

열가소성 고분자를 이용한 사관능성 에폭시 수지의 강인성 향상에 관한 연구

심정섭·정호순·장정식*

서울대학교 공과대학 공업화학과, *한국과학기술연구원 고분자복합재료연구소
(1990년 11월 22일 접수)

Toughness Improvement of Tetrafunctional Epoxy Resin with Thermoplastic Polymer

Jyong-Sup Shim, Ho-Soon Jung and Jyong-Sik Jang

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

*Polymer Composites Laboratory, Korea Institute of Science & Technology,

P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

(Received November 22, 1990)

요 약

최근 개발된 사관능성 에폭시 수지인 EPON HPT 1071 과 diaminodiphenyl sulfone (DDS) 경화제를 이용하여, 이 HPT 1071/DDS 계의 기계적 성질을 개선할 목적으로 열가소성 고분자인 Poly(aryl etherimide) (PEI) 를 도입하여 그 영향을 고찰하였다. HPT 1071/DDS 계의 경우, 에폭시/DDS 의 농도를 각각 0.54, 0.71, 1.0 으로 달리한 조성들의 강인성과 굴곡강도는 큰 변화가 없었다. HPT 1071/DDS/PEI 계에서는 PEI 농도가 증가할수록 에폭시 경화물의 강인성 및 굴곡강도는 증가하였으며, 수지와 PEI 의 상용성으로 인하여 심한 상분리가 관찰되지 않았다. 경화된 에폭시 수지의 기계적 물성과 형태학에 대한 상관관계도 함께 고찰하였다.

Abstract : In order to improve the mechanical properties and fracture toughness of HPT 1071/DDS system, poly(aryl etherimide) (PEI) was incorporated in the resin system. In HPT 1071/DDS system, mechanical properties of cured epoxy resins were not strongly dependent on the concentration of DDS curing agent strongly. In the case of HPT 1071/DDS/PEI system, the fracture toughness and flexural properties of epoxy resins increased with increasing the concentration of PEI. SEM micrographs of cured epoxy resin indicated that the phase separation occurred at the low concentration of PEI in this system. In addition, investigation of the relationship between mechanical properties and the morphology of modified epoxy resin was undertaken in HPT 1071/DDS/PEI system.

1. 서 론

에폭시 수지는 1900년대 후반에 소련의 화학자, Prileschajew에 의해 최초로 합성되고, 1947년 미국의 Devoe-Raynolds사에 의해 Bisphenol A epichlorohydrin 형태로 상품화가 된 물질로서 내열성, 내부식성, 접착력, 절연성 등의 물성이 우수하고 그 용도 및 응용 분야가 다양하다고 알려져 있다[1~8]. 최근 4관능성 에폭시 수지가 개발되면서 종래의 코팅, 접착제, 전기전자재료 등의 용도를 벗어나 고성능 복합재료의 매트릭스로 각광받기 시작하였다.

대표적인 사관능성 수지계로 잘 알려진 TGDDM (tetraglycidyl 4, 4'-diaminodiphenyl methane)/DDS (diaminodiphenyl sulfone)계는 높은 유리전이온도, 우수한 기계적 물성과 가공특성으로 인해 현재 대부분의 선진 복합재료의 매트릭스 수지로 사용되고 있다. 그러나 이 계는 상기의 우수한 물성에도 불구하고 고온습윤특성(hot/wet property)이 좋지 않다는 결점과 고밀도의 가공도때문에 상당히 brittle한 물성을 지니고 있어 가벼운 충격에도 쉽게 파쇄되는 단점이 있다[9~11].

사관능성 에폭시 수지에 대한 최근의 연구동향은 이 수지의 최대 결점인 brittleness 개선과 고온습윤 특성의 향상에 초점을 두고 있으며 많은 연구가 이 분야에 주력되고 있다[9~12]. Brittleness 개선은 에폭시 수지 뿐만 아니라 다른 대부분의 열경화성 수지연구의 최대 과제로 CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile)과 같은 반응성 고무를 열경화성 수지계에 도입하여 강인성(toughness)을 향상시키는 연구가 많이 이루어져 왔다[13~18]. 그러나 반응성 고무의 도입에 의해 수지계의 강인성은 향상되는 반면, 굴곡강도, 굴곡탄성율, 유리전이온도 등의 물성 저하가 초래하게 된다. 따라서 최근에는 열가소성 고분자를 열경화성 수지계에 도입하여 강인성을 부여하려는 연구가 시도되고 있다[19~24]. Poly(aryl ether imide) (PEI)와 같은 열가소성 고분자의 강인성과 굴곡강도 등은 에폭시 수지에 비하여 월등히 우수하며, 굴곡 탄성율, 유리전이온도 등은 비슷한 값을 가지기 때문에 에폭시 수지계에 도입할 경우, 수지 고유의 물성은 유지하면서 현저한 강인성 향상 및 기계적 물성을 증진시킬 수 있을 것으로 기대한다. 또한 대표적인 사관능성 에폭시 수지인 TGDDM의

