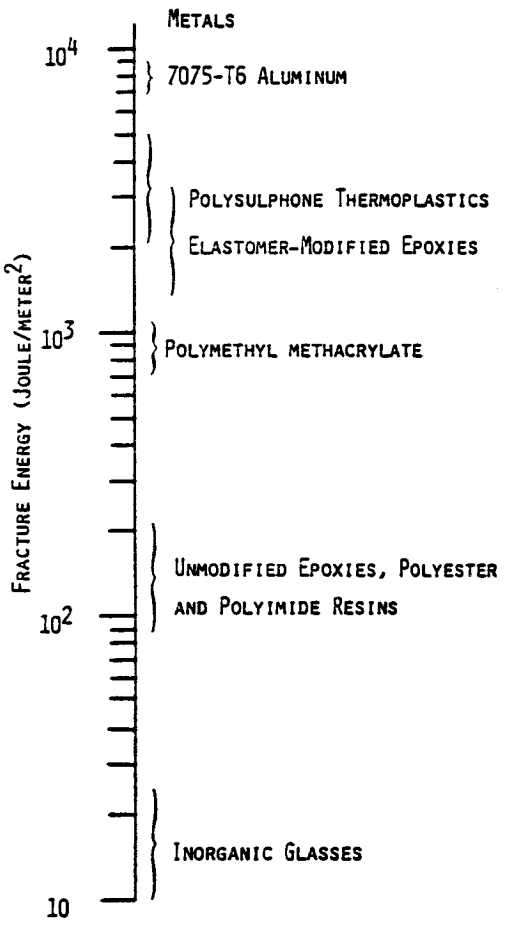

Fig. 1. Fracture energies of various materials.

너지(Fracture Surface Energy)를 측정한 결과, 잘 분산된 고무상 입자들이 크랙(crack)의 진행에 대한 저항성을 제공한다고 발표한 이래 이 분야에 대한 활발한 연구가 이루어져 왔다[34~38].

에폭시 수지에 toughness 를 부여하는 가장 일반적인 방법은 탄성을 지닌 개질제(elastomeric modifier)를 수지에 첨가하는 것이다. 탄성체(주로 반응성 액체 고무)가 에폭시 수지의 망상 구조내에 들어가는 과정을 살펴보면, 우선 반응성 액체 고무와 경화제, 수지를 되도록 저온에서 균일하게 조합한 다음, 경화반응이 일어날 수 있는 온도까지 올리면 에폭시 매트릭스의 분자량은 경화과정을 통해 증가하게 되고

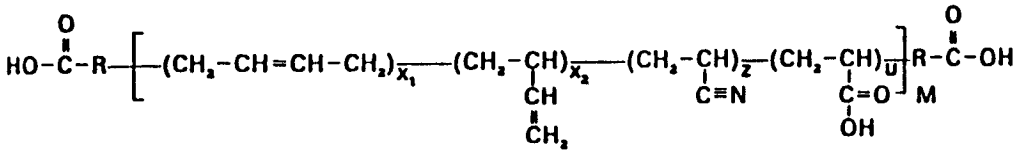

Fig. 2. Chemical structure of carboxyl terminated butadiene acrylonitrile rubber.

Table 1. Properties of CTBN Liquid Polymers

Properties	CTB	CTB	CTBN	CTBN	CTBNX
Viscosity(cP at 27 °C)	40,000	33,000	55,000	625,000	155,000
Percent carboxyl	1.9	2.1	2.47	2.40	2.93
Molecular weight	4,800	–	3,500	3,500	3,500
Functionality	2.01	–	1.9	1.85	2.3
Acrylonitrile(%)	0	0	10	27	17
Solubility parameter	8.04	8.04	8.45	9.14	–
Heat loss, 2hr at 137 °C(%)	<2.0	<1.0	<2.0	<2.0	<2.0
Specific gravity at 25 °C	0.907	0.907	0.924	0.960	0.955

탄성체는 경화된 수지내에서 상분리가 일어나 제 2 의 분산상(second dispersed phase)을 형성하게 된다. 결과적으로 에폭시의 망상구조내에 분산되어 있는 탄성 영역이 크랙의 진행을 방해하는 역할을 함으로써 에폭시 수지에 toughness 를 부여하게 된다[39~43].

