

열잠재성 개시제에 의한 에폭시 / 폴리우레탄 블렌드의 경화거동 및 파괴인성

박 수 진[†] · 석 수 자 · 강 준 길* · 권 수 한*
한국화학연구원 화학소재연구부 · *충북대학교 화학과
(2004년 1월 15일 접수, 2004년 3월 8일 수정 및 채택)

Cure Behaviors and Mechanical Interfacial Properties of Epoxy/Polyurethane Blends Initiated by Latent Thermal Catalyst

Soo-Jin Park[†], Su-Ja Seok, Jun-Gil Kang*, Soo-Han Kwon*
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
(Received January 15, 2004, Revised and Accepted March 8, 2004)

요 약 : 본 연구는 열잠재성 개시제인 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)로 개시되어진 이관능성 에폭시인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)와 변성 polyurethane (PU) 블렌드의 PU의 함량에 따른 경화거동과 파괴인성을 연구하였다. 블렌드의 경화거동은 시차주사 열량계(DSC)와 near-IR 을 통해 관찰하였고, 파괴인성은 임계응력 세기인자(K_{IC})와 임계 변형에너지 방출속도(G_{IC})를 측정하였다. 실험 결과, 경화 활성화에너지(E_a)와 전환율(α)은 PU의 함량이 10 phr에서 최고값을 나타냈으며, K_{IC} 는 전환율과 유사한 경향을 나타냄을 확인하였다. 이는 PU의 이소시아네이트기와 DGEBA의 하이드록실기 사이의 수소 결합이 증가함에 따라 블렌드의 가교밀도가 증가했기 때문으로 판단되어 진다.

ABSTRACT : In this work, the diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) and modified polyurethane (PU) blends were initiated by N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH). The cure and fracture toughness of neat DGEBA with the addition of PU were investigated. The cure properties of DGEBA/PU blend system were examined by DSC and near-IR measurements. The fracture toughness were investigated by measuring the critical stress intensity factor (K_{IC}) and the critical strain energy release rate (G_{IC}). According to the results, the maximum values of cure activation energy (E_a) and conversion (α) were found at 10 phr of PU. Also the K_{IC} showed a similar behavior with the results of conversion. These results were probably due to increase of crosslinking density in the blends resulted from increase of the hydrogen bonding between the hydroxyl groups of DGEBA and isocyanate groups of PU.

Keywords : latent thermal initiator, epoxy resin, polyurethane, cure behaviors, fracture toughness

[†] 대표저자(e-mail : psjin@kriict.re.kr)

I. 서 론

선진 복합재료의 매트릭스 수지로서 널리 사용되고 있는 에폭시 수지는 높은 인장 강도와 탄성을, 내약품성과 전기적 특성 그리고 치수 안정성과 같은 우수한 물성을 갖기 때문에 코팅 컴파운드, 구조용 접착제, 절연 재료, 전자 부품 그리고 고기능성 복합재료의 매트릭스 등의 용도로 사용되는 중요한 열경화성 고분자의 하나이다. 그러나 우수한 물성에도 불구하고 구조적인 취성과 고온에서의 열안정성 저하로 인하여 고성능 구조 재료의 이용에 제약을 받고 있다.^{1,3}

현재 에폭시의 구조적인 결함 극복을 목적으로 2차 분산상을 도입하는 방법이 사용되는데, 강인화제로 사용되는 물질에 따라 무기경질 입자, 고무 그리고 열가소성 수지 등으로 나눌 수 있다. 이러한 방법 중 열가소성 수지인 폴리설폰과 폴리이미드 등의 도입은 에폭시의 우수한 물성 향상을 나타내어 많은 연구가 진행되고 있다.^{4,5}

폴리우레탄(PU)은 고무와 같은 성질을 나타내는 탄성체로서 현재 널리 사용되고 있는 열가소성 수지 중의 하나이며,⁶ 분자구조적으로 PU는 상온보다 높은 유리전이온도(T_g)를 가지는 경질 부분과 상온보다 낮은 T_g 를 가지는 연질 부분으로 이루어져 있다. 그리고 이 두 부분의 열역학적 비상용성으로 인한 미세 상분리 구조를 갖는 PU 공중합체는 탄성, 유연성, 내열성, 내마모성 그리고 가공성 등이 우수할 뿐만 아니라 낮은 T_g 로 인해 저온 내충격성도 우수하여 고분자 블렌드에 다양하게 응용되어 왔다.^{7,8}