고온습윤특성을 증진시키기 위해, 최근 Shell Chemical사에 의해 EPON HPT™ 1071 에폭시 수지를 개발하였다[25~29].

따라서 본 연구에서는 매트릭스 수지로 EPON HPT™ 1071과 방향족 디아민계인 DDS를 경화제로 선정하여, 이 수지계에 강인성을 향상시켜 줄 목적으로 열가소성 고분자인 Poly(aryl etherimide) (PEI)를 도입하여, PEI 함량에 따른 수지 경화물의 모폴로지와 기계적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실 험

2. 1. 실험 재료

2. 1. 1. 에폭시 수지 및 경화제

본 연구에서 사용한 EPON HPT™ 1071(이하 HPT 1071) 에폭시 수지는 Shell Chemical사에서 제공받았으며, 수지의 화학명은 N, N, N', N'-tetraglycidyl- α , α' -bis(4-aminophenyl)-*p*-diisopropylbenzene이다. HPT 1071의 기본 물성은 Table 1에, 화학구조식은 Fig. 1에 나타내었다. Diaminodiphenyl sulfone(이하 DDS) 경화제는 Ciba Geigy사 Hardner HT 976을 사용하였으며, DDS의 기본물성은 Table 1에, 화학 구조식은 Fig. 1에 도시하였다.

2. 1. 2. 열 가소성 고분자

에폭시 수지의 강인성을 향상시킬 목적으로 General Electric사의 수평균 분자량이 20,000인 poly(aryl etherimide)(이하 PEI, 상품명: ULTEM 1000)을 사용하였으며, 이의 화학 구조식은 Fig. 1에 도시하였고 기본적인 성질을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Typical Properties of EPON HPT 1071 and DDS Curing Agent.

	Resin	Curing agent
Physical form	Dark	crystalline solid
Epoxy equivalent weight	150~170	
Melting point*	50℃	175~176℃
Melting viscosity(110℃)	18~22 poise(Brook field)	
Glass transition temperature	22.8℃ (DSC)	
Equivalent weight/active hydrogen		61.6

* ASTM D3461, Mettler, 1℃/min

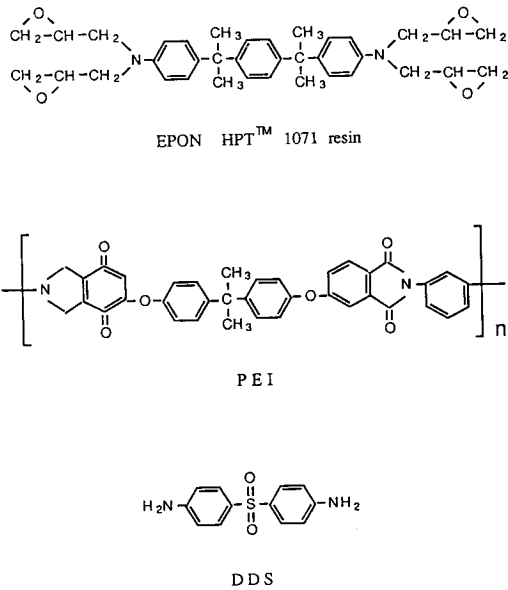


Fig. 1. The molecular structure of EPON HPT™ 1071, DDS curing agent and poly (aryl etherimide).

Table 2. Typical Properties of Poly (aryl etherimide).