현재 사용하고 있는 탄성개질제로는 CTBN, ATBN (Amine terminated butadiene acrylonitrile rubber), VTBN(Vinyl terminated butadiene acrylonitrile rubber) 등이 알려져 있지만, CTBN 고무(Fig. 2)가 가장 많이 이용되고 있다[44]. CTBN 고무의 물성은 Table 1 에 나타나 있다.

Siebert 등은 에폭시 수지와 CTBN 의 화학 반응과, 고무 입자 형성에 관한 연구에서, 그들은 CTBN 과 DGEBA 의 모델 반응을 통해 분산상에 존재하는 고무 입자의 composition 이 초기에 형성되는 에폭시-CTBN-에폭시의 adduct 에 의존한다고 제안하였다[44].

CTBN 액체고무는 장쇄의 디카르복실산으로 에폭시 수지와의 경화반응에서 고분자쇄의 연장 반응과 가교 반응이 동시에 가능하다. 에폭시 수지와 디카르복실산 고분자와의 반응은 다음의 3 가지로 일어난다.

1) 에폭시와 산과의 에스테르화 반응
2) 에폭시와 지방족 히드록실기와의 에테르화 반응
3) 산과 지방족 히드록실기와의 에스테르화 반응

위 반응중 반응 1) 과 2) 가 대부분 일어나게 되며 특히 반응 1) 은 존재하는 카르복실기가 모두 소모될 때까지 진행되며 이러한 반응이 고분자쇄의 연장반응이다. 반응 2) 는 1) 번 반응후 남은 에폭시기와 반응 1) 에서 생성된 히드록실기의 반응으로서 반응 1) 과 달리 고분자쇄의 가교가 일어난다.

일반적으로 CTBN 과 DGEBA 형의 에폭시 수지와의 상용성은 CTBN 내의 아크릴로 니트릴 농도가 증가할수록 증가하여, 에폭시 수지가 최적의 강인성을 얻기 위해서는 약 12~18 % 의 아크릴로 니트릴 농도를 가지는 CTBN 를 개질제로 사용하는 것이 바람직하다고 보고되어 있다[45,46].

고분자쇄 말단의 기능기가 카르복실기가 아닌 다른 반응성기를 가지고 있는 탄성체에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. Table 2 는 서로 다른 말단기에 의한

Table 2. Effect of Functional End Groups on Toughening

Liquid rubber	Functional end group	Dispersed phase (Domain)	Size (μm)	Toughness (kJ/m^2)
CTBN	carboxyl	yes	1-5	2.8
PTBN	phenol	yes	1-5	2.6-3.0
ETBN	epoxy	yes	<1	1.8-2.5
HTBN	hydroxyl	yes	1-5	0.9-2.6
MTBN	mercaptan	?	<0.01	0.2-0.4

toughness 변화를 나타내고 있다. 페놀, 히드록실기 등과 같이 말단기가 산성인 관능기들은 아민 촉매와 반응하여 음이온을 쉽게 형성할 수 있다는 이점 때문에 많이 이용되고 있으며, 아민 촉매에 대한 선택성의 차이는 카르복실기>페놀기>히드록실기>티올기의 순이며 에폭시에 대한 관능기들의 반응성 차이는 이들의 역순이 된다. 말단기가 티올기로 개질된 수지의 파쇄 에너지는 0.2~0.4 KJ/m²로서 순수한 수지(0.15 KJ/m²)와 큰 차이를 보이지 않는 반면에, CTBN 과 PTBN 으로 개질화한 에폭시 수지는 2.6~3.0 KJ/m²로 순수한 수지에 비해 약 20 배의 값을 나타내며 분산상의 입자경도 1~5 μm 의 비슷한 크기를 가진다고 보고되어 있다[47].

한편 Ting 등은 CTBN 농도가 증가할수록 matrix 의 일정 농도까지는 강인성은 향상되나, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하는 양상이 나타난다고 보고한 바 있으며, 그들은 이러한 감소가 수지의 CTBN 의 증가에 따른 수지의 모폴로지 변화와 관계가 있다고 주장하였다[48]. Bascom 등은 DGEBA-CTBA 계에서 CTBN농도가 15 % 일때까지는 에폭시 매트릭스 내에서 CTBN 이 입자를 형성하지만 그 이상의 농도에서는 CTBN 과 DGEBA 의 블렌드가 되기 때문에 강인성은 감소한다고 하였다[49].