에폭시 수지와 반응하여 3차원 가교구조를 형성하는 경화제는 반응기구별로 분류하면 에폭시의 관능기와 화학양론적으로 반응하는 아민류, 산무수물류 경화제와, 양이온이나 음이온이 개시제로 작용하는 제3아민류 그리고 이미다졸류의 촉매형 경화제가 있다.⁹ 그 동안 경화제로 사용되어 온 아민류나, 산무수물류는 유독성 가스를 발생시키고, 높은 온도와 습도에서 전기절연성이 저하되는 등의 문제점들을 갖고 있었기 때문에 이러한 문제점을 해결할 수 있는 촉매형 경화제로서의 새로운 잠재

성 양이온 촉매의 개발이 필요하게 된다.^{10,11}

이러한 에폭시 수지의 양이온 중합에 있어서 전형적인 잠재성 개시제로는 BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- 등의 metal halide anions를 함유하고 있는 aromatic onium염 등이 있다.¹²⁻¹⁴ Hexafluoroantimonate를 함유하고 있는 BPH를 잠재성 촉매로 사용한 양이온 중합은 빠르고 라디칼 중합으로 얻을 수 없는 에폭시, 락톤, 아세탈 등의 화합물도 중합이 가능하기 때문에 다양한 구조의 고분자를 얻을 수 있다고 보고되어져 있다.¹⁵

따라서 본 연구에서는 열잠재성 양이온 촉매인 BPH를 개시제로 사용하여 에폭시/PU 블렌드를 제조하였고, PU의 함량 변화에 따른 블렌드의 경화거동, 열적 물성 및 파괴인성을 살펴보았다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에 사용된 이관능성 에폭시 수지는 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학: YD-128, E.E.W.= 185~190 g/eq, d= 1.16 g/cc, μ = 12,000 cps)을 사용하였고, PU는 T875A로 SK Chemicals의 Polyester 타입으로 MDI와 Polyester Polyol, Short chain glycol의 공중합이며 분자량은 250,000인 것을 사용하였다. DGEBA의 경화를 위한 촉매로 양이온 개시제인 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)를 사용하였고, DGEBA와 PU의 공용매로 tetrahydrofuran를 사용하였다. 본 실험에 사용된 DGEBA, PU, 그리고 열잠재성 촉매 BPH의 화학구조를 Figure 1에 나타내었다.

2. 시편 제조

DGEBA에 THF에 용해시킨 PU (0, 5, 10, 15 그리고 20 phr)를 첨가하여 혼합하였으며, 혼합물은 95°C의 oil bath에서 약 1 시간 동안 교반하면서 용매를 제거하였다. 제조된 혼합물에 BPH를 첨가하고, 70°C의 진공 오븐에서 기포 등을 탈기시킨 후, 성형 몰드에 주입하였다. 이렇게 제조된 혼합물은 경화 오븐에서 승온 속도 5°C/min로 하여 70°C (30 분), 140°C(2 시간) 그리고 200°C(1 시간)의 경화