Molecular Weight	20,000
Tensile Strength [MPa]	104.88
Flexural Modulus [GPa]	3.3
Flexural Strength [MPa]	150
Fracture Energy [kJ/m ²]	2.5

* ULTEM 1000

강인성 향상을 위해 사용된 PEI의 분말화는 다음과 같이 행하였다. Chip 형태의 PEI 10g을 무게조성비가 1:1인, dichloromethane과 dioxane의 공용매 200g에 녹인후, 이 용액을 100ml의 n-hexane에 서서히 가하여 침상형태의 침전물을 얻었으며, 이 침전물을 여과하여 n-hexane을 제거한 후 여과물을 80°C로 유지되는 진공 건조기에서 무게 변화가 없을 때까지 건조시켜 미세한 분말형태의 PEI를 얻었다.

2. 1. 3. 용 매

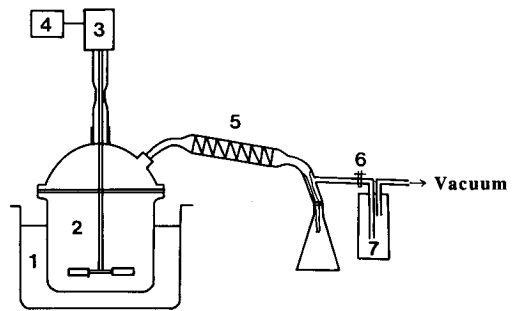
Dichloromethane은 공업용을 소량의 P₂O₅를 넣고 3시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였으며, 공업용 dioxane은 소량의 Na를 가하여 4시간 동안

환류시키고 나서 증류하여 사용하였다. N, N'-Dimethylformamide(이하 DMF)은 소량의 ninhydrin과 phthalic anhydride를 가한 후 3~4시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였으며 사용 중에는 4 Å molecular sieve를 담귀 보관하였다. 이외에 사용한 기타 시약들은 공업용을 증류하여 사용하였다.

2. 2. 에폭시 경화와 캐스팅

HPT 1071/DDS 계의 경화 및 캐스팅 방법은 다음과 같다. HPT 1071 수지를 150°C에서 녹인 다음, 용융된 수지와 DDS 경화제를 180°C로 유지되는 oil bath에서 20분간 격렬하게 교반하였다. 수지와 경화제의 혼합물을 175°C에서 진공건조기에 넣고 30 mmHg 진공하에서 건조하였으며, 수지내 함유된 가스들을 완전히 제거한 다음 150°C로 예열된 알루미늄 몰드를 이용하여 캐스팅하였다. 캐스팅한 수지와 경화제의 혼합물을 열순환 오븐기내에서 150°C에서 2시간, 200°C에서 4시간 동안 경화시켰다. 에폭시기에 대한 아민의 당량비를 변화시키면서 시편을 제조하였으며, 사용된 에폭시기/아민 당량비가 1.0, 0.71, 0.54인 HPT 1071/DDS 계를 각각 HD1, HD2, HD3로 명명하였다.

HPT 1071/DDS/PEI 계의 경우, HPT 1071 수지와 PEI를 상온에서 dichloromethane에 녹이고, 50°C의 hot plate 위에서 용매를 일부 제거한 다음, 용융된 수지와 PEI의 혼합물에 DDS를 가한 후, Fig. 2의 반응기에서 170°C, 100 mmHg의 조건으로 30분간



1. Oil bath 2. Reaction flask 3. Moter
4. Transformer 5. Condenser 6. Three way valve
7. Trap

Fig. 2. Mixing apparatus for HPT 1071/DDS/PEI system.

교반하면서 잔류 용매를 완전히 제거하였다. 동일한 조건의 진공 건조기에서 5분동안 감압하여 교반중에 혼합물 속에 주입된 공기방울을 완전히 제거하였다. 180 °C 로 예열된 알루미늄 몰드에 혼합물을 캐스팅 하였으며, 캐스팅한 시편을 열순환 오븐기내에서 180 °C 에서 2 시간, 200 °C 에서 4 시간 동안 경화시켰다.