동일한 계에서 CTBN 의 농도의 약 20 % 까지는 2~5 μm 의 고무 입자들의 inclusion 대신에 확산된 고무 도메인이 관찰된다고 하였으며, 이는 고무상이 불연속적인 입자의 형성보다는 블랜드로 접근한다는 것을 시사해 준다[49]. Fig. 3 에 의하면, 15 % CTBN 농도로 개질화한 에폭시 수지가 최고의 강인성을 나타

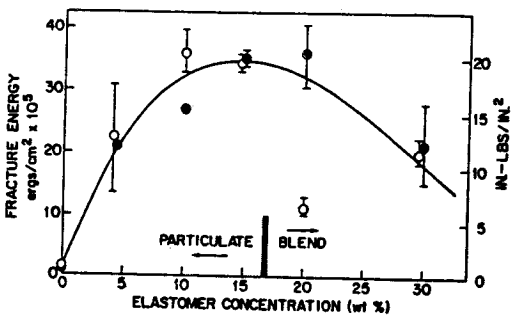

Fig. 3. The effect of elastomer concentration on fracture energy.

Fig. 4. Scanning electron micrograph showing two-particle size distribution of the elastomer ; X 34,000.

낸다[50].

매트릭스 수지에 분산상으로 존재하는 고무 입자의 크기 분포또한 강인성에 지대한 영향을 미친다. 일반적으로 CTBN등 반응성 고무들은 에폭시 수지와 경화 반응을 통해 0.1~5 μm의 입자경을 가진다고 알려져 있다[47]. Riew 등은 DGEBA-CTBN 계에 bisphenol A 를 첨가하여 고무상 입자가 binodal 분포를 갖는 구조를 만들었으며, 이러한 구조는 bisphenol A 를 첨가하지 않는 계에 비해 약 2 배 정도의 강인성을 나타낸다고 하였다. DGEBA-CTBN 계에 bisphenol A를 첨가한 경우 분산상은 0.5~5 μm 의 큰 입자들과 0.01~0.1 μm 의 작은 입자들이 서로 혼재해 있다고 밝혔으며, Fig. 4 에 두개의 다른 입자를 가지는 현상을 보여주고 있다. Sultan 등은 binodal 분포가 높은 강인성을 나타내는 이유를 분산상의 입자경에 따라 파쇄기구가 달라지기 때문이라고 하였으나 아직 여기에 대한 명백한 이론은 제시되지 않고 있다[51].

한편 CTBN 은 대부분의 탄성체에 비해 Tg 가 비교적 높아 상온 이하에서는 적용하기가 어렵고 고분자 주쇄의 butadiene 에 존재하는 이중결합이 고온에서 산화가 일어나기 쉬운 단점등이 있다. Eiss 등은 Tg 가 -120 °C 인 Poly(dimethyl silane)(PDMS)을 에폭시 수지에 대한 개질제로 사용하면 CTBN 등이 지니고 있는 문제점들을 해결할 수 있을 뿐만 아니라 내후성,

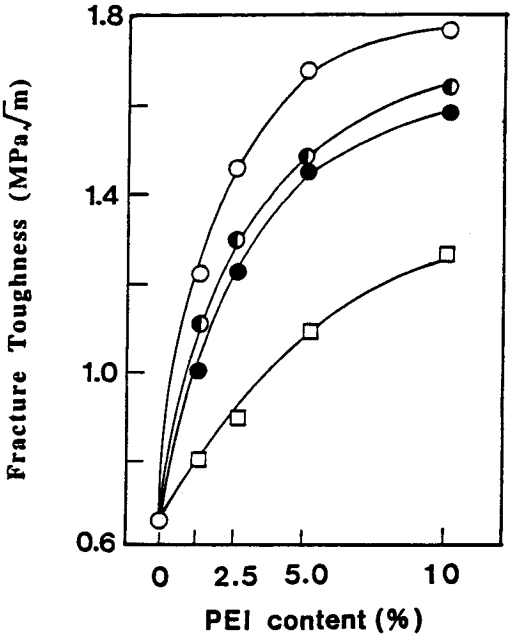

Fig. 5. Fracture toughness as a function of PEI content for HH 1/UPEI(□), HH 1/MPEI−30 (○), HH 1/MPEI−90(◐), and HH 1/MPEI−180(●).

내산화성, 내흡습성 등의 잇점이 있다고 보고한 바 있다[52~55]. Poly(dimethyl siloxane)의 또 다른 장점은 비극성이고 표면 에너지가 작기 때문에 공기와 에폭시 수지의 계면으로 이동하여 에폭시 쇄에 유동성을 제공해 줄 수 있다는 것이다.