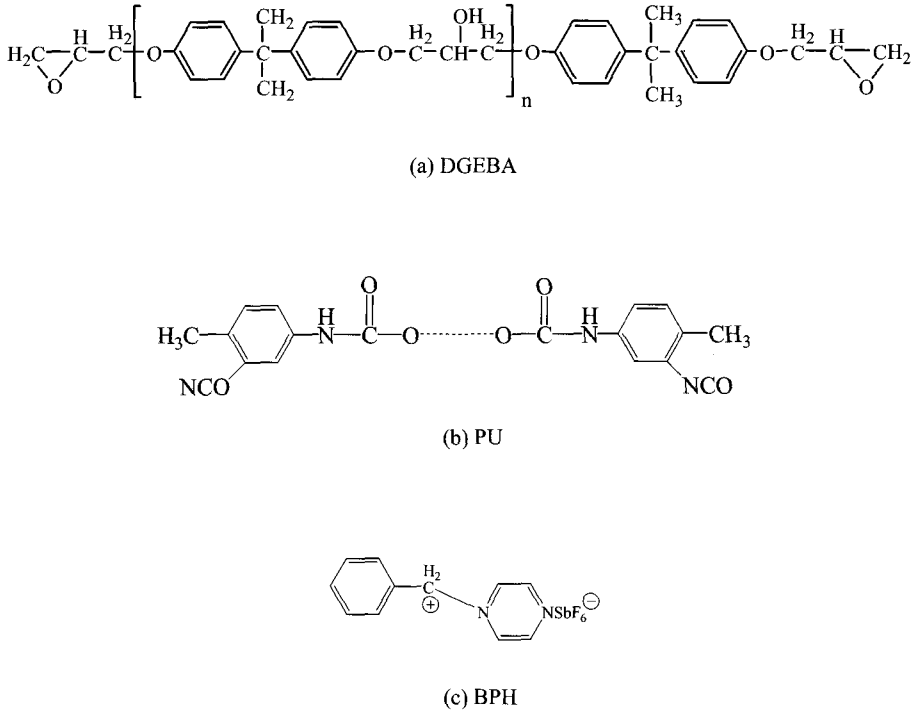


Figure 1. Chemical structures of DGEBA, PU, and BPH.

싸이클로 경화시켰다.

3. 경화 동력학 및 경화거동

DGEBA/PU 블렌드계의 최대 발열 온도(T_m)와 경화 활성화 에너지(E_a)를 분석하기 위하여 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter, Perkin Elmer DSC-6)를 사용하였다. 동적 DSC 분석은 질소 분위기 하에서 각 조성별 혼합물을 승온 속도 5, 10, 15 그리고 20 °C/min으로 하여 30~300°C 범위에서 실행하였다.

DGEBA/PU 블렌드의 경화 시스템은 가시광선과 중간 적외선 영역($400\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) 사이에 나타나는 흡수밴드를 측정하는 근적외선 분광법(near-infrared spectroscopy, Perstorp Analytical NIR system 6500)을 통하여 경화 반응의 경화 동력학을 측정하였고, 광섬유 탐침자로 NIR 스펙트라를 사용하여 분석하였다.

4. 열안정성 및 파괴인성

DGEBA/PU 블렌드계의 열안정성을 알아보기 위하여 $1\times 1\times 1\text{ cm}^3$ 의 시편을 제조하여 동적 기계적 분석기(TA instrument, DMA 2980)를 이용하여 30~150°C에서 10°C/min의 승온 속도로 실행하였다.

제조된 시료의 파괴인성은 임계 응력 세기인자(K_{IC})를 측정하여 고찰하였다. K_{IC} 는 single edge notched bending(SENB) 시편을 ASTM E399에 준하여 노치의 깊이를 두께의 1/2, cross-head speed는 1 mm/min 그리고 span-to-depth ratio는 4:1로 고정하여 측정하였다. 파괴인성 측정을 통하여 파단된 시편의 파단 특성을 알아보기 위하여 각 시편의 파단면을 주사전자 현미경(SEM, JEOL JXA 840A)을 사용하여 500배의 배율로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 경화 동력학

DGEBA/PU 블렌드의 경화 동력학 및 경화거동 분석은 일정한 승온 속도로 시료를 가열하여 분석을 행하는 동적 DSC와 근적외선 분광법(NIRS)을 통하여 분석하였다.

각 조성별 동적 DSC 열분석도를 나타낸 Figure 2는 PU의 함량이 증가할수록 발열피크가 저온으로 이동하고 피크가 점점 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 경화 속도는 온도의 함수로서 속도 상수가

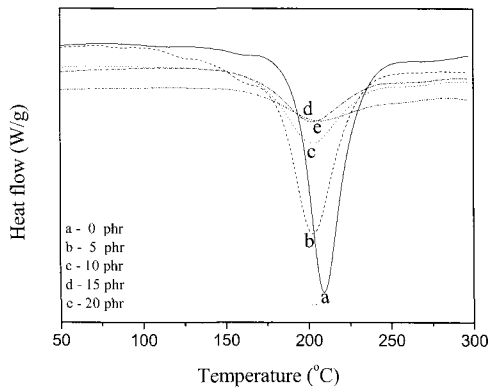


Figure 2. Dynamic DSC thermograms of DGEBA/PU blends.