2. 3. 실험방법

2. 3. 1. 강인성 시험

ASTM STP 381 에 의거하여 1.0 mm/min 의 cross-head speed 로 상온에서 7 회 측정하여 평균값을 취하였다. 시편의 모양을 Fig. 3A 에 도시하였고, 측정 기기는 Instron 1123 을 사용하였다. Fig. 3 의 compact tension 시험으로부터 fracture toughness (K_{IC}) 는 다음의 식으로 구하였다[30].

$$K_{IC} = PC * Y * a^2 / (B * W)$$

$$Y = 29.6 - 185.5(a/W) + 655.7(a/W)^2 - 1017(a/W)^3 + 638.9(a/W)^4$$

PC = load at crack initiation

W = width of specimen

B = thickness of specimen

a = crack length,

Y = correction factor

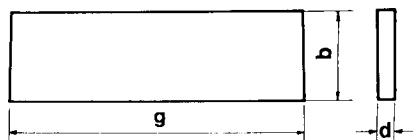
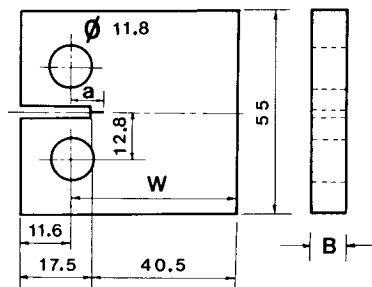


Fig. 3. Specimen dimension for the fracture toughness (A) and flexural properties measurements (B).

K_{IC} 값은 다음 식에 의해 fracture energy (G_{IC}) 값으로 전환하였다[32].

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1-\nu)^2$$

E 는 탄성율이고 ν 는 Poisson's ratio (=0.4) 이다.

2. 3. 2. 굴곡시험

시편은 ASTM D790 에 의거하여 상온에서 1.0 mm/min 의 변형속도로 측정하였다. 시편 모양을 Fig. 3 B 에 도시하였으며 측정기기는 강인성 시험때와 동일한 것을 사용하였다. 굴곡성질은 Fig. 3 에서 시편을 $b=25$ mm, $g=80$ mm, $d=3.2$ mm 의 크기로 제조하여 측정하였다[31]. 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 구하는 식은 다음과 같다.

$$S = 3PL / 2bd^2$$

P = load at a given point on the load-deflection curve

L = support span

b = width of beam tested

d = depth of beam tested

$$E = L^3 m / 4bd^3$$

m = slope of the tangent to the initial straight-line portion of the load-deflection curve

2. 3. 3. 주사전자 현미경 (SEM) 관찰

시료를 상온에서 파쇄하여 파쇄단면을 ion sputter 로 300Å 의 두께의 금을 코팅한 후 가속전압 15 KV 로 주사전자현미경 관찰을 하였으며, 기기는 JEOL 사의 JSM-35CF 를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

경화된 에폭시 수지의 경화제 농도에 따른 기계적 물성을 고찰하기 위해 에폭시기에 대한 아민의 당량비를 1.0, 0.71, 0.54 로 변화시켰으며, 150 °C 에서 2 시간, 200 °C 에서 4 시간의 조건으로 경화시켜 fracture toughness, 굴곡강도, 굴곡 탄성율을 측정하였다. 경화된 에폭시 수지의 측정 물성치는 Table 3 에 나타내었으며, 조성비가 다름에도 불구하고 물성치에 있어 별 차이가 보이지 않는다.

Table 3. Mechanical Properties of HPT 1071/DDS System.

Mechanical Properties	HD1	HD2	HD3
Fracture Toughness[MPa m ^{0.5}]	0.69	0.70	0.70
Fracture Energy[kJ/m ²]	0.074	0.075	0.075
Flexural Strength[MPa]	115	115	114
Flexural Modulus[GPa]	3.89	3.91	3.92

Pearson 등은 Epoxy/CTBN/DDS 계에서 에폭시 당량이 다른 경우 가교사이의 분자량(Mc)이 클수록 파쇄에너지가 높은 값을 가진다고 보고하였으며, 이는 Mc가 클수록 수지의 고유 연성이 커짐에서 기인한다고 주장하였다[33]. 또한 Finch 등은 CTBN을 개질제로 사용하여 piperidine을 경화제로 사용시 에폭시계에서 가교사이의 분자량(Mc)이 파쇄 에너지에 미치는 영향에 대하여 고찰하였으며, Mc가 감소함에 따라 파쇄에너지가 높은 값을 가진다고 보고하였다[34].