M. Yorkgitis 등은 PDMS 주쇄에 trifluoro propyl siloxane(TFPS)과 diphenyl siloxane(DPS)를 도입하여, TFPS 와 DPS 의 농도에 따른 강인성과 모듈러스의 변화를 고찰하였다. 이들에 의하면 극성기인 TFPS 의 농도가 증가할수록 순수한 PDMS 로 개질한 수지에 비해 강인성과 모듈러스는 증가한다고 하였고 공명구조를 갖는 DPS 의 경우도 TFPS 와 거의 같은 효과를 가진다고 보고하였다[55~56]. 그리고 이러한 현상을 극성기인 TFPS 와 공명체인 DPS 의 농도가 증가할수록 수지와 실리콘 고무와의 친화력을 증가시켜 고무 분산상의 부피 분율이 감소하기 때문이라고 설명하였다. 이는 에폭시−CTBN 계에서 CTBN 내의 아크릴로 니트릴 농도가 증가할수록 수지의 모듈러스와 강인성이 향상되는 것과 맥을 같이 한다고 하겠다.

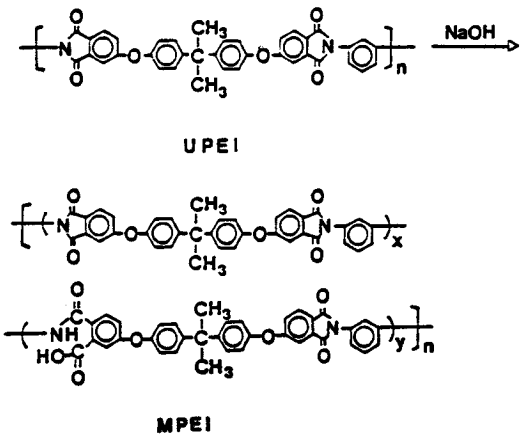

Fig. 6. Schematic diagram for the reaction of PEI with sodium hydroxide solution.

반응성 고무의 도입으로 인해 에폭시 수지의 고유물성(인장 강도, 굴곡 강도, 유리 전이 온도)의 저하를 막기 위해 열 가소성 고분자의 연구가 최근에 행하여 지고 있다. 대표적인 열 가소성 고분자로는 poly(aryl etherimide), poly(aryl ethersulfone)과 poly hydantoin 등이 알려져 있다. 이들 열 가소성 고분자의 강인성과 굴곡 강도등은 에폭시 수지에 비하여 월등히 우수하며 굴곡탄성율, 유리 전이 온도등은 비슷한 값을 가지기 때문에 에폭시 수지계에 도입되었을 경우 수지 고유의 물성은 유지되면서 강인성 및 굴곡 강도등을 증진시킬 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 5 는 에폭시 수지에 PEI 를 도입시켰을 때, PEI 농도에 따른 fracture toughness 변화를 나타내고 있다. PEI 를 개질화하지 않은 상태에서 에폭시 수지에 도입시는 PEI 농도 증가에 따라 약 2 배 정도의 frature toughness 가 향상되는데 반하여, PEI 를 NaOH 수용액하에 처리하여 에폭시 수지에 도입한 경우에는 약 3 배 정도의 증가를 보여주고 있다. PEI 개질화 반응은 Fig. 6 에 나타나 있으며, 개질화에 의해 생긴 새로운 반응성기가 에폭시 수지와 반응을 함으로써 fracture toughness 가 보다 증대하는 것으로 보고되고 있다[57].