Arrhenius 식에 따른다고 가정하면 Flynn-Wall-Ozawa 식 (1)을 사용하여 경화 활성화 에너지(E_a)를 구할 수 있다.¹⁶

$$\ln q = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 5.33 - 1.052 \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

여기서, q 는 승온 속도, A 는 지수앞 인자, T_p 는 최대 발열 피크시의 온도, $g(\alpha)$ 는 전환율에 의존하는 항 그리고 R 은 기체 상수를 각각 나타낸다.

Table 1은 $\ln q$ 와 $1/T_p$ 그래프의 외삽값으로부터 경화 활성화 에너지와 상수값을 구하여 나타낸 것이다. 경화 활성화 에너지는 순수 DGEBA와 비교하여 PU의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 관찰할 수 있었으며, 20 phr에서 경화 활성화 에너지의 급격한 감소는 DGEBA와 PU 사이의 분자간 수소결합으로 인하여 하이드록실기와 에폭사이드의 반응이 일어나기 어렵기 때문으로 판단되어 진다.¹⁷

경화 온도에 따른 조성별 블렌드의 전환율의 관계를 나타낸 Figure 3에서는 PU가 첨가된 혼합물은 순수 DGEBA와 비교하여 다소 낮은 190°C 이상에서 급격한 활성화와 높은 전환율을 나타내었다. 순수 DGEBA는 약 200°C에서 활성이 개시되었고, PU의 함량이 증가함에 따라 전환율은 증가하였고,

Table 1. Cure Activation Energies (E_a) of DGEBA/PU Blends

Compositions	Kinetic factor	Heating rate (°C/min)				E_a (kJ/mol)
		5	10	15	20	
DGEBA/PU 0 phr	$1/T \times 10^3$	2.6	2.1	2.0	2.0	85.4
	$\ln q$	-10.6	-10.0	-9.6	-9.3	
DGEBA/PU 5 phr	$1/T \times 10^3$	2.2	2.1	2.1	2.1	76.1
	$\ln q$	-10.6	-9.9	-9.6	-9.3	
DGEBA/PU 10 phr	$1/T \times 10^3$	2.2	2.1	2.1	2.0	78.2
	$\ln q$	-10.6	-9.9	-9.6	-9.3	
DGEBA/PU 15 phr	$1/T \times 10^3$	2.2	2.1	2.1	2.1	78.9
	$\ln q$	-10.5	-9.9	-9.5	-9.3	
DGEBA/PU 20 phr	$1/T \times 10^3$	2.2	2.1	2.0	2.0	49.5
	$\ln q$	-10.6	-9.9	-9.6	-9.4	

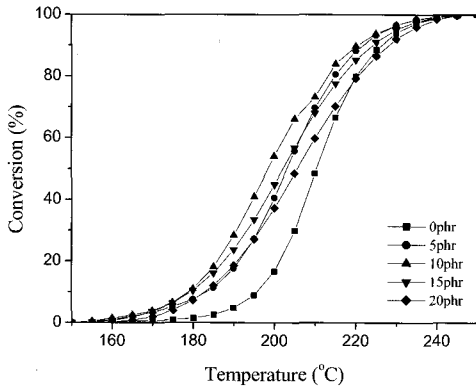


Figure 3. Conversion rate as a function of time at different temperatures.