따라서 본 실험의 경화조건에서는 경화제 농도(0.54~1.0)가 가교 밀도에 영향을 주지 않는다고 사려되며, 경화 반응론적인 관점에서 볼 때 아민/에폭사이드의 당량비가 1.0 이하 즉 아민의 농도가 에폭사이드에 비해 부족한 조성에서는 일가 아민-에폭사이드와 이가 아민-에폭사이드 반응 이외에 다른 반응들에 의해 에폭사이드기가 소모된다는 것을 시사해 준다. 에폭사이드에 대한 아민의 당량비가 큰 HD1, HD2에는 상대적으로 경화물 내에 하이드록실기가 많이 존재하여 고온습윤특성을 감소시키는 요인으로 작용하게 된다. 그리고 상업적으로 사용되는 경화제 농도는 대개 0.4~0.8이므로, 경화제 농도가 0.54인 HD3 계에 대해서만 연구를 진행하고자 한다.

Fig. 4는 HD3/PEI 계의 fracture toughness (K_{IC})를 PEI 농도의 함수로써 표시하였다. 경화된 에폭시 수지의 fracture toughness는 PEI 농도가 증가할수록 급격히 증가함을 볼 수 있다. PEI 농도가 증가함에 따라 toughness 값이 증가하는 것은 내충격성이 우수한 열가소성 수지인 PEI의 함량 증가에 기인하는 것으로 사려된다. PEI의 농도 증가에 따른 전체계의 fracture toughness는 고분자 복합재료에서 기지의 사실로 알려진 mixture rule에 의해 이론적으로 계산되어질 수 있다. 본 실험에서 채택한 실험영역에서 보면 이론치보다 실제계가 더 높은 값을 나타내고 있다. 이는 mixture rule에 의한 물성 변화 외에도

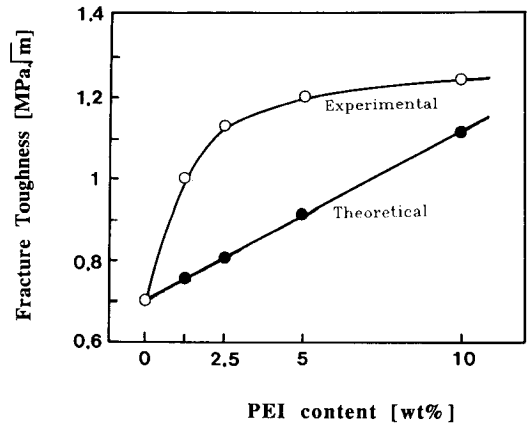


Fig. 4. Fracture toughness as a function of PEI concentration for HD3/PEI system.

실제계의 에폭시 수지/PEI 상용성과 상분리에 따른 파단 현상의 변화에 기인하는 것으로 사려된다. PEI는 경화초기에 수지의 연속상에 존재하나 에폭시 수지와 반응성이 전혀 없고, 또한 비극성이기 때문에 경화반응이 진행됨에 따라 상분리가 되어 제 2의 분산상을 형성하게 된다. 또한 PEI의 농도가 증가할수록 분산상의 부피분율도 증가할 것으로 예상된다. Bucknell 등은 에폭시/CTBN 계의 연구에서 고무입자의 부피분율이 증가함에 따라 K_{IC} 값도 직선적으로 증가한다고 보고한 바 있으며, Kinloch 등은 K_{IC} 값이 분산상의 부피분율에 따라 직선상은 아니지만 증가하는 경향을 나타낸다고 밝힌 바 있다[35, 36].

HD3/PEI 계의 경우 그림에서 볼 수 있듯이 K_{IC} 는 첨가된 PEI 농도가 2.5wt%까지는 급격하게 증가하다가 이후 점진적으로 증가하는 경향을 보이고 있으며, 이러한 현상에 대해서는 형태학적 고찰을 통해 설명하고자 한다.

Fig. 5는 HD3/PEI 계의 three point bending test에 의한 파단면을 나타내는 SEM 사진이다. PEI가 전혀 들어가지 않은 control의 경우에는 상분리가 일어나지 않은 상태에서 매우 매끄러운 파단면을 나타내는 반면, PEI의 농도가 증가함에 따라 에폭시 수지의 파단면은 비교적 거칠어짐을 관찰할 수 있다. HD3/PEI 계의 경우, 수지 연속상에 PEI가 일정량이 존재하게 되며, 상분리가 의해 분산상에 불규칙한 형태의 입자들이 존재하게 된다. 1.25wt%의 PEI가 함유된 계에서도 PEI가 작은 크기로 상분리되는 현