이와 같은 현상은 에폭시 수지/PEI 계의 형태학적

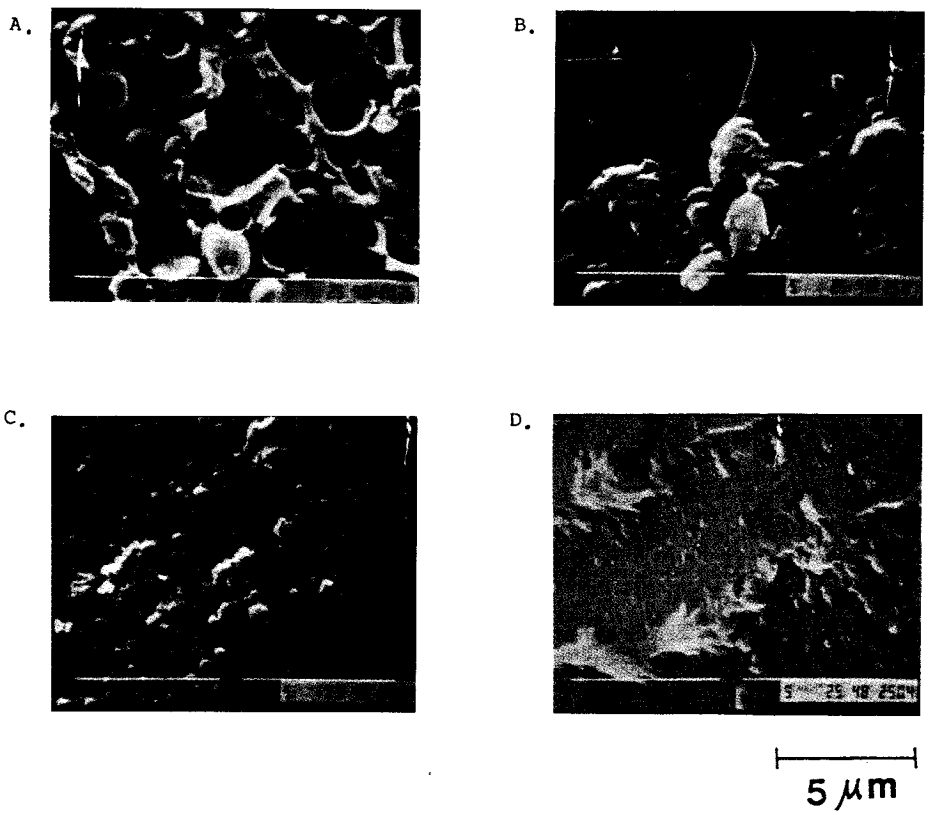

Fig. 7. SEM micrographs of epoxy/PEI system(PEI concentration : 10 wt %) A) Untreated, B) 30 min, C) 90 min, D) 180 min treated.

관찰에서도 잘 나타나고 있다. Fig. 7은 에폭시 수지/PEI 계의 주사현미경에 의한 형태 변화를 나타내고 있다. 미처리 PEI의 경우, 에폭시 수지와의 상분리가 현저하게 나타나며, 이는 fracture toughness의 저하 요인으로 기인하게 된다. 이에 반해 PEI를 NaOH 수용액으로 처리시, 처리 시간이 증가함에 따라 파단면의 상분리가 줄어들고 에폭시 수지/PEI 계면의 접착력이 현저하게 증가함을 알 수 있다. 이는 fracture toughness의 증진에 직접적으로 기여하게 된다.

3. 에폭시 수지의 고온 습윤 특성 향상

사관능성 에폭시 수지인 TGDDM/DDS 계의 경우, 수지의 수분 흡수율이 5~6%로 높은 함수율을 나타내고 있다. 이는 고온 습윤 강도의 저하를 야기하게 되며, 이와 같은 문제점을 개선하기 위해 에폭시 수지의 molecular design에 의한 소수성 구조를 가지는 새로운 에폭시 수지와 경화제에 대한 연구가 진행되었다.

최근 Shell Chemical 사에서 개발한 EPON HPT 수지는 고온 흡습에 의한 문제점을 현저하게 개선시킨 것으로 보고되고 있다. EPON HPT 수지와 경화제의 구조는 Fig. 8에 나타나 있다. 또한 이들 수지에 의한 경화물성은 Table 3에 제시되어 있으며, EPON HPT 수지의 경우 TGDDM/DDS 계에 비해 수분 함유율이 현저히 감소시켰음을 알 수 있다. 이처럼 에폭시 수지의 주쇄구조를 변화시켜서 고온 습윤 특성을 향상시키는 연구는 계속적으로 진행중이다.