10 phr에서 가장 높은 값을 나타내었다. 반면에 15 phr 이상에서 전환율은 점점 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 160°C 이하에서는 활성을 나타내지 않는 열잠재성 촉매의 특성과 상대적으로 과량의 PU가 첨가되어 DGEBA의 완전한 3차원 가교 반응을 저하시켜 가교되지 못한 DGEBA 사슬이 증가하여 가교밀도가 저하된 것으로 판단되어진다.¹⁸

2. 경화거동 분석

일반적으로 에폭시 수지와 경화제의 특징적인 피크로는 수지의 화학적 구조와 관계된 정보를 담고 있는 4000-4900 cm⁻¹의 finger print 영역, 수분 함량 측정에 사용되는 피크와 경화반응에 참여하지 않는 기준 피크가 존재하는 5000-6000 cm⁻¹ 영역 그리고 수산화기가 있는 7000 cm⁻¹ 영역이 있는 것으로 알려져 있다.^{19,20} 이것을 기본으로 본 연구에서는 PU 함량에 따른 DGEBA/PU 블렌드의 경화 전후의 근적외선 분광 분석에 의한 특성 피크를 Table 2에 정리하였고, 근적외선 분광 분석 결과를 Figures 4, 5에 나타내었다.

Figure 4는 DGEBA/PU 블렌드계의 경화 전 근적외선 스펙트럼을 나타낸 것으로써, 4530 cm⁻¹ 영역에서 에폭사이드 피크를 확인할 수 있으며, 이 에폭사이드는 개시제와 반응하여 개환되어 수산기를 생성함으로써 3차원 망상구조를 형성하는 것으로 알려져 있다.²¹ 또한 경화 후의 피크를 나타낸

Table 2. Blend Assignment for Chemical Groups from NIR Absorption Spectra of Cure System

Wavenumber (cm ⁻¹)	Chemical group
7,000	-OH overtone and combination bands
6,067	Firsts overtone of terminal (methylene) -CH fundamental strctching vibration
5,990	Phenyl C-H stretching overtone band
5,890	Aromatic CH band
5,240	CH ₂ , -CH combination band
4,682-4,619	Combination band of the aromatic -CH fundamental stretching
4,530	Conjugated epoxy CH ₂ deformation band
4,530	Amine group NH ₂

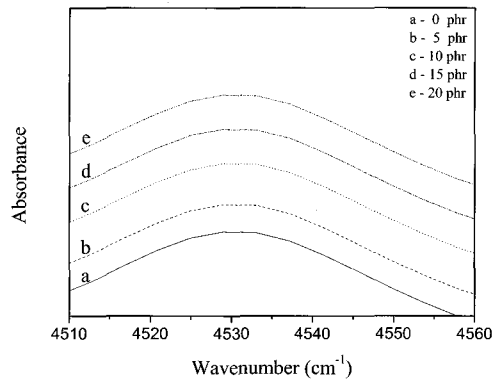


Figure 4. Near-IR spectra of DGEBA/PU before curing.

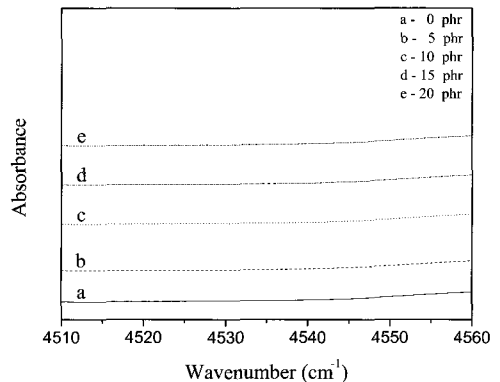


Figure 5. Near-IR spectra of DGEBA/PU after curing.

Figure 5에서 경화 전보다 에폭사이드 피크는 감소하게 되는데, 이것으로부터 에폭사이드 면적 변화를 분석해 최종 전환율을 구할 수 있다. 에폭사이드 면적 변화에 의한 최종 전환율은 식 (2)를 사용하여 구하였다.

$$Conversion(a)(\%) = \left(1 - \frac{A_{cure}}{A_{uncure}}\right) \times 100 \quad (2)$$

여기서 a 는 전환율, A_{cure} 는 경화된 샘플의 에폭사이드 면적 그리고 A_{uncure} 는 경화전 샘플의 에폭사이드 면적을 나타낸다.