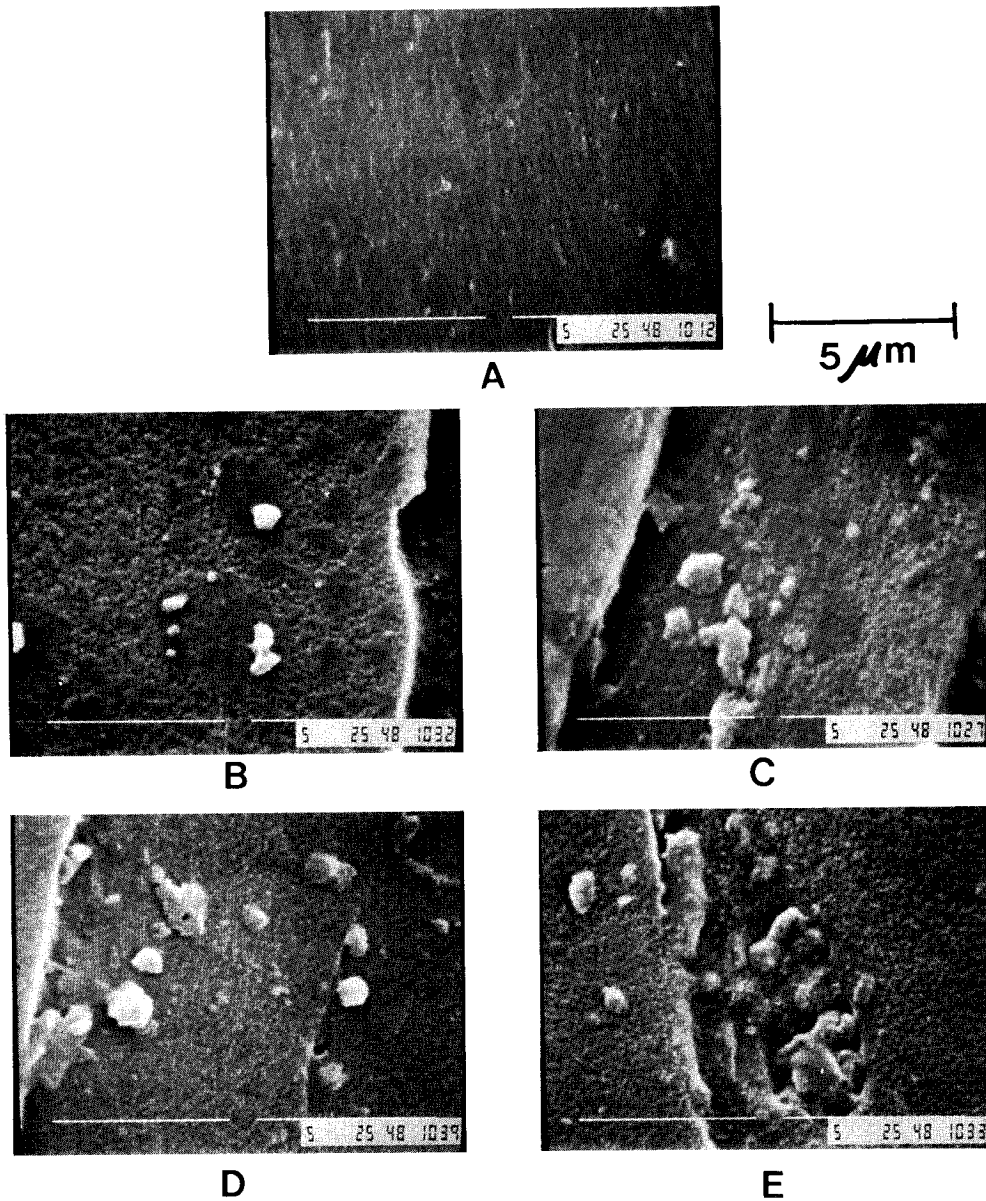


Fig. 5. Scanning Electron Micrographs of HD3/PEI system as a function of PEI concentration : (A) Control (B) 1.25 wt% (C) 2.5 wt% (D) 5.0 wt% and (E) 10 wt%.