이와 같은 연구에 병행하여 고온 습윤 특성을 향상시키고자 열 가소성 수지를 에폭시 수지내에 도입

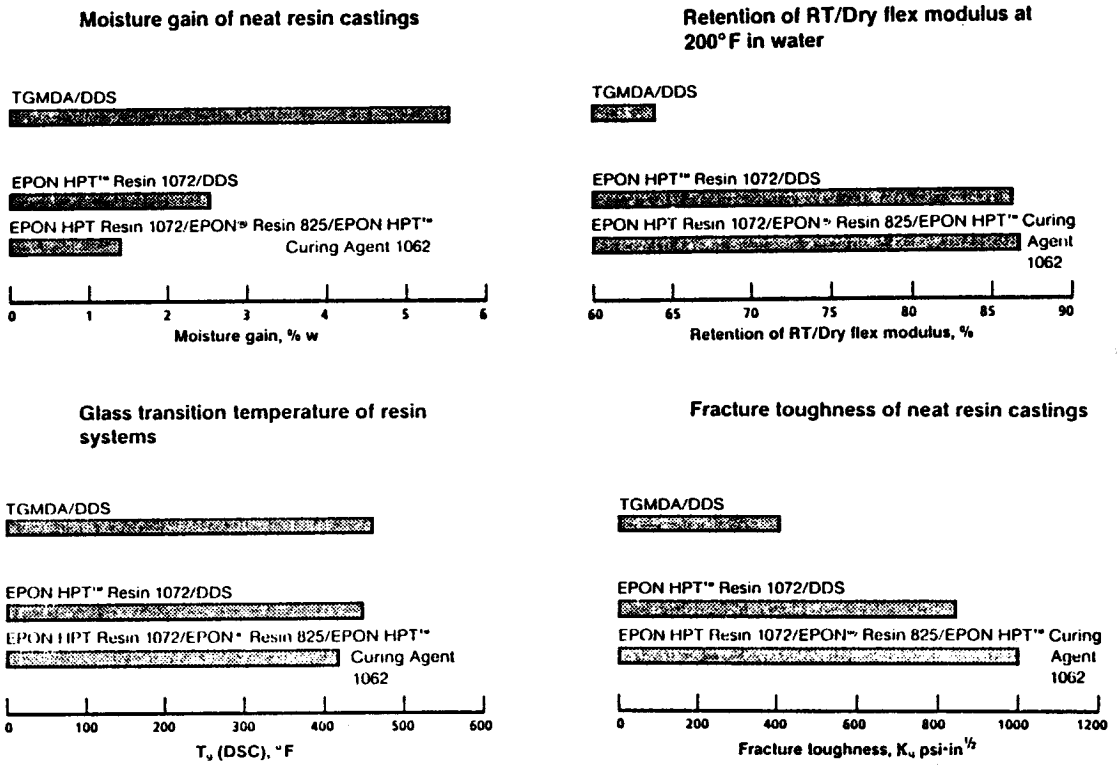

Table 3. Physical Properties of Various Epoxy Resins.

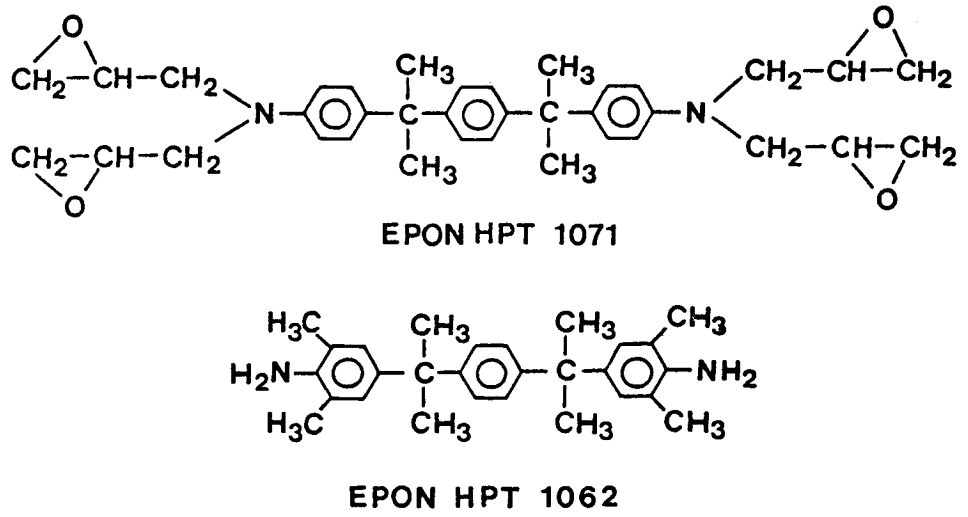

Fig. 8. Chemical structure of EPON HPT 1071 resin and EPON HPT 1062 curing agent.