NIRS 분석 결과, PU 함량에 따른 블렌드의 최종 전환율은 각각 72, 89, 93, 82 그리고 74 %로 나타났으며, PU의 함량이 증가함에 따라 전환율이 10 phr까지는 증가하다가 감소하는 경향이 나타났다. 이는 10 phr 이상의 PU가 첨가되는 경우, DGEBA와 PU의 결합보다는 PU 상호간의 길게 그래프트된 사슬의 증가로 인하여 DGEBA는 치밀한 가교구조를 형성하지 못하여 가교밀도가 감소되는 것으로 판단되어 진다.

3. 열안정성

DGEBA/PU 블렌드의 열안정성은 동적 기계적 분석기(DMA)를 이용하여 30~150°C에서 10°C/min의 승온속도로 실행하여 열팽창 계수를 통해 고찰하였다.²²

일반적으로 모든 물질의 열팽창 계수는 온도에 크게 의존하며, 물질의 상호간 열적 특성의 비교를 위하여 유용하게 사용되어 진다. 열팽창 계수는 온도 변화에 따른 치수 변화(dimensional change)를 나타낸 그래프의 기울기 값으로부터 구할 수 있으며, 열팽창 계수 값이 크면 내부응력이 발생하고, 발생된 내부응력은 크랙을 발생시켜 고분자 매트릭스와 강인화제 사이의 접착력을 저하시키는 것으로 알려져 있다.²³

Figure 6은 DGEBA/PU의 온도 변화에 따른 치수 변화를 나타낸 그래프로서, 열팽창계수는 $T_g(150^\circ\text{C})$ 이후 온도에서 기울기가 급격히 상승하면서 큰 변화를 나타내었으며, 또한 순수 DGEBA와 비교하여

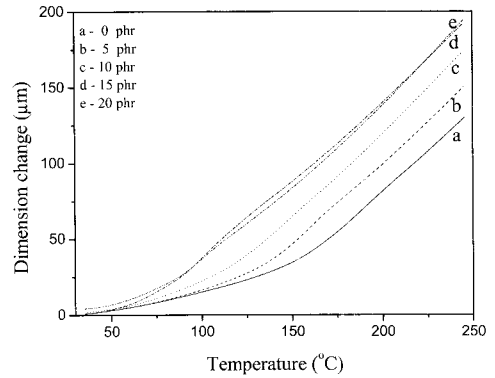


Figure 6. Dimension vs. temperature for DGEBA/PU blends.

PU 함량의 증가와 함께 열팽창 계수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PU의 부반응으로 인해 치밀한 가교구조를 형성하지 못해 가교밀도가 감소하여 열팽창 계수가 증가한 것으로 판단되어 진다.

4. 파괴인성

DGEBA/PU 블렌드의 조성별 시편에 대한 파괴인성은 three-point bending test를 통하여 살펴보았다. 경화된 시편의 크랙 성장 저항(crack growth resistance)을 나타내는 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC})는 아래와 같은 식 (3)로부터 구하였다.^{24,25}

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{0.5}} \cdot Y \quad (3)$$

여기서, P 는 하중, L 는 span간의 거리, b 는 시편의 너비 그리고 d 는 시편의 두께를 각각 나타내며 Y 는 크랙의 길이, 크랙의 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor를 나타낸다.

또한 G_{IC} 는 탄성에너지에 의해 크랙으로부터 새로운 파단면이 형성될 때 크랙의 가장자리로부터 전달되는 단위길이에 따른 에너지를 의미하며, K_{IC} 와 밀접한 관계가 있는데 G_{IC} 는 다음 식 (4)을 통하여 구할 수 있다.

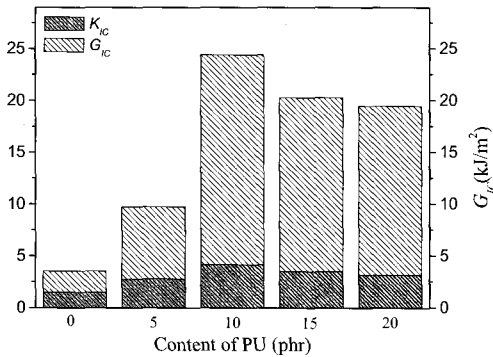


Figure 7. K_{IC} and G_{IC} values of DGEBA/PU blends.