상이 일어나는 것을 관찰할 수 있으며, 2.5wt%의 PEI 농도이상에서는 농도가 증가함에 따라 입자상의 크기가 커지면서, 입자의 수도 점진적으로 증가하고 있다. 그러나 PEI의 도입량에 비해 입자의 수가 증가하지 않음은 PEI와 경화된 수지와의 상용성이 비교적 양호하여 상당량의 PEI가 수지의 연속상에 존

재하기 때문에 나타나는 현상이라고 사려된다. 또한 경화된 수지의 fracture mechanism은 연속상과 분산상에서 서로 다른 현상을 나타낸다. 일반적으로 연속상에 비해 분산상이 존재하는 경우 fracture mechanism은 매우 복잡한 경로를 통해 일어나며, fracture toughness 값도 분산상이 존재하는 경우 연속상에

비해 현저히 높은 값을 나타내게 된다.

한편 Fig. 4 에서 PEI 농도가 2.5wt% 이상인 계에서는 K_{IC} 가 큰 변화를 보이지 않는 것은 분산상에 존재하는 PEI 에 비해 수지의 연속상에 존재하는 PEI 함량이 증가하여, 수지의 연속상에 존재하는 PEI 가 기계적 물성에 큰 영향을 미치지 못하기 때문이라고 사려된다. Kunz-Douglass 등은 에폭시/CTBN 계에서 K_{IC} 는 수지의 연속상에 고무의 함량에는 영향을 받지 않으며 분산상에 존재하는 고무 입자의 크기, 부피 분율 등에 의해 결정되어진다고 보고한 바 있다[37].

Fig. 6 은 HD3/PEI 의 굴곡 강도 (flexural strength) 를 PEI 농도의 함수로써 나타내었다. PEI 농도가 증가함에 따라 굴곡강도는 2.5wt% 의 PEI 농도까지는 급격하게 증가하며 그 이상에서는 거의 일정해지는 경향을 보이고 있다. 이는 PEI 의 굴곡강도 (150 MPa) 가 HD3 (114.5 MPa) 에 비해 큰 값을 갖기 때문인 것으로 생각된다. PEI 농도가 증가함에 따라 굴곡강도가 증가하는 것은 충격 에너지 흡수력이 우수한 열가소성 수지인 PEI 의 함량 증가에 기인하는 것으로 사려된다. 일반적으로 CTBN 고무로 개질한 에폭시 수지의 굴곡 강도는 CTBN 의 농도가 증가할수록 감소하게 되는데 반하여, 열가소성 고분자를 도입하는 경우 굴곡강도가 오히려 증가되는 효과를 얻을 수 있다. PEI 의 일정 농도 이상에서 굴곡 강도가 거의 일정해지는 현상은 fracture toughness 에서와 마찬가지로 본 HD3/PEI 계에서는 우수한 상용성으로 기인하는 것이다. 2.5wt% 이상의 PEI 농도에서는 상

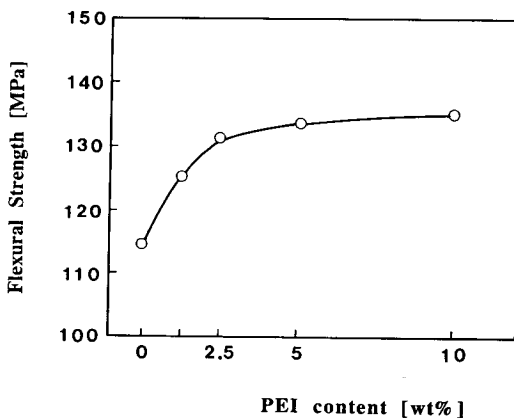


Fig. 6. Flexural strength as a function of PEI concentration for HD3/PEI system.

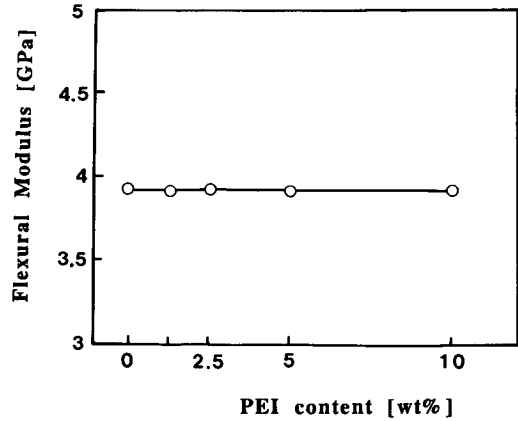


Fig. 7. Flexural modulus as a function of PEI concentration for HD3/PEI system.

분리 현상의 정도가 심하지 않으며 분산상에 존재하는 PEI 의 굴곡강도에 대한 기여도가 크지 않기 때문인 것으로 사려된다.