Table 4. Properties of PEI Modified HPT 1071 Resin Cured with HPT 1062 Curing Agent

HPT1071/HPT1062 /PEI System		Flexural (RT/Dry)	Modulus (GPa) (Hot/Wet)
UPEI	0.0	3.41	2.88
(wt %)	1.25	3.41	2.93
	2.5	3.40	2.95
	5.0	3.43	2.9
	10.0	3.43	3.0
MPEI−30	1.25	3.44	2.95
(wt %)	2.5	3.42	2.99
	5.0	3.47	3.07
	10.0	3.45	3.06
MPEI−90	1.25	3.42	2.93
(wt %)	2.5	3.45	2.93
	5.0	3.45	2.97
	10.0	3.48	3.05
MPEI−180	1.25	3.44	2.90
(wt %)	2.5	3.44	2.92
	5.0	3.48	3.02
	10.0	3.50	3.10

하는 방법도 진행되고 있다. Table 4는 열 가소성 수지인 PEI를 에폭시 수지에 도입시 PEI의 농도 변화에 따른 고온 습윤시 기계적 물성이 35~40% 정도 감소하는데 반해, PEI 수지 도입시는 고온 습윤 하에서도 높은 굴곡 탄성율을 보여주고 있다. 이는 고분자인 PEI 수지가 에폭시 수지내에 존재함으로써, 친수성인 에폭시 수지가 소수성인 특성을 나타내기 때문으로 보고하고 있다.

4. 결 론

다양한 용도 및 응용분야를 가진 에폭시 수지의 물성 향상에 대해 고찰해 보았다. 특히 고온 습윤하에서의 물성 향상과 내 충격성 증진을 위한 개질화에 대해 최근 연구를 중심으로 다루었으며, 기존 에폭시 수지의 물성과도 비교 검토하였다. 이상에서 본 바와 같이 에폭시 수지의 실제 적용에 있어 문제점으로 제시된 낮은 고온 습윤 물성과 충격 강도는 크게 향상되었으며, 이에 대한 연구는 앞으로도 지속적으로 진행되리라 본다. 최근 열 가소성 수지의 복합재료에의 응용에 있어 프리 프레그 제조가 큰 문제점으로 대두됨으로써, 다시금 열 경화성 수지인 에폭시 수지에 대한 개발이 학계 및 연구소에 비상한 관심을 모으고 있는 실정이다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry I", American Chemical Society, Washington, D. C.(1979).
2. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry II", American Chemical Society, Washington, D. C.(1983).
3. May and Tanaka, "Epoxy Resins Chemistry and Technology", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1983).
4. G. Lubin, "Handbook of Composite", pp. 57−58, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1984).
5. C. A. May, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", Ed. C. A. May, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp. 1−8 (1988).
6. U.S. Tariff Commission, Synthetic Organic Chemicals : U. S. Production and Sales of Plastics and Resin Materials.
7. Modern Plastics, January issue (1968−1984).
8. H. D. Stenzenberger and W. Romer, Ibid, 34 th, May 8−11, 899 (1989).
9. C. E. Browning, Polym. Eng. Sci., **18**,16 (1978).
10. E. L. McKague, J. D. Reynold, and J. E. Haskin, J. Appl. Polym. Sci., **22**, 1643, (1978).
11. A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita, and E. Drioli, Polymer,**20(9)**, 1143 (1979).
12. J. Mijovic, J. Kim, and J. Slaby, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 144 (1984).
13. A. F. Yee and R. A. Pearson, "Toughening Mechanism in Elastomer Modified Epoxy Resins" NASACR−3718 (1983) and NASA−3852 (1984).
14. S. L. Kirshenbaum, S. Garzit, and J. P. Bell, American Chemical Society(1984).
15. A. V. Pocius, W. J. Schultz and R. E. Adam, Proc.