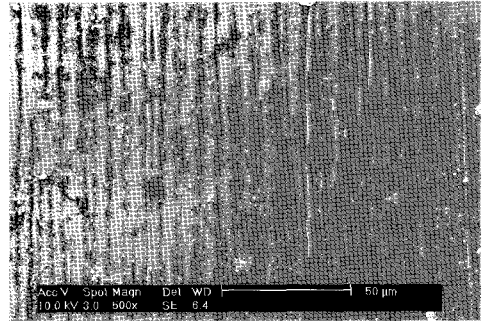
$$G_{IC} = \frac{(1-\nu^2)K_{IC}^2}{E} \quad (\text{for plane strain}) \quad (4)$$

여기서 ν 는 포아송 비($\nu \approx 0.3$), 그리고 E 는 파괴인성 측정 조건에서의 인장 모듈러스를 나타낸다.

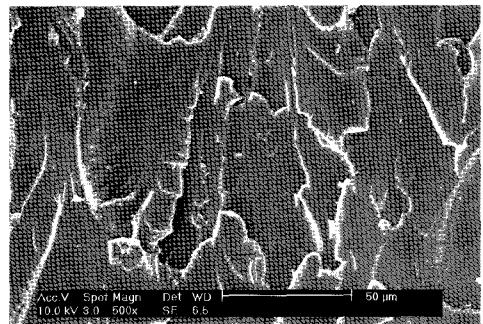
식 (3)과 (4)를 사용하여 PU 함량에 따른 DGEBA/PU 블렌드의 K_{IC} 와 G_{IC} 를 구하였고, Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 보는 바와 같이, PU의 함량이 증가함에 따라 블렌드의 K_{IC} 와 G_{IC} 는 증가하는 경향을 보였으며 PU 10 phr에서 가장 우수한 파괴인성을 나타내는 것을 관찰할 수 있었고, 10 phr 이상에서는 부반응 등에 의해 K_{IC} 와 G_{IC} 값은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 10 phr의 PU가 첨가된 경우, DGEBA와 PU는 수소결합과 같은 물리적 결합에 의해 치밀한 가교구조를 형성하여 향상된 파괴인성을 나타내는 것으로 판단되어진다.

5. 파단면 분석

DGEBA/PU 파괴인성 시험 후 생성된 파단면을 Figure 8에서 나타내었다. Figure 8의 (a)와 (b)는 각각 PU가 첨가되지 않은 것과 기계적 특성이 가장 우수하게 나타난 DGEBA/PU 10 phr 일 때의 파단면을 SEM 결과를 나타낸 것이다. 순수 DGEBA (a)의 경우, 파단면은 매끄러운 표면을 나타내고 크랙의 분포가 하중 방향으로 배열되어 있는 전형적인



(a)



(b)

Figure 8. SEM images of fracture surfaces, (a) 0 phr, (b) 15 phr.

취성 파괴 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.²⁶ 반면 DGEBA/PU 10 phr인 (b)의 경우에는 파단시 크랙저항에 많은 영향을 준것으로 보이는 불규칙하고 크랙이 많은 결과지들을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 물리적 결합으로 인하여 치밀한 가교구조를 형성하여 블렌드의 전단 응력을 분산시켰기 때문인 것으로 판단되어진다.

IV. 결 론

본 연구에서는 열잠재성 촉매인 BPH를 경화제로 사용하여 DGEBA/PU 블렌드의 PU의 함량에 따른 경화 동력학 및 경화거동, 열안정성 그리고 파괴인성을 살펴보았다. 동적 DSC와 near-IR에 의한 분석으로 알아 본 경화 동력학과 경화거동은 PU의 함량이 증가함에 따라 전환율이 DGEBA/PU 10 phr