Fig. 7 에 HD3/PEI 의 굴곡 탄성율을 PEI 농도의 함수로써 도시하였으며, 탄성율이 PEI 의 농도에 따라 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 첨가된 PEI 의 탄성율이 경화물의 탄성율과 비슷한 값을 갖기 때문이라고 생각되며, 탄성율은 열가소성 고분자의 종류와 양에 비교적 영향을 받지 않는다고 보고한 Bauer 등의 결과와 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다[38].

4. 결 론

사관능성 에폭시 수지인 HPT 1071 의 fracture toughness 와 기계적 물성을 향상시킬 목적으로 열가소성 수지인 PEI 를 도입하여, 첨가된 PEI 의 양에 따른 경화된 수지의 기계적 물성 및 형태학을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. HPT 1071/DDS 계의 경우, 경화제 농도에 따른 강인성 및 굴곡강도는 큰 변화가 없었다.
2. HPT 1071/DDS/PEI 계에서, PEI 농도가 증가할수록 에폭시 경화물의 fracture toughness 및 기계적 물성은 향상되었다.
3. 형태학적 고찰에 따르면 에폭시 수지와 PEI 의 상용성이 양호하여, PEI 양의 증가에 따른 심한 상분리는 관찰되지 않았다.

4. HPT 1071/DDS/PEI 계의 경우, fracture toughness의 증가폭은 mixture rule에 의한 이론치보다 크며, 이는 상분리에 따른 복잡한 fracture mechanism에 기인한 것이다.

참고 문헌

1. N. Prileschajew, *Ber.*, **42**, 4811(1909).
2. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", American Chemical Society, Washington, D.C.(1979).
3. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", American Chemical Society, Washington, D.C.(1983).
4. May and Tanaka, "Epoxy Resins Chemistry and Technology", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel(1983).
5. G. Lubin, "Handbook of Composite", Van Nostrand Reinhold Company, New York(1984).
6. C. A. May, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", Ed. C. A. May, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel(1988).
7. U. S. Tariff Commission, Synthetic Organic Chemicals : U. S. Production and Sales of Plastics and Resin Materials.
8. H. G. Recker, *Proceeding of 34th International SAMPE Symposium*, p. 747(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" NA-SACR-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.*, p. 4 (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 Society, p. 218(1984).
19. R. S. Bauer, *18th International SAMPE Technical Conference*, p. 510(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. Hsieh, *34th International SAMPE Symposium* p. 884(1989).
22. H. YounHING, W. Huigong and Z. Xiping, *34th International SAMPE Symposium*, p. 875(1989).
23. B. L. Riley, *Proceedings of the second international conference on fiber reinforced composites*, Inst. of Mech. Eng., p. 153(1986).
24. L. Poveromo, "Polyimides", K. L. Mittal Ed., Plenum Press, New York & London, Vol. 2, p. 1103(1984).
25. R. S. Rayhava, *28th National SAMPE Confernece*, p. 367(1983).
26. 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*, p. 700(1987).
27. D. A. Shimp, F. A. Hudock and W. S. Boho, *18th International SAMPE Technical Conference*, p. 851 (1986).
28. P. Steiner, J. M. Brwone, M. T. Blain and J. M. McKillen, *ibid*, p. 851(1986).
29. H. D. Stenzenberger, P. Konig, M. Herzog, W. Romer, S. Pierce, and M. Canning, *32nd International SAMPE Symposium*, p. 44(1987).
30. A. Okamoto, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 222(1983).
31. E. M. Yorkgitis and N. S. Eiss, "Epoxy Resins and Composites I", K. Dusek, Ed., Springer-Verlag, Berlin, p. 79(1986).
32. A. R. Siebert and C. K. Riew, The American Chemical Society, 161st Org. Coat. Plast. Div., Los Algeles, Cal.(1971).
33. R. A. Pearson, A. F. Yee, *Polym. Mater. Sci. Eng. Prepr.*, American Chemical Society(1983).
34. C. A. Finch, S. Hashemi A. J. Kinloch, *Commun*, **28**, 322(1987).

35. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science(1977).
36. A. J. Kinloch and D. L. Hunston, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 137(1987).
37. S. C. Kunz-Douglass, P. W. R. Beaumont and M. F. Ashby, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1109(1980).
38. R. B. Bauer and H. D. Stenzenberger, *34th International SAMPE Symposium*, 899(1989).