Adhesion Soc. Adhesion Soc., p. 4, Hilton Head (1986).
16. L. T. Manzione and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., **26**, 889 (1981).
17. L. T. Manzione and J. K. Gillham, Ibid, **26**, 907 (1981).
18. H. N. Nae, S. Reich and Z. Nir "Rubber-Modified Thermoset resins", American Chemical Socity, 218 (1984).
19. R. S. Bauer, 18 th International SAMPE Technical Conference, October 7-9, pp. 510-519 (1986).
20. L. C. Chan, J. K. Gillham, A. J. Kinloch, and S. J. Shaw "Rubber-Modified Thermoset Resins" American Chemical Society, p. 261 (1984).
21. S. Henry and Y. Hsich, 34 th International SAMPE Symposium May 8-11, 884 (1989).
22. H. Younhing, W. Huigong and Z. Xiping, 34 th International SAMPE Symposium May 8-11, 875 (1989).
23. B. L. Riley, V 8/GR. MK 5 Air Frame Composite Application, in Proceedings of the Second International Conference on Fiber Reinforced Composites, Inst. of Mech. Eng., Publication C 33/86, p. 153 (1986).
24. L. Poveromo, in "Polyimides", K. L. Mittel Ed., Plenum Press, New York & Lodon, Vol. 2, p. 1103 (1984).
25. R. S. Rayhava, 28 th National SAMPE Conference **28**, 367 (1983).
26. M. S. Selton, P. T. McGrail, J. A. Peacock, S. P. Wilknson, R. A. Crick, M. Davies, G. Almen, 19 th International SAMPE Technical Conference, **19**, 700 (1987).
27. D. A. Shimp. F. A. Hudock, W. S. Boho, 18 th International SAMPE Technical Conference, **18**, 851 (1986).
28. P. Steiner, J. M. Browne, M. T. Blain, J. M. McKillen, ibid, **18**, 851 (1986).
29. H. D. Stenzenberger, P. Konig, M. Herzog, W. Romer, S. Pierce, M. Canning, 32 nd International SAMPE Symposium, **32**, 44 (1987).
30. R. S. Bauer, A. G. Filippov, L. M. Schlaudt, and W. V. Breitigam. The Processings of 32 nd International SAMPE Symposium, April 6-9, 1987, pp 1104-1113.
31. R. S. Bauer, A. G. Filippov, L. M. Schlaudt, and W. V. Breitigam. The Processings of 33 rd International SAMPE Symposium, March 7-10, 1988. pp 1385-1393.
32. R. S. Bauer, The Proceedings of 34 th International SAMPE Symposium, May 7-11, 1989, pp 1889-1990.
33. L. M. Schlaudt, R. S. Bauer and C. A. Blackburn. The Proceedings of 34 th International SAMPE Symposium, May 8-11, 1989, pp 917-928.
34. F. J. McGary, Proc. Soc. Lond., A. **319**, 59 (1970).
35. S. C. Kunz, P. W. Beaumont, J. Mat. Sci., **16**, 1431 (1981).
36. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", London, Applied Science (1977).
37. A. F. Yee, R. A. Pearson, General Electric Co. NASA Contractor Report 3718 (1983).
38. S. C. Kunz-Douglass, P. W. R. Beaumont, M. F. Ashby J. Mater. Sci., **15**, 1109 (1980).
39. C. B. Bucknall, T. Yoshi, Br. Polym. J., **10**, 53 (1978).
40. L. T. Manzoine, J. K. Gillham, C. A. McPherson, J. Appl. Polym. Sci., **26**, 889 (1981).
41. Ibid, **26**, 907 (1981).
42. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, and D. A. Tod, D. L. Hunston, Polymer, **24**, 1341 (1983).
43. Ibid., **24**, 1355 (1983).
44. A. R. Siebert and C. K. Riew, Paper presented at the 161 st ACS Meeting, Org. Coat. Plast. Div., Los Angeles, Cal. (1971).
45. E. H. Rowe, A. R. Siebert, and R. S. Drake, Modern Plastics, **47**, 110 (1970).
46. S. C. Meeks, Polymer, **15**, 675 (1984).
47. C. K. Riew, E. H. Rowe, and A. R. Siebert, in Toughness and Brittleness of Plastics, ACS Adv. in Chem. Ser., 154 : 326 (1976).
48. R. Y. Ting, in "Epoxy Resins", C. A. May, Ed., Marcel Dekker, Inc., pp. 551-651 (1988).
50. C. K. Riew, Rubber Chem. Technol., **54**, 374

(1981).
51. T. N. Sultan, F. J. McGarry, Polym. Eng. Sci., **13**, 29 (1973).
52. W. A. Romanchik, J. F. G. Sohn, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., **221**, 85 (1982).
53. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, D. L. Huston, Polymer, **24**, 1341 (1985).
54. A. Okamoto, Poym. Eng. Sci. **23**, 222 (1983).
55. E. M. Yorkgitis, N. S. Eiss, et al, in "Epoxy Resins and Composites I", K. Dusek, Ed., Springer-Verlag, Berlin, pp. 79－109 (1986).
56. E. M. Yorkgitis, Ph. D. Thesis, Virginia Polytechnic Inst. & State Univ., Blacksburg (1985).
57. W. Lee, "A study on New Tetrafunctional Epoxy Resin for Advanced Composite", Ph. D Dissertation, Seoul National University (1991).