에서 가장 우수함을 확인할 수 있었고, 10 phr 이상의 PU가 첨가되는 경우, DGEBA와 PU의 결합보다는 PU 상호간의 길게 그래프된 사슬의 증가로 인하여 DGEBA는 치밀한 가교구조를 형성하지 못하여 가교밀도는 감소되는 것으로 판단된다. 또한, K_{IC} , G_{IC} 그리고 SEM에 의한 분석으로 알아 본 파괴인성은 전환율과 유사한 경향을 나타내었는데 DGEBA/PU 10 phr에서 분자 사이의 계면 결합력이 최대가 되어 가장 높은 특성을 나타내었다. 이는 PU의 이소시아네이트기와 DGEBA의 하이드록실기 그룹의 수소 결합이 증가함에 따라 블렌드의 가교밀도가 증가했기 때문인 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. J. Delmonte, J. T. Hoggatt, and C. A. May, "Epoxy Resin", Marcel Dekker, New York, 1988.
2. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resin", McGraw-Hill, New York, 1986.
3. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, "Cure behavior of diglycidylether of bisphenol A/timethylpropane triglycidylether epoxy blends initiated by thermal latent catalyst", *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).
4. J. B. Cho, J. W. Hwang, K. Cho, J. H. An, and C. E. Park, "Effects of morphology on toughening of tetrafunctional epoxy resins with poly(ether imide)", *Polymer*, **34**, 4832 (1993).
5. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", ACS advances in chemistry series 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
6. R. L. Wheeler, "The Epoxy Resin Formulators Training Manual", The Society of The Plastics Industry Inc., New York, 1984.
7. J. Y. Qian, R. A. Pearso, V Shaffer, and M. S. El-Aasser, "The role of dispersed phase morphology on toughening of epoxies", *Polymer*, **38**, 21 (1997).
8. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd ed., Hanser, New York, 1994.
9. C. A. May, "Epoxy Resin", Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
10. S. Injue and T. Aida, "Ring-Opening Polymerization", Elsevier Sci., New York, 1984.
11. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 4th ed., Wiley, New York, 1992.
12. T. Endo, H. Uno, "Photoinitiated cationic polymerization by dialky-4-hydroxyphenylsulfonium salts", *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 359 (1985).
13. S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee, and D. R. Lee, "Studies on epoxy resins cured by cationic latent thermal catalysts: the effect of the catalysts on thermal, rheological, and mechanical properties", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **39**, 187 (2001).
14. J. Gu, S. C. Narang, and E. M. Pearce, "Curing of epoxy resins with diphenyliodonium salts as thermal initiators", *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2997 (1985).
15. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, "Designing with Plastics and Composites", Nostrand Reinhold, New York, 1991.
16. T. Ozawa, "A new method of analyzing thermogravimetric data", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
17. S. J. Park, J. S. Jin, J. R. Lee, and P. K. Pak, "Effect of surface free energies on mechanical properties of epoxy/polyurethane blend system", *Polymer (Korea)*, **24**, 245 (2000).
18. R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, "Organic Chemistry", 4nd ed., Brooks, Belmont 1992.
19. M. C. Finzel, J. Delong, and M. C. Hawley, "Effect of stoichiometry and diffusion on an epoxy/amine reaction mechanism", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **33**, 673 (1995).
20. L. Xu and J. R. Schulup, "Etherification versus amine addition during epoxy resin/amine cure: An in situ study using near-infrared spectroscopy", *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 895 (1998).
21. S. U. Bidstrup and C. W. Macosko, "Chemorheology relation for epoxy-amine crosslinking", *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **28**, 619 (1990).
22. C. D. Doyle, "Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis", *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
23. S. J. Park and H. C. Kim, "Thermal stability and toughening of epoxy resin with polysulfone resin", *J.*

- Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).
24. S. X. Lu, P. Cebe, and M. Capel, "Thermal stability and thermal expansion studies of PEEK and related polyimides", *Polymer*, **37**, 2999 (1996).
25. M. C. Chen, D. J. Hourston, and W. B. Sun, "The morphology and fracture behavior of a miscible epoxy resin-polyetherimide blend", *Eur. Polym. J.*, **31**, 199 (1995).
26. P. Gopal, L. R. Dharani, and F. D. Blum, "Fracture behavior of chopped glass stand reinforced phenolic composites", *Polym. Compos.*, **5**, 327 (1997).